

Artigo

Preparação e Estudo Fotofísico de Complexos Mono- e Dinucleares de Ru(II) Fenantrolínico- e Heteroaceno-4,4'-Dicarb(et)oxílico-2,2'-Bipiridínicos

de Souza, C. M.; Cattony-Carpentero, V.; Donnici, C. L.; Araujo, M. H.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (5), 1342-1356. Data de publicação na Web: 18 de Agosto de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

Preparation and Photophysical Study of Mono- and Dinuclear Ru(II) Complexes with Phenanthroline and Heteroacene-4,4'-Dicarb(eth)oxylic-2,2'-Bipyridine.

Abstract: This work describes the preparation and photophysical studies of the complexes $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ (**1a**), $[\text{Ru}(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ (**1b**), $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^2)](\text{PF}_6)_2$ (**2**) and $[(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2\text{Ru}(\mu\text{-L}^3)\text{Ru}(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (**3**), where H_2dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine; Et_2dcbpy = 4,4'-dicarbethoxy-2,2'-bipyridine; L^1 = 1,10-phenanthroline-5,6-dione; L^2 = dipyrindine[1,4]dioxine-monophenazine and L^3 = tetrapyrindine[1,4]dioxine-diphenazine. The new complexes **2** and **3**, and the already known **1a** and **1b**, have been fully characterized by spectroscopic and physicochemical techniques. The photophysical studies of all synthesized complexes were also carried out and it is remarkable the observed hydrosolubility and the fluorescence in all used solvents, including water, which indicates that they are very promising agents for dye-sensitized solar cells (DSSCs).

Keywords: Ruthenium(II) complexes; carb(eth)oxybipyridine; phenanthroline and phenazine ligands; dye sensitizers solar cells.

Resumo

Este trabalho descreve a preparação e os estudos fotofísicos dos complexos $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ (**1a**), $[\text{Ru}(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ (**1b**), $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^2)](\text{PF}_6)_2$ (**2**) e $[(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2\text{Ru}(\mu\text{-L}^3)\text{Ru}(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (**3**), onde H_2dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina; Et_2dcbpy = 4,4'-dicarbetoxi-2,2'-bipiridina; L^1 = 1,10-fenantrolino-5,6-diona; L^2 = dipiridina[1,4]dioxino-monofenazina e L^3 = tetrapiridina[1,4]dioxino-difenazina. Os novos complexos **2** e **3**, e os já conhecidos **1a** e **1b**, foram completamente caracterizados por técnicas espectroscópicas e físico-químicas. Foram realizados os estudos fotofísicos de todos os complexos sintetizados e é notável a hidrossolubilidade observada e a fluorescência em todos os solventes utilizados, incluindo a água, o que indica que podem ser bons candidatos como corantes sensibilizadores para células solares (DSSCs).

Palavras-chave: Complexos de Rutênio(II); ligantes carb(et)oxibipiridínicos; fenantrolínicos e fenazínicos; corantes sensibilizadores para células solares.

* Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Campus da Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brasil.

 mharaujo@ufmg.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20200105](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200105)

Preparação e Estudo Fotofísico de Complexos Mono- e Dinucleares de Ru(II) Fenantrolínico- e Heteroaceno-4,4'-Dicarb(et)oxílico-2,2'-Bipiridínicos

Clayton M. de Souza, Vinicius Cattony-Carpentero, Claudio Luis Donnici, Maria Helena Araujo*

Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brasil

*mharaujo@ufmg.br

Recebido em 7 de Julho de 2020. Aceito para publicação em 4 de Agosto de 2020.

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparações de ligantes e complexos de Ru(II)

2.2. Síntese e caracterização dos complexos 2 e 3

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudos fotofísicos

3.2. Solvatocromismo

4. Conclusões

1. Introdução

Desde o final do século XX e início do século XXI, as mudanças climáticas observadas em nível mundial causadas, principalmente, pelas emissões de gases de efeito estufa de atividades antropogênicas, têm sido um dos mais sérios problemas enfrentados pela humanidade. A redução do uso de combustíveis fósseis e da emissão de dióxido de carbono são consideradas iniciativas urgentes para conter esta grave crise. De acordo com vários relatórios internacionais e artigos científicos,¹⁻⁹ as emissões de CO₂ cresceram cerca de 10 bilhões de toneladas entre 2000 e 2010. No final de 2015, os níveis atmosféricos de CO₂ atingiram concentrações de 400 ppm e em março de 2020, concentrações de 415 ppm,

sendo o mês de janeiro de 2020 o mais quente desde 1880.⁸ Segundo alguns pesquisadores, se a concentração de CO₂ mantiver essa tendência de crescimento, atingindo valores de 550 a 650 ppm até o final do século, acarretará um aumento da temperatura global entre 5 e 6 °C. Entretanto, se as emissões de CO₂ permanecerem no limite de 450 ppm, um aumento da temperatura global, acima de 2 °C, provavelmente poderá ser evitado.⁹ Ao mesmo tempo que é preciso reduzir a emissão dos gases de efeito estufa, a demanda mundial por energia continua a aumentar. De acordo com o "International Energy Outlook" (IEO) 2010,⁷ o uso total de energia mundial deve aumentar de 14,8 TW, valor de 2008, para 18,2 TW em 2020, e atingir 22,6 TW em 2035. Para reduzir a emissão dos gases de efeito estufa, a União Europeia apresentou uma proposta de reduzir entre 80

e 95% o uso de combustíveis fósseis até 2050, como proposto no “Roteiro para a Energia 2050” e, para suprir e demanda mundial de energia, é necessário desenvolver novas tecnologias.⁵

De fato, muitas contribuições estão sendo feitas para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para a geração de energia.⁹ Entre as várias alternativas (biocombustíveis, baterias sólidas ou de hidrogênio, ondas, energia eólica, geotérmica etc.) as células fotovoltaicas solares (também chamadas de dispositivos fotovoltaicos - *photovoltaic devices*, PV) são hoje os aparatos mais promissores para a obtenção de energia, considerando que são capazes de converter diretamente a luz solar em energia elétrica. É interessante notar que parecia utopia, até o final do século passado, a possibilidade de utilização de dispositivos baseados em componentes moleculares para a construção de uma instalação robusta, em larga escala, para a produção de eletricidade a partir de energia solar. Esta utopia tornou-se realidade graças aos trabalhos pioneiros de O’Regan e Grätzel, publicados a partir de 1991,^{10,11} mostrando o desenvolvimento da tecnologia denominada como *célula solar sensível ao corante* (DSSC, *Dye Sensitized Solar Cell*), também conhecida como “célula de Grätzel” (*Grätzel Cell*).¹¹⁻¹⁴ Essas células constituem uma alternativa atraente, quando comparadas as células convencionais de estado sólido, devido ao seu custo de produção relativamente baixo, a possibilidade de trabalho em ambientes fechados e sob condições de luz moderadas, eficiência invariável à temperatura operacional, bom potencial de transparência e flexibilidade e robustez mecânica, além de representar um dos métodos mais promissores para a produção de energia em larga escala, a partir de fonte de energia renovável, ou seja, solar.¹⁴⁻²³ Desde então, muitos pesquisadores aceitaram o desafio, permitindo a energia solar tornar-se uma possibilidade real para a geração de energia.

O sol é uma fonte de energia particularmente atraente: cerca de 173 petajoules (10^{15} J) de energia solar atingem a superfície da Terra a cada segundo, o que equivale a dez mil vezes o nosso consumo atual de energia por ano. A tecnologia fotovoltaica é, de fato, uma das estratégias mais promissoras da captação e transformação da luz solar em eletricidade solar limpa e acessível.^{14,15,24} Nessas células, o sensibilizador é um dos principais componentes, coletando

a radiação solar e convertendo-a em corrente elétrica. Sensibilizadores eficientes aprimoram as capacidades de captação de luz das células solares melhorando, conseqüentemente, o desempenho dos dispositivos.^{10,11,16,25-27} Um fotossensibilizador eficiente deve atender a alguns requisitos, tais como: absorção intensa na região visível, forte adsorção na superfície do semicondutor e injeção eficiente de elétrons na banda de condução do semicondutor e, além disso, deve apresentar uma estrutura e comportamento físico estável, tanto no estado fundamental, quanto nos estados excitados. Vários corantes orgânicos, tais como ftalocianinas, cumarina, derivados carboxilados de antraceno e filmes poliméricos,^{21,26,28} e complexos de metais de transição^{10-12,29-31} foram empregados na elaboração de células solares para sensibilizar os semicondutores, geralmente à base de TiO_2 nanocristalinos. Dentre os possíveis corantes, os complexos de metais de transição têm se mostrado os mais eficientes, com destaque aos complexos de poli-piridil Ru(II) devido às suas propriedades ópticas únicas, como intensa absorção de transferência de carga (CT) em toda a faixa visível, emissão moderadamente intensa com vida útil bastante longa em soluções fluidas à temperatura ambiente, alto rendimento quântico para a formação do menor estado excitado e facilidade de manutenção das propriedades redox.^{10,11,15,32-40} Nas últimas décadas esses complexos de rutênio bipyridínicos têm se mantido na liderança como sensibilizadores devido ao seu excelente desempenho e eficiência, além de ser um dos principais representantes, como já citado, para geração de fontes de energia mais notáveis permitindo a conversão eficiente da luz solar em larga escala e com baixo custo.^{10-13,22,31,38-48} Vale ressaltar que os ligantes tipo bipyridina são os mais utilizados como sensitizadores,⁴⁹ especialmente a 2,2'-bipyridina, utilizada amplamente como agente quelante devido à sua estabilidade redox e fácil funcionalização.^{49,50} Em particular, os complexos de Ru(II) contendo ligantes piridino-carboxílicos são capazes de reagir com superfícies de óxidos metálicos, como por exemplo o TiO_2 , interagindo de forma eficiente na superfície do semicondutor, gerando maior capacidade na captação de luz, pois o modo de interação e o aumento da estrutura com deslocalização de elétrons π intensifica a conversão de luz solar em energia elétrica.^{21,42,51-53} O complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$, conhecido como corante **N3**

e seu sal **N719** (ditetrabutylammonium) (Figura 1), são considerados atualmente compostos-modelo para sensibilizadores heterogêneos de transferência de carga em células solares sensibilizadas por corantes.^{12,30,39} Um sensibilizador heterogêneo é um corante suportado em material semicondutor compondo uma das várias camadas de uma DSSC. Outro complexo que apresenta excelentes características fotossensibilizadoras é o **N749** (“black dye”) (Figura 1) que apresenta, no infravermelho próximo, uma maior fotorresposta do que os complexos **N3** e **N719**.⁵³⁻⁵⁷ De fato, muitas estratégias foram elaboradas no “design” de várias classes de complexos de rutênio que poderiam ser empregados em DSSCs, investigando a relação entre a estrutura desses complexos e as propriedades fotofísicas e eletroquímicas que intensificam a captação de luz, ampliam a absorção na região do infravermelho próximo e aumentam a estabilidade dos corantes.^{14-19,21,23,26-29,35-48,52,53,58-60} De fato, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de sensibilizadores polipiridínicos Ru(II) mais modernos, mais eficientes e melhores, mesmo por Grätzel e colaboradores⁶¹⁻⁶⁵ para a obtenção de sensibilizadores de Ru(II) com

coeficientes de extinção molar aprimorados, como no caso da síntese e da investigação das propriedades fotofísicas do corante denominado **N945** (Figura 1). Grätzel, Nazeeruddin e outros colaboradores⁵⁸ prepararam um novo sensibilizador com propriedades interessantes à base de rutênio(II) contendo um ligante ditolilamina e fenil-etênil-2,2'-bipiridina, Ru(II) **IJ-1** (Figura 1), com maior conjugação e com duas subestruturas doadoras de elétrons. No entanto, apesar do notável progresso feito até o momento, os DSSCs modernos com melhor desempenho são, surpreendentemente, semelhantes as “Células de Grätzel” convencionais.^{10,66,67} Dessa forma, na busca por fotossensibilizadores mais simples e eficientes, este trabalho reporta a síntese e o estudo fotofísico dos complexos mononucleares de Ru(II), a saber: $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ (**1a**), $[\text{Ru}(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ (**1b**), $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^2)](\text{PF}_6)_2$ (**2**) e $[(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2\text{Ru}(\mu\text{-L}^3)\text{Ru}(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (**3**), sendo **H₂dcbpy** = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina; **Et₂dcbpy** = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina; **L¹** = 1,10-fenantrolino-5,6-diona; **L²** = dipiridina[1,4]dioxino-monofenazina; e **L³** = tetrapiridina[1,4]dioxino-difenazina (ligante em ponte de alta conjugação entre dois íons

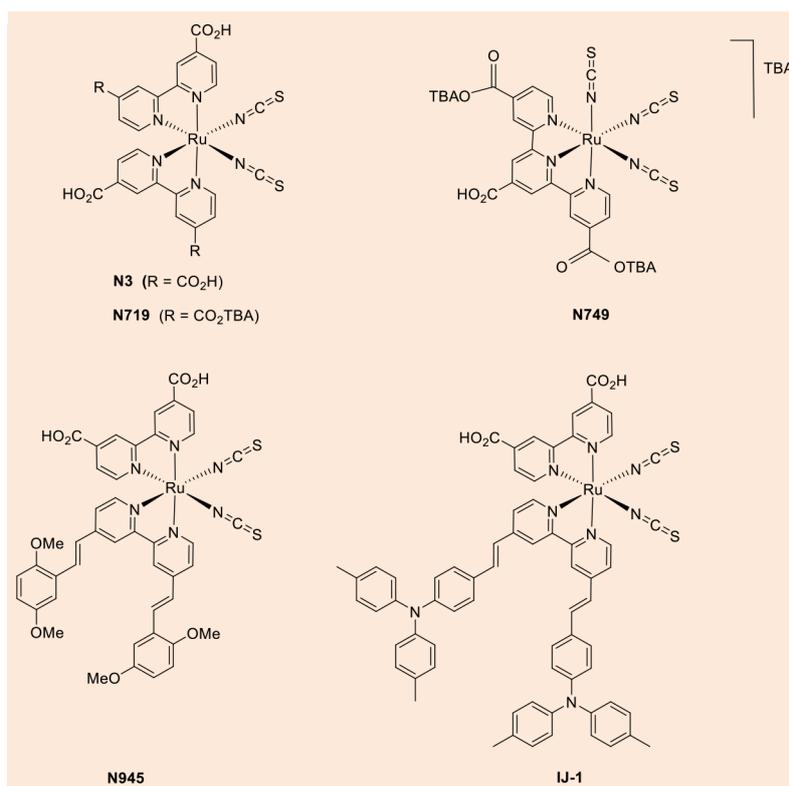


Figura 1. Estruturas dos complexos de Ru(II) **N3**, **N719**, **N749** (black dye), **N945** e **IJ-1**, usados como corantes sensibilizadores para dispositivos fotovoltaicos (TBA = tetrabutylamônio)

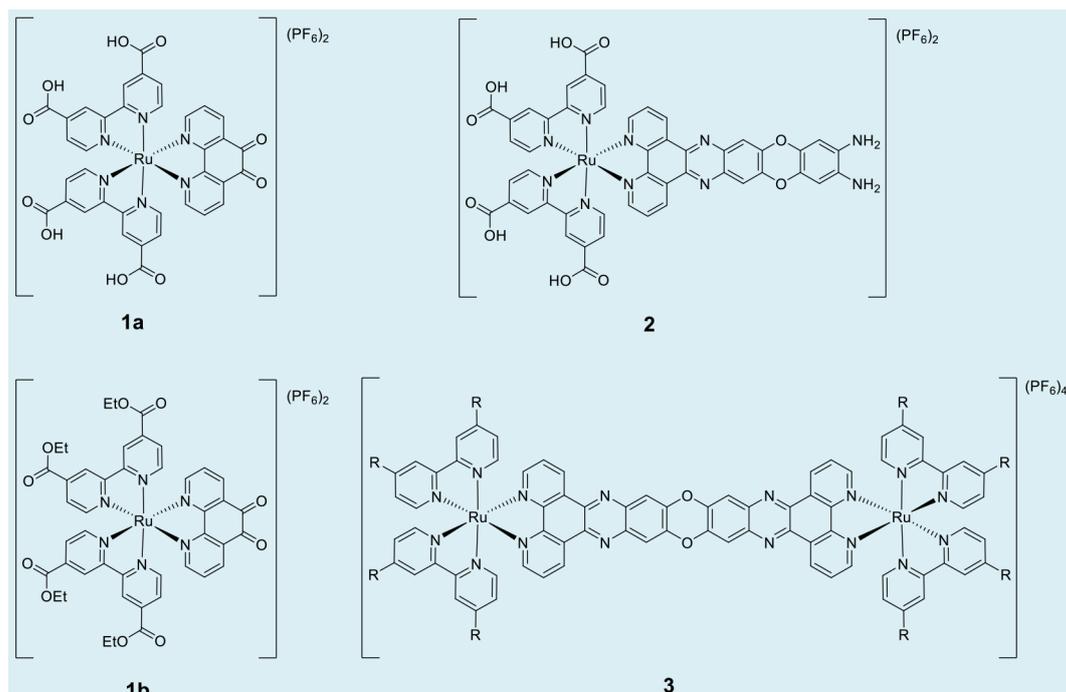


Figura 2. Estruturas dos complexos $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ (**1a**), $[\text{Ru}(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ (**1b**), $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^2)](\text{PF}_6)_2$ (**2**) (H_2dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina; Et_2dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina; L^1 = 1,10-fenantrolino-5,6-diona e L^2 = dipiridina[1,4]dioxino-monofenazina) e $[(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2\text{Ru}(\mu\text{-L}^3)\text{Ru}(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (**3**) (L^3 = tetrapiridina[1,4]dioxino-difenazina)

Ru(II)). Apesar do derivado **1a** já ser descrito na literatura,⁶⁸⁻⁷⁰ estes artigos não abordaram especificamente as propriedades fotofísicas aqui investigadas. Já o derivado carbetóxi-substituído **1b** com contraíon PF_6^- é inédito, embora tenha sido descrito nas formas $[\text{Ru}(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2(\text{L}^1)](\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{CN}^-$ e SCN^-).⁷¹

2. Materiais e Métodos

As reações para obtenção dos complexos de Ru(II) 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 padrões e foram estocados com agentes dessecantes apropriados. O monitoramento das reações foi realizado em cromatografia de camada delgada (C.C.D.), utilizando cromatofolhas de óxido de alumínio, com 0,2 mm de espessura de camada (Sigma-Aldrich) e cromatofolhas de sílica gel 60F-254, com 0,2 mm de espessura de camada (Merck). A preparação dos eluentes foi feita volume a volume (v/v) e foi utilizada uma lâmpada de ultravioleta para leitura das placas.

A temperatura de fusão dos ligantes orgânicos sintetizados foi determinada em aparelho MicroQuímica MQAPF-301 em lâminas de vidro quadradas. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos nos espectrômetros Bruker AVANCE DRX200 e AVANCE DRX400, utilizando-se tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao TMS e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). A determinação das áreas dos sinais foi realizada por integração computacional e as multiplicidades foram designadas seguindo a nomenclatura: s-simpleto, d-dupletto, t-tripletto, q-quartetto, m-multipletto, dd-duplo dupletto, ddd-duplo duplo dupletto, h-heptetto. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR, na região de alta frequência (4000 a 600 cm^{-1}). A amostragem foi realizada por ATR (Refletância Total Atenuada), em cristal de ZnSe e em pastilha com KBr anidro. Os valores de absorção foram expressos na unidade do centímetro recíproco (cm^{-1}) em número de onda. Utilizou-se o Espectrofotômetro UV-Vis UV-2550-Shimadzu

para os estudos de fotofísica e para a obtenção dos dados de absorção. Para a obtenção dos dados de emissão foi utilizado o Espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse. As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo com duas faces polidas para a obtenção dos dados de absorção e cubetas de quartzo com quatro faces polidas para obtenção dos dados de emissão, ambas com caminho óptico de 1,0 cm e volume de 3,5 mL. Através do método de ionização por eletrospray foram obtidos os espectros de massas registrados no espectrômetro Micro TOF - Q II da marca Bruker (DESA - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG).

2.1. Preparações de ligantes e complexos de Ru(II)

Os ligantes H_2dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina,^{72,73} Et_2dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina,^{50,74} L^1 = 1,10-fenantrolino-5,6-diona,⁷⁵ e os complexos $[Ru(\mu-Cl)_2(COD)]_n$,⁷⁶ $[RuCl_2(H_2dcbpy)_2](PF_6)_2$,^{54,77} $[RuCl_2(Et_2dcbpy)_2](PF_6)_2$,^{66,67} $[Ru(H_2dcbpy)_2(L^1)](PF_6)_2$ (**1a**)⁷⁸ e $[Ru(Et_2dcbpy)_2(L^1)](PF_6)_2$ (**1b**)⁷⁸ foram preparados seguindo-se as metodologias descritas na literatura e os dados de caracterização obtidos foram confirmados com os já previamente reportados.

2.2. Síntese e caracterização dos complexos 2 e 3

$[Ru(H_2dcbpy)_2(L^1)](PF_6)_2$ (**2**): a mistura de tetrahidrocloreto de 2,3,7,8-tetraaminodibenzo[1,4]dioxina (29,3 mg, 0,12 mmol), $NaHCO_3$ (41,2 mg, 0,49 mmol) e álcool etílico (20,0 mL) permaneceu sob agitação magnética e aquecimento (65 °C) até atingir pH = 9,0. Uma outra solução do complexo **1a** (130,8 mg, 0,12 mmol) em acetonitrila/ H_2O (3:1) (20,0 mL) foi mantida sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 1 h. Logo após, essa solução do complexo **1a** foi adicionada muito lentamente sobre a primeira, e a mistura resultante permaneceu sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 18 h. Após arrefecimento até a temperatura ambiente e filtração a vácuo, o composto **2**, um sólido vermelho escuro, foi obtido pela evaporação do solvente em evaporador rotatório, com rendimento de 65%. RMN de 1H (D_2O , 400 MHz): δ 7,72 - 8,25 (m, 14H), 8,79 - 8,95 (m, 4H) e 9,18 - 9,22 (m, 4H). IV (ATR, cm^{-1}): 3194 (est. N-H), 1603 e 1366 (est. C-O íon carboxilato), 1541 (def. ang. N-H), 1470 (est. C=N), 1271 (C-N),

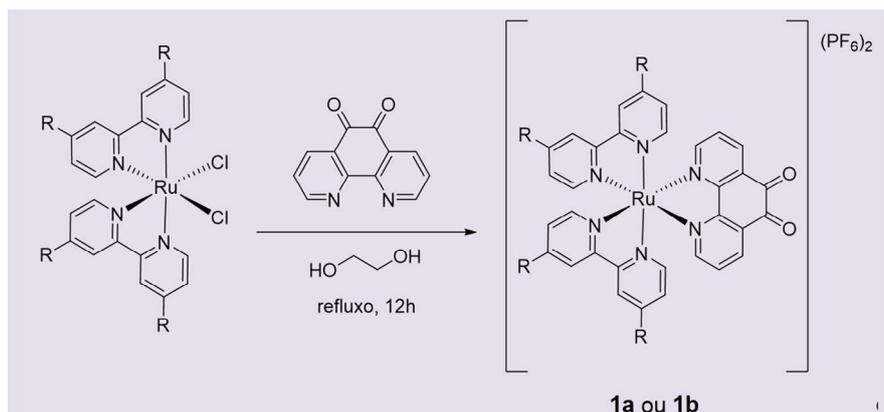
844 (est. P-F), 782 e 698 (def. ang. C-H de anéis piridínicos).

$[(Et_2dcbpy)_2Ru(\mu-L^3)Ru(Et_2dcbpy)_2](PF_6)_4$ (**3**) - o complexo **1b** (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. Foi preparada uma segunda solução de tetrahidrocloreto de 2,3,7,8-tetraaminodibenzo[1,4]dioxina (17,2 mg, 0,07 mmol) e $NaHCO_3$ (23,7 mg, 0,28 mmol) em álcool etílico (15,0 mL) que permaneceu sob agitação magnética e aquecimento a 65 °C até atingir o pH = 9, sendo então adicionada lentamente sobre a primeira solução do complexo **1b**. A reação prosseguiu sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 18 h. Após remoção do solvente em evaporador rotatório o sólido obtido foi triturado, transferido para uma placa sinterizada e lavado com tetrahydrofurano. O precipitado foi então dissolvido em acetonitrila e filtrado, e após a remoção do solvente em evaporador rotatório, o complexo bimetálico **3**, um sólido vermelho escuro, foi obtido com 83% de rendimento. RMN de 1H (D_2O , 400 MHz): δ 1,20 - 1,51 (m, CH_3 , 24H), 4,33 - 4,53 (m, CH_2 , 16H), 7,54 - 8,60 (m, 30H), 9,12 - 9,32 (m, 9H), 9,73 - 9,80 (m, 1H). IV (ATR, cm^{-1}): 1718 (est. C=O de éster), 1230, 1264, e 1123 (est. C-O de ésteres), 837 (est. P-F), 716 e 768 (deformação fora do plano de C-H aromáticos). ESI-MS $[M-Na]^+$ 2598,7818 m/z ; $C_{100}H_{80}N_{16}O_{18}P_4F_{24}Ru_2Na$ - $[M-3(PF_6)]^{3+}$ m/z 713,7855.

3. Resultados e Discussão

Os dois derivados carbóxi- e carbetóxi-substituídos $[Ru(H_2dcbpy)_2(L^1)](PF_6)_2$ (**1a**) e $[Ru(Et_2dcbpy)_2(L^1)](PF_6)_2$ (**1b**) foram obtidos a partir dos precursores $[Ru(H_2dcbpy)_2(Cl)_2]$ e $[Ru(Et_2dcbpy)_2(Cl)_2]$, por reação com 1,10-fenantrolino-5,6-diona em etilenoglicol (Esquema 1) em 86 e 89% de rendimento, respectivamente.

Para obtenção de complexos de Ru(II) com ligantes de alta conjugação tetrafuncionalizados e o complexo bimetálico pretendidos neste trabalho, preparou-se, primeiramente, o complexo intermediário dipirido-[1,4]dioxino-monofenazínico *bis*-bipiridínico, $[Ru(H_2dcbpy)_2(L^2)](PF_6)_2$ (**2**), a partir da reação entre o complexo



Esquema 1. Metodologia reacional para obtenção dos complexos de Ru(II) **1a** e **1b**, nos quais R= CO₂H (**1a**) ou R= CO₂Et (**1b**)

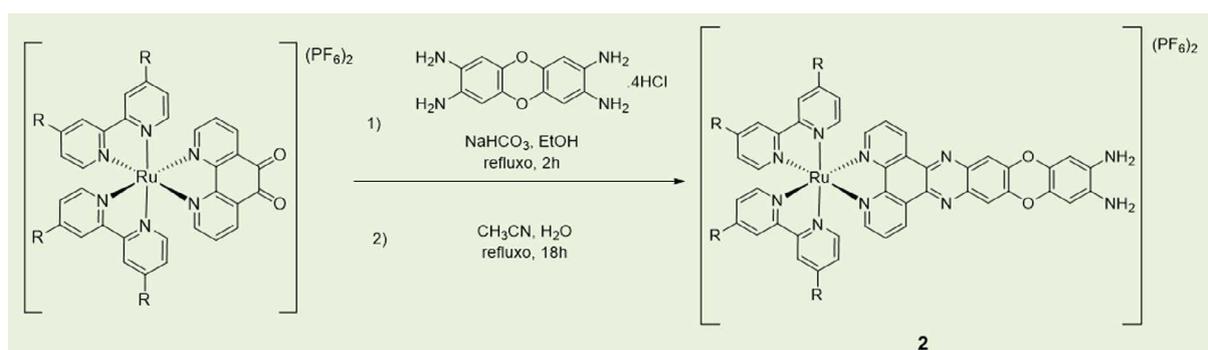
precursor biperidino-fenantrolino-substituído **1a** e a tetra-aminofenoxazina em acetonitrila/H₂O (3:1) (Esquema 2). O complexo **2** possui o íon Ru(II) coordenado com os ligantes 4,4'-disubstituídos biperidínicos e também quelado com a 1,10-fenantrolino-5,6-diona, preparada, a partir da oxidação da fenantrolina conforme metodologia descrita na literatura.⁷⁸

O complexo dinuclear [(Et₂dcby)₂Ru(μ-L³)Ru(Et₂dcby)₂](PF₆)₄ (**3**), foi obtido como um sólido vermelho escuro com 75% de rendimento, através de dupla reação direta de condensação entre a 2,3,7,8-tetra-aminodibenzo[1,4]dioxina com o complexo precursor **1b** (Esquema 3) e neste caso de dupla condensação imínica, obteve-se um complexo bimetálico com uma ponte tetrapirido-[1,4]dioxino-difenazina.

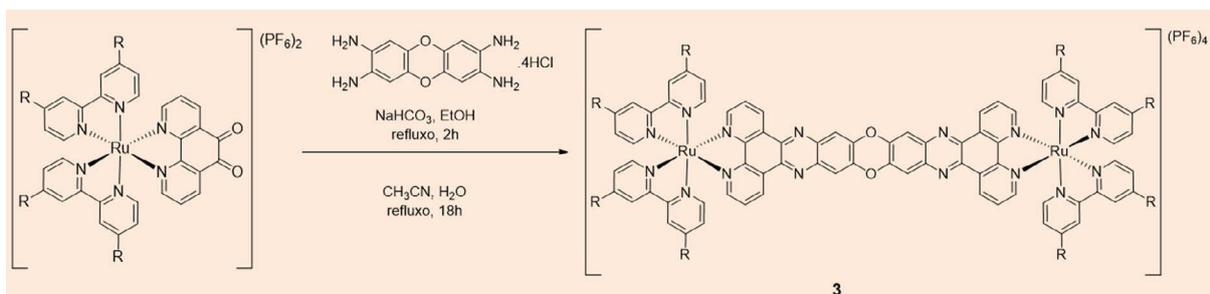
3.1. Estudos fotofísicos

Apartir dos dados representados na Figura 3 foram realizados os cálculos para o rendimento quântico de fluorescência dos complexos mononucleares **1a**, **1b** e **2** e do dinuclear **3**, seguindo o procedimento

descrito na literatura.^{79,80} Utilizou-se, como padrão, a rodamina B, e através da regressão linear dos pontos foi obtido o valor da inclinação da reta para os gráficos do padrão. O cálculo do rendimento quântico foi realizado através da Equação 1 e para obter os dados necessários para efetuar o cálculo do rendimento quântico de fluorescência dos complexos, foram utilizadas soluções com concentração 1,99 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ do padrão rodamina B em metanol (= 1,3286) e solução com concentração 1,99 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ do complexo **3** em álcool etílico (= 1,3610). As soluções preparadas foram diluídas para fornecerem cinco valores lineares de absorvância inferiores a 0,10 nos máximos de absorção. Os espectros de emissão foram obtidos usando o mesmo comprimento de onda para a excitação. Foi obtido um gráfico linear com os valores máximos de intensidade de fluorescência, para essas soluções. Foram determinados os valores das áreas, através da integração, para cada espectro de fluorescência em concentrações diferentes, depois foi traçado por regressão linear o gráfico dos valores de absorvância *versus* áreas de fluorescência, nas concentrações equivalentes. Deste modo foram determinados



Esquema 2. Metodologia reacional para obtenção do complexo [Ru(H₂dcby)₂(L²)](PF₆)₂ (**2**), onde R= CO₂H



Esquema 3. Esquema da rota para preparar o complexo $[(Et_2dc bpy)_2 Ru(\mu-L^3) Ru(Et_2dc bpy)_2](PF_6)_4$ (**3**), onde $R = CO_2Et$

os valores das inclinações das retas do padrão do complexo. O cálculo do rendimento quântico foi realizado através da Equação 1, na qual os termos Φ_3 e Φ_p são os rendimentos quânticos do complexo dinuclear **3** e do padrão de rodamina B, $Grad_3$ e $Grad_p$ são os gradientes encontrados por meio da regressão linear das retas, e η_3 e η_p são os índices de refração das soluções que foram preparadas. De acordo com os procedimentos descritos anteriormente, também foram determinados os valores do coeficiente de absorvidade molar (ϵ), bem como o rendimento quântico de fluorescência (Φ) para os outros complexos **1a**, **1b**, **2** e **3** (Tabela 1).

$$\Phi_3 = \Phi_p \left(\frac{Grad_3}{Grad_p} \right) \left(\frac{\eta_{3g}^2}{\eta_p^2} \right) \quad (1)$$

Considerando-se as duas propriedades determinadas nas investigações fotofísicas, os valores obtidos para o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) e o rendimento quântico de fluorescência (Φ) podem ser considerados promissores.

Comparando-se os valores obtidos para os complexos **1b** e **3**, ocorre um aumento considerável tanto no valor de ϵ , quanto no valor de Φ , o que vem certificar o fato de uma maior captação e emissão de luz por parte de um complexo bimetálico quando comparado a uma espécie com apenas um centro metálico. Observa-se para os complexos **1a** e **1b** o efeito do substituinte nos valores do rendimento quântico de fluorescência (Φ), pois pode ocorrer um maior número de ligações de hidrogênio entre o álcool etílico, solvente utilizado no estudo, e os substituintes carboxílicos do complexo **1a** do que os substituintes carboxílicos do complexo **1b**. Quando é analisado o coeficiente de absorvidade molar (ϵ), notamos que o efeito do substituinte não seria a causa principal para a variação dos valores. Ao compararmos os valores de ϵ e Φ , para os complexos **2** e **3**, ocorre o predomínio do aumento da absorvidade devido a presença de dois centros metálicos no complexo **3**. Porém, o efeito dos substituintes dos ligantes bipyridínicos parece

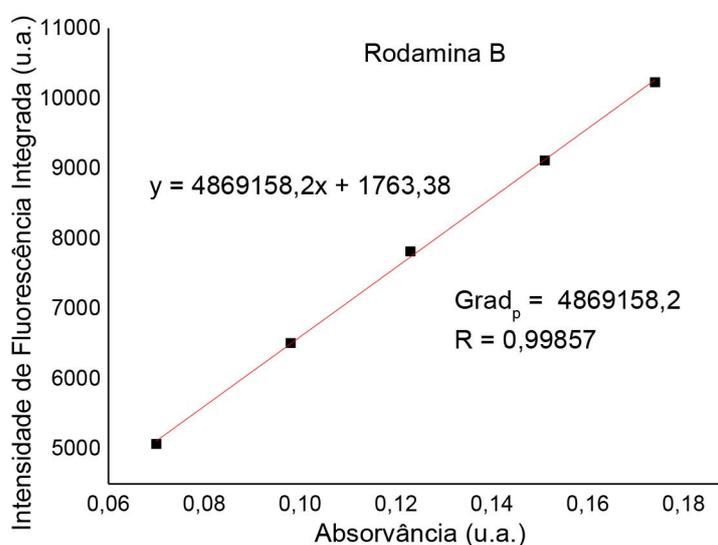


Figura 3. Curva analítica do padrão Rodamina B para determinação do rendimento quântico de fluorescência (Φ) dos complexos investigados

Tabela 1. Valores do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) e do rendimento quântico de fluorescência (Φ) dos complexos sintetizados

Complexos	ϵ (10^4 L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	(Φ)
1a	1,80	0,19
1b	1,80	0,02
2	3,84	0,16
3	4,91	0,08

prevalecer na emissão, fornecendo um maior valor de rendimento quântico de fluorescência para o complexo **2**, o que pode estar relacionado a perda de energia do complexo **3** no estado excitado, devido a rotação dos grupos metílicos nos substituintes etoxílicos. Por outro lado, o efeito eletrônico dos grupos carboxílicos sobre as propriedades fotofísicas já foi observado para outros complexos.⁵¹

Destaca-se que os valores de absorvidade molar (ϵ) (1,80 a $4,91 \cdot 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹) medidos para os complexos investigados são mais altos do que o do complexos de Ru(II) clássico **N719** (Figura 1) ($1,4 \cdot 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹).^{30,39}

3.2. Solvatocromismo

Estudos de solvatocromismo e cálculo do rendimento quântico de fluorescência (Φ) são importantes, pois fornecem as 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 destas substâncias em solventes distintos e obviamente, a relação de intensidade de luminescência entre as substâncias inéditas sintetizadas.

O estudo de solvatocromismo foi realizado em seis solventes distintos (álcool etílico, acetona, acetonitrila, água, dimetilsulfóxido (DMSO) e tetrahidrofurano (THF)). A Tabela 2 mostra alguns dos dados obtidos para os complexos **1b** e **3** e os espectros de absorção e emissão (fluorescência) estão nas Figuras 4 e 5, respectivamente. As bandas de absorção observadas no espectro de UV-vis apresentaram máximos entre 472-474 nm para a substância **1b** e entre 460-463 nm para a substância **3** nos solventes utilizados. Em relação aos espectros de emissão, os valores de comprimento de onda dos máximos de fluorescência variaram entre 643-

650 para o complexo **1b** e entre 644-658 para o complexo bimetálico **3**.

Em relação à intensidade dos máximos de absorção e emissão, um maior valor de intensidade é chamado hiperromismo e um menor valor de intensidade é classificado como hipocromismo. Para complexo de Ru(II) **1b**, foram obtidos os espectros de absorção em álcool etílico (Figura 4), e não foram observadas diferenças consideráveis nos valores dos máximos de absorção medidos em comprimento de onda. Existe um pequeno deslocamento batocrômico, 1 a 2 nm, em água, acetona, THF e DMSO. E o mesmo valor de comprimento de onda é observado em relação à acetonitrila. O hiperromismo, em relação ao etanol, é observado apenas em acetonitrila, nos demais solventes é observado o hipocromismo, mais evidente em THF. Considerando os espectros de absorção (Figura 4) para o complexo bimetálico de Ru(II) **3**, em relação ao solvente prótico, álcool etílico, não foram observadas diferenças consideráveis em termos de comprimento de onda dos máximos de absorção. Não foi observado deslocamento em água e acetonitrila, um pequeno deslocamento batocrômico, de 1 a 2 nm, é observado nos demais solventes. Ocorre um leve hiperromismo em água e hipocromismo nos demais solventes, sendo mais acentuado em acetona. Comparando os complexos, é observado um hiperromismo em todos os solventes para o complexo **3**.

Considerando os espectros de emissão (Figura 5, Tabela 2), em relação ao etanol, para o complexo **1b** ocorre um deslocamento batocrômico, de 1 a 7 nm, em todos os demais solventes, mais acentuado em acetona, dimetilsulfóxido e tetrahidrofurano, 6 nm, 6 nm e 7nm, respectivamente. É evidente um hiperromismo em tetrahidrofurano e um hipocromismo nos demais solventes, bem acentuado em dimetilsulfóxido e água. Nos espectros de emissão do complexo bimetálico **3**, em relação ao etanol, é observado um

deslocamento hipsocrômico em água e acetonitrila, 1 e 3 nm, respectivamente; nos demais solventes ocorre um deslocamento batocrômico, 1 a 11 nm, principalmente em acetona e tetrahidrofurano. Por outro lado, comparando os espectros de emissão dos dois complexos, o complexo bimetálico **3** apresenta um hiper cromismo em acetona, acetonitrila, etanol e tetrahidrofurano e um hipocromismo em dimetilsulfóxido e principalmente em água.

Observa-se, através da análise dos espectros de absorção (Figura 4), que os complexos apresentam intensa absorção na região visível,³⁸ com ampla faixa de absorção na região entre 410 e 500 nm, atribuídas à transferência de

carga metal-ligante (MLCT), e são características importantes de um fotossensibilizador.⁶¹ Cabe destacar também que, como esperado, há bandas na região de 300 nm, não mostradas na Figura 4, atribuídas como transições de transferência de carga intraligantes ($\pi-\pi^*$).⁸¹ Os complexos apresentam emissão máxima na região de 650 nm (Figura 5). Vale ressaltar que os resultados de absorção e emissão foram obtidos em baixa concentração, 10^{-6} M, o que garante um comportamento linear da absorvância em relação à concentração, obedecendo a Lei de Lambert-Beer, e evita a supressão de fluorescência que ocorre em concentrações maiores, como por exemplo, as colisões entre moléculas excitadas.

Tabela 2. Dados de fotofísica para os complexos de Ru(II) **1b** e **3**, valores de máximos de absorção, emissão e deslocamento de Stokes

Complexos	Solventes	$\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ (nm) ^a	$\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ (nm) ^a	Deslocamento de Stokes (nm)
1b	Etanol	472	643	171
	Acetona	473	649	176
	Acetonitrila	472	647	175
	Água	473	644	171
	DMSO	474	649	175
	THF	473	650	177
3	Etanol	460	647	187
	Acetona	461	650	189
	Acetonitrila	460	644	184
	Água	460	646	186
	DMSO	463	658	195
	THF	461	649	188

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

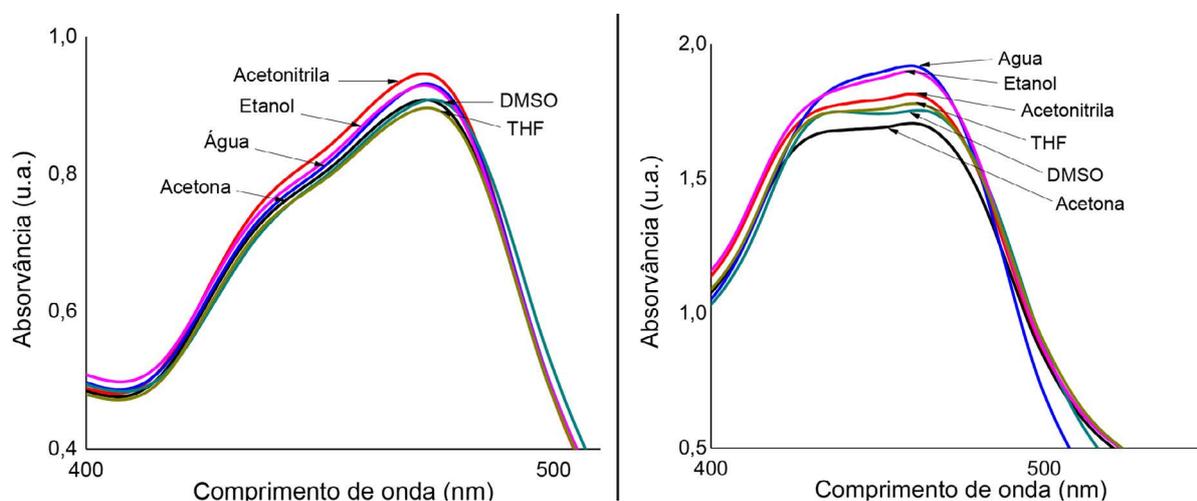


Figura 4. Espectros de absorção dos complexos **1b** e **3** com concentração de $1,99 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em água, acetona, acetonitrila, etanol, DMSO e THF

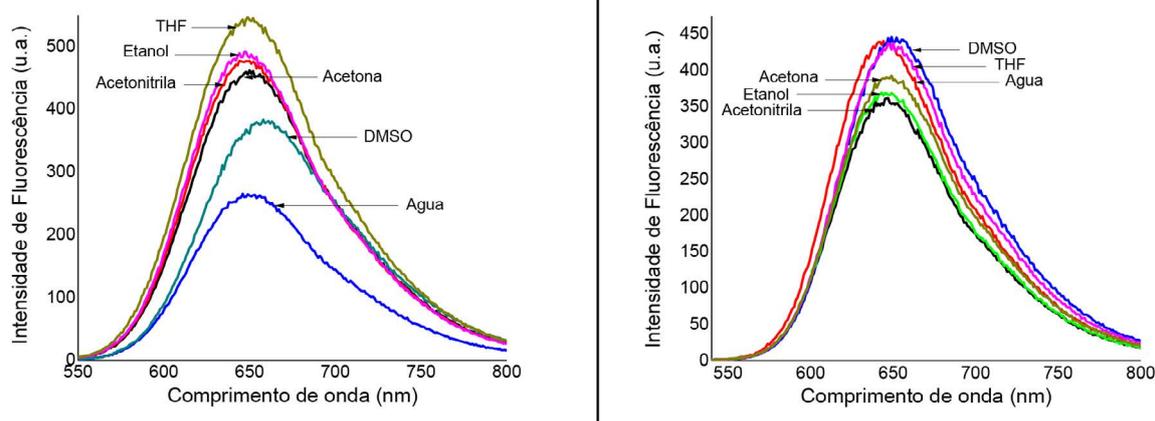


Figura 5. Espectros de emissão dos complexos **1b** e **3** com concentração $1,99 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em água, acetona, acetonitrila, etanol, DMSO e THF

4. Conclusões

As propriedades fotofísicas investigadas evidenciaram as promissoras propriedades luminescentes dos complexos de Ru(II) estudados. Os complexos apresentaram valores para o comprimento de onda de emissão de fluorescência na região do vermelho, solubilidade e fluorescência em água, e em outros cinco solventes, além de que os valores de absorvidade molar (ϵ) foram maiores que os complexos de Ru(II) conhecidos e utilizados como DSSC, características importantes para novos corantes com possível aplicabilidade em dispositivos fotovoltaicos.

Agradecimentos

Agradecemos a CAPES (código de financiamento 001), CNPq (INCT-MIDAS, bolsa PQ de MHA e CLD), FAPEMIG (CEX PPM 281-17, APQ-02715-14, bolsa de doutorado de CMS) e a Rede Mineira de Química (RQ-MG, CLD), parcialmente apoiada pelo CNPq e FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

¹ Costello, A.; Abbas, M.; Allen, A.; Ball, S.; Bell, S.; Bellamy, R.; Friel, S.; Groce, N.; Johnson, A.; Kett, M.; Lee, M.; Levy, C.; Maslin, M.; McCoy, D.; McGuire, B.; Montgomery, H.; Napier, D.; Pagel, C.; Patel, J.; Oliveira, J. A. P.; Redclift, N.; Rees, H.; Rogger, D.; Scott, J.; Stephenson, J.; Twigg, J.; Wolff, J.; Patterson C. Managing the Health Effects of Climate Change. *The Lancet* **2009**, *373*, 1693. [CrossRef]

² United Nations Framework Convention on Climate Change – Paris, França - 30/11 a 13/12/2015. Disponível em: <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/conveng.pdf>. Acesso em: 11 março 2020.

³ Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 15729. [Link]

⁴ Sítio da U. S. Energy Information Administration - International Energy Outlook 2019. Disponível em: <<https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>>. Acesso em: 11 março 2020.

⁵ Sítio da Publications Office of the European Union - *A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050*. Disponível em: <<https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/f7e63564-1236-11e3-8d1c-01aa75ed71a1/language-en/format-PDF/source-120953247>>. Acesso 11 março 2020.

⁶ Sítio da British Petroleum – Statistical review. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>. Acesso 12 março 2020.

⁷ Sítio da U.S. Energy Information Administration - International Energy Outlook 2010. Disponível em: <[https://www.eia.gov/outlooks/archive/ieo10/pdf/0484\(2010\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/archive/ieo10/pdf/0484(2010).pdf)>. Acesso 11 março 2020.

⁸ Sítio da “The World’s CO₂ Home Page”. Disponível em: <https://www.co2.earth/>. Acesso 11 março 2020.

⁹ Gallo, A. B.; Simões-Moreira, J. R.; Costa, H. K. M.; Santos, M. M.; Moutinho dos Santos, E. Energy Storage in the Energy Transition Context: A Technology Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 800. [CrossRef]

- ¹⁰ O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353*, 737. [CrossRef]
- ¹¹ Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 49. [CrossRef]
- ¹² Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Molecular Photovoltaics. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 269. [CrossRef]
- ¹³ Grätzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature* **2001**, *414*, 338. [CrossRef]
- ¹⁴ Edited by Kalyanasundaram, K. *Dye-sensitized Solar Cells*, CRC Press, USA, 2010 (ISBN 978-1-4398-0866-5).
- ¹⁵ Duan, J.; Tang, Q. A Revolution of Photovoltaics: Persistent Electricity Generation Beyond Solar Irradiation. *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 799. [CrossRef]
- ¹⁶ Wei, D. Dye Sensitized Solar Cells. *International Journal of Molecular Sciences* **2010**, *11*, 1103. [CrossRef]
- ¹⁷ Rühle, S.; Shalom, M.; Zaban, A. Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2290. [CrossRef]
- ¹⁸ Yamazaki, E.; Murayama, M.; Nishikawa, N.; Hashimoto, N.; Shoyama, M.; Kurita, O. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* **2007**, *81*, 512. [CrossRef]
- ¹⁹ Pashaei, B.; Shahroosvand, H.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Influence of Ancillary Ligands in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 9485. [CrossRef]
- ²⁰ Potočník J. Renewable Energy Sources and the Realities of Setting an Energy Agenda. *Science* **2007**, *315*, 810. [CrossRef]
- ²¹ Al-Alwani, M. A. M.; Mohamad, A. B.; Ludin, N. A.; Kadhum, A. A. H.; Sopian, K. Dye-sensitized Solar Cells: Development, Structure, Operation Principles, Electron Kinetics, Characterisation, Synthesis Materials and Natural Photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 183. [CrossRef]
- ²² Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595. [CrossRef]
- ²³ Bessho, T.; Yoneda, E.; Yum, J.-H.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Imai, H.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. New Paradigm in Molecular Engineering of Sensitizers for Solar Cell Applications. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 5930. [CrossRef]
- ²⁴ Sítio da Aneel – Energia Solar. Disponível em: [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia Solar\(3\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia Solar(3).pdf). Acesso 12 março 2020.
- ²⁵ Oh, J.; Ghann, W.; Kang, H.; Nesbitt, F.; Providence, S.; Uddin, J. Comparison of the Performance of Dye Sensitized Solar Cells Fabricated with Ruthenium Based Dye Sensitizers: Di-Tetrabutylammonium *cis*-bis(Isothiocyanato)bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylato)Ruthenium(II) (N719) and Tris(Bipyridine)Ruthenium(II) Chloride (Ru-BPY). *Inorganica Chimica Acta* **2018**, *482*, 943. [CrossRef]
- ²⁶ Ye, M.; Wen, X.; Wang, M.; Iocozzia, J.; Zhang, N.; Lin, C.; Lin, Z. Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today* **2015**, *18*, 155. [CrossRef]
- ²⁷ Sugathan, V.; John, E.; Sudhakar, K. Recent Improvements in Dye Sensitized Solar Cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *52*, 54. [CrossRef]
- ²⁸ Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 162. [CrossRef]
- ²⁹ Bozic-Weber, B.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Light harvesting with Earth abundant d-block metals: Development of sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSCs). *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 3089. [CrossRef]
- ³⁰ Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. Conversion of Light to Electricity by *cis*-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl, Br, I, CN, and SCN) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6382. [CrossRef]
- ³¹ Iha, N. M.; Garcia, C. G.; Bignozzi, C. A.; Nalwa, H. S.; (Ed.), *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, American Scientific Publishers, Los Angeles, 2003, vol. 1, p 49.
- ³² Juris, A.; Balzani, V.; Barigelli, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *84*, 85. [CrossRef]
- ³³ Kalyanasundaram, K. Photophysics, Photochemistry and Solar Energy Conversion with Tris(Bipyridyl)Ruthenium(II) and its Analogues. *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, *46*, 159. [CrossRef]

- ³⁴ Islam, A.; Ikeda, N.; Yoshimura, A.; Ohno, T. Nonradiative Transition of Phosphorescent Charge-Transfer States of Ruthenium(II)-to-2,2'-Biquinoline and Ruthenium(II)-to-2,2':6',2''-Terpyridine in the Solid State. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 3093. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ O'Donnell, R. M.; Johansson, P. G.; Abrahamsson, M.; Meyer, G. J. Excited-State Relaxation of Ruthenium Polypyridyl Compounds Relevant to Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 6839. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Li, G.; Yella, A.; Brown, D. G.; Gorelsky, S. I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Berlinguette, C. P.; Shatruk, M. Near-IR Photoresponse of Ruthenium Dipyrinate Terpyridine Sensitizers in the Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 5417. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Nazeeruddin, Md. K.; Klein, C.; Liska, P.; Grätzel, M. Synthesis of Novel Ruthenium Sensitizers and their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1460. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Iha, N. Y. M. Metal Complex Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1343. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Grätzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1788. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Nazeeruddin, M. K. Michael Grätzel Festschrift, a tribute for his 60th Birthday. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1161. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Lagref, J.-J.; Liska, P.; Comte, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Schenk, K.; Grätzel, M. Stepwise Assembly of Amphiphilic Ruthenium Sensitizers and their Applications in Dye-Sensitized Solar Cell. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1317. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Argazzi, R.; Iha, N. Y. M.; Zabari, H.; Odobel, F.; Bignozzi, C. A. Design of Molecular Dyes for Application in Photoelectrochemical and Electrochromic Devices Based on Nanocrystalline Metal Oxide Semiconductors. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1299. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Hamann, T. W.; Jensen, R. A.; Martinson, A. B. F.; van Ryswyk, H.; Hupp, J. T. Advancing Beyond Current Generation Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy & Environmental Science* **2008**, *1*, 66. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. Solar cell efficiency tables (version 33). *Progress in Photovoltaics* **2009**, *17*, 85. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Konti, G.; Chatzivasiloglou, E.; Likodimos, V.; Kantonis, G.; Kontos, A. G.; Philippopoulos, A. I.; Falaras, P. Influence of Pyridine Ligand Nature and the Corresponding Ruthenium(II) Dye Molecular Structure on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2009**, *8*, 726. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Vougioukalakis, G. C.; Philippopoulos, A. I.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P. Contributions to the Development of Ruthenium-Based Sensitizers for Dye-Sensitizer Solar Cells. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 2602. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Qin, Y.; Peng, Q. Ruthenium Sensitizers and their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy* **2012**, 291579. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Nazeeruddin, Md. k.; Baranoff, E.; Grätzel, M. Dye Sensitized Solar Cells: A Brief Overview. *Solar Energy* **2011**, *85*, 1172. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M. W. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 3553. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Donnici, C. L.; Oliveira, I. M. F.; Temba, E. S. C.; Castro, M. C. R. Métodos Sintéticos para Preparação de 2,2'-Bipiridinas Substituídas. *Química Nova* **2002**, *25*, 668. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Applications of Functionalized Transition Metal Complexes in Photonic and Optoelectronic Devices. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *177*, 347. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Adeloye, A. O.; Ajibade, P. A. Towards the Development of Functionalized Polypyridine Ligands for Ru(II) Complexes as Photosensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). *Molecules* **2014**, *19*, 12421. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Rees, T. W.; Baranoff, E. Ruthenium Complexes with Tridentate Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells. *Polyhedron* **2014**, *82*, 37. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C. H.; Grätzel, M. Acid-Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 6298. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. Em: Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I, V. Balzani, S. Campagna (Eds.), Springer: New York, 2007, p. 117.

- ⁵⁶ Nazeeruddin, M. K.; Péchy, 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. Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1613. [CrossRef]
- ⁵⁷ Nazeeruddin, Md. K.; Péchy, P.; Grätzel, M. Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex. *Chemical Communications* **1997**, 1705. [CrossRef]
- ⁵⁸ Yum, J-H.; Jung, I.; Baik, C.; Ko, J.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. High Efficient Donor–Acceptor Ruthenium Complex for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 100. [CrossRef]
- ⁵⁹ De Angelis, F. Modeling Materials and Processes in Hybrid/Organic Photovoltaics: From Dye-Sensitized to Perovskite Solar Cells. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 3349. [CrossRef]
- ⁶⁰ Klein, C.; Nazeeruddin, Md. K.; Censo, D. D.; Liska, P.; Grätzel, M. Amphiphilic Ruthenium Sensitizers and their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4216. [CrossRef]
- ⁶¹ Nazeeruddin, Md. K.; Bessho, T.; Cevey, L.; Ito, S.; Klein, C.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Comte, P.; Liska, P.; Imai, H.; Grätzel, M. A High Molar Extinction Coefficient Charge Transfer Sensitizer and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *185*, 331. [CrossRef]
- ⁶² Yin, J-F.; Velayudham, M.; Bhattacharya, D.; Lin, H-C.; Lu, K-L. Structure Optimization of Ruthenium Photosensitizers for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells—A Goal Toward a “Bright” Future. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 3008. [CrossRef]
- ⁶³ Singaravadiel, S.; Velayudham, M.; Babu, E.; Mareeswaran, P. M.; Lu, K-L.; Rajagopal, S. Sensitized Near-Infrared Luminescence from Nd^{III}, Yb^{III} and Er^{III} Complexes by Energy-Transfer From Ruthenium 1,3-Bis([1,10]Phenanthroline-[5,6-d]-Imidazol-2-yl)Benzene. *Journal of Fluorescence* **2013**, *23*, 1167. [CrossRef]
- ⁶⁴ Singaravadiel, S.; Babu, E.; Velayudham, M.; Lu, K-L.; Rajagopal, S. Sensitized Near-Infrared Luminescence of Nd^{III}, Yb^{III} and Er^{III} Complexes by Energy Transfer From a Ruthenium Antenna. *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *738*, 49. [CrossRef]
- ⁶⁵ Zhang, L-Y.; Li, K.; Pan, M.; Fan, Y-N.; Wang, H-P.; Su, C-Y. Observation of Cascade $f \rightarrow d \rightarrow f$ Energy Transfer in Sensitizing Near-Infrared (NIR) Lanthanide Complexes Containing the Ru(II) Polypyridine Metalloligand. *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 5379. [CrossRef]
- ⁶⁶ Kent, C. A.; Liu, D.; Ma, L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J.; Lin, W. Light Harvesting in Microscale Metal–Organic Frameworks by Energy Migration and Interfacial Electron Transfer Quenching. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 12940. [CrossRef]
- ⁶⁷ Kent, C. A.; Liu, D.; Meyer, T. J.; Lin, W. Amplified Luminescence Quenching of Phosphorescent Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 3991. [CrossRef]
- ⁶⁸ Herrero, C.; Quaranta, A.; Fallahpour, R-A.; Leibl, W.; Aukauloo, A. Identification of the Different Mechanisms of Activation of a [Ru^{II}(tpy)(bpy)(OH₂)]²⁺ Catalyst by Modified Ruthenium Sensitizers in Supramolecular Complexes. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 9605. [CrossRef]
- ⁶⁹ Schmidt, R. D.; Kent, C. A.; Concepcion, J. J.; Lin, W.; Meyer, T. J.; Forbes, M. D. E. A Little Spin on the Side: Solvent and Temperature Dependent Paramagnetism in [Ru^{II}(bpy)₂(phendione)]²⁺. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 17729. [CrossRef]
- ⁷⁰ Tebo, A. G.; Das, S.; Farran, R.; Herrero, C.; Quaranta, A.; Fallahpour, R.; Protti, S.; Charlot, M-F.; Aukauloo, A.; Leibl, W. Light-Driven Electron Transfer in a Modular Assembly of a Ruthenium(II) Polypyridine Sensitizer and a Manganese(II) Terpyridine Unit Separated by a Redox Active Linkage. DFT Analysis. *Comptes Rendus Chimie* **2017**, *20*, 323. [CrossRef]
- ⁷¹ Seok, W. K.; Gupta, A. K.; Roh, S. J.; Lee, W.; Han, S-H. Synthesis and Application of New Ru(II) Complexes for Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2007**, *28*, 1311. [CrossRef]
- ⁷² 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. Synthesis of the Novel 4,4'- and 6,6'- Dihydroxamic - 2,2'-Bipyridines and Improved Routes to 4,4'- and 6,6'- Substituted 2,2'-Bipyridines and Mono-N-Oxide-2,2'-Bipyridine. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1998**, *9*, 455. [CrossRef]
- ⁷³ Freys, J. C.; Gardner, J. M.; D’Amario, L.; Brown, A. M.; Hammarstrom, L. Ru-based donor–acceptor photosensitizer that retards charge recombination in a p-type dye-sensitized solar cell *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 13105. [CrossRef]

- ⁷⁴ Norris, M. R.; Conception, J. J.; Glasson, C. R. K.; Fang, Z.; Lapidés, A. M.; Ashford, D. L.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. Synthesis of Phosphonic Acid Derivatized Bipyridine Ligands and Their Ruthenium Complexes. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 12492. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁵ Li, X.; Zhang, Y.; Chen, H.; Sun, J.; Feng, F. Protein Nanocages for Delivery and Release of Luminescent Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 22756. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁶ Albers, M. O.; Singlenton, E.; Yates, J. E.; McCormick, F. B. Book Editor Kaesz, H. D. Dinuclear Ruthenium(II) Carboxylate Complexes. *Inorganic Synthesis* **1989**, *26*, 253. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁷ Zhou, M.; Robertson, G. P.; Roovers, J. Comparative Study of Ruthenium(II) Tris(bipyridine) Derivatives for Electrochemiluminescence Application. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 8317. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁸ Wachter, E.; Moyá, D.; Parkin, S.; Glazer, E. C. Ruthenium Complex “Light Switches” that are Selective for Different G-Quadruplex Structures. *Chemistry A European Journal* **2016**, *22*, 550. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁹ Valeur, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001.
- ⁸⁰ Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 5th ed.; Kluwer Academic/Plenum Press: New York, 1999.
- ⁸¹ Root, M. J.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J.; Deutsch, E. Thioether, thiolato, and 1,1-dithioato complexes of bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) and bis(2,2'-bipyridine)osmium(II). *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2731. [[CrossRef](#)]