

Síntese e propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de complexos $[M(\text{phen-NO}_2)(\text{dmit})]$ com Zn^{2+} e Pt^{2+}

Isabella Cipriano Cortez ¹; Antonio Gerson Bernardo da Cruz ²

1. Discente do Curso de Engenharia de Materiais, IT/UFRRJ; 2. Professor do DEQUIM/ICE/UFRRJ.

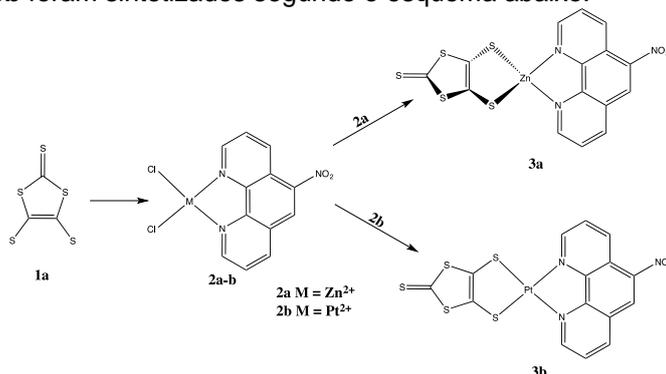
Palavras-chave: Dmit; Célula solar, DSSC, Espectroscopia e eletroquímica, metais de transição

Introdução

Durante décadas, intensas investigações têm sido dedicadas ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades condutoras, supercondutoras, magnéticas e espectroscópicas usando como bloco de construção complexos derivados do ligante 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (dmit). Alguns destes complexos com Pt^{II} e ligantes diiminas apresentaram propriedades fotoeletroquímicas sugerindo potencial aplicação em células solares sensibilizadas por pigmentos, DSSC. Estas células consistem de moléculas de pigmentos ancoradas em TiO_2 nanocristalino, que absorvem luz visível injetando elétrons na banda de condução do óxido sendo o pigmento regenerado em uma posterior redução. Com isso, o pigmento exerce papel importante no processo de conversão de luz em energia elétrica. Moorcraft et al mostrou que o ajuste da energia do HOMO e LUMO resulta em alta absorção na faixa do visível e pode ser alcançado através da coordenação com ligantes ditiolatos. O objetivo deste trabalho é sintetizar complexos do tipo $M(\text{phen-NO}_2)(\text{dmit})$, onde $M = \text{Pt}^{2+}$ e Zn^{2+} e $\text{phen-NO}_2 = 5\text{-nitro-1,10-fenantrolina}$, de modo que o ligante dmit atue como grupo doador e o grupamento phen-NO_2 atue como grupo receptor visando aplicação como pigmentos em células solares DSSC.

Metodologia

Os complexos **3a** e **3b** foram sintetizados segundo o esquema abaixo:



Esquema 1 – Síntese dos Complexos **3a** e **3b**.

Os precursores **2a** e **2b** foram obtidos segundo o procedimento descrito por Hamala et al. O ligante **1a** foi sintetizado segundo procedimento descrito por Steimecke et al.

Os complexos **3a** e **3b** foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas (UV-vis e FTIR) e eletroquímicas (voltametria cíclica).

Resultados e Discussão

As reações resultaram em um sólido marrom (**3a**) e preto (**3b**) os quais se mostraram solúveis apenas em DMF. A composição dos complexos foi confirmada através das técnicas de caracterização. O espectro de absorção na região do UV-visível (Figura 1(a)) para o complexo **3a** mostra duas absorções em 268 e 310 nm, atribuídas à transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel de dmit e uma em 500 nm atribuída à transições intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel heterociclo. As mesmas transições são observadas para o complexo **3b** sendo que a transição intraligante do ocorre em 480 nm. Este deslocamento é atribuído ao efeito de pseudo-ressonância do heterociclo dmit. O complexo **3b** também mostrou uma banda em 572 nm relativa à transição do tipo d-d entre os orbitais 5d da Pt. Verificou-se que o complexo com Pt^{2+} tem uma larga faixa de absorção na região visível do espectro, 380-650 nm, o que é desejável quando se investiga potenciais aplicações como pigmentos em DSSC.

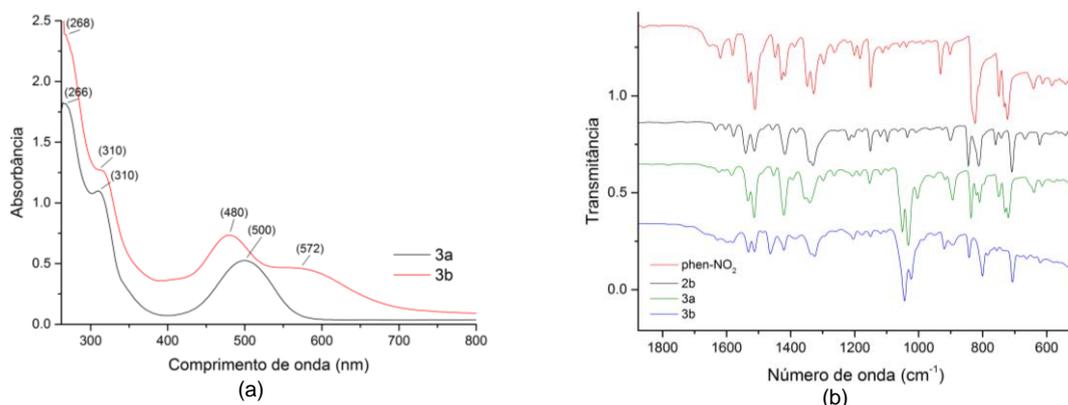


Figura 1 – (a) Espectros de absorção na região do UV-visível dos complexos 3a e 3b obtidos a partir de soluções 10^{-5} M em DMF. **(b)** Espectros na região do infravermelho dos complexos 3^a e 3b bem como do precursor 2^a e da 5-nitrofenantrolina obtidos em ATR.

Os espectros dos complexos na região do IV mostraram-se semelhantes (Figura 1(b)). A presença do ligante phen-NO₂ foi confirmada através da presença de absorções características na região de 1640-1230 cm⁻¹ atribuída ao estiramento das ligações C=N e na região de 1230-1196 cm⁻¹ atribuída à deformação fora do plano das ligações C-H. Em 1352 e 1145 cm⁻¹ observam-se as bandas atribuídas às deformações do grupamento NO₂. Os espectros dos complexos 3a e 3b mostram bandas características do dmit como o duplete intenso na região de 1030 cm⁻¹ e 1059 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento C=C e C=S e bandas na região 900 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento C-S do anel heterociclo.

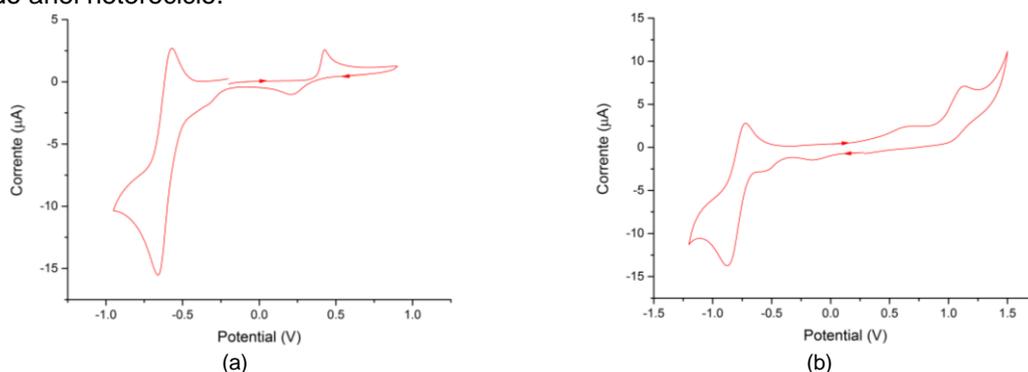


Figura 2 – Voltamogramas cíclicos dos complexos 3a e 3b obtidos a partir de soluções 10^{-3} M em 0,1 M TBABF₄/DMF a 0,5 V/s vs Ag/Ag⁺.

Dos voltamogramas cíclicos para 3a (Figura 2(a)) observa-se uma oxidação e uma redução quasi-reversíveis referentes ao par redox Zn/Zn²⁺ em $E_{1/2} = 0,32$ V e à transferência de elétrons centrada no ligante phen-NO₂ em $E_{1/2} = -1,23$ V, respectivamente. O voltamograma de 3b mostrou-se mais rico com duas oxidações irreversíveis e três reduções sendo um quasi-reversível e duas irreversíveis. A oxidação em $E_p = 1,14$ V refere-se ao processo Pt²⁺ → Pt³⁺ enquanto que a redução quasi-reversível em $E_{1/2} = -0,80$ V refere-se à transferência de elétrons centrada no ligante phen-NO₂.

Conclusão

As análises realizadas confirmam que a síntese dos complexos 3a e 3b resultaram em espécies do tipo [M(phen-NO₂)(dmit)]. A espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis revelou que os complexos sintetizados apresentaram forte absorção na região de 380-600 nm associada ao deslocamento das transições de menor energia para a faixa visível do espectro, essencial para posterior aplicação como pigmentos em células solares do tipo DSSC.

Referências Bibliográficas

- HAMALA, A. An acetonitrile solvatomorph of dichlorido(1,10-phenanthroline-5,6- dione)platinum(II), Londres, vol E70, 2014.
- MOORCRAFT, L.P. Synthesis and properties of [Pt(4-CO₂CH₃-py)₂(dmit)] and [Pt(4-NO₂-py)₂(mnt)]: Exploring tunable Pt dyes. Londres, vol 28, 2008.
- STEIMECKE, G. 1.3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolat aus schwefelkohlenstoff und alkalimetall. Berlim, vol. 7, 1979.