

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0905891-5 A2**



\* B R P I 0 9 0 5 8 9 1 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 23/10/2009  
(43) Data da Publicação: 21/06/2011  
(RPI 2111)

(51) *Int.Cl.:*  
C07D 401/00 2006.01  
H01L 31/0224 2006.01  
C25B 1/02 2006.01

(54) Título: **PROCESSO DE OBTENÇÃO COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE RUTÊNIO, IRÍDIO, RÓDIO, TUNGSTÊNIO, FERRO E ÓSMIO, PRODUTO E USOS**

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) Inventor(es): Crestina Susi Consorti, Gunter Ebeling, Jairton Dupont, Marcelo Monteiro Pedroso, Pedro Migowski da Silva

(57) Resumo: Processo de Obtenção Complexos Heterolépticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio, Produto e Usos. A presente invenção descreve o processo de obtenção, produtos e os usos de complexos organometálicos de rutênio, irídio, ródio, tungstênio, ferro e ósmio coordenados a ligantes piridínicos modificados para a produção de energia, através da sua utilização em sistemas de células solares ou para a produção de hidrogênio e oxigênio.



**“Processo de Obtenção Complexos Heterolépticos de Rutênio, Irídio, Ródio,  
Tungstênio, Ferro e Ósmio, Produto e Usos”**

**CAMPO TÉCNICO**

5           A presente invenção descreve o processo de obtenção, produtos e os usos de complexos organometálicos de rutênio, irídio, ródio, tungstênio, ferro e ósmio coordenados a ligantes piridínicos modificados para a produção de energia, através da sua utilização em sistemas de células solares ou para a produção de hidrogênio e oxigênio.

10

**ESTADO DA ARTE**

O interesse tecnológico na síntese de corantes para utilização como fotossensibilizador está associado à busca por novas fontes de energia, que estariam disponíveis para substituir os combustíveis fósseis.

15

Células solares com corantes sensibilizadores são sistemas fotoeletroquímicos, regenerativos, nos qual faz parte um anodo composto de um semicondutor, em geral formado por uma camada de um óxido metálico sobre um substrato condutor, sensibilizado por uma substância cromófora, um contra eletrodo e um eletrólito posicionado entre esses eletrodos. Neste tipo de célula um dos eletrodos é

20           suficientemente translúcido para permitir a passagem de luz. Geralmente esse eletrodo é feito de uma camada fina de óxidos metálicos do grupo quatro, cinco ou seis da tabela periódica. A utilização do óxido de titânio nanocristalino se mostrou bastante eficiente para esse fim (Desilvestro, J.; Grätzel, M.; Kavan, L.; Moser, J.E.; Augustynski, J.; J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 2988-2990 ). Neste tipo de sistema um corante ou um

25           fotossensibilizador se adsorve sobre o semicondutor, formando uma monocamada. O fotossensibilizador pode estar ancorado sobre o semicondutor através de grupos carboxilatos, fosfatos ou ciano. (Nazeerudin, M.K.; Rodicio, K.I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. J. am. Chem. Soc. **1993**, 115, 6382-6390).

30

Grätzel (Grätzel, M. J. Photochem. and Photobiology C: Photochemistry Reviews **4**, **2003**, 145-153) descreve o mecanismo de funcionamento dessas células solares. Esta monocamada de corante sobre o semicondutor ao ser excitado injeta um

elétron na camada de condução do óxido. O corante que fora oxidado no processo é posteriormente reduzido pela doação de um elétron do eletrólito. Um exemplo comum de eletrólito utilizado como par redox é o iodeto/triiodeto. A regeneração do complexo por um par redox intercepta a recaptura de elétrons da banda de condução pelo fotossensibilizador. O iodeto é então regenerado pela redução do triiodeto no contra-eletrodo do circuito, através da migração dos elétrons no circuito externo. Os primeiros exemplos de sistemas utilizando filmes de óxidos nanocristalinos e corantes com boa eficiência na conversão de luz em eletricidade foram apresentados por Nazeerudin *et al.* (Nazeerudin, M.K.; Rodicio, K.I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. J. AM. Chem. Soc. **1993**, 115, 6382-6390) na década de noventa. O corante *tris*(2,2'-bipiridil-4,4'-carboxilato)rutênio(II) possuía eficiência na conversão sob iluminação solar de 0,2%. O corante com o melhor desempenho foi o N3 ou N-719, patenteado por Grätzel *et al.* (EP 1622178A1) *cis*-(*bis*-2,2'-bipiridil-4,4'-carboxilato)Ru(NCS)<sub>2</sub>. Este corante apresentou eficiência de conversão de aproximadamente 10%. Esse recorde permaneceu imbatível até 2001 com a publicação de Grätzel *et al.* (Nazeerudin, M.K.; Péchy, P.; 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, 1613-1624) do corante negro (Black dye - (4,4',4''-tricarboxy-2,2',2''-terpiridina)Ru(NCS)<sub>3</sub>) com conversão de 10,4%.

Complexos contendo ligantes bipiridinas também foram empregados sistematicamente como catalisadores para hidrólise da água. Foram utilizados na produção de hidrogênio como mimetizadores do processo de fotossíntese.

O processo de fotólise da água utilizando catalisadores se inicia com a separação de cargas foto-induzidas. Um fotossensibilizador absorve um fóton gerando um intermediário vibracional e eletronicamente instável, que rapidamente relaxa para o mais baixo estado excitado. Este estado é então extinguido para outras espécies via transferência eletrônica. O fotossensibilizador em geral é reduzido pela presença de um doador de sacrifício retornando ao ciclo catalítico. Os doadores de sacrifício são em geral aminas terciárias como trietilamina e a trietanolamina, porém EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) e DABCO (1,4-diazobicyclo[2.2.2]octano) também são utilizados. O processo de absorção de fótons se dá via a utilização de complexos metálicos. Um dos exemplos foi publicado por Rotzinger *et al.* (Rotzinger, F. P.;

Munavalli, S.; Comte, P.; Hurst, J.H.; Grätzel, M.; Pern, F. J.; Frank, A. J. J. Am. Chem. Soc. **1987**,109,6619-6626). Neste sistema foi utilizado o corante [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>+2</sup>, metilviologen como receptor eletrônico e partículas de platina como agente redutor da água. Bernhard *et al.*(Inorganic chemistry, 47, **2008**, 10378-10388) utilizou como corante complexos [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>+2</sup>; [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>+</sup> e [Rh(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>+3</sup> como fotossensibilizadores e utilizou [Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>+2</sup> como catalisador para redução da água. Em um sistema semelhante Cline *et al.*( Cline, E. D.; Adamson, S. E.; Bernhard, S. Inorg. Chem. 47, 2008, 10378-10388) utilizou complexos de rutênio e irídio, como os citados anteriormente, como fotossensibilizadores e utilizou o complexo tris-(2,2'-bipiridina)Rh(III) como catalisador. Elvington and Brewer *et al.* Sintetizaram e patentearam um complexo supramolecular para a produção de hidrogênio [(bpi)<sub>2</sub>Ru(dpp)RhCl<sub>2</sub>(dpp)Ru(bpi)<sub>2</sub>]<sup>+5</sup>(US 7122171B2).

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

15 A presente invenção descreve o processo de obtenção, produtos e utilização de complexos heterolépticos de metais de transição coordenados a ligantes bipirídínicos modificados. Mais especificamente, o presente documento descreve a obtenção de complexos organometálicos de rutênio, irídio, ródio, tungstênio, ferro e ósmio cuja estrutura geral é M(L1L2L3)X. Os ligantes bipirídínicos descritos na presente patente  
20 apresentam em sua estrutura pelo menos um fragmento imidazólico como substituinte. Os complexos heterolépticos descritos na presente invenção, ainda, podem ser eficientemente utilizados em células solares, na produção fotoquímica de hidrogênio e oxigênio.

A presente invenção se diferencia dos processos anteriormente descritos por  
25 utilizar complexos de metais de transição coordenados a ligantes nitrogenados contendo no mínimo uma ligação metal carbono que possuem em sua estrutura ligantes com no mínimo um fragmento imidazólico ou complexos que possuem em sua estrutura ligantes contendo no mínimo um fragmento imidazólico.

O processo de obtenção do ligante se da pela reação de alquilação do fragmento  
30 imidazólico Z como apresentado na figura 1. O agente alquilante é obtido através da reação de transformação do mono-alcool em um bom grupo abandonador, X<sup>-</sup>, onde este será o respectivo ânion do ligante.

O processo de obtenção dos complexos heterolépticos pode ser realizado através da dissolução de qualquer ligante nitrogenado, aromático como os definidos por L1 e L2  
35 que possua em sua estrutura no mínimo uma unidade de Z como apresentado na figura

1. Os ligantes são adicionados em quantidades que podem variar de 1 a 3 equivalentes em relação aos metais de transição externa, onde este metal pode ser rutênio, irídio, ródio, tungstênio, ferro e ósmio. Este metal pode possuir, ou não, ligantes do tipo fenilpiridinas com uma ligação metal carbono em sua estrutura, e possua ligantes lábeis  
 5 passíveis de troca por uma, ou mais de uma unidade dos ligantes definidos pelas figuras 2a-2j. A reação pode ocorrer em qualquer solvente apolar, polar prótico ou aprótico, numa temperatura mínima abaixo da temperatura ambiente e no máximo a temperatura de refluxo do solvente.

Doravante quaisquer das estruturas citadas anteriormente e descritas pela Figura  
 10 1 serão chamadas de Z. O fragmento imidazólio presente em no mínimo um dos ligantes que constituem os complexos metálicos descritos nesta invenção podem ser descritos pela estrutura geral mostrada na Figura 1 em que os grupos substituintes  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  podem ser:

$C_1$ - Pode ser um grupo alquil de 1 a 30 carbonos, de cadeia ramificada, saturada,  
 15 insaturada, poliinsaturada, grupo acetil, éster de cadeias curtas, ou longa, ramificada, ou não, saturada, insaturada, poliinsaturada, amina, éter, de cadeia curta ou longa, ramificada, ou não, saturada, insaturada, poliinsaturada, ligado a um grupo aromático, alquil aromático, onde  $C_1$  estará ligado a um grupo L, que pode ser L1 ou L2.  $C_2$  e  $C_3$  Podem ser independentemente hidrogênio, alquil de 1 a 30 carbonos de cadeia  
 20 ramificada, ou não, saturada, insaturada, poliinsaturada, aldeído, ácido carboxílico, grupo acetil, éster; amidas; anidridos de cadeias curtas, ou longa, ramificada, ou não, saturada, insaturada, poliinsaturada, amina; éter; álcool de cadeia curta ou longa, ramificada, ou não, saturada, insaturada, poliinsaturada, ligado a um grupo aromático, alquil aromático, de preferência uma metila.

25 O contra íon do cátion imidazol representado por  $X^-$  pode ser todos os ânions suscetíveis de formar um sal líquido ou sólido com esses cátions na reação com seu respectivo alquilante. Mais especificamente: cloreto, brometo, iodeto, metanossulfonato, hexafluorofosfato, tetracloroindato, perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluoroantimonato, fluoroarsenato, hexafluorotantalato,  
 30 trifluorometanossulfonato, fluorossulfonato, tetracloroaluminato, bis(trifluorometanossulfonil)imidato, diclorocuprato e ânions das famílias dicianamidas, percloratos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, carbonatos, carboxilatos e silicatos não limitantes, preferencialmente metanossulfonato, tetrafluoroborato e hexafluorofosfato.

35 Os ligantes abaixo descritos e caracterizados pelas estruturas das figuras 2a-2j serão doravante denominados L1.

Os ligantes doadores de elétrons nitrogenados neutros descritos na presente invenção podem ser da família dos ligantes representados pelas estruturas gerais

apresentadas nas figura 2a - 2j onde: Os substituintes definidos como  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  nas referidas figuras 2a - 2j podem ser independentemente hidrogênio, halogênios, grupo alquil, 1 a 30 carbonos, substituído ou não, lineares ou ramificados, saturados, insaturados ou poliinsaturados. Os referidos grupos alquil quando substituídos podem, ainda, conter aldeídos, ácidos carboxílicos, acetil, éster, amidas e aminas, anidridos, éter ou álcool, anéis aromáticos substituídos ou não e alquil aromáticos substituídos ou não. Os substituintes definidos como  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  nas referidas Figuras 2a - 2j podem, ainda, conter o grupamento definido como Z. Preferencialmente  $R_2-R_5$  poderá ser hidrogênio ou metila

10 O grupo substituinte nas figuras 2i-2j definido como W pode ser Nitrogênio, oxigênio, enxofre ou fósforo. O grupamento definido como W pode ou não estar substituído com hidrogênio, halogênios, grupo alquil, 1 a 30 carbonos, substituído ou não, lineares ou ramificados, saturados, insaturados ou poliinsaturados. Os referidos grupos alquil quando substituídos podem, ainda, conter aldeídos, ácidos carboxílicos, acetil, éster, amidas e aminas, anidridos, éter ou álcool, anéis aromáticos substituídos ou não e alquil aromáticos substituídos ou não, ou conter um par de elétrons livres. Preferencialmente W poderá ser nitrogênio ou oxigênio não substituídos por quaisquer outro grupamento.

20 Os ligantes acima descritos e caracterizados pela estrutura geral apresentada na figura 3 serão doravante denominados L2.

Os substituintes definidos como  $R_1, R_2, R_3$  na referida Figuras 3 podem ser independentemente hidrogênio, halogênios, grupo alquil, 1 a 30 carbonos, substituído ou não, lineares ou ramificados, saturados, insaturados ou poliinsaturados. Os referidos grupos alquil quando substituídos podem, ainda, conter aldeídos, ácidos carboxílicos, acetil, éster, amidas e aminas, anidridos, éter ou álcool, anéis aromáticos substituídos ou não e alquil aromáticos substituídos ou não. Os grupos  $R_1, R_2$  podem ser preferencialmente grupos para ancoragem do tipo  $\text{COOH}, \text{PO}_3\text{H}_2, \text{SO}_3\text{H}_2, \text{SO}_4\text{H}_2, \text{CONHOH}$  ou qualquer outro grupo com caráter  $\pi$  condutor, não limitante.

30 Os ligantes doadores de elétrons nitrogenados mono aniônicos descritos na presente invenção podem ser da família dos ligantes representados pela estrutura geral apresentada na figura 3. Tais ligantes podem ser quaisquer composto monodentado, mono aniônico, que possua em sua estrutura ligantes do tipo fenilpiridinas como mostrado na Figura 3 onde o ligante pode ter substituição  $R_1, R_2, R_3$  igual a hidrogênio, halogênios, grupo alquil, 1 a 30 carbonos, substituído ou não, lineares ou ramificados, saturados, insaturados ou poliinsaturados. Os referidos grupos alquil quando substituídos podem, ainda, conter aldeídos, ácidos carboxílicos, acetil, éster, amidas e aminas, anidridos, éter ou álcool, anéis aromáticos substituídos ou não e alquil aromáticos substituídos ou não. Os substituintes definidos como  $R_1, R_2, R_3$ , na referida

figura 3 podem, ainda, conter o grupamento definido como Z, sendo preferencialmente R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> igual a H.

Os ligantes denominados L3 presentes nos complexos de metais de transição descritos na presente invenção podem ser H<sub>2</sub>O, -Cl, -Br, -CN, -NCO, -NCS, -NCSe, -MeCN ou uma unidade de L1 ou L2, não limitante, preferencialmente -MeCN, -CNS, ou uma unidade de L1.

O contra íon X<sup>-</sup> do complexo metálico pode ser: cloreto, brometo, iodeto, tetracloroindato, perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, tetracloroborato, metanossulfonato, hexafluorofosfato, hexafluoroantimonato, fluoroarsenato, hexafluorotantalato, trifluorometanossulfonato, fluorossulfonato, tetracloroaluminato, bis(trifluorometanossulfonil)imidato, diclorocuprato e ânions das famílias dicianamidas, percloratos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, carbonatos, carboxilatos e silicatos, não limitantes, preferencialmente, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato e metanosulfonato.

A presente invenção pode ser mais bem entendida pelos seguintes exemplos, não limitantes.

#### Exemplo 1: Síntese do ligante

O produto de partida para a síntese do ligante B001 foi obtido segundo a metodologia descrita por Berg *et al.* (Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 1019-1029) (mono-álcool Figura 4). A este mono-álcool foi adicionado diclorometano em quantidade suficiente para dissolvê-lo por completo. O reator contendo o mono-álcool e o solvente foi resfriado em banho de gelo. Adicionou-se a este reator trietilamina em excesso e em seguida, lentamente, cerca de 2-3 equivalente de cloreto de mesila. A mistura reacional foi agitada por cerca de 30 minutos a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 10 mL de acetonitrila e dimetilimidazol 3 - 5 equivalentes. O diclorometano foi evaporado deixando a reação em acetonitrila. Deixou-se a mistura reagindo por 48 horas sob agitação constante a temperatura ambiente. A acetonitrila foi evaporada e o produto foi recristalizado em acetona quente. Ao produto obtido, já recristalizado, foi adicionado uma solução aquosa saturada de KPF<sub>6</sub> para a troca do anion, precipitando um óleo. A água foi evaporada e o produto foi recristalizado com isopropanol diversas vezes.

#### Exemplo 2: Síntese do complexo rutênio

O complexo [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> foi obtido conforme descrito por Pfeffer *et al.* (Organometallics 1999, 18, 2390). Tal produto de partida, [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, foi solubilizado em diclorometano, a esta solução foi adicionado 2 equivalentes de B001 e deixou-se a reação sob agitação por uma semana.

O produto reacional (Figura 4) foi purificado com diclorometano e acetonitrila. O rendimento da reação varia de 60 a 95% e se obtém a proporção de 60 a 80% do complexo monossustituído (figura 5) e 40 a 20% de dissustituído (figura 6).

### 5 Exemplo 3: Síntese do complexo de irídio

O complexo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  foi obtido conforme descrito em (J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 6647-6653). Ao complexo de partida,  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ , foi adicionado diclorometano em quantidade suficiente para total solubilização, em seguida foi adicionado o ligante B001 na proporção de 0,9 equivalente. A solução foi refluxada por 6 horas. O solvente foi evaporado e o produto foi purificado por cromatografia em coluna utilizando alumina neutra e uma mistura de metanol / diclorometano. O corante alaranjado CAIr (Figura 7), foi obtido com rendimento de 70%.

### Exemplo 4: Síntese do complexo de ródio

O complexo precursor de ródio,  $[\text{Rh}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ , foi obtido segundo descrito em (J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 6647-6653). A este precursor foi adicionado o ligante B001 numa proporção de 0,9 equivalentes, em seguida a mistura foi dissolvida em 10 mL de diclorometano e metanol na proporção 1:1. A essa solução foi adicionado uma solução aquosa saturada de  $\text{NaClO}_4$ . Essa mistura foi refluxada sob forte agitação por 24 horas. O produto foi extraído em diclorometano, o solvente evaporado e o produto recristalizado em metanol e diclorometano. O rendimento para o CARh (Figura 8) foi de 65%.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FIGURAS

- 25 Figura 1. Fragmento com anel imidazolio Z.
- Figura 2. Exemplos de Ligantes L1.
- Figura 3. Exemplos de ligante do tipo L2.
- Figura 4. Exemplo de síntese do Ligante.
- Figura 5. Complexo CA010.
- 30 Figura 6. Complexo CA012.
- Figura 7. Complexo CAIr.
- Figura 8. Complexo CARh.



**REIVINDICAÇÕES**

1. **“Processo de Obtenção Complexos Heterolépticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio”** caracterizado pelo referido processo envolver a dissolução de ligantes definidos como L1, apresentados nas figuras 2a-2j, e conter pelo menos um fragmento denominado de Z como apresentado na figura 1.
2. **“Processo de Obtenção Complexos Heterolépticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio”** caracterizado pelo referido processo envolver a dissolução de ligantes definidos como L2 e apresentados na figura 3.
3. **“Processo de Obtenção Complexos Heterolépticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio”** de acordo com as reivindicações 1 e 2 caracterizado por usar metais de transição externa, preferencialmente rutênio, irídio, ródio, tungstênio, ferro ou ósmio.
4. **“Processo de Obtenção Complexos Heterolépticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio”** de acordo com as reivindicações 1-3 caracterizado por utilizar 1 a 3 equivalentes de ligantes.
5. **“Processo de Obtenção Complexos Heterolépticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio”** de acordo com as reivindicações 1-4 caracterizado pelo processo utilizar solventes orgânicos apolares, polares prótico ou aprótico.
6. **“Processo de Obtenção Complexos Heterolépticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio”** de acordo com as reivindicações 1-5 caracterizado pelo processo ocorrer numa temperatura mínima de 20 °C e no máximo a temperatura de refluxo do solvente.
7. **“Processo de Obtenção Complexos Heterolépticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio”** caracterizado por compreender a alquilação do fragmento imidazólico Z com o agente alquilante obtido através da transformação do mono álcool em um bom grupo abandonador X<sup>-</sup>.
8. **“Produto”** caracterizado pelos complexos heterolépticos do tipo ML<sub>1</sub>L<sub>2</sub>L<sub>3</sub>X<sup>-</sup> e poderem conter em sua estrutura ligantes do tipo fenilpiridinas definidos como L2 e apresentados na figura 3 com pelo menos uma ligação metal carbono.

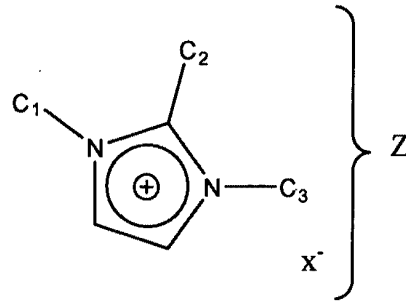
9. **“Produto”** caracterizado por ligantes nitrogenados aromáticos definidos como L1, L2 e L3 sendo apresentados nas figuras 2 e 3 e possuam em sua estrutura no mínimo um fragmento Z conforme apresentado na figura 1.
10. **“Produto”** caracterizado pelo fragmento imidazólico Z apresentado na figura 1  
5 conter grupos substituintes C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> sendo que C<sub>1</sub> pode ser um grupo alquil de 1 a 30 carbonos, de cadeia ramificada, saturada, insaturada, poliinsaturada, grupo acetil, éster de cadeias curtas, ou longa, ramificada, saturada, insaturada, poliinsaturada, amina, éter, de cadeia curta ou longa, ramificada, saturada, insaturada, poliinsaturada, não limitante, ligado a um grupo aromático, alquil  
10 aromático, onde C<sub>1</sub> estará ligado a um grupo L e C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> podem ser independentemente hidrogênio, alquil de 1 a 30 carbonos de cadeia ramificada, saturada, insaturada, poliinsaturada, aldeído, ácido carboxílico, grupo acetil, éster; amidas, anidridos de cadeias curtas, ou longa, ramificada, saturada, insaturada, poliinsaturada, amina, éter, álcool de cadeia curta ou longa,  
15 ramificada, saturada, insaturada, poliinsaturada, ligado a um grupo aromático, alquil aromático, de preferência uma metila.
11. **“Produto”** de acordo com a reivindicação 10 caracterizado pelo contra íon do grupo imidazólico representado por X<sup>-</sup> poder ser todos os ânions suscetíveis de  
20 formar um sal líquido ou sólido com esses cátions na reação com seu respectivo alquilante.
12. **“Produto”** de acordo com a reivindicação 11 caracterizado pelos contra íons X<sup>-</sup> do grupo imidazólico serem preferencialmente cloreto, brometo, iodeto, metanossulfonato, hexafluorofosfato, tetracloroindato, perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluoroantimonato, fluoroarsenato,  
25 hexafluorotantalato, trifluorometanossulfonato, fluorossulfonato, tetracloroaluminato, bis(trifluorometanossulfonil)imidato, diclorocuprato e ânions das famílias dicianamidas, percloratos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, carbonatos, carboxilatos e silicatos.
13. **“Produto”** caracterizado pelos ligantes doadores de elétrons nitrogenados  
30 neutros definidos como L1 e apresentados nas figuras 2a – 2j conterem substituintes definidos como R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> podendo tais substituintes ser independentemente hidrogênio, halogênios, grupo alquil, 1 a 30 carbonos, substituído ou não, lineares ou ramificados, ou não, saturados, insaturados ou

poliinsaturados sendo os referidos grupos alquil quando substituídos podem, ainda, conter aldeídos, ácidos carboxílicos, acetil, éster, amidas e aminas, anidridos, éter ou álcool, anéis aromáticos substituídos ou não e alquil aromáticos substituídos ou não.

- 5 14. **“Produto”** de acordo com a reivindicação 13 caracterizado pelos substituintes definidos como  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  em L1 nas referidas figuras 2a - 2j conter no mínimo um grupamento definido como Z e  $R_2-R_5$  serem preferencialmente hidrogênio ou metila.
- 10 15. **“Produto”** de acordo com as reivindicações 13-14 caracterizado pelo W em L1 apresentado nas figuras 2i-2j poder ser nitrogênio, oxigênio, enxofre ou fósforo sendo substituído ou não por um hidrogênio, halogênios, grupo alquil, 1-30 carbonos, substituído ou não, lineares ou ramificados, ou não, saturados, insaturados ou poliinsaturados sendo os referidos grupos alquil quando substituídos podem, ainda, conter aldeídos, ácidos carboxílicos, acetil, éster, amidas e aminas, anidridos, éter ou álcool, anéis aromáticos substituídos ou não e alquil aromáticos substituídos ou não, ou conter um par de elétrons livres.
- 15 16. **“Produto”** de acordo com a reivindicação 15 caracterizado pelo W ser preferencialmente nitrogênio ou oxigênio não substituídos por quaisquer outro grupamento.
- 20 17. **“Produto”** caracterizado pelos produtos apresentados na figura 3 e definidos como L2 e apresentarem substituintes definidos como  $R_1, R_2, R_3$  e poderem ser independentemente hidrogênio, halogênios, grupo alquil, 1 a 30 carbonos, substituído ou não, lineares ou ramificados, saturados, insaturados ou poliinsaturados sendo os referidos grupos alquil quando substituídos podem, ainda, conter aldeídos, ácidos carboxílicos, acetil, éster, amidas e aminas, anidridos, éter ou álcool, anéis aromáticos substituídos ou não e alquil aromáticos substituídos ou não.
- 25 18. **“Produto”** de acordo com a reivindicação 17 caracterizado pelos grupos  $R_1, R_2$  poderem ser preferencialmente grupos para ancoragem do tipo  $\text{COOH}, \text{PO}_3\text{H}_2, \text{SO}_3\text{H}_2, \text{SO}_4\text{H}_2, \text{CONHOH}$  ou qualquer outro grupo com caráter  $\pi$  condutor, não limitante.
- 30 19. **“Produto”** de acordo com as reivindicações 7-18 caracterizado pelos complexos heterolépticos poderem conter em sua estrutura ligantes do tipo L1 e L2, como

apresentados na figura 2 e 3, complexos estes com no mínimo um fragmento imidazólico Z como apresentado pela figura 1.

- 5
20. **“Produto”** de acordo com a reivindicação 19 caracterizado pelos complexos heterolépticos  $M(L_1L_2L_3)X$  serem formados por metais de transição externa, preferencialmente, rutênio, irídio, ródio, tungstênio, ferro ou ósmio.
- 10
21. **“Processo de Obtenção Complexos Heterolépticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio Produto e usos”** de acordo com as reivindicações 19-20 caracterizado pelos referidos complexos heterolépticos poderem ser usados em células fotovoltaicas e fotocatalisadores para a hidrólise da água na produção de hidrogênio e oxigênio.

**FIGURAS**

5

Figura 1.

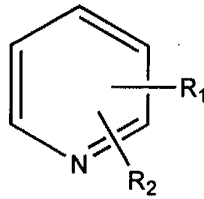


Figura 2a.

10

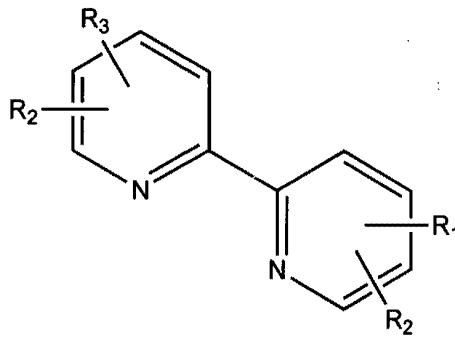


Figura 2b.

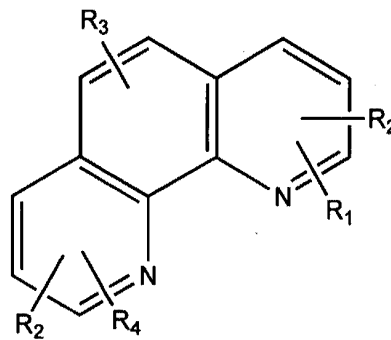


Figura 2c.

15

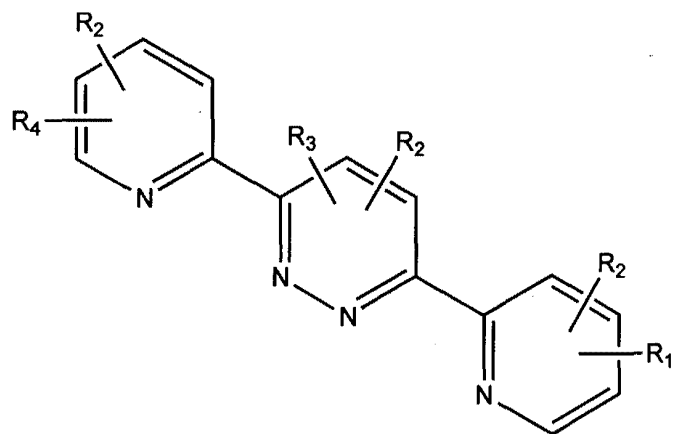


Figura 2d.

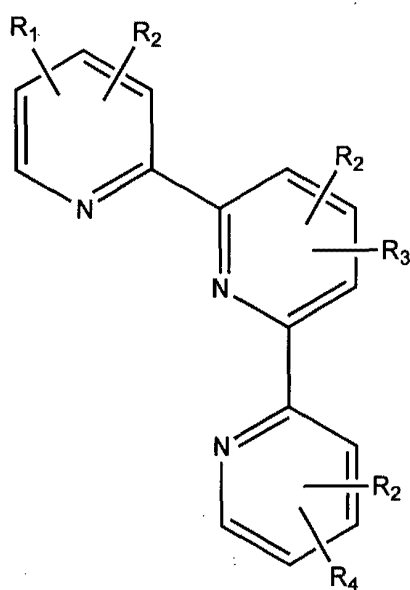


Figura 2e.

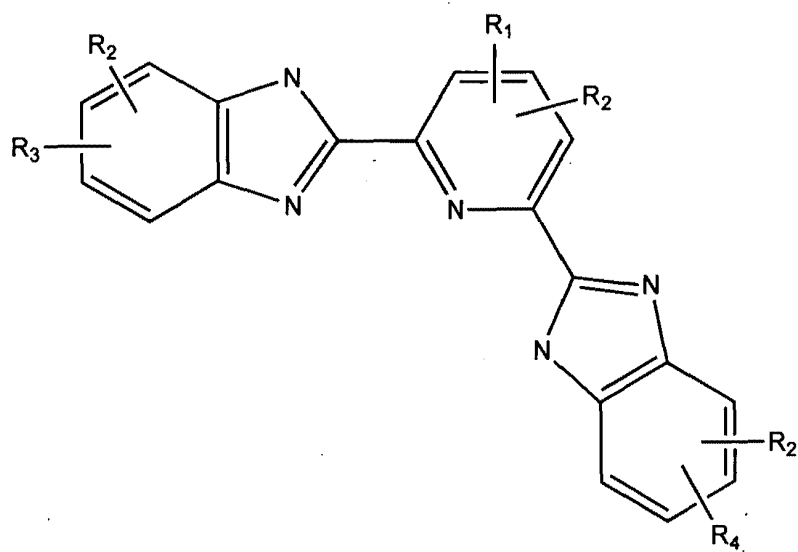


Figura 2f.

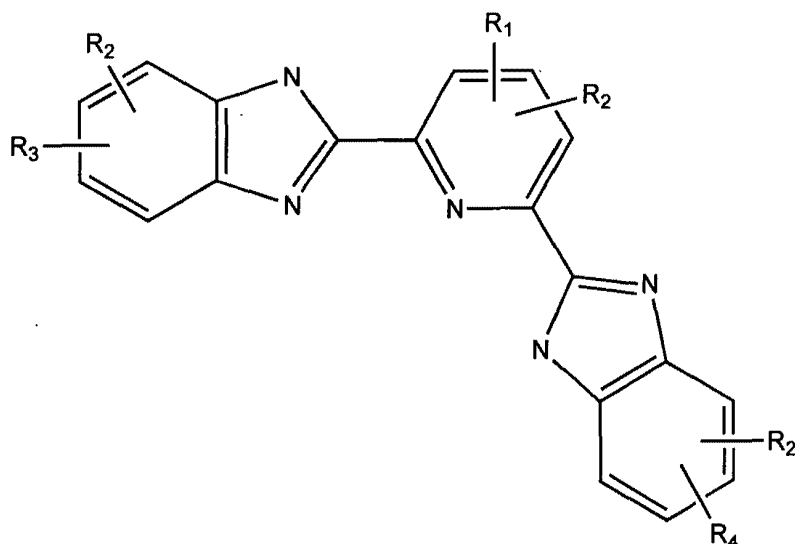
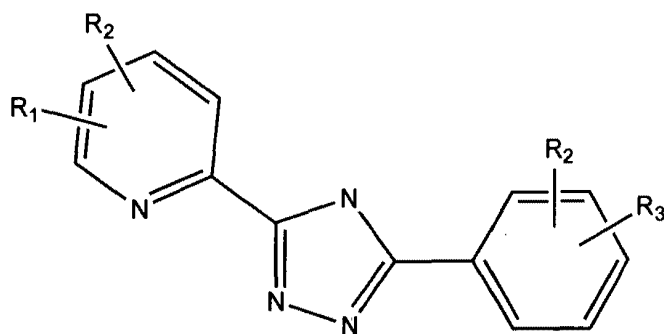


Figura 2g.



5

Figura 2h.

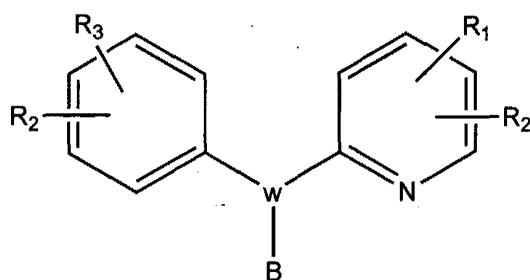
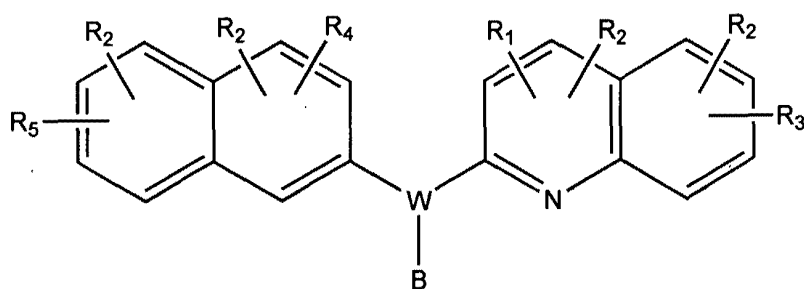


Figura 2i.



10

Figura 2j.

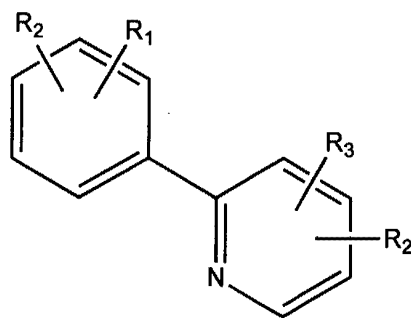
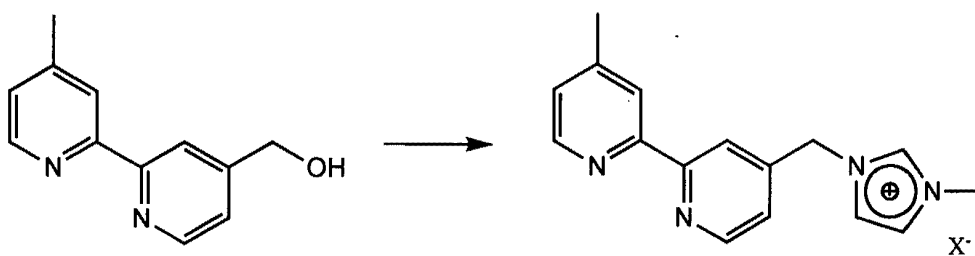


Figura 3.



5

Figura 4.

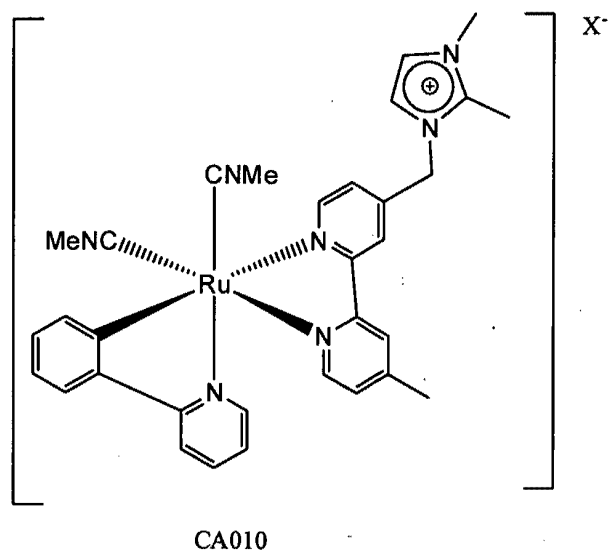
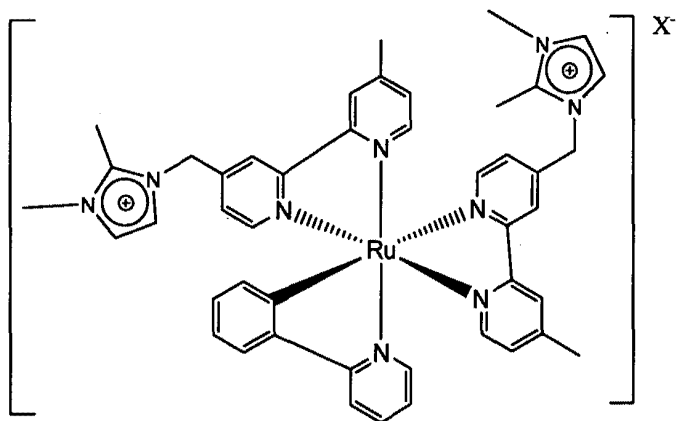


Figura 5.

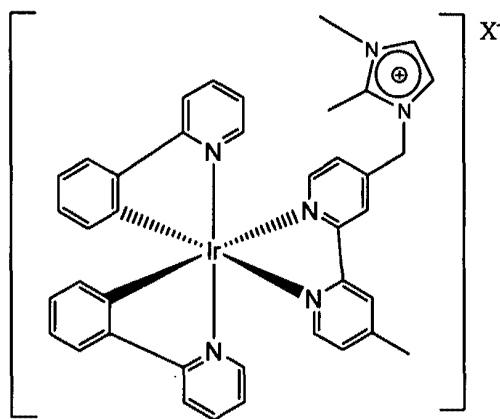


5/5



CA012

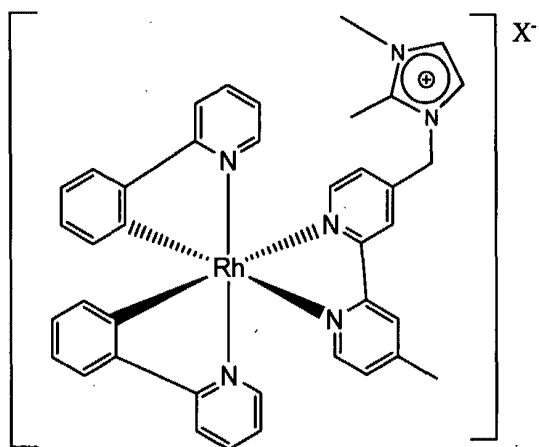
Figura 6.



CAIr

5

Figura 7.



CARh

Figura 8.

**RESUMO****“Processo de Obtenção Complexos Heteroléticos de Rutênio, Irídio, Ródio,  
Tungstênio, Ferro e Ósmio, Produto e Usos”**

5

A presente invenção descreve o processo de obtenção, produtos e os usos de complexos organometálicos de rutênio, irídio, ródio, tungstênio, ferro e ósmio coordenados a ligantes piridínicos modificados para a produção de energia, através da sua utilização em sistemas de células solares ou para a produção de hidrogênio e

10

oxigênio.