

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS

LEILANE OLIVEIRA MARTINS DE ANDRADE

**Síntese e Caracterização de Compostos de Cobalto para
Mediadores de Células Solares Sensibilizadas por Corantes**

Santo André

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CCNH - CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS

LEILANE OLIVEIRA MARTINS DE ANDRADE

**Síntese e Caracterização de Compostos de Cobalto para
Mediadores de Células Solares Sensibilizadas por Corantes**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Química apresentado junto à Disciplina NH3201 – Trabalho de Conclusão de Curso em Química como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo



Leilane Oliveira Martins de Andrade



André Sarto Polo

Santo André

2013

Resumo

O presente trabalho descreve a síntese de compostos de cobalto(II/III) empregando 2,2'-bipiridina, bpy, ou 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, Me₂bpy, como ligantes, com o objetivo de que eles possam ser empregados como pares redox de mediadores para células solares sensibilizadas por corantes. A pureza dos compostos sintetizados foi certificada através das técnicas de análise elementar e ressonância magnética nuclear de prótons. Espectroscopia eletrônica foi utilizada para caracterização dos compostos através de suas bandas de absorção e absortividades molares, assim como a partir dela foi possível estimar que a banda dos compostos na região de 300 nm é referente à transferência de carga do metal para o ligante, além de explicar a maior estabilização dos compostos de cobalto(III) se comparados aos de cobalto(II) relacionando seus espectros de transição d-d com a teoria de campo ligante. A partir da técnica de voltametria cíclica foi possível determinar os potenciais de meia onda dos compostos e estimar seus coeficientes de difusão, sendo que os compostos com ligante bpy apresentaram maiores potenciais e coeficientes de difusão do que os compostos com Me₂bpy, esta técnica também mostrou que a atividade eletroquímica dos compostos se dá por processos quasi-reversíveis. Células solares sensibilizadas por corante natural preparadas empregando o par redox [Co(Me₂bpy)₃]^{2+/3+} no mediador apresentaram densidade de corrente de curto circuito de 71 μA cm⁻², tensão de circuito aberto de 82 mV e potência máxima de 1,8 μW cm⁻², mostrando que este par pode ser utilizado para esta função.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	2
3. Procedimento Experimental.....	3
3.1. Preparação de Compostos	3
3.1.1. Síntese do hexafluorofosfato de <i>tris</i> -(2,2'-bipiridina)cobalto(II) – [Co(bpy) ₃](PF ₆) ₂	3
3.1.2. Síntese do hexafluorofosfato de <i>tris</i> -(2,2'-bipiridina)cobalto(III) – [Co(bpy) ₃](PF ₆) ₃	3
3.1.3. Síntese do hexafluorofosfato de <i>tris</i> -(4-4'-dimetil-2,2'-bipiridina)cobalto(II) – [Co(Me ₂ bpy) ₃](PF ₆) ₂	3
3.1.4. Síntese do hexafluorofosfato de <i>tris</i> -(4-4'-dimetil-2,2'-bipiridina)cobalto(III) – [Co(Me ₂ bpy) ₃](PF ₆) ₃	4
3.1.5. Preparação dos mediadores.....	4
3.2. Aparelhagens e Técnicas Experimentais.....	4
3.2.1. Espectroscopia eletrônica	4
3.2.2. Ressonância magnética nuclear.....	5
3.2.3. Análise elementar	5
3.2.4. Voltametria cíclica.....	5
3.2.5. Montagem das células solares sensibilizadas por corante	5
3.2.6. Curvas corrente-potencial (IxV).....	5
3.3. Tratamento de dados.....	6
3.3.1. Voltametria cíclica.....	6
3.3.2. Curvas corrente-potencial	7
4. Resultados e Discussão	7
4.1. Análise da Síntese.....	7
4.2. Caracterização dos Compostos	9
4.3. Espectros Eletrônicos	12
4.4. Voltametria Cíclica.....	14
4.5. Medidas Fotoeletroquímicas	17
5. Conclusões	17
6. Referências.....	18

1. Introdução

Nos últimos anos tem-se observado uma busca intensa por fontes limpas e renováveis de energia, uma vez que se faz cada vez mais necessária a diversificação da matriz energética mundial [1-3]. Dentre as possibilidades estudadas, a que chama mais atenção é a utilização da luz solar, bastante adequada por ser limpa e praticamente inesgotável, e novas tecnologias para o seu aproveitamento devem ser desenvolvidas. Como a maior parte da radiação solar que atinge a superfície terrestre encontra-se na região visível, para aproveitá-la eficientemente é necessário o desenvolvimento de dispositivos que consigam captar e converter a energia desta região do espectro eletromagnético.

Células solares sensibilizadas por corantes, DSSCs (do inglês, *Dye-sensitized solar cells*), são dispositivos que convertem a energia solar em elétrica e têm atraído grande atenção desde o trabalho publicado por O'Reagan e Grätzel em 1991 [4]. Até então, o processo de sensibilização de semicondutores era conhecido, mas ineficiente. Com a utilização de um filme de óxido metálico nanocristalino e mesoporoso, TiO_2 , observou-se a conversão de luz em eletricidade com eficiência de 7,1%, valor nunca antes obtido.

As DSSCs são constituídas por dois eletrodos, fotoanodo e contra eletrodo. O fotoanodo é formado por um vidro condutor, sobre o qual é depositado um filme de semicondutor, normalmente o TiO_2 , e à sua superfície é adsorvido o corante sensibilizador, os corantes empregados podem ser tanto de origem natural [5-6] como sintética [6-7]. O contra eletrodo também é constituído por um vidro condutor recoberto com uma fina camada de catalisador. Entre os dois eletrodos existe uma camada de mediador que serve para regenerar o corante oxidado e fechar o circuito elétrico. Quando montada, a célula solar nanocristalina sensibilizada por corante possui um arranjo do tipo sanduíche, Figura 1.

O funcionamento de uma DSSC inicia-se com a absorção de luz pela espécie sensibilizadora. A absorção de luz leva a espécie a um estado energeticamente excitado que possui energia suficiente para que ocorra a injeção de elétrons do sensibilizador na banda de condução do semicondutor. Após o processo de injeção de elétrons, o sensibilizador retorna ao estado fundamental na sua forma oxidada. O elétron injetado percola pelo filme do semicondutor até atingir o vidro condutor a partir do qual é conduzido ao circuito externo. O mediador presente reduz o sensibilizador oxidado e é posteriormente reduzido no contra eletrodo, fechando o ciclo. O mediador redox mais utilizado é constituído pelo par I_3^-/I^- em nitrilas [8]. No entanto, tem-se estudado a aplicação de complexos de

cobalto no preparo de eletrólitos mediadores [9-15], uma vez que, em comparação ao par redox I_3^-/I^- , estes compostos apresentam um menor caráter corrosivo, maior potencial redox e baixa absorção de luz visível [13, 15].

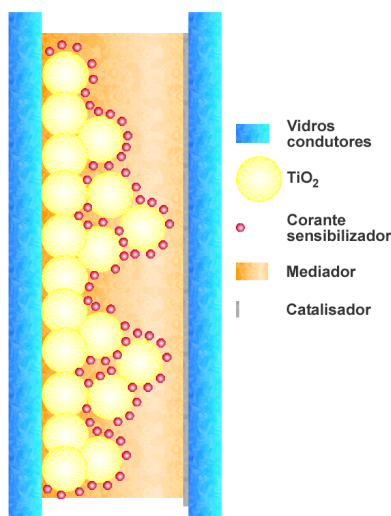


Figura 1. Representação esquemática de uma célula solar nanocristalina sensibilizada por corante [6].

O presente trabalho insere-se nesse contexto e tem como objetivo preparar complexos polipiridínicos de cobalto(II/III) que possam ser aplicados como par redox em mediadores para DSSCs.

2. Objetivos

Sintetizar, caracterizar e investigar propriedades de compostos *tris*-bipiridínicos de cobalto(II/III), Figura 2, a fim de aplicá-los como pares redox para mediadores de DSSCs.

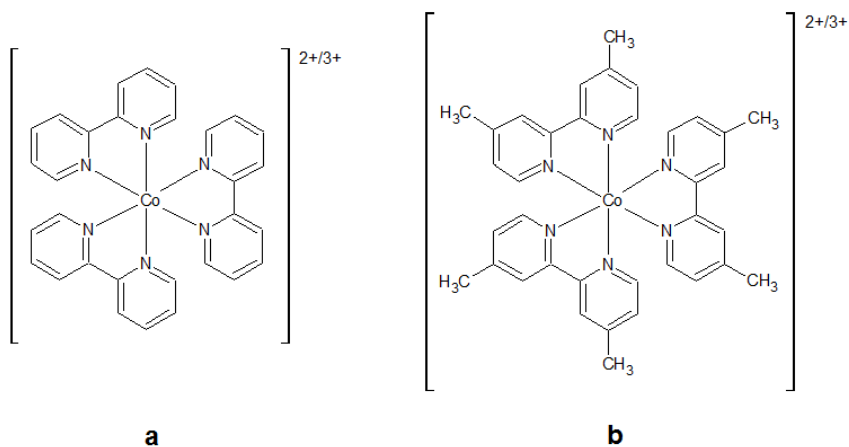


Figura 2. Fórmula estrutural dos compostos (a) $[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$ e (b) $[Co(Me_2bpy)_3]^{2+/3+}$

3. Procedimento Experimental

3.1. Preparação de Compostos

Os compostos de cobalto foram sintetizados com pequenas modificações nos procedimentos encontrados na literatura [11, 16-19].

3.1.1. Síntese do hexafluorofosfato de *tris*-(2,2'-bipiridina)cobalto(II) – [Co(bpy)₃](PF₆)₂

Uma solução com 300 mg (1,26 mmol) de cloreto de cobalto hexaidratado (Synth) em 50 mL de água deionizada foi adicionada a outra solução com 600 mg (3,84 mmol) de 2,2'-bipiridina (Vetec) em 100 mL de acetonitrila. A mistura foi aquecida a 55°C e mantida sob agitação por 2 horas, borbulhando argônio. Em seguida, 1,32 g (8,10 mmol) de hexafluorofosfato de amônio (Aldrich) foi adicionado à mistura e a suspensão formada foi armazenada em geladeira de um dia para outro. O precipitado formado foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água deionizada gelada e éter etílico. O composto foi seco em dessecador a vácuo e resultou em massa igual 0,98 g que corresponde a um rendimento de 93%.

3.1.2. Síntese do hexafluorofosfato de *tris*-(2,2'-bipiridina)cobalto(III) – [Co(bpy)₃](PF₆)₃

Uma solução com 260 mg (1,10 mmol) de cloreto de cobalto hexaidratado (Synth) em 40 mL de água deionizada foi misturada a outra solução com 550 mg (3,52 mmol) de 2,2'-bipiridina (Vetec) em 90 mL de acetonitrila. Então adicionou-se 2 mL de peróxido de hidrogênio 30% (Synth) e 2 mL de ácido clorídrico 37% (Merck). A mistura foi aquecida a 50°C e mantida sob agitação por 3 horas. Em seguida, 1,17 g (7,18 mmol) de hexafluorofosfato de amônio (Aldrich) foi adicionado à mistura e a suspensão formada foi armazenada em geladeira de um dia para outro. O precipitado formado foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água. O composto obtido foi purificado solubilizando-o em uma quantidade mínima de acetonitrila, filtrou-se a quente, secou-se o solvente e recristalizou-se o composto em água. O precipitado obtido foi filtrado novamente e lavado com água deionizada gelada e éter etílico. O composto foi seco em dessecador a vácuo e resultou em massa igual 0,45 g que corresponde a um rendimento de 42%.

3.1.3. Síntese do hexafluorofosfato de *tris*-(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)cobalto(II) – [Co(Me₂bpy)₃](PF₆)₂

Uma solução com 300 mg (1,26 mmol) de cloreto de cobalto hexaidratado (Synth) em 50 mL de água deionizada foi adicionada a outra solução com 690 mg (3,79 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-

bipiridina (Aldrich) em 100 mL de acetonitrila. A mistura foi aquecida a 55°C e mantida sob agitação por 2 horas, borbulhando argônio. Em seguida, 1,32 g (8,10 mmol) de hexafluorofosfato de amônio (Aldrich) foi adicionado à mistura e a suspensão formada foi armazenada em geladeira de um dia para outro. O precipitado formado foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água deionizada gelada e éter etílico. O composto foi seco em dessecador a vácuo e resultou em massa igual 1,11 g que corresponde a um rendimento de 98%.

3.1.4. Síntese do hexafluorofosfato de *tris*-(4-4'-dimetil-2,2'-bipiridina)cobalto(III) –

[Co(Me₂bpy)₃](PF₆)₃

Uma solução com 260 mg (1,10 mmol) de cloreto de cobalto hexaidratado (Synth) em 40 mL de água deionizada foi misturada a outra solução com 650 mg (3,53 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Aldrich) em 90 mL de acetonitrila. Então adicionaram-se 2 mL de peróxido de hidrogênio 30% (Synth) e 2 mL de ácido clorídrico 37% (Merck). A mistura foi aquecida a 50°C e mantida sob agitação por 3 horas. Em seguida, 1,17 g (7,18 mmol) de hexafluorofosfato de amônio (Aldrich) foi adicionado à mistura e a suspensão formada foi armazenada em geladeira de um dia para outro. O precipitado formado foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água deionizada gelada e éter etílico. O composto foi seco em dessecador a vácuo e resultou em massa igual 1,00 g que corresponde a um rendimento de 87%.

3.1.5. Preparação dos mediadores

A solução mediadora de [Co(Me₂bpy)₃]^{2+/3+} foi preparada dissolvendo-se, em um balão de 5 mL, 1,35 g (1,5 mmol) de [Co(Me₂bpy)₃](PF₆)₂ e 157 mg (0,15 mmol) de [Co(Me₂bpy)₃](PF₆)₃ em uma mistura de acetonitrila (Merck-HPLC) e valeronitrila (Aldrich) (85/15).

A solução mediadora de I₃⁻/I⁻ foi preparada dissolvendo-se, em um balão de 5 mL, 200 mg (1,5 mmol) de iodeto de lítio (Merck) e 39 mg (0,15 mmol) de iodo (Aldrich) em uma mistura de acetonitrila (Merck-HPLC) e valeronitrila (Aldrich) (85/15).

3.2. Aparelhagens e Técnicas Experimentais

3.2.1. Espectroscopia eletrônica

Espectros eletrônicos dos compostos preparados foram registrados a temperatura ambiente utilizando-se um espectrofotômetro Agilent 8453 UV-vis, capaz de realizar varreduras na região de 190 a 1100 nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,000 cm.

3.2.2. Ressonância magnética nuclear

Espectros de ressonância magnética nuclear de prótons dos complexos de cobalto foram gentilmente registrados pela Profa. Dra. Karina Passalacqua Morelli Frin em um espectrômetro Bruker AC - 200 (200 MHz) localizado no Instituto de Química da USP, utilizando acetonitrila-d₃ como solvente e o pico residual de CH₃CN como padrão interno.

3.2.3. Análise elementar

As análises elementares dos compostos de cobalto foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP, que possui um analisador elementar Perkin-Elmer CHN 2400.

3.2.4. Voltametria cíclica

Os experimentos eletroquímicos, como a voltametria cíclica, dos compostos de cobalto foram realizados utilizando-se potenciostato/galvanostato da Eco Chemie – microAutolab III, disponibilizado na central multiusuário da UFABC, com um arranjo de três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo com área de 7 mm², eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência Ag/Ag⁺. Os compostos foram analisados em concentração de 1×10^{-3} mol L⁻¹ em acetonitrila (Merck-HPLC), utilizando-se perclorato de tetrabutil amônio 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. Os voltamogramas cíclicos foram registrados com velocidades de varredura de 10, 50, 80, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s⁻¹. Todas soluções foram borbulhadas com argônio antes das medidas eletroquímicas.

3.2.5. Montagem das células solares sensibilizadas por corante

Os componentes utilizados na montagem das células solares sensibilizadas por corante seguiram os procedimentos descritos na literatura [5, 20] utilizando materiais disponíveis no laboratório. Os fotoanodos tiveram o TiO₂ aplicado em uma área de 0,16 cm² e foram sensibilizados com extrato de jaboticaba. Foram empregados contra eletrodos com platina como catalisadores e mediadores descritos no item 3.1.5.

3.2.6. Curvas corrente-potencial (IxV)

As curvas de corrente *versus* potencial foram determinadas expondo as células solares sensibilizadas por corante à irradiação solar simulada AM 1,5G com potência de 103,5 mW cm⁻², proveniente de um simulador solar da Newport modelo 96000 e realizando-se varreduras de corrente em diferentes potenciais utilizando um *Powersource* da Keithley modelo 2410.

3.3. Tratamento de dados

3.3.1. Voltametria cíclica

Na técnica de voltametria cíclica existem diversos parâmetros para determinar se um sistema é reversível [21-23], os aplicados neste estudo para avaliar a reversibilidade eletroquímica dos compostos estabelecem que, em processos reversíveis:

1. a corrente de pico é descrita pela equação de Randles-Sevcik:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

sendo i_p a corrente de pico (A), n a estequiometria de elétrons, A a área do eletrodo (cm^2), D o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C a concentração da espécie em estudo (mol cm^{-3}) e v a velocidade de varredura (V s^{-1}). Desta forma, em processos reversíveis, i_p é proporcional a $v^{1/2}$.

2. as correntes de pico anódico, i_{pa} , e catódico, i_{pc} , devem ser idênticas, portanto:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (2)$$

3. a separação entre os potenciais de pico anódico, E_{pa} , e de pico catódico, E_{pc} , devem respeitar a relação:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0,059 V}{n} \quad (3)$$

[22-23]

O cálculo dos coeficientes de difusão dos compostos foi feito com base na Equação (1). O coeficiente da reta, α , obtido com o gráfico de i_p versus $v^{1/2}$ foi igualado a $[(2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C]$, tendo que:

$$D = \left[\frac{\alpha}{(2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C} \right]^2 \quad (4)$$

sendo $n = 1$, $A = 0,07 \text{ cm}^2$, $C = 1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$

$$D = \left[\frac{\alpha}{0,01883} \right]^2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

Coeficientes de difusão dos compostos de cobalto(II) foram calculados utilizando-se os dados dos picos de corrente catódica e os dos compostos de cobalto(III) foram calculados considerando os picos de corrente anódica.

3.3.2. Curvas corrente-potencial

Os dados fotoeletroquímicos de corrente de curto circuito, J_{sc} , tensão de circuito aberto, V_{oc} , e potência máxima, P_{MAX} , foram obtidos da curva de corrente *versus* potencial, $I \times V$, conforme demonstrado na Figura 3.

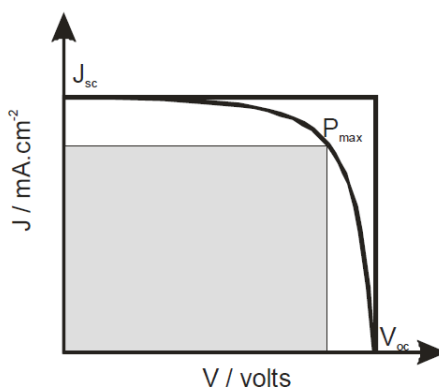


Figura 3. Representação de uma curva corrente *versus* potencial e indicação dos pontos onde são obtidos os parâmetros fotoeletroquímicos [20].

Sob condições de simulação de irradiação solar, a eficiência das DSSCs, η , pode ser determinada dividindo-se P_{MAX} pela potência da fonte de luz irradiada, P_{IRR} :

$$\eta \% = \frac{P_{MAX}}{P_{IRR}} \times 100 \quad (6)$$

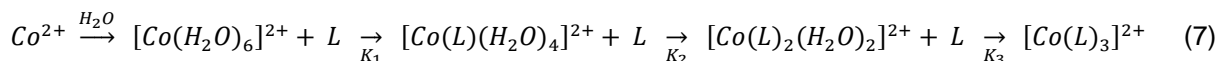
sendo que, para os experimentos realizados, $P_{IRR} = 103,5 \text{ mW cm}^{-2}$.

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise da Síntese

Os íons de cobalto, considerados ácidos de Lewis, quando em solução aquosa formam um complexo octaédrico com as moléculas de água, consideradas bases de Lewis, com a seguinte estrutura $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ao adicionarem-se ligantes com maior caráter básico, como a 2,2'-bipiridina,

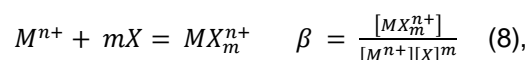
bpy, e o 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, Me₂bpy, as moléculas de água coordenadas ao Co²⁺ passam a ser substituídas por estes ligantes para formarem complexos mais estáveis, conforme a reação abaixo:



sendo L os ligantes bidentados bpy ou Me₂bpy.

Como os ligantes bpy e Me₂bpy são bidentados, os complexos formados possuem uma estabilização ainda maior devido ao efeito quelato, pois um mesmo ligante se coordena a dois sítios do íon metálico. A estabilização do composto se dá tanto pelo aumento da entropia, uma vez que uma molécula de ligante bidentado substitui duas moléculas de água, aumentando o número total de partículas no sistema, quanto pela diminuição da entalpia, que pode ser ocasionada pela redução da repulsão eletrostática dos elétrons dos ligantes ao se passar de dois ligantes monodentados para um ligante bidentado. [24-26]

A estabilização termodinâmica de um composto de coordenação, MX_mⁿ⁺, é usualmente expressa em termos da constante de formação, β_m, considerando a reação:



sendo M = metal, X = ligante, m = número de ligantes e n = número de oxidação do metal

β expressa a estabilidade termodinâmica do composto uma vez que é uma constante de equilíbrio a partir da qual é possível calcular a variação da energia livre para a sua formação [24-25]. Para o caso dos compostos *tris*-bipiridínicos de cobalto, β é o produto de 3 constantes de formação individuais, K_m, uma para cada ligante coordenado ao centro metálico. O valor da constante K₁ é de maior magnitude do que K₂ porque após a coordenação do primeiro ligante, a coordenação do segundo fica dificultada devido ao fator estatístico. No entanto, K₃ apresenta maior magnitude do que K₁ e K₂, mesmo com a reduzida possibilidade de sítios de coordenação no metal, devido ao efeito da configuração eletrônica que passa de um estado de campo fraco para um estado de campo forte. A adição de um terceiro ligante bidentado aumenta a intensidade do campo ligante, o que causa um maior desdobramento dos níveis eletrônicos do campo octaédrico (10Dq) e induz os elétrons a passarem de uma configuração de spin alto para uma de spin baixo. Utilizando como exemplo um composto de configuração eletrônica d⁶, como os compostos de cobalto(III), a mudança de spin alto para spin baixo faz com que a energia de estabilização do campo ligante (LFSE, do inglês *ligand-field stabilization energy*) passe de -4Dq + P,

sendo P a energia de repulsão entre os elétrons emparelhados, para $-24Dq + 3P$, Figura 4, fazendo com que a energia livre de Gibbs fique mais negativa e tenha maior estabilização dos compostos, uma vez que a magnitude de Dq é maior do que a de P [24].

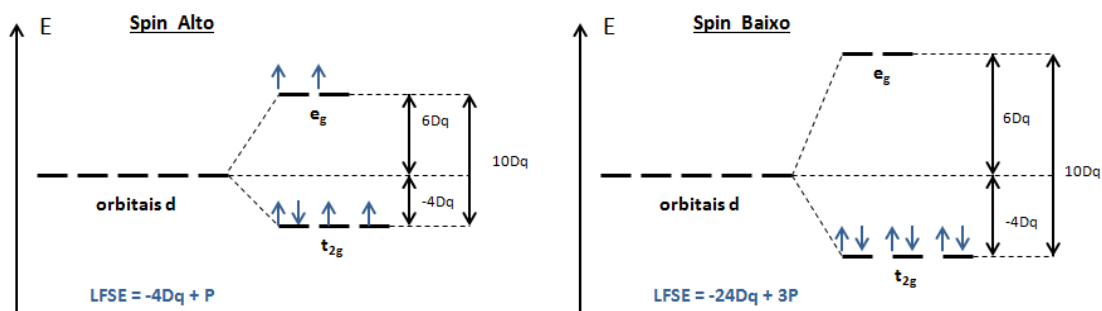


Figura 4. Representação esquemática de configuração eletrônica de spin baixo e spin alto para um composto genérico d^6 .

4.2. Caracterização dos Compostos

Os compostos de cobalto sintetizados foram caracterizados através das técnicas de análise elemental e de ressonância magnética nuclear de próton, ^1H RMN.

As porcentagens de C, H e N encontradas através da análise elemental, Tabela I, indicam uma pureza satisfatória dos compostos considerando suas respectivas águas de hidratação.

Tabela I. Porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio, determinadas e calculadas, para os compostos de cobalto preparados.

Composto	Massa Molar (g/mol)	Determinado (Calculado) %		
		C	H	N
$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	817	43,91 (43,13)	3,06 (3,14)	10,07 (10,06)
$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	962	36,02 (36,09)	3,12 (2,83)	8,09 (8,42)
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	902	46,89 (47,02)	4,12 (4,17)	8,93 (9,14)
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1047	39,75 (39,94)	3,82 (3,72)	7,75 (7,76)

Através da análise elemental, além de se verificar que as porcentagens em massa dos elementos C, N e H dos compostos obtidos conferem com as estimadas através de suas fórmulas moleculares, também é possível verificar que os estados de oxidação do cobalto nos compostos sintetizados correspondem aos esperados. Esta confirmação do estado de oxidação de cada composto se dá devido à grande influência da massa do contra íon, PF_6^- , na análise elemental uma vez que compostos de cobalto(III) possuem um contra íon a mais do que os de cobalto(II), fazendo com que a

porcentagem de C, N e H em compostos de cobalto(III) tenham grande variação em função do número de oxidação do metal, conforme estimado.

Para a caracterização estrutural dos compostos, utilizou-se a técnica de ^1H RMN. Como os ligantes dos compostos em questão apresentam plano de simetria, Figura 5, cada ligante apresenta 4 grupos de prótons quimicamente equivalentes, ou seja, sofrem influência do mesmo ambiente químico, e, por isso, devem exibir 4 sinais no espectro ^1H RMN [27-28].

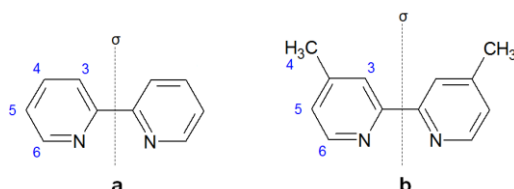


Figura 5. Ligantes (a) 2,2'-bipiridina e (b) 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina com prótons numerados e seus respectivos planos de simetria.

Os espectros ^1H RMN típicos para os compostos $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ e $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+/3+}$, Figura 6, demonstram que os compostos com o ligante bpy apresentam dois sinais dubletos, referentes aos prótons H3 e H6, e dois sinais tripletos, referentes aos prótons H4 e H5, todos na região 7 – 9 ppm, típica de prótons ligados a anel aromático. Os compostos com ligante Me_2bpy apresentam dois sinais singletos, referentes aos prótons H3 e H4, sendo que o sinal do H4 está em um menor deslocamento químico pois o próton não está ligado ao anel aromático, e dois sinais dubletos, referentes aos prótons H5 e H6. Os espectros de cada composto sintetizado encontram-se em anexo e os dados de seus sinais estão listados na Tabela II.

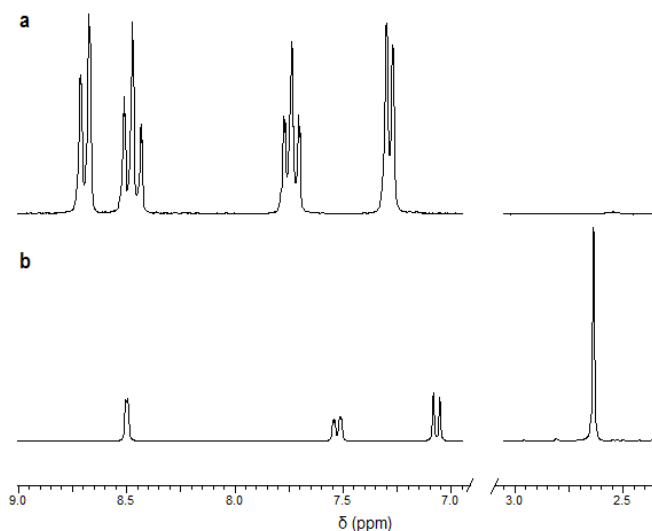


Figura 6. Espectros ^1H RMN característicos dos compostos (a) $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ e (b) $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{3+}$.

Tabela II. Deslocamentos químicos, multiplicidades, integrais de picos e constantes de acoplamento dos espectros ^1H RMN (200 MHz) dos compostos de cobalto.

Composto	δ /ppm (multiplicidade, integral - J/Hz)			
	H3	H4	H5	H6
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$	8,54 (s, 6H)	2,67 (s, 18H)	7,56 (d, 6H - 6,1)	7,10 (d, 6H - 6,1)
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{3+}$	8,50 (d, 6H - 1,8)	2,64 (s, 18H)	7,53 (dd, 6H - 6,1; 1,2)	7,07 (d, 6H - 6,1)
$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$	8,70 (m, 6H)	8,47 (m, 6H)	7,74 (m, 6H)	7,30 (d, 6H - 5,5)
$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$	8,70 (m, 6H)	8,47 (m, 6H)	7,74 (ddd, 6H - 7,4; 6,1; 1,4)	7,29 (d, 6H - 5,7)

s = singlete, d = dubleto, dd = duplo dubleto, ddd = duplo tripleto, m = multipleteo

A fim de avaliar os espectros dos compostos com ligante Me_2bpy , foi utilizado o espectro do $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{3+}$ para atribuir os sinais aos prótons por este apresentar melhor resolução, sendo assim possível calcular as constantes de acoplamento de menores magnitudes. O sinal singlete de menor frequência, $\delta_{4,4'} = 2,64$ ppm, é atribuído aos prótons do grupo metila, pois sua integral indica 18H e está na região de prótons mais blindados, o que reflete o fato de esses serem os únicos prótons ligados a carbono que não está diretamente ligado ao anel aromático. Ambos os sinais duplo dubleto $\delta_{5,5'} = 7,53$ ppm e dubleto $\delta_{6,6'} = 7,07$ ppm apresentam constante de acoplamento $J = 6,1$ Hz, indicando que são prótons de carbonos adjacentes, sendo então os prótons H5 e H6. Como os prótons de frequência $\delta_{5,5'} = 7,53$ ppm também apresentam $J = 1,2$ Hz, constante de acoplamento próxima aos prótons com sinal dubleto em $\delta_{3,3'} = 8,50$ ppm, $J = 1,8$ Hz, concluiu-se que estes dois acoplam a longa distância, por isso apresentam J menor [27] e referem-se aos prótons H5 e H3. A atribuição dos sinais do $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{3+}$ pôde ser efetuada por analogia ao $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ uma vez que não há diferença entre os tipos de prótons.

Avaliando os espectros dos compostos com ligante bpy, se fossem considerados apenas os acoplamentos entre prótons adjacentes, deveriam haver dois sinais dubletos, referentes aos prótons H3 e H6, e dois sinais tripletos, referentes aos prótons H4 e H5. No entanto, como todos os prótons estão em um anel aromático, a informação de spin pode ser transmitida através das ligações π do anel e gerar acoplamentos entre prótons não adjacentes, também chamados de acoplamentos a longa distância [27]. Sendo assim, os sinais esperados, dubletos e tripletos, se desdobram com a inclusão de acoplamentos menores provenientes de prótons não adjacentes, formando duplos dubletos, duplos tripletos, e multipletos. Ao comparar as constantes de acoplamento de maior magnitude, verifica-se que os sinais nas frequências $\delta_{3,3'} = 8,70$ ppm e $\delta_{4,4'} = 8,47$ ppm apresenta $J \approx 8$ Hz, indicando que são referentes a prótons de carbonos adjacentes, assim como os prótons com sinas em $\delta_{5,5'} = 7,74$ ppm e $\delta_{6,6'} = 7,30$ ppm, que apresentam $J \approx 6$ Hz. Com a baixa resolução dos espectros obtidos, (200 MHz), e

a sobreposição dos sinais de acoplamento a longa distância, a atribuição dos sinais aos prótons torna-se dificultada devido à impossibilidade de cálculo das constantes de acoplamento de menor magnitude. Como alternativa, foi utilizado o método reportado na literatura [29-33] de atribuir sinais aos prótons do ligante bpy fazendo analogia aos sinais encontrados para os prótons do ligante Me₂bpy. Sendo assim, como o sinal de maior frequência dos compostos com ligante Me₂bpy é atribuído aos prótons H3, o sinal em frequência $\delta_{3,3'} = 8,70$ ppm dos compostos com ligante bpy também é atribuído aos prótons H3. A partir desta atribuição, das constantes de acoplamento mencionadas acima e das multiplicidades dos sinais, é possível atribuir os sinais restantes aos prótons conforme indicado na Tabela II.

4.3. Espectros Eletrônicos

Espectros eletrônicos dos compostos de cobalto sintetizados foram registrados tanto na região de transferência de carga quanto na região de transições d-d, Figura 7, e as absorvidades molares, ϵ , das bandas detectadas foram listadas na Tabela III.

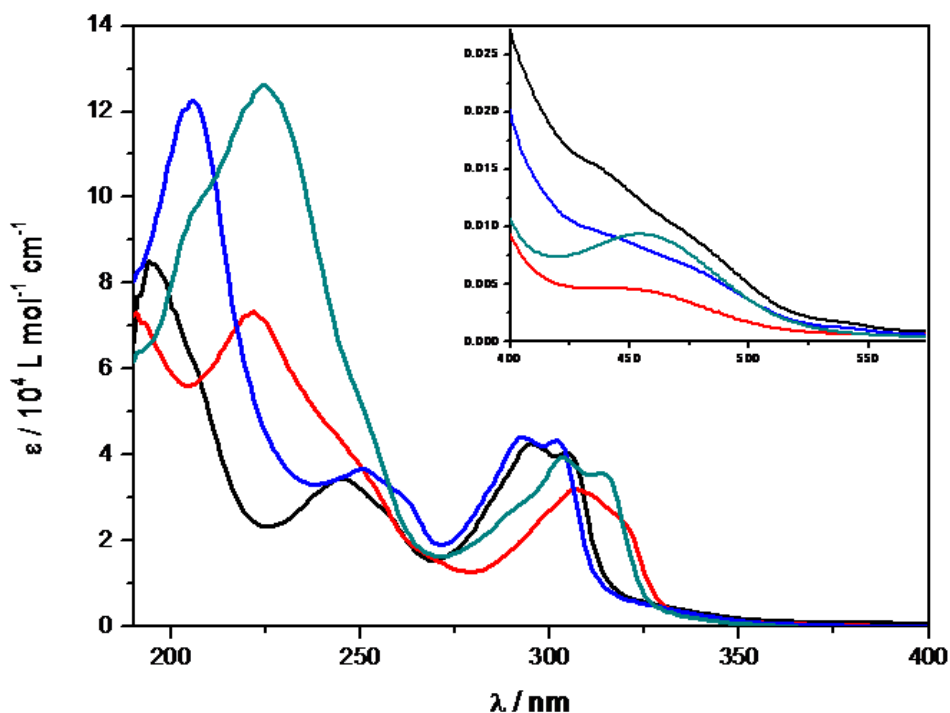


Figura 7. Espectros eletrônicos dos compostos [Co(bpy)₃](PF₆)₂ (—), [Co(bpy)₃](PF₆)₃ (—), [Co(Me₂bpy)₃](PF₆)₂ (—) e [Co(Me₂bpy)₃](PF₆)₃ (—) em acetonitrila e *inset* com ampliação da região de 400 a 600 nm.

As bandas na região de 190 a 400 nm da Figura 7 são dadas como de transferência de carga porque apresentam ϵ na ordem de $10^4 - 10^5$, indicando que as transições eletrônicas são totalmente permitidas pelas regras de seleção, ou seja, tanto por spin, $\Delta S = 0$, quanto por La Porte, $\Delta \ell = \pm 1$. Já as bandas demonstradas no *inset* da Figura 7 são dadas como de transição d-d porque apresentam ϵ na

ordem de $10 - 10^2$, indicando que as transições são permitidas por spin, mas proibidas por La Porte. As bandas de transferência de carga correspondem aos processos de transferência de carga que podem ocorrer do ligante para o metal (L→M) ou do metal para o ligante (M→L) [24-25]. As transferências M→L são mais favorecidas nos complexos que possuem os orbitais t_{2g} preenchidos e que os ligantes possuam orbitais de baixa energia vazios, que são o caso dos ligantes bpy e Me₂bpy, que possuem orbitais π^* vazios [24].

Tabela III. Bandas de absorção e respectivas absorvidades molares dos compostos de cobalto.

Composto	Bandas de absorção / nm (Absortividade Molar / L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	
	Transferência de Carga	Transições d-d
[Co(bpy) ₃](PF ₆) ₂	195 (9,82 10 ⁴); 245 (3,45 10 ⁴); 295 (4,23 10 ⁴)	435 (103)*
[Co(bpy) ₃](PF ₆) ₃	220 (7,39 10 ⁴); 305 (3,28 10 ⁴)	460 (41)
[Co(Me ₂ bpy) ₃](PF ₆) ₂	205 (1,18 10 ⁵); 250 (3,30 10 ⁴); 290 (3,89 10 ⁴)	440 (94)*
[Co(Me ₂ bpy) ₃](PF ₆) ₃	225 (1,25 10 ⁵); 300 (3,57 10 ⁴)	455 (87)

*Medida do ombro

Como a oxidação do cobalto, metal de transição, é mais favorecida do que a dos ligantes, a transferência de carga mais provável de ocorrer é a M→L, este tipo de transferência pode ser atribuída às bandas na região 270 – 330 nm, pois, nota-se que os compostos com o ligante Me₂bpy apresentam deslocamento de suas bandas para regiões de mais alta energia quando comparados aos compostos com o ligante bpy. Esse efeito pode ser atribuído ao fato de os grupos metila do ligante Me₂bpy lhe atribuírem um maior caráter doador de elétrons, dificultando a oxidação do cobalto. As bandas na região 190 – 270 nm devem ser atribuídas a transições internas dos ligantes e são mais favorecidas, estão em regiões de menor energia, quando há a presença de grupos metila no ligante.

A partir dos espectros de absorção das transições d-d, *inset* da Figura 7, é possível observar que as bandas dos compostos de cobalto(III) apresentam maior resolução e estão em regiões de mais baixa energia do que as bandas dos compostos de cobalto(II), indicando que apresentam maior estabilização. Uma forma de visualizar a relação entre configuração eletrônica e estabilização dos compostos é através da teoria do campo ligante, que indica que a repulsão entre os elétrons do metal e do ligante fazem com que haja uma separação energética entre os orbitais t_{2g} e e_g do metal, reduzindo a energia total do sistema porque os elétrons do metal ocupam preferencialmente os orbitais de menor energia [24]. Compostos de campo forte com configuração d^7 , como os de cobalto(II) com bpy e Me₂bpy, possuem LFSE = -18Dq (6 x -4Dq + 1 x 6Dq), já compostos com configuração d^6 , como os de cobalto(III) também com bpy e Me₂bpy, possuem LFSE = -24Dq (6 x -4Dq). Sendo assim, os

compostos de cobalto(III) são mais estáveis do que os de cobalto(II) porque possuem maior energia de estabilização do campo ligante.

4.4. Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi empregada para avaliação da eletroatividade dos compostos sintetizados, pois, para que eles possam ser empregados na preparação de mediadores, é preciso que suas reações redox se aproximem ao máximo da reversibilidade e assim indique que eles são aptos a se regenerarem ionicamente.

Os voltamogramas cíclicos registrados, Figura 8, foram utilizados para avaliar as reversibilidades eletroquímicas dos compostos, calcular seus coeficientes de difusão e relacionar a influência dos ligantes nos potenciais de meia onda.

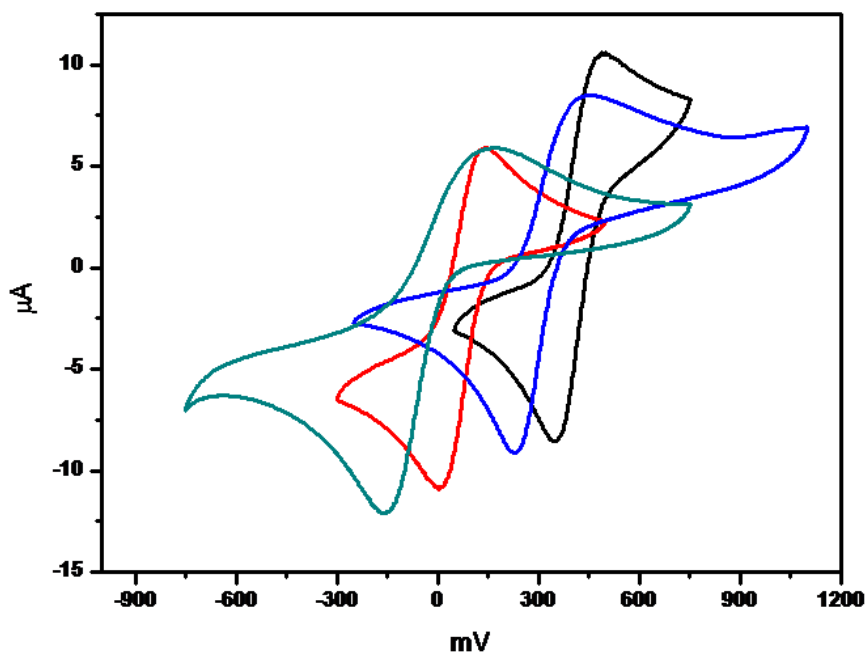


Figura 8. Voltamogramas cíclicos dos compostos $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (—), $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ (—), $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (—) e $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ (—) nas condições indicadas no item 3.2.4. com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Para avaliação da reversibilidade eletroquímica dos compostos, com base no parâmetro 1 do item 3.3.1, foi plotado um gráfico de i_{pa} versus $v^{1/2}$, Figura 9, e verificou-se que os dados de todos os compostos se aproximaram de uma reta e, conseqüentemente, do caráter de reversibilidade eletroquímica.

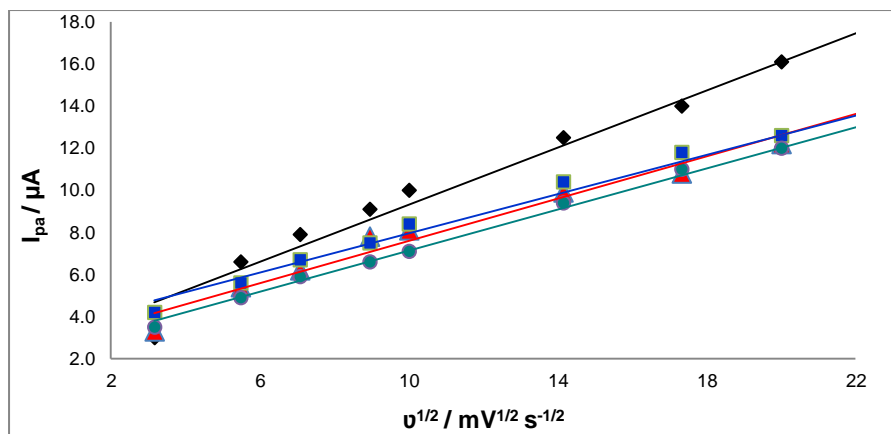


Figura 9. Gráfico da corrente de pico anódico versus raiz quadrada da velocidade de varredura dos compostos $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (—), $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ (—), $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (—) e $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ (—).

A partir da Tabela IV é possível avaliar os parâmetros 2 e 3 do item 3.3.1. Com relação à razão entre as correntes de pico anódico e catódico, Equação (2), observa-se que os compostos de cobalto(II) apresentam esta razão mais próxima de 1 quando comparados com os compostos de cobalto(III), apresentando então maior caráter reversível.

Tabela IV. Separações entre potenciais de picos e razões entre correntes de picos em diferentes velocidades de varredura para os compostos de cobalto.

Composto	U (mV s^{-1})	$ I_{pa}/I_{pc} $	$E_{pa} - E_{pc}$ (mV)
$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	10	0,86	93
	100	0,98	130
	500	0,84	158
$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$	10	0,87	126
	100	0,77	145
	500	0,78	157
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	10	1,00	136
	100	0,82	208
	500	0,75	315
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$	10	0,78	161
	100	0,61	298
	500	0,65	425

Como a reação redox dos compostos de cobalto em estudo envolve apenas um elétron, a separação entre os potenciais de pico anódico e catódico deveria ser de aproximadamente 59 mV, Equação (3), para que os processos fossem interpretados como reversíveis. No entanto, nota-se que esta separação entre potenciais foi superior para todos os compostos e que ela aumenta conforme a

velocidade de varredura do processo é aumentada, descaracterizando os processos como eletroquimicamente reversíveis neste aspecto.

Como os processos em estudo apresentam tanto pico anódico quanto catódico, mas com o aumento da velocidade de varredura observa-se uma diminuição na razão entre as correntes dos picos e uma separação crescente entre os potenciais deles, o processo redox dos compostos é caracterizado como sendo quasi-reversível. Sendo assim, a corrente é controlada não só pela transferência de massa, como no caso reversível, mas também pela transferência de carga [34-35].

Avaliando os potenciais de meia onda, $E^{0'}$, dos compostos de cobalto, Tabela V, observa-se que os compostos com ligante Me_2bpy apresentam menores valores de $E^{0'}$, este efeito deve-se ao fato de os grupos metila, com seu caráter doador de elétrons, facilitarem a oxidação do cobalto(II) e fazerem com que esse processo ocorra a potenciais mais baixos do que para os compostos com ligante bpy . Em contra partida, a redução do cobalto(III) passa a ser mais dificultada, precisando ocorrer em potenciais mais negativos do que para os compostos com ligante bpy , gerando uma maior separação entre os picos anódico e catódico para os compostos de Me_2bpy e fazendo com que $E^{0'}$ seja deslocado para valores mais baixos.

Tabela V. Potenciais de meia onda registrados a velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e coeficientes de difusão dos compostos.

Composto	$E^{0'}$ (mV)	$D_{Méd}$ ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
$[Co(bpy)_3](PF_6)_2$	420	$1,5 \pm 0,2$
$[Co(bpy)_3](PF_6)_3$	74	$1,0 \pm 0,4$
$[Co(Me_2bpy)_3](PF_6)_2$	335	$1,5 \pm 0,4$
$[Co(Me_2bpy)_3](PF_6)_3$	2	$0,64 \pm 0,04$

A partir da análise dos coeficientes de difusão calculados para os compostos, nota-se que os compostos de cobalto(II) apresentam maior D , o que pode ser relacionado ao seu menor tamanho e carga [22]. Assim como os compostos com ligante bpy apresentaram maiores valores de D devido seu menor tamanho. Com base nesta estimativa, o par redox com ligante bpy teria maior capacidade de difusão no sistema do que o com ligante Me_2bpy . Sendo que, pares redox com maiores coeficientes de difusão podem se movimentar com maior facilidade no mediador, promovendo sua função regeneradora no sistema.

4.5. Medidas Fotoeletroquímicas

Como estudo preliminar, o par redox $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ foi empregado como mediador em DSSCs para que seu desempenho pudesse ser avaliado em comparação ao par I_3^-/I^- .

Em média, as DSSCs preparadas com mediador à base dos compostos de cobalto apresentaram $J_{\text{SC}} = 71 \mu\text{A cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 81,5 \text{ mV}$, $P_{\text{MAX}} = 1,8 \mu\text{W cm}^{-2}$ e $\eta = 0,0018 \%$. Já a DSSC com mediador à base de iodo apresentou $J_{\text{SC}} = 180 \mu\text{A cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 386 \text{ mV}$, $P_{\text{MAX}} = 19 \mu\text{W cm}^{-2}$ e $\eta = 0,020 \%$.

Observa-se que DSSCs preparadas com mediador à base de iodo apresentam melhor eficiência do que as preparadas com mediador a base de cobalto. Portanto, para estudos futuros, serão feitos ajustes nas condições de preparação da solução mediadora, fazendo alterações nas proporções das espécies cobalto(II) e cobalto(III), a fim de preparar DSSCs que alcancem maiores eficiências, como já reportado na literatura [9-10, 16].

5. Conclusões

Através das rotas de síntese descritas neste trabalho é possível preparar compostos de cobalto(II/III) empregando 2,2'-bipiridina ou 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina como ligantes bidentados para formar espécies octaédricas termodinamicamente estáveis. A pureza dos compostos sintetizados pôde ser certificada através das técnicas de análise elementar e ressonância magnética nuclear de prótons.

A partir dos espectros eletrônicos dos compostos é possível identificar bandas referentes às transferências de carga e às transições d-d. Além de identificar que, devido sua configuração eletrônica d^6 , os compostos de cobalto(III) apresentam bandas em regiões de mais baixa energia e com melhor resolução devido sua maior estabilização.

A avaliação da atividade eletroquímica dos compostos sintetizados indica que eles são caracterizados por processos quasi-reversíveis, sendo então aptos para a aplicação como pares redox na preparação de mediadores para DSSCs.

Compostos com ligante 2,2'-bipiridina apresentaram potenciais de meia onda maiores do que os com ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, além de apresentaram maiores coeficientes de difusão, o que facilitaria a movimentação destas espécies no sistema.

DSSCs preparadas com mediador do par redox $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ apresentaram eficiência abaixo do que as com mediador do par I_3^-/I^- , indicando a necessidade de alteração nos parâmetros de preparação do mediador a base de compostos de cobalto ou a necessidade da utilização de outros ligantes na preparação de novos compostos.

6. Referências

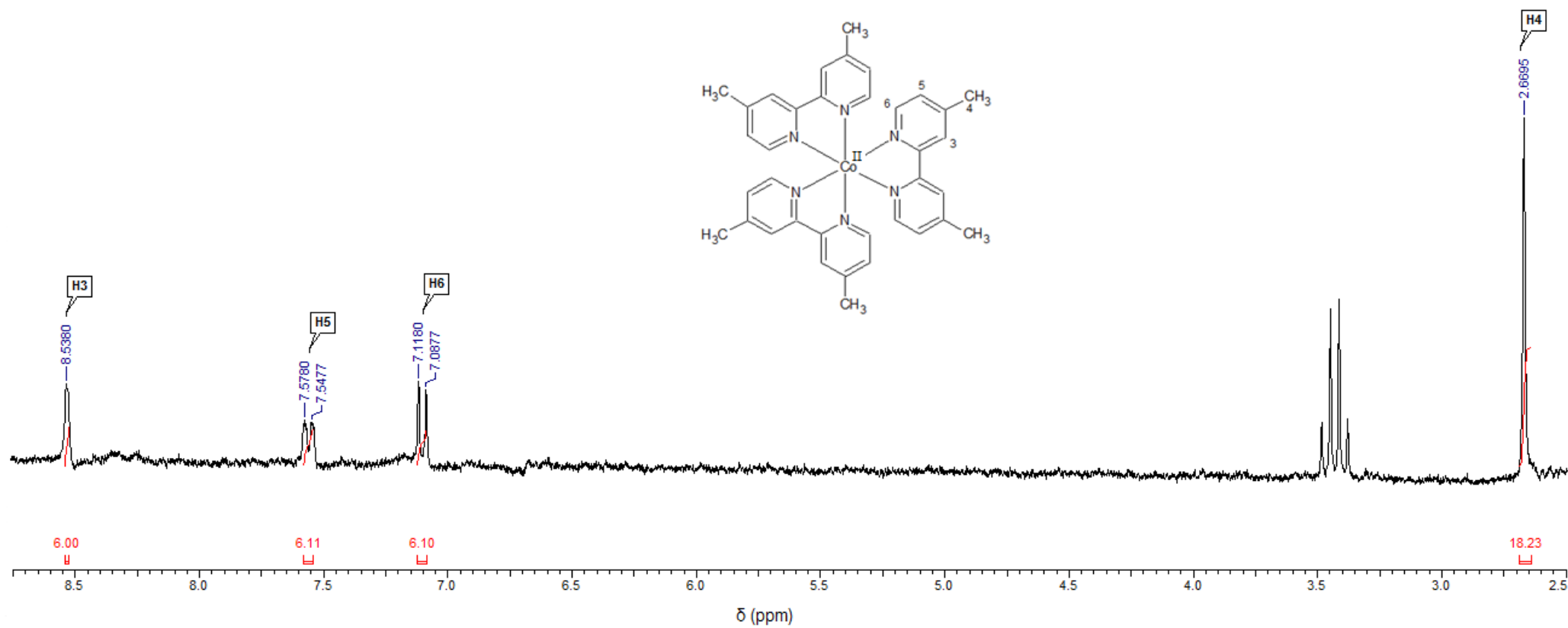
- [1] Grätzel, M., *Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight*. Chemistry Letters, 2005. 34(1): p. 8-13.
- [2] Kamat, P.V., *Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(7): p. 2834-2860.
- [3] Armaroli, N. and V. Balzani, *The future of energy supply: Challenges and opportunities*. Angewandte Chemie-International Edition, 2007. 46(1-2): p. 52-66.
- [4] O'regan, B. and M. Grätzel, *A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films*. Nature, 1991. 353(6346): p. 737-740.
- [5] Polo, A.S. and N.Y. Murakami Iha, *Blue sensitizers for solar cells: Natural dyes from Calafate and Jaboticaba*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. 90(13): p. 1936-1944.
- [6] Souza, J.d.S., L.O.M.d. Andrade, and A.S. Polo, *Nanomaterials for solar energy conversion: Dye-Sensitized Solar Cells based on Ruthenium(II) tris-heteroleptic compounds or natural dyes in Nanoenergy: Nanotechnology applied for energy production*, F.L.d. Souza and E.R. Leite, Editors. 2012, Springer. p. 49-80.
- [7] Polo, A.S., M.K. Itokazu, and N.Y. Murakami Iha, *Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells*. Coordination Chemistry Reviews, 2004. 248(13-14): p. 1343-1361.
- [8] Laskova, B., et al., *Voltage enhancement in dye-sensitized solar cell using (001)-oriented anatase TiO_2 nanosheets*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012. 16(9): p. 2993-3001.
- [9] Feldt, S.M., et al., *Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, 2010. 132(46): p. 16714-16724.
- [10] Klahr, B.M. and T.W. Hamann, *Performance Enhancement and Limitations of Cobalt Bipyridyl Redox Shuttles in Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(31): p. 14040-14045.
- [11] Liu, Y., et al., *Cobalt Redox Mediators for Ruthenium-Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Combined Impedance Spectroscopy and Near-IR Transmittance Study*. Journal of Physical Chemistry C, 2011. 115(38): p. 18847-18855.
- [12] Mosconi, E., et al., *Cobalt Electrolyte/Dye Interactions in Dye-Sensitized Solar Cells: A Combined Computational and Experimental Study*. Journal of the American Chemical Society, 2012. 134(47): p. 19438-19453.
- [13] Yum, J.H., et al., *A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials*. Nature Communications, 2012. 3.
- [14] Xie, Y. and T.W. Hamann, *Fast Low-Spin Cobalt Complex Redox Shuttles for Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of Physical Chemistry Letters, 2013. 4(2): p. 328-332.

- [15] Sapp, S.A., et al., *Substituted polypyridine complexes of cobalt(II/III) as efficient electron-transfer mediators in dye-sensitized solar cells*. Journal of the American Chemical Society, 2002. 124(37): p. 11215-11222.
- [16] Gibson, E.A., et al., *Cobalt Polypyridyl-Based Electrolytes for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of Physical Chemistry C, 2011. 115(19): p. 9772-9779.
- [17] Burstall, F.H. and R.S. Nyholm, *Studies in Co-ordination Chemistry. 13. Magnetic Moments and Bond Types of Transition-Metal Complexes*. Journal of the Chemical Society, 1952(SEP): p. 3570-3579.
- [18] Brewer, B., et al., *Differential metathesis reactions of 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline complexes of cobalt(II) and nickel(II): cocrystallization of ionization isomers {[cis-Ni(phen)₂(H₂O)₂] [cis-Ni(phen)₂(H₂O)Cl]} (PF₆)₃·4.5H₂O, and a synthetic route to asymmetric tris-substituted complexes*. Journal of Chemical Crystallography, 2003. 33(9): p. 651-662.
- [19] Panja, A., *Mononuclear cobalt(III) and iron(II) complexes with diimine ligands: Synthesis, structure, DNA binding and cleavage activities, and oxidation of 2-aminophenol*. Polyhedron, 2012. 43(1): p. 22-30.
- [20] Polo, A.S., *Sistemas químicos integrados via complexos de rênio(I) e rutênio(II) na conversão de energia* in Instituto de Química. 2007, USP: São Paulo. p. 144.
- [21] Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*. 2 ed. 2000, New Jersey: Wiley. 833.
- [22] Brett, A.M.O. and C.M.A. Brett, *Electroquímica: princípios, métodos e aplicações*. 1996, Coimbra: Livraria Almedina. 471.
- [23] Kissinger, P.T. and W.R. Heineman, *Cyclic Voltammetry*. Journal of Chemical Education, 1983. 60(9): p. 702-706.
- [24] Douglas, B.E., D. McDanel, and J. Alexander, *Concepts and models of inorganic chemistry* 3ed. 1993, New York: John Wiley. 928.
- [25] Housecroft, C.E. and A.G. Sharpe, *Inorganic chemistry*. 3 ed. 2008, Harlow: Pearson. 1098.
- [26] Dupont, J., *Química organometálica - Elementos do bloco d*. 2005, Porto Alegre: Bookman. 300.
- [27] Pavia, D.L., G.M. Lampman, and G.S. Kriz, *Introduction to spectroscopy*. 2 ed. 1996, Orlando: Saunders College Publishing.
- [28] Silverstein, R.M., F.X. Webster, and D.J. Kiemle, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7 ed. 2007, Rio de Janeiro: LTC.
- [29] Huang, T.L.J. and D.G. Brewer, *An Investigation of the ¹H NMR Isotropic Shifts for Some Methyl-Substituted Bipyridine Complexes with Ni(II) and Co(II)*. Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne De Chimie, 1981. 59(12): p. 1689-1700.
- [30] Qu, F.Q., T.Q. Nguyen, and A.F. Janzen, *4-fluoro-2,2'-bipyridine (fbpy) complexes of cobalt(II/III) and iron(II/III) and electron transfer in the Co(fbpy)₃²⁺-Co(fbpy)₃³⁺ system*. Journal of Fluorine Chemistry, 1999. 94(1): p. 15-26.
- [31] Castella.S, H. Gunther, and S. Ebersole, *Nuclear Magnetic Resonance Spectra of 2,2'-bipyridil*. Journal of Physical Chemistry, 1965. 69(12): p. 4166-&.
- [32] Lamar, G.N. and G.R. Vanhecke, *Proton Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Some Paramagnetic Transition Metal tris Chelates with Unsymmetrically Methyl-Substituted Ortho-Phenanthrolines*. Inorganic Chemistry, 1970. 9(6): p. 1546-&.

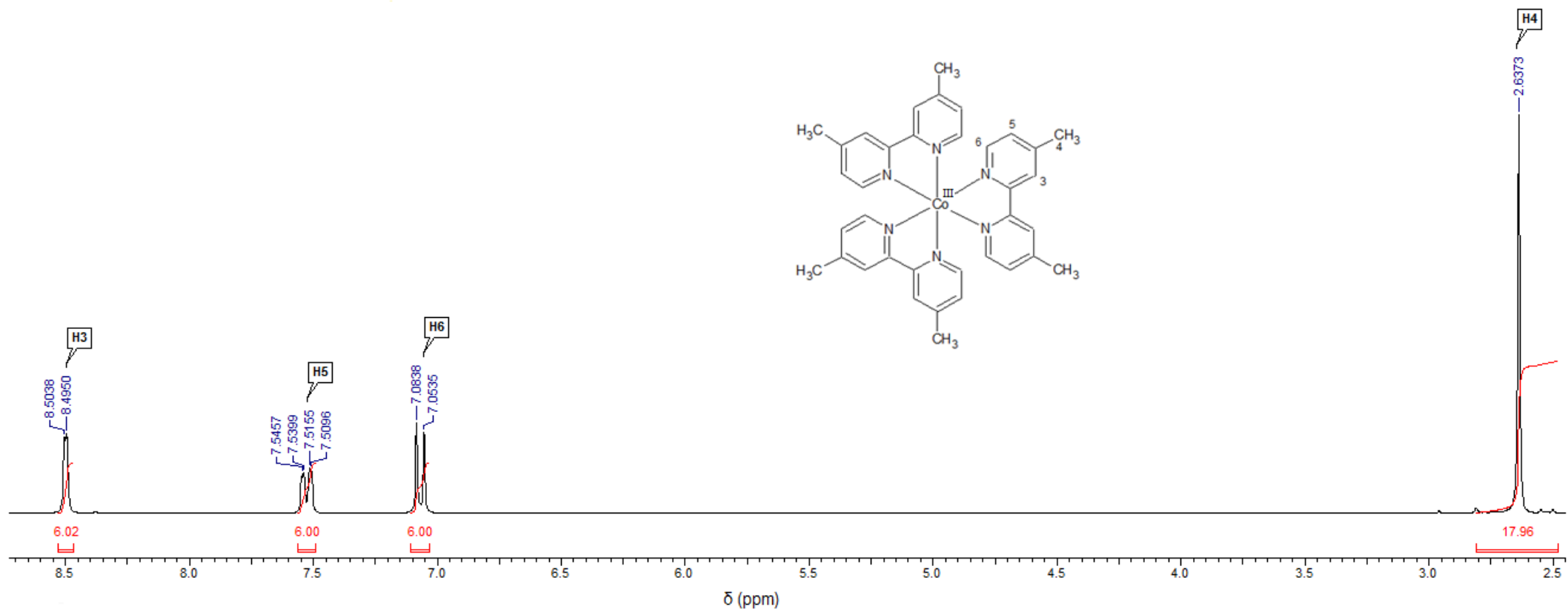
- [33] Ohsawa, Y., et al., *A ¹H NMR Study of Reduced Paramagnetic tris-(2,2'-Bipyridine) Complexes of Iron(II), Ruthenium(II) and Osmium(II)*. Journal of the American Chemical Society, 1985. 107(19): p. 5383-5386.
- [34] Skeika, T., *Preparação, caracterização e estudos eletroquímicos de eletrodos a base de carbono cerâmico aplicados na determinação de dopamina*, in *Departamento de Química*. 2010, Universidade Estadual de Ponta Grossa: Ponta Grossa. p. 106.
- [35] Soares, G.B., *Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação do diuron e ametrina e estudo de sorção em solos sob mata e cana de açúcar*, in *Departamento de Química*. 2009, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos. p. 170.

Anexos

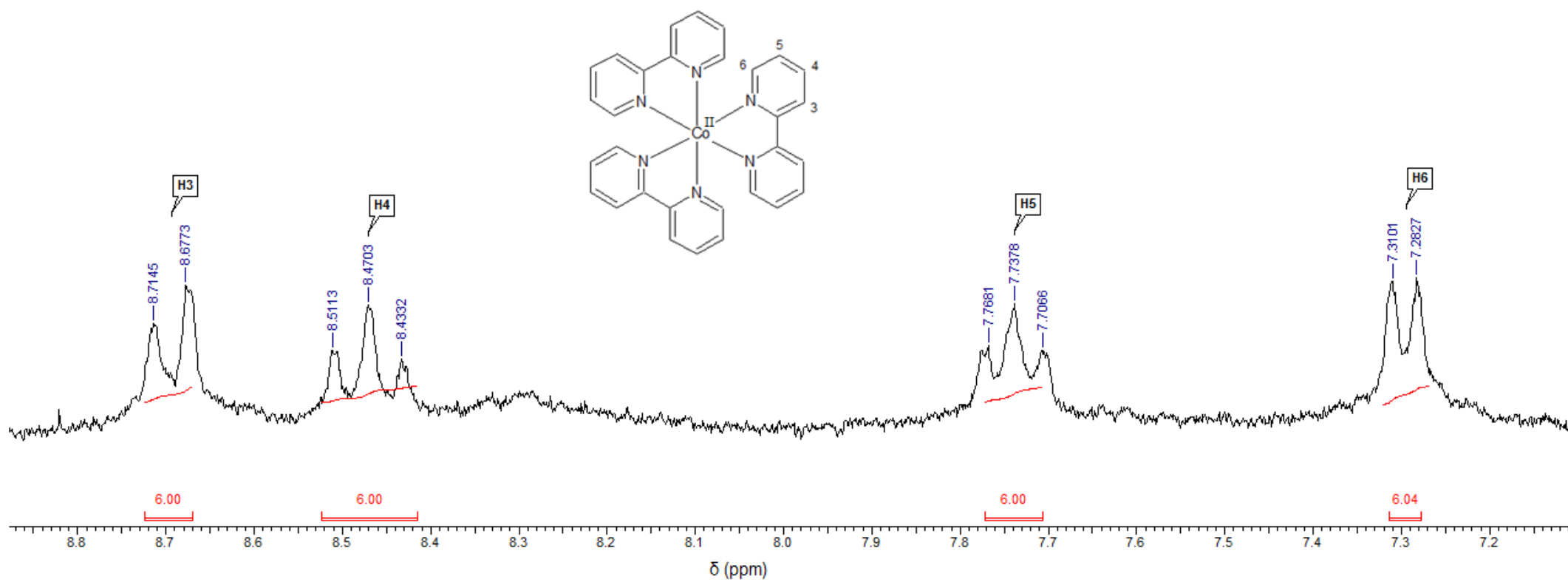
Anexo I – ^1H RMN $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$



Anexo II – ^1H RMN $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{3+}$



Anexo III – ^1H RMN $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$



Anexo IV – ^1H RMN $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$

