





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Σύμπλοκα Cu(I) με 4,4'-6,6' υποκατεστημένα 2,2'  
διπυριδύλια. Πιθανές χρωστικές για φωτοβολταϊκά τύπου  
Grätzel (DSSCs).**

**Ελένη Α. Παπανικολάου**

**Φυσικός**

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015

Εισαγωγή στο Π.Μ.Σ. της κ. Ελένης Παπανικολάου:

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ: Μαλανδρίνος Γεράσιμος

Θέμα: Σύμπλοκα Cu(I) με 4,4'-6,6' υποκατεστημένα 2,2' διπυριδύλια. Πιθανές χρωστικές για φωτοβολταϊκά τύπου Grätzel (DSSCs).

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.:

1. Μαλανδρίνος Γεράσιμος, Αν. Καθηγητής
2. Γαρούφης Αχιλλέας, Καθηγητής
3. Πλακατούρας Ιωάννης, Καθηγητής

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής στις

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Λέκκα Μαρία – Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος

Ελένη Αδαμαντίου

Στην οικογένειά μου και τον αγαπημένο μου παππού...

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b>	9
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή – Σκοπός</u></b>	10
<b>1. Πρώτο μέρος</b>	11
1.1 Φωτοβολταϊκά τύπου Gratzel	11
1.2 Τμήματα και αρχές λειτουργίας τους	13
1.3 Παράμετροι που τα χαρακτηρίζουν	15
<b>2. Δεύτερο μέρος</b>	19
2.1 Οργανικές χρωστικές	20
2.2 Σύμπλοκα μετάλλων	24
(i) Σύμπλοκα ρουθηνίου (Ru)	24
(ii) Σύμπλοκα τιτανίου (Ti)	28
(iii) Σύμπλοκα μαγγανίου (Mn)	29
(iv) Σύμπλοκα σιδήρου (Fe)	31
(v) Σύμπλοκα νικελίου (Ni)	37
(vi) Σύμπλοκα ψευδαργύρου (Zn)	38
(vii) Σύμπλοκα χαλκού (Cu)	40
<b>3. Τρίτο μέρος</b>	51
3.1 Σκοπός	51
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: Πειραματικό μέρος</u></b>	52
<b>2. Πειραματικό μέρος</b>	53
2.1 Αντιδραστήρια	53
2.2 Φυσικές μετρήσεις και μέθοδοι	53
2.3 Σύνθεση υποκαταστατών και συμπλόκων	54
2.3.1 Σύνθεση υποκαταστατών	54
2.3.1.1 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη ( <b>L1</b> )	54
2.3.1.2 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη ( <b>L2</b> )	56
2.3.1.3 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-	59

2,2'-διπυριδίνη ( <b>L3</b> )	
2.3.2 Σύνθεση συμπλόκων	61
2.3.2.1 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ με <b>L1</b> = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη	61
2.3.2.2 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ με <b>L2</b> = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη	61
2.3.2.3 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ με <b>L3</b> = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη	62
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: Αποτελέσματα – Συζήτηση</u></b>	63
<b>3. Αποτελέσματα – Συζήτηση</b>	64
3.1 Υποκαταστάτες	64
3.1.1 <b>L1</b> = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη	64
3.1.1.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα	64
3.1.1.1.1 HR ESI – MS	64
3.1.1.1.2 Φάσμα υπεριώδους	65
3.1.1.1.3 <sup>1</sup> H NMR	66
3.1.1.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση	69
3.1.1.2.1 Φάσμα υπερύθρου	69
3.1.1.2.2 Φάσμα υπεριώδους	70
3.1.2 <b>L2</b> = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη	71
3.1.2.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα	71
3.1.2.1.1 HR ESI – MS	71
3.1.2.1.2 <sup>1</sup> H NMR	72
3.1.2.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση	74
3.1.2.2.1 Φάσμα υπερύθρου	74
3.1.2.2.2 Φάσμα υπεριώδους	75
3.1.3 <b>L3</b> = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη	75
3.1.3.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα	75
3.1.3.1.1 HR ESI – MS	75

3.1.3.1.2 Φάσμα υπεριώδους	76
3.1.3.1.3 <sup>1</sup> H NMR	77
3.1.3.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση	80
3.1.3.2.1 Φάσμα υπερύθρου	80
3.1.3.2.2 Φάσμα υπεριώδους	81
3.2 Σύμπλοκα	81
3.2.1 [Cu(L1) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	82
3.2.1.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα	82
3.2.1.1.1 HR ESI – MS	82
3.2.1.1.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους	83
A) Φάσμα υπεριώδους	83
B) Φάσμα ορατού	83
3.2.1.1.3 <sup>1</sup> H NMR	84
3.2.1.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση	88
3.2.1.2.1 Φάσμα υπερύθρου	88
3.2.1.2.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους	89
3.2.2 [Cu(L2) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	90
3.2.2.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα	90
3.2.2.1.1 HR ESI – MS	90
3.2.2.1.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους	91
A) Φάσμα υπεριώδους	91
B) Φάσμα ορατού	92
3.2.2.1.3 <sup>1</sup> H NMR	93
3.2.2.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση	96
3.2.2.2.1 Φάσμα υπερύθρου	96
3.2.2.2.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους	97
3.2.3 [Cu(L3) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	98
3.2.3.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα	98
3.2.3.1.1 HR ESI – MS	98
3.2.3.1.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους	100
A) Φάσμα υπεριώδους	100
B) Φάσμα ορατού	100

3.2.3.1.3 Η NMR	101
3.2.3.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση	107
3.2.3.2.1 Φάσμα υπερύθρου	107
3.2.3.2.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους	108
3.2.3.3 Περιγραφή της μοριακής δομής	109
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα</u></b>	112
<b>4. Συμπεράσματα</b>	113
<b>Περίληψη</b>	115
<b>Summary</b>	117
<b>Βιβλιογραφία</b>	119



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία που περιγράφεται στην παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά την χρονική περίοδο Νοέμβριος 2011-Νοέμβριος 2014.

Το θέμα της Διατριβής μου ανέθεσε ο Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας κ. Γεράσιμος Μαλανδρίνος, στον οποίο εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή επίβλεψή του καθώς επίσης και το μεγάλο ενδιαφέρον του σε όλη τη διάρκεια πραγματοποίησης αυτής της διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον καθηγητή του τμήματος χημείας κ. Αχιλλέα Γαρούφη για την πολύτιμη βοήθειά του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διατριβής, ειδικά σε θέματα που σχετίζονται με τα ερευνητικά του ενδιαφέροντα.

Ευχαριστίες οφείλω και στους: Καθ. Ιωάννη Πλακατούρα του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την βοήθειά του κατά την μελέτη της κρυσταλλικής δομής, Αναπ. Καθ. Αναστάσιο Τασιόπουλο, Δρ. Μανώλη Μαρία του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου και Επίκουρο Καθηγητή Ε. Μάνο του τμήματός μας για την επίλυση της δομής. Επίσης τους Δρ. Α. Καρκαμπούνα, Δρ. Κ. Τσιαφούλη και Δρ. Β. Εξάρχου για την καταγραφή των φασμάτων μάζας και NMR αντίστοιχα.

Ευχαριστώ πάρα πολύ τους φίλους και συναδέλφους κ.κ. Κουβάτση Παναγιώτη, Καλλίνικου Ευτυχία, Καλαμπόκη Εύη, Λυμπεροπούλου Σμαράγδα και όλη την ομάδα του εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας για την άριστη συνεργασία και τις εποικοδομητικές συζητήσεις καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στον σύζυγό μου για την υπομονή του και την υποστήριξη που μου δείχνει σε κάθε βήμα της κοινής ζωής μας.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

## Εισαγωγή-Σκοπός

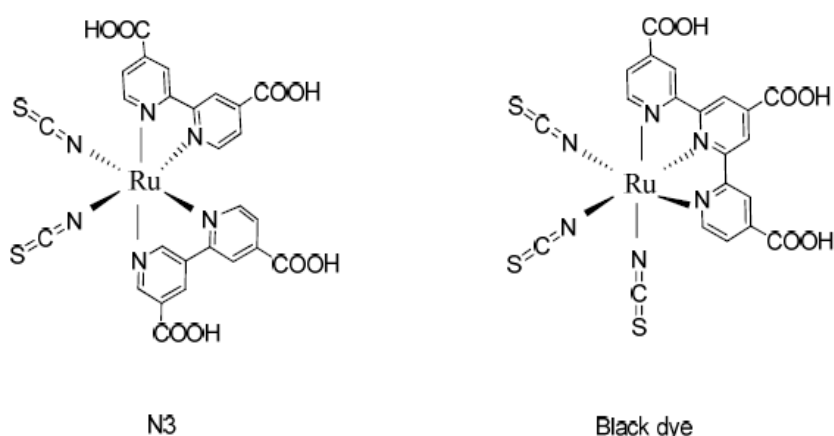
# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1. ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Φωτοβολταϊκά τύπου Gratzel.

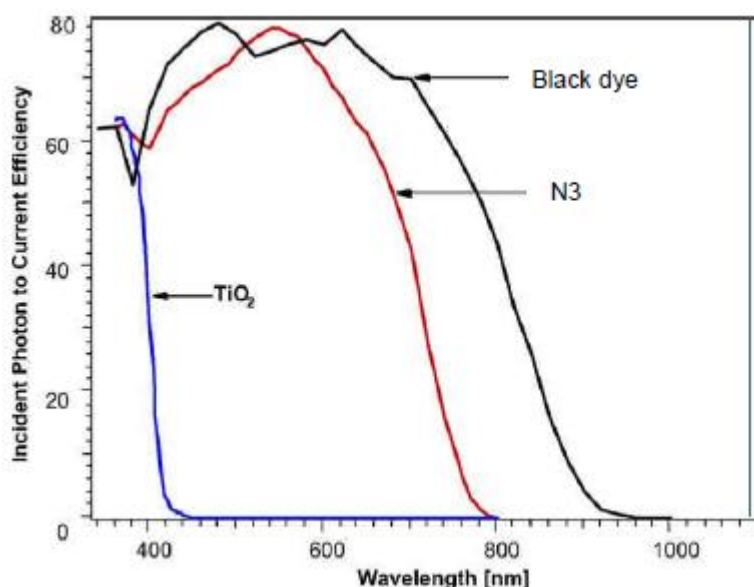
Οι ευαισθητοποιημένες με χρωστική ηλιακές κυψέλες (Dye Sensitized Solar Cells –DSSCs-) προσέλκυσαν το ενδιαφέρον των ερευνητών από τις αρχές του 1991 (Ο’Regan, Gratzel). Οι συσκευές αυτές φαίνεται να αποτελούν μια καλή εναλλακτική λύση για τα ηλιακά κύτταρα που βασίζονται στο πυρίτιο. Το αδιαμφισβήτητο πλεονέκτημά τους σε σχέση με τα συμβατικά ηλιακά κύτταρα πυριτίου προέρχεται από το δυνητικά χαμηλό τους κόστος, συνέπεια των φθηνών υλικών που χρησιμοποιούνται και της φθηνής τεχνολογίας κατασκευής τους [1-2].

Από την πρώτη δημοσίευση των ερευνητών Ο’Regan και Gratzel το 1991 έχει πραγματοποιηθεί εντατική έρευνα προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση των DSSCs φθάνοντας σε τιμές υψηλότερες από 10%, για ηλιακές κυψέλες με σύμπλοκα ρουθηνίου (Ru) και τις κλασσικές χρωστικές N3, N719 (μαύρη χρωστική) καθώς και οργανικές χρωστικές που αναλύονται παρακάτω (Εικόνα 1) [2].



**Εικόνα 1** – Παραδείγματα συμπλόκων ρουθηνίου (Ru) που χρησιμοποιούνται ως χρωστικές [2].

Μια από τις κύριες διαφορές μεταξύ των χρωστικών N3 και N719 (μαύρη χρωστική) αντικατοπτρίζεται στην Εικόνα 2. Σε αυτή τη γραφική παράσταση παρουσιάζεται η εξωτερική κβαντική απόδοση (incident photon to converted electron ratio- IPCE) των ηλιακών κυψελών που χρησιμοποιούν ως φωτοευαισθητοποιητές τα προαναφερθέντα σύμπλοκα της Εικόνας 1, ως συνάρτηση του μήκους κύματος [2].



**Εικόνα 2** – Γραφική παράσταση της IPCE σε συνάρτηση με το μήκος κύματος για τις χρωστικές N3 και N719 (black dye). Παρουσιάζεται επίσης και η απόκριση φωτορεύματος σε γυμνό φιλμ TiO<sub>2</sub> [3].

Και οι δύο χρωστικές παρουσιάζουν πολύ υψηλές τιμές IPCE στην ορατή περιοχή. Ωστόσο η απόκριση φωτορεύματος της μαύρης χρωστικής εκτείνεται περαιτέρω στην υπέρυθη (IR) περιοχή του ηλιακού φάσματος. Η έναρξη απόκρισης φωτορεύματος εντοπίζεται περίπου στα 920 nm. Από εκεί και πέρα η τιμή IPCE αυξάνεται σταδιακά μέχρι τα 700 nm, όπου φτάνει στο μέγιστο όριο, πάνω από 80% [4].

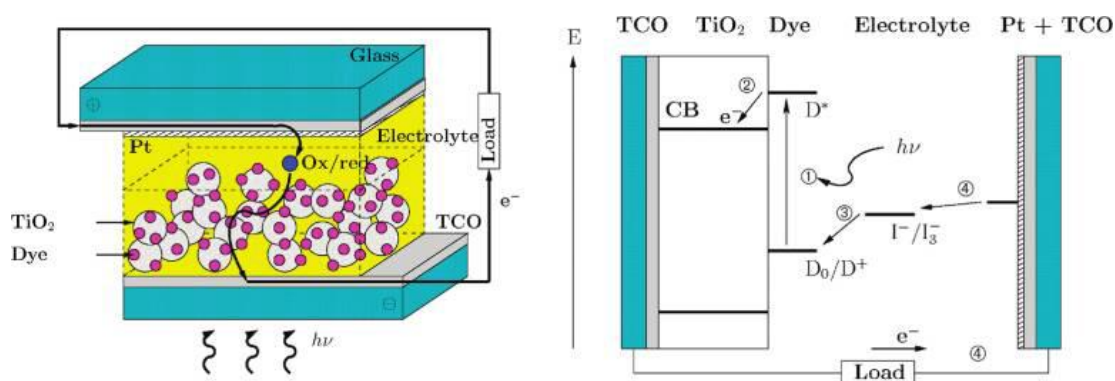
Η απόδοση των DSSCs είναι καλύτερη σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες ηλιακών κυψελών, υπό συνθήκες διάχυτου φωτός και υψηλών θερμοκρασιών. Επίσης προσφέρουν τη δυνατότητα για το σχεδιασμό ηλιακών κυψελών με μεγάλη ευελιξία στο σχήμα. Η ενσωμάτωσή τους σε διαφορετικά προϊόντα προσφέρει νέες εμπορικές ευκαιρίες. Για την περαιτέρω βελτίωση των φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών

κυψελών εξακολουθούν να διερευνώνται διαφορετικές προσεγγίσεις όσον αφορά τα σύμπλοκα και τις χρωστικές [2].

Η φύση και η μορφολογία του ημιαγωγού ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ) αποτελούν δύο σημαντικές παραμέτρους που μπορούν να τροποποιηθούν. Επίσης προσαρμόσιμες είναι η χρωστική και η φύση του ηλεκτρολύτη. Κάθε συνδυασμός αυτών των παραμέτρων πρέπει να ελέγχεται προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή εγκατάσταση ηλιακών κυψελών [5-6].

### 1.2 Τμήματα και αρχές λειτουργίας τους.

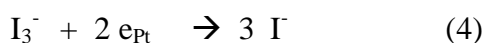
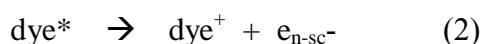
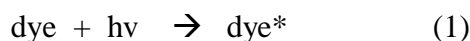
Η αρχή λειτουργίας των ευαισθητοποιημένων με χρωστική ηλιακών κυψελών περιγράφεται σχηματικά στην Εικόνα 3. Το φως συλλέγεται από μια μεγάλη επιφάνεια αποτελούμενη από αγωγίμο γυαλί (TCO) στο οποίο έχει αποτεθεί πολύ λεπτό στρώμα ημιαγωγού (μεταλλικό οξείδιο) με κατάλληλη ενεργειακή διαφορά μεταξύ ζωνών σθένους-αγωγιμότητας π.χ: διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) ή οξείδιο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ). Η χρωστική βρίσκεται προσροφημένη χημικά στον ημιαγωγό, ενώ το παραπάνω σύνολο βρίσκεται σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη, τυπικά ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος (πιο συχνά  $\text{I}_3^- / \text{I}^-$  σε κατάλληλο οργανικό διαλύτη). Η διάταξη συμπληρώνεται από ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο (αντίθετο ηλεκτρόδιο), το οποίο αποτελείται από αγωγίμο γυαλί επιστρωμένο με πολύ λεπτό στρώμα Pt.



**Εικόνα 3** – Σχηματική αναπαράσταση των DSSCs (αριστερά), δομή και αρχές λειτουργίας (δεξιά) [5].

Συνοπτικά μπορούμε να αναφέρουμε ότι οι ευαισθητοποιημένες με χρωστική ηλιακές κυψέλες αποτελούνται από τρία μέρη (α) το φωτοηλεκτρόδιο (TCO-TiO<sub>2</sub>-χρωστική) (β) τον ηλεκτρολύτη (I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>) (γ) το αντίθετο ηλεκτρόδιο (TCO-Pt)

Τα βασικά στάδια λειτουργίας του στοιχείου μπορούν να παρασταθούν ως εξής:



Μετά την απορρόφηση του φωτός στην ορατή και εγγύς υπέρυθη (IR) περιοχή, τα μόρια της χρωστικής προωθούνται σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση (1), προσφέροντας ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (2). Η οξειδωμένη χρωστική μπορεί να αναγεννηθεί με την βοήθεια του αναγωγικού παράγοντα του ηλεκτρολύτη (συνήθως I<sup>-</sup>) με μετατροπή του τελευταίου στο αντίστοιχο οξειδωμένο χημικό είδος (I<sub>3</sub><sup>-</sup>, -3-). Τα ηλεκτρόνια που κινούνται στο εξωτερικό κύκλωμα καταλήγουν στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (Pt) όπου ανάγεται η οξειδωμένη μορφή του ηλεκτρολύτη, I<sub>3</sub><sup>-</sup> σε I<sup>-</sup> (4). Η συνολική κίνηση ηλεκτρικού φορτίου οδηγεί σε μακροσκοπικό φωτορεύμα. Κατά συνέπεια, η φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων από την χρωστική στον ημιαγωγό, αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο οξειδίο, εμφανίζοντας μια διαφορά ηλεκτροχημικού δυναμικού (δηλαδή ηλεκτρική τάση) μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη [7].

Σύμφωνα με τη θεωρία οι χρωστικές πρέπει να έχουν υψηλή αποτελεσματικότητα συλλογής φωτός (LHE) στην ορατή περιοχή, να προκαλούν τον πλήρη διαχωρισμό φορτίου (CSE) και να παράγουν αρκετές οπές. Επιπλέον οι οπές θα πρέπει να εισέλθουν αποτελεσματικά στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Συνεπώς, για να ενισχυθεί η ενεργειακή απόδοση, θα πρέπει να βελτιωθούν η αποτελεσματικότητα συλλογής φωτός (LHE), η ικανότητα διαχωρισμού φορτίου

(CSE) καθώς και η αποτελεσματικότητα έγχυσης οπών. Αυτό μπορεί να γίνει εφικτό με χρήση διαφορετικών χρωστικών [8].

Προκειμένου να ενισχυθεί η απόδοση των DSSCs εφαρμόζεται μια κοινή στρατηγική σε πειραματικό επίπεδο, που στηρίζεται σε μια αρχική βελτίωση των τμημάτων των ηλιακών κυψελών ξεχωριστά (χρωστικές, ημιαγωγοί ή ηλεκτρολύτες) και ακολουθεί μια βαθιά ανάλυση και ρύθμιση της συναρμολόγησής τους. Μετά από τα παραπάνω βήματα, σε θεωρητικό επίπεδο, αναλύονται τα δομικά και ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά χρωστικών και ημιαγωγών. Η κύρια απαίτηση όσον αφορά την καταλληλότητα χρήσης ημιαγωγών για εφαρμογές στις DSSCs σχετίζεται με την ενεργειακή θέση του άκρου της ζώνης αγωγιμότητας. Ειδικότερα, είναι επιθυμητό, ένα υλικό το οποίο δεν απορροφά ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) με ένα ενεργειακό άκρο της ζώνης αγωγιμότητας μικρότερο από την ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής ( $D^*$  Εικόνα 3). Στη μεγάλη πλειονότητα των συσκευών DSSCs χρησιμοποιούνται οι ημιαγωγοί διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ) ή οξείδιο του ψευδαργύρου ( $ZnO$ ) [7-8].

### 1.3 Παράμετροι που τα χαρακτηρίζουν.

Η αποτελεσματικότητα συλλογής φωτός (LHE) σχετίζεται με την ισχύ του ταλαντωτή (όπου  $f$ , η συχνότητα ταλάντωσης) της χρωστικής που αντιστοιχεί στο  $\lambda_{max}$  και εκφράζεται από τη σχέση:

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad (5)$$

Για την παραγωγή οπών, τα ηλεκτρόνια και οι οπές πρέπει να υπερνικήσουν την αμοιβαία έλξη Coulomb μεταξύ τους.

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (6)$$

όπου  $e$  είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $\epsilon_r$  η διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου,  $\epsilon_0$  η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και  $r$  η απόσταση διαχωρισμού ηλεκτρονίων-οπών.

Από την παραπάνω εξίσωση οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι μεγαλύτερη απόσταση  $r$  οδηγεί σε μικρότερη τιμή δυναμικού  $V$ , άρα και μεγαλύτερο διαχωρισμό φορτίου (CSE). Η απόδοση έγχυσης των ενέσιμων οπών (HJE) καθορίζεται από την κινητήρια δύναμη  $\Delta E_{RP}$ . Κατά τη διαδικασία έγχυσης των οπών, η κινητήρια δύναμη  $\Delta E_{RP}$  εκφράζεται κατά προσέγγιση ως εξής:

$$\begin{aligned} \Delta E_{RP} &= [E_{LUMO}^{dye} + 2 E_{HOMO}^{dye}] - [E_{LUMO}^{dye} + E_{HOMO}^{dye} + E_{VB}^{NiO}] = \\ &= E_{HOMO}^{dye} - E_{VB}^{dye} \quad (7) \end{aligned}$$

όπου  $E_{HOMO}^{dye}$  και  $E_{LUMO}^{dye}$  η ενέργεια του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) και η ενέργεια του χαμηλότερου μη-κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (LUMO) της χρωστικής και  $E_{VB}^{NiO}$  η ενεργειακή άκρη της ζώνης σθένους του ημιαγωγού (εδώ NiO). Η αύξηση της  $\Delta E_{RP}$  οδηγεί σε υψηλότερη HJE. Σε αντίθεση με ένα ηλιακό κύτταρο πυριτίου, στις DSSCs τα ηλεκτρόνια και οι οπές μεταφέρονται σε διαφορετικά μέσα, επιτρέποντας έτσι την ξεχωριστή παραμετροποίηση-βελτίωση κάθε μέσου και επομένως τη καλύτερη εξαγωγή φορτίου σε κάθε διαμετωπική επιφάνεια [8].

Στη συνέχεια, η ολική απόδοση μετατροπής της ηλιακής σε ηλεκτρική ενέργεια ( $\eta$ ) μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$\eta = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_i} \quad (8)$$

όπου  $J_{sc}$  είναι η πυκνότητα φωτορεύματος σε κατάσταση βραχυκυκλώματος,  $V_{oc}$  η τάση ανοιχτού κυκλώματος,  $P_i$  η ένταση του προσπίπτοντος φωτός και  $FF$  ο συντελεστής κάλυψης (παράγοντας πληρώσεως). Ο τελευταίος παράγοντας αποτελεί μια σημαντική παράμετρο για τις ηλιακές κυψέλες, που καθορίζει το λόγο της πραγματικής μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος που μπορεί να ληφθεί από το στοιχείο προς το γινόμενο της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και του ρεύματος βραχυκυκλώματος. Η μέγιστη ισχύς ( $P_{max}$ ) προκύπτει από το γινόμενο του φωτορεύματος επί την τάση, όταν η ισχύς εξόδου των κυψελών είναι μέγιστη.



Ο συντελεστής κάλυψης μπορεί να πάρει τιμές μεταξύ του μηδενός και μικρότερες από ένα και ορίζεται ως εξής:

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (9)$$

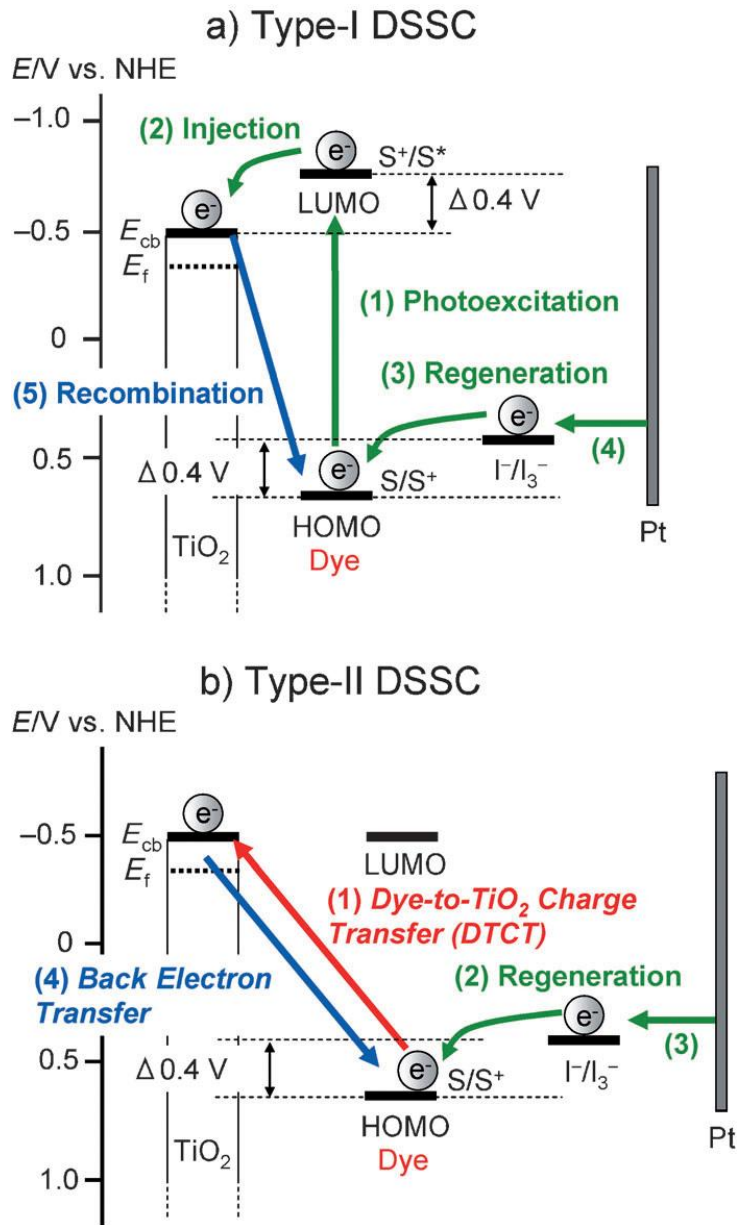
Μια άλλη βασική παράμετρος απόδοσης των ηλιακών κυψελών είναι η εξωτερική κβαντική απόδοση (IPCE). Η τιμή IPCE αντιστοιχεί στην πυκνότητα του φωτορεύματος που παράγεται στο εξωτερικό κύκλωμα υπό την πρόσπτωση μονοχρωματικού φωτός, δια της ροής φωτονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια της ηλιακής κυψέλης.

$$IPCE = \frac{J_{sc}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)} \quad (10)$$

όπου  $e$  το στοιχειώδες φορτίο [2].

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η υψηλότερη απόδοση έχει ληφθεί σε σύμπλοκα ρουθηνίου και με οργανικές χρωστικές. Παρά ταύτα φαίνεται ότι αυτές οι διατάξεις που ανήκουν στην οικογένεια N719/TiO<sub>2</sub> έχουν φτάσει στο μέγιστο της αποδοτικότητάς τους. Υψηλότερες επιδόσεις αναμένεται να είναι εφικτές μετά τον πλήρη σχεδιασμό νέων συστατικών (χρωστικών, οξειδίου και οξειδοαναγωγικού ζεύγους), καθώς επίσης και την ιδανική συναρμολότησή τους [7].

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται δύο τύποι ηλιακών κυψελών, που παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.



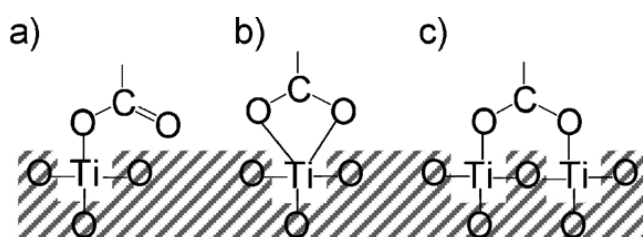
**Εικόνα 4** - Σχηματική αναπαράσταση (α) τύπου-I DSSCs (ηλεκτρόνιο διεγείρεται από το HOMO στο LUMO τροχιακό της χρωστικής και ακολουθείται έγχυση ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ ) και (β) τύπου-II DSSCs (ηλεκτρόνιο εγχύεται άμεσα από το HOMO τροχιακό της χρωστικής στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  κατά την φωτοδιέγερση) [9].

## 2. ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ

Στην παρούσα δατριβή ΜΔΕ, από όλα τα τμήματα που αποτελούν τα φωτοβολταϊκά τύπου Gratzel θα αναφερθούμε μόνο στους φωτοευαισθητοποιητές (χρωστικές).

Μια κατάλληλη χρωστική είτε οργανική είτε ανόργανη (σύμπλοκο) θα πρέπει να πληροί τα εξής:

- Η χρωστική πρέπει να διαθέτει τουλάχιστον μια ομάδα σύνδεσης (για παράδειγμα  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ) για την προσρόφηση στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Ειδικότερα μια καρβοξυλομάδα μπορεί να σχηματίσει έναν εστερικό δεσμό, να ενταχθεί χηλικά ή γεφυρωτικά με το  $\text{Ti}$  στο  $\text{TiO}_2$ . Έτσι διευκολύνεται η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ της χρωστικής και του  $\text{TiO}_2$  (Εικόνα 5) [2,10].



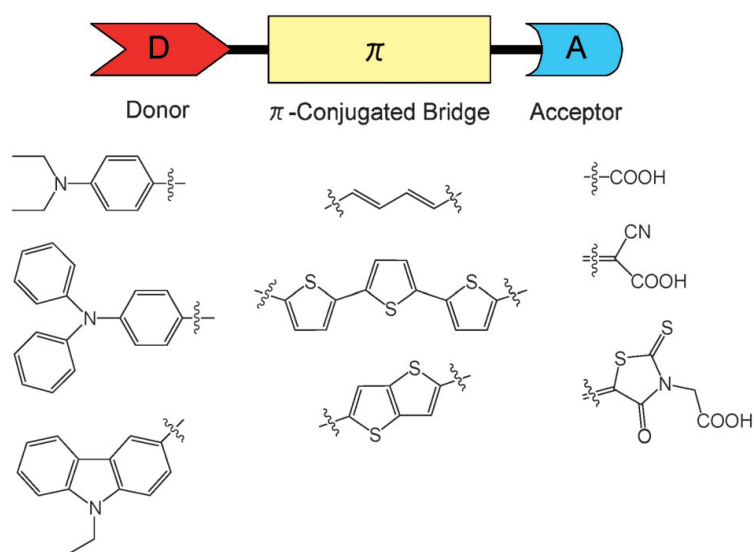
**Εικόνα 5** - Πιθανοί τρόποι σύνδεσης καρβοξυλομάδας πάνω στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . (a) εστερικός δεσμός, (b) χηλικά, (c) γεφυρωτικά [9].

- Για υψηλή αποτελεσματικότητα συλλογής φωτός (LHE) η χρωστική πρέπει να έχει υψηλό συντελεστή μοριακής απορρόφησης, για μεγάλο εύρος του φάσματος του ηλιακού φωτός.
- Για την κατασκευή μιας ανθεκτικής ηλιακής κυψέλης, η χρωστική πρέπει να εμφανίζει χημική σταθερότητα, τόσο στη διεγερμένη κατάσταση, όσο και στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

- Τέλος, πρέπει να αποφεύγεται η συνάθροιση των μορίων της χρωστικής στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ , καθώς οδηγεί σε μείωση της απόδοσης έγχυσης ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ , λόγω ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας [9].

### 2.1 Οργανικές χρωστικές.

Οι φωτοφυσικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες των οργανικών χρωστικών μπορούν να ρυθμιστούν κατάλληλα, ώστε να πληρούν και τις παραπάνω προϋποθέσεις. Οι πιο συχνά απαντώμενες στην βιβλιογραφία είναι του τύπου D-π-A και παρουσιάζονται στη Εικόνα 6. Ουσιαστικά αποτελούνται από τρία τμήματα, μια ομάδα δότη ηλεκτρονίων D (από Donor) η οποία συνδέεται με μια ομάδα δέκτη A (από Acceptor) μέσω μιας ομάδας γέφυρας που περιλαμβάνει ένα εκτεταμένο π-συζυγιακό σύστημα [11].

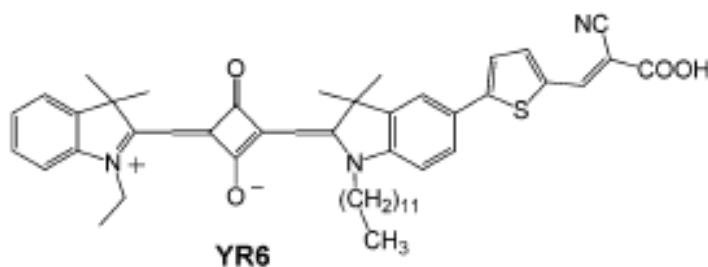


**Εικόνα 6** - Σχηματική αναπαράσταση οργανικών χρωστικών τύπου D-π-A ως φωτοευαίσθητοποιητές για τύπου-I DSCCs [9].

Οι περισσότερες οργανικές χρωστικές του τύπου D-π-A που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα διαθέτουν κουμαρίνη, φλουορένιο και φαινοξαζίνη ως π-συζυγιακό σύστημα, μια χαρακτηριστική ομάδα αμίνης ή διάλκυλο διφαινυλαμίνης που δρα ως

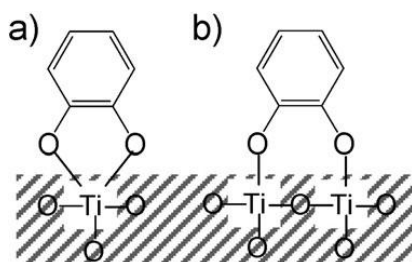
δότης ηλεκτρονίων και ένα καρβοξυλικό οξύ (κυανοακρυλικό οξύ (CA) ή ροδαμίνη-3-οξικού οξέως (RA)) που δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων, καθώς και μια ομάδα σύνδεσης για την προσάρτηση πάνω στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Η σύνδεση της καρβοξυλομάδας της χρωστικής με το  $\text{TiO}_2$  μονοδοντικά, χηλικά ή γεφυρωτικά καθιστά πιο αποτελεσματική την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ αυτής και του ημιαγωγού. Οι ιδιότητες φωτοαπορρόφησης μιας χρωστικής τύπου D-π-A αποδίδονται σε ενδομοριακή μεταφορά φορτίου (ICT), με συνέπεια την αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίων της διεγερμένης χρωστικής (μέσω της ομάδας δέκτη ηλεκτρονίων (καρβοξυλική ομάδα)) στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ . Η μεταφορά φορτίου μεταξύ των απομακρυσμένων ομάδων δότη(D)-δέκτη(A) κατά τη διέγερση της χρωστικής, μπορεί να διευκολύνει την ταχεία έγχυση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ . Συνεπώς αναμένεται αποτελεσματικός διαχωρισμός του κατιοντικού φορτίου στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  με παράλληλο περιορισμό του φαινομένου ανασυνδυασμού μεταξύ φωτοηλεκτρονίων και της οξειδωμένης χρωστικής. Η τροποποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων που φέρει ο χρωμοφόρος σκελετός μπορεί να μετατοπίσει τα επίπεδα ενέργειας των HOMO και LUMO τροχιακών, επιτρέποντας έτσι την ρύθμιση των φωτοφυσικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων. Η χρήση ισχυρών ηλεκτρονιοδοτικών ομάδων καθώς και αντίστοιχων ομάδων δεκτών, οδηγεί σε σημαντική μείωση της ενεργειακής διαφοράς HOMO-LUMO τροχιακών, με αποτέλεσμα την μετατόπιση των κορυφών απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (ερυθρή μετατόπιση). Μια άλλη σημαντική παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στο σχεδιασμό αποτελεσματικών οργανικών φωτοευαίσθητοποιητών έχει να κάνει επίσης με τα ενεργειακά επίπεδα των HOMO και LUMO τροχιακών. Συγκεκριμένα τα LUMO τροχιακά θα πρέπει να εντοπίζονται ενεργειακά υψηλότερα (λιγότερο αρνητική τιμή) σε σχέση με το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ενώ τα αντίστοιχα HOMO, ενεργειακά χαμηλότερα σε σχέση με το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  (Εικόνα 4a). Οι παραπάνω ενεργειακές διαφορές αποτελούν την ενθαρπτική οδηγούσα δύναμη για την αποτελεσματική έγχυση ηλεκτρονίου στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού καθώς και για την έγχυση θετικών οπών στον ηλεκτρολύτη αντίστοιχα. Οι παραπάνω διεργασίες οδηγούν σε έναν αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου.

Εφαρμογή των παραπάνω αρχών οδήγησε πρόσφατα στην ανάπτυξη μιας νέας σειράς υποκατεστημένων χρωστικών σκουαρίνης (squaraine dye YR6, Εικόνα 7) [12,13] και χρωστικών πορφυρίνης [14-17]. Οι τελευταίες παρέχουν ικανοποιητική απορρόφηση, συγκρίσιμη με αυτή των συμπλόκων ρουθηνίου, στην ερυθρή (IR) και εγγύς ερυθρή (NIR) περιοχή του ηλιακού φάσματος. Ο τετραμελής δακτύλιος της σκουαρίνης είναι υποκατεστημένος με ογκώδεις ομάδες, όπως μεγάλες αλυσίδες αλκυλίου και αρωματικές ομάδες σε μια προσπάθεια να περιοριστεί η συνάθροιση των μορίων της χρωστικής στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> [9].



**Εικόνα 7** - Χρωστική σκουαρίνης (squaraine dye YR6).

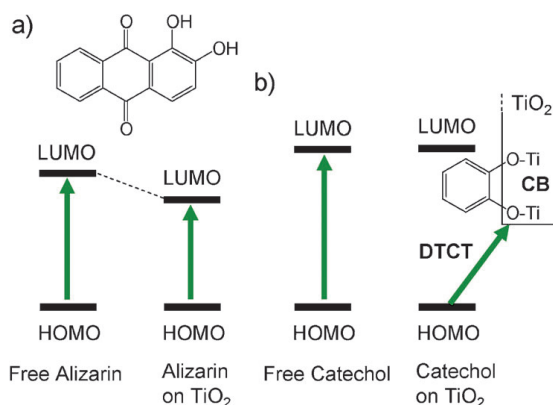
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4 (b) που αφορά του τύπου-II ηλιακές κυψέλες, τα ηλεκτρόνια κατά την φωτοδιέγερση εγχύονται άμεσα από το HOMO τροχιακό της χρωστικής στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO<sub>2</sub>. Τα σύμπλοκα ρουθηνίου, οι χρωστικές πορφυρίνης και οι οργανικές χρωστικές που περιέχουν ομάδες καρβοξυλικού οξέος, (μέσω του οποίου συνδέονται στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>), ανήκουν στις τύπου-II ηλιακές κυψέλες [18,19]. Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 8, η σύνδεση της χρωστικής με την επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> πραγματοποιείται με δύο τρόπους. Ομάδα ερευνητών απέδειξε ότι η άμεση έγχυση ηλεκτρονίων (τύπου-II κυψέλες) παρατηρείται μόνο για τις χρωστικές που συνδέονται μέσω διδοντικής-γεφυρωτικής συμπεριφοράς (Εικόνα 8 b) [20].



**Εικόνα 8** - Τρόποι σύνδεσης με την επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>: (a) διδοντικά-χηλικά, (b) διδοντικά-γεφυρωτικά [9].

Στις αρχικές μελέτες για τον μοριακό σχεδιασμό οργανικών χρωστικών για τις τύπου-II ηλιακές κυψέλες χρησιμοποιήθηκαν ως ευαισθητοποιητές οργανικές χρωστικές όπως η ντοπαμίνη και πολλές φυσικές χρωστικές, όπως οι ανθοκυανίνες που περιέχουν σαλικυλικό οξύ [21].

Δύο αντιπροσωπευτικές οργανικές χρωστικές που χρησιμοποιούνται ως ευαισθητοποιητές για του τύπου-I και τύπου-II ηλιακές κυψέλες είναι η αλιζαρίνη (alizarin) και η κατεχόλη (catechol) (Εικόνα 9) [22]. Και οι δύο έχουν μελετηθεί εκτενώς τόσο με πειραματικές όσο και θεωρητικές μεθόδους. Η ταινία απορρόφησης της ελεύθερης αλιζαρίνης εντοπίζεται περίπου στα 430 nm και κατόπιν προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>, στα 500 nm (ερυθρή μετατόπιση κατά 70 nm, χαρακτηριστική ενός έμμεσου μηχανισμού έγχυσης ηλεκτρονίων, τύπου I) Η χρωστική κατεχόλης παρουσιάζει μια ταινία απορρόφησης στα 270 nm όταν προσροφάται στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>, (η οποία παρατηρείται και στην ελεύθερη χρωστική) καθώς και μια νέα ευρεία ταινία απορρόφησης με μέγιστο περίπου στα 390 nm, η οποία εκτείνεται περαιτέρω μέχρι και την ορατή περιοχή (χαρακτηριστική του μηχανισμού άμεσης έγχυσης ηλεκτρονίων) [23-26].



**Εικόνα 9** - HOMO και LUMO τροχιακά: (a) ελεύθερης αλιζαρίνης και συνδεδεμένης στο TiO<sub>2</sub>, (b) ελεύθερης κατεχόλης και συνδεδεμένης στο TiO<sub>2</sub> [9].

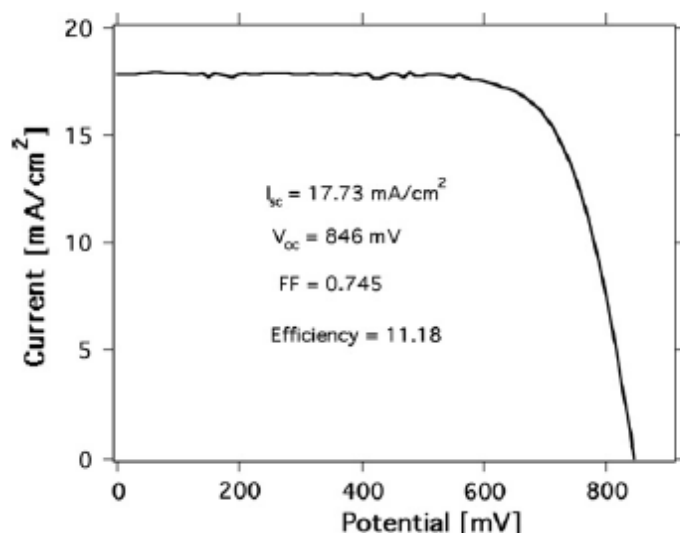
Η ερυθρή μετατόπιση εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του LUMO τροχιακού της αλιζαρίνης με την ζώνη αγωγιμότητας του TiO<sub>2</sub>. Το γεγονός ότι το LUMO τροχιακό ωθείται σε χαμηλότερες ενέργειες, δείχνει ότι ενεργειακά εντοπίζεται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 9a). Κατά την σύνδεση της κατεχόλης με το TiO<sub>2</sub>, το LUMO τροχιακό εντοπίζεται κυρίως στο

άτομο του τιτανίου. Η ευρεία ταινία απορρόφησης (περίπου στα 390 nm) που παρατηρείται στο φάσμα της κατεχόλης αποδίδεται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από το εντοπισμένο στην χρωστική HOMO τροχιακό σε LUMO τροχιακά που εντοπίζονται στο άτομο τιτανίου (Εικόνα 9b) [9].

## 2.2 Σύμπλοκα μετάλλων.

### (i) Σύμπλοκα ρουθηνίου (Ru).

Αρχικά συντέθηκαν τα σύμπλοκα Ru με τις χρωστικές N3 και N719 (μαύρη χρωστική) που παρουσιάστηκαν στην Εικόνα 1. Το σύμπλοκο N3 εμφανίζει μέγιστα απορρόφησης σε  $\lambda_{\max} = 400$  nm και  $\lambda_{\max} = 535$  nm, με συντελεστές  $\epsilon = 1,41 \cdot 10^4$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> και  $\epsilon = 1,45 \cdot 10^4$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Οι απορροφήσεις αυτές αποδίδονται σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLTC). Στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται η καμπύλη φωτορεύματος - τάσης ενός ηλιακού κυττάρου στο οποίο έχει χρησιμοποιηθεί το σύμπλοκο N719 [27].

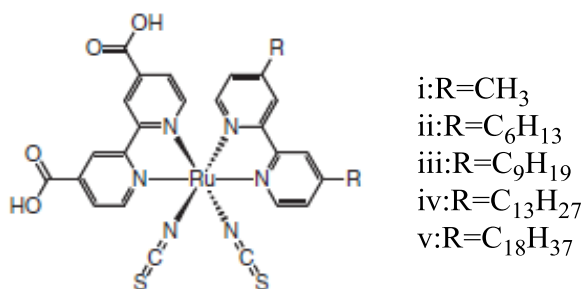


**Εικόνα 100** - Καμπύλη φωτορεύματος - τάσης για το σύμπλοκο N719 [27].

Στη συνέχεια, έγινε προσπάθεια σύνθεσης υδρόφοβων ευαισθητοποιητών (σύμπλοκα της Εικόνας 11). Εξαιτίας της φύσης των συνδετικών ομάδων, το νερό



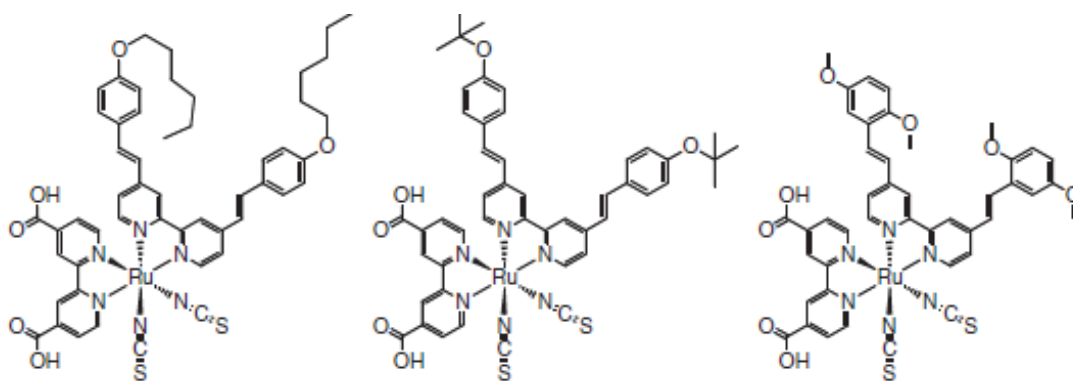
προκαλεί την εκρόφιση της χρωστικής από την επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>. Τα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων της Εικόνας 11 παρουσιάζουν ευρεία απορρόφιση στην ορατή περιοχή, με μέγιστο σε τιμή  $\lambda_{\max} = 530$  nm. Παρ' όλα αυτά, σε αυτές τις χρωστικές, τα ηλεκτρόνια που εγχύονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού αντιδρούν με την οξειδωμένη χρωστική. Έτσι μειώνεται η απόδοση της συσκευής [28].



**Εικόνα 11** - Υδρόφοβα σύμπλοκα ρουθηνίου.

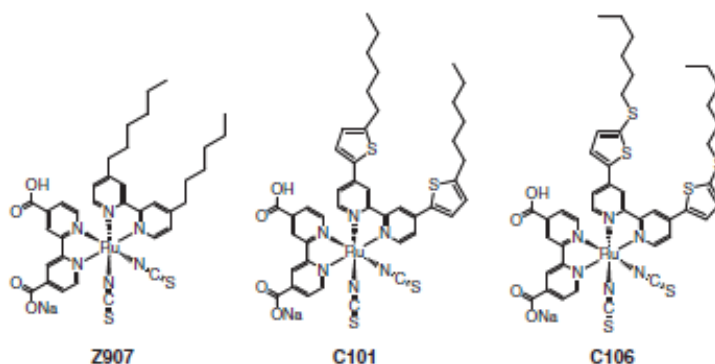
Στην Εικόνα 12 εμφανίζονται ευαισθητοποιητές οι οποίοι σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να παρουσιάζουν υψηλή τιμή του συντελεστή μοριακής απόσβεσης. Τα φάσματα απορρόφησης αυτών των συμπλόκων αποτελούνται από ταινίες σε τιμές  $\lambda_{\max} = 400$  nm και  $\lambda_{\max} = 545$  nm (MLCT), με συντελεστές  $\epsilon = 35000$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> και  $\epsilon = 19000$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα, τιμές σημαντικά υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες της χρωστικής N3.

Φωτοβολταϊκά στοιχεία με τα παρακάτω σύμπλοκα εμφανίζουν τα εξής χαρακτηριστικά:  $J_{sc} = 16,5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc} = 790$  mV, FF = 0,72 και  $\eta = 9,6\%$  [29].



**Εικόνα 12** - Σύμπλοκα ρουθηνίου με υψηλή τιμή του συντελεστή μοριακής απόσβεσης [27].

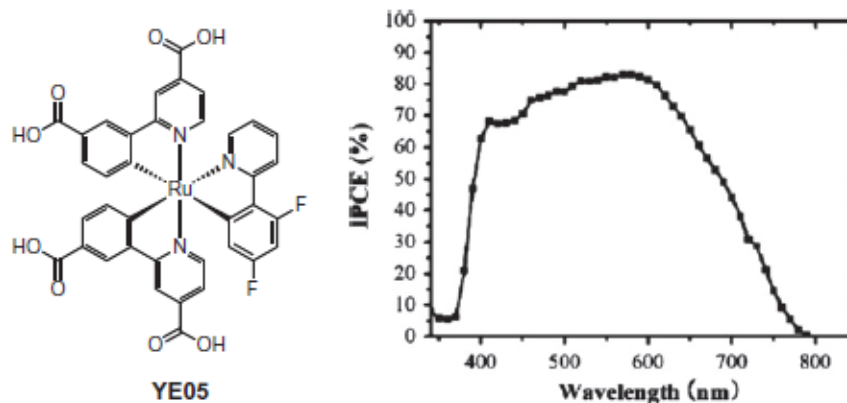
Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες σύνθεσης ετεροληπτικών συμπλόκων, με υποκαταστάτες που περιέχουν ομάδες θειοφαινίου (Εικόνα 13). Με αυτόν τον τρόπο επιδιώκεται η βελτίωση των φασματοσκοπικών παραμέτρων ( $\lambda_{\max}$ ,  $\epsilon$ ) των συμπλόκων. Θα μπορούσε να επιτευχθεί απόδοση της τάξης του 12% μετά από προσεκτική βελτιστοποίηση των παραμέτρων.



**Εικόνα 13** - Ετεροληπτικά σύμπλοκα ρουθηνίου [27].

Τέλος, στην Εικόνα 14 παρουσιάζεται ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο ρουθηνίου, καθώς και η γραφική παράσταση της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. Η έναρξη απόκρισης φωτορεύματος εντοπίζεται περίπου στα 800 nm, ενώ η τιμή IPCE αυξάνεται σταδιακά μέχρι τα 600 nm, όπου φτάνει στο μέγιστο όριο, πάνω από 80%. Σε σύγκριση με την χρωστική N719 (Εικόνα 2) παρατηρείται ερυθρή μετατόπιση της φασματικής απόκρισης. Στο φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου παρατηρούνται τρεις ταινίες στην ορατή περιοχή, σε αντίθεση με τις δυο που καταγράφονται για τα θειοκυανάτο σύμπλοκα ρουθηνίου.

Επιπλέον, η χαμηλότερη ενεργειακά ταινία απορρόφησης παρουσιάζει ερυθρή μετατόπιση κατά 25 nm, με συντελεστή  $\epsilon$  κατά πολύ μεγαλύτερο σε σύγκριση με τον αντίστοιχο της χρωστικής N719. Αυτό αποδίδεται στον κυκλομεταλλικό υποκαταστάτη, ο οποίος είναι καλύτερος δότης ηλεκτρονίων από τις θειοκυανάτο ομάδες. Το σύμπλοκο παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά:  $J_{sc} = 17 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 800 \text{ mV}$ ,  $FF = 0,74$  και  $\eta = 10,1\%$  [27].

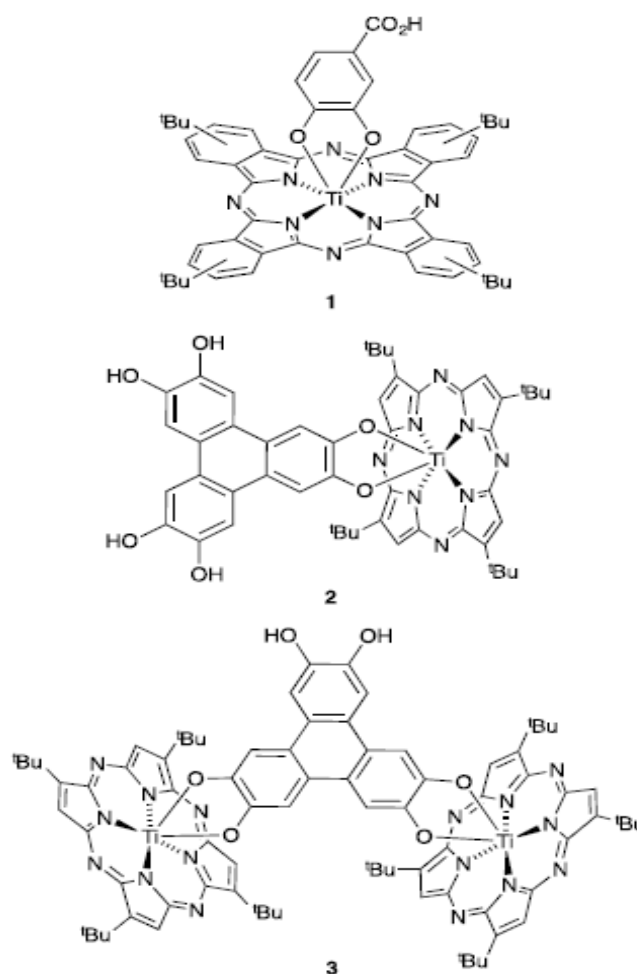


**Εικόνα 14** - Οργανομεταλλικό σύμπλοκο ρουθηνίου (αριστερά), γραφική παράσταση της IPCE σε συνάρτηση με το μήκος κύματος (δεξιά) [27].

(ii) Σύμπλοκα τιτανίου (Ti).

Τα σύμπλοκα τιτανίου (IV) είναι συνήθως άχρωμα, εκτός αν οι υποκαταστάτες τους διαθέτουν χρωμοφόρες ομάδες που απορροφούν στην περιοχή του ορατού.

Οι φθαλοκυανίνες εμφανίζουν μια ευρεία φασματική απόκριση με έντονες απορροφήσεις στην υπεριώδη (UV) και εγγύς υπέρυθρη (NIR) περιοχή του ηλιακού φάσματος. Ένα βασικό μειονέκτημα που παρουσιάζουν στη χρήση τους ως ευαίσθητοποιητές είναι η τάση τους να συναθροίζονται μέσω π-αλληλεπιδράσεων στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Το ενδιαφέρον των ερευνητών εστιάζεται στην περαιτέρω μελέτη των χρωστικών φθαλοκυανίνης έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η συνάθροιση, διατηρώντας παράλληλα την κατάλληλη ενεργειακά θέση του LUMO τροχιακού της χρωστικής σε σχέση με την ζώνη αγωγιμότητας του TiO<sub>2</sub> [30,31]. Το σύμπλοκο 1 που παρουσιάζεται στην Εικόνα 15 συνδυάζει τα χαρακτηριστικά μιας φθαλοκυανίνης (απορρόφηση σε  $\lambda_{\max} = 702 \text{ nm}$ , συντελεστής μοριακής απόσβεσης  $\epsilon = 135000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) με τη λειτουργικότητα μιας συνδετικής ομάδας καρβοξυλικού οξέος. Η χρωστική συνδέεται ισχυρά με το TiO<sub>2</sub>, ενώ από την ανάλυση των φασματοσκοπικών δεδομένων προκύπτει αμελητέα μοριακή συνάθροιση στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Κατά τη χρήση του συμπλόκου στις ηλιακές κυψέλες παρατηρήθηκε χαμηλή παραγωγή φωτορεύματος στην υπεριώδη (UV) και εγγύς υπέρυθρη (NIR) περιοχή, ενώ η συνολική απόδοση της συσκευής ανέρχεται στο 0,2 % [32]. Θεωρητικοί υπολογισμοί και για τα τρία σύμπλοκα της Εικόνας 15 υπέδειξαν ότι τις πιο κατάλληλες ομάδες σύνδεσης με τον ημιαγωγό εμφανίζουν τα 2 και 3 [33].

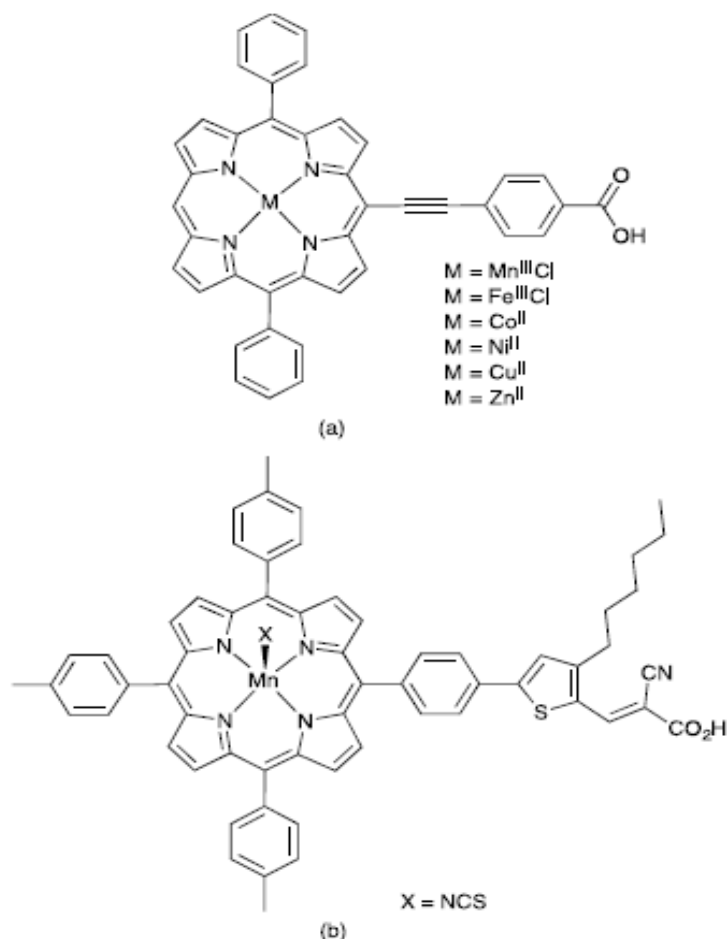


**Εικόνα 15** - Δομές συμπλόκων τιτανίου που χρησιμοποιούνται ως χρωστικές [30].

*(iii) Σύμπλοκα μαγγανίου (Mn).*

Η χρήση συμπλόκων μαγγανίου στις DSSCs είναι περιορισμένη. Οι μεταλλοπορφυρίνες (Εικόνα 16a) και κυρίως αυτές που περιέχουν ψευδάργυρο (Zn) παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον όσον αφορά τη χρήση τους σε ηλιακές κυψέλες [33]. Τα έξι σύμπλοκα της Εικόνας 16 (a) παρουσιάζουν χαρακτηριστικά φάσματα με έντονες απορροφήσεις στην υπεριώδη περιοχή (UV) και ασθενέστερες στη υπέρυθη (IR). Για το σύμπλοκο του μαγγανίου παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της πορφυρίνης Mn (III) (με  $\lambda_{\max} = 381, 426, 481 \text{ nm}$ ). Σε σύγκριση με την απόδοση της χρωστικής N3 (Εικόνα 1) που υπολογίζεται ως  $\eta=5,85\%$ , οι

μεταλλοπορφυρίνες παρουσιάζουν αποδόσεις περίπου στο 3,58% (Zn) και μικρότερες ή ίσες του 0,05% για τα μαγγάνιο (Mn), σίδηρο (Fe) και κοβάλτιο (Co). Στο σύμπλοκο του κοβαλτίου η αναγωγή των μεταλλικών ιόντων παρεμποδίζει την έγχυση των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό [34].



**Εικόνα 16** – (a) Χρωστικές μεταλλοπορφυρίνες που χρησιμοποιούνται στη διερεύνηση της επίδρασης του κεντρικού μεταλλοϊόντος στην απόδοση των DSSCs. (b) Δομή του συμπλόκου [Mn-HT-SCN].

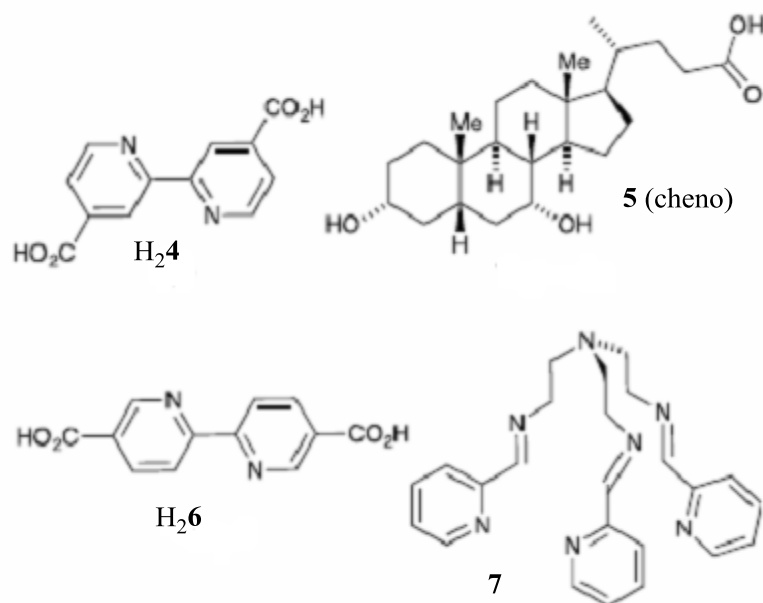
Η απόδοση της πορφυρίνης μαγγανίου (III) [Mn-HT-SCN] (εικόνα 16 b) έχει συγκριθεί με αυτή του ανάλογου συμπλόκου με γάλλιο (III) [Ga-HT-SCN]. Το φάσμα απορρόφησης για το σύμπλοκο του μαγγανίου (III) παρουσιάζει ερυθρή μετατόπιση σε σχέση με το αντίστοιχο του γαλλίου (III) και οι απορροφήσεις είναι πιο έντονες για το πρώτο. Οι ηλιακές κυψέλες με [Mn-HT-SCN] ως χρωστική, παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά:  $V_{oc} = 610$  mV,  $J_{sc} = 4,32$  mA cm<sup>-2</sup>, FF = 0,58 και  $\eta = 1,53\%$ , ενώ για το [Ga-HT-SCN] οι αντίστοιχες τιμές είναι:  $V_{oc} = 650$  mV,  $J_{sc} = 2,74$  mA

$\text{cm}^2$ ,  $\text{FF} = 0,59$  και  $\eta = 1,05\%$  [35]. Έχουν αναφερθεί και ηλιακές κυψέλες που ενσωματώνουν μαγγάνιο (III) με χρωστική φθαλοκυανίνη [36].

Οι χρωστικές μεταλλοπορφυρίνης της Εικόνας 16 διαθέτουν ως συνδετική ομάδα καρβοξυλικό οξύ ή κυανοακρυλικό οξύ, τα οποία προσφέρουν αποτελεσματική σύνδεση με την επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Η αποτελεσματικότητα μιας συνδετικής ομάδας συναρτάται από πολλούς παράγοντες. Δύο από τους σημαντικότερους είναι ο τρόπος ένταξης αυτής με την επιφάνεια του ημιαγωγού καθώς και η επίδραση της όσον αφορά την ηλεκτρονιακή δομή της χρωστικής [37].

#### (iv) Σύμπλοκα σιδήρου (Fe).

Το πρώτο σύμπλοκο σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαισθητοποιητής αναφέρθηκε το 1998, ( $[\text{Fe}\{\text{bpy-4,4'-(CO}_2\text{H)}_2\}_2(\text{CN})_2]$  όπου  $\text{bpy-4,4'-(CO}_2\text{H)}_2 = \text{H}_2\mathbf{4}$ ). Παρουσία chenodeoxycholic acid (cheno $\mathbf{5}$ , Εικόνα 17) εμφανίζει μέγιστα απορρόφησης σε τιμές  $\lambda_{\text{max}} = 430$  και  $635$  nm. Βρέθηκε ότι η διεργασία έγχυσης ηλεκτρονίων είναι πιο αποτελεσματική για την υψηλότερα ενεργειακά μετάπτωση, στα  $430$  nm. Η παραπάνω πραγματοποιείται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (μικρότερο από  $25$  ps,  $1$  ps =  $10^{-12}$  s) [38]. Επίσης έχουν μελετηθεί και τα σύμπλοκα  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Fe}(\mathbf{4})_2(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Fe}\{\text{bpy-4,4'-(CH}_2\text{OH)}_2\}_2(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Fe}\{\text{bpy-4,4'-(CH}_2\text{OH)}_2\}_3]$ ,  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Fe}\{\text{bpy-5,5'-(CO}_2\text{H)}_2\}_2(\text{CN})_2]$  (όπου  $\text{bpy-5,5'-(CO}_2\text{H)}_2 = \text{H}_2\mathbf{6}$ , Εικόνα 17),  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_8[\text{Fe}\{\text{bpy-4,4'-(PO}_3\text{)}_2\}_2(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_8[\text{Fe}\{\text{bpy-4,4'-(CH}_2\text{PO}_3\text{)}_2\}_2(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Fe}\{\text{bpy-4,4'-(PO}_3\text{Et}_2\text{)}_2\}_2(\text{CN})_2]$  και  $[\text{Fe}\{\text{bpy-4,4'-(CH}_2\text{PO}_3\text{Et}_2\text{)}_2\}_2(\text{CN})_2]$  [39,40].

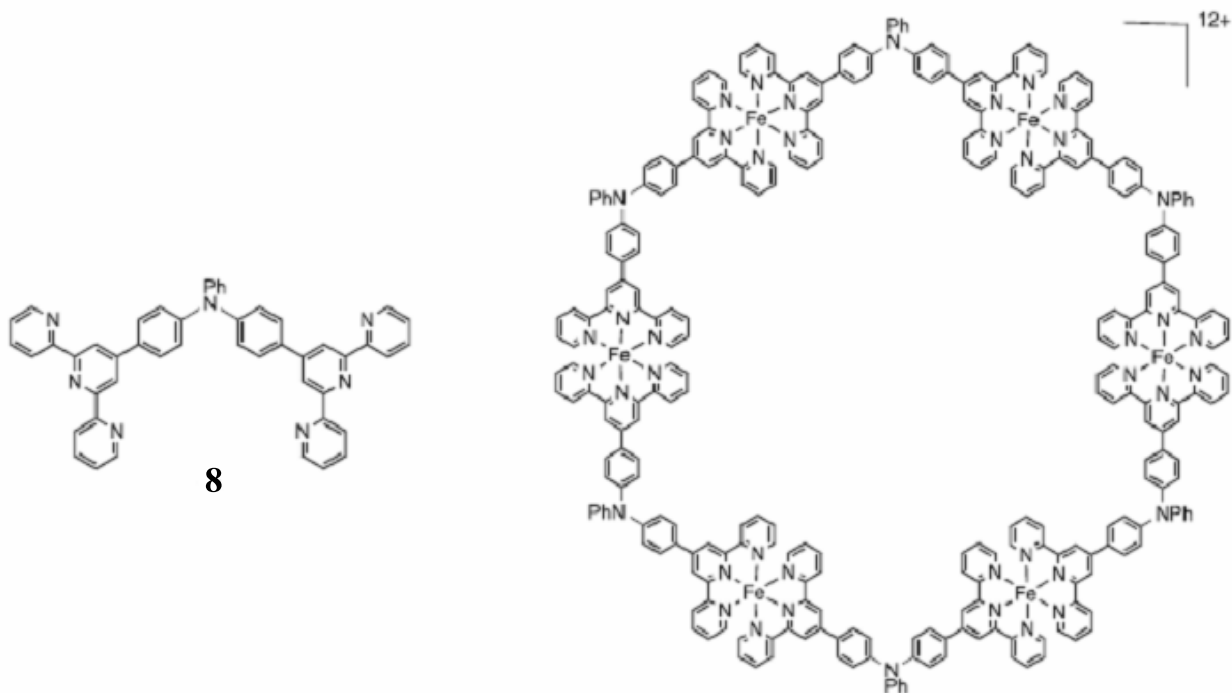


**Εικόνα 17** – Οργανικά μόρια που χρησιμοποιούνται ως υποκαταστάτες σε σύμπλοκα σιδήρου (II) και το cheno [30].

Τόσο η φύση, όσο και η κατάσταση πρωτονίωσης των υποκαταστατών παίζουν σημαντικό ρόλο όσον αφορά την αποτελεσματική προσρόφηση στον ημιαγωγό και την απόδοση της συσκευής. Το σύμπλοκο  $[\text{Fe}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$  δεν προσροφάται στο  $\text{TiO}_2$  αποδυναμώνοντας την υπόθεση σύνδεσης μέσω κύανο-υποκαταστατών. Αντιθέτως, τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά δεδομένα για τα σύμπλοκα  $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$  και  $[\text{Fe}(4,4'\text{-Ph}_2\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$  υποδεικνύουν ότι η άμεση αλληλεπίδραση νιτριλίου- $\text{TiO}_2$  είναι καθοριστικής σημασίας όσον αφορά την έγχυση των ηλεκτρονίων. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την ύπαρξη δύο διακριτών μηχανισμών μεταφοράς φορτίου που αποδίδονται σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT) η πρώτη και σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον ημιαγωγό  $\text{TiO}_2$  (MPCT) η δεύτερη [41, 42]. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι ο  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  συνδέεται με το  $\text{TiO}_2$  μέσω των κύανο-υποκαταστατών και η παρατηρούμενη ταινία απορρόφησης στα 420 nm είναι ενδεικτική της αποτελεσματικής έγχυσης ηλεκτρονίων πιθανώς μέσω MLCT και MPCT [41, 43-45].



Οι δύο περιοχές σύνδεσης του μετάλλου στον υποκαταστάτη της Εικόνας 18 [N,N-δισ(2,2':6',2''-τερπυριδίνη-4'-(4-φαίνυλ))ανιλίνη, **8**] περιστρέφονται κατά 120° όταν αντιδρά με τετραένυδρο χλωριούχο σίδηρο (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O). Το φάσμα μάζας υποδεικνύει την διατήρηση του εξαμερούς. Διάλυμα του συμπλόκου [Fe<sub>6</sub>(**8**)<sub>6</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>12</sub> σε ακετονιτρίλιο (MeCN) απορροφά έντονα στην υπεριώδη (UV) και ορατή (Vis) περιοχή, με ασθενέστερη απορρόφηση σε τιμή λ<sub>max</sub> = 423 nm (MLCT) και συντελεστή μοριακής απόσβεσης ε = 177000 dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> [46]. Λόγω της υψηλής τιμής ε το σύμπλοκο [Fe<sub>6</sub>(**8**)<sub>6</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>12</sub> χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική σε ηλιακές κυψέλες τύπου Gratzel. Αν και η απόδοση της ηλιακής κυψέλης ήταν σχετικά χαμηλή (V<sub>oc</sub> = 255 mV, J<sub>sc</sub> = 0,16 mA cm<sup>-2</sup>, FF = 0,269 και η = 0,032%), εν τούτοις βελτιώθηκε με αντικατάσταση του Fe<sup>2+</sup> από Zn<sup>2+</sup> (V<sub>oc</sub> = 391 mV, J<sub>sc</sub> = 0,23 mA cm<sup>-2</sup>, FF = 0,681 και η = 0,18%) [47].



**Εικόνα 18** - Δομή του υποκαταστάτη **8** και του κατιόντος  $[\text{Fe}_6(\mathbf{8})_6][\text{PF}_6]_{12}$  [30].

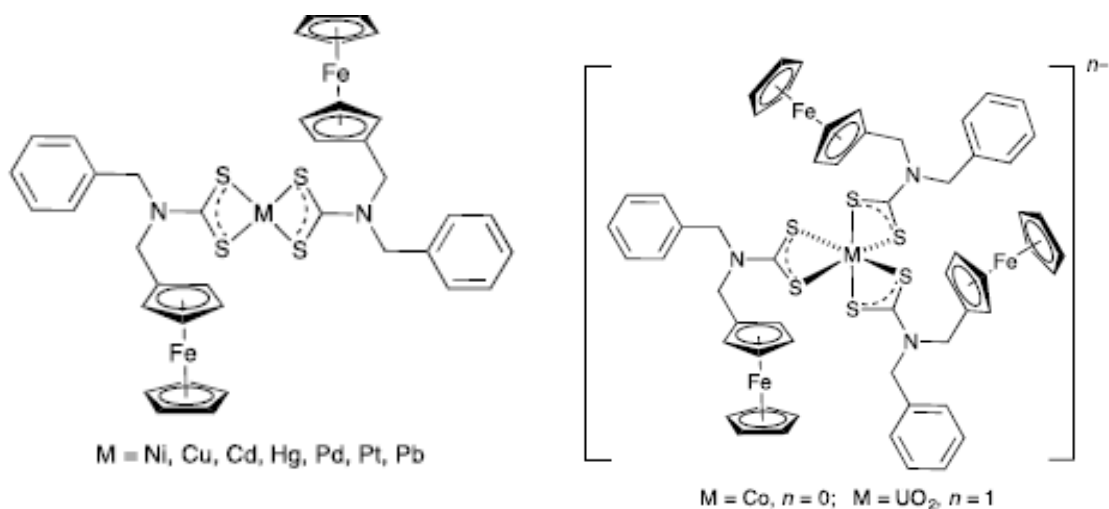
Τα φάσματα απορρόφησης υδατικών διαλυμάτων των συμπλόκων  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{NCS}]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{4})][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Ru}(\mathbf{4})_3]\text{Cl}_2$  έχουν μελετηθεί και αξιολογηθεί σύμφωνα με εκείνα την πρότυπης χρωστικής N3 (Εικόνα 1). Επιπρόσθετα, χρησιμοποιώντας τις παραπάνω χρωστικές κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα στοιχεία και μελετήθηκαν οι φωτοβολταϊκές τους ιδιότητες. Τα αποτελέσματα σύγκρισης με την πρότυπη χρωστική N3 παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 [48].

**Πίνακας 1** – Φωτοβολταϊκές ιδιότητες συμπλόκων Fe, Ru σε σύγκριση με την πρότυπη χρωστική N3 [48].

Χρωστική	$V_{oc} / \text{mV}$	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	FF	$\eta / \%$
N3	610	19,38	0,68	6,28
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{NCS}]_2$	450	0,56	0,50	0,13
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	280	0,07	0,43	0,01
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{4})][\text{PF}_6]_2$	430	7,53	0,67	0,95
$[\text{Ru}(\mathbf{4})_3]\text{Cl}_2$	600	7,53	0,69	1,96

Πρόσφατα έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαίσθητοποιητές σύμπλοκα που φέρουν χαρακτηριστικές ομάδες φερροκενίου. Τα φάσματα των συμπλόκων που παρουσιάζονται στην Εικόνα 19 εμφανίζουν απορροφήσεις που εντοπίζονται σε τιμές

$\lambda_{\max}$  = 450, 360, 300 και 250 nm σε διαλύματα διχλωρομεθανίου ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), ενώ ανάλογες απορροφήσεις σε τιμές  $\lambda_{\max}$  μεγαλύτερες των 550-750 nm παρουσιάζουν τα αντίστοιχα σύμπλοκα νικέλιου (II), χαλκού (II) και κοβαλτίου (III). Στον Πίνακα 2 συγκρίνονται οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν φωτοβολταϊκά τύπου Gratzel (με χρωστικές σύμπλοκα της Εικόνας 19) σε σχέση με τις αντίστοιχες της χρωστικής N719 (μαύρη χρωστική, Εικόνα 1) [49]. Τα δεδομένα παραθέτονται με επιφύλαξη από τους συγγραφείς, λόγω της παρατηρούμενης χαμηλής απόδοσης της πρότυπης χρωστικής N719 με την οποία συγκρίνονται.

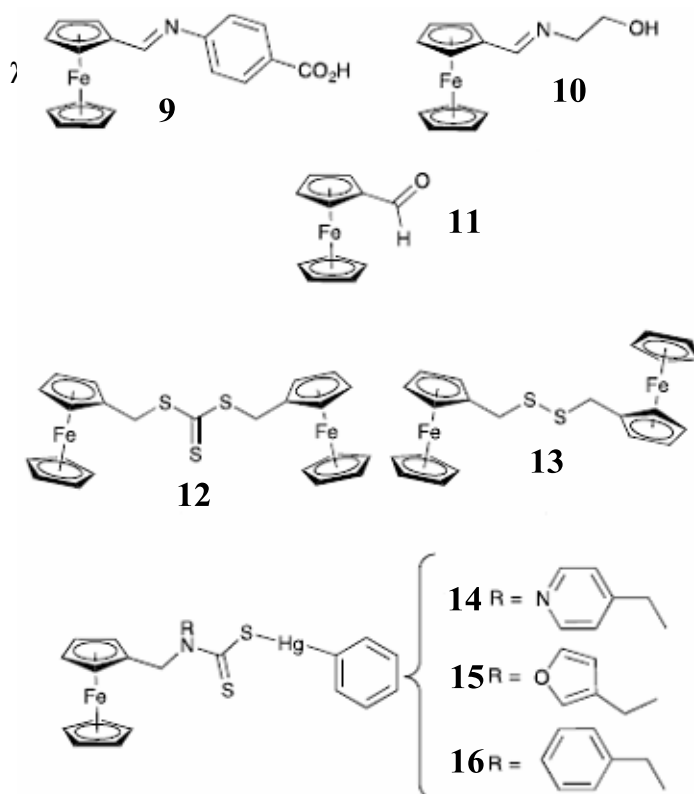


**Εικόνα 19** – Σύμπλοκα  $[\text{ML}_2]$ ,  $[\text{CoL}_3]$  και  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$  που περιέχουν ομάδες φερροκενίου [49].

**Πίνακας 2** – Φωτοβολταϊκές ιδιότητες συμπλόκων της Εικόνας 19 σε σύγκριση με την πρότυπη χρωστική N719 (μαύρη χρωστική) [49].

Χρωστική (εικόνας 15)	$V_{oc}$ / mV	$J_{sc}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	FF	$\eta$ / %
N719	750	8,95	0,70	1,00
$[\text{NiL}_2]$	710	6,43	0,63	0,63
$[\text{CuL}_2]$	710	5,58	0,62	0,54
$[\text{CdL}_2]$	710	3,80	0,62	0,37
$[\text{HgL}_2]$	710	4,00	0,63	0,38
$[\text{PdL}_2]$	710	3,63	0,62	0,36
$[\text{PtL}_2]$	710	5,71	0,62	0,56
$[\text{PbL}_2]$	710	3,20	0,64	0,31
$[\text{CoL}_3]$	710	4,70	0,62	0,46
$[\text{Et}_3\text{NH}][\text{UO}_2\text{L}_3]$	710	4,40	0,64	0,43

Τα φερροκενία της Εικόνας 20 (**9** έως **11**) απορροφούν μεταξύ  $\lambda_{\max} = 440$  και 480 nm καθώς και σε υψηλότερες ενέργειες (στα 250, 300 και 360 nm). Σε σύγκριση με την πρότυπη χρωστική N719 οι χρωστικές φερροκενίων της Εικόνας 20 παρουσιάζουν ικανοποιητική απόδοση. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 που ακολουθεί [50].



**Εικόνα 20** - Δομές χρωστικών φερροκενίου [50,51].

**Πίνακας 3** - Φωτοβολταϊκές ιδιότητες συμπλόκων της Εικόνας 20 σε σύγκριση με την πρότυπη χρωστική N719 (μαύρη χρωστική) [50].

Χρωστική	$V_{oc} / \text{mV}$	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	FF	$\eta / \%$
N719	790	12,72	0,66	1,40
<b>9</b>	640	7,96	0,63	0,66
<b>10</b>	650	6,89	0,62	0,58
<b>11</b>	630	7,26	0,66	0,64

Οι ενώσεις **12** και **13** (Εικόνα 20) απορροφούν σε τιμή  $\lambda_{\max} \sim 440$  nm (χαρακτηριστική απορρόφηση των φερροκενίων) και στην υπεριώδη περιοχή, αλλά παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή μοριακής απόσβεσης ( $\epsilon < 4000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

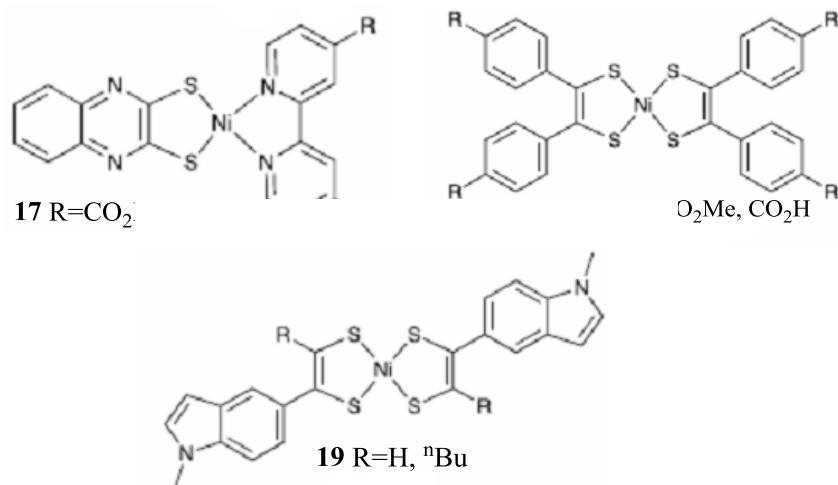
Οι τιμές  $\lambda_{\max}$  απορρόφησης για τις ενώσεις **14** – **16** εμφανίζουν ομοιότητες με τις αντίστοιχες των **12** και **13**, αλλά διαφέρουν στις τιμές  $\epsilon$ . Τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 4, όπου και εδώ η σύγκριση γίνεται με την πρότυπη χρωστική N719 (η οποία παρουσιάζει χαμηλή απόδοση) [51-52].

**Πίνακας 4** - Φωτοβολταϊκές ιδιότητες των παραγώγων φερροκενίου 12-16 εικόνας 16 σε σύγκριση με την πρότυπη χρωστική N719 (μαύρη χρωστική) [51-52]

Χρωστική	$V_{oc}$ / mV	$J_{sc}$ / mA cm <sup>-2</sup>	FF	$\eta$ / %
<b>N719</b>	761	8,72	0,71	1,00
<b>12</b>	647	8,38	0,72	0,83
<b>13</b>	641	7,04	0,71	0,68
<b>N719</b>	750	8,95	0,70	1,00
<b>14</b>	630	7,88	0,65	0,71
<b>15</b>	630	7,32	0,64	0,65
<b>16</b>	630	7,02	0,63	0,62

(ν) Σύμπλοκα νικελίου (Ni).

Ο αριθμός συμπλόκων Ni(II) που έχουν χρησιμοποιηθεί ως χρωστικές σε DSSCs είναι μικρός. Μερικά από αυτά παρουσιάζονται πιο κάτω (Εικόνα 21). Εμφανίζουν έντονες απορροφήσεις στην υπεριώδη και ορατή περιοχή ( $\lambda_{\max} \sim 530$  και 560 nm). Για R = CO<sub>2</sub>Et ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης είναι  $\epsilon = 7300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [30]. Οι αποδόσεις των ηλιακών κυψελών για τα σύμπλοκα της Εικόνας 21 είναι χαμηλές και κυμαίνονται από 0,006 – 0,084%, ενώ όταν το νικέλιο (II) αντικατασταθεί με λευκόχρυσο Pt (II) η απόδοση προσεγγίζει το 3% [53]. Το σύμπλοκο **18** της Εικόνας 21 απορροφά στην εγγύς υπέρυθη (NIR) περιοχή με μέγιστο μεταξύ  $\lambda_{\max}$  850 – 950 nm ενώ η αντίστοιχη απόδοση είναι της τάξης του 0,07 – 0,11% [54].

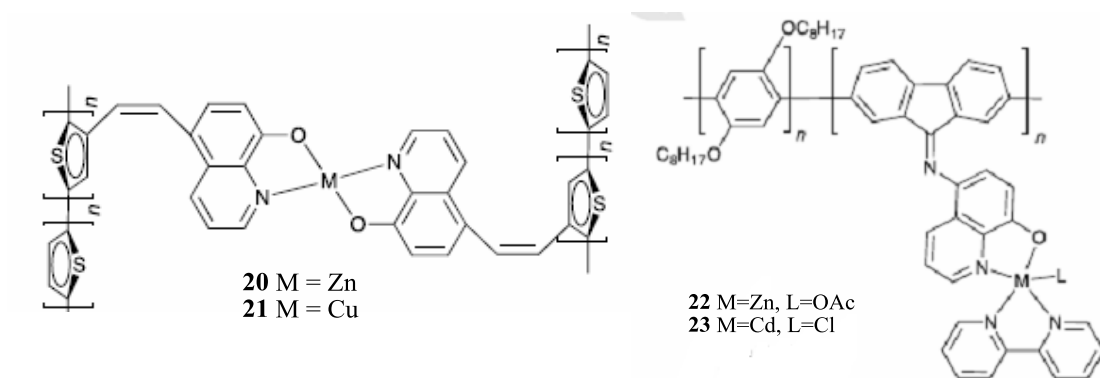


**Εικόνα 21** - Δομές συμπλόκων-χρωστικών νικελίου (Ni).

Το σύμπλοκο πορφυρίνης-νικελίου (II) (Εικόνα 16a) εμφανίζει χαμηλή απόδοση ( $\eta = 0,05\%$ ) σε σύγκριση με την πρότυπη χρωστική N3, ενώ το αντίστοιχο σύμπλοκο με ψευδάργυρο Zn (II) παρουσιάζει πολύ καλύτερη απόδοση ( $\eta = 8,60\%$ ) [34].

(vi) Σύμπλοκα ψευδαργύρου (Zn).

Στην Εικόνα 22 παρουσιάζονται πολυμερή θειοφαινίου που περιλαμβάνουν Zn και χρησιμοποιούνται ως φωτοευαισθητοποιητές (**20** και **21**) [55]. Τα σύμπλοκα παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα και εμφανίζουν απορροφήσεις στην υπεριώδη περιοχή ( $\lambda_{\max}$  356, 337 και 323 nm) που αποδίδονται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τύπου  $\pi \rightarrow \pi^*$  του υποκαταστάτη. Έχουν επίσης αναφερθεί τα πολυμερή **22** και **23** [56]. Στα φάσματα ορατού-υπεριώδους σε διμέθυλο-φορμαμίδιο (DMF) οι ταινίες απορρόφησης που εντοπίζονται σε τιμές  $\lambda_{\max}$  434 και 451 nm (σύμπλοκα **22** και **23** αντίστοιχα), αποδίδονται σε ενδομοριακή μεταφορά φορτίου ενώ οι αντίστοιχες σε  $\lambda_{\max} = 512$  και 541 nm, σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT). Οι φωτοβολταϊκές παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 [55, 56].

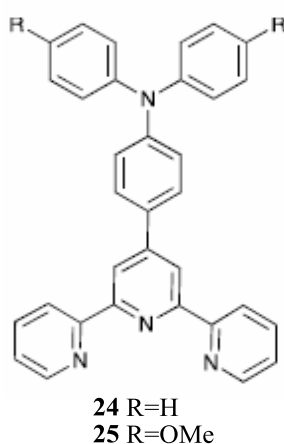


**Εικόνα 22** – Δομές συμπλόκων-πολυμερών που περιέχουν ψευδάργυρο (II), χαλκό (II) και κάδμιο (II) [55, 56].

**Πίνακας 5 - Φωτοβολταϊκές ιδιότητες των συμπλόκων 20-22 [55, 56].**

Χρωστική	$V_{oc}$ / mV	$J_{sc}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	FF	$\eta$ / %
<b>20</b>	610	1,55	0,59	0,56
<b>21</b>	630	1,87	0,65	0,78
<b>22</b>	0,59	0,69	0,60	0,24
<b>23</b>	0,62	0,83	0,62	0,32

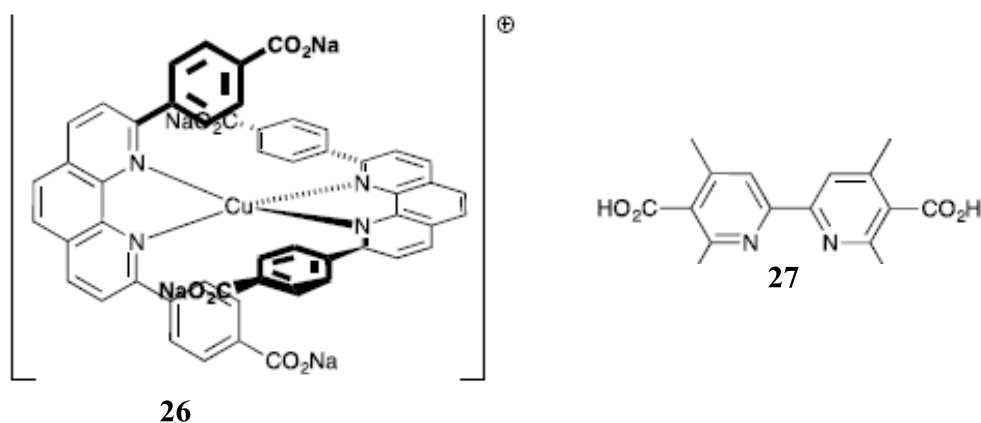
Δεδομένου ότι ο ψευδάργυρος (II) δεν απορροφά στην ορατή περιοχή, η σωστή επιλογή υποκαταστατών είναι καθοριστικής σημασίας. Οι ενώσεις **24** και **25** της Εικόνας 23 επιλέχθηκαν λόγω εκτεταμένης π-συζυγίας καθώς και της ύπαρξης της ομάδας τριφαίνυλαμινο (ηλεκτρονιοδοτική). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά οδηγούν σε απορροφήσεις στην περιοχή του ορατού. Τα αντίστοιχα σύμπλοκα Zn (II) είναι σταθερά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ευαίσθητοποιητές [57].



**Εικόνα 23** – Υποκαταστάτες τύπου τερπυριδίνης που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση χρωστικών Zn (II) [57].

(vii) Σύμπλοκα χαλκού (Cu).

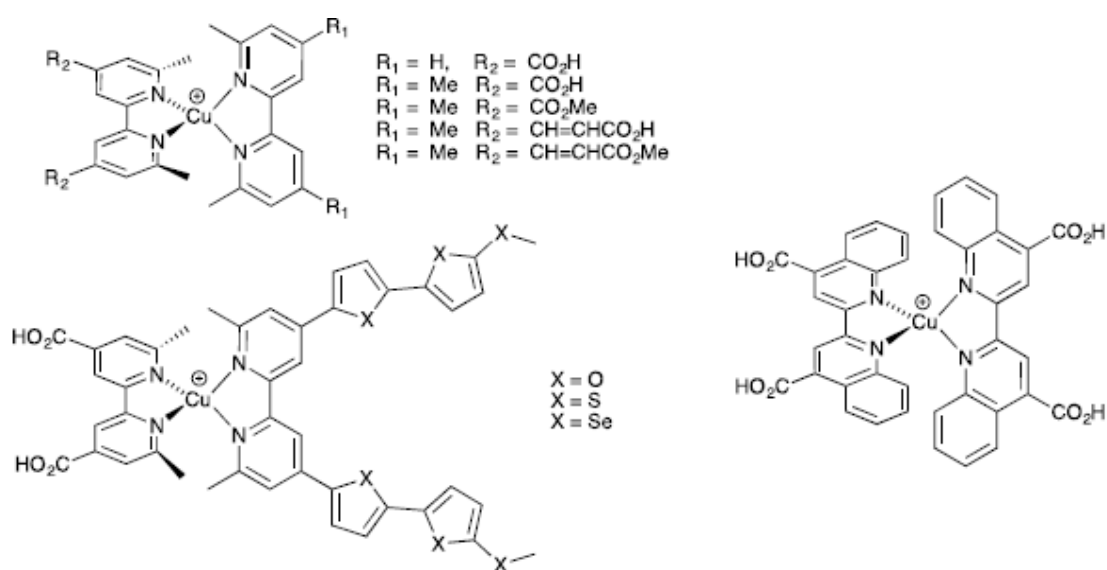
Η χρήση συμπλόκων χαλκού ως χρωστικών σε φωτοβολταϊκά τύπου Gratzel ξεκίνησε το 2008 [58] και βρίσκεται σε εξέλιξη, λόγω της μεγαλύτερης φυσικής αφθονίας του μετάλλου καθώς και του χαμηλού κόστους σε σχέση με το ρουθίνιο. Σύμπλοκα μονοσθενούς χαλκού εισήχθησαν για πρώτη φορά ως ευαισθητοποιητές σε ηλιακές κυψέλες τύπου Gratzel από την επιστημονική ομάδα του Sauvage [59], όπου και παρατηρήθηκαν παρόμοιες φωτοφυσικές ιδιότητες με αντίστοιχα σύμπλοκα ρουθηνίου (II) [60, 61]. Η πρώτη μελέτη αφορούσε σύμπλοκα που φέρουν καρβοξυλικές ομάδες (**26**, Εικόνα 24). Το σύμπλοκο **26** εμφανίζει (σε διάλυμα μεθανόλης) μια ευρεία απορρόφηση στην ορατή περιοχή ( $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max} = 3000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , με  $V_{oc} = 600 \text{ mV}$  και  $J_{sc} = 0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\mathbf{27})_2]^+$  (**27**, Εικόνα 24) εμφανίζει μια ευρεία ταινία απορρόφησης σε  $\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$  που αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη ( $\epsilon = 6400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  σε διάλυμα μεθανόλης (MeOH)). Η μέγιστη τιμή IPCE προσεγγίζει το 30% (για  $\lambda = 450 \text{ nm}$ ), ενώ η απόδοση της ηλιακής κυψέλης είναι ίση με 2,5% ( $V_{oc} = 630 \text{ mV}$  και  $J_{sc} = 4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) [30]. Τόσο θεωρητικοί υπολογισμοί (DFT) όσο και τα πρώτα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι τα σύμπλοκα του χαλκού (I) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοευαισθητοποιητές (χρωστικές) στις ηλιακές κυψέλες.



**Εικόνα 24** – Το πρώτο σύμπλοκο χαλκού (I) (**26**) που χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική και ένα παράδειγμα ενός υποκαταστάτη τύπου διπυριδίνης (bpy, **27**) που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση ομοληπτικών συμπλόκων χαλκού (I) [30].



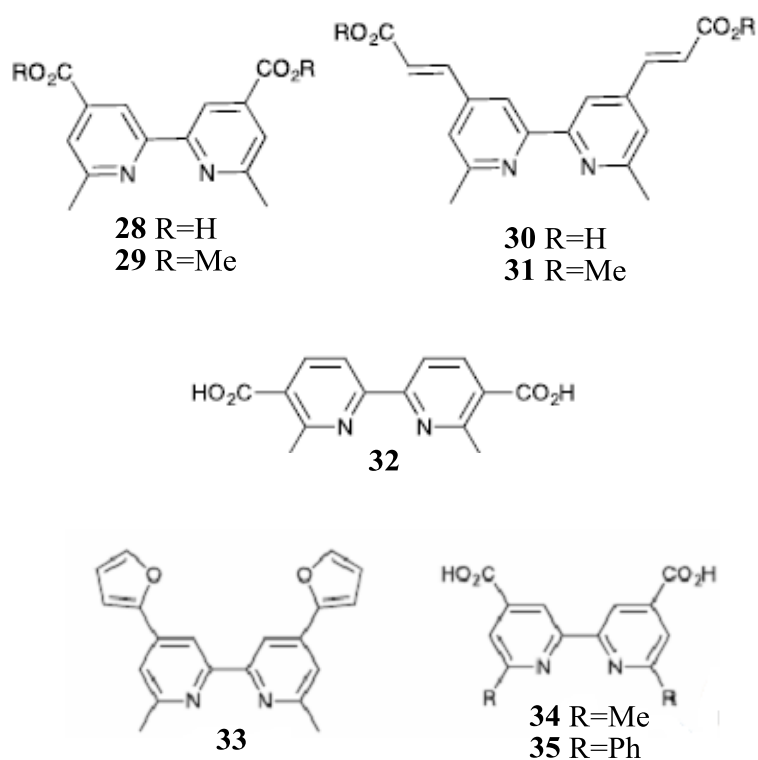
Στην Εικόνα 25 παρουσιάζονται σύμπλοκα τύπου  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})_2]^+$  των οποίων τα φάσματα απορρόφησης έχουν μελετηθεί τόσο στην αέρια φάση, όσο και σε διάλυμα ακετονιτριλίου (MeCN) [62, 63]. Οι ογκώδεις φαίνυλ υποκαταστάτες στο σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$  (όπου  $\text{dpp} = 2,9\text{-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνη}$ ), αφενός μεν προστατεύουν το ιόν χαλκού (I) από την διάσπαση αφετέρου δεν οδηγούν στον σχηματισμό πεπλατυσμένης τετραεδρικής γεωμετρίας, με αποτέλεσμα ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης (MLCT), να είναι ανεξάρτητος από τον διαλύτη (σε αντίθεση με το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  τετραεδρικής γεωμετρίας (όπου  $\text{dmp} = 2,9\text{-διμέθυλ-1,10-φαινανθρολίνη}$ )). [64].



Εικόνα 25 – Σύμπλοκα τύπου  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})_2]^+$  [62, 63].

Για την σύνθεση ομοληπτικών συμπλόκων χαλκού (I) έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποκαταστάτες κυρίως παράγωγα της 6,6'-διμέθυλ-2,2'-διπυριδίνης, (**28** – **31** Εικόνα 26) [65]. Οι χρωστικές  $[\text{Cu}(\mathbf{28})_2]^+$  και  $[\text{Cu}(\mathbf{30})_2]^+$  συνδέονται ισχυρά με την επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ , ενώ η χρωστική  $[\text{Cu}(\mathbf{31})_2]^+$  που διαθέτει ομάδες εστέρα δεν προσροφάται αποτελεσματικά. Σε αντίθεση η χρωστική  $[\text{Cu}(\mathbf{29})_2]^+$  (που διαθέτει παρόμοιες ομάδες) συνδέεται με το  $\text{TiO}_2$  γεγονός που υποδεικνύει την υδρόλυση του εστέρα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και την συνακόλουθη δέσμευση μέσω των καρβοξυλικών ομάδων. Οι χρωστικές  $[\text{Cu}(\mathbf{28})_2]^+$  και  $[\text{Cu}(\mathbf{30})_2]^+$  εμφανίζουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά τις φωτοβολταϊκές τους παραμέτρους. Η

εκτεταμένη π-συζυγία του υποκαταστάτη **30** έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερο συντελεστή μοριακής απόσβεσης και τιμή IPCE = 50% (για  $\lambda = 475$  nm), σε σύγκριση με την μικρότερη τιμή IPCE = 38% για το  $[\text{Cu}(\mathbf{28})_2]^+$  [30]. Στον Πίνακα 6 συγκρίνονται οι σχετικές παράμετροι των ηλιακών κυψελών που χρησιμοποιούν ως χρωστικές τα σύμπλοκα  $[\text{Cu}(\mathbf{28})_2]^+$  και  $[\text{Cu}(\mathbf{30})_2]^+$  με τις αντίστοιχες της πρότυπης χρωστικής N719 (μαύρη χρωστική). Οι αποδόσεις τους είναι μεν πολύ μικρότερες της N719, αλλά παρόλα αυτά ενθαρρυντικές [65].



**Εικόνα 26** - 4,4' (ή 3,3') -δισυποκατεστημένες-6,6'-διμεθυλ-2,2'-διπυριδίνες που χρησιμοποιούνται ως υποκαταστάτες για την σύνθεση συμπλόκων-χρωστικών χαλκού (I) [65, 66].

**Πίνακας 6** - Φωτοβολταϊκές ιδιότητες των συμπλόκων Cu(I) 28,30 σε σύγκριση με τις αντίστοιχες της πρότυπης χρωστικής N719 (μαύρη χρωστική) [65].

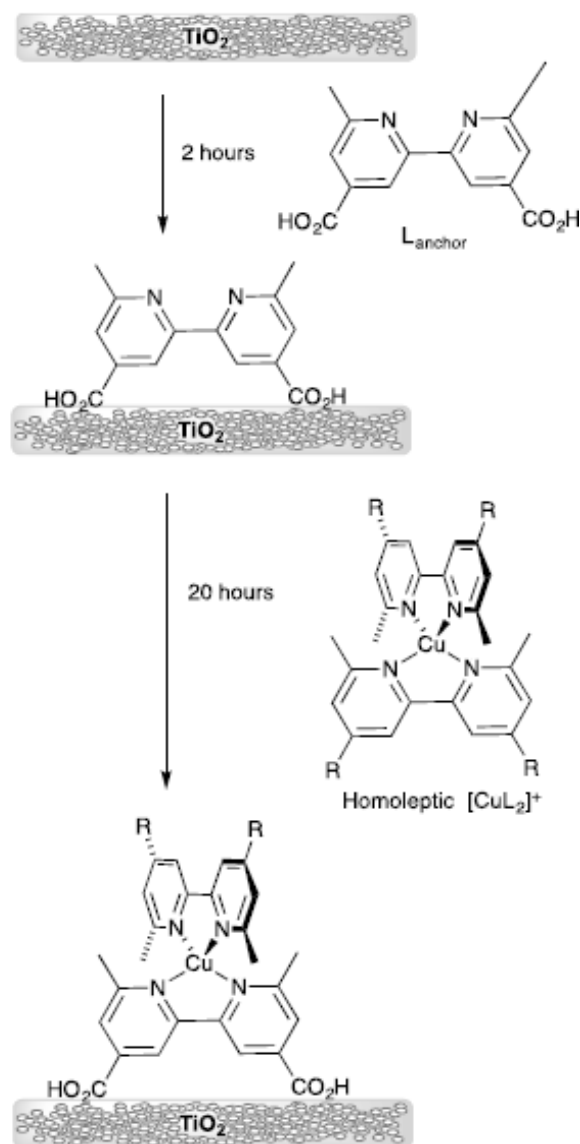
Χρωστική	$V_{oc}$ / mV	$J_{sc}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	FF	$\eta$ / %
N719	767	17,7	0,71	9,70
$[\text{Cu}(\mathbf{28})_2]^+$	566	5,25	0,64	1,90
$[\text{Cu}(\mathbf{30})_2]^+$	556	5,9	0,70	2,30

Τα αντίστοιχα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες **32** – **35** [66], Εικόνα 26, συνδέονται ισχυρά με την επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι φωτοβολταϊκές τους ιδιότητες σε σύγκριση με την πρότυπη χρωστική N719 (μαύρη χρωστική)

**Πίνακας 7** - Φωτοβολταϊκές ιδιότητες των συμπλόκων Cu(I) 32-35 σε σύγκριση με τις αντίστοιχες της πρότυπης χρωστικής N719 (μαύρη χρωστική) [66].

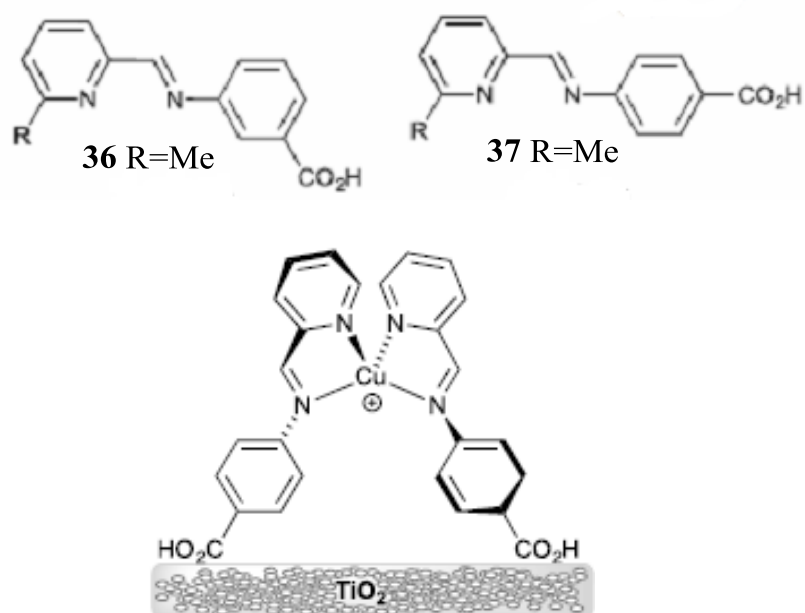
Χρωστική (διαλύτης)	V <sub>oc</sub> / mV	J <sub>sc</sub> / mA cm <sup>-2</sup>	FF	η / %
N719 (MeCN)	750	11,3	0,67	5,00
[Cu( <b>32</b> ) <sub>2</sub> ]Cl (MeOH)	570	1,21	0,65	0,45
[Cu( <b>33</b> ) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] (CHCl <sub>3</sub> )	490	0,46	0,62	0,14
[Cu( <b>34</b> ) <sub>2</sub> ]Cl (MeOH)	530	1,15	0,68	0,41
[Cu( <b>35</b> ) <sub>2</sub> ]Cl (DMSO)	484	0,69	0,63	0,21

Λόγω της κινητικής ευκινησίας συμπλόκων Cu(I), η σύνθεση και απομόνωση ετεροληπτικών συμπλόκων είναι δύσκολη. Παρόλα αυτά έχει προταθεί μια μέθοδος σύνθεσης και μελέτης τους χωρίς να απαιτείται απομόνωση [67]. Συγκεκριμένα σε ένα πρώτο στάδιο συνδέεται ο υποκαταστάτης L<sub>anchor</sub> (συνδετική ομάδα) με την επιφάνεια του ημιαγωγού (TiO<sub>2</sub>). Ακολουθεί η σύνθεση του ομοληπτικού συμπλόκου [CuL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, το οποίο εν συνεχεία αφήνεται να αλληλεπιδράσει με τον ήδη συνδεδεμένο στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> υποκαταστάτη L<sub>anchor</sub>, οπότε προκύπτει το ετεροληπτικό σύμπλοκο [Cu(L<sub>anchor</sub>)(L)]<sup>+</sup> (Εικόνα 27). Η σύνθεση και μελέτη ετεροληπτικών συμπλόκων Cu(I) με την βοήθεια της παραπάνω μεθοδολογίας δεν μπορεί να επιτευχθεί σε κινητικά αδρανή κέντρα, όπως το ρουθίνιο (II) (χαμηλού σπιν d<sup>6</sup>). Η παραπάνω μέθοδος συναρμολόγησης επιτρέπει επίσης την μελέτη μεγάλου αριθμού χρωστικών χωρίς να χρειάζεται να απομονωθούν τα αντίστοιχα σύμπλοκα.



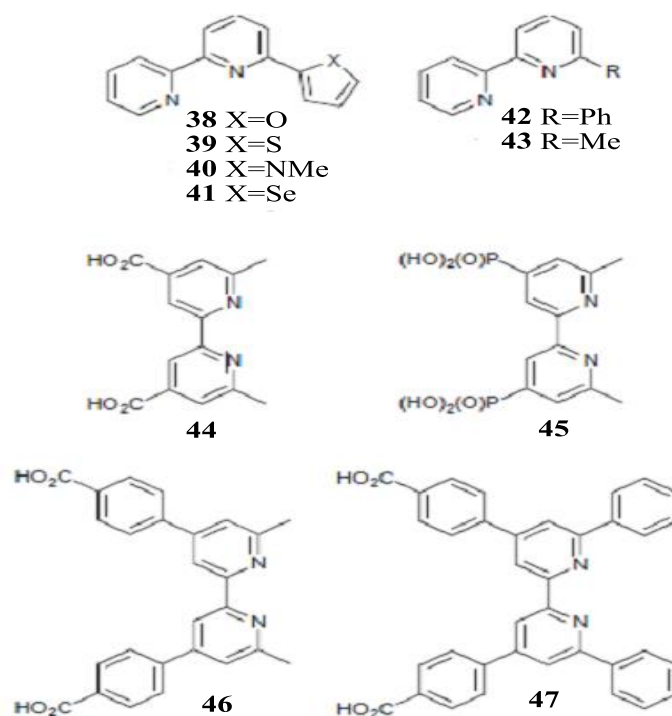
**Εικόνα 27** – Μεθοδολογία σύνθεσης ετεροληπτικών συμπλόκων χαλκού (I) στην επιφάνεια  $\text{TiO}_2$ , χρησιμοποιώντας έναν τυπικό υποκαταστάτη ως συνδετική ομάδα [30].

Στην Εικόνα 28 παρουσιάζονται ομοληπτικά σύμπλοκα χαλκού (I), τα οποία συνδέονται με το  $\text{TiO}_2$  μέσω καρβοξυλικών ομάδων που προέρχονται από δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες. Για τα ομοληπτικά σύμπλοκα  $[\text{Cu}(\mathbf{36})_2]^+$  και  $[\text{Cu}(\mathbf{36})(\text{NCMe})_2]^+$  (**36**, Εικόνα 28) υπολογίστηκαν αποδόσεις  $\eta < 0,1 \%$ . Το ίδιο ισχύει και για το  $[\text{Cu}(\mathbf{37})_2]^+$  (0,23 %). Οι τελευταίες τιμές είναι κατά πολύ μικρότερες σε σχέση με την αντίστοιχη της πρότυπης χρωστικής N719 (υπό τις ίδιες συνθήκες υπολογίζεται απόδοση  $\eta = 4,60 \%$ ) [68]. Συνεπώς δεν προτείνεται περαιτέρω μελέτη τους.



**Εικόνα 28** - Υποκαταστάτες με μια ομάδα σύνδεσης (καρβοξυλικό οξύ) και προτεινόμενος τρόπος σύνδεσης των συμπλόκων με την επιφάνεια TiO<sub>2</sub> [68].

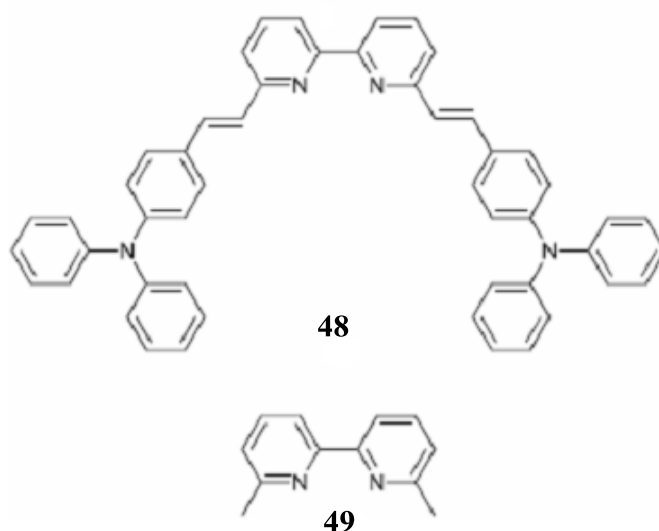
Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία συντέθηκαν και μελετήθηκαν ετεροληπτικά σύμπλοκα χαλκού (I), τύπου  $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{anhor}})(\text{L})]^+$  ( $\text{L}=\mathbf{38-43}$ ,  $\text{L}_{\text{anhor}} = \mathbf{44} - \mathbf{47}$ , Εικόνα 29). Οι υψηλότερες αποδόσεις  $\eta = 1,20 - 1,51 \%$  (σε σχέση πάντα με την πρότυπη χρωστική N719 - $\eta = 4,50 \%$ -) παρατηρήθηκαν με την χρήση του υποκαταστάτη **45** που διαθέτει φωσφονικές ομάδες [69].



**Εικόνα 29** – Υποκαταστάτες L (**38-43**) και  $L_{\text{anchor}}$  (**44-47**) που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση ετεροληπτικών συμπλόκων χαλκού (I), τύπου  $[\text{Cu}(L_{\text{anchor}})(L)]^+$  [30].

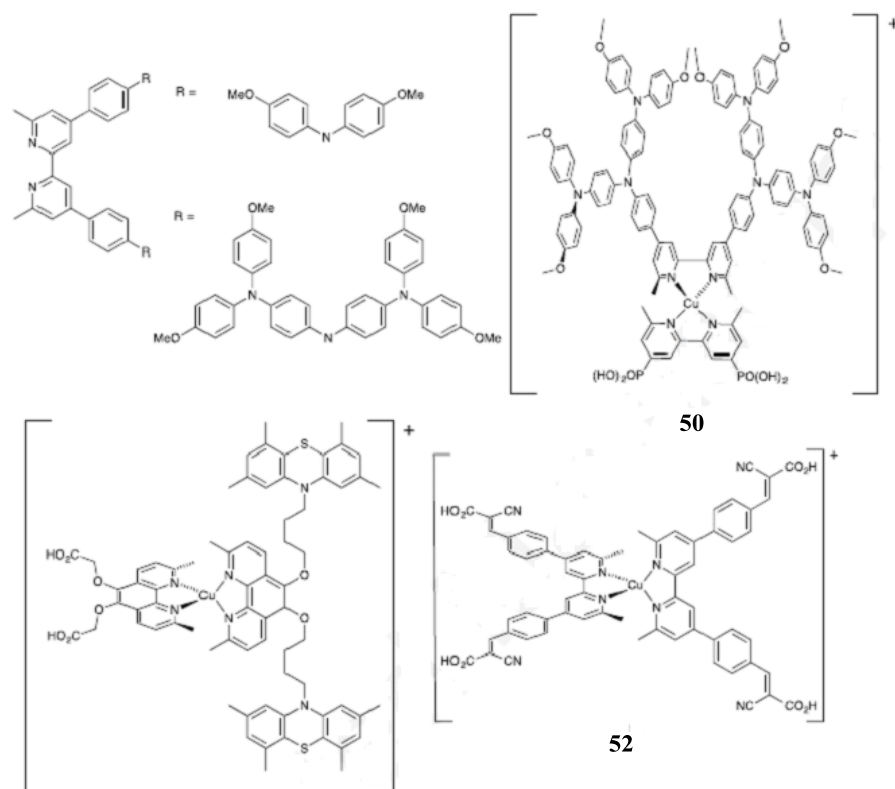
Για την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης φωτοβολταϊκών με χρωστικές σύμπλοκα χαλκού (I) έχει μελετηθεί το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\mathbf{48})_2]^+$  με τον υποκαταστάτη **48** (Εικόνα 30). Το πρότυπο σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\mathbf{49})_2][\text{PF}_6]$  (όπου **49** = 6,6'-διμέθυλ-2,2'-διπυριδίνη, Εικόνα 30), κόκκινου χρώματος εμφανίζει ταινία μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT) σε  $\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$ , ενώ για το  $[\text{Cu}(\mathbf{48})_2][\text{PF}_6]$  πορτοκαλί χρώματος, η αντίστοιχη αρκετά διευρυμένη ταινία απορρόφησης στην ορατή περιοχή εντοπίζεται σε  $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ . Η παρουσία εκτεταμένης π-συζυγίας στον υποκαταστάτη **48** βελτιώνει σημαντικά την απόδοση της χρωστικής. Όσον αφορά τα ετεροληπτικά σύμπλοκα, τα πλέον αποδοτικά είναι όσα περιλαμβάνουν ως συνδετικούς υποκαταστάτες ( $L_{\text{anchor}}$ ) τους **45** και **46** (Εικόνα 29). Συγκεκριμένα, η απόδοση του στοιχείου με χρωστική την  $[\text{Cu}(\mathbf{48})(\mathbf{45})]^+$  είναι ίση με  $\eta = 2,35 \%$  (υπό τις ίδιες συνθήκες για την πρότυπη χρωστική N719,  $\eta = 7,29 \%$ ) [30]. Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των ετεροληπτικών συμπλόκων  $[\text{Cu}(\mathbf{48})(L_{\text{anchor}})]^+$  και  $[\text{Cu}(\mathbf{49})(L_{\text{anchor}})]^+$ , όπου  $L_{\text{anchor}} = \mathbf{44}, \mathbf{45}, \mathbf{46}$  (Εικόνα 29) έχουν προβλεφθεί και με θεωρητικούς υπολογισμούς (DFT). Με την βοήθεια των τελευταίων κατέστη δυνατή και η απόδοση των ταινιών σε συγκεκριμένες

ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις καθώς και η συνεισφορά και ο ρόλος των HOMO και LUMO τροχιακών. Για τα σύμπλοκα  $[\text{Cu}(\mathbf{49})(\mathbf{45})]^+$  και  $[\text{Cu}(\mathbf{49})(\mathbf{46})]^+$  η μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη συνεισφέρει σημαντικά στις παρατηρούμενες απορροφήσεις, σε αντίθεση με το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\mathbf{49})(\mathbf{44})]^+$  όπου η μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη **44** γίνεται με δυσκολία, οπότε και η απόδοση της αντίστοιχης ηλιακής κυψέλης είναι χαμηλή. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί για το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\mathbf{48})(\mathbf{45})]^+$  υποδεικνύουν ότι τα τροχιακά LUMO ανήκουν κυρίως στην ομάδα σύνδεσης **45**, όπως απαιτείται για την αποτελεσματική έγχυση των ηλεκτρονίων. Συνεπώς το σύμπλοκο είναι το πλέον κατάλληλο για χρήση ως χρωστική. Ο τροχιακός χαρακτήρας των HOMO των συμπλόκων  $[\text{Cu}(\mathbf{48})(\mathbf{45})]^+$  και  $[\text{Cu}(\mathbf{48})(\mathbf{46})]^+$  (κυριαρχούν τροχιακά του υποκαταστάτη **48**) υποδηλώνει ότι η παρουσία του **48** βελτιώνει την απόδοση της χρωστικής ελαχιστοποιώντας την μεταφορά φορτίου από τον ημιαγωγό πίσω στον ευαισθητοποιητή [70].



Εικόνα 30 - Υποκαταστάτες **48** και **49**.

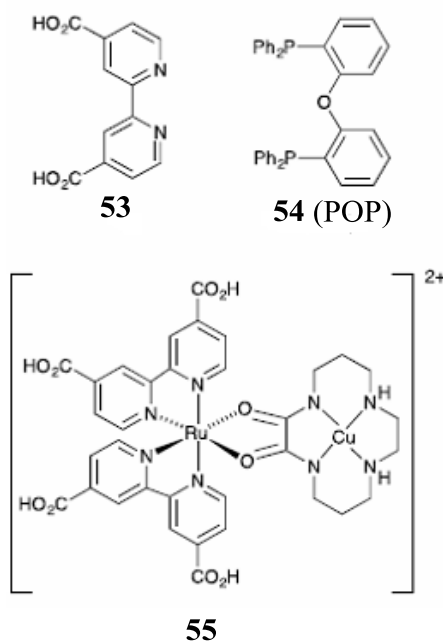
Χρωστικές με βάση ετεροληπτικά σύμπλοκα χαλκού (I) με υποκαταστάτες που περιλαμβάνουν μονάδες τριφαινυλαμίνης (Εικόνα 31) παρουσιάζουν επίσης σχετικά καλές αποδόσεις. Η μεγαλύτερη έχει καταγραφεί για το σύμπλοκο **50** ( $\eta = 2,37\%$ ) [71]. Ο σχεδιασμός και η σύνθεση χρωστικών αυτού του τύπου έχουν βασιστεί σε σχετικές μελέτες του συμπλόκου **51** της Εικόνας 31.



**Εικόνα 31** - Υποκαταστάτες πρώτης και δεύτερης γενιάς μεταφοράς οπών και δομή τριών αποδοτικών συμπλόκων χαλκού (I) (**50** – **52**) [30].

Ο ογκώδης υποκαταστάτης ενσωματώνει μια ομάδα φαινοθειαζίνης, η οποία μεταφέρει ταχύτατα ένα ηλεκτρόνιο στο ιόν χαλκού (II) που παράγεται μετά την έγχυση των ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να διευκολυνθεί ο διαχωρισμός ηλεκτρονίων – οπών και να μειωθεί η ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης [72]. Το σύμπλοκο **52** (Εικόνα 31) εμφανίζει καλές ιδιότητες ως ευαισθητοποιητής σε ηλιακές κυψέλες [73]. Το φάσμα απορρόφησης του σε μεθανόλη (MeOH) εμφανίζει μια έντονη ταινία σε 310 nm ( $\epsilon = 5,54 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) αποδιδόμενη στην μετάπτωση  $\pi \rightarrow \pi^*$  του υποκαταστάτη και μια ταινία MLCT σε τιμή  $\lambda_{\text{max}}=496 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8033 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Δυστυχώς όμως ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του συμπλόκου είναι πολύ μικρός. Θεωρητικοί υπολογισμοί για το σύμπλοκο **52** φανερώνουν ότι τα HOMO τροχιακά προέρχονται κυρίως από τον χαλκό, ενώ τα LUMO από την διπυριδίνη και τις συνδετικές ομάδες, γεγονός που αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την αποτελεσματική έγχυση ηλεκτρονίων από την διεγερμένη κατάσταση. Οι ηλιακές κυψέλες που χρησιμοποιούν το σύμπλοκο **52** εμφανίζουν σχετικά υψηλή απόδοση ( $\eta = 2,2 \%$ ,  $V_{\text{oc}} = 570 \text{ mV}$ ,  $J_{\text{sc}} = 4,69 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{FF} = 0,788$ ), σε σύγκριση πάντα με την πρότυπη χρωστική N719 ( $\eta = 7,8 \%$ ) [30].





**Εικόνα 32** - Δομές υποκαταστατών **53**, **54** και ετερομεταλλικό σύμπλοκο **55** [74].

Η ένωση  $[\text{Cu}(\mathbf{53})(\mathbf{54})]^+$  (Εικόνα 32) αποτελεί παράδειγμα ετεροληπτικού συμπλόκου Cu(I) τύπου  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{P-P})]$ , όπου N-N=υποκαταστάτης τύπου διμίνης και P-P=φωσφίνη. Ο υποκαταστάτης **54** είναι ογκώδης και γεωμετρικά άκαμπτος, επιτρέποντας έτσι την σύνδεση της διπυριδίνης **53** με το ιόν χαλκού (I). Διάλυμα του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\mathbf{53})(\mathbf{54})][\text{BF}_4]$  σε ακετονιτρίλιο εμφανίζει μια ισχυρή απορρόφηση τύπου  $\pi \rightarrow \pi^*$  σε τιμή  $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$  και μια ασθενέστερη (ταινία μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT)) σε τιμή  $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$ . Κατά τη χρήση του ως φωτοευαίσθητοποιητή δυστυχώς καταγράφηκε πολύ χαμηλή απόδοση ( $\eta \sim 0.05\%$ ). Έχουν αναφερθεί και ετερομεταλλικές χρωστικές που περιέχουν χαλκό (**55**, Εικόνα 32). Το ετερομεταλλικό σύμπλοκο **55** απορροφά ισχυρά στην ορατή περιοχή (με  $\lambda_{\text{max}} = 562 \text{ nm}$  και  $\epsilon_{\text{max}} = 22200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Για τις αντίστοιχες ηλιακές κυψέλες καταγράφεται απόδοση  $\eta = 2,55 \%$  ( $V_{\text{oc}} = 608 \text{ mV}$ ,  $J_{\text{sc}} = 5,84 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{FF} = 0,72$ ) [74]. Σύμπλοκα Cu(II)- 2,2'-διπυριδίνης δεν πλεονεκτούν σε σχέση με τις υπόλοιπες χρωστικές χαλκού (I) [75].

Οι μέχρι σήμερα μελέτες σχετικά με την χρήση συμπλόκων Cu(I) ως φωτοευαισθητοποιητών για φωτοβολταϊκά ή και άλλες εφαρμογές, έχουν υποδείξει ότι είναι δυνατόν να αντικαταστήσουν τα αντίστοιχα του Ru υπό ορισμένες προϋποθέσεις. Οι παράμετροι που καθορίζουν την αποτελεσματικότητά τους βρίσκονται υπό συνεχή βελτιστοποίηση τα τελευταία επτά χρόνια σε αντίθεση με τις αντίστοιχες ενώσεις Ru που μελετώνται πάνω από δυο δεκαετίες και έχουν φτάσει ήδη στο μέγιστο της απόδοσής τους. Μένει να αποδειχθεί στο μέλλον κατά πόσο είναι εφικτή η πλήρης αντικατάσταση των τοξικών και δαπανηρών συμπλόκων Ru από τα αντίστοιχα σύμπλοκα Cu.

### 3. ΤΡΙΤΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Σκοπός.

Όπως αναφέρθηκε, μεγαλύτερες αποδόσεις ηλιακών κυψελών τύπου Gratzel μετρήθηκαν με την χρήση συμπλόκων ρουθηνίου ως φωτοευαισθητοποιητών. Παρόλα αυτά, μειονεκτήματα όπως η μικρή φυσική αφθονία, το υψηλό κόστος και η τοξικότητα καθιστούν αναγκαία την αντικατάστασή του. Ο χαλκός, όπως είναι γνωστό, είναι μη-τοξικό μέταλλο, υπάρχει σε αφθονία στη φύση και παρουσιάζει παραπλήσιες με το Ru φωτοφυσικές ιδιότητες. Για τους παραπάνω λόγους πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη αντίστοιχων συμπλόκων του ιόντος Cu(I). Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή η εφαρμογή συμπλόκων χαλκού(I) στις DSSCs ξεκίνησε το 2008 και σήμερα βρίσκεται σε εξέλιξη, γεγονός που μας οδήγησε να επιλέξουμε το συγκεκριμένο μέταλλο για την σύνθεση των συμπλόκων της παρούσας διατριβής.

Επιπρόσθετα, η βιβλιογραφική μας αναζήτηση υπέδειξε ότι σύμπλοκα Cu(I) τύπου  $[Cu(L)_2]^+$  (L = 6,6'-διυποκατεστημένα 2,2'-διπυριδύλια) εμφανίζουν ευρεία απορρόφηση στην ορατή περιοχή του φάσματος. Τόσο η θέση των ταινιών απορρόφησης όσο και ο συντελεστής ε (σημαντικές παράμετροι όσον αφορά την καταλληλότητα των συμπλόκων για χρήση ως φωτοευαισθητοποιητές) αναμένεται να συναρτώνται από την παρουσία εκτεταμένης συζυγίας η οποία μπορεί να επιτευχθεί με την παρουσία αρωματικών δακτυλίων σε κατάλληλες θέσεις του 2-2' διπυριδυλίου. Οι περισσότερες μελέτες αφορούν σύμπλοκα με αρωματική υποκατάσταση στις θέσεις 4,4', ενώ η αντίστοιχη υποκατάσταση στις θέσεις 6-6' δεν έχει μελετηθεί επαρκώς. Ξεκινώντας λοιπόν την ερευνητική μας προσπάθεια σε αυτό το πεδίο αποφασίστηκε η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των ιδιοτήτων συμπλόκων του παραπάνω τύπου, με υποκαταστάτες τετραυποκατεστημένα (4,4', 6,6') διπυριδύλια, L1 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη, L2 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη και L3 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>**

### **Πειραματικό μέρος**

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Αντιδραστήρια.

Όλα τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των υποκαταστατών και των συμπλόκων και οι διαλύτες (δευτεριωμένοι και μη) είναι του εμπορίου υψηλού βαθμού καθαρότητας ( $\geq 99\%$ ).

Συγκεκριμένα, από την εταιρία Aldrich προμηθεύτηκαν: πυριδίνη, πιπεριδίνη, μεθανόλη (MeOH), αιθανόλη (EtOH), χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ), διχλωρομεθάνιο (DCM), ακετονιτρίλιο ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), διμεθυλοσουλφοξείδιο (dmsο), διαιθυλαιθέρας ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 2,3-butanedione, οξικό αμμώνιο ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) και το άλας  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ . Από την εταιρία Alfa Aesar αγοράστηκαν τα 2-acetylthiophene ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{OS}$ ) και 2-acetylfuran ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ). Το οξικό οξύ και οι ενώσεις methyl-(4-formylbenzoate), 2-bromo-4'-methyl-acetophenone προμηθεύτηκαν από την εταιρία Merck. Τέλος η ακετόνη αγοράστηκε από την εταιρία Fisher Scientific, ενώ το ιώδιο ( $\text{I}_2$ ) από την εταιρία Riedel de Haen.

Όλοι οι οργανικοί διαλύτες ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας (pro-analysis) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

### 2.2 Φυσικές μετρήσεις και μέθοδοι.

Για τις μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC) χρησιμοποιήθηκαν όργανα Bruker Avance 250, 400 και 500 MHz (συχνότητα συντονισμού πρωτονίου). Η θερμοκρασία λήψης των φασμάτων NMR ήταν σταθερή (298 K). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε  $\text{CDCl}_3$ .

Τα φάσματα μάζας λήφθηκαν σε φασματόμετρο τύπου Agilent Technology LC/MS Ion-Trap SL με τις τεχνικές Electrospray Ionization (ESI) και υψηλής ανάλυσης, orbit trap, σε αραιά ( $10^{-5}$  M) διαλύματα μεθαλόνης – 0,1 % μυρμηγκικού οξέος (υποκαταστάτες) ή ακετόνης:μεθανόλης 8:2 (σύμπλοκα). Για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και την εξαγωγή των θεωρητικών φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Xcalibur 2.1.0.

Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X σε μονοκρυστάλλους: Τα δεδομένα συλλέχθηκαν σε ένα Xcalibur III – Oxford Diffraction περιθλασίμετρο ακτίνων X μονοκρυστάλλων σε θερμοκρασία 100 K (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου).

Το περιθλασίμετρο αυτό περιλαμβάνει CCD ανιχνευτή και μονοχρωμάτορα γραφίτη, ο οποίος χρησιμοποιεί ακτινοβολία MoK $\alpha$  ( $\lambda=0.71073\text{\AA}$ ). Η αναγωγή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων (data reduction) έγινε χρησιμοποιώντας λογισμικό Crys Alis της Oxford Diffraction [76]. Οι κρυσταλλικές δομές επιλύθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS-97, ενώ η βελτιστοποίηση (refinement) των δομών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXL-9 [77]. Η αναπαράσταση της δομής πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των προγραμμάτων Diamond και Mercury [78].

Τα IR φάσματα όλων των ενώσεων στην περιοχή 4000 – 370  $\text{cm}^{-1}$  ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Spectrum GX ή Perkin Elmer Spectrum BX II με την μορφή δισκίου KBr (4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ) στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Τα ηλεκτρονικά φάσματα υπεριώδους-ορατού στην περιοχή 800 – 200 nm ελήφθησαν σε χλωροφόρμιο (εύρος συγκεντρώσεων  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  M) με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης Shimadzu UVPC 2401, σε κυψελίδες χαλαζία οπτικής διαδρομής 1 cm. Για την λήψη των φασμάτων στην στερεά φάση χρησιμοποιήθηκαν καλά κονιοποιημένες στερεές ουσίες οι οποίες τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια BaSO $_4$  (τυφλό) με ελαφρά πίεση.

### 2.3 Σύνθεση υποκαταστατών και συμπλόκων.

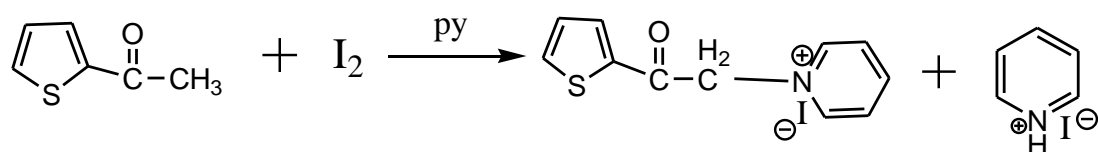
#### 2.3.1 Σύνθεση υποκαταστατών.

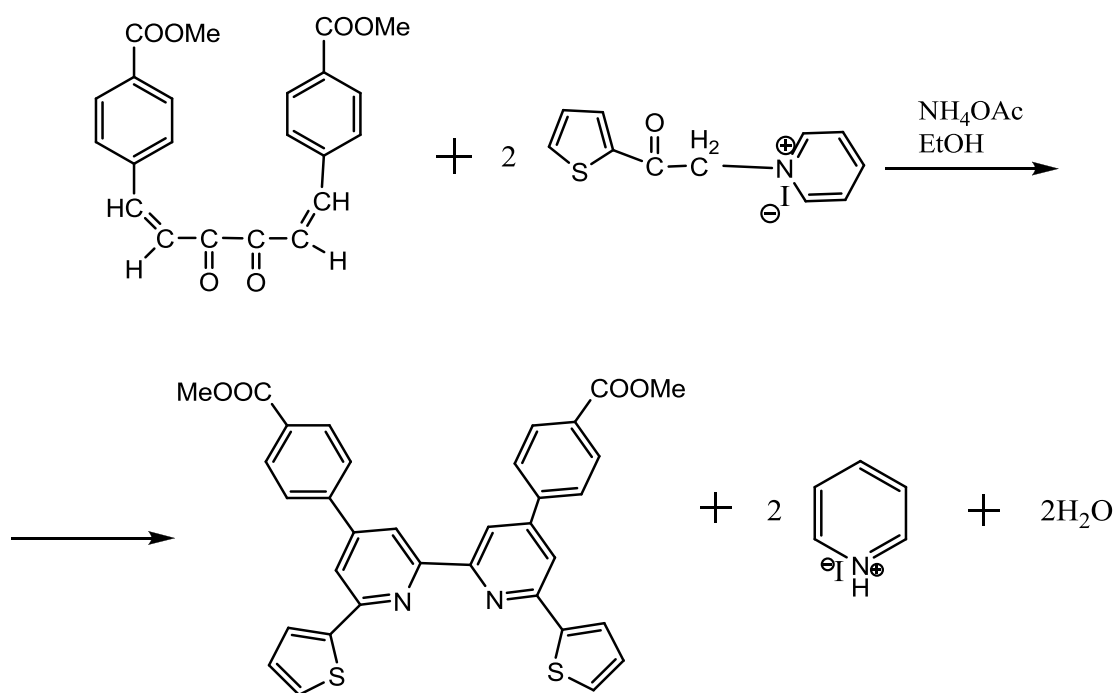
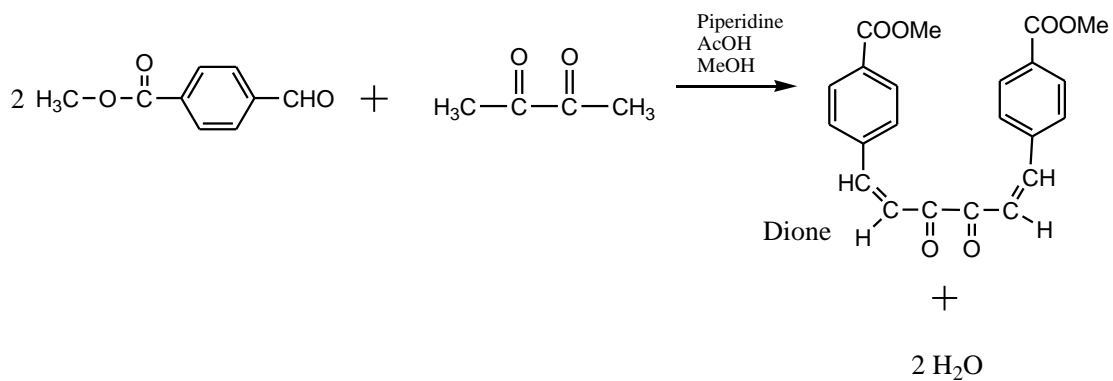
##### 2.3.1.1 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L1).

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια, σύμφωνα με γνωστές βιβλιογραφικές μεθόδους [79, 80]. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάστηκε το άλας πυριδίνης 1-[2-oxo-2-(2-thienyl)ethyl]pyridinium iodide με την ακόλουθη πειραματική πορεία: Σε σφαιρική φιάλη 100 mL προστέθηκαν 4,32 mL 2-acetylthiophene (40 mmol), 10 g I $_2$  (40 mmol) και 50 mL πυριδίνης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για τρεις ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με πυριδίνη μέχρις ότου τα διηθήματα να είναι άχρωμα (απομάκρυνση I $_2$ ). Μετά από έκπλυση του στερεού με διαιθυλαιθέρα και ξήρανση υπό κενό αυτό ανακρυσταλλώνεται σε αιθανόλη (στερεό χρυσοκίτρινου

χρώματος). Ακολουθεί διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις με μικρές ποσότητες αιθανόλης, ξήρανση και ζύγιση ( $m = 1,93 \text{ g}$ , απόδοση 14,6 %). Στο δεύτερο στάδιο παρασκευάστηκε η διόνη 1,6-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-έξα-1,5-διεν-3,4-διόνη (dione), ακολουθώντας την εξής πειραματική πορεία: Σε σφαιρική φιάλη 100 mL προστέθηκαν κατά σειρά 3,1 g methyl-(4-formylbenzoate) (18 mmol), 0,8 mL 2,3-butanedione (9.1 mmol), 1 mL πιπεριδίνης, 0,6 mL οξικού οξέος και 30 mL μεθανόλης. Το μείγμα θερμαίνεται με επαναροή (reflux) για έξι ώρες. Στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου, διηθείται υπό κενό και εκπλένεται με μεθανόλη. Το στερεό πορτοκαλοκίτρινου χρώματος ξηραίνεται υπό κενό και ζυγίζεται ( $m = 0,549 \text{ g}$ , απόδοση 15,9 % ως προς 2,3-butanedione). Στο τρίτο και τελικό στάδιο, σε σφαιρική φιάλη 100 mL προστέθηκαν 0,38 g διόνης (1 mmol), 0,66 g πυριδινικού άλατος (2 mmol), 2 g οξικού αμμωνίου ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) (26 mmol) και 50 mL αιθανόλης. Το μείγμα θερμαίνεται με επαναροή (reflux) για δώδεκα ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με αιθανόλη. Μετά από έκπλυση του στερεού με διαιθυλαιθέρα και ξήρανση υπό κενό αυτό ζυγίζεται ( $m = 0,1452 \text{ g}$ , απόδοση 24,6% ως προς διόνη). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η καθαρότητα των ενδιαμέσων προϊόντων (πυριδινικού άλατος και διόνης) όσο και του τελικού προϊόντος, υποκαταστάτης **L1** (4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη), ελέγχθηκε με την βοήθεια φασματοσκοπίας  $^1\text{H-NMR}$  σε διαλύτη  $\text{dmsO-d}_6$  για τα δυο πρώτα και σε  $\text{CDCl}_3$  για τον υποκαταστάτη. Όσον αφορά το φάσμα του τελικού προϊόντος, υποκαταστάτης **L1** (4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη), θα γίνει σχετική μνεία στην επόμενη ενότητα.

### ΑΝΤΙΑΡΑΣΕΙΣ:





**L1**

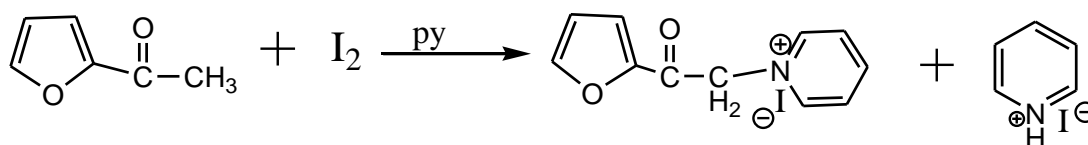
### 2.3.1.2 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L2).

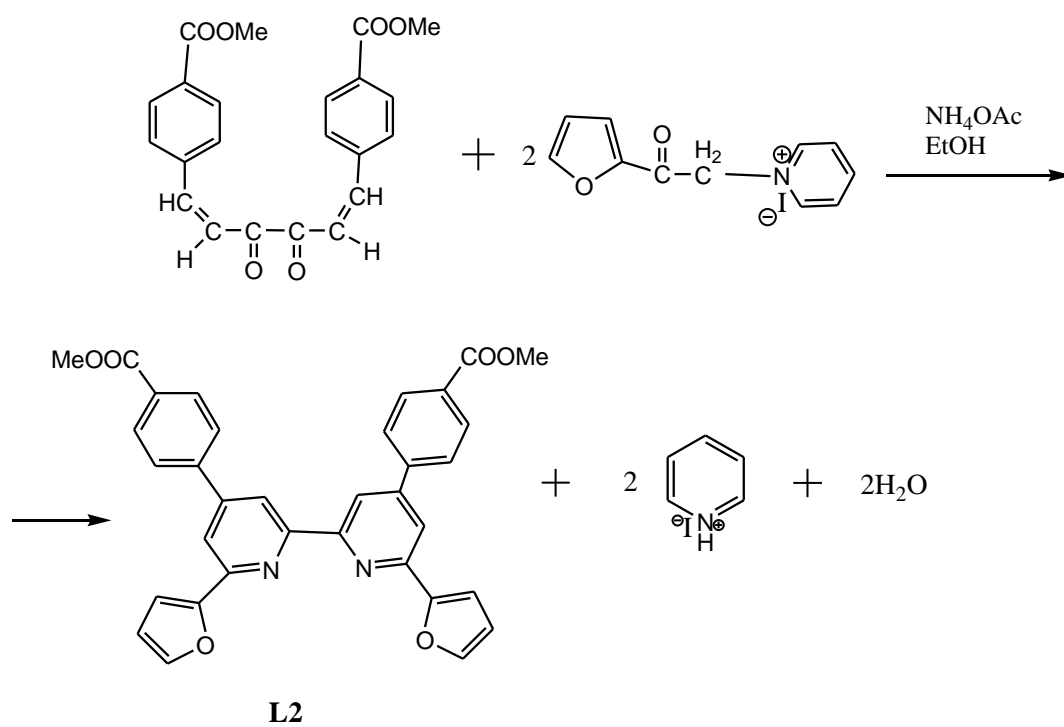
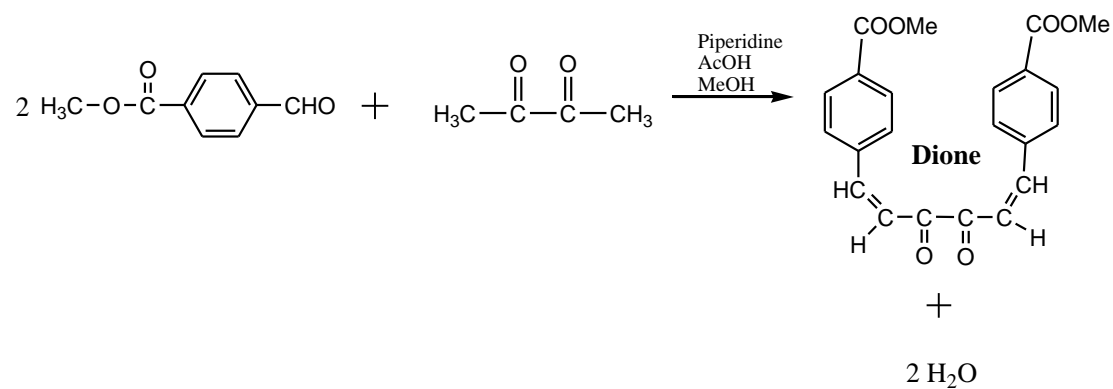
Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια, σύμφωνα με γνωστές βιβλιογραφικές μεθόδους [80, 81]. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάστηκε το άλας πυριδίνης 1-[2-οξο-2-(2-φούρυλ)εθύλ]πυριδίνιου ιωδίδιο με την ακόλουθη πειραματική πορεία: Σε σφαιρική φιάλη 100mL προστέθηκαν 4,01 mL 2-ακετυλφουράνιο (40 mmol), 10 g I<sub>2</sub> (40 mmol) και 50 mL πυριδίνης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναροή (reflux)



για τρεις ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με πυριδίνη μέχρις ότου τα διηθήματα να είναι άχρωμα (απομάκρυνση I<sub>2</sub>). Μετά από έκπλυση του στερεού με διαιθυλαιθέρα και ξήρανση υπό κενό αυτό ανακρυσταλλώνεται σε αιθανόλη (στερεό κεραμιδί χρώματος). Ακολουθεί διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις με μικρές ποσότητες αιθανόλης, ξήρανση και ζύγιση (m = 4,624 g, απόδοση 36,7%). Στο δεύτερο στάδιο παρασκευάστηκε η διόνη 1,6-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-έξα-1,5-διεν-3,4-διόνη (dione) ακολουθώντας την πειραματική πορεία που αναφέρθηκε παραπάνω (τμήμα 2.3.1.1). Στο τρίτο και τελικό στάδιο, σε σφαιρική φιάλη 100 mL προστέθηκαν 0,38 g διόνης (1 mmol), 0,63 g του πυριδινικού άλατος (2 mmol), 2 g οξικού αμμωνίου (NH<sub>4</sub>OAc) (26 mmol) και 50 mL αιθανόλης. Το μείγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για δώδεκα ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με αιθανόλη. Μετά από έκπλυση του στερεού με διαιθυλαιθέρα και ξήρανση υπό κενό αυτό ζυγίζεται (m = 0,1973 g, απόδοση 35,4% ως προς διόνη). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η καθαρότητα των ενδιάμεσων προϊόντων όσο και του τελικού προϊόντος, υποκαταστάτης **L2** (4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη), ελέγχθηκε με την βοήθεια φασματοσκοπίας <sup>1</sup>H-NMR σε διαλύτη dmsο-d<sub>6</sub> για τα ενδιάμεσα και CDCl<sub>3</sub> για τον υποκαταστάτη. Όσον αφορά το φάσμα του τελικού προϊόντος, υποκαταστάτης **L2** (4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη), θα γίνει σχετική μνεία στην επόμενη ενότητα.

### ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ:

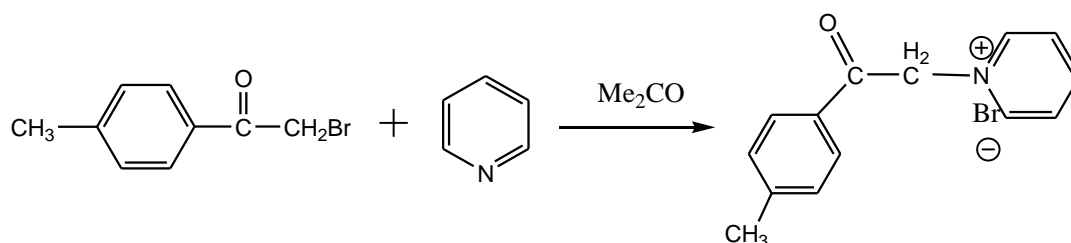


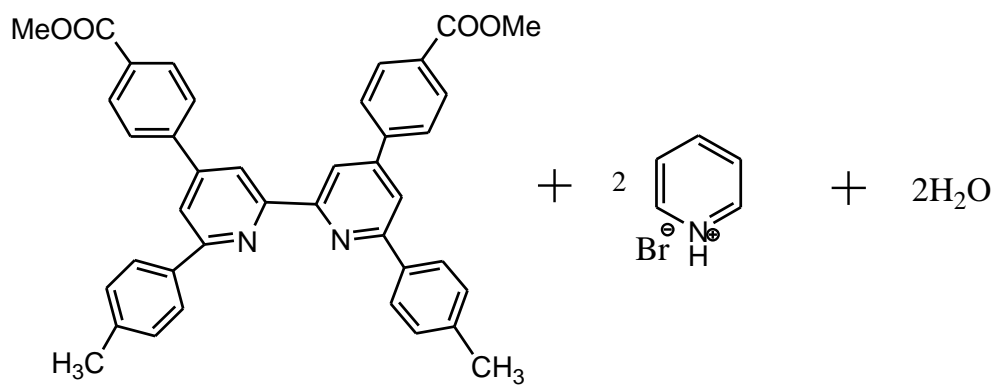
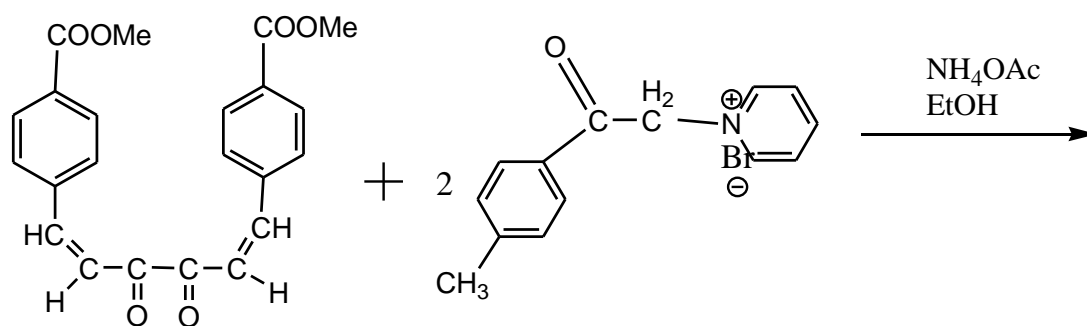
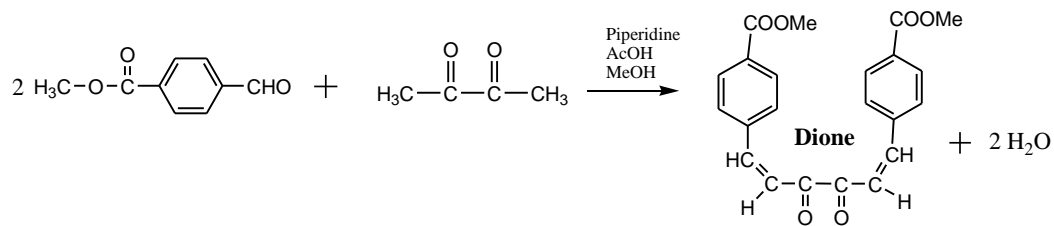


### 2.3.1.3 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L3).

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια, σύμφωνα με δημοσιευμένες μεθόδους [80, 82]. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάστηκε το άλας πυριδίνης 4-methylphenacyl pyridinium bromide με την ακόλουθη πειραματική πορεία: Σε κωνική φιάλη των 25mL προστέθηκαν 0,7 g 2-bromo-4'-methyl-acetophenone (3,3 mmol), 0,244 mL πυριδίνη (3,02 mmol) και 7 mL ακετόνης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για δυο ώρες. Το λευκό στερεό που σχηματίζεται διηθείται υπό κενό και εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα. Ακολουθεί ξήρανση υπό κενό και ζύγιση ( $m = 0,8535$  g, απόδοση 96,7 %). Στο δεύτερο στάδιο παρασκευάστηκε η διόνη 1,6-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-έξα-1,5-διεν-3,4-διόνη (dione) ακολουθώντας την πειραματική πορεία που αναφέρθηκε παραπάνω (τμήμα 2.3.1.1). Στο τρίτο και τελικό στάδιο, σε σφαιρική φιάλη 100mL προστέθηκαν 0,38 g Dione (1 mmol), 0,58 g προϊόν 3 (2 mmol), 2 g οξικού αμμωνίου ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) (26 mmol) και 50 mL αιθανόλης. Το μείγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για δώδεκα ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με αιθανόλη. Μετά από έκπλυση του στερεού με διαιθυλαιθέρα και ξήρανση υπό κενό ( $m = 0,1879$  g, απόδοση 31% ως προς διόνη). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η καθαρότητα των ενδιάμεσων προϊόντων όσο και του τελικού προϊόντος, υποκαταστάτης **L3** (4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη), ελέγχθηκε με την βοήθεια φασματοσκοπίας  $^1\text{H-NMR}$  σε διαλύτη  $\text{dmsO-d}_6$  για τα ενδιάμεσα και  $\text{CDCl}_3$  για τον υποκαταστάτη. Όσον αφορά το φάσμα του τελικού προϊόντος, υποκαταστάτης υποκαταστάτης **L3** (4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη), θα γίνει σχετική μνεία στην επόμενη ενότητα.

### ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ:





**L3**

### 2.3.2 Σύνθεση συμπλόκων.

#### 2.3.2.1 Σύνθεση του συμπλόκου $[Cu(L1)_2]^+[BF_4]^-$ με **L1** = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαινυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαινυλ)-2,2'-διπυριδίνη.

Σε κωνική φιάλη 25mL μεταφέρονται 5 mL απαερωμένου με αργό (Ar) χλωροφορμίου ( $CHCl_3$ ) και 30 mg **L1** (0,05 mmol). Το αρχικά σχηματιζόμενο αιώρημα αναδεύεται μέχρι διαλύσεως του **L1**. Ταυτόχρονα, προετοιμάζεται διάλυμα 7,9 mg  $[Cu(CH_3CN)_4]^+[BF_4]^-$  (0,025 mmol) σε 1 mL ακετονιτριλίου ( $CH_3CN$ ). Ακολούθως, το δεύτερο διάλυμα προστίθεται στο πρώτο και η ανάδευση του κόκκινου χρώματος διαλύματος συνεχίζεται για δύο ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (σχεδόν μέχρι ξηρού) και προστίθεται διαιθυλαιθέρας. Καταβυθίζεται στερεό μαύρου χρώματος το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα, ξηραίνεται υπό κενό και ζυγίζεται ( $m = 23,8$  mg, απόδοση 71,7%).

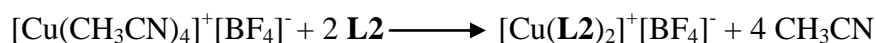
#### **ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ:**



#### 2.3.2.2 Σύνθεση του συμπλόκου $[Cu(L2)_2]^+[BF_4]^-$ με **L2** = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαινυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη.

Σε κωνική φιάλη 25 mL μεταφέρονται 5 mL απαερωμένου με αργό (Ar) χλωροφορμίου ( $CHCl_3$ ) και 30 mg **L2** (0,05mmol). Το αρχικά σχηματιζόμενο αιώρημα αναδεύεται μέχρι διαλύσεως του **L2**. Ταυτόχρονα, προετοιμάζεται διάλυμα 8,5 mg  $[Cu(CH_3CN)_4]^+[BF_4]^-$  (0,027 mmol) σε 1 mL ακετονιτριλίου ( $CH_3CN$ ). Ακολούθως, το δεύτερο διάλυμα προστίθεται στο πρώτο και η ανάδευση του σκούρου κόκκινου χρώματος διαλύματος συνεχίζεται για δύο ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (σχεδόν μέχρι ξηρού) και προστίθεται διαιθυλαιθέρας. Καταβυθίζεται στερεό κόκκινου χρώματος το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα, ξηραίνεται υπό κενό και ζυγίζεται ( $m = 34$  mg, απόδοση 99,6%).

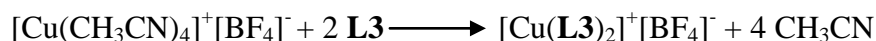
### ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ:



#### 2.3.2.3 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ με $\text{L3} = 4,4'$ -δις(4-καρβοξυμέθυλ-φαινύλ)-6,6'-δις(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη.

Σε κωνική φιάλη των 25 mL μεταφέρονται 5 mL απαερωμένου με αργό (Ar) χλωροφορμίου ( $\text{CHCl}_3$ ) και 30mg **L3** (0,05mmol). Το αρχικά σχηματιζόμενο αιώρημα αναδεύεται μέχρι διαλύσεως του **L3**. Ταυτόχρονα, προετοιμάζεται διάλυμα 7,5 mg  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{BF}_4]^-$  (0,024 mmol) σε 1 mL ακετονιτριλίου ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Ακολούθως, το δεύτερο διάλυμα προστίθεται στο πρώτο και η ανάδευση του πράσινου χρώματος διαλύματος συνεχίζεται για δύο ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (σχεδόν μέχρι ξηρού) και προστίθεται διαιθυλαιθέρας. Καταβυθίζεται στερεό πράσινου χρώματος το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα, ξηραίνεται υπό κενό και ζυγίζεται (m = 31,6 mg, απόδοση 96,8%).

### ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ:



Κατάλληλοι κρύσταλλοι για την επίλυση της δομής αναπτύχθηκαν στην διάρκεια μιας ημέρας σε χλωροφορμικό διάλυμα του στερεού που προκύπτει μετά το πέρας της αντίδρασης, στο οποίο προστέθηκε προσεκτικά διαιθυλαιθέρας (layering).

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα: Μοριακός τύπος:  $\text{Cu}_4\text{O}_{32}\text{C}_{320}\text{H}_{256}\text{N}_{16}$  Τυπικό βάρος: 5091.81  $\text{g mol}^{-1}$ , Κρυσταλλικό σύστημα: Ορθορομβικό, Ομάδα σημείου:  $Pccn$  (56), Παράμετροι κυψελίδας:  $a=7.3665(4) \text{ \AA}$ ,  $b=27.0452(11) \text{ \AA}$ ,  $c=36.3428(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90.000^\circ$ ,  $\beta=90.000^\circ$ ,  $\gamma=90.000^\circ$ , Όγκος κυψελίδας: 7240.52 (57)  $\text{ \AA}^3$ , Πυκνότητα: 1.16769  $\text{g/cm}^3$ ,  $R1=0.0656$  για 5250  $F_o > 4\text{sig}(F_o)$  και 0.0759 για το σύνολο των δεδομένων (6377).

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>**

## **Αποτελέσματα-συζήτηση**

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1 Υποκαταστάτες.

Οι υποκαταστάτες **L1**, **L2** και **L3**, όπου **L1** = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη, **L2** = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη και **L3** = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη συντέθηκαν με γνωστές βιβλιογραφικές μεθόδους [79-82] (σύνθεση ολιγοπυριδινών με την μεθοδολογία Kröhnke) και χαρακτηρίστηκαν με την βοήθεια διάφορων φασματοσκοπικών τεχνικών τόσο σε διάλυμα, όσο και σε στερεά φάση. Συγκεκριμένα, ο χαρακτηρισμός σε διάλυμα έγινε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας HR ESI-MS, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY, TOCSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC) καθώς και φασματοσκοπία ορατού – υπεριώδους, ενώ ο χαρακτηρισμός στη στερεά φάση έλαβε χώρα με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) και ορατού – υπεριώδους.

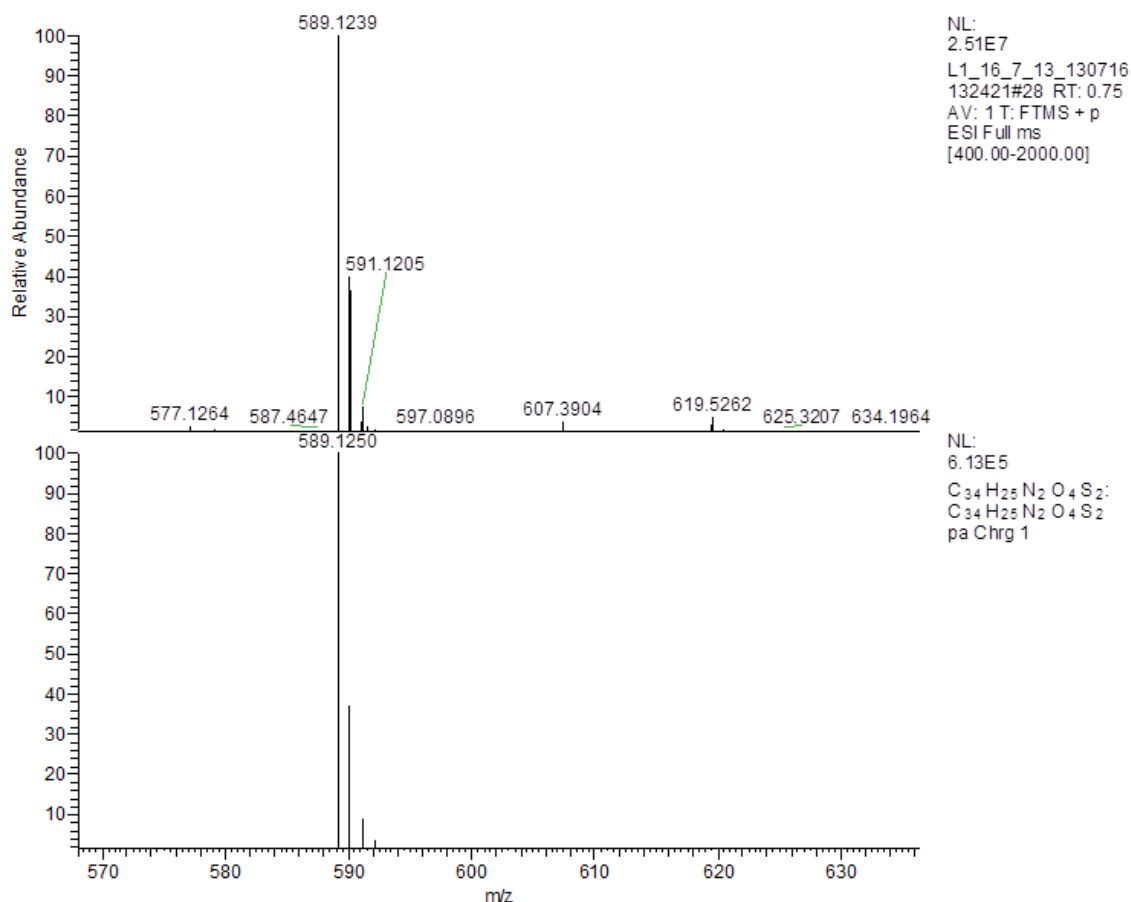
#### 3.1.1 **L1** = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη.

##### 3.1.1.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα.

###### 3.1.1.1.1 HR ESI-MS.

Το φάσμα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) του υποκαταστάτη **L1** (Σχήμα 1) καταγράφηκε σε διάλυμα μεθανόλης που περιείχε 0.1% v/v μυρμηγκικό οξύ ως δότη πρωτονίων. Το κύριο σύμπλεγμα κορυφών εντοπίζεται σε λόγο m/z = 589.1239 amu και αντιστοιχεί στον μοριακό τύπο  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  ( $[\text{L1}+\text{H}^+]^+$ ).

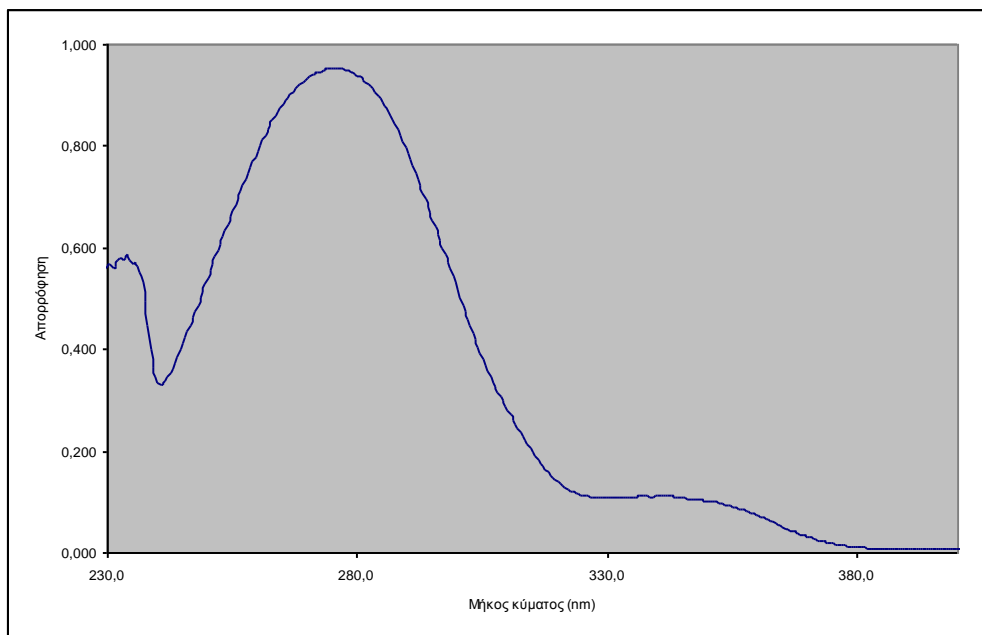




**Σχήμα 1** - Φάσμα HR ESI-MS του υποκαταστάτη L1 (πάνω: πειραματικό, κάτω: θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση τον μοριακό τύπο C<sub>34</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> ([L1+H]<sup>+</sup>).

### 3.1.1.1.2 Φάσμα υπεριώδους.

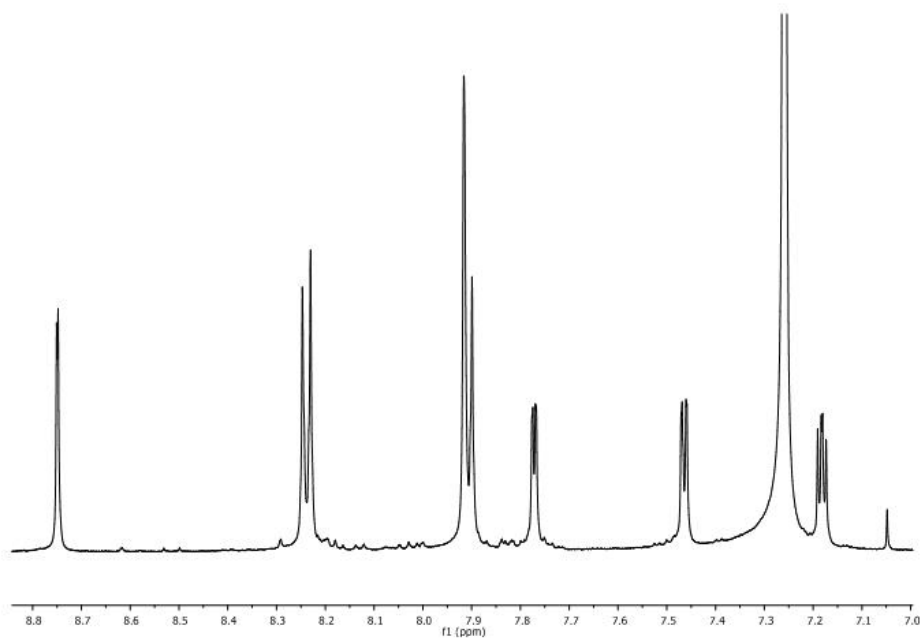
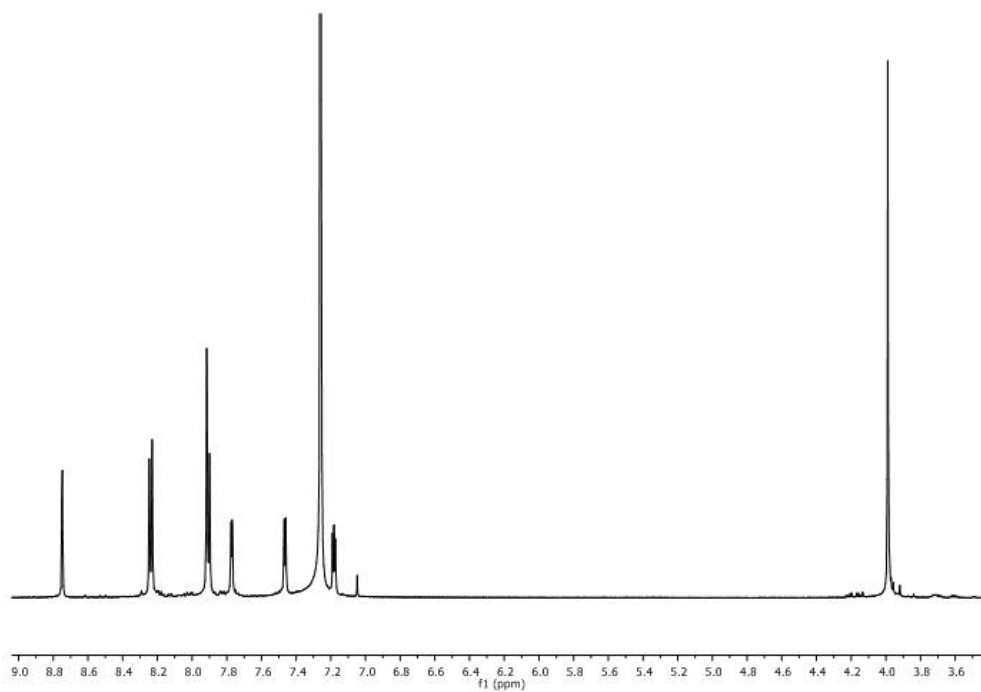
Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη **L1** σε CHCl<sub>3</sub> (Σχήμα 2) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές λ<sub>max</sub> = 276 nm (100200 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) και λ<sub>max</sub> = 345 nm (11365 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) (σε παρένθεση η τιμή του συντελεστή μοριακής απόσβεσης ε). Εξ' αυτών η πρώτη θα μπορούσε να αποδοθεί σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τύπου π→π\* ενώ η δεύτερη σε μεταπτώσεις τύπου n→π\* [83].



**Σχήμα 2** – Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη **L1** σε  $\text{CHCl}_3$  ( $C = 9.51 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ).

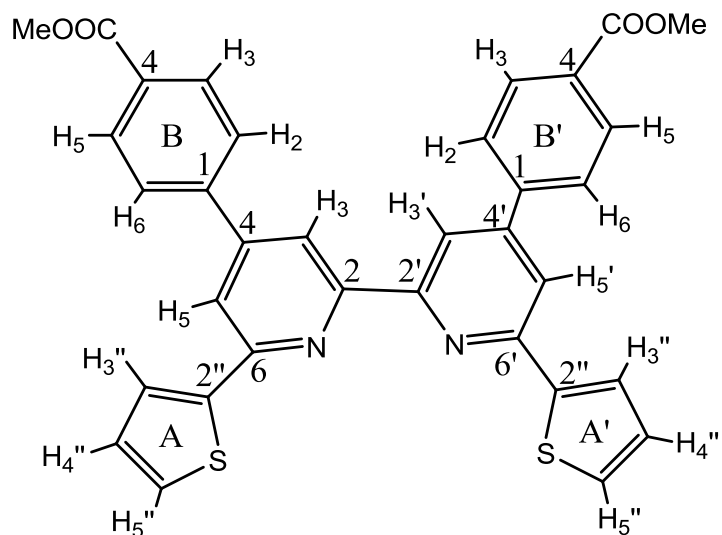
### 3.1.1.1.3) $^1\text{H NMR}$ .

Το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του υποκαταστάτη **L1** καταγράφηκε σε  $\text{CDCl}_3$  (Σχήμα 3). Για τον πλήρη χαρακτηρισμό (Πίνακας I) χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές τιμές [84, 85] σε συνδυασμό με τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ ,  $^1\text{H-}^1\text{H TOCSY}$ ,  $^1\text{H-}^{13}\text{C HSQC}$  και  $^1\text{H-}^{13}\text{C HMBC}$ .



**Σχήμα 3** – Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του υποκαταστάτη **L1** σε  $\text{CDCl}_3$  (πάνω). Αρωματική περιοχή κάτω.

**Πίνακας I** - Δεδομένα ( $\delta$ , ppm)  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR του υποκαταστάτη **L1** σε  $\text{CDCl}_3$ .



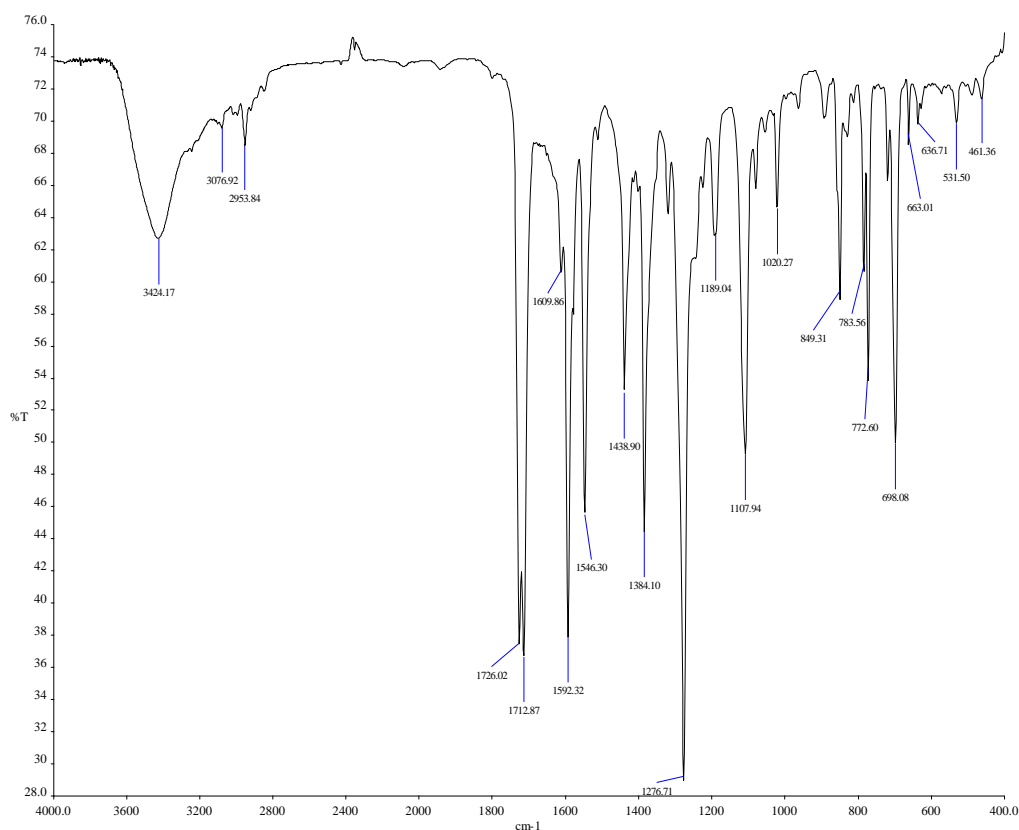
$^1\text{H}$	$\delta$ , ppm
<i>Me</i>	3.99 (6H)
<i>B, B' (phe)</i>	
$\text{H}_{2,6}$	7.90 (4H)
$\text{H}_{3,5}$	8.24 (4H)
<i>bipy</i>	
$\text{H}_{3,3'}$	8.75 (2H)
$\text{H}_{5,5'}$	7.92 (2H)
<i>A, A' (thioph)</i>	
$\text{H}_{3''}$	7.77 (2H)
$\text{H}_{4''}$	7.18 (2H)
$\text{H}_{5''}$	7.46 (2H)

$^{13}\text{C}$	$\delta$ , ppm
<i>Me</i>	52.3
<i>-COO</i>	166.8
<i>B, B' (phe)</i>	
$\text{C}_1$	143.1
$\text{C}_{2,6}$	127.3
$\text{C}_{3,5}$	130.5
$\text{C}_4$	130.6
<i>bipy</i>	
$\text{C}_{2,2'}$	155.9
$\text{C}_{3,3'}$	117.8
$\text{C}_{4,4'}$	149.2
$\text{C}_{5,5'}$	117.0
$\text{C}_{6,6'}$	152.9
<i>A, A' (thioph)</i>	
$\text{C}_{2''}$	144.9
$\text{C}_{3''}$	125.0
$\text{C}_{4''}$	128.2
$\text{C}_{5''}$	128.0

### 3.1.1.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση.

#### 3.1.1.2.1 Φάσμα υπερόθρου.

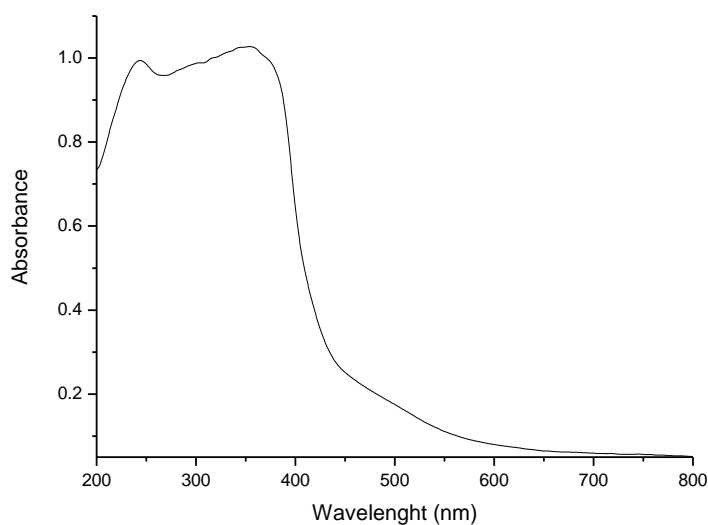
Στο φάσμα IR του υποκαταστάτη **L1** που δίνεται παρακάτω (Σχήμα 4) οι πιο χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης εντοπίζονται σε τιμές κυματάρθμου ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2954, 1592, 1546, (1726 και 1713), 1277, 698 και αποδίδονται στις δονήσεις τάσεων των δεσμών: -C-H (μεθλομάδας), C=N (διπυριδυλικού δακτυλίου), C=C (αρωματικών δακτυλίων), C=O (εστερομάδας), C-O-C (εστερομάδας) και C-S (2''-θειοαφαινυλ) αντίστοιχα [86, 87].



Σχήμα 4 – Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη **L1**.

### 3.1.1.2.2 Φάσμα υπεριώδους.

Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη **L1** στη στερεά φάση (Σχήμα 5) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\max} = 244$  και  $354$  nm των οποίων η απόδοση είναι η ίδια με την περίπτωση του διαλύματος. Εντοπίζονται κάποιες διαφορές μεταξύ των φασμάτων σε διάλυμα και στη στερεά φάση όσον αφορά το μήκος κύματος και την ένταση της απορρόφησης.



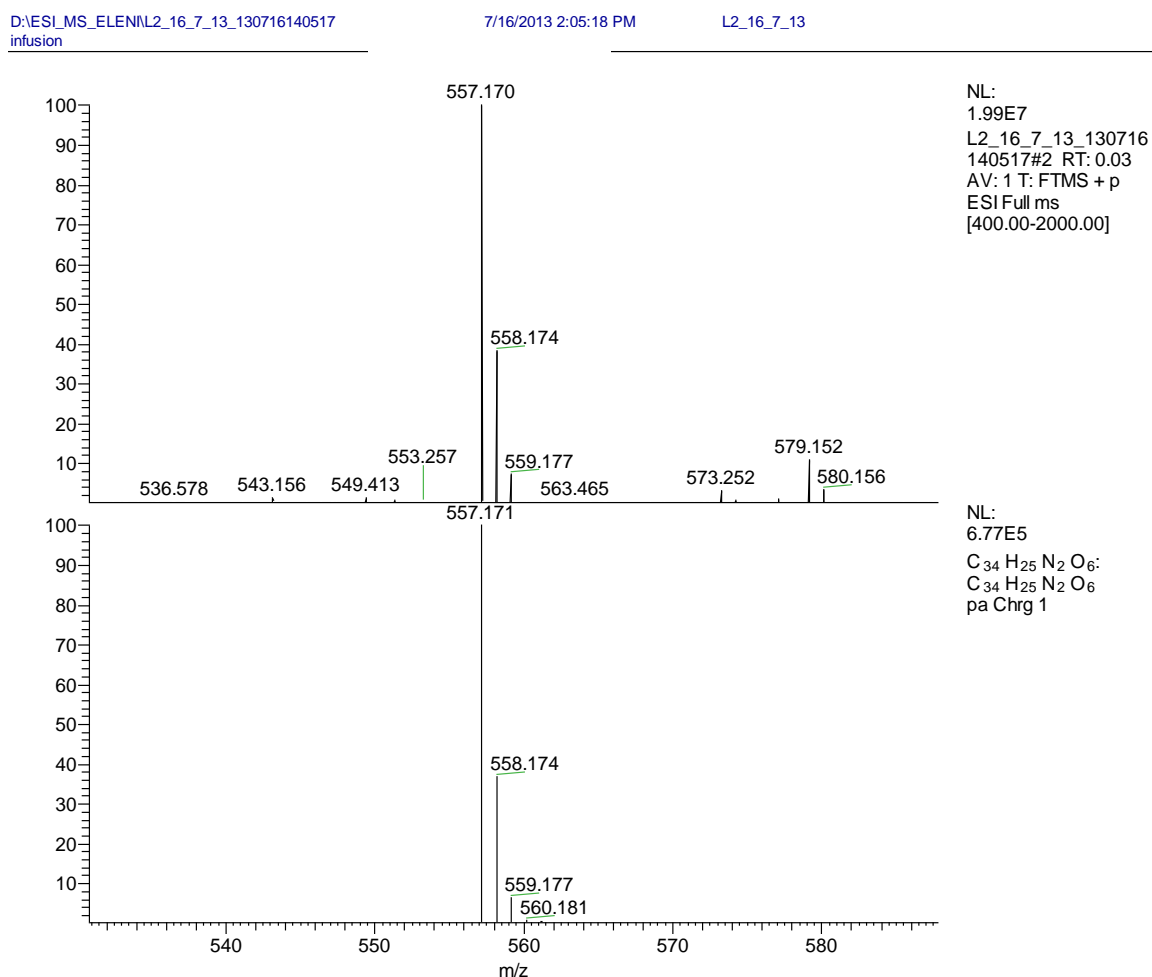
**Σχήμα 5** - Φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη **L1** στη στερεά φάση.

### 3.1.2 L2 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη.

#### 3.1.2.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα.

##### 3.1.2.1.1 HR ESI-MS.

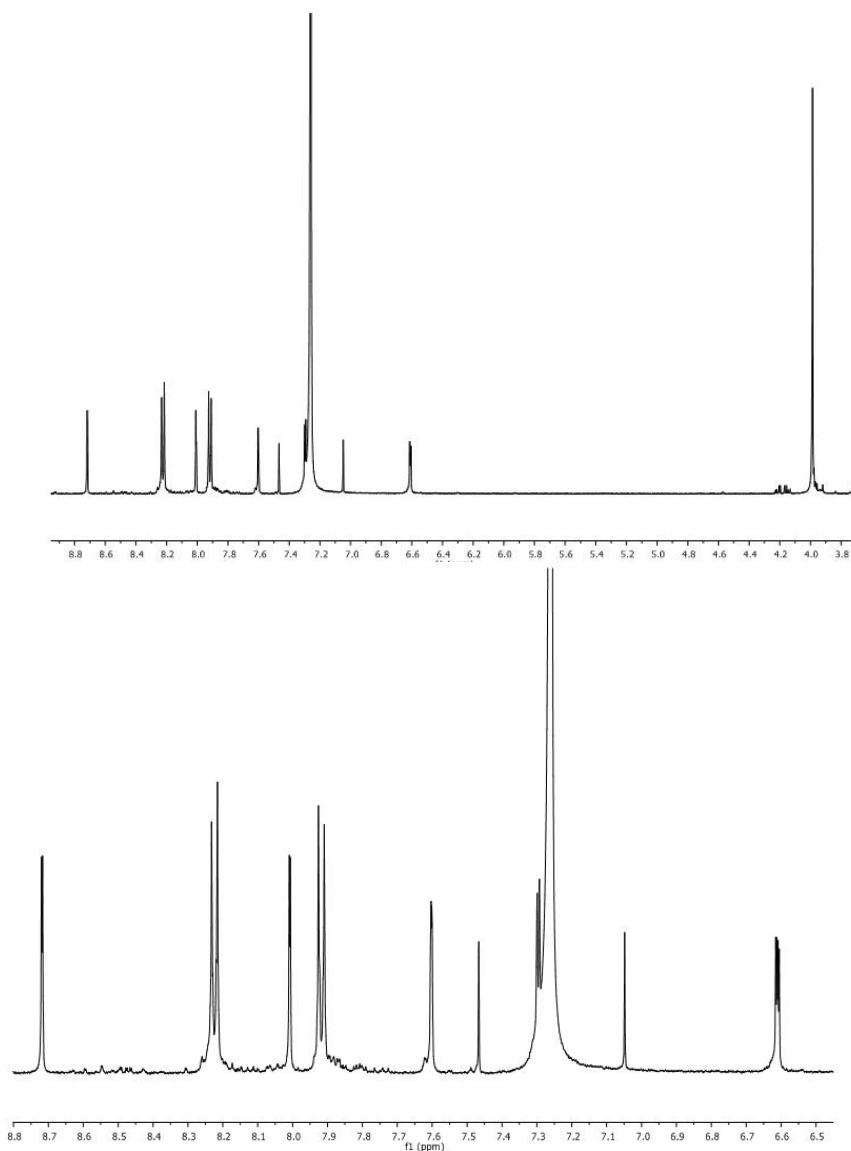
Το φάσμα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) του υποκαταστάτη **L2** (Σχήμα 6) καταγράφηκε σε διάλυμα μεθανόλης που περιείχε 0.1% v/v μυρμηγκικό οξύ ως δότη πρωτονίων. Το κύριο σύμπλεγμα κορυφών εντοπίζεται σε λόγο m/z = 557.170 amu και αντιστοιχεί στον μοριακό τύπο C<sub>34</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ([L2+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>).



**Σχήμα 6** - Φάσμα HR ESI-MS του υποκαταστάτη **L2** (πάνω: πειραματικό, κάτω: θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση τον μοριακό τύπο C<sub>34</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ([L2+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>).

### 3.1.2.1.2 $^1\text{H}$ NMR.

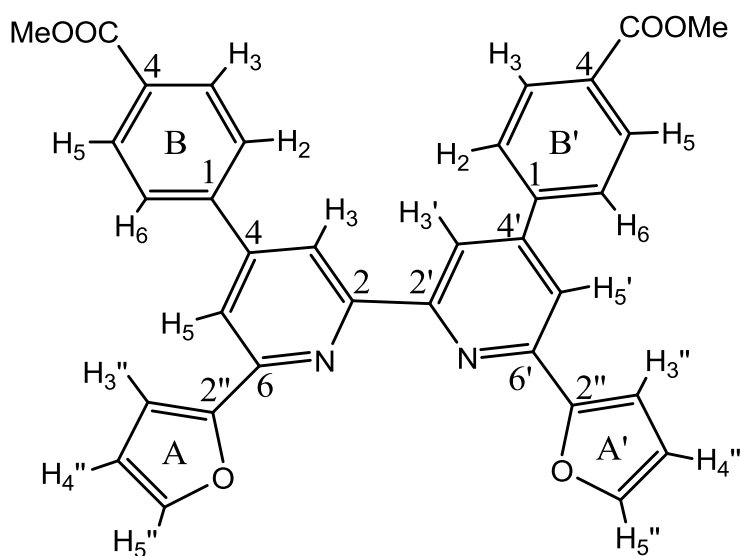
Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του υποκαταστάτη **L2** καταγράφηκε σε  $\text{CDCl}_3$  (Σχήμα 7). Για τον πλήρη χαρακτηρισμό (Πίνακας II) χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές τιμές [84, 88] σε συνδυασμό με τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC και  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC.



**Σχήμα 7** - Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του υποκαταστάτη **L2** σε  $\text{CDCl}_3$  (πάνω). Αρωματική περιοχή κάτω.



Πίνακας II - Δεδομένα ( $\delta$ , ppm)  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR του υποκαταστάτη L2 σε  $\text{CDCl}_3$ .



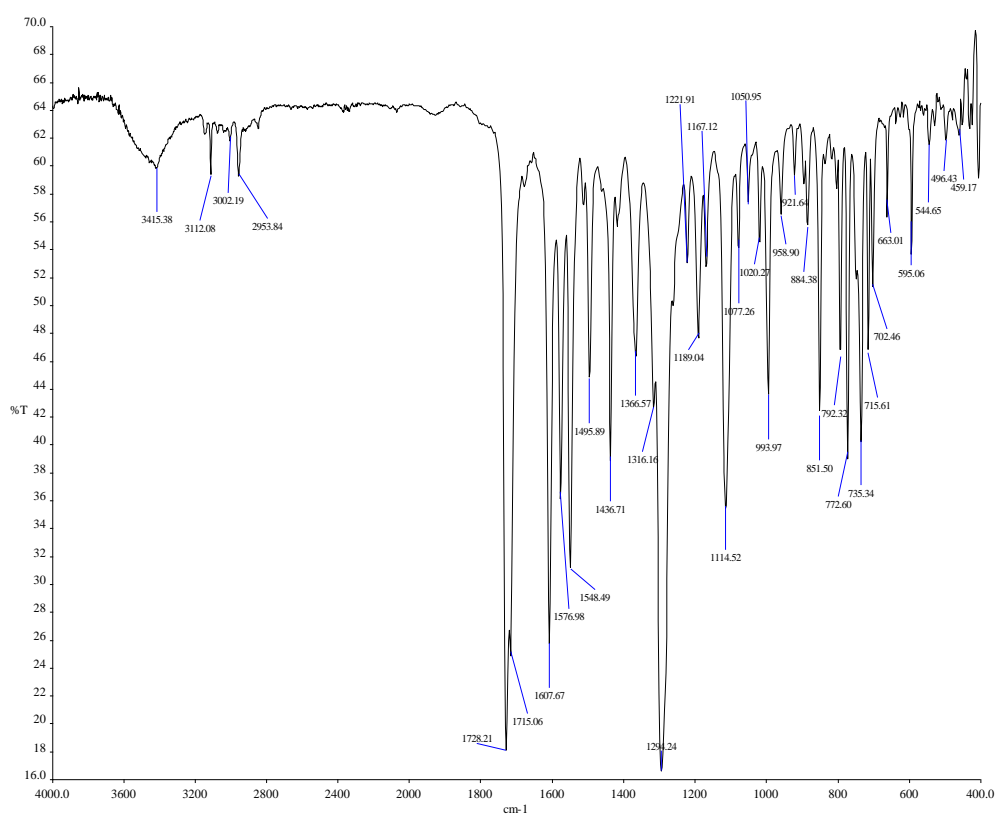
$^1\text{H}$	$\delta$ , ppm
<i>Me</i>	3.99 (6H)
<i>B, B' (phe)</i>	
$\text{H}_{2,6}$	7.92 (4H)
$\text{H}_{3,5}$	8.23 (4H)
<i>bipy</i>	
$\text{H}_{3,3'}$	8.72 (2H)
$\text{H}_{5,5'}$	8.01 (2H)
<i>A, A' (furyl)</i>	
$\text{H}_{3''}$	7.30 (2H)
$\text{H}_{4''}$	6.61 (2H)
$\text{H}_{5''}$	7.60 (2H)

$^{13}\text{C}$	$\delta$ , ppm
<i>Me</i>	52.3
-COO	166.7
<i>B, B' (phe)</i>	
$\text{C}_1$	143.0
$\text{C}_{2,6}$	127.3
$\text{C}_{3,5}$	130.4
$\text{C}_4$	130.6
<i>bipy</i>	
$\text{C}_{2,2'}$	156.4
$\text{C}_{3,3'}$	117.7
$\text{C}_{4,4'}$	149.0
$\text{C}_{5,5'}$	116.7
$\text{C}_{6,6'}$	153.8
<i>A, A' (furyl)</i>	
$\text{C}_{2''}$	153.8
$\text{C}_{3''}$	109.5
$\text{C}_{4''}$	112.2
$\text{C}_{5''}$	143.4

### 3.1.2.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση.

#### 3.1.2.2.1 Φάσμα υπερέθρου.

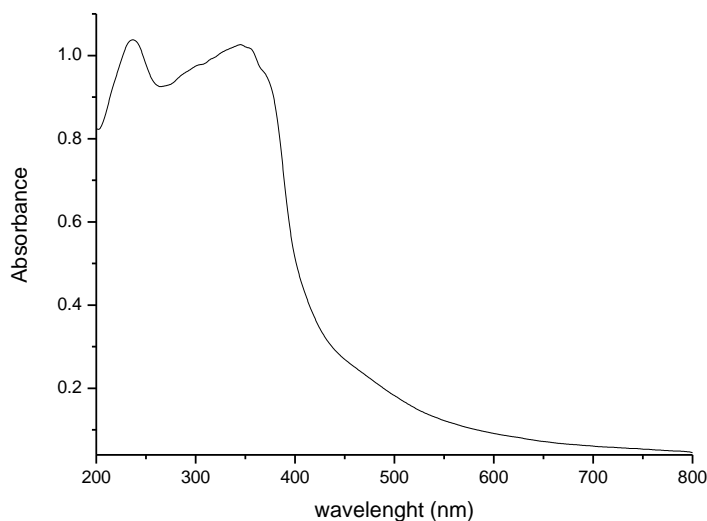
Στο φάσμα IR του υποκαταστάτη **L2** που δίνεται πιο κάτω (Σχήμα 8) οι πιο χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης εντοπίζονται σε τιμές κυματάρθμου ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2954, 1608, 1549, 1728, 1294, 1189 και αποδίδονται στις δονήσεις τάσεων των δεσμών: -C-H (μεθυλομάδας), C=N (διπυριδυλικού δακτυλίου), C=C (αρωματικών δακτυλίων), C=O (εστερομάδας), C-O-C (εστερομάδας) και C-O-C (2''-φούρυλ) αντίστοιχα [86, 89].



**Σχήμα 8** – Το φάσμα υπερέθρου υποκαταστάτη **L2**.

### 3.1.2.2.2 Φάσμα υπεριώδους.

Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη **L2** στη στερεά φάση (Σχήμα 9) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\max} = 237$  και  $345$  nm. Οι ταινίες πιθανότατα αποδίδονται σε μεταπτώσεις τύπου  $\pi \rightarrow \pi^*$  και  $n \rightarrow \pi^*$  αντίστοιχα.



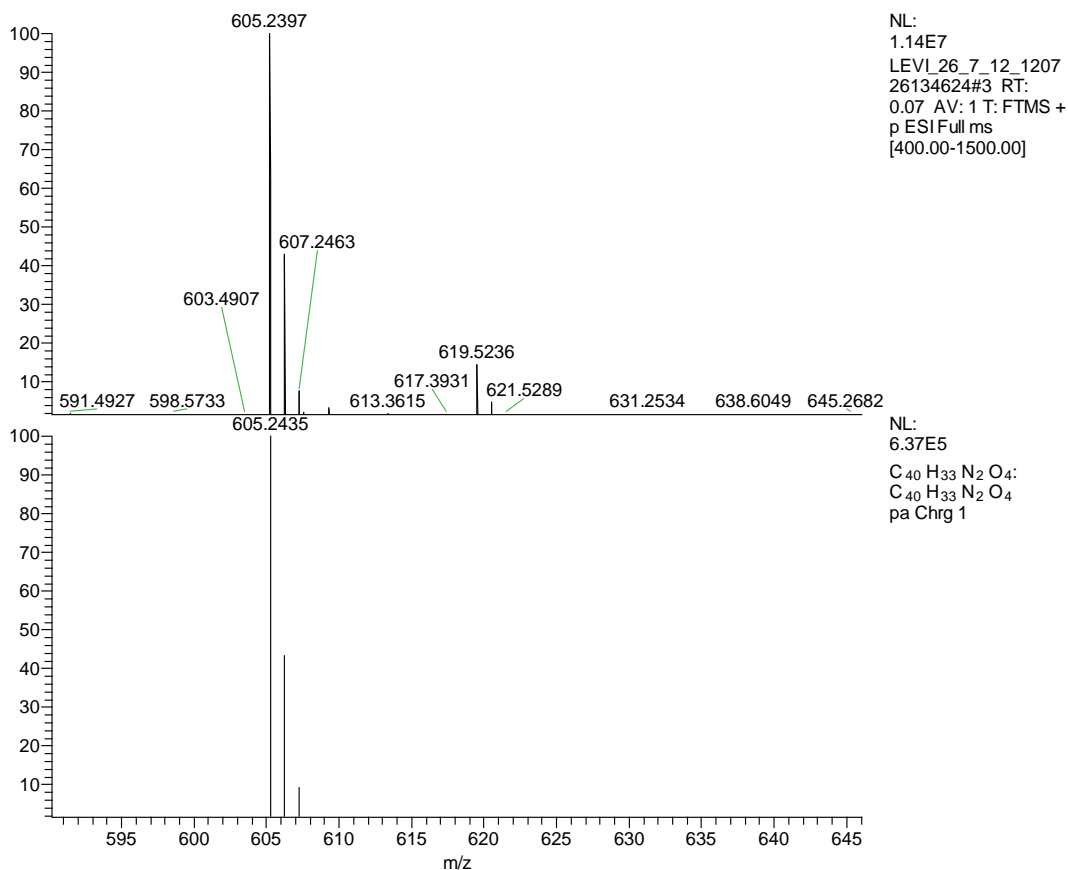
Σχήμα 9 - Φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη **L2** στη στερεά φάση.

### 3.1.3 L3 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη.

#### 3.1.3.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα.

##### 3.1.3.1.1 HR ESI-MS.

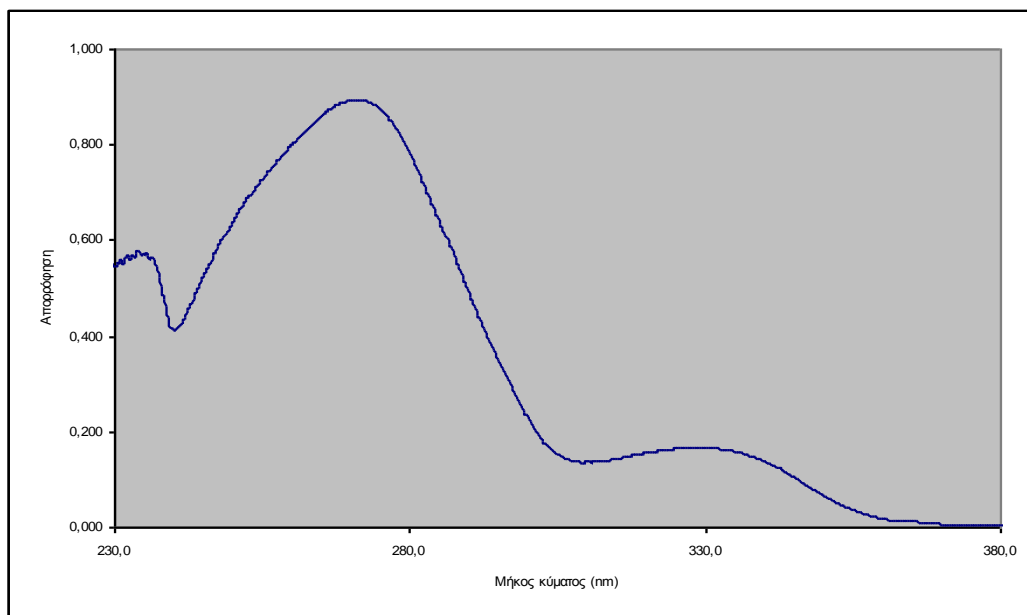
Το φάσμα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) του υποκαταστάτη **L3** (Σχήμα 10) καταγράφηκε σε διάλυμα μεθανόλης που περιείχε 1% v/v μυρμηγκικό οξύ ως δότη πρωτονίων. Το κύριο σύμπλεγμα κορυφών εντοπίζεται σε λόγο  $m/z = 605.2397$  amu και αντιστοιχεί στον μοριακό τύπο  $C_{40}H_{33}N_2O_4$  ( $[L3+H]^+$ ).



**Σχήμα 10** - Φάσμα HR ESI-MS του υποκαταστάτη **L3** (πάνω: πειραματικό, κάτω: θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση τον μοριακό τύπο C<sub>40</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ([L3+H]<sup>+</sup>)).

### 3.1.3.1.2 Φάσμα υπεριώδους.

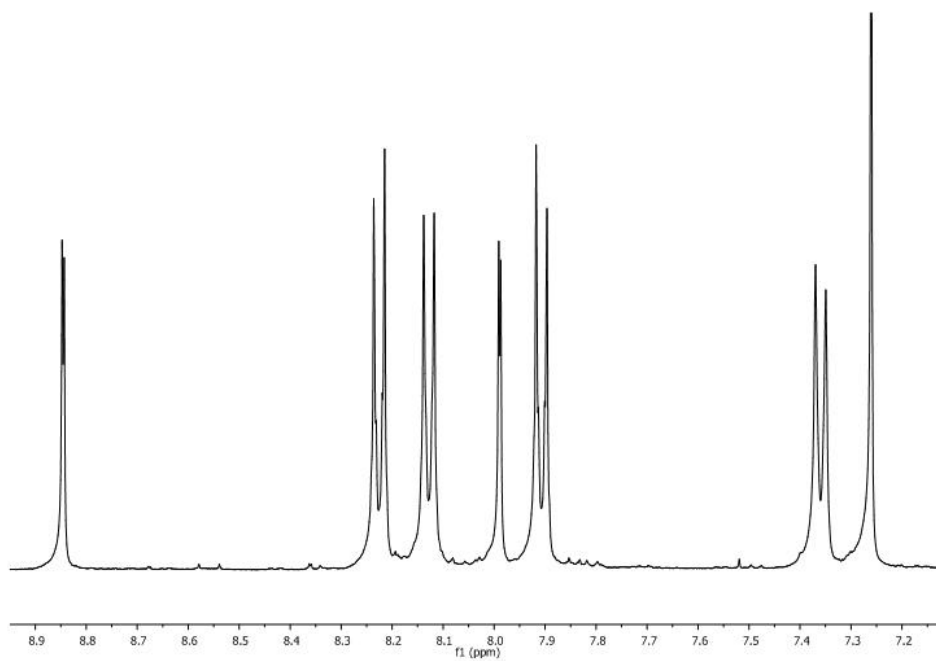
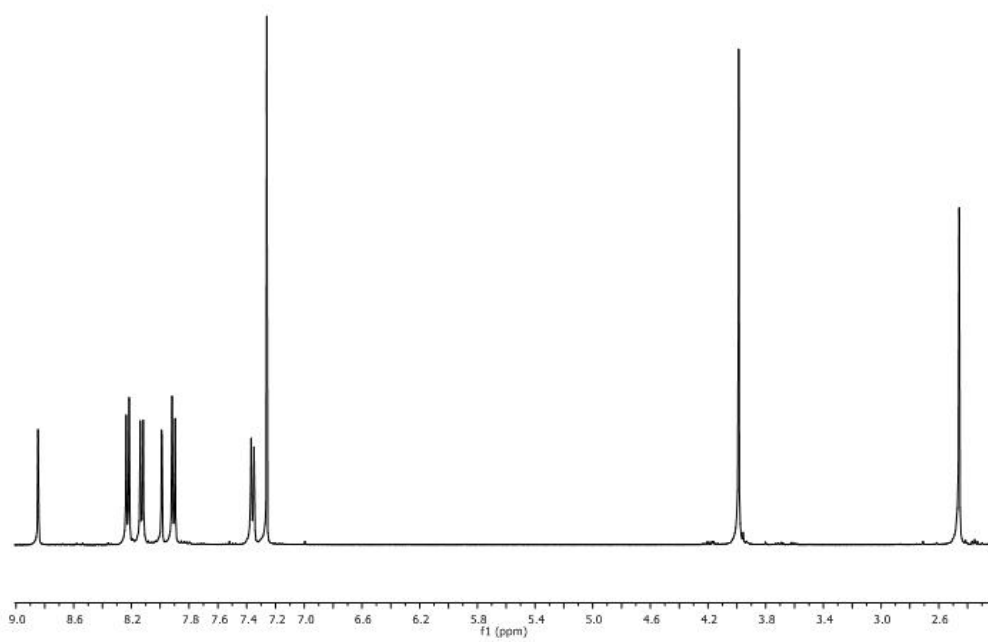
Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη **L3** σε CHCl<sub>3</sub> (Σχήμα 11) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\max} = 273 \text{ nm}$  ( $168181.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) και  $\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$  ( $31368.7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (σε παρένθεση η τιμή του συντελεστή μοριακής απόσβεσης  $\epsilon$ ). Εξ' αυτών η πρώτη θα μπορούσε να αποδοθεί σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τύπου  $\pi \rightarrow \pi^*$  ενώ η δεύτερη σε μεταπτώσεις τύπου  $n \rightarrow \pi^*$  [83].



**Σχήμα 11** – Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη **L3** σε  $\text{CHCl}_3$  ( $C = 5.29 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ).

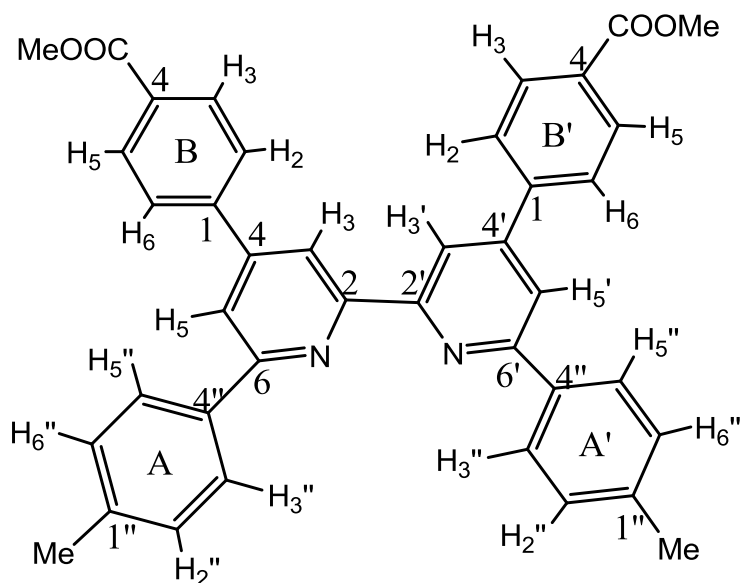
### 3.1.3.1.3 $^1\text{H}$ NMR.

Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του υποκαταστάτη **L3** καταγράφηκε σε  $\text{CDCl}_3$  (Σχήμα 12). Για τον πλήρη χαρακτηρισμό (Πίνακας III) χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές πηγές για τετραϋποκατεστημένα στις θέσεις 4,4', 6,6' 2,2'-διπυριδύλια [90] σε συνδυασμό με τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC και  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC. Το πιο χαρακτηριστικό (όσον αφορά το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR) αυτών των μορίων είναι ο συντονισμός των πρωτονίων 3,3' του 2,2'-διπυριδυλικού δακτυλίου σε χαμηλότερες τιμές πεδίου από τα υπόλοιπα.



**Σχήμα 12** – Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του υποκαταστάτη **L3** σε  $\text{CDCl}_3$  (πάνω). Αρωματική περιοχή κάτω.

**Πίνακας III** - Δεδομένα ( $\delta$ , ppm)  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR του υποκαταστάτη **L3** σε  $\text{CDCl}_3$ .



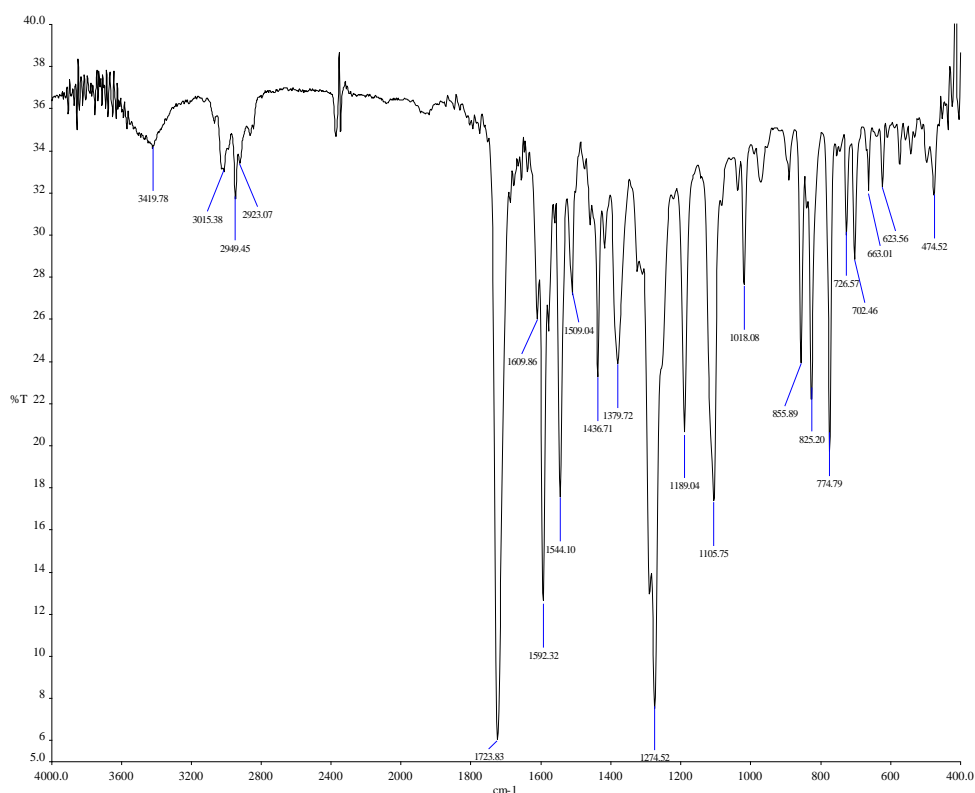
$^1\text{H}$	$\delta$ , ppm
<i>Me</i> ( $\text{COOCH}_3$ )	3.99 (6H)
<i>Me</i> ( $1''$ - $\text{CH}_3$ )	2.46 (6H)
<i>B, B'</i> ( <i>phe</i> )	
$\text{H}_{2,6}$	7.91 (4H)
$\text{H}_{3,5}$	8.22 (4H)
bipy	
$\text{H}_{3,3'}$	8.85 (2H)
$\text{H}_{5,5'}$	7.99 (2H)
<i>A, A'</i> ( <i>phe</i> )	
$\text{H}_{2'',6''}$	7.36 (4H)
$\text{H}_{3'',5''}$	8.13 (4H)

$^{13}\text{C}$	$\delta$ , ppm
<i>Me</i> ( $\text{COOCH}_3$ )	52.4
- $\text{COO}$	166.9
<i>Me</i> ( $1''$ - $\text{CH}_3$ )	21.5
<i>B, B'</i> ( <i>phe</i> )	
$\text{C}_1$	143.7
$\text{C}_{2,6}$	127.6
$\text{C}_{3,5}$	130.6
$\text{C}_4$	130.6
bipy	
$\text{C}_{2,2'}$	156.7
$\text{C}_{3,3'}$	118.0
$\text{C}_{4,4'}$	149.2
$\text{C}_{5,5'}$	118.7
$\text{C}_{6,6'}$	157.5
<i>A, A'</i> ( <i>phe</i> )	
$\text{C}_{1''}$	139.5
$\text{C}_{2'',6''}$	129.8
$\text{C}_{3'',5''}$	127.2
$\text{C}_{4''}$	136.6

### 3.1.3.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση.

#### 3.1.3.2.1 Φάσμα υπερόθρου.

Στο φάσμα IR του υποκαταστάτη **L3** που δίνεται παρακάτω (Σχήμα 13) οι πιο χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης εντοπίζονται σε τιμές κυματάρθμου ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2949, 1592, 1544, 1724, 1274 και αποδίδονται στις δονήσεις τάσεων των δεσμών: C-H (μεθυλομάδας), C=N (διπυριδυλικού δακτυλίου), C=C (αρωματικών δακτυλίων), C=O (εστερομάδας) και C-O-C (εστερομάδας) αντίστοιχα [86].

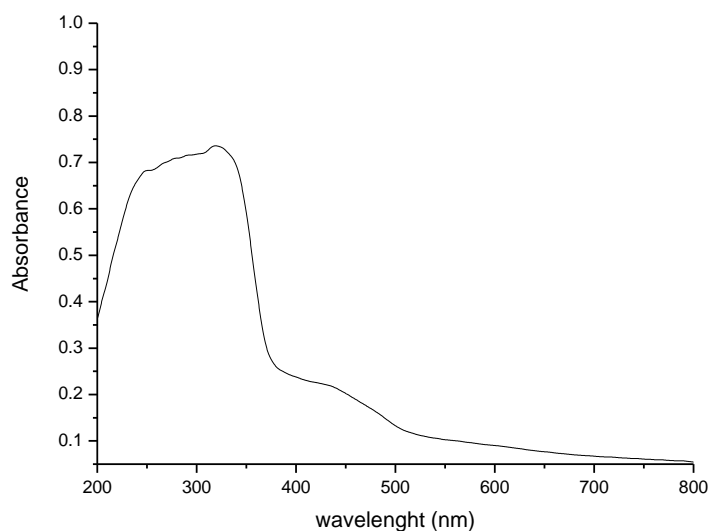


**Σχήμα 13** – Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη **L3**.



### 3.1.3.2.2 Φάσμα υπεριώδους.

Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη L3 στη στερεά φάση (Σχήμα 14) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\max} = 250, 320$  και  $425$  nm (ώμος). Η κυριότερη διαφορά που παρουσιάζει το φάσμα στερεάς φάσης σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα σε διάλυμα είναι η ύπαρξη της ταινίας με τιμή  $\lambda_{\max} = 425$  nm.



**Σχήμα 14** - Φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη **L3** στη στερεά φάση.

### 3.2 Σύμπλοκα.

Και τα τρία σύμπλοκα  $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  και  $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  συντέθηκαν σε δυο βήματα με πολύ μικρή χρονική απόσταση μεταξύ τους (20-30 λεπτά). Το πρώτο βήμα περιελάμβανε την προσθήκη χλωροφορμίου ( $\text{CHCl}_3$ ) στους χηλικούς υποκαταστάτες τύπου N-N, (**L1**, **L2** και **L3**) έως διαλύσεώς τους. Ταυτόχρονα, προετοιμάζονταν διάλυμα  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+[\text{BF}_4]^-$  σε ακετονιτρίλιο ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Στο δεύτερο βήμα το διάλυμα του τελευταίου προστίθεται στο διάλυμα του χηλικού υποκαταστάτη, L1, L2 και L3 οπότε και απομονώνονται αντίστοιχα τα κατιοντικά σύμπλοκα  $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$  και  $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]^+$ .

### 3.2.1 $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ .

#### 3.2.1.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα.

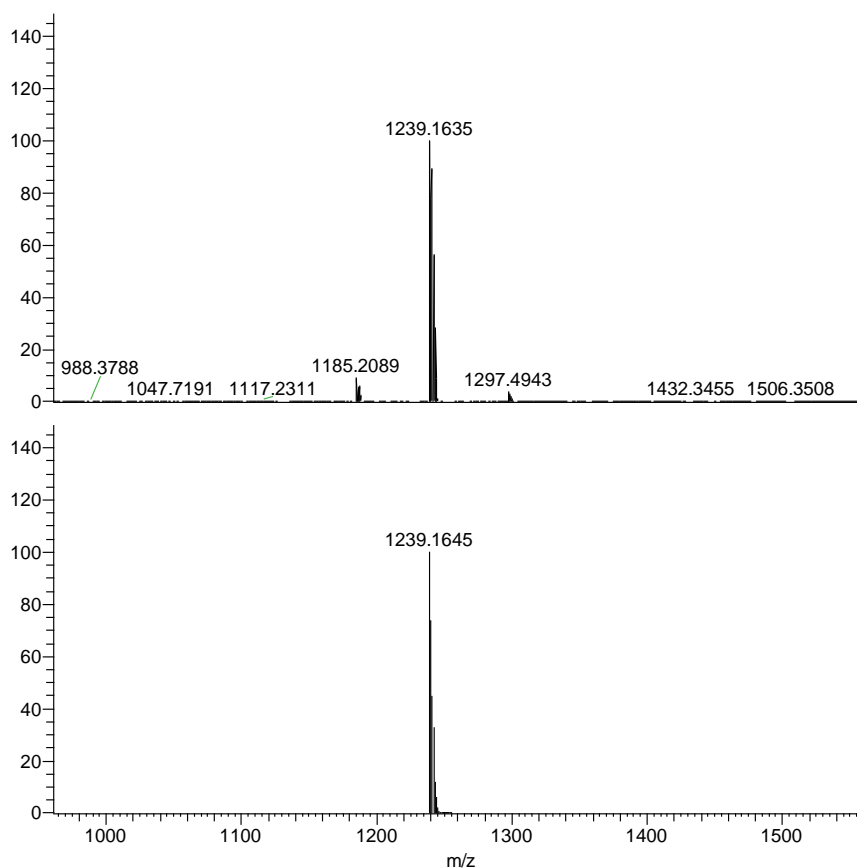
##### 3.2.1.1.1 HR ESI-MS.

Το φάσμα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (Σχήμα 15) καταγράφηκε σε διάλυμα ακετόνης:μεθανόλης (8:2). Το κύριο σύμπλεγμα κορυφών εντοπίζεται σε λόγο  $m/z = 1239.1635$  amu και αντιστοιχεί στον μοριακό τύπο  $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{CuN}_4\text{O}_8\text{S}_4$  ( $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ ).

CuL1\_16\_7\_13\_130716132421  
infusion

7/16/2013 1:24:21 PM

CuL1\_16\_7\_13



NL:  
4.83E7  
CuL1\_16\_7\_13\_13071  
6132421#1 RT: 0.02  
AV: 1 T: FTMS + p ESI  
Full ms  
[400.00-2000.00]

NL:  
2.60E5  
 $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{CuN}_4\text{O}_8\text{S}_4$ :  
 $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{Cu}_1\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4$   
ρα Chrg 1

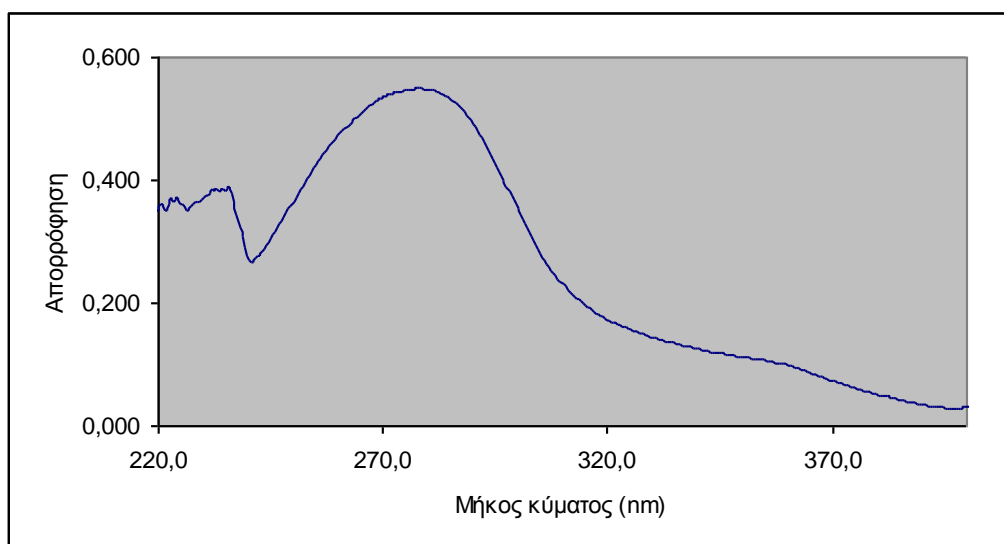
**Σχήμα 15** - Φάσμα HR ESI-MS του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (πάνω: πειραματικό, κάτω: θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση τον μοριακό τύπο  $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{CuN}_4\text{O}_8\text{S}_4$  ( $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ )).

### 3.2.1.1.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους.

Για το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  παρουσιάζονται ξεχωριστά τα φάσματα υπεριώδους και ορατού σε  $\text{CHCl}_3$ , (σε διαφορετικές συγκεντρώσεις), έτσι ώστε να μελετηθούν καλύτερα οι ταινίες απορρόφησης.

#### A) Φάσμα υπεριώδους.

Το φάσμα υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  (Σχήμα 16) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ nm}$  ( $66326.7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) και  $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$  ( $12106.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (σε παρένθεση η τιμή του συντελεστή μοριακής απόσβεσης  $\epsilon$ ). Εξ' αυτών η πρώτη θα μπορούσε να αποδοθεί σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τύπου  $\pi \rightarrow \pi^*$  ενώ η δεύτερη πιθανόν να οφείλεται σε μεταπτώσεις τύπου  $n \rightarrow \pi^*$  [83].

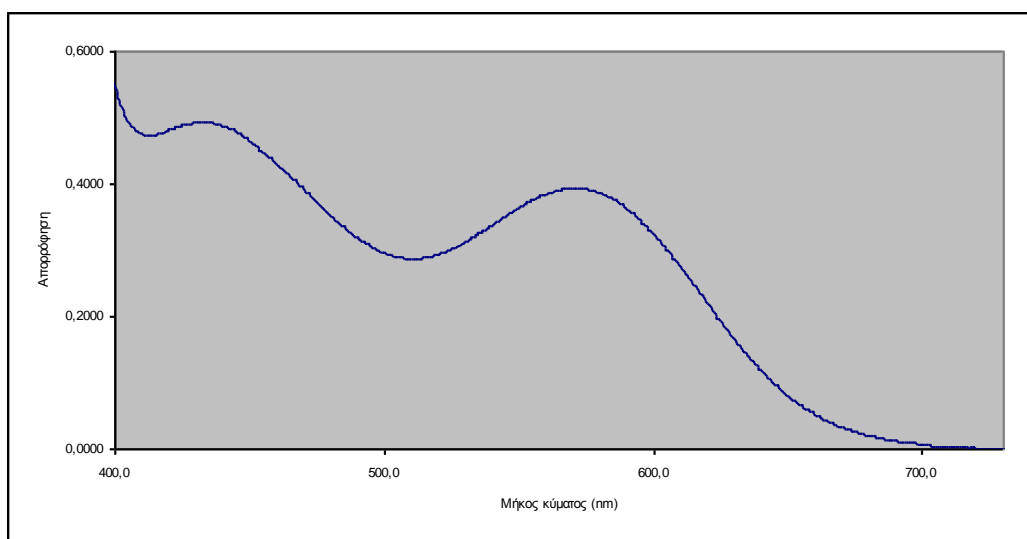


**Σχήμα 16** - Το φάσμα υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  ( $C = 8.28 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ).

#### B) Φάσμα ορατού.

Το φάσμα ορατού του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  (Σχήμα 17) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ nm}$  ( $2978.4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) και  $\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$  ( $2374.8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (σε παρένθεση η τιμή του συντελεστή μοριακής απόσβεσης  $\epsilon$ ), που πιθανόν οφείλονται σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT) ή/και εσωτερική μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στον υποκαταστάτη (ILCT) [83]. Οι παραπάνω

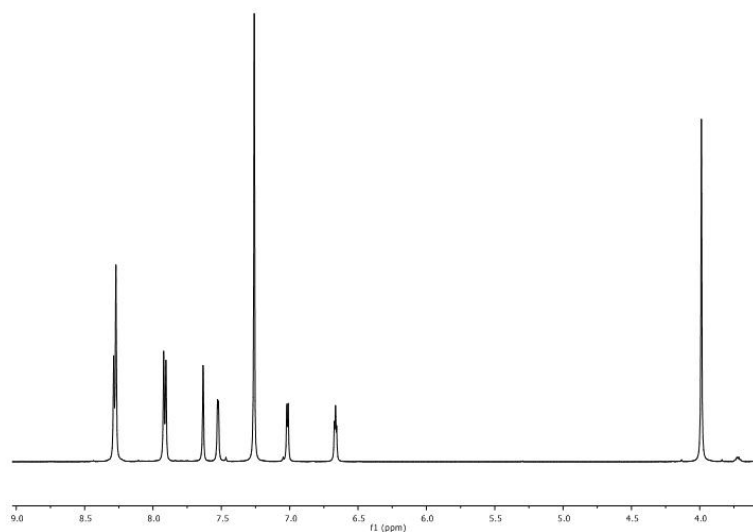
εμφανίζονται μόνο στο φάσμα του συμπλόκου, υποδεικνύοντας την εμπλοκή του ιόντος Cu(I).



**Σχήμα 17** - Το φάσμα ορατού του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  ( $C = 1.67 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ).

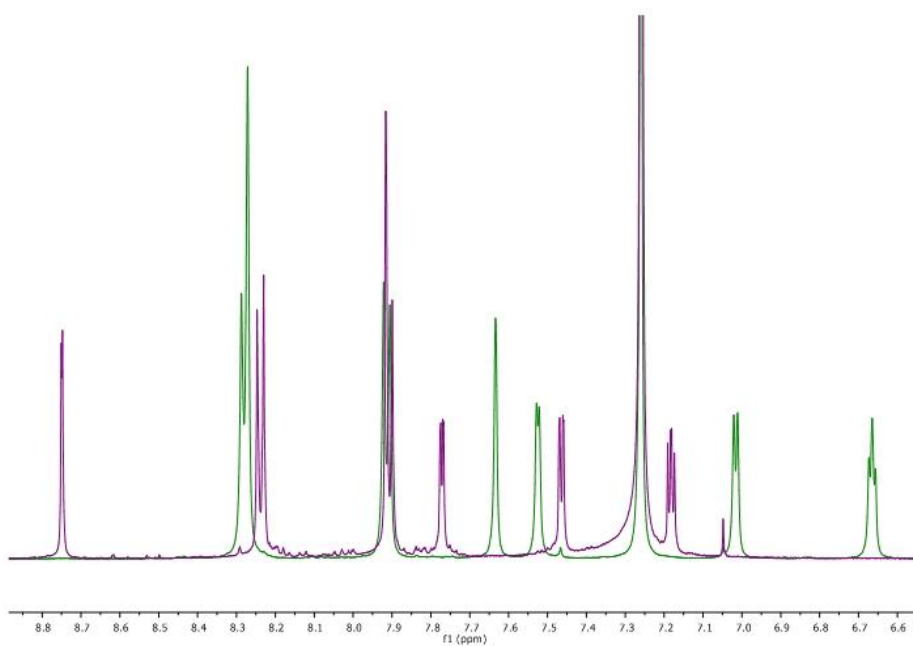
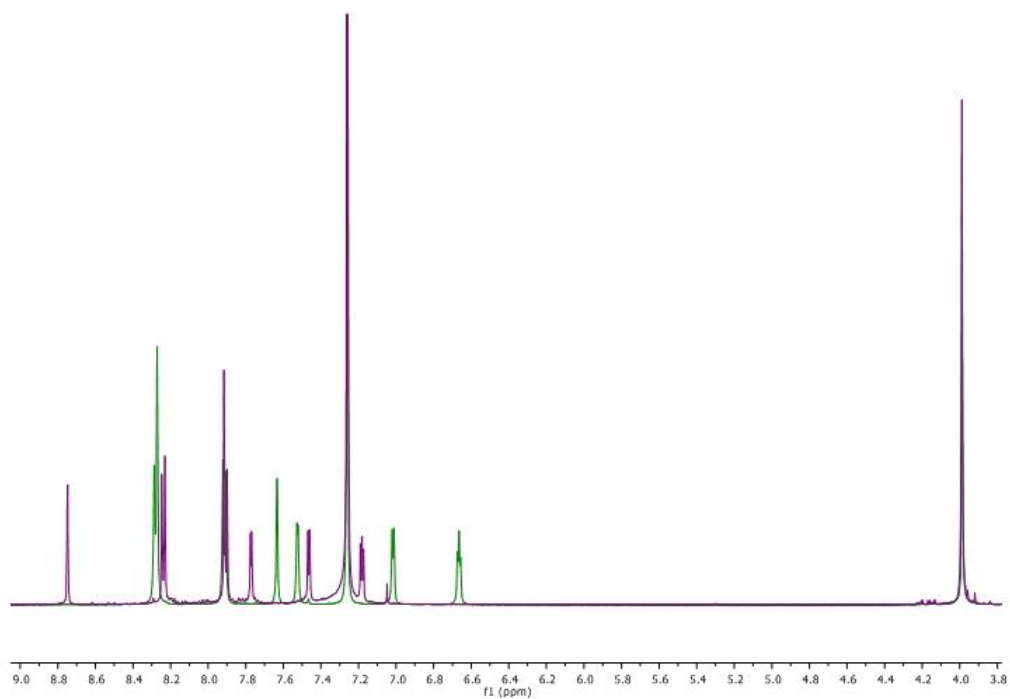
### 3.2.1.1.3 $^1\text{H}$ NMR.

Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (Σχήμα 18) καταγράφηκε σε  $\text{CDCl}_3$  (για λόγους σύγκρισης με το αντίστοιχο του μη συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη **L1**, Σχήμα 19). Για τον πλήρη χαρακτηρισμό (Πίνακας IV) χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές τιμές [91] σε συνδυασμό με τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY (Σχήμα 20),  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC και  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC.



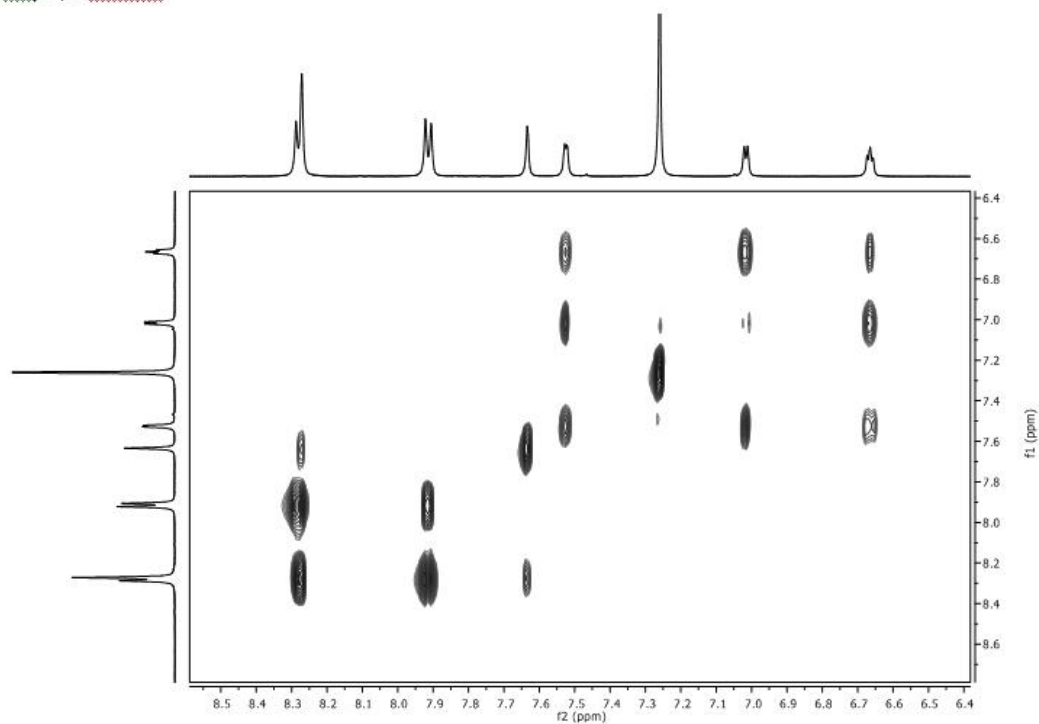
**Σχήμα 18** – Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CDCl}_3$ .

Παράθεση L<sub>1</sub>(μωβ) - [Cu(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (πράσινο)



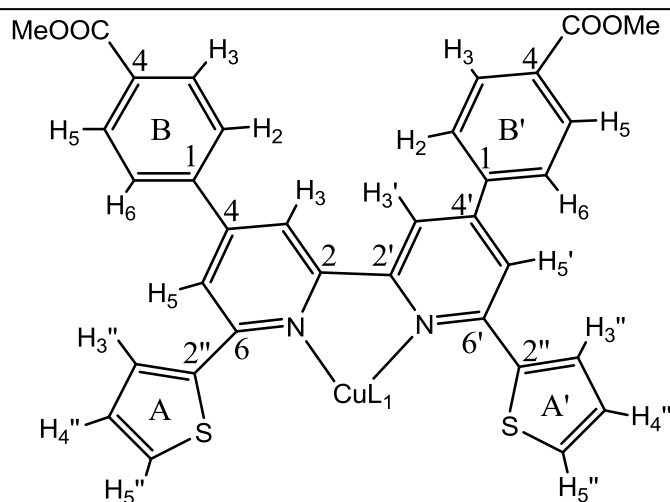
**Σχήμα 19** – Παράθεση φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR του υποκαταστάτη **L1** (μωβ) και του συμπλόκου [Cu(**L1**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (πράσινο). Παράθεση αρωματικής περιοχής (κάτω).

Cu(L1)<sub>2</sub> TOCSY



**Σχήμα 20** – Φάσμα <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H TOCSY του συμπλόκου [Cu(L1)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (αρωματική περιοχή).

**Πίνακας IV** - Δεδομένα ( $\delta$ , ppm)  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  και του υποκαταστάτη **L1**.



$^1\text{H}$	<b>L1</b>	$[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$	$\Delta\delta$ ( $\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλόκου}} - \delta_{\text{υποκαταστάτη}}$ )
Me	3.99	3.99	0.00
<i>B, B' (phe)</i>			
H <sub>2,6</sub>	7.90	7.91	0.01
H <sub>3,5</sub>	8.24	8.28	0.04
<i>bipy</i>			
H <sub>3,3'</sub>	8.75	8.27	<b>-0.48</b>
H <sub>5,5'</sub>	7.92	7.64	<b>-0.28</b>
<i>A, A' (thioph)</i>			
H <sub>3''</sub>	7.77	7.53	<b>-0.24</b>
H <sub>4''</sub>	7.18	6.66	<b>-0.52</b>
H <sub>5''</sub>	7.46	7.02	<b>-0.44</b>

$^{13}\text{C}$	<b>L1</b>	$[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$	$\Delta\delta$ ( $\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλόκου}} - \delta_{\text{υποκαταστάτη}}$ )
Me	52.3	52.4	0.1
-COO	166.8	166.5	-0.3
<i>B, B' (phe)</i>			
C <sub>1</sub>	143.1	140.9	<b>-2.2</b>
C <sub>2,6</sub>	127.3	127.5	0.2
C <sub>3,5</sub>	130.5	130.8	0.3
C <sub>4</sub>	130.6	131.5	0.9
<i>bipy</i>			
C <sub>2,2'</sub>	155.9	154.3	-1.6
C <sub>3,3'</sub>	117.8	120.3	<b>2.5</b>
C <sub>4,4'</sub>	149.2	149.6	0.4
C <sub>5,5'</sub>	117.0	122.0	<b>5.0</b>
C <sub>6,6'</sub>	152.9	151.5	-1.4
<i>A, A' (thioph)</i>			
C <sub>2''</sub>	144.9	141.0	<b>-3.9</b>
C <sub>3''</sub>	125.0	128.1	<b>3.1</b>
C <sub>4''</sub>	128.2	127.6	-0.6
C <sub>5''</sub>	128.0	128.9	0.9

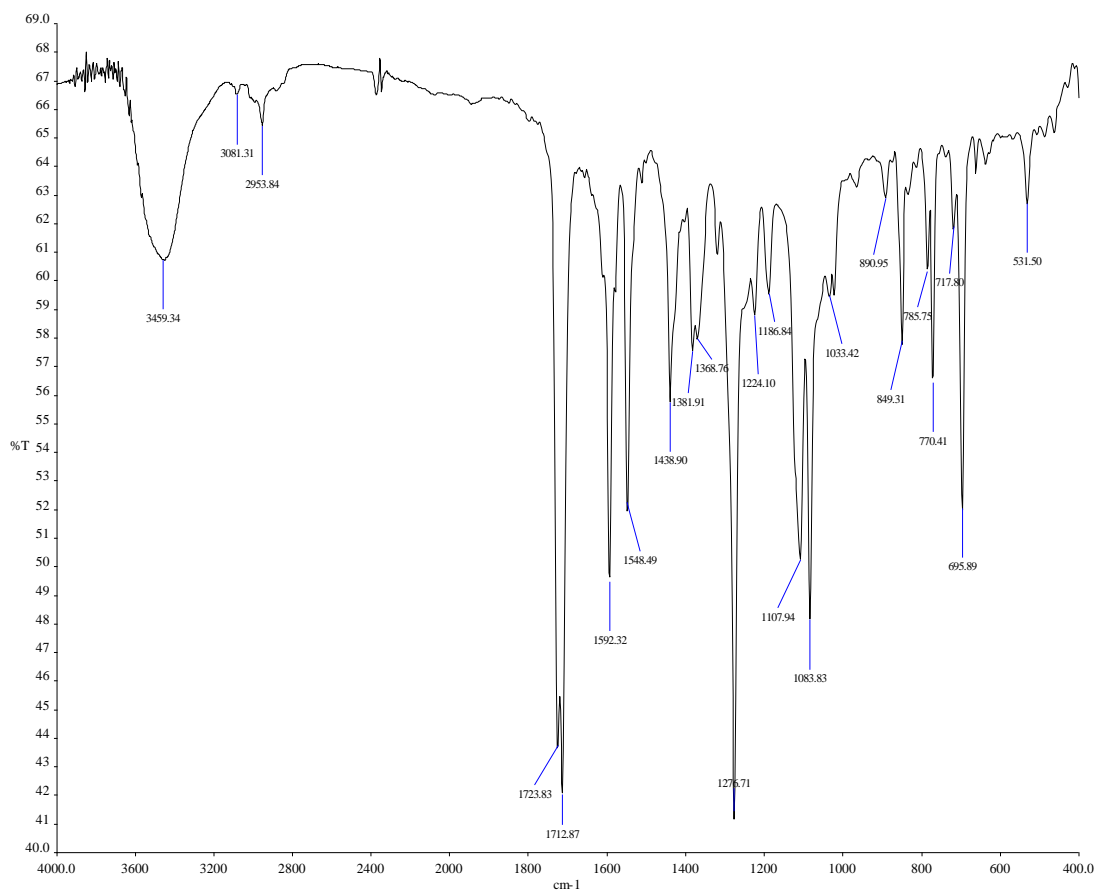
Από την σύγκριση των τιμών  $\delta$   $^1\text{H}$  που αφορούν το σύμπλοκο με τις αντίστοιχες του υποκαταστάτη **L1** (Πίνακας IV), παρατηρείται σημαντική διαφορά στην χημική μετατόπιση των  $\text{H}_{3,3'}$  και  $\text{H}_{5,5'}$  των διπυριδυλικών δακτυλίων καθώς και των  $\text{H}_{3''}$ ,  $\text{H}_{4''}$  και  $\text{H}_{5''}$  των δακτυλίων θειοφαίνιου κατά 0.48, 0.28, 0.24, 0.52 και 0.44 ppm προς υψηλότερα πεδία, αντίστοιχα. Εξ αυτών οι μετατοπίσεις των  $\text{H}_{3,3'}$  και  $\text{H}_{5,5'}$  είναι αναμενόμενες, δεχόμενοι ότι το μεταλλικό ιόν αλληλεπιδρά με τα άτομα αζώτου του υποκαταστάτη. Η μετατόπιση των πρωτονίων των θειοφαίνυλ δακτυλίων σε υψηλότερα πεδία θα μπορούσε να αποδοθεί είτε σε ασθενή αλληλεπίδραση μεταξύ των πληρωμένων d τροχιακών του Cu(I) με τους δακτυλίους είτε σε αλληλεπιδράσεις τύπου π-π (stacking interactions) μεταξύ αρωματικών δακτυλίων του συμπλόκου. Όσον αφορά τα άτομα άνθρακα η μεγαλύτερη διαφορά στην χημική μετατόπιση παρατηρείται για τον  $\text{C}_{2''}$  των δακτυλίων θειοφαίνιου (3.9 ppm προς υψηλότερα πεδία) και τους  $\text{C}_{5,5'}$  και  $\text{C}_{3,3'}$  των διπυριδυλικών δακτυλίων (5.0 ppm και 2.5 ppm αντίστοιχα, προς χαμηλότερα πεδία). Και τα παραπάνω δεδομένα συνηγορούν υπέρ της ύπαρξης ισχυρής αλληλεπίδρασης του ιόντος Cu(I) με τους διπυριδυλικούς δακτυλίους.

### 3.2.1.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση.

#### 3.2.1.2.1 Φάσμα υπερέθρου.

Στο φάσμα IR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  που δίνεται παρακάτω (Σχήμα 21) οι πιο χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης εντοπίζονται σε τιμές κυματάρθμου ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2954, 1592, 1548, (1724 και 1713), 1277, (1108 και 1084), 696 και αποδίδονται στις δονήσεις τάσεων των δεσμών: C-H (μεθυλομάδας), C=N (διπυριδυλικού δακτυλίου), C=C (αρωματικών δακτυλίων), C=O (εστερομάδας), C-O-C (εστερομάδας), B-F (αντισταθμιστικού ιόντος) και C-S (2''-θειοφαίνυλ) αντίστοιχα [86, 87]. Συγκρίνοντας τα παραπάνω δεδομένα με τα αντίστοιχα του υποκαταστάτη **L1** δεν παρατηρούνται σημαντικές μετατοπίσεις των ταινιών απορρόφησης, παρατηρείται όμως η ύπαρξη του αντισταθμιστικού ιόντος  $[\text{BF}_4]^-$ .

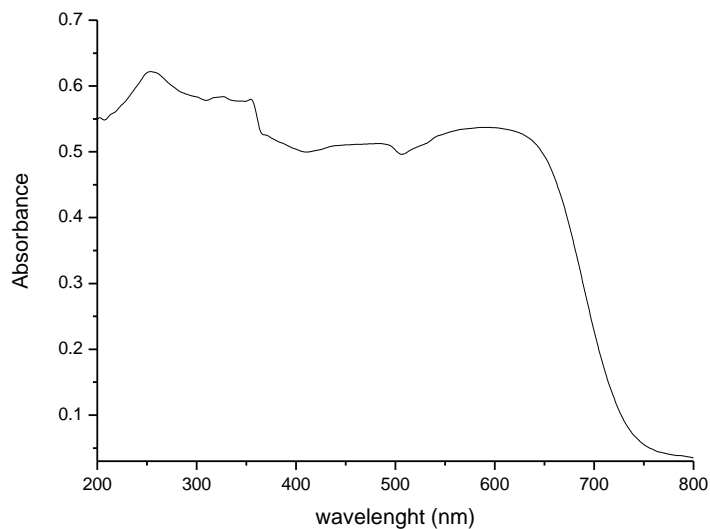




**Σχήμα 21** – Το φάσμα υπερίθρου του συμπλόκου [Cu(L1)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

### 3.2.1.2.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους.

Το φάσμα ορατού – υπεριώδους του συμπλόκου [Cu(L1)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> στη στερεά φάση (Σχήμα 22) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη πέντε ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\max} = 254, 326, 355, 483$  και  $588$  nm. Εξ αυτών οι τρεις πρώτες εμφανίζονται και στο φάσμα του υποκαταστάτη **L1** ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ) ενώ οι τελευταίες μόνο παρουσία Cu(I) (ILCT, MLCT). Παρατηρείται μεγάλο εύρος απορρόφησης στην ορατή περιοχή, γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή καταλληλότητα του συμπλόκου για χρήση ως φωτοευαίσθητοποιητή σε φωτοβολταϊκά στοιχεία τύπου Gratzel. Αντιθέτως, σε διάλυμα οι τιμές του συντελεστή  $\epsilon$  που αντιστοιχούν στις ταινίες που εντοπίζονται στην ορατή περιοχή είναι μικρές.



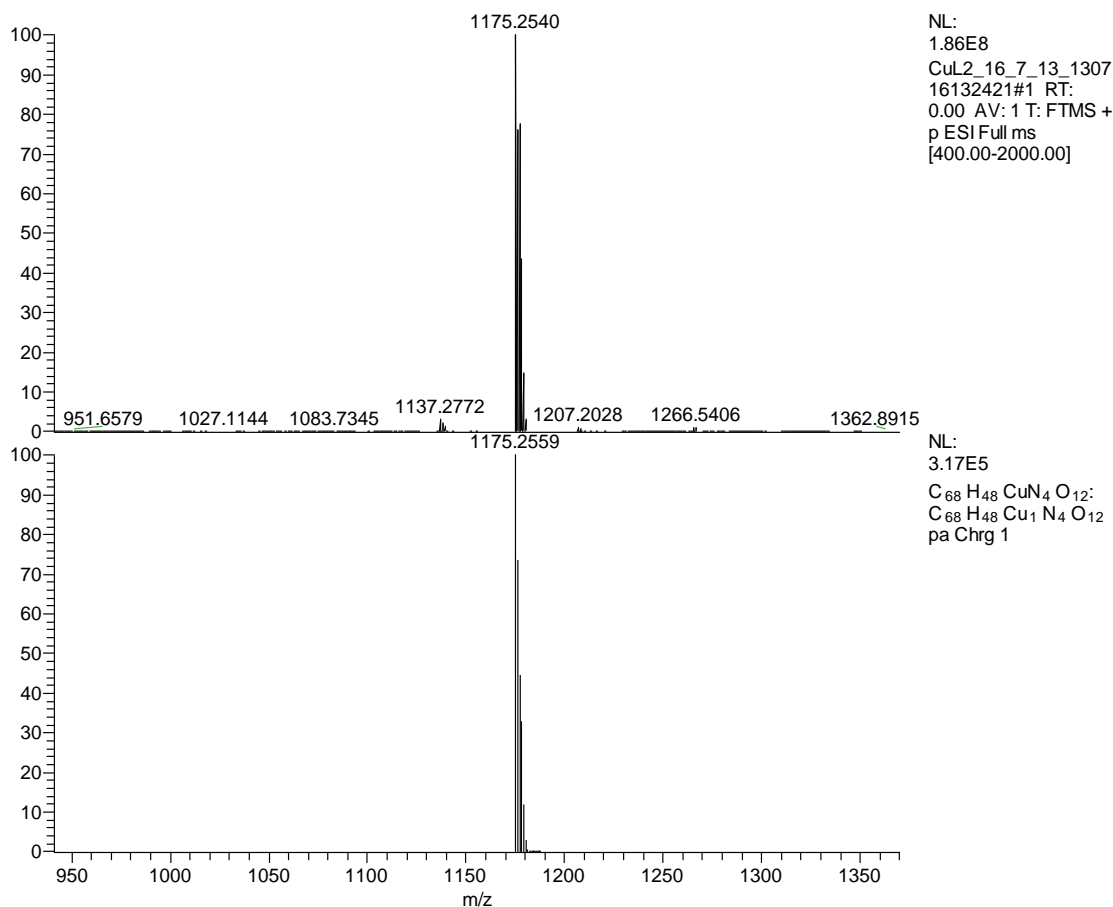
**Σχήμα 22** - Φάσμα ορατού – υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  στη στερεά φάση.

### 3.2.2 $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ .

#### 3.2.2.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα.

##### 3.2.2.1.1 HR ESI-MS.

Το φάσμα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (Σχήμα 23) καταγράφηκε σε διάλυμα ακετόνης:μεθανόλης (8:2). Το κύριο σύμπλεγμα κορυφών εντοπίζεται σε λόγο  $m/z = 1175.2540$  amu και αντιστοιχεί στον μοριακό τύπο  $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{CuN}_4\text{O}_{12}$  ( $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ ).



**Σχήμα 23** - Φάσμα HR ESI-MS του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (πάνω: πειραματικό, κάτω: θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση τον μοριακό τύπο  $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{CuN}_4\text{O}_{12}$  ( $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+$ )).

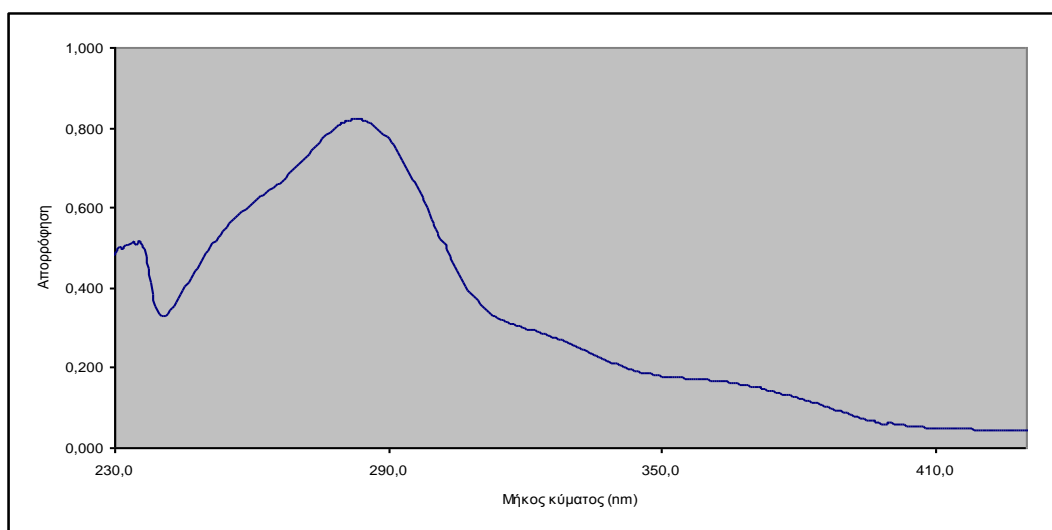
### 3.2.2.1.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους.

Για το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+[\text{BF}_4]^-$  παρουσιάζονται ξεχωριστά τα φάσματα υπεριώδους και ορατού σε  $\text{CHCl}_3$ , (σε διαφορετικές συγκεντρώσεις), έτσι ώστε να μελετηθούν καλύτερα οι ταινίες απορρόφησης.

#### A) Φάσμα υπεριώδους.

Το φάσμα υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  (Σχήμα 24) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη τριών ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\text{max}} = 283 \text{ nm}$  ( $159607.3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$  ( $54718.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) και  $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$  ( $32131.4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (σε παρένθεση η τιμή του συντελεστή μοριακής απόσβεσης  $\epsilon$ ). Εξ'

αυτών η πρώτη θα μπορούσε να αποδοθεί σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τύπου  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ενώ οι επόμενες πιθανόν να οφείλονται σε μεταπτώσεις τύπου  $n \rightarrow \pi^*$  [83].

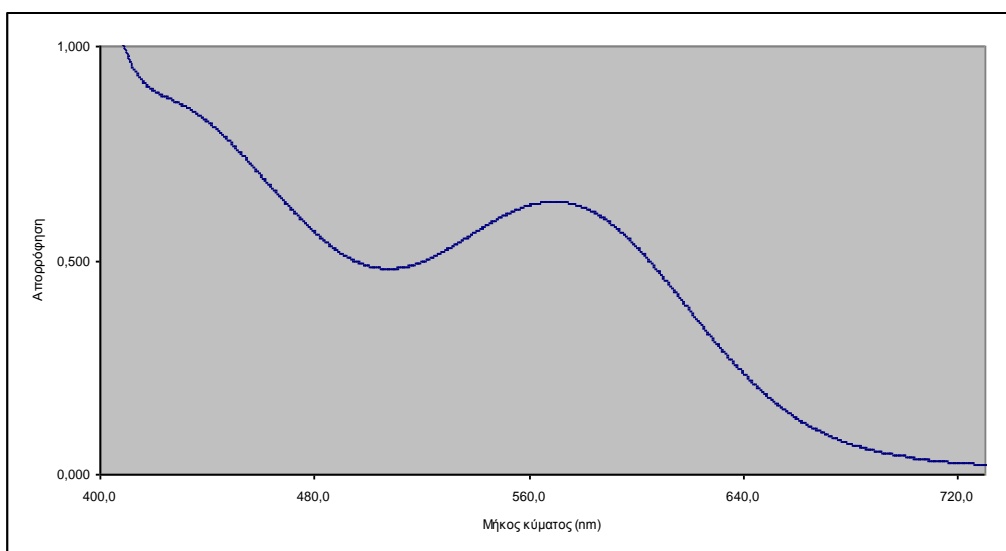


**Σχήμα 24** - Το φάσμα υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  ( $C = 5.14 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ).

### B) Φάσμα ορατού.

Το φάσμα ορατού του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  (Σχήμα 25) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\text{max}} = 437 \text{ nm}$  ( $8141.7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) και  $570 \text{ nm}$  ( $6198.8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (σε παρένθεση η τιμή του συντελεστή μοριακής απόσβεσης  $\epsilon$ ), που πιθανόν οφείλονται σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT) ή/και εσωτερική μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στον υποκαταστάτη (ILCT) [83]. Οι παραπάνω εμφανίζονται μόνο στο φάσμα του συμπλόκου, υποδεικνύοντας την εμπλοκή του ιόντος  $\text{Cu}(\text{I})$ .

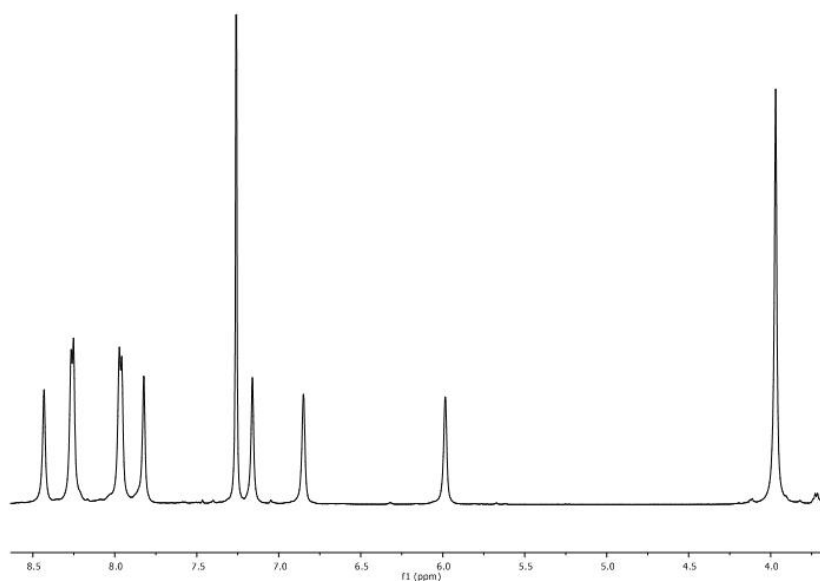
Συγκρίνοντας τα παραπάνω δεδομένα με τα αντίστοιχα του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  παρατηρείται ότι το υπό σύζηση σύμπλοκο απορροφά πιο ισχυρά στην ορατή περιοχή του φάσματος.



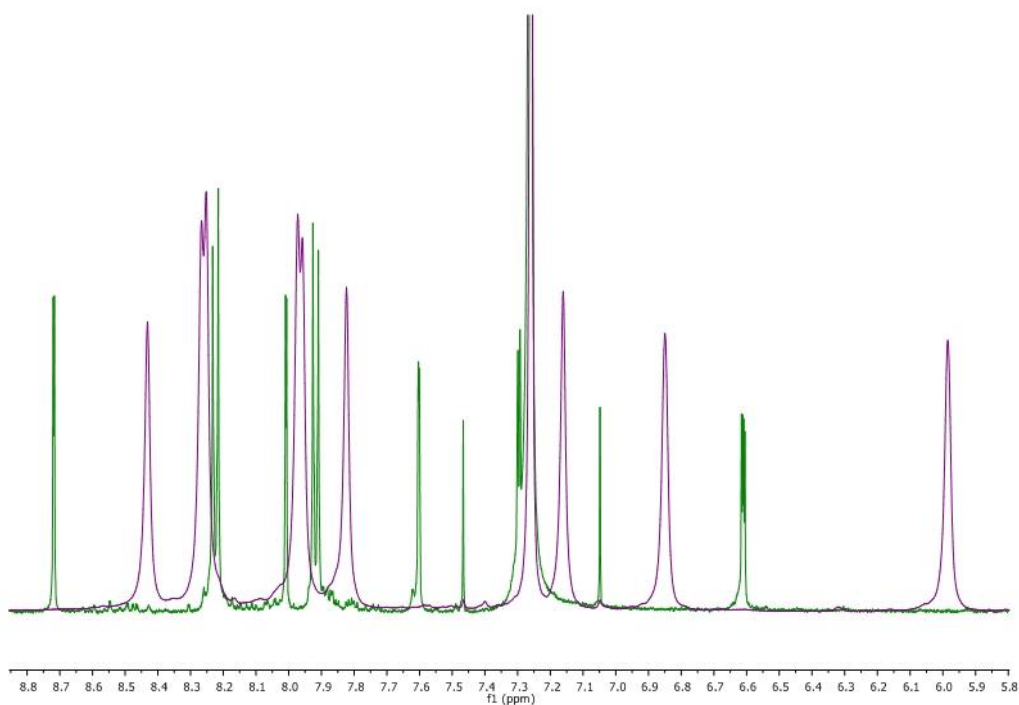
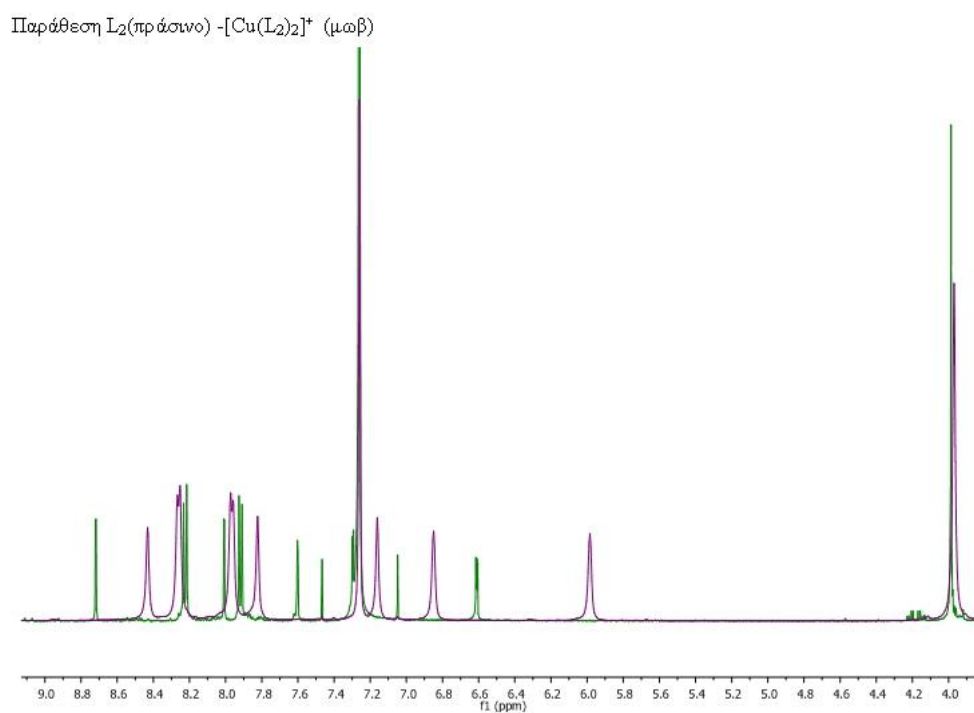
**Σχήμα 25** - Το φάσμα ορατού του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  ( $C = 1.03 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ).

### 3.2.2.1.3 $^1\text{H}$ NMR.

Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (Σχήμα 26) καταγράφηκε σε  $\text{CDCl}_3$  (για λόγους σύγκρισης με το αντίστοιχο του μη συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη **L2**, Σχήμα 27). Για τον πλήρη χαρακτηρισμό (Πίνακας V) χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές τιμές [92] σε συνδυασμό με τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC και  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC.

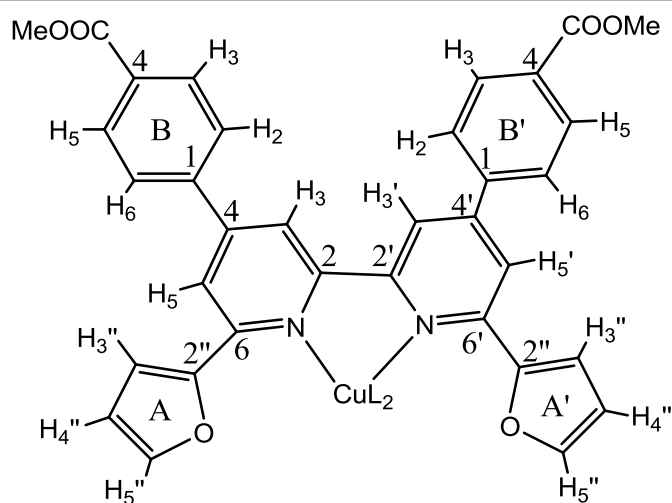


**Σχήμα 26** - Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CDCl}_3$ .



**Σχήμα 27** - Παράθεση φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR του υποκαταστάτη **L2** (πράσινο) και του συμπλόκου [Cu(**L2**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (μωβ). Παράθεση αρωματικής περιοχής (κάτω).

**Πίνακας V** - Δεδομένα ( $\delta$ , ppm)  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  και του υποκαταστάτη **L2**.



$^1\text{H}$	<b>L2</b>	$[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$	$\Delta\delta$ ( $\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλόκου}} - \delta_{\text{υποκαταστάτη}}$ )
<i>Me</i>	3.99	3.97	-0.02
<i>B, B' (phe)</i>			
H <sub>2,6</sub>	7.92	7.96	0.04
H <sub>3,5</sub>	8.23	8.26	0.03
<i>bipy</i>			
H <sub>3,3'</sub>	8.72	8.43	<b><u>-0.29</u></b>
H <sub>5,5'</sub>	8.01	7.82	<b><u>-0.19</u></b>
<i>A, A' (furyl)</i>			
H <sub>3''</sub>	7.30	6.85	<b><u>-0.45</u></b>
H <sub>4''</sub>	6.61	5.99	<b><u>-0.62</u></b>
H <sub>5''</sub>	7.60	7.16	<b><u>-0.44</u></b>

$^{13}\text{C}$	<b>L2</b>	$[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$	$\Delta\delta$ ( $\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλόκου}} - \delta_{\text{υποκαταστάτη}}$ )
<i>Me</i>	52.3	52.3	0.0
<i>-COO</i>	166.7	166.5	-0.2
<i>B, B' (phe)</i>			
C <sub>1</sub>	143.0	140.8	<b><u>-2.2</u></b>
C <sub>2,6</sub>	127.3	127.5	0.2
C <sub>3,5</sub>	130.4	130.8	0.4
C <sub>4</sub>	130.6	131.3	0.7
<i>bipy</i>			
C <sub>2,2'</sub>	156.4	154.3	<b><u>-2.1</u></b>
C <sub>3,3'</sub>	117.7	120.1	<b><u>2.4</u></b>
C <sub>4,4'</sub>	149.0	149.5	0.5
C <sub>5,5'</sub>	116.7	119.9	<b><u>3.2</u></b>
C <sub>6,6'</sub>	153.8	150.9	<b><u>-2.9</u></b>
<i>A, A' (furyl)</i>			
C <sub>2''</sub>	153.8	147.5	<b><u>-6.3</u></b>
C <sub>3''</sub>	109.5	110.7	<b><u>1.2</u></b>
C <sub>4''</sub>	112.2	111.8	-0.4
C <sub>5''</sub>	143.4	143.9	0.5

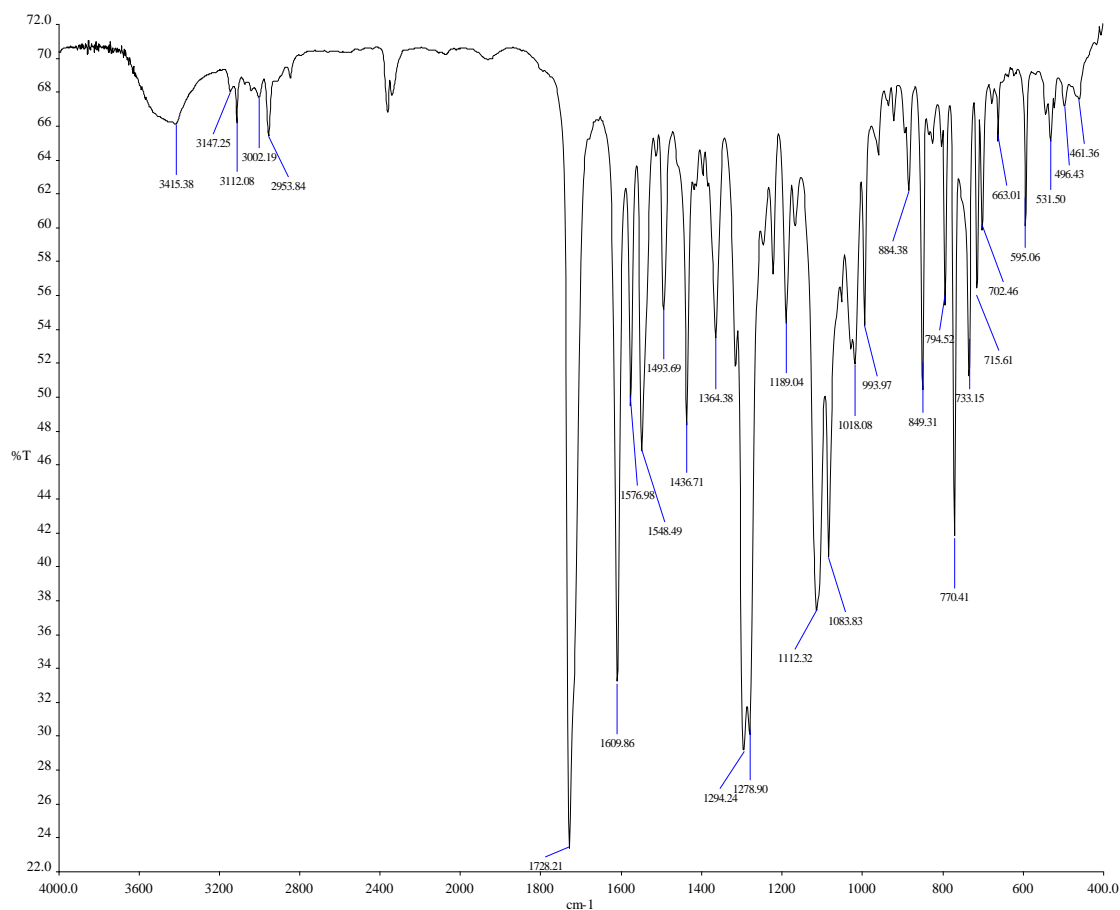
Από την σύγκριση των τιμών  $\delta$   $^1\text{H}$  που αφορούν το σύμπλοκο με τις αντίστοιχες του υποκαταστάτη **L2** (Πίνακας V), παρατηρείται σημαντική διαφορά στην χημική μετατόπιση των  $\text{H}_{3,3'}$  και  $\text{H}_{5,5'}$  των διπυριδυλικών δακτυλίων καθώς και των  $\text{H}_{3''}$ ,  $\text{H}_{4''}$  και  $\text{H}_{5''}$  των δακτυλίων θειοφαινίου κατά 0.29, 0.19, 0.45, 0.62 και 0.44 ppm προς υψηλότερα πεδία, αντίστοιχα. Εξ' αυτών οι μετατοπίσεις των  $\text{H}_{3,3'}$  και  $\text{H}_{5,5'}$  είναι αναμενόμενες, δεχόμενοι ότι το μεταλλικό ιόν αλληλεπιδρά με τα άτομα αζώτου του υποκαταστάτη. Η μετατόπιση των πρωτονίων των φούρυλ δακτυλίων σε υψηλότερα πεδία θα μπορούσε να αποδοθεί είτε σε ασθενής αλληλεπίδραση μεταξύ των πληρωμένων d τροχιακών του Cu(I) με τους δακτυλίους, είτε σε αλληλεπιδράσεις τύπου π-π (stacking interactions) μεταξύ αρωματικών δακτυλίων του συμπλόκου. Όσον αφορά τα άτομα άνθρακα η μεγαλύτερη διαφορά στην χημική μετατόπιση παρατηρείται για τον  $\text{C}_{2''}$  των φούρυλ δακτυλίων (6.3 ppm προς υψηλότερα πεδία) και τους  $\text{C}_{5,5'}$  και  $\text{C}_{3,3'}$  των διπυριδυλικών δακτυλίων (3.2 ppm και 2.4 ppm αντίστοιχα, προς χαμηλότερα πεδία). Σημαντικές μετατοπίσεις προς υψηλότερα πεδία εμφανίζουν επίσης τα άτομα άνθρακα  $\text{C}_{6,6'}$  και  $\text{C}_{2,2'}$  των διπυριδυλικών δακτυλίων καθώς και το άτομο  $\text{C}_1$  του φαινυλικού δακτυλίου. Η ισχυρή αλληλεπίδραση του ιόντος Cu(I) με τα άτομα N είναι εμφανής και σε αυτή την περίπτωση.

### 3.2.2.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση.

#### 3.2.2.2.1 Φάσμα υπερέθρου.

Στο φάσμα IR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  που δίνεται παρακάτω (Σχήμα 28) οι πιο χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης εντοπίζονται σε τιμές κυματάρθμου ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2954, 1610, 1549, 1728, 1294, 1189, (1112 και 1084) και αποδίδονται στις δονήσεις τάσεων των δεσμών: -C-H (μεθυλομάδας), C=N (διπυριδυλικού δακτυλίου), C=C (αρωματικών δακτυλίων), C=O (εστερομάδας), C-O-C (εστερομάδας), C-O-C (2''-φούρυλ) και B-F (αντισταθμιστικού ιόντος) αντίστοιχα [86, 89]. Συγκρίνοντας τα παραπάνω δεδομένα με τα αντίστοιχα του υποκαταστάτη **L2** δεν παρατηρούνται μετατοπίσεις των ταινιών απορρόφησης, παρατηρείται όμως η ύπαρξη του αντισταθμιστικού ιόντος  $[\text{BF}_4]^-$ .



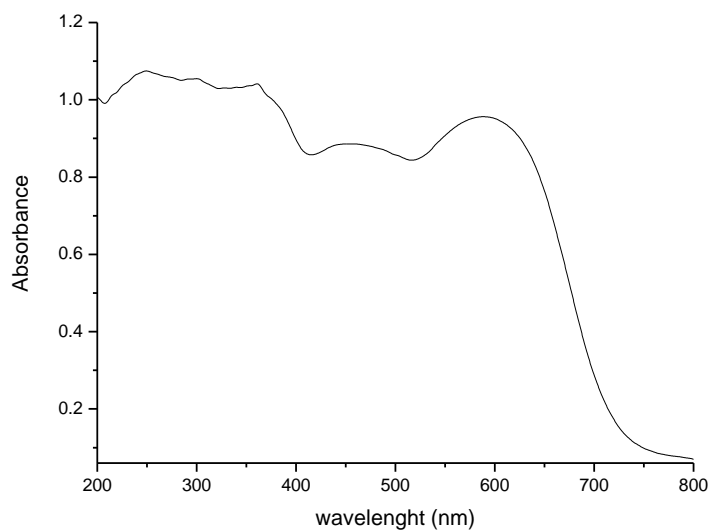


**Σχήμα 28** – Το φάσμα υπερώδου του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ .

### 3.2.2.2.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους.

Το φάσμα ορατού – υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  στη στερεά φάση (Σχήμα 29) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη έξι ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\text{max}} = 250, 301, 334, 362, 459$  και  $588$  nm. Εξ' αυτών οι τέσσερις πρώτες εμφανίζονται και στο φάσμα του υποκαταστάτη L2 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ) ενώ οι τελευταίες μόνο παρουσία Cu(I) (ILCT, MLCT). Παρατηρείται μεγάλο εύρος απορρόφησης στην ορατή περιοχή, γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή καταλληλότητα του συμπλόκου για χρήση ως φωτοευαίσθητοποιητή σε φωτοβολταϊκά στοιχεία τύπου Gratzel.

Συγκρίνοντας τα παραπάνω δεδομένα με τα αντίστοιχα του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  παρατηρείται ότι το υπό συζήτηση σύμπλοκο απορροφά πιο ισχυρά στην ορατή περιοχή του φάσματος.



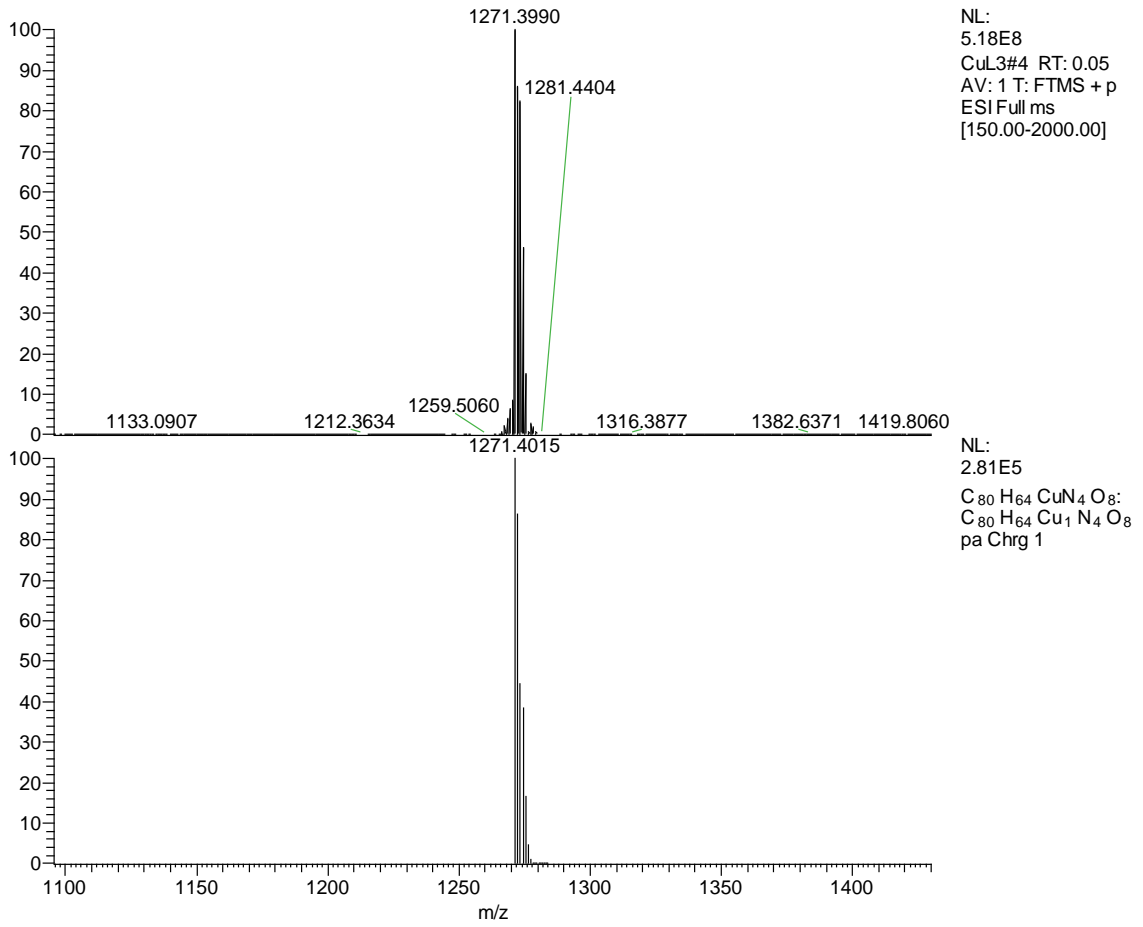
**Σχήμα 29** - Φάσμα ορατού – υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+[\text{BF}_4]^-$  στη στερεά φάση.

### 3.2.3 $[\text{Cu}(\text{L}3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$ .

#### 3.2.3.1 Χαρακτηρισμός σε διάλυμα.

##### 3.2.3.1.1 HR ESI-MS.

Το φάσμα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L}3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (Σχήμα 30) καταγράφηκε σε διάλυμα ακετόνης:μεθανόλης (8:2). Το κύριο σύμπλεγμα κορυφών εντοπίζεται σε λόγο  $m/z = 1271.3990$  amu και αντιστοιχεί στον μοριακό τύπο  $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{CuN}_4\text{O}_8$  ( $[\text{Cu}(\text{L}3)_2]^+$ ).



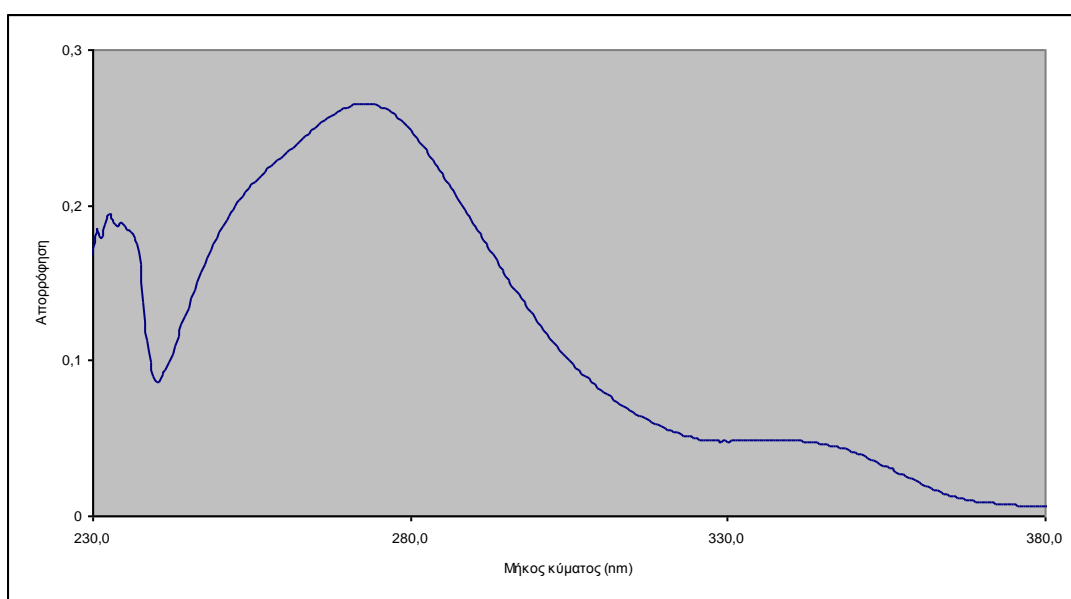
**Σχήμα 30** - Φάσμα HR ESI-MS του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (πάνω: πειραματικό, κάτω: θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση τον μοριακό τύπο  $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{CuN}_4\text{O}_0$  ( $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+$ )).

### 3.2.3.1.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους.

Για το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  παρουσιάζονται ξεχωριστά τα φάσματα υπεριώδους και ορατού σε  $\text{CHCl}_3$ , (σε διαφορετικές συγκεντρώσεις), έτσι ώστε να μελετηθούν καλύτερα οι ταινίες απορρόφησης.

#### A) Φάσμα υπεριώδους.

Το φάσμα υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  (Σχήμα 31) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$  ( $107790.5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) και  $\lambda_{\text{max}} = 343 \text{ nm}$  ( $19395.0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (σε παρένθεση η τιμή του συντελεστή μοριακής απόσβεσης  $\epsilon$ ). Εξ' αυτών η πρώτη θα μπορούσε να αποδοθεί σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τύπου  $\pi \rightarrow \pi^*$  ενώ η δεύτερη πιθανόν οφείλεται σε μεταπτώσεις τύπου  $n \rightarrow \pi^*$  [83]. Οι παραπάνω εμφανίζονται, ελαφρά μετατοπισμένες και στο φάσμα του ελεύθερου (μη συμπλοκοποιημένου) υποκαταστάτη.

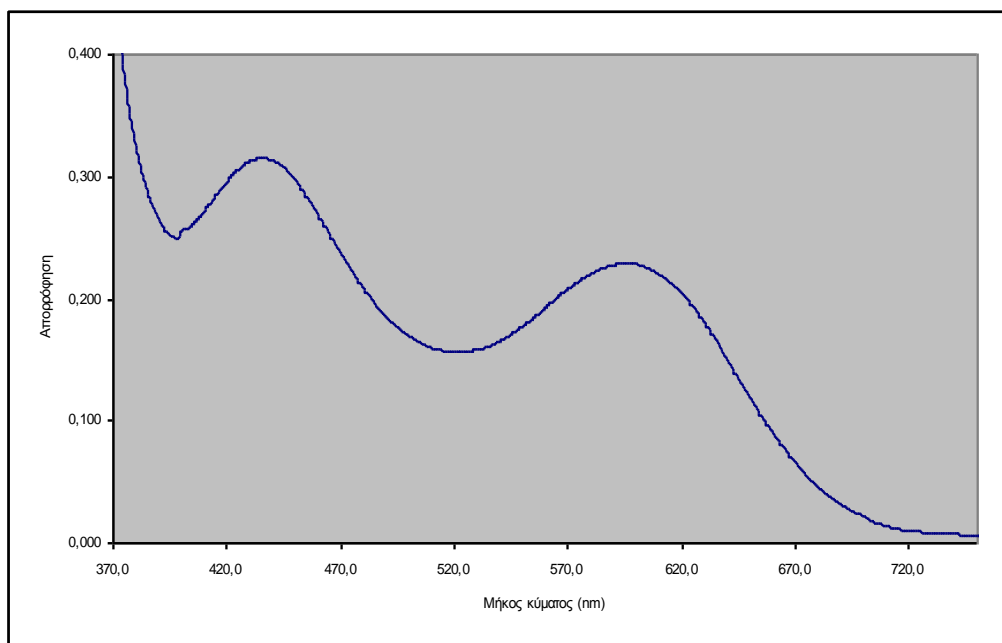


**Σχήμα 31** - Το φάσμα υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  ( $C = 2.46 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ).

#### B) Φάσμα ορατού.

Το φάσμα ορατού του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  (Σχήμα 32) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$  ( $6404.0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) και  $\lambda_{\text{max}} = 596 \text{ nm}$  ( $4673.9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (σε παρένθεση η τιμή

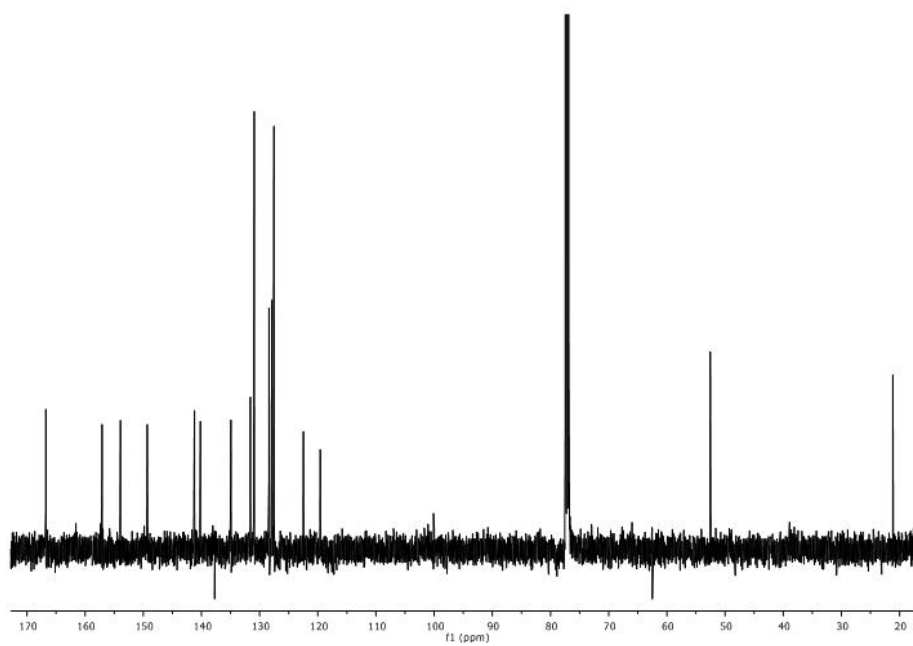
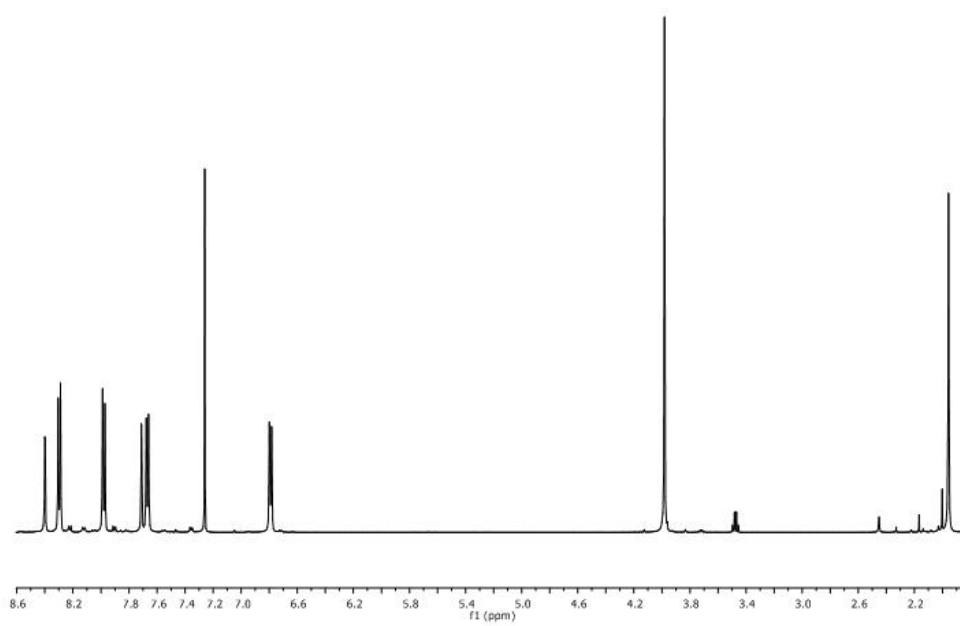
του συντελεστή μοριακής απόσβεσης  $\epsilon$ ), που πιθανόν αποδίδονται σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT) ή/και εσωτερική μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στον υποκαταστάτη (ILCT) [83]. Οι παραπάνω εμφανίζονται μόνο στο φάσμα του συμπλόκου, υποδεικνύοντας την εμπλοκή του ιόντος Cu(I).



**Σχήμα 32** - Το φάσμα ορατού του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CHCl}_3$  ( $C = 4.92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ).

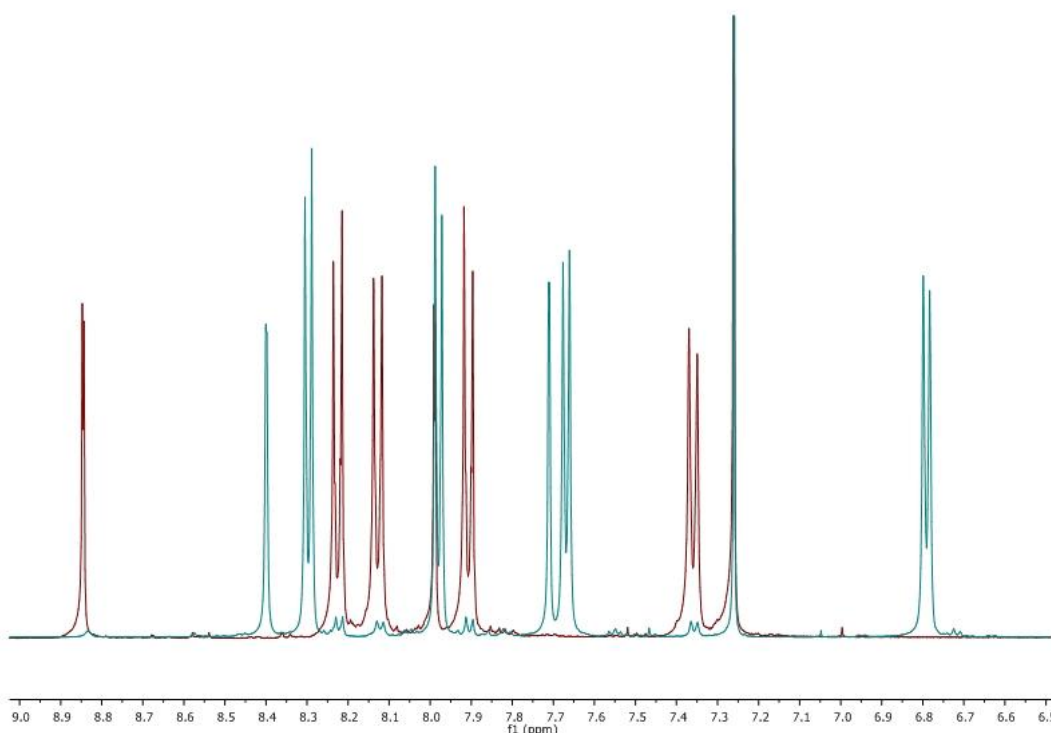
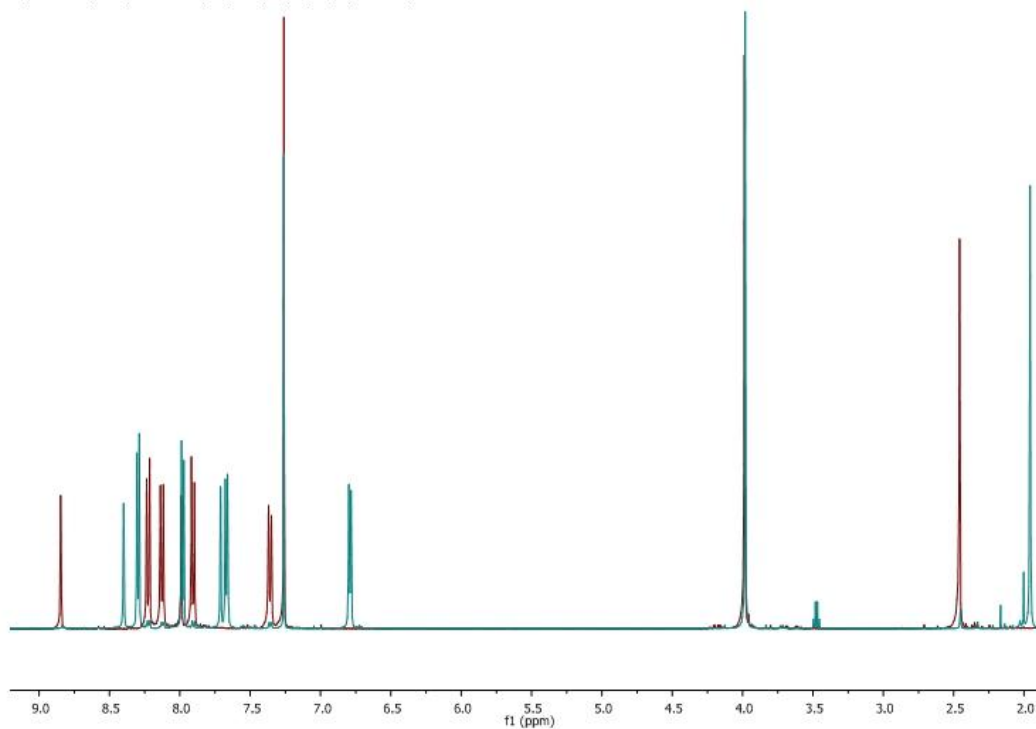
#### 3.2.3.1.3 $^1\text{H}$ NMR.

Τα φάσματα  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$ - NMR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (Σχήμα 33) καταγράφηκαν σε  $\text{CDCl}_3$  (για λόγους σύγκρισης με το αντίστοιχο του μη συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη **L3**, (Σχήμα 34)). Για τον πλήρη χαρακτηρισμό (Πίνακας VI) χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές τιμές [90] σε συνδυασμό με τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC (Σχήμα 35) και  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (Σχήμα 36).



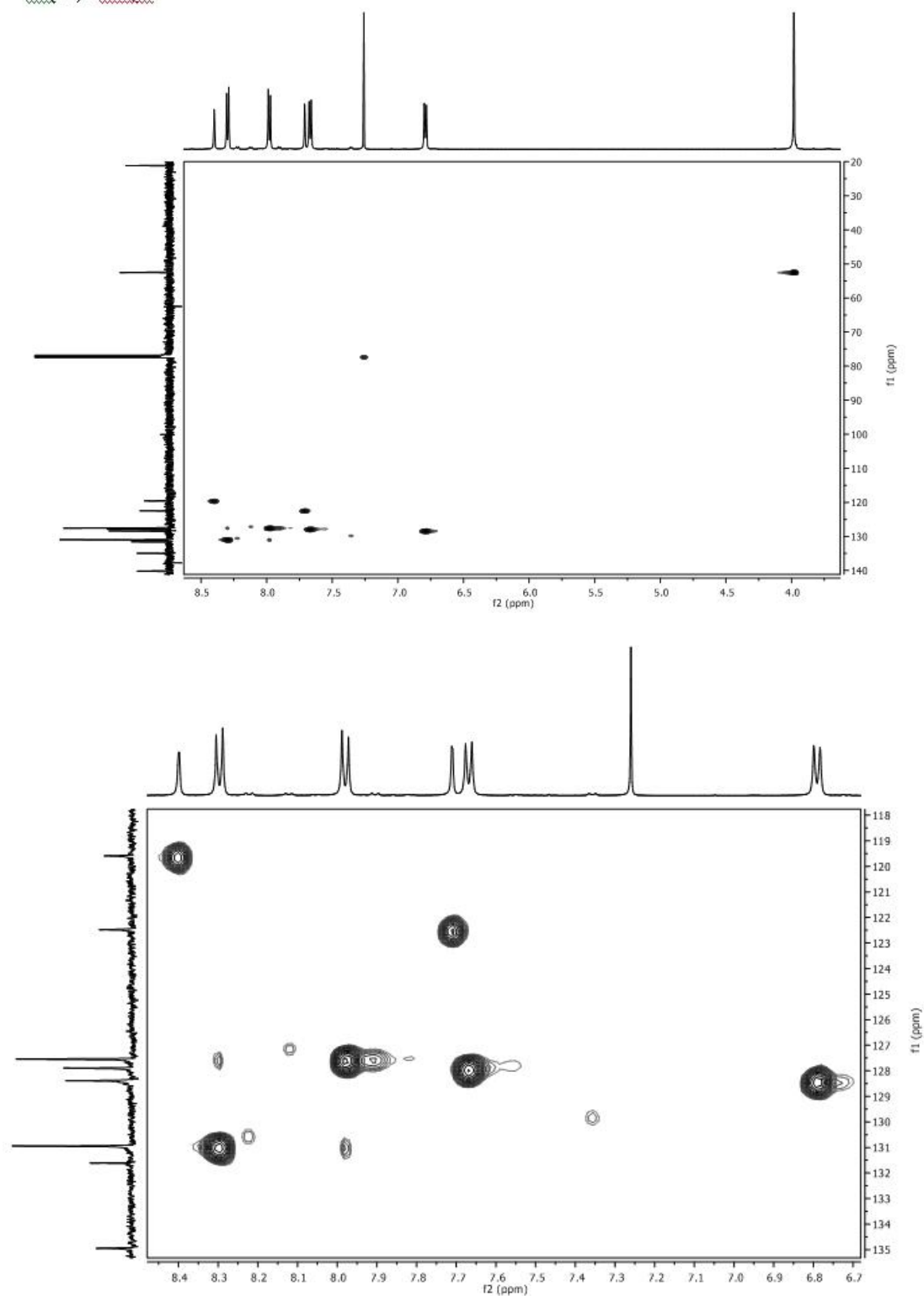
**Σχήμα 33** - Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  σε  $\text{CDCl}_3$  (πάνω) και φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  (κάτω).

Παράθεση L<sub>3</sub>(κόκκινο) -[Cu(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (πράσινο)



**Σχήμα 34** - Παράθεση φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR του υποκαταστάτη **L3** (κόκκινο) και του συμπλόκου [Cu(**L3**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (πράσινο). Παράθεση αρωματικής περιοχής (κάτω).

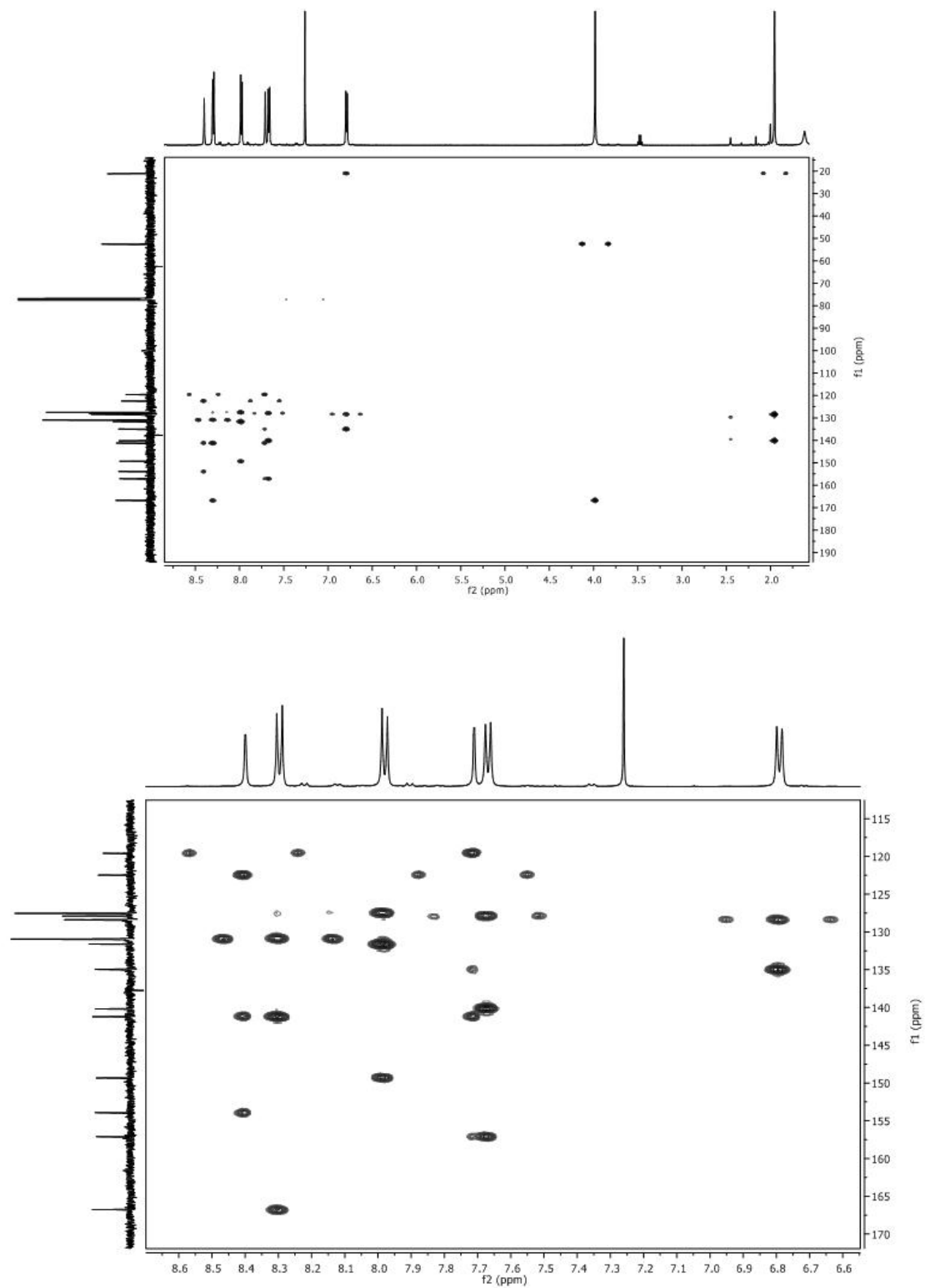
Cu(L3)2 HSQC



Σχήμα 35 – Φάσμα  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (πάνω). Αρωματική περιοχή κάτω.

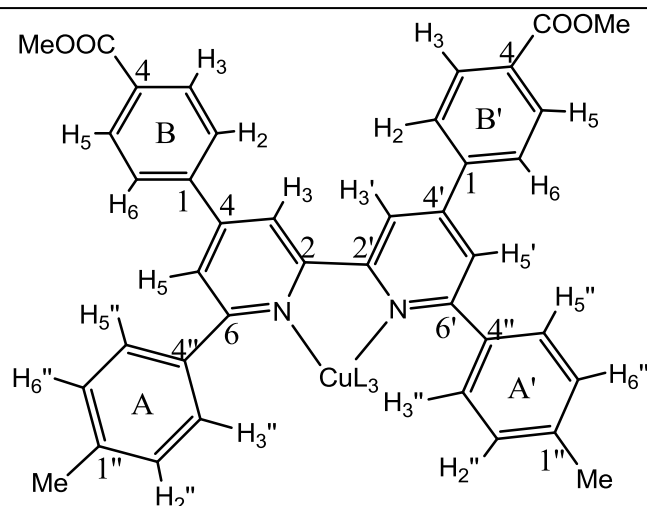


Cu(L3)<sub>2</sub> HMBC



Σχήμα 36 – Φάσμα <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC του συμπλόκου [Cu(L3)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (πάνω). Αρωματική περιοχή κάτω.

**Πίνακας VI** - Δεδομένα ( $\delta$ , ppm)  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  και του υποκαταστάτη **L3**.



$^1\text{H}$	<b>L3</b>	$[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+$	$\Delta\delta$ ( $\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλόκου}} - \delta_{\text{υποκαταστάτη}}$ )
<i>Me</i> ( $\text{COOCH}_3$ )	3.99	3.98	-0.01
<i>Me</i> ( $1''$ - $\text{CH}_3$ )	2.46	1.96	-0.5
<i>B, B'</i> ( <i>phe</i> )			
$\text{H}_{2,6}$	7.91	7.98	0.07
$\text{H}_{3,5}$	8.22	8.30	0.08
<i>bipy</i>			
$\text{H}_{3,3'}$	8.85	8.40	<b>-0.45</b>
$\text{H}_{5,5'}$	7.99	7.71	<b>-0.28</b>
<i>A, A'</i> ( <i>phe</i> )			
$\text{H}_{2'',6''}$	7.36	6.79	<b>-0.57</b>
$\text{H}_{3'',5''}$	8.13	7.67	<b>-0.46</b>

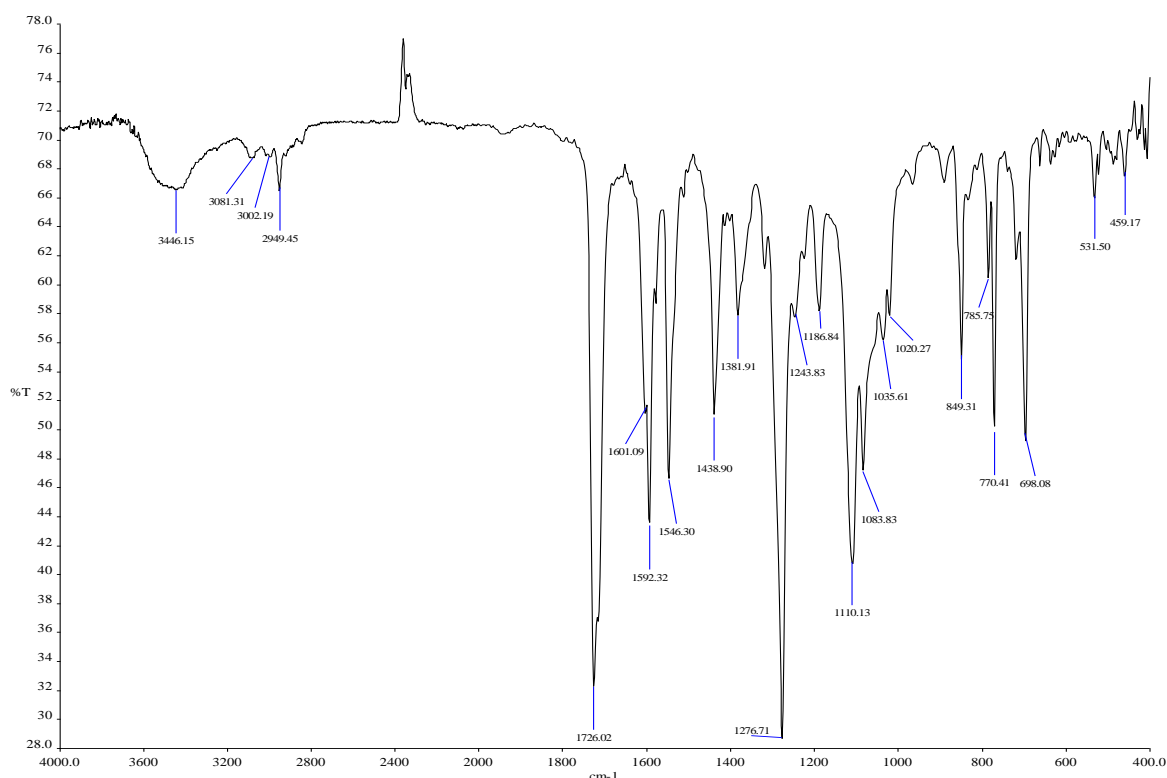
$^{13}\text{C}$	<b>L3</b>	$[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+$	$\Delta\delta$ ( $\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλόκου}} - \delta_{\text{υποκαταστάτη}}$ )
<i>Me</i> ( $\text{COOCH}_3$ )	52.4	52.6	0.2
$-\text{COO}$	166.9	166.8	-0.1
<i>Me</i> ( $1''$ - $\text{CH}_3$ )	21.5	20.9	-0.6
<i>B, B'</i> ( <i>phe</i> )			
$\text{C}_1$	143.7	141.2	<b>-2.5</b>
$\text{C}_{2,6}$	127.6	127.6	0.0
$\text{C}_{3,5}$	130.6	131.0	0.4
$\text{C}_4$	130.6	131.7	1.1
<i>bipy</i>			
$\text{C}_{2,2'}$	156.7	153.9	<b>-2.8</b>
$\text{C}_{3,3'}$	118.0	119.7	<b>1.7</b>
$\text{C}_{4,4'}$	149.2	149.3	0.1
$\text{C}_{5,5'}$	118.7	122.5	<b>3.8</b>
$\text{C}_{6,6'}$	157.5	157.1	-0.4
<i>A, A'</i> ( <i>phe</i> )			
$\text{C}_{1''}$	139.5	140.1	0.6
$\text{C}_{2'',6''}$	129.8	128.5	<b>-1.3</b>
$\text{C}_{3'',5''}$	127.2	128.0	0.8
$\text{C}_{4''}$	136.6	134.9	<b>-1.7</b>

Από την σύγκριση των τιμών  $\delta$   $^1\text{H}$  που αφορούν το σύμπλοκο με τις αντίστοιχες του υποκαταστάτη **L3** (Πίνακας VI), παρατηρείται σημαντική διαφορά στην χημική μετατόπιση των  $\text{H}_{3,3'}$  και  $\text{H}_{5,5'}$  των διπυριδυλικών δακτυλίων καθώς και των  $\text{H}_{2'',6''}$ ,  $\text{H}_{3'',5''}$  των φαινυλικών δακτυλίων (στις θέσεις 6,6') κατά 0.45, 0.28, 0.57, και 0.46 ppm προς υψηλότερα πεδία, αντίστοιχα. Εξ' αυτών οι μετατοπίσεις των  $\text{H}_{3,3'}$  και  $\text{H}_{5,5'}$  είναι αναμενόμενες, δεχόμενοι ότι το μεταλλικό ιόν αλληλεπιδρά με τα άτομα αζώτου του υποκαταστάτη. Η μετατόπιση των πρωτονίων των φαίνυλ δακτυλίων σε υψηλότερα πεδία θα μπορούσε να αποδοθεί σε αλληλεπιδράσεις τύπου π-π (stacking interactions) μεταξύ αρωματικών δακτυλίων του συμπλόκου. Όσον αφορά τα άτομα άνθρακα η μεγαλύτερη διαφορά στην χημική μετατόπιση παρατηρείται για τους  $\text{C}_{5,5'}$  και  $\text{C}_{3,3'}$  των διπυριδυλικών δακτυλίων (3.8 ppm και 1.7 ppm αντίστοιχα, προς χαμηλότερα πεδία) για τον  $\text{C}_{2,2'}$  (2.8 ppm προς υψηλότερα πεδία). Σημαντικές μετατοπίσεις προς υψηλότερα πεδία εμφανίζουν επίσης τα άτομα άνθρακα  $\text{C}_{2'',6''}$ ,  $\text{C}_{4''}$  (φαινυλικοί δακτύλιοι στις θέσεις 6,6') και  $\text{C}_1$  (φαινυλικοί δακτύλιοι στις θέσεις 4,4'). Τόσο η ισχυρή αλληλεπίδραση του ιόντος  $\text{Cu(I)}$  με τα άτομα N όσο και η μεγάλες αλλαγές που αυτή επιφέρει στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ατόμων είναι εμφανείς.

### 3.2.3.2 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση.

#### 3.2.3.2.1 Φάσμα υπερέθρου.

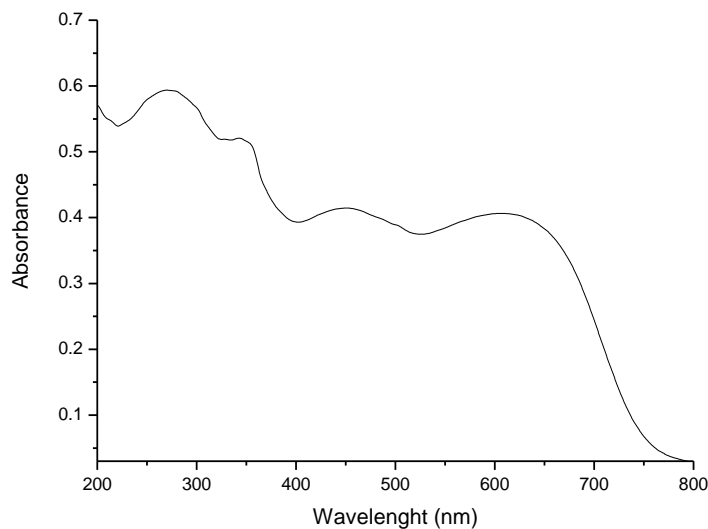
Στο φάσμα IR του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  που δίνεται πιο κάτω (Σχήμα 37) οι πιο χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης εντοπίζονται σε τιμές κυματάρθμου ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2949, 1592, 1546, 1726, 1277, (1110 και 1084) και αποδίδονται στις δονήσεις τάσεων των δεσμών: C-H (μεθυλομάδας), C=N (διπυριδυλικού δακτυλίου), C=C (αρωματικών δακτυλίων), C=O (εστερομάδας), C-O-C (εστερομάδας) και B-F (αντισταθμιστικού ιόντος) αντίστοιχα [86]. Συγκρίνοντας τα παραπάνω δεδομένα με τα αντίστοιχα του υποκαταστάτη **L3** δεν παρατηρούνται μετατοπίσεις των ταινιών απορρόφησης, παρατηρείται όμως η ύπαρξη του αντισταθμιστικού ιόντος  $[\text{BF}_4]^-$ .



**Σχήμα 37** – Το φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ .

### 3.2.3.2.2 Φάσμα ορατού – υπεριώδους.

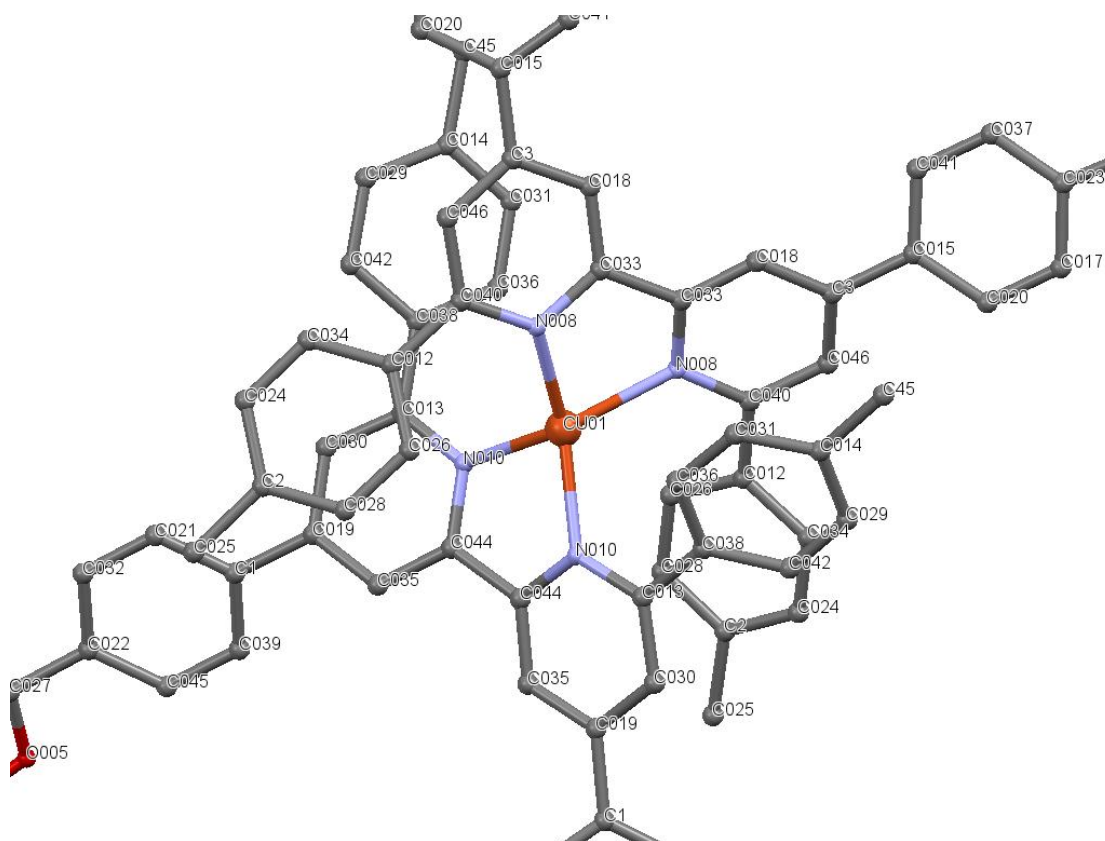
Το φάσμα ορατού – υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  στη στερεά φάση (Σχήμα 38) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη τεσσάρων ταινιών απορρόφησης με μέγιστα σε τιμές  $\lambda_{\text{max}} = 271, 343, 451$  και  $606$  nm. Εξ αυτών οι τρεις πρώτες εμφανίζονται (με μικρές μετατοπίσεις) και στο φάσμα του υποκαταστάτη **L3** στη στερεά φάση ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ , ILCT) ενώ η τελευταία (MLCT) μόνο παρουσία Cu(I). Παρατηρείται μεγάλο εύρος απορρόφησης στην ορατή περιοχή, γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή καταλληλότητα του συμπλόκου για χρήση ως φωτοευαίσθητοποιητή σε φωτοβολταϊκά στοιχεία τύπου Gratzel.



**Σχήμα 38** - Φάσμα ορατού – υπεριώδους του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  στη στερεά φάση.

### 3.2.3.3 Περιγραφή της μοριακής δομής.

Κατάλληλοι μονοκρυσταλλοί του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ. Στην μοναδιαία κυψελίδα εντοπίστηκε το σύμπλοκο του οποίου η μοριακή δομή απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 39) και περιλαμβάνει αριθμημένα όλα τα άτομα εκτός των Η. Τα άτομα Η έχουν αφαιρεθεί από την δομή για λόγους ευκρίνειας. Η γεωμετρία του μονοσθενούς χαλκού είναι παραμορφωμένη τετραεδρική, με τα τέσσερα άτομα αζώτου των δύο υποκαταστατών **L3** να καταλαμβάνουν τις τέσσερις θέσεις ένταξης.

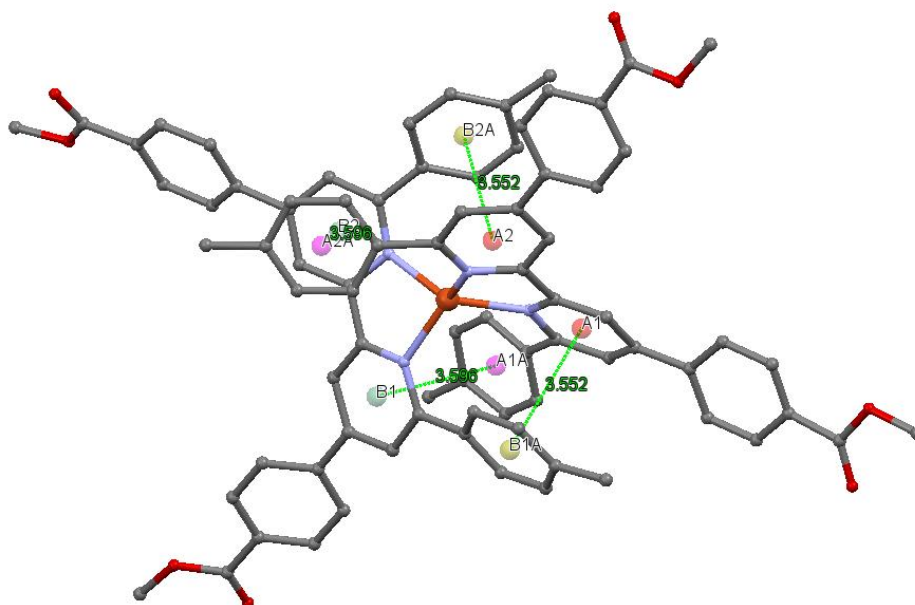


**Σχήμα 39** – Μοριακή δομή του  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (τα άτομα H έχουν αφαιρεθεί).

Οι τιμές που αφορούν τόσο τα μήκη δεσμού Cu-N όσο και των γωνιών που περιλαμβάνουν τα άτομα Cu, N παραθέτονται στον Πίνακα VII και βρίσκονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν σύμπλοκα τύπου  $[\text{CuL}_2]^+$  με υποκαταστάτες 2,2'-διπυριδύλια και παράγωγά τους [92, 93].

**Πίνακας VII** - Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ .

Δεσμός/γωνία	Μήκος δεσμού (Å) / γωνία (°)
Cu(01)-N(008)	2.039
Cu(01)-N(010)	2.032
N(010)-Cu(01)-N(008)	112.35
N(008)-Cu(01)-N(008)	83.94
N(008)-Cu(01)-N(010)	112.35
N(010)-Cu(01)-N(010)	83.30



**Σχήμα 40** – Επιλεγμένες ενδομοριακές μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις που παρατηρούνται στο  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ .

Τέλος, στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 40) παρουσιάζονται οι πιο σημαντικές ενδομοριακές μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις που εντοπίστηκαν.

Η απόσταση των βαρύκεντρων A1-B1A και A2-B2A είναι της τάξης των 3.552 Å, ενώ η γωνία μεταξύ των διπυριδυλικών δακτυλίων A1, A2 του ενός υποκαταστάτη και των φαινυλικών δακτυλίων B1A, B2A του δεύτερου υποκαταστάτη είναι 12.23°. Η απόσταση των βαρύκεντρων B1-A1A και B2-A2A είναι της τάξης των 3.596 Å, ενώ η γωνία μεταξύ των διπυριδυλικών δακτυλίων B1, B2 του δεύτερου υποκαταστάτη και των φαινυλικών δακτυλίων A1A, A2A είναι 15.05°. Επιπλέον η γωνία μεταξύ των επιπέδων των διπυριδυλικών δακτυλίων του ενός υποκαταστάτη (A1, A2) είναι της τάξης των 24.65°, ενώ η αντίστοιχη γωνία των διπυριδυλικών δακτυλίων του δεύτερου υποκαταστάτη (B1, B2) είναι της τάξης των 18.68°. Τέλος οι γωνίες μεταξύ των επιπέδων A1-A1A και A2-A2A είναι 30.82°, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι αντίστοιχοι δακτύλιοι δεν είναι παράλληλοι. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στα επίπεδα B1-B1A και B2-B2A, τα οποία σχηματίζουν γωνία 34.97°.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

### **Συμπεράσματα**



## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματά μας όπως αναλυτικά συζητήθηκαν στην προηγούμενη ενότητα καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

(α) Συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με επιτυχία τρία νέα σύμπλοκα του ιόντος Cu(I), τύπου  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^+$  και συγκεκριμένα τα  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  και  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ . Ως χηλικοί υποκαταστάτες συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν 4,4',6,6' υποκατεστημένα 2-2' διπυριδύλια (L1 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη, L2 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη και L3 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη).

(β). Ο χαρακτηρισμός τους σε διάλυμα πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια φασματομετρίας μάζας, φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR.

Η ανάλυση των NMR δεδομένων υπέδειξε (i) ισχυρή αλληλεπίδραση του διπυριδυλικού δακτυλίου με το μεταλλικό ιόν και την σταθερότητα των συμπλόκων σε διάλυμα (ii) Μεγάλες χημικές μετατοπίσεις προς υψηλότερα κατά κανόνα πεδία για τα άτομα των αρωματικών δακτυλίων που εντοπίζονται στις θέσεις 6,6' πιθανότατα ως αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων τύπου π-π (stacking interactions).

(γ) Τα αποτελέσματα της φασματομετρίας μάζας υψηλής αναλυσης επιβεβαίωσαν τον αναμενόμενο μοριακό τύπο των συμπλόκων

(δ) Τα φάσματα ορατού – υπεριώδους στερεάς φάσης και διαλύματος δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους γεγονός που υποδεικνύει την διατήρηση της δομής μεταξύ στερεάς φάσης και διαλύματος. Η ορατή περιοχή του φάσματος των συμπλόκων σε διάλυμα χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δυο ταινιών απορρόφησης που εντοπίζονται στην περιοχή 432-437 nm η πρώτη και 570-596 nm η δεύτερη (ILCT, MLCT). Οι τιμές  $\lambda_{\text{max}}$  για τα  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  είναι περίπου ίδιες ενώ για το  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  παρατηρείται ερυθρά μετατόπιση της δεύτερης ταινίας (596 nm). Μια σημαντική παράμετρος η οποία μπορεί να υποδείξει την καταλληλότητα η μή των συμπλόκων για χρήση ως χρωστικές είναι ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης ε.

Εκ των τριων μεγαλύτερες τιμές  $\epsilon$  (σε διάλυμα) παρουσιάζει το  $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+[\text{BF}_4]^-$  και ακολουθεί το  $[\text{Cu}(\text{L}3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$ . Παρόλα αυτά και τα τρία απορροφούν ισχυρά στην περιοχή του ορατού στην στερεά φάση γεγονός που υποδεικνύει την καταλληλότητά τους για χρήση ως φωτοευαισθητοποιητές σε φωτοβολταϊκά στοιχεία τύπου Gratzel.

(ε) Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{L}3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$  προσδιορίστηκε με την βοήθεια κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ. Η γεωμετρία του μονοσθενούς χαλκού είναι παραμορφωμένη τετραεδρική, με τα τέσσερα άτομα αζώτου των δύο υποκαταστατών L3 να καταλαμβάνουν τις τέσσερις θέσεις ένταξης. Παρατηρούνται επίσης σημαντικές μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των δυο μορίων υποκαταστάτη στο σύμπλοκο, ως αποτέλεσμα της συγκεκριμένης γεωμετρικής διευθέτησης. Οι παραπάνω θα μπορούσαν να εξηγήσουν τις παρατηρούμενες χημικές μετατοπίσεις  $^1\text{H}$  προς υψηλότερα πεδία για άτομα που εντοπίζονται μακριά από τη σφαίρα ένταξης του ιόντος  $\text{Cu}(\text{I})$ , δεχόμενοι ότι η δομή των συμπλόκων διατηρείται και σε διάλυμα

Η επιτυχής σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων  $\text{Cu}(\text{I})$  με 4,4',6,6'-άρυλο υποκατεστημένα 2,2' διπυριδύλια ολοκληρώνει μέρος των στόχων της ερευνητικής μας ομάδας προς την κατεύθυνση της χρήσης τους ως χρωστικές σε φωτοβολταϊκά τύπου Gratzel. Εκτιμούμε ότι τα αποτελέσματά μας είναι ενθαρρυντικά και θα αποτελέσουν την βάση για τον καλύτερο σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων παρόμοιων συστημάτων στο μέλλον.

# Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή ΜΔΕ συντέθηκαν τρία νέα ομοληπτικά σύμπλοκα του ιόντος Cu(I), τύπου  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{N-N})_2]^+$  και συγκεκριμένα τα  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (**1**),  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (**2**) και  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (**3**). Ως χηλικοί υποκαταστάτες τύπου (N-N) συντέθηκαν για πρώτη φορά και χρησιμοποιήθηκαν 4,4',6,6' υποκατεστημένα -με αρωματικούς δακτυλίους- 2-2' διπυριδύλια (L1 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-θειοφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη, L2 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-φούρυλ)-2,2'-διπυριδίνη και L3 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυμέθυλ-φαίνυλ)-6,6'-δισ(2-τόλυλ)-2,2'-διπυριδίνη). Τα παραπάνω (**1-3**) ενδέχεται να παρουσιάζουν ενδιαφέρον ως χρωστικές για φωτοβολταϊκά τύπου Grätzel (DSSC's)

Και τα τρία σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν πλήρως τόσο στην στερεά φάση όσο και σε διάλυμα (φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης, φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους και NMR). Η μοριακή δομή του (**3**) προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Το ιόν Cu(I) εντάσσεται μέσω των ατόμων αζώτου των δυο διπυριδυλικών δακτυλίων υιοθετώντας παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία.

Τα δεδομένα NMR υποδεικνύουν την ισχυρή αλληλεπίδραση του μεταλλικού ιόντος με τα άτομα αζώτου των διπυριδυλικών δακτυλίων καθώς και την σταθερότητα των συμπλόκων σε διάλυμα.

Τέλος για όλα παρατηρήθηκαν ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή του ορατού στην στερεά φάση, ενώ σε διάλυμα υψηλότερους συντελεστές μοριακής απόσβεσης για τις ταινίες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού παρουσιάζει το (**2**). Το γεγονός αυτό και η σταθερότητά τους τόσο στην στερεά φάση όσο και σε διάλυμα τα καθιστά υποψήφια για περαιτέρω μελέτη όσον αφορά την χρήση τους ως χρωστικές για φωτοβολταϊκά τύπου Grätzel (DSSC's).

# Summary

In this M.sc thesis, we report on the synthesis of three new homoleptic Cu(I) complexes of the general formulae  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{N-N})_2]^+$ , namely  $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (**1**),  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (**2**) and  $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+[\text{BF}_4]^-$  (**3**). Three new 4,4',6,6' aryl substituted 2,2'-bipyridines (L1 = 4,4'-bis(4-carboxymethylphenyl)-6,6'-bis(2-thiophenyl)-2,2'-bipyridine, L2 = 4,4'-bis(4-carboxymethylphenyl)-6,6'-bis(2-furyl)-2,2'-bipyridine and L3 = 4,4'-bis(4-carboxymethylphenyl)-6,6'-bis(4-methylphenyl)-2,2'-bipyridine) were used as the N-N type chelating ligands.

All complexes were fully characterized in both solid state (X-ray diffraction studies) and in solution (high resolution ESI-MS, UV-Vis, NMR). Complex (**3**) molecular structure has been determined by X-ray diffraction studies. Cu(I) ion adopts distorted tetrahedral geometry and it is coordinated through the nitrogen donors of the 2,2'-bipyridine moieties.

NMR data analysis indicates the strong interaction of Cu(I) with the ligands donor atoms and the stability of the complexes in solution. Finally, strong absorptions for all three complexes in the solid state were evident while (**2**) exhibited the higher molar extinction coefficients (in the visible region of the spectrum). These properties and complexes stability in both the solid state and in solution makes them excellent candidates for further studies regarding their potential application as dyes in Dye Sensitized Solar Cells (DSSC's).

# **Βιβλιογραφία**

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. O'Regan, B. Gratzel, M. Nature, (1991), 353, 737.
2. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev., (2010), 110, 6595.
3. M. Gratzel, J. Photochem. Photobiol. A, (2004), 164, 3.
4. M. K. Nazeeruddin and M. Gratzel, Struct. Bonding, (2007), 123, 113.
5. Gratzel, M. Acc. Chem. Res., (2009), 42, 1788.
6. T. L. Bahers, F. Labat, T. Pauporte, P. P. Laine, and I. Ciofini, J. Am. Chem. Soc., (2011), 133, 8005.
7. F. Labat, T. L. Bahers, I. Ciofini and C. Adamo, Accounts Of Chemical Research, (2012), Vol. 45, No. 8, 1268.
8. J. Wang, S. Cong, S. Wen, L. Yan and Z. Su, J. Phys. Chem. C, (2013), 117, 2245.
9. Y. Ooyama and Y. Harima, ChemPhysChem, (2012), 13, 4032.
10. B. S. Chen, D. Y. Chen, C. L. Chen, C. W. Hsu, H. C. Hsu, K. L. Wu, S. H. Liu, P. T. Chou, Y. Chi, J. Power Sources, (2011), 196, 4152.
11. N. Robertson, Angew. Chem., (2006), 118, 2398.
12. J. Y. Li, C. Y. Chen, C. P. Lee, S. C. Chen, T. H. Lin, H. H. Tsai, K. C. Ho, C. G. Wu, Org. Lett., (2010), 12, 5454.
13. Y. Shi, R. B. M. Hill, J. H. Yum, A. Dualeh, S. Barlow, M. Gratzel, S. R. Marder, M. K. Nazeeruddin, Angew. Chem., (2011), 123, 6749
14. A. Kay, M. Gratzel, J. Phys. Chem., (1993), 97, 6272.
15. A. J. Mozer, M. J. Griffith, G. Tsekouras, P. Wagner, G. G. Wallace, S. Mori, K. Sunahara, M. Miyashita, J. C. Earles, K. C. Gordon, L. Du, R. Katoh, A. Frube, D. L. Officer, J. Am. Chem. Soc., (2009), 131, 15621.
16. Y. Liu, N. Xiang, X. Feng, P. Shen, W. Zhou, C. Weng, B. Zhao, S. Tan, Chem. Commun., (2009), 2499–2501.
17. M. Ishida, S. W. Park, D. Hwang, Y. B. Koo, J. L. Sessler, D. Y. Kim, D. Kim, J. Phys. Chem. C, (2011), 115, 19343.
18. Y. Liu, J. I. Dadap, D. Zimdars, K. B. Eisenthal, J. Phys. Chem. B, (1999), 103, 2480.
19. G. Ramakrishna, S. Verma, D. A. Jose, D. K. Kumar, A. Das, D. K. Palit, H. N. Ghosh, J. Phys. Chem. B, (2006), 110, 9012.



20. S. C. Li, J. G. Wang, P. Jacobson, X. Q. Gong, A. Selloni, U. Dieboldi, *J. Am. Chem. Soc.*, (2009), *131*, 980.
21. H. Frei, D. J. Fitzmaurice, M. Gratzel, *Langmuir*, (1990), *6*, 198.
22. T. Rajh, L. X. Chen, K. Lukas, T. Liu, M. C. Thurnauer, D. M. Tiede, *J. Phys. Chem. B*, (2002), *106*, 10543.
23. R. Sanchez-de-Armas, M. A. San-Miguel, J. Oviedo, J. F. Sanz, *Comput. Theor. Chem.*, (2011), *975*, 99.
24. R. Sanchez-de-Armas, M. A. San-Miguel, J. Oviedo, A. Marquez, J. F. Sanz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2011), *13*, 1506.
25. R. Sanchez-de-Armas, J. Oviedo, M. A. S. Miguel, J. F. Sanz, *J. Phys. Chem. C*, (2011), *115*, 11293.
26. W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. B*, (2005), *109*, 365.
27. M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Gratzel, *Solar Energy*, (2011), *85*, 1172.
28. M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, C. Le, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, (2001), *123*, 1613.
29. P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *Appl. Phys. Lett.*, (2005), *86*, 123508.
30. B. Bozic-Weber, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Coordination Chemistry Reviews*, (2013).
31. M. V. Martínez-Díaz, G. de la Torre, T. Torres, *Chem Commun.*, (2010), *46*, 7090.
32. E. Palomares, M. V. Martínez-Díaz, S. A. Haque, T. Torres, J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, (2004), 2112.
33. L. L. Li, E. W. G. Diau, *Chem. Soc. Rev.*, (2013), *42*, 291.
34. C. Y. Lin, C. F. Lo, M. H. Hsieh, S. J. Hsu, H. P. Lu, E. W. G. Diau, *J. Chin. Chem. Soc.*, (2010), *57*, 1136.
35. N. Xiang, W. Zhou, S. Jiang, L. Deng, Y. Liu, Z. Tan, B. Zhao, P. Shen, S. Tan, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, (2011), *95*, 1174.
36. Y. Shen, F. Zheng, W. Cheng, F. Gu, J. Zhang, Y. Xia, *Semicond. Sci. Technol.*, (2010), *25*, 065016.
37. F. Ambrosio, N. Martsinovich, A. Troisi, *J. Phys. Chem. Lett.*, (2012), *3*, 1531.
38. S. Ferrere, B. A. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.*, (1998), *120*, 843.
39. S. Ferrere, *Chem. Mater.*, (2000), *12*, 1083.

40. S. Ferrere, *Inorg. Chim. Acta*, (2002), 329, 79.
41. M. Yang, D. W. Thompson, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, (2000), 39, 3738.
42. M. Yang, D. W. Thompson, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, (2002), 41, 1254.
43. E. Vrachnou, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987), 868.
44. E. Vrachnou, M. Grätzel, A. J. J. McEvoy, *Electroanal. Chem.*, (1989), 258, 193.
45. F. De Angelis, A. Tilocca, A. Selloni, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), 126, 15024.
46. J. E. Monat, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.*, (2000), 122, 4092.
47. S. H. Hwang, C. N. Moorefield, P. Wang, F. R. Fronczek, B. H. Courtney, G. R. Newkome, *Dalton Trans.*, (2006), 3518.
48. K. S. Low, J. M. Cole, X. Zhou, N. Yufa, *Acta Crystallogr. B*, (2012), 68, 137.
49. A. Kumar, R. Chauhan, K. C. Molloy, G. Kociok-Köhn, L. Bahadur, N. Singh, *Chem. Eur. J.*, (2010), 16, 4307.
50. R. Chauhan, M. Trivedi, L. Bahadur, A. Kumar, *Chem. Asian J.*, (2011), 6, 1525.
51. S. K. Singh, R. Chauhan, B. Singh, K. Diwan, G. Kociok-Köhn, L. Bahadur, N. Singh, *Dalton Trans.*, (2012), 41, 1373.
52. V. Singh, R. Chauhan, A. Kumar, L. Bahadur and N. Singh, *Dalton Trans.*, (2010), 39, 9779.
53. C. L. Linfoot, P. Richardson, K. L. McCall, J. R. Durrant, A. Morandeira, N. Robertson, *Solar Energy*, (2011), 85, 1195.
54. Q. Miao, J. Gao, Z. Wang, H. Yu, Y. Luo, T. Ma, *Inorg. Chim. Acta*, (2011), 376, 619.
55. L. Xiao, Y. Liu, Q. Xiu, L. Zhang, L. Guo, H. Zhang, C. Zhong, *Tetrahedron*, (2010), 66, 2835.
56. G. Wen, L. Zhang, L. Guo, Q. Xiu, J. Deng, C. Zhong, *Polym. Int.*, (2012), 61, 1016.
57. B. Bozic-Weber, E. C. Constable, N. Hostettler, C. E. Housecroft, R. Schmitt, E. Schönhofer, *Chem. Commun.*, (2012), 48, 5727.
58. N. Robertson, *ChemSusChem*, (2008), 1, 977.
59. N. Alonso-Vante, J. F. Nierengarten, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994), 1650.
60. N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.*, (2001), 30, 113.
61. N. Armaroli, *Top. Curr. Chem.*, (2007), 280, 69.
62. X. Lu, C. M. L. Wu, S. Wei, W. Guo, *J. Phys. Chem. A*, (2010), 114, 1178.

63. X. Lu, S. Wei, C. M. L. Wu, S. Li, W. Guo, *J. Phys. Chem. C*, (2011), 115, 3753.
64. M. W. Mara, N. E. Jackson, J. Huang, A. B. Stickrath, X. Zhang, N. A. Gothard, M. A. Ratner, L. X. Chen., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2011), 50, 6619.
65. T. Bessho, E. C. Constable, M. Grätzel, A. Hernandez Redondo, C. E. Housecroft, W. Kylberg, Md. K. Nazeeruddin, M. Neuburger, S. Schaffner, *Chem. Commun.* (2008), 3717.
66. E. C. Constable, A. H. Redondo, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, *Dalton Trans.*, (2009), 6634.
67. A. H. Redondo, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Chimia*, (2009), 63, 205.
68. B. Bozic-Weber, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger and J. R. Price, *Dalton Trans.*, (2010), 39, 3585.
69. B. Bozic-Weber, E. C. Constable, C. E. Housecroft, P. Kopecky, M. Neuburger, J. A. Zampese, *Dalton Trans.*, (2011), 40, 12584.
70. B. Bozic-Weber, V. Chaurin, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Meuwly, M. Neuburger, J. A. Rudd, E. Schönhofer, L. Siegfried, *Dalton Trans.*, (2012), 41, 14157.
71. B. Bozic-Weber, S. Y. Brauchli, E. C. Constable, S. O. Fürer, C. E. Housecroft, I. A. Wright, *Phys. Chem.*, (2013), 15, 4500.
72. L. N. Ashbrook, C. M. Elliott, *J. Phys. Chem. C*, (2013), 117, 3853.
73. Y. J. Yuan, Z. T. Yu, J. Y. Zhang, Z. G. Zou, *Dalton Trans.*, (2012), 41, 9594.
74. K. L. McCall, J. R. Jennings, H. Wang, A. Morandeira, L. M. Peter, J. R. Durrant, L. J. Yellowlees, N. Robertson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2011), 589.
75. Y. Kim, J. H. Jeong, M. Kang, *Inorg. Chim. Acta*, (2011), 365, 400.
76. Oxford, Diffraction, p171.29.2 ed., Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxford, England, (2006), p. CrysAlis CCD and CrysAlis RED.
77. G. M. Sheldrich, SHELXS-97: Program for the Refinement of Crystal Structure. ed., University of Gottingen, Germany, (1997).
78. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. K. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B*, (2002), 58, 389.
79. F. Kröhnke, *Synthesis*, (1976), 1-24.
80. T. Renouard, M. Gratzel, *Tetrahedron*, (2001), 57, 81.
81. Pritam Thapa, Radha Karki, Minho Yun, Tara Man Kadayat, Eunyoung Lee, Han Byeol Kwon, Younghwa Na, Won-Jea Cho, Nam Doo Kim, Byeong-Seon Jeong, Youngjoo Kwon, Eung-Seok Lee, *European Journal of Medicinal Chemistry*, (2012), 52, 123-136.

- 82.** O. Tsuge, S. Kanemasa, S. Takenaka, *Bull.Chem.Soc. Jpn*, (**1985**), 58, 3137.
- 83.** Peter Kopecky, ‘New Oligopyridine Ligands for Transition Metal Complexes and Their Applications’, Ph.D thesis, University of Basel, (**2012**).
- 84.** T. N. Huckerby, *Journal of Molecular Structure*, (**1976**), 31, 161-167.
- 85.** In-Sook Han Lee, Hyun Ju Jeon and Chang Kiu Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, (**2011**), *Vol. 32, No. 2*.
- 86.** K. Nakamoto, “Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 5<sup>th</sup> Edition, Willey Pubs, USA, (**1997**).
- 87.** S. Jin, G. Xue, *Macromolecules*, (**1997**), 30, 5753.
- 88.** R. J. Abraham and H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, (**1961**), 39, 216.
- 89.** G. Ibrahim, M. A. Khan, P. Richomme, O. Benali-Baitich and G. Bouet, *Polyhedron*, (**1997**), 16 (19), 3455.
- 90.** E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuberger, I. Poleschak, M. Zehnder, *Polyhedron*, (**2003**), 22, 93.
- 91.** L. Pazderski, J. Tousek, J. Sitkowski, L. Kozerski, and E. Szlyk, *Magn. Reson. Chem.*, (**2007**), 45, 1045.
- 92.** B. Bozic-Weber, S. Y. Brauchli, E. C. Constable, S. O. Fürer, C. E. Housecroft, F. J. Malzner, I. A. Wright and J. A. Zampese, *Dalton Trans.*, (**2013**), 42, 12293.
- 93.** Biljana Bozic-Weber, Edwin C. Constable, Catherine E. Housecroft, Peter Kopecky, Markus Neuberger and Jennifer A. Zampese, *Dalton Trans.*, (**2011**), 40, 12584.