

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



# ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΖΥΓΙΑΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΧΑΣΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΙΣΚΑΚΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

# ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ Δ.Π.Μ.Σ.: 'ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ'

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



# ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΖΥΓΙΑΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΧΑΣΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΙΣΚΑΚΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

# ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ Δ.Π.Μ.Σ.: 'ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ'

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το παρόν κείμενο αποτελεί εργασία για την απόκτηση μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης μέσω του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών: «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών». Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή και φίλο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Απόστολο Αυγερόπουλο για την ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας αλλά και για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση που μου έδειξε κατά την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επιστημονικό Συνεργάτη και Μεταδιδακτορικό Ερευνητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Δρ. Χρήστο Χώχο για την υπομονή του και την αμέριστη βοήθεια που μου παρείχε κατά την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων. Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Νικόλαο Ζαφειρόπουλο (επιβλέπων Καθηγητής, λόγω εκπαιδευτικής άδειας του κ. Αυγερόπουλου στο εξωτερικό κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016), Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Δημήτριο Γούρνη, και κ. Μιχαήλ Καρακασίδη Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Μάμαντο Προδρομίδη για την παραχώρηση της οργανολογίας της κυκλικής βολταμετρίας για την πραγματοποίηση των κυκλικών βολταμογραφημάτων, τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Δημήτριο Γουρνή για την παραχώρηση της οργανολογίας φασματομετρίας μοριακής απορρόφησης στο υπεριώδες/ορατό (UV/Vis) για την πραγματοποίηση των μετρήσεων, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Δημοσθένη Γκιώκα για την βοήθειά του στην πραγματοποίηση των μετρήσεων φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, καθώς και την ομάδα του Καθηγητή Christoph Brabec (και ιδιαίτερα την Dr. Tayebeh Ameri και Nicola Gasparini) στο Τμήμα Υλικών για Ηλεκτρονικές και Ενεργειακές Τεχνολογίες του Πανεπιστημίου Erlangen στην Γερμανία για τα πειράματα της κατασκευής και χαρακτηρισμού των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων αντίστροφης αρχιτεκτονικής.

Ευχαριστώ επίσης την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Άννα Γείτονα και τον υποψήφιο διδάκτορα Αθανάσιο Κατσούρα για την λήψη των φασμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (NMR) και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Αποστόλη Καραναστάση για την βοήθεια του στην διεξαγωγή πειραμάτων χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) υψηλών θερμοκρασίων.

Θέλω επίσης να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλα τα μέλη που φοίτησαν και φοιτούν στο Εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης

Υλικών για την άριστη συνεργασία, την βοήθεια, την συμπαράσταση και πάνω απ' όλα την φιλία τους καθ'όλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους φίλους μου για τη στήριξή τους και τις όμορφες στιγμές που περάσαμε μαζί τα τελευταία χρόνια, εντός και εκτός πανεπιστημίου.

Τελευταίους σε σειρά αλλά πρώτους σε σημασία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχαν τόσο οικονομικά όσο και ψυχολογικά σε όλο το διάστημα των σπουδών μου.

Ιωάννινα Δεκέμβριος 2015

# Περιεχόμενα

ΣΚΟΠΟ	ΟΣ
ΕΙΣΑΓ	ΩГН9
ΚΕΦΑΛ	ΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ12
1.1	Ιστορία των Φωτοβολταϊκών
1.2	Φωτοβολταϊκές Διατάξεις
1.3	Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο15
1.4	Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις19
1.4	l.1 Μία Ενεργή Επιφάνεια
1.4	4.2 Δύο Ενεργές Επιφάνειες (Τύπου Tandem) $^{21}$
1.5	Ενεργειακή Απόδοση
1.6	Πολυμερή Χαμηλού Ενεργειακού Χάσματος
1.7	Δικετοπυρρολοπυρρόλες (DPP)
1.8	Καταλύτης Παλλάδιο
1.9	Αντιδράσεις Αρωματικής Σύζευξης Δεσμού Άνθρακα- Άνθρακα
Καταλυόμενε	ες από Παλλάδιο
1.9	<ul><li>9.1 Αρωματική Σύζευξη Τύπου Stille</li></ul>
КЕФАЛ	ЛАЮ 2- ОРГАNOЛOГIA
2.1	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία Μέσω
Πηκτής (GPC	C)35
2.2	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ( <sup>1</sup> Η-
NMR)	
2.3	Κυκλική Βολταμετρία
2.4	Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης <sup>44</sup>
2.5	Φασματομετρία Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες/Ορατό
(UV/Vis)	
ΚΕΦΑΛ	ΛΑΙΟ 3- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
3.1	Σύνθεση Πολυμερών
3.1	.1 Καθαρισμός καταλύτη $Pd_2dba_3$

3.2 Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με Χρωματογραφία Αποκλεισμο	ύ
Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία μέσω Πηκτής (GPC)7	4
3.3 Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με Φασματοσκοπία Πυρηνικο	ύ
Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ( <sup>1</sup> Η-NMR)	7
3.4 Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με τη Φασματοσκοπία Ατομική	IS
Απορρόφησης	4
3.5 Αποτελέσματα Φασματομετρίας Μοριακής Απορρόφησης στ	0
Υπεριώδες/Ορατό (UV/Vis)	5
3.6 Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με τη Τεχνική της Κυκλικής Βολταμετρίας 8	9
3.7 Χαρακτηρισμός των Πολυμερών ως Δότες Ηλεκτρονίων σε Οργανικ	ά
Φωτοβολταϊκά9	6
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	9
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ10	1
ПЕРІЛНҰН 10	3
ABSTRACT	4

# ΣΚΟΠΟΣ

Ένα από τα πιο αποτελεσματικά συζυγιακά πολυμερή χαμηλού ενεργειακού χάσματος που έχουν εφαρμοστεί στα οργανικά φωτοβολταϊκά με απόδοση που φτάνει το 9.4% έχει ως βάση του τη χρωστική της δικετοπυρρολοπυρρόλης.<sup>1</sup> Εκτός από αυτό το πολυμερές υπάργουν και άλλα ακόμη που εντάσσονται σε αυτή τη κατηγορία και παρουσιάζουν σχετικά υψηλές αποδόσεις. Για την περαιτέρω αύξηση όμως της ενεργειακής απόδοσης σε αυτού του είδους τα πολυμερή χρειάζεται ο σχεδιασμός και η σύνθεση νέων χαμηλού ενεργειακού χάσματος πολυμερών με βάση τη δικετοπυρρολοπυρρόλη. Για να επιτευχθεί αυτό, θα πρέπει να υπάρξει μία συστηματική μελέτη της χημικής δομής οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, να διευρενηθεί το πώς ο αριθμός των θειοφαινίων στη δομική μονάδα των πολυμερών καθώς επίσης και η τοποθέτηση ή μη και σε ποιες θέσεις πάνω στα θειοφαίνια, πλευρικών άλκυλο ομάδων, επηρεάζουν το ενεργειακό γάσμα και τα ενεργειακά επίπεδα ΗΟΜΟ και LUMO των πολυμερών και σαν συνέπεια την απόδοση του φωτοβολταϊκού. Άρα υπάρχει πολύ μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα στο τομέα αυτό ώστε να γίνει εφικτή η αύξηση της απόδοσης και της σταθερότητας των οργανικών φωτοβολταϊκών βασίζονται που στα πολυμερή uε βάση τη δικετοπυρρολοπυρρόλη.

Σκοπός λοιπόν στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι ο συσχετισμός της χημικής δομής – οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων και φωτοβολταϊκής απόδοσης σε οργανικά φωτοβολταϊκά συμπολυμερών της δικετοπυρρολοπυρρόλης. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μελέτη ως προς την ποσότητα του υπολειπόμενου καταλυτικού συστήματος και ειδικότερα του παλλαδίου στα τελικά πολυμερή, καθώς και το πώς επηρεάζεται από την καθαρότητα του καταλύτη. Αυτό επιτεύχθηκε με τη σύνθεση συζυγιακών πολυμερών τύπου δότη- δέκτη, με τη χρήση της δίβρωμο υποκατεστημένης δικετοπυρρολοπυρρόλης ως δέκτη και ως δότη μονομερή θειφαινίου, διθειοφαινίου, διαλκυλο-υποκατεστημένα διθειοφαίνια και θειενο[3,2b]θειοφαίνιο. Η αντίδραση πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε ήταν η αρωματική σύζευξη τύπου Stille. Συντέθηκαν δύο ομάδες πολυμερών για την παρασκευή των οποίων χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης παλλαδίου όπως λήφθηκε από το εμπόριο και μετά τον καθαρισμό του. Τα πολυμερή που συντέθηκαν εξετάστηκαν ως προς τα μοριακά χαρακτηριστικά και την περιεκτικότητα σε παλλάδιο, τις οπτικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες καθώς και της φωτοβολταϊκές ιδιότητες για μίγματα αυτών με φουλλερένια.

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Απάντηση στην εξάντληση των αποθεμάτων συμβατικών καυσίμων και την επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τους ρύπους, είναι η ανάπτυξη τεχνολογιών που παράγουν ενέργεια σε μεγάλη κλίμακα με χαμηλές εκπομπές άνθρακα. Στόχος είναι να προκύψουν πηγές ενέργειας, με χαμηλές εκπομπές ρύπων που να μπορούν να παρέχουν παρόμοια ποσοστά ενέργειας με αυτά των ορυκτών καυσίμων σε ανταγωνιστικές τιμές.<sup>2-3</sup> Σε αυτά τα δεδομένα βασίζεται η λεγόμενη "πράσινη" τεχνολογία που προσπαθεί να επηρεάσει διάφορους τομείς όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1: Οι τομείς στους οποίους χρησιμοποιείται η "πράσινη" τεχνολογία.

Έτσι λοιπόν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι εκείνες οι πηγές ενέργειας που φαίνεται να ικανοποιούν τις προαναφερόμενες απακτήσεις (χαμηλές εκπομπές ρύπων και ανταγωνιστικές τιμές). Αυτές είναι:

- Αιολική ενέργεια
- Ηλιακή ενέργεια
- Υδροηλεκτρική ενέργεια
- Βιομάζα
- Γεωθερμική

#### Πλεονεκτήματα

- Είναι πολύ φιλικές προς το περιβάλλον, έχοντας ουσιαστικά μηδενικά κατάλοιπα και απόβλητα.
- Είναι δύσκολο έως αδύνατο να εξαντληθούν, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα.
- Μπορούν να βοηθήσουν την ενεργειακή αυτάρκεια μικρών και αναπτυσσόμενων χωρών, καθώς και να αποτελέσουν την εναλλακτική πρόταση σε σχέση με την οικονομία του πετρελαίου.

- Είναι ευέλικτες εφαρμογές, που μπορούν να παράγουν ενέργεια ανάλογη με τις ανάγκες του επί τόπου πληθυσμού, καταργώντας την ανάγκη για τεράστιες μονάδες παραγωγής ενέργειας (καταρχήν για την ύπαιθρο) αλλά και για μεταφορά της ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις.
- Ο εξοπλισμός είναι απλός στην κατασκευή και τη συντήρηση και έχει πολύ μεγάλο χρόνο ζωής.
- Επιδοτούνται από τις περισσότερες κυβερνήσεις.

# Μειονεκτήματα

- Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχουν αρκετά μικρό συντελεστή απόδοσης, γι' αυτό το λόγο μέχρι τώρα χρησιμοποιούνται ως συμπληρωματικές πηγές ενέργειας.
- Για τον παραπάνω λόγο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κάλυψη των αναγκών μεγάλων αστικών κέντρων έως σήμερα.
- Η παροχή και απόδοση της αιολικής, υδροηλεκτρικής και ηλιακής ενέργειας
  εξαρτάται από την εποχή του έτους, αλλά και από το γεωγραφικό πλάτος και το κλίμα της περιοχής στην οποία εγκαθίστανται.
- Για τις αιολικές μηχανές υπάρχει η άποψη ότι δεν είναι κομψές από αισθητική άποψη κι ότι προκαλούν θόρυβο και θανάτους πουλιών. Με την εξέλιξη όμως της τεχνολογίας τους και την περισσότερο προσεκτική επιλογή χώρων εγκατάστασης (π.χ. σε πλατφόρμες στην ανοιχτή θάλασσα) αυτά τα προβλήματα έχουν σχεδόν λυθεί.
- Για τα υδροηλεκτρικά έργα λέγεται ότι προκαλούν έκλυση μεθανίου από την αποσύνθεση των φυτών που βρίσκονται κάτω από το νερό κι έτσι συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.<sup>4-6</sup>

Από τις παραπάνω ανανεώσιμες πηγές ενέργειας η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας είναι ίσως η πολύ ελκυστική επιλογή, καθώς ο ήλιος εκπέμπει τεράστια ποσοστά ενέργειας. Επιπλέον όλη η γη δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία, αν και η ποσότητά της εξαρτάται κυρίως από τη γεωγραφική θέση, την ημέρα, την εποχή και τη νεφοκάλυψη. Η αξιοποίησή της για την παραγωγή ηλεκτρισμού γίνεται με τη χρήση των φωτοβολταϊκών. Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών αναπτύσσεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Από την πρώτη γενιά των φωτοβολταϊκών που αποτελούνταν από πυρίτιο πλέον έχει προκύψει η τρίτη γενιά τα λεγόμενα οργανικά φωτοβολταϊκά. Οι μοναδικές ιδιότητες των οργανικών ημιαγωγών έχουν οδηγήσει, τα δέκα τελευταία χρόνια, σε σημαντικό επιστημονικό και εμπορικό ενδιαφέρον για τα οργανικά ηλεκτρονικά. Σε αυτό το χρονικό διάστημα η τεχνολογία των οργανικών φωτοβολταϊκών έχει ωριμάσει και από το εργαστηριακό περιβάλλον μετατρέπονται σιγά σιγά στα πρώτα εμπορικά προϊόντα καθώς συνδυάζουν δύο μεγάλα πλεονεκτήματα, όπως είναι το χαμηλό κόστος παραγώγής και η ευκαμψία. (Σχήμα 2).



Σχήμα 2: Διάφορες χρήσεις οργανικών φωτοβολταϊκών.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

#### 1.1 Ιστορία των Φωτοβολταϊκών

Η μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας, που απορροφάται στο εσωτερικό μίας διάταξης υλικών σε επαφή (ημιαγωγοί), σε ηλεκτρική ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Η διάταξη ονομάζεται φωτοβολταϊκή και τα πιο συνηθισμένα ημιαγώγιμα υλικά από τα οποία είναι κατασκευασμένη είναι κυρίως το πυρίτιο (silicon), το αρσενικούχο γάλλιο (gallium arsenide, GaAs), το τελλουριούχο κάδμιο (cadmium telluride, CdTe) και ο χαλκός. Αναλύοντας τη σύνθετη λέξη φωτοβολταϊκό, ο όρος «φωτο» προέρχεται από το φως και ο όρος «βόλτα» αναφέρεται στον Alessandro Volta, έναν από τους πρωτοπόρους στην μελέτη του ηλεκτρισμού. Επομένως, με την λέξη φωτοβολταϊκό γίνεται αναφορά "σε αυτό που σχετίζεται με την ύλη ή την συσκευή στην οποία ο ηλεκτρισμός παράγεται ως αποτέλεσμα έκθεσης στο φως". Υπό το πρίσμα της φυσικής, βέβαια, με τη λέξη φωτοβολταϊκό φαινόμενο, ουσιαστικά νοείται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.

Η έρευνα για το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ξεκίνησε από το Γάλλο φυσικό Edmond Becquerel, το 1839. Ο Becquerel παρατήρησε ότι το ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας αυξάνεται, υπό την παρουσία φωτός, όταν αυτό είναι βυθισμένο σε ηλεκτρολύτη.

Μετά από 45 χρόνια περίπου, ο Charles Fritz, το 1883, κατασκευάζει το πρώτο φωτοβολταϊκό χωρίς τη χρήση χημικών διαλυμάτων, χρησιμοποιώντας κρυσταλλικό σελήνιο (Se). Η απόδοση του φωτοβολταϊκού ήταν 1%. Νωρίτερα, δύο επιστήμονες από το Πανεπιστήμιο Cambridge, οι Adams και Day, το 1877, είχαν παρατηρήσει αυξομειώσεις στις ηλεκτρικές ιδιότητες του σεληνίου, όταν αυτό εκτίθεται στον ήλιο.

Όπως είναι φυσικό, χωρίς την κατανόηση του φωτοβολταϊκού φαινόμενου, η απόδοση του φωτοβολταϊκού, θα παρέμενε χαμηλή και μόνο η ερμηνεία του φαινομένου αυτού, θα βοηθούσε στην βελτίωση της. Ο Albert Einstein γράφει την πληρέστερη θεωρία γύρω από το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το 1904. Για αυτήν τη θεωρητική του εξήγηση τιμήθηκε με βραβείο Nobel, το 1921.

Δεκατέσσερα χρόνια αργότερα ο Jan Czochralski κατασκευάζει το πρώτο φωτοβολατϊκό αποτελούμενο από μονοκρυσταλλικό πυρίτιο. Το 1931 πραγματοποιήθηκαν έρευνες πάνω στο σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) στο οποίο παρατηρείται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Το CdSe αποτελεί πολύ σημαντικό υλικό παραγωγής φωτοβολταϊκών. Στα επόμενα χρόνια (1954) ανακαλύπτεται ότι το πυρίτιο μαζί με συγκεκριμένες προσμίζεις είναι πολύ ευαίσθητο στο φως. Το αποτέλεσμα είναι τα πρώτα πρακτικά φωτοβολταϊκά με ενεργειακή απόδοση 6%, από τους Chapin, Pearson και Fuller. Τέσσερα χρόνια αργότερα κατασκευάζεται φωτοβολταϊκό με απόδοση 9%. Πράγματι, το 1958 οι Ηνωμένες Πολιτείες, χρησιμοποίησαν φωτοβολταϊκά πλαίσια στο τεχνητό δορυφόρο, Vanguard I, ως βοηθητική πηγή για την παροχή ενέργειας. Τα φωτοβολταϊκά πλαίσια πέτυχαν να τροφοδοτήσουν με ηλεκτρική ενέργεια το πομπό, μάλιστα εξακολούθησαν να λειτουργούν για ακόμη έξι συνολικά χρόνια. Ο ίδιος ο δορυφόρος χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για τα επόμενα 40 χρόνια. Η παραπάνω πετυχημένη δοκιμή, ήταν η αφορμή, από το 1969 και μετά, όλοι οι τεχνητοί δορυφόροι, τόσο από της Ηνωμένες Πολιτείες, όσο και από τη πρώην Σοβιετική Ένωση, να έχουν ως κύρια πηγή ενέργειας τα φωτοβολταϊκά.

Επανάσταση στη τεχνολογία των φωτοβολταϊκών είναι η κατασκευή τους με τη χρήση άμορφου πυριτίου, όπως παρουσιάστηκε το 1976 από τους Calson και Wronski, με πολύ μικρή απόδοση (0,01 %).

Τα εμπορικά ηλιακά στοιχεία κατασκευάζονται, με διάφορες τεχνολογίες, όπως αυτή του πυριτίου (μονοκρυσταλικό, πολυκρυσταλικό) αλλά και του λεπτού υμενίου (άμορφο). Επίσης χρησιμοποιούνται και άλλα φωτοευαίσθητα υλικά, όπως δισεληνιούχος ινδικός χαλκός (CaInSe<sub>2</sub>) και τελλουριούχο κάδμιο (CdTe).

Μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των φωτοβολταϊκών είναι η χρήση τους ως συμπληρωματική πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Πράγματι, εδώ και πολλά χρόνια στην Βόρεια Αμερική πολλές εταιρίες παραγωγής ενέργειας υποστηρίζουν τα φορτία κλιματισμού τους θερινούς μήνες με ηλεκτρική ενέργεια από φωτοβολταϊκά συστήματα.

Τα πρώτα βήματα στο τομέα αυτό ξεκίνησαν στην Ευρώπη, το 2000, κυρίως με προγράμματα στήριξης της αρχικής επένδυσης και της αποδιδόμενης στο ηλεκτρικό δίκτυο ενέργειας Η στήριξη της αρχικής επένδυσης είχε θετικά αποτελέσματα στην Γερμανία αυξάνοντας την εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύ από φωτοβολταϊκά συστήματα.

Πλέον τώρα, παγκοσμίως όλο και περισσότερα Φ/Β συστήματα είναι ενσωματωμένα σε κτίρια που είναι συνδεδεμένα με το ηλεκτρικό δίκτυο. Ευρέως διαδεδομένη είναι και η χρήση αυτονόμων φωτοβολταϊκών συστημάτων για την βελτίωση της ποιότητας ζωής σε απομακρυσμένες περιοχές, που δεν υπάρχει πρόσβαση στην ηλεκτρική ενέργεια.

# 1.2 Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

Οι φωτοβολταικες διατάξεις μπορούν να διαχωριστουν ως εξής:

# 1. Κρυσταλλικά (1<sup>ης</sup> γενιάς)

Το κρυσταλλικό πυρίτιο στην τεχνολογία των φωτοβολταϊκών αναπτύχθηκε για πρώτη φορά πριν από 50 χρόνια στα Bell Labs στο New Jersey με βάση πλακίδια πυριτίου, και είναι γνωστό ως φωτοβολταϊκό 1<sup>ης</sup> γενιάς. Η τεχνολογία του πυριτίου είναι τεχνικά αποδεδειγμένη και αξιόπιστη. Ανάλογα με το είδος του κρυσταλλικού πυριτίου που χρησιμοποιείται διακρίνονται σε μονοκρυσταλλικά και πολυκρυσταλλικά.

# 2. $\Lambda \epsilon \pi \tau o \delta Y \mu \epsilon v \delta o (2^{\eta \varsigma} \gamma \epsilon v \delta \varsigma)^7$

Τα φωτοβολταϊκά 2<sup>ης</sup> γενιάς λεπτού υμενίου παρασκευάστηκαν με στόχο την απλοποίηση της παραγωγής και τη μείωση του κόστους. Η τεχνολογία αυτή συνήθως στηρίζεται στην εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος ημιαγώγιμου υλικού πάνω σε γυάλινη επιφάνεια ή σ'ένα εύκαμπτο υπόστρωμα από λεπτά φύλλα μετάλου όπως: άμορφο πυρίτιο (a-Si), δισεληνοϊνδιούχο χαλκό με προσθήκη γαλλίου (CIGS Copper indium gallium selenide), ή τελλουριούχο κάδμιο (CdTe Cadmium telluride). Το λεπτό υμένιο φωτοβολταϊκών είναι λιγότερο εύθραυστο όταν κατασκευάζεται σε ένα εύκαμπτο φύλλο. Τα πλαίσια λεπτού υμενίου παρασκευάζονται με διαφορετικό τρόπο από τα πλαίσια κρυσταλλικού πυριτίου. Δεν απαιτείται ιδιαίτερη επεξεργασία αφού το πυρίτιο δεν έχει κρυσταλλική δομή (είναι άμορφο) και εφαρμόζεται σαν λεπτός υμένας κατευθείαν πάνω στο εκάστοτε υλικό.

Παρόλα αυτά η ελαχιστοποίηση του κόστους δεν έχει επιτευχθεί, καθώς και η απόδοση εξακολουθεί να είναι χαμηλότερη από αυτή των φωτοβολταϊκών 1<sup>ης</sup> γενιάς. Τέλος, η τοξικότητα των υλικών, κατά την παρασκευή και απόρριψη τους, είναι ανασταλτικοί παράγοντες.

## 3. **Ο**ργανικά (3<sup>ης</sup> γενιάς)<sup>8</sup>

Μία φωτοβολταϊκή διάταξη βασισμένη σε οργανικούς ημιαγωγούς αποτελεί μία δίοδος που χρησιμοποιεί οργανικά ηλεκτρονικά υλικά για την απορρόφηση του φωτός και τη μεταφορά φορτίων. Τα πλεονεκτήματα των οργανικών φωτοβολταϊκών είναι το χαμηλό κόστος παραγωγής σε μεγάλες ποσότητες και η επεξεργασία των οργανικών ημιαγωγών ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπρόσθετα μεταβάλλεται το ενεργειακό χάσμα στα υλικά αυτά σχετικά εύκολα, με αποτέλεσμα να συντίθενται οργανικά υλικά που θα χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκά και απορροφούν ακτινοβολία σε διάφορα μήκη κύματος. Επίσης, ο οπτικός συντελεστής απορρόφησης οργανικών υλικών είναι ιδιαίτερα υψηλός, οπότε μεγάλο μέρος του φωτός απορροφάται με μικρή ποσότητα των οργανικών ηλεκτρικών υλικών.

Ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών ως προς χρήση τους σε φωτοβολταϊκά είναι τα συζυγιακά (ημιαγώγιμα) πολυμερή που συνδυάζουν τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες ενός ανόργανου ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Τα πλεονεκτήματα των πολυμερικών έναντι των ηλεκτροχημικών φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι η απουσία υγρού ηλεκτρολύτη που προκαλεί προβλήματα στη προστασία του από τον αέρα καθώς και η δυνατότητα χρήσης των συζυγιακών μορίων σε φωτοβολταϊκές διατάξεις απαιτεί την εξάχνωση τους πάνω στο υπόστρωμα, σε αντίθεση με τα πολυμερή τα οποία μπορούν να εναποτεθούν πάνω στο υπόστρωμα με εύκολες τεχνικές, για παράδειγμα την επίστρωση με περιστροφή, σε θερμοκρασίες δωματίου. Οι εύκαμπτες πολυμερικές φωτοβολταϊκές διατάξεις πιθανώς να εφαρμόζονται σε ακανόνιστες επιφάνειες (π.χ. ρούχα) και σε μικρές φορητές ηλεκτρονικές διατάξεις όπως για παράδειγμα, σε υπολογιστές τσέπης και κινητά τηλέφωνα.

#### 1.3 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

## • Σε διόδους Αποτελούμενες από Ανόργανα Υλικά

Από το Σχήμα 1.1 προκύπτει ότι στην περίπτωση που ένας ημιαγωγός απορροφήσει σημαντικό ποσό ενέργειας (με τη μορφή θερμότητας ή ακτινοβολίας), τότε η θερμική ενέργεια κατανέμεται στα άτομά του και προκαλεί την απελευθέρωση ηλεκτρονίων από τους δεσμούς. Τα ηλεκτρόνια αυτά, απομακρύνονται από την περιοχή του δεσμού τους λόγω της κινητικής ενέργειας που απέκτησαν από τη θερμότητα και γίνονται ευκίνητοι φορείς ηλεκτρισμού, αποδίδοντας στον ημιαγωγό αξιόλογη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η αποδυνάμωση των δεσμών στο πλέγμα δεν οδηγεί στην κατάρρευση της συνοχής του πλέγματος αφού οι τρεις εναπομείναντες χημικοί δεσμοί μαζί με τον έναν ατελή δεσμό, επαρκούν για τη παραμονή των ατόμων στη θέση τους.

Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, τα ελεύθερα δηλαδή ηλεκτρόνια, περιστρέφονται άτακτα όσο διατηρούν αυξημένη ενέργεια. Αν αυτή μειωθεί σημαντικά, τότε επιστρέφουν στην κενή θέση κάποιου ατελούς δεσμού. Η κάλυψη της κενής θέσης μπορεί να γίνει και από κάποιο γειτονικό ηλεκτρόνιο, το οποίο θα αφήσει μία νέα κενή θέση στο αρχικό του άτομο. Η μετατόπιση των κενών θέσεων στο πλέγμα μπορεί να αναπαρασταθεί από ένα ιδεατό σωματίδιο, τις οπές, οι οποίες θεωρητικά έχουν ίδια μάζα και αντίθετο φορτίο από τα ηλεκτρόνια. Οι οπές μπορούν να καταλαμβάνονται από γειτονικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και να συνεισφέρουν έτσι στην αγωγιμότητα του υλικού. Δηλαδή, στους ημιαγωγούς σημειώνεται αγωγιμότητα και στη ζώνη σθένους.

Αναλυτικότερα, το ιδεατό αυτό σωματίδιο, που ονομάζεται οπή, συμπεριφέρεται ως ένα θετικά φορτισμένο σωματίδιο, παρ' όλο που το κινούμενο φορτίο είναι το ηλεκτρόνιο. Σε έναν ημιαγωγό χωρίς προσμίξεις, οπές και ηλεκτρόνια συνυπάρχουν πάντοτε σε ίσους αριθμούς. Όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια και οι οπές κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Αυτό το είδος της αγωγιμότητας ονομάζεται ενδογενής αγωγιμότητα. Υπάρχει και ένα άλλο είδος αγωγιμότητας που συνδέεται με τις προσμείξεις.

Από ενεργειακής άποψης, τα ηλεκτρόνια χωρίζονται σε τρείς κατηγορίες. Στα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων (λιγότερο ενεργά) που δεν συμμετέχουν στον σχηματισμό των χημικών δεσμών, στα ηλεκτρόνια σθένους που σχηματίζουν τους δεσμούς και στα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Οι ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων σθένους σχηματίζουν ενεργειακή ζώνη, που αποκαλείται ζώνη σθένους και αντίστοιχα οι ενέργειες των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας σχηματίζουν τη ζώνη αγωγιμότητας. Η ενεργειακή απόσταση ανάμεσα στις δύο ζώνες, δηλαδή η διαφορά μεταξύ της ενέργειας του λιγότερου ενεργού από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και του περισσότερο ενεργού από τα ηλεκτρόνια σθένους, ονομάζεται ενεργειακό χάσμα και εκφράζει την ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου σθένους ώστε να μετατραπεί σε ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας με ταυτόχρονη εμφάνιση οπής.<sup>9</sup>



**Σχήμα 1.1:** Διάχυση ηλεκτρονίων –  $o\pi \omega v$ .<sup>9</sup>

# Σε διόδους Αποτελούμενες από Οργανικά Υλικά<sup>10</sup>

Στους περισσότερους ανόργανους ημιαγωγούς η απορρόφηση φωτονίων παράγει ταυτόχρονα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές. Αντίθετα, στους οργανικούς ημιαγωγούς, όπως είναι και τα συζυγιακά πολυμερή, η φωτοδιέγερση οδηγεί σε ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών (εξιτονίων), τα οποία σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται ενωμένα λόγω ηλεκτροστατικών έλξεων τύπου Coulomb. Τα αντίθετα φορτία πρέπει να καταλάβουν τα αντίστοιχα στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια της διάταξης, και συγκεκριμένα οι οπές το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) και τα ηλεκτρόνια το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Παρακάτω αναλύονται τα επιμέρους βήματα (Σχήμα 1.2) της φωτοβολταϊκής μετατροπής από μία οργανική φωτοβολταϊκή διάταξη.



**Σχήμα 1.2:**  $H \Phi/\beta$  διαδικασία σε μια οργανική διάταζη, όπου (•) το ηλεκτρόνιο και ( $\circ$ ) η οπή.<sup>10</sup>

1. Απορρόφηση Φωτονίων. Το πρωταρχικό βήμα για τη φωτοβολταϊκή μετατροπή είναι η απορρόφηση φωτονίων του ηλιακού φάσματος από τον ημιαγωγό. Επόμενως, κατά το φωτισμό μίας διάταξης, ένα φωτόνιο που έχει ενέργεια hv  $\geq E_g$  θα διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους (HOMO) στην ζώνη αγωγιμότητας (LUMO) του συζυγιακού πολυμερούς. Η περιοχή της ζώνης σθένους από όπου απομακρύνθηκε το ηλεκτρόνιο, ονομάζεται οπή και θεωρείται ότι συμπεριφέρεται ως αυτοτελές θετικό φορτίο. Η περίσσεια ενέργειας (hv-E<sub>g</sub>) θα χαθεί με τη μορφή θερμότητας. Στις περισσότερες πολυμερικές φωτοβολταϊκές διατάξεις μόνο ένα μικρό ποσοστό της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας

- Το ενεργειακό χάσμα των συζυγιακών πολυμερών είναι μεγαλύτερο από αυτό του πυριτίου, το οποίο έχει E<sub>g</sub> = 1.1 eV, με αποτέλεσμα να απορροφούν περίπου το 30 με 50% της εισερχόμενης ακτινοβολίας.
- Το στρώμα της ενεργής επιφάνειας πρέπει να είναι λεπτό. Λόγω της μικρής κινητικότητας των φορέων φορτίων και του μικρού μήκους διάχυσης των εξιτονίων στα συζυγιακά πολυμερή, απαιτείται υμένιο πάχους περίπου 100 nm. Λόγω όμως ότι ο συντελεστής απορρόφησης των οργανικών υλικών είναι γενικά μεγαλύτερος από τους ανόργανους ημιαγωγούς, ένα υμένιο πάχους 100 nm είναι αρκετό για την απορρόφηση του 60 90% της εισερχόμενης ακτινοβολίας.
- Η ανάκλαση είναι σημαντικός μηχανισμός απώλειας, αλλά έχει ελάχιστα ερευνηθεί στα οργανικά Φ/β. Η χρήση αντιανακλαστικού επιστρώματος, όπως π.χ. οξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>), έχει χρησιμοποιηθεί στα ανόργανα φωτοβολταϊκά.

2. Διάχυση των Εξιτονίων. Η απορρόφηση του φωτός από ένα συζυγιακό πολυμερές έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, ενός απλού δηλαδή εξιτονίου. Μήκος διάχυσης είναι το μήκος που διανύουν τα εξιτόνια μέχρι την επανασύνδεσή τους. Τα εξιτόνια που προκύπτουν θα πρέπει να φτάσουν σε περιοχές όπου θα συμβεί ο διαχωρισμός τους σε δύο αντίθετα φορτία, όμως το μήκος διάχυσης των εξιτονίων για τα πολυμερή είναι της τάξης των 10 nm, που σημαίνει ότι όταν ένα εξιτόνιο σχηματιστεί σε απόσταση μεγαλύτερη των 10 nm από την περιοχή διαχωρισμού θα επανασυνδεθεί, με αποτέλεσμα να μη συνεισφέρει στις φωτοβολταϊκές ιδιότητες της διάταξης.

3. Διαχωρισμός Φορτίων. Ο διαχωρισμός των φωτοεπαγόμενων εξιτονίων στους οργανικούς ημιαγωγούς λαμβάνει χώρα στις εξής τρεις περιοχές: α) στην διεπιφάνεια του ημιαγωγού με το μέταλλο (επαφή Schottky), β) σε περιοχές όπου υπάρχουν προσμίξεις όπως π.χ. το οξυγόνο ή γ) μεταξύ δύο υλικών με επαρκή διαφορά στις ηλεκτρονικές συγγένειες και στις ενέργειες ιονισμού τους. Η τρίτη περίπτωση είναι αυτή που θα αναλυθεί περισσότερο στη συνέχεια. Ως ηλεκτρονική συγγένεια (electron affinity, *EA*) ορίζεται η ενέργεια που απαιτείται για να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού στο επίπεδο μηδενικής ενέργειας (στάθμη κενού), ενώ ενέργεια ιονισμού (ionization potential, *IP*) είναι η ενέργεια που απαιτείται ώστε να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στο επίπεδο μηδενικής ενέργειας. Στην περίπτωση των συζυγιακών πολυμερών, η *EA* είναι το επίπεδο LUMO και η *IP* είναι το επίπεδο HOMO. Το υλικό με τη μεγαλύτερη ηλεκτρονική συγγένεια δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων (electron acceptor, A), ενώ το υλικό με τη χαμηλότερη ενέργεια ιονισμού θα φορτιστεί θετικά, αφού θα δώσει το ηλεκτρόνιο του στον δέκτη ηλεκτρονίων (A) και θα αναφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων (electron donor, Δ).

4. Μεταφορά των Φορτίων. Η μεταφορά των δύο αντίθετων φορτίων επηρεάζεται από την επανασύνδεσή τους, με αποτέλεσμα τη σύγχρονη εκπομπή ακτινοβολίας (radiative process), -ειδικά αν το ίδιο πολυμερές λειτουργεί ως μέσο μεταφοράς τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών. Επίσης, επανασύνδεση που θα συμβεί σε κέντρα χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (non radiative process), όπως π.χ. σε προσμίζεις, είναι ένας παράγοντας που δεν είναι επιθυμητός στις συγκεκριμένες διατάζεις.

5. Συλλογή Φορτίων. Η επιλογή ενός ηλεκτροδίου με μικρό έργο εξαγωγής ως το ηλεκτρόδιο συλλογής των ηλεκτρονίων και ενός διαφανούς ηλεκτροδίου με μεγάλο έργο εξαγωγής ως το ηλεκτρόδιο συλλογής οπών, είναι σημαντική για τη σωστή λειτουργία των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Ως έργο εξαγωγής ( $W_f$ ) ενός μετάλλου ορίζεται η ενέργεια που απαιτείται ώστε να μεταφερθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη στάθμη Fermi ( $E_f$ ) σε άπειρη απόσταση από αυτό.<sup>11</sup>

# 1.4 Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά ανάλογα με το αριθμό και τη σύσταση της ενεργής επιφάνειας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3.



**Σχήμα 1.3:** Κατηγορίες φωτοβολταίκών: a)Μία ενεργή επιφάνεια-δύο υλικών, b)Δύο ενεργών επιφανειών- τύπου tandem, c) Μία ενεργή επιφάνεια- τριών υλικών.<sup>12</sup>

# 1.4.1 Μία Ενεργή Επιφάνεια

# • Ενός Υλικού (μονοστρωματικές)

Με τον όρο μονοστρωματικές φωτοβολταικές διατάξεις γίνεται αναφορά σε ένα λεπτό υμένιο πολυμερούς το οποίο είναι τοποθετημένο πάνω σε ένα διαφανές ηλεκτρόδιο από οξείδιο του ινδίου-κασσιτέρου (ITO) και πάνω του έχει ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο χαμηλού έργου εξαγωγής όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4: Μονοστρωματική  $\Phi/\beta$  διάταξη.

Οι παραπάνω διατάξεις παράγουν υψηλές τάσεις ανοικτού κυκλώματος, εμφανίζουν όμως χαμηλό ηλεκτρικό ρεύμα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται σε δύο λόγους:

Α). Παρόλο που η ακριβής φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών σ' ένα συζυγιακό πολυμερές παραμένει ακόμη αδιευκρίνιστη <sup>13</sup>, είναι φανερή η τάση αυτών των υλικών να παράγουν εξιτόνια τα οποία θα επιστρέφουν στη βασική τους κατάσταση αντί να διαχωρίζονται σε ελεύθερους φορείς φορτίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος<sup>14</sup>.

B). Ακόμη και όταν στα συζυγιακά πολυμερή εμφανίζονται ελεύθεροι φορείς φορτίου, μέσω της έκχυσης φορτίων ή του διαχωρισμού των εξιτονίων σε μία επιφάνεια, αυτά έχουν πολύ μικρή κινητικότητα. Στα συζυγιακά πολυμερή οι κινητικότητες των οπών είναι της τάξης των  $10 - 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/(Vs)<sup>15</sup>, και των ηλεκτρονίων ακόμη χαμηλότερες ( $1 - 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/(Vs)<sup>16</sup>, σε αντίθεση με τις κινητικότητες των οπών και των ηλεκτρονίων στο κρυσταλλικό πυρίτιο που είναι 475 και 1500 cm<sup>2</sup>/(Vs)<sup>17</sup> αντίστοιχα.

#### Δύο Υλικών

#### Διστρωματικές

Το φαινόμενο της επανασύζευξης των εξιτονίων και της χαμηλής κινητικότητας των φορτίων στα Φ/β είχε ήδη παρατηρηθεί και σε υμένια από μη πολυμερικούς οργανικούς ημιαγωγούς. Εξέλιξη σημαντική για την βελτιστοποίηση της αρχιτεκτονικής της Φ/β διάταξης που αποτελείται από οργανικούς ημιαγωγούς δημοσιεύτηκε από τον Tang και τους συνεργάτες του το 1986. Ανακάλυψε ότι, με τον σχηματισμό διστρωματικής Φ/β διάταξης από οργανικούς ημιαγωγούς με κατάλληλα διευθετημένες ενεργειακές στάθμες, η εξωτερική κβαντική ικανότητα ή EQE (external quantum efficiency) της  $\Phi/\beta$  διάταξης αυξήθηκε στο 15% όταν ακτινοβολήθηκε στο μήκος κύματος του μέγιστου απορρόφησης<sup>18</sup>. Από την ανάλυση του φάσματος EQE της διστρωματικής διάταξης, ο Tang και η ομάδα του συμπέραναν ότι η βελτίωση στην απόδοση οφείλεται στο διαχωρισμό των φορτίων στην επιφάνεια μεταξύ των δύο ημιαγωγών. Εξιτόνια που ενεργοποιούνται σε μερικά νανόμετρα μέσα στην ετεροεπαφή των δύο ημιαγωγών μπορούν να διαγωριστούν και να διαγυθούν προς την κοινή επιφάνεια των ημιαγωγών και να προκαλέσουν κίνηση ηλεκτρονίων ή μεταφορά οπών (Σγήμα 1.5). Η διαδικασία αυτή, της μεταφοράς φορτίου, οδήγησε στον εν μέρει διαχωρισμό των ηλεκτρονίων και των οπών, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η επανασύζευξή τους και να επιτρέπεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων στο ένα ηλεκτρόδιο και των οπών στο άλλο.



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση διστρωματικής φωτοβολταϊκής διάταζης.<sup>19</sup>

#### Διεσπαρμένων Ετεροεπαφών<sup>20</sup>

Η έννοια των διεσπαρμένων ετεροεπαφών στα οργανικά Φ/β πρωτοεμφανίστηκε το 1995 από τον Yu και τους συνεργάτες του<sup>20</sup> και στόχο είχε να αναμείξουν τους δότες και δέκτες ηλεκτρονίων ώστε να αυξηθούν οι διεπιφάνειες μέσα στο ενεργό υπόστρωμα.

Ο Yu και οι συνεργάτες του ανακάλυψαν ότι μίγματα του ΜΕΗ-ΡΡV με διαλυτοποιημένη μορφή του C<sub>60</sub>, που ονομάζεται (6,6)-φαινυλο C<sub>61</sub>-μεθυλικός εστέρας του βουτυρικού οξέος (PCBM), παρουσιάζουν τόσο απόσβεση της φωτοφωταύγειας του πολυμερούς όσο και καλύτερη μεταφορά των φορτίων. Αυτή η διάταξη οδήγησε σε δραματική αύξηση της απόδοσης της φωτοβολταϊκής κυψελίδας με EQE της τάξης του 45% όταν χρησιμοποιήθηκε 80% από το PCBM. Σ' αυτές τις φωτοβολταϊκές διατάξεις (Σχήμα 1.6), τόσο ο δέκτης ηλεκτρονίων (PCBM) όσο και ο δότης ηλεκτρονίων (το συζυγιακό πολυμερές) βρίσκονται σε επαφή με το κάθε ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μεταφέρονται στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο και οι οπές στο ηλεκτρόδιο του ΙΤΟ.

Ενώ τα διστρωματικά οργανικά Φ/β συλλέγουν πολύ μικρή ποσότητα φωτονίων λόγω του περιορισμένου πάχους της ενεργής περιοχής, τα οργανικά Φ/β διεσπαρμένης ετεροεπαφής λόγω της ανάμειξης του δότη/δέκτη ηλεκτρονίων σε ένα στρώμα έχουν μεγαλύτερες διεπιφάνειες διάσπασης εξιτονίων γεγονός που παρέχει τη δυνατότητα μεγαλύτερου πάχους της φωτοενεργής περιοχής και κατ' επέκταση μεγαλύτερη απορρόφηση φωτονίων. Στην διεπιφάνεια του δότη/δέκτη ηλεκτρονίων, τα δυναμικά που προκύπτουν είναι ισχυρά και ευνοούν τη διάσπαση των εξιτονίων. Το ηλεκτρόνιο τότε, συλλέγεται από το υλικό με τη μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια και η οπή από το υλικό με το χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού. Όλα αυτά είναι εφικτά με την προϋπόθεση ότι η διαφορά στα δυναμικά των δύο υλικών της διεσπαρμένης ετεροεπαφής είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύζευξης του εξιτονίου ώστε αυτό να μπορεί να διασπαστεί.



**Σχήμα 1.6**: Διεσπαρμένες ετεροεπαφές σε μίγμα δότη και δέκτη ηλεκτρονίων. Τα πράσινα βέλη αντιπροσωπεύουν την κίνηση ηλεκτρονίων ενώ τα κόκκινα βέλη δείχνουν την κίνηση οπών.<sup>20</sup>

## Τριών υλικών (Ternary) <sup>12</sup>

Οι οργανικοί ημιαγωγοί επιδεικνύουν τυπικά χαμηλή κινητικότητα φορτίων και για να επιτευχθεί αποτελεσματική συλλογή φορτίων, το ενεργό στρώμα, δηλαδή το μίγμα των διεσπαρμένων ετεροεπαφών των υλικών του δότη και του δέκτη, είναι συνήθως πολύ λεπτό (~100 nm). Εξαιτίας του λεπτού στρώματος η απορρόφηση είναι περιορισμένη, ειδικά στην περιοχή για μήκη κύματος μακριά από τις κορυφές απορρόφησης. Μία από τις προσεγγίσεις που χρησιμοποιήθηκαν για να ξεπεραστεί αυτό το μειονέκτημα είναι και η χρησιμοποίηση φωτοβολταϊκών τύπου tandem που αποτελούνται από πολλαπλές ενεργές επιφάνειες με συμπληρωματικές απορροφήσεις (ανάλυση των φωτοβολταϊκών tandem στην επόμενη παράγραφο). Αποδείχθηκε ότι η απορρόφηση φωτός και η μετατροπή του μπορεί να βελτιωθεί με αυτή τη δομή, όμως το κόστος παραγωγής αυξάνεται σημαντικά εξαιτίας της πολυπλοκότητας αυτών των συσκευών. Ένας αποτελεσματικός και απλός τρόπος να αυξηθεί η απορρόφηση φωτός και η μετατροπή του είναι η χρήση της δομής τριών συστατικών (ternary) η οποία συνδυάζει την απλότητα της δομής των δύο συστατικών με τη συμπληρωματική απορρόφηση των φωτοβολταϊκών τύπου tandem. Μια τυπική ενεργή επιφάνεια τύπου ternary περιέχει ένα επιπλέον υλικό δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων σε σχέση με αυτή των διεσπαρμένων ετεροεπαφών. Ως αποτέλεσμα, η απορρόφηση του φωτός μπορεί να επεκταθεί στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου (IR) για πολυμερή μεγάλου ή μεσαίου ενεργειακού χάσματος, ενώ για τα πολυμερή χαμηλού ενεργειακού χάσματος η απορροφησιμότητα στα μικρότερα μήκη κύματος μπορεί να βελτιωθεί με προσεκτική επιλογή του τρίτου συστατικού. Η ενεργή επιφάνεια τύπου ternary έχει ίδιο πάχος με τις αντίστοιχες διατάξεις δύο συστατικών. Εκτός από το πλεονέκτημα της διευρυμένης απορρόφησης φωτός, θα μπορούσαν να βελτιωθούν σημαντικά κα άλλοι παράγοντες σχετικοί με την απόδοση, όπως η μορφολογία, η κινητικότητα, ο παράγοντας πληρότητας (FF) και ακόμα η τάση ανοιχτού κυκλώματος (V<sub>oc</sub>). Εξαιτίας αυτών των πλεονεκτημάτων έχουν αναφερθεί πρόσφατα φωτοβολταϊκά που περιέχουν ενεργή επιφάνεια τύπου ternary που περιλαμβάνουν ως τρίτο συστατικό πολυμερή και μικρά μόρια ως δότες ηλεκτρονίων, και παράγωγα φουλερενίου, χρωστικές και κβαντικές τελείες (quantum dots), ως δέκτες.

## 1.4.2 Δύο Ενεργές Επιφάνειες (Τύπου Tandem)<sup>21</sup>

Ένας αποτελεσματικός τρόπος να βελτιώσουμε την απόδοση των φωτοβολταϊκών είναι η χρήση της διάταξης τύπου tandem, καθώς χρησιμοποιείται ευρύτερο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. Αυτό που συμβαίνει είναι η διαδοχική τοποθέτηση δύο οργανικών φωτοβολταϊκών απλής διάταξης, συνδεδεμένα σε σειρά. Παρόλα αυτά τα Φ/β τύπου tandem υστερούν των μονοστρωματικών διατάξεων εξαιτίας κυρίως της έλλειψης πολυμερών χαμηλού ενεργειακού χάσματος.

Στο Σχήμα 1.7 παρουσιάζεται μία τυπική διάταξη οργανικού Φ/β τύπου Tandem που αποτελείται από δύο διαφορετικές διατάξεις τοποθετημένες σε σειρά η μία πάνω στην άλλη ενωμένες με ένα ενδιάμεσο ηλεκτρόδιο μεταξύ δύο διαφορετικών ηλεκτροδίων. Στη κάτω διάταξη χρησιμοποιείται το μεγάλου ενεργειακού χάσματος πολυμερές ενώ στη πάνω διάταξη χρησιμοποιείται το μικρού ενεργειακού χάσματος πολυμερές. Το φώς που δεν θα απορροφηθεί από το πολυμερές της κάτω διάταξης, θα απορροφηθεί από το πολυμερές της πάνω διάταξης.



**Σχήμα 1.7**: Τυπική διάταξη οργανικού Φ/β τύπου Tandem.<sup>21</sup>

Με βάση όσα αναφέρθηκαν μέχρι τώρα, διαπιστώνεται ότι οι φωτοβολταϊκές διατάξεις του τύπου tandem και ternary είναι πολλά υποσχόμενες και σε βελτιωμένες διατάξεις μπορούν να παρουσιάσουν μεγάλες αποδόσεις, με την χρήση των κατάλληλων υλικών. Για το λόγο αυτό είναι πολύ σημαντικό να συντεθούν ταυτόχρονα νέα συζυγιακά πολυμερή τόσο υψηλού όσο και χαμηλού ενεργειακού χάσματος με υψηλές ενεργειακές αποδόσεις, που ο συνδυασμός τους στις παραπάνω διατάξεις θα εμφανίζει τις βέλτιστες αποδόσεις.

# 1.5 Ενεργειακή Απόδοση<sup>22</sup>

Σε κάθε διάταξη μετατροπής ενέργειας από μία μορφή σε άλλη, το μέγεθος που ενδιαφέρει και ουσιαστικά χαρακτηρίζει τη διάταξη είναι η ενεργειακή της απόδοση. Από μετρήσεις ρεύματος-τάσης μιας διάταξης είναι δυνατό να εξαχθούν χαρακτηριστικά μεγέθη από τα οποία μπορεί να υπολογιστεί η ενεργειακή της απόδοση. Η γραφική παράσταση ρεύματος-τάσης (I-V) Φ/β διάταξης φαίνεται στο Σχήμα 1.8.



**Σχήμα 1.8**: Γραφική παράσταση ρεύματος-τάσης (I-V) μιας  $\Phi/\beta$  διάταξης με τα χαρακτηριστικά μεγέθη.<sup>22</sup>

Από την παραπάνω γραφική παράσταση μπορούν να εξαχθούν τα μεγέθη που είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό της ενεργειακής απόδοσης:

Η τομή της καμπύλης με τον άξονα του ρεύματος είναι το ρεύμα βραχυκύκλωσης της διάταξης I<sub>sc</sub> (short circuit current). Το I<sub>sc</sub> είναι το μέγιστο ρεύμα της Φ/β διάταξης, κάτω από συγκεκριμένο φωτισμό (αυξάνονται συνήθως γραμμικά), εάν το εξωτερικό κύκλωμα έχει μηδενική αντίσταση. Το I<sub>sc</sub> οργανικά Φ/β εξαρτάται κυρίως από τη μορφολογία της ενεργής επιφάνειας και την κινητικότητα των φωτοεπαγόμενων φορτίων.

Εάν τοποθετηθεί εξωτερική αντίσταση, τότε θα παρατηρήσουμε ηλεκτρική τάση στα άκρα της φωτοβολταϊκής διάταξης. Αύξηση της αντίστασης προκαλεί μείωση του εξωτερικού ρεύματος, το οποίο τελικά θα μηδενιστεί όταν η τάση εξισωθεί με την τιμή της τάσης του ανοιχτού κυκλώματος (V<sub>oc</sub>). Είναι προφανές ότι η μέγιστη παραγωγή ισχύος προκύπτει όταν το γινόμενο τάσης ρεύματος (I x V), είναι μέγιστο, και αυτό μπορεί να εντοπιστεί στο τέταρτο τεταρτημόριο της γραφικής παράστασης ρεύματος-τάσης. Ο λόγος του γινομένου (I x V)<sub>max</sub> προς το γινόμενο (I<sub>sc</sub> x V<sub>oc</sub>) ονομάζεται παράγοντας πληρότητας (Fill Factor, FF):

$$FF = \frac{(I \times V)_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$
(1.1)

Ο παράγοντας πληρότητας ουσιαστικά είναι ο λόγος των δύο ορθογωνίων που σχηματίζονται στο τέταρτο τεταρτημόριο της γραφικής παράστασης (Σχήμα 1.10). Ο FF δίνει ένα μέτρο απόκλισης της γραφικής παράστασης ρεύματος-τάσης από την ιδανική περίπτωση, ενώ όσο μεγαλύτερος είναι τόσο καλύτερης ποιότητας είναι η Φ/β διάταξη. Στην απίθανη περίπτωση που ο FF ισούται με 1, τότε η Φ/β διάταξη θα παρέχει ένα σταθερό ρεύμα μεταξύ των τάσεων 0 και  $V_{\infty}$ . Από τη Εξίσωση 1.1 προκύπτει:

$$P_{\max} = (I \times V)_{\max} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \qquad (1.2)$$

Η ενεργειακή απόδοση μίας Φ/β διάταξης είναι ο λόγος της μέγιστης ισχύς  $P_{max}$  προς την ισχύ της εισερχόμενης ακτινοβολίας  $P_{inc}$ , δηλαδή:

$$n = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{\text{inc}}}$$
(1.3)

# 1.6 Πολυμερή Χαμηλού Ενεργειακού Χάσματος

Στην παρούσα εργασία δόθηκε έμφαση στη σύνθεση πολυμερών μικρού ενεργειακού χάσματος (χαμηλότερου του 1.4) λόγω το ότι δεν έχουν αναφερθεί ως τώρα πολλές προσπάθειες με υψηλή απόδοση. Τα πιο ικανοποιητικά από πλευράς ενεργειακών αποδόσεων πολυμερή χαμηλού ενεργειακού χάσματος, αναφέρονται παρακάτω.

Ο Yang και οι συνεργάτες του<sup>23</sup> ανέφεραν τη σύνθεση ενός νέου συζυγιακού πολυμερούς του πολυ[2,7-(δις-(3,7-διμεθυλοκτυλ)-5Η-διθειενο[3,2-b:2',3'-d]πυρανανιου)alt-4,7-(5,6-διφθορο-2,1,3-βενζοθειαζόλη)] (PDTP-DFBT) (Σχήμα 1.9), που εμφανίζει χαμηλό ενεργειακό χάσμα 1.38eV και υψηλή απόδοση, 10.6%, σε συσκευές τύπου tandem (P3HT:ICBA/PDTP-DFBT:PC<sub>61</sub>BMH). Η κινητικότητα φορτίου μετρήθηκε  $6.7 \times 10^{-4}$  cm/Vs, ο παράγοντας πληρότητας (FF) 68.5%, η πυκνότητα ρεύματος J<sub>SC</sub> 10.76 mA/cm<sup>2</sup> και η τάση ανοικτού κυκλώματος V<sub>oc</sub> 1.53 V.



**Σχήμα 1.9:** α) Διάταζη τύπου tandem που χρησιμοποιήθηκε,β) Χημική δομή PDTP-DFBT.<sup>23</sup>

Ένα ακόμη πολυμερές χαμηλού ενεργειακού χάσματος (1.32 eV) με καλές αποδόσεις, αναφέρθηκε από τους Χώχο, Heeney και τους συνεργάτες τους<sup>24</sup>. Τα φωτοβολταϊκά που κατασκευάστηκαν από το εναλλασσόμενο συμπολυμερές που περιέχει διθειένο γερμάνιο και πυριδοθειαδιαζόλη (PDTG-PT) (Σχήμα 1.10) έδωσαν αρχική απόδοση 4.6%, με πυκνότητα ρεύματος  $J_{sc}$  17.5 mA/cm<sup>2</sup>, FF 0.44 και  $V_{oc}$  0.60 V. Με την προσθήκη 2.5 vol% διιοδοοκτανίου παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης στο 5.2% με τιμές  $J_{sc}$  17.6 mA/cm<sup>2</sup>, FF 0.50 και  $V_{oc}$  0.59 V, για κανονική απλή διάταξη. Σε ανάστροφη διάταξη η απόδοση βελτιώθηκε στο 6.6%, με  $J_{sc}$  19.6 mA/cm<sup>2</sup>, FF 0.57, και  $V_{oc}$  0.59 V.



Σχήμα 1.10: Χημική δομή PDTG-PT.

Ο Heeger και οι συνεργάτες του<sup>1</sup> παρουσίασαν οργανικά φωτοβολταϊκά που περιείχαν το πολυμερές με βάση τη δικετοπυρρολοπυρρόλη (DPP) του Σχήματος 1.11, που εμφανίζει χαμηλό ενεργειακό χάσμα (1.35eV) και παρέχει υψηλή απόδοση σε απλής διάταξης, με πολύ μεγάλο J<sub>SC</sub> (20.07 mA/cm<sup>2</sup>) και FF (0.70), για πάχη συσκευών πάνω από 300nm. Οι συσκευές που παρασκευάστηκαν από χλωροβενζόλιο:διφαινυλαιθέρας (CB:DPE) σε αναλογία 1:3 παρουσίασαν τις υψηλότερες αποδόσεις (9.40%).



**Σχήμα 1.11:** Το πολυμερές DT-PDPP2T-T που χρησιμοποιήθηκε με βάση τη DPP και 2,5-δι-2θειενυλθειενο[3,2- b]θειοφαίνιο (2T-T).

Ένα άλλο συμπολυμερές με βάση το DPP (PBDTT-DPP) παρουσιάστηκε από το Yang και τους συνεργάτες του<sup>25</sup> που εμφανίζει ενεργειακό χάσμα 1.44eV (Σχήμα 1.12α) Το φωτοβολταϊκό τύπου tandem που παρασκευάστηκε (όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.12β) είχε  $V_{OC}$  1.56V,  $J_{SC}$  8.26 mA cm<sup>-2</sup>, FF 0.67 και απόδοση 8.6%.



**Σχήμα 1.12:** α)Χημική δομή *PBDTT-DPP*, β) $\Delta$ ιάταζη τύπου tandem που χρησιμοποιήθηκε<sup>25</sup>

Ανάλογο του PBDTT-DPP είναι και το πολυμερές P1 (Σχήμα 1.13) που αντί για θειοφαίνια δίπλα στο DPP περιέχει σεληνοφαίνια. Η αλλαγή αυτή οδήγησε στη περαιτέρω μείωση του ενεργειακού χάσματος στα 1.38eV (αντί 1.44 eV που εμφάνιζε το PBDTT-DPP). Σε απλές διατάξεις το P1 έδωσε απόδοση 7.2%, με  $J_{SC}$  16.8 mA/cm<sup>2</sup>, FF 0.62, και  $V_{OC}$  0.69V. Όταν το P1 εφαρμόστηκε σε διατάξεις τύπου tandem, ελήφθηκε απόδοση 9.5%, FF 0.66.3,  $J_{SC}$  9.44mA/cm<sup>2</sup> και  $V_{OC}$  1.52 V.

Ο Janssen και οι συνεργάτες του παρουσίασαν το συμπολυμερές P2 (Σχήμα 1.13) που έχει και αυτό ως βάση το DPP και εμφανίζει ενεργειακό χάσμα 1.30 eV. Σε απλής διάταξης φωτοβολταϊκά το P2 δίνει απόδοση 6.8%, με  $J_{sc}$  16.9 mA/cm2,  $V_{oc}$  0.59 V και FF 0.68. Όταν το P2 εφαρμόστηκε σε φωτοβολταϊκά τύπου tandem ή triple, ελήφθησαν αποδόσεις 8.9% και 9.6%, αντίστοιχα.<sup>26</sup>

Ο Yang και οι συνεργάτες του<sup>27</sup> επίσης ανέφεραν τη σύνθεση μίας σειράς εναλλασσόμενων συμπολυμερών P3-P6 (Σχήμα 1.13) που περιέχουν βενζοδιθειοφαίνιο και DPP και ανάμεσα τους φουράνιο ή θειοφαίνιο. Από τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis συμπεραίνεται ότι όταν χρησιμοποιήθηκε το φουράνιο τα συμπολυμερή εμφάνισαν ελαφρώς μεγαλύτερα ενεργειακά χάσματα (P4, P6) σε σχέση με αυτά των πολυμερών P3 και P5 που είναι περιέχουν το θειοφαίνιο. Οι μέγιστες αποδόσεις που ελήφθησαν για τα P3-P6 σε απλής διάταξης ήταν 6.2%, 3.3%, 6.6% και 5.8% για τα αντίστοιχα πολυμερή P3, P4, P5 και P6. Οι υψηλότερες αποδόσεις των τριών πολυμερών, αποδόθηκε στο χαμηλό επίπεδο HOMO, στις μεγαλύτερες ταχύτητες μεταφοράς φορτίου και τη βέλτιστη μορφολογία υμενίου. Όταν τα πολυμερή αυτά εφαρμόστηκαν σε οργανικά φωτοβολταϊκά τύπου Tandem οι αποδόσεις αυξήθηκαν και έφτασαν στο 8.5%, 8.8% και 8.3% για τα P3, P5 και P6, αντίστοιχα. Η V<sub>oc</sub> των φωτοβολταϊκών αυτών έφτασε τα 1.6 V, περίπου.



Σχήμα 1.13: Χημικές δομές πολυμερών με βάση τη δικετοπυρρολοπυρρόλη για φ/β διατάζεις.

Ανάλογο του P2 είναι και τα συμπολυμερή P7 και P8 (Σχήμα 1.14). Το P8 που περιέχει θειοφαίνιο αντί βενζόλιο (P7) στην κεντρική πολυμερική αλυσίδα εμφανίζει χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα (1.30 eV) σε σχέση με το P7 (1.53 eV) Η απόδοση του P8 ήταν 4.7% με  $J_{sc}$  11.8 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  0.65 V, και FF 0.60, μικρότερη από αυτή του P7 (5.5%) με  $J_{sc}$  10.3 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  0.80 V και FF 0.65 . Σε σύγκριση λοιπόν με το P8 το P7 εμφανίζει αρκετά μεγαλύτερη  $V_{oc}$  και αυξημένο FF. Η μεγαλύτερη  $V_{oc}$  αποδίδεται στο χαμηλότερο επίπεδο HOMO του P7 Τα παραπάνω πολυμερή μετά από πολυμερισμό υπό βέλτιστες συνθήκες παρουσίασαν αρκετά υψηλότερα  $M_n$  (147 και 72 kg/mol, αντίστοιχα), και ταυτόχρονα υψηλότερες αποδόσεις (7.1% και 7.4%, για τα πολυμερή P8 και P7 αντίστοιχα).<sup>28</sup>

Ο Janssen και οι συνεργάτες του μελέτησαν πιο συστηματικά μια σειρά πολυμερών που περιείχαν DPP και φαινυλένια P7, P9 και P10 (Σχήμα 1.14), που περιείχαν διάφορες πλευρικές αλυσίδες στο DPP. Όσο οι αλυσίδες έιχαν μεγαλύτερο όγκο τόσο αυξάνονταν και η διαλυτότητα από το P7 στο P9 και στο P10. Η απόδοση τους σε απλής διάταξης αρχιτεκτονικής ήταν 7.4%, 5.7% και 3.2% για τα πολυμερή P7, P9 και P10, αντίστοιχα. Ο Heeger και ο συνεργάτης του βελτίωσαν την απόδοση του P9 (7.04%) χρησιμοποιώντας ανάστροφη αρχιτεκτονική με  $J_{sc}$  14.5 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  0.78 V και FF 0.62, Η βελτιωμένη απόδοσή του στα ανάστροφης αρχιτεκτονικής φωτοβολταϊκές διατάξεις αποδόθηκε στην αυξανόμενη μεταφορά των φορτίων και της καλύτερης διεπιφανειακής επαφής μεταξύ της ενεργής επιφάνειας και του ηλεκτροδίου ITO.

Για να βελτιστοποιήσουν περαιτέρω τη χημική δομή των P7 και P8, ο Janssen και συνεργάτες συνέθεσαν ένα τετραπολυμερές P11 (Σχήμα 1.14) που περιέχει το DPP εναλλασσόμενο με τριθειοφαίνιο και ένα τμήμα θειοφαίνιο-φαινυλαίνιο-θειοφαίνιο. Βελτιστοποιώντας τις συνθήκες πολυμερισμού το P11 δίνει  $M_n$  42 kg/mol με δείκτη πολυδιασποράς 3.68. Το ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς P11 είναι 1.43 eV.<sup>29</sup> Όταν το P11 εφαρμοστεί σε απλής διάταξης οργανικά φ/β η απόδοση φτάνει 8.0% με  $J_{SC}$  15.9 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{OC}$  0.75V και FF 0.67. Αυτή η μελέτη αποδεικνύει ότι μπορούν να συνδυαστούν επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες πολυμερών υψηλών αποδόσεων, για το σχηματισμό νέων τετραπολυμερών με οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες ακριβώς καθορισμένες για τη βελτίωση των αποδόσεων.<sup>28</sup>



Σχήμα 1.14: Χημικές δομές πολυμερών με βάση τη δικετοπυρρολοπυρρόλη για φ/β διατάζεις.

#### 1.7 Δικετοπυρρολοπυρρόλες (DPP)

Οι δικετοπυρρολοπυρρόλες (DPPs) σχεδιάστηκαν αρχικά για χρήση σε υψηλής ποιότητας βαφές για μπογιές, πλαστικά και μελάνια. Το πρώτο συζυγιακό πολυμερές με βάση τη DPP που αναφέρθηκε για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές ήταν από τον Yu και τους συνεργάτες του το 1993.<sup>30</sup> Στα οργανικά φωτοβολταϊκά όμως, τα πολυμερή με βάση τη DPP χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά από το Janssen και τους συνεργάτες του το 2008.<sup>31</sup> Οι μοναδικές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες της DPP την καθιστούν ένα υποσχόμενο μονομερές για την ανάπτυξη πολυμερικών ημιαγωγών με εξαιρετική απόδοση τόσο στα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου όσο και στα οργανικά φωτοβολταϊκά. Όπως παρουσιάστηκε παραπάνω αρκετά από τα χαμηλού ενεργειακού χάσματος πολυμερή υψηλών αποδόσεων στα οργανικά φωτοβολταϊκά είχαν ως βάση τη DPP. Τα DPP πολυμερή γενικά συντίθονται με αρωματική σύζευξη τύπου Stille ή Suzuki. Για τη σύνθεση τους χρησιμοποιείται κυρίως η DPP πλαισιομένη με φαίνυλο ή άλλο ετεροκυκλικό δακτύλιο τα οποία είναι διυποκατεστημένα με άτομα βρωμίου (Σχήμα 1.15-5).Πιο συγκεκριμένα, η σύνθεση της δίβρωμο-υποκατεστημένης δικετοπυρρολοπυρρόλης πλαισιομένης με θειοφαίνεια είναι περιλαμβάνει μια διαδικασία τριών σταδίων (Σχήμα 1.15). Το 2-κυανο θειοφαίνιο (1) αντιδρά με τον εστέρα κυανικού οξέος (2) ώστε να σχηματιστεί μια δικετοπυρρολοπυρρόλη πλαισιομένη με θειοφαίνια (3). Η αλκυλίωση πραγματοποιείται εύκολα με αντίδραση του (3) με ένα αλκυλο βρωμίδιο υπό βασικές συνθήκες για τον σχηματισμό του (4). Η εισαγωγή των ατόμων βρωμίου πραγματοποιείται με αντίδραση στοιχειακού βρωμίου (Br2) σε γλωροφόρμιο.<sup>32</sup> Με βάση αυτή τη συνθετική πορεία έχουν συντεθεί και όλα τα άλλα παράγωγα της DPP που περιέχουν διαφορετικούς πεντα- και εξαμελείς αρωματικούς δακτυλίους γύρω της. Τέτοια αρωματικά συστήματα περιλαμβάνουν το φουράνιο, το σελενοφαίνιο, τη θειαζόλη, το θειενο[3,2-b]θειφαίνιο, το βενζόλιο και τη πυριδίνη. Τα διϋποκατεστημένα με άτομα βρωμίου DPP μονομερή, λόγω της εύκολης συνθετικής πορείας έγουν καταστεί πλέον εμπορικά διαθέσιμα με αποτέλεσμα να έγουν συντεθεί και μελετηθεί αναλυτικά πολλά πολυμερή με βάση τη DPP για διαφορετικές εφαρμογές στην επιστήμη των οργανικών ηλεκτρονικών.



1 2 3 4 5 Σχήμα 1.15: Πορεία σύνθεσης δίβρωμο-υποκατεστημένης δικετοπυρρολοπυρρόλης πλαισιομένης με θειοφαίνεια.<sup>32</sup>

# 1.8 Καταλύτης Παλλάδιο

Το παλλάδιο αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα μέταλλα μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται στην οργανική σύνθεση. Λόγω του μοναδικού συνδυασμού των διαφόρων ιδιοτήτων, τα σύμπλοκα του παλλαδίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε πλήθος αντιδράσεων όπως υδρογόνωση, οξείδωση και συζεύξεις προς σχηματισμό δεσμού άνθρακαάνθρακα που περιλαμβάνουν καταλυτικούς κύκλους. Στις αντιδράσεις σύζευξης, το παλλάδιο ως καταλύτης ανταγωνίζεται τα μη ευγενή μέταλλα όπως τον χαλκό<sup>33</sup>,το νικέλιο<sup>34</sup> και πιο πρόσφατα τον σίδηρο.<sup>35</sup> Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της χρήσης των συμπλόκων του παλλαδίου ως καταλύτη είναι ότι ελαχιστοποιούν τον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και ότι είναι αποτελεσματικοί σε σχετικά ήπιες συνθήκες αντίδρασης. Επιπλέον, είναι χρηστικά για ένα μεγάλο αριθμό δραστικών και χαρακτηριστικών ομάδων. Τέλος, οι ενώσεις οργανοπαλλαδίου παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα στο νερό και τον αέρα γεγονός που επιτρέπει εύκολο χειρισμό.

Τα μειονεκτήματα της χρήσης των συμπλόκων του παλλαδίου ως καταλύτες είναι η τοξικότητα του μεταλλικού υπολείμματος, ειδικά προβληματική στη περίπτωση των φαρμακευτικών προϊόντων και το υψηλό κόστος του μετάλλου. Τα μειονεκτήματα αυτά μπορούν να ελαχιστοποιηθούν λόγω: (i) της πολύ μικρής ποσότητας παλλαδίου που χρειάζεται μία αντίδραση για την επίτευξη υψηλών μετατροπών και αποδόσεων και (ii) τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μία νέα σειρά ετερογενούς κατάλυσης παλλαδίου, υψηλής δραστικότητας και αποτελεσματικότητας. Ειδικά στη δεύτερη περίπτωση τα σύμπλοκα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, μέσω διαχωρισμού και ανακύκλωσης, συμβάλλοντας επομένως στην μείωση του κόστους των αντιδράσεων σύζευξης.

Συμπερασματικά τις τελευταίες δεκαετίες έχει πραγματοποιηθεί πολύ σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη νέων συμπλόκων παλλαδίου υψηλής δραστικότητας που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για την επιτυχή σύζευξη ακόμη και χημικά αδρανών ή στερεοχημικά παρεμποδισμένων υποστρωμάτων. Αυτή η εξέλιξη οφείλεται κυρίως στην ανάπτυξη: (i) της οργανικής σύνθεσης, (ii) της καλύτερης κατανόησης του μηχανισμού του καταλυτικού κύκλου μηχανικής και (iii) της ανακύκλωσης (διαχωρισμός και επαναχρησιμοποίηση) του καταλύτη.

# 1.9 Αντιδράσεις Αρωματικής Σύζευξης Δεσμού Άνθρακα- ΆνθρακαΚαταλυόμενες από Παλλάδιο

Οι πιο σύγχρονες και συμβατικές αντιδράσεις αρωματικής σύζευξης καταλυόμενες από παλλάδιο μπορούν να χωριστούν σε 72 κατηγορίες. Παρακάτω συνοψίζονται οι πιο αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις και τύποι υποστρώματος που χρησιμοποιούν καταλύτη παλλάδιο. Το κοινό και κύριο γνώρισμα αυτών των καταλυτικών διαδικασιών είναι ο σχηματισμός των άρυλο- ή άλκυλο- παλλάδιο ενδιαμέσων που στη συνέχεια ενεργοποιούνται για τον σχηματισμό άνθρακα- άνθρακα και άνθρακα-ετεροατόμου δεσμών. Η ευκολία που παρουσιάζουν στο σχηματισμό δεσμών οφείλεται στην δραστικότητα των ενδιάμεσων αρυλο- και αλκυλο- παλλάδιο ενώσεων.

Στο Σχήμα 1.16 παρουσιάζεται μία σύνοψη των αντιδράσεων αρωματικής σύζευξης που καταλύονται από παλλάδιο. Κατά τις αντιδράσεις αρωματικής σύζευξης χρησιμοποιούνται αλογονίδια ως το ένα υπόστρωμα και καταλύτες, ενώ το άλλο υπόστρωμα διαφέρει.<sup>36</sup> Στο Σχήμα 1.16 δεν περιλαμβάνονται ορισμένες αντιδράσεις π.χ. η οξειδωτική σύζευξη τύπου Heck που πραγματοποιείται χωρίς τη χρήση αλογονιδίων.<sup>37</sup> Αποφεύγοντας τα άλατα ως παραπροϊόντα, αύτη η συνθετική πορεία φαίνεται πολλά υποσχόμενη. Παρόλα αυτά η αναγκαία ενεργοποίηση του C-H δεσμού φέρει ακόμα άλυτα προβλήματα τόσο στις αποδόσεις όσο και στην εκλεκτικότητα. Για αυτό χρησιμοποιείται περισσότερο για ερευνητικούς σκοπούς και όχι ακόμα ως αντίδραση ευρείας εφαρμογής.



**Σχήμα 1.16:** Σύνοψη ορισμένων ευρέως χρησιμοποιούμενων αντιδράσεων αρωματικής σύζευξης καταλυμένων με παλλάδιο. (R=οργανική ομάδα, X=άτομο αλογόνου ή ψευδοαλογονίδιο (πχ  $F_3CSO_2O$ , Tf), Nu= νουκλεόφιλο όπως ενολικό ή αμίνη).<sup>38</sup>

#### 1.9.1 Αρωματική Σύζευξη Τύπου Stille

Η αντίδραση τύπου Stille αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες αντιδράσεις για το σχηματισμό δεσμών C-C με τη χρήση καταλυτών του Pd και περιλαμβάνει την αρωματική σύζευξη ανάμεσα σε ένα άρυλο αντιδραστήριο κασσίτερου και ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.<sup>39</sup> Θεωρείται ως η πιο ευέλικτη μέθοδος σε αντιδράσεις αρωματικής συζεύξης με οργανομεταλλικά αντιδραστήρια με τη χρήση καταλυτών Pd για δύο λόγους:

 Α). Τα άρυλο αντιδραστήρια του κασσιτέρου παρασκευάζονται και αποθηκεύονται εύκολα.

B). Οι συνθήκες των αρωματικών συζεύξεων τύπου Stille είναι συμβατές με μεγάλο πλήθος δραστικών ομάδων. Σε αντίθεση με τις αντιδράσεις τύπου Suzuki-Miyaura, Kumada και Heck-Mizoroki που εκτελούνται υπό βασικές συνθήκες, οι αντιδράσεις τύπου Stille συνήθως πραγματοποιούνται υπό ουδέτερες συνθήκες.

Η αρωματική σύζευξη τύπου Stille πραγματοποιείται με τη χρήση ενός άρυλο κασσιτερικού αντιδραστηρίου που φέρει τρεις αλκυλομάδες στο κασσίτερο [αρυλο(τριαλκυλο)κασσιτερικό] με ένα άρυλο ιωδίδιο ή βρωμίδιο. Οι δραστικότητες των άρυλο αλογονιδίων είναι παρόμοιες με της σύζευξης τύπου Suzuki-Miyaura, για παράδειγμα, I > Br. Ο μηχανισμός της αντίδρασης διαφέρει από τη σύζευξη τύπου Suzuki στο γεγονός ότι δεν απαιτούνται τα ανιόντα υδροξυλίου (OH<sup>-</sup>), αλκοξυδίου (RO<sup>-</sup>), ανθρακικά (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), ή φθορίου (F<sup>-</sup>) για την πραγματοποίηση του καταλυτικού κύκλου (Σχήμα 1.17).

Ο καταλυτικός κύκλος της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille πιστεύεται ότι ακολουθεί αλληλουχία που περιλαμβάνει οξειδωτική προσθήκη ενός άρυλο αλογονιδίου 2 σ' ένα σύμπλοκο Pd(0) 1 για να σχηματίσει ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο 3 (Σχήμα 1.17). Στη συνέχεια, η άμεση σύζευξη του ενδιάμεσου συμπλοκου του Pd με ένα αρυλο(τριαλκυλο)κασσιτερικό αντιδραστήριο 4 και η απόσπαση με αναγωγή από το νεο σύμπλοκο του Pd(2) 6 προσφέρουν το προϊόν του C-C δεσμού 7 και αναγεννούν το σύμπλοκο Pd(0).

Οι συνθήκες της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille αποδείχτηκαν πολύ χρήσιμες για τη σύνθεση ενώσεων των κατηγοριών: (i) άρυλο-άρυλο, (ii) βίνυλο-άρυλο και (iii) άλκυλοάρυλο. Μερικοί εξαιρετικά αποτελεσματικοί καταλύτες είναι οι σταθεροί στον αέρα: τρις(διβενζυλιδενοακετόνη) διπαλλάδιο [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (Σχήμα 1.18),, οξικό παλλάδιο [Pd(OAc)<sub>2</sub>] και δις(βενζονιτριλιο)χλωριούχο παλλάδιο [Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] σε συνδυασμό με τριφαινυλοαρσίνη (AsPh<sub>3</sub>) ή τριφαινυλοφωσφίνη (PPh<sub>3</sub>) ή τρι(ο-τολουλο)φωσφίνη [(*o*-CH<sub>3</sub>Ph)<sub>3</sub>P] ως οργανικοί υποκαταστάτες. Επίσης χρησιμοποιείται ευρύτατα και το Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Προβλήματα που σχετίζονται με τις αρωματικές συζεύξεις Stille είναι:

 Η μετατροπή του αλογόνου σε υδρογόνο στο άρυλο αλογονίδιο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

- 2. Ο διμερισμός του άρυλο κασσιτερικού αντιδραστηρίου.
- Η τοξικότητα των άρυλο κασσιτερικών αντιδραστηρίων, τα οποία καθιστούν αυτή τη διαδικασία ακατάλληλη για σύνθεση μεγάλης κλίμακας.



Σχήμα 1.17: Καταλυτικός κύκλος της αρωματικής σύζευζης τύπου Stille.



Σχήμα 1.18: Χημική δομή του καταλύτη τρις(διβενζυλιδενοακετόνη) διπαλλάδιο.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

# 2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία Μέσω Πηκτής (GPC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) ή χρωματογραφία μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) αποτελεί μία πολύ σημαντική τεχνική για τον προσδιορισμό της κατανομής των μοριακών βαρών (I) ενός πολυμερικού δείγματος, καθώς και των μέσων μοριακών βαρών ( $\overline{M_n}$ ,  $\overline{M_w}$ ,  $\overline{M_z}$ ). Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, προσαρμοσμένη για την ανάλυση μεγαλομορίων, όπως είναι τα πολυμερή. Επίσης, χρησιμοποιώντας κατάλληλους ανιχνευτές αλλά και την κατάλληλη διαδικασία ανάλυσης, είναι δυνατή η λήψη ποιοτικών πληροφοριών των μακρομοριακών αλυσίδων ή ο προσδιορισμός των ποσοστών των συστατικών ενός συμπολυμερούς. Η σχετική απλότητα της μεθόδου, η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιούνται οι αναλύσεις, η δυνατότητα εύρεσης οποιασδήποτε μέσης τιμής μοριακού βάρους όπως και της κατανομής μοριακών βαρών είναι ενδεικτικά της σπουδαιότητας της μεθόδου και εξηγούν την ευρεία χρήση της.

Κατά την μέθοδο αυτή, ένα διάλυμα πολυμερούς, που πάντοτε αποτελείται από μακρομόρια με διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο, εισάγεται σε στήλη με πορώδες αδιάλυτο υλικό, συνήθως δικτυωμένο πολυστυρένιο, από την οποία διέρχεται συνεχώς διαλύτης π.χ. τετραϋδροφουράνιο (THF). Η διάμετρος των πόρων ποικίλλει από 100 Å μέχρι 10<sup>6</sup> Å. Τα μικρότερα μακρομόρια του πολυμερούς (μικρότερος υδροδυναμικός όγκος), επειδή μπορούν να εισέλθουν σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων, εκλούονται αργότερα ενώ τα μεγαλύτερα, που εισέρχονται σε μικρότερο αριθμό πόρων, εκλούονται νωρίτερα (Σχήμα 2.1). <sup>40</sup>



Σχήμα 2.1: Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου.<sup>40</sup>

Ο όγκος έκλουσης (V<sub>e</sub>) κάθε μακρομορίου του πολυμερούς δίνεται από την εξίσωση:  $V_e = V_o + K_{sec}V_E$  όπου V<sub>0</sub> είναι ο κενός όγκος, ο όγκος δηλαδή της στήλης που δεν καταλαμβάνεται από το πορώδες υλικό,  $K_{sec}$  είναι ο συντελεστής κατανομής του μακρομορίου, δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσης του στους πόρους ως προς αυτή στον κενό όγκο και V<sub>E</sub> είναι ο συνολικός εσωτερικός όγκος όλων των πόρων.

Για μακρομόρια που δεν μπορούν να εισέλθουν σε κανένα πόρο της στήλης ισχύει ότι  $V_e = V_o + K_{sec}V_E = V_0$  επειδή  $K_{sec} = 0$  ενώ για μακρομόρια που μπορούν να περάσουν όλους τους πόρους ισχύει ότι  $V_e = V_o + K_{sec} V_E = V_0 + V_E$  επειδή  $K_{sec} = 1$ .<sup>41-42</sup> Στις περιπτώσεις αυτές δεν επιτυγχάνεται διαχωρισμός και πρέπει να αλλαχθούν οι στήλες. Καλός διαχωρισμός προκύπτει, όταν το  $K_{sec}$  για όλα τα μακρομόρια που υπάρχουν στο πολυμερές είναι μεταξύ της τιμής 0 και 1. Στο Σχήμα 2.2 που ακολουθεί δίνονται γραφικά τα όρια μέσα στα οποία είναι δυνατόν να γίνει μοριακός χαρακτηρισμός μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών και τα αποτελέσματα να είναι όσον το δυνατόν πιο αξιόπιστα.



**Σχήμα 2.2:** Όρια χρήσης SEC χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών.<sup>40</sup>

Σημαντική παράμετρος για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των πολυμερικών δειγμάτων είναι το μέγεθος των πόρων, το οποίο πρέπει να είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα και το πορώδες υλικό να έχει αρκετά μεγάλο συνολικό όγκο πόρων. Συνήθως πρέπει να ισχύει  $0.5 < V_E/V_0 < 1.65$ . Κατά συνέπεια για να γίνει ο διαχωρισμός πολυμερικών δειγμάτων με μεγάλο εύρος σε υδροδυναμικό όγκο, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιείται σειρά στηλών, η κάθε μία από τις οποίες να καλύπτει διαφορετικό μοριακό μέγεθος ή να χρησιμοποιούνται σε σειρά στηλες που να περιέχουν
πληρωτικό υλικό με διαφορετικό μέγεθος πόρων. Επίσης θα πρέπει να γίνει τέτοια επιλογή στηλών που να προκύπτει γραμμική σχέση μεταξύ logM και V<sub>e</sub> για να γίνει σωστά η ανάλυση.

Με την βοήθεια ενός ανιχνευτή (διαφορικό διαθλασίμετρο, φασματοφωτόμετρο UV, συσκευή σκέδασης φωτός, κ.λπ.) που βρίσκεται μετά τις στήλες, λαμβάνεται ένα χρωματογράφημα που είναι το δακτυλικό αποτύπωμα των μοριακών χαρακτηριστικών του πολυμερούς. Στο Σχήμα 2.3 παρατηρούνται τα βασικά τμήματα της οργανολογίας για την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών.



**Σχήμα 2.3:** Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας της χρωματογράφιας αποκλεισμού μεγεθών.<sup>40</sup>

Ο χρωματογράφος που απεικονίζεται παραπάνω (Σχήμα 2.3) αποτελείται από το δοχείο καθαρού διαλύτη, την ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης που τροφοδοτεί το σύστημα με διαλύτη υπό σταθερή ροή και πίεση, τον εισαγωγέα δείγματος, τις στήλες διαχωρισμού, τον ανιχνευτή δείκτη διάθλασης RI (Refractive Index), υπεριώδους ακτινοβολίας (UV, Ultra Violet) και σκέδασης φωτός λέιζερ (Laser Light Scattering, LLS), τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και τέλος το αποθηκευτικό δοχείο αποβλήτων.

Ο διαλύτης πρέπει να είναι καλός διαλύτης για το προς εξέταση πολυμερές, να επιτρέπει μεγάλη απόκριση του ανιχνευτή (δηλαδή να έχει διαφορά στο δείκτη διάθλασης με το προς εξέταση πολυμερές μεγαλύτερη του 0.1) και να διογκώνει το πορώδες υλικό των στηλών. Οι πιο κοινοί διαλύτες στο GPC είναι το τετραϋδροφουράνιο (THF) και το χλωροφόρμιο (CHCl<sub>3</sub>) στη θερμοκρασία δωματίου για στυρενικά και διενικά πολυμερή, το διχλωροβενζόλιο και τριχλωροβενζόλιο στους 130-150°C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο στους 70°C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως τα πολυεστέρες.

Η αντλία είναι υψηλής πίεσης ισοκρατική αντλία, για να παρέχει σταθερή ροή διαλύτη, συνήθως 1 mL/min, υπό σταθερή πίεση. Ο εισαγωγέας δείγματος αποτελείται από δύο ανεξάρτητους βρόγχους. Στον έναν υπάρχει ροή διαλύτη, ενώ στον άλλον μπορεί να γίνει η

εισαγωγή του δείγματος. Χωρίς να σταματήσει η ροή, ο διαλύτης καθοδηγείται στο βρόγχο που εισάγεται το δείγμα, το δείγμα παρασύρεται από το διαλύτη και εισέρχεται στις στήλες όπου γίνεται ο διαχωρισμός των διαφόρων πολυμερικών ειδών. Στην συνέχεια, το δείγμα περνάει από τους ανιχνευτές, όπου η συγκέντρωση του διαλύματος που εξέρχεται από τη στήλη καταμετράται συνεχώς, και το σήμα καταγράφεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα.<sup>43</sup>

Η βαθμονόμηση του χρωματογράφου γίνεται με την χρήση προτύπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με απόλυτα καθρισμένα μοριακά χαρακτηριστικά (γνωστά μέσα μοριακά βάρη και κατανομή μοριακών βαρών). Ανάλογα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, τα πολυμερή αυτά εκλούονται σε διαφορετικό όγκο ή χρόνο έκλουσης (μόνο όταν η ροή είναι 1 mL/min ο χρόνος έκλουσης ταυτίζεται με τον όγκο έκλουσης ποσοτικά) και συγκεκριμένα προς την δεξιά πλευρά του χρωματογραφήματος εμφανίζονται τα μακρομόρια με μικρότερα μοριακά βάρη τα οποία και εμφανίζουν μεγαλύτερο όγκο έκλουσης ή χρόνο έκλουσης ενώ



**Σχήμα 2.4:** Χρόνοι έκλουσης πρότυπων πολυστυρενίων διαφορετικών μοριακών βαρών που εκλούονται σε διαφορετικούς χρόνους έκλουσης.

Με βάση τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τα χρωματογραφήματα για ικανοποιητικό αριθμό προτύπων παράγεται η καμπύλη βαθμονόμησης. Μία κλασική καμπύλη βαθμονόμησης δίνεται στο Σχήμα 2.5.



**Σχήμα 2.5:** Βαθμονόμηση χρωματογράφου τριών στηλών διαχωρισμού τύπου PL gel 5μm Mixed C της εταιρείας Polymer Laboratories, με πρότυπα δείγματα PS της ίδιας εταιρείας.<sup>40</sup>

Ο διαχωρισμός των διάφορων μακρομορίων του πολυμερούς, επιτυγχάνεται εξαιτίας του διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου (V<sub>h</sub>) που εμφανίζει το καθένα. Ο υδροδυναμικός όγκος (V<sub>h</sub>) εξαρτάται από την χημική σύσταση και την δομή των μακρομορίων, πέρα από το μοριακό βάρος. Η βαθμονόμηση, με τη χρήση προτύπων όπως αναφέρθηκε, μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε δείγματα που έχουν την ίδια χημική σύσταση και δομή με τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση. Ο υδροδυναμικός όγκος (V<sub>h</sub>) δίνεται από την παρακάτω σχέση του Flory:  $V_h = [n]\overline{M} = \Phi \langle \overline{S^2} \rangle^{\frac{3}{2}}$ όπου Φ είναι η σταθερά του Flory και ίση με 2.5x10<sup>21</sup> mol<sup>-1</sup> όταν το εσωτερικό ιξώδες [η] εκφράζεται σε dl/gr και  $\langle \overline{S^2} \rangle$  είναι το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς. Συνεπώς η γραφική παράσταση του log[n]  $\overline{M_w}$  σε συνάρτηση του  $V_e$  θα ισχύει για όλα τα πολυμερή ανεξάρτητα χημικής σύστασης και δομής. Την παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης την εισήγαγε ο Benoit και οι συνεργάτες του το 1967 και παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6.



**Σχήμα 2.6**: Παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης.<sup>40</sup>

Με τη βοήθεια της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης μπορεί να βρεθεί το μοριακό βάρος αγνώστου δείγματος με διαφορετική σύσταση και δομή από το πρότυπο. Ισχύει ότι V<sub>h,A</sub> = V<sub>h,Π</sub> όπου V<sub>h,A</sub> και V<sub>h,Π</sub> είναι ο υδροδυναμικός όγκος του άγνωστου πολυμερούς και του πρότυπου αντίστοιχα. Είναι επίσης γνωστό ότι V<sub>h</sub> = [n]  $\overline{M}$  και άρα V<sub>h,A</sub> = [n]<sub>A</sub>  $\overline{M}_{w,A}$  και V<sub>h,Π</sub> = [n]<sub>Π</sub>  $\overline{M}_{w,\Pi}$  ή διαφορετικά [n]<sub>A</sub> $M_{W,A}$  = [n]<sub>Π</sub> $M_{W,\Pi}$ . Από την σχέση Mark-Hownink-Sakurada [n] =  $K\overline{M}_w^{\alpha}$  με τις σταθερές α και K γνωστές για τα περισσότερα πολυμερή. Επομένως μπορεί να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος του άγνωστου πολυμερούς αφού K<sub>A</sub>  $\overline{M}_{w,A}^{\alpha^{+1}}$  = K<sub>Π</sub>  $\overline{M}_{w,\Pi}^{\alpha^{+1}}$ .

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ήταν της εταιρίας Agilent Technologies και το μοντέλο, PL-GPC 220 High Temperature Chromatograph (Σχήμα 2.7).



**Σχήμα 2.7**: Οργανολογία χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών υψηλών θερμοκρασιών Agilent Technologies PL-GPC 220 που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη χρωματογραφημάτων της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας.

Η οργανολογία SEC Agilent Technologies PL-GPC 220 έχει βαθμονομηθεί με πρότυπα ομοπολυμερή πολυστυρενίου με τιμές  $M_p$ =1.300 έως 1.000.000 g/mol και κατανομή μοριακών βαρών (I)  $\leq$  1.10. Η οργανολογία αυτή είναι βασικός εξοπλισμός του Εργαστήριου Πολυμερικών Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Π.Ι. Ο διαλύτης του οργάνου ήταν το ορθο-διχλωροβενζόλιο (oDCB), σε θερμοκρασία 150°C, μία προστήλη τύπου PLgel 10μm 50 x 7.5 mm (για να συγκρατεί μεγάλα και ανεπιθύμητα σωματίδια από το να εισέλθουν στις στήλες), δύο στήλες τύπου PLgel 10μm MIXED-B 300 x 7.5 mm και ροή 1 mL/min (ο χαρακτηρισμός MIXED-B υποδηλώνει στήλες με πληρωτικό υλικό που αντέχει ώες και θερμοκρασία 220°C). Καθώς η διάλυση των πολυμερικών δειγμάτων επιτυγχάνεται καλύτερα σε υψηλές θερμοκρασίες, ήταν και ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη οργανολογία στους 150°C. Η μη ικανοποιητική διάλυση των πολυμερών θα είχε ως αποτέλεσμα να φράξουν οι πόροι των στηλών διαχωρισμού και να αχρηστευτούν τελικά οι στήλες.

# 2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (<sup>1</sup>H-NMR)

Η λήψη ενός καλού φάσματος NMR απαιτεί την εφαρμογή σταθερού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Επιπλέον, το τοπικό μαγνητικό πεδίο στην περιοχή του δείγματος θα πρέπει να είναι ομοιογενές, δηλαδή όλη η ποσότητα του δείγματος θα πρέπει να υφίσταται

την ίδια ένταση μαγνητικού πεδίου. Δυστυχώς η σημερινή τεχνολογία των μαγνητών δεν παρέχει υψηλό βαθμό ομοιογένειας με αποτέλεσμα την ασύμμετρη παραμόρφωση των κορυφών απορρόφησης.

Βελτίωση της ομοιογένειας του πεδίου επιτυγχάνεται με την χρήση βοηθητικών πηνίων, το καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από αυστηρώς καθορισμένη γεωμετρία. Πολλά από τα πηνία αυτά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και συνεπώς αρκετές επαναλαμβανόμενες προσπάθειες απαιτούνται προκειμένου να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός ομοιογένειας.

Στη διάρκεια λήψης του σήματος, το δείγμα περιστρέφεται μηχανικά γύρω από τον άξονα Z με ταχύτητα 15-30 στροφές ανά δευτερόλεπτο. Στο βαθμό που η περιστροφή είναι αρκετά γρήγορη σε σχέση με την κλίση του πεδίου κατά πλάτος του δείγματος, η ανομοιογένεια του πεδίου στο επίπεδο XY εξαλείφεται. Παρ'όλα αυτά, δεν συμβαίνει το ίδιο και στην περίπτωση ανομοιογένειας κατά μήκος του άξονα Z, η οποία παραμένει ανεπηρέαστη.

Η επιλογή δευτερωμένου διαλύτη είναι αναγκαία για την αποφυγή εξαιρετικά έντονων απορροφήσεων του διαλύτη. Στα πειράματα NMR παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον κυρίως για τις διαφορές σταθερών προστασίας μεταξύ ατόμων του ίδιου είδους πυρήνα διαφορετικών ενώσεων και όχι για τις απόλυτες τιμές σ. Τέτοιες διαφορές που αναμένεται να είναι πολύ μικρά κλάσματα του συνολικού φαινομένου της προστασίας, μπορούν να εκτιμηθούν από το ολικό εύρος των χημικών μετατοπίσεων για ένα δεδομένο πυρήνα που καθορίζει το εύρος και την ευαισθησία της προστασίας. Η εξίσωση συντονισμού δίνεται από τον τύπο:  $v_j = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1-\sigma_j)$ , όπου οι παράγοντες ν<sub>j</sub> και σ<sub>j</sub> αναφέρονται στη συχνότητα συντονισμού (Larmor) και σταθερά προστασίας του πυρήνα j αντίστοιχα. Μεταβολές στις τιμές σ επομένως, δημιουργούν μετατοπίσεων. Οι μετρήσεις χημικών μετατοπίσεων θα πρέπει να βασίζονται, φυσικά στη θέση συντονισμού του γυμνού πυρήνα για τον οποίο δεν υπάρχει προστασία οπότε σ = 0.

Επειδή όμως αυτό είναι πρακτικά αδύνατο, είναι απαραίτητο να διαλεχθούν συγκεκριμένες ενώσεις αναφοράς, για κάθε πυρήνα και να υπολογιστεί η θέση συντονισμού του πυρήνα σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον σε μέρη ανά εκατομμύριο ως εξής:

$$\delta(ppm) = \frac{B_j - B_{ref}}{B_{ref}} 10^6 = (\sigma_{ref} - \sigma_j)10^6, \quad \text{όπου οι παράγοντες } B_j \quad \text{και } \sigma_j$$

αναφέρονται στο αποτελεσματικό πεδίο και στην αντίστοιχη σταθερά προστασίας του πυρήνα j (σ<sub>ref</sub> είναι ελάχιστο συγκρινόμενο με την μονάδα.

Μία ένωση αναφοράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί με δύο τρόπους. Είτε περιέχεται μέσα στο ίδιο διάλυμα, οπότε αποκαλείται εσωτερική ένωση αναφοράς, είτε περιέχεται εξωτερικά σε τριχοειδή σωλήνα, οπότε καλείται εξωτερική ένωση αναφοράς. Η χρήση εξωτερικής ένωσης αναφοράς έχει το πλεονέκτημα ότι δεν αλληλεπιδρά με την υπό μελέτη ένωση, έχει όμως το βασικό μειονέκτημα ότι δεν αντιλαμβάνεται το ίδιο μαγνητικό πεδίο με το δείγμα, εξαιτίας των διαφορετικών τιμών μαγνητικής επιδεκτικότητας. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται εσωτερική ένωση αναφοράς δεν απαιτείται διόρθωση των τιμών της χημικής μετατόπισης λόγω μαγνητικής επιδεκτικότητας, θα πρέπει όμως να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις πιθανές αλληλεπιδράσεις της ένωσης αναφοράς με το δείγμα. Μία ένωση αναφοράς θα πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: α) Να περιέχει μόνο έναν τύπο μαγνητικού πυρήνα με ισοδύναμο χημικό περιβάλλον, έτσι ώστε το φάσμα το οποίο θα ληφθεί να έχει μία μόνο κορυφή. β) Να περιέχει πολλούς σε αριθμό ισοδύναμους πυρήνες ώστε η ένταση του σήματος να είναι μεγάλη ακόμη και αν χρησιμοποιηθεί σε μικρή ποσότητα. γ) Να είναι χημικά αδρανής, ώστε να μην αλληλεπιδρά με το διαλύτη ή τη διαλυμένη ένωση του δείγματος.

Το κύριο πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας NMR έγκειται στο γεγονός ότι τα φάσματα που καταγράφονται είναι εκείνα των πεπτιδίων σε διάλυμα. Επομένως οι αλληλεπιδράσεις που σταθεροποιούν την αρχιτεκτονική είναι κυρίως ενδομοριακές. Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που θα μπορούσαν να αλλάξουν τη δομή είναι δυνατόν να ελαττωθούν με μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου πεπτιδικού μορίου.

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν διαλύματα των πολυμερών σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCL<sub>3</sub>, Across 99.6%) και συγκέντρωσης ≈ 1% w/v και χρησιμοποιήθηκε η οργανολογία Bruker AV-250 Avance στους 25<sup>0</sup>C, συχνότητα εντοπισμού <sup>1</sup>H-250Hz και χρήση λογισμικού Topspin 2.1-Bruker. Η συγκεκριμένη οργανολογία ανήκει στο Κέντρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού που αποτελεί σημαντικό μέλος του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

### 2.3 Κυκλική Βολταμετρία

Η πειραματική διάταξη της κυκλικής βολταμετρίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8.



Σχήμα 2.8: Πειραματική διάταζη κυκλικής βολταμετρίας.

Τα συμβατικά ηλεκτροχημικά κελιά αποτελούνται από 3 ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται για να κλείσει το κύκλωμα. Ένα τέτοιο τυπικό κελί χρησιμοποιήθηκε και στα πειράματα που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς πρέπει να διατηρούν ένα σταθερό δυναμικό ώστε οποιαδήποτε αλλαγή στο ηλεκτροχημικό κελί να μπορεί να αποδοθεί στο ηλεκτρόδιο εργασίας και συνεπώς στο προς ανάλυση δείγμα. Επίσης το ιδανικό ηλεκτρόδιο αναφοράς πρέπει να είναι εύχρηστο και εύκολο να παρασκευαστεί. Υπάρχουν πάρα πολλοί τύποι ηλεκτροδίων αναφοράς όπως ηλεκτρόδια καλομέλανος, Ag/AgCl και το SHE (Standard Hydrogen Electrode). Στην παρούσα μελέτη, λόγω της φύσεως των δειγμάτων, γρησιμοποιήθηκαν μόνο μη-υδατικά ηλεκτρόδια αναφοράς και για αυτό το λόγο επιλέχθηκε το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Όσον αφορά στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο και στο ηλεκτρόδιο εργασίας υπάρχει αρκετή βιβλιογραφία ώστε να λαμβάνει χώρα σωστή επιλογή ηλεκτροδίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανάλογα με το προς εξέταση δείγμα. Στα πειράματα της παρούσας εργασίας έχει επιλεχθεί η πλατίνα ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο αλλά και ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Το διάλυμα που χρησιμοποιείται για τα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας επιλέγεται ανάλογα με τις ιδιότητες του προς

εξέταση δείγματος. Εάν πραγματοποιείται ανάλυση σε στερεά κατάσταση, τότε επιλέγεται ένας κακός διαλυτής. Αντίθετη πορεία ακολουθείται εάν πραγματοποιείται ανάλυση σε διάλυμα. Το ηλεκτρόδιο εργασίας μπορεί να δράσει μόνο στην πολύ λεπτή στοιβάδα διαλύματος που βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνειά του. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των αποτελεσμάτων της κυκλικής βολταμετρίας είναι το NOVA v. 2.0, της Autolab.

### 2.4 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης 44

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ) είναι μία αναλυτική τεχνική που μετράει την συγκέντρωση των στοιχείων. Η ατομική απορρόφηση είναι τόσο ευαίσθητη που μπορεί να μετρήσει μέχρι και μέρη του δισεκατομμυριοστού του ενός γραμμαρίου (μg dm<sup>-3</sup>) σε ένα δείγμα. Η τεχνική χρησιμοποιεί μήκη κύματος του φωτός που απορροφούνται συγκεκριμένα από ένα στοιχείο. Αντιστοιχούν σε ενέργειες που χρειάζονται για να μετακινηθούν ηλεκτρόνια από ένα ενεργειακό επίπεδο σε ένα άλλο υψηλότερο.

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης έχει πολλές χρήσεις σε διαφόρους τομείς της χημείας όπως φαίνεται παρακάτω για συγκεκριμένες αναλύσεις:

- Κλινική ανάλυση. Αναλύει μέταλλα σε βιολογικά υγρά όπως αίμα και ούρα.
- Περιβαλλοντολογική ανάλυση. Αναλύει τα επίπεδα διαφόρων στοιχείων σε ποτάμια, θαλασσινό και πόσιμο νερό, αέρα, βενζίνη και ποτά όπως κρασί, μπύρα και χυμοί.
- Φαρμακευτική ανάλυση. Σε ορισμένες φαρμακευτικές παρασκευαστικές διαδικασίες μικροποσότητες του καταλύτη (συνήθως μέταλλο), που χρησιμοποιείται κατά την σύνθεση, παρουσιάζονται ορισμένες φορές στο τελικό προϊόν. Χρησιμοποιώντας ΦΑΑ μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα του καταλύτη που έχει παραμείνει.
- Ανάλυση σε βιομηχανικό επίπεδο. Εξετάζονται πολλά ακατέργαστα υλικά και η ΦΑΑ χρησιμοποιείται ευρέως ώστε να ελεγχθεί ότι είναι παρόντα τα κύρια στοιχεία και ότι οι τοξικές ακαθαρσίες είναι χαμηλότερα από ότι ορίζεται π.χ. στο τσιμέντο, όπου το ασβέστιο είναι το κύριο συστατικό, τα επίπεδα μολύβδου θα έπρεπε να ναι χαμηλά, λόγω της τοξικότητάς του.
- Ανάλυση σε εξορυξεις. Χρησιμοποιώντας ΦΑΑ ελέγχεται το ποσοστό του μετάλλου όπως ο χρυσός στις πέτρες και μπορεί να προσδιορίσει αν τα μεταλλεία είναι άξια εκμετάλευσης.

### Αρχή Λειτουργίας της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Άτομα διαφορετικών στοιχείων απορροφούν χαρακτηριστικά μήκη κύματος του φωτός. Αναλύοντας το δείγμα για να παρατηρηθεί αν περιέχει ένα συγκεκριμένο στοιχείο, σημαίνει ότι χρησιμοποιείται φως από αυτό το στοιχείο. Για παράδειγμα για τη μέτρηση του μολύβδου, μία λάμπα που περιέχει μόλυβδο εκλύει φως από διεγερμένα άτομα μολύβδου που παράγουν το ακριβές μίγμα μηκών κύματος ώστε να απορροφηθεί από οποιοδήποτε άτομο μολύβδου του δείγματος. Στη ΦΑΑ, το δείγμα ατομοποιείται (δηλαδή μετατρέπει ελεύθερα άτομα από την κατάσταση σθένους σε αέρια κατάσταση) και μία δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας εκπέμπεται από τα διεγερμένα άτομα μόλυβδου, η οποία διέρχεται διαμέσου του εξατμισθέντος δείγματος. Ορισμένη ακτινοβολία απορροφάται από τα άτομα μολύβδου του δείγματος. Όσο μεγαλύτερος ο αριθμός ατόμων που βρίσκονται στην αέρια κατάσταση τόσο περισσότερη ακτινοβολία απορροφάται. Η ποσότητα του φωτός που απορροφάται είναι ανάλογη με τον αριθμό των ατόμων μολύβδου. Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάζεται μετρώντας αρκετά δείγματα γνωστών συγκεντρώσεων μολύβδου υπό τις ίδιες συνθήκες με το άγνωστο δείγμα. Έπειτα το ποσοστό απορρόφησης του προτύπου συγκρίνεται με την καμπύλη βαθμονόμησης και αυτό επιτρέπει τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του μολύβδου στο άγνωστο δείγμα.

Συμπερασματικά η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης χρειάζεται τα τρία ακόλουθα συστατικά: μία πηγή φωτός, ένα κελί δείγματος για την παραγωγή αέριων ατόμων και ένα μέσο για την ακριβή μέτρηση του φωτός που απορροφάται.

#### Πηγή φωτός

Η σύνηθες πηγή φωτός είναι μία "κοίλη καθοδική λάμπα" (Σχήμα 2.9). Περιέχει μία άνοδο βολφραμίου και μία κοίλη κυλινδρική κάθοδο φτιαγμένη από το προς εξέταση στοιχείο. Είναι σφραγισμένα σε γυάλινο σωλήνα που περιέχει αδρανές αέριο (π.χ. νέον ή αργό) σε πίεση, ανάμεσα στα 1 Nm<sup>-2</sup> και 5 Nm<sup>-2</sup>. Ο ιονισμός ορισμένων αέριων ατόμων συμβαίνει εφαρμόζοντας μια διαφορά δυναμικού, περίπου 300-400 V, ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο. Αυτά τα αέρια ιόντα βομβαρδίζουν την κάθοδο και εξάγουν μεταλλικά άτομα από αυτή, σε μία διαδικασία που ονομάζεται επιφανειακή απόσπαση. Κάποια αποσπασμένα άτομα είναι σε διεγερμένη κατάσταση και εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστική του μετάλλου καθώς επανέρχονται στη θεμελιώδη κατάσταση [π.χ. Pb\* → Pb + hv (Σχήμα 2.10)]. Το σχήμα της καθόδου συγκεντρώνει την ακτινοβολία σε μία δέσμη η οποία διαπερνά ένα παράθυρο χαλαζία και το σχήμα της λάμπας είναι τέτοιο ώστε τα περισσότερα αποσπασμένα άτομα να επανατοποθετούνται στην κάθοδο. Ένα τυπικό όργανο ΦΑΑ διαθέτει αρκετές λάμπες, μία για κάθε διαφορετικό στοιχείο.



**Σχήμα 2.9:** Κοίλη καθοδική λάμπα που αποτελεί την πηγή φωτός στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησησης.<sup>44</sup>



**Σχήμα 2.10:** Σχηματική αναπαράσταση ιονισμού των ατόμων και επαναφοράς τους στη θεμελιώδη κατάσταση.<sup>44</sup>

### Οπτικό σύστημα και ανιχνευτής της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Ένας φωτοανιχνευτής, ο μονοχρωμάτορας, χρησιμοποιείται να επιλέξει το συγκεκριμένο μήκος κύματος (φασματική γραμμή) που απορροφάται από το δείγμα και να αποκλείσει τα υπόλοιπα. Η επιλογή του συγκεκριμένου φωτός επιτρέπει τον προσδιορισμό του συγκεκριμένου στοιχείου σε παρουσία των υπολοίπων. Το φώς που επιλέγεται από των μονοχρωμάτορα οδηγείται σε έναν ανιχνευτή που τυπικά είναι ένας σωλήνας φωτοπολλαπλασιαστής. Αυτό παράγει ένα ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της έντασης του φωτός (Σχήμα 2.11).



**Σχήμα 2.11:** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας του οπτικού συστήματος και του ανιχνευτή στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησησης.<sup>44</sup>

### Ατομοποίηση δείγματος της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο συστήματα που παράγουν άτομα από το δείγμα. Η αναρρόφηση, που περιλαμβάνει την απορρόφηση διαλύματος από το δείγμα σε μια φλόγα και η ηλεκτροθερμική ατομοποίηση, όταν μια σταγόνα του δείγματος τοποθετηθεί μέσα σε ένα γραφιτικό σωλήνα που θερμαίνεται ηλεκτρικά.

Ορισμένα όργανα έχουν και τα δύο συστήματα ατομοποίησης αλλά μοιράζονται την ίδια ομάδα λαμπτήρων. Μόλις επιλεχθεί η κατάλληλη λάμπα, στρέφεται προς το ένα ή το άλλο σύστημα ατομοποίησης.

### Ηλεκτροθερμική ατομοποίηση της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζεται ένας ρηχός γραφιτικός σωλήνας με μία πλατφόρμα όπου 25 μl του δείγματος τοποθετούνται σε αυτή διαμέσου της τρύπας στον σωλήνα, από μία αυτόματη μικροπιπέτα και ένα τροφοδότη δείγματος. Ο σωλήνας θερμαίνεται ηλεκτρικά με

μία προ- προγραμματισμένη σειρά βημάτων. Οι λεπτομέρειες ποικίλουν ανάλογα με το δείγμα, αλλά συνήθως χρειάζεται 30-40 δευτερόλεπτα στους  $150^{0}$ C να εξατμιστεί ο διαλύτης, 30 δευτερόλεπτα στους  $600^{0}$ C να εκδιωχθεί οποιοδήποτε πτητικό οργανικό υλικό και να αποτεφρωθεί το δείγμα, και με πολύ γρήγορο ρυθμό θέρμανσης ( $1500^{0}$ C s<sup>-1</sup>) στους 2000-2500<sup>0</sup>C για 5-10 δευτερόλεπτα ώστε να εξατμισθούν και να ατομοποιηθούν τα στοιχεία (συμπεριλαμβανομένου το προς ανάλυση στοιχείο). Τέλος ο σωλήνας θερμαίνεται σε ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία ( $2700^{0}$ C) ώστε να καθαριστεί και να προετοιμαστεί για το επόμενο δείγμα. Κατά τον θερμικό κύκλο διαχέεται αέριο αργό (Ar) στον γραφιτικό σωλήνα, για να αποτραπεί η καύση του. Στην ηλεκτροθερμική ατομοποίηση σχεδόν 100% του δείγματος ατομοποιείται. Αυτό καθιστά αυτή την τεχνική πολύ πιο ευαίσθητη από αυτή της φλόγας.



**Σχήμα 2.12:** Σχηματική αναπαράσταση του γραφιτικού σωλήνα, όπου διαφαίνεται η τρύπα εισόδου του δείγματος και η πλατφόρμα στην οποία τοποθετείται. <sup>44</sup>

### Προετοιμασία δείγματος της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Η προετοιμασία του δείγματος είναι συνήθως απλή και η χημική μορφή του στοιχείου είναι συνήθως ασήμαντη. Αυτό συμβαίνει γιατί η ατομοποίηση μετατρέπει το δείγμα σε ελεύθερα άτομα, άσχετα με την αρχική τους κατάσταση. Το δείγμα ζυγίζεται και μετατρέπεται σε διάλυμα με κατάλληλη αραίωση.

Όταν παρασκευάζονται τα διαλύματα αναφοράς του υπό ανάλυση στοιχείου για βαθμονόμηση, το χημικό περιβάλλον του στοιχείου πρέπει να προσεγγίζεται όσο το δυνατόν περισσότερο.

### Απορρόφηση υποστρώματος της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Είναι πιθανό άλλα άτομα ή μόρια εκτός του προς εξέταση στοιχείου να απορροφήσουν ή να σκεδάσουν ορισμένη ακτινοβολία της πηγής φωτός. Αυτά τα είδη μπορεί να περιλαμβάνουν μη εξατμισμένα σταγονίδια διαλύματος ή ενώσεις (χημικά είδη όπως ανιόντα, τείνουν να συνοδεύουν τα προς ανάλυση μέταλλα) που δεν έχουν απομακρυνθεί τελείως. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μια απορρόφηση υποστρώματος εκτός απ' αυτή του δείγματος. Ένας τρόπος μέτρησης και διόρθωσης της απορρόφησης υποστρώματος, είναι η χρήση δύο πηγών φωτός, η μία εκ των οποίων είναι η κοίλη λάμπα καθόδου κατάλληλη για το στοιχείο προς μέτρηση και η δεύτερη είναι μια δευτεριομένη λάμπα.

Η δευτεριωμένη λάμπα παράγει ευρείας ζώνης ακτινοβολία, και όχι συγκεκριμένες φασματικές γραμμές όπως μια κοίλη λάμπα καθόδου. Εναλλάσσοντας τις μετρήσεις των δύο πηγών φωτός – γενικά στα 50- 100 Hz – η συνολική απορρόφηση (απορρόφηση των προς ανάλυση ατόμων συν το υπόβαθρο) μετράται από την κοίλη λάμπα καθόδου και η απορρόφηση του υπόβαθρου μετράται με το φως της δευτεριωμένης λάμπας. Αφαιρώντας το υπόστρωμα από την συνολική απορρόφηση δίνεται η απορρόφηση που προκύπτει μόνο από τα προς εξέταση άτομα.

### Βαθμονόμηση της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Η καμπύλη βαθμονόμησης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της άγνωστης συγκέντρωση ενός στοιχείου - π.χ. μόλυβδος - σε ένα διάλυμα.

Το όργανο βαθμονομείται χρησιμοποιώντας διάφορα διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων και παράγεται η καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία είναι συνεχώς ανακλιμακώμενη, καθώς χρησιμοποιούνται διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων - τα πιο πυκνά διαλύματα απορροφούν περισσότερη ακτινοβολία μέχρι ορισμένη απορρόφηση. Η καμπύλη βαθμονόμησης δείχνει την συγκέντρωση σε σχέση με το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται (Σχήμα 2.13α).

Το διάλυμα του δείγματος τροφοδοτείται στο όργανο και η άγνωστη συγκέντρωση του στοιχείου - π.χ. μολύβδου – εμφανίζεται έπειτα στην καμπύλη βαθμονόμησης (Σχήμα 2.13β).



**Σχήμα 2.13:** α) Η καμπύλη βαθμονόμησης σε συνάρτηση της συγκέντρωσης με το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται, β) Η άγνωστη συγκέντρωση του στοιχείου που εμφανίζεται στην καμπύλη βαθμονόμησης.<sup>44</sup>

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε ο φασματογράφος ατομικής απορρόφησης AA-6800 της εταιρίας Shimadzu (Σχήμα 2.14), με λογισμικό AA Wizard, και η βαθμονόμηση έγινε με διαλύματα παλλαδίου 4, 12 και 20 ppb σε διαλύτη χλωροφόρμιο. Η οργανολογία ανήκει στο εργαστηρίο Αναλυτικής Χημείας, του Χημικού του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



Σχήμα 2.14 : Φασματογράφος ατομικής απορρόφησης που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη δεδομένων.

# 2.5 Φασματομετρία Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες/Ορατό (UV/Vis)

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας Τ, ή της απορρόφησης Α διαλυμάτων, που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b cm. Συνήθως, η συγκέντρωση c ενός αναλύτη που απορροφεί συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση σύμφωνα με την Σχέση 2.1 που αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer:<sup>45</sup>

A = 
$$-\log T = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon b c$$
 (2.1)

Όρος και σύμβολο	Ορισμός	Εναλλακτικό όνομα και σύμβολο	
Ακτινοβολούμενη ισχύς Ρ, Ρ <sub>ο</sub>	Η Ενέργεια της ακτινοβολίας (σε erg), που προσπίπτει σε μια επιφάνεια 1 <i>cm</i> <sup>2</sup> ενός ανιχνευτή ανά δευτερόλεπτο	Ένταση ακτινοβολίας Ι, Ι <sub>ο</sub>	
Απορρόφηση Α	$\log(\frac{P_o}{P})$	Οπτική πυκνότητα D, απόσβεση Ε	
Διαπερατότητα Τ	P / P₀         Εκπομπή, διάδ		
Μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας b	-	l, d	
Απορροφητικότητα a	A / bc	Συντελεστής απόσβεσης k	
Γραμμομοριακή απορροφητικότητα ε	A / bc	Γραμμομοριακός συντελεστής απόσβεσης	

Μετρήσεις Διαπερατότητας και Απορρόφησης

Πίνακας 2.1: Σημαντικοί όροι και σύμβολα για τη μέτρηση της απορρόφησης

Συνήθως, η διαπερατότητα και η απορρόφηση όπως ορίζονται στον Πίνακα 2.1, δεν μπορούν να μετρηθούν εργαστηριακά, επειδή το διάλυμα-δείγμα πρέπει να τοποθετηθεί σε έναν υποδοχέα με τοιχώματα διαπερατά στο φως γνωστό και ως κυψελίδα. Όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.15, στις δύο διεπιφάνειες αέρας/τοίχωμα αλλά και στις δύο διεπιφάνειες τοίχωμα/διάλυμα, εμφανίζονται ανακλάσεις. Η προκαλούμενη εξασθένιση της δέσμης είναι σημαντική διότι κατά την διέλευση δέσμης κίτρινου φωτός μέσω υάλινης κυψελίδας νερό, χάνεται περίπου το 8,5% της ισχύς της από ανακλάσεις. Εξασθένιση μίας δέσμης μπορεί να συμβεί ακόμα και ως αποτέλεσμα σκέδασης από μεγάλα μόρια, αλλά και της απορρόφησης από τα τοιχώματα της κυψελίδας. Για αντιστάθμιση αυτών των φαινομένων συγκρίνεται η ισχύς της δέσμης, που διαπερνά το διάλυμα του αναλυτή με την ισχύ της δέσμης που διαπερνά την κυψελίδα όταν αυτή περιέχει μόνο τον διαλύτη.



**Σχήμα 2.15**: Απώλειες από ανάκλαση και σκέδαση σε κυψελίδα φασματοσκοπίας μοριακής απορρόφησης.  $^{45}$ 

Οι πειραματικές τιμές της διαπερατότητας και της απορρόφησης, που προσεγγίζουν την πραγματική τιμή διαπερατότητας και απορρόφησης υπολογίζονται από τις Σχέσεις 2.2 και 2.3:

$$T = \frac{P_{\delta \iota \alpha \lambda \dot{\upsilon} \mu \alpha \tau o \varsigma}}{P_{\delta \iota \alpha \lambda \dot{\upsilon} \tau \eta}} = \frac{P}{P_o} \quad (2.2)$$
$$A = \log \frac{P_{\delta \iota \alpha \lambda \dot{\upsilon} \tau \eta}}{P_{\delta \iota \alpha \lambda \dot{\upsilon} \mu \alpha \tau o \varsigma}} \approx \log \frac{P_o}{P} \quad (2.3)$$

Οι όροι  $P_0$  και P, αναφέρονται στην ισχύ της ακτινοβολίας, μετά την διέλευση της από την κυψελίδα που περιέχει τον διαλύτη και τον αναλυτή αντίστοιχα.

#### Τύποι φασματοφωτομέτρων

Παρακάτω αναλύονται τέσσερις γενικοί τύποι οργάνολογίας φασματοφωτομέτρων:

- 1) Απλής δέσμης
- 2) Διπλής δέσμης στον χώρο
- 3) Διπλής δέσμης στον χρόνο
- 4) Πολυδιαυλικά όργανα

### <u>Όργανα απλής δέσμης</u>

Στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζεται ένα όργανο απλής δέσμης (single beam) για μετρήσεις απορρόφησης. Αποτελείται από μία πηγή ακτινοβολίας, ένα φίλτρο ή μονοχρωμάτορα για επιλογή του μήκους κύματος, αντικρισμένες (ταιριασμένες) κυψελίδες, που μπορούν να παρεμβληθούν εναλλακτικά στην δέσμη, έναν μεταλλάκτη, έναν ενισχυτή

και μια συσκευή ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος. Κανονικά, ένα φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης απαιτεί σταθεροποιημένη τάση τροφοδοσίας για να αποφευχθούν σφάλματα από μεταβολές της έντασης της δέσμης κατά το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την ρύθμιση του 100% Τ μέχρι τη μέτρηση του %Τ του αναλυτή.



**Σχήμα 2.16**: Σχματική αναπαράσταση φασματοφωτομετρών απλής δέσμης.<sup>45</sup>

Τα όργανα απλής δέσμης ποικίλλουν σε πολυπλοκότητα και χαρακτηριστικά απόδοσης το απλούστερο και φθηνότερο περιλαμβάνει μία λυχνία βολφραμίου τροφοδοτούμενη με μπαταρία, μία σειρά από οπτικά φίλτρα υάλου για επιλογή του μήκους κύματος, δοκιμαστικούς σωλήνες, ως υποδοχείς των δειγμάτων, ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο ως μεταλλάκτη και ένα μικροαμπερόμετρο ως όργανο ανάγνωσης του αποτελέσματος. Από την άλλη μεριά, υπάρχουν πιο ανλυτικά όργανα που λειτουργούν στην περιοχή 200 έως 1000 nm ή και σε ακόμα ευρύτερη. Τα φασματοφωτόμετρα αυτά έχουν ως πηγές εναλλασσόμενες λυχνίες βολφραμίου/δευτερίου, χρησιμοποιούν κυψελίδες χαλαζία ορθογώνιας τομής και είναι εφοδιασμένα με μονοχρωμάτορες υψηλής διακριτικής ικανότητας με μεταβαλλόμενο εύρος σχισμών. Ως μεταλλάκτες χρησιμοποιούνται φωτοπολλαπλασιαστές, των οποίων το σήμα εξόδου συχνά ψηφιοποιείται και αποθηκεύεται.

### <u>Όργανα διπλής δέσμης</u>

Πολλά σύγχρονα φωτόμετρα και φασματοφωτόμετρα είναι όργανα διπλής δέσμης (double-beam). Στο Σχήμα 2.17 παρουσιάζεται ένα όργανο "διπλής δέσμης στο χώρο" στο οποίο οι δυο δέσμες σχηματίζονται στον χώρο με ένα κάτοπτρο σχήματος V που ονομάζεται διαμοιραστής δέσμης (beam splitter).

Μία από τις δέσμες διέρχεται από το διάλυμα αναφοράς και φθάνει στον φωτομεταλλάκτη και ενώ η δεύτερη διέρχεται από το δείγμα και φθάνει σε έναν δεύτερο φωτομεταλλάκτη ίδιο με τον προηγούμενο. Τα σήματα από τους φωτομεταλλάκτες ενισχύονται και ο λόγος τους (ή ο λογάριθμος του λόγου τους) προσδιορίζεται με ηλεκτρονικά μέσα και παρουσιάζεται στο όργανο ανάγνωσης.



Σχήμα 2.17: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτομέτρων διπλής δέσμης.<sup>45</sup>

Στα όργανα διπλής δέσμης οι δέσμες χωρίζονται χρονικά με έναν περιστρεφόμενο δίσκο με κατοπτρικούς και διαφανείς τομείς. Οι πρώτοι κατευθύνουν την δέσμη από τον μονογρωμάτορα προς την κυψελίδα αναφοράς και οι δεύτεροι προς την κυψελίδα του δείγματος. Οι παλμοί της ακτινοβολίας ανασυνδυάζονται με άλλο ημιδιαφανές κάτοπτρο (κατοπτρικό πλέγμα) και η ανασυνδεόμενη δέσμη κατευθύνεται προς τον μεταλλάκτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.17, ο ηλεκτροκίνητα περιστρεφόμενος κατοπτρικός δίσκος είναι γωρισμένος σε τέσσερα τεταρτημόρια όπου συγκρατούνται με αμαυρωμένα μεταλλικά πλαίσια, τα οποία διακόπτουν περιοδικά την δέσμη και την εμποδίζουν να φτάσει στο μεταλλάκτη. Το κύκλωμα ανίχνευσης είναι προγραμματισμένο, ώστε κατά τις χρονικές περιόδους πλήρους διακοπής της δέσμης να πραγματοποιεί ρύθμιση του σκοτεινού ρεύματος. Το όργανο του Σχήματος 2.17 είναι τύπου μηδενισμού (null type), όπου η δέσμη που διέρχεται από τον διαλυτή εξασθενεί, μέχρις ότου η ένταση της εξισωθεί με την ένταση της δέσμης που διέρχεται από το δείγμα. Η εξασθένιση αυτή πραγματοποιείται με οπτική σφήνα (optical wedge), της οποίας η οπτική διαδρομή (επομένως και η διαπερατότητα) ελαττώνεται γραμμικά κατά το μήκος της. Επομένως ο μηδενισμός επιτυγχάνεται με μετατόπιση της σφήνας μέσα στην δέσμη, μέχρις ότου οι δύο ηλεκτρικοί παλμοί εξισωθούν, πράγμα που διαπιστώνεται με τον ανιχνευτή μηδενός. Η διαπερατότητα (ή η απορρόφηση) υπολογίζεται τότε κατευθείαν στην κλίμακα από τη θέση του δείκτη, που είναι προσαρμοσμένος στη σφήνα. Τα όργανα διπλής δέσμης έχουν το πλεονέκτημα να αντισταθμίζουν όλες, ακόμη και τις βραχυπρόθεσμες διακυμάνσεις της ακτινοβολίας της πηγής, καθώς και τις ολισθήσεις μεταλλάκτη και ενισχυτή. Επίσης αντισταθμίζουν και τις έντονες εξαρτήσεις της έντασης των διαφόρων πηγών από το μήκος κύματος (Σχήμα 2.17). Τα όργανα διπλής δέσμης είναι κατάλληλα για συνεχή καταγραφή φασμάτων διαπερατότητας ή απορρόφησης. Αυτός είναι και ο λόγος που σήμερα τα περισσότερα φασματοφωτόμετρα ορατού/υπεριώδους είναι τύπου διπλής δέσμης (συνήθως ως προς τον χρόνο). Τα φασματοφωτόμετρα σάρωσης υπερύθρου βασίζονται επίσης στον ίδιο σχεδιασμό. Μία απεικόνιση του φασματοφωτομέτρου δίνεται στο Σχήμα 2.18.



**Σχήμα 2.18**: Φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Shimatzu τύπου GX Shimadzu 2401 που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας.

### Εφαρμογές της Μοριακής Φασματομετρίας Απορρόφησης Ορατού/Υπεριώδους

Μετρήσεις που βασίζονται στην απορρόφηση της ορατής υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την αναγνώριση και τον προσδιορισμό δεκάδων χιλιάδων ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Οι μέθοδοι μοριακής απορρόφησης στο ορατό και στο υπεριώδες είναι πιθανώς οι πλέον χρησιμοποιημένες από όλες τις άλλες τεχνικές ποσοτικής ανάλυσης τόσο χημικά όσο και κλινικά εργαστήρια.

### Σωματίδια που απορροφούν με π, σ και n ηλεκτρονια.

Τα σωματίδια που απορροφούν και περιέχουν π, σ και n ηλεκτρόνια είναι κυρίως οργανικά μόρια και ιόντα καθώς και ένας αριθμός ανόργανων ανιόντων

Ολες οι οργανικές ενώσεις έχουν την ικανότητα να απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία καθώς όλες περιέχουν ηλεκτρόνια σθένους, τα όποια μπορούν να διεγερθούν σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις. Οι ενέργειες που συνδέονται με διέγερση ηλεκτρόνιων απλών δεσμών είναι τόσο μεγάλες, ώστε η απορρόφηση ακτινοβολίας περιορίζεται στην λεγόμενη περιοχή υπεριώδους κενού (λ < 185 nm), όπου απορροφούν ισχυρά και τα συστατικά της ατμόσφαιρας. Οι πειραματικές δυσκολίες για μετρήσεις στην περιοχή αυτή είναι τόσο μεγάλες, ώστε οι φασματοφωτομετρικές μελέτες των οργανικών ενώσεων πραγματοποιούνται αποκλειστικά σε μήκη κύματος στην ορατή και υπεριώδη περιοχή οφείλεται σε έναν περιορισμένο αριθμό χαρακτηριστικών ομάδων, που καλούνται χρωμοφόρα κι οι οποίες περιέχουν ηλεκτρόνια σθένους με σχετικά χαμηλές ενέργειες διέγερσης. Τα ηλεκτρονιακά φάσματα των οργανικών μορίων, που περιέχουν χρωμοφόρες ενώσεις, είναι συνήθως πολύπλοκα, επειδή οι μεταπτώσεις των δονητικών και ηλεκτρονιακών σταθμών προστίθενται και δημιουργούν περιοχές αλληλεπικάλυψης. Το αποτέλεσμα είναι μια ευρεία ζώνη απορρόφησης, η οποία συχνά φαίνεται να είναι συνεχής. Η πολύπλοκη υφή του φάσματος καθιστά κάθε λεπτομερειακή θεωρητική ανάλυση του από δύσκολη μέχρι αδύνατη. Ωστόσο, είναι δυνατή η εξαγωγή ποιοτικών και ημιποσοτικών συμπερασμάτων ως προς τις υπεύθυνες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις για ορισμένα φάσματα απορρόφησης, με εξέταση των εμπλεκόμενων μοριακών τροχιακών.

#### Είδη απορροφούντων ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια που συνεισφέρουν στην απορρόφηση ενός οργανικού μορίου είναι:

(1) ηλεκτρόνια που συμμετέχουν απευθείας στον σχηματισμό δεσμών (δεσμικά ηλεκτρόνια) και επομένως συνδέονται με περισσότερα από ένα άτομα,

(2) μη δεσμικά ή μονήρη εξωτερικά ηλεκτρόνια, που συνήθως εντοπίζονται γύρω από άτομα όπως το οξυγόνο, τα αλογόνα, το θειο και το άζωτο.

Ο ομοιοπολικός δεσμός πραγματοποιείται επειδή τα ηλεκτρόνια που τον σχηματίζουν κινούνται στον χώρο πάνω από τα δύο άτομα, κατά τρόπο ο οποίος ελαχιστοποιεί τις απωστικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ τους. Αυτά τα μη εντοπισμένα πεδία μεταξύ των ατόμων, τα οποία καταλαμβάνονται από δεσμικά ηλεκτρόνια, καλούνται μοριακά τρογιακά και μπορεί να θεωρηθούν αποτέλεσμα επικάλυψης των ατομικών τροχιακών. Όταν δύο ατομικά τροχιακά συνδυάζονται, τότε προκύπτει είτε ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας ή ένα αντιδεσμικό μόριο υψηλής ενέργειας. Στην θεμελιώδη κατάσταση, τα ηλεκτρόνια του μορίου καταλαμβάνουν το δεσμικό τρογιακό. Τα μοριακά τρογιακά, που σχετίζονται με απλούς δεσμούς σε οργανικά μόρια αναφέρονται ως σ και τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια ως ηλεκτρόνια σ. Η κατανομή της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους σ είναι σφαιρικά συμμετρική γύρω από τον άξονα του δεσμού. Η μέση πυκνότητα του αρνητικού φορτίου, που πηγάζει από την περιστροφή των δυο ηλεκτρονίων γύρω από τους θετικά φορτισμένους πυρήνες, δείχνεται με το ποσοστό σκίασης. Ο διπλός δεσμός σε ένα οργανικό μόριο αποτελείται από δυο είδη μοριακών τροχιακών: ένα τροχιακό σ, που αντιστοιχεί στο ένα ζεύγος δεσμικών ηλεκτρονίων και ένα τρογιακό π, που αντιστοιγεί στο άλλο. Τα μοριακά τρογιακά π σχηματίζονται από την πλευρική (παράλληλη) επικάλυψη των ατομικών τροχιακών p. Η κατανομή του φορτίου σε αυτά χαρακτηρίζεται από ένα κομβικό ή μηδενικό επίπεδο, δηλαδή μία περιοχή χαμηλής πυκνότητας φορτίου κατά μήκος του άξονα του δεσμού και από μία μέγιστη πυκνότητα σε περιοχές πάνω και κάτω από το κομβικό επίπεδο. Εκτός από τα σ και π ηλεκτρόνια, πολλά οργανικά μόρια περιέχουν επιπλέον και μη δεσμικά ηλεκτρόνια. Αυτά τα μονήρη, κυρίως, ηλεκτρόνια συμβολίζονται ως *n*. Στο Σχήμα 2.19 παρουσιάζονται τα τρία είδη των ηλεκτρονίων στο μόριο της φορμαλδεΰδης.



**Σχήμα 2.19**: Είδη των μοριακών τροχιακών στο μόριο της φορμαλδεϋδης.<sup>45</sup>

Όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 2.20, οι ενέργειες για τα διάφορα είδη των μοριακών τροχιακών διαφέρουν σημαντικά. Κατά γενικό κανόνα, τα ενεργειακά επίπεδα των μη δεσμικών ηλεκτρονίων βρίσκονται μεταξύ αυτών των δεσμικών και αντιδεσμικών π και σ ηλεκτρονίων. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις ανάμεσα σε ορισμένες ενεργειακές στάθμες μπορεί να αποδοθούν σε απορρόφηση ακτινοβολίας. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.20, τέσσερα είδη μεταπτώσεων είναι δυνατόν να συμβούν  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  και  $\pi \rightarrow \pi^*$ .



**Σχήμα 2.20:** Ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες σε ένα μόριο.<sup>45</sup>

• Μεταπτώσεις  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 

Στην περίπτωση αυτή ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από ένα δεσμικό τροχιακό προς το αντίστοιχο αντιδεσμικό, με απορρόφηση ακτινοβολίας. Τότε το μόριο αναφέρεται ότι βρίσκεται στη  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  διεγερμένη κατάσταση. Σε σύγκριση με τις άλλες δυνατές μεταπτώσεις, η ενέργεια που απαιτείται για μια μετάπτωση  $\sigma \to \sigma^*$  είναι μεγάλη (πρώτο βέλος στο Σχήμα 4.21) και αντιστοιχεί σε συχνότητες ακτινοβολίας στη περιοχή του υπεριώδους κενού. Για παράδειγμα το μεθάνιο το οποίο περιέχει μόνο απλούς δεσμούς C-H και επομένως μπορεί να δώσει μόνο μεταπτώσεις  $\sigma \to \sigma^*$ , εμφανίζει μεγίστη απορρόφηση στα 125nm. Το αιθάνιο παρουσιάζει μέγιστο στα 135 nm, το οποίο προκύπτει από ανάλογες μεταπτώσεις αν και εδώ περιλαμβάνονται και τα ηλεκτρόνια του δεσμού C-C. Επειδή η ισχύς του δεσμού C-C είναι μικρότερη από την ισχύ του δεσμού C-H, απαιτείται μικρότερη ενέργεια για την διέγερση και έτσι η κορυφή της απορρόφησης είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Τα μέγιστα της απορρόφησης λόγω των μεταπτώσεων  $\sigma \to \sigma^*$  σπάνια παρατηρούνται στην προσιτή περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας.

• Μεταπτώσεις  $n \rightarrow \sigma^*$ 

Οι κορεσμένες ενώσεις οι οποίες περιέχουν άτομα με ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων (μη δεσμικά ηλεκτρόνια) μπορούν να δώσουν μεταπτώσεις  $n \to \sigma^*$ . Σε γενικές γραμμές, οι μεταπτώσεις αυτές απαιτούν μικρότερη ενέργεια από τις  $\sigma \to \sigma^*$  και είναι δυνατόν να προέλθουν από ακτινοβολίες με μήκη κύματος 150 έως 250 nm, με τις εντονότερες κορυφές να είναι κάτω από 200 nm. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά απορρόφησης κάποιων τυπικών μεταπτώσεων  $n \to \sigma^*$ . Οι ενεργειακές απαιτήσεις των μεταπτώσεων αυτών εξαρτώνται κυρίως από το είδος του δεσμού και σε μικρότερο βαθμό από την δομή του μορίου. Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες, που αντιστοιχούν στις μετάπτωσης  $n \to \sigma^*$  είναι μικρού η μεσαίου μεγέθους και κυμαίνονται από 100 έως 3000 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Τα μέγιστα των μεταπτώσεων  $n \to \sigma^*$  τείνουν να μετατοπιστούν προς μικρότερα μήκη κύματος, σε διαλύτες υψηλής πολικότητας, όπως νερό και αιθανόλη. Ο αριθμός των χαρακτηριστικών ομάδων των οργανικών ενώσεων που δίνουν κορυφές μεταπτώσεων  $n \to \sigma^*$  στην περιοχή του προσιτού υπεριώδους είναι σχετικά μικρός.

Ένωση	$\lambda_{\mu arepsilon \gamma} (nm)$	$\mathcal{E}_{\mu arepsilon \gamma}$	Ένωση	$\lambda_{\mu arepsilon \gamma} (nm)$	$\mathcal{E}_{\mu arepsilon \gamma}$
H <sub>2</sub> O	167	1480	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	229	140
CH <sub>3</sub> OH	184	150	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	184	2520
CH <sub>3</sub> Cl	173	00	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	215	00
CH <sub>3</sub> I	258	65	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	227	00

**Πίνακας 2.2**: Παραδείγματα απορροφήσεων που οφείλονται σε μεταπτώσεις  $n \to \sigma^*$ .

### • Metaptúseig $n \rightarrow \pi^*$ kai $\pi \rightarrow \pi^*$

Οι περισσότερες εφαρμογές της φασματοφωτομετρίας μοριακής απορρόφησης, όσον αφορά στις οργανικές ενώσεις, βασίζονται στην μετάπτωση n και  $\pi$  ηλεκτρονίων στην  $\pi^*$ διεγερμένη κατάσταση. Ο λόγος είναι ότι οι ενέργειες που απαιτούνται για τις μεταπτώσεις αυτές βρίσκονται στην φασματική περιοχή των 200 - 700 nm όπου δεν παρουσιάζονται πειραματικές δυσκολίες κατά τις μετρήσεις. Και οι δύο κατηγορίες μεταπτώσεων προϋποθέτουν την παρουσία ακόρεστης χαρακτηριστικής ομάδας στο μόριο της οργανικής ένωσης, η οποία παρέχει τα τροχιακά  $\pi$ . Για τις ομάδες αυτές ισχύει ο όρος "χρωμοφόρο". Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες για κορυφές απορρόφησης από την n στην  $\pi^*$ διεγερμένη κατάσταση είναι σχετικά χαμηλές και κυμαίνονται από 10 έως 100 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> και για τις μεταπτώσεις  $\pi \to \pi^*$ βρισκονται στην περιοχή των 1000 έως 10000 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Άλλη χαρακτηριστική διαφορά ανάμεσα σε αυτά τα δύο είδη απορρόφησης, είναι η επίδραση του διαλύτη στο μήκος κύματος της κορυφής. Διαλύτες με μεγάλη πολικότητα μετατοπίζουν τις κορυφές των μεταπτώσεων  $n \to \pi^*$  προς μικρότερα μήκη κύματος (υψοχρωμική ή κυανή μετατόπιση). Το υψοχρωμικό φαινόμενο προκαλείται πιθανόν από την αύξηση της επιδιαλύτωσης του ελεύθερου ηλεκτρονιακού ζεύγους, γεγονός που προκαλεί μείωση της ενέργειας του τροχιακού n. Οι πιο εμφανείς επιπτώσεις του παραπάνω φαινομένου (κυανή μετατόπιση 30 nm και πλέον), παρατηρούνται σε υδρολυτικούς διαλύτες, όπως το το νερό και οι αλκοόλες, οπότε σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ πρωτονίων διαλύτη και ελευθέρων ζευγών ηλεκτρονίων. Εδώ, η ενέργεια των τροχιακών n μειώνεται κατά ένα ποσό που ισοδυναμεί με την ενέργεια του δεσμού υδρογόνου. Ωστόσο, σε μετάπτωση τύπου  $n \to$  $\pi^*$ , το μονήρες n ηλεκτρόνιο που απομένει, δεν μπορεί να διατηρήσει τον δεσμό υδρογόνου με αποτέλεσμα η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης  $n \to \pi^*$  δεν επηρεάζεται από το είδος του διαλύτη. Συμβαίνει και πάλι μπλε μετατόπιση, η οποία όμως ελάχιστα αντιστοιχεί στην ενέργεια του δεσμού υδρογόνου.

Ένα άλλο φαινόμενο επίδρασης του διαλύτη, το οποίο επηρεάζει τόσο τις  $\pi \to \pi^*$ , όσο και τις  $n \to \pi^*$  μεταπτώσεις, είναι αυτό που οδηγεί σε βαθυχρωμική μετατόπιση με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη. Η επίδραση αυτή είναι μικρή (συνήθως μικρότερη από 5 nm) και έτσι επισκιάζεται από την προαναφερθείσα υψοχρωματική μετατόπιση, ιδιαίτερα στις μεταπτώσεις τύπου  $n \to \pi^*$ . Με αυτήν την βαθυχρωμική μετατόπιση, οι ελκτικές δυνάμεις διπόλου-διπόλου που αναπτύσσονται μεταξύ διαλύτη και απορροφούντος συστήματος, τείνουν να μειώσουν τόσο της βασικής, όσο και της διεγερμένης κατάστασης. Η επίδραση είναι εντονότερη στη διεγερμένη κατάσταση. Έτσι η ενεργειακή διαφορά μειώνεται με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη, με αποτέλεσμα μια μικρή βαθυχρωμική μετατόπιση.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 3.1 Σύνθεση Πολυμερών

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συζυγιακών πολυμερών. Το σύστημα αποτελείται από το γυάλινο σύστημα αργού- κενού μέσα στον απαγωγό, τη φιάλη αργού που παρέχει την αδρανή ατμόσφαιρα για την πραγματοποίηση των πολυμερισμών, την αντλία κενού και τέλος την διάταξη καθαρισμού των πολυμερών με εκχύλιση τύπου Soxhlet.



Σχήμα 3.1: Διατάζεις για τη σύνθεση και τον καθαρισμό των συζυγιακών πολυμερών.

# Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με 3,3'-Διδωδεκυλο-2,2'- Διθειοφαίνιο (Δείγματα 1-5)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 3,3'-διδωδεκυλο-2,2'-διθειοφαίνιο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2. Συντέθηκαν συνολικά πέντε (5) δείγματα.



**Σχήμα 3.2:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 3,3'διδωδεκυλο-2,2'- διθειοφαίνιο.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, όπου έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για απομάκρυνση υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το 3,3'-διδωδεκυλο-2,2'-διθειοφαινιο-5,5'-δις(τριμεθυλοκασσίτερος) (0.2071 g) και η διβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.2548 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> σε διαφορετικά ποσοστά και ο υποκαταστάτης P(o-Tol)<sub>3</sub> σε ποσότητες όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1, και αναλογία moles Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/ P(o-Tol)<sub>3</sub> ίση με 1:2. Αμέσως μετά πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (10 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120  $^{0}$ C για 18 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός.

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	1	2	3	4	5
ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (%)	5	3	2	1	0.5
3,3'-διδωδεκυλο- 2,2'-διθειοφαινιο- 5,5'- δις(τριμεθυλο- κασσίτερος) (g)	0.2071	0.2071	0.2071	0.2071	0.2071
διβρωμο δικετοπυρρολο- πυρρόλη (g)	0.2548	0.2548	0.2548	0.2548	0.2548
Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> (g)	0.01145	0.00686	0.00457	0.00229	0.00114
P(o-Tol) <sub>3</sub> (g)	0.00760	0.00456	0.00304	0.00152	0.00076

**Πίνακας 3.1:** Ποσότητες  $Pd_2dba_3$  και  $P(o-Tol)_3$  που χρησιμοποιήθηκαν για τον πολυμερισμό.

Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Κατόπιν ο ηθμός που περιέχει το πολυμερές τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- > Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειπόμενου καταλύτη,
- Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Το κλάσμα του εξανίου συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζεται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε περαιτέρω ξήρανση σε φούρνο κενού για 10

ώρες σε θερμοκρασία 40 <sup>0</sup>C. Οι ποσότητες τελικού πολυμερούς ήταν οι παρακάτω (Πίνακας 3.2).

 ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ
 ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

 (g)
 1

 2
 0.348

 3
 0.428

 4
 0.383

 5
 0.413

Πίνακας 3.2: Ποσότητες των δειγμάτων που προέλυψαν κατόπιν καθαρισμού.

## Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με 2,2'-Διθειοφαίνιο (Δείγμα 6)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 2,2'-διθειοφαίνιο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3. Συντέθηκε συνολικά ένα (1) δείγμα.



**Σχήμα 3.3:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 2,2'διθειοφαίνιο.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για την εξάλειψη της υγρασίας και του οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το 2,2'-διθειοφαινιο-5,5'-δις(τριμεθυλοκασσίτερος) (0.1967 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.4077 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.0110 g) και ο υποκαταστάτης P(*o*-Tol)<sub>3</sub> (0.00730 g) και πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (15 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120 <sup>o</sup>C για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Κατόπιν ο ηθμός που περιέχει το πολυμερές τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων ου καταλύτη,
- > Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για απομάκρυνση ολιγομερών,
- Χλωροφόρμιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζεται σε 300 mL μεθανόλης. Το

πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε περαιτέρω ξήρανση του σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40°C και λήφθηκαν 0.419 g πολυμερούς.

# Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με Θειοφαίνιο (Δείγμα 7)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με θειοφαίνο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.4. Συντέθηκε συνολικά ένα (1) δείγμα.



**Σχήμα 3.4:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με θειοφαίνιο.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για την εξάλειψη υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το 2,5-δις(τριμεθυλοκασσιτερικό)θειοφαίνιο (0.1369 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.4077 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.0110 g) και ο υποκαταστάτης P(*o*-Tol)<sub>3</sub> (0.00730 g) και γίνονται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (15 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120<sup>0</sup>C για 41 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Κατόπιν ο ηθμός που περιέχει το πολυμερές τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων ου καταλύτη,
- Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για απομάκρυνση ολιγομερών,
- > Χλωροφόρμιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζεται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό με φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε επιπλέον ξήρανση του σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40<sup>0</sup>C και λήφθηκαν 0.472 g πολυμερούς.

## Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με 4,4'-Διδωδεκυλο-2,2'- Διθειοφαίνιο (Δείγμα 8)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 4,4'-διδωδεκυλο-2,2'-διθειοφαίνιο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5. Συντέθηκε συνολικά ένα (1) δείγμα.



**Σχήμα 3.5:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 4,4'διδωδεκυλο-2,2'- διθειοφαίνιο.

### Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για εξάλειψη υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το 4,4'-διδωδέκυλο-2,2'-διθειοφαινιο-5,5'-δις(τριμεθυλοκασσιτερικό) (0.2071 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.2548 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.00686 g) και ο υποκαταστάτης P(*o*-Tol)<sub>3</sub> (0.00456 g) και γίνονται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (10 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120<sup>o</sup>C για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Κατόπιν ο ηθμός που περιέχει το πολυμερές τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων ου καταλύτη,
- > Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για απομάκρυνση ολιγομερών,
- Χλωροφόρμιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Τα κλάσματα του εξανίου και του χλωροφορμίου συμπυκνώνονται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζονται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε επιπλέον ξήρανση του σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40<sup>0</sup>C και λήφθηκαν 0.420 g πολυμερούς από το εξάνιο και 0.026 από το χλωροφόρμιο.

# Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με (Ε)-1,2-Δις(3-Δωδεκυλο-5-(Τριμεθυλο)Θειοφαίνιο)Αιθένιο (Δείγμα 9)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με (Ε)-1,2-δις(3-δωδεκυλο-5-(τριμεθυλο)θειοφαίνιο)αιθένιο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.6. Συντέθηκε συνολικά ένα (1) δείγμα.



**Σχήμα 3.6:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με (E)-1,2δις(3-δωδεκυλο-5-(τριμεθυλο)θειοφαίνιο)αιθένιο.

### Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για εξάλειψη υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το (E)-1,2-δις(3-δωδεκυλο-5-(τριμεθυλοκασσιτερικό)θειοφαινιο)αιθένιο (0.2136 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.2548 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.00686 g) και ο υποκαταστάτης P(o-Tol)<sub>3</sub> (0.00456 g) και γίνονται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (10 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120<sup>0</sup>C για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων ου καταλύτη,
- Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για απομάκρυνση ολιγομερών,
- > Χλωροφόρμιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζεται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε επιπλέον ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40<sup>0</sup>Cκαι λήφθηκαν 0.326 g πολυμερούς.

### Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με Θειενο[3,2b]Θειοφαίνιο (Δείγμα 10)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με θειενο[3,2-b]θειοφαίνιο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.7. Συντέθηκε συνολικά ένα (1) δείγμα.



**Σχήμα 3.7:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με θειενο[3,2-b]θειοφαίνιο.

### Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για εξάλειψη υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το δικασιτερικό θειενο[3,2-*b*]θειοφαίνιο (0.1164 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.2548 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.00686 g) και ο υποκαταστάτης P(*o*-Tol)<sub>3</sub> (0.00456 g) και γίνονται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (10 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120<sup>0</sup>C για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Κατόπιν ο ηθμός που περιέχει το πολυμερές τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων ου καταλύτη,
- > Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για απομάκρυνση ολιγομερών,
- Χλωροφόρμιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζεται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε επιπλέον ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40<sup>0</sup>C και λήφθηκαν 0.030 g πολυμερούς από το χλωροφόρμιο και 0.081 αδιάλυτου πολυμερούς.

### 3.1.1 Καθαρισμός καταλύτη Pd2dba3

Ποσότητα 300 mg Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> και 200 mL χλωροφορμίου αναδεύτηκαν για μισή ώρα. Αφού το διάλυμα αφέθηκε 10 λεπτά σε ηρεμία, διηθήθηκε από χάρτινο ηθμό. Το διήθημα συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι ξηρού και στη συνέχεια προστίθεται γνωστή 20 mL χλωροφορμίου ώστε να διαλύσει τον καταλύτη. Έπειτα προστίθεται με προσοχή τετραπλάσιος όγκος ακετόνης και αφήνεται στους -18°C για μία ημέρα. Ο στερεός καταλύτης παραλαμβάνεται μετά από διήθηση και αφήνεται να ξηραθεί. Ακολουθεί περεταίρω ξήρανση στον φούρνο κενού και ζύγιση.

Οι παραπάνω πολυμερισμοί επαναλήφθηκαν με τον καθαρό καταλύτη.

### Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με 3,3'-Διδωδεκυλο-2,2'- Διθειοφαίνιο με τον Καθαρό Καταλύτη Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (Δείγματα 11-15)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 3,3'-διδωδεκυλο-2,2'-διθειοφαίνιο με τον καθαρό καταλύτη Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> απεικονίζεται στο Σχήμα 3.8. Συντέθηκαν συνολικά πέντε (5) δείγματα.



**Σχήμα 3.8:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 3,3'διδωδεκυλο-2,2'- διθειοφαίνιο.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για εξάλειψη υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το (3,3'- διδωδεκυλ-2,2'- διθειοφαινιο- 5,5'- διυλ)δις(τριμεθυλστανίνη) (0.2071 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.2548 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> και ο υποκαταστάτης P(o-Tol)<sub>3</sub> σε ποσότητες όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3, για επίτευξη του επιθυμητού ποσοστού καταλύτη και αναλογία moles Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/ P(o-Tol)<sub>3</sub> 1:2, και γίνονται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (10 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120<sup>0</sup>C για 18 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός.

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	11	12	13	14	15
ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (%)	5	3	2	1	0.5
3,3'-διδωδεκυλο- 2,2'-διθειοφαινιο- 5,5'- δις(τριμεθυλο- κασσίτερος) (g)	0.2071	0.2071	0.2071	0.2071	0.2071
διβρωμο δικετοπυρρολο- πυρρόλη (g)	0.2548	0.2548	0.2548	0.2548	0.2548
Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> <sup>·</sup> CHCl <sub>3</sub> (g)	0.01294	0.00776	0.00517	0.00158	0.00129
P(o-Tol) <sub>3</sub> (g)	0.00760	0.00456	0.00304	0.00152	0.00076

Πίνακας 3.3: Ποσότητες  $Pd_2dba_3$  και  $P(o-Tol)_3$  που χρησιμοποιήθηκαν για τον πολυμερισμό.

Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Κατόπιν ο ηθμός που περιέχει το πολυμερές τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- > Μεθανόλη (250 ml), για απομάκρυνση τυχόν υπολειπόμενου καταλύτη,
- > Ακετόνη (250 ml), για απομάκρυνση τυχών μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- > Εξάνιο (250 ml), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Το κλάσμα του εξανίου συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζεται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε επιπλέον ξήρανση του σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40<sup>0</sup>C. Οι ποσότητες τελικού πολυμερούς ήταν οι παρακάτω (Πίνακας 3.4).

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	
	( <b>g</b> )	
11	0.345	
12	0.356	
13	0.350	
14	0.440	
15	0.393	

Πίνακας 3.4: Ποσότητες δείγματος που ελήφθησαν, έπειτα τον καθαρισμό τους.

# Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με 2,2'-Διθειοφαίνιο με τον Καθαρό Καταλύτη Pd2dba3 (Δείγμα 16)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 2,2'-διθειοφαίνιο με τον καθαρό καταλύτη Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> απεικονίζεται στο Σχήμα 3.9. Συντέθηκε συνολικά ένα (1) δείγμα.



**Σχήμα 3.9:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 2,2'διθειοφαίνιο.

### Η πορεία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για εξάλειψη υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το (2,2'- διθειοφαινιο- 5,5'- διυλ)δις(τριμεθυλστανίνη) (0.1967 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.4077 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.01242 g) και ο υποκαταστάτης P(o-Tol)<sub>3</sub> (0.00730 g) και γίνονται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (15 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120<sup>0</sup>C για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων ου καταλύτη,
- Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για απομάκρυνση ολιγομερών,
- Χλωροφόρμιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζεται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε επιπλέον ξήρανση του σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40°C και λήφθηκαν 0.439 g πολυμερούς.

# Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με Θειοφαίνιο με τον Καθαρό Καταλύτη Pd2dba3 (Δείγμα 17)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με θειοφαίνιο με τον καθαρό καταλύτη Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> απεικονίζεται στο Σχήμα 3.10. Συντέθηκε συνολικά ένα (1) δείγμα.



**Σχήμα 3.10:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με θειοφαίνιο.

### Η πορεία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για εξάλειψη υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το 2,5-δις(τριμεθυλοστανυλ)θειοφαίνιο (0.1369 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.4077 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.01242 g) και ο υποκαταστάτης P(o-Tol)<sub>3</sub> (0.00730 g) και γίνονται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (15 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120<sup>0</sup>C για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- > Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων ου καταλύτη,
- > Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για απομάκρυνση ολιγομερών,
- Χλωροφόρμιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Τα κλάσματα του εξανίου και του χλωροφορμίου συμπυκνώνονται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζονται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε περαιτέρω ξήρανση του σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40°C και λήφθηκαν 0.353 g πολυμερούς από το εξάνιο και 0.176 g από το χλωροφόρμιο.

Να σημειωθεί ότι κατά την διήθηση παρατηρήθηκε περίσσεια μονομερούς που δεν αντέδρασε.

# Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με 4,4'-Διδωδεκυλο - 2,2'- Διθειοφαίνιο με τον Καθαρό Καταλύτη Pd2dba3 (Δείγμα 18)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 4,4'-διδωδεκυλο-2,2'-διθειοφαίνιο με τον καθαρό καταλύτη Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> απεικονίζεται στο Σχήμα 3.11. Συντέθηκε συνολικά ένα (1) δείγμα.



**Σχήμα 3.11:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με 4,4'διδωδεκυλο-2,2'- διθειοφαίνιο.

### Η πορεία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για εξάλειψη υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το 4,4'-διδωδέκυλο-2,2'-διθειοφαινιο-5,5'-δις(τριμεθυλοκασσιτερικό) (0.2071 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.2548 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.00776 g) και ο υποκαταστάτης P(*o*-Tol)<sub>3</sub> (0.00456 g) και γίνονται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (10 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120<sup>0</sup>C για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Κατόπιν ο ηθμός που περιέχει το πολυμερές τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- > Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων ου καταλύτη,
- Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για απομάκρυνση ολιγομερών,
- Χλωροφόρμιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζεται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε περαιτέρω ξήρανση του σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40<sup>0</sup>C και λήφθηκαν 0.309 g πολυμερούς.

# Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με (Ε)-1,2-Δις(3-Δωδεκυλο-5-(Τριμεθυλο)Θειοφαίνιο)Αιθένιο με τον Καθαρό Καταλύτη Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (Δείγμα 19)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με (Ε)-1,2-δις(3-δωδεκυλο-5-(τριμεθυλο)θειοφαίνιο)αιθένιο με τον καθαρό καταλύτη Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> απεικονίζεται στο Σχήμα 3.12. Συντέθηκε συνολικά ένα (1) δείγμα.



**Σχήμα 3.12:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με (Ε)-1,2δις(3-δωδεκυλο-5-(τριμεθυλο)θειοφαίνιο)αιθένιο.

### Η πορεία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για εξάλειψη υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το (Ε)-1,2-δις(3-δωδεκυλο-5-(τριμεθυλοκασσιτερικό)θειοφαίνιο)αιθένιο (0.2136 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.2548 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.00776 g) και ο υποκαταστάτης P(*o*-Tol)<sub>3</sub> (0.00456 g) και γίνονται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (10 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120<sup>0</sup>C για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Έπειτα ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και καθαρίζεται με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων ου καταλύτη,
- > Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για απομάκρυνση ολιγομερών,
- > Χλωροφόρμιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζεται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε επιπλέον ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40<sup>0</sup>C και λήφθηκαν 0.335 g πολυμερούς.
## Σύνθεση Εναλλασσόμενων Συμπολυμερών Δικετοπυρρολοπυρρόλης με Θειενο[3,2b]Θειοφαίνιο με τον Καθαρό Καταλύτη Pd2dba3 (Δείγμα 20)

Η αντίδραση σύνθεσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με θειενο[3,2-b]θειοφαίνιο με τον καθαρό καταλύτη πλέον Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> απεικονίζεται στο Σχήμα 3.13. Συντέθηκε συνολικά ένα (1) δείγμα.



**Σχήμα 3.13:** Αντίδραση σύνθεσης εναλλασσόμενου συμπολυμερούς δικετοπυρρολοπυρρόλης με θειενο[3,2-b]θειοφαίνιο.

#### Η πορεία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, που έχει προσαρτηθεί ψυκτήρας, πραγματοποιούνται τρείς κύκλοι αργού κενού με τη χρήση φλόγας για εξάλειψη υγρασίας και οξυγόνου. Στη συνέχεια προστίθεται το δικασιτερικό θειενο[3,2-b]θειοφαίνειο (0.1164 g) και η δίβρωμο δικετοπυρρολοπυρρόλη (0.2548 g), ο καταλύτης Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.00776 g) και ο υποκαταστάτης P(o-Tol)<sub>3</sub> (0.00456 g) και γίνονται 3 κύκλοι αργού/ κενού. Τέλος προστίθεται απεσταγμένο τολουόλιο (20 mL). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 120<sup>o</sup>C για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 300mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Κατόπιν ο ηθμός που περιέχει το πολυμερές τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και πραγματοποιείται εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας με την παρακάτω σειρά:

- Μεθανόλη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων ου καταλύτη,
- > Ακετόνη (250 mL), για απομάκρυνση τυχόν μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει,
- Εξάνιο (250 mL), για απομάκρυνση ολιγομερών,
- Χλωροφόρμιο (250 mL), για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές.

Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώνεται στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο περίπου 20 mL και καταβυθίζεται σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχτηκε με διήθηση υπό κενό σε φίλτρο PTFE και αφέθηκε έως ότου ξηρανθεί. Έπειτα ακολούθησε επιπλέον ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο κενού για 10 ώρες σε θερμοκρασία 40<sup>0</sup>C και λήφθηκαν 0.071 g πολυμερούς από το χλωροφόρμιο και 0.176 g αδιάλυτου πολυμερούς.

# 3.2 Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία μέσω Πηκτής (GPC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC χρησιμοποιήθηκε για τον αρχικό μοριακό χαρακτηρισμό των συμπολυμερών και για να υπάρξει μία πρώτη απεικόνιση της πολυδιασποράς (Ι) και των επιμέρους μέσων μοριακών βαρών, κατά αριθμό  $[\overline{M_n}]$  και κατά βάρος  $[\overline{M_w}]$ . Ο διαλύτης έκλουσης του οργάνου ήταν ορθο-διχλωροβενζόλιο (oDCB), ενώ τα συμπολυμερή διαλύθηκαν στον ίδιο διαλύτη προς διευκόλυνση των μετρήσεων. Τα χρωματογραφήματα SEC παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.14 εως 3.16.



**Σχήμα 3.14:** Τα χρωματογραφήματα των συζυγιακών πολυμερών 1 (με 5% καταλύτη) και 2 (με 3% καταλύτη) και η δομή στην οποία αντιστοιχούν.



**Σχήμα 3.15:** Τα χρωματογραφήματα των συζυγιακών πολυμερών και οι δομές στις οποίες αντιστοιχούν για τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν πριν τον καθαρισμό του καταλύτη.



**Σχήμα 3.16**: Τα χρωματογραφήματα των συζυγιακών πολυμερών και οι δομές στις οποίες αντιστοιχούν για τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν μετά τον καθαρισμό του καταλύτη.

Στα παραπάνω χρωματογραφήματα είναι εμφανές ότι δεν υπάρχουν υπολείμματα μονομερών και ολιγομερών μετά τον καθαρισμό των δειγμάτων σε διάταξη τύπου Soxhlet, καθώς σχεδόν σε όλα τα χρωματογραφήματα παρατηρείται αποκλειστικά και μόνο μία κορυφή και μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις είναι εμφανής και δεύτερη κορυφή υπό μορφή ώμου. Τα πολυμερή 10 και 20 εμφανίζουν έναν ώμο σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης, που σημαίνει ότι υπάρχουν στο πολυμερές μακρομοριακές αλυσίδες με μικρότερα μοριακά βάρη, που είναι αδιάλυτες στο εξάνιο κατά τη διάρκεια της εκχύλισης τύπου Soxhlet. Επιπλέον τα μέσα μοριακά βάρη κατ'αριθμό και κατά βάρος καθώς και οι κατανομές μοριακών βαρών παρατίθενται στον Πίνακα 3.5. Να τονιστεί φυσικά ότι τα μέσα μοριακά βάρη που δίνονται είναι φαινόμενα μέσα μοριακά βάρη αφού η οργανολογία SEC έχει βαθμονομηθεί με

πρότυπα ομοπολυμερή πολυστυρενίου με τιμές  $M_p$ =1.300 έως 1.000.000 g/mol και με κατανομές μοριακών βαρών (I)  $\leq$  1.10.

Πολυμερές	Μέσο Μοριακό Βάρος κατ' Αριθμό [ <u>M<sub>n</sub>]</u> (g/mol)	Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Βάρος [ <u>M<sub>w</sub>]</u> (g/mol)	Κατανομή Μοριακών Βαρών [1]
1	38000	76000	1.99
2	44000	84000	1.9
6	54000	131000	2.42
7	74000	169000	2.28
8	25000	52000	2.03
9	47000	122000	2.6
10	33000	117000	3.57
12	41000	85000	2.08
16	55000	117000	2.13
17	17000	34000	2.05
18	30000	53000	1.82
19	44000	112000	2.57
20	48000	124000	2.59

**Πίνακας 3.5:** Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για τα συμπολυμερή που συντέθηκαν.

Στον Πίνακα 3.5 παρατηρείται ότι τα συμπολυμερή που συντέθηκαν είχαν σχεδόν ίδιο μοριακό βάρος ανεξάρτητα αν χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης όπως παραλήφθηκε από το εμπόριο ή μετά τη διαδικασία καθαρισμού, με μία εξαίρεση το ζεύγος των πολυμερών 7 και 17 τα οποία έχουν μεγάλη διαφορά στο  $\overline{M_n}$ , που οφείλεται στους διαφορετικούς χρόνους πολυμερισμού των δύο δειγμάτων (41 και 24 ώρες αντίστοιχα). Επιπλέον τα συμπολυμερή 1 και 2, τα οποία έχουν διαφορετικά ποσοστά καταλύτη (5% και 3% αντίστοιχα), έχουν ελαφρώς διαφορετικά μοριακά βάρη, με υψηλότερο του συμπολυμερούς 2 με το μικρότερο ποσοστό καταλύτη. Αυτό δείχνει ότι το ποσοστό καταλύτη (3%) ευνοεί την αύξηση του μοριακού βάρους.

# 3.3 Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (<sup>1</sup>H-NMR)

Τα συμπολυμερή που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με NMR πρωτονίου (<sup>1</sup>H-NMR). Τα δείγματα διαλύθηκαν σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl<sub>3</sub>), σε θερμοκρασία 25 <sup>0</sup>C και οι μετρήσεις έγιναν με το φασματόμετρο της εταιρίας Bruker AC-250 με συχνότητα συντονισμού <sup>1</sup>H 250 MHz. Στα Σχήματα 3.16-3.27 δίνονται τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR για τα δείγματα 2, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 16, 17, 18, 19 και 20 που αναφέρθηκαν παραπάνω στα Σχήματα 3.14-3.16 για λόγους σύγκρισης.



**Σχήμα 3.17**: Φάσμα <sup>1</sup>*H*-NMR του συμπολυμερούς 2.



**Σχήμα 3.18**: Φάσμα <sup>1</sup>*H*-NMR του συμπολυμερούς 6.



**Σχήμα 3.20**: Φάσμα <sup>1</sup>*H*-NMR του συμπολυμερούς 8.







![](_page_82_Figure_0.jpeg)

Από τα φάσματα <sup>1</sup>Η-NMR των Σχημάτων 3.17-3.28 προκύπτει ότι σε όλα τα πολυμερή είναι ευδιάκριτη η απεικόνηση των χημικών μετατοπίσεων των αλειφατικών πρωτονίων (~0-3

ppm) ενώ μόνο στα πολυμερή 2, 8, 12, 17 και 18 είναι ευδιάκριτη η απεικόνηση των χημικών μετατοπίσεων των αρωματικών πρωτονίων, στα ~6.8-7.8 ppm και στα ~8.8-9 ppm, λόγω της καλής διαλυτότητας που παρουσιάζουν αυτά τα πολυμερή στο χλωροφόρμιο. Αντίθετα, τα πολυμερή που έχουν μερική διαλυτότητα στο χλωροφόρμιο δεν είναι ευδιάκριτες οι κορυφές των χημικών μετατοπίσεων στην αρωματική περιοχή.

# 3.4 Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με τη Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Για τον υπολογισμό του ποσοστού τυχόν υπολειμάτων του καταλύτη μετά το πέρας του πολυμερισμού και της διαδικασίας καθαρισμού, τα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Αρχικά τα πολυμερή αραιώθηκαν με βάση τον νόμο της αραίωσης:  $C_1V_1=C_2V_2$ , ώστε οι μετρήσεις να βρίσκονται εντός της καμπύλης βαθμονόμησης του οργάνου. Κατά τη πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν δύο έως τρεις μετρήσεις από το όργανο για το κάθε δείγμα από τις οποίες προέκυψε μέσος όρος από τις δύο πλησιέστερες τιμές, βάση των τιμών της απορρόφησης. Κατόπιν υπολογίστηκε το τελικό ποσοστό καταλύτη στο πολυμερές με βάση την αρχική θεωρητική συγκέντρωσή του στο διάλυμα και την πειραματική τιμή της συγκέντρωσης που λήφθηκε, όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα 3.6.

Πολυμερές	1	2	3	4	5
Ποσοστό καταλύτη (%)	5	3	2	1	0,5
Αρχική θεωρητική					
συγκέντρωση Pd στο διάλυμα	265	159	106	53	26
(ppm)					
Συγκέντρωση Pd κατά τη λήψη	181	119	875	437	212
των μετρήσεων (ppb)					
Συγκέντρωση 1 (ppb)	1.5173	1.1930	0.6930	0.7336	1.2065
Συγκέντρωση 2 (ppb)	1.8551	1.6524	0.8011	0.8011	1.0038
Συγκέντρωση 3 (ppb)	1.1930	0.8011	1.6930	-	-
Μέση Συγκέντρωση (ppb)	1.6930	1.4227	0.7471	0.7741	1.0984
Ποσοστό υπολειπόμενου	0.93	1.20	0.09	0.18	0.52
καταλύτη στο πολυμερές (%)	0.50		0.07	0110	0.02
Συγκέντρωση υπολειπόμενου καταλύτη στο πολυμερές (ddm)	2.46	1.91	0.0954	0.0954	0.1352
( ····································					

Πίνακας 3.6: Αποτελέσματα μετρήσεων Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης.

Είναι εμφανές από τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.6 ότι η συγκέντρωση του υπολειπόμενου καταλύτη στο πολυμερές μειώνεται με τη μείωση του αρχικού ποσοστού καταλύτη, κατά την διαδικασία του πολυμερισμού. Για ποσοστά αρχικού καταλύτη μικρότερα του 2% οι τελικές τιμές κυμαίνονται περίπου στα 100 ppb και είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτές για ποσοστά 3% και 5%. Άρα, η χρήση καταλύτη μικρότερου από 2% κατά το πολυμερισμό μπορεί να εξασφαλίσει σημαντικά μειωμένα υπολλείματα παλλαδίου στα νεοσυντιθέμενα πολυμερή.

## 3.5 Αποτελέσματα Φασματομετρίας Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες/Ορατό (UV/Vis)

Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis σε διάλυμα ελήφθησαν σε όργανο διπλής δέσμης τύπου GX Shimatzu 2401. Για την λήψη των φασμάτων απορρόφησης σε διάλυμα παρασκευάστηκαν διαλύματα πολυμερών σε χλωροφόρμιο συγκέντρωσης 1% κ/β. Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα χαλαζία και καθαρός διαλύτης χλωροφόρμιο τοποθετήθηκε σε μια δεύτερη κυψελίδα. Για τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης ως λεπτά υμένια, δημιουργήθηκαν πολυμερικά υμένια στη μία πλευρά της κυψελίδας με τη τεχνική του casting. Τα φάσματα απορρόφησης (UV-Vis) των συμπολυμερών απεικονίζονται στα Σχήματα 3.29-3.33, ενώ τα μέγιστα απορρόφησης σε διάλυμα και ως λεπτό υμένιο παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.7. Τα φάσματα απορρόφησης (φάσμα σε διάλυμα και φάσμα λεπτού υμενίου) των πολυμερών εμφανίζουν τις τυπικές κορυφές απορρόφησης των συμπολυμερών της δικετοπυρρολοπυρρόλης τόσο στο διάλυμα όσο και στο λεπτό υμένιο στις περιοχές μεταξύ 350 - 470 nm και 500 - 900 nm. Τα μέγιστα των απορροφήσεων στη περιοχή μεταξύ 500 – 900 nm αποδίδονται στις  $\pi - \pi^*$  ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ των μονομερών τύπου «δότη»-«δέκτη» (ενδομοριακή μεταφορά φορτίου) κατά μήκος της κύριας αλυσίδας. Το ενεργειακό χάσμα των συμπολυμερών δεν μπορεί να υπολογιστεί καθώς το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις μπορεί να μετρήσει μέχρι το 900 nm και τα φάσματα απορρόφησης αποσβαίνουν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Επιπλέον τα φάσματα απορρόφησης υμενίου για τα υπόλοιπα πολυμερή (7-9 και 17-20) δεν παρατίθενται, καθώς δεν εμφάνιζαν μέγιστα απορρόφης μέσα στα όρια του οργάνου.

![](_page_85_Figure_0.jpeg)

**Σχήμα 3.29:** Συγκριτικά φάσματα απορρόφησης των συμπολυμερών 2(χωρίς καθαρισμό καταλύτη) και 12 με καθαρισμό καταλύτη) (α) σε διάλυμα χλωροφορμίου και (β) ως λεπτά υμένια.

![](_page_85_Figure_2.jpeg)

**Σχήμα 3.30:** Συγκριτικά φάσματα απορρόφησης των συμπολυμερών 6 (χωρίς καθαρισμό καταλύτη) και 16 με καθαρισμό καταλύτη) (α) σε διάλυμα χλωροφορμίου και (β) ως λεπτά υμένια

![](_page_85_Figure_4.jpeg)

**Σχήμα 3.31:** Συγκριτικά φάσματα απορρόφησης των συμπολυμερών 7 (χωρίς καθαρισμό καταλύτη) και 17 με καθαρισμό καταλύτη) σε διάλυμα χλωροφορμίου μόνο.

![](_page_86_Figure_0.jpeg)

**Σχήμα 3.32:** Συγκριτικά φάσματα απορρόφησης των συμπολυμερών 8 (χωρίς καθαρισμό καταλύτη) και 18με καθαρισμό καταλύτη) σε διάλυμα χλωροφορμίου μόνο.

![](_page_86_Figure_2.jpeg)

**Σχήμα 3.33:** Συγκριτικά φάσματα απορρόφησης των συμπολυμερών 9 (χωρίς καθαρισμό καταλύτη) και 19 με καθαρισμό καταλύτη) σε διάλυμα χλωροφορμίου μόνο.

![](_page_87_Figure_0.jpeg)

**Σχήμα 3.34:** Φάσμα απορρόφησης του συμπολυμερούς 20 (με καθαρισμό καταλύτη) σε διάλυμα χλωροφορμίου μόνο.

Από τον Πίνακα 3.7, προκύπτει ότι το μέγιστο απορρόφησης εξαρτάται κυρίως από την απόσταση των μονομερών τύπου «δότη»-«δέκτη» στη πολυμερική αλυσίδα. Όσο μικρότερη είναι αυτή η απόσταση τόσο μεγαλύτερο το μέγιστο απορρόφησης. Επιπλέον όσον αφορά τα συμπολυμερή 2 και 12, που έχουν τις δωδέκυλο ομάδες στην θέση -3 των εξωτερικών θειοφαινίων, και τα συμπολυμερή 8 και 18, που έχουν τις δωδέκυλο ομάδες στην θέση -4, είναι εμφανές ότι τα πρώτα έχουν μέγιστο απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος καθώς και πιο στενό φάσμα απορρόφησης, απ' ότι τα συμπολυμερή 8 και 18, κάτι που πιθανώς να οφείλεται στη στερεοχημική παρεμπόδιση εξαιτίας των πλευρικών ομάδων. Αυτό όμως στην περίπτωση των δειγμάτων 8 και 18, φαίνεται να οδηγεί σε αποτελεσματικότερη αλληλεπικάλυψη των π-π' τροχιακών και γι αυτό παρατηρείται απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και πιο ευρείες κορυφές. Οπότε από τα παραπάνω, αν χρειάζεται να προστεθούν πλευρικές ομάδες στα εξωτερικά θειοφαίνια η βέλτιστη θέση φαίνεται να είναι η θέση -4.

Πολυμερές	Δομή	Διάλυμα	Υμένιο
		λmax (nm)	λmax (nm)
2	to the contraction of the contra	368,443,658	375, 442, 608,738
12	C::M: CAN CAN	368,443,658	375, 446, 616, 683
6	+0-0+C-0+	437,784	442, 713,787
16		437,784	436, 714, 800
7	Colling Colling Colling	400,735,813	
17	C-10H21	397,733,811	
8		420,700,770	
18	C12 <sup>1/25</sup> OKN C10 <sup>H</sup> 17	424,695,771	
9		446, 730, 805	
19		446, 730, 805	
20	$\overbrace{\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	425, 730, 815	

Πίνακας 3.7: : Χαρακτηριστικά αποτελέσματα φασματοφωτομετρίας UV/Vis για όλα τα συμπολυμερή τόσο σε διάλυμα χλωροφορμίου όσο και ως λεπτό υμένιο.

### 3.6 Χαρακτηρισμός των Πολυμερών με τη Τεχνική της Κυκλικής Βολταμετρίας

Τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας των συμπολυμερών καταγράφηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας τη τυπική πειραματική διάταξη του Σχήματος 2.8 που αναφέρθηκε παραπάνω στην ανάλυση της οργανολογίας.

- Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε η πλατίνα (Pt),
- Σύρμα πλατίνας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και
- Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς

Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (tetrabutylammonium tetrafluoroborate) σε σύστημα διαλυτών χλωροβενζολίου:ακετονιτριλίου σε αναλογία 4:1 κατ' όγκον. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 50 mV/s.

Τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής των συμπολυμερών καταγράφηκαν και υπολογίστηκαν σε σχέση με το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και βαθμονομήθηκαν σε σχέση με το φερροκένιο (Fc/Fc<sup>+</sup>).

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 1 (Σχήμα 2.35).

![](_page_89_Figure_2.jpeg)

Σχήμα 2.35: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οζείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 1.

To 1 εμφανίζει δυναμικό οξείδωσης  $E_{o\xi ει\delta} = 0.78$  V και δυναμικό αναγωγής  $E_{avay} = -0.88$  V. Το δυναμικό οξείδωσης του φερροκενίου (Fc/Fc<sup>+</sup>) κατά την διεξαγωγή του πειράματος ήταν  $E_{o\xi ει\delta}^{Fc/Fc+} = 0.56$  V. Η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 1 από Ag/AgCl σε Fc/Fc<sup>+</sup> πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{o\xi ει\delta}^{-1}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.78 – 0.56 (V) = 0.22 V και  $E_{avay}^{-1}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = -0.88 – 0.56 (V) = -1.44 V. Τέλος, η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 1 από Fc/Fc<sup>+</sup> σε ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις σύμφωνα με την βιβλιογραφία:<sup>46</sup>  $E_{HOMO}^{-1} = -(E_{o\xi ει\delta}^{-1} + 5.1)$  eV = -(0.22 + 5,1) = -5.32 eV και  $E_{LUMO}^{-1} = -(E_{avay}^{-1} + 5.1)$  eV = -(-1.44 + 5.1) = -3.66 eV.

Συνεχίζοντας παρατίθενται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 2 (Σχήμα 2.36).

![](_page_89_Figure_6.jpeg)

 Σχήμα 2.36: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οζείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 2. Το 2 εμφανίζει δυναμικό οξείδωσης Ε<sub>οζειδ</sub> = 0.80 V και δυναμικό αναγωγής Ε<sub>αναγ</sub> = 0.91 V. Το δυναμικό οξείδωσης του φερροκενίου (Fc/Fc<sup>+</sup>) κατά την διεξαγωγή του

πειράματος ήταν  $E_{o \xi \epsilon i \delta}^{Fc/Fc+} = 0.58$  V. Η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής

του 2 από Ag/AgCl σε Fc/Fc<sup>+</sup> πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{o\xi eld}^{2}$ έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.80 – 0.58 (V) = 0.22 V και  $E_{ava\gamma}^{2}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = -0.91 – 0.58 (V) = -1.49 V. Τέλος, η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 2 από Fc/Fc<sup>+</sup> σε ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{HOMO}^{2}$  = -( $E_{o\xi eld}^{2}$  + 5.1) eV = - (0.22 + 5,1) = -5.32 eV και  $E_{LUMO}^{2}$  = -( $E_{ava\gamma}^{2}$  + 5.1) eV = -(-1.49 + 5.1) = -3.61 eV.

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 3 (Σχήμα 2.37).

![](_page_90_Figure_2.jpeg)

Σχήμα 2.37: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 3.

To 3 εμφανίζει δυναμικό οξείδωσης  $E_{o\xi ει\delta} = 0.80$  V και δυναμικό αναγωγής  $E_{αναγ} = -0.86$  V. To δυναμικό οξείδωσης του φερροκενίου (Fc/Fc<sup>+</sup>) κατά την διεξαγωγή του πειράματος ήταν  $E_{o\xi ει\delta}^{Fc/Fc+} = 0.58$  V. Η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 3 από Ag/AgCl σε Fc/Fc<sup>+</sup> πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{o\xi ει\delta}^{3}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.80 – 0.58 (V) = 0.22 V και  $E_{αναγ}^{3}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = -0.86 – 0.58 (V) = -1.44 V. Τέλος, η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 3 από Fc/Fc<sup>+</sup> σε ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO πραγματοποιείται με τις παρακάτω εξισώσεις:  $E_{HOMO}^{3} = -(E_{o\xi ει\delta}^{3} + 5.1)$  eV = -(0.22 + 5,1) = -5.32 eV και  $E_{LUMO}^{3} = -(E_{αναγ}^{3} + 5.1)$  eV = -(-1.44 + 5.1) = -3.66 eV.

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 4 (Σχήμα 2.38).

![](_page_90_Figure_6.jpeg)

Σχήμα 2.38: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οζείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 4.

To 4 εμφανίζει δυναμικό οξείδωσης  $E_{o\xi ει\delta} = 0.88$  V και δυναμικό αναγωγής  $E_{αναγ} = -0.88$  V. Το δυναμικό οξείδωσης του φερροκενίου (Fc/Fc<sup>+</sup>) κατά την διεξαγωγή του πειράματος ήταν  $E_{o\xi ει\delta}^{Fc/Fc+} = 0.58$  V. Η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 4 από Ag/AgCl σε Fc/Fc<sup>+</sup> πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{o\xi ει\delta}^{4}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.88 – 0.58 (V) = 0.3 V και  $E_{αναγ}^{4}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = -0.88 – 0.58 (V) = -1.46V. Τέλος, η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 4 από Fc/Fc<sup>+</sup> σε ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO πραγματοποιείται με τις παρακάτω εξισώσεις:  $E_{HOMO}^{4} = -(E_{o\xi ει\delta}^{4} + 5.1)$  eV = -(0.3 + 5,1) = -5.4 eV και  $E_{LUMO}^{4} = -(E_{αναγ}^{4} + 5.1)$  eV = -(-1.46 + 5.1) = -3.64 eV.

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 5 (Σχήμα 2.39).

![](_page_91_Figure_2.jpeg)

Σχήμα 2.39: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οζείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 5.

To 5 εμφανίζει δυναμικό οξείδωσης  $E_{o\xi ει\delta} = 0.87$  V και δυναμικό αναγωγής  $E_{αναγ} = -0.92$  V. Το δυναμικό οξείδωσης του φερροκενίου (Fc/Fc<sup>+</sup>) κατά την διεξαγωγή του πειράματος ήταν  $E_{o\xi ει\delta}^{Fc/Fc+} = 0.59$  V. Η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 5 από Ag/AgCl σε Fc/Fc<sup>+</sup> πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{o\xi ει\delta}^{5}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.87 – 0.59 (V) = 0.28 V και  $E_{αναγ}^{5}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = -0.92 – 0.59 (V) = -1.51V. Τέλος, η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 5 από Fc/Fc<sup>+</sup> σε ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO πραγματοποιείται με τις παρακάτω εξισώσεις:  $E_{HOMO}^{5} = -(E_{o\xi ειδ}^{5} + 5.1)$  eV = -(0.3 + 5,1) = -5.38 eV και  $E_{LUMO}^{5} = -(E_{αναγ}^{5} + 5.1)$  eV = -(-1.46 + 5.1) = -3.59 eV.

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 6 (Σχήμα 2.40).

![](_page_92_Figure_0.jpeg)

Σχήμα 2.40: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οζείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 6.

To 6 εμφανίζει δυναμικό οξείδωσης  $E_{o\xi ε i \delta} = 0.76$  V και δυναμικό αναγωγής  $E_{avay} = -0.63$  V. To δυναμικό οξείδωσης του φερροκενίου (Fc/Fc<sup>+</sup>) κατά την διεξαγωγή του πειράματος ήταν  $E_{o\xi ε i \delta}^{Fc/Fc+} = 0.56$  V. Η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 6 από Ag/AgCl σε Fc/Fc<sup>+</sup> πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{o\xi ε i \delta}^{6}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.76 - 0.56 (V) = 0.2 V και  $E_{avay}^{6}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = -63 - 0.56 (V) = -1.19V. Τέλος, η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 6 από Fc/Fc<sup>+</sup> σε ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO πραγματοποιείται με τις παρακάτω εξισώσεις:  $E_{HOMO}^{6} = -(E_{o\xi ε i \delta}^{6} + 5.1)$  eV = -(0.2 + 5,1) = -5.3 eV και  $E_{LUMO}^{6} = -(E_{avay}^{6} + 5.1)$  eV = -(-1.19 + 5.1) = -3.91 eV.

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 7 (Σχήμα 2.41).

![](_page_92_Figure_4.jpeg)

Σχήμα 2.41: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 7.

To 7 εμφανίζει δυναμικό οξείδωσης  $E_{o\xi ει\delta} = 0.81$  V και δυναμικό αναγωγής  $E_{αναγ} = -0.91$  V. Το δυναμικό οξείδωσης του φερροκενίου (Fc/Fc<sup>+</sup>) κατά την διεξαγωγή του πειράματος ήταν  $E_{o\xi ει\delta}^{Fc/Fc^+} = 0.58$  V. Η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 7 από Ag/AgCl σε Fc/Fc<sup>+</sup> πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{o\xi ει\delta}^{7}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.81 – 0.58 (V) = 0.23 V και  $E_{αναγ}^{7}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = -0.91 – 0.58 (V) = -1.49V. Τέλος, η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 7 από Fc/Fc<sup>+</sup> σε ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO πραγματοποιείται με τις παρακάτω εξισώσεις:  $E_{HOMO}^{7} = -(E_{o\xi ειδ}^{7} + 5.1)$  eV = -(0.23 + 5,1) = -5.33 eV και  $E_{LUMO}^{7} = -(E_{αναγ}^{7} + 5.1)$  eV = -(-1.49 + 5.1) = -3.61 eV.

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 8 (Σχήμα 2.42).

![](_page_93_Figure_1.jpeg)

Σχήμα 2.42: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 8.

To 8 εμφανίζει δυναμικό οξείδωσης  $E_{o\xi ε i \delta} = 0.82$  V και δυναμικό αναγωγής  $E_{avay} = -0.6$  V. Το δυναμικό οξείδωσης του φερροκενίου (Fc/Fc<sup>+</sup>) κατά την διεξαγωγή του πειράματος ήταν  $E_{o\xi ε i \delta}^{Fc/Fc+} = 0.57$  V. Η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 8 από Ag/AgCl σε Fc/Fc<sup>+</sup> πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{o\xi ε i \delta}^8$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.81 – 0.57 (V) = 0.25 V και  $E_{avay}^8$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = -0.6 – 0.57 (V) = -1.17V. Τέλος, η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 8 από Fc/Fc<sup>+</sup> σε ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO πραγματοποιείται με τις παρακάτω εξισώσεις:  $E_{HOMO}^8 = -(E_{o\xi ε i \delta}^8 + 5.1)$  eV = -(0.25 + 5,1) = -5.35 eV και  $E_{LUMO}^8 = -(E_{avay}^8 + 5.1)$  eV = -(-1.17 + 5.1) = -3.93 eV.

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 9 (Σχήμα 2.43).

![](_page_93_Figure_5.jpeg)

Σχήμα 2.43: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 9.

To 9 εμφανίζει δυναμικό οξείδωσης  $E_{o\xi \epsilon i \delta} = 0.86$  V και δυναμικό αναγωγής  $E_{avaγ} = -0.83$  V. Το δυναμικό οξείδωσης του φερροκενίου (Fc/Fc<sup>+</sup>) κατά την διεξαγωγή του πειράματος ήταν  $E_{o\xi \epsilon i \delta}^{Fc/Fc+} = 0.57$  V. Η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 9 από Ag/AgCl σε Fc/Fc<sup>+</sup> πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{o\xi \epsilon i \delta}^{9}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.86 – 0.57 (V) = 0.29 V και  $E_{avaγ}^{9}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = -0.83 – 0.57 (V) = -1.4V. Τέλος, η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 9 από Fc/Fc<sup>+</sup> σε ενεργειακά επίπεδα

HOMO και LUMO πραγματοποιείται με τις παρακάτω εξισώσεις:  $E_{HOMO}^{9} = -(E_{o\xiει\delta}^{9} + 5.1)$ eV = -(0.29 + 5,1) = -5.39 eV και  $E_{LUMO}^{9} = -(E_{avag}^{9} + 5.1)$  eV = -(-1.4 + 5.1) = -3.7 eV.

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 10 (Σχήμα 2.44).

![](_page_94_Figure_2.jpeg)

Σχήμα 2.44: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας οζείδωσης και αναγωγής του συμπολυμερούς 10.

To 10 εμφανίζει δυναμικό οξείδωσης  $E_{o\xi ει\delta} = 0.8$  V και δυναμικό αναγωγής  $E_{avay} = -0.82$  V. To δυναμικό οξείδωσης του φερροκενίου (Fc/Fc<sup>+</sup>) κατά την διεξαγωγή του πειράματος ήταν  $E_{o\xi ει\delta}^{Fc/Fc^+} = 0.57$  V. Η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 10 από Ag/AgCl σε Fc/Fc<sup>+</sup> πραγματοποιείται με τις εξής εξισώσεις:  $E_{o\xi ει\delta}^{10}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.8 – 0.57 (V) = 0.23 V και  $E_{avay}^{10}$  έναντι Fc/Fc<sup>+</sup> = -0.82 – 0.57 (V) = -1.39V. Τέλος, η μετατροπή των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής του 10 από Fc/Fc<sup>+</sup> σε ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO πραγματοποιείται με τις παρακάτω εξισώσεις:  $E_{HOMO}^{10} = -(E_{o\xi ει\delta}^{10} + 5.1)$  eV = -(0.23 + 5,1) = -5.33 eV και  $E_{LUMO}^{10} = -(E_{avay}^{10} + 5.1)$  eV = -(-1.39 + 5.1) = -3.71 eV.

Στη συνέχεια παρατίθενται συνοπτικά τα ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO των συμπολυμερων που συντέθηκαν καθώς και τα ενεργειακά τους χάσματα που βρέθηκαν από τη κυκλική βολταμετρία (Πίνακας 3.8).

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ		E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	$E_{g}(eV)$
1	P-M-	-5,32	-3,66	1,66
2		-5,32	-3,61	1,71
3	L'ELE	-5,32	-3,66	1,66
4	Collin Collin	-5,4	-3,64	1,76
5		-5,38	-3,59	1,79
6		-5,3	-3,91	1,39
7		-5,33	-3,61	1,72
8		-5,35	-3,93	1,42
9	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} & & \\ $	-5,39	-3,7	1,69
10	$= \left( \begin{array}{c} & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & $	-5,33	-3,71	1,62

**Πίνακας 3.8:**  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  και Ενεργειακό χάσμα  $(E_g)$  των συμπολυμερών.

Στον Πίνακα 3.8 παρατηρείται ότι όλα πολυμερή εμφανίζουν ίδιο περίπου ενεργειακό επίπεδο HOMO (-5.32 με -5.40eV). Αυτό που αλλάζει είναι το ενεργειακό επίπεδο LUMO, το οποίο κυμαίνεται από -3.61 έως -3.93 eV και φαίνεται να είναι υπεύθυνο για την μεταβολή του ενεργειακού χάσματος. Εξαιτίας αυτών φαίνεται πως το επίπεδο HOMO, ελέγχεται κυρίως από τη δομική μονάδα της δικετοπυρρολοπυρρόλης και η δομική μονάδα που αλλάζει σε κάθε πολυμερές είναι υπεύθυνη για το επίπεδο LUMO και κατά συνέπεια για το ενεργειακό χάσμα. Τέλος, να αναφερθεί ότι μόνο δύο συμπολυμερή, τα 6 και 8, εμφανίζουν μικρό ηλεκτροχημικό χάσμα.

# 3.7 Χαρακτηρισμός των Πολυμερών ως Δότες Ηλεκτρονίων σε Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Στα συμπολυμερή 2, 7 και 9 πραγματοποιήθηκε πρωταρχικός χαρακτηρισμός της ενεργειακής τους απόδοσης σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις. Κατασκευάστηκαν οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις εργαστηριακής κλίμακας που περιλαμβάνουν μίγματα από τα παραπάνω συμπολυμερή ως δότες ηλεκτρονίων και το παράγωγο του φουλλερενίου, PC<sub>70</sub>BM, ως δέκτη ηλεκτρονίων στην ενεργή επιφάνεια. Η αντίστροφη αρχιτεκτονική των φωτοβολταϊκών διατάξεων παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.45.

![](_page_96_Figure_1.jpeg)

Σχήμα 2.45: Αρχιτεκτονική της αντίστροφης οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης.

Στην αντίστροφη φωτοβολταϊκή διάταξη (Σχήμα 2.45) το ένα ηλεκτρόδιο είναι το οξείδιο του ινδίου κασσιτέρου μαζί με το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο είναι άργυρος με ένα πολύ λεπτό στρώμα από οξείδιο του μολυβδενίου (MoO<sub>x</sub>). Τα συμπολυμερή που μελετήθηκαν με την αντίστροφη αρχιτεκτονική οργανικών φωτοβολταϊκών είχαν την εξής διάταξη: γυαλί/ITO/ZnO/Evεργή Επιφάνεια/MoO<sub>x</sub>/Ag. Η ενεργή επιφάνεια αποτελείται από λεπτά υμένια μιγμάτων των συμπολυμερών 2, 7 και 9 με το PC<sub>70</sub>BM (συμπολυμερές:PC<sub>70</sub>BM) σε σύσταση 1:2 % κ.β. Οι γραφικές παραστάσεις πυκνότητας ρεύματος - τάσης για τα συστήματα 2:PC<sub>70</sub>BM, 7:PC<sub>70</sub>BM και 9:PC<sub>70</sub>BM απεικονίζονται στο Σχήμα 2.46.

![](_page_96_Figure_4.jpeg)

**Σχήμα 2.46**: Γραφική παράσταση πυκνότητας ρεύματος / τάσης για για τα συστήματα 2: $PC_{70}BM$ , 7: $PC_{70}BM$  και 9: $PC_{70}BM$  σε σύσταση 1:2 %κ.β.

Τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των συστημάτων 2:PC<sub>70</sub>BM, 7:PC<sub>70</sub>BM και 9:PC<sub>70</sub>BM παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.9.

Σύστημα Πολυμερές:PC <sub>70</sub> BM (1:2)	V <sub>oc</sub> [V]	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF [%]	Μέγιστη Απόδοση [%]
2:PC <sub>70</sub> BM	0.63	1.49	55.90	0.53
7:PC <sub>70</sub> BM	0.63	7.95	59.87	3.02
9:PC <sub>70</sub> BM	0.56	3.01	54.19	0.92

Πίνακας 3.9: Φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των συστημάτων 2:PC<sub>70</sub>BM, 7:PC<sub>70</sub>BM και 9:PC<sub>70</sub>BM.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση (3.02%) τη παρέχει το συμπολυμερές 7 σε σύσταση 1:2 με το  $PC_{70}BM$ , η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη από των πολυμερών 2 και 9. Επιπλέον το πολυμερές 7, λόγω του ότι απορροφάει σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και φαίνεται να έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα από τα άλλα δύο συμπολυμερή 2 και 9 (Σχήμα 2.46) ίσως είναι ένας από τους λόγους που ευνόησε την εμφάνιση αυξημένης πυκνότητας ρεύματος ( $J_{sc}$ ) (7.95mA cm<sup>-2</sup>) στο 7, έναντι του 2 και του 9. Η τάση ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) κυμαίνεται για όλα τα συμπολυμερή στα ίδια επίπεδα, καθώς όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.47 έχουν όλα σχεδόν παρόμοιο επίπεδο HOMO.

![](_page_97_Figure_4.jpeg)

Σχήμα 2.47: Σχηματική παράθεση των ενεργειακών επιπέδων των πολυμερών 2, 7 και 9.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Συντέθηκαν νέα συζυγιακά πολυμερή χαμηλού ενεργειακού χάσματος με τη μέθοδο «δότη»- «δέκτη», χρησιμοποιώντας ως «δέκτη» το μονομερές της δικετοπυρρολοπυρρόλης και ως δότη μονομερή θειφαινίου, διθειοφαινίου, διαλκυλο-υποκατεστημένα διθειοφαίνια και θειενο[3,2-b]θειοφαίνιο. Η αντίδραση πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε ήταν η αρωματική σύζευξη τύπου Stille. Τα πολυμερή που συντέθηκαν επιτυχώς είχαν μέσα μοριακά βάρη ( $\overline{M_n}$ ) που κυμαίνονται από 17000 g/mol έως 94000 g/mol. Επιπλέον ελέχθησαν ως προς το ποσοστό καταλύτη που παραμένει στο πολυμερές μετά τη σύνθεση και το καθαρισμό και βρέθηκε ότι για ποσοστά αρχικού καταλύτη μικρότερα του 2% οι τελικές τιμές κυμαίνονται περίπου στα 100 ppb (< 0.5% του αρχικού) και είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτές για ποσοστά 3% και 5%.

Για το χαρακτηρισμό των οπτικών ιδιοτήτων εφαρμόστηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας απορρόφησης. Τα πολυμερή εμφανίζουν μέγιστα απορρόφησης ανάλογα με την απόσταση των μονομερών τύπου «δότη»-«δέκτη» στη πολυμερική αλυσίδα, όσο μικρότερη είναι η απόσταση τόσο τα πολυμερή απορροφούν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Επιπλέον βρέθηκε ότι η βέλτιστη θέση για την εισαγωγή πλευρικών ομάδων στο εξωτερικό θειοφαίνιο των πολυμερών 2, 12 και 8, 18 είναι η θέση -4.

Για τον προσδιορισμό των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO εφαρμόστηκε η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας. Από τον προσδιορισμό των δυναμικών οξείδωσης προκύπτει ότι τα HOMO των πολυμερών κυμαίνονται περίπου σχεδόν μεταξύ του -5.3 και - 5.4 eV. Αυτό υποδεικνύει ότι ανεξάρτητα του αριθμού των θειφαινίων (ένα ή δύο) καθώς επίσης και αν το διθειοφαίνιο είναι υποκατεστημένο ή μη, με διάλκυλο ομάδες σε διαφορετικές θέσεις το HOMO παραμένει σχετικά ανεπηρέαστο. Τα πολυμερή που έχουν χαμηλότερο ηλεκτροχημικό χάσμα είναι τα 6 και 8, ενώ για τα υπόλοιπα κυμαίνεται από 1.62 έως 1.79 eV.

Σε συνεργασία με άλλο ακαδημαϊκό ίδρυμα κατασκευάστηκαν οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις με αυτά τα πολυμερή ως δότες ηλεκτρονίων και το PCBM ως δέκτη ηλεκτρονίων στην ενεργή επιφάνεια. Με βάση λοιπόν τα αποτελέσματα από τις παραπάνω μετρήσεις διαπιστώνεται ότι τη μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση (3.02%) τη παρέχει το συμπολυμερές 7 σε σύσταση 1:2 με το PC<sub>70</sub>BM σε ανάστροφη αρχιτεκτονική. Η απόδοση αυτή για το πολυμερές 7 δεν είναι ακόμη βελτιστοποιημένη και συνεχίζονται οι προσπάθειες αύξησης της ενεργειακής απόδοσης.

Στο μέλλον θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν:

 Παρασκευή φωτοβολταϊκών και με τα υπόλοιπα συμπολυμερή, σε κανονική και ανάστροφη αρχιτεκτονική.

- Μορφολογικός χαρακτηρισμός των πολυμερών και μιγμάτων αυτών με το PCBM με τη χρήση των τεχνικών SEM, TEM, WAXS, SAXS για να εξακριβωθεί η μορφολογία και η διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων καθώς και των μιγμάτων.
- Σύνθεσή τους σε διαφορετικούς χρόνους πολυμερισμού, ώστε να επιτευχθούν διαφορετικά μοριακά βάρη για να πραγματοποιηθεί η συσχέτιση μεταξύ μοριακού βάρους και απόδοσης.
- Έλεγχος των πολυμερών ως προς το ποσοστό του υπολειπόμενου καταλύτη για τα πολυμερή που συντέθηκαν με τον καταλύτη μετά τον καθαρισμό του.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Choi H., Ko S., Kim T., Morin P.O., Walker B., Lee B. H., Leclerc M., Kim J. Y., Heeger A. J., Adv. Mater., 2015, 27, 3318-3324
- [2] Κορωναίος Χ. Ι. , Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, 2012
- [3] Καλδέλης Ι., Διαχείριση της Αιολικής Ενέργειας, 2001, 27-44
- [4] B.J.M. de Vries, D.P. van Vuuren, M. M. Hoogwijk, *Energy Policy*, 2007, 35, 2590–2610
- [5] Demirbaş A., Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2006, 28, 779-792
- [6] Panwara N.L., Kaushikb S.C., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15, 1513–1524
- [7] Shah A., Torres P., Tscharner R., Wyrsch N., Keppner H., Science, 1999, 285, 692
- [8] Dou L., You J., Hong Z., Xu Z., Li G., Street R. A., Yang Y., Adv. Mater., 2013, 25, 6642
- [9] Ζαφειρίου Λ., Αποστόλου Α., Μέθοδοι βελτίωσης του βαθμού απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Μέτρηση του βαθμού απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναρτήσει της θερμοκρασίας, Διπλωματική εργασία, ΑΠΘ, 2010
- [10] Lee C. H., Yu G., Heeger A. J., Phys. Rev. B, 1993, 47, 15543
- [11] Li G., Zhu R., Yang Y., Nature Photon., 2012, 6, 153
- [12] Lu L., Kelly M.A., You W., Yu L., Nature Photonics, 2015, 9, 491-500
- [13] Sariciftci S. N., Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1998,
- [14] Gregg B. A., J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 4688
- [15] Sirringhaus H., Tessler N., Friend R., Science, 1998, 280, 1741
- [16] Babel A., Jenekhe S., Adv. Mater., 2002, 14, 371
- [17] Sze S. M., VLSI Technology, McGraw-Hill Publishing Co., New York 1988
- [18] Peumans P., Yakimov A., Forrest S., J. Appl. Phys., 2003, 93, 3693
- [19] Sariciftci S. N., Braun D., Zhang C., Srdanov V. I., Heeger A. J., Stucky G., Wudl F., Appl. Phys. Lett., 1993, 62, 585.
- [20] Yu G., Gao J., Hummelen J. C., Wudl F., Heeger A. J., Science, 1995, 270, 1789.
- [21] Ameri T., Dennler G., Lungenschmied C., Brabec C. J., Energy Environ. Sci., 2009, 2, 347
- [22] Heeger A. J., Adv. Mater., **2014**, 26, 10
- [23] You J., Dou L., Yoshimura K., Kato T., Ohya K., Moriarty T., Emery K., Chen C.C, Gao J., Li G., Yang Y., *Nature Communications*, 2013, 4, 1446
- [24] Pang C., Fei Z., Ashraf R.S., Shahid M., Watkins S.E., Pattanasattayavong P., Anthopoulos T.D., Gregoriou V.G., Chochos C.L., Heeney M., Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 678–687
- [25] Dou L., You J., Yang J., Chen C.C, He Y., Murase S., Moriarty T., Emery K.,Li G., Yang Y., Nature Photonics, 2012, 6
- [26] Li W., Furlan, A., Hendriks K. H., Wienk M. M., Janssen R. A.J., J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 5529
- [27] Dou L., Gao J, Richard E., You J., Chen C.-C., Cha K. C., He Y., Li G., Yang Y., J.Am. Chem. Soc., 2012, 134, 10071
- [28] Hendriks K. H., Heintges G. H. L., Gevaerts V. S., Wienk M.M., Janssen R. A. J. Angew, Chem., 2013, 52, 8341
- [29] Scharber M. C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A. J., Brabec, C., J. Adv. Mater., 2006, 18, 789
- [30] Chan W. K., Chen Y., Peng Z., Yu L., J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 11735.
- [31] Wienk M. M., Turbiez M., Gilot J., Janssen R. A., J. Adv. Mater., 2008, 20, 2556
- [32] Rochat A. C., Cassar L., Iqbal A., Preparation of Pyrrolo[3,4-c]pyrroles, U.S. Patent 4579949, Apr 1, 1986
- [33] Tamura M., Kochi, J., Synthesis, 1971, 303–305
- [34] Tamao, K., J. Organomet. Chem., 2002, 65323-26

- [35] Furstner A., Leitner A., Mendez M., Krause H., J. Am. Chem. Soc., 2002, 13856–13863
- [36] Corbet, J.-P., Mignani, G., Chem. Rev., 2006, 106, 2651–2710.
- [37] Boele M.D.K., van Strijdonck G.P.F., de Vries A.H.M., Kamer P.C.J., de Vries J.G., van Leeuwen P.W.N.M., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 1586–1587
- [38] Molnar A., Palladium-Catalyzed Coupling Reactions, 2013
- [39] Carsten B., He F., Son H. J., Xu T., Yu L., Chem. Rev., 2011, 111, 1493
- [40] Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις Εργαστηρίου:«Πολυμερικά Υλικά», Ιωάννινα, 2005
- [41] Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις του μαθήματος "Πολυμερικά Υλικά", Ιωάννινα, 2002
- [42] Παναγιώτου Κ., Σημειώσεις Μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», Θεσσαλονίκη, **2006**
- [43] Kamath P. M., Wild L., Chromatography, 1989, 3, 731
- [44] Atomic absorption spectrometry, Royal Society of Chemistry
- [45] Skoog D. A., James Holler F., Nieman T. A., Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη, 2003, 5<sup>η</sup> έκδοση
- [46] Cardona C. M., Li W., Kaifer A. E., Stockdale D., Bazan G. C., Adv. Mater., 2011, 23, 2367

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία έγινε σύνθεση νέων συζυγιακών πολυμερών, με τη μέθοδο αρωματικής σύζευξης τύπου Stille, χρησιμοποιώντας το μονομερές της δικετοπυρρολοπυρρόλης ως «δέκτη» και τα μονομερή θειφαινίου, διθειοφαινίου, διαλκυλο-υποκατεστημένα διθειοφαίνια και θειενο[3,2-*b*]θειοφαίνιο, ως «δότης». Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με καταλύτη παλλάδιο όπως λήφθηκε από το εμπόριο, καθώς και μετά τον καθαρισμό του και τα αποτελέσματα παρατέθηκαν συγκριτικά.

Τα πολυμερή που συντέθηκαν ελέχθησαν ως προς τα μοριακά τους χαρακτηριστικά με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), για τα μοριακά βάρη και την κατανομή μοριακών βαρών, και με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (<sup>1</sup>H-NMR), για τον προσδιορισμό της δομής τους. Επιπλέον μετρήθηκε το ποσοστό του υπολειπόμενου καταλύτη στο πολυμερές μετά τον καθαρισμό των δειγμάτων και κατά πόσο αυτό επηρεάζεται από την αρχική ποσότητα καταλύτη που προστέθηκε κατά την διαδικασία της σύνθεσης του πολυμερούς.

Έγινε χαρακτηρισμός των οπτικών ιδιοτήτων με φασματοσκοπία απορρόφησης (UV-Vis) και βρέθηκε ποια είναι η βέλτιστη θέση για την προσθήκη πλευρικών ομάδων στο πολυμερές, καθώς και συσχέτιση της ενδομοριακής απόστασης των μονομερών τύπου «δότη» - «δέκτη» στη πολυμερική αλυσίδα με το μήκος κύματος απορρόφησης.

Με κυκλική βολταμετρία υπολογίστηκαν τα ενεργειακά επίπεδα των συμπολυμερών και τα ενεργειακά τους χάσματα. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι το ενεργειακό επίπεδο HOMO καθορίζεται απόλυτα από τη δομική μονάδα της δικεττοπυρρολοπυρρόλης και το επίπεδο LUMO φαίνεται να καθορίζεται από την επιλογή του μονομερούς «δότη».

Τέλος για τα συμπολυμερή 2, 7 και 9 έγινε ένας πρωταρχικός έλεγχος ως προς την ενεργειακή τους απόδοση σε φωτοβολταϊκά. Κατασκευάστηκαν οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις εργαστηριακής κλίμακας, σε ανάστροφη διάταξη, που περιλαμβάνουν μίγματα από τα παραπάνω συμπολυμερή ως δότες ηλεκτρονίων και το παράγωγο του φουλλερενίου, PCBM, ως δέκτη ηλεκτρονίων στην ενεργή επιφάνεια.

#### ABSTRACT

In this study donor-acceptor (D-A) conjugated copolymers were synthesized through Stille cross coupling reaction, based on diketopyrrolopyrrole as the electron withdrawing unit (A) and various electron rich units (D) such as thiophene, bithiophene, alkyl substituted bithiophene and thio[3,2-*b*]thiophene. All the copolymers were synthesized utilizing tris(dibenzylideneacetone)dipalladium as the catalyst, both as received and after purification process.

All copolymers were characterized by size exclusion chromatography (SEC), to elicidate the average molecular weight per number, the average molecular weight per weight and the polydispersity index, and proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR) spectroscopy. Furthermore, with the use of atomic absorption spectroscopy (AAS) the percentage of the remaining palladium metal of the catalyst in the sample after the purification process was calculated. It was also examined whether the percentage of the remaining palladium is affected by the initial amount of the catalyst added during the synthetic route.

The optical and electrochemical properties were determined by absorption spectroscopy (UV-Vis) and cyclic voltammetry. From the UV-Vis, it is shown that the intermolecular distance between the electron rich unit and the electron deficient moiety determines the positioning of the maximum absorption wavelength. It was concluded that the loser the distance, the higher the maximum absorption wavelength is. Moreover, the optimum positioning of the alkyl side chains anchored onto the outer thiophene rings was revealed. From the cyclic voltammetry experiments, it is evident that the HOMO level positioning of the copolymers is determined by the presence of the diketopyrrolopyrrole unit, whereas the LUMO level is a function of the choise of the co-monomer.

Finally, initial photovoltaic characterization has been performed for copolymers 2, 7 and 9. Organic photovoltaic devices were fabricated in laboratory scale, in invert architecture, consisting of blends of the above copolymers as electron donors and the fullerene derivative, PCBM, as an electron acceptor in the active layer. The highest unoptimized efficiency that achieved is 3.02% for the copolymer 7 in 1:2 blend ratio.