



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός ομοληπτικών συμπλόκων του
Χαλκού (I). Εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψελίδες τρίτης
γενιάς (τύπου Grätzel)**

**Αναστάσιος Σ. Πέππας
Χημικός**

**ΑΘΗΝΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός ομοληπτικών συμπλόκων του Χαλκού (I). Εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψελίδες τρίτης γενιάς (τύπου Grätzel)

Αναστάσιος Σ. Πέππας

A.M.: 81311

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

A. Φιλιππόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής

Π. Κυρίτσης Αναπληρωτής Καθηγητής

Π. Φαλάρας, Ερευνητής Α΄ ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

08/10/2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (κυψελίδες τύπου Grätzel – DSSC) εμφανίζουν όλο και μεγαλύτερη χρήση σε σχέση με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Τα σύμπλοκα του Cu(I) με διιμινικούς οργανικούς υποκαταστάτες, έχουν τη δυνατότητα να αντικαταστήσουν τις αντίστοιχες ενώσεις του Ru(II) ως ευαισθητοποιητές στα DSSCs. Ο κύριος λόγος είναι η μεγάλη φυσική αφθονία και το μικρό κόστος του χαλκού.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, συντέθηκαν τρία νέα ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με οργανικούς δισχιδείς υποκαταστάτες. Χρησιμοποιήθηκαν τα οργανικά μόρια L-COOH = 2,2'-πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνη και τα παράγωγά της L-COOK (μετα καλίου άλας της 2,2'-πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνη) και L-COOMe (μεθυλεστέρας της 2,2'-πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνη). Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε αδρανείς συνθήκες ενώ η ταυτοποίηση τους έγινε μέσω φασματοσκοπικών μεθόδων NMR, FT-IR, micro-RAMAN, UV-Vis καθώς και με τη χρήση φασματοσκοπίας ακτίνων – X. Επίσης με την τεχνική της κυκλικής βολταμμογραφίας για το σύμπλοκο $[Cu(L-COOMe)_2]PF_6$.

Τα παραπάνω σύμπλοκα μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα πρόσδεσής τους σε νανοσωματίδια TiO_2 , ενώ τα ευαισθητοποιημένα υμένια χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση της φασματοσκοπίας micro-Raman.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση ομοληπτικών και ετεροληπτικών συμπλόκων του χαλκού(I) με δισχιδείς υποκαταστάτες, φωτοευαισθητοποιημένες κυψελίδες τύπου Grätzel

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu (I), 2,2' πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνη, φωτοευαισθητοποίηση

ABSTRACT

Over the past few years the dye sensitized solar cells (Grätzel type – DSSC) are used as renewable source of energy. Copper(I) complexes with diimine organic ligands can replace Ruthenium(II) complexes as photosensitizers. The main reason is the wide natural abundance and the low cost of copper.

Taking the above mentioned facts into consideration, three new Cu(I) complexes are synthesized. As organic ligands are used the L-COOH = 2,2'-pyridyl-4-carboxy-quinoline and its derivatives L-COOK (potassium salt of 2,2'-pyridyl-4-carboxy-quinoline) και L-COOMe (methyl ester of 2,2'-pyridyl-4-carboxy-quinoline). All the reactions took place under anaerobic conditions and the new complexes are characterized with spectroscopic methods NMR, FT-IR, micro-RAMAN, UV-Vis and with X-ray crystallography. Also is studied the CV for the complex $[\text{Cu}(\text{L-COOMe})_2]\text{PF}_6$.

The complexes were studied for their binding ability to sensitize TiO_2 nanoparticles, and the sensitized films characterized by micro-Raman spectroscopy.

SUBJECT AREA: Synthesis of Copper(I) homoleptic complexes with diimine organic ligands. Dye Sensitized Solar Cells

KEYWORDS: Homoleptic Copper(I) complexes, 2,2'-pyridyl-4-carboxy-quinoline, sensitization.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω πρώτα απ' όλα τον Επίκουρο Καθηγητή Αθανάσιο Φιλιππόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές του, την καθοδήγηση και την υπομονή του καθώς και την εμπιστοσύνη που μου έδειχνε συνεχώς. Ακόμη, την υποψήφια Διδάκτορα Ευγενία Κολοβού για την βοήθεια που μου προσέφερε, όποτε και αν υπήρξε ανάγκη. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους μεταπτυχιακούς συμφοιτητές μου, Μαγδαληνή Προκόπη, Αλεξάνδρα Σιαμπαλή, Νικόλαο Ζαχαρόπουλο και Αλέξανδρο Καλαμπαλίδη για το άριστο κλίμα που είχαμε αναπτύξει μέσα στο χώρο του εργαστηρίου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την τριμελή επιτροπή για τη βοήθεια στη συγγραφή της διπλωματικής και το χρόνο που μου διέθεσε.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο εργαστήριο της Επίκουρης Καθηγήτριας κ. Μαγκριώτη από τον τομέα Οργανικής Χημείας, τόσο για τις γνώσεις όσο και για την βοήθεια που μου δόθηκαν όποτε τις ζήτησα. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω το εργαστήριο «Νανοτεχνολογικών Διεργασιών για την Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας και της Προστασίας του Περιβάλλοντος» του Διευθυντή Ερευνών Δρ. Πολύκαρπου Φαλάρα και την υποψήφια Διδάκτορα Θεοδώρα Περγαντή του τομέα Φυσικοχημείας του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τις φωτο-ηλεκτροχημικές μετρήσεις των συμπλόκων που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία, καθώς και την κα. Ειρήνη Σιρανίδη και τον κ. Αθανάσιο Κόντο για τις μετρήσεις των φασμάτων micro-Raman.

Επίσης, δεν μπορώ να ξεχάσω την ιδιαίτερη βοήθεια, τόσο συνθετική όσο και θεωρητική καθώς και την εμπειρία που μου προσέφερε ο Καθηγητής κ. Φιλίππου από το Πανεπιστήμιο της Βόννης, καθώς και ο υποψήφιος Διδάκτορας Ιωάννης Παπάζογλου, για όσο διάστημα εργάστηκα στο εργαστήριο αυτό, μέσω υποτροφίας που μου χορηγήθηκε από το Πανεπιστήμιο της Βόννης, κατόπιν αιτήσεώς μας για την ολοκλήρωση των πειραμάτων μας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τον αδερφό μου, όπου μου στάθηκαν όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος, ευχαριστώ την συμφοιτήριά μου Ευανθία Παπαδάκη, για την συμβολή της στην επιτυχία αυτής της διπλωματικής εργασίας, τις ατέλειωτες συζητήσεις μας, την καθημερινή της στήριξη και την αντοχή της.

Η παρούσα έρευνα έχει μερικώς συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς(ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: **ΘΑΛΗΣ**. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	17
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	18
1.1 Γενικές χημικές ιδιότητες του χαλκού.....	18
1.2 Η χημεία του χαλκού(I), d^{10}	20
2. ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ	27
2.1 Γενικά	27
2.2 Φωτοβολταϊκές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με μόρια χρωστικές.....	29
2.2.1 Μηχανισμός λειτουργίας.....	29
2.2.2 Μόρια ευαισθητοποιητές (χρωστικές)	36
3. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ CU(I) – RU(II)	51
4. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΤΟΥ CU(I)	54
4.1 Ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I).....	54
4.2 Ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I).....	57
4.2.1 Ετεροληπτικά Σύμπλοκα που παράγονται ‘In situ’	58
4.2.2 Απομονώσιμα ετεροληπτικά σύμπλοκα.....	62
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	65
5.1 Αντιδραστήρια	65
5.2 Όργανα και συσκευές μετρήσεως.....	66
5.3 Συνθετικές πορείες	67
5.3.1 Αρχικά αντιδραστήρια	67
5.3.2 Σύμπλοκες ενώσεις του Cu(I)	70
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	73
6.1 Σύνθεση συμπλόκων.....	73

6.2	Φάσματα υπερώθρου (FT-IR).....	75
6.3	Φάσματα Raman	81
6.4	Φάσματα ορατού-υπεριώδους (UV-Vis).....	84
6.5	Φασματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (¹ H-NMR).....	89
6.6	Κυκλικά βολταμογραφήματα (CV)	98
6.7	Κρυσταλλική δομή (X-ray)	101
7.	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ	120
7.1	Ευαίσθητοποιημένη κυψελίδα.....	120
7.2	Διάταξη μετρήσεων χαρακτηριστικών διαγραμμάτων I-V	121
7.3	Μετρήσεις χρωστικών συμπλόκων χαλκού (I).....	122
8.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	127
9.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	129
10.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	130
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	131

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Αντίδραση αυτοοξειδωσης του Cu(I)	21
Σχήμα 2: Αντίδραση του CuCl με αιθυλενοδιαμίνη	21
Σχήμα 3: Αναγωγή του τετραάμινο Cu(II) παρουσία στοιχειακού χαλκού.....	22
Σχήμα 4: Λειτουργία DSSC. D= χρωστική, V= τάση ως προς ηλεκτρόδιο καλομέλανος. Τα πράσινα βέλη δείχνουν τις διαδικασίες που συμβαίνουν κατά την λειτουργία, ενώ τα κόκκινα του μηχανισμούς απωλειών. Τα k παρουσιάζουν τις σταθερές ταχύτητας των αντίστοιχων διεργασιών. k_1 =έγχυση ηλεκτρονίου, k_2 =αναγωγή χρωστικής, k_3 =συλλογή ηλεκτρονίων στο αγώγιμο γ γυάλινο ηλεκτρόδιο, k_4 =συλλογή φορτίου στο ηλεκτρόδιο Pt, k_5 =αναγωγή οξειδωαναγωγικού ζεύγους από τον ημιαγωγό, k_6 =αναγωγή της χρωστικής από τον ημιαγωγό, k_7 =αποδιέργωση της χρωστικής χωρίς να πραγματοποιηθεί έγχυση του ηλεκτρονίου.	30
Σχήμα 5 Ανάπτυξη των πιθανών ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων για DSSC. (Α) μονοστιβάδα χρωστικών μορίων ενωμένα σε επίπεδο ηλεκτρόδιο. (Β) Παχιά στιβάδα χρωστικών μορίων ενωμένα με επίπεδο ηλεκτρόδιο (Γ) Μονοστιβάδα χρωστικών μορίων αγκυροβολημένες σε ένα μεσοπορώδες, με μεγάλη επιφάνεια, νανοκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο. (Δ) SEM εικόνα ενός μεσοσκοπικού ηλεκτροδίου TiO_2 από τους Gratzel et.al.....	32
Σχήμα 6: Εξίσωση ολικής απόδοσης μετατροπής ισχύος.....	35
Σχήμα 7: Τα σύμπλοκα με την υψηλότερη απόδοση N3 και N719	35
Σχήμα 8: Διάγραμμα IPCE ως προς μήκος κύματος. N3 ($RuL_2(NCS)_2$) και N749 ($RuL'(NCS)_3$)	36
Σχήμα 9: Ο κύκλος της ευαισθητοποίησης	38
Σχήμα 10: Χρωστική πορφυρίνη.....	39
Σχήμα 11: Χρωστική N845	40
Σχήμα 12: Η χρωστική Z907 (αριστερά) και η «black dye» (δεξιά).....	41
Σχήμα 13: Χρωστικές του Ru(II)	45
Σχήμα 14: Οι πλέον πρόσφατες χρωστικές του Ru(II).....	46
Σχήμα 15: Οι πλέον πρόσφατες χρωστικές του Ru(II).....	46
Σχήμα 16: Σύμπλοκα IJ-1, N945, 2 του Ru(II)	47

Σχήμα 17: Πορφυρινικά σύμπλοκα Zn(II)	48
Σχήμα 18: Χρωστικές του Os(II)	49
Σχήμα 19: Σύμπλοκα χρωστικές της Pt(II).....	49
Σχήμα 20: Οργανομεταλλικές χρωστικές της Pt(II)	50
Σχήμα 21: Οι πρώτες χρωστικές του Cu(I)	50
Σχήμα 22: Ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I).....	55
Σχήμα 23: Χρωστική του Cu(I) με αυξημένη απορροφητικότητα	56
Σχήμα 24: Χρωστική-φωτοκαταλύτης Cu(I)	56
Σχήμα 25: Σύμπλοκο του χαλκού με υποκαταστάτη δικινολίνη	57
Σχήμα 26: Αντίδραση σύνθεσης ετεροληπτικών συμπλόκων in situ.....	58
Σχήμα 27: Σχηματική αναπαράσταση in situ σύνθεσης ετεροληπτικού συμπλόκου ^{10b} ..	59
Σχήμα 28: Σύμπλοκα του Cu(I) με διάφορες ομάδες παρεμπόδισης και πρόσδεσης	60
Σχήμα 29: Σύμπλοκο του Cu(I) με δεύτερης γενιάς δενδριμερή μεταφοράς οπών (επάνω) και υποκαταστάτες πρώτης και δεύτερης γενιάς (κάτω αριστερά και δεξιά κάτω αντίστοιχα).....	61
Σχήμα 30: Απομονωμένα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες.....	63
Σχήμα 31: Ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με εφαρμογή σε DSSCs	64
Σχήμα 32: Αντίδραση σύνθεσης του πρόδρομου συμπλόκου του Cu(I)	67
Σχήμα 33: Αντίδραση σύνθεσης του L-COOK	67
Σχήμα 34: Αντίδραση σύνθεσης του L-COOH.....	68
Σχήμα 35: Αντίδραση σύνθεσης του L-COOMe.....	69
Σχήμα 36: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου 1	70
Σχήμα 37: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου 2	71
Σχήμα 38: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου 3	72
Σχήμα 39: Γενική αντίδραση σύνθεσης των συμπλόκων 1, 3	74
Σχήμα 40: Γενική αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου 2	74
Σχήμα 41: FT-IR του υποκαταστάτη L-COOH	76

Σχήμα 42: FT-IR του υποκαταστάτη L-COOK	77
Σχήμα 43: FT-IR του υποκαταστάτη L-COOMe.....	78
Σχήμα 44: FT-IR του συμπλόκου 1	79
Σχήμα 45: FT-IR του συμπλόκου 2	80
Σχήμα 46: FT-IR του συμπλόκου 3	81
Σχήμα 47: Φάσμα Raman του συμπλόκου 1	82
Σχήμα 48: Φάσμα Raman του συμπλόκου 2	83
Σχήμα 49: Φάσμα Raman του συμπλόκου 3	84
Σχήμα 50: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου 1	85
Σχήμα 51: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου 3	86
Σχήμα 52: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου 2	86
Σχήμα 53: Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis των συμπλόκων 1, 2, 3	87
Σχήμα 54: Φάσματα UV-Vis του 3 σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες, με διαλύματα συγκέντρωσης 1×10^{-4} M.	88
Σχήμα 55: Γενική δομή υποκαταστατών L-COOH-R=H, L-COOK-R=K ⁺ , L-COOMe-R=CH ₃ ,	89
Σχήμα 56: Φάσμα ¹ H-NMR του L-COOH (DMSO-d ₆)	90
Σχήμα 57: Φάσμα ¹ H-NMR του 1 ((CD ₃) ₂ CO) (η αρωματική περιοχή παρουσιάζεται διευρυμένη στο ένθετο του Σχήματος).....	91
Σχήμα 58: Φάσμα ¹ H-NMR του L-COOK (CD ₃ OD).....	92
Σχήμα 59: Φάσμα ¹ H-NMR του 2 (CD ₃ OD)	93
Σχήμα 60: Φάσμα ¹ H-NMR του υποκαταστάτη L-COOMe (CDCl ₃)	94
Σχήμα 61: Φάσμα του 3 (CDCl ₃) (η αρωματική περιοχή παρουσιάζεται διευρυμένη στο ένθετο του Σχήματος)	95
Σχήμα 62: Φάσμα ¹ H-NMR του 3 (CD ₃ CN)	96
Σχήμα 63: Φάσμα ¹ H-NMR του 1 για σταθερότητα σε διαλύτη ((CD ₃)CO)	97
Σχήμα 64: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 3 , σε διάλυμα ακετόνης/TBAPF ₆ , vs Ag/AgCl.....	99

Σχήμα 65: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 2 , σε διάλυμα DMF/ TBAPF ₆ , vs Ag/AgCl	100
Σχήμα 66: Κρυσταλλική δομή του [3]PF ₆ × CHCl ₃	101
Σχήμα 67: Τύπος για τον χαρακτηρισμό τετραϋποκατεστημένων συμπλόκων.....	107
Σχήμα 68: Οι δομές που περιγράφονται από την ομάδα του Houser	108
Σχήμα 69: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (3).....	108
Σχήμα 70: Διαγώνια π-π αλληλεπίδραση δακτυλίων.....	110
Σχήμα 71: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο αρωματικών δακτυλίων.....	110
Σχήμα 72: Διαμοριακές δυνάμεις στο σύνολο του κρυσταλλικού προϊόντος.....	111
Σχήμα 73: Κρυσταλλική δομή του ([2]K) ₂ × (H ₂ O).....	111
Σχήμα 74: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διμερούς ([2]K) ₂ × (H ₂ O)	118
Σχήμα 75: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο διμερών.....	118
Σχήμα 76. Σχηματική απεικόνιση κατασκευής κυψελίδων	121
Σχήμα 77: Διάλυμα και ευαισθητοποιημένο υμένιο για τα σύμπλοκα 1 -αριστερά και 3 -δεξιά	123
Σχήμα 78: Φάσμα micro-Raman του ευαισθητοποιημένου υμενίου με το σύμπλοκο 3	124
Σχήμα 79: Φάσμα micro-Raman του ευαισθητοποιημένου υμενίου με το σύμπλοκο 1	125
Σχήμα 80: Συντακτικός τύπος συμπλοκών 1 , 2 , 3	127

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ιδιότητες μεταλλικού χαλκού	19
Πίνακας 2: Τεχνολογίες ηλιακών κυψελών	27
Πίνακας 3 Συγκεντρωτικός πίνακας UV-Vis	88
Πίνακας 4 Γενικά δεδομένα επίλυσης της κρυσταλλικής δομής	101
Πίνακας 5 Μήκη δεσμών στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 3	102
Πίνακας 6 Γωνίες δεσμών στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 3	103
Πίνακας 7 Γωνίες περιστροφής στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 3	105
Πίνακας 8 Χαρακτηριστικά της κρυσταλλική δομής του συμπλόκου 3	107
Πίνακας 9 Γενικά δεδομένα επίλυσης της κρυσταλλικής δομής	112
Πίνακας 10 Μήκη δεσμών στην κρυσταλλική δομή του 2	113
Πίνακας 11 Γωνίες δεσμών στην κρυσταλλική δομή του 2	114
Πίνακας 12 Γωνίες περιστροφής στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 2	116
Πίνακας 13: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων	129
Πίνακας 14 Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους	130

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Την τελευταία δεκαετία οι ενώσεις του χαλκού(I) αποτελούν ξεχωριστό ερευνητικό κομμάτι όσον αφορά τη χρήση τους ως χρωστικών σε ευαισθητοποιημένες ναοκρυσταλλικές ηλιακές κυψελίδες.

Στο πλαίσιο της ερευνητικής εργασίας διπλώματος ειδίκευσης «Ανόργανη Χημεία και Τεχνολογία» που εκπονήθηκε στο εργαστήριο του Επ. Καθ. Αθ. Φιλιππόπουλου στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, αποφασίστηκε να συντεθούν νέες σύμπλοκες ενώσεις του Cu(I) με οργανικούς δισχιδείς υποκαταστάτες με άτομα δότες άζωτο (N- δότες). Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη των συμπλόκων αυτών ως χρωστικών σε ευαισθητοποιημένες ναοκρυσταλλικές ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel (DSSC).

Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή θα συζητηθούν στα επόμενα κεφάλαια.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικές χημικές ιδιότητες του χαλκού

Τυπικά, τα μέταλλα της ομάδας 11, κατ' επέκταση και ο χαλκός, αναφέρονται ως υποομάδα των αλκαλίων (ομάδα 1). Τα άτομά τους έχουν συμπληρωμένα τα τροχιακά d και έχουν ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο s, ομοιάζοντας με τα μέταλλα των αλκαλίων, τα οποία έχουν συμπληρωμένο το p τροχιακό και ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο στο s. Θεωρητικά λοιπόν, θα έπρεπε να υπάρχουν μικρές ομοιότητες στις ιδιότητες του χαλκού με αυτές της ομάδας 1, όμως δεν υπάρχουν παρά ελάχιστες. Για το φαινόμενο αυτό, ευθύνεται η συμπληρωμένη d υποστιβάδα του Cu (η απεικόνιση $3d^{10}4s^1$ ευνοείται λόγω της σταθερότητας της πλήρως συμπληρωμένης 3d υποστιβάδας), η οποία είναι λιγότερο αποτελεσματική από μία p, όσον αφορά στην προάσπιση ενός εξωτερικού s-ηλεκτρονίου από την έλξη του πυρήνα. Για το λόγο αυτό, η πρώτη ενέργεια ιοντισμού του χαλκού είναι πολύ μεγαλύτερη και η ιοντική του ακτίνα μικρότερη από τα αντίστοιχα μεγέθη των αλκαλίων. Επίσης ο χαλκός, είναι σχετικά αδρανής ως μέταλλο, σε αντίθεση με το κάλιο που είναι πολύ δραστικό μέταλλο (για το λόγο αυτό, βρίσκεται και αυτοφυής στη φύση). Ακόμα, τα σημεία τήξεως και ζέσεως του χαλκού είναι πολύ πιο υψηλά από εκείνα του καλίου και σχηματίζει πολύ πιο εύκολα σύμπλοκα, ενώ οι ενώσεις του είναι περισσότερο ομοιοπολικές. Τέλος, έχει μικρότερες ενέργειες $2^{ου}$ και $3^{ου}$ ιοντισμού (E_2 , E_3), διότι είναι πολύ πιο εύκολο να απομακρυνθούν ηλεκτρόνια από την d υποστιβάδα από ό,τι από την p.^{1,2}

Ο μεταλλικός χαλκός κρυσταλλώνει με ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό πλέγμα (face-center cubic, fcc). Το καθαρό μέταλλο έχει μια ερυθρή προς πορτοκαλί απόχρωση, σχετικά πυκνό και ανθεκτικό. Το χρώμα του προέρχεται από διέγερση των ηλεκτρονίων από το πλήρες d τροχιακό στην s-p ζώνη αγωγιμότητας με απορρόφηση φωτονίων στο ορατό που αντιστοιχούν σε μήκη κύματος από 400 έως 500 nm. Η σημαντικότερη ιδιότητά του, είναι η μεγάλη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητά του.^{3,4}

Για το χαλκό υπάρχουν δύο φυσικά ισότοπα τα οποία είναι ενεργά στη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), με $I=3/2$. Παρ' όλ' αυτά, οι εφαρμογές του ^{63}Cu -NMR είναι πολύ περιορισμένες στα σύμπλοκα του μονοσθενούς χαλκού, ο οποίος είναι διαμαγνητικός. Επίσης, ο πυρήνας του χαλκού 63 (^{63}Cu) που βρίσκεται και σε περισσότερη φυσική αφθονία, περιορίζει

τις μελέτες σε σύμπλοκα με σχεδόν τέλεια συμμετρικό περιβάλλον, καθώς μικρές στρεβλώσεις διευρύνουν το φάσμα και δεν μπορεί να παρατηρηθεί. Το άλλο ισότοπο (^{65}Cu) έχει χρησιμοποιηθεί λόγω της πολύ μικρότερης φυσικής αφθονίας που έχει. Το σύμπλοκο τετράκλις ακετονίτριλιο χαλκός(I) έχει χρησιμοποιηθεί ως ένωση αναφοράς (0 ppm) και για σύμπλοκα της μορφής $[\text{Cu}(\text{L})_4]^+$ έχουν παρατηρηθεί εύρη έως και 500 ppm (π.χ. για L = πυριδίνη, $\delta = 110$ ppm και L = CN^- , $\delta = 480$ ppm).³

Πίνακας 1: Ιδιότητες μεταλλικού χαλκού ³

ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ	29
ΑΤΟΜΙΚΟ ΒΑΡΟΣ	63,546
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ	1083°C
ΣΗΜΕΙΟ ΖΕΣΗΣ	2573°C
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ	Face-center cubic , $a=3.615 \text{ \AA}$
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	8.95g/cm ³ (20 °C) , 7.94g/ml Σ.Τ.
ΗΛΕΚΤΡΑΡΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	1,90 (Pauling), 1.75 (Allred-Rochow)
ΜΑΖΙΚΗ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ $-1,081 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$
ΙΟΝΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ	0.96Å(Cu ^I), 0.73Å(Cu ^{II})
ΑΤΟΜΙΚΗ/ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ	1.278Å, 1.17Å
ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ	
$\text{Cu}^+ + e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0,520V
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0.341V
$\text{Cu}^{2+} + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+$	+0.159V
ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ(1^{ου})	7.725eV
ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΟΤΗΤΑ	118.3kJ/mol
ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ	745.4kJ/mol
1^{ου}	
2^{ου}	1958kJ/mol
3^{ου}	3554kJ/mol
4^{ου}	5326kJ/mol
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ	$1.675 \times 10^{-6} \Omega/\text{cm}$ (20°C)

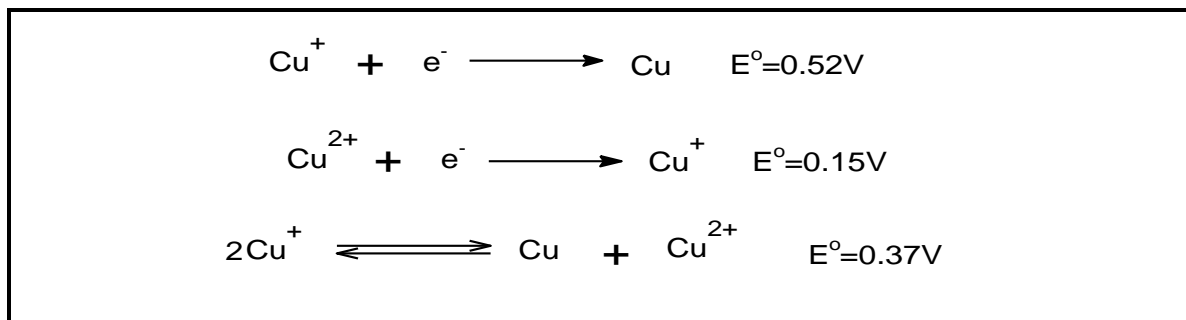
ΔΡΑΣΤΙΚΟ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ	4.20 (Slater); 5.84 (Clementi); 8.07 (Froese–Fischer)
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	101.8% (annealed)
ΔΕΙΚΤΗΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ BRINELL	43 (annealed); 103 (hard rolled)

1.2 Η χημεία του χαλκού(I), d^{10}

Ο Cu(I) (cuprous) είναι η δεύτερη πιο συνηθισμένη οξειδωτική κατάσταση του χαλκού που μπορεί να εμφανιστεί στις ενώσεις του. Στη συγκεκριμένη κατάσταση, το άτομο του χαλκού έχει ηλεκτρονική απεικόνιση $[Ar]3d^{10}$, το οποίο σημαίνει ότι το τροχιακό d είναι πλήρες και δεν υπάρχουν άσυζευκτα ηλεκτρόνια. Επομένως ο χαλκός +1 (Cu(I)) είναι διαμαγνητικός. Εξαιτίας της πληρότητας του d τροχιακού, δεν υπάρχουν d-d μεταπτώσεις και κατ' επέκταση οι ενώσεις και τα σύμπλοκα του Cu(I) είναι άχρωμα. Υπάρχουν και περιπτώσεις έγχρωμων ενώσεων, στις οποίες το προκύπτον χρώμα οφείλεται είτε στο ανιόν ή σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου μετάλλου-υποκαταστάτη ή υποκαταστάτη-μετάλλου (MLCT ή LMCT). Στην περίπτωση της μεταφοράς φορτίου, οι ενώσεις εμφανίζονται συνήθως ως ιώδεις, κόκκινες ή πορτοκαλί.

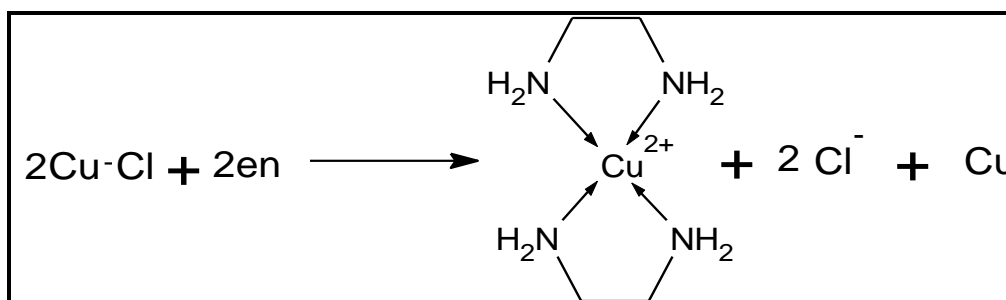
Λόγω της σφαιρικής συμμετρίας του ιόντος του Cu(I), οι συνηθισμένες γεωμετρίες των ενώσεών του είναι γραμμική (με αριθμό σύνταξης (Α.Σ.) δύο), επίπεδη τριγωνική για Α.Σ. τρία και τετραεδρική για Α.Σ. τέσσερα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων με τις δομές αυτές είναι: $[CuCl_2]^-$, $[Cu(SPM_3)_3]ClO_4$, $[Cu(MeCN)_4]^+$ αντίστοιχα. Παρ' ολ' αυτά έχουν βρεθεί και παραμορφωμένες γεωμετρίες των παραπάνω, συνήθως εξαιτίας χηλικών υποκαταστατών, ενώ οι αναφορές για την απομόνωση και το χαρακτηρισμό πενταυποκατεστημένων συμπλόκων του Cu(I) είναι ελάχιστες.

Ο Cu(I) σε υδατικό διάλυμα είναι ιδιαίτερα ασταθής και οξειδώνεται πολύ γρήγορα σε Cu(II). Αυτό εξηγείται πολύ εύκολα, καθώς ο Cu(II) είναι μικρότερο ιόν και περισσότερο φορτισμένος, έχει δηλαδή μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου από τον Cu(I). Επομένως, αλληλεπιδρά ισχυρότερα με τα μόρια του νερού εμφανίζοντας έτσι μεγαλύτερη ενέργεια υδάτωσης. Σε συνδυασμό με τις μεγαλύτερες ενέργειες πλέγματος και τις μεγαλύτερες σταθερές συνθέσεως για τα σύμπλοκα του δισθενούς χαλκού, το αποτέλεσμα είναι ο Cu(I) να αυτοοξειδώνεται σε υδατικό διάλυμα σύμφωνα με τις αντιδράσεις :



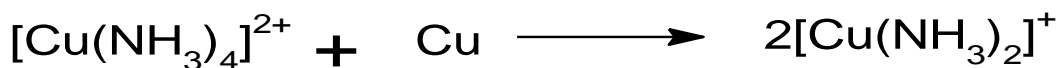
Σχήμα 1: Αντίδραση αυτοοξειδωσης του Cu(I)

Το θετικό δυναμικό δείχνει ότι η αντίδραση οξειδωσης του Cu(I) σε Cu(II) είναι αυθόρμητη με αποτέλεσμα σε υδατικά διαλύματα να υπάρχουν μόνο πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις Cu(I) ($<10^{-2}$ M), ενώ τα μόνα απλά στοιχεία που μπορούν να υπάρχουν και να είναι σταθερά στο νερό, είναι τα πολύ αδιάλυτα CuCl, CuCN. Η παραπάνω ισορροπία μπορεί να μετατοπιστεί εύκολα προς κάθε κατεύθυνση. Για παράδειγμα, με ιόντα όπως CN^- , I^- ή με ενώσεις όπως Me_2S , ο Cu(II) μπορεί να αντιδράσει προς Cu(I). Από την άλλη, αντίδραση με ανιόντα που δεν μπορούν να κάνουν ομοιοπολικούς δεσμούς, με γεφυρωτικές ομάδες (όπως υπερχλωρικό ή θειικό ανιόν) ή με συμπλεκτικά αντιδραστήρια που έχουν μεγαλύτερη τάση να ενωθούν με Cu(II), ο τελευταίος ευνοείται. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της αντίδρασης του CuCl με αιθυλενοδιαμίνη (en) σε υδατικό διάλυμα KCl, που φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 2: Αντίδραση του CuCl με αιθυλενοδιαμίνη

Η τελευταία αντίδραση εξαρτάται από την γεωμετρία του υποκαταστάτη και την χηλική του φύση και αυτό φαίνεται από τις διαφορές του λόγου $K=[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2$ ανάλογα με τη χρήση χηλικών ή μη χηλικών υποκαταστατών. Επομένως, για την αιθυλενοδιαμίνη $K = 10^5$, για την πενταμεθυλενοδιαμίνη (που δεν είναι χηλική) $K = 3 \times 10^{-2}$ και για την αμμωνία $K = 2 \times 10^{-2}$. Για την τελευταία περίπτωση ισχύει:



Σχήμα 3: Αναγωγή του τετραάμινο Cu(II) παρουσία στοιχειακού χαλκού

Η σταθερότητα του Cu(I), σε σχέση με εκείνη του δισθενούς, μπορεί πολύ εύκολα να αλλάξει, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, με την παρουσία πιο μαλακών υποκαταστατών. Ο χαλκός, στην οξειδωτική κατάσταση +1, έχει μεγάλο σχετικά μέγεθος και μικρό φορτίο- δηλαδή μικρή πυκνότητα φορτίου- και επομένως χαρακτηρίζεται ως μαλακό οξύ και απαιτεί μαλακές βάσεις για να δημιουργήσει ισχυρούς δεσμούς και να είναι σταθερό. Τέτοιες βάσεις μπορεί να είναι ενώσεις που περιέχουν άτομα δότες, όπως θείο, άζωτο ή ακόμα πιο μαλακά, όπως ο φωσφόρος, αλλά και με ενώσεις που εμφανίζουν π-δεκτικό χαρακτήρα. Το καλύτερο παράδειγμα για να γίνει κατανοητή η απαραίτητη παρουσία μαλακών βάσεων και η μεγαλύτερη σταθερότητα του Cu(I) σε αυτές από ό,τι του Cu(II), είναι η διάλυση του Cu(I) σε ακετονιτρίλιο (CH_3CN). Το προκύπτον σύμπλοκο είναι πολύ σταθερό στην αυτοοξειδωσή του, τόσο που στον συγκεκριμένο διαλύτη συμβαίνει η αντίθετη αντίδραση, δηλαδή ο δισθενής χαλκός αντιδρά με μεταλλικό χαλκό προς μονοσθενή. Επίσης, σταθερότητα έχει και στο μοριακό οξυγόνο, καθώς η οξείδωση του Cu(I) από αυτό απαιτεί την παρουσία ελεύθερης θέσης ένταξης. Το προκύπτον τετραεδρικό ιόν $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ μπορεί να παραληφθεί σε στερεή μορφή ως άλας με πολύ μεγάλα ανιόντα, όπως τα PF_6^- και ClO_4^- .

Σύμφωνα με τα παραπάνω, μπορούμε εύκολα να συνθέσουμε ένα υδατοδιαλυτό και, παράλληλα, σταθερό σύμπλοκο του Cu(I) με διάφορες τεχνικές. Αναφέρεται ενδεικτικά η συμπλοκοποίηση του Cu(I) με μαλακές βάσεις, οι οποίες θα πρέπει να φέρουν πολύ πολικές ή φορτισμένες περιφερειακές και λειτουργικές ομάδες.^{3, 5}

Ο χαλκός, στην οξειδωτική κατάσταση 1+, συμμετέχει σε διάφορες ενώσεις, καθώς αντιδρά με πληθώρα αντιδραστηρίων, όπως τα ιόντα υδρογόνου, αλογόνων, οξυγόνου και οξυγονούχα οξέα (θειικό, οξικό). Η σπουδαιότερη, ίσως, ιδιότητα του χαλκού είναι να δέχεται υποκαταστάτες προς σχηματισμό αντίστοιχων συμπλόκων. Ο χαλκός σχηματίζει τόσο μονοπυρηνικά όσο και πολυπυρηνικά σύμπλοκα, κυρίως δι- και τετρα-πυρηνικά.

Στην παρούσα εργασία, θα μας απασχολήσουν μόνο τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Cu(I). Κρίνεται, επομένως, σκόπιμο να γίνει μια μικρή αναφορά στη χημεία και τη στερεοχημεία των συμπλόκων ενώσεων του χαλκού. Ο Cu(I), όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι διαμαγνητικός και εξαιτίας των συμπληρωμένων d τροχιακών, δεν υφίστανται d-d μεταπτώσεις. Κατ' επέκταση τα σύμπλοκά του είναι άχρωμα, πλην εκείνων που εμφανίζουν μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου (MLCT και LMCT). Ο χαρακτηρισμός του Cu(I) ως μαλακό οξύ, προβλέπει πολύ επιτυχημένα τα είδη των υποκαταστατών που σταθεροποιούν καλύτερα τα σύμπλοκά του και, επομένως, είναι τα περισσότερο διαδεδομένα στη χημεία του Cu(I).

Για να ερμηνευτεί καλύτερα ο χαρακτηρισμός αυτός και η ερμηνεία της προτίμησης μαλακών βάσεων από τον Cu(I), είναι απαραίτητη η χρήση της θεωρίας μοριακών τροχιακών. Αρχικά, πρέπει να αναφερθεί ότι ως μαλακό οξύ (κατά Pearson) εννοούμε ένα μόριο το οποίο έχει σχετικώς μεγάλο μέγεθος, μικρή πυκνότητα φορτίου και μεγάλη πολωσιμότητα. Η προτίμηση όμοιας σκληρότητας οξέων-βάσεων, εξηγείται μέσω των μοριακών τροχιακών, καθώς υπάρχει συσχετισμός μεταξύ της ενέργειας του τροχιακού δέκτη και της σκληρότητας του οξέος (δηλαδή της ενέργειας του σταθερότερου διαθέσιμου τροχιακού του, LUMO) και της σκληρότητας της βάσης (δηλαδή την ενέργεια του λιγότερο σταθερού τροχιακού της, HOMO). Οι μεγάλες διαφορές ενέργειας μεταξύ των τροχιακών σε σκληρά συστήματα οδηγούν σε εξώθερμη μεταφορά φορτίου από την βάση στο οξύ και κατ' επέκταση σε ιοντική, κυρίως, αλληλεπίδραση. Οι πιο κοντινές ενέργειες των τροχιακών των μαλακών οξέων και βάσεων, δηλαδή οι μικρότερες αποστάσεις των LUMO-HOMO, οδηγούν σε ομοιοπολικούς δεσμούς. Για το λόγο αυτό, αλληλεπίδραση οξέων και βάσεων διαφορετικής σκληρότητας, δεν οδηγούν σε σταθερές δομές με αποτέλεσμα να μην προτιμώνται.⁴

Τα σύμπλοκα του Cu(I) μπορούν να παραληφθούν με τις εξής συνθετικές πορείες⁵:

- Απευθείας αντίδραση με τους υποκαταστάτες με αρχικά αντιδραστήρια τα αλογονίδια του χαλκού ή άλλα σταθερά σύμπλοκα, όπως ο τριφθορομεθυλοσουλφονυλο χαλκός(I) ή ο τετράκις ακετονίτριλο χαλκός(I)

- Αναγωγή του αντίστοιχου συμπλόκου του Cu(II)
- Αναγωγή του Cu(II) παρουσία των επιθυμητών υποκαταστατών.

Η στοιχειομετρία των αντιδράσεων σύνθεσης των συμπλόκων δεν μπορεί να δώσει πολλές πληροφορίες για το μοριακό τύπο του συμπλόκου, καθώς αυτός μπορεί να είναι από πολύ απλός έως και πολύ σύνθετος, ενώ δεν μπορεί να είναι βέβαιο εάν πρόκειται για μονοπυρηνικό, διπυρηνικό ή ακόμα και για πολυπυρηνικό σύμπλοκο. Η περίπτωση των πολυπυρηνικών συμπλόκων μπορεί να προβλεφθεί σχετικά και/ή να αποτραπεί με την χρήση υποκαταστατών που δεν έχουν τάση χηλίωσης, όπως μονοδοντικών υποκαταστατών ή με μακροκυκλικούς υποκαταστάτες. Παρακάτω, αναλύονται εν συντομία οι χημικές ιδιότητες των μονοπυρηνικών συμπλόκων του Cu(I) ανάλογα με τους συνδεδεμένους υποκαταστάτες. Η αναφορά γίνεται και πάλι για την κατανόηση της χημείας του Cu(I), ώστε να μελετηθεί εξονυχιστικά στην συνέχεια της εργασίας. Ιδιαίτερη προσοχή θα δοθεί στα μονοπυρηνικά ετερο- και ομο-ληπτικά σύμπλοκα.

- **Μονοπυρηνικά σύμπλοκα⁵:** τα σύμπλοκα αυτού του είδους μπορούν να εμφανίσουν ποικίλες δομές στο χώρο. Υπάρχουν και στοιχειομετρίες οι οποίες μπορούν να λάβουν πέραν της μίας δομής, ανάλογα με το είδος και τη φύση των εκάστοτε υποκαταστατών. Για παράδειγμα, τα σύμπλοκα της μορφής CuL_2X μπορούν να εμφανιστούν με δύο δομές. Τα σύμπλοκα της δομής CuL_4 , CuL_3 με τετραεδρική και τριγωνική δομή, αντίστοιχα, μπορούν να παρασκευαστούν έχοντας ως αρχικό αντιδρών το τετράκις ακετονίτριλο χαλκό(I): $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$.

Η φύση και η δομή των υποκαταστατών, είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που καθορίζουν τόσο τη σύνθεση όσο και την σταθερότητα των αντίστοιχων συμπλόκων. Η μεν σταθερότητα, εξαρτάται κυρίως από την σκληρότητα του υποκαταστάτη, η δε δομή μπορεί να προβλεφθεί ελέγχοντας τη γεωμετρία και την ακαμψία ή μη, του υποκαταστάτη. Στη συνέχεια αναφέρονται οι υποκαταστάτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται, συνήθως, για τη σύνθεση των συμπλόκων του Cu(I), κατηγοριοποιημένοι σύμφωνα με το άτομο δότη³

- **Αζωτο³:** Εξαιτίας της παρουσίας του αζώτου σε πολλούς υποκαταστάτες, υπάρχουν πολλά παραδείγματα που μπορεί κανείς να απαριθμήσει στη

βιβλιογραφία. Το σημαντικότερο, ίσως, είναι πως τα σύμπλοκα του Cu(I) μόνο με κορεσμένους αζωτούχους υποκαταστάτες, είναι λιγότερο σταθερά από σύμπλοκα με ακόρεστους ή αρωματικούς υποκαταστάτες. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την αυξημένη π-δεκτικότητα των τελευταίων, καθιστώντας, έτσι, πιο ισχυρούς τους δεσμούς τους με τον πλούσιο ηλεκτρονιακά Cu(I). Σπουδαία είναι και η αναφορά σε σύμπλοκα με χηλικούς υποκαταστάτες, τα οποία είναι, σαφώς, περισσότερα από εκείνα με μονοδοτικούς υποκαταστάτες. Τα σύμπλοκα του Cu(I) με αζωτούχους υποκαταστάτες έχουν μελετηθεί ευρέως και για τις φωτοχημικές ιδιότητές τους.

- **Φωσφόρος³:** Οι φωσφορούχοι υποκαταστάτες είναι οι καλύτεροι μαλακοί υποκαταστάτες για τον Cu(I). Για το λόγο αυτό, πολλά σύμπλοκα με υποκαταστάτες φωσφίνες έχουν συντεθεί, τόσο ομοληπτικά όσο και ετεροληπτικά, αλλά και με υποκαταστάτες οι οποίοι από μόνοι τους δεν θα μπορούσαν να σταθεροποιήσουν το κατιόν του Cu(I). Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες ενώσεις είναι μονοδοντικοί υποκαταστάτες (PH₃, PPh₃ κτλ), ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και διδοντικοί υποκαταστάτες (dpppe, dpprm κ.α.) όπου dpppe, dpprm = δις-(διφαινυλ-φωσφίνο)-αιθάνιο και μεθάνιο αντίστοιχα, εμφανίζοντας, όμως, προϊόντα διαφόρων στοιχειομετριών και δομών.

Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό, η χημεία του Cu(I) είναι τεράστια και για το λόγο αυτό δεν μπορεί να γίνει εκτενής αναφορά παρά μόνο για τις απαραίτητες πληροφορίες που θα καταστήσουν την παρούσα εργασία κατανοητή. Παράλληλα, ο ίδιος λόγος καθιστά απαραίτητη και σπουδαία τη χρήση των ενώσεων του Cu(I) σε πληθώρα εργασιών και τεχνολογικών επιτευγμάτων. Συνοψίζοντας όλες τις χρήσεις του Cu(I) που προαναφέρθηκαν, φαίνεται η σπουδαιότητα του στοιχείου, η οποία σε συνδυασμό με την σχετικά μεγάλη αφθονία του στη φύση και το μικρό του κόστος, το καθιστά το στοιχείο του μέλλοντος.

Ο χαλκός ως μέταλλο έχει ευρεία εφαρμογή:

- ✓ Εξαιτίας της μεγάλης θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (δεύτερο μετά τον Ag) χρησιμοποιείται ως αγωγός για την

μείωση του όγκου τους και επομένως για εξοικονόμηση χώρου και για οικονομία.

- ✓ Σε διαδικασίες ανταλλαγής θερμότητας καθώς μπορεί να θερμανθεί και να ψυχθεί ιδιαίτερα γρήγορα.
- ✓ Έχει αντιμικροβιακές ιδιότητες
- ✓ Ευρεία εφαρμογή βρίσκει και στην κατασκευή ανθεκτικών υλικών και αντικειμένων, λόγω της μεγάλης αντοχής του, αλλά και εξαιτίας της ολκιμότητας και της ανθεκτικότητας στη διάβρωση.
- ✓ Είναι πλήρως ανακυκλώσιμος χωρίς να αλλάξει η εμφάνιση και οι ιδιότητες του.

Παράλληλα τα ιόντα του Cu(I) .

- ✓ Είναι ένα από τα σημαντικότερα ιχνοστοιχεία για τα βιολογικά συστήματα (συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπινου).
- ✓ Η τελευταία και πλέον ερευνούμενη χρήση των ιόντων χαλκού είναι η εφαρμογή που βρίσκει στη δημιουργία φωτοβολταϊκών κυψελίδων για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Η σπουδαιότητα της εφαρμογής ενώσεων του Cu(I) σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες είναι τεράστια. Με την πάροδο των ετών μειώνονται τα ορυκτά καύσιμα, εξαιτίας της υπερκατανάλωσής τους. Παράλληλα, ενώ αυξάνεται η μόλυνση της ατμόσφαιρας και το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αυξάνεται και το ενεργειακό κόστος. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Το μικρό κόστος και αφθονία του χαλκού μπορούν να τον καταστήσουν ιδανική λύση για το ενεργειακό πρόβλημα και την βελτίωση της ποιότητας ζωής. Σε επόμενο κεφάλαιο (βλ. Κεφάλαιο 3) γίνεται εκτενέστερη σύγκριση μεταξύ Ru(II) και Cu(I) .

2. ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ

2.1 Γενικά

Τα τελευταία χρόνια, η μεγάλη αύξηση του πληθυσμού της γης σε συνδυασμό με τον σύγχρονο τρόπο ζωής έχουν οδηγήσει στη μεγάλη μείωση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων και στο αρκετά υψηλό τους κόστος. Η υπερκατανάλωση ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο και κάρβουνο κλπ, μαζί με τα κατάλοιπα της χρήσης τους, έχουν δημιουργήσει στο περιβάλλον ποικίλα προβλήματα, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την κλιματική αλλαγή, την εξαφάνιση ειδών και πολλά ακόμα. Είναι φανερό, λοιπόν, πως η ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι απαραίτητη.

Η πλέον ισχυρή πηγή ανανεώσιμης ενέργειας είναι ο ήλιος. Ο ήλιος δεν θα εξαφανιστεί ποτέ, ενώ η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί από τον ήλιο (ηλεκτρικό ρεύμα, θέρμανση κτλ) είναι πλήρως ανανεώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί ποικίλες τεχνολογίες ηλιακών κυψελίδων για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Οι πλέον διαδεδομένες τεχνολογίες ηλιακών κυψελίδων αναφέρονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Τεχνολογίες ηλιακών κυψελών

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ	ΥΛΙΚΑ
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	c-Si, poly-Si (mc-Si), ribbon Si, mono-like-multi-Si
ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ (THIN FILMS)	CdTe, CIGS (Cu-In-Ga-Se), amorphous-Si, GaAs
ΠΟΛΛΑΠΛΗΣ ΕΓΧΥΣΗΣ (MULTIJUNCTION CELLS)	GaAs-Ge-GaInP ₂
ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ (DSSCs)	TiO ₂ -[Metal-complexes], Metal= Ru, Cu κτλ.
ΚΒΑΝΤΙΚΩΝ ΤΕΛΕΙΩΝ (QUANTUM DOTS-QDSC)	TiO ₂ -[small crystallite size of CdS, CdSe, Sb ₂ S ₃ , PbS κτλ]
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	Λεπτά υμένα οργανικών ημιαγωγών όπως PPV

Από τις παραπάνω τεχνολογίες, οι περισσότερες είναι απαγορευτικές για εμπορική χρήση εξαιτίας του μεγάλου κόστους παραγωγής που έχουν. Παράδειγμα αποτελούν τα πάνελ πολλαπλής έγχυσης (GaAs) τα οποία αν και έχουν το υψηλότερο ποσοστό απόδοσης, συνοδεύονται και από το υψηλότερο κόστος. Όμοια προβλήματα εμφανίζει και το πλέον εμπορικό πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου, το οποίο έχει αρκετά υψηλή απόδοση και εξίσου υψηλή τιμή.

Οι φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες 3^{ης} γενιάς, γνωστές και ως κυψελίδες τύπου Grätzel (dye sensitized solar cells – DSSCs), είναι η τεχνολογία με το μεγαλύτερο χημικό και εμπορικό ενδιαφέρον. Απαιτείται συνεχής έρευνα για την βελτίωση των συστατικών που τα συνιστούν, δηλαδή ευαισθητοποιητών, ηλεκτρολυτικών συστημάτων, υμενίων, αντίθετου ηλεκτροδίου κλπ. Επίσης, η σύνθεση των προαναφερθέντων συστατικών απαιτεί μεγάλη προσοχή και ενδελεχή σχεδίαση, διότι πρέπει να υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των ενεργειακών τους καταστάσεων για τη σωστή λειτουργία του συστήματος.

Η μελέτη τους ξεκίνησε στο Πολυτεχνείο της Λωζάνης (EPFL), από τον Καθηγητή Grätzel και την ομάδα του, ο οποίος υπήρξε πρωτοπόρος στη χρήση μεσοσκοπικών λεπτών υμενίων τα οποία είχαν τη δυνατότητα να ευαισθητοποιηθούν από έγχρωμες ενώσεις. Με τον τρόπο αυτό, κατασκεύασε την πρώτη κυψελίδα το 1991.⁶ Η συνδεσμολογία ήταν εξαιρετικά απλή, καθώς χρησιμοποιήθηκαν δύο ηλεκτρόδια, ένα από αγωγίμο γυαλί επικαλυμμένο με ένα λεπτό υμένιο (film) διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) και ένα κυλινδρικό αντι-ηλεκτρόδιο πλατίνα. Η πρώτη ένωση ευαισθητοποιητής ήταν το σύμπλοκο [Ru(dcbpyH₂)₃]²⁺ όπου dcbpyH₂= 4,4'-δικαρβοξυ-2,2'-διπυριδίνη.⁶

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, είχαν προηγηθεί ποικίλες προσπάθειες για την δημιουργία αντίστοιχων κυψελίδων από άλλες ομάδες, χωρίς όμως την ίδια απόδοση με εκείνες του Καθηγητή Grätzel.⁶ Η μειωμένη απόδοση οφείλεται κυρίως στην πολύ μικρή απορρόφηση (μικρότερη του 1%) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αντίστοιχες προσπάθειες έγιναν από ερευνητές, για την ευαισθητοποίηση διαφορετικών ημιαγωγών, όπως για παράδειγμα ZnO⁷ ή ZnS₂⁸ χωρίς όμως ιδιαίτερη επιτυχία, αφού οι αποδόσεις ήταν μικρές, όπως επίσης εξαιρετικά μικρή ήταν και η σταθερότητα των συστημάτων.

Οι φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες έχουν τη δυνατότητα να αποτελέσουν τις κυψελίδες τρίτης γενιάς, εάν χρησιμοποιηθούν. Φυσικά, θα

πρέπει πρώτα να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητες που έχουν, σε επίπεδο νανοκλίμακας. Αυτή τη στιγμή, η συγκεκριμένη τεχνολογία εμφανίζει τα εξής θετικά στοιχεία:

- I. Χαμηλό κόστος παραγωγής σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες ηλιακών κυψελών.
- II. Πολλές δυνατότητες σχεδιασμού όπως είναι η διαπερατότητα και τα ποικίλα χρώματα που εμφανίζουν
- III. Ευκαμψία
- IV. Μικρό βάρος
- V. Δυνατότητα να φτάσουν σε μεγάλη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (TW)
- VI. Μικρό χρόνο απόσβεσης ενέργειας (μικρότερο από 1 χρόνο)
- VII. Εμπλουτισμένη απόδοση σε πραγματικό φως, σε σύγκριση με τις ανταγωνιστικές τεχνολογίες ηλιακής ενέργειας
- VIII. Μπορούν να απορροφούν το φως υπό όλες τις δυνατές γωνίες πρόσπτωσης
- IX. Εξαιρετική επίδοση και σε εσωτερικούς χώρους⁹

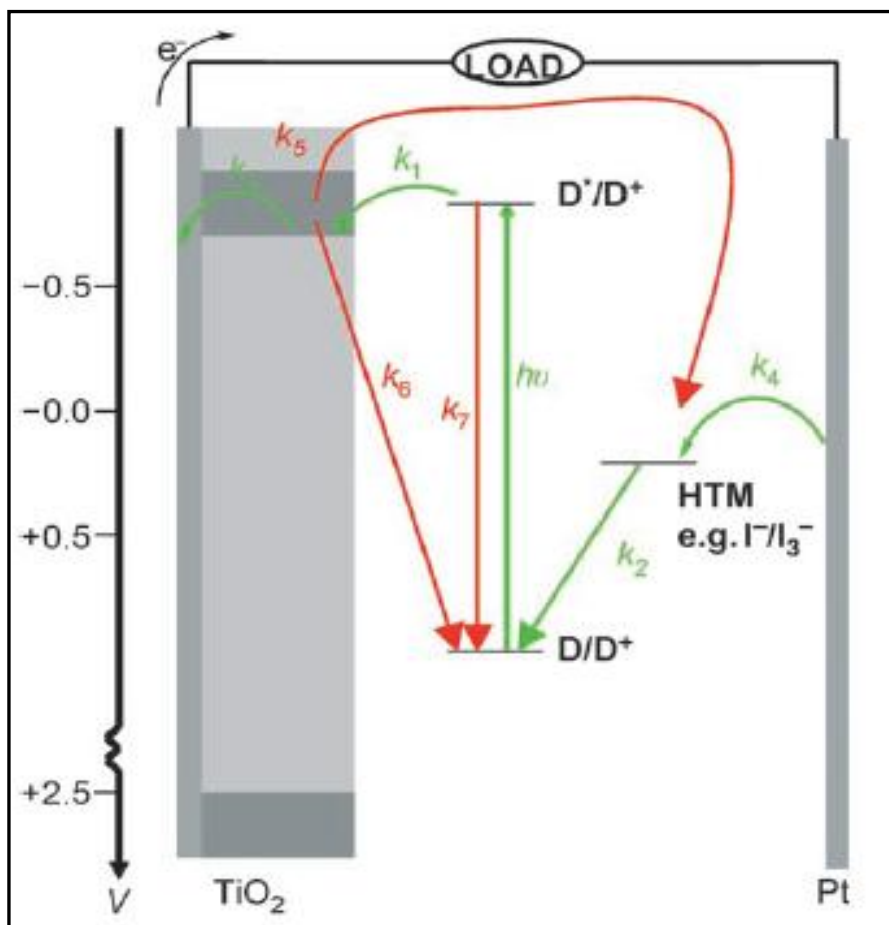
2.2 Φωτοβολταϊκές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με μόρια χρωστικές

2.2.1 Μηχανισμός λειτουργίας

Η λειτουργία των DSSCs στηρίζεται στη χρήση ενός λεπτού υμενίου (φιλμ) αποτελούμενο από νανοκρυσταλλίτες (νανοσωματίδια) ημιαγωγού με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Ως ενεργειακό χάσμα, ορίζεται η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ταινίας σθένους και της ταινίας αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού. Μία τέτοια ένωση αποτελεί το διοξείδιο του τιτανίου ή ανατάση TiO_2 . Το υμένιο αυτό ευαισθητοποιείται με έγχρωμες ενώσεις, οι οποίες ονομάζονται χρωστικές (ευαισθητοποιητές D). Οι ενώσεις αυτές έχουν τη θεμελιώδη κατάστασή τους ενεργειακά χαμηλότερη από την ταινία αγωγιμότητας και την διεγερμένη τους, ενεργειακά ψηλότερα. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η έγχυση ηλεκτρονίων στην ταινία αγωγιμότητας του ημιαγωγού, με ενέργεια ανάλογη της ενέργειας απορρόφησης του ευαισθητοποιητή και όχι του ημιαγωγού (δηλαδή του ενεργειακού χάσματος).

Έπειτα από την έγχυση του ηλεκτρονίου, η χρωστική πλέον βρίσκεται στην οξειδωμένη κατάσταση (D^+) και επανέρχεται στην θεμελιώδη κατάσταση μέσω της αντίδρασης με αναγωγικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές (HTM, Hole Transport Material) μπορούν να αλληλοδιαπερνούν την πορώδη επιφάνεια του TiO_2 και μπορεί να αποτελούνται από ένα οξειδωαναγωγικό ζεύγος σε διάλυμα ή υλικό σε μορφή γέλης (quasi-solid-state), με το πλέον χρησιμοποιούμενο να είναι το διάλυμα I^-/I_3^- .

Τέλος, η οξειδωμένη μορφή του οξειδωαναγωγικού ζεύγους ανάγεται από το αντίθετο ηλεκτρόδιο με ένα ηλεκτρόνιο με αποτέλεσμα να κλείσει το κύκλωμα. Δηλαδή, η χρωστική διεγείρεται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας και εγχύει ένα ηλεκτρόνιο στη ταινία σθένους του ημιαγωγού το οποίο μετά, μέσω ενός ηλεκτροδίου εισέρχεται σε κύκλωμα και καταλήγει στο ηλεκτρόδιο πλατίνας το οποίο ανάγει το οξειδωαναγωγικό ζεύγος, αφού πρώτα ο τελευταίος έχει ανάξει την χρωστική. Η λειτουργία του DSSC φαίνεται και στο Σχήμα 4.¹⁰



Σχήμα 4: Λειτουργία DSSC. D= χρωστική, V= τάση ως προς ηλεκτρόδιο καλομέλανος. Τα πράσινα βέλη δείχνουν τις διαδικασίες που συμβαίνουν κατά την λειτουργία, ενώ τα κόκκινα του μηχανισμούς απωλειών. Τα k παρουσιάζουν τις σταθερές ταχύτητας

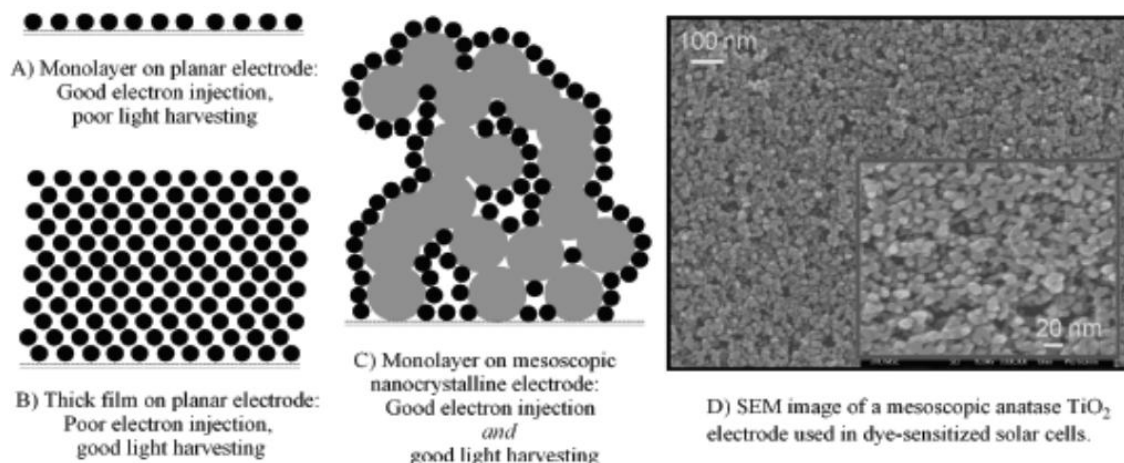
των αντίστοιχων διεργασιών. k_1 =έγχυση ηλεκτρονίου, k_2 =αναγωγή χρωστικής, k_3 =συλλογή ηλεκτρονίων στο αγώγιμο γ γυάλινο ηλεκτρόδιο, k_4 =συλλογή φορτίου στο ηλεκτρόδιο Pt, k_5 =αναγωγή οξειδωαναγωγικού ζεύγους από τον ημιαγωγό, k_6 =αναγωγή της χρωστικής από τον ημιαγωγό, k_7 =αποδιέργωση της χρωστικής χωρίς να πραγματοποιηθεί έγχυση του ηλεκτρονίου.

πηγή: Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells, N.Robertson, Angewandte Chemie, 2006, 45, 2338-2345

Το ενεργειακό χάσμα του ανατάση TiO_2 είναι της τάξης των 3.2 eV, με αποτέλεσμα ο ημιαγωγός μόνος του να απορροφά μόνο ένα ποσοστό 3% του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Είναι δηλαδή αναποτελεσματικός για τη συλλογή μεγάλου εύρους του ηλιακού φάσματος. Όταν όμως μία χρωστική ή αλλιώς, ένας ευαισθητοποιητής, ενσωματωθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού είναι εφικτή η συλλογή μεγαλύτερου εύρους του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Εάν η διεγερμένη κατάσταση του ευαισθητοποιητή είναι πιθανή αναγωγική ένωση, μπορεί τότε να εγχύσει ένα ηλεκτρόνιο στη ταινία αγωγιμότητας του TiO_2 . Στη συνέχεια, όπως ήδη αναφέρθηκε, η χρωστική θα πρέπει να αναγεννηθεί μέσω της αναγωγής της από το οξειδωαναγωγικό ζεύγος και με τον τρόπο αυτό έχουμε την μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα.

Μέχρι τώρα έχουν χρησιμοποιηθεί δύο είδη ηλεκτροδίων που μπορούν να ευαισθητοποιηθούν, τα επίπεδα και τα νανοκρυσταλλικά μεσοσκοπικά λεπτού υμενίου. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν τα επίπεδα ηλεκτρόδια με μία στιβάδα χρωστικών για τα οποία είχε υπολογισθεί πως η απόδοση της έγχυσης θα ήταν κοντά στη μονάδα, άλλα αυτό δεν ήταν εφικτό, διότι τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια



Σχήμα 5 Ανάπτυξη των πιθανών ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων για DSSC. (Α) μονοστιβάδα χρωστικών μορίων ενωμένα σε επίπεδο ηλεκτρόδιο. (Β) Παχιά στιβάδα χρωστικών μορίων ενωμένα με επίπεδο ηλεκτρόδιο (Γ) Μονοστιβάδα χρωστικών μορίων αγκυροβολημένες σε ένα μεσοπορώδες, με μεγάλη επιφάνεια, νανοκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο. (Δ) SEM εικόνα ενός μεσοσκοπικού ηλεκτροδίου TiO_2 από τους Gratzel et.al.

πηγή: The 2010 Millenium technology Grand Prize: Dye-Sensitized Solar Cells, G.J.Meyers, ACS NANO, 2010, 4337-4343

δεν παρείχαν αρκετή συλλογή της ηλιακής ακτινοβολίας Σχήμα (5Α). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το γεγονός ότι ακόμα και χρωστικές από πορφυρινικά μόρια σε μονοστιβάδα, είναι πολύ λίγο διακριτά με το μάτι και επίσης εκπέμπουν περισσότερη ακτινοβολία από αυτή που απορροφούν. Το πρόβλημα του μικρού εύρους της απορρόφησης ήταν δυνατό να λυθεί με τη χρήση πιο παχιάς στιβάδας με χρωστικές. Αν και το πρόβλημα της ελλιπούς απορρόφησης λύθηκε, δεν ήταν δυνατή η μεγάλη απόδοση στην έγχυση, αποτρέποντας την πρακτική εφαρμογή τους. Οι μικρές αποδόσεις της έγχυσης των ηλεκτρονίων οφείλονται στο γεγονός ότι, η διέγερση λαμβάνει χώρα σε ένα επίπεδο χρωστικών αρκετά απομακρυσμένο από την επιφάνεια του ημιαγωγού, εξαιτίας του μεγάλου πάχους που δημιουργούν τα πολλά επίπεδα χρωστικής. Κατά τη διέγερση, το ηλεκτρόνιο είναι δύσκολο να περάσει μέσα από τα επίπεδα της χρωστικής και να φτάσει στην επιφάνεια του ημιαγωγού, ώστε τελικά να εισέλθει στην ταινία αγωγιμότητας.

Στην περίπτωση της έγχυσης του ηλεκτρονίου, εμφανίζεται ο οξειδωμένος ευαισθητοποιητής, ο οποίος βρίσκεται σε ένα από τα πολλά επίπεδα της χρώσης. Τα επίπεδα αυτά δεν καθιστούν εύκολη την αναγέννησή του από το οξειδωαναγωγικό ζεύγος. Το αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι η εμφάνιση του «επανασυνδυασμού φορτίων», δηλαδή η αναγωγή του ευαισθητοποιητή από τον ημιαγωγό.

Τελική λύση στο πρόβλημα των ηλεκτροδίων έδωσε η χρήση μεσοπορώδων υλικών (υμενίου - film), τα οποία εμφανίζουν μεγάλη επιφάνεια και πάνω στα οποία μπορούν να ενωθούν πολλά μόρια ευαισθητοποιητών (Σχήμα 5Γ). Με την τεχνολογία αυτή, κάθε μόριο είναι άμεσα ενωμένο με τον ημιαγωγό και επιδιαλυτωμένο από τον ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει

απορρόφηση μεγάλου εύρους της ηλιακής ακτινοβολίας, ποσοτική έγχυση ηλεκτρονίων και μηδανινό επανασυνδυασμό φορτίου.^{10a, 10c}

Το τυπικό πάχος του υμενίου είναι περίπου 10 μm και το μέγεθος των νανοσωματιδίων 10-30 nm σε διάμετρο. Το πορώδες (porosity) του συστήματος είναι της τάξεως του 50-60%. Όπως αναφέρθηκε, ο ημιαγωγός επιστρώνεται πάνω σε ένα διάφανο, αγώγιμο οξειδίο (TCO) τοποθετημένο σε γυαλί ή πλαστικό. Το πιο διαδεδομένο υλικό είναι ύαλος επικαλυμμένη με οξειδίο του τιτανίου ντοπαρισμένο με φθόριο (FTO).⁹

Σύμφωνα με τους O'Regan και Durrant¹¹, υπό φυσιολογικές συνθήκες εργασίας της κυψελίδας, για τα συστατικά και τις συγκεντρώσεις τους ισχύουν:

1. Υπό φυσιολογικές συνθήκες εργασίας υπάρχουν περίπου 10 ηλεκτρόνια ανά νανοσωματίδιο TiO_2
2. Περισσότερα από τα 90% των ηλεκτρονίων στο TiO_2 είναι παγιδευμένα και μόνο το υπόλοιπο (<10%) είναι στη ζώνη αγωγιμότητας
3. Υπάρχουν περίπου 10.000 θέσεις προσρόφησης H^+ πάνω σε ένα νανοσωματίδιο TiO_2 με διάμετρο 18 nm
4. Ένα νανοσωματίδιο TiO_2 με διάμετρο 18 nm έχει περίπου 600 μόρια χρωστικής στην επιφάνειά του
5. Κάθε μόριο χρωστικής απορροφά ένα φωτόνιο κάθε δευτερόλεπτο
6. Η ροή έγχυσης ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό αγγίζει τα 600 ανά δευτερόλεπτο
7. Περίπου 1 μόριο ευαισθητοποιητή ανά 150 νανοσωματίδια TiO_2 είναι στην οξειδωμένη τους κατάσταση
8. Στον κενό χώρο γύρω από τα νανοσωματίδια TiO_2 υπάρχουν περίπου 1000 ανιόντα I^- και 200 I_3^-
9. Η συγκέντρωση του I_2 είναι <1 μM, που αντιστοιχεί σε 1 ελεύθερο άτομο ιωδίου ανά 10000 νανοσωματίδια TiO_2 ¹¹

Ένα ακόμα πρόβλημα που εμφανίζεται είναι ότι η οξειδωμένη μορφή του οξειδωαναγωγικού ζεύγους, η οποία δημιουργείται μετά την αναγωγή του ευαισθητοποιητή, πρέπει να οδηγηθεί μέσω του μεσοπορώδους στο αντι-ηλεκτρόδιο χωρίς να αναχθεί από τα ηλεκτρόνια που εγχέονται στον ημιαγωγό.

Το μόνο οξειδωαναγωγικό ζεύγος, το οποίο λειτουργεί ακριβώς έτσι, είναι το σύστημα I^-/I_3^- . Παρά το γεγονός ότι το συγκεκριμένο σύστημα χρησιμοποιείται ευρέως και με αυτό έχουν εμφανιστεί οι μεγαλύτερες αποδόσεις, το I^-/I_3^- προσδίδει μικρό χρόνο ζωής και σταθερότητας, αλλά και περίπλοκη παραγωγή. Η πτητικότητα του ιωδίου απαιτεί το σφράγισμα της κυψελίδας και επίσης το ολικό σύστημα αποτελεί ισχυρό διαβρωτικό έναντι στο ηλεκτρόδιο της πλατίνας.

Για το λόγο αυτό, έχουν ερευνηθεί εναλλακτικά ηλεκτρολυτικά συστήματα, ακόμα και το I^-/I_3^- σε διάφορες μορφές, όπως εκείνες του πολυμερούς, της γέλης, πλαστικού συστήματος κτλ. Επίσης, έχουν μελετηθεί ως προς τις ίδιες ιδιότητες πληθώρα συστημάτων, όπως ανόργανα στερεά και πολυμερή, ενώσεις του κοβαλτίου $Co(II)/Co(III)$, $Mn(III)/Mn(IV)$ και $SeCN^-/(SeCN)_3^-$ αλλά και οργανικά πολυμερή και μόρια. Παρόλα αυτά, οι αποδόσεις όλων είναι μειωμένες σε σχέση με το σύστημα I^-/I_3^- , κυρίως λόγω της μειωμένης κινητικότητας τους, χειρότερες μεταφορές ηλεκτρονίων αλλά και χειρότερη επαφή με την χρωστική.^{10a, 10c}

Παράλληλα, οι ευαισθητοποιητές θα πρέπει να έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά ώστε να λειτουργήσουν σωστά και να έχουν μεγάλες αποδόσεις. Για το λόγο αυτό, έχουν μελετηθεί και ανακαλυφθεί μεγάλο πλήθος ανόργανων μορίων με διάφορα μέταλλα, υποκαταστάτες, ομάδες «αγκυροβόλησης» αλλά και οργανικά μόρια. Τέλος, έχουν γίνει και κινητικές μελέτες για την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού δράσης και την επιμέρους βελτίωση των αποδόσεων των ευαισθητοποιητών, με στοχευμένη σύνθεση των ιδανικών μορίων χρωστικής.

Τελικά, για να μπορεί να αξιολογηθεί η απόδοση της κυψελίδας πρέπει να προσδιοριστούν τα εξής φυσικά μεγέθη:

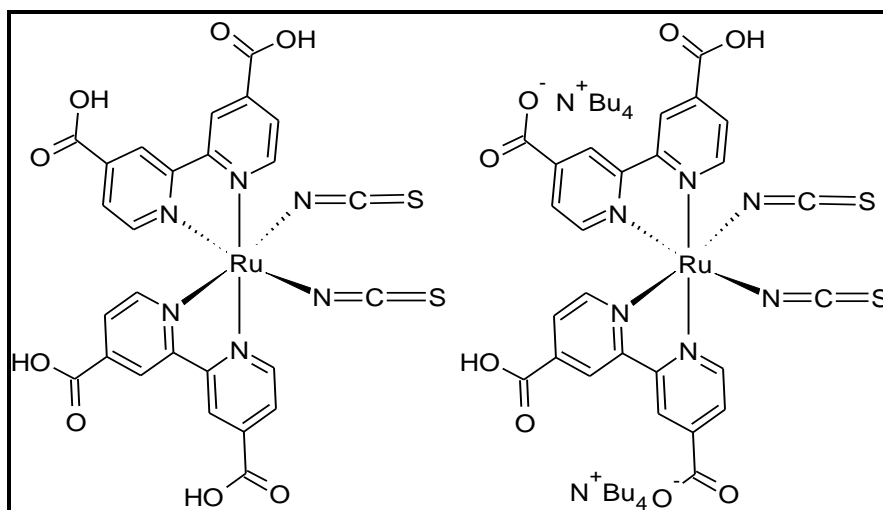
- i. Η μονοχρωματική απόδοση μετατροπής προσπιπτόντων φωτονίων σε ρεύμα (IPCE) ορίζεται ως ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται στο εξωτερικό κύκλωμα προς τον αριθμό των προσπιπτόντων φωτονίων ορισμένου μήκους κύματος
- ii. Το φωτορεύμα βραχυκυκλώματος J_{sc} , το οποίο αποτελεί την πυκνότητα φωτορεύματος ανα τετραγωνικό εκατοστό, η οποία λαμβάνεται όταν η κυψελίδα βραχυκυκλωθεί
- iii. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος V_{oc} , το οποίο αντιστοιχεί στο δυναμικό της κυψελίδας όταν δεν διέρχεται ρεύμα

- iv. Ο παράγοντας συμπλήρωσης (fill factor-FF), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης ισχύος (P_{max}) που παράγει η κυψελίδα προς τη θεωρητική μέγιστη παραγόμενη ισχύ.
- v. Η συνολική απόδοση μετατροπής ισχύος (η), η οποία υπολογίζεται από το λόγο της μέγιστης ισχύς που μπορεί να παράγει η κυψελίδα (P_{max}) προς την εισερχόμενη πυκνότητα ακτινοβολίας (P_s) μετρημένη σε ($W \cdot m^{-2}$).¹²

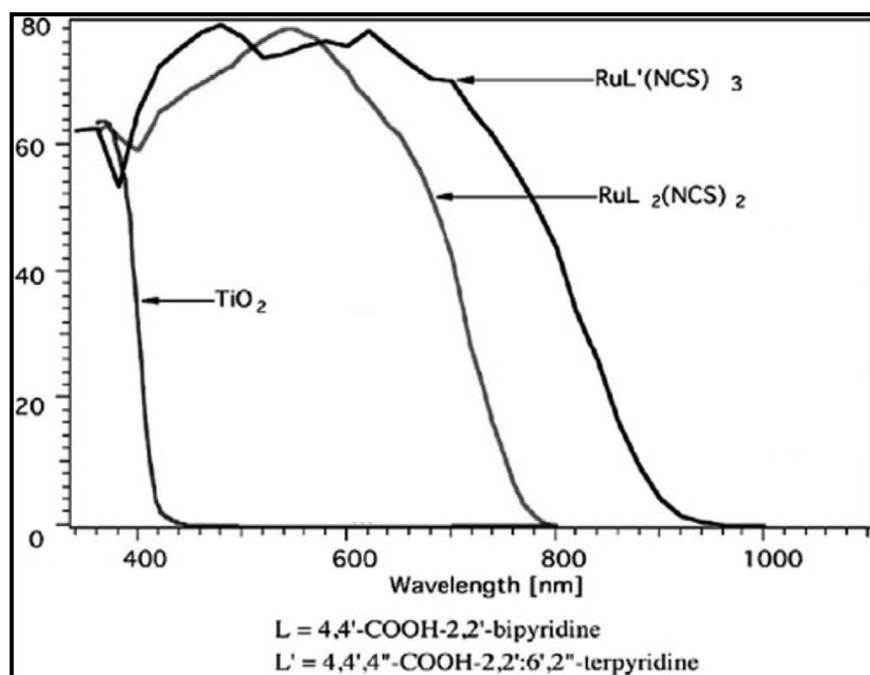
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_s} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_s}$$

Σχήμα 6: Εξίσωση ολικής απόδοσης μετατροπής ισχύος

Για να διαπιστωθεί η απόδοση της ευαισθητοποίησης του TiO_2 από τις χρωστικές N3 και N749 (Σχήμα 7), χρησιμοποιείται το διάγραμμα IPCE ως προς το μήκος της ακτινοβολίας. Στο Σχήμα 8, φαίνεται το διάγραμμα αυτό, από το οποίο παρατηρούμε ότι για το μη ευαισθητοποιημένο TiO_2 το μέγιστο IPCE δεν ξεπερνά το 60% και μόνο για μήκη κύματος μικρότερα των 400 nm, δηλαδή κάτω από το ορατό. Αντίθετα, για τις δύο χρωστικές παρατηρούμε IPCE τα οποία αγγίζουν το 80% για μήκη κύματος 600 και 700 nm αντίστοιχα. Δηλαδή, για το «black dye» παρατηρείται μία υψηλότερη μετατόπιση.⁹



Σχήμα 7: Τα σύμπλοκα με την υψηλότερη απόδοση N3 και N719



Σχήμα 8: Διάγραμμα IPCE ως προς μήκος κύματος. N3 ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$) και N749 ($\text{RuL}'(\text{NCS})_3$)

2.2.2 Μόρια ευαισθητοποιητές (χρωστικές)

Έπειτα από την επεξεργασία των ηλεκτροδίων και την ανακάλυψη των νανοκρυσταλλικών ηλεκτροδίων του TiO_2 , σειρά είχε η έρευνα πάνω στον ευαισθητοποιητή και στις ιδιότητες, μορφολογία και ηλεκτροχημική συμπεριφορά του. Οι πρώτες μελέτες έδειξαν ότι ιδανικές ιδιότητες είχαν σύμπλοκα του $\text{Ru}(\text{II})$ με πολυπυριδίνες. Στη συνέχεια φάνηκε ότι η ύπαρξη καρβοξυλικών ομάδων στις θέσεις 4 και 4' των διπυριδινών παρείχε ισχυρή πρόσδεση στον ημιαγωγό και επομένως η ύπαρξή τους θεωρήθηκε απαραίτητη προϋπόθεση, ενώ πλέον έχουν χρησιμοποιηθεί και αρκετές άλλες τέτοιες ομάδες όπως φωσφονικές κ.α.

Η απόδοση την κυψελίδας εξαρτάται κυρίως από το στάδιο της έγχυσης του ηλεκτρονίου και κατ' επέκταση από τον ίδιο τον ευαισθητοποιητή. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα μόριο για να δράσει ως αποδοτικός ευαισθητοποιητής είναι τα παρακάτω:

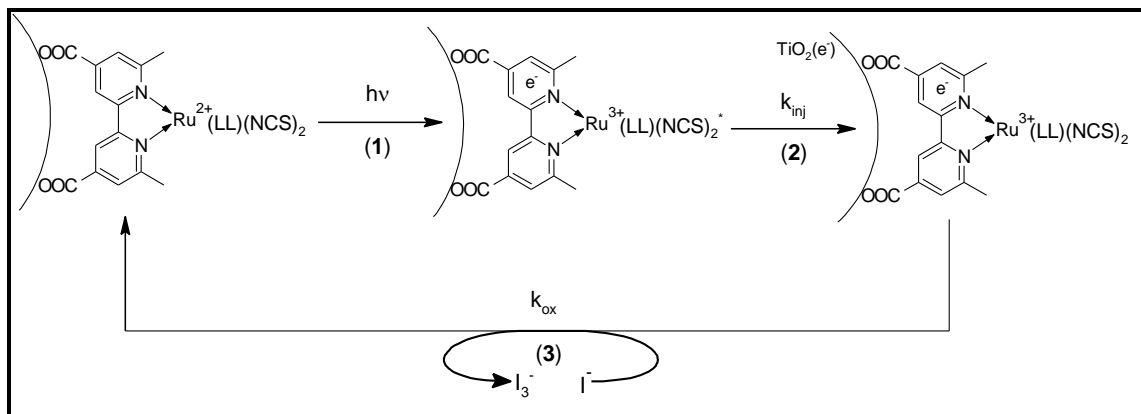
- i. Ευρεία και ισχυρή απορρόφηση. Προτίμηση υπάρχει και στα μήκη κύματος που πρέπει να απορροφά, καθώς τα βέλτιστα είναι στο ορατό και στο εγγύς υπέρυθρο.
- ii. Μικρό ποσοστό απενεργοποίησης της διεγερμένης κατάστασης μέσω εκπομπής φωτός ή θερμότητας.

- iii. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από την χρωστική προς τον ημιαγωγό πρέπει να είναι πιο γρήγορη από ότι η αποδιέργεση στη θεμελιώδη κατάσταση του μορίου
- iv. Σταθερή και μη αναστρέψιμη χημική προσρόφηση στην επιφάνεια του ημιαγωγού, αλλά και ισχυρή ηλεκτρονική σύζευξη μεταξύ της διεργεμένης κατάστασης και της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού.
- v. Χημική σταθερότητα τόσο της θεμελιώδους όσο και των διεγερμένων-οξειδωμένων μορφών του μορίου, ώστε να είναι σταθερό με την πολυετή έκθεση στο ηλιακό φως.
- vi. Δυναμικό αναγωγής σχετικά υψηλότερο (~150-220 mV) από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού ώστε να είναι εφικτή η έγχυση του ηλεκτρονίου
- vii. Δυναμικό οξειδωσης αρκετά πιο χαμηλό (~200-300 mV) από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ηλεκτρολυτικού στοιχείου ώστε να είναι εφικτή η άμεση αναγέννησή του.
- viii. Να περιέχει ομάδες πρόσδεσης, όπως είναι $-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{HSO}_3$ και άλλες^{9-10, 12}

Οι έρευνες για την βελτίωση των χρωστικών σήμερα, βασίζονται στο συνδυασμό μετάλλων, υποκαταστατών και υποκατεστημένων ομάδων αλλά και σε μονο- και πολυ-πυρηνικά σύμπλοκα. Παράλληλα έχουν μελετηθεί και αρκετά οργανικά μόρια όπως κουμαρίνες¹³, ινδολίνες και άλλες οργανικές χρωστικές, με αποδόσεις μεγαλύτερες του 8%. Οι πιο μελετημένες χρωστικές ανήκουν στην οικογένεια των υποκατεστημένων καρβαζολίων, με την πιο αποδοτική να είναι η MK-2 (7.7%)¹⁴ σε αντίθεση με τα ανόργανα σύμπλοκα που έχουν εμφανίσει αποδόσεις μεγαλύτερες του 12%. Τα καλύτερα σύμπλοκα μέχρι σήμερα ανήκουν στην ομάδα $[\{(4,4'-\text{COOH})_2(\text{bpy})\}_2\text{RuX}_2]$ όπου $\text{bpy}=2,2'$ διπυριδίνη, $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I , CN , NCS , όπως για παράδειγμα η χρωστική N3 ($\text{X}=\text{NCS}$) και το N719 (το αποπρωτονιωμένο ανάλογο), οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.

Γενικά η λειτουργία της ευαισθητοποίησης του TiO_2 από μία χρωστική (όπως η N3) μπορεί να αποδοθεί με τον «κύκλο ευαισθητοποίησης» όπως φαίνεται και από το Σχήμα 9. Κάθε μόριο που είναι ενωμένο με τον ημιαγωγό μέσω των ομάδων αγκυροβόλησης περνά πολύ γρήγορα από τρία στάδια:

1. Διέργεση με μεταφορά φορτίου μετάλλου-υποκαταστάτη (MLCT)
2. Έγχυση ηλεκτρονίου από την διεγερμένη κατάσταση στο TiO_2
3. Αναγωγή μέσω της οξειδωσης των ιωδιούχων.



Σχήμα 9: Ο κύκλος της ευαισθητοποίησης

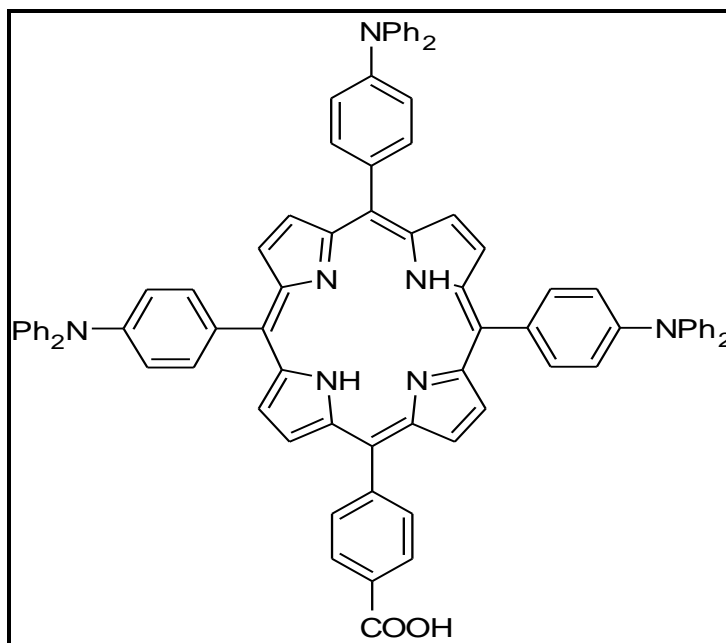
πηγή: The 2010 Millenium Technology Grand Prize: Dye-Sensitized Solar Cells, G.J.Meyers, ACS NANO, 2010, 4337-4343

Πιο συγκεκριμένα το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται στον υποκαταστάτη που έχει τα χαμηλότερα ενεργειακά π*-δεκτικά τροχιακά και η έγχυση ηλεκτρονίου στον ημιαγωγό πραγματοποιείται από εκεί.¹² Στα σύμπλοκα του Ru(II) (όπως N719 και black dye) η απορρόφηση έχει χαρακτήρα MLCT και υποβοηθείται από τα άτομα S από τους ισοθειοκυνάτο υποκαταστάτες. Για το λόγο αυτό, η διαδικασία διέγερσης προωθεί την μετακίνηση ηλεκτρονίου από το μέταλλο προς τον υποκαταστάτη με τις ομάδες καρβοξυλίου. Κατ' επέκταση, η έγχυση ηλεκτρονίου λαμβάνει χώρα από τα π* τροχιακά του υποκαταστάτη του ρουθηνίου προς τα τροχιακά του ημιαγωγού που μπορούν να δεχθούν το ηλεκτρόνιο.⁹

Αμέσως μετά από τον παραπάνω κύκλο, ο ευαισθητοποιητής αναγεννάται και μπορεί να επαναλάβει τον κύκλο. Υπό φυσιολογικές συνθήκες, κάθε μόριο μπορεί να επαναλάβει αυτόν τον κύκλο περίπου 2 φορές ανά δευτερόλεπτο. Για την ιδανική περίπτωση της μέγιστης παραγωγής ενέργειας, έχει υπολογιστεί ότι υπάρχουν περίπου 10 ηλεκτρόνια μέσα σε κάθε νανοκρύσταλλο τιτανίας. Σημαντικό τέλος, είναι και η διαδρομή του ηλεκτρονίου μέσα από το πορώδες φιλμ προς το εξωτερικό κύκλωμα ώστε να φτάσει εντέλει στο αντι-ηλεκτρόδιο και να ανάγει το I_3^- .^{10c, 12}

Θεωρητικές και πειραματικές μελέτες, έχουν δείξει ότι η έγχυση ηλεκτρονίου από την διεγερμένη είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από ό,τι ο επανασυνδυασμός

του φορτίου ($k_{inj} / k_{cr} > 1000$), γεγονός που καθιστά τα μόρια αυτά ιδανικά για εφαρμογές μετατροπής της ηλιακής ενέργειας. Αυτό εξηγείται, διότι αν το ηλεκτρόνιο μπορούσε να επιστρέψει στον οξειδωμένο ηλεκτρολύτη το ίδιο γρήγορα με την έγχυση του, δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η οξείδωση των ιωδιούχων και κατ' επέκταση δεν θα υπήρχε ρεύμα.^{10c}



Σχήμα 10: Χρωστική πορφυρίνη.

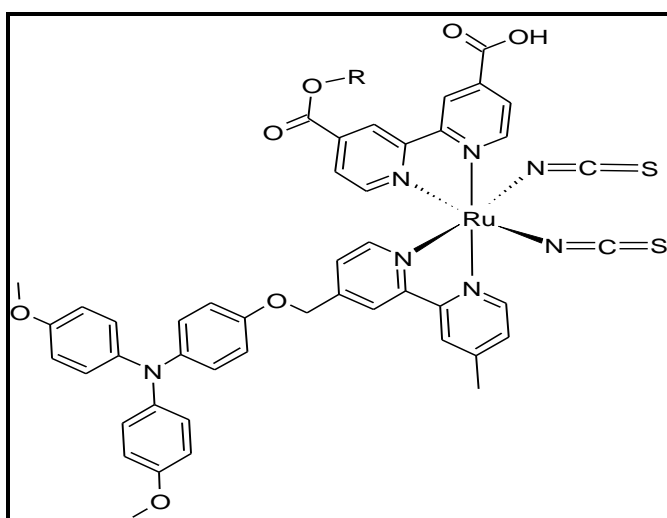
πηγή: **Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells**, N.Robertson, *Angewandte Chemie*, 2006, 2338-2345

Η σημαντικότητα, όμως και η αναγκαιότητα για την πλήρη κατανόηση της λειτουργίας και ιδιαίτερα του μηχανισμού δράσης του συστήματος ημιαγωγός-χρωστική-οξειδωαναγωγικού ζεύγους έχει οδηγήσει σε πολλές μελέτες που βοηθούν στην επίτευξη του στόχου αυτού. Παράλληλα, οι μελέτες αυτές έχουν βοηθήσει στην στοχευόμενη θεωρητική και πρακτική ανάπτυξη νέων καλύτερων χρωστικών μορίων.

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο N3 για τη μελέτη του διαχωρισμού φορτίων στην χρωστική και να αποδειχθεί έτσι ότι διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στην κινητική της μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Παρατηρήθηκε, ότι η απορρόφηση φωτός στην περιοχή του ορατού επηρεάζεται –από τη μετάπτωση του τύπου MLCT με αποτέλεσμα το διηγμένο ηλεκτρόνιο να τοποθετείται σε τροχιακό της διιμίνης, η οποία είναι απευθείας ενωμένη με τον ημιαγωγό. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η έγχυση ηλεκτρονίου με μεγάλη ταχύτητα, ενώ παράλληλα η θετική πυκνότητα φορτίου που δημιουργείται στο σύμπλοκο

απεντοπίζεται τόσο στο μέταλλο όσο και στον υποκαταστάτη NCS^- . Ο διαχωρισμός αυτός του θετικού φορτίου και των ηλεκτρονίων έχει πολύ σημαντικό αποτέλεσμα στη μείωση του ρυθμού του επανασυνδυασμού του φορτίου, δηλαδή του σημαντικότερου μέσου απώλειας. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από το γεγονός ότι ο επανασυνδυασμός φορτίου εξαρτάται αρκετά από αυτόν τον διαχωρισμό και λιγότερο από τη θερμοδυναμική του επανασυνδυασμού όπως αυτός καθορίζεται από το δυναμικό αναγωγής του κατιόντος.

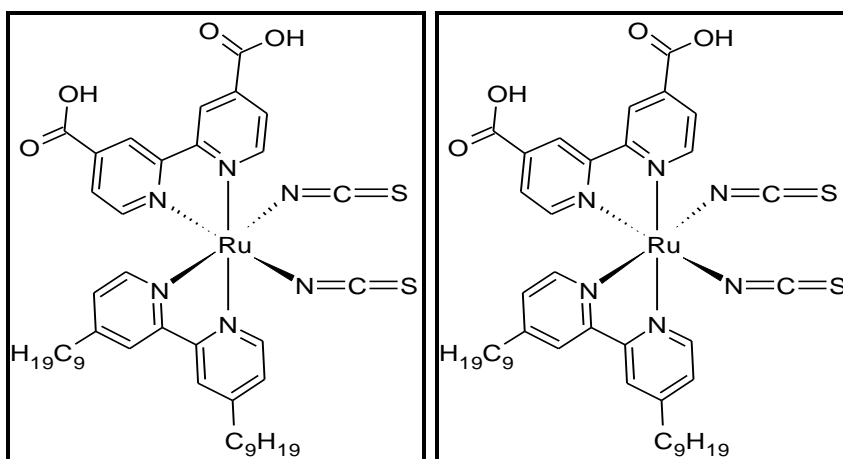
Προς επιπρόσθετη επιβεβαίωση των παραπάνω αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με χρωστικές που περιείχαν ομάδες που λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων (π.χ. ομάδες τριφαινυλο αμίνης στην πορφυρίνη του Σχήματος 10) οι οποίες μπορούν να απεντοπίσουν το θετικό φορτίο ακόμα πιο μακριά από τον ημιαγωγό. Η υποκατεστημένη πορφυρίνη του Σχήματος 10, ενώνεται με τον ημιαγωγό μέσω του καρβοξυλίου που έχει και εξαιτίας της π-π* διέγερσης που λαμβάνει χώρα εγχύει ηλεκτρόνιο στην τιτανία. Το θετικό φορτίο απεντοπίζεται στις ομάδες τριφαινυλαμίνης που διαθέτει, με αποτέλεσμα τον μεγαλύτερο φυσικό διαχωρισμό των φορτίων και τελικά την μείωση του επανασυνδυασμού του φορτίου κατά μία τάξη μεγέθους σε σχέση με μία χρωστική που δεν έχει τις συγκεκριμένες ομάδες στο μόριό της. Όμοια αποτελέσματα βρέθηκαν με τη σύγκριση της χρωστικής N845 με την N719 (Σχήμα 11). Σε αυτή την περίπτωση, η ύπαρξη της ομάδας της τριαρυλαμίνης οδήγησε στον μεγαλύτερο απεντοπισμό του θετικού φορτίου πιο μακριά από τον ημιαγωγό (κατά 4 Å σε σχέση με το N719) με αποτέλεσμα τη μείωση της δυναμικής του επανασυνδυασμού περίπου 1000 φορές.^{10a}



Σχήμα 11: Χρωστική N845

Θέμα μελέτης αποτελεί και ο τρόπος πρόσδεσης των χρωστικών πάνω στο ημιαγωγό που συντελείται μέσω ομάδων - κυρίως καρβοξυλικών - αλλά και φωσφονικών και άλλων. Τα καρβοξυλικά οξέα, μπορούν να εστεροποιηθούν με την επιφάνεια του ημιαγωγού δίνοντας έναν ισχυρό δεσμό και καλή ηλεκτρονιακή επαφή μεταξύ χρωστικής και TiO_2 . Ο εστερικός δεσμός, όμως, μπορεί να υδρολυθεί παρουσία νερού και αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα στη σταθερότητα της κυψέλης. Σε περίπτωση εναλλαγής της ομάδας πρόσδεσης από καρβοξυλικό σε φωσφονικό οξύ επέρχονται διάφορες τροποποιήσεις στα χαρακτηριστικά του συμπλέγματος. Η βαθυχρωμική μεταβολή του μεγίστου της απορρόφησης μίας χρωστικής κατά την αλλαγή των δύο ομάδων καρβοξυλικού οξέος με δύο ομάδες φωσφονικού οξέος, είναι ένα παράδειγμα. Επίσης, η αύξηση του αριθμού των πρωτονίων στην περίπτωση του φωσφονικού οξέος, έχει προταθεί ότι επηρεάζει τη απόδοση της χρωστικής καθώς έχει παρατηρηθεί ότι η απόδοση επηρεάζεται από τον αριθμό πρωτονίωσης των οξέων (χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η χρωστική N719 η οποία και έχει καλύτερη απόδοση από την πλήρως πρωτονιωμένη μορφή της την N3).

Η θέση των ομάδων πρόσδεσης στον υποκαταστάτη είναι εξίσου σημαντική με την πρωτονίωση όσον αφορά στην απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Πειράματα με σύμπλοκα του Ru(II) στα οποία το καρβοξυλικό οξύ βρίσκεται στην 3,3' θέση της διπυριδίνης (και όχι στην 4,4' όπως συνήθως), εμφάνισαν μειωμένη απόδοση¹⁵. Σύμπλοκα του Pt(II), με τον ίδιο υποκαταστάτη παρουσίασαν αυξημένη απόδοση¹⁶.



Σχήμα 12: Η χρωστική Z907 (αριστερά) και η «black dye» (δεξιά)

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ο εστερικός δεσμός μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων των συμπλόκων και του TiO_2 είναι πολύ ευαίσθητος στην παρουσία νερού καθώς υδρολύεται μειώνοντας δραματικά τη σταθερότητα του συστήματος. Προς μείωση του προβλήματος αυτού, χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα των οποίων οι υποκαταστάτες είχαν πλευρικές υδρόφοβες αλυσίδες (π.χ. οι ομάδες C_9H_{19} στο σύμπλοκο Z907). Παρατηρήθηκε αυξημένη σταθερότητα ως προς την απομάκρυνση από την τιτανία εξαιτίας της ύπαρξης νερού (συγκριτικά με αντίστοιχη κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε το N719).

Η χρήση των υδρόφοβων αλυσίδων δεν αύξησε μόνο τη σταθερότητα του εστερικού δεσμού, αλλά μείωσε και τις απώλειες που οφειλόταν στη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο οξειδωαναγωγικό ζεύγος («σκοτεινό ρεύμα»). Οι υδρόφοβες ομάδες δημιουργούν ένα υδρόφοβο πλέγμα, αποτρέποντας την επαφή του οξειδωαναγωγικού ζεύγους με τον ημιαγωγό.

Η βέλτιστη περιοχή της ηλιακή ακτινοβολίας στην οποία πρέπει να απορροφά η χρωστική είναι η ορατή και ιδιαίτερα η ερυθρή και η εγγύς υπέρυθρη (NIR). Παρόλα αυτά οι καλύτερες χρωστικές που υπάρχουν μέχρι σήμερα (N3 και N719) παρουσιάζουν μικρό IPCE στις περιοχές αυτές. Η ικανοποιητική απορρόφηση στην περιοχή αυτή μπορεί να επιτευχθεί με έλεγχο των HOMO και LUMO τροχιακών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου μορίου είναι η «μαύρη χρωστική» γνωστή ως «black dye». Ο στοχευμένος έλεγχος της απορρόφησης των χρωστικών, μπορεί δυνητικά να οδηγήσει σε μόρια που απορροφούν στο υπέρυθρο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και να είναι τελείως διαπερατά στο ορατό.

Ο έλεγχος των τροχιακών μπορεί να γίνει χωρίς να τροποποιηθούν οι απαραίτητες ιδιότητες που πρέπει να έχουν ώστε να είναι λειτουργική η κυψελίδα. Θα πρέπει, δηλαδή, το LUMO να είναι αρκετά υψηλότερα από την ταινία αγωγιμότητας του ημιαγωγού και το HOMO να είναι αρκετά πιο χαμηλά από το οξειδοαναγωγικό επίπεδο του οξειδωαναγωγικού ζεύγους.

Ο συνδυασμός όλων αυτών καθιστά αρκετά δύσκολη τη σύνθεση χρωστικών που απορροφούν μόνο στην υπέρυθρη περιοχή, καθώς στο IR έχουμε φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας (μεγαλύτερο μήκος κύματος). Απορρόφηση μικρότερης ενέργειας φωτονίου σημαίνει και μικρότερη ενεργειακή διαφορά μεταξύ των HOMO-LUMO της χρωστικής, δηλαδή μικρότερο ενεργειακό χάσμα.

Τέτοιες χρωστικές έχουν παρεμφερή δομή με την N3, όσον αφορά το είδος των υποκαταστατών που φέρουν. Αφορούν όμως, μόνο τα ισομερή, στα οποία οι υποκαταστάτες SCN⁻ βρίσκονται σε θέση trans μεταξύ τους. Αυτά τα σύμπλοκα του Ru(II) (με τα SCN⁻ σε θέση trans) με πολυπυριδίνες ως υποκαταστάτες, συνήθως, εμφανίζουν χαμηλότερες ενέργειες απορρόφησης από τα cis ισομερή. Παράλληλα απαιτείται η χρήση στερεοχημικά παρεμποδισμένων υποκαταστατών για να αποτραπεί η φωτοεπαγόμενη ισομερείωση από trans σε cis.^{10a}

Ο έλεγχος των τροχιακών μπορεί επίσης να γίνει με δύο διαφορετικούς τρόπους. Ο πρώτος είναι με συμπλοκοποίηση του μετάλλου με έναν υποκαταστάτη, που έχει χαμηλής ενέργειας π* μοριακά τροχιακά. Ο δεύτερος αφορά τη χρήση υποκαταστατών, οι οποίοι είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων. Με τους υποκαταστάτες αυτούς αποσταθεροποιούνται τα t_{2g} τροχιακά του Ru(II) και μειώνεται έτσι το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των HOMO-LUMO και έχουμε βαθυχρωμική επίδραση, δηλαδή να απορροφά περισσότερο στην ερυθρή-υπέρυθρη περιοχή.¹⁷

Με τον τρόπο αυτό, έχουν συντεθεί δύο σύμπλοκα του Ru(II), παρόμοιας δομής με το N719, έχοντας αντικαταστήσει τους δύο μονοδοτικούς υποκαταστάτες SCN⁻ με ένα δισχιδή υποκαταστάτη με άτομα δότες θείου (S), C₂N₂S₂ και S₂COEt. Συνολικά, συντέθηκαν έξι (6) σύμπλοκα, συμπεριλαμβανομένων και των μη υποκατεστημένων και των εστεροποιημένων διπυριδινών. Τα σύμπλοκα ήταν της μορφής [Ru(R-bpy)X], R=H, COOEt, COOH, και X= (C₂N₂S₂)²⁻, (S₂COEt)⁻, με αυτά που περιείχαν τον υποκαταστάτη (C₂N₂S₂)²⁻ να εμφανίζουν αυξοχρωμική απορρόφηση προς την ερυθρή περιοχή σε σχέση με τα σύμπλοκα του δεύτερου υποκαταστάτη. Αυτό το γεγονός, οφείλεται στην ισχυρότερη τάση του πρώτου να δώσει ηλεκτρόνια, μειώνοντας έτσι το ενεργειακό εύρος των τροχιακών HOMO-LUMO. Συγκριτικά με το N719, το σύμπλοκο [Ru(COOH-bpy)(C₂N₂S₂)] εμφανίζει μεγαλύτερο εύρος απορρόφησης. Και εδώ όμως τα δεδομένα αλλάζουν, καθώς τα IPCE των συμπλόκων με ομάδες καρβοξυλίων είναι υπερβολικά χαμηλότερα από του N719 (11% για το [Ru(COOH-bpy)(C₂N₂S₂)], 29% για το [Ru(COOH-bpy)(S₂COEt)][NO₃] ενώ για το N719 ~40%) δεδομένα που τα καθιστούν μη εφαρμόσιμα σε DSSC.¹⁷

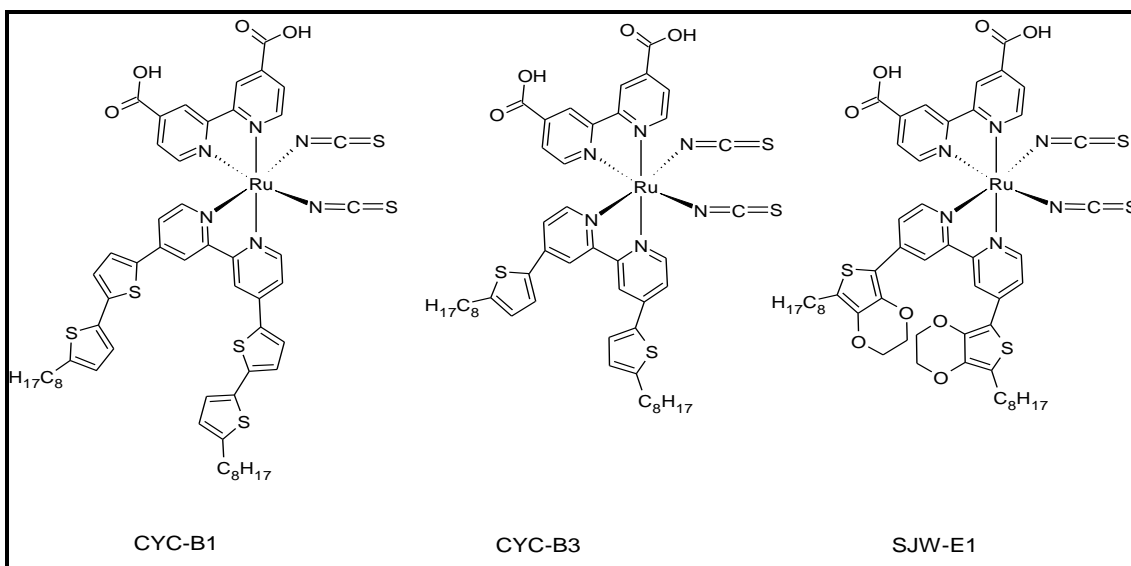
Τέλος, για την βαθυχρωμική επίδραση στις χρωστικές έχουν γίνει μελέτες με διπυρηνικά σύμπλοκα του Ru-Cu της μορφής:

[Ru{4.4'-(COOR-bpy)₂}{Cu(exoO₂-cyclam)}][NO₃]₂ με R=Et, H. (exoO₂-cyclam =

1, 4, 8, 11 – τετρααζω - κυκλοδεκατετράνιο – 2, 3 - διοξο (2,3-dioxo-1, 4, 8, 11 - tetraazacyclotetradecane) Αν και πολλά προβλήματα μπορούν να προκύψουν με αυτού του είδους τους ευαισθητοποιητές, τα συγκεκριμένα σύμπλοκα εμφάνισαν ξανά βαθυχρωμικές μεταβολές και μεγαλύτερο εύρος απορρόφησης, αλλά χαμηλότερη απόδοση σε σχέση πάντα με το N719. Τέτοια προβλήματα, εμφανίζονται εάν ο γεφυρωτικός υποκαταστάτης είναι ευκίνητος. Τότε, δεν μπορεί να προβλεφθεί η γεωμετρία του μορίου που θα προκύψει και μπορεί το κατιόν της χρωστικής να είναι πιο κοντά στον ημιαγωγό και να μην μπορεί να επιτευχθεί καλός διαχωρισμός του προκύπτοντος θετικού φορτίου. Επίσης, μπορεί το μέγεθος του μορίου να είναι μεγαλύτερο από το ιδανικό και να μην γίνει σωστή κάλυψη των πόρων, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Παρόλα αυτά, το σύμπλοκο αυτό, ευαισθητοποίησε την όλη διάταξη έως τα 800 nm συγκριτικά με το N719, αλλά η απόδοση ήταν 2,55% ενώ του N719 άγγιξε το 6,4%.¹⁸

Στη σύγχρονη βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος συμπλόκων του Ru(II), αλλά και άλλων μετάλλων, κυρίως του Cu(I), τα οποία έχουν τα ιδανικά χαρακτηριστικά των ευαισθητοποιητών για τέτοιου είδους διατάξεις. Μερικά από τα σημαντικότερα παραδείγματα αναφέρονται παρακάτω μαζί με τις βελτιώσεις και τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν.

Το σύμπλοκο CYC-B1, που συντέθηκε από τον Wu και τους συνεργάτες του το 2006, σχεδιάστηκε με σκοπό την αύξηση της απορρόφησης της κύριας διέγερσης μεταφοράς φορτίου, MLCT.¹⁹ Το Ru(II), έχοντας συμπληρωθεί με έναν υποκαταστάτη ο οποίος φέρει πάνω του ομάδες αλκυλο-θειοφαινίου, αξιολογήθηκε ως ευαισθητοποιητής σε κυψελίδες Grätzel στις οποίες επιτεύχθηκε ολική απόδοση 8.5%, απόδοση 10% υψηλότερη από εκείνη του N3 ($\eta = 7.7\%$) υπό τις ίδιες συνθήκες. Η ίδια ομάδα συνέθεσε τα σύμπλοκα SJW-E1, CYC-B3 για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης των θειοφαινικών ομάδων.²⁰ Οι ενώσεις αυτές εμφάνισαν απόδοση 9.0% και 7.4% αντίστοιχα, ενώ το N3 έδωσε 8.4% υπό τις ίδιες συνθήκες μέτρησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι μία από τις πλέον μεγαλύτερες αποδόσεις έχει εμφανίσει η χρωστική Z991 με $\eta = 12.3\%$. Η χρωστική αυτή αποτελεί το μονο-(τετραβουτυλαμμωνιακό) άλας (TBA⁺) του CYC-B1, με το DINHOP (δισ νεοξυλο-δισ-(3,3-διμεθυλο-βουτυλ)-φωσφινικό οξύ ως συναπορροφητή (Σχήμα 13).¹²

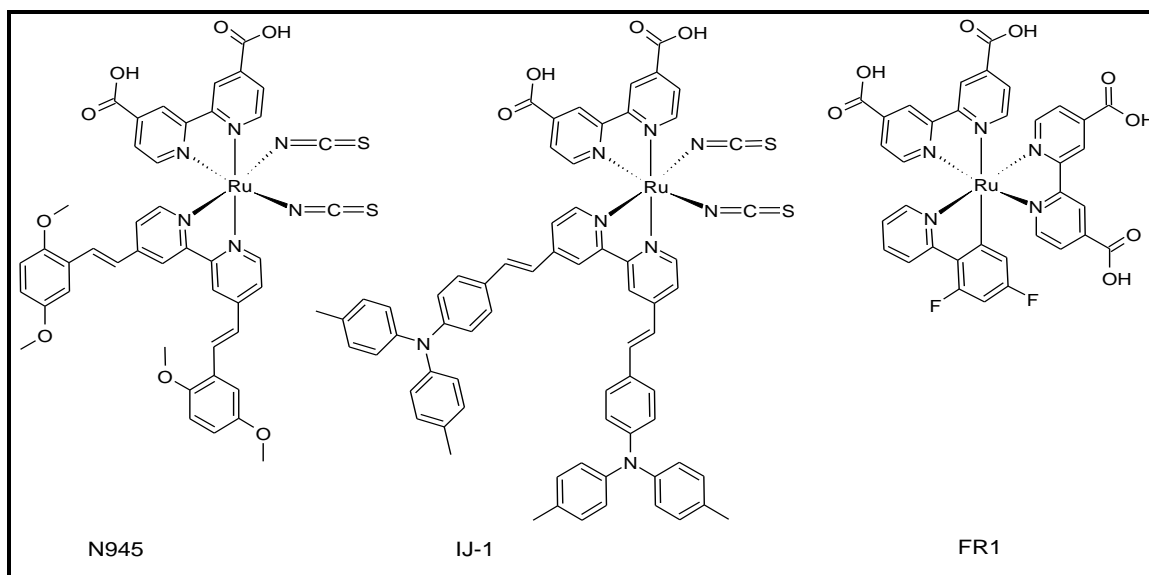


Σχήμα 13: Χρωστικές του Ru(II)

Πιο πρόσφατα, οι Grätzel, Wu και άλλοι, σχεδίασαν και συνέθεσαν τα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Ru(II): C101²¹, C104²², C106²³, C107²⁴, CYC-B11²⁵, με αποδόσεις 11.3%, 10.5%, 11.4%, 10.7%, 11.5%, αντίστοιχα. Οι παραπάνω ενώσεις, όπως φαίνεται και στην εικόνα παρακάτω (Σχήμα 14, Σχήμα 15), περιλαμβάνουν υποκαταστάτες παρατηρητές (spectator ligands) οι οποίοι συνδυάζουν εκτεταμένο π-συζυγιακό σύστημα, μαζί με μεγάλες υδροφοβικές ανθρακικές αλυσίδες. Οι αυξημένης συζυγίας υποκαταστάτες παρατηρητές προσφέρουν αύξηση στην οπτική απορροφητικότητα του TiO₂ και οι μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες αντοχή στην προσβολή του νερού και κατ' επέκταση μεγάλη αντοχή στο χρόνο²⁶. Τα χαρακτηριστικά αυτά επιβεβαιώθηκαν και από τις κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς εμφάνισαν αξιοσημείωτη σταθερότητα. Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι το σύμπλοκο C101 σε συνδυασμό με το 3-μεθοξυπυροπιονιτρίλιο ως διαλύτη, εμφάνισε απόδοση μεγαλύτερη του 9.0% και διατήρησε περισσότερο από το 95% της αρχικής του απόδοσης ακόμα και μετά από 1000 ώρες με πλήρη έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία και θερμοκρασία 60°C²¹.

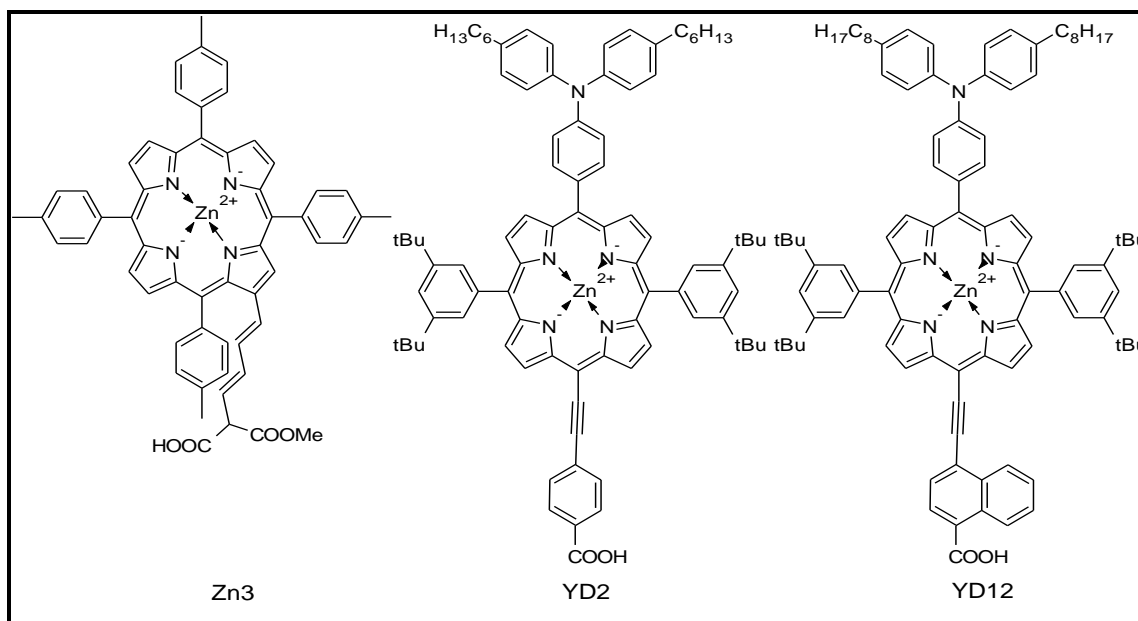
διτολυλαμινο-φαινυλ-αιθυλενίου²⁸. Η χρωστική αυτή, ευαισθητοποιεί το TiO₂ με ολική απόδοση της τάξεως του 10.3%.

Τέλος, ο Grätzel και οι συνεργάτες του συνέθεσαν το πρώτο σύμπλοκο χωρίς θειοκυανάτο υποκαταστάτες, το σύμπλοκο FR1²⁹, Σχήμα 16. Η χρωστική αυτή έχει επίσης πολύ καλή απορρόφηση στο ορατό και η ολική απόδοση άγγιξε το 10.1%¹².



Σχήμα 16: Σύμπλοκα IJ-1, N945, 2 του Ru(II)

Εξίσου μελετημένα είναι και τα σύμπλοκα του Zn(II) με πορφυρινικές ομάδες. Οι ομάδες αυτές αποτελούν ετεροκυκλικά μόρια με εκτεταμένο σύστημα συζυγίας και προέρχονται είτε φυσικά είτε συνθετικά. Ενώσεις αυτής της κατηγορίας μπορούν να ευαισθητοποιήσουν ικανοποιητικά το TiO₂ και το πλέον πιο αποδοτικό αναφέρθηκε το 2007 και ήταν η ένωση Zn3 όπως φαίνεται στο Σχήμα 17³⁰. Στη δομή αυτή, η οποία εμφάνισε σκούρο πράσινο χρώμα, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις αρυλομάδες ως δότες ηλεκτρονίων και το μαλονικό οξύ ως δέκτης. Η ολική απόδοση ήταν της τάξης των 7%. Τα πορφυρινικά σύμπλοκα YD2 και YD12, αν και έχουν συντεθεί πιο πρόσφατα, δεν έχουν την ίδια απόδοση με το προηγούμενο³¹. Παρ' ολ' αυτά, το YD12 με απόδοση 9,7% ξεπέρασε την N719 η οποία σε ίδιες συνθήκες είχε απόδοση 6,1%.

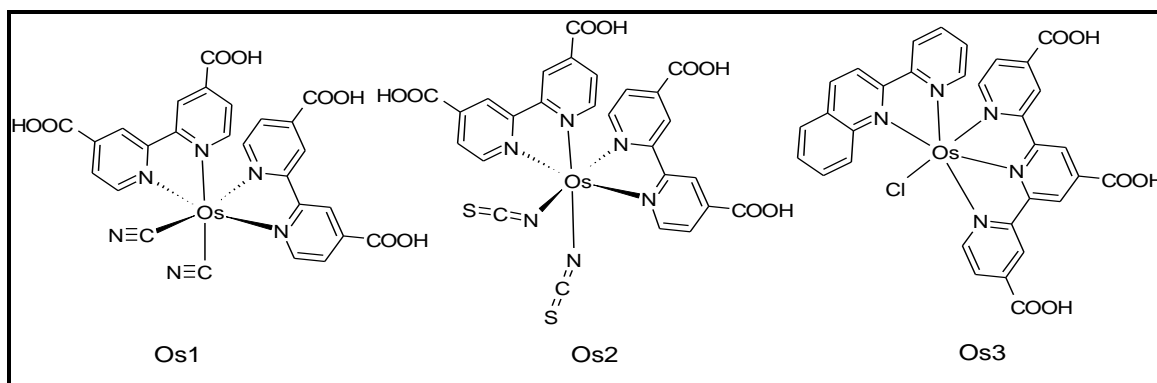


Σχήμα 17: Πορφυρινικά σύμπλοκα Zn(II)

Εκτός του Ru(II), οι ερευνητές έχουν προσπαθήσει να συνθέσουν και σύμπλοκες ενώσεις με διαφορετικά μεταλλικά ιόντα όπως του Os(II), Fe(II), Pt(II) και Cu(I).

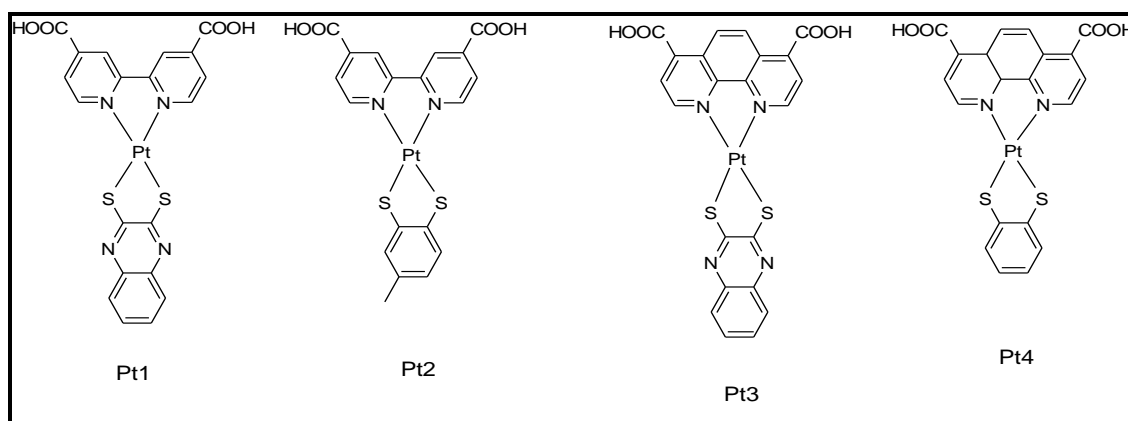
Το Os(II) χρησιμοποιήθηκε αρχικά λόγω της ομοιότητάς του με το Ru(II) καθώς βρίσκεται στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Όμοια με τις χρωστικές του Ru(II), τα σύμπλοκα του Os(II) έχουν τη μορφή $[\text{Os}\{(4,4'\text{-COOH})_2(\text{bipy})\}_2\text{X}_2]$, όπου $\text{X}=\text{CN}^-$, SCN^- , Cl^- κτλ. Η χρήση του Os(II) είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους κύματος της απορρόφησης της κυψελίδας, με αντίστοιχα καλή απόδοση³². Το σύμπλοκο Os3 που παρουσιάζεται στο Σχήμα 18, εμφάνισε ιδιαίτερα ευρύ φάσμα με το IPCE να πλησιάζει τα 1100 nm³³. Παρ' ολ' αυτά, τα σύμπλοκα αυτά εμφάνισαν χαμηλότερες τιμές IPCE (συγκριτικά με εκείνα του Ru(II)), γεγονός που αποδίδεται στην πολύ αργή αναγέννηση των χρωστικών από το οξειδωαναγωγικό ζεύγος.³⁴

Αντίθετα, με τις σχετικά καλές αποδόσεις των συμπλόκων του Os(II), τα σύμπλοκα του Fe(II), δεν έτυχαν μεγάλης απήχησης εξαιτίας των εξαιρετικά μικρών αποδόσεων, με το IPCE να είναι της τάξης 10-11%³⁵.



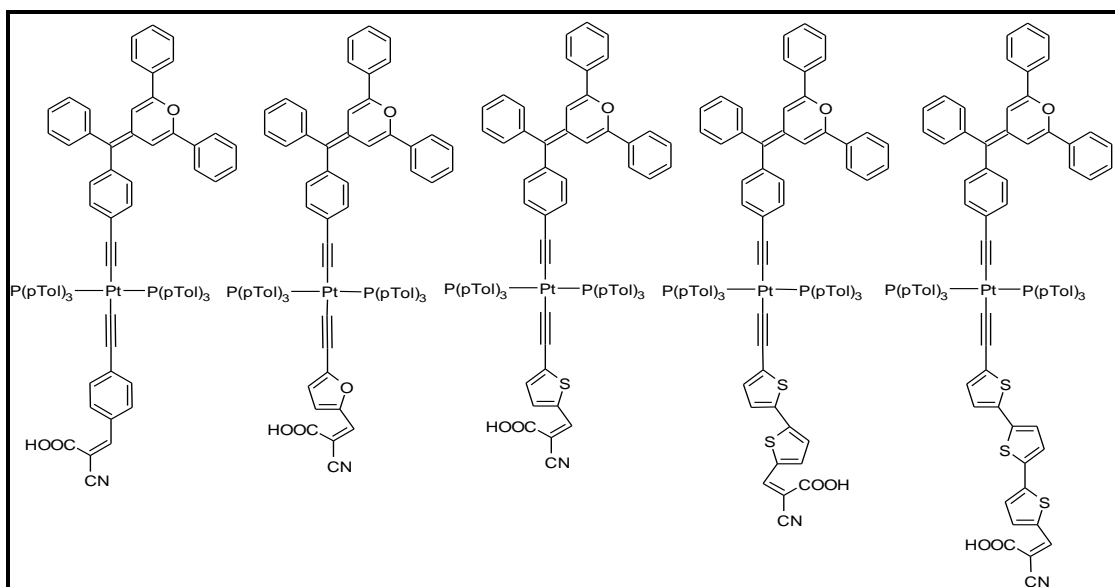
Σχήμα 18: Χρωστικές του Os(II)

Σύμπλοκα Pt(II) με δισχιδείς υποκαταστάτες (δίιμινο – διθειολάτο σύμπλοκα), τα οποία λαμβάνουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, έχουν χρησιμοποιηθεί ως ευαισθητοποιητές κατά Grätzel. Με την κατάλληλη εισαγωγή χαρακτηριστικών ομάδων στους υποκαταστάτες, μπορούν να ρυθμιστούν οι ηλεκτρονικές και οι φωτοφυσικές ιδιότητες των LUMO και HOMO, αντίστοιχα. Τα σύμπλοκα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 19 είναι κάποια από αυτά που συνέθεσαν και μελέτησαν ο Sugihara και οι συνεργάτες του. Το πιο αποδοτικό ήταν το Pt1, με IPCE της τάξεως του 47% στα 500 nm, παρ' ολ' αυτά η «συγκομιδή» φωτός σε μεγαλύτερα μήκη κύματος ήταν χαμηλή (>650 nm). Η ολική απόδοση του παραπάνω συμπλόκου ήταν κοντά στο 3%³⁶.



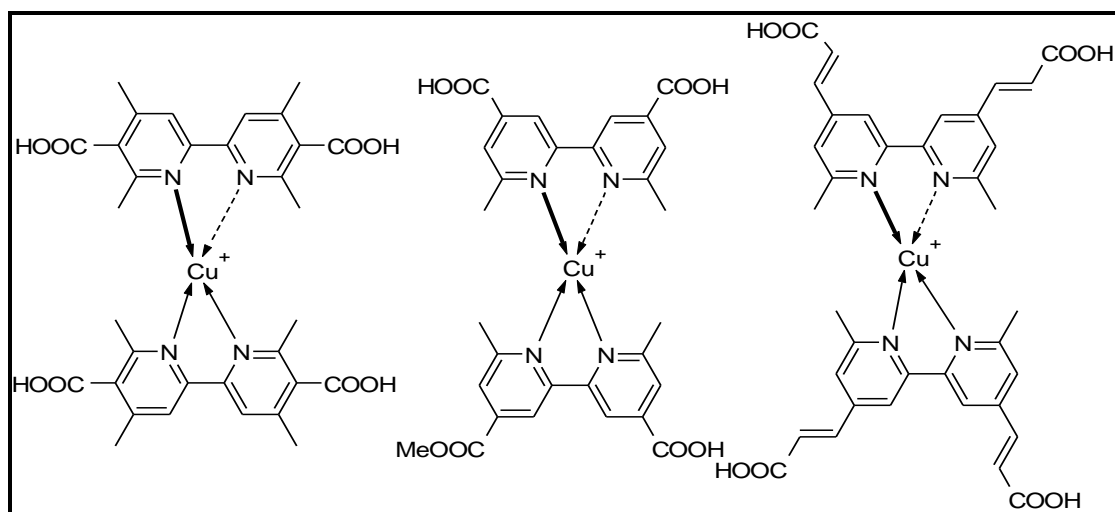
Σχήμα 19: Σύμπλοκα χρωστικές της Pt(II)

Πιο πρόσφατα, συντέθηκαν και οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Pt(II) με εφαρμογή σε DSSC. Οι αποδόσεις των παραπάνω συμπλόκων κυμαίνονται μεταξύ του 1.7 – 4.6% (με εκείνη του N719 να είναι της τάξεως του 7.6%)³⁷.



Σχήμα 20: Οργανομεταλλικές χρωστικές της Pt(II)

Μεταξύ άλλων πρόσφατα, τα σύμπλοκα του Cu(I) έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων διεθνώς και έχουν αρχίσει να μελετώνται συστηματικά. Ο κύριος λόγος σχετίζεται με το γεγονός ότι τα σύμπλοκα του χαλκού(I) έχουν παρεμφερείς ηλεκτροχημικές και φωτοφυσικές ιδιότητες με εκείνα του Ru(II), αν και αποτελεί στοιχείο της πρώτης περιόδου του περιοδικού πίνακα ενώ επίσης είναι και πολύ πιο φθηνότερο μέταλλο. Τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων του Cu(I) είναι αυτά που φαίνονται στο Σχήμα 21³⁸, αν και πλέον έχουν συντεθεί και μελετηθεί πιο αποδοτικά σύμπλοκα. Περισσότερα για τις χρωστικές του Cu(I) θα αναπτυχθούν στα επόμενα κεφάλαια της παρούσας εργασίας.



Σχήμα 21: Οι πρώτες χρωστικές του Cu(I)

3. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ Cu(I) – Ru(II)

Όπως θα έχει ήδη γίνει κατανοητό, όλες οι έρευνες έχουν κινηθεί γύρω από το Ru(II) και τα συμπλόκά του, ιδιαίτερα εκείνα με υποκαταστάτες δι- και πολυ-πυριδίνες. Η ευρεία μελέτη του Ru(II) στηρίζεται κυρίως στις μεγάλες αποδόσεις που προσφέρει (μεγαλύτερη του 10% για τα N3 και N719), στις ιδανικές ιδιότητες των συμπλόκων του που καλύπτουν τις προϋποθέσεις που αναπτύχθηκαν παραπάνω, στη σταθερότητα των οξειδωτικών καταστάσεων του (Ru(II)/ Ru(III)) και άλλα.

Παρά τα ιδανικά χαρακτηριστικά των συμπλόκων του Ru(II), που θα μπορούσαν να του προσφέρουν μόνιμη χρήση στην τεχνολογία των DSSCs, το Ru(II) παρουσιάζει δύο σημαντικά μειονεκτήματα που καθιστούν τη εφαρμογή του σε βιομηχανικό επίπεδο εξαιρετικά δύσκολη. Πρώτον, το Ru αποτελεί ένα από τα πιο ακριβά μέταλλα με τιμή που αγγίζει τα 85\$/oz (σύμφωνα με την InvestmentMine για τις 8/7/2013), και δεύτερον, έχει μικρή φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης με περιεκτικότητα μόλις 1 ppb. Τα στοιχεία αυτά, έχουν οδηγήσει τους επιστήμονες στην έρευνα για χρωστικές που να βασίζονται σε ένα μέταλλο το οποίο να είναι σχετικά φθηνότερο, αλλά πάνω από όλα να έχει μεγαλύτερη αφθονία στο φλοιό της Γης.

Θεωρητικά, τα χαρακτηριστικά αυτά τα διαθέτει ο Cu(I), ο οποίος συνδυάζει και μία σχετική ομοιότητα των ομοληπτικών συμπλόκων του ($[CuL_2]^+$, L= 2,2'-bpy ή 1,10-phenanthroline (phen)) με τα πρωτότυπα του Ru(II) ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$)⁹. Είναι πολύ πιο φθινό μέταλλο με κόστος περίπου 3,09\$/lb (σύμφωνα με την InvestmentMine για τις 5/7/2013) και με αρκετά μεγαλύτερη φυσική αφθονία, με περιεκτικότητα 68,000 ppb στο φλοιό της Γης, επομένως η χρήση του ενδείκνυται.

Στο σημείο αυτό, κρίνεται σκόπιμη μία σύγκριση των δύο μετάλλων σε ιδιότητες και χαρακτηριστικά που αφορούν άμεσα την τεχνολογία και τη βέλτιστη λειτουργία των Φωτοηλεκτροχημικών οργανικών – ανόργανων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs).

Τα συμπλόκα του Ru(II) με υποκαταστάτες πολυπυριδίνες προσφέρουν πολλά ιδανικά χαρακτηριστικά για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας όπως είναι:

- απορρόφηση στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μέσω της διέγερσης MLCT
- αντιστρεπτό οξειδοαναγωγικό σύστημα Ru(II)/ Ru(III)
- διεργεμένη κατάσταση με μεγάλο χρόνο ζωής με εκπομπή στο ορατό
- εύχρηστες ιδιότητες που μπορούν να τροποποιηθούν με τη χρήση διαφορετικών υποκαταστατών
- σύμπλοκα σταθερά στις συνήθεις συνθήκες

Τα πολυπυρίδιλο σύμπλοκα του Cu(I) εμφανίζουν παρεμφερείς ηλεκτροχημικές, συνθετικές και φωτοχημικές ιδιότητες για εφαρμογή στη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας, παράλληλα με τη μεγάλη εφαρμογή που μπορούν να βρουν σε εφαρμογές όπως είναι οι φωτοδιόδοι, κυψέλες εκπομπής φωτός κ.α. Γενικότερα, τα πολυπυρίδιλο σύμπλοκα του Cu(I) διαφέρουν από άλλα οξειδοαναγωγικά σύμπλοκα της πρώτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης καθώς εμφανίζουν διεργεμένη κατάσταση με μεγάλο χρόνο ζωής που εμφανίζει συχνά εκπομπή. Η συμπεριφορά αυτή, οφείλεται καθαρά στην συμπληρωμένη d^{10} υποστιβάδα του Cu(I) η οποία αποτρέπει την γρήγορη και χωρίς εκπομπή αποδιέργηση της MLCT διεργεμένης κατάστασης μέσω μίας διεγερμένης κατάστασης με κέντρο το μέταλλο (η οποία στα υπόλοιπα μέταλλα είναι περίπου της ίδιας ενέργειας).

Κατά την οξειδωση του Cu(I) προς Cu(II), η γεωμετρία του συμπλόκου αλλάζει από τετραεδρική σε επίπεδη τετραγωνική. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί και κατά την διέργηση MLCT στην οποία το μέταλλο έχει οξειδωθεί και ο υποκαταστάτης έχει αναχθεί. Εάν, παρεμποδιστεί αυτή η στερεοχημική αλλαγή, τότε μειώνονται οι χρόνοι μεταφοράς ηλεκτρονίων και η πολύ γρήγορη και χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας αποδιέγερση³⁹.

Όσον αφορά στην ύπαρξη των αγκυρωτικών ομάδων, έχει διαπιστωθεί ότι και στα σύμπλοκα του Cu(I), καλύτερη εφαρμογή έχουν οι καρβοξυλικές ομάδες οι οποίες βρίσκονται στις θέσεις 4 και 4' της διπυριδίνης.

Μέχρι τώρα όμως, οι αποδόσεις των κυψελίδων με τέτοιους φωτοευαίσθητοποιητές είναι ιδιαίτερα χαμηλές, συνήθως 3-4 φορές χαμηλότερη από εκείνες των καλύτερων συμπλόκων του Ru(II), (για παράδειγμα το σύμπλοκο $[Cu(dmdcbpy)_2]^+$, όπου $dmdcbpy=6,6'$ -διμεθυλο-4,4'-δικαβροξυ-2,2'-διπυριδίνη,

έχει απόδοση 1,9%^{10b, 38b}. Παρόλα αυτά, η αφθονία και το χαμηλό κόστος του χαλκού συνηγορούν θετικά υπέρ της μελέτης του.

Σημαντικό είναι να αναφερθούν τρία ακόμα χαρακτηριστικά των συμπλόκων του χαλκού που βρίσκουν εφαρμογή στο συγκεκριμένο πεδίο. Αρχικά, μπορεί να ελεγχθεί η απορρόφηση της χρωστικής και να δοθεί μεγαλύτερη ώθηση στην έγχυση των ηλεκτρονίων με τη χρήση ετεροληπτικών συμπλόκων. Επίσης μπορούν να συντεθούν ουδέτερα ή ανιοντικά σύμπλοκα του Cu(I), όμοια με εκείνα του Ru(II) που εμφανίζουν μεγάλες αποδόσεις. Πιθανώς, το φορτίο του ευαισθητοποιητή μπορεί να εμφανίζει μεγάλη επίδραση στην κινητική των ηλεκτρονίων κατά την έγχυση. Τέλος, μπορεί να αυξηθεί η απορρόφηση των συμπλόκων προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Τα σύμπλοκα του Cu(I) εμφανίζουν μικρότερες σταθερές μοριακής απορρόφησης από τα αντίστοιχα του Ru(II) και έτσι η απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από τα σύμπλοκα του Cu(I) μπορούν να δώσουν μεγαλύτερες αποδόσεις³⁹.

4. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΤΟΥ Cu(I)

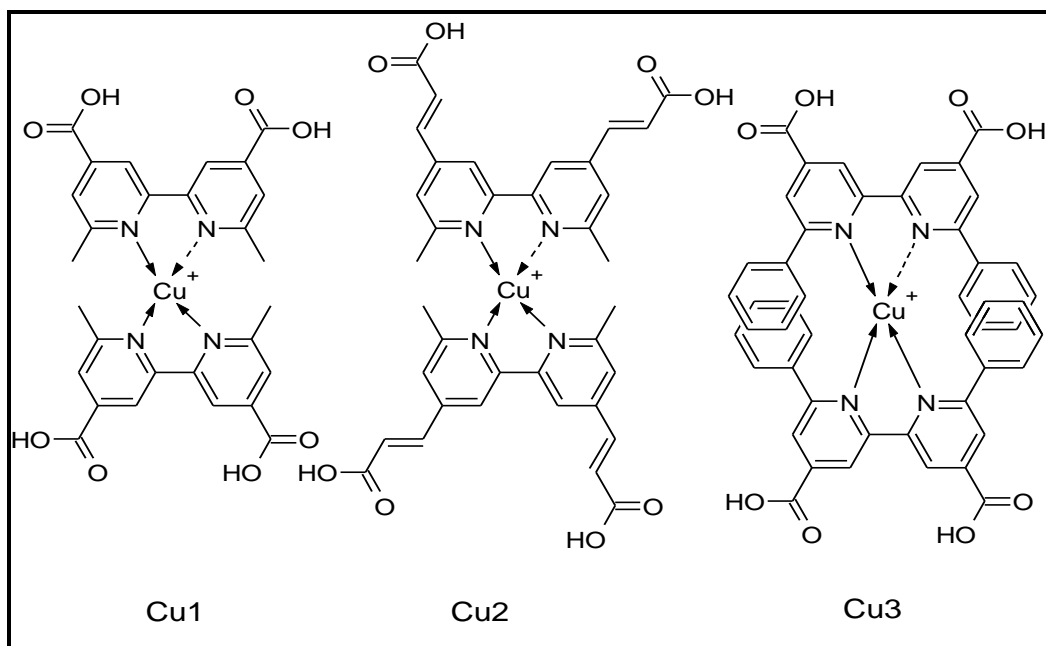
Ένας μεγάλος αριθμός συμπλόκων του Cu(I) έχουν συντεθεί και μελετηθεί με σκοπό την εφαρμογή τους σε κυψελίδες τύπου Grätzel λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά που. Τα σύμπλοκα αυτά έχουν ως βασικό κορμό τον Cu(I) και συνήθως ο ένας υποκαταστάτης είναι ένα μόριο διπυριδίνης ή πολυπυριδίνης.

Οι χρωστικές του Cu(I) μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες,

- I. Τα ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I),
- II. Τα ετεροληπτικά σύμπλοκα, τα οποία μπορούν να χωριστούν σε δύο υποκατηγορίες,
 - A. σε εκείνα που συντίθενται εν τω γεννάσθαι (in situ)
 - B. τα απομονώσιμα σύμπλοκα

4.1 Ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)

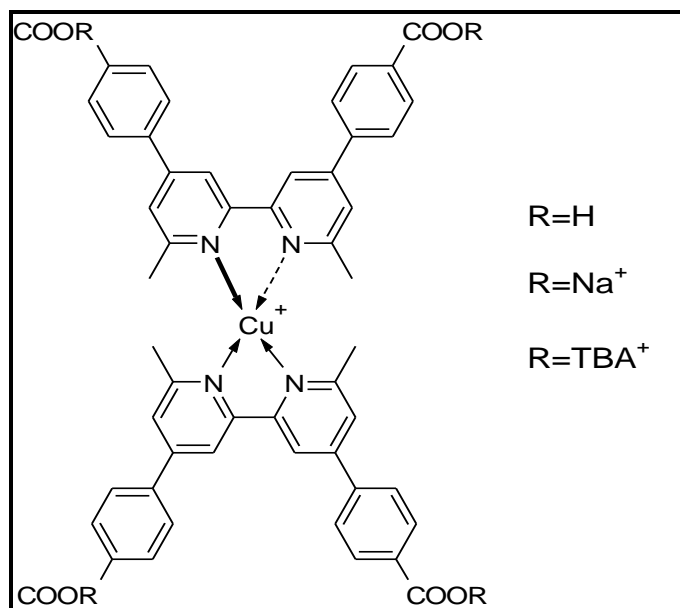
Χαρακτηριστικό παράδειγμα της κατηγορίας αυτής αποτελεί η σύνθεση τριών ομοληπτικών συμπλόκων του Cu(I), από τους Hernandez, Constable, Housecroft και συνεργάτες.^{10b, 40} Ως υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν η (6,6'-μεθυλο),(4,4'-καρβοξυ)-2,2'διπυριδίνη και μια αντίστοιχη διπυριδίνη με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα (-CH=CH-COOH) στις θέσεις 4,4', αλλά και η (6,6'-φαίνυλο),(4,4'-καρβοξυ)-2,2'διπυριδίνη (Σχήμα 23). Αρχικός σκοπός τους ήταν η στερεοχημική παρεμπόδιση τη διεγερμένης κατάστασης του συμπλόκου (οξειδωση) όπου λαμβάνει χώρα αλλαγή της γεωμετρίας από τετραεδρική σε επίπεδη τετραγωνική. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση των μεθυλομάδων (είτε των φαίνυλο) στις θέσεις 6,6' επιφέροντας αύξηση της σταθερότητας σε αεροβικές συνθήκες. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν οι δύο υποκαταστάτες με τον ίδιο κορμό άλλα με διαφορετικού μεγέθους ανθρακική αλυσίδα στη θέση 4,4' προς μελέτη των βαθυχρωμικών ιδιοτήτων και της ικανότητας έγχυσης για τα σύμπλοκα Cu1 και Cu2, τα οποία εμφανίζονται στο Σχήμα 22.



Σχήμα 22: Ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)

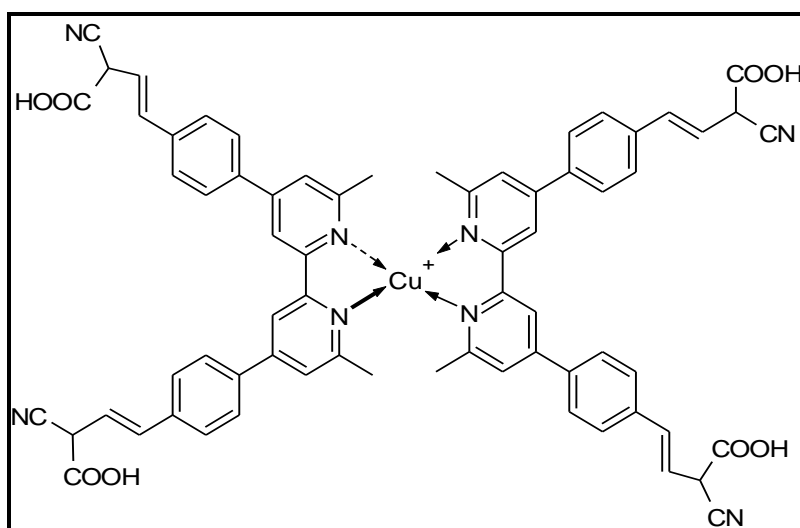
Και τα δύο επιτεύχθηκαν, καθώς και το μεταλλικό κέντρο ήταν αρκετά προστατευμένο αλλά και τα μέγιστα IPCE για τις δύο ενώσεις ήταν 39% και 50% αντίστοιχα, αποδεικνύοντας ότι το δεύτερο είχε καλύτερη έγχυση ηλεκτρονίων λόγω της αύξησης της συζυγίας του. Παρόλα αυτά όμως, οι αποδόσεις ήταν εξαιρετικά μικρές συγκρινόμενες με εκείνες του N719. Για τις ενώσεις του Cu(I) ήταν 1,9 και 2,35% αντίστοιχα, ενώ του N719 9,7%^{10b, 40}. Αντίθετα, το σύμπλοκο με τη φαινυλο- παρεμποδισμένη διπυριδίνη, εμφάνισε τη χαμηλότερη απόδοση, πιθανώς λόγω χαμηλότερης απορρόφησης από τον ημιαγωγό.

Σε ανάλογο μοτίβο κινήθηκαν F. Melchiorre και οι συνεργάτες, οι οποίοι συνέθεσαν ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) της μορφής που φαίνεται στο Σχήμα 23. Στα σύμπλοκα αυτά παραμένει η μεθυλική ομάδα στις θέσεις 6 και 6' ως στερεοχημική παρεμπόδιση, ενώ προστίθεται μια βενζολική ομάδα στις θέσεις 4 και 4', ανάμεσα στην καρβοξυλική ομάδα και στην διπυριδίνη. Με τον τρόπο αυτό επιτεύχθηκε αύξηση της γραμμομοριακής αποροφητικότητας των χρωστικών κατά έναν παράγοντα 1.6 σε σχέση με το χαρακτηριστικό σύμπλοκο με την (6,6'-μεθυλο),(4,4'-καρβοξυ)-2,2'διπυριδίνη – (Cu1)⁴¹. Συνολικά, τόσο το σύμπλοκο όπου R=H, όσο και στο ανάλογο με – Bu₄N⁺ (TBA⁺) έχουμε καλύτερες αποδόσεις από εκείνες του συμπλόκου Cu1^{10b}.



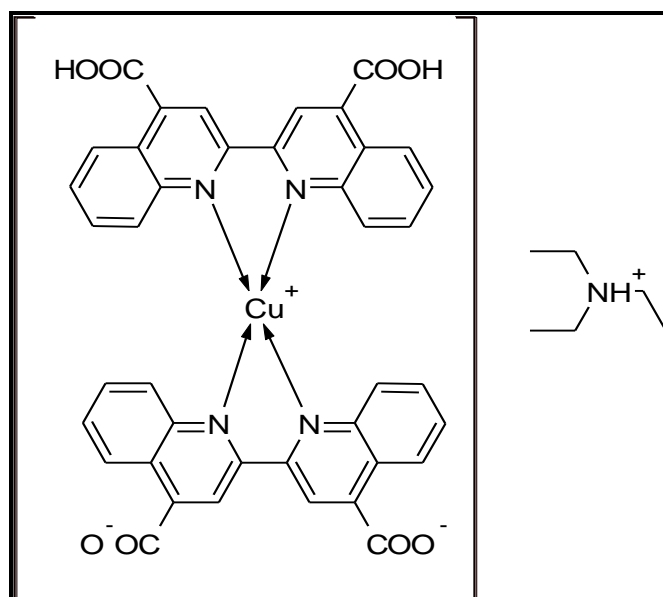
Σχήμα 23: Χρωστική του Cu(I) με αυξημένη απορροφητικότητα

Όμοια με τα παραπάνω, συντέθηκε το σύμπλοκο του Cu(I) (Σχήμα 24), το οποίο είναι σταθερό στον αέρα και το σύστημα $TiO_2-[Cu^I L_2]$ (L=υποκατεστημένο μόριο διπυριδίνης) αποτέλεσε ένα πολύ καλό μέσο για την αναγωγή του CO_2 . Η σταθερότητα του συμπλόκου πιθανώς να οφείλεται και εδώ στην ύπαρξη μεθυλομάδων στις θέσεις 6,6' της διπυριδίνης, ενώ οι ομάδες κυανίου και του καρβοξυλίου δρουν ως ομάδες πρόσδεσης προσφέροντας μεγάλη σταθερότητα και απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων με μεγαλύτερες αποδόσεις. Το συγκεκριμένο σύμπλοκο δεν διέφερε από τα άλλα, καθώς παρουσίασε διεγερμένη κατάσταση με παρόμοια μικρή διάρκεια ζωή και η απόδοση της κυψελίδας ήταν σαφώς μικρότερη από εκείνη του πρότυπου N719⁴².



Σχήμα 24: Χρωστική-φωτοκαταλύτης Cu(I)

Εκτός από την χρήση υποκαταστατών υποκατεστημένων μορίων διπυριδίνης, πρόσφατα μελετήθηκε και ένα ομοληπτικό σύμπλοκο του Cu(I) με υποκαταστάτη το μόριο της 4,4'-δικαρβόξυ-2,2'-δικινολίνης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 25.



Σχήμα 25: Σύμπλοκο του χαλκού με υποκαταστάτη δικινολίνη

Σύμφωνα με τα δεδομένα, εξαιτίας της μεγαλύτερης συζυγίας που εμφανίζει ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης, το σύμπλοκο εμφανίζει μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης στο ορατό προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (βαθυχρωμικό φαινόμενο) καθώς και κατά πολύ υψηλότερη γραμμομοριακή απορρόφηση, σε σχέση με τα αντίστοιχα ομοληπτικά σύμπλοκα με υποκαταστάτες διπυριδίνης. Παρά τα ενθαρρυντικά χαρακτηριστικά του, αλλά και την ικανοποιητική προσρόφησή του στην τιτανία, όλες οι μορφές του συμπλόκου που μελετήθηκαν δεν προσέφεραν αποδόσεις μεγαλύτερες του 0.1%⁴³.

4.2 Ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)

Η σύνθεση και μελέτη των ετεροληπτικών συμπλόκων του χαλκού βασίζεται στη χρήση δύο διαφορετικών υποκαταστατών, ένας εκ των οποίων χρησιμοποιείται για την πρόσδεση του συμπλόκου στο υμένιο (L_{anchor}), ενώ ο δεύτερος αποτελεί βοηθητικό υποκαταστάτη (L_{ancil}). Για τον υποκαταστάτη πρόσδεσης ισχύουν οι προϋποθέσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, ενώ για τον βοηθητικό πρέπει να ισχύουν τα εξής:

- Να έχει μεγάλο συζυγιακό σύστημα
- Να είναι πλούσιος ηλεκτρονικά

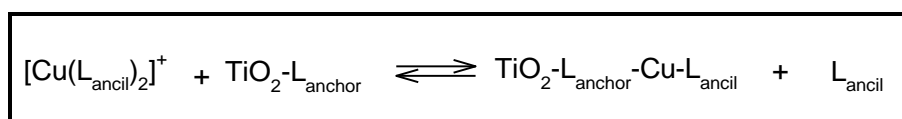
- Να περιέχει ομάδες που να μπορούν να προσφέρουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα (NR₂, OR κτλ)

Η λογική των συμπλόκων αυτών βασίζεται το γεγονός ότι με τη χρήση των παραπάνω βοηθητικών υποκαταστατών (ancillary ligand - L_{ancil}) επιτυγχάνεται αύξηση της απορρόφησης - και του μήκους κύματος της - της χρωστικής. Σημαντικότερο είναι βέβαια η δυνατότητα αναγέννησης του μεταλλικού κέντρου από τον βοηθητικό υποκαταστάτη και εκείνου με τη σειρά του από το οξειδοαναγωγικό σύστημα, δηλαδή πιο γρήγορη αναγέννηση της χρωστικής. Τέλος, με την αύξηση των ανθρακικών ομάδων αυξάνεται και η ανθεκτικότητα του συστήματος στην υγρασία και κατ' επέκταση αυξάνεται ο χρόνος ζωής της κυψελίδας.

Τα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες. Στην πρώτη, ανήκουν τα σύμπλοκα τα οποία συντίθενται *in situ* και μελετάται η δράση τους ως φωτοευαίσθητοποιητών, ενώ στη δεύτερη ανήκουν τα ετεροληπτικά σύμπλοκα τα οποία συντίθενται, απομονώνονται και χαρακτηρίζονται πλήρως και έπειτα μελετάται η ικανότητά τους για ευαίσθητοποίηση του TiO₂. Παρακάτω παρατίθενται πιο αναλυτικά οι παραπάνω κατηγορίες

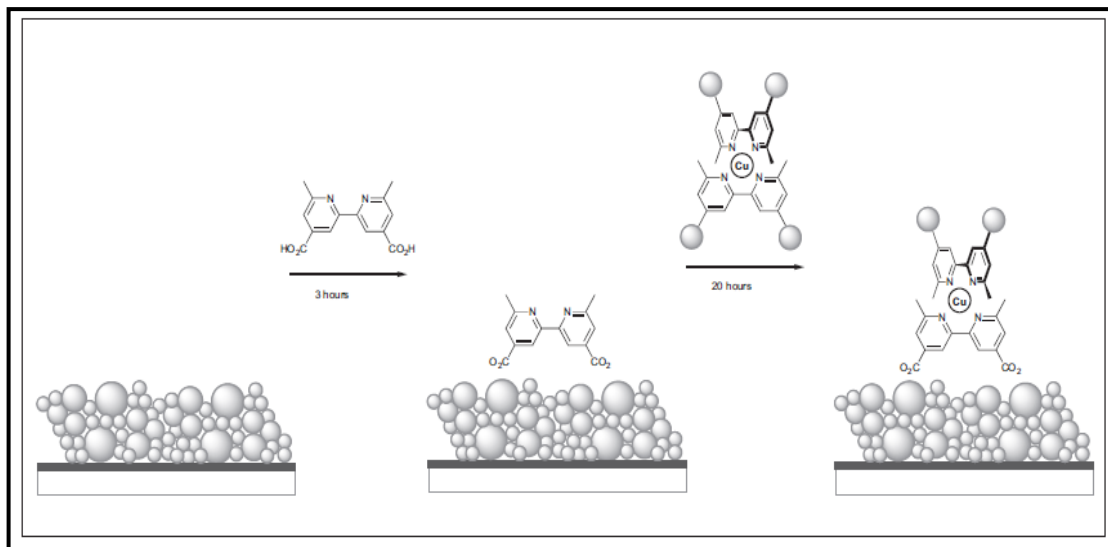
4.2.1 Ετεροληπτικά Σύμπλοκα που παράγονται 'In situ'

Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στην ευκινησία του Cu(I) και στο φαινόμενο της ανταλλαγής υποκαταστατών (ligand exchange). Στη σύνθεση αυτή, χρησιμοποιείται ένα ομοληπτικό σύμπλοκο του Cu(I) με τον βοηθητικό υποκαταστάτη, δηλαδή ένα σύμπλοκο της μορφής [Cu(L_{ancil})₂]⁺ και ένα ισοδύναμο του υποκαταστάτη αγκυροβόλησης (L_{anchor}). Το υμένιο του ημιαγωγού εμβαπτίζεται σε διάλυμα του υποκαταστάτη αγκυροβόλησης (L_{anchor}) για κατάλληλο χρονικό διάστημα, ώστε ο υποκαταστάτης να προσδεθεί στο υμένιο. Το υμένιο έχει πλέον τη μορφή Ti₂O-(L_{anchor}). Το σύστημα αυτό, εμβαπτίζεται σε διάλυμα του ομοληπτικού συμπλόκου για εξίσου ικανοποιητικό χρονικό διάστημα κατά το οποίο υπάρχει η ισορροπία:



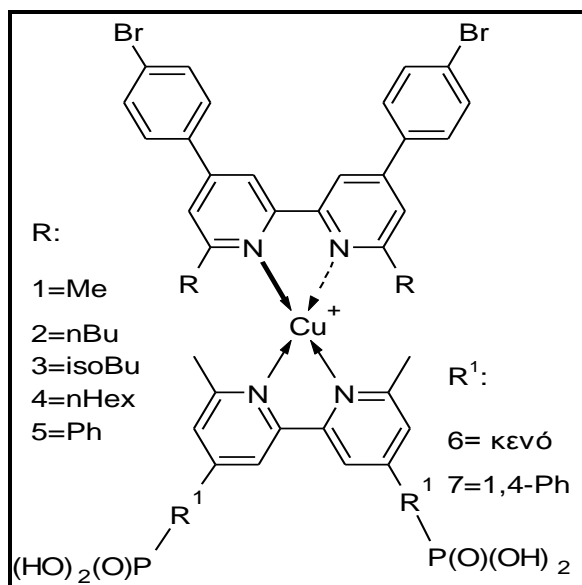
Σχήμα 26: Αντίδραση σύνθεσης ετεροληπτικών συμπλόκων *in situ*

Με την απομάκρυνση του έγχρωμου υμενίου από το διάλυμα, στο διάλυμα έχει απομείνει ελεύθερος ο δεύτερος υποκαταστάτης. Η μέθοδος αυτή, έχει υιοθετηθεί από την ομάδα των Housecroft και Constable^{10b, 44} και έχει προσφέρει υψηλές αποδόσεις, όπως θα φανεί και στα επόμενα παραδείγματα.



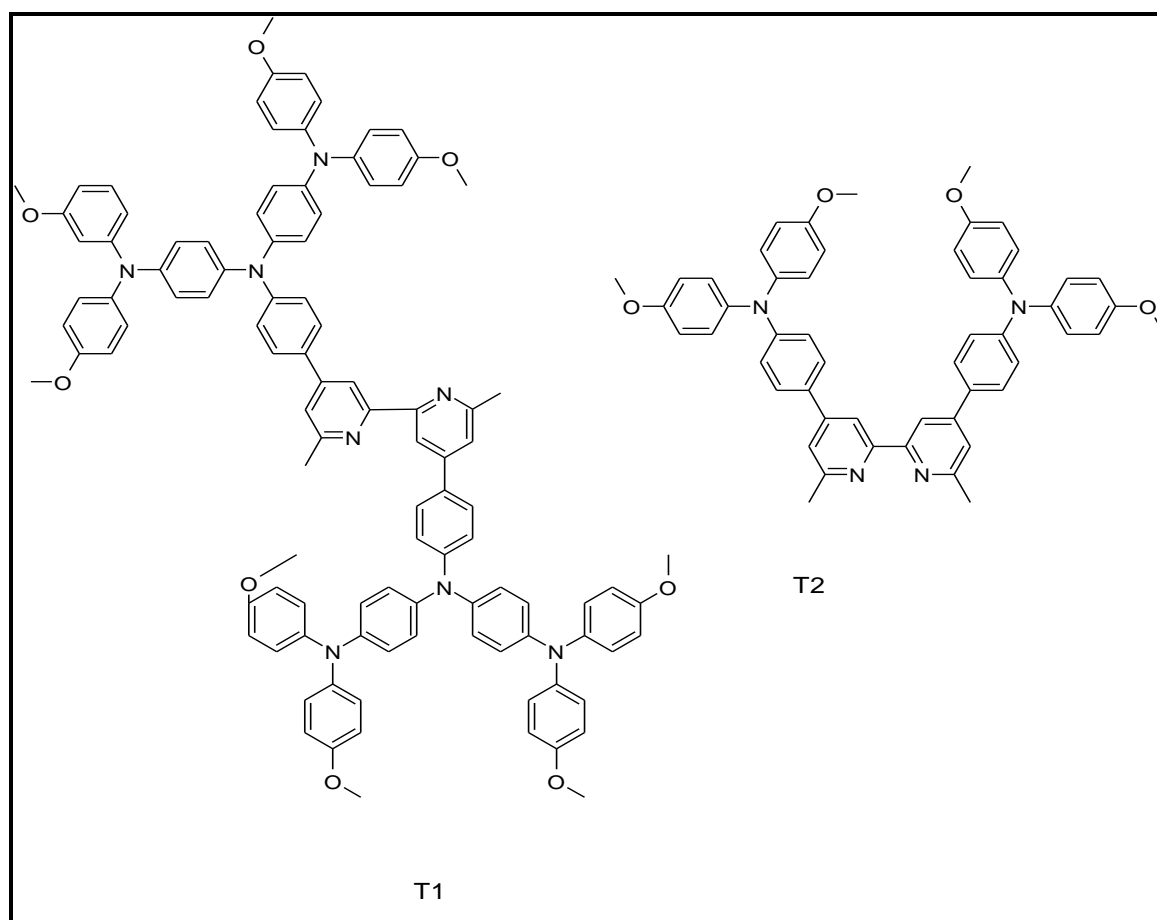
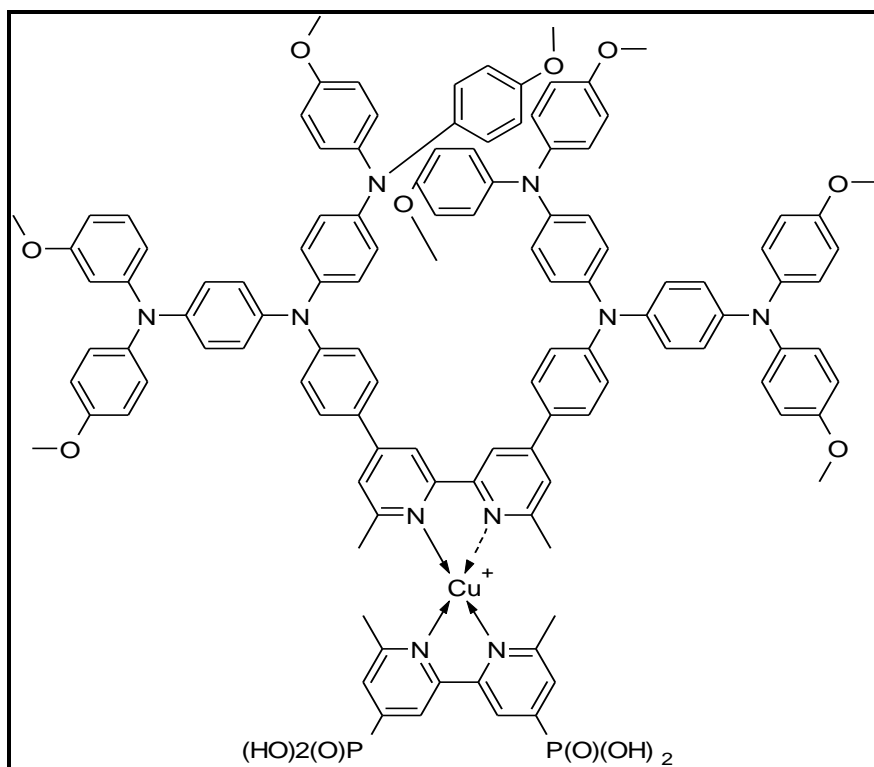
Σχήμα 27: Σχηματική αναπαράσταση in situ σύνθεσης ετεροληπτικού συμπλόκου^{10b}

Βασιζόμενοι σε αυτή την τεχνική, οι Housecroft, Constable και οι συνεργάτες, συνέθεσαν νέα σύμπλοκα χαλκού με διπυριδίνες, αυξάνοντας την παρεμπόδιση στη θέση 6,6' της διπυριδίνης. Τα μόρια που συντέθηκαν έχουν τον γενικό τύπο που φαίνεται στο Σχήμα 28. Ο παρεμποδιστικές ομάδες ήταν – μέθυλο, βούτυλο, ισοβούτυλο, έξιλο και φαίνυλο. Σε όλες τις περιπτώσεις ο χαλκός λαμβάνει μια παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία, εκτός από την τελευταία στην οποία λαμβάνει μια γεωμετρία που τείνει στην επίπεδη εξαιτίας των π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φαίνυλομάδων και των μορίων της διπυριδίνης. Συνολικά, το σύμπλοκο με τις φαίνυλομάδες, εμφάνισε απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος συγκριτικά με τα υπόλοιπα, σχεδόν 100 nm περισσότερο. Όσον αφορά στην απόδοση μετατροπής της ηλιακής σε ηλεκτρική των κυψελίδων, παρατηρήθηκε ότι αυξάνεται σύμφωνα με δύο παράγοντες. Αρχικά, με την προσθήκη μιας αρωματικής ομάδας μεταξύ της ομάδας πρόσδεσης και της διπυριδίνης και δεύτερον με την αύξηση της παρεμπόδισης στις θέσεις 6,6'. Τη μεγαλύτερη απόδοση εμφάνισε το σύμπλοκο $[\text{Cu}(3)(7)]^+$ με $\eta=2,43\%$ και το $[\text{Cu}(5)(7)]^+$ με $\eta=2,89\%$, σε σχέση με το N719 για το οποίο $\eta=5,96\%$ ^{44b}.



Σχήμα 28: Σύμπλοκα του Cu(I) με διάφορες ομάδες παρεμπόδισης και πρόσδεσης

Για την μελέτη της δραστηριότητας των ηλεκτρονικά πλούσιων βοηθητικών υποκαταστατών, οι Constable, Housecroft και συνεργάτες, συνέθεσαν δύο υποκαταστάτες με πρώτης και δεύτερης γενιάς δενδριμερή μεταφοράς οπών (hole transport dendrons). Οι υποκαταστάτες T1 και T2 χρησιμοποιήθηκαν ως βοηθητικοί υποκαταστάτες σε ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I). Τα σύμπλοκα αυτά συντέθηκαν *in situ*, σύμφωνα με το Σχήμα 29. Ως υποκαταστάτες πρόσδεσης χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις διπυριδίνης με καρβοξυλική ομάδα, φωσφορική ομάδα, και *p*-βενζοϊκή ομάδα. Η μέγιστη απόδοση που παρατηρήθηκε ήταν για την ένωση με τον υποκαταστάτη T1 και φωσφορική ομάδα για πρόσδεση, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο ($\eta=3,77\%$, N719 $\eta=10,93\%$)^{44c}.



Σχήμα 29: Σύμπλοκο του $\text{Cu}(\text{I})$ με δεύτερης γενιάς δενδριμερή μεταφοράς οπών (επάνω) και υποκαταστάτες πρώτης και δεύτερης γενιάς (κάτω αριστερά και δεξιά κάτω αντίστοιχα)

Αναστάσιος Σ. Πέππας

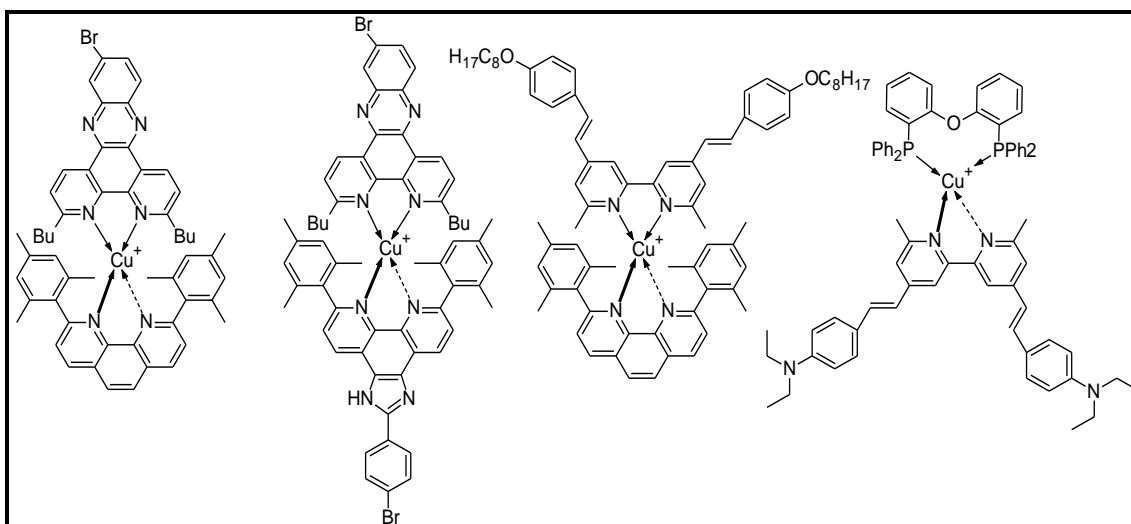
4.2.2 Απομονώσιμα ετεροληπτικά σύμπλοκα

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύμπλοκα τα οποία συντίθενται, απομονώνονται και μελετώνται ως ετεροληπτικά και εν συνεχεία χρησιμοποιούνται ως ευαισθητοποιητές. Η σύνθεση των συμπλόκων αυτών αποτελεί ιδιαίτερα δύσκολη διαδικασία, καθώς ο Cu(I) δημιουργεί ευκίνητα σύμπλοκα λόγω της $3d^{10}$ ηλεκτρονιακής απεικόνισης και της απουσίας ενέργειας σταθεροποίησης πεδίου υποκαταστατών², κάτι που σημαίνει ότι σε διάλυμα μπορούν να υπάρξουν όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί. Δηλαδή, για ένα ετεροληπτικό σύμπλοκο της μορφής $[Cu(L_1)(L_2)]PF_6$, σε διάλυμα υπάρχουν και τα δύο ομοληπτικά σύμπλοκα $[Cu(L_2)_2]PF_6$ και $[Cu(L_1)_2]PF_6$.

Το 1997, οι Schmittel και Ganz⁴⁵, μέσω μελετών NMR και VT-NMR, απέδειξαν πως καθαρά ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) μπορούν να συντεθούν όταν ο ένας από τους δύο υποκαταστάτες είναι τόσο στερεοχημικά παρεμποδισμένος ώστε να μην ευνοείται η σύνθεση του ομοληπτικού του συμπλόκου. Στην προκείμενη περίπτωση η ισορροπία της συνθετικής πορείας μετατοπίζεται προς το καθαρό ετεροληπτικό σύμπλοκο⁴⁵.

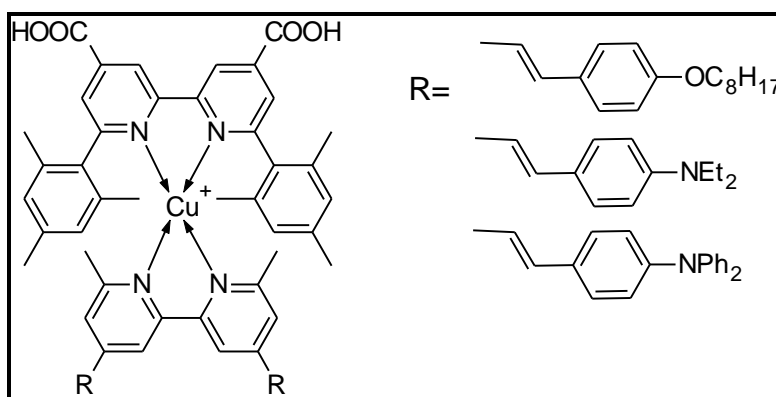
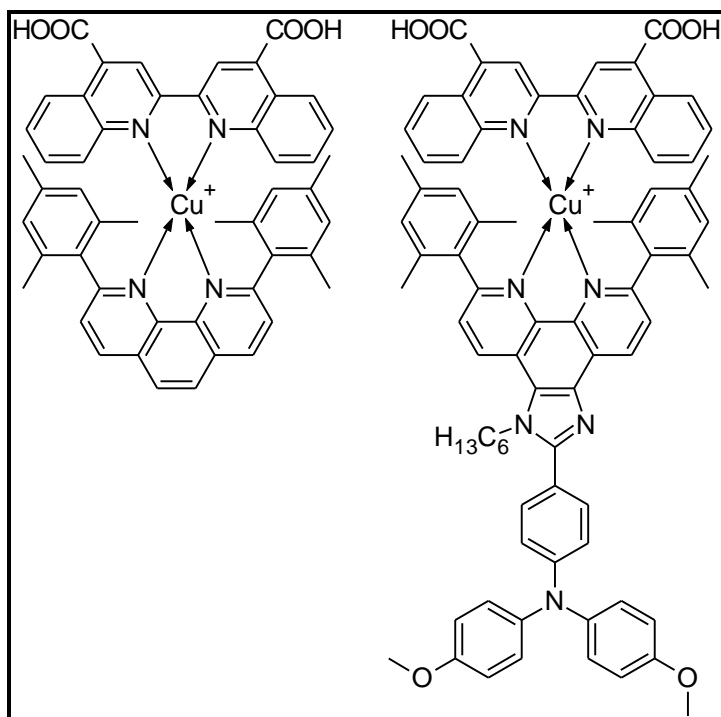
Τα συμπεράσματα των Schmittel και Ganz, εκμεταλλεύτηκε ο Odobel και η ομάδα του προς την σύνθεση καθαρών ετεροληπτικών συμπλόκων του χαλκού (I) τόσο για τις φωτοφυσικές τους ιδιότητες⁴⁶ όσο και για την άμεση εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel⁴⁷.

Για τις φωτοφυσικές ιδιότητές τους μελετήθηκαν πληθώρα ετεροληπτικών συμπλόκων τα οποία συντέθηκαν σε αξιόλογες αποδόσεις (>70%) και μελετήθηκαν. Μερικά από αυτά παρατίθενται στο Σχήμα 30.



Σχήμα 30: Απομονωμένα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες

Τα σύμπλοκα της ομάδας αυτής, με άμεση εφαρμογή στις ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel, συντέθηκαν με ανάλογο τρόπο με τα παραπάνω σύμπλοκα με την χρήση τόσο φαινανθρολινών όσο και διπυριδινών. Στην πρώτη περίπτωση, ως υποκαταστάτης πρόσδεσης χρησιμοποιήθηκε η 4,4'-δικαρβοξυ-2,2'-δικινολίνη και παρεμποδισμένες φαινανθρολίνες ως βοηθητικοί υποκαταστάτες. Στην δεύτερη περίπτωση ως υποκαταστάτης χρησιμοποιήθηκε η 6,6'-διμεσιτυλ-4,4'-καρβοξυ-διπυριδίνη και υποκατεστημένες διπυριδίνες ως βοηθητικοί υποκαταστάτες. Σε όλες τις περιπτώσεις οι αποδόσεις ήταν εξαιρετικά υψηλές (>75%) και απομονώθηκε καθαρό προϊόν σε θερμοκρασία δωματίου. Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες κυμαίνονται από 2600 – 14000 (M⁻¹cm⁻¹), ενώ οι ολικές αποδόσεις μετατροπής ηλιακής σε ηλεκτρική ενέργεια, κυμαίνονται από 0,2 – 4,77%⁴⁷.



Σχήμα 31: Ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με εφαρμογή σε DSSCs

Αν και οι ολικές τους αποδόσεις δεν αγγίζουν τις υψηλές αποδόσεις των ευαισθητοποιητών του Ru(II), η συνεχής έρευνα στα σύμπλοκα του Cu(I)- τόσο στα ομοληπτικά, όσο και στα ετεροληπτικά- αυξάνουν συνεχώς τις αποδόσεις και για το λόγο αυτό, το πεδίο αυτό της έρευνας συνεχίζει να αυξάνει ραγδαία και να εισέρχονται σε αυτό όλο και περισσότερες ερευνητικές ομάδες.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Αντιδραστήρια

Τα αρχικά αντιδραστήρια για τις συνθέσεις των συμπλόκων του Cu(I) και των υποκαταστατών, αγοράστηκαν από τις εταιρίες που αναγράφονται σε παρένθεση δίπλα στην ονομασία των αντιδραστηρίων: εξαφθοροφωσφορικό οξύ (Alfa Aesar), οξειδίο του χαλκού (Alfa Aesar), πεντοξειδίο του φωσφόρου (Fluka), ισατίνη (CarloEbra), 2-ακετυλο-πυριδίνη (Fluka).

Σε όλα τα αντιδραστήρια έγινε έλεγχος για την καθαρότητά τους με φασματοσκοπικές τεχνικές FT-IR ή $^1\text{H-NMR}$ πριν χρησιμοποιηθούν. Οι οργανικοί υποκαταστάτες L-COOK = το μετά καλίου άλας της 2,2'-πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνης, L-COOH = 2,2'-πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνη, και L-COOMe = ο μεθυλικός εστέρας της 2,2'-πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνης παρασκευάστηκαν με ελάχιστες τροποποιήσεις από τις δημοσιευμένες συνθέσεις τους, ενώ εξετάστηκαν για την καθαρότητά τους με φασματοχημικές τεχνικές.⁴⁸

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας (Aldrich, Fluka, Merck), οι οποίοι ξηράθηκαν και απαερώθηκαν πριν από την αντίδραση. Το ακετονιτρίλιο (MeCN) και το διχλωρομεθάνιο (DCM) που χρησιμοποιήθηκαν στις συνθέσεις ξηράθηκαν με ανάδευση για 24 h παρουσία P_2O_5 , η ακετόνη (Me_2CO) υπεράνω K_2CO_3 , η μεθανόλη (MeOH) και ο δι-αιθυλαιθέρας (Et_2O) αναδεύτηκαν για τουλάχιστον 2 ημέρες υπεράνω ξηρού MgSO_4 και το διμεθυλοσουλφοξειδίο (DMSO) ξηράθηκε για 24 h παρουσία μοριακών κοσκίνων 4 Å. Όλοι οι διαλύτες μετά την προξήρανση αποστάχθηκαν και απαερώθηκαν (τεχνική rump-thaw, 3 φορές). Στην περίπτωση του DMSO αυτό απαερώθηκε ή με διαβίβαση Ar για 15 min πριν την χρήση. Οι διαλύτες φυλάσσονται υπό αργό σε φιάλες Schlenk παρουσία μοριακών κόσκινων 4 Å (3 Å για την περίπτωση της μεθανόλης). Το αέριο αργό που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Messer καθαρότητας 99.9 %. Όλοι οι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ξηραθεί σε κλίβανο και με P_2O_5 υπό κενό και ήταν αποθηκευμένοι σε ξηραντήρα κενού. Οι συνθέσεις όλων των συμπλόκων έγιναν υπό αδρανείς συνθήκες, χρησιμοποιώντας τεχνικές τύπου Schlenk.

5.2 Όργανα και συσκευές μετρήσεως

Τα φάσματα (FT-IR) καταγράφηκαν ως διαπερατότητα επί τοις εκατό (T %) συναρτήσει του κυματαριθμού σε φασματοφωτόμετρο IRAffinity-1, SHIMADZU, στην περιοχή $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ με τη χρήση δισκίων ξηρού βρωμιδίου του καλίου (KBr,) (Aldrich, FT-IR καθαρότητας).

Τα φάσματα (micro-Raman) ελήφθησαν σε φασματόμετρο Renishaw in Via Reflex εφοδιασμένο με εστιακό μικροσκόπιο χρησιμοποιώντας laser ιόντων Ar^+ (514.5 nm) και laser διόδου στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου (NIR) ($\lambda = 785 \text{ nm}$) ως πηγές διέγερσης.

Τα φάσματα NMR ($^1\text{H-NMR}$) ελήφθησαν σε φασματόμετρο Varian 300 MHz ή 200 MHz (αναγράφεται σε κάθε περίπτωση) στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K). Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν CD_3CN καθαρότητας 99,8 %, CDOD_3 καθαρότητας 99,8 %, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ καθαρότητας 99,8 %, CDCl_3 99,8 % και $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 99.8 %. Όλοι οι δευτεριωμένοι διαλύτες αποθηκεύτηκαν σε φιάλες Schlenk υπό Ar και μοριακά κόσκινα 4 \AA ή 3 \AA ανάλογα, εκτός από την ακετόνη η οποία χρησιμοποιήθηκε με τη μορφή γυάλινης αμπούλας των 0.75 ml.

Τα φάσματα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο CARY 3E σε διάφορους οργανικούς διαλύτες, (βλ. συζήτηση-αποτελέσματα). Η ικανότητα σάρωσης του οργάνου είναι σε μήκος κύματος από 200 - 900 nm σε κυψελίδες χαλαζία οπτικής διαδρομής 1 cm.

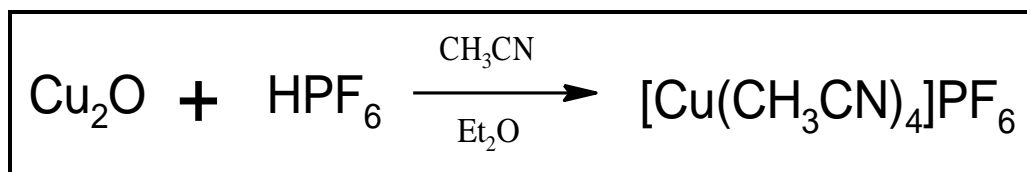
Οι ζυγίσεις έγιναν σε ζυγό KERN 275 ακρίβειας τριών δεκαδικών ψηφίων ενώ για τη διαλυτοποίηση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε και η συσκευή υπερήχων τύπου BRANSON 1210.

Όλα τα γυάλινα σκεύη πριν από κάθε χρήση ξηράθηκαν με θέρμανση υπό κενό (flame drying).

5.3 Συνθετικές πορείες

5.3.1 Αρχικά αντιδραστήρια

5.3.1.1 Πρόδρομο σύμπλοκο χαλκού $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$

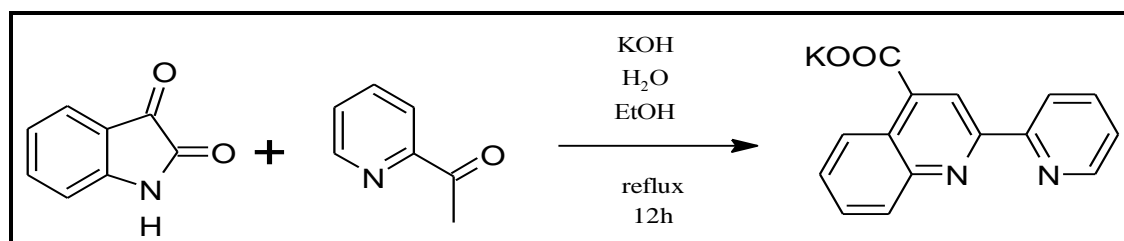


Σχήμα 32: Αντίδραση σύνθεσης του πρόδρομου συμπλόκου του Cu(I)

Η σύνθεση του πρόδρομου συμπλόκου του Cu(I), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο που έχει δημιουργηθεί από το εργαστήριό μας⁴⁹.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)): 2930 (s), 1624 (w), 1418 (w), 1290 (s), 1203 (s), 1153 (s), 834 (vs), 562 (s). **¹H-NMR**: [CD_3CN , 300 MHz, 298K]: δ (ppm)= 1.95 (s, 12H),

5.3.1.2 Οργανικός υποκαταστάτης L-COOK, το μετά καλίου άλας της 2,2'-πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνης



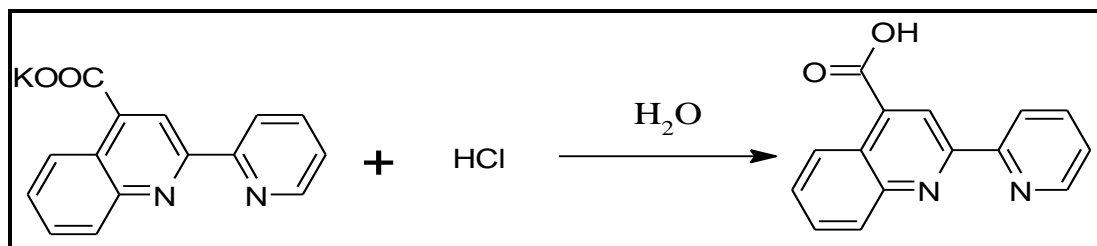
Σχήμα 33: Αντίδραση σύνθεσης του L-COOK

5.015 g (34.08 mmol) ισατίνης διαλύονται σε 26 mL υδατικού διαλύματος KOH, 33 %, με έντονη ανάδευση. Στο διαυγές πορτοκαλόχρωμο διάλυμα προστίθενται 4.0 mL (d = 1.08 g/ mL, 4.32 g, 35.08 mmol) 2-ακετυλο-πυριδίνης και 26 mL αιθανόλης. Το προκύπτον διάλυμα θερμαίνεται υπό αναρροή για 12 h και στη συνέχεια, αφήνεται χωρίς ψυκτήρα μέχρι να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα της αιθανόλης. Με τη ψύξη του ερυθρωπού διαλύματος, αρχίζει η κρυστάλλωση του μετά καλίου άλατος του υποκαταστάτη L-COOK. Το προϊόν διηθείται, εκπλένεται με ακετόνη μέχρι αποχρωματισμού των διηθημάτων, και μετά με διαιθυλ-αιθέρα (2 φορές). Στα υδατικά διηθήματα μειώνεται ο όγκος και το στερεό προϊόν που καταβυθίζεται επεξεργάζεται όπως και παραπάνω. Τα διηθήματά του

επεξεργάζονται όμοια μέχρι να μην υπάρχει άλλο προϊόν. Το τελικό προϊόν ξηραίνεται για 1 βράδυ υπό κενό, 2 μέρες στους 80 °C και για 3 μέρες σε ξηραντήρα κενού με P₂O₅. Απόδοση 8 g (82 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)): 3080 (w), 3048 (w), 1692 (w), 1597 (s), 1577 (s), 1573 (s), 1549 (m), 1506 (w), 1482 (m), 1454 (w), 1438 (m), 1424 (m), 1412(m), 1393 (s), 1368 (w), 1323 (m), 1279 (w), 1247 (w), 1159 (m), 1146 (m), 1137 (m), 1098 (m), 1075 (m), 1051 (m), 1003 (m), 897(w), 820 (m), 793 (s), 771 (s), 757 (s), 740 (s), 656 (m), 548 (w), 509 (w). **¹H-NMR**: [CD₃OD, 300 MHz, 298 K]: δ (ppm)= 8.75 (d, 1H, J = 6 Hz), 8.58-8.55 (m, 2H), 8.44 (d, 1H, J = 9 Hz), 8.17 (d, 1H, J = 9 Hz), 8.01 (td, 1H, J₁=9 Hz, J₂=3 Hz), 7.79 (m, 1H), 7.64 (m, 1H), 7.50 (m, 1H).

5.3.1.3 Οργανικός υποκαταστάτης L-COOH, 2,2'-πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνη

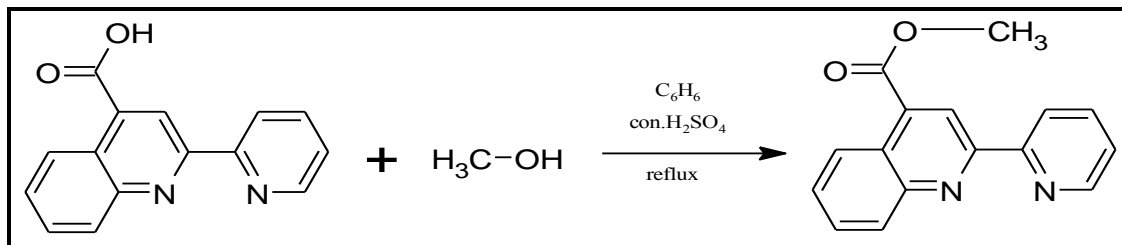


Σχήμα 34: Αντίδραση σύνθεσης του L-COOH

10 g του L-COOK (34.00 mmol) διαλύονται στον ελάχιστο δυνατό όγκο νερού και οξινίζεται με υδατικό διάλυμα HCl 1 M, έως το pH ≤ 4,5. Το λευκό στερεό που καταβυθίζεται διηθείται, εκπλένεται με ακετόνη (3 φορές) και διαιθυλαιθέρα (3 φορές), ξηραίνεται για 1 εβδομάδα με P₂O₅ σε ξηραντήρα κενού και 1 ημέρα στους 80 °C. Απόδοση 5.1 g (60 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)): 3106 (w), 3084 (w), 2427 (m, br), 1875 (w, br), 1700 (s), 1600 (s), 1590 (s), 1571 (m), 1553 (w), 1509 (m), 1481 (s), 1453 (m), 1443 (s), 1413 (w), 1383 (m), 1342 (s), 1290 (vs), 1203(s), 1152 (s), 1103 (m), 1089 (s), 1049 (w), 1014 (s), 920 (m), 891 (w), 862 (w), 802(s), 794 (s), 771 (s), 762 (s), 754 (s), 748 (s), 735 (s), 723 (m), 684 (w), 657 (s), 640 (s), 619 (w), 578 (w), 513 (w). **¹H-NMR**: [DMSO-d₆, 300MHz, 298 K]: δ (ppm) = 8.99 (s, 1H), 8.77 (m, 2H), 8.63 (d, 1H, J = 9 Hz), 8.21 (d, 1H, J = 9 Hz), 8.06 (t, 1H, J = 9 Hz), 7.89 (t, 1H, J = 6 Hz), 7.75 (t, 1H, J = 6 Hz), 7.57 (t, 1H, J = 6 Hz).

5.3.1.4 Οργανικός υποκαταστάτης L-COOMe, ο μεθυλεστέρας της 2,2'-πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνης



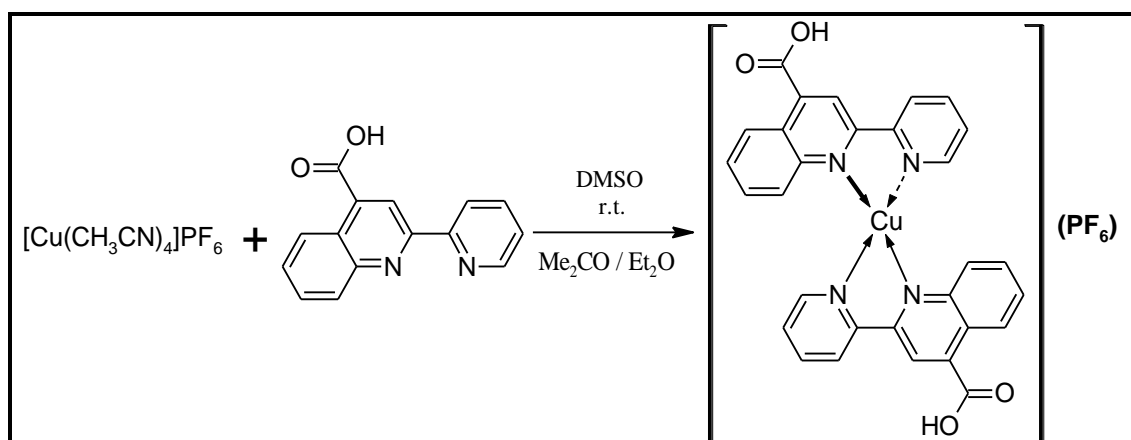
Σχήμα 35: Αντίδραση σύνθεσης του L-COOMe

Σε 70 mL βενζολίου προστίθενται κατά σειρά 4 g (16 mmol) L-COOH, 4.1 g (128 mmol) MeOH και 5 mL π. H₂SO₄ και το διάλυμα βράζεται με αναρροή για 16 ώρες. Το υπόκιτρινο διάλυμα αποχύνεται σε 150 mL νερού και το ομογενές διάλυμα εκχυλίζεται με DCM (3 φορές). Η οργανική φάση ξηραίνεται υπεράνω MgSO₄ και απομακρύνεται σε περιστροφικό συμπυκνωτήρα. Το λευκό στερεό ξηραίνεται υπό κενό. m = Απόδοση 3.6 g, (85 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)): 3043 (w), 2998 (w), 2957 (w), 2919 (w), 1719 (s), 1589 (s), 1571 (w), 1550 (w), 1507 (m), 1476 (m), 1451 (m), 1438 (m), 1428 (s), 1410 (w), 1358 (w), 1341 (m), 1278 (m), 1272 (m), 1245 (s), 1229 (vs), 1193 (m), 1147 (s), 1136 (s), 1093 (w), 1079 (m), 1046 (w), 1031 (m), 1017 (s), 995 (s), 949 (m), 922 (w), 900 (w), 793 (vs), 770 (vs), 735 (m), 672 (m), 663 (m), 624 (w), 599 (w), 516 (m). **¹H-NMR**: [CDCl₃, 300 MHz, 298 K]: δ (ppm) = 9.09 (s, 1H), 8.80 (m, 1H), 8.77 (d, 1H, J = 12 Hz), 8.68 (d, 1H, J = 12 Hz), 8.23 (m, 1H), 7.90 (m, 1H), 7.79 (m, 1H), 7.66 (m, 1H), 7.39 (m, 1H), 4.07 (s, 3H).

5.3.2 Σύμπλοκες ενώσεις του Cu(I)

5.3.2.1 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L-COOH})_2]\text{PF}_6$, 1

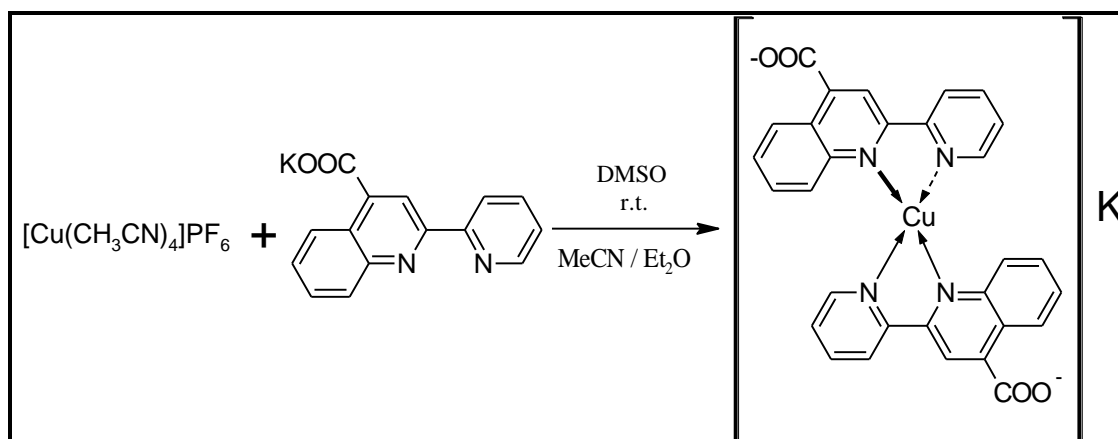


Σχήμα 36: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου 1

Σε φιάλη Schlenk διαλύονται 120 mg (0.48 mmol) του οργανικού υποκαταστάτη L-COOH σε 10 mL θερμού DMSO. Στο διαυγές, άχρωμο διάλυμα προστίθεται $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, 89 mg (0.24 mmol) και το προκύπτον σκούρο μωβ διάλυμα αναδεύεται για 1 h. Στη συνέχεια, ο όγκος του διαλύματος μειώνεται μέχρι 1 mL και σε αυτό προστίθεται ένα μείγμα $\text{Me}_2\text{CO}/\text{Et}_2\text{O}$ (1:10 v/v) προς καταβύθιση του σκούρου ιώδους στερεού. Το προϊόν ανακρυσταλλώνεται τέσσερις (4) φορές από το μείγμα $\text{Me}_2\text{CO}/\text{Et}_2\text{O}$ (1:10 v/v) και ξηραίνεται υπό κενό για 10 h. Απόδοση: 130 mg, (72 %).

Σ.Τ.=204-206°C. **Στοιχειακή Ανάλυση** για $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{P}\cdot 0.6(\text{DMSO})$ (756.104 g/mol) : Υπολογίστηκαν: C=49.60%, H=3.17%, N=7.39%, S=2.54%. Βρέθηκε: C=50.1%, H=3.43%, N=7.34%, S=2.54%. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})): 2930 (m), 2546 (m), 1707 (s), 1602 (w), 1589 (w), 1546 (m), 1512 (m), 1471 (m), 1461 (w), 1401 (m), 1349 (m), 1279 (m), 1259 (w), 1232 (s), 1204 (s), 1157 (m), 1146 (w), 1118 (w), 934 (m), 842 (vs), 793 (s), 777 (s), 739 (w), 709 (m), 660 (m), 557 (s). **$^1\text{H-NMR}$** [Acetone- d_6 , 300 MHz, 298 K]: δ =9.21 (s,1H), 9.07 (d,1H, J = 9 Hz), 8.91 (s, 2H), 8.77 (d,1H, J = 6 Hz), 8.39 (t, 1H, J = 9 Hz), 8.09 (d,1H, J = 9 Hz), 7.80 (t,1H, J = 6 Hz), 7.73(m,1H), 7.55 (t,1H, J = 9 Hz). **UV-Vis** (ϵ ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), λ_{max} (nm)) (Acetone) = (6576, 527). **Raman** (r.t) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3007 (w), 1587 (w), 1549 (s), 1513 (w), 1474 (vs), 1362 (s), 1338 (s), 1295 (m), 1279 (m), 1257 (m), 1237 (m), 1165 (m), 1014 (m), 757 (w), 643 (m), 581 (w)

5.3.2.2 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L-COO})_2]\text{K}$, 2

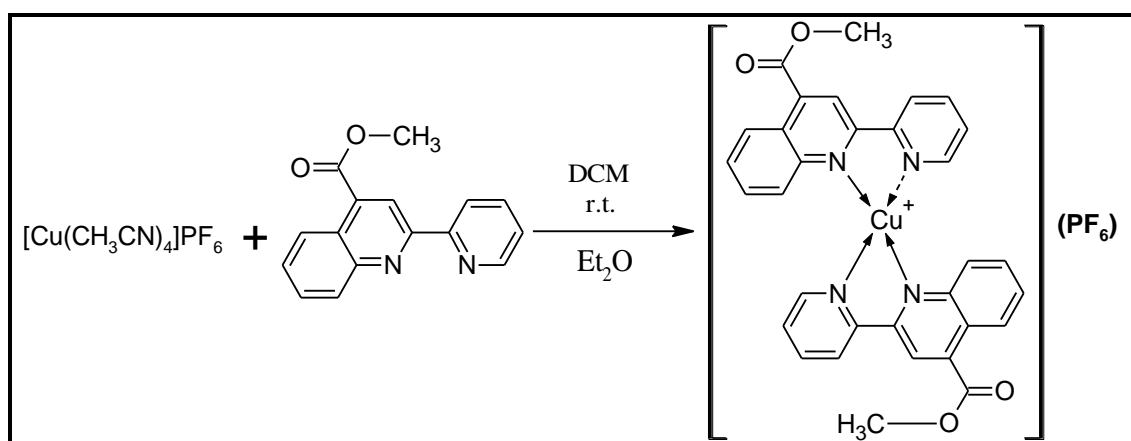


Σχήμα 37: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου 2

Σε φιάλη Schlenk διαλύονται 141 mg (0.486 mmol) του οργανικού υποκαταστάτη L-COOK σε 15 mL θερμού DMSO. Στο διαυγές άχρωμο διάλυμα προστίθενται 91 mg (0.243 mmol) του αρχικού συμπλόκου του χαλκού $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$. Το προκύπτον κοκκινο-καφέ διάλυμα αναδεύεται για 1 h. Έπειτα, μειώνεται ο όγκος του υπό κενό, σε περίπου 1 mL, και σε αυτό προστίθεται μείγμα MeCN/ Et_2O (10:4, v/v) προς καταβύθιση του προϊόντος. Το κοκκινο-καφέ στερεό εκπλένεται αρχικά με ακετονιτρίλιο (7 × 10 mL) και μετά με διαιθυλαιθέρα (3 × 10 mL) και τέλος ξηραίνεται υπό κενό για 10 h. Απόδοση 120 mg, (81%)

Σ.Τ.= αποσύνθεση ($T > 250^\circ\text{C}$). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})): 3063 (w), 2950 (w), 1610 (vs), 1583 (vs), 1546 (s), 1509 (w), 1472 (m), 1391 (s), 1325 (s), 1236 (w), 1162 (w), 1151 (w), 1118 (w), 1052 (w), 1011 (w), 904 (w), 845 (w), 819 (m), 797 (m), 775 (s), 745 (m), 668 (m), 587 (w), 520 (w), 484 (m). **$^1\text{H-NMR}$** [$\text{CH}_3\text{OH-d}_4$, 300 MHz, 298 K]: δ = 8.84 (d, 1H, $J = 9$ Hz), 8.73 (s, 1H), 8.59-8.53 (m, 2H), 8.28 (t, 1H, $J = 6$ Hz), 7.82 (d, 1H, $J = 6$ Hz), 7.69 (t, 1H, $J = 6$ Hz), 7.60 (t, 1H, $J = 9$ Hz), 7.45 (t, 1H, $J = 9$ Hz). **UV-Vis** (ϵ ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), λ_{max} (nm)) (MeOH) = (4163, 499). **Raman** (r.t) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3061 (m), 1597 (s), 1582 (s), 1548 (s), 1472 (vs), 1373 (vs), 1322 (s), 1274 (w), 1234 (m), 1160 (w), 1118 (vw), 1013 (s), 906 (m), 866 (w), 785 (w), 641 (m)

5.3.2.3 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L-COOMe})_2]\text{PF}_6$, 3



Σχήμα 38: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου 3

Σε φιάλη Schlenk προστίθενται 50 mg (0.13 mmol) του $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ και 73 mg (0.265 mmol) του οργανικού υποκαταστάτη L-COOMe. Τα δύο στερεά διαλύονται σε 10 mL CH_2Cl_2 , προς σκούρο μωβ διαυγές διάλυμα. Μετά από 75 min, ο όγκος του διαλύματος μειώνεται σε ελάχιστα mL και το προϊόν καταβυθίζεται με 10 mL Et_2O και εκπλένεται μία φορά με διαιθυλ-αιθέρα (10 mL). Το μαύρο στερεό ξηραίνεται για 6 ώρες στο κενό. Απόδοση 87 mg, (91 %).

Σ.Τ. = 235-237°C **Στοιχειακή Ανάλυση** για $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{P} \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})$: Υπολογίστηκαν: C 50.30%, H 3.56%, N 3.73%. Βρέθηκαν C 50.21%, H 3.40%, N 7.40%. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})): 2953 (w), 2924 (w), 2865 (w), 1726 (s), 1593 (w), 1549 (w), 1515 (w), 1438 (m), 1358 (m), 1257 (s), 1210 (m), 1156 (w), 1144 (w), 1119 (w), 1035 (w), 1020 (w), 840 (vs), 793 (s), 774 (s), 740 (w), 670 (w), 558 (s). **$^1\text{H-NMR}$** : [CDCl_3 , 200 MHz, 298 K]: δ (ppm) = 9.06(s, 2H), 8.91 (d, 2H, J = 8Hz), 8.76 (d, 2H, J = 8 Hz), 8.52(br.d, 2H, J = 4 Hz), 8.27 (t, 2H, J = 8 Hz), 7.82 (d, 2H, J = 8 Hz), 7.67 (m, 4H), 7.49 (t, 2H, J = 10 Hz), 4.18 (s, 6H). **UV-Vis** (ϵ ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), λ_{max} (nm)): (Acetone) = (7351, 527), (MeOH) = (2498, 523.5) (MeCN) = (332, 532). **Raman** (r.t) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3016 (m), 2941 (m), 2816 (m), 2710 (m), 1725 (mw), 1593 (ms), 1549 (s), 1513 (w), 1474 (vs), 1364 (vs), 1338 (s), 1276 (m), 1257 (m), 1237 (m), 1162 (m), 1016 (s), 961 (m), 887 (w), 790(w) 744 (w), 639 (w), 581 (w), 392 (w).

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Σύνθεση συμπλόκων

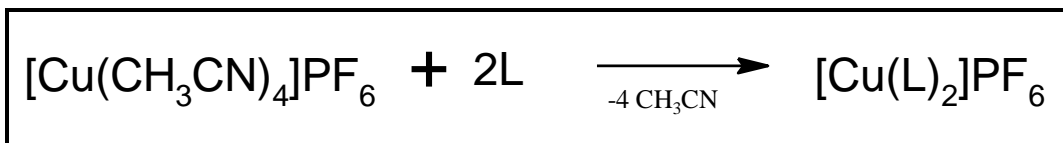
Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση και ο πλήρης χαρακτηρισμός των ομοληπτικών συμπλόκων με υποκαταστάτες τον L-COOH και τα παράγωγά του L-COOK και L-COOMe. Εν συνεχεία, μελετήθηκε η εφαρμογή των συμπλόκων αυτών ως φωτοευαίσθητοποιητών σε Φωτοηλεκτροχημικές οργανικές – ανόργανες ηλιακές κυψελίδες (κυψελίδες τύπου Grätzel, DSSC). Το σύμπλοκο (2) το οποίο και δεν διαθέτει πρωτονιωμένες ομάδες πρόσδεσης έδωσε ελαφριά χρώση κατά την εμβάπτισή του σε υμένιο τιτανίας.

Οι οργανικοί υποκαταστάτες συντέθηκαν με ελάχιστες τροποποιήσεις από τις συνθέσεις της βιβλιογραφίας. Ο L-COOK απομονώθηκε ως ενδιάμεσο της σύνθεσης του L-COOH οδηγώντας σε μεγαλύτερες αποδόσεις συγκριτικά με τις τιμές της βιβλιογραφίας όπου χρησιμοποιήθηκε ο καθαρισμός του διαλύματος της αντίδρασης με εκχύλιση και απευθείας οξίνιση προς απομόνωσης του L-COOH^{48c}.

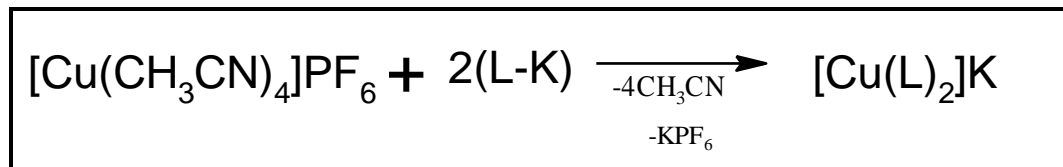
Η πρωτονιωμένη μορφή του, δηλαδή ο L-COOH, απομονώθηκε μετά από οξίνιση του L-COOK με αραιό υδροχλωρικό οξύ σε νερό. Η οξίνιση πρέπει να γίνει προσεκτικά, καθώς σε τιμή pH μικρότερη του 4.5, επέρχεται πρωτονίωση τουλάχιστον του ενός ατόμου αζώτου^{48c}.

Τέλος, ο L-COOMe απομονώθηκε μετά από εκχυλίσσεις με διχλωρομεθάνιο για δύο λόγους. Αρχικά, η διαλυτότητά του σε αυτό το διαλύτη είναι κατά πολύ καλύτερη από ό,τι σε διαιθυλαιθέρα και δεύτερον απομονώνεται καθαρό προϊόν το οποίο δεν χρειάζεται ανακρυστάλλωση^{48a, 48b}.

Και για τα τρία σύμπλοκα ακολουθήθηκε η ίδια συνθετική πορεία, δηλαδή ανάμειξη των δύο αντιδρώντων σε αναλογία 1:2 (M:L) και καταβύθιση του προϊόντος που προκύπτει με τον κατάλληλο διαλύτη καταβύθισης. Για το σύμπλοκο 3 ο διαλύτης καταβύθισης ήταν ο διαιθυλ-αιθέρας, ενώ για τα άλλα δύο (1 και 2) χρησιμοποιήθηκαν μείγματα διαλυτών, Me₂CO/Et₂O και MeCN/Et₂O αντίστοιχα.



Σχήμα 39: Γενική αντίδραση σύνθεσης των συμπλόκων 1, 3



Σχήμα 40: Γενική αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου 2

Και τα τρία σύμπλοκα συντέθηκαν υπό πλήρεις αναερόβιες συνθήκες, με απεσταγμένους και απαερωμένους διαλύτες για την αποφυγή της οξειδωσης του Cu(I). Οι χρόνοι αντίδρασης δεν ξεπερνούν την μία ώρα, καθώς μέσω μελετών με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ διαπιστώσαμε, ότι οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε σύντομο χρονικό διάστημα. Και τα τρία σύμπλοκα είναι σταθερά στον αέρα, στη στερεά φάση, ενώ σε διάλυμα οξειδώνονται με παρατεταμένη επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Για το σύμπλοκο 1 ακολουθήθηκε ανάλογη πορεία με αυτή της δημοσιευμένης μεθόδου⁴⁹. Χρησιμοποιήθηκε όμως ως οργανικός διαλύτης το DMSO* γεγονός που οδήγησε στην απομόνωση ενός ιώδους στερεού με ολική απόδοση 72%. Η αλλαγή του διαλύτη είχε ως αποτέλεσμα την καλύτερη διάλυση του L-COOH συγκριτικά με τη μεθανόλη όπου παρουσιάζει μικρότερη διαλυτότητα. Ταυτόχρονα μειώθηκε και ο χρόνος αντίδρασης από 20 ώρες σε περίπου 1 ώρα. Το σύμπλοκο, χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπίες $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, micro-Raman UV/Vis ενώ έγιναν και προσπάθειες για την απόκτηση μονοκρυστάλλων, κατάλληλων για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου.

* Με τη χρήση μεθανόλης παρατηρήθηκαν προβλήματα επαναληψιμότητας και απόδοσης στις συνθέσεις.⁴³ Wills, K. A.; Mandujano-Ramirez, H. J.; Merino, G.; Mattia, D.; Hewat, T.; Robertson, N.; Oskam, G.; Jones, M. D.; Lewis, S. E.; Cameron, P. J., Investigation of a copper(i) biquinoline complex for application in dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.* **2013**, 3 (45), 23361-23369.

Μέχρι στιγμής οι προσπάθειες δεν ευοδώθηκαν. Το σύμπλοκο **1** παρουσιάζει καλή διαλυτότητα σε DMSO, MeOH, MeCN, Me₂CO, και CH₂Cl₂.

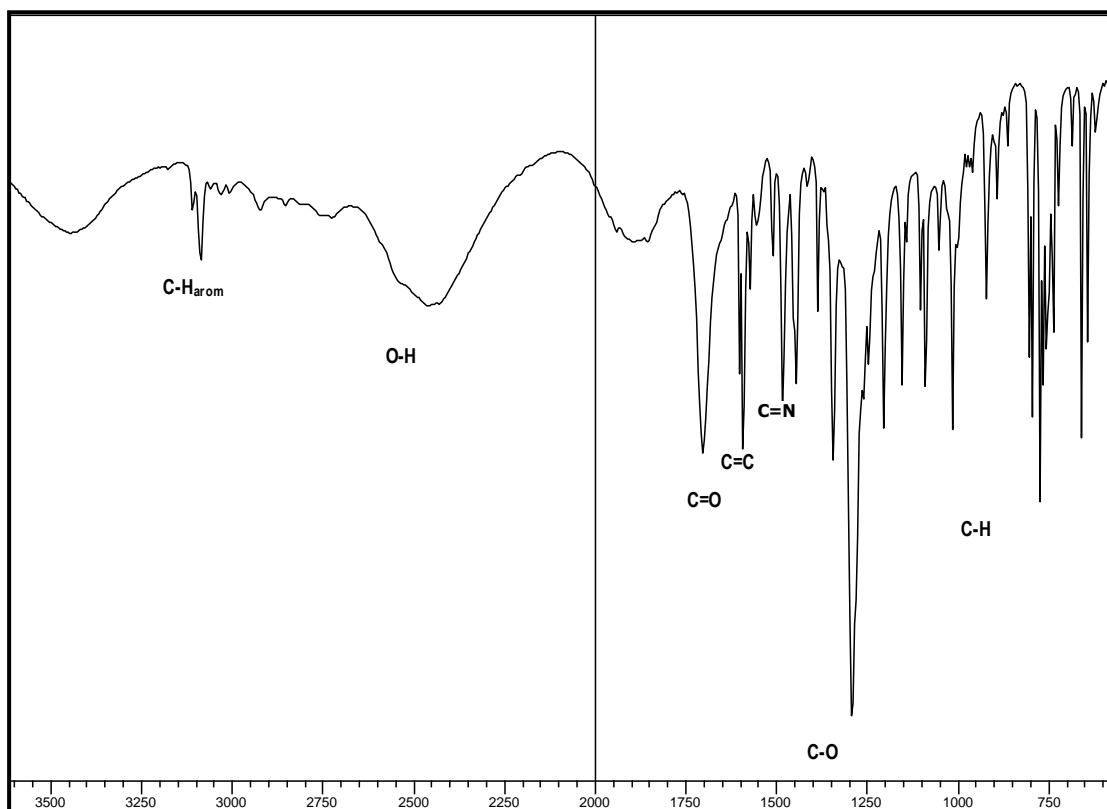
Το σύμπλοκο **2** συντέθηκε με όμοια πορεία με το σύμπλοκο **1**. Το σύμπλοκο **2** απομονώθηκε ως υγροσκοπικό ανιονικό σύμπλοκο με ένα άτομο καλίου ως αντισταθμιστικό ιόν. Το χρώμα του στερεού είναι κόκκινο-καφέ και η απόδοση της αντίδρασης είναι 80%. Είναι διαλυτό μόνο σε DMSO και MeOH και ελάχιστα σε MeCN, επομένως όλες οι μετρήσεις σε διάλυμα πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη MeOH.

Η σύνθεση του συμπλόκου **3** πραγματοποιήθηκε σε CH₂Cl₂ εξαιτίας της πολύ καλής διαλυτότητας του εστέρα L-COOMe σε αυτό το διαλυτικό μέσο. Η επεξεργασία του οδήγησε στην σχεδόν ποσοτική (91%) απομόνωση ενός μαύρου στερεού, πλήρως διαλυτού στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες.

Για τα σύμπλοκα **2** και **3** έχει επιλυθεί η κρυσταλλική δομή τους, η οποία θα αναλυθεί στη συνέχεια.

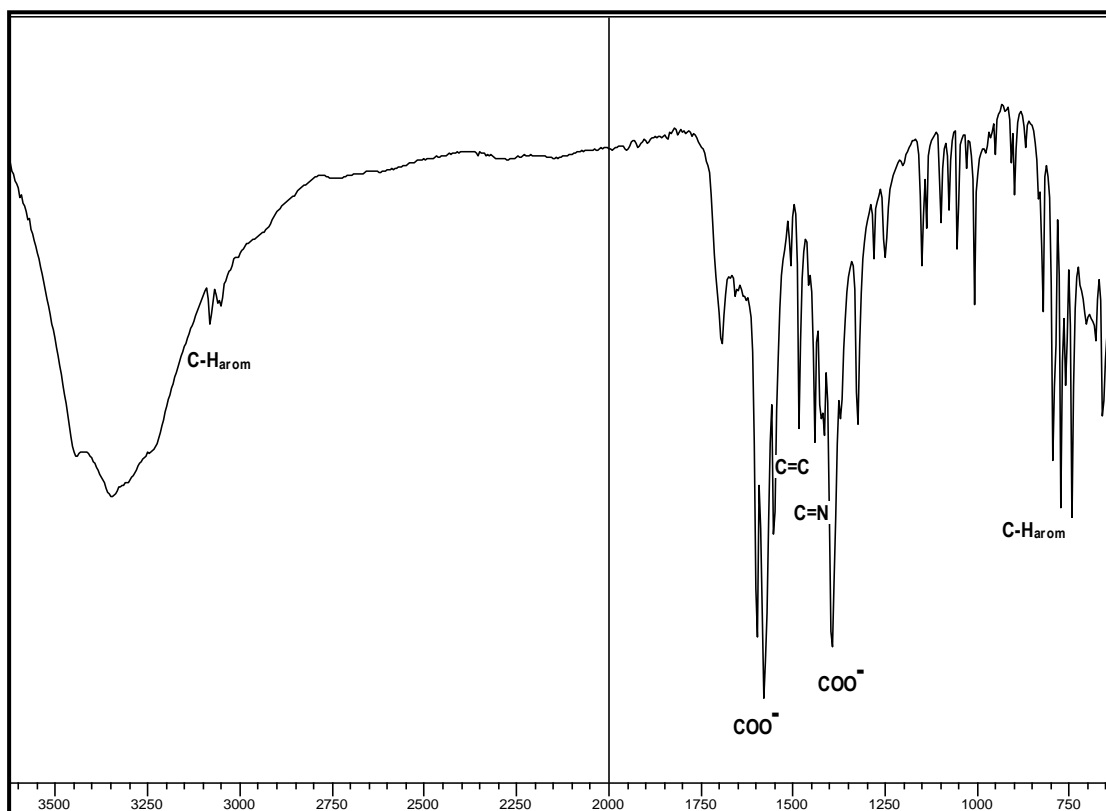
6.2 Φάσματα υπερύθρου (FT-IR)⁵⁰

Στο Σχήμα 41 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου του οργανικού υποκαταστάτη L-COOH. Χαρακτηριστικές είναι οι ταινίες $\tilde{\nu}_{(C-H)}$ περί τους 3085 cm⁻¹ οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-H των αρωματικών δακτυλίων, η μέτριας έντασης ευρεία κορυφή $\tilde{\nu}_{(O-H)}$ στους 2450 cm⁻¹, ενώ η χαρακτηριστική ισχυρή και ελαφρώς ευρεία κορυφή η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού άνθρακα-οξυγόνου, $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ εμφανίζεται στους 1701 cm⁻¹. Επίσης, από τους 1600-1400 cm⁻¹ εμφανίζονται οι δονήσεις τάσεως των δ.δεσμών, $\tilde{\nu}_{(C=C)}$, η τάση του διπλού δεσμού άνθρακα-αζώτου, $\tilde{\nu}_{(C=N)}$, της πυριδίνης και της κινολίνης, καθώς και οι χαρακτηριστικές εκτάσεις των δακτυλίων της πυριδίνης. Στους 1290 cm⁻¹, εμφανίζεται η πολύ ισχυρή κορυφή της συμμετρικής δόνησης τάσης του δεσμού άνθρακα-οξυγόνου, $\tilde{\nu}_{s(C-O)}$ και τέλος στη περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος, και κυρίως στην περιοχή 800-600 cm⁻¹ εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές εκτός επιπέδου κάμπεις των δεσμών άνθρακα-υδρογόνου των αρωματικών δακτυλίων, $\tilde{\nu}_{(C-H \text{ out of plane})}$.



Σχήμα 41: FT-IR του υποκαταστάτη L-COOH

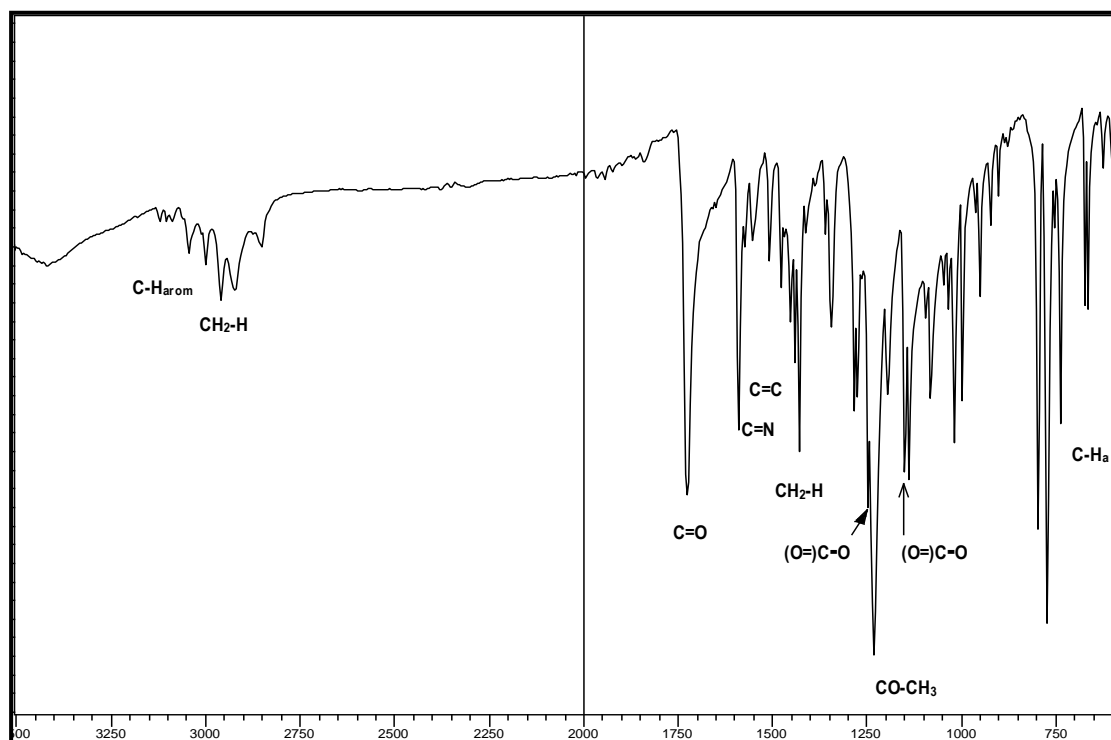
Στο φάσμα του οργανικού υποκαταστάτη L-COOK, αναμένονται οι αντίστοιχες κορυφές, ελάχιστα μετατοπισμένες. Εξάιρεση αποτελούν οι κορυφές του υδροξυλίου, $\tilde{\nu}_{(O-H)}$, η οποία πλέον δεν υπάρχει όπως και εκείνη του διπλού δεσμού του καρβοξυλίου, $\tilde{\nu}_{(C=O)}$. Στους 3085 cm^{-1} εμφανίζονται οι κορυφές $\tilde{\nu}_{(C-H)}$ οφείλονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-H των αρωματικών δακτυλίων. Στη συνέχεια έχουμε τις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσεως της ομάδας COO^- η οποία έχει εμφανιστεί με την αποπρωτονίωση του L-COOH. Επομένως, για την ομάδα αυτή έχουμε τις κορυφές $\tilde{\nu}_{as(\text{COO}^-)}$ η οποία εμφανίζεται ως μια πολύ ισχυρή κορυφή στους 1577 cm^{-1} και την $\tilde{\nu}_{s(\text{COO}^-)}$ ως μία ισχυρή και ελαφρώς ευρεία κορυφή στα 1392 cm^{-1} . Επίσης υπάρχουν και οι κορυφές από τους $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ στις οποίες συντονίζονται οι τάσεις των δεσμών αρωματικών ανθράκων, $\tilde{\nu}_{(C=C)}$, η τάση του διπλού δεσμού άνθρακα-αζώτου, $\tilde{\nu}_{(C=N)}$, της πυριδίνης και της κινολίνης, καθώς και οι χαρακτηριστικές εκτάσεις των δακτυλίων της πυριδίνης. Τέλος και εδώ στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος και κυρίως στην περιοχή $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές εκτός επιπέδου κάμψεις των δεσμών άνθρακα-υδρογόνου των αρωματικών δακτυλίων, $\tilde{\nu}_{(C-H\text{ out of plane})}$.



Σχήμα 42: FT-IR του υποκαταστάτη L-COOK

Για τον L-COOMe αναμένουμε ανάλογη εικόνα με εκείνη του L-COOH. Η κορυφή $\tilde{\nu}_{(O-H)}$ απουσιάζει εξαιτίας της εστεροποίησης του οξέος, και εκείνη του διπλού δεσμού του καρβοξυλίου, $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ η οποία εμφανίζεται μετατοπισμένη σε υψηλότερους κυματάρθμους εξαιτίας της εστεροποίησης. Πιο αναλυτικά, και εδώ παρατηρούμε κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις του δεσμού C-H, $\tilde{\nu}_{(C-H)_{arom}}$, στους 3043 cm^{-1} , ενώ η πολλαπλή κορυφή στους $2998-2849\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-H του εστέρα $\tilde{\nu}_{(C-H)}$. Η κορυφή στους 1722 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης $\tilde{\nu}_{(C=O)}$. Ακόμη, στην περιοχή $1600-1350\text{ cm}^{-1}$ διαπιστώνουμε τις κορυφές όπου εμφανίζονται οι δονήσεις των δεσμών αρωματικών ανθράκων, $\tilde{\nu}_{(C=C)}$, η τάση του διπλού δεσμού άνθρακα-αζώτου, $\tilde{\nu}_{(C=N)}$, της πυριδίνης και της κινολίνης, καθώς και οι χαρακτηριστικές εκτάσεις των δακτυλίων της πυριδίνης, ενώ σε αυτές προστίθεται και η δόνηση κάμψης του δεσμού C-H του μεθυλίου του εστέρα, $\tilde{\nu}_{(C-H)_{bend}}$. Στους 1245 και στους 1147 cm^{-1} εμφανίζονται η συμμετρική και η αντισυμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού C(=O)-O, $\tilde{\nu}_{s(C(=O)-O)}$ και $\tilde{\nu}_{as(C(=O)-O)}$, αντίστοιχα. Η πολύ ισχυρή κορυφή στους 1230 cm^{-1} οφείλεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού O-CH₃ του

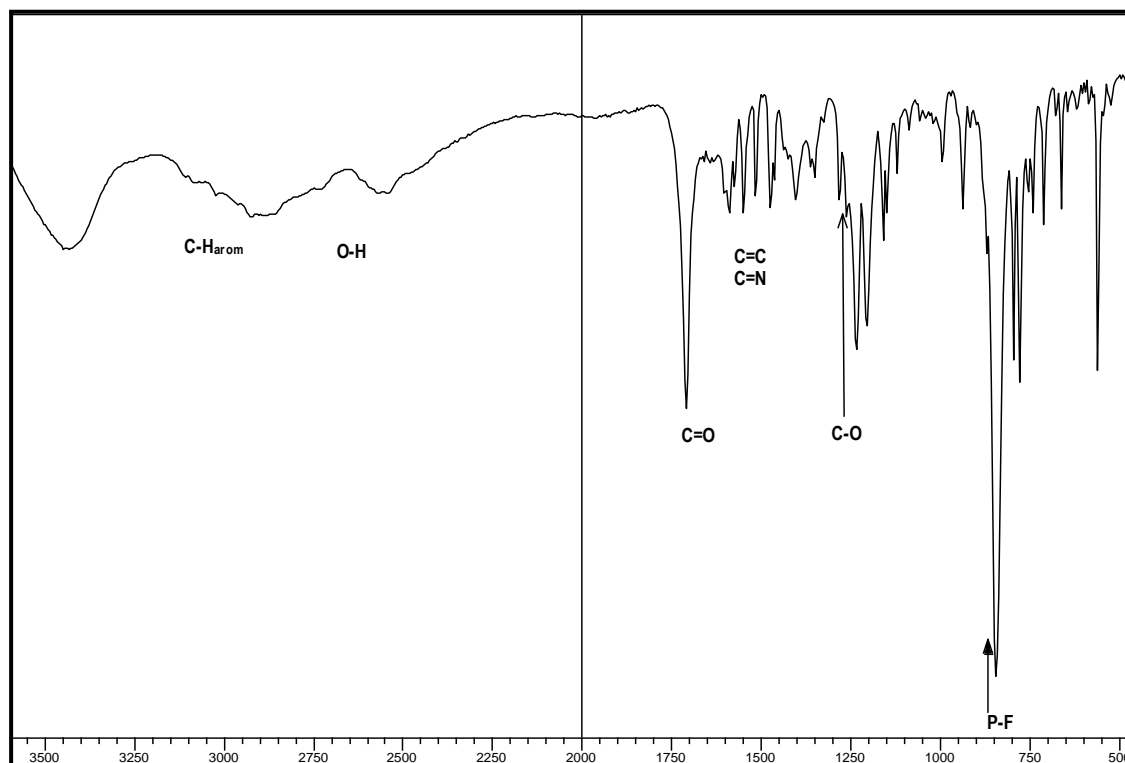
εστέρα, $\tilde{\nu}_{\text{as(O-C)}}$. Τέλος, υπάρχουν και οι δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου των αρωματικών πρωτονίων, $\tilde{\nu}_{\text{(C-H out of plane)}}$, στην περιοχή $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 43: FT-IR του υποκαταστάτη L-COOMe

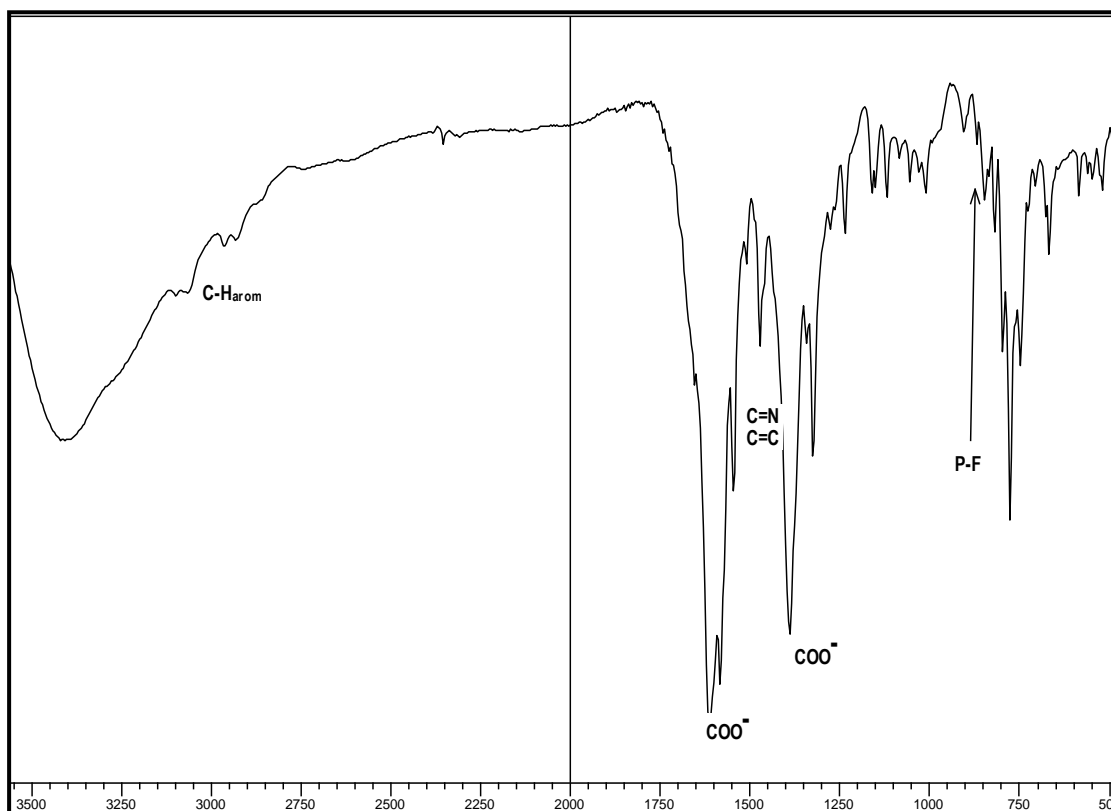
Για το σύμπλοκο **1**, μπορούμε να παρατηρήσουμε τις χαρακτηριστικές κορυφές που υποδηλώνουν τη σύμπλεξη του υποκαταστάτη L-COOH. Πιο αναλυτικά, παρατηρούμε τις κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις του δεσμού C-H, δηλαδή την κορυφή στους 3022 και 2923 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-H των αρωματικών δακτυλίων $\tilde{\nu}_{\text{(C-H)arom}}$. Στους 2552 cm^{-1} υπάρχει η χαρακτηριστική ευρεία κορυφή δόνησης τάσης του υδροξυλίου, $\tilde{\nu}_{\text{(O-H)}}$, αισθητά μετατοπισμένη κατά 100 cm^{-1} υψηλότερα, ενώ η ισχυρή κορυφή δόνησης τάσης του διπλού δεσμού του άνθρακα με το οξυγόνο στο καρβοξύλιο βρίσκεται πλέον στους 1707 cm^{-1} . Ενδεικτικές είναι και οι κορυφές από $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ όπου εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης $\tilde{\nu}_{\text{(C=C)}}$ (1602 και 1547 cm^{-1}), η τάση του διπλού δεσμού άνθρακα-αζώτου, $\tilde{\nu}_{\text{(C=N)}}$ (1473 cm^{-1}), της πυριδίνης και της κινολίνης, καθώς και οι χαρακτηριστικές εκτάσεις των δακτυλίων της πυριδίνης. Τέλος, χαρακτηριστικές είναι και οι δύο ισχυρές έντασης κορυφές στους 842 και 557 cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσεως και δονήσεις κάμψεως (αντίστοιχα) των δεσμών P-F από το αντισταθμιστικό ιόν PF_6^- .⁵¹ Η χαρακτηριστική κορυφή στα 1290 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση $\tilde{\nu}_{\text{(C-O)}}$ στον

υποκαταστάτη, έχει μειωθεί σε ένταση στο φάσμα του συμπλόκου καθώς εμφανίζεται ως μια ασθενής κορυφή στα 1279 cm^{-1} .



Σχήμα 44: FT-IR του συμπλόκου 1

Ανάλογα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν κατά την επεξεργασία του φάσματος υπερέθρου του συμπλόκου 2. Ενδεικτικά αναφέρουμε τις χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις του δεσμού C-H, $\tilde{\nu}_{(\text{C-H})\text{arom-}}$, δηλαδή την κορυφή στους 3065 και 2927 cm^{-1} . Οι αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσεως της ομάδας «COO⁻» του υποκαταστάτη L-COOK, $\tilde{\nu}_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ και $\tilde{\nu}_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ εμφανίζονται ως μια πολύ ισχυρή κορυφή στους 1590 cm^{-1} και ως μία ισχυρή και ελαφρώς ευρεία κορυφή στα 1387 cm^{-1} , αντίστοιχα, και είναι ελάχιστα μετατοπισμένες υψηλότερα και χαμηλότερα αντίστοιχα σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Αξίζει να τονιστεί ότι στο συγκεκριμένο προϊόν δεν παρατηρούμε την χαρακτηριστική ταινία που οφείλεται στην ύπαρξη του αντισταθμιστικού ιόντος PF_6^- , γεγονός που επιβεβαιώνει την προτεινόμενη δομή του ως ανιονικό σύμπλοκο του χαλκού(I) με αντισταθμιστικό ένα ιόν καλίου.

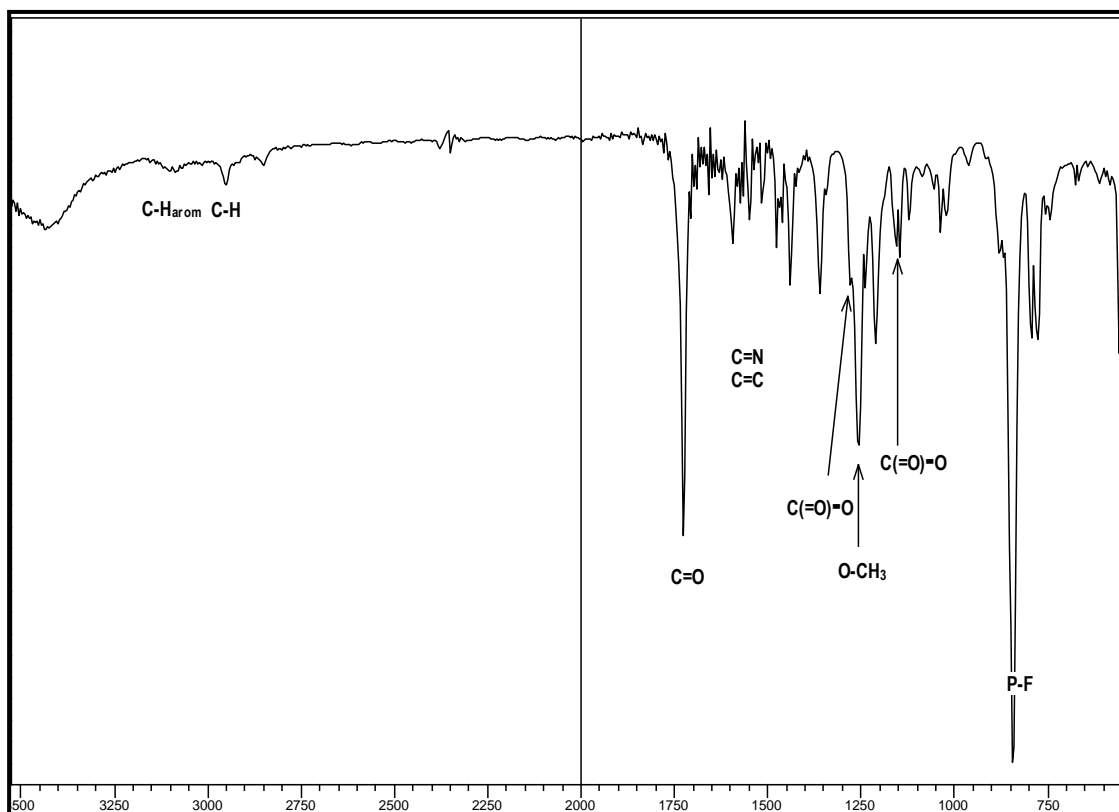


Σχήμα 45: FT-IR του συμπλόκου 2

Συνεχίζοντας με το φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου **3**, παρατηρούμε ομοίως τις χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις του δεσμού C-H. Η κορυφή στους 3093 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-H των αρωματικών δακτυλίων $\tilde{\nu}_{(\text{C-H})\text{arom}}$, ενώ η πολλαπλή κορυφή στους $2949\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού C-H του εστέρα $\tilde{\nu}_{(\text{C-H})}$. Εξαιτίας της σύμπλεξης, η αντισυμμετρική δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=O του καρβονυλίου έχει μετατοπιστεί κατά 6 cm^{-1} υψηλότερα σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη (1725 cm^{-1}). Συνεχίζοντας, στην περιοχή $1593\text{-}1359\text{ cm}^{-1}$ παρατηρούμε τις κορυφές στις οποίες, συντονίζονται οι τάσεις των δεσμών αρωματικών ανθράκων, $\tilde{\nu}_{(\text{C=C})}$, η τάση του διπλού δεσμού άνθρακα-αζώτου, $\tilde{\nu}_{(\text{C=N})}$, της πυριδίνης και της κινολίνης, καθώς και οι χαρακτηριστικές εκτάσεις των δακτυλίων της πυριδίνης, ενώ σε αυτές προστίθεται και η δόνηση κάμψης του δεσμού C-H του μεθυλίου του εστέρα, $\tilde{\nu}_{(\text{C-H})\text{bend}}$.

Μετατοπισμένες είναι και οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές του εστεροποιημένου καρβοξυλίου στους 1276 και στους 1155 cm^{-1} που οφείλονται στη συμμετρική και αντισυμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού C(=O)-O, αντίστοιχα. Η πολύ ισχυρή κορυφή στους 1255 cm^{-1} οφείλεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης του

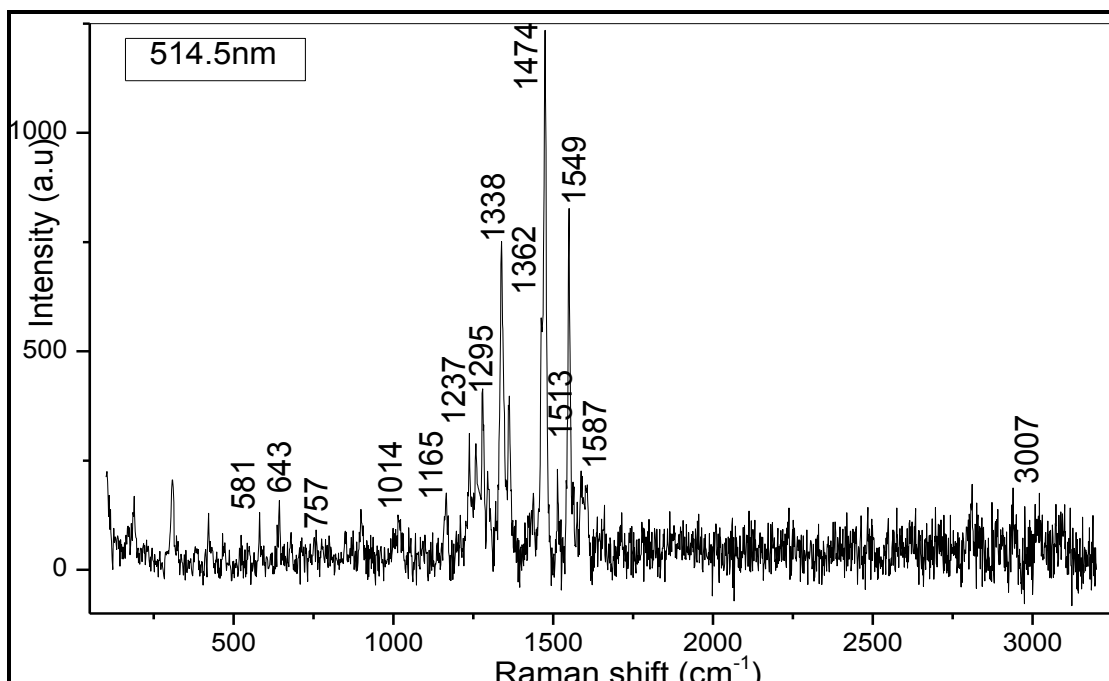
δεσμού O-CH₃ του εστέρα, $\tilde{\nu}_{as(O-C)}$. Τέλος, η κατιονική φύση του συμπλόκου επιβεβαιώνεται από τις δύο ισχυρές έντασης κορυφές του αντισταθμιστικού ιόντος (PF₆⁻), στα 841 και 560 cm⁻¹.⁵¹



Σχήμα 46: FT-IR του συμπλόκου 3

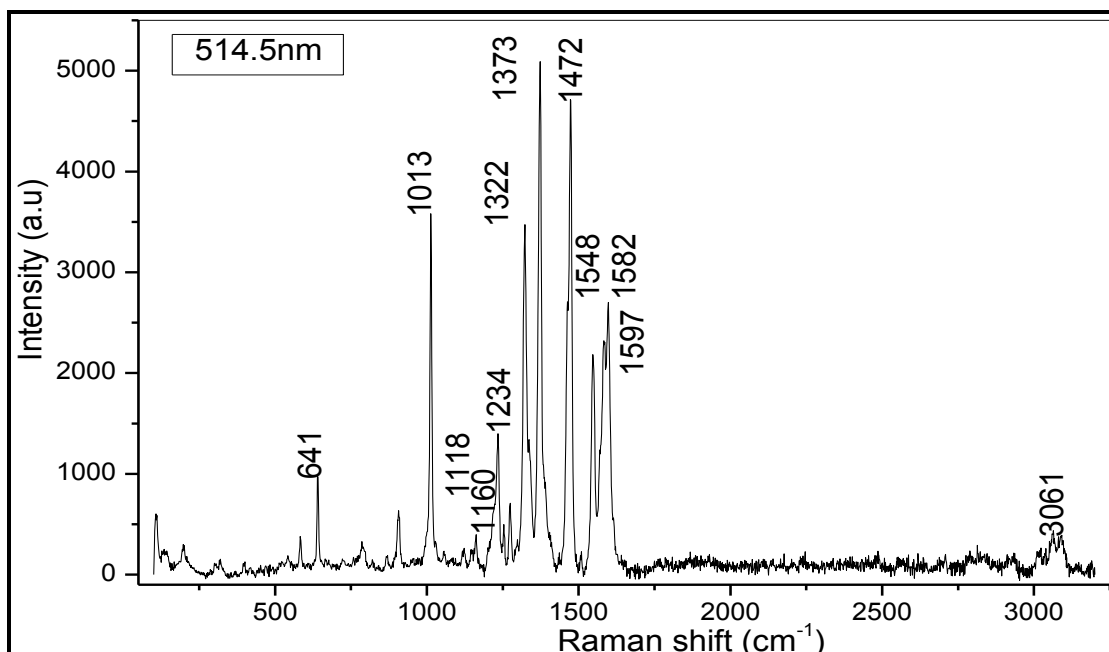
6.3 Φάσματα Raman^{50, 52}

Παρατηρώντας το φάσμα του συμπλόκου 1 στο Σχήμα 47, φαίνονται οι ασθενείς κορυφές στα 581 και 757 cm⁻¹, οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις $\tilde{\nu}_{(P-F)}$ του αντισταθμιστικού ιόντος. Η μέτριας έντασης κορυφή στα 643 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις του δακτυλίου της πυριδίνης, όπως και η κορυφή στα 1014 cm⁻¹, η οποία πιθανώς να περιέχει και ένα ποσοστό από την δόνηση κάμψης εντός επιπέδου του δεσμού C-H του βενζολικού δακτυλίου, $\tilde{\nu}_{(C-Harom)in-plane}$. Συνεχίζοντας, η κορυφή στα 1165 και οι κορυφές από 1237 έως και 1295 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν κυρίως σε δονήσεις των δεσμών C-C και C-H των αρωματικών δακτυλίων. Οι πολύ ισχυρές κορυφές 1474, 1513, 1549, 1587 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν στις χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δακτυλίων της πυριδίνης, ενώ η ασθενής και ευρεία κορυφή στα 3007 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις τάσεως των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων, $\tilde{\nu}_{(C-Harom)}$



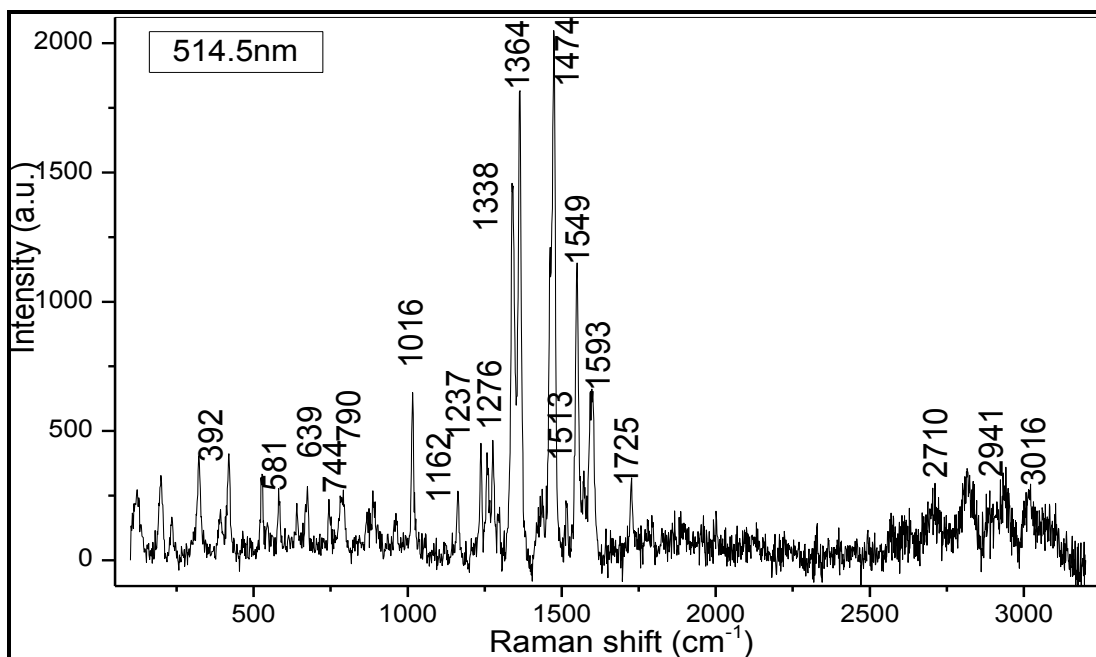
Σχήμα 47: Φάσμα Raman του συμπλόκου 1

Όμοια με το φάσμα του συμπλόκου 1, στο φάσμα του 2, εμφανίζεται ξανά η κορυφή που μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις του δακτυλίου της πυριδίνης ως η μέτριας έντασης κορυφή στα 641 cm^{-1} , όπως επίσης και η κορυφή στα 1014 cm^{-1} , η οποία – όπως και πριν - πιθανώς να περιέχει και ένα ποσοστό από την δόνηση κάμψης εντός επιπέδου του δεσμού C-H του βενζολικού δακτυλίου, $\tilde{\nu}_{(\text{P-Harom})\text{in-plane}}$. Όμοια, οι ασθενείς κορυφές στα 1118 και 1160 , ως δονήσεις των δεσμών C-C και C-H αρωματικών δακτυλίων. Επίσης, οι πολύ ισχυρές κορυφές 1472 , 1549 , 1587 και 1597 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν στις χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δακτυλίων της πυριδίνης, ισχυρά μετατοπισμένες εξαιτίας του ανιονικού χαρακτήρα τόσο των υποκαταστατών όσο και του ολικού συμπλόκου, ενώ η ασθενής και ευρεία κορυφή στα 3061 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσεως των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων, $\tilde{\nu}_{(\text{C-Harom})}$. Χαρακτηριστικό εδώ είναι η έλλειψη των χαρακτηριστικών κορυφών του αντισταθμιστικού ιόντος, επιβεβαιώνοντας και πάλι την ανιονική φύση του συμπλόκου.



Σχήμα 48: Φάσμα Raman του συμπλόκου 2

Όσον αφορά το σύμπλοκο **3** (Σχήμα 49), αναμένονται όμοια αποτελέσματα με εκείνα του συμπλόκου **1**. Οι κορυφές στα 392, 581, 744 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις $\tilde{\nu}_{(P-F)}$. Η μέτριας έντασης κορυφή στα 639 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις των δακτυλίων της πυριδίνης, ενώ εκείνη στα 790 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H αρωματικών δακτυλίων. Η ισχυρή κορυφή στα 1016 cm^{-1} αποδίδεται κυρίως στις εντός επιπέδου κάμψεις των αρωματικών δακτυλίων αλλά και σε δονήσεις του δακτυλίου της πυριδίνης. Οι μέτριας έντασης κορυφές 1162, 1237, 1257, 1276 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις των δεσμών C-C και C-H των αρωματικών δακτυλίων. Οι πολύ ισχυρές κορυφές 1474, 1513, 1549, 1593 cm^{-1} είναι οι χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις του δακτυλίου της πυριδίνης, ενώ η μέτριας έντασης κορυφή στα 1725 cm^{-1} αποδίδεται στη αντισυμμετρική δόνηση τάσης $\tilde{\nu}_{(C=O)}$. Τέλος, οι κορυφές 2710, 2816, 2941 cm^{-1} οφείλονται στις αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης του εστεροποιημένου μεθυλίου, $\tilde{\nu}_{(C-H)}$, ενώ η κορυφή στα 3016 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης των αρωματικών ατόμων υδρογόνου, $\tilde{\nu}_{(C-H_{arom})}$.

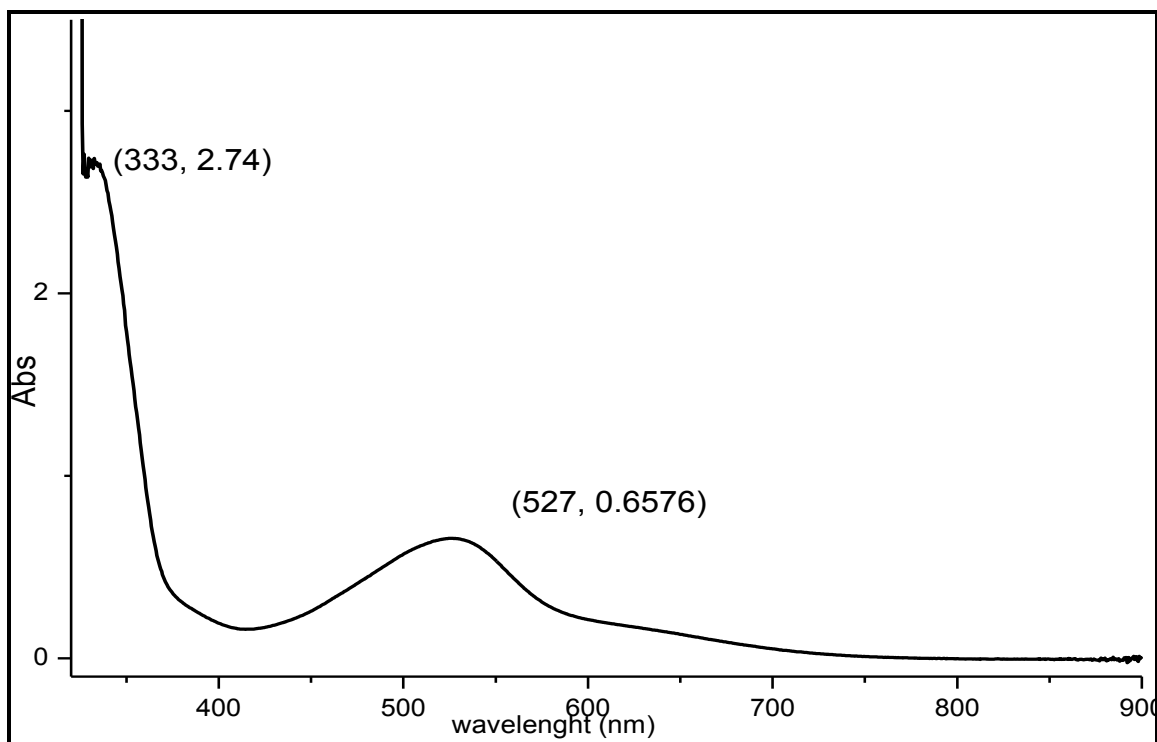


Σχήμα 49: Φάσμα Raman του συμπλόκου 3

6.4 Φάσματα ορατού-υπεριώδους (UV-Vis)

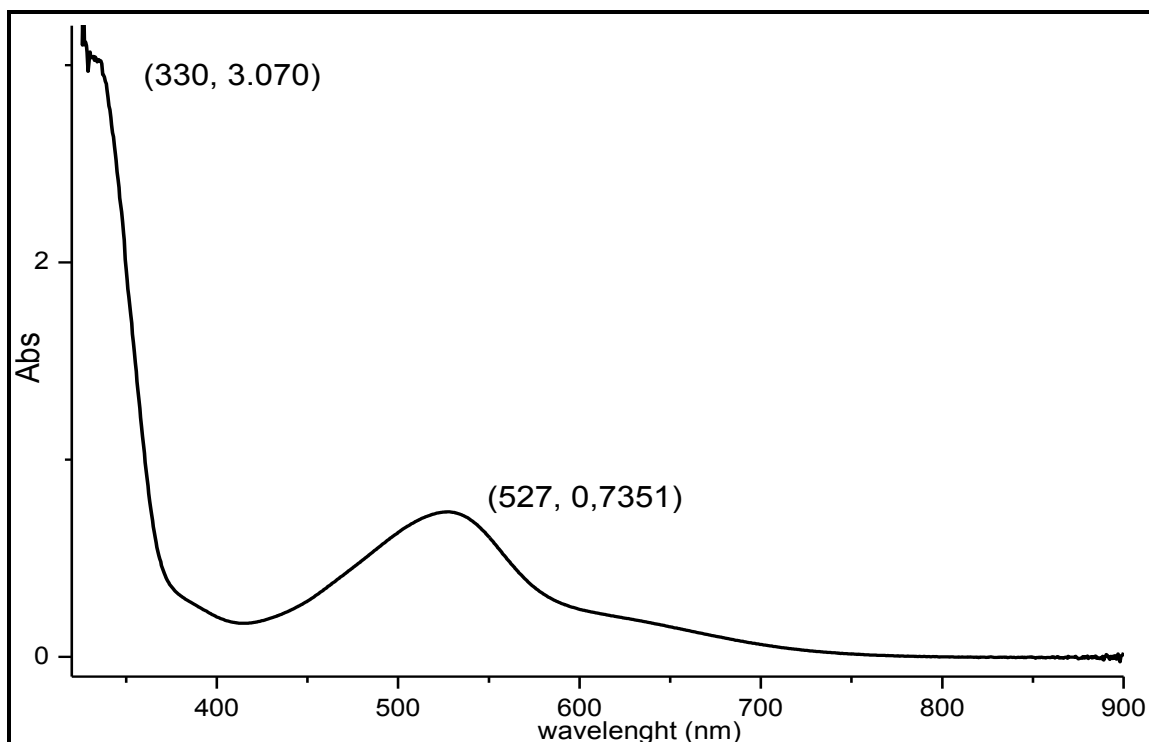
Τα φάσματα ορατού-υπεριώδους για τα σύμπλοκα **1** και **3** λήφθηκαν σε διαλύτη ακετόνη, η οποία είχε ξηραθεί για 1 βράδυ υπέρνω μοριακών κοσκίνων 4 Å, ενώ για το σύμπλοκο **2** χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης μεθανόλη εξαιτίας της περιορισμένης διαλυτότητας που παρουσιάζει το προϊόν σε διαλύτη ακετόνη. Το σύμπλοκο **3** μετρήθηκε σε διαλύτη ακετρονιτρίλιο και μεθανόλη. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ήταν της τάξεως του 10^{-4} M, καθώς σε αυτή τη συγκέντρωση μπορεί να γίνει καλύτερη ανάλυση των κορυφών.

Το σύμπλοκο **1** εμφανίζει το μέγιστο της απορρόφησης της διέγερσης μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (metal to ligand charge transfer – MLCT) στα 527 nm με συντελεστή γραμμομοριακής απορρόφησης της τάξεως του $6500 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$. Στην περιοχή του υπεριώδους εμφανίζεται μία απορρόφηση η οποία αντιστοιχεί σε διέγερση π-π* του υποκαταστάτη (333, 27400) (Σχήμα 50).



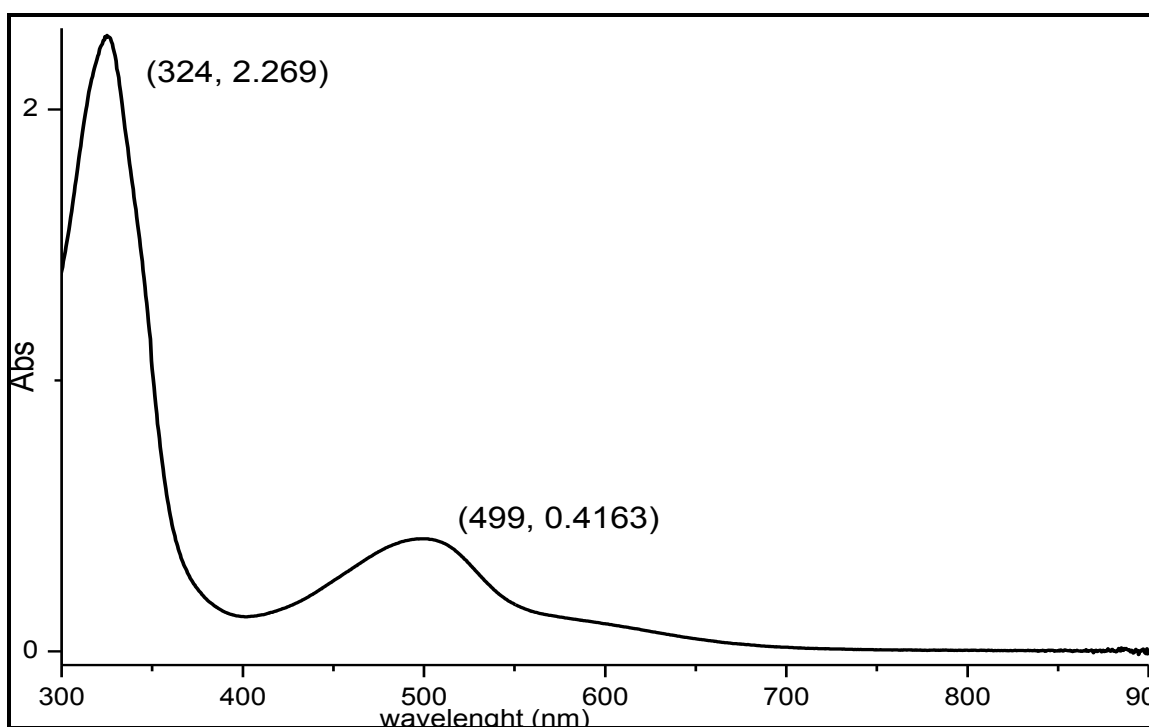
Σχήμα 50: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου 1

Για το σύμπλοκο **3** (σε διαλύτη ακετόνη) αναμένουμε ανάλογη εικόνα στο φάσμα, καθώς ο κύριος κορμός του υποκαταστάτη παραμένει ίδιος. Όντως, το μέγιστο της MLCT εμφανίζεται σε ίδιο μήκος κύματος με εκείνο με το σύμπλοκο **1**, ενώ ο συντελεστής « ϵ » παρουσιάζει υψηλότερη τιμή, η οποία είναι $7351 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$. Όμοια, εμφανίζει την απορρόφηση π-π* στην περιοχή του υπεριώδους (330, 30700) (Σχήμα 51).



Σχήμα 51: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου 3

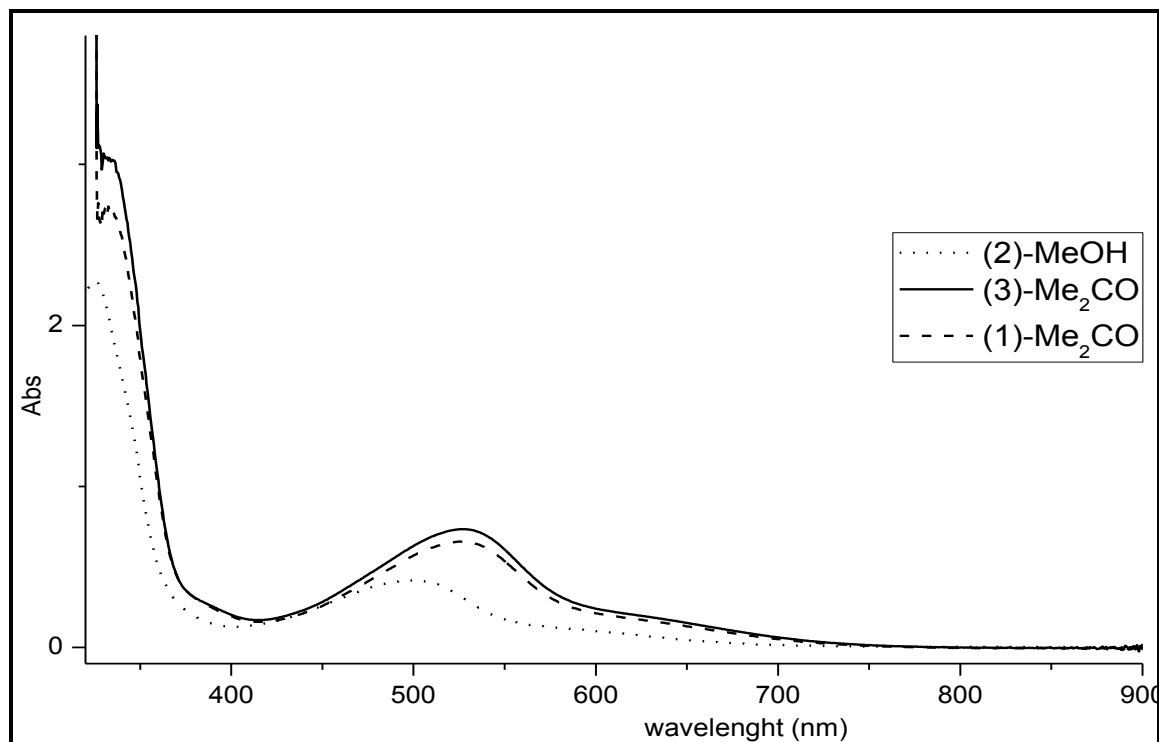
Το φάσμα ορατού (σε διαλύτη μεθανόλη) του συμπλόκου **2**, εμφάνισε όμοιο προφίλ με τα προηγούμενα δύο συμπλοκα, όμως με αρκετά μειωμένη τιμή του συντελεστή απορροφητικότητας «ε». Οι δύο κορυφές που εμφανίζονται είναι, η μεν MLCT, στα 499 nm με απορροφητικότητα $4163 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ και η π-π* στα 324 nm με $22688 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (Σχήμα 52).



Σχήμα 52: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου 2

Αναστάσιος Σ. Πέππας

Για να γίνει πιο κατανοητή η σύγκριση μεταξύ τους παρατίθενται παρακάτω και τα τρία φάσματα των συμπλόκων μαζί. Το σύμπλοκο **2** δίνεται ως μια γραμμή από τελείες για να υποδείξει την διαφορά του εξαιτίας του διαφορετικού διαλυτικού. (Σχήμα 53)

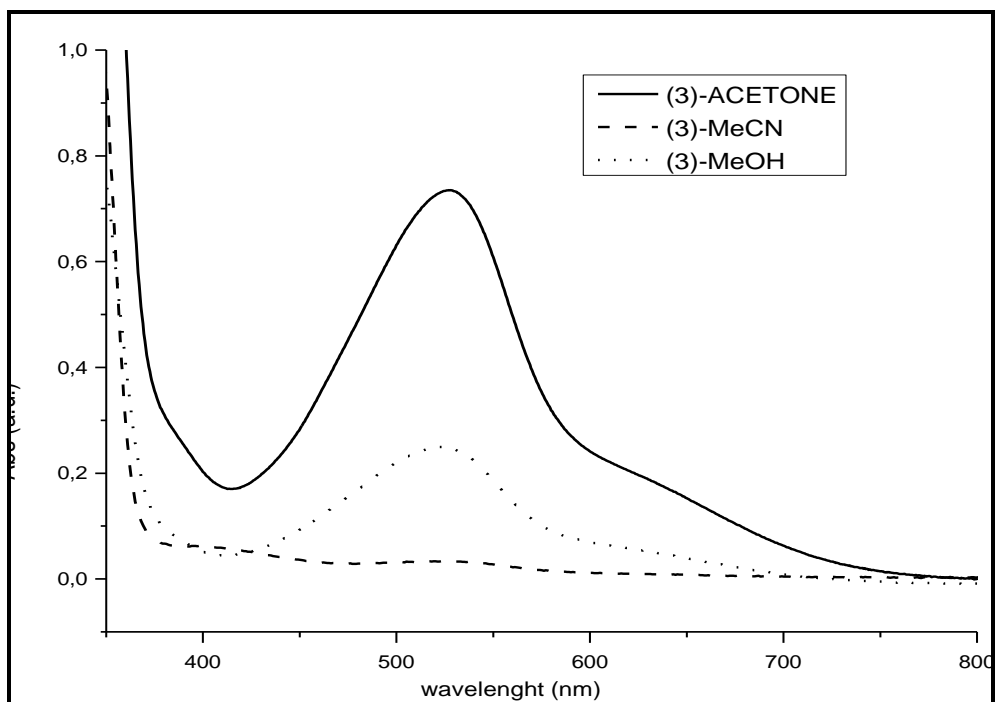


Σχήμα 53: Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis των συμπλόκων 1, 2, 3

Όσον αφορά στο σύμπλοκο **3** έγινε συγκριτική μελέτη σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες, με διαλύματα ίδιας συγκέντρωσης. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν η ακετόνη, η μεθανόλη και το ακετονιτρίλιο, ώστε να βρεθεί ο καταλληλότερος διαλύτης για την ευαισθητοποίηση των υμενίων.

Παρατηρώντας στο φάσμα ορατού-υπεριώδους την κύρια MLCT απορρόφηση, έχουμε μία μικρή μείωση του μέγιστου μήκους κύματος από τα 527nm στην ακετόνη σε 523 nm στους άλλους δύο διαλύτες. Παράλληλα με την μείωση του μήκους κύματος, λαμβάνει χώρα και μία δραματική μείωση στο συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας του συμπλόκου. Για τη μεθανόλη είναι μικρότερη του $2500 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, ενώ για το ακετονιτρίλιο είναι μόλις $335 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (Σχήμα 47).

Σχετικά με τη π-π* διέγερση, έχουμε μεγάλη μείωση της απορροφητικότητας, από $30700 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (ακετόνη) σε $13700 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (μεθανόλη) και $11051 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (ακετονιτρίλιο) (Σχήμα 54).



Σχήμα 54: Φάσματα UV-Vis του 3 σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες, με διαλύματα συγκέντρωσης 1×10^{-4} M.

Τα παραπάνω εκτεθέντα περιγράφονται συνοπτικά στον συγκεντρωτικό Πίνακα 3

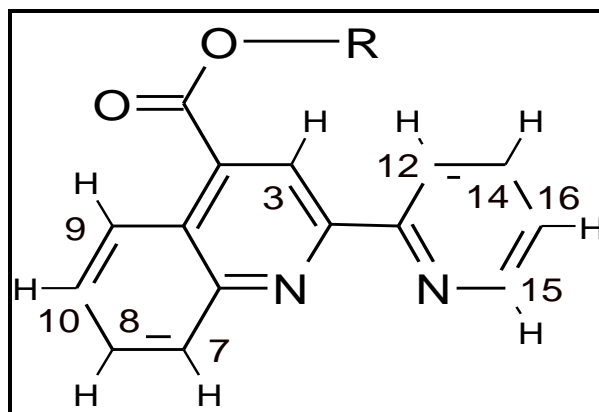
Πίνακας 3 Συγκεντρωτικός πίνακας UV-Vis

Σύμπλοκες ενώσεις (Διαλύτης)	λ_{\max} (nm), (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	
	($\pi \rightarrow \pi^*$)	MLCT
(1)(Acetone)	333, (27400)	527, (6576)
(3)(Acetone)	330, (30700)	527, (7351)
(3)(MeOH)	332, (13700)	523, (2498)
(3)(MeCN)	332, (11051)	523, (335)
(2)(MeOH)	324, (22688)	499, (4163)

6.5 Φασματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (¹H-NMR)

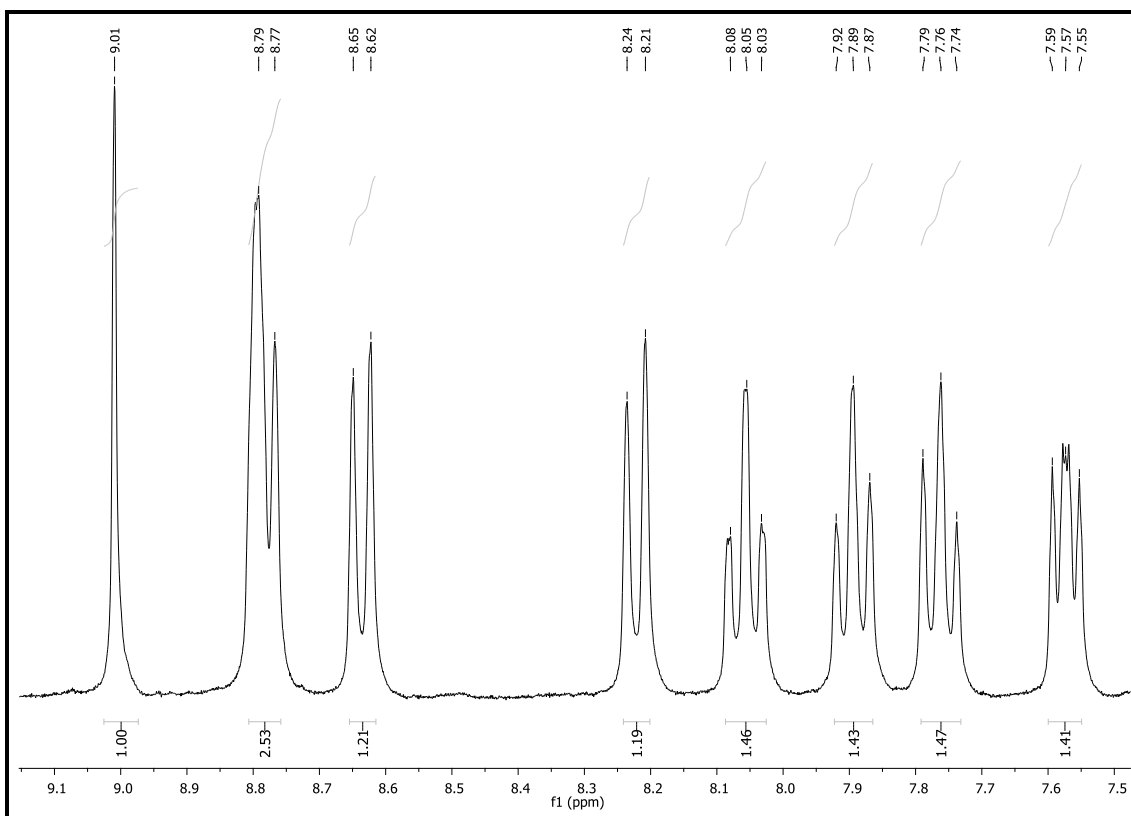
Όλοι οι οργανικοί υποκαταστάτες και τα αντίστοιχα σύμπλοκα μελετήθηκαν και με τη χρήση φασματοσκοπίας ¹H-NMR σε διάλυμα. Όλες οι συγκριτικές μελέτες έγιναν στους ίδιους διαλύτες, εκτός από το σύμπλοκο **1**, το οποίο λόγω της ευαισθησίας που εμφάνισε (βλ. υποσημείωση σελ. 74), λήφθηκε σε διαλύτη δευτεριωμένη ακετόνη, ενώ ο αντίστοιχος υποκαταστάτης L-COOH, λόγω της μειωμένης διαλυτότητάς, του σε DMSO-d₆. Ένδειξη συμπλοκοποίησης αποτελεί η εμφανής μετατόπιση των χαρακτηριστικών κορυφών των υποκαταστατών.

Στο Σχήμα 55, παρατίθεται η δομή των οργανικών υποκαταστατών L-COOR με R=H, K⁺ και Me, σύμφωνα με το οποίο αναμένουμε σήματα συντονισμού των οποίων η ολοκλήρωση αντιστοιχεί με 9 H, ενώ στην περίπτωση του L-COOMe, παρατηρούμε επιπλέον 3 H από τη μεθυλο-ομάδα του εστέρα.



Σχήμα 55: Γενική δομή υποκαταστατών L-COOH-R=H, L-COOK-R=K⁺, L-COOMe-R=CH₃,

Στο Σχήμα 56 φαίνεται το φάσμα του υποκαταστάτη L-COOH σε DMSO-d₆, το οποίο και παρουσιάζει την αναμενόμενη μορφή. Η απλή κορυφή στα 9 ppm οφείλεται στο H₃ το οποίο είναι και το πιο αποπροστατευμένο. Η πολλαπλή κορυφή στα 8.78 ppm, με ολοκλήρωση που αντιστοιχεί σε 2 H, μπορεί να αποδοθεί στα H₇ και H₉. Στη συνέχεια, όλες οι άλλες κορυφές αντιστοιχούν σε 1 H και είναι κατά σειρά τα H₁₅, H₁₂, H₁₀, H₈, H₁₆, H₁₄.^{48c} Τα παραπάνω δεδομένα αντιστοιχούν πλήρως με εκείνα της βιβλιογραφίας.

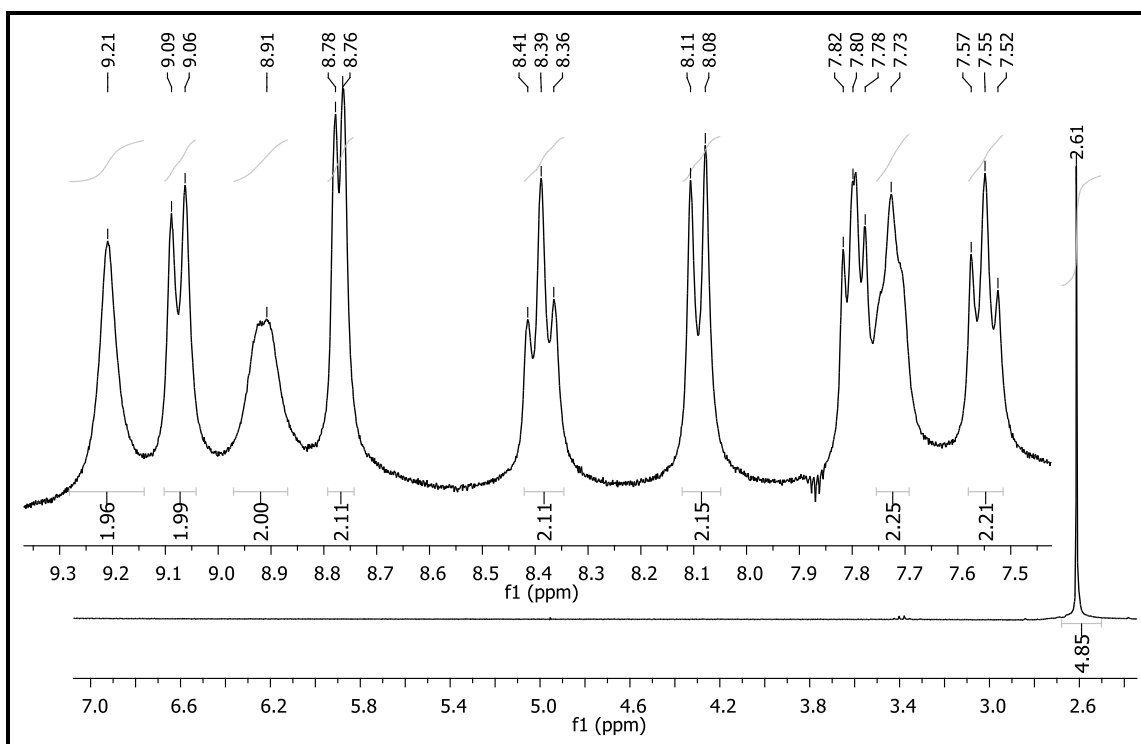


Σχήμα 56: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του L-COOH (DMSO-d_6)

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το φάσμα του συμπλόκου **1**, λήφθηκε σε δευτεριωμένη ακετόνη, ως εκ τούτου μπορεί να γίνει μερική σύγκριση των κορυφών του φάσματος, κυρίως ως προς το προφίλ και την ολοκλήρωση. (Σχ 57).

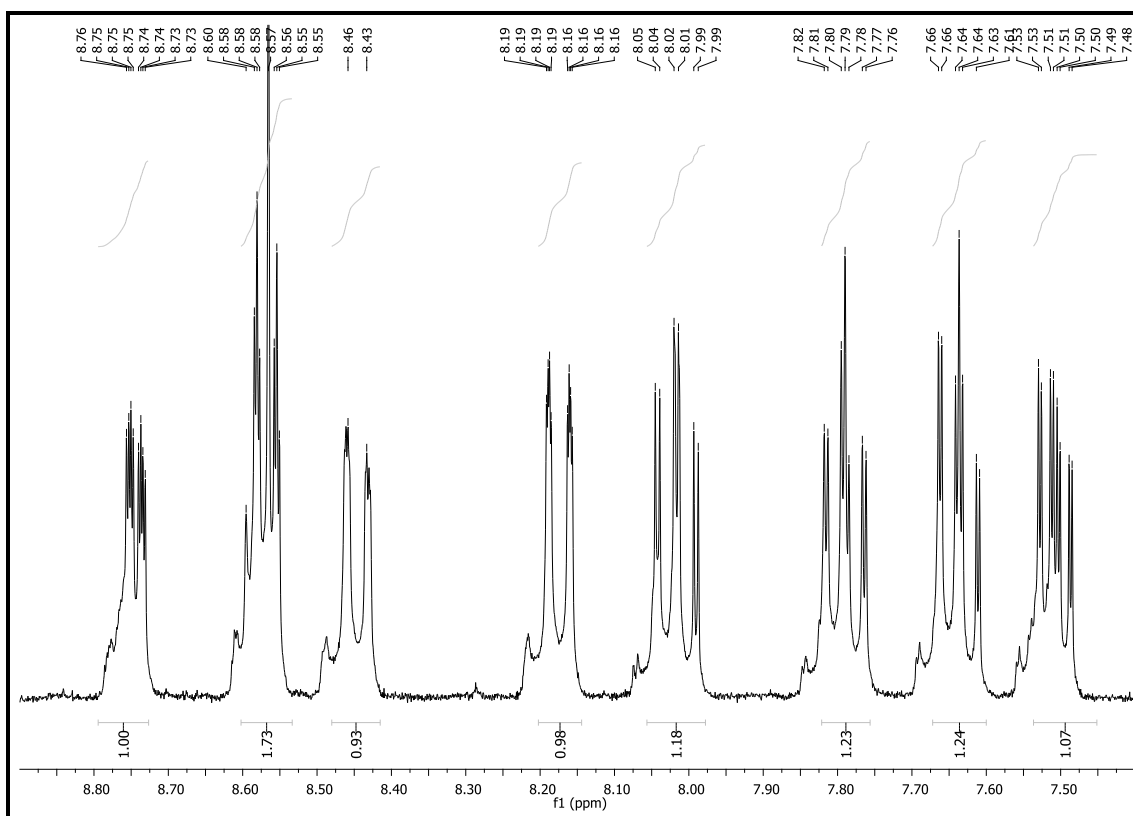
Η χαρακτηριστική απλή κορυφή του H_3 εμφανίζεται ως πιο απροστατευμένη στα 9.21 ppm. Συνεχίζοντας, παρατηρούμε τις τρεις διπλές κορυφές στα 9.07, 8.91, 8.78 ppm καθώς και μία ακόμη διπλή στα 8.10 ppm. Αντίστοιχα υπάρχουν και οι τέσσερις αναμενόμενες τριπλές κορυφές που εμφανίζονται στα 8.39, 7.79, 7.73, 7.55 ppm.

Σε κάθε περίπτωση η ολοκλήρωση ταιριάζει για το επιθυμητό προϊόν. Στην αλειφατική περιοχή, μπορούμε να παρατηρήσουμε την ισχυρή χαρακτηριστική κορυφή των μεθυλίων του διαλύτη DMSO στα 2.61 ppm, η ολοκλήρωση του οποίου αντιστοιχεί σε 0,6 μόρια διαλύτη ανά σύμπλοκο. Ο υπολογισμός αυτός έρχεται σε συμφωνία με την στοιχειακή ανάλυση του προϊόντος η οποία αντιστοιχεί 0.6 μόρια DMSO στο κρυσταλλικό πλέγμα ($1 \times 0.6 \text{ DMSO}$)



Σχήμα 57: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του **1** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) (η αρωματική περιοχή παρουσιάζεται διευρυμένη στο ένθετο του Σχήματος)

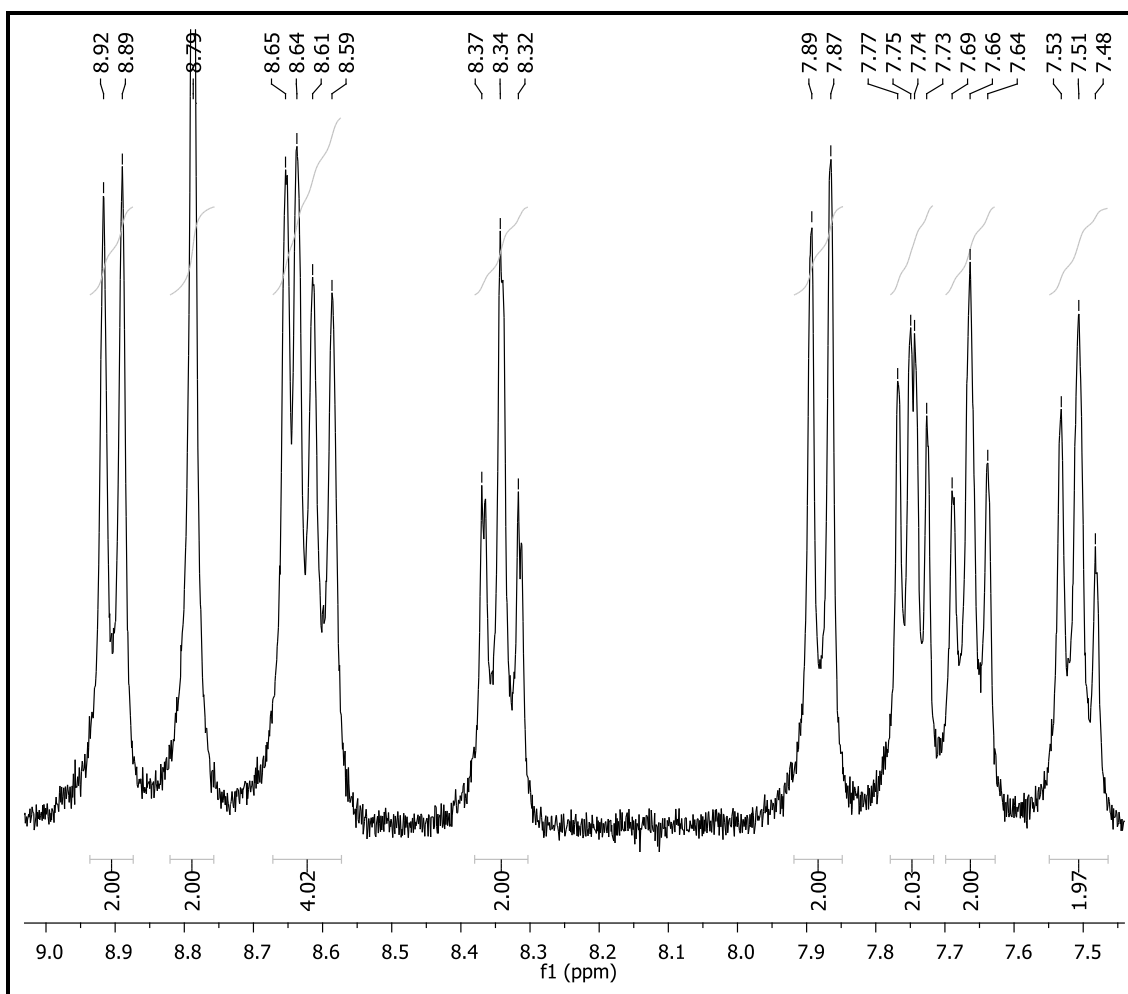
Στο φάσμα του L-COOK (σε διαλύτη δευτεριωμένη μεθανόλη) παρατηρείται συντονισμός της απλής κορυφής του H_3 σε χημική μετατόπιση, $\delta=8.57$ ppm και αλληλεπικαλύπτεται με την πολλαπλή στα 8.57 ppm. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η διπλή στα 8.75 ppm να αποτελεί την πιο αποπροστατευμένη. Εν συνεχεία, εμφανίζονται οι διπλές στα 8.45 και 8.17 ppm και μετά οι τέσσερις τριπλές στα 8.01, 7.78, 7.64, 7.50 ppm. Η ολοκλήρωση όλων των κορυφών αντιστοιχεί σε 9 H, και το όλο φάσμα είναι σύμφωνο με εκείνο της βιβλιογραφίας.⁵³



Σχήμα 58: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του L-COOK (CD_3OD)

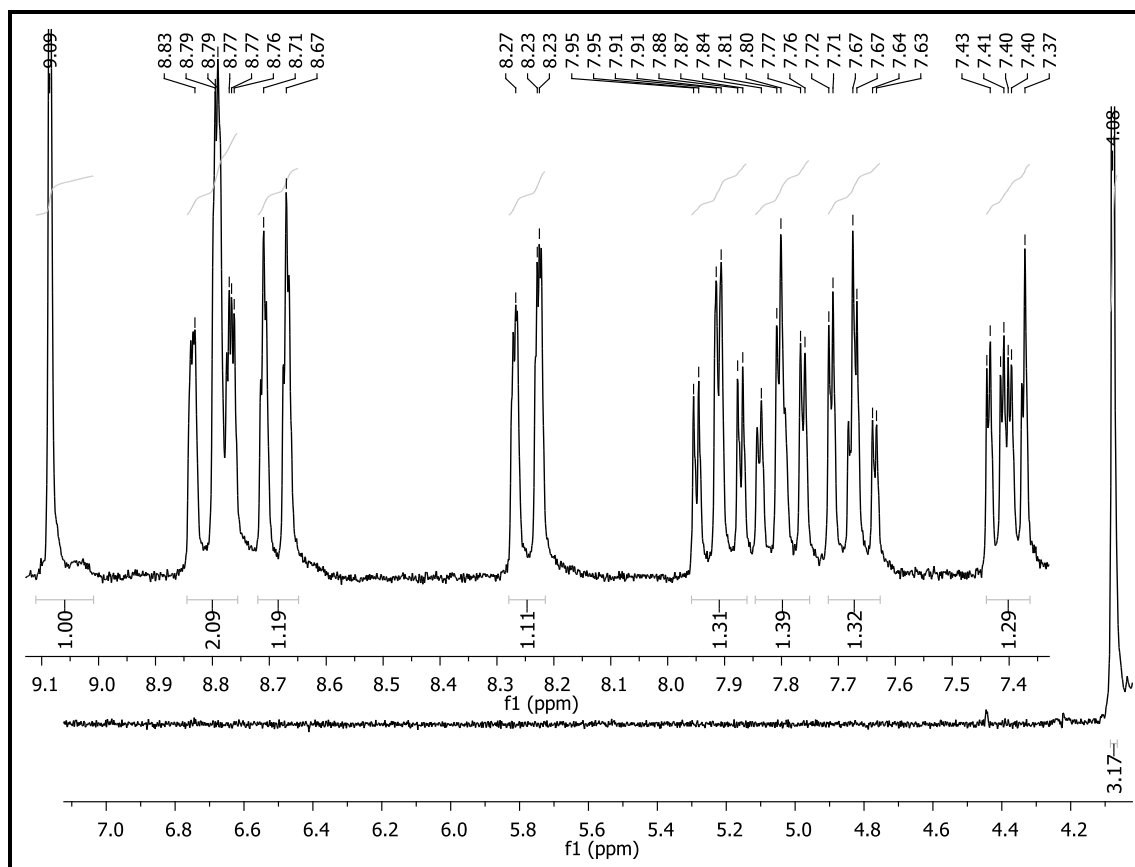
Στο φάσμα του συμπλόκου **2** (σε διαλύτη δευτεριωμένη μεθανόλη) (Σχήμα 59), η απλή κορυφή που αποδίδεται στο H_3 βρίσκεται στα 8.79 ppm, ενώ ως η πιο αποπροστατευμένη χαρακτηρίζεται η διπλή στα 8.90 ppm. Η πολλαπλή στα 8.65-8.59 ppm πιθανώς να αντιστοιχεί σε δύο διπλές που αλληλεπικαλύπτονται. Στη συνέχεια παρατηρούμε μία τριπλή κορυφή στα 8.34 ppm η οποία είναι εμφανώς πιο αποπροστατευμένη από εκείνη του ελεύθερου υποκαταστάτη. Αντίθετα, η διπλή στα 7.88 ppm είναι περισσότερο προστατευμένη, καθώς συντονίζεται σε 30 ppm χαμηλότερα. Τέλος, οι τριπλές στα 7.75, 7.66, 7.51 ppm, εμφανίζουν πολύ μικρή μετατόπιση προς χαμηλότερο πεδίο, γεγονός που υποδεικνύει μία ασθενή προστασία.

Η συνολική ολοκλήρωση των κορυφών του φάσματος αντιστοιχεί σε 18 H που αποδίδονται στο επιθυμητό προϊόν.



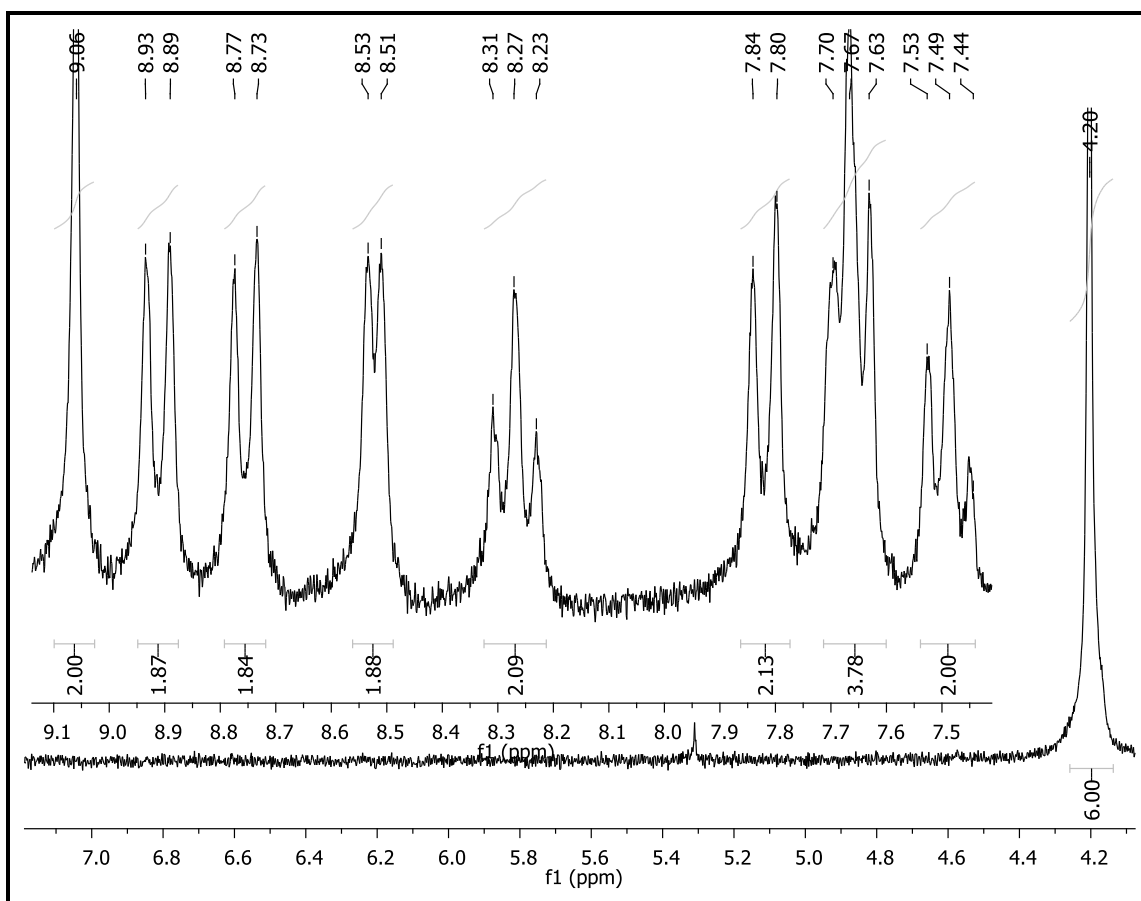
Σχήμα 59: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του 2 (CD_3OD)

Για τον οργανικό υποκαστάτη L-COOMe, αναμένεται όμοιο φάσμα με τον οργανικό υποκαταστάτη L-COOH, με την μόνη διαφορά ότι υπάρχει και η απλή κορυφή στα 4.09ppm που οφείλεται στα 3 H του μεθυλίου της εστερομάδας. Το φασμα του L-COOMe λήφθηκε σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο και παρουσιάζεται στο Σχήμα 60. Σε αυτό παρατηρούμε την απλή κορυφή του H_3 ως την πιο αποροστατευμένη στα 9.09 ppm. Η πολλαπλή κορυφή που συντονίζεται στα 8.83-8.67 ppm, οφείλεται στην αλληλεπικάλυψη δύο διπλών κορυφών η οποίες αντιστοιχούν στα H_9 (σε υψηλότερη μετατόπιση) και H_{15} . Ακολουθούν οι δύο διπλές κορυφές στα 8.70 και 8.23 ppm οι οποίες αποδίδονται στα H_{12} και H_7 αντίστοιχα. Τέλος, εμφανίζονται τρεις τριπλες στα 7.95 (H_{14}), 7.84 (H_8), 7.71 (H_{10}) και η πολλαπλή στα 7.41 ppm (H_{16}). Για όλες τις κορυφές αντιστοιχεί ολοκλήρωση 1 H και για την απλή στα 4.09 ppm 3 H. ^{48a, 48b}



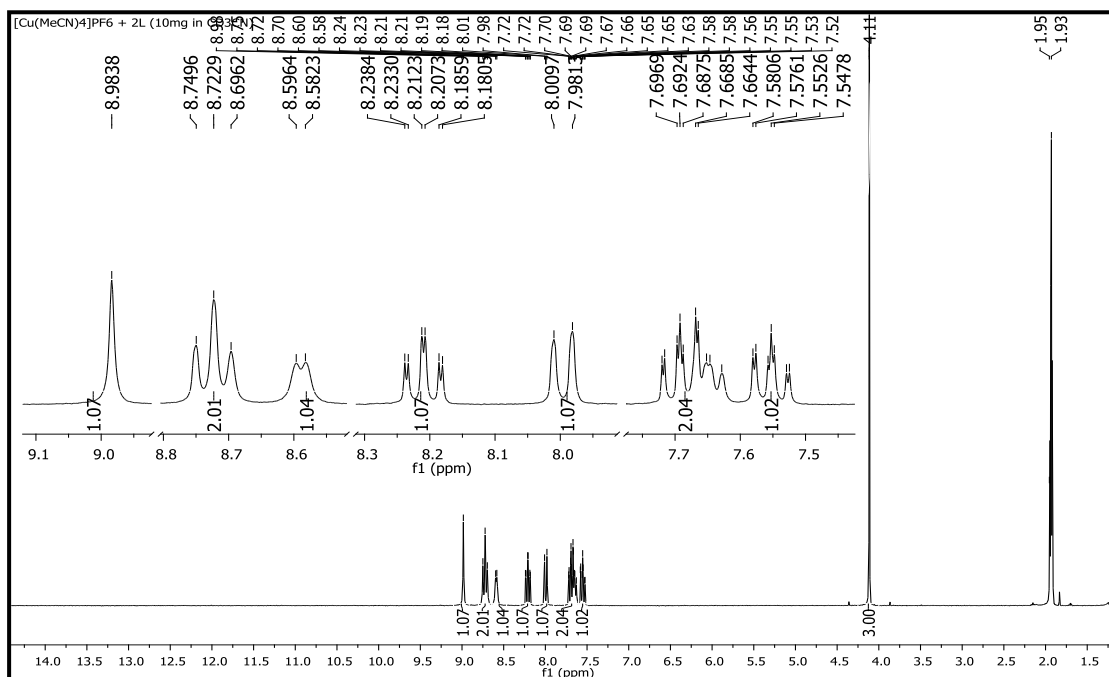
Σχήμα 60: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη L-COOMe (CDCl_3)

Το φάσμα του συμπλόκου **3** σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, παρατίθεται στο Σχήμα 61. Σε αυτό μπορούμε να παρατηρήσουμε την ομοιότητά του με το σύμπλοκο **1** όσον αφορά την υφή του φάσματος. Και σε αυτή την περίπτωση, το πιο αποπροστατευμένο πρωτόνιο είναι το H_3 , καθώς η απλή κορυφή που αποδίδεται σε αυτό, συντονίζεται στα 9.06 ppm. Στη συνέχεια εμφανίζονται τρεις διπλές κορυφές στα 8.90, 8.75, 8.51 ppm καθώς και μία τριπλή στα 8.27 ppm. Η διπλή κορυφή στα 7.82 ppm είναι εμφανώς πιο προστατευμένη σε σχέση με του ελεύθερου υποκαταστάτη, ενώ η πολλαπλή στα 7.67 ppm οφείλεται σε αλληλεπικάλυψη δύο τριπλών κορυφών. Τέλος, στα 7.49 ppm συντονίζεται η τριπλή του πιο προστατευμένου πρωτονίου στην ένωση. Χαρακτηριστική είναι η μετατόπιση της απλής κορυφής των τριών πρωτονίων του μεθυλεστέρα, η οποία έχει μετατοπιστεί κατά 30 ppm υψηλότερα από εκείνα του ασύμπλεκτου οργανικού υποκαταστάτη.



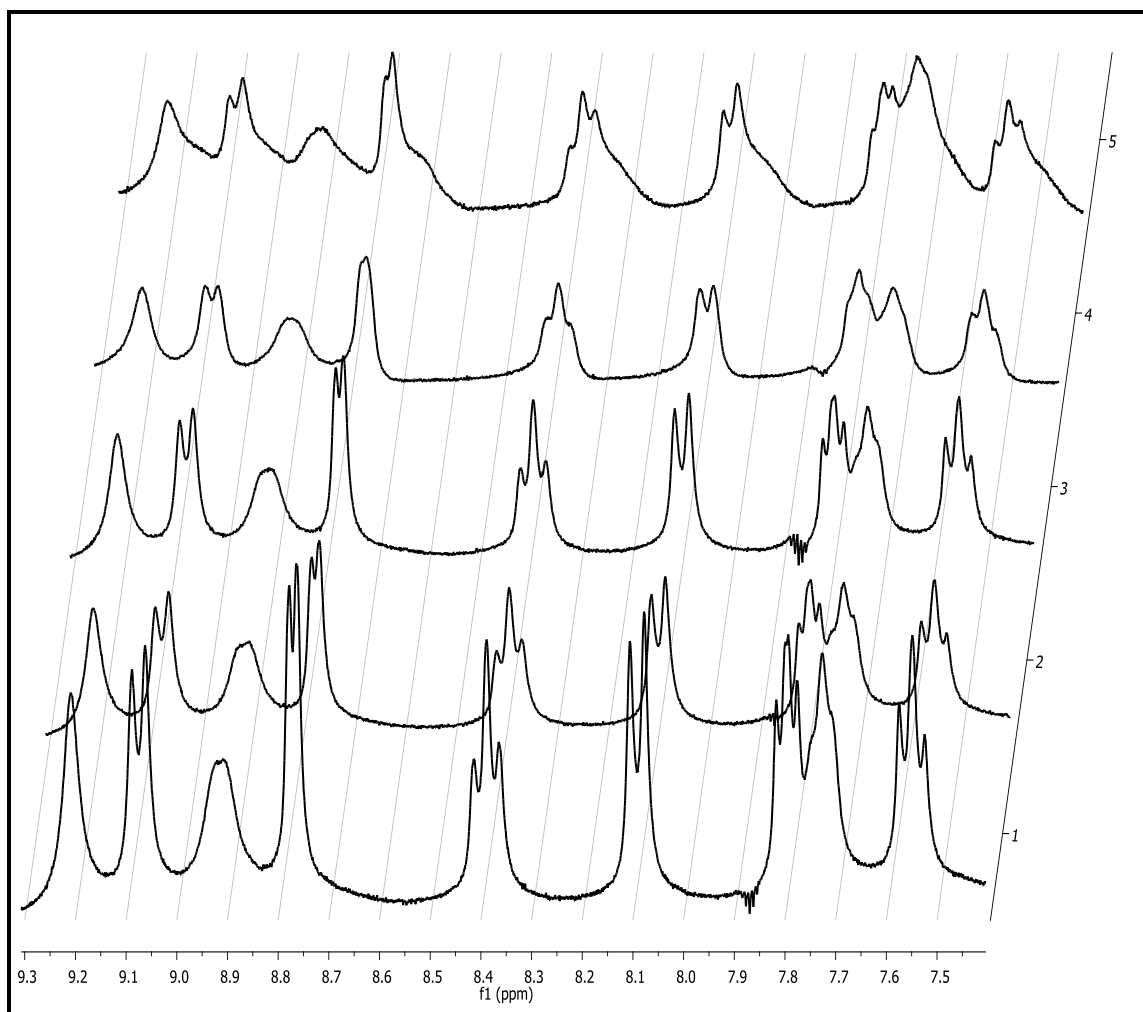
Σχήμα 61: Φάσμα του 3 (CDCl_3) (η αρωματική περιοχή παρουσιάζεται διευρυμένη στο ένθετο του Σχήματος)

Το φάσμα του συμπλόκου **3** λήφθηκε, επίσης, σε διαλύτη δευτεριωμένο ακτεονιτρίλιο (CD_3CN). Σε αυτό παρατηρήθηκαν αρκετές αλλαγές, με κύρια την εμφάνιση μίας τριπλής κορυφής στα 8.72 ppm, η οποία πιθανώς να οφείλεται σε αλληλεπικάλυψη των αναμενόμενων δύο διπλών. Η κορυφή αυτή αποτελεί την δεύτερη πιο αποπροστατευμένη, με ολοκλήρωση 2 H, σε αντίθεση με το φάσμα σε CDCl_3 . Έντονο είναι και το φαινόμενο της διεύρυνσης στις κορυφές του φάσματος στα 8.98, 8.72, 8.59, 7.99, και 7.66 ppm, ενώ οι υπόλοιπες στα 8.21, 7.72 και 7.55 ppm παραμένουν οξείες, κάτι που δείχνει διαφορετική συμπεριφορά του συμπλόκου σε αυτόν τον διαλύτη.



Σχήμα 62: Φάσμα ¹H-NMR του 3 (CD₃CN)

Όσον αφορά στο σύμπλοκο **1**, για να διαπιστωθεί η σταθερότητα του σε διάλυμα, λήφθηκαν 5 φάσματα σε διάστημα 20 ημερών. Παρατηρήθηκε ότι για τις πρώτες 7 ημέρες (φάσματα 1, 2, 3) το προϊόν παραμένει πλήρως αναλλοίωτο. Στις 14 μέρες εμφανίζεται μια μικρή αλλοίωση, κυρίως μέσω της διεύρυνσης των κορυφών του φάσματός, γεγονός που υποδεικνύει την έναρξη της καταστροφής του συμπλόκου. Στις 20 ημέρες υπάρχει μεγάλη αλλοίωση στο φάσμα, καθώς υπάρχει πλέον ισχυρότατη διεύρυνση στις κορυφές του δείγματος.



Σχήμα 63: Φάσμα ¹H-NMR του 1 για σταθερότητα σε διαλύτη ((CD₃)CO)

6.6 Κυκλικά βολταμογράφημα (CV)

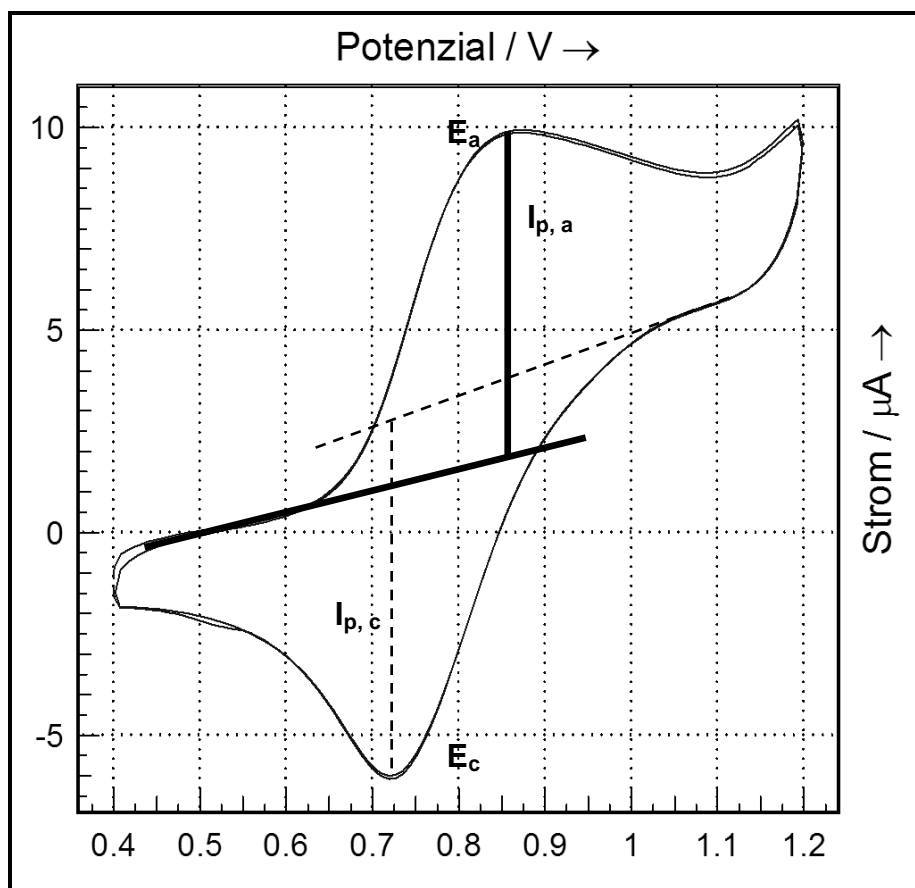
Τα κυκλικά βολταμογράφημα λήφθηκαν στο εργαστήριο του καθηγητή U. Ritter στο Πολυτεχνείο του Ilmenau στη Γερμανία.

Παρατίθεται το CV του συμπλόκου **3** σε διαλύτη ακετόνη και ηλεκτρολύτη TBAPF₆ (τετραβουτυλαμμωνιακό εξαφθοροφωσφορίδιο - tetrabutylammonium hexafluorophosphate). Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε είναι υαλώδους άνθρακα (glassy carbon – GC) και τα δυναμικά αναφέρονται ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl και ταχύτητα σάρωσης 0.1 V/s.

Στο βολταμογράφημα παρατηρούμε ένα ημι-αντιστρεπτό κύμα το οποίο αποδίδεται στο ζεύγος Cu(I)/Cu(II). Η κορυφή της οξειδωσης εμφανίζεται ως $E_a = 860$ mV και η αντίστοιχη αναγωγή ως $E_c = 730$ mV. Από τα παραπάνω μπορούμε να υπολογίσουμε τη διαφορά, $\Delta E = E_a - E_c = 130$ mV. Στην περίπτωση του συμπλόκου **3** ($\Delta E > 59/n$) αναφερόμαστε σε ημι-αντιστρεπτή ηλεκτροχημική μεταβολή (οξειδοαναγωγή). Επίσης, έχουμε ότι $E_{1/2} = 795$ mV.

Εάν ελέγξουμε και το λόγο των ρευμάτων των αντίστοιχων κυμάτων, παρατηρούμε ότι είναι περίπου ίσος με 0.95, δηλαδή ότι αναμέναμε για ημι-αντιστρεπτό κύμα. Πιο αναλυτικά έχουμε ($I_{p,a}/I_{p,c} = 4.7/4.9 = 0.9591$).

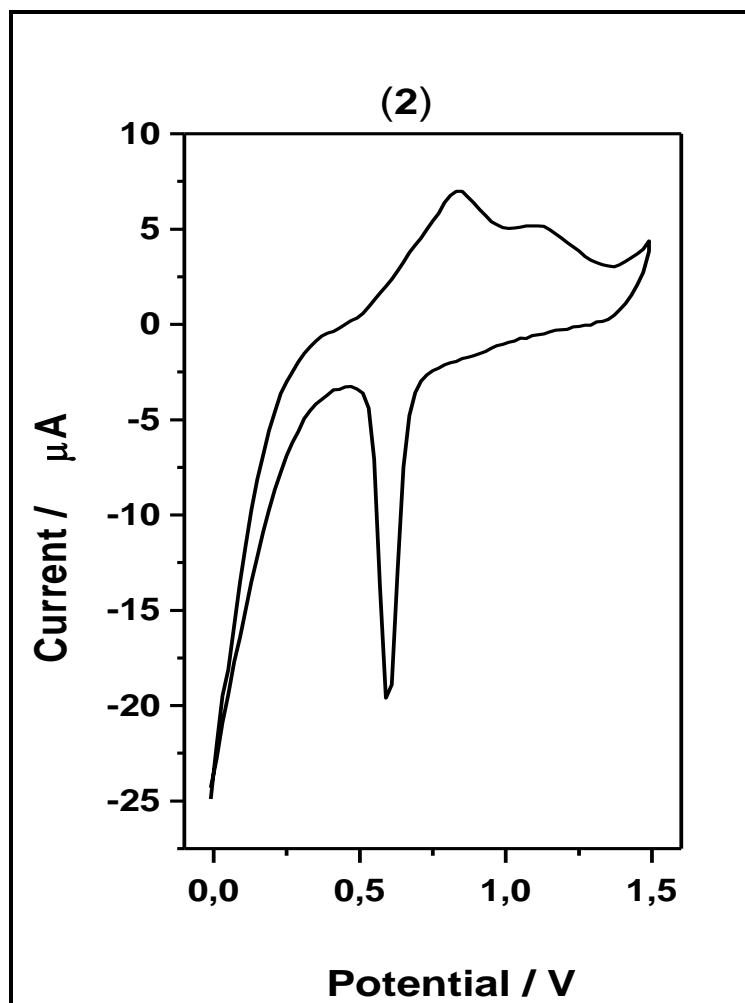
Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε πλήρη συμφωνία με ανάλογα αποτελέσματα για ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με παρόμοιους οργανικούς υποκαταστάτες.⁴³



Σχήμα 64: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 3, σε διάλυμα ακετόνης/ TBAPF₆, vs Ag/AgCl

Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα των συμπλόκων 1 και 2, λήφθηκαν αρχικά σε διαλύτη DMF (dimethylformamide – διμεθυλοφορμαμίδιο) και σε ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου και τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά. Τα βολταμμογραφήματα ήταν μη αντιστρεπτά, ενώ το σύμπλοκο 2 παρουσίασε την τάση απόθεσης ενός λεπτού φιλμ στο ηλεκτρόδιο, κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής μεταβολής, καθιστώντας δύσκολη την όλη μελέτη.

Ενδεικτικά, παρουσιάζεται το βολταμμογράφημα του συμπλόκου 2 στο Σχήμα 65. Σε αυτό παρατηρούμε την ύπαρξη ενός μη αντιστρεπτού οξειδοαναγωγικού κύματος, $E_a = 830 \text{ mV}$ και $E_{c1} = 600 \text{ mV}$, που μπορεί να αποδοθεί στο ζεύγος Cu(I)/Cu(II). Επίσης σε συμφωνία με τα παραπάνω (απόθεση ενός λεπτού φιλμ στο ηλεκτρόδιο) διαπιστώνουμε και μία αναγωγή σε αρνητική δυναμικό $E_{c2} = -130 \text{ mV}$ η οποία πιθανά αποδίδεται στο ζεύγος Cu(0)/Cu(I).



Σχήμα 65: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 2, σε διάλυμα DMF/ TBAPF₆, vs Ag/AgCl

Εξαιτίας των παραπάνω αποτελεσμάτων, οι μετρήσεις κυκλικής βολταμμογραφίας βρίσκονται ακόμη στο στάδιο της αξιολόγησης, για την εύρεση του καταλληλότερου διαλύτη και του ηλεκτροδίου για την μέτρηση των χρωστικών της παρούσας εργασίας.

$\beta/^\circ$	95.386(6)
$\gamma/^\circ$	90
Όγκος/Å ³	3450.7(14)
Z	4
$\rho_{\text{υπολ}} \text{ g/cm}^3$	1.649
μ/mm^{-1}	0.990
F(000)	1728.0
Μέγεθος κρυστάλλου/mm ³	0.24 × 0.12 × 0.04
Διόρθωση απορρόφησης	None
Tmin; Tmax	0.6157; 0.7460
Ακτινοβολία	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ (εύρος για συλλογή δεδομένων)/°	6.818 to 51.996°
Completeness to theta	0.994
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 19, -10 ≤ k ≤ 11, -28 ≤ l ≤ 28
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	9310
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	5632 [$R_{\text{int}} = 0.0382$, $R_{\text{sigma}} = 0.0682$]
Data/restraints/parameters	5632/332/472
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0491$, $wR_2 = 0.1200$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0607$, $wR_2 = 0.1261$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.85/-0.78
Flack parameter	0.26(2)

Πίνακας 5 Μήκη δεσμών στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 3

Άτομο	Άτομο	Μήκος/Å		Άτομο	Άτομο	Μήκος/Å
Cu	N1	2.020(6)		C12	C13	1.376(11)
Cu	N2	2.016(7)		C13	C14	1.373(14)
Cu	N3	2.023(6)		C14	C15	1.397(14)
Cu	N4	2.024(7)		C15	C16	1.369(13)
O1	C10	1.309(10)		C17	C18	1.423(10)
O1	C11	1.469(10)		C17	C22	1.428(10)
O2	C10	1.195(11)		C18	C19	1.437(10)
O3	C26	1.336(10)		C18	C25	1.415(11)
O3	C27	1.446(10)		C19	C20	1.353(11)
O4	C26	1.205(9)		C19	C26	1.512(11)

N1	C1	1.384(9)		C20	C21	1.398(10)
N1	C5	1.341(9)		C21	C28	1.488(11)
N2	C12	1.356(10)		C22	C23	1.360(11)
N2	C16	1.356(10)		C23	C24	1.415(11)
N3	C17	1.364(9)		C24	C25	1.367(11)
N3	C21	1.329(9)		C28	C29	1.402(11)
N4	C28	1.333(10)		C29	C30	1.385(12)
N4	C32	1.339(11)		C30	C31	1.375(13)
C1	C2	1.425(11)		C31	C32	1.375(12)
C1	C6	1.402(10)		Cl1	C33	1.752(10)
C2	C3	1.437(11)		Cl2	C33	1.752(8)
C2	C9	1.425(11)		Cl3	C33	1.732(8)
C3	C4	1.379(11)		P	F1	1.593(7)
C3	C10	1.496(11)		P	F2	1.567(5)
C4	C5	1.413(11)		P	F3	1.566(7)
C5	C12	1.469(11)		P	F4	1.606(5)
C6	C7	1.366(11)		P	F5	1.591(5)
C7	C8	1.396(12)		P	F6	1.562(6)
C8	C9	1.375(12)				

Πίνακας 6 Γωνίες δεσμών στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 3

Άτομο	Άτομο	Άτομο	Γωνία/°		Άτομο	Άτομο	Άτομο	Γωνία/°
N1	Cu	N3	115.65(19)		N2	C16	C15	122.9(8)
N1	Cu	N4	138.7(3)		N3	C17	C18	122.9(6)
N2	Cu	N1	81.5(3)		N3	C17	C22	118.4(7)
N2	Cu	N3	138.4(2)		C18	C17	C22	118.7(7)
N2	Cu	N4	110.9(2)		C17	C18	C19	116.2(7)
N3	Cu	N4	81.8(3)		C25	C18	C17	118.3(7)
C10	O1	C11	117.0(7)		C25	C18	C19	125.5(8)
C26	O3	C27	116.0(6)		C18	C19	C26	121.7(7)
C1	N1	Cu	127.5(5)		C20	C19	C18	118.9(7)
C5	N1	Cu	112.9(5)		C20	C19	C26	119.4(7)
C5	N1	C1	118.5(6)		C19	C20	C21	121.4(7)
C12	N2	Cu	113.9(5)		N3	C21	C20	121.7(7)

C16	N2	Cu	127.7(6)		N3	C21	C28	114.7(7)
C16	N2	C12	118.1(7)		C20	C21	C28	123.7(6)
C17	N3	Cu	126.9(5)		C23	C22	C17	121.1(8)
C21	N3	Cu	113.4(5)		C22	C23	C24	120.1(7)
C21	N3	C17	118.8(6)		C25	C24	C23	119.9(7)
C28	N4	Cu	112.5(5)		C24	C25	C18	121.7(8)
C28	N4	C32	119.0(7)		O3	C26	C19	110.0(6)
C32	N4	Cu	127.8(6)		O4	C26	O3	125.0(8)
N1	C1	C2	122.2(6)		O4	C26	C19	125.0(7)
N1	C1	C6	116.7(7)		N4	C28	C21	116.6(6)
C6	C1	C2	121.1(7)		N4	C28	C29	121.3(7)
C1	C2	C3	117.7(6)		C29	C28	C21	122.0(7)
C9	C2	C1	117.1(7)		C30	C29	C28	118.8(8)
C9	C2	C3	125.1(8)		C31	C30	C29	119.3(8)
C2	C3	C10	122.5(7)		C30	C31	C32	118.6(8)
C4	C3	C2	118.5(7)		N4	C32	C31	122.9(8)
C4	C3	C10	119.0(7)		Cl1	C33	Cl2	110.6(5)
C3	C4	C5	120.7(7)		Cl3	C33	Cl1	111.0(5)
N1	C5	C4	122.3(7)		Cl3	C33	Cl2	112.4(5)
N1	C5	C12	116.5(7)		F1	P	F4	87.0(4)
C4	C5	C12	121.2(7)		F2	P	F1	92.0(4)
C7	C6	C1	119.9(8)		F2	P	F4	178.9(4)
C6	C7	C8	120.4(7)		F2	P	F5	90.8(3)
C9	C8	C7	121.1(7)		F3	P	F1	176.2(5)
C8	C9	C2	120.4(8)		F3	P	F2	90.2(4)
O1	C10	C3	110.9(7)		F3	P	F4	90.7(4)
O2	C10	O1	123.5(8)		F3	P	F5	88.4(4)
O2	C10	C3	125.5(8)		F5	P	F1	88.5(4)
N2	C12	C5	114.4(7)		F5	P	F4	88.7(3)
N2	C12	C13	121.6(8)		F6	P	F1	89.6(5)
C13	C12	C5	124.0(8)		F6	P	F2	89.9(4)
C14	C13	C12	119.8(9)		F6	P	F3	93.4(5)
C13	C14	C15	119.2(9)		F6	P	F4	90.6(3)
C16	C15	C14	118.4(9)		F6	P	F5	178.0(4)

Πίνακας 7 Γωνίες περιστροφής στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 3

A	B	C	D	Γωνία/°		A	B	C	D	Γωνία/°
Cu	N1	C1	C2	-166.1(5)		C6	C7	C8	C9	-0.7(12)
Cu	N1	C1	C6	14.6(9)		C7	C8	C9	C2	0.0(12)
Cu	N1	C5	C4	169.0(6)		C9	C2	C3	C4	179.9(7)
Cu	N1	C5	C12	-10.2(8)		C9	C2	C3	C10	-2.9(12)
Cu	N2	C12	C5	-3.0(9)		C10	C3	C4	C5	-177.5(7)
Cu	N2	C12	C13	176.8(7)		C11	O1	C10	O2	-2.9(12)
Cu	N2	C16	C15	-174.6(7)		C11	O1	C10	C3	175.9(7)
Cu	N3	C17	C18	-166.6(5)		C12	N2	C16	C15	-1.6(13)
Cu	N3	C17	C22	14.0(9)		C12	C13	C14	C15	-0.2(17)
Cu	N3	C21	C20	169.2(5)		C13	C14	C15	C16	1.4(17)
Cu	N3	C21	C28	-11.6(8)		C14	C15	C16	N2	-0.6(15)
Cu	N4	C28	C21	-3.1(8)		C16	N2	C12	C5	-177.0(7)
Cu	N4	C28	C29	173.4(6)		C16	N2	C12	C13	2.8(12)
Cu	N4	C32	C31	-168.9(7)		C17	N3	C21	C20	-1.1(10)
N1	C1	C2	C3	-1.9(10)		C17	N3	C21	C28	178.1(6)
N1	C1	C2	C9	179.4(6)		C17	C18	C19	C20	-0.9(10)
N1	C1	C6	C7	-180.0(7)		C17	C18	C19	C26	178.1(7)
N1	C5	C12	N2	8.9(10)		C17	C18	C25	C24	0.6(11)
N1	C5	C12	C13	-170.9(8)		C17	C22	C23	C24	2.4(12)
N2	C12	C13	C14	-2.0(14)		C18	C17	C22	C23	-1.6(11)
N3	C17	C18	C19	-1.3(10)		C18	C19	C20	C21	2.1(11)
N3	C17	C18	C25	-179.3(7)		C18	C19	C26	O3	155.8(7)
N3	C17	C22	C23	177.8(7)		C18	C19	C26	O4	-24.3(12)
N3	C21	C28	N4	10.0(10)		C19	C18	C25	C24	-177.1(7)
N3	C21	C28	C29	-166.4(7)		C19	C20	C21	N3	-1.1(11)
N4	C28	C29	C30	-2.7(12)		C19	C20	C21	C28	179.8(7)
C1	N1	C5	C4	-0.1(10)		C20	C19	C26	O3	-25.3(10)
C1	N1	C5	C12	-179.3(6)		C20	C19	C26	O4	154.6(8)
C1	C2	C3	C4	1.3(11)		C20	C21	C28	N4	-170.8(7)
C1	C2	C3	C10	178.5(7)		C20	C21	C28	C29	12.7(11)
C1	C2	C9	C8	1.0(11)		C21	N3	C17	C18	2.3(10)
C1	C6	C7	C8	0.3(11)		C21	N3	C17	C22	-177.1(6)

C2	C1	C6	C7	0.7(11)		C21	C28	C29	C30	173.7(7)
C2	C3	C4	C5	-0.2(11)		C22	C17	C18	C19	178.1(7)
C2	C3	C10	O1	174.1(7)		C22	C17	C18	C25	0.1(10)
C2	C3	C10	O2	-7.1(13)		C22	C23	C24	C25	-1.7(12)
C3	C2	C9	C8	-177.7(8)		C23	C24	C25	C18	0.1(12)
C3	C4	C5	N1	-0.4(11)		C25	C18	C19	C20	176.9(7)
C3	C4	C5	C12	178.8(7)		C25	C18	C19	C26	-4.1(11)
C4	C3	C10	O1	-8.7(10)		C26	C19	C20	C21	-176.9(6)
C4	C3	C10	O2	170.0(9)		C27	O3	C26	O4	-6.0(12)
C4	C5	C12	N2	-170.3(7)		C27	O3	C26	C19	173.9(6)
C4	C5	C12	C13	9.9(12)		C28	N4	C32	C31	0.5(13)
C5	N1	C1	C2	1.3(10)		C28	C29	C30	C31	0.0(13)
C5	N1	C1	C6	-178.0(6)		C29	C30	C31	C32	2.8(14)
C5	C12	C13	C14	177.8(9)		C30	C31	C32	N4	-3.2(14)
C6	C1	C2	C3	177.4(7)		C32	N4	C28	C21	-174.1(7)
C6	C1	C2	C9	-1.3(10)		C32	N4	C28	C29	2.4(11)

Αναλύοντας την κρυσταλλική δομή πιο αναλυτικά, οι γωνίες N_1 -Cu- N_2 και N_3 -Cu- N_4 είναι 81.47° και 81.75° αντίστοιχα και τα μήκη δεσμών μεταξύ των ατόμων δότες και του μεταλλικού κέντρου είναι N_1 -Cu=2.02 Å, N_2 -Cu=2.016 Å, N_3 -Cu=2.023 Å και N_4 -Cu=2.024 Å. Τα δεδομένα αυτά έρχονται σε συμφωνία με εκείνα της βιβλιογραφίας για παρόμοια σύμπλοκα του χαλκού με διμινικούς υποκαταστάτες (φαινανθρολίνες, διπυριδίνες κτλ.)^{40, 43, 46-47}

Επίσης, παρατηρείται μια στρέψη του ίδιου του υποκαταστάτη, καθώς εμφανίζεται μία μικρή περιστροφή στον απλό δεσμό μεταξύ της κινολίνης και της πυριδίνης. Πιο αναλυτικά, εμφανίζεται μια περιστροφή ως προς τον δεσμό C_{12} - C_5 και ως προς το δεσμό C_{21} - C_{28} . Έχουμε για το δεσμό N_1 - C_5 - C_{12} - N_2 περιστροφή 8.95° και για το δεσμό N_3 - C_{21} - C_{28} - N_4 10.04° .

Τέλος υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις C-H \cdots F-P κυρίως μεταξύ των αρωματικών ατόμων H, με μήκη δεσμών από 2.7 έως 3.1 Å.

Στον Πίνακα 8 εμφανίζονται οι σημαντικότερες παράμετροι της κρυσταλλικής δομής, τις οποίες μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για να εξάγουμε συμπέρασμα για την γεωμετρία του μορίου μας.

Πίνακας 8 Χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου 3

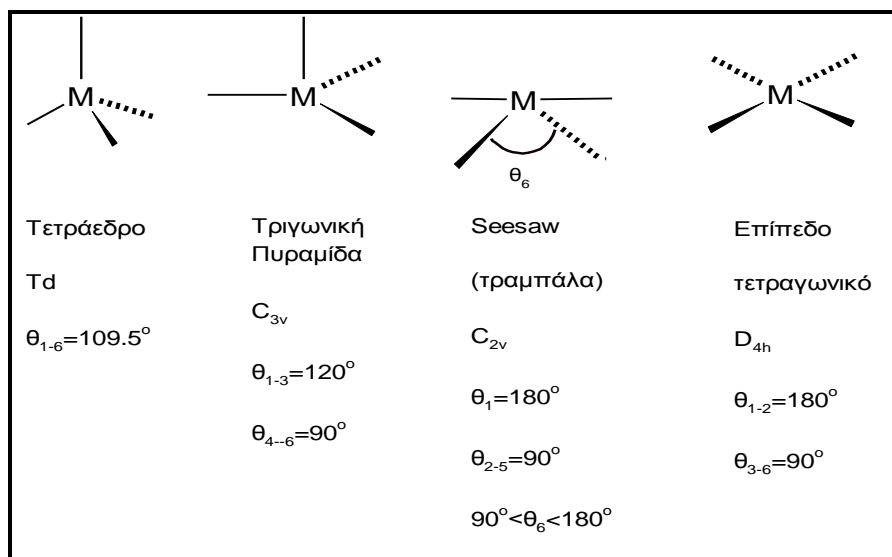
Δεσμός	Μήκος	Γωνία	Μοίρες	Άξονας περιστροφής	Γωνία Περιστροφή(°)
Cu-N ₁	2.020 Å	N ₁ -Cu-N ₂	81.47 °	N ₁ -C ₅ -C ₁₂ -N ₂	8.95°
Cu-N ₂	2.016 Å	N ₃ -Cu-N ₄	81.75 °	N ₃ -C ₂₁ -C ₂₈ - N ₄	10.04°
Cu-N ₃	2.023 Å	N ₁ -Cu-N ₃	115.65 °		
Cu-N ₄	2.024 Å	N ₁ -Cu-N ₄	138.70 °		
		N ₃ -Cu-N ₂	138.41 °		
		N ₄ -Cu-N ₂	110.93 °		

Αν και μπορούμε να την περιγράψουμε ως μια παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία, οι Houser και συνεργάτες⁵⁴, χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά τον όρο τ_4 για να χαρακτηρίσουν τη γεωμετρία τετραϋποκατεστημένων μορίων. Ο όρος αυτός περιγράφεται από την εξίσωση που φαίνεται στο Σχήμα 67, όπου α και β είναι οι δύο μεγαλύτερες γωνίες που εμφανίζονται στην κρυσταλλική δομή.

$$\tau_4 = \frac{360 - (\alpha + \beta)}{141}$$

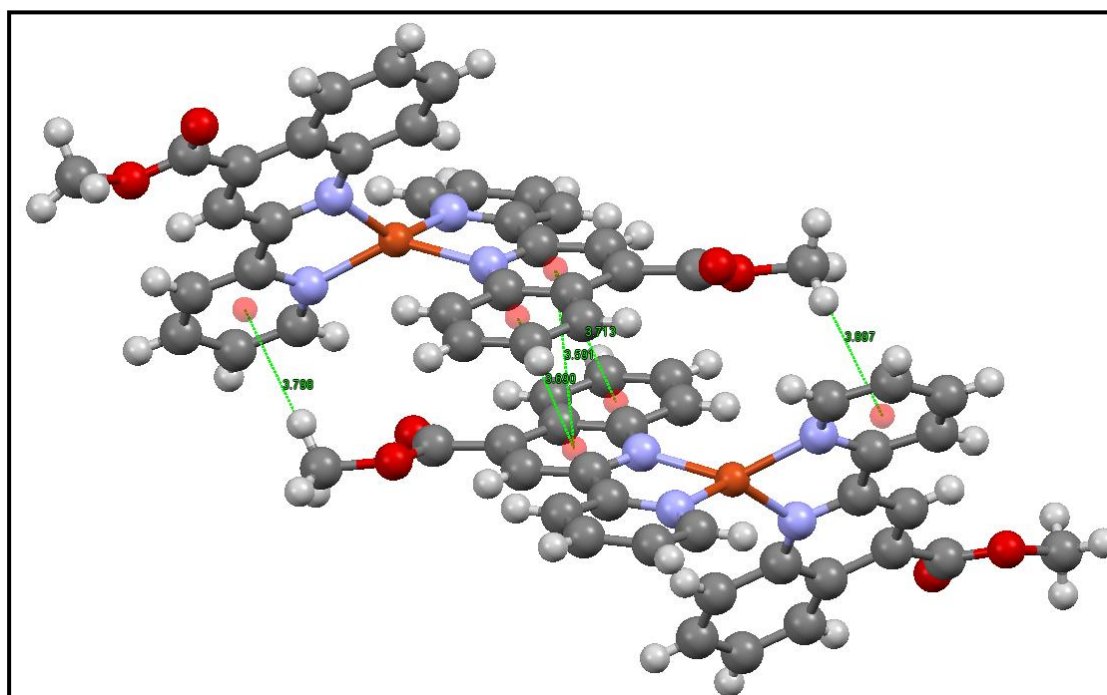
Σχήμα 67: Τύπος για τον χαρακτηρισμό τετραϋποκατεστημένων συμπλόκων

Σύμφωνα με την ομάδα του Houser, στην περίπτωση που έχουμε τέλειο τετραεδρικό σύμπλοκο, όλες οι γωνίες είναι 109.5° οπότε $\tau_4 = 1.0$, ενώ για την εντελώς αντίθετη περίπτωση που έχουμε ένα τέλειο τετραγωνικό σύμπλοκο, οι μεγαλύτερες γωνίες είναι 180°, επομένως $\tau_4 = 0.0$. Όλες οι ενδιάμεσες γεωμετρίες θα περιγράφονται από τιμές $0.0 \leq \tau_4 \leq 1.0$. Για παράδειγμα, η τριγωνική πυραμιδική γεωμετρία, στην οποία η μεγαλύτερες γωνίες είναι 120°, περιγράφονται από $\tau_4 = 0.85$, ενώ η δομή «τραμπάλας» με ομάδα σημείου C_{2v} , και $\theta_6 = 109.5^\circ$ θα περιγράφεται από $\tau_4 = 0.5$.



Σχήμα 68: Οι δομές που περιγράφονται από την ομάδα του Houser

Με βάση τα παραπάνω για το σύμπλοκο **3** έχουμε $\tau_4 = 0.59$, δηλαδή μία δομή seesaw - «τραμπάλας» με την γωνία $\theta_6 = 109.5^\circ$.⁵⁴



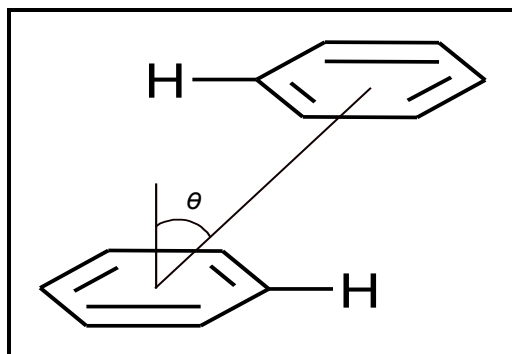
Σχήμα 69: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (**3**)

Εάν στην κρυσταλλική δομή, μελετήσουμε δύο σύμπλοκα ιόντα ταυτόχρονα, μπορούμε να παρατηρήσουμε τέσσερις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Οι δύο είναι μεταξύ του δακτυλίου της πυριδίνης με το ηλεκτρονικά φτωχό εστεροποιημένο μεθύλιο. Οι αποστάσεις (για τους δύο αυτούς δεσμούς) μεταξύ του άνθρακα του μεθυλίου και του κέντρου του δακτυλίου της πυριδίνης είναι 3.80 Å και 3.90 Å. Οι άλλες δύο αλληλεπιδράσεις εμφανίζονται μεταξύ των

δακτυλίων της κινολίνης των δύο μορίων. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται να υπάρχει π-π αλληλεπίδραση μεταξύ του βενζολικού δακτυλίου της κινολίνης του ενός μορίου και του εξαμελούς ετεροκυκλικού δακτυλίου της απέναντι κινολίνης (του άλλου μορίου). Όπως φαίνεται από την παραπάνω εικόνα, οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι δύο με απόσταση 3.69 Å και 3.71 Å (υπολογισμένη από το κεντροειδές εκάστοτε δακτυλίου). Αλληλεπίδραση παρατηρείται και μεταξύ των δύο ετεροκυκλικών δακτυλίων της κινολίνης, με απόσταση 3.5 Å, η οποία δεν θεωρείται εξίσου σημαντική με τις άλλες δύο⁵⁵.

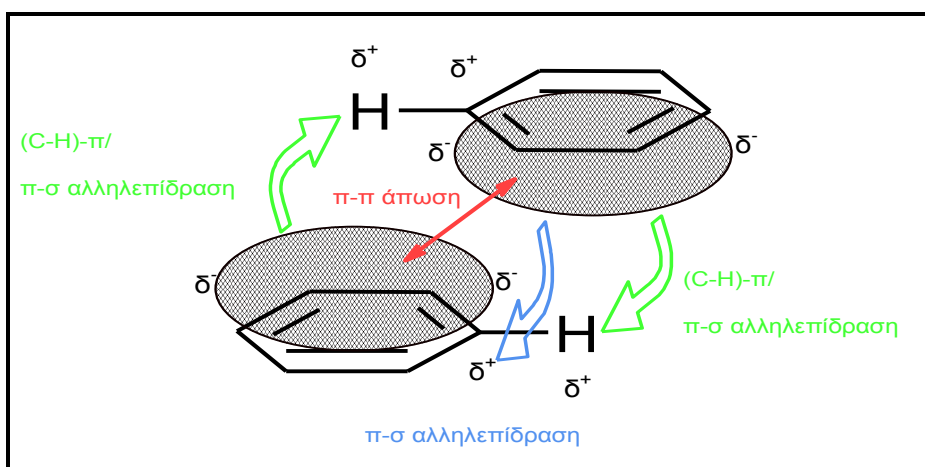
Η π-π αλληλεπίδραση αυτή, δηλαδή μεταξύ του βενζολικού δακτυλίου και του ετεροκυκλικού δακτυλίου, μπορεί να εξηγηθεί μέσω της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που υπάρχει σε κάθε δακτύλιο. Ο βενζολικός δακτύλιος χαρακτηρίζεται από αρνητικά φορτισμένο π-νέφος πάνω από το επίπεδο του δακτυλίου. Όταν ο βενζολικός δακτύλιος μετατραπεί σε ετεροκυκλικό δακτύλιο, εξαιτίας της ηλεκτραρνητικότητας του ετεροατόμου, τότε χαρακτηρίζεται από μερικώς θετικά φορτισμένο π-νέφος. Όταν πλέον, ο δακτύλιος αυτός συμπλεχθεί σε μέταλλο, το θετικό τυπικό φορτίο υπεράνω του δακτυλίου αυξάνεται, εξαιτίας της απομάκρυνσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Στην περίπτωση αυτή, ο θετικά φορτισμένος δακτύλιος της κινολίνης, μπορεί να αλληλεπιδράσει με τον αρνητικά φορτισμένο βενζολικό δακτύλιο. Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως αλληλεπίδραση van der Waals, της μορφής διπόλου-επαγωγικό δίπολο⁵⁵.

Παρατηρώντας καλύτερα τη δομή, γίνεται αντιληπτό, ότι οι δακτύλιοι που αλληλεπιδρούν δεν είναι ευθυγραμμισμένοι κέντρο-κέντρο, άλλα υπάρχει μία διαγώνια παράλληλη αλληλεπίδραση, αποκαλούμενη offset ή slipped π-stacking (π - στίβαγμα), όπως φαίνεται στην εικόνα 70. Σε αντίστοιχες διευθετήσεις στην βιβλιογραφία, οι γωνίες θ για αποστάσεις αλληλεπίδρασης περί των 3.8 Å κυμαίνονται γύρω από τις 20°.



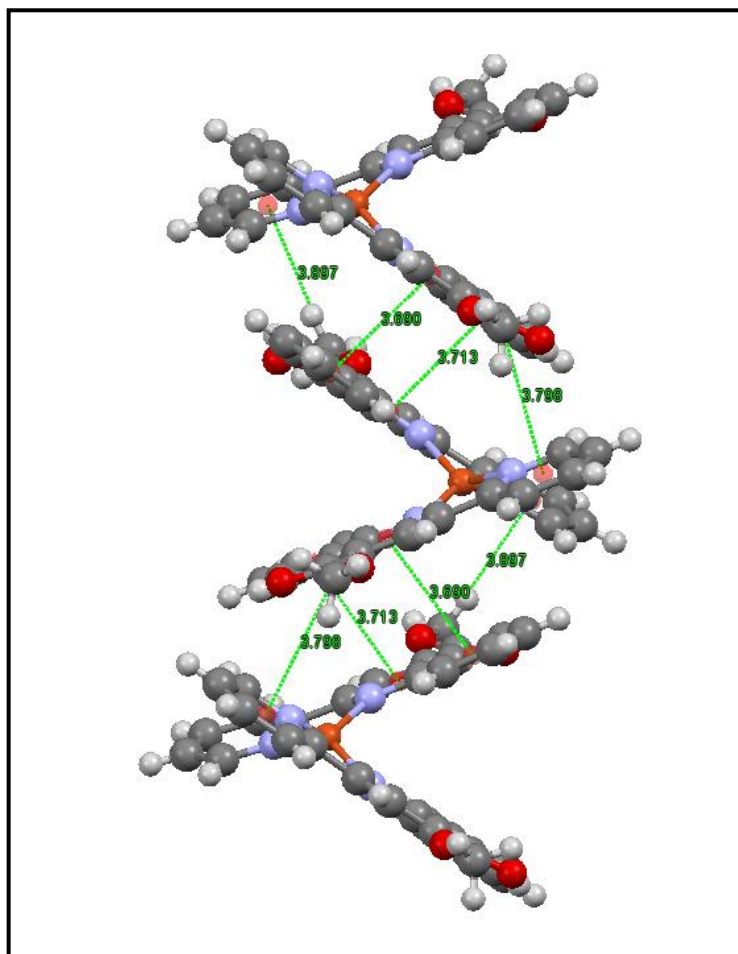
Σχήμα 70: Διαγώνια π-π αλληλεπίδραση δακτυλίων

Όπως μπορεί να γίνει σαφές, στη διαγώνια αυτή αλληλεπίδραση των δακτυλίων, τα άτομα υδρογόνου βρίσκονται αρκετά κοντά στο κέντρο του εκάστοτε δακτυλίου. Εξαιτίας της ελλειμματικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας των ατόμων αυτών, είναι εφικτή η αλληλεπίδραση με το π-νέφος του βενζολικού δακτυλίου του απέναντι μορίου. Η (C-H) - π αλληλεπίδραση, φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των π-π αλληλεπιδράσεων, καθώς συνδυάζονται με τις σ-π αλληλεπιδράσεις των δακτυλίων και υπερνικούν τις π-π απώσεις των όμοια φορτισμένων ηλεκτρονιακών νεφών των δακτυλίων⁵⁵.



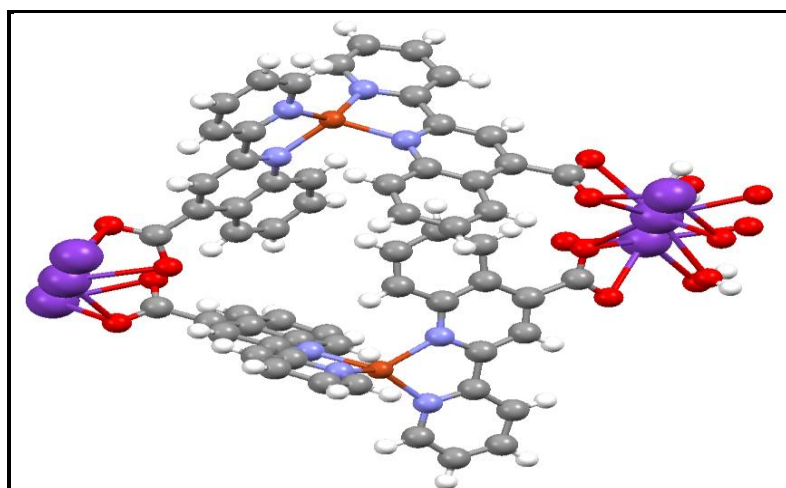
Σχήμα 71: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο αρωματικών δακτυλίων

Συμπερασματικά διαπιστώνουμε ότι αυτές οι αλληλεπιδράσεις χρησιμεύουν στην σταθεροποίηση του προϊόντος στον κρύσταλλο. Αξίζει να σημειωθεί η χαρακτηριστική γεωμετρία που υιοθετούν στο χώρο τα μόρια του συμπλόκου, καθώς αυτά παρατίθενται εναλλάξ μέσα στην κυψελίδα σε μία διαγώνια κατεύθυνση, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 72. Με τον τρόπο αυτό, το ενδιάμεσο μόριο, δημιουργεί τις τέσσερις αλληλεπιδράσεις και με τα δύο άλλα μόρια, μέσω των δύο υποκαταστατών του. Με την ίδια λογική κινείται και το επόμενο μόριο, κ.ο.κ.



Σχήμα 72: Διαμοριακές δυνάμεις στο σύνολο του κρυσταλλικού προϊόντος

Η δομή στον μονοκρύσταλλο, μελετήθηκε και για το σύμπλοκο **2**. Ο μονοκρύσταλλος αποκτήθηκε μετά από αέρια διάχυση ατμών διαιθυλαιθέρα σε διάλυμα του συμπλόκου σε διαλύτη μεθανόλη. Απομονώθηκαν μονοκρύσταλλοι με τη μορφή καφέ φολιδών, οι οποίοι αποτελούνται από ένα διμερές της μορφής $[\text{Cu}(\text{L-COO}^-)_2]_2\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})$ όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 73.



Σχήμα 73: Κρυσταλλική δομή του $([\text{2}]\text{K})_2 \times (\text{H}_2\text{O})$

Στους παρακάτω Πίνακες, παρουσιάζονται όλα τα δεδομένα της ανάλυσης της μοριακής δομής στον μονοκρύσταλλο.

Πίνακας 9 Γενικά δεδομένα επίλυσης της κρυσταλλικής δομής

Εμπειρικός Τύπος	C₆₀H₄₂Cu₂K₂N₈O₁₁
Τύπος Κρυστάλλωσης	C60 H40 Cu2 K2 N8 O10, H2 O
Μοριακό Βάρος	1256.29
Θερμοκρασία/Κ	100
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /c
a/Å	15.538(4)
b/Å	21.134(5)
c/Å	8.049(2)
α/°	90
β/°	101.973(12)
γ/°	90
Όγκος/Å³	2585.8(11)
Z	2
ρ_{υπολογ}/cm³	1.614
μ/mm⁻¹	1.059
F(000)	1284.0
Μέγεθος κρυστάλλου/mm³	0.8 × 0.2 × 0.05
Διόρθωση απορρόφησης	Εμπειρικά
T_{min}; T_{max}	0.5389; 0.7459
Ακτινοβολία	MoKα (λ = 0.71073)
2θ εύρος για συλλογή δεδομένων/°	3.3 to 50.498°
Completeness to theta	0.937
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 25, -9 ≤ l ≤ 9
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	10355
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	4394 [R _{int} = 0.0839, R _{sigma} = 0.1514]
Data/restraints/parameters	4394/66/383
Goodness-of-fit on F²	1.138
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.1177, wR ₂ = 0.2460
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1790, wR ₂ = 0.2702
Largest diff. peak/hole / e Å⁻³	1.18/-1.34

Πίνακας 10 Μήκη δεσμών στην κρυσταλλική δομή του 2

Άτομο	Άτομο	Μήκος/Å		Άτομο	Άτομο	Μήκος /Å
Cu	N1	2.038(9)		C1	C2	1.402(16)
Cu	N2	2.006(9)		C1	C6	1.404(16)
Cu	N3	2.022(10)		C2	C3	1.431(15)
Cu	N4	2.010(10)		C2	C9	1.424(15)
K	K ¹	4.0252(10)		C3	C4	1.357(14)
K	K ²	4.0252(10)		C3	C10	1.543(16)
K	O1 ¹	2.660(8)		C4	C5	1.396(16)
K	O1	2.888(9)		C5	C11	1.477(14)
K	O2	2.831(9)		C6	C7	1.360(15)
K	O3 ³	2.877(9)		C7	C8	1.387(17)
K	O4 ³	2.860(8)		C8	C9	1.363(17)
K	O4 ⁴	2.742(9)		C11	C12	1.437(15)
K	O5	2.975(10)		C12	C13	1.377(16)
K	C10	3.149(12)		C13	C14	1.360(18)
K	C25 ³	3.162(12)		C14	C15	1.391(16)
K	C25 ⁴	3.379(13)		C16	C17	1.406(17)
O1	K ²	2.659(8)		C16	C21	1.379(16)
O1	C10	1.223(13)		C17	C18	1.413(17)
O2	C10	1.263(14)		C17	C24	1.419(15)
O3	K ⁵	2.877(9)		C18	C19	1.400(15)
O3	C25	1.280(15)		C18	C25	1.487(18)
O4	K ⁵	2.860(8)		C19	C20	1.407(17)
O4	K ⁶	2.742(9)		C20	C26	1.518(14)
O4	C25	1.269(16)		C21	C22	1.375(15)
N1	C1	1.371(13)		C22	C23	1.375(19)
N1	C5	1.355(14)		C23	C24	1.354(18)
N2	C11	1.354(14)		C25	K ⁵	3.162(12)
N2	C15	1.353(14)		C25	K ⁶	3.379(13)
N3	C16	1.401(13)		C26	C27	1.411(16)
N3	C20	1.312(15)		C27	C28	1.401(16)
N4	C26	1.311(15)		C28	C29	1.378(19)
N4	C30	1.350(14)		C29	C30	1.385(18)

Πίνακας 11 Γωνίες δεσμών στην κρυσταλλική δομή του 2

Άτομο	Άτομο	Άτομο	Γωνία/°		Άτομο	Άτομο	Άτομο	Γωνία /°
N2	Cu	N1	80.9(4)		C25	O4	K ⁵	91.6(7)
N2	Cu	N3	127.5(3)		C25	O4	K ⁶	109.2(7)
N2	Cu	N4	133.6(4)		C1	N1	Cu	128.6(7)
N3	Cu	N1	110.9(3)		C5	N1	Cu	114.5(7)
N4	Cu	N1	127.1(4)		C5	N1	C1	116.8(9)
N4	Cu	N3	80.8(4)		C11	N2	Cu	114.4(7)
K ¹	K	K ²	178.26(15)		C15	N2	Cu	126.6(8)
O1 ¹	K	K ¹	45.76(19)		C15	N2	C11	119.1(9)
O1	K	K ²	41.29(17)		C16	N3	Cu	126.4(8)
O1	K	K ¹	139.21(17)		C20	N3	Cu	114.8(7)
O1 ¹	K	K ²	133.69(19)		C20	N3	C16	118.6(10)
O1 ¹	K	O1	97.9(3)		C26	N4	Cu	114.7(7)
O1 ¹	K	O2	93.8(3)		C26	N4	C30	118.3(11)
O1 ¹	K	O3 ³	160.7(3)		C30	N4	Cu	127.0(9)
O1 ¹	K	O4 ³	132.5(3)		N1	C1	C2	123.5(10)
O1 ¹	K	O4 ⁴	86.3(2)		N1	C1	C6	115.7(10)
O1	K	O5	140.7(3)		C2	C1	C6	120.7(10)
O1 ¹	K	O5	71.9(3)		C1	C2	C3	118.1(9)
O1	K	C10	22.9(2)		C1	C2	C9	117.2(10)
O1 ¹	K	C10	91.0(3)		C9	C2	C3	124.6(10)
O1 ¹	K	C25 ³	146.9(3)		C2	C3	C10	124.3(9)
O1	K	C25 ⁴	151.6(3)		C4	C3	C2	117.3(10)
O1	K	C25 ³	95.6(3)		C4	C3	C10	118.4(9)
O1 ¹	K	C25 ⁴	95.3(3)		C3	C4	C5	122.0(10)
O2	K	K ¹	109.3(2)		N1	C5	C4	122.2(10)
O2	K	K ²	72.18(19)		N1	C5	C11	113.9(9)
O2	K	O1	45.3(2)		C4	C5	C11	123.8(10)
O2	K	O3 ³	103.6(3)		C7	C6	C1	120.0(11)
O2	K	O4 ³	114.7(3)		C6	C7	C8	120.5(11)
O2	K	O5	164.5(3)		C9	C8	C7	120.6(10)
O2	K	C10	23.6(3)		C8	C9	C2	120.9(11)
O2	K	C25 ⁴	108.9(3)		O1	C10	K	66.5(6)

O2	K	C25 ³	116.8(3)	O1	C10	O2	124.6(11)
O3 ³	K	K ²	61.45(19)	O1	C10	C3	120.3(10)
O3 ³	K	K ¹	118.67(19)	O2	C10	K	63.9(6)
O3 ³	K	O1	100.3(3)	O2	C10	C3	115.0(10)
O3 ³	K	O5	89.7(3)	C3	C10	K	154.7(7)
O3 ³	K	C10	108.3(3)	N2	C11	C5	116.2(9)
O3 ³	K	C25 ³	23.9(3)	N2	C11	C12	120.6(9)
O3 ³	K	C25 ⁴	71.4(3)	C12	C11	C5	123.2(10)
O4 ⁴	K	K ¹	45.26(17)	C13	C12	C11	118.0(11)
O4 ³	K	K ²	42.91(17)	C14	C13	C12	120.8(12)
O4 ⁴	K	K ²	136.08(19)	C13	C14	C15	119.2(12)
O4 ³	K	K ¹	135.73(19)	N2	C15	C14	122.2(12)
O4 ⁴	K	O1	136.0(3)	N3	C16	C17	121.4(10)
O4 ³	K	O1	80.0(2)	C21	C16	N3	117.6(10)
O4 ⁴	K	O2	90.8(3)	C21	C16	C17	121.0(10)
O4 ³	K	O3 ³	46.0(3)	C16	C17	C18	118.9(10)
O4 ⁴	K	O3 ³	85.2(3)	C16	C17	C24	117.0(11)
O4 ⁴	K	O4 ³	127.6(4)	C18	C17	C24	124.1(11)
O4 ³	K	O5	80.3(3)	C17	C18	C25	124.0(11)
O4 ⁴	K	O5	82.3(3)	C19	C18	C17	118.2(12)
O4 ⁴	K	C10	114.1(3)	C19	C18	C25	117.8(12)
O4 ³	K	C10	100.7(3)	C18	C19	C20	119.7(11)
O4 ⁴	K	C25 ³	104.3(4)	N3	C20	C19	123.2(10)
O4 ³	K	C25 ³	23.7(3)	N3	C20	C26	114.2(10)
O4 ⁴	K	C25 ⁴	20.8(3)	C19	C20	C26	122.6(11)
O4 ³	K	C25 ⁴	108.8(3)	C22	C21	C16	120.2(12)
O5	K	K ²	122.0(2)	C23	C22	C21	119.6(13)
O5	K	K ¹	56.4(2)	C24	C23	C22	121.5(12)
O5	K	C10	156.0(3)	C23	C24	C17	120.6(12)
O5	K	C25 ³	78.5(3)	K ⁵	C25	K ⁶	75.9(3)
O5	K	C25 ⁴	67.6(3)	O3	C25	K ⁵	65.5(6)
C10	K	K ²	58.7(2)	O3	C25	K ⁶	92.4(7)
C10	K	K ¹	122.3(2)	O3	C25	C18	117.5(12)
C10	K	C25 ⁴	132.5(3)	O4	C25	K ⁶	50.1(6)

C10	K	C25 ³	111.8(3)	O4	C25	K ⁵	64.7(6)
C25 ³	K	K ¹	124.8(2)	O4	C25	O3	123.0(11)
C25 ³	K	K ²	54.5(2)	O4	C25	C18	119.4(11)
C25 ⁴	K	K ¹	49.6(2)	C18	C25	K ⁶	130.7(8)
C25 ⁴	K	K ²	131.0(2)	C18	C25	K ⁵	150.7(8)
C25 ³	K	C25 ⁴	86.7(4)	N4	C26	C20	115.2(10)
K ²	O1	K	92.9(3)	N4	C26	C27	123.9(10)
C10	O1	K ²	132.3(7)	C27	C26	C20	120.9(11)
C10	O1	K	90.7(6)	C28	C27	C26	118.2(12)
C10	O2	K	92.5(7)	C29	C28	C27	116.8(12)
C25	O3	K ⁵	90.7(7)	C28	C29	C30	121.7(12)
K ⁶	O4	K ⁵	91.8(2)	N4	C30	C29	121.1(12)

Πίνακας 12 Γωνίες περιστροφής στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 2

A	B	C	D	Γωνία /°	A	B	C	D	Γωνία /°
Cu	N1	C1	C2	-177.0(7)	C4	C3	C10	O1	-173.0(10)
Cu	N1	C1	C6	0.1(13)	C4	C3	C10	O2	6.4(14)
Cu	N1	C5	C4	177.8(8)	C4	C5	C11	N2	-176.2(10)
Cu	N1	C5	C11	0.9(11)	C4	C5	C11	C12	3.8(16)
Cu	N2	C11	C5	-1.8(11)	C5	N1	C1	C2	-0.2(14)
Cu	N2	C11	C12	178.2(7)	C5	N1	C1	C6	176.9(9)
Cu	N2	C15	C14	-179.5(8)	C5	C11	C12	C13	-178.8(10)
Cu	N3	C16	C17	-175.1(8)	C6	C1	C2	C3	-177.4(9)
Cu	N3	C16	C21	4.4(14)	C6	C1	C2	C9	1.2(14)
Cu	N3	C20	C19	177.9(8)	C6	C7	C8	C9	-0.5(16)
Cu	N3	C20	C26	-3.7(12)	C7	C8	C9	C2	2.4(16)
Cu	N4	C26	C20	3.8(12)	C9	C2	C3	C4	-177.6(10)
Cu	N4	C26	C27	-176.8(8)	C9	C2	C3	C10	1.3(16)
Cu	N4	C30	C29	177.2(9)	C10	C3	C4	C5	-179.6(9)
K ¹	O1	C10	K	-94.6(8)	C11	N2	C15	C14	1.0(15)
K	O1	C10	O2	28.0(11)	C11	C12	C13	C14	1.3(17)
K ¹	O1	C10	O2	-66.6(14)	C12	C13	C14	C15	-2.6(18)
K	O1	C10	C3	-152.6(9)	C13	C14	C15	N2	1.5(17)
K ¹	O1	C10	C3	112.9(10)	C15	N2	C11	C5	177.7(9)

K	O2	C10	O1	-28.6(12)		C15	N2	C11	C12	-2.3(15)
K	O2	C10	C3	151.9(8)		C16	N3	C20	C19	2.3(16)
K ²	O3	C25	K ³	-73.3(3)		C16	N3	C20	C26	-179.2(9)
K ²	O3	C25	O4	-31.0(11)		C16	C17	C18	C19	2.3(16)
K ²	O3	C25	C18	147.5(9)		C16	C17	C18	C25	-178.8(11)
K ²	O4	C25	K ³	92.5(4)		C16	C17	C24	C23	-1.4(17)
K ³	O4	C25	K ²	-92.5(4)		C16	C21	C22	C23	0.7(18)
K ²	O4	C25	O3	31.2(11)		C17	C16	C21	C22	-0.4(17)
K ³	O4	C25	O3	-61.3(12)		C17	C18	C19	C20	-0.3(16)
K ²	O4	C25	C18	-147.2(9)		C17	C18	C25	K ³	-165.6(9)
K ³	O4	C25	C18	120.3(9)		C17	C18	C25	K ²	43(3)
N1	C1	C2	C3	-0.5(15)		C17	C18	C25	O3	-45.0(16)
N1	C1	C2	C9	178.1(9)		C17	C18	C25	O4	133.6(12)
N1	C1	C6	C7	-176.5(9)		C18	C17	C24	C23	-178.8(12)
N1	C5	C11	N2	0.6(13)		C18	C19	C20	N3	-2.1(17)
N1	C5	C11	C12	-179.4(9)		C18	C19	C20	C26	179.6(10)
N2	C11	C12	C13	1.2(15)		C19	C18	C25	K ³	13.3(17)
N3	C16	C17	C18	-2.2(16)		C19	C18	C25	K ²	-137.7(16)
N3	C16	C17	C24	-179.8(10)		C19	C18	C25	O3	133.9(11)
N3	C16	C21	C22	-179.9(10)		C19	C18	C25	O4	-47.6(15)
N3	C20	C26	N4	0.0(14)		C19	C20	C26	N4	178.4(10)
N3	C20	C26	C27	-179.4(10)		C19	C20	C26	C27	-1.0(16)
N4	C26	C27	C28	-1.1(17)		C20	N3	C16	C17	-0.1(16)
C1	N1	C5	C4	0.5(14)		C20	N3	C16	C21	179.4(10)
C1	N1	C5	C11	-176.3(8)		C20	C26	C27	C28	178.2(10)
C1	C2	C3	C4	0.9(14)		C21	C16	C17	C18	178.3(11)
C1	C2	C3	C10	179.8(9)		C21	C16	C17	C24	0.7(16)
C1	C2	C9	C8	-2.7(15)		C21	C22	C23	C24	-1.4(19)
C1	C6	C7	C8	-1.1(16)		C22	C23	C24	C17	1.8(19)
C2	C1	C6	C7	0.7(15)		C24	C17	C18	C19	179.8(11)
C2	C3	C4	C5	-0.6(15)		C24	C17	C18	C25	-1.4(19)
C2	C3	C10	K	-90.9(18)		C25	C18	C19	C20	-179.2(11)
C2	C3	C10	O1	8.0(16)		C26	N4	C30	C29	-2.2(17)
C2	C3	C10	O2	-172.5(10)		C26	C27	C28	C29	-0.8(17)

Όσον αφορά τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο διμερών, παρατηρούμε στο Σχήμα 75 ό,τι αφορούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών ατόμων Η και ενός ατόμου Ο από το καρβονύλιο του απέναντι διμερούς.

Επεκτείνοντας τη μελέτη που έγινε για το σύμπλοκο **3**, με τη χρήση της εξίσωσης που εισήγαγε η ομάδα του House⁵⁴, μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για τη δομή του συμπλόκου. Πιο αναλυτικά, για τον όρο $\tau_4 = 0.75$, επομένως αναφερόμαστε σε ένα σύμπλοκο με δομή «τραμπάλας» (seesaw) και γωνία $\theta_6 = 90^\circ$.

7. Μετρήσεις ευαισθητοποιημένων κυψελίδων

7.1 Ευαισθητοποιημένη κυψελίδα

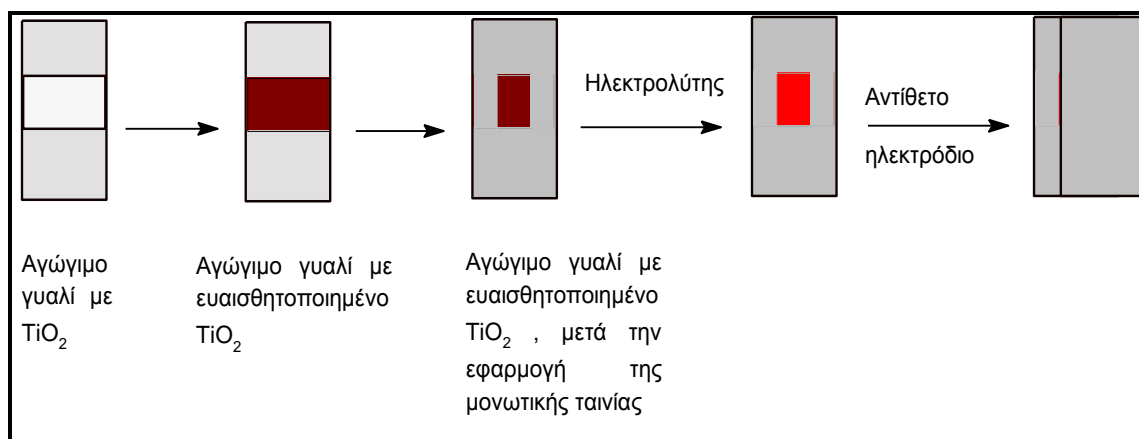
Για την ευαισθητοποίηση των υμενίων TiO_2 , χρησιμοποιήθηκαν ως χρωστικές τα σύμπλοκα του Cu(I) που συντέθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας. Οι μετρήσεις των εν λόγω πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο το εργαστήριο «Νανοτεχνολογικών Διεργασιών για την Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας και της Προστασίας του Περιβάλλοντος» του Διευθυντή Ερευνών Δρ. Πολύκαρπου Φαλάρα του τομέα Φυσικοχημείας του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Για την κατασκευή των ευαισθητοποιημένων φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων χρησιμοποιήθηκαν:

- Αγώγιμο υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε για την απόθεση των υμενίων TiO_2 . Πρόκειται για βιομηχανικό γυαλί TEC8 (ειδική αντίσταση $8 \Omega \cdot \text{cm}$) καλυμμένο από ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις ιόντων φθορίου αγορασμένο από την Hartford Glass Co. Inc. Για τον καθαρισμό του, το γυαλί αυτό πριν χρησιμοποιηθεί, τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων μέσα σε αραιό υδατικό διάλυμα Triton - X 100 για 30 min και στη συνέχεια εκπλύθηκε επιμελώς με απιονισμένο νερό και αιθανόλη.
- Αντίθετο ηλεκτρόδιο της κυψελίδας, δηλαδή αγώγιμο γυαλί (ειδική αντίσταση $15 \Omega \cdot \text{cm}$) καλυμμένο με ένα λεπτό στρώμα πλατίνας, παρασκευασμένο με τη μέθοδο βομβαρδισμού με σωματίδια (sputtering).
- Υγρός ηλεκτρολύτης τύπου $\text{DMII/I}_2/\text{LiI}/4\text{TBP}/\text{GuSCN}$ σε ACN/VLN
- Ως μονωτικό χρησιμοποιήθηκε αυτοκόλλητη ταινία πάχους περίπου 50 μm .

Η πορεία κατασκευής των κυψελίδων απεικονίζεται στο Σχήμα 76 και έγινε σύμφωνα με το πρωτόκολλο εργασίας που αναπτύχθηκε στην ομάδα του Δρ Π. Φαλάρα. Αρχικά, μια αυτοκόλλητη ταινία τοποθετείται επάνω στο ευαισθητοποιημένο ηλεκτρόδιο πριν την εναπόθεση του διαλύματος του οξειδωαναγωγικού ζεύγους και του αντίθετου ηλεκτροδίου, ούτως ώστε να καθοριστεί το πάχος του ηλεκτρολύτη (περίπου 50 μm) και να αποφευχθεί βραχυκύκλωμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Η επιφάνεια φωτισμού της

φωτοανόδου ορίζεται από ένα κενό τετράγωνο (συνήθως $0,6 \times 0,6 \text{ cm}^2$) που αφήνεται στο κέντρο της αυτοκόλλητης ταινίας με τη βοήθεια ενός κοπιδιού. Το διάλυμα του οξειδωαναγωγικού ζεύγους εναποτίθεται στο φωτοηλεκτρόδιο, ακριβώς στην επιφάνεια που έχει οριστεί και στη συνέχεια, πιέζοντας το αντίθετο ηλεκτρόδιο επάνω στο φωτοηλεκτρόδιο, ο ηλεκτρολύτης ενσωματώνεται μέσα στη δημιουργούμενη με αυτόν τον τρόπο κυψελίδα στρωματικού τύπου («σάντουιτς»).



Σχήμα 76. Σχηματική απεικόνιση κατασκευής κυψελίδων

Η κυψελίδα σταθεροποιείται μηχανικά ανάμεσα σε δύο επιφάνειες από plexyglass, οι οποίες αφήνουν στο κέντρο ένα κενό (οπτικό παράθυρο, επιφάνειας $1 \times 1 \text{ cm}^2$) και συγκρατούνται μεταξύ τους με δύο βίδες. Η ειδική αυτή διάταξη σταθεροποιεί την κυψελίδα και επιτρέπει τη μελέτη των φωτοηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών της.

7.2 Διάταξη μετρήσεων χαρακτηριστικών διαγραμμάτων I-V

Για τον προσδιορισμό των φωτοβολταϊκών χαρακτηριστικών και την εξαγωγή της χαρακτηριστικής πυκνότητας φωτορεύματος-φωτοτάσης (I-V) των κυψελίδων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που αναλύεται παρακάτω.

Η κυψελίδα δέχεται ακτινοβολία που προέρχεται από μία λάμπα ξένου (Xe) Oriiel 300 W σε χαμηλή πίεση σε συνδυασμό με φακό εστίασης και κατάλληλα φίλτρα. Τα φίλτρα αυτά χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση και αναπαραγωγή του ηλιακού φάσματος και συγκεκριμένα του φάσματος AM 1.5. Η ένταση της προσπίπτουσας προς την κυψελίδα ακτινοβολίας μετρήθηκε με τη βοήθεια φωτοδιόδου και ραδιομέτρου-φωτομέτρου Ealing 28-0925 που λειτουργεί με έναν ανιχνευτή πυριτίου (28-0982 Ealing). Πριν το φως πέσει πάνω στη δίοδο

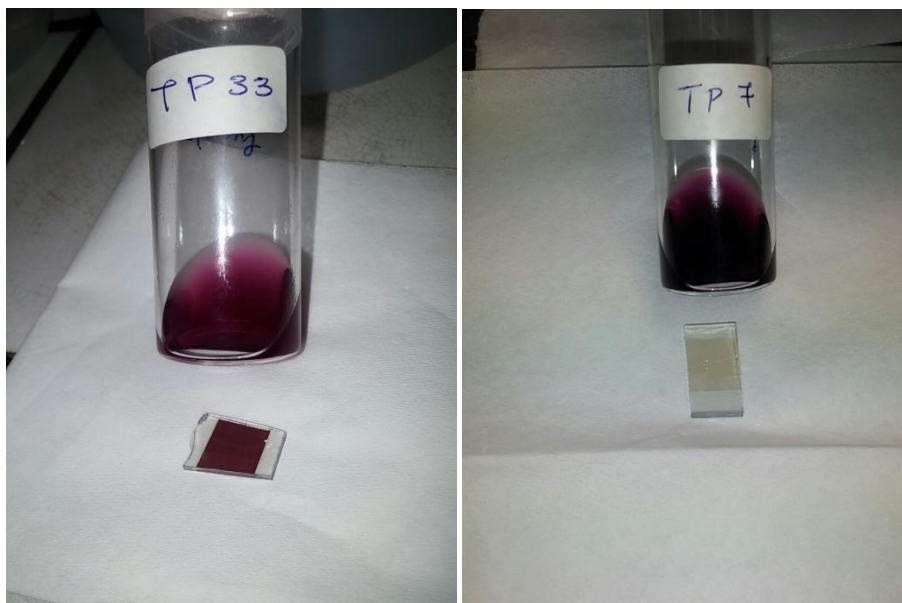
παρεμβλήθηκε ένα φίλτρο οπτικής πυκνότητας 10:1 (DO=1), προκειμένου να αποφευχθεί ο κορεσμός της διόδου και να μετρηθεί με ακρίβεια η ισχύς της ακτινοβολίας.

Η τάση ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (που έχει βραχυκυκλωθεί με το αντίθετο ηλεκτρόδιο του ποτενσιοστάτη) εφαρμόζεται στην πίσω επαφή του ηλεκτροδίου εργασίας (ευαισθητοποιημένο υμένιο) μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος.

7.3 Μετρήσεις χρωστικών συμπλόκων χαλκού (I)

Οι μετρήσεις αφορούν στα δύο από τα τρία σύμπλοκα της παρούσας εργασίας, καθώς το σύμπλοκο **2**, με αποπρωτονιωμένο καρβοξύλιο δεν έδωσε ικανοποιητική χρώση με την τιτανία. Για τα σύμπλοκα **1** και **3**, παρασκευάστηκε διάλυμα της χρωστικής με συγκέντρωση 1×10^{-4} M σε απεσταγμένη και απαερωμένη ακετόνη. Η όλη διαδικασία έλαβε μέρος υπό αδρανείς συνθήκες, με συνεχή ροή αργού. Τα γυάλινα και τα μεταλλικά σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ξηραθεί σε κλίβανο, ενώ τα αγωγιμα υμένια TiO_2 ξηράθηκαν για μία ώρα στους 120°C , για την απομάκρυνση της προσροφημένης υγρασίας, και εμβαπτίστηκαν στο διάλυμα της χρωστικής ενώ ήταν θερμά από τον κλίβανο. Παρέμειναν εμβαπτισμένα για 24 h και απομακρύθηκαν από το μητρικό υγρό ελάχιστο χρόνο πριν τη μέτρηση.

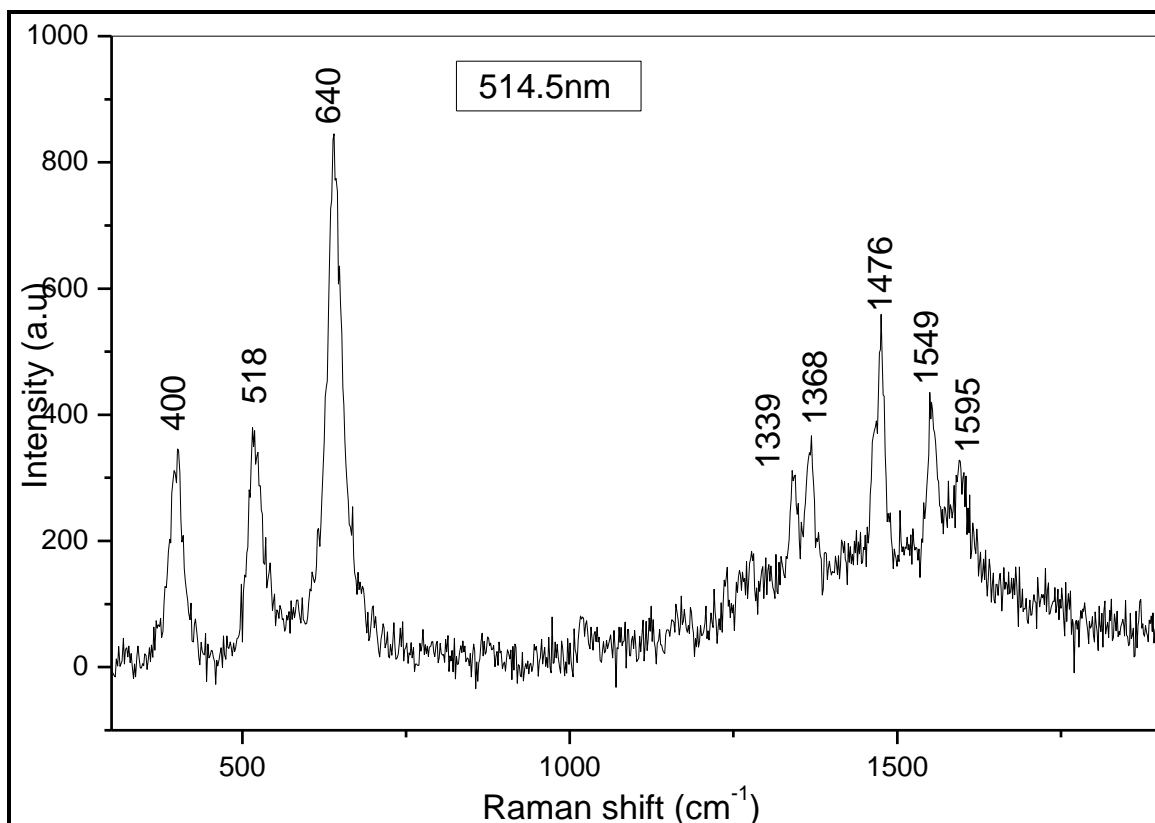
Και για τις δύο χρωστικές παρατηρήθηκε ικανοποιητική χρώση των υμενίων, με αρκετά πιο έντονη εκείνη του συμπλόκου **1**. Η εικόνα που παρατίθεται παρακάτω (Σχήμα 77) παρουσιάζει τα ευαισθητοποιημένα υμένια.



Σχήμα 77: Διάλυμα και ευαισθητοποιημένο υμένιο για τα συμπλοκα 1-αριστερά και 3-δεξιά

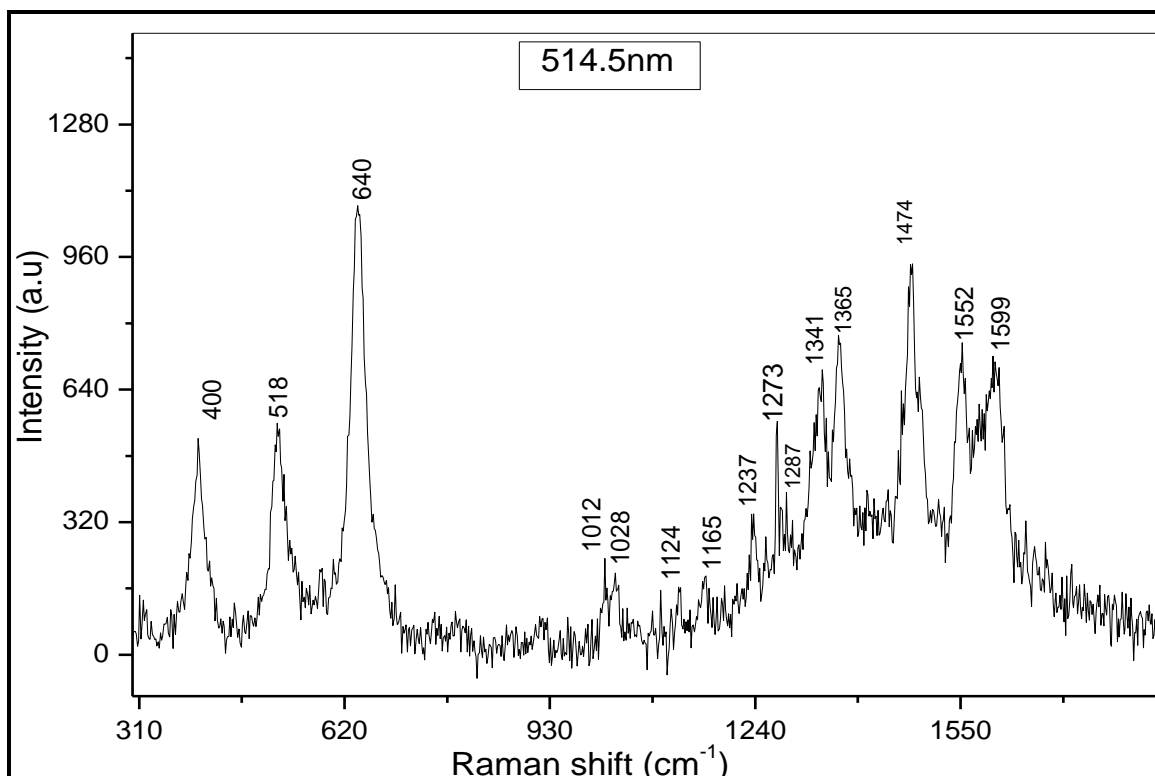
Σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την χρώση των υμενίων με την εμφάνισή τους στα διαλύματα των χρωστικών προκύπτουν και από τα φάσματα micro-Raman των ευαισθητοποιημένων υμενίων με τις χρωστικές **1** και **3**. Μη αγώγιμα γυαλιά με μία επίστρωση TiO_2 , ευαισθητοποιήθηκαν με τις χρωστικές της παρούσας εργασίας, στις ίδιες συνθήκες με τα αγώγιμα και μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Raman.

Στο φάσμα της χρωστικής **3**, φαίνονται οι τρεις χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται σε δόνηση τάσεως της τιτανίας ($400\text{-}640\text{ cm}^{-1}$). Στη συνέχεια φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του συμπλόκου **3**, όπως και στο αντίστοιχο φάσμα micro-Raman, με μικρή μετατόπιση (της τάξης των 2 cm^{-1}) των κορυφών στα 1368 , 1476 , 1595 cm^{-1} (βλ. κεφάλαιο 6.4). Χαρακτηριστική είναι επίσης η έλλειψη της κορυφής στα 1725 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού $\text{C}=\text{O}$ του εστέρα εξαιτίας της δημιουργίας του εστερικού δεσμού μεταξύ του συμπλόκου και της τιτανίας. Όλα τα παραπάνω αποδεικνύουν την επιτυχημένη πρόσδεση του συμπλόκου **3** με το TiO_2 .⁵²



Σχήμα 78: Φάσμα micro-Raman του ευαισθητοποιημένου υμενίου με το σύμπλοκο 3

Ανάλογα και στο φάσμα του ευαισθητοποιημένου υμενίου με την χρωστική **1**, παρατηρούμε τις τρεις χαρακτηριστικές κορυφές λόγω δονήσεων τάσεως της τιτανίας (400-640 cm⁻¹). Συνεχίζοντας, μπορούμε να παρατηρήσουμε τις χαρακτηριστικές κορυφές του συμπλόκου **1**. Για τις κορυφές στα 1012, 1273, 1287, 1341 και 1552 cm⁻¹, υπάρχει μία ελαφριά μετατόπιση και διεύρυνση των κορυφών, γεγονός που δικαιολογείται από την ικανοποιητική πρόσδεση της συγκεκριμένης χρωστικής πάνω στην τιτανία.⁵²



Σχήμα 79: Φάσμα micro-Raman του ευαισθητοποιημένου υμενίου με το σύμπλοκο 1

Μια ποιοτική εκτίμηση του διαφορετικού βαθμού ευαισθητοποίησης της τιτανίας για το σύμπλοκο 1 (Σχήμα 79) έχει προκύψει θεωρώντας το σχετικό λόγο της έντασης της ισχυρής κορυφής στα 1474 cm^{-1} (δόνηση C=C παρούσα σε όλα του φάσματα Raman), ως προς εκείνη στα 640 cm^{-1} [$\nu_1(\text{Eg})$ (Ti-O)] ο οποίος ισούται με 0.89 (943/1062). Ο αντίστοιχος λόγος για το σύμπλοκο 3 (Σχήμα 78) είναι ίσος με 0.66 (559/845). Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα, γίνεται αντιληπτή η εντονότερη χρώση του υμενίου από το σύμπλοκο 1 συγκριτικά με το σύμπλοκο 3

Αν και το αποτέλεσμα της χρώσης του TiO_2 ήταν ικανοποιητικό (τουλάχιστον για την περίπτωση του συμπλόκου 1, δεν ήταν εφικτό να πραγματοποιηθεί η μέτρηση για την απόκτηση των φωτο-ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των εν λόγω χρωστικών. Κατά την προσθήκη του διαλύματος του οξειδωαναγωγικού ζεύγους (I^-/I_3^-) λαμβάνει χώρα αποχρωματισμός του ευαισθητοποιημένου τετραγωνιδίου του υμενίου.

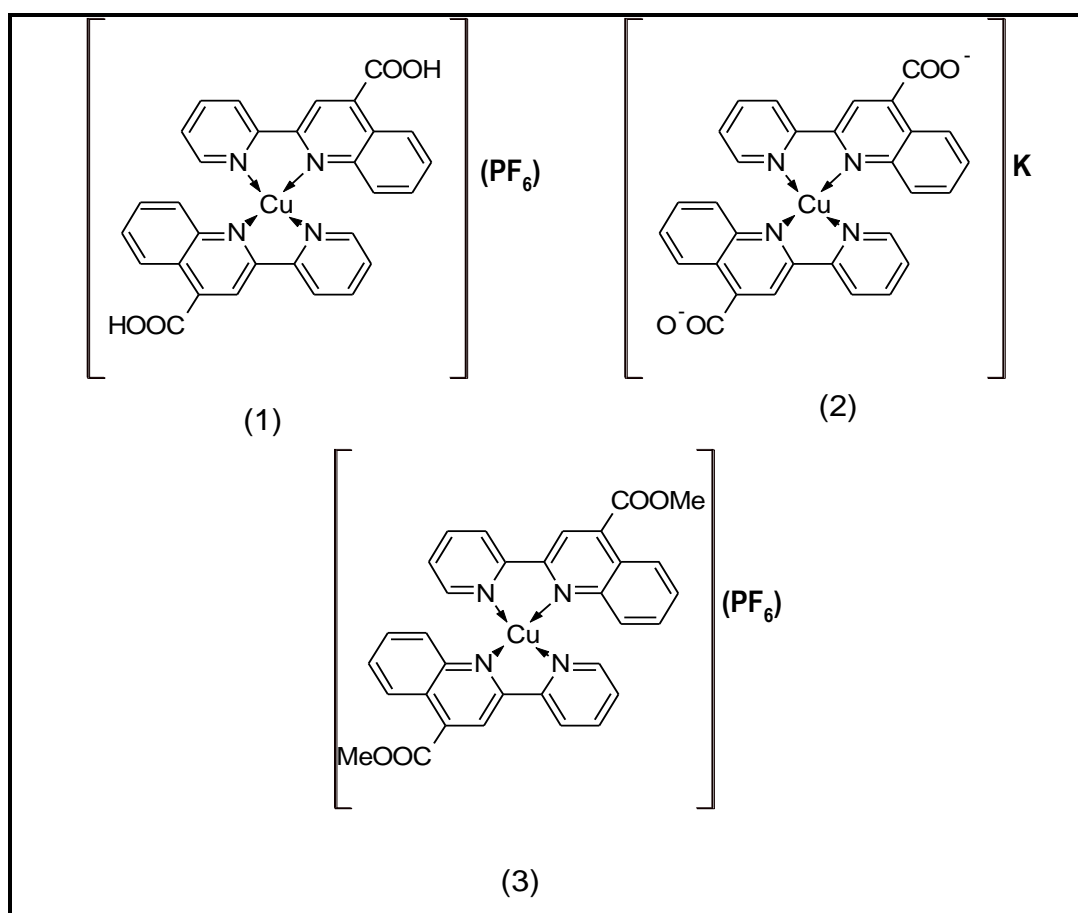
Σύμφωνα με τα παραπάνω, μπορούμε να υποθέσουμε ότι με την προσθήκη του οξειδωαναγωγικού ζεύγους, επέρχεται απ' ευθείας αλληλεπίδραση της χρωστικής με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος, ενώ αυτή είναι προσδεμένη στην τιτανία, με αποτέλεσμα να μην έχει καταστεί δυνατή στην παρούσα φάση η αξιολόγηση των

χρωστικών **1, 3** της παρούσας εργασίας. Η αξιολόγηση των παραπάνω δεδομένων είναι υπό εξέλιξη.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο της παρούσας ερευνητικής εργασίας, συντέθηκαν τρία νέα ομοληπτικά σύμπλοκα του χαλκού(I) με σκοπό την εφαρμογή τους ως φωτοευαίσθητοποιητών σε οργανικές-ανόργανες ηλιακές κυψελίδες τρίτης γενιάς (κυψελίδες τύπου Grätzel- DSSCs).

Τα σύμπλοκα αυτά σχηματίζονται σε μεγάλη απόδοση κατά την αντίδραση $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ με δύο ισοδύναμα του εκάστοτε υποκαταστάτη, δηλαδή των $\text{L-COOH} = 2,2'$ -πυριδιλο-4-καρβοξυκινολίνη, και τα παράγωγά τους, L-COOK και L-COOMe . Τα δύο κατιοντικά σύμπλοκα **1**, **3** απομονώθηκαν ως μαυρα-μώβ στερεά, ενώ το ανιοντικό σύμπλοκο **2** ως καφε-κόκκινο. Παραλήφθηκαν αναλυτικώς καθαρά και χαρακτηρίστηκαν μέσω των φασματοσκοπικών τεχνικών, FT-IR, micro-Raman, UV/Vis, $^1\text{H-NMR}$, ενώ για τα σύμπλοκα **2** και **3**, μελετήθηκε και η δομή του με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ.



Σχήμα 80: Συντακτικός τύπος σύμπλοκων 1, 2, 3

Η ευαισθητοποίηση των υμενίων πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη ακετόνη στον οποίο τα σύμπλοκα **1** και **3** απορροφούν ισχυρότερα.

Από φασματοσκοπικά δεδομένα (micro-Raman) διαπιστώθηκε ότι το σύμπλοκο **1** προσδένεται ισχυρότερα (εντονότερη ευαισθητοποίηση) στην τιτανία συγκριτικά με τις ενώσεις **2** και **3**. Το σύμπλοκο **2** εξαιτίας και των αποπρωτονιωμένων καρβοξυλικών ομάδων που φέρει, παρουσίασε πολύ ασθενή αλληλεπίδραση με το TiO_2 ενώ στην περίπτωση της ένωσης **3** η αλληλεπίδραση της εστερικής ομάδας ήταν εμφανώς ισχυρότερη (συγκριτικά με το **2**).

Παρόλα αυτά, η αξιολόγησή τους για την μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική δεν κατέστη δυνατή, λόγω αλληλεπίδρασης της χρωστικής με το ηλεκτρολυτικό σύστημα. Πρόσφατα, παρόμοια συμπεριφορά αντιμετώπισαν και στην ομάδα των Housecroft και Constable με αποχρωματισμό των υμενίων κατά την προσθήκη του διαλύματος του οξειδωαναγωγικού ζεύγους.⁵⁶

Υπό μελέτη βρίσκεται η ακριβής φύση της αλληλεπίδρασης των παραπάνω χρωστικών του Cu(I) με το οξειδωαναγωγικό ζεύγος, καθώς και η βελτιστοποίηση των χρωστικών με τη χρήση περισσότερο παρεμποδισμένων υποκαταστατών.

9. ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 13: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Dye sensitized solar cells - DSSCs	Ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με μόρια χρωστικές
IPCE	Λόγος Παραγόμενων Ηλεκτρονίων προς Προσπίπτοντα Φωτόνια
MLCT	Διέγερση μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη
UV-Vis	Υπεριώδες-Ορατό
NMR	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
FT-IR	Μετασχηματισμού Fourier-Υπέρυθρο

10. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 14 Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

fcc	face-center cubic
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell
IPCE	Incident Photon to Current Energy
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
CV	Cyclic Voltammetry
FT-IR	Fourier Transform- Infra Red
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
UV/Vis	Ultra-Violet / Visible

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κατάκης Δ., Π. Γ., Μεθενίτης Κ., Μητσοπούλου Χ., Ανόργανη Χημεία Τα Στοιχεία. *Παπαζήση* **2002**.
2. Γ., Π., Μαθήματα Χημείας Στοιχείων Μετάπτωσης. **1987**.
3. B., K., Encyclopedia of Inorganic Chemistry 2nd edition. *Wiley* **1999**.
4. Πνευματικάκης Γ., Μ. Κ., Μητσοπούλου Χ., Βασικές Αρχές Ανόργανης Χημείας. *Σταμούλη* **2006**.
5. Cotton, W., Murillo, Bochmann, Advanced inorganic chemistry 6th edition. *Wiley Interscience, New York* **1999**.
6. O'Regan, B.; Gratzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737-740.
7. Matsumura, M.; Nomura, Y.; Tsubomura, H., Dye-sensitization on the Photocurrent at Zinc Oxide Electrode in Aqueous Electrolyte Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1977**, 50 (10), 2533-2537.
8. Willig, F.; Eichberger, R.; Sundaresan, N. S.; Parkinson, B. A., Experimental time scale of Gerischer's distribution curves for electron-transfer reactions at semiconductor electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (7), 2702-2707.
9. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H., Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (11), 6595-6663.
10. (a) Robertson, N., Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, 45 (15), 2338-45; (b) Rendondo, A. H.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E., Towards Sustainable Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chimia* **2009**, 63 (4), 205-207; (c) Meyer, G. J., The 2010 Millennium Technology Grand Prize: Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2010**, 4 (8), 4337-4343.
11. O'Regan, B. C.; Durrant, J. R., Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. *Acc. Chem. Res* **2009**, 42 (11), 1799-1808.
12. Vougioukalakis, G. C.; Philippopoulos, A. I.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P., Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (21–22), 2602-2621.

13. Wang, Z.-S.; Cui, Y.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K., Molecular Design of Coumarin Dyes for Stable and Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (43), 17011-17017.
14. (a) Koumura, N.; Wang, Z.-S.; Mori, S.; Miyashita, M.; Suzuki, E.; Hara, K., Alkyl-Functionalized Organic Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (44), 14256-14257; (b) Wang, Z.-S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube, A.; Hara, K., Hexylthiophene-Functionalized Carbazole Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics: Tuning of Solar-Cell Performance by Structural Modification. *Chem. Mat.* **2008**, *20* (12), 3993-4003; (c) Hara, K.; Wang, Z.-S.; Cui, Y.; Furube, A.; Koumura, N., Long-term stability of organic-dye-sensitized solar cells based on an alkyl-functionalized carbazole dye. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2* (10), 1109-1114; (d) Wang, Z.-S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Miyashita, M.; Mori, S.; Hara, K., Exploitation of Ionic Liquid Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells by Molecular Modification of Organic-Dye Sensitizers. *Chem. Mat.* **2009**, *21* (13), 2810-2816.
15. Xie, P.-H.; Hou, Y.-J.; Wei, T.-X.; Zhang, B.-W.; Cao, Y.; Huang, C.-H., Synthesis and photoelectric studies of Ru(II) polypyridyl sensitizers. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *308* (1–2), 73-79.
16. Geary, E. A. M.; Yellowlees, L. J.; Jack, L. A.; Oswald, I. D. H.; Parsons, S.; Hirata, N.; Durrant, J. R.; Robertson, N., Synthesis, Structure, and Properties of [Pt(II)(diimine)(dithiolate)] Dyes with 3,3'-, 4,4'-, and 5,5'-Disubstituted Bipyridyl: Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (2), 242-250.
17. McCall, K. L.; Jennings, J. R.; Wang, H.; Morandeira, A.; Peter, L. M.; Durrant, J. R.; Yellowlees, L. J.; Woollins, J. D.; Robertson, N., Novel ruthenium bipyridyl dyes with S-donor ligands and their application in dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *202* (2–3), 196-204.
18. McCall, K. L.; Jennings, J. R.; Wang, H.; Morandeira, A.; Peter, L. M.; Durrant, J. R.; Yellowlees, L. J.; Robertson, N., Dinuclear Ru–Cu Complexes: Electronic Characterisation and Application to Dye-Sensitised Solar Cells. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011* (4), 589-596.

19. Chen, C.-Y.; Wu, S.-J.; Wu, C.-G.; Chen, J.-G.; Ho, K.-C., A Ruthenium Complex with Superhigh Light-Harvesting Capacity for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (35), 5822-5825.
20. Chen, C. Y.; Wu, S. J.; Li, J. Y.; Wu, C. G.; Chen, J. G.; Ho, K. C., A New Route to Enhance the Light-Harvesting Capability of Ruthenium Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (22), 3888-3891.
21. Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO₂ Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (32), 10720-10728.
22. Gao, F.; Wang, Y.; Zhang, J.; Shi, D.; Wang, M.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell. *Chem. Commun.* **2008**, (23), 2635-2637.
23. Cao, Y.; Bai, Y.; Yu, Q.; Cheng, Y.; Liu, S.; Shi, D.; Gao, F.; Wang, P., Dye-Sensitized Solar Cells with a High Absorptivity Ruthenium Sensitizer Featuring a 2-(Hexylthio)thiophene Conjugated Bipyridine. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (15), 6290-6297.
24. Yu, Q.; Liu, S.; Zhang, M.; Cai, N.; Wang, Y.; Wang, P., An Extremely High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizer in Dye-Sensitized Solar Cells: The Effects of π -Conjugation Extension. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (32), 14559-14566.
25. Chen, C.-Y.; Wang, M.; Li, J.-Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.-h.; Decoppet, J.-D.; Tsai, J.-H.; Grätzel, C.; Wu, C.-G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2009**, *3* (10), 3103-3109.
26. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M., A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Nat Mater* **2003**, *2* (6), 402-407.

27. Nazeeruddin, M. K.; Bessho, T.; Cevey, L.; Ito, S.; Klein, C.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Comte, P.; Liska, P.; Imai, H.; Graetzel, M., A high molar extinction coefficient charge transfer sensitizer and its application in dye-sensitized solar cell. *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *185* (2-3), 331-337.
28. Yum, J.-H.; Jung, I.; Baik, C.; Ko, J.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M., High efficient donor-acceptor ruthenium complex for dye-sensitized solar cell applications. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2* (1), 100-102.
29. Bessho, T.; Yoneda, E.; Yum, J.-H.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Imai, H.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., New Paradigm in Molecular Engineering of Sensitizers for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (16), 5930-5934.
30. Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Schmidt-Mende, L.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; Officer, D. L., Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (32), 11760-11762.
31. Lu, H.-P.; Mai, C.-L.; Tsia, C.-Y.; Hsu, S.-J.; Hsieh, C.-P.; Chiu, C.-L.; Yeh, C.-Y.; Diau, E. W.-G., Design and characterization of highly efficient porphyrin sensitizers for green see-through dye-sensitized solar cells. *P. C. C. P.* **2009**, *11* (44), 10270-10274.
32. (a) Sauv e, G.; Cass, M. E.; Coia, G.; Doig, S. J.; Lauermann, I.; Pomykal, K. E.; Lewis, N. S., Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Osmium and Ruthenium Polypyridyl Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (29), 6821-6836; (b) Sauv e, G.; Cass, M. E.; Doig, S. J.; Lauermann, I.; Pomykal, K.; Lewis, N. S., High Quantum Yield Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide Photoelectrodes with cis-Dicyanobis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)osmium(II) or Tris(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)osmium(II) Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (15), 3488-3491; (c) Kuciauskas, D.; Monat, J. E.; Villahermosa, R.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; McCusker, J. K., Transient Absorption Spectroscopy of Ruthenium and Osmium Polypyridyl Complexes Adsorbed onto Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrodes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (36), 9347-9358.
33. Altobello, S.; Argazzi, R.; Caramori, S.; Contado, C.; Da Fr e, S.; Rubino, P.; Chon e, C.; Larramona, G.; Bignozzi, C. A., Sensitization of Nanocrystalline TiO₂

with Black Absorbers Based on Os and Ru Polypyridine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (44), 15342-15343.

34. Alebbi, M.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Hasselmann, G. M.; Meyer, G. J., The Limiting Role of Iodide Oxidation in cis-Os(dcb)₂(CN)₂/TiO₂ Photoelectrochemical Cells. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (39), 7577-7581.

35. (a) Ferrere, S.; Gregg, B. A., Photosensitization of TiO₂ by [FeII(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)₂(CN)₂]: Band Selective Electron Injection from Ultra-Short-Lived Excited States. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (4), 843-844; (b) Ferrere, S., New Photosensitizers Based upon [Fe(L)₂(CN)₂] and [Fe(L)₃] (L = Substituted 2,2'-Bipyridine): Yields for the Photosensitization of TiO₂ and Effects on the Band Selectivity. *Chem. Mat.* **2000**, *12* (4), 1083-1089; (c) Ferrere, S., New photosensitizers based upon [FeII(L)₂(CN)₂] and [FeIII(L)₃], where L is substituted 2,2'-bipyridine. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *329* (1), 79-92.

36. Islam, A.; Sugihara, H.; Hara, K.; Singh, L. P.; Katoh, R.; Yanagida, M.; Takahashi, Y.; Murata, S.; Arakawa, H.; Fujihashi, G., Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Square Planar Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (21), 5371-5380.

37. Gauthier, S.; Caro, B.; Robin-Le Guen, F.; Bhuvanesh, N.; Gladysz, J. A.; Wojcik, L.; Le Poul, N.; Planchat, A.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Jacquemin, D.; Odobel, F., Synthesis, photovoltaic performances and TD-DFT modeling of push-pull diacetylide platinum complexes in TiO₂ based dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (29), 11233-11242.

38. (a) Alonso-Vante, N.; Nierengarten, J.-F.; Sauvage, J.-P., Spectral sensitization of large-band-gap semiconductors (thin films and ceramics) by a carboxylated bis(1,10-phenanthroline)copper(I) complex. *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, (11), 1649-1654; (b) Bessho, T.; Constable, E. C.; Graetzel, M.; Hernandez Redondo, A.; Housecroft, C. E.; Kylberg, W.; Nazeeruddin, M. K.; Neuburger, M.; Schaffner, S., An element of surprise-efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* **2008**, (32), 3717-3719.

39. Robertson, N., CuI versus RuII: Dye-Sensitized Solar Cells and Beyond. *ChemSusChem* **2008**, *1* (12), 977-979.

40. Constable, E. C.; Redondo, A. H.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Schaffner, S., Copper(i) complexes of 6,6[prime or minute]-disubstituted 2,2[prime or minute]-bipyridine dicarboxylic acids: new complexes for incorporation into copper-based dye sensitized solar cells (DSCs). *Dalton Trans.* **2009**, (33), 6634-6644.
41. Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Valore, A.; Biagini, P.; Melchiorre, F., A simple copper(I) complex and its application in efficient dye sensitized solar cells. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *407*, 204-209.
42. Yuan, Y.-J.; Yu, Z.-T.; Zhang, J.-Y.; Zou, Z.-G., A copper(i) dye-sensitized TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (32), 9594-9597.
43. Wills, K. A.; Mandujano-Ramirez, H. J.; Merino, G.; Mattia, D.; Hewat, T.; Robertson, N.; Oskam, G.; Jones, M. D.; Lewis, S. E.; Cameron, P. J., Investigation of a copper(i) biquinoline complex for application in dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.* **2013**, *3* (45), 23361-23369.
44. (a) Bozic-Weber, B.; Chaurin, V.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Meuwly, M.; Neuburger, M.; Rudd, J. A.; Schonhofer, E.; Siegfried, L., Exploring copper(i)-based dye-sensitized solar cells: a complementary experimental and TD-DFT investigation. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (46), 14157-14169; (b) Bozic-Weber, B.; Brauchli, S. Y.; Constable, E. C.; Furer, S. O.; Housecroft, C. E.; Malzner, F. J.; Wright, I. A.; Zampese, J. A., Improving the photoresponse of copper(i) dyes in dye-sensitized solar cells by tuning ancillary and anchoring ligand modules. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (34), 12293-12308; (c) Bozic-Weber, B.; Brauchli, S. Y.; Constable, E. C.; Furer, S. O.; Housecroft, C. E.; Wright, I. A., Hole-transport functionalized copper(i) dye sensitized solar cells. *P. C. C. P.* **2013**, *15* (13), 4500-4504.
45. Schmittel, M.; Ganz, A., Stable mixed phenanthroline copper(i) complexes. Key building blocks for supramolecular coordination chemistry. *Chem. Commun.* **1997**, (11), 999-1000.
46. (a) Yann Pellegrin, M. S., Errol Blart, Aurélien Planchat, Michel Evain, Narayan C. Bera, Megumi Kayanuma, Michel Sliwa, Mateusz Rebarz, Olivier Poizat, Chantal Daniel, and Fabrice Odobel, New Heteroleptic Bis-Phenanthroline Copper(I) Complexes with Dipyridophenazine or Imidazole Fused

Phenanthroline Ligands: Spectral, Electrochemical, and Quantum Chemical Studies. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (22), 11273-11846; (b) Sandroni, M.; Kayanuma, M.; Rebarz, M.; Akdas-Kilig, H.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Le Bozec, H.; Daniel, C.; Odobel, F., Heteroleptic diimine copper(i) complexes with large extinction coefficients: synthesis, quantum chemistry calculations and physico-chemical properties. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (40), 14628-14638.

47. (a) Sandroni, M.; Kayanuma, M.; Planchat, A.; Szuwarski, N.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Daniel, C.; Boujtita, M.; Odobel, F., First application of the HETPHEN concept to new heteroleptic bis(diimine) copper(i) complexes as sensitizers in dye sensitized solar cells. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (30), 10818-10827; (b) Sandroni, M.; Favereau, L.; Planchat, A.; Akdas-Kilig, H.; Szuwarski, N.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Le Bozec, H.; Boujtita, M.; Odobel, F., Heteroleptic copper(i)-polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (26), 9944-9947.

48. (a) Farah, A. A.; Pietro, W. J., Methyl 2-(2-pyridyl)quinoline-4-carboxylate. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**, *57* (8), o677-o678; (b) Farah, A. A.; Stynes, D. V.; Pietro, W. J., Syntheses, characterization and structures of 2-(2-pyridyl)-4-methylcarboxyquinoline ligand and bis(2,2'-bipyridine)-2-(2-pyridyl)-4-methylcarboxyquinoline ruthenium (II) hexafluorophosphate. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *343*, 295-306; (c) Goikhman, M. Y.; Podeshvo, I. V.; Loretsyan, N. L.; Anan'eva, T. D.; Smyslov, R. Y.; Nekrasova, T. N.; Smirnov, M. A.; Popova, E. N.; Yakimanskii, A. V., New macromolecular ligands carrying side pyridylquinoline groups and their metal-polymer complexes with iridium. *Polym. Sci. Ser. B* **2011**, *53* (1-2), 89-95.

49. Σώκαλης, Δ. Α., Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Συμπλόκων Ενώσεων του Χαλκού (I) για την εφαρμογή τους σε ευαισθητοποιημένες Νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel. *Μ.Δ.Ε.* **2014**

50. (a) Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G., CHAPTER 9 - Compounds Containing the Carbonyl Group. In *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Grasselli, D. L.-V. B. C. G. F. G., Ed. Academic Press: San Diego, 1991; pp 117-154; (b) Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G., CHAPTER 17 - Aromatic and Heteroaromatic Rings. In *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic*

Frequencies of Organic Molecules, Grasselli, D. L.-V. B. C. G. F. G., Ed. Academic Press: San Diego, 1991; pp 277-306; (c) Stuart, B., *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons: 2004.

51. (a) Heyns, A. M.; van Schalkwyk, G. J., A study of the infrared and Raman spectra of ammonium hexafluorophosphate NH_4PF_6 over a wide range of temperatures. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1973**, 29 (6), 1163-1175; (b) Heyns, A. M., The i.r. and Raman spectra of sodium hexafluorophosphate monohydrate, $\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1977**, 33 (3-4), 315-322; (c) English, R.; Heyns, A., An infrared, Raman, and single-crystal x-ray study of cesium hexafluorophosphate. *J. Cryst. Spectrosc.* **1984**, 14 (6), 531-540.

52. Konti, G.; Chatzivasiloglou, E.; Likodimos, V.; Kantonis, G.; Kontos, A. G.; Philippopoulos, A. I.; Falaras, P., Influence of pyridine ligand nature and the corresponding ruthenium(ii) dye molecular structure on the performance of dye-sensitized solar cells. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, 8 (5), 726-732.

53. Convers, E.; Tye, H.; Whittaker, M., Preparation and evaluation of bipyridyl-tagged reagents and scavengers. *Tetrahedron* **2004**, 60 (39), 8729-8738.

54. Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R. P., Structural variation in copper(i) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, $[\tau_4]$. *Dalton Trans.* **2007**, (9), 955-964.

55. Janiak, C., A critical account on $[\pi-\pi]$ stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, (21), 3885-3896.

56. Brauchli, S. Y.; Malzner, F. J.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E., Copper(i)-based dye-sensitized solar cells with sterically demanding anchoring ligands: bigger is not always better. *RSC Adv.* **2015**, 5 (60), 48516-48525.