

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Complessi tetrazolici di Ru(II) come
fotoassorbitori per celle solari di tipo DSSC**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Mattia Averardi

RELATORE

Dott. Stefano Stagni

CORRELATORI

Dott.ssa Valentina Fiorini

Dott.ssa Sara Muzzioli

Dott.ssa Alessandra Sanson

Dott. Nicola Sangiorgi

Sessione II

Anno Accademico 2013-2014

Abstract

Questo lavoro di tesi sperimentale è stato dedicato alla sintesi di alcuni nuovi complessi tetrazolici di Ru(II) e, in collaborazione con il personale dell'istituto ISTECCNR di Faenza, al loro impiego come fotoassorbitori per celle solari di tipo DSSC. L'idea progettuale alla base di questa attività è scaturita dalla volontà di modificare la struttura di due coloranti di riferimento (N719 e N749) sostituendo i gruppi tiocianato (SCN-) coordinati al centro metallico con leganti tetrazolici opportunamente funzionalizzati. In questo elaborato si riporta la descrizione e la discussione dettagliata della sintesi dei complessi, della loro caratterizzazione e delle performances delle celle DSSC contenenti tali complessi come fotoassorbitori.

This present research project has been aimed at the preparation of a series of new Ru(II)-tetrazolate complexes and, jointly with the ISTECCNR Institute of the National Research Council (CNR), to their incorporation in the structure of DSSC-type solar cells. The design of the new Ru(II) tetrazolate complexes has relied on the variation of the core structures of two well-known sensitizers, namely N719 and N749. This modification has been pursued with the substitution of the metal coordinated thiocyanates (SCN-) with the appropriately functionalized tetrazolate-based ligands. The synthesis and the characterization of the new complexes, together with the evaluation of the performances of the corresponding DSSC-type cells are reported and discussed herein.

INDICE

1 - INTRODUZIONE	1
1.1 Celle di prima generazione	1
1.2 Celle di seconda generazione.....	2
1.3 Celle di terza generazione.....	3
1.4 DSSC	3
1.4.1 Assorbimento della luce.....	4
1.4.2 Iniezione di elettroni al semiconduttore	4
1.4.3 Passaggio degli elettroni sul circuito esterno	4
1.4.4 Riduzione del fotoassorbitore	5
1.4.5 Ricombinazioni	5
1.5 Elettrodo di lavoro	6
1.6 Elettrolita	6
1.6 Controelettrodo	8
1.7 Fotoassorbitore	8
1.8 Complessi polipiridinici di Ru(II)	9
1.9 Fotoassorbitori polipiridinici di Ru(II)	12
2 - RISULTATI E DISCUSSIONE.....	16
2.1 Leganti ancillari terpiridinici	18
2.2 Complessi tetrazolici chelati.....	20
2.3 Complessi tetrazolici monocoordinati	23
2.4 Complessi tetrazolici trischelati.....	25
2.5 Complessi di cobalto: mediatori redox	28
2.6 Caratterizzazione e analisi celle.....	29
2.6.1 Assorbimento	30
2.6.2 Voltammetrie.....	31
2.6.3 Preparazione Celle	32
2.6.4 Preparazione del foto anodo:	32
2.6.5 Preparazione del contro-elettrodo:	32
3 - CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE	37
4 - PARTE SPERIMENTALE	38
4.1 Procedura generale.....	38
4.2 Sintesi leganti.....	41
4.2.1 Sintesi di 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina e 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina.....	41
4.2.2 Sintesi di 4-(1H-tetrazol-5-il)benzonnitrile	42

4.2.3 Sintesi di 5-(4-bromofenil)-1H tetrazolo e 5-(4-iodofenil)-1H tetrazolo	43
4.2.4 Sintesi di 2,6-di(1H-tetrazol-5-il) piridina	44
4.2.5 Sintesi di 4,4'-metil-dicarbossilato-2,2'-bipiridina	45
4.2.6 Sintesi di [2,2' : 6',2'' -terpiridina] – 4,4',4'' – acido tricarbossilico e trietil [2,2' : 6',2'' -terpiridina] – 4,,4',4'' – tricarbossilato	46
4.3 Sintesi precursori metallici	49
4.3.1 Sintesi di Ru(dcbpy) ₂ Cl ₂ e Ru(bpyCOOEt) ₂ Cl ₂	49
4.3.2 Sintesi di Ru(bpy) ₂ Cl ₂	50
4.3.3 Sintesi di Ru(tpyX)Cl ₃	51
4.4 Sintesi complessi	52
4.4.1 Sintesi di Ru(dcbpy) ₂ (pyrtet) e Ru(dcbpy) ₂ (pyztet)	52
4.4.2 Sintesi di Ru(dcbpy) ₂ (tetphX) ₂	53
4.4.3 Sintesi di Ru(bpyCOOEt) ₂ (tetphCN) ₂	54
4.4.4 Sintesi di Ru(dcbpy) ₂ (tetphCN) ₂	55
4.4.5 Sintesi di Ru(bpy) ₂ (tetphI) ₂	56
4.4.6 Sintesi Ru(bpy) ₂ (tet-ph-acetilene) ₂	57
3.4.7 Sintesi di Ru(tpyCOOEt)(2,6 pyrbistet)	58
4.4.8 Sintesi di Ru(tpyCOOH)(2,6 pyrbistet)	59
4.4.9 Sintesi Co(bpy) ₃	60
BIBLIOGRAFIA	61

1 - INTRODUZIONE

La grande quantità di energia derivante dal sole, circa $4,3 \times 10^{20}$ J/h, può essere convertita in diverse fonti energetiche utilizzabili direttamente dall'uomo. La conversione dell'energia solare in calore avviene ad esempio mediante pannelli fototermici, oppure la sua conversione in corrente elettrica si effettua mediante celle fotovoltaiche.

A partire dalla scoperta dell'effetto fotovoltaico da parte di Alexandre Edmond Becquerel nel 1839, si sono susseguiti numerosi studi che hanno portato alla costruzione di sistemi fotovoltaici conosciuti come "*celle di prima generazione*".

1.1 Celle di prima generazione

Con "*celle di prima generazione*" si intendono tutti i moduli fotovoltaici realizzati con tecnologia al silicio a singola giunzione, dove l'assorbimento della radiazione solare avviene mediante reazione del semiconduttore che promuove un elettrone dalla sua banda di valenza (VB) a quella di conduzione (CB). La differenza energetica tra VB e CB, nota come "*band gap*" è la quantità minima di energia che i fotoni devono possedere per poter promuovere elettroni da una banda all'altra. Tali transizioni creano eccessi di carica negativa sulla CB e di carica positiva sulla VB, andando così a creare delle coppie elettrone-lacuna.

Ogni qual volta si forma una lacuna, l'elettrone adiacente ad essa si sposta per colmare lo scompenso di carica. Per avere elettricità è necessario quindi creare un moto direzionale di elettroni e lacune all'interno della cella e ciò avviene drogando lo strato di semiconduttore, ovvero inserendo piccole quantità di elementi appartenenti al terzo o al quinto gruppo del sistema periodico, quindi atomi con una lacuna in più o con un elettrone in più rispetto all'atomo di silicio.

A tale scopo gli elementi più utilizzati sono boro e fosforo, a dare rispettivamente una struttura drogata *p* (eccesso di lacune) o *n* (eccesso di elettroni). Ponendole a contatto si ottiene la giunzione *p-n* (Figura 1.1), in cui si instaura un campo elettrico che facilita la separazione delle cariche.

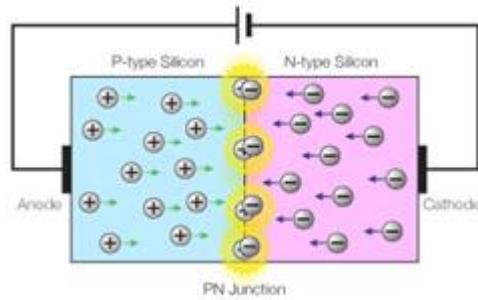


Figura 1.1: schema giunzione p-n.

Nonostante i numerosi sforzi indirizzati alla limitazione dei costi, queste celle mostrano un rapporto costo/efficienza troppo elevato; infatti, anche se il limite teorico di efficienza di conversione si attesta attorno al 30%, la massima efficienza raggiunta per dispositivi commerciali varia dal 14 al 23%. Gli alti costi di produzione delle celle di prima generazione hanno quindi indirizzato la ricerca verso lo studio di materiali innovativi in grado di diminuire complessivamente i costi e al contempo aumentare le prestazioni di questi dispositivi.

1.2 Celle di seconda generazione

Vengono considerate “*celle di seconda generazione*” quelle costituite da film sottili di materiali semiconduttori. Il supporto per questi dispositivi è formato da una lamina di vetro, metallo o materiale plastico in cui all’interfaccia, si instaura un campo elettrico dovuto alla giunzione *p-n* che facilita la separazione di carica. I film responsabili dell’effetto fotovoltaico sono protetti da un vetro semitrasparente (Figura 1.2) che permette il passaggio di una porzione precisa della radiazione solare.

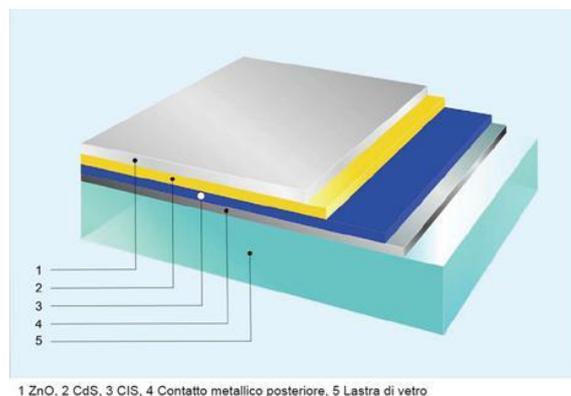


Figura 1.2: raffigurazione di una cella di seconda generazione.

Le celle di seconda generazione non garantiscono efficienze di conversione molto elevate, ma dati i bassi costi di produzione costituiscono comunque un buon compromesso.

1.3 Celle di terza generazione

Vengono classificate sotto il nome di “*celle di terza generazione*” tutti i dispositivi in fase di sperimentazione che non hanno ancora trovato impiego su larga scala. Alla base dello sviluppo di questa classe di dispositivi risiede la necessità di superare alcuni limiti presenti nelle generazioni precedenti, come il solo utilizzo di una parte ristretta delle radiazioni solari mostrata dalle celle al silicio, nonché le prestazioni elettriche non del tutto ottimali delle celle di seconda generazione. In questo senso, un significativo miglioramento sta arrivando dall’impiego di materiali nanostrutturati e quantum dots. Nella terza generazione rientrano anche le celle solari a coloranti note come *Dye-Sensitized Solar Cells* o DSSC.

1.4 DSSC

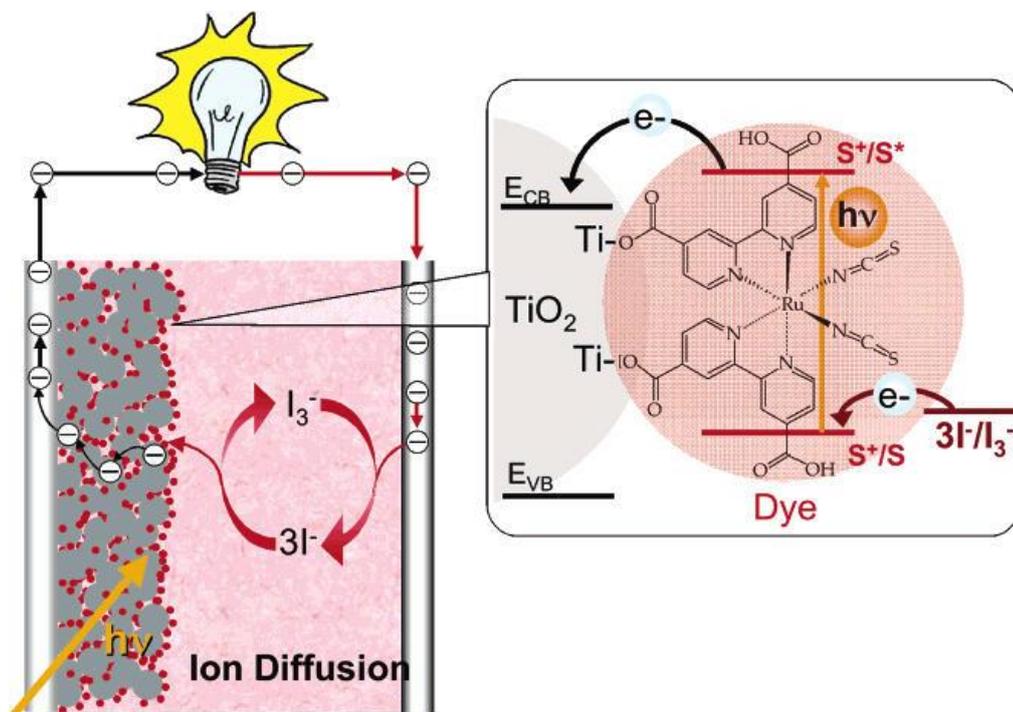


Figura 1.3: schema di funzionamento generale di una cella solare di tipo DSSC.

Come descritto dalla Figura 1.3, all'interno di una cella DSSC, il colorante-fotoassorbitore (dye), a seguito dell'assorbimento di energia luminosa, passa allo stato eccitato, la cui ossidazione comporta il passaggio di un elettrone nella banda di conduzione del semiconduttore. L'elettrone in questione è quindi libero di fluire verso il controlettrodo. Da questo l'elettrone si trasferisce all'elettrolita causandone riduzione. L'elettrolita cederà quindi l'elettrone al colorante precedentemente ossidato, chiudendo il circuito. Seguendo il percorso svolto dai portatori di carica all'interno di una DSSC si nota come il funzionamento si basa su reazioni reversibili che consentono di ottenere energia elettrica a partire dall'assorbimento di luce. Restano ovviamente di considerevole importanza le varie reazioni di ricombinazione parassite che possono avvenire contemporaneamente a quelle d'interesse all'interno della cella, andando a diminuire l'efficienza complessiva del sistema.

Di seguito vengono descritti dettagliatamente i passaggi che consentono di convertire l'energia solare in energia elettrica.

1.4.1 Assorbimento della luce

Inizialmente, il colorante assorbe la radiazione solare incidente sul dispositivo in misura proporzionale al suo spettro di assorbimento. Gli elettroni del fotoassorbitore quindi passano dallo stato fondamentale allo stato eccitato.

1.4.2 Iniezione di elettroni al semiconduttore

Gli elettroni presenti nello stato eccitato del colorante passano nella banda di conduzione del semiconduttore, determinando l'ossidazione del fotoassorbitore stesso; per avere iniezione di elettroni senza dissipazioni energetiche, il gap HOMO (*Highest occupied molecular orbital* - orbitale occupato a più alta energia) - LUMO (*Lowest unoccupied molecular orbital* - orbitale non occupato a più bassa energia) deve essere ad energia adeguata e paragonabile a quella posseduta dalla banda di valenza del semiconduttore.

1.4.3 Passaggio degli elettroni sul circuito esterno

Gli elettroni, che ora si trovano nella VB del materiale semiconduttore, transitano sul circuito esterno del sistema passando dall'anodo al catodo, generando corrente elettrica; giunti al catodo (controlettrodo), riducono quindi il mediatore redox presente nella cella. Anche in questo passaggio, per evitare perdite energetiche, il potenziale di riduzione del mediatore redox deve essere appropriato.

1.4.4 Riduzione del fotoassorbitore

Il mediatore redox va infine a ridurre il fotoassorbitore ossidato inizialmente, chiudendo il ciclo di reazioni che consentono il funzionamento delle DSSC; il potenziale redox della coppia che forma l'elettrolita deve essere tale da ridurre il colorante.

1.4.5 Ricombinazioni

Le reazioni necessarie al funzionamento ottimale di una cella DSSC competono, come preannunciato, con una serie di reazioni parassite che interrompono questo ciclo ed abbassano l'efficienza complessiva del sistema; tali processi vengono detti "di ricombinazione". (Figura 1.4)

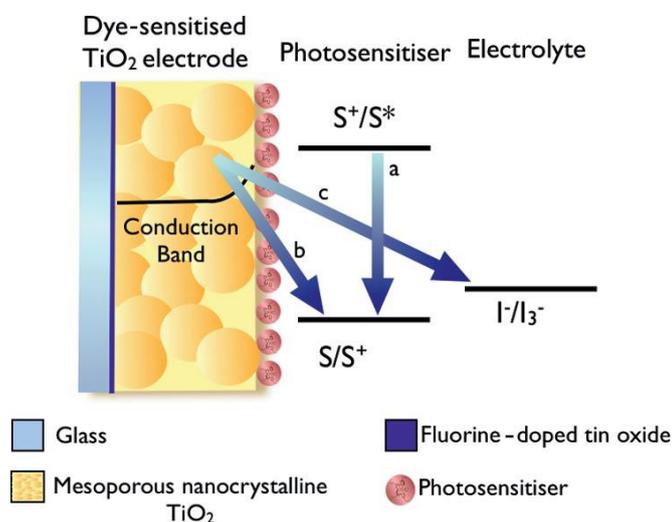


Figura 1.4: schema delle reazioni di ricombinazione in una DSSC

Ad esempio, una reazione di ricombinazione caratteristica è quella che coinvolge lo stato eccitato del colorante e il suo stato fondamentale (reazione a, Figura 1.4); in seguito a tale processo si abbassa l'efficienza d'iniezione degli elettroni sulla banda di conduzione del semiconduttore, diminuendo l'efficienza del sistema. Gli elettroni presenti sulla banda di conduzione del semiconduttore possono a loro volta effettuare due possibili ricombinazioni: la prima (reazione b, Figura 1.4) con lo stato fondamentale del fotoassorbitore, la seconda (reazione c, Figura 1.4) con il mediatore redox. Entrambe le ricombinazioni impediscono il passaggio di elettroni sul circuito esterno, portando quindi alla mancata generazione di corrente elettrica.

E' evidente quindi come la scelta e l'assemblaggio dei vari componenti di una DSSC debbano essere volte alla minimizzazione delle reazioni parassite, così da avere un sistema complessivamente più efficiente ai fini della conversione energetica desiderata.

Da un punto di vista prettamente strutturale invece, le celle DSSC sono composte da vari elementi, in particolare:

- elettrodo di lavoro (anodo);
- fotoassorbitore-colorante (dye);
- elettrolita;
- contro elettrodo (catodo).

1.5 Elettrodo di lavoro

L'elettrodo di lavoro è composto da un vetro FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) conduttore e da uno strato semiconduttore sul quale è depositato il fotoassorbitore.

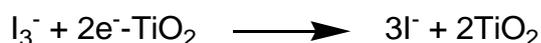
Come semiconduttore si utilizza uno strato di TiO_2 (anatase) mesoporoso costituito da particelle di dimensioni nanometriche sinterizzate insieme per consentire la conduzione elettronica. Si è scelto di utilizzare TiO_2 , oltre per il band gap ottimale tra banda di valenza e di conduzione, anche per il costo contenuto, l'elevata disponibilità, la sua atossicità e biocompatibilità.

Un fattore importante ai fini dell'efficienza della cella è la dimensione delle particelle di materiale semiconduttore; vengono utilizzate nanoparticelle con diametro compreso tra 10 e 25 nm ^[1] per consentire al fotoassorbitore di depositarsi su un'area superficiale elevata e aumentare quindi la quantità di luce assorbita, senza però avere variazioni delle proprietà elettriche dovute al "*quantum size effect*".

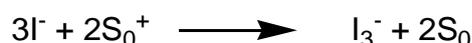
1.6 Elettrolita

La prima coppia redox storicamente impiegata in dispositivi di questo tipo è quella ioduro/triioduro (I^-/I_3^-) in quanto economica, facilmente reperibile, con basso assorbimento nel visibile e, soprattutto caratterizzata da un valore di potenziale redox di 0,35 V ^[2] per ridurre il fotoassorbitore ossidato in seguito alla cessione di un elettrone allo strato semiconduttore. Caratteristica fondamentale dell'elettrolita è la costante di

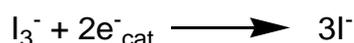
ricombinazione tra gli elettroni della banda di conduzione di TiO_2 e la forma ossidata dell'elettrolita, che deve essere contenuta.



La carica positiva presente sul colorante viene neutralizzata secondo lo schema di reazione seguente, in cui S_0^+ rappresenta lo stato fondamentale del colorante carico positivamente, mentre S_0 lo stato fondamentale neutro.



Infine la coppia redox torna alla sua forma iniziale grazie all'elettrone proveniente dal catodo (e^-_{cat}) secondo la reazione:



Lo svantaggio principale di questo sistema risiede nella natura corrosiva delle specie coinvolte riducendo complessivamente la longevità delle celle fotovoltaiche.^[3] Un ulteriore problema è dettato dalla sua elettrochimica "bi-elettronica". Sono state quindi testate coppie redox alternative, come ad esempio la coppia $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$, $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_3^-$, $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$, che però, a causa della loro bassa efficienza non è stato possibile impiegare come mediatori redox. Una valida alternativa è stata introdotta nell'ultimo decennio, con l'utilizzo di complessi metallorganici a base di cobalto.

Il funzionamento di questi complessi si basa sulla coppia redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ed elimina i problemi conseguenti all'utilizzo della coppia I^-/I_3^- . Una coppia redox a base di Co ampiamente utilizzata è $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ in quanto questo complesso (Figura 1.5) presenta un basso assorbimento nel visibile e non causa problemi di corrosione della cella. Ha un potenziale di riduzione di 0,56 V, superiore rispetto a quello della coppia I^-/I_3^- (0,35 V): ciò causa una diminuzione nella velocità di rigenerazione del fotoassorbitore, ma al contempo può determinare una più bassa costante di ricombinazione tra gli elettroni della banda di conduzione di TiO_2 e la forma ossidata dell'elettrolita. L'utilizzo della coppia redox $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ ha portato all'ottenimento di efficienze di cella confrontabili con quelli ottenuti utilizzando la coppia I^-/I_3^- .^[2]

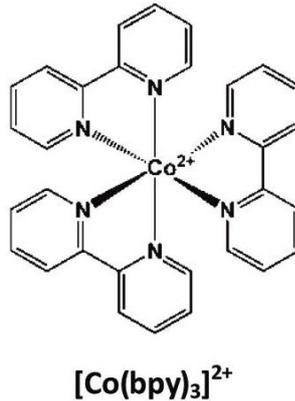


Figura 1.5: raffigurazione del complesso [Co(bpy)₃]²⁺.

1.6 Controelettrodo

Il contro elettrodo è il componente della cella ove avviene la reazione di riduzione dell'elettrolita ossidato. Il materiale più utilizzato è il vetro trasparente ad alta conduttività FTO in combinazione con uno strato di platino (avente spessore di circa 10 nm).

Sono stati testati differenti materiali con un costo inferiore rispetto al platino ma non presentavano la necessaria resistenza alla corrosione dovuta alla presenza della coppia I₃⁻/I⁻; con l'avvento di celle in cui vengono impiegati mediatori redox meno aggressivi, si è quindi reso possibile l'utilizzo di materiali più economici del platino.

1.7 Fotoassorbitore

Il fotoassorbitore (colorante) è un composto che deve essere in grado di assorbire efficacemente luce visibile e, allo stato eccitato, di cedere facilmente elettroni al semiconduttore presente nell'elettrodo di lavoro. Allo scopo di migliorare l'efficienza complessiva della cella, la ricerca si è indirizzata verso la sintesi e lo studio di fotoassorbitori pancromatici, ovvero composti in grado di assorbire luce visibile e nel vicino IR in un range di lunghezze d'onda molto ampio, così da garantire performances sempre migliori in termini di conversione energetica complessiva.

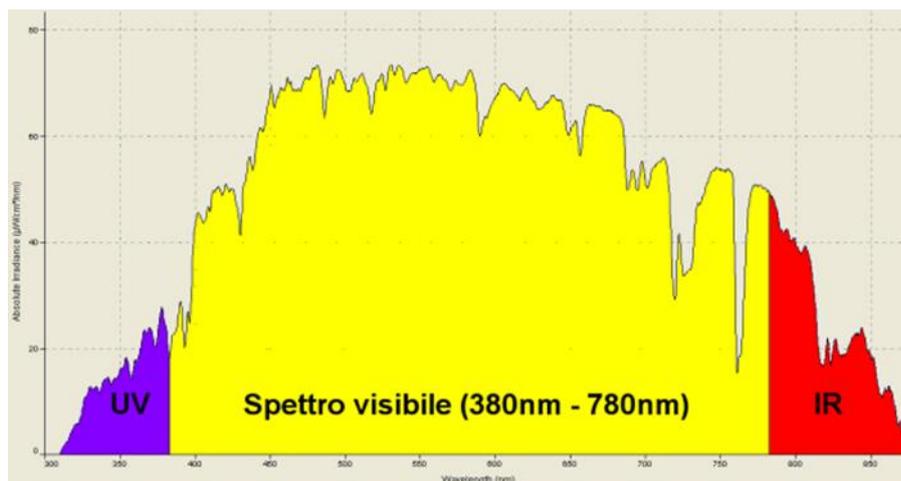


Figura 1.6: spettro della radiazione solare.

Dopo aver assorbito l'energia necessaria sotto forma di fotoni, per consentire il passaggio dell'elettrone dallo stato fondamentale a quello eccitato, esso deve possedere l'energia necessaria per passare alla banda di conduzione del semiconduttore; è necessario quindi che il fotoassorbitore abbia un gap HOMO (*Highest occupied molecular orbital* - orbitale occupato a più alta energia) - LUMO (*Lowest unoccupied molecular orbital* - orbitale non occupato a più bassa energia) adeguato.

Un'ulteriore caratteristica che deve possedere il fotoassorbitore è la stabilità nelle reazioni di ossidoriduzione, in quanto deve poter effettuare un elevato ciclo di reazioni redox prima di disattivarsi.

Una classe di composti ampiamente studiata e utilizzata come elemento fotoassorbitore in celle DSSC è rappresentata dai complessi polipiridinici di Ru(II).

1.8 Complessi polipiridinici di Ru(II)

I complessi polipiridinici di ioni metallici d^6 , come Ru(II), Os(II), e Re(I) mostrano bande MLCT (*metal to ligand charge transfer* - trasferimento di carica da metallo a legante) nella regione del visibile; tali transizioni sono relative al passaggio di un elettrone (Figura 1.7) ^[1] dallo stato fondamentale π_M , ad uno stato eccitato π_L^* , originando quindi trasferimento di carica dal metallo ai leganti. Questo fenomeno è particolarmente accentuato nel caso del Ru(II), dove si hanno bande MLCT a più bassa energia e separate da trasferimenti di carica ligando-centrati (LC) o metallo-centrati (MC).

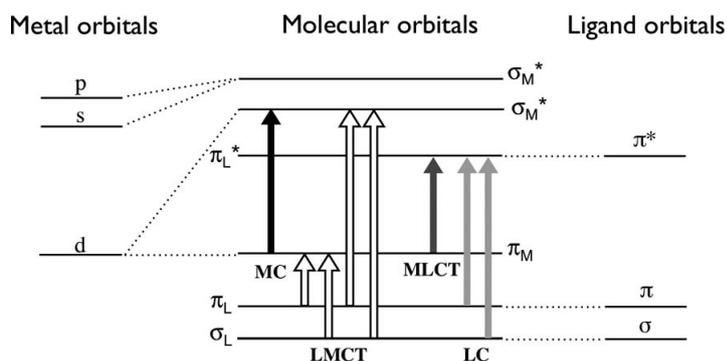


Figura 1.7:schema degli orbitali molecolari del fotoassorbitore.

Gli elettroni passano dallo stato π_L^* alla banda di conduzione di TiO_2 , poiché il colorante è ancorato al semiconduttore mediante la presenza di gruppi $-\text{COOH}$. È possibile dunque modificare l'energia delle transizioni MLCT variando i sostituenti presenti sui leganti: l'utilizzo di sostituenti maggiormente elettrone-accettori abbassa l'energia dello stato π_L^* , mentre l'effetto contrario si ottiene con gruppi elettrone-donatori. La variazione del gap HOMO-LUMO, quindi l'energia necessaria per consentire il passaggio di elettroni dalla banda di conduzione alla banda di valenza, viene studiato tramite misure di voltammetria ciclica.

L'efficienza di trasferimento degli elettroni tra colorante e semiconduttore può quindi essere influenzata sia da fattori energetici (gap HOMO-LUMO) che da fattori geometrici determinati, ad esempio, dalla diversa disposizione spaziale dei gruppi $-\text{COOH}$ responsabili dell'ancoraggio del fotoassorbitore alla TiO_2 .

Questa efficienza è definita IPCE, (*incident photon to current conversion efficiency*), ossia il rapporto tra il numero di elettroni che originano fotocorrente e il numero di fotoni assorbiti dalla cella stessa, ed è descritta dalla relazione:

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \varphi_{inj} \eta_{coll}$$

Dove:

- $LHE(\lambda)$ è l'efficienza della luce raccolta per fotoni aventi lunghezza d'onda λ ;
- φ_{inj} è la resa quantica per il passaggio degli elettroni tra lo stato eccitato del fotoassorbitore e la banda di conduzione del semiconduttore;
- η_{coll} è l'efficienza di raccolta degli elettroni.

I complessi polipiridinici di Ru(II) presentano buoni valori di assorbimento in un ampio intervallo di lunghezze d'onda, garantendo quindi elevati valori di LHE (λ). Possiedono inoltre un gap HOMO-LUMO adeguato per aumentare il fattore ϕ_{in} . I valori di IPCE riscontrati per questa tipologia di coloranti si attestano, in alcuni casi, al 90% tra 500 e 600 nm.^[4]

Come descritto in precedenza, il passaggio successivo all'iniezione degli elettroni nel semiconduttore prevede il loro movimento nel circuito esterno con conseguente produzione di corrente; dal punto di vista termodinamico, il processo più favorevole per l'elettrone sarebbe quello di tornare all'orbitale HOMO del fotoassorbitore, generando calore. (Figura 1.8) Questa ricombinazione tra semiconduttore e fotoassorbitore ossidato è valutabile mediante la costante k_b ; un fotoassorbitore efficiente presenta alti valori di resa quantica ϕ_{inj} e bassi valori di k_b . I complessi polipiridinici di Ru(II) tendono ad avere bassi valori di k_b in quanto la reazione di ricombinazione con il semiconduttore coinvolge gli orbitali d localizzati sul rutenio, che hanno una scarsa sovrapposizione con la banda di conduzione del TiO₂ anche in conseguenza della contrazione degli orbitali stessi dovuta allo stato di ossidazione del metallo.

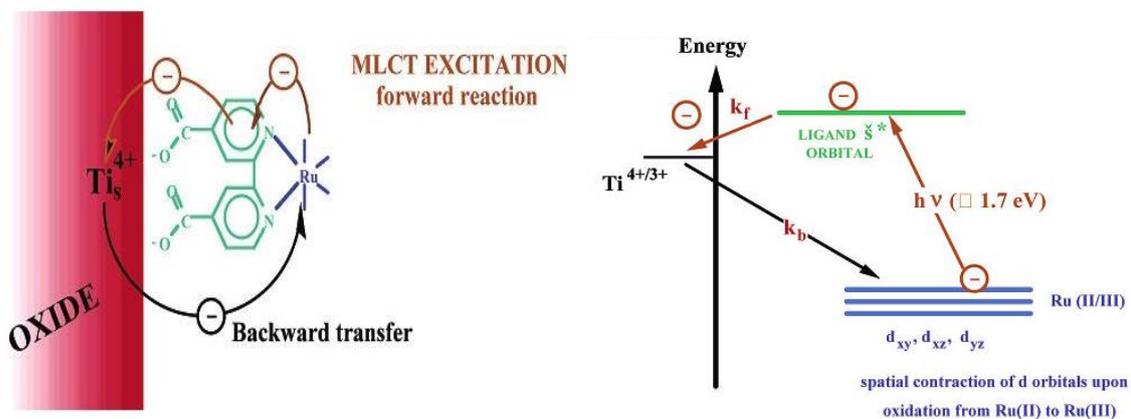


Figura 1.8: ricombinazione elettronica tra la banda di conduzione del semiconduttore e lo stato fondamentale del fotoassorbitore.

Il parametro avente maggiore importanza è però l'efficienza globale della cella, η , descritta dalla relazione

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times ff}{P_{in}}$$

dove:

- J_{sc} è l'efficienza dipende dalla densità di corrente di cortocircuito;
- V_{oc} , il voltaggio misurato a circuito aperto;
- ff , è il fattore di riempimento della cella;
- P_{in} è la potenza incidente sulla cella.

Per riprodurre l'intensità della luce solare vengono utilizzate condizioni dette di “*air mass 1,5G*” (AM-1.5G). Ad AM-0 corrisponde all'intensità di luce solare senza la presenza dell'atmosfera, mentre un valore di AM pari a 1,5G corrisponde allo spettro solare in condizioni atmosferiche (valore standardizzato di 1000 W m^{-2}).



Figura 1.9: Simulatore solare per determinare le proprietà e le prestazioni delle celle di tipo DSSC.

1.9 Fotoassorbitori polipiridinici di Ru(II)

Con l'intento di ottenere elevati valori efficienza globale di cella, i coloranti appartenenti alla classe dei complessi di Ru(II) con valori di efficienza tra i più elevati e sui quali si basa il lavoro di tesi svolto sono i composti N719 e N749, riportati in Figura 1.10.

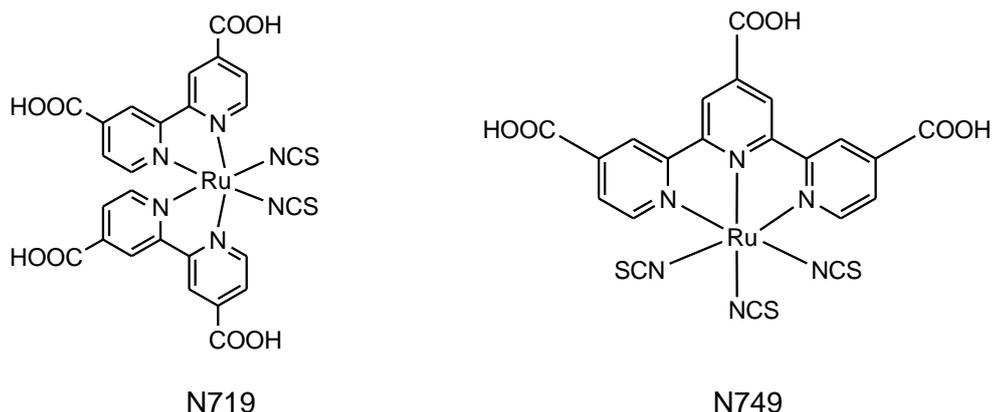


Figura 1.10: raffigurazione dei complessi N719 e N749.

La scoperta del colorante denominato N719 venne fatta nel 1993. In quel periodo infatti erano già in fase di studio complessi polipiridinici di Ru(II) del tipo $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{L})_2$ (dcbpy = dicarbossi-bipiridina) e si valutavano quindi gli effetti dovuti alla variazione del legante L sull'efficienza globale della cella. Durante questi studi venne sintetizzato il complesso N719, che con un'efficienza del 10% conquistò il primo posto tra i coloranti a base di Ru(II).^[5]

L'utilizzo dei tiocianati come leganti L per questi complessi, ha determinato un allargamento del loro spettro di assorbimento; (Figura 1.11)

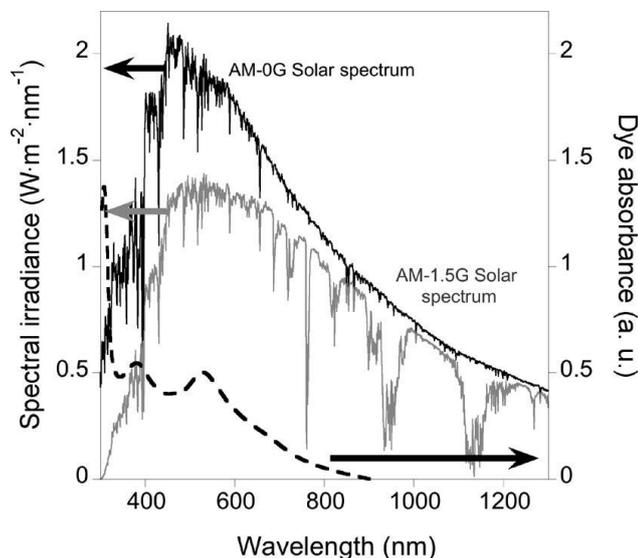


Figura 1.11: spettri solari AM-1.5G e AM-0G e assorbimento del fotoassorbitore $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$.

inoltre, la presenza di questi leganti ha portato ad un aumento di intensità delle bande MLCT e quindi ad un complessivo miglioramento dei valori di IPCE rispetto ai leganti testati in precedenza. (Figura 1.12).

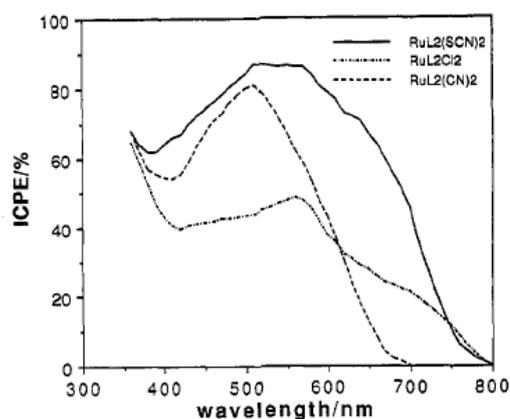


Figura 1.12: valori di IPCE di RuL_2X_2 , con $\text{L} = \text{dcbpy}$ e $\text{X} = \text{SCN}, \text{Cl}$ e CN .

Altra caratteristica importante del colorante N719 è la stabilità ai cicli redox; il complesso, nei test preliminari, ha sostenuto più di 10^7 cicli di ossidoriduzione senza significative decomposizioni. L'efficienza di questo sistema è rimasta imbattuta sino al 2001, quando è stato superato dalle prestazioni del complesso N749, noto come “*black dye*”.^[6]

Il fotoassorbitore N749 (Figura 1.10) differisce dal N719 per la presenza di un legante terpiridinico in luogo di quelli bipyridinici, responsabile dell'ancoraggio al semiconduttore tramite i gruppi $-\text{COOH}$.

Il colorante N749 presenta uno spettro di assorbimento esteso sino a 920 nm (comprendendo quindi anche la zona near-IR) determinando un complessivo miglioramento dei valori di IPCE (Figura 1.13). Queste caratteristiche hanno innalzato il valore di efficienza globale al 10,4%, superando le performance del complesso N719.

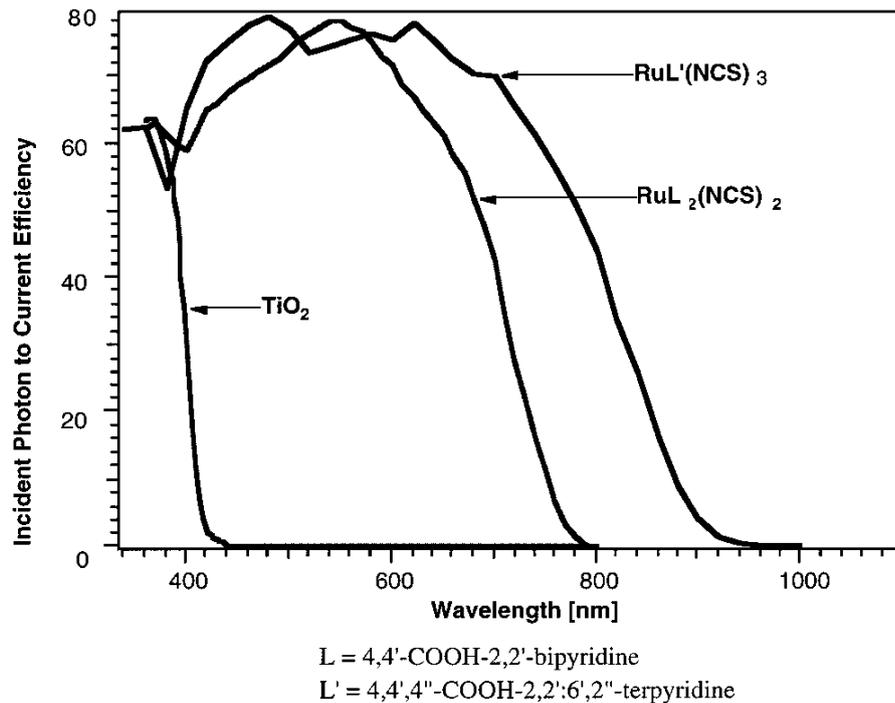


Figura 1.13: grafico IPCE vs lunghezza d'onda dei fotoassorbitori $\text{RuL}'(\text{NCS})_3$, $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ e TiO_2 .

La presenza dei leganti di tipo tiocianato, com'è stato illustrato, garantisce efficienze elevate, ma causa problemi di stabilità in caso di rottura del legame metallo-legante ^[7]; uno degli obiettivi principali degli studi effettuati su questi sistemi è appunto la sostituzione dei gruppi tiocianato con leganti chelanti che siano in grado di offrire maggiore stabilità, anche in condizioni di temperature elevate.^[8]

2 - RISULTATI E DISCUSSIONE

Gli obiettivi di questo lavoro di tesi sono la sintesi e caratterizzazione di complessi di Ru(II) da utilizzare come coloranti in celle di tipo DSSC, sia già riportati in letteratura che di nuova concezione. I nuovi complessi prendono spunto da sistemi polipiridinici “cassitiptite” di Ru(II) come i coloranti N719 o N749 (“*black dye*”) (Figura 2.1), dove sono stati opportunamente sostituiti i gruppi tiocianato con leganti tetrazolici, determinando un allargamento dello spettro di assorbimento ed eliminando i problemi di corrosione dovuti all’aggressività di questi leganti nei confronti della cella (Vedi Introduzione). Lo scopo è stato quindi valutare, effettuando analisi sulle celle DSSC fabbricate, le differenze tra i coloranti a base di Ru(II) sintetizzati ed i dati riportati in letteratura.

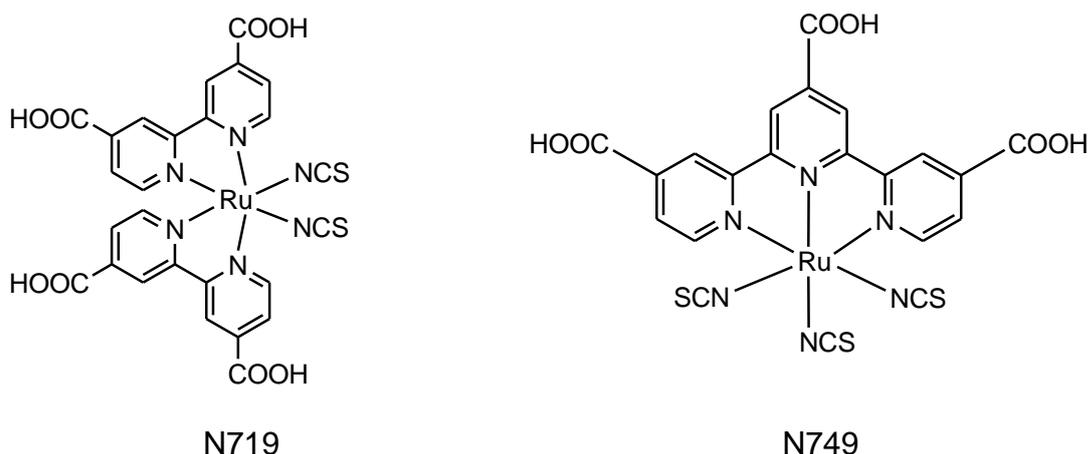


Figura 2.1: raffigurazione dei complessi N719 e N749.

I complessi di ruthenio sintetizzati ed illustrati in questo elaborato possono essere divisi in tre tipologie (Tabella 2.1), che differiscono tra loro per il numero di siti di coordinazione occupati dai leganti tetrazolici. Il design dei coloranti sintetizzati rispecchia la struttura dei complessi N719 ed N749 in quanto si sono dimostrati essere tra i migliori fotoassorbitori per celle di tipo DSSC.

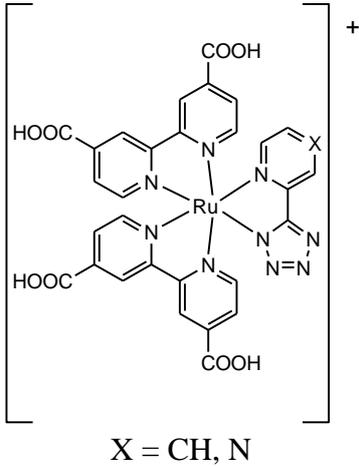
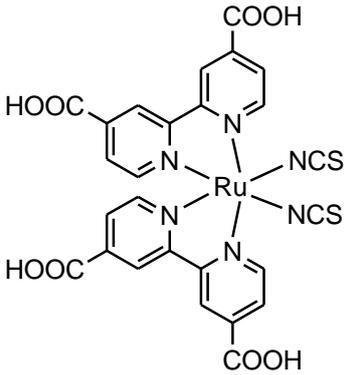
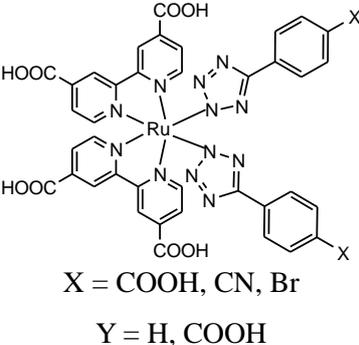
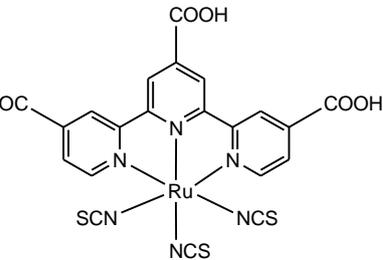
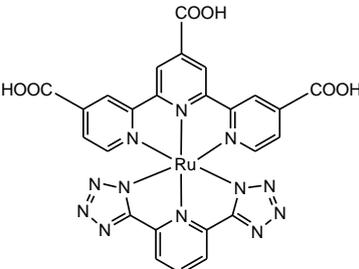
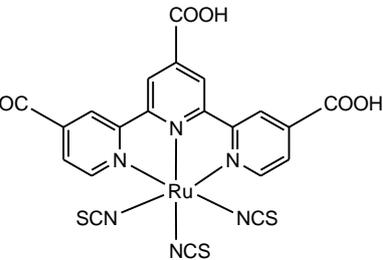
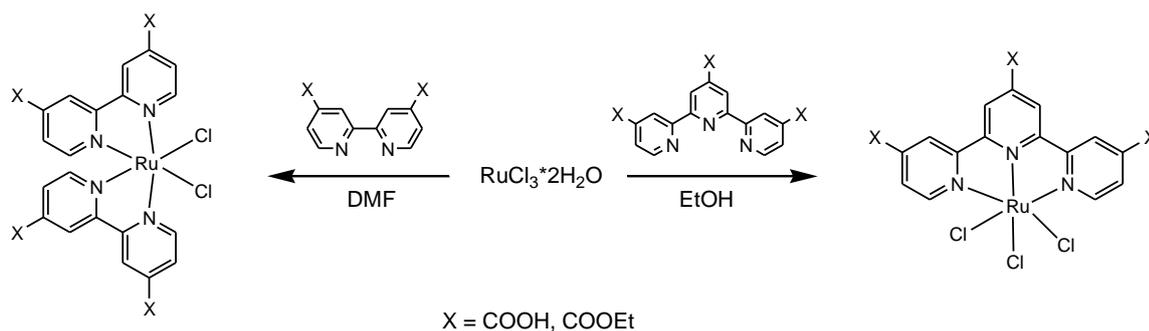
	COMPLESSI SINTETIZZATI	COMPLESSI DI RIFERIMENTO
COMPLESSI TETRAZOLICI CHELATI	 <p style="text-align: center;">X = CH, N</p>	
COMPLESSI TETRAZOLICI MONOCOORDINATI	 <p style="text-align: center;">X = COOH, CN, Br Y = H, COOH</p>	
COMPLESSI TETRAZOLICI TRISCHELATI		

Tabella 2.1: raffigurazione dei complessi sintetizzati e di quelli di riferimento.

Il punto di partenza comune per la sintesi dei complessi riportati in Tabella 2.1 è la formazione del precursore metallico, che avviene per reazione tra $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e l'opportuno legante ancillare (bipiridina o terpiridina ^[9]), che può presentare nelle posizioni 4 degli anelli piridinici gruppi carbossilici o esterei ($\text{X} = \text{COOH}$, COOEt , Schema 2.1). Nel secondo caso è però necessario un'ulteriore reazione di saponificazione al termine del protocollo sintetico per ottenere il corrispondente derivato acido-funzionalizzato.



Schema 2.1

I leganti terazolici ed il legante ancillare terpiridinico con funzionalità esteree impiegati per le sintesi dei complessi, sono stati sintetizzati durante il lavoro di tesi basandosi su procedure sintetiche messe a punto dal gruppo di ricerca, su sintesi di nuova concezione o su metodi riportati in letteratura.

2.1 Leganti ancillari terpiridinici

Per la sintesi dei leganti terpiridinici funzionalizzati (Figura 2.2) è stata seguita metodica riportata in letteratura ^[10] che parte dal reagente commerciale isonicotinato di etile.

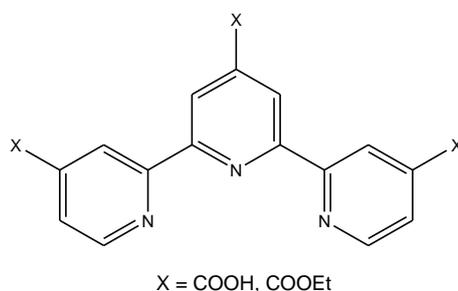
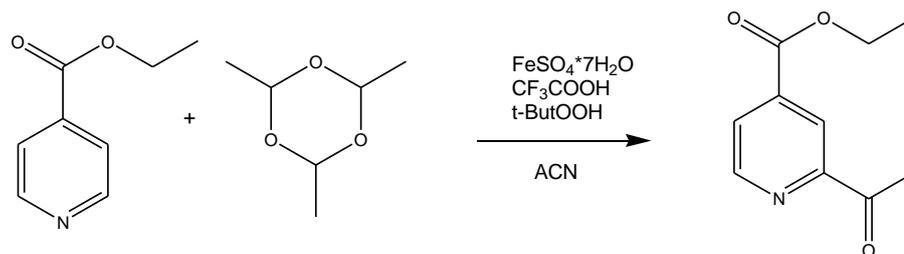


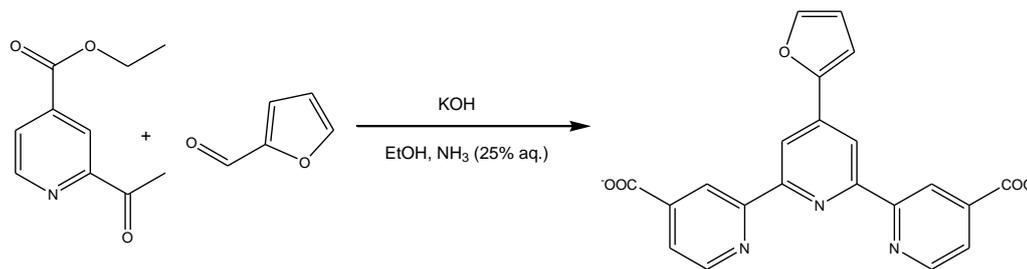
Figura 2.2: raffigurazione dei leganti terpiridinici funzionalizzati.

La prima reazione prevede l'acetilazione dell'isonicotinato di etile per ottenere l'acetil-isonicotinato di etile utilizzando paraldeide come co - reagente. (Schema 2.2)



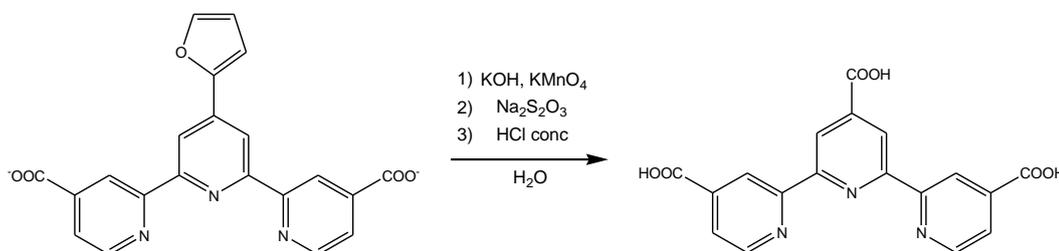
Schema 2.2

Nel secondo passaggio si ottiene la formazione dell'intermedio terpiridinico (Schema 2.3) utilizzando KOH e furfurale, che funge da sintone verso il gruppo $-\text{COOH}$.



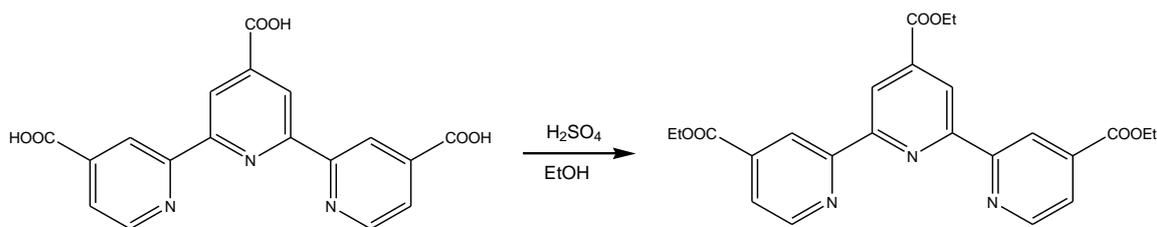
Schema 2.3

Quindi ottiene la tricarbossilpiridina tramite precipitazione in ambiente acido. (Schema 2.4)



Schema 2.4

Infine, per ottenere il legante terpiridinico con funzionalità esteree è stata necessaria una reazione di esterificazione della tricarbossil-terpiridina precedentemente ottenuta. (Schema 2.5)



Schema 2.5

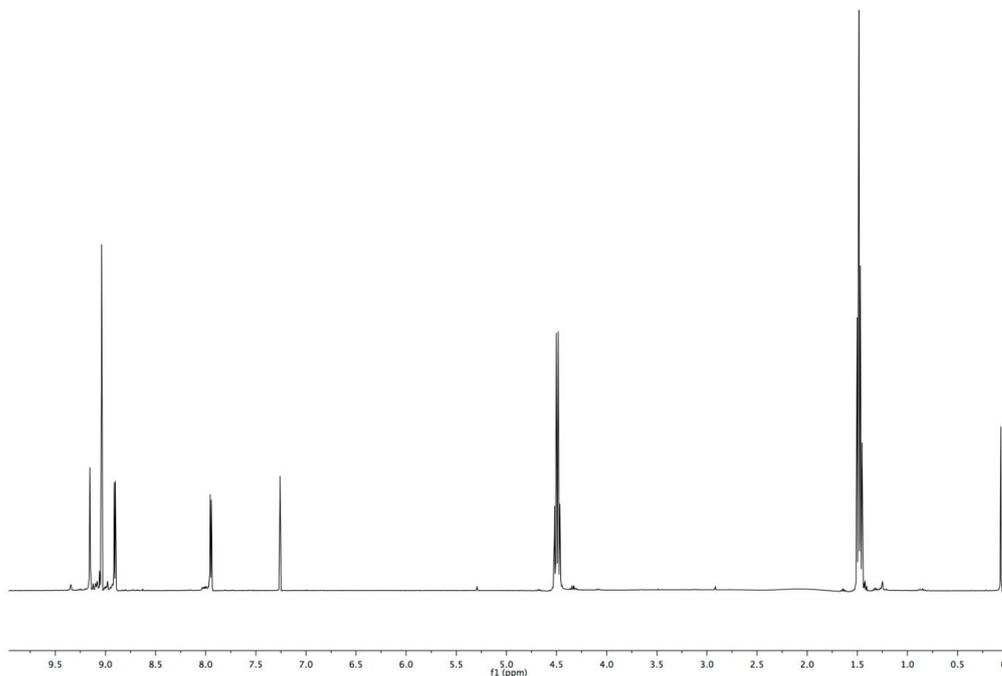


Figura 2.3: spettro $^1\text{H-NMR}$ del legante tpyCOOEt.

Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ riportato in figura 2.3, si può notare la presenza dei segnali relativi ai protoni terpiridinici rispettivamente a 9.09, 8.97, 8.83 e 7.97 ppm, mentre a campi più alti si trovano i segnali relativi ai protoni appartenenti ai gruppi etilici a 4.43 e 1.41 ppm.

2.2 Complessi tetrazolici chelati

Questa tipologia di composti trae spunto dal complesso N719 (Figura 2.4), dove i due leganti NCS^- sono stati sostituiti da un legante tetrazolico chelante bidentato. I due leganti utilizzati per questa classe di complessi studiati sono il piridil-tetrazolo e il pirazinil-tetrazolo.

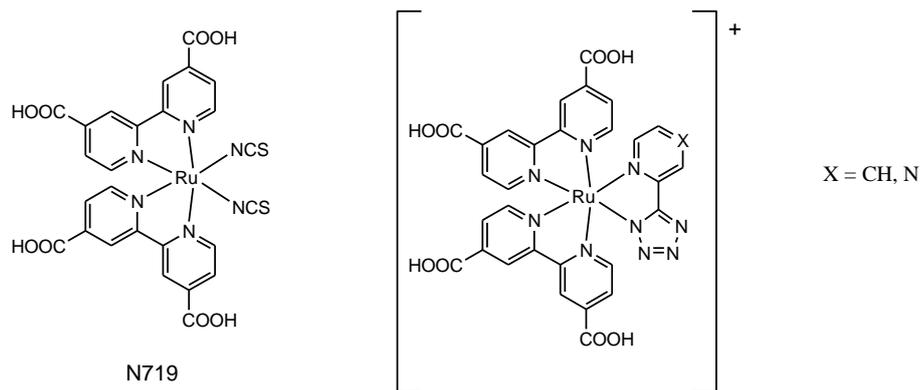
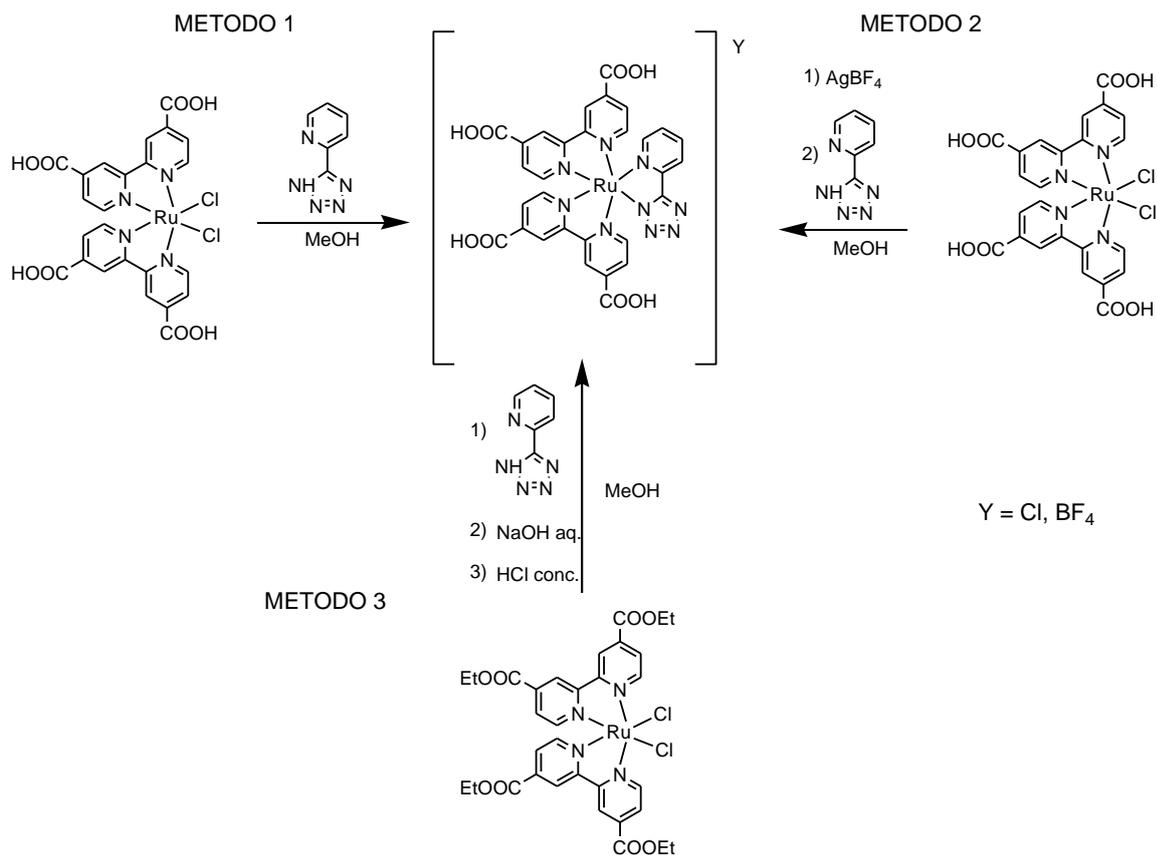


Figura 2.4: raffigurazione del complesso N719 e dei complessi chelati sintetizzati.

La sintesi del complesso $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{pyrtet})$ (Figura 2.4, X = CH) è stata effettuata basandosi su uno studio riportato in letteratura^[11], dove il complesso sintetizzato viene poi impiegato come assorbitore in una cella DSSC. La sintesi riportata prevede la reazione diretta tra il $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2$ e il piridil-tetrazolo, ottenendo il complesso cationico $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{pyrtet})$ con Cl^- come controione.

Per riprodurre il complesso sono state seguite tre vie sintetiche alternative (Schema 2.6). La prima utilizzata (metodo 1, Schema 2.6) corrisponde a quella riportata in letteratura; la seconda alternativa^[12] (metodo 2, Schema 2.6) prevede una reazione di alogenostrazione sul precursore metallico $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2$ utilizzando AgBF_4 , per poi aggiungere al risultante solvato-complesso il legante piridil-tetrazolo; nella terza metodica (metodo 3, Schema 2.6) è stato sintetizzato il complesso $\text{Ru}(\text{bpyCOOEt})_2\text{Cl}_2$, quindi è stato aggiunto il legante ed infine il complesso ottenuto è stato saponificato per ottenere il prodotto desiderato.



Schema 2.6

Confrontando le diverse possibilità è stato possibile valutare che il metodo 3 porta a valori buoni di resa e considerevole purezza del complesso. L'ottenimento del prodotto di saponificazione presenta però notevoli difficoltà. Andando a confrontare quindi le prime due alternative si nota che il metodo 2 fornisce rese e purezze più elevate nel prodotto desiderato, probabilmente dovute all'inserimento del legante nell'ambiente di reazione solo in seguito alla formazione del solvato complesso. Un'ulteriore differenza è data dal controione del complesso, rappresentato dallo ione Cl⁻ per quanto riguarda i metodi 1 e 3, mentre per il metodo 2 è costituito dagli anioni BF₄⁻ oppure tetrazolato. In ultima analisi la via di sintesi che ha fornito i migliori risultati è quella descritta dal metodo 2.

Sulla base dei risultati ottenuti, si è deciso quindi di sintetizzare il complesso Ru(dcbpy)₂(pyztet) utilizzando la procedura sintetica descritta dal metodo 2, in quanto è quella che ha dato i risultati migliori.

2.3 Complessi tetrazolici monocoordinati

Questa tipologia di complessi, come la precedente, prende spunto dal colorante N719 (Figura 2.5), dove i due leganti NCS^- sono stati sostituiti da leganti tetrazolici monocoordinati. Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il lavoro di tesi si è occupato in precedenza della sintesi del complesso $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tetphCOOH})_2$ (Figura 2.5, centrale), andando quindi a spostare le funzionalità carbossiliche (necessarie per l'ancoraggio dell'assorbitore sul conduttore per il trasferimento elettronico all'interno della cella DSSC) dai leganti ancillari bipyridinici ai leganti tetrazolici monocoordinati al centro metallico. Questa variazione nel design del complesso ha plausibilmente determinato la scarsa efficienza come fotoassorbitore, probabilmente in seguito alla diversa disposizione spaziale delle funzionalità carbossiliche che, in questo caso, non garantiscono un trasferimento elettronico adeguato.

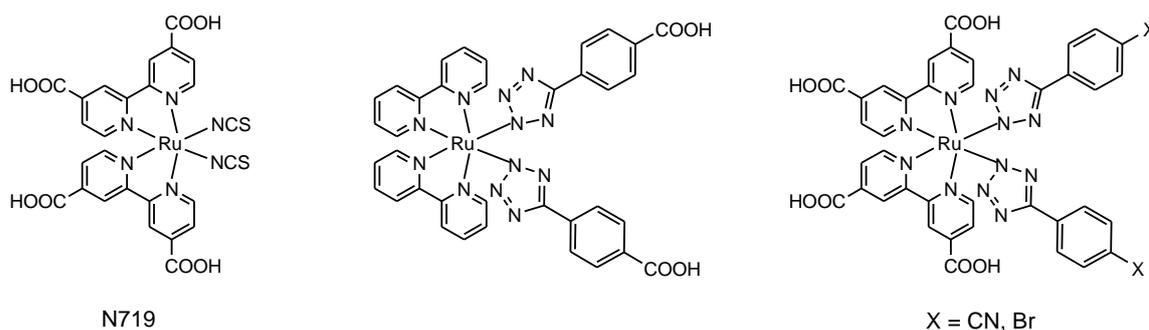
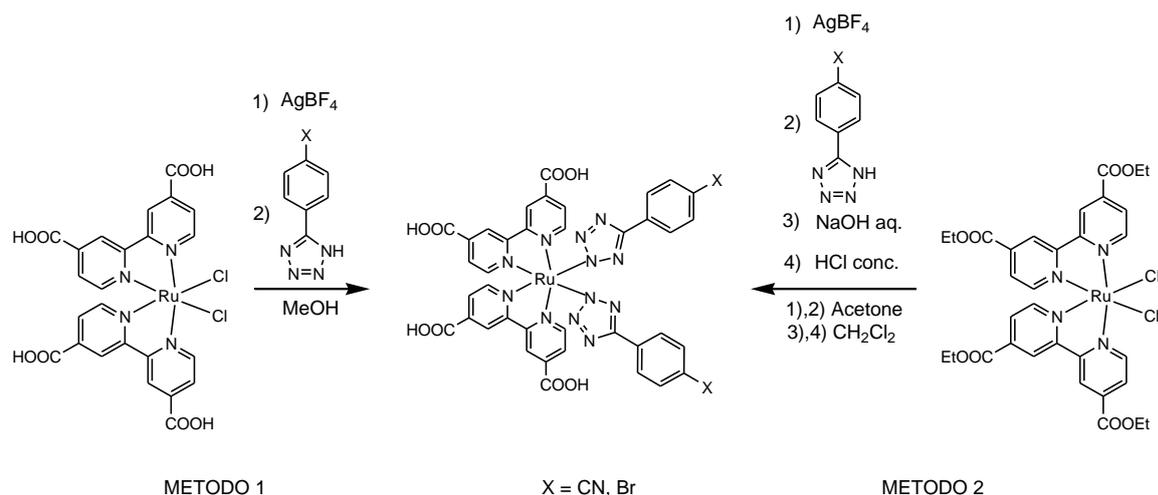


Figura 2.5: raffigurazione del complesso N719 e dei complessi monocoordinati sintetizzati.

A fronte dei dati precedentemente raccolti, si è deciso di effettuare la sintesi dei complessi $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tetphX})_2$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{Br}$) (Figura 2.5, destra), riportando le funzionalità carbossiliche sui leganti ancillari come nel complesso N719; sono stati però mantenuti i leganti tetrazolici, ai quali sono stati variati i sostituenti terminali, rendendo possibile il confronto sia tra questa tipologia di complessi ed il complesso capostipite N719, che quello interno dovuto ai diversi gruppi funzionali introdotti.

Anche per questa classe di composti sono state seguite due vie di sintesi alternative: la prima (metodo 1, Schema 2.7) parte dal legante ancillare biperidinico con funzionalità carbossiliche, la seconda (metodo 2, Schema 2.7) invece parte dallo stesso ma con funzionalità esteree, in seguito saponificato, a dare il prodotto desiderato.

In entrambi i casi, l'aggiunta dei leganti tetrazolici è preceduta da una reazione di alogeno-estrazione.



Schema 2.7

Confrontando le diverse possibilità è stato possibile valutare che la seconda alternativa, descritta dal metodo 2, porta ad una purezza del prodotto elevata in quanto è possibile effettuare la purificazione del complesso $\text{Ru}(\text{bpyCOOEt})_2(\text{tetphX})_2$ tramite colonna cromatografica; nonostante la maggiore purezza del prodotto, il numero di passaggi necessari e la difficile reazione di saponificazione rendono in definitiva il metodo 1 la via sintetica preferenziale per ottenere il complesso desiderato.

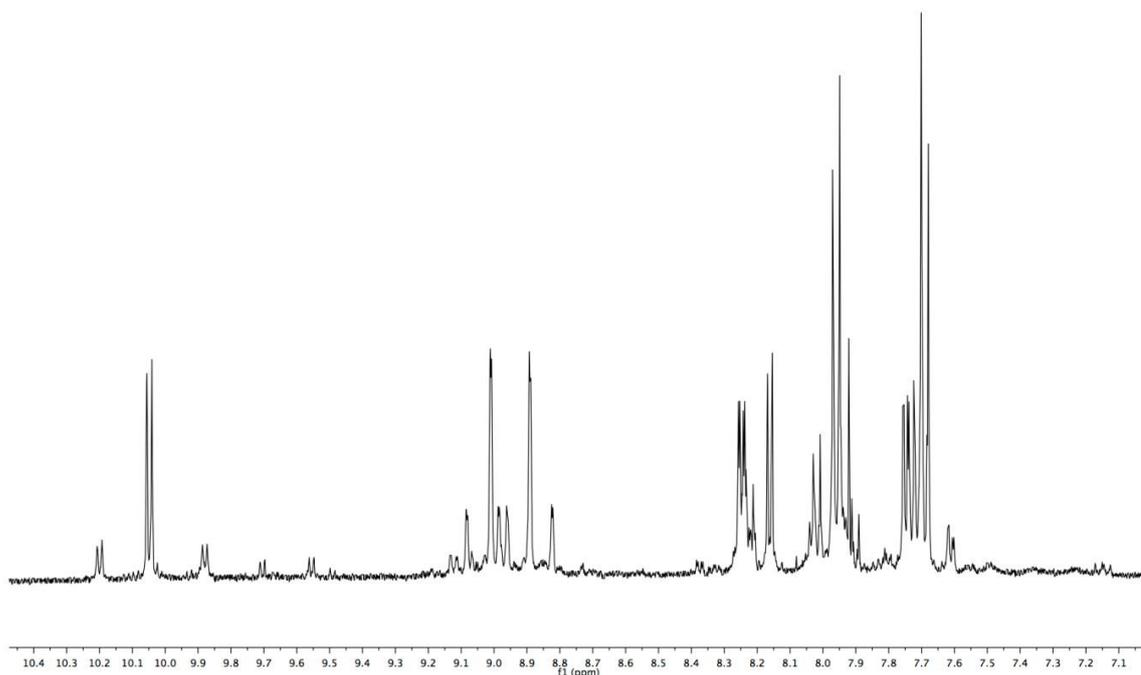


Figura 2.6: spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tetphCN})_2$.

Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ relativo al complesso $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{tetphX})_2$ $\text{X} = \text{CN}$, mostrato in figura 2.6, si nota la presenza dei caratteristici segnali piridinici e a 7.97 e 7.70 ppm i segnali degli anelli benzenici para-sostituiti appartenenti ai leganti tetrazolici.

2.4 Complessi tetrazolici trischelati

Questa tipologia di composti prende spunto dal complesso N749 o “*black dye*” (Figura 2.7), dove i tre leganti NCS^- sono stati sostituiti da un legante tetrazolico chelante tridentato, il 2,6 piridil-bis-tetrazolo.

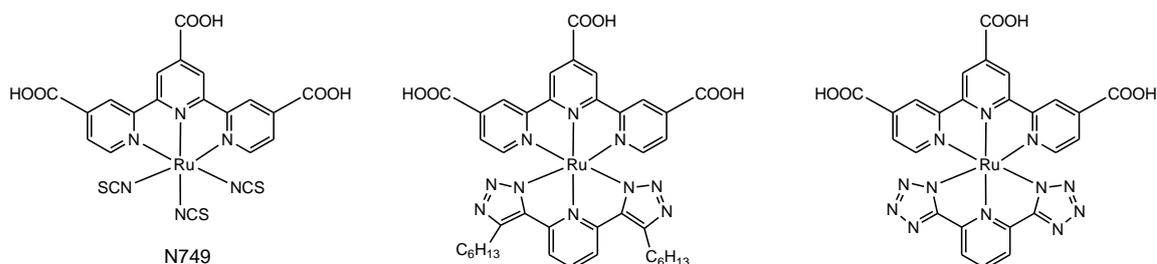
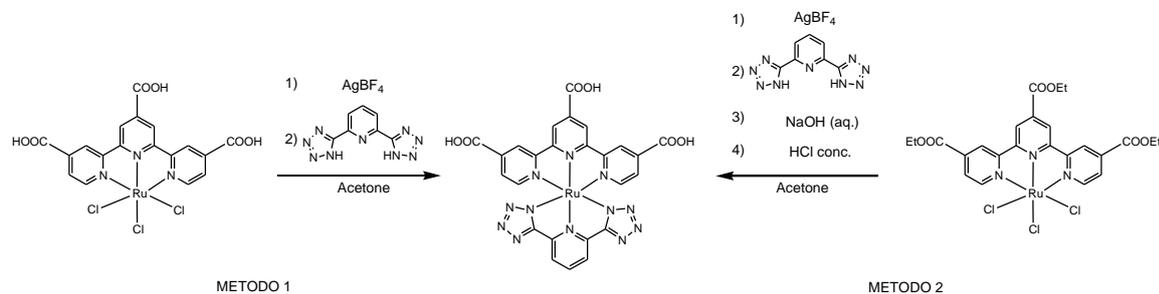


Figura 2.7: raffigurazione del complesso N749, del complesso triazolico riportato in letteratura e del complesso terpiridinico sintetizzato.

La sostituzione dei tiocianati con leganti aromatici azotati è riportata in letteratura con l'utilizzo come assorbitore in una cella DSSC del complesso Ru(tctpy)(piridil-bis-1,2,3-triazolo) (Figura 2.7, centrale). Il complesso presenta valori di efficienza confrontabili ^[13] con il complesso N749, eliminando i problemi relativi alla presenza dei tiocianati (Vedi Introduzione). Per questi motivi si è deciso di sintetizzare il complesso target, Ru(tctpy)(2,6 pyrhistet), seguendo in prima battuta la sintesi riportata per il complesso contenente i leganti triazolici, non ottenendo però risultati soddisfacenti.

La sintesi del complesso di Ru(II) tetrazolico è stata condotta prendendo in considerazione due metodologie distinte: la prima (metodo 1, Schema 2.8) prevede l'utilizzo del legante ancillare terpiridinico con funzionalità carbossiliche, mentre nella seconda (metodo 2, Schema 2.8) si sintetizza il complesso contenente gruppi funzionali esterei e si procede quindi ad una sua saponificazione. Entrambe le vie di sintesi, mostrate nello Schema 2.8, prevedono la formazione del complesso tra il precursore di rutenio e la terpiridina funzionalizzata, quindi un'alogeno-estrazione utilizzando AgBF₄ a dare il corrispondente solvato-complesso, seguita quindi dall'aggiunta del legante piridil-bis-tetrazolo.



Schema 2.8

Il complesso Ru(tctpy)(pyrbistet), è stato ottenuto solamente seguendo la sintesi descritta dal metodo 2 (Schema 2.8), anche se prevede più stadi di reazione e porta a problemi di estrazione del prodotto in seguito alla reazione di saponificazione.

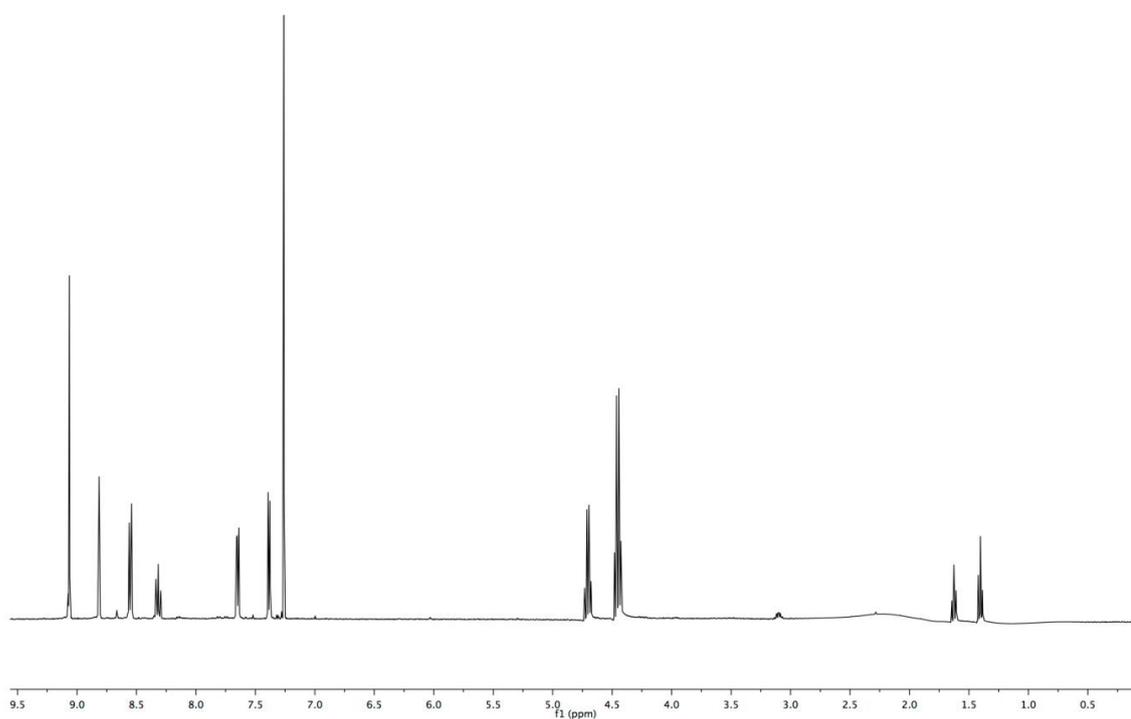


Figura 2.8: spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso $\text{Ru}(\text{tpyCOOEt})(\text{pyrbistet})$.

Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ riportato in Figura 2.8 si nota la presenza dei segnali relativi ai protoni terpiridinici a 9.00, 8.75, 8.48, 8.25, 7.58 e 7.32 ppm, mentre a campi più alti, rispettivamente a 4.64, 4.39, 1.56 e 1.34 ppm risuonano i segnali dei protoni appartenenti ai gruppi etilici. Si può notare inoltre come il pattern caratteristico dei gruppi CH_2 e CH_3 vari rispetto allo spettro del legante ancillare libero (Figura 2.3), probabilmente in seguito al diverso intorno chimico dei protoni etilenici presenti sugli anelli terpiridinici, a seconda che essi siano posizionati sull'anello centrale o su quelli laterali del legante.

2.5 Complessi di cobalto: mediatori redox

Durante il lavoro effettuato, oltre alla sintesi di nuovi complessi a base di Ru(II) da utilizzare come assorbitori in una DSSC, è stato sintetizzato un complesso da utilizzare in alternativa alla coppia I_3^-/I_2 come scambiatore di elettroni: il $Co(bpy)_3$. (Figura 2.9) Questo complesso è già stato utilizzato con buoni risultati ^[2] come mediatore redox celle solari di tipo DSSC e va a risolvere alcuni problemi derivanti dall'utilizzo della coppia ioduro/triioduro. (Vedi Introduzione)

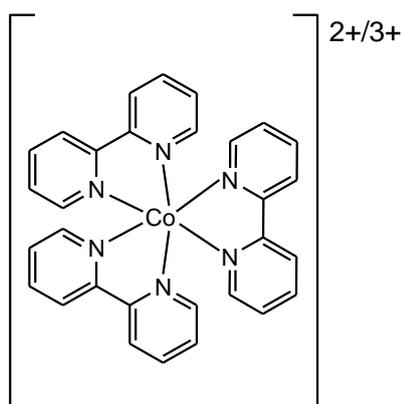


Figura 2.9: raffigurazione del mediatore redox $[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$.

Il complesso $Co(bpy)_3$ deve il suo ruolo di scambiatore di elettroni ai due stati di ossidazione del cobalto +2 e +3. Il complesso è infatti stabile sia nella forma ridotta che nella forma ossidata e presenta un potenziale di 0,56 V adeguato per poter essere utilizzato con buoni risultati.

2.6 Caratterizzazione e analisi celle

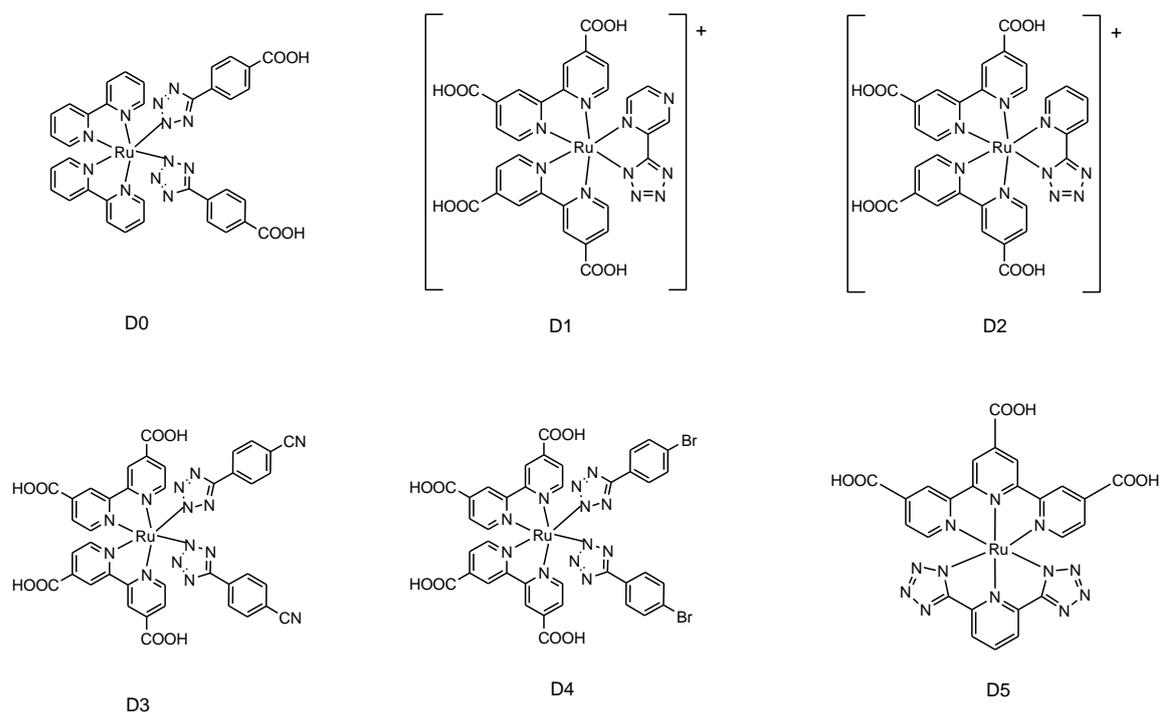


Figura 2.10: composti analizzati e sigle a loro assegnate.

La caratterizzazione necessaria per i coloranti sintetizzati, nonché la fabbricazione dei dispositivi DSSC è stata fatta in collaborazione con l'istituto ISTEC-CNR di Faenza. Le analisi effettuate sui fotoassorbitori vanno a determinare l'intervallo di lunghezze d'onda in cui essi assorbono radiazione solare mediante analisi di assorbimento, le misure di voltammetria ciclica danno invece informazioni inerenti il gap HOMO-LUMO per quantificare il gap energetico che gli elettroni devono superare per passare dalla banda di conduzione alla banda di valenza.

2.6.1 Assorbimento

I composti sintetizzati sono stati caratterizzati tramite spettroscopia di assorbimento, per poter valutare il range di lunghezze d'onda in cui il composto può assorbire la radiazione solare. (Figura 2.11)

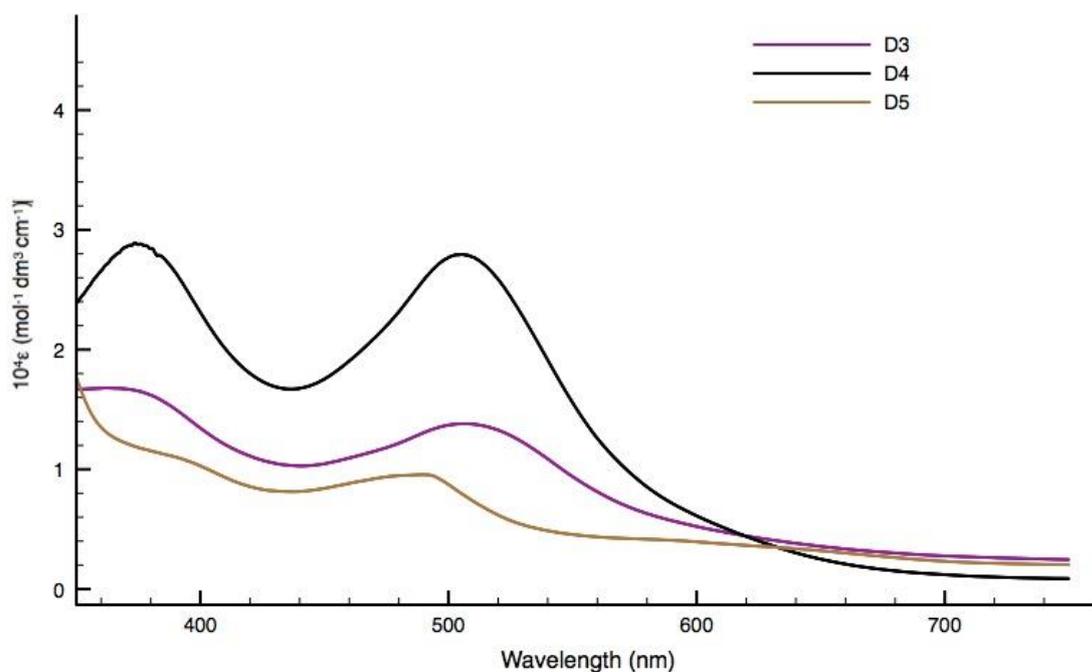


Figura 2.11: spettri di assorbimento dei coloranti D3, D4 e D5.

Campione	λ max (nm)
D0*	478
D1*	454
D2*	496
D3	506
D4	506
D5	490

Tabella 2.2: massimo di assorbimento per ogni campione analizzato. * Non è riportato lo spettro di assorbimento perché effettuato a concentrazioni differenti rispetto a D3, D4 e D5.

2.6.2 Voltammetrie

I coloranti sono stati caratterizzati tramite misure di voltammetria ciclica per poterne determinare i potenziali di ossidazione e riduzione e calcolare quindi le energie dei livelli HOMO e LUMO utilizzando le seguenti equazioni.^[14]

$$E_{HOMO} = -(E_{ox} + 4,4) eV$$

$$E_{LUMO} = -(E_{rid} + 4,4) eV$$

Campione	E_{ox} (V) vs SCE	E_{rid} (V) vs SCE	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
D0	1,13	-1,44	-5,53	-2,96
D1	1,31	-1,01	-5,71	-3,39
D2	1,02	-1,01	-5,42	-3,39
D3	1,30	-1,36	-5,70	-3,04
D4	1,07	-1,59	-5,47	-2,81
D5	1,07	-1,35	-5,47	-3,05

Tabella 2.3: potenziali di ossidazione e di riduzione dei campioni ottenuti tramite analisi di voltammetria ciclica.

Le voltammetrie effettuate (Tabella 2.3) sono in linea con i risultati attesi, ovvero la presenza di processi in ossidazione a circa 1 V, caratteristici di complessi di Ru(II). I valori energetici ottenuti vanno confrontati con la banda di conduzione del TiO₂ (-4,16 eV nel vuoto).^[15]

2.6.3 Preparazione Celle

Le celle DSSC, che utilizzano come coloranti i complessi sintetizzati precedentemente descritti, sono preparate utilizzando la seguente procedura:

- Taglio del substrato trasparente conduttivo a base di vetro con dimensioni 2,5 x 2,5 cm, su cui sopra è presente uno strato nanometrico di FTO (*Fluorine doped Tin Oxide* $\text{SnO}_2\text{:F}$);
- Pulizia dei substrati con trattamento acido e basico;

2.6.4 Preparazione del foto anodo:

- realizzazione del “blocking layer” tramite spin coating di una soluzione alcolica di TiCl_4 e successivo trattamento termico a 450°C per 30 minuti;
- deposizione del foto anodo a base di TiO_2 (P25 Degussa) tramite deposizione serigrafica del relativo inchiostro. Consolidamento del materiale tramite trattamento termico a 450°C per 30 minuti. Lo spessore finale del film risulta di $10\ \mu\text{m}$ e l’area della deposizione è pari a $0,25\ \text{cm}^2$;
- trattamento con soluzione di TiCl_4 a caldo per la realizzazione di uno strato protettivo sopra il foto anodo. Successivo trattamento termico a 450°C per 30 minuti;
- sensibilizzazione al buio per 16 ore attraverso l’immersione del foto anodo in una soluzione etanolica di dye 0,3 mM;
- terminato il tempo della sensibilizzazione il foto anodo viene lavato con etanolo ed asciugato in stufa;
- applicazione sul bordo del substrato di strisce argentate come collettori elettronici.

2.6.5 Preparazione del contro-elettrodo:

- applicazione di un piccolo foro sul substrato conduttivo che si utilizzerà per la costruzione del contro-elettrodo;
- preparazione del contro-elettrodo tramite processo di sputtering di Platino e successivo trattamento termico a 500°C per 30 minuti;
- sigillatura di foto anodo e contro-elettrodo tramite termo-pessatura a 90°C utilizzando un polimero termoplastico (Surlyn® $25\ \mu\text{m}$ di spessore);
- inserimento attraverso il foro del contro-elettrodo dell’elettrolita (Iodolyte Z100, Solaronix) composto dalla coppia redox $3\text{I}/\text{I}_3^-$ in 3-metossipropionitrile.

Per ogni tipologia di fotoassorbitore vengono preparate due celle DSSC; i dati ottenuti sono stati confrontati con una cella “di riferimento” con il complesso N749 come fotoassorbitore. Le prime caratterizzazioni effettuate sono state quelle relative alle curve i - V sia in condizioni di buio sia sotto illuminazione.

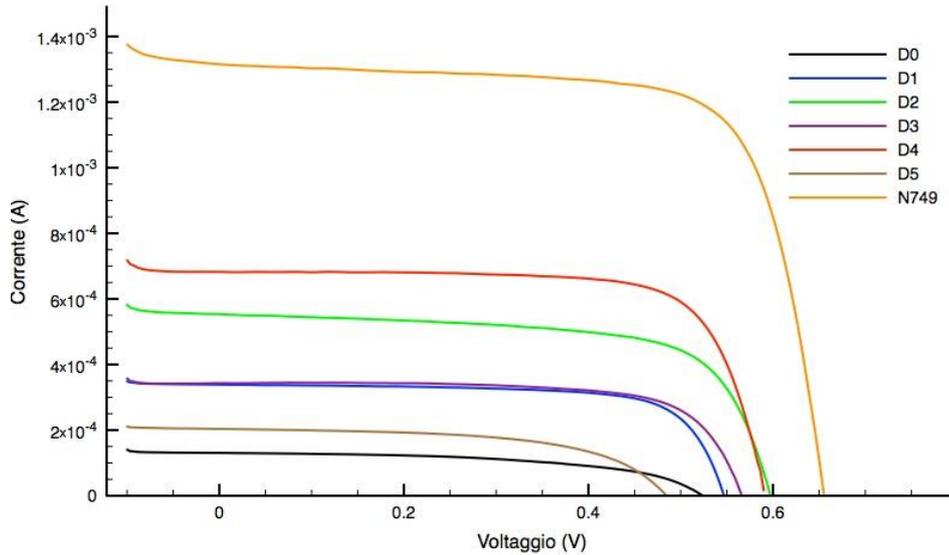


Figura 2.12: curve i - V in condizioni d'illuminazione.

Dai dati ottenuti dalle curve i - V si evincono le migliori prestazioni della cella sensibilizzata con il fotoassorbitore D4, offrendo una corrente maggiore rispetto alle altre celle analizzate.

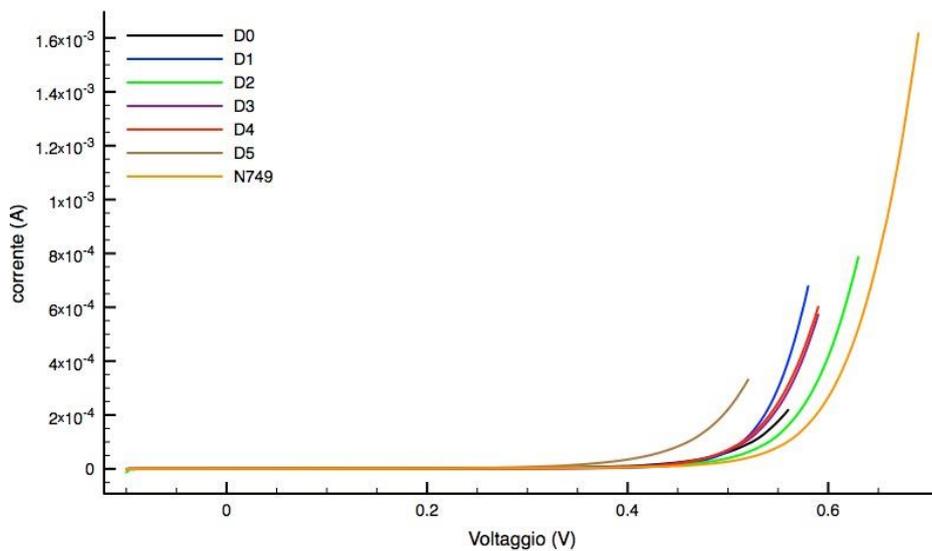


Figura 2.13: curve i - V in condizioni di buio.

Dalle analisi delle celle che offrono migliori prestazioni (Figura 2.13), si osserva una sovratensione nella formazione della “dark current” (poiché la corrente viene prodotta a potenziali maggiori) indicando una minore ricombinazione tra gli elettroni nella banda di conduzione della TiO₂ e la coppia redox presente nell’elettrolita.

Dalle curve riportate in Figura 2.13 è possibile ricavare il “fill factor” (*ff*) e l’efficienza della cella (η), attraverso le seguenti equazioni:

$$ff = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times ff}{P_{in}}$$

dove:

- V_{max} è il voltaggio ottenuto alla massima potenza fornita dalla cella;
- J_{max} è la densità di corrente ottenuta alla massima potenza fornita dalla cella;
- V_{oc} è il voltaggio misurato a circuito aperto (condizioni di $i=0$);
- J_{sc} è la densità di corrente di cortocircuito (condizioni di $V=0$);
- P_{in} è la potenza incidente sulla cella.

I parametri finali caratterizzanti le celle fabbricate sono riportati in Tabella 2.4.

Campione	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	ff (%)	η (%)
D0	0,47±0,06	506,0±23,0	50,0±4,8	0,12±0,03
D1	1,30±0,08	547,6±1,4	71,7±0,6	0,50±0,03
D2	2,15±0,07	581,2±22,0	70,0±3,7	0,87±0,02
D3	1,35±0,02	546,1±2,6	68±4	0,52±0,5
D4	2,55±0,24	592,1±1,6	73±1	1,10±0,1
D5*	0,81	484,1	57,5	0,23
N749	5,28	654,8	72,6	2,51

Tabella 2.4: parametri delle celle per ogni campione analizzato. * non è riportato l’errore statistico perché è stata analizzata una sola cella.

Dai valori ottenuti è possibile notare come il colorante **D0** abbia un'efficienza piuttosto contenuta; questo fotoassorbitore è infatti ancorato al semiconduttore tramite gruppi -COOH presenti sui leganti tetrazolici e non sui leganti ancillari polipiridinici come in generale si riscontra per i dyes a base di Ru(II). La scarsa efficienza è probabilmente imputabile alla differente disposizione spaziale dei gruppi adibiti all'ancoraggio e quindi al passaggio più difficoltoso degli elettroni dallo stato eccitato del fotoassorbitore alla banda di conduzione del semiconduttore.

Il composto che offre la migliore efficienza è il colorante **D4**. Probabilmente, mettendo a confronto i composti **D3** e **D4**, il carattere più "soft" del bromo, fa sì che il centro metallico di Ru(II) sia più facilmente ossidabile, andando ad aumentare l'efficienza globale della cella che impiega questo complesso (**D4**) come dye.

La cella con il colorante **D5**, che richiama il design dell'N749, presenta bassi valori di efficienza, probabilmente a causa di uno spettro di assorbimento (Figura 2.3) più ristretto e a causa della bassa solubilità del complesso nel solvente impiegato per la sua deposizione in cella.

Le celle preparate sono state quindi caratterizzate per quantificare l'efficienza di conversione dei fotoni che raggiungono la cella e gli elettroni prodotti (*Incident Photon-to-electrical-Conversion Efficiency, IPCE*). Lo strumento utilizzato in questo caso è lo strumento Bentham PVE300. Si riportano di seguito gli spettri ottenuti (Figura 2.14) ed i valori da esso estrapolati. (Tabella 2.5)

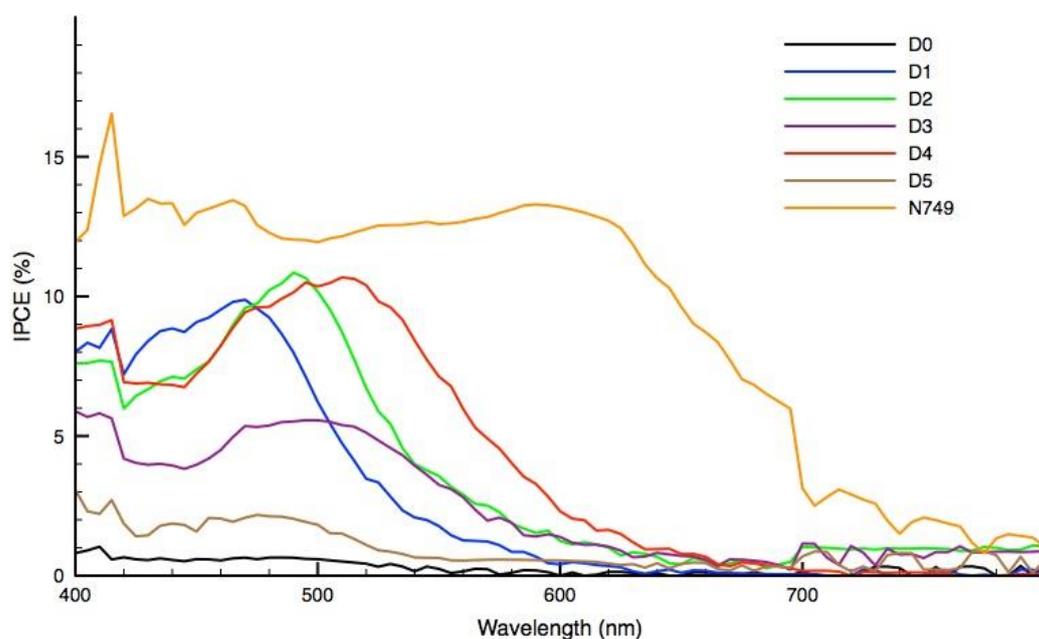


Figura 2.14: curve IPCE vs lunghezza d'onda di tutti i coloranti analizzati e del composto N749.

Campione	λ (nm)	IPCE (%)
D0	485	0,65%
D1	470	9,93
D2	490	11,13
D3	500	5,6
D4	500	11,5
D5	485	2,28
N749	600	13,2

Tabella 2.5: massimo valore % di IPCE e relativa lunghezza d'onda per ogni campione analizzato.

I valori di IPCE vengono influenzati sia dall'ampiezza dello spettro di assorbimento, sia dall'energia del LUMO rapportata all'energia della banda di conduzione del semiconduttore. La cella che offre i valori migliori è anche in questo caso quella contenente il colorante D4, che presenta il più ampio spettro di assorbimento tra i complessi studiati. (Figura 2.14)

4 - PARTE SPERIMENTALE

4.1 Procedura generale

Le reazioni, ove necessario, sono state condotte in atmosfera inerte utilizzando una linea vuoto-argon. I solventi utilizzati durante le sintesi: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CN , Acetone, DMF, THF (Sigma Aldrich) ed Et_3N (Alfa Aesar), sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Il THF è stato anidrificato su Na/Benzofenone; I reagenti: 2,2':6',2''-terpiridina, trimetil [2,2':6',2'' terpiridina]- 4,4',4''-tricarbossilato, 2-cianopirazina, 2-cianopiridina, 2,6-dicianopiridina, 1,6-dicianobenzene, NaN_3 , LiCl, NH_4PF_6 , CuI, NaOH, KOH, HCl, H_2SO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CF_3COOH , KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, trimetilsililacetilene, (Sigma Aldrich); 4,4'-acido carbossilico-2,2'-bipiridina, 1-bromo-6-cianobenzene, 1-Iodio-6-cianobenzene, AgBF_4 , etil-isonicotinato, furfurale, tert-butil perossido, paraldeide, Na_2SO_4 anidro (Alfa Aesar); $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 (Strem Chemicals); 2,2'-bipridina (Flucka); sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Il gel di silice utilizzato nelle cromatografie (40-63 μm , Merck) e la celite impiegata nelle filtrazioni sono stati utilizzati senza trattamenti ulteriori. I prodotti sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia NMR. Gli spettri NMR sono stati registrati a 298K impiegando gli strumenti Varian Gemini XL300 (^1H , 300 MHz, ^{13}C , 75,5 MHz), Varian Mercury Plus VX400 (^1H 399,9 MHz, ^{13}C , 100,6 MHz), Varian Inova 600 (^1H , 599.7 MHz, ^{13}C , 150,8 MHz). Tutti i valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala δ) ricorrendo, come standard interno, alla risonanza del residuo protonico non deuterato: CDCl_3 (7.26), DMSO (1.93), CD_3OD (3,31). I solventi deuterati utilizzati, CDCl_3 , CD_3OD , DMSO d^6 (Euriso-top) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Le analisi ESI-MS sono state eseguite per iniezione diretta di una soluzione di CH_3OH dei composti impiegando uno spettrometro di massa WATERS ZQ 4000. Gli spettri di emissione sono stati registrati con uno spettrofluorimetro Edinburgh FLS920P dotato di una lampada ad arco di xeno, un monocromatore a doppia eccitazione e singola emissione, un tubo fotomoltiplicatore Hamamatsu R928P (185-850 nm) con raffreddamento Peltier. Gli spettri di eccitazione ed emissione sono stati corretti per intensità della sorgente (lampada e reticolo) e risposta spettrale di emissione (detector e reticolo) mediante una curva di calibrazione dello strumento. I tempi di vita sono stati determinati con lo stesso strumento mediante la tecnica Time Correlated Single Photon

Counting (TCSPC), usando come fonte di eccitazione dispositivi LED (EPLED EPLED 295 o 360, FWHM <800 ps, repetition rate compreso tra 10 kHz e 1 MHz) ed il tubo fotomoltiplicatore come detector.

Le rese quantiche di emissione sono state determinate con soluzioni diluite, usando come riferimento una soluzione standard di Ru (2,2'-bipiridina)₃ in H₂O ed utilizzando la relazione:

$$\Phi = \Phi_r * \left(\frac{I}{I_r}\right) * \left(\frac{A_r}{A}\right) * \left(\frac{n^2}{n_r^2}\right)$$

ove I è l'integrale dell'area sottesa allo spettro di emissione del campione, I_r è l'integrale dell'area sottesa allo spettro di emissione del riferimento, entrambe misurati a parità di condizioni sperimentali ($\lambda_{exc}, \Delta\lambda$); A è l'assorbanza del campione, A_r è l'assorbanza del riferimento (<0,1); n è l'indice di rifrazione del solvente in cui è disciolto il campione, n_r è l'indice di rifrazione del solvente in cui è disciolto il riferimento. Le misure di voltammetria ciclica sono state effettuate utilizzando un potenziometro/galvanostato AUTOLAB/PGSTAT302N avente le seguenti caratteristiche: intervallo di potenziale ± 10 V; tensione disponibile ± 30 V; corrente massima applicabile ± 2 A; intervalli di corrente da 1 A a 1 nA; precisione sulla corrente misurata $\pm 0,2$ %; risoluzione sulla corrente misurata 0,0003% (range di corrente); impedenza d'ingresso > 1 Tohm; larghezza di banda 1 MHz. Gli elettrodi utilizzati (Amel electrochemistry instruments) per effettuare le misure sono: 303/SCG/6 – calomelano saturo come elettrodo di riferimento; 492/GC/3 – glassy carbon solid electrode e 492/PT/2 – platinum solid electrode come elettrodi di lavoro.

Le curve i-V, in condizioni d'illuminazione e di buio, sono state ottenute utilizzando lo strumento Keithley Model 2400 con AM 1,5G (SUN 2000, Abet Technologies); il sistema è calibrato con una cella solare al silicio all'intensità di 1000 W m⁻².

I valori di IPCE sono stati determinati utilizzando lo strumento PVE300 (Bentham Instrument Ltd, Reading, Berkshire, UK) con una lampada xeno/quarzo a lunghezze d'onda compresa tra 300 e 1800 nm.

Abbreviazioni utilizzate:

Et₂O = etere dietilico;

DMF = dimetil-formammide

THF = tetraidrofurano

Et₃N = trietilammina

pyr = piridina;

bpy = biperidina:

dc bpy = dicarbossibiperidina;

tpy = terpiridina;

tctpy = tricarbosi terpiridina;

tpyCOOEt = trietil 2,2':6',2" terpiridin- 4,4',4"-tricarbossilato;

pyrbistet = 2,6-di(1H-tetrazol-5-il) piridina;

tet = tetrazolo;

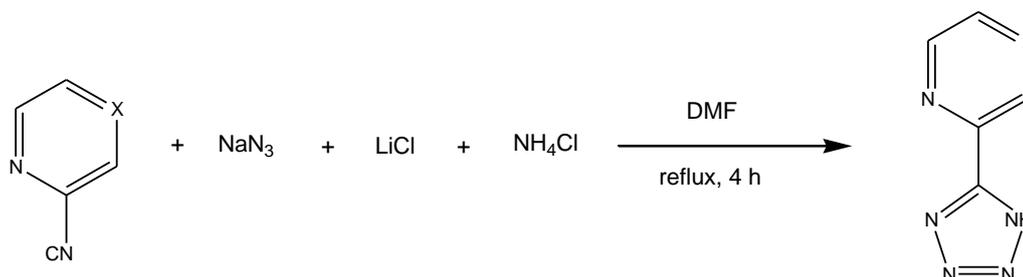
ph = fenile;

pyz = pirazina;

Et = etile, Me = metile.

4.2 Sintesi leganti

4.2.1 Sintesi di 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina e 2-(1H-tetrazol-5-il)pirazina



X = CH, N

Schema 4.1

In un pallone da 100 mL si sciolgono 9,62 mmol (1 eq.) di nitrile di partenza, 10,58 mmol (1,1 eq.) di NaN₃, 10,58 mmol (1,1 eq.) di NH₄Cl e 19,23 mmol (2 eq.) di LiCl in 20 mL di DMF. Si conduce la reazione a riflusso e sotto agitazione per 4 ore, quindi si rimuove il solvente utilizzando la linea vuoto-argon e si riprende il grezzo di reazione con 20 mL di una soluzione di NaOH in H₂O (circa 5 mg in 20 mL). Si acidifica aggiungendo HCl concentrato fino alla formazione di un precipitato bianco che viene quindi filtrato e lavato con una soluzione leggermente acida di H₂O.

Resa: X = CH, 62%; X = N, 64%

Caratterizzazione:

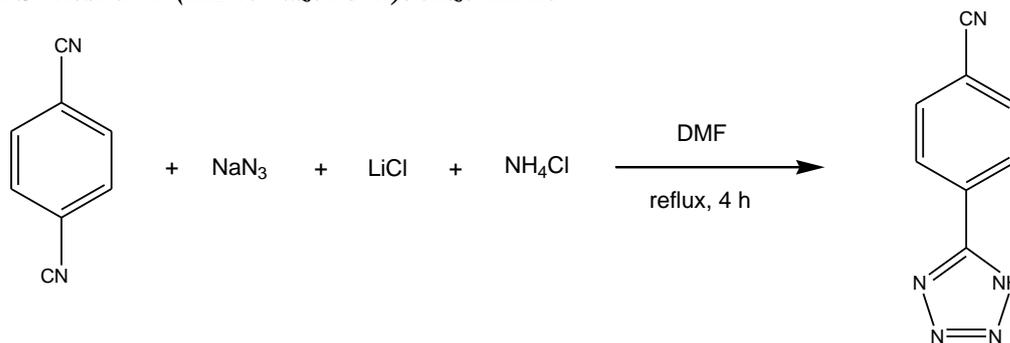
X = CH

¹H-NMR (DMSO *d*⁶, 400 MHz) δ (ppm) = 8.76 (d, 1H, J_{H-H} = 4,6 Hz, pyr), 8.19 (d, 1H, J_{H-H} = 4,6 Hz, pyr), 8.04 (m, 1H, pyr), 7.59 (m, 1H, pyr).

X = N

¹H-NMR (DMSO *d*⁶, 400 MHz) δ (ppm) = 9.37 (d, 1H, J_{H-H} = 1,2 Hz, pyz), 8.85 (m, 2H, pyz)

.4.2.2 Sintesi di 4-(1H-tetrazol-5-il)benzonitrile



Schema 4.2

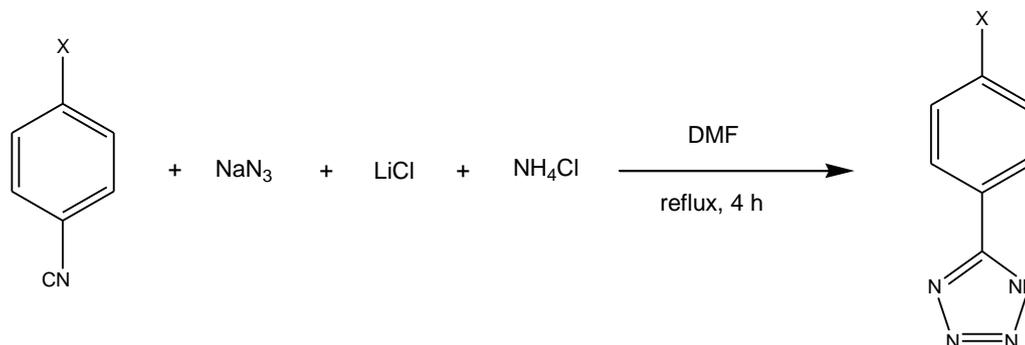
Si segue la procedura utilizzata per la sintesi illustrata nello Schema 4.2.

Resa: 66%

Caratterizzazione:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO d^6 , 400 MHz) δ (ppm) = 8.06 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 3,99$ Hz, ph), 8.31 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7,99$ Hz, ph).

4.2.3 Sintesi di 5-(4-bromofenil)-1H tetrazolo e 5-(4-iodofenil)-1H tetrazolo



X = Br, I.

Schema 4.3

In un pallone da 100 mL si aggiungono 1,3 mL (15 mmol) di HCl al 37% e 2,1 mL (15 mmol) di trietilenammina a 15 mL di toluene a 0 °C, osservando la precipitazione di trietilenammonio cloruro. Dopo aver portato la miscela a temperatura ambiente si aggiungono 2,2 mmol (1 eq.) del corrispettivo nitrile di partenza e 0,570 g (8,8 mmol, 4 eq.) di NaN₃; si conduce la reazione a riflusso e sotto agitazione per 24 ore, al termine delle quali si nota la formazione di una sospensione bianca. Si rimuove il solvente e si riprende il grezzo di reazione con 20 mL di H₂O, quindi si acidifica con una soluzione diluita 1:5 di HCl al 37% fino alla formazione di un precipitato bianco. Si effettua un'estrazione con 30 mL di etilacetato e si anidifica la fase organica con Na₂SO₄ anidro. Si concentra la soluzione ottenuta al rotavapor e, aggiungendo 20 mL di etere dietilico, si ottiene un precipitato bianco che viene poi filtrato.

Resa: X= Br, 84%; X = I, 98%

Caratterizzazione:

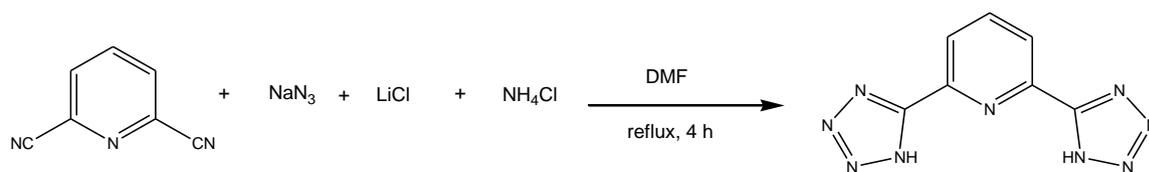
X = Br

¹H-NMR (DMSO *d*⁶, 300 MHz) δ (ppm) = 7.98 (d, 2H, J_{H-H} = 5,99 Hz, ph), 7.81 (d, 2H, J_{H-H} = 5,99 Hz, ph)

X = I

¹H-NMR (DMSO *d*⁶, 400 MHz) δ (ppm) = 7.98 (d, 2H, J_{H-H} = 8,4 Hz, ph), 7.82 (d, 2H, J_{H-H} = 8,4 Hz, ph)

4.2.4 Sintesi di 2,6-di(1H-tetrazol-5-il) piridina



Schema 4.4

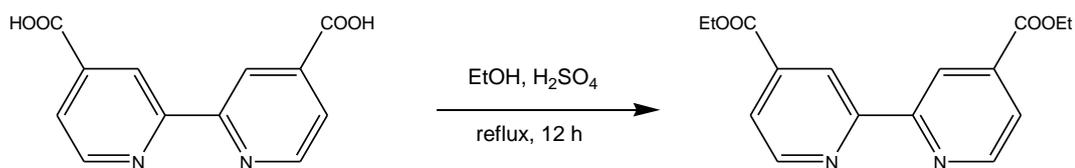
Si segue la procedura utilizzata nella sintesi illustrata nello Schema 3.3, aggiungendo però 2,5 equivalenti di NaN₃ e NH₄Cl e 3 equivalenti di LiCl.

Resa: 61,3%

Caratterizzazione:

¹H-NMR (DMSO *d*⁶, 400 MHz) δ (ppm) = 8.30-8.20 (m, 3H, pyr).

4.2.5 Sintesi di 4,4'-metil-dicarbossilato-2,2'-bipiridina



Schema 4.5

In un pallone da 100 mL si aggiungono 498,8 mg (2,04 mmol) di 4,4'-acido carbossilico-2,2'-bipiridina in 20 mL di etanolo; si aggiungono quindi 7 mL di H₂SO₄ e si conduce la reazione a riflusso e sotto agitazione per 12 ore. Si porta la miscela a pH neutro utilizzando una soluzione acquosa satura di NaHCO₃, e si effettuano 3 estrazioni utilizzando CHCl₃; si anidrificano le fasi organiche con Na₂SO₄ anidro e si rimuove il solvente fino ad ottenere una polvere di colore rosa.

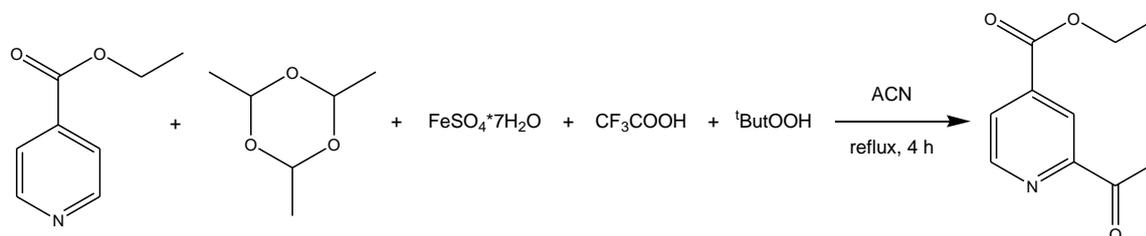
Resa: 90,1%

Caratterizzazione:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8.88 (s, 2H, bpy), 8.80 (m, 2H, bpy), 7.85 (m 2H, bpy), 4.39 (m, 4H, CH₂), 1.37 (t, 6H, J_{a-b} = 5,9 Hz, J_{a-c} = 14,9 Hz, CH₃).

4.2.6 Sintesi di [2,2' : 6',2'' -terpiridina] – 4,4',4'' – acido tricarbossilico e trietil [2,2' : 6',2'' -terpiridina] – 4,4',4'' – tricarbossilato

1) Sintesi di etil 2-acetil isonicotinato



Schema 4.6

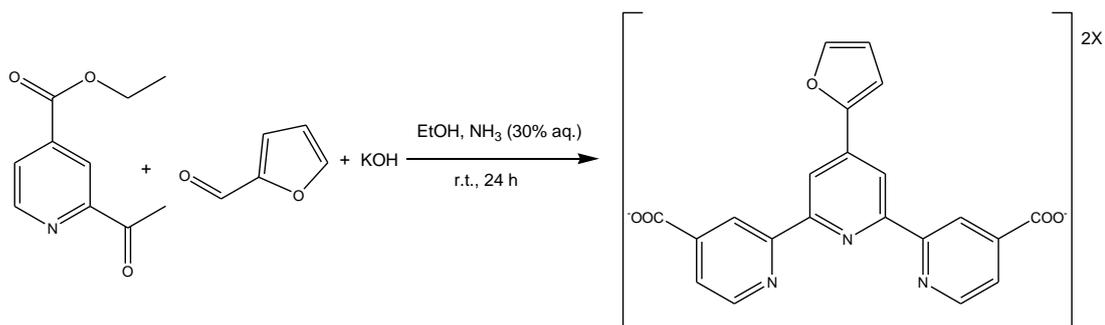
In un pallone da 100 mL si aggiungono 2 mL (13,2 mmol, 1 eq.) di isonicotinato di etile, 8,6 mL (64,7 mmol, 4,9 eq.) di paraldeide, 62,5 mg (0,22 mmol, 0,017 eq.) di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 mL (13,5 mmol, 1,02 eq.) di CF_3COOH e 3,6 mL (13,2 mmol, 1 eq.) di tert-butyl perossido (soluzione al 70% in H_2O) in 27 mL di acetonitrile; si conduce la reazione a riflusso per 4 ore. Quindi si rimuove il solvente e si riprende il grezzo con 25 mL di una soluzione acquosa satura di Na_2CO_3 ; si effettuano dunque 3 estrazioni con circa 30 mL di toluene, si anidrificano le fasi organiche con Na_2SO_4 e si rimuove il solvente. Si purifica il prodotto tramite colonna cromatografica impaccata con silice ed eluita con una miscela di CH_2Cl_2 /acetone in rapporto 9:1 e si ottiene, dopo aver rimosso il solvente, un olio di colore giallo che si utilizza senza ulteriori purificazioni per la reazione successiva.

Resa: 87,9%

Caratterizzazione:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) = 8.62 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 3,99$ Hz, pyr), 8.27 (m, 1H, pyr), 7.81 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 3,99$ Hz, pyr), 4.24 (q, 2H, $J_{\text{a-b}} = 3,99$ Hz, $J_{\text{a-d}} = 19,9$ Hz, CH_2), 2.53 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-COOMe}$), 1.23 (t, 3H, $J_{\text{a-b}} = 7,99$ Hz, $J_{\text{a-c}} = 11,99$ Hz, $\text{CH}_3\text{-COOEt}$).

2) Sintesi di 4'-furil-2,2':6',2''-terpiridina-4,4''-dicarbossilato di potassio/ammonio



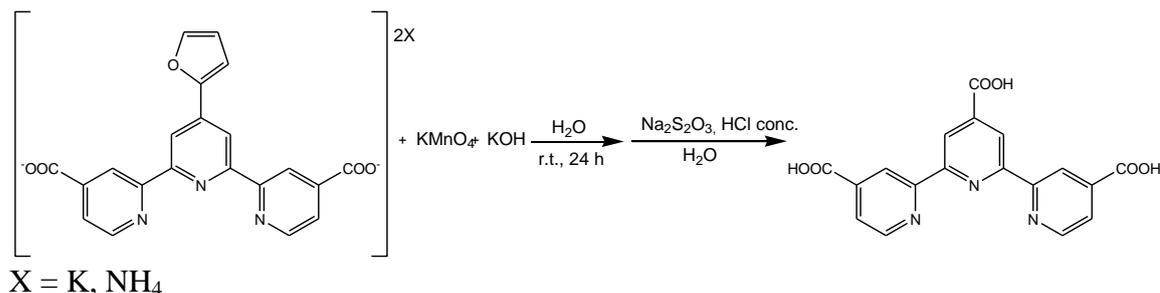
X = K, NH₄

Schema 4.7

In un pallone da 100 ml, in atmosfera inerte, si aggiungono 2,24 g (11,6 mmol, 1 eq.) di etil 2-acetil isonicotinato, 0,5 mL (5,8 mmol, 0,5 eq.) di furfurale distillato, 1,55 g (27,6 mmol, 2,4 eq.) di KOH e 11,5 mL di una soluzione acquosa di NH₃ al 30% in 30 mL di etanolo; si conduce la reazione a temperatura ambiente, sotto agitazione e in atmosfera inerte per 24 ore. Quindi si filtra e si lava con etanolo il precipitato bruno ottenuto e lo si porta a secchezza in un essiccatore contenente P₂O₅; il si utilizza il sale ottenuto senza ulteriori purificazioni.

Resa: 42,4% (sale K), 46,6% (sale NH₄)

3) Sintesi di 4,4',4''-tricarbossi-2,2':6',2''-terpiridina



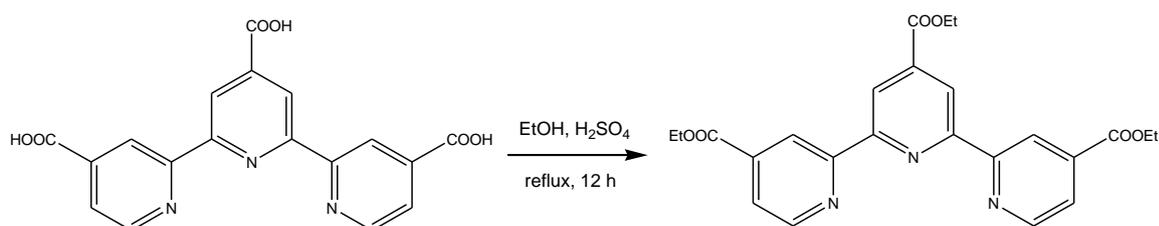
Schema 4.8

In un pallone da 100 mL si aggiungono 1,14 g (2,46 mmol, 1 eq.) del sale precedentemente ottenuto e 1,86 g (11,8 mmol, 4,8 eq.) di KMnO₄ in 50 mL di H₂O; si porta la soluzione a pH = 10 con KOH (circa 20 mg), quindi si conduce la reazione a temperatura ambiente e sotto agitazione per 24 ore. Si aggiunge dunque alla miscela di colore nero una soluzione formata da 2,9 g (11,8 mmol, 4,8 eq.) di Na₂S₂O₃·5H₂O in 37 mL di H₂O e si filtra su celite il MnO₂ formatosi; si acidifica il filtrato, una soluzione

giallo-arancione, fino a pH = 4 e si osserva la formazione di una sospensione bianca in una soluzione di colore rosa. Si filtra e si lava la sospensione con etanolo e con una soluzione leggermente acida di H₂O e la si porta a secchezza in un essiccatore contenente P₂O₅; il solido ottenuto assume una tenue colorazione gialla.

Resa: 36,7% sulla reazione descritta al punto 2); 13,7 - 15,0 % rispetto a 1)

4) Sintesi di trietil 2,2':6',2'' terpiridin- 4,4',4''-tricarbossilato



Schema 4.9

In un pallone da 100 mL si aggiungono 164,4 mg (0,4 mmol di 4,4',4''-tricarbossi-2,2':6',2''-terpiridina in 15 mL di etanolo; si aggiungono quindi 5 mL di H₂SO₄ e si conduce la reazione a riflusso e sotto agitazione per 12 ore. Si porta la miscela a pH neutro utilizzando una soluzione acquosa satura di NaHCO₃, e si effettuano 3 estrazioni utilizzando CHCl₃; si anidrificano le fasi organiche con Na₂SO₄ anidro e si rimuove il solvente fino ad ottenere un polvere con una tenue colorazione gialla.

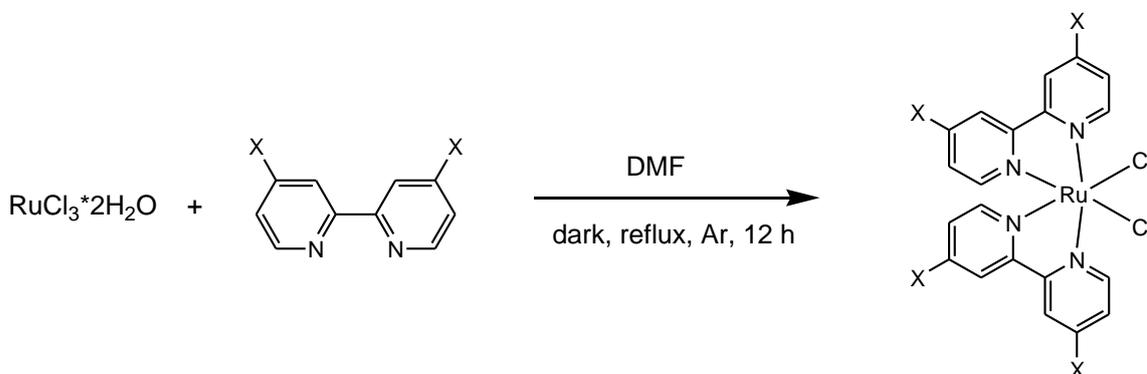
Resa: 77,6%

Caratterizzazione:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 9.09 (s, 2H, tpy), 8.97 (s, 2H, tpy), 8.83 (d, 2H, J_{H-H} = 4 Hz, tpy), 7.97 (m, 2H, tpy), 4.43 (m, 6H, CH₂), 1.41 (m, 9H, CH₃).

4.3 Sintesi precursori metallici

4.3.1 Sintesi di $Ru(dcbpy)_2Cl_2$ e $Ru(bpyCOOEt)_2Cl_2$



X = COOH, COOEt

Schema 4.10

In un pallone da 100 mL, in atmosfera inerte, si aggiungono 166,7 mg (0,69 mmol, 1 eq.) di $RuCl_3 \cdot 2H_2O$ e 368 mg (1,51 mmol, 2,2 eq.) di 2,2'-bipiridina-4,4'-acido carbossilico in 25 mL di DMF; si conduce la reazione a riflusso, in atmosfera inerte, sotto agitazione e al riparo dalla luce per 12 ore. Quindi si filtra il $RuCl_3$ non reagito e si riduce di volume la miscela di reazione; si induce la precipitazione del prodotto aggiungendo acetone e mettendo il pallone in frigo. Si filtra infine il precipitato nero ottenuto.

Resa: X = COOH, 86%; X = COOEt, 17,4%

Caratterizzazione:

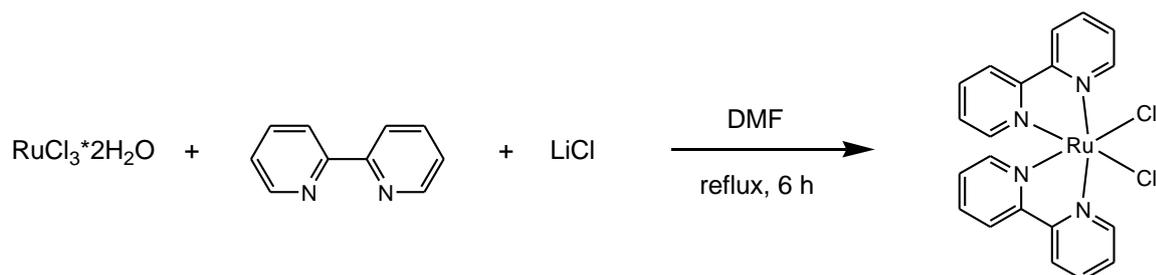
X = COOH

1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ (ppm) = 10.15 (m, 2H, bpy), 9.04 (s, 2H, bpy), 8.86 (s, 2H, bpy), 8.25 (m, 2H, bpy), 7.84 (m, 2H, bpy), 7.58 (m, 2H, bpy).

X = COOEt

1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ (ppm) = 10.17 (m, 2H, bpy), 9.06 (s, 2H, bpy), 8.89 (s, 2H, bpy), 8.27 (m, 2H, bpy), 7.85 (m, 2H, bpy), 7.58 (m, 2H, bpy), 4.58 (m, 4H, CH_2), 4.42 (m, 4H, CH_2), 1.52 (m, 6H, CH_3), 1.39 (m, 6H, CH_3).

4.3.2 Sintesi di $Ru(bpy)_2Cl_2$



Schema 4.11

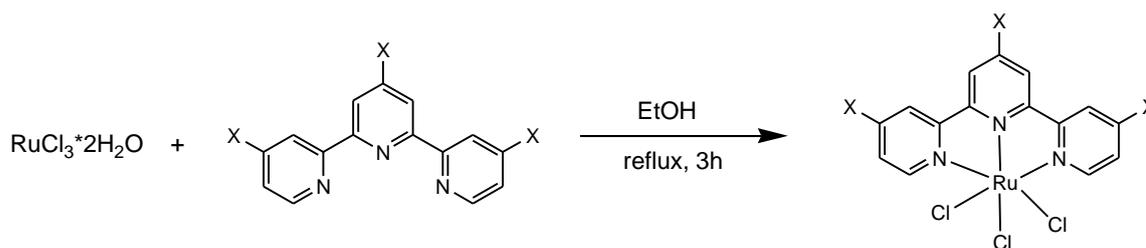
In un pallone da 100 mL si aggiungono 505 mg (2,07 mmol, 1 eq.) di $RuCl_3 \cdot 2H_2O$, 648 mg (4,15 mmol, 2 eq.) di 2,2' biperidina e 346 mg (8,3 mmol, 4 eq.) di $LiCl$ in 30 mL di DMF; si conduce la reazione a riflusso per 6 ore. Quindi si aggiungono circa 100 mL di acetone e si mette il pallone in frigo per indurre la precipitazione; si filtra infine il precipitato nero ottenuto.

Resa: 49,1%

Caratterizzazione:

1H -NMR (DMSO d^6 , 400 MHz) δ (ppm) = 9.94 (d, 2H, $J_{H-H} = 5,2$ Hz), 8.61 (d, 2H, $J_{H-H} = 7,9$ Hz), 8.47 (d, 2H, $J_{H-H} = 7,59$ Hz), 8.05 (t, 2H, $J_{a-b} = 4$ Hz, $J_{a-c} = 8$ Hz), 7.75 (t, 2H, $J_{a-b} = 4$ Hz, $J_{a-c} = 8$ Hz), 7.65 (t, 2H, $J_{a-b} = 7,9$ Hz, $J_{a-c} = 16$ Hz), 7.48 (d, 2H, $J_{H-H} = 5,2$ Hz), 7.09 (t, 2H, $J_{a-b} = 4$ Hz, $J_{a-c} = 12$ Hz).

4.3.3 Sintesi di $Ru(tpyX)Cl_3$



X = H, COOMe, COOEt, COOH.

Schema 4.12

In un pallone da 100 mL si aggiungono 56 mg (0,23 mmol, 1 eq.) di $RuCl_3 \cdot 2H_2O$ e 50 mg (0,23 mmol, 1 eq.) di 2,2':6',2''-terpiridina in 50 mL di etanolo; si conduce la reazione a riflusso e sotto agitazione per 3 ore. Se X = H o COOMe si filtra il precipitato ottenuto e si lava 3 volte con etanolo e 3 volte con etere dietilico; se X = COOH o COOEt si riduce di volume e si induce la precipitazione aggiungendo etere dietilico e mettendo in frigo il pallone, infine si filtra il precipitato ottenuto e lo si utilizza senza ulteriori passaggi.

Resa: X = H, 61%; X = COOMe, 47,6%; X = COOEt, 75,8%; X = COOH, 93,6%

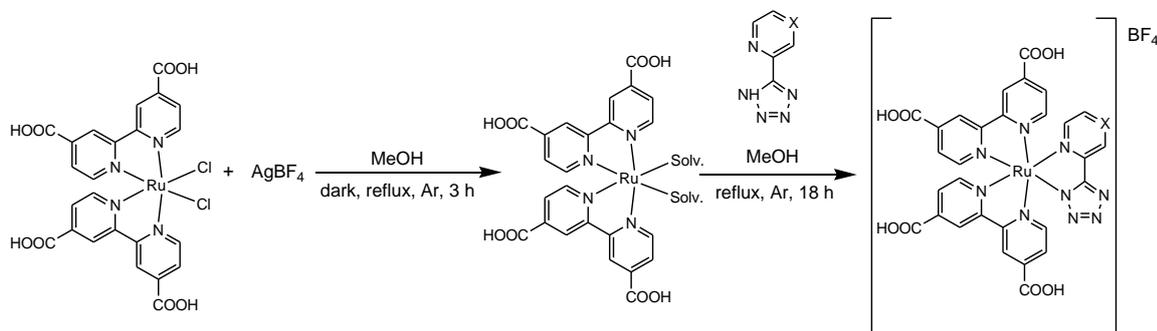
Caratterizzazione:

X = COOEt

1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ (ppm) = 9.50 (s, 2H, tpy), 9.21 (s, 2H, tpy), 7.65 (m, 2H, tpy), 7.56 (m, 2H, tpy), 4.71 (m, 2H, CH_2), 4.43 (m, 4H, CH_2), 1.62 (t, 3H, $J_{a-b} = 7,2$ Hz, $J_{a-c} = 14,2$ Hz, CH_3), 1.39 (t, 3H, $J_{a-b} = 7,2$ Hz, $J_{a-c} = 14,2$ Hz, CH_3).

4.4 Sintesi complessi

4.4.1 Sintesi di $Ru(dcbpy)_2(pyrtet)$ e $Ru(dcbpy)_2(pyztet)$



X = CH, N.

Schema 4.13

In un pallone da 100 mL si aggiungono 66 mg (0,1 mmol, 1 eq.) di $Ru(dcbpy)_2Cl_2$ e 42,8 mg (0,22 mmol, 2,2 eq.) di $AgBF_4$ in 60 mL di metanolo; si conduce la reazione a riflusso, sotto agitazione e al riparo dalla luce per 3 ore. Si aggiungono quindi 1,6 eq. dell'opportuno legante e si conduce la reazione a riflusso e sotto agitazione per 18 ore. Si esegue dunque una filtrazione su celite per eliminare l' $AgCl$ ottenuto dalla reazione di alogeno-estrazione e si rimuove il solvente fino ad ottenere una polvere rosso-bruna.

Resa: X = CH, 46%; X = N, 42%.

Caratterizzazione:

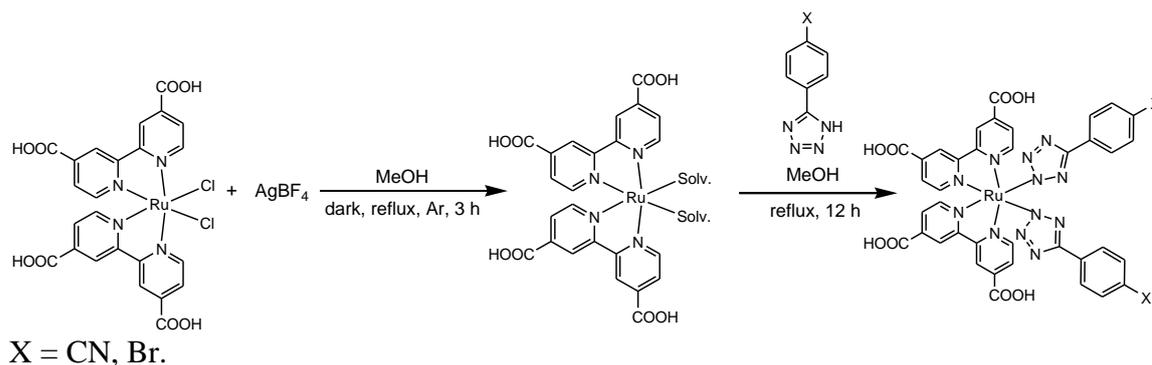
X = CH

1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ (ppm) = 9.17 (m, 2H, bpy), 9.12 (m, 2H, bpy), 8.42 (d, 2H), 8.1 (m, 3H), 8.05 (d, 1H), 7.99 (m, 3H), 7.89 (m, 2 H), 7.68 (m 1H), 7.43 (t, 1H, pyrtet).

X = N

1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ (ppm) = 9.5 (s, 1H, pyz), 9.17 (m, 2H, bpy), 9.12 (m, 2H, bpy), 8.42 (d, 2H), 8.2 (d, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.95 (m, 3H), 7.9 (m 1H), 7.43 (m, 1H,).

4.4.2 Sintesi di $Ru(dcbpy)_2(tetphX)_2$



Schema 4.14

In un pallone da 100 mL si aggiungono 46 mg (0,07 mmol, 1 eq.) di $Ru(dcbpy)_2Cl_2$ e 27,7 mg (0,14 mmol, 2 eq.) di $AgBF_4$ in 70 mL di metanolo; si conduce la reazione a riflusso, sotto agitazione e al riparo dalla luce per 3 ore. Si aggiungono quindi 2,2 eq. dell'opportuno legante e si conduce la reazione a riflusso e sotto agitazione per 12 ore. Si esegue dunque una filtrazione su celite per eliminare l' $AgCl$ ottenuto dalla reazione di alogeno-estrazione, si riduce di volume il filtrato e si induce la precipitazione aggiungendo etere dietilico e mettendo in frigo il pallone. Si filtra infine il precipitato di colore rosso-bruno ottenuto.

Resa: $X = \text{CN}$, 19,8%; $X = \text{Br}$, 42,7%

Caratterizzazione:

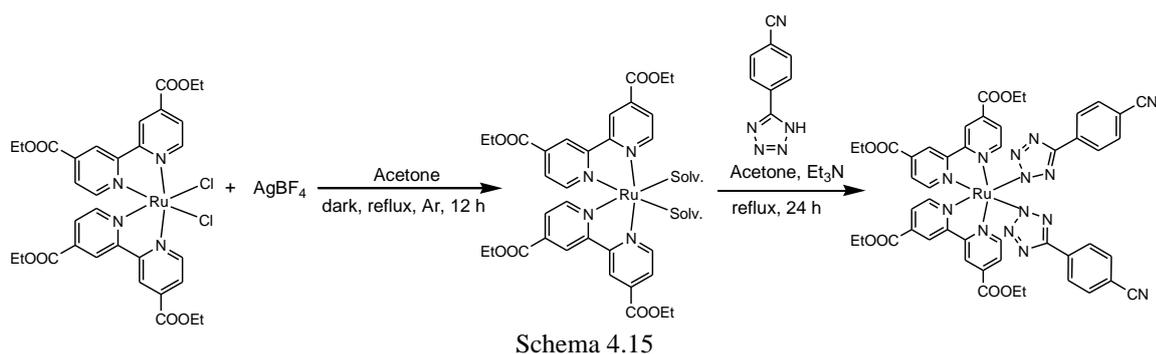
$X = \text{Br}$

1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ (ppm) = 10.03 (d, 2H, $J_{H-H} = 7,9$ Hz, bpy), 8.98 (s, 2H, bpy), 8.85 (s, 2H, bpy), 8.12 (m, 2H, bpy), 7.78 (m, 2H, bpy), 7.70 (d, 4H, $J_{H-H} = 7,9$ Hz, ph), 7.53 (m, 2H, bpy), 7.48 (d, 4H, $J_{H-H} = 7,9$ Hz, ph).

$X = \text{CN}$

1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ (ppm) = 10.04 (d, 2H, $J_{H-H} = 3,9$ Hz, bpy), 9.02 (s, 2H, bpy), 8.90 (s, 2H, bpy), 8.18 (m, 2H, bpy), 8.02 (m, 2H, bpy), 7.97 (d, 4H, $J_{H-H} = 7,9$ Hz, ph), 7.74 (m, 2H, bpy), 7.70 (d, 4H, $J_{H-H} = 7,9$ Hz, ph).

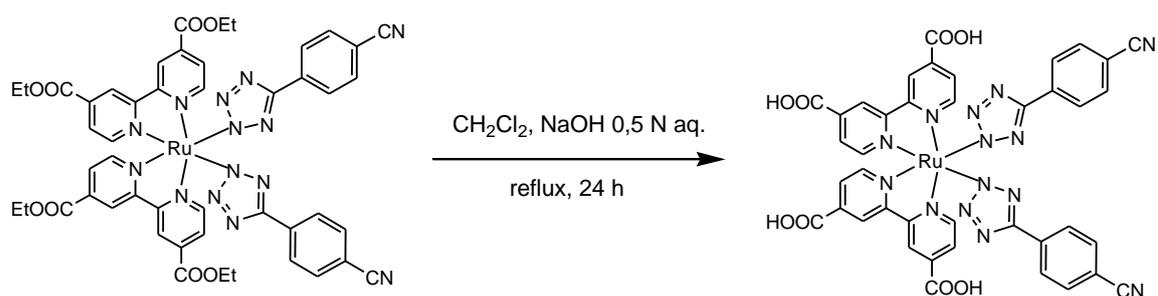
4.4.3 Sintesi di $Ru(bpyCOOEt)_2(tetphCN)_2$



In un pallone da 100 ml si aggiungono 79,9 mg (0,1 mmol, 1 eq.) di $Ru(bpyCOOEt)_2Cl_2$ e 50,4 mg (0,25 mmol, 2,5 eq.) di $AgBF_4$ in 50 mL di acetone; si conduce la reazione a riflusso, sotto agitazione e al riparo dalla luce per 12 ore. Si esegue dunque una filtrazione su celite per eliminare l' $AgCl$ ottenuto dalla reazione di alogeno-estrazione, si riduce il volume del grezzo di reazione e si aggiungono 38,5 mg (0,23 mmol, 2,2 eq.) di 4-(1H-tetrazol-5-il)benzonitrile in una soluzione di acetone contenente 1 mL di trietilenammina; si conduce la reazione (con volume complessivo di circa 50 mL) a riflusso e sotto agitazione per 24 ore. Si purifica il prodotto tramite colonna cromatografica impaccata con silice ed eluita con una miscela di CH_2Cl_2 /metanolo in rapporto 7:3 e si ottiene, dopo aver eliminato il solvente, una polvere di colore rosso-mattone che si utilizza senza ulteriori purificazioni per la reazione successiva.

Resa: 51%

4.4.4 Sintesi di $Ru(dcbpy)_2(tetphCN)_2$

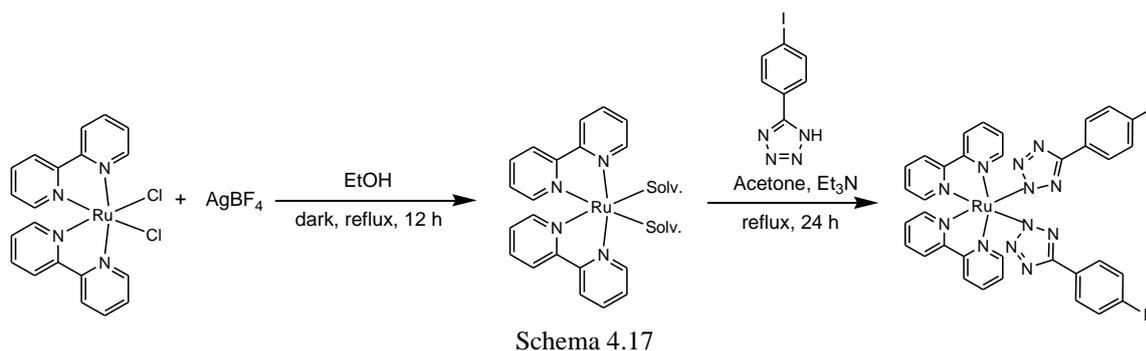


Schema 4.16

In un pallone da 50 mL si aggiungono 67,7 mg (0,05 mmol) di $Ru(bpyCOOEt)_2(tetphCN)_2$ in 15 mL di CH_2Cl_2 , si aggiungono quindi 5 mL di una soluzione acquosa di NaOH 0,5 N; si conduce la reazione a riflusso e sotto agitazione per 24 ore. Si separa la fase organica, si rimuove il CH_2Cl_2 e si ottiene una polvere di colore rosso-mattone.

Resa: 64,5%

4.4.5 Sintesi di $Ru(bpy)_2(tetphI)_2$



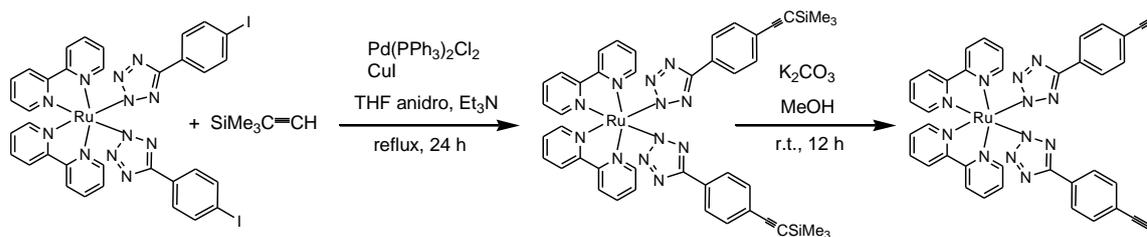
In un pallone da 100 mL si aggiungono 54,8 mg (0,11 mmol, 1 eq.) di $Ru(bpy)_2Cl_2$ e 55 mg (0,28 mmol, 2,5 eq.) di $AgBF_4$ in 35 mL di etanolo; si conduce la reazione a riflusso, sotto agitazione e al riparo dalla luce per 3 ore. Si esegue dunque una filtrazione su celite per eliminare l' $AgCl$ ottenuto dalla reazione di alogeno-estrazione, si riduce il volume del grezzo di reazione e si aggiungono 70,8 mg (0,26 mmol, 2,3 eq.) di $tetphI$ in una soluzione di etanolo contenente 1 mL di trietilenammina; si conduce la reazione (con volume complessivo di circa 45 mL) a riflusso e sotto agitazione per 12 ore. Si mette il pallone in un bagno di ghiaccio e si filtra infine il precipitato di colore rosso ottenuto.

Resa: 57,6%

Caratterizzazione:

1H -NMR (DMSO d^6 , 400 MHz) δ (ppm) = 9.98 (d, 2H, $J_{H-H} = 8$ Hz, bpy), 8.64 (d, 2H, $J_{H-H} = 8$ Hz, bpy), 8.53 (d, 2H, $J_{H-H} = 8$ Hz, bpy), 8.14 (t, 2H, $J_{a-b} = 8$ Hz, $J_{a-c} = 12$ Hz, bpy), 7.81 (m, 6H, bpy), 7.68 (d, 4H, $J_{H-H} = 12$ Hz, ph), 7.50 (d, 4H, $J_{H-H} = 8$ Hz, ph), 7.26 (t, 2H, $J_{a-b} = 8$ Hz, $J_{a-c} = 12$ Hz, bpy).

4.4.6 Sintesi $Ru(bpy)_2(tet-ph-acetilene)_2$



Schema 4.18

In un pallone da 50 mL, in atmosfera inerte, si aggiungono 51,1 mg (0,054 mmol, 1 eq.) di $Ru(bpy)_2(tetphI)_2$, 0,05 mL (0,32 mmol, 6 eq.) di trimetilsililacetilene, 15 mg (0,02 mmol, 0,4 eq.) di $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ e 4 mg (0,02 mmol, 0,4 eq.) di CuI in 12 mL di una miscela di THF(anidro)/triethylammina in rapporto 2:1; si conduce la reazione a riflusso, sotto agitazione e in atmosfera inerte per 24 ore. Si filtra quindi il precipitato bruno ottenuto e lo si utilizza senza ulteriori purificazioni.

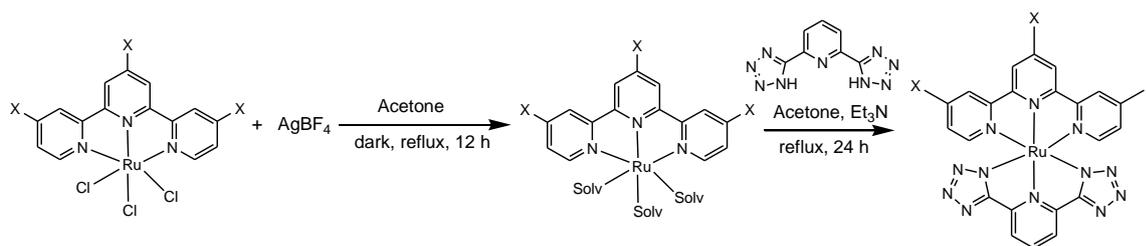
In un pallone da 50 mL si aggiungono 49,7 mg (0,06 mmol, 1 eq.) di $Ru(bpy)_2(tet-ph-trimetilsililacetilene)_2$ e 20,6 mg (0,15 mmol, 2,6 eq.) di K_2CO_3 in 6 mL di metanolo; si conduce la reazione a temperatura ambiente e sotto agitazione per 24 ore. Si rimuove quindi il solvente e si esegue un'estrazione utilizzando diclorometano e H_2O . Il prodotto desiderato si trova nella frazione organica; si rimuove infine il solvente fino ad ottenere una polvere di colore rosso-bruno.

Resa: 73,9% (rispetto alla sintesi descritta al paragrafo 3.4.5).

Caratterizzazione:

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ (ppm) = 9.67 (m, 2H, bpy), 8.17 (m, 2H, bpy), 8.07 (m, 2H, bpy), 8.02 (m, 2H, bpy), 7.96 (m, 2H, bpy), 7.75 (d, 4H, $J_{H-H} = 3,9$ Hz, ph), 7.69 (m, 2H, bpy), 7.57 (m, 2H, bpy), 7.41 (d, 4H, $J_{H-H} = 3,9$ Hz, ph), 7.12 (m, 2H, bpy), 3.07 (s, 2H, (H_{alch})).

3.4.7 Sintesi di Ru(tpyCOOEt)(2,6 pyrbistet)



X = COOEt

Schema 4.19

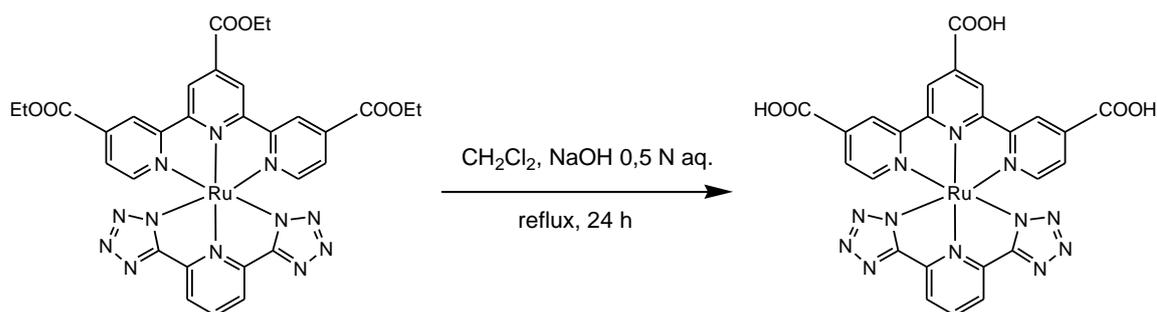
In un pallone da 100 mL si aggiungono 71,4 mg (0,11 mmol, 1 eq.) di Ru(tpyCOOEt)Cl₃ e 72,6 mg (0,37 mmol, 3,4 eq.) di AgBF₄ in 50 mL di acetone; si conduce la reazione a riflusso, sotto agitazione e al riparo dalla luce per 12 ore. Si esegue dunque una filtrazione su celite per eliminare l'AgCl ottenuto dalla reazione di alogeno-estrazione, si riduce il volume del grezzo di reazione e si aggiungono 24 mg (0,11 mmol, 1 eq.) di 2,6-bistetrazolo-piridina in una soluzione di acetone contenente 1 mL di trietilenammina; si conduce la reazione (con volume complessivo di circa 50 mL) a riflusso e sotto agitazione per 24 ore. Si rimuove il solvente e si effettuano dei lavaggi con acetone per rimuovere il reagente di partenza; si riprende il prodotto desiderato, non solubile in acetone, utilizzando diclorometano, si rimuove infine il solvente e si utilizza il composto senza ulteriori purificazioni.

Resa: 40,8%

Caratterizzazione:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 9.00 (s, 2H, tpy), 8.75 (s, 2H, tpy), 8.48 (d, 2H, J_{H-H} = 7,9 Hz, tpy), 8.25 (t, 1H, J_{ab} = 7,9 Hz, J_{ac} = 15,9 Hz, 2,6 pyrbistet), 7.58 (dd, 2H, J_{H-H} = 8 Hz, 2,6 pyrbistet), 7.32 (d, 2H, J_{H-H} = 8 Hz, 2,6 pyrbistet), 4.64 (m, 2H, CH₂), 4.39 (m, 4H, CH₂), 1.56 (t, 3H, J_{a-b} = 8 Hz, J_{a-c} = 16 Hz, CH₃), 1.34 (t, 6H, J_{a-b} = 8 Hz, J_{a-c} = 16 Hz, CH₃).

4.4.8 Sintesi di $Ru(tpyCOOH)(2,6\text{ pyrbistet})$



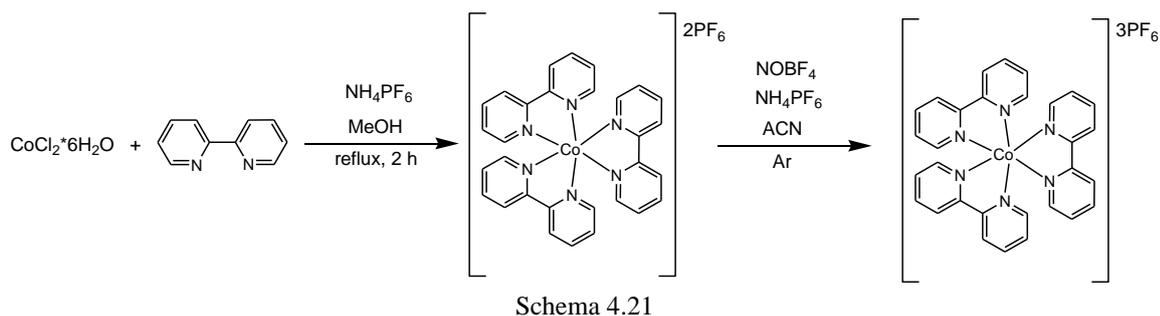
In un pallone da 50 mL si aggiungono 34,1 mg (0,044 mmol) di $Ru(tpyCOOEt)(2,6\text{ pyrbistet})$ in 9 mL di CH_2Cl_2 si aggiungono quindi 3 mL di una soluzione acquosa di NaOH 0,5 N; si conduce la reazione a riflusso e sotto agitazione per 24 ore. Si rimuove il diclorometano e, in un bagno di ghiaccio, si acidifica con HCl fino a $pH = 3$; si osserva la formazione di un precipitato scuro che viene infine filtrato.

Resa: 93,2%

Caratterizzazione:

ESI-MS (CH_3OH , m/z): $[M^+] = 672$

4.4.9 Sintesi $\text{Co}(\text{bpy})_3$



In un pallone da 100 mL si aggiungono 200,6 mg (0,84 mmol, 1 eq.) di $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 428 mg (2,74 mmol, 3,3 eq.) di 2,2'-bipiridina in 15 mL di metanolo; si conduce la reazione a riflusso e sotto agitazione per 2 ore. Si aggiungono quindi, in bagno di ghiaccio e sotto agitazione, 300 mg (1,83 mmol, 2,1 eq.) di NH_4PF_6 , si filtra il precipitato di colore giallo-marrone e si lava con etanolo e metanolo; si utilizza il prodotto ottenuto senza ulteriori purificazioni.

In un pallone da 10 mL, in atmosfera inerte, si aggiungono 521,4 mg di $\text{Co}(\text{bpy})_3$ e un eccesso di circa il 20% di NOBF_4 in 25 mL di acetonitrile; quindi si aggiungono 311 mg di NH_4PF_6 e 50 mL di etere dietilico e si pone il pallone in frigo. Si filtra il precipitato giallo ottenuto e si effettua un lavaggio con CHCl_3 per eliminare il legante in eccesso.

Resa: 91,4%

BIBLIOGRAFIA

- [1] Reynal, A.; Palomares, E. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 29, 4509-4526.
- [2] Liu, Y.; Jennings, J. R.; Huang, Y.; Wang, Q.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. J. *Phys. Chem C*, **2011**, 115, 18847-18855.
- [3] Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1819-1826. (corrosione Iodio)
- [4] Argazzi, R.; Iha, N. Y. M.; Zabri, H.; Odobel, F.; Bignozzi, C. A. *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, 248, 1299-1316.
- [5] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382-6390.
- [6] Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1613-1624.
- [7] Kohle, O.; Grätzel, M.; Meyer, A. F.; Meyer, T. B. *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 904-906.
- [8] Wang, S. W.; Wu, K. L.; Ghadiri, E.; Lobello, M. G.; Ho, S. T.; Chi, Y.; Moser, J. E.; De Angelis, F.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Chem Sci.*, **2013**, 4, 2423-2433.
- [9] Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1404-1407.
- [10] Dehaut, J.; Husson, J.; Guyard, L. *Green Chem.*, **2011**, 13, 3337-3340. (Green Chem)
- [11] Dragonetti, C.; Colombo, A.; Magni, M.; Mussini, P.; Nisic, F.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; Valsecchi, A.; Salvatori, P.; Lobello, M. G.; De Angelis, F. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 10723-10725.
- [12] Stagni, S.; Orselli, E.; Palazzi, A.; De Cola, L.; Zacchini, S.; Femoni, C.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Zanarini, S. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9126-9138.
- [13] Sinn, S.; Schulze, B.; Friebe, C.; Brown, D. G.; Jäger, M.; Kübel, J.; Dietzek, B.; Berlinguette, C. P.; Schubert, U. S. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1637-1645.
- [14] Andrade, B. W. D.; Datta, S.; Forrest, S. R.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E. *Organic Electronics*, **2005**, 6, 11-20.
- [15] Xu, Y.; Schoonen, M. A. A. *American Mineralogist*, **2000**, 85, 543-556.