

**INSTITUTUL DE CHIMIE
AL ACADEMIEI DE ȘTIINTE A MOLDOVEI**

Cu titlu de manuscris

CZU: 546.7:546.5:546.4(043.2)+541.13(043.2)+544.174.2(043.2)

SÎRBU DUMITRU

**SINTEZA, STUDIUL DERIVAȚILOR FEROCENULUI ȘI
PORFIRINEI ȘI A COMBINAȚIILOR COORDINATIVE ALE
ACESTORA CU METALELE DE TRANZIȚIE
(Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru și Pd)**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

Chișinău 2015

Teza a fost elaborată în Laboratorul de Chimie Bioanorganică și Nanocompozite al Institutului de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei și Laboratorul de Fonică Moleculară al Universității din Newcastle upon Tyne.

Conducător științific:

Turtă Constantin, Doctor Hab. în chimie, Profesor universitar, Academician, chimie anorganică

Conducător științific prin cotutelă:

Benniston Andrew, Doctor în chimie, Profesor, științe fotonice.

Referenți oficiali:

Arion Vladimir, Doctor Hab. în chimie, Profesor universitar, Chimie anorganică, Institutul de Chimie Anorganică – Universitatea din Viena, Austria.

Bulimestru Ion, Doctor în chimie, Conferențiar universitar, Chimie anorganică, Universitatea de Stat din Moldova

Componența consiliului științific specializat:

1. **BULHAC Ion** – Dr. Hab. în chimie, conf. cerc. – președinte;
2. **LAZARESCU Ana** – Dr. în chimie, conf. cerc. – secretar științific;
3. **GULEA Aurelian** – Dr. Hab. în chimie, Prof. universitar, Academician – membru;
4. **VEREJAN Ana** – Dr. în chimie, conf. univ. – membru;
5. **BÎRCĂ Maria** – Dr. în chimie, conf. univ. – membru.

Susținerea va avea loc la 4 Septembrie 2015, ora 14:00,

în ședința Consiliului științific specializat (D06.141.03-01) din cadrul Institutului de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei, Chișinău, Academiei 3.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca științifică a Academiei de Științe a Moldovei și la pagina Web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la 24.07.2015.

Secretar științific al Consiliului științific specializat,

Doctor în chimie

 **Lazarescu Ana**

Conducător științific,

Doctor Habilitat în chimie, Profesor Univ., Academician

Turtă Constantin

Conducător științific prin cotutelă

Doctor în chimie, Professor



Benniston Andrew

Autor:



Sîrbu Dumitru

(© Sîrbu Dumitru, 2015)

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Cuvinte cheie: ferocen, porfirină, complecși, metale de tranziție, celulă solară, reducerea protonilor.

Cererea în continuă creștere de energie motivează în permanență studiul noilor resurse energetice. Problemele ecologice generate de emisia gazelor de seră au atras o atenție deosebită pe parcursul ultimelor decenii. La momentul actual sunt evidente două soluții – îndepărtarea gazelor formate din atmosferă sau trecerea de la combustibilii fosili la surse carbon-neutre de energie regenerabilă. Printre acestea, energia solară este cea mai larg accesibilă resursă regenerabilă, furnizând către Pământ într-o oră mai multă energie decât poate consuma omenirea într-un an. Totuși, pentru o contribuție majoră la producerea globală a energiei, radiația solară trebuie colectată, convertită într-o formă utilă (energie electrică sau chimică) și păstrată în cadrul unui proces eficient și necostisitor. Porfirinele și derivații lor sunt larg răspândite în natură și constituie molecule-cheie în procesele foto-inițiate ce mențin viața pe Pământ. Complecșii porfirinelor cu metale de tranziție sunt bine cunoscuți pentru aplicații în electrocataliză, inclusiv multe reacții importante la nivel industrial [1]. O atenție deosebită a fost acordată electrocatalizei reducerii dioxidului de carbon, de către complecșii derivaților porfirinici cu metale de tranziție (de exemplu Ag, Pd, Co, Fe) [2]. Sunt cunoscute și exemple a reducerii electrochimice a protonilor catalizată de complecșii porfirinelor cu diferite metale (de exemplu Co, Fe) [3]. Absorbția eficientă în domeniul vizibil al spectrului, precum și comportamentul potrivit al stărilor excitate motivează interesul continuu în derivații porfirinici. Un domeniu de cercetare aparte, ce implică utilizarea porfirinelor este fotosinteza artificială. În paralel cu cercetarea fundamentală se află și studiul aplicativ al derivaților porfirinici în calitate de senzori, fotosensibilizatori în terapia fotodinamică și celule solare. În ultimele decade au fost construite și studiate diferite sisteme, inclusiv în baza porfirinei și ferocenului, de colectare a energiei solare, totuși pentru atingerea eficienței aparatului fotosintetic natural trebuie depășite încă multe obstacole.

Scopul acestei lucrări este studiul relațiilor structură-proprietate ce ar permite înțelegerea mai profundă a mecanismelor care determină procesele fotofizice și electrochimice, în sistemele în baza porfirinei și ferocenului, întru evidențierea potențialului aplicativ al materialelor obținute.

Obiectivele principale înaintate pentru atingerea scopului sunt: modelarea și sinteza sistemelor moleculare în baza ferocenului și porfirinei; determinarea compoziției și structurii produselor prin utilizarea diferitor metode fizico-chimice (spectroscopiile de masă, IR, RMN, absorbția atomică, analiza elementală și difracția razelor X); studiul fotofizic, electrochimic și al potențialului aplicativ al materialelor prin utilizarea unui șir de metode contemporane (absorbție

electronică și spectroelectrochimie UV-Vis, absorbție tranzientă „pump-probe”, spectroscopie Mössbauer, voltametrie ciclică și modelare moleculară DFT); evidențierea relațiilor structură-proprietate ce determină proprietățile fizico-chimice prin utilizarea informației obținute în obiectivele anterioare; studiul potențialului aplicativ al materialelor examinate.

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 223 referințe și 14 anexe ce conțin 24 figuri, 128 pagini text de bază conțin 90 figuri, 11 tabele și 2 ecuații. Lucrarea abordează un șir de subiecte științifice ce sunt urmărite în toate compartimentele tezei. În aspirația de a îmbogăți cunoștințele despre procesele adoptate și perfecționate de Natură, această lucrare oferă unele răspunsuri și concluzii ce ar putea fi utile în procesul de cercetare atât în echipa noastră, cât și în alte grupe ce lucrează în domenii similare sau înrudite. Capitolul 1 descrie sinteza cercetării efectuate de echipele științifice din numeroase țări, efectuate pe sisteme moleculare în baza ferocenului și porfirinei. Îndeplinirea obiectivelor tezei este pe deplin descrisă în capitolele 2 – 4, ce reflectă lucrul experimental efectuat în sinteza și studiul detaliat al derivaților ferocenului 1,1'-disubstituiți și ferocen-porfirinici. În capitolul 2 este descrisă metoda simplă fără cromatografie elaborată pentru desimetrizarea moleculei de ferocen, ce oferă o cale alternativă de obținere a derivaților ferocenului 1,1'-asimetric disubstituiți, cu un potențial de aplicare în procesele catalitice industriale [4]. În continuare sunt descrise sinteza și proprietățile redox ale derivatului bis-cetopirolic al ferocenului, potențial utile pentru aplicare în calitate de sensibilizator redox al prezenței nucleofililor.

În următorul compartiment este descris studiul proceselor fotoinduse în colorantul ferocen-porfirinic atașat de suprafața TiO_2 , reprezentând o încercare de a găsi factorii limită în celule solare sensibilizate de coloranți (DSSC), iar concluziile făcute în această lucrare vor ghida optimizarea ulterioară a celulelor solare sensibilizate cu porfirine. Complecșii mezo-tetraferocenil porfirinici, descriși în continuare, au prezentat activitate catalitică în obținerea electrochimică a hidrogenului molecular, oferind informație valoroasă pentru generarea materialelor alternative pentru reducerea electrocatalitică a protonilor.

Teza se bazează pe patru articole științifice publicate în reviste cu impact factor de 2.379 - 4.197 (*RSC Advances*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *Tetrahedron Letters*, *Dalton Transactions*) [5,6,7] și un articol fără coautori în revista națională de categoria B (UIF 0.135) „*Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*” [8]. Suplimentar, un material de sinteză a literaturii, parțial utilizat în teză, a fost publicat în capitolul 3 al cărții *Management of Water Quality in Moldova* [9]. Rezultatele științifice au fost diseminate prin o prezentare orală și șapte abstracte (trei fără coautori) prezentate la conferințe naționale și internaționale. Unele aspecte ale procesului de cercetare au fost prezentate în cadrul programului

științific televizat: “Știință și inovare”, TeleRadioMoldova, 28 Decembrie 2013 și 11 Ianuarie 2014. Citarea rapidă a lucrărilor publicate încurajează cercetarea ulterioară în acest domeniu.

Problema științifică soluționată constă în elucidarea relației structură-proprietate în sistemele moleculare în baza ferocenului și porfirinei, contribuind la înțelegerea mai profundă a proceselor fizice și chimice în materialele studiate, întru optimizarea ulterioară a eficienței lor aplicative.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

- Elaborarea metodei noi pentru desimetrizarea ferocenului prin oxidarea 1,1'-ferocen dicarboxaldehydei, oferind o cale alternativă pentru obținerea produselor asimetrice cu potențial de aplicare;
- Obținerea 1,1'-bis(2-(4-etil-3,5-dimetilpiro)metanon) ferocenului ce prezintă un potențial de aplicare în calitate de senzor redox al prezenței nucleofililor, pe când complexul său bis-BF₂ este doar al treilea exemplu existent în literatura de specialitate.
- Sinteza colorantului ferocen-porfirinic și utilizarea lui, pentru prima dată, la sensibilizarea suprafeței de TiO₂ în cadrul celulei Grätzel. Analiza profundă a proceselor-cheie ce determină eficiența sistemului.
- Obținerea catalizatorilor alternativi noi, în baza complecșilor tetraferocenilporfirinei, pentru reducerea electrochimică a protonilor în hidrogen molecular și propunerea unui mecanism plauzibil de cataliză.

CONȚINUTUL TEZEI

În introducere sunt descrise actualitatea și importanța temei abordate, scopul și principalele obiective, originalitatea rezultatelor, semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, publicarea și diseminarea rezultatelor științifice, sumarul compartimentelor tezei și cuvintele-cheie.

1. SINTEZA LITERATURII DE SPECIALITATE: DERIVAȚII FEROCENULUI ȘI PORFIRINEI – STRUCTURA, PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ȘI APLICAȚIA LOR

În acest capitol este analizat și sistematizat studiul efectuat în diferite laboratoare de cercetare internaționale, ce cuprinde sinteza, studiul proprietăților și al potențialului aplicativ al sistemelor moleculare în baza ferocenului și porfirinei. O atenție deosebită este acordată proceselor asociate și inspirate de fotosinteza artificială. În prima parte, descrierea structurii și proprietăților generale ale porfirinelor este succedată de analiza principalelor căi sintetice de

construire a macrociclului porfirinic. Următorul compartiment oferă un sumar al principalilor coloranți în baza clorofilei modificate sau porfirinelor sintetice, utilizați pentru sensibilizarea suprafeței de TiO₂ în celule solare, cu scopul de a evidenția relațiile structură-proprietate ce determină eficiența dispozitivului. Compartimentul final reprezintă o analiză a proceselor fotoinduse în sistemele moleculare în baza ferocenului, inclusiv derivații ferocen-porfirinici, subliniind rolul fragmentului ferocenic.

2. DERIVAȚII 1,1'-DISUBSTITUIȚI AI FEROCENULUI

În prima parte, este descrisă o metodă simplă nouă, fără cromatografiere, pentru desimetrizarea ferocenului și utilizarea produselor de oxidare parțială a 1,1'-dicarboxaldehidei ferocenice pentru obținerea a cinci derivați noi asimetrici. Compartimentul doi conține un studiu detaliat asupra sintezei și analizei detaliate a proprietăților derivatului bis-difluoropirolo-oxaborolic al ferocenului, obținut din produsul intermediar în sinteza BODIPY. Este propusă o potențială aplicare în calitate de stingător prin transfer de energie la întuneric, iar pentru ligandul necomplexat este demonstrată capacitatea de a detecta redox speciile nucleofile în soluție.

2.1. Metodă nouă de acces a derivaților asimetrici ai ferocenului prin oxidarea 1,1'-dicarboxaldehidei ferocenice [5, 8]

Oxidarea ferocencarboxaldehidei în acetonă prin interacțiunea cu soluție apoasă de KMnO₄ este bine cunoscută și rezultă în formarea acidului carboxilic corespunzător [10]. Repetarea metodei descrise în literatură a permis obținerea acidului ferocencarboxilic cu un randament rezonabil. Utilizarea condițiilor similare pentru oxidarea compusului **II.1** în acetonă sau acetonitril nu a condus la producerea acidului dicarboxilic corespunzător (Figura 1). Datele spectroscopiilor de masă, RMN și IR au demonstrat obținerea acidului 1'-formilferocencarboxilic **II.2**, la utilizarea acetonitrilului în calitate de solvent. În urma reacției o grupă aldehydică a fost oxidată, iar cealaltă a rămas intactă. Astfel, în aceste condiții ferocenul este desimetrizat, deoarece inelele ciclopentadienilice (Cp) conțin două grupe funcționale diferite. Utilizarea unui procedeu de prelucrare rapid și fără de cromatografie permite obținerea produsului **II.2** destul de pur pentru reacții ulterioare, cu un randamentul global de 49 %.

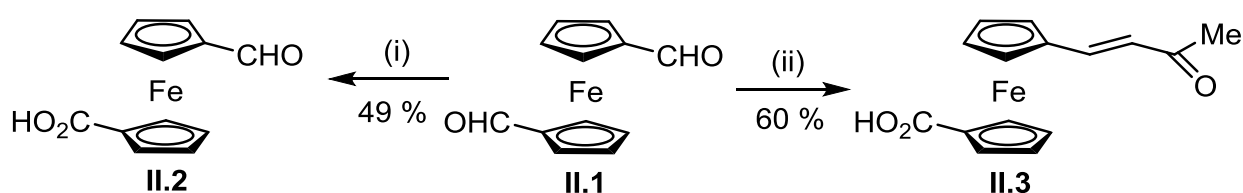


Fig. 1. Reagenți și condiții: (i) KMnO₄, CH₃CN / H₂O, 0 °C; (ii) KMnO₄, acetonă / H₂O, 0 °C.

Repetarea reacției în amestec acetonă / H₂O a permis separarea produsului ce prezintă spectre RMN diferite de **II.2**. Rezultatele spectroscopiilor RMN, IR și de masă demonstrează formarea în aceste condiții a acidului 1'-((E)-3-oxo-but-1-enil)-ferocencarboxilic **II.3**. Mecanismul presupus al reacției constă în oxidarea unei grupe aldehidice în acid carboxilic, ce activează a doua grupă carbonil în reacția de condensare cu acetona prezentă în soluție. Probabil condensarea derivatului dicarboxaldehidic este prea lentă pentru a concura cu reacția de oxidare. Luând în considerare structura simplă a compușilor **II.2** și **II.3**, este surprinzătoare absența oricărei referințe în literatură (SciFinder, Reaxys).

Complecșii ferocen – terpiridinici

Având elaborată metoda simplă pentru desimetrizarea moleculei ferocenice, am fost interesați dacă produsele **II.2**, **II.3** pot fi utilizate în transformări chimice utile. Reacția Kröhnke a compusului **II.2** cu 2-acetilpiridina în soluție apoasă NaOH / NH₄OH, a permis obținerea ligandului ferocen-terpiridinic **II.4** cu randament de 62 % (Figura 2), fără utilizarea purificării cromatografice.

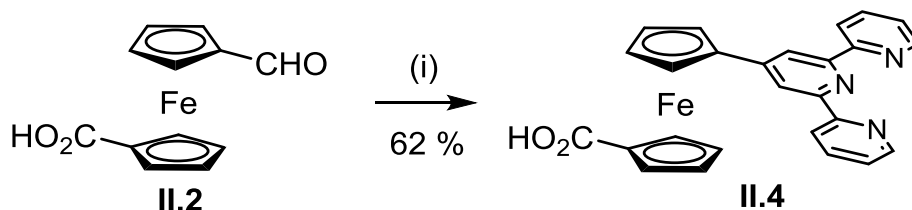


Fig. 2. Reagenți și condiții: (i) 2-acetilpiridină, aq. NaOH / NH₄OH, întuneric.

Produsul **II.4** este stabil în stare solidă, dar extrem de sensibil la iluminare în soluție de MeOH, DMSO sau apă, în aer sau N₂. Spectroscopia ¹H RMN a permis urmărirea procesului de descompunere. A fost observată dispariția rezonanțelor atribuite ligandului inițial **II.4**, în paralel cu apariția unui nou grup de rezonanțe tipice pentru [Fe(Fc-tpy)₂]²⁺. Formarea complexului [bis(acid 1'-terpiridin ferocencarboxilic) Fe(II)]²⁺ (**FTF**²⁺) a fost demonstrată cu ajutorul spectroscopiilor UV–Vis și de masă. Astfel, este sugerată originea ferocenică a fierului bivalent în reacția fotoindusă de formare a complexului **FTF**²⁺. Ipoteza sugerată de aceste date presupune atacul unui ligand terpiridinic din molecula în stare fundamentală asupra centrului Fe(II) ferocenic din altă moleculă fotoexcitată (probabil în stare de triplet), rezultând în degradarea compusului **II.4**. A fost presupusă activarea ferocenului în procesul de degradare, prin introducerea grupei carboxilice. Ideea a fost testată prin interacțiunea în condiții identice a soluției metanolice 1:1 de acid 1,1'-ferocendicarboxilic și terpiridină. Expunerea soluției la lumină ambientală duce la apariția unei culori purpurii întunecate. Absorbția UV-Vis prezintă un șablon tipic pentru complecșii [Fe(tpy)₂]²⁺, sugerând un proces similar al descompunerii. Ferocenul nesubstituit este stabil pentru o perioadă nedefinită de timp în soluție metanolică de terpiridină.

Repetarea etapelor de sinteză a produsului **II.4**, începând cu 1,1'-ferocendicarboxaldehida, în lumină ambientală a permis separarea, după purificare pe coloană cromatografică (silica gel, MeOH), a produsului purpuriu închis **FTFCl₂** cu un randament de 11 %. Analiza cristalografică cu raze X a cristalelor obținute a confirmat structura produsului. Figura 3 reprezintă cationul **FTF²⁺**, evidențiind centrul Fe(II) N₆-coordinat și ferocenii din ligandul **II.4**. Legăturile Fe1 – N1 (1.876 Å) și Fe1 – N4 (1.875 Å) sunt tipic mai scurte decât celelalte legături Fe – N (Fe1 – N2 1.974, Fe1 – N3 1.968, Fe1 – N5 1.972, Fe1 – N6 1.971 Å). Trebuie notată forma acidă a liganzilor ferocencarboxilici și, drept consecință, prezența a doi contraioni de hexaflorofosfat.

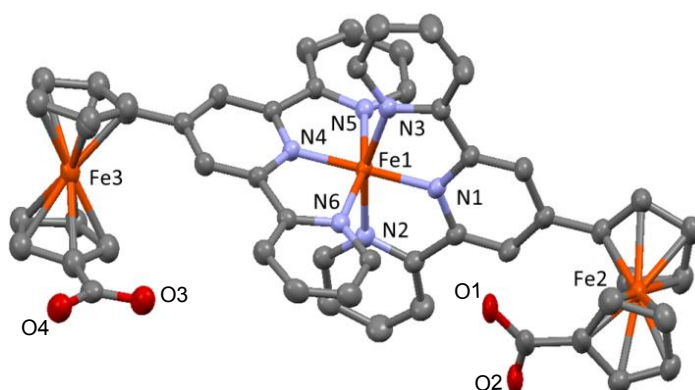


Fig. 3. Structura moleculară a dicationului **FTF²⁺**. Contraionii, moleculele de solvent, și atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

La interacțiunea intermediarului Ru(tpy)Cl₃ cu ligandul **II.4** a fost obținut complexul heteroleptic [(**II.4**)Ru(tpy)](PF₆)₂ = **RTF(PF₆)₂** (Figura 4). Dovezile combinate ale spectroscopiilor IR, RMN și de masă au confirmat structura produsului **RTF(PF₆)₂**.

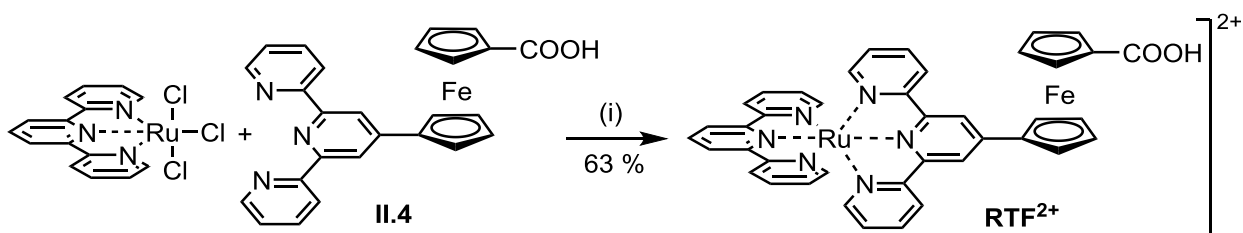


Fig. 4. Reagenți și condiții: (i) N-etilmorfolină, MeOH.

Suprafața semiconductorului de NiO a fost modificată prin adsorbția colorantului **RTF(PF₆)₂**. Ulterior, NiO modificat a fost utilizat în cadrul celulei solare, folosind în calitate de electrolit soluția de LiI (1.0 M) și I₂ (0.1 M) în acetonitril. A fost depistată o densitate a curentului la scurt circuit $I_{SC} = 0.352 \text{ mA cm}^{-2}$, iar voltajul la circuit deschis $V_{OC} = -27 \text{ mV}$. Performanța limitată de sensibilizare a colorantului poate fi explicată prin coeficientul mic de absorbție a derivatului Ru(tpy)₂ sau adsorbția slabă pe suprafața NiO.

Produsele adicției Michael

Reacția produsului **II.3** cu dietilmalonat în etanol, catalizată de etoxid de sodiu (Figura 5), neutralizarea ulterioară cu apă și sol. HCl, a permis obținerea, după purificarea pe coloană cromatografică (silica gel, CH₂Cl₂/ MeOH 9:1), a produsului galben cu un randament de 35 %.

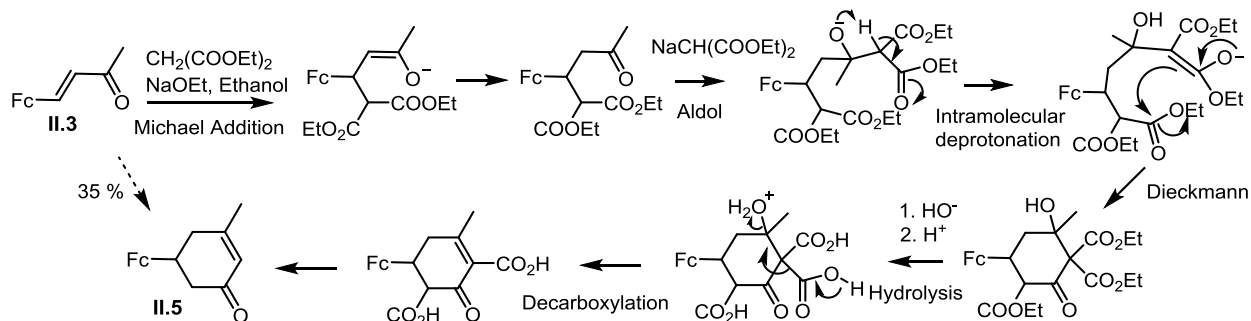


Fig. 5. Mecanismul propus de formare a compusului **II.5** din **II.3**. Fc = acid ferocencarboxilic.

Spectrele RMN (¹H, ¹³C{¹H}), DEPT-135° și 2D COSY-45°, HMQC, HMBC) și de masă sunt în concordanță cu structura acidului 1'-(5-metilciclohex-4-en-3-on)ferocencarboxilic (**II.5**). Au fost obținute cristale potrivite pentru analiza cristalografică cu raze X din sincrotron, iar structura moleculară prezentată în figura 6 confirmă neechivoc identitatea produsului **II.5**. Distanța C15 – C16 de 1.354 Å corespunde așteptărilor pentru o legătură dublă, pe când lungimea celorlalte legături C – C în inelul de ciclohexenonă sunt tipice pentru legături simple C – C. Atomul C12 prezintă un centru chiralic, iar în rețeaua cristalină a produsului **II.5** sunt prezente ambele forme enantiomere R și S.

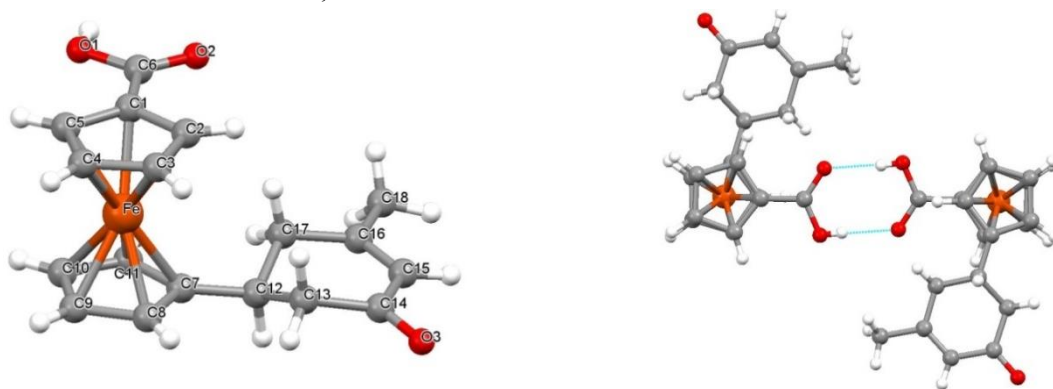


Fig. 6. Structura moleculară a compusului racemic **II.5**. În stânga este prezentată forma S, iar în dreapta – dimerul centrosimetric.

Un mecanism plauzibil de formare a produsului final constă în formarea inițială a intermediarului de adicție Michael, urmată de adicția aldolică a dietil malonatului secund și închiderea inelului ciclohexenonic ca rezultat al reacției de condensare Dieckmann [11]. Hidroliza grupărilor esterice, acidificarea și deshidratarea intermediarului aldolic, urmate de trei decarboxilări succesive au rezultat în cele din urmă în formarea produsului **II.5**. Calea alternativă de ciclizare constă în lactonizarea intermediarului cetodiesteric.

La încercarea de a separa produsul intermediar în reacția de formare a compusului **II.4** a fost obținut un produs neașteptat. Utilizarea condițiilor identice formării compusului **II.4**, dar în absența amoniacului, a permis separarea produsului care, conform analizei elementale, conține trei resturi acetil-piridinice. Rezultatele spectroscopiilor RMN și ASAP/APCI-FTMS au sugerat o serie de transformări domino [12]. Condensarea Claisen-Schmidt și aditia Michael generează intermediarul dicetonic, care participă în reacție dublă aldolică cu a treia moleculă de 2-acetil piridină (Figura 7).

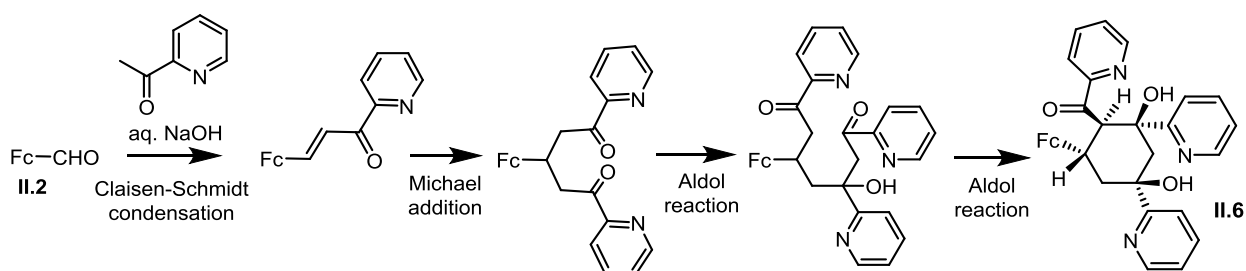


Fig. 7. Mecanismul de condensare domino în formarea inelului de ciclohexil din compusul **II.6**.

Este prezentată aranjarea relativă a substituenților. Fc = acid ferocencarboxilic.

Drept rezultat are loc formarea stereo- și regioselectivă a inelului ciclohexanic cu patru centre chirale în produsul **NaII.6** – 1'-[3,5-dihidroxi-2-picolinoil-3,5-di(piridin-2-il)ciclohexil]ferocen carboxilatul de sodiu, cu un randament moderat de 38 %. Analiza cristalografică cu raze X pe monocristalul de **II.6** a confirmat structura compusului ce reprezintă un amestec racemic cristalizat în grupa spațială triclinică P-1 (Figura 8). Toți substituenții aromatici sunt aranjați în poziții ecuatoriale optime, astfel încât atomii chirali C12, C13, C14, C16 generează configurațiile 12RS, 13SR, 14RS, 16RS. Legătura de hidrogen tipică (distanța O – O 2.638 Å, unghiul O – H – O 176.2°), formată de fragmentul acid carboxilic, leagă enantiomerii compusului **II.5** în dimer centrosimetric. Grupele hidroxile prezintă două aranjări diferite în configurațiile RSRR și SRSS, drept rezultat a patru tipuri de legături de hidrogen ce le formează în rețeaua cristalină. Legătura de hidrogen O3 – H_{O3} – O3' (2.904 Å, 170.5°) generează un dimer racemic **II.6_{RSRR}···II.6_{SRSS}**.

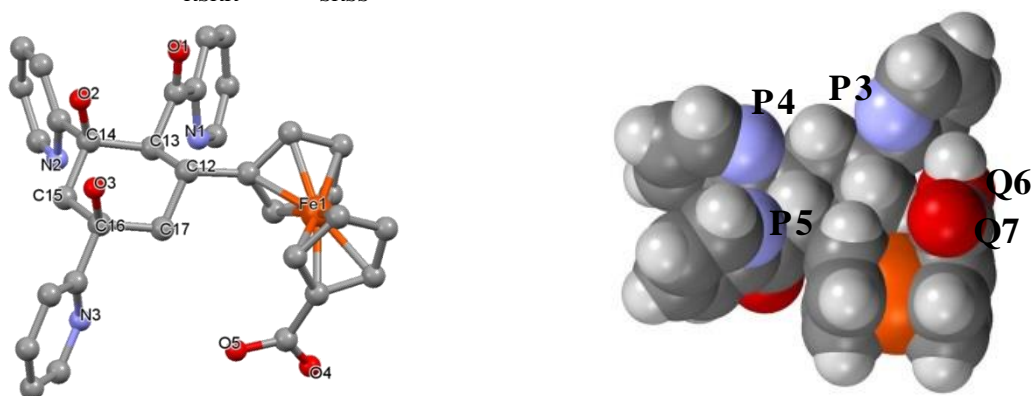


Fig. 8. Structura moleculară a produsului **II.6**. În stânga este prezentată forma RSRR, iar în dreapta este ilustrat spațiul umplut de atomi și buzunarul intern format de atomii N₃O₂.

Trei inele piridinice și grupa ferocencarboxilică formează un „buzunar” de tip N_3O_2 (Figura 8), potrivit pentru găzduirea moleculelor mici predispuse la formarea legăturilor de hidrogen sau ionice cu atomii N-piridinici și O-carboxilici. Ținând cont de aceasta, au fost studiate interacțiunile gazdă-oaspete a produsului **II.6** cu o serie de α -amino acizi. Pentru accentuarea interacțiunilor intermoleculare, a fost generată în soluție forma tricationică $H_3II.6^{3+}$, prin protonarea piridinelor cu acid clorhidric. Acest proces a fost acompaniat de creșterea generală a profilului de absorbție. La adăugarea ulterioară a α -aminoacizilor a fost observată scăderea profilului de absorbție, ca rezultat al procesului de precipitare. A fost presupusă formarea complexului gazdă-oaspete de tip $HAA^+ \cdots H_3II.6^{3+}$ (unde HAA^+ este forma protonată a moleculei de aminoacid), puțin solubil în soluții acide apoase. Rezultate identice au fost obținute pentru glicină, alanină și valină.

Dependența de temperatură a spectrelor ^{57}Fe -Mössbauer

Spectrele Mössbauer pentru **II.4** și $FTFCl_2$ sunt prezentate în figura 9. Spectrul la temperatura camerei pentru **II.4** este tipic pentru derivații ferocenici și reprezintă un dublet larg și bine pronunțat. Deplasarea de izomer, δ , de 0.43 mm/s este identică (în limitele de eroare) cu cea a ferocenului. Despicarea cuadrupolară, ΔE_Q , a descrescut cu 0.22 mm/s ($\Delta E_Q = 2.17$ mm/s), ce presupune o simetrie mai înaltă a repartizării densității electronice în jurul nucleului de fier, ca rezultat al efectului de acceptor de electroni a substituentului carboxilic, prin micșorarea densității electronice pe inelul de ciclopentadienil și, în consecință, pe orbitalii Fe d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} . ΔE_Q este mai mică decât pentru acidul ferocen-carboxilic [13], sugerând un efect adițional al substituentului terpiridinic.

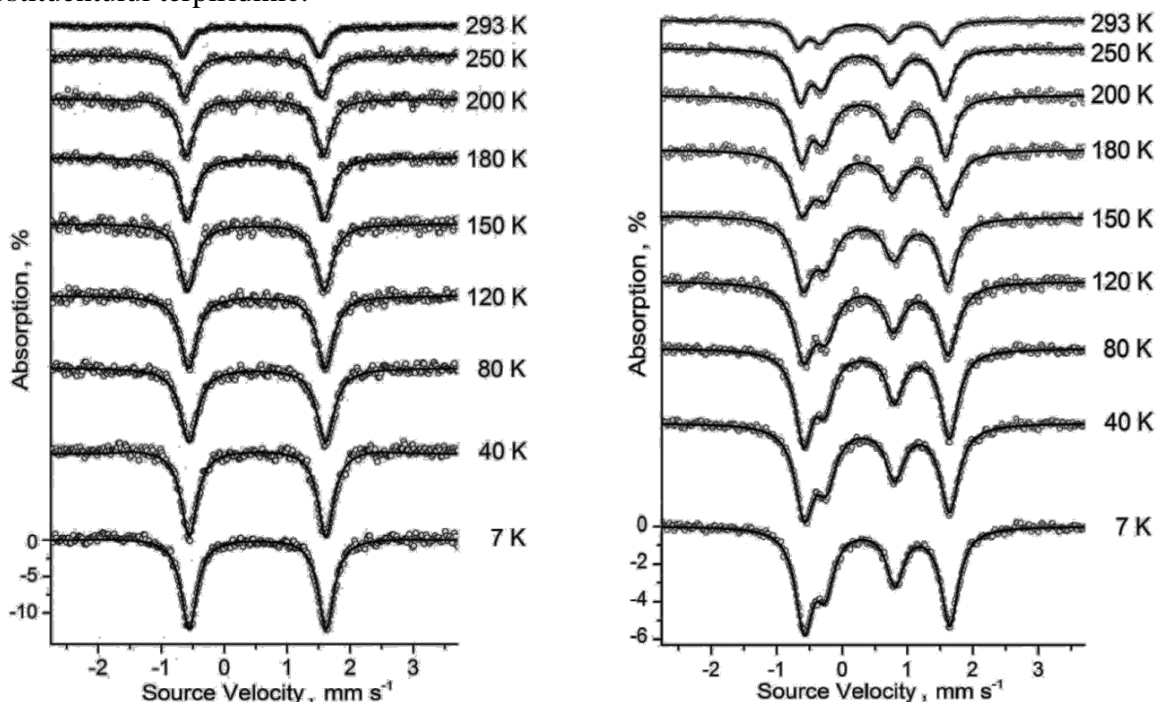


Fig. 9. Spectrele Mössbauer pentru **II.4** (stânga) și $FTFCl_2$ (dreapta) în domeniul de temperatură 7-293 K

Spectrul Mössbauer pentru **FTFCl₂** conține două dublete, parțial suprapuse, atribuite componentelor carboxi-ferocenice ($\delta = 0.44$ mm/s, $\Delta E_Q = 2.21$ mm/s) și $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ($\delta = 0.21$ mm/s, $\Delta E_Q = 1.05$ mm/s). Toți atomii de fier (d^6) sunt în stare de spin jos ($S=0$), dar simetria mai înaltă a coordinerii pseudo-octaedrice N_6 cauzează o scindare cuadrupolară mai mică observată pentru $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$, în comparație cu ferocenu. Dependența de temperatură a factorului Debye-Waller în cadrul spectroscopiei Mössbauer oferă informație despre vibrația atomului în moleculă și a moleculei în rețeaua cristalină. Temperatura Debye (θ_D) este determinată de forțele de legătură ce leagă atomul în moleculă și rețea cristalină, și poate fi determinată utilizând efectul Mössbauer [14]. O creștere pronunțată a absorbției cuantelor γ a fost observată odată cu micșorarea temperaturii, ca rezultat al diminuării vibrațiilor atomului studiat. Efectul este mai puțin evident pentru componenta $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ în comparație cu Fc. Curba dependenței $\ln f'$ de temperatură permite determinarea temperaturii Debye, prin utilizarea pantei $\Delta(\ln f')/\Delta T$, în domeniul $T > \theta_D/2$ [15]. Dependența $\ln f_T'/f_{7K}'$ de temperatură pentru **II.4** este liniară în domeniul 80 - 200 K, cu o pantă de $(4.0 \pm 0.3) \times 10^{-3}$, care corespunde $\theta_D = (184 \pm 14)$ K. Această valoare este puțin mai mare comparativ cu $\theta_D = (173 \pm 10)$ K determinată pentru ferocenu nesubstituit. Pentru complexul **FTFCl₂** au fost obținute două regresii liniare pentru componentele Fc și $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$, cu pantele ce corespund $\theta_D = (180 \pm 17)$ K și, respectiv, $\theta_D = (218 \pm 15)$ K. O temperatură Debye mai mare pentru cel din urmă sugerează o coordinare mai rigidă N_6 pentru atomul de Fe în componenta bis-terpiridinică, comparativ cu structura „sandwich” a ferocenu.

2.2. Sinteza, structura moleculară și proprietățile derivatului diflorpirol-oxaborolic al ferocenui [6]

La încercarea de a sintetiza derivatul bis(BODIPY) al ferocenui, a fost obținut produsul 1,1'-ferocen bis(cetopirol)ic **FKP**, iar ulterior transformat în aductul său bis-BF₂, **FBF**.

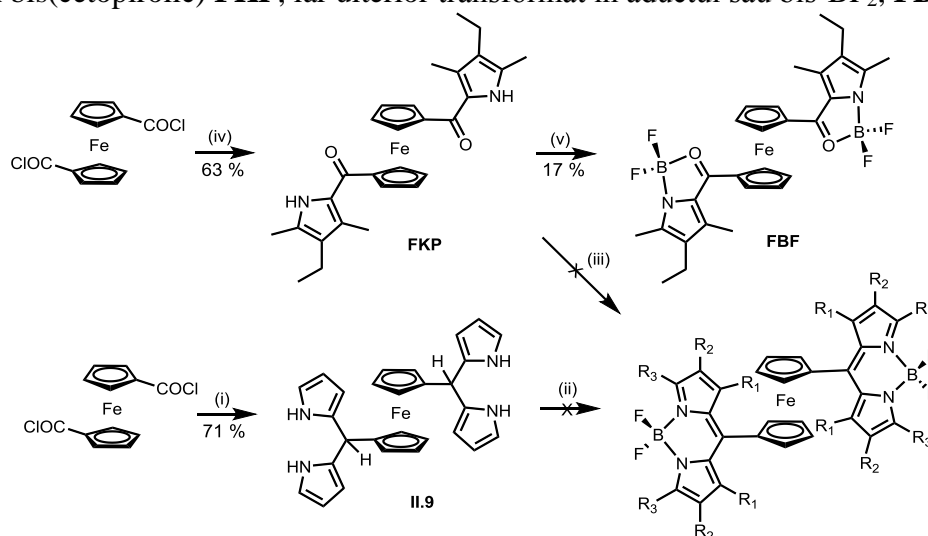


Fig. 10. Reagenți și condiții: (i) pirol, TFA; (ii) DDQ sau p-cloranil sau MnO_2 activat; (iii) 3-etil-2,4-dimetilpirol, Et_3N , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; (iv) 3-etil-2,4-dimetilpirol; (v) Et_3N , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

În prima tentativă a fost încercată obținerea derivatului bis (BODIPY) din 1,1'-ferocendicarbaldehidă. Derivatul dipirometanic **II.9** este cunoscut [16] și a fost obținut cu un randament de 70 % (Figura 10). Toate încercările de a oxida produsul **II.9** și a complexa intermediarul dipirometenic cu gruparea BF₂ au eșuat. În a doua încercare, a fost utilizată metoda alternativă de interacțiune a diclorurei de 1,1'-ferocendicarbonil cu 3-etil-2,4-dimetilpirol în diclormetan. Drept rezultat a fost separat compusul intermediar – 1,1'-ferocen bis(2-cetopirolul) **FKP**, dar nu produsul așteptat bis(dipirometenic). Derivatul 2-cetopirolic a reacționat cu BF₃·Et₂O spre a produce compusul bis(diflorpirol-oxaborolic), **FBF**, sub formă de solid roșu / cafeniu. Produsele au fost caracterizate utilizând analiza cristalografică cu raze X, spectroscopiile de masă de rezoluție înaltă ASAP/APCI și RMN pe nucleele de ¹H, ¹³C{¹H}, ¹¹B și ¹⁹F.

Pentru caracterizarea produselor finale și intermediare, au fost obținute monocristale ale compușilor **II.9**, **FKP** și **FBF**, ulterior analizate prin metoda cristalografiei cu raze X. Structurile produselor **FKP** și **FBF** sunt prezentate în figura 11.

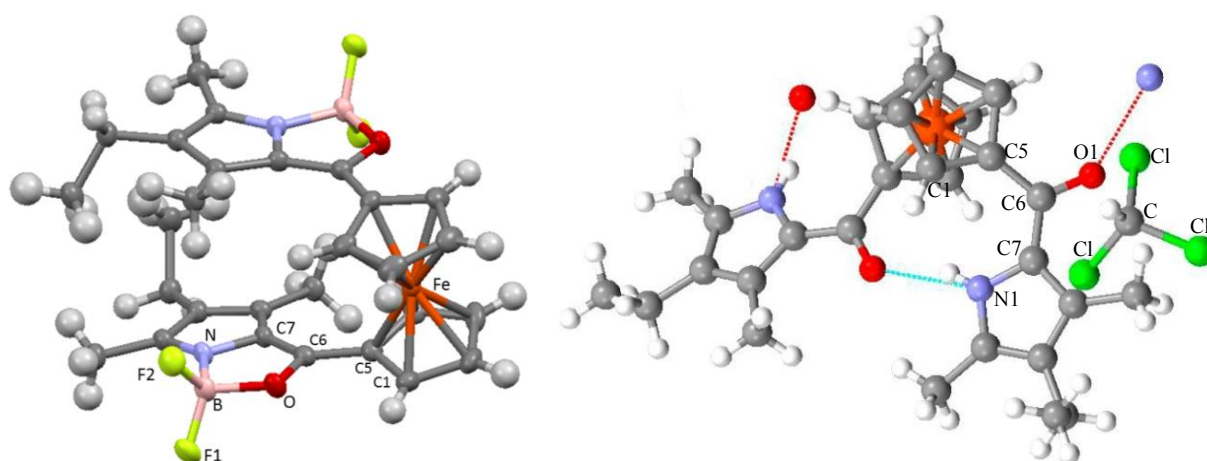


Fig. 11. Structurile moleculare ale produselor **FBF** (stânga) și **FKP** cu o moleculă incorporată de CHCl₃ (dreapta).

Legătura intramoleculară de hidrogen N – H ... O, între pirol și cetonă de pe două inele Cp diferite în **FKP** (distanța N – O 2.783 Å, unghiul N – H – O 160.3 °), răsucesc grupele pirometanonice din conjugare cu inelele sale Cp în măsură diferită (unghiurile diedre 48.5° și 30.3°). A doua legătură de hidrogen N – H ... O este intermoleculară, legând moleculele în lanțuri. Trebuie menționată și incorporarea unei molecule de cloroform în celula unitară a rețelei cristaline.

Compusul **FBF** cristalizează în grupa spațială ortorombică Pbcn. Unitatea asimetrică cuprinde jumătate din structura moleculară, atomul de fier fiind amplasat pe axa cristalografică de rotire de ordinul doi. Geometria coordinării atomului de bor este apropiată de tetraedrică. Grupele diflorpirol-oxaborolice sunt aranjate coadă-la-coadă și sunt parțial eclipsate. Inelul Cp și grupa pirol-oxaborolică sunt aproape coplanare (unghiul de torsiune C1 – C5 – C6 – O 8.0°).

Dependența de temperatură a spectrelor ^{57}Fe -Mössbauer

Deplasarea de izomer și desplicarea cuadropolară largă a dubletului bine pronunțat pentru **FKP** și **FBF** sunt tipice pentru fierul (d^6) în stare de spin jos ($S=0$) din derivații ferocenului. ΔE_Q relativ mică a dicetonelor comparativ cu ferocenul nesubstituit este explicată prin micșorarea densității electronice pe inele de ciclopentadienil, la atașarea substituenților acceptori de electroni, ce rezultă în micșorarea gradientului câmpului electric în jurul nucleului de fier [17]. O valoare mai mică a ΔE_Q pentru **FBF** în comparație cu **FKP** este explicată prin coplanaritatea mai înaltă a substituenților acceptori de electroni cu inelele Cp, ce asigură o suprapunere mai bună a orbitalilor π , și un efect adițional de retragere a densității electronice de grupările BF_2 . Dependența $\ln(f'_T/f'_{7K})$ de temperatură este lineară în domeniul 80 - 200 K, iar θ_D pentru Fc a fost estimată a fi 173 K. Deoarece absorbția relativă a **FBF** la temperatura camerei este aproximativ identică cu cea a ferocenului nesubstituit, valoare θ_D a fost considerată fiind foarte apropiată. Panta absorbției relative pentru **FKP** este mai mare comparativ cu cea a ferocenului și corespunde $\theta_D = 139$ K. Temperatura Debye mai mică pentru **FKP** în comparație cu ferocenul și **FBF** sugerează legături inter- sau intramoleculare (Fe-Cp) mai slabe.

Modelarea moleculară DFT

Calcululele cuantochimice DFT (B3PW91), utilizând setul de bază 6-31G (3df), au fost utilizate pentru determinarea sarcinilor Mulliken pentru structurile determinate cu raze X ale produselor **FBF** și **FKP**. Cea mai importantă observație este creșterea sarcinii pozitive pe atomul de fier în **FBF** (+0.677), comparativ cu **FKP** (+0.647). Sumarea sarcinilor Mulliken de pe atomii de carbon din inele Cp (-0.739), identice pentru **FBF** datorită simetriei C_2 , prezintă o valoare mai mică față de sarcina inelelor Cp în compusul **FKP** (-0.850, -0.874). Sarcina negativă adăugătoare (-0.024) pentru un inel Cp în **FKP**, rezultă din gradul de conjugare diferit al inelelor de Cp cu substituenții. Conjugarea este maximizată pentru **FBF** datorită unghiului diedru de doar $8,0^\circ$, fiind sumată la efectul acceptor adăugător al fragmentului BF_2 explică micșorarea sarcinii negative pe inelele Cp.

Electrochimia și spectroscopia de absorbție UV-Vis

Voltametria ciclică pentru **FKP** (Figura 12) a prezentat un proces reversibil la +0.31 V față de Fc^+/Fc , și un proces ireversibil la -2.38 V față de Fc^+/Fc . Complexarea **FKP** cu gruparea BF_2 generează o serie de schimbări în comportarea redox a produsului **FBF**. Potențialul redox al ferocenului este deplasat anodic la +0.66 V față de Fc^+/Fc , iar la potențiale negative au fost observate două procese ireversibile la -1.54 și -1.84 V față de Fc^+/Fc . Ireversibilitatea oxidării ferocenului în **FBF**, sugerează descompunerea ionului de fericiniu produs electrochimic. Luând în considerație formarea unui centru electrofilic în apropierea legăturii polarizate B - F, un mecanism posibil al degradării constă în atacul nucleofilic al atomului de fluor la ionul de

fericiniu. Pentru a susține această idee, la soluția de **FKP** în MeCN a fost adăugat NaBr. Aceasta a cauzat pierderea completă a reversibilității cuplului ferocenic. Concomitent, procesul anodic ireversibil este deplasat spre un potențial mai mic, generând o voltamogramă foarte asemănătoare cu cea a compusului **FBF**.

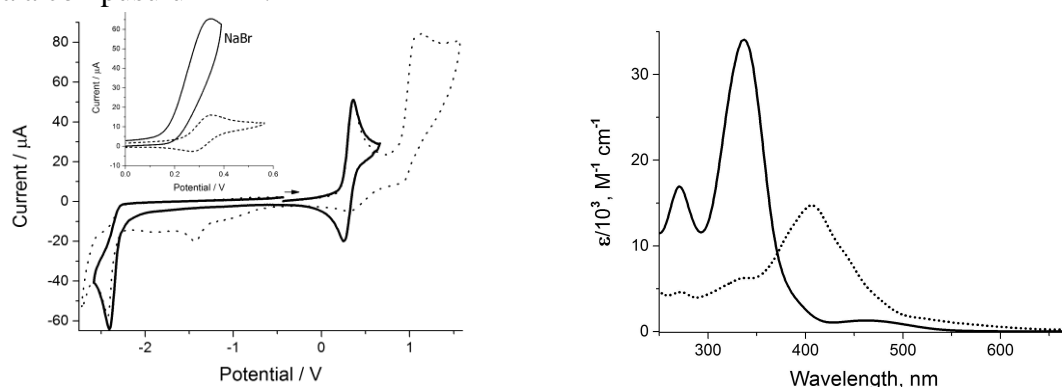


Fig. 12. Stânga: Voltamograma ciclică pentru **FKP** în acetonitril față de Fc^+/Fc . Inserarea prezintă schimbările induse de adăugarea NaBr. Dreapta: Spectrele de absorbție UV-Vis pentru **FKP** (linie continuă) și **FBF** (linie punctată) în acetonitril.

Spectrul de absorbție electronică la temperatura camerei pentru **FKP** (Figura 12) constă dintr-o bandă de absorbție în domeniul UV-apropiat, $\lambda_{\max} = 271 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 1.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), și o bandă intensă de absorbție la $\lambda_{\max} = 337 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 3.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). O bandă mult mai slabă de absorbție este observată în domeniul vizibil, $\lambda_{\max} = 462 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Chelarea cu gruparea BF_2 schimbă complet profilul de absorbție (Figura 12). Spectrul său de absorbție UV-Vis prezintă o bandă de absorbție mult mai largă, dar mai slabă în domeniul vizibil, $\lambda_{\max} = 407 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), cu un umăr la 339 nm. Intensitatea benzii din domeniul ultraviolet este redusă semnificativ, $\lambda_{\max} = 272 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 7.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

3. DERIVAȚI FEROCEN-PORFIRINICI

În literatură există o varietate mare de rapoarte care descriu diferite procese în cadrul DSSC, cu scopul identificării “gâtului-de-sticlă” ce limitează eficiența dispozitivelor fabricate [18]. O posibilitate de îmbunătățire a performanței sistemului este îndepărtarea rapidă a sarcinii mai departe de suprafața semiconductorului pentru generarea speciilor longevive de sarcină separată [19] și evitarea recombinării de sarcină [20].

3.1. Sinteza, proprietățile complexului de Zn(II) cu porfirină *mezo*-tris-ferocen substituită și evaluarea performanței în celulă solară sensibilizată de colorant [7]

Sistemul molecular simplificat al porfirinei *mezo*-ferocen substituite este exemplificat în figura 13. Desenul ilustrează procesele principale de funcționare a sistemului în urma excitării fragmentului porfirinic. Procesul 1 reprezintă transferul de sarcină prin oxidarea ferocenui de starea excitată a porfirinei, iar procesul 2 – recombinarea sarcinii prin reducerea cationului de fericiniu. Poate fi presupus că sistemul va funcționa în cazul injecției de electron din starea

excitată a porfirinei (procesul 3), destul de rapide pentru a concura cu procesul 1. Alternativ, procesul de irosire a energiei prin recombinația de sarcină (2) poate fi diminuat prin injecția de electron din anionul porfirinic (procesul 4). Acest scenariu nu consideră posibilitatea recombinației electronului din banda de conducție a dioxidului de Ti(IV) cu ionul de fericiniu.

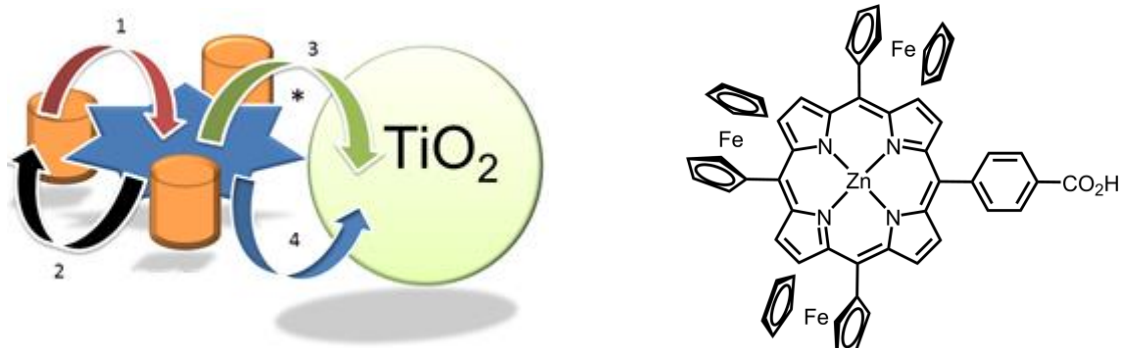


Fig. 13. Stânga: Schema simplificată ce ilustrează procesele potențiale, asociate cu transferul de electron, urmate fotoexcitării complexului de Zn(II) a porfirinei *mezo*-tris-ferocen substituie.

1: separarea de sarcină; 2: recombinația de sarcină; 3: injecția de electron din starea excitată a porfirinei; 4: injecția de electron din radicalul anionic al porfirinei.

Dreapta: Complexul Zn(II) cu porfirina *mezo*-tris-ferocen substituie **F3P**.

Pentru obținerea compusului **III.4** au fost utilizate două metode: condensarea în prezența acidului 4-formilbenzoatului de metil și trei echivalenți de ferocencarbaldhidă cu pirolul a permis separarea cu un randament de 14 % a produsului țintă sub formă de solid mov; condensarea intermediarului 5-ferocenildipirometanic [21] cu 4-formilbenzoatul de metil și ferocencarbaldhidă a permis îmbunătățirea randamentului până la 18 %. Spectrele ^1H NMR pentru probele **III.4**, obținute prin ambele metode, au fost identice. Concomitent cu **III.4**, a fost obținută și produsul secundar *cis*-bisferocenil (conform spectroscopiei ^1H NMR) - 5,10-bisferocenil-15,20-bis(4-metil benzoat)porfirina **III.5**. Incorporarea Zn(II) în macrociclul porfirinic și hidroliza intermediarului **III.6** a fost realizată cu un randament înalt pentru a obține produsul țintă Zn(II) 5,10,15-trisferocenil-20-(4-carboxifenil) porfirina **F3P**. Spectroscopiile IR, de masă (MALDI, $m/z = 1044$), RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, DEPT-135°, $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY-45°, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC și HMBC), Mössbauer și absorbția atomică au fost utilizate pentru confirmarea structurii produsului **F3P**.

Calculul DFT a orbitalilor moleculari

Imaginea OM calculată prin metoda DFT B3PW91 6-31G(d) este reprezentată în figura 14. Este ușor de observat localizarea HOMO predominant pe fragmentele ferocenice, pe când HOMO-1 se află în exclusivitate pe macrociclul porfirinic. Orbitalii HOMO-2 până la HOMO-6 sunt localizați integral pe unitățile ferocenice. Nivelele LUMO și LUMO+1 sunt degenerate și bazate pe orbitali π^* porfirinici, în concordanță cu modelul Gouterman de patru orbitali [22]. LUMO+2 este localizat pe acidul *mezo*-benzoic și este îndepărtat energetic de ceilalți orbitali.

Separarea energetică HOMO–LUMO constituie 2.59 eV (479 nm) și în mod crud poate fi descris ca transfer de sarcină ferocen-la-porfirină.

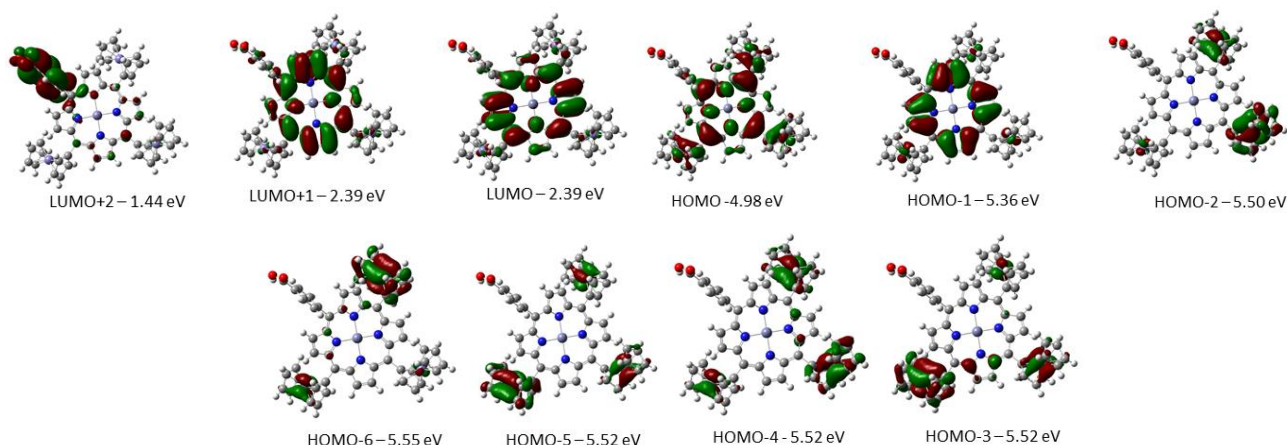


Fig. 14. Imaginea orbitalilor moleculari de frontieră și energiile corespunzătoare pentru **F3P**.

Electrochimia, absorbția electronică și spectroscopia ^{57}Fe Mössbauer

Voltamograma ciclică pentru produsul **F3P** în THF uscat (Figura 15) a prezentat un proces bine pronunțat cvasireversibil la +0.04 V față de Fc^+/Fc , asociat cuplului redox ferocenic. La un potențial mai înalt (+1.1 V față de Fc^+/Fc) a fost observată banda ireversibilă de oxidare a inelului porfirinic. În domeniul negativ al potențialului, la -1.87 V și -2.20 V față de Fc^+/Fc , au fost depistate două procese redox cvasireversibile monoelectronice de reducere a porfirinei.

Spectrul de absorbție electronică la temperatura camerei pentru **F3P** în CHCl_3 este prezentat în figura 15. Spectrul tipic pentru complexii porfirinelor cu metale divalente cuprinde o bandă-B Soret intensă la 431 nm ($1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) și o bandă-Q mult mai slabă la 661 nm ($1.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Absorbția la 310 nm ($2.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) poate fi atribuită tranziției mai puțin discutate "N". Banda Soret mai conține un umăr de absorbție în regiunea ~ 490 nm, atribuit transferului de sarcină ferocen-la-porfirină, ce îmbunătățește capacitatea de colectare a luminii de către colorant.

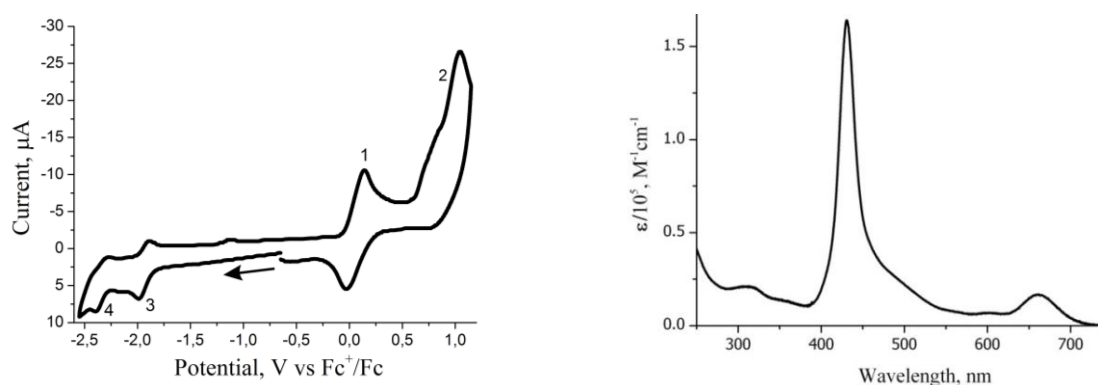


Fig. 15. Stânga: Voltamograma ciclică pentru **F3P** în THF la electrodul de carbon sticlos. Dreapta: Spectrul de absorbție UV-Vis pentru **F3P** în CHCl_3 la temperatura camerei.

Spectrul Mössbauer la temperatura camerei pentru **F3P** reprezintă un dublet bine definit cu δ și ΔE_Q largă, tipice pentru fierul (d^6) în stare de spin jos ($S=0$) din derivații ferocenului. Comparația **F3P** cu Fc nesubstituit demonstrează o influență nesemnificativă a macrociclului porfirinic asupra nucleului de fier, în pofida proximității fragmentului Fc de porfirină.

Evaluarea deactivării stării excitate pentru aplicarea în DSSC

Graficul dependenței densității fotocurentului de voltaj (în condiții AM 1.5 de iluminare solară cu 1000 W m^{-2} și temperatura de 298 K) pentru **F3P** a permis determinarea densității curentului la scurt circuit $J_{SC} = 0.068 \text{ mA cm}^{-2}$, voltajul de circuit deschis $V_{OC} = 283 \text{ mV}$, factorul de umplere $FF = 0.42$, iar eficiența conversiei de energie a fost evaluată la nivelul de 0.0081 %. Repetarea experienței la întuneric a confirmat natura fotovoltaică a efectului.

Proprietățile stării excitate a **F3P** în THF au fost elucidate utilizând spectroscopia tranzientă „pump-probe” la scară de femtosecundă (Figura 16).

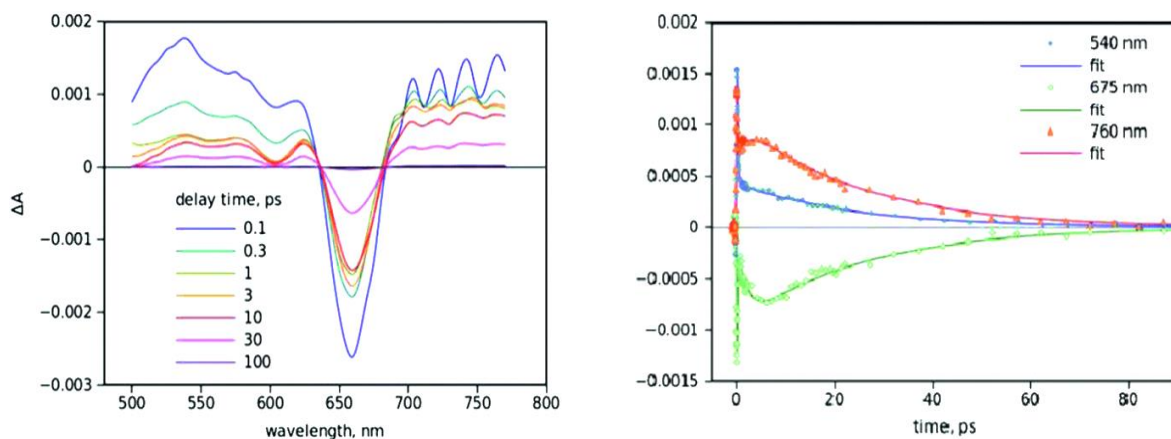


Fig. 16. Stânga: Spectrele de absorbție tranzientă după excitarea **F3P** cu puls de lumină laser de 480 nm timp de 70 fs. Dreapta: Graficul dependenței absorbției tranziente de timp pentru **F3P** în THF la lungimile de undă selectate. Simbolurile reprezintă date experimentale, liniile – curbe fitate.

Excitarea cu puls laser de 480 nm a generat diminuarea aproape instantanee a absorbției în domeniul 660 nm (banda Q porfirinică) și apariția unui profil nou la o energie mai joasă, atribuit radicalului anionic al Zn-porfirinei [23]. Constanta de timp a separării de sarcină a fost estimată fiind 190 fs, iar procesul de recombinarea sarcinii, deși comparativ mai lent, regenerează starea fundamentală foarte rapid $\tau = 24 \text{ ps}$. Pentru comparație, a fost măsurat comportamentul **F3P** și a derivatului analog tetrafenilic **ZnTPP** atașați de TiO_2 . Datele spectroscopice a stării excitate a compusului **F3P** atașat de TiO_2 demonstrează inechivoc eficiența limitată de injecție a electronilor pe banda de conducție a semiconductorului TiO_2 . De obicei, injecția electronului pe suprafața TiO_2 este foarte rapidă, de ordinul a 300 fs [24]. Pentru **ZnTPP** injecția din starea excitată a porfirinei are loc în 130 fs. Utilizând această valoare pentru

F3P, randamentul maxim de injecție a electronilor pe banda de conducție a TiO_2 este 60 %. O altă constatare importantă constă în absența injecției electronilor din anionul porfirinic, în durata de viață a stării de sarcină separată (29 ps). Aceste rezultate sugerează ineficacitatea cuplării directe donor-porfirină în modelarea sensibilizatorilor DSSC, deoarece injecția electronului din anionul porfirinic pe suprafața TiO_2 nu are loc. Un alt factor important ar putea fi interacțiunea prea lentă a cuplului fericiniu / ferocen cu electrolitul în baza releului redox $\text{Co}^{(\text{II/III})}$ [25].

3.2. Producerea electrocatalitică a hidrogenului utilizând complexii de Paladiu(II) și Cupru(II) cu *meso*-tetraferocenil porfirina

Complexii *meso*-tetraferocenilporfirinei cu Pd(II) și Cu(II) (**PdTFP** și **CuTFP**) (Figura 17) au fost utilizați pentru electrocataliza reducerii protonilor în DMF în prezența acidului trifluoracetic (TFA) sau hidroclorei de trietilamină (TEAHCl). Compușii **CuTFP** [26] și **PdTFP** au fost obținuți prin complexarea ligandului **H₂TFP** cu acetatii de Pd(II) sau Cu(II). Deși toate încercările de a obține monocristalele complexelor pentru analiza cu raze X au eșuat [26], structura ligandului **H₂TFP** [27] (Figura 17) a confirmat identitatea compusului.

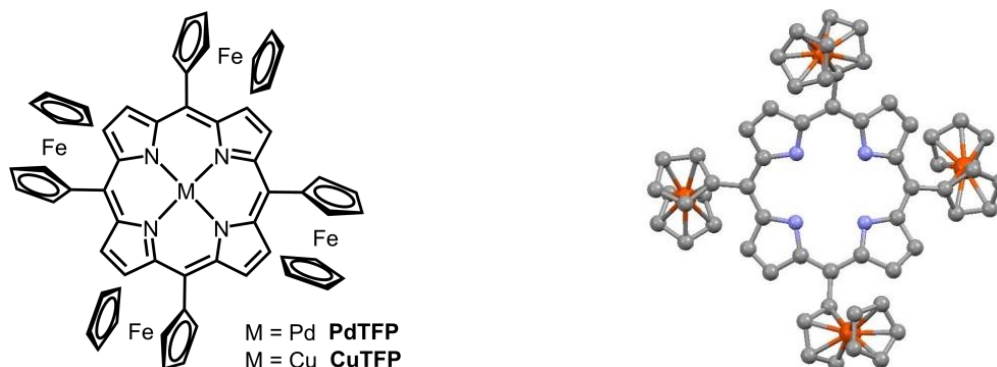


Fig. 17. Stânga: Structura complexelor porfirinice discutați în text.
Dreapta: Structura moleculară a *meso*-tetraferocenilporfirinei **H₂TFP**.

Electrochimia, absorbția electronică și spectroelectrochimia UV-Vis

Voltametria ciclică pentru **PdTFP** în DMF a demonstrat comportament redox tipic pentru porfirină și ferocen (Figura 18).

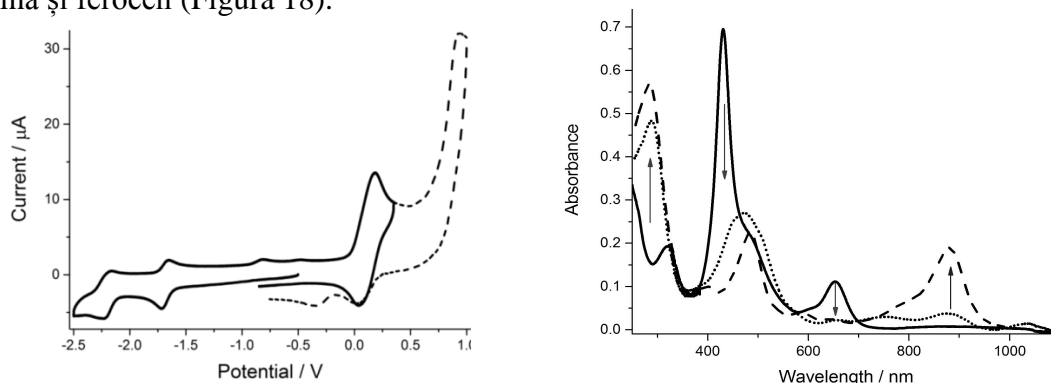


Fig. 18. Stânga: Voltamograma ciclică pentru **PdTFP** în DMF față de Fc^+/Fc . Dreapta: Spectrul UV-Vis de absorbție **PdTFP** în THF: la început (linie continuă), după reducere la -1.3 V (linie punctată) și -1.7 V (linie întreruptă).

La potențiale pozitive au fost depistate banda redox cvasireversibilă asociată cuplului redox ferocenic (+0.08 V față de Fc^+/Fc) și procesul ireversibil de oxidare a porfirinei (+0.93 V față de Fc^+/Fc). Domeniul de reducere a voltamogramei prezintă două procese cvasireversibile monoelectronice (-1.72 V și -2.21 V față de Fc^+/Fc) asociate cu reducerea macrociclului porfirinic. Spectrul de absorbție electronică la temperatura camerei pentru H_2TFP , CuTFP și PdTFP în THF, conține banda intensă B (Soret) și o banda mai slabă Q pentru porfirinele metalate, iar pentru H_2TFP au fost depistate două benzi Q.

Aplicarea la electrodul de lucru a unui potențial negativ de -1.3 V a dus la descreșterea drastică a benzii Soret și apariția unei absorbții largi deplasată spre roșu (Figura 18). Banda Q dispărut aproape totalmente concomitent cu apariția a trei benzi noi largi și relativ slabe la 750, 875 și 1035 nm. Spectrul este tipic pentru monoanionul porfirinic MTFP^- [28], astfel confirmând reducerea inelului porfirinic. Reducerea ulterioară la -1.7 V a produs îngustarea și o slabă descreștere a benzii Soret. La energii mai joase este observată o creștere substanțială a absorbției la 880 nm. Această comportare infirmă formarea dianionului MTFP^{2-} , care nu prezintă absorbție în domeniul IR apropiat. Absorbție similară la 825 nm a fost raportată pentru monoanionul Zn(II) tetrafenilflorinic, obținut prin reducerea chimică [28] și electrochimică [29] a porfirinei respective, și 830 nm pentru tetrafenilflorina nemetalată [30]. Deci, formarea electrochimică a dianionului MTFP^{2-} este urmată de protonare rapidă cu generarea anionului florinic MTFP^{H^-} .

Reducerea electrocatalitică a protonilor

Adăugarea acidului trifluoroacetic la soluția de PdTFP , sau CuTFP a generat apariția unei benzi catalitice noi (Figura 19) în cadrul voltametriei ciclice la -2.0 V față de Fc^+/Fc , de o formă tipică pentru proces controlat de difuzie. Amplituda benzii crește constant la adăugarea de până la 200 echivalenți TFA pentru PdTFP și 500 echivalenți pentru CuTFP , ce corespunde unei frecvențe de cicluri $\sim 10^4 \text{ s}^{-1}$. Suprapotențialul a fost estimat la -1.0 V, conform metodei descrise de Artero [31].

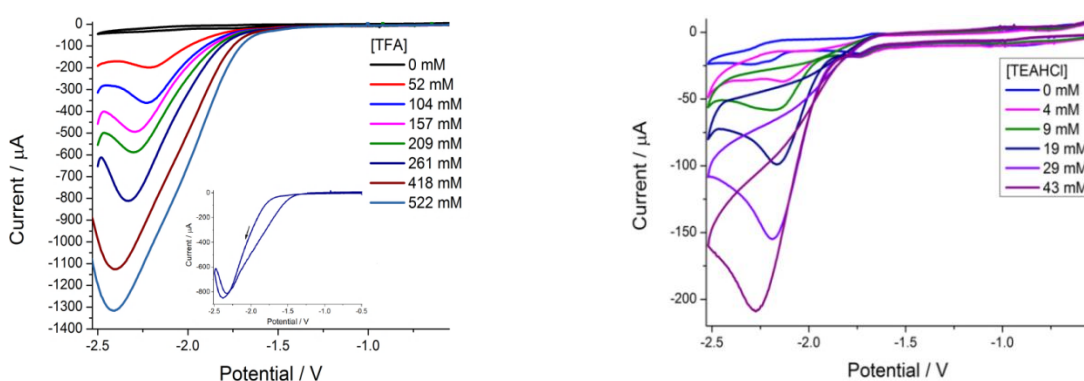


Fig. 19. Voltamogramele ciclice pentru 1 mM de CuTFP la electrodul de carbon sticlos în DMF față de Fc^+/Fc , la adăugarea TFA (stânga) și TEAHCl (dreapta).

Ligandul **H₂TFP** și complexii de Zn(II) și Co(II) nu au prezentat activitate catalitică în condiții identice, iar **NiTFP** a prezentat activitate mult mai slabă. **PdTFP** nu a prezentat activitate catalitică în prezența TEAHCl, iar **CuTFP** a demonstrat activitate similară cu cea în TFA (Figura 19).

Complexul de cupru(II) a tetrafenilporfirinei (**TFP**) a fost raportat ca fiind inactiv în cataliza reducerii protonilor (din TEAHCl sau CHF₂COOH) [32], iar repetarea experiențelor cu TFA pentru **CuTFP** și **PdTFP** au demonstrat o activitate mult mai slabă. Constanta catalitică este mai mică cu aproximativ un ordin pentru procesul la un suprapotențial mai înalt cu 200mV. Activitatea catalitică sporită pentru porfirinele *meso*-substituite de ferocen este potențial atribuită stabilizării intermediarilor protonați prin mărirea densității electronice la periferia macrociclului. *mezo*-Protonarea catalizatorilor este confirmată de experimentele spectroelectrochimice, deci este plauzibil mecanismul ce implică intermediarul florinic. Anterior, a fost demonstrată dehidrogenarea florinelor în prezența surselor de protoni (HCl, MeOH) cu reformarea ciclului porfirinic [33]. O altă explicație a rolului ferocenului constă în stabilizarea florinelor prin obstrucția sterică, mecanism propus anterior de Inhoffen ș.a. [34].

Pentru detectarea calitativă și cantitativă a hidrogenului produs la electroreducerea protonilor (-1.5 V față de SCE) a fost utilizată analiza GC în flux continuu [35]. Prezența 0.1 mM de catalizator a intensificat semnificativ producerea H₂. Utilizarea 0.1 mM **CuTFP** în soluția de 50 mM TFA și 0.1 M TBABF₄ DMF a permis generarea electrocatalitică a H₂ cu randament Faradaic 68 % (Figura 20). Randamentul Faradaic este de 70 % pentru **PdTFP** în condiții identice, dar cantitatea hidrogenului generat este mai mică. Utilizarea acidului mai slab TEAHCl (50 mM) a permis generarea H₂ cu un randament Faradaic de 73 %, la utilizarea catalizatorului **CuTFP**. Conform așteptărilor, la utilizarea condițiilor identice, cu excepția acidului (TEAHCl), producerea hidrogenului este mai lentă datorită unui mai mare pK_a = 9.2 (pK_a = 6 pentru TFA) [31, 36].

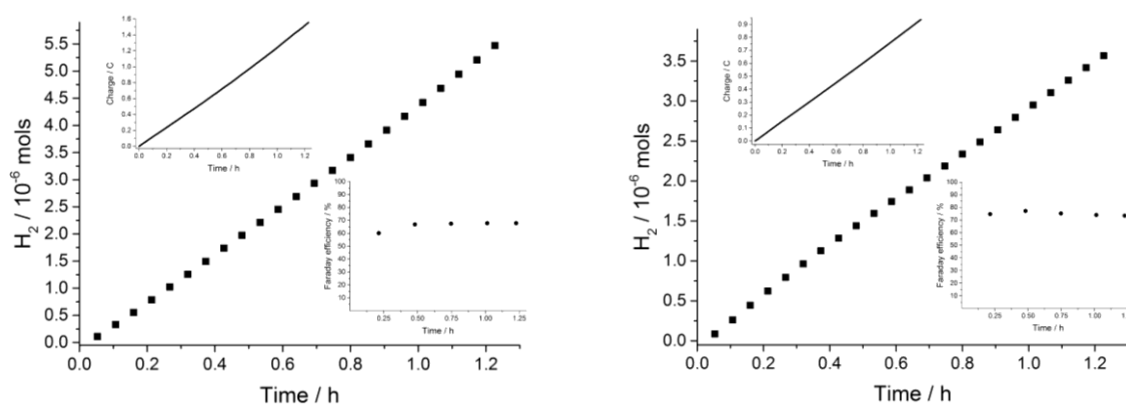


Fig. 20. Producerea electrocatalitică a hidrogenului (moli) în timp, din soluție de DMF ce conține: stânga - 50 mM TFA și 0.1 mM **CuTFP**; dreapta - 50 mM TEAHCl și 0.1 mM **CuTFP**. Inserările prezintă graficul dependenței sarcinii (stânga) și randamentului Faradaic de timp (dreapta).

4. SECȚIA EXPERIMENTALĂ

Prima parte a capitolului oferă informație asupra echipamentului utilizat în studiul materialelor obținute în această lucrare, programelor utilizate pentru funcționarea dispozitivelor, procesarea datelor și executarea calculelor cuanto-chimice. Partea a doua descrie condițiile de reacție utilizate pentru obținerea compușilor descriși în Capitolele 2 și 3, datele cristalografiei cu raze X. Utilizând douăzeci și șapte procese descrise în acest capitol, au fost sintetizați douăzeci și șase compuși chimici, dintre care douăzeci și trei sunt derivați organometalici, iar paisprezece sunt substanțe noi - derivați ai ferocenului și porfirinei. Nouă produse sunt compuși coordinativi heteroleptici homo- și heteronucleari ai liganzilor în baza ferocenului cu atomii de bor(III), fier(II), cobalt(II), nichel(II), cupru(II), zinc(II), ruteniu(II) și paladiu(II).

Structura compușilor a fost confirmată cu ajutorul spectroscopiilor de masă, absorbție atomică, IR, RMN, analizelor elementale și cristalografice cu raze X. În scopul studiului și explicării proprietăților fizico-chimice ale produselor au fost utilizate diferite metode moderne precum: spectroscopiile Mössbauer și de absorbție UV-Vis, voltametria ciclică, spectroelectrochimia UV-Vis, spectroscopia de absorbție tranzientă ultrarapidă „Pump-Probe” și calculele cuantochimice DFT asistate de calculator. Potențialul aplicativ al produselor țintă a fost studiat în cadrul diferitor sisteme, precum celule solare sensibilizate de colorant și celulă de reducere electrocatalitică a protonilor.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. A fost elaborată o metodă nouă pentru desimetrizarea moleculei de ferocen, în baza oxidării 1,1'-ferocendicarboxalhidei cu KMnO_4 . Spre a dovedi importanța acestei reacții, produsele obținute au fost implicate în reacții organice clasice (condensare Aldol, adiție Michael, sinteza Kröhnke a piridinelor) spre a obține derivații **2.4** – **2.6**. Compusul **2.4** a prezentat sensibilitate la lumină, iar studiul mai detaliat a explicat natura degradării ferocenului și formarea complexului de tip $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Drept rezultat a fost izolat complexul **FTF**²⁺ și studiat cu diferite metode contemporane, inclusiv spectroscopia Mössbauer. A fost găsit că temperatura Debye prezintă valorile: (184 ± 14) și (180 ± 17) K pentru componenta ferocenică din compușii **2.4** și **FTF**²⁺, pe când pentru componenta $[(\text{Fe}(\text{tpy})_2)]^{2+}$ $\theta_D = (218 \pm 15)$ K. Mecanismul de formare a derivatului **2.5** este un exemplu fascinant al complexității chimiei organice / metalorganice. Inelul ciclohexenonic conține un centru chiralic ce demonstrează potențialul de generare a materialelor cu aplicare în cataliza asimetrică. În același timp, compusul **2.6** poate fi aplicat în detectarea vizuală a α -aminoacizilor prin precipitarea complexilor gazdă-oaspete în soluții apoase acide.

2. La încercarea de a obține derivatul 1,1'-bis(BODIPY) al ferocenului, au fost obținuți compușii noi – intermediarul bis-cetopirolic și complexul său BF_2 . Pentru caracterizarea proprietăților fizico-chimice au fost utilizate spectroscopiile de absorbție UV-Vis, Mössbauer, voltametria ciclică și spectroelectrochimia, susținute de calculele DFT. Ireversibilitatea proceselor redox ale derivatului piroloxaborolic **FBF** împiedică utilizarea lui în calitate de senzor redox. Pe de altă parte, compusul **FKP** este mai potrivit pentru raportarea redox datorită proprietăților de chelare a fragmentului cetopirolic, și interacțiunea cu nucleofili. Luând în considerație absorbția electronică a compusului **FBF**, extinsă în domeniul roșu al spectrului, este posibilă aplicarea lui în stingerea prin transfer de energie la întuneric pentru fluorofori ce emit în domeniul 500 și 600 nm.

3. Obținerea derivatului tris-ferocen substituit al porfirinei prin metoda “*in situ*” rezultă în randament echivalabil cu metoda sintezei preorganizate prin intermediul ferocen-dipirometanului. Unicul avantaj al celei din urmă constă în purificarea cromatografică mai facilă a produsului țintă. Rezultatele spectroscopice demonstrează injecția electronului doar din starea excitată a porfirinei, pe când anionul porfirinic este inactiv în acest proces. Astfel, în modelarea sistemelor în baza porfirinei pentru aplicații în DSSC este recomandată evitarea perechilor donor-acceptor puternic cuplate.

4. Complecșii de **CuTFP** și **PdTFP** au fost utilizați în calitate de catalizatori ai reducerii electrochimice a protonilor. Experimentele în cadrul metodei de voltametrie ciclică au demonstrat efectul electrocatalitic la potențiale moderate la adăugarea sursei de protoni (TFA sau TEAHCl). Metoda spectroelectrochimiei UV-Vis a permis identificarea intermediarului florinic. Electroliza cantitativă cu analiza concomitentă GC în flux continuu a demonstrat obținerea hidrogenului molecular în mod calitativ și cantitativ, cu un randament de ~70 %. Introducerea ferocenului a sporit semnificativ activitatea catalitică comparativ cu analogii tetrafenilici. Este sugerată o influență cooperativă a ferocenului și metalului central prin mărirea densității electronice la periferia macrociclului porfirinic și efectul obstrucției sterice. Astfel, pe când toate exemplele clasice descrise în literatură sunt bazate pe procesele redox centrate pe metal, acest exemplu oferă o alternativă de electrocataliză centrată pe carbon. Totuși, este sugerată utilizarea fragmentelor donor mai stabile în medii dure ale acizilor oxidanți sau efectuarea electrolizei în medii apoase inerte chimic.

REFERENCES:

1. Phougat N. et al. Metal porphyrins as electrocatalysts for commercially important reactions. In: Transition Metal Chemistry, 2003, nr. 28, p. 838-847.
2. Bhugun I., Lexa D., Saveant J.-F. Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins. Synergistic Effect of Lewis Acid Cations. In: J. Phys. Chem., 1996, nr. 100, p. 19981-19985.
3. Bhugun I., Lexa D., Saveant J.-F. Homogeneous Catalysis of Electrochemical Hydrogen Evolution by Iron(0) Porphyrins. In: J. Am. Chem. Soc., 1996, nr. 118 (16), p. 3982-3983.
4. Blaser H.-U., Spindler F. Enantioselective Catalysis for Agrochemicals: The Case History of the DUAL MAGNUM® Herbicide. In: CHIMIA International Journal for Chemistry, 1997, nr. 51 (6), p. 297-299.
5. Benniston A.C., Sirbu D. et al. A simple method for desymmetrizing 1,1'-ferrocene dicarboxaldehyde. In: Tetrahedron Letters, 2014, nr. 55 (28), p. 3777-3780.
6. Benniston A.C., Sirbu D. et al. Synthesis, molecular structure and properties of a ferrocene-based difluoropyrrolo-oxaborole derivative. In: Eur. J. Inorg. Chem., 2014, nr. 36, p. 6212-6219.
7. Sirbu D. et al. Synthesis and properties of a meso- tris-ferrocene appended zinc(II) porphyrin and a critical evaluation of its dye sensitised solar cell (DSSC) performance. In: RSC Adv., 2014, nr. 4, p. 22733-22742.
8. Sirbu D. Temperature dependence of ^{57}Fe -mössbauer spectra for a $\text{Fe}_{\text{Fc}}^{\text{II}} - \text{Fe}_{\text{tpy}}^{\text{II}} - \text{Fe}_{\text{Fc}}^{\text{II}}$ trinuclear system. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry, 2015, nr. 10 (1), p. 84-88.
9. Turta C., Duca G., Marin I., Sirbu D. Chapter 3: Electrochemical Solar Cells Based on Pigments. In: Management of Water Quality in Moldova, SPRINGER, Series: Water Science and Technology Library, 2014, Vol. 69, p. 48-59.
10. Batsanov A.S. et al. Synthesis and Structure of Planar Chiral, Bifunctional Aminoboronic Acid Ferrocene Derivatives. In: Organometallics, 2007, nr. 26, p. 2414-2419.
11. Xiang J.-N. et al. An efficient approach to the synthesis of 1,3-diaryl-1,2,3,4-[4H]-tetrahydronaphthalene-2-carboxylic acids. In: Bioorg. Med. Chem., 1998, nr. 6, p. 695-700.

12. Lin Li et al. Synthesis, characterization and crystal structure of 6-ferrocenyl-2,4-dihydroxy-2,4-di(pyridine-2-yl) cyclohexanecarbonyl ferrocene. In: *Transition Met Chem*, 2008, nr. 33, p. 85-89.
13. Korecz L. et al. The Mössbauer investigation of some derivatives of ferrocenes. In: *Inorganica Chimica Acta*, 1974, nr. 9, p. 209-212.
14. Pingheng Z. et al. Temperature Dependence of the Mössbauer Effect on Prussian Blue Nanowires. In: *Hyperfine Interactions*, 2002, nr. 142, p. 601-606.
15. Herber R.H. *Chemical Mössbauer Spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1984, p. 199-216.
16. Koszarna B., Butenschän H., Gryko D.T. The synthesis and properties of bis-1,1'-(porphyrinyl)ferrocenes. In: *Org. Biomol. Chem.*, 2005, 3, p. 2640-2645.
17. Clemance M.C., Roberts R.M.G., Silver J. Mössbauer studies on ferrocene complexes VIII. Diacetyl ferrocene-metal halide complexes. In: *Journal of Organometallic Chemistry*, 1983, nr. 247, p. 219-222.
18. Haque S.A. et al. Charge Separation versus Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: the Minimization of Kinetic Redundancy. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, nr. 127, p. 3456-3462.
19. Tian H. et al. A Triphenylamine Dye Model for the Study of Intramolecular Energy Transfer and Charge Transfer in Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Adv. Funct. Mater.*, 2008, nr. 18, p. 3461-3468.
20. Richard L.W. et al. Electron Dynamics in Nanocrystalline ZnO and TiO₂ Films Probed by Potential Step Chronoamperometry and Transient Absorption Spectroscopy. In: *J. Phys. Chem. B*, 2002, nr. 106 (31), p. 7605-7613.
21. Narayanan S.J. et al. Synthesis of meso Ferrocenyl Porphyrins. In: *Synlett*, 2000, nr. 12, p. 1834-1836.
22. Gouterman M., Wagnière G. H. Spectra of porphyrins. In: *J. Mol. Spectrosc.*, 1963, nr. 11, p. 108-127.
23. Closs G.L., Closs L.E. Negative Ions of Porphin Metal Complexes. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, nr. 85, p. 818-819.
24. Hart A.S. et al. Porphyrin-Sensitized Solar Cells: Effect of Carboxyl Anchor Group Orientation on the Cell Performance. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, nr. 5 (11), p. 5314-5323.

25. Feldt S.M. et al. Regeneration and recombination kinetics in cobalt polypyridine based dye-sensitized solar cells, explained using Marcus theory. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, nr. 15, p. 7087-7097.
26. Nemykin V.N. et al. Metal-free and transition-metal tetraferrocenylporphyrins part 1: synthesis, characterization, electronic structure, and conformational flexibility of neutral compounds. In: *Dalton Trans.*, 2008, nr. 32, p. 4233-4246.
27. Nemykin V.N. et al. Long-Range Electronic Communication in Free-Basemeso-Poly(Ferrocenyl)-Containing Porphyrins. In: *Inorg. Chem.*, 2010, nr. 49, p. 7497-7509.
28. Closs G.L., Closs L.E. Negative Ions of Porphin Metal Complexes. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, nr. 85, p. 818-819.
29. Lanese J.G., Wilson G.S. Electrochemical Studies of Zinc Tetraphenylporphin. In: *J. Electrochem. Soc.*, 1972, nr. 119 (8), 1039-1043.
30. Wilson G.S., Peychal-Heiling G. Electrochemical studies of tetraphenylporphin, tetraphenylchlorin, and tetraphenylbacteriochlorin. In: *Anal. Chem.*, 1971, nr. 43 (4), p. 550-556.
31. Fourmond V. et al. H₂ Evolution and Molecular Electrocatalysts: Determination of Overpotentials and Effect of Homoconjugation. In: *Inorg. Chem.*, 2010, nr. 49, p. 10338-10347.
32. Bhugun I., Lexa D., Saveant J.-F. Homogeneous Catalysis of Electrochemical Hydrogen Evolution by Iron(0) Porphyrins. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, nr. 118 (16), p. 3982-3983.
33. Krattinger B., Callot H.J. The first stable monocyclic phlorin free base. Preparation and X-ray structure determination of 5,21-dihydro-5,10,15,20,22-pentaphenylporphyrin (N-phenyl-meso-tetraphenylphlorin). In: *Chem. Commun.*, 1996, p. 1341-1342.
34. Inhoffen H.H. et al. Zur weiteren Kenntnis des Chlorophylls und des Hämins, XII. Elektrochemische Reduktionen an Porphyrinen und Chlorinen, IV. In: *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1967, nr.704 (1), p. 188-207.
35. Summers, P.A.; Dawson, J.; Ghiotto, F.; Hanson-Heine, M.W.D.; Vuong, K.Q.; Davies, E.S.; Sun, X.-Z., Besley, N.A.; McMaster, J.; George, M.W.; Schröder, M. *Inorg. Chem.*, 2014, 53 (9), 4430-4439.
36. Fourmond V. et al. A nickel-manganese catalyst as a biomimic of the active site of NiFe hydrogenases: a combined electrocatalytical and DFT mechanistic study. In: *Energy Environ. Sci.*, 2011, nr. 4, p. 2417-2427.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE LA TEMA TEZEI

Capitole în monografii:

Turta, C.; Duca, G.; Marin, I.; **Sirbu, D.** Chapter 3: Electrochemical Solar Cells Based on Pigments. În: *Management of Water Quality in Moldova*, SPRINGER, Seria: *Water Science and Technology Library*, 2014, Vol. 69, p. 48-59.

Articole în reviste științifice :

- în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:
 - **Sirbu, D.**; Turta, C.; Benniston, A. C.; Abou-Chahine, F.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; Woodd, C.; Gibson, E. Synthesis and properties of a meso tris-ferrocene appended zinc(II) porphyrin and a critical evaluation of its dye sensitised solar cell (DSSC) performance. În: **RSC Advances**, 2014, V. 4 (43), p. 22733-22742
 - Benniston, A.C.; **Sirbu, D.**; Turta, C.; Probert, M.R.; Clegg, W. Synthesis, molecular structure and properties of a ferrocene-based difluoropyrrolo-oxaborole derivative. În: **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2014, V. 36, p. 6212-6219.
 - Benniston, A.C.; **Sirbu, D.**; Turta, C.; Probert, M.R.; Clegg, W. A simple method for desymmetrizing 1,1'-ferrocenedicarboxaldehyde. În: **Tetrahedron Letters**, 2014, V. 55 (28), p. 3777-3780
 - **Sirbu, D.**; Turta, C.; Gibson, E.A.; Benniston, A.C. The Ferrocene Effect: Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Production using meso-Tetra ferrocenyl porphyrin Palladium (II) and Copper (II) Complexes. În: **Dalton Transactions**, 2015. Acceptat spre publicare.
- în reviste din Registrul Național al revistelor de profil:
 - **Sirbu, D.** Temperature dependence of ^{57}Fe -mössbauer spectra for a $\text{Fe}_{\text{Fc}}^{\text{II}} - \text{Fe}_{\text{tpy}}^{\text{II}} - \text{Fe}_{\text{Fc}}^{\text{II}}$ trinuclear system. În: **Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry**, 2015, nr. 10 (1), p. 61-66.

Teze ale comunicărilor științifice :

1. **Sirbu, D.** Sinteza și caracterizarea 5,10,15,20-tetra(ferocenil) porfirinatului de paladiu(ii). În: Conferința Internațională a Tinerilor Cercetători, ediția IX. Chișinău: Universitatea Libera Internațională din Moldova, 11 Noiembrie 2011, p. 65;
2. Turtă, C.; **Sirbu, D.**; Benniston, A.C. Uv-vis and redox chemistry of copper 5,10,15,20-tetra(ferrocenyl) porphyrin. În: The V International Conference-Symposium "ECOLOGICAL CHEMISTRY 2012". Chișinău: Academia de Științe a Moldovei, 2-3 Martie 2012, p. 137-138;
3. **Sirbu, D.**; Barbă, A.; Gorincioi, E. Synthesis and NMR-characterisation of the novel 5,10-bisferrocenyl-15,20-bis(4-methoxybenzoyl) porphyrin. În: The XVII-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry". Chișinău: Institutul de Chimie al AȘM, 24-26 Octombrie 2012, pag. 188.
4. **Sirbu, D.** Synthesis and characterisation of the novel zinc(II)-5,10,15-trisferrocenyl-20-(4-carboxyphenyl) porphyrin. În: The VII National conference on chemistry and nanomaterials of young scientists, PhD and students with the international participation "Mendeleev-2013". Sankt Petersburg: Universitatea de Stat din Sankt Petersburg, 2-5 Aprilie 2013, H-12.
5. **Sirbu, D.**; Turta, C.; Benniston, A.C. Synthesis and structure 1,1'-bis-(dipyrrromethane) ferrocene. În: Integration through research and innovation. Chișinău: Universitatea de Stat din Moldova, 26-28 Septembrie 2013, p. 94-95.
6. **Sirbu, D.** Introducing ferrocene in dye-sensitizers for solar cell applications. În: Symposium & Young-Researcher-Meeting: Current Challenges in Supramolecular Artificial Photosynthesis. Presentare poster și orală. Jena, Germania: Universitatea Friedrich Schiller, 09-13 Martie 2014.
7. **Sirbu, D.**; Gorincioi, E. New Polychiralic asymmetrically 1,1'-disubstituted ferrocene ligand with multiple coordination sites. În: The Intern. Conf. dedicated to the 55th anniversary from foundation of the Institute of Chemistry of the ASM. Chișinău: Institutul de Chimie al ASM, 28-30 Mai 2014, p. 137.

ADNOTARE

Sîrbu Dumitru, „Sinteza, studiul derivaților ferocenului și porfirinei și a combinațiilor coordinative ale acestora cu metalele de tranziție (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru și Pd)”. Teză de doctor în științe chimice, specialitatea 141.01 - chimia anorganică. Chișinău, 2015. Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 223 referințe și 14 anexe care conțin 24 figuri. 128 pagini text de bază conțin 90 figuri, 11 tabele și 2 ecuații. Rezultatele descrise în teză au fost publicate în 13 lucrări științifice: patru articole în reviste cu factor de impact și un articol în revistă națională de categoria B (fără coautori), un fragment al capitolului dintr-o monografie internațională, o prezentare orală și șapte abstracte (trei fără coautori) la conferințe.

Cuvinte cheie: ferocen, porfirină, complecși, metale, tranziție, celulă solară, reducerea protonilor, UV-Vis.

Scopul acestei lucrări este studiul relațiilor structură-proprietate ce ar permite înțelegerea mai profundă a mecanismelor care determină procesele fotofizice și electrochimice, în sistemele în baza porfirinei și ferocenului, pentru evidențierea potențialului aplicativ al materialelor obținute. Pentru îndeplinirea **obiectivelor** propuse au fost utilizate diferite metode contemporane, inclusiv spectroscopiile de masă, IR, RMN, absorbția atomică, analiza elementală și difracția razelor X – pentru determinarea compoziției și caracterizarea structurală a compușilor. Studiul fotofizic, electrochimic și al potențialului aplicativ a fost efectuat prin utilizarea unui șir de metode: absorbție electronică și spectroelectrochimie UV-Vis, absorbție tranzientă „pump-probe”, spectroscopie Mössbauer, voltametrie ciclică și modelare moleculară DFT.

Originalitatea științifică. Au fost obținuți 27 compuși, inclusiv 14 derivați noi ai ferocenului și porfirinei, utilizând procedeele sintetice elaborate și au fost propuse mecanismele reacțiilor. Trebuie subliniată sinteza produsului nou, derivat bis-cetopirolic al ferocenului și al complexului său cu BF_2 , precum și procedeul nou pentru desimetrizarea oxidativă a moleculei de ferocen. Pentru prima dată un colorant ferocen-porfirinic a fost utilizat în calitate de sensibilizator al suprafeței de TiO_2 în celulă Grätzel și au fost analizate procesele-cheie ce determină eficacitatea sistemului. A fost propus mecanismul producerii electrochimice a hidrogenului în baza intermediarului florinic, catalizat de mezo-tetraferocenil porfirinatul de Pd(II) și Cu(II), și a fost explicat rolul unităților ferocenice.

Această lucrare oferă unele răspunsuri și concluzii cu **semnificație teoretică și o valoare aplicativă** pentru procesul de cercetare atât în echipa noastră, cât și în alte grupe ce lucrează în domenii similare sau înrudite. Metoda simplă fără cromatografie, elaborată pentru desimetrizarea moleculei de ferocen oferă o cale alternativă de obținere a derivaților 1,1'-asimetric disubstituiți ai ferocenului ce prezintă potențial de aplicare în procesele catalitice industriale. Proprietățile redox ale derivatului bis-cetopirolic al ferocenului permit aplicarea acestui material în calitate de sensibilizator redox al prezenței nucleofililor. Studiul proceselor fotoinduse în colorantul ferocen-porfirinic adsorbit pe suprafața TiO_2 prezintă o încercare de a găsi factorii limită ai DSSC, iar concluziile făcute în această lucrare vor ghida optimizarea ulterioară a celulelor solare sensibilizate cu porfirine. Complecșii mezo-tetra-ferocenil porfirinici au prezentat activitate catalitică înaltă în obținerea electrochimică a hidrogenului, oferind informație valoroasă pentru generarea materialelor alternative în reducerea electrocatalitică a protonilor.

Problema științifică soluționată constă în elucidarea relației structură-proprietate în sistemele moleculare în baza ferocenului și porfirinei, contribuind la înțelegerea mai profundă a proceselor fizice și chimice în materialele studiate, întru optimizarea ulterioară a eficienței lor aplicative.

АННОТАЦИЯ

Сырбу Думитру, "Синтез, исследование производных ферроцена и порфирина и их комплексов с переходными металлами (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru и Pd)". Диссертация доктора химических наук, специальность 141.01 - неорганическая химия. Кишинэу, 2015. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 223 ссылок и 14 приложений, состоящих из 24 фигур. 128 страниц основного текста содержат 90 рисунков, 11 таблиц и два уравнения. Результаты, описанные в диссертации были опубликованы в 13 научных работах: 4 статьи в журналах с импакт-фактором, одна в журнале Б-класса (без соавторов), отрывок в главе монографии, один устный доклад и семь тезисов (три без соавторов) на научных конференциях.

Ключевые слова: ферроцен, порфирин, комплекс, солнечная ячейка, восстановление протонов, УФ-Вид.

Целью данной работы является исследование соотношений структура-свойство которые позволили бы лучше понять механизмы, регулирующие фотофизические и электрохимические процессы, в системах на основе порфирина и ферроцена, для выявления их практического потенциала. Разнообразие современных методов (ИК, ЯМР, масс спектроскопии, атомная абсорбция, элементный и рентгено-дифракционный анализ) были использованы для описания состава и структуры соединений, в то время как УФ-Вид поглощение и спектроскопия, "pump-probe" нестационарное поглощение, мессбауэровская спектроскопия, циклическая вольтамперометрия и молекулярное моделирование методом ДФТ были использованы для изучения фотофизических, электрохимических свойств и прикладного потенциала полученных материалов.

Оригинальность результатов. Были получены 14 новых производных порфирина и ферроцена и предложены механизмы реакций. Следует отметить синтез нового, трудно выделяемого кетопирольного производного ферроцена и его BF_2 хелата, а также новый простой путь для десимметризации молекулы ферроцена. Впервые ферроцен-порфириновый краситель был использован в качестве сенсibiliзирующего пигмента поверхности TiO_2 в ячейке Грәцель и были проанализированы основные процессы определяющие производительность системы. Предложен механизм электрохимического получения водорода основанный на формировании мезо-тетра-ферроценил флоринового промежуточного продукта и было предложено объяснение роли ферроцена.

Эта работа дает некоторые ответы и выводы с *теоретическим и прикладным значением*, которые, как ожидается, будут полезны для дальнейших исследований как в нашей, так и в других группах, работающих в аналогичных или смежных областях. Простой метод исключаящий хроматографию, разработанный для десимметризации молекулы ферроцена, является альтернативным маршрутом для получения 1,1'-асимметричных ферроценов, потенциально полезных в промышленных каталитических процессах. Циклическая вольтамперометрия бис-кетопирольного ферроцена показала потенциал для редокс зондирования нуклеофилов. Исследование фотоиндуцированных процессов в ферроцен-порфириновом красителе, закрепленном на поверхности TiO_2 , будет полезно для дальнейшей разработки солнечных батарей сенсibiliзированных порфиринами. мезо-Тетраферроценил порфириновые комплексы были использованы в электрохимическом получении молекулярного водорода, предоставляя ценную информацию для разработки новых альтернативных материалов для электрокаталитического восстановления протонов.

Решенная научная проблема состоит в выяснении взаимосвязи структура-свойство в молекулярных системах на основе ферроцена / порфирина, способствуя более глубокому пониманию физических и химических процессов в исследованных материалах, для дальнейшей оптимизации их практической эффективности.

ANNOTATION

Sîrbu Dumitru, „Synthesis, study of ferrocene and porphyrin derivatives and their complexes with transition metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru and Pd)”. PhD thesis in chemistry, speciality 141.01 - inorganic chemistry. Chişinău, 2015. Thesis consists of introduction, four chapters, overall conclusions and recommendations, bibliography of 223 references and 14 annexes comprising of 24 figures. 128 pages of main text contain 90 figures, 11 tables and two equations. The results described within this dissertation were published in 13 scientific papers: four articles in journals with impact factor and one in journal of B grade (without co-authors), part of a chapter from international book, one oral and seven poster presentations (three without co-authors) at scientific conferences.

Keywords: ferrocene, porphyrin, transition metal complexes, solar cell, protons reduction, UV-Vis.

The aim of this work is the study of structure-property relationships that would allow a better understanding of the mechanisms governing the photophysical and electrochemical processes, in the porphyrin and ferrocene based systems, in order to identify their practical potential. A variety of contemporary methods, including IR, NMR and mass spectrometries, atomic absorption, elemental and X-ray diffraction analyses, were used for molecular composition and structural characterisation of the compounds, while UV-Vis absorption and spectroelectrochemistry, pump-probe transient absorption, Mössbauer spectrometry, cyclic voltammetry and DFT molecular modeling were employed in order to study the photophysical, electrochemical and applicative properties.

The originality of results. 14 new derivatives of ferrocene and porphyrin, were obtained using elaborated synthetic protocols and the reaction mechanisms were proposed. It should be emphasized the synthesis of the new, rarely isolated ketopyrrole halfway product in the BODIPY synthesis, and its BF_2 chelate, as well as the novel simple route for oxidative desymmetrization of ferrocene molecule. For the first time a ferrocene-porphyrin dye was employed as sensitizer for TiO_2 surface in a Grätzel cell and the key processes governing the system efficiency were analysed. The mechanism for Pd(II) and Cu(II) porphyrin ring centred electrochemical hydrogen production was proposed consisting of a phlorin mediated pathway and a feasible explanation of ferrocene units role was suggested.

This work is giving some answers and conclusions with *fundamental and applicative* value, that are expected to be useful in the further research both in our and other teams working in similar or related area. The simple chromatography-free method elaborated for desymmetrizing ferrocene molecule is an alternative route to 1,1'-asymmetrical ferrocenes that could find practical applications in industrial catalytic processes. The cyclic voltammetry of bis-ketopyrrolic derivative of ferrocene proved the material to be useful for nucleophiles redox sensing. The study of photoinduced processes in ferrocene-porphyrin dye anchored on the TiO_2 surface is a trial to find the “bottleneck” of DSSCs and the conclusions made within this work will guide further design of porphyrin-sensitized solar cells. The *meso*-tetraferrocenyl porphyrin metal complexes showed catalytic activity in electrochemical generation of molecular hydrogen, giving some valuable information for generation of alternative materials for the electrocatalytic reduction of protons.

The solved scientific problem consists of elucidating the structure-property relationship in the molecular systems based on ferrocene/porphyrin, contributing to a deeper understanding of the physical and chemical processes in the materials studied for further optimisation of their practical efficiency.

SÎRBU DUMITRU

**SINTEZA, STUDIUL DERIVAȚILOR FEROCENULUI ȘI
PORFIRINEI ȘI A COMBINAȚIILOR COORDINATIVE ALE
ACESTORA CU METALELE DE TRANZIȚIE
(Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru și Pd)**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 18.06.2015
Hârtie offset. Tipar offset.
Coli de tipar.: 2.0 coli de autor.

Formatul hârtiei 60x84 1/16
Tiraj 20 ex.
Comanda nr.680

Centrul Editorial-Poligrafic al U.S.M.,
str. A. Mateevici 60, MD-2009, Chișinău