

INSTITUTUL DE CHIMIE

Cu titlu de manuscris

CZU: 541.145 (043.3)

Ion MARIN

**STUDIUL PROCESULUI DE FOTOLIZĂ A APEI ÎN PREZENȚA
COMPUȘILOR COORDINATIVI AI CUPRULUI ȘI RUTENIULUI**

144.01 - CHIMIE FIZICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2020

Conducător științific:

DUCA Gheorghe doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, academician,
Institutul de Chimie.

Referenți oficiali:

1. DICUSAR Alexandru doctor habilitat în științe fizice, profesor universitar, membru
correspondent, Institutul de Fizică Aplicată.

2. IORDACHE Ioan doctor în științe chimice, doctor în științe chimice și în inginerie
industrială, Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru
Tehnologii Criogenice și Izotopice ICSI, Râmnicu Vâlcea.

Componenta consiliului științific specializat:

1. LUPAȘCU Tudor președinte, doctor habilitat în științe chimice, profesor cercetător,
academician, Institutul de Chimie.

2. COVALIOVA Olga secretar științific, doctor habilitat în științe chimice, Institutul de
Chimie.

3. GONȚA Maria doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, Universitatea de
Stat din Moldova.

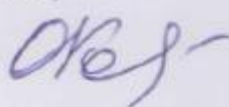
4. GORINCIOI Natalia doctor în științe chimice, Institutul de Chimie.

5. CIOBANU Mihai doctor habilitat în științe chimice, cercetător conferențiar, Institutul de
Chimie.

Susținerea va avea loc la 11 septembrie 2020, ora 14:00, în ședința Consiliului Științific Specializat
D 144.01-06 la Institutul de Chimie, str. Academiei 3, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova.
Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la biblioteca Bibliotecă Științifică (Institut) „Andrei
Lupan” și pe pagina web a ANACEC (www.anacip.md).

Rezumatul a fost expediat la 28.07.2020

Secretar științific al Consiliului științific specializat,

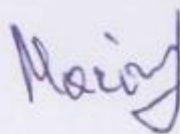
COVALIOVA Olga, dr. hab. în științe chimice  semnătura

Conducător științific,

DUCA Gheorghe, dr. hab. în științe chimice, prof. univ., acad. 

Autor

MARIN Ion



semnătura

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII	4
1. Procesul de fotoliză a apei în contextul cercetărilor actuale	6
2. Coloranți cu liganzi terpiridinici	8
2.1. Liganzii bichinolinpiridinici	8
2.2. Compuși coordinativi ai Ru (II) cu liganzi tridentati	10
3. Coloranți cu liganzi bipiridinici, organici. Fotoelectrozii	15
3.1. Compuși coordinativi ai Ru și Cu cu liganzi bidentati în calitate de sensibilizatori și complecși de oxido-reducere a apei.....	15
3.2. Coloranți organici cu rol de sensibilizatori.....	17
3.3. Obținerea și caracterizarea fotoelectrozilor	18
4. Mecanismele de fotoliză a apei	18
4.1. Fotoliza apei în celulele fotoelectrochimice	18
4.2. Formarea moleculei de hidrogen	19
4.3. Formarea moleculei de oxigen	21
4.4. Corelarea energiilor OM cu potențialele redox	22
Concluzii generale și recomandări	23
BIBLIOGRAFIE	26
PUBLICAȚIILE AUTORULUI LA TEMA TEZEI.....	28
ADNOTARE	29
ANNOTATION	30
АННОТАЦИЯ.....	31

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei abordate. Deoarece poluarea mediului și lipsa de energie devin mari provocări a umanității contemporane, fotocataliza apei devine o soluție eficientă pentru dezvoltarea economică și protecția mediului ambiant. Pe parcursul ultimilor 45 de ani, metoda de descompunere a apei în hidrogen și oxigen, la iluminare solară, a prezentat un interes major în rândul grupurilor de cercetare în căutarea surselor alternative de energie. În perioada anilor 80 ai sec. XIX, a fost investigat bioxidul de titan (TiO_2) ca substrat pentru sensibilizare pentru aplicațiile fotovoltaiice. Coloranții terpiridinici ai Ru(II) au demonstrat un randament maxim de 12,1% de conversie a luminii solare în curent electric, fezabil în utilizarea acestora pentru aplicațiile fotovoltaiice. În lucrare a fost realizat un vast studiu de optimizare a designului colorantului, celulei, a semiconductorului nanocristalin și a redox-electrolitului. Evoluția și testarea complexelor coordinativi pe bază de liganzi bi- și terpiridici complexați cu metale de tranziție *d* în calitate de fotosensibilizatori, fotocatalizatori, catalizatori, molecule de stocare a energiei continuă până în zilele noastre. Procesul de fotoliză a apei reprezintă una dintre tehnologiile viitorului de soluționare a problemei resurselor regenerabile prietenoase mediului, de aceea necesită mari investiții și un volum amplu de cercetări fundamentale și aplicative. În această lucrare s-a propus o abordare mai exhaustivă a aplicării complexelor de oxidoreducere, pe baza compușilor coordinativi bi- și terpiridinici ai Ru(II) și Cu(II) într-un singur sistem, fapt ce ar permite identificarea și conceptualizarea mecanismului de fotoliză a apei economic avantajos cu ajutorul luminii solare, ca sursă primară de energie.

Scopul tezei: studierea procesului de fotoliză a apei în prezența sensibilizatorilor, capcanelor de electroni, catalizatorilor, fotocatalizatorilor noi obținuți pe baza compușilor coordinativi ai cuprului și ruteniului în aplicațiile fotoelectrochimice.

Obiectivele specifice. Pentru atingerea scopului general au fost trasate spre realizare următoarele obiective specifice:

- elucidarea sistemelor moleculare noi sintetizate bazate pe liganzi piridinici bidentați și tridentați complexați cu ruteniu (II, III) și cupru (I, II) cu capacitatea de absorbție moleculară în regiunea UV-Vis și potențiale redox ($-1,2 \text{ V} \div +1,2 \text{ V}$);
- caracterizarea structurii liganzilor noi obținuți și a compușilor coordinativi pe bază de Ru(II, III) și Cu(II), prin utilizarea metodelor fizico-chimice (spectrometria IR, RMN, difracția razelor X);
- studierea proprietăților fotofizice, electrochimice și a potențialului aplicativ al sistemelor moleculare, folosind metode fizico-chimice de cercetare (spectrofotometria UV-Vis-IR, spectroscopia de masă, voltametria ciclică, calculul frecvenței de cicluri ce are loc la centrul catalitic pe secundă (TOF), suprapotențialul (OP) și modelare moleculară (DFT);
- studierea suprafețelor semiconductoare fotoactive de TiO_2 cu aditivi sensibilizați și determinarea mecanismului reacțiilor de fotoliză a apei conform proprietăților identificate ale compușilor obținuți în celulele fotoelectrochimice (FEC) bisectionale noi confecționate pentru fotoliza apei.

Ipoteza de cercetare. La moment, descompunerea apei la iluminare solară prin introducerea diferitor aditivi și cromoforilor la sistemele fotoelectrochimice prezintă o provocare pentru

cercetătorii contemporani. Optimizarea designului, modificările semiconductorului nanocristalin și a colorantului, nu îndeplinesc suficient conversia energiei solare în energie electrică sau energie chimică pentru utilizarea practică. Obținerea unui cromofor cu proprietăți de absorbție intensă a luminii și stabilitate electrochimică este un aspect destul de problematic.

Complexii ruteniului cu liganzi terpiridinici manifestă un proces de oxidare promițător și un număr variabil de procese reductive, reversibile sau cvasi-reversibile, pe centrul metalic sau ligand. Stările de excitare a acestor coloranți sunt mai negative ca - 0,9 V ESH, ce satisface condiția de transfer de sarcină pe banda de conducție a TiO_2 . În acest context, obținerea și cercetarea complexelor bi și terpiridinici noi ai ruteniului și cuprului cu o activitate fotocatalitică semnificativă în descompunerea apei în sistemele fotoelectrochimice, reprezintă o abordare logică pentru creșterea performanței fotovoltaiice, randamentului și/sau stabilității în timp.

Problema științifică soluționată constă în *elucidarea sistemelor moleculare originale fotoactive* pentru fotocataliza apei. Proprietățile demonstrate a sensibilizatorilor și fotocatalizatorilor noi obținuți pe baza cuprului și ruteniului, *au permis elaborarea conceptului mecanismului de fotoliză a apei în celulele fotoelectrochimice bisectionale* pentru aplicațiile de obținere a hidrogenului din apă.

Rezultatele științifice obținute: sistemele moleculare originale fotoactive cu rol de sensibilizatori și fotocatalizatori pe baza cuprului și ruteniului obținute și proprietățile fotoactive demonstrate au contribuit la elaborarea conceptului mecanismului de fotoliză a apei în celulele fotoelectrochimice bisectionale pentru aplicațiile de obținere a hidrogenului din apă.

Semnificația teoretică: rezultatele obținute oferă o cunoaștere mai aprofundată a metodelor de sinteză, de purificare și de caracterizare a aditivilor prin metode fizico-chimice de cercetare (spectroscopiile IR, de masă, absorbția UV-Vis, RMN, difracția razelor X, voltametria ciclică și modelarea moleculară DFT) fapt care permite elaborarea și sinteza unor componente mai eficiente pentru procesul de fotoliză a apei.

Valoarea aplicativă a lucrării: suprafețele de semiconductor sensibilizați cu compuși coordinativi cu liganzi piridinici bidentati și tridentati demonstrează o fotoactivitate semnificativă, oferind rezultate valoroase ($\eta = 7,2\%$, $\Delta E_{\max} = 1,14 \text{ V}$) în conversia energiei solare în curent fotovoltaiic și energie chimică.

Aprobarea rezultatelor lucrării. Teza se bazează pe două articole științifice publicate în reviste cu factor de impact: European Journal of Inorganic Chemistry (IF 2,942) [1] de circulație internațională; Chemistry Journal of Moldova (cat. A) [2]; două articole științifice publicate în reviste naționale Akademos (cat. B) [3,4]; și un capitol în monografie SpringerLink [5].

Sumarul compartimentelor tezei. Această lucrare este alcătuită din 6 compartimente, inclusiv introducerea, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, și bibliografie care include 146 de

referințe. Teza este expusă pe 142 de pagini și conține 6 anexe, 88 de figuri, 25 de tabele și 81 de ecuații.

Cuvintele cheie: fotoliză, apă, hidrogen, oxigen, fotoanod, bioxid de titan, ruteniu, cupru, electrochimie, celule fotoelectrochimice, DFT.

Domeniul de studiu: 144.01 – Chimie fizică.

CONȚINUTUL TEZEI

În Introducere sunt descrise actualitatea și importanța problemei abordate, scopul lucrării, obiectivele cercetării, ipoteza de cercetare, problema științifică soluționată, rezultatele obținute care au contribuit la soluționarea problemei științifice importante și sumarul capitolelor tezei.

1. Procesul de fotoliză a apei în contextul cercetărilor actuale

Acest capitol conține studiul literaturii de specialitate în domeniul fotolizei apei cu celulele fotoelectrochimice (FEC). În compartimentul dedicat fotochimiei, este descris succint procesul de absorbție a luminii și procesul de fotosinteză. Procesul de „fotosinteză” a fost sursa de inspirație pentru deducerea proceselor și elaborarea celulelor FEC de conversie a energiei solare în energie chimică, demonstrându-ne necesitatea sensibilizatorilor, complexilor de oxido-reducere a apei, a semiconductorilor fotoactivi și ai altor aditivi pentru ca reacția de fotoliză a apei să aibă loc:



Este descrisă evoluția celulelor FEC pentru conversia luminii solare în energia electrică și chimică. Conform modelului celulei FEC Honda [6], s-au folosit suprafețe de TiO_2 în calitate de fotoanod, iar în calitate de catod fire de platină. Moleculele de apă se descompun în hidrogen și oxigen gazos cu un randament maxim de 10% la iluminare cu lampă Xe (500 W) în celule FEC. Reacțiile fotocatalitice pe semiconductori sunt inițiate de absorbția fotonilor cu o energie egală cu energia zonei interzise (E_{BG}) a semiconductorului care generează electroni de pe banda de valență (BV) spre banda de conducție (BC), formând perechi de electroni (e^-) pe BC și goluri (h^+) pe BV. Această energie de excitare este mai mare decât energia necesară pentru a depăși bariera energetică de activare a stării fundamentale a reacțiilor chimice. Purtătorii de sarcină produși în acest mod se pot recombina, în consecință, având loc pierderi de energie sub formă de căldură sau de fotoni emiși, sau pot iniția reacții de transfer de electroni la suprafața semiconductorilor. Procesele de transfer de electroni provoacă reducerea speciilor de acceptori de electroni (e^-), având un potențial energetic mai redus în comparație cu nivelul BC și oxidarea speciilor donor de e^- cu potențial energetic mai mare ca BV. Ambele specii de aditivi, acceptor și donor, trebuie să fie absorbite (prin legături chimice) pe suprafața de semiconductori. Aceasta înseamnă că, semiconductorul trebuie să aibă o valoare a E_{BG} mai mare decât potențialul redox al reacției dorite. Analiza mecanismului de descompunere a apei arată că speciile acceptoare de e^- sunt ionii de hidrogen (H^+), iar donori de e^- sunt moleculele de apă sau

anionii hidroxil (OH^-). Ecuațiile (1.2-1.6) sunt prezentate prin etapele procesului de descompunere fotocatalitică a apei:



ecuația generală:



Simbolul $\text{TiO}_2(e^-)$ reprezintă e^- generat pe suprafața de semiconductor, iar $\text{TiO}_2(h^+)$ reprezintă golul generat pe suprafață. Procesul de descompunere în care este implicat în calitate de catalizator semiconductorul de TiO_2 , la $\text{pH} = 7$, temperatura de 25°C și presiunea de $101,3\text{ kPa}$, are o diferență de potențial totală (ΔE_t) minimă de $1,23\text{ V}$. Pentru a obține hidrogenul separat, metoda FEC bisectionată este obligatorie. Pentru evoluția H_2 , sunt deseori necesare un potențial extern adițional (ΔE_{ex}) sau condiții chimice externe (ΔpH). Prin aplicarea unor condiții chimice externe, ca în cazul celulei Fujishima și Honda, este creat un suprapotențial (OP) util, deci acele reacții din celulă pot fi influențate pentru o densitate de curent mai mare. De asemenea, potențialul produs prin această metodă asigură o mai bună separare de sarcină, fiindcă electronii generați fotochimic trec la contra-electrod, evitând recombinarea purtătorilor de sarcină. În urma aplicării unui potențial extern fotocurentul este de obicei mai mare în comparație cu OP produs de condițiile chimice, rezultând un câștig net de energie.

O metodă revoluționară de a mări randamentul de conversie a energiei a fost sensibilizarea semiconductorilor fotoactivi cu coloranții piridinici bidentati și tridentati. Familia compușilor complecși [$\{(4,4'\text{-COOH})_2\text{-bipi}\}_2\text{RuX}_2$] ($\text{bipi} = 2,2'\text{-bipiridil}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$), în general, lucrează bine, dar grupul Grätzel a demonstrat că cei mai eficienți coloranți sunt așa-numiții, *N719*, *N3* și colorantul negru (Figura 1.1) [7].

Colorantul *N3* este utilizat în calitate de colorant de referință, având un randament demonstrat de 10% . Colorantul negru, conform nomenclaturii, (tri(cianato)-2,2',2''-terpiridil-4,4',4''-tricarboxilat) a ruteniului(II), a demonstrat un randament de $10,4\%$ de conversie a energiei solare în curent electric [8]. Pentru majoritatea grupelor de cercetare din acest domeniu, acești coloranți sunt în calitate de punct de reper cu aceste randamente. Progresul a avut loc prin optimizarea coloranților folosiți ca sensibilizatori pentru celulele solare [5], unde au fost efectuate variații ale liganzilor polipiridinici, grupelor funcționale, metalelor și substituenților în compușii complecși cu metale de tranziție [9]. În acest context pentru a mări randamentul de conversie a celulelor FEC, persistă necesitatea de a obține un colorant în baza unui metal de tranziție cu maxime de absorbție ce acoperă tot domeniul vizibil, chiar și infraroșu.

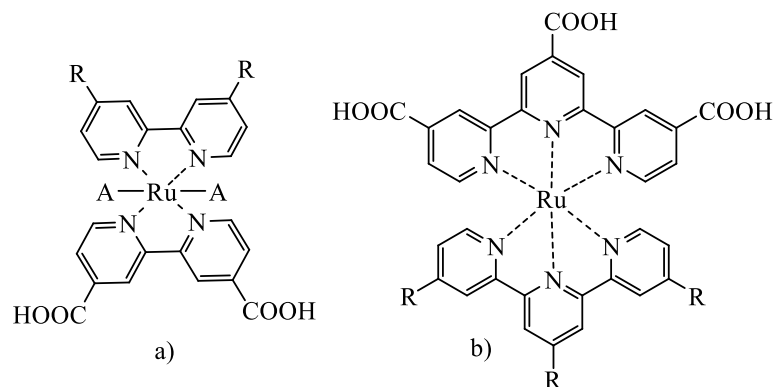


Fig. 1.1. Structura schematică a compuşilor coordinativi cu liganzi bidentați (a) și tridentați (b)

2. Coloranți cu liganzi terpiridinici

Acest capitol a fost dedicat caracterizării liganzilor terpiridinici (tpi) și compușii lor coordinativi cu ruteniu (II) noi obținuți pentru studiul procesului de fotoliză a apei.

2.1. Liganzii bichinolinpiridinici

Pe parcursul ultimilor ani a fost studiat un număr foarte mare de complecși terpiridinici cu centru metalic al Ru(II) [10]. Modificarea structurii de bază a tpi este des întâlnită, dar substituirea inelelor piridinice laterale cu inelele chinolinei a produs rezultate contrastante și însemnate [1].

Problema sintezei agentului de complexare 2,6-di(4-metilchinolin-2-il)piridinei, în continuare denumit ligandul *dqpCH₃*, a constat în obținerea unui ligand nou tpi printr-o singură etapă a reacției cu un randament total de 50%. La condensarea inițială a doi moli de amină cu cetona, la rece, intermediarul se condensează ciclic sub influența catalizatorilor bazici, sau acizi unde se formează derivații 2,6-(bichinolin-2-il)piridinei.

Ligandul *dqpCH₃*, dizolvat în cloroform (CHCl₃), posedă 5 benzi de absorbție ce acoperă domeniul spectrului UV la 240 ÷ 375 nm, conform spectroscopiei de absorbție a radiației UV-Vis. Maximele de absorbție sunt rezultatele transferurilor de sarcină de pe nivelele energetice a stărilor fundamentale pe nivelele energetice în stare excitată, prezentate în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Lista lungimilor de undă și a coeficienților de extincție a liganzilor

Nr.	<i>dqpCH₃</i>		<i>dqpCOOH</i>		<i>dqpCOOEt</i>	
	λ , nm	ϵ , dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹	λ , nm	ϵ , dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹	λ , nm	ϵ , dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
1.	250	69480,95	315	19626,00	259	62104,15
2.	312	28787,99				
3.	325	26703,18				
4.	337	13449,28			323	21492,46
5.	362	1866,55				

Folosind metodele DFT (eng. *density functional theory*) s-a modelat molecula prin calcule și s-a vizualizat distribuția densității electronice. Pentru liganzii tpi distribuția densității electronice este uniformă pe toată structura ligandului pentru HOMO și LUMO, fără concentrarea densității pe un anumit atom sau grup de atomi (Figura 2.1). Valoarea diferenței de energie HOMO-LUMO (ΔE_{HL}) al *dqpCH₃* este de 4,326 eV. Deci, transferul de sarcină din starea fundamentală în starea excitată ar

avea loc la 287 nm, dar din experiment observăm că ΔE_{HL} este de 3,93 eV, identificată din maximum de absorbție de la 315 nm. La compararea valorii ΔE_{HL} teoretice cu cele practice se observă o deviere. Această deviere de energie apare în urma efectelor provocate de solvent, în care este dizolvat compusul și multitudinea de atomi în structură la calculare, de aceea valorile ΔE_{HL} sunt estimative.

Studiul difracției razelor X a demonstrat structura ligandului *dqpCH₃*. Analizând imaginea secțiunii transversale a structurii moleculare a ligandului din Figura 2.1, la prima vedere, inelele chinolinice și piridinice sunt aranjate spațial într-un plan. Atomii de C hibridizați sp^2 au un unghi de legătură de 120°, dar în structura noastră unghiul dintre C^2 chinolinic, N^1 și C^2 piridinic este de 114,3°. Parametrii celulelor structurii măsurate sunt: $a = 17,051 \text{ \AA}$, $b = 15,175 \text{ \AA}$, $c = 7,367 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102,05^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

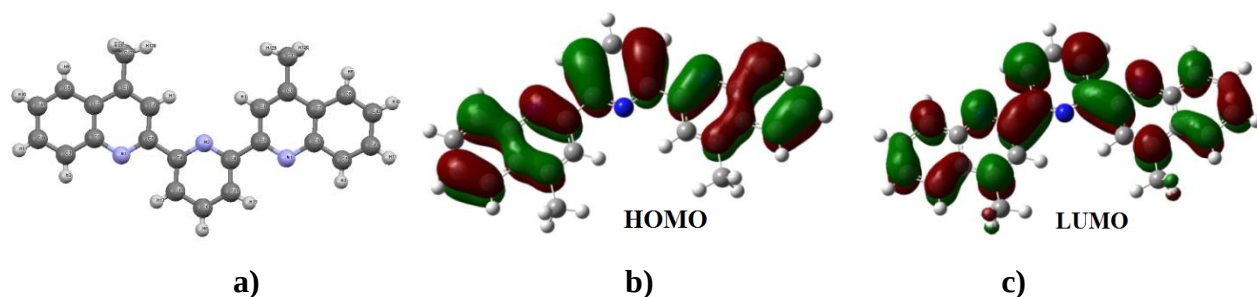


Fig. 2.1. Structura moleculară (a), repartizarea densității electronice pe OM (b, c) a ligandului *dqpCH₃*

Pentru obținerea structurilor chinolinice, care sunt dificil de obținut, s-a utilizat metoda Pfitzinger. În calitate de reactant, s-a folosit izatina hidrolizată cu soluție bazică apoasă în anioni o-aminoarilgloxilați, reacția cărora cu cetone duce la formarea structurilor acizilor 4-carboxichinolinici.

Spectrul UV-Vis a demonstrat că *dqpCOOH* dizolvat în DMF absoarbe radiația solară doar în domeniul UV având un coeficient de extincție $\varepsilon = 1,9626 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ la lungimea de undă de 315 nm (Tabelul 2.1). Repartizarea densității electronice pe OM a *dqpCOOH* este uniformă pe toată structura ligandului pentru HOMO și LUMO, fără unei concentrări a densității pe un anumit atom sau a unui grup de atomi. Valoarea ΔE_{HL} este de 3,918 eV, fiind produsă de absorbția radiației la lungimea de undă din domeniul UV de la 315 nm (3,93 eV) din spectrul practic.

Ligandul *dqpCOOEt* fiind dizolvat în etanol, a arătat o absorbție în regiunea UV la o lungime de undă de 259 nm și o bandă largă de absorbție la 323 nm. Diferența de energie a HOMO și LUMO este de 4,056 eV, făcând excepție de efectele solventului și numărul mare de atomi în structură, maximum de absorbție este în domeniul UV la 323 nm (3,83 eV) din spectrul practic. Distribuția densității electronice este uniformă pe inelele piridinice și chinolinice a ligandului pentru HOMO și LUMO, fără concentrarea densității pe un anumit atom sau grup de atomi (Figura 2.2).

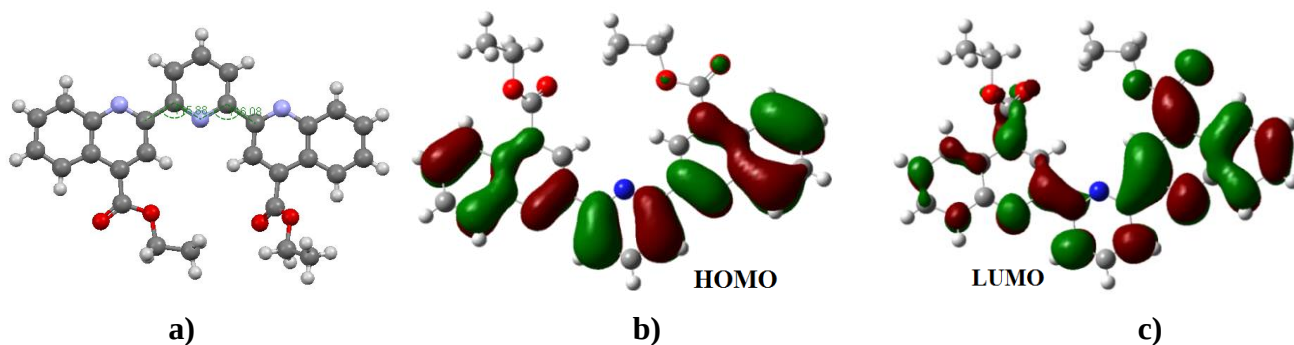


Fig. 2.2. Structura moleculară (a), repartizarea densității electronice pe OM (b, c) a ligandului *dqpCOOEt*

În structura ligandului *dqpCOOEt* observăm o abatere. Din rezultatele cristalografice cu raze X observăm că unghiurile dintre inelul piridinic și inelul chinolinic sunt diferite. Unul este de $115,88^\circ$ cu o distanță între atomi de $1,488 \text{ \AA}$ și altul de $116,08^\circ$ pentru al 2-lea inel chinolinic cu o distanță între atomi de $1,480 \text{ \AA}$. Parametrii celulei structurii sunt: $a = 3,8762(2) \text{ \AA}$, $b = 22,2931(10) \text{ \AA}$, $c = 26,3249(15) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

2.2. Compușii coordinativi ai Ru (II) cu liganzi tridentati

Obținerea complexului homoleptic *RuBiEt* într-o singură etapă, conform metodelor de complexare obișnuite, unde se adaugă sarea metalului și ligandul în raport de 1 : 2, nu a fost posibilă. Reacțiile de complexare a Ru(III) sunt sensibile la lumină, la prezența O_2 în amestecul reactant, la temperatură, la timpul de reacție. În procesul de complexare a *dqp*, la prima etapă persistă substituirea atomilor de clor din $[Ru(dqpCOOEt)]Cl_3$, apoi are loc complexarea cu cel de al doilea ligand (Figura 2.3).

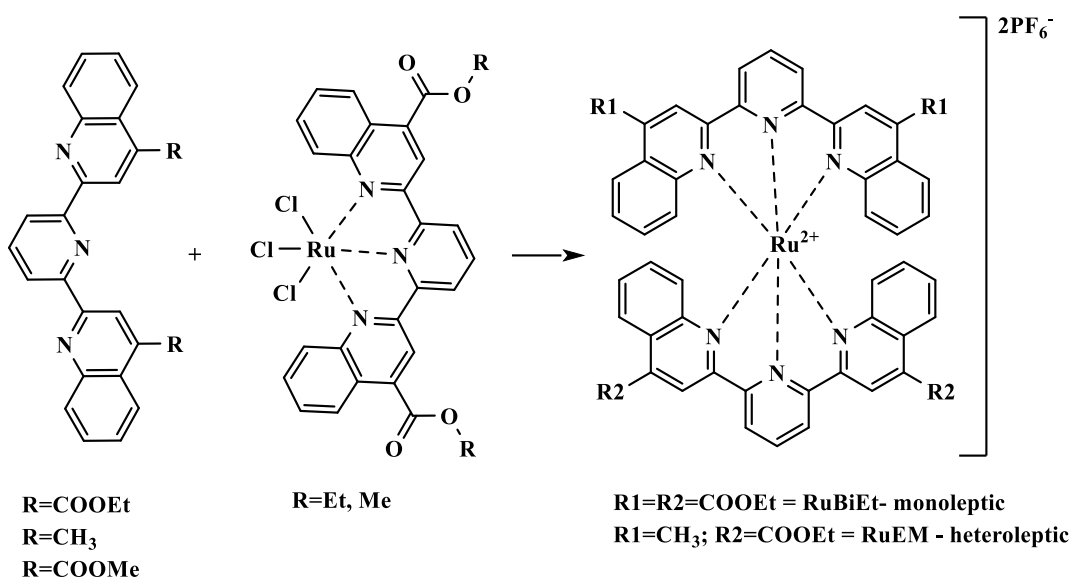


Fig. 2.3. Schema generală de sinteză a compușilor coordinativi tridentati al Ru(II)

Compusul *RuBiEt* dizolvat în acetonitril (CH_3CN) posedă 7 benzi de absorbție ce acoperă tot domeniul vizibil al spectrului, $\lambda = 240 \div 670 \text{ nm}$. Majoritatea benzilor de absorbție se suprapun. Spectrul de absorbție electronică a complexului în formă acidă, $[Ru(dqpCOOH)_2](\text{PF}_6)_2$, a fost măsurat în soluție de hidroxitetrautilamină (TBAOH) (0,1%) în CH_3OH . S-a utilizat soluția bazică

de TBAOH pentru a solubiliza ușor complexul acidulat. Compusul obținut posedă 8 maxime de absorbție ce acoperă domeniul spectrului cu $\lambda = 250 \div 680$ nm, reprezentat în Figura 2.4. Din spectrele compușilor *RuBiEt* și $[Ru(dqpCOOTBA)_2](PF_6)_2$ se observă mici deplasări spre domeniul UV, în schimb se intensifică absorbția, ca rezultat al influenței substituirii grupărilor de esterificare a grupei carboxilice cu TBA.

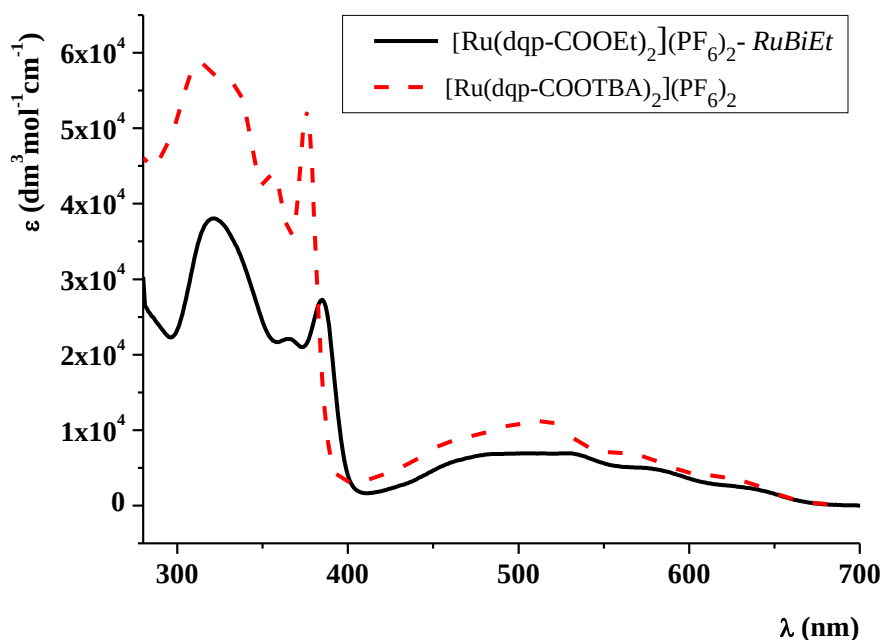


Fig. 2.4. Spectrul de absorbție electronică a complexului *RuBiEt*

Proprietățile redox ale complexului *RuBiEt* au fost măsurate în acetonitril uscat ce conținea 0,1 M tetrabutilamoniu tetrafluoroborat (TBATFB). În calitate de electrod de lucru a fost utilizat electrodul din sticlă carbonică, cu o rată a scanării de 50 mV s⁻¹. În timpul scanării spre potențialul pozitiv, în spectru a apărut o undă cvasi-reversibilă în regiunea potențialului de + 1,65 V, comparativ cu Ag/AgCl, ce pare a fi atribuită centrului metalic, în cazul nostru, la cuplul Ru(II)/Ru(III).

Scanarea începută spre regiunea potențialului negativ a demonstrat 5 unde reversibile a 5 e⁻ (Figura 2.5). Extinderea regiunii de scanare spre regiunea negativă nu a fost posibilă din cauza limitărilor proprietăților redox a solventului.

Dacă analizăm diferența dintre potențialele undelor înjumătățite ($E_{1/2}$), observăm că acestea sunt aproape similare (în jur de 220 mV), dar la ultimul cuplu apare o diferență mai mare (500 mV). Asemănarea celor 3 diferențe de energii ale undelor înjumătățite din regiunea - 0,5 mV ÷ - 1,2 mV este rezultatul liganzilor identici (homoleptici) din complexul *RuBiEt*. La adăugarea celui de al cincilea e⁻ ar trebui să fie la o specie care are în mod normal gradul de oxidare -2, dar diferența mare de energie finală totuși este rezultatul sancțiunii electrostatice [1].

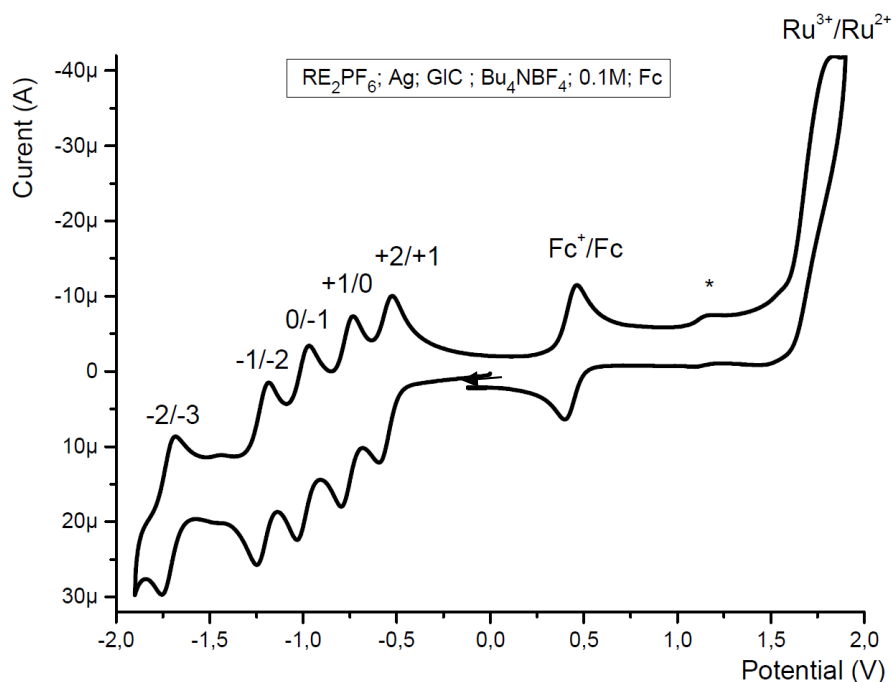


Fig. 2.5. Ciclovoltamograma a complexului RuBiEt

Obținerea hidrogenului și oxigenului electrochimic la electrozi are loc cu un suprapotențial, care depinde de natura fotoelectrozilor, componența soluției și condițiile fotoelectrolizei. Pentru a demonstra proprietățile catalitice, s-a utilizat o metodă modernă, dar mai puțin precisă, de determinare a 2 valori a frecvenței de cicluri ce se petrec la centrul metalic (TOF – eng. *turnover frequency*) [12] și suprapotențialul acestora. Metoda respectivă este valabilă doar pentru reacția catalitică de oxidare a apei, unde are loc transferul a 4 e^- . Ciclovoltametria a $4,8661 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $[\text{Ru}(\text{dqpCOOH})_2](\text{PF}_6)_2$ a fost efectuată în dimetilformamidă (DMF) uscată, fiind ca electrolit de lucru. La adăugarea Et_3N , sau a mediului bazic, se intensifică unda de oxidare a cuplului Ru(III)/Ru(II) din regiunea pozitivă față Fc^+/Fc^- la 1,0 V - 1,75 V. Forma undei este determinată de procesul limitat de difuzie, iar amplitudinea crește constant până la adăugarea a 50 echivalenți de Et_3N . Cea mai mare rată i_{cat}/i_p [11] (unde i_{cat} - curentul responsabil de unda catalitică și i_p - curentul probei fără bază) pentru $[\text{Ru}(\text{dqpCOOH})_2](\text{PF}_6)_2$ presupune frecvență ciclului catalitic (TOF) mai mare (2.1). Experimental, pentru $[\text{Ru}(\text{dqpCOOH})_2](\text{PF}_6)_2$ s-a determinat că TOF-ul procesului catalitic este de 74 s^{-1} și are un OP de 1,133 V.

Oxidarea unei molecule de apă pe suprafețele moleculelor de $\text{Ru}(\text{dqpCOOH})_2$ are loc cu un OP de 1,133 V, notat în formulă $E_{1/2}$ (2.2). Suprapotențialul pentru $[\text{Ru}(\text{dqpCOOH})_2](\text{PF}_6)_2$ este mai mare, comparativ cu catalizatorii tipici de oxidare a apei (600 – 900 mV). Deci, acest compus la utilizarea lui în calitate de catalizator, în procesul de electrocataliză omogenă a apei, necesită un potențial mai mare.

$$\frac{i_{\text{cat}}}{i_p} = 1,424 * \sqrt{\frac{k_{\text{cat}}}{v}} \quad (2.1)$$

$$E_{1/2} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \text{p}k_b + \varepsilon D - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{C(\text{OH}^-)}{C(\text{O}_2)} \quad (2.2)$$

Studiul difracției razelor X (DRX) a complexului *RuBiEt*, a confirmat veridicitatea structurii caracterizate cu spectroscopiile IR, RMN, UV-Vis, ciclovoltametria și spectroscopia de masă.

Distribuția densității electronice a HOMO este concentrată mai mult pe centrul metalic, iar distribuția densității electronice de pe LUMO este dispersată uniform pe ligand. Diferența de energie a HOMO și LUMO este de 3,00 eV, ceea ce generează un maxim de absorbție în domeniul UV la 413 nm, dar experimental observăm o absorbție intensă la 384 nm (3,23 eV) din spectrul practic. Coordonatele atomilor au fost preluate din rezultatele datelor cristalografice în urma DRX.

Din punct de vedere teoretic, în cazul geometriei moleculare octaedrice a Ru(II) unghiurile de legătură trebuie să fie de 90° și 180°. Dar în structura complexului *RuBiEt* planurile liganzilor sunt atașate de centrul metalic sub un unghi de 86,56° (Figura 2.6), cu o deviere de 3,44°. Această deviere, probabil, apare în urma efectelor de atragere a contra-anionului de către perechile de electroni liberi de pe centrul metalic. Parametrii celulei elementare a complexului *RuBiEt* sunt: $a = 13,385(3) \text{ \AA}$, $b = 14,343(3) \text{ \AA}$, $c = 16,350(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 109,325(3)^\circ$, $\beta = 99,284(3)^\circ$, $\gamma = 107,411(2)^\circ$, volumul celulei $2705,6(12) \text{ \AA}^3$.

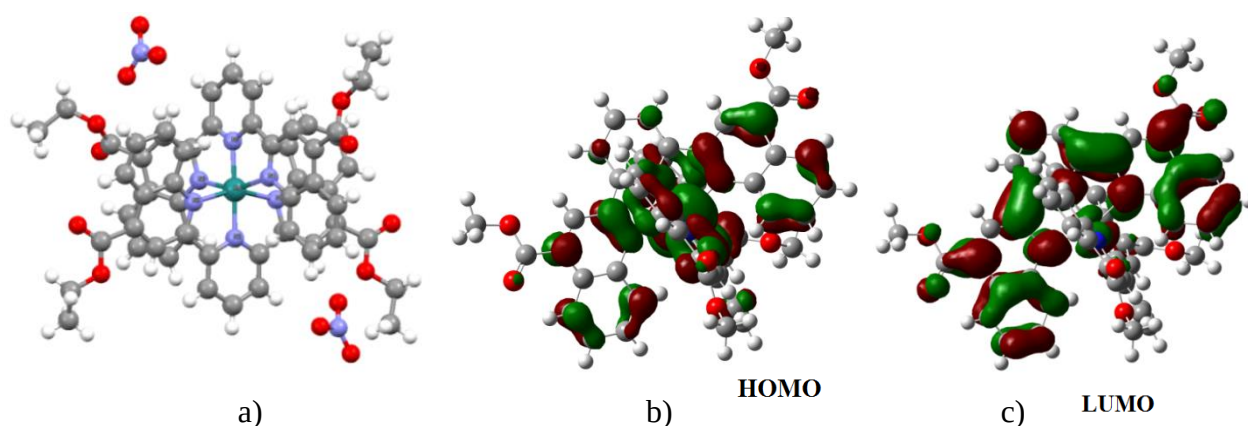


Fig. 2.6. Structura moleculară (a), repartizarea densității electronice pe OM (b, c) a complexului *RuBiEt*

Complexul *RuEtMe*, sau $[Ru(dqpCH_3)(dqpCOOEt)](PF_6)_2$, solubilizat în acetonitril (MeCN) posedă 5 benzi de absorbție ce acoperă tot domeniul vizibil spectrului, $\lambda = 240 \div 700 \text{ nm}$. Spectrul de absorbție electronică a complexului $[RuMe(dqpCOOTBA)](PF_6)_2$ a fost măsurat în soluție TBAOH (0,1%) în metanol. Complexul posedă 8 benzi de absorbție identificate ce acoperă domeniul spectrului cu $\lambda = 240 \div 700 \text{ nm}$, vezi Figura 2.7.

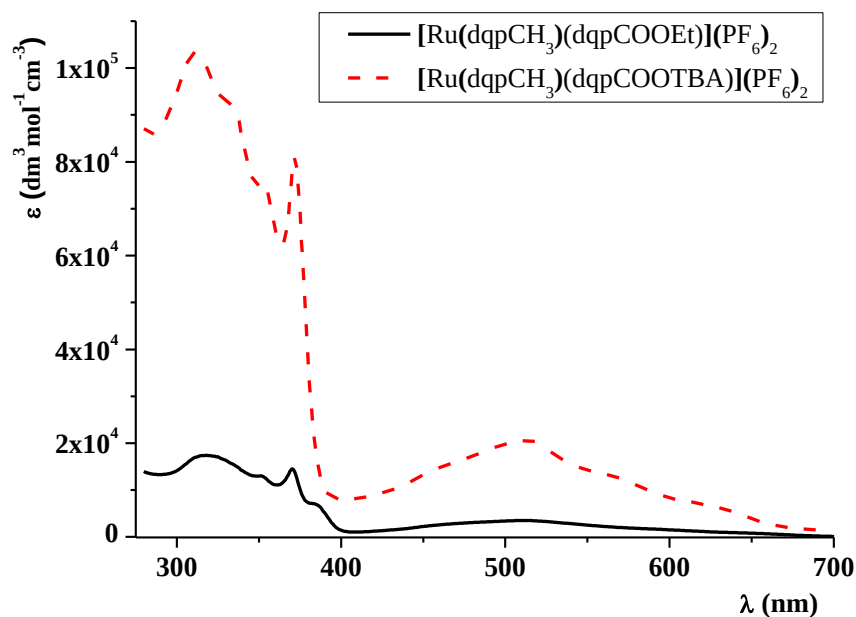


Fig. 2.7. Spectrul de absorbție electronică a complexului *RuEtMe*

Voltametria ciclică a *RuEtMe* a demonstrat proprietăți redox unice și nemaîntâlnite printre compușii coordinativi polipiridinici ai Ru(II) (Figura 2.8).

Complexul *RuEtMe* dizolvat în acetonitril (uscă) cu conținut de 0,1 M TBATFB, în rol de electrolit de bază, în calitate de electrod de lucru fiind sticlă carbonică, cu rata de scanare de 50 mV s⁻¹ indică 6 unde reversibile. În timpul scanării spre regiunea potențialului negativ a pus în evidență 5 unde reversibile a 5 electroni. Scanarea spre regiunea anodică indică o undă reversibilă la un potențial de + 1,71 V, comparativ cu Fc⁺ / Fc^{*}, ce poate fi

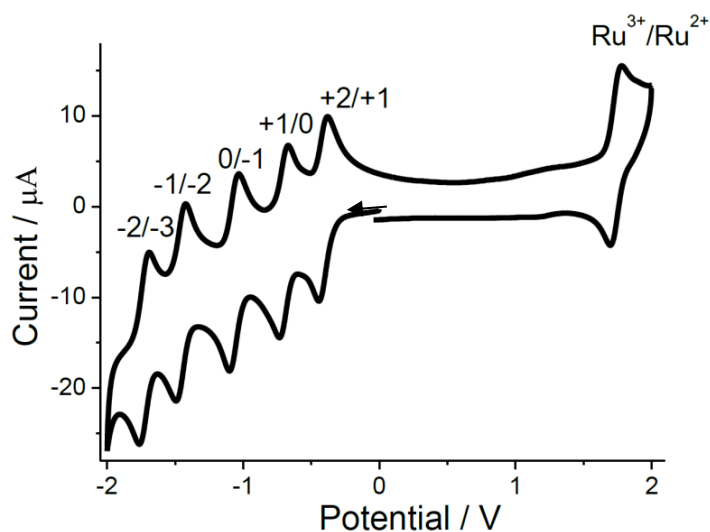


Fig. 2.8. Ciclovoltamograma a complexului *RuEtMe*

atribuită centrului metalic, în cazul nostru la ruteniu. Mărirea regiunii de scanare spre domeniul potențialului negativ (< -2,0 V) nu a fost posibil din cauza limitărilor electrochimice a solventului.

Dacă analizăm diferența potențialelor undelor înjumătățite ($E_{1/2}$) observăm o divergență dintre valori: 270 mV, 340 mV, 380 mV, 320 mV. Motivul acestui efect este diferența între liganzi și natura norului electronic pe ligand. La început poate părea că adăugarea celui de al cincilea electron, nu se confruntă la fel de mult cu sancțiunea electrostatică, în comparație cu complexul *RuBiEt*. Oricum, este clar că, adiția de electroni la *RuEtMe*, cel puțin până la patru electroni, devine progresiv mai dificilă. Reducerea finală este cu 130 mV mai mare la catod pentru *RuEtMe*, în comparație cu *RuBiEt*.

Câteva aspecte putem să remarcăm și anume: complexul care se oxidează mai ușor la centrul metalic, este *RuEtMe*, iar complexul care se reduce mai ușor la centrele de ligand este *RuBiEt*. Așadar, enigma principală ține de partea complexului căreia îi aparține al cincilea electron, ținând cont că după adăugarea a patru electroni, fiecare ligand ar putea forma un bianion. Cercetările electrochimice nu au dat posibilitatea de a caracteriza totalmente proprietățile redox ale complexelor. Totuși, vizualizarea OM calculată cu metodele DFT a permis identificarea locației acestui electron: a fost observată o concentrare a densității electronice pe inelul chinolinic al unui ligand din complex.

3. Coloranți cu liganzi bipiridinici, organici. Fotoelectrozii

Acest capitol a fost dedicat caracterizării liganzilor bipiridinici (*bpi*) și compușilor coordinativi cu Ru(II) și Cu(II) noi obținuți pentru studiul procesului de fotoliză a apei. S-au caracterizat coloranți organici noi obținuți și fotoelectrozii pe bază de TiO₂, Pt, Ni.

3.1. Compuși coordinativi ai Ru și Cu cu liganzi bidentati în calitate de sensibilizatori și complecși de oxido-reducere a apei

Complecșii bidentati precum 2,2-bipiridina (*bpi*) și 1,10-fenantrolina (*fen*) sunt unele din cele mai bune unități chelate în comparație cu speciile tridentate 2,2':6',2''-terpiridina(*tpi*). Ligandul tridentat rigid creează distorsiune în geometria ideal octaedrică [13]. La temperatura camerei, $[Ru(bpi)_3]^{2+}$ are o absorbție intensă în regiunea UV și vizibilă, observându-se o luminiscentă puternică cu timp lung de viață ($t \approx 1100$ ns) [14]. Familia compușilor complecși $[(4,4'-COOH)_2-bipi]_2RuX_2$ (*bipi* = 2,2'-bipiridil, X = Cl, Br, I, CN, SCN), în general, lucrează bine în aceste procese [15], dar grupul Gratzel a demonstrat că există posibilitatea de a eficientiza procesul de conversie a energiei solare în energie fotovoltaică prin modificarea grupărilor funcționale a liganzilor utilizați la complexare.

Meyer și echipa sa [16], au raportat primul complex de oxidare a apei (COA) *cis,cis*- $[Ru(bpi)_2(H_2O)]_2(\mu-O)^{4+}$ cu o frecvență a ciclului catalitic de 0,004 s⁻¹, fiind primul complex din noua familie de COA pe bază de ruteniu. Pe parcursul a trei decenii s-au dezvoltat COA cu eficiențe catalitice considerabile [17]. Până în prezent COA pe bază de Ru sunt cei mai investigați, din punct de vedere al structurii, al activității catalitice și al mecanismului. Pentru ca complecșii să posedă proprietăți donor puternice de e, liganzii trebuie să fie complexați cu centrul metalic prin grupări oxo și/sau carboxilice pentru a stabili valența superioară a metalului și pentru a diminua potențialele redox a COA.

L. Tong și echipa sa [18], au studiat proprietățile cinetice și catalitice a COA în dependență de natura ligandului atașat de metal și au observat o activitate catalitică mai însemnată la utilizarea liganzilor rigizi bidentati, mai concret acidul 2,9-dicarboxi-1,10-fenantrolinic, comparativ cu liganzii bipiridinici. În contextul acestei lucrări s-a elucidat COA pe bază de 1,10-fenantrolina. Acidul 2,9-dicarboxi-1,10-fenantrolinic s-a obținut în urma oxidării grupelor metil. În urma complexării cu clorura de ruteniu (III) s-au obținut 2 tipuri de compuși coordinativi (Figura 3.1). Dimerul *RuBiFen*

fiind un complex nou, au fost studiate proprietățile fizico-chimice și aplicabilitatea lui în procesele redox a apei.

Studiul absorbției *RuBiFen* a fost efectuat în CH₃OH. S-a observat o absorbție moleculară în regiunea UV cu o bandă îngustă, dar intensivă, la o lungime de undă de 284 nm cu un $\epsilon = 7,123 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ și o bandă de absorbție largă în domeniul vizibil la lungimea de undă de 506 nm cu $\epsilon = 1,74 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

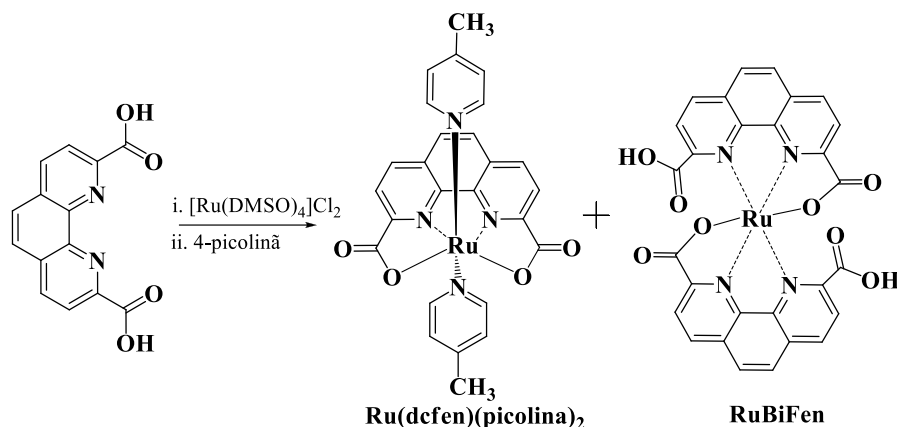


Fig. 3.1. Schema obținerii *Ru(dcfen)(picolina)*₂ și *RuBiFen*

Potențialele redox a *RuBiFen* au fost caracterizate prin voltametria ciclică. Experimentele au fost efectuate la o rată de scanare de 100 mV/s, în calitate de electrolit suport s-a folosit 0,1 M TBABF₄ în DMF uscată. În calitate de electrod de lucru s-a folosit sticla de carbon, în calitate de electrod de referință - Ag/AgCl și contra electrod - Pt. În timpul scanării spre regiunea potențialului negativ s-au identificat prezența a trei unde cvasi-reversibile în intervalul anodic 0 V ÷ +0,2 V și o undă semi reversibilă în intervalul catodic la -1,2 V. Potențialele redox cuprind domeniile de -1,2 V ÷ +1,2 V, avantajele acestora fiind de a iniția procesul de oxidare a apei.

Tabelul 3.1. Potențialele undelor înjumătățite redox pentru *RuBiFen*

Complex/Sarcină	$E_{1/2} / \text{V}$					
	+3/+2	+2/+1	+1/0	0/-1	-1/-2	Refer.
<i>RuBiFen</i>	1,1975	-0,0378	-0,3443	-0,8155	-1,184	Ag/AgCl

În urma măsurărilor experimentale, am obținut pentru *RuBiFen* valoarea frecvenței ciclului procesului catalitic la ionul metalic, fiind identificată de 469 s⁻¹ (formula 2.1). La adăugarea în electrolitul de lucru a *RuBiFen* cantități echimolare de Et₃N, se observă intensificarea unde de oxidare a cuplului Ru(III) / Ru(II) din regiunea pozitivă la +1,2 V ÷ +1,5 V față Fc⁺/Fc*. Forma unde este determinată de procesul limitat de difuzie și amplitudinea crește constant până la adăugarea a 50 echivalenți de Et₃N. Cea mai mare rată i_{cat}/i_p pentru *RuBiFen* presupune un TOF mai mare. Oxidarea unei molecule de apă are loc cu un suprapotențial de 982 mV pe suprafața moleculelor *RuBiFen* (formula 2.2). Deci, valoarea OP de 982 mV ne demonstrează faptul că mai este necesar un potențial adițional ce apare între molecula de apă și moleculele de COA *RuBiFen*, pentru generarea oxigenului gazos. Putem presupune că în această regiune energetică complexii obținuți favorizează formarea moleculei de oxigen în prezența COA.

Colorantul $[Ru(dcbpi)_2](NCS)_2$, bine-cunoscut ca N3 [19], a fost obținut și caracterizat conform rezultatelor anterioare din literatură. Scopul acestei sinteze a fost utilizarea ulterioară a acestui pigment, în calitate de etalon, la fotosensibilizarea TiO_2 .

Sinteza compusului complex bipiridinic al cuprului, $[BiCuBpi](H_2O)_2$, a început de la ligandul bipiridinic tetracarboxilic obținut asemenea metodei lui U. Dawid [20]. Prin oxidarea avansată a 2,9-dimetil-1,10-fenantrolinei se obțin cristale transparente de acid 3,3,6,6-tetracarboxilic-2,2-bipiridina cu un randament de 89%. Ligandul a fost complexat în condiții solvotermale în mediu slab acid cu sarea cuprului (II), unde s-au obținut cristale aciforme de complex. Structura complexului coordinativ al Cu a fost confirmată prin spectroscopia IR și DRX.

Analizând rezultatele difracției razelor X a complexului bis(bipiridinic) al Cu, se observă abateri de la unghiurile teoretic așteptate de 90° . Atomul de cupru formează legături ionice cu atomii de azot din ligandul bipiridinic sub un unghi de $79,77^\circ$, iar unghiul dintre atomii de oxigen și atomul de Cu este de $94,5^\circ$ (Figura 3.2), în ambele cazuri avem neregularități.

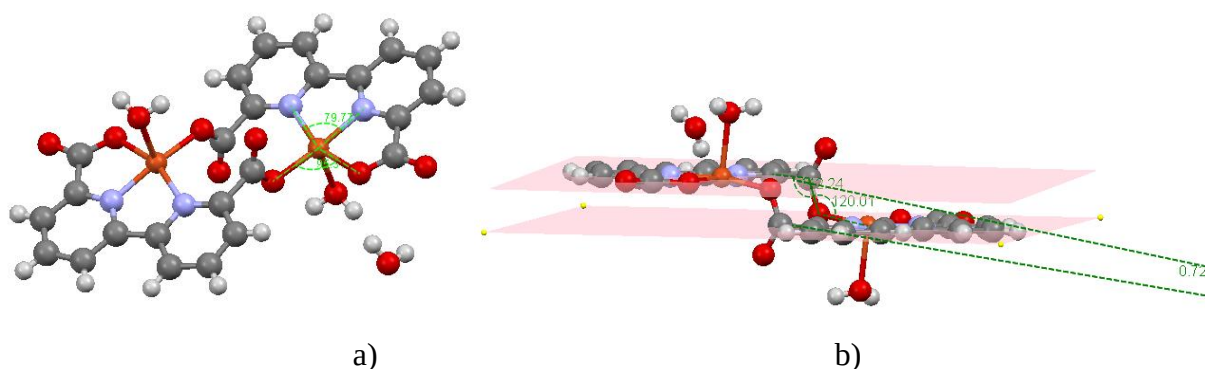


Fig. 3.2. Imaginea facială a structurii moleculare a complexului $[BiCuBpi](H_2O)_2$ (a), imaginea planară (b)

La prima vedere planurile liganzilor piridinici par a fi aranjați absolut paralel, dar în realitate au o deviere de la paralelism de $0,72^\circ$. Parametrii celulei complexului $[BiCuBpi](H_2O)_2$ sunt: $a = 6,9662(9) \text{ \AA}$, $b = 20,882(2) \text{ \AA}$, $c = 8,3956(16) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 95,656(13)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, volumul celulei $1215,3(3) \text{ \AA}^3$.

3.2. Coloranți organici cu rol de sensibilizatori

Un alt tip de fotosensibilizatori organici sunt substanțele din seria aminohalconelor. Compusul 4-((N,N-difenil)amino)benzaldehida a fost sintetizat cu rolul de compus inițial pentru sintezele ulterioare de obținere a unei serii de halcone cu absorbția radiației electromagnetice în regiunile UV și vizibil, a spectrului solar. Halcona *bifenhalc*-NCS, având ca părți componente ale structurii, grupări funcționale de ordinul 2, cu legături conjugate π , generează 4 maxime de absorbție ce acoperă domeniul spectrului în regiunea $\lambda = 240 \div 500 \text{ nm}$. Prezența undei de absorbție din regiunea 419 nm este rezultatul prezenței grupării caracteristice halconelor, $-C=C-CH-$. Diferența de energie teoretică dintre HOMO și LUMO este de $3,10 \text{ eV}$, experimental unda maximă de absorbție fiind la 419 nm , dovadă a rolului important a grupărilor funcționale de ordinul 2 în structură.

3.3. Obținerea și caracterizarea fotoelectrozilor

Prin metoda oxidării plăcii de titan în soluție de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ și $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_3\text{PO}_4$ se obține TiO_2 amorf. Morfologia suprafețelor de TiO_2 a fost studiată cu ajutorul microscopiei electronice SEM (Figura 3.3.a și b). Din imagini se observă obținerea suprafețelor nanoporoase cu diametre a porilor între 50 - 100 nm și microparticule cu dimensiunile particulelor de $\sim 1\mu\text{m}$ [21].

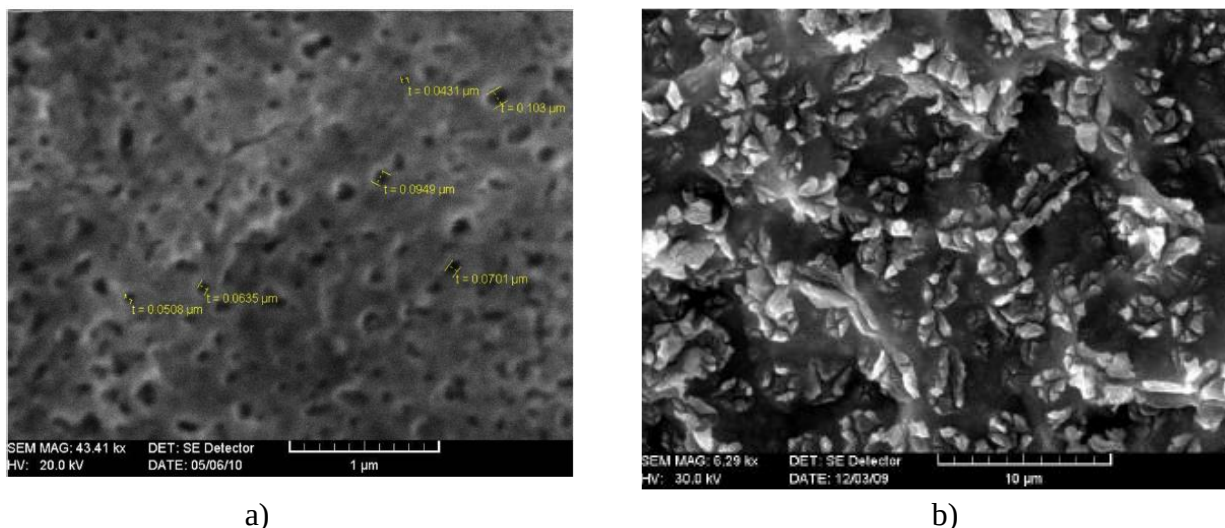


Fig. 3.3. Imaginea suprafeței de TiO_2 anatase obținut în electrolit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ (a), electrolit $\text{NH}_4\text{F} / \text{H}_3\text{PO}_4$ (b)

La sensibilizarea stratului de TiO_2 , electrozii cu suprafețe de semiconductor sunt imersați în soluția alcoolică (CH_3OH sau $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) de colorant (10^{-5} M) pentru 24 ore la întuneric. Analizând domeniile de absorbție a electrozilor preparați pentru testări se observă o absorbție intensivă în regiunea UV și vizibil, generată de straturilor de TiO_2 și o intensificare de absorbție la sensibilizare cu coloranții obținuți.

4. Mecanismele de fotoliză a apei

Până în prezent, există mai multe metode de obținere a hidrogenului din apă, ca de exemplu: electroliza, plazmoliza, magnetoliza, abordarea termică (directă, catalitică, magmaliza), cu folosirea luminii solare (descompunere cu sensibilizatori, fotocatalizatori, fotoelectroliza, fotoliza plazmo-indusă, utilizarea indirectă a hidrogenului prin fotoelectroliză: reducerea fotoelectrochimică a CO_2), biocataliza, radioliza ș.a.

4.1. Fotoliza apei în celulele fotoelectrochimice

Pentru descompunerea electrochimică a apei este necesară o diferență de potențial dintre electrozi mai mare de 1,23 V. Deci, dacă energia luminii este folosită eficient pentru sistemul FEC, atunci va fi posibilă descompunerea apei doar cu lumină. Pentru aceasta, au fost confecționate celule FEC bisectionale (Figura 4.1).

A fost măsurată diferența de potențial fotogenerată la iluminare cu mai multe surse de lumină, tipuri de electrozi și coloranți, rezultatele fiind raportate în tabelul 4.1. La iluminarea suprafeței de TiO_2 cu radiație UV (256 nm, 150 W) se obține o diferență de potențial maxim de 1,14 V ($\eta = 7,2\%$), dovadă faptului că apare un circuit de electroni dintre electrozi și este foarte aproape de 1,23 V necesar descompunerii moleculei de apă. Majoritatea echipelor de cercetare au raportat o diferență de potențial de 0,8 V fotovoltaic, iar pentru a descompune apa au utilizat un curent extern de cel puțin 0,5 V.

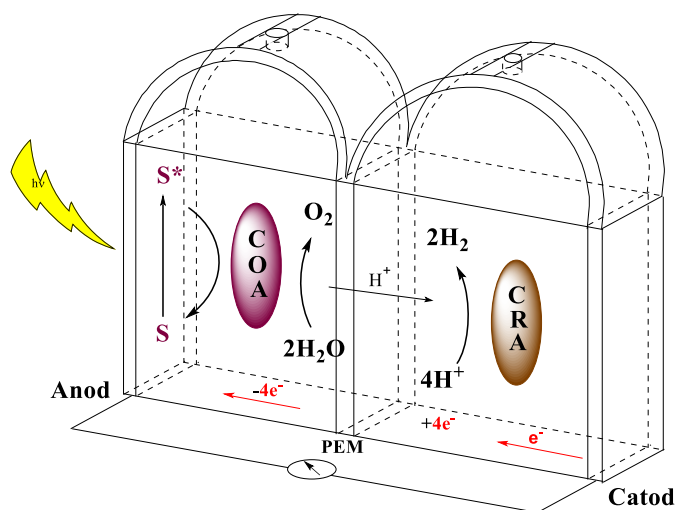


Fig. 4.1. Schema celulei FEC și mecanismul descompunerii a apei

Tabela 4.1. Rezultatele experimentale de măsurare a diferenței de potențial în celulele FEC

Fotoanod (tipul TiO_2)	Tipul electrolitului	Colorant	U, V	I, mA	A, cm^2	Ca- tod	η , %	h ν , 150 W
Oxidare	Na_2SO_4 (0,01M)	---	1,143	--	4,9	Pt	5,6	UV
Oxidare	H_2SO_4 (1,0M) NaOH (1M)	---	1,126	--	4,9	Pt	7,2	UV
Oxidare	Na_2SO_4 (0,01M)	N3	0,83	--	4,9		--	Soare
Oxidare	H_2SO_4 (1M) NaOH (1M)	N3	0,79	--	4,9		--	Soare
Pastă (Merch)	I_3^-/I^- (solv. EtOH)	N3	0,40	6,4	4	Pt	4,3	Vizibil haloge n
Pastă (dyesol)	I_3^-/I^- (solv. EtOH)	N3	0,36	5,2	4	Pt	3,1	
Pastă (dyesol)	I_3^-/I^- (solv. EtOH)	$\text{Ru}(\text{DQPCOOH})_2$	0,34	3,6	4	Pt	2	
Pastă (dyesol)	I_3^-/I^- (solv. etilen glicol)	N3	0,217	3,0	4	Pt	1,1	
Pastă (dyesol)	I_3^-/I^- (solv. etilen glicol)	Antocian	0,214	2,8	4	Pt	1	
Pastă (dyesol)	I_3^-/I^- (sol. EtOH)	N3	0,255	3,5	4	Ni	1,5	
Pastă (dyesol)	I_3^-/I^- (sol. EtOH)	N3	0,195	2,4	4	Grafit	0,8	

Cercetări privind procesele ce au loc în timpul creșterii diferenței de potențial până la obținerea curentului fotovoltaic maxim, sunt foarte puține. Presupusele procese generate de suprafețele semiconductoare de TiO_2 , provoacă oxidarea și degradarea aditivilor din sistem.

4.2. Formarea moleculei de hidrogen

Analizând mecanismul procesului natural de fotosinteză, la o etapă a procesului electronii trec pe moleculele de plastocianină (PC), fiind un centru redox ce conține Cu. Structura PC indică coordonarea cuprului cu geometrie tetraedric distorsionată de patru grupări de aminoacizi, cisteină, metionină și două resturi de histidine, PC având rolul de a transfera electronii de pe citocrom b_6f spre (FSI) [22].

Conceptul formării moleculei de H_2 în mecanismul fotolizei apei în prezența $[BiCuBpi](H_2O)_2$ presupune că procesul este inițiat de H^+ generați la fotoanod în urma descompunerii grupării OH^- și formarea moleculei de O_2 . Mediul slab acid format, provoacă etape de adsorbție a ionilor de hidrogen pe compusul coordinativ și formarea hidrogenului adsorbit pe metal, fiind considerate etapele inițiale a fotoreacției. Schema mecanismului de formare a moleculelor de H_2 , a fost ipotetic dedusă din rezultatele științifice din literatură și din rezultatele optimizării geometrice pentru fiecare combinație complexă în urma adărierii ionilor de hidroniu, atomilor de hidrogen, moleculelor de apă în structură (Figura 4.2).

Setul de programe Gaussian 03 permite calculul energiilor OM în diferite condiții, spectrelor de absorbție IR, UV-Vis și vizualizarea OM în format 3D. Rezultatele calculului și vizualizarea OM a identificat distribuția în spațiu a densității electronice pe structură formați de legăturile π . Studiind diverse structuri putem observa efectele prezenței grupărilor funcționale donoare și acceptoare de e^- , care provoacă schimbări însemnate în proprietățile fizico-chimice ale compuşilor studiați.

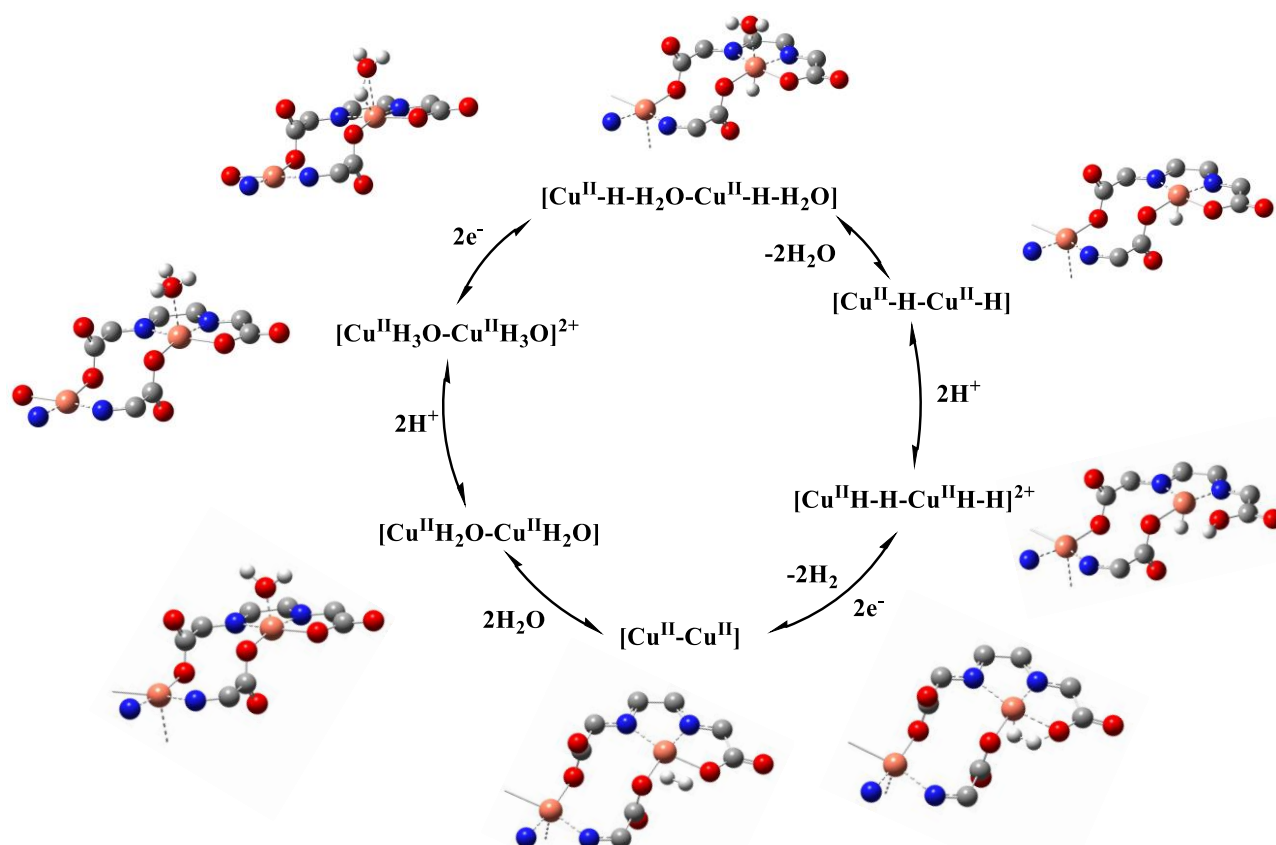


Fig. 4.2. Mecanismul formării moleculei de H_2 în prezența $[BiCuBpi](H_2O)_2$

S-a confirmat faptul că pentru procesul de reducere a moleculelor de apă și formare a două molecule de H_2 sunt necesari 4 moli de ioni de H^+ generați de moleculele complexelor de reducere a apei (CRA) și de 4 e^- generați de moleculele COA.

4.3. Formarea moleculei de oxigen

Etapele mecanismului de formare a combinațiilor complexe intermediare au fost deduse conform ipotezelor din literatură, pentru monocomplecșii de Ru(II) de oxidare apei [23] și ajustat conform proprietăților fizico-chimice ale complecșilor obținuți și caracterizați în lucrare (capitolul 2 și 3). În literatură [23] există mai multe metode de determinare a etapelor intermediare a mecanismului de evoluție a oxigenului, dar sunt foarte costisitoare, complexe, imprecise și necesită mult prea mult timp de cercetare pentru a ajunge la o ipoteză de mecanism.

În baza rezultatelor calculelor cuanto-chimice s-a elaborat o ipoteză a mecanismului de formare a moleculei de oxigen în prezența compușilor coordinativi ai Ru obținuți. Schema mecanismului de formare a moleculelor de O₂, a fost ipotetic dedusă din rezultatele științifice din literatură și din rezultatele optimizării geometrice cuanto-chimice pentru fiecare combinație complexă în urma adărierii ionilor de hidroxil, atomilor de oxigen, moleculelor de apă în structură ce participă direct la formarea O₂ din moleculele de apă. Analizând mecanismul propus (Figura 4.3), observăm că inițierea reacției se începe la fotoanod, atunci când fotonii rup electronii de pe BC ai colorantului și îi transferă pe BC al substratului de TiO₂, generând cationi ai coloranților sensibilizați.

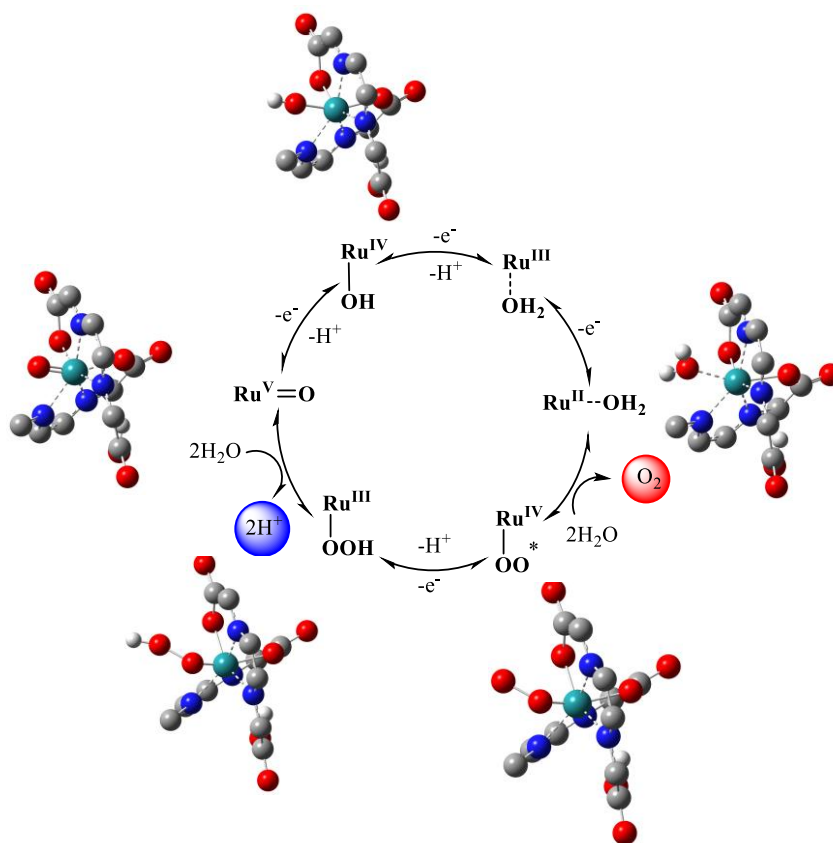


Fig. 4.3. Schema mecanismului de formare a moleculei de O₂ în prezența *RuBiFen*

Coloranții pe bază de Ru complexați cu liganzi heterociclici bidentați și tridentați posedă proprietățile potrivite cu un domeniu larg de absorbție a luminii și facilitează transferurile de sarcină pe BC cu energii mai mici ai aditivilor prezenți în electrolitul de lucru. Dacă acest proces nu are loc, compusul complex sensibilizat pe suprafața semiconductorului se oxidează totalmente până la oxidul

metalic, RuO₂. Apariția RuO₂ în electrolit poate induce ușor în eroare testările și experimentele, fiindcă însuși RuO₂ [24] posedă proprietăți de COA și participă direct în acest proces de oxidare a apei.

Analizând rezultatele calculelor cuanto-chimice și mecanismul, s-a observat că cea mai mică ΔE_{HL} a fi la $[Ru^V=O]^{3+}$. Deci, calculele teoretice confirmă faptul că acesta este cel mai puțin stabil complex intermediar, în cazul căruia putem prezice că posedă proprietăți de oxidant puternic la interacțiunea cu molecula apei. Ipotetic, acest compus intermediar are capacitate catalitică ce provoacă ruperea legăturilor H-OH. Dar, în acest ciclu apare și o combinație complexă intermediară cu grupare superoxid, care, ulterior, la descompunere, generează o moleculă de O₂.

4.4. Corelarea energiilor OM cu potențialele redox

Corelarea potențialelor redox cu energiile OM poate fi posibil atunci când OM sunt localizați pe centrii metalici și/sau pe ligand. Densitatea electronică a HOMO a complexelor ruteniului și cuprului studiați este centralizată pe metal, unde se observă o diferență mică (< 1 eV) între energiile orbitalelor, ceea ce demonstrează o comunicare electronică în sistemul conjugat dintre grupele funcționale.

Analizând rezultatele calculelor pentru complexii bichinolinopiridinici cu Ru(II), *RuBiEt* și *RuEtMe*, energiile HOMO sunt -10,56 eV și -10,42 eV corelează cu potențialele de oxidare la -0,5325 V și -0,4980 V (referință Ag/AgCl) (Tabelul 4.2). O dependență similară se observă și pentru OM inferior, HOMO-1, la care energiile sunt de -10,90 eV și de -10,73 eV, ce corelează liniar cu potențialele de oxidare -0,7365 V și de -0,8215 V. Astfel, energiile OM corelate cu potențialele redox au demonstrat relații liniar dependente cu valori pătratice mai mari de 80 pentru toți compușii coordinativi menționați în acest studiu.

La corelarea energiilor OM cu potențialele redox, se observă că prognozele coincid cu experimentul în limita erorii de 17% (Tabelul 4.2). Această corelare liniară poate servi ca baza estimării potențialelor redox ale combinațiilor complexe intermediare, ale celor cu un timp de viață foarte scurt, ce nu permite măsurarea experimentală.

Tabelul 4.2. Potențialele redox și energiilor OM

E	<i>RuBiEt</i>			<i>RuEM</i>			<i>RuBiFen</i>		
	redox (V)	OM (eV)	calc (V)	redox (V)	OM (eV)	calc (V)	redox (V)	OM (eV)	calc (V)
+3/+2	1,6525	-7,65	---	1,7115	-7,43	---	1,1975	-2,80	---
+2/+1	-0,5325	-10,56	-0,340	-0,4980	-10,42	-0,455	-0,0378	-4,71	-0,107
+1/0	-0,7365	-10,90	-0,851	-0,8215	-10,73	-0,915	-0,3443	-4,98	-0,372
0/-1	-0,9735	-11,00	-1,001	-1,2055	-10,83	-1,063	-0,8155	-5,15	-0,539
-1/-2	-1,1915	-11,25	-1,376	-1,544	-11,27	-1,716	-1,184	-5,99	-1,365
-2/-3	-1,6930	-11,37	-1,557	-1,8175	-11,28	-1,731	---	---	---
Ref.	Ag/AgCl	Vid		Ag/AgCl	Vid		Ag/AgCl	Vid	

Experimental, solventul din electrolit a permis măsurarea potențialelor redox ale complexelor numai în regiunea - 2,0 V ÷ + 2,0 V, pe când calculele teoretice ne-au arătat toate valorile de

deplasare a sarcinilor de pe orbitalii inferiori pe cei superiori și invers. Deci, utilizând metoda corelării nivelelor energetice determinate prin metodele DFT cu potențialele redox, devine posibilă prezicerea proprietăților redox ale moleculelor în afara regiunii redox limitate de electrolit.

Concluzii generale și recomandări

A fost studiat procesul de conversie fizico-chimică a energiei solare prin foto-descompunerea artificială a apei în contextul rezolvării problemelor fundamentale ale surselor regenerabile și protecției mediului ambiant. Acest studiu a generat o gamă de compuși coordinativi noi sintetizați, bazați pe liganzi piridinici bidentati și tridentati complexați cu ruteniu și cupru.

Proprietățile fotofizice, electrochimice a materialelor noi obținute și conceptualizarea mecanismului reacțiilor de fotoliză a apei permit folosirea acestora în celulele fotoelectrochimice (FEC) bisectionale noi confecționate, ceea ce corespunde scopului tezei propuse.

Concluziile enumerate mai jos se bazează pe rezultatele proprii ale autorului și se corelează cu obiectivele specifice a tezei. Studiul procesului de fotoliză a apei în prezența sensibilizatorilor, capcanelor de electroni, catalizatorilor, fotocatalizatorilor noi obținuți pe baza compușilor coordinativi ai cuprului și ruteniului pentru aplicațiile fotoelectrochimice oferă comprehensibilitate și un impuls suplimentar pentru dezvoltarea cercetărilor în domeniul conversie a energiei solare.

1. Au fost caracterizate sistemele moleculare noi sintetizate bazate pe liganzi piridinici bidentati și tridentati complexați cu Ru(II), Ru(III) și Cu(II) cu ajutorul spectroscopiilor IR, RMN, UV-Vis, difracției razelor X, spectrometriei de masă și metodelor de calcul DFT și au fost demonstrate absorbante intense în regiunile ultraviolet și vizibil ale spectrului solar cu coeficienți de extincție de ordinul $10^{4-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [capitolul 2 și 3].

2. Au fost demonstrate proprietățile de generare și de stocare a cinci electroni, proprietățile redox deosebite și originale, ale compușilor coordinativi bichinolinpiridinici ai Ru(II), prin aplicarea voltametriei ciclice. Calcularea frecvenței ciclului catalitic de oxidare a moleculelor de apă la centrul metalic pentru compușii coordinativi bichinolinpiridinici ai Ru(II) au indicat o valoare de 74 cicluri pe secundă și un suprapotențial de 1,133 V [capitolul 2, § 2.2].

3. Au fost demonstrate proprietăți de oxidare a apei la compusul coordinativ bi(2,9-dicarboxi-1,10-fenantrolinic) ai Ru(II) (RuBiFen), valoarea frecvenței ciclului de cataliză de 469 s^{-1} și suprapotențialul de oxidare de 982 mV [capitolul 3, § 3.1].

4. Au fost demonstrate absorbții intense ale radiației electromagnetice a coloranților organici noi sintetizați, la baza structurii fiind halcone, în regiunea UV la lungimi de undă de 231 nm ($\epsilon = 4,253 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) și 286 nm ($\epsilon = 4,712 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), iar în regiunea vizibilă la 419 nm ($\epsilon = 3,134 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [capitolul 3, § 3.2].

5. Au fost confecționate trei tipuri de celule fotoelectrochimice bisectionale (cu fotoelectrozi de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{colorant}$ și $\text{SnO}_2/\text{Pt}/\text{Ni}$) pentru conversia energiei solare în energie chimică și electrică,

cu randamente de la 0,8% ÷ 7,2%, cu o diferență maximă de potențial de 1,14 V (la iluminare cu radiație UV) și 0,83 V (la iluminare cu radiație solară) [capitolul 3, § 3.3 și capitolul 4, § 4.1] .

6. A fost conceptualizat mecanismului și etapele intermediare de formare a hidrogenului și oxigenului gazos din apă în prezența fotocatalizatorilor obținuți de *RuBiFen* și *[BiCuBpi](H₂O)₂* în bază proprietăților fizico-chimice demonstrate [capitolul 4, § 4.2 și 4.3].

7. Au fost identificate dependențe liniare în corelarea energiilor OM cu potențialele redox experimentale, ceea ce a demonstrat relația structură-proprietate a sistemelor moleculare obținute și avantajul aplicării metodelor DFT de calculare a nivelelor energetice ale OM pentru complexii *RuBiEt*, *RuEM*, *RuBiFen* și *[BiCuBpi](H₂O)₂* [capitolul 4, § 4.4].

Cele mai relevante rezultate ce scot în evidență valoarea semnificativă fundamentală și aplicativă, sunt rezumate mai jos, fiind obținute și caracterizate trei clase de compuși coordinativi noi.

1. Au fost demonstrate proprietăți sensibilizatoare pe semiconductorul de TiO₂ în absorbția radiației solare a complexilor ai ruteniului cu liganzi terpiridinici. Pentru prima dată au fost observate proprietăți de stocare a energiei “capcană de e⁻” la două serii de sisteme moleculare noi pe bază de 2,6-bis(chinolin-2-il)piridina complexată cu Ru(II). Proprietățile studiate a compusului complex *[Ru(dqpCOOH)₂](PF₆)₂* au demonstrat absorbții moleculare intense în regiunea UV și vizibilă a spectrului solar, proprietăți unice de acceptare și cedarea reversibilă a șase electroni în regiunea -1,7 ÷ +1,7 V, frecvență a ciclurilor de 74 s⁻¹ de oxidare a moleculele de apă pe centrul catalitic cu un suprapotențial de 1,133 V [capitolul 2, § 2.2].

2. A fost demonstrată aplicabilitatea complexilor noi obținuți cu proprietățile de sensibilizator, de oxidare a apei și de fotocatalizator ale complexilor ai ruteniului cu liganzi bipiridinici în celulele solare cu coloranți. Compusul complex *RuBiFen* nou obținut a manifestat proprietăți redox în regiunea -1,2 ÷ +1,2 V în procesul de oxidare a moleculelor de apă cu un suprapotențial de 0,982 V la frecvența ciclului catalitic de 469 s⁻¹ [capitolul 3, § 3.1].

Aceste rezultate prezintă valori semnificative și dovezi convingătoare de aplicabilitate a compușilor coordinativi ai ruteniului în sistemele fotoelectrochimice, comparativ cu compușii de evoluție a oxigenului, din FSII a procesului de fotosinteză *in vivo*, unde TOF este 100 – 400 s⁻¹.

3. Au fost utilizate metode eficiente de obținere a suprafețelor acoperite cu nanoparticule de semiconductor de TiO₂, care a demonstrat o fotoactivitate însemnată. Pentru prima dată s-a fotogenerat la iluminare cu UV o diferență de potențial de 1,14 V, fără aplicarea unui potențial adăugător, iar la iluminare cu radiație solară am avut o diferență de potențial de 0,83 V [capitolul 3, § 3.3].

4. Au fost confecționate și testate trei tipuri de celule fotoelectrochimice bisectionale pentru elucidarea proceselor fotoelectrochimice la descompunere a apei. În versiunea finală a celulei, în premieră, s-a folosit membrana de schimb protonic care a permis măsurarea diferenței de potențial

fotogenerat la iluminare și măsurarea separată a volumelor de gaze emise la anod și la catod [capitolul 4, § 4.1].

5. A fost elaborată o metoda nouă de previziune a proprietăților redox în baza calculelor teoretice a structurii electronice a compușilor obținuți, sau planificați [capitolul 4, § 4.4].

6. A fost conceptualizat mecanismul și etapele intermediare de formare a hidrogenului și oxigenului gazos din apă în prezența fotocatalizatorilor *RuBiFen* și *[BiCuBpi](H₂O)₂*. Metodele computaționale cuantice de investigare a structurii electronice, modelarea moleculară și determinarea densității totale a stării electronice și proiecția pe orbitali au facilitat obținerea conceptului [capitolul 4, § 4.2 și §4.3].

Aprobarea rezultatelor prezentate au constituit obiectul a două articole științifice publicate în reviste cu factor de impact: *European Journal of Inorganic Chemistry* (IF 2,942), *Chemistry Journal of Moldova* (UIF 0,54). La nivel național s-a publicat două articole științifice în reviste *Akados* și la nivel internațional un capitol în monografia *SpringerLink*.

Problema științifică soluționată constă în elucidarea sistemelor moleculare originale fotoactive pentru fotocataliza apei. Proprietățile demonstrate a sensibilizatorilor și fotocatalizatorilor noi obținuți pe baza cuprului și ruteniului, au permis elaborarea conceptului mecanismului de fotoliză a apei în celulele fotoelectrochimice bisectionale pentru aplicațiile de obținere a hidrogenului din apă.

Recomandări:

- Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor realizate sunt originale, pot fi utilizate pentru eficientizarea sistemelor moleculare fotocatalitice de obținere a hidrogenului și oxigenului din apă sau carbohidrați.

- Aplicațiile fotosensibilizatorilor care generează diferențe de potențial pot fi realizate în procesele de tratare a apelor naturale, apelor reziduale și/sau în elaborarea senzorilor de identificare și analiză a unor poluanți prezenți în apă.

- Metodele de sinteză a compușilor complecși, a coloranților și designul celulelor pot fi folosite în procesul de cercetare aprofundată, instruire a studenților, masteranzilor, doctoranzilor la disciplinele chimie fizice, organică, anorganică, ecologică, electrochimie și fotochimie.

BIBLIOGRAFIE

1. **MARIN, I.**, TURTA, C., BENNISTON, A. C. et al. Homoleptic and Heteroleptic Ruthenium(II) Complexes based on 2,6-bis(quinolin-2-yl)pyridine Ligands: Multiple Charged State Modules for Potential Density Memory Storage. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2015, Issue 5, pp. 786–793. ISSN 1099-0682.
2. ȘÎRBU, D., **MARIN, I.** Synthesis and IR, NMR characterisation of new p-(n,n-diphenylamino) chalcones. *Chemistry Journal of Moldova*. 2011, 6(1), p. 86-89. ISSN 2345-1688.
3. **MARIN, I.** Obținerea hidrogenului în celule solare pe bază de pigmenți. *Akadosmos*. 2009, 1(12), pp. 86-89. ISSN 1857-0461.
4. **MARIN, I.** Descompunerea fotocatalitică a apei ca sursă de energie regenerabilă. *Akadosmos*. 2017, nr. 3 (46), pp. 56-59. ISSN 1857-0461.
5. TURTA, C., DUCA, G., **MARIN, I.**, ȘÎRBU, D. Electrochemical Solar Cells Based on Pigments. Management of Water Quality in Moldova. Water Science and Technology Library. *SpringerLink*. Volume 69, 2014, pp. 35-59. ISBN 978-3-319-02708-1.
6. FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. vol. 238, 1972, pp. 37 – 38. ISSN 1476-4687.
7. DUONGHONG, D., SERPONE, N., Gratzel, M. Integrated Systems for Water Cleavage by Visible Light; Sensitization of Titanium Dioxide Particles by Surface Derivatization with Ruthenium Complexes. *Helvetica Chimica Acta*. 1984, 67, pp. 1012. ISSN 1522-2675.
8. NAZEERUDDIN, M. K., PECHY, P. Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *Journal of American Chemical Society*. 2001, 123, pp.1613–1624. ISSN 0002-7863.
9. ARGAZZI, R., IHA, N. Y. M. et.al. Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors. *Coordination Chemistry Reviews*. 2004, 248, pp. 1299. ISSN 0010-8545.
10. SAUVAGE, J., BALTANI, V. Ruthenium(II) and osmium(II) bis(terpyridine) complexes in covalently-linked multicomponent systems: synthesis, electrochemical behavior, absorption spectra. *Chemical Reviews*. 1994, 94, pp. 993-1019. ISSN 0009-2665.
11. SHOSHANNA, M. B., KAREN, I., MAYER, M. A soluble copper–bipyridine water-oxidation electrocatalyst. *Nature Chemistry*. 2012, 4, p. 498 – 502. ISSN 1755-4330.
12. NØRSKOV, J. K., ROSSMEISL, J. et.al. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004, 108, pp. 17886-17892. ISSN 1520-6106.
13. BALZANI, V., JURIS, A. et.al., Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes, *Chemistry Reviews*. 1996, 96, pp. 759. ISSN 0010-8545.
14. De ARMOND, M.K., CARLIN, M.C. Multiple state emission and related phenomena in transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 1981, 36, pp. 325. ISSN 0010-8545.
15. NAZEERUDDIN, M. K., KAY, A., GRATZEL, M. et al. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic Chemistry*. 2005, 44, pp. 6841-6851. ISSN 0020-1669.
16. GERSTEN, M., SAMUELS, G.J., MEYER, T.J. Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer. *Journal of American Chemical Society*. 1982, 104, pp. 4029-4030. ISSN 0002-7863.
17. XU, Y., FISCHER, A., DUAN, L. et al. Chemical and light-driven oxidation of water catalyzed by an efficient dinuclear ruthenium complex. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010, 49, pp. 8934-8937. ISSN 1521-3773.

18. TONG, L., DUAN, L., XU, Y. et al. Structural Modification of Mononuclear Ruthenium Complexes: A combined Experimental and theoretical Study on the kinetics of Ruthenium – Catalyzed Water Oxidation. *Anghewandte Chemie International Edition*. 2011, 50, pp. 445-449. ISSN 1521-3773.
19. NISSEN, H.U., GRÄTZEL, M. et al. Structure of nanocrystalline TiO₂ powders and precursor to their highly efficient photosensitizer. *Chemistry of Materials*. 1997, 9, pp. 431. ISSN 1520-5002.
20. DAWID, U., PRUCHNIK, F. P., STAROSTA, R. Structure and properties of 2,2'-bipyridine-3,3',6,6'-tetracarboxylic acid and its iron(II) and cobalt(II) complexes. *Dalton Transaction*. 2009, pp. 3350. ISSN 1477-9234.
21. **MARIN, I.**, SÎRBU, D. New method of obtaining and photocatalytic activity of nanoporous TiO₂ surfaces. 5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and Symposium Electrical Methods of Materials Treatment in memoriam of acad. Boris Lazarenko, 13-17 September 2010, Chisinau, Moldova Republic of, Book of Abstracts, pp. 202. ISBN 978-9975-66-190-4.
22. GUPTA, R. B. *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage. Use of Solar Energy to Produce Hydrogen*. CRC Press, Taylor&Francis Group, London, 2009, pp. 261. ISBN 978-1-4200-4575-8.
23. DUAN, L. *Artificial Water Splitting: Ruthenium Complexes for Water Oxidation*. Doctoral Thesis, Stockholm, 2011, pp. 70.
24. LEE, Y., SUNTIVICH, J. Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. Energy Conversion and Storage. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012, 3 (3), pp. 399 – 404. ISSN: 1948-7185.
25. **MARIN, I.**, ARSENE, I. Synthesis, characterisation and theoretical calculations of the ruthenium complex for photocatalytical water splitting. *The XVII-th International Conference “Physical Methods in coordination and Supramolecular Chemistry”*. 24 October 2012, Chisinau, Moldova Republic of, Book of Abstracts, pp. 142. ISBN 978-9975-62-327-8.
26. **MARIN, I.**, SÎRBU, D., POPUȘOI, A. et al. The synthesis of 4-N,N-diaryl(dyalkyl)amino-4'-isothiocyanatochalcone. *The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the ASM*. 26-28 May 2009, Chisinau, Moldova, Book of Abstracts, pp. 146. ISBN 978-9975-62-258-5.
27. **MARIN, I.**, SÎRBU, D. New method of obtaining and photocatalytic activity of nanoporous TiO₂ surfaces. 5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and Symposium Electrical Methods of Materials Treatment in memoriam of acad. Boris Lazarenko, 13-17 September 2010, Chisinau, Moldova Republic of, Book of Abstracts, p. 202. ISBN 978-9975-66-190-4.

PUBLICAȚIILE AUTORULUI LA TEMA TEZEI

Lucrări publicate în culegeri internaționale:

1. TURTA, C., DUCA, G., **MARIN, I.**, SÎRBU, D. Electrochemical Solar Cells Based on Pigments. Management of Water Quality in Moldova. Water Science and Technology Library. *SpringerLink*. Volume 69, 2014, pp. 35-59. ISBN 978-3-319-02708-1.
2. **MARIN, I.**, TURTA, C., BENNISTON, A. C. et al. Homoleptic and Heteroleptic Ruthenium(II) Complexes based on 2,6-bis(quinolin-2-yl)pyridine Ligands: Multiple Charged State Modules for Potential Density Memory Storage. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2015, Issue 5, pp. 786-793. ISSN 1099-0682. IF 2,942.

Articole științifice în reviste de profil recunoscute:

1. **MARIN, I.** Obținerea hidrogenului în celule solare pe bază de pigmenți. *Akados*. 2009, 1(12), pp. 86-89. ISSN 1857-0461.
2. SÎRBU, D., **MARIN, I.** Synthesis and IR, NMR characterisation of new p-(n,n-diphenylamino) chalcones. *Chemistry Journal of Moldova*. 2011, 6 (1), p. 86–89. UIF 0,135. ISSN 2345-1688.
3. **MARIN, I.** Descompunerea fotocatalitică a apei ca sursă de energie regenerabilă. *Akados*. 2017, nr. 3 (46), pp. 56-59. ISSN 1857-0461.

Comunicări la forumuri științifice naționale/ internaționale:

1. **MARIN, I.**, SÎRBU, D., POPUȘOI, A., et al. The synthesis of 4-N,N-diaryl(dyalkyl)amino-4'-isothiocyanatochalcone. *The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the ASM*, 26-28 May 2009, Chisinau, Moldova, Book of Abstracts, pp.146. ISBN 978-9975-62-258-5.
2. **MARIN, I.**, DUCA, G. Synthesis and characterisation of new ruthenium complex having a 2,6-bis(4-methylquinolin-2-yl)pyridine ligand used for photocatalytic water splitting. *The Vth International Conference-Symposium "Ecological Chemistry 2012"*, 2-3 March 2012, Chisinau, Moldova Republic of, Book of Abstracts, pp.25. ISBN 978-9975-71-097-8.
3. **MARIN, I.**, SÎRBU, D. New method of obtaining and photocatalytic activity of nanoporous TiO₂ surfaces. *5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and Symposium Electrical Methods of Materials Treatment in memoriam of acad. Boris Lazarenko*, 13-17 September 2010, Chisinau, Moldova Republic of, Book of Abstracts, pp. 202. ISBN 978-9975-66-190-4.
4. **MARIN, I.** New method of pyrrole acylation by microwave irradiation. *The international Conference of Young Researchers, IXth edition*. 11 November 2011, Chisinau, Moldova Republic of, Book of Abstracts, pp. 62. ISBN 978-9975-4224-7-5.
5. **MARIN, I.**, ARSENE, I. Synthesis, characterisation and theoretical calculations of the ruthenium complex for photocatalytic water splitting. *The XVIIth International Conference "Physical Methods in coordination and Supramolecular Chemistry"*. 24 October 2012, Chisinau, Moldova Republic of, Book of Abstracts, pp. 142. ISBN 978-9975-62-327-8.
6. **MARIN, I.** Synthesis and characterization of 2,6-bis(quinolin-2-yl)pyridine ligand for homoleptic Ru(II) complexation. *Recent Achievements in Organic and Supramolecular Chemistry*. 31 October– 2 November 2013, Iasi, Romania, Book of Abstracts, pp. 44. ISSN 2067-2446.
7. **MARIN, I.** Synthesis and oxidation characteristics of the ruthenium(II) complex for photocatalytic water splitting. *The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. 26-28 May 2014, Chisinau, Moldova Republic of, Book of Abstracts, pp. 89. ISBN 978-9975-62-371-1.
8. **MARIN, I.** Experiența Moldovei în obținerea hidrogenului și oportunitățile pe viitor în colaborare științifică și inovativă. *Comunicare în Plen la Conferința Internațională „ȘTIINȚA MODERNĂ ȘI ENERGIA”*. SME 2015, Ediția a XXXIV-a, 14-15 mai 2015, Cluj-Napoca, Romania. pp. 2.
9. **MARIN, I.** Șansele independenței energetice a Republicii Moldova, *Comunicare în Plen la Conferința Internațională „ȘTIINȚA MODERNĂ ȘI ENERGIA”*. SME 2016, Ediția a XXXV-a, 12 - 13 Mai 2016, Cluj-Napoca, Romania. pp. 2.

ADNOTARE

Marin Ion. *Studiul procesului de fotoliză a apei în prezența compușilor coordinativi ai cuprului și ruteniului.* Teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2020.

Structura tezei: introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 145 de titluri, 6 anexe, 142 pagini text de bază, 88 de figuri, 25 de tabele și 81 de ecuații. Rezultatele obținute sunt publicate în 14 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: fotoliză, apă, hidrogen, oxigen, fotoanod, bioxid de titan, ruteniu, cupru, electrochimie, celule fotoelectrochimice, DFT.

Domeniul de studiu: 144.01 – Chimie fizică.

Scopul: studierea procesului de fotoliză a apei în prezența sensibilizatorilor, capcanelor de electroni, catalizatorilor, fotocatalizatorilor noi obținuți pe baza compușilor coordinativi ai cuprului și ruteniului în aplicațiile fotoelectrochimice.

Obiective specifice: elucidarea proprietăților fotofizice, electrochimice și al potențialului aplicativ ale sistemelor moleculare noi sintetizate bazate pe liganzi piridinici bidentați și tridentați complexați cu ruteniu și cupru, și conceptualizarea mecanismului reacțiilor de fotoliză a apei pe suprafețe semiconductoare fotoactive de oxide de titan (IV) sensibilizate cu aditivii noi.

Noutatea și originalitatea științifică: examinarea fundamentală a procesului de fotoliză a apei în prezența aditivilor noi sintetizați prin metode fizico-chimice teoretice și experimentale moderne. Elaborarea sistemului fotovoltic și fotocatalitic, a contribuit la obținerea și caracterizarea mai multor clase de sisteme moleculare: 2 tipuri de capcane de electroni în baza liganzilor chinolinpiridinici complexați cu Ru(II) și Ru(III); 3 coloranți halconici noi; 1 compus complex de oxidare a apei; 1 compus complex de reducere a apei și alți 13 derivați și intermediari noi cu grupe funcționale donoare și acceptoare.

Rezultatele științifice obținute: sistemele moleculare originale fotoactive cu rol de sensibilizatori și fotocatalizatori pe baza cuprului și ruteniului obținute și proprietățile fotoactive demonstrate au contribuit la elaborarea conceptului mecanismului de fotoliză a apei în celulele fotoelectrochimice bisectionale pentru aplicațiile de obținere a hidrogenului din apă.

Semnificația teoretică: rezultatele obținute oferă o cunoaștere mai aprofundată a metodelor de sinteză, de purificare și de caracterizare a aditivilor prin metode fizico-chimice moderne (spectroscopiile IR, de masă, absorbția UV-Vis, RMN, difracția razelor X, voltametria ciclică și modelarea moleculară DFT) fapt care permite elaborarea și sinteza unor componente mai eficiente pentru procesul de fotoliză a apei.

Valoarea aplicativă a lucrării: suprafețele de semiconductor sensibilizați cu compuși coordinativi cu liganzi piridinici bidentați și tridentați demonstrează o fotoactivitate semnificativă, oferind rezultate valoroase ($\eta = 7,2\%$, $\Delta E_{\max} = 1,14 \text{ V}$) în conversia energiei solare în curent fotovoltic și energie chimică.

Implementarea rezultatelor științifice: rezultatele obținute sugerează utilizarea cromoforilor și fotocatalizatorilor noi obținuți în celulele fotoelectrochimice de fotoliză a apei.

ANNOTATION

Marin Ion. *Study of the water photolysis process in the presence of complex compounds of copper and ruthenium*, PhD thesis in chemical sciences, Chişinău, 2020.

Thesis structure: (introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 145 titles, 6 annexes, 142 pages of basic text, 88 figures, 25 tables and 81 equations). The results are published in 14 scientific papers.

Keywords: photolysis, water, hydrogen, oxygen, photo-anode, titanium dioxide, ruthenium, copper, electrochemistry, photo-electrochemical cells, DFT.

The field of study: 144.01 – Physical Chemistry.

The aim of scientific work: study of the water photolysis process in the presence of newly obtained sensitizers, electron traps, catalysts, photocatalysts based on coordinative compounds of copper and ruthenium in elaborated photoelectrochemical applications.

Specific objectives: elucidation of the photophysical, electrochemical properties and application potential of newly synthesized molecular systems based on bidentate and tridentate pyridine ligands complexed with ruthenium and copper, and conceptualization of the mechanism of water photolysis reactions on semiconductor photovoltaic surfaces.

Scientific originality and novelty: Fundamental examination of the water photolysis processes in the presence of new synthesized additives. The elaboration of the model photocatalytic system promoted the obtaining and characterisation of several classes of new molecular systems: 2 types of electron traps based on Ru(II) and Ru(III) complexed with biquinolinopyridine ligands; 3 new chalconic dyes; 1 water oxidation compound; 1 water reduction compound and other 13 derivatives and novel intermediates with donor and acceptor functional groups.

Scientific results obtained: newly obtained original photoactive molecular systems as sensitizers and photocatalysts based on copper and ruthenium, as well as the proven photoactive properties contributed to developing the mechanism concept of water photolysis in bisectonal photoelectrochemical cells for the applications of hydrogen obtaining from water.

Theoretical significance: consists in more in-depth knowledge on the additives synthesis, purification and characterization methods by modern physicochemical methods (IR, mass spectroscopy, UV-Vis spectrometry, NMR, X-ray diffraction, cyclic voltammetry and DFT molecular modelling) which allows the development and synthesis of more efficient components for water photolysis.

Applicative value: sensitized semiconducting surfaces covered with the coordinative compounds with bidentate and tridentate pyridine ligands demonstrate the significant photo-activity in water decomposition, providing valuable results ($\eta = 7.2\%$, $\Delta E_{\max} = 1.14$ V) in solar energy conversion into the photovoltaic current and chemical energy.

Implementation of scientific results: The results obtained suggest the possibility of using the newly obtained chromophores and photocatalysts in photoelectrochemical cells for water photolysis.

АННОТАЦИЯ

Марин Ион. *Исследование процесса фотолиза воды в присутствии координационных соединений меди и рутения.* Докторская диссертация по химии, Кишинёв, 2020.

Структура диссертации: введение, четыре главы, общие выводы и рекомендации, библиография из 145 наименований, 142 страниц основного текста, 6 приложений, 88 рисунков, 25 таблиц и 81 уравнение. Результаты опубликованы в 14 научных работах.

Ключевые слова: фотолиз, вода, водород, кислород, фотоанод, диоксид титана, рутений, медь, электрохимия, фотоэлектрохимические ячейки, ТФП.

Область исследования: 144.01 – Физическая химия.

Цель работы: исследование процесса фотолиза воды в присутствии полученных новых сенсibilизаторов, электронных ловушек, катализаторов, фотокатализаторов на основе координационных соединений меди и рутения для разработанных фотоэлектрохимических ячеек.

Задачи исследования: изучение фотофизических, электрохимических свойств и потенциала применения синтезированных новых молекулярных систем на основе бидентатных и тридентатных комплексов рутения и меди, а также концептуализация механизма реакций фотолиза воды на фотоактивных поверхностях полупроводников окиси титана (IV), сенсibilизированных полученными новыми аддитивами.

Научная новизна и оригинальность: фундаментальный анализ процесса фотолиза воды в присутствии синтезированных новых добавок. Разработка фотоэлектрических и фотокаталитических систем способствовала получению и характеристике нескольких классов молекулярных систем: 2 типа электронных ловушек на основе Ru(II) и Ru(III), связанных в комплекс с хинолинопиридиновыми лигандами; 3 новых красителя на основе халькона; 1 комплексное соединение для окисления воды; 1 комплекс для восстановления воды и еще 13 других производных и новых промежуточных соединений с донорными и акцепторными функциональными группами.

Полученные научные результаты: полученные и изученные оригинальные фотоактивные молекулярные системы, сенсibilизаторы и фотокатализаторы на основе рутения и меди, а также продемонстрированные фотоактивные свойства способствовали разработке концепции механизма фотолиза воды в бисекционных фотоэлектрохимических ячейках для практического получения водорода из воды.

Теоретическое значение: полученные результаты обеспечивают более глубокое знание методов синтеза, очистки и характеристики аддитивов современными физико-химическими методами (ИК, масс-спектрометрия, УФ-спектроскопия, ЯМР, рентгеновская дифракция, циклическая вольтамперометрия и молекулярное моделирование ТФП), что позволяет разрабатывать и синтезировать более эффективные компоненты для процесса фотолиза воды.

Практическая значимость работы: Сенсibilизированные поверхности полупроводников окиси титана (IV) с координационными соединениями с бидентатными и тридентатными пиридиновыми лигандами демонстрируют значительную фотоактивность при разложении воды, обеспечивая ценные результаты ($\eta = 7,2\%$, $E_{\text{max}} = 1,14 \text{ В}$) в преобразовании солнечной энергии в фотоэлектрический ток и химическую энергию.

Использование результатов исследования: Полученные результаты показывают возможность использования новых полученных хромофоров и фотокатализаторов в фотоэлектрохимических ячейках для электролиза воды.

ION MARIN

**STUDIUL PROCESULUI DE FOTOLIZĂ A APEI ÎN PREZENȚA
COMPUȘILOR COORDINATIVI AI CUPRULUI ȘI RUTENIULUI**

144.01 - CHIMIE FIZICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 02.07.2020
Hârtie offset.
Coli de tipar: 1,9

Formatul hârtiei 60x84 1/16
Tipar offset. Tiraj
Comanda Nr.

Chișinău, 2020