

INSTITUTUL DE CHIMIE

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 541.145(043.2)

Ion MARIN

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

144.01 - CHIMIE FIZICA

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific: _____

Gheorghe Duca,
Doctor habilitat în științe chimice,
profesor, academician.

Autor: _____

Ion Marin

Chișinău, 2020

© Ion Marin, 2020

Cuprins

Introducere.....	14
1. Procesul de fotoliză a apei în contextul cercetărilor actuale	22
1.1. Hidrogenul, scurt istoric.....	22
1.2. Concepte teoretice în fotochimie. Procesul de absorbție a luminii și fotosinteza	23
1.3. Celulele solare pentru conversia luminii solare în energie electrică sau chimică	28
1.3.1. Celulele fotoelectrochimice pentru fotoliza apei	29
1.3.2. Fotoanodul pe baza bioxidului de titan.....	36
1.3.3. Catodul pe baza metalelor nobile	38
1.4. Coloranții piridinici cu liganzi bidentați și tridentați.....	41
1.5. Coloranții naturali	46
1.6. Concluzii la capitolul 1	46
2. Coloranți cu liganzi terpiridinici.....	48
2.1. Liganzi bichinolinpiridinici	48
2.1.1. Ligandul 2,6-bis(4-metilchinolin-2-il)piridina ($dqpCH_3$).....	48
2.1.2. Ligandul acidul 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinic	52
2.1.3. Liganzii esterici 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinat.....	54
2.2. Compuși coordinativi ai ruteniului (II) cu liganzi tridentați.....	57
2.2.1. Compuși coordinativi homoleptici ai Ru(II)	59
2.2.2. Compuși coordinativi heteroleptici ai Ru(II)	67
2.3. Concluzii la capitolul 2	73
3. Coloranți cu liganzi bipiridinici, organici. Fotoelectrozii	74
3.1. Compuși coordinativi ai ruteniului (II) și cuprului (II) cu liganzi bidentați în calitate de sensibilizatori și complecși de oxido-reducere a apei.....	74
3.1.1. Compuși coordinativi ai Ru(II) în calitate de complecși de oxidare a apei	74
3.1.2. Compuși coordinativi ai Ru(II) în calitate de sensibilizatori etalon.....	79
3.1.3. Complexul coordinativ al Cu(II) în calitate de complex de reducere a apei	80
3.2. Coloranți organici în calitate de sensibilizatori	83
3.3. Obținerea și caracterizarea fotoelectrozilor	90
3.3.1. Bioxidul de titan	90
3.3.2. Sorbția coloranților pe suprafețele de TiO_2	93
3.3.3. Platinarea și nichelarea electrozilor.....	94
3.4. Concluzii la capitolul 3.....	96
4. Mecanismele de fotoliza a apei	98

4.1. Fotoliza apei în celulele fotoelectrochimice	98
4.2. Formarea moleculei de hidrogen	103
4.2.1. Barierele de formare a moleculei de hidrogen	108
4.3. Formarea moleculei de oxigen.....	109
4.3.1. Barierele formării moleculei de oxigen	115
4.4. Corelarea energiilor orbitalilor moleculari cu potențialele redox.....	119
Concluzii generale și recomandări	127
Bibliografie.....	130
Anexa 1. Spectrele de absorbție, distribuția densității electronilor pe N3 și graficul activității fotocatalitice al TiO ₂ cu Ag, Au și Pt.	143
Anexa 2. Datele cristalografice, spectre UV-Vis și COSY-45 RMN pentru compușii piridinici tridentati.....	145
Anexa 3. Datele cristalografice, spectre UV-Vis, COSY-45 RMN și diagrame pentru complexii piridinici bidentati	154
Anexa 4. Diagrame energetice a orbitalilor moleculari.....	161
Anexa 6. Rezultatele experimentale și de calcul ale TOF și OP pentru <i>RubiFen</i>	172
Declarația privind asumarea răspunderii	172
CV-ul autorului	173

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 ($\eta = 7,2\%$, $\Delta E_{\max} = 1,14$ 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, Chisinau, 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 new obtained sensitizers, electron traps, catalysts, photocatalysts based on coordinative compounds of copper and ruthenium in new 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 modelled photocatalytic system challenge 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.

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

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

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

Implementation of scientific results: The obtained results suggest the possibility of using the new 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 TiO_2 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.

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1. Lista componentelor și a randamentelor obținute la fotoliza apei.	33
Tabelul 1.2. Coeficienții de absorbție, eficacitatea și substituenții R_i ai coloranților	46
Tabelul 1.3. Proprietățile fotoelectrochimice ale complexilor $[Ru(tpi)_2]^{2+}$	47
Tabelul 2.5. Lista lungimilor de undă și a coeficienților de extincție	63
Tabelul 2.6. Potențialele undelor înjumătățite	66
Tabelul 2.7. Coeficienții de extincție ai <i>RuEtMe</i> și $[Ru(dqpCH_3)(dqpCOOTBA)](PF_6)_2$	71
Tabelul 2.8. Lista potențialelor undelor înjumătățite ale <i>RuEtMe</i>	73
Tabelul 3.1. Potențialele undelor înjumătățite redox pentru <i>RuBiFen</i>	80
Tabelul 3.2. Datele spectrale de absorbție ale <i>bifenhalc-NCS</i>	89
Tabelul 3.3. Cantitatea de substanță a coloranților sorbiți pe TiO_2	94
Tabelul 4.1. Descifrarea componentelor celulei FEC	103
Tabelul 4.2. Rezultatele experimentale de măsurare a diferenței de potențial în celulele FEC.	105
Tabelul 4.3. Energiile totale și energia zonelor interzise ale intermediarilor $[BiCuBpi]2H_2O$	111
Tabelul 4.4. Energia totală (E_{tot}) și E_{BG} ale complexilor intermediari <i>RuBiFen</i>	116
Tabelul 4.5. Constanta b și coeficienții de regresie a	123
Tabelul 4.6. Energiile redox și OM	125

LISTA FIGURILOR

Figura 1.1. Mecanismul fizic al producerii transferului de electroni	25
Figura 1.2. Nivele energetice ale orbitalilor moleculari	26
Figura 1.3. Schema mecanismului de transfer de sarcină într-o moleculă de complex	27
Figura 1.4. Imaginea structurii fotosistemului 2 al enzimei de descompunere a apei în procesul de fotosinteză	28
Figura 1.5. Mecanismul formării oxigenului din apă cu ajutorul COA în FS2	28
Figura 1.6. Reprezentarea schematică a celulelor solare pe bază de coloranți, celula Grätzel . .	30
Figura 1.7. Schema celulei FEC monosecționale de descompunere a apei	31
Figura 1.8. Aranjarea geometrică a fotocelulei electrochimice	32
Figura 1.9. Schema fotocelulei electrochimice.	32
Figura 1.10. Relațiile dintre potențialul redox al apei și E_{BG} a diferitor semiconductori	37
Figura 1.11. Structura unei celule de TiO_2	38
Figura 1.12. Mecanismul de formare a moleculei de H_2	41
Figura 1.13. Formarea moleculei de hydrogen	42
Figura 1.14. Diagrama generală a OM ai unui complex octaedric	43
Figura 1.15. Structura schematic a compușilor coordinativi cu liganzi bidentati și tridentate . .	44
Figura 2.1. Schema de sinteză a 2,6-di(4-metilchinolin-2-il)piridinei	51
Figura 2.2. Repartizarea densității electronice pe OM ai $dqpCH_3$	52
Figura 2.3. Densitatea electronică creată pentru ligandul $dqpCH_3$,	52
Figura 2.4. Reprezentarea structurii moleculare a ligandului $dqpCH_3$	53
Figura 2.5. Schema sintezei sării 2,6-Bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinului de sodium	54
Figura 2.6. Repartizarea densității electronice pe OM ai $dqpCOOH$	54
Figura 2.7. Sinteza esterului etilic al acidului 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinic	56
Figura 2.8. Spectrele de absorbție UV-Vis ale liganzilor $dqpCH_3$ și $dqpCOOEt$	57
Figura 2.9. Repartizarea densității electronice pe OM ai $dqpCOOEt$	56
Figura 2.10. Densitatea electronică creată pentru ligandul $dqpCOOMe$	57
Figura 2.11. Reprezentarea structurii moleculare a ligandului $dqpCOOEt$	58
Figura 2.12. Sinteza complexului acidulat $[Ru(dqpCOOH)Cl_3]$	60
Figura 2.13. Structura electronică a complexului $[Ru(dqpCOOH)Cl_3]$	60
Figura 2.14. Schema de sinteză a $RuBiEt$	62
Figura 2.15. Spectrul de absorbție electronică al $RuBiEt$	63
Figura 2.16. Repartizarea densității electronice pe OM ai $RuBiEt$	64
Figura 2.17. Spectrele de absorbție tranzitorii pentru $RuBiEt$	65

Figura 2.18. Ciclovoltamograma complexului <i>RuBiEt</i>	66
Figura 2.19. Reprezentarea structurii moleculare DRX a complexului <i>RuBiEt</i>	68
Figura 2.20. Schema sintezei <i>RuEtMe</i>	70
Figura 2.21. Spectrul H1-H1-COSY-45 al esterului <i>RuEtMe</i> în CD ₃ CN.	70
Figura 2.22. Spectrul de absorbție moleculară a <i>[Ru(dqpCH₃)(dqpCOOEt)](PF₆)₂</i> și <i>[Ru(dqpCH₃)(dqpCOOTBA)](PF₆)₂</i>	72
Figura 2.23. Repartizarea densității electronice pe OM ai <i>RuEtMe</i>	72
Figura 2.24. Ciclovoltamograma complexului <i>RuEtMe</i>	73
Figura 2.25. Spectrul COSY-45 al esterului <i>RuEtMe</i> în CDCl ₃	75
Figura 3.1. Schema obținerii <i>Ru(dcfen)(picolina)₂</i> și <i>RuBiFen</i>	78
Figura 3.2. Spectrul UV-Vis al <i>RuBiFen</i> în CH ₃ OH.	79
Figura 3.3. Structura electronică a complexului <i>RuBiFen</i>	79
Figura 3.4. Voltamograma ciclică a <i>RuBiFen</i>	80
Figura 3.5. Schema sintezei 4,4'-dicarboetoxi-2,2'-dipiridilului (bpi-COOEt).	83
Figura 3.6. Schema de sinteză a complexului <i>N3</i>	83
Figura 3.7. Schema obținerii <i>[BiCuBpi](H₂O)₂</i>	84
Figura 3.8. Spectrul UV-Vis teoretic al complexului <i>[BiCuBpi](H₂O)₂</i>	85
Figura 3.9. Structura electronică ai complexului <i>[BiCuBpi](H₂O)₂</i>	85
Figura 3.10. Structura moleculară a complexului <i>[BiCuBpi](H₂O)₂</i>	86
Figura 3.11. Spectrele H ¹ RMN și 2D H ¹ -H ¹ -COSY-45° al <i>bifenhalc-NCS</i>	87
Figura 3.12. Spectrul UV-Vis al 4-(N,N-difenilamino)-4'-isotiocianato-halconei(<i>bifenhalc-NCS</i>) în CH ₃ OH.	88
Figura 3.13. Repartizarea densității electronice pentru HOMO și LUMO a <i>bifenhalc-NCS</i> . ..	89
Figura 3.14. Repartizarea densității electronice pentru HOMO și LUMO a 4-(N,N-difenilamino)-4'-(2-tioxiimidazolidin-4-one)-halconei	89
Figura 3.15. Voltamograma ciclică a <i>bifenhalc-NCS</i>	90
Figura 3.16. Structura moleculară a (2E)-1-(2-aminofenil)-3-[trifenilamino]prop-2-en-1-onă ..	90
Figura 3.17. Schema de sinteză a 4-(N,N-difenilamino)-4'-(N,N-dimetiltioureido)halconei ...	91
Figura 3.18. Schema de sinteză a 4-(N,N-difenilamino)-4'-isotiocianatohalcona.	91
Figura 3.19. Schema de sinteză a 4(N,N-difenilamino)-4'-(2-tioxiimidazolidin-4-onă)halconei	92
Figura 3.20. Schema de sinteză a (2E)-1-(2-aminofenil)-3-[trifenilamino]prop-2-en-1-onă. ...	93
Figura 3.21. Spectrul XRPD pentru TiO ₂ până la prelucrarea termică	94
Figura 3.22. Spectrele XRPD pentru TiO ₂ după tratarea termică: 400 °C, 450 °C, 500 °C	94
Figura 3.23. Imaginile SEM suprafeței de TiO ₂ anatas (electrolit H ₂ SO ₄ /HCl).	95

Figura 3.24. Imaginile suprafeței de TiO ₂ anatas (electrolit NH ₄ F / H ₃ PO ₄).	95
Figura 3.25. Imaginea depunerii a pastelor conform metodei Doctor Blade	96
Figura 3.26. Straturi de TiO ₂ pe sticlă de SnO ₂ /F. a) TiO ₂ ; b) placa cu TiO ₂ imersată în colorant; c) TiO ₂ adsorbit cu colorant.	97
Figura 3.27. Spectrele UV Vis ale electrozilor cu straturi de semiconductor.	97
Figura 3.28. Imaginea suprafeței de Ti acoperită cu Pt (SEM)	98
Figura 3.29. XRPD a stratului fotoelectrozilor. Stânga Ni pe SnO ₂ . Dreapta Pt pe Ti.	99
Figura 4.1. Celula fotoelectrochimică. Stânga: imaginea foto a celulei confecționate din teflon. Dreapta: schema mecanismului	101
Figura 4.2. Celula fotoelectrochimică de fotoliză a apei. Stânga: schema mecanismului. Dreapta: poza foto a celulei	102
Figura 4.3. Curba de creștere a curentului electric la iluminare cu UV în timp.	103
Figura 4.4. Curbele de creștere a curentului electric la iluminare cu lumină solară în timp. . .	104
Figura 4.5. CSBC asamblată pentru măsurarea curentului electric generat	105
Figura 4.6. Diagrama energiilor OM ai compusului coordinativ [BiCuBpi]2H ₂ O	107
Figura 4.7. Mecanismul de formare a moleculei de H ₂ în prezența [BiCuBpi]2H ₂ O.. . . .	109
Figura 4.8. Schema energetică generală a OM al [BiCuBpi]2H ₂ O.	110
Figura 4.9. Configurații electronice simplificate	113
Figura 4.10. Schema mecanismului de formare a moleculei de O ₂ în prezența RuBiFen. . . .	115
Figura 4.11. Schema energetică generală a OM ai complecșilor intermediari ai RuBiFen . .	118
Figura 4.12. Configurațiile electronice ale oxigenului molecular (³ O ₂), superoxidului (O ₂ ^{*-}) și anionului peroxid (O ₂ ²⁻)	119
Figura 4.13. Degradarea DDT-ului la iluminare cu UV pe suprafața TiO ₂	120
Figura 4.14. Diagrama descreșterii concentrației DDT-ului din apă la iluminare cu UV pe suprafața TiO ₂	120
Figura 4.15. Diagramele de degradare a DDT și creșterii concentrației DDE pe suprafețele de TiO ₂ în soluție apoasă.	121
Figura 4.16. Corelarea energiilor OM cu potențialele redox pentru RuBiEt, RuEtMe și RuBiFen	124
Figura 4.17. Schema energetică a OM ai RuBiFen.	126
Figura 4.18. Diagrama energetică a orbitalilor moleculari ai RuBiEt.	127
Figura 4.19. Diagrama energetică a orbitalilor moleculari ai RuEtMe	128

LISTA ABREVIERILOR

$E_{1/2}$ – potențialul undelor înjumătățite;	DRX – difracția razelor X;
E_{pa} – potențialul practic anodic;	EC – electrochimic;
E_{pc} – potențialul practic catodic;	EtOAc – etil acetat;
ΔE_{HL} – diferența energiei dintre HOMO și LUMO;	FS1 - fotosistemul 1;
A – suprafața electrodului;	FS2 - fotosistemul 2;
a – activitatea chimică;	Fc – ferocen;
ATP – adenozina trifosfat;	FEC – fotoelectrochimic;
B3LYP – Becke cu corelația funcțională a trei parametri: Lee, Yang și Parr;	GAMESS – Sistem structural electronic general atomic și molecular;
BC – bandă de conducție;	HOMO – orbital molecular superior ocupat;
BG – eng. „ <i>band gap</i> ” – zonă energetică interzisă;	i_{cat} – curent maxim catalitic;
Bpi – bipyridina;	i_p – curent maxim necatalitic;
BpiCH ₃ – 4,4'-bimetil-2,2'-dipiridil;	IR: (l) – bandă largă de absorbție; (fl) – foarte largă; (si) – slab intensă; (i) – intensă; (fi) – foarte intensă; (m) – mediu intensă;
BpiCOOH – acidul 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilic;	LUMO – orbital molecular inferior liber;
BV – bandă de valență;	MLCT – transfer de sarcină de la metal la ligand;
C_{cat} – concentrația catalizatorului;	N3 - Cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenat(II) de sodiu;
COA – complecși de oxidare a apei;	NADPH – nicotinamida adenin dinucleotid fosfat;
COSY-45 – spectroscopia RMN corelării bidimensionale;	n_{cat} – numărul de e^- transferați în procesul catalitic;
CRA – complecși de reducere a apei;	n_p – numărul de e^- transferați în procesul necatalitic;
CSBC – celulă solară pe bază de coloranți;	NO – nivel oscilatoriu;
D – coeficientul de difuzie;	OM – orbitali moleculari;
Dcfen – acidul 2,9-dicarboxi-1,10-fenantrolinic;	OP – eng. „ <i>overpotential</i> ” - suprapotențial;
DDE – diclorodifenildicloroetilenă;	Peak – eng., maxim de absorbție, vârf de undă, bandă de absorbție;
DDT – diclordifeniltriclorețanul;	P.t. – punct de topire;
DFT – eng. <i>Density functional theory</i> - teoria densității funcționale;	
DQP – dichinolinpiridina;	

Redox – procese de reducere și oxidare;
RMN – spectroscopia rezonanței magnetice nucleare; semnale: (s) – singlet, (d) – dublet, (dd) – dublu dublet;

SEM – microscop cu scanare electronică;

TBA – tetrabutilamină;

TBAOH – hidroxitetrabutilamină;

TBATFB - Bu_4NBF_4 – tetrabutilamoniu tetrafloroborat;

T.c. – temperatura camerei;

TcBpi – acidul 3,3,6,6-tetracarboxilic-2,2-bipiridinic;

TLC – cromatografie pe strat subțire;

TOF – k_{cat} - “*Turnover frequency*” frecvența de cicluri ce se petrec la centrul catalitic pe secundă;

Tpi – terpiridina;

XRPD – spectroscopia difracției razelor X pe praf.

Introducere

Istoria arată că utilizarea combustibililor fosili a contribuit la dezvoltarea impresionantă a tuturor domeniilor industriale. A crescut confortul omului, dar au apărut probleme legate de mediul ambiant. Problemele s-au adâncit și mai mult în ultimele decenii, când progresul societății prin dezvoltarea industrială a făcut să crească în continuu consumul de combustibili fosili, iar odată cu aceasta au atins cote critice. În aditie, poluanții emiși de sistemele energetice fosile (de ex. CO, CO₂, C_nH_m, SO_x, NO_x, radioactivitatea, metalele grele etc.) sunt mai dăunători, decât poluanții produși de la un sistem energetic pe bază de surse regenerabile [1].

Resursele fosile proprii ale Republicii Moldova sunt puține, din aceste motive statul importă peste 90% din consumul total de energie, dar potențialul resurselor regenerabile de energie în țară este unul considerabil. Unele din cele mai largi potențiale le reprezintă utilizarea biomasei, energiei solare, energiei eoliene și energiei geotermale. La utilizarea a 0,1% din teritoriul Republicii Moldova pentru conversia energiei solare cu un randament de conversie de 15% se poate acoperi dublu necesarul de energie electrică. Energetica hidrogenului și-a început evoluția în secolul XVIII. La nivel global, hidrogenul este obținut: 48% din gaz natural, 30% din petrol, 18% din cărbune și numai 4% din electroliză, dar problema generală a energiei hidrogenului este utilizarea lui ca sursă de energie. În fine, hidrogenul trece în formă complet oxidată, în H₂O, care nu are valoare energetică. De aceea, ne-am propus să identificăm soluțiile științifice ale problemei de descompunere a moleculelor de apă cu ajutorul radiației solare, considerând-o cea mai fiabilă soluție de utilizare a energiei hidrogenului [2, 3].

Einstein și Stark au formulat legea echivalenței fotochimice: *fiecare cuantă de lumină absorbită din actul primar este capabilă să activeze doar o singură moleculă* [4], numită a doua lege a fotochimiei. Fotochimia este un subdomeniu al chimiei-fizice care studiază influența radiației electromagnetice în regiunile vizibile (Vis) și ultraviolet (UV) ale spectrului solar, la reactivitatea sistemelor chimice. Odată cu creșterea temperaturii sistemului, se modifică energia mișcărilor de translație, de rotație ale moleculelor și energia mișcării de vibrație a nucleelor atomilor. La schimbări moderate de temperatură energia mișcării electronilor rămâne practic constantă. Pentru a transfera electronii pe nivele energetice superioare, sistemul trebuie să fie încălzit până la temperaturi ridicate, la care mulți dintre reactanți se descompun, iar atunci când sistemul chimic este expus la radiații electromagnetice cu o frecvență din regiunea Vis sau UV a spectrului, energia de mișcare a electronilor se modifică. Absorbind o cuantă de energie, electronii trec de pe orbitalii moleculari ocupați cu cel mai înalt nivel de energie (din engleză *highest occupied molecular orbital* - HOMO) pe orbitalii moleculari neocupați cu cel mai scăzut nivel de energie (din engleză *lowest unoccupied molecular orbital* - LUMO), unde are loc

excitarea moleculei, ce posedă un exces de energie. Distribuția densității de electroni din moleculele excitate este semnificativ diferită de distribuția densității electronilor în starea fundamentală a moleculei. De asemenea crește energia mișcării de vibrație a nucleelor atomilor. Proprietățile fizice și chimice ale moleculelor excitate se deosebesc de cele ale moleculelor din starea fundamentală. Apare posibilitatea de a obține substanțe și procese noi, care este imposibilă atunci când avem doar impactul termic asupra sistemului [5].

Totuși, procesele fotochimice larg răspândite în natură, și anume fotosinteza - una dintre cele mai importante fenomene din lumea viețuitoarelor, a fost principala sursă de inspirație și modelul conceptual de referință pentru schemele generale ale aplicațiilor fotoelectrochimice (FEC). Ecuația generală a fotosintezei poate fi scrisă:



Reacția având loc în frunze la iradiere cu lumină solară, procesul de fotosinteza se desfășoară în 2 etape. La prima etapă, numită fotosistemul 2 (FS2), reacțiile dependente de lumină captează energia luminii, o utilizează pentru a obține molecule de stocare a energiei, adenzina trifosfat (ATP) și nicotinamida adenin dinucleotid fosfat (NADPH), acest proces este finalizat cu reacția de descompunere a apei în oxigen și ioni de hidrogen. La a doua etapă, numită fotosistemul I (FS1), reacția independentă de lumină, utilizează ionii de hidrogen pentru a capta și reduce bioxidul de carbon în carbohidrat [6].

Actualitatea și importanța temei 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 în aplicațiile fotovoltaice. Coloranții polipiridinici 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 fotovoltaice. În lucrare a fost realizat un vast studiu de optimizare a designului celulei, a semiconductorului nanocristalin, a redox-electrolitului și a colorantului. Evoluția și testarea complexilor 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 experimentale. În această

lucrare s-a propus o abordare mai exhaustivă a aplicării complexelor de oxidoreducere, pe baza compușilor coordinativi polipiridinici 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: studiul 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 bidentati și tridentati 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.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute: examinarea fundamentală a procesului de fotoliză a apei în prezența aditivilor noi sintetizați prin metode fizico-chimice teoretice și experimentale moderne, a contribuit la obținerea și caracterizarea mai multor clase de sisteme moleculare cu fotoactivitate însemnată: 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 în baza liganzilor fenantrolinei complexat cu Ru(II); 1 compus complex de reducere a apei în baza liganzilor fenantrolinei complexat cu Cu(II) și alți 13 derivați și intermediari noi cu grupe funcționale donoare și acceptoare; sistemului fotovoltic și fotocatalitic nou elaborat.

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.

Complecșii 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 este mai negativ ca - 0,9 V ESH, ce satisface condiția de transfer de sarcină pe BC a TiO_2 . În acest context, obținerea și corectarea complecșilor polipiridinici noi ai ruteniului și cuprului cu o activitate fotocatalitică semnificativă în descompunerea apei în sistemele fotoelectrochimice, reprezintă o abordare logică pentru creșterea performanței fotovoltaice, randamentului și/sau stabilității în timp.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare. Pentru soluționarea problemei științifice ce constă în *elucidarea sistemelor moleculare originale fotoactive* pentru fotocataliza apei, s-a utilizat cele mai importante și moderne metode experimentale de cercetare științifică: *rezonanța magnetică nucleară – RMN*, se bazează pe absorbția de rezonanță a energiei electromagnetice de către substanțe ce conțin nuclee cu spin nenul. Nucleele acelorași elemente prezintă semnale RMN diferite datorită învelișului electronic. Distanța dintre acest semnal și semnalul substanței standard (TMS, tetrametilsilan) reprezintă o deplasare chimică, termen ce va fi utilizat în continuare. Spectrele RMN au fost înregistrate la aparatul BRUKER 300, JEOL 400 și BRUKER AVANCE 500 MHz. Metodele RMN utilizate în lucrarea dată sunt: ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, 2D- ^1H - ^1H -COSY-45. *Metoda spectroscopiei de absorbție moleculară UV-VIS* - se bazează pe faptul că diferite tipuri de molecule absorb radiația UV și Vis pe anumite lungimi de undă caracteristice. Prin emisia unei raze de lumină cu un profil spectral cunoscut și prin investigarea domeniului spectral după ce lumina a trecut prin soluția cu proba cercetată, poate fi determinat spectrul de absorbție în regiunea UV-VIS al substanței, cât și concentrația acesteia. Pentru înregistrarea spectrelor de absorbție electronică a fost utilizat aparatul Perkin Elmer Lambda 25. *Spectroscopia IR* – domeniul IR cuprinde lungimile de undă de la 700 nm până la 100 μm . Spectroscopia IR constă în înregistrate intensității absorbției luminii de către proba cercetată, cauzată de vibrațiile în moleculă și anume la trecerea dintr-o stare vibrațională a nivelului fundamental al moleculei în altă stare. Spectrele IR au fost măsurate la aparatele Varian 800 FT-IR, Spectrum 100 FT-IR Spectrometer Perkin Elmer USA și Specord 75 IR. *Difracția pe pulbere a razelor X* se bazează pe fenomenul de difracție a razelor X (DRX) de către solidul cristalin. Razele X sunt difractate diferit în dependență de atomii ce formează rețeaua cristalină și de modul de aranjare a acestor atomi.

Unele spectre de DRX au fost măsurate la difractometrul cu raze Roentgen DPOH-3 (FeK α – emițător, Mn – filtru) și „Newcastle Small Molecule Crystallography Service”. *Spectroscopia de masă* este o tehnică analitică prin care speciile chimice sunt ionizate și sortate pe baza raportului masă/sarcină (m/z). Cu ajutorul acestei tehnici se pot măsura masele moleculare relative ale unor compuși unitari, punând în evidență anumite specii atomice și grupe funcționale. *Voltametria ciclică* este un studiu de curent în funcție de potențialul aplicat, se bazează pe măsurarea potențialelor de oxidare și reducere. Informația despre substanța cercetată este obținută prin măsurarea curentului, la varietatea potențialului electric. Spectrele voltametriei ciclice au fost măsurate la Potențostat/Galvanostat 263A. *Microscopia electronică* folosește electroni pentru a ilumina specimenul și a crea o imagine mărită a acestuia. La analiza probelor din lucrarea dată a fost utilizat microscopul electronic cu scanare VEGA TS 5130. Microscopia electronică cu scanare se bazează pe detecția electronilor secundari cu energie scăzută, emiși de suprafața probei datorită excitării acesteia de către raza principală de electroni. Raza de electroni parcurge întreg specimenul, detectorii construind o imagine prin maparea semnalelor detectate la poziția razei. *Metodele DFT* (eng. *density functional theory*, teoria densității funcționale) sunt bazate pe programa GAUSSIAN 09. Fiind utilizate pentru calculul structurii electronice a moleculelor. *Metodele cromatografice de separare* sunt bazate pe adsorbția amestecului de substanțe (solid-lichid; lichid-lichid; gaz-lichid) pe un material adsorbant, urmată de desorbția succesivă (cu ajutorul unui dizolvant adecvat – eluant) a componentelor din amestec.

i) *Cromatografia pe strat subțire* se utilizează pentru a determina compoziția unui amestec de substanțe sau puritatea compusului. La efectuarea metodei, proba este depusă pe suprafața hârtiei sau sticlei cu fază staționară impregnată. Capătul suprafeței este scufundat într-o cantitate de solvent. Solventul migrează de-a lungul fazei staționare, separând componenții probei de-a lungul drumului său. Spre a dezvolta probele incolore a fost utilizată baia de iod și lampa ultravioletă.

ii) *Cromatografia pe coloană* se utilizează pentru a separa substanțele dintr-un amestec. Proba este introdusă într-un tub umplut cu fază staționară. Eluantul se mișcă sub acțiunea forței de greutate sau a unei presiuni exercitate din exterior. Împreună cu eluantul migrează și componentele probei, separându-se în funcție de diferențele care există între constantele echilibrului de repartiție între cele două faze.

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 noi pentru aplicațiile fotocatalitice de obținere a hidrogenului din apă.

Rezultatele principale ale lucrării au fost prezentate și discutate la mai multe conferințe naționale și internaționale: The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the ASM, (26-28 May 2009 Chișinău); The international conference “WATER – HISTORY, RESOURCES, PERSPECTIVES” (5-7 November 2010, Chisinau, Moldova Republic of.) МОЛОДЕЖЬ ЗА ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОГРЕСС (11-12 ноября, 2010, Баку, Азербайджан); The Vth International Conference-Symposium “Ecological Chemistry 2012” (2-3 March 2012, Chișinău, Moldova Republic of); 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, Chișinău, Moldova Republic of); The international Conference of Young Researchers, IXth edition (11 November 2011, Chișinău, Moldova Republic of); The XVIIth International Conference “Physical Methods in coordination and Supramolecular Chemistry” (24 October 2012, Chisinau, Moldova Republic of); Recent Achievements in Organic and Supramolecular Chemistry (31 October– 2 November 2013, Iași, Romania); The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova (2014, Chișinău, Moldova Republic of); Conferința Internațională „ȘTIINȚA MODERNĂ ȘI ENERGIA”, SME 2015, Ediția a XXXIV-a (14-15 mai 2015, Cluj-Napoca, România) [2]; Conferința Internațională „ȘTIINȚA MODERNĂ ȘI ENERGIA”, SME 2016, Ediția a XXXV-a (12-13 Mai 2016, Cluj-Napoca, Romania) [3]. Unele rezultate ale acestor cercetări au fost difuzate pe data de 28 decembrie 2013 și 11 ianuarie 2014 în cadrul emisiunii științifice televizate „Știință și inovare”, TeleRadioMoldova, și pe data de 13 februarie 2018 în cadrul emisiunii televizate „Obiectiv comun”, TVR Moldova.

Articolele științifice au fost publicate în revistele: European Journal of Inorganic Chemistry, (cat. A, IF 2,942); Chemistry Journal of Moldova, (cat. A, UIF 0,135); SpringerLink, (cat. B); Akademos, (cat. B).

Teza este structurată în funcție de scopul cercetării și obiectivele trasate și cuprinde:

Introducere - argumentarea alegerii și actualitatea temei investigate, scopul și obiectivele tezei, noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute, problema științifică soluționată, suportul metodologic, rezultatele științifice principale înaintate spre susținere, aprobarea și structura tezei.

Capitolul 1 este dedicat analizei rezultatelor din literatură din domeniul conversiei energiei solare în energie chimică și electrică. Începând cu un scurt istoric despre cum a fost descoperit hidrogenul, se trece la conceptele teoretice în fotochimie, la descrierea procesului de absorbție a luminii. Pentru a aplica cunoștințele teoretice în practică s-a caracterizat evoluția celulei solare

pe bază de coloranți și a celor fotoelectrochimice care fac posibilă descompunerea moleculelor de apă. Analizând conceptele celulelor studiate, se constată că este necesar de a studia proprietățile și rolul componentelor din celule. În baza conceptelor teoretice în fotochimie, și anume a procesului de absorbție a luminii, se pot prognoza proprietățile confortabile ale proceselor ce au loc în celulele solare pe bază de coloranți, celulele fotoelectrochimice, electrochimice și fotocatalitice pentru descompunerea apei. Cel mai potrivit semiconductor, cu rol de fotoanod, s-a identificat a fi bioxidul de titan(IV), în calitate de catod pentru procesul de descompunere a apei pot fi utilizate metalele nobile. Pentru a intensifica procesul de absorbție a fotonilor pe suprafața de semiconductor și a provoca descompunerea moleculei de apă, s-au obținut și s-au aplicat coloranți cu liganzi piridinici bidentati și tridentati.

Capitolul 2 este dedicat studiului proprietăților fizico-chimice ale agenților de coordonare (*liganzi*) heterociclici tridentati cu conținut de azot noi obținuți. A doua parte a capitolului cuprinde sinteza și caracterizarea compușilor coordinativi homoleptici și heteroleptici ai ruteniului(II) ce conțin liganzi heterociclici tridentati, determinând proprietăți ce caracterizează fotocatalizatorii, cum sunt potențialele redox, TOF și OP. Rezultatele experimentale au demonstrat că compușii coordinativi bichinolinopiridinici ai Ru(II) obținuți posedă proprietăți de acaparare a $5 e^-$ la o moleculă de complex. Ținând cont de proprietățile foto- și electrochimice identificate, complexii obținuți pot fi utilizați în mecanismul de fotoliză a apei în calitate de donori de electroni pentru sensibilizatorii cationi formați în urma transferului de sarcină.

Capitolul 3 cuprinde rezultatele experimentale ale studiului proprietăților fizico-chimice ale complexilor Ru(II) obținuți cu liganzi bidentati: colorantul etalon *N3*, complexii cu proprietăți de oxidare a apei *Ru(dcfen)(picolina)₂* și *RuBiFen*, a complexului dinuclear Cu(II) cu proprietăți de reducere a apei (CRA). Pentru fiecare complex au fost demonstrate proprietățile specifice ce caracterizează fotocatalizatorii, așa ca potențialele redox, frecvența ciclului catalitic și OP. S-au sintetizat, determinat și caracterizat coloranții organici noi având la bază halcone. Pentru a pregăti electrozii de lucru s-au întocmit procedeele de depunere a suprafețelor de TiO₂ pe discul de Ti, pe sticla SnO₂/F și de depunerea metalelor nobile pe electrozi.

Capitolul 4 cuprinde studii aplicative și fundamentale, în care s-a descris mecanismul de descompunere a moleculelor de apă, de formare a moleculei de hidrogen și celei de oxigen. S-au testat electrozii în aplicațiile celulelor solare pentru iluminarea la UV. Cu ajutorul calculelor cuanto-chimice s-au identificat energiile orbitalilor moleculari (OM) pentru toți compușii ce participă în mecanism. Corelând energiile OM cu rezultatele practice ale voltametriei ciclice, s-a elaborat o metodă de previziune a proprietăților electrochimice ale produșilor participativi în mecanism. În fine, s-a reușit fundamentarea științifică a schemei generale de funcționare a FEC

bisectionale, fapt ce a condus la crearea unor modele prototip de celule fotoelectrochimice pentru descompunerea apei.

În „Concluzii generale și recomandări” se face o analiză a contribuției autorului la dezvoltarea aspectelor teoretice și aplicative cercetate în teză enumerând rezultatele științifice obținute, în special cu referire la conceptualizarea mecanismului fiabil de fotoliză a apei sub acțiunea sensibilizatorilor, capcanelor de electroni, catalizatorilor, fotocatalizatorilor noi obținuți pe baza compușilor coordinativi ai Ru și Cu, fiind formulate recomandări utile pentru soluționarea celor mai stringente deficiențe ale sistemului de fotoliză a apei și pentru asigurarea unei dezvoltări științifico-tehnologice a acesteia.

1. Procesul de fotoliză a apei în contextul cercetărilor actuale

1.1. Hidrogenul, scurt istoric

Hidrogenul a apărut în acel moment când a apărut Universul, imediat după explozie, denumită de cercetători „Big Bang”- Marea Explozie. Existând timp de 13 miliarde de ani, hidrogenul este considerat cel mai bătrân element chimic din Univers. Doar câteva secole în urmă omenirea și-a dat seama că acest gaz în general există. La sfârșitul secolului XX a început era cercetării hidrogenului ca sursă alternativă de energie cu emisie de carbon zero și fără nici-un impact negativ asupra mediului.

În prima jumătate a secolului XVI, alchimistul și fizicianul elvețian, Paracelsius, efectuând un experiment ce a consistat în turnarea acidului sulfuric pe pilitură de fier, a observat o reacție cu emisie de gaz. Inspirând acel gaz, a apărut întrebarea de ce natură este acest gaz, deoarece se deosebea de aerul obișnuit. Aceasta a fost prima intuiție fundamentală a științei moderne, chiar dacă punem în discuție cea mai veche teorie, care spune că universul a fost compus exclusiv din 4 elemente – aer, apă, pământ și foc. Paracelsius nu a continuat cercetările cu referire la procesul de izolare a acestui gaz misterios. În 1766, chimistul britanic H. Cavendish a reluat lucrările lui Paracelsius și a dizolvat metalul în acid. Acesta, de asemenea, a observat o reacție stranie. Dar, spre deosebire de predecesorul său ilustru, el a avut posibilitatea să umple o vezică de porc cu gazul ce se emana și a observat că este mai ușor ca aerul atmosferic. Cavendish a stabilit că aceste emanări sunt foarte inflamabile, producând vapori de apă la ardere, și a decis să numească acest gaz „*aer inflamabil*”. Aproape două decenii mai târziu, în 1783, A. de Lavoiser a reprodus experimentele efectuate de Paracelsius și Cavendish, obținând exact aceleași rezultate și concluzii. Chimistul francez a propus un cuvânt nou pentru a denumi acest *aer inflamabil*: de la sufixul *hidro* (din greacă *hudôr*, însemnând apă) și sufixul *gen* (din greacă *genomai*, a deveni) formând cuvântul *hidrogen*. Cu alte cuvinte, „principiul formării apei” a fost descris de Lavoiser în *Tratatele Elementare ale Chimiei*, publicate în 1789. De aici a început evoluția hidrogenului. Chiar și scriitorii capodoperelor științifico-artistice au menționat despre energia hidrogenului. În 1874, Jules Verne, în nuvela sa „*The Mysterious Island – Insula Misterioasă*”, protagonistul Cyrus Smith a menționat că: „Eu cred că într-o zi, apa va fi folosită ca combustibil, hidrogenul și oxigenul, care sunt folosiți împreună sau separat, vor furniza o sursă de căldură și lumină inepuizabilă”. Mai târziu nuvelistul american Poul Anderson, în nuvela „*Tau Zero*” (1970), descrie o navă cosmică interstelară capabilă să colecteze H_2 din spațiu pentru a-l compresa și utilizat ca combustibil [7]. Exact în aceeași perioadă, cercetătorii niponi, Fujishima și Honda, au elaborat o metodă de descompunere a apei la iluminare solară [8]. Însă acest proces de descompunere a apei a arătat un randament mic. Evoluția tehnologiei în domeniul dat nici până

În prezent nu a atins un nivel tehnologic avansat pentru a cuceri piața energetică, dar s-a creat un domeniu nou de cercetare ce necesită multe cercetări fundamentale și aplicative. Prin aceasta se explică interesul multor comunități științifice care caută metoda descompunerii apei pentru obținerea hidrogenului, utilizând doar lumina solară ca sursă primară de energie. Sigur că, hidrogenul însuși este considerat combustibilul viitorului, deoarece molecula de hidrogen emană o energie considerabilă la ardere (286 kJ/mol), este compatibil cu mediul, ușor poate fi stocat și transportat.



Până în prezent, sunt utilizate mai multe metode de obținere a hidrogenului numai din apă, 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 [9].

Deseori în literatură se întâlnește expresia: hidrogenul – sursă alternativă de energie “inepuizabilă”, ceea ce nu este chiar adevărat din punct de vedere al cantității hidrogenului pe Pământ. Este cunoscut că pe planetă se găsesc $1,386 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$ de apă, iar în cazul în care omenirea va decide să obțină hidrogen din apă, chiar și din metan, hidrogenul obligatoriu va trece prin starea gazoasă înainte de depozitare sau utilizare, care poate provoca secetă globală de apă. O altă consecință gravă poate fi impurificarea atmosferei cu hidrogen. Molecula de hidrogen fiind în stare gazoasă și având cea mai mică masă molară, ușor se ridică în straturile superioare ale atmosferei, așa-numitul spațiu interplanetar. Conform studiilor recente din domeniu [10] au descoperit și demonstrat noi procese cinetice energice produse de creșterea popularizării ionilor de hidrogen, de interacțiunea ionilor de hidrogen fierbinți și compuși ionizați. Aceste prognoze îndrăznețe ar putea să apară odată cu pierderile și scurgerile gazoase posibile la depozitare, transportare, utilizarea hidrogenului. Să ne imaginăm, pentru fiecare locatar a planetei se va obține câte un gram de hidrogen, la o pierdere de $10^{-5} \%$, în asemenea caz în următorul mileniu omenirea se va confrunta și cu problema neajunsului de apă pe planetă, și excesul de hidrogen în atmosferă.

1.2. Concepte teoretice în fotochimie. Procesul de absorbție a luminii și fotosinteza

Se știe că lumina este o formă a vibrațiilor electromagnetice, a cărei propagare trebuie privită ca un fenomen de undă. În acest sens, lumina se caracterizează prin lungime de undă, λ și frecvență, ν , legate prin relația:

$$\nu = c/\lambda, \quad (1.2)$$

În care c reprezintă viteza luminii, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s. Când lumina vine în contact cu materia, produce trecerea acesteia prin obiectul respectiv fără absorbție, cu absorbție parțială sau totală. În ultimul caz, energia radiației luminoase se transferă moleculelor materiei. Absorbția energiei are loc prin cuante sau fotoni. Energia acestora este dată de celebra ecuație:

$$E = h\nu \quad (1.3)$$

sau,

$$E = hc/\lambda, \quad (1.4)$$

în care h este *constanta Plank*, $h = 6,22 \cdot 10^{-27}$ erg/s. Din această relație rezultă că energia unei cuante de lumină este invers proporțională cu lungimea de undă [11].

Fiecare atom și moleculă posedă o serie de nivele energetice definite, pe care gravitează un număr anumit de electroni care sunt caracterizați prin patru numere cuantice. Excitarea unui atom sau a unei molecule constă esențial în absorbția unei cuante de energie sub diferite forme (termică, chimică, radiantă) de către electronul de pe un anumit nivel și saltul acestuia de pe nivelul fundamental S_0 pe un nivel superior S_1 . Această stare de excitație durează extrem de puțin (aproximativ 10^{-10} secunde), după care electronul revine pe nivelul inițial al stării fundamentale prin eliberarea energiei absorbite sub formă de radiație luminoasă, de foton. Procesele de excitație și emisie sunt reprezentate convențional conform schemei din Figura 1.1.

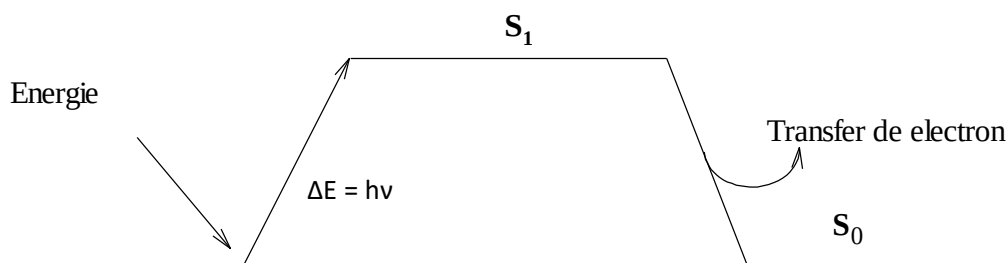


Fig. 1.1. Mecanismul fizic al producerii transferului de electroni [11]

Energia $h\nu$ a cuantei implicate în absorbție și excitație este egală cu diferența de energie ΔE dintre cele două nivele S_0 și S_1 . În consecință, absorbția se realizează numai pentru cuanta inițială $h\nu = \Delta E$. Revenirea la nivelul inițial, fundamental S_0 , se însoțește de emisia unui foton, a cărui energie va fi egală cu ΔE , electronul excitat poate proveni de pe orice nivel energetic al stării fundamentale și poate trece pe oricare din nivelele superioare conform diferențelor de energie. În realitate, puține molecule posedă structuri atomice adecvate energetic, ce le permit efectuarea transferului de electroni. În decursul tranzițiilor electronice, în moleculă se produc modificări ale frecvențelor de vibrație ce duc la schimbarea geometriei moleculare. Din această cauză, tranzițiile electronice ce produc lumină pot avea loc doar în momentele când moleculele au o geometrie comună, formând o „populație” ce poate participa la acest proces. Această

caracteristică produce heterogenitate, emisii luminescente incoerente, fluctuante observate atât în fluorescență, cât și luminiscență [11].

Un alt factor care limitează transferul de electroni pe scară largă se datorează efectelor de interacțiune a energiilor proprii ale moleculelor. Energia totală a unei molecule este formată din suma energiilor cinetice, a mișcării electronilor a oscilației nucleelor atomice și a rotirii întregii molecule. Rezultanta acestor energii parțiale, interacțiunea dintre ele limitează mult capacitatea unor molecule de a efectua tranziții. Partea cea mai dificilă în înțelegerea mecanismului de producere a transferului de electroni, constă în salturile electronilor în decursul excitației și emisiei. Atunci când doi atomi formează o legătură covalentă, electronii care participă la legătura dintre cei doi atomi ocupă un nou orbital, un orbital molecular. Are loc o combinare a doi orbitali atomici pentru a forma un orbital molecular “de legătură” de energie mică și un orbital molecular “de antilegătură” cu energie mult mai mare. Astfel, conform teoriei orbitalilor moleculari, fiecare orbital de legătură σ trebuie să aibă un orbital corespunzător de antilegătură σ^* și fiecare orbital de legătură π trebuie să aibă un orbital corespunzător de antilegătură π^* . Electronii de valență care nu participă la legături chimice în moleculă sunt numiți electroni de nelegătură “n”. Electronii n se găsesc, de exemplu, în orbitalii atomici ai azotului, oxigenului, sulfurii etc. Tranzițiile electronice pentru molecule au loc la absorbția radiației din domeniul vizibil sau ultraviolet de către electronii aflați în orbitalii n , σ sau π . Aceștia sunt trecuți în orbitali de antilegătură care au energii mai mari. Pot să aibă loc următoarele tranziții: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ și $\pi \rightarrow \pi^*$ (Figura 1.2).

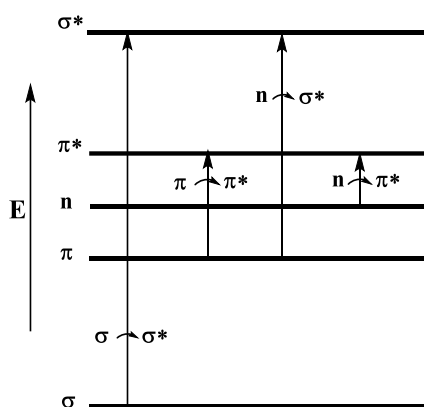


Fig. 1.2. Nivele energetice ale orbitalilor moleculari [12, p.46]

Valorile ΔE pentru aceste tranziții cresc în ordinea: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* \ll \sigma \rightarrow \sigma^*$. Energiile necesare pentru tranziții $\sigma \rightarrow \sigma^*$ sunt cele mai mari. Compușii, ca de exemplu hidrocarburile saturate, care nu au electroni n și numai legături σ absorb radiația doar în UV îndepărtat. Tranzițiile cu energia cea mai mică sunt $n \rightarrow \pi^*$. De exemplu, cetonele și aldehydele saturate au absorbție datorită unei tranziții $n \rightarrow \pi^*$ la aproximativ 285 nm [12].

În Figura 1.3 este prezentat mecanismul producerii transferului de electroni în cazul unei molecule complexe prin mai multe variante. Fiecare nivel energetic posedă energii diferite E_0 , E_1 și E_2 , corespunzând nivelelor de excitare singlet S_1 și S_2 sau triplet T_1 [11].

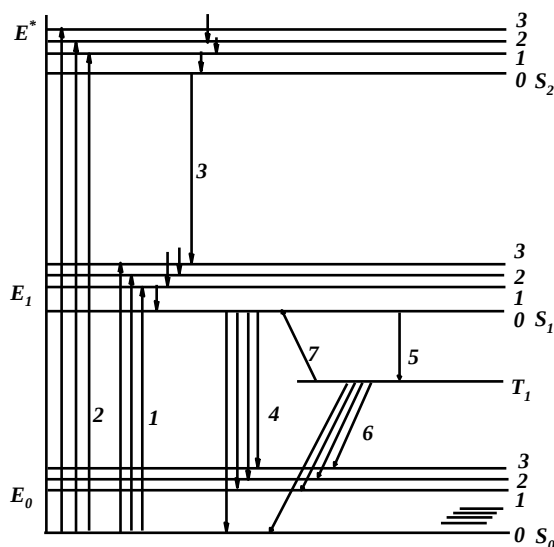


Fig. 1.3. Schema mecanismului de transfer de sarcină într-o moleculă complexă [11, p.62]

La temperatura camerei, majoritatea moleculelor se află la cel mai inferior nivel energetic al stării electronice fundamentale, S_0 . Absorbția de către moleculă a unei cuante de energie va produce trecerea unui electron pe unul dintre nivelele energetice ale unei stări excitate superioare, S_1 sau S_2 (procesele 1 și 2 din Figura 1.3). Diferite molecule aflate deja în stare de excitație, deci pe nivele superioare de excitație, pot fi supuse unui proces de dezactivare (procesul 3 din Figura 1.3) fără emiterie de radiații. Această pierdere rapidă a surplusului de energie oscilatorie este cauzată de ciocnirile cu moleculele înconjurătoare, toți electronii excitați ai acestor molecule trec pe cel mai inferior nivel al stării excitate S_1 . De pe acest nivel se realizează trecerea pe diferite subnivele oscilatorii ale stării fundamentale, S_0 , cu emisie de energie. Astfel de treceri de la nivelul de excitare singlet, S_1 , pe oricare subnivel al stării fundamentale, S_0 , se produc cu emisie de radiație electromagnetică [11].

Procesele FEC studiate în această lucrare sunt inspirate din procesul natural de conversie a energiei solare în energie chimică, ce a făcut posibilă viața pe Terra, renumită „Fotosinteză”. Procesele din FS2 (Figura 1.4) sunt susținute de reacția de descompunere a apei în oxigen și ioni de hidrogen, unde energia solară este absorbită de clorofile, și alți coloranți, și transferată la centrul de reacție a FS2, unde are loc separarea sarcinilor [13].

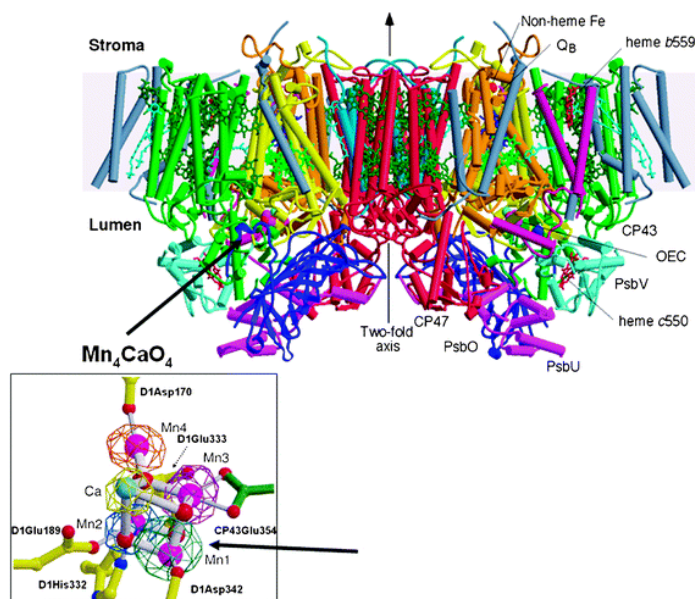


Fig. 1.4. Imaginea structurii fotosistemului 2 al enzimei de descompunere a apei în procesul de fotosinteză [13, p.188]

Conversia luminii în potențial electrochimic are loc cu o eficiență termodinamică maxim de 70% și generează o pereche radicalică $P680^{++} Feo^-$, unde P680 este molecula de clorofilă și Feo este molecula de feofitină (aceeași moleculă de clorofilă fără un ion de Mn legat de gruparea tetrapirolică). Potențialul $P680^{++}$ este foarte oxidativ, fiind estimat cu + 1,0 V, pe când Feo^- cu - 0,6 V. Ultimul, fiind atât de negativ încât poate forma molecula de hidrogen, dar în realitate electronul este transportat spre FS1, unde este excitat de o altă moleculă de clorofilă, P700, obținându-se un potențial de - 1,0 V sau mai mult [13].

În baza studiilor confirmate de Ferreira ș.a. [14] despre structura fotosistemelor, s-a presupus că molecula de apă este descompusă de un cluster format din 4 ioni de mangan (Mn) și unul de calciu (Ca), având o formă cubană, a structurii legați prin atomii de oxigen, numiți până în prezent complecși de oxidare a apei (COA) (vezi Figura 1.5). În mai multe studii s-a confirmat că COA descompun apa, pierzând $4 e^-$ în același timp.

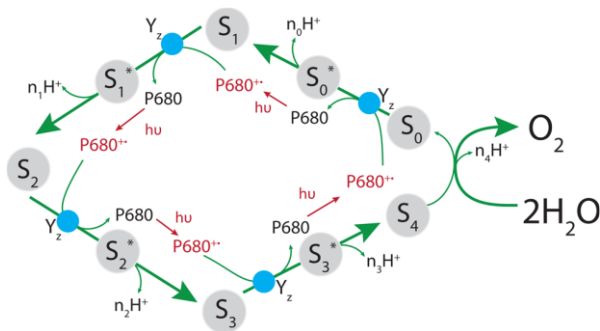


Fig. 1.5. Mecanismul formării oxigenului din apă cu ajutorul COA în FS2 [13, p. 189]



Pentru a mima reacțiile donore de e^- (1.5), precum în FS2, unde lumina provoacă separări de sarcini pornind de la centrul de reacție, și anume de la clorofilă, trece la cataliza apei prin clusterii de Mn, fiind un proces extrem de complicat [15]. Pentru multe grupe de cercetători clusterul natural a fost sursa de inspirație, dar nimeni nu a reușit să obțină complecși de oxidare a apei (COA) și complecși de reducere (CRA) cu activitate catalitică și timp de viață însemnat. La toate încercările efectuate s-a observat formare de CO_2 , NO_2 , XO_2 provocate de fotodegradarea coloranților și catalizatorilor utilizați.

1.3. Celulele solare pentru conversia luminii solare în energie electrică sau chimică

În 1965 [16], Namba și Hashiki au demonstrat că același colorant este eficient practic pentru procesele fotochimice și la procese de dezvoltare a fotografiei. Paralel, tot în 1965, Nelson a publicat o lucrare [17], arătând că colorantul trebuie să fie adsorbit pe suprafața semiconductorului într-un singur strat pentru a crește la maxim eficiența sensibilizării. În perioada anilor 1980, echipa lui Dounghong, împreună cu M. Grätzel [18], au început să investigheze bioxidul de titan (TiO_2) ca substrat pentru fotosensibilizare, ca apoi Desilvestro să propună TiO_2 ca fotoelectrod [19]. Acest semiconductor, cu zona energetică interzisă de 3,2 eV, nu este sensibil la lumina vizibilă, ci doar la lumina ultravioletă (UV). TiO_2 este ieftin, ușor accesibil, netoxic și complet stabil în electrolit la iluminare, ceea ce ne-a convins să utilizăm straturile de semiconductor din TiO_2 pentru cercetările ulterioare. Colorantul prototip folosit în acel timp a fost tris(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilat) de ruteniu(II), rolul grupelor carboxilice din moleculă fiind ca punte de legătură între colorant și substratul de TiO_2 . La publicarea caracteristicilor dispozitivului fotovoltaic electrochimic sensibilizat, a fost indicat un randament de 7,1% la iluminare cu radiație solară [20], fiind considerat un rezultat revoluționar și nemaivăzut în acest domeniu. Odată cu dezvoltarea celulelor solare pe bază de coloranți (CSBC) (vezi Figura 1.6) de către O'Regan și Grätzel [20], a fost realizat un vast studiu de optimizare a designului, inclusiv modificările semiconductorului nanocristalin, a redox-electrolitului și colorantului. În prezent, cea mai eficientă CSBC are un randament de 12%, suficient pentru utilizarea practică. Celulele, care manifestă cea mai mare eficiență, conține soluție de redox-electrolit I^-/I_3^- , dar sistemul I^-/I_3^- are o stabilitate joasă pe durata utilizării [21], ceea ce impune necesitatea de a confecționa celule închise, depășind o parte din corozivitate doar cu electrodul de Pt. Deși, comercializarea unor tipuri de CSBC a provocat noi aspecte de proiectare a celulelor mai performante, totuși acestea sunt în curs de explorare intensă. Problema adsorbției iodului pe electrodul de Pt, și anume „otrăvirea” catalizatorului, nu a fost studiată de nici o grupă de cercetători, dar totuși au fost cercetate o serie de redox-mediatori și sisteme electrolitice alternative: I^-/I_3^- în polimer solid [22]; gel [23]; lichid ionic [24]; sisteme de cristal plastic [25];

materiale anorganice solide [26]; polimeri organici conductori de goluri [27] cu scopul de a mări timpul de activitate a CSBC. Eficiența maximă observată pentru celulele cu sistem gel-electrolit, sisteme organice și lichide ionice au arătat randamente de 4 - 8%. În toate cazurile s-a observat că eficiența celulei este mai mică, decât cea pentru celula optimizată cu electrolit de iodură, I^- / I_3^- , ca urmare a unor factori, cum ar fi mobilitatea redusă a golurilor, cinetica redusă a transferului electronilor, contactul mai slab la interfața colorant-semiconductor, absorbția slabă a luminii solare, volatilitatea electrolitului și micșorarea sine-costului acestor tipuri de celule.

Performanța fotovoltaică, randament înalt și stabilitate în timp, s-a observat la utilizarea complexilor polipiridinici ai Ru, Ir, Os în calitate de coloranți în CSBC [20].

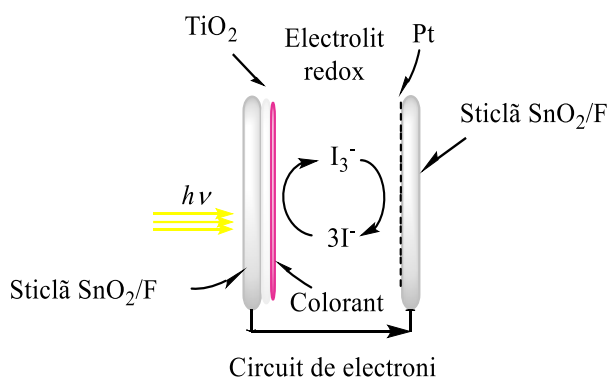


Fig. 1.6. Reprezentarea schematică a celulelor solare pe bază de coloranți, celula Grätzel [20, p. 737]

Unul dintre scopurile finale ale cercetătorilor este de a obține coloranți cu maxime de absorbție ce cuprind toată regiunea vizibilă și infraroșie a spectrului solar. Luând în considerare mesajul grupului de cercetare nipon al lui Nobuko [28], unde este menționat că la substituirea/introducerea în ligandul complexului a grupării chinolinice coloranții își intensifică proprietățile de absorbție în regiunea infraroșie. Grupul de cercetare al dnei. Abrahamsson M. [29, 30], a demonstrat faptul că liganzii chinolinpiridinici complexați cu Ru provoacă un transfer de sarcină de la metal la ligand (MLCT) mult mai lent, unde poate fi observată o luminiscentă evidențiată. Din aceste considerente ne-am propus ca scop specific cercetarea coloranților cu liganzi chinolinpiridinici tridentati, până în prezent puțin studiați.

1.3.1. Celulele fotoelectrochimice pentru fotoliza apei

În anul 1969, pentru prima dată a fost demonstrată fotoliza apei cu ajutorul fotoanodului (ZnO) și catodului din platină (sistem reprezentat în Figura 1.7), fiind expus la lumina UV a permis procesul fotocatalitic al apei în același vas [31].

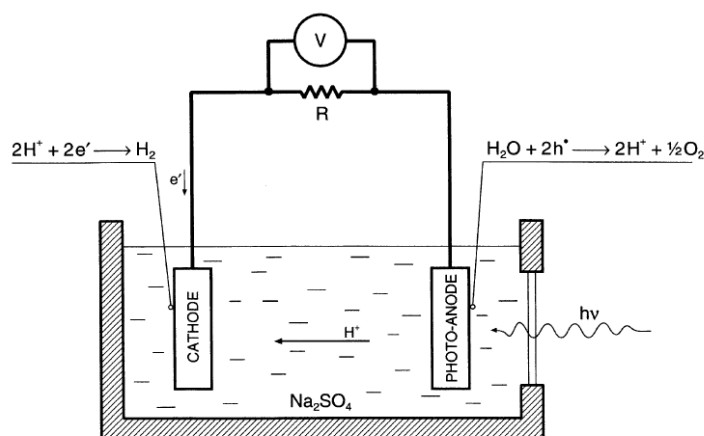


Fig. 1.7. Schema celulei FEC monosecționale de descompunere a apei [31]

Metoda fotolizei apei în același vas simplifică confecționarea tehnologică a celulelor, chiar și la utilizarea prafului fotocatalitic de descompunere a apei, așa ca TiO_2/Pt , dar complică separarea gazelor din amestecul obținut de oxigen și hidrogen. În plus, amestecul de oxigen și hidrogen în diferite proporții este exploziv. La presiune și temperatură normală hidrogenul se autoaprinde și explodează la contact cu aerul uscat, în intervalul de concentrații cuprinse între 4,1% și 74,8%, temperatura de autoaprindere fiind de 560 °C [32]. Pentru a evita riscul exploziilor și incendiilor nedorite, am ales studiul celulelor bisecționale.

În anul 1972, cercetătorii niponi, Akira Fujishima și Kenichi Honda, au publicat un articol revoluționar în revista Nature [8], unde au folosit plăci de titan ca anod fiind tratate la temperaturi înalte (~ 1000 °C), iar în calitate de catod au folosit fire de platină. Honda a reușit să descompună apa în hidrogen și oxigen cu un randament de 10% la iluminare cu lampă Xe (500 W). În acea perioadă a stârnit multe critici, dat fiind faptul că, apa este transparentă în regiunea luminii vizibile și ea nu putea fi descompusă direct, ci la iradierea cu radiație cu lungimi de undă mai joase de 190 nm. Totuși cercetătorii au făcut primul pas pentru utilizarea apei ca sursă primară de energie regenerabilă. În 1975, în Jurnalul Societății Electrochimice a fost publicat un concept de descompunere a apei în cantități mari, dar din păcate abia peste 30 de ani invenția lor a fost apreciată [33]. Prima versiune, numită de autori “fotocelulă”, a fost destinată producerii în masă a hidrogenului cu un randament de 0,4% la iluminare cu lumină solară (Figura 1.8).

Pe parcursul următoarelor decenii au apărut mai multe concepte cu privire la foto-descompunerea apei. O publicare impresionantă a apărut în 2009, în care se menționează că un grup de cercetători din SUA [34] au asamblat o fotocelulă în condiții casnice din materiale ușor accesibile.

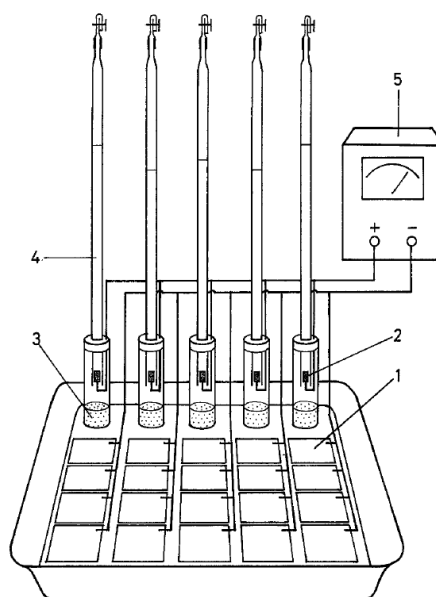


Fig. 1.8. Aranjarea geometrică a fotocelulei electrochimice. (1) Anodul acoperit cu strat de TiO_2 , (2) catodul de Pt, (3) conexiune din agar-agar și sare, (4) biurete, (5) ampermetru.

Anolit: NaOH 1M, catolit: 0,5 M H_2SO_4 [33]

Bazându-se pe schema fotocelulei reprezentată în Figura 1.9, aceasta a fost configurată din 2 compartimente conectate printr-o sită de sticlă (3), ca și anod s-a utilizat o folie de Ti acoperită cu nanotuburi TiO_2 , în calitate de catod s-a utilizat o spirală de Pt care a fost sudată la un fir din oțel inoxidabil, pentru a prelungi conexiunea catodului. Utilizând un curent extern de + 0,50 V și o lentilă de concentrare a luminii, cercetătorii americani au reușit să obțină $4,40 \text{ mm}^3\text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ de hidrogen în perioada zilei 10:00 - 14:30.

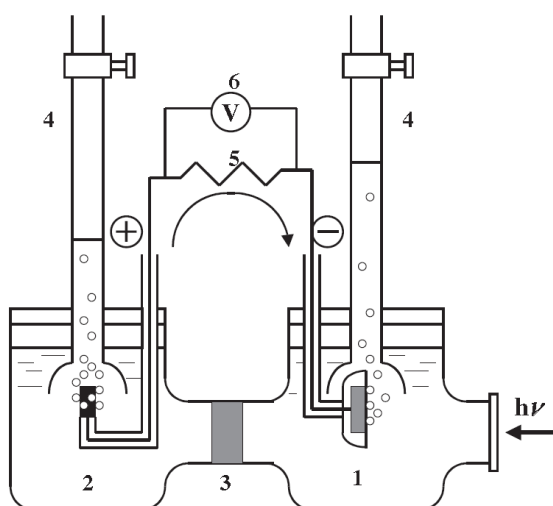


Fig. 1.9. Schema fotocelulei electrochimice. (1) electrod de tip $n \text{ TiO}_2$, (2) electrod de platină, (3) separator ce conduce ionii, (4) biurete, (5) rezistență și (6) voltmetru [34]

Tabelul 1.1. Lista componentelor și a randamentelor obținute la fotoliza apei

Nr	Componenta celulei			η , %	Sursa de lumină	Sursa bibliografică
	anod	catod	electrolit			
1	TiO ₂	Pt		10,0	500 W Xe	[8]
2	TiO ₂	Pt	1M NaOH(a)/0,5M H ₂ SO ₄ (c)	0,4	Soare	[33]
3	TiO ₂	Pt	0,5M K ₂ SO ₄ +0,05 M CH ₃ COOH + 0,05 M CH ₃ COONa	0,27	500 W Hg	[35]
4	TiO ₂	Pt	0,1 M KOH(a)/0,2M H ₂ SO ₄ (c)	10,0	UV (300–400 nm)	[36]
5	SrTiO ₃	Pt	9,5 M NaOH	20,0	200 W Hg (330 nm)	[37]
6	Hibrid TiO ₂ –celule solare pe Si	Pt	0,1 M NaOH	0,1	500 W Xe	[38]
7	BaTiO ₃	Pt	1,0 M KOH	0,0068	500 W Xe	[39]
8	TiO ₂	Teflon +O ₂	5,0 M NaOH sau 5,0 M HClO ₄	1-2	450 W Xe	[40]
9	SrTiO ₃	Pt	10 M NaOH	5,0	Foton 3,8 eV	[41]
10	TiO ₂	Pt	pH = 4 (a) 1M H ₂ SO ₄	2,0	150 W Xe UV	[42]
11	TiO ₂	Pt	TiCl ₃ , MgCl ₂ , Mg(NO ₃) ₂ , HCl și H ₂ PtCl ₆ (+ 0,5V)	0,13-2	400 W Hg	[43]
12	(1) La ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ (2) La ₂ O ₃ /RuO ₂	Pt	0,5M H ₂ SO ₄ (+0.5V)	(1) 0,1 (2) 0,08	Xe, 0,22 W/cm ²	[44]
13	(1) TiO ₂ (2) TiO ₂ / Al (3) TiO ₂ / Cr	Pt	5 M KOH	(1) 0,4 (2) 0,6 (3) 0,44	soare	[45]
14	TiO ₂	Pt	5 M KOH (a)/3M H ₂ SO ₄ (c); pH =15,5	1,6	150 W Xe	[46]
15	p-GaAs/n-GaAs/p-Ga _{0,52} In _{0,48} P	Pt	3,0 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M t-octilfenoxipoli-etoxietanol	12,4	150 W Lampă halogen/wolfram	[47]
16	AlGaAs = SiRuO ₂	Pt	1 M HClO ₄	18,3	150 W Lampă halogen/wolfram	[48]

Mai multe metode experimentale publicate oferă o descriere completă a principiilor de fotocataliză și aplicarea lor în producerea hidrogenului. Unii modifică catalizatorii, alții electroliții, alții sursa de iluminare, iar alții suplinesc electrolitul cu adaosuri (agenți de sacrificiu) și argumentând că hidrogenul generat provine din apă (vezi tabelul 1.1), ceea ce uneori nu corespunde adevărului. Rezultatele experimentale rezumate în tabelul 1.1 indică aplicarea unui șir de metode și componente pentru procesele de fotoliză a apei la iradiere cu unde de lumină.

Analizele și criticile publicate de Ohtani [49, 50], oferă sfaturi importante cu privire la iluziile, ideile preconcepute și speculațiile referitoare la fotocataliză.

Reacțiile fotocatalitice pe semiconductori sunt inițiate de absorbția fotonilor cu o energie egală cu energia zonei interzise 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 (1.5). Această energie de excitare este mai mare decât energia necesară de a depăși bariera energetică de activare a stării fundamentale a reacțiilor chimice. Purtătorii de sarcină produși în acest mod 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. Reacțiile de transfer de electroni provoacă reducerea speciilor de acceptori de electroni, având un potențial energetic mai jos decât nivelul BC, și oxidarea speciilor donori de electroni cu potențial energetic mai mare ca BV. Ambele specii de electroni, acceptor și donor, trebuie să fie absorbite pe suprafața de semiconductori. Aceasta înseamnă că semiconductorul trebuie să aibă o E_{BG} mai mare ca potențialul redox al reacției dorite. Analizând mecanismul de descompunere a apei, speciile acceptoare de e^- sunt ionii de H^+ , iar donori de e^- sunt moleculele de apă sau anionii hidroxil, astfel observăm în ecuațiile (1.5-1.9), etapele procesului de descompunere fotocatalitică a apei:



Ecuația generală:



Simbolul $TiO_2(e^-)$ reprezintă electronul generat pe suprafața de semiconductor, iar $TiO_2(h^+)$ reprezintă gaura generată pe suprafață. Reacția globală de descompunere a apei are o energie Gibbs pozitivă: $\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$, este o reacție termodinamic ascendentă, ca urmare aceasta poate fi considerată un proces de fotosinteză artificială, în care energia fonică este transformată și stocată sub formă de energie chimică, în cazul nostru, în formă de moleculă H-H, ce poate fi folosită în calitate de combustibil. Vorbind de aspectele energetice procesului de descompunere, în care este implicat drept catalizator semiconductorul de TiO_2 (conform mecanismului de mai sus), la pH = 7, temperatura de 25 °C și presiunea de 101,3 kPa, diferența de potențial totală (ΔE) este de 1,23 V.

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} \quad (1.10)$$

Analizând energia conform legii lui Plank (1.3), reiese că toți fotonii cu $\lambda < 1100$ nm, adică toată regiunea vizibilă, poate provoca descompunerea fotocatalitică a apei. În particular, semiconductorul optimal folosit în descompunerea apei trebuie să aibă o *energie a benzii interzise* de minim 1,23 V, ținând cont și de OP, și de pierderile căderilor ohmice, diferența de potențial deseori depășește 2,0 V. În același context, un semiconductor bun trebuie, să aibă nu numai, o zonă energetică interzisă comodă, dar și energia marginală a BC mult mai negativă ca potențialul cuplului H^+/H_2 , energia marginală a BV trebuie să fie mai mare pozitiv ca potențialul de evoluție a O_2 electrochimic, conform ecuației 1.6 din mecanismul de descompunere a apei, unde participă semiconductorul TiO_2 cu o zonă energetică interzisă comodă pentru acest proces.

Pentru a obține hidrogen pur, metoda fotoelectrochimică bisectionată este obligatorie. Un potențial extern (ΔE) sau condiții chimice externe (ΔpH) sunt deseori necesare pentru evoluția H_2 . Prin aplicarea unor condiții chimice externe, ca și în cazul celulei Fujishima și Honda, este creat un OP util, deci acele reacții din celulă pot fi influențate pentru o densitate de curent mai mare. De asemenea, diferența de potențial produs prin această metodă asigură o mai bună separare de sarcină, fiindcă electronii fotogenerați trec la contra-electrod, evitând recombinarea purtătorilor de sarcină. Fotocurentul crescut în urma aplicării unui potențial extern este de obicei mai mare în comparație cu OP produs de condițiile chimice, rezultând un câștig net de energie. Modificarea condițiilor chimice se pot face prin utilizarea unui anolit bazic (ex. soluție de NaOH) și a unui catolit acid (ex. soluție de H_2SO_4). De fapt, potențialele H^+/H_2 și H_2O/O_2 pot fi modificate spre valori pozitive sau negative prin schimbarea pH-ului conform ecuației Nernst:

$$E_{red} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (1.11)$$

pentru cazul nostru deducem ecuația la forma simplificată:

$$E = E^\circ - 0,05916 \cdot pH \quad (1.12)$$

Astfel, obținem un mediu avantajos reacției de descompunere la imersarea fotoanodului în soluție bazică la $pH = 14$ ($E^\circ_{O_2/H_2O} = 0,40$ V) și a catodului de Pt în soluție acidă la $pH = 0$ ($E^\circ_{H^+/H_2} = 0$). În particular, modificarea potențialului $E^\circ_{O_2/H_2O}$ de la 1,23 V ($pH = 0$) la 0,83 V ($pH = 14$) crește potențialul de evoluție a O_2 pe suprafața fotocatalizatorului. Pe de altă parte, luând în considerație energia BC a TiO_2 la $pH = 0$, $E_{H^+/H_2} = -0,65$ V, fiind disponibil un potențial de 0,65 V pentru generarea H_2 . Întrucât la $pH = 14$ potențialul $E_{H^+/H_2} = -0,83$ V, care este mult mai negativ ca energia BC, de aceea nu poate avea loc generarea H_2 la fotoanod.

Principiul formării moleculelor de H_2 gazos din ionii de H^+ în prezența platinei a fost explicat pe baza principiilor de lucru ale electrodului standard de hidrogen. Potențialul absolut al electrodului standard de hidrogen în vid este $4,44 \pm 0,02$ V la 25 °C. Din definițiile lui Trasatti

[51], potențialul electrodului absolut este diferența de energie electronică între un punct din interiorul metalic (nivelul Fermi) al unui electrod și un punct din afara electrolitului, în care este scufundat electrodul (un electron în stare de repaus în vid). Deci pentru conversia ionilor de hidrogen este nevoie de o energie, care este greu de măsurat, astfel s-a convenit pe viitor ca potențialul standard de hidrogen în soluție să fie zero.

Poziția relativă a benzilor a câtorva semiconductori sunt indicate în Figura 1.10, în comparație cu potențialele redox de descompunere a apei. Cu părere de rău, majoritatea semiconductoarelor implicați în fotocataliză au valori largi ale energiei zonei interzise (E_{BG}). De exemplu pentru TiO_2 , $E_{BG} = 3,2$ eV, care absoarbe lumina sub 400 nm, asta înseamnă că se limitează foto-activitatea acestor materiale doar la radiația UV, care constituie doar 4% din spectrul solar. Alte semiconductoare, așa ca ZnO și CdS_2 , sunt de asemenea fotocatalizatori candidați pentru descompunerea apei în hidrogen, având o zonă interzisă mai îngustă față de TiO_2 . Oricum, multe dintre aceste materiale par a fi mai puțin atractive, fiindcă la iluminare în contact cu apa semiconductorii sunt predispuși la fotocoroziune (ex. solubilizarea Zn^{2+} sau Cd^{2+}), acestea sunt unele dintre cele mai mari limitări de aplicare a fotocatalizatorilor la conversia luminii solare. Însă această problemă poate fi evitată dacă se efectuează fotoreacția în fază gazoasă, ca un exemplu fiind fotoreformarea vaporilor de compuși organici volatili. Pe de altă parte, cei mai stabili semiconductori, așa ca TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 și MoS_2 , au un potențial al BC apropiat, sau chiar mai jos de potențialul necesar de a genera H_2 [52].

Deoarece procesul fotocatalitic este inițiat de absorbția fotonilor de către semiconductor, cu generarea perechilor de electroni-găuri, urmează transferul electronului pe suprafața fotocatalizatorului. Majoritatea cercetărilor și-au direcționat investigările la determinarea și analiza E_{BG} , structura semiconductoarelor, adaptându-le la scopuri fotocatalitice. Mai puțină atenție a fost acordată studiului reacțiilor de suprafață, inclusiv identificarea și structura suprafețelor active ale semiconductoarelor și echilibrele suprafețelor de adsorbție-desorbție ale reactanților (specii acceptoare și donore de electroni), precum și cele care implică specii intermediare. Un punct important în acest tip de cercetări se referă la faptul că suprafața semiconductorului la iradiere poate avea un comportament diferit în comparație cu suprafața în absența iradierii. Prin urmare, adsorbția și echilibrul pot fi foarte diferite de cele investigate "la întuneric". Cu toate acestea, anume transferul de electroni dintre semiconductor și speciile donore-acceptoare de electroni și este un proces-cheie, ce determină eficiența și activitatea fotocatalizatorului.

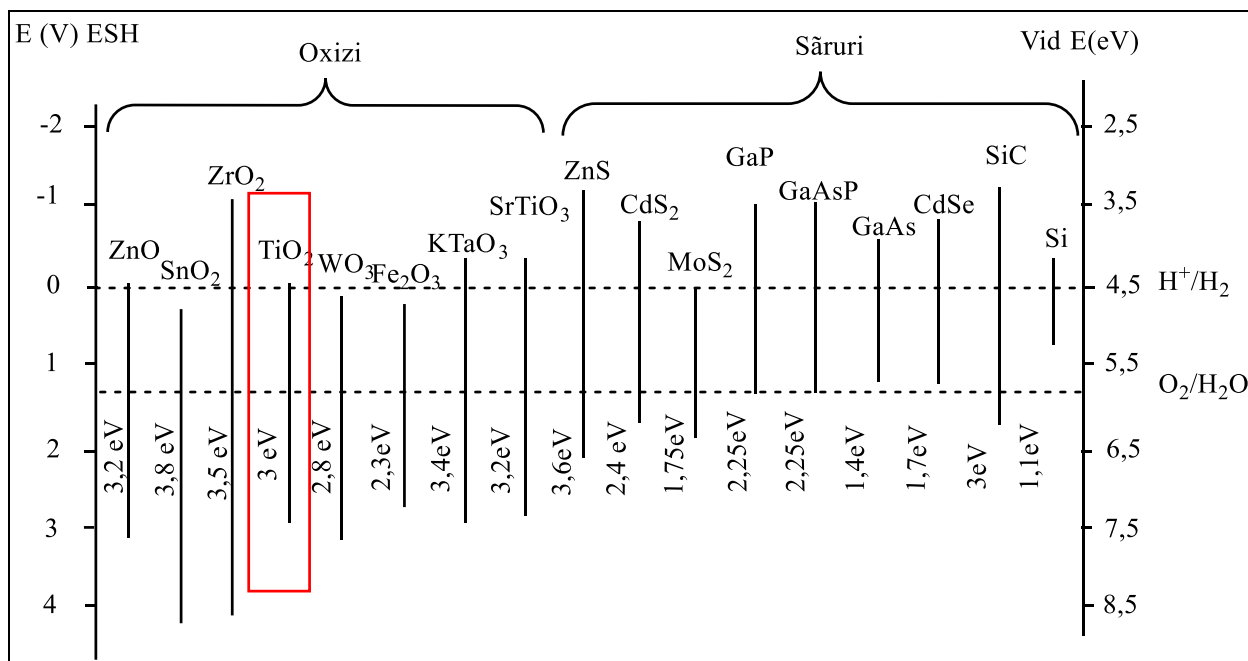


Fig. 1.10. Relațiile dintre potențialul redox al apei și E_{BG} a diferitor semiconductori [52]

Analizând Figura 1.10 observăm că TiO₂ cuprinde regiunea potențialelor de oxido-reducere a apei. De asemenea, poate fi utilizat și în aplicațiile de captare a CO₂, fiindcă E_{BG} cuprinde regiunea energetică de transformare a gazului în carbohidrat. Chiar dacă semiconductorul posedă o E_{BG} perfectă pentru procesul redox de descompunere a apei, de multe ori transferul de electroni de pe suprafață nu este destul de eficient atunci semiconductorul excitat pur și simplu va provoca recombinația e^- și h^+ , și va degrada speciile e^- -acceptore fără producerea moleculelor de hidrogen. De asemenea, cu toate că procesele fotochimice sunt de obicei aproape nesensibile la temperatură, cinetica etapelor de transfer de electroni de pe suprafață poate avea o dependență de temperatură apreciabilă, care implică difuzia și adsorbția purtătorilor de sarcină la suprafață. Astfel, studiul reacțiilor de suprafață care adoptă strategiile tradiționale utilizat pe scară largă în cataliza heterogenă este un progres fundamental la conceperea materialelor fotocatalitice de următoarea generație.

1.3.2. Fotoanodul pe baza bioxidului de titan

Bioxidul de titan (IV) în primul rând nu este toxic, este ieftin, fiind un semiconductor cu zonă interzisă largă de 3,0 eV (Figura 1.10). El este larg utilizat ca pigment alb în pasta de dinți, vopsea, la înălbirea hârtiei, fotocatalizator etc. Acest material are mai multe proprietăți unice datorită stabilității sale chimice. Când este iradiat cu lumină UV, el poate fi utilizat ca fotocatalizator antibacterian pe diferite substraturi, material anticeață pe suprafețele de sticlă (oglinzi, ferestre), agent pentru purificarea apelor reziduale, pentru înlăturarea sulfurilor din apă, cărbuni activi impregnați cu TiO₂ [53] și nu în ultimul rând fotocatalizator de descompunere a apei. Atunci când este excitat cu radiație UV, potențialul găurilor formate în BV este suficient de

jos să oxideze majoritatea compușilor organici, fiind motivul utilizării TiO_2 în autopurificarea suprafețelor. Comparativ cu semiconductorul cu E_{BG} similară (ex. ZnO), el nu degradează la excitare.

Sunt câteva modificări științifice și tehnologice mai frecvent întâlnite pentru TiO_2 :

- 1) anatas (tetragonal);
- 2) rutil (tetragonal);
- 3) brookit (ortorombic);
- 4) akaogiite (monoclinic);

Cele mai importante modificări ale TiO_2 , anatasul și rutilul, diferă prin distorsiunea internă a octaedrului. Celule de anatas și rutil sunt prezentate în Figura 1.11. Forma anatas a TiO_2 are o densitate de $3,8 - 4 \text{ g/cm}^3$, care este puțin mai mică ca densitatea rutilului $4,2 - 4,3 \text{ g/cm}^3$. Distanța medie dintre ionii de Ti^{4+} în anatas este mai mică comparativ cu rutilul, care îl face termodinamic mai puțin stabil. Calculele lui Hartree-Fock [52] arată că entalpia de formare este cu $1,2 - 2,8 \text{ kcal}$ mai mare ca pentru anatas. Oricum, pentru tranziția de la rutil la anatas trebuie o activare termică semnificativă. Tranziția are loc la temperatura de $500 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, în dependență de mărime și impurități [54].

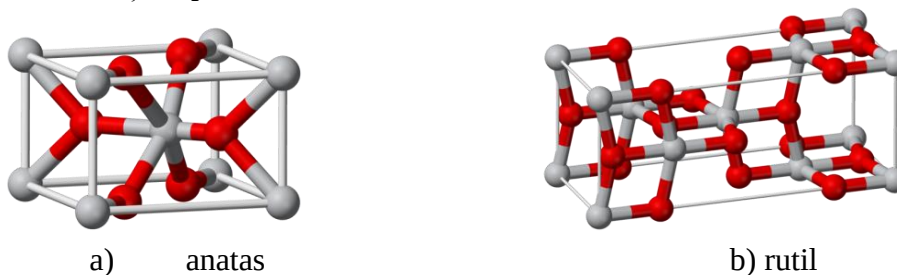


Fig. 1.11. Structura celulei de TiO_2 anatas a), rutil b) [55]

Cu ajutorul legii lui Plank și spectroscopiei UV-Vis a fost determinată energia benzii interzise a formei anatas, fiind de $3,2 \text{ eV}$ comparativ cu $3,0 \text{ eV}$ pentru rutil, vezi Figura 1.10 [55]. Diferența de $0,2 \text{ eV}$ a fost atribuită deplasării BC spre negativ, iar poziția BV rămâne neafectată. Potențialul benzilor în soluție apoasă este direct dependent de pH. Deoarece suprafața cristalelor de TiO_2 de obicei se termină cu gruparea $-\text{OH}$, are loc o interacțiune puternică cu apa. Luând în considerație dependența de pH și ecuația lui Nernst, sunt de așteptat deplasări de 59 mV/pH , conform ecuației (1.12), dar oricum diferențele de potențial reale ale electrozilor pot fi mai mari sau mai mici în dependență de densitatea stărilor capcane [56] și morfologia suprafețelor [57].

1.3.3. Catodul pe baza metalelor nobile

Particulele de metale nobile, cum ar fi Pt, Au, Pd și Ag, depuse pe suprafața semiconductorului pot ajuta separarea perechii electron-gol produs de foton [58]. Într-adevăr, nivelul Fermi al metalelor nobile este de obicei caracterizat de o energie mai mică decât energia BC coloranților și a semiconductoarelor, permițând electronilor apăruiți în urma iluminării să migreze și să fie capturați de metalul nobil, în timp ce găurile rămân pe BV. Semiconductorul cu particule de metale nobile depuse pe suprafață funcționează ca o „microcelulă fotoelectrochimică scurt-circuitată”, unde metalul nobil acționează ca fotocatod, pe care are loc adsorbția ionilor de hidrogen generând evoluția H_2 molecular, iar suprafața semiconductorului acționează ca fotoanod unde are loc oxidarea speciilor donori de electroni. Eficacitatea performanței fotocatalitice a metalelor nobile este legată de valoarea funcției de lucru Φ , adică energia necesară pentru a promova un electron din nivelul de Energie Fermi în vid (cea mai mare este valoare Φ , cea mai mică este energia nivelului Fermi). Cu cât este mai mare diferența dintre funcția de lucru a metalului și cea a semiconductorilor, cu atât este mai mare bariera Schottky, cu o eficiență crescută a transferului de electroni fotogenerați și capturați de metal, care în rezultat conduce la rate de producție mai mari a H_2 . În Figura A.1.1 sunt reprezentate valorile comparative ale ratelor producerii hidrogenului, formaldehidei, acidului formic și bioxidului de carbon din soluția apoasă de metanol pe Pt, Au, Pd și Ag depuse pe suprafața semiconductorului, Pt fiind cel mai eficient metal nobil, cu o rată de producere mult mai mare ca la Au, urmat de Ag [59]. Funcțiile de lucru ale metalelor sunt: $\Phi = 4,74$ eV pentru Ag; $\Phi = 5,31$ eV pentru Au; $\Phi = 5,93$ eV pentru Pt. Pe când la TiO_2 valorile Φ sunt în jur de 4,6 - 4,7 eV. Valori Φ similare ale Ag și TiO_2 sugerează transferabilitatea de electroni limitată, rezultând o separare mai mică a sarcinii în consecință, o mică ameliorare a performanței fotocatalitice a TiO_2 . Mai mult ca atât, pe suprafața metalului nobil reducerea ionilor de hidrogen la H_2 gazos este mai facilă și mai eficientă decât pe suprafața semiconductorului gol datorită supra-potențialului inferior necesar pentru transferul de electroni. Astfel, deși adăugarea nanoparticulelor de metale nobile TiO_2 au efecte controversate asupra ratei reacțiilor de oxidare fotocatalitice în condiții aerobe [60, 61], totuși asigură o creștere dramatică a ratei fotocatalitice de producție a H_2 în condiții anaerobe. La depunerea metalelor, așa ca Au și Ag, sunt provocate activități fotocatalitice de mișcarea colectivă a electronilor de conducție ai metalului indus prin iradiere cu lumină vizibilă, care se asociază cu o creștere considerabilă în câmpul electric. Astfel de absorbții depind de forma și dimensiunea nanoparticulelor metalice, de distanța dintre ele, precum și de proprietățile dielectrice ale împrejurimilor lor [62, 63]. Ca rezultat, poate avea loc creșterea activității fotocatalitice sub acțiunea iradierii cu lumină vizibilă, conform mecanismului care încă nu este

complet elucidat. În particular, efectele nanoparticulelor de Au depuse pe suprafața de TiO₂ au fost studiate la generarea hidrogenului și oxigenului din apă, stabilindu-se două roluri:

- colector de lumină vizibilă prin excitarea benzii plasmonice, urmând injectarea electronului în BC a TiO₂, ca în fine să aibă loc reducerea apei;
- agent catalitic pentru generarea gazului în funcție de sursa de excitare a luminii folosite.

Formarea moleculei de hidrogen are loc la combinarea a doi ioni de hidrogen. Viteza reacției de formare a hidrogenului molecular depinde de temperatură și concentrația ionilor de hidrogen. Dacă una dintre ele crește, sigur că și viteza de formare a hidrogenului este mai mare, iar dacă temperatura și concentrația sunt foarte joase, ca de exemplu în spațiu cosmic la 10 - 20 K, probabilitatea de formare a moleculei la fel este foarte mică, dar oricum are loc [64].

La formarea moleculei de hidrogen cele mai utilizate componente sunt metalele nobile (Pt, Au, Ag etc.). Hidrogenul adsorbit pe metalul nobil se recombina și formează molecula de hidrogen conform etapelor chimice Tafel [65]:



La utilizarea metalelor nobile în procesele de obținere a hidrogenului apare o energie caracteristică, anterior menționată OP. Unul dintre factorii principali de care depinde OP este intensitatea curentului, care se exprimă prin formula empirică a lui Tafel [65]:

$$\eta = a + b \lg j \quad (1.14)$$

Formula Tafel reflectă influența materialelor în componența electrozilor asupra OP, și valorile a și b nu sunt identice pentru diferite materiale. De exemplu, pentru generarea hidrogenului electrochimic din soluții acide la 298 K pe unele metale valorile (a / b) sunt: Pt (0,10 / 0,03); Au (0,40 / 0,12); Ni (0,63 / 0,11); Fe (0,70 / 0,12); Cu (0,87 / 0,12); Ag (0,95 / 0,10); Zn (1,24 / 0,12). Mărimea a corespunde OP pe metal la $j = 1 \text{ A/cm}^2$.

Procesul de eliminare a hidrogenului electrochimic constă din următoarele etape:

- 1) Transportul H^+ sau H_2O din electrolit la electrod.
- 2) Adăugarea electronului, în rezultatul căruia se formează atomii de hidrogen, ce sunt adsorbiți pe suprafețele electrozilor:



- 3) Eliminarea atomilor de hidrogen adsorbiți:



- 4) Trecerea în fază gazoasă a moleculelor de hidrogen formate.

Un alt factor ce provoacă formarea moleculei este și suprafața de contact, de care ionul de hidrogen să fie atras și adsorbit. Așadar, alt atom de hidrogen liber poate fi atras de ionul adsorbit pe suprafață, și să formeze molecula de hidrogen, sau să fie adsorbit de suprafață. Ionii adsorbiți pe suprafață au șanse de ciocnire cu formarea moleculei de hidrogen pe suprafață. Primul mecanism discutat este numit mecanismul reacției Eley-Rideal, iar al doilea este numit mecanismul reacției Langmuir-Hinshelwood, desemnate în Figura 1.12 [66]. În timp ce hidrogenul molecular este format pe suprafață pot avea loc și alte mecanisme: el poate rămâne adsorbit, poate fi descompus în doi atomi de hidrogen separat, sau poate fi desorbit de pe suprafață și eliberat în mediu. Totuși, probabilitatea mai mare este de a se forma hidrogenul molecular, fiindcă are o energie mai joasă ca hidrogenul atomic, deci șansele de a fi descompus sunt foarte mici, vezi Figura 1.12 [66]:

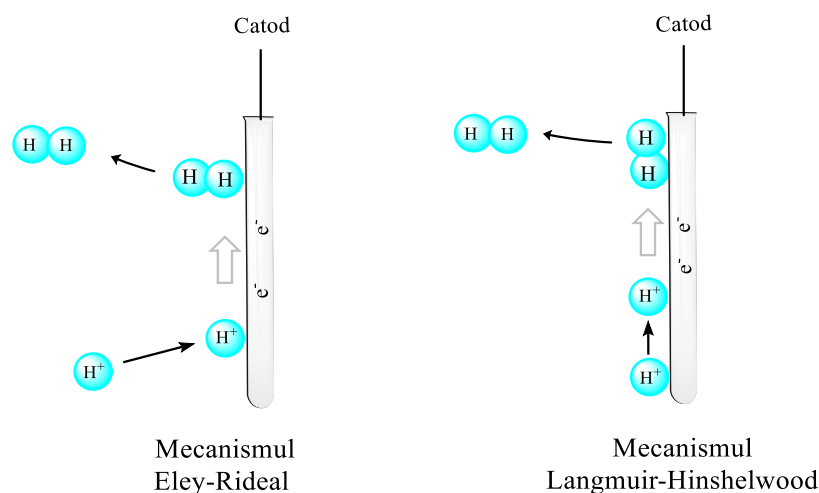


Fig. 1.12. Mecanismul de formare a moleculei de H_2 [66]

a. În mecanismul Eley-Rideal, atomul este atras de suprafață și un atom din mediu se va ciocni cu atomul adsorbit și va reacționa.

b. În mecanismul Langmuir-Hinshelwood, doi atomi sunt atrași de suprafață și în urma difuziei pe suprafață interacționează și formează produsul.

Menționat și anterior, molecula biatomară de hidrogen (H_2) se formează prin legarea ionilor de hidrogen, formând legătură covalentă. Legătura se formează în urma suprapunerilor norilor electronici, formând legături σ . Deoarece atomii sunt identici, legătura este nepolară. Distanța dintre atomi în molecula de hidrogen, $r_{(H-H)} = 0,74 \text{ \AA}$, este mult mai mică sumei razelor orbitale ($1,06 \text{ \AA}$), în consecință, norii electronici ai electronilor se suprapun adânc unul în altul (Figura 1.13) și hidrogenul molecular formează o legătură foarte puternică. Despre aceasta ne spune și energia înaltă a legăturii (454 j/mol). Dacă e să caracterizăm forma moleculei, a suprafeței exterioare (asemenea suprafeței norului electronic exterior), putem spune că molecula de hidrogen are forma unei sfere puțin deformate (Figura 1.13). În timp ce am menționat forma

moleculii, putem medita și despre tipurile de molecule de hidrogen ce se pot forma. Protonii, ca și electronii, posedă spinul $\frac{1}{2}$, de aceea funcția de undă a sistemului, format în acest sistem, trebuie să fie antisimetrică referitor la aranjarea protonilor. Momentul magnetic de spin al protonului este de 657,5 ori mai mic ca la electron, deci putem spune, că în molecula de hidrogen funcția de undă a protonului poate fi funcție de undă spațială pe spin. Așadar, în moleculele de hidrogen pot fi formate doar în 2 stări:

- starea, în care funcția de undă pe spin a protonilor este antisimetrică, reiese că funcția spațială este simetrică. În acest caz hidrogenul este numit *para-hidrogen*. Pe scurt putem spune că în molecula de para-hidrogen spinii protonilor sunt antiparaleli [67];

- starea, în care funcția de spin a protonilor este simetrică, reiese că cea spațială este antisimetrică. Deci, în acest caz spinii protonilor sunt paraleli, acest tip de hidrogen este numit *orto-hidrogen* [67].

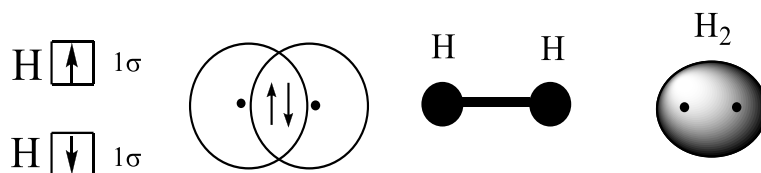


Fig. 1.13. Formarea moleculei de hidrogen [67]

Așadar, pentru ca în sistemul fotocatalitic să aibă loc procesul de formare a moleculei de hidrogen, în soluția de lucru este obligatorie prezența ionilor de hidrogen. La rândul lor ei se formează, în cel mai simplu caz, la protonarea moleculei de apă, sau pentru sistemul analizat în urma descompunerii ionilor hidroxili de către COA. Deci, în acest mecanism complex apare un OP de formare a moleculei gazoase de hidrogen la catod, un efort energetic la generarea și formarea moleculei de oxigen, ce are loc la fotoanod pe TiO_2 . Teoretic procesul de descompunere a moleculelor de apă este estimat la o diferență de potențial de 1,23 V, dacă mai luăm în considerare conectările necatalitice la electrozi potențialul necesar poate depăși chiar 2,0 V. Dar dacă în mecanism apar aditivi noi, așa ca complexii obținuți pentru această lucrare, care ei înșiși au OP cu electrozii la formarea moleculelor de gaze care în rezultat crește necesarul de energie total.

1.4. Coloranții piridinici cu liganzi bidentați și tridentați

Complexii formați din liganzi bidentați, așa ca 2,2-bipiridina (*bpi*) și 1,10-fenantrolina (*fen*), sunt unele dintre 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; unghiurile trans *N-Ru-N* au fost găsite ca fiind $158,6^\circ$ pentru *tpi*, iar pentru *bpi* $173,0^\circ$ [68]. Aceasta dă o creștere slabă a intensității câmpului ligandului. Din punct de vedere al

eficacității, aceasta reduce energia stării triplet a sarcinii pe metal (MC) *d-d* și cauzează descreșterea BG dintre transferul de sarcină de la metal la ligand (MLCT) și MC (Figura 1.14).

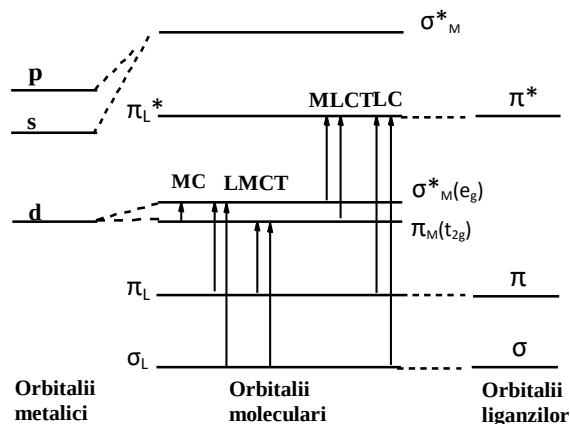


Fig. 1.14. Diagrama generală a OM ai unui complex octaedric [69]

Astfel, MC este termic accesibil din MLCT, facilitând descompunerea neradiativă la starea fundamentală [69]. În consecință, la temperatura camerei, [Ru(bpi)₃]²⁺ elimină o luminescență puternică cu timp lung de viață ($t \approx 1100$ ns) [69], în timp ce [Ru(tpi)₂]²⁺ are o luminescență slabă [70]. Valorile timpului lung de viață a luminescenței demonstrează că *bpi* este un ligand mult mai potrivit de folosit la formarea stării excitate. Deci, dacă folosim ligandul bidentat se formează un complex octaedric care rezolvă apariția problemei stereochemiei. Abordând această problemă este simplu să fie utilizați așa liganzi ca terpiridinele. Liganzii tridentati coordonează la centru cu ionul metalic (Figura 1.15) obținându-se specii achirale, de aceea nu se formează enantiomeri. Proprietățile avantajoase în utilizarea liganzilor terpiridinici este timpul de viață al stării excitate, dar la substituția piridinelor laterale cu compuși chinolinici, timpul de viață al stării excitate nu a crescut, dar a devenit nemăsurabil, însă are loc creșterea gradului de oxidare [56].

În multe cazuri, complexul metalului este centrul fotoactiv ce provoacă procesele de transfer electronic și energie, în alte situații este esențialul „lipici” ce menține împreună aranjările mari ale densității electronice [71, 72]. Prin alegerea centrului metalic și a ligandului, proprietățile redox pot fi manipulate pentru a facilita migrarea sarcinii în direcții unice [73]. În ultimele trei decenii s-a depus foarte mult efort pentru designul unor noi agenți de complexare, îndeosebi liganzii tridentati, concluzionând că complecșii biterpiridinici [Ru(terpi)₂]²⁺ au o fotochimie slabă [74]. Este cunoscut că unghiurile mici dintre liganzii tridentati [Ru(terpi)₂]²⁺ exprimă orbitalii *e_g*^{*} ce sunt energetic apropiați de orbitalul ocupat π^{*} al ligandului [75]. Prin urmare, depopularea activată termic a stării MLCT este foarte eficientă (vezi Figura 1.14), timpul de viață al luminescenței fiind sub 10⁻⁹ s.

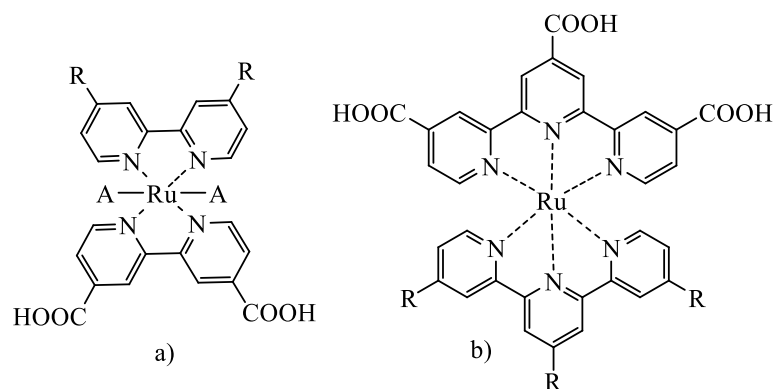


Fig. 1.15. Structura schematică a compușilor coordinativi cu liganzi bidentați și tridentați

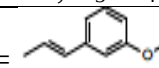
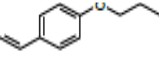
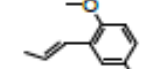
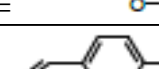
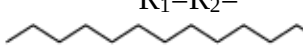
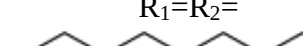
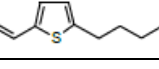
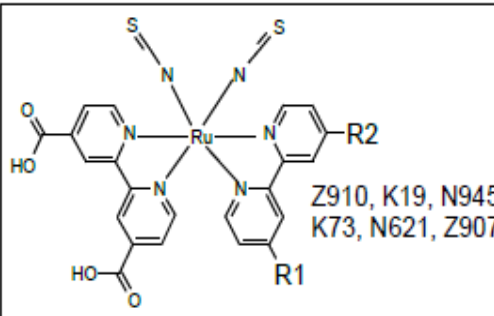
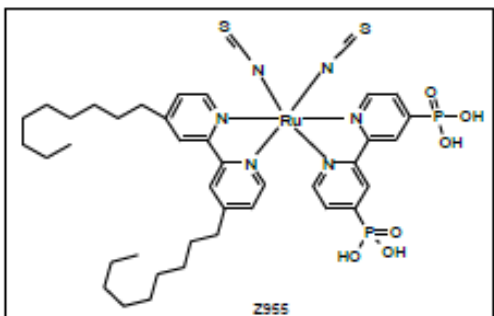
Anterior menționat de grupul de cercetare de la Institutul de Chimie al AȘM [76], progresul în optimizarea coloranților (vezi Figura 1.15) folosiți ca sensibilizatori pentru celulele solare a fost făcut cu variația liganzilor polipiridinici, grupelor funcționale, metalelor și substituenților în compușii complecși cu metale de tranziție. Studiul de dezvoltare a coloranților mononucleari [77] și polinucleari [78] bazat pe așa metale ca Ru(II) [79, 80], Os(II) [81], Pt(II) [82], Re(I) [83], Cu(I) [84] sau Fe(II) [85] este mereu actual.

Pentru funcționarea eficientă a sistemelor de conversie a energiei solare, coloranții trebuie să respecte unele aspecte de design. Ei trebuie să formeze o legătură chimică cu semiconductorul, TiO₂, printr-o grupare de legătură. De regulă, grupările carboxilice și fosfonice au fost identificate ca fiind cele mai eficiente. Ele provoacă injectarea electronilor în BC a TiO₂ și previn trecerea sarcinii în electrolit. Pentru a obține transferul electronilor pe nivelele energetice ale TiO₂, LUMO a coloranților trebuie să fie mai mare decât energia BC a TiO₂, iar pentru regenerarea colorantului oxidat energia nivelelor HOMO trebuie să fie mai joasă ca la nivelul energetic redox. O altă condiție importantă pentru coloranți este absorbția intensă a radiației solare în regiunea vizibilă, chiar și în regiunea infraroșie, preferabil să acopere mai multe regiuni de absorbție. Este necesar ca transferul de electroni de la colorant la BC TiO₂ să fie mai rapidă comparativ cu timpul de dezactivare a stării excitate sau de absorbție a unui electron de la complexul de evoluție a oxigenului.

Familia compușilor complecși [$\{(4,4'\text{-COOH})_2\text{-bipi}\}_2\text{RuX}_2$] (bipi = 2,2'-bipiridil, X = Cl, Br, I, CN, SCN), la general lucrează bine [86], dar grupul Grätzel au demonstrat ca cei mai eficienți sunt, așa-numiții, *N719* (Figura A.1.2), *N3* și colorantul negru (Figura A.1.3). Chiar și până în zilele noastre *N3* este utilizat ca colorant de referință, având un randament demonstrat de 10%, eficientizarea coloranților începe de la acest randament. Dar totuși, în 2001 [87], a fost sintetizat un colorant cu ligand tridentat, denumit „colorantul negru”, tri(cianato)-2,2',2''-terpiridil-4,4',4''-tricarboxilat) al Ru(II), ce a demonstrat un randament de 10,4% de conversie a

energiei solare în curent electric. Evoluția CBSC mereu continuă, randamentul de conversie de 15% a fost atins prin intermediul unei celule hibride, utilizând colorantul $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [88].

Tabelul 1.2. Coeficienții de absorbție, eficacitatea și substituenții R_i ai coloranților [76]

Colorant	ϵ , $10^3 \cdot \text{dm}^{-3} \text{mol cm}^{-1}$	Randament, %	Radicali
N3	14,2 (534 nm)	10,0	$R_1=R_2=R_3=R_4=\text{H}$
N712	---	8,2	$R_1=R_2=R_3=R_4=\text{TBA}$
N719	13,6 (535 nm)	11,2	$R_1=R_2=\text{TBA}$; $R_3=R_4=\text{H}$
Z910	16,9 (543 nm)	10,2	$R_1=R_2=$ 
K19	18,2 (543nm)	7,0	$R_1=R_2=$ 
N945	18,9 (550 nm)	10,8	$R_1=R_2=$ 
K73	18,0 (545 nm)	9,0	$R_1=R_2=$ 
N621	---	9,6	$R_1=R_2=$ 
Z907	11,1 (525 nm)	7,3	$R_1=R_2=$ 
Z955	8,0 (519 nm)	8,0	
HRS-1	18,7 (542 nm)	9,5	$R_1=R_2=$ 
Colorant negru	(610 nm)	10,8	
			

Un alt aspect important al coloranților în CBSC este desorbția indusă sensibilizatorului de pe suprafața TiO_2 de către apă. S-au depus eforturi extensive în laboratoare de a depăși această problemă prin introducerea proprietăților hidrofobice în liganzi. Spectrul de absorbție al acestor complecși au benzi de absorbție largi în regiunea vizibilă, cel mai des absorbante în jur de 530 nm. Complecșii hidrofobi au demonstrat o performanță înaltă pentru transferul de sarcini a colorantului în baza TiO_2 nanocristalin și o stabilitate excelentă față de desorbția indusă a apei [89]. Unele rezultate bune sunt prezentate în tabelul 1.2, unde liganzii steați atașați de ligandul bipirinic demonstrează performanța acestor coloranți și generează randamente remarcabile în

conversia energiei solare în energie fotovoltaică, ca ex. Z910 (10,2%) și N945 (10,8%). În final, s-a evidențiat stabilitate a coloranților ce sunt chemi-sorbiți pe suprafața semiconductorului de TiO_2 . Ca de exemplu, N3 are un număr de 200 de cicluri de excitări în soluție, dar când este adsorbit pe suprafață crește până la $10^7 - 10^8$ cicluri. Colorantul nu este simplu atașat de oxidul metalic, dar este chimic sorbit (chemisorbit) formând o legătură chimică și creează un complex cu transfer de sarcină cu Ti^{3+} de pe suprafață. Acest complex de sarcină induce o legătură π , care permite exportul entropiei, astfel stabilizând complexul Ru.

Pe lângă colorantul negru, totuși au fost studiați un număr foarte mare de compuși coordinativi terpiridinici (*tpi*) cu centrul metalic Ru(II) [90]. Rezultatele altor grupuri de cercetare ce sunt listate în tabelul 1.3 ne ajută să medităm asupra proprietăților compușilor coordinativi *tpi* ai Ru(II) [76]. În tabelul 1.3 se observă variații ale proprietăților de absorbție și electrochimice provocate de liganzi și cromofori. De aici putem concluziona că la adăugarea auxocromilor în pozițiile 4, 4', și 4'', ce sunt grupări de atomi, ca de exemplu -OH, -NH₂, -Cl etc., care au electroni de valență de nelegătură (neparticipanți) și care nu absorb radiații la $\lambda > 200$ nm, provoacă efectul hipercromic (crește valoarea absorbitivității molare ϵ , la λ_{max}) [91].

Tabelul 1.3. Proprietățile fotoelectrochimice ale complexelor $[\text{Ru}(\text{tpi})_2]^{2+}$ [76]

Nr	Colorant	Absorbția		$E_{1/2}$, V	
		λ , nm	ϵ , $10^3 \cdot \text{dm}^{-3} \text{mol cm}^{-1}$		
1.	$[\text{Ru}(\text{tpi})_2]^{2+}$	476	17,7	+1,30	-1,24
2.	$[\text{Ru}(\text{Cl-tpi})_2]^{2+}$	480	16,0	+1,0	-1,53
3.	$[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{N-tpi})_2]^{2+}$	490	15,4	+0,42	-1,90
4.	$[\text{Ru}(\text{HO-tpi})_2]^{2+}$	485	12,7	+0,73	-1,81
5.	$[\text{Ru}(\text{EtO-tpi})_2]^{2+}$	485	17,5	+0,74	-1,76
6.	$[\text{Ru}(\text{ph-tpi})_2]^{2+}$	488	30,0	+0,90	-1,66
7.	$[\text{Ru}(\text{Cl-fentpi})_2]^{2+}$	490	24,6	-	-
8.	$[\text{Ru}(\text{HO-fentpi})_2]^{2+}$	496	26,1	-	-
9.	$[\text{Ru}(\text{MeO-fentpi})_2]^{2+}$	495	24,4	-	-
10.	$[\text{Ru}(\text{tfentpi})_2]^{2+}$	501	38,4	+1,22	-1,19
11.	$[\text{Ru}(4,4'\text{-dtpi})_2]^{2+}$	495	28,3	-	-
12.	$[\text{Ru}(6,6'\text{-dtpi})_2]^{2+}$	477	6,85	-	-
13.	$[\text{Ru}(\text{tppi})_2]^{2+}$	490	28,0	+1,25	-1,24
14.	$[\text{Ru}(\text{tppz})_2]^{2+}$	478	-	+1,51	-0,88
15.	$[\text{Ru}(\text{tpi})(\text{tppz})_2]^{2+}$	470	20,1	+1,50	-0,95
16.	$[\text{Ru}(\text{tppi})(\text{phbp})]^+$	523	9,96	+0,54	-
17.	$[\text{Ru}(\text{tppi})(\text{dpb})]^+$	550	8,25	+0,49	-1,61

Vorbind despre dependența structură-proprietate, în unele cazuri grupările funcționale donore de e^- și grupările acceptore pot stabiliza starea excitată cu deplasarea intensă a absorbției electronice spre regiunea roșie a spectrului solar, sau substituenții acceptori de e^- măresc timpul de viață al stării excitate și intensitatea luminiscentei la temperatura camerei [92].

Complecșii ruteniului cu liganzi terpiridinici $[\text{Ru}(\text{tpi})_2]^{2+}$ manifestă un proces de oxidare $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ și un număr variabil de procese reductive, reversibile sau cvasi-reversibile, pe centrul metalic sau ligand. Stările de excitare a acestor coloranți este mai negativ ca - 0,9 V ESH, ce satisface condiția de transfer de sarcină pe BC a TiO_2 [90].

1.5. Coloranții naturali

Coloranții naturali sunt folosiți mai des pentru scopuri educaționale, fiind reprezentanți ai coloranților ecologici, ieftini și prietenoși mediului ca alternativă a coloranților pe bază de Ru. Coloranții extrași din fructe pot fi utilizați cu scopuri de cercetare și identificare a tipurilor de coloranți satisfăcători pentru sensibilizare. Sună amuzant, dar totuși s-au identificat ceva coloranți ce au provocat interes, arătând niște rezultate pozitive la testări. Anume antocianenele extrase din *Jaboticaba* și *Calafate* au dat o diferență de potențial de 0,59 V ($I = 9 \text{ mAcm}^{-2}$) și 0,47 V ($I = 6 \text{ mAcm}^{-2}$) [93]. Antocianenele extrase din mure au dat un randament de conversie de 0,56% [94]. O altă clasă de coloranți naturali este reprezentată de taninurile care posedă stabilitate fotochimică. Taninurile extrase din ceaiul negru *Ceylon* testate în celule solare au generat un curent de până la 8 mAcm^{-2} [95].

1.6. Concluzii la capitolul 1

Capitolul 1 cuprinde un studiu bibliografic amplu al literaturii din domeniul de specialitate consacrat proceselor de conversie a energiei solare în curent fotovoltaic cu ajutorul celulelor solare pe bază de coloranți și de descompunere a apei în celulele fotoelectrochimice. Rezultatele experimentale și teoretice realizate până în prezent au scos în evidență interesul sporit vizavi de această tematică. La baza clasificării cercetărilor teoretice și experimentale sunt utilizate ca indiciu următoarele caracteristici: lungimea de undă, coeficienții de extincție, potențialii redox, suprapotențialul, frecvența de cicluri la centrul catalitic pe secundă, orbitalul molecular.

Subiectul de cercetare, care reiese din studiul bibliografic efectuat, constă în necesitatea elucidării mai vaste a procesului fotoelectrochimic de descompunere a apei în prezența compușilor coordinativi bipiridinici și terpiridinici ai ruteniului și cuprului, ce va garanta implementarea acestei tehnologii pentru diverse aplicații.

Putem concluziona că la adiția auxocromilor în pozițiile 4, 4', și 4'' a liganzilor terpiridinici, ce sunt grupări de atomi, ca de exemplu -OH, -COOH, -NH₂, -Cl etc., care au electroni de valență de nelegătură (neparticipanți) și care nu absorb radiații la $\lambda > 200 \text{ nm}$, provoacă efectul hipercromic (crește valoarea absorbivității molare ϵ , la λ_{max}). Cromoforii ce sunt chemi-sorbiți pe suprafața semiconductorului de TiO_2 prin intermediul legăturii -COOH crește numărul ciclurilor de excitări în soluție pînă la $10^7 - 10^8$. Grupările carboxilice și fosfonice au fost identificate ca fiind cele mai eficiente. Ele provoacă injectarea electronilor în BC a TiO_2 și

previn trecerea sarcinii în electrolit. Pentru a obține transferul electronilor pe nivelele energetice ale TiO_2 , LUMO a coloranților trebuie să fie mai mare decât energia BC a TiO_2 , iar pentru regenerarea colorantului oxidat energia nivelelor HOMO trebuie să fie mai joasă ca la nivelul energetic redox. O altă condiție importantă pentru coloranți este absorbția intensă a radiației solare în regiunea vizibilă, chiar și în regiunea infraroșie, preferabil să acopere mai multe regiuni de absorbție. Este necesar ca transferul de electroni de la colorant la BC TiO_2 să fie mai rapidă comparativ cu timpul de dezactivare a stării excitate sau de absorbție a unui electron de la complexul de evoluție a oxigenului.

Sistemele moleculare destinate spre sinteză și cercetare rămân a fi complexii ruteniului cu liganzi terpiridinici și bipiridinici ce manifestă un proces de oxidare $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ și un număr variabil de procese reductive, reversibile sau cvasi-reversibile, pe centrul metalic sau ligand. Stările de excitare a acestor coloranți este mai negativ ca - 0,9 V ESH, ce satisface condiția de transfer de sarcină pe BC a TiO_2 .

Unii din complexii bidentati la temperatura camerei elimină o luminescență puternică cu timp lung de viață ($t \approx 1100$ ns), potrivit de folosit la formarea stării excitate.

Soluționarea problemei fotolizei apei constă în investigarea sistemelor moleculare noi obținute cu proprietăți fizico-chimice favorabile din punct de vedere energetic și durabil, precum și a mecanismului de descompunere fotocatalitică a moleculelor de apă.

În procesul de realizare a studiului toți compușii organici și anorganici predispuși sintetizei de autor, au fost noi. Au fost aplicate cele mai importante metode experimentale de cercetare științifică: rezonanța magnetică nucleară – RMN (H^1 -RMN, C^{13} -RMN, 2D- H^1 - H^1 -COSY-45), spectrofotometria UV-VIS și FTIR; difracția în pulbere a razelor X; voltametria ciclică; microscopia electronică; metode cromatografice de separare: a) cromatografia pe strat subțire, b) cromatografia pe coloană; cromatografia lichidelor și spectrometria de masă; set de programe moderne de calcul și modelarea sistemelor moleculare: ACD Labs 2010 (trial), ChemBioOffice2010 (trial), GAUSSIAN 09 (trial).

2. Coloranți cu liganzi terpiridinici

2.1. Liganzi bichinolinpiridinici

Acest subcapitol este dedicat studiului proprietăților fizico-chimice ale liganzilor heterociclici tridentati ce conține azot și ale complexelor noi obținuți în baza lor. Problema coloranților terpiridinici este actuală pentru cercetările din domeniu, unde au fost studiați un număr foarte mare de complecși terpiridinici (*tpi*) cu centru metalic Ru(II) [90]. Modificarea structurii de bază a terpiridinei este des întâlnită. Substituirea inelelor piridinice laterale cu inelele chinolinei a produs niște rezultate dramatice și contrastante. Lucrarea lui Stone [96] a fost concentrată pe 2,6-di(chinolin-2-il)piridina și complexul ei, unde nu a arătat nicio creștere a timpului de viață a stării excitate la temperatura camerei. Totalmente diferit, complexul Ru(II) cu ligandul 2,6-di(chinolin-8-il)-piridina (*dqp*) raportat mai târziu este foarte luminescent, având un timp de viață a stării excitate de câteva microsecunde [30]. Considerând rezultatele nereușite grupurilor de cercetare pentru dezvoltarea proprietăților complexelor metalici de tranziție, surprinzător, dar liganzilor *dqp* și analogilor lor li s-au acordat puțină atenție. Proprietățile electrochimice ale complexelor bis-terpiridinici ai Ru(II), în particular reducerea protonilor în voltamperogramele ciclice, sunt de o importanță majoră [97]. În comparație cu cercetările din lucrarea lui Li [98], unde au fost raportate doar patru unde reversibile spațial una lângă alta, complexul Ru(II) cu ligandul 2,6-di(chinolin-8-il)-piridinic substituit în pozițiile 4, a demonstrat șase unde reversibile [56]. Conceptul este de a accesa stările excitate multiple la diferite tensiuni reversibile; molecula de ferocen (Fc) este primul exemplu de sistem cu două stări: starea neutră și monopozitivă [99]. La examinarea electrochimică a doi derivați ai *dqp* complexați cu Ru(II), s-a observat cu o stare redox mult mai ușor accesibilă la reducere. Considerând că formarea trianionului este ultimul electron adițional ce se bazează pe ligand, o enigmă interesantă apare din cauza acestei observații [100, 101, 102, 103, 104], astfel provocându-ne să continuăm cercetări mai profunde în acest domeniu specific al fotochimiei.

2.1.1. Ligandul 2,6-bis(4-metilchinolin-2-il)piridina (*dqpCH₃*)

Compusul 2,6-di(4-metilchinolin-2-il)piridină, în continuare denumit ligandul *dqpCH₃*, a fost obținut într-o singură etapă a reacției, cu un randament total de 50%. Analiza minuțioasă a mecanismelor generale de obținere a inelelor chinolinice a permis identificarea și utilizarea sintezei Friedlaender [105] pentru obținerea liganzilor dichinolinpiridinici (*dqp*). Reactanții în aceste sinteze sunt o-aminoarilcetonele și cetonele ce posedă grupe α -metilenice. După condensarea inițială a aminei cu cetona, ce are loc la rece, intermediarul se condensează ciclic la influența catalizatorilor bazici sau acizilor formând derivați ai chinolinei la temperatura camerei.

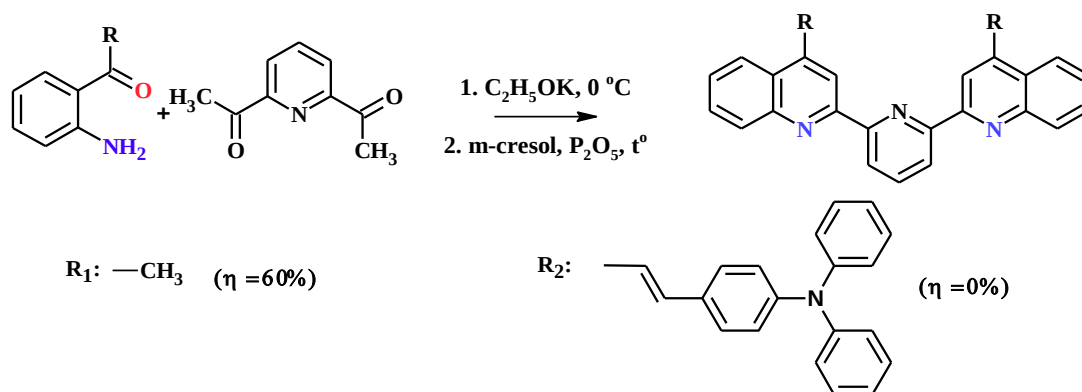


Fig. 2.1. Schema de sinteză a 2,6-di(4-metilchinolin-2-il)piridinei

Pentru sinteza liganzilor tridentati *dqp* au fost aplicate mai multe metode cu utilizarea a 2 tipuri de o-aminofenone, 3 tipuri de catalizatori (P_2O_5 în m-cresol, C_2H_5OK și CH_3ONa) și condiții de temperatură de la 0 la 100 °C, unde s-a identificat metoda sintezei cu utilizarea o-aminoacetofenonei la o temperatură sub 0 °C la etapa inițială.

Spectrometria de absorbție moleculară în UV-Vis și metodele DFT. Ligandul *dqpCH₃*, dizolvat în $CHCl_3$, posedă 5 benzi de absorbție în domeniul UV cu $\lambda = 240 \div 375$ nm. Din rezultatele experimentelor s-au determinat pozițiile exacte ale maximelor de absorbție și coeficienții de extincție a semnalelor din spectrul studiat, vezi Figura 2.2.

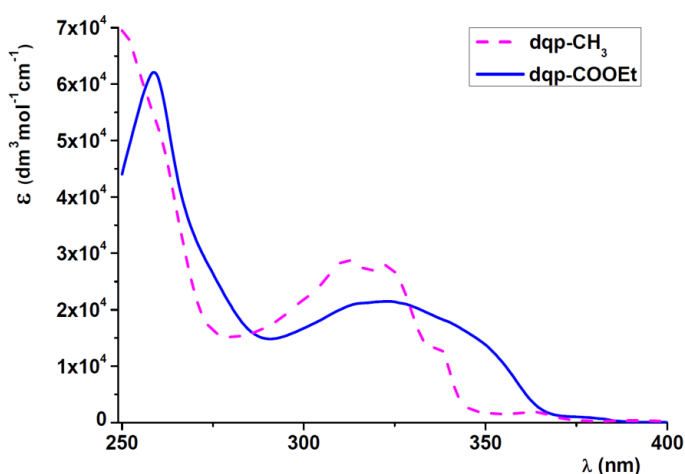


Fig. 2.2. Spectrele de absorbție UV-Vis ale liganzilor *dqpCH₃* și *dqpCOOEt*

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

Nr.	<i>dqp-CH₃</i>		<i>dqp-COOH</i>		<i>dqp-COOEt</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			323	21492,46
3.	325	26703,18				
4.	337	13449,28				
5.	362	1866,55				

Determinarea structurii electronice a ligandului s-a efectuat cu scopul de a identifica distribuția densității electronice pe structura ligandului, rezultatele calculelor fiind reprezentate în Figura 2.3. Calculele au fost efectuate prin metoda DFT în stare gazoasă folosind corelarea funcțională B3LYP și setul de baze 6-311G a Gaussian03 [106]. Metodele de calcul DFT cuantochimice sunt folosite pentru molecule mici, pe când structurile obținute și cercetate conțin un număr consistent de atomi, de aceea provoacă erori și divergențe cu rezultatele experimentale. Totuși, folosind metodele DFT, s-a calculat structura electronică și s-a vizualizat distribuția densității electronice. Rezultatele calculelor au demonstrat repartizarea uniformă pe toată structura ligandului a densității electronice. Pentru HOMO și LUMO nu se observă concentrări ale densității pe un anumit atom sau un grup de atomi (vezi Figura 2.3).

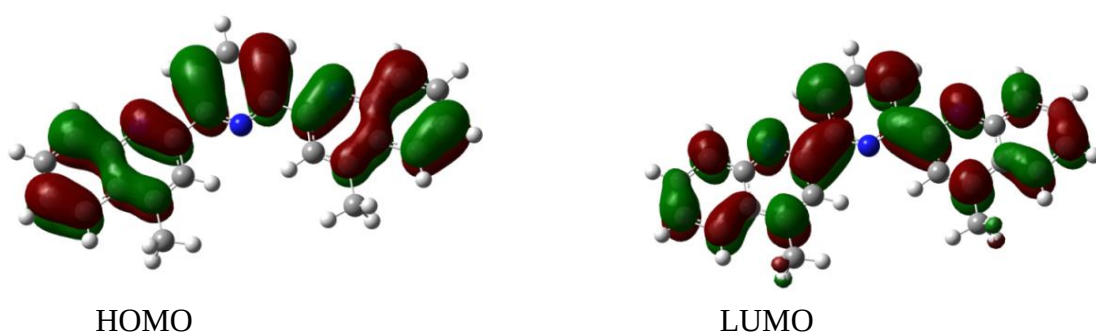


Fig. 2.3. Repartizarea densității electronice pe OM a $dqpCH_3$

Zona energetică dintre HOMO–LUMO (din engleză *HOMO–LUMO gap*) a agentului de complexare $dqpCH_3$ este de 4,326 eV, deci transferul de sarcină din starea fundamentală în starea excitată are loc la maximumul de absorbție de la 287 nm, din spectrul practic observăm că BG este de 3,93 eV, absorbind lumina la 315 nm. Devierea de energie apare în urma efectelor provocate de solventul în care este dizolvat compusul și de eroarea calculelor datorită numărului mare de atomi în structură. Pentru a evita devierile este recomandat ca spectrele fotometrice să fie măsurate în CH_3OH . Coordonatele atomilor au fost preluate din datele cristalografice în urma experimentelor DRX.

În Figura 2.4 este ilustrată densitatea electronică pe OM ai ligandului și regiunile structurii unde se pot localiza electronii adiționali. Inițial distribuția densității electronice ligandului neutru este repartizată conform efectelor grupărilor donore de e^- . Dar, la adăugarea unui e^- pe ligand densitatea negativă se concentrează pe inelul piridinic, evitând repartizarea pe inelele chinolinice. Adăugarea a doi e^- conduce la concentrarea și mai mare a densității electronice pe inelele piridinice.

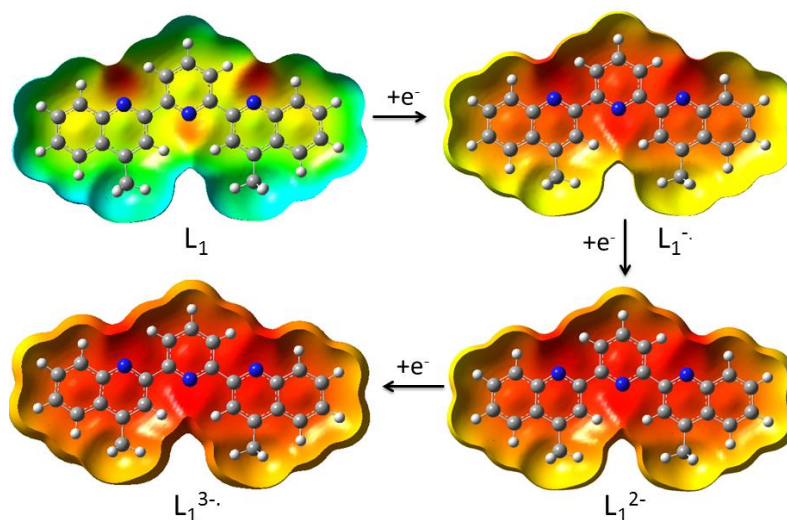


Fig. 2.4. Densitatea electronică creată pentru ligandul $dqpCH_3$; albastru – densitate electronică joasă, roșu – densitate electronică înaltă [56, pp.790]

Difracția razelor X. Analizând imaginea secțiunii transversale a structurii moleculare a ligandului din Figura 2.5, se observă că inelele chinolinice și piridinice sunt aranjate spațial în 3 planuri diferite. Conform teoriilor generale, atomii de C hibridizați sp^2 au un unghi de legătură de 120° , dar în structura ligandului respectiv unghiul dintre C^2 chinolinic, N^1 și C^2 piridinic este de $114,3^\circ$. Parametrii celulei elementare a structurii măsurate sunt: $a = 17,051 \text{ \AA}$, $b = 15,175 \text{ \AA}$, $c = 7,367 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102,05^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Caracteristicile structurii moleculei de ligand sunt listate în tabelul A.2.1.

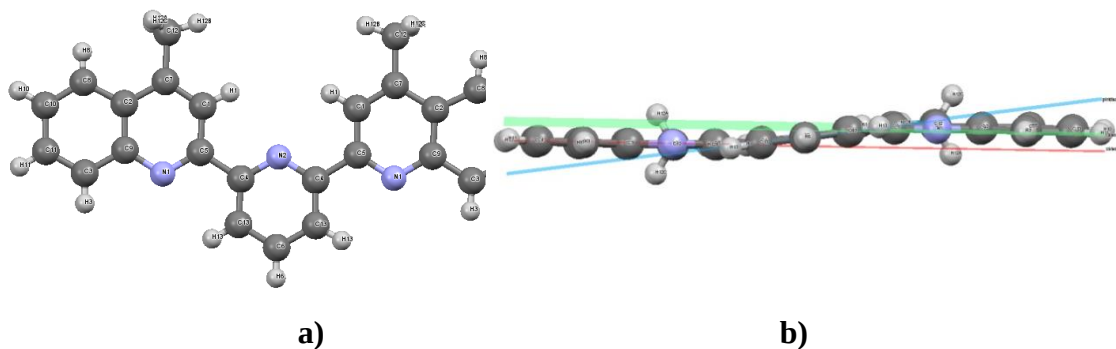


Fig. 2.5. Imaginea structurii moleculare a ligandului $dqpCH_3$ frontală (a), și planară (b)

Metoda de sinteză a $dqpCH_3$. Într-un balon cu fund rotund a fost turnată soluție o saturată de C_2H_5OK în EtOH (3 cm^3). Soluția a fost răcită până la $0^\circ C$, după care s-a adăugat 2,6-diacetilpiridina ($0,344 \text{ g}$; $2,63 \text{ mmol}$), amestecul a fost agitat până soluția a devenit galbenă total. După ce 2,6-diacetilpiridina s-a dizolvat, s-a adăugat cu picătura 2-aminoacetofenona ($0,71 \text{ g}$; $5,26 \text{ mmol}$), amestecul a fost agitat timp de 2 ore, apoi s-a continuat agitarea la temperatura camerei timp de 20 ore. S-a format un precipitat alb. Acesta a fost colectat prin filtrare, spălat cu EtOH și recristalizat din THF, obținându-se cristale incolore de 2,6-Bis(4-metilchinolin-2-

il)piridină (*dqpCH₃*) (0,571 g; 60%). IR (cm⁻¹): 3065 (l), 2972 (l), 1596 (i), 1554 (i), 1508 (i), 1442 (i), 1347 (i), 1256 (l), 1197 (m), 1141 (m), 1032 (m), 993 (m), 886 (m), 827 (i), 736 (fi), 673(i). H¹ RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,74 (d, *J* = 7,8 Hz; 2 H); 8,66 (s, 2 H), 8,21 (d, *J* = 8,3 Hz, 2 H); 8,10–8,00 (m, 3 H); 7,75 (td, *J* = 1,2; 7,0 Hz, 2 H); 7,59 (td, *J* = 1,0; 7,0 Hz, 2 H); 2,88 (s, 6 H) ppm. C¹³ RMN (75 MHz, CDCl₃): δ = 156,17; 148,31; 144,87; 138,59; 137,86; 130,82; 129,31; 128,66; 126,65; 123,89; 122,30; 119,87; 19,12 ppm. Rezoluție înaltă transformare Fourier MS (FTMS): calculate pentru C₂₅H₂₀N₄ [M⁺H]⁺ 362,1651; găsit 362,1652. λ_{max} (CHCl₃) = 312 nm.

2.1.2. Ligandul acidul 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinic

Aldehydele o-aminoarilice nu sunt simplu de găsit sau de obținut, de aceea ca soluție s-a identificat utilizarea metodei Pfitzinger de obținere a structurilor chinolinice, și ca reactant s-a folosit izatina hidrolizată cu soluție bazică apoasă în anioni o-aminoarilglioxilați, reacția cărora cu cetone duce la formarea structurilor acizilor 4-carboxichinolinici. Utilizând această metodă am reușit să obținem sarea 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinatului de sodiu cu un randament de 34% (vezi Figura 2.6). Pentru o purificare și caracterizare a ligandului sarea a fost acidulată și ulterior esterificată.

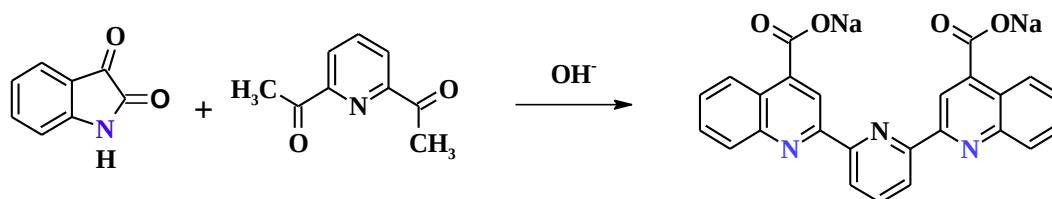


Fig. 2.6. Schema sintezei sării 2,6-Bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinatului de sodiu

Spectrul IR ne indică prin semnale intense ce demonstrează prezența grupei carbonil (C=O) $\nu = 1696\text{ cm}^{-1}$, gruparea hidroxilă (-OH) $\nu = 2854\text{ cm}^{-1}$ și $\nu = 2605\text{ cm}^{-1}$, (C-O) $\nu = 1587\text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1553\text{ cm}^{-1}$. În spectroscopia H¹-RMN apare un semnal singlet intens la $\delta = 9,16\text{ ppm}$ (s, 2H) a celor doi protoni din poziția 3,3' (numerotat conform nomenclaturii SI), ceea ce demonstrează clar că în pozițiile 2,2' a inelului piridinic sunt legate de inele chinolice ce conține în poziția 4,4' grupări carboxilat. Spectrul ¹H-¹H-COSY-45° a sării *dqpCOONa* este analizat în Figura A.2.3, care confirmă prezența tuturor hidrogenilor în structură. Atomii de carbon au fost identificați prin spectroscopia ¹³C-RMN și sunt menționați în metoda de sinteză a *dqpCOOH*.

Spectrometria de absorbție moleculară în UV-Vis și metodele DFT. Din spectrul absorbției Uv-Vis, Figura A.2.2, se observă absorbanța radiației solare a acidului 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinic (*dqpCOOH*), dizolvat în DMF, doar în domeniul UV, având un coeficient de extincție cu valoarea de $1,9626 \cdot 10^5\text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ la lungimea de undă de 315 nm, vezi Tabelul 2.1.

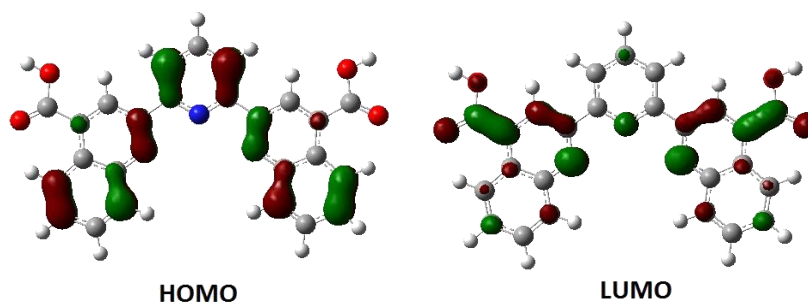


Fig. 2.7. Repartizarea densității electronice pe OM ai *dqpCOOH*

Calcululele au fost efectuate prin metoda DFT în stare gazoasă folosind corelarea funcțională B3LYP și setul de baze 6-311G a Gaussian03, în condiții folosind simetria C_{2v} . În Figura 2.7 este prezentată structura electronică a ligandului *dqpCOOH*, coordonatele atomilor fiind preluate din rezultatele difracției cu razele X. Putem observa că distribuția densității electronice este uniformă pe toată structura ligandului pentru HOMO și LUMO, concentrarea densității pe un anumit atom sau un grup de atomi. Zona de energie dintre HOMO–LUMO este de 3,918 eV, ceea ce coincide cu peak-ul de absorbție din domeniul UV de la 315 nm (3,93 eV) din spectrul practic.

Metoda de sinteză a dqpCOONa. Într-un balon cu fund rotund a fost energic mixată izatina (1,0 g; 6,75 mmol) și 2,6-diacetilpiridina (0,55 g; 3,375 mmol) în stare solidă. După imersarea balonului în baia de gheață, s-a adăugat soluție apoasă de NaOH (33%) (3,75 g) la agitare intensă. Agitarea și încălzirea până la 60 °C au fost continuate până amestecul reactant s-a întărit. După răcire la temperatura camerei, la amestec s-au adăugat 4 cm³ de apă rece (1 °C), s-a produs o suspensie roșie-violetă cu luciu metalic. Suspensia a fost răcită până la 5 °C și produsul crud roș-violet a fost colectat prin filtrare. Precipitatul a fost spălat cu apă rece (1 cm³), iar impuritățile colorate au fost spălate cu acetonă. Solidul obținut a fost recristalizat din apă fierbinte în cantitate minimă. Produsul, brut încă, a fost fiert în soluție apoasă și cărbune activ pentru a scăpa de impuritățile colorate. Recristalizările au fost repetate până la excluderea tuturor impurităților, în fine obținându-se cristale incolore (0,544 g; 34 %). p.t. 300 °C. IR (cm⁻¹): 3260 (l), 1602 (i), 1572 (i), 1549 (i), 1506 (m), 1428 (i), 1388 (fi), 1339 (i), 1251 (m), 1150 (m), 1090 (l), 1025 (l), 994 (l), 870 (l), 811 (m), 772 (i), 763 (i), 693(l), 666 (l). H¹RMN (400 MHz, D₂O) δ 8,23 (s, 2H); 8,08 (d, J = 9,1 Hz, 1H); 7,89 (s, 2H), 7,75 (d, J = 7,8 Hz, 1H); 7,53 (s, 2H).

Metoda de sinteză a dqpCOOH. Sarea *dqpCOONa* (0,5 g) a fost dizolvată în 30 cm³ de apă și acidulată cu soluție apoasă de HCl (10%). Acidul 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinic (*dqpCOOH*) se precipită și este solubil în soluții acide, de aceea pH = 7 este optim. Solidul a fost filtrat, spălat cu apă (3 x 10 cm³) și lăsat la uscare, obținându-se un solid incolor (0,44 g, 97%). p.t. > 300 °C. IR (cm⁻¹): 1696 (fi), 1588 (m), 1563 (l), 1553 (m), 1506 (l), 1463 (l), 1415 (m), 1343 (m), 1278 (i), 1238 (i), 1151 (l), 1087 (m), 922 (m), 830 (m), 797 (m), 767

(fi), 737 (i), 669 (l), 686 (m). $^1\text{HRMN}$ (400 MHz, DMSO) δ 9,15 (s, 2H); 8,77 (dd, 4H, $J = 7,8$; 3,8 Hz); 8,29 (t, 1H, $J = 7,8$ Hz); 8,25 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz); 7,94 – 7,88 (m, 2H, $J = 8,3$ Hz); 7,81 – 7,76 (m, 2H, $J = 7,7$ Hz). $^{13}\text{CRMN}$ (101 MHz, DMSO) δ 168,09; 155,28; 154,81; 148,67; 139,48; 138,02; 130,88; 130,48; 129,06; 126,13; 125,08; 122,77; 119,58; 31,17; $\lambda_{\text{abs}} = 315$ nm; $\epsilon = 1,9626 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

2.1.3. Liganzii esterici 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinat

Esterificarea grupării carboxilice de pe ligandul acidului 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinic a fost efectuată cu scopul de a masca gruparea acidă carboxilică, de a eficientiza și dirija parcursul reacției de complexare ulterioară a liganzilor cu metalele de tranziție. Sinteza a fost catalizată de soluția alcoolică acidulată puternic cu acid sulfuric.

În urma esterificării grupării carboxilice cu alcooli diferiți în aceleași condiții, s-au obținut randamente înalte, dar diferite. Pentru gruparea etilică s-a obținut un randament de 90%, iar pentru gruparea metilică randamentul reacției a fost de 85%. Același efect s-a observat la complexarea liganzilor cu Ru(II), obținându-se randamente mai mari la complexarea tri-clorura de ruteniu cu esterul etilat 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinat (*dqpCOOEt*), din aceste considerente s-a acordat mai multă atenție pentru compușii etilic esterificați. Demonstrarea apariției grupării etilice atașată de gruparea carbonil a fost demonstrată cu spectrul $^1\text{HRMN}$ și confirmat prin $^1\text{H}^1\text{HCOY-45}$ (Figura A.2.4), prin apariția semnalelor caracteristice grupării etilice la 4,59 ppm și 1,56 ppm.

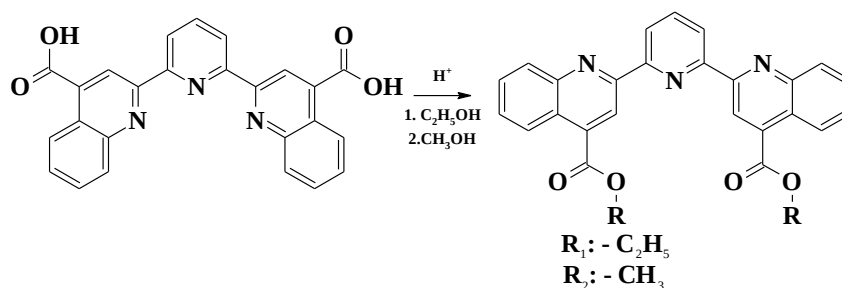


Fig. 2.8. Sinteza esterului etilic al acidului 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridinic

Spectroscopia de absorbție moleculară în UV-Vis și metodele DFT. Ligandul *dqpCOOEt* posedă 2 maxime de absorbție ce acoperă domeniul ultraviolet al spectrului cu $\lambda = 240 \div 400$ nm în etanol (vezi Figura 2.2 și tabelul 2.1).

Din rezultatele experimentelor s-a determinat poziția exactă a maximelor de absorbție și coeficienții de extincție a liganzilor. În domeniul ultraviolet spectral, cele mai obișnuite tranziții sunt cele de la un orbital π sau n la orbitali de antilegătură π^* , notate cu $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$. Benzile de absorbție mai intense corespund unor tranziții cu probabilitate mai mare, $\pi \rightarrow \pi^*$, iar benzile de intensitate mai mică sunt datorate unor tranziții cu probabilitate mai

redușă. Diferența de energie dintre HOMO și LUMO este de 4,056 eV, fără a ține cont de efectele solventului, generează maxima de absorbție în domeniul UV la 323 nm (3,83 eV) din spectrul practic. Distribuția densității electronice este uniformă pe inelele piridinice și chinolinice ale ligandului pentru HOMO și LUMO, fără concentrarea densității pe un anumit atom sau un grup de atomi, vezi Figura 2.9. Coordonatele atomilor au fost preluate din datele cristalografice în urma DRX.



Fig. 2.9. Repartizarea densității electronice pe OM ai *dqpCOOEt*

Repartizarea densității electronice pentru ligandul 2,6-bis(4- metilcarboxichinolin-2-il)piridinat (*dqpCOOMe*) este reprezentată în Figura 2.10.

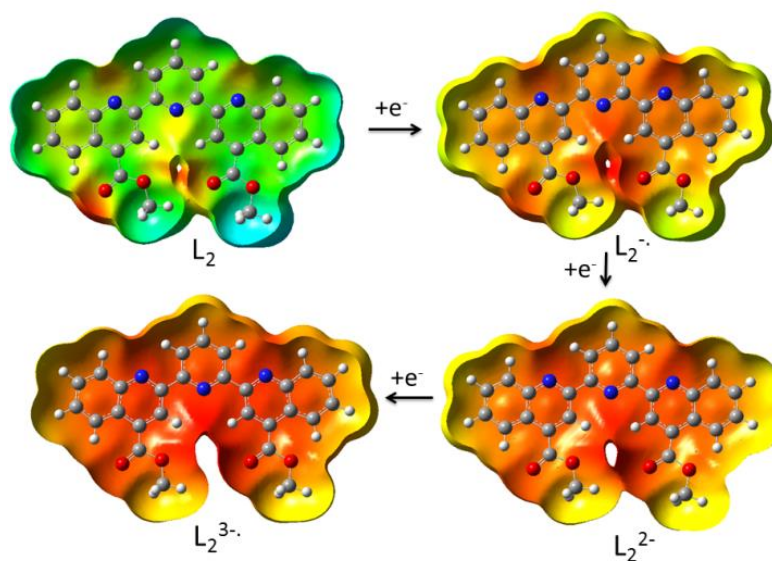


Fig. 2.10. Densitatea electronică creată pentru ligandul *dqpCOOMe* [56, pp.790]

Distribuția electronilor π este delocalizată pe toți atomii din structură ceea ce determină o descreștere în energia tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$. La adăugarea unui e^- , nu s-a observat concentrarea densității electronice pe un careva grup de atomi sau inel fenilic sau piridinic. În timp ce se adaugă cel de-al treilea e^- , sarcina negativă se distribuie uniform pe scheletul ligandului, demonstrând faptul că ligandul poate accepta mai mulți e^- dispersând densitatea electronică pe toată structura datorită sistemului de legături conjugate.

Difracția razelor X. Analizând imaginea secțiunii transversale a structurii moleculare a ligandului din Figura 2.11, se observă că inelele chinolinice și piridinice sunt aranjate spațial în 3 planuri diferite. Conform teoriilor generale, atomii de C hibridizați sp^2 au un unghi de legătură de 120° , dar în structura ligandului menționat observăm o abatere. În realitate unghiul dintre inelul piridinic și inelul chinolinic este de $115,88^\circ$ cu o distanță între atomi de 1,488 Å și de $116,08^\circ$ pentru al doilea inel chinolinic cu o distanță între atomi de 1,480 Å, demonstrând faptul că inelele chinolinice nu sunt aranjate simetric unul față de altul. Parametrii celulei elementare sunt: $a = 3,8762(2)$ Å, $b = 22,2931(10)$ Å, $c = 26,3249(15)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Caracteristicile structurii moleculei de ligand sunt listate în tabelul A.2.2. fiind obținute în urma experimentelor DRX.

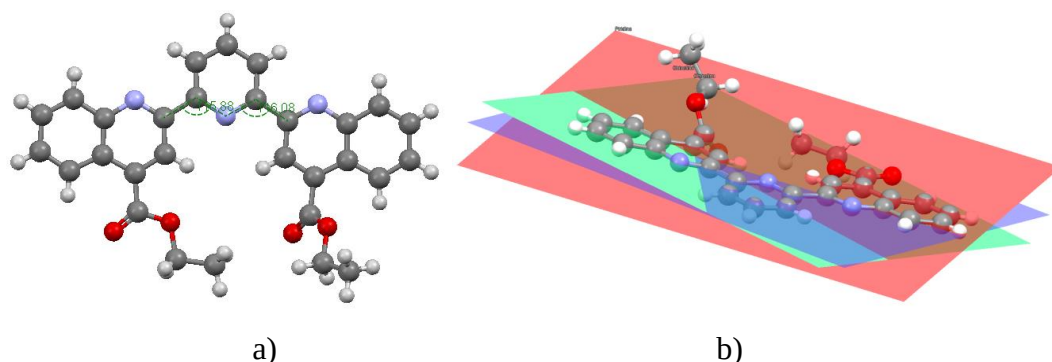


Fig. 2.11. Imaginea facială (a), și planară a structurii dqpCOOEt (b)

Metoda de sinteză a dqpCOOEt. Într-un balon rotund s-a luat 180 cm^3 de EtOH și la agitare intensă s-au picurat 90 cm^3 de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$. La soluția răcită, sub agitare, s-au adăugat 0,884 g (2,1 mmol) de acid dqpCOOH, după 20 ore de agitare și reflux, soluția transparentă obținută a fost răcită până la temperatura camerei și diluată cu 300 cm^3 de gheață. Amestecul reactant a fost neutralizat cu soluție apoasă de NaOH (25%) până la $\text{pH} = 8$. Precipitatul galben a fost filtrat, spălat cu apă ($3 \times 75\text{ cm}^3$), cu EtOH ($3 \times 10\text{ cm}^3$) și recristalizat din eter dietilic (0,90 g, 90%). IR (cm^{-1}): 3058 (l), 2982 (l), 2905 (l), 1736 (i), 1714 (i), 1587 (m), 1555 (m), 1508 (l), 1465 (l), 1451 (l), 1396 (l), 1374 (m), 1342 (l), 1260 (i), 1228 (fi), 1185 (i), 1152 (i), 1092 (m), 1036 (i), 1022 (i), 996 (m), 921 (l), 907 (l), 871 (l), 825 (m), 795 (m), 771 (i), 736 (m), 695 (l), 668 (l). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9,29 (s, 2H); 8,78 (d, 2H); 8,77 (d, 2H); 8,27 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H); 8,10 (t, 1H); 7,84 – 7,77 (m, 2H); 7,72 – 7,64 (m, 2H); 4,59 (q, 4H); 1,56 (t, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 166,79; 155,75; 155,08; 149,14; 138,09; 136,64; 130,61; 129,96; 128,40; 125,75; 125,09; 122,48; 120,46; 61,99; 14,39. FTMS $[\text{M}^+\text{H}]^+$ calculat pentru $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_4$ (găsit): 478,1749 (478,1761). $\lambda = 312$ și 322 nm.

Metoda de sinteză a dqpCOOMe. Într-un balon rotund s-au luat 150 cm^3 de MeOH și la agitare intensă s-au picurat 75 cm^3 de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$. După răcirea soluției, la agitare s-au adăugat

0,60 g (2,1 mmol) de acid *dqpCOOH*. După 20 de ore de agitare și reflux, soluția transparentă obținută a fost răcită până la t.c. și diluată cu 250 cm³ de gheață. Amestecul reactant a fost neutralizat cu soluție apoasă de NaOH (25%) până la pH = 8. Precipitatul galben pal a fost filtrat și spălat cu apă (3 x 50 cm³) și cu MeOH (3 x 10 cm³). După uscare, s-a obținut un produs alb (0,54 g; 85 %). IR (cm⁻¹): 2955 (l), 1723 (fi), 1587 (i), 1556 (i), 1508 (m), 1465 (m), 1450 (m), 1434 (i), 1420 (m), 1364 (i), 1350 (m), 1246 (fi), 1222 (fi), 1192 (i), 1147 (i), 1140 (i), 1093 (m), 1030(m), 1019 (i), 990 (m), 953 (m), 916 (l), 823 (i), 794 (fi), 771 (fi), 765 (fi), 733 (fi), 697 (l), 660 (l), 647 (i). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 9,33 (s, 2H); 8,81 (m, 4H); 8,28 (d, J = 8,3 Hz, 2H); 8,11 (t, J = 7,7 Hz, 1H); 7,82 (t, J = 7,5 Hz, 2H); 7,70 (t, J = 7,6 Hz, 2H); 2,17 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 189,82; 166,93; 155,64; 154,97; 148,91; 138,36; 135,94; 130,50; 128,61; 125,7; 122,55; 120,70; 66,01; 52,90; 31,11. FTMS [M⁺H]⁺ calculat pentru C₂₇H₁₉N₃O₄ (găsit): 449,4574 (450,1443).

2.2. Compuși coordinativi ai ruteniului (II) cu liganzi tridentati

Pentru a complexa un ligand tridentat cu un metal de tranziție a fost utilizată metoda de obținere a compuşilor coordinativi *Ru(tpi)Cl₃* anterior descrisă în literatură [107], eficientizând randamentul final al reacției până la 79 %. Încercând 2 metode de monocomplexare a sării de Ru(II), s-a observat că în ambele cazuri se obțin complecși cu randamente însemnate, dar totuși variază mult timpul de reacție. La utilizarea ligandului în formă acidă reacția finalizează în 120 ore, iar pentru ligandul esterificat reacția finisează timp de 20 ore, ceea ce ne indică să utilizăm metoda clasică de complexare.

Spectrele IR demonstrează păstrarea grupărilor carboxilice indicând benzi de absorbție intense la frecvențele de 1715 și 1255 cm⁻¹ pentru vibrațiile de întindere a C=O carboxilic și respectiv C-O, iar la 3362 cm⁻¹ apare o bandă de absorbție largă a grupării -OH. Și pentru cazul esterului demonstrează prezența grupării carboxilice esterificate anume semnalele intense la 1715 și 1255 cm⁻¹ pentru vibrațiile de întindere a C=O carboxilic și C-O, iar la 3069, 2997 cm⁻¹ apar semnale largi ale legăturii C-H din gruparea etilică.

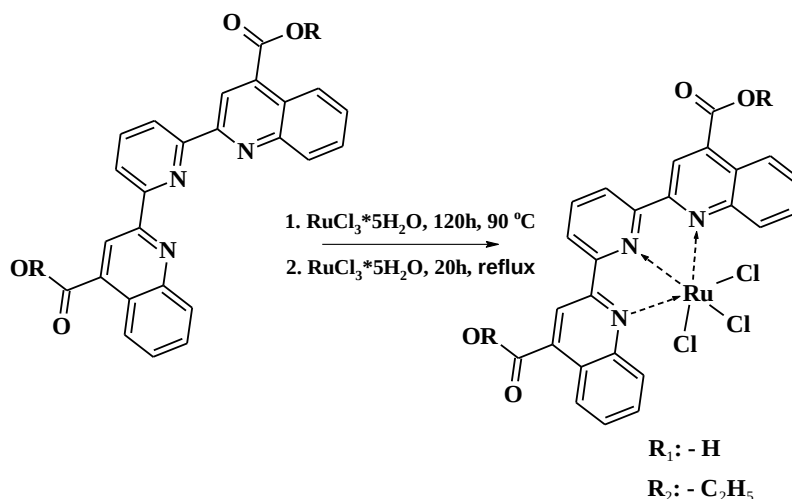


Fig. 2.12. Sinteza complexului acidulat $[\text{Ru}(\text{dqpCOOH})\text{Cl}_3]$

Spectroscopia de absorbție moleculară în UV-Vis și metodele DFT. Spectrul UV-Vis al soluției compusului $[\text{Ru}(\text{dqpCOOH})\text{Cl}_3]$ în DMF din Figura A.2.6 demonstrează 6 maxime de absorbție intensă pe tot domeniul UV, vizibil și IR al luminii. Geometria moleculară și structura electronică a ligandului și a complexului au fost calculate prin metodele DFT, de programele PC GAUSSIAN, utilizând simetria C_2 și C_{2v} . În Figura 2.13 este prezentată structura electronică a complexului $[\text{Ru}(\text{dqpCOOH})\text{Cl}_3]$ din care se observă distribuția densității electronice pe orbitalii HOMO, ce sunt localizați pe centrul metalic și atomii de clor, iar densitatea electronică de pe LUMO este localizată pe ligandul 2,6-bis(4-carboxiquinolin-2-il)piridina, având o diferență de energie de $\approx 2,4$ eV. Diferența de energia dintre HOMO–LUMO de 2,4 eV este destul de îngustă și ușurează transferul de sarcină de pe complex pe semiconductor TiO_2 [108, 109].

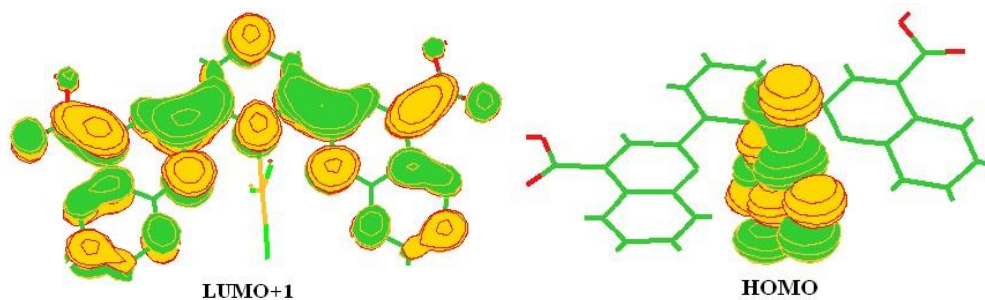


Fig. 2.13. Structura electronică a complexului $[\text{Ru}(\text{dqpCOOH})\text{Cl}_3]$

Metoda de sinteză a $[\text{Ru}(\text{dqpCOOEt})\text{Cl}_3]$. Într-un balon rotund, 30 cm^3 de etanol absolut a fost barbotat cu N_2 timp de 5 min. Agitând alcoolul, s-au adăugat 0,11 g (0,42 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și 0,2 g (0,42 mmol) de dqpCOOEt . Amestecul reactant a fost refluxat timp de 20 ore la întuneric în mediu de N_2 , după care amestecul reactant a fost concentrat în vid, iar precipitatul verde obținut a fost filtrat. Produsul brut a fost spălat cu EtOH ($3 \times 15 \text{ cm}^3$) și Et_2O până când filtratul devine transparent. Precipitatul rămas a fost lăsat la uscare la aer liber obținându-se un praf verde cu masa de 0,226 g (79%). IR (cm^{-1}): 3069 (l), 2997 (l), 1715 (fi),

1524 (i), 1476 (m), 1431 (m), 1372 (i), 1328 (m), 1255 (fi), 1231 (fi), 1198 (fi), 1152 (i), 1120 (i), 1027 (fi), 952 (l), 905 (l), 859 (m), 767 (fi), 675 (m), 630 (m).

Metoda de sinteză a $[Ru(dqpCOOH)Cl_3]$. Pentru a eficientiza metoda de sinteză a compușilor coordinativi ai Ru(II) complexați cu 2 liganzi tridentați, prima etapă a complexării a fost efectuată direct cu ligandul în formă acidă *dqpCOOH*. Utilizând aceleași proceduri de adiție a reactanților, s-a efectuat complexarea solvo-termală pentru 120 ore la temperatura de 90 °C (5 °C / 1 h), în solvent adăugând câteva picături de HCl (0,1 N), pentru a mări solubilitatea ligandului și a activa electronii liberi de pe atomii de azot. După răcire, se filtrează suspensia obținută, spălând intensiv cu MeOH până la dispariția nuanței roșie-violet a filtratului. Precipitatul de nuanță verde este uscat ($\eta = 67\%$). IR (cm^{-1}): 3362 (m), 3062 (m), 1715 (fi), 1655 (i), 1588 (m), 1534 (m), 1437 (m), 1360 (m), 1255 (i), 1226 (fi), 1203 (fi), 1150 (i), 1122 (i), 1093 (m), 1023 (i), 898 (l), 863 (l), 796 (m), 772 (i), 736 (m), 660 (l).

2.2.1. Compuși coordinativi homoleptici ai Ru(II)

Complexul homoleptic bis-2,6-di(etil-4-carboxichinolin-2-il)piridinat de ruteniu (*RuBiEt*) obținut prin metoda standardă de complexare, unde se adaugă sarea metalului și ligandul în raport molar de 1 : 2, se obține cu randamente foarte mici. Reacțiile de complexare a sărurilor de Ru(III) sunt sensibile la lumină, la prezența oxigenului în amestecul reactant, depind de asemenea de temperatură și de timpul de reacție.

Dacă deschidem parantezele și descriem etapele intermediare în procesul de complexare a *dqp*, la prima etapă persistă substituirea atomilor de clor din $[Ru(dqpCOOEt)Cl_3]$. Legăturile ionice dintre atomii de clor și ruteniu au o energie de legătură mai puternică decât energia legăturilor donor-acceptore dintre atomii de Ru și N, de aceea atomii de Cl sunt substituiți cu gruparea anionică tetrafluoroborat (BF_4^-), cu ajutorul sării de tetrafluoroborat de argint, formându-se un precipitat insolubil și ușor de separat (vezi Figura 2.14).

A doua etapă a complexării este reducerea ionilor Ru(III) la Ru(II). Această etapă are loc datorită alcoolului persistent în amestecul reactant, oxidându-se în aldehydă. Geometria moleculară a Ru(II) este octaedrică și permite formarea a 6 legături donor-acceptoare între centrul metalic și atomii de azot din liganzi, cu un unghi între liganzi de 90°. Ligandul tridentat obținut are 3 atomi de N ce sunt aranjați în același plan, dar orientați unul în fața altuia la 180° (vezi Figura 2.14). În timpul complexării inelele chinolinice atașate de cel piridinic totuși fac o rotație de 180° în jurul axei sale și captează ionul de Ru(II) la mijloc. Iar cel de al doilea ligand se aranjează perpendicular față în față de ligandul deja atașat. Dovada acestor presupuneri este structura moleculară a *RuBiEt*, care a fost dedusă cu ajutorul DRX și este reprezentată în Figura 2.19. Prezența grupărilor carboxilice pot fi demonstrate prin faptul că complexul se dizolvă în

soluție apoasă de bază și prin dispariția semnalelor caracteristice grupărilor esterice din regiunea 4,5 ppm și 1,5 ppm din spectrele $^1\text{HMRN}$. Structura a fost confirmată și prin spectrul $^1\text{H}^1\text{HCOSEY-45}$ al *RuBiEt* (vezi Figura 2.25, toate semnalele au fost caracterizate în metoda de sinteză a complexului *RuBiEt*).

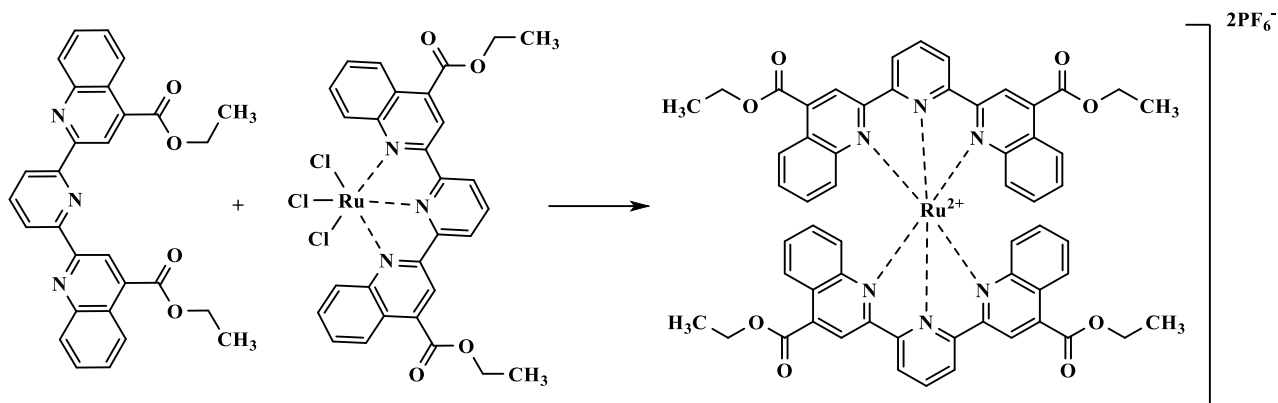


Fig. 2.14. Schema de sinteză a *RuBiEt*

Spectroscopia de absorbție moleculară în UV-Vis și metodele DFT. Complexul *RuBiEt* solubilizat în acetonitril cu concentrații cunoscute, absoarbe radiația electromagnetică prin 7 benzi de absorbție ce acoperă domeniul spectrului la $\lambda = 240 \div 670$ nm. Semnalele spectrale sunt generate de tranzițiile de pe orbitalul π sau n pe orbitali de antilegătură π^* , notate cu $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$. Majoritatea benzilor de absorbție se suprapun, astfel, pentru determinarea poziției exacte a maximelor de absorbție, coeficienții de extincție a semnalelor din spectrul studiat a fost fitat utilizând metode matematice.

Spectrul de absorbție electronică a $[\text{Ru}(\text{dqpCOOH})_2](\text{PF}_6)_2$ 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 acid. Compusul $[\text{Ru}(\text{dqpCOOTBA})_2](\text{PF}_6)_2$ posedă 8 benzi de absorbție ce acoperă domeniul spectrului cu $\lambda = 250 \div 680$ nm, reprezentat în Figura 2.15 și tabelul 2.5.

Tabelul 2.5. Lista lungimilor de undă și a coeficienților de extincție

Nr	<i>RuBiEt</i>		$[\text{Ru}(\text{dqp-COOTBA})_2](\text{PF}_6)_2$	
	λ , nm	ϵ , $10^4 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	λ , nm	ϵ , $10^4 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
1.	275	3,399	254	10,185
2.	321	3,942	312	5,750
3.	365	2,257	331	5,482
4.	384	2,774	356	4,382
5.	486	0,701	376	5,178
6.	526	0,705	515	1,098
7.	571	0,5110	564	0,6822
8.	629	0,2511	611	0,3925

Din spectrele compușilor *RuBiEt* și $[\text{Ru}(\text{dqpCOOTBA})_2](\text{PF}_6)_2$ se observă efectul hipsocromic cu mici deplasări spre domeniul UV, dar și efecte evidențiate auxocromice cu

intensificări ale absorbției ca rezultat al influenței substituirii grupărilor de esterificare a grupei carboxilice.

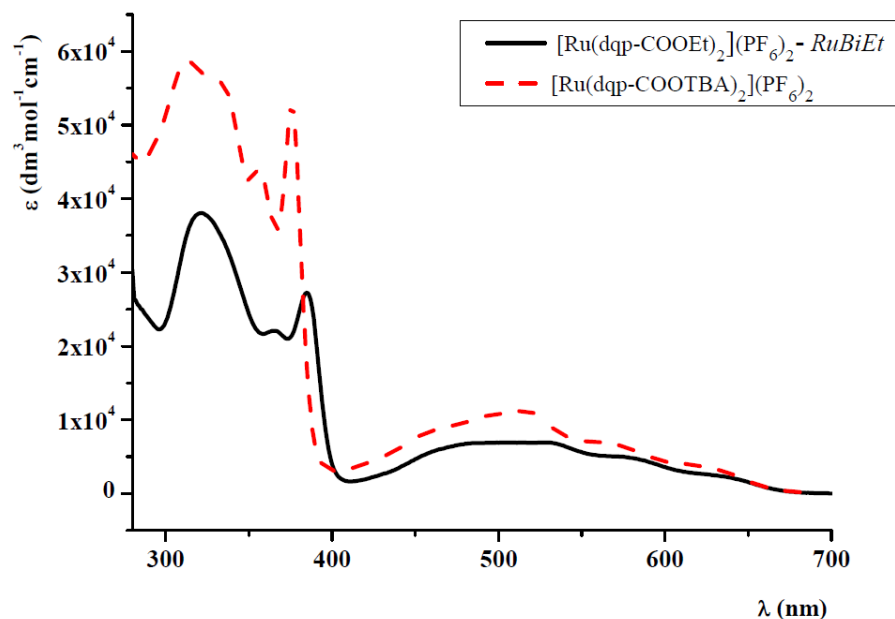


Fig. 2.15. Spectrul de absorbție electronică al *RuBiEt*

Calcululele cuanto-chimice au fost efectuate prin metodele DFT în stare gazoasă folosind corelarea funcțională B3LYP și setul de baze 3-21G a Gaussian03, simetria C_{2v} . În Figura 2.16 este prezentată structura electronică a complexului $[Ru(dqpCOOMe)_2]$.

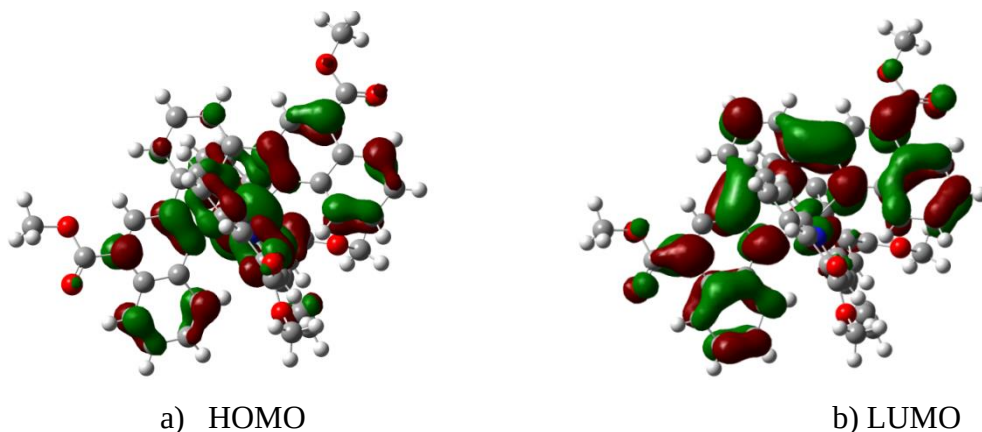


Fig. 2.16. Repartizarea densității electronice pe OM ai *RuBiEt*

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 din 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.

Unii compuși coordinativi chinolinpiridinici ai Ru(II) posedă proprietăți fluorescente [29]. Fluorescența este un proces fotoluminescent cu o perioadă de viață foarte scurtă (0,5 – 20,0 ns), în care molecula emite un foton la trecerea din starea excitată în starea fundamentală.



Aceste proprietăți sunt foarte importante pentru procesele de transfer de sarcină de la o moleculă a colorantului la alta. Cu ochiul liber aceste proprietăți nu au fost observabile, ce ne-a provocat să măsurăm spectrul de emisie a luminescenței pentru *RuBiEt* în acetonitril, excitând complexul cu laser pulsativ de 70 fs la 395 nm, la temperatura camerei [56]. Intensitatea radiațiilor absorbite sau emise depinde de probabilitatea tranzițiilor între nivelurile energetice ale moleculei. Pentru a se potrivi în mod adecvat spectrele de absorbție total tranzitoriu este necesar de două exponențiale și un proces rapid de < 1PS (cerc albastru deschis din Figura 2.17).

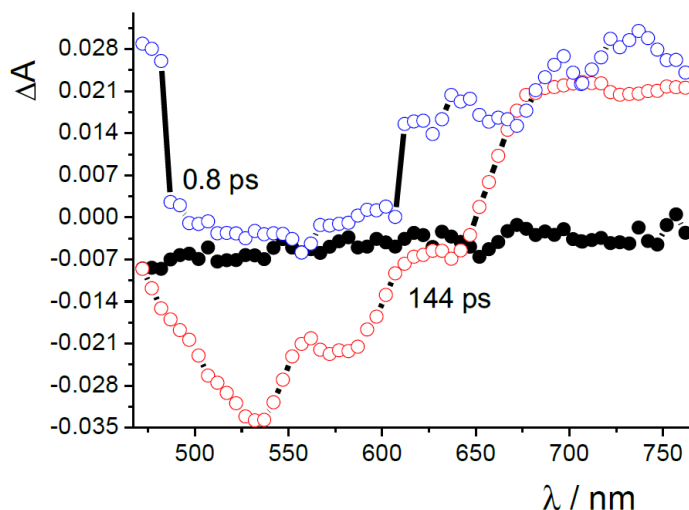


Fig. 2.17. Spectrele de absorbție tranzitorii pentru *RuBiEt*.

Analizând spectrele de absorbție tranzitorii, la excitarea electronică nu are loc o modificare a tăriei legăturii, probabilitatea tranzițiilor de absorbție din starea fundamentală scade, chiar dacă au loc tranziții de sarcină de pe un nivel energetic pe altul, probabil într-un timp mult mai scurt decât ne permite aparatul de măsurare și cu metodele experimentale folosite. Scăderea temperaturii, de obicei, provoacă o creștere a intensității luminescenței și ar mări șansa observării acesteia. Aceasta deoarece procesele competitive neradiative (prin care se pierde energia stării excitate) decurg cu o viteză mai mică la temperaturi joase.

Voltametrie ciclică. În lucrarea publicată de Compagna și grupul său [84], s-a descris comportamentul electrochimic al complexilor 2,6-bis(4'fenil-2'chinolil)piridinat de Ru(II), unde s-a raportat doar 4 unde redox reversibile în regiunea catodică și o undă reversibilă în regiunea anodică. Compușii coordinativi ai Ru(II) cu liganzi dichinolinpiridinici demonstrează 5 unde

redox reversibile în regiunea catodică, ceea ce a trezit interes major pentru a cerceta acești compuși coordinativi [56]. Graficul voltametriei ciclice pentru *RuBiEt* este prezentat în Figura 2.18, iar rezultatele calculelor sunt prezentate în tabelul 2.6. Proprietățile redox ale complexului *RuBiEt* au fost măsurate în MeCN uscat ce conținea 0,1 M TBATFB, în calitate de electrolit de bază. În calitate de electrod de lucru a fost utilizat electrodul din sticlă carbonică cu o rată scanării de 50 mV s⁻¹. În timpul scanării la spre potențialul pozitiv în spectru a apărut o undă cvasi-reversibilă în regiunea potențialului de + 1,65 V, comparativ cu Ag/AgCl, și seamănă a fi atribuită centrului metalic, în cazul nostru la Ru(II/III). Scanarea începută spre regiunea potențialului negativ a demonstrat 5 unde reversibile a 5 electroni. Mărirea regiunii de scanare mai negativă nu a fost posibilă din cauza limitărilor solventului.

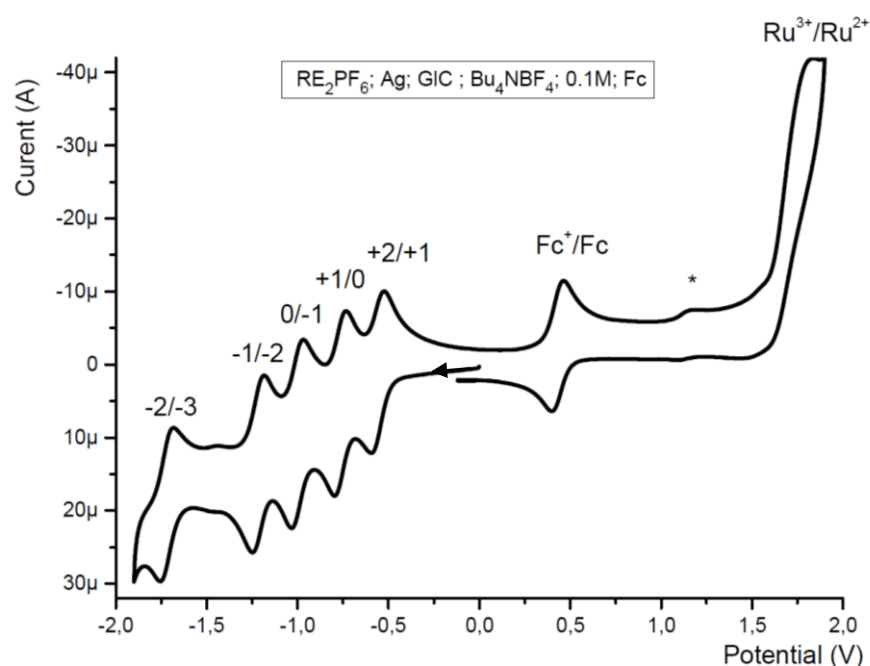


Fig. 2.18. Ciclovoltamograma complexului *RuBiEt*

Dacă analizăm, diferența potențialelor undelor înjumătățite este aproape similară (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 din complexul *RuBiEt*. Adăugarea celui de-al cincilea e- trebuie să fie la o specie care are în mod normal gradul de oxidare -2, iar diferența mare de energie finală este rezultatul sancțiunii electrostatice. Primele patru unde de reducere pot fi atribuite la adăugarea succesivă a unui e- la doi liganzi [56].

Potențialele undelor înjumătățite ($E_{1/2}$, V) din voltamogramă au fost fitate, luând ca referință electrodul de argint confirmat cu Fc, și recalulate conform formulelor (2.2, 2.3) ale căror valori sunt prezentate în tabelul 2.6.

$$E_{1/2} = E_{pa} - \frac{\Delta E_p}{2} \quad (2.2)$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (2.3)$$

Tabelul 2.6. Potențialele undelor înjumătățite

	E _{1/2} , V						
Complex	+3/+2	+2/+1	+1/0	0/-1	-1/-2	-2/-3	Refer.
RuBiEt	1,6525	-0,5325	-0,7365	-0,9735	-1,1915	-1,6930	Ag/AgCl

În bazele teoretice ale chimiei fizice întâlnim termenul „constanta de viteză”, care este dependentă de concentrația reactanților și produselor de reacție, ce caracterizează viteza de reacție. Cu ajutorul electrochimiei avem posibilitatea să identificăm proprietățile redox și să determinăm proprietățile catalitice ale compusului studiat, prin așa-numita frecvența ciclului de ordinul pseudo-prim a oxidării catalitice a apei (sau oxidarea ionului hidroxid la pH > 7), sau constanta de cataliză, simbolizat de unele grupări de cercetare k_{cat} , dar mai des întâlnit TOF (din engleză, *turnover frequency*), mai concret frecvența de cicluri ce se petrec la centrul metalic. Din proprietățile electrochimice este posibil de determinat TOF-ul catalizatorului, care poate fi calculat conform ecuației (2.7) deduse mai jos [110]:

$$\frac{i_{cat}}{i_p} = 2,24 * n_{cat} \sqrt[3]{n} * \sqrt{\frac{k_{cat} RT}{F v}} \quad (2.4)$$

$$i_p = 0,4463 * n F A C_{cat} \sqrt{\frac{n F v D}{R T}} \quad (2.5)$$

$$i_{cat} = n_{cat} F A C_{cat} * \sqrt{D k_{cat}} \quad (2.6)$$

$$\frac{i_{cat}}{i_p} = 1,424 * \sqrt{\frac{k_{cat}}{v}} \quad (2.7)$$

n – numărul de moli ai electronilor transferați;

n_{cat} – numărul de e^- transferați în procesul catalitic;

n_p – numărul e^- tranferăți în procesul necatalitic;

v – rata de scanare.

Ecuația (2.7) este valabilă doar pentru $n_{cat} = 4e^-$ transferați în reacția catalitică de oxidare a apei. În urma măsurărilor experimentale, calculul frecvenței de cicluri k_{cat} , sau TOF, din formula (2.7), pentru compusul nostru studiat $[Ru(dqp-COOH)_2](PF_6)_2$, TOF obține valoarea de $74 s^{-1}$, comparativ cu $100 - 400 s^{-1}$ a COA din FS2 a procesului de fotosinteză *in vivo* [111].

Obținerea hidrogenului electrochimic la electrozi are loc cu un OP, care depinde de natura fotoelectrozilor, componența soluției și condițiile fotoelectrolizei. Această mărime poate fi determinată și calculată din ecuația (2.8), studiată de Norskov [112] și dedusă de Fourmond și cu

colegii săi [113]. Ciclovoltametria a $4,8661 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}$ de $[Ru(dqpCOOH)_2]$ a fost efectuată în dimetilformamidă (DMF), uscată cu site moleculare, fiind ca electrolit de lucru. La adăugarea trietilaminei (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 (Figura A.2.11). Forma undei este determinată de procesul limitat de difuziune, iar amplitudinea crește constant până la adăugarea a 50 echivalenți de Et_3N . Cea mai mare rată i_{cat}/i_p (în care i_{cat} - curentul responsabil de unda catalitică și i_p - curentul probei fără bază) pentru $[Ru(dqp-COOH)_2](\text{PF}_6)_2$ presupune TOF mai mare. Oxidarea unei molecule de ion hidroxilic are loc cu un OP de 1,133 V. Această valoare a fost calculată bazându-ne pe potențialul undelor înjumătățite din ciclovoltamperograma din Figura A.2.11.

$$E_{1/2} = E_{O_2/OH^-}^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} pK_b + \varepsilon D - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{C(OH^-)}{C(O_2)} \quad (2.8)$$

$E_{O_2/OH^-}^\circ = 1,23 \text{ V}$ este potențialul standard de reducere a ionului hidroxil în oxigen;

$pK_b = 4,8 \pm 0,2$ - constanta de disociere a Et_3N apoase în DMF;

$\varepsilon D = 20,13 \text{ mV}$, factor de corectare ce reflectă coeficientul de difuzie a oxigenului în DMF.

Rezultatele măsurării și calculării a suprapotențialului (OP) $[Ru(dqp-COOH)_2](\text{PF}_6)_2$ indică o valoare mai mare comparativ cu catalizatorii tipici de oxidare a apei (600 – 900 mV). Toate datele experimentale și calculele sunt incluse în tabelul din Anexa 5. Deci dacă ne bazăm pe menționate în literatură [114, 115], acest compus are o barieră energetică mai mare în cazul utilizării lui ca catalizator în procesul de electrocataliză omogenă a apei. Această presupunere ne demonstrează valoarea aproximativă a TOF-ului, care de calculat prin metode tradiționale este destul de complicat, dar am reușit să măsurăm experimental și să calculăm proprietățile catalitice de oxidare a apei pentru $[Ru(dqp-COOH)_2](\text{PF}_6)_2$. Experimental, am determinat pentru $[Ru(dqp-COOH)_2](\text{PF}_6)_2$ frecvența ciclului a procesului catalitic fiind $\text{TOF} = 74 \text{ s}^{-1}$ și $\text{OP} = 1,133 \text{ V}$.

Difracția razelor X. Teoretic vorbind, 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 $86,56^\circ$ (Figura 2.19), cu o deviere de $3,44^\circ$. 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 $2705,6(12) \text{ \AA}^3$. Datele cristalografice și structura de rafinament sunt prezentate în Tabelul A.2.3.

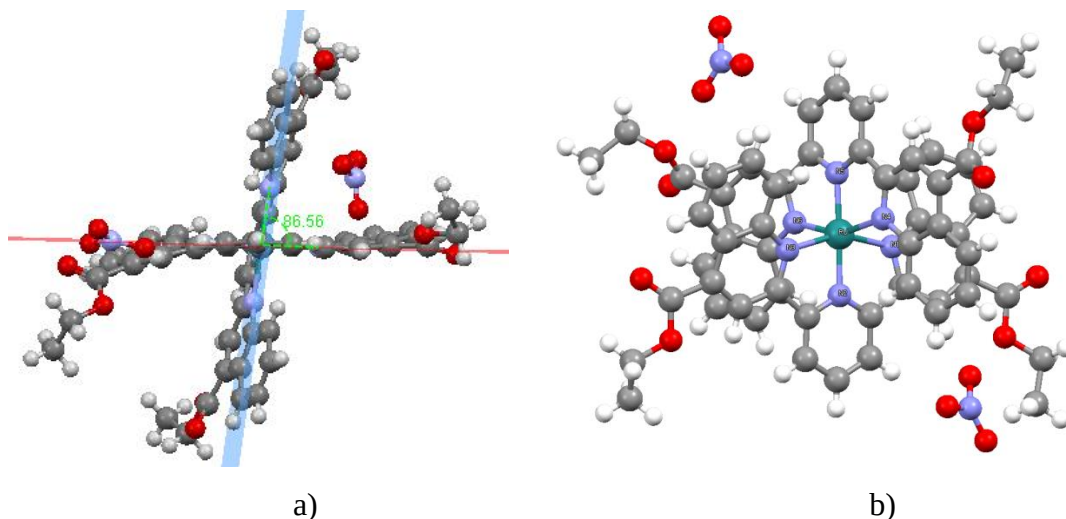


Fig. 2.19. Imaginea facială (a) și planară (b) structurii moleculare a complexului *RuBiEt*

Metodă de sinteză a RuBiEt. La suspensia de culoare verde a 0,226 g (0,316 mmol) de $[Ru(dqpCOOEt)]x3Cl$ în 40 cm³ de acetonă, s-au adăugat 0,184 g (0,947 mmol) de $AgBF_4$, apoi a fost lăsat refluxului timp de 2 ore. Suspensia de culoare violetă rezultată a fost filtrată și spălată cu acetonă (3 x 10 cm³). Eliminând acetona la rotoevaporatorul cu vid, reziduul a fost dizolvat în 100 cm³ de n-butanol, la care s-au adăugat 0,151 g (0,316 mmol) $dqpCOOEt$. Amestecul reactant a fost fiert la reflux timp de 24 ore la întuneric și în mediu de N_2 . După răcire, solventul a fost evaporat în vid, reziduul rămas a fost dizolvat în CH_3OH (100 cm³), la care s-a adăugat un exces de soluție apoasă de KPF_6 (0,1%). Precipitatul de culoare roșie a fost filtrat, spălat cu apă și uscat. Produsul brut (0,45 g) a fost dizolvat în volum minim de CH_3CN și purificat cromatografic pe silicagel folosind ca eluant CH_3CN și soluție saturată apoasă de KNO_3 . Complexul pur a fost dizolvat în CH_3OH (100,0 cm³), la care s-a adăugat un exces de soluție apoasă de KPF_6 (0,1 %). Precipitatul purpuriu a fost filtrat, spălat cu apă și uscat. Pentru a obține cristale de culoare purpurii închise 0,224 g (53%), s-a dizolvat în cantitate minimă CH_3CN /toluen. IR (cm⁻¹): 3077 (l), 2919 (l), 1721 (fi), 1594 (l), 1536 (i), 1326 (i), 1261 (fi), 1204 (fi), 1151 (i), 1026 (fi), 910 (l), 861 (m), 824 (m), 773 (fi), 621 (m). ¹H-RMN(300 MHz, CD_3CN) δ 9,25 (d, J = 8,2 Hz, 4H); 8,87 (t, 2H); 8,71 (s, 4H); 8,41 (d, 4H); 7,66 – 7,57 (m, 4H); 7,33 – 7,25 (m, 4H); 6,54 (d, J = 8,9 Hz, 4H); 4,47 (q, 8H); 1,40 (t, 12H). Spectrul ¹H-¹H-Cosy45 este reprezentat în Figura 2. 24. ¹³C-RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm) 163,77; 159,86; 158,47; 150,61; 139,60; 135,92; 132,95; 130,84; 127,64; 126,22; 123,55; 120,14; 63,20; 13,73. FTMS $[M-H]^+$ calculat pentru $[(Ru(dqpCOOEt)_2)(H_2O)_2 C_{58}H_{50}N_6O_{10}Ru]$ (identificat) 1091, 2096 (1092,1218) [116].

Metoda de sinteză a $[Ru(dqpCOOH)_2](PF_6)_2$. La soluția apoasă de NaOH (8 cm³; 0,2 N) s-a adăugat cu picătura soluție de $[Ru(dqpCOOEt)_2](PF_6)_2$ (0,224 g; 0,166 mmol) în MeCN (5 cm³), amestecul reactant fiind agitat timp de 30 min. Solventul a fost evaporat la rotorul cu vid,

soluția rămasă a fost acidulată cu HCl (3%). Produsul a fost precipitat cu soluție apoasă de KPF_6 , filtrat, spălat cu apă și uscat în vid, obținându-se 0,203 g (99%) de complex acidulat pur. IR (cm^{-1}): 1719 (i), 1594 (m), 1539 (i), 1406 (i), 1255 (m), 1210 (i), 1149 (m), 1145 (m), 837 (fi), 807 (i), 770 (fi), 732 (m), 682 (m). ^1H -RMN (400 MHz, $\text{D}_2\text{O}+\text{NaOH}$) δ 8,95 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H); 8,63 (t, 2H); 8,14 (s, 4H); 7,69 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H); 7,27 (t, 4H); 6,94 (t, 4H); 6,21 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H). C^{13} -RMN (101 MHz, $\text{D}_2\text{O}+\text{NaOH}$) δ 181,55; 172,40; 167,42; 159,77; 158,15; {149,04; 148,36}; 137,39; 131,30; 128,90; {127,05; 126,35}; 124,59; 123,85; 115,80.

2.2.2. Compuși coordinativi heteroleptici ai Ru(II)

Proprietățile redox deosebite, și anume stocarea a $5 e^-$ per moleculă de complex, au provocat sinteza ulterioară compușilor complecși gemeni ai Ru(II) cu liganzi tridentati având grupări funcționale donore și acceptoare în aceeași moleculă.

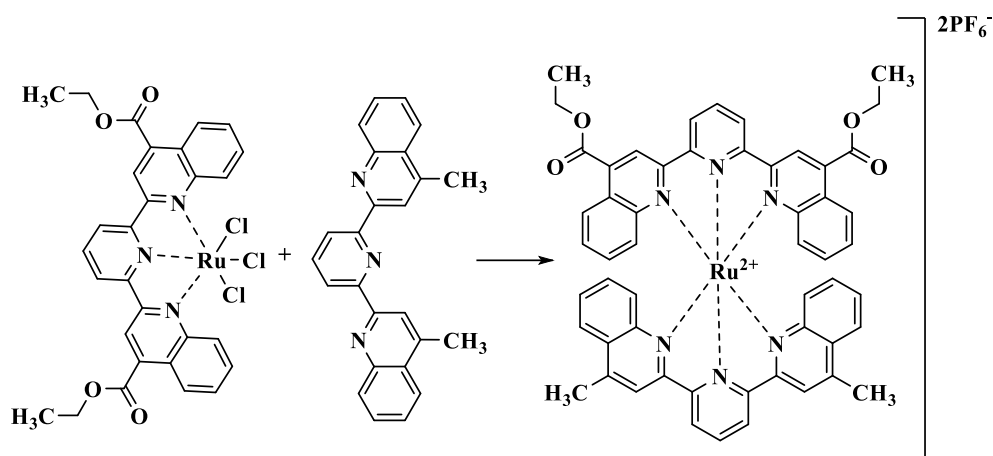


Fig. 2.20. Schema sintezei RuEtMe

Puritatea compusului și prezența protonilor caracteristici acestor tipuri de liganzi a fost demonstrată cu spectroscopia ^1H -RMN, unde putem observa în primul rând persistența grupei carboxilice esterificată cu etanol, apar semnalele caracteristice celor 2 grupări esterice din regiunea 4,42 ppm (quadroplet al celor 4 protoni ai atomilor de carbon secundari) și la 1,5 ppm (singletul celor 6 protoni ai atomilor de carboni primari) de la ligandul $dqp\text{COOEt}$, se mai observă un singlet al celor 6 protoni ai grupei metilice din ligandul $dqp\text{CH}_3$ la 2,68 ppm, fapt demonstrat și prin spectrul ^1H - ^1H -COSY-45 din Figura 2.21.

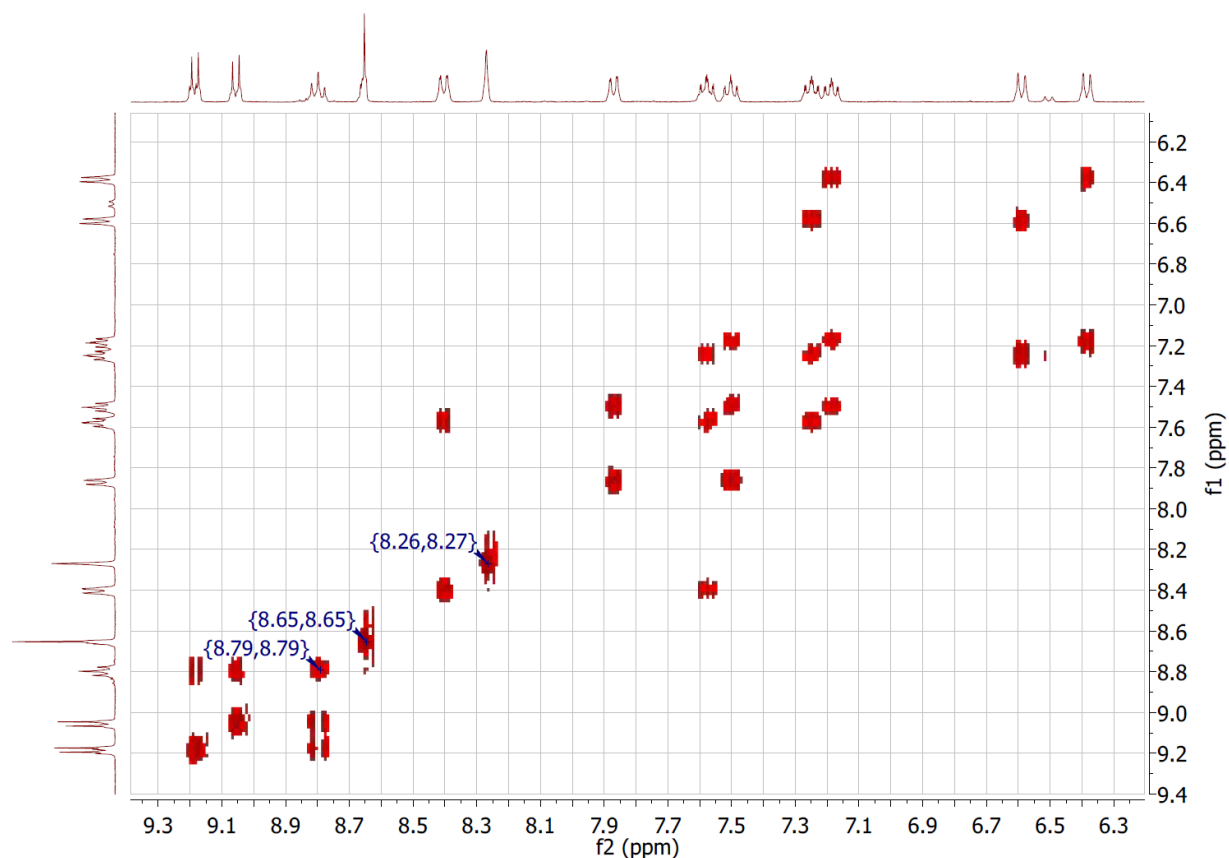


Fig. 2.21. Spectrul ^1H - ^1H -COSY-45 al esterului *RuEtMe* în CD_3CN

Spectroscopia de absorbție moleculară în UV-Vis și metodele DFT. Complexul $[\text{Ru}(\text{dqpCH}_3)(\text{dqpCOOEt})](\text{PF}_6)_2$, (versiune abreviată *RuEtMe*) a fost solubilizat în acetonitril (CH_3CN) cu o concentrație cunoscută, la care s-a măsurat poziția benzilor de absorbție electronică în spectrul solar (vezi Figura 2.22) și s-a calculat coeficienții de extincție, cunoscând concentrațiile soluțiilor experimentale, rezultatele sunt listate în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7. Coeficienții de extincție a *RuEtMe* și $[\text{Ru}(\text{dqpCH}_3)(\text{dqpCOOTBA})](\text{PF}_6)_2$

	<i>RuEtMe</i>		$[\text{Ru}(\text{dqpCH}_3)(\text{dqpCOOTBA})](\text{PF}_6)_2$	
Nr.	λ , nm	ϵ $10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	λ , nm	ϵ , $10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1.	318	1,7200	311	10,3462
2.	351	1,3112	340	8,5185
3.	370	1,4539	357	7,0692
4.	512	0,3571	372	8,1078
5.	655	0,0746	455	1,4090
6.			513	2,0611
7.			581	1,0869
8.			630	0,6199

Complexul *RuEtMe* posedă 5 benzi de absorbție ce acoperă domeniul spectrului cu $\lambda = 240 \div 700$ nm. În acest domeniu spectral sunt prezente tranziții electronice la un orbital π sau n la orbitali de antilegătură π^* , notate cu $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$. Majoritatea benzilor de absorbție se

suprapun, astfel, pentru determinarea poziției mai exacte a undelor de absorbție și a coeficienților de extincție a semnalelor din spectrul studiat au fost folosite utilizând programa de administrarea spectrelor UV, ACD Labs/SpecManager. Ca rezultat au fost caracterizate toate semnalele găsite în spectrul studiat din Figura 2.21 și tabelul 2.7.

Spectrul de absorbție a complexului $[Ru(dqpCH_3)(dqpCOOTBA)](PF_6)_2$ a fost măsurat în soluție TBAOH (0,1%) în CH_3OH . Complexul posedă 8 benzi de absorbție identificate ce acoperă domeniul spectrului cu $\lambda = 240 \div 700$ nm, toate semnalele găsite în spectrul studiat le putem observa în Figura 2.22.

Analizând undele de absorbție (tabelul 2.7) ale acestor compuși coordinativi gemeni, observăm că la esterificarea grupei carboxilice cu TBA crește de 5 ori coeficientul de extincție și se intensifică maximurile de absorbție care sunt suprapuse, comparativ cu absorbanta complexului etilic esterificat.

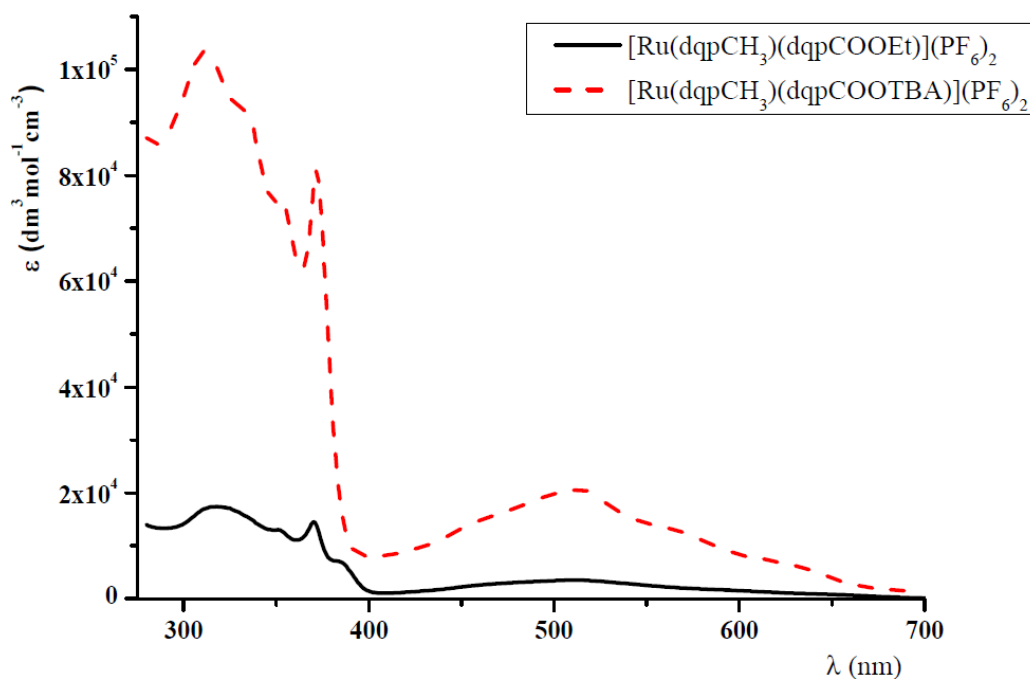


Fig. 2.22. Spectrele de absorbție moleculară a $[Ru(dqpCH_3)(dqpCOOEt)](PF_6)_2$ și $[Ru(dqpCH_3)(dqpCOOTBA)](PF_6)_2$

În Figura 2.23 este prezentată structura electronică a complexului $[Ru(dqpCH_3)(dqpCOOMe)]$ calculată prin metodele DFT în stare gazoasă, utilizând corelarea funcțională B3LYP și setul de baze 3-21G a Gaussian09, folosind în condiții de calcul simetria C_{2v} . Distribuția norului electronic a HOMO este concentrată mai mult pe centrul metalic, iar de pe LUMO este distribuită uniform pe ligand. Diferența de energie dintre HOMO și LUMO este de 2,98 eV, ce ar trebui să genereze un maxim de absorbție la 416 nm, dar în experiment generează undă de absorbție din domeniul UV la 370 nm (3,35 eV) din spectrul practic.

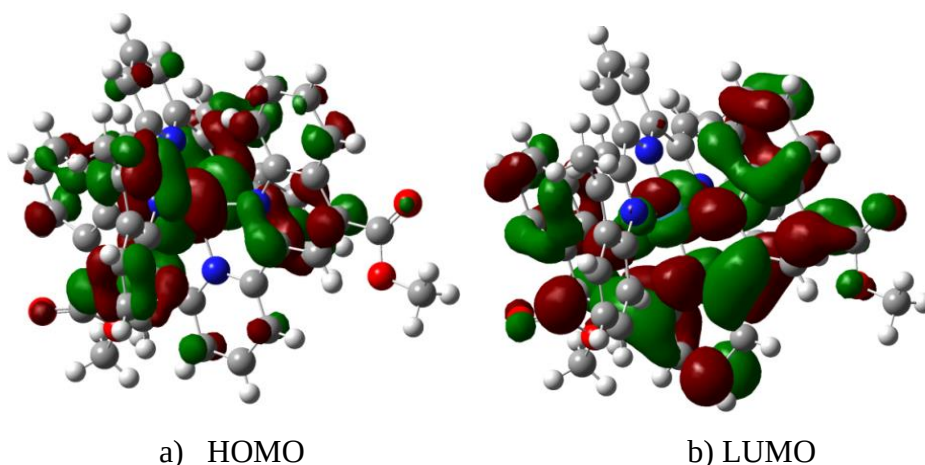


Fig. 2.23. Repartizarea densității electronice pe OM ai *RuEtMe*

Voltametria ciclică. Spectrul voltametric al complexului *RuEtMe* poate fi observată în Figura 2.24, iar datele sunt prezentate în tabelul 2.7. Proprietățile redox al complexului *RuEtMe* au fost efectuate în MeCN uscat ce conține 0,1 M TBATFB ca electrolit de bază. În calitate de electrod de lucru s-a utilizat electrodul din sticlă carbonică, iar cel de referință - din argint. Rata de scanare a fost de 50 mVs^{-1} . În timpul scanării la potențial pozitiv se observă o undă reversibilă la un potențialul de + 1,71 V, comparativ cu Fc^+ / Fc , ce seamănă a fi atribuită centrului metalic, în cazul nostru la ruteniu. Scanarea a început spre regiunea potențialului negativ și a pus în evidență 5 unde reversibile a 5 electroni (Figura 2.24).

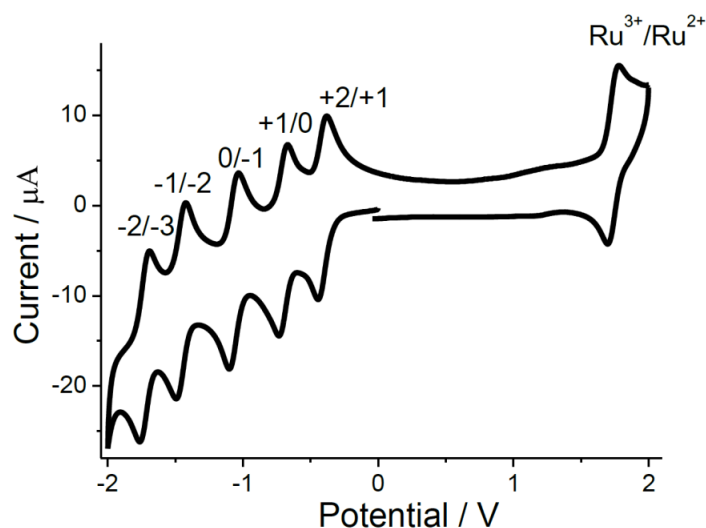


Fig. 2.24. Ciclovoltamograma complexului *RuEtMe*

Extinderea regiunii de scanare spre potențial mai negativ nu a fost posibil din cauza limitărilor solventului. Potențialele undelor înjumătățite din voltamograma (Figura 2.24) au fost fixate, recalculat conform formulelor (2.2 și 2.3) și prezentate în tabelul 2.8.

Tabelul 2.8. Lista potențialelor undelor înjumătățite ale *RuEtMe*

Complex/Sarcina	$E_{1/2}$, V						
	+3/+2	+2/+1	+1/0	0/-1	-1/-2	-2/-3	Refer.
<i>RuEtMe</i>	1,7115	-0,4980	-0,8215	-1,2055	-1,544	-1,8175	Ag/AgCl

Dacă analizăm diferența potențialelor undelor înjumătățite observăm că cifrele sunt diferite:

$$E_{1/2}^{(-2/-3)} - E_{1/2}^{(-1/-2)} = 270 \text{ mV} \quad (2.8)$$

$$E_{1/2}^{(-1/-2)} - E_{1/2}^{(0/-1)} = 340 \text{ mV} \quad (2.9)$$

$$E_{1/2}^{(0/-1)} - E_{1/2}^{(+1/0)} = 380 \text{ mV} \quad (2.10)$$

$$E_{1/2}^{(+2/+1)} - E_{1/2}^{(+1/0)} = 320 \text{ mV} \quad (2.11)$$

Motivul acestui efect este divergența între liganzi și diferența în 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, adăugarea de electroni la *RuEtMe*, cel puțin până la patru electroni, devine progresiv mai grea, aceasta fiind reprezentată de creșterea constantă a ΔE , evidențiat în tabelul 2.10. Reducerea finală este cu 130 mV mai mare la catod pentru *RuEtMe* în comparație cu *RuBiEt*. Câteva puncte putem să remarcăm, și anume, complexul care mai ușor se oxidează la centrul metalic, este *RuEtMe*, iar complexul care mai ușor se reduce la ligand este *RuBiEt*. Deci, enigma principală este, cărei părți a complexului îi revine al cincilea e^- , având în vedere că după adăugarea a patru e^- fiecare ligand ar putea forma un bianion. Electrochimia liganzilor a fost extrem de slabă, nu lasă loc la nicio perspectivă reală de a caracteriza proprietățile redox.

Sinteza complexului *RuEtMe*. La suspensia de culoare verde a 0,173 g (0,242 mmol) de $[Ru(dqpCOOEt)]Cl_3$ în 40 cm³ de acetonă, s-au adăugat 0,141 g (0,726 mmol) de $AgBF_4$, și lăsat la reflux timp de 2 ore. Suspensia de culoare violetă rezultată a fost filtrată și spălată cu 20 cm³ acetonă. Eliminând acetona la rotorul cu vid, reziduul a fost dizolvat în 100 cm³ de n-butanol, și apoi s-au adăugat 0,087 g (0,242 mmol) $dqpCH_3$. Amestecul reactant a fost fiert la reflux timp de 12 ore la întuneric, în mediu de N_2 . După răcire, solventul a fost evaporat în vid, reziduul rămas a fost dizolvat în CH_3CN . După schimbul de anioni cu soluția apoasă saturată de KNO_3 , produsul brut (0,23 g) a fost dizolvat în volum minim de CH_3CN și purificat cromatografic pe silicagel, de câteva ori, folosind ca eluant CH_3CN , H_2O și soluție saturată de KNO_3 (10 : 2 : 1). Complexul pur a fost dizolvat în CH_3OH (~100 cm³), la care s-a adăugat un exces de soluție apoasă de KPF_6 (0,1%). Precipitatul purpuriu a fost filtrat, spălat cu apă și uscat. 0,1 g (34%). IR (cm⁻¹): 3097 (l), 1723 (fi), 1597 (i), 1536 (i), 1436 (m), 1372 (i), 1263 (i), 1209 (m), 1153 (m), 1124 (m), 1028 (m), 835 (fi), 773 (i), 669 (m), 622 (m). ¹H RMN (400 MHz, CD_3CN) δ 9,19 (d, 2H); 9,06 (d, 2H); 8,80 (t, 2H); 8,65 (s, 2H); 8,40 (d, 2H); 8,27 (s, 2H); 7,87 (d, $J = 8,4$;

1,1 Hz, 2H), 7,58 (td, 2H); 7,51 (td, 2H); 7,25 (td, 2H); 7,19 (td, 2H); 6,59 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 6,39 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 4,42 (q, 4H); 2,68 (s, 6H); 1,38 (t, 6H). Spectrul H^1 - H^1 -Cosy45 reprezentat în Figura 2. 25. C^{13} RMN (101 MHz, CD_3CN) δ 190,61; 165,17; 161,03; 160,39; 159,49; 159,35; 151,49; 149,55; 139,75; 132,90; 132,58; 131,12; 130,10; 129,67; 127,71; 126,96; 125,33; 121,78; 120,72; 63,83; 49,81; 18,91. FTMS $[M-PF_6]^+$ $C_{54}H_{42}F_6N_6O_4PRu$ calculat: 1085,1952, găsit: 1084,9838 [56].

Sinteza complexului $[Ru(dqpCH_3)(dqpCOONa)](PF_6)_2$. Soluția apoasă de NaOH (10 cm^3 ; 0,2 N) s-a adăugat cu picătura la soluția de $RuEM$ (0,025 g; 0,02 mmol) în MeCN (2 cm^3). Amestecul s-a agitat la temperatura camerei timp de 60 min, adăugând soluția apoasă de KPF_6 . Apare un precipitat, care este centrifugat, spălat cu apă și uscat, obținându-se 0,019g ($\eta = 79\%$). IR (cm^{-1}): 3377 (m), 1604 (fi), 1538 (i), 1387 (m), 1318(m), 1215 (m), 1151 (m), 1031 (m), 833 (fi), 805 (fi), 767 (i), 662 (i). H^1 RMN (400 MHz, CD_3OD) δ 9,34 (dd, 4H); 8,87 (tt, $J = 8,1$; 3,8 Hz, 2H); 8,54 (s, 2H); 8,51 (s, 2H); 8,15 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,94 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H); 7,55 – 7,45 (m, $J = 18,4$ Hz, 4H); 7,28 – 7,21 (m, $J = 7,1$ Hz, 4H); 6,58 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H); 2,76 (s, 6H).

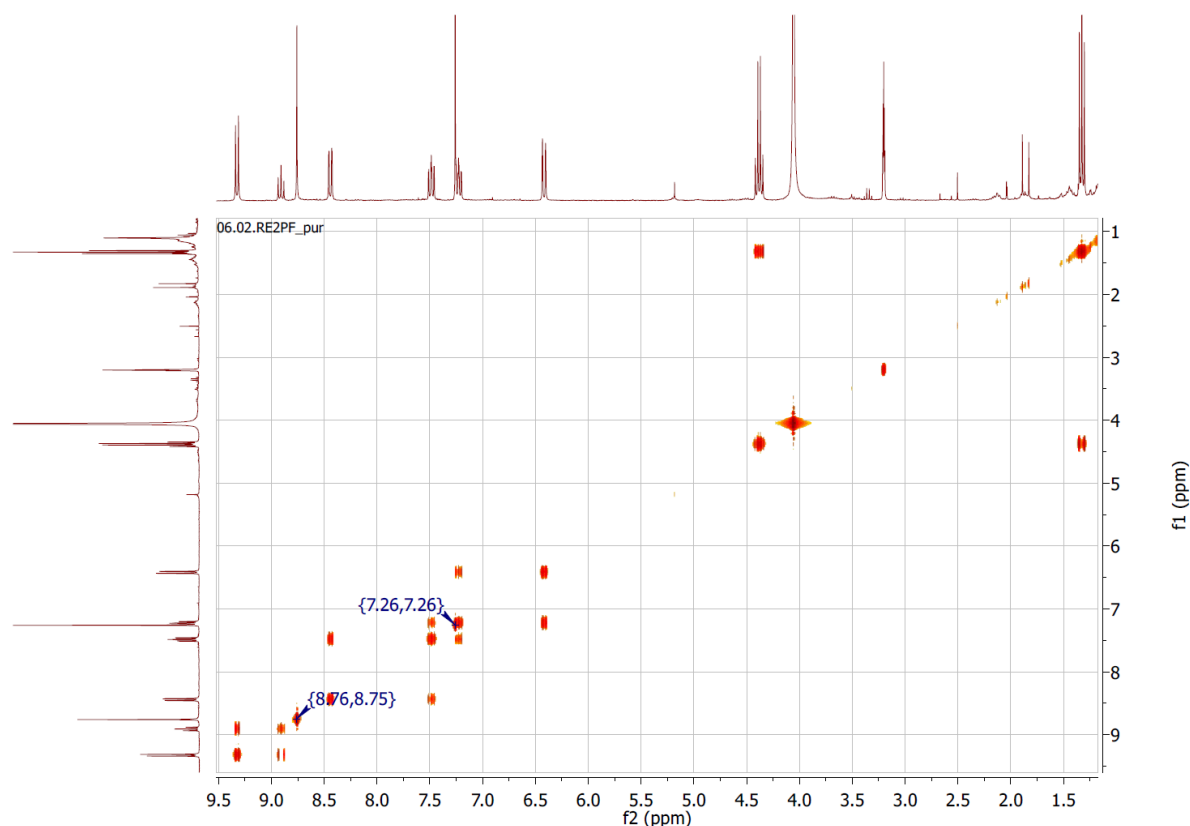


Fig. 2.25. Spectrul COSY-45 al esterului $RuEtMe$ în $CDCl_3$

2.3. Concluzii la capitolul 2

Capitolul 2 cuprinde rezultatele elucidării fizico-chimice a liganzilor piridinici tridendați și a compușilor coordinativi ai ruteniului noi obținuți.

Rezultatele noi obținute în cadrul investigațiilor descrise au permis formularea următoarelor concluzii:

- Liganzii dichinolinopiridinici cu grupări funcționale donore și acceptoare de electroni, *dqpCOOR* și *dqpCH₃*, au demonstrat o absorbție moleculară a radiației în domeniul UV; calculele teoretice prin metodele DFT au demonstrat repartizarea uniformă a densității electronice pe toată structura pentru orbitalii HOMO și pentru LUMO; structurile au fost demonstrate și caracterizate prin spectroscopiile (IR, RMN, MS, UV-Vis și razele X).

- Au fost identificate proprietăți importante de absorbție a luminii solare, proprietăți redox, nemaîntâlnite anterior, de generare și de stocare a cinci sarcini, pentru 2 clase de compuși coordinativi ai Ru(II) cu liganzi dichinolinopiridinici noi obținuți. Studiul spectrofotometric al compușilor coordinativi *RuEM* și *RuBiEt* noi sintetizați, a demonstrat o absorbanță intensă în toate regiunile spectrului solar cu coeficienți de extincție de ordinul 10⁴.

- Electrochimia compușilor coordinativi ai Ru(II) cu liganzi dichinolinopiridinici au demonstrat proprietăți deosibite de stocare a 5 sarcini.

- Proprietățile catalitice au fost demonstrate prin aplicarea formulelor de calcul ale activității catalitice cu ajutorul spectroscopiei ciclovoltamperometrice. Măsurarea și calcularea frecvenței ciclului catalitic pentru compușii coordinativi ai Ru(II) cu liganzi dichinolinopiridinici *[Ru(dqpCOOH)₂](PF₆)₂* a indicat o valoare de 74 cicluri pe secundă, mai rapid comparativ cu 0,65 de cicluri la aplicarea oxidului de ruteniu(IV).

- Oxidarea moleculelor de apă în prezența *[Ru(dqpCOOH)₂](PF₆)₂* are loc cu un suprapotențial de 1,133 V, mult mai mare comparativ cu aplicarea oxidului de ruteniu(IV) cu un suprapotențial de 0,25 V.

Compușii coordinativi chinolinopiridinici a Ru(II) au demonstrat proprietăți mai avantajoase proceselor de sensibilizare și stocare a sarcinilor, decât proprietăți fotocatalitice în procesul fotolizei apei.

Rezultatele obținute sunt publicate în următoarele lucrări științifice: [56, 76, 89, 108, 109, 116].

3. Coloranți cu liganzi bipyridinici, organici. Fotoelectrozii

3.1. Compuși coordinativi ai ruteniului (II) și cuprului (II) cu liganzi bidentati în calitate de sensibilizatori și complecși de oxido-reducere a apei

Până în prezent complecșii de oxidare a apei (COA) pe bază de Ru sunt cei mai investigați compuși coordinativi, din punct de vedere al mecanismului, dar și din punct de vedere al corelării structurii și activității catalitice. Pentru ca complecșii să posede proprietăți donore puternice de e^- , liganzii trebuie să fie complexați cu centrul metalic prin grupări oxo și/sau carboxilice pentru a stabiliza valența superioară a metalului și a diminua potențialele redox ale COA [117].

Compușii coordinativi pe bază de 2,2-bipiridină (*bpi*) și 1,10-fenantrolină (*fen*), sunt unele din cele mai bune unități chelate în comparație cu speciile tridentate 2,2':6',2''-terpiridină (*tpi*). Ligandul tridentat rigid creează distorsiune în geometria ideal octaedrică [118]. La temperatura camerei, $[Ru(bpi)_3]^{2+}$ are o absorbție intensă în UV și regiunea vizibilă, observându-se o luminiscentă puternică cu timp lung de viață ($t \approx 1100$ ns) [105]. Familia compușilor complecși $[{(4,4'-COOH)_2-bpi}_2RuX_2]$ (*bpi* = 2,2'-bipiridil, X = Cl, Br, I, CN, SCN), la general lucrează bine [86], dar grupul Grätzel a demonstrat că există posibilitatea de a eficientiza procesul de conversie a energiei solare în energie fotovoltaică prin modificarea grupărilor funcționale ale liganzilor utilizați la complexare.

De când Meyer și echipa sa au publicat primul COA *cis,cis*- $[Ru(bpi)_2(H_2O)]_2(\square-O)^{4+}$ cu o TOF de $0,004\text{ s}^{-1}$ [117], a apărut o nouă familie de COA în baza Ru. Pe parcursul a 3 decenii, dezvoltarea COA pe baza Ru a condus la creșterea semnificativă a eficienței catalitice a complecșilor, de exemplu cea mai mare TOF raportată este de 469 s^{-1} [119].

3.1.1. Compuși coordinativi ai Ru(II) în calitate de complecși de oxidare a apei

Echipa lui Xu [119], a studiat cinetica COA în dependență de natura ligandului atașat de metal și au observat o activitate catalitică mai însemnată la utilizarea liganzilor rigizi bidentati, mai concret acidului 2,9-dicarboxi-1,10-fenantrolinic, comparativ cu liganzii simpli bipyridinici.

Având în posesie 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, ne-am propus elucidarea COA pe bază de 1,10-fenantrolină. Pentru a oxida grupările metilice din pozițiile 2 și 9 din 2,9-dimetil-1,10-fenantrolină am utilizat ca oxidant oxidul de seleniu, obținând grupări aldehydice. Oxidarea finală a aldehydei a fost efectuată în acid azotic, ca în fine să obținem acidul 2,9-dicarboxi-1,10-fenantrolinic (*dcfen*). Spectrul IR ne demonstrează prezența grupei hidroxicice (-OH) cu o bandă de absorbție la $\nu = 3074\text{ cm}^{-1}$, iar pentru carbonil (C = O) la $\nu = 1717\text{ cm}^{-1}$.

Spectrul ^1H - ^1H -COSY-45° ne-a confirmat puritatea compusului, unde se observă trei semnale specifice compusului: $\text{H-C}^{13,14}$ (s, 2H); $\text{H-C}^{5,12}$ (d, 2H) și $\text{H-C}^{3,10}$ (d, 2H), vezi Figura A.3.1.

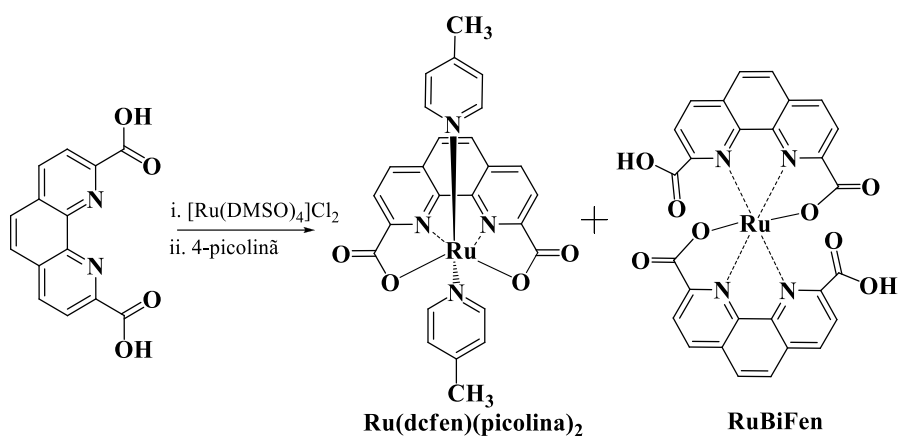


Fig. 3.1. Schema obținerii $\text{Ru(dcfen)(picolina)}_2$ și RuBiFen

Acidul 2,9-dicarboxi-1,10-fenantrolinic, *dcfen*, complexat cu Ru(II) , fiind diamagnetic ne-a permis să determinăm numărul protonilor și al carbonilor cu ajutorul spectroscopiei RMN. Complexul are doi liganzi de același tip, la prima vedere spectrul ^1H RMN ar trebui să fie asemănător spectrului ^1H RMN al ligandului pur, cu mici deplasări ale peakurilor protonilor din ligand, dar în realitate fiecare proton are semnalul lui în formă de dublet în regiunea protonilor fenilici. Rezultatele experimentelor RMN, ^1H - ^1H -COSY-45°, din Figura A.3.1, fac posibilă identificarea semnalelor fiecărui proton și ale celor alăturați unul de altul, protonii interferând unul cu altul desemnează semnale în formă de dublete. În ligandul din complexul *RuBiFen* sunt 3 perechi de protoni vecini de același tip, ce ar trebui să arate 2 dublete și un singlet, dar protonii din poziția $\text{C}^{5,6}$ dau un semnal în formă de singlet, din cauza simetriei, ca în final să observăm 6 semnale separate. Dubletele ne demonstrează că fiecare proton are câte un proton vecin, deci 6 protoni și fiecare are câte unul vecin. Analizând spectrul observăm că protonul din poziția C^1 de la 8,51 ppm interacționează doar cu un semnal H-C^6 de la 8,35 ppm. Semnalul H-C^{11} de la 8,18 ppm interacționează doar cu un semnal de la 8,03 ppm a H-C^9 , și a treia pereche de semnale ce interacționează sunt al H-C^{10} de la 8,16 ppm și semnalul H-C^{12} de la 7,08 ppm. Semnalul H^9 apare în regiunea câmpului magnetic mai slab, în comparație cu semnalul H-C^{12} , din cauza acțiunii directe a ionului metalic asupra densității electronice prin legăturile conjugate N-C^7 , C^8 influențând energia legăturii H-C^9 , nu doar prin legătura donor-acceptor a N^7 , ci și prin legăturile directe cu gruparea carboxilică. Semnalele protonilor carboxilici nu apar în spectru, fiindcă pentru a mări solubilitatea acidului în apă, el este neutralizat cu trietilamină, generând semnale specifice în regiunea alcanilor saturați.

Spectroscopia de absorbție moleculară în UV-Vis și metodele DFT. Studiul absorbției a *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 $\epsilon = 1,74 \cdot 10^4 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Figura 3.2).

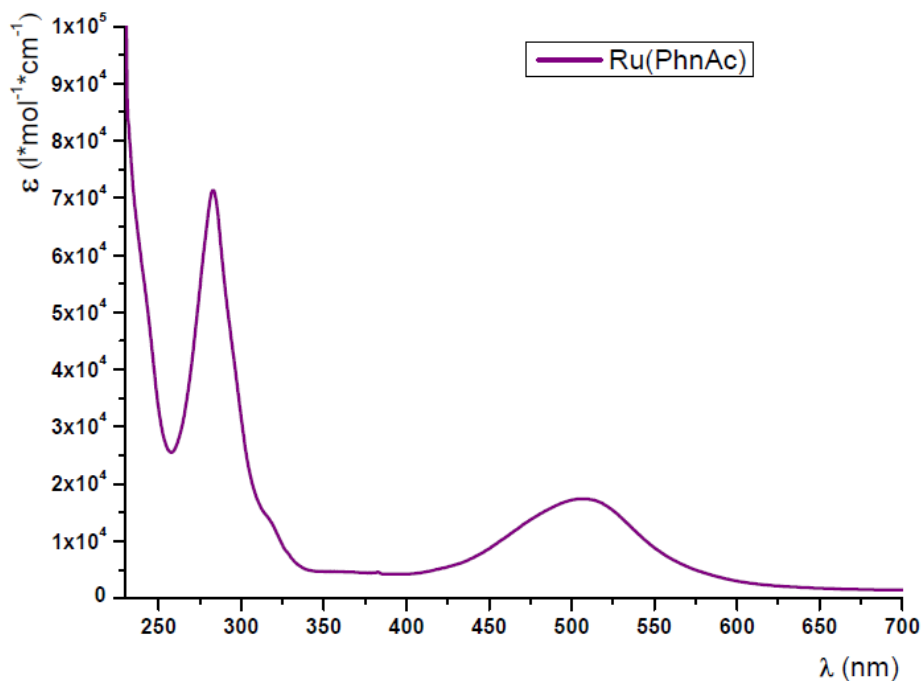


Fig. 3.2. Spectrul UV-Vis al *RuBiFen* în CH₃OH

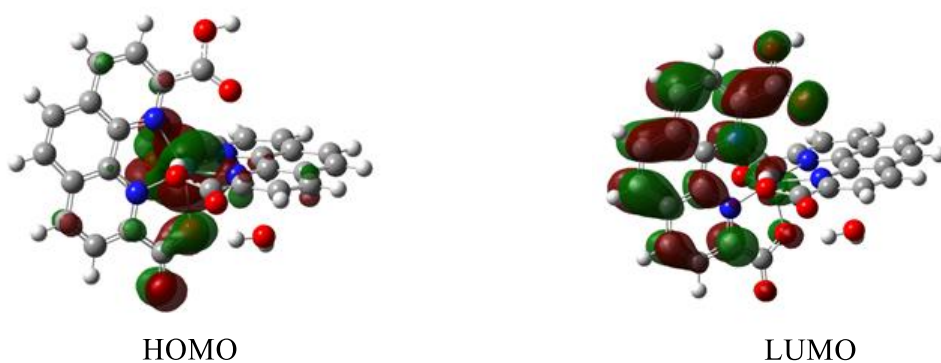


Fig. 3.3. Structura electronică a complexului *RuBiFen*

În Figura 3.3 este prezentată structura electronică a compusului complex *RuBiFen* calculată prin metodele DFT în stare gazoasă folosind simetria C_{2v}. Observăm că distribuția densității electronice a HOMO este concentrată pe centrul metalic, iar densitatea electronică de pe LUMO este distribuită uniform pe unul dintre liganzi. Diferența de energie a HOMO și LUMO este de 2,18 eV, care generează un maxim de absorbție la 568 nm, experimental observăm un maxim de absorbție în regiunea 510 nm din spectrul practic. Această deviere poate

apărea din cauza limitei numărului de atomi în structura calculată teoretic de programele de calculul structurilor moleculare.

Voltametria ciclică. Proprietățile redox au fost identificate în urma experimentelor ce au fost efectuate în DMF uscată la o rată de scanare de 100 mV/s; ca electrolit suport fiind 0,1 M TBABF₄; electrodul de lucru - carbonul sticlos; ca electrod de referință Ag/AgCl și ca contraelectrod fiind Pt. Scanarea începută spre potențialul negativ demonstrează prezența a 3 unde cvasi-reversibile în intervalul 0,0 V ÷ - 1,3 V și o undă redox semireversibilă în regiunea anodică la 0,9 V, față de Fc⁺/Fc. Potențialele de oxidoreducere cuprind regiunea -1,2 V ÷ +1,2 V, avantajele căreia sunt că pot provoca procesul de oxidare a apei. Potențialele undelor înjumătățite din voltamograma din Figura 3.4 au fost fitate și recalulate conform formulelor (2.2 și 2.3), rezultatele cărora sunt prezentate în tabelul 3.1.

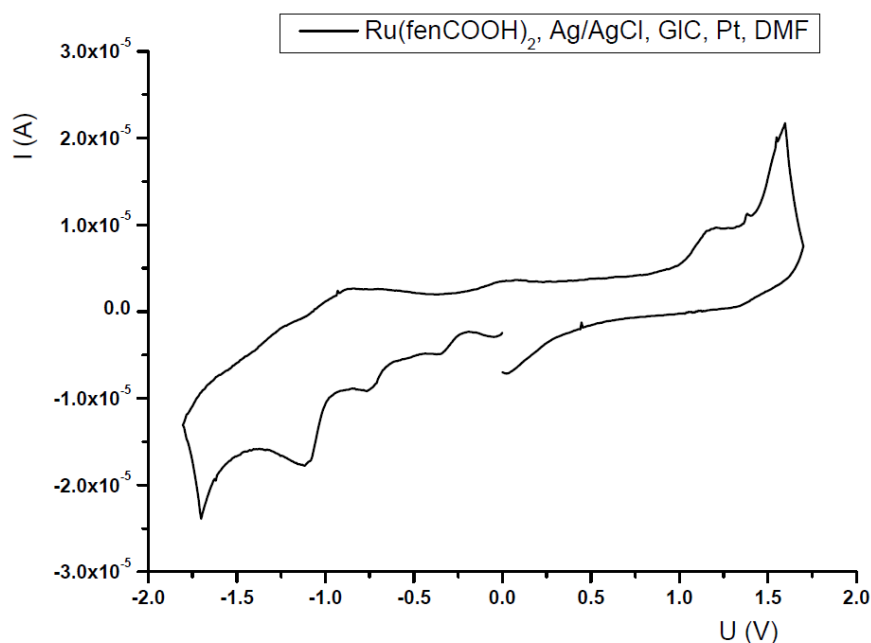


Fig. 3.4. Voltamograma ciclică a RuBiFen

Tabelul 3.1. Potențialele undelor înjumătățite redox pentru RuBiFen

Complex/Sarcină	E _{1/2} / V				
	+3/+2	+2/+1	+1/0	0/-1	-1/-2
RuBiFen	1,1975	-0,0378	-0,3443	-0,8155	-1,184
					Ag/AgCl

Cu scopul de a demonstra proprietățile catalitice s-a utilizat o metodă modernă ce îmbină electrochimia și cataliza, dar mai derizoriu precisă, de determinare a TOF-ului, care se calculează conform formulei (3.1) [97]:

$$\frac{i_{cat}}{i_p} = 1.424 * \sqrt{\frac{k_{cat}}{v}} \quad (3.1)$$

Această ecuație este valabilă doar pentru $n_{cat} = 4 e^-$ transferați în reacția catalitică de oxidare a apei. În urma măsurărilor experimentale și utilizând datele în formula 3.1, am obținut

pentru compusul studiat *RuBiFen* frecvența ciclului a procesului catalitic k_{cat} , în literatură denumit și TOF, fiind de 468 s^{-1} , comparativ cu compușii de evoluție a oxigenului, din FSII a procesului de fotosinteză *in vivo* [111], unde TOF este $100 - 400\text{ s}^{-1}$. La $1,9685\text{ mmol/dm}^3$ de *RuBiFen* se adaugă câte un echivalent de Et_3N în electrolitul de lucru, cu creșterea mediului bazic, se intensifică unda de oxidare a cuplului $\text{Ru(III)} / \text{Ru(II)}$ din regiunea pozitivă față de Fc^+/Fc la $1,2\text{ V} - 1,5\text{ V}$ (Figura A.3.3). Forma undei este determinată de procesul limitat de difuziune, iar amplitudinea crește constant până la adăugarea a 50 ech de Et_3N . Cea mai mare rată i_{cat}/i_p pentru *RuBiFen* presupune un TOF mai mare. Oxidarea unui ion hidroxic are loc cu un OP de 982 mV . Această valoare a fost estimată pentru *RuBiFen* bazându-ne pe potențialul undelor înjumătățite din ciclovoltamograma din Figura A.3.2 și calculată prin ecuația 3.2:

$$E_{1/2} = E_{O_2/OH^-}^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} p k_b + \varepsilon D - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{C(OH^-)_{DMF}}{C(O_2)} \quad (3.2)$$

Toate datele experimentale și rezultatele calculelor sunt incluse în tabelul din Anexa 6. Conform proprietăților electrochimice observate în urma experimentelor (vezi Figura A.3.2), compusul *RuBiFen* ar putea fi utilizat în calitate de catalizator în procesul electrocatalizei omogene a apei [144]. Valoarea aproximativă a TOF-ului fiind de $468,9\text{ s}^{-1}$ cu OP de 982 mV , presupune caracteristici de oxidant al moleculelor de apă. De asemenea, valoarea OP demonstrează faptul că pe lângă $1,23\text{ V}$ mai este necesar un potențial adițional între molecula de apă și moleculele de COA pentru generarea oxigenului gazos. Putem presupune că în această regiune energetică au loc procesele descrise în paragraful 4.3, unde este descris mai detaliat formarea moleculei de oxigen în prezența COA.

Metoda de sinteză a dcfen. Oxidul de seleniu ($2,67\text{ g}$; 24 mmol) a fost adăugat la soluția de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolină ($1,0\text{ g}$; $4,8\text{ mmol}$) și 65 cm^3 dioxan uscat la temperatura camerei. Amestecul reactant a fost suspus agitării la reflux intens timp de 2 ore, după care s-a răcit până la temperatura camerei. Precipitatul format a fost colectat și spălat cu Et_2O ($3 \times 15\text{ cm}^3$). După îndepărtarea solventului la presiune redusă, substanța crudă 2,9-dicarboaldehida-1,10-fenantrolina s-a obținut sub formă de praf galben ($1,12\text{ g}$; 99%). Apoi 2,9-dicarboaldehida-1,10-fenantrolina ($1,12\text{ g}$) este agitată în soluție de HNO_3 (68% , 22 cm^3) la reflux timp de 2 ore, după care, amestecul reactant se răcește până la 0°C . Adăugarea apei conduce la formarea unui precipitat, care a fost colectat și uscat cu Et_2O . După uscarea precipitatului la presiune redusă, s-a obținut materialul crud care s-a recristalizat din metanol, obținându-se acidul 2,9-dicarboxi-1,10-fenantrolinic (*dcfen*) ca praf galben deschis ($0,87\text{ g}$, 68%). IR (cm^{-1}): 3331 (l) , 3074 (ws) , 2610 (l) , 1717 (i) , 1618 (i) , 1597 (i) , 1556 (i) , 1497 (l) , 1448 (m) , 1369 (i) , 1346 (fi) ,

1311 (m) 1277 (i), 1251 (l), 1208 (i), 1153 (i), 1130 (i), 1076 (m), 983 (m), 869 (fi), 813 (fi), 763 (fi), 715 (fi), 702 (fi). ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 8,74 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H); 8,42 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H); 8,21 (s, 2H). ^{13}C -RMN (101 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 166,63; 148,71; 145,12; 138,69; 130,97; 128,85; 123,88; p.t. 225 °C [120].

Metodă de sinteză a $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$. S-a efectuat prin dizolvarea a 0,5 g (1,9 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în exces de DMSO în volum de 0,7 cm^3 . Soluția obținută de culoarea roșu a fost încălzită la 80°C peste noapte la agitare intensă. Soluția finală de culoare galben a fost răcită și concentrată în vid. Cristalele obținute au fost recristalizate în CH_3OH (0,38 g; $\square = 41\%$) [121]. IR(cm^{-1}) vaselină: 3150 (si), 1650 (m), 1410 (i), 1315 (i), 1305 (i), 1112 (fi), 1086 (fi), 1030 (fi), 994 (fi), 978 (i), 932 (fi), 726 (i), 690 (i), 484 (m), 426 (fi), 384 (i), 344 (m), 320 (m), 295 (m), 256 (m).

Metoda de sinteză a $\text{Ru}(\text{dcfen})(\text{pic})_2$ și $\text{Ru}(\text{FenCOOH})_2$. Amestecul de *dcfen* (0,17 g; 0,74 mmol), $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (0,36 g; 0,74 mmol) și Et_3N s-a dizolvat în 20 cm^3 de EtOH, degazificat cu Ar și refluxat timp de 4 ore. Soluția s-a colorat în roșu-violet din galben, la care s-a adăugat exces de 4-metilpiridină (1,75 cm^3 ; 1,56 mmol) și s-a refluxat adițional 24 de ore la întuneric și în mediu de Ar. După finalizarea reacției, solventul a fost evaporat la rotor sub vid, reziduul a fost spălat cu Et_2O pentru a scoate excesul de 4-metilpiridină (3 x 10 cm^3). Produsul brut obținut a fost purificat pe coloană cromatografică de SiO_2 folosind CH_3OH ca eluant, s-au obținut 2 compuși de culoare roșie întunecată. $\text{Ru}(\text{dcfen})(\text{pic})_2$: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 8,53 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H), 8,03 (d, $J = 6,0$ Hz, 4H); 7,95 (s, 2H); 7,15 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H); 6,78 (d, $J = 5,9$ Hz, 4H); 2,16 (s, 6H) [112]. RuBiFen : IR (cm^{-1}): 3063 (l), 2921 (l), 1614 (fi), 1502 (m), 1427 (m), 1376 (m), 1358 (m), 1302 (m), 1253 (l), 1237 (l), 1210 (l), 1164 (m), 1133 (l), 1036 (l) 922 (l), 862 (l), 814 (m), 722 (i), ^1H -RMN (400 MHz, D_2O) δ 8,51 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 8,35 (dd, 2H); 8,18 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 8,16 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H); 8,03 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,08 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H). ^{13}C -RMN (101 MHz, D_2O) δ 176,17; 171,08; 169,37; 165,97; 151,13; 148,81; 136,50; 131,83; 131,02; 129,30; 128,62; 126,74; 123,61; 121,88.

3.1.2. Compuși coordinativi ai Ru(II) în calitate de sensibilizatori etalon

Colorantul $[\text{Ru}(4,4'-(\text{COOEt})_2-2,2'\text{-bpi})_2](\text{NCS})_2$, cunoscut bine în literatură sub cifra *N3* [122], a fost obținut și caracterizat conform rezultatelor din literatură. Scopul acestei sinteze este utilizarea ulterioară a acestui pigment în calitate de etalon la fotosensibilizarea bioxidului de titan. În calitate de compus de pornire a fost utilizat 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridilul (*bpi-CH₃*). Acesta a fost oxidat cu bicromat de potasiu în mediu acid conform metodei descrise [123]. Reacția a fost efectuată cantitativ cu un randament de 95%. Acidul 2,2'-dipiridil-4,4'-dicarboxilic (*bpi-COOH*) obținut a fost în continuare esterificat în soluție acidă de etanol conform metodei

descrise, obținând un randament al reacției de 65% [115]. Etapă esterificării are scop de a proteja grupele carboxilice la complexarea ulterioară a ligandului obținut (figura 3.5).

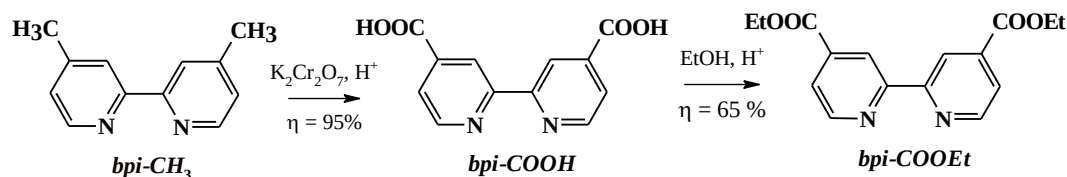


Fig. 3.5. Schema sintezei a 4,4'-dicarboetoxi-2,2'-dipiridilului (*bpi-COOEt*)

Etapile ulterioare de complexare cu Ru(II), de modificare a liganzilor auxiliari și de hidroliză a grupelor estere au fost efectuate conform metodelor descrise de M. Grätzel [122] și colaboratorii săi.

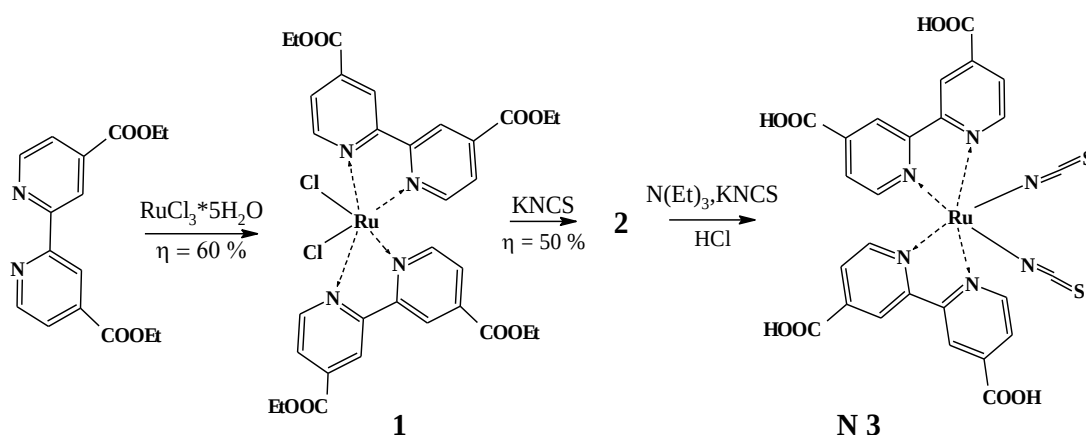


Fig. 3.6. Schema de sinteză a complexului N3

Compusul complex $[\text{Ru}(4,4'-(\text{COOEt})_2-2,2'\text{-bpi})_2](\text{Cl})_2$ (1) a fost obținut în urma complexării la reflux, timp de 2 ore în etanol în atmosferă de Ar, a sării $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cu ligandul *bpiCOOEt* (1 : 2 mol). Ulterior, complexul N3 a fost obținut prin substituirea contranionilor de Cl^- cu cei de NCS^- . Din schema reprezentată în Figura 3.6 putem observa condițiile reacțiilor ce au loc la agitare timp de 15 min în soluție de KNCS în etanol în atmosferă de Ar a complexului 1. Pentru a obține compusul final N3 a fost realizată hidroliza compusului 2. Reacția a fost efectuată prin fierberea la reflux a complexului intermediar 2 în apă, timp de 8 ore, în prezența amestecului $\text{Et}_3\text{N} - \text{H}_2\text{O} - \text{KNCS}$. Structurile compușilor intermediari și produsul final N3 au fost demonstrate utilizând metodele ^1H și ^{13}C ale spectroscopiei RMN, confirmând datele spectrale din literatură [122]. Spectrele de absorbție și distribuția densității electronilor sunt reprezentate în Figurele A.1.2 – A.1.4.

3.1.3. Complexul coordinativ al Cu(II) în calitate de complex de reducere a apei

Ligandul tetracarboxilic a 2,2-bipiridinei a fost obținut după metoda lui U. Dawid [124]. Prin oxidarea puternică a 2,9-dimetil-1,10-fenantrolinei se obțin cristale transparente de acid 3,3,6,6-tetracarboxilic-2,2-bipiridină (*tcbpi*) cu un randament de 89%. Structura și puritatea *tcbpi*

au fost confirmate prin spectrul IR, unde se observă benzi de absorbție intense la numere de unde caracteristice grupărilor: hidroxil (-OH) $\nu = 3394 \text{ cm}^{-1}$; carbonil (C=O) $\nu = 1718 \text{ cm}^{-1}$; (C-O) $\nu = 1278 \text{ cm}^{-1}$. Cu ajutor spectroscopiei ^1H - ^1H -COSY-45° s-a demonstrat structura și puritatea acidului 3,3,6,6-tetracarboxilic- 2,2-bipiridinic (spectrul fitat în Figura A.3.4).

Spectrul IR a complexului $[\text{BiCuBpi}]\text{H}_2\text{O}$ demonstrează structura prin prezența unor benzi de absorbție la frecvențe caracteristice vibrațiilor grupelor caracteristice moleculei acestuia: apa (H_2O) $\nu = 3450 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$; gruparea carbonil (C=O) $\nu = 1664 \text{ cm}^{-1}$; (C-O) $\nu = 1275 \text{ cm}^{-1}$; (Cu-N) $\nu = 428 \text{ cm}^{-1}$ și (Cu-O) $\nu = 346 \text{ cm}^{-1}$ și 301 cm^{-1} .

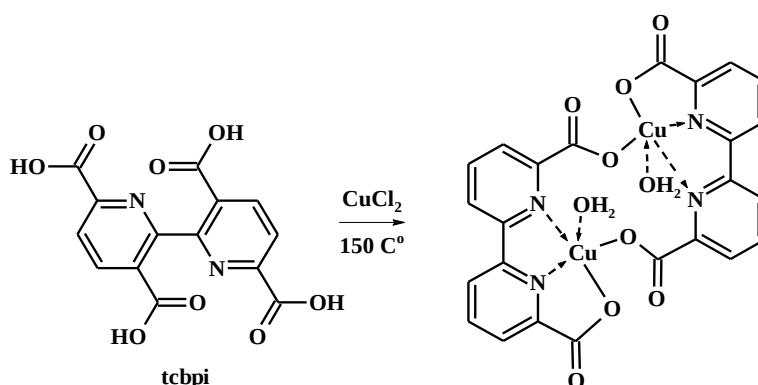


Fig. 3.7. Schema obținerii $[\text{BiCuBpi}](\text{H}_2\text{O})_2$

Spectroscopia de absorbție moleculară în UV-Vis și metodele DFT. Scopul cercetării teoretice a complexului $[\text{BiCuBpi}](\text{H}_2\text{O})_2$ a fost identificarea distribuției densității electronice pe orbitalii moleculare ai complexului. Calculele au fost efectuate prin metodele DFT simulând în starea de agregare gazoasă și simetria C_{2v} folosind corelarea funcțională B3LYP și setul de baze 3-21G a Gaussian09. Coordonatele atomilor au fost preluate din datele cristalografie în urma difracției Razeilor X. În Figura 3.9 este prezentată structura electronică a complexului $[\text{BiCuBpi}](\text{H}_2\text{O})_2$. Distribuția densității electronice a HOMO este concentrată mai mult pe centrul metalic al unui atom de Cu, iar distribuția densității electronice de pe LUMO este dispersată uniform pe ambii liganzi. Energia dintre HOMO–LUMO calculată teoretic pentru complexul $[\text{BiCuBpi}](\text{H}_2\text{O})_2$ este de 1,96 eV. Poziția benzilor de absorbție electronică teoretică, simulând condiții de vid, a fost calculată prin metodele TD folosind Gaussian09 cu setul de bază RTD/6-31++G(d,p) cu simetrie C_{2v} . Numărul mare de atomi în structură, mai ales prezența a doi atomi metalici, mărește divergența între rezultatele experimentale și cele teoretice, dar totuși s-a reușit calcularea spectrului de absorbție al $[\text{BiCuBpi}](\text{H}_2\text{O})_2$, reprezentat în Figura 3.8. În domeniul spectral cuprins între 200 și 800 nm, tranzițiile sunt de la un orbital π sau n la orbitali de anti-legătură π^* , notate cu $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$. În spectru se observă 3 maxime de absorbție intense, dintre care 2 în regiunea UV la 330 și 390 nm și o absorbție intensă în regiunea vizibilă

a spectrului solar la 550 nm, ceea ce confirmă faptul că poate fi un candidat bun în mecanismul de formare a moleculelor de hidrogen din apă.

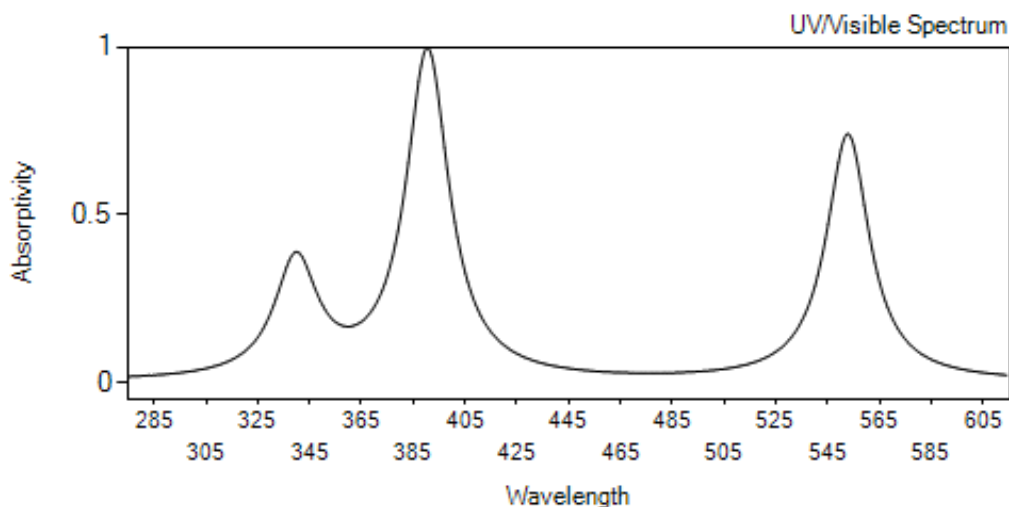
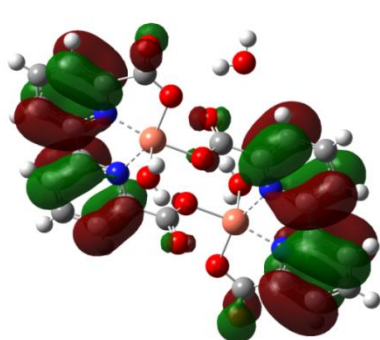
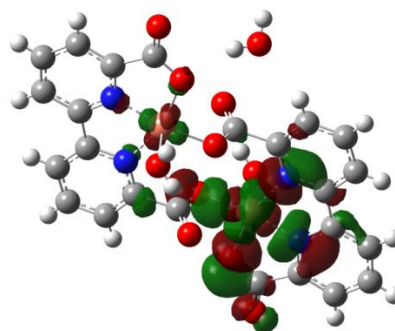


Fig. 3.8. Spectrul UV-Vis teoretic al complexului $[BiCuBpi](H_2O)_2$



a) LUMO



b) HOMO

Fig. 3.9. Structura electronică a complexului $[BiCuBpi](H_2O)_2$

Studiul difracției razelor X. Conform rezultatelor experimentale atomul de cupru a format 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 3.10). Comparând presupunerile teoretice ale structurii cu rezultatele DRX se observă abateri de la unghiul așteptat de 90° în ambele cazuri. 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 $1215,3(3) \text{ \AA}^3$. Datele cristalografice sunt listate în tabelul A.3.1.

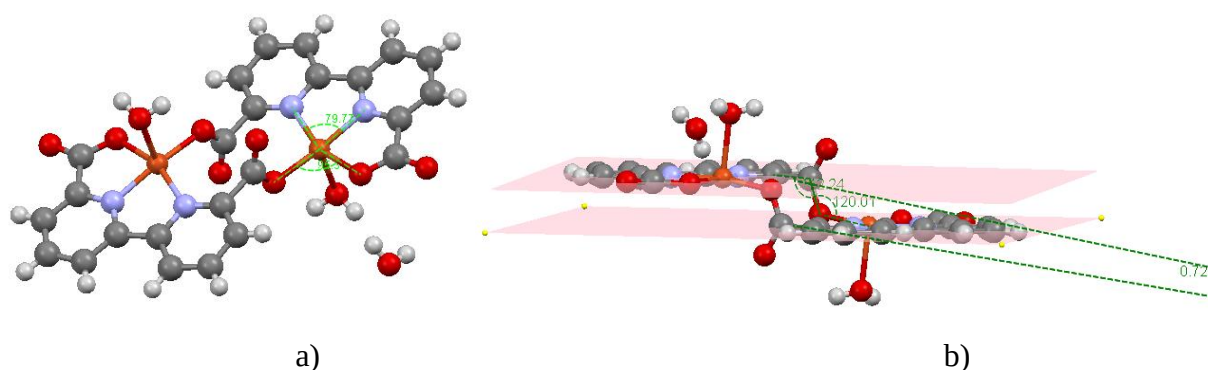


Fig. 3.10. Imaginea facială (a) și planară (b) structurii moleculare a complexului $[BiCuBpi](H_2O)_2$

Metoda de sinteză a tcbpi. La soluția de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolină (1,05 g; 5 mmol) și NaOH (0,4 g; 10 mmol) în 35 cm³ de apă s-a adăugat în porții mici $KMnO_4$ (5,35 g; 33,86 mmol). Amestecul a fost fiert la reflux timp de 8 ore, precipitatul format a fost filtrat, fiert în prezența cărbunelui, filtrat și uscat (cel mult 150 °C). Soluția s-a acidulat până la pH 1,5 cu HCl concentrat. Produsul alb a fost filtrat și recristalizat din apă obținându-se cristale albe transparente (1,48 g) de tcbpi (89%). P.t. 229 °C. IR (cm⁻¹): 3394 (fi), 2902 (l), 2502 (l), 1910 (l), 1718 (i), 1641 (fi), 1583 (i), 1559 (i), 1449 (l), 1417 (l), 1378 (i), 1278 (fi), 1241 (fi), 1175 (i), 1145 (m), 1077 (m), 1059 (i), 875 (l), 827 (l), 786 (i). ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8,50 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H); 8,20 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H) [124].

Metoda de sinteză a $[BiCuBpi](H_2O)_2$. Amestecul de tcbpi (0,0664 g; 0,2 mmol) și $CuCl_2$ (0,034 g; 0,2 mmol) solubilizat în 10 cm³ de apă, s-a încălzit solvo-termal la 150°C (2°C/h) timp de 168 ore, obținându-se cristale aciforme de culoare verde închis, insolubile în solvenți organici, acizi și baze diluate. IR (cm⁻¹): 3450 (l), 3100 (l), 1664 (fi), 1600 (i), 1576 (i), 1449(m), 1410 (m), 1365 (m), 1326 (m), 1275 (m), 1212 (i), 1175 (m), 1162 (m), 1080 (m), 1065 (m), 1040 (m), 1005 (m), 915 (m), 840 (i), 770 (fi), 692 (fi), 651 (l), 621 (m), 543 (m), 484 (i), 428 (m), 425 (m), 366 (l), 346 (m), 301 (m), 262 (m).

3.2. Coloranți organici în calitate de sensibilizatori

Concluzionând din ultimele publicații din domeniul aplicațiilor de conversie a energiei solare în energie chimică, totuși observăm că complexii polipiridinici ce au la bază metale grele (Ru, Cu, Ir, Fe, Mn, Co etc.) nu sunt prea rentabili, fiindcă sunt scumpi, complicat de obținut și toxici mediului. Un alt tip de fotosensibilizatori organici sunt substanțele din seria aminohalconelor. Compusul 4-((N,N-difenil)amino)benzaldehydă a fost sintetizat în două etape conform metodelor anterior menționate [125, 126] și servește drept compus start pentru sintezele ulterioare de obținere a unei serii de halcone cu absorbții ale radiației electromagnetice în regiunile UV și vizibil ale spectrului solar. Cu ajutorul spectroscopiei RMN și IR, am reușit să

demonstrăm puritatea și structura *bifenhalc-NCS*. Structura halconei este mai complicată, de aceea descifrarea semnalelor specifice s-a efectuat din spectrul ^1H -RMN și IR. Figura 3.11 ne demonstrează prezența următoarelor fragmente:

- semnalul protonului de la legătura dublă $\text{C}^{14} = \text{C}^{15} - 7,77 \text{ ppm}$ (d, 1H);
- semnalul protonilor de la inelul fenil para-substituit cu acetofenona și NCS - 8,00 ppm (d, 2H);
- semnalul protonilor de la inelul fenil para-substituit cu gruparea 4-(N,N-difenilamina) - 7,02 ppm (d, 2H) $\text{C}^{3,5}$; 7,48 ppm (d, 2H) $\text{C}^{2,6}$;
- restul protonilor fenilici ce se suprapun în regiunea $- 7,10 \div 7,16 \text{ ppm}$ (m, 6H); 7,29 $\div$ 7,33 (m, 7H).

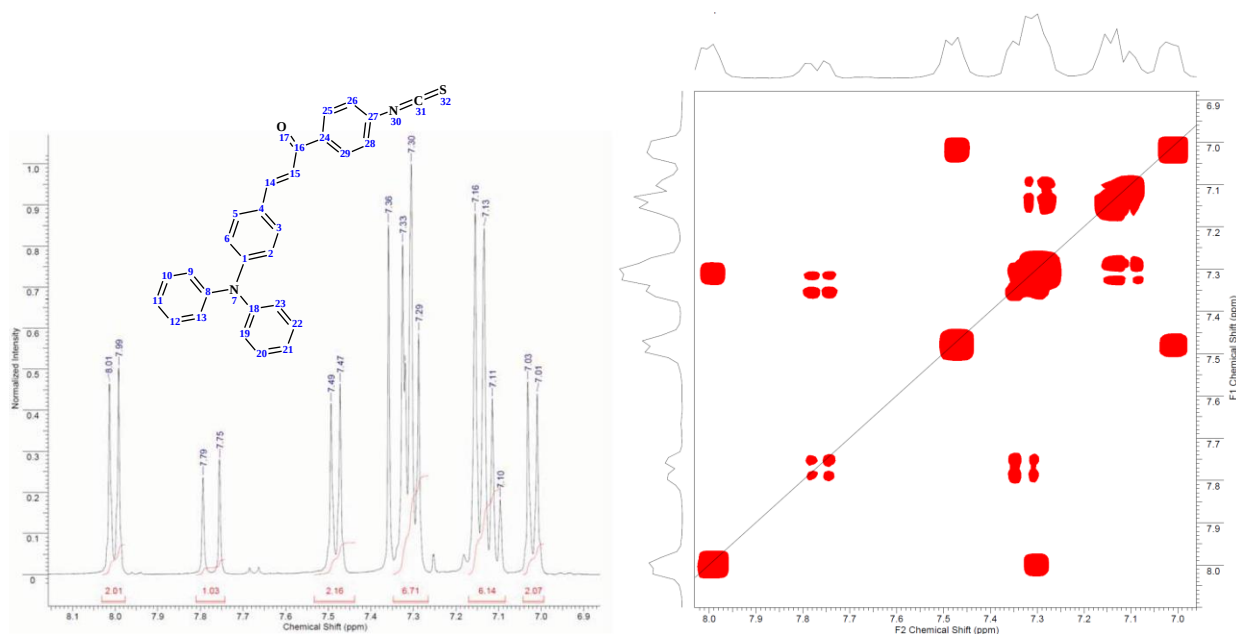


Fig. 3.11. Spectrul ^1H -RMN și 2D ^1H - ^1H -COSY-45° al *bifenhalc-NCS*

Pentru a atribui corect semnalele spectrului protonic pentru protonii de la fiecare grupare, s-au utilizat rezultatele spectrului 2D ^1H - ^1H -COSY-45°, ce ne ajută ușor să determinăm fiecare proton:

- legătura dublă $^{14}\text{C} - 7,77 \text{ ppm}$ (d, 1H); $^{14}\text{C} - 7,32 \text{ ppm}$ (d, 1H);
- protonii de la inelul fenil $^{25}\text{C} - 7,30 \text{ ppm}$ (d, 1H); $^{26}\text{C} - 8,00 \text{ ppm}$ (d, 1H);
- protonii de la inelul fenil - 7,02 ppm (d, 2H) $^{3,5}\text{C}$; 7,48 ppm (d, 2H) $^{2,6}\text{C}$;
- protonii de la inelele fenilice 7,09 / 7,30 ppm ^{9-13}C și $^{19-23}\text{C}$.

Spectroscopia IR ne-a demonstrat prezența grupărilor funcționale, așa ca cetonică și izotiocianat.

Prezența lor au generat benzi de absorbție:

- $\nu(\text{CO}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$, gruparea cetonică;
- $\nu(\text{CN}) = 2115 \text{ cm}^{-1}$, gruparea izotiocianat;

Structura *bifenhalc-imidazol* a fost demonstrată cu apariția semnalelor specifice grupărilor noi apărute și anume în gruparea 2-tioxo-imidazolin-4-onă (CH_2) – 4,38 ppm (s, 2H) și (NH) – 9,25 ppm (s, 1H).

Cu ajutorul spectroscopiei IR s-au identificat grupele:

- $\nu(\text{CO}) = 1654 \text{ cm}^{-1}$ – gruparea cetonică din acetofenonă;
- $\nu(\text{CO}) = 1761 \text{ cm}^{-1}$ – gruparea cetonică din imidazol;
- $\nu(\text{NH}) = 3229 \text{ cm}^{-1}$ – a doua grupare amină.

Spectroscopia de absorbție moleculară în UV-Vis și metodele DFT. 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 spectral în regiunea $\lambda = 240 \div 500 \text{ nm}$. Din rezultatele experimentelor s-a determinat poziția exactă a maximelor de absorbție și coeficientul de extincție a semnalelor din spectrul studiat.

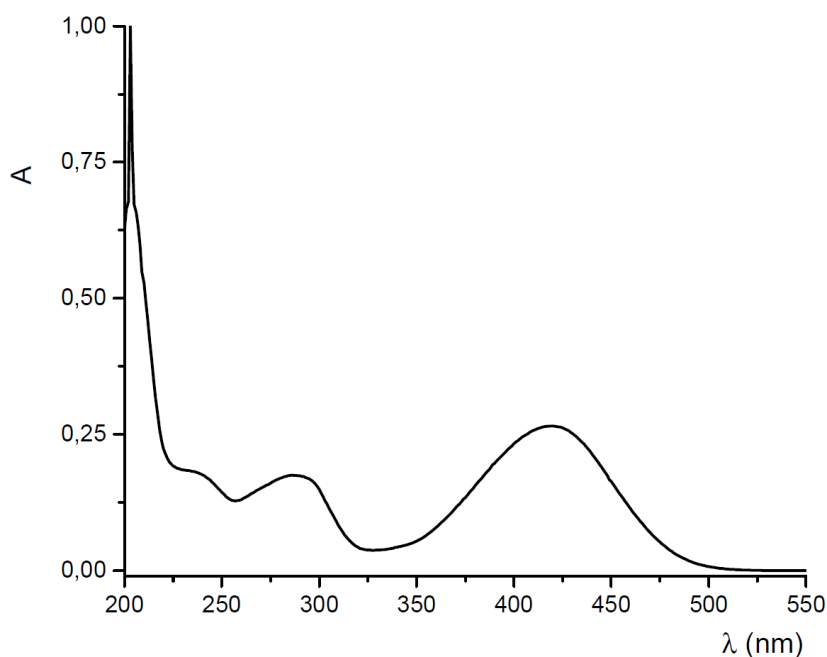


Fig. 3.12. Spectrul UV-Vis al 4-(N,N-difenilamino)-4'-isothiocyanto-halconei (bifenhalc-NCS) în CH_3OH

În acest domeniu spectral sunt prezente tranziții de la un orbital π sau n la orbitali de antilegătură π^* , notate cu $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$. Ca rezultat au fost caracterizate toate semnalele găsite în spectrul studiat ce au fost listate în tabelul 3.2. Prezența benzilor de absorbție electronică la 419 nm este caracteristică grupării halconice, $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}-$. Diferența de energie teoretică dintre HOMO și LUMO este de 3,10 eV, experimental maximumul de absorbție fiind la 419 nm, dovada rolului important al cromoforilor de ordinul 2 în structură la efectele batocromice.

Tabelul 3.2. Datele spectrale de absorbție ale *bifenhalc-NCS*

Nr.	λ , nm	ϵ , $10^5 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
1.	231	4,25385
2.	286	4,71255
3.	419	3,13492

Scopul cercetării teoretice a *bifenhalc-NCS* a fost de a identifica distribuția densității electronice pe ligand în stare fundamentală și stare excitată, rezultatele calculelor fiind prezentate în Figura 3.13. Distribuția norului electronic pentru HOMO este uniform pe gruparea trifenilamină, iar pentru LUMO se observă o concentrare a densității pe partea structurală halconică întinsă pe orbitalii π ai grupării izotiocianat. În cazul substituției grupării izotiocianat din compusul *bifenhalc-NCS* cu gruparea imidazolinică, se observă o distribuție a densității electronice doar pe gruparea halconică (Figura 3.13).

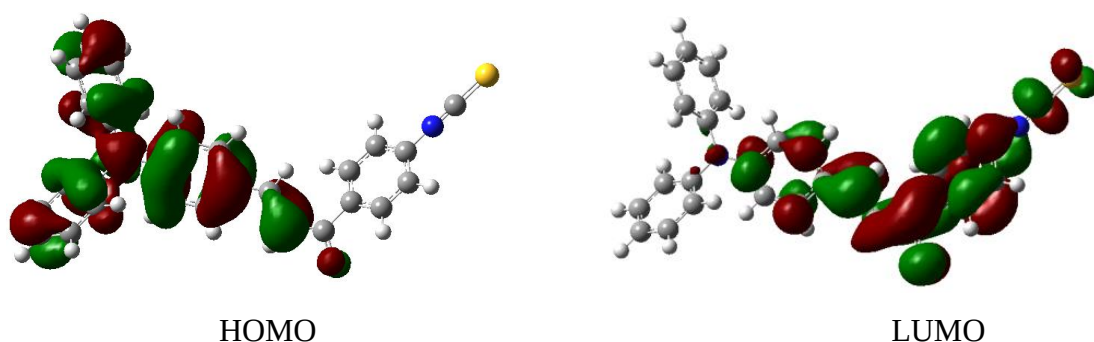


Fig. 3.13. Repartizarea densității electronice pentru HOMO și LUMO a *bifenhalc-NCS*

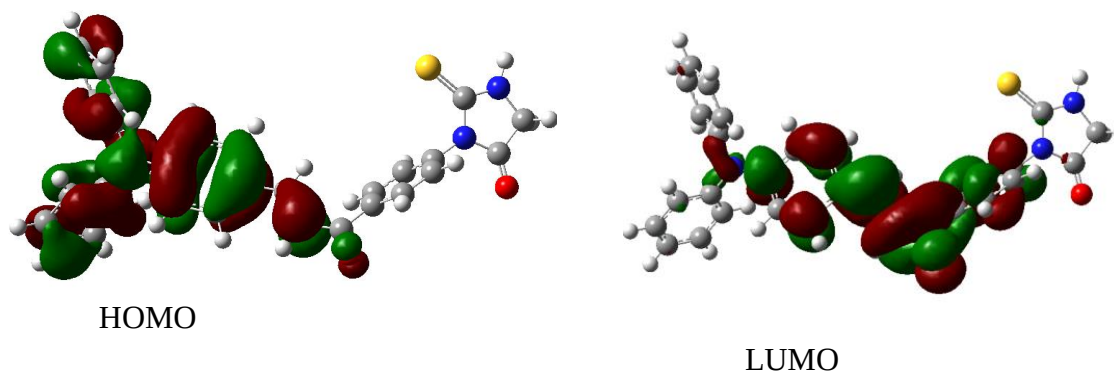


Fig. 3.14. Repartizarea densității electronice pentru HOMO și LUMO a 4-(N,N-difenilamino)-4'-(2-tioxo-imidazolidin-4-one)-halconei

Voltametria ciclică. Proprietățile redox ale *bifenhalc-NCS* au fost măsurate cu ajutorul carbonului sticlos, în calitate de electrod de lucru, electrodul Ag/AgCl în calitate de referință și contraelectrod de Pt, în electrolit 0,1 mol/l Bu_4NBF_4 în THF uscat. Analizând graficul din Figura 3.15 se observă 2 peak-uri nereversibile în regiunea pozitivă și în regiunea negativă a spectrului, ceea ce ne demonstrează faptul că compusul nu posedă proprietăți redox reversibile.

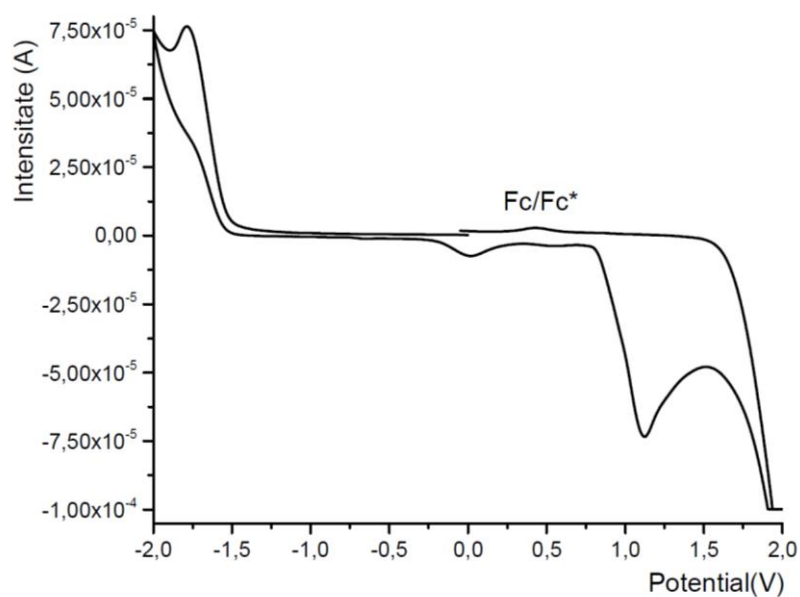


Fig. 3.15. Voltamograma ciclică a bifenhalc-NCS

Studiul difracției razelor X. Din rezultatele difracției razelor X, datele cristalografice fiind listate în Tabelul A.3.2, observăm prezența grupării CH=CH (vezi Figura 3.16), specifică halconelor, unde atomii de hidrogen sunt orientați trans unul față de altul. Gruparea carbonilică din structura specifică a halconei este orientată în direcția grupării aminice de pe inelul benzenic ce se află în apropiere, creând oportunități de combinare cu alte acetofenone pentru obținerea inelului chinolinic, conform sintezei Niemetowski. Dar mai multe încercări de utilizare a acestei halcone în calitate de intermediar pentru sinteza unui ligand tridentat, s-au terminat cu eșecuri.

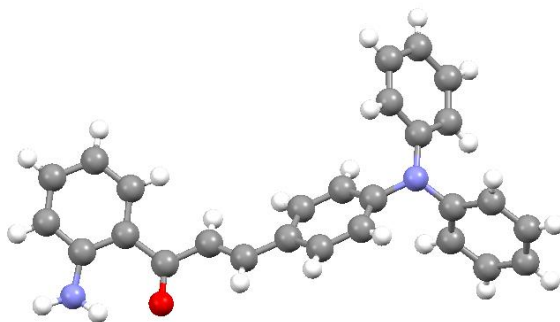


Fig. 3.16. Structura moleculară a (2E)-1-(2-aminofenil)-3-[trifenilamino]prop-2-en-1-onă

Sinteza 4-(N,N-difenilamino)-4'-(N,N-dimetiltioureido)-halconei [126]. La un volum de 5 cm³ de DMF uscat s-a adăugat amestecul de 0,40 g (1,45 mmol) 4-((N,N-difenil)amino)benzaldehydă și 0,35 g (1,57 mmol) de 3-(4-acetilfenil)-1,1-dimetiltioureă. Dizolvarea compușilor inițiali s-a observat după adăugarea soluției din 0,5 g NaOH în 6,5 cm³ de etanol absolut. Reacția s-a realizat la 25 °C, la agitare timp de 5 ore. Finalizarea reacției a fost determinată după analiza TLC determinând consumul de 4-((N,N-difenil)amino)benzaldehydei. La final de reacție amestecul a fost neutralizat cu soluție acidă HCl (4%) rezultând un precipitat, care a fost filtrat și spălat cu apă. Produsul a fost purificat pe coloană de silicagel (eluant

hexan/benzen: 1/3) obținând compusul final în formă de praf roșu (0,56 g, 70%). Schema de sinteză este prezentată în Figura 3.17. $^1\text{H-RMN}$, δ (ppm): 9,81 (s, 1H, NH); 8,01 (d, 2H); 7,78 (d, 1H); 7,48 (d, 2H); 7,00 $\div$ 7,41 (m, 2H); 3,37 (s, 6H, CH_3). IR (cm^{-1}): 619 (l), 642 (fl), 666 (m), 694 (i), 703 (i), 756 (i), 771 (m), 797 (m), 809 (i), 891 (l), 952 (l), 1003 (l), 1015 (m), 1030 (i), 1051 (l), 1074 (l), 1109 (l), 1145 (m), 1157 (m), 1172 (i), 1187 (i), 1212 (i), 1261 (m), 1289 (i), 1303 (i), 1314 (i), 1337 (fi), 1431 (m), 1450 (m), 1489 (i), 1507 (i), 1647 (i), 1689 (i), 1901 (l), 2853 (l), 2920 (l), 3055 (l), 3321 (i).

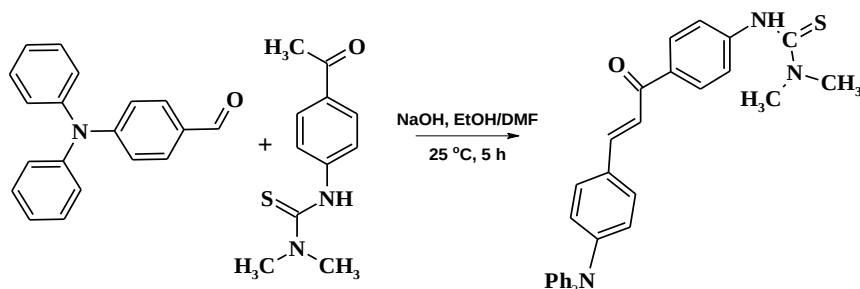


Fig. 3.17. Schema de sinteză a 4-(N,N-difenilamino)-4'-(N,N-dimetiltioureido)-halconei

Sinteza 4-(N,N-difenilamino)-4'-isotiocianatohalconei (*bifenhalc-NCS*) [127]. O soluție de 0,22 g (2,15 mmol) de anhidridă acetică în 4 cm^3 de benzen s-a adăugat la 1,0 g (2,1 mmol) de 4-difenilamino-4-(N,N-dimetiltioureido)-halconă. Amestecul a fost refluxat timp de 2 ore, precipitatul format a fost filtrat și uscat în vid. Produsul crud a fost purificat pe SiO_2 (hexan : benzen, 1:3) obținându-se un praf galben (0,9 g, 80%). Schema de sinteză este prezentată în Figura 3.18. $^1\text{H-RMN}$, δ (ppm): 8,00 (d, 2H); 7,77 (d, 1H); 7,48 (d, 2H); 7,29 $\div$ 7,33 (m, 2H); 7,10 $\div$ 7,16 (m, 2H); 7,02 (d, 2H). IR (cm^{-1}): 620 (l), 643 (l), 667 (m), 684 (m), 694 (i), 703 (i), 745 (m), 756 (i), 772 (m), 798 (m), 810 (i), 835 (l), 864 (fl), 890 (l), 929 (m), 952 (l), 976 (m), 1003 (m), 1014 (m), 1030 (i), 1051 (l), 1073 (m), 1109 (l), 1155 (m), 1172 (i), 1187 (i), 1212 (i), 1261 (m), 1288 (m), 1304 (i), 1314 (i), 1337 (fi), 1432 (m), 1450 (m), 1488 (fi), 1507 (i), 1553 (i), 1568 (fi), 1576 (fi), 1593 (i), 1650 (m), 1688 (l), 1740 (fl), 2115 (i), 2189 (m), 2287 (fl), 2510 (l), 2600 (l), 2743 (fl), 2850 (l), 2919 (l), 3033 (l), 3060 (l), 3294 (fl).

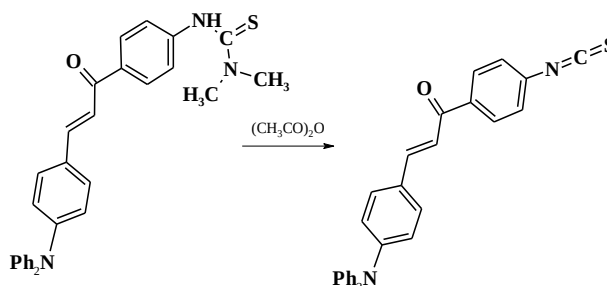


Fig. 3.18. Schema de sinteză 4-(N,N-difenilamino)-4'-isotiocianatohalcona

Sinteza 4-(N,N-difenilamino)-4'-(2-tioxo-imidazolidin-4-onă)-halconei (bifenhalc-imidazol) [126]. Amestecul format din 0,30 g (0,004 mol) glicină și 0,21 g (0,002 mol) de Na_2CO_3 a fost dizolvat în cantitate minimă de apă, această soluție de sodiu glicinat a fost adăugat cu picătura la soluția de dioxan 0,86 g (0,002 mol) 4-(N,N-difenilamino)-4'-isotiocianato-halcona. După fierbere la reflux timp de 2 ore, soluția a fost răcită la temperatura camerei și neutralizată cu soluție acidă de HCl (16%). Compusul neciclic a fost extras cu CHCl_3 . După o oră de reflux produsul a fost uscat prin distilare la presiune redusă. Produsul crud a fost purificat pe coloana de silicagel (etil acetat : benzen, 1 : 2) obținându-se compusul final sub formă de pudră brună (0,39 g, 40%). Schema de sinteză este desemnată în Figura 3.19. ^1H -RMN, δ (ppm): 9,25 (s, 1H, NH); 8,21 (d, 2H); 7,75 (m, 4H); 7,54 (d); 7,36-7,40 (m, 2H); 7,14-7,17 (m, 1H); 7,00 (d, 2H); 4,38 (s, 2H). IR (cm^{-1}): 665 (l), 696 (i), 754 (m), 817 (m), 897 (fl), 959 (l), 981 (m), 1017 (m), 1031 (m), 1076 (l), 1173 (fi), 1187 (i), 1215 (i), 1269 (fi), 1295 (i), 1315 (i), 1327 (i), 1396 (m), 1425 (m), 1452 (m), 1489 (fi), 1504 (fi), 1580 (i), 1603 (m), 1654 (m), 1761 (m), 2599 (fl), 2852 (l), 2922 (l), 3034 (l), 3060 (l), 3229 (l).

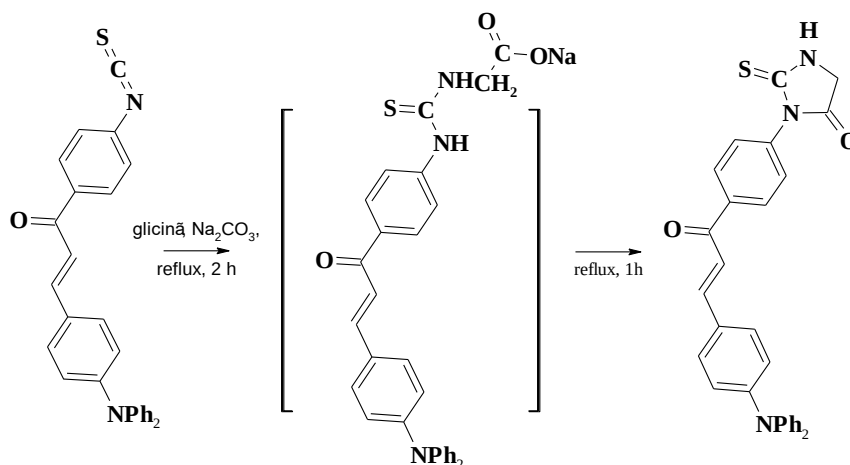


Fig. 3.19. Schema de sinteză a 4-(N,N-difenilamino)-4'-(2-tioxo-imidazolidin-4-one)-halconei

Sinteza (2E)-1-(2-aminofenil)-3-[trifenilamino]prop-2-en-1-onei. La soluția de sodiu metoxid (1 cm^3 , 25%), rece la 0°C , se adaugă cu picătura 2-aminoacetofenonă (0,243 g; 1,8 mmol), după care se adaugă 4-(difenilamino)benzaldehydă (0,5 g; 1,54 mmol) și se dizolvă tot cu 5 cm^3 THF (figura 3.20). După agitare la 0°C timp de 2 ore, se continuă apoi la temperatura camerei până se consumă reagenții inițiali conform TLC. Apoi, THF este evaporat la vid, iar amestecul reactant este tratat cu soluție apoasă saturată de NH_4Cl (30 cm^3), extras cu CH_2Cl_2 ($3 \times 15 \text{ cm}^3$) și spălat cu soluție apoasă saturată de NaHCO_3 (30 cm^3). Extrasele organice au fost uscate cu MgSO_4 , filtrat și concentrat în vid. Reziduul a fost purificat cromatografic pe silicagel folosind ($\text{EtOAc} : n\text{-hexan}$, 5 : 1), se obține un praf galben (0,27 g, $\eta = 42\%$). IR, ν (cm^{-1}): 3485.1 (l), 3336.8 (l), 3042 (l), 1639 (m), 1579 (fi), 1494 (fi), 1330 (i), 1282 (i), 1210 (i), 1157 (i), 1020 (i),

972 (m), 833 (m), 742 (fi), 696 (fi), 572 (m), 540 (m). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7,81 (d, $J = 8.4, 1.5$ Hz, 1H); 7,66 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H); 7,44 (dd, 4H), 7,31 – 7,19 (m, 6H); 7,14 – 6,96 (m, 8H); 6,69 – 6,62 (m, 2H); 6,26 (s, 2H). ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 192,04; 151,07; 150,11; 147,39; 142,97; 134,06; 131,07; 129,66; 125,59; 124,16; 122,27; 121,33; 117,48; 116,09; 77,58; 77,16; 76,74.

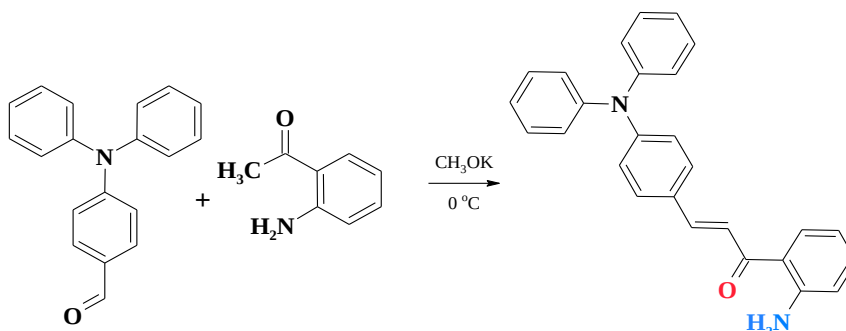


Fig. 3.20. Schema de sinteză a (2E)-1-(2-aminofenil)-3-[trifenilamino]prop-2-en-1-onă

3.2.1. Sensibilizatori pe baza coloranților naturali

Alternativ la complexii metalici, coloranții naturali pot fi utilizați cu același scop cu o eficiență acceptabilă, avantajul lor este accesul liber și un consum redus de materie primă. De aceea s-a propus de a extrage un colorant natural din clasa antocianinelor cu un domeniu de absorbție a luminii cât mai larg, și anume din dade negre („*Morus nigra*” latină). Pentru a obține un extras purificat de restul substanțelor componente a fructului a fost propusă o schemă de extracție a colorantului natural conform schemei din Figura A.3.4.

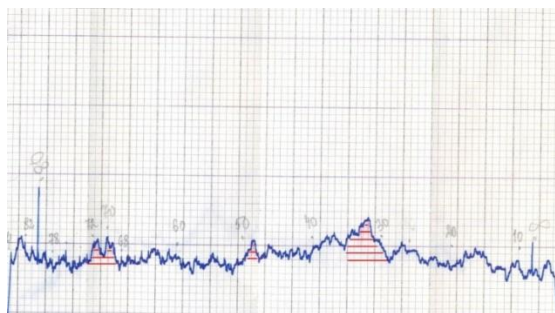
Extrasul III, antocianic, a fost utilizat ulterior în celulele solare pe bază de coloranți, indicând o eficiență de conversie apreciabilă de 0,217 V, comparativ cu 0,36 V la absorbție cu N3. Dar problema coloranților naturali este timpul de viață scurt, fiindcă semiconductorul este activ și descompune coloranții.

3.3. Fotoelectrozii

3.3.1. Bioxidul de titan

Bioxidul de titan (TiO_2) amorf nu prezintă un interes major în aplicațiile fotovoltaice, având o absorbție mai slabă a radiației UV, comparativ cu forma anatas a TiO_2 . Oxidul de titan(IV) amorf, cu particularități de anatas, a fost obținut prin oxidarea plăcii de titan în soluție $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ la o intensitate de 3 A/dm^2 , $T = 310 \text{ K}$, timp – 180 min [128]. Demonstrarea formei anatas a fost efectuată cu ajutorul spectroscopiei difracției razelor X pe praf (XRPD), vezi Figura 3.21, unde nu se observă niciun semnal caracteristic TiO_2 cristalin. În scopul obținerii modificatei anatas a TiO_2 , forma amorfă a fost tratată termic la $500 \text{ }^\circ\text{C}$ în atmosferă de aer.

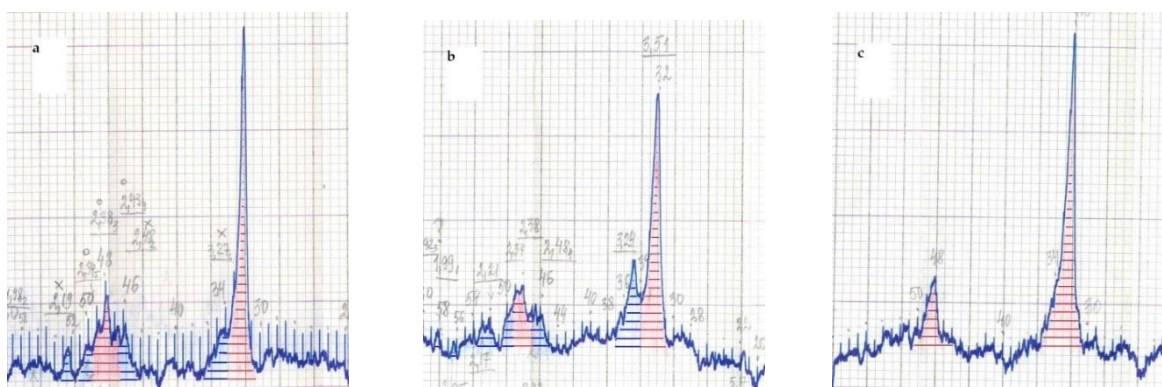
Analiza datelor experimentale ale metodei XRPD, unde unghiul de refracție de 32° , corespunde TiO_2 anatas (vezi Figura 3.22), a demonstrat obținerea modificății respective.



■ - anatas

■ - rutil

Fig. 3.21. Spectrul XRPD pentru TiO_2 până la prelucrarea termică



a)

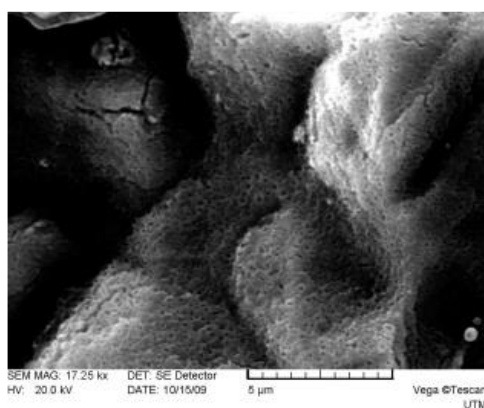
b)

c)

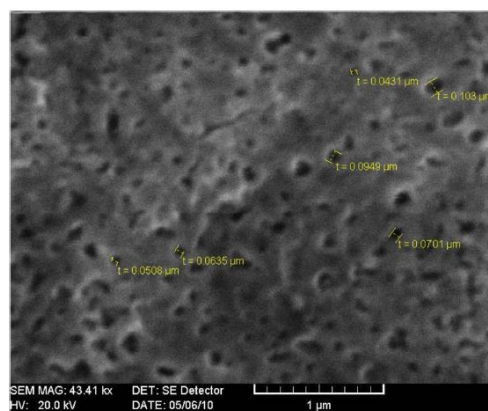
Fig. 3.22. Spectrele XRPD pentru TiO_2 după tratarea termică:

(a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C

Studiind morfologia suprafețelor TiO_2 anatas, cu ajutorul microscopului electronic SEM se observă obținerea suprafețelor nanoporoase cu diametrul porilor între 50 - 100 nm. Imaginile sunt reprezentate în Figura 3.23.



a)



b)

Fig. 3.23. Imaginile SEM ale suprafeței de TiO_2 anatas (electrolit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$): (a) scara 5 μm ; (b) scara 1 μm .

Obținerea oxidului de titan în soluție $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_3\text{PO}_4$. Suprafețele de TiO_2 a fost obținute prin metoda oxidării plăcii de Ti în soluție apoasă de amestec de NH_4F / H_3PO_4 la intensitatea de 3 A/dm^2 , timp de 3600 s, la temperatura de 50°C . Morfologia suprafețelor de TiO_2 a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic SEM, Figura 3.24. Din imagine se observă că stratul de semiconductor este micro- și nanostructurat cu dimensiunile particulelor de $\sim 1\mu\text{m}$ [145].

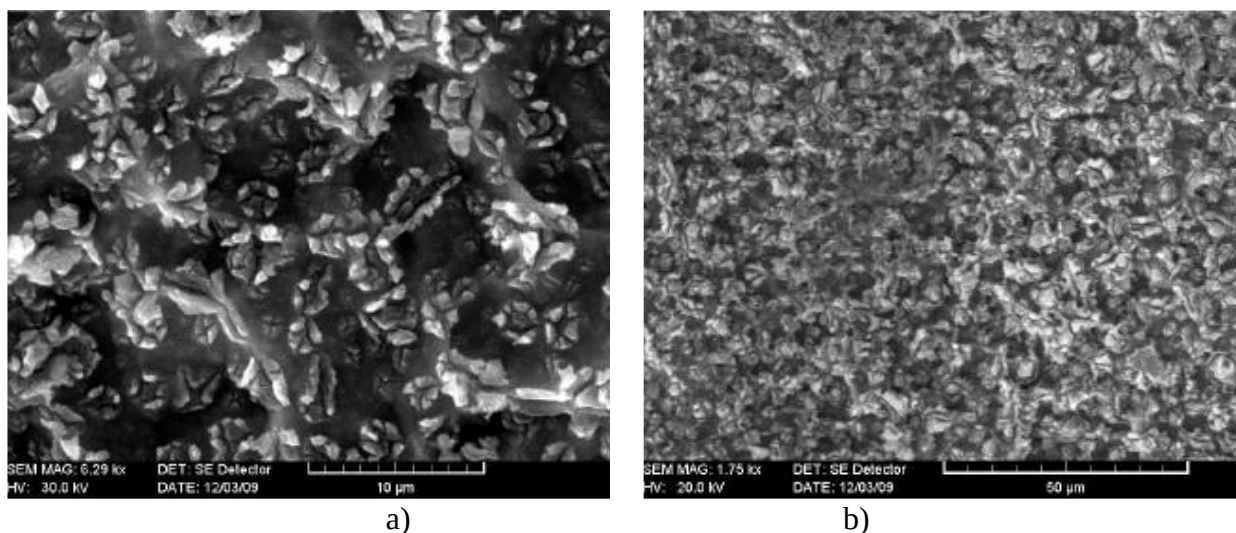


Fig. 3.24. Imaginile SEM ale suprafeței de TiO_2 anatas (electrolit NH_4F / H_3PO_4):
(a) scara $10 \mu\text{m}$; (b) scara $50 \mu\text{m}$

Depunerea stratului de pastă de TiO_2 pe sticla SnO_2/F . Pentru a depune straturile de semiconductor pe electrozii de SnO_2/F a fost urmărit un algoritm de spălare și depunere conform schemei din Figura A.3.5. Pe suprafețele curate de sticlă se depune un strat subțire și uniform de pastă de grosimea $0,2 \text{ mm}$, egală cu grosimea peliculei cu lipici. Modul de depunere este prezentat în Figura 3.25. Părțile laterale ale electrozilor de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{F}$ sunt fixate de masa de lucru cu bandă cu lipici, aplicând pe suprafață cu o baghetă de sticlă un strat uniform de pastă. La ultima etapă, probele sunt coapte la 500°C transformând TiO_2 din rutil în anatas.

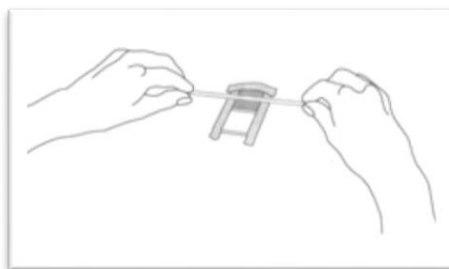


Fig. 3.25. Metoda de depunere a pastelor conform metodei Doctor Blade

Depunerea pastei de TiO_2 prin centrifugare. O altă metodă de depunere a unui strat de semiconductor subțire $< 0,2 \text{ mm}$, comparativ cu metoda Doctor Blade, s-a demonstrat a fi utilă metoda de depunere prin rotație. Gelul de TiO_2 a fost diluat de 10 ori în alcool etilic, aplicând o picătură de pastă diluată de TiO_2 (18NR-T (DyeSol)) pe sticla de SnO_2/F în stare staționară, se

pornește rotația sticlei (pe orizontală) cu o viteză de 25 rot/s, distribuția soluției are loc datorită forței centrifuge. Se continuă rotirea până când fluidul se întinde până la marginile substratului și până la obținerea stratului de grosimea dorită. Alcoolul etilic, fiind volatil la temperatura camerei, se evaporă imediat. Astfel, cu cât este mai mare viteza unghiulară a spinului, cu atât mai subțiri se obțin straturile. Grosimea stratului poate fi ajustată variind viteza de rotație, timpul de rotație și concentrația soluției folosite. Procedul de depunere poate fi divizat în patru etape: 1) depunerea – lichidul în exces este distribuit pe suprafața substratului; 2) *spin-up* – lichidul este împins radial de forța centrifugă; 3) *spin-off* – stratul lichid se micșorează în grosime prin dispersare a excesului la margini; odată cu micșorarea grosimii crește rezistența la curgere, stabilindu-se o grosime minimă a lichidului; 4) evaporarea reprezintă ultimul mecanism de subțiere a stratului, în care solventul se evaporă [129]. Primul strat este tratat termic la 125 °C timp de 5 min, conform algoritmului prezentat în schema din Figura A.3.5. După răcirea electrozilor s-a mai depus un strat de TiO₂ WER(DyeSol), care a fost copt la 500 °C timp de 30 min. În final se obțin electrozi cu straturi de TiO₂ transparente cu strat minim de pastă.

3.3.2. Sorbția coloranților pe suprafețele de TiO₂

Sorbția coloranților pe electrozii de TiO₂, de obicei, are loc în soluția alcoolică (CH₃OH sau C₂H₅OH) cu colorant (10⁻⁵ mol⁻¹dm³) pentru 24 ore la întuneric (Figura 3.26), după care sunt spălate intens cu alcool și imersate în alcool uscat până la utilizarea în experimentele de măsurare. Analizând domeniile de absorbție a electrozilor pregătiți pentru testări, se observă o absorbție intensivă la 300 nm, generată de absorbția sticlei conductoare de electroni SnO₂/F (Figura 3.27). La adsorbția coloranților pe suprafața straturilor de TiO₂ în formă de anatas, observăm o intensificare a absorbției radiației solare în domeniul vizibil al spectrului solar, în dependență de domeniul de absorbție a coloranților în soluții.

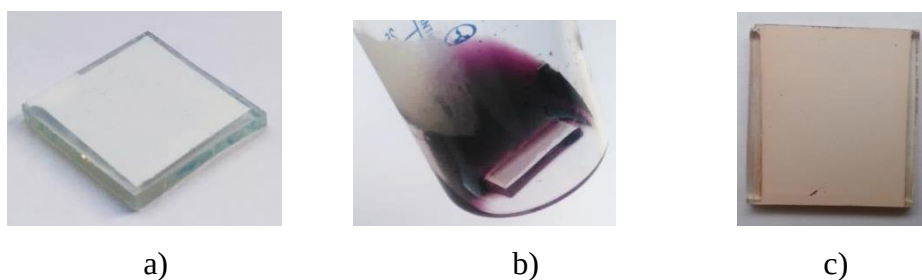


Fig. 3.26. Straturi de TiO₂ pe sticlă de SnO₂/F (a), placa cu TiO₂ imersată în colorant (b), TiO₂ adsorbit cu colorant (c)

Sorbția coloranților pe suprafețele semiconductorilor au fost măsurată conform legii Bouguer-Lambert-Beer, care stabilește relația dintre lumina absorbită, structura și concentrația soluției pentru o anumită lungime de undă. Cantitatea molară a colorantului chemisorbit a fost

determinată prin spălarea colorantului de pe probele semiconductorului cu soluție bazică apoasă la care s-au măsurat spectrele de absorbție (vezi Tabelul 3.3 și Figura 3.27).

Tabelul 3.3. Cantitatea de substanță a coloranților sorbiți

Colorant	Cantitatea de substanță, 10^{-6} mol/cm ²
N3	3,3694
$Ru(dqpCOOH)_2(PF_6)_2$	1,9643
$Ru(dqpCH_3)(dqpCOOH)(PF_6)_2$	0,0862

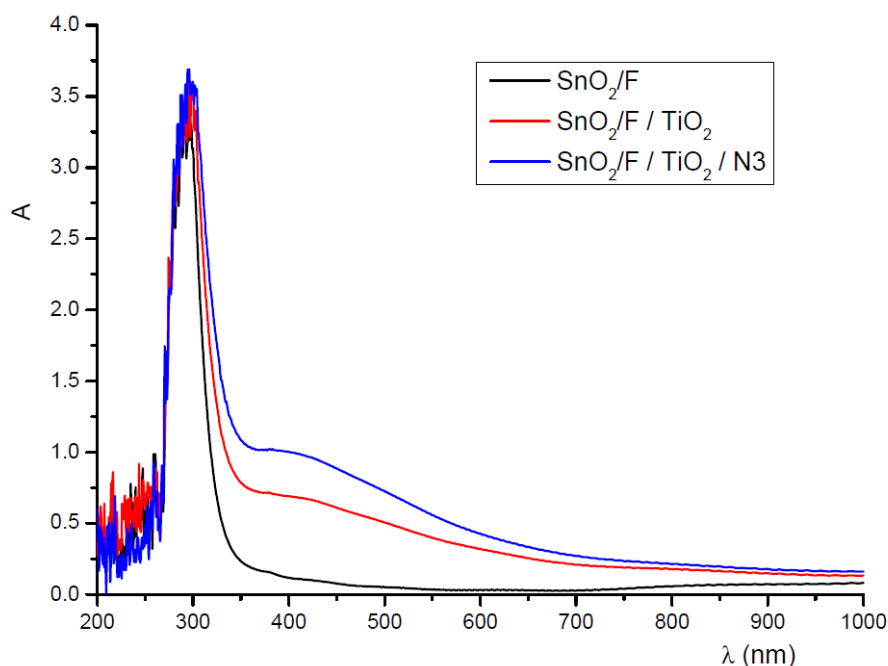


Fig. 3.27. Spectrele UV-Vis ale electrozilor cu straturi de semiconductor

3.3.3. Platinarea și nichelarea electrodului

Platinarea electrozilor metalici se efectuează cu scopul de protecție anticorozivă chiar și la temperatura de 1100 °C. Straturile de Pt de grosimea 2 - 20 μm se depun pe ustensilele ce sunt utilizate la temperaturi foarte mari și/sau mediu agresiv la coroziune. Este cunoscut că titanul este pasiv și rezistent la coroziune, dar la oxidare se formează un strat subțire de oxid cu o rezistență electrică puternică, împiedicând trecerea curentului electric. Acoperirea electrozilor de Ti cu straturi de Pt garantează conductibilitate și mărește rezistența chimică, astfel electrozii de titan platinați se utilizează în calitate de electrozi insolubili în procese chimice și electrochimice.

Platinarea electrodului de Ti cu fir de Pt prin metoda arcului electric. Platinarea electrodului pentru procesul de fotoliză a apei a fost efectuată prin metoda arcului electric al plăcii de Ti, utilizând aparatul MPD-103. Morfologia suprafeței a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic SEM – Figura 3.28. Această metodă nu a prezentat interes de cercetare în continuare din motiv că Pt nu este depusă uniform pe suprafața de Ti.

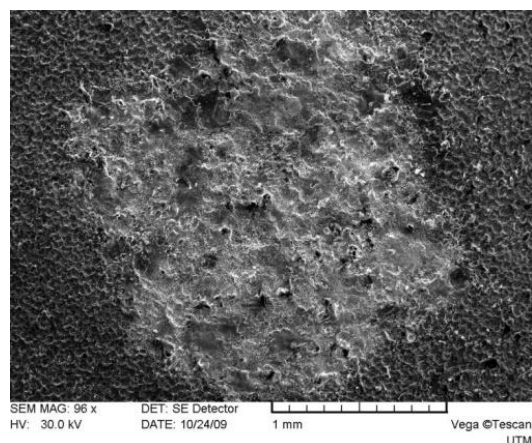
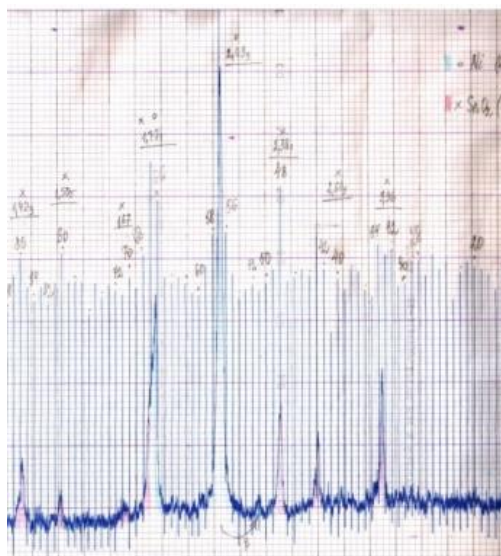


Fig. 3.28. Imaginea suprafeței de Ti acoperită cu Pt (SEM)

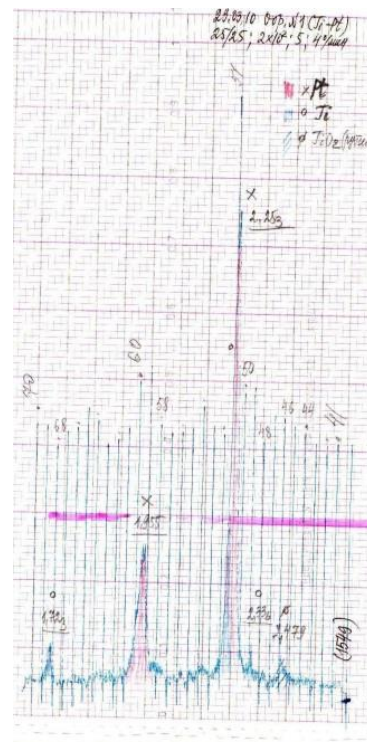
Platinarea electrochimică a plăcilor de titan. Pentru acoperirea electrozilor neșlefuiți de titan, se degresează în soluție de H_2SO_4 concentrat (850 g/dm^3) la temperatura de 80°C timp de 20 min sau în soluție de HCl concentrat (430 g/dm^3) la temperatura de $50 - 75^\circ\text{C}$ timp de 30 - 60 min. După degresare și activare, electrozii sunt clățiți cu apă intens și imediat sunt imersați în electrolitul de platinare cu următoarea componență: $\text{C}(\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ g/dm}^3$, $\text{C}(\text{NaNO}_2) = 150 \text{ g/dm}^3$, $\omega(\text{NH}_4\text{OH}) = 5\%$. Temperatura trebuie să fie în intervalul $60 - 70^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7 - 8$ și intensitatea de 40 mA. Pentru electrozii șlefuiți degresarea se face în aceeași soluție de H_2SO_4 timp de 1 min. Grosimea stratului de Pt, pe electrozi insolubili de Ti, nu depășește mai mult de $0,13 - 0,15 \mu\text{m}$. În celelalte cazuri grosimea stratului depinde de agresivitatea mediului. Diagrama XRPD a suprafeței de Pt pe placa de Ti este prezentată în Figura 3.29b.

Depunerea stratului de Pt pe sticla SnO_2/F . Soluția apoasă de H_2PtCl_6 a fost vaporizată până la uscat, precipitatul obținut a fost dizolvat în metanol până la o concentrație molară de $\sim 10^{-5} \text{ mol/l}$. Pe suprafața curată de sticlă s-a picurat soluție metanolică de H_2PtCl_6 până la acoperirea completă și s-a lăsat la vaporizare lentă, după care a fost coaptă la 200°C timp de 20 min, obținându-se un strat uniform de Pt metalică pe SnO_2/F .

Depunerea stratului oglindă de Ni pe sticla SnO_2/F . Nichelarea a fost efectuată conform metodelor anterior stabilite [130]. Pe suprafața conductoare a electrozilor SnO_2/F a fost aplicat stratul metalic de Ni. S-a observat că la depunerea stratului oglindă de nichel, diferența de potențial dintre electrozi la iluminare crește considerabil, indicând valori apropiate de rezultatele experimentale cu electrozii de platină. Acest domeniu de cercetare cu utilizarea oglinzilor metalice pe catod încă nu a fost studiat și creează o nișă nouă de cercetare pentru celulele solare pe bază de coloranți. Diagrama XRPD a suprafeței de Ni pe placa de SnO_2 este prezentată în Figura 3.29a.



a)



b)

Fig. 3.29. Spectrele XRPD a stratului de Ni pe SnO₂ (a), Pt pe Ti (b)

3.4. Concluzii la capitolul 3

Acest capitol a fost dedicat obținerii și caracterizării compușilor organici și neorganici cu rol de sensibilizatori, complecși de oxidare a apei, complecși de reducere a apei, semiconductori fotoactivi și catozi în baza metalelor nobile. Pe parcursul cercetărilor pentru acest capitol:

- s-a caracterizat fotometria compusului complex *RuBiFen* nou sintetizat, ce a demonstrat o absorbantă în regiunea UV la o lungime de undă egală cu 284 nm, cu un coeficient de extincție de $7,123 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, și o bandă largă de absorbție în domeniul vizibil la 506 nm, cu un coeficient de extincție de $1,74 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
- potențialele redox a *RuBiFen* au demonstrat proprietăți de oxidare a apei, prin deducerea formulelor și calcularea frecvenței ciclului de cataliză și a demonstrat o valoare de 469 s^{-1} , iar oxidarea moleculelor de apă în prezența *RuBiFen* are loc cu un suprapotențial de 982 mV;
- s-a caracterizat complexul dimer bimetalic al Cu(II) nou sintetizat, fiind specific prin complexarea a 2 centre metalice de cupru într-o singură moleculă. Măsurând și utilizând coordonatele atomilor din rezultatele difracției razelor X, s-a calculat absorbanta teoretică, ce cuprinde regiunea UV și Vis, la 330 nm, 390 nm și 550 nm;
- s-au caracterizat 3 coloranți organici noi, la bază fiind halcona, având o absorbție intensă a radiației electromagnetice în regiunea UV la lungimi de undă de 231 nm, 286 nm cu coeficient

de extincție $4,253 \cdot 10^5 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ și, respectiv, $4,712 \cdot 10^5 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, și în regiunea vizibilă având un maxim de absorbție la 419 nm cu un coeficient de extincție $3,134 \cdot 10^5 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$;

- s-a descris obținerea și proprietățile fizico-chimice ale fotoelectrozilor cu straturi de TiO_2 , Pt, Ni.

Rezultatele obținute au fost publicate în următoarele lucrări științifice: [108, 109, 116, 125, 126, 127, 144].

4. Mecanisme de fotoliza a apei

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 efectiv pentru sistemul FEC, atunci va fi posibilă descompunerea apei doar cu lumină. Pentru aceasta, au fost elaborate și confecționate două tipuri de celule FEC bisectionale. Schema generală și mecanismul de descompunere a apei în prima variantă a celulei FEC bisectională pe același electrod este prezentată în Figura 4.1.

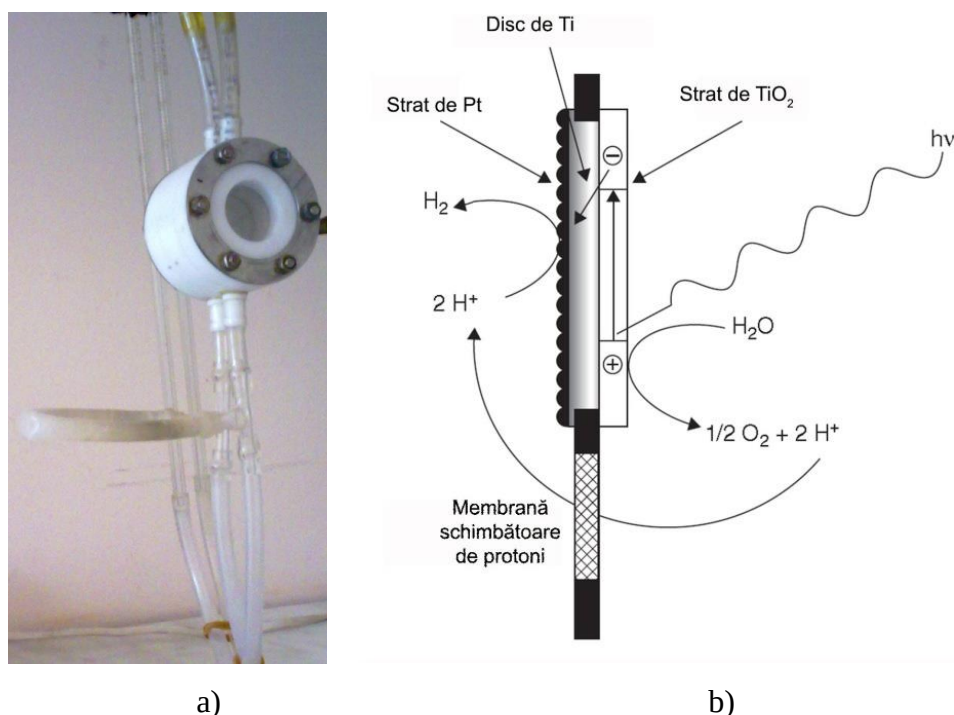
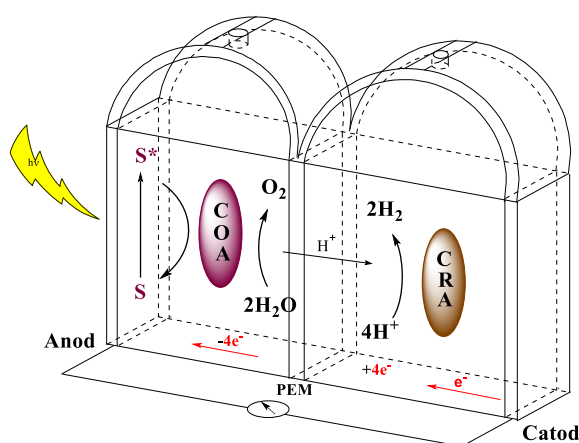


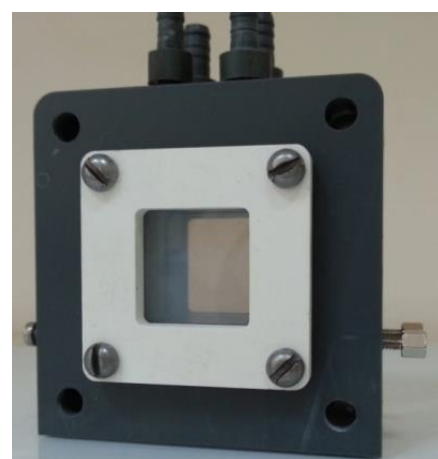
Fig. 4.1. Celula fotoelectrochimică (a), schema mecanismului (b)

O celulă FEC similară, doar din sticlă, a fost confecționată anterior de către un grup italian de cercetare în 2007 [131]. Noi am confecționat celulă din teflon, ce are un obiectiv circular de cuarț transparent cu o suprafață de 4,9 cm² și două secții separate pentru camera catodică și anodică. În mijloc, între secții se montează proba de TiO₂ / Ti / Pt obținută anterior sub formă de disc. Fotoelectrodul TiO₂ / Ti / Pt constă dintr-un strat subțire de dioxid de titan, care acționează ca fotoanod depus pe o parte a unui disc de titan de 4,9 cm² și un strat de platină, care acționează ca un catod depus pe partea opusă. Suprafața de TiO₂ se plasează spre obiectiv, pentru ca iluminarea să fie direct pe semiconductor. În urma montării probei, suprafața de lucru a semiconductorului fotoactiv, pe de o parte, și suprafața particulelor de Pt, pe de altă parte, de asemenea de 4,9 cm². Secțiile celulei sunt unite printr-un conductor ionic, agar-agar cu soluție KCl_{sat}, sau printr-o membrană de schimb protonic (PEM). După montarea probei în celulă,

sistemul se umple cu electrolit H_2SO_4 (1,0 M) în secția catodului și KOH (1,0 M) în secția anodului. Concentrația acidului și bazei trebuie să fie de 1,0 M pentru a evita devieri de potențial, conform ecuației (1.12), și apariția rezistenței adiționale în electrolit. Există posibilitatea de a efectua fotoliza apei la pH neutru, electrolitul fiind compus din soluție apoasă de Na_2SO_4 (0,01 M) în ambele secții. La mărirea sau micșorarea concentrației de sare în electrolit, apare o rezistență nedorită în procesul de descompunere. Electrolitul se toarnă până când nivelul lichidului din biuretele interioare coincide cu nivelul lichidului din biuretele exterioare. La iluminare volumul de gaz se măsoară din diferența de volum din biurete. În urma mai multor experimente, la iluminare cu lumină UV ($< 400 \text{ nm}$) a suprafeței de TiO_2 , s-a observat că reacția de descompunere a apei începe în timp ce are loc eliminarea gazelor în ambele secții, la anod se elimină O_2 și la catod H_2 . Deoarece biuretele interioare sunt ermetic închise, din diferența de volum din biurete putem concluziona ce volum de gaz s-a eliminat. Reacția de fotocataliză a apei are loc conform mecanismului (1.7 - 1.11). După mai multe experimente de fotoliză a apei, s-a observat generarea microbulelor de gaze în urma încălzirii fotoanodului de radiație IR emisă de sursă, ceea ce a impus confecționarea și utilizarea unui filtru de radiații IR, și anume un vas de cuarț umplut cu apă distilată. Încercând metoda nouă de iradiere a procesului de fotoliză, nu am avut posibilitatea să măsurăm cantitatea molară a gazului eliminat cu echipamentul accesibil. Din acest motiv, s-a confecționat o altă celulă, cu același principiu de lucru, care permite măsurarea diferenței de potențial dintre fotoelectrozi și măsurarea volumului de gaz eliminat la electrozi. Schema principiului de lucru, mecanismul și imaginea foto este prezentată în Figura 4.2 și descifrarea componentelor celulei FEC în tabelul 4.1.



a)



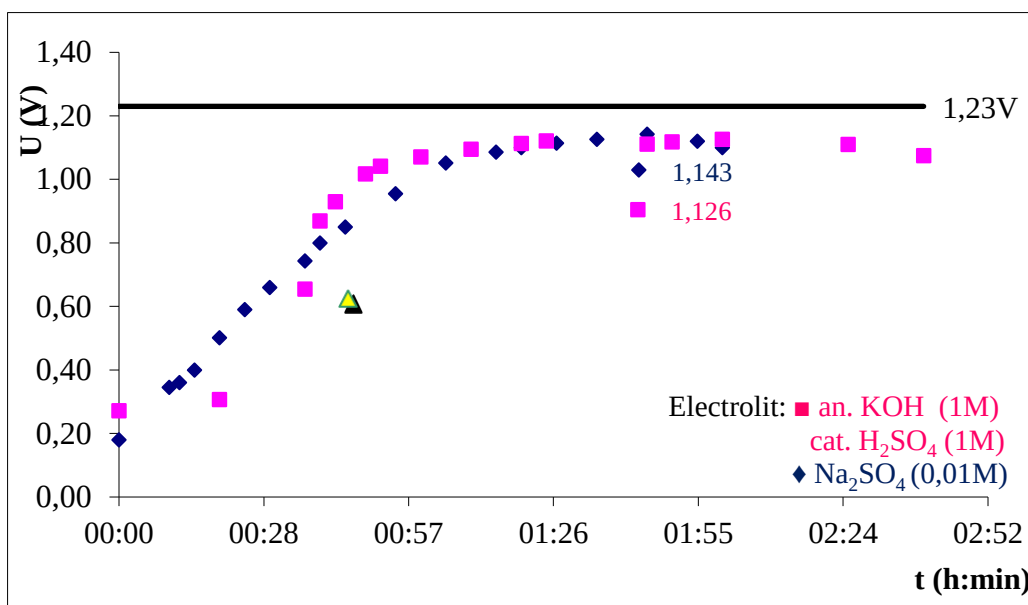
b)

Fig. 4.2. Schema mecanismului în celula fotoelectrochimică de fotoliză a apei (a), poza foto a celulei (b)

Tabelul 4.1. Descifrarea componentelor celulei FEC

Anod:	Fotoanod de $\text{SnO}_2/\text{F}/\text{TiO}_2$
Catod:	Catod de $\text{SnO}_2/\text{F}/\text{Pt}$
PEM:	Membrană de schimb protonic
S:	Sensibilizator
COA:	Complecși de oxidare a apei
CRA:	Complecși de reducere a apei

Conform schemei din Figura 4.2 a fost măsurată diferența de potențial generat la iluminare cu diferite surse de lumină. La iluminarea suprafeței de TiO_2 cu radiație UV (256 nm, 150 W) se observă o creștere a diferenței de potențial în timp, fiind dovadă a faptului că apare un circuit de electroni între electrozi. Conform datelor experimentale, se observă că diferența de potențial în electrolitul din săruri crește de la 0,20 V la 1,14 V, fără aplicarea unui curent extern (vezi figura 4.3). Iar în cazul utilizării soluțiilor acide la catod și soluțiilor bazice la anod, are loc o creștere mai rapidă spre diferența de potențial maxim între electrozi. Deci, celula electrochimică propusă este mai eficientă, în comparație cu alte celule confecționate de grupe de cercetare care au fost nevoite să utilizeze un curent adițional de 0,5 V, tensiunea de pe suprafețele de TiO_2 obținută în laboratorul nostru este destul de promițătoare, dar totuși insuficientă pentru fotoliza apei.

**Fig. 4.3. Curba de creștere a curentului electric la iluminare cu UV în timp**

Aceleași serii de experimente au fost efectuate în condiții naturale, folosind ca sursă de lumină radiația solară naturală în a doua jumătate a zilelor de vară însorite. Aceste rezultate nu au argumentare științifică, fiindcă măsurătorile au fost efectuate în zile diferite și putem presupune că intensitatea radiației solare a fost diferită, vezi Figura 4.4. Suprafețele de TiO_2 , obținute prin oxidarea plăcilor de Ti, au fost chemisorbite cu colorantul N3, apoi s-a măsurat diferența de potențial dintre fotoanod și catodul de Pt. În condiții de laborator se utilizează

simulatoarele de soare ce iradiază o lumină egală cu intensitatea luminii solare la miezul zilei, anume la ora 13:30, dar totuși credem că am fost mai aproape de condițiile reale și suntem convinși că rezultatele de laborator nu vor rămâne doar în laborator.

Cu scopul lărgirii domeniului de absorbție a suprafețelor de semiconductor, au fost adsorbiți pe suprafața de TiO_2 coloranții obținuți de noi, având benzi de absorbție în UV și din domeniul vizibil al spectrului solar, pot genera o diferență de potențial mai mare ($> 1,23 \text{ V}$), fiind destulă pentru a descompune apa în hidrogen și oxigen molecular. Analizând curbele din Figura 4.4, observăm același efect de creștere mai rapidă a diferenței de potențial la utilizarea acizilor și bazelor ca electrolit, și a unei tensiuni maxime de $0,8 \text{ V}$ în ambele cazuri. Un alt punct slab ce ne generează pârgii de cercetare în continuare, sunt procesele ce au loc în timpul creșterii diferenței de potențial până la obținerea potențialului maxim. Presupusele procese generate de suprafețele semiconductoare de TiO_2 sunt menționate și caracterizate în 4.3.1.

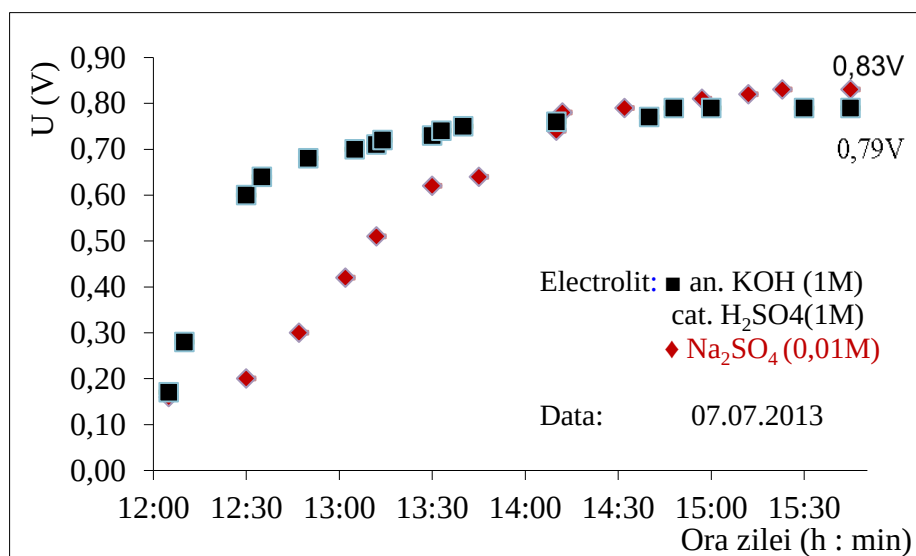
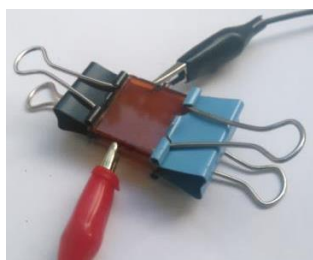


Fig. 4.4. Curbele de creștere a curenului electric la iluminare cu lumină solară în timp

Electrozii pregătiți anterior $\text{SnO}_2/\text{F}/\text{TiO}_2/\text{N}_3$ și $\text{SnO}_2/\text{F}/\text{Pt}$ au fost fixați vizavi, separând anodul și catodul cu electrolit de schimb ionic, ca componentă fiind soluția de I_3^-/I^- în alcool etilic (sau etilen glicol). Suprafețele de TiO_2 obținute conform metodei de depunere a pastei prin rotire, la iluminare cu 150 W radiație Vis (lampă halogen), au indicat o diferență de potențial de $0,214 \text{ V}$, doar că pe o perioadă scurtă de timp, fiindcă temperatura emanată de lampă a dus la volatilizarea alcoolului etilic din electrolit.



a)

b)

Fig. 4.5. CSBC asamblată pentru măsurarea curentului fotovoltaic (a), CSBC pentru măsurări scurte (b)

Pentru a găsi soluție la această problemă s-a înlocuit solventul, soluția de alcool etilic cu etilen glicolul. Ca rezultat s-a prelungit timpul de lucru al celulei cu 5 ore, dar după 5 zile de păstrare a probelor la temperatura camerei, solventul din electrolit s-a evaporat, lăsând oportunități de studiu în continuare în domeniul substituției solventului din electrolit. Randamentele au fost calculate conform formulelor anterior deduse pentru celulele solare pe bază de coloranți [132]. Analizând rezultatele experimentale din tabelul 4.2, putem decide care metodă de obținere a stratului de semiconductor de TiO_2 este mai eficientă și care tip de coloranți de adsorbție pe electrozi, putem utiliza pentru a obține o eficiență mai mare.

Tabelul 4.2. Rezultatele experimentale de măsurare a diferenței de potențial în celulele FEC

Fotoanod (tipul TiO_2)	Tipul electrolitului	Colorant	U, V	I, 10^{-3}A	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 din pudră (Aldrich)	I_3^-/I^- (sol. EtOH)	N3	0,40	6,4	4	Pt	4,3	Vizibil halogen
Pastă (dyesol)	I_3^-/I^- (sol. EtOH)	N3	0,36	5,2	4	Pt	3,1	
Pastă (dyesol)	I_3^-/I^- (sol. EtOH)	$\text{Ru}(\text{DQPC OOH})_2$	0,34	3,6	4	Pt	2	
Pastă (dyesol)	I_3^-/I^- (sol. etilen glicol)	N3	0,217	3,0	4	Pt	1,1	
Pastă (dyesol)	I_3^-/I^- (sol. 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	Graf it	0,8	

Chiar dacă la anodarea plăcilor de Ti se obține o suprafață mai fotoactivă, datorită faptului că structura de TiO_2 este crescută direct din Ti, unde persistă legături directe între oxid și metal, se exclude factorul de adeziune, totuși am decis să utilizăm pastele de TiO_2 18NR-T, ca primul strat și de TiO_2 WER ca al doilea strat, depuse prin metoda centrifugării care este mult mai simplă, cu mai puțini agenți chimici intermediari și mai eficientă economic. Deoarece aceste probe se obțin mai transparente, ele permit trecerea radiației electromagnetice în soluția

electrolit, unde sunt prezenți COA și CRA, fiind participanții direcți la oxidoreducerea moleculelor de apă. Astfel, complexii au posibilitatea să primească sarcini de la sensibilizatorii de pe suprafața de TiO_2 și să absoarbă lumină, trecând în stare excitată, generează sarcini ei înșiși și permit sarcinile create pe BC să provoace descompunerea moleculelor de apă din soluție [133].

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 arată coordonarea geometrică tetraedrică disrtosionată a Cu de patru grupări de aminoacizi, numiți – cisteină, metionină și două resturi de histidine. PC are rolul de a transfera electronii de pe Cyt *b₆f* spre FSI [6, p. 261].

Prin urmare, s-a propus de a deduce mecanismul formării moleculei de H_2 în prezența $[\text{BiCuBpi}]2\text{H}_2\text{O}$ cu ajutorul calculelor cuanto-chimice. Analizând diagrama energetică a orbitalilor moleculari (OM) din Figura 4.6, observăm că pentru compusul complex $[\text{BiCuBpi}]2\text{H}_2\text{O}$, sub formă de dimer cu 2 ioni de Cu^{2+} , zona energetică interzisă este mică, de 1,96 eV. Energiile mici ale E_{BG} permit ușor trecerea e^- de pe nivelele energetice ale stării fundamentale pe nivele energetice ale stării excitate. La trecerea electronilor pe nivelele energetice excitate superioare se observă concentrări ale densității electronice pe unul dintre liganzii bipiridinici din structură (LUMO+1, LUMO+2), iar la nivelele inferioare a stării fundamentale densitatea electronică este concentrată mai mult pe centrul metalic (HOMO-1, HOMO-2), astfel are loc procesul de polarizare a moleculelor dinucleare. Moleculele excitate polarizate pot atrage, sau respinge, atomii ionizați, în cazul nostru atrage ionii încărcăți pozitiv, ionul de hidrogen. Presupunem că se ajunge la formarea legăturii covalente dintre centrul energetic negativ și ionul de hidroniu. Această ipoteză poate fi confirmată prin apariția intermediarului din ecuația 4.7, astfel apare legătura covalentă dintre ionul de hidrogen și ionul metalic.

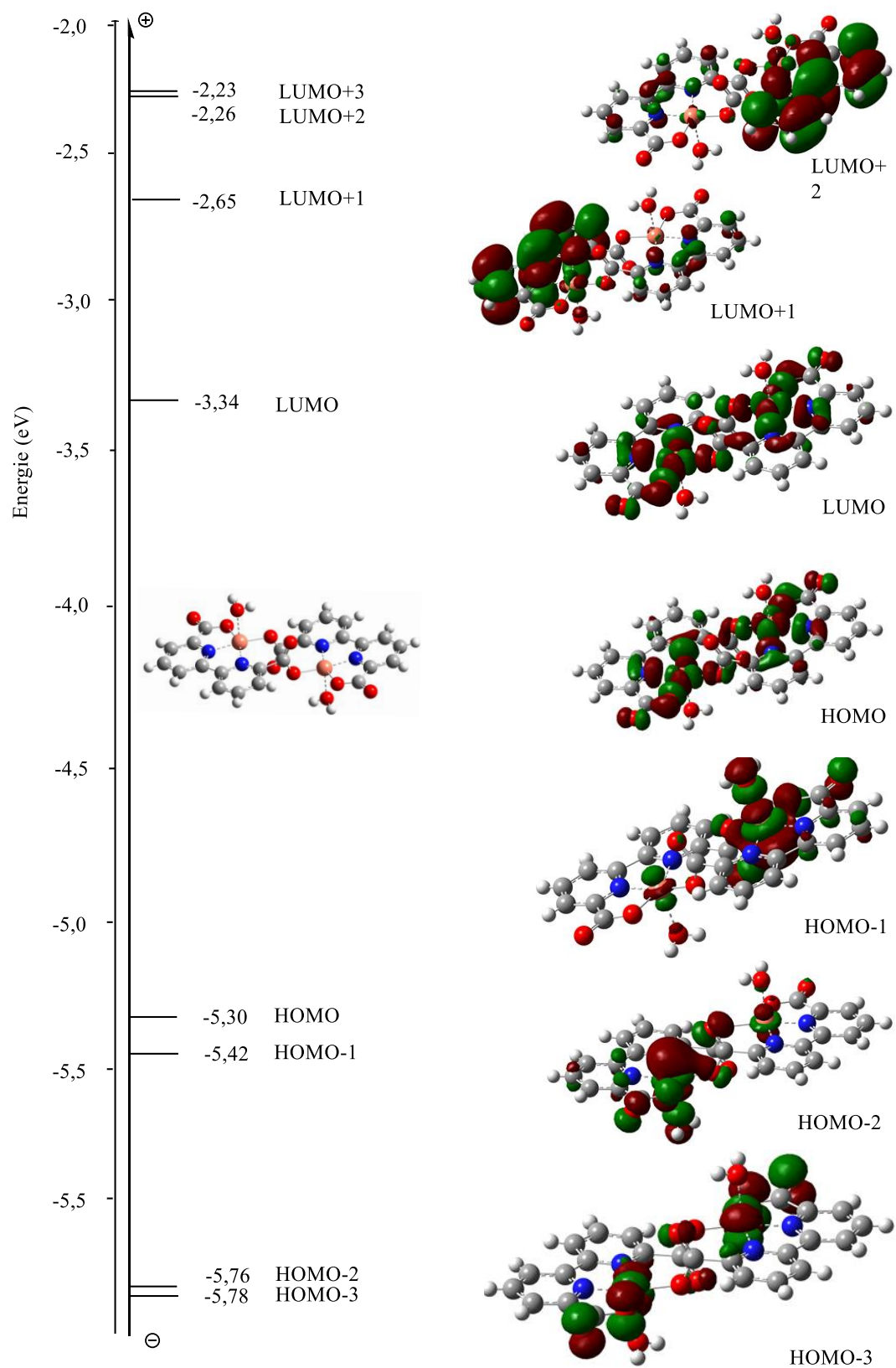


Fig. 4.6. Diagrama energiilor OM ai compusului coordinativ $[BiCuBpi]2H_2O$

În diagrama energetică generală (Figura 4.6) a OM ai complexelor intermediari ai Cu(II), putem observa modificări ale diferenței de energie a OM la combinațiile complexe intermediare,

ceea ce ne permite să presupunem că sunt degenerări de nivele energetice, în urma modificării simetriei spațiale a structurii.

În Figura 4.7 este ilustrat mecanismul de formare a moleculei de H_2 în prezența $[BiCuBpi]2H_2O$. Abrevierea combinațiilor complexe intermediare a fost elaborată fără o careva regulă standard internațională, s-au evidențiat doar părțile componente ale structurilor ce participă direct la mecanism și etapele de formare a moleculei de hidrogen. Direcția mecanismului circular de formare a moleculelor de hidrogen în prezența CRA este orientată după acele ceasornicului (Figura 4.8). Etapa inițială a ciclului studiat este provocată de ionii de hidrogen (4.6) din electrolit și/sau generați de către COA (4.23, 4.24), care formează un mediu slab acid, acidulând CRA. În electrolit la formarea combinațiilor complexe încărcate pozitiv, are loc atragerea e^- și neutralizarea cationului intermediar provocând formarea hidrogenului adsorbit de metal (4.7). Atomul de hidrogen adsorbit pe metal creează un exces de energie în moleculă și provoacă eliminarea moleculelor de apă (4.8), care au fost de la început atașate de metalul complexat. Dacă privim imaginea oglindă, de jos în sus, a curbei energetice din diagramă se observă necesitatea unei energii adiționale de formare a combinațiilor complexe $[Cu^{II}H_3O-Cu^{II}H_3O]^{2+}$ și $[Cu^{II}-H-H_2O-Cu^{II}-H-H_2O]$. Combinația complexă $[Cu^{II}-H-Cu^{II}-H]$, având o zonă energetică mai îngustă comparativ cu compusul inițial, este mai puțin stabilă și acceptă ușor doi ioni de hidrogen pentru stabilizare (4.9). În mecanism este ilustrată hidroliza legăturii esterice, provocată de ionii de hidrogen și apariția legăturii carboxilice, formându-se complexul intermediar $[Cu^{II}H-H-Cu^{II}H-H]^{2+}$ cu diferența energetică dintre HOMO-LUMO (ΔE_{HL}) egală cu 1,80 eV. Și ultima etapă de eliminare a atomilor de hidrogen adsorbiți este provocată de ceilalți 2 e^- , generați de COA, unde se formează hidrogenul molecular. Acest concept de mecanism corespunde procesului electrochimic de eliminare a hidrogenului din apă (1.15-1.18). Etapa finală a mecanismului este adăugarea moleculelor de apă la structură. Complecșii intermediari cu timp de viață foarte scurt au fost neglijăți pentru a evita concluziile și deducerea eronată a etapelor din mecanism.

Etapile acestui mecanism au fost deduse din conceptele teoretice din literatura acestui domeniu [110] și din rezultatele optimizării geometrice pentru fiecare combinație complexă în urma adăugării ionilor, atomilor, moleculelor în structură. Setul de programe Gaussian ne permite optimizarea geometriei și calcularea energiilor OM în diferite condiții apropiate celor naturale, dar și vizualizarea norilor electronici formați din legăturile π în format 3D. Vizualizarea OM (vezi Figura 4.6, A.4.1-5) ne ajută să suplینim imaginația personală privind distribuția spațială a densității electronice pe structură. Studiind diverse structuri putem observa efectele prezenței grupărilor funcționale donoare și acceptoare, care provoacă schimbări însemnate în proprietățile

fizico-chimice ale compușilor studiați. Calculele au fost efectuate pentru segmente din structură care participă direct în mecanismul reacției. Condițiile calculelor au fost modelate celor perfecte, moleculele complexelor fiind în stare gazoasă și vid. Încercările de a adăuga condiții adiționale în calcule, ce tind spre cele normale, așa ca solvenți, au dus doar la eșecuri, una dintre cauze fiind complexitatea compușilor coordinativi studiați prin programul de calcul, alta ar fi capacitatea joasă a calculatoarelor folosite (Intel Pentium DualCore 2,1 GHz, Ram 2G) pentru astfel de calcule complicate, dar totuși în baza rezultatelor obținute putem face câteva concluzii.

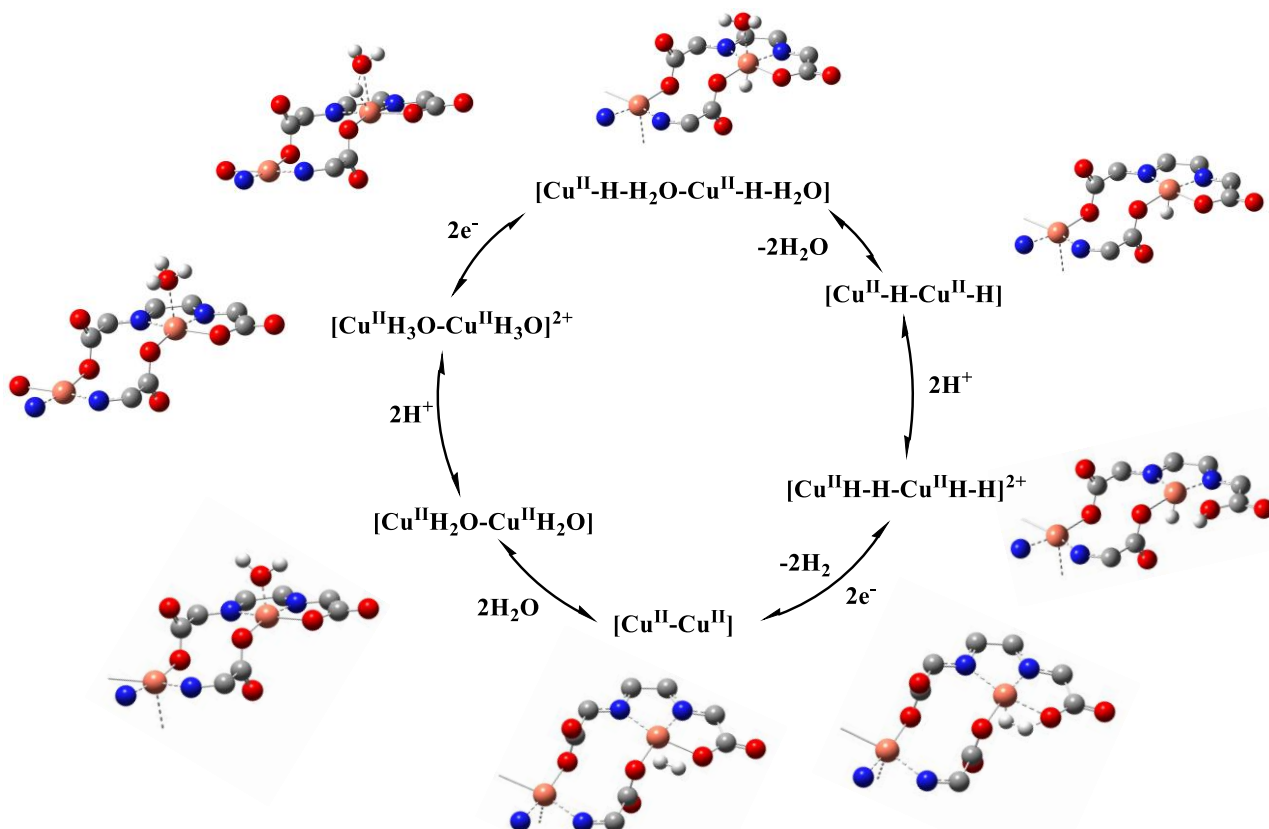
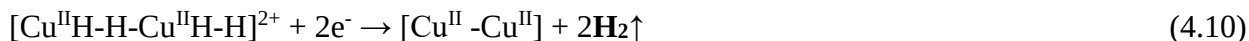
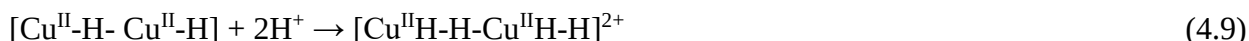
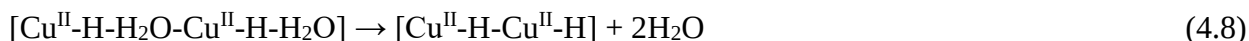
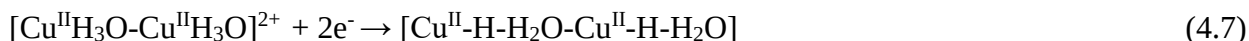
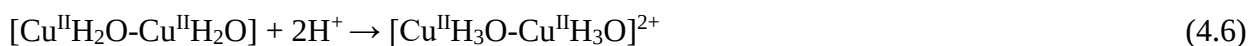


Fig. 4.7. Mecanismul de formare a moleculei de H₂ în prezența [BiCuBpi]2H₂O

Etapele intermediare ale mecanismului pentru un mol de compus coordinativ de [BiCuBpi]2H₂O pot fi observate în ecuațiile (4.6 – 4.11):



Diferența de energie HOMO-LUMO (ΔE_{HL}) între aceste două orbitale de frontieră poate fi utilizată pentru a prezice rigiditatea și stabilitatea complexelor metalice de tranziție. De asemenea, valorile ΔE_{HL} ne indică stabilitatea complexului și energia necesară de tranziție din starea fundamentală în cea excitată. Analizând schema generală energiilor orbitalilor combinațiilor complexe intermediare (Figura 4.8) ale dimerului de Cu(II) (Tabelul 4.3), putem observa energiile totale ale structurilor studiate, ΔE_{HL} ale combinațiilor complexe ce pot exista, chiar și cu un timp de viață foarte scurt nemăsurat până în perioada publicării acestui studiu. Pentru prima etapă complexul teoretic calculat generează un maxim de absorbție la 630 nm.

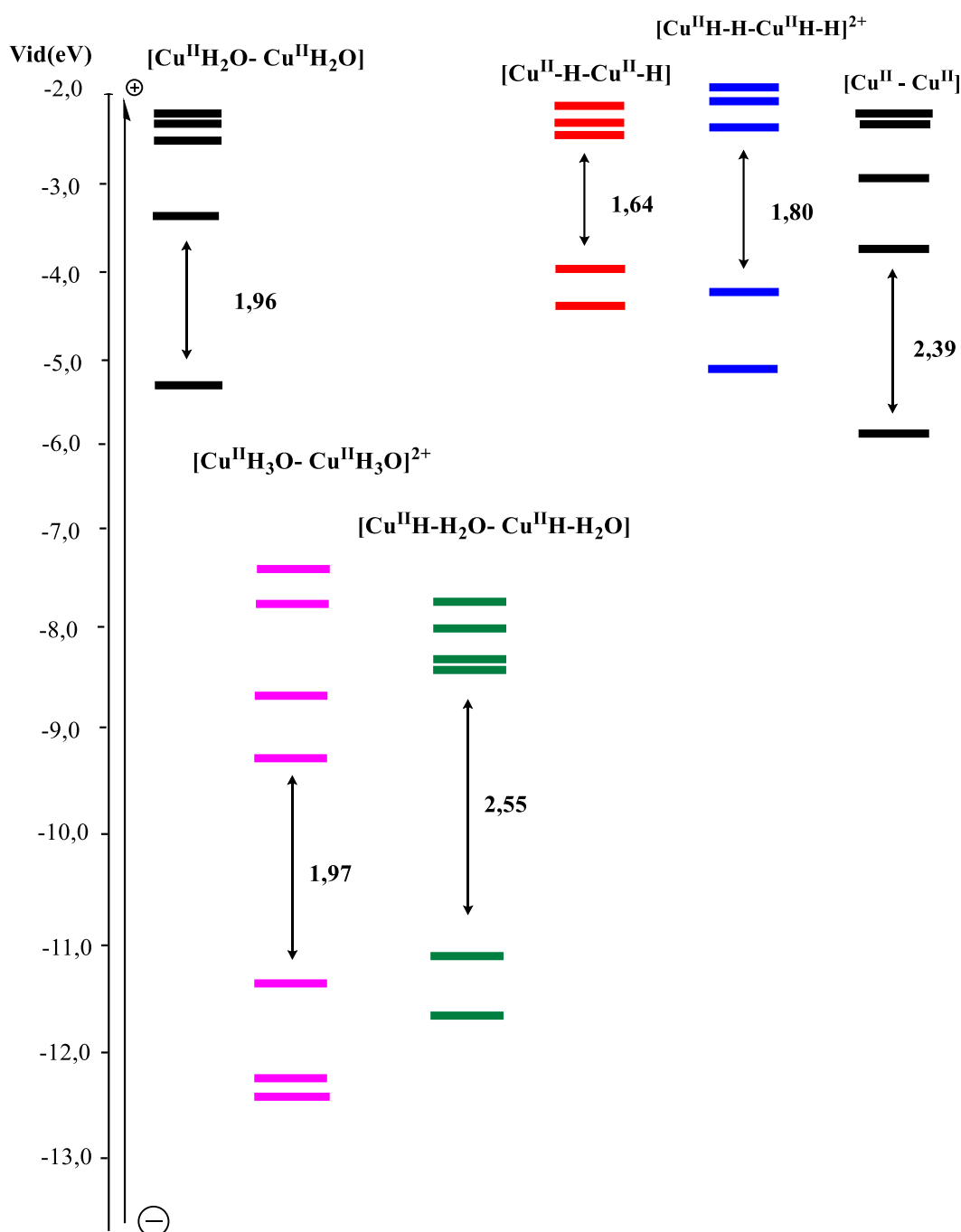


Fig. 4.8. Schema energetică generală a orbitalilor moleculari calculați al *[BiCuBpi]2H₂O*

Pentru a doua etapă ar complica determinarea complexului intermediar fiindcă ar genera un maxim de absorbție în aceeași regiune a spectrului, dar etapa a treia poate fi depistată prin apariția maximului de absorbție 480 nm. Complecșii din etapele 5 și 6 ar trebui să aibă un maxim de absorbție în regiunea IR la lungimi de undă 700-750 nm și complexul din etapa finală posibil să genereze o absorbție la 520 nm. Metoda spectroscopiei moleculare de absorbție prin utilizarea accesoriilor Stop-Flow ar putea determina aceste etape intermediare, dar există probabilitatea că viteza acestor reacții intermediare să fie mai rapide decât viteza de citire a detectorilor, unde ar putea fi util studiul reacțiilor la temperaturi ultrajoase (3-5 K). De asemenea din rezultatele calculelor putem observa repartizarea densității electronice pe structură și energiile OM în etapele intermediare de transformare a H^+ în H_2 .

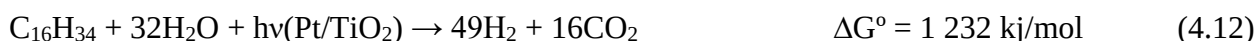
Tabelul 4.3. Energiile totale și zonele HOMO-LUMO ale intermediarilor $[BiCuBpi]2H_2O$

Nr.	Complexul intermediar	E_{tot} , hartree	E_{tot} , kJ/mol*10 ⁵	ΔE_{HL} , eV
1.	$[Cu^{II}H_2O-Cu^{II}H_2O]$	-5 150,0845	-135,2155	1,96
2.	$[Cu^{II}H_3O-Cu^{II}H_3O]^{2+}$	-5 150,5449	-135,2276	1,97
3.	$[Cu^{II}H-H_2O-Cu^{II}H-H_2O]$	-5 150,5406	-135,2274	2,55
4.	$[Cu^{II}-H-Cu^{II}-H]$	-4 999,1367	-131,2523	1,64
5.	$[Cu^{II}H-H-Cu^{II}H-H]^{2+}$	-5 000,0849	-131,2772	1,80
6.	$[Cu^{II} - Cu^{II}]$	-4 998,1107	-131,2254	2,39

Diagramele energetice ale OM pentru intermediarii complexului dimer al Cu sunt incluse în Figurile A.4.1-5.

4.2.1. Barierele de formare a moleculei de hidrogen

Mai multe metode de obținere a hidrogenului fotocatalitic au fost prezentate în Capitolul 1, dar ar fi bine să menționăm că unele surse au indus păreri și concluzii eronate cititorilor despre faptul că fotocatalizatorii obținuți de ei au descompus molecula de apă, pe când în procesul fotocatalitic realizat de ei a avut loc descompunerea hidroxicarbonaților, sau aditivilor din electrolit. Primele deduceri ale mecanismului de obținere a H_2 fotocatalitic din hidrocarburile alifaticе și aromatice au fost publicate de grupa lui Hashimoto [134]. Ei au folosit praful de Pt/TiO₂ imersat în apă degazată ce conținea hidrocarburi. Ei au observat că la iluminare cu UV ($\lambda > 320$ nm, 500 W Xe) la 40-50 °C, *n*-hexadecanul a fost convertit total în amestec de H_2 și CO₂:

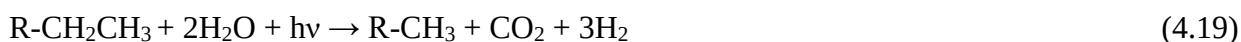


Acest amestec de gaze, de H_2 și CO₂, este stabil în orice tip de rezervor, chiar și la presiunea atmosferică, nu posedă proprietăți de autoexplozie, este ușor transportabil și poate fi utilizat ca sursă energetică directă, la aprindere. În literatură nu s-au întâlnit cercetări ale acestui amestec de gaze cu scopuri de depozitare a hidrogenului în CO₂, ceea ce indică o direcție nouă

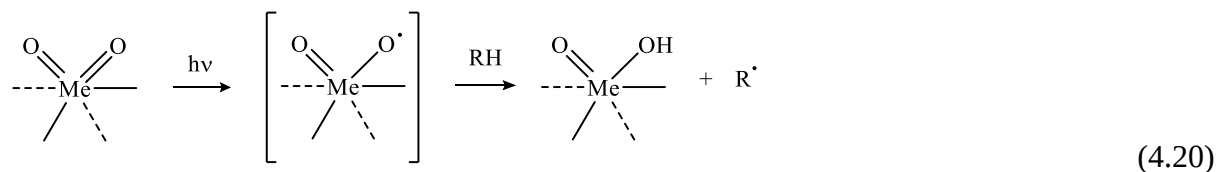
de cercetare pentru toți savanții din domeniu. Echipa lui Hashimoto [134] a propus următorul mecanism, mult mai aproape de adevăr, care implică generarea inițială a găurilor (h^+) în BV și a (e^-) în BC a semiconductorilor TiO_2 :



Reacția totală:



Grupele de cercetare ale lui Renneke și Hill [136] au propus un mecanism de formare a moleculei de H_2 , rolul principal având oxidul metalic octaedric $M = O$ (4,20), ce conduce la formarea speciilor de radicali cu deficiență de e^- , capabili să rupă atomul de H din substratul organic.



Deci putem concluziona, dacă în electrolitul apos există și alte specii de compuși organici și/sau neorganici, în primul rând ei vor fi atacați de speciile active (h^+ , e^-) formate în urma iluminării cu radiație solară.

4.3. Formarea moleculei de oxigen

Conform deducerilor și rezultatelor măsurărilor diferenței de potențial între catod și fotoanod, până la obținerea diferenței maxime de potențial de 1,23 V, până a începe procesul de formare a moleculei de oxigen, pe suprafața TiO_2 fotoactivă mai au loc și procese de formare a grupărilor și radicalilor hidroxilici, precum și de activare a oxigenului molecular. Pentru a înțelege aceste procese ale oxigenului activat ar fi bine să menționăm particularitățile deosebite ale atomului și moleculei acestui element. După cum ne indică mecanica cuantică, în cazul moleculelor nepolare biatomice, așa ca O_2 , prin combinația a doi orbitali atomici se formează alți doi orbitali noi. Primul, cu energie mai joasă comparabil cu orbitalii inițiali este denumit *orbitalul molecular de legătură*. Cel de-al doilea, cu un conținut mai mare de energie decât al orbitalilor inițiali se numește *orbitalul molecular de antilegătură*. Combinarea a doi orbitali

atomici s produce orbitali cu simetrie cilindrică în jurul axei de legătură. Acești orbitali sunt de obicei indicați prin același număr principal cuantic n , dar numărul de spin s este schimbat în σ . Orbitalul de antilegătură este notat printr-un asterisc(*). Prin combinarea orbitalilor $1s$ se va forma orbitalul de legătură 1σ și orbitalul de antilegătură $1\sigma^*$. Combinarea orbitalilor P vor produce orbitali moleculari cu simetrie diferită. Astfel, orbitalii p_x vor genera orbitali moleculari cu simetrie cilindrică în jurul axei de legătură, notați prin 2σ ($2p_x$) și, respectiv, $2\sigma^*$ ($2p_x$). Combinarea orbitalilor atomici p_y și p_z determină formarea unor orbitali moleculari de formă diferită denumiți de tip π [11, p. 22-60]. Molecula de oxigen are o structură electronică aparte, fapt ce îi conferă o serie de proprietăți deosebite, în special o reactivitate scăzută, în ciuda existenței a doi electroni impari și deci a configurației de radical liber, datorită unor „lipsuri” în completarea orbitalilor $2p$. Atomul de oxigen are o configurație electronică de forma $1s^2 2s^2 2p^4$, iar cei 16 electroni sunt aranjați în orbitalii moleculari. Deoarece orbitalii moleculari de legătură și de antilegătură generați de orbitalii atomici $1s$ și $2s$, formând 1σ și $1\sigma^*$, respectiv, 2σ și $2\sigma^*$ sunt completați cu electroni, contribuția lor de legătura moleculară este nulă. Pentru înțelegerea acestei structuri mai deosebite, este prezentată în Figura 4.9 configurația electronică cea mai simplă a moleculei de hidrogen și configurația electronică simplificată a atomului de oxigen. Cei opt electroni ai orbitalilor atomici ocupă, în sensul creșterii energiei, următoarele locuri: $2e^-$ pe un orbital de legătură 2σ , $4e^-$ pe doi orbitali 2π și $2e^-$ pe doi orbitali $2\pi^*$ de antilegătură. Din cauză că $2e^-$ pe orbitalul de legătură sunt echilibrați de alți doi electroni de pe orbitalii de antilegătură, în molecula de oxigen vor participa doar două legături, una σ și alta π [11, p. 22-60].

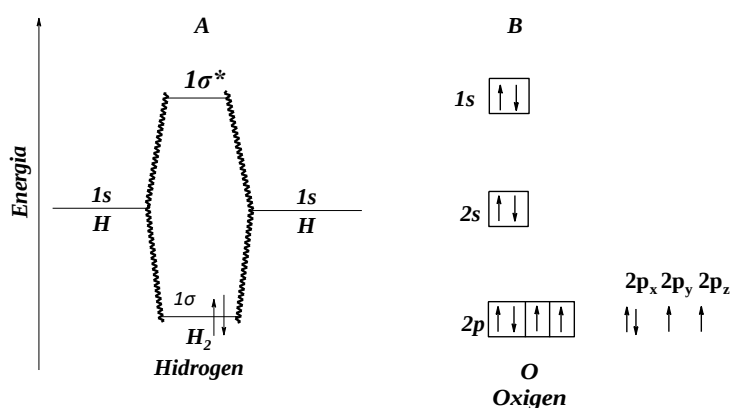


Fig. 4.9. Configurații electronice simplificate [11, p. 25]

Molecula de oxigen este compusă din doi atomi legați între ei printr-o legătură σ și una π . Doi electroni de pe nivelul $2\pi^*$ ocupă doi orbitali „degenerați” și conform *regulii lui Hund* vor avea același spin. Aceasta este starea triplet a oxigenului. Multiplicitatea este în consecință $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, conform definiției dată anterior $J = 3$. Multiplicitatea este indicată ca un exponent în partea stângă sus pe lângă formulă sau simbolul unui element chimic. Deci, starea triplet a

moleculii de oxigen este indicată prin $^3\text{O}_2$. Oxigenul atmosferic se găsește în stare triplet, care reprezintă forma stabilă a acestei molecule, și are o reactivitate chimică scăzută [11, p. 22-60].

Mecanismul etapelor de formare a combinațiilor complexe intermediare a fost dedus conform ipotezelor din literatură pentru monocomplecșii de Ru(II) de oxidare a apei [136] și ajustate conform proprietăților fizico-chimice ale complecșilor obținuți și caracterizați în Capitolul 2. Grupele de cercetare mondiale au dedus și utilizat mai multe metode de determinare a etapelor intermediare de evoluție a oxigenului, dar ele 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 un concept al mecanismului de formare a moleculii de oxigen în prezența compușilor coordinativi ai Ru:



Analizând mecanismul fotoelectrochimic general propus în schema de funcționare a celulei FEC (Figura 4.3), observăm că inițierea reacției se începe la fotoanod, etapă inițială a mecanismului (4.22) este provocată de colorant, în formă de cation ($\text{S}^* \rightarrow \text{S}^+$) apărut în urma transferului de sarcină de pe BC a colorantului pe BC a TiO_2 , adsorbit pe suprafața TiO_2 . Colorantul în formă de cation intervine și în etapele (4.24, 4.25, 4.27), unde are loc ruperea electronilor din CRA. Dacă acest proces nu are loc, compusul complex sensibilizator adsorbit pe suprafața semiconductorului se oxidează în totalmente până la oxid metalic, pentru cazul nostru, se formează oxidul de ruteniu. Acest proces poate fi observat și cu ochiul liber prin dispariția culorii purpurii a electrolitului. Apariția RuO_2 în electrolit ne poate induce ușor în eroare testările și experimentele ce dorim să le efectuăm, fiindcă însuși RuO_2 posedă proprietăți de COA și participă în acest proces ca fotocatalizator [138].

În Figura 4.10 este prezentată secțiunea structurii COA ce participă direct în mecanismul de formare a moleculii de oxigen din moleculele de apă. În baza rezultatelor calculelor cuanto-chimice s-a elaborat o ipoteză a mecanismului de formare a moleculii de oxigen în prezența compușilor coordinativi ai Ru obținuți. Schema mecanismului (Figura 4.10) de formare a moleculelor de O_2 , a fost ipotetic dedusă din rezultatele științifice din literatură și din rezultatele optimizării geometrice cuanto-chimic pentru fiecare combinație complexă în urma adăugării ionilor

de hidroxil, atomilor de oxigen, moleculelor de apă în structură ce participă direct la formarea O_2 din moleculele de apă.

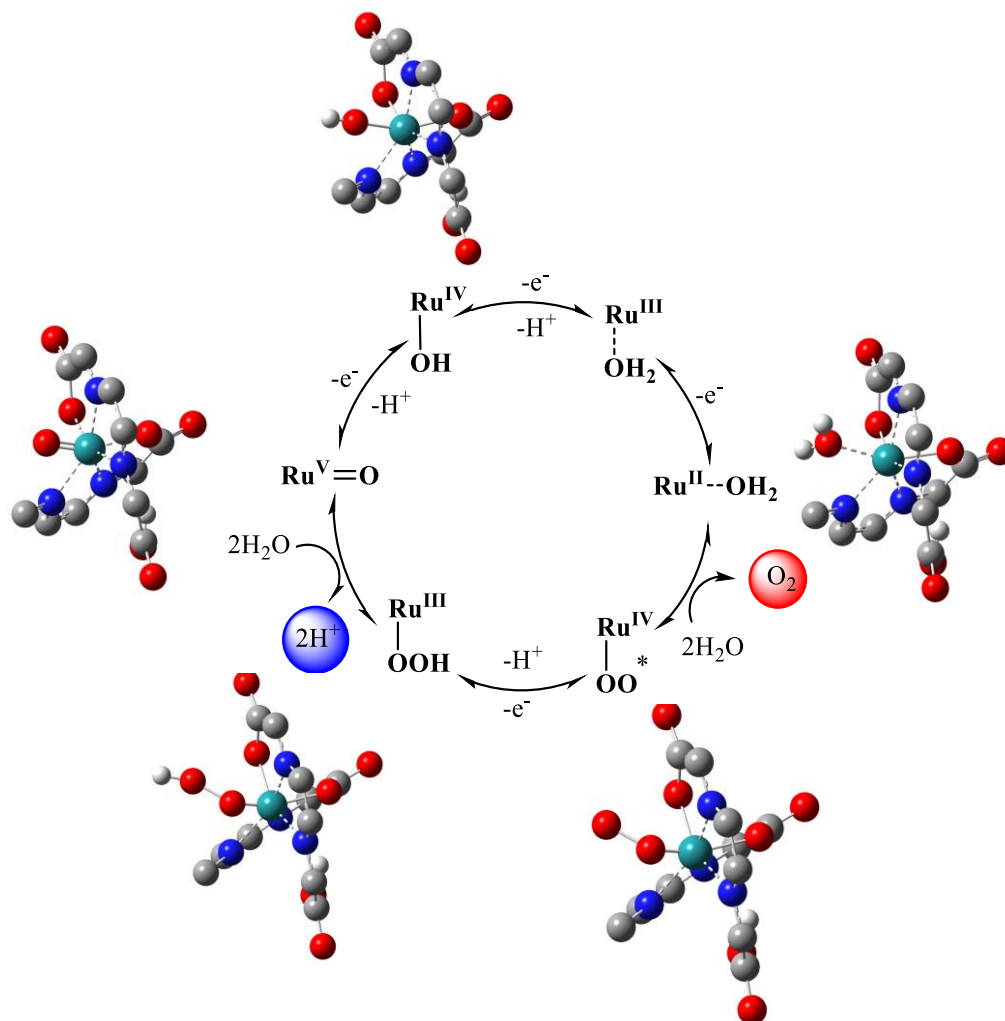


Fig. 4.10. Schema mecanismului de formare a moleculei de O_2 în prezența *RuBiFen*

Procesul de descompunere a apei în prezența compușilor fotocatalitici este foarte complex și necesită componente cu proprietăți specifice fiecărei etape din acest mecanism. Încercând să descifrăm procesele ce au loc în schema propusă de noi (Figura 4.2), putem totuși concluziona că procesul începe la fotoanod, atunci când fotonii rup electronii de pe BC a colorantului și îi transferă pe BC a substratului de TiO_2 , generând cationi ai coloranților sensibilizați. Acest transfer de sarcină necesită o energie de 3,2 eV, ceea ce corespunde cu absorbția radiației electromagnetice în regiunea UV până la 400 nm. Pentru a micșora BG este nevoie de a lărgi domeniul de lumină absorbit spre domeniul infraroșu, sau de a mări numărul de fotoni absorbiți, de aceea substratul de TiO_2 este sensibilizat cu complecși ai metalelor de tranziție, obligatoriu, posedând proprietăți de transfer de sarcină. Coloranții în bază de Ru complexați cu liganzi heterociclici bidentați și tridentați posedă proprietățile potrivite unui domeniu larg de absorbție a

luminii și facilitează transferurile de sarcină pe BC cu energii mai mici ale aditivilor prezenți în electrolitul de lucru.

În Tabelul 4.4 sunt listate energiile totale calculate ale moleculelor intermediare, o deosebită atenție trebuie acordată valorilor ΔE_{HL} pentru combinațiile complexe intermediare. Din teoriile fizicii atomului este cunoscut că cu cât ΔE_{HL} este mai mică, cu atât mai ușor e^- vor trece de pe un nivel energetic inferior pe unul superior, ce permite conducerea curentului electric caracteristic semiconductorului, sau cu cât este mai îngustă ΔE_{HL} , cu atât mai ușor are loc transferul de sarcină de pe BC a complexului pe BC a colorantului sau a TiO_2 . O altă caracteristică a valorii ΔE_{HL} este stabilitatea complexului, cu cât este mai îngustă zona interzisă cu atât este mai puțin stabilă combinația complexă intermediară. Deci, dacă analizăm tabelul 4.4 observăm că complexul $[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]^{3+}$ are cea mai mică valoare ΔE_{HL} , și anume acest intermediar provoacă ruperea legăturilor din molecula de apă și formarea moleculei de oxigen. Imaginea totală a energiilor OM ai complecșilor intermediari este prezentată în Figura 4.11. Diagramele energetice pentru fiecare complex intermediar pot fi vizualizate în Figurile A.4.6 – A.4.10.

Tabelul 4.4. Energia totală (E_{tot}) și ΔE_{HL} ale complecșilor intermediari RuBiFen

Nr.	Complexul intermediar	E_{tot}		ΔE_{HL}	
		hartree	10^5 kJ/mol	eV	kJ/mol
1.	$[\text{Ru}^{\text{II}}]^{2+}$	-6 309,1423	-165,6465	1,81	174,64
2.	$[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{OH}_2]^{2+}$	-6 384,1579	-167,6161	2,18	210,34
3.	$[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}_2]^{3+}$	-6 384,0951	-167,6144	1,94	187,18
4.	$[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}]^{2+}$	-6 383,5894	-167,6011	3,69	356,03
5.	$[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$	-6 382,4365	-167,5709	1,59	153,41
6.	$[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]^{3+}$	-6 383,0420	-167,5978	1,57	151,48
7.	$[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	-6 458,3022	-169,5627	3,56	343,49
8.	$[\text{Ru}^{\text{IV}}-\text{OO}^*]^{2+}$	-6 457,6392	-169,5453	2,44	235,42

Ar fi bine de menționat că valorile ΔE_{HL} , calculate cuanto-chimic, pot să nu corespundă cu valorile ΔE_{HL} practice, fiindcă metodele DFT subestimează zonele dintre orbitali. Analizând spectrul experimental de absorbție moleculară a $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{OH}_2]^{2+}$ (vezi Figura 3.2), putem observa un maxim de absorbție la 502 nm ce indică o energie de transfer din starea fundamentală în starea excitată $E = 2,47\text{eV}$. Iar ΔE_{HL} calculat indică o valoare de 2,18 eV, ce nu este departe de valoarea experimentală. Dar, valorile calculate au fost folosite pentru a compara aceeași serie de complecși, fiindcă s-a utilizat aceeași metodă și aceleași seturi de baze. Analizând schema energetică din Figura 4.11, observăm că pentru compusul $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{OOH}]^{3+}$ zona energetică interzisă este cea mai largă comparativ cu compușii intermediari studiați (3,56 eV), deci acest compus intermediar pare a fi cel mai stabil dintre combinațiile complexe intermediare în etapele mecanismului și ar putea genera o absorbantă în regiunea UV la 350 nm.

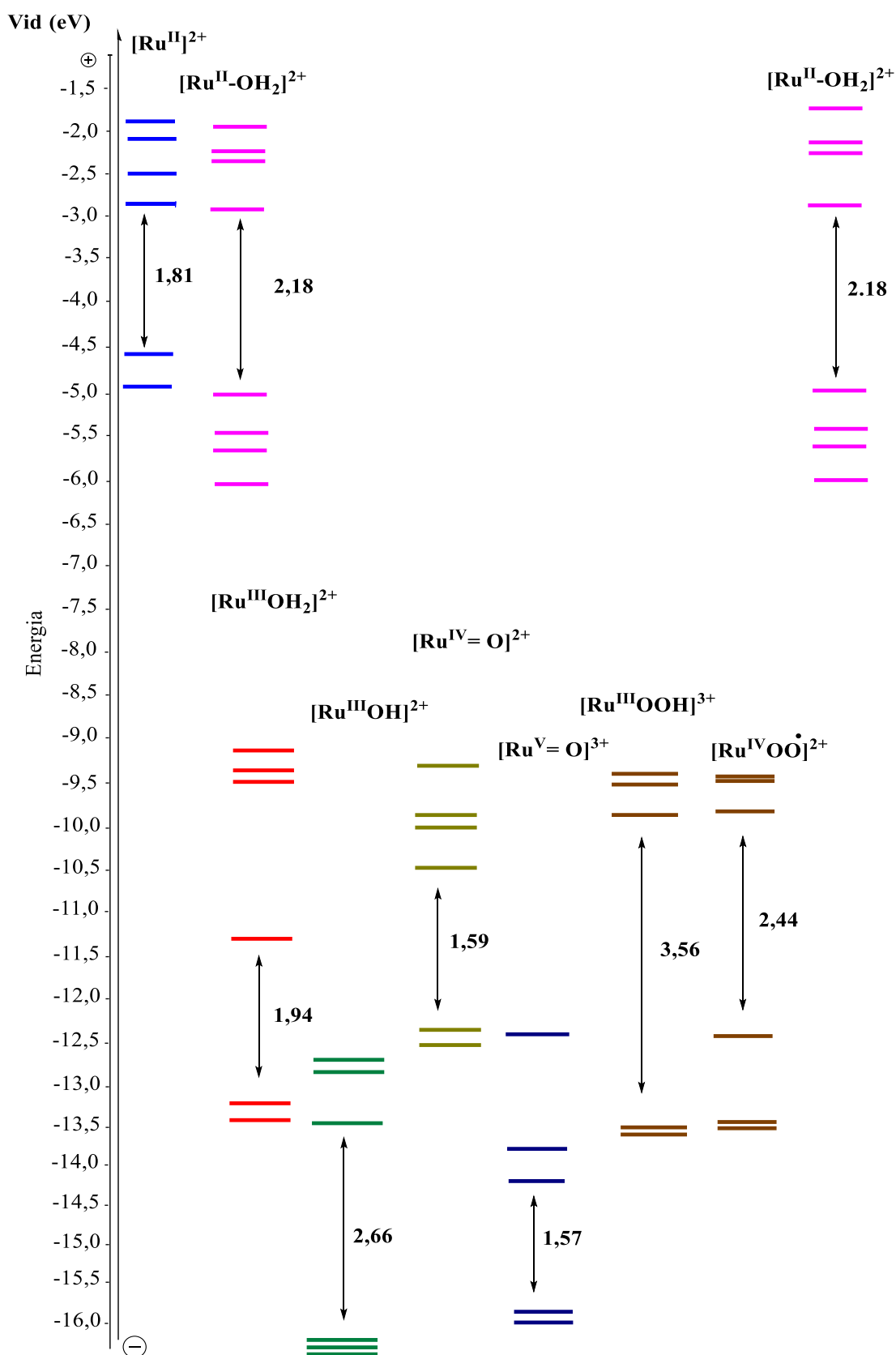


Fig. 4.11. Schema energetică generală a OM ai complexilor intermediari ai *RuBiFen*

Următorul compus, după stabilitate, este $[Ru^{III}-OH]^{3+}$ cu o ΔE_{HL} de 2,66 eV și ar putea genera o absorbantă în regiunea 470 nm. Cea mai mică ΔE_{HL} o observăm la $[Ru^V=O]^{3+}$, calculele

teoretice confirmă faptul că este cel mai puțin stabil intermediar, prezicând proprietăți de oxidant puternic ce interacționează cu molecula apei, probabil acest compus intermediar posedă activitate catalitică ce provoacă ruperea legăturilor H-OH. Această etapă poate fi demonstrată prin apariția absorbției în domeniul IR la 790 nm.

Astfel, cu ajutorul calculelor DFT și aranjarea schematică a energiilor OM (Figura 4.11), putem identifica și demonstra fiecare etapă intermediară a mecanismului de oxidare a moleculelor de apă prin apariția maximelor de absorbție specifice fiecărei combinații complexe a Ru intermediare din mecanism. Asemenea, putem observa cum circulă în mecanism electronii de pe BC (LUMO) a compușilor intermediari, provocați în urma excitării coloranților, și în același timp demonstrându-ne energiile necesare pentru tranziția electronilor de pe HOMO pe LUMO, de asemenea apare posibilitatea de a corela cu tranzițiile electronice ale spectrelor de absorbție a luminii. Dacă analizăm nivelele energetice ale BG pentru fiecare intermediar, putem observa energiile necesare pentru transferul de sarcină de la un compus la altul. Chiar dacă la unele etape electronii excitați pot trece de pe BC cu un nivel energetic superior pe BC cu nivel energetic mai inferior prin tranziții libere, probabil și cu emanare de energie, pentru unele transferuri sunt necesare energii ce cuprind domeniile lungimii de undă între 200 – 900 nm.

4.3.1. Barierele formării moleculei de oxigen

Unul dintre impedimentele formării moleculei de oxigen fotocatalitic este starea singlet a oxigenului, notată $^1\text{O}_2$, deși oxigenul în stare singlet are o viață scurtă, $^1\text{O}_2$ conține o cantitate mare de energie, de aceea și are o reactivitate mare [138]. În această situație, oxigenul molecular devine foarte reactiv, în special față de substanțele cu o densitate electronică mare (compuși aromatici), deoarece va tinde să-și completeze nivelul liber $2\pi^*$, fiind un impediment pentru scopul nostru de a descompune apa în prezența fotocatalizatorilor. Formarea anionului superoxid, $2\text{O}_2^{\bullet-}$:



Această reacție poate avea loc spontan sau catalizată enzimatic. Configurațiile electronice ale oxigenului molecular (${}^3\text{O}_2$), superoxidului ($\text{O}_2^{\bullet-}$) și anionului peroxid (O_2^{2-}) sunt redată în Figura 4.12. Reacția de dismutare (4.30) poate avea loc în prezența ionilor de hidrogen și poate fi scrisă ca:



Peroxidul de hidrogen, H_2O_2 , sau apa oxigenată, din acest motiv poate fi inclus printre formele sau speciile active ale oxigenului.

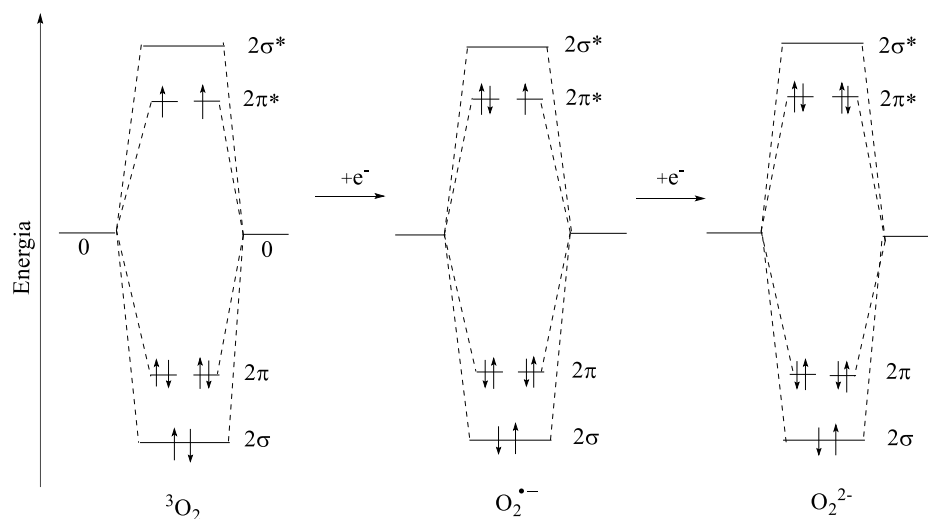


Fig. 4.12. Configurațiile electronice ale oxigenului molecular ($^3\text{O}_2$), superoxidului ($\text{O}_2^{\bullet-}$) și anionului peroxid (O_2^{2-})

Timpul de viață $^1\text{O}_2$ este extrem de scurt, în jur de 10^{-9} s, trecând spontan în prima stare. Aceasta are o viață ceva mai lungă, dar destul de greu de apreciat, fiind în funcție de natura solventului. În mediu apos, viața $^1\text{O}_2$ în prima stare excitată variază între 10^{-6} – 10^{-5} s. Relaxarea singletului spre starea fundamentală se însoțește cu emisie de luminiscentă cu un spectru larg, având maxime de absorbție la 633 nm și 703 nm [139]. Grant Koroll și grupul lui, [140], au studiat variația timpului de înjumătățire a $^1\text{O}_2$ în funcție de natura solventului și au evidențiat următoarele date concludente: H_2O - 2 μs , apă grea - 53 μs , sulfură de carbon – 200 μs , tetraclorură de carbon - 700 μs și freon 113 - 1000 μs . Prin înlocuirea H_2O cu D_2O într-o reacție a devenit astfel posibilă detectarea producerii singletului. Prima stare excitată $^1\text{O}_2$ poate apărea în foarte multe reacții, atât în domeniile chimiei anorganice, organice, cât și în natură sau în reacțiile metabolice din organisme. Din această multitudine de reacții, se cunosc doar o parte (din cauza dificultăților de măsurare). Cu scopul de a demonstra apariția, persistența, consecințele oxigenului activ, totodată, și pentru a demonstra fotoactivitatea semiconductorului de TiO_2 obținut, suprafața de TiO_2 a fost imersată în soluție apoasă de DDT. La iluminarea soluției cu lumină UV (150 W, 254 nm lampă de Hg) are loc degradarea DDT-ului în DDE ca primă etapă (Figurele 4.13, 4.14), dar dacă în soluție este prezent TiO_2 , viteza reacției de fotodegradare crește de 4 - 5 ori (Figura 4.15). Creșterea absorbției în soluția studiată se datorează faptului că compusul intermediar DDE, format în urma descompunerii DDT-ului, are o absorbție a radiației electromagnetice mai intensă, comparativ cu soluția DDT-ului (vezi Figura 4.15).

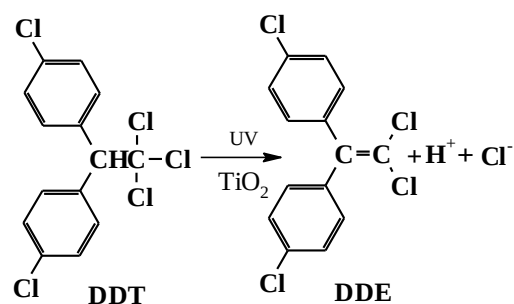


Fig. 4.13. Degradarea DDT-ului la iluminare cu UV pe suprafața TiO₂

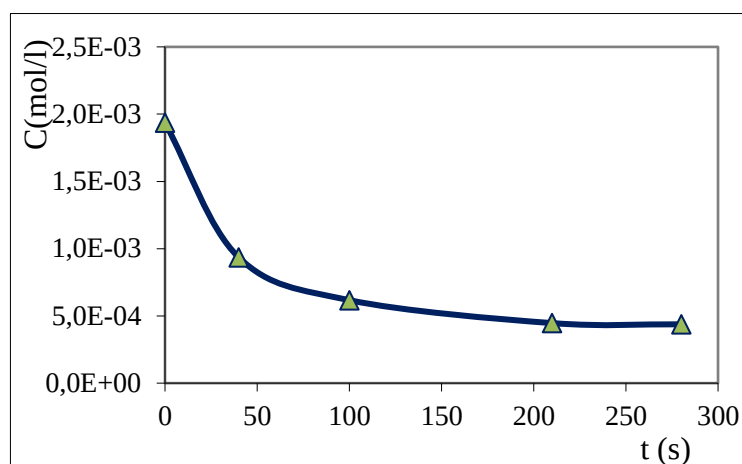


Fig. 4.14. Diagrama descreșterii concentrației DDT-ului din apă la iluminare cu UV pe suprafața TiO₂

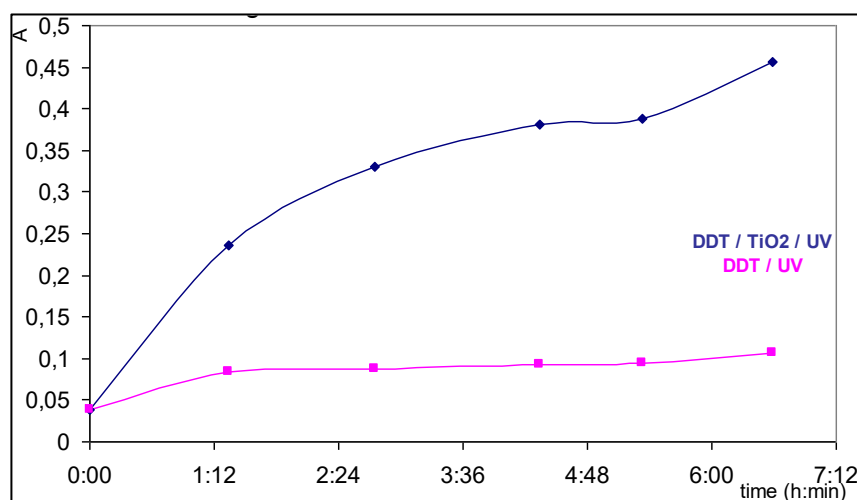


Fig. 4.15. Diagramele de degradare a DDT și creșterii concentrației DDE pe suprafețele de TiO₂ în soluție apoasă

Majoritatea inter-conversiunilor apar în mediu apos, când datorită semiconductorului fotoactiv și complexilor prezenți în sistem, are loc reducerea univalentă a O₂ la H₂O, deci procesul poate reveni la etapa inițială și cu participarea sensibilizatorilor și/sau COA. În acest lanț de reacții se produc presupusele specii reactive:



în care O_2^{*-} este anionul superoxid.

În această formă, electronul acceptat de O_2 ocupă unul dintre orbitalii π^* , sau în mediul bazic [141]:



Una dintre cele mai importante probleme ale reacțiilor ce au loc la anod este reducerea oxigenului molecular persistent în soluție sau proaspăt format pe suprafață:



În calitate de catod este folosit electrodul de Pt, dar oricum apare un OP considerat asociat cu reacțiile ce au loc pe suprafața Pt. Din aceste considerente, cinetica reacțiilor la catod au loc mult mai lent, comparativ cu reacțiile ce au loc la anod [112]:



Radicalii liberi generați pe suprafața de TiO_2 duc la accelerarea și diminuarea vitezei reacției de formare a hidrogenului și oxigenului molecular din apă [112]:



Pe suprafața fotoanodului, atunci când se formează ionul de hidrogen liber, direct în soluție, are loc și formarea peroxidului de hidrogen sau:



sau prin reacțiile de dismutare:



sau prin reacții cu participarea complexilor metalici prezenți în sistem, cum sunt:



$^1\text{O}_2$ poate fi reformat, ciclul ajungând la starea inițială prin reacția:



În cazul prezenței unui compus organic, nu are loc retransmiterea sarcinii, dar oxigenul activ poate forma peroxizi prin extragerea unui proton și formarea de radicali liberi:



Deși $^1\text{O}_2$ are o viață destul de lungă comparativ cu alți radicali sau specii excitate electronic, metoda cea mai răspândită de măsurare constă în determinarea energiei eliberate prin reacția de descompunere la starea fundamentală, triplet, $^3\text{O}_2$, a oxigenului [11, p. 22-60].

4.4. Corelarea energiilor OM cu potențialele redox

Intensitatea radiațiilor absorbite sau emise depinde de probabilitatea tranzițiilor între nivelele energetice ale moleculei. Metodele de calcul DFT ne permite să descriem nivelele energetice ale moleculelor, fiind mai precisă predicția energiei de ionizare și poziția benzilor de absorbție în spectru. În compușii cu proprietăți de absorbție a luminii, electronii cărora pot trece de pe un nivel electronic cu o energie mai înaltă pe altul mai inferior. Calculele cuanto-chimice ne permit să vizualizăm forma acestor nori electronici ai legăturilor π răspândiți pe distanțe lungi ale moleculei în întregime, rezultând absorbția luminii la energii mai joase (în domeniul vizibil al spectrului), ce redă culoarea specifică a acestor substanțe.

Teoria orbitalilor moleculari ne permite să calculăm energiile nivelelor și subnivelelor energetice. OM pot fi localizați pe centre metalice sau pe ligand. Densitatea electronică a HOMO de obicei este centralizată pe metal, pe când densitatea electronică pe LUMO sunt atribuite stărilor excitate. LUMO pot fi amplasați pe metal și pe ligand în dependență de ordinea energiei. În unele cazuri procesele de oxido-reducere pot duce la descompunerea complexului. În alte cazuri stările oxidate sau reduse sunt stabile, aceste stabilități sunt necesare pentru unii complecși ce pot fi folosiți în dispozitive moleculare, pentru stocarea memoriei de înaltă densitate și alte aplicații [142]. Complecșii Ru(II), bazați pe 2,6-bis(quinolin-2-il)piridină ca ligand, sunt un exemplu de compuși coordinativi unde densitatea electronică de pe HOMO este distribuită și pe metal și pe liganzi [56], și ne permite să elaborăm relația lineară pentru corelația între potențialele redox experimentale și energiile OM calculate. Utilizând principiile ajustărilor, menționate de Li [143], pentru a demonstra dependența potențialilor redox de energia OM, a fost identificată relația lineară pentru corelația între potențialele redox experimental măsurate și energiile OM calculate ale complecșilor Ru(II) cu liganzi tridentati (Figura 4.16).

Bazându-ne pe faptul că procesul redox are loc pe centrele metalice, iar energiile HOMO sunt majoritatea centralizate pe metal putem prognoza potențialul redox din energia OM. Pe când LUMO pot fi amplasați și pe metal, și pe ligand, în dependență de ordinea energiei, distribuția

sarcinii este amplasată pe legăturile π ale ligandului, din figurile de vizualizare a OM se observă distribuția densității electronice pe sistemele conjugate formate din inelele piridinice și benzilice, ce permit repartiția densității electronice pe toată suprafața ligandului. Analizând potențialele de reducere teoretice se observă o diferență mică (< 1 eV) între energiile orbitalilor, demonstrând o comunicare electronică în sistemul conjugat dintre grupele funcționale.

Din valorile seriei modelate în funcție liniară de axa X, s-a dedus ecuația lineară corelând potențialele redox și energiile OM pentru compușii complecși *RuBiEt*, *RuEM* și *RuBiFen* se observă o dependență liniară, din care se deduce relația 4.50, rezultatele fiind listate în tabelul 4.5:

$$E_{calc} = \frac{E_{OM} + b}{a} \quad (4.50)$$

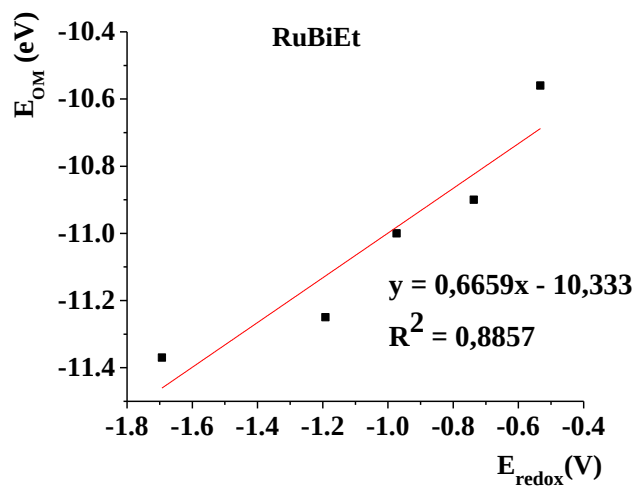
Tabelul 4.5. Constanta b și coeficienții de regresie a

Nr.	Complexul	a	b
1.	<i>RuBiEt</i>	0,666	10,333
2.	<i>RuEM</i>	0,674	10,113
3.	<i>RuBiFen</i>	1,017	4,601

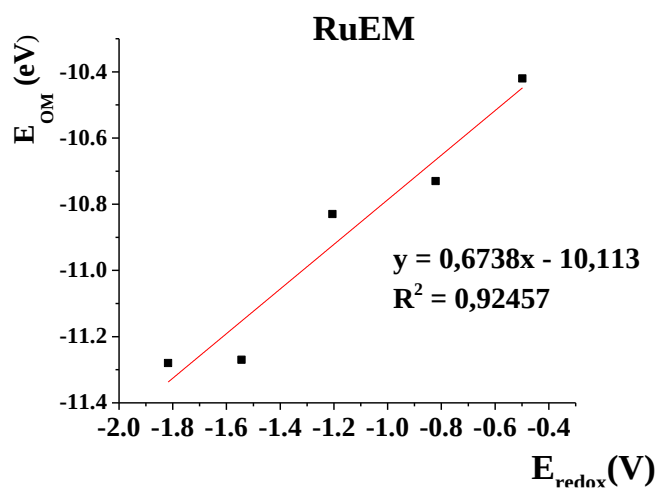
Valorile pătratice ale curbelor liniare au demonstrat valori mai mari de 80 (vezi Figura 4.16).

La utilizarea formulei deduse 4.50 ne permite să calculăm potențialele redox prognozate care coincid cu cele experimentale în limita erorii de 17% (tabelul 4.6). Această corelare lineară poate servi pentru estimarea potențialilor redox ale combinațiilor complexe intermediare, ale celor cu un timp de viață foarte scurt, ce nu permite măsurarea experimentală. Recomandăm aplicarea acestei metode de previziune a proprietăților fizico-chimice pentru cercetătorii ce sunt, la etapa de elaborare a designului moleculelor, ceea ce va eficientiza rezultatele finale, resursele utilizate, timpul și efortul cercetătorului științific.

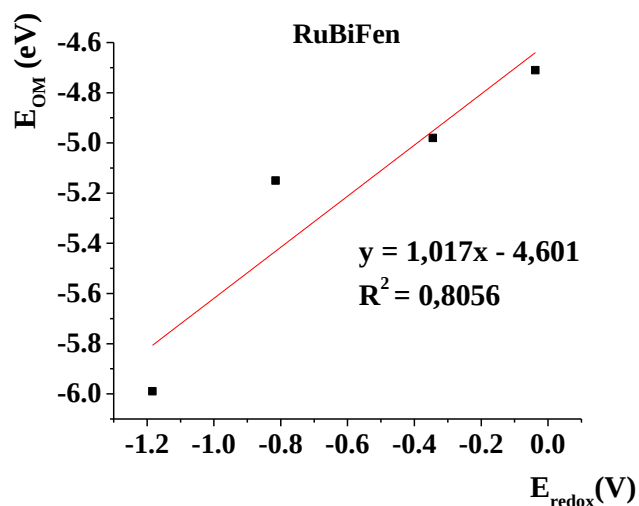
Solventul din electrolit ne permite să măsurăm potențialele redox ale complecșilor numai în regiunea $- 2,0 \text{ V} \div + 2,0 \text{ V}$, pe când calculele teoretice ne arată toate valorile de deplasare a sarcinilor de pe orbitalii inferiori pe cei superiori și invers. Deci, utilizând metoda corelării nivelelor energetice determinate prin metodele DFT cu potențialele redox, este posibil prezicerea proprietăților redox ale moleculelor în afara regiunii redox limitate de electrolit. Pe lângă vizualizarea OM în format 3D, cu ajutorul rezultatelor teoretice putem presupune și alte caracteristici ale structurii, așa ca spectrele IR, UV-Vis, ^1H , ^{13}C -RMN ș.a.



a)



b)



c)

Fig. 4.16. Corelarea energiilor OM cu potențialele redox pentru *RuBiEt* (a), *RuEM* (b) și *RuBiFen* (c)

Tabelul 4.6. Energiile redox experimentale și energiile OM calculate

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	

Analizând rezultatele calculelor energiilor OM și potențialelor undelor înjumătățite redox calculate (Tabelul 4.6), observăm păstrarea dependenței potențialului teoretic calculat față de cel experimental. Pentru cazul $E_{1/2}$ ($^{-1/-2}$) divergența dintre potențialele redox teoretice și practice este mică pentru complexii studiați, $\Delta E_{1/2} = 0,014 - 0,037$ V. Pentru celelalte cazuri dependența rămâne, cu anumite divergențe, dar totuși metoda de previzionare a potențialelor redox cu ajutorul calculelor DFT poate fi folosită la etapa elaborării noilor molecule pentru aplicațiile FEC sau altele.

În Figurile 4.17 – 4.19 sunt prezentate rezultatele calculelor cuanto-chimice ale energiilor OM (de la HOMO-3 la LUMO+3) pentru complexii coordinativi *RuBiFen*, *RuEM*, *RuBiEt* obținuți anterior. Din diagramele energetice putem observa OM și concentrarea densității electronice a moleculelor intermediare, și nu în ultimul rând la ce potențial au loc aceste procese. Vizualizarea diagramei energetice ajută cercetătorul cu privire la distribuția densității electronice pe structură. În dependență de dimensiunea orbitalului LUMO poate ajuta la prezicerea locurilor unde va avea loc adiția liganzilor p la metal. Vezi figurile 4.20 – 4.23 și diagramele energetice din Anexa 4.

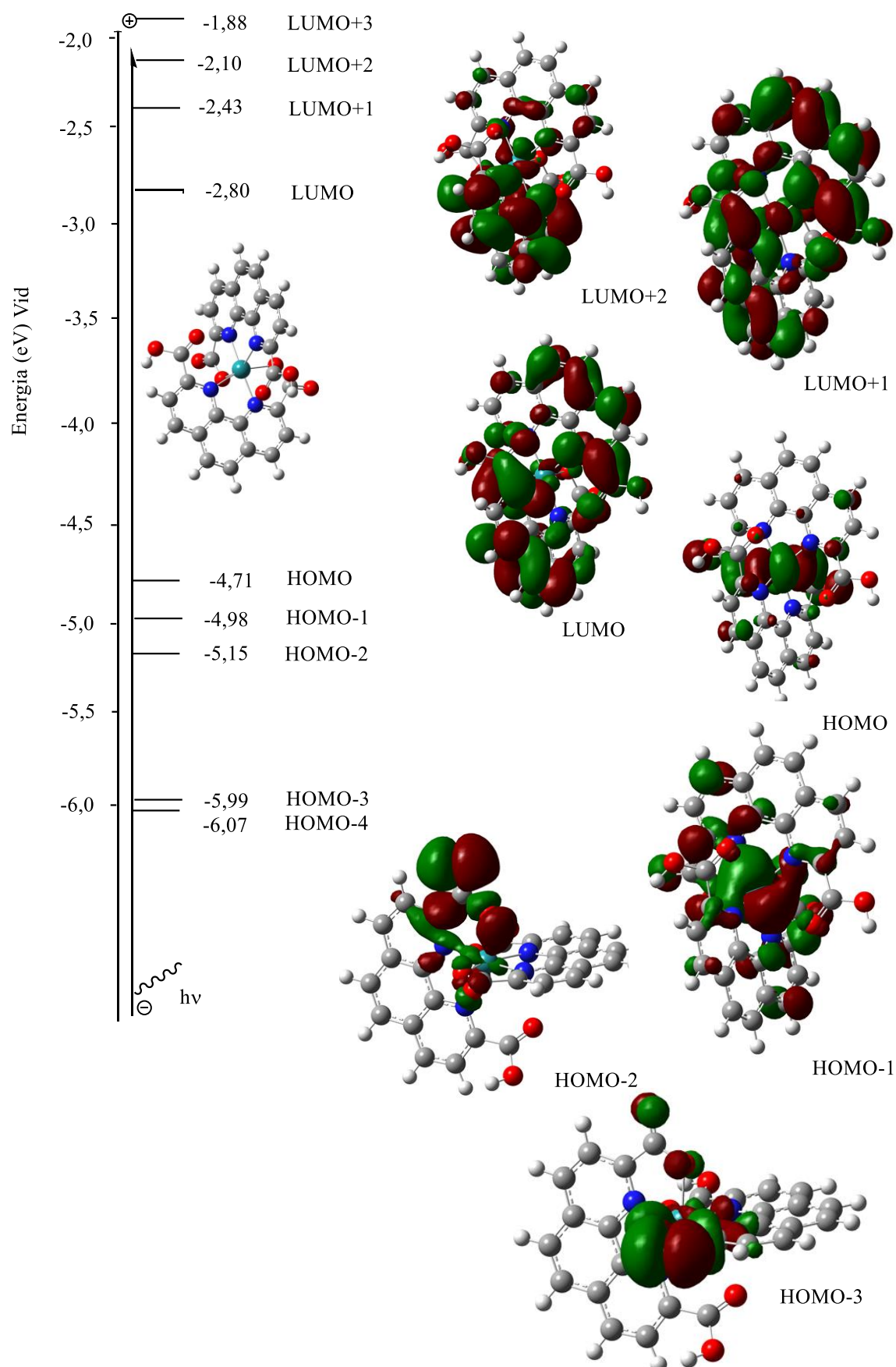


Fig. 4.17. Schema energetică a OM ai RuBiFen

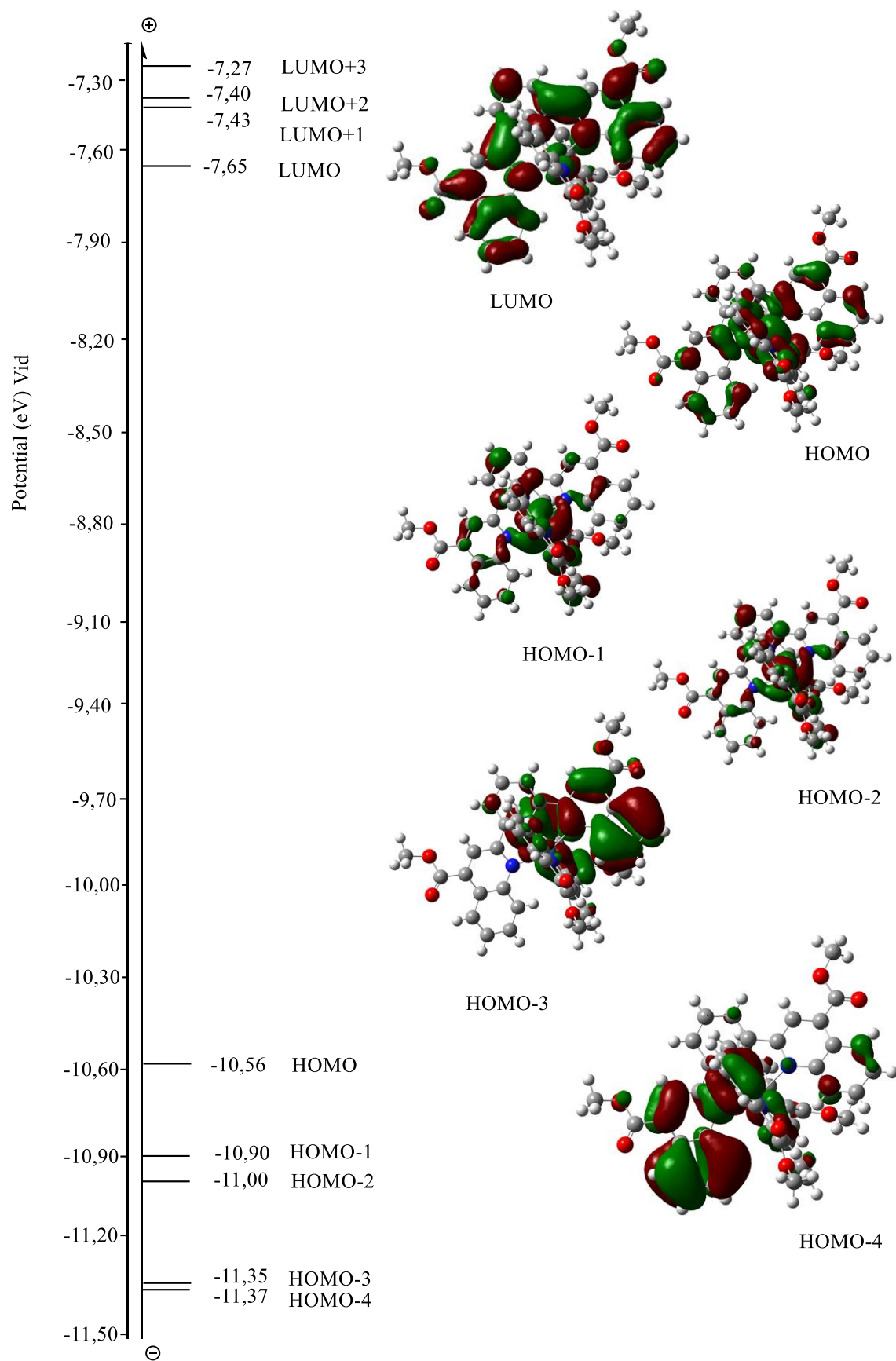


Fig. 4.18. Diagrama energetică a orbitalilor moleculari ai *RuBiEt*

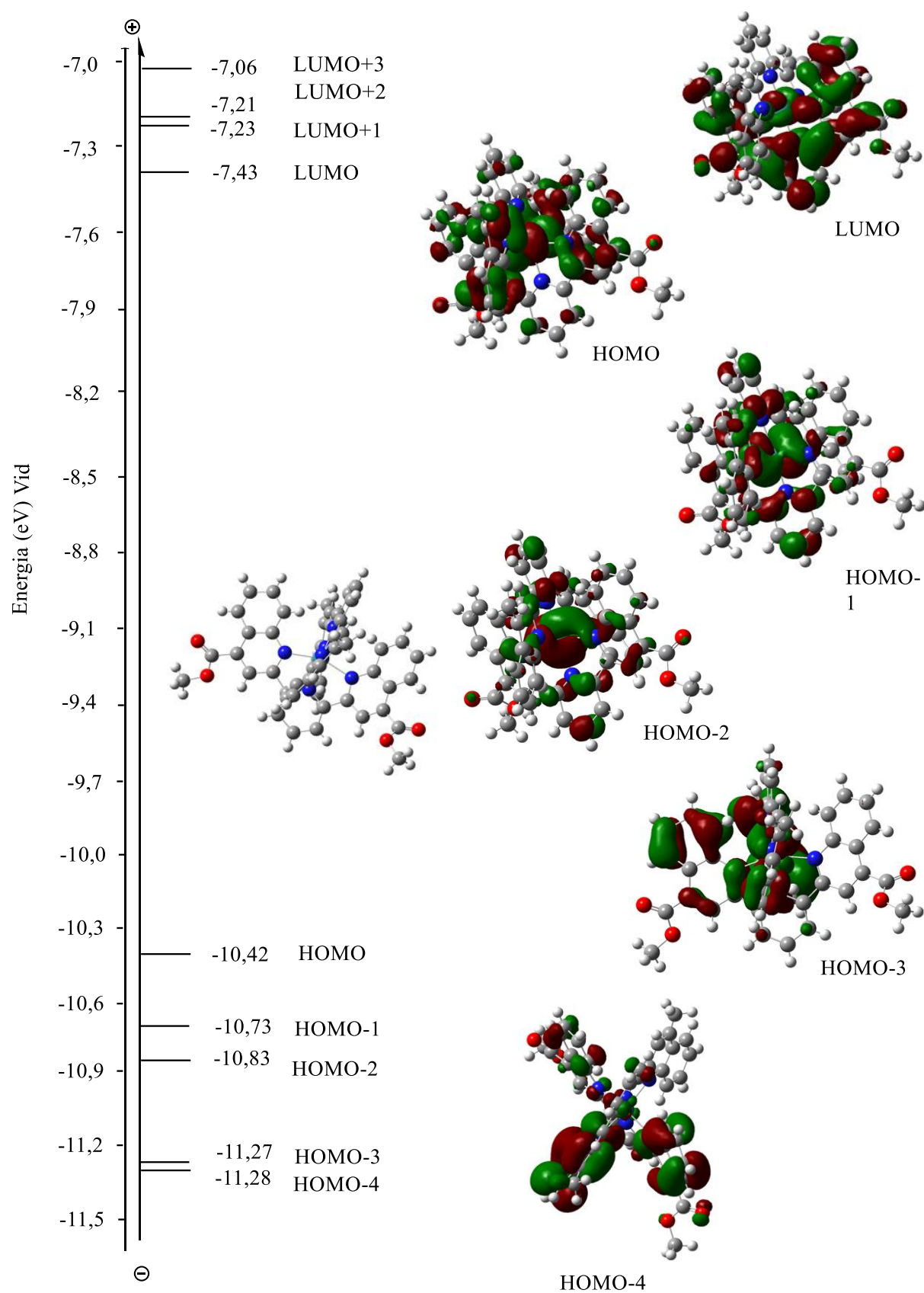


Fig. 4.19. Diagrama energetică a orbitalilor moleculari a *RuEtMe*

4.5. Concluzii la capitolul 4

- A fost măsurat diferența de potențial ce apare între fotoanod și catod la iluminare cu radiație UV și vizibil. S-au elaborat și testat 2 tipuri de celule fotoelectrochimice bisectionale. Testările fotoelectrozilor în celule fotovoltice au indicat o diferență de potențial maximă de 1,14 V (la iluminare cu radiație UV) și de 0,83 V (la iluminare cu radiație solară), fiind o diferență de potențial fotovoltică, cea mai mare până în prezent raportată, fără utilizarea unor surse externe de curent, ceea ce permite utilizarea ulterioară a fotoelectrozilor obținuți pentru fotoliza moleculelor de apă.

- S-a demonstrat că în timpul creșterii diferenței de potențial până la ΔE maximal provocată de iluminarea fotoelectrozilor, la fotoanod au loc un șir de procese de fotodegradare a aditivilor organici și anorganici prezenți în electrolitul de lucru formând bariere de formare a oxigenului sau hidrogenului molecular. Confirmarea acestei ipoteze sunt rezultatele experimentale de fotodegradare a DDT-ului pe suprafață de TiO_2 , fiind considerat unul dintre cele mai toxice și stabile pesticide.

- Calcularea nivelelor energetice ale orbitalilor moleculari, folosind metodele DFT pentru complexii *RuBiEt*, *RuEM*, *RuBiFen* și *[BiCuBpi]2H₂O*, a permis identificarea ΔE_{HL} teoretice și practice.

- Rezultatele calculelor cuanto-chimice ale energiilor orbitalilor moleculari, corelate cu potențialele redox experimentale a permis elaborarea unei metode de prevedere a proprietăților redox pentru sistemele moleculare la etapa elaborării lor.

- Diagramele energetice totale ale combinațiilor complexe intermediare au permis conceptualizarea mecanismului reacției de oxidare și reducere a apei.

Rezultatele obținute au fost publicate în lucrarea științifică: [133]

Concluzii generale și recomandări

A fost studiat procesul de conversie fizico-chimice a energiei solare prin fotodescompunerea 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 liganizi piridinici bidentați și tridentați complexați cu ruteniu și cupru.

Proprietățile fotofizice, electrochimice ale materialelor noi obținute și conceptualizarea mecanismului reacțiilor de fotoliză a apei conform proprietăților identificate în celulele fotoelectrochimice (FEC) bisectionale noi confecționate corespund scopului tezei propus și care, în totalitate, a fost atins.

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 liganizi piridinici bidentați și tridentați complexați cu Ru(II), Ru(III) și Cu(II) cu ajutorul spectroscopiilor IR, RMN, UV-Vis, difracția 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 halconele, în regiunea UV fiind 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 3 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 $0,8\% \div 7,2\%$, 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 mecanismul și etapele intermediare de formare a hidrogenului și oxigenului gazos din apă în prezența fotocatalizatorilor obținuți de *RuBiFen* și $[\text{BiCuBpi}](\text{H}_2\text{O})_2$ 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, 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 $[\text{BiCuBpi}](\text{H}_2\text{O})_2$ [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 TiO_2 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 $[\text{Ru}(\text{dqp-COOH})_2](\text{PF}_6)_2$ 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 $-1,7 \div +1,7$ 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 $-1,2 \div +1,2$ 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 $100 - 400 \text{ s}^{-1}$.

3. Au fost utilizate metode eficiente de obținere a suprafețelor semiconductorului de TiO_2 au fost utilizate, care a demonstrat o fotoactivitate însemnată a suprafețelor nanoparticulate. 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 2 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 Akademos 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 fotosensibile care generează diferențe de potențial pot fi utilizate în procesul 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 chimiei fizice, organică, anorganică, ecologică, electrochimie și fotochimie.

Bibliografie

1. WINTER, C. J. Hydrogen energy - expected engineering breakthroughs, *International Journal of Hydrogen Energy*. 1987, 12, p. 521. ISSN: 0360-3199.
2. **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, Cluj-Napoca, Romania, p. 2.
3. **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, p. 2.
4. Photochemistry [online]. *Wikipedia The Free Encyclopedia*. Last edited: 17 September 2018, at 17:07. [citat 06.02.2018]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Photochemistry>.
5. ROHATGI-MUKHERJEE, K.K. Fundamentals of Photochemistry. New Delhi, 2006, pp. 5-15. ISBN-10: 8122434320.
6. RAM, B. GUPTA, Photosynthesis and Photoelectrochemistry, and Approaches Based on Photosynthesis. *Hydrogen Fuell, Production, Transport and Storage*. London, 2009, pp. 270. ISBN-10: 142004575X.
7. PIERRE, E. F., PASCAL, M. Hydrogen: the energy transition in the making. *Edition Gallimard*. Paris, 2015, pp. 6 – 35. ASIN: B0185VS8E0.
8. FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, vol. 238, 1972, pp. 37-38. ISSN 1476-4687.
9. BOCKRIS, J., DANDAPANI, B. et al. On the splitting of water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1985,10, pp. 179. ISSN: 0360-3199.
10. QIN, J., WALDROP, L. Non-thermal hydrogen atoms in the terrestrial upper thermosphere. *Nature Communications*. 2016, 7, pp. 1-7. ISSN 2041-1723.
11. OLINESCU, R., GREABU, M. Chemiluminiscenta și Bioluminiscenta. *Mecanisme fizice*, 1987, București, România, pp. 14-21.
12. DĂNEȚ, A.F. *Analiză instrumentală*. V 1, București, 2010, pp. 19. ISBN (10) 973-744-046-3.
13. BARBER, J. Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38, pp. 185 - 196. ISSN 1460-4744.
14. FERREIRA, K.N., IVERSON, T.M. et al. Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center, *Science*, 2004, 303, pp. 1831. ISSN 0036-8075.

15. NAJAFPOUR, M. M., RENGGER, G. et al. Manganese Compounds as Water-Oxidizing Catalysts: From the Natural Water-Oxidizing Complex to Nanosized Manganese Oxide Structures, *Chemical Reviews*, 2016, 116 (5), pp. 2886–2936. ISSN 0009-2665.
16. NAMBA, S., HISHIKI, Y. Colour sensitization of zinc oxide with cyanine dyes, *The Journal of Physical Chemistry*, 1965, 69, pp. 774. ISSN 1520-5215.
17. NELSON, R.C. Minority Carrier Trapping and Dye Sensitization, *The Journal of Physical Chemistry*, 1965, 69, pp. 714. ISSN 1520-5215.
18. 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.
19. DESILVESTRO, J., GRATZEL, M. et al. Highly efficient sensitization of titanium dioxide. *The Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107, pp. 2988. ISSN: 1520-5126.
20. O'REGAN, B., GRÄTZEL, M., et al. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 1991, 353, pp. 737. ISSN 1476-4687.
21. WANG, P., ZAKEERUDDIN, S. M. et al. A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Nature Materials*. 2003, 2, pp. 402. ISSN 1476-4660.
22. KANG, M.S., KIM, J. H. Dye-sensitized solar cells based on composite solid polymer electrolytes. *Chemical Communication*, 2005, pp. 889. ISSN 1359-7345.
23. ZAKEERUDDIN, S. M., WANG, P., JACQUES, E., GRÄTZEL, M. et al. A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte, *Nature Materials*. 2003, 2, pp. 405. ISSN 1476-4660.
24. WANG, P., ZAKEERUDDIN, S. M. et al. A solvent-free, SeCN⁻/(SeCN)³⁻ based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *The Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, pp. 7164. ISSN: 1520-5126.
25. WANG, P., DAI, Q., et.al. Ambient Temperature Plastic Crystal Electrolyte for Efficient, All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell, *The Journal of the American Chemical Society*. 2004, 126, pp. 13590. ISSN: 1520-5126.
26. MENG, Q.B., TAKAHASHI, K. et al. Cost-effective electrodeposition of an efficient solid-state dye-sensitized solar cell. *Langmuir*. 2003, 19, pp. 3572. ISSN 0743-7463.

27. SAITO, Y., AZECHI, T., et al. Photo-sensitizing ruthenium complexes for solid state dye solar cells in combination with conducting polymers as hole conductors. *Coordination Chemistry Reviews' Journal*, 2004, 248, pp. 1469. ISSN 0010-8545.
28. NOBUKO, O.K., MASATOSHI, Y. et al. Near-IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ with a new ruthenium complex having a 2,6-bis(4-carboxyquinolin-2-yl)pyridine ligand, *Inorganic Chemistry Communications*. 2009, 12, pp. 1212–1215. ISSN: 1387-7003.
29. ABRAHAMSSON, M., JÄGER, M., et al. A 3.0 μs room temperature excited state lifetime of a bistridentate Ru^{II}–polypyridine complex for rod-like molecular arrays. *The Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128, pp. 12616–12617. ISSN 1520-5126.
30. ABRAHAMSSON, M., et al. Microsecond ³MLCT excited state lifetimes in bis-tridentate Ru(II)-complexes: significant reductions of non-radiative rate constants. *Dalton Transaction*. 2017, 46, pp. 13314-13321. ISSN 1477-9226.
31. FUJISHIMA, A., HONDA, K., KIKUCHI, S. et al. Photosensitized Electrolytic Oxidation at a TiO₂ Electrode. *The Chemical Society of Japan*, 1969, 72, pp. 108. ISSN 0023-2734.
32. GREGORY, F. D. Safety standard for hydrogen and hydrogen Systems. *National Aeronautics and Space Administration*, 1997, pp. 1740. NSS 1740.16.
33. FUJISHIMA, A., KOHAYAKAWA, K., HONDA, K. Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photocell. *The Journal of the Electrochemical Society*. 1975, Vol. 122, No. 11, pp. 1487-1489. ISSN 1945-7111.
34. ZHAOYUE, L., BATRIC, P., et al. Hydrogen generation under sunlight by self ordered TiO₂ nanotube arrays. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, 34, pp. 3250 – 3257. ISSN 0360-3199.
35. OHNISHI, T., NAKATO, Y., et al. The Quantum Yield of Photolysis of Water on TiO₂ Electrodes. *Chemical Physics*. 1975, 79, pp. 523. ISSN 0301-0104.
36. NOZIK, A.J. Photoelectrolysis of water using semiconducting TiO₂ crystals. *Nature*, 1975, 257, pp. 383. ISSN 1476-4687.
37. WRIGHTON, M.S., ELLIS, A.B. Strontium titanate photoelectrodes. Efficient photoassisted electrolysis of water at zero applied potential. *The Journal of the American Chemical Society*, 1976, 98, pp. 2774. ISSN 1520-5126.
38. MORISAKI, H., WATANABE, T. Photoelectrolysis of water with TiO₂ covered solar-cell electrodes. *Applied Physics Letters*, 1976, 29, pp. 338. ISSN 0003-6951.
39. OKUDA, M., YOSHIDA, K., TANAKA, N. Photoeffects on Semiconductor Ceramics Electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1976, 15, pp. 1599. ISSN: 1347-4065.

40. LASER, D., BARD, A.J. Semiconductor Electrodes. VI. A Photoelectrochemical Solar Cell Employing a TiO_2 Anode and Oxygen Cathode, *The Journal of the Electrochemical Society*, 1976, 123, pp. 1027. ISSN 1945-7111.
41. MAVROIDES, JG, KAFALAS, JA, KOLESAR, DF. Photoelectrolysis of water in cells with SrTiO_3 anodes. *Applied Physics Letters*. 1976, 28, pp. 241. ISSN 0003-6951.
42. FLEISCHAUER, P.D., ALLEN, J.K. Photochemical hydrogen formation by the use of titanium dioxide thin-film electrodes with visible-light excitation. *The Journal of Physical Chemistry*, 1978, 82, pp. 432. ISSN 1520-5215.
43. GIORDANO, N., ANTONUCCI, V. Photoassisted decomposition of water over modified rutile electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1982, 7, pp. 867. ISSN 0360-3199.
44. GURUSWAMY, V., MURPHY, O.J., et al. Photoelectrochemical behavior and surface characterization of some lanthanum-based perovskite oxide electrodes. *Journal Solar Energy Materials*. 1981, 6, pp. 59. ISSN 0165-1633.
45. GHOSH, A.K., MURUSKA, H.P. Photoelectrolysis of water in sunlight with sensitized semiconductor electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1977, 124, pp. 1516. ISSN 0013-4651.
46. AKIKUSA, J., KHAN, S. Photoresponse and AC impedance characterization of n- TiO_2 films during hydrogen and oxygen evolution reactions in an electrochemical cell, *International Journal of Hydrogen Energy*. 1997, 22, pp. 875. ISSN 0360-3199.
47. KHASELEV, O., TURNER, J.A. A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting. *Science*, 1998, 280, pp. 425. ISSN 1095-9203.
48. LICHT, S., WANG, B. Efficient Solar Water Splitting, Exemplified by RuO_2 -Catalyzed AlGaAs/Si Photoelectrolysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104, pp. 8920. ISSN 1520-6106.
49. OHTANI, B. Preparing articles on photocatalysis – beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chemistry Letters*. 2008, 37, pp. 217–229. ISSN 1348-0715.
50. OHTANI, B. Photocatalysis A to Z – what we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2010, 11, pp. 157–178. ISSN: 1389-5567.
51. TRASATTI, S. The Absolute Electrode Potential: an Explanatory Note, International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*. 1986, Vol. 58, No. 7, pp. 955–966. ISSN 1365-3075.

52. FAHMI, A., MINOT, C. et al. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. *Physical Review B*, 1993, 47, pp. 11717. ISSN 1098-0121.
53. LUPASCU, T., NASTAS, R., RUSU, V. Treatment of Sulfurous Waters Using Activated Carbons, Management of Water Quality in Moldova, Water Science and Technology Library. *SpringerLink*, Volume 69, 2014, pp. 211. ISSN 1935-0260.
54. BANFIELD, J. F., BISCHOFF, B. L., ANDERSON, M. A. TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials. *Chemical Geology*, 1993, 110, pp. 211-232. ISSN 0009-2541.
55. KAVAN, L., GRÄTZEL, M. et al. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *The Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118, pp. 6716-6723. ISSN 1520-5126.
56. **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.
57. GERISCHER, H. Neglected problems in the pH dependence of the flatband potential of semiconducting oxides and semiconductors covered with oxide layers. *Electrochimica Acta*, 1989, 34, pp. 1005. ISSN 0013-4686.
58. KAMAT, P. V., BARAZZOUK, S., HOTCHANDANI, S. Electrochemical Modulation of Fluorophore Emission on a Nanostructured Gold Film. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, No.1, pp. 41. ISSN 1521-3773.
59. CHIARELLO, G. L., AGUIRRE, M. H., SELLI, E. Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. *Journal of Catalysis*, 2010, 273, pp.182–190. ISSN: 0021-9517.
60. HAICK, H., PAZ, Y. Long-range effects of noble metals on the photocatalytic properties of titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, pp. 2323. ISSN 1520-6106.
61. DOZZI, M. V., PRATI, L. et al. Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11, pp. 7171–7180. ISSN 1463-9084.
62. KOWALSKA, E., ABE, R., OHTANI, B. Visible light-induced photocatalytic reaction of gold-modified titanium(IV) oxide particles: action spectrum analysis. *Chemical Communications*, 2009, pp. 241–243. ISSN 1359-7345.

63. PRIMO, A., MARINO, T. et al. Efficient visible light photocatalytic water splitting by minute amounts of gold supported on nanoparticulate CeO₂ obtained by a biopolymer templating method. *The Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133, pp. 6930–6933. ISSN 1520-5126.
64. WILLIAMS, D.A., BROWN, W.A. et al. Molecules, ices and astronomy. *Astronomy and Geophysics*. 2007, 48(1), pp. 25-34. ISSN 1366-8781.
65. STROMCNIK D. et al. Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. *Nano Energy*, Volume 29, 2016, pp. 29–36. ISSN: 2211-2855.
66. Reactions on surfaces [online]. *Wikipedia The Free Enciclopedia*. Last edited 17 January 2019, at 17:51. [citat 26.11.2017]. Disponibil: https://en.wikipedia.org/wiki/Reactions_on_surfaces
67. СИВУХИН, Д.В. Общий курс физики. Том V. *Атомная и ядерная физика*. VI, 307-315 с. ISBN 5-02-014053-8.
68. BALZANI, V., JURIS, A. et al. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes. *Chemical Reviews*, 1996, 96, pp. 759. ISSN 0009-2665.
69. JURIS, A., BALZAI, V. et al. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence. *Coordination Chemistry Reviews' Journal*, 1988, 84, pp. 85. ISSN 0010-8545.
70. PYO, S., PEREZ-CORDERO, E., BOTT, S.G. Crystal structure of [Ru(terpy)₂]: a new crystalline material from the reductive electrocrystallization of [Ru(terpy)₂]²⁺. *Inorganic Chemistry*, 1999, 38, pp. 3337. ISSN 0020-1669.
71. HOFMEIER, H., SCHUBERT, U. S. Recent developments in the supramolecular chemistry of terpyridine–metal complexes. *Chemical Society Reviews*, 2004, 33, pp. 373–399. ISSN 1460-4744.
72. CONSTABLE, E.C. 2,2':6',2''-Terpyridines: From chemical obscurity to common supramolecular motifs. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36, pp. 246–253. ISSN 1460-4744.
73. BENNISTON, A. C. Pushing around electrons: towards 2-D and 3-D molecular switches. *Chemical Society Reviews*, 2004, 33, pp. 573–578. ISSN 1460-4744.
74. MEDLYCOTT, E. A., HANAN, G. S. Designing tridentate ligands for ruthenium (II) complexes with prolonged room temperature luminescence lifetimes. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34, pp. 133–142. ISSN 1460-4744.

75. AMINI, A., HARRIMAN, A., Mayeux, A. The triplet excited state of ruthenium(II) bis (2,2':6',2''-terpyridine): comparison between experiment and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6, pp. 1157–1164. ISSN 1463-9084.
76. 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.
77. NAZEERUDDIN, M.K., GRATZEL, M. Transition metal complexes for photovoltaic and light emitting applications, *Structure and Bonding (Berlin, Germany)*. 2007, 123, pp. 113-175. ISSN: 0081-5993.
78. BIGNOZZI, C. A., ARGAZZI, R., KLEVERLAAN, C. J. Molecular and supramolecular sensitization of nanocrystalline wide band-gap semiconductors with mononuclear and polynuclear metal complexes. *Chemical Society Reviews*, 2000, 29, pp. 87. ISSN 0306-0012.
79. NAZEERUDDIN, M. K., KAY, A., RODICIO, I. et al. Conversion of light to electricity by cis-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*. 1993, 115, pp. 6382. ISSN 0002-7863.
80. NAZEERUDDIN, M. K., PECHY, P., GRÄTZEL, M. Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato–ruthenium complex. *Chemical Communications*, 1997, pp. 1705. ISSN: 1359-7345.
81. GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 2003, 4, pp. 145. ISSN: 1389-5567.
82. GEARY, E. A. M., YELLOWLEES, L. J. et al. Synthesis, structure, and properties of [Pt (II)(diimine)(dithiolate)] dyes with 3,3'-4,4' and 5,5'-disubstituted bipyridyl: applications in dye-sensitized solar cells. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, pp. 242. ISSN 0020-1669.
83. HASSELMANN, G. M., MEYER, G. J. Sensitization of nanocrystalline TiO₂ by Re(I) polypyridyl compounds. *Chemical Physics*. 1999, 212, pp. 39. ISSN 0301-0104.
84. ALONSO-VANTE, N., NIERENGARTEN, J.F., SAUVAGE, J.P. Spectral sensitization of large-band-gap semiconductors (thin films and ceramics) by a carboxylated bis (1,10-phenanthroline) copper(I) complex. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1994, pp. 1649. ISSN 1364-5447.
85. JAYAWEERA, P. M., PALAYANGODA, S. S., TENNAKONE, K. Nanoporous TiO₂ solar cells sensitized with iron(II) complexes of bromopyrogallol red ligand. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2001, 140, pp. 173. ISSN 1010-6030.

86. 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.
87. NAZEERUDDIN, M. K., PECHY, P., et al. Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *The Journal of the American Chemical Society*. 2001, 123, pp. 1613–1624. ISSN 1520-5126.
88. BURSCHKA, J., Pellet, N., et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*. 499, 2013, pp. 316–319. ISSN 1476-4687.
89. **MARIN, I.** Obținerea hidrogenului în celule solare pe bază de pigmenți. *Akados*. 2009, 1(12), pp. 86-89. ISSN 1857-0461.
90. 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 1520-6890.
91. PHIFER, C.C. The basis of aryl substituent effects on charge-transfer absorption intensities. *Inorganic Chemistry*, 1986, 25, pp. 1329. ISSN 0020-1669.
92. JUNGHÄNEL, M. Novel aqueous electrolyte films for hole conduction in dye sensitized solar cells and development of an electron transport mode. Doct. Thesis in chemical sciences. Berlin, 2007, pp. 33.
93. SARTO P. A., IHA, N. Y. M. Blue sensitizers for solar cells: natural dyes from Calafate and Jaboticaba. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90, pp. 1936-1944. ISSN 0927-0248.
94. CHEREPY, N. J., SMESTAD, G. P., GRÄTZEL, M. et al. Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO₂ nanocrystalline electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997, 101, pp. 9342-9351. ISSN 1520-6106.
95. TENNAKONE, K., KUMARA, G.R. et al. Efficient photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by tannins and related phenolic substances. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1996, 94, pp. 217-220. ISSN 1010-6030.
96. STONE, M. L., CROSBY, G. A. Charge-transfer luminescence from ruthenium(II) complexes containing tridentate ligands. *Chemical Physics Letters*, 1981, 79, pp. 169– 173. ISSN 0009-2614.
97. CAMPAGNA, S., MAMO, A., STILLE, J. K. Synthesis, characterization, luminescence properties, and electrochemical behaviour of ruthenium(II) complexes with two new bi-

- and tri-dentate 2-pyridylquinoline ligands. *The Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1991, pp. 2545–2551. ISSN 1364-5447.
98. LI, Q., SURTHI, S. et al. Multiple-bit storage properties of porphyrin monolayers on SiO₂. *Applied Physics Letters*. 2004, 85, pp.1829–1831. ISSN 1077-3118.
 99. FABRE, B. Ferrocene-terminated monolayers covalently bound to hydrogen-terminated silicon surfaces. Toward the development of charge storage and communication devices, *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43, pp. 1509–1518. ISSN 0001-4842.
 100. WANG, M., ENGLAND, J. et al. Molecular and Electronic Structures of the Members of the Electron Transfer Series [Mn(bpy)₃]ⁿ (n = 2+, 1+, 0, 1-) and [Mn(tpy)₂]^m (m = 4+, 3+, 2+, 1+, 0). An Experimental and Density Functional Theory Study. *Inorganic Chemistry*. 2014, 53, pp. 2276–2287. ISSN 0020-1669.
 101. BOWMAN, A. C. et al. Electronic Structures of Homoleptic [Tris(2,2'-bipyridine)M]_n Complexes of the Early Transition Metals (M = Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; n = +1 ÷ -3): An Experimental and Density Functional Theoretical Study. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52, pp. 2242–2256. ISSN 0020-1669.
 102. SCARBOROUGH, C. C., LANCASTER, K. M., et al. Experimental Fingerprints for Redox-Active Terpyridine in [Cr(tpy)₂](PF₆)_n (n = 3–0), and the Remarkable Electronic Structure of [Cr(tpy)₂]¹⁻. *Inorganic Chemistry*. 2012, 51, pp. 3718–3732. ISSN 0020-1669.
 103. PARETZKI, A., BUBRINET, M., et al. Correlated Coordination and Redox Activity of a Hemilabile Noninnocent Ligand in Nickel Complexes. *Chemistry – A European Journal*, 2014, 20, pp. 5414–5422. ISSN 1521-3765.
 104. DAS, A. K., HÜBNER, R. et al. UV-vis-NIR and EPR characterisation of the redox series [MQ₃]^{+2÷-2}, M=Ru or Os, and Q= o-quinone derivative. *Dalton Transactions*, 2012, 41, pp. 8913–8921. ISSN 1477-9234.
 105. JOULE, J.A., MILLS, K. *Heterocyclic Chemistry*. 4th edition, Wiley-Blackwell, 2000, pp. 184. ISBN-10: 1405133007.
 106. FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B. et al. GAUSSIAN03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009, pp. 3. ISSN 0103-5053.
 107. SULLIVAN, B.P., CALVERT, J.M., MEYER, T.J. Cis-trans isomerism in (trpy)(PPh₃)RuCl₂. Comparisons between the chemical and physical properties of a cis-trans isomeric pair. *Inorganic Chemistry*. Vol. 19, 1980, No. 5, pp. 1405. ISSN 0020-1669.
 108. **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.
109. **MARIN, I.**, DUCA, G. Synthesis and characterisation of new ruthenium complex having a 2,6-bis(4-methylquinolin-2-yl)pyridine ligand used for photocatalytical 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.
 110. SHOSHANNA, M. B., KAREN, I., GOLDBERG, J., MAYER, M. A soluble copper–bipyridine water-oxidation electrocatalyst. *Nature Chemistry*, 2012, 4, pp. 498 – 502. ISSN 1755-4349.
 111. DUAN, L. et al. A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II. *Nature Chemistry*, 2012, 4, pp. 418 – 423. ISSN 1755-4349.
 112. 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.
 113. FOURMOND, V., et al. H₂ Evolution and Molecular Electrocatalysts: Determination of Overpotentials and Effect of Homoconjugation. *Inorganic Chemistry*, 2010, nr. 49, pp. 10338-10347. ISSN 0020-1669.
 114. EISENBERG, R., GRAY, H. B. Preface on making oxygen. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47, pp. 1697 – 1699. ISSN 0020-1669.
 115. SALA, X., ROMERO, N., et al. Molecular catalysts that oxidize water to dioxygen. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48, pp. 2842–2852. ISSN 1521-3773.
 116. **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.
 117. 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 1520-5126.
 118. BALZANI, V., JURIS, A. et.al. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes, *Chemical Reviews*, 1996, 96, pp. 759. ISSN 1520-6890.
 119. 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.

120. DE CIAN, A., De LEMOS, E. et.al. Highly efficient G-quadruplex recognition by bisquinolinium compounds, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 (7), pp. 1856 – 1857. ISSN 0002-7863.
121. TARIGHI, S., ABBASI, A. Crystal Structure of cis-Ru(DMSO)₄Cl₂ in different synthetic methods. *Journal of Science, University of Tehran*, 2007, 33(2), pp. 19-21. ISSN 1016-1058.
122. YAVAR, T. A., MAHMOUD, P. Theoretical description of the efficiency enhancement in DSSC sensitized by newly synthesized heteroleptic Ru complexes, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, 17(44), pp. 29574 - 29585. ISSN 1463-9076.
123. OKI, A.R., MORGAN, R.J. An efficient preparation of 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, *Synthetic Communications*, 1995, 25 (24), pp. 4093-4097. ISSN 1532-2432.
124. 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 Transactions*, 2009, pp. 3348–3353. ISSN 1477-9226.
125. **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.
126. SÎRBU, D., **MARIN, I.** Synthesis and IR, NMR caracterisation of new p-(n,n-diphenylamino) chalcones. *Chemistry Journal of Moldova*, 2011, 6(1), pp. 86-89. ISSN 2345-1688.
127. **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.
128. АБЕРЬЯНОВ, Е. Е. Справочник по анодированию. Машиностроение, 1988, 224 с. ISBN 5-217-00273-5.
129. DUCA, D., POTLOG, T. Dispozitive fotovoltaice pe baza ftalocianinei de cupru fabricate prin metoda volumului cvasiînchis. *Studia universitatis moldaviae*, 2016, nr.2 (92), pp. 22 - 29. ISSN 1814-3237.
130. МЕЛАЗЦЕНКО, Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков, Минск, Беларусь, 1987, 120 с. ISBN: 978-5-458-34009-0.
131. SELLI, E., CHIARELL, G. L. et.al. A photocatalytic water splitting device for separate hydrogen and oxygen evolution. *Chemical Communications*, 2007, pp. 5022 – 5024. ISSN: 1359-7345.

132. YU, H. et.al. An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2009, 54, pp. 1319 – 1324. ISSN: 0013-4686.
133. **MARIN, I.** Descompunerea fotocatalitică a apei ca sursă de energie regenerabilă. *Akados*. 2017, nr. 3 (46), pp. 56-59. ISSN 1857-0461.
134. HASHIMOTO, K., KAWAI, T. et.al. Photocatalytic reactions of hydrocarbons and fossil fuels with water. Hydrogen production and oxidation. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88, pp. 4083. ISSN 1520-5215.
135. RENNEKE, R., HILL, C. Homogeneous catalytic photochemical functionalization of alkanes by polyoxometalates, *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108, pp. 3528. ISSN 0002-7863.
136. DUAN, L. *Artificial Water Splitting: Ruthenium Complexes for Water Oxidation*. Tz. De doctor în chimie, Stockholm, 2011, 70 p.
137. 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. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3 (3), pp. 399 – 404. ISSN 1948-7185.
138. BANNIEST, W.H. Biological and Clinical Aspects of Superoxide Dismutase. *Elsevier*, New York, 1980, pp. 85. ISSN: 2451-9294.
139. ARNOLD, D.J., KUBO, M., OG RIZZOLO, E. A. Using Sterically Hindered Anionic N-donor Ligands for Stabilization of Low-valent Metal Complexes. *Advances in Chemistry*, 1978, 87, pp. 133. ISSN 0065-2393.
140. KOROLL, G. W., SINGH, A. Use of a high intensity dye laser to produce singlet oxygen *Photochemistry and Photobiology*, 1978, 28, pp. 611-613. ISSN:1751-1097.
141. CLECHET, P., MARTELET, C. Photoelectrochemical behaviour of TiO₂ and formation of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*, Volume 24, Issue 4, April 1979, pp. 457-461. ISSN: 0013-4686.
142. 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.
143. LI, P. et.al. Computer Simulation of Ruthenium Complexes Molecules: Density Functional Theory Study of Ruthenium Tris Chelate Complexes, *International Conference on Computer Science and Information Technology*, Singapore, 2012, p.51. [citat 24.04.2018]
Disponibil: <https://www.semanticscholar.org/paper/Computer-Simulation-of-Ruthenium-Complexes-%3A-Theory-Li-Su/76cae0880ce01b4c42159a13b28198a5af1bf1ac>

144. **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.
145. **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.

Anexa 1. Spectrele de absorbție, distribuția densității electronilor pe N3 și graficul activității fotocatalitice al TiO₂ cu Ag, Au și Pt.

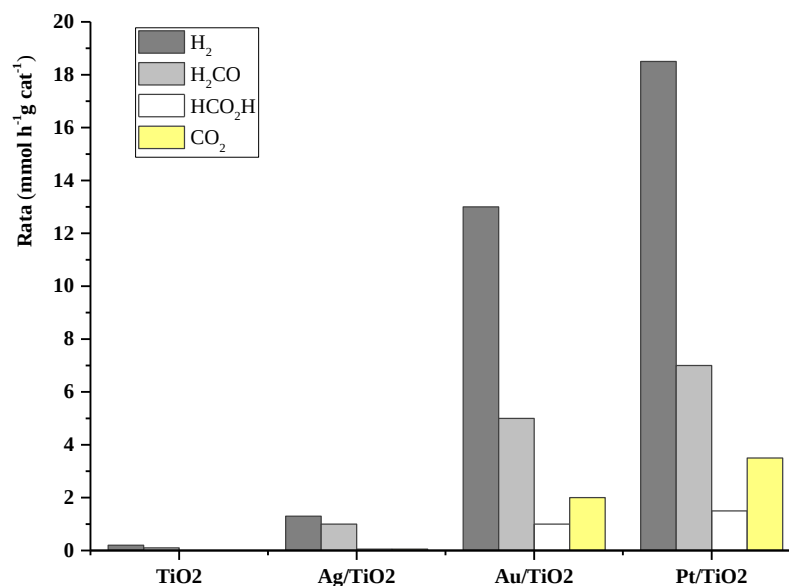


Fig. A.1.1. Efectul a 1 % de Ag, Au sau Pt depozitat pe TiO₂ pe rata producerii hidrogenului, formaldehidei, acidului formic și bioxidului de carbon din soluția apoasă de MeOH

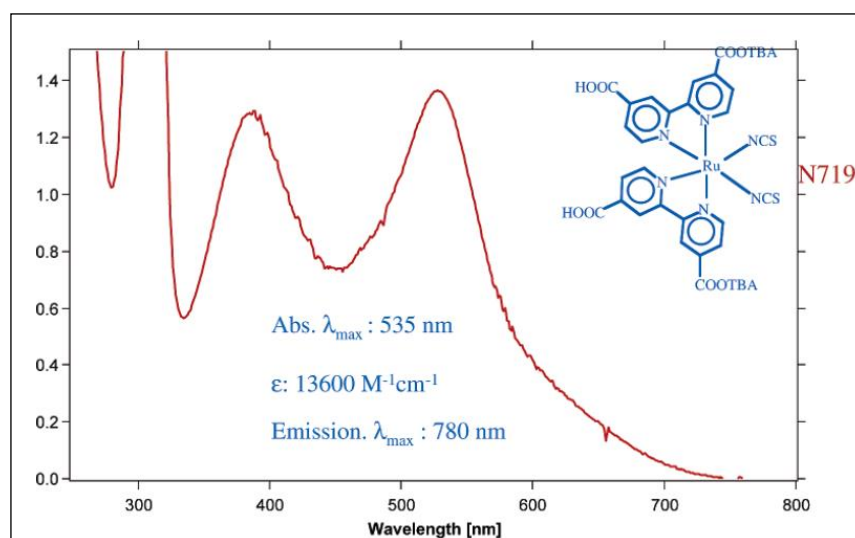


Fig. A.1.2. Spectrul de absorbție al N719 în etanol [122, pp. 29577]

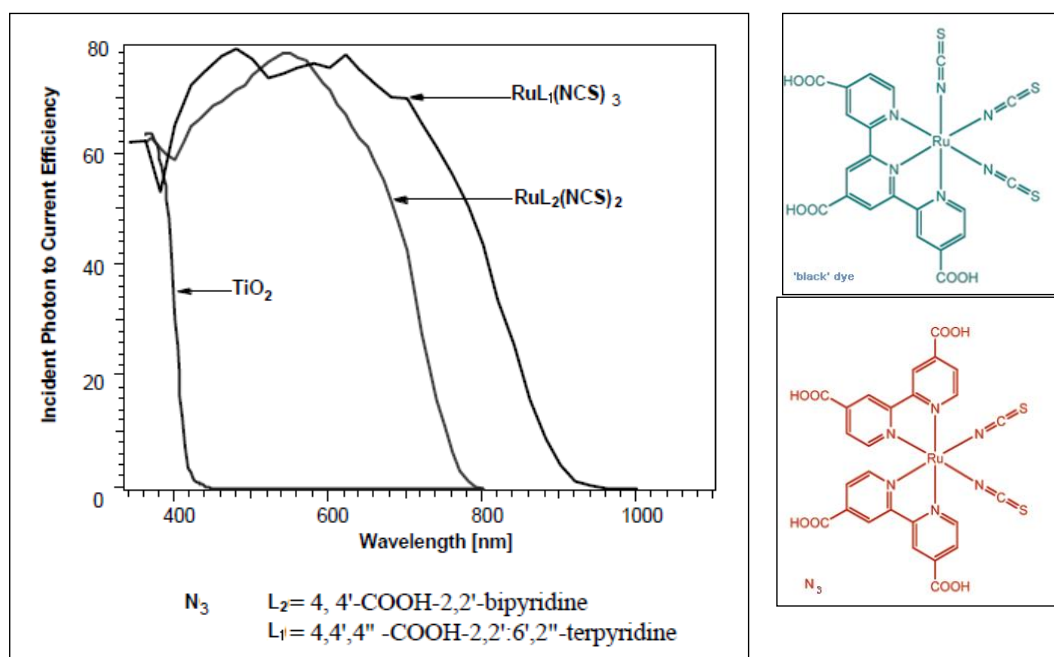


Fig. A.1.3. Spectrul de absorbție al N_3 și colorantului negru [122, pp. 29578]

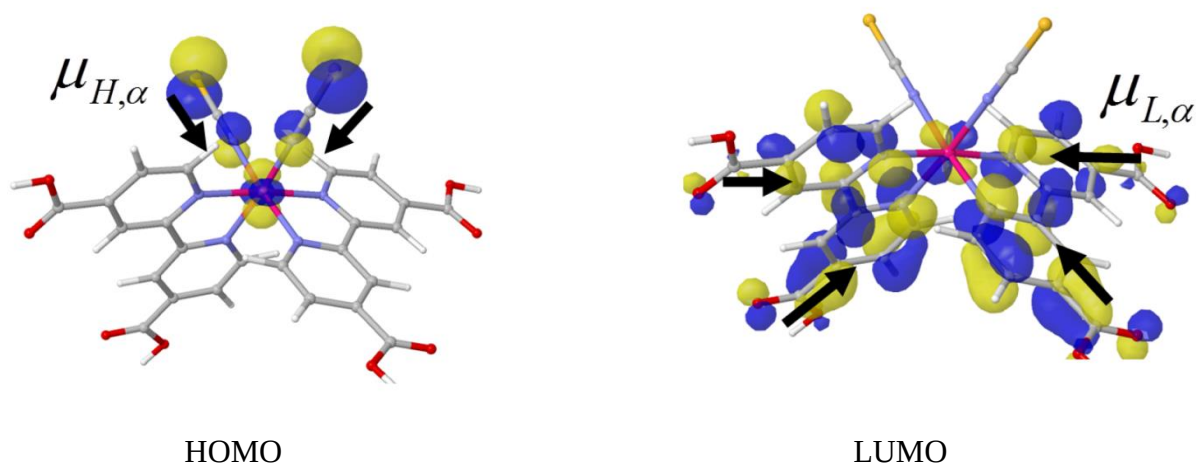


Fig. A.1.4. Reprezentarea densităților electronice pentru N_3 pe HOMO și LUMO [122, pp. 29576]

Anexa 2. Datele cristalografice, spectre UV-Vis și COSY-45 RMN pentru compuși piridinici tridentăți

Tabelul A.2.1. Datele cristalografice ale *dqpCH₃*.

Compusul	2,6-Bis(4-metilchinolin-2-il)piridina
Fornula chimică	C ₂₅ H ₂₀ N ₃ O _{0.25}
Masa moleculară	366,44
Sistemul cristalic	ortorombică, P212121
<i>a</i> /Å	17,051
<i>b</i> /Å	15,175
<i>c</i> /Å	7,367
α /°	90,00
β /°	102,05
γ /°	90,00
Temperatura/K	293(2)
Nr. unităților de formula pe unitatea de celulă, Z	4
Nr reflexelor măsurate	5751
Nr. reflexelor independente	1825
<i>R</i> _{int}	0,0277
Valoarea finală <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0538
Valoarea finală <i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,1550
Valoarea finală <i>R</i> ₁	0,0683
Valoarea finală <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,1660

Tabelul A.2.2. Datele cristalografice ale *dqp-COOEt*

Compusul	dqp-COOEt	
Fornula chimică	C ₂₉ H ₂₃ N ₃ O ₄	
Masa moleculară	477,50	
Temperatura	150(2) K	
Radiația, lungimea de undă	MoKα, 0,71073 Å	
Sistemul cristalic	orthorhombic, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Parametrii celulei	<i>a</i> = 3,8762(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 22,2931(10) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 26,3249(15) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumul celulei	2274,8(2) Å ³	
Z	4	
Densitatea calculată	1,394 g/cm ³	
Coeficient de absorbție μ	0,094 mm ⁻¹	
F(000)	1000	
Culoarea cristalului și mărimea	0,40 × 0,10 × 0,10 mm ³	
Reflexiile pentru rafinare celulară	3806 ($\theta = 4,1$ la 28,1°)	
Metoda de colectare a datelor	Xcalibur, Atlas, Gemini ultra thick-slice ω scans	
Δ intervalul de colectare a datelor	3,0 la 28.5°	
Indicele intervalelor	<i>h</i> -5-5, <i>k</i> -23-29, <i>l</i> -35-33	
Întregimea la $\Delta = 25.0^\circ$	99,7 %	
Reflexii colectate	20268	
Reflexii independente	5133 (<i>R</i> _{int} = 0,0488)	

Reflecții cu $F^2 > 2\sigma$	3968
Corecția absorbției	semi-empiric din echivalenți
Min. și max. transmisiei	0,9632 și 0,9906
Structura soluției	Metode directe
Metoda de rafinament	Full-matrix least-squares on F^2
parametrii pondere a, b	0,0399; 0,2970
Date/sistemele de siguranță/parametri	5133 / 0 / 328
Indicele final R [$F^2 > 2\sigma$]	R1 = 0,0460, wR2 = 0,0853
Indicii R	R1 = 0,0713, wR2 = 0,0949
Buna potrivire pe F^2	1,024
Parameterii structurii absolute	0,0(11)
Coeficientul de extincție	0,0052(7)
Schimbarea	0,001 și 0,000
Cea mai mare diferență de peak și gaură	0,24 și -0,19 e $\text{\AA}^{-3}$

Tabelul A.2.3. Datele cristalografice ale *RuBiEt*.

Denumirea	Caracteristica	
Compusul	<i>RuBiEt</i>	
Fornula chimică	$C_{58}H_{46}N_8O_{14}Ru$	
Masa moleculară	1226,13	
Temperatura	120(2) K	
Radiația, lungimea de undă	sincrotron, 0,68890 $\text{\AA}$	
Sistemul cristalin	triclinic, $P\bar{1}$	
Parametrii celulei	a = 13,385(3) $\text{\AA}$	$\alpha = 109,325(3)^\circ$
	b = 14,343(3) $\text{\AA}$	$\beta = 99,284(3)^\circ$
	c = 16,350(5) $\text{\AA}$	$\gamma = 107,411(2)^\circ$
Volumul celulei	2705,6(12) $\text{\AA}^3$	
Z	2	
Densitatea calculată	1,505 g/cm ³	
Coeficient de absorbție μ	0,345 mm ⁻¹	
F(000)	1258	
Culoarea cristalului și mărimea	purpuriu, 0,10 × 0,03 × 0,00 mm ³	
Reflexiile pentru rafinare celulară	9947 (θ regiunea 2,4 la 27,5°)	
Metoda de colectare a datelor	Crystal Logic diffractometer and Rigaku Saturn 724+ CCD	
	thick-slice ω scans	
θ intervalul de colectare a datelor	1,6 la 27,5°	
Indicele intervalelor	h-17 to 17, k-16 to 19, l-21 to 18	
Întregimea la $\theta = 25,0^\circ$	92,4 %	
Reflexii colectate	27159	
Reflecții independente	12576 ($R_{\text{int}} = 0,0422$)	
Reflecții cu $F^2 > 2\sigma$	10499	
Corecția absorbției	semi-empirică din echivalente	
Min. și max. transmisiei	0,9663 și 0,9997	
Structura soluției	metode directe	
Metoda de rafinament	Full-matrix least-squares on F^2	
parametrii pondere a, b	0,0914; 2,8854	
Date/sistemele de siguranță/parametri	12576 / 0 / 767	

Indicele final R [F2>2]	R1 = 0,0568, wR2 = 0,1584	
Indicii R	R1 = 0,0666, wR2 = 0,1644	
Buna potrivire pe F2	1,074	
Coeficientul de extincție	0,026(3)	
Schimbarea	0,033 și 0.001	
Cea mai mare diferență de peak și gaură	1,47 și -1,02 e Å ⁻³	

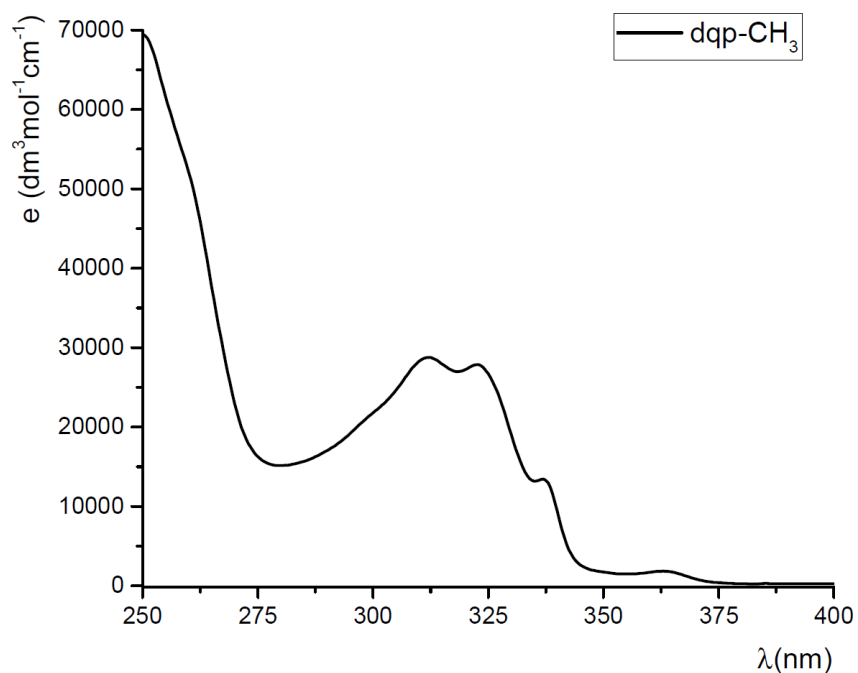


Fig. A.2.1. Spectrul de absorbție UV-Vis al *dqp-CH₃* în CHCl₃

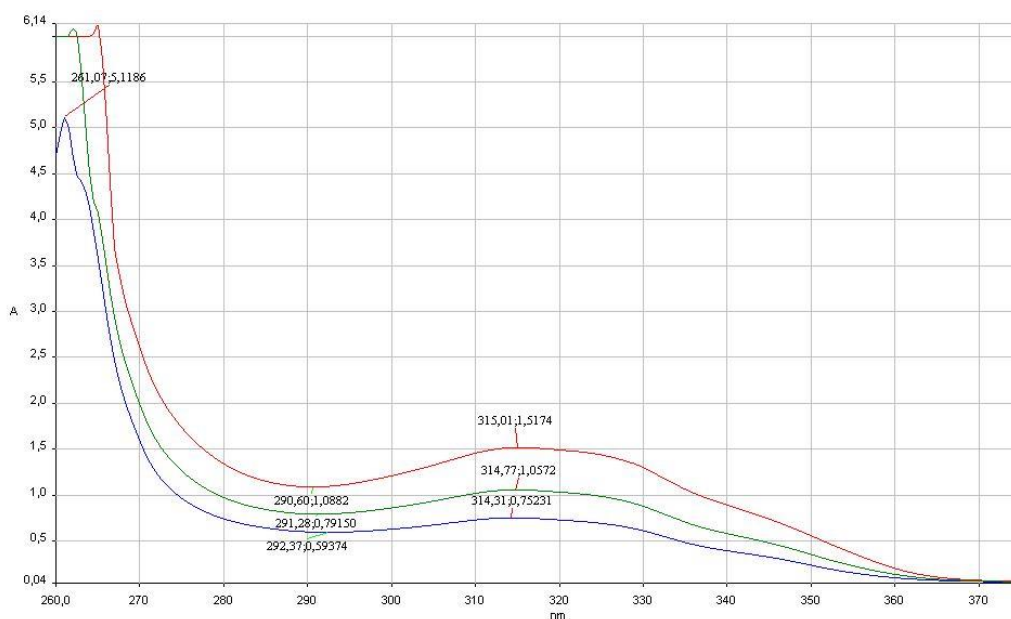


Fig. A.2.2. Spectrul Uv-Vis al *dqpCOOH* în DMF

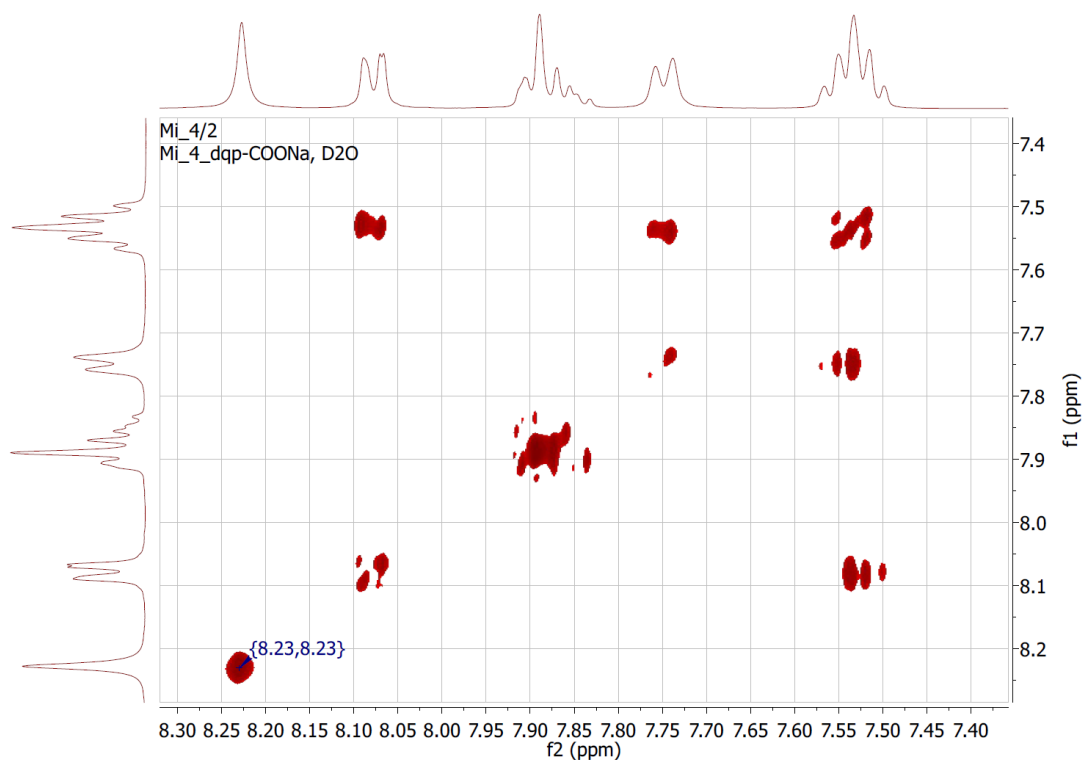


Fig. A.2.3. Spectrul ^1H - ^1H -COSY-45° al sării *dqpCOONa*

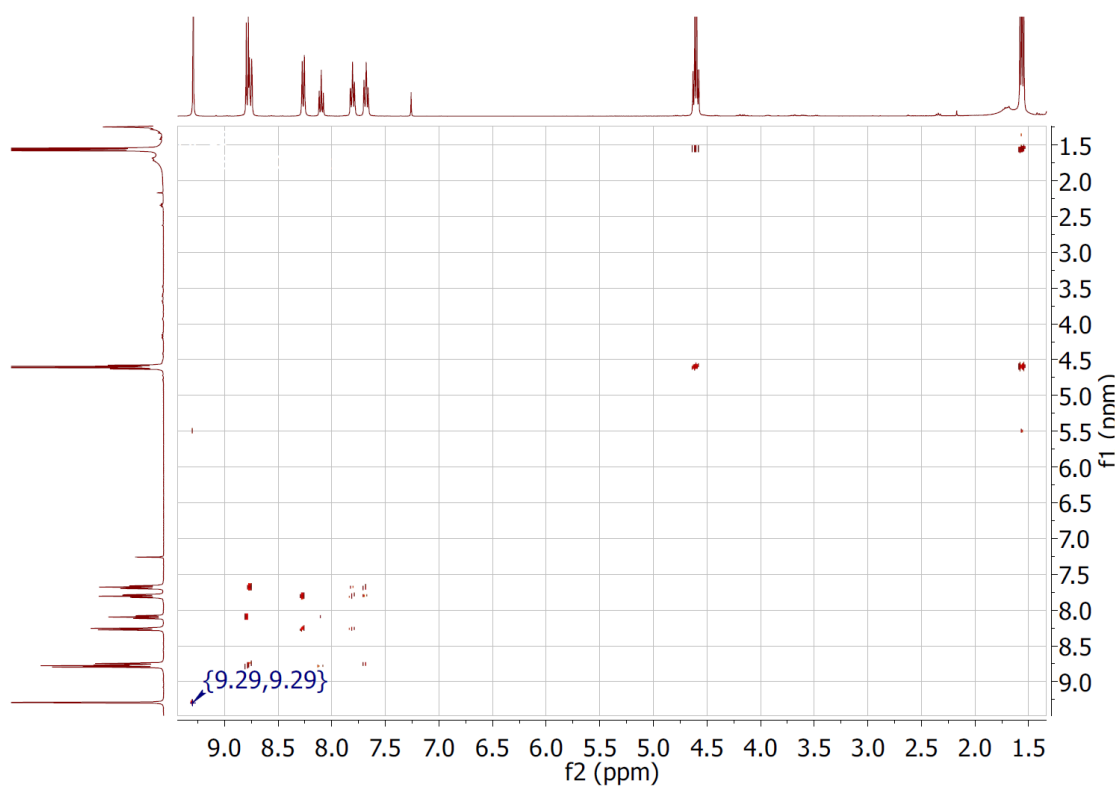


Fig. A.2.4. Spectrul ^1H - ^1H -COSY-45° al esterului *dqp-COOEt* în CDCl_3

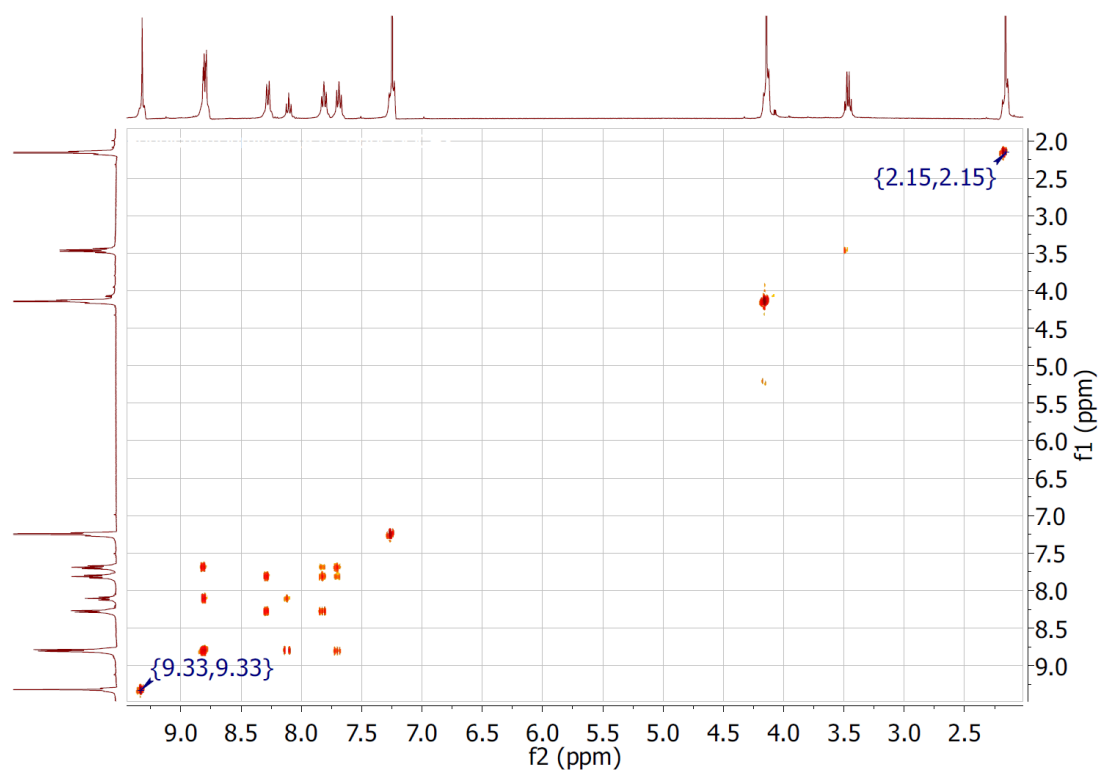


Fig. A.2.5. Spectrul ^1H - ^1H -COSY-45° al esterului *dqp*-COOMe în CDCl_3

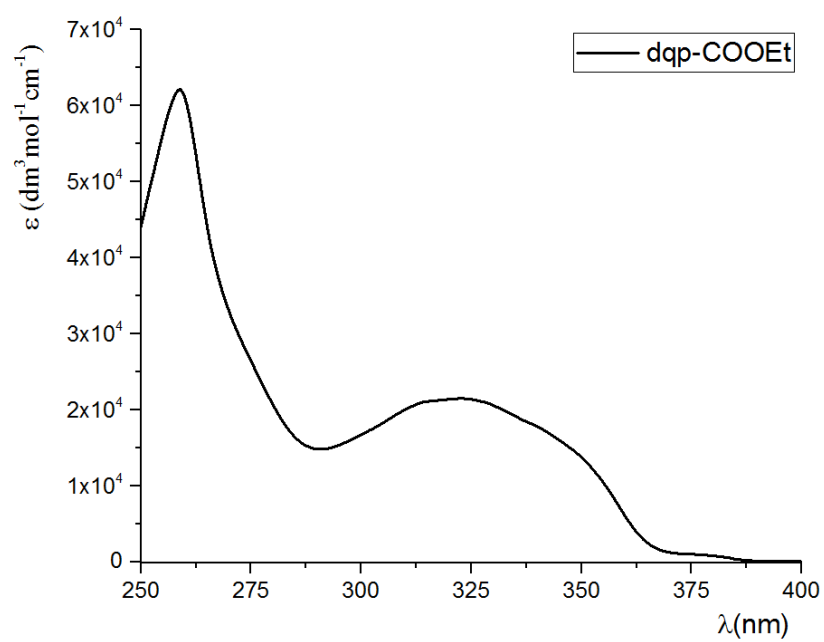


Fig. A.2.6. Spectrul de absorbție electronică al *dqp*-COOEt în $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

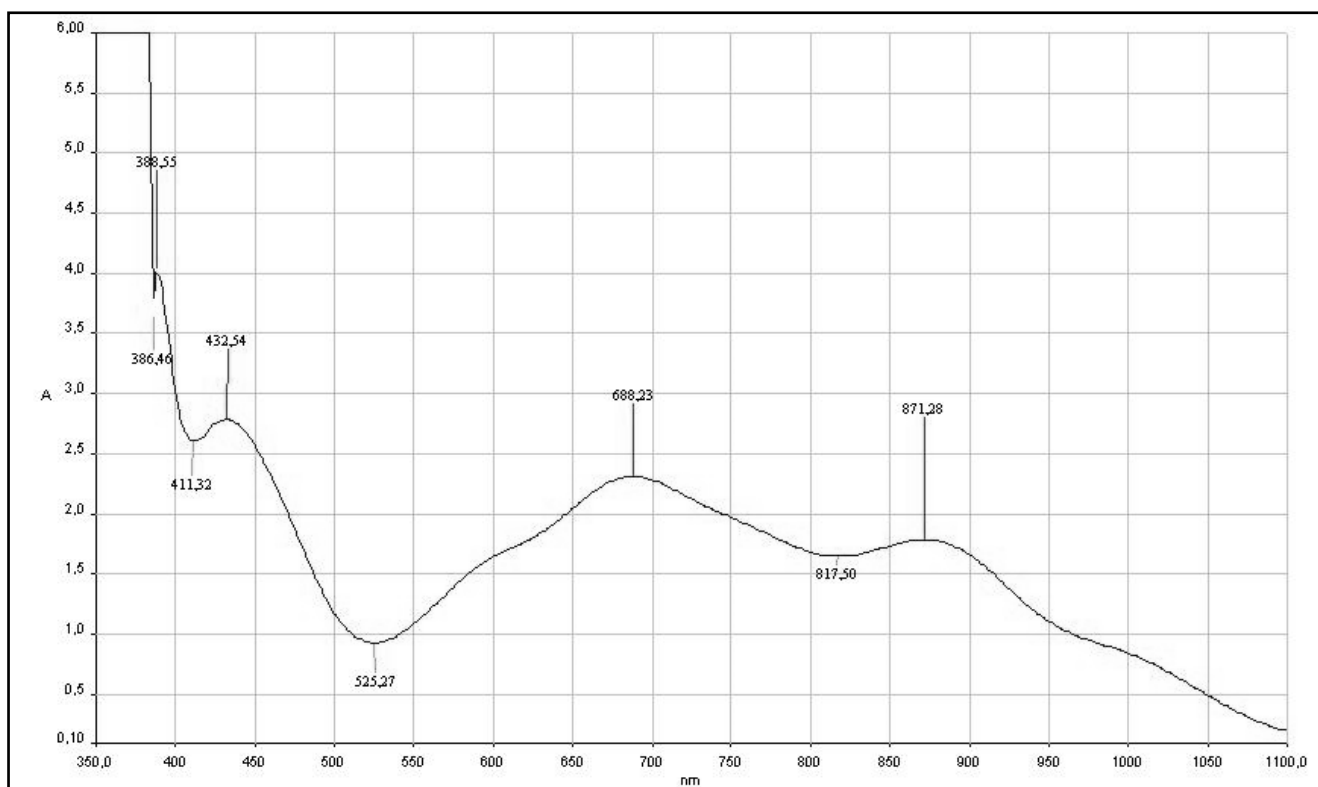


Fig. A.2.7. Spectrul de absorbție electronică al complexului $[Ru(DQPCOOH)]Cl_3$ în DMF

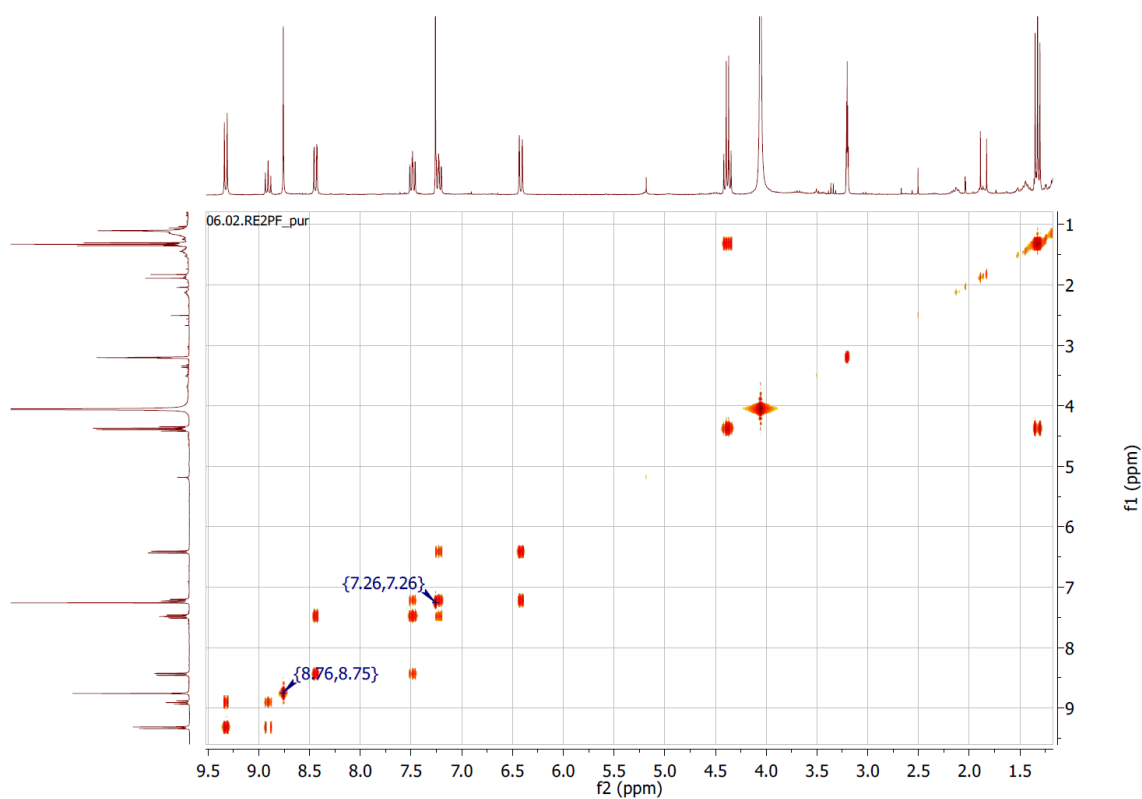


Fig. A.2.8. Spectrul 1H - 1H -COSY-45° al esterului $RuBiEt$ în $CDCl_3$

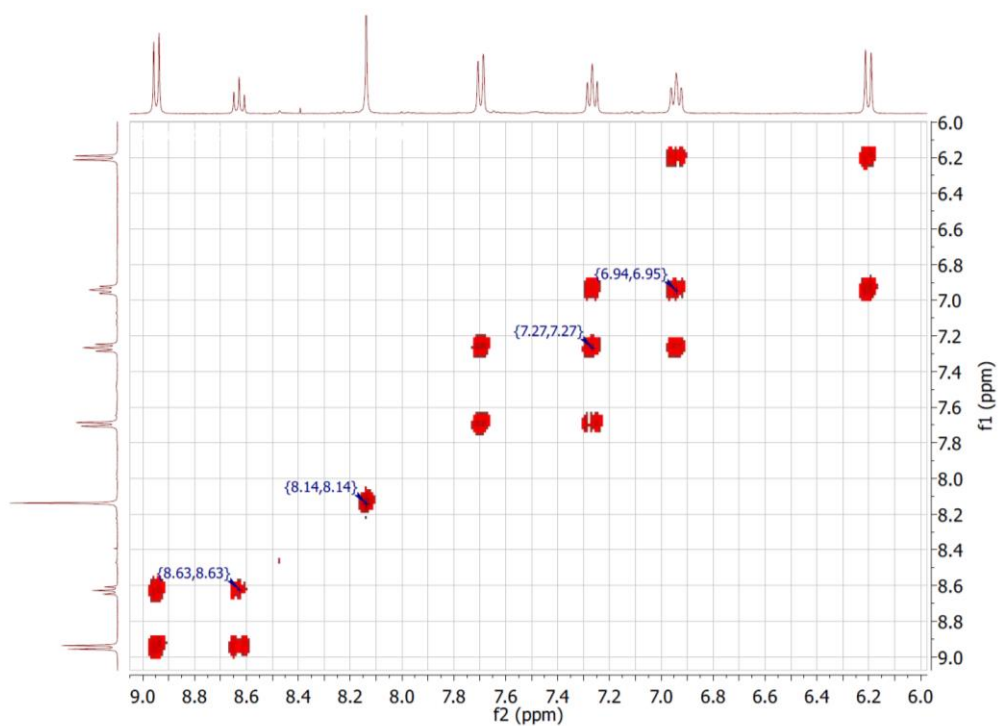


Fig. A.2.9. Spectrul ^1H - ^1H -COSY-45° al esterului $\text{Ru}(\text{dqp-COONa})_2(\text{PF}_6)_2$ în D_2O

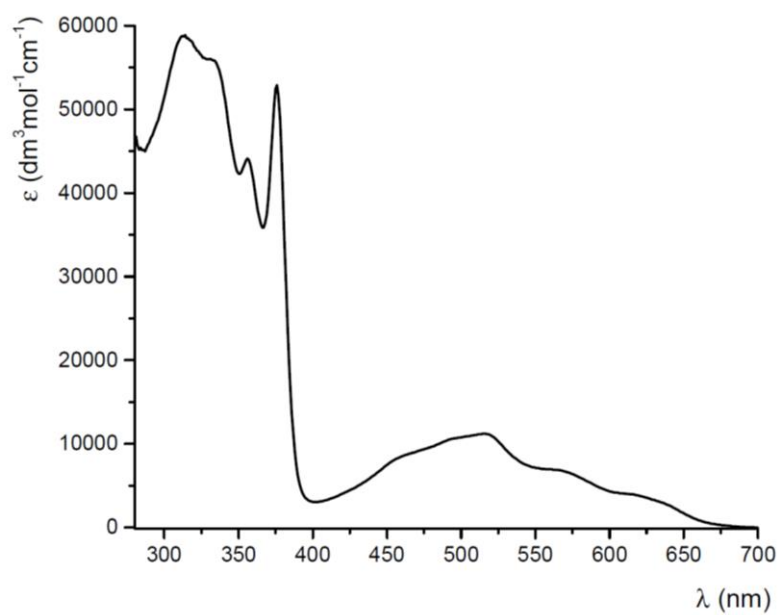


Fig. A.2.10. Spectrul de absorbție electronică al $\text{Ru}(\text{dqp-COOTBA})_2(\text{PF}_6)_2$

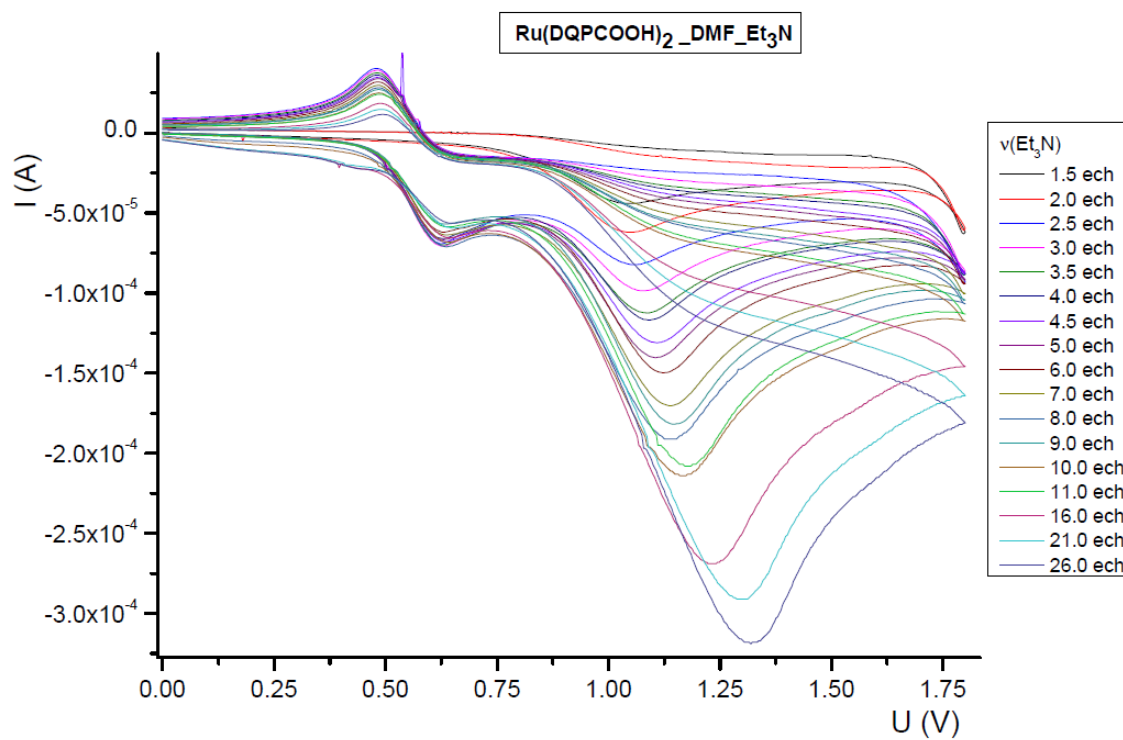


Fig. A.2.11. Ciclovoltamograma a $4,8661 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}$ de $\text{Ru}(\text{DQPCOOH})_2$ la adiția Et_3N în DMF

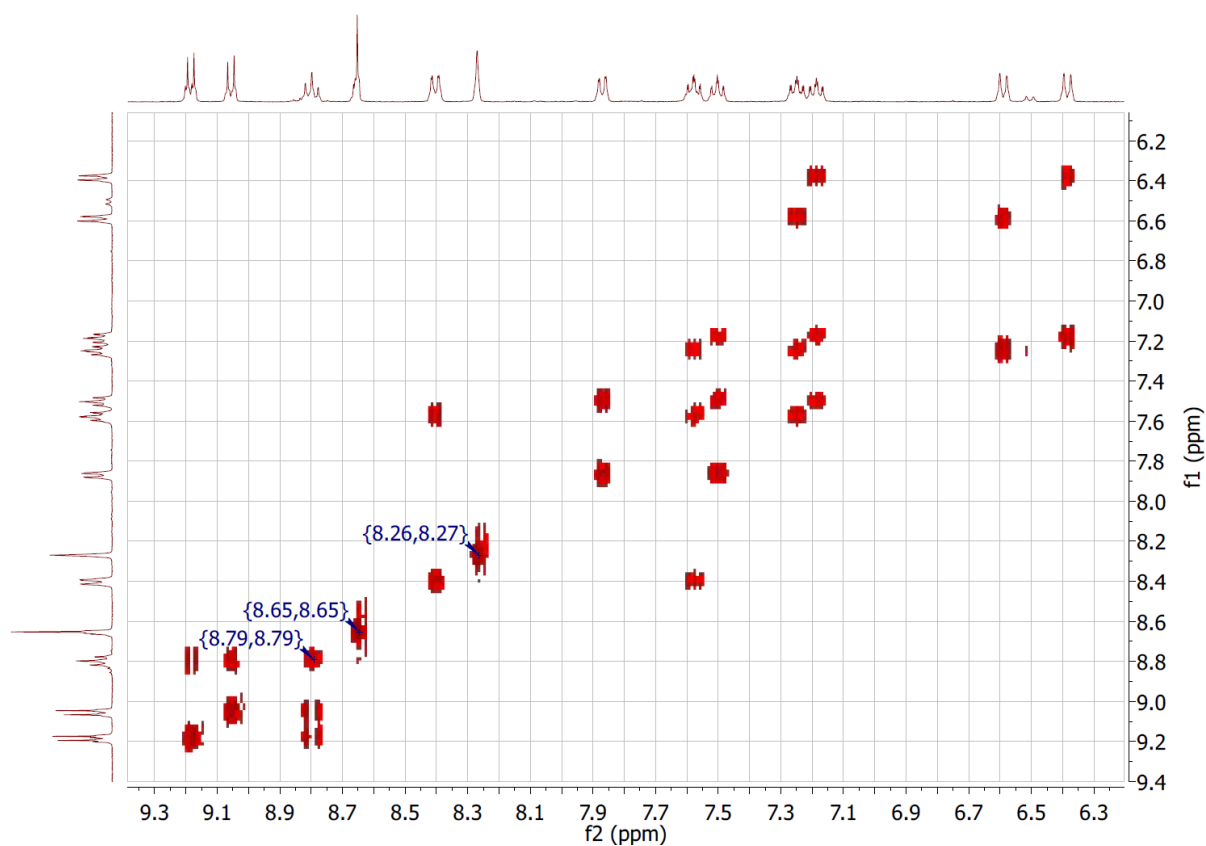


Fig. A.2.12. Spectrul ^1H - ^1H -COSY-45° al esterului RuEM

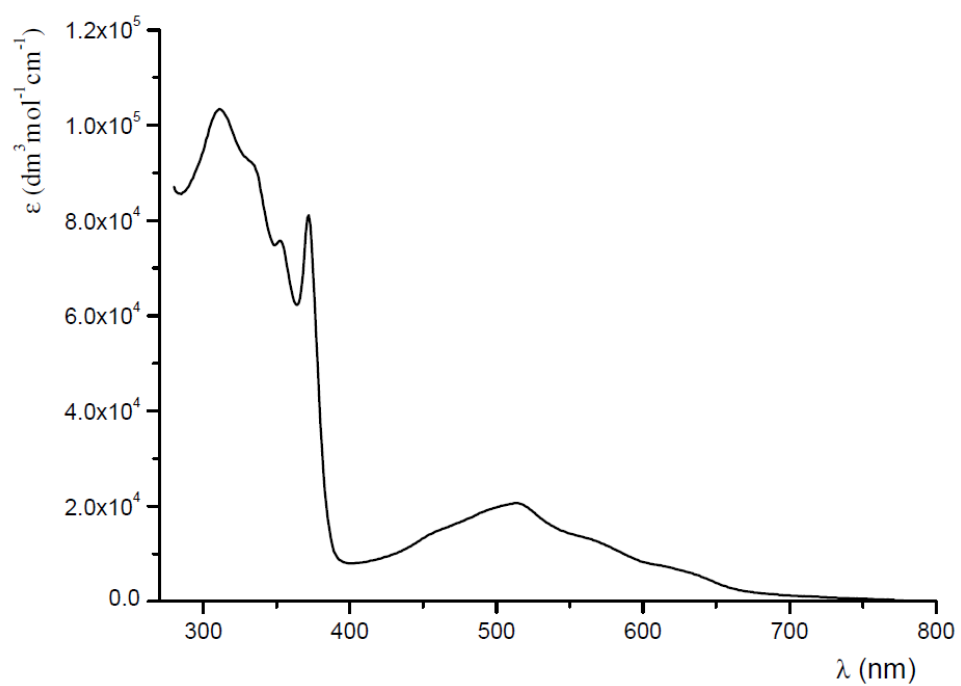


Fig. A.2.13. Spectrul de absorbție electronică al $\text{Ru}(\text{dqp-CH}_3)(\text{dqp-COOTBA})(\text{PF}_6)_2$ în $\text{CH}_3\text{OH/TBAOH}$ (10 %)

Anexa 3. Datele cristalografice, spectre UV-Vis, COSY-45 RMN și diagrame pentru complexii piridinici bidentăți

Tabelul A.3.1. Datele de cristal și structura de rafinament al $[BiCuBpi](H_2O)_2$

Compusul	$[BiCuBpi](H_2O)_2$
Formula chimică	$C_{48}H_{40}Cu_4N_8O_{24}$
Masa moleculară	1367,04
Sistemul cristalului	monoclinic, C2/c
$a/\text{\AA}$	6,9662(9)
$b/\text{\AA}$	20,882(2)
$c/\text{\AA}$	8,3956(16)
$\alpha/^\circ$	90,00
$\beta/^\circ$	95,656(13)
$\gamma/^\circ$	90,00
Volumul unei celule/ $\text{\AA}^3$	1215,3(3)
Temperatura/K	293(2)
Nr. de unități a formulei într-o celulă, Z	1
Nr. de reflexii măsurate	3727
Nr. de reflexii independente	1819
R_{int}	0,0317
Valearea finală R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0501
Valoarea finală $wR(F^2)$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,1251
Valoarea finală R_1 (toate datele)	0,0749
Valoarea finală $wR(F^2)$ toate datele	0,1330

Tabela A.3.2. Datele cristalografice și structura de rafinament al *bifenhalc*

Numele de identificare	bifenhalc	
Formula chimică	$C_{27}H_{22}N_2O$	
Masa molară	390,47	
Temperatura	120(2) K	
Radiația, lungimea de undă	MoK α , 0,71073 $\text{\AA}$	
Sistemul cristalic, spațiul grupei	triclinic, $P\bar{1}$	
Parametrii unei celule	$a = 9,3919(5) \text{\AA}$	$\alpha = 68,329(2)^\circ$
	$b = 14,4742(9) \text{\AA}$	$\beta = 84,871(4)^\circ$
	$c = 15,9277(9) \text{\AA}$	$\gamma = 89,426(3)^\circ$
Volumul celului	$2003,5(2) \text{\AA}^3$	
Z	4	
Densitatea calculată	$1,295 \text{ g/cm}^3$	
Coeficientul de absorbție μ	$0,079 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	824	
Culoarea și mărimea cristalului	Incolor; $0,45 \times 0,30 \times 0,18 \text{ mm}^3$	
Reflexiile pentru rafinare celulară	9036 (ϕ regiunea 2,5 la $27,5^\circ$)	
Metoda de colectare a datelor	Nonius KappaCCD diffractometer thick-slice $\square\square$ scans	
Gama de colectare a datelor	$3,3$ to $27,8^\circ$	
Indicele de intervale	$h -12$ la 12 , $k -17$ la 18 , $l 0$ la 20	

completitudine la $\varphi = 26,0^\circ$	93,5 %	
Reflecțiile colectate	8451	
Reflexii independente	8453 ($R_{\text{int}} = 0,00$)	
Reflecții cu $F^2 > 2\sigma$	5994	
Corecția absorbției	semi-empirical de la echivalenți	
Transmisia min. și max.	0,9653 și 0,9859	
Soluția structurii	Metode directe	
Metoda de rafinare	Full-matrix least-squares on F^2	
Parametrii de măsurare greutatea a, b	0,0361; 3,6025	
Date / restricții / parametrii	8453 / 0 / 559	
Indicele Final R [$F^2 > 2\sigma$]	$R_1 = 0,0772$; $wR_2 = 0,1479$	
Indicele R (toate datele)	$R_1 = 0,1244$; $wR_2 = 0,1746$	
Potrivirea la F^2	1,136	
Coeficientul de extincție	0,0030(6)	
Deplasările	0,00 și 0,00	
Diferența de peak și gaură	0,37 și $-0,35 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$	

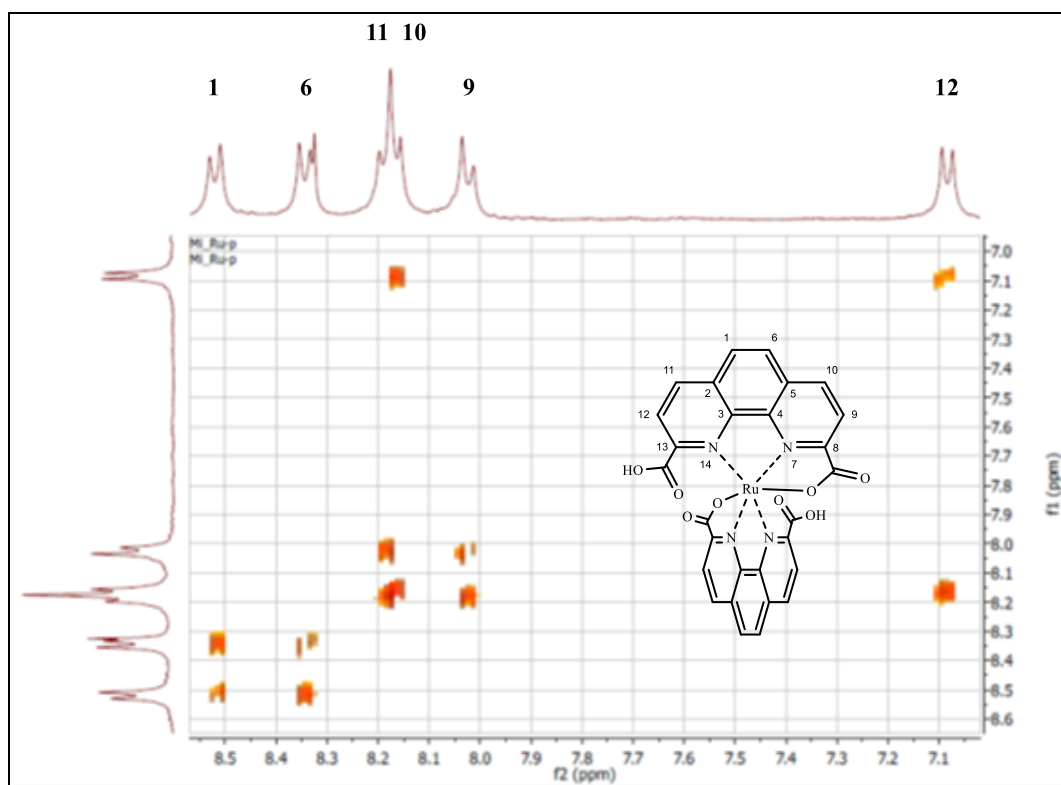


Fig. A.3.1. Spectrul 2D ^1H - ^1H -COSY-45° al acidului *RuBiFen* în D_2O

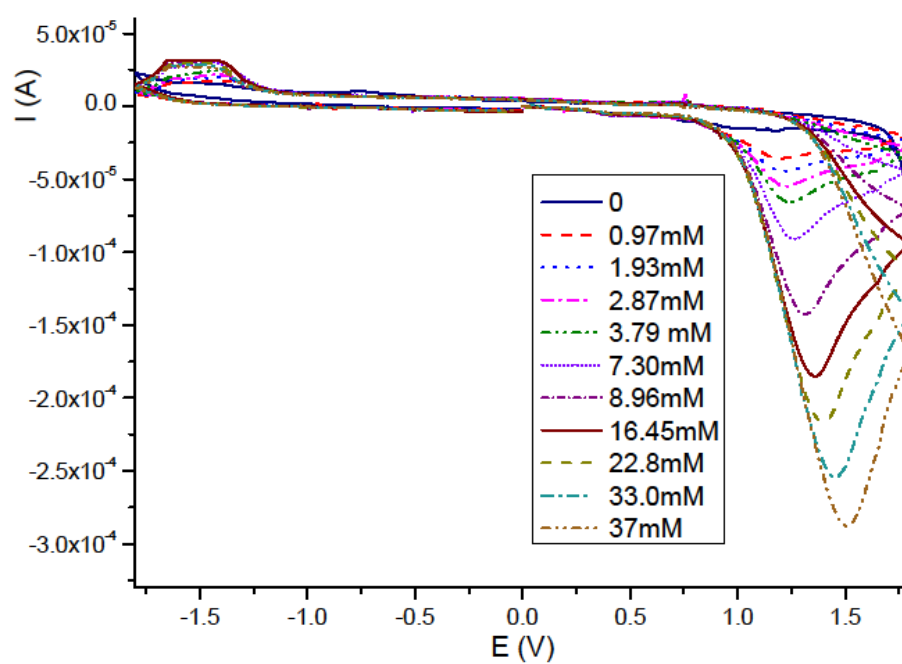


Fig.A.3.2. Ciclovoltamograma a 1,9685 mM *RuBiFen* la adiția 0,1 M Et_3N în DMF

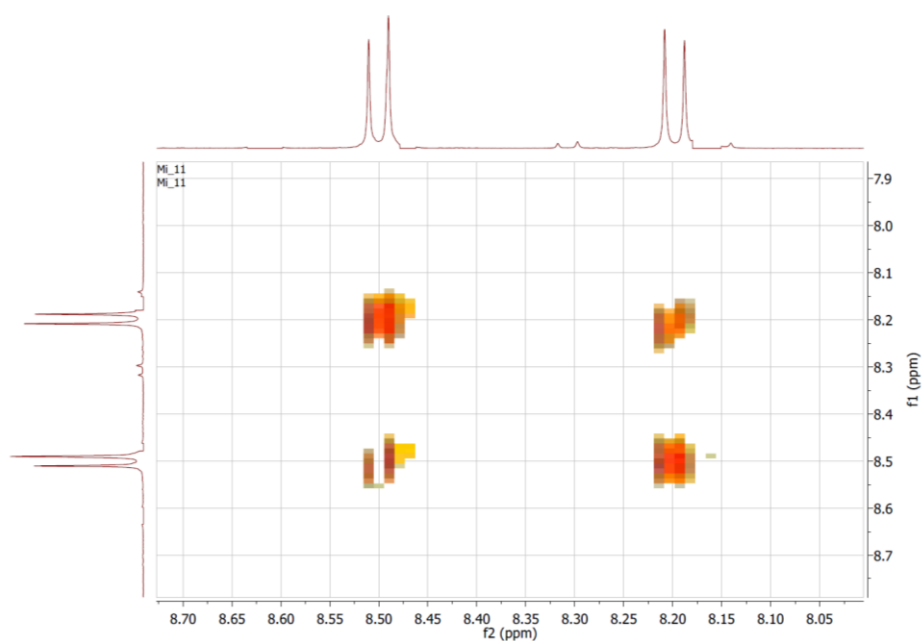


Fig. A.3.3. Spectrul ^1H - ^1H -COSY-45° al acidului *tcbpi* în D_2O + NaOH

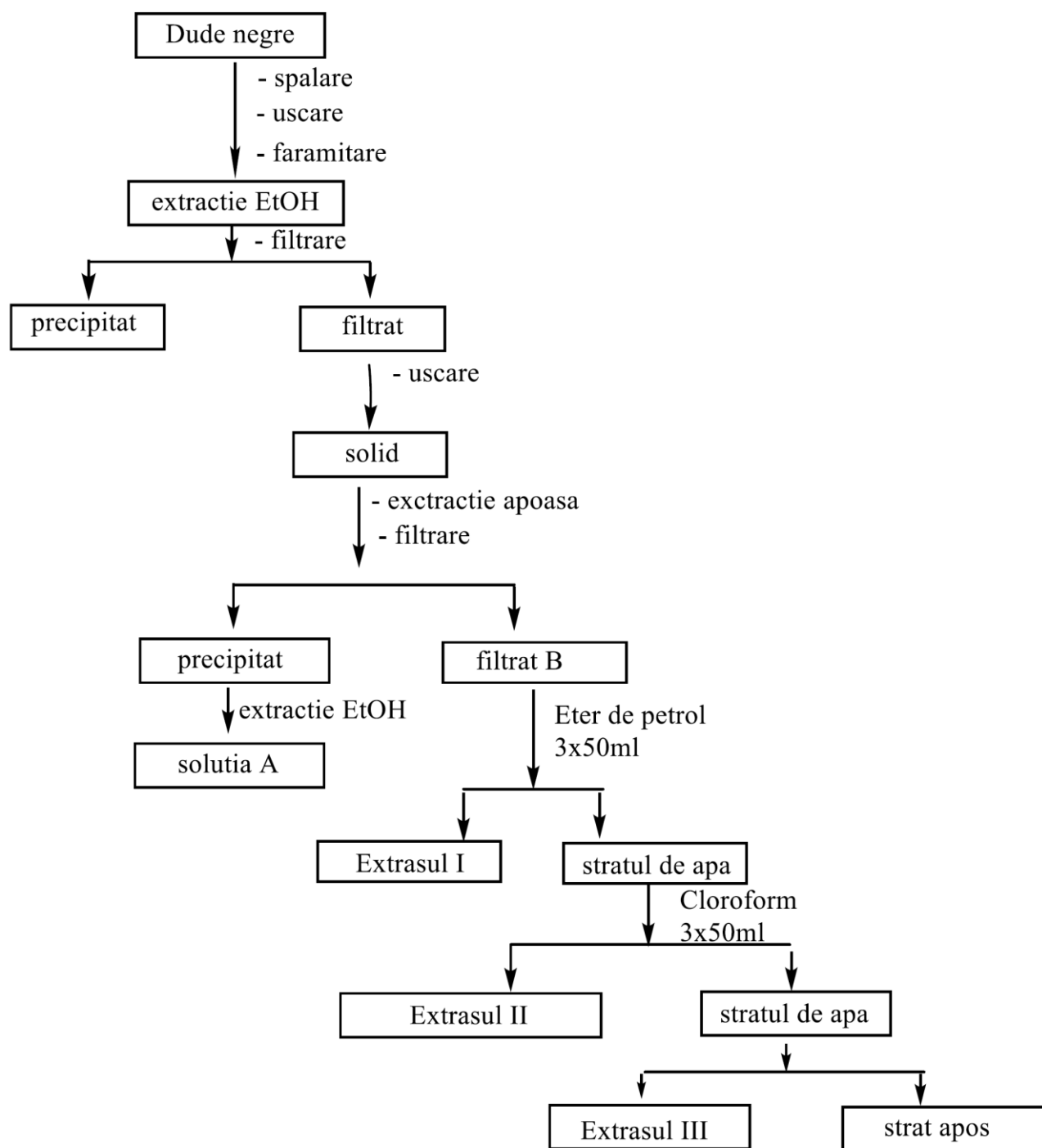


Fig. A.3.4. Schema procesului de extragere a coloranților naturali

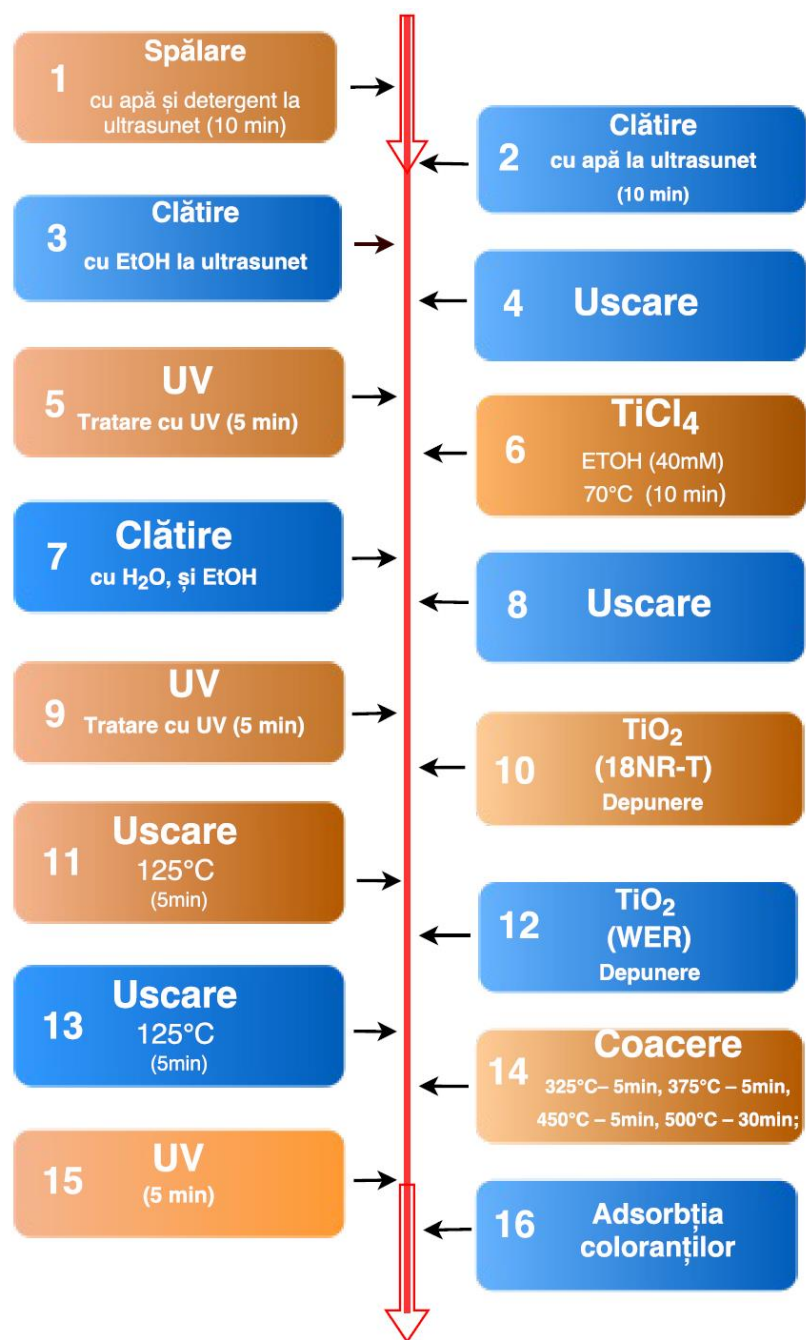
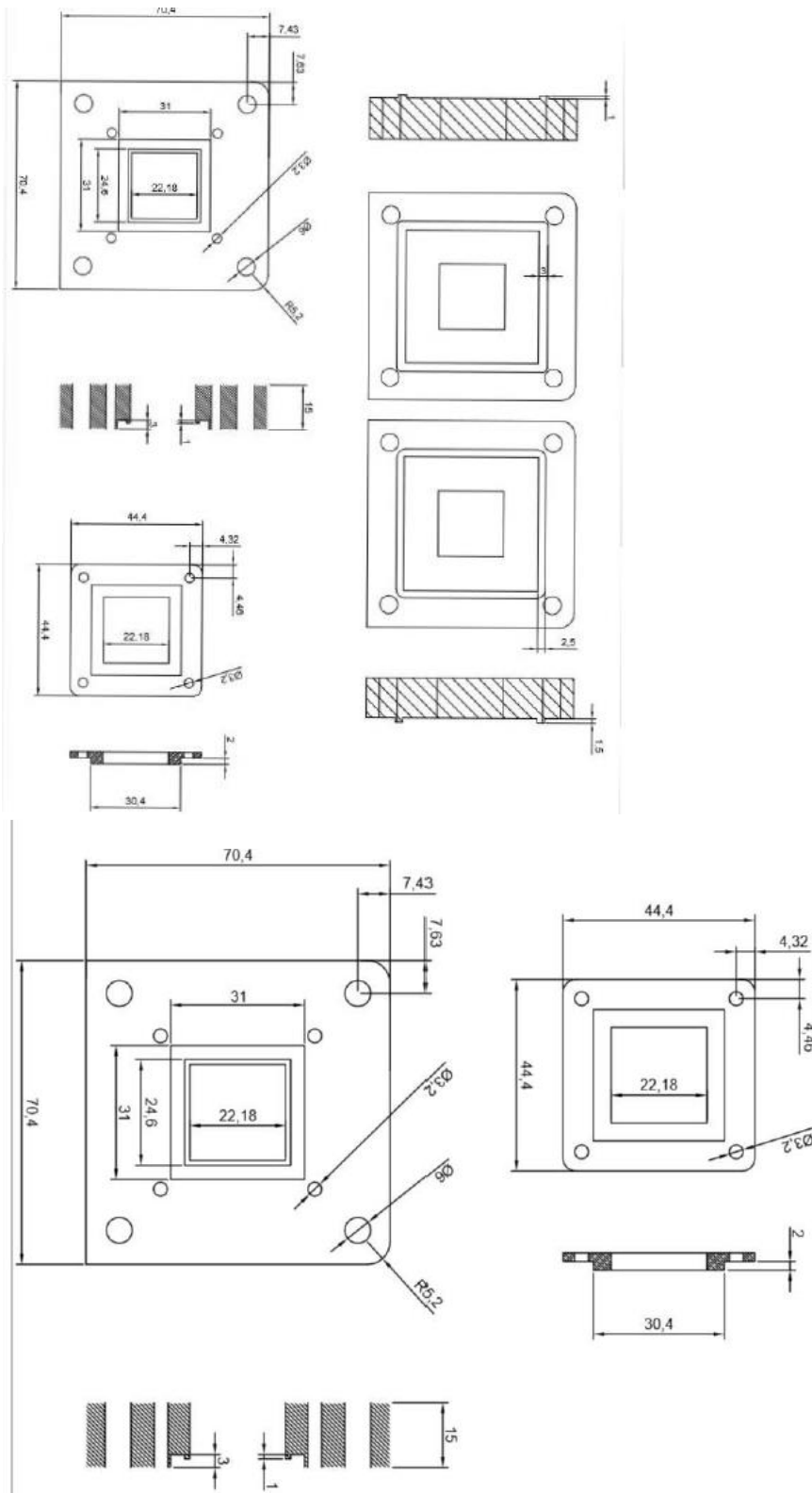


Fig. A.3.5. Schema procesului de extragere a coloranților naturali



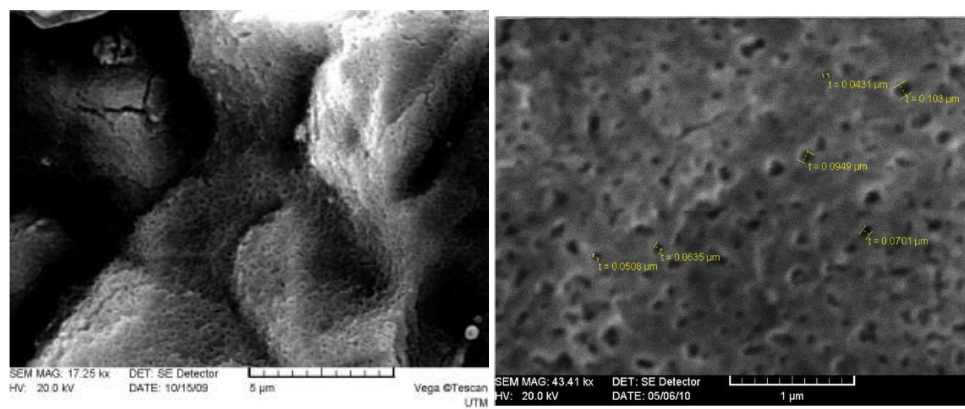


Fig.A.3.7. Imaginile suprafeței de TiO₂ anatase

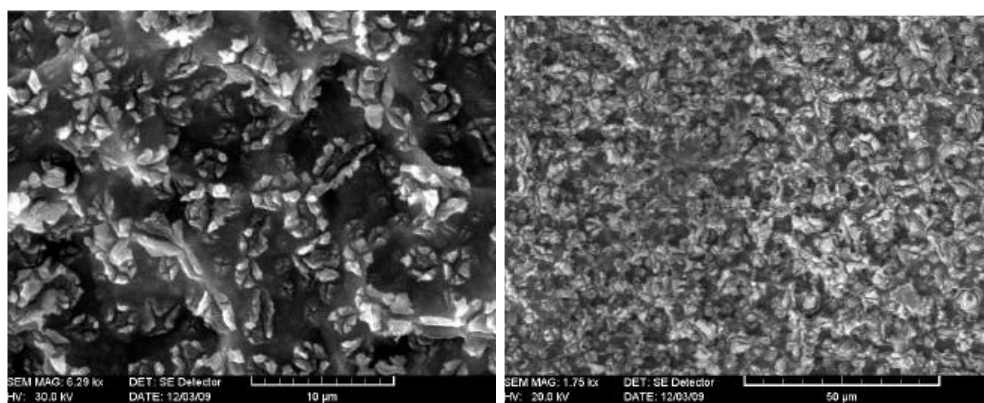


Fig.A.3.8. Imaginile suprafeței de TiO₂ anatase

Anexa 4. Diagrame energetice a OM

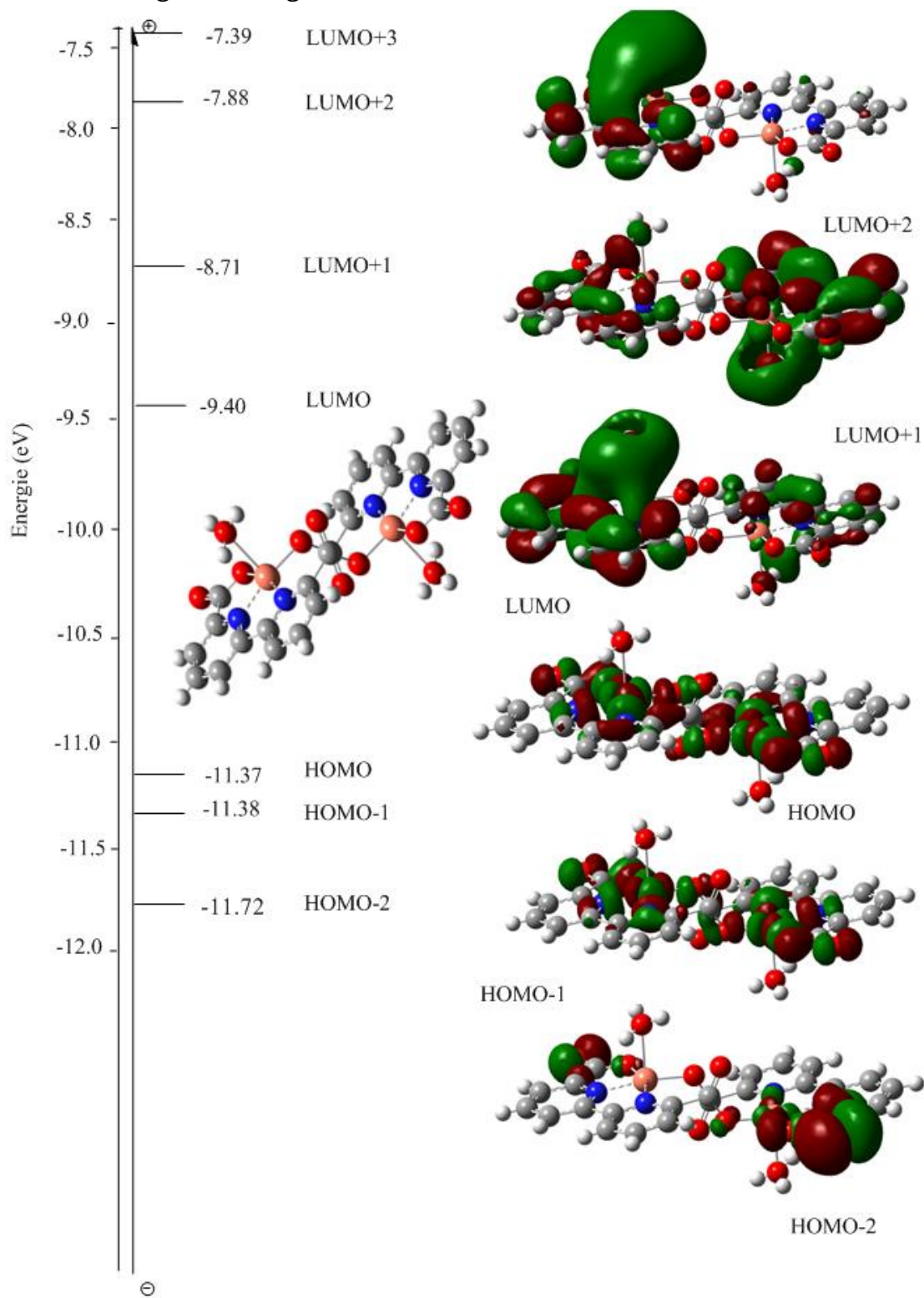


Fig.A.4.1. Schema energiilor OM ai compusului coordinativ $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{H}_3\text{O} - \text{Cu}^{\text{II}}\text{H}_3\text{O}]^{2+}$

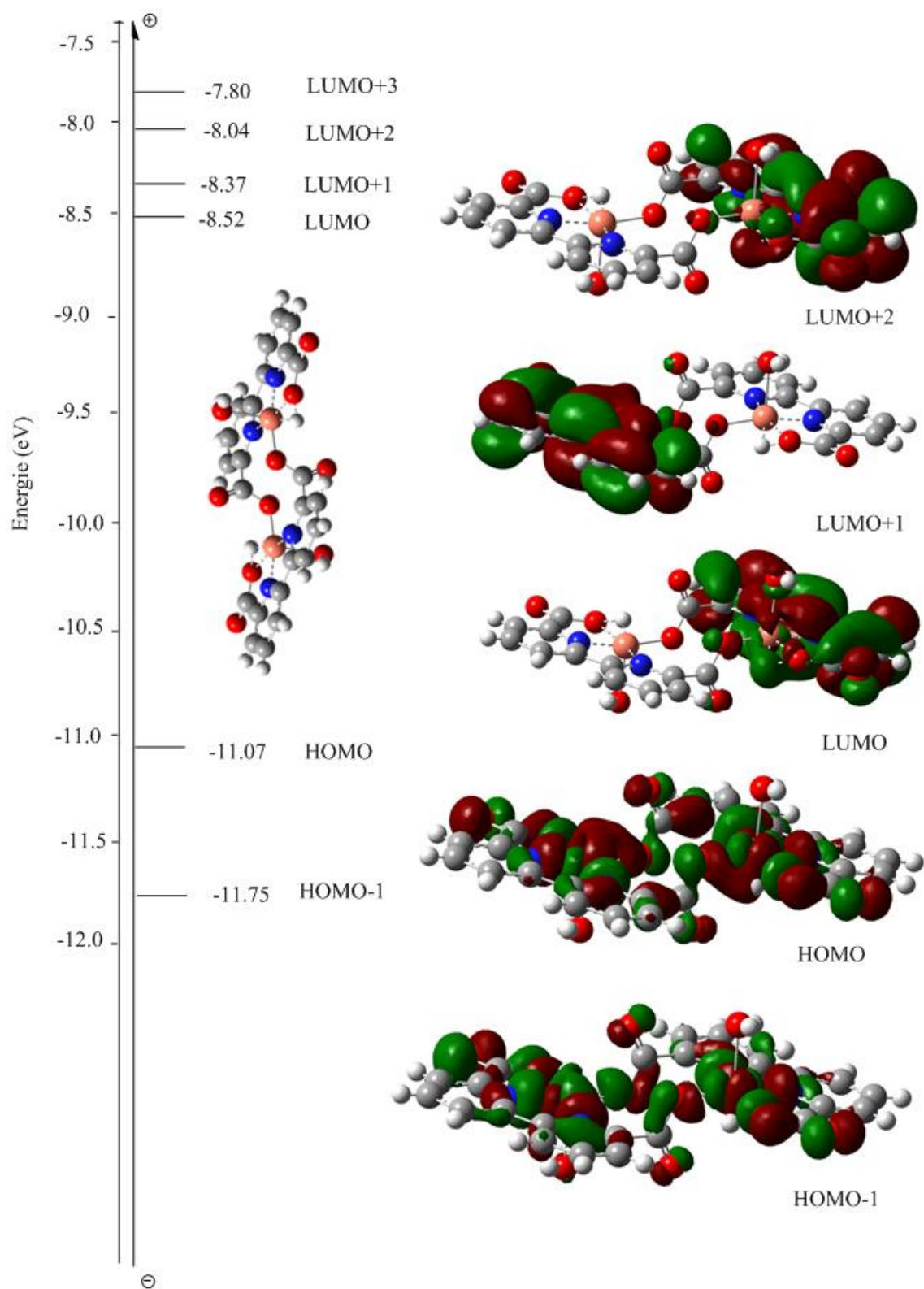


Fig. A.4.2. Schema energiilor OM ai compusului intermediar $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-H-H}_2\text{O- Cu}^{\text{II}}\text{-H-H}_2\text{O}]$

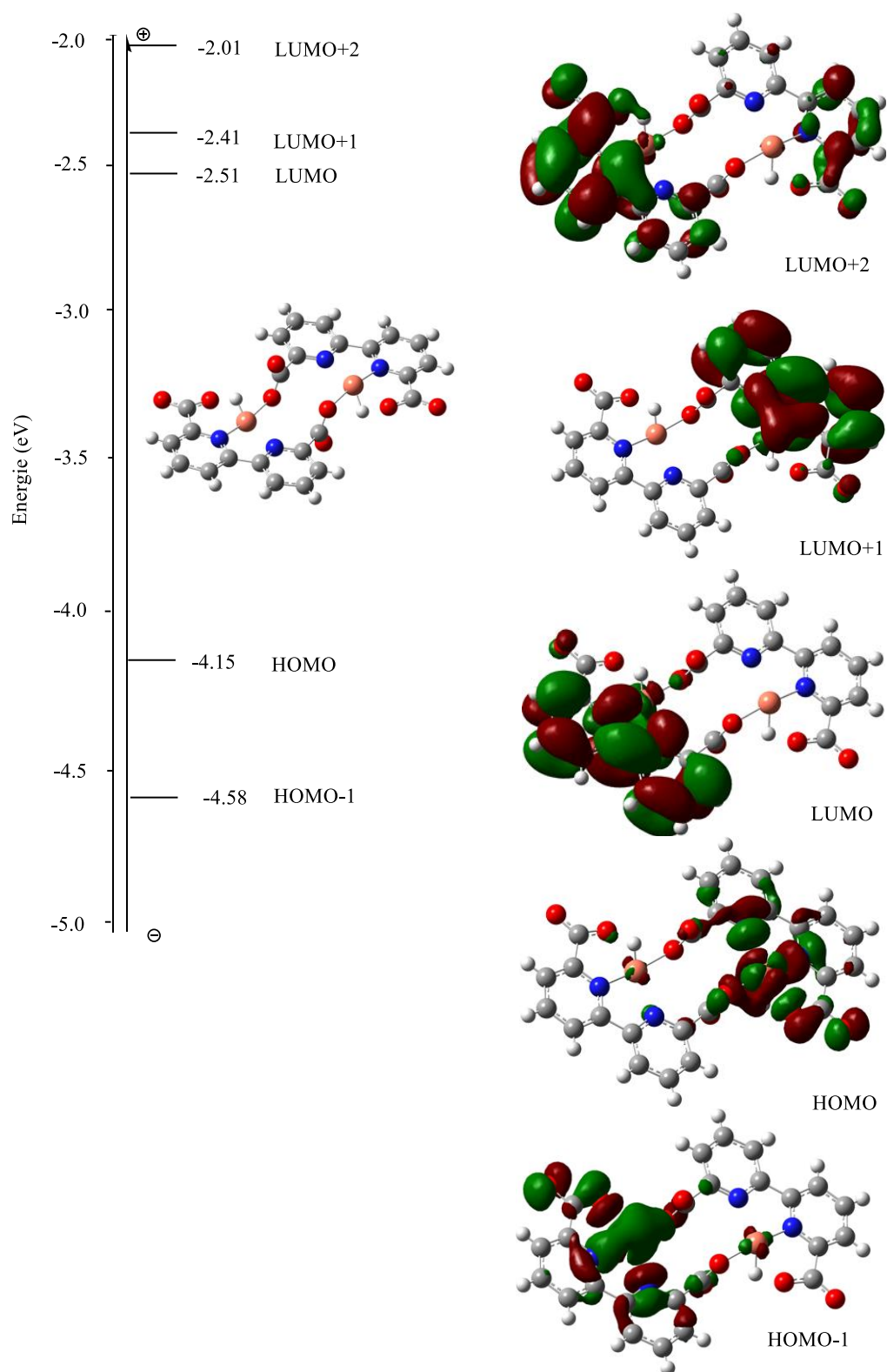


Fig. A.4.3. Schema energiilor OM ai compusului intermediar $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-H-Cu}^{\text{II}}\text{-H}]$

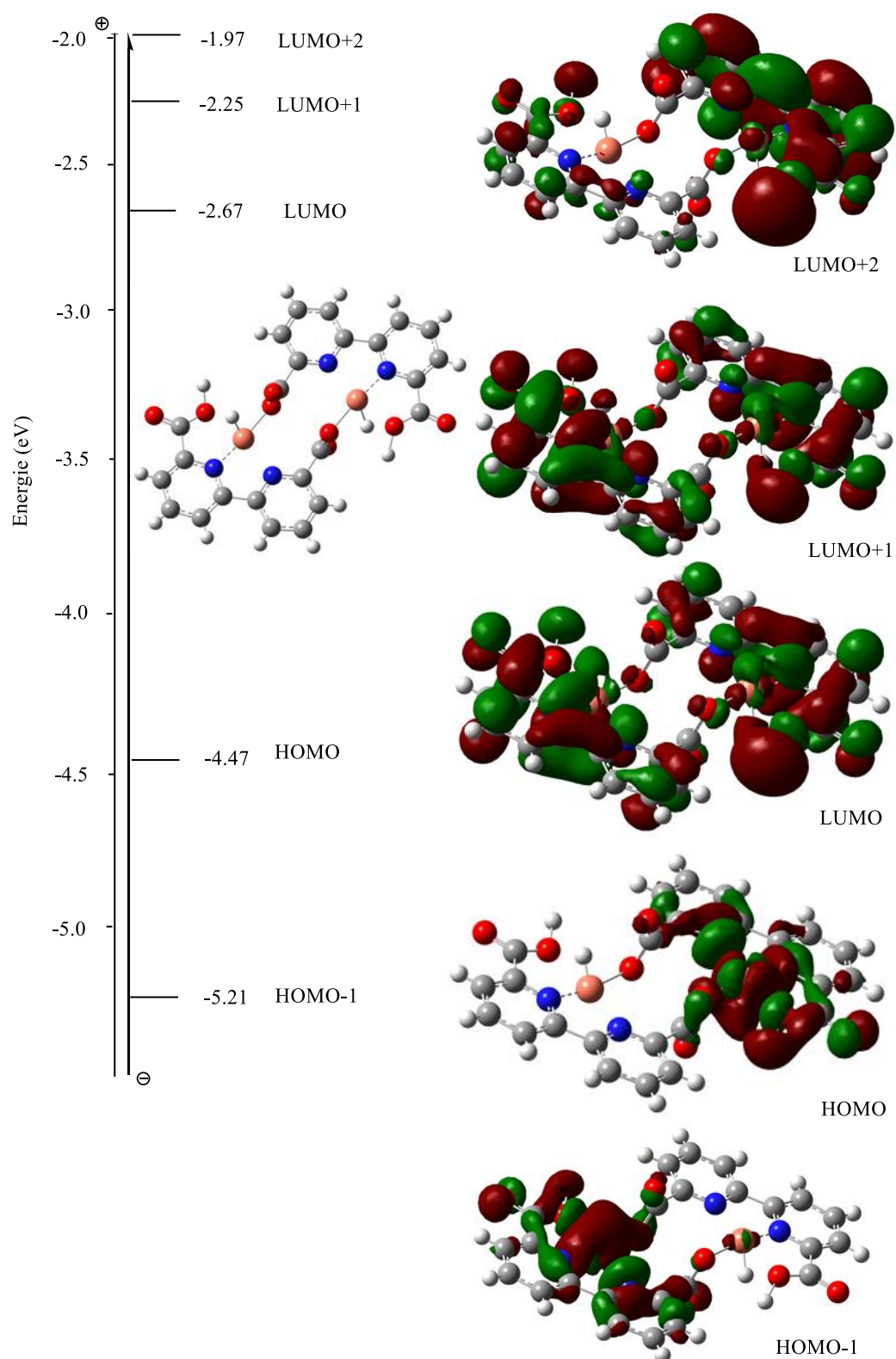


Fig. A.4.4. Schema energiilor OM ai compusului intermediar $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{H-H- Cu}^{\text{II}}\text{H-H}]^{2+}$

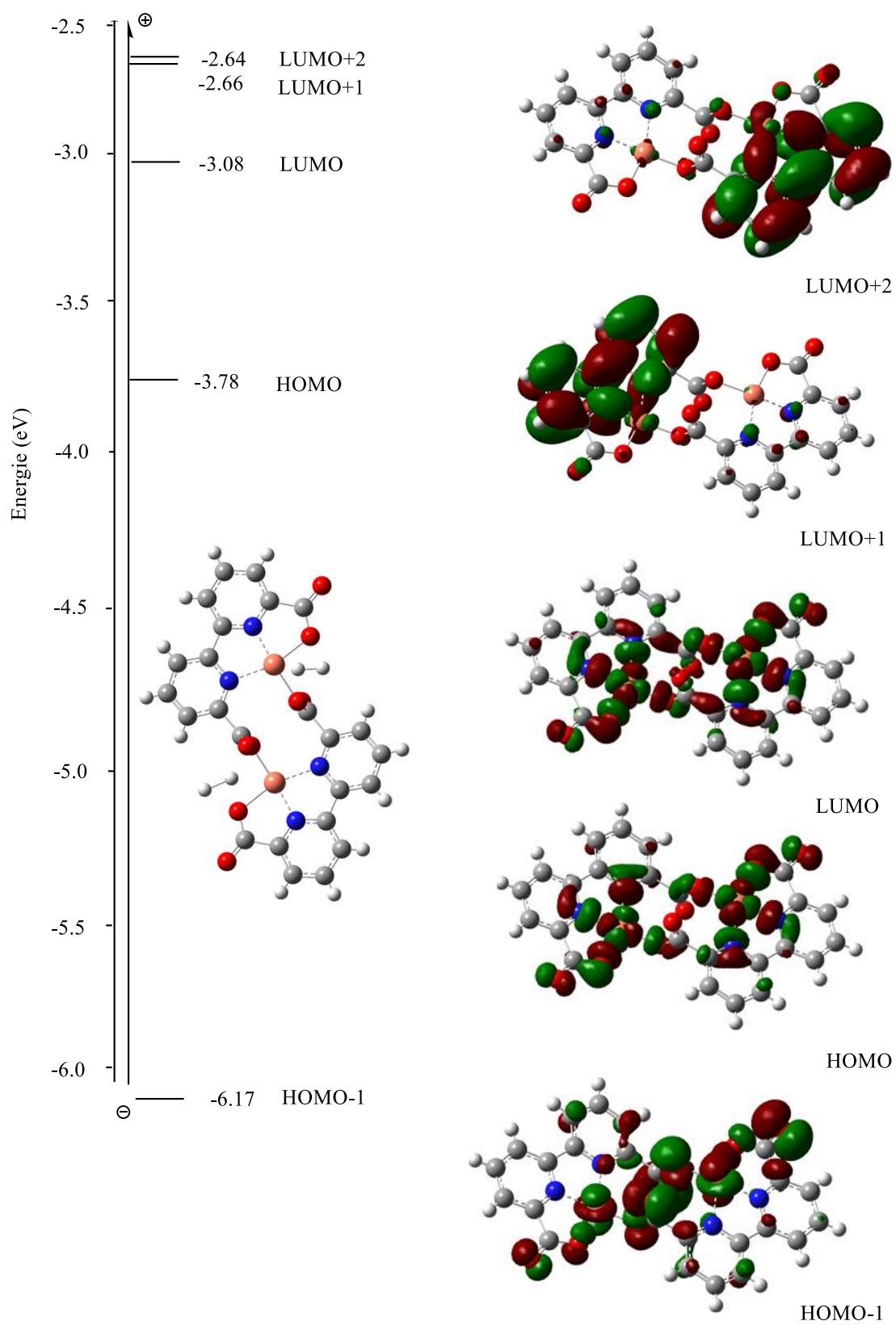


Fig. A.4.5. Schema energiilor OM ai compusului intermediar $[\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}]$

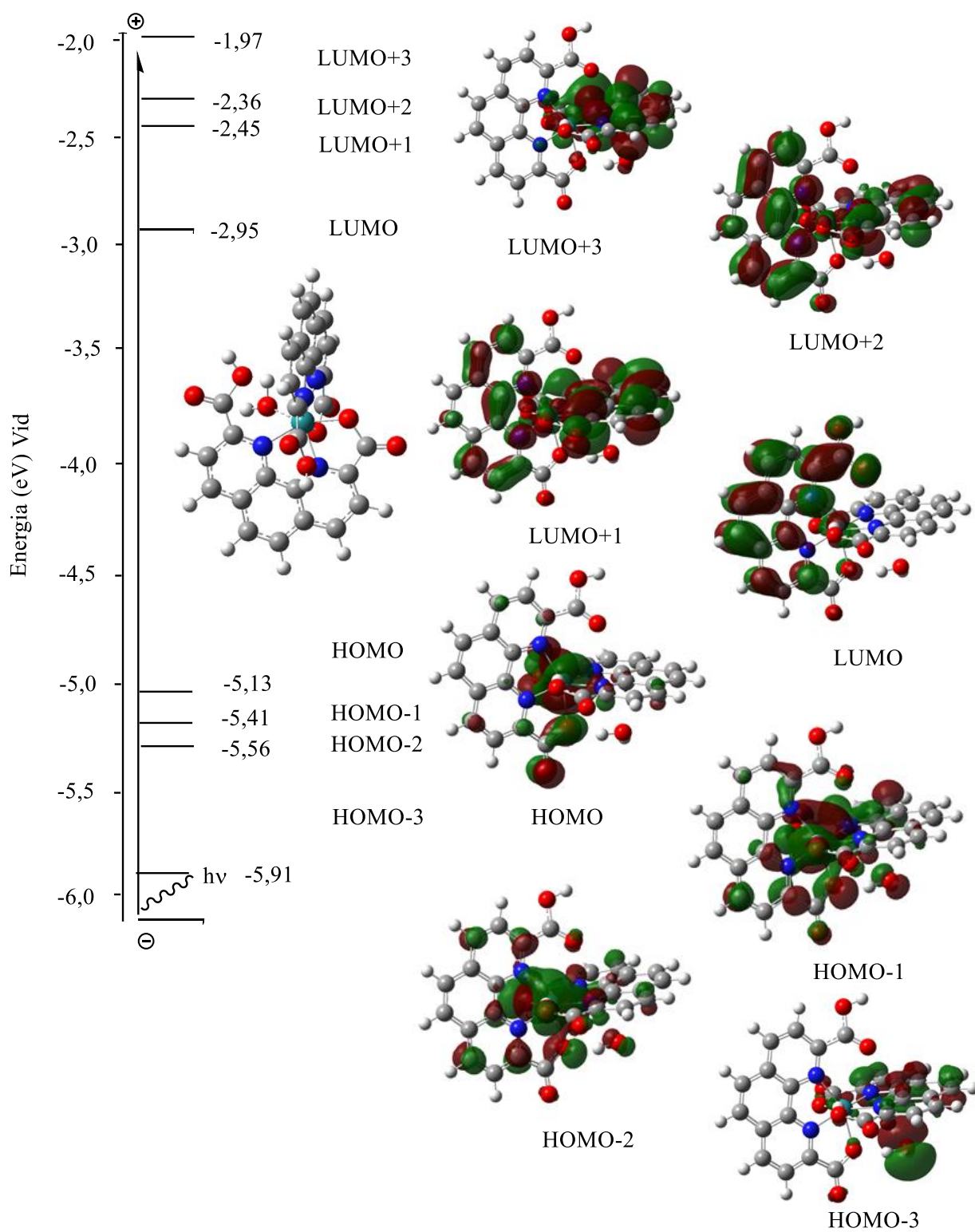


Fig. A.4.6. Schema energetică a OM ai $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{H}_2\text{O}]^{2+}$

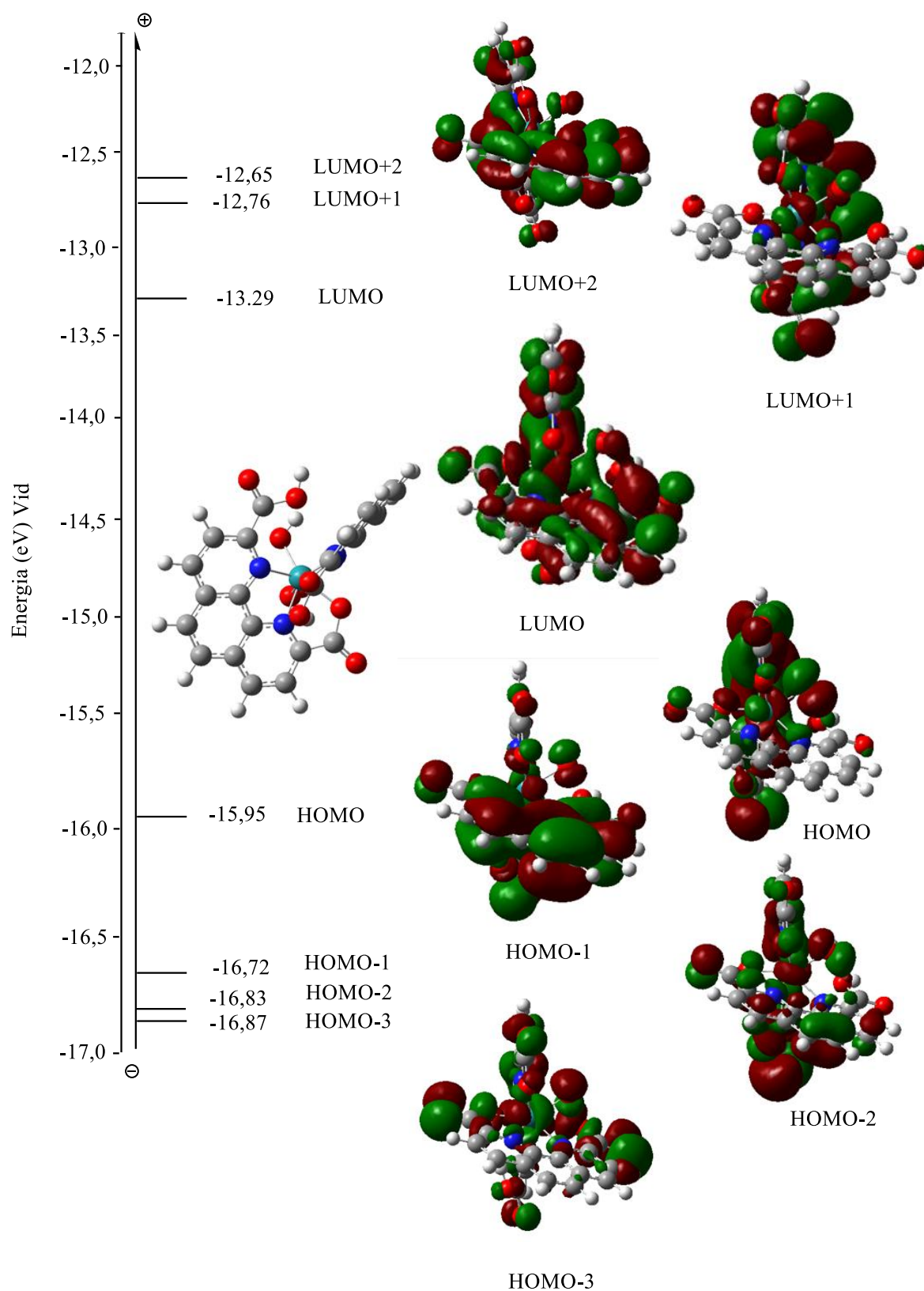


Fig. A.4.7. Schema energetică a OM ai $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{OH}]^{2+}$

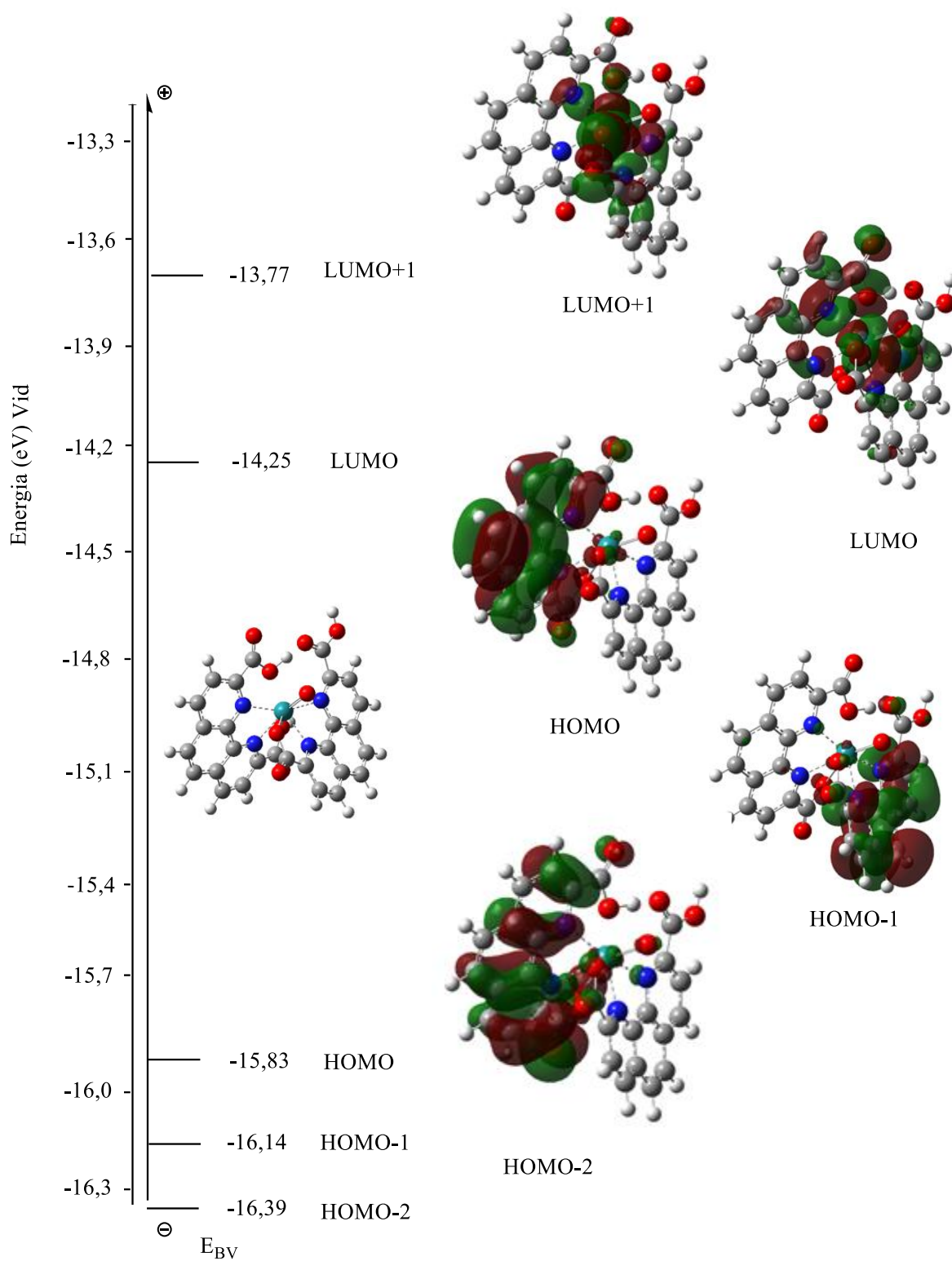


Fig. A.4.8. Schema energetică a OM ai $[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]^{3+}$

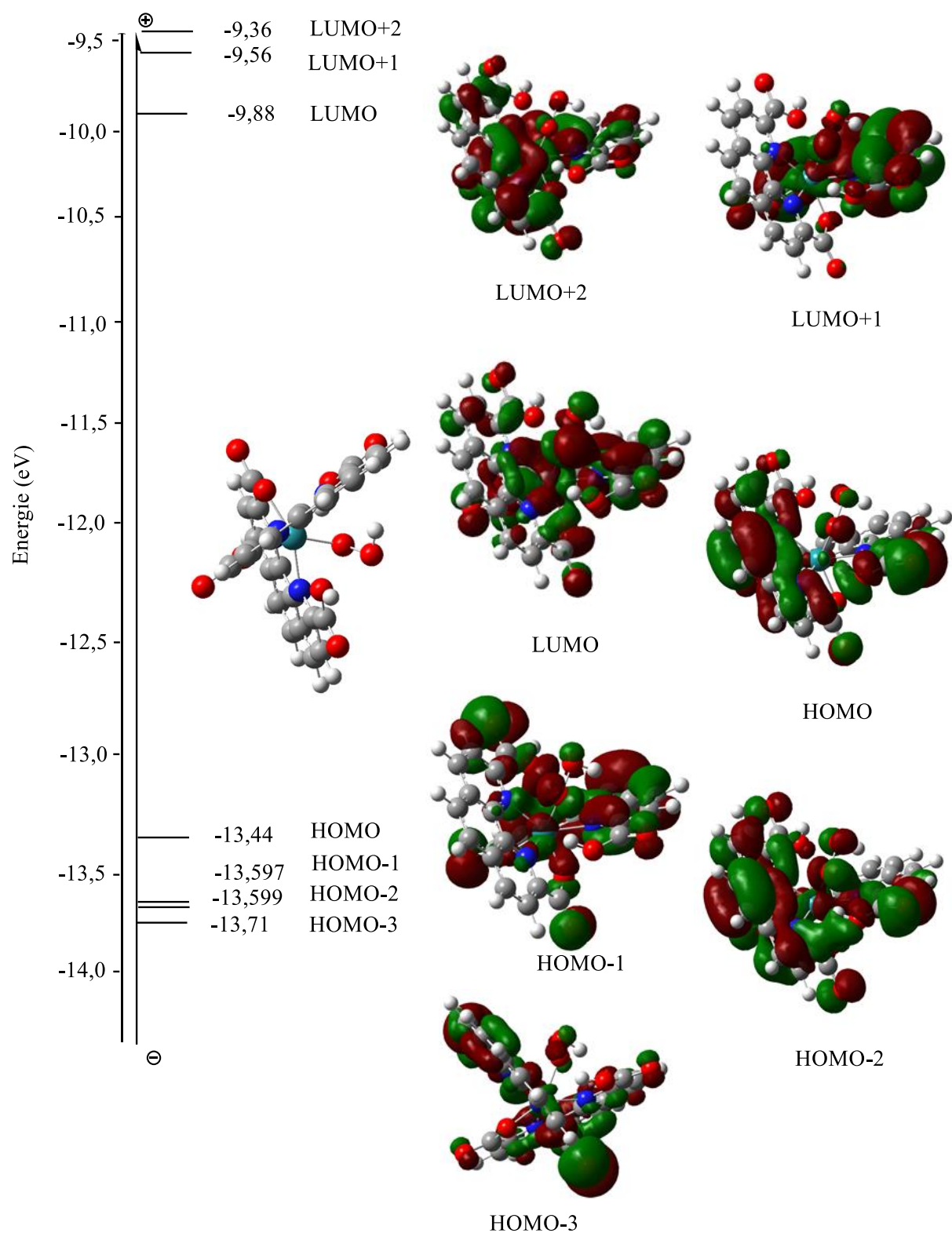


Fig. A.4.9. Schema energetică a OM ai $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OOH}]^{3+}$

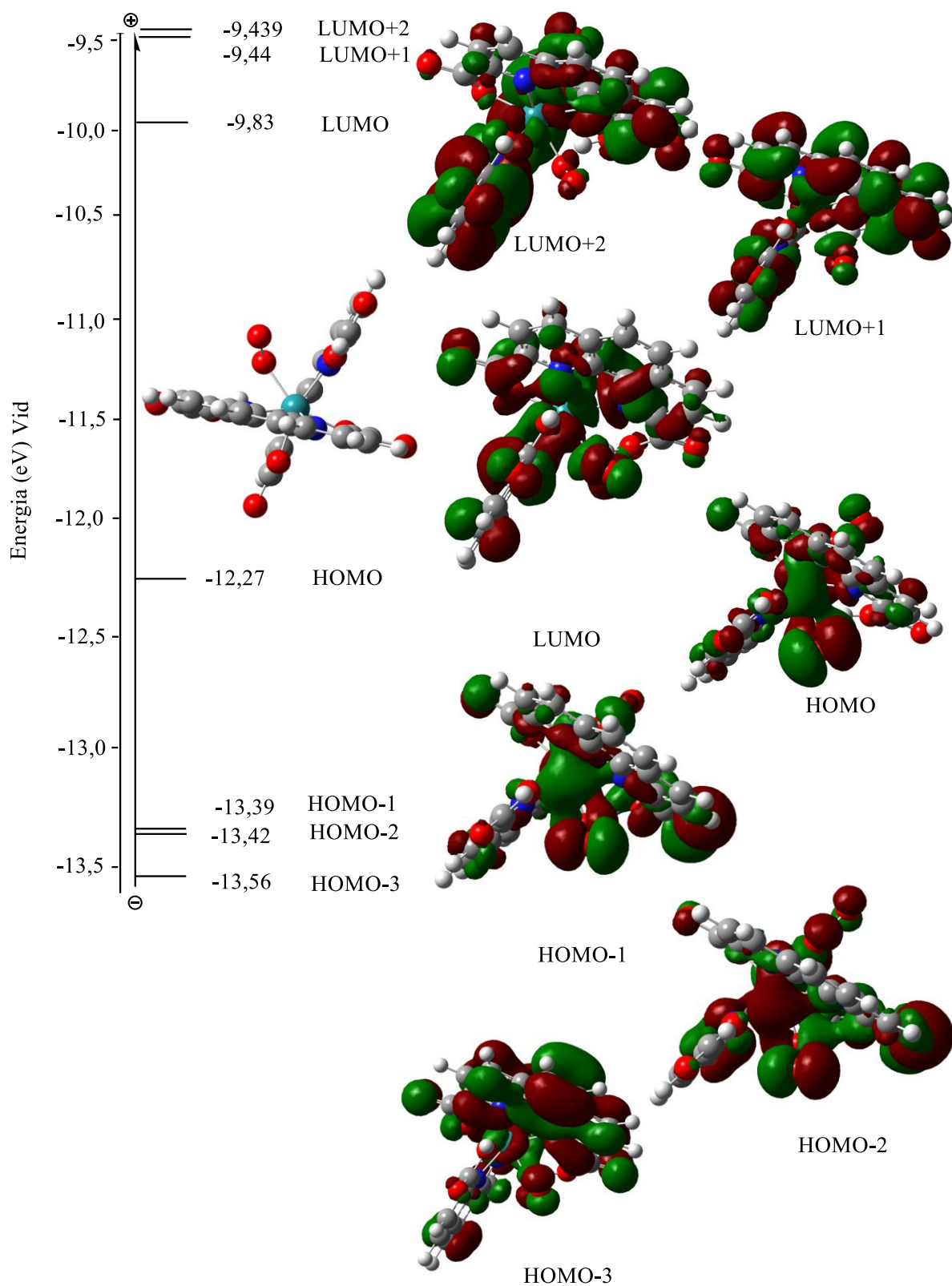


Fig. A.4.10. Schema energetică a OM ai $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OO}]^{2+}$

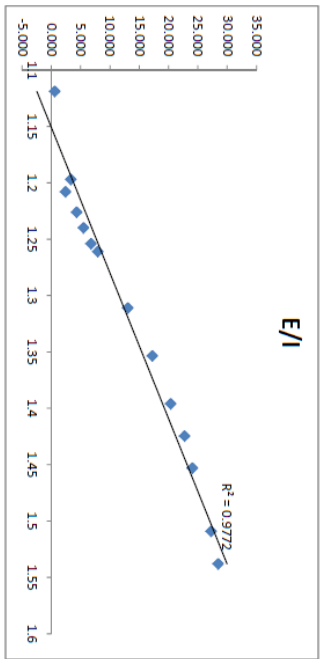
Anexa 5: Rezultatele experimentale și calculele a $Ru(dqppCOOH)_2$, $DMF+Et_3N$

1/1

Anexa 6. Rezultatele experimentale și de calcul ale TOF și OP pentru RubiFen

Nr. ech.		E33c		E1V		ip (E-05)		V(ed_b)(m Vt_h(m))		Vsol		n_baza(mn[E3N]) (mmo n_cat(mol)) [cat] (mo/l)		ip(corrct)(E-c/p (corr)		Kcat ??		pH baze sile pH_sare_b E lucr		EO		over		over[B-]	
(E-05)	de	0.580	0.089	1.119	1.108	0.580	1.0000	0.0394	0.0394	2.0394	0.00394	1.93134077	3.94E-06	1.96850E-03	0.5800	1.0000	0.049334	2.706	5.9529	1.33	1.063412	-35.7	1002.3		
1	2.45	-0.011	1.208	0.580	4.2241	0.0394	0.0394	0.0394	2.0394	0.00394	1.93134077	3.94E-06	1.91200E-03	0.5688	4.3074	0.049334	2.706	5.9529	1.33	1.063412	-35.7	1002.3			
1.5	3.320	0.029	1.197	0.580	5.7241	0.0197	0.0591	2.0591	0.00591	2.870186	3.94E-06	1.91200E-03	0.5634	5.8933	1.71341	11.829				1.192491	-32.8771				
2	4.340	0.014	1.226	0.580	7.4828	0.0197	0.0788	2.0788	0.00788	3.79064845	3.94E-06	1.89388E-03	0.5580	7.7776	2.98425	11.889				1.228068	-33.768				
3	5.470	0.014	1.24	0.580	9.4310	0.0394	0.1182	2.1182	0.01182	5.58020961	3.94E-06	1.85865E-03	0.5476	9.9884	4.921969	11.973				1.229307	-35.0065				
4	6.790	0.007	1.254	0.580	11.7069	0.0394	0.1576	2.1576	0.01576	7.30441231	3.94E-06	1.82471E-03	0.5376	12.6294	7.868858	12.032				1.230169	-35.8689	982.2995			
5	7.940	0.050	1.261	0.580	13.6897	0.0394	0.197	2.197	0.0197	8.96677287	3.94E-06	1.79199E-03	0.5280	15.0381	11.15659	12.076				1.230826	-36.5257				
10	13.080	0.043	1.311	0.580	22.5517	0.197	0.394	2.394	0.0394	16.4578112	3.94E-06	1.64453E-03	0.4845	26.9944	35.9496	12.208				1.232771	-38.4707				
15	17.250	0.043	1.3535	0.580	29.7414	0.197	0.591	2.591	0.0591	22.809726	3.94E-06	1.51949E-03	0.4477	38.5300	73.23915	12.279				1.238316	-39.5161				
20	20.360	0.029	1.396	0.580	35.1034	0.197	0.788	2.788	0.0788	28.2639885	3.94E-06	1.41212E-03	0.4161	48.9342	118.133	12.326				1.234503	-40.2028				
25	22.720	0.029	1.4245	0.580	39.1724	0.197	0.985	2.985	0.0985	32.998325	3.94E-06	1.31893E-03	0.3886	58.4648	168.6303	12.359				1.234999	-40.6989				
30	24.060	0.056	1.453	0.580	41.4828	0.197	1.182	3.182	0.1182	37.1464488	3.94E-06	1.23727E-03	0.3646	65.9991	214.8928	12.385				1.235378	-41.0781				
40	27.240	0.029	1.509	0.580	46.9635	0.394	1.576	3.576	0.1576	44.0715884	3.94E-06	1.10095E-03	0.3244	83.9743	347.888	12.422				1.235926	-41.6257				
50	28.480	32.231	1.538	0.580	49.1034	0.395	1.971	3.971	0.1971	49.6348527	3.94E-06	9.91438E-04	0.2921	97.4949	468.9322	12.448				1.236306	-42.0064				

12.130



Subsemnatul, Marin Ion, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Marin Ion

Semnătura

Data

PERSONAL INFORMATION

Ion MARIN



📍 31 august str, 5 , ap. 30, Ștefan Vodă, Moldova Republic of.

📞 +37368099347

✉ marininbox@yahoo.com

🌐 <https://www.linkedin.com/in/ion-marin-934239b5/>

Sex Male | Date of birth 05/04/1986 | Nationality Moldova

WORK EXPERIENCE

- 2007 – 2008 Laboratory assistant at the Department of Organic and Analytical Chemistry, State University of Moldova.
- 2008 - 2015 Science Researcher at the Institute of Chemistry of Academy of Sciences of Moldova.
Director: acad., dr. hab., prof. Tudor Lupașcu
tel.: + 373 (22) 72 54 90
+ 373 (22) 73 99 63,
fax: + 373 (22) 73 99 54
e-mail: ichem@asm.md; lupascut@gmail.com
▪ Replace with main activities and responsibilities
- 2015 - 2017 National Contact Point for HORIZON2020 at the Academy of Sciences of Moldova.
Scientific secretariat: dr. hab. Aurelia Hnaganu
tel.: +373 (22) 54 28 25
+373 (22) 27 03 13
e-mail: aureliahanganu@yahoo.com
- 2017 – 2018 Senior expert at the Center of International Projects, ASM.
Director: Dr. Lidia Romanciuc
B-v. Ștefan cel Mare 1, MD 2001, Chișinău, Republica Moldova
Tel/Fax: +373 22 274534, 271671, 270774
E-mail: intprojects@asm.md; mrda@mrda.md, <http://cpi.asm.md>
- 2018 - present Project manager, Environmental expert, A.O. EcoContact
Str. Vlaicu Pârcalab 27/1. MD2012, Chișinău, Republica Moldova.
E-mail: ion.marin@ecocontact.md

EDUCATION AND TRAINING

- 2008 - 2012 Ph-d student, University of Academy of Sciences from Moldova.
- 2004 - 2008 Bachelor degree in Chemistry, Chemistry and Chemical Technologies Department State University of Moldova.

Science research at the Newcastle University (6 month), Newcastle upon Tyne, UK, FP7-PEOPLE-2009-IRSES.

Science research at the “Alexandru Ioan Cuza” University (4 months), Iasi, Romania, FP7-PEOPLE-2009-IRSES.

PERSONAL SKILLS

Mother tongue(s) Romanian

Other language(s)	UNDERSTANDING		SPEAKING		WRITING
	Listening	Reading	Spoken interaction	Spoken production	
English	C2	C2	C2	C2	C2
Russian	C2	C2	C2	C2	C2

Levels: A1/A2: Basic user - B1/B2: Independent user - C1/C2 Proficient user

[Common European Framework of Reference for Languages](#)

Communication skills Good communication skills gained through my experience as trainers in trainings, seminars representing ASM/ Moldova in international consortium meetings, international phone calls, email correspondences, conference speeches, and scientific articles writing.

Organisational / managerial skills ▪ leadership (responsible for a network of 27 people, coordinator of 12 sub-granted projects). National coordinator of 5 (five) H2020 projects, and team member within 3 (three) H2020 projects.

Job-related skills ▪ Good command of project management processes (been responsible for over 10 projects);
 ▪ High presentation skills (over 100 presentations in Romanian and English);
 ▪ Communication and negotiation skills with foreign partners;
 ▪ International Events organisation (organised over 20 events);
 ▪ Big Events organisation (2 Researcher Nights, over 10k participants).

Digital competence

SELF-ASSESSMENT				
Information processing	Communication	Content creation	Safety	Problem solving
Proficient user	Proficient user	Proficient user	Proficient user	Proficient user

Levels: Basic user - Independent user - Proficient user

[Digital competences - Self-assessment grid](#)

▪ good command of office suite (word, Excel, Power point, Origin,

	wordpress); ▪ good command of molecular software (ACD Labs, ChemBioOffice, Gaussian, MasterLab);
Other skills	guitar, photos, websites administrator (h2020.md, memsv.wordpress. euraxess.md).
Driving licence	B
ADDITIONAL INFORMATION:	Study Tour organized by REC within SECTOR projects, Estonia.
Publications	Training for trainers “Tools&Skills”, BRiDGE & Loesje, Dilijan, Armenia,
Projects	Training “Youth Environmental Leaders Program”, Szentendre REC, Hungary.
Seminars	Program of Master Class “Project Management” organized by REC within SECTOR project, Moldova.
Certifications	Training “Blogs for NGOs” organized by Embassy of USA. Certificated savior „Earthquake rescue basic” organized by Technishes Hilfswerk (THW) and Lions Clubs DISTRICT 111 – Niedersachsen - Bremen, Hoya, Germany. International Projects: 1. “WaterWorks2014”, ERA-Net project, H2020. 2. “WaterWorks2015”, ERA-Net project, H2020. 3. “IC4Water”, CSA, H2020. 4. “TopIII”, CSA, H2020 4. “NCP Academy”, CSA, H2020 5. “<i>Creation of Youth Environmentalists Network in South-East region of R. Moldova</i>” project, SECTOR Program, REC Hungary, Government of Sweden.
Publications	• MARIN, I., „Obținerea hidrogenului în celule solare pe bază de pigmenți”, Akademos, 2009, 1(12), p. 86. • 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. • TURTA, C., DUCA G., MARIN, I., SIRBU, D. “Electrochemical Solar Cells Based on Pigments”, Management of Water Quality in Moldova, Water Science and Technology Library, SpringerLink, Volume 69, 2014, p. 35-59. • MARIN, I., TURTA, C., BENNISTON, A. C. and PROBERT M. R., "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, Volume 2015, Issue 5, pages 786–793. • MARIN, I. Descompunerea fotocatalitică a apei ca sursă de energie regenerabilă. Akademos, 2017, nr. 3 (46), p. 56-59.