



## Γ' ΚΟΙΝΟΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΤΗΡΙΞΗΣ 2000-2006

### ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΠΡΟΟΔΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ ΕΡΓΟΥ

ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ

ΤΕΛΙΚΗ

Τίτλος Υποέργου : *Οργανικές ηλιακές κυψελίδες*

Α/Α ΕΚΘΕΣΗΣ: 2

Κωδικός υποέργου	: 03ΕΔ118
Μέτρο	: 8.3
Εργο/Δράση	: 03ΕΔ 8-3-1
Αρμόδια Διεύθυνση ΓΓΕΤ	: ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

## 1. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΥΠΟΕΡΓΟΥ

### 1.1. Τίτλος υποέργου

Νέα Πολυμερικά Χρωμοφόρα και Πολυμερικοί Ηλεκτρολύτες για Εφαρμογή σε Ηλιακές Κυψελίδες

### 1.2. Επιστημονικός Υπεύθυνος Υποέργου

Όνοματεπώνυμο	Καλλίτσης Ιωάννης
Φορέας:	Πανεπιστήμιο Πατρών
Θέση:	Καθηγητής
Διεύθυνση:	Πανεπιστήμιο Πατρών, Ρίο, τκ 26500
Τηλ.:	2610-962952
E-mail:	<a href="mailto:kallitsi@upatras.gr">kallitsi@upatras.gr</a>

### 1.3. Ανάδοχος

Επωνυμία:	
Διεύθυνση:	
Τηλ.:	
E-mail:	

### 1.4. Διάρκεια υποέργου:

Προβλεπόμενη (αρχική σύμβαση και τροποποιήσεις αυτής)

Μήνες	:	36
Ημερομηνία έναρξης	:	01/11/2005
Ημερομηνία λήξης	:	31/10/2008
Χρονική παράταση (συνολικά σε σχέση : με την αρχική σύμβαση)		

### 1.5. Αποφάση έγκρισης εκτέλεσης υποέργου και τροποποιήσεις αυτής

	ΑΡ. ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟΥ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΑΙΤΙΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ
ΑΡΧΙΚΗ ΑΠΟΦΑΣΗ		1-12-2005	
1 <sup>η</sup> ΤΡΟΠΟΠ. ΑΠΟΦΑΣΗΣ		17-3-2007	Αλλαγή Π/Υ , Τροποποίηση Δπανών έργου
.....			

## 2. ΦΥΣΙΚΟ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

### 2.1. Περίληψη πραγματοποιηθεσών εργασιών

(μέγιστο 1 σελίδα)

*Παρουσιάζεται συνοπτικά το φυσικό αντικείμενο του έργου όπως διαμορφώθηκε με τη μέχρι τώρα υλοποίηση του. Στο πλαίσιο της τελικής έκθεσης αναφέρεται και η επίτευξη ή μή του τελικού στόχου του έργου.*

Η σύνθεση συμπλόκων πολυμερούς-μετάλλου βρίσκεται σήμερα στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος. Ο συνδυασμός ανόργανων μονάδων που περιέχουν μέταλλα με μακρομόρια οδηγεί σε υπερμοριακές δομές με νέες και ενδιαφέρουσες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές - ηλεκτροχημικές και ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων και ενέργειας- καθορίζονται από την κατάλληλη επιλογή υποκαταστάτη και τα καθιστούν ιδιαίτερος αξιοποιήσιμα υλικά. Από μία μεγάλη ποικιλία πολυμερικών συμπλόκων που έχουν συντεθεί μέχρι σήμερα, εκείνα που έχουν ως βάση τους το ρουθίνιο (**Ru**) προσφέρουν επιθυμητές ιδιότητες, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η φωταύγεια και η φωτοδιαθλαστικότητα. Το ρουθίνιο είναι ένα από τα πιο ευνοϊκά ιόντα της τεχνολογίας συμπλοκοποίησης πολυμερών καθώς επιτρέπει την απευθείας σύνθεση τόσο ασύμμετρων συμπλόκων όσο και συμμετρικών συστημάτων. Ως υποκαταστάτες του ρουθινίου, χρησιμοποιούνται κυρίως ο διδοντικός υποκαταστάτης 2,2'-διπυριδίνη και ο τριδοντικός υποκαταστάτης **2,2':6',2''-τριπυριδίνη** εξαιτίας της μεγάλης συγγένειας δεσμού που αυτοί εμφανίζουν με τα μέταλλα μετάπτωσης. Τέτοιες σύμπλοκοκες ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ευαίσθητοποιητές σε υβριδικές ηλιακές κυψελίδες.

#### **Κατά τη διάρκεια του ανωτέρου έργου υλοποιήθηκαν οι κατωτέρω ενότητες:**

1. Σύνθεση, χημικός, και οπτοηλεκτρονικός χαρακτηρισμός μονομερικών ή και πολυμερικών δι-σύμπλοκων ιόντων του ρουθινίου με τριπυριδινικούς υποκαταστάτες. Τα πολυμερικά δι-σύμπλοκα παράχθησαν, πολυμερίζοντας ένα βινυλικό μονομερές τριπυριδίνης με ελεγχόμενες μεθόδους πολυμερισμού (ATRP), χρησιμοποιώντας δραστικούς εκκινητές. Τα τελικά δι-σύμπλοκα, μονομερικού ή πολυμερικού τύπου, φέρουν στα άκρα τους ομάδες καρβοξυλίου και χρησιμοποιήθηκαν ως χρωστικές ευαίσθητοποίησης υμενίων  $\text{TiO}_2$ , σε υβριδικές ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel.

2. Σύνθεση, χημικός, και οπτοηλεκτρονικός χαρακτηρισμός μονομερών και πολυμερικών τρι-σύμπλοκων ιόντων του ρουθινίου με διπυριδινικούς υποκαταστάτες. Αρχικά παρήχθη ένα πρότυπο βινυλικό μονομερές διπυριδίνης το οποίο, στη συνέχεια, συμπλοκοποιήθηκε με μόρια διπυριδίνης και ιόντα ρουθινίου. Ακολούθως, πολυμερίστηκε χρησιμοποιώντας ελεγχόμενες μεθόδους πολυμερισμού (ATRP) με δραστικούς ή χρωμοφόρους εκκινητές. Τα τελικά πολυμερικά τρι-σύμπλοκα φέρουν στα άκρα τους ομάδες καρβοξυλίου ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χρωστικές ευαίσθητοποίησης υμενίων  $\text{TiO}_2$ , σε υβριδικές ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel. Τέλος το παραπάνω σύμπλοκο, συμπολυμερίστηκε με ομάδες που δρουν ως μεταφορείς ηλεκτρονίων ή οπών και τα τελικά αυτά υλικά μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να λειτουργούν ως στοιβάδες εκπομπής, σε διόδους εκπομπής φωτός (LED).

3. Χημική τροποποίηση και χημικός και οπτοηλεκτρονικός χαρακτηρισμός τροποποιημένων επιφανειών νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχώματος με μονομερή και πολυμερικά δι-σύμπλοκα ιόντων του ρουθινίου με τριπυριδίνες. Τα σύμπλοκα που χρησιμοποιήθηκαν είναι όμοια με αυτά που παρήχθησαν στην ενότητα 1. Στόχος των προτεινόμενων τροποποιήσεων είναι η εκμετάλλευση των ιδιαίτερων μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων, που θα προσφέρουν πλεονεκτήματα κατά την εφαρμογή των νανοςύνθετων αυτών συστημάτων, σε υβριδικές ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel.

## 2.2. Αναλυτική Περιγραφή των Ενοτήτων Εργασιών (Ε.Ε.) που υλοποιήθηκαν (κείμενο το λιγότερο 20 σελίδων)

Δώσατε αναλυτική περιγραφή κάθε Ε.Ε. που υλοποιήθηκε μέχρι σήμερα (μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, περιγραφή, πειράματα-δοκιμές, αποτελέσματα, τελικό χρονοδιάγραμμα υλοποίησης Ε.Ε., εμπλεκόμενοι φορείς και η συμβολή τους, παραδοτέα, πραγματικό κόστος παραδοτέου).

**ΠΡΟΣΟΧΗ :** Η περιγραφή των Ε.Ε. να γίνει με σαφήνεια και να επικεντρωθεί στις πραγματοποιηθείσες εργασίες και τα αποτελέσματα χωρίς να περιλαμβάνει βιβλιογραφικές αναφορές και αναφορές στη διεθνή εμπειρία. Να αναφερθούν και να αιτιολογηθούν οι αποκλίσεις από τα συμβατικά στοιχεία.

Συμπλήρωσατε όλες σελίδες κρίνονται απαραίτητες

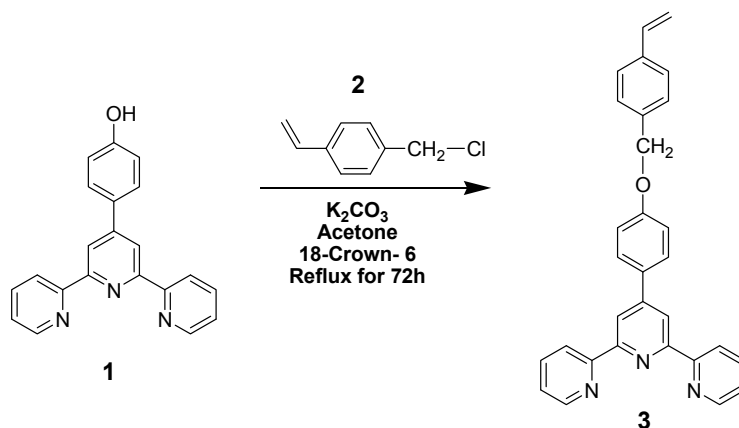
### Ενότητα 1:

Στο κεφάλαιο αυτό παρασκευάστηκαν νέα πολυμερικά χρωμοφόρα πολυμερή που έχουν αυξημένο φορτίο μεταλλοϊόντων ρουθηνίου, αυξημένη διαλυτότητα, ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν καρβοξυλικές ομάδες οι οποίες επιτρέπουν την σύνδεση των υλικών αυτών στη ναοκρυσταλλική τιτάνια η οποία λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων. Συντέθηκαν τα κατάλληλα νέα μονομερή τριπυριδίνης, τα οποία πολυμερίστηκαν δίνοντας ομοπολυμερή και συμπολυμερή διαφορετικής αρχιτεκτονικής τα οποία και συμπλοκοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μονοσύμπλοκα ρουθηνίου-τριπυριδίνης. Συντέθηκαν επίσης, αντίστοιχα μονομερικά σύμπλοκα για λόγους σύγκρισης. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίστηκαν ως προς τα δομικά τους χαρακτηριστικά και τις οπτικές τους ιδιότητες ενώ κάποια από αυτά εφαρμόστηκαν σε μοναδιαίες ηλιακές κυψελίδες. Τέλος, έγινε αναλυτική μελέτη της επίδρασης των αλκόξυ-υποκαταστατών στη μορφολογία των συμπλοκων μεταλλο πολυμερών που συντέθηκαν.

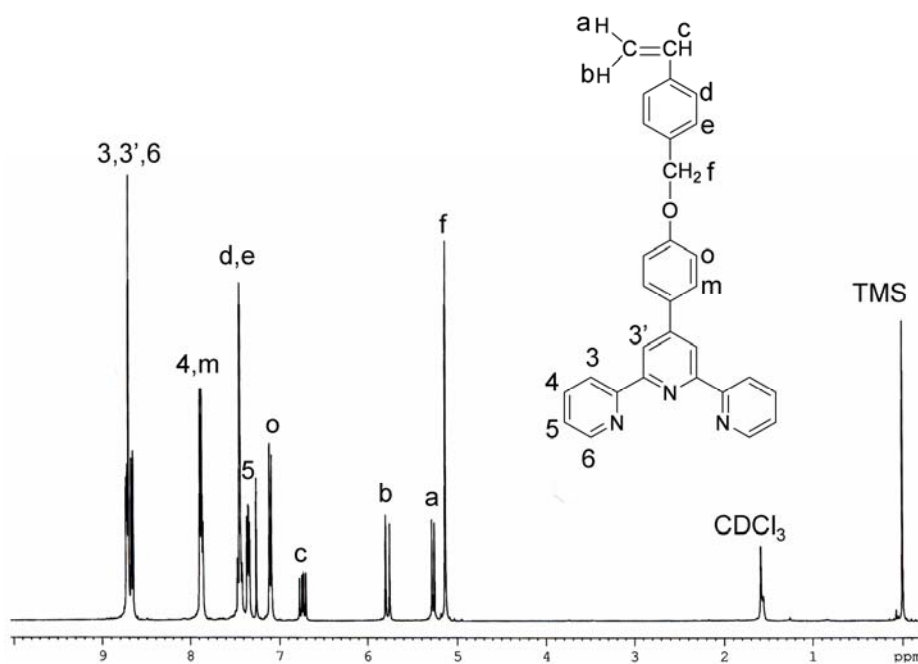
### 1.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός βινυλικού μονομερούς τριπυριδίνης

Η χημική πορεία για τη σύνθεση του μονομερούς βινυλ-βενζυλοξυ-(2,2':6',2''-τριπυριδίνη) (**3**) φαίνεται στο **Σχήμα 1.1.1**, και βασίστηκε στο μονομερές 4'-(π-υδροξυφαινυλο)-2,2':6',2''-τριπυριδίνη (HO-Ph-tpy) (**1**). Το μόριο **1**, έπειτα από αντίδραση αιθεροποίησης Williamson με χλωρομεθυλοστυρόλιο έδωσε το τελικό βινυλικό μονομερές **tpy (3)** σε ικανοποιητική απόδοση. Η αντίδραση αιθεροποίησης πραγματοποιήθηκε με χρήση  $K_2CO_3$  ως βάση σε διάλυμα ακετόνης. Ο χαρακτηρισμός του **3** επιτεύχθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ( $^1H$  NMR) (**Σχήμα 1.1.2**).





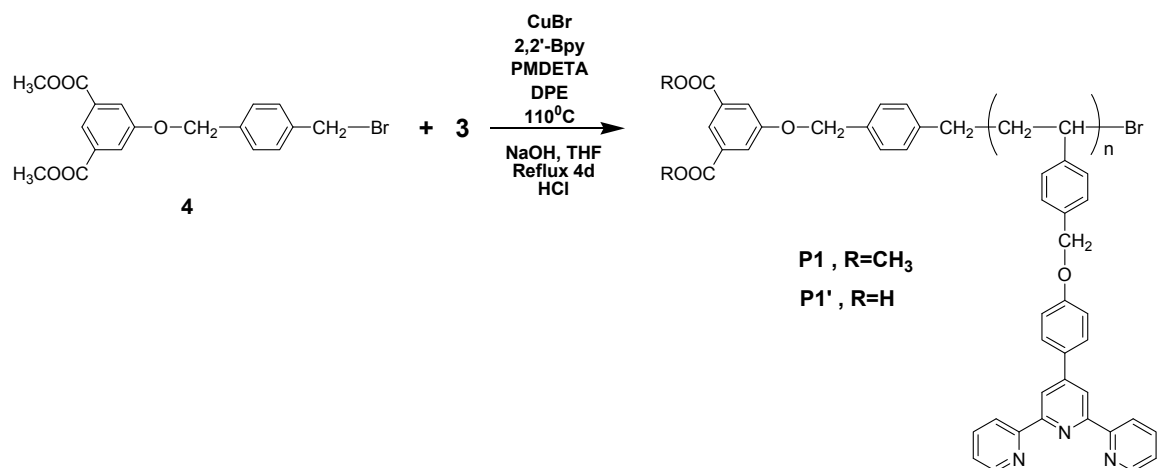
Σχήμα 1.1.1: Σύνθεση του βινυλικού μονομερούς try (3).



Σχήμα 1.1.2: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του βινυλικού μονομερούς try **3** σε  $\text{CDCl}_3$ .

### 1.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερών με πλευρικές ομάδες τριπυριδίνης μέσω ATRP

Το 4-(3,5-δισ(μεθοξυκαρβονυλο)φαινοξυμεθυλο)βενζυλοβρωμίδιο (**4**), χρησιμοποιήθηκε ως μονο-δραστικός εκκινητής για την σύνθεση των πολυμερών **P1(i-iv)** (Πίνακας 1.1) με την μέθοδο ATRP, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2.1.



**Σχήμα 1.2.1:** Σύνθεση μέσω ATRP των πολυμερών **P1**, **P1'**, που περιέχουν ομάδες tpy στην πλευρική αλυσίδα.

Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων, μεταβάλλοντας κάθε φορά διάφορες πειραματικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένων της βάσης, του λόγου εκκινητής/CuBr/βάση και του διαλύτη. Όταν η 2,2'-διπυριδίνη (bpy) χρησιμοποιήθηκε ως υποκαταστάτης του καταλύτη Cu(I)/Cu(II), ελήφθησαν πολυμερή ελεγχόμενων μοριακών βαρών και χαμηλών πολυδιασπορών (**P1i-vii**, **Πίνακας 1.1**). Με τη χρήση PMDETA ως υποκατάστατη του καταλύτη, μειώθηκε ο βαθμός ελέγχου του πολυμερισμού, με αποτέλεσμα να παραχθούν πολυμερή με μεγαλύτερα μοριακά βάρη και πολυδιασπορές (**P1viii-viii**, **Πίνακας 1.1**, **Σχήμα 1.2.3**). Τελικά διαπιστώθηκε, ότι με λόγο  $[\text{μονομερές } \mathbf{3}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{bpy}]_0 = 10/2/2$  στους 110 °C και σε συγκέντρωση 10% w/v σε διφαινυλαιθέρα (DPE), λαμβάνονται πολυμερή χαμηλής πολυδιασποράς, σε αποδόσεις 50-60 %. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι όταν η αναλογία  $[\text{μονομερές } \mathbf{3}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{bpy}]_0 = 10/2/2$  δεν μπορούσε να τηρηθεί με ακρίβεια, λαμβάνονταν πολυμερή με πολύ υψηλά μοριακά βάρη και πολυδιασπορές, υποδεικνύοντας την απώλεια ελέγχου κατά το βήμα προόδου του πολυμερισμού, καθώς επίσης και την ευαισθησία των ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών γενικότερα (**P1v**, **Πίνακας 1.1**).

**Πίνακας 1.1** Μοριακά χαρακτηριστικά των συντιθέμενων πολυμερών.

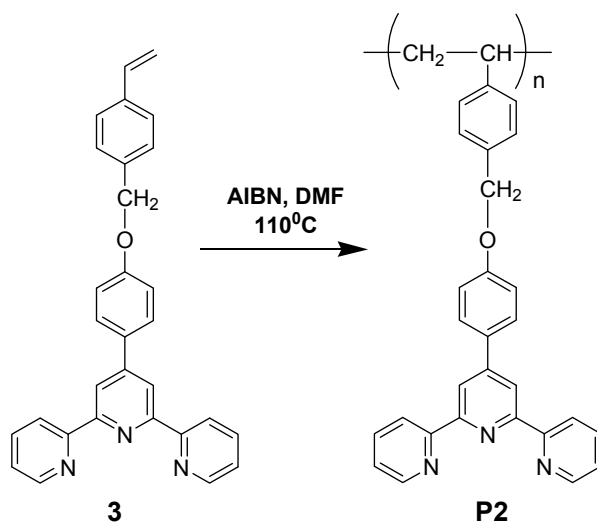
Πολυμερές	$M_n$ από $^1\text{H-NMR}$	Αποτελέσματα GPC <sup>[ε]</sup>		
		$M_n$	$M_w$	PDI
<b>P1(i)</b> <sup>[α]</sup>	3760	1400	1520	1.08
<b>P1(ii)</b> <sup>[α]</sup>	4220	1450	1770	1.22
<b>P1(iii)</b> <sup>[α]</sup>	5230	2379	3070	1.29
<b>P1(iv)</b> <sup>[α]</sup>	5780	3220	4240	1.31
<b>P1(v)</b> <sup>[α]</sup>	3170	1470	1730	1.17
<b>P1(vi)</b> <sup>[α]</sup>	6260	3650	4700	1.20
<b>P1(vii)</b> <sup>[α]</sup>	6120	4090	4500	1.10
<b>P1(viii)</b> <sup>[β]</sup>	6950	4250	6715	1.58
<b>P1(viii)</b> <sup>[β]</sup>	8600	5600	9350	1.67
<b>P1(vv)</b> <sup>[γ]</sup>	11400	7650	13080	1.71
<b>P2</b> <sup>[δ]</sup>	-	18450	42435	2.30

<sup>[α]</sup> Συνθήκες αντίδρασης: CuBr, bpy, DPE, 110 °C. <sup>[β]</sup> Συνθήκες αντίδρασης: CuBr, PMDETA, DPE 110 °C. <sup>[γ]</sup> Συνθήκες αντίδρασης: CuBr, bpy, DPE χωρίς έλεγχο. <sup>[δ]</sup> Συνθήκες αντίδρασης FRP: AIBN, 110 °C. <sup>[ε]</sup> σε CHCl<sub>3</sub> χρησιμοποιώντας πρότυπα πολυστυρολίου.  $\overline{M}_n$ : μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό,  $\overline{M}_w$ : μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, PDI ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ): πολυδιασπορά.

Τα πολυμερή αρχικά παρελήφθησαν με καταβύτιση σε *n*-Hexane, διηθήθηκαν και στη συνέχεια καθαρίστηκαν. Ο καθαρισμός πραγματοποιήθηκε με διασπορά σε οξικό αιθυλεστέρα (EtOAc) για 24 ώρες, καθώς ο συγκεκριμένος διαλύτης διαλύει εκλεκτικά την περίσσεια του μονομερούς **3** και του εκκινητή, ενώ παράλληλα καταβυθίζει το πολυμερές. Ακολούθως, τα πολυμερή ξηράθηκαν υπό υψηλό κενό. Έπειτα, επαναδιαλυτοποιήθηκαν σε THF και υπέστησαν βασική υδρόλυση με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH, 10 N), οδηγώντας στη μετατροπή των εστερικών άκρων του εκκινητή σε καρβόξυ ομάδες, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.2.1** (πολυμερή **P1'**). Ο λόγος για τον οποίο κρίθηκε αναγκαία η παραπάνω μετατροπή, είναι ότι οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται σε υβριδικές κυψελίδες τύπου *Grätzel*, έχουν τέτοιες ομάδες (όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή), με σκοπό να μπορούν να προσδεθούν πάνω στην επιφάνεια της τιτάνιας και να την ευαισθητοποιήσουν. Αξίζει να σημειωθεί, ότι όλα τα πολυμερή πριν (**P1**) και μετά την υδρόλυση (**P1'**) παραμένουν διαλυτά σε μία μεγάλη ποικιλία οργανικών διαλυτών, όπως CHCl<sub>3</sub>, THF και DMF, επιτρέποντας το χαρακτηρισμό τους με GPC και <sup>1</sup>H NMR, όπως παρουσιάζεται στα **Σχήματα 1.2.3, 1.2.4 και 1.2.5**, αντίστοιχα.

Παράλληλα, το βινυλικό μονομερές **3** πολυμερίστηκε μέσω ελευθέρων ριζών (FRP), χρησιμοποιώντας ως εκκινητή AIBN και ως διαλύτη DMF, διατηρώντας τη συγκέντρωση του μονομερούς στο διαλύτη στο 10% w/v και τη θερμοκρασία στους 110 °C (**Σχήμα 1.2.2**) (**P2**, **Πίνακας 1.1**). Τα πολυμερή που παρήχθησαν με τη μέθοδο FRP, επεξεργάστηκαν για τον καθαρισμό τους, από την περίσσεια του μονομερούς, και του εκκινητή όπως περιγράφηκε προηγουμένως και χαρακτηρίστηκαν με GPC και <sup>1</sup>H NMR, όπως φαίνεται από τα **Σχήματα 1.2.3 και 1.2.6**, αντίστοιχα. Ο

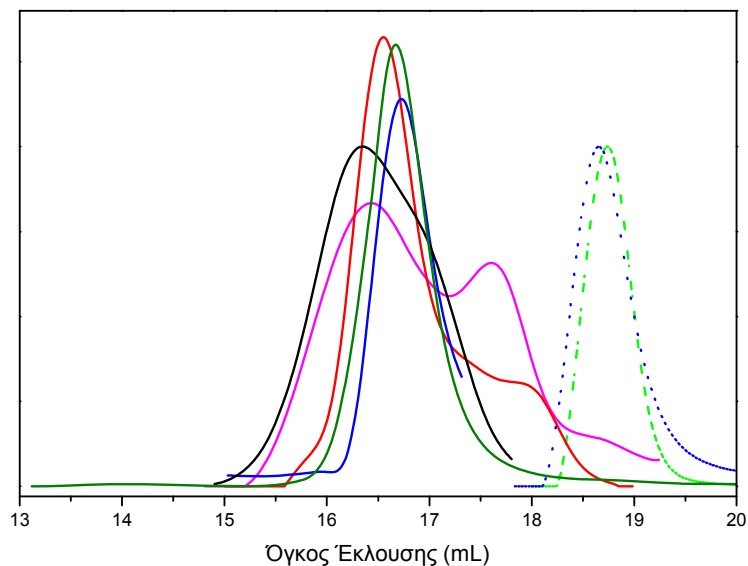
έλεγχος του πολυμερισμού ήταν μειωμένος, όπως αναμενόταν και επιβεβαιώνεται από το χρωματογράφημα GPC.



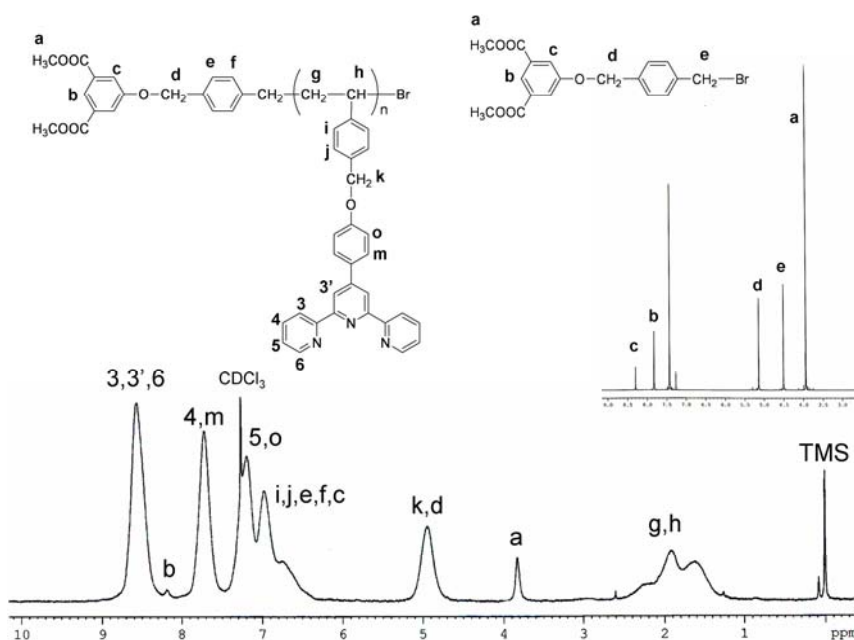
**Σχήμα 1.2.2:** Πολυμερισμός ελευθέρων ριζών του μονομερούς **3**

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μοριακών μεγεθών (GPC) χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να αποδειχθεί, ότι στα συντιθέμενα πολυμερή δεν παρέμεινε περίσσεια εκκινητή, καθώς επίσης και για να πιστοποιηθεί η αποτελεσματικότητα της συνθετικής διεργασίας στη λήψη πολυμερών με πραγματικά χαμηλές πολυδιασπορές. Στο χρωματογράφημα για το **P1(vi)** (Σχήμα 1.2.3), δεν παρατηρείται υπόλοιπο εκκινητή ή μονομερούς. Τα μοριακά βάρη των πολυμερών **P1v-vii** κυμαίνονται μεταξύ 1400-4100 και οι πολυδιασπορές ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) είναι στην κλίμακα 1.08-1.31 (Πίνακας 1.1).

Τα μοριακά βάρη που λαμβάνονται από τη τεχνική GPC βασίζονται σε βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα πολυστυρολίου, όμως, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οι ομάδες try αλληλεπιδρούν με τα υλικά πλήρωσης των στηλών, οδηγώντας σε φαινομενικά χαμηλότερες τιμές μοριακού βάρους. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε η αναλυτική τεχνική  $^1\text{H NMR}$ , ώστε να προσδιοριστούν οι αληθινές τιμές του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό ( $M_n$ ) των πολυμερών, χρησιμοποιώντας την τεχνική ανάλυσης και υπολογισμού της «ακραίας ομάδας». Ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα  $^1\text{H NMR}$  των πολυμερών της δομής **P1** μαζί με την ταυτοποίηση όλων των κορυφών, απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2.4.



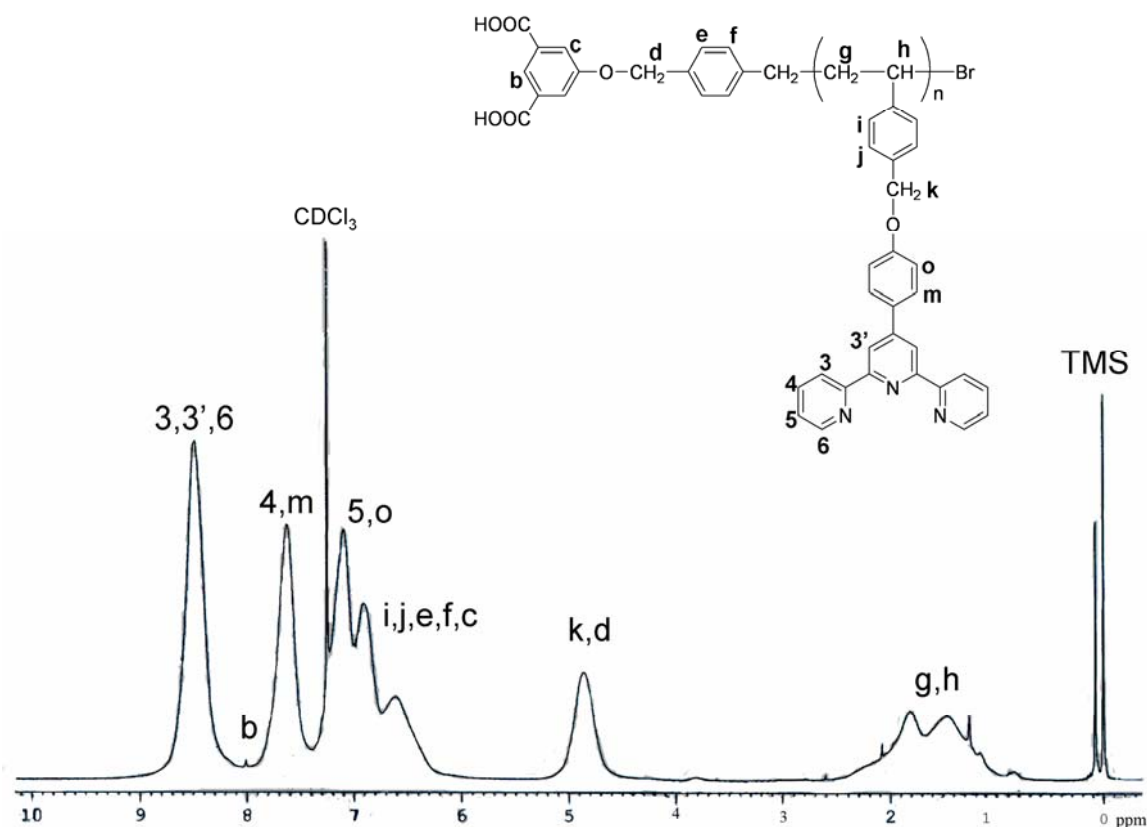
**Σχήμα 1.2.3:** Χρωματογράφημα GPC του πολυμερούς **P1(vi)** (—), του υδρολυμένου πολυμερούς **P1'** (—), του εκκινητή **4** (•••), του μονομερούς **νtrpy** (•••), του πολυμερούς **P1(viii)** (—), του πολυμερούς **P2** (—) με καταγραφή της απορρόφησης φωτός στα 254 nm, και του πολυμερικού συμπλόκου **C1** (—), με καταγραφή της απορρόφησης φωτός στα 496 nm.



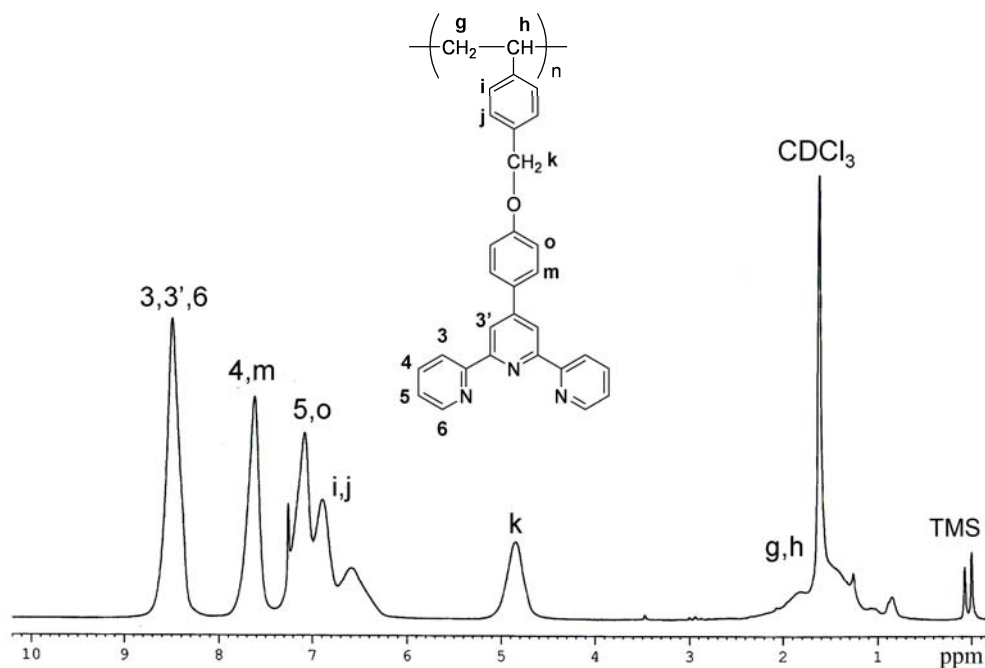
**Σχήμα 1.2.4:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του πολυμερούς **P1(vi)** σε  $\text{CDCl}_3$ . Το ένθετο δείχνει το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του εκκινητή.

Οι υπολογισμοί του μοριακού βάρους στηρίχθηκαν στα εστερικά μεθυλικά πρωτόνια ( $H_a$ ) στα 3.9 ppm και στο σήμα στα 8.57 ppm που αντιστοιχεί στα «3'», «3» και «6» αρωματικά πρωτόνια των πλευρικών ομάδων τρυ. Τα αποτελέσματα της  $^1H$  NMR ανάλυσης δίνονται στον Πίνακα 1.1. Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που λαμβάνονται από το GPC. Η ενσωμάτωση του εκκινήτη στις πολυμερικές αλυσίδες των **P1** και η αποτελεσματικότητα εκκίνησης του πολυμερισμού, επιβεβαιώθηκε, επίσης, με φασματοσκοπία  $^1H$  NMR (Σχήμα 1.2.4 για το **P1(vi)**). Το σήμα στα 4.5 ppm, που αντιστοιχεί στα μεθυλενικά πρωτόνια δίπλα στο άτομο βρωμίου του εκκινήτη, εξαφανίζεται πλήρως μετά τον πολυμερισμό, αποδεικνύοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της συνθετικής διεργασίας που ακολουθήθηκε.

Ομοίως μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της υδρόλυσης των **P1** σε **P1'**. Το φάσμα  $^1H$ -NMR του πολυμερούς **P1'** παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2.5, όπου η κορυφή στα 3.9 ppm που αντιστοιχεί στα εστερικά μεθυλικά πρωτόνια ( $H_a$ ), έχει εξαλειφθεί, πιστοποιώντας την δημιουργία άκρων καρβοξυλίου. Επιπλέον, από το χρωματογράφημα GPC του Σχήματος 1.2.3, φαίνεται πως η υδρόλυση δεν επηρεάζει τον πολυμερικό σκελετό, παρά μόνο τα εστερικά άκρα του εκκινήτη.



Σχήμα 1.2.5: Φάσμα  $^1H$ -NMR του πολυμερούς **P1'(vi)** σε  $CDCl_3$  μετά την υδρόλυση των εστερικών ομάδων του εκκινήτη.

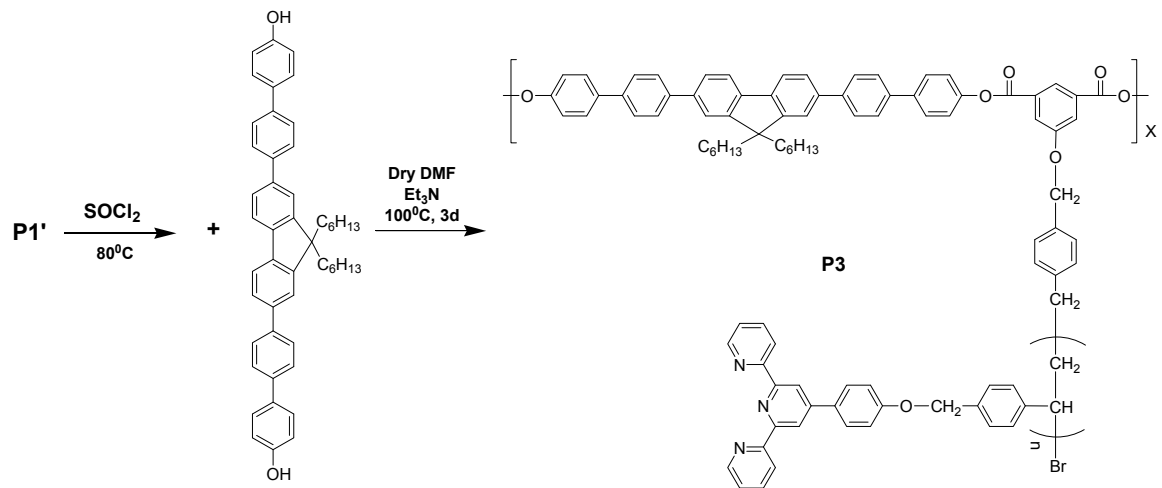


Σχήμα 1.2.6: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του πολυμερούς **P2** σε  $\text{CDCl}_3$ .

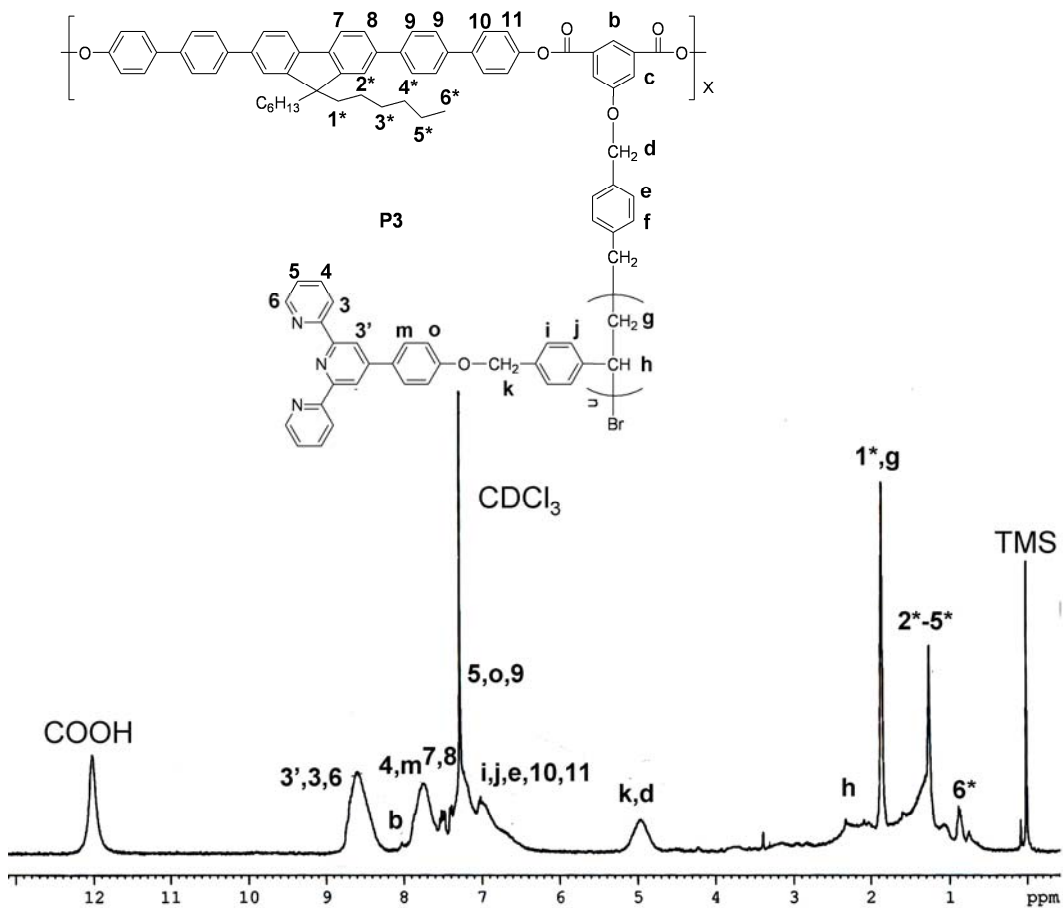
### 1.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπολυμερών τύπου AB που περιέχουν μακρομοριακές αλυσίδες τριπυριδίνης και μονάδες φλουορενίου

Με σκοπό την δημιουργία υπερμοριακών συστημάτων που περιέχουν μακρομοριακές αλυσίδες τριπυριδίνης, συμπολυμερίσαμε τα πολυμερή τύπου **P1'**, που φέρουν καρβοξυλικά άκρα, με ένα μόριο διυδροξυ-φλουορενίου, μέσω πολυσυμπύκνωσης. Απώτερος σκοπός της εισαγωγής ενός χρωμοφόρου μορίου, όπως είναι το φλουορένιο στα πολυμερή, είναι η μεταβολή των οπτικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον, μια τέτοια προσέγγιση μπορεί να οδηγήσει σε μερική αυτό-οργάνωση, αφού ουσιαστικά δημιουργούνται εύκαμπτες (μακρομερή τριπυριδίνης)-άκαμπτες (φλουορένιο) περιοχές. Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3.1.

Αρχικά, το πολυμερές **P1'** επεξεργάστηκε με θειόνυλο χλωρίδιο ( $\text{SOCl}_2$ ) για να μετατραπούν τα άκρα του από  $-\text{COOH}$  σε  $-\text{COCl}$  ομάδες, ώστε να μπορέσει να συμμετέχει σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης με διόλες. Στη συνέχεια, αντέδρασε με τη διόλη φλουορενίου σε πολύ πυκνό διάλυμα απεσταγμένου DMF, χρησιμοποιώντας τριαιθυλαμίνη ως βάση. Το τελικό συμπολυμερές **P3** χαρακτηρίστηκε ως προς τη δομική του ακεραιότητα με φασματοσκοπία  $^1\text{H NMR}$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3.2.



Σχήμα 1.3.1: Συνθετική πορεία για την παρασκευή του συμπολυμερούς P3.

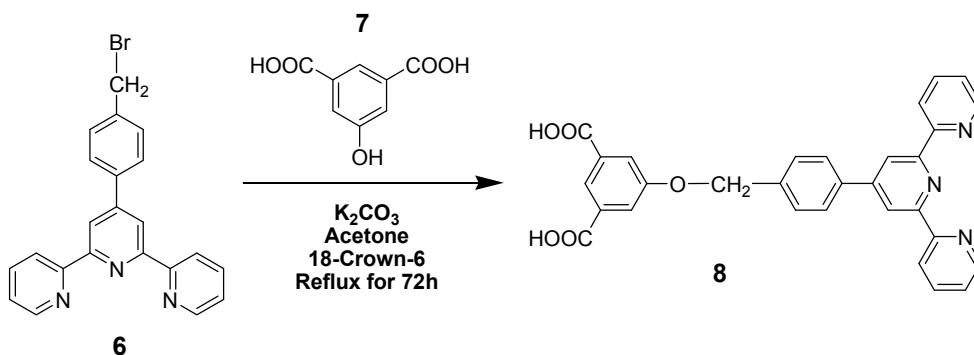


Σχήμα 1.3.2: Φάσμα  $^1H-NMR$  του συμπολυμερούς P3 σε  $CDCl_3$ .

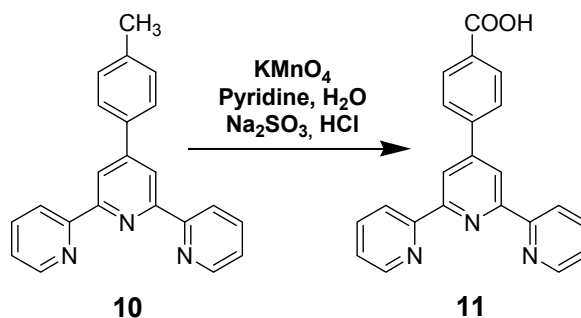


1.4. Σύνθεση και χαρακτηρισμός μονομερών που περιέχουν ακραίες ομάδες καρβοξυλίου

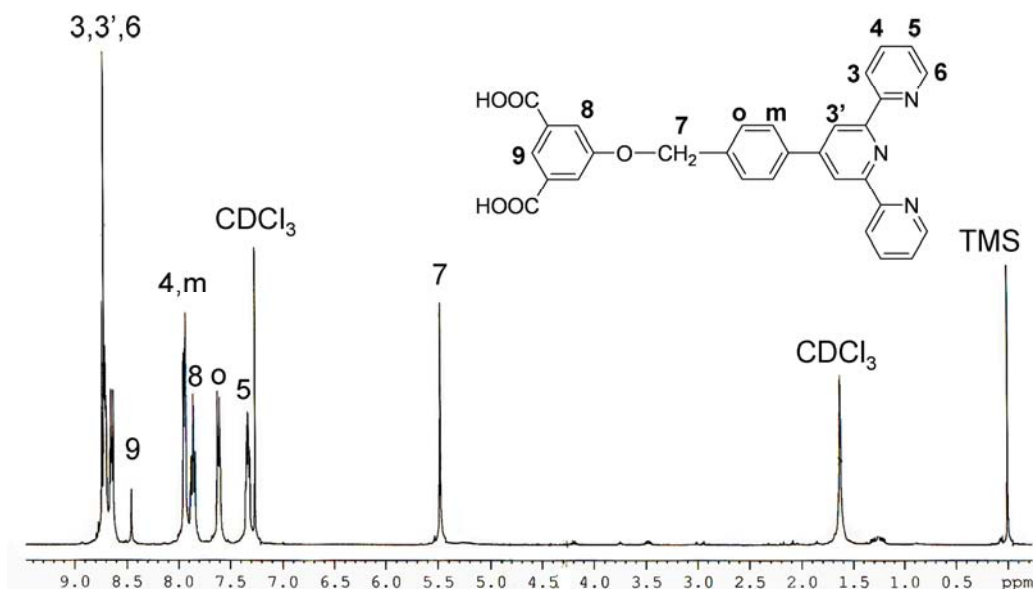
Εκμεταλλεύομενοι τις δυνατότητες της αιθεροποίησης Williamson, προχωρήσαμε στη σύνθεση μονομερών τριπυριδίνης που περιέχουν ομάδες καρβοξυλίου στα άκρα τους. Αρχικά, με βρωμίωση της 4-μεθυλφαινυλ-(2,2':6',2''-τριπυριδίνης), χρησιμοποιώντας N-βρωμοσουκινιμίδιο (NBS) σε τετραχλωράνθρακα, καταλήξαμε στο μονομερές της 4-βρωμο-μεθυλφαινυλ-(2,2':6',2''-τριπυριδίνης) (**6**), η οποία στη συνέχεια συμμετείχε σε αντίδραση αιθεροποίησης με το μόριο του 5-υδρόξυβενζο-1,3-διϊκού οξέος (**7**) παράγοντας το μονομερές τριπυριδίνης **8**, που φέρει δύο ομάδες καρβοξυλίου, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.4.1**. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας την 4-μεθυλφαινυλ-(2,2':6',2''-τριπυριδίνη) και οξειδώνοντας την με χρήση  $\text{KMnO}_4$  και  $\text{HCl}$ , παρήχθη η 4-καρβοξυφαινυλ-(2,2':6',2''-τριπυριδίνη) (**11**), η οποία περιέχει μία ομάδα καρβοξυλίου, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.4.2**. Στα **Σχήματα 1.4.3** και **1.4.4** φαίνεται η πιστοποίηση μέσω  $^1\text{H NMR}$  των χημικών δομών των τριπυριδινικών μονομερών **8** και **11** αντίστοιχα.



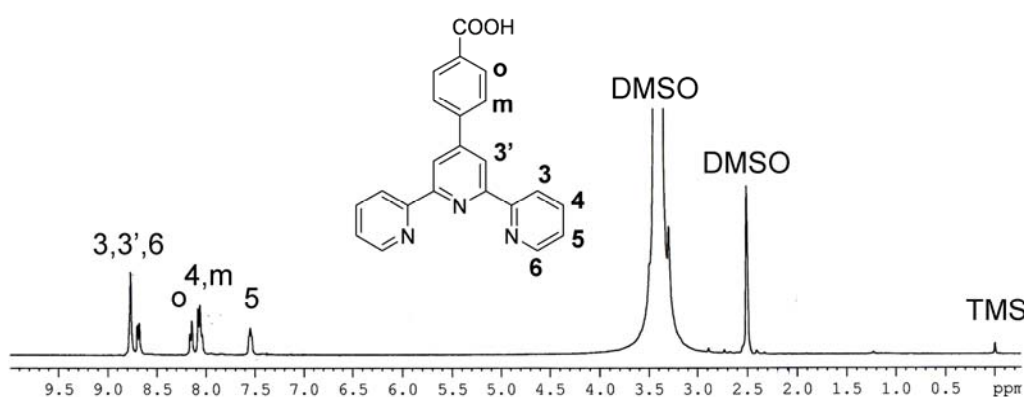
**Σχήμα 1.4.1:** Συνθετική πορεία για τη δημιουργία του μονομερούς **8**.



**Σχήμα 1.4.2:** Συνθετική πορεία για τη δημιουργία του μονομερούς **11**.



Σχήμα 1.4.3: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του μονομερούς **8** σε  $\text{CDCl}_3$

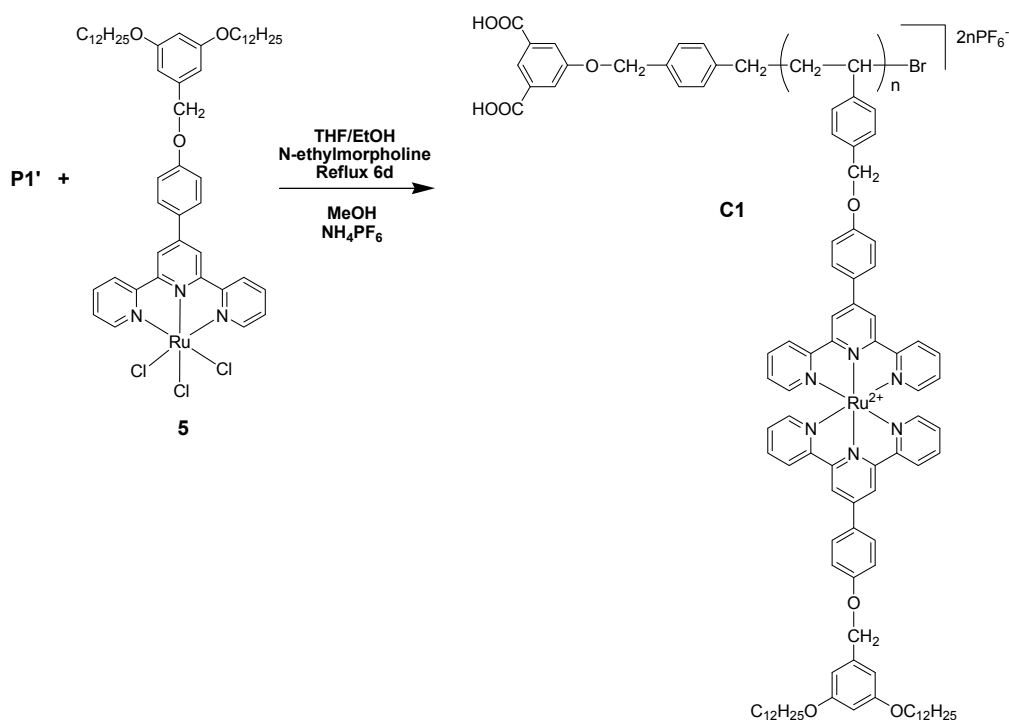


Σχήμα 1.4.4: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του μονομερούς **11** σε  $\text{DMSO-d}_6$ .

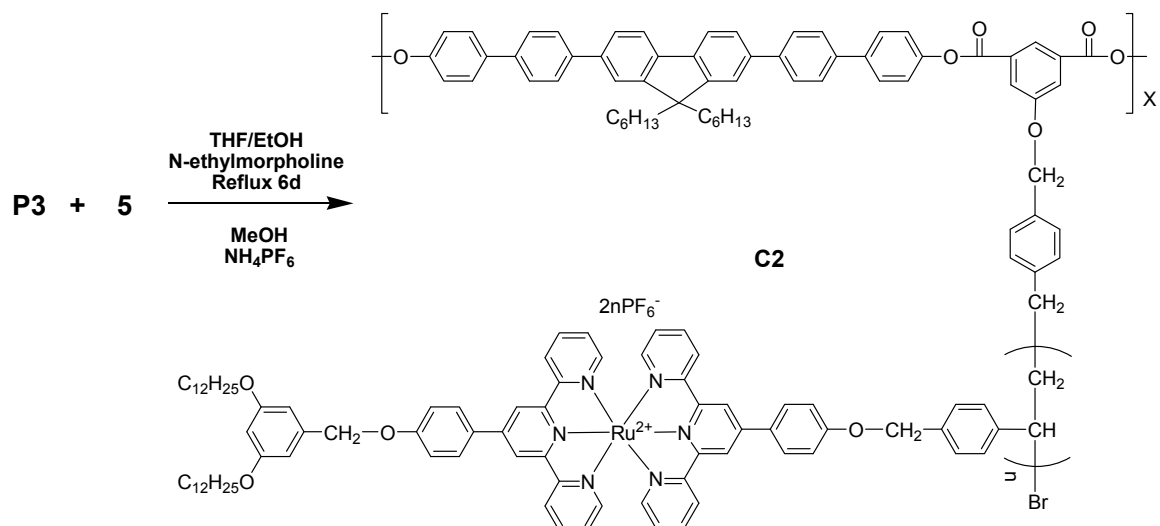
### 1.5. Σύνθεση και χαρακτηρισμός τριπυριδινικών πολυμερικών και μονομερικών δι-συμπλόκων του ρουθηνίου (II)

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου, οι μονάδες τριπυριδίνης αποτελούν ιδανικά πρόδρομα μόρια για την ανάπτυξη υπερμοριακών δομών. Έτσι, εκμεταλλευόμενοι την εκλεκτικότητα της χημείας συμπλοκοποίησης μετάλλου/υποκατάστατη, τα πολυμερή **P1'**, **P3** και τα μονομερή **8** και **11**, χρησιμοποιήθηκαν ως δομικοί λίθοι για την σύνδεση προπαρασκευασμένων (σύμφωνα με δημοσιευμένες διαδικασίες) μονάδων τριπυριδίνης του τύπου  $\text{try}/\text{Ru(III)Cl}_3$ , υποκατεστημένων με δέντρα πρώτης γενιάς περιφερειακών/εξωτερικών δι-αλκόξυ ομάδων. Για τη δημιουργία ενοφθαλμισμένων ομο- και συμπολυμερών και μονομερών δι-συμπλόκων, που περιέχουν μονάδες  $\text{try-Ru(II)-try}$  επιλέχθηκε το 3,5-δι(δωδεκυλόξυ)-βενζυλοφαινυλ-(2,2':6',2''-τριπυριδίνη)/ $\text{Ru(III)Cl}_3$  (**5**), το οποίο εξαιτίας των αλκόξυ-ομάδων που περιέχει, εξασφαλίζει διαλυτότητα στα τελικά παραγόμενα μεταλλοπολυμερή και μεταλλομονομερή, σε κοινούς οργανικούς διαλύτες όπως  $\text{CHCl}_3$ , THF,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF και DMSO.

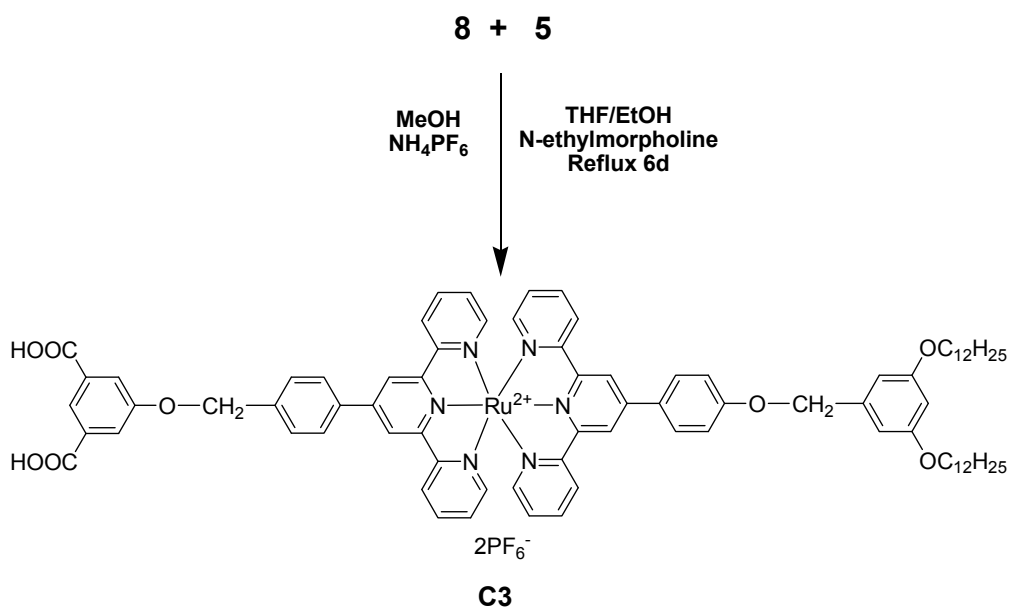
Τα επιθυμητά πολυμερικά σύμπλοκα **C1**, **C2**, **C3** και **C4**, παρασκευάστηκαν μέσω αντιδράσεων συμπλοκοποίησης μεταξύ των αντίστοιχων πρόδρομων πολυμερών τύπου **P1'**, **P3** και των μονομερών **8** και **11** με τις δι(δωδεκυλόξυ)-υποκαταστημένες μονάδες  $\text{try}/\text{Ru}(\text{III})\text{Cl}_3$  (**5**), αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα απεσταγμένου THF/ απόλυτης EtOH για τα **C1**, **C2**, **C3** (Σχήματα 1.5.1, 1.5.2 και 1.5.3) και σε διάλυμα  $\text{CHCl}_3$ / απόλυτης EtOH για το **C4** (Σχήμα 1.5.4). Η αιθανόλη (EtOH) χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να δράσει ως αναγωγικό αντιδραστήριο και η Ν-αιθυλομορφολίνη ως καταλύτης της αναγωγής του Ru(III) σε Ru(II). Όλα τα πολυμερικά και μονομερικά δι-σύμπλοκα απομονώθηκαν μετά από ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων τους από  $\text{Cl}^-$  σε  $\text{PF}_6^-$  με την προσθήκη περίσσειας μεθανολικού διαλύματος  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Η παραπάνω ανταλλαγή ιόντων είχε ως στόχο την επίτευξη καλύτερης διαλυτότητας στους κοινούς οργανικούς διαλύτες, ενώ λήφθηκε υπόψη το γεγονός ότι τα άλατα των ανιόντων του εξαφθοριούχου φωσφόρου ( $\text{PF}_6^-$ ) είναι ηλεκτροχημικά αδρανή, οπότε δεν επηρεάζουν τις ηλεκτρονιακές ή άλλες διεργασίες μεταφοράς φορτίου στα παραγόμενα δι-σύμπλοκα. Πράγματι, τα σύμπλοκα εμφανίζουν καλή διαλυτότητα σε μία μεγάλη ποικιλία οργανικών διαλυτών ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , ακετόνη,  $\text{CHCl}_3$ , THF και DMF), επιτρέποντας έτσι τον πλήρη χαρακτηρισμό τους. Η περίσσεια του **5** απομακρύνθηκε με επαναδιάλυση σε  $\text{CH}_3\text{CN}$ , καταβύθιση σε *n*-Hexan, διήθηση και εκπλύσεις με *n*-Hexan και ξήρανση στους 45 °C υπό υψηλό κενό.



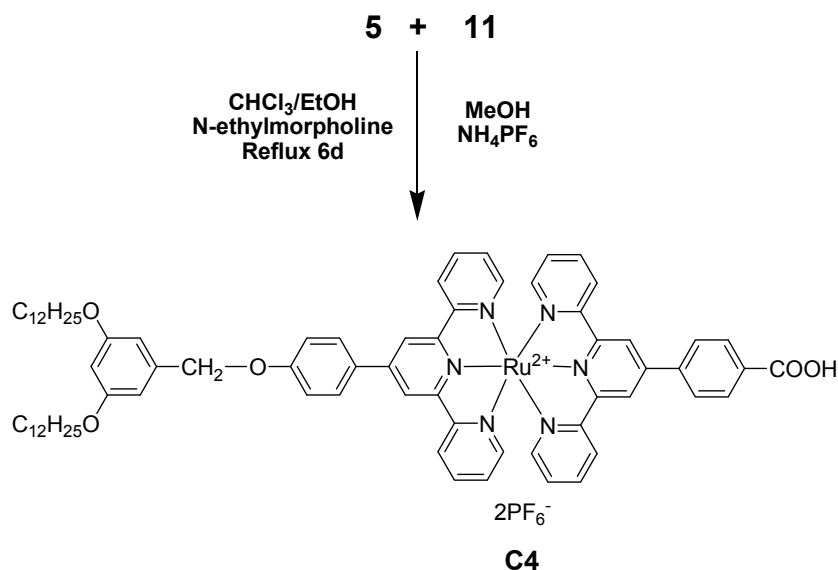
Σχήμα 1.5.1: Σύνθεση του ομοπολυμερικού συμπλόκου **C1**.



**Σχήμα 1.5.2:** Σύνθεση του συμπολυμερικού συμπλόκου τύπου AB, που περιέχει ομάδες φλουορενίου και μακρομοριακές αλυσίδες τριπυριδινικών συμπλόκων του ρουθηνίου.

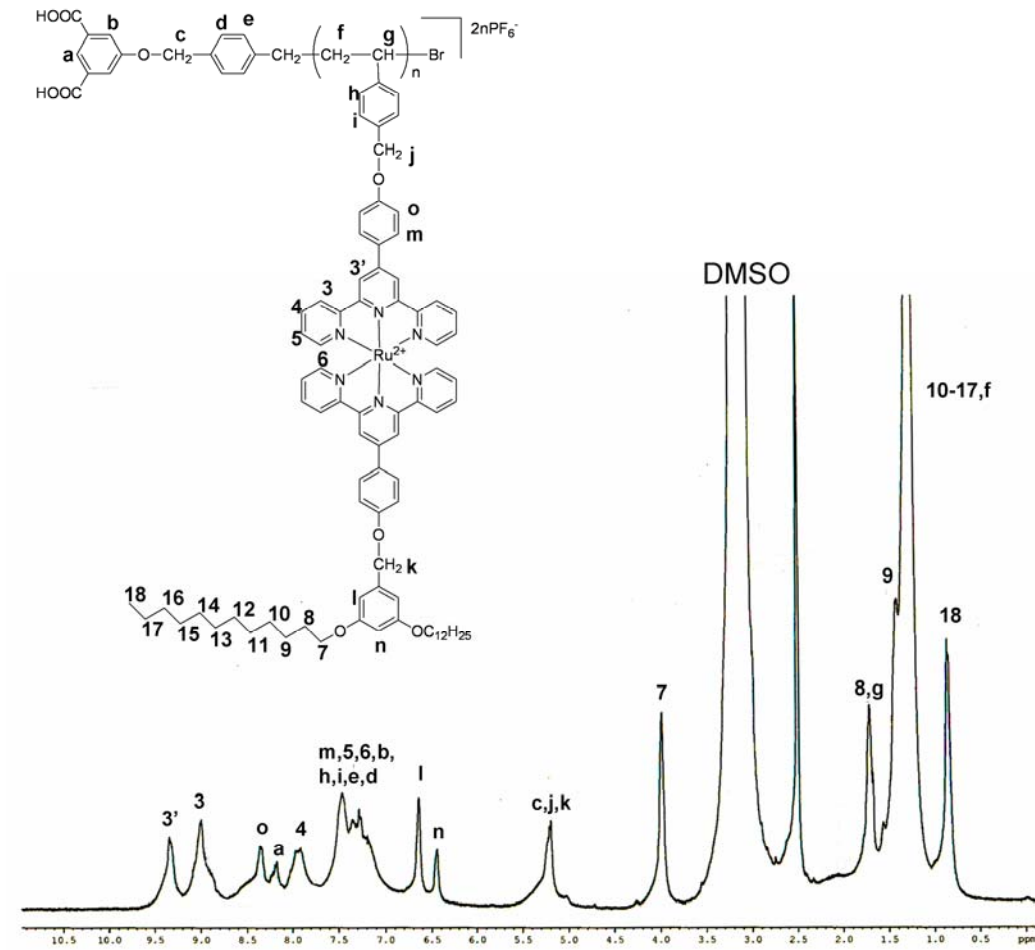


**Σχήμα 1.5.3:** Σύνθεση του μονομερικού δι-συμπλόκου τριπυριδίνης, που φέρει δύο ομάδες καρβοξυλίου.

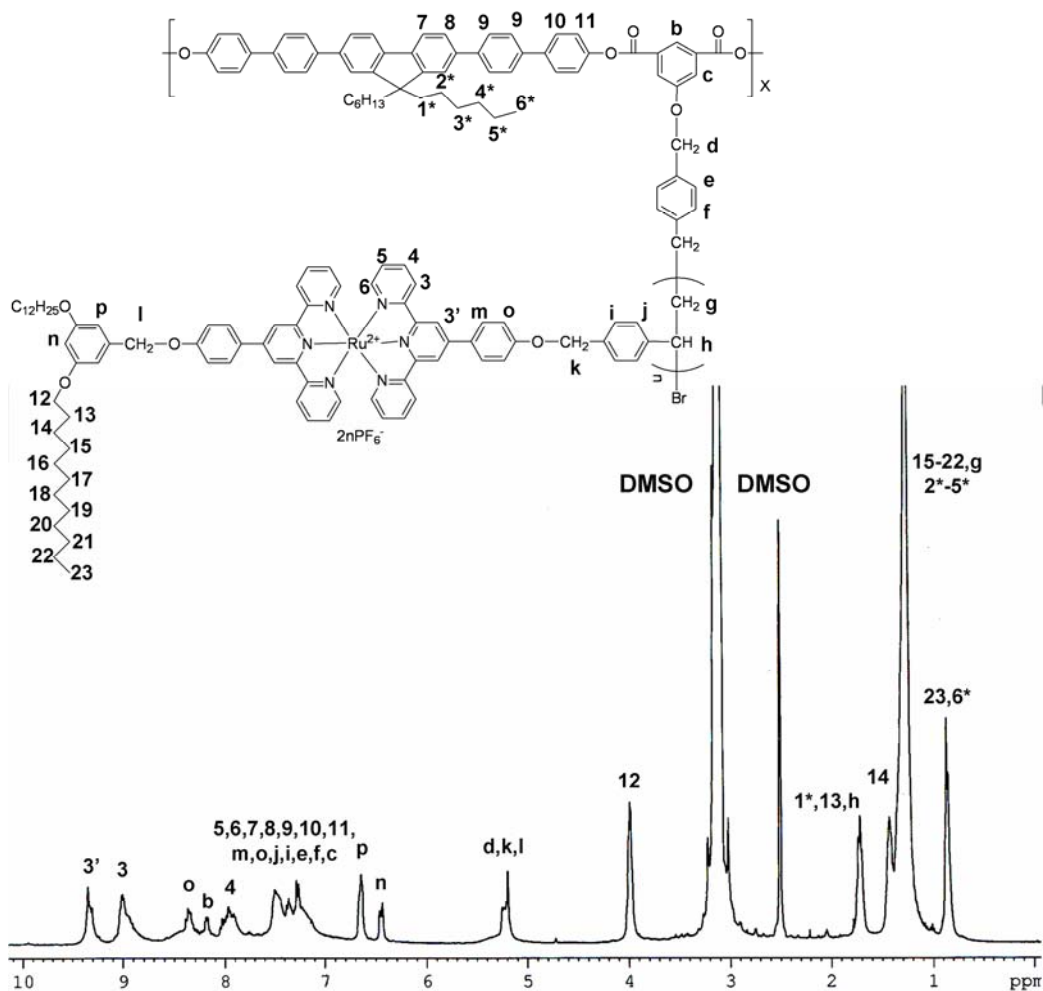


**Σχήμα 1.5.4:** Σύνθεση του μονομερικού δι-συμπλόκου τριπυριδίνης, που φέρει μια ομάδα καρβοξυλίου.

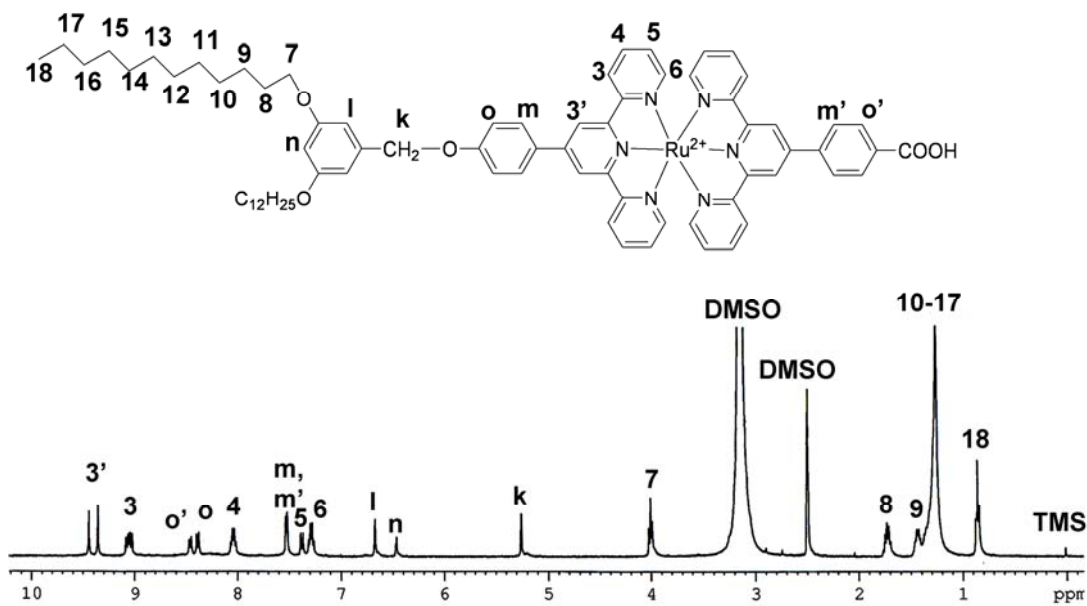
Ο χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR απέδειξε την πλήρη συμπλοκοποίηση κάθε επαναλαμβανόμενης ομάδας try των πρόδρομων πολυμερών και μονομερών με μονάδες try/Ru(II)Cl<sub>3</sub>, όπως φαίνεται στα **Σχήματα 1.5.5, 1.5.6** και **1.5.7**. Παρατηρούμε, ότι μετά τη συμπλοκοποίηση, το χαρακτηριστικό σήμα των «3» και «3'» πρωτονίων των ομάδων try, μετατοπίζεται από τα ~8.7 ppm στα 9 και 9.35 ppm, αντίστοιχα, ενώ το σήμα των «6» πρωτονίων από τα ~8.7 στα ~7.5 ppm. Οι μετατοπίσεις αυτές είναι χαρακτηριστικές για τέτοιου είδους σύμπλοκα try-Ru(II)-try και αποδεικνύουν την επιτυχή δημιουργία των επιθυμητών δι-συμπλόκων. Επιπλέον, δεν παρατηρούνται κορυφές μεταξύ των 8.65-8.75 ppm, που αντιστοιχούν σε ομάδες try του μη συμπλοκοποιημένου πρόδρομου πολυμερικού ή μονομερικού υλικού.



Σχήμα 1.5.5: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του πολυμερικού συμπλόκου C1 σε  $\text{DMSO-d}_6$  στους  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 1.5.6: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του πολυμερικού συμπλόκου C2 σε  $\text{DMSO-d}_6$  στους  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

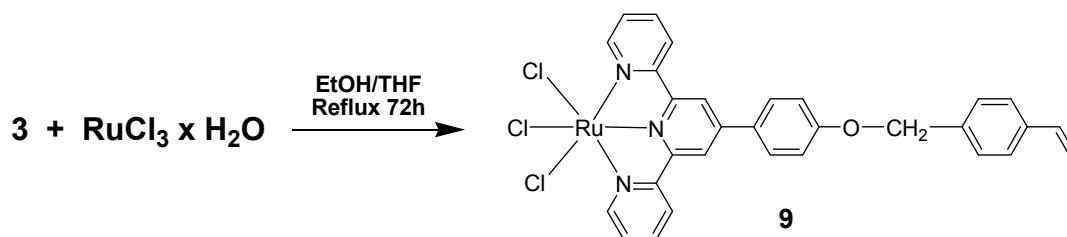


Σχήμα 1.5.7: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του πολυμερικού συμπλόκου C4 σε  $\text{DMSO-d}_6$  στους  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μοριακών μεγεθών (GPC) χρησιμοποιήθηκε ως επιπλέον απόδειξη της επιτυχημένης συμπλοκοποίησης των αλκόξυ-υποκαταστατών σε κάθε πλευρική ομάδα του πολυμερούς. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.2.3** για το **C1**, με καταγραφή της απορρόφησης φωτός στα 496 nm, λήφθηκαν μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερικά σύμπλοκα. Ωστόσο, παρατηρείται μία ευρεία και ανομοιόμορφη κατανομή μοριακών βαρών, από την οποία συμπεραίνουμε, ότι εκτός από τα αναμενόμενου υψηλού μοριακού βάρους τμήματα, ελήφθησαν και μικρότερου μοριακού βάρους πολυμερικά σύμπλοκα. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται σε μερικό διαχωρισμό των συμπλόκων. Άλλωστε, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν σύμπλοκα ρουθηνίου με GPC, καθώς έχουν ισχυρή αλληλεπίδραση με τη στατική φάση των στηλών της GPC χρωματογραφίας, που αποτελείται από πολυστυρόλιο.

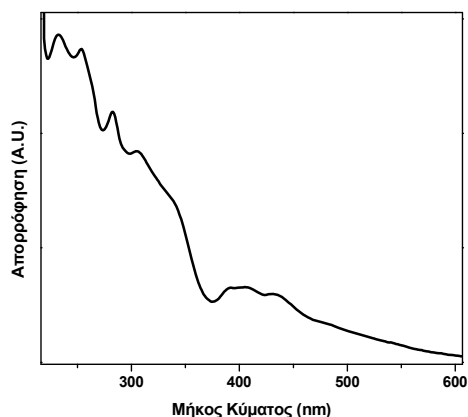
### 1.6. Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπολυμερικών δι-συμπλόκων του ρουθηνίου (II) που περιέχουν καρβόξυ τριπυριδίνες και τμήματα πολυ(αιθυλενοξειδίου)

Οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται σε υβριδικές κυψελίδες τύπου *Grätzel*, φέρουν ομάδες καρβοξυλίου που θα τους επιτρέψουν να προσδεθούν πάνω στην επιφάνεια της τιτάνιας. Τα πολυμερή που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο **1.2** και συντέθηκαν για να χρησιμοποιηθούν ως πολυμερικές χρωστικές σε υβριδικές κυψελίδες τύπου *Grätzel*, φέρουν μόνο δύο ομάδες καρβοξυλίου ανά μακρομοριακή αλυσίδα, οφειλόμενες στο μόριο του εκκινήτη. Με σκοπό να αυξήσουμε τις ομάδες πρόσδεσης των πολυμερικών δι-συμπλόκων, δημιουργήσαμε βινυλικά δι-σύμπλοκα  $\text{trpy-Ru(II)-trpy}$ , που φέρουν ομάδες καρβοξυλίου στα άκρα τους. Στη συνέχεια τα δι-σύμπλοκα πολυμερίστηκαν μέσω ελευθέρων ριζών, ή συμπολυμερίστηκαν με βινυλικά μακρομόρια πολυ(αιθυλενοξειδίου). Αρχικά, δημιουργήθηκαν βινυλικά μονοσύμπλοκα του τύπου  $\text{trpy/Ru(III)Cl}_3$ , αντιδρώντας το μονομερές **3** με ένυδρο  $\text{RuCl}_3$  και παράγοντας το μονοσύμπλοκο **9**, σύμφωνα με το **Σχήμα 1.6.1**. Η μονοσύμπλοκη δομή του **9**, πιστοποιήθηκε με στοιχειακή ανάλυση και φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), σε διάλυμα  $\text{CHCl}_3$  (**Σχήμα 1.6.2**). Ο χαρακτηρισμός του με φασματοσκοπία  $^1\text{H NMR}$  δεν είναι δυνατός, καθώς το παραχθέν δι-σύμπλοκο είναι παραμαγνητικό.



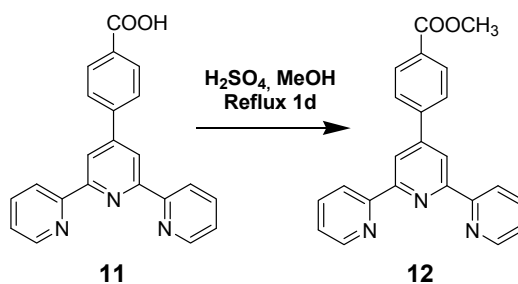
**Σχήμα 1.6.1:** Συνθετική πορεία του μονοσυμπλόκου  $\text{trpy/Ru(III)Cl}_3$  **9**.



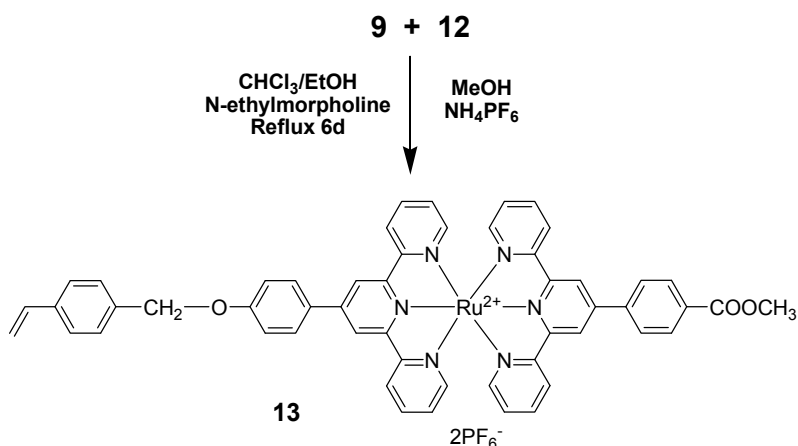


**Σχήμα 1.6.2:** Φάσμα απορρόφησης του μονοσυμπλόκου **9** (νtrpy/Ru(III)Cl<sub>3</sub>) σε CHCl<sub>3</sub>.

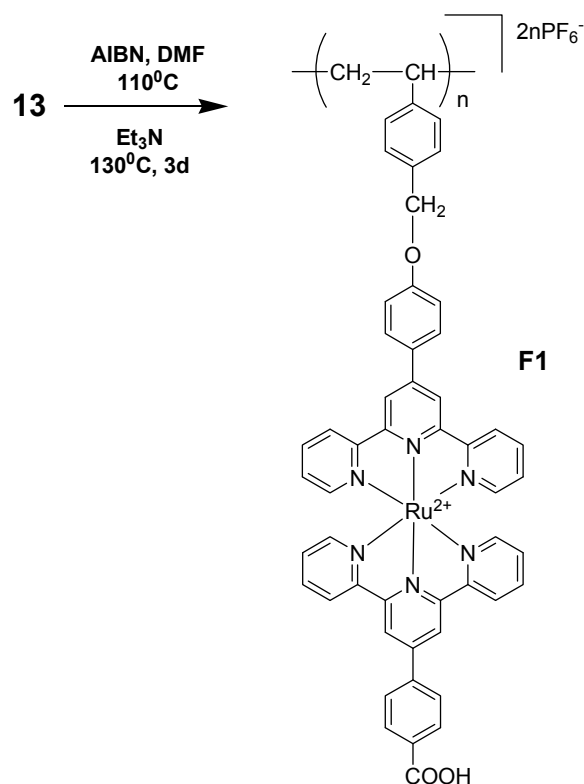
Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η συμπλοκοποίηση της μονάδας **9** με την καρβόξυ-τριπυριδίνη **11**, αλλά σε αυτήν την προσπάθεια αντιμετωπίσαμε ζητήματα μη επιθυμητής συμπλοκοποίησης των –COOH ομάδων αντί των πυριδινών με το Ru(II). Για να αντιμετωπίσουμε το προαναφερθέν πρόβλημα, προστατέψαμε τις –COOH ομάδες με μετατροπή σε –COOMe αντιδρώντας το μονομερές **11** με MeOH υπό την παρουσία H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.6.3**, παράγοντας το μονομερές **12**. Εν συνεχεία προχωρήσαμε σε αντίδραση συμπλοκοποίησης μεταξύ των μονάδων **9** και **12** (**Σχήμα 1.6.4**)



**Σχήμα 1.6.3:** Συνθετική πορεία του μονομερούς **12**.



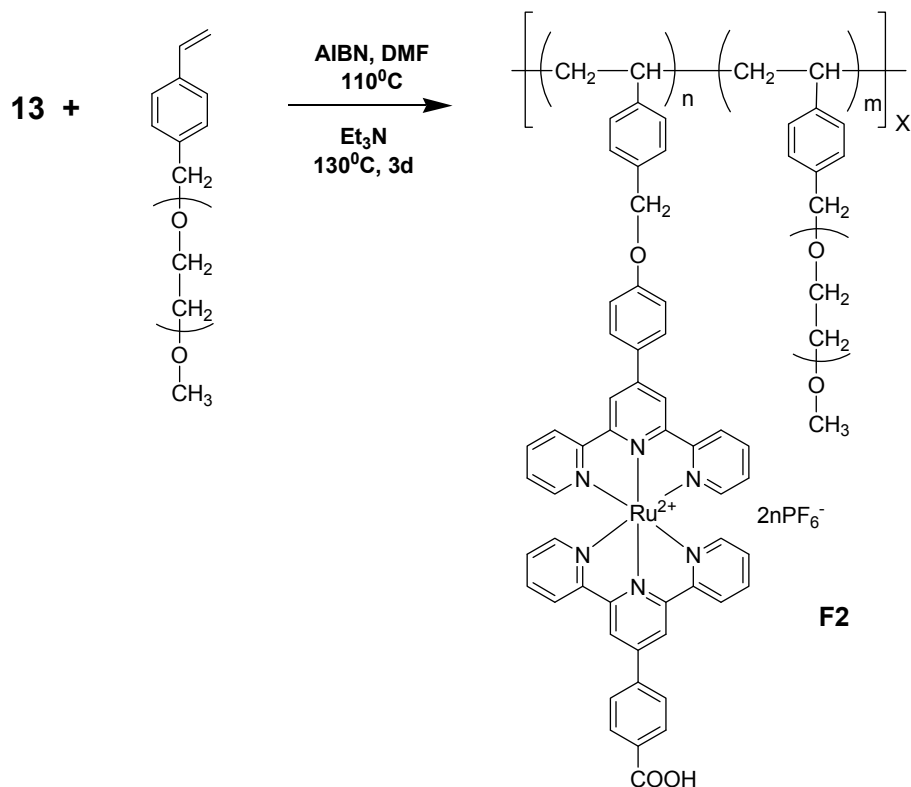
**Σχήμα 1.6.4:** Δημιουργία του βινυλικού δι-συμπλόκου τριπυριδίνης **13**.



**Σχήμα 1.6.5:** Πολυμερισμός του βινυλικού δι-συμπλόκου τριπυριδίνης **13** μέσω ελευθέρων ριζών και η επακόλουθη υδρόλυση των εστερικών άκρων του.

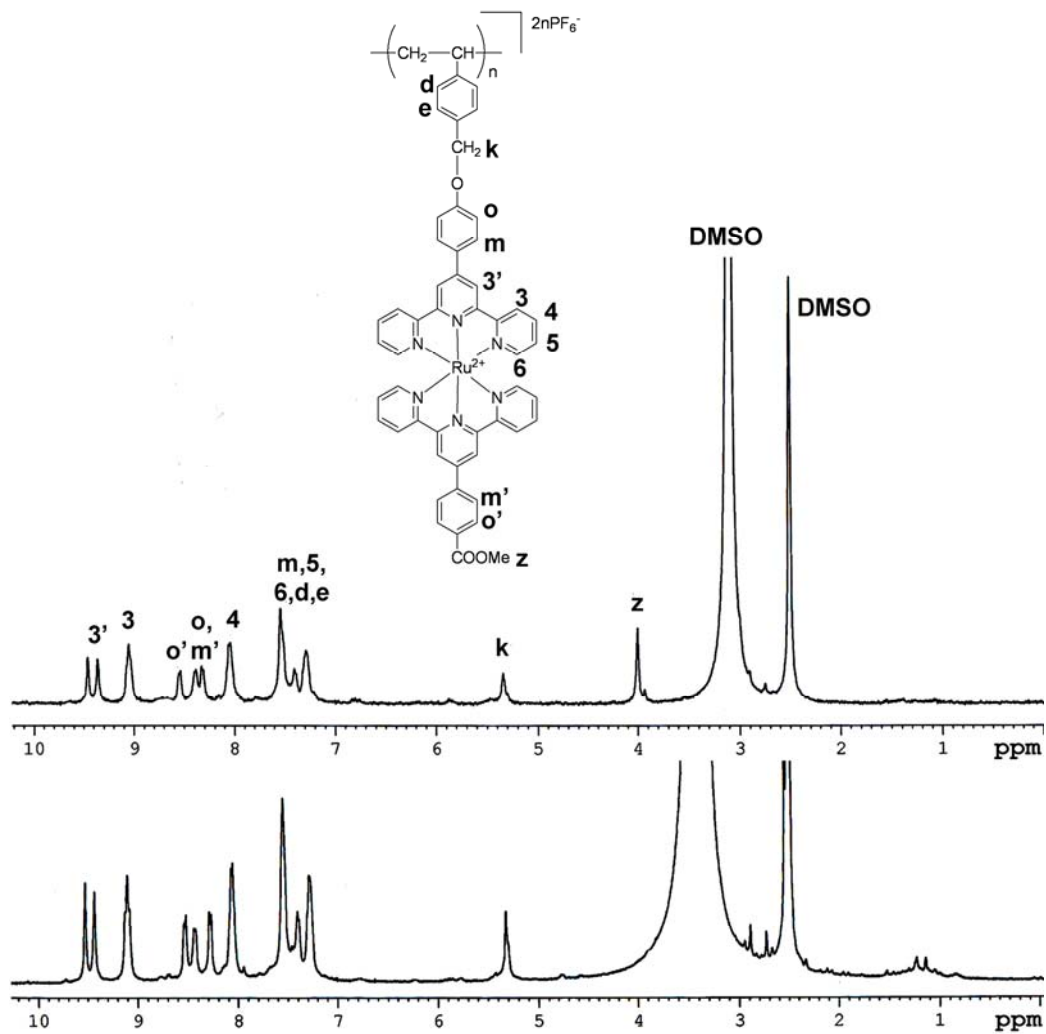
Το βινυλικό δι-σύμπλοκο **13**, συμμετείχε σε αντιδράσεις ομοπολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών, χρησιμοποιώντας AIBN ως εκκινητή και DMF ως διαλύτη στους 110 °C, παράγοντας το ομοπολυμερές δι-σύμπλοκο τύπου **F1** (Σχήμα 1.6.5). Σε μια προσπάθεια να εισάγουμε τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται ευρέως στις υβριδικές ηλιακές κυψελίδες (PEO), μέσα στις πολυμερικές χρωστικές, συμπολυμερίσαμε το δι-σύμπλοκο **13** με βινυλικά μακρομονομερή πολυ(αιθυλενοξειδίου), σε διάφορες αναλογίες (80/20 και 60/40), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.6.6, παράγοντας τα συμπολυμερικά σύμπλοκα τύπου **F2**.

Η πιστοποίηση της μοριακής αναλογίας πραγματοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας  $^1\text{H}$  NMR. Συγκεκριμένα, ο υπολογισμός βασίστηκε στο σήμα των «a» και «b» πρωτονίων του πολυ(αιθυλενοξειδίου) στα 3.4 και 3.5 ppm και στο σήμα των «3'» και «3» πρωτονίων της μονάδας tpy στα 9.4 και 9.5 ppm, όπως φαίνεται στα Σχήματα 1.6.8 και 1.6.9. Παρατηρήθηκε ιδανική συμφωνία ανάμεσα στην μοριακή αναλογία της σύστασης τροφοδοσίας και της τελικής πραγματικής μοριακής αναλογίας. Τα σύμπλοκα **F1** και **F2**, αντέδρασαν στη συνέχεια με τριεθυλαμίνη σε διαλύτη DMF στους 130 °C, ώστε να υδρολυθούν οι μεθυλ-εστερ- ομάδες σε καρβόξυ ομάδες.

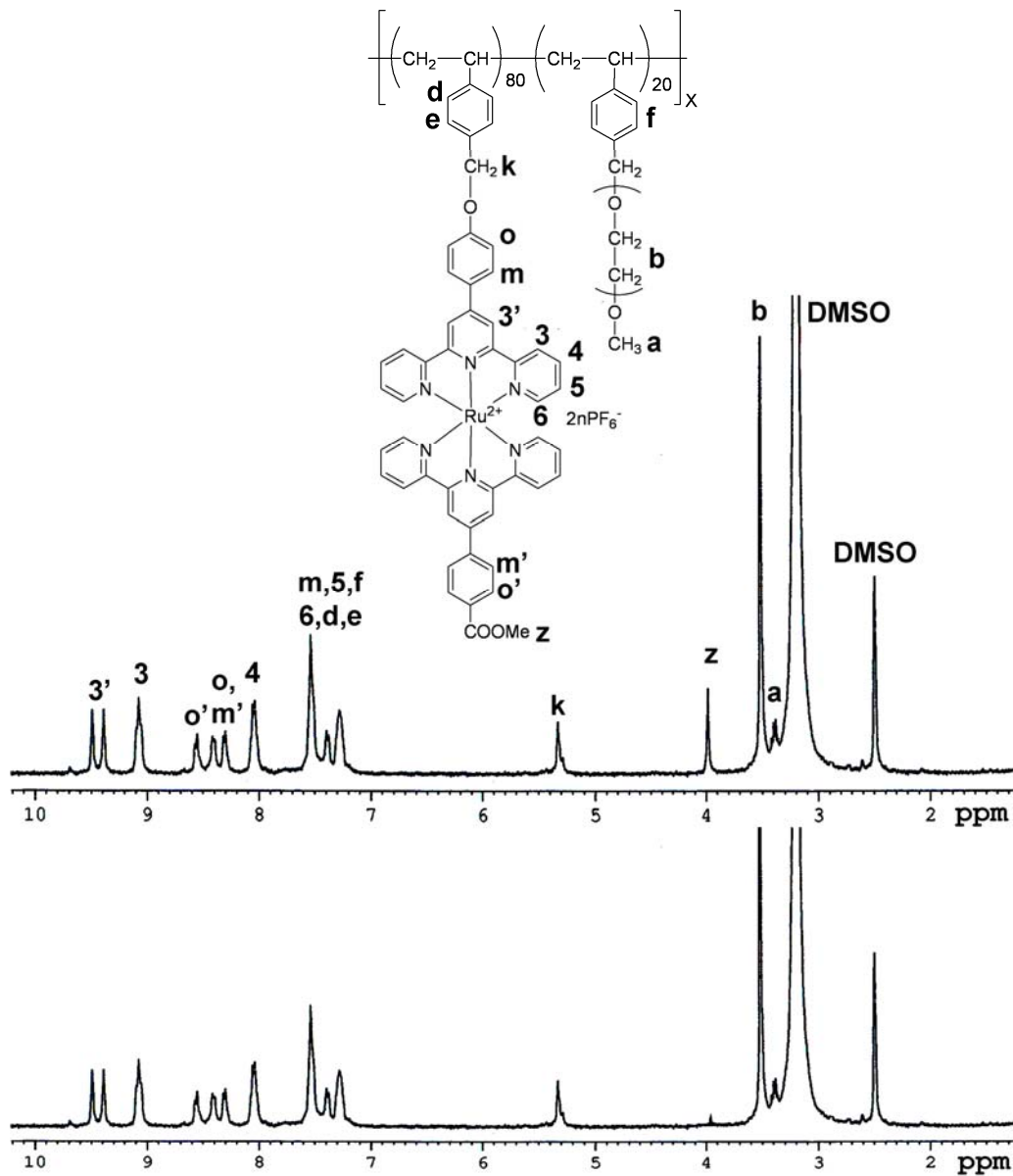


**Σχήμα 1.6.6:** Συμπολυμερισμός του βινυλικού δι-συμπλόκου τριπυριδίνης **13** με αλυσίδες πολυ(αιθυλενοξειδίου) μέσω ελευθέρων ριζών και η επακόλουθη υδρόλυση των εστερικών άκρων του.

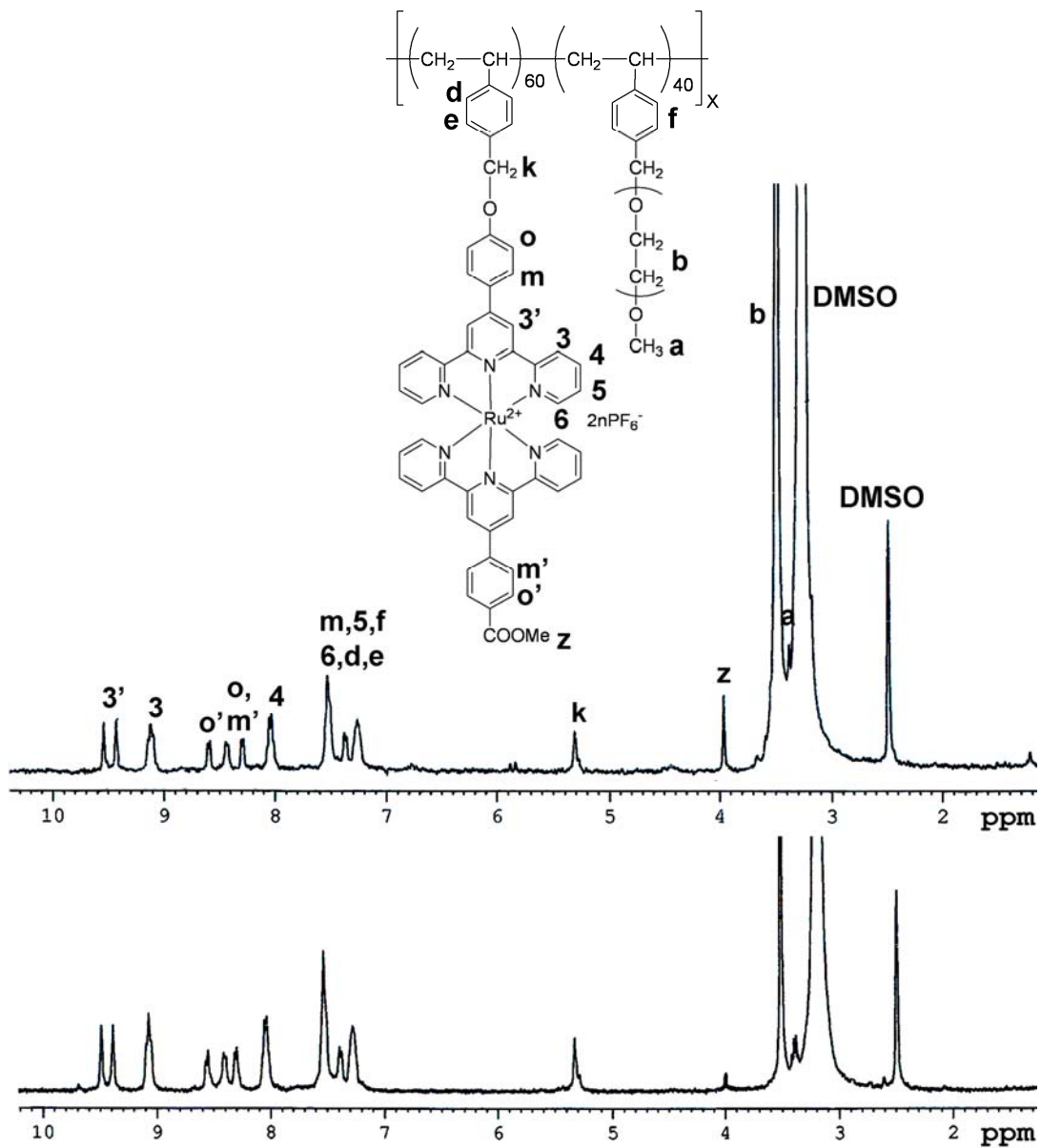
Χαρακτηριστικά φάσματα  $^1\text{H}$  NMR, που πιστοποιούν την επιτυχή δημιουργία των ομο- και συμπολυμερικών συμπλόκων, καθώς και τη σχεδόν πλήρη υδρόλυση των εστερικών άκρων, παρουσιάζονται στα **Σχήματα 1.6.7, 1.6.8** και **1.6.9**. Επιπλέον απόδειξη της επιτυχούς υδρόλυσης, διακρίνεται στα φάσματα υπερύθρου (FT-IR), όπου η κορυφή στα  $1719 \text{ cm}^{-1}$  μετά την υδρόλυση ίσα που διακρίνεται. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του δεσμού «O-CH<sub>3</sub>» (**Σχήμα 1.6.10**).



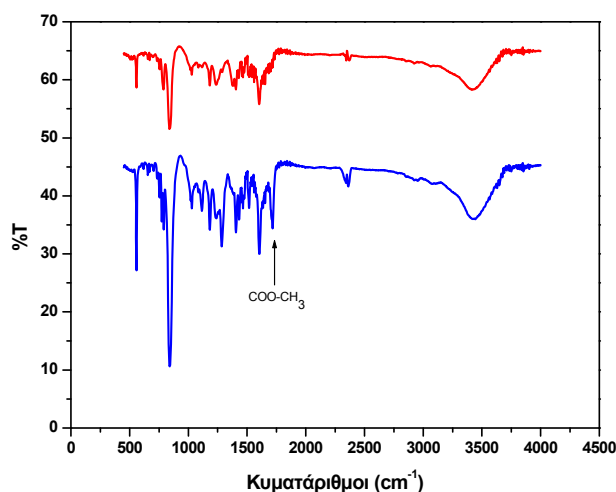
**Σχήμα 1.6.7:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του πολυμερικού συμπλόκου **F1** σε  $\text{DMSO-d}_6$  στους  $60\text{ }^\circ\text{C}$  και RT, πριν μετά την υδρόλυση αντίστοιχα .



**Σχήμα 1.6.8:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του πολυμερικού συμπλόκου **F2** (μοριακής αναλογίας 80/20) σε  $\text{DMSO-d}_6$  στους  $60^\circ\text{C}$ .



**Σχήμα 1.6.9:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του πολυμερικού συμπλόκου **F2** (μοριακής αναλογίας 60/40) σε  $\text{DMSO-d}_6$  στους  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .



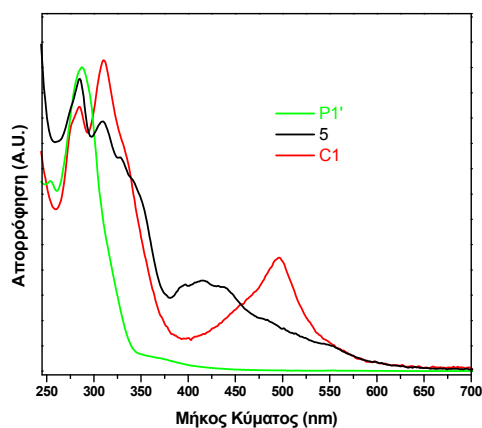
**Σχήμα 1.6.10:** Φάσμα FT-IR (KBr) του πολυμερικού συμπλόκου **F2** (μοριακής αναλογίας 60/40) σε πελέτα KBr, πριν (—) και μετά (—) την υδρόλυση.

### 1.7. Οπτικές ιδιότητες

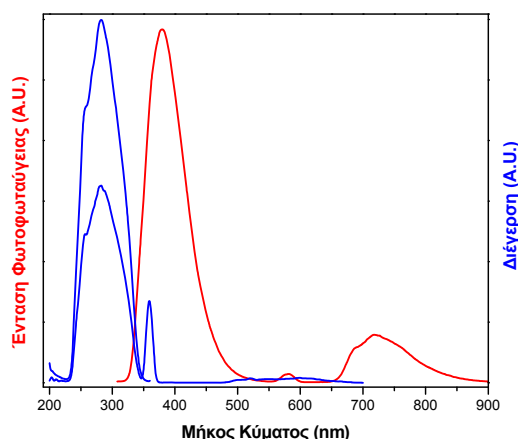
Για να εκτιμηθεί εάν τα παραπάνω δι-σύμπλοκα τύπου **C1** έως **C4** και **F1**, **F2** μπορούν να εφαρμοστούν σε υβριδικές ηλιακές κυψελίδες ως χρωστικές ευαισθητοποιήσης υμενίων  $\text{TiO}_2$ , χαρακτηρίστηκαν ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν διαλύματά τους σε συγκεντρώσεις  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  M, σε διαλύτες όπως  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  ή DMF και χαρακτηρίστηκαν οπτικά με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) και φασματοσκοπία εκπομπής (PL) και διέγερσης. Τα φάσματα οπτικής απορρόφησης και εκπομπής των συμπλόκων του τύπου try-Ru(II)-try, παρουσιάζουν κάποιες συγκεκριμένες κοινές ζώνες. Έτσι, χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης παρατηρούνται στην περιοχή ~250-400 nm, οι οποίες αποδίδονται σε  $\pi$ - $\pi^*$  LC (Ligand Centered-Υποκαταστάτη) μεταβάσεις των μονάδων try, και στην περιοχή ~450-550 nm, όπου αποδίδονται σε d- $\pi^*$  MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer-Μεταφοράς Φορτίου Μετάλλου-Υποκαταστάτη) μεταβάσεις των συμπλόκων try-Ru(II)-try.

Στο **Σχήμα 1.7.1** παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης του πολυμερούς **P1'**, της δι(δωδεκυλοξυ)-υποκαταστημένης μονάδας try/Ru(III)Cl<sub>3</sub> (**5**), και του πολυμερικού δι-συμπλόκου **C1**. Για τα μη συμπλοκοποιημένα πολυμερή **P1**, παρατηρείται μόνο η ζώνη απορρόφησης των ελεύθερων ομάδων try στα  $\lambda=287$  nm και των φαινολίων στα  $\lambda=254$  nm. Όσον αφορά το **C1**, παρατηρούνται κορυφές απορρόφησης στα  $\lambda=496$  nm που αποδίδονται σε χαρακτηριστικές d- $\pi^*$  MLCT μεταβάσεις των συμπλόκων try-Ru(II)-try. Επιπλέον, για το **C1** παρατηρούνται κορυφές μεγαλύτερης έντασης στα  $\lambda=284$  nm και  $\lambda=310$  nm, που οφείλονται στις  $\pi$ - $\pi^*$  LC μεταβάσεις των υποκαταστατών try. Στο φάσμα του μονοσυμπλόκου **5**, παρατηρείται η τυπική MLCT ζώνη απορρόφησης στα  $\lambda=414$  nm και οι  $\pi$ - $\pi^*$  LC μεταβάσεις που οφείλονται στους υποκαταστάτες try στα  $\lambda=308$  nm και  $\lambda=285$  nm, αντίστοιχα. Στο **Σχήμα 1.7.2**, παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής του πολυμερούς **P1'**, μετά από διέγερση στα  $\lambda=287$

nm. Διακρίνονται κορυφές εκπομπής στα  $\lambda=380$  nm και στα  $\lambda=723$  nm, οι οποίες αποδίδονται στους υποκαταστάτες τριπυριδίνης και στην πιθανή δημιουργία συσσωματωμάτων, αντίστοιχα. Επιπλέον, παρουσιάζονται και τα φάσματα διέγερσης του πολυμερούς για τις κορυφές που παρατηρούνται στα  $\lambda=380$  nm και στα  $\lambda=723$  nm, ώστε να αποδειχτεί ότι οι κορυφές αυτές οφείλονται στις μονάδες try (280 nm) και όχι σε πιθανές κορυφές αρμονικών ταλαντώσεων της πηγής του οργάνου. Τα φάσματα εκπομπής του συμπλόκου **C1**, λαμβάνονται μετά από διέγερση των δειγμάτων στα  $\lambda=284$  nm,  $\lambda=310$  nm και  $\lambda=496$  nm αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.7.3**. Παρατηρούνται χαρακτηριστικές ζώνες εκπομπής στα  $\lambda=377$  nm και στα  $\lambda=710$  nm, όταν η διέγερση λαμβάνει χώρα στα  $\lambda=284$  nm ή  $\lambda=310$  nm, οι οποίες αποδίδονται στους υποκαταστάτες try και στα σύμπλοκα try-Ru(II)-try, αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, όταν η διέγερση του δείγματος γίνεται στα  $\lambda=496$  nm, παρατηρείται εκπομπή φωτός στα  $\lambda=636$  nm και  $\lambda=744$  nm, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα σύμπλοκα εκπέμπουν φως στην κόκκινη περιοχή του ορατού φάσματος.

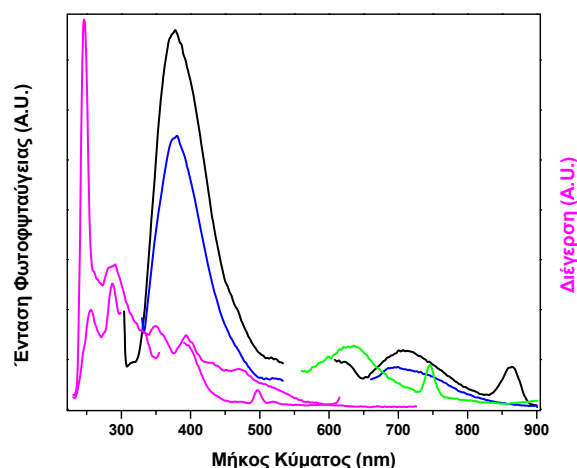


**Σχήμα 1.7.1:** Φασματοσκοπία UV-Vis του πολυμερούς **P1'** (—), του μονο-συμπλόκου try/Ru(III)Cl<sub>3</sub> (**5**) (—) και του πολυμερικού συμπλόκου **C1** (—), σε CHCl<sub>3</sub>.



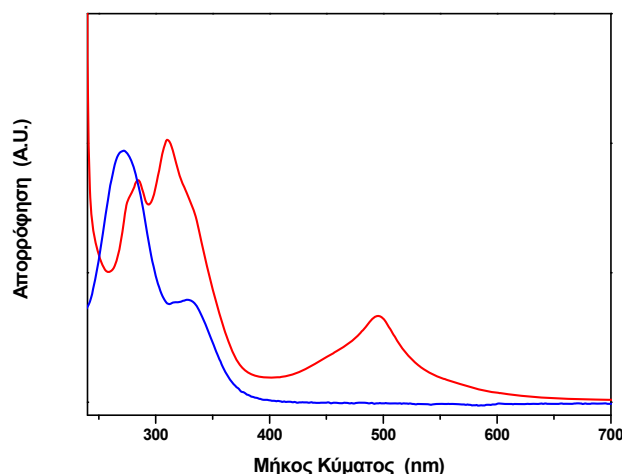
**Σχήμα 1.7.2:** Φασματοσκοπία PL (—) του πολυμερούς **P1'** μετά από διέγερση στα 287 nm και τα φάσματα διέγερσής του (—), σε CHCl<sub>3</sub>.



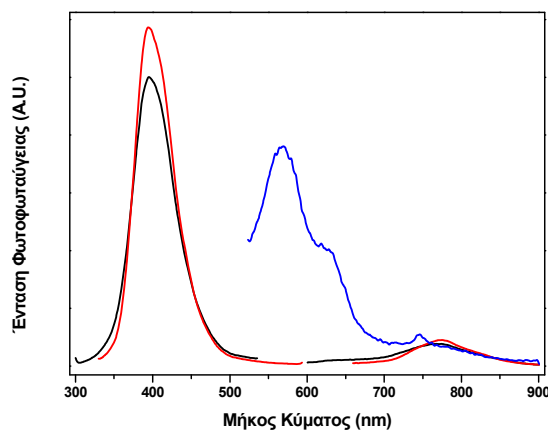


**Σχήμα 1.7.3:** Φασματοσκοπία PL του συμπολυμερικού συμπλόκου **C1** σε  $\text{CHCl}_3$ , μετά από διέγερση στα 284 (—), 310 (—) και 496 nm (—), αντίστοιχα, μαζί με τα φάσματα διέγερσης (—).

Το συμπολυμερικό σύμπλοκο **C2**, παρουσιάζει όπως είναι αναμενόμενο ομοιότητες στο φάσμα απορρόφησης με το **C1**. Το **Σχήμα 1.7.4**, περιέχει το φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου **C2** και της μονάδας φλουορενίου που χρησιμοποιήθηκε. Η μονάδα φλουορενίου απορροφά έντονα στα  $\lambda=271$  nm και παρουσιάζει έναν ώμο στα  $\lambda=322$  nm. Για το σύμπλοκο **C2**, παρατηρούνται πάλι οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης για σύμπλοκα του τύπου try-Ru(II)-try στα  $\lambda=496$  nm,  $\lambda=310$  nm και  $\lambda=284$  nm, όπως επίσης και μία διεύρυνση στα  $\lambda=330$  nm, όπως αποσβένει η κορυφή με μέγιστο τα 310 nm, που οφείλεται στη μονάδα του φλουορενίου. Γενικά, η απορρόφηση της μονάδας φλουορενίου επικαλύπτεται από την απορρόφηση του συμπλόκου. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η κατά βάρος περιεκτικότητα της μονάδας φλουορενίου στο συμπολυμερές υπολογίζεται περίπου στο 27% κ.β. Τα φάσματα εκπομπής μετά από διέγερση στα μέγιστα της απορρόφησης, παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1.7.5**. Μετά από διέγερση στα  $\lambda=282$  nm και  $\lambda=310$  nm, παρατηρούνται κορυφές εκπομπής στα  $\lambda=396$  nm και  $\lambda=773$  nm. Όταν η διέγερση λαμβάνει χώρα στα  $\lambda=496$  nm, παρατηρείται μία ισχυρή κορυφή εκπομπής στα  $\lambda=745$  nm και μία διπλή, μεγαλύτερης έντασης στην περιοχή  $\lambda=630$  nm και  $\lambda=568$  nm, που οφείλονται στο σύμπλοκο try-Ru(II)-try και την ενωμένη με αυτό μονάδα φλουορενίου, αντίστοιχα.



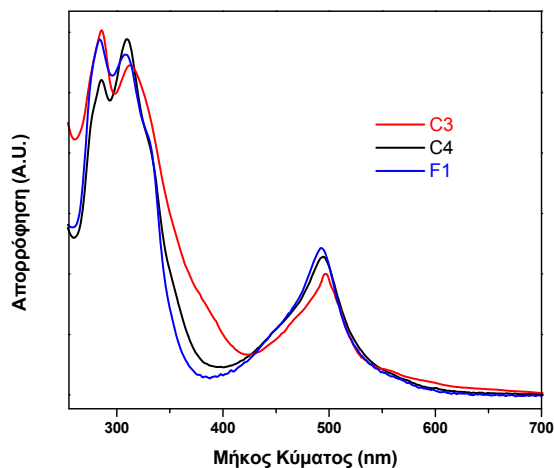
**Σχήμα 1.7.4:** Φασματοσκοπία UV-Vis του συμπολυμερικού συμπλόκου **C2** (—) και του μονομερούς φλουορενίου (—) σε DMF.



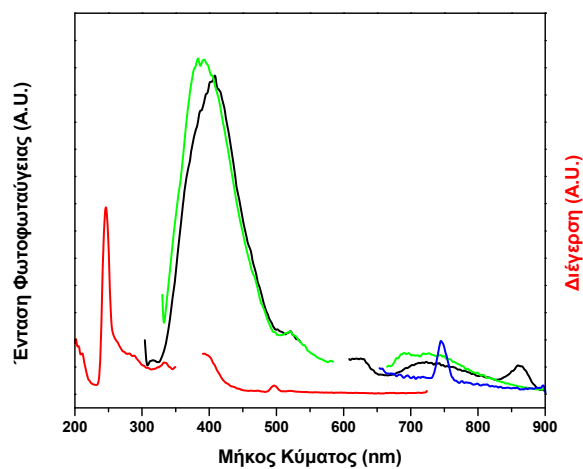
**Σχήμα 1.7.5:** Φασματοσκοπία PL του συμπολυμερικού συμπλόκου **C2** σε DMF, μετά από διέγερση στα 282 (—), 310 (—) και 496 nm (—), αντίστοιχα.

Τα φάσματα απορρόφησης των μονομερικών συμπλόκων **C3**, **C4** και **F1**, παρουσιάζουν ομοιότητες μεταξύ τους, όπως αναμενόταν. Έτσι, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.7.6**, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές των συμπλόκων ρουθηνίου-τριπυριδίνης και για τα τρία αυτά σύμπλοκα. Η τυπική ζώνη απορρόφησης MLCT παρατηρείται στα  $\lambda = \sim 494$  nm, ενώ παρούσες είναι και οι τυπικές κορυφές στα  $\lambda = 310$  nm και  $\lambda = 284$  nm, που οφείλονται σε  $\pi-\pi^*$  μεταβάσεις των υποκαταστατών τριπυριδίνης. Τα φάσματα εκπομπής των τριών αυτών συμπλόκων, ελήφθησαν μετά από διέγερση στα μέγιστα της απορρόφησης. Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 1.7.7**, για την περίπτωση του **C3** εντοπίζονται κορυφές εκπομπής στα περίπου  $\lambda = 390$  nm και  $\lambda = 725$  nm, οι οποίες οφείλονται στους υποκαταστάτες τριπυριδίνης και στα σύμπλοκα τριπυριδίνης-ρουθηνίου αντίστοιχα, ενώ όταν η διέγερση λαμβάνει χώρα στα  $\lambda = 496$  nm, παρατηρείται εκπομπή στα  $\lambda = 745$  nm. Ομοίως, στην περίπτωση του **C4** (**Σχήμα 1.7.8**) παρατηρούνται οι αντίστοιχες ζώνες εκπομπής στα περίπου  $\lambda = 417$  nm και  $\lambda = 774$  nm, ενώ όταν η διέγερση λαμβάνει χώρα στα  $\lambda = 496$  nm, παρατηρείται εκπομπή στα  $\lambda = 569$  nm και  $\lambda = 748$  nm. Επιπλέον,

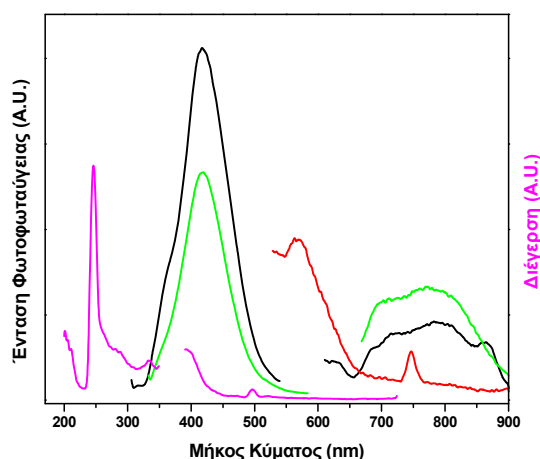
για τα **C3**, **C4** παρουσιάζονται και τα φάσματα διέγερσης. Όσον αφορά το πολυμερικό σύμπλοκο **F1**, οι ζώνες εκπομπής φωτός παρουσιάζονται στο **Σχήμα 1.7.9**. Μετά από διέγερση στα  $\lambda=285$  nm,  $\lambda=308$  nm και  $\lambda=494$  nm, παρατηρείται εκπομπή στα  $\lambda=376$  nm και  $\lambda=740$  nm, που αποδίδεται αντίστοιχα στους υποκαταστάτες try και στα σύμπλοκα τύπου try-Ru(II)-try.



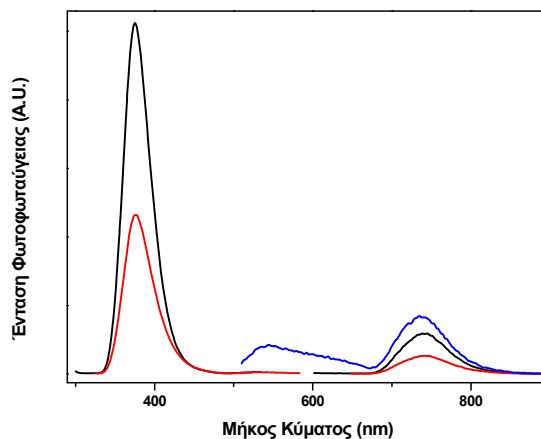
**Σχήμα 1.7.6:** Φασματοσκοπία UV-Vis των συμπλόκων **C3** (—), **C4** (—) και **F1** (—), σε  $\text{CHCl}_3$ .



**Σχήμα 1.7.7:** Φασματοσκοπία PL του πολυμερικού συμπλόκου **C3** σε  $\text{CHCl}_3$  μετά από διέγερση στα 285 (—), 310 (—) και 497 nm (—), αντίστοιχα, μαζί με το φάσμα διέγερσης (—).

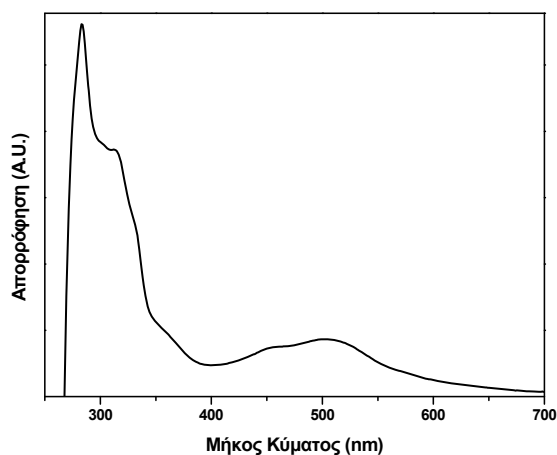


**Σχήμα 1.7.8:** Φασματοσκοπία PL του πολυμερικού συμπλόκου **C4** σε  $\text{CHCl}_3$  μετά από διέγερση στα 286 (—), 313 (—) και 496 nm (—), αντίστοιχα, μαζί με το φάσμα διέγερσης (—).

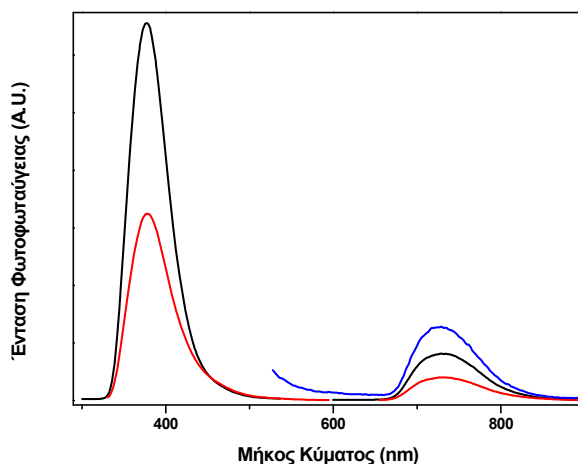


**Σχήμα 1.7.9:** Φασματοσκοπία PL του πολυμερικού συμπλόκου **F1** σε  $\text{CHCl}_3$  μετά από διέγερση στα 285 (—), 308 (—) και 494 nm (—), αντίστοιχα.

Τα συμπολυμερικά δι-σύμπλοκα τύπου **F2**, έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τα σύμπλοκα τύπου **F1** κατά τον φασματοσκοπικό τους χαρακτηρισμό. Απορροφούν φως στην MLCT ζώνη στα  $\lambda=505$  nm, και στα  $\lambda=310$  nm και  $\lambda=285$  nm, απορροφήσεις που οφείλονται σε  $\pi-\pi^*$  μεταβάσεις των υποκαταστατών τριπυριδίνης (**Σχήμα 1.7.10**). Οι διαφορές των φασμάτων σε σχέση με το **F1** εντοπίζονται στην μετατροπή της κορυφής στα  $\lambda=310$  nm σε ώμο και στην μείωση της σχετικής έντασης της κορυφής στα 505 nm. Επίσης, η ζώνη απορρόφησης MLCT εκτός της μετατόπισης του μέγιστου κατά περίπου 10 nm, παρουσιάζει έντονη διεύρυνση, που κυμαίνεται από τα 421-556 nm. Παρόλα αυτά, όπως διαπιστώνουμε από το **Σχήμα 1.7.11**, τα φάσματα εκπομπής μετά από διέγερση στα  $\lambda=283$ ,  $\lambda=312$  και  $\lambda=505$  nm, παραμένουν όμοια με αυτά του **F1**. Έτσι παρουσιάζουν κορυφές εκπομπής στα  $\lambda=376$  nm και στα  $\lambda=731$  nm.



Σχήμα 1.7.10: Φασματοσκοπία UV-Vis του πολυμερικού συμπλόκου F2, σε DMF.



Σχήμα 1.7.11: Φασματοσκοπία PL του πολυμερικού συμπλόκου F2 σε  $\text{CHCl}_3$  μετά από διέγερση στα 283 (—), 312 (—) και 505 nm (—), αντίστοιχα.

### 1.8. Εφαρμογή των συμπλόκων σε μοναδιαίες ηλιακές κυψελίδες (DSSCs)

Ο απότερος σκοπός της δημιουργίας των πολυμερικών και μονομερικών δι-συμπλόκων, είναι όπως αναφέρεται και στην αρχή του κεφαλαίου, η εφαρμογή τους ως χρωστικές ευαισθητοποίησης λεπτών υμενίων τιτανίας ( $\text{TiO}_2$ ) σε υβριδικές ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel, όπου θα λειτουργούν ως «κεραίες συγκομιδής της ηλιακής ακτινοβολίας» (light harvesting antennas).

Για το λόγο αυτό, τα σύμπλοκα C1, C4 και F1, τα οποία επέδειξαν τις καλύτερες απαιτούμενες ιδιότητες για πιθανή εφαρμογή σε μοναδιαίες ηλιακές κυψελίδες (DSSCs), απεστάλησαν στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του «Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος», στο εργαστήριο «Φωτο-Οξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης της Ηλιακής Ενέργειας» του Δρ Πολύκαρπου Φαλάρα. Εκεί, το εξειδικευμένο ερευνητικό προσωπικό μέτρησε την απόδοση των παραπάνω χρωστικών σε μοναδιαίες ηλιακές κυψελίδες.

Αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα των χρωστικών σε  $\text{CH}_3\text{CN}$ , συγκεντρώσεως  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M. Έπειτα, για να επιτευχθεί η ευαισθητοποίηση της νανο-κρυσταλλικής  $\text{TiO}_2$ , υμένιά της εμβαπτίστηκαν στα διαλύματα, παράγοντας τα αντίστοιχα φωτο-ηλεκτρόδια, μετά από την πρόσδεση των χρωστικών. Τα ευαισθητοποιημένα υμένια εισήχθησαν σε μοναδιαίες ηλιακές κυψελίδες τύπου «σάντουιτς», χρησιμοποιώντας ένα σύνθετο σύστημα πολυμερικού ηλεκτρολύτη τύπου (PEO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο (counter electrode) πλατίνας. Το συνολικό σχήμα της προς μέτρηση διάταξης έχει ως εξής: TEC15/ $\text{TiO}_2$ -Cx/Electrolyte/Pt/TEC15. Ως κυψελίδα αναφοράς και σύγκρισης, κατασκευάστηκε με όμοιο τρόπο μία που περιείχε ως χρωστική την ουσία «N719» της εταιρίας «SOLARONIX», με γνωστή απόδοση από τη βιβλιογραφία (11 %).

Στον Πίνακα 3.Π, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φωτοβολταϊκής απόδοσης των συμπλόκων C1, C4, F1 και της χρωστικής N719, που χρησιμοποιείται για σύγκριση. Οι παράμετροι των κυψελίδων που μετρούνται και αξιολογούνται, είναι α) η πυκνότητα του φωτο-επαγόμενου ρεύματος ( $J_{sc}$ - short circuit photocurrent density, β) το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ - open circuit potential), γ) ο παράγοντας πλήρωσης ( $ff$ -fill factor) και δ) η απόδοση μετατροπής ενέργειας [PCE- power conversion efficiency,  $\eta$ (%)].

Παρατηρούμε ότι, το μονομερικό σύμπλοκο C4, επέδειξε την καλύτερη φωτοβολταϊκή απόδοση από όλα τα συστήματα που δοκιμάστηκαν. Παρουσιάζει διπλάσια απόδοση μετατροπής σε σχέση με το C1, ενώ είναι συγκρίσιμη με το F1. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται στη διαφορετική μοριακή δομή του. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του πολυμερικού συμπλόκου C1, τα μεταλλικά κέντρα είναι μακριά από το σημείο πρόσδεσης στην επιφάνεια της  $\text{TiO}_2$ , οδηγώντας έτσι σε σημαντική μείωση της ευαισθητοποίησης, αφού η απορρόφηση φωτός από την χρωστική δεν συνοδεύεται από έκχυση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγής της  $\text{TiO}_2$ . Αντίθετα, από τον Πίνακα 3.Π φαίνεται πως το C4 διευκολύνει επαρκώς την μεταφορά ηλεκτρονίων, καθώς τα μεταλλικά κέντρα βρίσκονται δίπλα στην ημιαγώγιμη επιφάνεια της  $\text{TiO}_2$ . Το πολυμερικό σύμπλοκο F1, αναμενόταν να έχει την καλύτερη απόδοση, καθώς ουσιαστικά είναι ένα πολυμερισμένο σύμπλοκο C4. Η μόνη διαφορά μεταξύ του F1 και του C4 είναι στις δι-αλκόξυ υποκαταστάσεις που φέρει το C4 και φυσικά στο μοριακό τους μέγεθος. Η πρώτη διαφορά, είναι σημαντική διότι οι αλκόξυ ομάδες μπορούν να διαχυθούν μέσα στο σώμα του ηλεκτρολύτη, φέρνοντας το οξειδο-αναγωγικό ζεύγος  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  σε πιο άμεση επαφή με τα μεταλλικά κέντρα, ώστε να υπάρχει γρήγορη αναγέννηση της χρωστικής. Όσον αφορά τη δεύτερη διαφορά, η οποία έχει να κάνει με το μοριακό μέγεθος, σίγουρα παίζει σημαντικό ρόλο, εφόσον τα μονομερικά σύμπλοκα μπορούν να προσδεθούν πιο εύκολα στη νανο-σφαιρική επιφάνεια της  $\text{TiO}_2$  σε σχέση με μια πολυμερική αλυσίδα. Επομένως, η απόδοση ίσως εξαρτάται από την πυκνότητα-μεταλλικού φορτίου ανά μονάδα επιφανείας  $\text{TiO}_2$ .

**Πίνακας 1.Π:** Χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκής απόδοσης των **C1, C4, F1** και **N719**.

<i>Complex</i>	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	<i>ff</i>	$\eta$ (%)
<b>C1</b>	32	211	0.42	0.003
<b>C4</b>	54	248	0.44	0.006
<b>F1</b>	63	263	0.39	0.005
<b>N719</b>	9290	583	0.53	2.87

$J_{sc}$  (πυκνότητα του φωτο-επαγόμενου ρεύματος),  $V_{oc}$  (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος), *ff* (παράγοντας πλήρωσης) και *n* (απόδοση μετατροπής ενέργειας PCE)

Παρά τις μικρές τιμές απόδοσης που μετρήθηκαν, και αποδίδονται κυρίως στη χαμηλή πυκνότητα ρεύματος, η παρούσα προσπάθεια μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχής σε ένα βαθμό. Σύμφωνα με την πιο πρόσφατη βιβλιογραφία, πρόκειται για την πρώτη προσπάθεια ευαισθητοποίησης υμενίων  $\text{TiO}_2$  με πολυμερικές χρωστικές του Ru(II). Το γεγονός αυτό, ανοίγει ίσως το δρόμο για το σχεδιασμό και τη σύνθεση πολύ-λειτουργικών πολυμερικών συμπλόκων, που θα έχουν τη δυνατότητα να δρουν ως «κεραίες συγκομιδής της ηλιακής ακτινοβολίας» σε εφαρμογές όπως τα φωτοβολταϊκά κελιά.

### 1.9. Τροποποίηση του αριθμού των αλκόξυ-υποκαταστάσεων των δένδρων πρώτης γενιάς των μονάδων τριπυριδίνης, στα σύμπλοκα του τύπου C1 και μελέτη της δυνατότητας αυτο-οργάνωσής τους

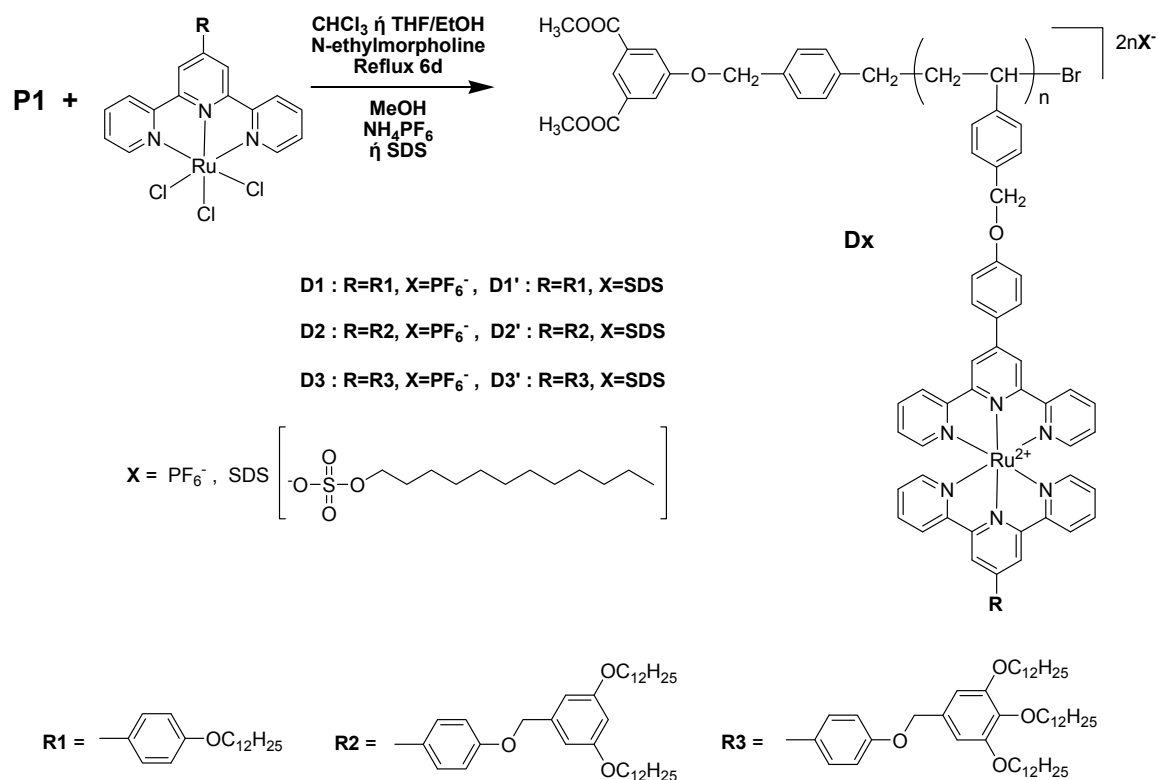
Όπως προαναφέρθηκε στην εισαγωγή, η μορφολογία που επιδεικνύουν τα διάφορα δομικά υλικά μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας, όπως ο ημιαγωγός και η χρωστική, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την τελική απόδοση της διάταξης. Συνεπώς, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η δυνατότητα αυτο-οργάνωσης και η μορφολογία που παρουσιάζουν οι χρωστικές πολυμερικού τύπου που παρήχθησαν στο παρόν κεφάλαιο.

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι δενδρόμορφα οργανικά συστήματα και δενδρόμορφα πολυμερή, τα οποία περιέχουν μακριές αλειφατικές υποκαταστάσεις, παρουσιάζουν τη δυνατότητα αυτο-οργάνωσης στη μικρο- και νανο-κλίμακα, σε μορφές διαφόρων τύπων όπως κιονοειδής, δισκοτική, επίπεδη, ελικοειδής και άλλες. Η αποκτώμενη μορφολογία των παραπάνω συστημάτων κατά τη μετάβαση από το διάλυμα στη στερεή κατάσταση, είναι δυνατόν να προάγει τις κινητικότητες φορέων φορτίου (οπών και ηλεκτρονίων) κατά μήκος των παρατηρούμενων μορφολογικών δομών, σε διάφορες οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, μεταλλοπολυμερή που περιέχουν σύμπλοκα του ρουθηνίου με τριπυριδίνες που φέρουν υποκαταστάσεις αλειφατικών αλυσίδων έχουν μελετηθεί από την ομάδα του G.N. Tew, παρουσιάζοντας κρυσταλλικότητα και δυνατότητα αυτο-οργάνωσης.

Τα πολυμερικά σύμπλοκα τύπου **C1** τα οποία παρουσιάστηκαν στην παράγραφο **1.5**, είναι μεταλλοπολυμερή του τύπου  $\text{try-Ru(II)-try}$ , που φέρουν υποκατεστημένες τριπυριδίνες με δέντρα πρώτης γενιάς που φέρουν περιφερειακές/εξωτερικές δι-αλκόξυ ομάδες. Συνεπώς, η μελέτη της

δυνατότητας αυτο-οργάνωσής τους, ίσως αποκαλύψει ένα τρόπο για την επίτευξη μεταφοράς φορτίων από όλα τα μεταλλικά κέντρα προς τον ημιαγωγό, βελτιώνοντας την απόδοση της ηλιακής κυψελίδας που μελετήθηκε στην παράγραφο 1.8.

Για να πραγματοποιηθεί μια εκτεταμένη μορφολογική έρευνα, παρασκευάστηκαν πολυμερικά σύμπλοκα του τύπου **C1**, τα οποία διαφέρουν στον αριθμό των περιφερειακών αλκόξυ-υποκαταστάσεων των μονάδων τριπυριδίνης και στο είδος του αντισταθμιστικού ιόντος του μετάλλου. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν σύμφωνα με γνωστές βιβλιογραφικές μεθόδους μονοσύμπλοκα του τύπου  $\text{trpy}/\text{Ru(III)Cl}_3$ , τα οποία φέρουν μονο- (**R1**), δι- (**R2**) και τρι- δωδεκυλόξυ (**R3**) υποκατεστημένες τριπυριδίνες (**Σχήμα 1.9.1**). Αυτές οι μονάδες συμπλοκοποιήθηκαν μέσω της τεχνικής προσέγγισης ενοφθαλμισμού, με τις ελεύθερες μονάδες τριπυριδίνης του πολυμερικού σκελετού των **P1**, παράγοντας τα αντίστοιχα πολυμερικά σύμπλοκα **D1**, **D2** και **D3** (**Σχήμα 1.9.1**). Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης, ήταν παρόμοιες με αυτές που ακολουθήθηκαν στην περίπτωση παραγωγής του **C1**, με μόνη διαφορά τη χρησιμοποίηση χλωροφορμίου ως διαλύτη για την σύνθεση των **D1** και **D3**, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1.9.1**. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ιοντο-ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων  $\text{Cl}^-$  σε  $\text{PF}_6^-$  με την προσθήκη περίσσειας μεθανολικού διαλύματος  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Ο καθαρισμός του **D1** επιτεύχθηκε με διάλυσή του σε THF και διήθηση για την κατακράτηση της περίσσειας του **R1**, ενώ τα **D2** και **D3** καθαρίστηκαν από τις περίσσειες των **R2** και **R3** αντίστοιχα, με την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε στην περίπτωση του **C1**.



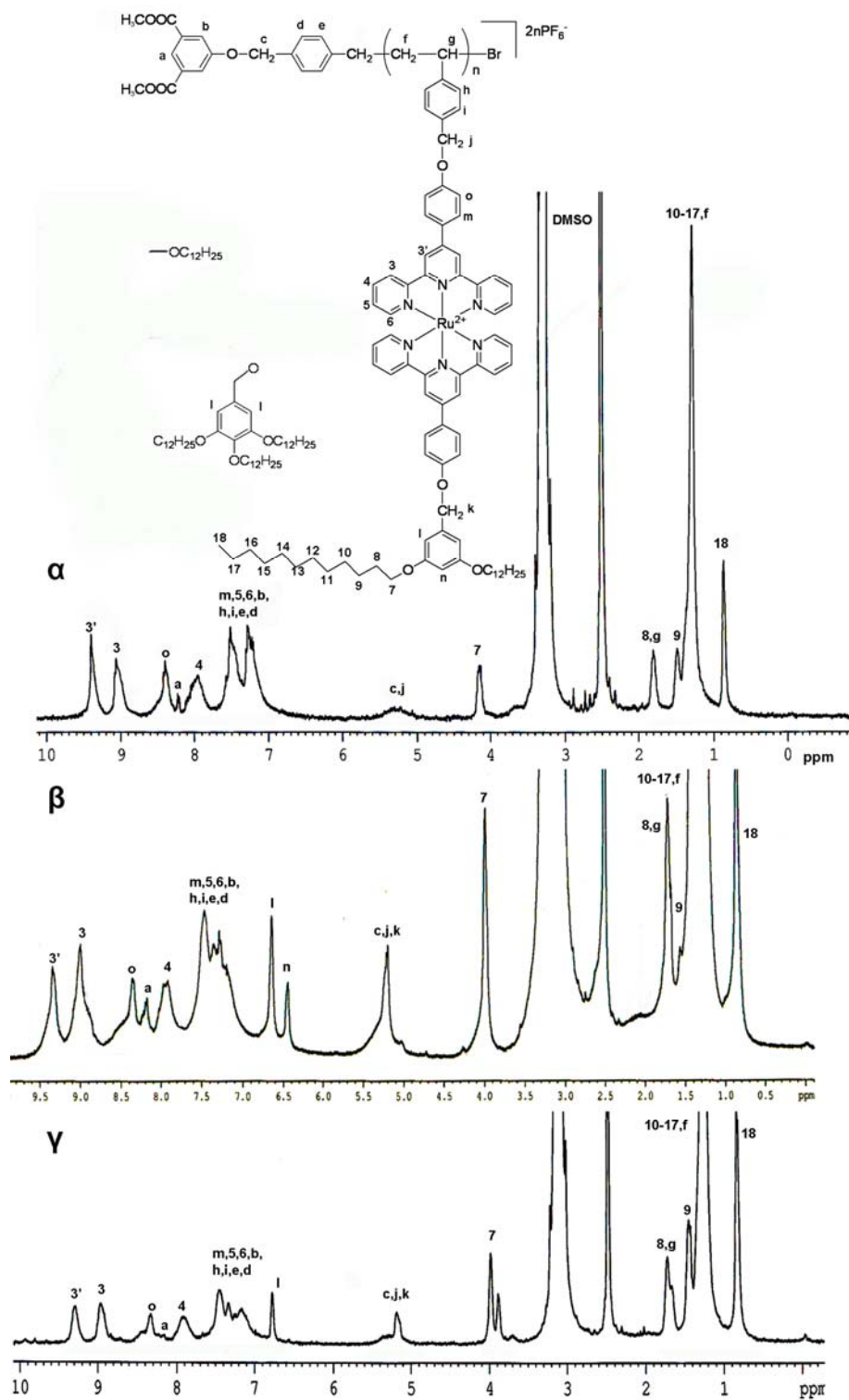
**Σχήμα 1.9.1:** Σύνθεση πολυμερικών δι-συμπλόκων τριπυριδίνης/Ru(II), που φέρουν μονο-,δι- και τρι-



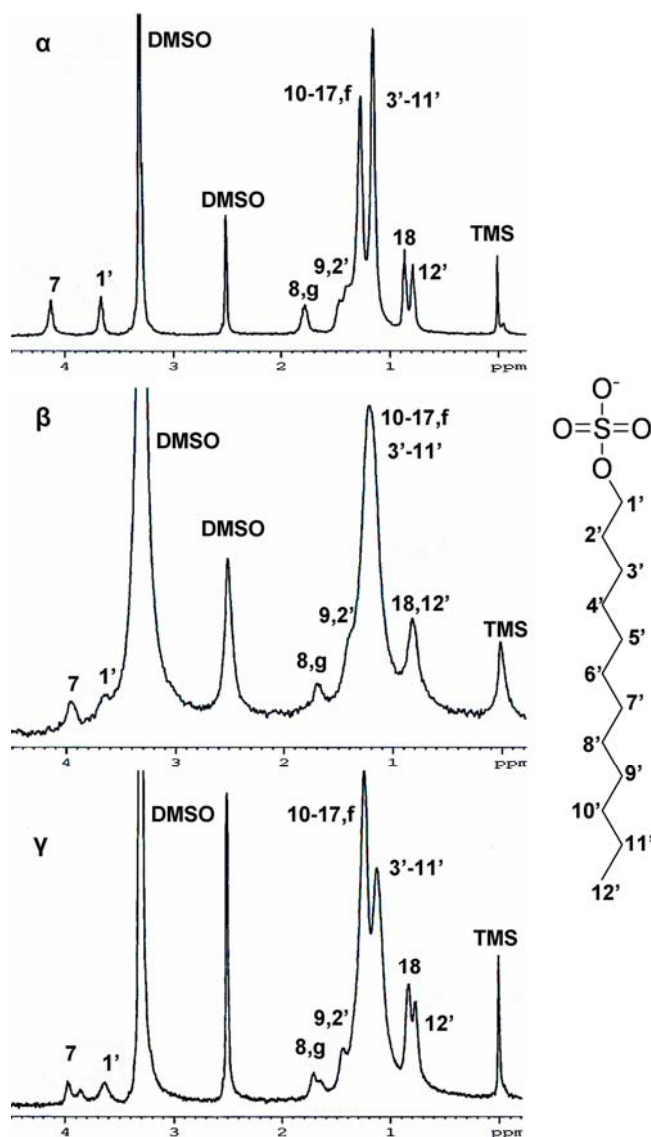
δωδεκυλόξυ υποκατεστημένες μονάδες τριπυριδίνης αντίστοιχα. Τα αντισταθμιστικά ιόντα του Ru(II) είναι είτε ιόντα  $\text{PF}_6^-$  είτε δωδεκυλ-σουλφονικά ιόντα (SDS).

Η πιστοποίηση της επιτυχούς δημιουργίας των συμπλόκων **D1**, **D2** και **D3**, καθώς και η συμπλοκοποίηση κάθε επαναλαμβανόμενης μονάδας τριπυριδίνης του πολυμερικού σκελετού, επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ , όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1.9.2**. Παρατηρούμε, ότι μετά τη συμπλοκοποίηση, το χαρακτηριστικό σήμα των «3» και «3'» πρωτονίων των ομάδων try, μετατοπίζεται από τα ~8.7 ppm στα 9 και 9.35 ppm, αντίστοιχα, ενώ το σήμα των «6» πρωτονίων από τα ~8.7 στα ~7.5 ppm. Οι μετατοπίσεις αυτές είναι χαρακτηριστικές για σύμπλοκα του τύπου try-Ru(II)-try και αποδεικνύουν την επιτυχή δημιουργία των επιθυμητών πολυμερικών μεταλλοσυμπλόκων. Επιπλέον, δεν παρατηρούνται κορυφές μεταξύ των 8.65-8.75 ppm, που αντιστοιχούν σε ομάδες try του μη συμπλοκοποιημένου πρόδρομου πολυμερικού υλικού **P1**.

Τα μεταλλοπολυμερή αυτά, διακρίνονται για τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους. Η δυνατότητα αυτο-οργάνωσης όμως για τα συγκεκριμένα υλικά, μπορεί να επηρεαστεί από το είδος του αντισταθμιστικού ιόντος και από αλληλεπιδράσεις υδρόφιλου-υδρόφοβου χαρακτήρα. Συγκεκριμένα, μεταβάλλοντας αυτές τις παραμέτρους, είναι δυνατόν να παραχθούν διαφορετικού είδους μορφολογίες κατά τη μετάβαση από το διάλυμα στη στερεά κατάσταση, ευθέως εξαρτώμενες από το διαλύτη που χρησιμοποιείται και το περιβάλλον εξάτμισης (υπό κενό, αδρανή ατμόσφαιρα, ατμόσφαιρα κορεσμένη σε κάποιο διαλύτη κ.α.). Για το λόγο αυτό, σε μία παράλληλη προσέγγιση, δοκιμάστηκε η ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων  $\text{Cl}^-$  με δωδέκυλο-σουλφονικά ιόντα ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ ), προερχόμενα από τη διάσταση του δωδέκυλο σουλφονικού νατρίου (SDS), το οποίο είναι γνωστό για τον υδρόφιλο χαρακτήρα του. Η ανταλλαγή επιτεύχθηκε με παρόμοιες τεχνικές όπως στην περίπτωση ανταλλαγής με ιόντα  $\text{PF}_6^-$ , με την προσθήκη αυτή τη φορά περισσειας μεθανολικού διαλύματος SDS. Ο καθαρισμός των παραγόμενων **D1'**, **D2'** και **D3'** (**Σχήμα 1.9.1**), επιτεύχθηκε με τις ίδιες διαδικασίες που ακολουθήθηκαν στις περιπτώσεις των **D1-D3**. Η πιστοποίηση της επιτυχούς δημιουργίας των συμπλόκων **D1'-D3'**, καθώς και η ιοντο-ανταλλαγή με SDS, επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ , όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1.9.3** για την περιοχή από τα 0.0 έως τα 4.5 ppm. Παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές του SDS στα ~3.6 (2H), 1.45 (2H), 1.15 (18H) και 0.8ppm (3H), αντίστοιχα. Πρέπει επίσης να αναφερθεί το γεγονός ότι όλα τα σύμπλοκα **D1-D3** και **D1'-D3'**, είναι διαλυτά σε μεγάλη ποικιλία οργανικών διαλυτών όπως  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ακετόνη,  $\text{CHCl}_3$ , THF, DMA και DMF, καθιστώντας εύκολο το χαρακτηρισμό και το χειρισμό τους για διάφορες αναλύσεις.

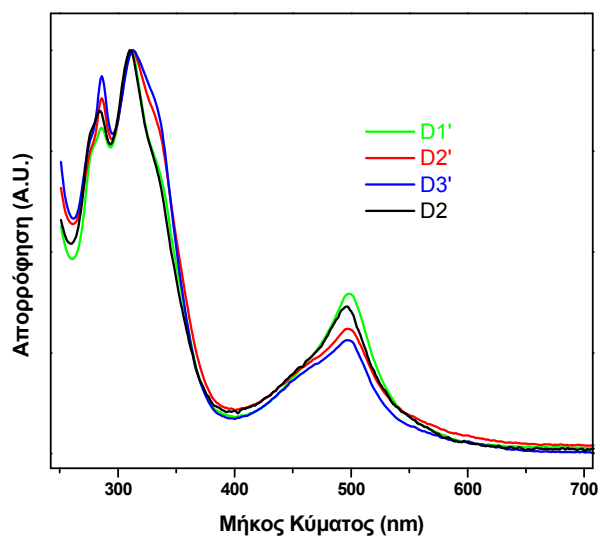


**Σχήμα 1.9.2:** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR των πολυμερικών συμπλόκων α) **D1**, β) **D2** και γ) **D3**, σε DMSO-d<sub>6</sub> στους 80 °C.



**Σχήμα 1.9.3:** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR των πολυμερικών συμπλόκων στην περιοχή 0.0-4.5 ppm, μετά την ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων PF<sub>6</sub><sup>-</sup> με SDS για τα: α) **D1'**, β) **D2'** και γ) **D3'**, σε DMSO-d<sub>6</sub> στους 80 °C.

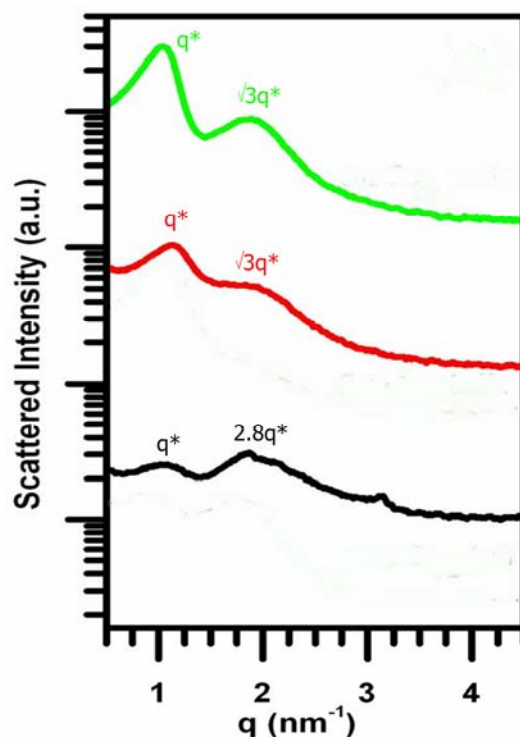
Τα σύμπλοκα **D1-D3'**, μελετήθηκαν ως προς τις ιδιότητες απορρόφησης του ηλιακού φωτός, με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού. Στο **Σχήμα 1.9.4**, παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα φάσματα UV-Vis των **D2**, **D1'**, **D2'** και **D3'** σε συγκέντρωση 0.05 mg/mL. Οι οπτικές ιδιότητες των παραγόμενων συμπλόκων, φαίνεται πως δεν επηρεάζονται καθόλου από τον αριθμό των αλκόξυ-υποκαταστάσεων της μονάδας τριπυριδίνης ή το είδος του αντισταθμιστικού ιόντος που χρησιμοποιείται.



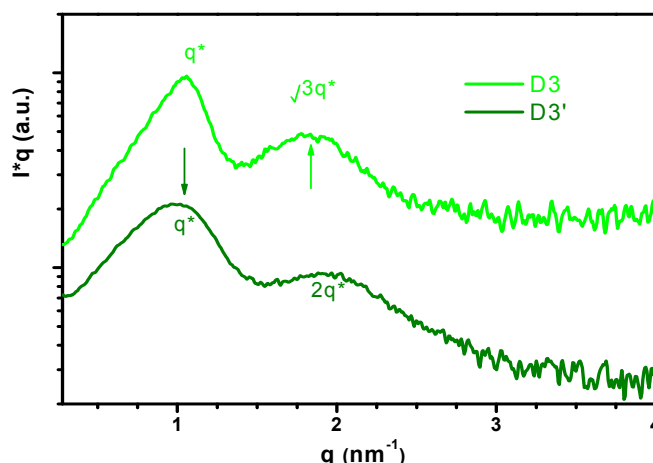
**Σχήμα 1.9.4:** Φασματοσκοπία UV-Vis των πολυμερικών συμπλόκων **D2**(—), **D1'**(—), **D2'**(—) και **D3'**(—) σε DMF.

Όσον αφορά τη μορφολογία των παραγόμενων μεταλλοπολυμερών, μελετήθηκε με τεχνικές όπως η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM-Atomic Force Microscopy) και η μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM-Scanning Electron Microscopy). Παρά τις αλληπάλληλες προσπάθειες, μεταβάλλοντας τις τεχνικές επίστρωσης των δειγμάτων και τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες, δεν παρατηρήθηκε αυτο-οργάνωση των υλικών στη μικρο- ή νάνο- κλίμακα. Αυτό το γεγονός, θεωρήθηκε ότι οφείλεται στις χρησιμοποιούμενες τεχνικές και όχι στις ιδιότητες των δειγμάτων. Έτσι, σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα του καθηγητή R. Mezzenga του πανεπιστημίου του Fribourg στην Ελβετία, τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς τη δυνατότητα αυτο-οργάνωσής τους με τεχνικές όπως σκέδαση ακτίνων-X υπό μικρή και μεγάλη γωνία (S/W AXS-Small/Wide Angle X-Ray Scattering) και μικροσκοπία ηλεκτρονικής διαπερατότητας (TEM-Transmission Electron Microscopy), αντίστοιχα.

Λεπτά υμένα των δειγμάτων παρήχθησαν από διαλύματα χλωροφορμίου. Ακολούθησε ανόπτησή τους σε περιβάλλον κορεσμένο με ατμούς χλωροφορμίου για μια μέρα και έπειτα ξηράθηκαν υπό υψηλό κενό για να αναλυθούν με σκέδαση ακτίνων-Χ. Στο **Σχήμα 1.9.5** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα SAXS των **D1-D3**. Τα φάσματα έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ως προς την απόσταση, επιδεικνύουν την ικανότητα αυτο-οργάνωσης των υλικών σε κιονοειδή δομή, το είδος της οποίας εξαρτάται από τον αριθμό των αλκόξυ-υποκαταστάσεων. Κατά την μελέτη των **D1'-D3'**, δεν παρατηρήθηκε κάποια ιδιαίτερη αλλαγή στην μορφολογία, εκτός από την περίπτωση του **D3'** (**Σχήμα 1.9.6**), όπου είχαμε μετάβαση από την εξαγωνική κιονοειδή του **D3**, σε επίπεδη μορφολογία. Τα αποτελέσματα της μελέτης SAXS για τα υλικά **D1-D3** και **D3'**, συνοψίζονται στον **Πίνακα 1.III**. Η ύπαρξη ή μη κρυσταλλικότητας στα μεταλλοπολυμερή αυτά, εξαρτάται αποκλειστικά από τον αριθμό και το μήκος των αλκόξυ ομάδων. Η μελέτη των υλικών με σκέδαση ακτίνων-Χ υπό μεγάλη γωνία (WAXS), περιοχή στην οποία παρατηρούνται οι αλκόξυ-μονάδες (παρατεταμένοι ώμοι στην περιοχή 8.0-12.0 nm<sup>-1</sup>), έδειξε ότι κανένα από τα υλικά δεν παρουσιάζει κρυσταλλικότητα.



**Σχήμα 1.9.5:** Φάσματα SAXS των πολυμερικών συμπλόκων **D1**(—), **D2**(—) και **D3**(—).



**Σχήμα 1.9.6:** Συγκριτικά φάσματα SAXS των πολυμερικών συμπλόκων **D3** ( $\text{PF}_6^-$ ) (—) και **D3'** (SDS) (—).

**Πίνακας 1.III:** Χαρακτηριστικά της μορφολογίας των μεταλλικών συμπλόκων **D1-D3** και **D3'**, με μελέτη SAXS.

Δείγμα <sup>[a]</sup>	Δομή	$q$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	Αναλογία Κορυφών ( $q_2/q_1$ )	Απόσταση Επαναληψιμότητας Κορυφών (nm)
<b>D1:</b> 1 (~16%)	Κεκλιμένη Κιονοειδής	$q_1=1.03, q_2=1.91$	1.85	6.1, 3.3
<b>D2:</b> 2 (~28%)	Εξαγωνική Κιονοειδής	$q_1=1.13, q_2=1.94$	1.72	5.6, 3.2
<b>D3:</b> 3 (~37%)	Εξαγωνική Κιονοειδής	$q_1=1.04, q_2=1.89$	1.82	6.0, 3.3
<b>D3':</b> 3 (~28%)	Επίπεδη	$q_1=1.01, q_2=2.02$	2.02	5.9, 3.3

<sup>[a]</sup>Αριθμός δωδεκυλόξυ υποκαταστάσεων (~ περιεκτικότητα % κ.β. στο μεταλλοπολυμερές)

Στην προσπάθεια να μελετηθούν τα δείγματα με μικροσκοπία TEM, ανέκυψαν σημαντικά προβλήματα. Αυτά είχαν να κάνουν με την προσπάθεια επιστροφής των δειγμάτων και τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την εκλεκτική επισήμανσή τους («*staining*»), χρησιμοποιώντας  $\text{RuO}_4$ . Η διαδικασία του «*staining*» ήταν πολύ δύσκολη και ελάχιστα αποτελεσματική. Αυτό το πρόβλημα είχε ως συνέπεια να μην είναι δυνατόν να αποκτηθούν εικόνες υψηλής αντίθεσης και ευκρίνειας. Παρόλα αυτά, μετά από πολλές προσπάθειες λήφθηκαν ικανοποιητικές εικόνες για το μεταλλοπολυμερές **D3**. Στο **Σχήμα 1.9.7**, παρουσιάζεται το μικρογράφημα TEM λεπτού υμενίου του **D3**, όπου διακρίνονται φωτεινά σημεία (δωδεκυλόξυ-υποκαταστάσεις) σε ένα σκοτεινό συνεχές δίκτυο, το οποίο είναι οι επισημασμένες με  $\text{RuO}_4$  περιοχές (πολυμερικός σκελετός και μονάδες try-Ru(II)-try). Συγκρίνοντας την απόσταση της επαναληψιμότητας των δομών που παρατηρούνται στο μικρογράφημα TEM, με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SAXS, συμπεραίνουμε ότι αυτή αντιστοιχεί στην δεύτερη κορυφή που εμφανίζεται στα διαγράμματα SAXS.



**Σχήμα 1.9.7:** Μικρογράφημα TEM του μεταλλοπολυμερούς **D3**. Η απόσταση μεταξύ των γειτονικών κιονοειδών δομών υπολογίστηκε στα 3.6nm.

### 1.10. Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκε αρχικά η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ομοπολυμερών τριπυριδίνης που φέρουν ακραίες ομάδες καρβοξυλίου, μέσω ελεγχόμενων μεθόδων πολυμερισμού όπως το ATRP. Τα πολυμερή αυτά παρήχθησαν σε ικανοποιητικές αποδόσεις και παρουσίασαν χαμηλές πολυδιασπορές υποδεικνύοντας τον επιτυχή έλεγχο του ριζικού πολυμερισμού. Επιπλέον, εναλλασσόμενα συμπολυμερή τύπου AB που περιείχαν μακρομοριακές αλυσίδες τριπυριδίνης και μονάδες φλουορενίου συντέθηκαν με επιτυχία. Η πιστοποίηση των χημικών δομών και του πολυμερικού χαρακτήρα των παραπάνω υλικών επιτεύχθηκε με τεχνικές όπως  $^1\text{H}$  NMR και GPC. Σε μια παράλληλη προσέγγιση, παρασκευάστηκαν μονομερή τριπυριδίνης που φέρουν μονο- και δι-καρβόξυ άκρα. Η επιτυχία της σύνθεσής τους διαπιστώθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

Το επόμενο βήμα ήταν η παραγωγή συμπλόκων των παραπάνω υλικών, που έχουν ελεύθερες ομάδες τριπυριδίνης, με ιόντα του ρουθηνίου. Αυτό έγινε εφικτό, χρησιμοποιώντας τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η χημεία συμπλοκοποίησης μετάλλου-υποκαταστάτη. Έτσι, χρησιμοποιώντας ένα μονοσύμπλοκο  $\text{trpy}/\text{Ru(III)Cl}_3$ , το οποίο δομείται από υποκατεστημένες τριπυριδίνες με δέντρα πρώτης γενιάς που φέρουν περιφερειακές/εξωτερικές δι-αλκόξυ ομάδες και τα προαναφερθέντα πολυμερή και μονομερή μονάδων  $\text{trpy}$ , παρήχθησαν εύκολα διαλυτά δι-σύμπλοκα του τύπου  $\text{trpy-Ru(II)-trpy}$ . Η πλήρης συμπλοκοποίηση όλων των μονάδων  $\text{trpy}$  πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

Σε μια άλλη προσέγγιση, παρασκευάστηκαν βινυλικά δι-σύμπλοκα του τύπου  $\text{trpy-Ru(II)-trpy}$  που φέρουν καρβόξυ άκρα. Αυτά είτε ομοπολυμερίστηκαν με τη μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού (FRP), είτε συμπολυμερίστηκαν ομοίως με βινυλικά μακρομονομερή πολυ(αιθυλενοξειδίου). Όλα τα δι-σύμπλοκα που προέκυψαν, ήταν εύκολα διαλυτά σε κοινούς οργανικούς διαλύτες και χαρακτηρίστηκαν με  $^1\text{H NMR}$ , GPC, φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού και φωτοφωταύγειας. Οι παραπάνω τεχνικές αποκάλυψαν σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες των τελικών επιθυμητών υλικών, σε σχέση με εκείνες των πρόδρομων μορίων και πολυμερών.

Τα πιο κατάλληλα από τα παραπάνω υλικά, εφαρμόστηκαν ως χρωστικές ευαισθητοποίησης υμενίων  $\text{TiO}_2$ , παράγοντας φωτο-ηλεκτρόδια, τα οποία αποτέλεσαν τη βάση για τη δημιουργία μοναδιαίων υβριδικών ηλιακών κυψελίδων τύπου Grätzel. Οι αποδόσεις των συστημάτων που δοκιμάστηκαν ήταν πολύ χαμηλές, ωστόσο το γεγονός ότι είναι η πρώτη φορά που πολυμερικά σύμπλοκα του  $\text{Ru(II)}$  εφαρμόστηκαν με επιτυχία ως χρωστικές ευαισθητοποίησης υμενίων  $\text{TiO}_2$  είναι ιδιαίτερα σημαντικό.

Τέλος, με σκοπό να μελετηθεί η ικανότητα αυτο-οργάνωσης των μεταλλοπολυμερών του τύπου  $\text{trpy-Ru(II)-trpy}$ , επιχειρήθηκε η συμπλοκοποίηση ομοπολυμερών τριπυριδίνης με μονο-, δι- και τρι-δωδεκυλόξυ υποκατεστημένα μονο-σύμπλοκα τριπυριδίνης-ρουθηνίου. Τα τελικά πολυμερικά σύμπλοκα μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα αυτο-οργάνωσής τους με τεχνικές όπως σκέδαση ακτίνων-Χ υπό μικρή και μεγάλη γωνία (S/W AXS-Small/Wide Angle X-Ray Scattering) και μικροσκοπία ηλεκτρονικής διαπερατότητας (TEM-Transmission Electron Microscopy)



## Ενότητα 2:

Στην ενότητα αυτή περιγράφεται η σύνθεση ενός νέου βινυλικού μονομερούς διπυριδίνης και του αντίστοιχου μονομερικού συμπλόκου του ρουθηνίου με διπυριδίνες. Το σύμπλοκο αυτό μονομερές πολυμερίστηκε τόσο με τη χρήση ελεγχόμενου πολυμερισμού ελευθέρων ριζών (ATRP) δίνοντας πολυμερικά χρωμοφόρα βασιζόμενα στο ρουθίνιο και στη διπυριδίνη και τα οποία έχουν ομάδες καρβοξυλίου για την πρόσδεσή τους στην τιτάνια. Επίσης, το σύμπλοκο βινυλικό μονομερές συμπολυμερίστηκε με άλλα μονομερή που έχουν ιδιότητες μεταφοράς οπών ή ηλεκτρονίων με τη χρήση πολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Τα ομοπολυμερή και τα συμπολυμερή μελετήθηκαν ως προς τις δομικές και οπτικές τους ιδιότητες. Τα πολυμερικά χρωμοφόρα εφαρμόστηκαν σε μοναδιάες ηλιακές κυψελίδες ενώ τα συμπολυμερή σε διόδους εκπομπής φωτός (LED).

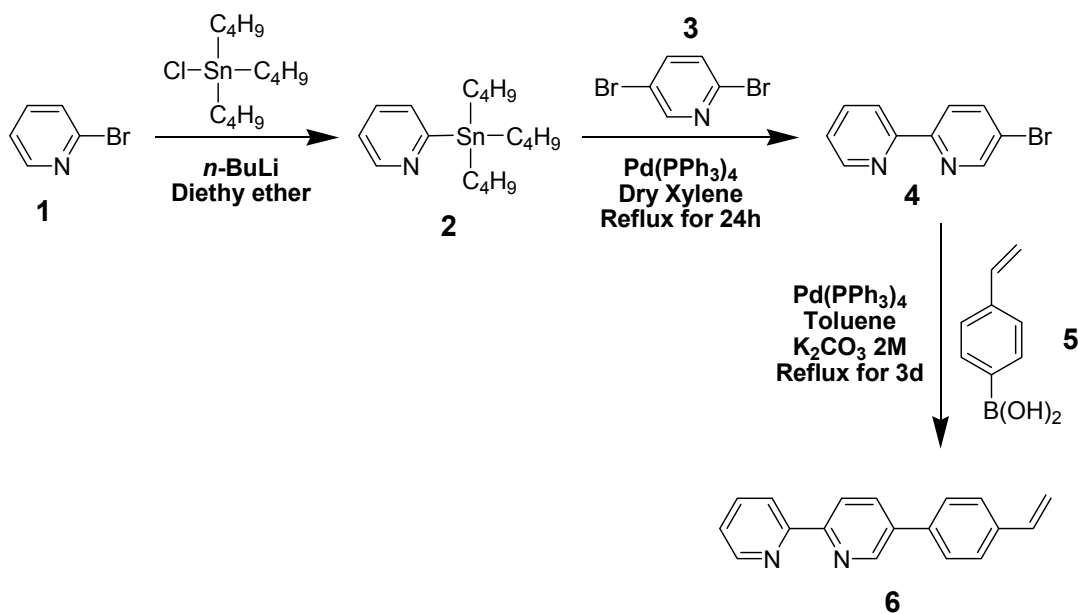
### 2.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός βινυλικού μονομερούς 2,2'-διπυριδίνης

Η χημική πορεία για τη σύνθεση του μονομερούς βινυλ-φαινυλο-2,2'-διπυριδίνης (**6**) φαίνεται στο **Σχήμα 2.1.1**, και βασίστηκε στο μονομερές της 4-βρωμο-2,2'-διπυριδίνης (**4**), ένα βρωμιωμένο παράγωγο διπυριδίνης. Μέχρι τώρα, η σύνθεση μονο-βρωμιωμένων παραγώγων διπυριδίνης, βασιζόταν σε απευθείας βρωμιώσεις κάτω από οξείες συνθήκες, γεγονός που οδηγούσε σε μικρές αποδόσεις σε προϊόν. Πρόσφατα, η χρήση αντιδραστηρίων κασσιτέρου, προσέφερε μια εναλλακτική μεθοδολογία για την παραγωγή μονο-βρωμιωμένων διπυριδινικών παραγώγων, χρησιμοποιώντας ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης, λαμβάνοντας ταυτόχρονα τα τελικά προϊόντα σε υψηλότερες αποδόσεις.

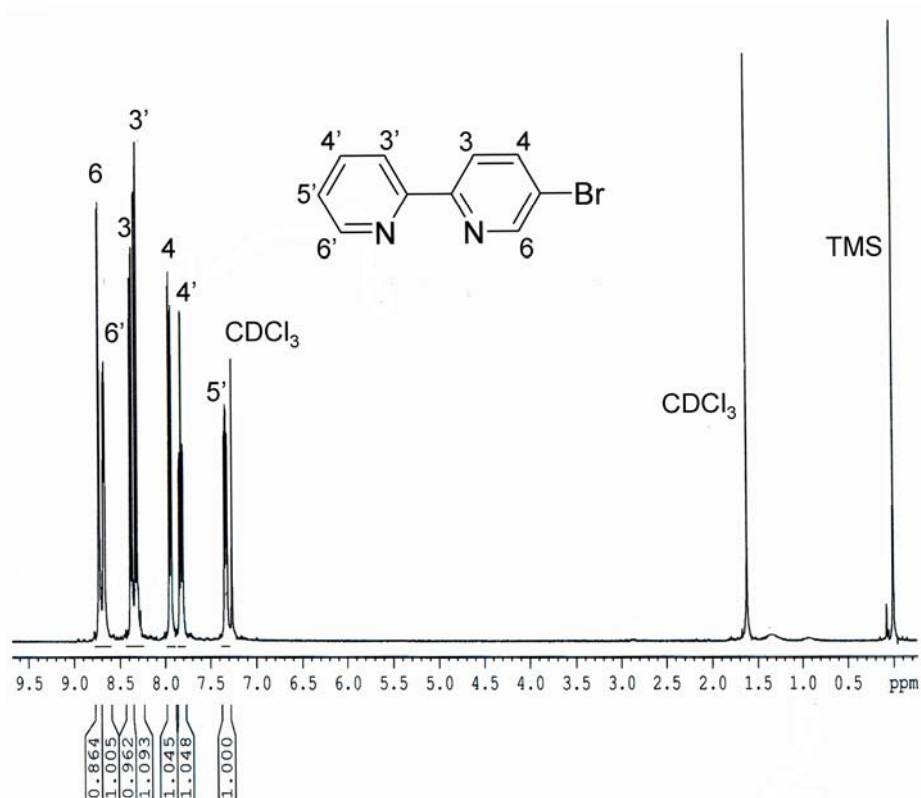
Στην παρούσα ενότητα, για την παραγωγή του μονομερούς **4**, ακολουθήθηκε μία εναλλακτική πορεία από αυτήν της βιβλιογραφίας, με χρήση 2-(τριβουτυλοσταννυλο)πυριδίνης (**2**) αντί της (τριμεθυλοσταννυλο)πυριδίνης, εκμεταλλεύμενοι τη διαφορετική δραστηριότητα των δύο ατόμων βρωμίου της 2,5-διβρωμοπυριδίνης, κατά την οξειδωτική προσθήκη στο καταλυτικό κύκλο της αντίδρασης σύζευξης Stille.

Αρχικά συντέθηκε η 2-(τριβουτυλοσταννυλο)πυριδίνη (**2**) με λιθίωση και τρανσμετάλλωση της 2-βρωμοπυριδίνης, ακολουθώντας ένα δημοσιευμένο πρωτόκολλο για την σύνθεση της 2-(τριμεθυλοσταννυλο)πυριδίνης. Έτσι, με διαδοχική προσθήκη *n*-βουτυλολιθίου (*n*-BuLi) (1.6 M σε εξάνιο) και (τριβουτυλοσταννυλο)χλωριδίου στην 2-βρωμοπυριδίνη, σε απεσταγμένο διαιθυλαιθέρα και υπό αδρανείς συνθήκες, λαμβάνεται η ένωση **2** σε πολύ υψηλή απόδοση (**Σχήμα 2.1.1**). Η αντίδραση πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (-80 °C) για την αποφυγή παράπλευρων αντιδράσεων. Στη συνέχεια, με αντίδραση σύζευξης Stille της 2-τριβουτυλοσταννυλοπυριδίνης (**2**) με τη 2,5-διβρωμοπυριδίνη (**3**), παρουσία 2.5 % mol τετρακίς(τριφαινυλο-φωσφίνο)παλλάδιο (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) ως καταλύτη σε άνυδρο ξυλόλιο στους 130 °C, η 2,5-διβρωμοπυριδίνη αντέδρασε σχεδόν αποκλειστικά στην 2-θέση, δίνοντας το επιθυμητό προϊόν (5-βρωμο-2,2'-διπυριδίνη, **4**) σε καθαρή μορφή και υψηλότερη απόδοση από αυτή της όμοιας βιβλιογραφικής αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η τριβουτυλοσταννυλ-ομάδα είναι καλύτερη αποχωρούσα ομάδα από την τριμεθυλοσταννυλ-ομάδα κατά την αναγωγική απόσπαση στο τέλος του καταλυτικού κύκλου της αντίδρασης σύζευξης Stille (**Σχήμα 2.1.1**). Παρατηρήθηκε πως όταν η 2,5-διβρωμοπυριδίνη χρησιμοποιείται σε ελαφρά περίσσεια σε σχέση

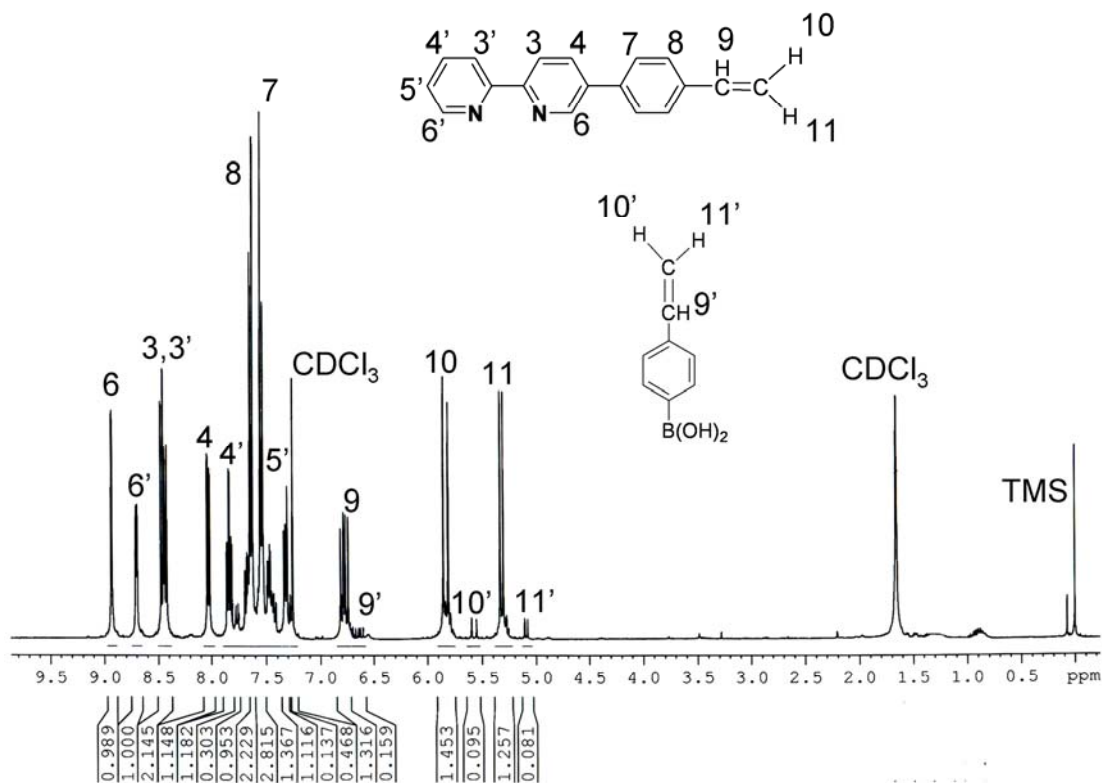
με το **2**, δεν σχηματίζονται σημαντικά παραπροϊόντα. Η περίσσεια της 2,5-διβρωμοπυριδίνης μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί από το μίγμα της αντίδρασης με χρωματογραφία στήλης. Ο χαρακτηρισμός του **4** επιτεύχθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR (**Σχήμα 2.1.2**). Στη συνέχεια, η 5-(π-βινυλοφαινυλο)-2,2'-διπυριδίνη (vbpy) (**6**), παρήχθη με αντίδραση σύζευξης Suzuki μεταξύ της 5-βρωμο-2,2'-διπυριδίνης (**4**) και του 4-στυρυλοβορονικού οξέος (**5**), παρουσία 2.5 % mol  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (**Σχήμα 2.1.1**). Το τελικό μονομερές **6**, εμφανίζει καλή διαλυτότητα σε μία μεγάλη ποικιλία οργανικών διαλυτών (π.χ  $\text{CHCl}_3$ , MeOH, EtOH, ακετόνη, *n*-Hexane, DEE). Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η προσπάθεια απομάκρυνσης της περίσσειας του 4-στυρυλοβορονικού οξέος (**5**) με τη μέθοδο της εκλεκτικής διαλυτότητας δεν ήταν επιτυχής, εξαιτίας της παρόμοιας διαλυτότητάς του με το βινυλικό μονομερές διπυριδίνης **6**, όπως διαπιστώνουμε και στη φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR στο **Σχήμα 2.1.3**. Επίσης, εξαιτίας της παρόμοιας κινητικότητας του **5** με την vbpy στις πλάκες χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας (TLC) και παρά τη χρησιμοποίηση πολλών διαφορετικών συστημάτων διαλυτών ως διαλυτών ανάπτυξης, θεωρήθηκε ότι μια προσπάθεια για απομάκρυνση της περίσσειας με χρωματογραφία στήλης, επίσης δεν θα ήταν επιτυχής.



**Σχήμα 2.1.1:** Συνθετική πορεία για την παραγωγή του μονομερούς 5-(π-βινυλοφαινυλο)-2,2'-διπυριδίνης (vbpy) (**6**).



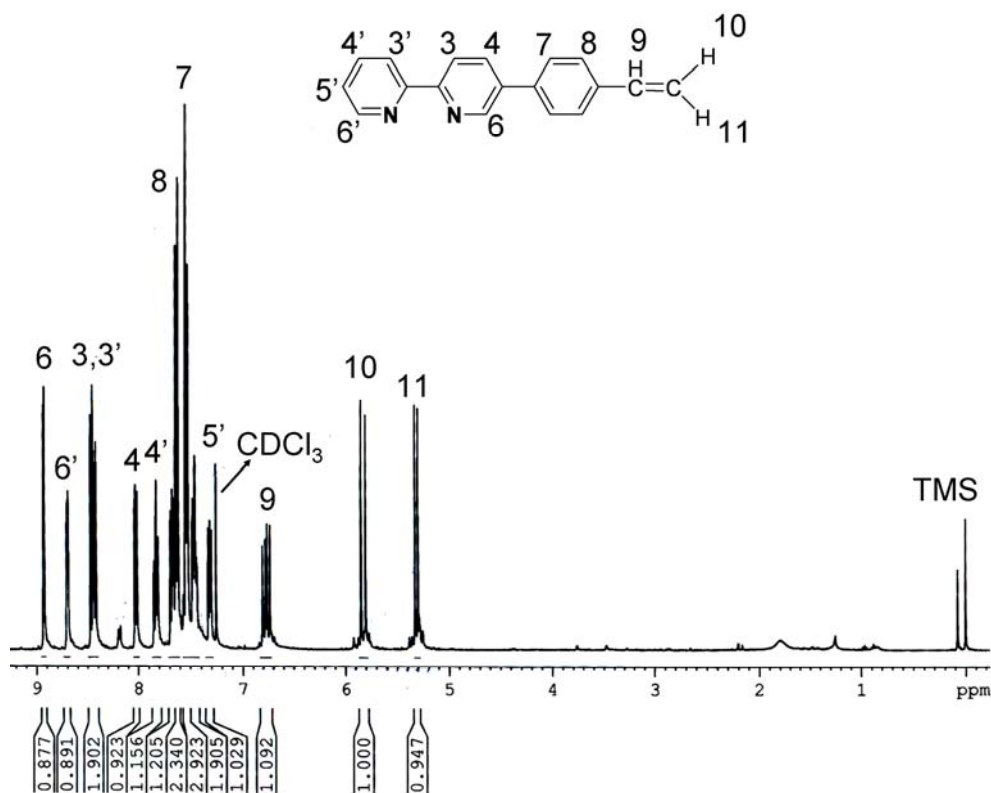
Σχήμα 2.1.2: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της 5-βρωμο-2,2'-διπυριδίνης (4) σε  $\text{CDCl}_3$ .



Σχήμα 2.1.3: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της 5-(π-βινυλοφαινυλο)-2,2'-διπυριδίνης (6) σε  $\text{CDCl}_3$ , όπου φαίνεται και η περίσσεια του σττυλοβορονικού οξέως.

Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι οι πυριδίνες καθαρίζονται με χρωματογραφία στήλης, χρησιμοποιώντας ως σταθερή φάση αλούμινα ( $Al_2O_3$ ), καθώς αλληλεπιδρούν με τη síλικα ( $SiO_2$ ) και κατακρατούνται. Ως αποτέλεσμα, δεν εκλύονται εκτός ελαχίστων περιπτώσεων, όπως για παράδειγμα κατά τον καθαρισμό του **4**. Το μονομερές νβρυ που συντέθηκε κατακρατούνταν επίσης από την síλικα. Το γεγονός αυτό μετατράπηκε σε πλεονέκτημα, καθώς με κατακράτηση του μονομερούς από την síλικα εκλούσαμε τελείως την περίσσεια του **5** και έπειτα με μεθανόλη, η οποία «παύει» τις αλληλεπιδράσεις της διπυριδίνης με την síλικα, εκλούσαμε το επιθυμητό καθαρό προϊόν **6** (Σχήμα 2.1.4).

Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι το ακαθάριστο μονομερές νβρυ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει σε αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με μέταλλα μετάπτωσης, καθώς πρόκειται για πολύ εκλεκτικές αντιδράσεις και ο καθαρισμός από την περίσσεια του στυρυλοβορονικού οξέος να επιτευχθεί με αυτόν τον τρόπο.



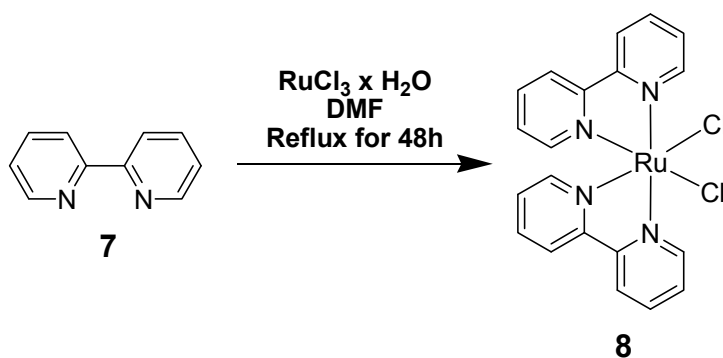
**Σχήμα 2.1.4:** Φάσμα  $^1H$ -NMR της 5-(π-βινυλοφαινυλο)-2,2'-διπυριδίνης (**6**) σε  $CDCl_3$ , μετά από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης, όπου φαίνεται η απομάκρυνση της περισσειας του στυρυλοβορονικού οξέως.

## 2.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός διπυριδινικών πολυμερικών συμπλόκων του ρουθηνίου (II)

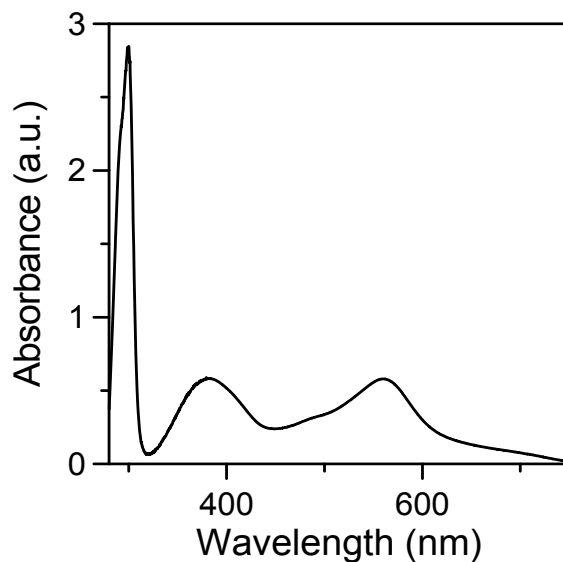
Υπάρχουν δύο μέθοδοι παρασκευής πολυμερικών συμπλόκων: (α) η έμμεση ή συγκλίνουσα μέθοδος (*convergent synthesis*), από προσχηματισμένα πολυμερή και ακόλουθη συμπλοκοποίηση με ρουθίνιο, και (β) η άμμεση ή αποκλίνουσα μέθοδος, με χρήση μονομερών που περιέχουν ρουθίνιο (*divergent synthesis*), όπως ήδη έχει παρουσιαστεί. Στην προκειμένη περίπτωση, επιλέχθηκε η δεύτερη μέθοδος για την σύνθεση των επιθυμητών πολυμερικών συμπλόκων. Αρχικά, συντέθηκε το διχλωροδις(2,2'-διπυριδίνη)-ρουθίνιο(II) **8** ( $Ru(bpy)_2Cl_2$ ), με αντίδραση μεταξύ της 2,2'-διπυριδίνης και του

ένυδρου τριχλωριούχου ρουθηνίου  $[\text{Ru}(\text{III})\text{Cl}_3]$ , σε διάλυμα DMF (**Σχήμα 2.2.1**). Ο χαρακτηρισμός του **8** επιτεύχθηκε με στοιχειακή ανάλυση και φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), διαλύματος του σε EtOH (**Σχήμα 2.2.2**). Ο χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR δεν είναι δυνατός, καθώς το παραχθέν δι-σύμπλοκο είναι παραμαγνητικό.

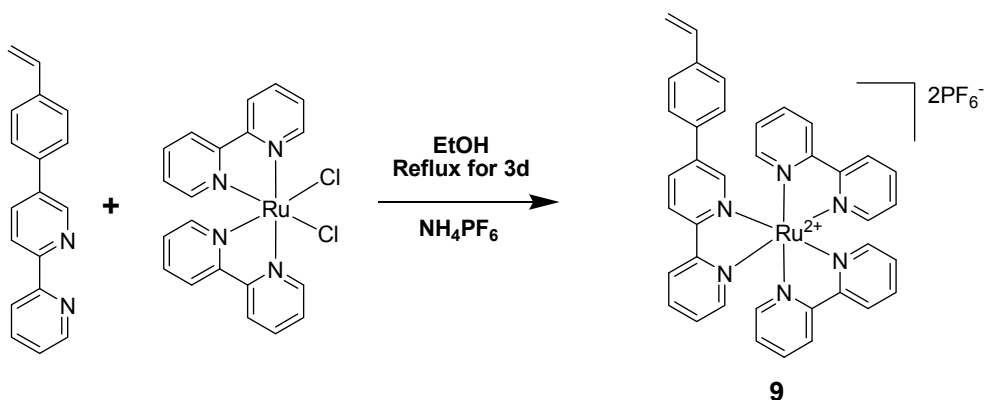
Εκμεταλλεύόμενοι τις δυνατότητες που παρέχονται από τη χημεία εκλεκτικής συμπλοκοποίησης μετάλλου/υποκατάστατη, συνθέσαμε το βινυλικό σύμπλοκο ρουθηνίου **9** ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{vbpy})](\text{PF}_6)_2$ ), με αντίδραση μεταξύ του αντίστοιχου βινυλικού μονομερούς vbpy (**6**) με το  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ , σε διάλυμα EtOH (**Σχήμα 2.2.3**). Το σύμπλοκο απομονώθηκε μετά από ιόντο-ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων από  $\text{Cl}^-$  σε  $\text{PF}_6^-$  με την προσθήκη υδατικού διαλύματος  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Η παραπάνω ανταλλαγή ιόντων έγινε με σκοπό την επίτευξη καλύτερης διαλυτότητας στους κοινούς οργανικούς διαλύτες και επιπλέον, επειδή τα άλατα των ανιόντων του εξαφθοριούχου φωσφόρου είναι ηλεκτροχημικά αδρανή, οπότε δεν επηρεάζουν τις ηλεκτρονιακές ή άλλες διεργασίες μεταφοράς φορτίου στο πολυμερές. Η περίσσεια του **6** απομακρύνθηκε μετά από έντονη έκπλυση του συμπλόκου με διαιθυλαιθέρα. Το σύμπλοκο λαμβάνεται σε υψηλή απόδοση (~90%) και εμφανίζει καλή διαλυτότητα σε μία μεγάλη ποικιλία οργανικών διαλυτών (π.χ  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ακετόνη, MeOH, DMF, DMSO), ενώ είναι αδιάλυτο στους κοινούς χλωριωμένους διαλύτες. Ο χαρακτηρισμός του επιτεύχθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR (**Σχήμα 2.2.4**). Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR και η σχετική ολοκλήρωση των φασματικών κορυφών, συμφωνεί απόλυτα με την δομή του συμπλόκου **9**.



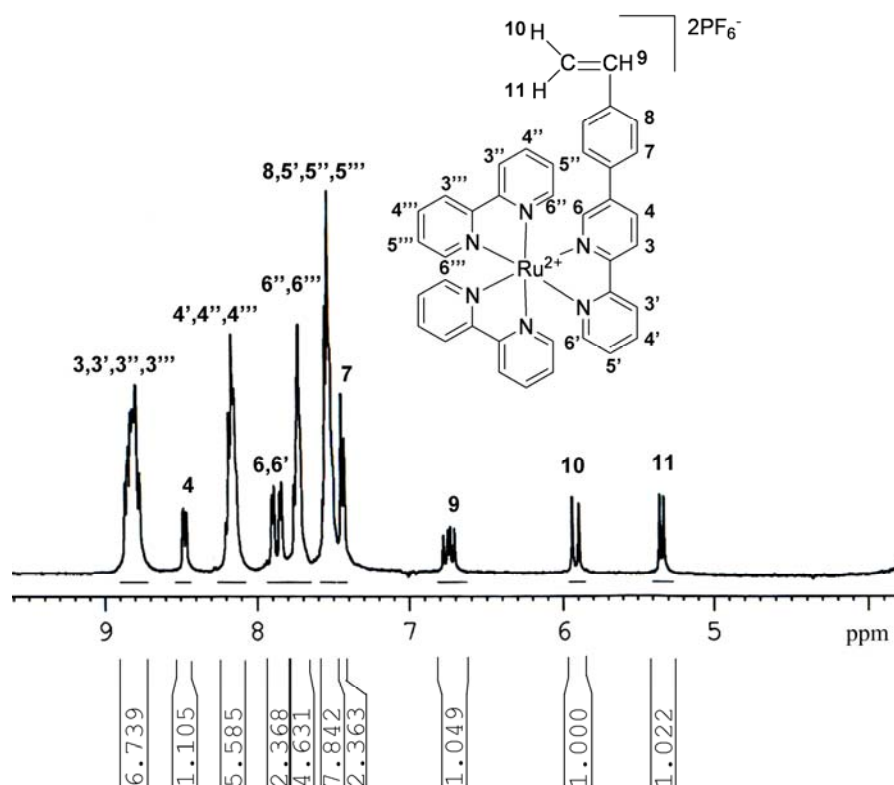
**Σχήμα 2.2.1:** Συνθετική πορεία για την παραγωγή του μονομερούς δι-συμπλόκου διχλωρο-δισ(2,2'-διπυριδίνη)-ρουθηνίου(II),  $(\text{cis-bpy})_2\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**8**).



Σχήμα 2.2.2: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του **8** σε DMF.



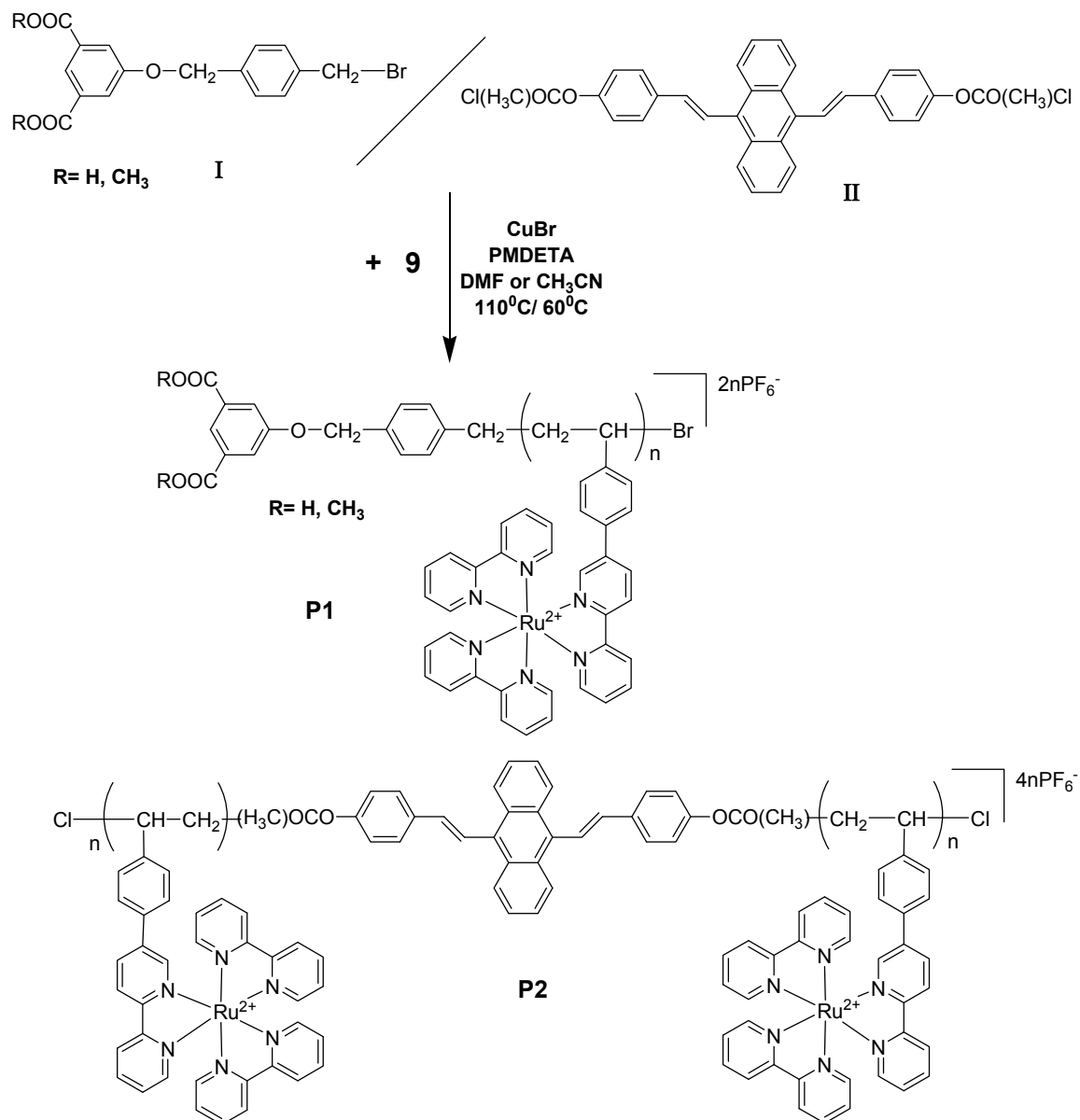
Σχήμα 2.2.3: Συνθετική πορεία για την παραγωγή του βινυλικού μονομερούς τρι-συμπλόκου τρις(2,2'-διπυριδίνη)-ρουθηνίου(II),  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**9**).



Σχήμα 2.2.4: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του βινυλικού συμπλόκου ρουθηνίου **9** σε DMSO-*d*<sub>6</sub>.

### 2.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερών με πλευρικές ομάδες συμπλόκων [τρις (διπυριδίνης)Ru(II)] μέσω ATRP

Το επόμενο βήμα μετά την δημιουργία του συμπλόκου [Ru(bpy)<sub>2</sub>(vbpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**9**), ήταν να επιχειρηθεί ο πολυμερισμός του με μεθόδους ελεγχόμενου πολυμερισμού, όπως για παράδειγμα με ριζικό πολυμερισμό μέσω μεταφοράς ατόμου (ATRP). Ο λόγος που επιλέχθηκε το ATRP, είναι γιατί όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι μέθοδοι ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού επιτρέπουν την παρασκευή, όχι μόνο καλά καθορισμένων πολυμερών με χαμηλές πολυδιασπορές, αλλά και νέων πολύπλοκων πολυμερικών αρχιτεκτονικών, που δεν θα μπορούσαν να ληφθούν με χρήση παραδοσιακών μεθόδων πολυμερισμού. Ειδικότερα, η μέθοδος ATRP επιτρέπει την σύνθεση πολυμερικών δομών, ελεγχόμενου μοριακού βάρους και στενής μοριακής κατανομής, από μία μεγάλη ποικιλία βινυλικών μονομερών. Η χρήση διαφόρων πολυδραστικών εκκινητών μπορεί να οδηγήσει στην σύνθεση νέων πολυμερικών συμπλόκων, τα οποία θα φέρουν επιθυμητές λειτουργικές ομάδες στα άκρα ή στο μέσο τους.



**Σχήμα 2.3.1:** Σύνθεση των ομοπολυμερών συμπλόκων τύπου  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$  **P1** και **P2**, χρησιμοποιώντας τους εκκινητές **I**, **II** μέσω ATRP.

Αρχικά επιλέχθηκαν οι δύο εκκινητές **I** και **II** (Σχήμα 2.3.1), ένας μονοδραστικός και ένας διδραστικός εκκινητής ATRP, αντίστοιχα. Ο **I** θα προσδώσει μετά από βασική υδρόλυση των μεθυλεστερικών άκρων του, άκρα καρβοξυλίου στο τελικό πολυμερικό σύμπλοκο. Με βάση τα καρβοξυλικά άκρα, θα μπορέσει να χρησιμοποιηθεί είτε ως πολυμερικό χρωμοφόρο σε υβριδικές ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel, είτε να εμπλακεί σε περαιτέρω αντιδράσεις, όπως για παράδειγμα πολυσυμπύκνωσης με διάλυμα, οδηγώντας σε πολύπλοκα υπερμοριακά συστήματα. Ο δεύτερος εκκινητής αποτελεί ένα χρωμοφόρο, ευρέως χρησιμοποιούμενο σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, όπως φωτοβολταϊκά κελιά και διόδους εκπομπής φωτός, για αυτό και επιλέχθηκε. Ως καταλυτικό σύστημα αρχικά χρησιμοποιήθηκε το πιο διαδεδομένο για αντιδράσεις ATRP: βρωμιούχος χαλκός και 2,2'-διπυριδίνη. Δυστυχώς όμως δεν μπορέσαμε να λάβουμε πολυμερικό προϊόν, καθώς η αντίδραση πολυμερισμού δεν εκκινούσε. Μετά από



αλληπάλληλες προσπάθειες και δοκιμές καταλυτικών συστημάτων (CuBr, CuCl / bpy, PMDETA, HMDETA), διαλυτών (DMF, DMSO, ανισόλη, CH<sub>3</sub>CN, ακετόνη) και βοηθητικών μέσων πολυμερισμού όπως το EC (ethylene carbonate) σε διάφορες αναλογίες, καταλήξαμε στα δύο μοναδικά συστήματα που λειτούργησαν, τα εκκινητής (I, II)/ CuBr/ PMDETA/ DMF και εκκινητής (I, II)/ CuBr/ PMDETA/ DMF /CH<sub>3</sub>CN σε αναλογία 1/1/2/2 και για τα δύο συστήματα (Σχήμα 2.3.1).

Πραγματοποιήθηκαν πολυμερισμοί σύμφωνα με τα παραπάνω σχήματα, μεταβάλλοντας την αναλογία του μονομερούς ως προς τον εκκινητή από 5/1 έως 20/1, ώστε να παραχθούν πολυμερή διαφορετικού μοριακού βάρους όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1. Οι πολυμερισμοί διεξήχθησαν σε απαερωμένο DMF ή CH<sub>3</sub>CN στους 110 και 60 °C αντίστοιχα, με συγκέντρωση μονομερούς στη μάζα του διαλύτη 25 % w/v, λαμβάνοντας αποδόσεις της τάξης του 15-20 %. Τα πολυμερή αρχικά παραλαμβάνονταν με καταβύθιση σε MeOH, η οποία διαλύει εκλεκτικά το μονομερές και την περίσσεια των εκκινητών, και στη συνέχεια καθαρίζονταν με επανακαταβύθιση από CH<sub>3</sub>CN ή DMF σε DEE, ο οποίος επίσης διαλύει εκλεκτικά τους εκκινητές. Αξίζει να σημειωθεί, ότι όλα τα πολυμερή είναι διαλυτά σε μία μεγάλη ποικιλία οργανικών πολικών μη πρωτικών διαλυτών, όπως CH<sub>3</sub>CN, ακετόνη, DMF, DMSO, ακολουθώντας τις διαλυτότητες του μονομερούς, επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό το χαρακτηρισμό τους με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Στα Σχήματα 2.3.2 και 2.3.3 παρουσιάζονται τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για τα πολυμερή P1 και P2, αντίστοιχα, σε DMSO-d<sub>6</sub> στους 60 °C. Με βάση το φάσμα <sup>1</sup>H NMR για το P1 (Σχήμα 2.3.2), αποδεικνύεται ο επιτυχής ATRP πολυμερισμός, καθώς οι κορυφές των ολεφινικών πρωτονίων δεν εμφανίζονται στα 5.33, 5.94 και 6.75 ppm. Επίσης, η περίπτωση ενός τυχαίου θερμικού πολυμερισμού αποκλείεται, καθώς οι κορυφές που αποδίδονται στα μεθυλ- και μεθυλενικά πρωτόνια του εκκινητή I, είναι παρούσες στα 3.90 και 5.30 ppm αντίστοιχα, γεγονός που αποδεικνύει την ενσωμάτωση του εκκινητή στην πολυμερική αλυσίδα. Οι παραπάνω κορυφές μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους του πολυμερούς (M<sub>n</sub>), με την τεχνική της ανάλυσης ακραίας ομάδας (*end group analysis*). Τα αποτελέσματα υπολογισμών των μοριακών βαρών, συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1, όπου φαίνεται η καλή συμφωνία μεταξύ της σύστασης τροφοδοσίας εκκινητή/μονομερούς και του υπολογιζόμενου μοριακού βάρους. Αυτή η τεχνική δεν μπορεί ωστόσο, να εφαρμοστεί στην περίπτωση του πολυμερούς P2, καθώς δεν υπάρχουν εκλεκτικές κορυφές του εκκινητή II στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR (Σχήμα 2.3.3).

**Πίνακας 2.1:** Χαρακτηρισμός μέσω  $^1\text{H}$  NMR και ιξωδομετρίας των ομοπολυμερών P1 και P2 για διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας.

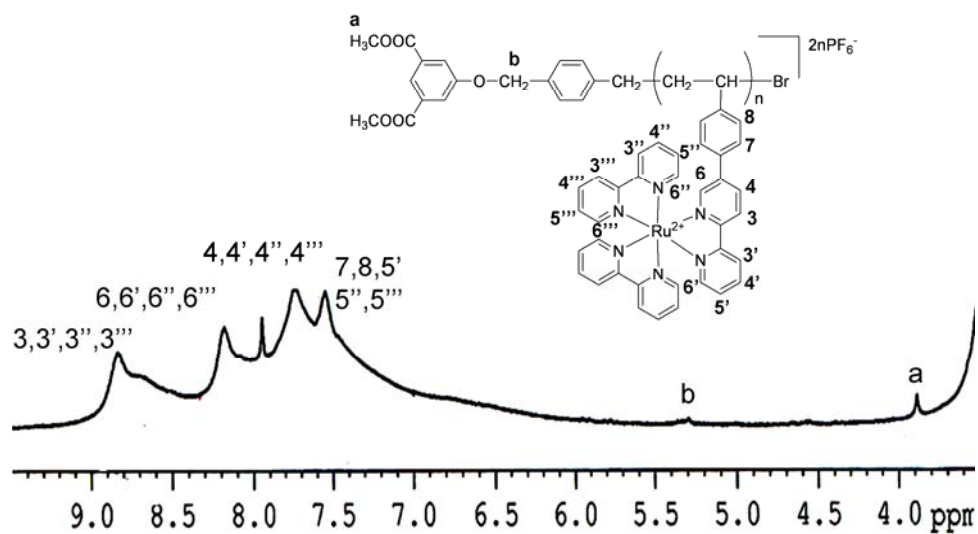
Πολυμερές	Σύσταση Τροφοδοσίας Εκκινητής/Μονομερές	Μονομερή στην αλυσίδα	Mn από $^1\text{H}$ -NMR	$n_{\text{red}}$ <sup>[α]</sup> σε συγκέντρωση C=0,5mg/ml
P1a	1/15	15	~14800	
P1b	1/10	13	~12900	41,77
P1c	1/10	10	~10000	
P1d	1/10	9	~9000	
P1e	1/05	7	~7100	
P2a	1/06	-	-	11,19
P2b	1/10	-	-	21,92
P2c	1/20	-	-	51,80

[α] Χρησιμοποιώντας DMF ως διαλύτη, στους 45 °C

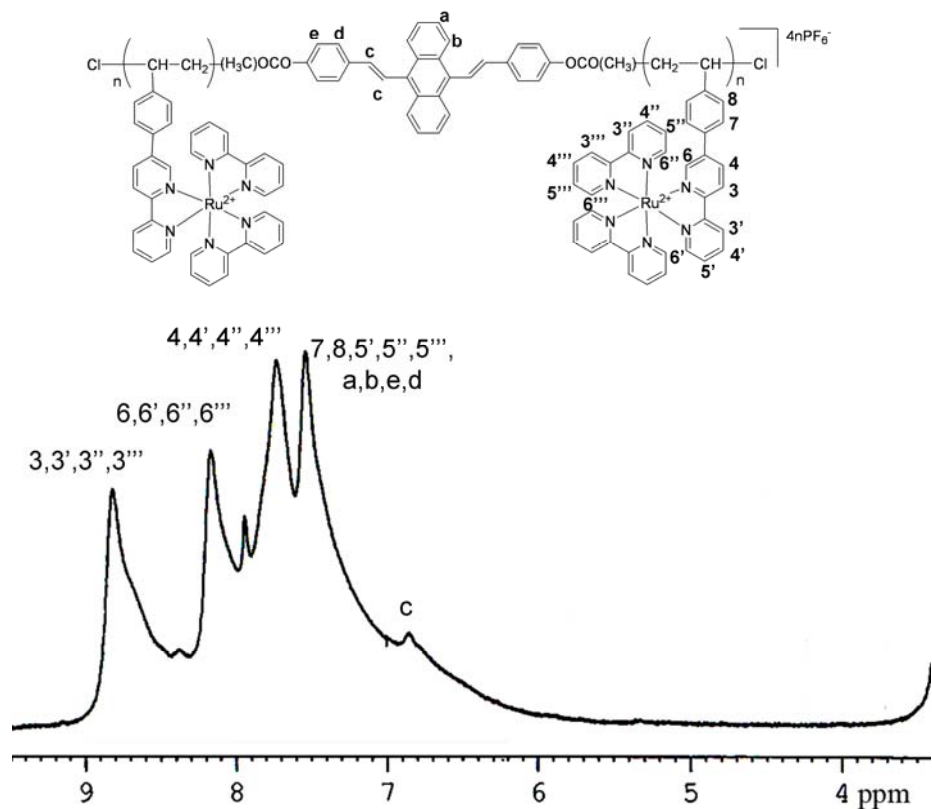
Επιπλέον, για να αποδειχτεί ο ελεγχόμενος χαρακτήρας του πολυμερισμού ATRP των πολυμερών τύπου **P1**, πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη. Επιλέχθηκε το σύστημα μονομερές/εκκινητής I/CuBr/PMDETA (15/1/2/2) και κατά την διάρκεια του πολυμερισμού, ελήφθησαν 7 δείγματα των 0.30 mL. Τα δείγματα καταβυθίστηκαν σε 20 mL νερό, έτσι ώστε να καταβυθιστούν το τυχόν σχηματισθέν πολυμερές, το μονομερές και η περίσσεια του εκκινητή ενώ ταυτόχρονα να παραμείνει διαλυτό το καταλυτικό σύμπλοκο Cu(II)/PMDETA ώστε να απομακρυνθεί. Τα διαλύματα καταβύθισης φυγοκεντρήθηκαν, το υπερκείμενο απομακρύνθηκε και το απομένον στερεό επανεκπλύθηκε ομοίως, τρεις φορές με νερό και DEE. Με αυτό τον τρόπο απομακρύνεται το καταλυτικό σύμπλοκο και η περίσσεια του εκκινητή. Τέλος τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Χρησιμοποιώντας την τεχνική της «ακραίας ομάδας» υπολογίστηκε η αύξηση του μοριακού βάρους κατά την διάρκεια του πολυμερισμού. Ο υπολογισμός επιτυγχάνεται από το σήμα στα 3.90 ppm, που αντιστοιχεί στα μεθυλ-πρωτόνια του εκκινητή (6H), και της περιοχής 7.30-8.90 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια του μονομερούς (27H) και του πολυμερούς (27H), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.3.4**. Η γραφική παράσταση της αναλογίας μονομερών προς εκκινητή (M/I) έναντι του χρόνου έχει τη μορφή ευθείας, υποδεικνύοντας ότι ο αριθμός αναπτυσσόμενων ριζών παραμένει σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού (**Σχήμα 2.3.5**).

Στην προσπάθεια να υπολογίσουμε τα μοριακά χαρακτηριστικά ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $PDI$ ) των **P1** και **P2**, επιχειρήσαμε να εκτελέσουμε πειράματα χρωματογραφίας αποκλεισμού μοριακών μεγεθών (GPC). Δεν στάθηκε όμως δυνατό, καθώς τα ομοπολυμερή είναι αδιάλυτα στους κλασικούς διαλύτες της GPC χρωματογραφίας, όπως  $\text{CHCl}_3$  και THF. Επιπλέον, με βάση τη βιβλιογραφία τα σύμπλοκα ρουθηνίου έχουν ισχυρή αλληλεπίδραση με τη στατική φάση των στηλών που αποτελούνται από πολυστυρόλιο.

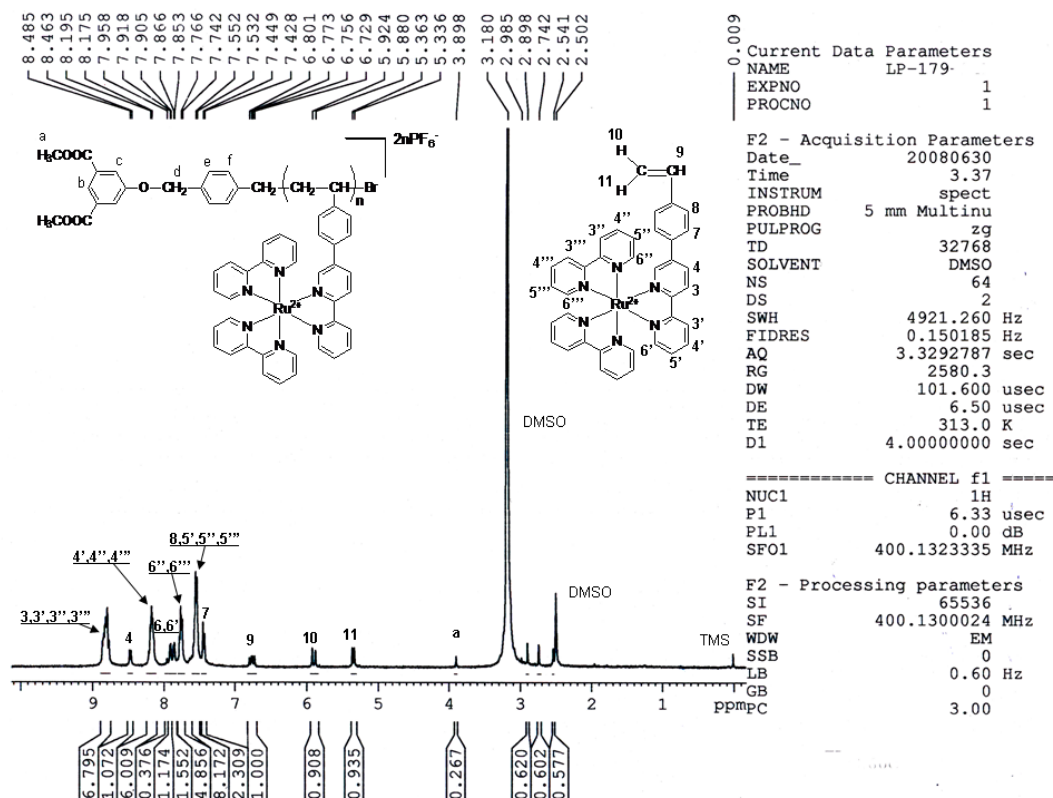
Ωστόσο, έχουν δημοσιευθεί επιτυχημένα παραδείγματα χαρακτηρισμού συμπλόκων με GPC, αλλά μόνο για περιπτώσεις χαμηλού μεταλλικού φορτίου στην πολυμερική αλυσίδα.



Σχήμα 2.3.2: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του πολυμερούς **P1** σε  $\text{DMSO-}d_6$  στους  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

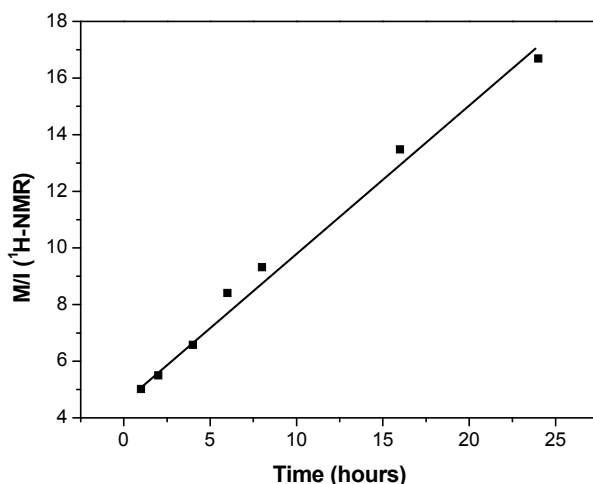


Σχήμα 2.3.3: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του πολυμερούς **P2** σε  $\text{DMSO-}d_6$  στους  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

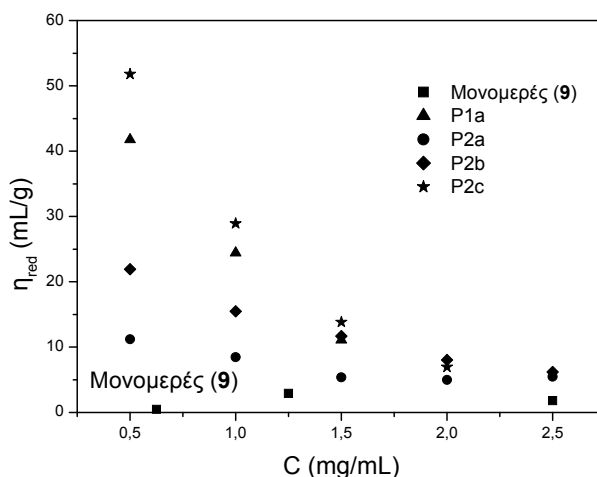


**Σχήμα 2.3.4:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR του πολυμερούς **P1** κατά την κινητική μελέτη (2 ώρες) σε DMSO-*d*6 στους 60 °C.

Για να επιβεβαιώσουμε τον πολυμερικό χαρακτήρα των **P1** και **P2**, προχωρήσαμε σε μετρήσεις ανηγμένου ιξώδους για τα πολυμερή και το μονομερές **9** σε διάφορες συγκεντρώσεις, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη DMF στους 25 °C. Παρατηρήθηκε αύξηση στην τιμή του ανηγμένου ιξώδους καθώς η συγκέντρωση των διαλυμάτων μειωνόταν, γεγονός που εξηγείται από τον πολυηλεκτρολυτικό χαρακτήρα του πολυμερούς, λόγω της παρουσίας των ιόντων  $\text{Ru}^{2+}$  και των αντισταθμιστικών ιόντων  $\text{PF}_6^-$  (Σχήμα 2.3.6). Η σύγκριση των τιμών ανηγμένου ιξώδους για τα **P1** και **P2** με αυτές του μονομερούς **9** και της τιμής  $M_n$  για το **P1b** από το  $^1\text{H}$  NMR (Πίνακας 2.1), αποδεικνύει τον σχηματισμό υβριδικών πολυμερικών συστημάτων και στις δύο περιπτώσεις των **P1** και **P2**.

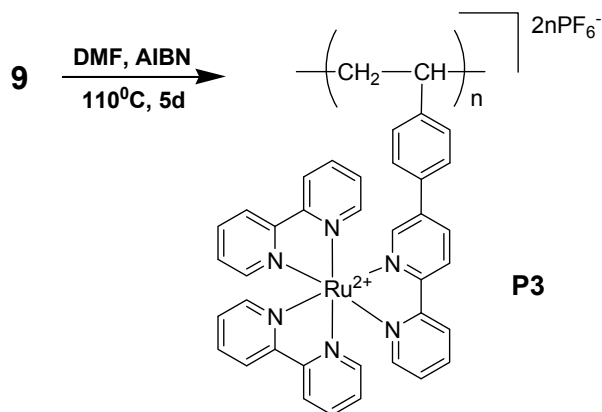


**Σχήμα 2.3.5:** Χαρακτηρισμός μέσω <sup>1</sup>H NMR και ιξωδομετρίας, των ομοπολυμερών P1 και P2 για διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας.



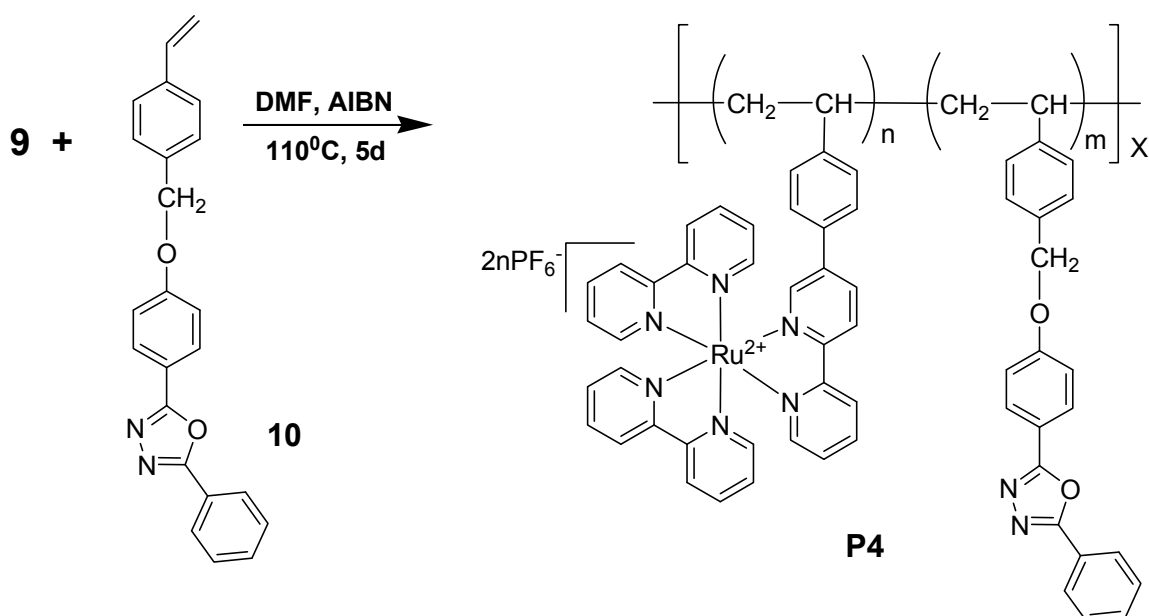
**Σχήμα 2.3.6:** Διάγραμμα ανηγμένου ιξώδους έναντι της συγκέντρωσης για το μονομερές βινυλικό σύμπλοκο  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  (9) και των πολυμερών P1 και P2, σε DMF στους 25 °C.

Ο ομοπολυμερισμός μέσω ελευθέρων ριζών του  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  (9) (Σχήμα 2.3.7) ή ο συμπολυμερισμός του με την 2-{4-[(4-βινυλοφαινυλο)μεθοξυ]φαινυλο}-5-φαινυλο-1,3,4-οξαδιαζόλη (10, OXD, Σχήμα 2.3.8), με την 9-βινυλκαρβαζόλη (11, CARB, Σχήμα 2.3.9), με την 2,4-διφαινυλ-6-(4-βινυλφαινυλ)κινολίνη (12, SDPQ, Σχήμα 2.3.10), και με το 4-(4-φαινυλ-6-(4-βινυλφαινυλ)κινολιν-2-υλ)βενζονιτρίλιο (13, CN-SDPQ, Σχήμα 2.3.11), επιτεύχθηκε σε DMF με χρήση του AIBN ως εκκινήτη. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται πολλά παραδείγματα συμπολυμερών με πλευρικές μονάδες  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων μεταβάλλοντας κάθε φορά τις συνθήκες της αντίδρασης κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να προκύψουν τυχαία συμπολυμερή με διαφορετικά ποσοστά σε πλευρικές μονάδες OXD, CARB, SDPQ, CN-SDPQ και συμπλόκων τύπου  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$ .



**Σχήμα 2.3.7:** Σύνθεση των ομοπολυμερών συμπλόκων τύπου  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$  **P3**, μέσω ελευθέρων ριζών.

Οι μοριακές συστάσεις τροφοδοσίας που επιλέχθηκαν για τα συμπολυμερή τύπου **P4**, είναι οι 95/05, 90/10, 85/15, 75/25, 50/50, 15/85 και 10/90 σε σύμπλοκο ρουθηνίου, όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 2.II**. Για τα συμπολυμερή τύπου **P5**, επιλέχθηκαν οι συστάσεις 95/05, 85/15, 75/25, 50/50, 25/75, 15/85 και 10/90, όπως παρουσιάζεται στον **Πίνακα 2.III**. Για τα συμπολυμερή των τύπων **P6** και **P7**, επιλέχθηκαν οι μοριακές συστάσεις 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 25/75 και 10/90 (**Πίνακες 2.IV** και **2.V**). Τα πολυμερή όλων των τύπων παράγονται μετά από αντίδραση πολυμερισμού ελευθέρων ριζών (FRP- Free Radical Polymerization) που πραγματοποιείται σε διαλύτη DMF με τη χρήση AIBN ως εκκινητή, για 5 μέρες στους 110 °C. Τα συμπολυμερή τύπου **P4** παραλαμβάνονται με καταβύθιση σε 20πλάσιο όγκο διαλύτη. Το διάλυμα καταβύθισης εξαρτάται από τη μοριακή σύσταση των συμπολυμερών τύπου **P4**. Για παράδειγμα, τα συμπολυμερή καταβυθίζονται σε MeOH, μίγμα MeOH/ EtOAc ή μίγμα MeOH/ νερού, όσο αυξάνει το μοριακό ποσοστό οξαδιαζόλης. Στη συνέχεια, διηθούνται και καθαρίζονται με έκπλυση του στερεού με MeOH και EtOAc για την απομάκρυνση περίσσειας των μονομερών **9** και **10**, αντίστοιχα. Τα επιθυμητά πολυμερικά σύμπλοκα καθαρίζονται περαιτέρω με επανακαταβύθιση από  $\text{CHCl}_3$  ή  $\text{CH}_3\text{CN}$  σε DEE. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον **Πίνακα 2.II**.



**Σχήμα 2.3.8:** Σύνθεση των συμπολυμερών συμπλόκων τύπου **P4- n/m**, που περιέχουν ομάδες οξεδιαζόλης και σύμπλοκα τύπου  $[Ru(vbry)(bry)_2]^{2+}$  στην πλευρική αλυσίδα, με συμπολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών.

**Πίνακας 2.Π:** Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών τύπου **P4**.

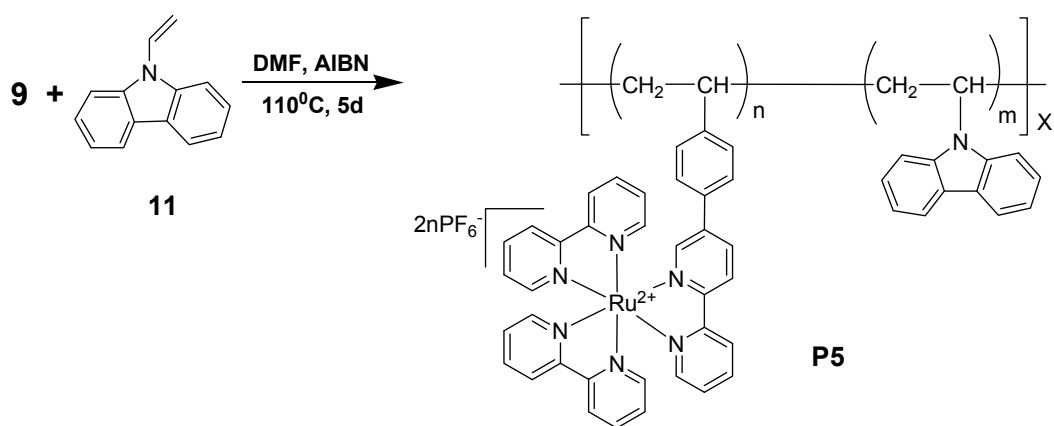
Συμπολυμερές <b>P4</b>	Σύσταση	$M_n^a$	$M_w^a$	$PDI^a$
Ru/OXD	$^1H$ -NMR			
<b>P4i 05/95</b>	04/96	3100	6900	2.22
<b>P4ii 10/90</b>	06/94	4100	5100	1.24
<b>P4iii 15/85</b>	14/86	2700	3200	1.18
<b>P4iv 25/75</b>	20/80	[β]	[β]	[β]
<b>P4v 50/50</b>	40/60	[β]	[β]	[β]
<b>P4vi 85/15</b>	78/22	[β]	[β]	[β]
<b>P4vii 90/10</b>	87/13	[β]	[β]	[β]

<sup>a</sup>σε  $CHCl_3$  χρησιμοποιώντας πρότυπα πολυστυρολίου,  $\overline{M}_n$ : μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό,  $\overline{M}_w$ : μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος,  $PDI$  ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ): πολυδιασπορά <sup>b</sup> δεν ελήφθησαν μετρήσεις εξαιτίας της δυσδιαλυτότητάς τους σε  $CHCl_3$ .

Το ποσοστό της ομοιοπολικά συνδεδεμένης μονάδας  $[Ru(vbry)(bry)_2]^{2+}$  στην πολυμερική αλυσίδα, καθορίζει την διαλυτότητα των πολυμερικών συμπλόκων **P4**. Επομένως, όλα τα συμπολυμερή είναι διαλυτά σε πολικούς απρωτικούς διαλύτες, όπως DMF και DMSO, εξαιτίας της παρουσίας των ιοντικών συμπλόκων Ru(II) στην πολυμερική αλυσίδα. Επίσης, είναι διαλυτά σε  $CH_3CN$ , μερικός διαλυτά σε ακετόνη, ενώ όταν η σύσταση είναι πλούσια σε οξεδιαζόλη είναι εύκολα διαλυτά σε  $CHCl_3$ .

Η καλή διαλυτότητα όλων των πολυμερικών συμπλόκων σε κοινούς οργανικούς διαλύτες προκαλεί θετική εντύπωση, καθώς πολλά από τα γνωστά υβριδικά ανόργανα-οργανικά συστήματα παρουσιάζουν μειωμένες διαλυτότητες, καθιστώντας δύσκολη την επεξεργασία τους.

Τα συμπολυμερή τύπου **P5** παραλαμβάνονται ομοίως, με καταβύθιση σε 20πλάσιο όγκο διαλύτη. Το διάλυμα καταβύθισης σε αυτή την περίπτωση είναι μεθανόλη, καθώς διαλύει και τα δύο μονομερή **9** και **11**, ενώ δεν διαλύει τα πολυμερή. Στη συνέχεια, τα πολυμερή διηθούνται και καθαρίζονται με έκπλυση του στερεού με MeOH για την περαιτέρω απομάκρυνση της περίσσειας των μονομερών **9** και **11**, αντίστοιχα. Τα επιθυμητά πολυμερικά σύμπλοκα καθαρίζονται επιπλέον με επανακαταβύθιση από CHCl<sub>3</sub> ή CH<sub>3</sub>CN σε DEE. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον **Πίνακα 2.III**. Τα παραπάνω συμπολυμερή, παρουσιάζουν πολύ καλή διαλυτότητα σε DMF, DMSO, CH<sub>3</sub>CN και ακετόνη, ενώ όταν η σύσταση είναι πλούσια σε καρβαζόλη, είναι διαλυτά και σε CHCl<sub>3</sub>.



**Σχήμα 2.3.9:** Σύνθεση των συμπολυμερών συμπλόκων τύπου **P5- n/m**, που περιέχουν ομάδες καρβαζόλης και σύμπλοκα τύπου [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> στην πλευρική αλυσίδα, με συμπολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών.

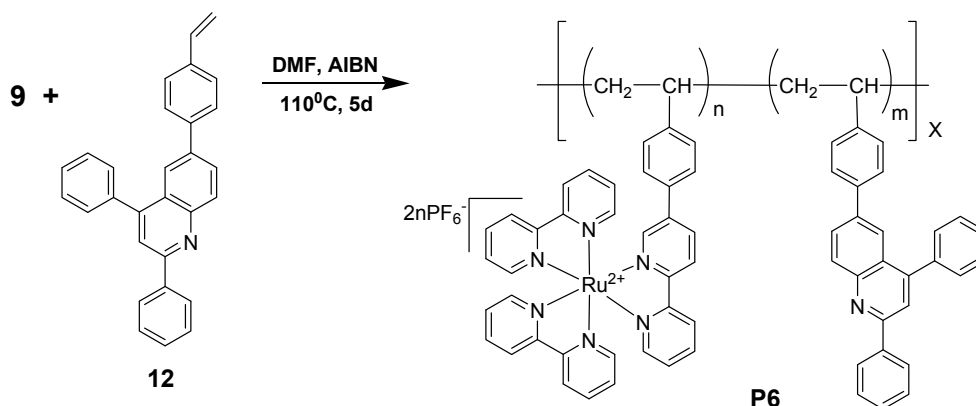
**Πίνακας 2.III:** Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών τύπου **P5**.

Συμπολυμερές <b>P5</b>	Σύσταση	Mn <sup>a</sup>	Mw <sup>a</sup>	PDI <sup>a</sup>
Ru /CARB	<sup>1</sup> H-NMR			
<b>P5i 05/95</b>	10/90	17400	22300	1.28
<b>P5ii 15/85</b>	27/73	14500	19300	1.33
<b>P5iii 25/75</b>	33/67	29100	47600	1.63
<b>P5iv 50/50</b>	46/54	[β]	[β]	[β]
<b>P5v 75/25</b>	67/33	[β]	[β]	[β]
<b>P5vi 85/15</b>	77/23	[β]	[β]	[β]
<b>P4vii 90/10</b>	86/14	[β]	[β]	[β]

<sup>a</sup>σε CHCl<sub>3</sub> χρησιμοποιώντας πρότυπα πολυστυρολίου,  $\overline{Mn}$ : μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό,  $\overline{Mw}$ : μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, **PDI** ( $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ ): πολυδιασπορά <sup>|β|</sup> δεν ελήφθησαν μετρήσεις εξαιτίας της δυσδιαλυτότητάς τους σε CHCl<sub>3</sub>.



Τα συμπολυμερή τύπων **P6** και **P7** παραλαμβάνονται ομοίως, με καταβύθιση σε 20πλάσιο όγκο διαλύτη. Το διάλυμα καταβύθισης και σε αυτή την περίπτωση είναι μεθανόλη, καθώς διαλύει πλήρως το μονομερές **9** και μερικώς τα μονομερή **12** και **13**, ενώ δεν διαλύει τα πολυμερή. Στη συνέχεια διηθούνται και καθαρίζονται με έκπλυση του στερεού με MeOH και EtOAc για την απομάκρυνση περίσσειας των μονομερών **12** και **13**, αντίστοιχα. Τα επιθυμητά πολυμερικά σύμπλοκα καθαρίζονται περαιτέρω με επανακαταβύθιση από CHCl<sub>3</sub> ή CH<sub>3</sub>CN σε DEE. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στους Πίνακες 2.IV και 2.V. Τα συμπολυμερή τύπου **P6** και **P7** παρουσιάζουν γενικά πολύ καλή διαλυτότητα σε DMF, DMSO και καλή διαλυτότητα σε CH<sub>3</sub>CN και ακετόνη, ενώ όταν η σύσταση είναι πλούσια στα SDPQ και CN-SDPQ είναι διαλυτά και σε CHCl<sub>3</sub>.

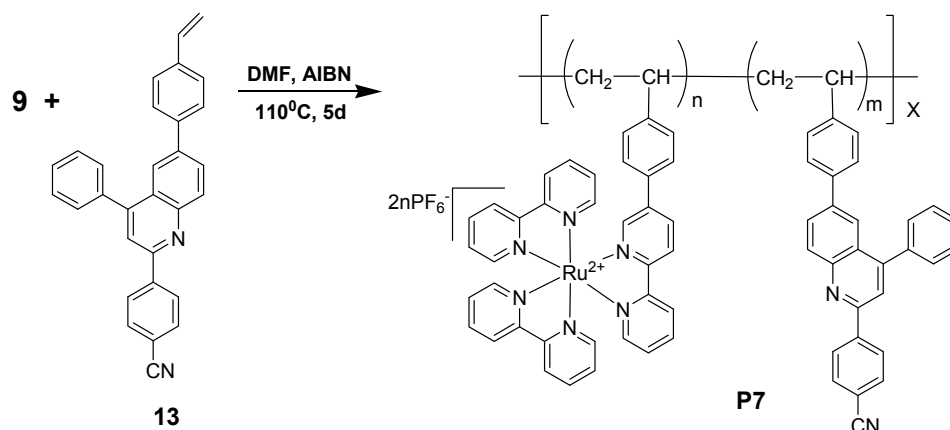


**Σχήμα 2.3.10:** Σύνθεση των συμπολυμερών συμπλόκων τύπου **P6- n/m**, που περιέχουν ομάδες κινολίνης και σύμπλοκα τύπου [Ru(vbpy)(bry)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> στην πλευρική αλυσίδα, με συμπολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών.

**Πίνακας 2.IV:** Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών τύπου **P6**.

Συμπολυμερές <b>P6</b>	Σύσταση	$\overline{M}_n^a$	$\overline{M}_w^a$	$PDI^a$
Ru /SDPQ	<sup>1</sup> H-NMR			
<b>P6i 10/90</b>	16/84	2380	3070	1.29
<b>P6ii 25/75</b>	35/65	[β]	[β]	[β]
<b>P6iii 50/50</b>	40/60	[β]	[β]	[β]
<b>P6iv 70/30</b>	64/36	[β]	[β]	[β]
<b>P6v 80/20</b>	77/23	[β]	[β]	[β]
<b>P6vi 90/10</b>	85/15	[β]	[β]	[β]

<sup>[a]</sup> σε CHCl<sub>3</sub> χρησιμοποιώντας πρότυπα πολυστυρολίου,  $\overline{M}_n$ : μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό,  $\overline{M}_w$ : μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος,  $PDI$  ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ): πολυδιασπορά <sup>[β]</sup> δεν ελήφθησαν μετρήσεις εξαιτίας της δυσδιαλυτότητάς τους σε CHCl<sub>3</sub>.



**Σχήμα 2.3.11:** Σύνθεση των συμπολυμερών συμπλόκων τύπου **P7- n/m**, που περιέχουν ομάδες κυανοκινολίνης και σύμπλοκα τύπου  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$  στην πλευρική αλυσίδα, με συμπολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών.

**Πίνακας 2.V:** Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών τύπου **P7**.

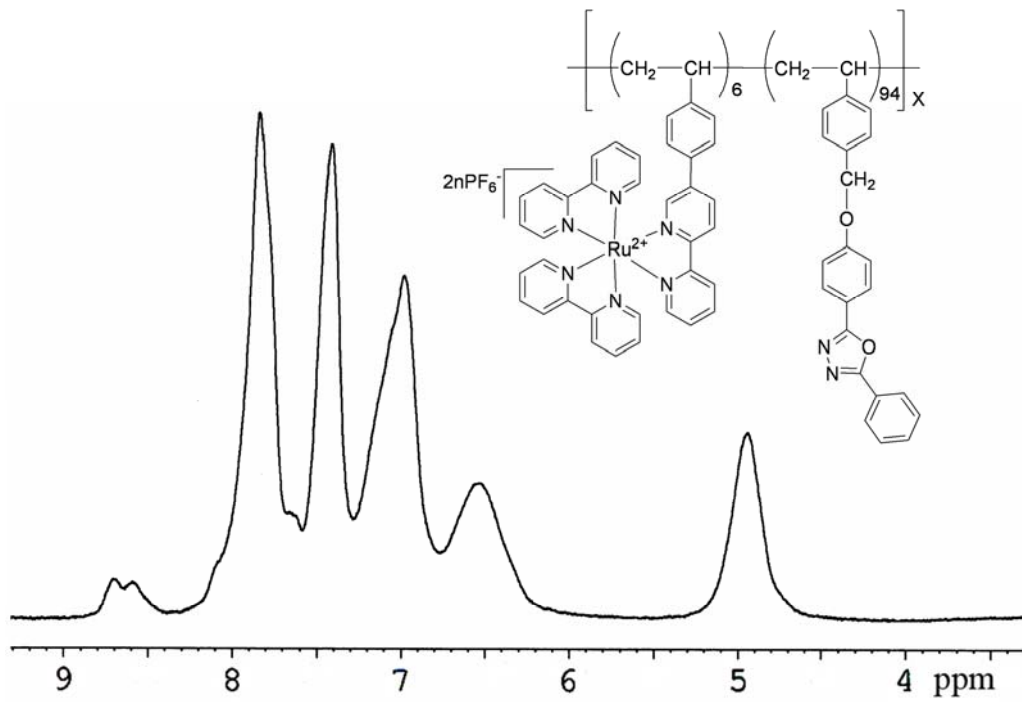
Συμπολυμερές <b>P7</b>	Σύσταση	$\overline{M}_n^a$	$\overline{M}_w^a$	$\text{PDI}^a$
<b>Ru /CN-SDPQ</b>	$^1\text{H-NMR}$			
<b>P7i 10/90</b>	12/88	3780	4970	1.31
<b>P7ii 25/75</b>	33/67	[β]	[β]	[β]
<b>P7iii 50/50</b>	47/53	[β]	[β]	[β]
<b>P7iv 70/30</b>	65/35	[β]	[β]	[β]
<b>P7v 80/20</b>	74/26	[β]	[β]	[β]
<b>P7vi 90/10</b>	87/13	[β]	[β]	[β]

<sup>[a]</sup> σε  $\text{CHCl}_3$  χρησιμοποιώντας πρότυπα πολυστυρολίου,  $\overline{M}_n$ : μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό,  $\overline{M}_w$ : μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος,  $\text{PDI} (\overline{M}_w / \overline{M}_n)$ : πολυδιασπορά <sup>[β]</sup> δεν ελήφθησαν μετρήσεις εξαιτίας της δυσδιαλυτότητάς τους σε  $\text{CHCl}_3$ .

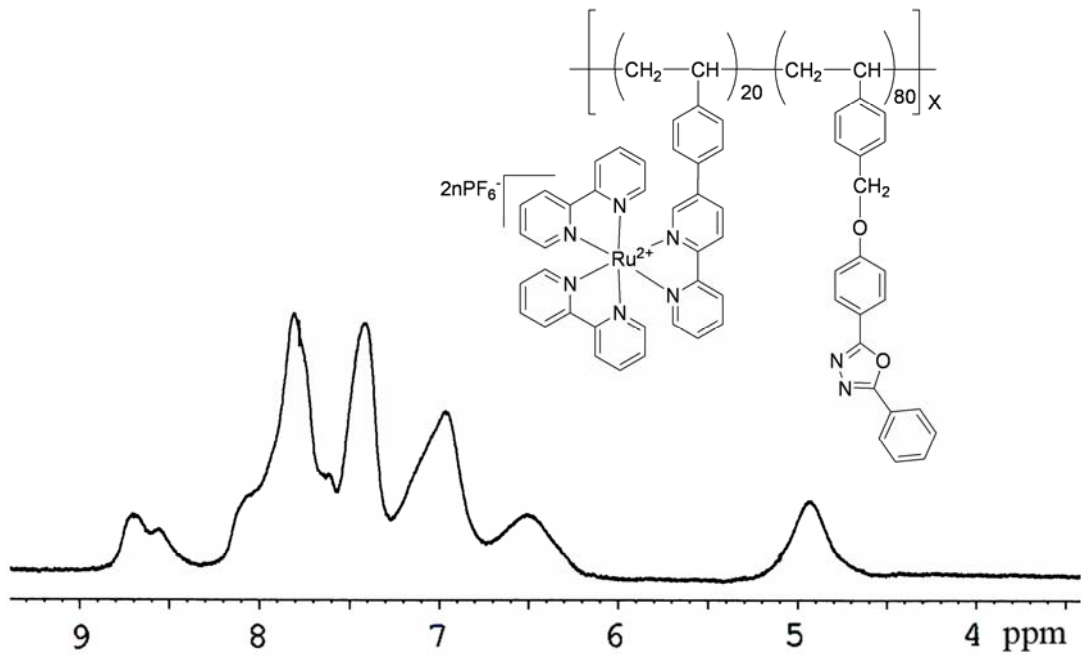
Η πιστοποίηση της δομής και η εξακρίβωση της πραγματικής σύστασης των συμπολυμερών **P4** - **P7** βασίστηκε σε μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Αντιπροσωπευτικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  για τα συμπολυμερή τύπου **P4** παρουσιάζονται στα **Σχήματα 2.3.12 (Α-Δ)** και αντιστοιχούν στα **P4ii-10/90**, **P4iv-25/75**, **P4v-50/50** και **P4vii-90/10**. Η απουσία ολεφινικού σήματος, αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της συνθετικής διεργασίας, που ακολουθήθηκε για την λήψη των πολυμερικών συμπλόκων, καθώς επίσης και τον επιτυχή καθαρισμό των τελικών προϊόντων. Οι υπολογισμοί της σύστασης στηρίχθηκαν στο σήμα μεταξύ 8.4-8.9 ppm, που αντιστοιχεί σε 6 αρωματικά πρωτόνια των ομάδων bpy της μονάδας  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$  και στο σήμα στα 5.0 ppm, που αντιστοιχεί στα μεθυλικά πρωτόνια στην α-θέση του οξυγόνου των πλευρικών ομάδων οξαδιαζόλης. Τα mol % της μονάδας  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$  των **P4i-05/95**, **P4ii-10/90**, **P4iii-15/85**, **P4iv-25/75**, **P4v-50/50**, **P4vi-85/15**, και **P4vii-90/10** υπολογίζονται στα 4, 6, 14, 20, 40, 78 και 87 %, αντίστοιχα, δεν βρίσκονται δηλαδή σε πολύ

καλή συμφωνία με τις συνθήκες πολυμερισμού που εφαρμόστηκαν. Τα αποτελέσματα της  $^1\text{H-NMR}$  ανάλυσης συνοψίζονται στον **Πίνακα 2.Π**.

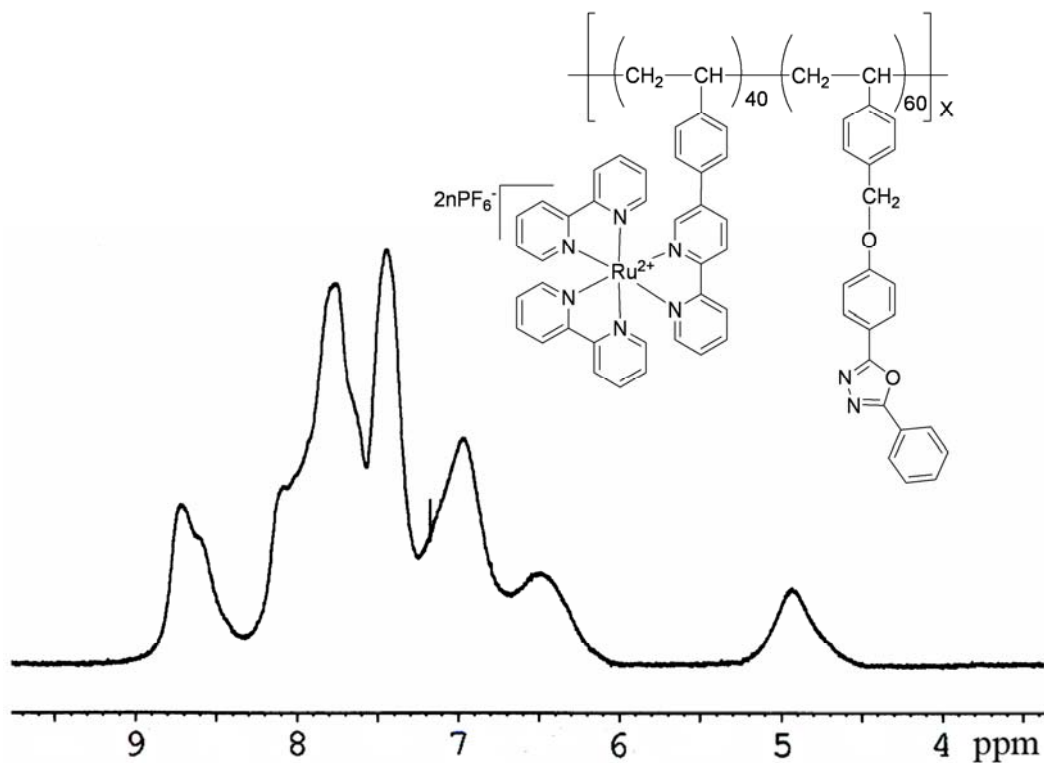
(A)



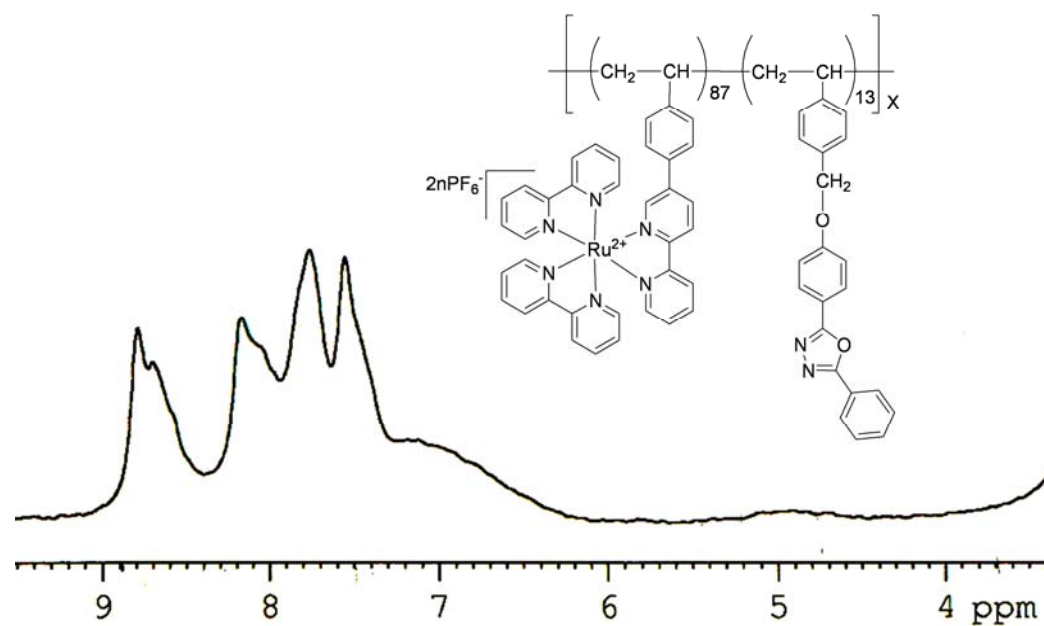
(B)



(Γ)



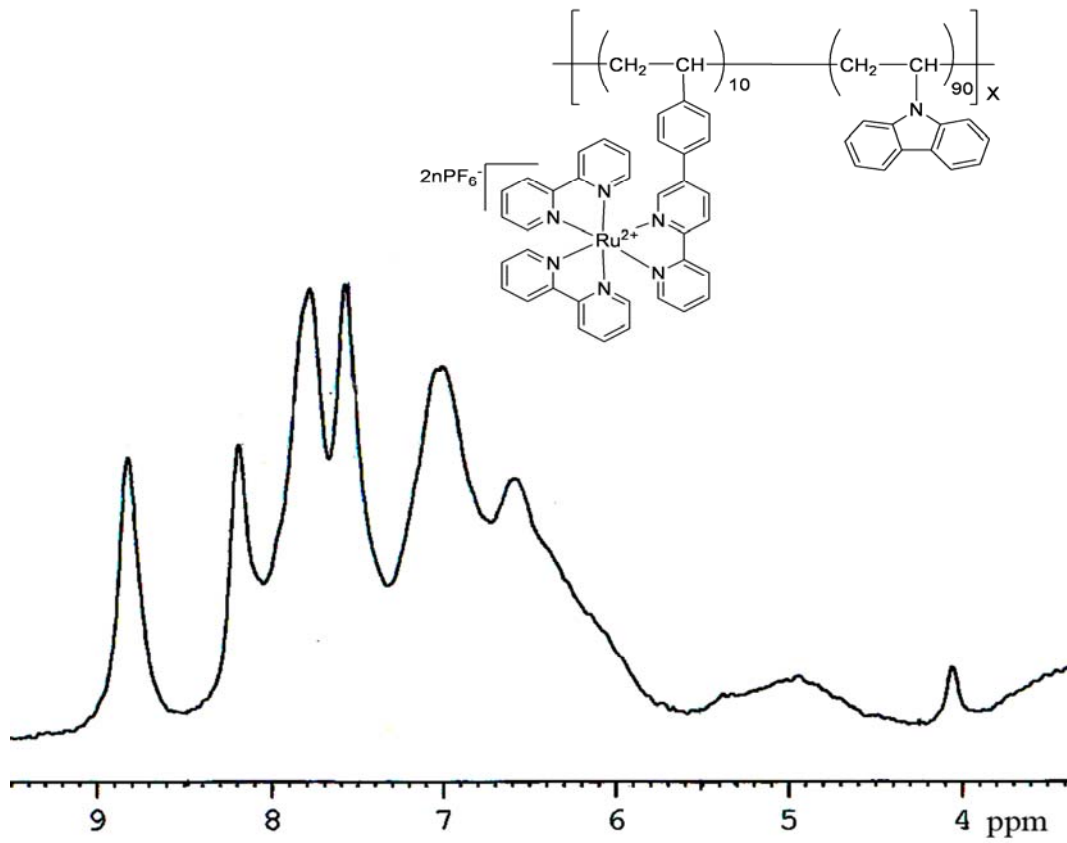
(Δ)



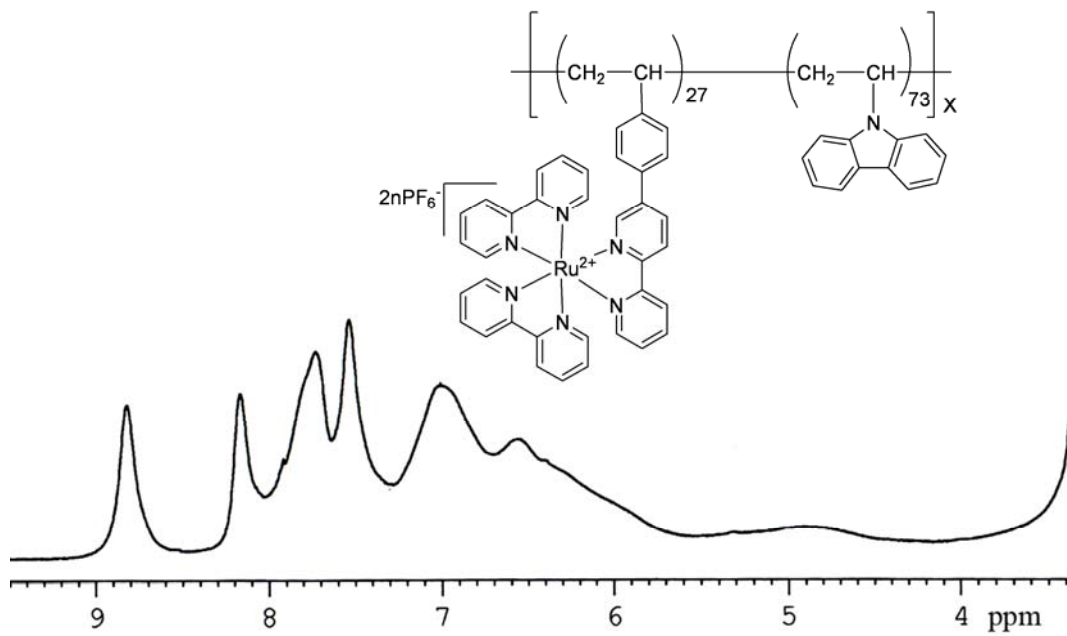
Σχήμα 2.3.12: Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR των συμπολυμερών Α) P4ii-10/90, Β) P4iv-25/75, Γ) P4v-50/50 και Δ) P4vii-90/10 σε DMSO- $d_6$ .

Παρομοίως, για τα συμπολυμερή τύπου **P5**, παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  στα **Σχήματα 2.3.13 (Α-Δ)**, τα οποία αντιστοιχούν στα **P5i-05/95**, **P5ii-15/85**, **P5v-75/25** και **P5vi-85/15**. Η αποτελεσματικότητα της συνθετικής διεργασίας και ο επιτυχής καθαρισμός των τελικών πολυμερών από περίσσειες μονομερών, αποδεικνύεται από την έλλειψη των κορυφών των βινυλικών πρωτονίων στα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ . Ο υπολογισμός της μοριακής σύστασης των συμπολυμερών τύπου **P5**, βασίστηκε στο σήμα στα 8.4-8.9 ppm, το οποίο αντιστοιχεί σε 6 αρωματικά πρωτόνια της μονάδας  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$  και στο σήμα στα 5.6-7.3 ppm, που αντιστοιχεί επίσης σε 6 αρωματικά πρωτόνια της μονάδας της καρβαζόλης. Παρατηρούμε όμως από τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ , ότι το εύρος της κορυφής στα 5.6-7.3 ppm είναι σημαντικό, μειώνοντας έτσι τη διακριτικότητα της υπολογιστικής μεθόδου και οδηγώντας σε μέτριας εμπιστοσύνης αποτελέσματα μοριακής αναλογίας των συμπολυμερών. Τα mol % της μονάδας  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$  των **P5i-05/95**, **P5ii-15/85**, **P5iii-25/75**, **P5iv-50/50,15/85**, **P5v-75/25**, **P5vi-85/15** και **P5vii-90/10** βρίσκονται να είναι 10, 27, 33, 46, 67, 77 και 86 %, αντίστοιχα, δηλαδή όχι σε πολύ καλή συμφωνία με τις συνθήκες πολυμερισμού που εφαρμόστηκαν, αλλά όπως προαναφέρθηκε η διακριτικότητα της μεθόδου περιοριζόταν λόγω του εύρους των εκλεκτικών κορυφών. Τα αποτελέσματα της  $^1\text{H-NMR}$  ανάλυσης συνοψίζονται στον **Πίνακα 2.III**.

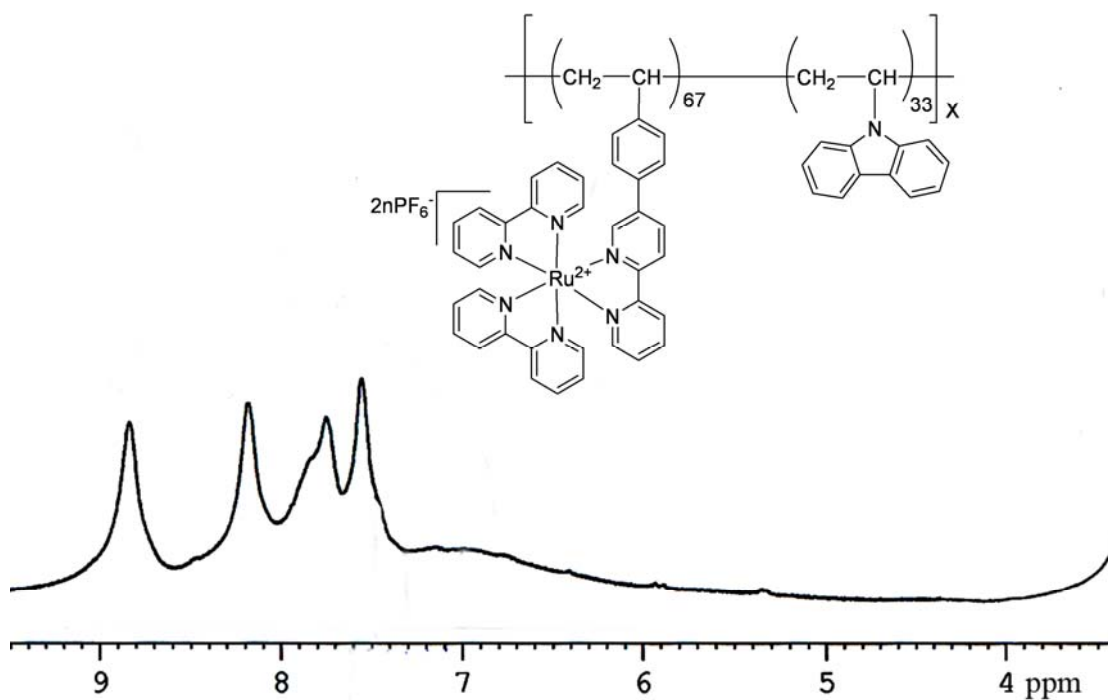
(A)



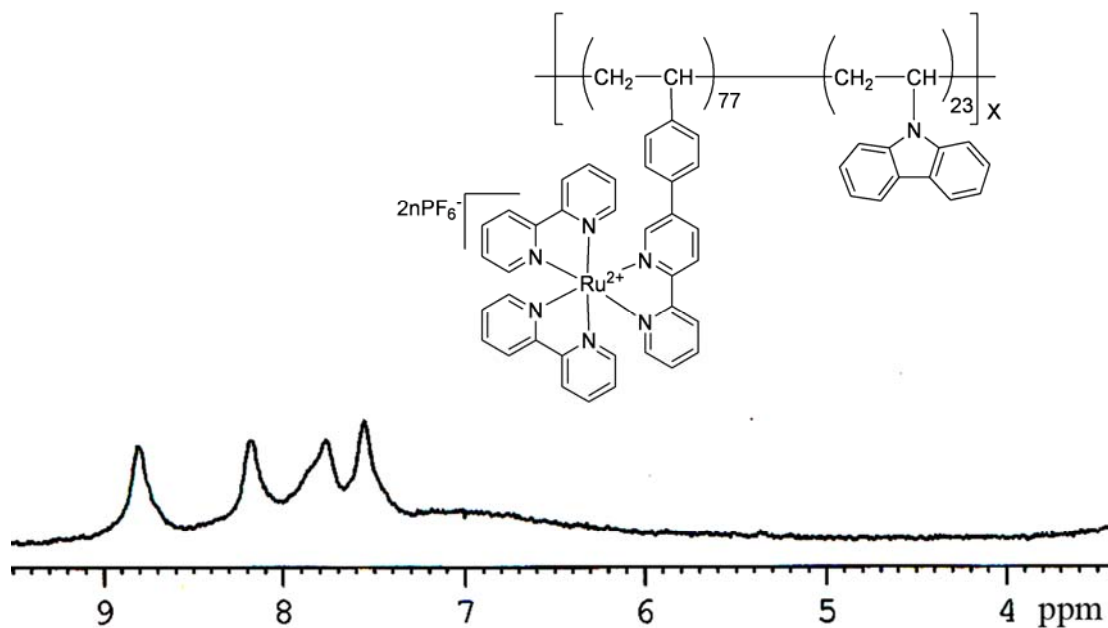
(B)



(Γ)



(Δ)

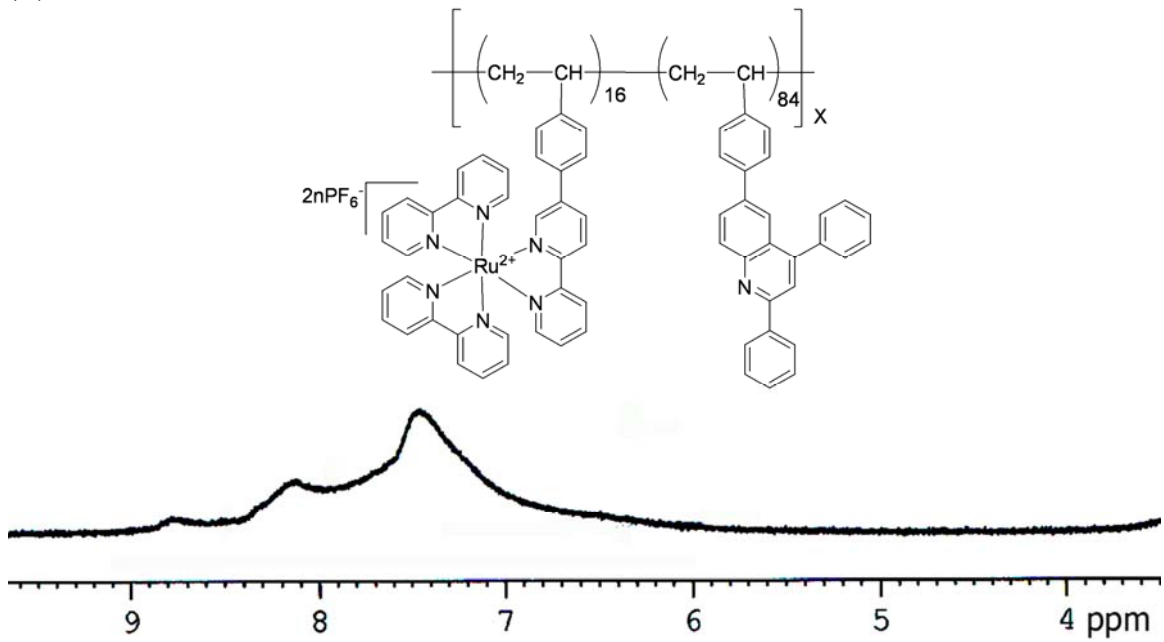


Σχήμα 2.3.13: Φάσματα <sup>1</sup>H NMR των συμπολυμερών Α) P5i-05/95, Β) P5ii-15/85, Γ) P5v-75/25 και Δ) P5vi-85/15 σε DMSO-d<sub>6</sub>.

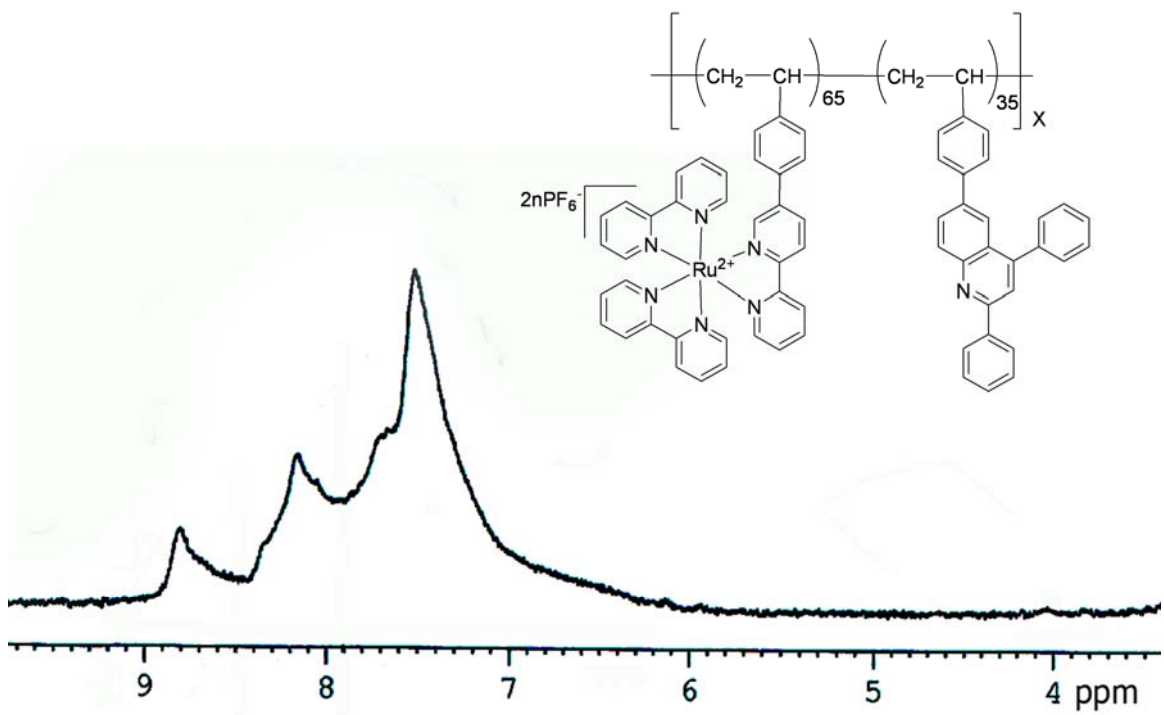


Για τα συμπολυμερή τύπου **P6** και **P7**, παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  στα **Σχήματα 2.3.14 (Α-Δ)**, τα οποία αντιστοιχούν στα **P6i-10/90**, **P6iv-70/30**, **P7i-10/90** και **P7iv-70/30**. Η αποτελεσματικότητα της συνθετικής διεργασίας και ο επιτυχής καθαρισμός των τελικών πολυμερών, αποδεικνύεται από την έλλειψη των κορυφών των βινυλικών πρωτονίων στα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ . Ο υπολογισμός της μοριακής σύστασης των συμπολυμερών τύπου **P6** και **P7**, βασίστηκε στο σήμα στα 8.4-8.9 ppm, το οποίο αντιστοιχεί σε 6 αρωματικά πρωτόνια της μονάδας  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$  και στο σήμα στα 6.2-8.3 ppm, που αντιστοιχεί σε  $21\text{H}^+$  της μονάδας του συμπλόκου και  $18\text{H}^+$  της μονάδας SDPQ και  $17\text{H}^+$  της μονάδας CN-SDPQ αντίστοιχα. Παρατηρούμε όμως από τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ , ότι στην περιοχή 6.2-8.3 ppm υπάρχει σημαντική αλληλεπικάλυψη των κορυφών των αντίστοιχων μονάδων που δομούν τα συμπολυμερή **P6** και **P7**, μειώνοντας έτσι σημαντικά τη διακριτικότητα της υπολογιστικής μεθόδου και οδηγώντας σε μέτριας εμπιστοσύνης αποτελέσματα μοριακής αναλογίας των συμπολυμερών. Τα mol % της μονάδας  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$  των συμπολυμερών αυτών, που υπολογίστηκαν βάση των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$ , παρουσιάζονται στους αντίστοιχους **Πίνακες 2.IV** και **2.V**. Είναι εμφανές όπως και στην περίπτωση των συμπολυμερών **P5**, ότι οι τελικές μοριακές συστάσεις δεν είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις συνθήκες πολυμερισμού που εφαρμόστηκαν, αλλά όπως προαναφέρθηκε η διακριτικότητα της μεθόδου ήταν περιορισμένη.

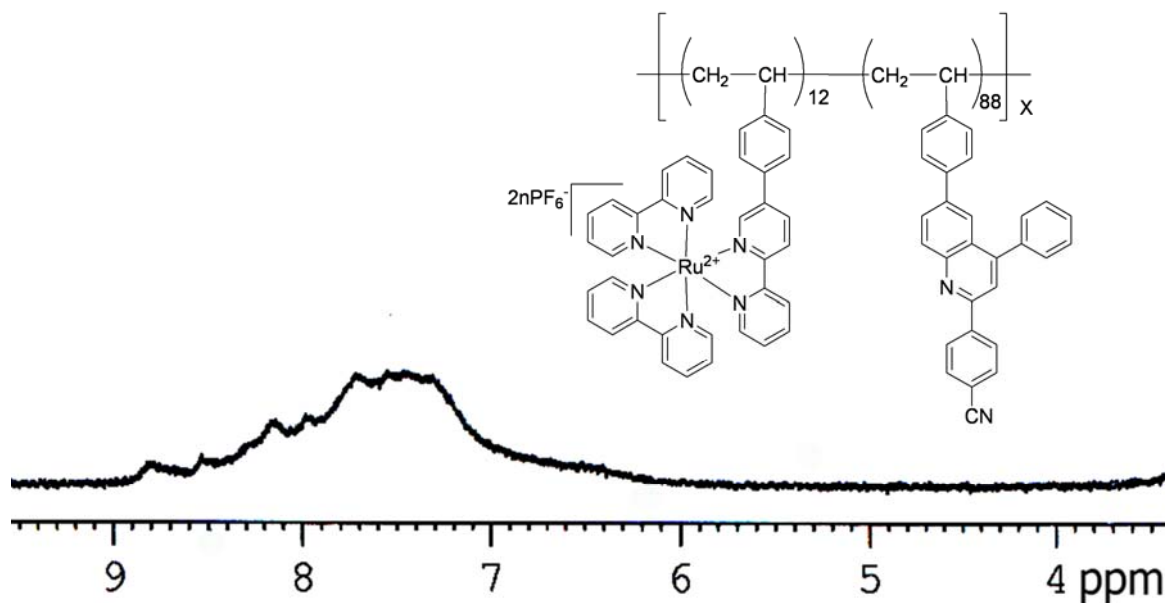
(A)



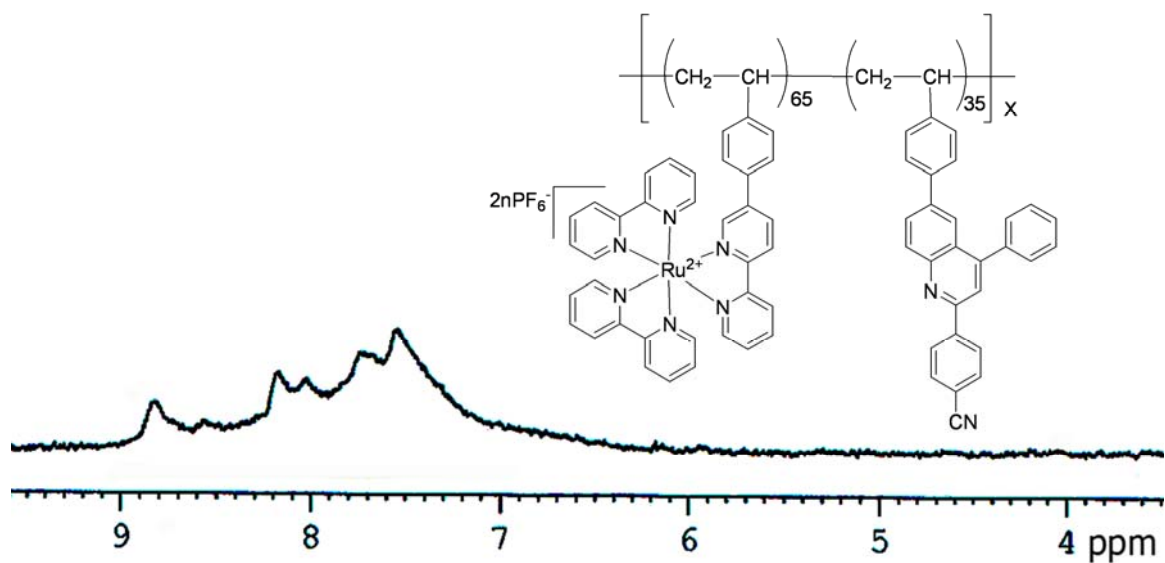
(B)



(Γ)



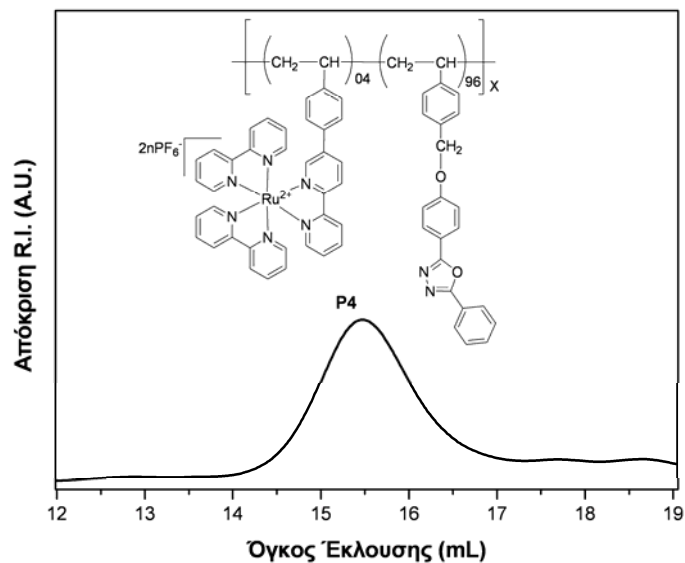
(Δ)



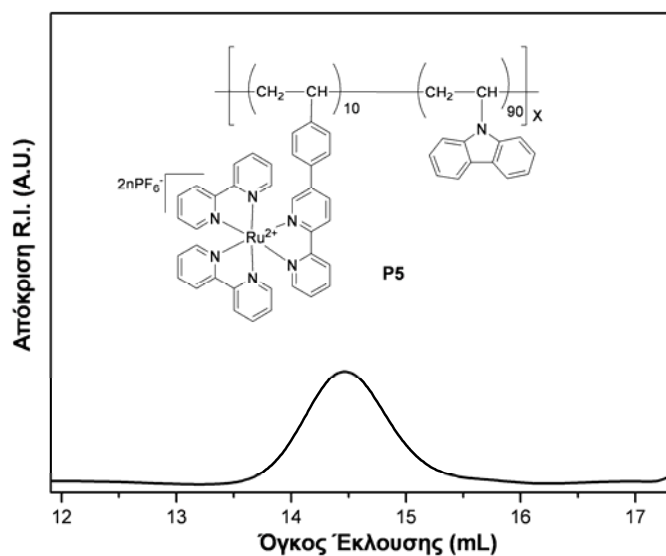
Σχήμα 2.3.14: Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR των συμπολυμερών Α) P6i-10/90, Β) P6iv-70/30, Γ) P7i-10/90 και Δ) P7iv-70/30 σε DMSO- $d_6$ .

Για τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών και των πολυδιασπορών των συμπολυμερών Ru(II), καθώς και για να αποδειχθεί ότι δεν παρέμεινε υπόλειμμα μονομερών, προσπαθήσαμε να χρησιμοποιήσουμε χρωματογραφία αποκλεισμού μοριακών μεγεθών (GPC). Όπως προαναφέρθηκε για τα **P1** και **P2**, η GPC δεν θεωρείται εφικτή λόγω της χρήσης στηλών πολυστυρολίου ως στατική φάση και CHCl<sub>3</sub> ως κινητή φάση, καθώς πολυμερικά σύμπλοκα με υψηλό φορτίο μετάλλου δεν μπορούν να διαλυτοποιηθούν σε αυτό το διαλύτη. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά παραδείγματα επιτυχούς χαρακτηρισμού με GPC παρόμοιων συμπλόκων, που είτε φέρουν χαμηλό φορτίο μετάλλου, είτε χρησιμοποιούν στήλες διαφορετικών προδιαγραφών. Αναλόγως, στην περίπτωση μας, τα συμπολυμερή με μικρή μοριακή αναλογία στη μονάδα [Ru(vbry)(bry)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> μπορούσαν να διαλυτοποιηθούν σε CHCl<sub>3</sub> και συνεπώς χαρακτηρίστηκαν με GPC. Τα αποτελέσματα της χρωματογραφίας παρουσιάζονται στους **Πίνακες 2.Π - 2.V** για τις συστάσεις των συμπολυμερών, οι οποίες στάθηκε δυνατόν να χαρακτηριστούν.

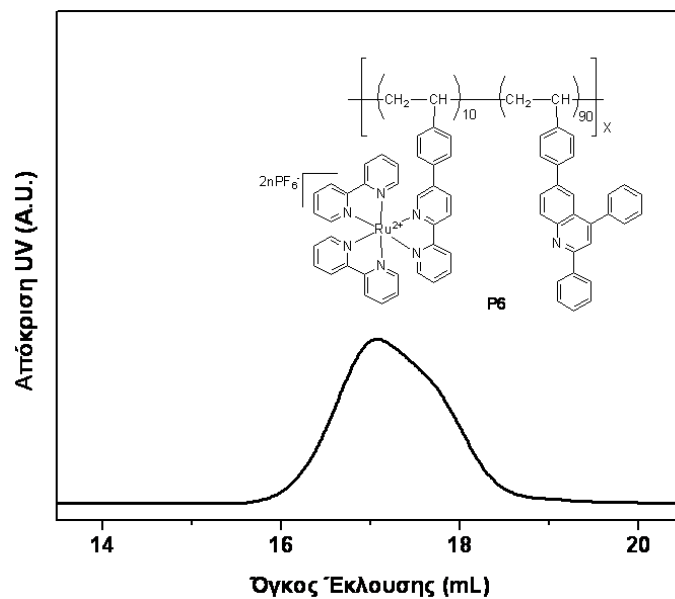
Τα χρωματογραφήματα των συμπολυμερών, αποδεικνύουν ότι καθαρίστηκαν πλήρως κατά την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Ενδεικτικά παρατίθενται τα χρωματογραφήματα των **P4-05/95 (Σχήμα 2.3.15)**, **P5-05/95 (Σχήμα 2.3.16)**, **P6-10/90 (Σχήμα 2.3.17)** και **P7-10/90 (Σχήμα 2.3.18)**. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι και οι δύο ανιχνευτές (UV και R.I.) του οργάνου κατέγραφαν σήμα, αλλά προτιμήθηκε ο ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (R.I.) για τα πολυμερή **P4** και **P5**, ενώ ο ανιχνευτής UV για τα **P6** και **P7**, λόγω καλύτερης απόκρισης. Όπως φαίνεται από τους **Πίνακες 2.Π - 2.V**, τα μοριακά βάρη των νεοσυντιθέμενων συμπολυμερών **P4**, **P6** και **P7** δεν είναι αρκετά μεγάλα, αλλά αρκούν για να παρασκευαστούν ομοιόμορφα λεπτά υμένα. Οι πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή τους δεν δικαιολογούν τις παρατηρούμενες τιμές μοριακών βαρών (είναι μικρότερες από τις θεωρητικά αναμενόμενες), οπότε δεν γνωρίζουμε με απόλυτη βεβαιότητα αν οι παρατηρούμενες τιμές αντιστοιχούν στις πραγματικές τιμές για τα συμπολυμερή. Άλλωστε, όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν πολυμερικά σύμπλοκα του Ru(II) με την μέθοδο GPC. Επιπλέον τα **P4**, **P6** και **P7** φέρουν ομάδες οξαδιαζόλης και κινολίνης, γεγονός που προκαλεί περαιτέρω υστέρηση κατά την έκλυση αυτών των πολυμερών από τις στήλες της χρωματογραφίας, λόγω των ελεύθερων ατόμων αζώτου που φέρουν. Το φαινόμενο υστέρησης δεν παρατηρείται στην περίπτωση του **P5**.



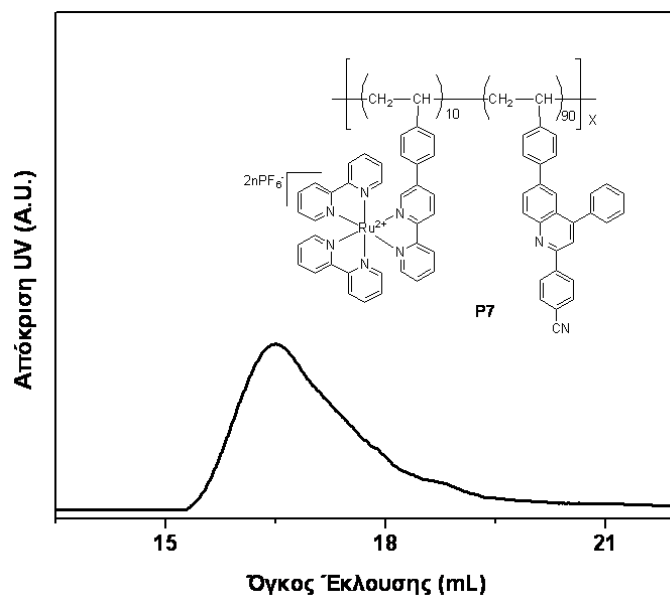
Σχήμα 2.3.15: Χρωματογράφημα GPC του συμπολυμερούς **P4i-05/95** με καταγραφή της απόκρισης του ανιχνευτή R.I.



Σχήμα 2.3.16: Χρωματογράφημα GPC του συμπολυμερούς **P5i-05/95** με καταγραφή της απόκρισης του ανιχνευτή R.I.



**Σχήμα 2.3.17:** Χρωματογράφημα GPC του συμπολυμερούς **P6i-10/90** με καταγραφή της απόκρισης του ανιχνευτή U.V.

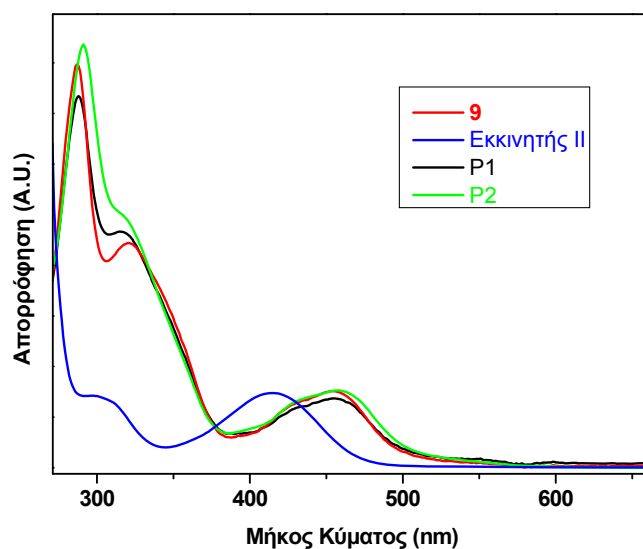


**Σχήμα 2.3.18:** Χρωματογράφημα GPC του συμπολυμερούς **P7i-10/90** με καταγραφή της απόκρισης του ανιχνευτή U.V.

## 2.4 Οπτικές ιδιότητες

Για να εκτιμηθεί εάν τα παραπάνω πολυμερικά τρι-σύμπλοκα τύπου **P1** μπορούν να βρουν εφαρμογή σε υβριδικές ηλιακές κυψελίδες έπρεπε να χαρακτηριστούν ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες, κυρίως με φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) και φωτοφωταύγειας (PL). Επίσης, τα συμπολυμερή τύπου **P4-P7** έπρεπε να χαρακτηριστούν ομοίως, για να διαπιστωθεί εάν μπορεί να υπάρξει έλεγχος των οπτικών τους ιδιοτήτων για πιθανή οπτοηλεκτρονική εφαρμογή. Ο οπτικός χαρακτηρισμός του βινυλικού μονομερικού συμπλόκου **9** {[Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>}, καθώς και των ομοπολυμερών και συμπολυμερών **P1-P7**, πραγματοποιήθηκε σε διαλύματα DMF, συγκεντρώσεων 10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup> M, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) και φασματοσκοπία εκπομπής (PL). Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκαν οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης και εκπομπής της μονάδας [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Στις περιπτώσεις των συμπολυμερών **P4-P7**, παρατηρήθηκαν ζώνες απορρόφησης και εκπομπής προερχόμενες από το συνεργειακό φαινόμενο των οπτικών ιδιοτήτων των μονομερών **10-13** και του συμπλόκου **9**, με κυμαινόμενες εντάσεις και μήκη κύματος που εμφανίζονταν, εξαρτώμενα από την μοριακή σύστασή τους. Όλα τα παραπάνω ομο- και συμπολυμερή παρουσιάζουν έντονη εκπομπή στην περιοχή του πορτοκαλι-ερυθρού φάσματος του φωτός.

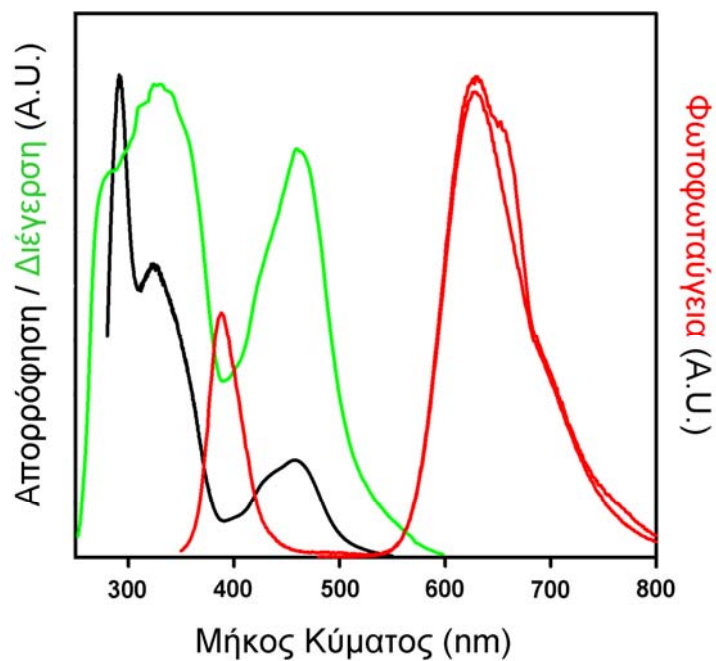
Για τη μονάδα [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> και τα ομοπολυμερή **P1-P3**, η φασματοσκοπία απορρόφησης απέδωσε παρόμοια φάσματα, τα οποία παρουσιάζουν μία κορυφή απορρόφησης στα λ=292 nm και ένα ώμο στα λ=320 nm (**Σχήμα 2.4.1**). Οι παραπάνω κορυφές αποδίδονται σε μεταβάσεις π-π\* LC (Ligand-Centered - Υποκαταστάτη) των υποκαταστατών της 2,2'-διπυριδίνης του συμπλόκου. Επίσης, στα λ=458 nm παρατηρείται μέγιστο της απορρόφησης, το οποίο οφείλεται στις χαρακτηριστικές d-π\* MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer- Μεταφοράς Φορτίου Μετάλλου-Υποκαταστάτη) μεταβάσεις των μονάδων [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**Σχήμα 2.4.1**). Στην περίπτωση του **P2**, όπου σαν εκκινήτης έχει χρησιμοποιηθεί η μονάδα δι-στυρυλο-ανθρακενίου, αναμένουμε κορυφή απορρόφησης στα λ=414 nm, οφειλόμενη στη μονάδα ανθρακενίου. Αυτή η κορυφή όμως επικαλύπτεται από την κορυφή απορρόφησης του συμπλόκου στα λ=458 nm, αφού η σχετική συγκέντρωση του ανθρακενίου στο πολυμερές **P2** είναι ιδιαίτερα μικρή (~3% κ.β.) (**Σχήμα 2.4.1**).



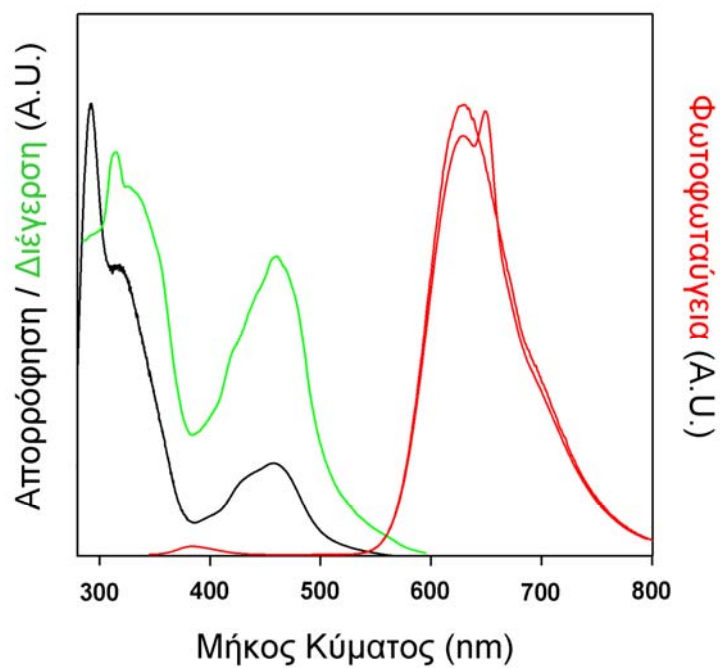
**Σχήμα 2.4.1:** Φασματοσκοπία UV-Vis του **9** (—), του εκκινητή **II** (—), του **P1** (—) και του **P2** (—), σε DMF.

Κατά τον φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό εκπομπής των ομοπολυμερών **P1-P3** και του συμπλόκου **9** μετά από διέγερση στα  $\lambda=290$  nm και  $\lambda=320$  nm, αποκαλύφθηκαν παρόμοιες κορυφές εκπομπής στα  $\lambda=380$  nm και  $\lambda=615$  nm, οι οποίες αποδίδονται στο σύμπλοκο ρουθηνίου-διπυριδίνης. Αναλόγως του μήκους κύματος στο οποίο γινόταν η διέγερση παρατηρήθηκαν κορυφές εκπομπής διαφορετικής έντασης. Στα **Σχήματα 2.4.2 - 2.4.5**, φαίνονται συνδυαστικά γραφήματα απορρόφησης, εκπομπής και διέγερσης, για τα **9**, **P1**, **P2** και του εκκινητή **II**, αντίστοιχα. Επιπλέον, στην περίπτωση του **P2**, όπου (όπως παρατηρήθηκε στα φάσματα απορρόφησης) υπήρχε αλληλοεπικάλυψη της κορυφής του εκκινητή ανθρακενίου ( $\lambda=414$  nm) από το σύμπλοκο **9**, τα φάσματα εκπομπής μετά από διέγερση στα  $\lambda=414$  nm ή στα  $\lambda=458$  nm απέδωσαν όμοιες κορυφές εκπομπής στα  $\lambda=520$  nm και  $\lambda=615$  nm, αποδεικνύοντας την επιτυχή εισαγωγή του εκκινητή στην πολυμερική αλυσίδα (**Σχήμα 2.4.6**).

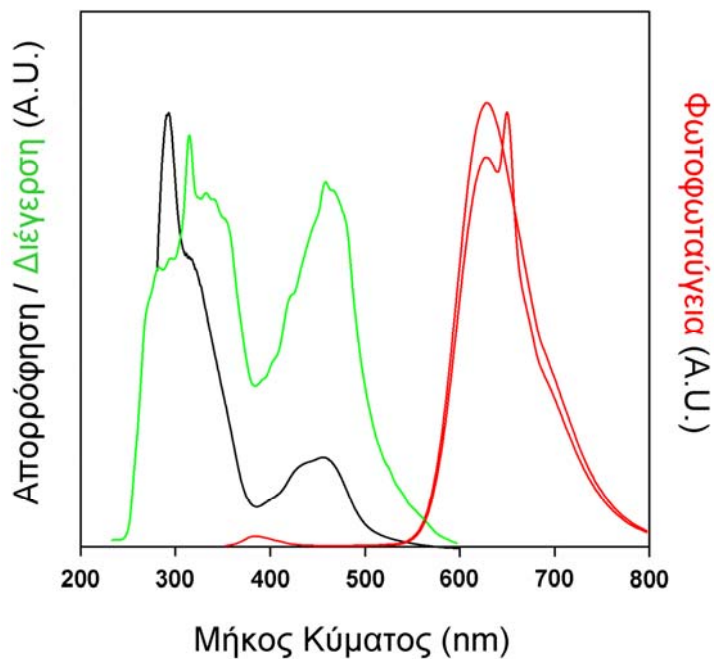




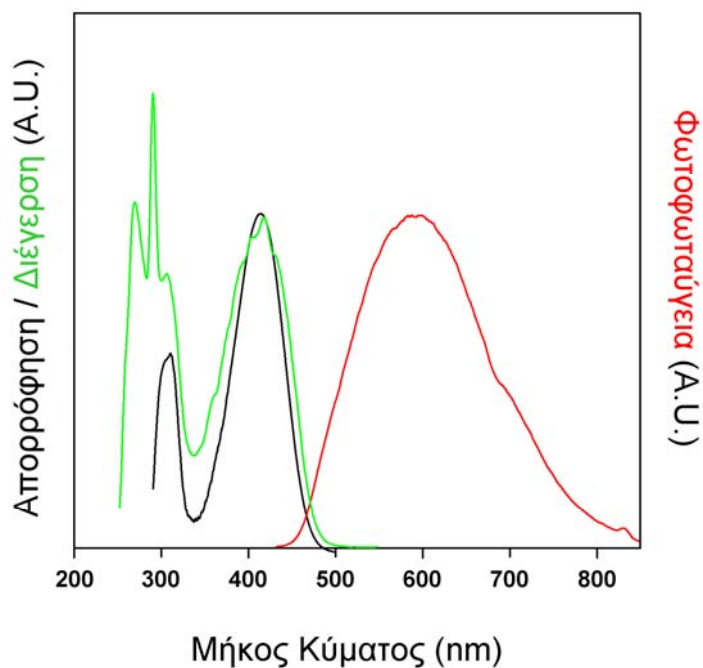
Σχήμα 2.4.2: Φάσματα UV-Vis (—), διέγερσης (—) και PL (—) του 9, σε DMF.



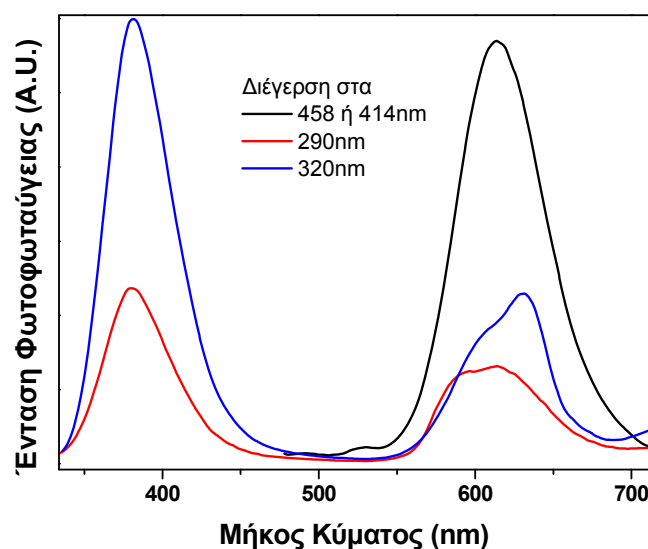
Σχήμα 2.4.3: Φάσματα UV-Vis (—), διέγερσης (—) και PL (—) του P1, σε DMF.



Σχήμα 2.4.4: Φάσματα UV-Vis (—), διέγερσης (—) και PL (—) του P2, σε DMF.

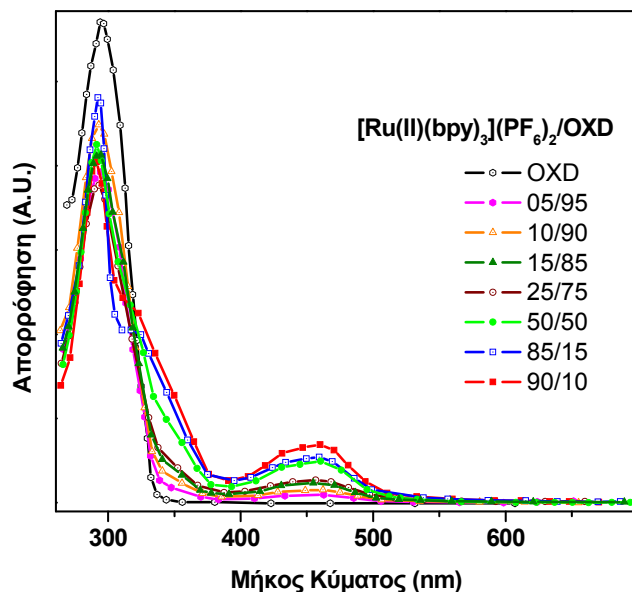


Σχήμα 2.4.5: Φάσματα UV-Vis (—), διέγερσης (—) και PL (—) του εκκινητή II, σε DMF.



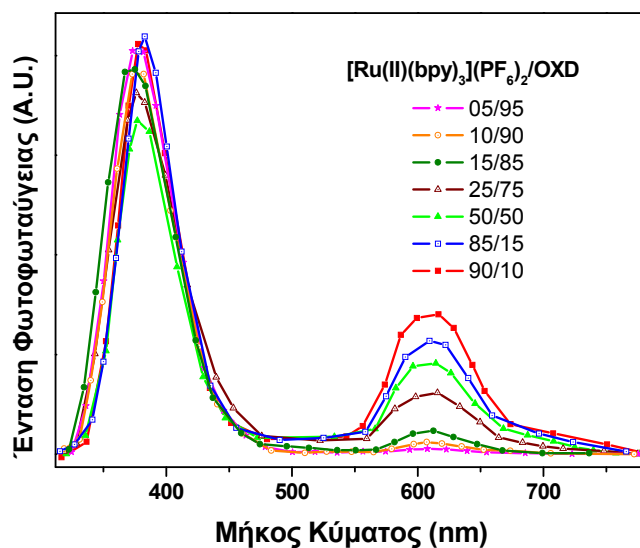
**Σχήμα 2.4.6:** Φασματοσκοπία PL του **P1**, μετά από διέγερση στα 290nm (—), 320nm (—) και 458 ή 414nm(—), σε DMF.

Στην περίπτωση των συμπολυμερών **P4** και **P5**, ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός απορρόφησης και εκπομπής παρουσιάζει ομοιότητες με αυτόν των πολυμερών **P1-P3**. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.47**, η χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης d-π\* MLCT της μονάδας [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> βρίσκεται στα λ=458 nm. Επιπλέον, τα πολυμερή **P4**, εμφανίζουν μία κορυφή απορρόφησης μεγαλύτερης έντασης, της οποίας το μέγιστο εντοπίζεται είτε στα λ=296 nm (μέγιστο απορρόφησης της OXD), είτε στα λ=292 nm (μέγιστο απορρόφησης των υποκαταστατών bpy) και έναν ώμο στα λ=320 nm, που αποδίδονται σε π-π\* LC μεταβάσεις των υποκαταστατών διπυριδίνης, αναλόγως της μοριακής σύστασης των συμπολυμερών. Το μέγιστο αυτής της ζώνης απορρόφησης των **P4i-vii**, κυμαίνεται κατά αυτή την σειρά από τα 296-292 nm, αντίστοιχα, ενώ ο ώμος στα λ=320 nm είναι εμφανής μόνο στις περιπτώσεις μεγάλης περιεκτικότητας συμπλόκου. Η ένταση της ζώνης απορρόφησης MLCT στα λ=458 nm αυξάνει καθώς αυξάνει το ποσοστό του συμπλόκου στο συμπολυμερές, ενώ η ένταση της κορυφής στα περίπου λ=294 nm μένει σχετικά σταθερή, εφόσον οφείλεται στο συνεργιστικό χαρακτήρα και των δύο μονάδων **9** και **10**.

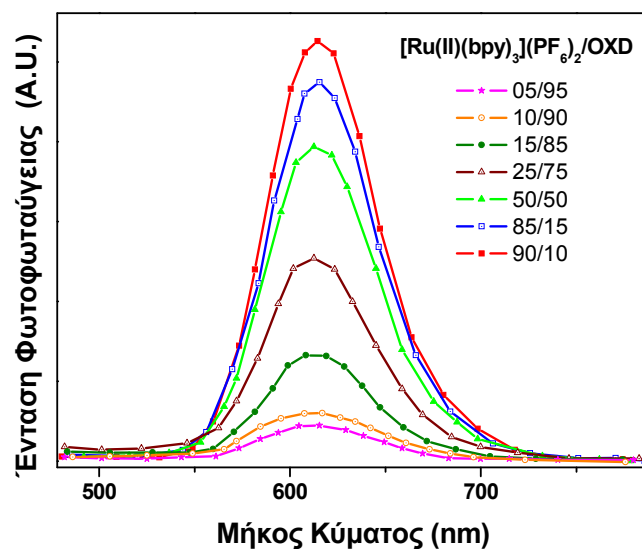


**Σχήμα 2.4.7:** Φασματοσκοπία UV-Vis των συμπολυμερών τύπου **P4**, σε DMF.

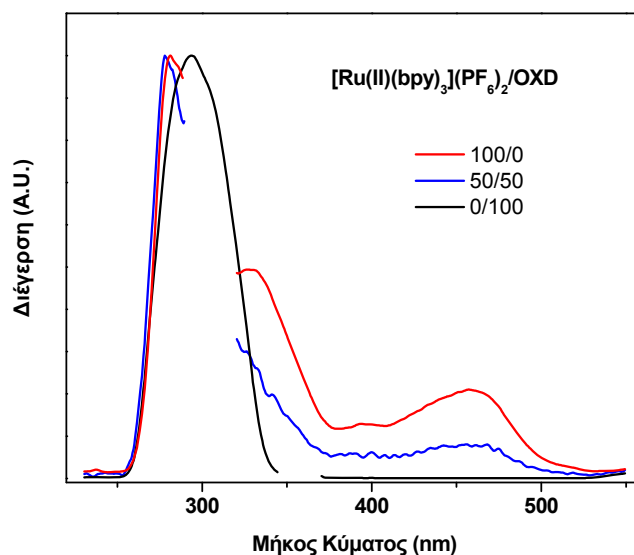
Τα φάσματα εκπομπής για το **P4**, ελήφθησαν μετά από διέγερση στα  $\lambda=290$  nm και  $\lambda=458$  nm. Παρατηρήθηκαν κορυφές εκπομπής στα  $\lambda=382$  nm και  $\lambda=615$  nm, όπως φαίνεται στα **Σχήματα 2.4.8** και **2.4.9**, αντίστοιχα. Η πρώτη κορυφή εκπομπής, οφείλεται στην  $\pi-\pi^*$  ζώνη απορρόφησης της διτυριδίνης και της οξαδιαζόλης, ενώ η δεύτερη είναι χαρακτηριστική μόνο της  $d-\pi^*$  MLCT ζώνης απορρόφησης του  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . Επιπλέον στο **Σχήμα 2.4.10**, παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα διέγερσης των ομοπολυμερών **P3** και οξαδιαζόλης και του συμπολυμερούς **P4v-50/50**, τα οποία και ομοιάζουν με τα φάσματα απορρόφησης.



**Σχήμα 2.4.8:** Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου **P4** μετά από διέγερση στα 290 nm, σε DMF.

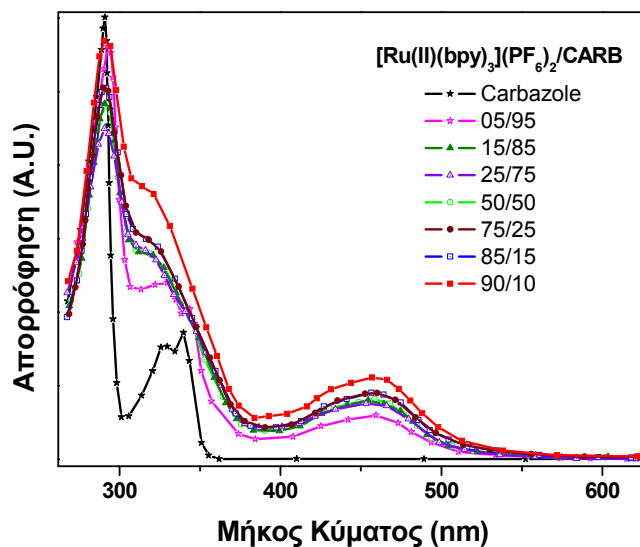


**Σχήμα 2.4.9:** Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου **P4** μετά από διέγερση στα 458 nm, σε DMF.



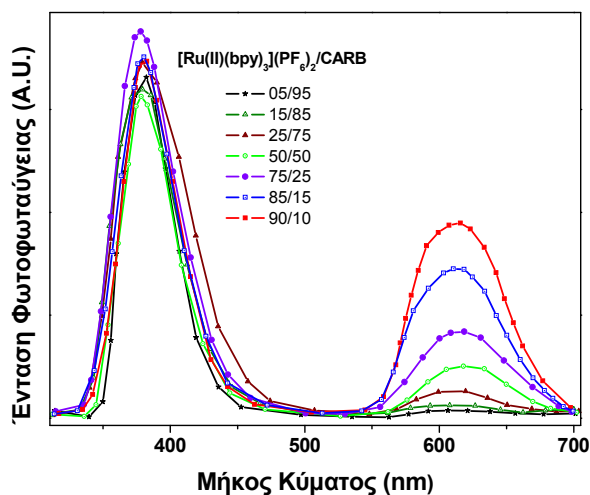
**Σχήμα 2.4.10:** Φασματοσκοπία διέγερσης των ομοπολυμερών και του συμπολυμερούς **P4v-50/50**, σε DMF.

Τα φάσματα απορρόφησης των συμπολυμερών **P5**, παρουσιάζουν ομοιότητες με αυτά των **P4**. Συγκεκριμένα, παρατηρείται η χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης d-π\* MLCT στα  $\lambda=458$  nm, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.4.11**. Μία κορυφή υψηλότερης έντασης, με το μέγιστό της να εντοπίζεται στα  $\lambda=292$  nm και ένας ώμος στα  $\lambda=320$  nm, που οφείλονται σε d-π\* LC μεταβάσεις των μονάδων **9** και **11**, είναι εμφανής. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως και στην περίπτωση των **P4**, η ένταση της ζώνης MLCT αυξάνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του συμπλόκου στο συμπολυμερές.

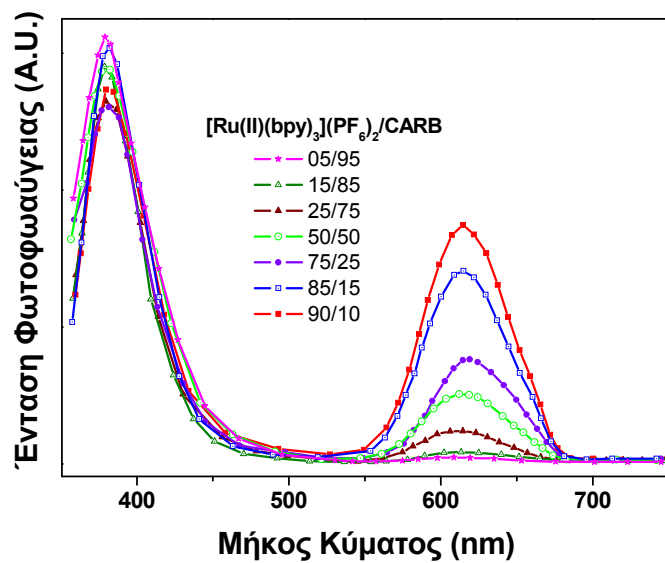


**Σχήμα 2.4.11:** Φασματοσκοπία UV-Vis των συμπολυμερών τύπου **P5**, σε DMF.

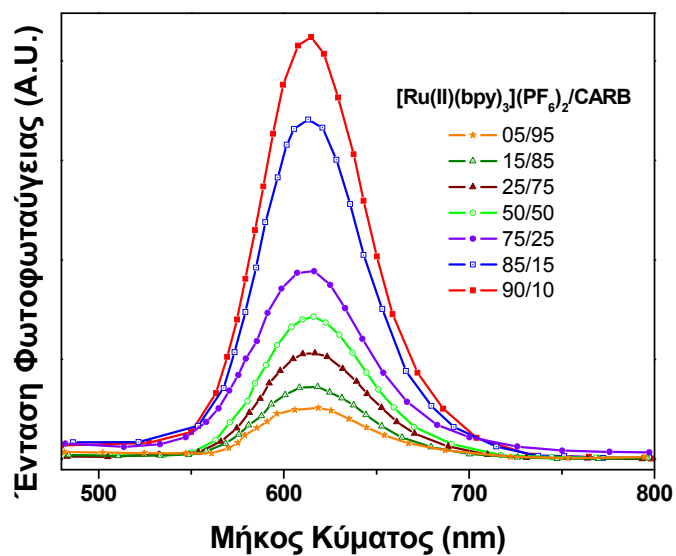
Μετά από διέγερση στα  $\lambda=290$  nm, (**Σχήμα 2.4.12**),  $\lambda=340$  nm (**Σχήμα 2.4.13**) και  $\lambda=458$  nm (**Σχήμα 2.4.14**), ελήφθησαν τα φάσματα εκπομπής για τα συμπολυμερή **P5**. Κορυφές εκπομπής παρατηρήθηκαν στα  $\lambda=382$  nm και  $\lambda=615$  nm όταν η διέγερση γινόταν στα  $\lambda=290$  και 340 nm (μέγιστο απορρόφησης της καρβαζόλης), οι οποίες αποδίδονται στις  $\pi-\pi^*$  LC μεταβάσεις της διπυριδίνης και της καρβαζόλης, και στις  $d-\pi^*$  MLCT μεταβάσεις του συμπλόκου, αντίστοιχα. Όταν η διέγερση γινόταν στα  $\lambda=458$  nm (**Σχήμα 2.4.14**), παρατηρήθηκαν κορυφές εκπομπής μόνο στα  $\lambda=615$  nm που οφείλονται μόνο στις  $d-\pi^*$  MLCT μεταβάσεις του συμπλόκου  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . Επιπλέον στο **Σχήμα 2.4.15**, παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα διέγερσης των ομοπολυμερών **P3** και καρβαζόλης και του συμπολυμερούς **P5v-50/50**, τα οποία και ομοιάζουν με τα φάσματα απορρόφησης.



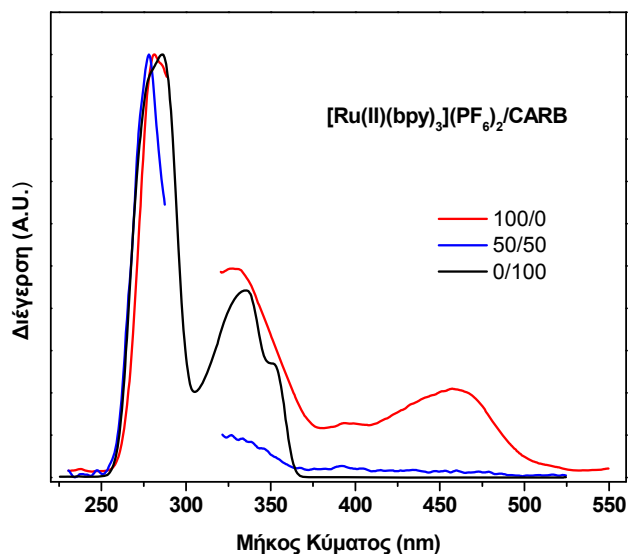
**Σχήμα 2.4.12:** Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου **P5** μετά από διέγερση στα 290 nm, σε DMF.



Σχήμα 2.4.13: Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου P5 μετά από διέγερση στα 340 nm, σε DMF.



Σχήμα 2.4.14: Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου P5 μετά από διέγερση στα 458 nm, σε DMF.

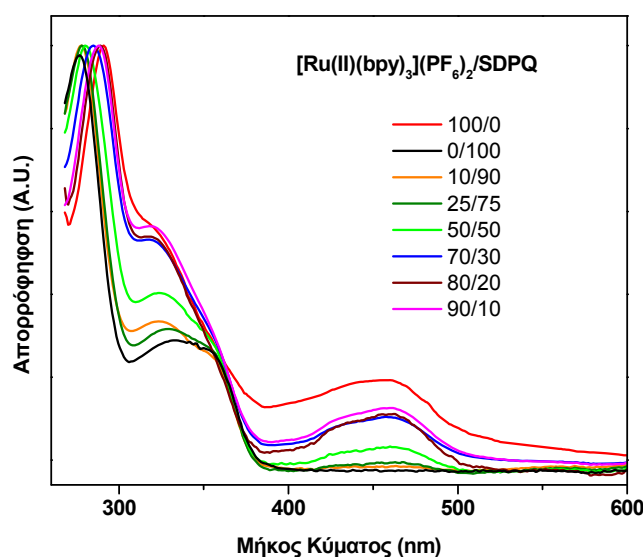


**Σχήμα 2.4.15:** Φασματοσκοπία διέγερσης των ομοπολυμερών και του συμπολυμερούς **P5v-50/50**, σε DMF.

Τα συμπολυμερή τύπου **P6** και **P7**, εξετάστηκαν ομοίως ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες. Τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής παρουσιάζουν όπως ήταν αναμενόμενο με αυτά των **P1-P5**. Έτσι, στα **Σχήματα 2.4.16 – 2.4.21**, παρουσιάζεται ο οπτικός χαρακτηρισμός των συμπολυμερών τύπου **P6**, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία απορρόφησης, φωτοφωταύγειας και διέγερσης. Στα φάσματα εκπομπής, λόγω του μήκους κύματος που γινόταν η διέγερση, εμφανίστηκαν κορυφές αρμονικής ταλάντωσης. Αυτές για παρουσιαστικούς λόγους έχουν αφαιρεθεί.

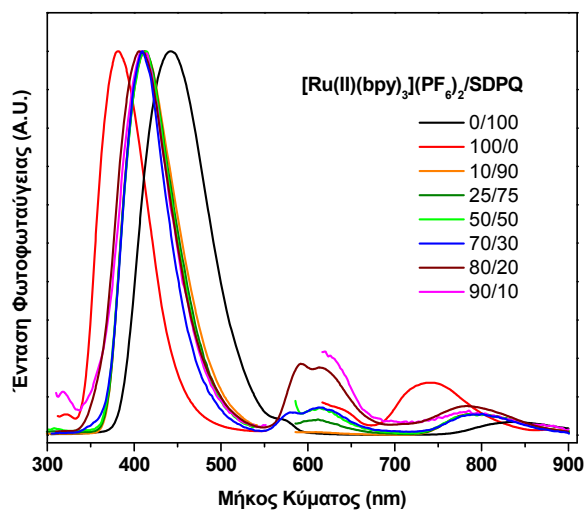
Όσον αφορά τα φάσματα απορρόφησης των συμπολυμερών τύπου **P6** (**Σχήμα 2.4.16**), αυτά παρουσιάζουν τη χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης d-π\* MLCT στα  $\lambda=460$  nm, η οποία οφείλεται στη μονάδα  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  και η έντασή της αυξάνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του συμπλόκου στο συμπολυμερές. Μία κορυφή υψηλότερης έντασης, με το μέγιστό της να εντοπίζεται μεταξύ των  $\lambda=280$ nm (μέγιστο απορρόφησης της κινολίνης) και  $\lambda=292$  nm (μέγιστο απορρόφησης των υποκαταστατών bpy) και ένας ώμος στα  $\lambda=320-350$  nm (μέγιστο απορρόφησης κινολίνης,  $\lambda=330$ nm), που οφείλονται σε π-π\* LC μεταβάσεις των μονάδων **9** και στο συνεργειακό φαινόμενο που απορρέει από τον συνδυασμό των μονάδων **9** και **12**, αντίστοιχα. Ο ώμος αυτός αυξάνει σε διεύρυνση προς τα  $\lambda=350$ nm, όσο αυξάνει η μοριακή αναλογία των συμπολυμερών σε κινολίνη.



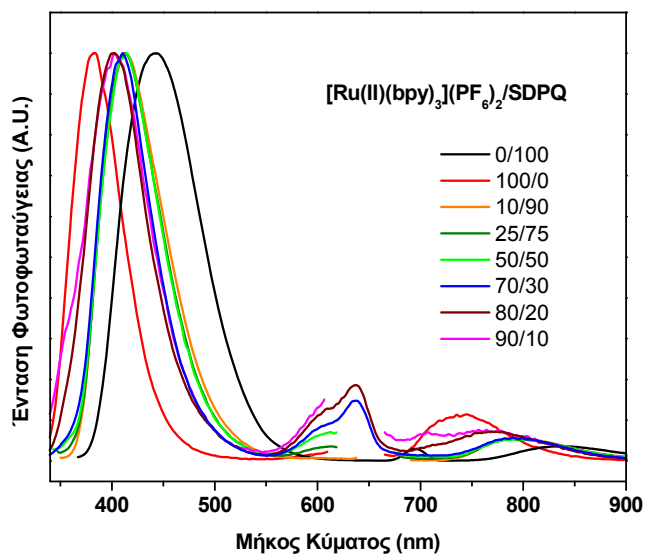


**Σχήμα 2.4.16:** Φασματοσκοπία UV-Vis των συμπολυμερών τύπου **P6**, σε DMF.

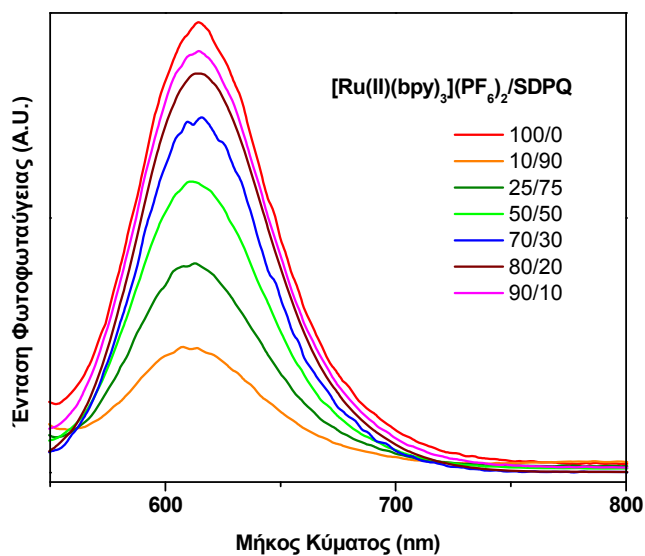
Τα φάσματα εκπομπής για το **P6**, ελήφθησαν μετά από διέγερση στα  $\lambda=288$  nm,  $\lambda=347$ nm και  $\lambda=460$  nm. Παρατηρήθηκαν κορυφές εκπομπής στην περιοχή  $\lambda=382-440$  nm,  $\lambda=615$  nm και  $\lambda=780$ nm, όπως φαίνεται στα **Σχήματα 2.4.17**, **2.4.18** και **2.4.19** αντίστοιχα. Η πρώτη κορυφή εκπομπής, οφείλεται στην  $\pi-\pi^*$  ζώνη συνεργειακής απορρόφησης της διπυριδίνης και της κινολίνης, επιδουκνώντας διαφορετικό μέγιστο αναλόγως της μοριακής σύστασης των συμπολυμερών. Η δεύτερη κορυφή στα  $\lambda=615$ nm, είναι χαρακτηριστική μόνο της  $d-\pi^*$  MLCT ζώνης απορρόφησης του  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . Όταν η διέγερση γινόταν στα  $\lambda=460$  nm (**Σχήμα 2.4.19**), παρατηρήθηκαν κορυφές εκπομπής μόνο στα  $\lambda=615$  nm που οφείλονται αποκλειστικά στις  $d-\pi^*$  MLCT μεταβάσεις του συμπλόκου  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . Η τρίτη κορυφή εκπομπής που παρατηρείται στα  $\lambda=780$ nm, πιθανώς οφείλεται σε συσσωματώματα που δημιουργούν τα πολυμερή, καθώς δεν πρόκειται για κορυφές αρμονικής ταλάντωσης της πηγής του οργάνου. Για να επιβεβαιωθεί το γεγονός ότι η κορυφή αυτή οφείλεται στο πολυμερές και όχι σε κάποιον άλλο αστάθμητο παράγοντα, λήφθηκαν τα φάσματα διέγερσης για κάθε παρατηρούμενη κορυφή, όπως παρουσιάζονται στο **Σχήμα 2.4.20**. Το **Σχήμα 2.4.21**, παρουσιάζει συγκριτικά φάσματα διέγερσης των ομοπολυμερών **P3** και κινολίνης και του συμπολυμερούς **P6ii-25/75**, τα οποία και είναι όμοια με τα φάσματα απορρόφησης.



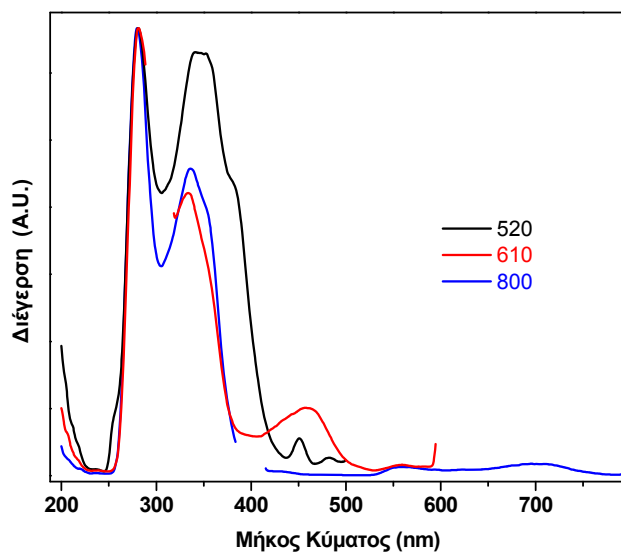
**Σχήμα 2.4.17:** Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου **P6** μετά από διέγερση στα 288 nm, σε DMF.



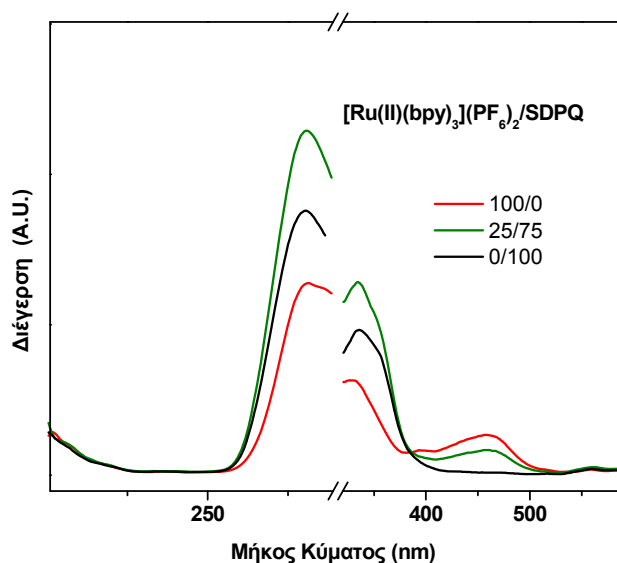
**Σχήμα 2.4.18:** Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου **P6** μετά από διέγερση στα 347 nm, σε DMF.



**Σχήμα 2.4.19:** Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου **P6** μετά από διέγερση στα 460 nm, σε DMF.

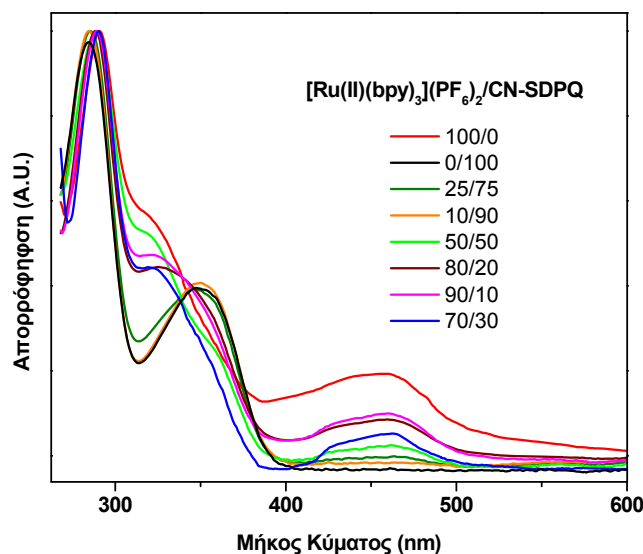


**Σχήμα 2.4.20:** Φασματοσκοπία διέγερσης του συμπολυμερούς **P6ii**, για τις παρατηρούμενες κορυφές των φασμάτων PL, σε DMF.



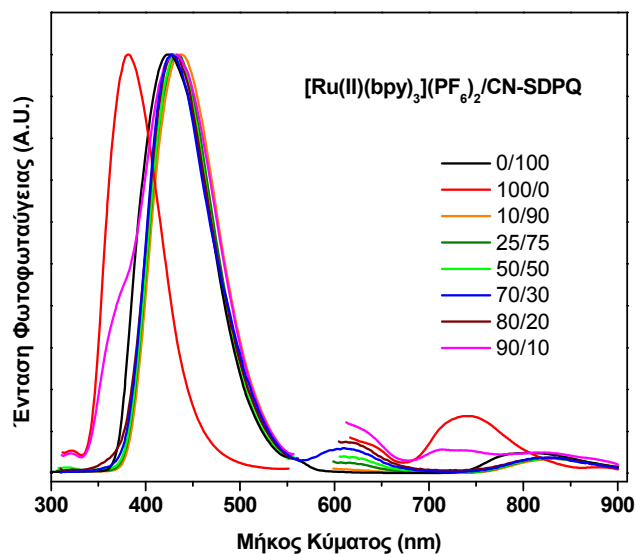
**Σχήμα 2.4.21:** Φασματοσκοπία διέγερσης των ομοπολυμερών και του συμπολυμερούς **P6ii-25/75**, σε DMF.

Ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των συμπολυμερών τύπου **P7**, παρουσιάζεται στα **Σχήματα 2.4.22-2.4.26**. Τα φάσματα απορρόφησης (**Σχήμα 2.4.22**) παρουσιάζουν τη χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης d-π\* MLCT στα  $\lambda=460$  nm, η οποία οφείλεται στη μονάδα  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  και η έντασή της αυξάνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του συμπλόκου στο συμπολυμερές. Μία κορυφή υψηλότερης έντασης, με το μέγιστό της να εντοπίζεται μεταξύ των  $\lambda=276$ nm (μέγιστο απορρόφησης της κυανο-κινολίνης) και  $\lambda=290$  nm (μέγιστο απορρόφησης των υποκαταστατών bpy) και ένας ώμος στα  $\lambda=320$ - $360$  nm (μέγιστο απορρόφησης κυανο-κινολίνης,  $\lambda=350$ nm), που οφείλονται σε π-π\* LC μεταβάσεις των μονάδων **9** και στο συνεργειακό φαινόμενο που απορρύνει από τον συνδυασμό των μονάδων **9** και **13**, αντίστοιχα. Ο ώμος αυτός, αυξάνει σε διεύρυνση προς τα  $\lambda=360$ nm, όσο αυξάνει η περιεκτικότητα των συμπολυμερών σε κυάνο-κινολίνη, φαινόμενο όμοιο με αυτό που παρατηρείται και στην περίπτωση των συμπολυμερών τύπου **P6**. Η διαφορά στην περιοχή που εντοπίζεται αυτός ο ώμος για τα πολυμερή **P6** και **P7**, οφείλεται στην παρουσία της κυανο-ομάδας στην περίπτωση του **P7**, που μετατοπίζει την απορρόφηση προς το ερυθρό.

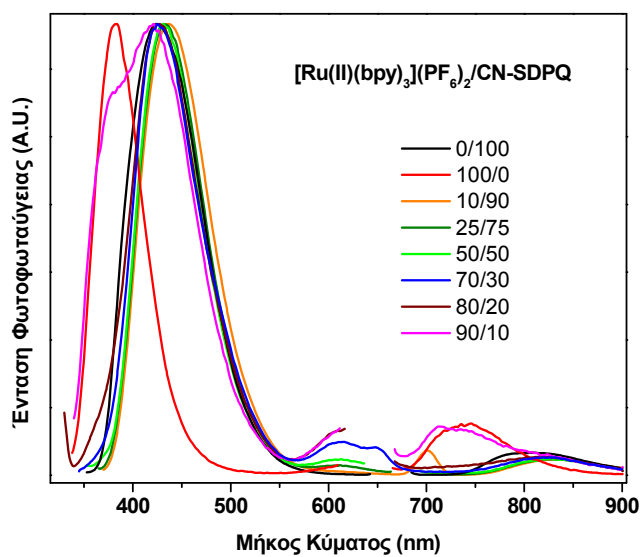


**Σχήμα 2.4.22:** Φασματοσκοπία UV-Vis των συμπολυμερών τύπου **P7**, σε DMF.

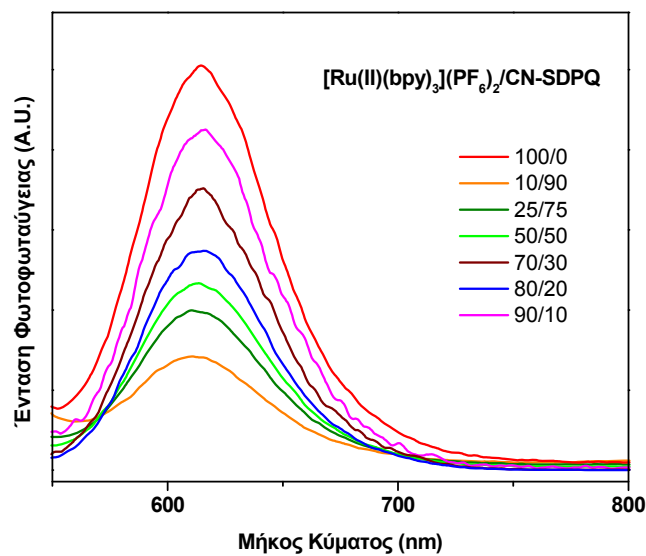
Τα φάσματα εκπομπής για το **P7**, ελήφθησαν μετά από διέγερση στα  $\lambda=287$  nm,  $\lambda=333$ nm και  $\lambda=460$  nm. Παρατηρήθηκαν κορυφές εκπομπής στην περιοχή  $\lambda=430$  nm,  $\lambda=615$  nm και  $\lambda=800$ nm, όπως φαίνεται στα **Σχήματα 2.4.23**, **2.4.24** και **2.4.25**, αντίστοιχα. Η πρώτη κορυφή εκπομπής, οφείλεται στην  $\pi-\pi^*$  ζώνη συνεργειακής απορρόφησης της διπυριδίνης και της κυανο-κινολίνης. Η δεύτερη κορυφή στα  $\lambda=615$ nm, είναι χαρακτηριστική μόνο της  $d-\pi^*$  MLCT ζώνης απορρόφησης του  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . Τέλος, μετά από διέγερση των δειγμάτων στα  $\lambda=460$ nm (**Σχήμα 2.4.25**), παρατηρήθηκαν κορυφές εκπομπής μόνο στα  $\lambda=615$  nm που οφείλονται αποκλειστικά στις  $d-\pi^*$  MLCT μεταβάσεις του συμπλόκου  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . Η τρίτη κορυφή εκπομπής που παρατηρείται στα  $\lambda=800$ nm, πιθανώς οφείλεται σε συσσωματώματα που δημιουργούν τα πολυμερή, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του **P6**. Στο **Σχήμα 2.4.26**, παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα διέγερσης των ομοπολυμερών **P3** και κυανο-κινολίνης και του συμπολυμερούς **P7ii**, τα οποία και είναι όμοια με τα φάσματα απορρόφησης.



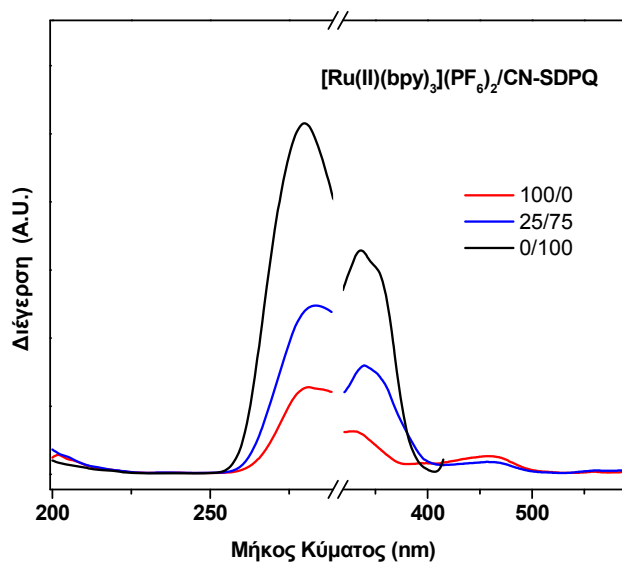
**Σχήμα 2.4.23:** Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου **P7** μετά από διέγερση στα 288 nm, σε DMF.



**Σχήμα 2.4.24:** Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου **P7** μετά από διέγερση στα 333 nm, σε DMF.



Σχήμα 2.4.25: Φασματοσκοπία PL των συμπολυμερών τύπου P7 μετά από διέγερση στα 460 nm, σε DMF.



Σχήμα 2.4.26: Φασματοσκοπία διέγερσης των ομοπολυμερών και του συμπολυμερούς P7ii, σε DMF.

### 2.5. Εφαρμογή των πολυμερικών συμπλόκων σε μοναδιαίες ηλιακές κυψελίδες (DSSCs)

Ο απώτερος σκοπός της δημιουργίας των πολυμερικών συμπλόκων ήταν, όπως αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, η εφαρμογή τους ως χρωστικές ευαισθητοποίησης λεπτών υμενίων τιτάνιας (TiO<sub>2</sub>), σε υβριδικές ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel. Για το λόγο αυτό, τα πολυμερικά σύμπλοκα τύπου **P1**, τα οποία φέρουν άκρα καρβοξυλίου, επιλέχθηκαν για εφαρμογή σε μοναδιαίες ηλιακές κυψελίδες (DSSCs). Απεστάλησαν στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του «Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος», συγκεκριμένα στο εργαστήριο «Φωτο-Οξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης της Ηλιακής Ενέργειας» του Δρ Πολύκαρπου Φαλάρα. Εκεί, το εξειδικευμένο ερευνητικό προσωπικό μπόρεσε να μετρήσει την απόδοση των χρωστικών αυτών σε μοναδιαίες ηλιακές κυψελίδες.

Αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα των χρωστικών σε CH<sub>3</sub>CN, συγκεντρώσεως 10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup> M. Για να επιτευχθεί η ευαισθητοποίηση υμενίων νανο-κρυσταλλικής TiO<sub>2</sub>, υμένα τα οποία είναι επιστρωμένα πάνω σε αγωγίμο γυαλί τύπου TEC 8, εμβαπτίστηκαν στα διαλύματα χρωστικών, παράγοντας τα αντίστοιχα φωτο-ηλεκτρόδια, μετά από την πρόσδεση των χρωστικών. Τα ευαισθητοποιημένα υμένα εισήχθησαν σε μοναδιαίες ηλιακές κυψελίδες τύπου «σάντουιτς», χρησιμοποιώντας ένα σύνθετο σύστημα πολυμερικού ηλεκτρολύτη τύπου (PEO/TiO<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο (counter electrode) πλατίνας. Το συνολικό σχήμα της προς μέτρηση διάταξης έχει ως εξής: TEC8/TiO<sub>2</sub>-**P1**/Electrolyte/Pt/TEC8. Ως κυψελίδα αναφοράς και σύγκρισης, κατασκευάστηκε με παρόμοιο τρόπο μία που περιείχε ως χρωστική την ουσία «N719» της εταιρίας «SOLARONIX», με γνωστή απόδοση από τη βιβλιογραφία (11 %).

Οι παράμετροι των κυψελίδων που μετρούνται και αξιολογούνται, είναι α) η πυκνότητα του φωτο-επαγόμενου ρεύματος (*J<sub>sc</sub>*- short circuit photocurrent density, β) το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (*V<sub>oc</sub>*- open circuit potential), γ) ο παράγοντας πλήρωσης (*ff*-fill factor) και δ) η απόδοση μετατροπής ενέργειας [PCE- power conversion efficiency, *n*(%)] και παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.VI** για το σύμπλοκο P1 και τη χρωστική N719, που χρησιμοποιείται ως αναφορά.

**Πίνακας 2.VI:** Χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκής απόδοσης των **C1, C4, F1** και **N719**.

<i>Complex</i>	<i>J<sub>sc</sub></i> (μA/cm <sup>2</sup> )	<i>V<sub>oc</sub></i> (mV)	<i>ff</i>	<i>η</i> (%)
<b>P1</b>	39	350	0.39	0.005
<b>N719</b>	9290	583	0.53	2.87

*J<sub>sc</sub>* πυκνότητα του φωτο επαγόμενου ρεύματος), *V<sub>oc</sub>* (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος), *ff* (παράγοντας πλήρωσης) και *n* (απόδοση μετατροπής ενέργειας PCE).

Παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο **P1**, επέδειξε φωτοβολταϊκή απόδοση παρόμοια με τις χρωστικές που μετρήθηκαν στο **Ενότητα 1.7** της παρούσας έκθεσης. Συγκεκριμένα, η χρωστική αυτή επιδεικνύει την τιμή 39 mA/cm<sup>2</sup> για το φωτο-επαγόμενο ρεύμα, δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος της τάξης των 350 mV, παράγοντα πλήρωσης στα 0.39 και τελική απόδοση μετατροπής ενέργειας 0.005%. Και σε αυτή την περίπτωση, όπως και για τα πολυμερή που μελετήθηκαν στο **Ενότητα 1.7**, η μικρή απόδοση μπορεί να

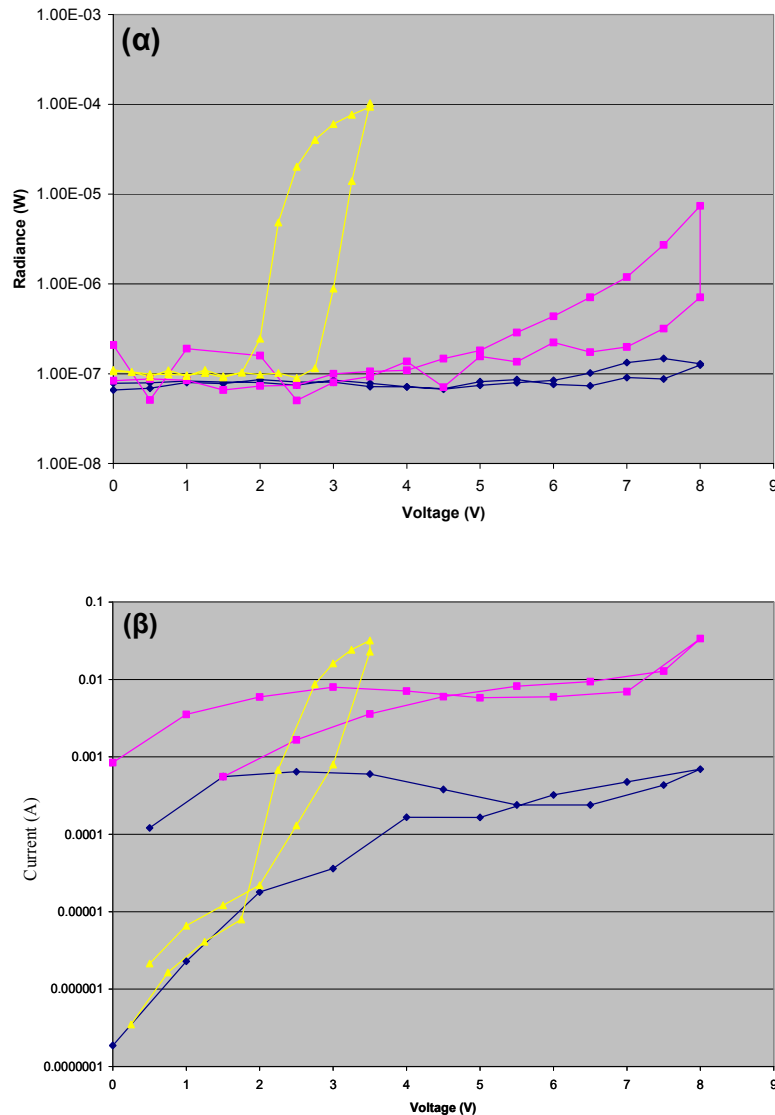


θεωρηθεί απόρροια του γεγονότος ότι τα μεταλλικά κέντρα είναι μακριά από το σημείο πρόσδεσης στην επιφάνεια της  $\text{TiO}_2$ , οδηγώντας σε σημαντική μείωση της ευαισθητοποίησης, αφού η απορρόφηση φωτός από την χρωστική δεν συνοδεύεται από έκχυση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγής της  $\text{TiO}_2$ . Οι μικρές τιμές απόδοσης που μετρήθηκαν, και αποδίδονται κυρίως στη χαμηλή πυκνότητα ρεύματος, δεν πρέπει να θεωρηθούν απογοητευτικές. Η συγκεκριμένη εργασία, αποτελεί, σύμφωνα με την πιο πρόσφατη βιβλιογραφία την πρώτη προσπάθεια ευαισθητοποίησης υμενίων  $\text{TiO}_2$  με πολυμερικές χρωστικές του τύπου  $\text{Ru(II)}(\text{bpy})_3$ . Το γεγονός αυτό, αποτελεί καινοτομία για τα υβριδικά φωτοβολταϊκά κελιά τύπου Grätzel.

## 2.6 LED χαρακτηριστικά των διπυριδινικών συμπλόκων του ρουθηνίου (II)

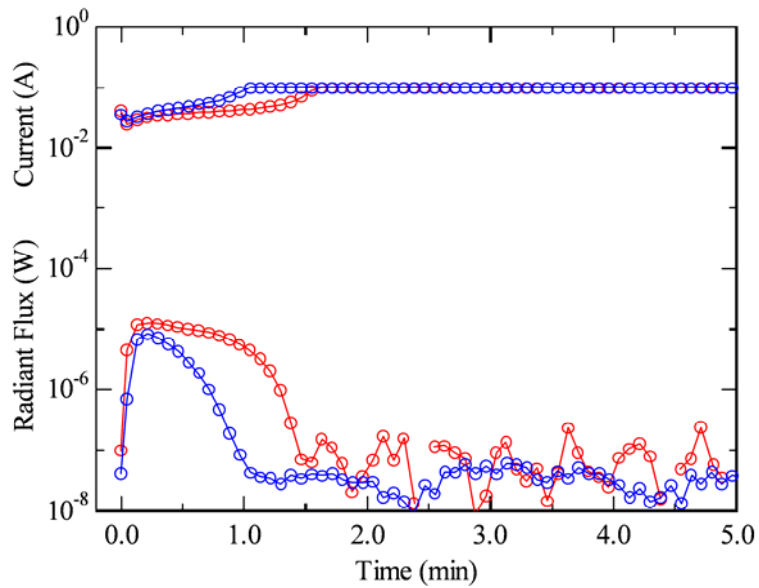
Ακολούθησε η κατασκευή δίοδων εκπομπής φωτός, με χρήση των συμπολυμερικών διπυριδινικών συμπλόκων του  $\text{Ru(II)}$  με οξαδιαζόλες (**P4**) και καρβαζόλες (**P5**) ως στοιβάδων εκπομπής. Τα συμπολυμερή που επελέγησαν είναι για το **P4**: **P4iv** (20/80), **P4v** (40/60), **P4vi** (78/22) και **P4vii** (87/13), ενώ για το **P5**: **P5vi** (77/23) και **P5vii** (86/14). Επίσης, για να υπάρχει άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων, μελετήθηκε το ομοπολυμερές **P3** και το μονομερές **9**. Η κατασκευή των διατάξεων επιτεύχθηκε μέσω μεθοδολογίας που έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο του καθηγητή Γ. Μαλλιάρια, του τμήματος Επιστήμης των Υλικών, του Παν/μίου Cornell της Ν. Υόρκης των Η.Π.Α. Συγκεκριμένα, τα υλικά διαλυτοποιήθηκαν σε  $\text{CH}_3\text{CN}$  και επιστρώθηκαν σε επιφάνειες ITO (Indium Tin Oxide - Οξείδιο Ινδίου/Κασσιτέρου), αξιοποιώντας τη μέθοδο επίστρωσης μέσω περιστροφής. Ακολούθησε θερμική ανόπτηση στους  $60\text{ }^\circ\text{C}$  για 2 ώρες και στη συνέχεια εναποτέθηκαν περίπου  $400\text{\AA}$  αλουμινίου. Οι παραγόμενες διατάξεις δοκιμάστηκαν απ' ευθείας.

Στα **Σχήματα 2.6.1-2.6.3** παρουσιάζονται οι καμπύλες ακτινοβολίας, ρεύματος και απόδοσης των **P3** και **9**. Το ομοπολυμερές **P3** και το μονομερές **9** εμφανίζουν τάσεις αφής στα 3 V και 2.5-3 V, αντίστοιχα, ενώ οι αποδόσεις των διατάξεων είναι 0.02 % και 0.35 %, αντίστοιχα. Από τις καμπύλες του **Σχήματος 2.6.1** διαπιστώθηκε επίσης ότι οι δίοδοι των **P4iv-25/75** και **P4v-50/50** εμφανίζουν τάσεις αφής στα 7-8 V και 4.5-5 V, ενώ οι αποδόσεις των διατάξεων είναι 0.0082 % και 0.01 % αντίστοιχα.

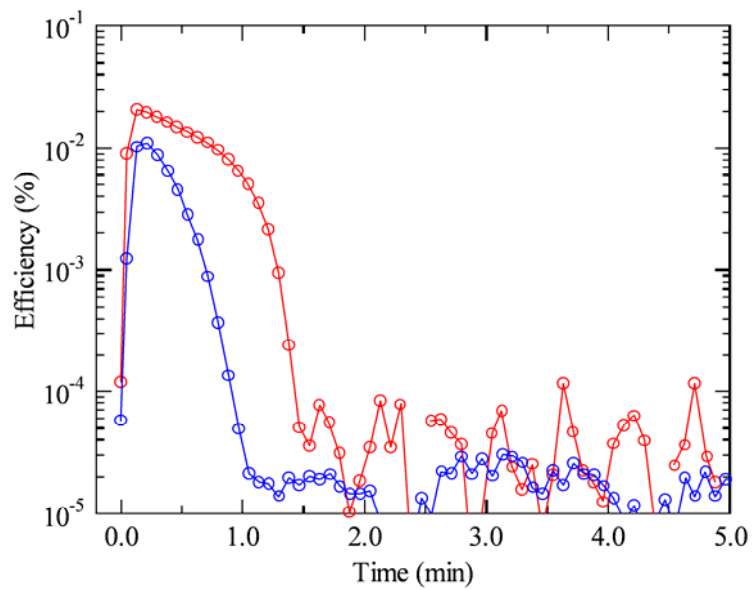


**Σχήμα 2.6.1:** Καμπύλες (α) της ακτινοβολίας (W) και (β) του ρεύματος (A) συναρτήσει του δυναμικού, για διόδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση των **P4iv-25/75**(●), **P4v-50/50** (■) και **9**(▲), ως στοιβάδων εκπομπής.

Συμπερασματικά, οι πολυμερικές διόδοι **P4iv** και **P4v** παρουσιάζουν βελτιωμένες αγωγιμότητες σε χαμηλά δυναμικά, συγκριτικά με την διόδο του  $[\text{Ru}(\text{vbrpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ , όμως για να «ανάψει» η διάταξη απαιτούνταν πολύ υψηλότερα δυναμικά. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται σε παρεμπόδιση της ιοντικής αγωγιμότητας, εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης των ομάδων οξαδιαζόλης στο πολυμερές.

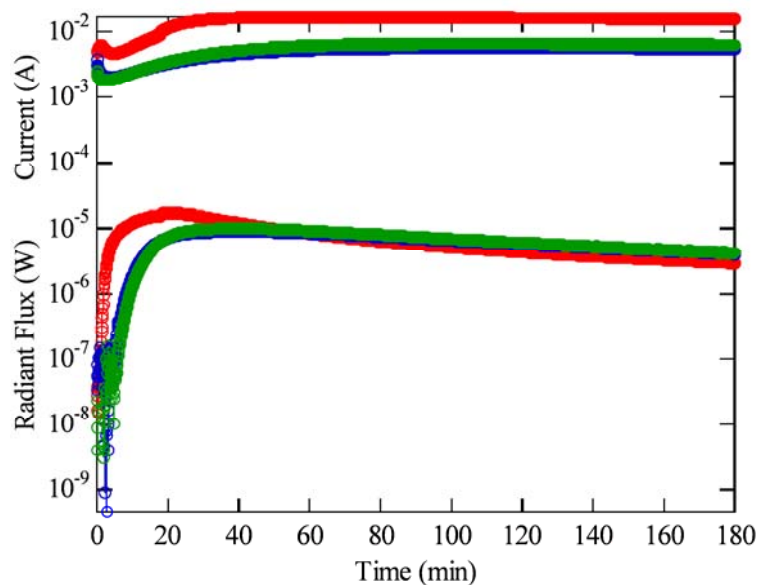


**Σχήμα 2.6.2:** Καμπύλες της ακτινοβολίας (W) και του ρεύματος (A) συναρτήσει του χρόνου, για διόδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση του ομοπολυμερούς **P3**, ως στοιβάδα εκπομπής.

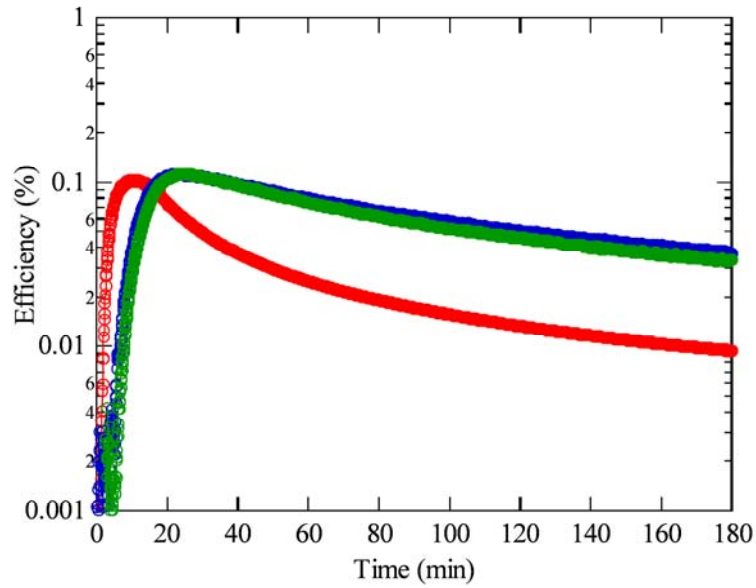


**Σχήμα 2.6.3:** Καμπύλες της απόδοσης (E %) συναρτήσει του χρόνου, για διόδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση του ομοπολυμερούς **P3**, ως στοιβάδα εκπομπής.

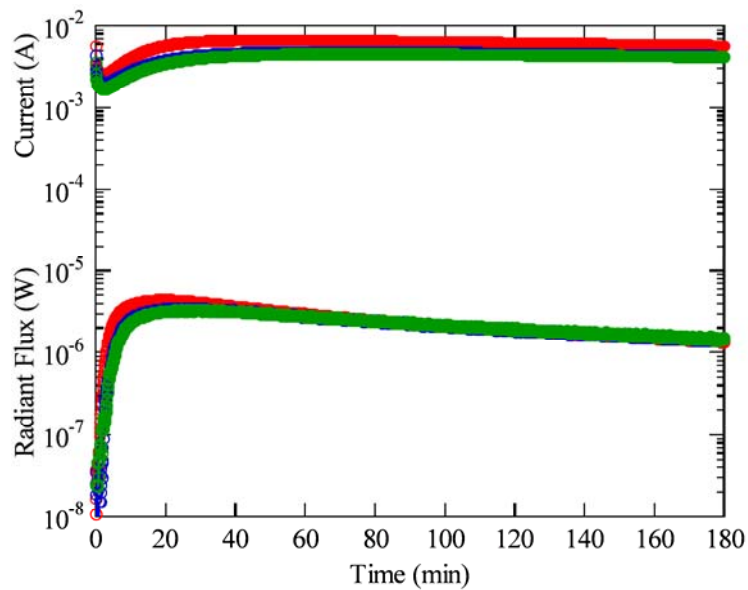
Αντίθετα, οι δίοδοι των **P4vi-85/15** και **P4vii-90/10** εμφανίζουν τάσεις αφής στα 1-2 V και οι αποδόσεις τους είναι 0.1 % και 0.05 %, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στα **Σχήματα 2.6.4-2.6.7**. Λόγω καλύτερης απόδοσης και μικρότερης τάσης αφής, τα **P4vi** και **P4vii** μελετήθηκαν εκτενέστερα. Συγκεκριμένα επαναμετρήθηκαν μετά το πέρας 24 ωρών, διατηρώντας τις τιμές ακτινοβολίας, ρεύματος και απόδοσής τους. Όταν λοιπόν χρησιμοποιήθηκαν πολυμερικά σύμπλοκα με πολύ μικρότερα ποσοστά σε ομάδες οξαδιαζόλης, (**P4vi** και **P4vii**), παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης και μείωση του δυναμικού που απαιτείται για να ακτινοβολήσουν οι δίοδοι, παραμένοντας καλύτερες και από την διάταξη του ομοπολυμερούς **P3**. Επομένως, διαπιστώνεται ότι η εισαγωγή ημιαγώγιμων μονάδων οξαδιαζόλης, που δρουν ως μεταφορείς ηλεκτρονίων, πρέπει να είναι ελεγχόμενη, καθώς μικρό ή πολύ μεγάλο ποσοστό δεν επιφέρει επιθυμητά αποτελέσματα. Βέλτιστα αποτελέσματα επιτυγχάνονται στην περίπτωση του **P4vi-85/15**.



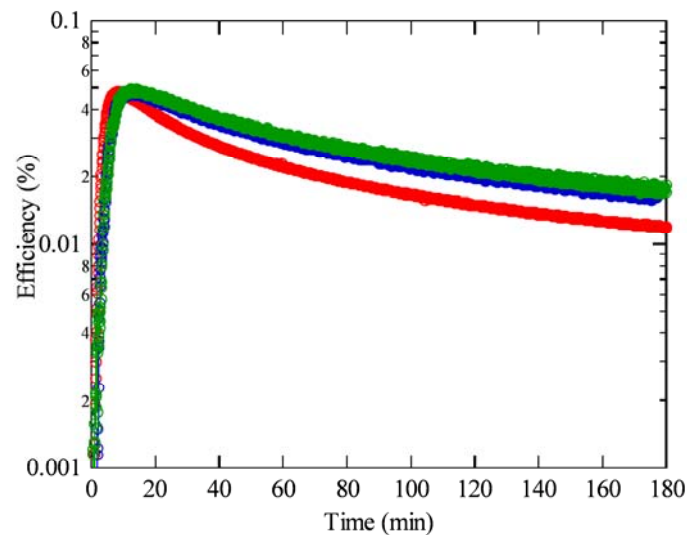
**Σχήμα 2.6.4:** Καμπύλες της ακτινοβολίας (W) και του ρεύματος (A) συναρτήσει του χρόνου, για δίοδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση του συμπολυμερούς **P4vi-85/15**, ως στοιβάδας εκπομπής.



**Σχήμα 2.6.5:** Καμπύλες της απόδοσης (E %) συναρτήσει του χρόνου, για διόδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση των συμπολυμερών **P4vi-85/15**, ως στοιβάδας εκπομπής.

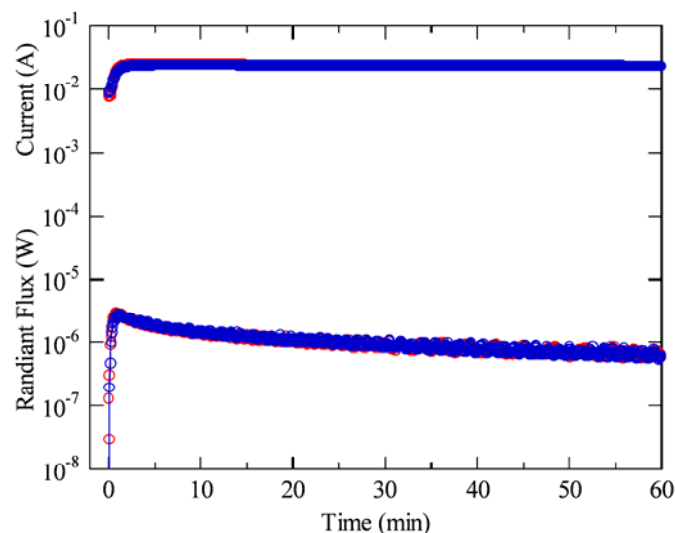


**Σχήμα 2.6.6:** Καμπύλες της ακτινοβολίας (W) και του ρεύματος (A) συναρτήσει του χρόνου, για διόδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση του συμπολυμερούς **P4vii-90/10**, ως στοιβάδας εκπομπής.

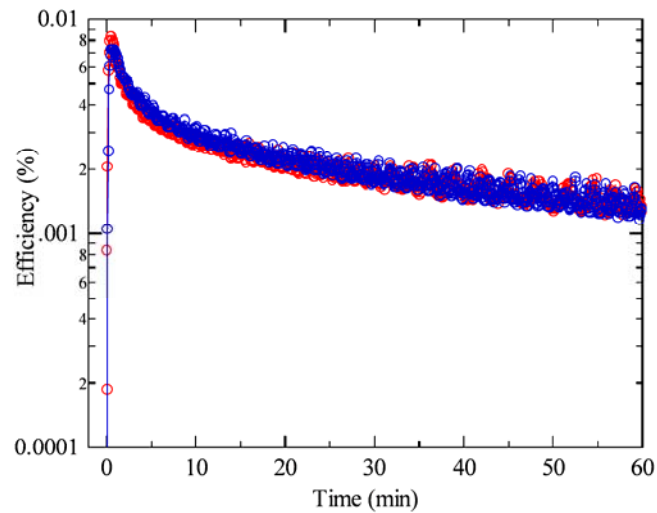


**Σχήμα 2.6.7:** Καμπύλες της απόδοσης (E %) συναρτήσει του χρόνου, για διόδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση των συμπολυμερών **P4vii-90/10**, ως στοιβάδας εκπομπής.

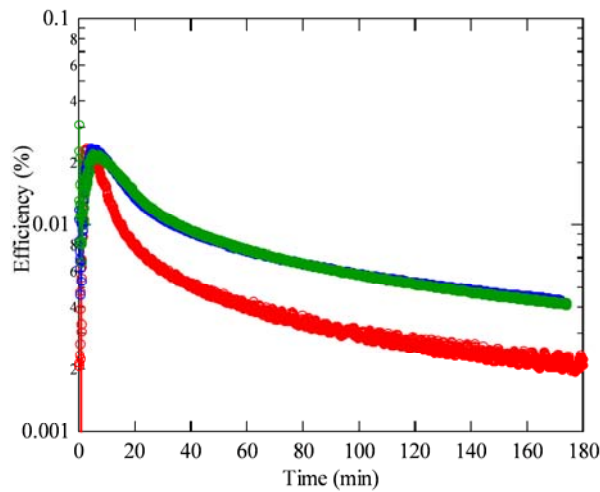
Η αντίθετη προσέγγιση, με εισαγωγή ημιαγώγιμων μονάδων καρβαζόλης, που δρουν ως μεταφορείς οπών, επιτεύχθηκε με τα συμπολυμερή τύπου **P5**. Όπως φαίνεται στα **Σχήματα 2.6.8-2.6.11**, για τα πολυμερή **P5vi-85/15** και **P5vii-90/10**, οι τάσεις αφής κυμαίνονται στα 1-2 V και οι αποδόσεις τους είναι 0.0085 % και 0.023 %, αντίστοιχα. Οι τιμές του ρεύματος παραμένουν παρόμοιες με αυτές του **P3**, ενώ η ακτινοβολία τους είναι αρκετά μικρότερη. Σε σύγκριση με τις διόδους των **P4**, διαπιστώνουμε ότι η εισαγωγή των μονάδων καρβαζόλης δεν έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα, παρόλο που οι καρβαζόλες χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε διατάξεις OLEDs, ως ενισχυτικές στοιβάδες για τη μεταφορά οπών, βελτιώνοντας τις αποδόσεις τους. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές απόδοσης των διατάξεων που παρήχθησαν, είναι πολύ κοντά στις βιβλιογραφικές τιμές για παρόμοια συστήματα (0.05-0.2 %).



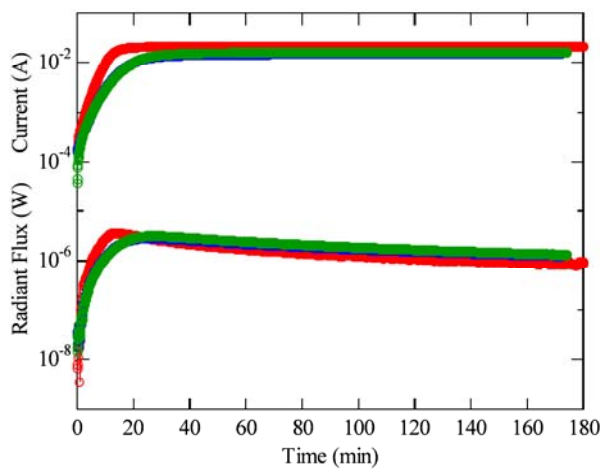
**Σχήμα 2.6.8:** Καμπύλες της ακτινοβολίας (W) και του ρεύματος (A) συναρτήσει του χρόνου, για διόδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση του συμπολυμερούς **P5vi-85/15**, ως στοιβάδας εκπομπής.



**Σχήμα 2.6.9:** Καμπύλες της απόδοσης (E %) συναρτήσει του χρόνου, για διόδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση των συμπολυμερών **P5vi-85/15**, ως στοιβάδας εκπομπής.



**Σχήμα 2.6.10:** Καμπύλες της ακτινοβολίας (W) και του ρεύματος (A) συναρτήσει του χρόνου, για διόδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση του συμπολυμερούς **P5vii-90/10**, ως στοιβάδας εκπομπής.



**Σχήμα 2.6.11:** Καμπύλες της απόδοσης (E %) συναρτήσει του χρόνου, για διόδους εκπομπής φωτός, που κατασκευάστηκαν με την χρησιμοποίηση των συμπολυμερών **P5vii-90/10**, ως στοιβάδας εκπομπής.

## 2.7 Συμπεράσματα

Στον παρόν κεφάλαιο, παρουσιάστηκε η σύνθεση ενός νέου βινυλικού τρις-διπυριδινικού συμπλόκου του ρουθηνίου  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2(\text{PF}_6^-)_2]$ . Αυτό στη συνέχεια πολυμερίστηκε, για πρώτη φορά σύμφωνα με την βιβλιογραφία, μέσω της μεθόδου ελεγχόμενου πολυμερισμού ATRP, χρησιμοποιώντας ένα μονο-δραστικό και ένα χρωμοφόρο δι-δραστικό εκκινήτη. Έτσι παράχθηκαν ομοπολυμερικά και τρι-πολυμερικά σύμπλοκα, τα οποία παρουσίασαν πολύ καλές διαλυτότητες, παρά το υψηλό μεταλλικό φορτίο τους. Η κινητική του πολυμερισμού μελετήθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, αποδεικνύοντας τον έλεγχο της μεθόδου και συνεπώς την παραγωγή καλά καθορισμένων μεταλλο-πολυμερών. Επιπλέον, ο πολυμερικός και ο πολυηλεκτρολυτικός χαρακτήρας των πολυμερών ( $\text{Ru}^{2+}/2\text{PF}_6^-$ ) μελετήθηκε μέσω μετρήσεων ανηγμένου ιξώδους. Τα πολυμερή παρουσίασαν μια αύξηση στην τιμή του ανηγμένου ιξώδους μειούμενης της συγκέντρωσης, επιδυνκύνοντας τυπική συμπεριφορά ηλεκτρολύτη. Τέλος, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία απορρόφησης, φωτοφωταύγειας και διέγερσης, επιτεύχθηκε ο οπτικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων ομοπολυμερών. Τα μεταλλο-πολυμερή παρουσιάζουν τυπικές απορροφήσεις MLCT μεταβάσεων μετάλλου/υποκαταστάτη στα περίπου  $\lambda=460\text{nm}$  και εκπομπή φωτός στα περίπου  $\lambda=610\text{nm}$ , δηλαδή στην περιοχή του ερυθρού φάσματος. Η ύπαρξη τελικών καρβοξυλομάδων στα πολυμερή αυτά, τα κάνει ικανούς υποψηφίους για χρήση σε ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSSCs). Η εφαρμογή τους σε μοναδιαίες ηλιακές κυψελίδες τύπου «σάντουιτς» είχε ως αποτέλεσμα την παρατήρηση φωτοβολταϊκού φαινομένου με την απόδοση μετατροπής να φτάνει την τιμή 0.005%. Η τιμή αυτή δεν είναι απόλυτη αλλά συγκριτική, ενώ δεν υπήρχε καμιά βελτιστοποίηση της διάταξης. Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με το ότι πρόκειται για την πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια εφαρμογής μεταλλο-πολυμερών σε διατάξεις DSSCs, αποτελεί το έναυσμα για περαιτέρω έρευνα στον τομέα αυτό.

Σε μια παράλληλη προσπάθεια, το προαναφερθέν βινυλικό τρις-διπυριδινικό συμπλόκου του ρουθηνίου  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2(\text{PF}_6^-)_2]$ , συμπολυμερίστηκε μέσω ελευθέρων ριζών (FRP) με μονομερή που παρουσιάζουν ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων ή οπών, όπως οξαδιαζόλες, κινολίνες και καρβαζόλες αντίστοιχα. Έτσι, παρασκευάστηκαν τυχαία συμπολυμερή αρχιτεκτονικής δομής δότη/δέκτη, τα οποία ήταν εύκολα διαλυτά σε κοινούς οργανικούς διαλύτες ανεξαρτήτως της μοριακής αναλογίας. Τα λαμβανόμενα τυχαία συμπολυμερή Ru(II), χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$ -NMR και GPC για να πιστοποιηθεί η μοριακή σύσταση, ο πολυμερικός χαρακτήρας και ο επιτυχής καθαρισμός τους. Και με τις δύο αυτές τεχνικές διαπιστώθηκε απόκλιση των υπολογιζόμενων τιμών (της σύστασης και του μοριακού βάρους, αντίστοιχα), συγκριτικά με εκείνες που θα αναμένονταν με βάση τις πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν.

Η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία UV-Vis, PL και διέγερσης, απέδειξε ότι όλα τα συμπολυμερή εκπέμπουν φως στην κίτρινο-κόκκινη περιοχή του φάσματος. Έτσι, θεωρήθηκε ότι τα πολυμερή αυτά θα μπορούσαν να εφαρμοστούν σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις όπως LED. Ακολούθησε λοιπόν η κατασκευή πολυμερικών διατάξεων εκπομπής φωτός, επιλέγοντας τα συμπολυμερή οξαδιαζόλης και καρβαζόλης. Οι διατάξεις χαρακτηρίζονταν από σχετικά υψηλές αποδόσεις, συγκρινόμενες με τις αυτές παρόμοιων διατάξεων από τη βιβλιογραφία.

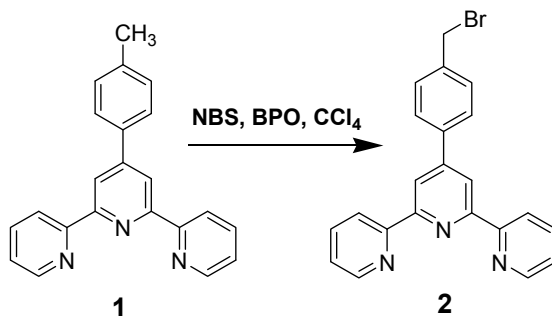


**Ενότητα 3:**

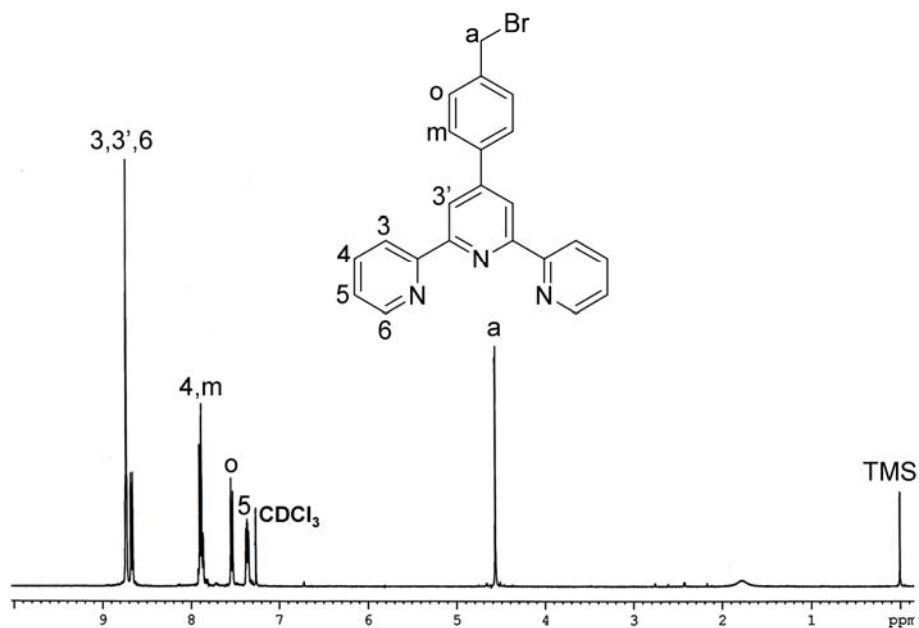
Σε μια προσπάθεια διερεύνησης άλλων συστημάτων τα οποία παρουσιάζουν χαρακτηριστικά δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν νέα υβριδικά υλικά που περιέχουν σύμπλοκα ρουθηνίου τα οποία ως γνωστόν έχουν ιδιότητες δότη ηλεκτρονίων πάνω σε νανοσωλήνες άνθρακα που μπορούν να δράσουν ως δέκτες ηλεκτρονίων. Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των υλικών αυτών περιγράφονται στο κεφάλαιο αυτό όπου δίνεται έμφαση στις διαφορετικές συνθετικές μεθόδους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον σκοπό αυτό.

**3.1 Τροποποίηση της επιφάνειας νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος με δι-σύμπλοκα τριπυριδίνης-ρουθηνίου, μονομερικού ή πολυμερικού τύπου.**

Αρχικά συντέθηκε ένα μονομερικό δι-σύμπλοκο τριπυριδίνης-ρουθηνίου το οποίο φέρει άκρο βενζυλ-βρωμίδιου, με απώτερο σκοπό να προσδεθεί στην επιφάνεια του νανοσωλήνα, χρησιμοποιώντας αντίδραση προσθήκης μέσω μεταφοράς ατόμου ATR (Atom Transfer Radical Addition), ακολουθώντας τη στρατηγική «*grafting to*». Για το σκοπό αυτό τροποποιήθηκε η 4'-(π-μεθυλφαινυλο)-2,2':6',2''-τριπυριδίνη (CH<sub>3</sub>-Ph-try) (**1**) σε 4-(2,2':6',2''-τριπυριδιν-4'-υλο)βενζυλοβρωμίδιο (**2**), χρησιμοποιώντας N-βρωμο σουκινιμίδιο (NBS) ως αντιδραστήριο βρωμίωσης, παρουσία βενζουλο-υπεροξειδίου σε τετραχλωράνθρακα (**Σχήμα 3.1.1**). Η πιστοποίηση της χημικής δομής του **2**, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.1.1**.

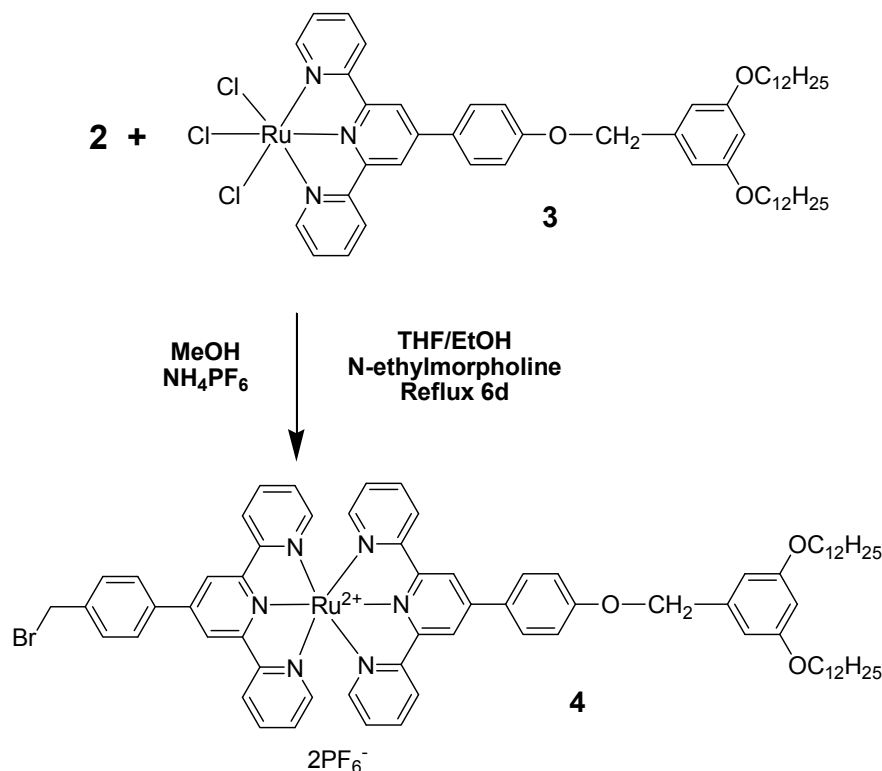


**Σχήμα 3.1.1:** Συνθετική πορεία για την παραγωγή του μονομερούς 4-(2,2':6',2''-τριπυριδιν-4'-υλο)βενζυλοβρωμίδιο (**2**).

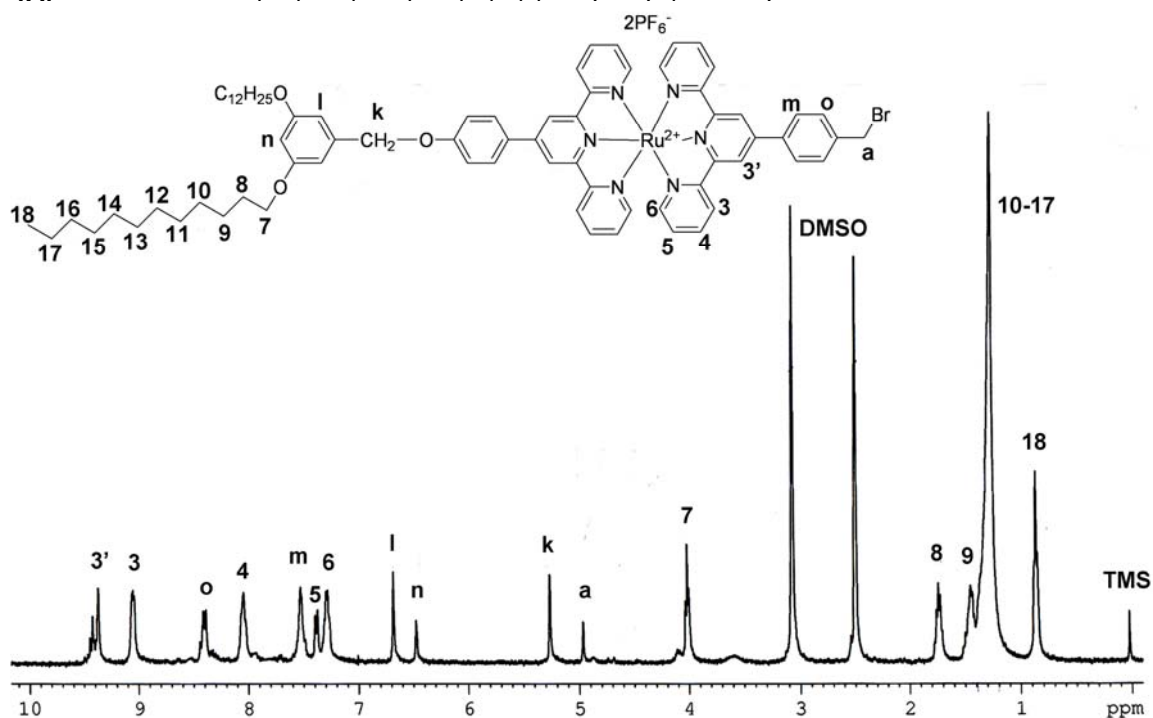


**Σχήμα 3.1.2:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του μονομερούς **2** σε  $\text{CDCl}_3$ .

Ακολούθως, το μονομερές τριπυριδίνης **2**, συμμετείχε σε αντίδραση συμπλοκοποίησης με ιόντα ρουθηνίου και μόρια τριπυριδίνης, υποκατεστημένα με δέντρα πρώτης γενιάς που φέρουν περιφερειακές/εξωτερικές δι-δωδεκυλόξυ ομάδες (**3**), παράγοντας το δι-σύμπλοκο **4**. Η συμπλοκοποίηση πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα απεσταγμένου THF/ απόλυτης EtOH. Η αιθανόλη χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να δράσει ως αναγωγικό αντιδραστήριο και η N-αιθυλομορφολίνη ως καταλύτης της αναγωγής του Ru(III) σε Ru(II). Ακολούθησε ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων τους από  $\text{Cl}^-$  σε  $\text{PF}_6^-$  με την προσθήκη περίσσειας μεθανολικού διαλύματος  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.1.3**. Η φασματοσκοπία  $^1\text{H NMR}$  του **4** (**Σχήμα 3.1.4**) αποδεικνύει την επιτυχή συμπλοκοποίηση όλων των μονάδων τριπυριδίνης του μονομερούς **2**.



Σχήμα 3.1.3: Συνθετική πορεία για την παραγωγή του μονομερικού συμπλόκου 4.

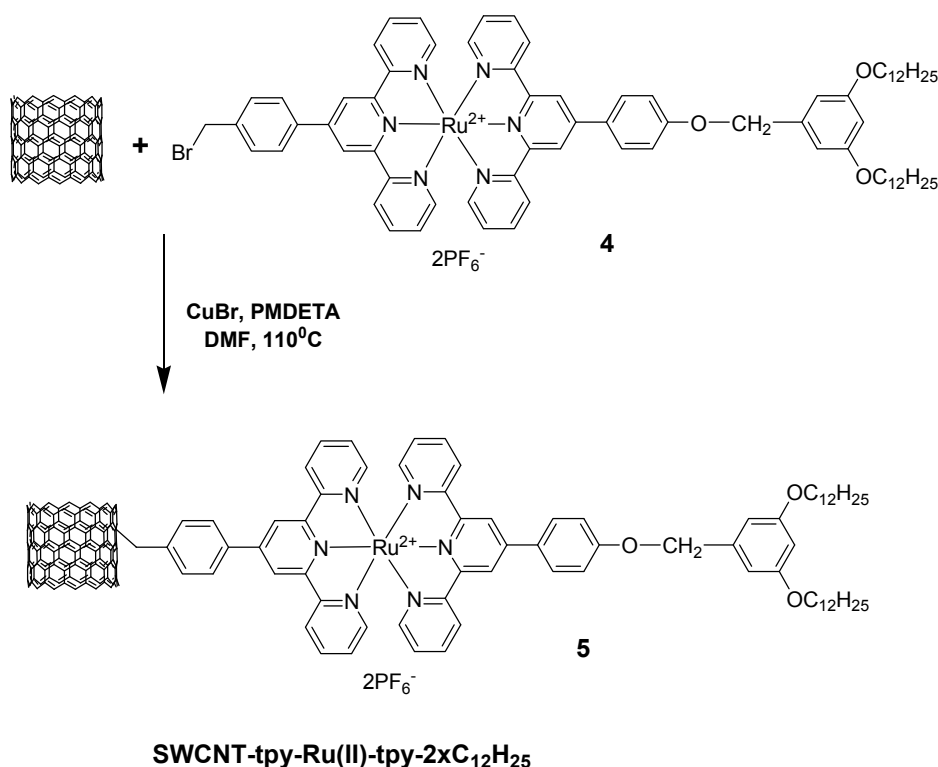


Σχήμα 3.1.4: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του μονομερούς δι-συμπλόκου 4 σε DMSO-d<sub>6</sub>.

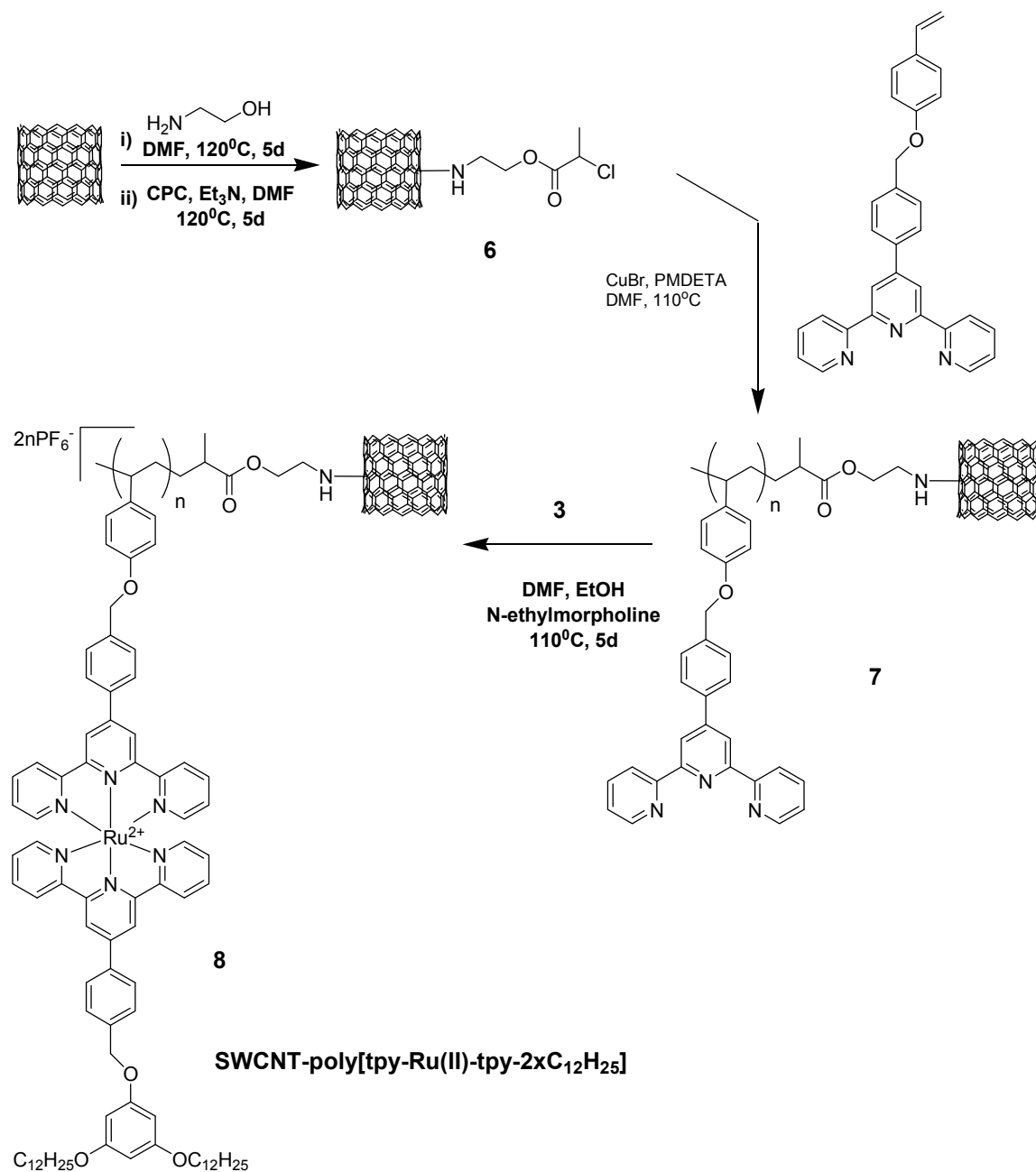
Το επόμενο βήμα ήταν η αντίδραση προσθήκης του 4 σε νανοσωλήνες άνθρακα απλού τοιχώματος, παράγοντας το προϊόν 5 [SWCNT-*trpy*-Ru(II)-*trpy*-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>] ( Σχήμα 3.1.5). Η αντίδραση επιτυγχάνεται παρουσία καταλυτικού συμπλόκου PMDETA/CuBr σε διαλύτη DMF στους 110 °C, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.5. Η απομόνωση των τροποποιημένων νανοσωλήνων πραγματοποιήθηκε με διήθηση από φίλτρο μεμβράνης τύπου Millipore, διαμέτρου πόρων 0.2 μm. Ακολούθησε έκπλυση του

στερεού με  $\text{CHCl}_3$ , DMF και THF για την απομάκρυνση της περίσσειας του **4**. Για την απομάκρυνση των νανοσωλήνων που δεν έχουν τροποποιηθεί, ακολουθήθηκε διαδικασία διασποράς σε DMF μέσω τοποθέτησής τους σε λουτρό υπερήχων, φυγοκέντρωσης και διήθησης του υπερκείμενου διαλύματος από φίλτρο μεμβράνης. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές για να συλλεχθούν όλοι οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες. Η παραπάνω μεθοδολογία καθαρισμού βασίζεται στο γεγονός ότι οι μη τροποποιημένοι νανοσωλήνες δεν μπορούν να διασπαρθούν και συνεπώς κατά την φυγοκέντρωση θα καταβυθιστούν.

Σε μια παράλληλη προσέγγιση, ακολουθήθηκε η στρατηγική «grafting from», για την τροποποίηση επιφανειών νανοσωλήνων με πολυμερικά δι-σύμπλοκα τριπυριδίνης-ρουθηνίου. Αρχικά τροποποιήθηκαν οι νανοσωλήνες, με μονάδες που μπορούν να λειτουργήσουν ως εκκινητές ελεγχόμενου πολυμερισμού μέσω μεταφοράς ατόμου (ATRP-Atom Transfer Radical Polymerization), σύμφωνα με δημοσιευμένες διαδικασίες, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.1.6**. Ακολούθως, και χρησιμοποιώντας τους νανοσωλήνες ως εκκινητές, πολυμερίστηκε το βινυλικό μονομερές τριπυριδίνης με ATRP παράγοντας τον τροποποιημένο νανοσωλήνα **7**. Το προϊόν καθαρίστηκε σύμφωνα με τις διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν για τον καθαρισμό του **5**. Έπειτα συμμετείχε σε αντίδραση συμπλοκοποίησης με υποκατεστημένες μονάδες δι(δωδεκυλόξυ)-tpy/Ru(III)Cl<sub>3</sub>, χρησιμοποιώντας αιθανόλη ως αναγωγικό αντιδραστήριο και N-αιθυλομορφολίνη ως καταλύτη της αναγωγής του Ru(III) σε Ru(II) σε DMF, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.1.6**, παράγοντας τον τροποποιημένο νανοσωλήνα **8** {SWCNT-poly[tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]}. Ο καθαρισμός του **8** και η απομόνωσή του επιτυγχάνεται όπως και για το **5**.



**Σχήμα 3.1.5:** Συνθετική πορεία για την παραγωγή του τροποποιημένου με μονομερικά δι-σύμπλοκα tpy-Ru(II)-tpy νανοσωλήνα **SWCNT-tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** (**5**), μέσω αντίδρασης προσθήκης ATR.



**Σχήμα 3.1.6:** Συνθετική πορεία για την παραγωγή του τροποποιημένου με πολυμερικά δι-σύμπλοκα tpy-Ru(II)-tpy νανοσωλήνα **SWCNT-poly[tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]** (**8**), μέσω πολυμερισμού ATRP και επακόλουθης αντίδρασης συμπλοκοποίησης.

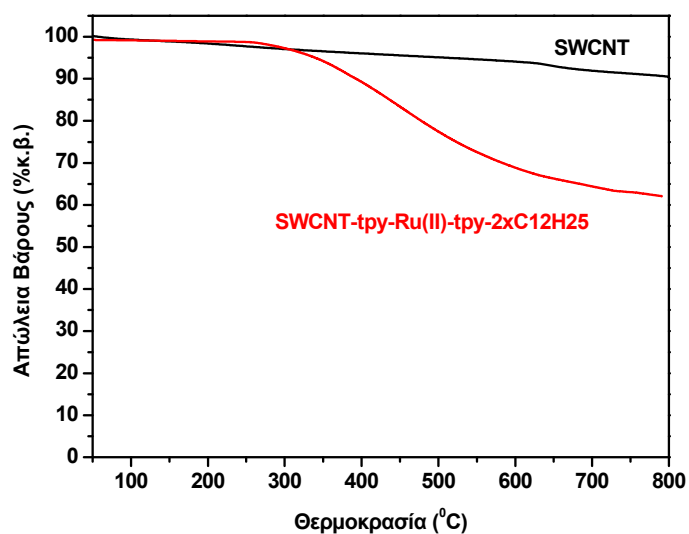
### 3.2 Χαρακτηρισμός των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα 5 και 8

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων άνθρακα περιλαμβάνουν θερμοσταθμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού και φασματοσκοπία μικρο-Raman. Η θερμοσταθμική ανάλυση, παρέχει έναν εύκολο και γρήγορο τρόπο για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ποσοστού τροποποίησης που επιτυγχάνεται. Ο προσδιορισμός καθίσταται εφικτός επειδή η απώλεια βάρους των καθαρών νανοσωλήνων κατά την θερμοσταθμική ανάλυση είναι περιορισμένη, λόγω της εξαιρετικής θερμικής τους σταθερότητας, ενώ αντίθετα οι μονάδες τροποποίησης που χρησιμοποιούνται χάνουν βάρος (διασπώνται) αρκετά γρήγορα και σε μεγάλο ποσοστό. Επομένως, υπολογίζοντας τη διαφορά του απανθρακώματος σε ορισμένες επιλεγμένες θερμοκρασίες, μπορεί να υπολογιστεί το αντίστοιχο ποσοστό τροποποίησης.

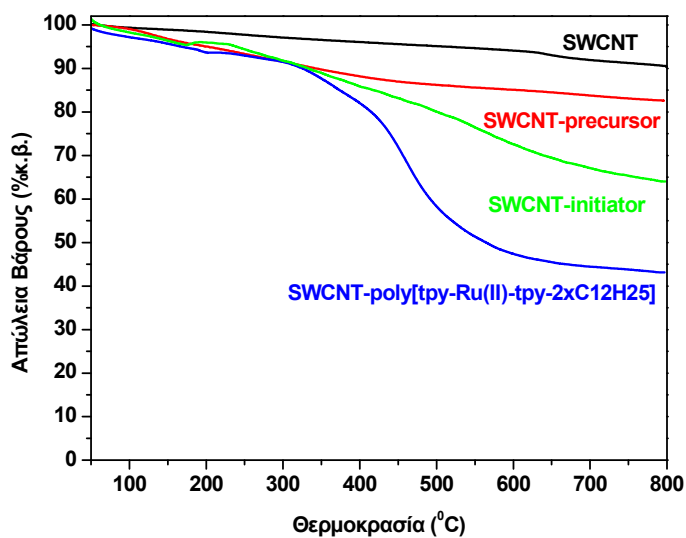
Συγκεκριμένα, στο **Σχήμα 3.2.1** φαίνονται τα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (SWCNT) και του προϊόντος **5** (SWCNT-tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>). Από τη διαφορά του απανθρακώματος μεταξύ τους στους 800 °C, μπορεί να εκτιμηθεί το ποσοστό τροποποίησης. Σε αυτή την περίπτωση, η διαφορά, υπολογίζεται περίπου στο 28,5% κατά βάρος. Με βάση τον τύπο:

$$\% \text{ Άνθρακας} / \text{A.B. Άνθρακα} \\ \% \text{ Μονάδα Τροποποίησης} / \text{M.B. Μονάδας Τροποποίησης}$$

όπου A.B. το ατομικό βάρος και M.B. το μοριακό βάρος, υπολογίζεται ότι υπάρχει 1 μονάδα τροποποίησης ανά 400 άτομα άνθρακα, αναλογία που θεωρείται ικανοποιητικός βαθμός τροποποίησης εάν συνυπολογιστεί ο όγκος της μονάδας τροποποίησης (MB = 1577). Για την τροποποίηση των νανοσωλήνων με πολυμερικά δι-σύμπλοκα του ρουθηνίου (**8**), στο **Σχήμα 3.2.2**, φαίνονται τα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες (SWCNT), τους τροποποιημένους με πρόδρομα εκκινητή (SWCNT-precursor), με μονάδες που δρουν ως εκκινητές ATRP (**6**, SWCNT-initiator) και τους τροποποιημένους νανοσωλήνες τύπου **8** {SWCNT-poly[tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]}. Η διαφορά βάρους των τροποποιημένων με πρόδρομα εκκινητή από τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες είναι ίση με 7,5% κατά βάρος. Εάν όλες οι ομάδες αντιδρούσαν με το χλωρο-προπιονυλο χλωρίδιο, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.2.2**, για να μετατραπούν σε μονάδες εκκινητή, θα αναμενόταν επιπλέον διαφορά βάρους ίση με 27,6%. Η διαφορά βάρους που υπολογίζεται, είναι ίση με 26,5%, γεγονός που υποδεικνύει 94,4% μετατροπή σε μονάδες εκκινητή. Οι τελικοί τροποποιημένοι νανοσωλήνες **8**, παρουσιάζουν απώλεια βάρους σε σχέση με τους νανοσωλήνες **6**, της τάξης του 21% κατά βάρος. Έχει αναφερθεί ότι στους πολυμερισμούς ATRP, δεν αντιδρούν όλα τα μόρια του εκκινητή, παρατήρηση που επιβεβαιώνεται και σε αυτή την περίπτωση. Ωστόσο, απώλεια βάρους της τάξης του 21%, υποδηλώνει ικανοποιητική τροποποίηση των νανοσωλήνων με πολυμερικά δι-σύμπλοκα του ρουθηνίου με τριπυριδίνες.

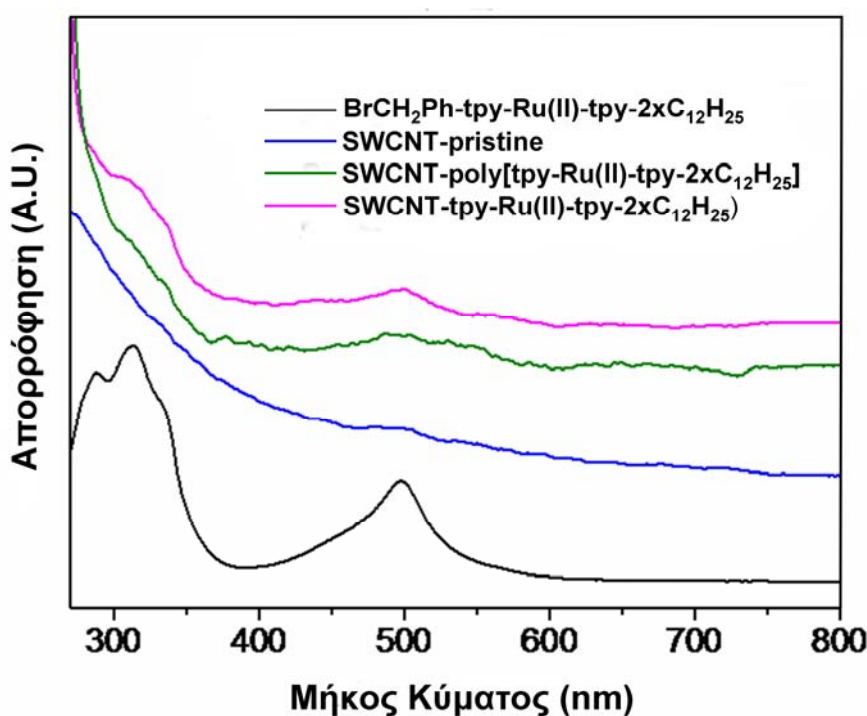


Σχήμα 3.2.1: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (—) και των SWCNT-tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (5) (—) (ατμόσφαιρα Ar).



Σχήμα 3.2.2: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (—), των πρόδρομων εκκινητών (—), των εκκινητών 6 (—) και των 8 {SWCNT-poly[tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]} (—) (ατμόσφαιρα Ar).

Ο χαρακτηρισμός των τροποποιημένων νανοσωλήνων με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), αποτελεί επιπλέον ένδειξη της εισαγωγής συμπλόκων tpy-Ru(II)-tpy στους νανοσωλήνες. Στο **Σχήμα 3.2.3**, παρουσιάζονται τα φάσματα των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (SWCNT-pristine), των μονάδων τροποποίησης BrCH<sub>2</sub>Ph-tpy-Ru(II)-tpy (**4**) και των τροποποιημένων με αυτές νανοσωλήνων τύπου **5** και **8**, σε διαλύματα DMF. Στα φάσματα παρατηρείται μία κορυφή περίπου στα  $\lambda=500\text{nm}$ , η οποία οφείλεται στην ζώνη απορρόφησης d-π\* MLCT μεταβάσεων των συμπλόκων tpy-Ru(II)-tpy, και ένας ώμος περίπου στα  $\lambda=320\text{nm}$  που οφείλεται σε π-π\* LC μεταβάσεις των υποκαταστατών τριπυριδίνης, αποδεικνύοντας την ύπαρξη μονάδων συμπλόκων του τύπου tpy-Ru(II)-tpy στους νανοσωλήνες.



**Σχήμα 3.2.3:** Φασματοσκοπία UV-Vis των **4** (—), **5** (—), **8** (—) και μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (—) σε διάλυμα DMF.

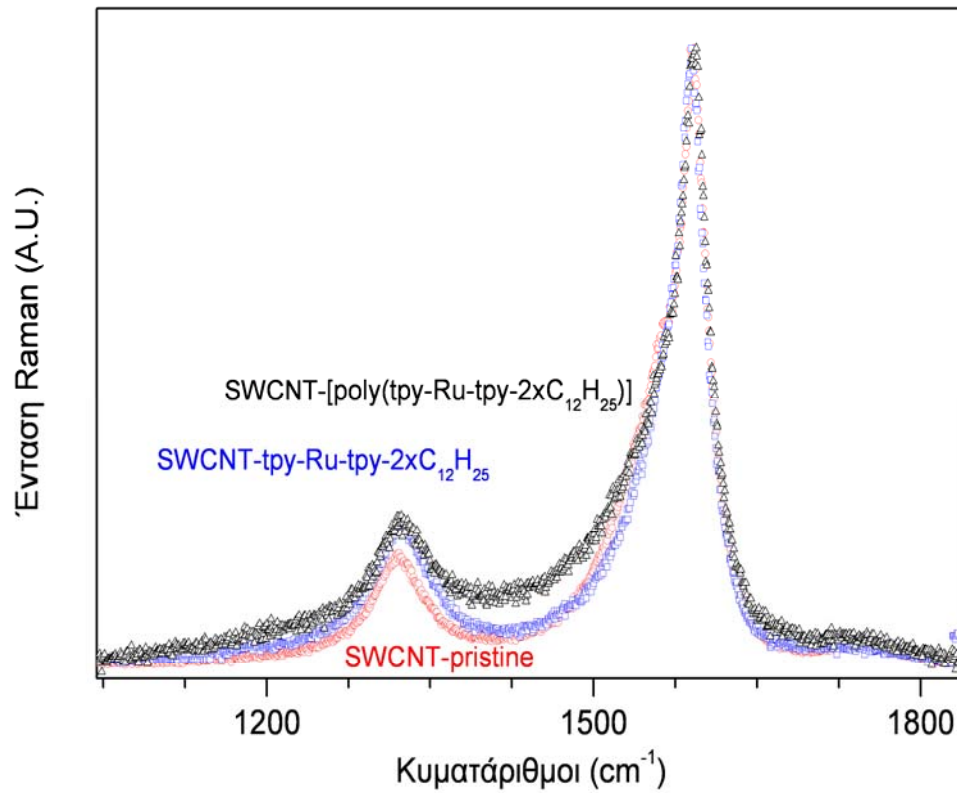
Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο για τον πλήρη και αναμφισβήτητο χαρακτηρισμό των τροποποιημένων – με σύμπλοκα – νανοσωλήνων. Στο φάσμα Raman υπάρχουν χαρακτηριστικές ζώνες όπου παρατηρούνται οι κορυφές των νανοσωλήνων. Ξεκινώντας από τους μικρούς κυματάρθμους και συγκεκριμένα από τα  $150$  έως τα  $350\text{ cm}^{-1}$  διακρίνεται η περιοχή που είναι γνωστή ως RBM (Radial Breathing Mode) και αναφέρεται ως περιοχή «αναπνοής» των νανοσωλήνων. Οι κορυφές σε αυτή την περιοχή δείχνουν την ακτινική δόνηση των ατόμων του νανοσωλήνα. Πρέπει να τονιστεί ότι οι κορυφές στα RBM, εξαρτώνται άμεσα από την ακτίνα του νανοσωλήνα και συνεπώς όταν τροποποιηθούν οι νανοσωλήνες, οι κορυφές θα διαφοροποιηθούν καθώς θα έχει αλλάξει η σχετική «αναπνοή», λόγω διαφοροποίησης της ακτίνας τους. Στα περίπου  $1600\text{ cm}^{-1}$  διακρίνεται η λεγόμενη ζώνη-G (G-band). Η ζώνη-G αποδίδεται στην εφαπτόμενη ελαστική δόνηση τάσης των δεσμών άνθρακα-άνθρακα σε φύλλα γραφίτη και η ένταση, καθώς και η ακριβής της θέση εξαρτώνται από την διάμετρο του σωλήνα και την ενέργεια του laser ακτινοβολήσης του οργάνου,



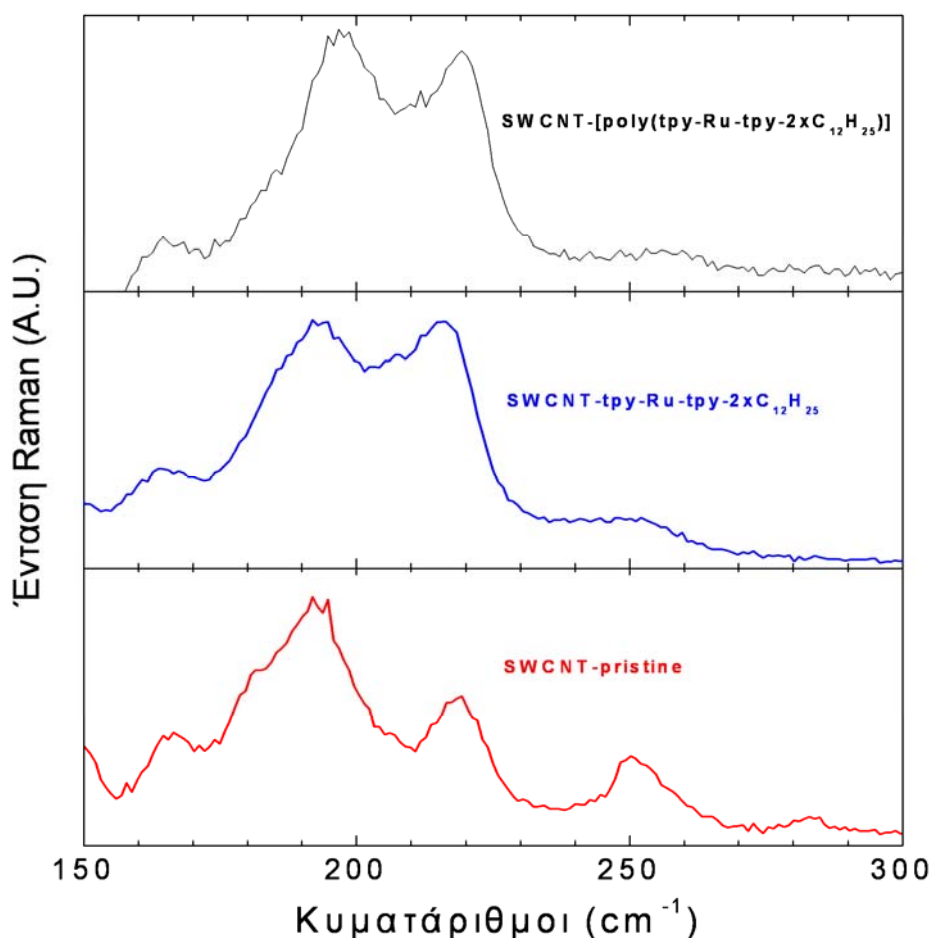
αντίστοιχα. Η τελευταία ζώνη που παρατηρείται και θεωρείται ως η κυριότερη απόδειξη τροποποίησης είναι η ζώνη-D (D-band) και βρίσκεται περίπου στα 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Η ζώνη D, αφορά την διατάραξη της συμμετρίας κατά μήκος του άξονα των νανοσωλήνων. Η εμφάνιση της, προκαλείται από τα σημεία ατελειών που υπάρχουν στους σωλήνες από την κατασκευή τους, όπως για παράδειγμα στα άκρα τους. Επιπροσθέτως, μια τροποποίηση ενισχύει το ποσοστό των ατελειών των νανοσωλήνων, αφού στα σημεία αυτά επιτυγχάνεται αλλαγή του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα του νανοσωλήνα από  $\text{sp}^2$  σε  $\text{sp}^3$ , με άμεσο αποτέλεσμα να αλλάζει η σχετική ένταση της κορυφής αυτής. Επομένως, η ζώνη-D, αποτελεί ένα φασματοσκοπικό «αποτύπωμα» για την απόδειξη επιτυχούς τροποποίησης της επιφάνειας των νανοσωλήνων.

Τα φάσματα Raman για τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες και τα **SWCNT-tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (5)** και **SWCNT-poly[tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>] (8)**, χρησιμοποιώντας laser που ακτινοβολεί στα 632.8 nm, παρουσιάζονται στα **Σχήματα 3.2.4** και **3.2.5**. Συγκεκριμένα, στο **Σχήμα 3.2.4** παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες και τους νανοσωλήνες **5** και **8** στην περιοχή από 1100 έως 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Σε αυτήν την περιοχή διακρίνονται καθαρά οι ζώνες D και G στα 1321  $\text{cm}^{-1}$  και 1592  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα. Με τις προαναφερθείσες αντρίδρασεις τροποποίησης των νανοσωλήνων, παρατηρείται μια ανάλογη αύξηση της έντασης της ζώνης D σε σχέση με τη ζώνη G (**Σχήμα 3.2.4**). Από την ολοκλήρωση των σχετικών ζωνών D, G και υπολογίζοντας το λόγο της σχετικής έντασης μεταξύ των δύο ζωνών ( $I_G/I_D$ ), εντοπίζεται μια ισχυρή διαφοροποίηση σε σχέση με τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες. Κανονικοποιώντας το φάσμα Raman ως προς την κορυφή της ζώνης G, η ένταση της κορυφής της ζώνης D μεταβάλλεται από 5.4 των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων, σε 3.0 για τους νανοσωλήνες τύπου **5** και 2.4 για τους **8**. Στο **Σχήμα 3.2.5**, παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες και τους νανοσωλήνες **5** και **8** στην περιοχή από 150 έως 300  $\text{cm}^{-1}$ , (φάσμα RBM). Όπως προαναφέρθηκε, η περιοχή αυτή δείχνει την ακτινική δόνηση των ατόμων του νανοσωλήνα. Οι διαφοροποιήσεις των κορυφών RBM για τους νανοσωλήνες **5** και **8** σε σχέση με τους μη τροποποιημένους είναι προφανής στο **Σχήμα 3.2.5**, υποδεικνύοντας τη μεταβολή της σχετικής «αναπνοής».

Τα ανωτέρω αποτελέσματα συνηγορούν στο συμπέρασμα ότι η τροποποίηση που παρουσιάστηκε ήταν επιτυχής σε ικανοποιητικό βαθμό, παρατήρηση που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης.



**Σχήμα 3.2.4:** Φάσμα μικρο-Raman των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (- $\Delta$ -), και των τροποποιημένων νανοσωλήνων **5** (- $\square$ -) και **8** (- $\circ$ -) στην περιοχή 1100-1750 cm<sup>-1</sup>, χρησιμοποιώντας laser στα 632.8nm για τη διέγερση των δειγμάτων.

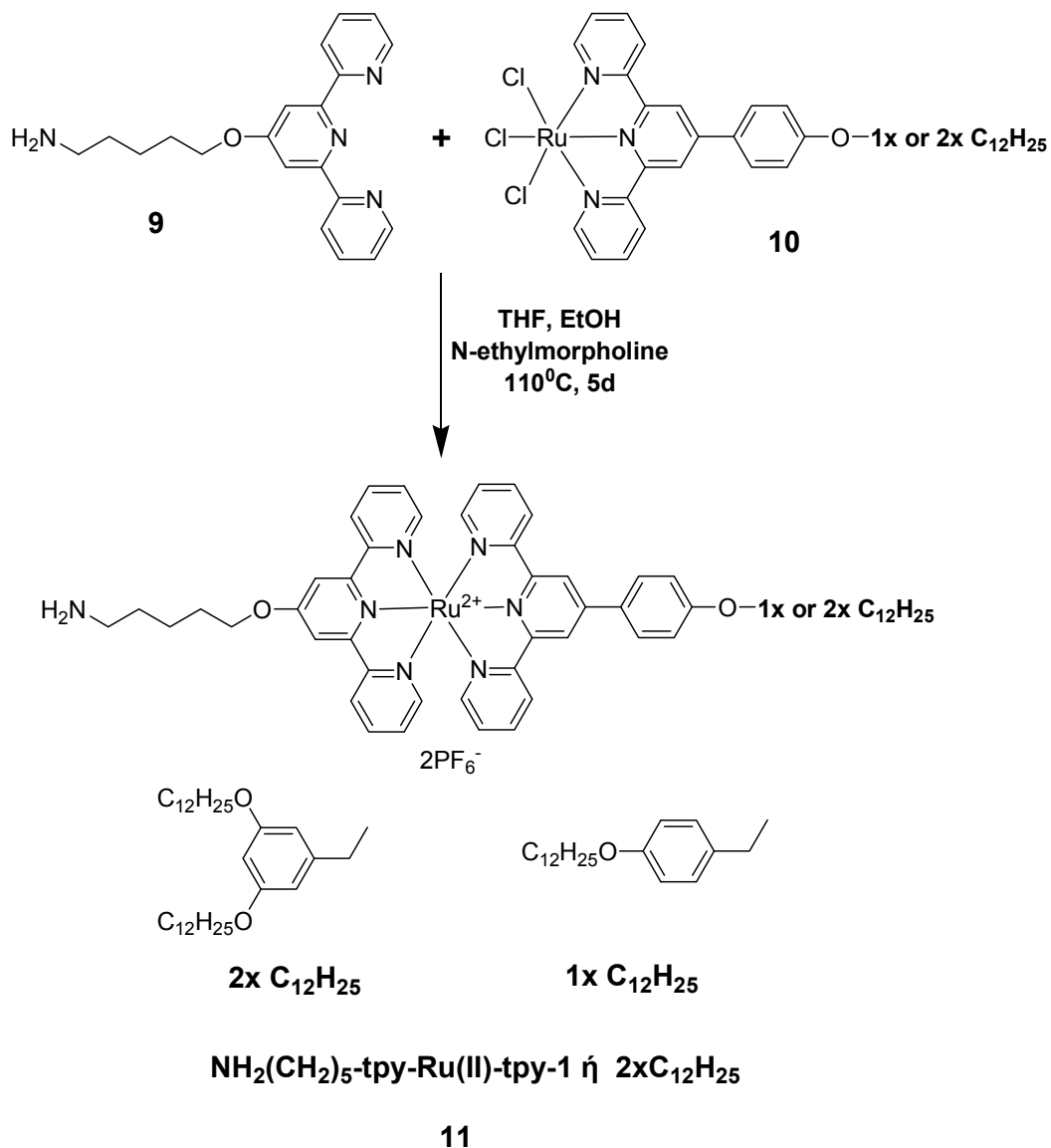


**Σχήμα 3.2.5:** Φάσμα μικρο-Raman των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (—), και των τροποποιημένων νανοσωλήνων **5** (—) και **8** (—) στην περιοχή RBM, 150 - 300  $\text{cm}^{-1}$ , χρησιμοποιώντας laser στα 632.8nm για τη διέγερση των δειγμάτων.

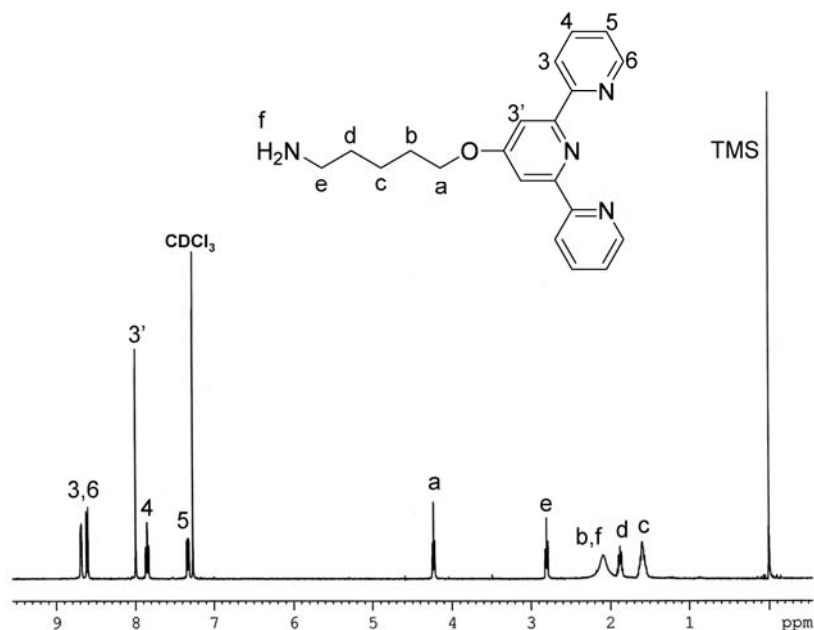
### 3.3 Τροποποίηση της επιφάνειας νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος με δι-σύμπλοκα τριπυριδίνης-ρουθηνίου, μονομερικού τύπου, που φέρουν μονο- ή δι-αλκόξυ υποκαταστάτες

Η τροποποίηση που παρουσιάζεται στην παρούσα ενότητα βασίζεται στην διαζωνιακή χημεία. Αρχικά συντέθηκαν αμινο-τερματικά, μονο- και δι-αλκόξυ υποκατεστημένα δι-σύμπλοκα του τύπου  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{-tpy-Ru(II)-tpy-1x}$  ή  $2\text{xC}_{12}\text{H}_{25}$  (**11**), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.3.1**. Τα μονο- και δι-δωδεκυλόξυ υποκατεστημένα μονοσύμπλοκα τριπυριδίνης-Ru(III)Cl<sub>3</sub> (**10**), παράγονται σύμφωνα με αντιδράσεις που έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία. Στη συνέχεια, συμμετέχουν σε αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με τον 5-αμινοπεντυλ-(2,2':6',2''-τριπυριδινυλ)αιθέρα (**9**). Ο αιθέρας **9** παράχθηκε επίσης μέσω δημοσιευμένων διεργασιών και η πιστοποίηση της χημικής δομής του πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR (**Σχήμα 3.3.2**). Η συμπλοκοποίηση μεταξύ των **9** και **10** επιτεύχθηκε σε μίγμα διαλυτών THF/ απόλυτης EtOH, παρουσία N-αιθυλομορφολίνης. Τα τελικά δι-σύμπλοκα απομονώθηκαν μετά από ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων τους, από Cl<sup>-</sup> σε PF<sub>6</sub><sup>-</sup> με την προσθήκη περίσσειας μεθανολικού διαλύματος NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Η παραπάνω ανταλλαγή ιόντων είχε ως στόχο την επίτευξη καλύτερης διαλυτότητας στους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Οι περίσσειες των

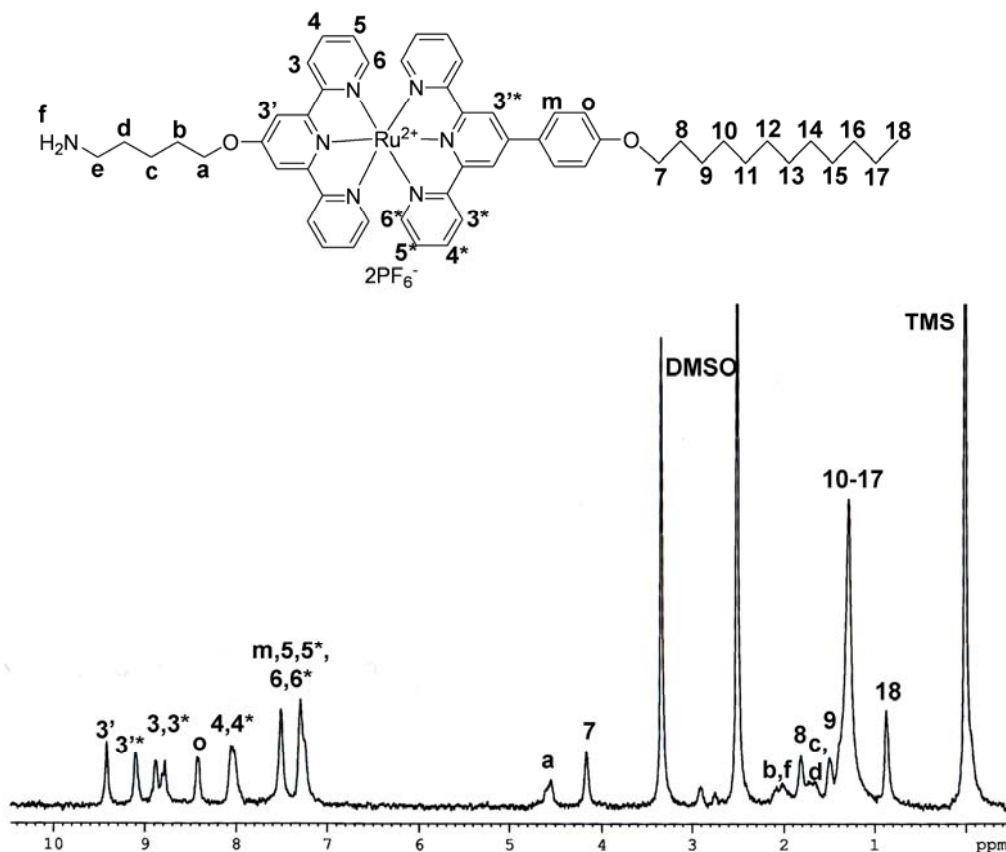
αντιδρώντων απομακρύνθηκαν έπειτα από πλύση με αιθανόλη και επανακαταβύθιση των συμπλόκων από  $\text{CHCl}_3$  σε *n*-Hexan.



**Σχήμα 3.3.1:** Συνθετική πορεία για την παραγωγή των αμινο-τερματικών, μονο- και δι-αλκώξυ υποκατεστημένων δι-συμπλόκων τύπου  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{-tpy-Ru(II)-tpy-1x ή } 2\text{x C}_{12}\text{H}_{25}$ .



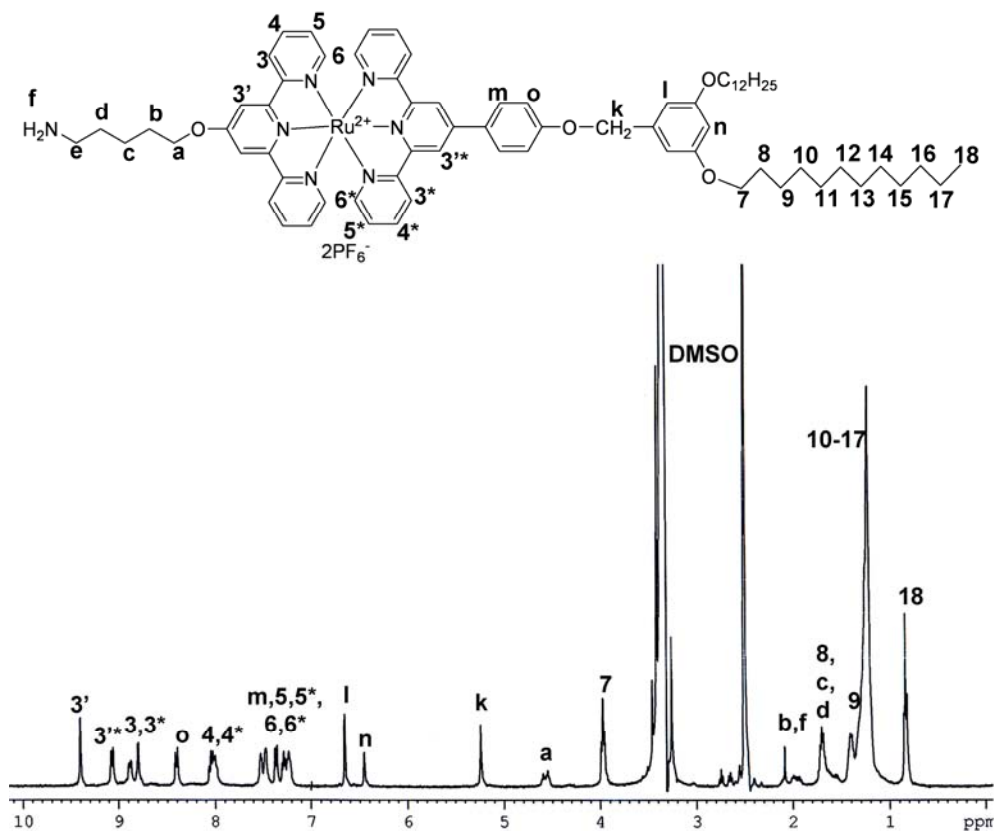
Σχήμα 3.3.2: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της αμινο-τερματικής μονάδας τριπυριδίνης **9** σε  $\text{CDCl}_3$ .



Σχήμα 3.3.3: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μονο-αλκόξυ υποκατεστημένου δι-συμπλόκου  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{-trpy-Ru(II)-trpy-1xC}_{12}\text{H}_{25}$  σε  $\text{DMSO-d}_6$ .

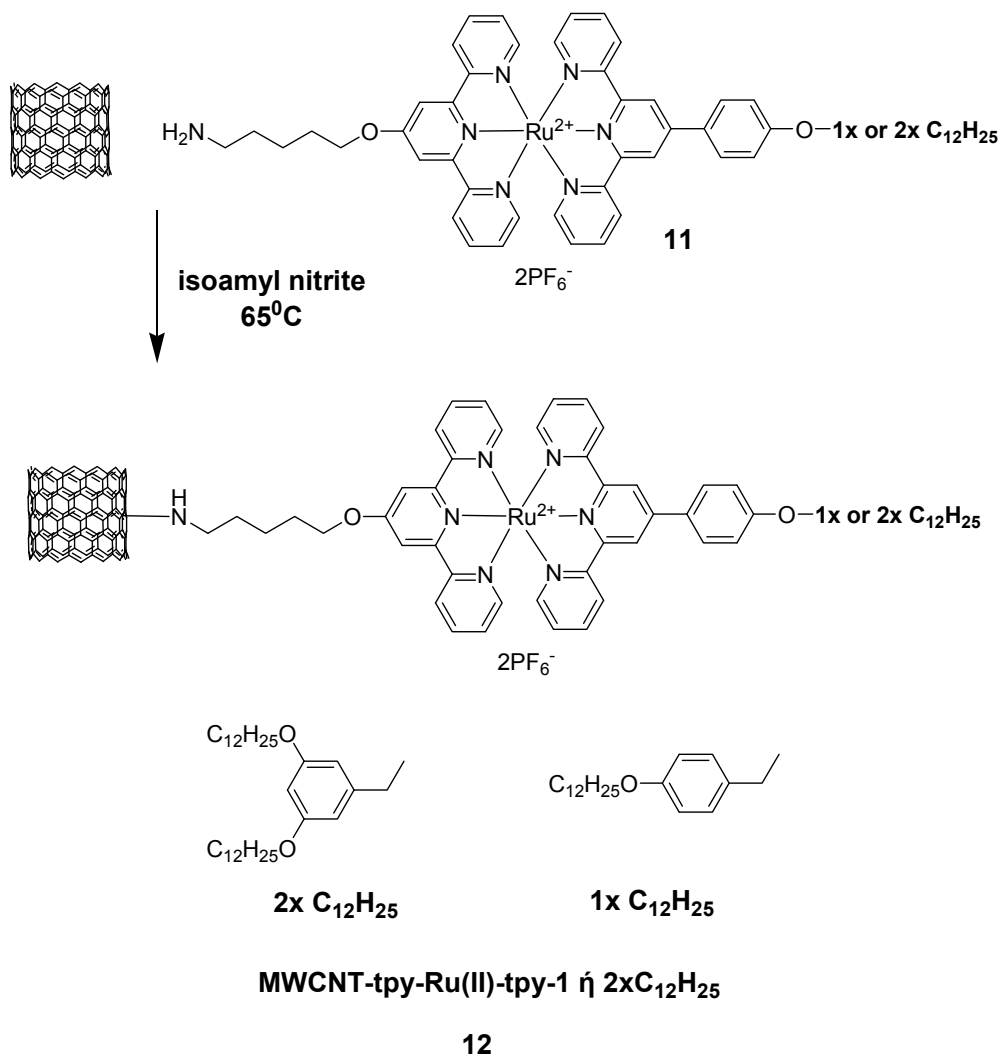
Ο χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$ -NMR των συμπλόκων **11**, απέδειξε την πλήρη συμπλοκοποίηση κάθε ομάδας trpy με ιόντα  $\text{Ru(II)}$ , όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.3.3 και 3.3.4 για τις αμινο-τερματικές μονάδες τριπυριδίνης που φέρουν μονο- και δι-αλκόξυ υποκαταστάσεις, αντίστοιχα. Όπως αναμένεται, μετά την συμπλοκοποίηση το χαρακτηριστικό σήμα των «3» και «3'» πρωτονίων των

ομάδων try, μετατοπίζεται από τα ~8.7 ppm στα 9 και 9.35 ppm, αντίστοιχα, ενώ το σήμα των «6» πρωτονίων από τα ~8.7 στα ~7.5 ppm. Οι μετατοπίσεις αυτές είναι χαρακτηριστικές για τέτοιου είδους σύμπλοκα try-Ru(II)-try και αποδεικνύουν την επιτυχή δημιουργία των επιθυμητών συμπλόκων.



**Σχήμα 3.3.4:** Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του δι-αλκόξυ υποκατεστημένου δι-συμπλόκου NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-try-Ru(II)-try-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub>.

Ακολουθώντας τη στρατηγική «grafting to», σχεδιάστηκε η τροποποίηση επιφανειών νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος με τα παραπάνω δι-σύμπλοκα, μέσω αντίδρασης προσθήκης, εκμεταλλευόμενοι τις δυνατότητες της διαζωνιακής χημείας. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.3.5**, η τροποποίηση επιτεύχθηκε παρουσία ισο-αμυλο-νιτριδίου στους 65°C, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης αλλά και για να μετατρέψει τα δι-σύμπλοκα σε διαζωνιακά άλατα (X-NH<sub>2</sub> → X-N=N). Όταν επιτευχθεί η παραπάνω μετατροπή, τα διαζωνιακά άλατα μπορούν να συμμετάσχουν σε αντίδραση προσθήκης στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, μέσω εξαγωγής ενός ηλεκτρονίου από τα π-τροχιακά τους.

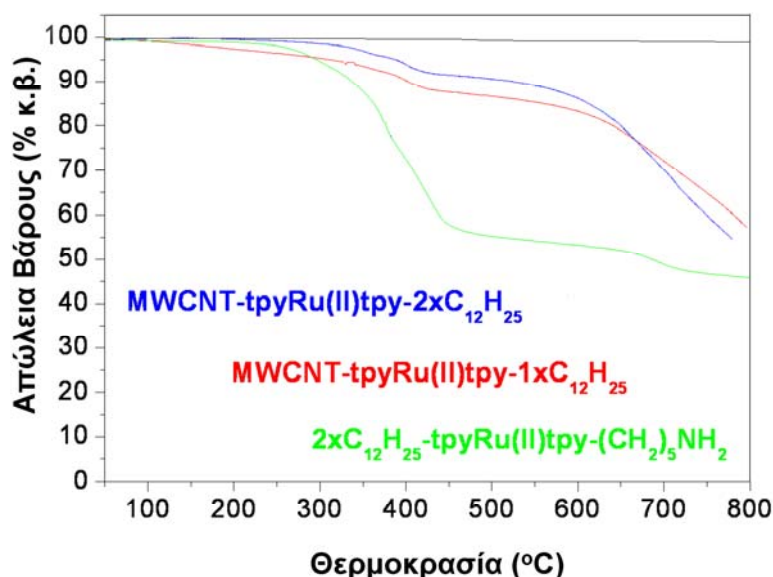


**Σχήμα 3.3.5:** Συνθετική πορεία για την παραγωγή των τροποποιημένων νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος με μονομερικά δι-σύμπλοκα τύπου tpy-Ru(II)-tpy {MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1 ή 2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>}, μέσω «διαζωνιακής χημείας».

Η απομόνωση των τροποποιημένων νανοσωλήνων επιτεύχθηκε με διήθηση από φίλτρο μεμβράνης τύπου Millipore, διαμέτρου πόρων 0.2 μm. Ακολούθησε έκπλυση του στερεού με CHCl<sub>3</sub>, DMF και THF για την απομάκρυνση της περίσσειας των δι-συμπλόκων. Για την απομάκρυνση των νανοσωλήνων που δεν έχουν τροποποιηθεί, ακολουθήθηκε διαδικασία διασποράς σε DMF μέσω τοποθέτησής τους σε λουτρό υπερήχων, φυγοκέντρωσης και διήθησης του υπερκείμενου διαλύματος από φίλτρο μεμβράνης. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές για να συλλεχθούν όλοι οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες.

### 3.4 Χαρακτηρισμός των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα τύπου 12.

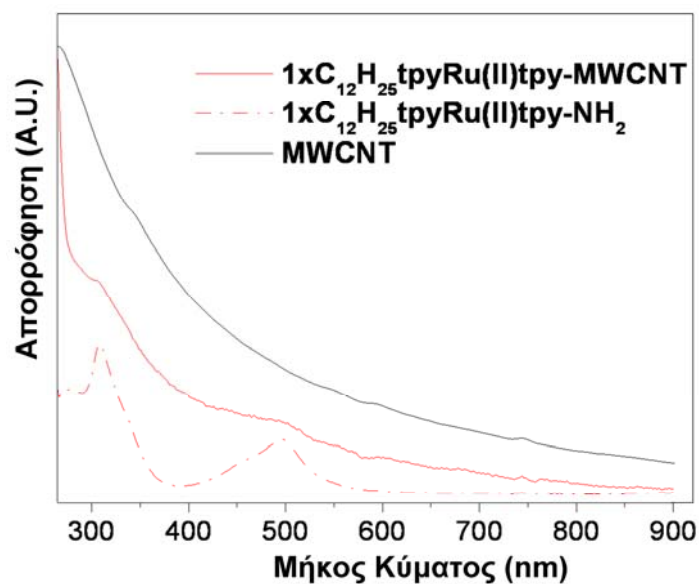
Όπως προαναφέρθηκε, ο χαρακτηρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα, επιτυγχάνεται με θερμοσταθμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού και φασματοσκοπία μικρο-Raman. Στο **Σχήμα 3.4.1** φαίνονται τα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (MWCNT) και των προϊόντων **12** {MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1x ή 2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]}. Δυστυχώς, σε αυτή την περίπτωση δεν υπάρχει πλατώ στους 800°C, όπως παρατηρούμε στο **Σχήμα 3.4.1**, συνεπώς μπορούμε να έχουμε μόνο μια εκτίμηση της απώλειας βάρους. Με βάση την προηγούμενη διαπίστωση, επιλέχθηκε η περιοχή στους 500°C, για να εκτιμηθεί το ποσοστό τροποποίησης. Η διαφορά για την περίπτωση του MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>], υπολογίζεται περίπου στο 12,7% κατά βάρος. Αναλόγως, για το MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>] υπολογίστηκε ίση με 8,7% κατά βάρος. Παρά το γεγονός ότι δεν εμφανίζεται πλατώ στους 800°C, η απώλεια βάρους σε αυτήν την περιοχή σε σχέση με τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες, εμφανίζεται ίση με περίπου 42% κατά βάρος. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι οι νανοσωλήνες έχουν τροποποιηθεί με ικανοποιητικό αριθμό συμπλόκων tpy-Ru(II).



**Σχήμα 3.4.1:** Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (—) και των MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1 ή 2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>] (**12**) (ατμόσφαιρα Ar).

Ο χαρακτηρισμός των τροποποιημένων νανοσωλήνων με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), αποτελεί επιπλέον ένδειξη της εισαγωγής συμπλόκων τριπυριδίνης-ρουθηνίου στους νανοσωλήνες. Στο **Σχήμα 3.4.2**, παρουσιάζονται τα φάσματα των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (MWCNT-pristine), των μονάδων τροποποίησης NH<sub>2</sub>-tpy-Ru(II)-tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> και των τροποποιημένων με αυτές νανοσωλήνων τύπου **12** {MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]}, σε διαλύματα DMF. Στα φάσματα παρατηρούμε μία κορυφή περίπου στα λ=496nm, η οποία οφείλεται στην ζώνη d-π\* MLCT μεταβάσεων των συμπλόκων tpy-Ru(II)-tpy, και έναν ώμο περίπου στα λ=310nm που οφείλεται σε π-π\* LC μεταβάσεις των υποκαταστατών τριπυριδίνης, αποδεικνύοντας την τροποποίηση των νανοσωλήνων με μονάδες συμπλόκων του τύπου tpy-Ru(II)-tpy.

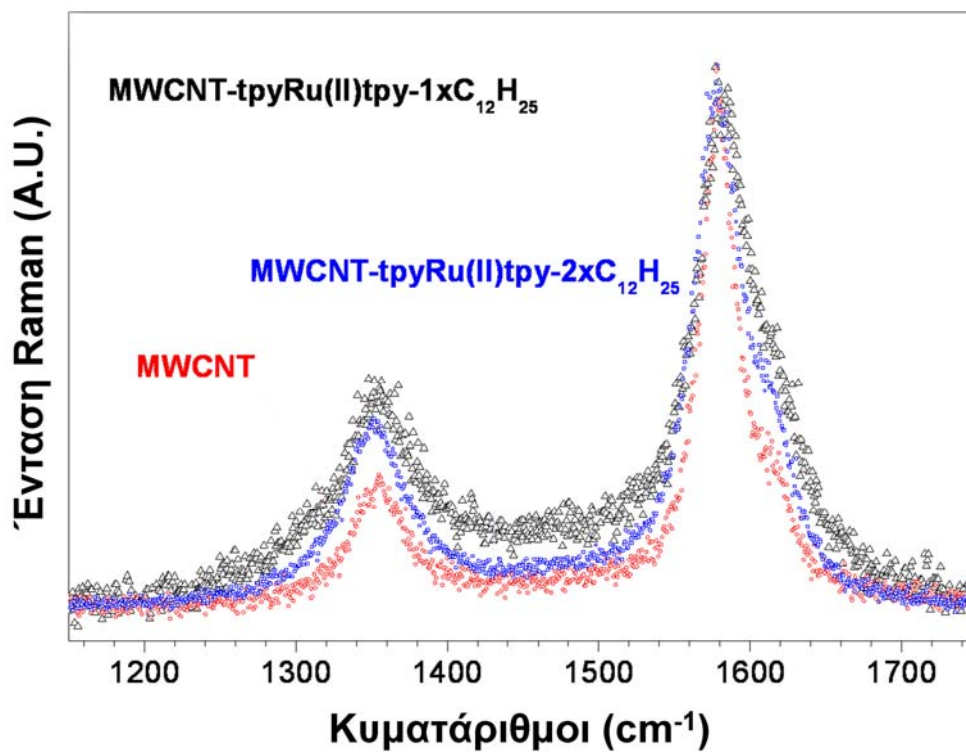




**Σχήμα 3.4.2:** Φασματοσκοπία UV-Vis των **9** (— —), **10** (—) και μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (**—**) σε διάλυμα DMF.

Τα φάσματα Raman για τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες (**MWCNT-pristine**) και τα **MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]** και **MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]** (**12**), χρησιμοποιώντας laser που ακτινοβολεί στα 514.5 nm, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.4.3** για την περιοχή από 1100 έως 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Σε αυτήν την περιοχή διακρίνονται καθαρά οι ζώνες κορυφών στα 1348  $\text{cm}^{-1}$ , στα 1580  $\text{cm}^{-1}$ , και στα 1611  $\text{cm}^{-1}$ , γνωστές ως ζώνες-D (D-band), G (G -band) και D' (D'-band). Όπως προαναφέρθηκε, η ζώνη-G αποδίδεται στην εραπτόμενη ελαστική δόνηση τάσης των δεσμών άνθρακα-άνθρακα σε φύλλα γραφίτη, ενώ οι ζώνες D και D' αφορούν την διατάραξη της συμμετρίας. Επομένως, όταν τροποποιείται η επιφάνεια των νανοσωλήνων, οι διαφοροποιήσεις στις σχετικές εντάσεις των ζωνών D και D' γίνονται οπτικά ανιχνεύσιμες στη φασματοσκοπία Raman. Με τις προαναφερθείσες τροποποιήσεις των νανοσωλήνων, παρατηρείται μια ανάλογη αύξηση της έντασης της ζώνης D σε σχέση με τη ζώνη G (**Σχήμα 3.4.3**). Από την ολοκλήρωση των σχετικών ζωνών D, G, και υπολογίζοντας το λόγο της σχετικής έντασης μεταξύ των δύο ζωνών ( $I_G/I_D$ ), διαφαίνεται μια ισχυρή διαφοροποίηση σε σχέση με τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες. Κανονικοποιώντας το φάσμα Raman ως προς την κορυφή της ζώνης G, η ένταση της κορυφής της ζώνης D μεταβάλλεται και ο λόγος έντασης  $I_G/I_D$  βρίσκεται ίσος με 1.6 και 2.1 για τους **MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]** και **MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]**, αντίστοιχα. Για τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες ο ίδιος λόγος υπολογίζεται ίσος με 2.8. Επίσης, η ζώνη D' στα 1615  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ είναι δυσδιάκριτη για τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες, είναι αναμφισβήτητα εμφανής μετά την παρουσιαζόμενη τροποποίηση. Η συγκεκριμένη κορυφή αντικατοπτρίζει την διατάραξη που προκαλείται από τον  $sp^3$  υβριδισμό των ατόμων άνθρακα στα σημεία της τροποποίησης. Επιπλέον, το «εύρος κορυφής στο μισό της έντασης» FWHM (full width at half maximum) για τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες υπολογίζεται ίσο με 29  $\text{cm}^{-1}$  και αυξάνεται σημαντικά σε 49  $\text{cm}^{-1}$  και 39  $\text{cm}^{-1}$  για τα **MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]** και **MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]**, αντίστοιχα. Τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύουν

συνολικά, ότι η τροποποίηση στην περίπτωση των **MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]** επιτεύχθηκε σε ελαφρώς μεγαλύτερο ποσοστό, παρατήρηση που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης.



**Σχήμα 3.4.3:** Φάσμα μικρο-Raman των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων (-○-), και των τροποποιημένων νανοσωλήνων 12 με μονο-αλκόξυ υποκαταστάτες (-□-) και 10 με δι-αλκόξυ υποκαταστάτες (-△-) στην περιοχή 1100 έως 1750  $\text{cm}^{-1}$ , χρησιμοποιώντας laser στα 514.5nm για τη διέγερση των δειγμάτων.

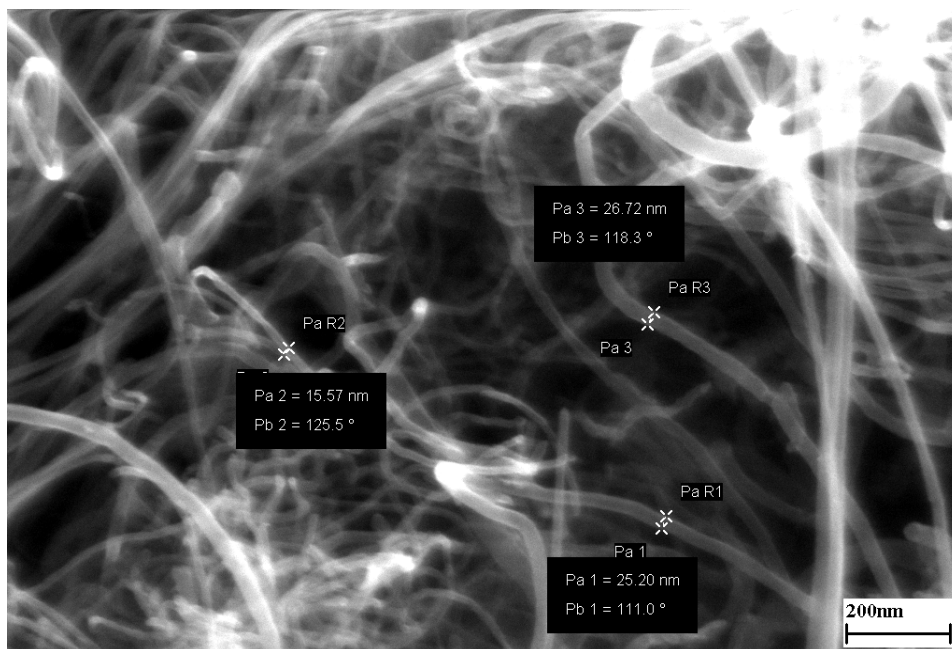
### 3.5 Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης

Η οπτική παρατήρηση των νανοσωλήνων με ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM και TEM, είναι δυνατόν να αποδείξει τις επιχειρούμενες τροποποιήσεις της επιφάνειάς τους, καθώς οι συνεπαγόμενες διαφοροποιήσεις στη μορφολογία τους θα είναι ορατές. Συγκεκριμένα, μετά την αποδεδειγμένη τροποποίηση (ανάλυση με TGA, UV-Vis και Raman), αναμένεται να παρατηρηθεί μεταβολή στη διάμετρο των νανοσωλήνων. Έτσι επιχειρήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης των τροποποιημένων νανοσωλήνων. Τα δείγματα επιστρώθηκαν σε μεταλλικές βάσεις του οργάνου SEM, με την τεχνική επίστρωσης μέσω εξάτμισης (drop casting), από διαλύματά τους σε τετραυδροφουράνιο. Θα πρέπει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο, ότι δεν ακολούθησε η συνήθης επιχρυσωση των δειγμάτων για την επίτευξη ενός αγωγίμου δείγματος ώστε να είναι ορατό κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία, καθώς οι νανοσωλήνες είναι από τη φύση τους αρκετά αγωγάιμοι, ενώ μετά την τροποποίηση είναι δυνατόν να μειωθεί αλλά όχι και να εξαλειφθεί η αγωγή φύση τους.

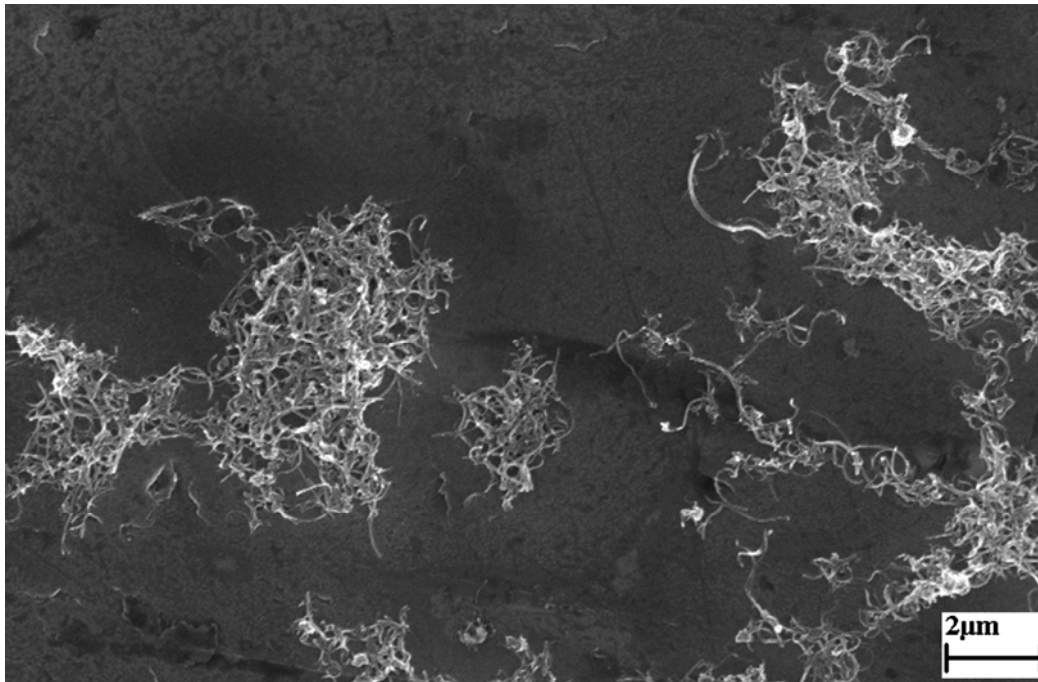
Δυστυχώς, οι νανοσωλήνες απλού τοιχώματος δεν είναι εύκολα ορατοί χρησιμοποιώντας την τεχνική μικροσκοπίας SEM, λόγω της μικρής διατομής τους (~1-5 nm). Έτσι δε κατέστη δυνατό να ληφθούν εικόνες για τους νανοσωλήνες τύπου 5 και 8. Αντίθετα οι νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος

έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 10-50 nm, κάνοντας έτσι εφικτή την παρατήρησή τους με μικροσκοπία SEM. Στα **Σχήματα 3.5.1-3.5.3**, φαίνονται τα μικρογραφήματα SEM των μη τροποποιημένων και των τροποποιημένων νανοσωλήνων **12** (MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1x $C_{12}H_{25}$ ]) σε μικρή και μεγάλη μεγέθυνση, αντίστοιχα.

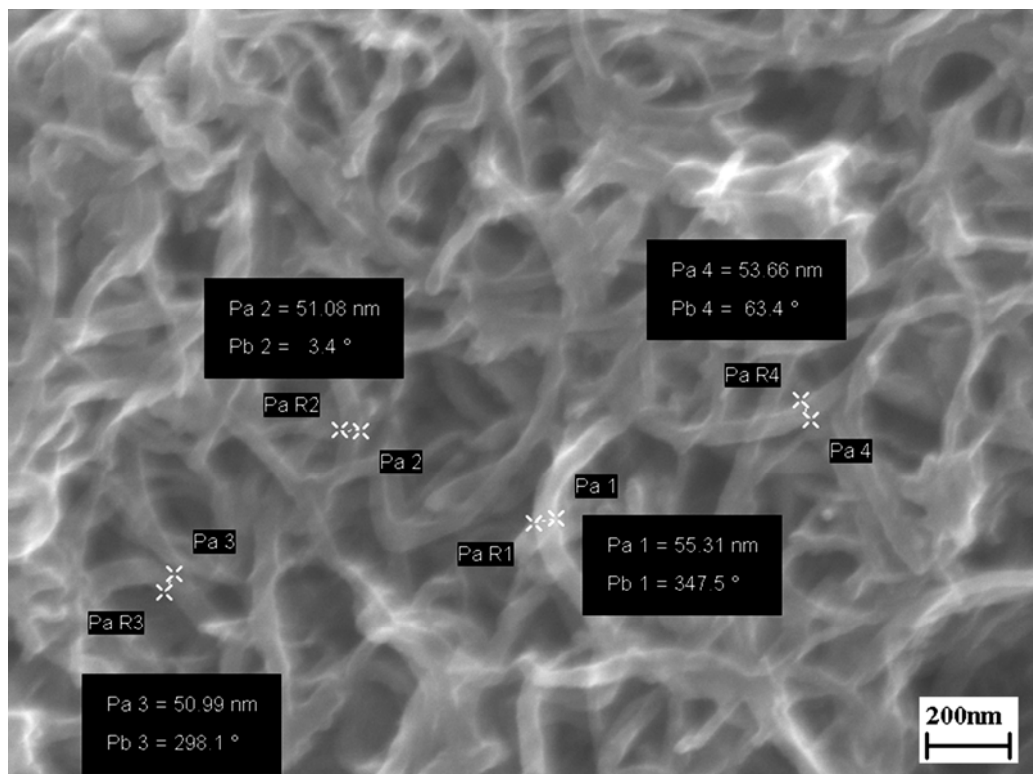
Το **Σχήμα 3.5.1**, είναι προσφορά της εταιρίας NANOTHINX S.A. και παρατηρούμε ότι η διάμετρος των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων, κυμαίνεται μεταξύ 15 και 27 nm, ενώ το μήκος τους υπολογίστηκε να είναι της τάξης των μερικών μικρομέτρων. Στο **Σχήμα 3.5.2**, παρουσιάζεται ένα μικρογράφημα SEM των νανοσωλήνων τύπου **12** σε μεγέθυνση 4.000 φορές, όπου παρατηρούμε το σχηματισμό συσσωματωμάτων νανοσωλήνων, καθώς και την ύπαρξη ελεύθερων νανοσωλήνων. Η ύπαρξη πολλών ελεύθερων νανοσωλήνων, υποδεικνύει ότι τα συσσωματώματα δημιουργούνται λόγω της συνεχόμενης εναπόθεσης σχετικά πυκνού διαλύματος διεσπαρμένων νανοσωλήνων σε συγκεκριμένο σημείο στο υπόστρωμα και δε συνιστά τη δημιουργία ενός λεγόμενου «δάσους νανοσωλήνων». Στο **Σχήμα 3.5.3**, παρουσιάζεται ένα μικρογράφημα SEM των νανοσωλήνων τύπου **12** σε μεγέθυνση 40.000 φορές, όπου παρατηρούμε ότι η διάμετρος των τροποποιημένων νανοσωλήνων, κυμαίνεται πλέον μεταξύ 50 και 55 nm. Η διαφοροποίηση αυτή της διαμέτρου, αποτελεί μια επιπλέον απόδειξη της επιτυχούς τροποποίησης.



**Σχήμα 3.5.1:** Μικρογράφημα SEM των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος. Παρουσιάζονται μετρήσεις της διαμέτρου των νανοσωλήνων, η οποία κυμαίνεται από 15 έως 27nm. Η εικόνα είναι προσφορά της εταιρίας NANOTHINX S.A..



**Σχήμα 3.5.2:** Μικρογράφημα SEM των τροποποιημένων νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος **12** (MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]). Παρουσιάζονται περιοχές συσσωματωμάτων και ελεύθερων νανοσωλήνων.



**Σχήμα 3.5.3:** Μικρογράφημα SEM των τροποποιημένων νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος **12** (MWCNT-[tpy-Ru(II)-tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]). Παρουσιάζονται μετρήσεις της διαμέτρου των νανοσωλήνων, η οποία κυμαίνεται από 50 έως 55 nm.

### 3.6. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάστηκε η δυνατότητα σύνθεσης νέων υβριδικών υλικών που περιέχουν τμήματα δότη και δέκτη ηλεκτρονίων.

Στην πρώτη ενότητα του παρόντος κεφαλαίου, επιχειρήθηκε η τροποποίηση της επιφάνειας νανοσωλήνων μονού τοιχώματος με μονομερικά και πολυμερικά σύμπλοκα τριπυριδίνης-ρουθηνίου. Οι στρατηγικές προσεγγίσεις που εφαρμόστηκαν είναι η «grafting to» και η «grafting from». Για την πρώτη προσέγγιση, παρασκευάστηκε ένα δι-σύμπλοκο try-Ru(II)-try, το οποίο αποτελείται από τριπυριδινικές δις-δωδεκυλόξυ δενδριτικές ομάδες από τη μία πλευρά του και στην άλλη φέρει άκρο τριπυριδινο-βενζυλ-βρωμιδίου. Αυτή η ακραία ομάδα είναι υπεύθυνη για την πρόσδεση του συμπλόκου στον νανοσωλήνα, αξιοποιώντας τις δυνατότητες της αντιδράσεως ριζικής προσθήκης μέσω μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Addition), καταλυόμενη από ένα ενεργό σύμπλοκο PMDETA/CuBr. Κατά τη δεύτερη προσέγγιση, δημιουργήθηκαν ενεργά σημεία πάνω στην επιφάνεια του νανοσωλήνα, τα οποία μπορούν να δράσουν ως εκκινητές ATRP. Ακολούθως πολυμερίστηκε το βινυλικό μονομερές τριπυριδίνης, χρησιμοποιώντας τους νανοσωλήνες ως εκκινητές και στη συνέχεια οι ελεύθερες ομάδες τριπυριδίνης των πολυμερών που σχηματίστηκαν πάνω στους σωλήνες, συμπλοκοποιήθηκαν με δι-δωδεκυλόξυ υποκατεστημένα μονοσύμπλοκα τριπυριδίνης-Ru(III)Cl<sub>3</sub>.

Στη δεύτερη ενότητα, επιχειρήθηκε η τροποποίηση νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος με δι-σύμπλοκα τριπυριδίνης-ρουθηνίου. Η προσέγγιση που προτιμήθηκε ήταν η «grafting to», αλλά σε αντίθεση με την πρώτη ενότητα αξιοποιήθηκαν οι δυνατότητες της διαζωνικής χημείας. Αρχικά παρασκευάστηκαν δι-σύμπλοκα try-Ru(II)-try αποτελούμενα από τριπυριδινικές μονο- και δις-δωδεκυλόξυ δενδριτικές ομάδες από τη μία πλευρά και από την άλλη τερματικές αμινο-ομάδες. Ακολούθησε αντίδραση με ισο-αμυλο-νιτρίδιο με συνέπεια την μετατροπή του αμινο-τερματικού συμπλόκου σε διαζωνικό άλας. Έτσι μπόρεσε να συμμετέχει σε αντίδραση προσθήκης στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, μέσω εξαγωγής ενός ηλεκτρονίου από τα π-τροχιακά τους.

Τα υβριδικά υλικά νανοσωλήνων/συμπλόκων τριπυριδίνης-ρουθηνίου χαρακτηρίστηκαν με κοινά χρησιμοποιούμενες μεθόδους όπως θερμοσταθμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού και φασματοσκοπία Raman. Τα δεδομένα των αναλύσεων απέδειξαν την επιτυχή τροποποίηση των νανοσωλήνων μονού και πολλαπλού τοιχώματος με σύμπλοκα του τύπου try-Ru(II)-try και μάλιστα σε ικανοποιητικό ποσοστό τροποποίησης. Επιπλέον, η μελέτη των τροποποιημένων νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, έκανε ορατή μια σημαντική διαφοροποίηση στη διάμετρό τους, η οποία οφείλεται στην πρόσδεση των συμπλόκων του τύπου try-Ru(II)-try, στα τοιχώματά τους.

Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκαν υποκατεστημένες τριπυριδίνες με δέντρα πρώτης γενιάς που φέρουν περιφερειακές/εξωτερικές δι-αλκόξυ ομάδες, είναι για να προσδώσουν στα τελικά υβριδικά υλικά ικανότητες διαλυτοποίησης/διασποράς. Πράγματι, όλα τα τελικά υλικά μπορούν να διασπαρθούν σε κοινούς οργανικούς διαλύτες όπως DMF, THF, CHCl<sub>3</sub> και CH<sub>3</sub>CN χωρίς δυσκολία, καθιστώντας τον χαρακτηρισμό και την διαχείρισή τους σε μία πιθανή τεχνολογική εφαρμογή, ιδιαίτερα εύκολη.

### 2.3. Συνολικά αποτελέσματα και παραδοτέα του έργου

Αναφέρονται α)τα αποτελέσματα τα οποία επιτεύχθηκαν στο πλαίσιο του έργου, β)η πιθανή μελλοντική αξιοποίηση τους και γ)κατάλογος των δημοσιεύσεων που αφορούν ερευνητικές δραστηριότητες στα πλαίσια του έργου. **Είναι απαραίτητο η Ετήσια/Τελική Έκθεση Ολοκλήρωσης Έργου να συνοδεύεται από τα αντίστοιχα παραδοτέα του έργου που έχουν ολοκληρωθεί και είναι δυνατή η αποστολή τους στη ΓΓΕΤ .** (1 αντίτυπο+ ηλ. μορφή)

Στο έργο αυτό έγινε προσπάθεια σύνθεσης νέων πολυμερικών χρωμοφόρων που βασίζονται στα σύμπλοκα ρουθηνίου όπως και η αρχική εφαρμογή της σε ηλιακές κυψελίδες τύπου Gratzel. Το αναλυτικό πειραματικό μέρος παρουσιάζεται στο **Παραδοτέο 1**. Τα νέα υλικά έδωσαν χαμηλές φωτοβολταϊκές αποδόσεις κάτι αναμενόμενο για αρχικές δοκιμές, όμως οι συνθετικές διαδικασίες που αναπτύχθηκαν αποτελούν ισχυρή βάση για περαιτέρω μελέτη του θέματος και δίνουν τη δυνατότητα σύνθεσης μιας μεγάλης ποικιλίας νέων υλικών όπως αυτά που συνδυάζουν ταυτόχρονα ιδιότητες δότη και δέκτη ηλεκτρονίων και θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια διαφορετική προέγγιση για την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών κελιών που βασίζονται σε οργανικά υλικά. Από την προσπάθεια αυτή προέκυψαν οι παρακάτω επιστημονικές δημοσιεύσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στο **Παραδοτέο 2**, σε περιοδικά διεθνούς κύρους με σύστημα κριτών :

1. **Elefterios K. Pefkianakis**, Nikolaos P. Tzanetos and Joannis K. Kallitsis.  
"Synthesis and Characterization of Novel Vinyl-2, 2'-bipyridine Monomer and its Homopolymeric/ Copolymeric Metal Complexes"  
Chemistry of Materials, **2008**, 20 (19): 6254 – 6262.  
(I.F.<sub>2007</sub>: 4.883)
2. **Elefterios K. Pefkianakis**, Nikolaos P. Tzanetos, Christos L. Chochos, Aikaterini K. Andreopoulou, Joannis K. Kallitsis.  
"End-Functionalization of Semiconducting Species With Dendronized Terpyridine-Ru(II)-Terpyridine Complexes"  
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2009**, 47: 1939-1952  
(I.F.<sub>2007</sub>: 3.529)
3. Andreas A. Stefanopoulos, **Elefterios K. Pefkianakis**, Nikolaos P. Tzanetos, Constantinos Papagellis, Aikaterini K. Andreopoulou and Joannis K. Kallitsis.  
"Carbon Nanotubes Decorated with Terpyridine-Ruthenium Complexes"  
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2009**, 47: 2551-2559  
(I.F.<sub>2007</sub>: 3.529)
4. Marc R. Hammond, Aikaterini K. Andreopoulou, **Elefterios K. Pefkianakis**, Nikolaos P. Tzanetos, Joannis K. Kallitsis, Raffaele. Mezzenga, "Metallo-supramolecular Side-Chain Polymers and Polyelectrolyte-Metallo-supramolecular Surfactant Complexes"  
Chemistry of Materials, **2009**, 21 (11): 2169 – 2172.  
(I.F.<sub>2007</sub>: 4.883)

όπως επίσης και η συμμετοχή με προφορική ομιλία στα παρακάτω συνέδρια (**Παραδοτέο 3Α**):

1. **Elefterios K. Pefkianakis**.  
"Synthesis and characterization of nanostructured functional polymer-metal complexes via ATRP and polycondensation and their applications"  
«3<sup>rd</sup> International Symposium Nanofunpoly», Corfu, Greece, 13-15 May, 2007.

2. **E. Pefkianakis**, N.P. Tzanetos, A.I. Philippopoulos, P. Falaras, J.K. Kallitsis.  
"Polymeric Ruthinium(II)-Tris-2,2'-Bipyridine Complex produced via Atom Transfer Radical Polymerization and their Application in Solar Cells"  
«Euromat 2007 – European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes», Nurnberg, Germany, 10-13 September, 2007.
3. **E.K. Pefkianakis**, J.K. Kallitsis.  
"Synthesis and Characterization of Polymer Chromophors and Polymer Electrolytes for Application in Organic Solar Cells"  
«2003 PENED Meeting», Patras, June 3, 2008.
4. **E. K. Pefkianakis**, N. P. Tzanetos, T. Stergiopoulos, P. Falaras and J. K. Kallitsis.  
"Synthesis and Characterization of Polymeric [Ru2+] Complexes and their Application as Dyes in Solar Cells"  
«1<sup>st</sup> International Symposium on Flexible Organic Electronics (IS-FOE)», Halkidiki, Greece, 9-11 July, 2008.
5. **E. K. Pefkianakis**, N. P. Tzanetos, T. Stergiopoulos, P. Falaras and J. K. Kallitsis.  
"Synthesis and Characterization of Polymeric [Ru2+] Complexes and their Application as Dyes in Solar Cells"  
«7<sup>th</sup> Hellenic Polymer Conference», Ioannina, September 28 – October 1, 2008.

καθώς και υπό μορφή γραπτών ανακοινώσεων (**Παραδοτέο 3B**):

1. **E.K. Pefkianakis**, N. P. Tzanetos, T. Fillipopoulos, P. Fallaras, J. K. Kallitsis.  
"Synthesis and characterization of [Ru(bpy)3<sup>2+</sup>] complex and its polymerization via ATRP method"  
«6<sup>th</sup> Polymer National Conference», Patras, November 3–5, 2006.
2. **E.K. Pefkianakis**, A.A. Stefopoulos, A.K. Andreopoulou, C.L. Chochos, V.G. Gregoriou and J.K. Kallitsis.  
"Development of new Polymers and Composite Materials for Organic Photovoltaics and Dye Sensitized Solar Cells"  
«Lios at Linz», Austria 2008.

**Παροδοτέο 1**  
**Πειραματικό Μέρος**



**Ενότητα 1:****Σύνθεση του μονομερούς 3**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 250 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 2.40 g (7.38 mmol) 4'-(π-υδροξυφαινυλο)-2,2':6',2''-τριπυριδίνης (**1**) και διαλύονται σε 150 mL απόλυτης ακετόνης. Στη συνέχεια, προστίθενται 2.04 g (14.76 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και 0.39 g (1.48 mmol) 18-crown-6. Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι reflux για 2 ώρες. Έπειτα, και αφού ψυχθεί με παγόλουτρο, προστίθενται 1.69 g (11.08 mmol) χλωρομεθυλοστυρολίου. Ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 72 ώρες και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το λευκό στερεό (άλας) διηθείται και εκπλένεται επανειλημμένα με ακετόνη (2 x 50 mL), THF (2 x 50 mL) και CHCl<sub>3</sub> (2 x 50 mL). Τα διηθήματα συγκεντρώνονται και συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού. Έπειτα, το στερεό υπόλειμμα μεταφέρεται μέσω H<sub>2</sub>O, διηθείται, και εκπλένεται με περίσσεια H<sub>2</sub>O και 150 mL MeOH, για την απομάκρυνση της περίσσειας του χλωρομεθυλοστυρολίου, και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 45 °C, για 24 ώρες. Απόδοση: 2.86 g (96 %).

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):** 5.10 (OCH<sub>2</sub>, s, 2H), 5.25 (CH<sub>2</sub>, d, 1H), 5.80 (CH<sub>2</sub>, d, 1H), 6.74 (CH, q, 1H), 7.10 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 7.35 (C<sub>Ar</sub>H, t, 2H), 7.44 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 7.85-7.90 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.65-8.75 ppm (C<sub>Ar</sub>H, m, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):** 69.86, 114.15, 115.24, 118.30, 121.34, 123.74, 126.46, 127.74, 128.55, 131.04, 136.23, 136.42, 136.83, 137.43, 149.09, 149.70, 155.84, 156.37, 159.63 ppm.

**ATRP του βινυλικού μονομερούς try 3 με χρήση του δραστικού εκκινητή 4 (P1)**

Μία προξηραμένη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, διαβιβαστικό Ar /κενού και ελαστικό πώμα (septum) πληρώνεται με Ar. 26.73 mg (0.068 mmol) του εκκινητή προστίθενται στην φιάλη, που περιέχει 19.50 mg (0.136 mmol) CuBr και 21.24 mg (0.136 mmol) 2,2'-διπυριδίνη ή 14.2 μL (0.068 mmol) PMDETA. Το σύστημα απαεριώνεται τρεις φορές και πληρώνεται εκ νέου με Ar. Στην συνέχεια προστίθενται διαφορετικές ποσότητες του μονομερούς **3** και απαερωμένος διφαινυλαιθέρας (4 mL). Η φιάλη απαεριώνεται εκ νέου και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται στους 110 °C για 24 ώρες. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στο μίγμα προστίθενται 3-4 mL CHCl<sub>3</sub> με σκοπό την πλήρη διάλυση του πολυμερούς. Το τελικό αιώρημα διηθείται από στήλη χρωματογραφίας μικρού μήκους [(4 cm, d=6 mm) (silica gel 60, 230-400 mesh, ASTM)] για την απομάκρυνση της μεγαλύτερης ποσότητας του ανενεργού, πλέον, καταλυτικού συμπλόκου. Το πολυμερές παραλαμβάνεται με καταβύθιση σε περίσσεια εξανίου (20πλάσια περίσσεια κατά όγκο) και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 24 ώρες. Ο καθαρισμός του επιτυγχάνεται με διασπορά του στερεού σε 80 mL EtOAc για 24 ώρες, καθώς ο συγκεκριμένος διαλύτης διαλύει εκλεκτικά την περίσσεια του μονομερούς και του εκκινητή, ενώ παράλληλα καταβυθίζει το πολυμερές. Η αναλογία των mmol εκκινητή: CuBr:try είναι 1:2:2, εκκινητή:CuBr:PMDETA είναι 1:2:1.

**$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$  για το πολυμερές P1:** 1.5-2.4 ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ , m, 3H πολυμερούς), 3.83 ( $\text{COOCH}_3$ , s, 6H εκκινητή), 4.95 ( $\text{OCH}_2$ , s, 2H tpy και 2H εκκινητή), 6.5-7.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 8H tpy και 6H εκκινητή), 7.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 4H tpy), 8.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 1H εκκινητή), 8.6 ppm ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 6H tpy).

#### **Υδρόλυση των εστερικών άκρων του πολυμερούς P1 σε P1'**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 10 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.150 g (37.5  $\mu\text{mol}$ ) του P1 και διαλύονται σε 3 mL THF. Στη συνέχεια, προστίθενται 0.3 mL (0.70 mmol) NaOH 10N και το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι reflux για 4 μέρες. Έπειτα, και αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθενται 0.3 mL HCl 37% w/v για την πλήρη εξουδετέρωση του NaOH. Το διάλυμα της αντίδρασης συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού και το στερεό που απομένει διασπείρεται σε 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . Έπειτα μεταφέρεται και διηθείται με μεγάλη ποσότητα νερού για την απομάκρυνση των αλάτων και της περίσσειας του HCl. Τέλος εκπλένεται με *n*-Hexan και MeOH, και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 45 °C, για 24 ώρες. Απόδοση: 0.100 g (67 %).

**$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$  για το πολυμερές P1':** 1.5-2.4 ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ , m, 3H πολυμερούς), 4.95 ( $\text{OCH}_2$ , s, 2H tpy και 2H εκκινητή), 6.5-7.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 8H tpy και 6H εκκινητή), 7.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 4H tpy), 8.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 1H εκκινητή), 8.6 ppm ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 6H tpy).

#### **FRP του βινυλικού μονομερούς tpy 3 με χρήση AIBN ως εκκινητή ελευθέρων ριζών (P2)**

Μία προξηραμένη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και διαβιβαστικό Ar /κενού πληρώνεται με Ar. 0.400 g (0.906 mmol) του μονομερούς 3, 3.0 mg (18.26  $\mu\text{mol}$ ) AIBN και 4 mL DMF προστίθενται στην φιάλη. Το σύστημα απαεριώνεται τρεις φορές και πληρώνεται εκ νέου με Ar. Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται στους 110 °C για 5 μέρες. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στο μίγμα προστίθενται 3-4 mL  $\text{CHCl}_3$  με σκοπό την πλήρη διάλυση του πολυμερούς. Το πολυμερές παραλαμβάνεται με καταβύθιση σε περίσσεια *n*-Hexan (20πλάσια περίσσεια κατά όγκο) και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 24 ώρες. Ο καθαρισμός του επιτυγχάνεται με διασπορά του στερεού σε 80 mL EtOAc για 24 ώρες, καθώς ο συγκεκριμένος διαλύτης διαλύει εκλεκτικά την περίσσεια του μονομερούς και του εκκινητή, ενώ παράλληλα καταβυθίζει το πολυμερές.

**$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$  για το πολυμερές P2:** 0.8-2.1 ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ , m, 3H πολυμερούς), 4.85 ( $\text{OCH}_2$ , s, 2H tpy), 6.3-7.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 8H tpy), 7.62 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 4H tpy), 8.48 ppm ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 6H tpy).

#### **Σύνθεση συμπολυμερών τύπου AB που περιέχουν μονάδες τριπυριδίνης και φλουορενίου, μέσω πολυσυμπύκνωσης (P3)**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 5 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.050 g (0.111  $\mu\text{mol}$ ) του πολυμερούς P1' και μεγάλη περίσσεια θειόνυλο χλωριδίου ( $\text{SOCl}_2$ ) (1 mL, 13.7 mmol). Το σύστημα απαεριώνεται, πληρώνεται με Ar και βυθίζεται σε ελαιόλουτρο, στους 80 °C για 24 ώρες. Έπειτα, το διάλυμα της αντίδρασης συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού, το στερεό που απομένει κρατείται υπό αδρανείς συνθήκες και χρησιμοποιείται απευθείας στην αντίδραση πολυσυμπύκνωσης.

Στη σφαιρική φιάλη της προηγούμενης αντίδρασης προστίθενται 7.6 mg (0.116  $\mu\text{mol}$ ) της διόλης φλουορενίου (**Σχήμα 4.4.1**), 6  $\mu\text{L}$  (0.444  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Et}_3\text{N}$  και 2 mL απεσταγμένου διχλωρο-αιθανίου. Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται σε reflux για 2 μέρες. Έπειτα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καταβυθίζεται σε εξάνιο, διηθείται και εκπλένεται με MeOH και 10 mL THF για την απομάκρυνση της διόλης φλουορενίου και των μη αντιδρώντων αλυσίδων τριπυριδίνης, αντίστοιχα. Το τελικό στερεό ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 45 °C. Απόδοση: 40 mg (69.5 %).

**$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$** : 0.88 ( $\text{CH}_3$ , s, 6H fluorene), 1.30 ( $\text{CH}_2$ , s, 2H tpy και 4H fluorene), 1.90 ( $\text{CH}_2$ , s, 6H), 2.30 ( $\text{CH}$ , s, 1H) 4.95 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-CH}_2$ , s, 2H tpy και 2H εκκινητή tpy), 6,40-7.30 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , broad, 14H tpy και 12H fluorene), 7.41 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , d, 4H fluorene), 7.53 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , m, 2H fluorene). 7.74 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , s, 4H tpy), 8.02 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , s, 1H εκκινητή tpy), 8.58 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , s, 6H tpy), 12.02 (s, τερματικές ομάδες COOH) ppm.

### Σύνθεση του μονομερούς τριπυριδίνης 8

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.200 g (0.497 mmol) του **6**, 0.136 g (0.646 mmol) του **7**, 0.326 g (2.35 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0.025g (0.095 mmol) 18-Crown-6 και 30 mL απόλυτης ακετόνης. Το μίγμα της αντίδρασης απαεριώνεται, πληρώνεται με Ar και θερμαίνεται σε reflux για 3 μέρες. Στη συνέχεια, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται. Το λευκό στερεό (άλας) διηθείται και εκπλένεται επανειλημμένα με ακετόνη (2 x 50 mL), THF (2 x 50 mL) και  $\text{CHCl}_3$  (2 x 50 mL). Τα διηθήματα συγκεντρώνονται και συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού. Έπειτα το στερεό υπόλειμμα μεταφέρεται μέσω  $\text{H}_2\text{O}$ , διηθείται και εκπλένεται με περίσσεια  $\text{H}_2\text{O}$ , 150 mL MeOH και 50 mL DEE για την απομάκρυνση της περίσσειας του **6**, και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 45 °C, για 24 ώρες. Απόδοση: 0.15 g (60 %).

**$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$** : 5.44 ( $\text{O-CH}_2$ , s, 2H), 7.36 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , dd, 4H tpy), 7.60 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , d, 2H tpy), 7.87 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , m, 4H tpy), 7.91 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , d, 2H tpy), 8.32 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$  1H), 8.67 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , d, 2H tpy), 8.73 ppm ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , s, 4H tpy).

### Σύνθεση του μεθυλεστερα της φαινυλο -2,2':6',2''-τριπυριδίνης (12)

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 2 g (6.180 mmol) της 4'-(μεθυλ-φαινυλ) -2,2':6',2''-τριπυριδίνης **10**, 2.93 g (18.55 mmol)  $\text{KMnO}_4$ , 20 mL πυριδίνης και 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . Το μίγμα της αντίδρασης απαεριώνεται, πληρώνεται με Ar και θερμαίνεται στους 100 °C για 24 ώρες. Έπειτα, προστίθενται 2.33 g (18.55 mmol)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  για εξουδετέρωση του  $\text{KMnO}_4$ . Ακολουθεί διήθηση και εκπλύσεις του στερεού με 50 mL πυριδίνης. Τα διηθήματα συμπυκνώνονται και το στερεό που απομένει προστίθεται σε σφαιρική φιάλη με 80 mL EtOH, 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  και θερμαίνεται σε reflux. Μετα την προσθήκη 1.5 mL HCl 37% w/w. σχηματίζονται λευκοί κρύσταλλοι, οι οποίοι διηθούνται, πλένονται με περίσσεια νερού και ξηραίνονται υπό υψηλό κενό στους 60 °C. Απόδοση: 1.100g (50 %).

**$^1\text{H NMR (DMSO-}d_6\text{) του 11}$** : 7.54 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , t, 2H), 8.05 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , m, 4H), 8.14 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , d, 2H), 8.68 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , d, 2H), 8.76 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ , s, 4H)

**Εστεροποίηση του 11**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 50 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ag και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.50 g (1.410 mmol) του **11**, 15 mL MeOH και 0.06 mL (1.05 mmol) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Το μίγμα της αντίδρασης απαεριώνεται, πληρώνεται με Ag και θερμαίνεται στους 70 °C για 24 ώρες. Ακολουθεί απομάκρυνση της MeOH με συμπύκνωση και το στερεό που μένει παραλαμβάνεται με τη βοήθεια νερού, διηθείται και εκπλένεται με περίσσεια θερμού νερού για την απομάκρυνση του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Τέλος, εκπλένεται με DEE και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό. Απόδοση 0.30 g (58 %).

**<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):** 3.95 (COO-CH<sub>3</sub>, s, 3H), 7.36 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H tpy), 7.87 (C<sub>Ar</sub>H, t, 2H tpy), 7.96 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H tpy), 8.17 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 8.65 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H tpy), 8.74 ppm (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H tpy).

**Σύνθεση του πολυμερικού δι-συμπλόκου C1**

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ag και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.050 g (0.113 mmol) του υδρολυμένου πολυμερούς **P1**, 0.209 g (0.211 mmol) του μονοσυμπλόκου tpy/Ru(III) (**5**), και 30 mL ενός μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH (4/1). Στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ag για 2 ώρες. Μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Ακολούθως, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν πλύσεις με THF (80 mL) και CH<sub>3</sub>CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl<sub>3</sub> και διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL MeOH/H<sub>2</sub>O (10/1), που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl<sup>-</sup> με PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με EtOH, απιονισμένο νερό και τολουόλιο. Το επιθυμητό πολυμερικό σύμπλοκο **C1** λαμβάνεται με διάλυση σε 5 mL CH<sub>3</sub>CN, διήθηση για κατακράτηση τυχόν περίσσειας του **5**, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40 °C. Απόδοση: 110 mg (60 %).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) στους 100 °C για το C1:** 0.86 (CH<sub>3</sub>, s, 3H), 1.27 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 34H), 1.43 (CH<sub>2</sub>, s, 4H), 1.72 (CH<sub>2</sub>, s, 5H), 4.00 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 5.23 (C<sub>Ar</sub>CH<sub>2</sub>O, m, 6H), 6.46 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H), 6.66 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 7.00-7.50 (C<sub>Ar</sub>H, m, 16H tpy, 6H εκκινητή), 7.96 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.2 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H εκκινητή), 8.34 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.98 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 9.29 ppm (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H).

**Σύνθεση του πολυμερικού δι-συμπλόκου C2**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ag και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.040 g (7.63 μmol) του συμπολυμερούς **P3**, 0.120 g (0.121 mmol) του μονοσυμπλόκου tpy/Ru(III) (**5**), και 30 mL ενός μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH (4/1). Ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ag για 2 ώρες. Έπειτα, και μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Στη συνέχεια, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη

διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων και ακολουθούν πλύσεις με THF (80 mL) και CH<sub>3</sub>CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl<sub>3</sub> και διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL MeOH/H<sub>2</sub>O (10/1) που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl<sup>-</sup> με PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του συμπλόκου με την μορφή κόκκινου-καφέ στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με EtOH και απιονισμένο νερό. Το επιθυμητό πολυμερικό σύμπλοκο **C2** λαμβάνεται με διάλυση σε 5 mL CH<sub>3</sub>CN, διήθηση για κατακράτηση τυχόν περισσειας του **5**, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40 °C. Απόδοση: 110 mg (60 %).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) στους 100 °C για το C2:** 0.84 (CH<sub>3</sub>, s, 6H tpy και 6H fluorene), 1.26 (CH<sub>2</sub>, broad, 32H tpy και 16H fluorene), 1.42 (CH<sub>2</sub>, s, 4H), 1.69 (CH<sub>2</sub>, t, 6H tpy και 4H fluorene), 3.99 (O-CH<sub>2</sub>, s, 4H tpy), 5.25 (C<sub>Ar</sub> O-CH<sub>2</sub>, m, 6H tpy), 6.43 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H), 6.64 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 7.00-7.50 (C<sub>Ar</sub>H, m, 22H tpy, 22H fluorene), 7.96 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H tpy), 8.17 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H tpy), 8.39 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H tpy), 9.04 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H tpy), 9.34 ppm (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H tpy).

#### Σύνθεση του μονομερικού δι-συμπλόκου **C3**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.050 g (0.099 mmol) του **8**, 0.137 g (0.138 mmol) του μονοσυμπλόκου tpy/Ru(III) (**5**), και 30 mL ενός μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH (4/1). Στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Ακολούθως, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν πλύσεις με THF (80 mL) και CH<sub>3</sub>CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl<sub>3</sub> και διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL MeOH/H<sub>2</sub>O (10/1), που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl<sup>-</sup> με PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με EtOH και απιονισμένο νερό. Το επιθυμητό δι-σύμπλοκο **C2** λαμβάνεται με διάλυση σε 5 mL CH<sub>3</sub>CN, διήθηση για κατακράτηση τυχόν περισσειας του **5**, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40 °C. Απόδοση: 50 mg (30 %).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) στους 100 °C για το C3:** 0.86 (CH<sub>3</sub>, s, 6H tpy), 1.27 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 34H), 1.43 (CH<sub>2</sub>, s, 4H), 1.72 (CH<sub>2</sub>, s, 5H), 4.00 (O-CH<sub>2</sub>, s, 4H), 5.23 (C<sub>Ar</sub> O-CH<sub>2</sub>, m, 4H), 6.46 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H), 6.66 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 7.00-7.50 (C<sub>Ar</sub>H, m, 16H tpy), 7.96 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.04 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 8.42 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 9.08 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 9.29 ppm (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H).

#### Σύνθεση του μονομερικού δι-συμπλόκου **C4**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.050 g (0.099 mmol) του **11**, 0.137 g (0.138 mmol) του μονοσυμπλόκου tpy/Ru(III) (**5**) και 30 mL ενός μίγματος CHCl<sub>3</sub>/απόλυτης EtOH (4/1), και

ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Έπειτα, και μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Στη συνέχεια, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν πλύσεις με THF (80 mL) και CH<sub>3</sub>CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό, και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl<sub>3</sub> και διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL MeOH/H<sub>2</sub>O (10/1) που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl<sup>-</sup> με PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με EtOH και απιονισμένο νερό. Το επιθυμητό δι-σύμπλοκο **C3** λαμβάνεται με διάλυση σε 5 mL CH<sub>3</sub>CN, διήθηση για κατακράτηση τυχόν περισσειας του **5**, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40 °C. Απόδοση: 50 mg (30 %).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) στους 100 °C για το C4:** 0.85 (CH<sub>3</sub>, t, 6H), 1.26 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 34H), 1.42 (CH<sub>2</sub>, m, 4H), 1.73 (CH<sub>2</sub>, m, 5H), 3.99 (CH<sub>2</sub>-O, t, 4H), 5.25 (Ar CH<sub>2</sub>-O, s, 4H), 6.46 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H), 6.67 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 7.27 (C<sub>Ar</sub>H, q, 4H), 7.36 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 7.52 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 8.05 (C<sub>Ar</sub>H, q, 4H), 8.28 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 8.38 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 8.45 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 9.04 (C<sub>Ar</sub>H, dd, 4H), 9.40 ppm (C<sub>Ar</sub>H, two s, 4H).

#### **Σύνθεση του βινυλικού μονο-συμπλόκου 9**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 50 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβατικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.500 g (1.130 mmol) του **3**, 0.282 g (1.36 mmol) του RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, και ένα μίγμα 30 mL EtOH/THF (2/1). Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται στους 85 °C για 3 μέρες. Έπειτα το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού, μεταφέρεται με τη βοήθεια EtOH 95 %, διηθείται, εκπλένεται με 40 mL EtOH 95 %, 150 mL H<sub>2</sub>O, 50 mL DEE και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 50 °C. Απόδοση: 0.675 g (92 %).

Φάσμα απορρόφησης σε CHCl<sub>3</sub>: 416 και 290 nm.

Στοιχειακή ανάλυση του C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ORu (648,95) χρησιμοποιώντας πρότυπο δείγμα που περιέχει άνθρακα 30% κ.β.

Υπολογισμός: C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ORu C 55.52; H 3.57; N 6.48

Μέτρηση: C 55.87; H 3.98; N 6.28

#### **Σύνθεση του βινυλικού μονομερικού δι-συμπλόκου 13**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβατικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.150 g (0.231 mmol) του **9**, 0.071 g (0.193 mmol) του **12**, και 45 mL ενός μίγματος CHCl<sub>3</sub>/απόλυτης EtOH (3/1). Στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Έπειτα και μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Ακολούθως, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν πλύσεις με THF (80 mL) και CH<sub>3</sub>CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl<sub>3</sub> και

διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL MeOH/H<sub>2</sub>O (10/10 που περιέχει 1.200 g (7.36 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl<sup>-</sup> με PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του βινυλικού δι-συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με EtOH και απιονισμένο νερό. Το επιθυμητό πολυμερικό σύμπλοκο **13** λαμβάνεται με διάλυση σε 5 mL CH<sub>3</sub>CN, διήθηση για κατακράτηση τυχόν περισσειας του **9**, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40 °C. Απόδοση: 50 mg (22 %).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το 13:** 3.93 (O-CH<sub>3</sub>, s, 3H), 5.34 (Ar CH<sub>2</sub>-O, s, 2H), 5.91 (d, 1H-vinyl), 6.21(d, 1H-vinyl), 6.78 (dd, 1H-vinyl), 7.28-7.62 (C<sub>Ar</sub>H, m, 16H), 8.04 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.35 (C<sub>Ar</sub>H, 2d, 2H), 8.54 (C<sub>Ar</sub>H, m, 2H), 9.05 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 9.45 ppm (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H).

### **Σύνθεση ομο- και συμπολυμερών μέσω ελευθέρων ριζών (FRP) του 13.**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 5 mL, εφοδιασμένη με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.150 g (0.125 mmol) του **13**, 3 mg (18.27 μmol) AIBN, και 2.5 mL DMF. Ακολουθεί θέρμανση στους 110 °C, υπό ατμόσφαιρα Ar για 5 μέρες. Έπειτα και μετά από ψύξη του συστήματος ακολουθεί καταβύθιση σε νερό. Για τα συμπολυμερή με πολυ(αιθυλενοξειδίο) ακολουθείται παρόμοια διαδικασία, προσθέτοντας κάθε φορά, τις ανάλογες ποσότητες του βινυλικού μονομερούς πολυ(αιθυλενοξειδίου), ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές συστάσεις. Η καταβύθιση σε αυτή την περίπτωση γίνεται σε διαιθυλαιθέρα. Το διάλυμα όπου έγινε η καταβύθιση αφήνεται στους 0 °C για 24 ώρες και μετά διηθείται και εκπλένεται με MeOH. Τα τελικά προϊόντα περιέχουν ελάχιστη περίσσεια βινυλικών μονομερών, οπότε χρησιμοποιούνται στην επόμενη αντίδραση υδρόλυσης ως έχουν.

### **Υδρόλυση των εστερικών άκρων των πολυμερικών δι-συμπλόκων F1, F2**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 50 mL, εφοδιασμένη με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται τα σύμπλοκα F1 ή F2, 15 mL DMF, 5 mL τριαεθυλαμίνη και ακολουθεί θέρμανση στους 140 °C, υπό ατμόσφαιρα Ar για 4 μέρες. Έπειτα, και μετά από ψύξη του συστήματος, ακολουθεί καταβύθιση σε 20πλάσιο όγκο νερού για το F1 και DEE για το F2. Ακολουθούν εκπλύσεις με MeOH και DEE και ξήρανση στους 50 °C υπό υψηλό κενό.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 60 °C για το F1:** 5.32 (Ar CH<sub>2</sub>-O, s, 2H), 7.21-7.62 (C<sub>Ar</sub>H, m, 10H), 8.06 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 8.29 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 8.43 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 8.54 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 9.10 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 9.43 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H)9.52 ppm (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 60 °C για το F2:** 3.48 (m, 4H του VB-PEO και 3H του O-CH<sub>3</sub> άκρου του), 5.32 (Ar CH<sub>2</sub>-O, s, 2H), 7.21-7.62 (C<sub>Ar</sub>H, m, 10H και 4H του VB-PEO ), 8.06 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 8.29 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 8.43 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 8.54 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 9.10 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 9.43 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H)9.52 ppm (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H).

### **Σύνθεση των πολυμερικών δι-συμπλόκων D1, D2 και D3.**

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.070 g (0.158 mmol) του πολυμερούς **P1** και 0.166 g (0.237 mmol) του μονοσυμπλόκου try/Ru(III) (**R1**), ή 0.235 g (0.237 mmol) του μονοσυμπλόκου try/Ru(III)

(**R2**), ή 0.278 g (0.237 mmol) του μονοσυμπλόκου  $\text{try/Ru(III)}$  (**R3**) και 30 mL μίγματος  $\text{CHCl}_3/\text{απόλυτης EtOH}$  3/1 για τα **D1**, **D3** ή 30 mL μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH 3/1 για το **D2**, και στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Ακολούθως, το βαθύ κόκκινο διάλυμα που προκύπτει διηθείται από γη διατόμων (Celite 545), για την κατακράτηση των αδιάλυτων μεταλλικών παραπροϊόντων και ακολουθούν εκπλύσεις της γης διατόμων με THF (80 mL) και  $\text{CH}_3\text{CN}$  (100 mL) για την ανάκτηση του προϊόντος. Ο όγκος των διηθημάτων συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον βαθύ κόκκινο στερεό επαναδιαλύεται σε 8 mL  $\text{CHCl}_3$ . Έπειτα διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  10/1 που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των ιόντων  $\text{Cl}^-$  με ιόντα  $\text{PF}_6^-$ . Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή στη διαλυτότητα του προϊόντος και την καταβύθισή του με την μορφή λεπτόκοκκου κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με  $\text{MeOH}$ , απιονισμένο νερό, *n*-Hexan και ξηραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου υπό υψηλό κενό. Το επιθυμητό πολυμερικό σύμπλοκο **D1** καθαρίζεται περαιτέρω με διάλυση σε 50mL THF, διήθηση για κατακράτηση του αδιάλυτου **R1**, συμπύκνωση και επανακαταβύθιση από  $\text{CHCl}_3$  σε DEE. Ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 45 °C δίνει το επιθυμητό σύμπλοκο **D1**. Τα πολυμερικά σύμπλοκα **D2** και **D3** καθαρίζονται με διάλυση σε  $\text{CH}_3\text{CN}$ , διήθηση για κατακράτηση των αδιάλυτων **R2** και **R3** αντίστοιχα, συμπύκνωση και επανακαταβύθιση από  $\text{CHCl}_3$  σε DEE. Ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 45 °C δίνει τα επιθυμητά σύμπλοκα **D2** και **D3**.

Απόδοση: **D1** - 90 mg (43 %), **D2** - 115 mg (45 %), **D3** - 140 mg (49 %).

**$^1\text{H NMR (DMSO-}d_6\text{) για το D1:$**  0.85 ( $\text{CH}_3$ , s, 3H), 1.27 ( $\text{CH}_2 \text{ CH}_3$ , m, 10H), 1.43 ( $\text{CH}_2$ , s, 2H), 1.79 ( $\text{CH}_2$ , s, 3H), 4.14 ( $\text{OCH}_2$ , s, 2H), 5.30 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_2\text{O}$ , m, 4H), 7.00-7.60 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 16H try, 6H εκκινητή), 7.94 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 4H), 8.22 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 1H εκκινητή), 8.39 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 4H), 9.06 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 4H), 9.39 ppm ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 4H).

**$^1\text{H NMR (DMSO-}d_6\text{) για το D2:$**  0.86 ( $\text{CH}_3$ , s, 3H), 1.27 ( $\text{CH}_2 \text{ CH}_3$ , m, 34H), 1.43 ( $\text{CH}_2$ , s, 4H), 1.72 ( $\text{CH}_2$ , s, 5H), 4.00 ( $\text{OCH}_2$ , s, 4H), 5.23 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_2\text{O}$ , m, 6H), 6.46 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 1H), 6.66 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 2H), 7.00-7.50 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 16H try, 6H εκκινητή), 7.96 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 4H), 8.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 1H εκκινητή), 8.34 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 4H), 8.98 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 4H), 9.29 ppm ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 4H).

**$^1\text{H NMR (DMSO-}d_6\text{) για το D3:$**  0.83 ( $\text{CH}_3$ , s, 6H), 1.24 ( $\text{CH}_2 \text{ CH}_3$ , m, 34H), 1.41 ( $\text{CH}_2$ , s, 4H), 1.71 ( $\text{CH}_2$ , s, 5H), 3.90 ( $\text{OCH}_2$ , d, 6H), 5.17 (m, 6H), 6.77 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 2H), 7.00-7.50 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 16H try, 6H εκκινητή), 7.91 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 4H), 8.30 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 1H εκκινητή), 8.34 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , m, 4H), 8.96 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 4H), 9.29 ppm ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ , s, 4H).

#### **Ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων $\text{PF}_6^-$ με SDS (δωδεκυλο σουλφονικό νάτριο) στα σύμπλοκα **D1**, **D2** και **D3**.**

Ακολουθείται η ίδια διεργασία που περιγράφηκε προηγουμένως μέχρι το σημείο της διήθησης από τη γη διατόμων. Στη συνέχεια, τα διαλύματα συμπυκνώνονται και επαναδιαλύονται σε 8 mL  $\text{CHCl}_3$ . Ακολουθεί διασπορά σε  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  5/1, όπου έχουν προστεθεί 0.450 g (1.56mmol) SDS. Μετά από λίγη ώρα αρχίζουν να σχηματίζονται κόκκινοι κρύσταλλοι. Ακολουθεί τοποθέτηση του διαλύματος σε



παρόλουτρο για 3 ώρες υπό ανάδευση και έπειτα διήθηση. Για το **D1'**, ακολουθούν εκπλύσεις με νερό και μεθανόλη, ξήρανση υπό κενό και επαναδιάλυση σε THF. Διήθηση για να απομακρυνθεί τυχόν αδιάλυτο **R1**, εκπλύση με νερό για απομάκρυνση του SDS, εκπλύση με DEE και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 45 °C. Όσον αφορά τα **D2'** και **D3'** ακολουθούν εκπλύσεις με νερό και μεθανόλη, ξήρανση υπό κενό και επαναδιάλυση σε ακετόνη. Διήθηση για να απομακρυνθούν τυχόν αδιάλυτα **R2** και **R3**, εκπλύση με απιονισμένο νερό για απομάκρυνση του SDS, εκπλύση με DEE για το **D2'** και με *n*-Hexan για το **D3'** και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 45 °C.

Απόδοση: **D1'** - 89 mg (43 %), **D2'** - 120 mg (47 %), **D3'** - 168 mg (59 %).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το D1':** 0.78 (CH<sub>3</sub>, s, 3H SDS), 0.85 (CH<sub>3</sub>, s, 3H), 1.15 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 18H SDS), 1.27 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 10H), 1.43 (CH<sub>2</sub>, s, 2H και 2H SDS), 1.79 (CH<sub>2</sub>, s, 3H), 3.66 (OCH<sub>2</sub>, s, 2H SDS), 4.14 (OCH<sub>2</sub>, s, 2H), 5.30 (C<sub>Ar</sub>CH<sub>2</sub>O, m, 4H), 7.00-7.60 (C<sub>Ar</sub>H, m, 16H τpy, 6H εκκινητή), 7.94 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.22 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H εκκινητή), 8.39 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 9.06 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 9.39 ppm (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το D2':** 0.86 (CH<sub>3</sub>, s, 3H του P1 και 3H του SDS), 1.27 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 34H και 18H SDS), 1.43 (CH<sub>2</sub>, s, 4H και 2H SDS), 1.72 (CH<sub>2</sub>, s, 5H), 3.66 (OCH<sub>2</sub>, s, 2H SDS), 4.00 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 5.23 (C<sub>Ar</sub>CH<sub>2</sub>O, m, 6H), 6.46 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H), 6.66 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 7.00-7.50 (C<sub>Ar</sub>H, m, 16H τpy, 6H εκκινητή), 7.96 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.2 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H εκκινητή), 8.34 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.98 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 9.29 ppm (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το D3':** 0.83 (CH<sub>3</sub>, s, 6H), 1.15 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 18H SDS), 1.24 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 34H), 1.41 (CH<sub>2</sub>, s, 4H και 2H SDS), 1.71 (CH<sub>2</sub>, s, 5H), 3.63 (OCH<sub>2</sub>, s, 2H SDS), 3.90 (OCH<sub>2</sub>, d, 6H), 5.17 (m, 6H), 6.77 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 7.00-7.50 (C<sub>Ar</sub>H, m, 16H τpy, 6H εκκινητή), 7.91 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.30 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H εκκινητή), 8.34 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.96 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 9.29 ppm (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H).

**Ενότητα 2:****Σύνθεση της 2-τριβουτυλοσταννυλοπυριδίνης (2)**

Σε προξηραμένη τρίλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει τοποθετηθεί εσωτερικό θερμόμετρο, σταγονομετρικό χωνί με septum, κάθετος ψυκτήρας με διαβιβαστικό Ag και μαγνητικός αναδευτήρας προστίθενται 8.49 g (5.2 mL, 53.8 mmol) 2-βρωμοπυριδίνης. Ακολουθεί προσθήκη 50 mL απεσταγμένου διαιθυλαιθέρα μέσω του σταγονομετρικού χωνιού. Το διάλυμα που προέκυψε απαεριώνεται και πληρώνεται με Ag (τρεις κύκλοι κενού-Ag). Στο χωνί προστίθεται *n*-BuLi (διάλυμα 1.6 N σε εξάνιο, 42 mL, 67.24 mmol). Το σύστημα ψύχεται στους -78 °C με τη βοήθεια λουτρού αιθανόλης και υγρού αζώτου, το *n*-BuLi προστίθεται στάγδην (η διάρκεια προσθήκης ήταν περίπου 30 λεπτά) και το μίγμα της αντίδρασης συνεχίζει να αναδεύεται για 2 ώρες στους -75 έως -80 °C. Ακολουθεί στάγδην προσθήκη, μέσω του σταγονομετρικού χωνιού, 18.24 mL (67.24 mmol) τριβουτυλοσταννυλοχλωριδίου (διάρκεια προσθήκης περίπου 30 λεπτά). Παρατηρούμε ότι ενώ πριν από την προσθήκη του αντιδραστήριου το χρώμα του διαλύματος ήταν καφέ, μετά το πέρας της προσθήκης το χρώμα γίνεται βαθύ κόκκινο. Ύστερα από 3 ώρες στους -75 έως -80 °C, το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το χρώμα του διαλύματος γίνεται πράσινο. Την επόμενη μέρα, οι διαλύτες συμπυκνώνονται και ακολουθεί προσθήκη 60 mL απεσταγμένου διαιθυλαιθέρα, ανάδευση για 30 λεπτά, διήθηση του αιωρήματος με πτυχωτό ηθμό σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη και απομάκρυνση του διαλύτη με εξάτμιση υπό κενό. Όλες οι παραπάνω διεργασίες πραγματοποιούνται υπό ατμόσφαιρα Ag και μέσα σε απαγωγό, λόγω έντονης δυσάρεστης οσμής και της τοξικότητας των αντιδραστηρίων και των προϊόντων. Το τελικό προϊόν χρησιμοποιείται στο επόμενο βήμα χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Απόδοση: 27 g (152 %, λόγω ακαθαρσιών).

**Σύνθεση της 5-βρωμο-2,2'-διπυριδίνης (4)**

Σε προξηραμένη μονόλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει τοποθετηθεί κάθετα σταγονομετρικό χωνί, διαβιβαστικό Ag και μαγνητικός αναδευτήρας προστίθενται 14.34 g (60.52 mmol) 2,5-διβρωμοπυριδίνης και 1.397 g (1.21 mmol) καταλύτη τετράκις(τριφαινυλοφωσφίνο)παλλάδιο. Η φιάλη απαεριώνεται και πληρώνεται με Ag (τρεις κύκλοι κενού-Ag). Στην σφαιρική φιάλη, που περιέχει τα 27 g (max 17.82 g, 48.41 mmol) 2-τριβουτυλοσταννυλοπυριδίνης **2**, προστίθενται 100 mL άνδρου ξυλολίου και ακολουθεί απαερίωση “bubbling” στον όγκο του διαλύματος με Ag για 1 ώρα. Το διάλυμα αυτής, μεταφέρεται στην φιάλη της αντίδρασης μέσω του σταγονομετρικού, υπό ατμόσφαιρα Ag και αρχίζει η στάγδην προσθήκη του. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται για 45 ώρες στους 120 °C, υπό ατμόσφαιρα Ag. Ενώ αρχικά το χρώμα του διαλύματος ήταν καφέ, μετά από 12 ώρες θέρμανσης γίνεται μαύρο. Μετά από αυθόρμητη ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται 127 mL υδατικού διαλύματος NaOH 2M. Η οργανική στοιβάδα διαχωρίζεται και εκπλένεται με απιονισμένο νερό (2x40 mL). Μετά από εκχύλιση της υδατικής στοιβάδας με τολουόλιο (3x50 mL), οι οργανικές στοιβάδες ενώνονται και συμπυκνώνονται. Το στερεό που προκύπτει διαλύεται με τη βοήθεια 100 mL CHCl<sub>3</sub> και ξηραίνεται με MgSO<sub>4</sub> για 6 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό και το υποκίτρινο στερεό που προκύπτει ξηραίνεται υπό κενό στους 45 °C για 24 ώρες. Το ακατέργαστο προϊόν

καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης τύπου “flash” χρησιμοποιώντας silica gel 60 (pore size 0.04-0.063, 230-400 mesh, ASTM) και ως διαλύτη έκλουσης ένα μίγμα εξάνιο:οξικός αιθυλεστέρας, 6:1 έως και καθαρό οξικό αιθυλεστέρα. Το επιθυμητό προϊόν **4** παραλαμβάνεται σε μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης, ύστερα από ξήρανση στους 45 °C για 24 ώρες. Απόδοση: 8.18 g (72 %). Σ.Τ. 74 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):** 7.33 (ddd, 1H), 7.82 (td, 1H), 7.94 (dd, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.37 (d, 1H) 8.67 (dt, 1H), 8.72 ppm (d, 1H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):** 120.92, 121.09, 122.29, 123.96, 136.97, 139.45, 149.21, 150.15, 154.58, 155.13 ppm.

#### Σύνθεση της 5-(π-βινυλοφαινυλο)-2,2'-διπυριδίνης (**6**)

Σε προξηραμένη τρίλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει τοποθετηθεί κάθετος ψυκτήρας με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικός αναδευτήρας προστίθενται 0.800 g (3.40 mmol) 5-βρωμο-2,2'-διπυριδίνης, 0.755 g (5.10 mmol) 4-στυρυλοβορονικού οξέος και 0.147 g (0.130 mmol) καταλύτη τετράκις(τριφαινυλοφωσφίνο)παλλάδιο. Η φιάλη απαεριώνεται και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Ακολουθεί προσθήκη 70 mL απεσταγμένου THF και 6.37 mL υδατικού διαλύματος K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2M, που είχε προηγουμένως αποξυγονωθεί και το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι reflux για 72 ώρες υπό ατμόσφαιρα Ar. Μετά από αυθόρμητη ψύξη του συστήματος, η οργανική στοιβάδα διαχωρίζεται και εκπλένεται με απιονισμένο νερό (2x20 mL). Ακολουθεί εκχύλιση της υδατικής στοιβάδας με CHCl<sub>3</sub> (3x50 mL), οι οργανικές στοιβάδες ενώνονται, ξηραίνονται με MgSO<sub>4</sub> και ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό. Το υποκίτρινο στερεό που προκύπτει, αναδεύεται για 12 ώρες με εξάνιο, διηθείται και ο διαλύτης του διηθήματος απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό. Ύστερα από ξήρανση στους 45 °C για 24h, παραλαμβάνεται λευκό στερεό. Με την παραπάνω κατεργασία επιτυγχάνεται μερικός καθαρισμός του επιθυμητού προϊόντος. Ωστόσο, αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο επόμενο στάδιο χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Απόδοση: 0.750 g (85 %). Καθαρότητα που προκύπτει από <sup>1</sup>H NMR: 89 %.

Επιπλέον καθαρισμός του προϊόντος επιτυγχάνεται με χρήση χρωματογραφίας στήλης τύπου “flash” με χρησιμοποιώντας silica gel 60 (pore size 0.04-0.063, 230-400 mesh, ASTM). Για να εκλουστούν οι ακαθαρσίες χρησιμοποιείται διχλωρομεθάνιο ενώ για να εκλουστεί το προϊόν ένα μίγμα διχλωρομεθανίου: μεθανόλης με περιεκτικότητα σε μεθανόλη από 5-50 %. Το επιθυμητό προϊόν **6** παραλαμβάνεται με συμπύκνωση των διαλυτών ως λευκό κρυσταλλικό στερεό. Απόδοση χρωματογραφίας 85 %, καθαρότητα από <sup>1</sup>H NMR: 100 %.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):** 5.32 (d, 1H), 5.83 (d, 1H), 6.78 (q, 1H), 7.33 (ddd, 1H), 7.53 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.84 (td, 1H), 8.03 (dd, 1H), 8.45 (q, 2H), 8.71 (d, 1H) 8.93 ppm (d, 1H).

#### Σύνθεση του διχλωρο-δισ(2,2'-διπυριδίνη)-ρουθηνίου(II), cis-(bpy)<sub>2</sub>RuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**8**)

Σε προξηραμένη μονόλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει τοποθετηθεί κάθετος ψυκτήρας με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικός αναδευτήρας προστίθενται 1.00 g (6.40 mmol) 2,2'-διπυριδίνης, 0.830 g (4.00 mmol) RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O και 30 mL απαερωμένου DMF. Η φιάλη απαεριώνεται και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι reflux για 72 ώρες, υπό ατμόσφαιρα Ar. Ακολουθεί απευθείας απόσταξη του περισσότερου όγκου του διαλύτη. Το διάλυμα

αφήνεται να έρθει αυθόρμητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακολουθεί προσθήκη 30 mL απόλυτης ακετόνης και ψύξη στους 0 °C για 24 ώρες. Οι μαύροι κρύσταλλοι που σχηματίζονται συλλέγονται με διήθηση και εκπλένονται με νερό. Στο ακατέργαστο προϊόν της αντίδρασης προστίθενται 125 mL μίγματος H<sub>2</sub>O/EtOH (1/1) και ακολουθεί θέρμανση μέχρι reflux για 1 ώρα. Στη συνέχεια ακολουθεί διήθηση, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων, προσθήκη 15 g LiCl και ανάδευση για 1 ώρα. Η EtOH εξατμίζεται υπό κενό και το παραμένον υδατικό διάλυμα ψύχεται σε παγόλουτρο. Οι μαύροι κρύσταλλοι που καταβυθίζονται, συλλέγονται με διήθηση, εκπλένονται με απιονισμένο νερό (3x30 mL) και διαιθυλαιθέρα (3x15 mL) και ξηραίνονται υπό υψηλό κενό για 24 ώρες. Απόδοση: 1.060 g (64 %).

Στοιχειακή ανάλυση του C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru (520.38) χρησιμοποιώντας πρότυπο δείγμα που περιέχει άνθρακα 50% κ.β.

Υπολογίστηκε: C 46.15, H 3.84, N 10.76, Cl 13.65. Βρέθηκε: C 46.29, H 3.48, N 10.45. Φάσμα απορρόφησης σε EtOH: 510 και 360 nm.

#### Σύνθεση του βινυλικού συμπλόκου ρουθηνίου, [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**9**)

Σε μια προξηραμένη μονόλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει τοποθετηθεί κάθετος ψυκτήρας με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικός αναδευτήρας προστίθενται 0.120 g (0.47 mmol) 5-(π-βινυλοφαινυλο)-2,2'-διπυριδίνης (**6**), 0.161 g (0.31 mmol) [cis-(bpy)<sub>2</sub>RuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] (**8**) και 30 mL απαεριωμένης απόλυτης EtOH. Η φιάλη απαεριώνεται και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι reflux για 72 ώρες, υπό ατμόσφαιρα Ar. Το χρώμα του διαλύματος μεταβάλλεται από μωβ που ήταν αρχικά, σε κόκκινο ανοικτό. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό, προστίθενται 45 mL απιονισμένου νερού και ακολουθεί διήθηση για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Προσθήκη περίσσειας υδατικού διαλύματος NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (20 mL) έχει σαν αποτέλεσμα την καταβύθιση του επιθυμητού συμπλόκου, με την μορφή λεπτόκκοκου πορτοκαλί στερεού. Το στερεό εκπλένεται με απιονισμένο νερό (3x30 mL) και διαιθυλαιθέρα (3x15 mL) και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 45 °C, για 24 ώρες. Απόδοση: 0.288 g (93 %).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):** 5.33 (d, 1H), 5.94 (d, 1H), 6.75 (q, 1H), 7.46 (d, 2H), 7.51-7.58 (m, 7H), 7.71-7.78 (m, 4H), 7.86 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.14-8.23 (m, 5H), 8.51 (dt, 1H), 8.79-8.92 ppm (m, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):** 116.57, 124.92, 124.97, 125.05, 125.14, 127.53, 127.61, 128.27, 128.32, 128.46, 134.03, 135.82, 136.12, 138.43, 138.76, 138.88, 148.39, 151.70, 152.16, 152.30, 155.71, 156.82, 156.91, 157.02, 157.12, 157.21 ppm.

#### ATRP του βινυλικού μονομερούς bpy **9** με την χρησιμοποίηση δραστικών ή χρωμοφόρων εκκινητών I, II (P1, P2)

Μία προξηραμένη σφαιρική φιάλη με μαγνητικό αναδευτήρα, διαβιβαστικό Ar /κενού και ελαστικό πόμα (septum) πληρώνεται με Ar. 5.72 mg (0.02 mmol) του εκκινητή I (5-[[4-(βρωμομετυλ)βενζυλ]οξυ]βενζο-1,3-δικό οξύ) ή 11.95 mg (0.02mmol) του εκκινητή II (παράγωγο του διςτυρλο ανθρακενίου) προστίθενται στην φιάλη, που περιέχει 5.75 mg (0.04 mmol) CuBr και 8.4 μL (0.04 mmol) PMDETA. Το σύστημα απαεριώνεται τρεις φορές και πληρώνεται εκ νέου με Ar. Στη συνέχεια προστίθενται διαφορετικές ποσότητες του μονομερούς **9** και απαεριωμένο διμεθυλοφορμαμίδιο

ή ακετονιτρίλιο (1.5 mL). Η φιάλη απαεριώνεται εκ νέου και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού–Ar). Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται στους 110 °C ή στους 80 °C, αντίστοιχα για 24 ώρες. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το μίγμα διηθείται από στήλη χρωματογραφίας μικρού μήκους [(4cm, d= 6mm) (silica gel 60, 230-400 mesh, ASTM)] για την απομάκρυνση της μεγαλύτερης ποσότητας του ανενεργού πλέον καταλυτικού συμπλόκου. Το πολυμερές παραλαμβάνεται με καταβύθιση σε περίσσεια MeOH (20πλάσια περίσσεια κατά όγκο), διηθείται, εκπλένεται με DEE και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό, στους 45 °C, για 24 ώρες. Ο καθαρισμός του επιτυγχάνεται με επανακαταβύθιση από CH<sub>3</sub>CN σε DEE. Η αναλογία των mmol εκκινητή I: CuBr:PMDETA είναι 1:2:2, εκκινητή II:CuBr:PMDETA είναι 1:2:2.

**<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) για το πολυμερές P1:** 3.90 (s, 6H εκκινητή), 4.55 (s, 2H εκκινητή), 5.30 (s, 2H εκκινητή), 7.55 (br), 7.74 (br), 7.95 (br), 8.17 (br), 8.81 ppm (br)

**<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) για το πολυμερές P2:** 6.87 (br), 7.54 (br), 7.74 (br), 7.95 (br), 8.17 (br), 8.81 ppm (br)

#### **Σύνθεση συμπολυμερών Ru(II) με πλευρικές μονάδες οξαδιαζόλης, καρβαζόλης, κινολίνης, κυανοκινολίνης και [Ru(νbry)(bry)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (9) με συμπολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών**

Σε μία μονόλιμη σφαιρική φιάλη, η οποία προηγουμένως είχε απαερωθεί και πληρωθεί με Ar, προστίθενται διάφορες ποσότητες από την 2-{4-[(4-βινυλοφαινυλο)μεθοξυ]φαινυλο}-5-φαινυλο-1,3,4-οξαδιαζόλη (**10**, OXD), ή την 9-βινυλ-καρβαζόλη (**11**, CARB), ή την 2,4-διφαινυλ-6-(4-βινυλφαινυλ)κινολίνη (**12**, SDPQ), ή το 4-(4-φαινυλ-6-(4-βινυλφαινυλ)κινολιν-2-υλ)βενζονιτρίλιο (**13**, CN-SDPQ) και διαφορετικές ποσότητες του βινυλικού συμπλόκου **9**, αναλόγως της επιθυμητής αναλογίας. Ακολουθεί προσθήκη AIBN (5 % mol ως προς τα συνολικά mole των μονομερών) και απαερωμένου DMF (3 mL). Η φιάλη απαεριώνεται εκ νέου και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού–Ar). Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται για 5 μέρες στους 110 °C. Μετά από αυθόρμητη ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα συμπολυμερή καταβυθίζονται σε 20πλάσιο όγκο του διαλύτη που απαιτείται κάθε φορά. Τα συμπολυμερή τύπου **P4** καταβυθίζονται σε MeOH ή MeOH/ EtOAc ή MeOH/H<sub>2</sub>O, όσο αυξάνει το ποσοστό σε OXD. Τα συμπολυμερή τύπου **P5** καταβυθίζονται σε MeOH, ενώ τα συμπολυμερή τύπου **P6** καταβυθίζονται σε MeOH ή MeOH/ EtOAc όσο αυξάνει το ποσοστό σε SDPQ, καθώς είναι διαλυτό σε EtOAc. Ομοίως παραλαμβάνονται και τα συμπολυμερή τύπου **P7**. Τέλος ξηραίνονται υπό υψηλό κενό στους 45 °C για 24 ώρες. Ο καθαρισμός τους επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση των στερεού με EtOAc, για την απομάκρυνση περίσσειας των μονομερών OXD, SDPQ, CN-SDPQ, διήθηση, έκπλυση του στερεού του ηθμού με EtOAc και ξήρανση στους 45 °C, υπό υψηλό κενό. Τα επιθυμητά πολυμερικά σύμπλοκα παραλαμβάνονται με την μορφή κρυσταλλικών στερεών, με επανακαταβύθιση από CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN ή DMF σε διαιθυλαιθέρα.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το P4:** 1.5-2.4 (br m, 3H **9** και 3H οξαδιαζόλης), 4.9 (br s, 2H οξαδιαζόλης), 6.2-8.3 (br m, 21H **9** και 13H οξαδιαζόλης), 8.4-8.9 ppm (br m, 6H **9**).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το P5:** 1.5-2.4 (br m, 3H **9** και 3H καρβαζόλης), 5.7-8.3 (br m, 21H **9** και 13H καρβαζόλης), 8.6-8.9 ppm (br m, 6H **9**).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το P6:** 1.5-2.4 (br m, 3H **9** και 3H κινολίνης), 6.2-8.3 (br m, 21H **9** και 18H κινολίνης), 8.4-8.9 ppm (br m, 6H **9**).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το P7:** 1.5-2.4 (br m, 3H **9** και 3H οξαδιαζόλης), 6.2-8.3 (br m, 21H **9** και 17H κυανο-κινολίνης), 8.4-8.9 ppm (br m, 6H **9**).

**Ενότητα 3:****Σύνθεση του 4-(2,2':6',2''-τριπυριδιν-4'-υλο)βενζυλοβρωμίδιο**

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό αργού (Ar) και μαγνητικό αναδευτήρα, προστίθενται 1.000 g (3.096 mmol) του **1**, 0.62 g (3.374 mmol) NBS, 30 mg (0.124 mmol) BPO και 30 mL CCl<sub>4</sub>. Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο στους 110°C, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 μέρες. Στη συνέχεια, μετά από ψύξη του συστήματος ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη, μέσω συμπύκνωσης, μέχρι ξηρού. Το καφέ στερεό που απομένει, διασπείρεται σε νερό (200 mL) και έπειτα διηθείται και εκπλένεται με νερό και 100 mL MeOH η οποία διαλύει ελάχιστα το τελικό προϊόν αλλά πολύ καλά τις περισσειες. Ξήρανση στους 45°C υπό υψηλό κενό δίνει το τελικό μπεζ-άσπρο στερεό. Απόδοση: 1.032 g, (83%).

**<sup>1</sup>H NMR(CDC<sub>3</sub>)**: 4.57 (CH<sub>2</sub>-Br, s, 2H), 7.35 (C<sub>Ar</sub>H, 4d, 2H), 7.53 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 7.90 (C<sub>Ar</sub>H, 2d, 4H), 8.67 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 8.73ppm (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H)

**Σύνθεση του μονομερικού δι-συμπλόκου **4**.**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.050 g (0.113 mmol) του **2** και 0.160 mg (0.161 mmol) του μονοσυμπλόκου try/Ru(III) (**3**), και 30 mL ενός μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH 4/1 και στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Έπειτα και μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 4 μέρες. Ακολούθως ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν εκπλύσεις με THF (80 mL) και CH<sub>3</sub>CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl<sub>3</sub> και διασπείρεται σε διάλυμα 100mL MeOH/H<sub>2</sub>O 10/1 που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl<sup>-</sup> με PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και πλένεται με EtOH, απιονισμένο νερό, 20 mL *n*-Hexan και 20 mL DEE. Το επιθυμητό μονομερικό σύμπλοκο **4** λαμβάνεται μετά από ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40°C. Απόδοση: 100 mg (51%).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το **4****: 0.85 (CH<sub>3</sub>, s, 6H), 1.27 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 34H), 1.45 (CH<sub>2</sub>, s, 4H), 1.75 (CH<sub>2</sub>, t, 5H), 4.00 (O-CH<sub>2</sub>, t, 4H), 4.97 (CH<sub>2</sub>-Br, s, 2H), 5.26 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 6.48 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H), 6.68 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 7.28 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 7.38 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.52 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.04 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.42 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 9.05 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 9.38 ppm (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H)

**Τροποποίηση του νανοσωλήνα SWCNT-try-Ru(II)-try-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (καταλυόμενη προσθήκη μέσω μεταφοράς ατόμου, *ATR addition*).**

Προξηραμένη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, διαβιβαστικό Ar /κενού και ελαστικό πόμα (septum) πληρώνεται με Ar. 50.00 mg του νανοσωλήνα προστίθενται στην φιάλη, που περιέχει 12.30 mg (86.17 μmol) CuBr και 17.9 μL (86.17 μmol) PMDETA. Το σύστημα

απαερόνεται τρεις φορές και πληρώνεται εκ<sup>2</sup> νέου με Ar. Στην συνέχεια προστίθενται 60 mg (43,08 μmol) του μονομερούς **4** και απαερωμένο DMF (3 mL). Η φιάλη απαερόνεται εκ<sup>2</sup> νέου και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται στους 110°C για 24 ώρες. Κατά τακτά χρονικά διαστήματα η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για να υπάρχει καλή διασπορά των νανοσωλήνων, ώστε να αντιδρούν καλύτερα. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το μίγμα της αντίδρασης διηθείται από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.2μm (Millipore PTFE, 0.2 μm) και το μαύρο στερεό που απομένει πλένεται διαδοχικά με DMF, CHCl<sub>3</sub> και THF για απομάκρυνση της περίσσειας του **4** και με αραιό υδατικό διάλυμα HCl για την απομάκρυνση του καταλυτικού συμπλόκου.

Ακολούθως το στερεό του ηθμού διασπείρεται σε DMF και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετείται σε φυγόκεντρο, στις 3.500 στροφές για 20 λεπτά, και παραλαμβάνεται το υπερκείμενο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για το καταβυθισμένο στερεό άλλες δύο φορές. Τα υπερκείμενα συγκεντρώνονται, διηθούνται από φίλτρο μεμβράνης και πλένονται με DEE για να ξηραθούν ελαφρώς. Η αναλογία των mmol CuBr:PMDETA: μονομερές είναι 1:1:0.5.

#### **Τροποποίηση νανοσωλήνα με πολυμερή τριπυριδίνης SWCNT-p(try)-μέσω ATRP.**

Μία προξηραμένη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, διαβιβαστικό Ar /κενού και ελαστικό πόμα (septum) πληρώνεται με Ar. 25.00 mg του τροποποιημένου με θέσεις εκκινήτη νανοσωλήνα (**5**) (83.05 μmol σε θέσεις εκκίνησης) προστίθενται στην φιάλη, που περιέχει 11.90 mg (83.05 μmol) CuBr και 17.35 μL (83.05 μmol) PMDETA. Το σύστημα απαερόνεται τρεις φορές και πληρώνεται εκ<sup>2</sup> νέου με Ar. Στην συνέχεια προστίθενται 0.366 g (0.83 mmol) του βινυλικού μονομερούς τριπυριδίνης και απαερωμένο DMF (4 mL). Η φιάλη απαερόνεται εκ<sup>2</sup> νέου και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται στους 110°C για 24 ώρες. Κατά τακτά χρονικά διαστήματα η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για να υπάρχει καλή διασπορά των νανοσωλήνων, ώστε να αντιδρούν καλύτερα.

Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το μίγμα της αντίδρασης διηθείται από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.2μm (Millipore PTFE, 0.2 μm) και το μαύρο στερεό που απομένει εκπλένεται διαδοχικά με DMF, CHCl<sub>3</sub> και THF για απομάκρυνση της περίσσειας του βινυλικού μονομερούς τριπυριδίνης και με αραιό υδατικό διάλυμα HCl για την απομάκρυνση του καταλυτικού συμπλόκου. Ακολούθως το στερεό του ηθμού διασπείρεται σε DMF και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Έπειτα το διάλυμα επαναδιηθείται και εκπλένεται με DEE για να ξηραθούν ελαφρώς οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιούνται στην επόμενη αντίδραση χωρίς περαιτέρω διεργασία. Η αναλογία των εκκινήτη:CuBr:PMDETA είναι 1:1:1:10.

#### **Συμπλοκοποίηση των πολυμερικών αλυσίδων του τροποποιημένου νανοσωλήνα με ιόντα Ru(II) {SWCNT-poly[try-Ru(II)-try-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]}.**

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 25.00 mg του **6** και 0.209 g (0.211 mmol) του μονοσυμπλόκου try/Ru(III) (**3**), και 30 mL ενός μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH 4/1 και



στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα αργού για 2 ώρες. Μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Ακολούθως ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.2μm (Millipore PTFE, 0.2 μm) και το μαύρο στερεό που απομένει πλένεται διαδοχικά με DMF, CHCl<sub>3</sub> και THF για απομάκρυνση της περισσειας του **3**. Το απομένον στερεό διασπείρεται σε διάλυμα 100mL MeOH/H<sub>2</sub>O 10/1 που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl<sup>-</sup> με PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

Στη συνέχεια, διηθείται και πλένεται με EtOH και απιονισμένο νερό για απομάκρυνση των αλάτων. Ακολούθως το στερεό του ηθμού διασπείρεται σε DMF και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Έπειτα το διάλυμα τοποθετείται σε φυγόκεντρο στις 3.500 στροφές για 20 λεπτά και παραλαμβάνεται το υπερκείμενο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για το καταβυθισμένο στερεό άλλες δύο φορές. Τα υπερκείμενα συγκεντρώνονται, διηθούνται από φίλτρο μεμβράνης και πλένονται με DEE για να ξηραθούν ελαφρώς.

#### Γενική μέθοδος παρασκευής των 1x- και 2x-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpy-Ru(II)-tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.

Τα μονο- και δις-δωδεκυλόξυ υποκατεστημένα μονοσύμπλοκα τριπυριδίνης-Ru(III)Cl<sub>3</sub> 1.02 mmol και η 5-αμινοπεντυλ-(2,2':6',2'')-τριπυριδινυλ)αιθερας 1.00 mmol, προστίθενται σε προξηραμένη φιάλη, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα. Το σύστημα απαιριώνεται και πληρώνεται τρεις φορές με Ar. Έπειτα προστίθεται ένα μίγμα απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH 2/1, και το σύστημα απαιριώνεται ξανά. Ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα αργού για 2 ώρες. Έπειτα και μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 4 μέρες. Ακολούθως αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν εκπλύσεις με THF (80 mL) και CH<sub>3</sub>CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl<sub>3</sub> και διασπείρεται σε ένα διάλυμα 100mL MeOH/H<sub>2</sub>O 10/1 που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl<sup>-</sup> με PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του βινυλικού δι-συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και πλένεται με EtOH, απιονισμένο νερό και εξάνιο. Τα επιθυμητά δι-σύμπλοκα λαμβάνεται με επαναδιάλυση σε 5mL CHCl<sub>3</sub>, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40°C. Οι αποδόσεις ήταν 80% και 85% αντίστοιχα.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το 1x-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpyRu(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>:** 0.87 (CH<sub>3</sub>, t, 3H), 1.2-1.5 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 18H), 1.6 (CH<sub>2</sub>, m, 6H), 1.92 (CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, m, 4H), 2.9 (CH<sub>2</sub>, m, 2H), 4.16 (OCH<sub>2</sub>, t, 2H), 4.54 (CH<sub>2</sub>, t, 2H), 7.2-7.55 (C<sub>Ar</sub>H, two m, 10H), 8.06 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.43 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 8.78-8.88 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 9.1 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 9.4ppm (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) για το 2x-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpyRu(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>:** 0.8 (CH<sub>3</sub>, t, 6H), 1.1-1.4 (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, m, 36H), 1.67 (CH<sub>2</sub>, m, 8H), 1.9 (CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, m, 4H), 2.87 (CH<sub>2</sub>, m, 2H), 3.95 (OCH<sub>2</sub>, t, 4H), 4.55 (CH<sub>2</sub>, t, 2H), 5.22 (C<sub>Ar</sub>CH<sub>2</sub>O, s, 2H), 6.4 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 6.44 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H), 7.2-7.5 (C<sub>Ar</sub>H, m, 10H), 7.97-8.03 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 8.38 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 8.75 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 8.84 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 9.04 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 9.37ppm (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H).

**Τροποποίηση του νανοσωλήνα MWCNT-tpy-Ru(II)-tpy-1x ή 2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (προσθήκη μέσω διαζωνικής χημείας).**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 50.00 mg των MWCNT (Nanothinx S.A.) και 0.050g (0.041mmol) του **NH<sub>2</sub>-tpy-Ru(II)-tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** ή 0.050g (0.033mmol) του **NH<sub>2</sub>-tpy-Ru(II)-tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** και 1mL ισοαμυλ-νιτριδίου υπό ατμόσφαιρα Ar και συνθήκες σκότους. Το μίγμα της αντίδρασης απεριοιώνεται και πληρώνεται ξανά με Ar τρεις φορές, και τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 65°C για 5 μέρες. Κατά τακτά χρονικά διαστήματα η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για να υπάρχει καλή διασπορά των νανοσωλήνων, ώστε να αντιδρούν καλύτερα. Έπειτα το διάλυμα της αντίδρασης αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.2μm (Millipore PTFE, 0.2 μm) και το μαύρο στερεό που απομένει εκπλένεται διαδοχικά με DMF, CHCl<sub>3</sub> και THF για απομάκρυνση της περίσσειας των **11**. Ακολούθως το στερεό του ηθμού διασπείρεται σε DMF και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετείται σε φυγόκεντρο στις 3.500 στροφές για 20 λεπτά και παραλαμβάνεται το υπερκείμενο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για το καταβυθισμένο στερεό άλλες δύο φορές. Τα υπερκείμενα συγκεντρώνονται, διηθούνται από φίλτρο μεμβράνης και πλένονται με DEE για να ξηραθούν ελαφρώς.

**Παραδοτέο 2**  
**Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά**

# Synthesis and Characterization of a Novel Vinyl-2,2'-bipyridine Monomer and Its Homopolymeric/Copolymeric Metal Complexes

Elefterios K. Pefkianakis, Nikolaos P. Tzanetos, and Joannis K. Kallitsis\*

Department of Chemistry, University of Patras, 26500 Patras, Greece

Received March 31, 2008. Revised Manuscript Received July 8, 2008

Novel hybrid materials, based on polymeric ruthenium complexes, have been synthesized and characterized. The preparation of a new vinylic tris(bipyridine)ruthenium complex in high yields enabled the synthesis of soluble polymeric materials with high metal loading, using a controlled polymerization technique such as atom transfer radical polymerization. Moreover, combination of this monomeric complex with other monomers, known for their electron or hole transporting properties, led to soluble copolymers of various desired ruthenium loadings. Characterization of the synthesized polymers and copolymers was performed using NMR, SEC, and viscometry. The polymer–metal hybrid materials' optical properties were studied in detail through UV–vis and photoluminescence spectroscopies, showing the  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]$  complexes' intense optoelectronic characteristics, also in combination with the optical properties of the oxadiazole or carbazole units in the copolymer case.

## Introduction

The introduction of metal–ligand bonding into polymers brings novel and potentially useful physical and chemical properties to the final polymeric complexes.<sup>1–5</sup> These properties arise from the combination of both the metal ion (oxidoreductive, optoelectronic, catalytic) and the polymers' characteristics (processability, mechanical strength, thin film formation, etc.). The incorporation of metal binding sites into polymers can be performed either along the main chain<sup>6–11</sup> or as side group functionalities.<sup>12–22</sup> To enable metal

complexation, bidentate and tridentate ligands such as 2,2'-bipyridine (bpy) and 2,2':6',2''-terpyridine (tpy) are mainly used, as well as some nitrogen-containing heterocycles,<sup>1</sup> through which the introduction of various transition-metal ions such as Fe(II), Cu(II), Os(II), Ir(II), and Ru(II) can be achieved.<sup>1,2,5,6,8,22–28</sup> Among these ions, ruthenium(II) is the most promising for the creation of polymeric metal complexes, since it allows the direct synthesis of both symmetric and nonsymmetric, stable systems.<sup>22–31</sup> Moreover, ruthenium complexes of bipyridine ligands are considered ideal for optoelectronics in comparison to terpyridine ligands, since they present fine absorption properties and higher luminescence and charge transport efficiency.<sup>1,24,25</sup>

In particular, tpy–Ru(II)–tpy complexes have been extensively used as main chain polymeric functionalities for

\* To whom correspondence should be addressed. Phone: +30-2610-997121. Fax: +30-2610-997-122. E-mail: j.kallitsis@chemistry.upatras.gr.

- (1) Schubert, U. S.; Eschbaumer, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2829.
- (2) Whittell, G. R.; Manners, I. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3439.
- (3) Fustin, C. A.; Guillet, P.; Schubert, U. S.; Gohy, J. F. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1665.
- (4) Williams, K. A.; Boydston, A. J.; Bielawski, C. W. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 729.
- (5) Abruña, H. D.; Denisevich, P.; Umaña, M.; Meyer, T. J.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1.
- (6) Heller, M.; Schubert, U. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1358.
- (7) Guerrero-Sanchez, C.; Lohmeijer, B. G. G.; Meier, M. A. R.; Schubert, U. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10388.
- (8) Chiper, M.; Meier, M. A. R.; Wouters, D.; Hoepfner, S.; Fustin, C.-A.; Gohy, J.-F.; Schubert, U. S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2771.
- (9) Knapp, R.; Schott, A.; Rehahn, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 478.
- (10) Kelch, S.; Rehahn, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6185.
- (11) Kelch, S.; Rehahn, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5818.
- (12) Jones, W. E., Jr.; Baxter, S. M.; Strouse, G. F.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7363.
- (13) Calzia, K. J.; Tew, G. N. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6090.
- (14) Aamer, K. A.; De Jeu, W. H.; Tew, G. N. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2022.
- (15) Serin, J. X.; Andronov, S. A.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5396.
- (16) Chen, B.; Sleiman, H. F. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5866.
- (17) Heller, M.; Schubert, U. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 411.
- (18) Schubert, U. S.; Hofmeier, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 561.
- (19) Dupray, L. M.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6299.
- (20) Kajita, T.; Leasure, R. M.; Devenney, M.; Friesen, D.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4782.
- (21) Yoshiki, C.; Kazuki, S.; Takeo, S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6320.

- (22) Potts, K. T.; Usifert, D. A. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1985.
- (23) Lamba, J. J. S.; Fraser, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1801.
- (24) Chen, M.; Ghiggino, K. P.; Thang, S. H.; Wilson, G. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4368.
- (25) Potts, K. T.; Usifer, D. A.; Guadalupe, A.; Abruña, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3961.
- (26) Sprintschnick, G.; Sprintschnick, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4947.
- (27) Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334.
- (28) Aamer, K. A.; Tew, G. N. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2737.
- (29) Johnson, R. M.; Corbin, P. S.; Ng, C.; Fraser, C. L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7404.
- (30) Fraser, C. L.; Smith, A. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4704.
- (31) Wu, X.; Collins, J. E.; McAlvin, J. E.; Cutts, R. W.; Fraser, C. L. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2812.
- (32) Aamer, K. A.; Tew, G. N. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1109.
- (33) Tzanetos, N. P.; Kallitsis, J. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1049.
- (34) Tzanetos, N. P.; Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4838.
- (35) Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 4448.
- (36) Chen, M.; Ghiggino, K. P.; Launikonis, A.; Mau, A. W. H.; Rizzardo, E.; Sasse, W. H. F.; Thang, S. H.; Wilson, G. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2696.

the creation of coordination polymers. Terpyridine end-functionalized oligomers or well-defined polymeric chains that are afterward linked together through metal–ligand coordination bonding, forming supramolecular block copolymers, have mainly been reported by the group of Schubert.<sup>6–8,17,18</sup> In addition, preformed block copolymers produced by controlled polymerization techniques that are being postmodified with side tpy–Ru(II)–tpy complexes have been synthesized and extensively studied by Tew's group.<sup>14,28,32</sup> Initially, low metal loadings were reported, to ensure the solubility of the final hybrid material. This methodology was later extended to copolymers with higher metal loadings, using alkyl-tail-functionalized terpyridines, which further increased their solubility and self-organizational ability.<sup>14,28</sup> In another approach, our group reported on the synthesis of soluble homopolymers bearing side chain tpy–Ru(II)–tpy moieties. Atom transfer radical polymerization (ATRP) of a tpy-containing vinylic monomer and the subsequent complexation, using alkoxy-decorated tpy–Ru(II) monocomplexes, resulted in highly metal loaded soluble homopolymers.<sup>33,34</sup> All the above-mentioned approaches are mainly based on tpy ligands, and the solubility was assured either by low metal loadings<sup>13,14</sup> or by the use of aliphatic units either as spacers or as decorating tails.<sup>35</sup>

As far as the ruthenium tris(bipyridine),  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , coordination polymeric complexes are concerned, various attempts have also been described. Polymers and copolymers with main or side chain  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  units and their possible applications in optoelectronics have been reported.<sup>1–3,12,17,20</sup> Rehahn's group was the first to report on well-defined, high molecular weight, soluble coordination polymers of  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  complexes and their UV–vis and viscosity properties.<sup>9–11</sup> The polymerization of  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  complexes using reductive polymerization techniques was first described by Murray's group,<sup>5</sup> while copolymers where the ruthenium complexes were attached to a preformed polymeric backbone through a nucleophilic displacement were produced by the group of Meyer.<sup>12,19,20,26</sup> Later, Fraser's group used  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  cores as initiators for ATRP (*divergent synthesis*) or as coupling agents of ATRP-prepared polymers (*convergent synthesis*) to produce well-defined linear and star-shaped polymers (e.g., polystyrene, poly(methyl methacrylate)),<sup>23,29–31</sup> a procedure also performed by Ghiggino utilizing RAFT polymerization techniques.<sup>24,36</sup>

However, up to now, besides the free radical polymerization (FRP)<sup>15</sup> and ring opening metathesis polymerization (ROMP)<sup>16</sup> of vinyl  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  complexes, there have been no attempts to apply other controlled polymerization techniques, though control over molecular architecture is one of the most important scopes in this field of polymer science, since it determines to a great extent the properties of the final supramolecular material.<sup>1–4</sup> Especially for optoelectronic applications such as light-emitting diodes (LEDs) and photovoltaics (PVs), the charge transport and the electron donor/acceptor phase separation and interactions are the major issues determining their efficiency. Well-defined polymeric metal complexes for such applications can be prepared through controlled polymerizations of precursor

polymeric chains and their complexation thereafter<sup>6,14,16,19</sup> or polymerization of preformed monomeric complexes.<sup>17</sup>

Among the different controlled polymerization techniques, the ATRP methodology<sup>37–40</sup> is tolerant of a number of functional groups, located on either the initiator or the vinylic monomers used, thus being a useful tool in providing homopolymers or copolymers of well-defined molecular characteristics. However, the ATRP methodology for producing homopolymers of monomeric complexes having  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  moieties has not been presented up to now.

This work focuses on the synthesis and characterization of a vinyl-2,2'-bipyridine monomer and its resulting metal complex with Ru(II) ions and is the first report on atom transfer radical homopolymerization of such complexes using functional initiators.<sup>33,34,41</sup> The use of the initiators reported here will help in the further functionalization of these polymers, allowing their implementation in other reactions. As an example, the synthesized homopolymers could be introduced in polycondensation reactions or even be used in hybrid solar cells as ruthenium-containing polymeric dyes. Also FRP was applied to this new  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  complex in combination with electron or hole transporting monomers such as oxadiazoles and carbazoles, respectively. All polymers produced were fully characterized and evaluated with respect to their structural characteristics and optical properties.

## Experimental Section

**Materials.** Dichlorobis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) [*cis*-(bpy)<sub>2</sub>-RuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O],<sup>26</sup> tetrakis(triphenylphosphine)palladium [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>],<sup>42</sup> 4-styrylboronic acid,<sup>43</sup> and 2-[4-[(4-vinylphenyl)methoxy]phenyl]-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole<sup>44</sup> were produced according to the literature. 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) was recrystallized from MeOH, diethyl ether (DEE) was distilled from Na wire, and tetrahydrofuran (THF) was distilled from Na wire in the presence of benzophenone. All other reagents and solvents were purchased by Aldrich and used as received. All reactions and polymerizations were carried out under an inert argon atmosphere.

**Instrumentation.** The structures of the synthesized monomers, polymers, and copolymers were clarified by high-resolution <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy with Bruker Avance DPX 400 and 100 MHz spectrometers, respectively. The samples were dissolved in deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>) or deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO-*d*<sub>6</sub>), using tetramethylsilane (TMS) as the internal standard.

In the case of copolymers with low metal complex content, molecular weights (*M<sub>n</sub>*, *M<sub>w</sub>*, PDI) were determined by gel permeation chromatography using a Polymer Laboratory chromatograph (Ultrastayragel columns with 500 and 10<sup>4</sup> Å pore sizes) calibrated with polystyrene standards using CHCl<sub>3</sub> (filtered through a 0.5 μm Millipore filter, analytical grade) as the eluent at a flow rate of 1 mL·min<sup>-1</sup> at room temperature (rt) and equipped with a UV detector (254nm) along with a "Schodex RI-101" refractive index detector.

(37) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.

(38) Matyjaszewski, K. *Chem.—Eur. J.* **1999**, *5*, 3095.

(39) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.

(40) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689.

(41) Deimede, V.; Kallitsis, J. K. *Chem.—Eur. J.* **2002**, *35*, 1487.

(42) Coulson, D. R. *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.

(43) Dondoni, A.; Ghiglione, C.; Marra, A.; Scoconi, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9535.

(44) Tzanetos, N. P.; Kallitsis, J. K. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2648.

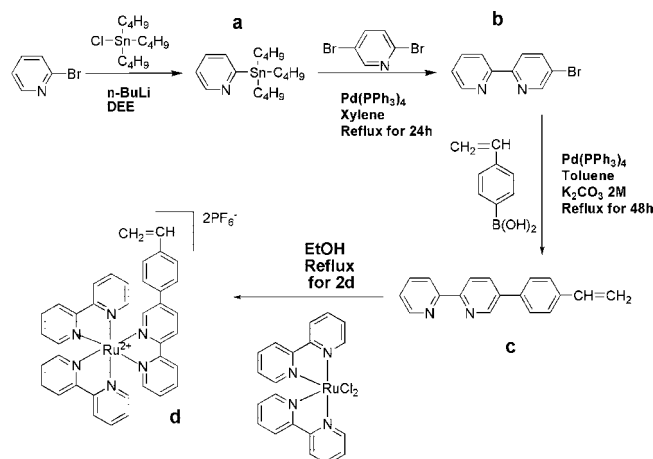
The UV spectra were recorded on a Hitachi spectrophotometer, model U-1800. Photoluminescence spectra were obtained using a Perkin-Elmer LS45 luminescence spectrometer by excitation of the sample at the absorption maxima of the UV-vis spectra. All spectroscopic measurements were performed in quartz glass cuvettes (1 cm) at concentrations of  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  M with respect to the repeating units. Viscosity measurements were carried out in DMF solutions with an Ostwald-type viscometer at 30 °C in a Scott Gerate AVS 310 apparatus.

**Monomer Synthesis. 2-(Tributylstannyl)pyridine (a).** To a degassed three-necked round-bottom flask equipped with a reflux condenser, an addition funnel, and a magnetic stirrer under an argon atmosphere was added 4.25 g (2.56 mL, 26.90 mmol) of 2-bromopyridine. Through the addition funnel 50 mL of distilled DEE was added dropwise. Then the system was cooled to  $-80$  °C followed by the dropwise addition of *n*-BuLi (1.6 M solution in *n*-hexane, 21 mL, 33.60 mmol). The reaction mixture was kept at the same low temperature for 3 h. Afterward, 9.12 mL (33.60 mmol) of tributylzinc chloride was added through the funnel, and the reaction mixture was stirred at  $-80$  °C for another 3 h and then at rt for 12 h. Then all solvents were evaporated under vacuum, and 60 mL of distilled DEE was added. The mixture was filtered to remove any solid impurities, and the filtrate was evaporated under reduced pressure. The resulting 2-(tributylstannyl)pyridine was used in the following reaction without any further treatment. Yield: 8.41 g (85%).

**5-Bromo-2,2'-bipyridine (b).** To a degassed round-bottom flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stirrer under an argon atmosphere were added 6.77 g (28.60 mmol) of 2,5-dibromopyridine and 0.66 g (0.57 mmol) of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. The system was degassed again, and the solid from the previous reaction, 8.41 g (22.90 mmol) of 2-(tributylstannyl)pyridine, was added dissolved in 50 mL of dry xylene under an argon atmosphere. The reaction mixture was then heated at 120 °C for 14 h. After the reaction mixture was cooled to rt, 60 mL of aqueous NaOH (2 M) was added. The mixture was extracted with toluene and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated under vacuum, and the crude solid product was purified via column chromatography (silica gel, 230–400 mesh, ASTM) using *n*-hexane/ethyl acetate (5:1) as the eluent. The desired product was obtained as a white crystalline powder which was dried at 45 °C under vacuum. Yield: 3.51 g (65%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.33 (ddd, 1H), 7.82 (td, 1H), 7.94 (dd, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.67 (dt, 1H), 8.72 (d, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 120.92, 121.09, 122.29, 123.96, 136.97, 139.45, 149.21, 150.15, 154.58, 155.13 ppm.

**5-(*p*-Vinylphenyl)-2,2'-bipyridine (c).** To a degassed three-necked round-bottom flask equipped with a reflux condenser, an addition funnel, and a magnetic stirrer under an argon atmosphere were added 0.80 g (3.40 mmol) of 5-bromo-2,2'-bipyridine, 0.75 g (5.10 mmol) of 4-styrylboronic acid, and 0.15 g (0.13 mmol) of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. The system was degassed again, and 70 mL of distilled THF and 6.37 mL of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M) degassed aqueous solution were added. The reaction mixture was refluxed for 48 h. After being cooled to rt, the mixture was extracted using toluene and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under vacuum, the resulting yellow solid was stirred for 2 h in *n*-hexane and filtered to remove any impurities, and the filtrate was evaporated. A white powder was obtained after the residue was dried under reduced pressure at 30 °C for 24 h. Yield: 0.75 g (85%). Purity by <sup>1</sup>H NMR: 90%. The product was further purified via column chromatography (silica gel, 230–400 mesh, ASTM) using dichloromethane, which elutes the impurities, and then dichloromethane/MeOH (20:1), which elutes the desired clean product. The yield by chromatography was 85%, and the purity of the product was estimated as 100% by <sup>1</sup>H NMR

### Scheme 1. Synthetic Route toward [5-(*p*-Vinylphenyl)-2,2'-bipyridine]bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II), [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (d)

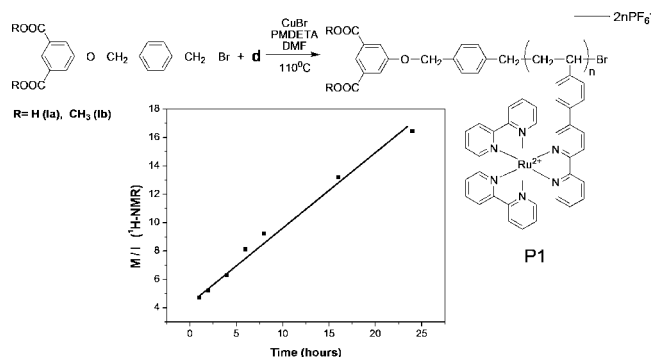


spectroscopy. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.32 (d, 1H), 5.83 (d, 1H), 6.78 (q, 1H), 7.33 (ddd, 1H), 7.53 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.84 (td, 1H), 8.03 (dd, 1H), 8.45 (q, 2H), 8.71 (d, 1H), 8.93 (d, 1H) ppm.

**[5-(*p*-Vinylphenyl)-2,2'-bipyridine]bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II), [Ru<sup>II</sup>(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (d).** To a degassed round-bottom flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stirrer under an argon atmosphere were added 0.12 g (0.47 mmol) of **c**, 0.16 g (0.31 mmol) of [cis-(bpy)<sub>2</sub>RuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O],<sup>26</sup> and 30 mL of absolute EtOH. The reaction mixture was degassed once again and refluxed for 72 h. The resulting red-colored mixture was cooled to rt, and the solvent was evaporated under reduced pressure, affording an orange powder. Afterward 40 mL of deionized water was added, and the mixture was stirred for 0.5 h, followed by filtration to remove solid impurities. To the filtrate was added 20 mL of an aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, which caused the formation of orange crystals to precipitate spontaneously. The crystals formed were filtered and washed with deionized water to remove the excess NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> and consecutively with DEE. Drying under vacuum at 45 °C for 24 h afforded the final product. Yield: 0.270 g (87%). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 5.33 (d, 1H), 5.94 (d, 1H), 6.75 (q, 1H), 7.46 (d, 2H), 7.51–7.58 (m, 7H), 7.71–7.78 (m, 4H), 7.86 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.14–8.23 (m, 5H), 8.51 (dt, 1H), 8.79–.92 (m, 6H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 116.57, 124.92, 124.97, 125.05, 125.14, 127.53, 127.61, 128.27, 128.32, 128.46, 134.03, 135.82, 136.12, 138.43, 138.76, 138.88, 148.39, 151.70, 152.16, 152.30, 155.71, 156.82, 156.91, 157.02, 157.12, 157.21 ppm.

**Polymerizations. Atom Transfer Radical Polymerization using Functional Initiators.** A round-bottom flask equipped with a rubber septum, a magnetic stirrer, and a gas inlet/outlet was flamed under vacuum. Initiator 5-[4-(bromomethyl)benzyl]oxy]benzene-1,3-dioic acid (**Ia**),<sup>33,41</sup> 5.72 mg (0.02 mmol), or the distyrylanthracene derivative **II**,<sup>34</sup> 11.94 mg (0.02 mmol) (shown in Schemes 2 and 3), was added to the flask which contained CuBr, 5.75 mg (0.04 mmol), and 8.4 μL (0.04 mmol) of *N,N,N',N',N'*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA). The system was degassed three times and flushed with argon. The solvent dimethyl formamide (DMF) and 385 mg (0.4 mmol) of monomer **d** were added to the flask, and the mixture was immediately degassed and flushed with argon three times. The reaction mixture was then immersed in an oil bath and heated at 110 °C for 24 h. After the reaction mixture was cooled to room temperature, 2 mL of DMF was added to dissolve the polymer. The suspension was filtered from silica gel to remove most of the catalyst. The resulting polymer was precipitated as a dark-orange crystalline-like powder in 20-fold excess by volume of methanol. Filtration and excessive washing



**Scheme 2. Atom Transfer Radical Polymerization of Monomer **d** and Its Kinetic Study (1/M versus Time)****Table 1. Characterization of Polymers P1 and P2**

polymer	feed ratio, initiator/monomer	no. of monomers attached	$M_n$ estimation by $^1\text{H NMR}$	$\eta_{\text{red}}^a$ at $C = 0.5$ mg/mL
<b>P1a</b>	1/05	7	~7100	
<b>P1b</b>	1/10	9	~9000	
<b>P1c</b>	1/10	10	~10000	
<b>P1d</b>	1/10	13	~12900	41.77
<b>P1e</b>	1/15	16	~16300	
<b>P2a</b>	1/06			11.19
<b>P2b</b>	1/10			21.92
<b>P2c</b>	1/20			51.80

<sup>a</sup> In DMF at 30 °C.

with MeOH and DEE removed any remaining impurities. The final polymeric material was dried under vacuum at 45 °C overnight. The results for the different prepared polymers are summarized in Table 1.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) for polymers **P1**: 3.90 (s), 4.55(s), 5.30 (s), 7.55 (br), 7.74 (br), 7.95 (br), 8.17 (br), 8.81 (br) ppm.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) for polymers **P2**: 6.87 (br), 7.54 (br), 7.74 (br), 7.95 (br), 8.17 (br), 8.81 (br) ppm.

**Free Radical Polymerization: General Procedure.** To a degassed round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a gas inlet/outlet were added the desired amounts of monomer **d** and of oxadiazole monomer (2-{4-[(4-vinylphenyl)methoxy]phenyl}-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole, OXD) or carbazole monomer (9-vinyl-carbazole, CARB), along with the respective amounts of AIBN. Then 3 mL of DMF was added, and the system was flushed with argon and immersed into an oil bath at 110 °C for 4 days. Then the reaction mixture was allowed to cool at room temperature and was precipitated in 20-fold excess by volume of the solvent required in each case.

For copolymers **P3**, the synthesis of **P3iv** (feed ratio 15/85 OXD/monomer **d**) is presented as an example: A 16 mg (0.042 mmol) portion of the OXD monomer and 240 mg (0.250 mmol) of monomer **d** were added to the flask along with 1.23 mg (0.003 mmol) of AIBN and 3 mL of DMF. The reaction mixture was immersed into an oil bath at 110 °C for 4 days and then precipitated in 60 mL of methanol. Depending on the molar ratio of the copolymers, they were precipitated in methanol or methanol/ethyl acetate or methanol/water mixtures as the percentage of the oxadiazole unit increased, respectively. After filtration the polymers were further washed with methanol and ethyl acetate, to remove any excess of monomers, and consecutively with DEE and dried under vacuum at 45 °C overnight. The copolymers obtained were further purified by reprecipitation from  $\text{CHCl}_3$  or acetonitrile in DEE. The results are summarized in Table 2.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) for copolymers **P3**: 1.5–2.4 (br, 3H of **d** plus 3H of OXD), 4.9 (br, 2H of OXD), 6.2–8.3 (br, 20H of **d** plus 13H of OXD), 8.4–8.9 (br, 7H of **d**) ppm.

**Table 2. Molecular Characteristics of Copolymers P3**

copolymer, OXD/Ru	composition, $^1\text{H NMR}$	$M_n^a$	$M_w^a$	PDI <sup>a</sup>
<b>P3i</b> , 95/5	96/04	3100	6900	2.20
<b>P3ii</b> , 90/10	94/06	4100	5100	1.25
<b>P3iii</b> , 85/15	86/14	2700	3200	1.20
<b>P3iv</b> , 75/25	80/20			
<b>P3v</b> , 50/50	60/40			
<b>P3vi</b> , 15/85	22/78			
<b>P3vii</b> , 10/90	13/87			

<sup>a</sup>  $M_n$ ,  $M_w$ , and PDI ( $M_w/M_n$ ) from GPC measurements using  $\text{CHCl}_3$  as the eluent and polystyrene standards.

**Table 3. Molecular Characteristics of Copolymers P4**

copolymer, CARB/Ru	composition, $^1\text{H NMR}$	$M_n^a$	$M_w^a$	PDI <sup>a</sup>
<b>P4i</b> , 95/5	90/10	17400	22300	1.30
<b>P4ii</b> , 85/15	73/27	14500	19300	1.35
<b>P4iii</b> , 75/25	67/33	29100	47600	1.65
<b>P4iv</b> , 50/50	54/46			
<b>P4v</b> , 25/75	33/67			
<b>P4vi</b> , 15/85	23/77			
<b>P4vii</b> , 10/90	14/86			

<sup>a</sup>  $M_n$ ,  $M_w$ , and PDI ( $M_w/M_n$ ) from GPC measurements using  $\text{CHCl}_3$  as the eluent and polystyrene standards.

For the **P4** copolymers an example for the synthesis of **P4iv** (for a feed ratio of 50/50 CARB/monomer **d**) is presented: A 29 mg (0.015 mmol) portion of the CARB monomer and 144 mg (0.015 mmol) of monomer **d** were added to the flask along with 1.23 mg (0.003 mmol) of AIBN. The system was degassed and flushed with argon again. Then 3 mL of DMF was added, and the reaction mixture was immersed in an oil bath at 110 °C for 4 days. The copolymers were obtained by precipitation in 20-fold excess by volume of methanol and were further purified by reprecipitation from  $\text{CHCl}_3$  or acetonitrile in DEE. The results are summarized in Table 3.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) for copolymers **P4**: 1.5–2.4 (br, 3H of **d** plus 3H of CARB), 5.7–8.3 (br, 20H of **d** plus 13H of CARB), 8.6–8.9 (br, 7H of **d**) ppm.

## Results and Discussion

The synthesis of the vinylic ruthenium complex **d** (Scheme 1) was based on the novel vinylphenyl-2,2'-bipyridine monomer **c**, produced from the brominated bipyridine derivative **b**.<sup>45–54</sup> The synthesis of monobromobipyridine derivatives in the past, was mainly based on bromination under harsh reaction conditions,<sup>47</sup> resulting in low yields. Recently the use of stannyl reagents has provided another way to produce these derivatives in better yields and under milder conditions.<sup>45</sup> In this work, for producing derivative **b**, we employed a procedure slightly modified with respect to the use of (trimethylstannyl)pyridine,<sup>45</sup> by utilizing 2-(tributylstannyl)pyridine (**a**) under the same mild condi-

(45) Schwab, P. F. H.; Fleischer, F.; Michl, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 443.

(46) Smith, A. P.; Corbin, P. S.; Fraser, C. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2787.

(47) Romero, F. M.; Ziesse, R. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6471.

(48) Zoltewicz, J. A.; Cruskie, M. P., Jr. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11393.

(49) El-ghayoury, A.; Ziesse, R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7757.

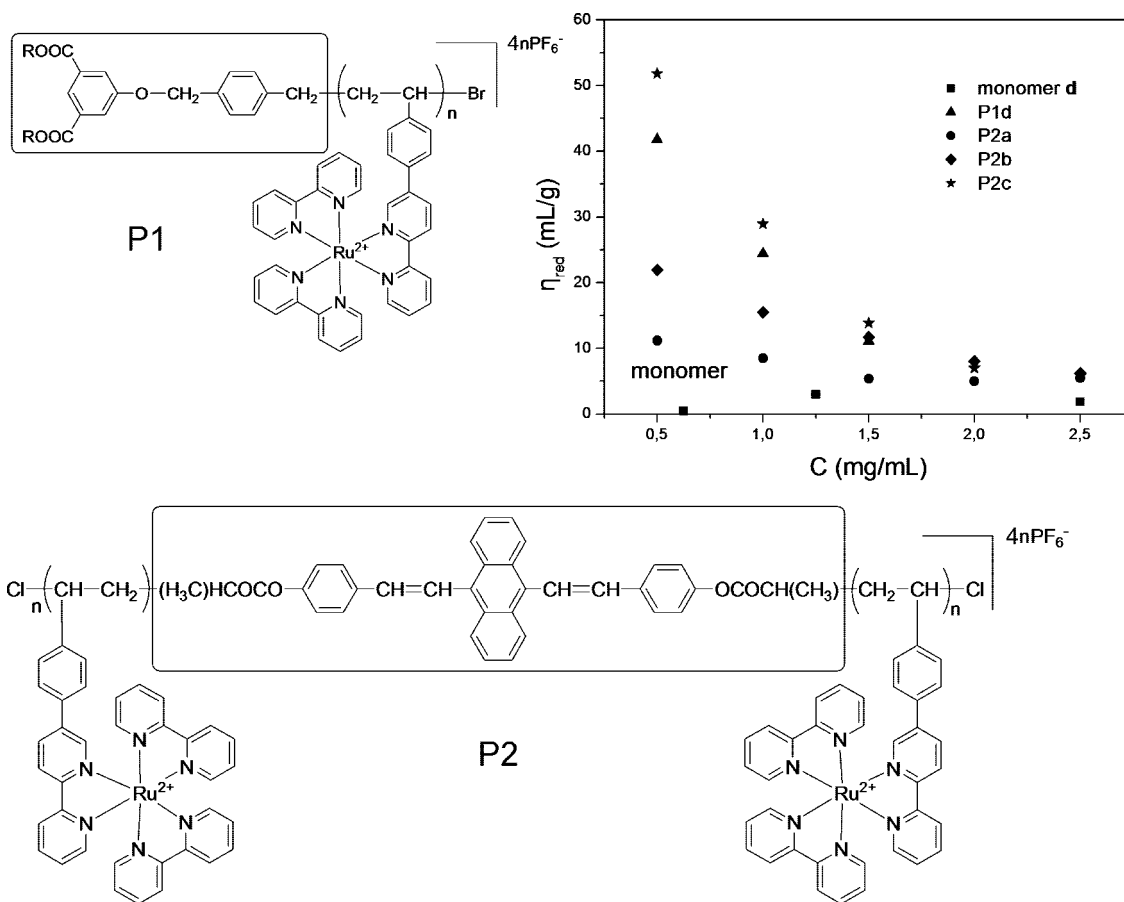
(50) Malm, J.; Bjoerk, P.; Gronowitz, S.; Hörnfeldt, A. B. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2199.

(51) Peters, D.; Hörnfeldt, A. B.; Gronowitz, S. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 2165.

(52) Miyaura, N.; Sugino, H.; Suzuki, A. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3271.

(53) Miyaura, N.; Ishiyama, T.; Ishikawa, M.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6369.

(54) Savage, S. A.; Smith, A. P.; Fraser, C. L. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10048.

Scheme 3. Molecular Representation of Polymers P1 and P2<sup>a</sup>

<sup>a</sup> The frames show the initiators used. Inset: viscosity measurements for P1d (▲), P2a (●), P2b (◆), P2c (★), and monomer d (■) in DMF at 30 °C.

tions. Taking advantage of the Stille coupling reaction<sup>45,48,53</sup> between compound **a** and 2,5-dibromopyridine, combined with the different reactivities between the bromine atoms, we obtained higher yields for the desired monobromopyridine **b**. As a consequence, the vinylbipyridine monomer **c** was produced via a Suzuki coupling reaction<sup>45,52,53</sup> between compound **b** and 4-styrylboronic acid.<sup>43</sup> Finally the vinyl complex monomer **d** was produced after a complexation reaction of compound **c** with dichlorobis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II),<sup>26</sup> followed by counterion exchange from a saturated aqueous solution of  $NH_4PF_6$ . Clarification of its chemical structure was performed by  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectroscopy (Figure 1; see also the Experimental Section).

Homopolymers of monomer **d** were synthesized via ATRP using functional or chromophoric initiators (**Ia**, dicarboxylic acid, and **Ib**, dicarboxylic acid methyl ester,<sup>33,41</sup> or the distyrylanthracene **II** derivative,<sup>34</sup> respectively, Schemes 2 and 3). On the other hand, free radical copolymerization of monomer **d** with oxadiazole or carbazole monomers resulted in electron/hole transporting polymeric architectures (Figures 3 and 4).

In particular, using different initiators (monofunctional **Ia** and **Ib** and bifunctional **II**) and the  $[Ru(vbpy)(bpy)_2](PF_6)_2$  unit (**d**), we performed controlled ATRP polymerizations that produced well-defined, easily soluble homopolymeric (**P1**) and polymeric triblock (**P2**) complexes. Monomer **d** and the synthesized polymers were characterized via  $^1H$  NMR,

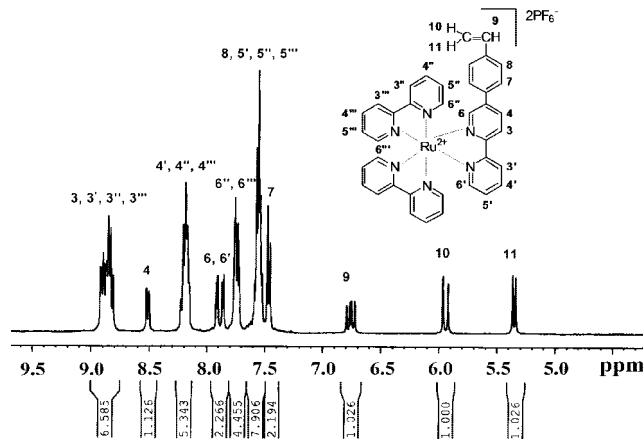


Figure 1.  $^1H$  NMR spectra of monomer **d** in  $DMSO-d_6$ .

UV-vis, and photoluminescence (PL) spectroscopy. These polymeric complexes exhibit excellent solubility properties in polar nonprotic solvents, such as acetone,  $CH_3CN$ , DMF, and  $DMSO$ . The functional initiators of **P1** homopolymers, having dicarboxylic acid methyl ester or dicarboxylic acid functionalities, allow the design and synthesis of more complex architectures (e.g., comb- or starlike structures) since they can be utilized in subsequent reactions such as polycondensations or they can even be directly applied in hybrid solar cells. Additionally all copolymers produced by the FRP



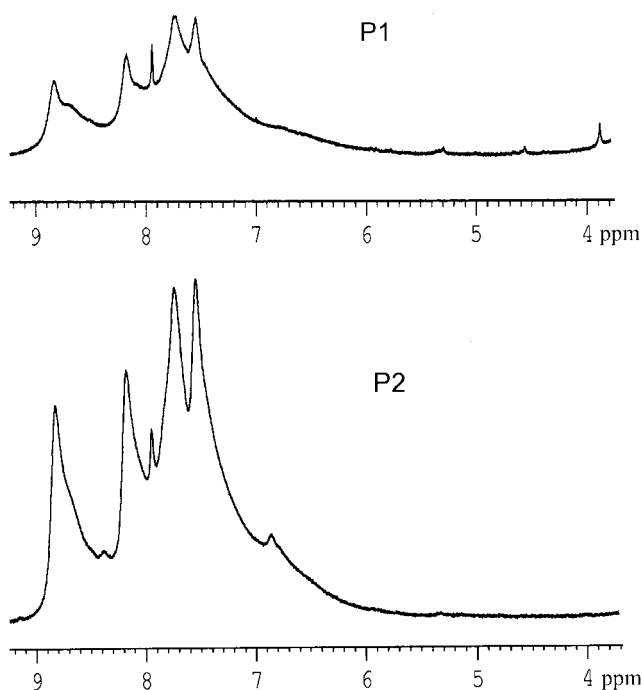


Figure 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of polymers **P1** and **P2** in  $\text{DMSO-}d_6$ .

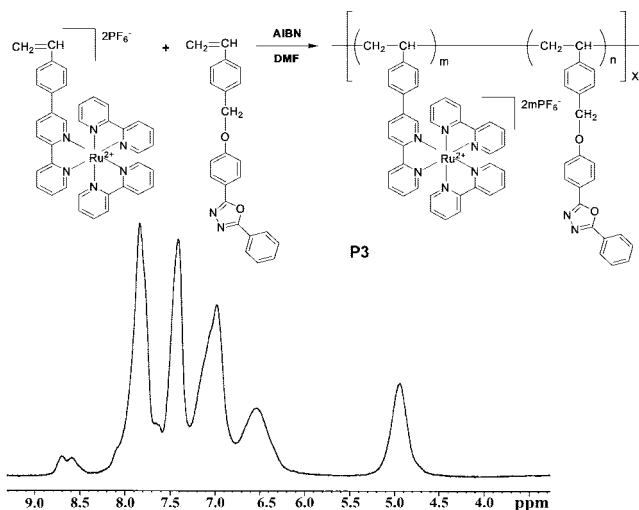


Figure 3. Synthesis of copolymers **P3** and  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **P3iv** in  $\text{DMSO-}d_6$ .

technique exhibit the same solubility properties and were similarly characterized.

On the basis of the  $^1\text{H}$  NMR spectra of polymers **P1** and **P2**, shown in Figure 2, the successful ATR polymerization is proved, since the olefins' peaks at 5.33, 5.94, and 6.75 ppm of the bpy monomer are not present. The case of thermal polymerization is also excluded, since the protons of the initiators are evident. Thus, in the case of **P1**, as shown in Figure 2, the peaks at 3.90, 4.55, and 5.30 ppm attributed to the methyl and methylene protons of the initiator **Ia** can be used to calculate the polymers'  $M_n$ . The results of these calculations are presented in Table 1, showing the close agreement between the feed ratio of initiator to monomer and the calculated  $M_n$ . This is another piece of evidence of a successful ATR polymerization and not just a conventional radical or thermal polymerization. Moreover, to prove the

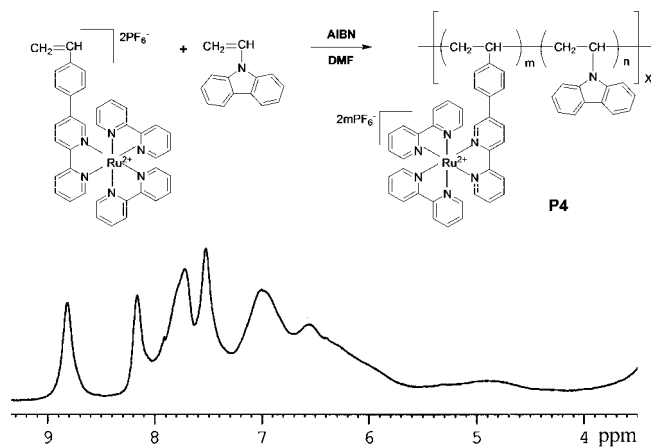


Figure 4. Synthesis of copolymers **P4** and  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **P4ii** in  $\text{DMSO-}d_6$ .

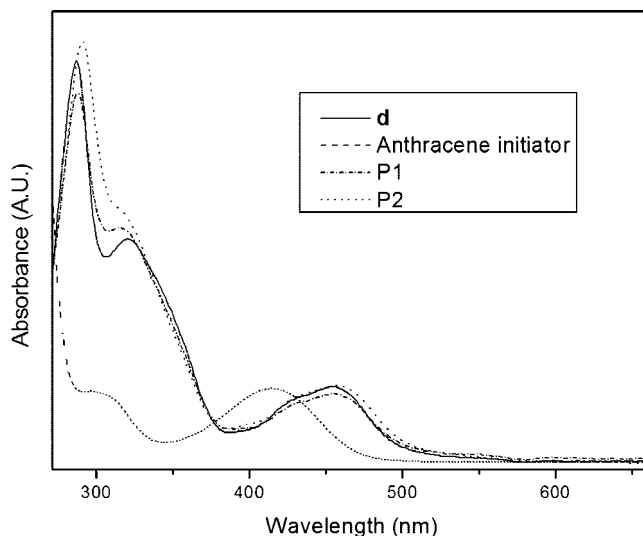


Figure 5. UV-vis absorption spectra of monomer **d**, polymers **P1** and **P2**, and the anthracene initiator **II** used in **P2** in DMF.

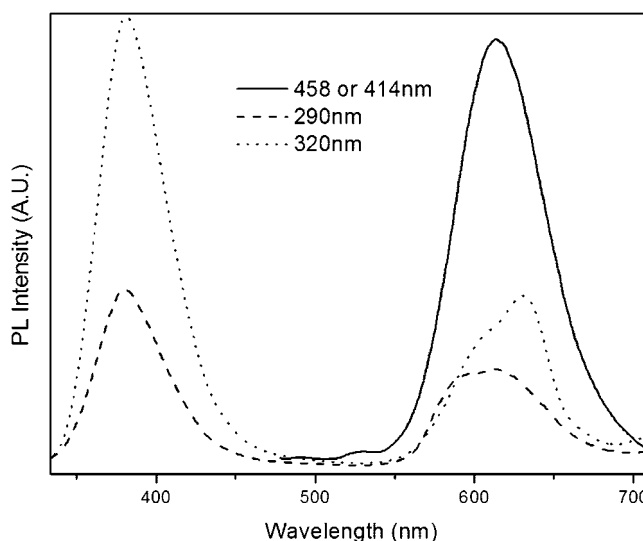


Figure 6. PL spectra of polymer **P2** after excitation at  $\lambda = 290, 320,$  and  $458$  nm in DMF.

controlled character of these polymerizations, we performed kinetic studies that were carried out analogously to the general polymerization procedure. We selected the monomer

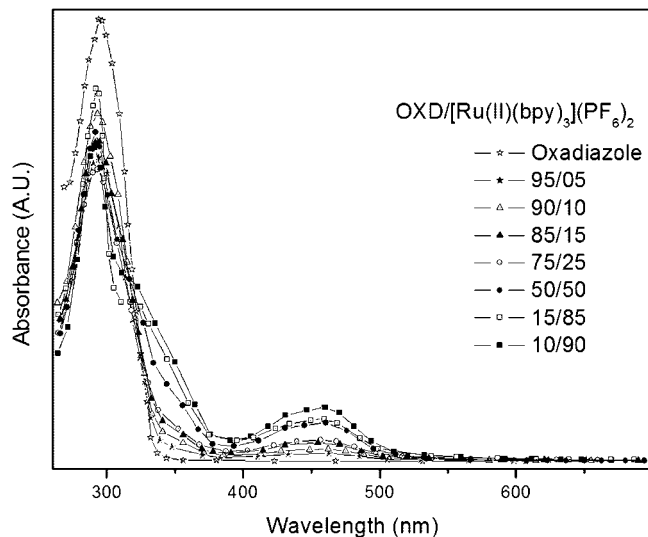


Figure 7. UV-vis absorption spectra of copolymers **P3** and of the oxadiazole monomer in DMF.

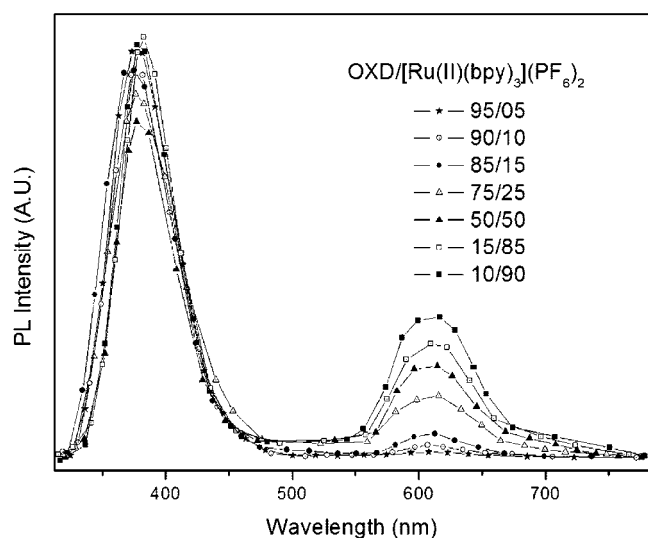


Figure 8. PL spectra of copolymers **P3** after excitation at  $\lambda = 290$  nm in DMF.

d/initiator **Ia**/CuBr/PMDETA (15/1/2/2) system for a kinetic study. During the reaction time, seven samples of 0.30 mL were withdrawn, and each one was precipitated in 20 mL of deionized water. This way, the catalytic complex of copper/PMDETA was diluted; the samples were centrifuged and washed again with water three times. Finally the same procedure was repeated three times with diethyl ether to remove any trace of unreacted initiator. Thus, the  $^1\text{H}$  NMR end group analysis technique was used to estimate the true  $M_n$  values of our polymers during the polymerization. The  $M_n$  values were determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy from the signal at  $\delta = 3.9$  ppm corresponding to the methyl protons of the **Ia** initiator used (6 protons) and the whole region from 7.3 to 8.9 ppm corresponding to the aromatic protons of both the monomer (27 protons) and the polymer (27 protons). A representative  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the  $\alpha$ -dicarboxylic acid methyl ester **Ib** initiated polymer **P1** for the kinetic study, with the assignment of all peaks, is depicted

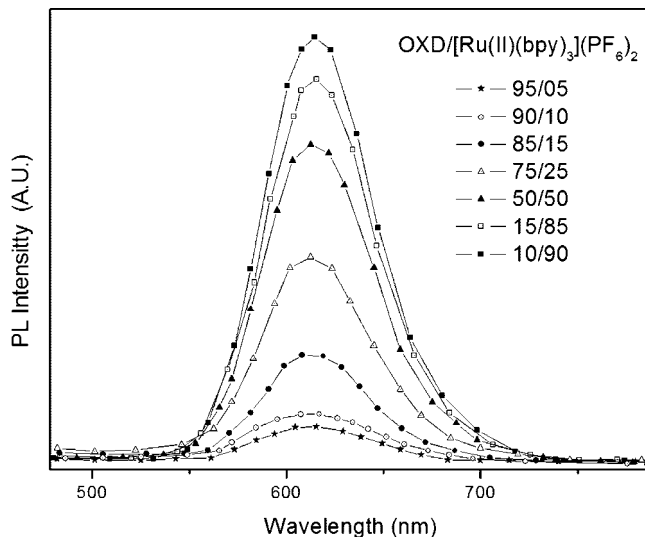


Figure 9. PL spectra of copolymers **P3** after excitation at  $\lambda = 458$  nm in DMF.

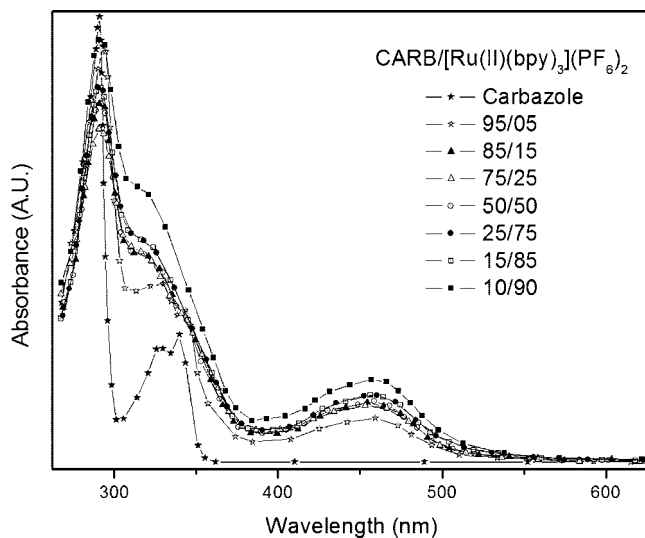
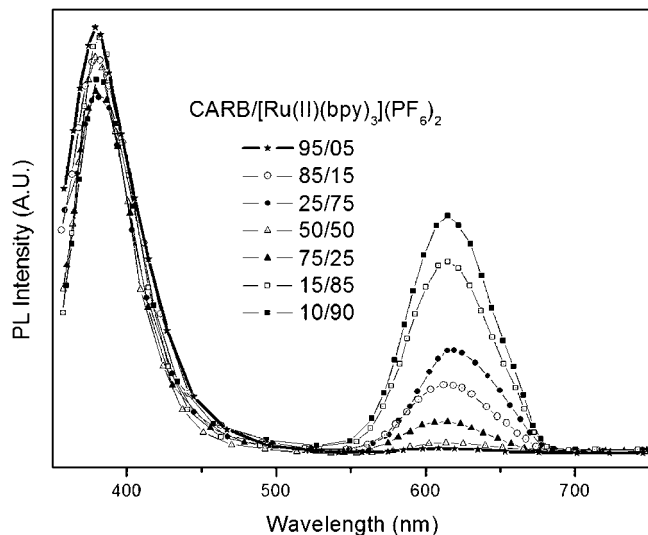


Figure 10. UV-vis absorption spectra of copolymers **P4** and of the carbazole monomer in DMF.

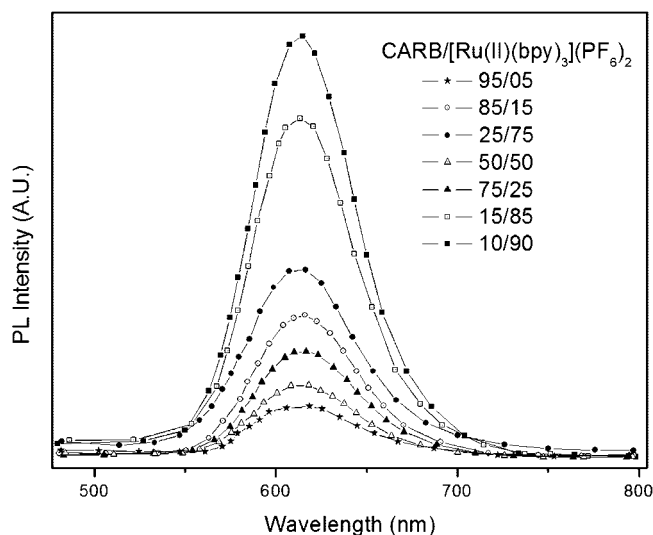
in the Supporting Information (Figure S1). The plot of initiator monomer (M)/(I) versus time is linear, indicating that the number of growing radicals remained constant throughout the polymerization (Scheme 2). Concerning polymer **P2**, there are no selective peaks for both the initiator **II** and the polymer to obtain the  $M_n$  value through the  $^1\text{H}$  NMR technique in this case.

For the copolymers of the ruthenium complex with oxadiazole units (**P3**), the composition ratio could be calculated from the  $^1\text{H}$  NMR spectra, since selective peaks can be observed. Composition calculations were based on the  $^1\text{H}$  NMR peak at 8.4–8.9 ppm, attributed to six of the bpy aromatic protons of the  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$  unit, and the peak at 5.0 ppm, attributed to the methylene protons in the  $\alpha$ -position to the oxygen atom of the side oxadiazole unit (Figure 3).

In the case of copolymers of the ruthenium complex with carbazole units (**P4**), the composition ratio could once again be estimated by the  $^1\text{H}$  NMR spectra, though roughly, due to the low discrimination of the respective monomers and



**Figure 11.** CARB/[Ru(II)(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: 95/05 = ★, 85/15 = △, 75/25 = ▲, 50/50 = ○, 25/75 = ●, 15/85 = □, 10/90 = ■.



**Figure 12.** CARB/[Ru(II)(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: 95/05 = ★, 85/15 = △, 75/25 = ▲, 50/50 = ○, 25/75 = ●, 15/85 = □, 10/90 = ■.

the broadness of the spectrum peaks. The <sup>1</sup>H NMR peak at 8.4–8.9 ppm, attributed to six of the bpy aromatic protons of the [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> unit, and the broad peak from 5.6–7.3 ppm, attributed to six aromatic protons of the carbazole unit, were used for this estimation (Figure 4).

In an attempt to calculate the homopolymers' **P1** and **P2** molecular characteristics ( $M_n$ ,  $M_w$ , PDI), we tried to perform GPC measurements with UV detection at 254 nm. This was unsuccessful, which is justified according to the literature,<sup>15,16,28</sup> since there are strong interactions of the ruthenium complexes with the polystyrene stationary phase of GPC columns. However, there are examples of successful GPC characterization of metal-containing polymers with comparatively low metal loading.<sup>6,21,24,36</sup> In our case, the high metal complex loadings of most of our polymers did not allow their characterization using GPC. Despite that, to prove once again the polymeric nature of these complexes, viscometric characterization was applied.<sup>10,11,35</sup> These measurements were performed for **P1**, **P2**, and **d** in DMF at 30 °C, and the results are summarized in Table 1. In addition, the inset in Scheme

3 shows the viscosity values obtained for polymers **P1d**, **P2a–c**, and monomer **d** for different concentrations; an increase in the reduced viscosity values is evident as the solution concentration decreases. Such a behavior can be explained in terms of the polyelectrolyte nature of the polymers due to the presence of Ru(II) and the PF<sub>6</sub><sup>−</sup> counterions. Comparison of the viscosity values with those of the vinylic monomer **d**, as well as the relation of the viscosity value of polymer **P1d** with the  $M_n$  value obtained by <sup>1</sup>H NMR, fully supports the formation of polymeric hybrid materials in both the cases of **P1** and **P2**.

On the other hand, the copolymers of ruthenium complexes with oxadiazole units (**P3**) could be successfully characterized with GPC, but only for those having low metal loadings (less interaction with the polystyrene columns used). It was observed that in the cases of higher oxadiazole loadings (feed composition ratios of 95/05, 90/10, and 85/15) the copolymers were soluble in CHCl<sub>3</sub> and their GPC characterization was possible, as shown in Table 2. A representative GPC trace of **P3iii** copolymer is provided in the Supporting Information (Figure S2). Similarly, for the **P4** copolymers, GPC characterization was successful for high carbazole loadings (feed composition ratios of 95/05, 85/15, and 75/25), as shown in Table 3. A representative GPC trace of **P4iii** copolymer is provided in the Supporting Information (Figure S3) as well.

**Optical Characterization.** The [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> unit (**d**), homopolymers **P1** and **P2**, and copolymers **P3** and **P4** were thoroughly characterized with respect to their optical properties in dilute DMF solutions (10<sup>−5</sup>–10<sup>−6</sup> M), via UV–vis and PL spectroscopies. In all cases the characteristic absorption and emission bands of the [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> complexes were observed. On the other hand, for copolymers **P3** and **P4**, bands due to the synergistic effect of both the monomer **d** and OXD or CARB coexisting moieties could be detected, with varying intensities depending on the ratios of the comonomers. All homopolymers and copolymers present intense red light emissions.

Concerning the monomer **d** and the polymers **P1** and **P2**, UV–vis spectroscopy revealed identical spectra, exhibiting an absorption peak at around  $\lambda = 292$  nm and a “shoulder” at  $\lambda = 320$  nm, attributed to  $\pi$ – $\pi^*$  LC (ligand-centered) transitions of 2,2'-bipyridine, and an absorption maximum at  $\lambda = 458$  nm, which is characteristic of the d– $\pi^*$  MLCT (metal to ligand charge transfer) of the [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> complexes (Figure 5). In the case of **P2**, where the anthracene unit is used as the initiator, one should expect an additional absorption peak at  $\lambda = 414$  nm attributed to the anthracene unit, as shown in Figure 5, but particularly this peak is overlapped by the ruthenium complex absorption at 458 nm, since the concentration of the anthracene initiator in **P2** is very low.

Photoluminescence investigation of monomer **d** and polymers **P1** and **P2** after excitation at  $\lambda = 290$  nm and  $\lambda = 320$  nm revealed identical emission peaks located at around  $\lambda = 380$  nm and  $\lambda = 615$  nm attributed to the [Ru(vbpy)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> complex. Depending on the excitation wavelength, varying emission intensities were observed as

shown in Figure 6. Additionally, in the case of **P2**, due to the overlapping of the absorption band of monomer **d** and the anthracene moiety, after being excited either at  $\lambda = 414$  nm (where the absorption maxima of the anthracene initiator is located) or at  $\lambda = 458$  nm (attributed to monomer **d**), emissions at  $\lambda = 520$  nm and  $\lambda = 615$  nm were observed, proving the incorporation of the anthracene group along the polymeric backbone (Figure 6).

The UV-vis optical characterization of copolymers **P3** revealed similarities with those of polymers **P1** and **P2**. As shown in Figure 7, the  $d-\pi^*$  MLCT absorption band of the  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  unit is evident at  $\lambda = 458$  nm. Moreover, **P3** copolymers exhibit a peak of higher intensity, with maxima either at  $\lambda = 296$  nm (absorption maxima of the oxadiazole unit) or at  $\lambda = 292$  nm (absorption of bpy ligands), plus a shoulder at around  $\lambda = 320$  nm attributed to the  $\pi-\pi^*$  LC transition of 2,2'-bipyridines, depending on the molar ratio of the copolymer. In that order, the absorption maxima observed for **P3i-vii** vary from 296 to 292 nm, whereas the shoulder at  $\lambda = 320$  nm is observed only in cases of high metal loadings. Furthermore, it should be outlined that the intensity of the MLCT absorption band at 458 nm increases by increasing the ratio of the metal complex to the copolymer, whereas the absorption band at  $\sim 294$  nm remains relatively constant.

Photoluminescence spectra of copolymers **P3** were obtained after excitation at  $\lambda = 290$  nm and  $\lambda = 458$  nm with emission maxima at  $\lambda = 382$  nm and  $\lambda = 615$  nm (Figures 8 and 9). The first peak is attributed to the  $\pi-\pi^*$  LC absorption band of both 2,2'-bipyridine and the oxadiazole unit, while the latter is characteristic only of the  $d-\pi^*$  MLCT absorption band of the  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  unit.

Concerning copolymers **P4**, their optical properties resemble those of **P3**. In the UV-vis spectra of copolymers **P4i-vii**, one can observe absorption peaks at  $\lambda = 458$  nm characteristic of the  $d-\pi^*$  MLCT absorption band of the  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  unit as shown in Figure 10. Moreover, **P4** copolymers exhibit a peak of higher intensity, with a maximum located at  $\lambda = 292$  nm and a shoulder at around  $\lambda = 320$  nm, originating from the  $\pi-\pi^*$  LC transition of 2,2'-bipyridine, as well as the carbazole units. Furthermore, it should be pointed out that the absorption intensity of the MLCT band increases compared to that at  $\sim 292$  nm, similarly to that of **P3**, by increasing the ratio of the metal complex to the copolymer.

Photoluminescence spectra of **P4** were obtained after excitation at  $\lambda = 290$  nm (Figure S4, Supporting Information),  $\lambda = 340$  nm (Figure 11), and  $\lambda = 458$  nm (Figure 12). Emission peaks were observed at  $\lambda = 382$  nm and  $\lambda = 615$  nm. The first peak is attributed to the  $\pi-\pi^*$  LC absorption band of 2,2'-bipyridine and to the carbazole unit, while the latter is characteristic of the  $d-\pi^*$  MLCT absorption band of the  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  unit. All copolymers **P4i-vii** exhibit similar spectral characteristics after excitation at the absorption maxima of the carbazole and the bipyridine unit at  $\sim 290$  nm. The emission wavelength range consists of

bands at  $\lambda = 380$  nm and  $\lambda = 615$  nm. If excitation takes place at  $\lambda = 340$  nm, where the carbazole moiety absorbs, the same emission bands appear (Figure 11). When the excitation wavelength is 458 nm, only emission peaks at  $\lambda = 615$  nm are observed (Figure 12). All of the above optical data ensure the incorporation of the  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  unit into the polymeric chains and the ability of these types of polymers and copolymers to incorporate the optical properties of the metallic complex.

## Conclusions

The newly developed vinylbipyridine monomer **c** used in this work was synthesized from bromopyridine derivatives, taking advantage of the combination of Stille and Suzuki palladium-catalyzed coupling reactions. Complexation of this monomer with ruthenium ions resulted in the high-yield preparation of the  $[\text{Ru}(\text{vbpy})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  complex (**d**). This vinylic complex was successfully employed in atom transfer radical polymerization, demonstrating for the first time the ability of such complexes to be polymerized via ATRP. Moreover, it was copolymerized via FRP with oxadiazole and carbazole monomers, producing copolymers with electron/hole transporting architectures, respectively. All polymers and copolymers were soluble in common organic solvents, despite their high metal loadings. A complete characterization via  $^1\text{H}$  NMR, GPC, and viscosity measurements was performed. On the basis of the "architecture" of these polymers and copolymers, and their optical characteristics (UV-vis and PL), applications in optoelectronic devices seem quite feasible. The key advantage of this work, besides the high-yield synthesis of the new vinyl monomer **d**, is its direct ATR homopolymerization, using various functional initiators. These homopolymers bearing  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  complexes on every single repeating unit were easily soluble in common organic solvents, allowing their thorough characterization with respect to their structural and optical characteristics. Moreover, the combination of the optical characteristics of the metal complex with the polymers' properties and more importantly with the electron or hole transporting characteristics of the comonomers employed is expected to further contribute to the balanced charge mobility of these materials.

**Acknowledgment.** Financial support for this project from the Greek Ministry of Development under Research Grant PENED 03ED118 "Organic Solar Cells" is gratefully acknowledged. This research project (PENED) is cofinanced by the EU European Social Fund (75%) and the Greek Ministry of Development, GSRT (25%).

**Supporting Information Available:** A representative  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the ATRP kinetic study of **P1e** along with GPC traces of **P3iii** and **P4iii** copolymers and the PL spectrum of copolymers **P4** after excitation at 290 nm. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

CM800911Y



# Carbon Nanotubes Decorated with Terpyridine-Ruthenium Complexes

ANDREAS A. STEFOPOULOS,<sup>1,2</sup> ELEFThERIOS K. PEFKIANAKIS,<sup>1</sup> KONSTANTINOS PAPAGELIS,<sup>3</sup>  
AIKATERINI K. ANDREOPOULOU,<sup>1</sup> JOANNIS K. KALLITSIS<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Patras, GR-26500 Rio-Patras, Greece

<sup>2</sup>Foundation of Research and Technology Hellas, Institute of Chemical Engineering and High Temperature Processes, GR-26500 Rio-Patras, Greece

<sup>3</sup>Department of Materials Science, University of Patras, 26504 Rio-Patras, Greece

Received 13 January 2009; accepted 5 February 2009

DOI: 10.1002/pola.23339

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

**ABSTRACT:** Surface functionalization of CNTs (SWCNTs or MWCNTs) with dendronized alkoxy terpyridine-Ru(II)-terpyridine complexes has been accomplished using either the “grafting to” or the “grafting from” approaches. Different sets of easily processable hybrid metallo-CNTs composites have been efficiently synthesized bearing either monomeric or polymeric side chain tpy-Ru(II)-tpy dicomplexes. Their characterization through TGA, UV-Vis, and Raman techniques revealed various modification degrees depending on the methodology employed. © 2009 Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 47: 2551–2559, 2009

**Keywords:** carbon nanotubes; dendrimers; functionalization; metal-polymer complexes; Raman spectroscopy

## INTRODUCTION

The combination of metal ions with polymers, semiconducting species, and furthermore with carbon nanotubes is a promising route for nanostructured composite materials with properties required in many modern, highly demanding technological applications.<sup>1</sup> Metal-ligand coordination bonding, especially bi- and ter-pyridine transition metal complexes, has been extended into a particularly useful tool toward supramolecular structures. Development of dendrimers and dendronized polymers, coordination, block, and star-like polymers are some of the areas' achieve-

ments, providing materials with enhanced catalytic, electrochemical, optical, and magnetic properties.<sup>2</sup>

Carbon nanotubes (CNTs),<sup>3</sup> single (SWCNTs) or multi (MWCNTs) walled have attracted academic and industrial interest due to their extraordinary mechanical, electrical, and thermal properties.<sup>4</sup> Their surface modification to increase their dissolution and processability properties has been the top priority of material scientists during the past decade. Several methodologies have been reported using covalent or noncovalent modifications of CNTs with polymers, organic, inorganic, or biological molecules.<sup>5</sup> The CNTs' noncovalent functionalization is mainly based on supramolecular complexation using various adsorption forces like van der Waals' and  $\pi$ -stacking interactions, or through polymer wrapping around the CNT, without risking the disruption of their extended

Correspondence to: A. K. Andreopoulou (E-mail: kandreop@chemistry.upatras.gr) or J. K. Kallitsis (E-mail: j.kallitsis@chemistry.upatras.gr)

*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 47, 2551–2559 (2009)  
© 2009 Wiley Periodicals, Inc.

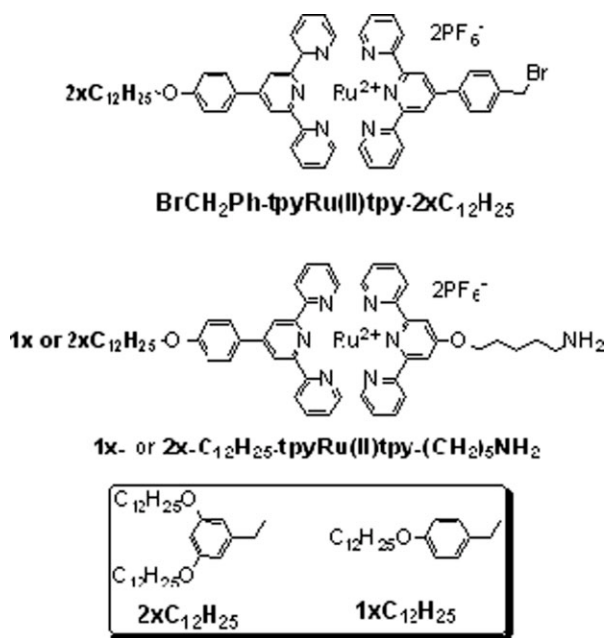
$\pi$ -network.<sup>6</sup> On the other hand, covalent<sup>7</sup> functionalization of CNTs using addition chemistry has also been developed either through the “grafting to” or the “grafting from” approaches. Among the various modifications exploited, dendron decoration of CNTs was initially attempted by Hirsch<sup>8(a,b)</sup> and Sun<sup>8(c)</sup> using mostly carboxylic acid functionalized CNTs, whereas direct attachment or development of dendrons onto the CNTs’ surface have also been reported by the Prato group.<sup>8(d)</sup>

Herein, both the “grafting to” and “grafting from” routes were utilized for the functionalization of CNTs with terpyridine-Ru(II)-terpyridine moieties (tpy-Ru(II)-tpy). Dendritic terpyridines of the first generation (G1) bearing mono- or dialkoxy groups were employed to assure processability of the final hybrid CNT-metallocomplexes. Additionally, the CNTs utilized were either SWCNTs or MWCNTs. SWCNTs exhibiting simpler and more controllable structures have been preferred during laboratory research. However, MWCNTs are cheaper and produced in larger quantities, whereas maintaining most of the desired properties found in SWCNTs. Therefore, it is important to develop efficient and precise methodologies for their modification if such hybrid-CNTs are to be scaled up or commercialized.

## RESULTS AND DISCUSSION

Following the “grafting to” and “grafting from” approaches, three types of CNTs-tpyRu(II)tpy composites were prepared in this study. The bromomethyl terminated monomeric tpyRu(II)tpy complex (**BrCH<sub>2</sub>Ph-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>**) of Scheme 1 was directly attached onto SWCNTs [Scheme 2(a)] using atom transfer radical addition conditions (ATRA).<sup>9</sup> On the other hand, the amino terminated complexes (**1x- or 2x-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpy-Ru(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>**, Scheme 1) were attached onto MWCNTs through solvent-free diazonium chemistry [Scheme 2(c)].<sup>10</sup> Moreover, side chain polymeric tpyRu(II)tpy complexes were developed onto SWCNTs employing ATR-polymerization<sup>11</sup> and subsequent metal complexation [Scheme 2(b)].

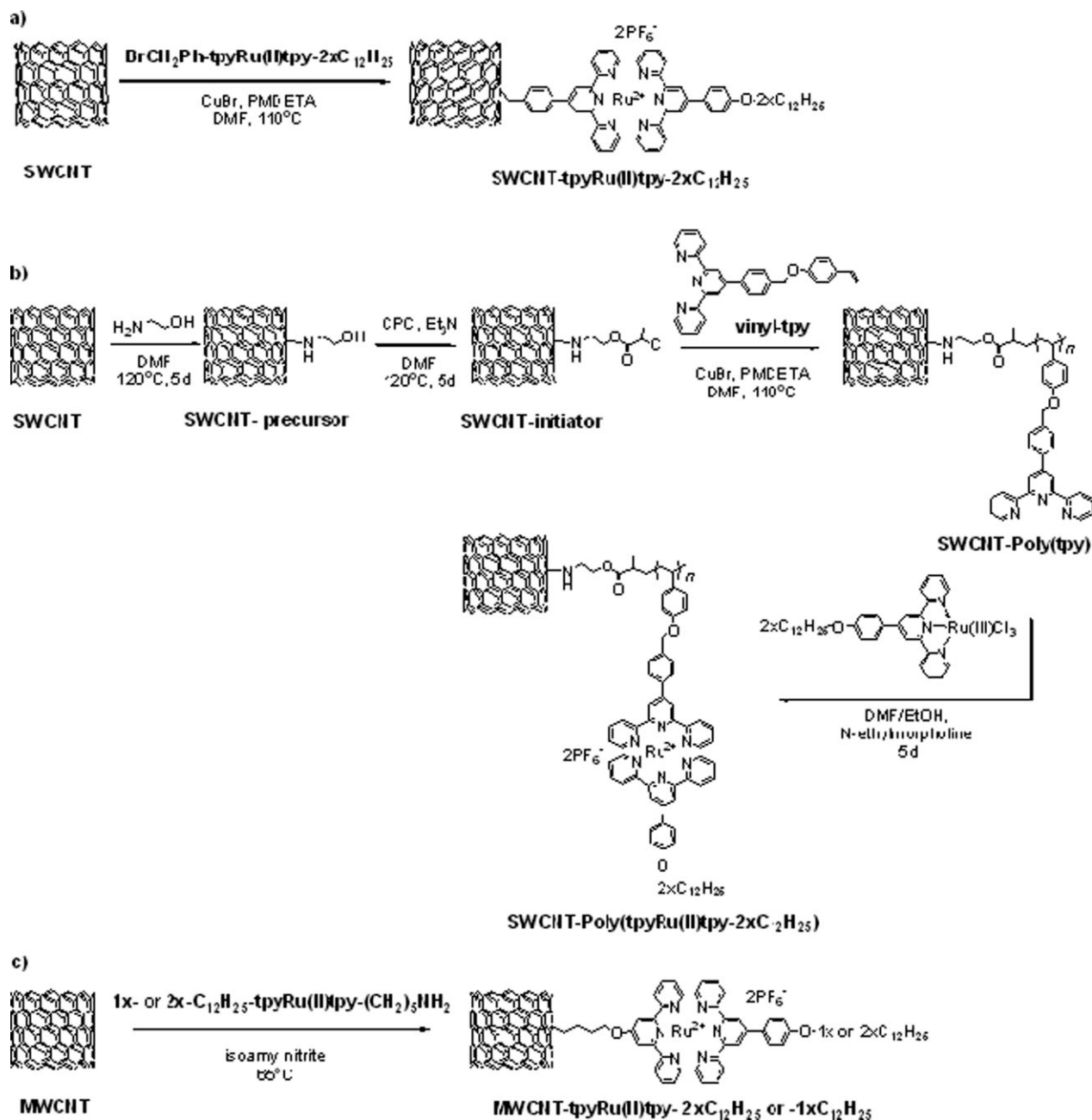
SWCNTs’ functionalization with monomeric dendritic tpy-Ru(II)-tpy complexes bearing didodecyloxy groups using the “grafting to” approach is presented in Scheme 2(a). Metal-mediated atom transfer radical generation/addition (ATRA)<sup>9</sup> of complex **BrCH<sub>2</sub>Ph-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** (Scheme 1) onto the SWCNTs surface was accom-



**Scheme 1.** Alkoxy tpy-Ru(II)-tpy bromomethyl and amino functionalized complexes.

plished using CuBr/PMDETA as the catalytic system. This catalytic system is also commonly used in ATRP reactions. Based on the thermogravimetric analysis (TGA) results (Fig. 1), the **SWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** presented a 28.5% weight loss corresponding to 1 functional group per 400 carbon atoms.

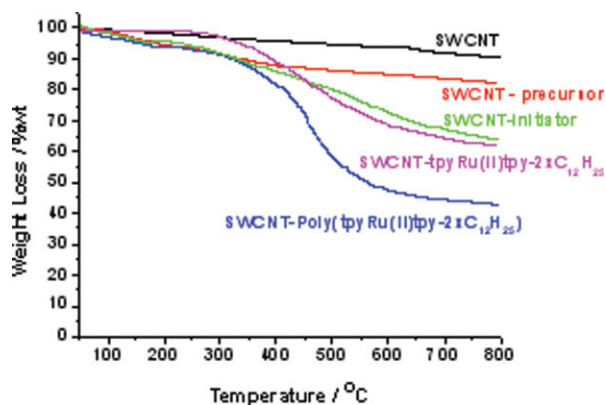
Using the “grafting from” approach, SWCNTs were decorated with polymeric side chain dendritic tpy-Ru(II)-tpy complexes [Scheme 2(b)]. Initially, the reaction of pristine **SWCNTs** with 2-aminoethanol in DMF produced the **SWCNT-precursor** that was afterwards converted to the **SWCNT-initiator**.<sup>12</sup> The functional sites of **SWCNT-initiator** were used for the ATRP polymerization of the **vinyl-tpy**<sup>13(a)</sup> monomer producing **SWCNT-Poly(tpy)**. Even though, the polymerization was performed using CuBr/PMDETA in DMF at 110 °C, which is typical for ATRP; it is likely that the disproportionation step is very significant thus creating Cu<sup>0</sup> species that act as catalyst under SET-LRP conditions (single electron transfer living radical polymerization).<sup>14</sup> For that reason, it is possible that both polymerization cycles (ATRP and SET-LRP) are present during the preparation of **SWCNT-Poly(tpy)** either in competitive or in cooperation modes. The free side-terpyridine groups of **SWCNT-Poly(tpy)**



**Scheme 2.** Alkoxy tpy-Ru(II)-tpy functionalized CNTs.

were then complexed with the didodecyloxy-tpy-Ru(III)Cl<sub>3</sub> monocomplex (II)<sup>13</sup> affording the final hybrid nanotube-metallopolymERIC complex **SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)**. Based on the TGA results of Figure 1, at 800 °C the pristine **SWCNT** presents a 9.5% weight loss and the **SWCNT-precursor** an additional 7.9% weight loss. Assuming that all the hydroxyl groups of **SWCNT-precursor** had reacted with 2-chloropropionyl chloride, a total weight loss of 27.6% at

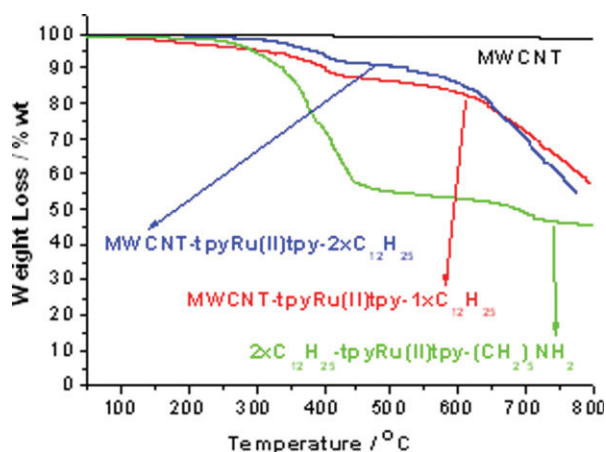
800 °C would be expected. The actual **SWCNT-initiator**'s weight loss of 26.5% indicates that a 94.4% conversion of hydroxyl to ATRP initiator sites was achieved. The final **SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)** presented a 20.9% weight loss compared with the **SWCNT-initiator**. Its total weight loss compared with the pristine **SWCNT** at 800 °C was found to be 47.4%. Comparing the polymeric functionalized **SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)** with



**Figure 1.** TGA thermograms of pristine and modified SWCNTs of Scheme 2(a,b).

the monomeric one, **SWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>**, we can observe the same decomposition stages, with the main weight loss obtained between 300 °C and 550 °C. Thus, we can conclude that a considerable Ru(II) loading was achieved also for the metallopolymer modified SWCNT.

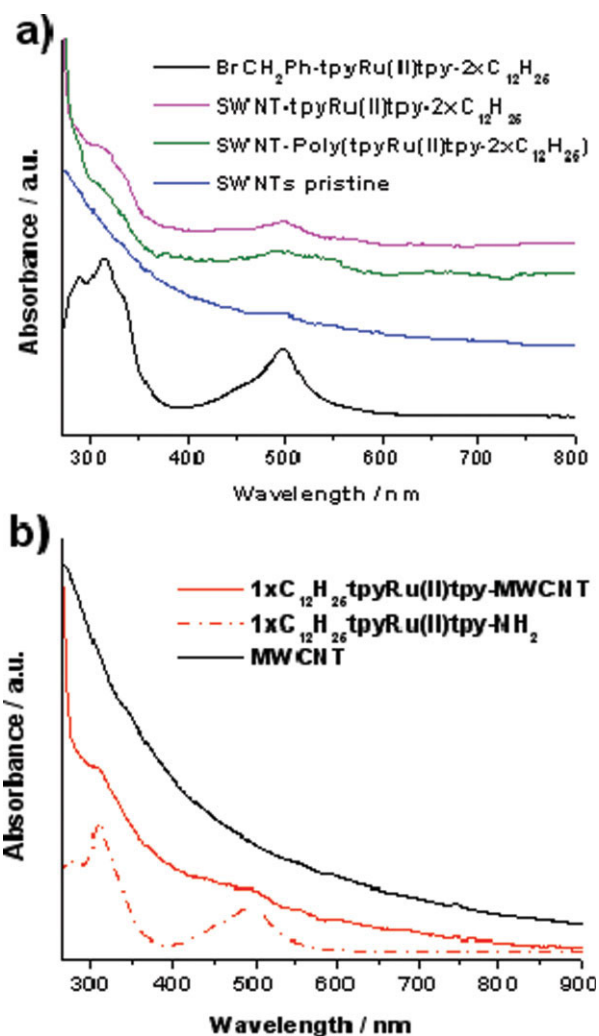
On the other hand, MWCNTs having dendritic tpy-Ru(II)-tpy complexes with one or two dodecyloxy groups were prepared directly from the aminopentyl<sup>15</sup> functionalized dicomplexes **1x-** or **2x-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpyRu(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>** (Scheme 1) using isoamyl nitrite, Scheme 2(c).<sup>10</sup> Representative TGA thermograms of the **MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** and **1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** are given in Figure 2. The same transitions were observed for the **2x-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpyRu(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>** and the **MWCNT-tpyRu(II)tpy-1x** or **2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** samples



**Figure 2.** TGA thermograms of **MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** and **1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>**.

at 450 °C and ~650 °C. Since the TGA diagrams of the functionalized MWCNTs didn't reach a plateau up to 800 °C, we can only get an estimation of their weight loss at 500 °C that equals to 8.7% for **MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** and 12.7% for **MWCNT-tpyRu(II)tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>**. Thus, a higher-degree of functionalization was accomplished for the **MWCNT-tpyRu(II)tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>**.

All hybrid CNT-metallocomplexes prepared in this study were easily dispersible in organic solvents like DMF, THF, or DMSO, allowing characterization of their optoelectronic properties in solution. The UV-Vis examination in DMF solutions of the functionalized SWCNTs [Fig. 3(a)] and



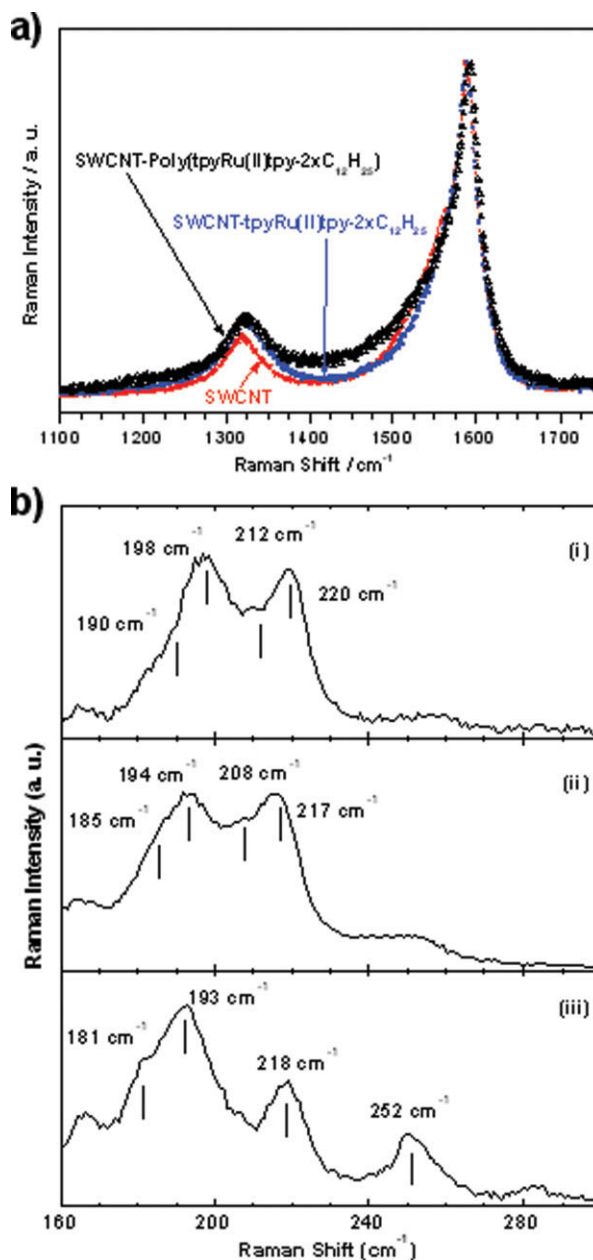
**Figure 3.** (a) UV-Vis spectra in DMF solutions of **SWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** and **SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)** (b) UV-Vis in DMF solutions of **MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** and **-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>**.



MWCNTs [Fig. 3(b)] showed typical absorption bands corresponding to the MLCT (metal to ligand charge transfer) of the tpy-Ru(II)-tpy moieties at  $\sim 495$  nm as well as the  $\pi$ - $\pi^*$  transitions of the terpyridine ligands at  $\sim 310$  nm. The UV-Vis spectra of the SWCNT-Ru(II) complexes were recorded only up to 800 nm since for the "NANOCYL" SWCNTs optical transitions between the van Hove singularities can be hardly observed.

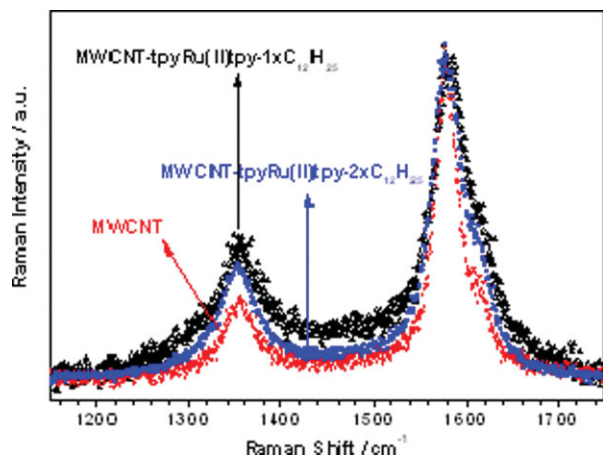
Raman spectroscopy is a valuable tool used to characterize the functionalization of CNTs.<sup>16</sup> The Raman spectra of pristine SWCNT, SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), and SWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, excited with the 632.8 nm laser line, are presented in Figure 4(a). For pristine SWCNTs, the G band is comprised mainly of two peaks located at 1592 cm<sup>-1</sup> and 1554 cm<sup>-1</sup>, whereas the D band appears at 1321 cm<sup>-1</sup>. The G-band originates from in-plane tangential stretching of the C-C bonds in graphene sheets. The D and D' bands are disorder activated modes. It is well-documented that sidewall functionalization breaks the translational symmetry along the tube axis causing those modes to become Raman active. Therefore, an increase of the D-band intensity comprises a fingerprint for successful sidewall functionalization. Upon functionalization, an increase of the D-band intensity relative to the G one is clearly observed. By integrating the areas of the D and G peaks in Figure 4(a), the intensity ratio (I(G<sup>+</sup>)+I(G<sup>-</sup>))/I(D) is  $\sim 5.4$  for the pristine material while it reduces to  $\sim 3.0$  and  $\sim 2.4$  for SWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> and SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), respectively. Also, it should be noted that a small contribution to the collected Raman scattering intensity of the SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) material from the polymeric chains cannot be discarded.

Figure 4(b) depicts the radial breathing modes (RBMs) for the pristine and modified samples using the 632.8 nm excitation wavelength. The frequency positions of the main peaks obtained with Lorentzian lineshapes are also shown. As it is apparent from Figure 4(b) significant changes of the Raman excitation profiles takes place in this part of the spectra most probably as a result of alterations in the resonance conditions of the hybrid materials due to covalent functionalization. Furthermore, the peaks located at 193 and 218 cm<sup>-1</sup> for the pristine sample shift to 198 and 220 cm<sup>-1</sup> for the SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), respectively. The observed hardening



**Figure 4.** (a) Raman spectra for SWCNTs in the tangential mode frequency region and (b) Radial Breathing Modes (RBMs) for (i) SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), (ii) SWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, and (iii) pristine SWCNT. The vertical lines mark the main peaks of the studied materials. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

of the modes indicates that the decoration of SWCNTs with the polymeric chains affects considerably the force constant strength of the C-C bonds. Finally, for the SWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> hybrid minor frequency shifts can be



**Figure 5.** Raman spectra in the tangential mode frequency region of pristine MWCNTs and of MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> and 1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

observed in the Raman spectrum suggesting less pronounced interactions between SWCNTs and the functional groups.

The Raman spectra of pristine MWCNT, MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, and MWCNT-tpyRu(II)tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> excited with the 514.5 nm laser line are shown in Figure 5. For the pristine material, three characteristic bands, namely the D-band at 1348 cm<sup>-1</sup>, the G-band at 1580 cm<sup>-1</sup>, and the D'-band at 1611 cm<sup>-1</sup> have been detected. By integrating the areas of the D and G peaks for both samples, the G- to D- peak intensity ratio (IG/ID) for MWCNT-tpyRu(II)tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> and MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> are ~1.6 and ~2.1, respectively. For pristine MWCNTs, a considerable enhancement of the corresponding ratio IG/ID (~2.8) is estimated. Those findings further support the disruption of the graphitic integrity due to the proposed covalent functionalization. Also, the D' which can be barely observed in pristine tubes as a shoulder at 1615 cm<sup>-1</sup> is clearly detectable after functionalization, reflecting an enhancement of the tubes structural disorder caused by sp<sup>3</sup> hybridization of the sidewall carbon atoms. Additionally, it should be stressed that for the MWCNT-tpyRu(II)tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> sample a blue shift of ~3 cm<sup>-1</sup> was found for the G band relative to the pristine one, whereas a negligible shift is observed for the MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> compound. Moreover, the full-width at half maximum (FWHM) of the G-band is significantly affected upon functionalization. The FWHM for the pris-

tine material is 29 cm<sup>-1</sup> and increases significantly to 49 cm<sup>-1</sup> for 1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>- and to 39 cm<sup>-1</sup> for MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>. These results show that a more efficient functionalization was achieved in the case of MWCNT-tpyRu(II)tpy-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> in agreement with the results obtained from TGA.

It is evident that using the above methodologies, we succeeded in decorating various types of CNTs with terpyridine-ruthenium complexes, combining the complexes' properties with those arising from CNTs. For solubility reasons of the CNT-metallomonomers and CNT-metallopolymers used herein, long aliphatic chains were attached on the terpyridines which effectively acted as solubilizers of the final hybrid metallo-CNTs. As it is well-known, such long aliphatic substituents located on the outer sphere of dendrimers and dendronized polymers lead to enhanced organizational features.<sup>17</sup> Certainly, such self-organization phenomena are not expected for the functionalized CNTs of this study, due to the inherent and predominant, long and rigid nature of the central graphene core. However, the solubility enhancement that these substituents bring to the system is of significant importance for the creation of processable CNT based nanomaterials.

## CONCLUSIONS

It has been demonstrated that CNTs can be efficiently functionalized with terpyridine-Ru(II)-terpyridine complexes either as monomeric dicomplexes or as polymeric chains bearing side tpy-Ru(II)tpy moieties onto every repeating unit. The employment of both pristine SWCNTs and MWCNTs in combination with the efficiency of either the "grafting to" or "grafting from" approaches reveals the effectiveness and tolerance of the above functionalizations toward processable hybrid metallocontaining CNTs. All characterization techniques employed proved the herein porous CNTs modifications. This methodology enables the CNTs' functionalization in desirable degrees and can be extended in the attachment of other complexes and different metal ions as well.

## EXPERIMENTAL

### Materials

The SWNTs used in this work were obtained from NANOCYL S.A. (SWCNT 90+% C purity) and the

MWCNTs from "NANOTHINX S.A." 4-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzyl bromide,<sup>18</sup> didodecyloxy- and mono-dodecyloxy-terpyridine/ruthenium(III) trichloride mono-complexes,<sup>13(a)</sup> **vinyl-tpy**,<sup>13(a)</sup> 5-aminopentyl 4'-(2,2':6',2''-terpyridinyl)ether<sup>15</sup> and **SWCNT-initiator**<sup>12(f)</sup> were synthesized according to literature procedures. CuBr (Aldrich), 2,2'-bipyridine (bipy, Aldrich), *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylene triamine (PMDETA, Aldrich) and all the other reagents and solvents were used as received. All the polymerization and complexation reactions were carried out under an argon atmosphere.

### Instrumentation

The structures of the synthesized monomeric compounds were clarified by high-resolution <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopies with Bruker Advance DPX 400 MHz and 100 MHz spectrometers, respectively. UV-Vis spectra were recorded using a Hitachi spectrophotometer model U 1800 in quartz glass cuvettes (1 cm). The TGA experiments were performed on a TA Instruments Q50 series. Raman spectra of MWCNT and SWCNT samples were recorded using a microscope equipped triple monochromator combined with a Peltier cooled charge-coupled device detector system. The spectra were acquired in the back-scattering geometry using the 514.5 nm and the 632.8 nm excitation lines. The light was focused on the samples using an 80× objective. The data were recorded at the laser power of 0.4 mW, measured directly before the samples, to minimize heating effects. The phonon frequencies were obtained by fitting Lorentzian lineshapes to the experimental peaks.

### BrCH<sub>2</sub>Ph-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

A round bottom flask equipped with a reflux condenser a magnetic stirrer and a gas inlet/outlet was flamed under vacuum. 50 mg (0.124 mmol) of 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4'-yl)benzyl bromide and 184 mg (0.186 mmol) of didodecyloxy-terpyridine/ruthenium(III)trichloride monocomplex were mixed in 30 mL of a 4:1 mixture of THF and EtOH. Five drops of *N*-ethylmorpholine were added, and the mixture was heated to reflux for 2 days. After the removal of insoluble byproducts by filtration through Celite, the resulting deep red filtrate was evaporated to almost half its volume. The addition of an excess of a saturated NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/MeOH solution caused the complex to precipitate

as a dark-red powder, which was filtered and washed with EtOH, H<sub>2</sub>O, and toluene. The desired dicomplex **BrCH<sub>2</sub>Ph-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** (120 mg, 69%) was obtained by reprecipitation from CHCl<sub>3</sub> (10 mL) into *n*-hexane (100 mL) and then dried under vacuum at 40 °C.  $\delta_H$  (400 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.86 (CH<sub>3</sub>, s, 6H), 1.27–1.40 (CH<sub>2</sub>, s, 32H), 1.45 (CH<sub>2</sub>, s, 4H), 1.74 (CH<sub>2</sub>, s, 4H), 4.00 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 4.97 (CH<sub>2</sub>-Br, s, 2H), 5.26 (OCH<sub>2</sub>, s, 2H), 6.47 (C<sub>Ar</sub>H, s, 1H), 6.68 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 7.28 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.40 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.52 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 8.00 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 8.41 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 9.04 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 9.42 ppm(C<sub>Ar</sub>H, s, 4H).

### Synthesis of SWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

A round-bottom flask equipped with a rubber septum, a magnetic stirrer, and a gas inlet/outlet was flamed under vacuum. 11 mg (0.077 mmol) of CuBr and 160  $\mu$ L (0.077 mmol) of *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) were added along with 25 mg of SWCNTs. The system was degassed and flushed with argon again. The solvent DMF (degassed) 3 mL and 100 mg (0.077 mmol) of **BrCH<sub>2</sub>Ph-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** were added to the flask and the reaction mixture was immediately degassed and flushed with argon. The reaction mixture was then immersed in an oil bath and heated at 110 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the suspension was filtered through a Millipore PTFE 0.2  $\mu$ m membrane and consecutively washed with CHCl<sub>3</sub>, THF, Acetone, and DMF to remove any unreacted materials. The solid remaining onto the membrane was dispersed in DMF with an ultrasonic bath and consecutively filtered through a PTFE 0.2- $\mu$ m membrane. The procedure was repeated three times. The CNTs were finally filtered, washed with Acetone and Diethyl Ether and then dried under vacuum at 50 °C overnight.

### Synthesis of SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)

#### SWCNT-Poly(tpy)

The same system/procedure as for **SWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** was followed using the modified **SWCNT-initiator** (25 mg, 0.946  $\mu$ mol of initiator sites), 82 mg (0.19 mmol) of **vinyl-tpy**, 5.5 mg (0.038 mmol) of CuBr, 8  $\mu$ L (0.038 mmol) of PMDETA, and 3 mL of degassed DMF. The **SWCNT-Poly(tpy)** were equally treated as before to remove impurities and excess of reagents.



*SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)*. A round bottom flask, equipped with a reflux condenser a magnetic stirrer and a gas inlet/outlet was flamed under vacuum. The modified **SWCNT-Poly(tpy)** were added to the flask along with a double excess in molar ratio of the didodecyloxy-terpyridine/ruthenium(III) trichloride monocomplex (compared with the terpyridine amount formerly used), a 30 mL mixture of THF/EtOH 4/1 and five drops of *N*-ethylmorpholine. The reaction mixture was refluxed at 70 °C for 5 days. Then the suspension was filtered through a Millipore PTFE 0.2 μm membrane and consecutively washed with CHCl<sub>3</sub>, THF, Acetone, and DMF to remove any unreacted materials. The solid remaining onto the membrane was treated with ultrasonic bath in DMF and consecutively filtered through a PTFE 0.2-μm membrane. The procedure was repeated three times. The **SWCNT-Poly(tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)** was finally filtered and washed with Acetone and Diethyl Ether and then dried under vacuum at 50 °C overnight.

#### 1x- or 2x-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpyRu(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>

General procedure for the synthesis of **1x-** or **2x-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpyRu(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>** complexes as follows: The didodecyloxy- or mono-dodecyloxy-terpyridine/ruthenium(III) trichloride monocomplexes (1.02 mmol) and 5-aminopentyl 4'-(2,2':6',2''-terpyridinyl)ether (1.00 mmol) were mixed in 30 mL of a 2:1 mixture of THF/EtOH. Five drops of *N*-ethylmorpholine were added and the mixture was heated to reflux for 2 days. After removing insoluble byproducts by filtration through celite, the resulting deep red filtrate was evaporated to almost half its volume. Addition of excess of a saturated NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O solution caused the complex to precipitate as a red powder, which was filtrated and washed with EtOH, H<sub>2</sub>O and *n*-hexane.

**2x-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpyRu(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>** Yield 85%.  $\delta_H$  (400 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 9.37 (s, 2H, ArH), 9.04 (d, 2H, ArH), 8.84 (d, 2H, ArH), 8.75 (s, 2H, ArH), 8.38 (d, 2H, ArH), 7.97–8.03 (m, 4H, ArH), 7.2–7.5 (m, 10H, ArH), 6.4 (s, 2H, ArH), 6.44 (s, 1H, ArH), 5.22 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>O), 4.55 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.87 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.9 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.1–1.4 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.8 (t, 6H, CH<sub>3</sub>).

**1x-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpyRu(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>** Yield 80%.  $\delta_H$  (400 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 9.4 (s, 2H, ArH), 9.1 (s, 2H, ArH), 8.78–8.88 (m, 4H, ArH), 8.43 (d, 2H, ArH), 8.06 (m, 4H, ArH), 7.2–7.55

(two m, 10H, ArH), 4.54 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.16 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.9 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.92 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>), 1.6 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.2–1.5 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### Synthesis of MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> or -1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

To a degassed flask equipped with a reflux condenser and a gas inlet/outlet, 50 mg of MWCNTs (Nanothinx S.A.), 50 mg (0.041 mmol) of **1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpyRu(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>** or 50 mg (0.0331 mmol) of **2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-tpyRu(II)tpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>**, and 1 mL (7.44 mmol) of isoamyl nitrite were added under argon atmosphere and in absence of light. The reaction mixture was degassed and flushed with argon again and refluxed at 65 °C for 5 days. Then, it was left to cool down to room temperature and filtered through a Millipore PTFE 0.2-μm membrane. The **MWCNT-tpyRu(II)tpy-2xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** or **-1xC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>** remaining onto the membrane were washed with excess of Acetone, followed by ultrasonic bath in DMF and consecutively filtered again through a PTFE 0.2-μm membrane. The procedure was repeated three times to remove any excess of unreacted materials. The functionalized MWCNTs were finally filtered, washed with Acetone and Diethyl Ether, and then dried under vacuum at 50 °C overnight.

The authors gratefully acknowledge “Nanothinx S.A.” Rio Patras, Greece, for the MWCNTs used in this study. This project was partially supported from the Greek Ministry of Development under the research grant PENED 03ED118 “Organic Solar Cells” cofinanced by E.U.-European Social Fund (75%) and the Greek Ministry of Development-GSRT (25%); and from the European Commission through the European program APOLLON B, NMP3 CT-2006-033228 (2006–2009).

#### REFERENCES AND NOTES

- (a) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. *Chem Rev* 2006, 106, 1105–1136; (b) Rotas, G.; Sandanayaka, A. S. D.; Tagmatarchis, N.; Ichihashi, T.; Yudadaka, M.; Iijima, S.; Ito, O. *J Am Chem Soc* 2008, 130, 4725–4731.
- (a) Schubert, U. S.; Eschbaumer, C. *Angew Chem Int Ed* 2002, 41, 2892–2926; (b) Lohmeijer, B. G. G.; Schubert, U. S. *Angew Chem Int Ed* 2002, 41, 3825–3829; (c) Shunmugam, R.; Tew, G. N. *J Am Chem Soc* 2005, 127, 13567–13572; (d) Aamer, K.

- A.; De Jeu, W. H.; Tew, G. N. *Macromolecules* 2008, 41, 2022–2029.
- (a) Iijima, S. *Nature* 1991, 354, 56–58; (b) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* 1993, 363, 603–605.
  - (a) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P. In *Carbon Nanotubes: Synthesis Structure, Properties, and Applications*; Springer: Berlin, 2001; (b) Ajayan, P. M. *Chem Rev* 1999, 99, 1787–1800; (c) Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. In *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; Imperial College Press: London, 1998.
  - Hirsch, A.; Vostrowsky, O. *Top Curr Chem* 2005, 245, 193–237.
  - (a) Chen, R. J.; Zhang, Y.; Wang, D.; Dai, H. *J Am Chem Soc* 2001, 123, 3838–3839; (b) Yang, L. P.; Pan, C. Y. *Macromol Chem Phys* 2008, 209, 783–793; (c) Petrov, P.; Stassin, F.; Pagnouille, C.; Jérôme, R. *Chem Commun* 2003, 2904–2905; (d) Chen, J.; Liu, H. Y.; Weimer, W. A.; Halls, M. D.; Waldeck, D. H.; Walker, G. C. *J Am Chem Soc* 2002, 124, 9034–9035; (e) Steuerma, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *J Phys Chem B* 2002, 106, 3124–3130; (f) Star, A.; Liu, Y.; Grant, K.; Ridvan, L.; Stoddart, J. F.; Steuerma, D. W.; Diehl, M. R.; Boukai, A.; Heath, J. R. *Macromolecules* 2003, 36, 553–560; (g) Ou, Y. Y.; Huang, M. H. *J Phys Chem B* 2006, 110, 2031–2036.
  - (a) Holzinger, M.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss, R.; Jellen, F. *Angew Chem Int Ed* 2001, 40, 4002–4005; (b) Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. *J Am Chem Soc* 2001, 123, 6536–6542; (c) Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A. *J Am Chem Soc* 2002, 124, 760–761; (d) Tagmatarchis, N.; Prato, M. *J Mater Chem* 2004, 14, 437–439; (e) Mountrichas, G.; Pispas, S.; Tagmatarchis, N. *Chem Eur J* 2007, 13, 7595–7599; (f) Wu, W.; Tsarevsky, N. V.; Hudson, J. L.; Tour, J. M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. *Small* 2007, 3, 1803–1810; (g) Georgakilas, V.; Bourlinos, A.; Gournis, D.; Tsoufis, T.; Trapalis, C.; Aurelio, M.-A.; Prato, M. *J Am Chem Soc* 2008, 130, 8733–8740.
  - (a) Holzinger, M.; Hirsch, A.; Bernier, P.; Duesberg, G. S.; Burghard, M. *Appl Phys A* 2000, 70, 599–602; (b) Holzinger, M.; Abraham, J.; Whelan, P.; Graupner, R.; Ley, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Hirsch, A. *J Am Chem Soc* 2003, 125, 8566–8580; (c) Sun, Y. P.; Huang, W.; Lin, Y.; Fu, K.; Kitaygorodskiy, A.; Riddle, L. A.; Yu, Y. J.; Carroll, D. L. *Chem Mater* 2001, 13, 2864–2869; (d) Campidelli, S.; Soombar, C.; Diz, E. L.; Ehli, C.; Guldi, D. M.; Prato, M. *J Am Chem Soc* 2006, 128, 12544–12552.
  - (a) Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N. K. *Chem Rev* 1994, 94, 519–564; (b) Stalmach, U.; De Boer, B.; Vidélot, C.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G. *J Am Chem Soc* 2000, 122, 5464–5472; (c) Home-nick, C. M.; Lawson, G.; Adronov, A. *Polym Rev* 2007, 47, 265–290; (d) Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Chem Soc Rev* 2008, 37, 1087–1097.
  - (a) Christopher, A. D.; Tour, J. M. *J Am Chem Soc* 2003, 125, 1156–1157; (b) Friedman, L.; Bayless, H. J. *J Am Chem Soc* 1969, 91, 1790–1794.
  - (a) Matyjaszewski, K. *Chem Eur J* 1999, 5, 3095–3102; (b) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem Rev* 2001, 101, 2921–2990; (c) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem Rev* 2001, 101, 3689–3746.
  - (a) Baskaran, D.; Mays, W. J.; Bratcher, S. M. *Angew Chem Int Ed* 2004, 43, 2138–2142; (b) Qin, S.; Qin, D.; Ford, W. T.; Resasco, D. E.; Herrera, J. E. *J Am Chem Soc* 2004, 126, 170–176; (c) Kong, H.; Gao, C.; Yan, D. *J Am Chem Soc* 2004, 126, 412–413; (d) Kong, H.; Li, W.; Gao, C.; Yan, D.; Jin, Y.; Walton, D. R. M.; Kroto, H. W. *Macromolecules* 2004, 37, 6683–6686; (e) Kong, H.; Gao, C.; Yan, D. *Macromolecules* 2004, 37, 4022–4030; (f) Chochos, C. L.; Stefopoulos, A. A.; Campidelli, S.; Prato, M.; Gregoriou, V. G.; Kallitsis, J. K. *Macromolecules* 2008, 41, 1825–1830; (g) Stefopoulos, A. A.; Chochos, C. L.; Prato, M.; Pistolis, G.; Papagelis, K.; Petraki, F.; Kennou, S.; Kallitsis, J. K. *Chem Eur J* 2008, 14, 8715–8724.
  - (a) Tzanetos, N. P.; Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 4838–4848; (b) Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *Eur J Org Chem* 2005, 4448–4458.
  - (a) Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislaw, J. S.; Wistrand, A.; Stjerndahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S. *J Am Chem Soc* 2006, 128, 14156–14165; (b) Guliashvili, T.; Percec, V. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 1607–1618; (c) Rosen, B. M.; Percec, V. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 5663–5697; (d) Lligadas, G.; Rosen, B. M.; Monteiro, M. J.; Percec, V. *Macromolecules* 2008, 41, 8360–8364.
  - Newkome, G. R.; He, E. *J Mater Chem* 1997, 7, 1237–1244.
  - Graupner, R. *J Raman Spectrosc* 2007, 38, 673–683.
  - (a) Schluter, A. D. *Top Curr Chem* 2005, 245, 151–191; (b) Percec, V.; Glodde, M.; Bera, T. K.; Miura, Y.; Shiyanovskaya, I.; Singer, K. D.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A.; Schnell, I.; Rapp, A.; Spiess, H.-W.; Hudson, S. D.; Duan, H. *Nature* 2002, 419, 384–387; (c) Percec, V.; Rudick, J. G.; Peterca, M.; Heiney, P. A. *J Am Chem Soc* 2008, 130, 7503–7508; (d) Percec, V.; Won, B. C.; Peterca, M.; Heiney, P. A. *J Am Chem Soc* 2007, 129, 11265–11278; (e) Andreopoulou, A. K.; Carbonnier, B.; Kallitsis, J. K.; Pakula, T. *Macromolecules* 2004, 37, 3576–3587.
  - Hanabusa, K.; Nakamura, A.; Koyama, T.; Shirai, H. *Makromol Chem* 1992, 193, 1309–1319.

# End-Functionalization of Semiconducting Species with Dendronized Terpyridine–Ru(II)–Terpyridine Complexes

ELEFTERIOS K. PEFKIANAKIS,<sup>1</sup> NIKOLAOS P. TZANETOS,<sup>1</sup> CHRISTOS L. CHOCHOS,<sup>1,2</sup>  
AIKATERINI K. ANDREOPOULOU,<sup>1</sup> JOANNIS K. KALLITSIS<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Patras, GR-26504 Rio-Patras, Greece

<sup>2</sup>Foundation of Research and Technology Hellas, Institute of Chemical Engineering and High Temperature Processes, P.O. Box 1414, GR-26504 Rio-Patras, Greece

Received 2 October 2008; accepted 9 January 2009

DOI: 10.1002/pola.23289

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

**ABSTRACT:** Semiconducting oligomers and polymers decorated with two or one dendronized tpy-Ru(II)-tpy metal complexes are presented. Initially, free terpyridine end-functionalized semiconducting oligomers (distyrylanthracene, quinquephenylene, mono- and trifluorenes) were prepared while in a second approach, atom transfer radical polymerization was employed for the preparation of side-chain oligomeric and polymeric (oxadiazole)s using a terpyridine initiator. These terpyridine-bearing oligomers and polymers were complexed with a Percec-type first-generation (G1) dendronized terpyridine–Ru(III)Cl<sub>3</sub> monocomplex, having two dodecyloxy groups. All oligomeric and polymeric metal complexes were characterized via NMR spectroscopies for their structural perfection and via UV-Vis and PL spectroscopies for their optical properties. The existence of the organic semiconducting blocks in combination with the terpyridine–Ru(II)–terpyridine groups afforded hybrid metallo-semiconducting species presenting the optical features of both their components. Moreover, their thin-film morphologies were investigated through atomic force microscopy, revealing, in some cases, an organization tendency in the nanometer scale. © 2009 Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 47: 1939–1952, 2009

**Keywords:** dendrimers; heteroatom-containing polymers; metal-polymer complexes; semiconducting oligomers; supramolecular structures

## INTRODUCTION

Metal ions incorporated into typical carbon-based organic systems result in materials with redox, magnetic, optical, or reactive properties, not easily accessible otherwise. Metal complexes of the 2,2'-bipyridine (bpy) and 2,2':6',2'-terpyridine (tpy) ligands have proven most useful not only due to their complexation ability with different

metal ions such as Ir, Rh, Os, Ru, Cu, Fe, Zn, Ni and so forth but also due to their ease of synthesis, and in various substitution patterns, thus, a great number of metal-bearing systems have been developed.<sup>1</sup> In recent years, they have been studied widely in solar energy conversion,<sup>2</sup> light-emitting electrochemical cells,<sup>3</sup> luminescent and electroluminescent materials,<sup>4</sup> nonlinear optical devices,<sup>5</sup> and organic light-emitting diodes.<sup>6</sup> In general, the optoelectronic properties of polypyridine–transition metal ion complexes can be tailored to create semiconducting multicomponent systems in combination with known fully organic semiconducting oligomeric or polymeric species.

Correspondence to: A. K. Andreopoulou (E-mail: kandreop@chemistry.upatras.gr)

*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 47, 1939–1952 (2009)  
© 2009 Wiley Periodicals, Inc.

Particularly, the stability and the ease of synthesis of Ru(II) complexes have favored intense research.<sup>7–9</sup> Ru(II) complexes based on bidentate bipyridine ligands have excellent photophysical properties.<sup>10–12</sup> However, these complexes are chiral whereas the tridentate terpyridine ones are achiral, offering stereochemical and purification advantages.<sup>13–20</sup> On the other hand, the main drawback of tpy–Ru(II)–tpy complexes is that they are practically nonluminescent at room temperature, which has triggered efforts toward the improvement of their optoelectronic properties.<sup>21,22</sup> Nonetheless, the possibilities that tpy–Ru(II)–tpy complexes offer for the formation of metal-based systems using metal–ligand coordinative bonding have led to a large number of self-assembled hybrid supramolecular systems. Thus, tpy–Ru(II)–tpy complexes have extensively been introduced into backbones,<sup>23</sup> side-chains,<sup>24,25</sup> as well as chain ends and centers<sup>26–30</sup> of (co)polymers; into the core, periphery, or branching points of dendrimers and dendronized polymers;<sup>31–33</sup> as well as various other symmetric or asymmetric architectures.<sup>34</sup> Additionally, the self-assembly of terpyridines under complexation with metal ions can produce discrete semiconducting hybrid oligomers with well-defined chemical structures and electronic properties.<sup>35</sup>

Taking the above into consideration, we prepared a series of semiconducting *p*-conjugated oligomers end-functionalized with two free terpyridine moieties that were selectively complexed with a dendritic dialkoxy tpy–Ru(III) monocomplex<sup>32</sup> of the first generation (G1). Secondly, semiconducting oligomeric- and polymeric-(oxadiazole)s were synthesized under atom transfer radical polymerization (ATRP)<sup>36</sup> using a free terpyridine as the initiator, a method affording end-functionalized tpy–(oxadiazole)s that were also selectively complexed with the dendritic dialkoxy tpy–Ru(III) monocomplex. The didodecyloxy–tpy–Ru(III)Cl<sub>3</sub> monocomplexes were selected to assure the solubility for the final hybrid systems due to the long alkoxy groups and also to investigate the self-organizational ability of such dendritic moieties onto the metal-loaded materials. On the basis of previous findings of dendronized systems, such long aliphatic substituents located on the outer sphere of dendrimers and dendronized polymers lead to enhanced organizational features. Dendronization of rigid or flexible, macromolecular or oligomeric specimens has extensively been employed to induce the self-assembly to the final materials. Impressive helical,

ribbon-like, columnar, or cylindrical architectures have been demonstrated due to the dendritic parts and also in combination with H-bonding,  $\pi$ – $\pi$  stacking, and hydrophobic–hydrophilic interactions. Especially, self-assembled *p*-conjugated oligomeric entities are expected to influence the morphology and performance of optoelectronic and photovoltaic devices.<sup>37–42</sup> Thus, the dendritic tpy–Ru(II)–tpy-modified semiconducting materials presented herein were characterized with respect to their structural perfection, optoelectronic properties, and self-assembly in solid state.

## EXPERIMENTAL

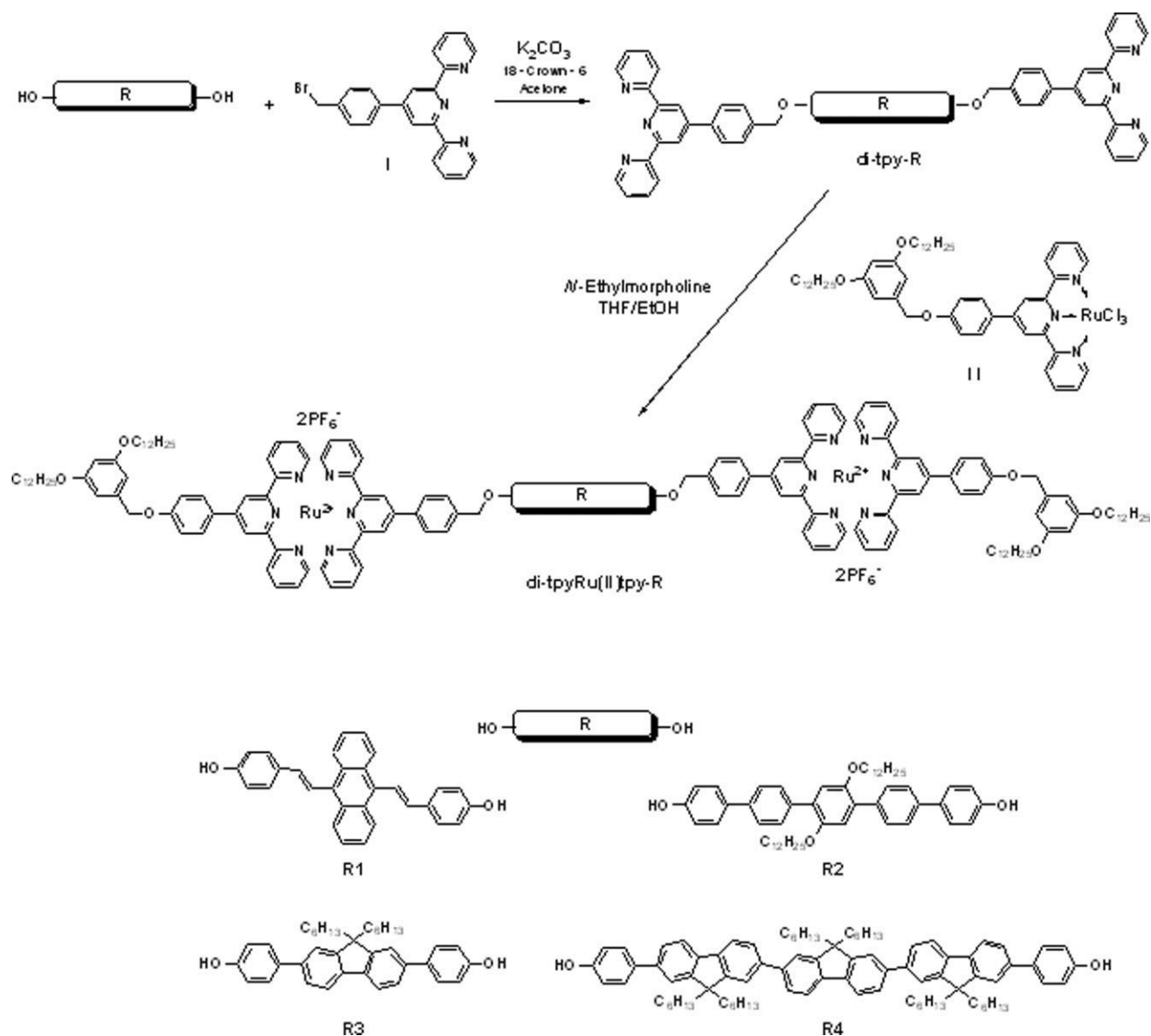
### Materials

4'-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)benzyl bromide (**I**),<sup>43</sup> compounds **R1**,<sup>44</sup> **R2**,<sup>45</sup> **R3**,<sup>46</sup> and **R4**<sup>47</sup> (Scheme 1), 2-[4-(4-vinylbenzyloxy)phenyl]-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole (**vinyl-oxadiazole**)<sup>44(a),44(b)</sup> (Scheme 2) and didodecyloxy-terpyridine/ruthenium(III) mono-complex (**II**)<sup>32</sup> were synthesized as described in the literature. Diphenyl ether (Merck) was stored over molecular sieves (4 Å) and purged with argon for 30 min before the polymerization was started. CuBr (Aldrich), 2,2'-bipyridine (bpy, Aldrich), *N,N,N',N',N'*-pentamethyldiethylene triamine (PMDETA, Aldrich) and all the other reagents and solvents were used as received. All the polymerization and complexation reactions were carried out under argon atmosphere.

### Instrumentation

The structures of the synthesized compounds were clarified by high-resolution <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopies with Bruker Avance DPX 400 MHz and 100 MHz spectrometers, respectively. Molecular weights (*M<sub>n</sub>* and *M<sub>w</sub>*) were determined by gel permeation chromatography [GPC; Ultrastayragel columns with 500 and 10<sup>4</sup> Å pore size; CHCl<sub>3</sub> (analytical grade) was filtered through a 0.5- $\mu$ m Millipore filter and samples were passed through a 0.2- $\mu$ m Millipore filter; flow 1 mL min<sup>-1</sup>; at room temperature] using polystyrene standards for calibration. UV-Vis spectra were recorded using a Hitachi spectrophotometer, model U 1800. All spectroscopic measurements were performed in quartz glass cuvettes (1 cm). Photoluminescence was measured using a Perkin–Elmer LS45 spectrofluorometer in CHCl<sub>3</sub> solutions of 10<sup>-6</sup> M concentrations. Imaging of the surface





**Scheme 1.** Synthetic procedure for dendronized **ditpyRu(II)tpy-R** semiconducting oligomeric dicomplexes with **R1** = distyrylanthracene, **R2** = didodecyloxy-quinquephenyl, **R3** = fluorene, and **R4** = trifluorene segments.

morphology of the spin-coated samples was accomplished via atomic force microscopy (AFM), using a Topometrix Explorer SPM Microscope (Theromicroscopes) with Electronic control unit ECU-Plus TM and Explorer SPM head with Truemetrix Scan Linearization having two dry scanners.

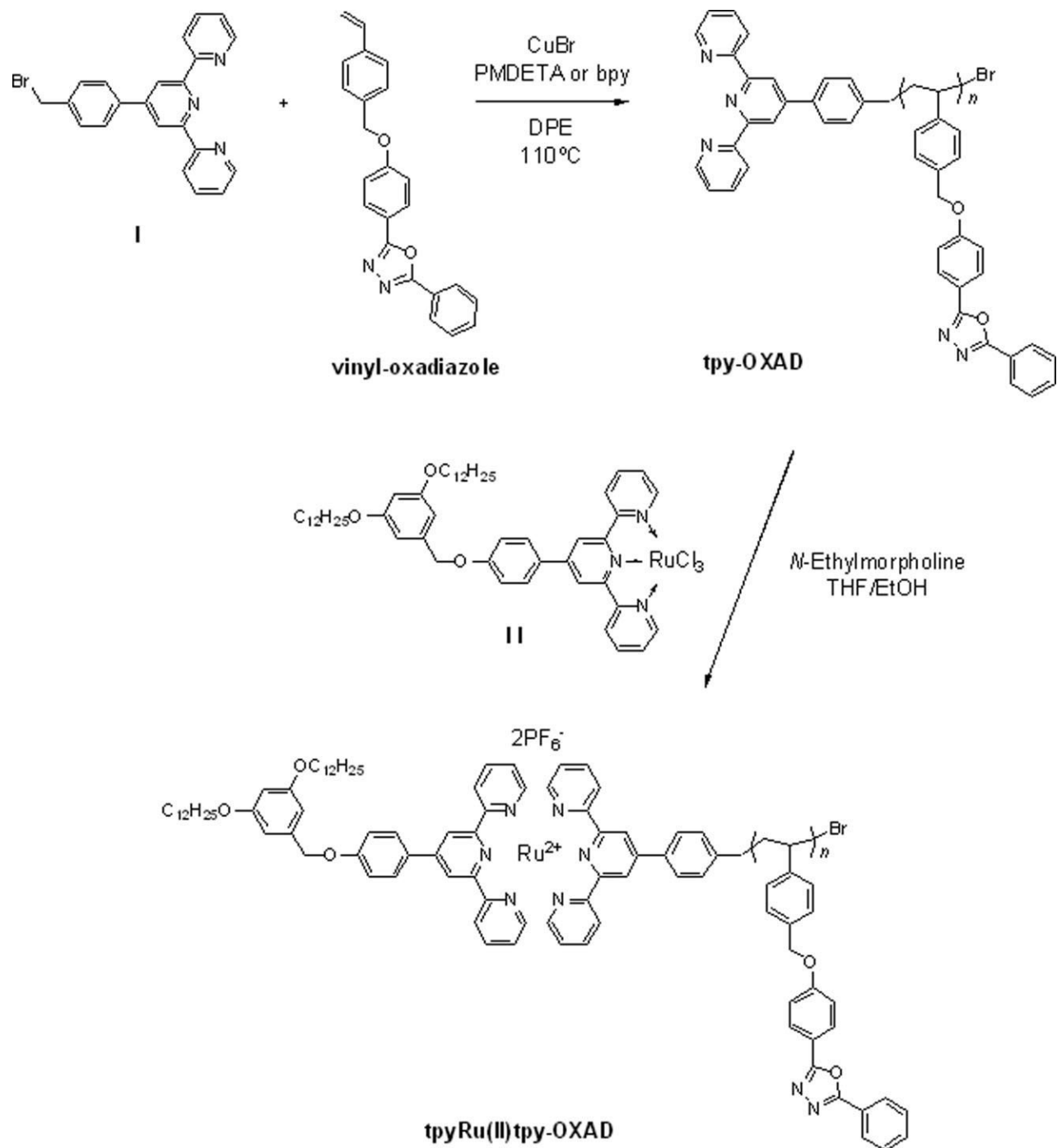
#### General Procedure for the Synthesis of the Compounds **ditpy-R (R1–R4)**

A mixture of the compounds **R1–R4**, 4'-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzyl bromide (**I**),  $K_2CO_3$ , and

18-crown-6, in acetone (30 mL) was refluxed for 48 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, the resulting precipitate was filtered off, washed with water ( $3 \times 10$  mL), additional acetone ( $3 \times 5$  mL), and dried under vacuum at 40 °C.

Compound **ditpy-R1**: 0.100 g (0.242 mmol) of **R1**, 0.243 g (0.604 mmol) of **I**, 0.067 g (0.483 mmol) of  $K_2CO_3$ , and 0.013 g (0.048 mmol) of 18-crown-6. Yield: 0.210 g (82%).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm): 5.23 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 6.88 (CH, d, 2H), 7.10 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.37 (C<sub>Ar</sub>H, t, 4H), 7.47 (C<sub>Ar</sub>H, q, 4H), 7.63 (C<sub>Ar</sub>H, t, 8H), 7.80 (CH, d, 2H), 7.88





**Scheme 2.** Preparation of **tpy-OXADs** via ATRP and subsequent complexation toward **tpyRu(II)tpy-OXADs**.

( $C_{Ar}H$ , td, 4H), 7.96 ( $C_{Ar}H$ , d, 4H), 8.40 ( $C_{Ar}H$ , q, 4H), 8.69 ( $C_{Ar}H$ , d, 4H), 8.75 ( $C_{Ar}H$ , d, 4H), 8.77 ( $C_{Ar}H$ , s, 4H).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm): 69.79, 115.20, 118.86, 121.40, 123.87, 126.90–128.40, 132.02, 134.11, 136.93, 149.09, 149.82, 155.92, 156.12.

Compound **ditpy-R2**: 0.100 g (0.128 mmol) of **R2**, 0.129 g (0.320 mmol) of **I**, 0.035 g (0.256 mmol) of  $K_2CO_3$ , and 0.007 g (0.026 mmol) of 18-crown-6. Yield: 0.145 g (80%).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm): 0.89 ( $CH_3$ , t, 6H), 1.24 ( $CH_2$ , s, 32H), 1.39 ( $CH_2$ , s, 4H), 1.72 ( $CH_2$ , m, 4H), 3.96 ( $OCH_2$ , t,

4H), 5.22 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 7.05 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 7.10 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.37 (C<sub>Ar</sub>H, t, 4H), 7.62 (C<sub>Ar</sub>H, d, 12H), 7.69 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.88 (C<sub>Ar</sub>H, td, 4H), 7.96 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 8.69 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 8.75 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 8.77 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 14.12, 22.72, 26.15, 29.41, 29.63, 31.94, 69.77, 69.79, 115.31, 116.32, 118.91, 121.40, 123.84, 126.28, 127.64, 127.97, 128.18, 129.91, 134.01, 136.87, 138.01, 138.28, 139.30, 149.20, 149.94, 150.50, 156.07, 156.33, 158.34.

Compound **ditpy-R3**: 0.100 g (0.193 mmol) of **R3**, 0.194 g (0.483 mmol) of **I**, 0.053 g (0.386 mmol) of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and 0.010 g (0.039 mmol) of 18-crown-6. Yield: 0.170 g (76%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.77 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, m, 10H), 1.08 (CH<sub>2</sub>, m, 12H), 2.03 (CH<sub>2</sub>, m, 4H), 5.23 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 7.11 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.37 (C<sub>Ar</sub>H, t, 4H), 7.53 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 7.62 (C<sub>Ar</sub>H, m, 8H), 7.73 (C<sub>Ar</sub>H, d, 2H), 7.89 (C<sub>Ar</sub>H, td, 4H), 7.96 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 8.69 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 8.75 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 8.77 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 13.94, 22.54, 23.78, 29.70, 31.44, 40.48, 55.20, 69.83, 115.29, 118.94, 119.81, 121.10, 121.42, 123.83, 125.60, 127.61, 127.91, 128.23, 134.74, 136.95, 138.04, 138.19, 139.49, 139.64, 149.06, 149.91, 151.60, 155.92, 156.17, 158.17.

Compound **ditpy-R4**: 0.100 g (0.085 mmol) of **R4**, 0.085 g (0.212 mmol) of **I**, 0.023 g (0.169 mmol) of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and 0.005 g (0.017 mmol) of 18-crown-6. Yield: 0.105 g (68%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.78 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, m, 30H), 1.11 (CH<sub>2</sub>, m, 36H), 2.05 (CH<sub>2</sub>, m, 12H), 5.24 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 7.12 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.37 (C<sub>Ar</sub>H, t, 4H), 7.55 (C<sub>Ar</sub>H, m, 4H), 7.60–7.70 (C<sub>Ar</sub>H, m, 16H), 7.79 (C<sub>Ar</sub>H, q, 6H), 7.90 (C<sub>Ar</sub>H, td, 4H), 7.96 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 8.69 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 8.75 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 8.77 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 14.01, 22.56, 23.77, 29.68, 31.45, 40.41, 55.25, 69.77, 115.25, 118.87, 119.93, 121.13, 121.41, 123.49, 123.88, 125.64, 126.08, 127.62, 127.94, 128.25, 134.65, 136.95, 137.95, 138.16, 139.59, 139.96, 140.34, 149.11, 151.68, 155.93, 156.17, 158.14.

#### ATRP of Monomer Vinyl-Oxadiazole Using the Terpyridine Initiator **I**

A round-bottom flask equipped with a rubber septum, a magnetic stirrer, and a gas inlet/outlet was flamed under vacuum. The initiator **I**, 56.76 mg (0.141 mmol), was added to the flask containing CuBr, 20.25 mg (0.141 mmol), and 2,2'-bipyridine, 44.11 mg (0.282 mmol), or PMDETA, 29.50 μL (0.141 mmol); or CuBr 40.50 mg (0.282 mmol) and PMDETA 50.00 μL (0.282 mmol). These corre-

spond to ratios in mmol, of initiator **I**:CuBr:bpy of 1:1:2 and initiator **I**:CuBr:PMDETA of 1:1:1 or 1:2:2. The system was degassed three times and flushed with argon. The solvent diphenyl ether (2 mL) and different amounts of the monomer **vinyl-oxadiazole** were added to the flask and the mixture was immediately degassed three times and flushed again with argon. The reaction mixture was then immersed in an oil bath and heated at 110 °C for 18 h. After cooling to room temperature CHCl<sub>3</sub> (3–4 mL) was added to the reaction mixture to dissolve the polymer. The suspension was filtered for removing most of the catalyst. The polymer was precipitated in a large excess of methanol (20-fold excess by volume). The obtained **tpy-OXAD** was purified by reprecipitation from CHCl<sub>3</sub> into ethyl acetate and dried under vacuum (for molecular characteristics see Table 1). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) for polymer **tpy-OXAD-ii**: 1.4–2.4 (m, 3H oxd polymer and 2H tpy initiator), 5.0 (s, 2H oxd polymer), 6.3–7.6 (m, 9H oxd polymer and 4H tpy initiator), 8.0 (s, 4H oxd polymer and 4H tpy initiator), 8.6 ppm (s, 6H tpy initiator).

#### General Procedure for the Synthesis of the Semiconducting Dicomplexes ditpyRu(II)tpy-R (R1–R4) and of the Oxadiazole Complexes tpyRu(II)tpy-OXADs

The compounds **ditpy-R1–ditpy-R4** or the polymer **tpy-OXAD-i**, and the didodecyloxy-terpyridine/ruthenium(III) mono-complex **II** were mixed in 25 mL of a 3:1 mixture of THF/EtOH. Five drops of *N*-ethylmorpholine were added and the mixture was heated to reflux for 5 days. After removing insoluble byproducts by filtration through celite, the resulting deep red filtrate was evaporated to almost half of its' volume. Addition of excess of a saturated NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/MeOH solution caused the complex to precipitate as a red powder, which was filtrated and washed with EtOH, H<sub>2</sub>O (**ditpyRu(II)tpy-R1-R4** and **tpyRu(II)tpy-OXAD**) and toluene in the case of **ditpyRu(II)tpy-R4** and **tpyRu(II)tpy-OXAD**. The final complex was obtained by reprecipitation from CHCl<sub>3</sub> (5 mL) into hexane (50 mL) and dried under vacuum at 40 °C.

Complex **ditpyRu(II)tpy-R1**: 0.040 g (0.038 mmol) of **ditpy-R1**, 0.094 g (0.095 mmol) of **II**. Yield: 80 mg (62%). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 0.86 (CH<sub>3</sub>, s, 12H), 1.11–1.51 (CH<sub>2</sub>, m, 72H), 1.72 (CH<sub>2</sub>, m, 8H), 4.02 (OCH<sub>2</sub>, s, 8H), 5.25 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 5.44 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 6.46 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 6.67

**Table 1.** Reaction Conditions and Molecular Weight Characteristics of the Synthesized **tpy-OXADs**

Polymer <sup>a</sup>	Amine	$M_n$ ( <sup>1</sup> H NMR)	$M_n^b$	$M_w^b$	$M_w/M_n^b$
tpy-OXAD-i <sup>c</sup>	bpy	2785	2080	2825	1.36
tpy-OXAD-ii <sup>c</sup>	bpy	4065	2095	2895	1.38
tpy-OXAD-iii <sup>c</sup>	bpy	2455	2190	2745	1.25
tpy-OXAD-iv <sup>c</sup>	bpy	3820	2815	3700	1.31
tpy-OXAD-v <sup>d</sup>	PMDETA	6960	4765	6300	1.32
tpy-OXAD-vi <sup>d</sup>	PMDETA		5155	6065	1.18
tpy-OXAD-vii <sup>e</sup>	PMDETA		43440	99400	2.29

Reaction conditions:

<sup>a</sup> CuBr, diphenyl ether 10% *w/v*, 110 °C.

<sup>b</sup> Molecular weights and polydispersity indices  $M_w/M_n$  were determined with size exclusion chromatography (CHCl<sub>3</sub>, room temperature) using polystyrene standards and UV detection at 254 nm.

<sup>c</sup> Ratio of [monomer]<sub>0</sub>/I/[CuBr]<sub>0</sub>/[bpy]<sub>0</sub> = 10/1/1/2.

<sup>d</sup> Ratio of [monomer]<sub>0</sub>/I/[CuBr]<sub>0</sub>/[PMDETA]<sub>0</sub> = 30/1/1/1.

<sup>e</sup> Ratio of [monomer]<sub>0</sub>/I/[CuBr]<sub>0</sub>/[PMDETA]<sub>0</sub> = 30/1/2/2.

(C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 6.91 (CH, d, 2H), 7.15 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.28 (C<sub>Ar</sub>H, m, 8H), 7.43–7.85 (C<sub>Ar</sub>H, CH, m, 26H), 8.03 (C<sub>Ar</sub>H, m, 8H), 8.38 (C<sub>Ar</sub>H, m, 12H), 9.05 (C<sub>Ar</sub>H, t, 8H), 9.38 (C<sub>Ar</sub>H, d, 8H).

Complex **ditpyRu(II)tpy-R2**: 0.035 g (0.025 mmol) of **ditpy-R2**, 0.061 g (0.061 mmol) of **II**. Yield: 50 mg (54%). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 0.87 (CH<sub>3</sub>, s, 18H), 1.11–1.51 (CH<sub>2</sub>, m, 108H), 1.72 (CH<sub>2</sub>, m, 12H), 4.01 (OCH<sub>2</sub>, s, 12H), 5.26 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 5.42 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 6.48 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 6.68 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 7.20 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 7.28 (C<sub>Ar</sub>H, m, 12H), 7.38 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.53 (C<sub>Ar</sub>H, m, 8H), 7.71 (C<sub>Ar</sub>H, s, 12H), 7.87 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 8.04 (C<sub>Ar</sub>H, m, 8H), 8.40 (C<sub>Ar</sub>H, dd, 8H), 9.06 (C<sub>Ar</sub>H, t, 8H), 9.39 (C<sub>Ar</sub>H, d, 8H).

Complex **ditpyRu(II)tpy-R3**: 0.030 g (0.026 mmol) of **ditpy-R3**, 0.064 g (0.065 mmol) of **II**. Yield: 82 mg (90%). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 0.73 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, m, 10H), 0.87 (CH<sub>3</sub>, m, 12H), 1.08 (CH<sub>2</sub>, m, 12H), 1.15–1.51 (CH<sub>2</sub>, m, 72H), 1.74 (CH<sub>2</sub>, m, 8H), 2.12 (CH<sub>2</sub>, m, 4H), 4.01 (OCH<sub>2</sub>, t, 8H), 5.23 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 5.42 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 6.48 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 6.68 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 7.21–7.32 (C<sub>Ar</sub>H, m, 12H), 7.38 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.52 (C<sub>Ar</sub>H, m, 8H), 7.59–7.77 (C<sub>Ar</sub>H, m, 8H), 7.88 (C<sub>Ar</sub>H, m, 6H), 8.04 (C<sub>Ar</sub>H, m, 8H), 8.42 (C<sub>Ar</sub>H, dd, 8H), 9.06 (C<sub>Ar</sub>H, t, 8H), 9.39 (C<sub>Ar</sub>H, d, 8H).

Complex **ditpyRu(II)tpy-R4**: 0.065 g (0.036 mmol) of **ditpy-R4**, 0.088 g (0.089 mmol) of **II**. Yield: 105 mg (71%). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 0.67–0.92 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, m, 42H), 1.08 (CH<sub>2</sub>, m, 36H), 1.15–1.51 (CH<sub>2</sub>, m, 72H), 1.73 (CH<sub>2</sub>, m, 8H), 2.13 (CH<sub>2</sub>, m, 12H), 4.01 (OCH<sub>2</sub>, t, 8H), 5.24 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 5.42 (OCH<sub>2</sub>, s, 4H), 6.46 (C<sub>Ar</sub>H, s, 2H), 6.67 (C<sub>Ar</sub>H, s, 4H), 7.21–7.30 (C<sub>Ar</sub>H, m, 12H), 7.34 (C<sub>Ar</sub>H, d, 4H), 7.50 (C<sub>Ar</sub>H, m, 8H), 7.59–7.77

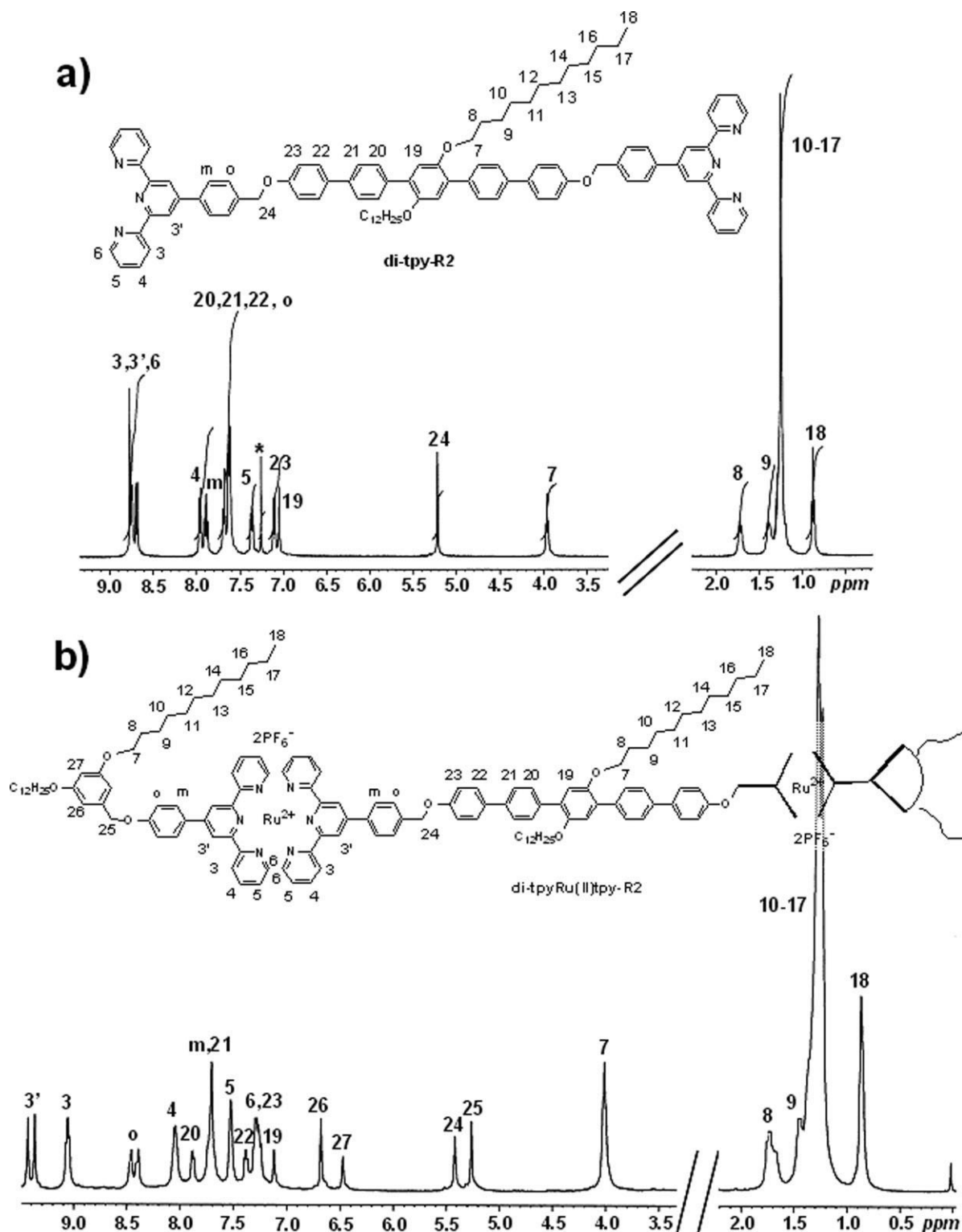
(C<sub>Ar</sub>H, m, 16H), 7.88 (C<sub>Ar</sub>H, m, 12H), 8.02 (C<sub>Ar</sub>H, m, 8H), 8.39 (C<sub>Ar</sub>H, dd, 8H), 9.01 (C<sub>Ar</sub>H, t, 8H), 9.35 (C<sub>Ar</sub>H, d, 8H).

#### Complex tpyRu(II)tpy-OXAD

0.090 g (0.032 mmol) of **tpy-OXAD-i**, 0.048 g (0.048 mmol) of **II**. Yield: 90 mg (68%). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 0.85 (s, 6H), 1.03–1.49 (m, 36H), 1.50–2.20 (m, 3H oxd polymer and 4H), 4.00 (s, 4H), 5.07 (s, 2H oxd polymer), 5.24 (s, 2H), 6.46 (s, 1H), 6.66 (s, 2H), 6.10–7.65 (m, 9H oxd polymer and 12H), 7.7–8.4 (m, 4H oxd polymer and 8H), 8.98 (s, 4H), 9.29 (s, 4H).

## RESULTS AND DISCUSSION

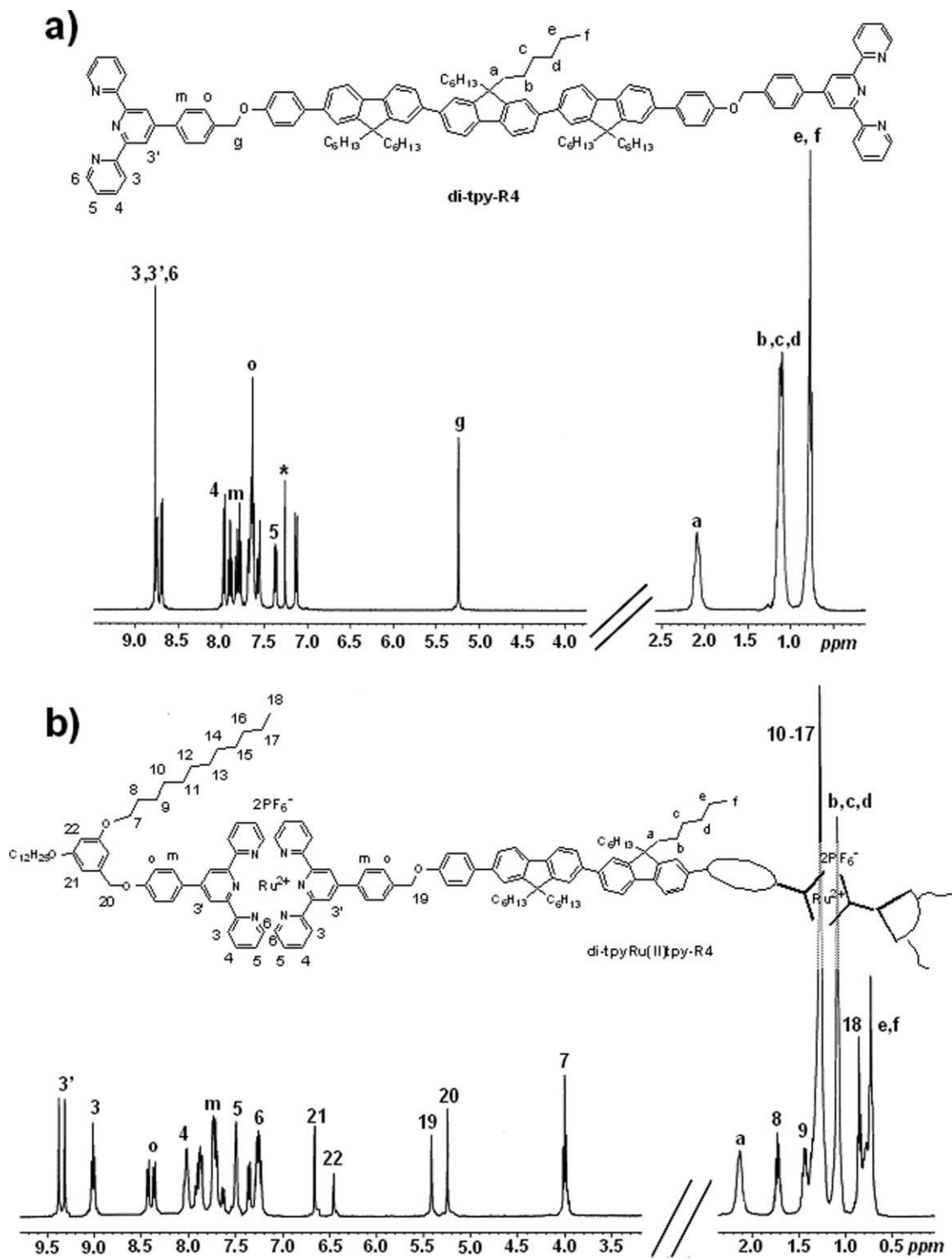
For the preparation of di[didodecyloxy-tpy-Ru(II)-tpy] semiconducting oligomers **ditpyRu(II)tpy-R**, anthracene (**R1**),<sup>44</sup> quinquephenyl (**R2**),<sup>45</sup> fluorene (**R3**),<sup>46</sup> and trifluorene (**R4**)<sup>47</sup> segments were employed, Scheme 1. Starting from the hydroxyl end-functionalized molecules **R1–R4**, their etherification with 4'-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzyl bromide (**I**)<sup>43</sup> afforded the diterpyridine end-functionalized molecules, **ditpy-R1–ditpy-R4**. Subsequent complexation with didodecyloxy-tpy-Ru(III)Cl<sub>3</sub> (**II**)<sup>32</sup> was accomplished using EtOH as the reducing agent and *N*-ethylmorpholine as catalyst for the Ru(III) to Ru(II) reduction. The final semiconducting dicomplexes **ditpyRu(II)tpy-R** (Scheme 1) were isolated from the reaction mixture after counter ion exchange of Cl<sup>-</sup> to PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (chloride to hexafluorophosphate) with an addition of excess of methanolic NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>



**Figure 1.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **di-tpy-R2** in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature and (b) of **di-tpyRu(II)tpy-R2** in  $\text{DMSO-d}_6$  at  $100^\circ\text{C}$ .

solution.<sup>48,49</sup> Excess of **II** was effectively removed by redissolving the dicomplexes in  $\text{CHCl}_3$  and precipitation into *n*-hexane, while for **di-tpyRu**

**(II)tpy-R4** washing with toluene can also be performed. These dicomplexes were easily soluble in common organic solvents, including  $\text{CHCl}_3$ ,

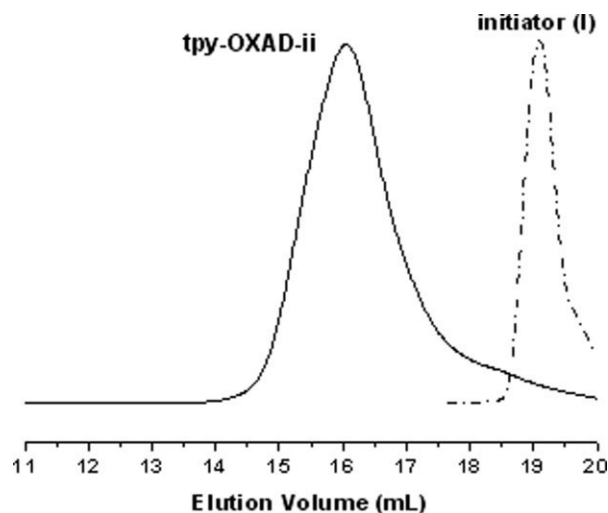


**Figure 2.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) **di-tpy-R4** in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature and (b) of **di-tpyRu(II)tpy-R4** in  $\text{DMSO-d}_6$  at  $100^\circ\text{C}$ .

THF, DMSO, and DMF and were fully characterized using  $^1\text{H}$  NMR. Representative  $^1\text{H}$  NMR spectra before and after complexation are given in

Figure 1 for **di-tpy-R2** and **di-tpyRu(II)tpy-R2** and in Figure 2 for **di-tpy-R4** and **di-tpyRu(II)tpy-R4**. The characteristic downfield shift of





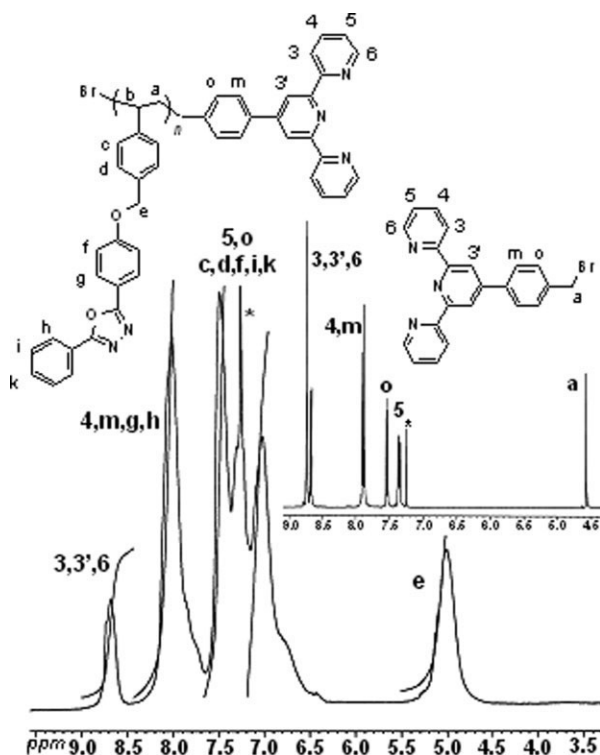
**Figure 3.** GPC traces of **tpy-OXAD-ii** and of the terpyridine initiator **I** (UV detection at 254 nm).

the 3 and 3' protons of the tpy moieties after complexation from  $\sim 8.7$  ppm to  $\sim 9$  and  $\sim 9.35$  ppm, respectively, and the upfield shift of the 6 tpy protons from  $\sim 8.7$  to  $\sim 7.3$  ppm can be noticed. Additionally, no peaks corresponding to the initial compounds could be found at 8.60–8.80 ppm attributed to the tpy groups of the uncomplexed materials.

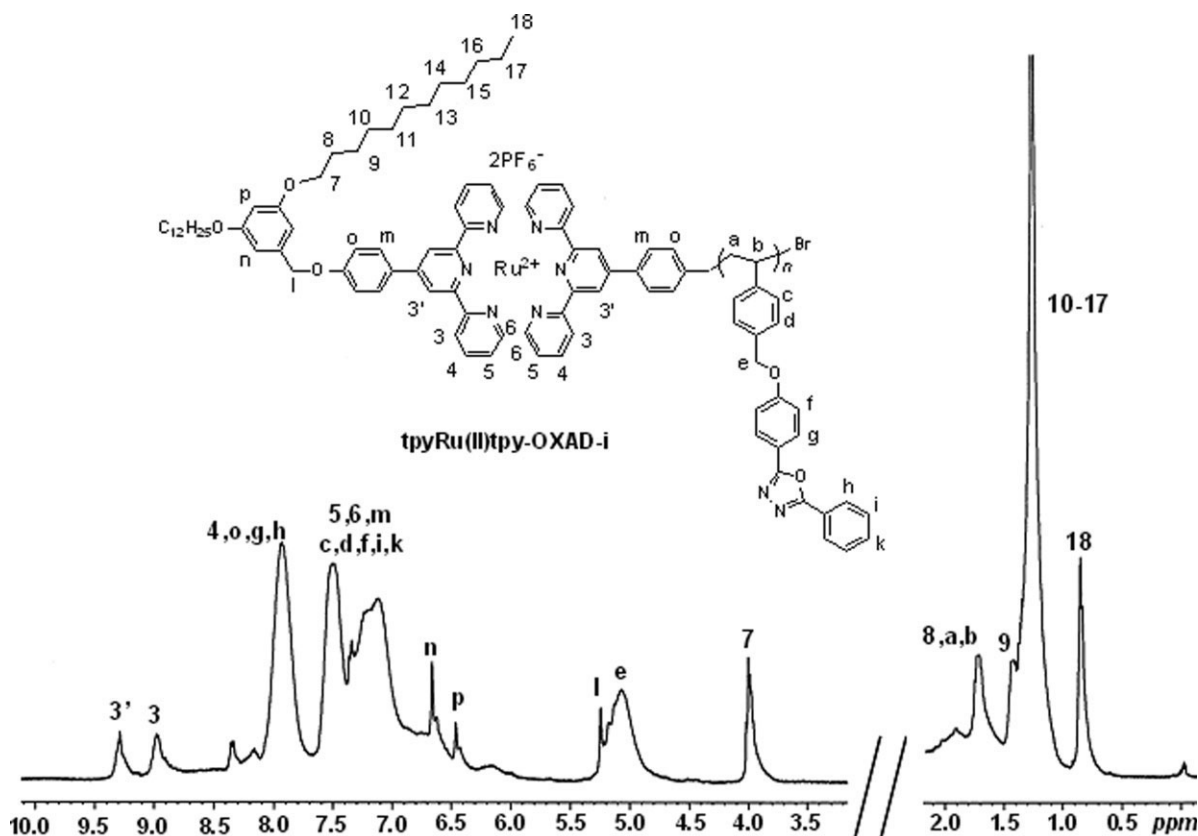
Apart from the oligomeric semiconducting dicomplexes, we also prepared semiconducting oxadiazole homopolymers of various molecular weights carrying one didodecyloxy-tpy-Ru(II)-tpy end-group **tpyRu(II)tpy-OXAD** as presented in Scheme 2. 4'-(2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)benzyl bromide (**I**),<sup>43</sup> was used as ATRP mono-functional initiator for the polymerization of monomer **vinyl-oxadiazole**,<sup>44(a),44(b)</sup> producing a series of tpy end-functionalized side chain poly(oxadiazole)s (**tpy-OXAD**, Scheme 2). ATRP polymerizations<sup>36</sup> were carried out using different sets of experimental conditions with respect to base, solvent, and ratios of monomer/initiator/catalyst/base. Polymers of controlled molecular weights and narrow polydispersities were obtained when 2,2'-bipyridine (bpy) or PMDETA (*N,N,N',N',N'*-pentamethyldiethylenetriamine) was used as ligands of the Cu(I)/Cu(II) catalyst, but higher  $M_w$  copolymers were obtained with PMDETA as the catalyst's ligand, Table 1. More specifically, we found that using a  $[\text{monomer}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{bpy}]_0$  ratio of 10/1/1/2 and a  $[\text{monomer}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{PMDETA}]_0$  ratio of 30/1/1/1 or 30/1/2/2, at 110 °C in a concentration of 10% *w/v* in diphenyl ether, low-polydispersity polymers with yields in the range of 45–70% were obtained, as shown in Table 1.

It is worth mentioning that due to the use of an uncomplexed-free tpy compound as the ATRP initiator, all crude **tpy-OXADs** prepared were green since the end-tpy functionalities complexated the Cu(II) ions of the catalyst. The crude polymers were uncomplexed from the Cu(II) ions by redissolving them in DMF and addition of concentrated HCl. The desired **tpy-OXADs** were obtained as white powder-like materials after treatment with aqueous  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in DMF.<sup>50</sup> This means that simultaneously with the catalytic system employed for the ATRP (CuBr/bpy or CuBr/PMDETA), a second catalytic system such as CuBr/tpy was formed *in situ*, which is much weaker than the first one. ATRP reactions using uncomplexed, free tpy units are usually known to be unsuccessful possibly due to the reduced solubility of the tpy-Cu(II) complexes leading to inadequate deactivation rates,<sup>51</sup> although some successful cases have been reported.<sup>32</sup>

All synthesized polymers exhibited good solubilities in a wide range of organic solvents, including  $\text{CHCl}_3$ , THF, and DMF enabling their characterization with GPC and  $^1\text{H}$  NMR techniques. Any unreacted oxadiazole monomer was



**Figure 4.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature of **tpy-OXAD-ii**. The inset shows the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the terpyridine initiator **I** in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.



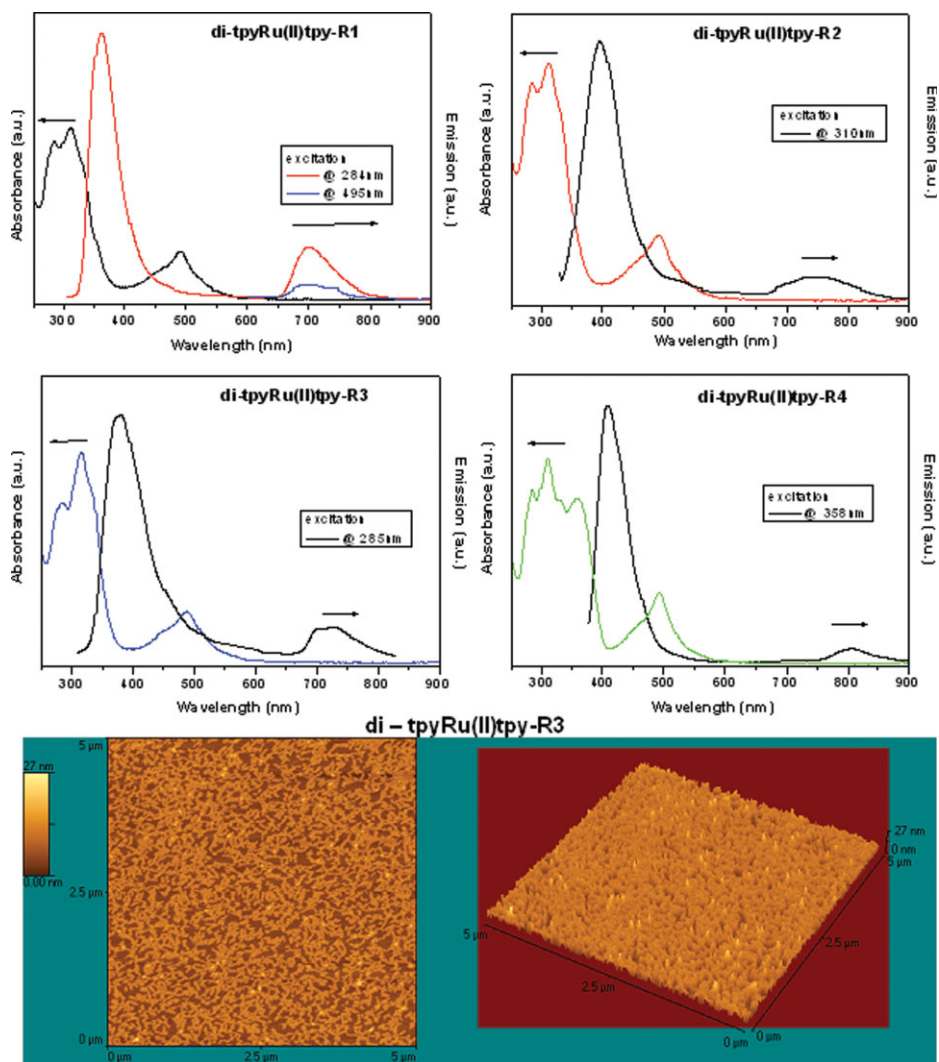
**Figure 5.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum in  $\text{DMSO-d}_6$  at  $100^\circ\text{C}$  of the polymeric monocomplex **tpyRu(II)tpy-OXAD-i**.

effectively removed using dissolution of the reaction mixture and precipitation in ethyl acetate which is a selective solvent for the **vinyl-oxadiazole** monomer. GPC was used to make sure that no trace of unreacted initiator remained in the polymers and to examine the effectiveness of the synthetic process in obtaining polymers with narrow polydispersities. Indeed, GPC did not reveal any initiator **I** residual, as shown, for example, in Figure 3 for **tpy-OXAD-ii**. The molecular weights of **tpy-OXADs** vary between 2000 and 43,000 and the polydispersity indices ( $M_w/M_n$ ) for the low-molecular-weight ones, entries **i-vi** of Table 1, are in the range of 1.18–1.38.

Since the molecular weight values obtained from GPC are based on calibration with polystyrene standards and also since terpyridines are known to interact with the stationary phase of the GPC columns resulting in apparent lower molar mass values,<sup>25a</sup> we additionally used the  $^1\text{H}$  NMR end-group analyses technique to estimate the true  $M_n$  values of our polymers. A repre-

sentative  $^1\text{H}$  NMR spectrum of polymer **tpy-OXAD-i** with the assignment of all peaks is depicted in Figure 4. Molecular weight calculations were based on the 3', 3, and 6 aromatic protons of the terpyridine initiator **I** at 8.69–8.77 ppm and the signal at 5.0 ppm corresponding to the methylene protons in the  $\alpha$ -position to the oxygen of the monomer **vinyl-oxadiazole**. The end-group analyses results are given in Table 1 and, indeed, they deviate from the respective GPC  $M_n$  results. The incorporation of initiator **I** onto the polymeric chains of **tpy-OXAD** and the initiation efficiency were also confirmed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. As shown in Figure 4 for the polymer **tpy-OXAD-i**, the signal at 4.6 ppm, which is assigned to the terminal protons next to the halogen atoms of the initiator, has totally disappeared after the polymerization while the typical signals of the 3', 3, and 6 aromatic protons of the terpyridine initiator **I** centered at 8.7 ppm are present, showing the effectiveness of the synthetic process.

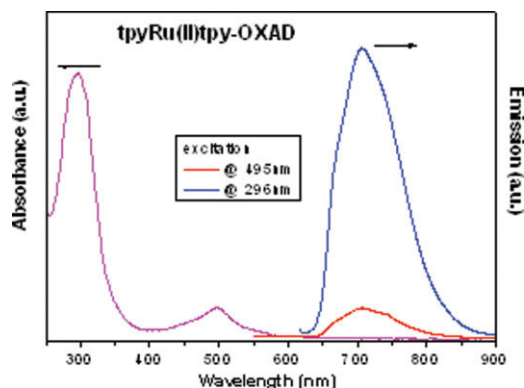
Complexation of the free end-tpy moiety of **tpy-OXAD** with didodecyloxy-tpy-Ru(III)Cl<sub>3</sub> (**II**)



**Figure 6.** Absorbance and photoluminescence spectra of dendronized **ditpyRu(II)tpy-R** semiconducting oligomeric dicomplexes in  $\text{CHCl}_3$  solutions  $10^{-6}$  M; and AFM image (phase and topographical three-dimensional images at  $5 \times 5 \mu\text{m}$  tapping mode) of **ditpyRu(II)tpy-R3** spin coated on mica from a  $\sim 10^{-6}$  M  $\text{CHCl}_3$  solution.

was performed under standard complexation conditions, affording the final polymeric complex **tpyRu(II)tpy-OXAD** (Scheme 2) whose structural perfection was also proven by  $^1\text{H}$  NMR, Figure 5 for **tpyRu(II)tpy-OXAD-i**.

For all the tpy-Ru(II)-tpy end-capped semiconducting oligomers and polymers, their UV-Vis spectroscopic characterization in dilute  $\text{CHCl}_3$  solutions showed typical MLCT (metal-to-ligand charge transfer) absorptions of the tpy-Ru(II)-tpy moieties at  $\sim 495$  nm as well as the  $\pi-\pi^*$  transitions of the terpyridine ligands at  $\sim 310$  nm, with no band at 414 nm due to residues of  $\text{Ru(III)Cl}_3$  monocomplex, Figure 6. The di(styryl)-anthracene dicomplex **ditpyRu(II)tpy-R1** exhibited one



**Figure 7.** Absorbance and photoluminescence spectra of **tpyRu(II)tpy-OXAD** in  $\text{CHCl}_3$  solution of  $10^{-6}$  M concentration.



additional absorption band at 414 nm, which overlapped with the strong absorption at 496 nm, Figure 6(a). The fluorene **ditpyRu(II)tpy-R3** and trifluorene **ditpyRu(II)tpy-R4** dicomplexes exhibited additional absorptions at 326 and 360 nm, respectively, Figure 6(c,d). Even for the single tpy–Ru(II)–tpy-bearing oxadiazole polymeric complex **tpyRu(II)tpy-OXAD**, the MLCT absorption band at 497 nm was easily detected, Figure 7, whereas side-chain oxadiazole homopolymers are known to exhibit only one absorption band at 294 nm.

The photoluminescence properties of the semiconducting tpy–Ru(II)–tpy complexes were examined after excitation either at the absorption maxima of the organic part or at the MLCT absorption band of the tpy–Ru(II)–tpy units, Figures 6 and 7. In the second case, weaker emissions at the red spectrum region were detected (700–800 nm) whereas, in the first case, intense emissions from the semiconducting segments and from the tpy–Ru(II)–tpy segments were observed. An unexpected behavior was observed for the **tpyRu(II)tpy-OXAD** monocomplex, Figure 7, with a strong red light emission centered at 706 nm after excitation at 296 nm, which was orders of magnitudes stronger than the one after excitation at the MLCT maxima (495 nm), but in no case was the typical blue emission of side polyoxadiazoles detected at ~360 nm.

As aforementioned, the presence of alkoxy tails may possibly impose an organization ability onto the final metallo-semiconducting material. Indeed, AFM examination of the **ditpyRu(II)tpy-R3** dicomplex, shown in Figure 6, after spin coating of a dilute CHCl<sub>3</sub> solution on freshly cleaved mica, revealed a fine and continuous “string-like” structure at the nanometer scale. A possible explanation can be a phase separation of the metal ions from the fully organic segments and also the high affinity of the long aliphatic chains at the very ends of these molecules. A more in-depth evaluation of their organizational behavior is in progress to understand the driving forces governing their self-assembly and the arrangement of the chromophoric parts in the solid state.

## CONCLUSIONS

Since the terpyridine (tpy) functionalities are ideal candidates for the development of supramolecular entities due to their selective metal/ligand coordination chemistry, we prepared ditpy end-

functionalized semiconducting compounds and mono-tpy end-functionalized side-chain poly(oxadiazole)s that were used as building blocks for the attachment of prefabricated didodecyloxy–tpy–Ru(III)Cl<sub>3</sub> entities. All metal-bearing oligomers and polymers presented enhanced solubilities in common organic solvents, and their structural and optoelectronic characteristics were thoroughly investigated. The combination of these fully organic semiconducting oligomeric and polymeric compounds with tpy–metal ion complexes opens new ways for the construction of new supramolecular materials with predetermined optical properties.

The authors thank Dr. Vlassoula Bekiari, University of Patras, for helpful discussions. This work was supported, in part, by the Greek Ministry of Development under the research grant PENED 03ED118 “Organic Solar Cells,” cofinanced by the E.U.–European Social Fund (75%) and the Greek Ministry of Development–GSRT (25%).

## REFERENCES AND NOTES

- (a) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem Rev* 1996, 96, 759–833; (b) Gorman, C. *Adv Mater* 1998, 10, 295–309; (c) Constable, E. C. *Chem Commun* 1997, 1073–1080; (d) Van Manen, H.-J.; Van Veggel, F. C. J. M.; Reinhout, D. N. *Top Curr Chem* 2001, 217, 121–162; (e) Archut, A.; Vögtle, F. *Chem Soc Rev* 1998, 27, 233–240; (f) Schubert, U. S.; Eschbaumer, C. *Angew Chem Int Ed Engl* 2002, 41, 2892–2926; (g) Gohy, J.-F.; Lohmeijer, B. G. G.; Schubert, U. S. *Chem Eur J* 2003, 9, 3472–3479.
- Kalyanasundaram, K. *Coord Chem Rev* 1982, 46, 159–244.
- (a) Buda, M.; Kalyuzhny, G.; Bard, A. J. *J Am Chem Soc* 2002, 124, 6090–6098; (b) Slinker, J. D.; Defranco, J. A.; Jaquith, M. J.; Silveira, W. R.; Zhong, Y.-W.; Moran-Mirabal, J. M.; Craighead, H. G.; Abruna, H. D.; Marohn, J. A.; Malliaras, G. G. *Nature Mater* 2007, 6, 897–899.
- (a) Farah, A. A.; Pietro, W. J. *Polym Bull* 1999, 43, 135–142; (b) Marin, V.; Holder, E.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Chem Soc Rev* 2007, 36, 618–635.
- Balzani, V.; Juris, A. *Coord Chem Rev* 2001, 211, 97–115.
- (a) Bard, A. J.; Gao, F. G. *J Am Chem Soc* 2000, 122, 7426–7427; (b) Holder, E.; Langeveld, B. M. W.; Schubert, U. S. *Adv Mater* 2005, 17, 1109–1121.
- (a) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. *Coord Chem*

- Rev 1988, 84, 85–277; (b) Medlycott, E. A.; Hanan, G. S. *Coord Chem Rev* 2006, 250, 1763–1782.
8. Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Flamigni, L.; Sauvage, J.-P. *Chem Soc Rev* 2004, 33, 147–155.
  9. (a) Smith, A. P.; Fraser, C. L. *Macromolecules* 2003, 36, 2654–2660; (b) Smith, A. P.; Fraser, C. L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2002, 40, 4250–4255.
  10. Kalyanasundaram, K. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, 1st ed.; Academic Press: San Diego, 1992.
  11. Roundhill, D. M. *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*; Plenum Press: New York, 1994.
  12. McCusker, J. K. *Acc Chem Res* 2003, 36, 876–887.
  13. Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. *Chem Rev* 1994, 94, 993–1019.
  14. Morgan, G. T.; Burstall, F. H. *J Chem Soc* 1932, 20–30.
  15. Thompson, A. M. W. C. *Coord Chem Rev* 1997, 160, 1–52.
  16. Jameson, D. L.; Guise, L. E. *Tetrahedron Lett* 1991, 32, 1999–2002.
  17. Cooke, M. W.; Wang, J.; Theobald, I.; Hanan, G. S. *Synth Commun* 2006, 36, 1721–1726.
  18. Kröhnke, F. *Synthesis* 1976, 1–24.
  19. (a) Constable, E. C. *Chem Soc Rev* 2007, 36, 246–253; (b) Heller, M.; Schubert, U. S. *Eur J Org Chem* 2003, 947–961.
  20. Vaduvescu, S.; Potvin, P. G. *Eur J Inorg Chem* 2004, 1763–1769.
  21. Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A. *New J Chem* 1995, 19, 793–798.
  22. Medlycott, E. A.; Hanan, G. S. *Chem Soc Rev* 2005, 34, 133–142.
  23. (a) Kelch, S.; Rehahn, M. *Macromolecules* 1999, 32, 5818–5828; (b) Knapp, R.; Kelch, S.; Schmelz, O.; Rehahn, M. *Macromol Symp* 2003, 204, 267–286.
  24. (a) Shunmugam, R.; Tew, G. N. *J Am Chem Soc* 2005, 127, 13567–13572; (b) Aamer, K. A.; Tew, G. N. *Macromolecules* 2004, 37, 1990–1993; (c) Tew, G. N.; Aamer, K. A.; Shunmugam, R. *Polymer* 2005, 46, 8440–8447.
  25. (a) El-ghayoury, A.; Hofmeier, H.; Rüter, B.; Schubert, U. S. *Macromolecules* 2003, 36, 3955–3959; (b) Wong, C. T.; Chan, W. K. *Adv Mater* 1999, 11, 455–459.
  26. Zhou, G.; Harruna, I. I. *Macromolecules* 2005, 38, 4114–4123.
  27. Guerrero-Sanchez, C.; Lohmeijer, B. G. G.; Meier, M. A. R.; Schubert, U. S. *Macromolecules* 2005, 38, 10388–10396.
  28. (a) Lohmeijer, B. G. G.; Schubert, U. S. *Angew Chem Int Ed* 2002, 41, 3825–3829; (b) Meier, M. A. R.; Wouters, D.; Ott, C.; Guillet, P.; Fustin, C.-A.; Gohy, J.-F.; Schubert, U. S. *Macromolecules* 2006, 39, 1569–1576; (c) Hofmeier, H.; Hoogenboom, R.; Wouters, M. E. L.; Schubert, U. S. *J Am Chem Soc* 2005, 127, 2913–2921; (d) Duprez, V.; Biancardo, M.; Spanggaard, H.; Krebs, F. *Macromolecules* 2005, 38, 10436–10448; (e) Kimura, M.; Iwashima, Y.; Ohta, K.; Hanabusa, K.; Shirai, H. *Macromolecules* 2005, 38, 5055–5059.
  29. Heller, M.; Schubert, U. S. *Macromol Rapid Commun* 2001, 22, 1358–1363.
  30. Aamer, K. A.; Shunmugam, R.; Tew, G. In *Block Copolymers in Nanoscience*; Lazzari, M.; Liu, G.; Lecommandoux, S., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006; Chapter 8, pp 169–189.
  31. (a) Newkome, G. R.; He, E.; Moorefield, C. N. *Chem Rev* 1999, 99, 1689–1746; (b) Newkome, G. R.; He, E. *J Mater Chem* 1997, 7, 1237–1244; (c) Newkome, G. R.; He, E. *Macromolecules* 1998, 31, 4382–4386.
  32. Tzanetos, N.; Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 4838–4848.
  33. Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *Eur J Org Chem* 2005, 4448–4458.
  34. (a) Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Saunders, M. J.; Cush, R.; Russo, P. S. *Angew Chem Int Ed* 1999, 38, 3717–3721; (b) Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Cush, R.; Russo, P. S.; Godinez, L. A.; Saunders, M. J.; Mohapatra, P. *Chem Eur J* 2002, 8, 2946–2954.
  35. (a) El-ghayoury, A.; Schenning, A. P. H. J.; van Hal, P. A.; Weidl, C. H.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J.; Schubert, U. S.; Meijer, E. W. *Thin Solid Films* 2002, 403, 97–101; (b) Khatyr, A.; Ziessel, R. *J Org Chem* 2000, 65, 3126–3134.
  36. (a) Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog Polym Sci* 2001, 26, 337–377; (b) Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Chem Rev* 2001, 101, 2921–2990; (c) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem Rev* 2001, 101, 3689–3746.
  37. (a) Schluter, A. D. *Top Curr Chem* 2005, 245, 151–191; (b) Andreopoulou, A. K.; Carbonnier, B.; Kallitsis, J. K.; Pakula, T. *Macromolecules* 2004, 37, 3576–3587; (c) Riala, P.; Andreopoulou, A.; Kallitsis, J.; Gitsas, A.; Floudas, G. *Polymer* 2006, 47, 7241–7250; (d) Aamer, K. A.; Tew, G. N. *Macromolecules* 2007, 40, 2737–2744; (e) Aamer, K. A.; de Jeu, W. H.; Tew, G. N. *Macromolecules* 2008, 41, 2022–2029.
  38. (a) Percec, V.; Ahn, C.-H.; Barboiu, B. *J Am Chem Soc* 1997, 119, 12978–12979; (b) Percec, V.; Ahn, C. H.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P.; Möller, M.; Sheiko, S. S. *Nature (London)* 1998, 391, 161–164; (c) Percec, V.; Ahn, C.-H.; Cho, W.-D.;

- Jamieson, A. M.; Kim, J.; Leman, T.; Schmidt, M.; Gerle, M.; Möller, M.; Prokhorova, S. A.; Sheiko, S. S.; Cheng, S. Z. D.; Zhang, A.; Ungar, G.; Yearley, D. J. P. *J Am Chem Soc* 1998, 120, 8619–8631; (d) Percec, V.; Cho, W.-D.; Ungar, G.; Yearley, D. J. P. *Angew Chem Int Ed* 2000, 39, 1597–1602; (e) Percec, V.; Cho, W. D.; Ungar, G.; Yearley, D. J. P. *J Am Chem Soc* 2001, 123, 1302–1315; (f) Percec, V.; Glodde, M.; Bera, T. K.; Miura, Y.; Shiyonovskaya, I.; Singer, K. D.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A.; Schnell, I.; Rapp, A.; Spiess, H.-W.; Hudson, S. D.; Duan, H. *Nature* 2002, 419, 384–387; (g) Percec, V.; Won, B. C.; Peterca, M.; Heiney, P. A. *J Am Chem Soc* 2007, 129, 11265–11278; (h) Percec, V.; Rudick, J. G.; Peterca, M.; Heiney, P. A. *J Am Chem Soc* 2008, 130, 7503–7508; (i) Rudick, J. G.; Percec, V. *Acc Chem Res* 2008, 41, 1641–1652.
39. (a) Zubarev, E. R.; Stupp, S. I. *J Am Chem Soc* 2002, 124, 5762–5773; (b) Messmore, B. W.; Hulvat, J. F.; Sone, E. D.; Stupp, S. I. *J Am Chem Soc* 2004, 126, 14452–14458; (c) Harrington, D. A.; Behanna, H. A.; Tew, G. N.; Claussen, R. C.; Stupp, S. I. *Chem Biol* 2005, 12, 1085–1091; (d) Zubarev, E. R.; Sone, E. D.; Stupp, S. I. *Chem Eur J* 2006, 12, 7313–7327; (e) Palmer, L. C.; Velichko, Y. S.; Olvera De La Cruz, M.; Stupp, S. I. *Phil Trans R Soc A* 2007, 365, 1417–1433; (f) Palmer, L. C.; Stupp, S. I. *Acc Chem Res* 2008, 41, 1674–1684.
40. (a) Kim, H.-J.; Zin, W.-C.; Lee, M. *J Am Chem Soc* 2004, 126, 7009–7014; (b) Bae, J.; Choi, J.-H.; Yoo, Y.-S.; Oh, N.-K.; Kim, B.-S.; Lee, M. *J Am Chem Soc* 2005, 127, 9668–9669; (c) Genson, K. L.; Holzmueller, J.; Ornatska, M.; Yoo, Y.-S.; Par, M.-H.; Lee, M.; Tsukruk, V. V. *Nano Lett* 2006, 6, 435–440; (d) Hong, D.-J.; Lee, E.; Lee, J.-K.; Zin, W.-C.; Han, M.; Sim, E.; Lee, M. *J Am Chem Soc* 2008, 130, 14448–14449; (e) Ryu, J.-H.; Tang, L.; Lee, E.; Kim, H.-J.; Lee, M. *Chem Eur J* 2008, 14, 871–881; (f) Lee, E.; Huang, Z.; Ryu, J.-H.; Lee, M. *Chem Eur J* 2008, 14, 6957–6966; (g) Kim, H.-J.; Lim, Y.-B.; Lee, M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 1925–1935.
41. (a) Fréchet, J. M. J.; Gitsov, I.; Monteil, T.; Rochat, S.; Sassi, J.-F.; Vergelati, C.; Yu, D. *Chem Mater* 1999, 11, 1267–1274; (b) Gitsov, I.; Lambrych, K. R.; Remnant, V. A.; Pracitto, R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2000, 38, 2711–2727; (c) Gitsov, I. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 5295–5314.
42. (a) Jonkheijm, P.; van der Shoot, P.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *Science* 2006, 313, 80–83; (b) Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. *J Chem Rev* 2005, 105, 1491–1546; (c) Jonkheijm, P.; Hoeben, F. J. M.; Kleppinger, R.; van Herrikhuyzen, J.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *J Am Chem Soc* 2003, 125, 15941–15949; (d) Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem Rev* 2007, 107, 718–747; (e) Ajayaghosh, A.; Praveen, V. K. *Acc Chem Res* 2007, 40, 644–656.
43. Hanabusa, K.; Nakamura, A.; Koyama, T.; Shirai, H. *Makromol Chem* 1992, 193, 1309–1319.
44. (a) Tzanetos, N. P.; Kallitsis, J. K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 1049–1061; (b) Tzanetos, N. P.; Kallitsis, J. K. *Chem Mater* 2004, 16, 2648–2655; (c) Konstandakopoulou, F. D.; Kallitsis, J. K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1999, 37, 3826–3937.
45. Kakali, F.; Kallitsis, J.; Pakula, T.; Wegner, G. *Macromolecules* 1998, 31, 6190–6198.
46. Chochos, C. L.; Govaris, G. K.; Kakali, F.; Yianoulis, P.; Kallitsis, J. K.; Gregoriou, V. G. *Polymer* 2005, 46, 4654–4663.
47. (a) Tsolakis, P. K.; Kallitsis, J. K. *Chem Eur J* 2003, 9, 936–943; (b) Chochos, C. L.; Papakonstandopoulou, D.; Economopoulos, S. P.; Gregoriou, V. G.; Kallitsis, J. K. *J Macromol Sci Part A* 2006, 43, 419–431.
48. Potts, K. T.; Usifer, D. A.; Guadlup, A.; Abruna, H. D. *J Am Chem Soc* 1987, 109, 3961–3967.
49. Constable, E. C.; Cargill Thomson, A. M. W.; Tocher, D. A.; Daniels, M. A. M. *New J Chem* 1992, 16, 855–867.
50. Potts, K. T.; Usifer, D. A. *Macromolecules* 1988, 21, 1985–1991.
51. Kickelbick, G.; Matyjaszewski, K. *Makromol Rapid Commun* 1999, 20, 341–346.

## Metallosupramolecular side-chain polymers and polyelectrolyte- metallosupramolecular surfactant complexes

M. R. Hammond,<sup>†</sup> A.K. Andreopoulou,<sup>‡</sup> E. Pefkianakis,<sup>‡</sup> J. K. Kallitsis,<sup>‡</sup> and R. Mezzenga<sup>†,§,\*</sup>

*Dept. of Physics and Fribourg Center for Nanomaterials, Univ. of Fribourg, Chemin du Musée 3, 1700 Fribourg, Switzerland. Dept. of Chemistry, Univ. of Patras and Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes, FORTH/ICE-HT, 26504, Patras, Greece. Nestlé Research Center, Vers-chez-les-blanc, 1000 Lausanne 26, Switzerland.*

*Received Date (inserted by publisher)*

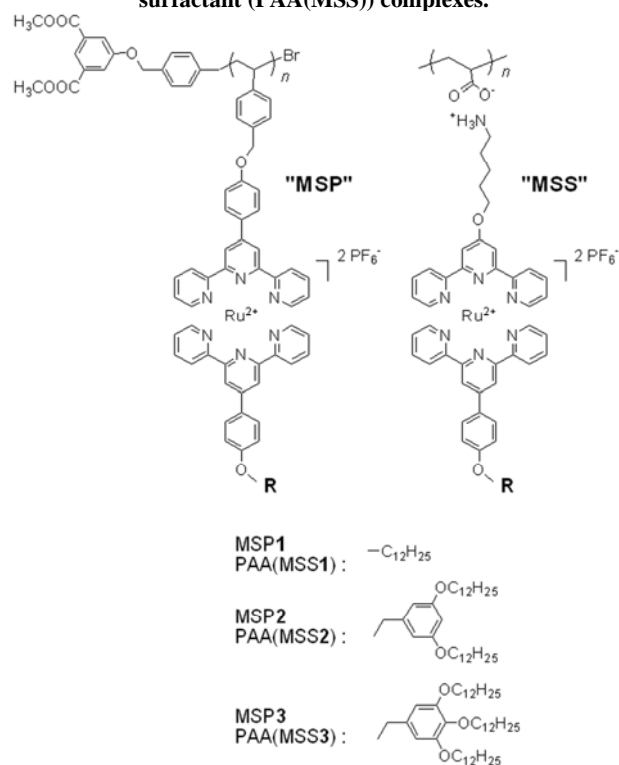
*Revised Received Date (inserted by publisher)*

Metal coordination has been exploited extensively in supramolecular chemistry,<sup>1</sup> and the creation of supramolecular polymeric materials<sup>2</sup> via metal-ligand bonds is an active area of research. Side-chain type supramolecular polymers are of interest due to the ability of these materials to form liquid-crystalline morphologies, with instances of such materials being created via hydrogen bonding, ionic bonding, metal complexation, and combinations thereof.<sup>3,4</sup> Indeed, the pace of research on polymers with side-chains attached by metal coordination is accelerating.<sup>5-9</sup> In 2005, several of us published the syntheses of metallosupramolecular polymers (MSPs) bearing alkyl-chain decorated dendrons attached to main chains via a terpyridine-Ru-terpyridine (Ru(tpy)<sub>2</sub>) complexation strategy.<sup>7,8</sup> More recently, Aamer and Tew reported the synthesis and morphological characterization of two very similar MSPs,<sup>9</sup> also based upon polymers bearing pendant tpy groups. The first, in which the polymer was complexed with a simple terpyridine group, showed no mesomorphic structure, while the second, in which a C16 alkyl tail was attached to the supramolecularly bound terpyridine group, was shown to self-organize into a hexagonal columnar morphology, with some crystallization occurring between the C16 tails. This latter material was also shown to display nematic lyotropic behavior in concentrated solution.

In general it has been well documented over the last decades that alkoxy tails can induce mesomorphic features in polymeric structures that do not inherently self-assemble. Such alkoxy groups can be directly attached onto polymeric main backbones or indirectly through the dendronization of flexible, rigid-flexible or even fully aromatic main chains with periphery alkoxy-decorated dendrons.<sup>10-18</sup>

We report here on the mesomorphic structures adopted in the solid state by a homologous set of such MSPs, in which dendrons bearing one, two, and three C12 alkyl tails

**Scheme 1. Chemical structures of metallosupramolecular polymers (MSP) and PAA-metallosupramolecular surfactant (PAA(MSS)) complexes.**



are complexed to the polymer backbone; these are MSP1, MSP2, and MSP3, respectively, and their chemical structures are shown in Scheme 1. Similarly to the alkyl tail-bearing material of Aamer and Tew, the resulting mesomorphic structures are presumably due to microphase separation into alkyl tail-rich domains and domains rich in charged and polarizable groups. Further, we show how sequential metal-ligand complexation and ionic complexation can be employed to create polyelectrolyte – metallosupramolecular surfactant (PE-MSS) complexes with chemical structures and morphologies similar to the MSPs. Specifically, we have synthesized and characterized ionic complexes between poly(acrylic acid) (PAA) and the metallosupramolecular surfactants (MSS1, MSS2, and MSS3), shown in scheme 1.<sup>19</sup> Morphological characterization was performed using small- and wide-angle X-ray scattering (SAXS and WAXS), and optical birefringence measurements using cross-polarized optical microscopy (CPOM).

The ionic complexes PAA(MSS) were synthesized by the counterion exchange method; aqueous solutions of PAA and MSS were mixed in 1:1 stoichiometric ratio (PAA repeat units to MSS supramolecules), which resulted in the precipitation of the 1:1 complex.<sup>20</sup> The MSSs bore terminal amine groups, and thus had to first be dissolved in acetone and converted to the ammonium chloride by addition of 1 eq. HCl. The acetone solution was then diluted with 20 volumes of water and the complexation procedure initiated. Good complexes were obtained for MSS1 and MSS2. However,



MSS3, unlike MSS1 and MSS2, showed slow precipitation from its aqueous solution, and therefore good complexes with MSS3 could not be obtained.

For analysis by X-ray scattering, all samples were re-cast from chloroform solution and further annealed for 1 day in saturated chloroform vapor, followed by drying in vacuum. No peaks were observed at wide angles for any of the samples, indicating no crystallinity of the alkyl tails (data not shown). The scattering patterns at small angles for the five good samples are shown in **Figure 1(a)**. All these samples are mesomorphic, each showing two clear peaks in the SAXS. Of particular note is the striking qualitative similarity between SAXS results for MSP1 and PAA(MSS1), and between those for MSP2 and PAA(MSS2). Clearly, the ionic complexation of PAA and the MSS1 and MSS2 proceeded without interference from the bulkiness or charged nature of the Ru(tpy)<sub>2</sub> complexes, and the ionic + metal-coordination complexes show very similar morphology to their analogous MSP.

**Table 1** summarizes the peak positions observed in SAXS, the corresponding repeat distances in real space, the ratio of the second peak position to the first ( $q_2/q_1$ ), and the estimated volume fraction of the (1, 2, or 3) alkyl tails. Unambiguous assignment of morphology from these SAXS results alone is not straightforward; the positions of the second peaks relative to the first ones suggest hexagonal columnar morphology for the materials with 2 and 3 alkyl tails (peaks in a ratio of  $q_2/q_1 \approx \sqrt{3}$ ) and lamellar morphology for the 1-tail materials ( $q_2/q_1 \approx 2$ ), however some questions regarding interpretation of the results remain. First of all, the peaks observed are all quite broad, and the ‘second order’ peaks are even broader than the ‘first order’ ones. In our reporting of  $q_2/q_1$  in **Table 1**, we wish to emphasize the approximate nature of the data. It would be a stretch, for example, to attempt to discern between hexagonal or distorted hexagonal (e.g. lattice parameters  $a \neq b$  or  $\theta \neq 120^\circ$ ) packing of columns in the cases where  $q_2/q_1 \approx \sqrt{3}$ . Secondly, in the cases of the MSP1 and PAA(MSS1) samples, the intensity of the second peak is actually greater than that of the first. We know of no reports of lamellar systems in which this is the case, and can think of no circumstances under which it should be so. A more reasonable interpretation of the data for the 1-tail samples is a (poorly ordered) rectangular columnar arrangement ( $P2m$  symmetry)<sup>21</sup> with  $a \approx 2b$ . When comparing the various samples, it is perhaps not surprising that the ordering should improve upon increasing the volume fraction of alkyl tails as in MSP1  $\rightarrow$  MSP2  $\rightarrow$  MSP3 (see **Table 1**). Here we also note that the SAXS pattern obtained by Aamer and Tew for their mesomorphous MSP is qualitatively similar to that of our MSP2, which is unsurprising given the similar alkyl tail volume fraction for these two samples (~20% vs. ~23%, respectively).

For additional morphological information, cross-polarized optical microscopy (CPOM) was performed on samples of MSP1, MSP2, and MSP3. Samples prepared by simple

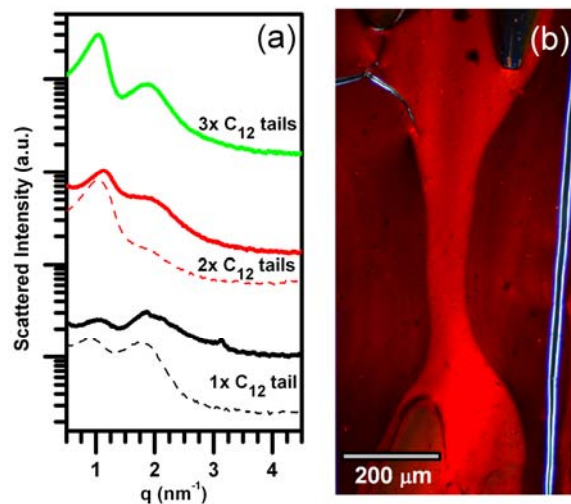


Figure 1. (a) SAXS results for the MSP complexes with 1, 2, and 3 C12 alkyl tails (solid curves) and for PAA(MSS) (ionic) complexes with 1 and 2 C12 alkyl tails (dashed curves). (b) Cross-polarized optical microscopy image of a sample of the MSP2 material, prepared by shearing a concentrated MSP2 solution and subsequent solvent removal.

**Table 1. Characteristics of MSP and PAA(MSS) complexes.**

sample	$q_1$ (1/nm)	repeat dist. (nm)	$(q_1/q_2)$	alkyl tail vol. fr. <sup>a</sup>
MSP3	1.04	6.0	$\sim \sqrt{3}$	31%
MSP2	1.13	5.6	$\sim \sqrt{3}$	23%
MSP1	1.03	6.1	$\sim 2$	14%
PAA(MSS2)	1.06	5.9	$\sim \sqrt{3}$	22%
PAA(MSS1)	0.92	6.8	$\sim 2$	14%
Tew-MSP-1xC16 <sup>b</sup>	1.25	5.1	$\sim \sqrt{3}$	20%

<sup>a</sup> Volume fractions estimated using  $\rho_{\text{tails}} = 0.85$ ,  $\rho_{\text{matrix}} = 1.05$   
<sup>b</sup> from Aamer and Tew<sup>9</sup>

solvent casting showed no birefringence. However, birefringence was observed for each of the MSPs if the samples were prepared by shearing a drop of viscous, highly concentrated solution and subsequent drying. **Figure 1(b)** shows a representative image from the MSP2 sample obtained by this shearing procedure. The red color is due to the strong absorption of the metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) band of the Ru(tpy)<sub>2</sub> complex,<sup>8</sup> and areas of differing brightness are due to areas of different sample thickness. Several cracks in the samples are also visible; for example one runs along the right edge of the image. Images from the MSP1 and MSP3 samples (shown in the supporting information to this article) are qualitatively identical to those for MSP2. The CPOM results indicate that all three MSP samples adopt some optically anisotropic morphology, but with very short (less than  $\sim$  optical wavelengths) correlation lengths unless some procedure is followed to globally orient the domains (e.g. the shearing procedure). These observations are consistent with our tentative assignment from the SAXS data of columnar morphologies.

For such columnar morphologies, the question arises as to which microphase – alkyl tails or backbone/bis(tpy) complex – composes the dispersed phase (the columns) and which composes the continuous matrix. Scattering methods,

according to the “Babinet Principle,” do not allow direct identification of domains but only the signature of the (liquid) crystalline space group in reciprocal space.<sup>22,23</sup> Tew proposed a model wherein the C16 alkyl tails of his metallosupramolecular polymers formed the continuous phase, based on the assumption of the preservation of the very long persistence length of the polymer backbone observed in concentrated solution (the origin of the lyotropic liquid crystalline character observed in such solutions) even after solvent removal. This is indeed perhaps the most intuitive model. On the other hand, we believe the case is more likely to be reversed, with the alkyl tails composing the dispersed phase, as cartooned schematically in **Figure 2**. In support of this conjecture we first note that the samples are very brittle, whereas a material composed of a continuous phase of (non-crystalline in the case of our C12 tails) alkyl tails should in theory be soft or waxy. Secondly, we note that the very small volume fraction occupied by the alkyl tails should promote confinement of the alkyl tails in the discrete domains in order to minimize total interfacial area (see **Table 1**). Recent studies involving real-space investigation of polyelectrolyte-surfactant complexes based upon dendrons, dendrimers, and dendronized polymers have shown cases where these rather non-intuitive configurations (i.e. columnar phases where the columns are made up by the alkyl tail-rich phase) do indeed occur.<sup>24,25</sup>

In summary, we have shown that a series of polymers with one, two, or three C12 alkyl tails attached to the side-chain via metallosupramolecular chemistry form columnar liquid crystalline structures in the solid state, with the mesomorphic order increasing with the increasing alkyl tail content. Additionally, it is possible to achieve materials with similar morphology via an ionic supramolecular complexation between a simple polyelectrolyte and a metallosupramolecular surfactant.

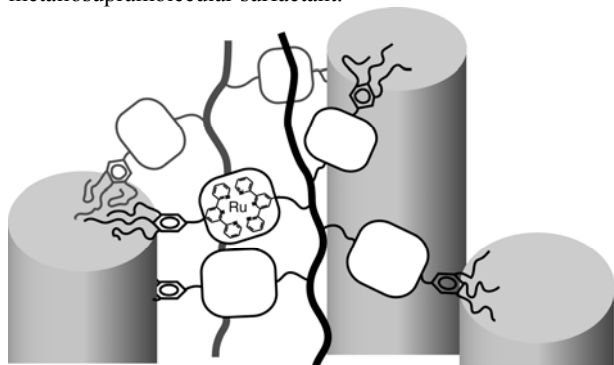


Figure 2. Schematic drawing of the proposed MSP3 morphology, in which the C12 alkyl tails form the cores of the dispersed columnar phase, while the polymer backbone and ruthenium bisterpyridine groups from the continuous matrix.

**Supporting Information Available:** Experimental details, including information on MSP and MSS synthesis, and CPOM images from MSP1 and MSP3. This material is available free of charge via the internet at <http://pubs.acs.org>.

† University of Fribourg

‡ University of Patras

§ Nestlé Research Center

\* Author to whom correspondence should be addressed. Email : [raffaele.mezzenga@unifr.ch](mailto:raffaele.mezzenga@unifr.ch)

- (1) Lehn, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89-112.
- (2) Ikkala, O.; ten Brinke, G. *Science* **2002**, *295*, 2407-2409.
- (3) Hammond, M. R.; Mezzenga, R. *Soft Matter* **2008**, *4*, 952-961.
- (4) Pollino, J. M.; Weck, M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 193-207.
- (5) Valkama, S.; Lehtonen, O.; Lappalainen, K.; Kosonen, H.; Castro, P.; Repo, T.; Torkkeli, M.; Serimaa, R.; ten Brinke, G.; Leskelä, M.; Ikkala, O. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 556-560.
- (6) Pollino, J. M.; Stubbs, L. P.; Weck, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2230-2234.
- (7) Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4448-4458.
- (8) Tzanetos, N. P.; Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4838-4848.
- (9) Aamer, K. A.; Tew, G. N. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2737-2744.
- (10) Ballauff, M. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, *7*, 407-414.
- (11) Rodriguez-Parada, J. M.; Duran, R.; Wegner, G. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2507-2516.
- (12) Kakali, F.; Kallitsis, J.; Pakula, T.; Wegner, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6190-6198.
- (13) Schlüter, A. D.; Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 864-883.
- (14) Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647-2671.
- (15) Andreopoulou, A. K.; Carbonnier, B.; Kallitsis, J. K.; Pakula, T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3576-3587.
- (16) Percec, V.; Cho, W.-D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1597-1602.
- (17) Percec, V.; Rudick, J. G.; Peterca, M.; Heiney, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7503-7508.
- (18) Rudick, J. G.; Percec, V. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1641-1652.
- (19) The syntheses of MSS1 and MSS2 has been recently reported: Stefopoulos, A. A.; Pefkianakis, E. K.; Papagelis, K.; Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. **2009**, Submitted.
- (20) The 1:1 stoichiometry of the PAA(MSS) complexes could not be easily checked, so we also made complexes of MSS and a block copolymer of poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(methacrylic acid). In this case, we could check the ratio of O-CH<sub>2</sub> protons from the PEO to -CH<sub>3</sub> protons from the MSSs by proton NMR. In these cases, 1:1 complexation (MSS to acid groups) was observed for the MSS1 and MSS2.
- (21) Canilho, N.; Kasemi, E.; Schlüter, A. D.; Mezzenga, R. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2822-2830.
- (22) Spalla, O. In *Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods applied to Soft Condensed Matter*; Lindner, P.; Zemb, T., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2002; pp 49-71.
- (23) We have attempted real-space imaging of these materials by transmission electron microscopy, but reliable images have to this point been unattainable, perhaps due to poor ordering (witness the relatively broad peaks observed in the SAXS data), the difficulty in obtaining proper staining conditions (high volume fraction of the stainable phase), and the low length scales involved.
- (24) Canilho, N.; Kasemi, E.; Schlüter, A. D.; Ruokolainen, J.; Mezzenga, R. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7609-7616.
- (25) Mezzenga, R.; Ruokolainen, J.; Canilho, N.; Kasemi, E.; Schlüter, A. D.; Lee, W. B.; Fredrickson, G. H. *Soft Matter* **2009**, *5*, 92-97.

**Παραδοτέο 3Α**  
**Προφορικές ομιλίες σε Συνέδρια**

## Synthesis and characterization of nanostructured functional polymer-metal complexes via ATRP and polycondensation and their applications

E.K. Pefkianakis, N.P. Tzanetos and J.K. Kallitsis  
Department of Chemistry, University of Patras, 26500, Patras, Greece

The recent research in polymeric materials bearing metal complexes, has arise scientific interest, while at the same time has create a novel extensive field of macromolecular chemistry. The combination of inorganic metal groups with macromolecules has led to supramolecular structures with interesting physical and chemical properties. Thus the main objective is to create materials that combine the desired properties that arise from both the polymers and the inorganic metal groups, as well as examining their scale and dimensions which are a main factor for their applications.

Among the various transition metal ions, the Ru(II) ion is the most promising for use in the area of polymer complexes, since it allows the direct synthesis of both symmetric or non-symmetric systems. This advantage creates a route towards nanostructured materials and nanocomposites.

In recent literature polymer and copolymer metal complexes are extensively investigated in respect to their optoelectronic behavior and their possible application in LEDs or PVs and Lasers. Moreover the nanostructured nature of such supramolecular materials is widely studied via SEM and AFM technique.

Most commonly, for the incorporation of metal binding sites into polymers, bidentate and tridentate ligands like 2,2'-bipyridine (bpy) and 2,2':6',2''-terpyridine (tpy) are used. In this work we present the polymerization of such ligands bearing the Ru(II) ion via ATRP using proper functional initiator (dicarboxy) resulting in end functionalized macromonomers is expected to give complex polymer architectures which combine moieties with complementary functionalities. The resulting graft copolymers were characterized through H-NMR, GPC, UV-Vis, PL, SEM and AFM in respect to their self organization ability and their nanostructured nature and their possible application in Hybrid Photovoltaic Cells (PVs).

**Acknowledgement:** Financial support for this project from the Greek Ministry of Development under the research grant PENED 03ED118 "Organic Solar Cells" is gratefully acknowledged. This research project (PENED) is co-financed by E.U.-European Social Fund (75%) and the Greek Ministry of Development-GSRT (25%)



## Synthesis and characterization of polymeric [Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>] complex via ATRP and their application in Solar Cells

E.K.Pefkianakis<sup>1</sup>, N.P.Tzanetos<sup>1</sup>, T.Philipopoulos<sup>2</sup>, P.Falaras<sup>2</sup> and J.K.Kallitsis<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry, University of Patras, 26500, Patras, Greece

2. Institute of Physical Chemistry, NCSR Demokritos, Aghia Paraskevi 15310, Athens, Greece

The recent research in polymeric materials bearing metal complexes has arisen scientific interest, while at the same time has created a novel extensive field of macromolecular chemistry. The combination of inorganic metal groups with macromolecules has led to supramolecular structures with interesting physical and chemical properties. Thus the main objective is to create materials that combine the desired properties that arise from both the polymers and the inorganic metal groups.

In recent literature the use of such polymeric materials in optoelectronics is extensively reported i.e. LEDs or PVs and Lasers. Among the various transition metals (Ru, Os, Co, Zn, Cu, and Fe), the Ru(II) ion looks the most promising for use in the area of polymer complexes, since it allows the direct synthesis of both symmetric or non-symmetric systems. In an attempt to mimic traditional inorganic systems, Ru(II)<sup>2+</sup> complexes bearing the 2,2'-bipyridyl ligand seem to be excellent candidates.

In this work we present the synthesis of a novel vinylic monomer of (2, 2'-bipyridyl)<sub>3</sub>Ru(II)<sup>2+</sup> complex. Polymerization of this monomer using ATRP, combined with functional initiators has led to the synthesis of homopolymers that can be used in applications such as Hybrid Photovoltaic Cells (PVs) and Polymeric Light Emitting Diodes (PLEDs). The resulting polymer structures were confirmed via NMR and their optical properties were investigated using UV-Vis and Photoluminescence.

A homopolymer having a functional initiator with two carboxylic groups was able to be attached onto TiO<sub>2</sub> and the resulting photoelectrodes were tested in dye sensitized solar cells. The evaluation of their photovoltaic performance gave short circuit photocurrent density J<sub>sc</sub>= 39 μA/cm<sup>2</sup>, open circuit potential V<sub>oc</sub>= 350 mV, fill factor ff=0.39 and power conversion efficiency η=0.005%. Besides this relatively poor efficiency, the obtained results look promising and justify further investigations in the field.

**Acknowledgement:** Financial support for this project from the Greek Ministry of Development under the research grant PENED 03ED118 "Organic Solar Cells" is gratefully acknowledged. This research project (PENED) is co-financed by E.U.-European Social Fund (75%) and the Greek Ministry of Development-GSRT (25%)

## Synthesis and Characterization of Polymeric [Ru<sup>2+</sup>] Complexes and their Application as Dyes in Solar Cells

E.K.Pefkianakis<sup>1</sup>, N.P.Tzanetos<sup>1</sup>, T.Stergiopoulos<sup>2</sup>, P.Falaras<sup>2</sup> and J.K.Kallitsis<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry, University of Patras, 26504, Patras, Greece

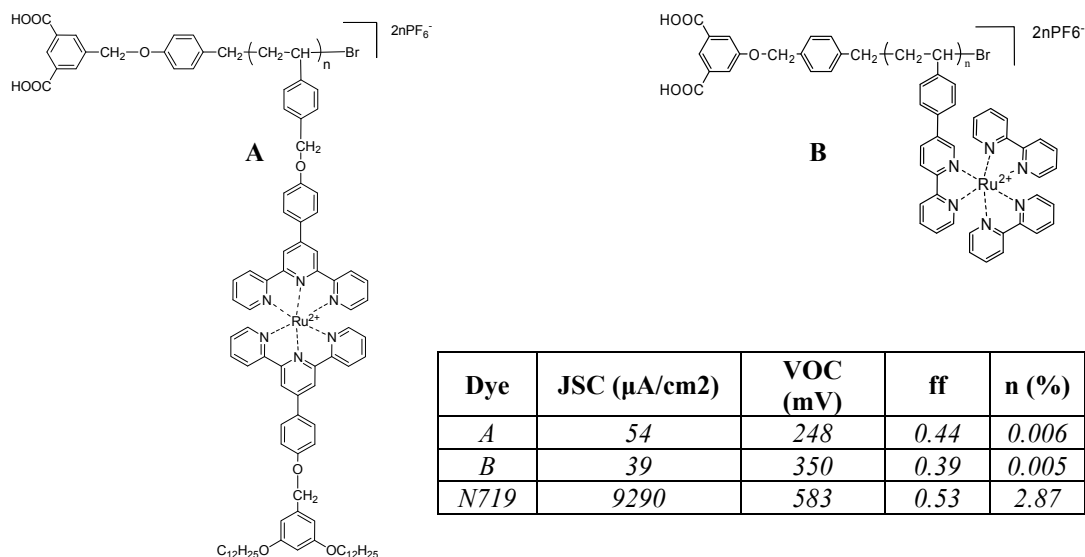
2. Institute of Physical Chemistry, NCSR Demokritos, Aghia Paraskevi 15310, Athens, Greece

The technology of renewable energies, aims in the long run, to efficiently contribute to the solution of the energy problem both economically and environmentally friendly. In respect to the materials science, the development of energy related materials is of great interest and one of the main achievements focused into Organic Solar Cells. These are categorized to Cells of Organic Molecules, Polymeric/Plastic Cells (OPVs) and Dye Sensitized Cells (DSSCs). Our group is mainly focused in the development of the two latter systems, the Plastic and the Dye Sensitized Solar Cells.

Our main objective in DSSCs is to replace the commonly used dyes (complexes of transition metal ions with organic molecules) with polymeric dyes, thus utilizing the advantages of the polymers' character in a sensitized Solar Cell. Such materials, consist of polymeric complexes of the Ruthenium (II) ion, with tridentate or bidentate ligands like 2,2':6',2''-terpyridine and 2,2'-bipyridine, respectively.

More specifically in this work we prepared terpyridine and bipyridine vinyl monomers and in consequence we performed Atom Transfer Radical Polymerization, using functional initiators (carrying carboxylic groups aiming at the attachment of the dye onto the TiO<sub>2</sub>) leading to homopolymers of controlled architecture (e.g. homopolymer **A** and **B**). After complexation with Ruthenium (II) ions, these materials can be applied as dyes in Hybrid Photovoltaic Cells (PVs).

In close cooperation with the laboratory of prof. Falaras in NCSR Demokritos, we managed to evaluate the photovoltaic performance of these materials. As an example, homopolymer **B** gave a short circuit photocurrent density  $J_{sc} = 39 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , open circuit potential  $V_{oc} = 350 \text{ mV}$ , fill factor  $ff = 0.39$  and power conversion efficiency  $\eta = 0.005\%$ . Besides this relatively poor efficiency, the obtained results look promising and justify further investigations in the field. In an attempt to improve the efficiency of these systems we have managed to combine the polymeric dyes with the electrolyte most commonly used; poly(ethylene oxide). This new random copolymers of various ratios are now under investigation for their photovoltaic performance.



**Aknowledgement:** Financial support for this project from the Greek Ministry of Development under the research grant PENED 03ED118 "Organic Solar Cells" is gratefully acknowledged. This research project (PENED) is co-financed by E.U.-European Social Fund (75%) and the Greek Ministry of Development-GSRT (25%)

## Synthesis and Characterization of Polymeric [Ru2+] Complexes and their Application as Dyes in Solar Cells

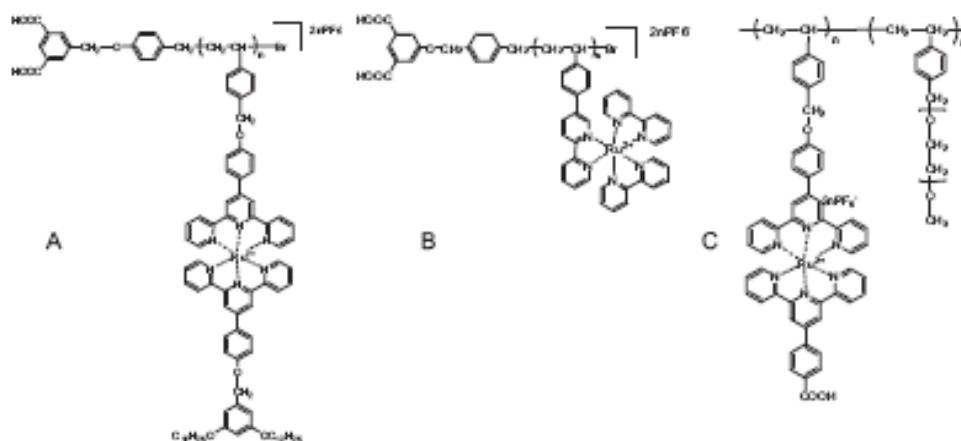
E.K.Pefkianakis<sup>1</sup>, N.P.Tzanetos<sup>1</sup>, T.Stergiopoulos<sup>2</sup>, P.Falaras<sup>2</sup> and J.K.Kallitsis<sup>1</sup>

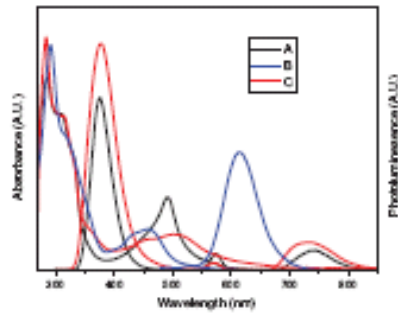
<sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Patras, 26504, Patras, Greece

<sup>2</sup>Institute of Physical Chemistry, NCSR Demokritos, Aghia Paraskevi 15310, Athens, Greece

The technology of renewable energies, aims in the long run, to efficiently contribute to the solution of the energy problem both economically and environmentally friendly. In respect to the materials science, the development of energy related materials is of great interest and one of the main achievements focused into Organic Solar Cells. These are categorized to Cells of Organic Molecules, Polymeric/Plastic Cells (OPVs)<sup>[1,2]</sup> and Dye Sensitized Cells (DSSCs)<sup>[3,4]</sup>. Our main objective in DSSCs is to replace the commonly used dyes (complexes of transition metal ions with organic molecules) with polymeric dyes, thus utilizing the advantages of the polymers' character in a sensitized Solar Cell. Such materials, consist of polymeric complexes of the Ruthenium (II) ion, with tridentate or bidentate ligands<sup>[5-7]</sup>, like 2,2':6',2''-terpyridine and 2,2'-bipyridine, respectively.

More specifically in this work we prepared terpyridine and bipyridine vinyl monomers and in consequence we performed Atom Transfer Radical Polymerization, using functional initiators (carrying carboxylic groups aiming at the attachment of the dye onto the TiO<sub>2</sub>) leading to homopolymers of controlled architecture (e.g. homopolymer A and B). After complexation with Ruthenium (II) ions, these materials can be applied as dyes in Hybrid Photovoltaic Cells (PVs). The resulting polymer structures were confirmed via NMR and their optical properties were investigated using UV-Vis and Photoluminescence.





Taking this effort one step further we combined the polymeric dye of Ru(II) complexes with the most commonly used polyelectrolyte in hybrid PVs, like PEO. The random copolymers produced (copolymer C) were examined equally as before with NMR, UV-Vis and Photoluminescence.

The performance of these materials in solar cells was also tested. As an example, homopolymer B gave a short circuit photocurrent density  $J_{sc} = 39 \mu A/cm^2$ , open circuit potential  $V_{oc} = 350 mV$ , fill factor  $ff = 0.39$  and power conversion efficiency  $\eta = 0.005\%$ .

Dye	$J_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	ff	$\eta$ (%)
A	54	248	0.44	0.006
B	39	350	0.39	0.005
N719	9290	583	0.53	2.87

Besides this relatively poor efficiency, the obtained results look promising and justify further investigations in the field. In an attempt to improve the efficiency of these systems we combined the polymeric dyes with poly(ethylene oxide) in copolymers with different architectures. These new copolymers of various structural compositions are now under investigation for their photovoltaic performance.

#### References:

1. F. Padinger, R.S. Rütberger, N.S. Saridiftdi *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85.
2. G. Li, V. Shrotriga, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang *Nature Mater.* **2005**, *4*, 864.
3. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *355*, 737.
4. M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrey-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382.
5. U. S Schubert, C. Eschbaumer *Anew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2829.
6. N. P. Tzanetos, A. K Andreopoulou, J. K. Kallitsis *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4838.
7. A. K. Andreopoulou, J. K. Kallitsis *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 4448.

**Acknowledgement:** Financial support for this project from the Greek Ministry of Development under the research grant PENED 03ED118 "Organic Solar Cells" is gratefully acknowledged. This research project (PENED) is co-financed by E.U.-European Social Fund (75%) and the Greek Ministry of Development-GSRT (25%)

**Παραδοτέο 3B**  
**Ανακοινώσεις σε Συνέδρια**

## Synthesis and characterization of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ complex and its polymerization via ATRP method

E.K.Pefkianakis<sup>1</sup>, N.P.Tzanetos<sup>1</sup>, T.Fillipopoulos<sup>2</sup>, P.Fallaras<sup>2</sup> and J.K.Kallitsis<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry, University of Patras, 26500, Patras, Greece

2. NCSR Demokritos, Inst Chem Phys, Athens 15310, Greece

The recent research in polymeric materials bearing metal complexes, has arise scientific interest, while at the same time has create a novel extensive field of macromolecular chemistry. The combination of inorganic metal groups with macromolecules has lead to supramolecular structures with interesting physical and chemical properties. Thus the main objective is to create materials that combine the desired properties that arise from both the polymers and the inorganic metal groups.

Due to the strong affinity of the chemical bond that exists between the ions of the transition metals and 2,2'-bipyridyl (bpy) or 2,2':6',2''-terpyridine units (tpy), the later have been used as moieties capable for introduction of metals into polymers<sup>1,2</sup>. Among the various transition metal ions, such as the ions of Ru, Os, Co, Zn, Cu, Fe the Ru(II) ion is the most promising for use in the area of polymer complexes, since it allows the direct synthesis of both symmetric or non-symmetric systems<sup>2,3</sup>. The produced inorganic-organic hybrid systems are nowadays very tempting and promising, since they are able to combine both the properties of the metals (oxidoreductive, optoelectronic, catalytic) and those of the polymers (process ability, mechanical stability, and formation of thin films). Control over molecular architecture is one of the most important goal in this field of polymer science, since this determines to a great extend the properties of the final supramolecular material. Moreover this control of the supramolecular polymers gives birth to "intelligent" materials through molecular recognition of the supramolecular units.

In recent literature the use of such polymeric materials in optoelectronics is extensively reported i.e. Light Emitting Diodes (LEDs) or Photovoltaic Cells (PC) and Lasers. In an attempt to replace traditional inorganic systems the (2, 2'-bipyridyl)Ru(II) complex seems to be the most promising<sup>1,3,4</sup>.

Most emphasis is given to the introduction of bipyridyl complexes into a polymeric backbone, making it possible to synthesize polymer structures with well defined architecture, since the bpy group has been used as a ligand for a large variety of ions of the transition metals<sup>1</sup>.

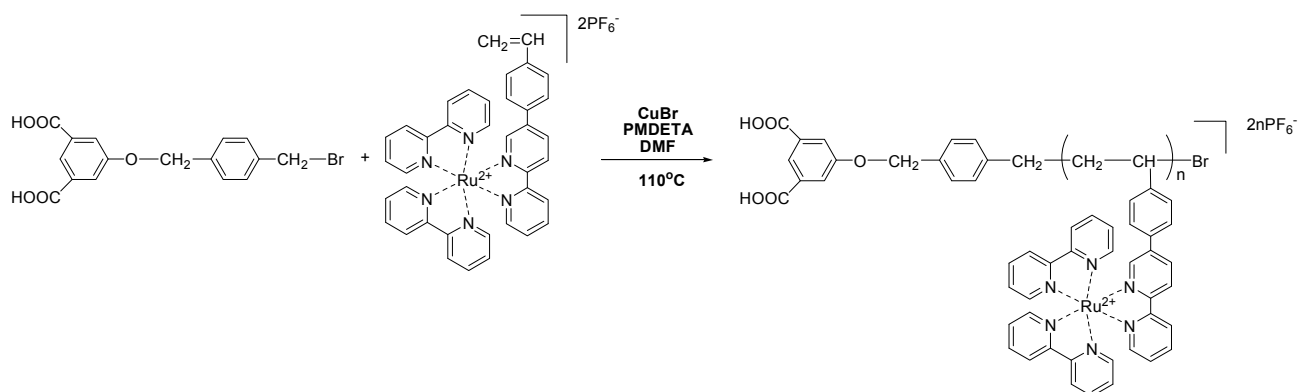


Fig. 1: Example of ATRP polymerization with functional initiator

In this work we present the synthesis of a new vinylic monomer of 2, 2'-bipyridyl, starting from 2-bromopyridine and converting it to a stanyl pyridine unit, which then reacts with 2,5-dibromopyridine trough a Stille coupling. Then via a Suzuki coupling

with styryl-boronic acid we result in the desired vinyl monomer. This in sequence is transformed to a  $(2, 2'-bipyridyl)_3Ru(II)^{2+}$  complex by reacting with  $Ru(bpy)_2Cl_2$ . Polymerization of this monomer using ATRP conditions, combined with functional initiators has lead to the synthesis of such homopolymers, making it possible for use in applications such as Hybrid Photovoltaic Cells (PC) and Polymeric Light Emitting Diodes (PLEDs). The resulting polymer structure is confirmed via NMR. The optical properties of these new polymers are studied using UV-Vis and Photoluminescence.

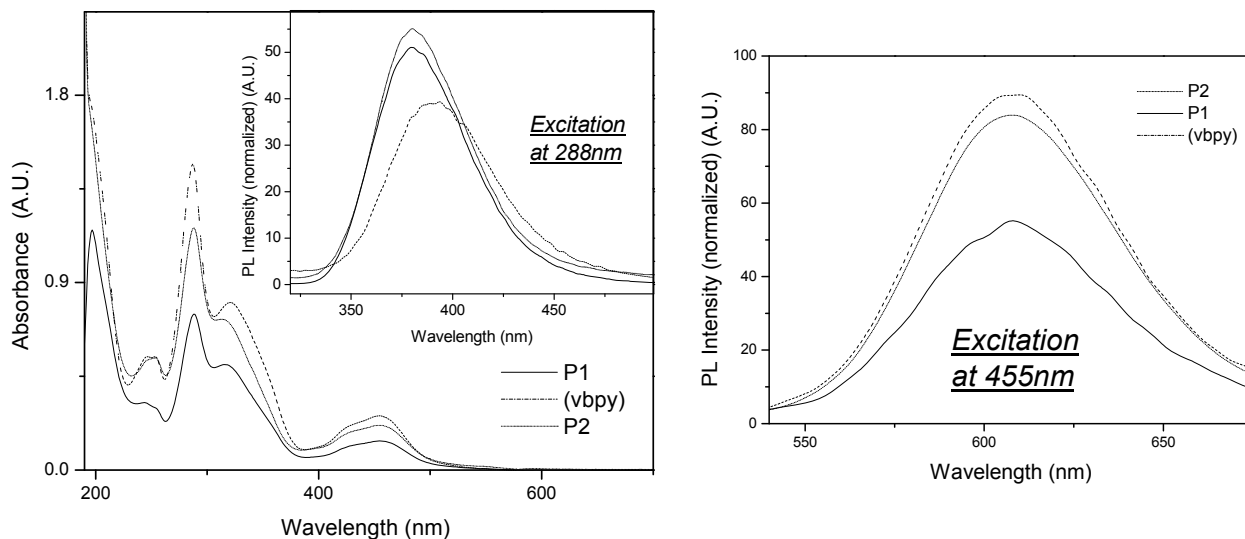


Fig. 2: UV-Vis and PL spectra of monomer and polymers P1, P2

Homopolymer P1, which is bearing a functional initiator with two carboxylic groups, was able to be attached onto  $TiO_2$  and tested in a single photovoltaic cell. Photovoltaic performance exhibit a short circuit photocurrent density of  $J_{sc} = 39 \mu A/cm^2$ , open circuit potential  $V_{oc} = 350$  mV, fill factor  $ff = 0.39$  and a power conversion  $\eta = 0.005\%$ .

#### Aknowledgement:

Financial support for this project from the Greek Ministry of Development under the research grant PENED 03ED118 "Organic Solar Cells" is gratefully acknowledged. This research project (PENED) is co-financed by E.U.-European Social Fund (75%) and the Greek Ministry of Development-GSRT (25%)

#### References:

1. Schubert U.S., Eschbaumer C., *Angw. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892
2. Fraser C.L., Smith A.P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4704
3. a)Chen, B.; Sleiman, H. F. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5866 b)Serin, J.; Schultze, X.; Adronov, A.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5396



# Synthesis and Characterization of a vinylic $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ monomer and its Polymerization via ATRP Method

E.K. Pefkianakis<sup>1</sup>, N.P. Tzanetos<sup>1</sup>, A. Philipopoulos<sup>2</sup>, P. Falaras<sup>2</sup> and J.K. Kallitsis<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry, University of Patras, 26500, Patras, Greece

2. NCSR Demokritos, Inst Chem Phys, Athens 15310, Greece

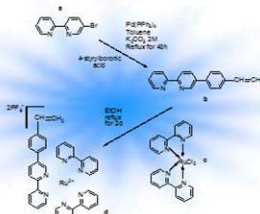
## Introduction

The recent research in polymeric materials bearing metal complexes, has arisen scientific interest, while at the same time has created a novel extensive field of macromolecular chemistry. The combination of inorganic metal groups with macromolecules has led to supramolecular structures with interesting physical and chemical properties. Thus the main objective is to create materials that combine the desired properties that arise from both the polymers and the inorganic metal groups.

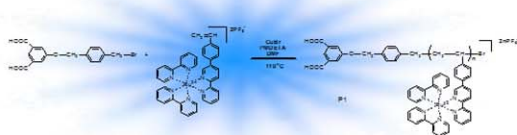
Due to the strong affinity of the chemical bond that exists between the ions of the transition metals and 2,2'-bipyridyl (bpy) or 2,2',6',2'-terpyridine units (tpy), the latter have been used as moieties capable for introduction of metals into polymers<sup>1,2</sup>. Among the various transition metal ions, the Ru(II) ion is the most promising for use in the area of polymer complexes, since it allows the direct synthesis of both symmetric or non-symmetric systems<sup>2,3</sup>. In recent literature the use of such polymeric materials in optoelectronics is extensively reported in Light Emitting Diodes (LEDs) or Photovoltaic Cells (PV) and Lasers. In an attempt to replace traditional inorganic systems the tris-bipyridyl-Ru(II) complex seems to be the most promising<sup>1,3,4</sup>. Working in the direction of PV, a novel vinylic monomer of  $(\text{bpy})_3\text{Ru(II)}$  was synthesized and polymerized using ATRP conditions. A dicarboxy functionalized initiator has been used and the synthesized functional homopolymer has the proper characteristics for its application in hybrid solar cells. Both the monomer and homopolymer synthesized, were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, PL and viscosity measurement. Moreover the polymer was tested for its PC performance in a single photovoltaic cell.

## Synthesis

Suzuki coupling of 5-bromo-2,2'-bipyridine (a) with 4-styryl boronic acid in the presence of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> as catalyst, produces 5-(p-vinylphenyl)-2,2'-bipyridyl (vbpy)(b). Dichloride (2,2'-bipyridine)-Ruthenium(II)  $(\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2)$  (c) was synthesized by reacting 2,2'-bipyridine with  $(\text{Ru(II)Cl}_2)$  in DMF.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{vbpy})](\text{PF}_6)_2$  (d) was produced by complexation of b and c in EtOH at 80°C (Scheme 1). Polymerization of monomer d using ATRP conditions with CuBr as catalyst, PMDETA as base and a functional initiator in DMF at 110°C, produced the first homopolymer of  $(\text{bpy})_3\text{Ru(II)}$  complex (Scheme 2).



Scheme 1: Chemical structure and synthesis of the vinyl monomer  $[(\text{vbpy})(\text{bpy})_2]\text{Ru}$  (d)



Scheme 2: Atom Transfer Radical Polymerization of monomer d with a functional initiator

## Acknowledgement

Financial support for this project from the Greek Ministry of Development under the research grant PENED 03ED118 "Organic Solar Cells" is gratefully acknowledged.

## References

- Schubert U.S., Eschbauer C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892
- Fraser C.L., Smith A.P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4704
- a) Chen, B.; Sleiman, H. F., *Macromolecules* **2004**, *37*, 5865 b) Serin, J.; Adronov, A.; Fréchet, J. M. J., *Macromolecules* **2002**, *35*, 5396
- Jones, W. E., Jr.; Baxter, S. M.; Strouse, G. F.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7363
- Andreopoulos A.K., Kallitsis J.K., *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005 4448
- Tzanetos N.P., Kallitsis J.K., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1049

## Characterization

The vinylic monomer  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{vbpy})](\text{PF}_6)_2$  d and the homopolymer P1 were characterized by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy (Figure 1). The <sup>1</sup>H-NMR spectra prove the successful synthesis of d, as well as P1, since the olefinic peaks at 5.33, 5.94 and 6.75 of the monomer are not present at the polymers' <sup>1</sup>H-NMR graph. Viscosity measurements were performed for P1, and d in DMF at 30°C (Figure 2), showing the viscosity behavior of P1 and d; an increase in the reduced viscosity is evident as the concentration decreases. Such behavior can be explained in terms of the polyelectrolyte nature of the polymer, due to the presence of the Ru(II) and the PF<sub>6</sub><sup>-</sup> counter ions. Moreover this novel vinylic monomer and homopolymer are studied with respect to their optical properties using UV-Vis and Photoluminescence (Figure 3,4). Finally P1 was applied in a single photovoltaic cell and tested for its performance (Table 1).

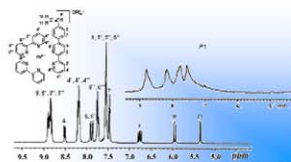


Figure 1: <sup>1</sup>H-NMR of monomer d and polymer P1 in DMSO-*d*<sub>6</sub>

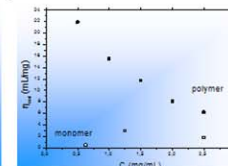


Figure 2: Viscosity measurements of polymer P1 and monomer d

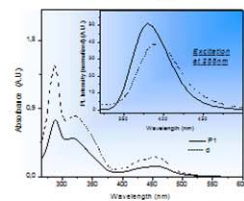


Figure 3: UV-Vis spectra of monomer d and polymer P1. The inset shows the PL spectra after excitation at 288nm

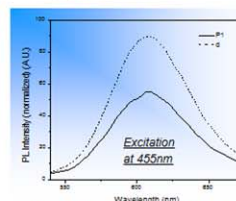


Figure 4: PL spectra of d and P1 after excitation at the absorption maxima of the metal complex (454nm).

$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	ff	n (%)
39	350	0.39	0.005

Table 1: Photovoltaic performance of solid state DSSCs using P1 as a polymeric dye and a PEO/TiO<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> composite polymer redox electrolyte.

## Conclusions

- Successful synthesis of a novel vinylic-Ru-(bpy)<sub>3</sub> monomer and the first reported homopolymer via the ATRP method for such complexes, using a functional initiator. <sup>1</sup>H-NMR spectra and viscosity measurement proves the desired structures.
- Characterization of the monomer and polymers' optical properties via UV-Vis and PL.
- The PL spectra of P1 after excitation at 545nm, shows emission at 607nm, which is in the red region of the visible spectra.
- Tested in a single photovoltaic cell for its performance, P1 exhibits a short circuit photocurrent density of  $J_{sc} = 39 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , open circuit potential  $V_{oc} = 350 \text{ mV}$ , fill factor  $ff = 0.39$  and a power conversion  $n = 0.005\%$ .



## Development of new Polymers and Composite Materials for Organic Photovoltaics and Dye Sensitized Cells

E.K. Pefkianakis, A.A. Stefopoulos, A.K. Andreopoulou, C.L. Chochos, N.P. Tzanetos, S.P. Economopoulos, V.G. Gregoriou, J.K. Kallitsis

*\*Department of Chemistry, University of Patras, Patras 26500, Greece*

*\*Foundation for Research and Technology Hellas, Institute of Chemical Engineering and High Temperature Processes (FORTH-ICEHT)*

The technology of renewable energies, aims in the long run, to efficiently contribute to the solution of the energy problem both economically and environmentally friendly. In respect to the materials science, the interest for the development of energy related materials, is of great interest and one of the main achievements focused into Organic Solar Cells. These are categorized to Cells of Organic Molecules, Polymeric/Plastic Cells (OPVs) and Dye Sensitized Cells (DSSCs). Our group is mainly focused in the development of the two latter systems, the Plastic and the Dye Sensitized Solar Cells.

In the field of OPVs, our group is focused on producing polymers that shall act as p-n type heterojunctions over a conductive polymeric substrate, and semi-conductive polymers that will function as hole or electron acceptors/transporters respectively.

For the electron donor/acceptor or even transporter segments, derivatives of oxadiazole, carbazole, quinoline, fluorene and thiophene monomers are utilized. These moieties are producing specific polymeric “architectures” and they are extensively characterized in respect to their molecular characteristics and optoelectronic properties. Such polymers/copolymers and block copolymers, are produced through controlled radical polymerization techniques like Atom Transfer Radical Polymerization and Heck coupling polymerization.

Our main objective in DSSCs is to replace the commonly used dyes (complexes of transition metal ions with organic molecules) with polymeric dyes, thus utilizing the advantages of the polymers’ character in a sensitized Solar Cell. Such polymers produced, consist of polymeric complexes of the Ruthenium (II) ion, with tridentate or bidentate ligands like 2,2':6',2''-terpyridine and 2,2'-bipyridine respectively.

Recently our laboratory has been involved in the rapidly evolving technology of Carbon Nanotubes (CNTs) modification. In this direction polymer modifications of Single Wall Carbon Nanotubes was attempted, in order to develop new composite materials that combine the electron donor or acceptor properties of the polymers with those of the CNTs. The final product is characterized with the conventional methods used for CNTs, as well as for their optoelectronic properties.

### Aknowledgement:

Financial support for this project from the Greek Ministry of Development under the research grant PENED 03ED118 “Organic Solar Cells” is gratefully acknowledged. This research project (PENED) is co-financed by E.U.-European Social Fund (75%) and the Greek Ministry of Development-GSRT (25%)

## Development of new Polymers and Composite Materials for Organic Photovoltaics & Dye Sensitized Solar Cells

**E.K. Peftianakis, A.A. Stefanopoulos, A.K. Andreopoulou, C.L. Chochos, V.G. Gregoriou and J.K. Kallitsis**

*Department of Chemistry, University of Patras, 26500, Patras, Greece & Foundation for Research and Technology-Hellas, Institute of Chemical Engineering and High-Temperature Processes (FOKTH-ICEHT), Patras 26500, Greece*

In the emerging area of Solar Cells, our group has mainly focused on the development of novel polymer materials for flexible and dye sensitized solar cells. In the field of Photoconductive, we have so far developed new polymers with electron acceptor properties, which have been combined with polymeric donors, leading to bulk heterojunction architectures. In the section photoconductor or donor/acceptor polymers, the synthesis of conjugated, saturated, saturated, flexible and flexible polymers have been studied. The combination of these models produced polymers "additive" or with complete separation and were extensively characterized in respect to their molecular characteristics and applications in optoelectronics. Both heteropolymers and random or block copolymers were prepared through radical polymerization techniques (e.g. bulk, transfer radical polymerization) and cross-linking polymerizations.

Our main objective in Dye Sensitized Cells, has been the replacement of commonly used dyes (complexes of transition metal ions with small organic molecules), with polymeric dyes, exploiting the advantages of polymers in Dye Sensitized Cells. Thus, an emphasis is given to synthesizing a variety of highly flexible, soluble metal-free complexes of the ruthenium (II) ion, with moderate to extensive ligands like  $\pi$ -conjugated or  $\pi$ -conjugated polymers, bearing carboxylate or other ligands involved in the rapidly existing technology of Surface Plasmon Resonance (SPR). In this direction polymer modification of large well defined structures, via sequential attempts, is used to develop new composite materials that combine the photo-conductive or acceptor properties of the regularly attached polymers with those of the dyes. The final products were fully characterized with all the conventional methods employed for dyes, as well as for their optoelectronic properties.

### OPVs

### Polymers, Copolymers and Blends of Donor-Acceptor Architecture

**Electron Donor - Acceptor Polymer Blends**

Detailed description of the OPV section: This section illustrates the synthesis and characterization of donor-acceptor polymer blends. It includes chemical structures of various polymers (P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P14, P15, P16, P17, P18, P19, P20, P21, P22, P23, P24, P25, P26, P27, P28, P29, P30, P31, P32, P33, P34, P35, P36, P37, P38, P39, P40, P41, P42, P43, P44, P45, P46, P47, P48, P49, P50, P51, P52, P53, P54, P55, P56, P57, P58, P59, P60, P61, P62, P63, P64, P65, P66, P67, P68, P69, P70, P71, P72, P73, P74, P75, P76, P77, P78, P79, P80, P81, P82, P83, P84, P85, P86, P87, P88, P89, P90, P91, P92, P93, P94, P95, P96, P97, P98, P99, P100) and their corresponding photophysical and electrochemical data. A table summarizes the properties of the polymers.

Polymer	Open Circuit Voltage (V)	FF (%)	Power Conversion Efficiency (%)
P1	0.60	0.25	0.09
P2	0.60	0.25	0.09
P3	0.60	0.25	0.09
P4	0.60	0.25	0.09
P5	0.60	0.25	0.09
P6	0.60	0.25	0.09
P7	0.60	0.25	0.09
P8	0.60	0.25	0.09
P9	0.60	0.25	0.09
P10	0.60	0.25	0.09
P11	0.60	0.25	0.09
P12	0.60	0.25	0.09
P13	0.60	0.25	0.09
P14	0.60	0.25	0.09
P15	0.60	0.25	0.09
P16	0.60	0.25	0.09
P17	0.60	0.25	0.09
P18	0.60	0.25	0.09
P19	0.60	0.25	0.09
P20	0.60	0.25	0.09
P21	0.60	0.25	0.09
P22	0.60	0.25	0.09
P23	0.60	0.25	0.09
P24	0.60	0.25	0.09
P25	0.60	0.25	0.09
P26	0.60	0.25	0.09
P27	0.60	0.25	0.09
P28	0.60	0.25	0.09
P29	0.60	0.25	0.09
P30	0.60	0.25	0.09
P31	0.60	0.25	0.09
P32	0.60	0.25	0.09
P33	0.60	0.25	0.09
P34	0.60	0.25	0.09
P35	0.60	0.25	0.09
P36	0.60	0.25	0.09
P37	0.60	0.25	0.09
P38	0.60	0.25	0.09
P39	0.60	0.25	0.09
P40	0.60	0.25	0.09
P41	0.60	0.25	0.09
P42	0.60	0.25	0.09
P43	0.60	0.25	0.09
P44	0.60	0.25	0.09
P45	0.60	0.25	0.09
P46	0.60	0.25	0.09
P47	0.60	0.25	0.09
P48	0.60	0.25	0.09
P49	0.60	0.25	0.09
P50	0.60	0.25	0.09
P51	0.60	0.25	0.09
P52	0.60	0.25	0.09
P53	0.60	0.25	0.09
P54	0.60	0.25	0.09
P55	0.60	0.25	0.09
P56	0.60	0.25	0.09
P57	0.60	0.25	0.09
P58	0.60	0.25	0.09
P59	0.60	0.25	0.09
P60	0.60	0.25	0.09
P61	0.60	0.25	0.09
P62	0.60	0.25	0.09
P63	0.60	0.25	0.09
P64	0.60	0.25	0.09
P65	0.60	0.25	0.09
P66	0.60	0.25	0.09
P67	0.60	0.25	0.09
P68	0.60	0.25	0.09
P69	0.60	0.25	0.09
P70	0.60	0.25	0.09
P71	0.60	0.25	0.09
P72	0.60	0.25	0.09
P73	0.60	0.25	0.09
P74	0.60	0.25	0.09
P75	0.60	0.25	0.09
P76	0.60	0.25	0.09
P77	0.60	0.25	0.09
P78	0.60	0.25	0.09
P79	0.60	0.25	0.09
P80	0.60	0.25	0.09
P81	0.60	0.25	0.09
P82	0.60	0.25	0.09
P83	0.60	0.25	0.09
P84	0.60	0.25	0.09
P85	0.60	0.25	0.09
P86	0.60	0.25	0.09
P87	0.60	0.25	0.09
P88	0.60	0.25	0.09
P89	0.60	0.25	0.09
P90	0.60	0.25	0.09
P91	0.60	0.25	0.09
P92	0.60	0.25	0.09
P93	0.60	0.25	0.09
P94	0.60	0.25	0.09
P95	0.60	0.25	0.09
P96	0.60	0.25	0.09
P97	0.60	0.25	0.09
P98	0.60	0.25	0.09
P99	0.60	0.25	0.09
P100	0.60	0.25	0.09

### DSSCs

Detailed description of the DSSC section: This section focuses on the synthesis and characterization of dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). It includes chemical structures of various dyes and their corresponding absorption spectra. The spectra show peaks in the visible range, indicating good light absorption for DSSC applications.

**Acknowledgements**

- Govt of Greece, NSRF (Ministry of Science, Tech)
- Prof. G. Patrinoas, Coriell University, USA
- Dr. P. Armes, BPP University, Greece

This work was partially supported from:

• Greek Ministry of Development under the research grants: "FOKTH-ICEHT of Organic Solar Cells" (2007-2009) and "JHRA 013 'Development of Flexible Photovoltaics' (2007-2009)"

**References**

1. Peftianakis, E.K., Stefanopoulos, A.A., Andreopoulou, A.K., Chochos, C.L., Gregoriou, V.G., Kallitsis, J.K. *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, 1111-1121.

2. Peftianakis, E.K., Stefanopoulos, A.A., Andreopoulou, A.K., Chochos, C.L., Gregoriou, V.G., Kallitsis, J.K. *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, 1122-1131.

3. Peftianakis, E.K., Stefanopoulos, A.A., Andreopoulou, A.K., Chochos, C.L., Gregoriou, V.G., Kallitsis, J.K. *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, 1132-1141.

4. Peftianakis, E.K., Stefanopoulos, A.A., Andreopoulou, A.K., Chochos, C.L., Gregoriou, V.G., Kallitsis, J.K. *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, 1142-1151.

5. Peftianakis, E.K., Stefanopoulos, A.A., Andreopoulou, A.K., Chochos, C.L., Gregoriou, V.G., Kallitsis, J.K. *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, 1152-1161.

6. Peftianakis, E.K., Stefanopoulos, A.A., Andreopoulou, A.K., Chochos, C.L., Gregoriou, V.G., Kallitsis, J.K. *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, 1162-1171.

7. Peftianakis, E.K., Stefanopoulos, A.A., Andreopoulou, A.K., Chochos, C.L., Gregoriou, V.G., Kallitsis, J.K. *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, 1172-1181.

8. Peftianakis, E.K., Stefanopoulos, A.A., Andreopoulou, A.K., Chochos, C.L., Gregoriou, V.G., Kallitsis, J.K. *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, 1182-1191.

9. Peftianakis, E.K., Stefanopoulos, A.A., Andreopoulou, A.K., Chochos, C.L., Gregoriou, V.G., Kallitsis, J.K. *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, 1192-1201.

10. Peftianakis, E.K., Stefanopoulos, A.A., Andreopoulou, A.K., Chochos, C.L., Gregoriou, V.G., Kallitsis, J.K. *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, 1202-1211.

### CNTs

Detailed description of the CNT section: This section focuses on the synthesis and characterization of Carbon Nanotubes (CNTs). It includes chemical structures of various CNTs and their corresponding absorption spectra. The spectra show peaks in the visible range, indicating good light absorption for CNT applications.

### **3. ΣΧΟΛΙΑ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ - ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ**

**3.1. Τεχνολογία / Τεχνογνωσία που αποκτήθηκε στα πλαίσια του έργου**

**3.2. Συνεργασία φορέων (οικονομικό και φυσικό αντικείμενο)**

**3.3. Αιτιολόγηση αποκλίσεων δαπανών ανά φορέα και κατηγορία δαπάνης σε σχέση με την αρχική πρόβλεψη**

**3.4. Λοιπές παρατηρήσεις**