

Syntes och karakterisering av fotokroma ruteniumkomplex för färgämnessensibiliserade solceller

Nour Adilien, Johan Askmar,
Victor Bjärknemyr, Robin Nilsson,
August Runemark, Jenny Werner

Handledare: Maria Abrahamsson, Jerker Mårtensson, Joachim Hedberg
Fredrik Johansson

Examinator: Nikola Markovic

Institutionen för kemi- och kemiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2015
Kandidatarbete KBTX01-15-01

Sammanfattning

Fotokroma metallkomplex kan bland annat användas för att tillverka ett billigare alternativ till dagens kiselbaserade solceller. I detta projekt har syntesvägar för ruteniumbaserade metallkomplex, ett med isomeriserbar ligand och ett utan, tagits fram. Dessa har sedan syntetiserats och undersökts med spektroskopiska mätningar, dels med komplex i lösning och dels på filmer av nanokristallin TiO_2 . Målet var att undersöka om isomeriserbarheten hos det ena komplexets ligand kan bidra till ett stabilare laddningsseparerat tillstånd och därmed en lägre rekombinationshastighet vid fotoexcitation av molekylerna. Fungerande syntesvägar för de båda komplexen bis(4,4'-dietoxy-2,2'-bipyridin)mono(2-(propan-2-sulfanylmetyl)-pyridin)rutenium(II) och bis(4,4'-dietoxy-2,2'-bipyridin)mono(2-(propan-2-sulfanylmetyl)-pyridin)rutenium(II) samt för komplexens ligander togs fram. Däremot kunde ingen slutsats om huruvida isomeriseringen hos molekylerna bidrar till en lägre rekombinationshastighet dras utifrån de spektroskopiska data som erhöles då samtliga nödvändiga mätningar inte hann utföras.

Abstract

Photochromic metal complexes have many useful applications, one of which is as a mean to harness solar energy. Solar cells based on photochromic metal complex can be used as an alternative with a relatively low cost compared to the traditional silicon based cells. In this study a synthesis strategy has been developed for selected ruthenium based metal complexes, both with and without an isomerisable ligand. Furthermore, spectroscopic measurements were conducted for the complexes, both in solution as well as on films of nanocrystalline TiO₂. The objective was to examine whether or not the isomerisability of the ligand could contribute to a more stable charge separated state, and thereby a lower recombination rate, upon photoexcitation of the complex. Functioning synthesis strategies were obtained for the two complexes bis(4,4'-dietoxy-2,2'-bipyridine)mono(2-(propane-2-sulfanylmethyl)-pyridine)ruthenium(II) and (4,4'-dietoxy-2,2'-bipyridine)mono(2-(propane-2-sulfinylmethyl)pyridine)ruthenium(II) as well as for their constituent ligands. However a conclusion regarding whether or not the isomerisation of the molecules contributes to a lower recombination rate could not be made, the reason being lack of sufficient data from the spectroscopic measurements.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Syfte	2
1.2	Ruteniumkomplex i detta projekt	3
2	Teori	4
2.1	Färgämnessensibiliserade solceller (DSSC)	4
2.1.1	Solcellens uppbyggnad	4
2.2	Fotokromism	5
2.3	Optisk spektroskopi	6
2.3.1	Absorption	6
2.3.2	Emission	7
3	Metod och material	7
3.1	Kemikalier och instrument	7
3.2	Laborativa metoder för syntes	8
3.2.1	Återloppskokning	8
3.2.2	Rullindunstning	8
3.2.3	Vätske-vätskeextraktion	9
3.2.4	Kolonn- och tunnskikt-kromatografi	9
3.2.5	NMR-spektroskopi	10
3.3	Metoder inom optisk spektroskopi	11
3.3.1	Steady-state-absorption	11
3.3.2	Transientabsorption	11
3.3.3	Steady-state-emission	13
3.4	Syntes	13
3.4.1	Syntes av 4,4'-diätoxy-2,2'-bipyridin (deeb)	13
3.4.2	Syntes av 2-(propan-2-sulfanylmetyl)-pyridin (PyS-iPr)	14
3.4.3	Syntes av 2-(propan-2-sulfinylmetyl)-pyridin (PySO-iPr)	15
3.4.4	Syntes av $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$	15
3.4.5	Syntes av $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$	16
3.4.6	Syntes av $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})](\text{PF}_6)_2$	17
3.5	Tillverkning av TiO_2 -filmer	17
3.6	Optisk spektroskopi	17
3.6.1	Absorptions- och emissionsmätningar för $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$	18
3.6.2	Absorptions-, transientabsorptions- och emissionsmätning på $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$ i lösning och på TiO_2 -film	18

3.6.3	Absorptions-, transientabsorptions och emissionsmätning på $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})](\text{PF}_6)_2$ i lösning och på TiO_2 -film	18
4	Resultat och Diskussion	19
4.1	Syntes	19
4.1.1	Syntes av ligander	19
4.1.2	Syntes av $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$	19
4.1.3	Upprening av $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$	20
4.1.4	Syntes av $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{PyS-iPr}$ och $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{PySO-iPr}$	20
4.2	Optisk spektroskopi	21
4.2.1	Absorptions- och emissionsmätningar på $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$	22
4.2.2	Absorptions-, transientabsorptions- och emissionsmätningar på $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$ och $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})](\text{PF}_6)_2$ i lösning	22
4.2.3	Absorptionsmätningar på $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$ och $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})](\text{PF}_6)_2$ på TiO_2 -film	24
5	Slutsatser	26
	Referenser	26
	Bilaga A $^1\text{H-NMR}$	29
	Bilaga B Grafer från optiskt spektroskopiska mätningar	33
B.1	Emissionsmätningar	33
B.2	Transientabsorptionsmätningar	34
B.3	PyS-komplex på TiO_2 -film	37
	Bilaga C Bidragsrapport	38

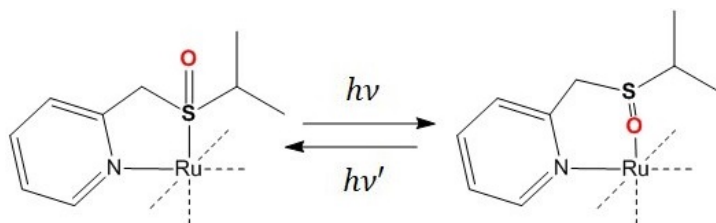
1 Inledning

Under innevarande sekel beräknas befolkningen på jorden öka från dagens sju miljarder till runt nio miljarder vid år 2050 och tio miljarder år 2100[1]. Denna befolkningsökning kommer ställa höga krav på jordens energiförsörjning. Dagens metoder för omvandling av energi använder sig till största delen av icke förnyelsebara energikällor som kol och olja vilket inte är hållbart på längre sikt, dels på grund av att dessa är ändliga resurser men också på grund av mängden CO₂-utsläpp som genereras från förbränning av dessa. För att få en hållbar energiförsörjning behöver därför nya metoder för energiomvandling implementeras i samhället. Solen är i praktiken en helt outtömlig energikälla som skulle kunna utnyttjas i mycket större utsträckning än den gör i dagens läge. Problemet är dock att solenergiteknologin än så länge lider av både hög produktionskostnad och låg effektivitet relativt energi baserad på till exempel fossilt bränsle. Därför behövs nya bättre tekniker för att göra solenergin mer konkurrenskraftig.

I nuläget används framför allt kiselbaserade solceller som oftast har en effektivitet på cirka 15 % till 20 % och är mycket dyra, runt 1 200 USD/kW (2012)[2]. Ett alternativ som i och med lägre produktionskostnad har potential att bli mycket attraktivare än konventionella kiselsolceller är färgämnes-sensibiliserade solceller, DSSC (Dye Sensitized Solar Cells). Dessa är baserade på ett färgämne (vanligen ett ruteniumkomplex) som är fäst på en film av titandioxid, TiO₂ [3]. Färgämnet exciteras av solljus och kan ge ifrån sig elektroner till TiO₂-filmen vilket innebär att ruteniumet i färgämnet oxideras från Ru(II) till Ru(III). Ett problem med dessa solceller är deras låga effektivitet, cirka 12 % för kvadratcentimeterstora celler[4]. En anledning till energiförlusterna i DSSC är laddningsrekombination där elektroner återgår till färgämnet istället för att utföra nyttigt arbete i en elektrisk krets. Hur snabbt en elektron återgår till färgämnet från TiO₂-filmen benämns som rekombinationshastigheten. Om rekombinationshastigheten är låg är sannolikheten att elektronen går ut i kretsen större än vid hög rekombinationshastighet. Effektivare färgämnen med lägre rekombinationshastigheter behövs för att DSSC ska kunna bli ett konkurrenskraftigt alternativ till de solceller som används idag[5].

För att sänka rekombinationshastigheten behöver färgämnets oxiderade tillstånd stabiliseras. En möjlig angreppspunkt för detta är att använda fotokroma metallkomplex med sulfoxidligander då dessa, enligt Yeh, Scott och Taube (1981)[6], kan ändra struktur vid exponering av elektromagnetisk strålning. I fallet med ruteniumkomplex som färgämne oxideras det från Ru(II) till Ru(III). Författarna skriver även att den reducerade for-

men, Ru(II), är stabilast med svavelkoordinerad sulfoxidligand, medan den oxiderade formen, Ru(III), är stabilast med syrekoordinerad sulfoxidligand. Fotoisomerisering från svavelkoordinerat till syrekoordinerat ruteniumkomplex, se figur 1, kan därför stabilisera det oxiderade tillståndet och på så vis sänka rekombinationshastigheten.



Figur 1: Schematisk bild över fotoisomerisering hos ett ruteniumkomplex med en sulfoxidligand. Vid belysning kan komplexet isomeriseras mellan svavelkoordinerat respektive syrekoordinerat tillstånd. Dessa olika konfigurationer har olika fysikaliska egenskaper, till exempel absorptionspektra.

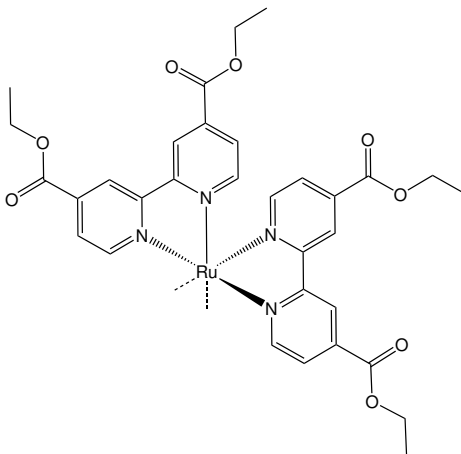
Användningsområdena för den här typen av fotokroma molekyler begränsas givetvis inte till utvinning av elektricitet. De kan till exempel användas som en molekylär strömbrytare inom signal- och databehandling där de är speciellt fördelaktiga på grund av att de bara använder sig av ljus för aktiviering[7]. Om det laddningsseparerade tillståndet är tillräckligt långlivat kan elektronerna i TiO_2 -filmen utföra andra reaktioner, exempelvis katalytisk reduktion av koldioxid till molekyler som kolmonoxid och metansyra[8].

1.1 Syfte

I detta projekt ska en fungerande syntesväg för ett isomeriserbart ruteniumkomplex med sulfoxidligand tas fram. Detta ska sedan syntetiseras och undersökas för att se om isomeriseringen kan bidra till ett stabilare laddningsseparerat tillstånd efter fotoexcitation. Sulfoxidligandens förmåga att binda med antingen svavel eller syre koordinerat mot ruteniumet är vad som gör komplexet isomeriserbart. Därför ska ett komplex med denna ligand utbytt mot motsvarande tioeter, vilken inte kan isomeriseras, också syntetiseras och undersökas för att kunna användas som referens mot det isomeriserbara komplexet. Detta görs för att specifikt se isomeriseringens inverkan på de laddningsseparerade tillståndens stabilitet.

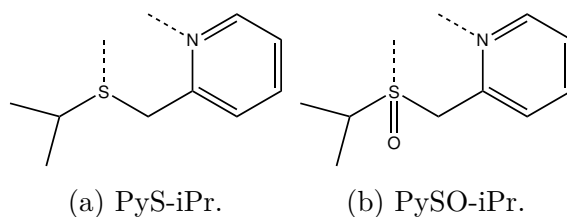
1.2 Ruteniumkomplex i detta projekt

Komplexen som är föremål för denna studie består av en ruteniumjon med tre bidentata ligander. Två av dessa ligander har etylestergrupper, se figur 2, vilka fungerar som ankargrupper och får komplexet att fästa vid TiO₂-filmen. Dessa två ligander kommer vara lika för båda komplexen.



Figur 2: Rutenium med två ligander med ankargrupper. De streckade linjerna indikerar en tredje ligand vilken kommer vara olika för de två komplex som ska syntetiseras och karakteriseras i denna studie.

Den tredje liganden i komplexen är olika för komplexen så att betydelsen av dess struktur kan utvärderas. Totalt undersöks två komplex med följande ligander: tioeterliganden 2-(propan-2-sulfanylmetyl)-pyridin (PyS-iPr) se figur 3a och sulfoxidliganden 2-(propan-2-sulfinyl-metyl)pyridin (PySO-iPr) se figur 3b.



Figur 3: De två ligander som ska syntetiseras och sedan binda in till ruteniumkomplexet som visas i figur 2. De streckade linjerna visar bindningen till ruteniumjonen.

2 Teori

I detta avsnitt presenteras begrepp som är viktiga i detta projekt. Först beskrivs färgämnesensibiliserade solceller följt av en förklaring till begreppet fotokromism och beskrivningar av fenomen inom optisk spektroskopi.

2.1 Färgämnessensibiliserade solceller (DSSC)

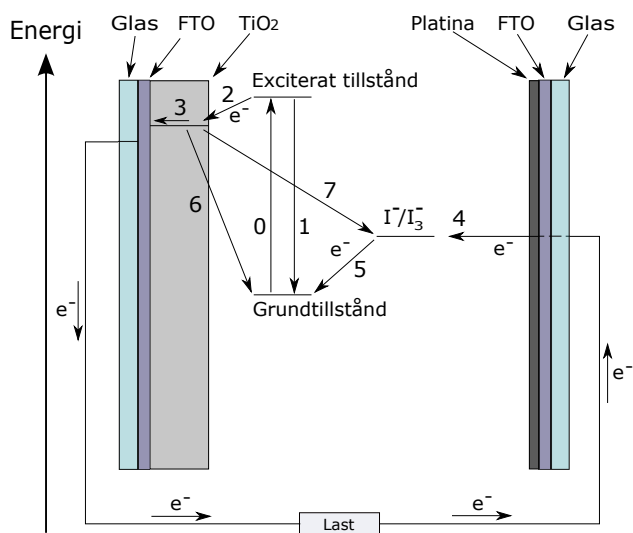
I *Dye-Sensitized Solar Cells*[5] beskrivs DSSC som en variant av solceller som använder färgämnen och nanopartiklar av TiO_2 för omvandling av solenergi. Denna typ är billigare och absorberar diffust ljus bättre jämfört med andra solcellsteknologier.

2.1.1 Solcellens uppbyggnad

I figur 4 visas en schematisk bild av ett tvärsnitt av en DSSC som illustrerar hur solcellen är uppbyggd och fungerar. Längst in i cellen finns ett nätverk av mesoporös metalloxid, här TiO_2 , vilket har syftet att leda elektricitet. Att nätverket är mesoporöst innebär att materialet innehåller porer med diameter mellan 2 och 50 nm. Den typiska nanopartikelstorleken för TiO_2 är 10-30 nm, filmtjockleken $10\ \mu\text{m}$ och porositeten 50-60%. Filmen är fäst vid glas eller plast som täcks med ett ledande transparent material, vanligast är glas täckt med fluordopad tennoxid (FTO).

I TiO_2 -filmen sitter ett färgämne som vid belysning exciteras vilket innebär att elektroner kan lämna färgämnet och gå in i filmen. De vanligaste färgämnena som används till detta är olika typer av ruteniumkomplex. När färgämnet belyses går det från sitt grundtillstånd till sitt exciterade tillstånd, vilket visas i figur 4 som väg 0. Då kan en elektron lämna färgämnet och injiceras i TiO_2 -filmen (2) eller falla tillbaka till grundtillståndet (1). Det önskvärda förloppet är att elektronen går ut i den elektriska kretsen via (2) till FTO (3) och vidare till den andra elektroden. Därefter tas elektronen upp av en elektrolyt (4), en lösning som i detta exempel innehåller jodidjoner, och transporteras därefter tillbaka till färgämnet som då återgår till sitt grundtillstånd (5). Reduktionen av jonerna i lösningen katalyseras vanligtvis av platina. I denna process genereras elektricitet utan permanent kemisk transformation av färgämnet, det vill säga processen går att upprepa.

En process som ger upphov till förluster för cellen är så kallad rekombination vilket innebär att elektronen istället för att gå ut i kretsen återgår till färgämnet (6), vilket får färgämnet att återgå till grundtillståndet. Det finns också en risk för rekombination in till elektrolyten (7) men detta undersöks



Figur 4: Schematisk bild över uppbyggnaden av en DSSC. Den ena elektroden består av TiO_2 som är fäst på glas med ett ledande skikt (FTO). På TiO_2 sitter ett färgämne som absorberar infallande ljus. Den andra elektroden består av glas med FTO och ett platinaskikt som fungerar som katalysator för reduktion av jodelektrolyten. De vägar elektronerna kan ta är utmarkerade med pilar 2-7. Färgämnets excitering och relaxering visas som 0 respektive 1. Vägar markerade med e^- visar elektronens gynnsamma väg genom kretsen över en last. Figuren är omarbetad utifrån figur 6 i *Dye-Sensitized Solar Cells*[5].

inte närmare i denna studie. Den typiska rekombinationen tillbaka till färgämnet tar ungefär tio gånger kortare tid än transporten ut till kretsen[5] vilket innebär att sannolikheten att elektronen ska falla tillbaka till färgämnet är högre än sannolikheten att den ska gå ut i kretsen. Det är därför av intresse att hitta en metod att sänka denna rekombinationshastighet för att effektivisera processen.

2.2 Fotokromism

Ett av komplexen i denna studie förmodas vara fotokromt. Detta är en egenskap hos molekyler som innebär att de kan byta geometrisk struktur mellan två isomerer när de utsätts för elektromagnetisk strålning och där de två isomererna har olika absorptionsspektra[9]. Fotoisomeriseringen är reversibel och utöver absorptionsspektra ändras även andra fysikalkemiska egenskaper som bland annat reduktions-/oxidationspotential och emissionsegenskaper.

2.3 Optisk spektroskopi

Vissa egenskaper hos ett ämne kan studeras genom att mäta dess absorption och emission. Nedan beskrivs dessa fenomen.

2.3.1 Absorption

Elektronerna i en atom eller molekyl har diskreta energinivåer som är specifika för ett visst ämne[10]. När ämnet belyses med fotoner kan dessa tas upp och energin i en foton gör att en elektron exciteras från en lägre till en högre energinivå. Detta fenomen kallas absorption. Bara fotoner med energi som motsvarar skillnaden mellan två olika energinivåer hos elektronerna kan absorberas. Detta gör att ett ämne bara kan absorbera fotoner med vissa våglängder och därför får ett specifikt absorptionsspektrum.

Hur mycket ett prov absorberar vid en viss våglängd kallas absorbans, vilket definieras enligt

$$A(\lambda) = -\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_{in}(\lambda)}\right) \quad (1)$$

där $I_{in}(\lambda)$ är intensitet av mot provet infallande ljus och $I(\lambda)$ är intensitet av transmitterat ljus[11]. Absorbans kan även beskrivas med Lambert-Beers lag enligt

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot b \quad (2)$$

där $\varepsilon(\lambda)$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$] är den molära absorptiviteten, c [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$] är koncentrationen av ämnet i provet och b [cm] är avståndet ljuset färdats genom provet. Från ekvationerna (1) och (2) fås

$$I(\lambda) = I_{in}(\lambda)e^{-c \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot b}. \quad (3)$$

Detta ger att om provet innehåller flera ämnen med koncentrationer c_i och absorptionskoefficienter $\varepsilon_i(\lambda)$ är absorbansen additiv och ges av

$$A_{tot}(\lambda) = b \sum_i c_i \cdot \varepsilon_i(\lambda). \quad (4)$$

För att (4) ska gälla förutsätts att ämnena inte interagerar med varandra. Om ett ämne finns i låg koncentration i en lösning påverkas inte lösningsmedlets absorptionsspektrum nämnvärt av dessa molekyler. Lösningens absorbans kan därmed sättas som baslinje för en mätning för att dess inverkan ska elimineras vid mätning.

2.3.2 Emission

Som beskrivet tidigare kan en atom eller molekyl exciteras till ett högre energitillstånd med hjälp av fotoner. När den befinner sig i ett sådant tillstånd kan den relaxera till ett tillstånd med lägre energi genom att sända ut en foton[10], vilket kallas emission. Den emitterade fotonen får en energi som motsvarar energiskillnaden mellan det högre och det lägre tillståndet. För ett enskilt ämne kan övergångar mellan flera olika energinivåer ske och ett emissionsspektrum för ämnet kan tas fram genom att undersöka våglängderna på de emitterade fotonerna. Eftersom energinivåerna ser olika ut för olika ämnen kommer varje ämne ha ett eget emissionsspektrum.

3 Metod och material

Projektets laborativa utförande delas in två delar: syntes av ligander och komplex samt spektroskopiska mätningar på dessa. I detta avsnitt tas dessa delar upp i den ordning de utförts.

3.1 Kemikalier och instrument

Kemikalier som användes vid syntes av ligander och komplex samt deras renhet och tillverkare redovisas nedan. Alla kemikalier användes utan vidare upprening eller torkning.

Reaktanter som användes var 2,2'-bipyridyl-4,4'-dikarboxylsyra (98 %, Sigma-Aldrich), 2-klorometylpyridin-hydroklorid (98 %, Sigma-Aldrich), dimetylformamid (DMF, vattenfri, 99,8 %, Sigma-Aldrich), natrium-2-propaniolat (technical grade, ≥ 90 %, Sigma-Aldrich), natriumhydroxid (vattenfri, reagent grade, ≥ 98 %, Sigma-Aldrich), Natriummetantolat (technical grade, ≥ 90 %, Sigma-Aldrich), natriumperjodat (ACS reagent grade, $\geq 99,8$ %, Sigma-Aldrich), natriumsulfat (ReagentPlus, ≥ 99 %, Sigma-Aldrich), ruteniumkloridhydrat (ReagentPlus, ruteniuminnehåll 40–49 %, Sigma-Aldrich), silverhexafluorofosfat (99,99 %, analyserad januari 2001, Aldrich) och svavel-syra (reagent grade, 95–97 %, Honeywell).

De lösningsmedel som användes var acetonitril (MeCN, reagent grade, Sigma-Aldrich), dietyleter (analytical reagent grade, Fisher), etanol (Aa 99,7 %, Solveco), etylacetat (analytical grade, Fisher), heptan (analytical reagent grade, Fisher), kloroform (reagent grade, Fisher) och metanol (analytical reagent grade, Fisher).

Som lösningsmedel vid ^1H -NMR-mätningar användes d-aceton (Sigma-Aldrich), d-kloroform (isotoprenhet 99,8 % D, Sigma-Aldrich) och d-acetonitril

(isotoprenhet 99,8% D, Sigma-Aldrich).

Gaser som användes under projektets gång var argon (AGA) och kväve (AGA).

Vid tillverkning av TiO₂-filmerna användes en TiO₂-pasta från Dyesol.

För ¹H-NMR-mätningar användes en Varian 400 MHz NMR-system (Varian, US) och för kolonnkromatografi användes en Biotage Isolera One (Biotage AB, SE). För absorptionsmätningarna användes en Varian Bio Cary 50 UV-Vis spektrofotometer (Varian, US) och en Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrofotometer (Varian, US). Lampan som användes för belysning av proven under absorptionsmätning var en 150 W gasurladdningslampa. Till emissionsmätningarna användes en SPEX Fluorolog 3 spektrofluorometer (Jobin-Yvon Spex) med ett R928 fotomultiplikatorrör (Hamamatsu, US) som detektor och en 450 W xenonlampa för excitation. Transientabsorption gjordes med en Continuum Surelight II, Nd-YAG laser med en Continuum Surelight optical parameter oscillator. En Quartz Tungsten Halogen lampa användes som problempa och data samlades in med ett femstegsfotomultiplikatorrör och ett TDS2022-oscilloskop (Tektronix, US).

3.2 Laborativa metoder för syntes

Vid syntesen av ruteniumkomplexen användes flera laborativa metoder. De viktigaste av dessa var återloppskokning, rullindunstning, vätske-vätskeextraktion, kolonn- och tunnskikt-kromatografi och NMR.

3.2.1 Återloppskokning

En vanlig metod för att låta reaktioner ske vid hög temperatur utan förlust av lösningsmedel är återloppskokning. Denna metod går ut på att låta reaktionen ske i kokande lösningsmedel i ett reaktionskärl försett med kylare så att lösningsmedelsångor kondenserar och rinner tillbaka till reaktionsblandningen. På detta sätt kommer inget, eller mycket lite, lösningsmedel att försvinna under reaktionen och den kan hållas pågående under lång tid.

3.2.2 Rullindunstning

För att avlägsna lösningsmedel från en reaktionsblandning används med fördel en rullindunstare. Den lösning som ska indunstas placeras i en rundkolv som är fastmonterad till en kylare och ett uppsamlingskärl i ett slutet system. Genom att sänka trycket i systemet och därmed sänka lösningsmedlets kokpunkt möjliggörs förångning vid lägre temperaturer. Lösningsmedelsångorna kondenserar i kylaren och samlas upp i uppsamlingskärlet. Rundkolven hålls

roterande med konstant hastighet vilket ökar evaporationsytan. Rundkolven kan sänkas ned i ett vattenbad om temperaturen behöver höjas.

3.2.3 Vätske-vätskeextraktion

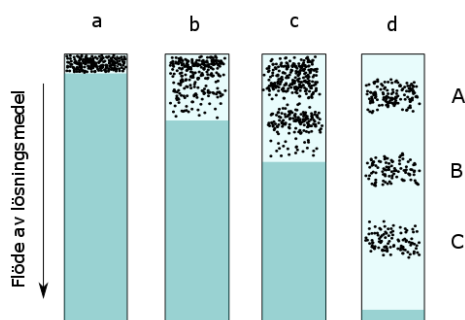
Ett vanligt steg i processen att rena fram en produkt ur en reaktionsblandning är vätske-vätskeextraktion, en metod som utnyttjar sig av att ämnen har olika löslighet i olika lösningsmedel. Om två icke blandbara lösningsmedel tillåts få kontakt, i till exempel en separertratt, kommer en jämvikt att ställa in sig mellan hur mycket av ett givet ämne som löser sig i varje lösningsmedel enligt principen "lika löser lika". Ett polärt ämne kommer således till högre grad lösa sig i ett polärt lösningsmedel och kan därför extraheras ur en opolär vätska genom att låta det få god kontakt med ett polärt lösningsmedel. Jämvikten som inställer sig då ett givet ämne A fördelar sig mellan de två faserna kan beskrivas med en distributionskoefficient som definieras enligt

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (5)$$

där $[A]_{org}$ är koncentrationen av ämne A i den opolära organfasen och $[A]_{aq}$ är koncentrationen av ämne A i den polära fasen. På grund av denna jämvikt kommer en extraktion bli effektivare om den delas upp i ett antal extraktioner med mindre volym lösningsmedel. Vanligt vid denna typ av upprensning är ett organiskt lösningsmedel i kombination med vatten som tjänar som polär fas.

3.2.4 Kolonn- och tunnskikt-kromatografi

Vid separation av enskilda kemiska ämnen från en blandning är kolonnkromatografi en vanlig metod att använda sig av. Separationen sker genom att en stationärfas, ofta kiselbaserad, i en kolonn får absorbera blandningen av molekyler som ska separeras. En mobilfas bestående av lämpligt lösningsmedel pumpas sedan genom kolonnen och kommer då dra med sig de olika ämnena olika mycket, se figur 5, på grund av deras olika interaktion med kiselgelen samt löslighet i det valda lösningsmedlet. Mobilfasen pumpas kontinuerligt genom kolonnen och de olika produkterna samlas sedan upp i separata kärl när de nått botten av kolonnen. Vilket lösningsmedel som används till mobilfasen varierar beroende på vilka ämnen som ska separeras men de väljs lämpligen så att produkten är löslig samt så att interaktionen med kiselgelen är olika för alla ämnen som ska separeras. För att undersöka vilka blandningar av lösningsmedel som är lämpliga att använda utförs ofta en tunnskikt-kromatografi (TLC) där blandningen av produkter som ska separeras droppas

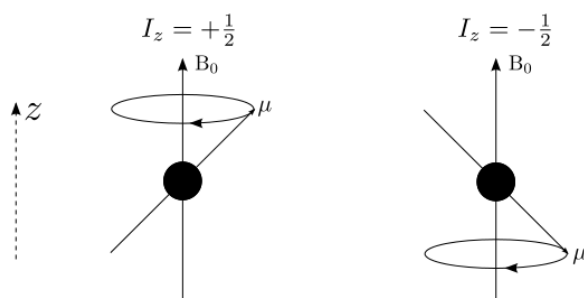


Figur 5: Representation av förloppet under en kolonnkromatografi för separation av tre ämnen A, B och C. (a) Innan mobilfasen påförts. (b-c) Under tiden mobilfasen rör sig genom kolonnen. (d) Fronten av mobilfasen har hunnit igenom nästan hela kolonnen och en tydlig separation mellan ämnena kan ses. Omarbetad från figur 1.1 i *Chapter 1: Theory of Chromatography i Fundamentals and Applications of Chromatography and Related Differential Migration Methods Fundamentals and Technique*[12].

på en platta av SiO_2 som sedan ställs i en blandning av lösningsmedel vilken agerar mobilfas. Mobilfasen vandrar sedan uppför plattan och drar med sig produkterna enligt samma princip som för kolonnkromatografi. Separationen observeras sedan under UV-lampa och processen repeteras med olika blandningar tills lämplig mobilfas hittats.

3.2.5 NMR-spektroskopi

En viktig metod för att bestämma en molekyls struktur är nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) och beskrivs av Lambert och Mazzola i boken *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*[13]. Tekniken bygger på att atomkärnor som har spinn ger upphov till ett magnetiskt moment. Väteatomkärnan har spinn $\frac{1}{2}$ (skrivs $I = \frac{1}{2}$) och detta spinn har även en riktning. Läggts ett magnetfält, styrka B_0 och riktning i z -led, över kärnan kommer spinnets riktning rotera kring magnetfältets riktning, se figur 6. Frekvensen för denna rotation betecknas med ν_0 och kallas resonansfrekvens. Spinnets riktning kan antingen ha en komponent i samma riktning som magnetfältet, vilket skrivs som $I_z = +\frac{1}{2}$, eller en komponent mot magnetfältets riktning, $I_z = -\frac{1}{2}$. Dessa olika fall innebär olika energinivåer för atomkärnan där tillståndet $+\frac{1}{2}$ har lägst energi och $-\frac{1}{2}$ högst. Skillnaden i energi mellan tillstånden kan skrivas som $\Delta E = h\nu_0$, där h är Plancks konstant. Frekvensen ν_0 är proportionell mot det pålagda magnetfältet, B_0 , enligt $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$, där γ är en proportionalitetskonstant. ν_0 kan bestämmas genom att låta ett system absorbera energi.



Figur 6: Figuren visar hur riktningen hos kärnans spinn, och därmed dess magnetiska moment μ , roterar kring det pålagda magnetfältet B_0 . Figuren är omarbetad utifrån figur 1-3 i *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*[13].

Kärnan är omgiven av elektroner vilka också har ett magnetiskt moment och som påverkar det lokala magnetfältet kring kärnan så att detta fält inte är lika med det pålagda fältet B_0 . Det lokala magnetfältet skrivs istället som $B_{\text{lokal}} = B_0(1 - \sigma)$, där σ står för den påverkan elektronerna har på magnetfältet. Detta gör att resonansen kommer ske vid olika frekvenser, ν_{lokal} , beroende på hur kärnans omgivning ser ut. Till exempel ger väteatomkärnan olika resonans om den sitter bunden i $O - CH_3$ eller $C - CH_3$. Vilka grupper resonansfrekvenserna motsvarar finns i tabeller och genom att studera topparna NMR-spektrumet kan en molekyls struktur bestämmas med hjälp av dessa tabeller.

3.3 Metoder inom optisk spektroskopi

Nedan beskrivs metoder inom optisk spektroskopi som använts i detta projekt.

3.3.1 Steady-state-absorption

Absorptionsspektra tas fram genom att vitt ljus passerar en monokromator och därefter belyser provet[14]. Intensiteten på ljuset mäts på båda sidor om provet och därmed kan absorptionen erhållas. Med hjälp av monokromatorn kan våglängden på ljuset som når provet svepas i ett visst intervall och absorptionsspektrumet erhållas i detta intervall.

3.3.2 Transientabsorption

Vid mätning av transientabsorption fås absorptionen som funktion av både våglängd och tid efter en exciterande puls. Tekniken kan användas för

att till exempel studera exciterade tillstånd hos molekyler. En metod för mätning av transientabsorption beskrivs i *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques*[15]. Det som mäts är absorbansändringen mellan tidpunkten precis innan provet exciteras och en tidpunkt efter excitation. Innan excitation är den transmitterade intensiteten

$$I_0(\lambda) = I_{in}(\lambda)e^{-A_0(\lambda)} \quad (6)$$

där $I_{in}(\lambda)$ är intensiteten på infallande ljus och $A_0(\lambda)$ är absorbansen innan excitation. Låt $\Delta A(t, \lambda)$ vara skillnaden i absorbans mellan tidpunkten precis innan excitation och en tidpunkt t efter excitation och på samma sätt $\Delta I(t, \lambda)$ vara skillnaden i transmitterad intensitet. Absorbans respektive intensitet vid en tidpunkt t efter excitation kan då skrivas som

$$A(t, \lambda) = A_0(\lambda) + \Delta A(t, \lambda) \quad (7)$$

$$I(t, \lambda) = I_0(\lambda) + \Delta I(t, \lambda). \quad (8)$$

Intensitet och absorbans kan relateras på samma sätt som i ekvation (6) och ger då

$$I(t, \lambda) = I_{in}(\lambda)e^{-A(t, \lambda)} = I_{in}(\lambda)e^{-(A_0(\lambda) + \Delta A(t, \lambda))} = I_0(\lambda)e^{-\Delta A(t, \lambda)}. \quad (9)$$

$\Delta A(t)$ kan då skrivas som

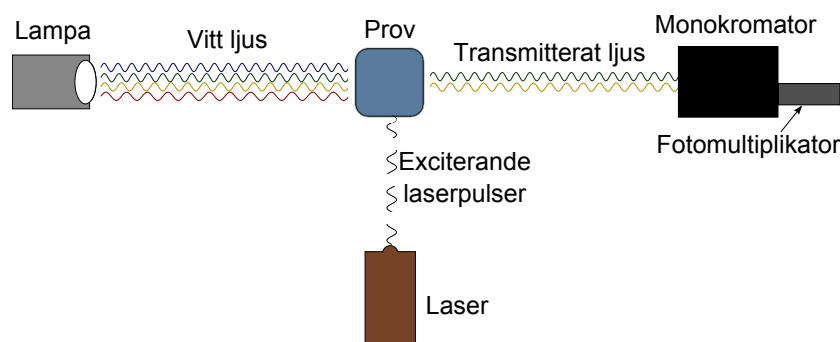
$$\Delta A(t, \lambda) = -\log\left(\frac{I(t, \lambda)}{I_0(\lambda)}\right) \quad (10)$$

vilket med hjälp av ekvation (8) kan skrivas om till

$$\Delta A(t, \lambda) = -\log\left(1 + \frac{\Delta I(t, \lambda)}{I_0(\lambda)}\right). \quad (11)$$

Alltså kan skillnaden i absorbans beräknas genom att studera variationen i intensiteten av transmitterat ljus.

Mätningarna görs genom att provet exciteras av pulser från en nanosekundslaser. Vinkelrätt mot laserljuset belyses provet med vitt ljus och det transmitterade ljuset tas upp av en monokromator kopplad till en fotomultiplikator vilken fungerar som detektor och registrerar intensiteten på det transmitterade ljuset, se figur 7. Upprepade mätningar görs där transmitterad intensitet mäts vid olika tidpunkter efter excitation. Med hjälp av monokromatorn kan ett bestämt våglängdsintervall svepas. På detta sätt fås skillnaden i absorbans som funktion av tid och våglängd. Därmed kan såväl exciterade som laddningsseparerade tillstånd studeras.



Figur 7: Figuren visar schematiskt en uppställning för mätning av transientabsorption för ett prov i lösning. Provet belyses med vitt ljus och transmitterat ljus passerar genom en monokromator för att sedan detekteras av en fotomultiplikator. För att excitera provet används en laser placerad vinkelrätt mot strålen med vitt ljus. Figuren är omarbetad utifrån figur 8.1 i *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques*[15].

3.3.3 Steady-state-emission

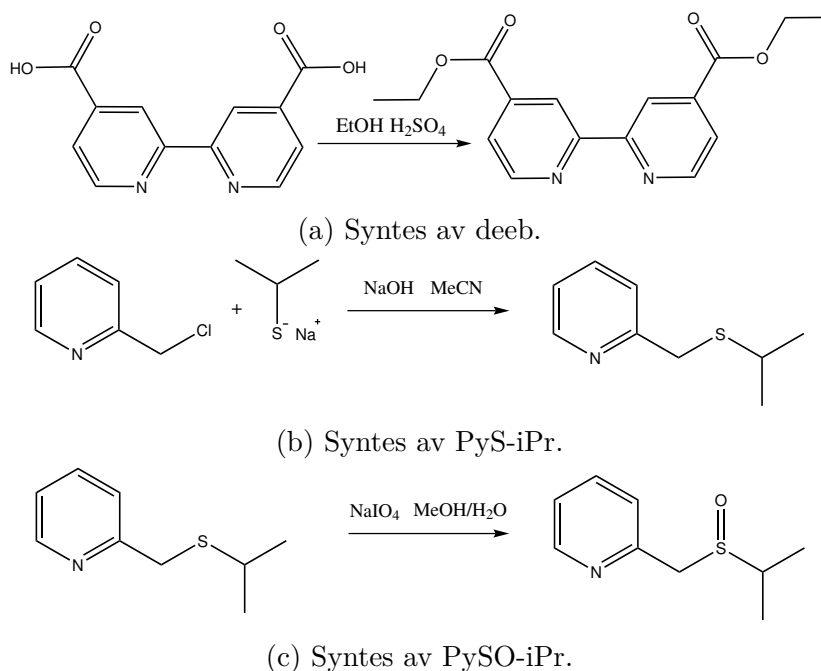
För att ta fram ett emissionsspektrum exciteras provet kontinuerligt av en lampa med brett spektrum[16] vars ljus passerar en monokromator innan det når provet. Med monokromatorn kan önskad excitationsvåglängd väljas. Det emitterade ljuset från provet passerar ytterligare en monokromator för att sedan detekteras av en fotomultiplikator. Denna andra monokromator sveper det våglängdsintervall i vilket emissionsspektrumet ska undersökas.

3.4 Syntes

Komplexen syntetiserades i flera steg. Först syntetiserades liganderna varefter en av dessa, deeb, bands till rutenium för att skapa ett komplex som fungerade som en utgångspunkt för de efterföljande synteserna. De slutgiltiga komplexen bildades genom att binda in liganderna till det framställda komplexet.

3.4.1 Syntes av 4,4'-dietoxy-2,2'-bipyridin (deeb)

Liganden deeb syntetiserades genom svavelsyrakatalyserad estersyntes från 4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridin (dcb) och etanol[17, 18], se figur 8. Till en 250 ml rundkolv med magnetloppa tillsattes 843 mg (3,45 mmol) dcb. 100 ml etanol och 2,5 ml svavelsyra bubblades med argon i en 250 ml rundkolv under cirka 25 minuter. Rundkolven med dcb placerades i oljebad, försattes med kylare



Figur 8: Metoder för syntes av ligander som används vid bildning av de två komplexen.

varefter systemet tömdes på luft och fylldes med argon, vilket upprepades två gånger. Därefter injicerades etanol- och syrablandningen till systemet med en spruta. Temperaturen på oljebadet sattes till 94 °C och blandningen återloppskokades över natten. Den nu klart rosa lösningen kylades till rumtemperatur och 100 ml vatten tillsattes varvid lösningen blev ”mjölkig”. Blandningen rullindunstades till dess att all etanol hade drivits bort varefter 0,1 M NaOH tillsattes för att göra blandningen basisk. Därefter vakuumfiltrerades blandningen och ett rosa filtrat samt ett vitt pulver återstod. Produkten vägdes upp till 929 mg motsvarande ett utbyte på 90%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 8,95 (q, 2H), 8,87 (q, 2H), 7,91 (q, 2H), 4,46 (q, 4H), 1,45 (t, 7H), se bilaga A figur 15.

3.4.2 Syntes av 2-(propan-2-sulfanylmetyl)-pyridin (PyS-iPr)

PyS-iPr syntetiserades genom en $\text{S}_\text{N}2$ -reaktion mellan 2-klorometylpyridinhydroklorid och natrium-2-propaniolat [19, 20], se figur 8. 831 mg (5,06 mmol) 2-klorometylpyridinhydroklorid vägdes upp i en 100 ml rundkolv, till vilken 50 ml acetonitril och en magnetloppa adderades. Blandningen omrördes i cirka 20 minuter tills dess att all klorometylpyridin löst sig. 403 mg (10,1 mmol)

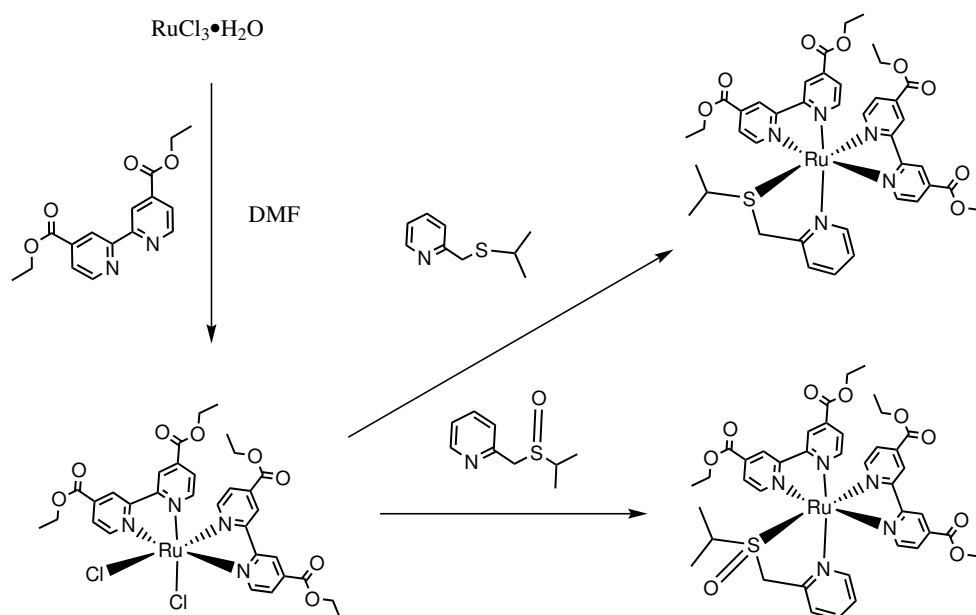
NaOH vägdes upp och adderades till rundkolven som sattes i oljebad vid 50 °C. Blandningen rördes om tills all NaOH lösts upp. 581 mg (5,92 mmol) natrium-2-propantiolat vägdes upp och tillsattes till rundkolven. Blandningen värmdes först till 86 °C i en halvtimme varpå temperaturen höjdes till 90 °C och återloppskokades i 3 timmar. Därefter rullindunstades den tills allt lösningsmedel drivits bort och en brun substans återstod. Substansen slamades upp i cirka 25 ml avjonat vatten och extraherades med 3 × 50 ml kloroform. En klar ljusgul organfas separerades från vattenfasen och torkades med natriumsulfat i cirka 20 minuter. Därefter filtrerades den torkade lösningen ner i en 250 ml rundkolv och rullindunstades tills en gulbrun trögflytande vätska återstod. Produkten vägdes upp till 662 mg vilket motsvarar ett utbyte på 78 % ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 8,47 (d, 1H), 7,59 (t, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,10 (t, 1H), 2,85 (m, 1H), 1,22 (d, 6H), se bilaga A figur 16.

3.4.3 Syntes av 2-(propan-2-sulfinylmetyl)-pyridin (PySO-iPr)

Produkten från föregående syntes (PyS-iPr), se avsnitt 3.4.2, oxiderades med hjälp av NaIO_4 till PySO-iPr i en metanol-vattenlösning, se figur 8. 400 mg (2,39 mmol) PyS-iPr vägdes upp i en 100 ml rundkolv och löstes under omrörning upp i en blandning av 14 ml vatten och 18 ml metanol. Lösningen antog en svagt gulbrun färg. 512,3 mg (2,40 mmol) NaIO_4 vägdes och löstes upp i 14 ml vatten. Denna lösning droppades ned i PyS-iPr-lösningen under ungefär 7 minuter varefter blandningen blev ljusare i färgen. Efter 20 minuters omrörning rullindunstades blandningen till dess att en trögflytande sirapsfärgad vätska erhöles. Oljan löstes upp i vatten och extraherades med kloroform 3 gånger. Organfaserna kombinerades och torkades sedan med natriumsulfat varefter de rullindunstades. Produkten vägdes till 351 mg vilket motsvarar ett utbyte på 80 %. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 8,52 (d, 1H), 7,62 (s, 1H), 7,23 (d, 2H), 3,99 (d, 2H), 2,75 (m, 1H), 1,27 (m, 6H), se bilaga A figur 17.

3.4.4 Syntes av $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$

Komplexet syntetiserades genom reaktion mellan ruteniumkloridhydrat och deeb med dimetylformamid som lösningsmedel, se figur 9. I en rundkolv vägdes 300 mg (1,00 mmol) deeb och 112,4 mg (0,50 mmol) ruteniumkloridhydrat och dessa löstes sedan upp i 21 ml dimetylformamid varefter lösningen återloppskokades under argon vid 125 °C i 4 timmar. Blandningen kylades till rumstemperatur och rullindunstades därefter. 60 ml metanol tillsattes sedan och rundkolven placerades i kyl över natten för att fälla ut produkten. Blandningen sugfiltrerades och tvättades först med 20 ml metanol och sedan med 15 ml dietyleter. Den rena produkten separerades från övriga komponenter



Figur 9: Syntes av ruteniumkomplex.

genom kolonnkromatografi med en mobilfas bestående av etylacetat och heptan samt en stationärfas av SiO_2 . Mobilfas med 5-100 % etylacetat i heptan användes som gradient. Den rena produkten vägdes upp till 131 mg vilket motsvarar ett utbyte på 33 %. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 10,46 (s, 1H), 10,44 (s, 1H), 8,84 (d, 2H), 8,66 (d, 2H), 8,17 (d, 1H), 8,15 (d, 1H), 7,71 (s, 1H), 7,70 (s, 1H), 7,50 (d, 1H), 7,48 (d, 1H), 4,57 (q, 4H), 4,42 (q, 4H), 1,52 (t, 6H), 1,39 (t, 6H), se bilaga A figur 18.

3.4.5 Syntes av $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$

Komplexet syntetiserades genom en ligandsubstitution där kloridjonerna hos $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ ersattes med en PyS-iPr-ligand, se figur 9. 49,9 mg (0,063 mmol) $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$, 10,4 mg (0,062 mmol) PyS-iPr och 32,9 mg (0,13 mmol) AgPF_6 löstes upp i 20 ml etanol. Blandningen återloppskokades vid 79°C under kvävgasatmosfär i 4,5 timmar. Blandningen tilläts sedan svalna och sugfiltrerades för att avlägsna den bildade AgCl -fällningen. Fällningen tvättades sedan med acetonitril för att skölja ur eventuell produkt. Filtratet med produkten indunstades och den resulterande massan löstes upp i 1 ml etanol varefter 6 ml dietyleter tillsattes. Blandningen sattes i kyl för att fälla ut produkten. Blandningen sugfiltrerades och produkten, rödaktiga kristaller, erhöles. På grund av orenheter i produkten beräknades inte något utbyte. Det ^1H NMR-resultat som erhöles vid mätning på produkten var svårtolkat,

se bilaga A figur 19

3.4.6 Syntes av [Ru(deeb)₂(PySO-iPr)](PF₆)₂

Komplexet syntetiserades liksom för föregående syntes, se 3.4.5, genom en ligandsubstitution, se figur 9. I detta fall ersattes kloridjonerna hos Ru(deeb)₂Cl₂ med en PySO-iPr-ligand. 13,1 mg (0,071 mmol) PySO-iPr vägs upp i en 50 ml rundkolv till vilken en etanollösning av 56,2 mg (0,071 mmol) Ru(deeb)₂Cl₂ tillsattes tillsammans med en magnetloppa. 36,1 mg (0,14 mmol) AgPF₆ vägdes upp och tillsattes rundkolven. Blandningen sattes på återloppskokning vid 80 °C över natten. Blandningen tilläts sedan svalna och sattes i frys för att fälla ut AgCl som sedan avlägsnades genom sugfiltrering. Filtratet rullindunstades sedan och den resulterande massan vakuumpumpades för att avlägsna allt lösningsmedel från den rödaktiga massan som utgjorde produkten. Något utbyte beräknades inte för produkten. ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz): 9,51 (q, 1H), 9,10 (q, 1H), 8,94 (q, 1H), 8,6 (m, 2H), 8,33 (q, 1H), 7,77 (m, 4H), 7,69 (q, 1H), 7,39 (m, 2H), 7,32 (m, 2H), 4,50 (m, 14H), 4,12 (d, 1H), 3,98 (d, 1H), 2,85 (m, 2H), 1,45 (m, 25H), 1,29 (d, 5H), 1,28 (d, 5H) se bilaga A figur 20.

3.5 Tillverkning av TiO₂-filmer

Mikroskopglas med en tjocklek på cirka 1 mm skars i 7 mm breda bitar och tvättades sedan med Hellmanex och etanol. Glasbitarna tejpades sedan fast i underlaget med två tejprensor som fästes cirka 1 mm in längs båda långsidorna. TiO₂-pasta applicerades på glasbitarna mellan tejprensorna och ströks ut med en glasstav så att en film av TiO₂ lika tjock som tejpens bildades. Därefter placerades glasbitarna i en ugn och temperaturen höjdes stegvis för att lösningsmedlet i TiO₂-pastan inte skulle koka bort för häftigt. Under 3 × 30 minuter höjdes temperaturen initialt till 150 °C, följt av 350 °C och slutligen 450 °C. Filmerna tilläts svalna i ugnen över natten.

3.6 Optisk spektroskopi

I följande avsnitt förklaras de olika optiskt spektroskopiska mätningarna som utförts på de framställda komplexen och som var nödvändiga för att kunna påvisa de egenskaper som efterfrågades. PyS-iPr- respektive PySO-iPr-komplexen var båda förorenade med startmaterial (Ru(deeb)₂Cl₂ och PyS-iPr-ligand respektive Ru(deeb)₂Cl₂ och PySO-iPr-ligand). Preliminära mätningar gjordes trots vetskap om att proven inte skulle hinna renas från startmaterial.

3.6.1 Absorptions-och emissionsmätningar för $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$

$\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ löstes upp i acetonitril och blandades till en lösning med koncentrationen 1 mM. Utifrån denna bereddes 10 prover med koncentrationerna 5-50 μM med 5 μM intervaller. Absorptionen mättes för samtliga prover och genom linjär regression av dessa erhöles den molära absorptiviteten för varje våglängd.

Emissionsspektrum mättes med excitation vid 430 nm

3.6.2 Absorptions- transientabsorptions och emissionsmätning på $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$ i lösning och på TiO_2 -film

2,3 mg av orenat PyS-iPr-komplex, se 3.4.5, blandades med 3 ml acetonitril som stamlösning. 0,1 ml av stamlösningen samt 1,9 ml acetonitril tillsattes till en kyvett varefter ett absorptionsspektrum samt tre emissionsspektra med excitationsvåglängderna 530, 480, och 380 nm uppmättes. Därefter mättes ännu ett absorptionsspektrum för att se om emissionsmätningen påverkat absorptionen. Även transientabsorption mättes med excitation vid 530 nm och absorption vid 450 nm. Efter detta togs ytterligare ett absorptionsspektrum. En TiO_2 -film färgades in i stamlösningen av PyS-iPr-komplexet i ungefär 30 minuter följt av absorptionsmätning. Även absorptionsspektrum med filmen under belysning av ljus som passerat genom ett 397 nm -filter mättes upprepade gånger för att se om belysningen hade någon inverkan på spektrumet.

Datan från transientabsorptionsmätningarna anpassades till monoexponentiella funktioner, då monoexponentiell avklingning antogs, och livslängden av de exciterade tillstånden beräknades med hjälp av MATLAB.

3.6.3 Absorptions-, transientabsorptions och emissionsmätning på $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})](\text{PF}_6)_2$ i lösning och på TiO_2 -film

2,5 mg orenad PySO-iPr-komplex, se 3.4.6, vägdes upp och blandades med 3 ml acetonitril som stamlösning. 0,2 ml av denna stamlösning samt 1,8 ml acetonitril tillsattes till en kyvett och absorptionsspektrum uppmättes. Sedan togs upprepade absorptionsspektra medan provet belystes av en lampa till vilken det användes tre filter som släppte genom olika våglängder. Först användes ett 397 nm-filter, sedan ett 503 nm-filter följt av ett 545 nm-filter som slutligen byttes till det första 397 nm-filtret. Därefter stängdes lampan av och absorptionsspektrum togs var femte minut i ungefär 3 timmar för att undersöka termisk relaxering.

0,1 ml av stamlösningen och 1,9 ml acetonitril tillsattes till en kyvett och absorptionsspektrum uppmättes. Emissionsspektra med excitation vid 530,

480 och 380 nm samlades in, följt av ytterligare en absorptionsmätning som gjordes på samma prov. Därefter mättes transientabsorption på provet där det exciterades vid 530 nm och absorption mättes vid 450, 470 och 410 nm med varierande tidsintervall. Efter dessa mätningar togs ännu ett absorptionspektrum. De upprepade absorptionsmätningarna gjordes för att undersöka om komplexets absorption påverkades av emissions- och transientabsorptionsmätningarna.

En TiO_2 -film lades i stamlösningen under 30 minuter varvid ett absorptionspektrum på filmen uppmättes. Därefter togs upprepade absorptionspektra medan filmen belystes med en lampa där belysningsvåglängderna byttes mellan 397 nm och 545 nm på samma sätt som för mätningarna i lösning.

Datan från transientabsorptionsmätningarna anpassades till monoexponentiella funktioner, då monoexponentiell avklingning antogs, och livslängden av de exciterade tillstånden beräknades med hjälp av MATLAB.

4 Resultat och Diskussion

I detta avsnitt diskuteras bakomliggande orsaker till de erhållna resultaten för syntes av komplex samt för spektroskopimätningar. Utöver detta förs resonemang kring utbyten och problem uppkomna vid synteser, samt vad de spektroskopiska resultaten innebär.

4.1 Syntes

I detta avsnitt redovisas resultaten från syntesarbetet. Dessutom förs diskussioner om vad som fungerat och vilka synteser som inte hunnit optimeras.

4.1.1 Syntes av ligander

För deeb samt isopropylliganderna PyS-iPr och PySO-iPr erhöles mycket bra utbyten (90 % respektive 78 % och 80 %) och synteserna utfördes utan större komplikationer. Dessa synteser följde referenser där reaktionerna optimerats och var därför enkla att återskapa[17, 19, 20].

4.1.2 Syntes av $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$

Den planerade syntesen utgick från en referens där bipyridin användes för att bilda ett liknande komplex genom reaktion med ruteniumkloridhydrat[21].

I det första försöket tilläts deeb, torr ruteniumklorid och LiCl återloppskoika i dimetylformamid vid 160 °C över natten vilket visade sig fungera mycket

dåligt. I vårt andra försök användes samma reaktanter och förutsättningar som i första försöket men nu bubblades reaktionsblandningen med argon för att minska risken för eventuell nedbrytning av produkt till följd av reaktion med syre.

I de tre första försöken att syntetisera $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ skedde således nästintill ingen reaktion, vilket påvisades med ^1H NMR och det verkade som att ruteniumkloriden hade dålig löslighet i reaktionsmediet vilket skulle kunna förklara varför reaktionen uteblev. Vi misstänkte att det var avsaknaden av kristallvatten som orsakade den dåliga lösligheten och därför användes hydratiserad ruteniumklorid i de efterföljande försöken. Därtill användes en annan referens där temperaturen var lägre, reaktionstiden kortare och atmosfären inert. Detta visade sig fungera bättre än tidigare försök då vi med ^1H NMR kunde påvisa att vi erhållit önskad produkt, se bilaga A figur 18. Dock föreföll en stor del av startmaterialet fortfarande vara oreagerat och förorenade produkten.

4.1.3 Upprening av $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$

Innan vi kunde gå vidare behövde produkten upprenas. Både tvättning i flera omgångar med dietyleter samt omkristallisation provades för att separera oreagerad deeb från det erhållna komplexet. Detta visade sig dock vara oväntat problematiskt, trots stor skillnad i löslighet mellan deeb och komplex. Då varken tvättning eller omkristallisation hade visat sig vara effektiva reningsmetoder beslutades det att komplexet skulle försöka separeras från orenheterna med kolonnkromatografi. För att undersöka vilka mobilfaser som skulle kunna vara effektiva att använda utfördes TLC på produkten. Den sammansättning som hade bäst separationsförmåga för komponenterna i proven visade sig vara 50 % etylacetat i heptan vilken blev utgångspunkten för den storskaliga kromatografen. För att påskynda uppreningen användes en polaritetsgradient, se syntesavsnitt 3.4.4. När reaktionsbetingelser och uppreningsmetod optimerats erhöles ett utbyte på 33 % för syntesen av $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$.

4.1.4 Syntes av $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{PyS-iPr}$ och $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{PySO-iPr}$

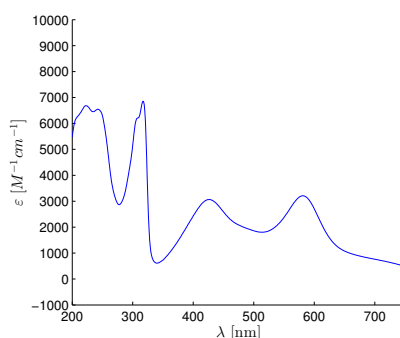
Syntesen av de slutgiltiga komplexen utfördes genom att för varje komplex substituera kloridjonerna i $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ mot en av de två olika liganderna PyS-iPr respektive PySO-iPr. Till en början försökte vi syntetisera $\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})$ genom att låta $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ och PySO-iPr återloppskoka i etanol varefter en mättad lösning av NH_4PF_6 tillsattes. Denna metod övergavs då NMR-resultat visade att ingen ligandsubstitution skett.

Därefter övergick arbetet till att istället syntetisera komplex med PyS-iPr. En annan referens [19] användes där AgPF_6 , som ersatte NH_4PF_6 , fick återloppskoka med de övriga reaktanterna under inert atmosfär. Genom att använda silverjoner kunde reaktionen drivas framåt då dessa tillsammans med de lämnande kloridjonerna bildar en svårslöslig AgCl -fällning. Med denna metod erhöles fungerande synteser för både PyS-iPr- och PySO-iPr-komplexen. Produkten var dock förorenad och ingen uppeningsmetod hann utarbetas. Inget utbyte beräknades därför för de båda reaktionerna men optiska mätningar kunde utföras.

De referenser som använts i utarbetandet av en syntesväg för komplexen har alla behandlat komplex av bipyridin medan vi i denna studie fokuserat på deeb. Dessa ligander är strukturellt mycket lika men har även avgörande skillnader. Detta har eventuellt påverkat reaktionerna som ligger till grund för bildandet av komplexet och kan vara orsaken till de skillnader i resultat vi fått jämfört med referenserna, någonting vi dock endast kan spekulera i.

4.2 Optisk spektroskopi

Nedan presenteras och diskuteras resultaten från de absorptions-, transientabsorptions- och emissionmätningar som gjordes på $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$ och $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})](\text{PF}_6)_2$. Då de två senare sannolikt innehöll oreagerat $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ samt oreagerad ligand, det vill säga PyS-iPr för $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$ och PySO-iPr för $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})](\text{PF}_6)_2$ är alla resultat som presenteras för dessa komplex därför preliminära. För enkelhets skull benämns proven trots detta som PyS-komplex respektive PySO-komplex.



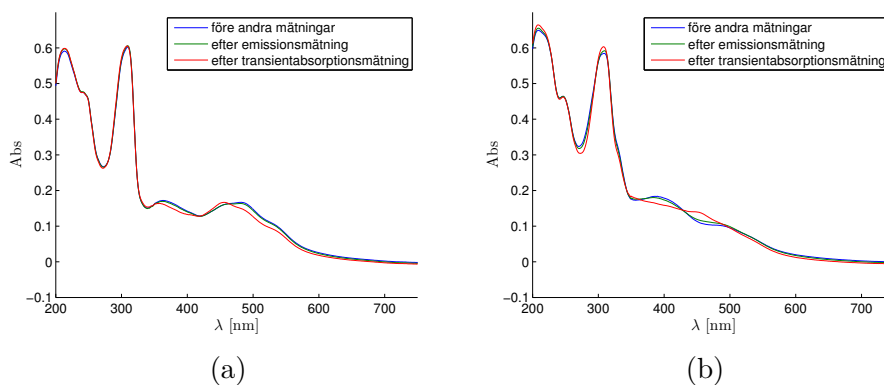
Figur 10: Figuren visar den molära absorptiviteten för $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$.

4.2.1 Absorptions- och emissionsmätningar på $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$

I absorptionsspektrumet för $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ fanns toppar vid 211, 245 317, 427 och 582 nm. Molär absorbtivitet mättes och resultatet kan ses i figur 10. Utifrån emissionsspektrumet för $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ kunde vi se att den inte är emissiv, se bilaga B.1 figur 21.

4.2.2 Absorptions- transientabsorptions- och emissionsmätningar på $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$ och $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})](\text{PF}_6)_2$ i lösning

Absorptionsspektra mättes för både PyS-komplexet ($[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$) och PySO-komplexet ($[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})](\text{PF}_6)_2$) vilka kan ses i figur 11a respektive 11b. Spektra mättes såväl innan någon annan mätning gjorts som efter att emissionsmätning gjorts samt efter transientabsorptionsmätning. PyS-komplexet hade toppar vid 213, 310, 363 och 482 nm och PySO-komplexet hade toppar vid 209, 309, 387 och 487 nm. Genom att jämföra dessa resultat med $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ och litteraturdata för $\text{Ru}(\text{deeb})_3$ [22] kan det konstateras att alla förväntade absorptionsband är närvarande, inklusive det förväntade bandet i det synliga området.

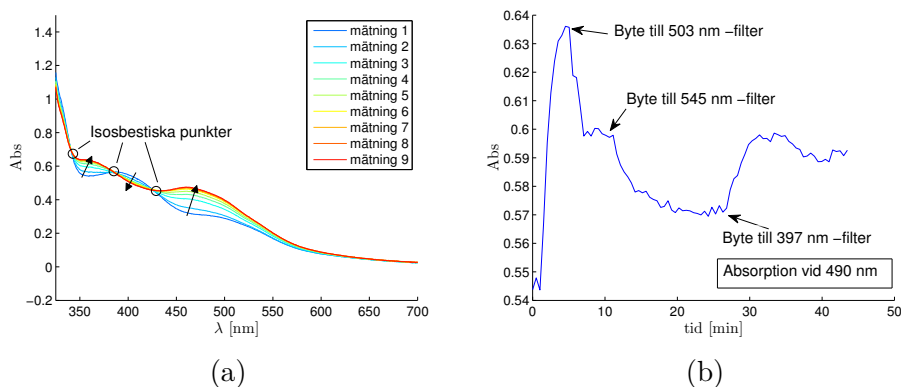


Figur 11: Figurerna visar absorptionsspektra för PyS-komplexet (a) respektive PySO-komplexet (b). Absorptionsmätning gjordes före alla andra mätningar, efter emissionsmätning samt efter transientabsorptionsmätning.

PyS-komplexet såg huvudsakligen likadant ut efter emissionsmätningen som före, alltså påverkades den inte av det exciterande ljuset under mätningen. Efter transientabsorptionsmätningen hade dock absorptionen förändrats vilket kan bero på att komplexet skadats av laserpulserna under transientabsorptionsmätningen.

Till skillnad från PyS-komplexet hade absorptionsspektrumet för PySO-komplexet förändrats efter emissionsmätningen. Absorptionen hade minskat vid 390 nm och ökat vid 460 nm. Detta beror förmodligen på att det exciterande ljuset vid emissionsmätningen isomeriserat komplexet. Efter transientabsorptionsmätningen hade absorptionsspektrumet förändrats på ett sätt som vi inte kan förklara med isomerisering. Förändringen berodde förmodligen på degradering av samma anledning som för PyS-komplexet.

Isomeriseringen hos PySO-komplexet studerades genom att upprepat mäta absorptionsspektrum medan provet belystes, se figur 12a. Till lampan användes först ett filter som släppte genom ett våglängdsspänn kring 397 nm eftersom det är en våglängd där PySO-komplexet absorberar. Med denna belysning observerades en ökning av absorptionen vid 360 och 460 nm samt en minskning vid 400 nm. Denna förändring syntes, som tidigare nämnts, även då absorptionsspektrum mättes efter emissionsmätningen. När filtret byttes ut mot ett annat filter som släppte genom 503 nm förändrades spektrumet istället åt andra hållet, tillbaka mot det första spektrumet. Det vill säga absorptionen minskade vid 360 och 460 nm och ökade vid 400 nm. Denna trend fortsatte med ett 545 nm-filter. Då 397 nm-filtret åter användes förändrades spektrumet återigen som det gjorde i början. Förändringarna fram och tillbaka i spektrumet beror förmodligen på isomerisering, och inte degradering, vilket påvisas av de tydliga isobestiska punkterna i figur 12a. Isobestiska punkter innebär punkter där spektrumet inte ändras och är en god indikation på en transformering mellan endast två olika föreningar. När mätningen började var PySO-komplexen huvudsakligen svavelkoordinerade



Figur 12: Figur (a) visar de 9 första absorptionsmätningarna då PySO-komplexet i lösning belystes och 397 nm-filtret användes. Pilarna visar i vilken riktning absorptionen förändrades mellan mätningarna. Figur (b) visar hur absorptionen vid 360 nm förändrades över tid under hela mätserien.

men isomeriserades vid belysning till syrekoordinerat. När filtret byttes mot ett som släppte genom våglängder vid vilka det syrekoordinerade komplexet absorberade mer, isomeriserades de syrekoordinerade komplexen tillbaka till svavelkoordinerat i högre grad än isomeriseringen till syrekoordinerat. När det första filtret användes igen dominerade återigen isomerisering till svavelkoordinerade komplex, vilket syntes i absorptionsspektrumet. Att se att förändringen i absorption var reversibel var mycket viktigt för om den inte hade varit reversibel hade förändringen snarare tytt på att komplexen förändrats på något annat sätt än isomerisering. Förändringen i absorption vid 360 nm över tid kan ses i figur 12b.

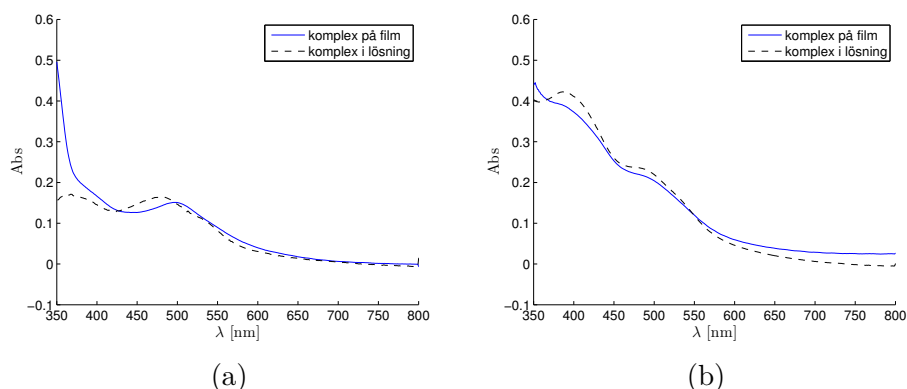
Efter mätningarna med belysning av PySO-komplexet gjordes upprepade mätningar av absorptionsspektrumet utan belysning under cirka 3 timmar för att se om komplexet termiskt återgick från syrekoordinerat till svavelkoordinerat. Ingen förändring i spektrumets form observerades och därmed drar vi slutsatsen att komplexet inte isomeriseras termiskt.

Resultatet från mätning av transientabsorption hade stor spridning gällande livslängden av de exciterade tillstånden för PyS-komplexet men vi kunde se att livslängden var längre för PyS-komplexet än för PySO-komplexet. Hos PySO-komplexet låg livslängden kring 40 ns medan den för PyS-komplexet verkade vara längre men också i storleksordningen tiotals nanosekunder. Dessa livslängder är båda i en storleksordning som gör elektroninjektion möjlig då komplexen är fästa på TiO₂-film[5]. Figurer med data från mätningarna finns i bilaga B.2.

Både PyS- och PySO-komplexet emitterade kring 625 nm, se bilaga B.1 figur 22 och 23. Samma form på spektrumet erhöles vid excitation med 380, 480 respektive 530 nm dock med varierande intensitet. Högst intensitet gav excitationsvåglängden 480 nm, lägst gav 530 nm. Att komplexen är emissiva är mycket viktigt eftersom det visar att de bildar tillräckligt långlivade exciterade tillstånd för att emission ska kunna ske. Detta betyder att de exciterade tillstånden också är tillräckligt långlivade för att elektroninjektion ska kunna ske då komplexen sitter på TiO₂-film. Genom att jämföra dessa resultat med data rapporterade för Ru(deeb)₃[22] kan slutsatsen att PyS- och PySO-liganderna påverkar de fotofysiska egenskaperna hos komplexen i hög grad.

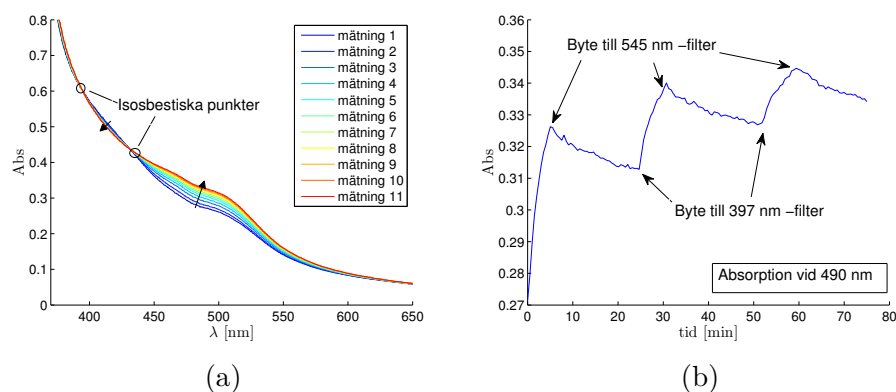
4.2.3 Absorptionsmätningar på [Ru(deeb)₂(PyS-iPr)](PF₆)₂ och [Ru(deeb)₂(PySO-iPr)](PF₆)₂ på TiO₂-film

TiO₂-filmer färgades in med PyS-komplex respektive PySO-komplex i cirka 30 minuter. Absorptionsspektra för de infärgade filmerna kan ses i figur 13a och 13b där absorptionen för TiO₂ använts som baslinje. Även komplexens



Figur 13: Figurerna visar absorptionsspektra för PyS-komplexet (a) och PySO-komplexet (b) fästa på TiO_2 -film där det kompenseras för att TiO_2 bidragit till absorptionen. Komplexen i lösning finns med för jämförelse.

spektra i lösning har lagts in i graferna för jämförelse. Filmen med PyS-komplex hade en absorptionstopp vid 500 nm och den med PySO-komplex hade en topp vid 490 nm. Vi kan se att spektrumet för PyS-komplexet på film har förändrats jämfört med det i lösning. Den topp som för komplexet i lösning låg vid 482 nm verkar ha förflyttats till 500 nm på film. Denna förändring beror förmodligen på elektronisk interaktion mellan komplexet och TiO_2 -filmen. För PySO-komplexet förändrades däremot spektrumet mycket lite.



Figur 14: Figur (a) visar de 11 första absorptionsmätningarna då PySO-komplexet fästa på TiO_2 -film belystes. Pilarna visar i vilken riktning absorptionen förändrades mellan mätningarna. Figur (b) visar hur absorptionen vid 490 nm förändrades över tid under hela mätserien.

För att se hur komplexen på filmerna påverkas av ljus mättes absorptionspektra upprepade gånger under belysning. Ett filter som släppte genom ett våglängdsspänn kring 397 nm användes vid belysning av filmen med PyS-komplex. Ingen förändring av absorptionen observerades vilket var väntat eftersom komplexet inte förväntas vara isomeriserbart. En figur över detta finns i bilaga B.3. När filmen med PySO-komplex belystes med 397 nm observerades en ökning av absorptionen kring 490 nm samt en minskning kring 410 nm, se figur 14a. Vid byte till ett 545 nm-filter förändrades spektrumet åt motsatt håll, det vill säga minskning kring 490 nm och ökning kring 410 nm. Detta är samma typ av beteende som observerades vid mätning på komplexet i lösning. Därför kan vi dra slutsatsen att PySO-komplexet isomerieras även då den sitter på film. Hur absorptionen vid 490 nm förändrades över tid kan ses i figur 14b.

5 Slutsatser

Genom att utgå från referenser med liknande synteser lyckades fungerande syntesvägar för samtliga ligander och komplex tas fram. På grund av tidsbrist uppenrades inte $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PyS-iPr})](\text{PF}_6)_2$ och $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{PySO-iPr})](\text{PF}_6)_2$ efter syntes, men det kunde påvisas med hjälp av $^1\text{H-NMR}$ att synteserna lyckats. Då produkterna var orena beräknades inget utbyte. Från resultaten av de spektroskopiska mätningarna drogs slutsatsen att PySO-komplexet kunde isomerisera mellan två strukturer med olika absorptionspektrum både i lösning och då det var fäst på TiO_2 -film. Därmed kunde det bekräftas att detta komplex är fotokromt. Huruvida denna egenskap stabiliserar det laddningsseparerade tillståndet eller inte kunde inte undersökas då de nödvändiga analyserna inte hann utföras. Däremot är det faktum att PyS- och PySO-komplexen är emissiva och att livslängderna är i storleksordningen tiotals nanosekunder viktigt eftersom det tyder på att komplexen kan injicera elektroner i TiO_2 -filmen och det är således intressant att gå vidare och undersöka detta. Att det syrekoordinerade tillståndet för PySO-komplexet är termiskt stabilt är också ett viktigt resultat.

Referenser

- [1] S. Chu och A. Majumdar, "Opportunities and challenges for a sustainable energy future," *nature*, vol. 488, nr. 7411, ss. 294–303, 2012.
- [2] "Solar Photovoltaics," International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, United Arab Emirates, 2012. [Online]

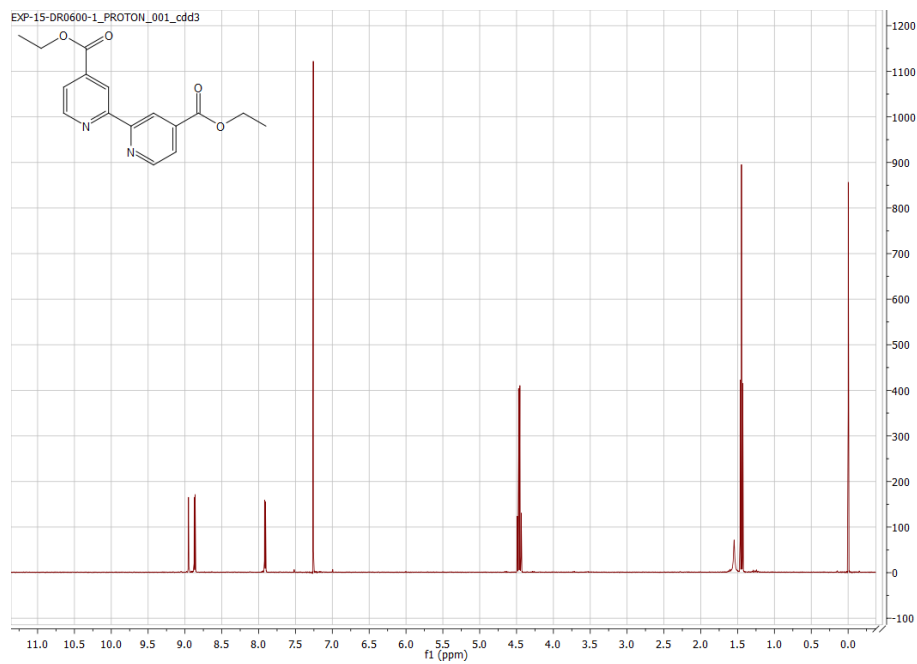
REFERENSER

- Tillgänglig: http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/RE_Technologies_Cost_Analysis-SOLAR_PV.pdf [Hämtad: 2015-04-23]
- [3] N. S. Lewis, "Toward cost-effective solar energy use," *science*, vol. 315, nr. 5813, ss. 798–801, 2007.
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, och E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 44)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 22, nr. 7.
- [5] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, och H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," *Chemical Reviews*, vol. 110, nr. 11, ss. 6595–6663, 2010, pMID: 20831177.
- [6] A. Yeh, N. Scott, och H. Taube, "S to O and O to S linkage isomerization in sulfoxide complexes of pentaammineruthenium," *Inorganic Chemistry*, vol. 21, nr. 7, ss. 2542–2545, 1982.
- [7] D. Gust, J. Andreasson, U. Pischel, T. A. Moore, och A. L. Moore, "Data and signal processing using photochromic molecules," *Chem. Commun.*, vol. 48, ss. 1947–1957, 2012.
- [8] "Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 185–186, nr. 0, ss. 373 – 384, 1999.
- [9] M. Irie, "Photochromism: Memories and Switches Introduction," *Chemical reviews*, vol. 100, nr. 5, ss. 1683–1684, 2000.
- [10] B. H. Bransden och C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, andra uppl. Prentice Hall, 2003.
- [11] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*. New York: Freeman, 2010.
- [12] "Chapter 1 Theory of Chromatography," i *Fundamentals and Applications of Chromatography and Related Differential Migration Methods Fundamentals and Techniques*, ser. Journal of Chromatography Library, E. Heftmann, Red. Elsevier, 1992, vol. 51, Part A, ss. A1 – A68.
- [13] J. B. Lambert och E. P. Mazzola, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods*. Upper Saddle River, N.J: Pearson Education, 2004.

- [14] “Chapter 5 - Steady State Absorption Spectroscopy,” i *Optical Spectroscopy*, N. V. Tkachenko, Red. Amsterdam: Elsevier Science, 2006, ss. 89 – 106.
- [15] “Transient absorption spectroscopy,” i *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques*, ser. Lecture Notes in Chemistry, P. Ceroni, Red., 2012, vol. 78.
- [16] “Chapter 6 - Steady State Emission Spectroscopy,” i *Optical Spectroscopy*, N. V. Tkachenko, Red. Amsterdam: Elsevier Science, 2006, ss. 107 – 127.
- [17] L. Hammarström, T. Norrby, G. Stenhagen, J. Mårtensson, B. Åkermark, och M. Almgren, “Two-Dimensional Emission Quenching and Charge Separation Using a Ru(ii)-Photosensitizer Assembled with Membrane-Bound Acceptors,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, nr. 38, ss. 7494–7504, 1997.
- [18] M. Chandrasekharam, C. Srinivasarao, T. Suresh, M. A. Reddy, M. Raghavender, G. Rajkumar, M. Srinivasu, och P. Y. Reddy, “High spectral response heteroleptic ruthenium (ii) complexes as sensitizers for dye sensitized solar cells,” *Journal of Chemical Sciences*, vol. 123, nr. 1, ss. 37–46, 2011.
- [19] B. A. McClure, “Spectroscopic and Kinetic Characterization of Photochromic Ruthenium Chelating Sulfoxide Complexes,” 3433978, 2010, copyright - Copyright ProQuest, UMI Dissertations Publishing 2010 Last updated - 2014-01-22 First page - n/a Ph.D.
- [20] B. McClure och J. J. Rack, “Two-Color Reversible Switching in a Photochromic Ruthenium Sulfoxide Complex,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, nr. 45, ss. 8556–8558, 2009.
- [21] B. P. Sullivan, D. J. Salmon, och T. J. Meyer, “Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium,” *Inorganic Chemistry*, vol. 17, nr. 12, ss. 3334–3341, 1978.
- [22] B. H. Farnum, W. M. Ward, och G. J. Meyer, “Flash-quench studies on the one-electron reduction of triiodide,” *Inorganic chemistry*, vol. 52, nr. 2, ss. 840–847, 2013.

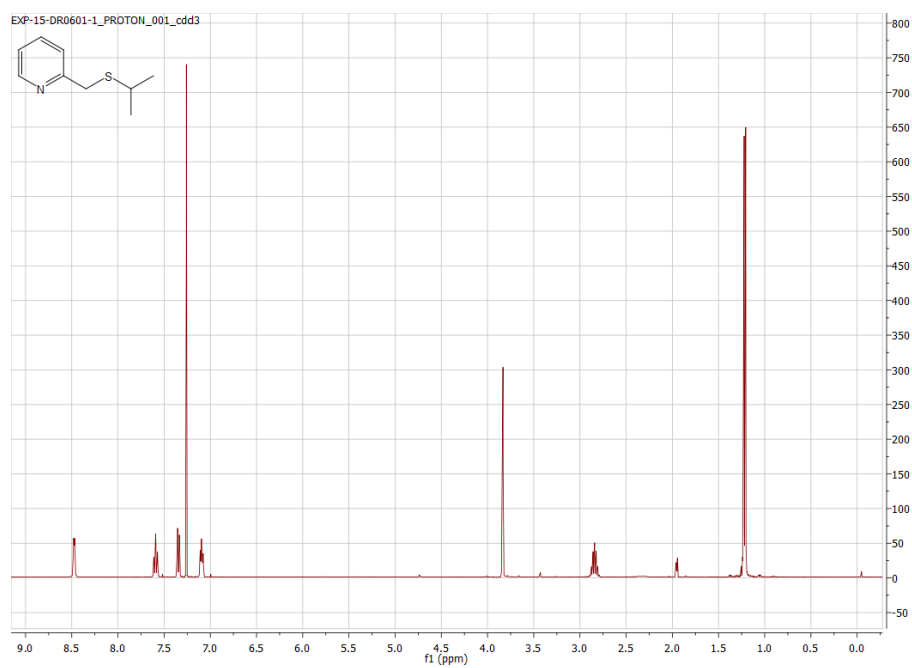
Bilaga A $^1\text{H-NMR}$

Här presenteras $^1\text{H-NMR}$ graferna för deeb, PyS-iPr, PySO-iPr och $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$.

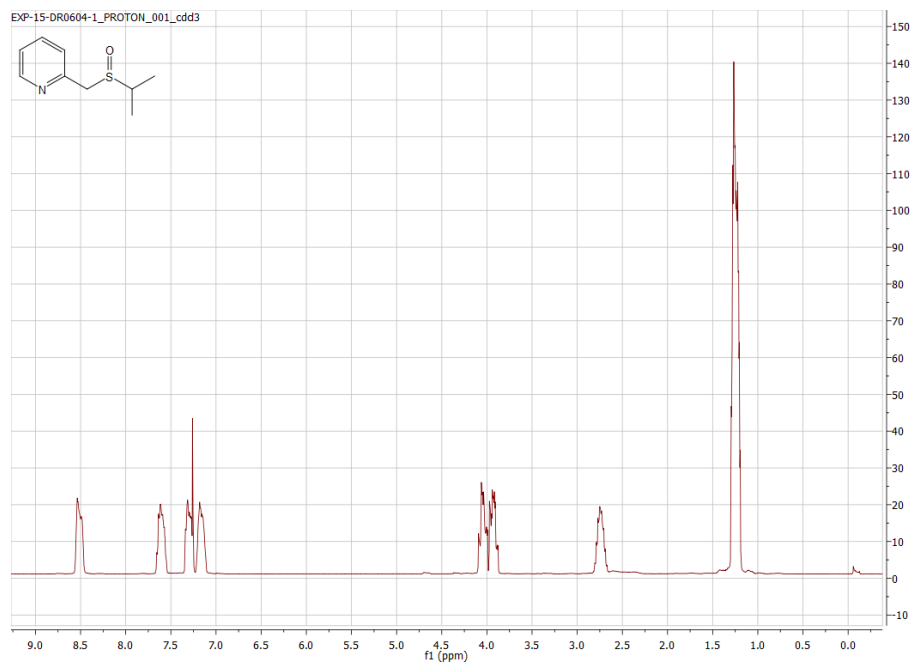


Figur 15: $^1\text{H-NMR}$ för deeb

A $^1\text{H-NMR}$

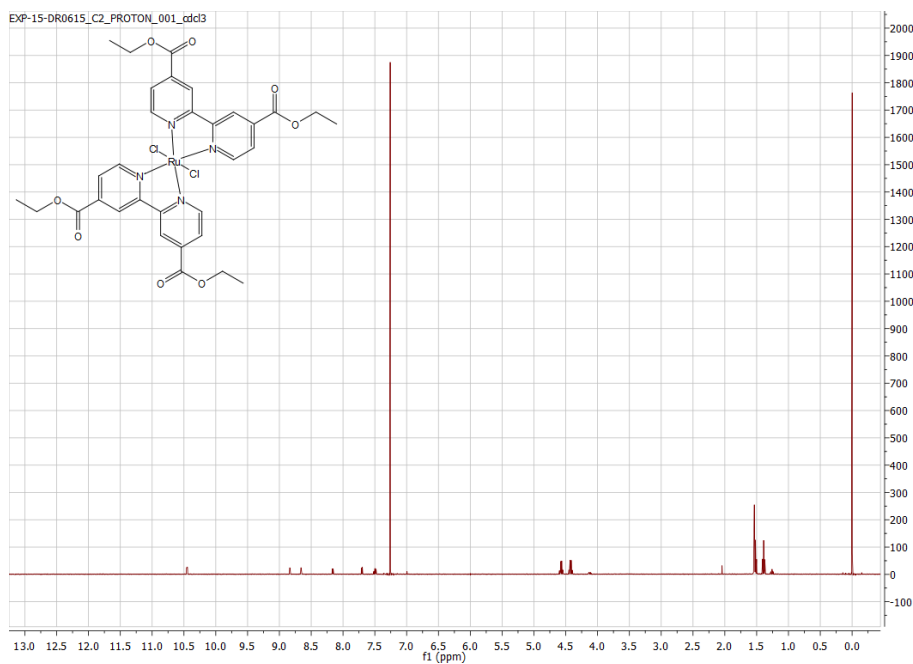


Figur 16: $^1\text{H-NMR}$ för PyS-iPr

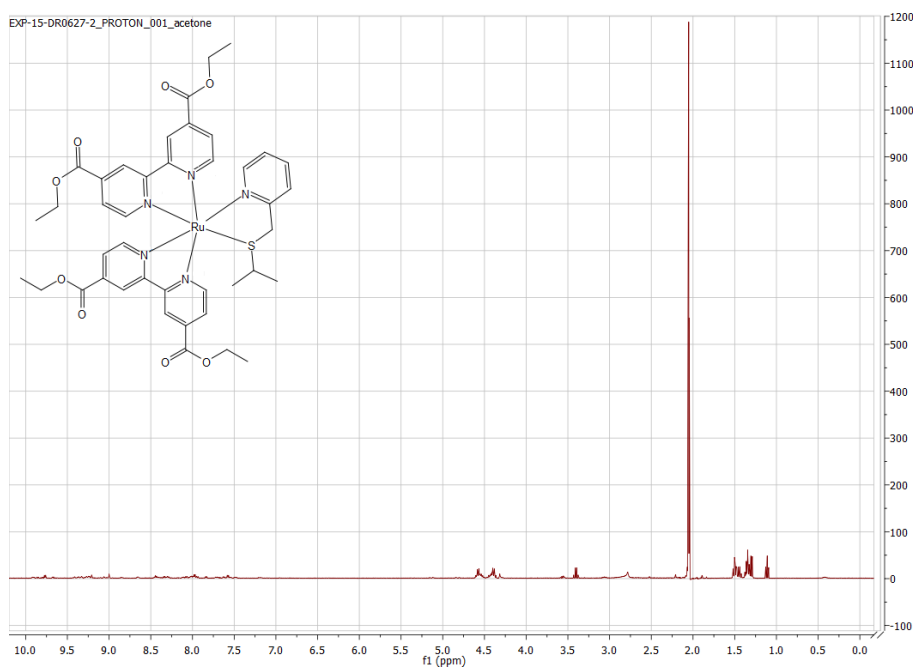


Figur 17: $^1\text{H-NMR}$ för PySO-iPr

A $^1\text{H-NMR}$

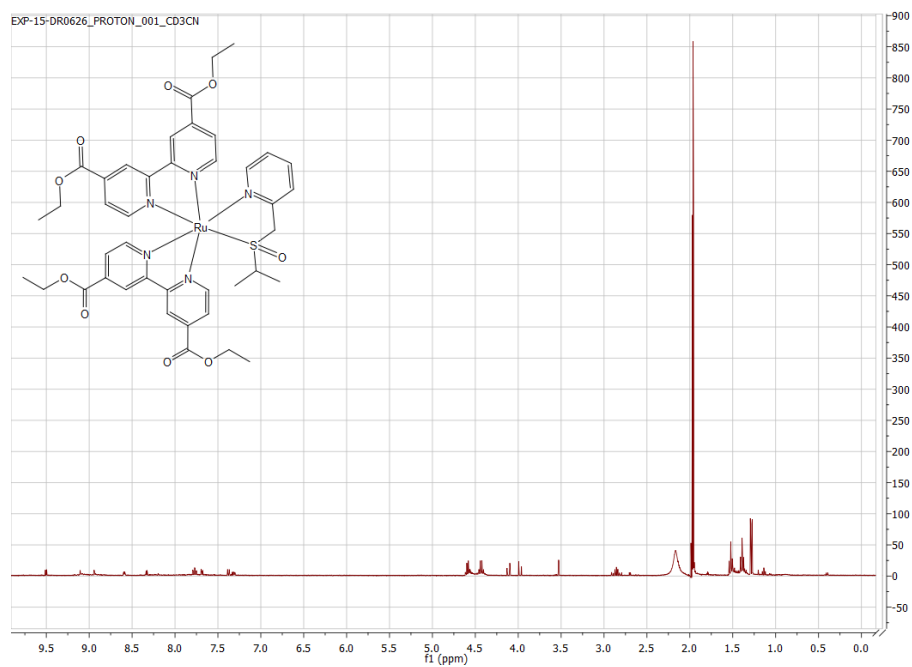


Figur 18: $^1\text{H-NMR}$ för $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$



Figur 19: $^1\text{H-NMR}$ för PyS-komplexet.

A $^1\text{H-NMR}$



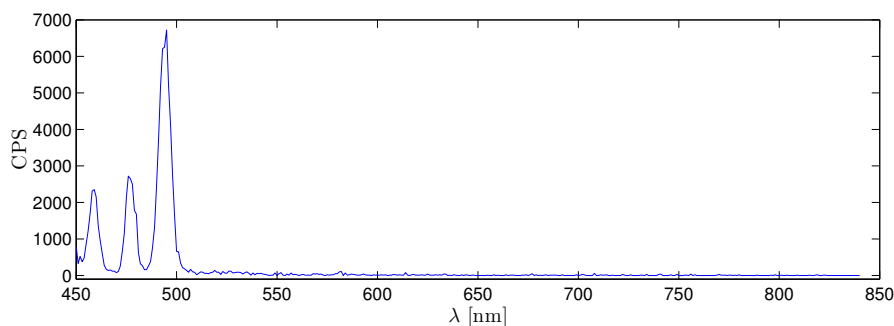
Figur 20: $^1\text{H-NMR}$ för PySO-komplexet.

Bilaga B Grafer från optiskt spektroskopiska mätningar

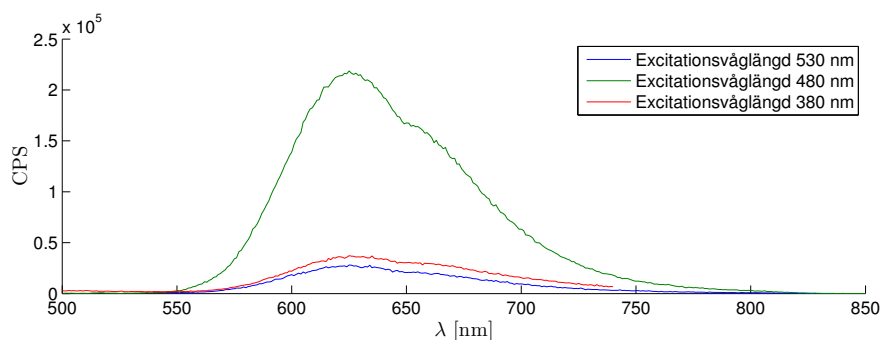
I denna bilaga presenteras grafer från de optiskt spektroskopiska mätningarna.

B.1 Emissionsmätningar

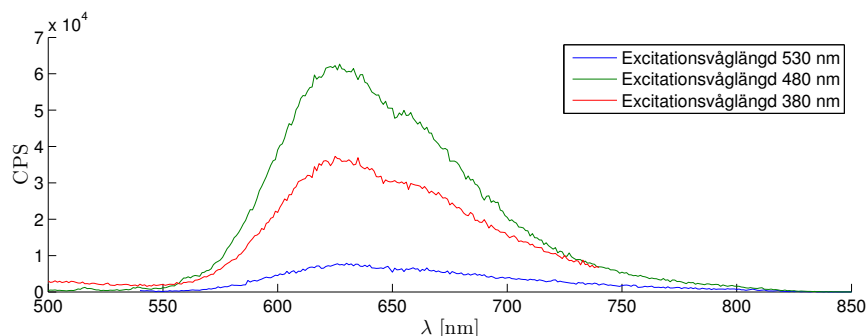
Nedan finns grafer från de emissionsmätningar som gjordes.



Figur 21: Resultatet från emissionsmätning på $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ med excitation vid 430 nm. De toppar som syns kommer från Raman-spridning. $\text{Ru}(\text{deeb})_2\text{Cl}_2$ verkar inte vara emissiv.



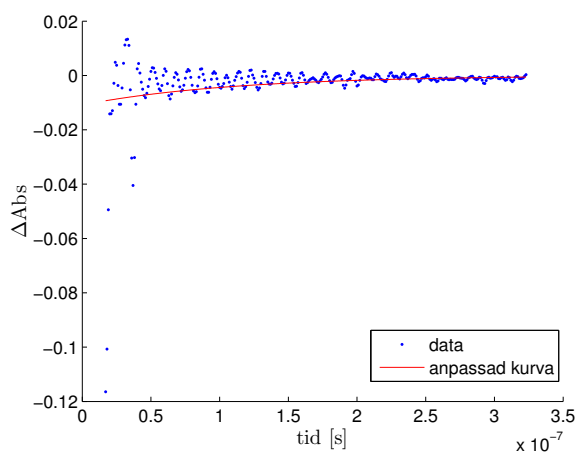
Figur 22: Resultaten från emissionsmätningarna på PyS-komplexet med excitation vid 380, 480 respektive 530 nm. Komplexet emitterar kring 625 nm.



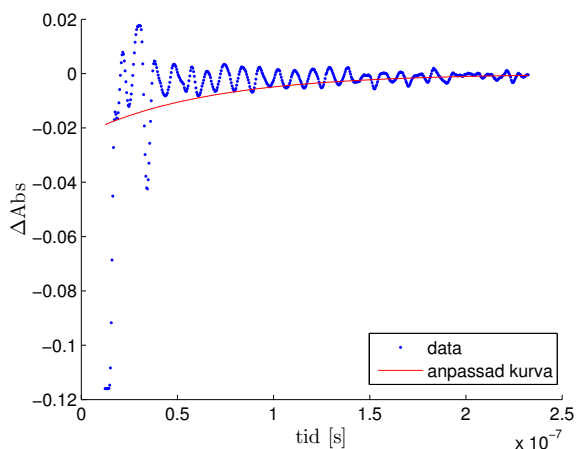
Figur 23: Resultaten från emissionsmätningarna på PySO-komplexet med excitation vid 380, 480 respektive 530 nm. Komplexet emitterar kring 625 nm.

B.2 Transientabsorptionsmätningar

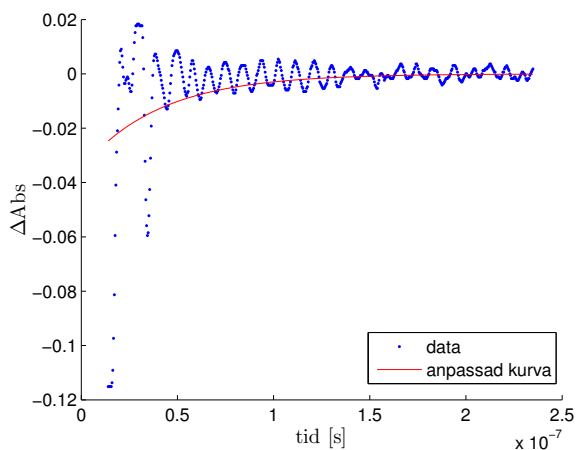
Nedan finns grafer från de transientabsorptionsmätningar som gjordes.



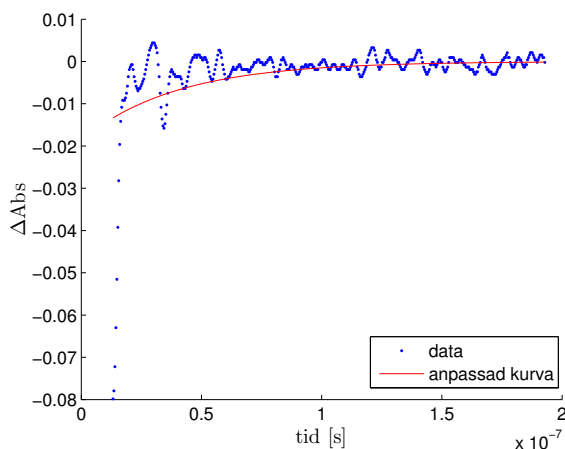
Figur 24: Figuren visar datan från den första transientabsorptionsmätningen på PyS-komplexet med excitation svåglängd 530 nm och absorptionsvåglängd 450 nm. Punkterna mellan -0,12 och -0,02 antogs uppkomma på grund av spritt ljus. Den röda kurvan är den enkelexponentiella anpassning som gjordes. Anpassningen gav värdet 111 ns på livslängden av det exciterade tillståndet.



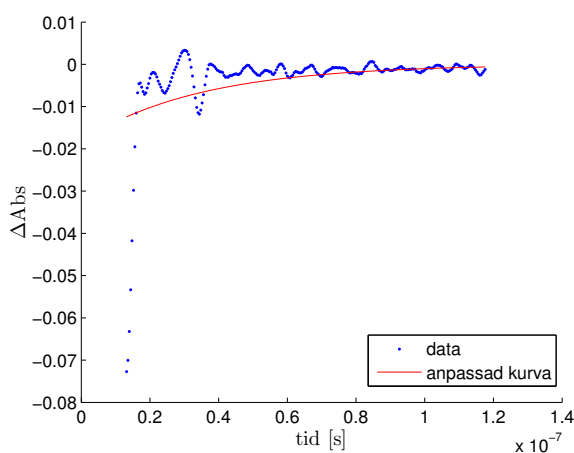
Figur 25: Figuren visar datan från den andra transientabsorptionsmätningen på PyS-komplexet med excitationstvåglängd 530 nm och absorptionsvåglängd 450 nm. Punkterna mellan -0,12 och -0,02 antogs uppkomma på grund av spritt ljus. Den röda kurvan är den enkelexponentiella anpassning som gjordes. Anpassningen gav värdet 65 ns på livslängden av det exciterade tillståndet.



Figur 26: Figuren visar datan från transientabsorptionsmätningen på PySO-komplexet med excitationstvåglängd 530 nm och absorptionsvåglängd 450 nm. Punkterna mellan -0,12 och -0,03 antogs uppkomma på grund av spritt ljus. Den röda kurvan är den enkelexponentiella anpassning som gjordes. Anpassningen gav värdet 41 ns på livslängden av det exciterade tillståndet.



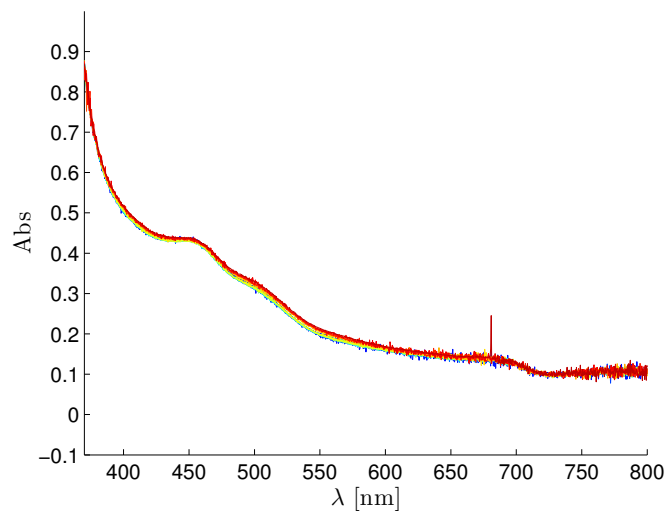
Figur 27: Figuren visar datan från den första transientabsorptionsmätningen på PySO-komplexet med excitationsvåglängd 530 nm och absorptionsvåglängd 470 nm. Punkterna mellan -0,08 och -0,02 antogs uppkomma på grund av spritt ljus. Den röda kurvan är den enkelexponentiella anpassning som gjordes. Anpassningen gav värdet 40 ns på livslängden av det exciterade tillståndet.



Figur 28: Figuren visar datan från den andra transientabsorptionsmätningen på PySO-komplexet med excitationsvåglängd 530 nm och absorptionsvåglängd 470 nm. Punkterna mellan -0,08 och -0,02 antogs uppkomma på grund av spritt ljus. Den röda kurvan är den enkelexponentiella anpassning som gjordes. Anpassningen gav värdet 35 ns på livslängden av det exciterade tillståndet.

B.3 PyS-komplex på TiO₂-film

Nedan presenteras grafen från mätningen då filmen infärgad med PyS-komplex belystes och absorptionspektrum mättes upprepade gånger. Ingen förändring i spektrumet observerades.



Figur 29: Resultatet från de upprepade absorptionsmätningarna med filmen infärgad med PyS-komplex under belysning. De olika mätningarna visas med olika färger och visar ingen förändring i spektrumet.

Bilaga C Bidragsrapport

- Laboration
 - Syntes: Främst Victor, August, Johan och Nour men även Jenny och Robin.
 - Spektroskopi: Främst Jenny och Robin, delvis även Johan och August.
- Rapport
 - Teori DSSC: Robin.
 - Teori spektroskopi: Jenny.
 - Laborativa metoder syntes: Återloppskokning, rullindunstning och extraktion: August, Nour, kolonnkromatografi: Victor, NMR: Jenny.
 - Laborativa metoder spektroskopi: Jenny.
 - Genomförande syntes: August, Victor, Johan och Nour.
 - Genomförande spektroskopi: Robin, Jenny och Johan.
 - Resultat och diskussion syntes: Johan, Nour, Victor och August.
 - Resultat och diskussion spektroskopi: Jenny, Robin och Johan.
- Framtagande av syntesvägar: August.
- Analys av spektroskopiska data: Jenny.
- L^AT_EX-kodning: Jenny.

Korrekturläsning, bilder och layout samt övriga delar av rapporten har alla varit delaktiga i.