

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Luka R. Matović

**SINTEZA I SVOJSTVA NOVIH BOJA SA
AZO I VINIL-GRUPOM ZA PRIMENU U
SOLARNIM ČELIJAMA AKTIVIRANIM
BOJOM**

Doktorska disertacija

Beograd, 2022

UNIVERSITY OF BELGRADE
THE FACULTY OF TECHNOLOGY AND
METALLURGY

Luka R. Matović

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
NOVEL DYES BEARING AZO AND
VINYL-GROUP FOR THE
APPLICATION IN DYE-SENSITIZED
SOLAR CELLS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022

Mentor:

Dr Dušan Mijin, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Branimir Grgur, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Željko Vitnik, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Dr Nemanja Trišović, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Milan Žunić, viši naučni saradnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja

Datum odbrane:_____

Zahvalnica

Eksperimentalni deo doktorske disertacije pod nazivom „Sinteza i svojstva novih boja sa azo i vinil-grupom za primenu u solarnim ćelijama aktiviranim bojom” je odrađen u laboratoriji katedre za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Sastavljanje i merenje fotonaponskih parametara solarnih ćelija su odrađenja na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu i Institutu za solarnu energiju, Ege Univerziteta u Izmiru.

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru, prof. dr Dušanu Mijinu, redovnom profesoru Tehnološko-metačurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na vođenju, savetima i pomoći koju mi je pružio tokom ovih godina.

Kolegi i saradniku dr Nemanji Trišoviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu nezahvalno se zahvaljujem na svakodnevnom korisnim savetima, idejama i usmeravanju u istraživanju.

Veliku zahvalnost dugujem kolegici dr Jeleni Lađarević, naučnom saradniku Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu za podršku, savete i pomoć tokom uspešne dugogodišnje zajedničke saradnje.

Dragim kolegicama dr Aleksandri Mašulović, dr Julijani Tadić i dr Aniti Lazić se puno zahvaljujem na svakodnevnom razmenama ideja, podršci i pomoći u laboratoriji i oko izrade ove disertacije. Takođe, dragim kolegicama dr Milici Svetozarević i Kristini Gak Simić se zahvaljujem na kolegijalnosti, pomoći, prijatnoj radnoj atmosferi i podršci.

Dr Nataši Valentić, vanrednoj profesorki Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i kolegamadr Bojanu Božiću, višem naučnom saradniku Biološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu dr Nebojši Banjcu, vanrednom profesoru Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu se zahvaljujem na pruženim savetima, podršci i pomoći.

Dr Jeleni Rogan, redovnoj profesorki Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Aleksandri Dapčević, vanrednoj profesorki Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, se najljubaznije zahvaljujem na pomoći oko stručne terminologije.

Kolegama Petru Batiniću, Aleksandru Jovanoviću, Milošu Đuriću, Mladenu Bugarčiću i kolegicamadr Aleksandri Bogdanović, dr Dragani Milošević, Anđeli Simović, Mariji Milošević, Jovani Bošnjaković, Nataši Knežević i Nataliji Čutović bih se zahvalio na kolegijalnosti, savetima, i svakodnevnoj prijatnoj radnoj atmosferi u laboratoriji i van nje.

Istraživanje obuhvaćeno ovom disertacijom ne bi bilo kompletirano bez pomoći kolega sa drugih naučno-istraživačkih institucija. Stoga, prvo bih se zahvalio dr Nikoli Tasiću, naučnom saradniku sa Odseka za analitičku hemiju Hemijskog instituta u Ljubljani, na prenesenom iskustvu, brojnim konstruktivnim savetima, kao i pomoći oko sastavljanja i merenja fotonaponskih parametara solarnih ćelija. Takođe, zahvaljujem se naučno-istraživačkom timu sa Instituta za solarnu energiju Ege Univerziteta u Izmiru.

Veliku zahvalnost dugujem dr Željku Vitniku, naučnom savetniku i dr Vesni Vitnik, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu, na pomoći oko realizacije i analize kvantno-hemijskih proračuna, kao i na konstruktivnim savetima i pomoći pri izradi ove disertacije.

Dr Branimiru Grguru, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu se zahvaljujem na pomoći i savetima pri određivanju fotonaponskih parametara solarnih ćelija.

Dr Milošu Petkoviću, docentu Farmaceutskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, se puno zahvaljujem na bezuslovnoj pomoći i angažmanu oko snimanja NMR spektara.

Zahvalio bih se dr Milanu Žuniću, višem naučnom saradniku sa Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, na pruženoj pomoći i savetima pri finaliziranju ove disertacije.

Zahvalio bih se dr Radomiru Matoviću, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu, na pomoći i savetima oko eksperimentalnog dela ove disertacije.

Ovu disertaciju posvećujem svojoj porodici, kojoj dugujem neizmernu zahvalnost na bezuslovnoj pomoći, motivisanju i podršci svih ovih godina! Hvala vam na svemu!

U Beogradu, novembar 2022.

Luka Matović

IZVOD

Ovom disertacijom obuhvaćena je sinteza i karakterizacija dve serije jedinjenja, kao i ispitivanje njihovih fizičko-hemijskih, fotofizičkih i elektronskih karakteristika sa mogućnošću primene u solarnim ćelijama aktiviranim bojom (engl. Dye-sensitized solar cells, DSSC). Sva jedinjenja okarakterisana su temperaturom topljenja, elementalnom analizom UV-Vis, FT-IR, ATR-FTIR, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom. Prva serija je obuhvatala šest jedinjenja na bazi azo boja izvedenih iz benzojeve i cimetine kiseline, dobijene konvencionalnim postupkom diazotovanja i naknadnog diazo-kuplovanja. Pomoću UV-Vis spektroskopije ispitanisu solvatohromizam, specifične i nespecifične interakcijesa molekulima rastvarača, kao i uticaj pH vrednosti sredine na položaj tautomerne ravnoteže. Ova jedinjenja su korišćena kao aktivne komponente (fotosenzitizeri) u sastavljenim DSSC sa komercijalnim tečnim elektrolitom na bazi joda i titanijum(IV)-osidom (TiO_2) kao poluprovodnom komponentom. Druga serija obuhvatala je pet jedinjenja na bazi piridinijumovih soli, dobijenih Knoevenagelovom (Knoevenagel) kondenzacijom. Ova jedinjenja korišćena su kao dodatna komponenta tečnom elektrolitnom sistemu na bazi joda ($\text{LiI} + \text{I}_2$) u 3-metoksipropionitrilu (MPN), u cilju poboljšanja fotonaponskih svojstava DSSC sa **N719** bojom kao fotosenzitizerom i TiO_2 kao poluprovodnikom. U cilju utvrđivanja veze između strukture jedinjenja obe serije i fotonaponskih svojstava DSSC, izvršena su kvantno-hemijska izračunavanja. Određene su vrednosti osnovnih fotonaponskih parametarasastavljenih DSSC obe serije jedinjenja, a dobijene vrednosti su upoređene sa fotonaponskim parametrima referentne DSSC koja je sadržala **N719** boju, komercijalni elektrolit na bazi jod-tridodid sistemai TiO_2 kao poluprovodnik. DSSC sa azo bojama su pokazale zadovoljavajuće vrednosti efikasnosti u odnosu na **N719** boju, dok je primenom jedinjenja na bazi piridinijumovih soli došlo do poboljšanja fotonaponskih svojstava DSSC u poređenju sa čistim komercijalnim elektrolitom.

Ključne reči: DSSC, fotosenzitizer, azo boje, piridinijum so, elektrolit, solvatohromizam, tautomerna ravnoteža, kvantno-hemijska izračunavanja, fotonaponski parametri

Naučna oblast : Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast : Hemijsko inženjerstvo

ABSTRACT

This doctoral dissertation includes synthesis and characterization of the two series of compounds, as well as determination of their physico-chemical, photophysical and electronic properties for potential application in Dye-sensitized solar cells, DSSC. The compounds were characterized by UV-Vis, FT-IR, ATR-FTIR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The first series included six azo compounds derived from benzioc and cinnamic acid, obtained by diazo-coupling reaction. Solvatochromic behaviour, specific and non-specific interactions with solvent molecules, as well as the impact of pH of the solvating medium on the tautomeric equilibrium of these compounds were investigated by the means of UV-Vis spectroscopy. The first series of compounds were utilized as active components (sensitizers) in fabricated DSSC with commercial liquid electrolyte based on iodine and titanium(IV) oxide (TiO_2) as a semiconductor. The second series includes five compounds based on pyridinium salts, obtained by Knoevenagel condensation. These compounds were utilized as additional redox components to the iodine based liquid electrolyte system ($\text{LiI}+\text{I}_2$) in 3-methoxypropionitrile (MPN) in fabricated DSSC which contained **N719** dye as sensitizer and TiO_2 as a semiconductor. In order to determine the correlation between molecular structure of the synthesized compounds and photovoltaic properties of DSSC, quantum-chemical calculations were conducted. The basic photovoltaic parameters of the fabricated DSSCs were determined and the obtained values were compared to the reference DSSC containing **N719** dye as sensitizer along with plain commercial liquid electrolyte. The fabricated DSSCs which contained azo dyes as sensitizers showed the satisfactory values of conversion efficiency compared to the **N719** dye. Also, the fabricated DSSC which utilized pyridinium salts as an additional electrolyte component enhanced the photovoltaic properties of DSSC compared to the plain liquid electrolyte.

Keywords: DSSC, sensitizer, azo dyes, pyridinium salt, electrolyte, solvatochromism, tautomeric equilibrium, quantum-chemical calculations, photovoltaic parameters

Scientific field : Technological engineering
Scientific subfield : Chemical engineering

Spisak skraćenica

DSSC	-	Solarne ćelije aktivirane bojom (engl. Dye-sensitized solar cells)
PV	-	Fotonapon (engl. Photo-voltaic)
TCO	-	Transparentni provodni oksid (engl. Transparent conductive oxide)
FT-IR	-	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (engl. Fourier transform infrared spectroscopy)
ATR-FTIR	-	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, tehnikom prigušene totalne refleksije (engl. Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy)
UV-Vis	-	Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija (engl. Ultraviolet-visible spectroscopy)
^1H NMR	-	Nuklearna magnetna rezonanca protona
^{13}C NMR	-	Nuklearna magnetna rezonanca ugljenika
TLC	-	Tankoslojna hromatografija (engl. Thin-layer chromatography)
J_{sc}	-	Gustina struje kratkog spoja (engl. Short-circuit current density)
V_{oc}	-	Napon otvorenog kola (engl. Open-circuit voltage)
FF	-	Faktor popunjenosti (engl. Fill-factor)
η	-	Efikasnost pretvaranja upadnog zračenja u električnu energiju
E_g	-	Energetska vrednost zabranjene zona poluprovodnika
E_F	-	Energetska vrednost Fermijevo nivoa
VB	-	Valentna traka poluprovodnika (engl. Valence band)
CB	-	Provodna traka poluprovodnika (engl. Conduction band)
FTO	-	Fluorom dopiran kalaj(IV)-oksid
ITO	-	Indijumom dopiran kalaj(IV)-oksid
LUMO	-	Najniža nepopunjena molekulska orbitala (engl. Lowest unoccupied molecular orbital)
HOMO	-	Najviša popunjena molekulska orbitala (engl. Highest occupied molecular orbital)
ICT	-	Intramolekulski prenos naelektrisanja (engl. Intramolecular charge transfer)
MLCT	-	Prenos naelektrisanja sa jona metala na liganda (engl. Metal to ligand charge transfer)
ΔE_{HL}	-	Energetska razlika između HOMO i LUMO orbitala
SHE	-	Standardna vodonična elektroda
IPCE	-	Spoljašnja kvantna efikasnost (engl. Incident photon to current efficiency)
IQE	-	Unutrašnja kvantna efikasnost (engl. Internal quantum efficiency)
P_{mp}	-	Maksimalna generisana snaga solarne ćelije
I_{mp}	-	Vrednost struje za maksimalnu generisanu snagu solarne ćelije
V_{mp}	-	Vrednost napona za maksimalnu generisanu snagu solarne ćelije
I_{sc}	-	Struja kratkog spoja
J_{mp}	-	Gustina generisane struje za maksimalnu generisanu snagu solarne ćelije
λ_{ma}	-	Maksimalna vrednost talasne dužine (talasnog broja)
Φ_λ	-	Intenzitet (fotonski fluks) monohromatske svetlosti za datu talasnu dužinu
LHE	-	Efikasnost sakupljanja upadnog zračenja (engl. Light-harvesting efficiency)
T	-	Transmitanca
A	-	Apsorbanca
Φ_{inj}	-	Efikasnost ubrizgavanja elektrona pobuđenog molekula boje

Φ_{coll}	-	Efikasnost skupljanja ubrizganih fotopobuđenih elektrona
AM1,5	-	Standardizovani solarni spektar za ugao zenita od $\theta_z=0^\circ$ (engl. Air mass)
DMSO	-	Dimetil-sulfoksid
DCM	-	Dihlormetan
MPN	-	3-Metilpropionitril
LSER	-	Metoda linearne korelacije energije solvatacije (engl. Linear solvation energy relationships)
DFT	-	Teorija funkcionalne gustine (engl. Density functional theory)
ZPE	-	Korekciona energija nulte tačke (engl. Zero-point energy)
EtOH	-	Etanol (etil-alkohol)
MeOH	-	Metanol (metil-alkohol)
HBD	-	Atom/atomska grupa koja je donor protona pri uspostavljanju vodonične veze (engl. Hydrogen bond donor)
HBA	-	Atom/atomska grupa koja je akceptor protona pri uspostavljanju vodonične veze (engl. Hydrogen bond donor)
<i>SP</i>	-	Parametar polarizibilnosti rastvarača
<i>SdP</i>	-	Parametar dipolarnosti rastvarača
<i>SB</i>	-	Parameter koji opisuje sposobnost rastvarača da donira proton prilikom uspostavljanja vodonične veze
<i>SA</i>	-	Faktor akceptora vodonične veze rastvarača
THF	-	Tetrahidrofuran
DMA	-	Dimetilacetamid
DMF	-	Dimetilformamid
E_{CB}	-	Energija provodne trake titanijum (IV)-oksida
$E_{(I/I_3)}$	-	Energija redoks medijatora elektrolita
E_{LUMO}	-	Energija LUMO orbitale
E_{HOMO}	-	Energija HOMO orbitale
q^{CT}	-	Količina prenetog naelektrisanja
d^{CT}	-	Prenos naelektrisanja od donorskog do akceptorskog dela određenog molekula
<i>H</i>	-	Bezdimenzionalni faktor koji predstavlja mogućnost preklapanja centara naelektrisanja duž ose molekula
<i>t</i>	-	Bezdimenzionalni faktor razmere prenosa količine naelektrisanja
Å	-	Angstrom
E_x	-	Energija pobuđivanja
<i>f</i>	-	Snaga oscilatora

Sadržaj

UVOD	1
1. TEORIJSKI DEO	3
1.1. Fotonaponski efekat i fotonaponski materijali	3
1.2. Solarne ćelije i kategorizacija fotonaponskih tehnologija	3
1.2.1. Solarne ćelije prve generacije	4
1.2.2. Solarne ćelije druge generacije	5
1.2.3. Solarne ćelije treće generacije	5
1.2.3.1. Solarne ćelije aktivirane bojom (DSSC)	5
1.2.4. Solarne ćelije četvrte generacije	6
1.3. Solarne ćelije aktivirane bojom (DSSC)	6
1.3.1. Komponente DSSC	6
1.3.2. Transparentni provodni supstrat za fotoanodu i fotokatodu	7
1.3.3. Fotoanoda	7
1.3.3.1. Karakteristike titanijum(IV)-oksida kao fotoelektrodnog materijala	8
1.3.3.2. Dobijanje i priprema TiO_2 za fotoanodu DSSC	9
1.3.4. Boja (fotosenzitizer)	10
1.3.4.1. Struktura i karakteristike molekula boje kao fotoaktivne komponente	10
1.3.4.2. Interakcija fotosenzitizera i oksida metala	15
1.3.5. Struktura i podela boja za DSSC	16
1.3.5.1. Kompleksi metala	16
1.3.5.1.1. Fotosenzitizeri na bazi kompleksa rutenijuma (Rukompleksi)	16
1.3.5.2. Organske boje bez jona metala	17
1.3.5.2.1. Azo boje	18
1.3.5.2.1.1. Fotohromizam azo boja	19
1.3.5.2.1.2. Solvatohromizam azo boja	20
1.3.5.2.1.3. Tautomerija azo boja	20
1.3.5.2.1.4. Dobijanje azo boja	22
1.3.5.2.2. Fotosenzitizeri sa vinil-grupom	26
1.3.5.2.2.1. Cijaninske boje	26
1.3.5.2.2.1.1. Dobijanje hemicianinskih boja	28
1.3.5. Elektrolit	29

1.3.5.1. Tečni elektroliti.....	29
1.3.5.1.1. Organski rastvarači u tečnim elektrolitima	30
1.3.5.2. Jonske tečnosti.....	31
1.3.5.3. Čvrsti i kvazi-čvrsti elektroliti.....	32
1.3.6. Fotokatoda (kontra-elektroda).....	32
1.3.7. Operativni princip DSSC.....	33
1.3.8. Fotonaponska svojstva DSSC	35
1.3.8.1. Vazдушna masa i referentni solarni spektri.....	39
1.3.9. Kinetika prenosa naelektrisanja	40
1.3.10. Karakteristike DSSC.....	43
1.3.11. Metodologija poboljšanja fotonaponskih svojstava DSSC.....	44
2. EKSPERIMENTALNI DEO	46
2.1. Materijali i metode	46
2.1.1. Reagensi korišćeni za sintezu	46
2.1.2. Rastvarači korišćeni za snimanje UV-Vis apsorpcionih spektara	46
2.2. Opšti postupak sinteze	47
2.2.1. Sinteza 4-(hidroksinaftil-1-ilazo)benzoeve kiseline (2a)	49
2.2.2. Sinteza 4-(4-hidroksifenilazo)benzoeve kiseline (2b)	50
2.2.3. Sinteza 4-(4'-(N,N-dimetilamino)fenilazo)benzoeve kiseline (2c)	50
2.2.4. Sinteza 4-nitrocimetne kiseline (3A)	51
2.2.5. Sinteza metil-3-(4-nitrofenil)propenoata (3B).....	51
2.2.6. Sinteza metil-3-(4-aminofenil)propenoata (3C)	51
2.2.7. Sinteza metil-4-(2-hidroksinaftil-1-ilazo)cinamata (4a)	51
2.2.8. Sinteza metil-4-(4-hidroksifenilazo)cinamata (4b).....	52
2.2.9. Sinteza metil-4-(4-(N,N-dimetilamino)fenilazo)cinamata (4c)	52
2.2.10. Sinteza 4-(2-hidroksinaftil-1-ilazo)cimetne kiseline (5a)	53
2.2.11. Sinteza 4-(4-hidroksifenilazo)cimetne kiseline (5b)	53
2.2.12. Sinteza 4-(4-(N,N-dimetilamino)fenilazo)cimetne kiseline (5c).....	53
2.2.13. Sinteza 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-metilpiridinium-jodida (A).....	54
2.2.14. Sinteza 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-(ferocenilvinil)piridinium-jodida (A1)	54
2.2.15. Sinteza 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-(4-metoksistiril)piridinium-jodida (A2).....	55
2.2.16. Sinteza 4-(4-(N,N-dimetilamino)stiril)-1-(2-etoksi-2-oksoetil)piridinium-jodida(A3).....	55

2.2.17. Sinteza 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-(2-(tiofen-2-il)vinil)piridinium-jodida (A4)	55
2.2.18. Sinteza 4-(2-(1H-indol-2-il)vinil)-1-(2-etoksi-2-oksoetil)piridinium-jodida (A5)	56
2.3. Sastavljanje DSSC sa 2a-c i 5a-c jedinjenjima kao fotosenzitizerima	56
2.4. Sastavljanje DSSC sa A1-A5 jedinjenjima kao elektrolitnom komponentom	57
2.5. DFT analiza	58
3. REZULTATI I DISKUSIJA	59
3.1. Spektroskopska i strukturna analiza azo jedinjenja	59
3.2. DFT analiza	61
3.2.1. Optimizacija geometrije molekula	61
3.2.2. Analiza tautomerne ravnoteže u etanolu.....	64
3.3. Interakcija fotosenzitizera sa rastvaračem	69
3.3.1. Solvatohromna analiza azo jedinjenja.....	70
3.3.2. LSER analiza.....	73
3.3.3. Uticaj kisele sredine na tautomernu ravnotežu.....	77
3.3.4. Uticaj bazne sredine na tautomernu ravnotežu	80
3.4. Fenomeni pobuđivanja i intramolekulskog prenosa naelektrisanja 2a-c i 5a-c jedinjenja	86
3.5. Fotonaponska svojstva sastavljenih DSSC sa azo bojama kao fotosenzitizerima.....	89
3.5.1. Uporedna analiza vrednosti ΔE_{HL} , λ_{max} i J_{SC}	90
3.5.2. Uporedna analiza vrednosti energije LUMO orbitale azo jedinjenja i J_{SC}	92
3.6. ATR-FTIR, 1H i ^{13}C NMR analiza jedinjenja na bazi piridinium-jodida (A1-A5).....	92
3.7. UV-Vis analiza A1-A5 molekula.....	93
3.8. Analiza graničnih molekulskih orbitala (FMO analiza)	94
3.9. Fotonaponska svojstvasastavljenih DSSC sa A1-A5 kao elektrolitnom komponentom ..	97
ZAKLJUČAK	100
REFERENCE	103

UVOD

Rastuća potreba i zavisnost od električne energije na globalnom nivou rezultuju ubrzanim razvojem energetske tehnologije. Procenjuje se da godišnja potrošnja električne energije na globalnoj skali iznosi ~17 TW, a smatra se da će porasti za 10–24 TW u narednih 15 godina. Konvencionalni energenti na bazi ugljenika, tzv. fosilna goriva (ugalj, nafta i zemni gas) glavni su resursi proizvodnje energije današnjice. Procenjuje se da se više od 81% energetske potreba zadovoljava putem ovih energenata. Međutim, glavni nedostaci ovih izvora energije leže u njihovoj kvantitativnoj ograničenosti činjenici da se njihovom upotrebom ispuštaju toksični proizvodi sagorevanja u atmosferu, čime se pospešuje efekat staklene bašte. Prekomerna upotreba konvencionalnih energenata, u kombinaciji sa prethodno pomenutim faktorima, rezultuju potrebom za energijom iz drugih, alternativnih izvora. Veoma realna i ostvariva alternativa su protočni tj. obnovljivi izvori energije (OIE). Svaki energetski resurs, prirodno regenerisan u kratkom vremenskom periodu se naziva obnovljivim. OIE su praktično neiscrpn, jer se obnavljaju brzinom kojom se troše, a karakterišu ih kontinualni i ponovljivi energetski tokovi u prirodi. Ovi izvori energije potiču direktno (toplotna, fotohemijska i fotoelektrična energija) ili indirektno od Sunca (energija vetra, hidroenergija ili skladištena hemijska energija u biljkama – biomasa), kao i iz drugog prirodnog mehanizma kretanja (geotermalna energija i energija plime).

Kako bi se optimalno iskoristila energija obnovljivih izvora, razvijene su razne tehnologije čija je svrha da pretvore potencijalnu energiju OIE u drugi vid energije, najčešće električnu. Fotonaponska (PV) industrija je postala ekonomski najisplativija opcija za proizvodnju električne energije u mnogim zemljama, posebno onim sa dobrom dostupnošću ovog resursa i pristupačnog finansiranja. U 2021. godini, proizvodni kapacitet PV industrije je iznosio ~ 148 GW, što je za 8% više u odnosu na 2020. godinu. Takođe, procenjuje se da će do kraja 2022. godine, ukupni PV kapaciteti porasti na 162 GW, što iznosi za 50% više nego 2019. godine, pre pandemijske situacije (OIE su jedini izvor energije čija je potražnja porasla u toku pandemijske situacije, tj. u toku 2020. godine).

Solarne ćelije aktivirane bojom (DSSC, engl. Dye-sensitized solar cells) predstavljaju fotonaponsku tehnologiju koja je u konstantnoj fazi istraživanja i razvoja. Mehanički sklop ovih uređaja podrazumeva niz naslaganih komponenata čijim se sinergističkim dejstvom postiže apsorpcija upadnog elektromagnetnog zračenja (dalje u tekstu – upadno zračenje) i pretvaranje u električnu energiju. Molekul boje adsorbovan na metalnom oksidu predstavlja ključnu komponentu DSSC, jer se njegovim ozračivanjem započinje proces pretvaranja upadnog zračenja u električnu energiju. Prednost DSSC u odnosu na konvencionalne solarne ćelije na bazi neorganskih materijala suekonomičnost proizvodnje ekološka prihvatljivost materijala za izradu komponenata. Takođe, mogućnost strukturne modifikacije molekula boje, u cilju poboljšanja fizičko-hemijskih, fotofizičkih i elektronskih svojstava, potencijalno može poboljšati efikasnost pretvaranja upadnog zračenja u električnu energiju (dalje u tekstu – efikasnost).

Značaj istraživanja obuhvaćenog ovom disertacijom odražava se u dizajnu i razvoju strategije sinteze dve serije novih jedinjenja sa mogućnošću primene u DSSC. Kvantno-hemijski proračuni omogućili su identifikaciju strukturnih elemenata, čijom kombinacijom se dobijaju jedinjenja zadovoljavajućih svojstava za primenu u DSSC, bilo kao fotosenzitizera ili kao dodatnih redoks-komponenti. Postavljene su i smernice za sintezu jedinjenja srodne strukture u okviru budućih istraživanja. Sva sintetizovana jedinjenja imaju elektron-donorski i elektron-akceptorski deo molekula u konjugaciji, povezani relativno kratkim π -mostom (D- π -A struktura). Određeni su osnovni fotonaponski parametri DSSC, pri standarnim uslovima

merjenja: gustina struje kratkog spoja (J_{sc}) i napon otvorenog kola (V_{oc}), na osnovu kojih su dalje izračunati faktor popunjenosi (FF) i efikasnost (η).

Prvi deo disertacije obuhvata sintezu i detaljnu karakterizaciju šest azo boja izvedenih iz benzoeve i cimetne kiseline. Jedinjenja ove serije korišćena su kao aktivna komponenta u sastavljenim DSSC sa TiO_2 kao poluprovodnikom i komercijalnim tečnim elektrolitom. Kao referentni fotosenzitizer korišćena je **N719** boja. Određena je zavisnost uticaja tri elektron-donorske grupena fotofizička i elektronska svojstva jedinjenja, samim tim i na fotonaponske karakteristike DSSC. Detaljno je proučen solvatohromizam sintetizovanih jedinjenja UV-Vis spektroskopijom. Korišćena su 34 rastvarača različite polarnosti i mogućnosti uspostavljanja vodonične veze, pri čemu je izvršena uporedna analiza molekulske strukture i solvatohromnih svojstava. Takođe, na isti način je istražen uticaj pH vrednosti sredine na tautomernu ravnotežu. Kvantno-hemijskim proračunima omogućena je identifikacija dominantnih tautomernih oblika u rastvorima, pri čemu je postignuto odlično slaganje između eksperimentalno dobijenih i izračunatih podataka. Ispitivanje doprinosa specifičnih i nespecifičnih interakcija između molekula rastvarača i ispitivanih jedinjenja izvršeno je metodom linearne korelacije energije solvatacije (LSER), pomoću Katalanove (Catalán) solvatohromske jednačine. Eksperimentalni rezultati potkrepljeni su teorijskim istraživanjem, primenom DFT B3LYP i M06-2X metoda. Pokazano je da se više vrednosti J_{sc} postižu primenom boja kod kojih je energetska razlika između HOMO i LUMO orbitala manja, a koja je određena stabilnošću i elektronskom prirodom elektron-donorskog dela molekula.

Druga serija je obuhvatala sintezu i karakterizaciju pet novih jedinjenja na bazi piridinijum-jodida. Dobijena jedinjenja su korišćena kao dodatne komponente komercijalnom tečnom elektrolitnom sistemu ($LiI+I_2$), u cilju poboljšanja fotonaponskih karakteristika DSSC. Fotonaponske karakteristike pet DSSC sa novim sistemom elektrolita upoređene su sa DSSC koja je sadržala običan komercijalni elektrolit, pri čemu su sve solarne ćelije sadržale TiO_2 kao poluprovodnik i **N719** bojom kao fotoaktivnu komponentu. Ispitan je uticaj elektron-donorske grupe sintetizovanih molekula na fotonaponska svojstva solarne ćelije. Kako bi se utvrdio odnos između strukture i elektronskih svojstava jedinjenja, a samim tim i fotonaponskih karakteristika DSSC, izvršena je kvantno-hemijska analiza. Pokazano je da se primenom novih sistema elektrolita postiže veća brzina redukcije oksidovanog molekula boje (**N719**) i manja brzina rekombinacionih reakcija, što rezultuje poboljšanim fotonaponskim karakteristikama DSSC u poređenju sa solarnom ćelijom koja sadrži samo komercijalni elektrolit.

1. TEORIJSKI DEO

1.1. Fotonaponski efekat i fotonaponski materijali

Solarna energija je oduvek bila predmet interesovanja u smislu kako bi se mogla iskoristiti i konvertovati u neki drugi, koristan vid energije. Još pre par vekova otkriveno je da pri izlaganju određenih materijala Sunčevoj svetlosti dolazi do promena unutar samih materijala. Konkretno, ukoliko materijal poseduje sposobnost da apsorbuje energiju fotona svetlosti i da je konvertuje u električnu energiju (u obliku struje ili napona), onda se za taj materijal kaže da ima fotonaponske karakteristike, tj. da je fotonaponski. Sam proces se naziva fotonaponski efekat (engl. photovoltaic; *photo* – svetlost i *voltaic* – elektricitet) i prvi put ga je otkrio 1839. godine francuski naučnik Edmond Bekerele (Edmond Becquerel), koji je svojim otkrićem postavio temelje moderne fotonaponske tehnologije. Od tada, proces pretvaranja solarne u električnu energiju krenuo je revolucionarnim tokom, a zahvaljujući raznolikosti u fizičko-hemijskim svojstvima fotonaponskih materijala vremenom su pravljene kompaktniji, ergonomičniji i efikasniji fotonaponski uređaji [1, 2].

Zabranjena zona (E_g) i Fermijev (Fermi) nivo (E_F) su dve osnovne veličine koje određuju fotonaponske tj. elektroprovodne karakteristike materijala. E_g je karakteristična veličina svojstvena svakom materijalu od njegove vrednosti zavisi priroda materijala: provodnik, tj. metal (ne postoji E_g usled preklapanja valentne i provodne trake), poluprovodnik ($0,1 \text{ eV} < E_g < 3 \text{ eV}$) i izolator ($E_g > 3 \text{ eV}$). Bitno je napomenuti da se na niskim temperaturama poluprovodnici ponašaju kao izolatori. Jedino zagrevanjem, tj. predavanjem toplotne energije poluprovodnom materijalu, valentni elektroni dobijaju dovoljno energije da pređu iz valentne (VB) u provodnu traku (CB). Tako, mnogi oksidi metala, kao što su titanijum(IV)-osid (TiO_2), cink(II)-osid (ZnO), kalaj(IV)-osid (SnO_2) i volfram(VI)-osid (WO_3) imaju vrednost $E_g > 3 \text{ eV}$ ($E_g(\text{TiO}_2) \sim 3,2 \text{ eV}$, $E_g(\text{ZnO}) \sim 3,3 \text{ eV}$, $E_g(\text{SnO}_2) \sim 3,6 \text{ eV}$ i $E_g(\text{WO}_3) = 2,6\text{--}3,1 \text{ eV}$), ali se zbog pomenute osobine svrstavaju u poluprovodnike. Još jedna bitna karakteristika poluprovodnika, a što ih ujedno i razlikuje od metala, je da se povećanjem temperature provodnost u poluprovodnicima povećava, dok se kod metala smanjuje [1, 3, 4].

Uslov za iniciranje fotonaponskog efekta u poluprovodnim materijalima jeste da energija fotona upadnog zračenja ($E_{ph} = h \cdot \nu$) bude veća (ili jednaka) E_g vrednosti poluprovodnika (npr. $1,14 \text{ eV}$ za Si na 300 K), pri čemu dolazi do pobuđivanja i prelaska elektrona (e^-) iz VB u CB traku. Pri ovom procesu, e^- za sobom ostavlja elektropozitivno mesto, zvano šupljina, h^+ . Elektron i šupljina predstavljaju nosioce naelektrisanja u poluprovodnom materijalu. Sa druge strane, Fermijev nivo (E_F) predstavlja najviši energetska nivo u valentnoj traci, koji je popunjen elektronima apsolutnoj nuli (0 K) i njegov položaj zavisi od tipa i stepena dopiranja materijala [3, 4].

1.2. Solarne ćelije i kategorizacija fotonaponskih tehnologija

Integralni sistem (uređaj), čiji se operativni princip bazira na fotonaponskom efektu zove se fotonaponska ili solarna ćelija. Sam proces apsorpcije i pretvaranja upadnog zračenja u električnu energiju zavisi od arhitekture solarne ćelije, kao i tipa fotonaponskog materijala (poluprovodnika) koji je umetnut u ovaj sistem. Solarna ćelija takođe predstavlja osnovni gradivni element solarnog panela tj. modula. U modulu, solarne ćelije mogu biti redno ili paralelno vezane, u zavisnosti od potrebe za generisanjem većeg izlaznog napona ili struje [5, 6].

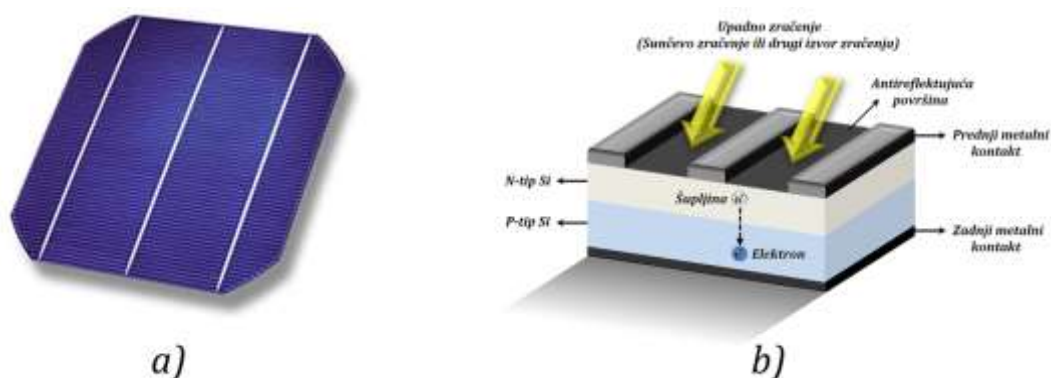
Različiti fotonaponski materijali poseduju različita svojstva apsorpcije upadnog zračenja. Na osnovu fotonaponskih karakteristika, izvršena je klasifikacija solarnih ćelija po

generacijama tj. po tipu upotrebljenog fotonaponskog materijala (mehanizmu generisanja, odvajanja i prenosa naelektrisanja), efikasnosti, kao i metodi i ekonomičnosti proizvodnog procesa [1, 7, 8].

1.2.1. Solarne ćelije prve generacije

U ovu klasu fotonaponskih uređaja spadaju solarne ćelije na bazi kristalnog silicijuma (mono- i polikristalni Si), kao i solarne ćelije na bazi galijum-arsenida (GaAs). Zahvaljujući razvoju mikroelektronike, kao i svojevrsnim karakteristikama (zastupljenosti i netoksičnosti, kao i dugoročnoj stabilnosti PV modula, a pre svega visokoj efikasnosti), kristalni silicijum je doživeo procvat u fotonaponskoj industriji (~90% fotonaponskih tehnologija je bazirano na kristalnom silicijumu) [9]. Nedostaci solarnih ćelija na bazi silicijuma proizilaze iz činjenice da njihova izrada zahteva upotrebu kristala visoke čistoće (98–99%), praćeni visokim proizvodnim troškovima i postupcima koji su energetski zahtevni [10]. Solarne ćelije na bazi monokristalnog silicijuma (m-Si) poseduju najveću efikasnost među solarnim ćelijama prve generacije, pri čemu ova vrednost dostiže 25% u laboratorijskim uslovima, dok komercijalni uređaji dostižu i vrednosti do $26,6 \pm 0,5\%$ (slika 1.1a) [11]. Kristali silicijuma za ovaj tip solarnih ćelija se dobijaju po postupku Čohralskog (Czochralski), koji se sastoji iz izvlačenja šipke iz malog komada monokristalnog silicijuma i naknadnim sečenjem u tanke pločice (vafere). Metode dobijanja polikristalnih solarnih ćelija (p-Si, tj. mc-Si) su dosta ekonomski i energetski isplativije od procesa dobijanja m-Si, ali po cenu manje efikasnosti ($20,4 \pm 0,3\%$) [9, 12, 13]. Sa druge strane vrednosti efikasnosti za GaAs solarne ćelije se kreću u opsegu od 18,4–29,1% (jedan p-n sloj), do $41,1 \pm 0,5\%$ (više p-n slojeva, u laboratorijskim uslovima) [9, 14, 15, 16].

Konvencionalna Si-solarna ćelija predstavlja diodu p-n tipa (slika 1.1b). Operativni princip je zasnovan na apsorpciji upadnog zračenja, razdvajanju generisanih nosilaca naelektrisanja – ekscitona (elektron-šupljina) usled stvaranja unutrašnjeg električnog polja (E_i) i transportu naelektrisanja ka elektrodama. Si-solarna ćelija se sastoji od p-dopiranog monokristalnog ili polikristalnog silicijumskog vafera, koji formira bazu ćelije (apsorber). Površinu ovog uređaja čini poluprovodni sloj n-tipa (emiter), koji je mnogo tanji i koncentrovaniji od p-sloja. Kako bi se smanjila refleksija površine i time omogućila bolja apsorpcija upadnog zračenja, površina p-sloja se teksturiše posebnim hemijskim postupcima (slika 1.1b) [17, 18].



Slika 1.1. Si-solarna ćelija: a) izgled i b) prikaz poprečnog preseka.

1.2.2. Solarne ćelije druge generacije

U solarne ćelije druge generacije spadaju one kod kojih se jedan ili više tankih filmova fotoaktivnog materijala različitim depozicionim tehnikama nanosi na supstrat izrađen od stakla, polimera ili metala. U ovu generaciju spadaju solarne ćelije koje sadrže fotonaponske materijale na bazi tankih filmova amorfno (a-Si) i mikro- tj. nanokristalnog silicijuma ($\mu\text{-Si}$ tj. nc-Si), kadmijum-telurida (CdTe), kao i bakar-indijum-galijum-selenida (CIGS). Solarne ćelije druge generacije se takođe baziraju na p-n spojevima, pri čemu je operativni princip identičan onom kod solarnih ćelija prve generacije. Niži proizvodni troškovi, manja količina upotrebljenog fotoaktivnog materijala, kao i mogućnost deponovanja na većim površinama, neke su od prednosti ovog tipa solarnih ćelija u odnosu na prvu generaciju. Ovi poluprovodni materijali se odlikuju velikim vrednostima apsorpcionog koeficijenta, te se mogu nanositi na supstrat u debljinama manjim od 1 μm . Sa druge strane, mane ovog tipa solarnih ćelija smanjena efikasnost, usled povratnog fotodegradacionog procesa prilikom dugog izlaganja svetlosti poznat kao Staebler-Vronski (Steabler-Wronski) efekat (zastupljen kod a-Si solarnih ćelija), kao i toksičnost i slaba dostupnost elemenata koji se koriste za izradu fotoaktivnih komponenti (kadmijum, telur i indijum). Vrednost ostvarene efikasnosti ovog tipa solarnih ćelija iznose $10,2 \pm 0,3\%$ za a-Si, dok za $\mu\text{-Si}$ ova vrednost iznosi $11,9 \pm 0,3\%$ (laboratorijska merenja), $22,1\%$ za CdTe i $23,35 \pm 0,5\%$ za CIGS solarne ćelije [9, 10, 11, 13, 14, 15, 19].

1.2.3. Solarne ćelije treće generacije

Solarne ćelije treće generacije su nastale kao ekonomski isplativija alternativa solarnim ćelijama prethodnih generacija. Ove tehnologije imaju za cilj poboljšanje efikasnosti fotonaponskih uređaja inovativnim konceptima (novom arhitekturom i fotonaponskim materijalima). Iako trenutno poseduju manju efikasnost nego solarne ćelije prve i druge generacije, ova fotonaponska tehnologija je u konstantnoj fazi istraživanja razvijanja. Glavne prednosti ovih solarnih ćelija u odnosu na prethodne generacije su raznolikost, visoke vrednosti molarnog ekstikcionog koeficijenta kao i mogućnost strukturne modifikacije organskih jedinjenja za izradu fotonaponskog materijala. Takođe, ove solarne ćelije odlikuje pogodnost za proizvodnju velikih razmera (zastupljenost materijala) i mogućnost primene na fleksibilnim supstratima, niski proizvodni troškovi i visoka efikasnost na povišenim temperaturama. U ovu generaciju spadaju organske i polimerne solarne ćelije (OPV, engl. organic photovoltaics), solarne ćelije na bazi perovskita, solarne ćelije sa koloidnim kvantnim tačkama i solarne ćelije aktivirane bojom. Efikasnosti solarnih ćelija treće generacije se kreću u opsegu od $11,9 \pm 0,4\%$ za DSSC (na bazi rutenijumovih (Ru) kompleksa), $9,7\text{--}11,2\%$ i $15,2 \pm 0,2\%$ (mereno u laboratorijskim uslovima) za OPV, $11\text{--}17\%$ za solarne ćelije na bazi koloidnih kvantnih tačaka do $22,6 \pm 0,6\%$ za solarne ćelije na bazi perovskita [1, 3, 9, 11, 20, 21].

1.2.3.1. Solarne ćelije aktivirane bojom (DSSC)

Funkcionalni koncept ovog tipa solarnih ćelija je zasnovan na simulaciji fotosintetičkog procesa. Glavna razlika između solarnih ćelija ovog tipa i prethodnih generacije je činjenica da su u DSSC apsorpcija upadnog zračenja i transport fotopobuđenih elektrona odvojeni procesi. Fotoaktivni materijal (molekul boje) je u monosloju adsorbovan na poluprovodnik (oksid nekog metala, najčešće TiO_2). Ozračivanjem DSSC, valentni elektroni molekula boje se pobuđuju i prelaze u provodnu traku poluprovodnog oksida i spoljašnjim električnim kolom idu do katode ovog fotonaponskog uređaja. Električni ciklus se zatvara nakon što se oksidovani molekul boje redukuje pomoću redoks para elektrolitnog sistema. Kao

fotonaponski materijal, mogu se koristiti razne fotoosetljive boje prirodnog porekla ili one dobijene sintetskim putem. Konvencionalne DSSC su n-tip solarnih ćelija, jer im se fotoanoda zasniva na oksidima metala n-tipa [10, 18].

Detaljan uvid u pojedine karakteristike, individualne komponente sistema (sa posebnim akcentom na fotosenzitizer) i njihove funkcije, kao i detaljan opis operativnog mehanizma ovog tipa solarnih ćelija biće razmotren u nastavku rada.

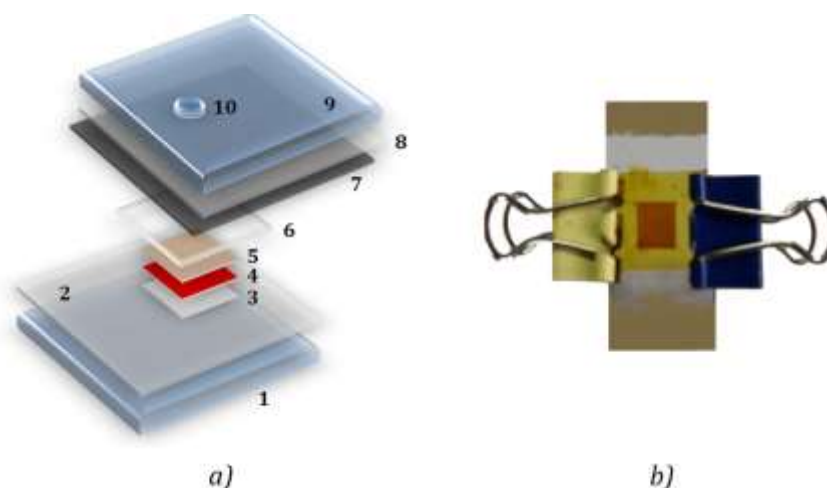
1.2.4. Solarne ćelije četvrte generacije

Solarne ćelije četvrte generacije pripadaju klasi fotonaponskih tehnologija koje kombinuju organske (tanki filmovi polimera) i neorganske materijale (nano-čestice metala i oksida metala, ugljenične nanocevi, grafen (G) i njegovi derivati). Poseban akcenat se stavlja na grafen, dvodimenzionalni ugljenični nano-materijal, koji ima potencijalnu primenu u naučne i tehnološke svrhe. Solarne ćelije četvrte generacije se odlikuju ugrađivanjem grafena kao dodatnog sloja u solarne ćelije prethodnih generacija, sa ciljem poboljšanja fotonaponskih svojstava ovih uređaja. Međutim, solarne ćelije ove generacije i dalje su u fazi razvoja, pri čemu im se trenutna efikasnost kreće u opsegu 10–15% u laboratorijskim uslovima [9, 22].

1.3. Solarne ćelije aktivirane bojom (DSSC)

1.3.1. Komponente DSSC

Konvencionalni DSSC dizajn podrazumeva set različitih, sukcesivno nanetih komponenti, čije sinergističko dejstvo omogućava apsorpciju i pretvaranje upadnog zračenja u električnu energiju (slika 1.2). Ovaj set podrazumeva provodni stakleni supstrat sa adsorbovanim slojem transparentnog provodnog oksida (TCO), poluprovodnik, tj. oksid metalasa adsorbovanim monoslojem fotoosetljive boje (fotoanoda), elektrolit i kontra-elektrodu (fotokatoda). Pored nabrojanih, tu spadaju i propratne komponente, kao što su zaptivači od stakla i kalupi od termofolije, čija je uloga sprečavanje curenja tečnog elektrolita, kao i gubitaka elektrolitnih komponenti nakon ubrizgavanja (otparavanje rastvarača i sublimacije joda) (slika 1.2).



Slika 1.2. DSSC: a) Konfiguracija DSSC: stakleni supstrat (1), TCO (2), oksid metala (TiO_2) (3), fotosenzitizer (boja) (4), elektrolit (5), termoplastična folija (6), katalitički sloj (platina ili ugljenik) (7), TCO (8), stakleni supstrat (9) i šupljina za injektiranje tečnog elektrolita (10) i b) izgled sastavljene DSSC.

1.3.2. Transparentni provodni supstrat za fotoanodu i fotokatodu

Zahvaljujući dobroj termičkoj stabilnosti i visokoj optičkoj transparentnosti u oblastima vidljivog i bliskog-infracrvenog dela elektromagnetnog spektra, kao i dostupnosti i relativnoj pristupačnosti cena, kvarcno staklo je najčešće korišćeni supstrat za izradu fotoelektroda DSSC. Stakleni supstrat, pored fizičke potpore, pruža i zaštitu unutrašnjosti fotonaponskog uređaja od uticaja vlage, a takođe poseduje hemijsku inertnost. Pored staklenih, koriste se još supstrati na bazi polimernih materijala (polietilen-naftalata i polietilen-tereftalata), keramike, kao i metalnih folija (titana i nerđajućeg čelika). Iako se mane staklenih supstrata uglavnom vezuju za mehaničke karakteristike ovog materijala (krutost i glomaznost), često predstavljaju prioritetan izbor zbog svojih fizičko-hemijskih prednosti u odnosu na polimerne i metalne supstrate. Zahvaljujući napretku tehnologije proizvodnje, stakleni supstrati se mogu proizvoditi u debljinama i do 100 μm , čime se povećava fleksibilnost, tj. radijus savijanja ovog materijala. Poslednjih godina, u upotrebi su fleksibilni stakleni supstrati na bazi cirkonijuma [14, 23–25].

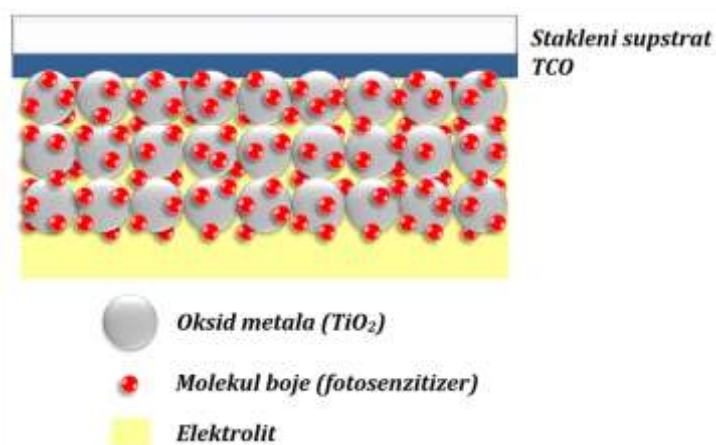
Budući da čisto kvarcno staklo ima lošu električnu provodnost, za potrebe DSSC se na površini jedne strane različitim depozicionim tehnikama (raspršivanje, sprej piroliza, hemijsko taloženje iz parne faze) nanosi sloj TCO u vidu tankog filma. TCO koji se koriste u svrhe DSSC spadaju u n-tip poluprovodnika, koje karakteriše velika vrednost E_g . Poslednjih trideset godina su razvijeni razni oksidi ovog tipa, ali najčešće upotrebljavani su kalaj(IV)-oksid dopiran indijumom (ITO), kalaj(IV)-oksid dopiran fluorom (FTO), kao i cink-oksid dopiran aluminijumom (AZO ili AlZnO) i galijumom dopiran cink-oksid (GZO ili GaZnO). Efikasan TCO trebalo bi da poseduje malu površinsku otpornost (kako bi se omogućio bolji protok pobuđenih elektrona), visoku transparentnost ($\geq 80\%$) tj. transmitanciju (omogućava većem broju fotona upadnog zračenja prođre kroz stakleni supstrat i dođe do fotoanode), kao i dobru termalnu stabilnost (rezistencija degradaciji pri izlaganju visokim temperaturama, npr. pri sinterovanju). Tipične vrednosti transmitancije (T) i otpornosti (R_{sh}) ovih oksida su $T \approx 80\%$ i $R_{sh} \approx 18 \Omega/\square$ za ITO i $T \approx 75\%$ i $R_{sh} \approx 8,5 \Omega/\square$ za FTO. Cene ovih oksida rastu smanjenjem otpornosti i povećanjem transparentnosti [2, 14, 15, 26].

1.3.3. Fotoanoda

Fotoanodu u DSSC čini mezoporozni film oksida metalakoji je adsorbovan na TCO staklenog supstrata. Pored mehaničke potpore za adsorpciju molekula boje, ova komponenta ima ulogu akceptora fotopobuđenih elektrona, kao i medijuma za transport elektrona do spoljašnjeg električnog kola [27]. U početku, u ove svrhe su se koristili razni materijali bazirani na post-prelaznim metalima i metaloidima, koji nisu sadržali kiseonik u svojoj strukturi, poput mono- i polikristalnih n-Si i p-Si, n-GaAs i p-GaAs, n-InP i p-InP, kao i n-CdS. Međutim, glavna mana ovih materijala je što vremenom podležu fotodegradaciji u rastvoru elektrolita prilikom ozračivanja, što dovodi do destabilizacije, tj. slabijih fotonaponskih karakteristika ovog tipa solarnih ćelija. Ovaj problem je delimično prevaziđen upotrebom fotoelektrodnih materijala na bazi oksida prelaznih i post-prelaznih metala, poput: TiO₂, ZnO, SnO₂, WO₃, Fe₂O₃, Ta₂O₅, NiO, Nb₂O₅, SrTiO₃ i Zn₂SnO₄. Ovi oksidi poseduju dobru hemijsku stabilnost u rastvoru prilikom ozračivanja, ali ne mogu apsorbovati svetlost u opsegu talasnih dužina vidljivog dela spektra elektromagnetnog zračenja, zbog velike vrednosti E_g ($\geq 3,0$ eV) [14, 15].

Da bi oksid metala imao ulogu fotoelektrodnog materijala, neophodno je da poseduje par strukturnih, tj. morfoloških predispozicija. Prvo, čestice ovih filmova moraju biti nano-

dimenzija (~15 nm), čime se obezbeđuje veća specifična aktivna površina za adsorpciju molekula boje (u odnosu na planarne filmove), što rezultuje boljim fotonaponskim svojstvima solarne ćelije [2, 28]. Nano-strukture ovih čestica se obično dele na dva tipa: nano-čestice i jednodimenzionalne nanostrukture (nano-cevi, nano-žice, nano-šipke, nano-vlakna i nano-vretena [29, 30]). Iako nano-čestice nude veću specifičnu aktivnu površinu, ispoljavaju problem rekombinacije usled postojanja granice zrna u svojoj strukturi. Sa druge strane, jednodimenzionalne nano-strukture poseduju prednost u brzini transporta fotopobuđenih elektrona, dok sama struktura i morfologija ovih filmova rezultuje manjoj efikasnosti. Drugi uslov koji mora biti ispunjen je da sama struktura poluprovodnog oksida mora biti mezoporozna (veličina pora 2–50 nm), u cilju povećanja aktivne tj, adsorpcione površine. Na ovaj način se obezbeđuje optimalna distribucija i adsorpcija molekula boje, kao i difuzija rastvora boje i elektrolita u celu zapreminu poluprovodnog oksida (slika 1.3) [15, 30, 31]. Sa druge strane, poluprovodni oksid mora ispoljavati hemijsku inertnost prema odabranom elektrolitu, kao i da bude hemijski modifikovan kako bi se omogućila adsorpcija molekula boje na njegovu površinu [32].



Slika 1.3. Prikaz procesa adsorpcije molekula boje (fotosenzitizera) i difuzije molekula fotosenzitizera i rastvora elektrolita kroz mezoporozni film metalnog oksida.

1.3.3.1. Karakteristike titanijum(IV)-oksida kao fotoelektrodnog materijala

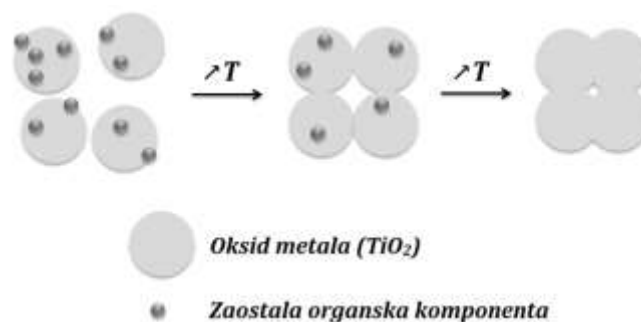
Zbog svojih mnogostrukih prednosti, titanijum(IV)-oksid je najčešće upotrebljavan poluprovodni oksid za izradu fotoanode u DSSC. Posедуje dobar indeks prelamanja svetlosti, amfoternu površinu, dobru hemijsku stabilnost u rastvoru prilikom ozračivanja, a karakterišu ga još i mezoporozna struktura, pogodna vrednost E_g , zastupljenost u prirodi, pristupačnost, niski troškovi proizvodnje, netoksičnost i biokompatibilnost. Titanijum(IV)-oksid je n-tip poluprovodnog materijala koji poseduje snažan jonski karakter. Sastoji se od Ti^{4+} i O^{2-} jona, pri čemu se provodna traka TiO_2 sastoji od 3d orbitala titana, dok se valentna traka sastoji od hibridizovanih 2p orbitala kiseonika i 3d orbitala titana [15, 30, 33].

Titanijum(IV)-oksid se u prirodi pojavljuje u vidu četiri polimorfne strukture: anatas, rutil, brukit i monoklinički $TiO_2(B)$ koja je ujedno i najređa forma ovog oksida. Iako su tokom godina sintetizovane i druge polimorfne strukture, kao što su holandit ($TiO_2(H)$), ramsdelit ($TiO_2(R)$), kolumbit ($TiO_2(II)$), badelejtit ($TiO_2(III)$), fluorit, pirit i kotunit ($TiO_2(OII)$), sa aspekta premene u DSSC od najvećeg značaja su rutil i anatas. Oba polimorfase mogu predstaviti kao tetragonalni kristalni sistem, gde je Ti^{4+} kajon šestostruko koordinisan sa O^{2-} anjonom, pri čemu je anjon kiseonika naknadno koordinisan sa tri katjona titana. Ova struktura se može prikazati u formi oktaedra (TiO_6), sa titanovim katjonom u centru ravni i

kiseonikovim anjonima na rogljevima oktaedra (dve duže aksijalne i četiri kraće ekvatorijalne Ti–O veze). Pored gustine pakovanja ($4,13 \text{ g/cm}^3$ za rutil i $3,79 \text{ g/cm}^3$ za anatas), razlika između ove dve kristalne strukture je i stepen distorzije pomenute oktaedarske strukture, kao i način povezivanja strukturnih jedinica kristala (uglovi i dužina veza) [15, 33]. Sa druge strane, anatas se može prevesti u rutil na temperaturama od $700\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$, u zavisnosti od veličine kristala i udela nečistoća u uzorku. Rutil je termodinamički stabilnija forma ovog oksida (za $5\text{--}12 \text{ kJ/mol}$), jer je prosečna udaljenost između Ti^{4+} jona u rutilu veća nego u anatasu. Međutim, ovo važi za makroskopske čestice kristala, dok je za kristale nano-dimenzija ($< 10\text{--}20 \text{ nm}$) anatas termodinamički stabilniji polimorfni oblik, što je pogodnije za upotrebu u DSSC. Energetski nivo provodne trake anatas je neznatno niže vrednosti od energetskog nivoa LUMO orbitale molekula boje, što je jedan od preduslova za efikasno ubrizgavanje fotopobuđenih elektrona u mozoporozni sloj poluprovodnika. Anatas poseduje veliku dielektričnu konstantu ($\epsilon \sim 80$) i najmanju prosečnu efektivnumasu fotopobuđenih elektrona u odnosu na ostale polimorfe TiO_2 , što omogućava brži transport fotopobuđenih elektrona i manji stepen rekombinacije sa oksidovanim molekulom boje [14, 27, 34]. Iako anatas poseduje veću E_g vrednost od rutila ($\sim 3,2 \text{ eV}$ za anatas, $\sim 3,0 \text{ eV}$ za rutil), poseduje bolju fotokatalitičku aktivnost, što se ogleda u boljim morfološkim karakteristikama u odnosu na rutil, kao što su veći površinski adsorpcioni kapacitet prema nekim funkcionalnim grupama (pre svega hidroksilnoj), manja granica zrna, kao i veća specifična aktivna površina [14, 35, 36].

1.3.3.2. Dobijanje i priprema TiO_2 za fotoanodu DSSC

U cilju dobijanja optimalne poroznosti i veličine čestica, razvijeni su razni postupci dobijanja TiO_2 koje uključuju: sol-gel tj. hidrotermalnu sintezu, elektrohemijisku depoziciju, raspršivanje magnetronom, hemijsku depoziciju iz parne faze, itd. Do sada najpraktičnija metoda dobijanja TiO_2 je sol-gel/hidrotermalna sinteza. U svrhe DSSC, potrebno je TiO_2 pastu naneti na TCO staklenog supstrata u vidu uniformnog filma, što se postiže nekom od depozicionih tehnika, kao što su: sito štampa (engl. screen printing), nanošenje paste sečivom (engl. doctor blade), nanošenje paste centrifugom (engl. spin coating) ili depozicija sprejom (engl. spray deposition). Nakon ovog koraka, sledi sinterovanje materijala, na temperaturama $450\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$, kako bi se uklonile zaostale organske komponente i ostvario bolji elektronski kontakt između nano-čestica TiO_2 filma, a samim tim i poboljšao transport elektrona (smanjenjem kompaktne poroznosti oksida metala) (slika 1.4) [15, 37].



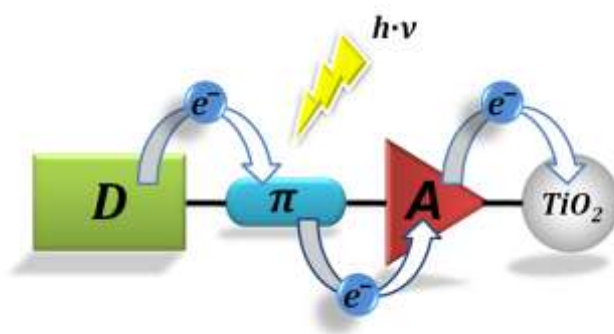
Slika 1.4. Prikaz procesa sinterovanja.

1.3.4. Boja (fotosenzitizer)

Zbog velike vrednosti E_g većina poluprovodnih oksida apsorbuje svetlost u ultraljubičastom opsegu elektromagnetnog spektra (npr. $\lambda(\text{TiO}_2, \text{anatas}) \approx 390 \text{ nm}$). To je dovoljan uslov za stvaranje ekscitona, tj. parova elektron-šupljinau materijalu. Međutim, u cilju generisanja električne energije, imperativ je da fotoaktivni materijal apsorbuje upadno zračenje u što širem opsegu talasnih dužinaelektromagnetnog spektra. To se postiže adsorpcijom druge komponente na njegovu površinu, koja ima sposobnost apsorpcije u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti- molekula boje. Uloga molekula boje je, dakle, pobuđivanje, tj. poboljšanje apsorpcionog svojstva oksida metala (najčešće TiO_2), kao i generisanje fotopobuđenih elektrona i njihovo ubrizgavanje u mezoporoznu strukturu oksida metala [2, 15, 38]. Adsorpcija molekula boje na površinu oksida metala (TiO_2) bio je ključni faktor u nastanku DSSC, za koji su zaslužni Majkl Gracel (Michael Gratzel) i njegovi saradnici sa Politehničkog instituta u Lozani, Švajcarska (franc. La École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL) [28].

1.3.4.1. Struktura i karakteristike molekula boje kao fotoaktivne komponente

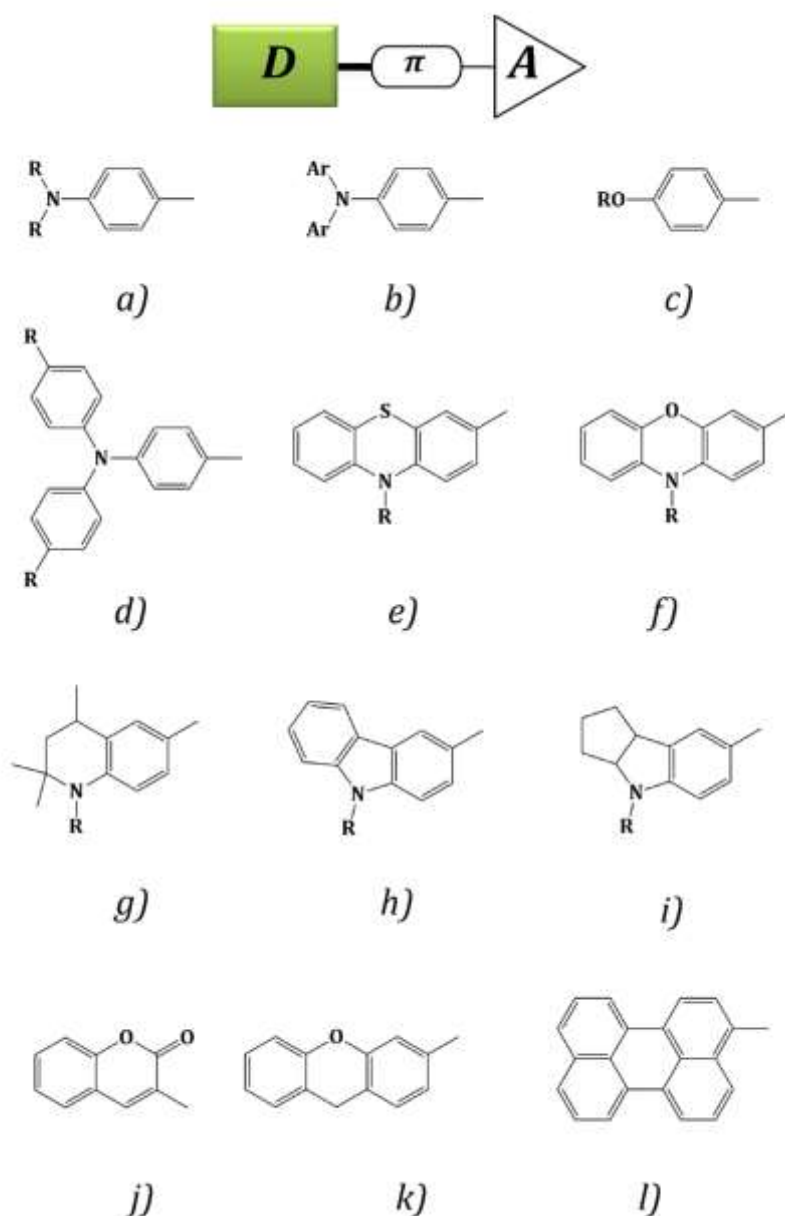
Fotonaponskasvojstva solarne ćelije u velikoj meri zavise od apsorpcionih karakteristika molekula boje tj. fotosenzitizera. Pre svega, molekul boje mora posedovati odgovarajuće funkcionalne grupe, pomoću kojih bi se ostvarila hemisorpcija (kovalentnim vezama) na površinu oksida metala. Na ovaj način omogućeno je efikasno ubrizgavanje fotopobuđenih elektrona u mezoporoznu strukturu oksida metala. Optimizacijom strukture molekula, ili dodatkom koadsorbensa, smanjuje se mogućnost nepovoljne agregacije molekula boje na površinioksida metala, čime se poboljšavaju fotonaponska svojstva DSSC. Organski molekuli boja, koji se najčešće koriste kao fotosenzitizeri u DSSC, imaju D- π -A strukturu. Ova struktura naziva se još *push-pul* struktura, jer elektron prilikom pobuđivanja, sa HOMO orbitale, koja je locirana blizu elektron-bogatog dela molekula, tj. elektron-donorske grupe (D), prelazi na LUMO orbitalu, koja je locirana blizu elektron-deficitarnog dela molekula, tj. elektron-akceptorske grupe (A) (shema 1.1). Razlog zastupljenosti ove strukture dipolarnog karaktera leži u činjenici da D- π -A molekuli ispoljavaju izražen efekat intramolekulskog prenosa naelektrisanja (ICT, engl.intramolecular charge transfer) prilikom pobuđivanja. Ovo je imperativ za efikasan prenos naelektrisanja od elektron-donorske do elektron-akceptorske grupe kao i ubrizgavanje fotopobuđenog elektrona u provodnu traku oksida metala. Molekuli koji ispoljavaju izražen intramolekulski prenos naelektrisanja odlikuju se širokim i intenzivnim apsorpcionim trakama, kao imogućnošću strukturne modifikacije D, π i A delova molekula u cilju poboljšanja fizičko-hemijskih, fotofizičkih i elektronskih svojstava [1, 8, 27, 39, 40].



Shema 1.1. Prikaz D- π -A molekulske strukture fotosenzitizera i ICT fotopobuđenog elektrona (e^-).

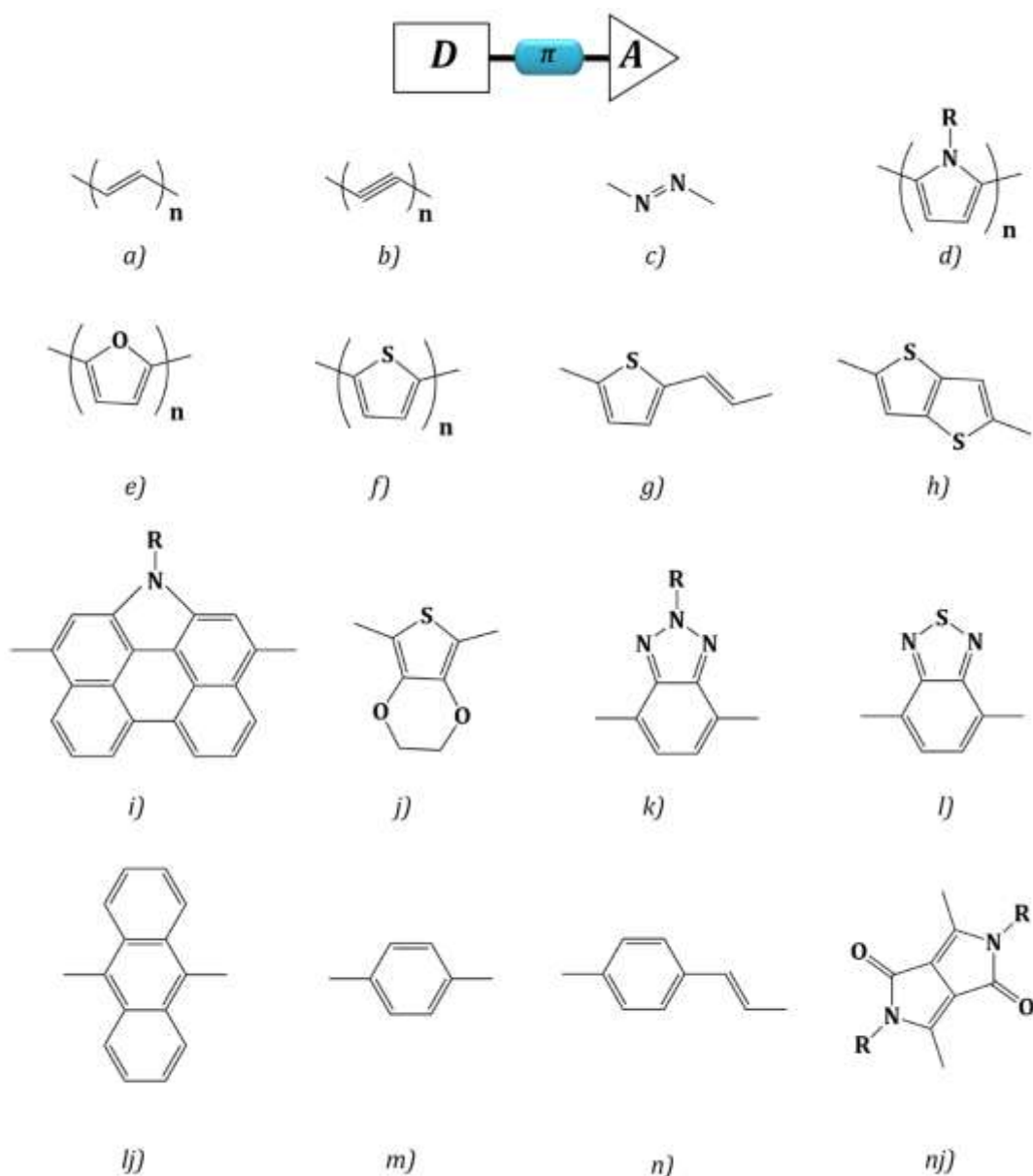
Brz i efikasan prenos fotopobuđenih elektrona, od elektron-donorske do elektron-akceptorske grupe fotosenzitizera, zahteva što manju vrednost razlike energija između HOMO i LUMO orbitala. To se postiže modifikacijom molekulske strukture tj. kombinacijom odgovarajućih funkcionalnih grupa/molekula koji bi imali ulogu elektron-donora, π -mosta tj. elektron-akceptora. Na ovaj način može doći do batohromnog pomeranja apsorpcionih traka, tj. poboljšanja apsorpcionog svojstva molekula fotosenzitizera, što bi rezultovalo generisanjem većeg broja fotopobuđenih elektrona, samim tim i većim vrednostima generisane električne enrgije. U cilju optimizacije intramolekulskog prenosa naelektrisanja, a samim tim i efikasnosti DSSC, poslednjih godina su razvijene alternativne molekulske strukture fotosenzitizera, svojstvenih prednosti i mana, kao što su: D-A- π -A, D-D- π -A, (D- π -A)₂, D(- π -A)₂, A- π -D- π -A i D- π -A-A i dr. Kombinacijom raznih elektron-donorskih grupa, π -mostova i elektron-akceptorskih grupa, dobijeni su fotosenzitizeri čijom upotrebom su ostvareni zadovoljavajuće vrednosti fotonaponskih parametara DSSC [1, 39, 40, 41–44].

Elektron-donorsku grupu fotosenzitizera predstavlja funkcionalnu grupu/molekul bogate elektronima, koji pozitivnim induktivnim efektom potpomažu prenos fotopobuđenog elektrona sa HOMO na LUMO molekulske orbitalu fotosenzitizera, kao i ubrizgavanje u provodnu traku oksida metala. Veliki broj molekula se pokazao efikasnim u ulozi elektron-donora, kao što su: trifenilamin, tetrahidrohinolin, fenotiazin, fenoksazin, karbazol, indolin i dr. (slika 1.5) [1, 39, 40, 41–44].



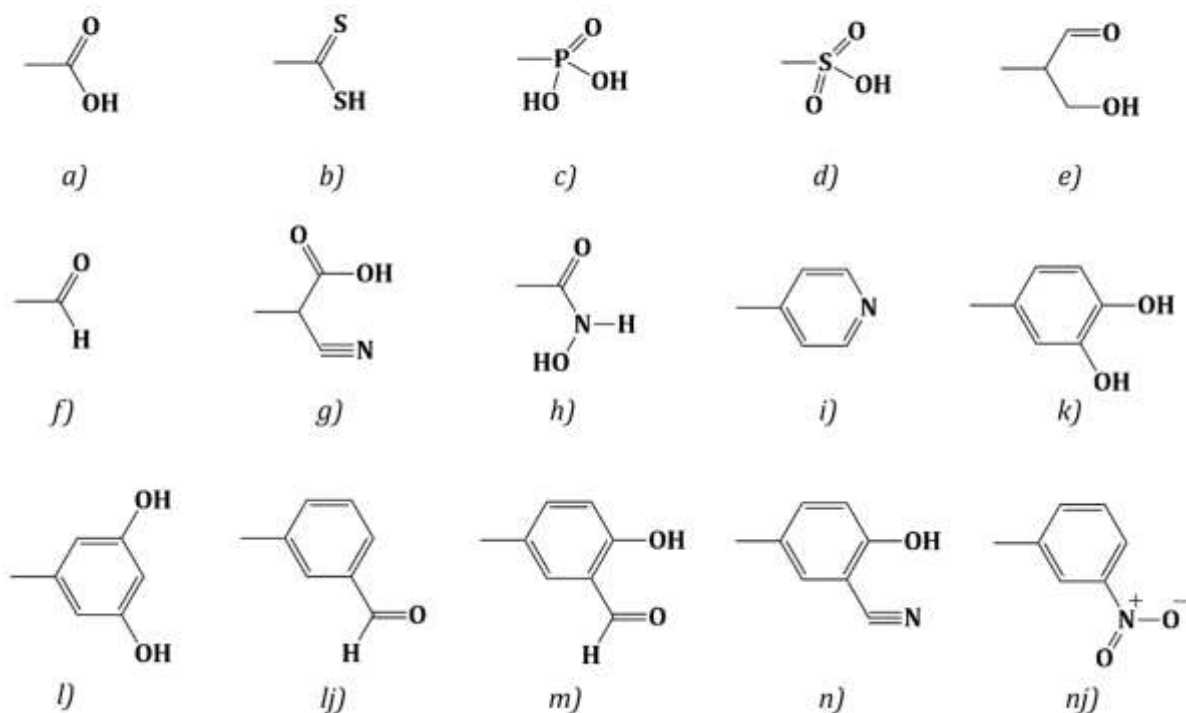
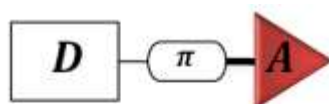
Slika 1.5. Prikaz elektron-donorskih grupamolekula fotosenzitizera za DSSC (R: H ili alkil-grupa, Ar: aril-grupa): a) 4-(N,N-dialkilsupstituisanaamino)fenil, b) 4-(N,N-diarilsupstituisanaamino)fenil, c) alkoksifenil, d) trifenilamin, e) fenotiazin, f) fenoksazin, g) tetrahidrohinolin, h) karbazol, i) indolin, j) kumarin, k) ksanten i l) perilen.

Efikan π-most predstavlja funkcionalnu grupu ili molekul bogate π-elektronima, čija je svrha da obezbedi efikan (intramolekulski) transfer elektrona između elektron-donorske i elektron-akceptorske grupe molekula fotosenzitizera prilikom pobuđivanja. Odabirom odgovarajuće funkcionalne grupe/molekula kao π-mosta moguće je modifikovati vrednost razlike energija između HOMO i LUMO orbiala, samim tim poboljšati apsorpciona svojstva i intramolekulski prenos naelektrisanja fotosenzitizera. Do danas je upotrebljen veliki broj aromatičnih i heterocikličnih molekula i funkcionalnih grupa kao efikasnih π-mostova, među kojima su: vinil (etenil), etinil, azo, tiofen, furan, piren, fenilen, vinilfenilen, N-anulirani perilen, antracen, benzotriazol, benzotiadiazol i dr. (slika 1.6) [45–49].



Slika 1.6. Prikaz π -mostova molekula fotosenzitizera za DSSC (R: H ili alkil-grupa, $n=1,2,3$): a) etenil/polietenil, b) etinil/polietinil, c) azo, d) pirol, e) furan, f) tiofen, g) viniltiofen, h) kondenzovani tiofen, i) N-anulirani perilen, j) 3,4-etilendioksitiofen, k) benzotriazol, l) benzotiadiazol, lj) antracen, m) fenilen, n) vinilfenilen (stiril) i nj) diketopirolopirol.

Budući da se adsorpcija molekula fotosenzitizera i ubrizgavanje fotopobuđenih elektrona u provodnu trakuoksida metala odvijaju preko elektron-akceptorskog dela molekula, veliki broj funkcionalnih grupa ispitano je do danas u svrhu ostvarivanja optimalne adsorpcije na površinu oksida metala (slika 1.7). Istraživanjem se došlo do zaključka da je najefikasnija adsorpcija ostvarena fosfatnom funkcionalnom grupom, zatim karboksilnom i njenim derivatima (hloridnim, amidnim, estarskim grupama ili karboksilatnim solima), kao i hidroksilnom grupom. Karboksilna i cijanoakrilna kiselina najčešće su vezujuće grupe molekula fotosenzitizera ukomercijalnim DSSC [8, 39].



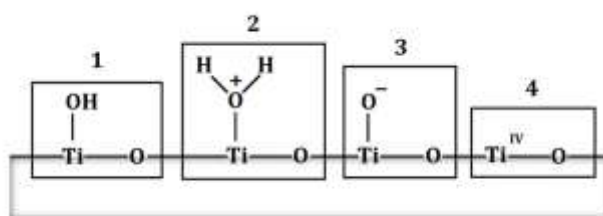
Slika 1.7. Prikaz vezujućih grupa molekula fotosenzitizera za DSSC: a) karboksilna, b) ditiokarboksilna, c) fosfatna, d) sulfonska, e) 3-hidroksiizobutilaldehidna, f) formil, g) 2-cijanopropenkarboksilna, h) N-hidroksiamidna, i) piridin, j) 3,4-dihidroksifenil, k) 3,5-dihidroksifenil, l) 3-formilfenil, lj) 3-formil-4-hidroksifenil, m) 4-hidroksi-3-nitrofenil i n) 3-nitrofenil.

Pored strukturnih, molekul boje mora da ispuni i nekoliko kinetičkih uslova. Vrednost energije LUMO orbitale molekula boje (E_{LUMO}) mora biti veća od vrednosti energije provodne trake poluprovodnog oksida (E_{CB}). Takođe, LUMO orbitale bi trebalo biti lokalizovane blizu elektron-akceptorskog dela molekula boje, kako bi se obezbedilo dobro elektronsko kuplovanje sa 3d orbitalom oksida metala pri hemisorpciji na njegovu površinu. Ova dva faktora rezultuju efikasnim ubrizgavanjem fotopobuđenih elektrona u mezoporoznu strukturu oksida metala, sa smanjenim udelom rekombinacionih reakcija. Sa druge strane, vrednost energije HOMO orbitale boje mora biti manja od vrednosti energijeredoks potencijala elektrolita, radi efikasne redukcije oksidovanog molekula boje. Dalje, fotosenzitizer mora biti panhromatski, tj. mora da poseduje moć apsorpcije u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti elektromagnetnog spektra. Pri tome, upadno zračenjemora biti apsorbovano samo od strane molekula boje, jer u suprotnom dolazi do odigravanja sporednih reakcija, pri čemu se narušava efikasnost solarne ćelije. Molekul boje mora biti dobro rastvoran u organskim rastvaračima, kako bi se omogućila efikasna difuzija u mezoporoznu strukturu poluprovodnog oksida, a samim tim omogućilo i efikasno adsorbovanje na njegovu površinu. Takođe, molekul boje mora posedovati foto-, termičku- i elektrohemijisku stabilnost, kako bi izdržao mnogo radnih ciklusa u određenom ambijentu, bez degradacije (radnim ciklusom se smatra pređeni put elektrona, od trenutka pobuđivanja do redukcije oksidovanog molekula boje). Broj ciklusa bi trebao biti reda veličine 10^6 – 10^8 , tj. oksidovani molekul boje bi

morao biti stabilan više od 100 sekundi, ukoliko je vreme regeneracije, tj. redukcije istog $1 \mu\text{s}$ [2, 19, 27, 50–52].

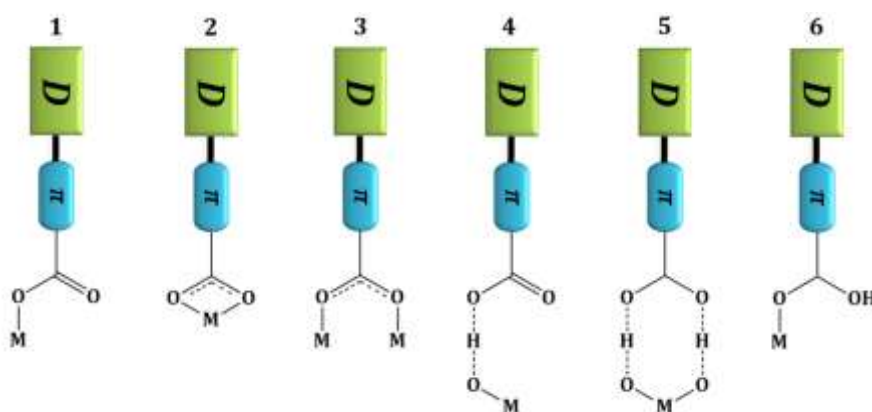
1.3.4.2. Interakcija fotosenzitizera i oksida metala

Elektronski kontakt između molekula boje i površine oksida metala se može ostvariti različitim mehanizmima hemisorpcije i fiziosorpcije: kovalentnim i vodoničnim vezama, zatim elektrostatičkim, hidrofobnim i Van der Waalsovim (Van der Waals) interakcijama, kao i fizičkim zarobljavanjem (engl. trapping). U praksi se obično teži hemisorpciji, tj. formiranju kovalentnih veza, jer se na ovaj način postiže najjače elektronsko kuplovanje molekula boje i oksidne potpore, kao i homogena distribucija boje po njenoj površini. Površina mezoporoznog oksida se prilikom pripreme može modifikovati tako da se uslovi odgovarajući način vezivanja (slika 1.8). Priprema metalnog oksida (npr. TiO_2) iz vodenih prekursora ili u prisustvu vodene pare, rezultuje hidroksilacijom površine (1). Dalje, u zavisnosti od pH vrednosti sredine dobijaju se odgovarajuće protonovane (2) (kisela sredina), tj. deprotonovane (3) (bazna sredina) strukture. Ukoliko se oksid metala podvrgne tretmanu na temperaturi $>300 \text{ }^\circ\text{C}$, dobija se struktura koja ima karakter Lusoove kiseline, Ti^{4+} (4) [8, 53–55].



Slika 1.8. Modifikacije površine TiO_2 .

Na slici 1.9 je ilustrovano nekoliko mogućih mehanizama vezivanja, tj. načina hemisorpcije karboksilne funkcionalne grupe (karboksilatnog anjona, $-\text{COO}^-$) na površinu oksida metala [39, 53, 55].



Slika 1.9. Mogući načini vezivanja boje sa karboksilnom vezujućom grupom na površinu oksida metala (M): monodentatna estarska veza (1), bidentatna helacija (2), bidentatni most (3), monodentatna vodonična veza (4), bidentatna vodonična veza (5), monodentatna veza preko C-O- (6).

1.3.5. Struktura i podela boja za DSSC

Imajući u vidu pomenute faktore u prethodna dva poglavlja, u poslednje tri decenije razvijeni su brojni molekuli, različitih hemijskih struktura, samim tim i različitih fizičko-hemijskih, fotofizičkih i elektronskih svojstava. Opšta podela boja za ulogu fotosenzitizera u DSSC je na prirodne i sintetske (imajući u vidu da se većina boja prirodnog porekla danas može dobiti sintetskim putem). Sintetske boje se dalje mogu podeliti na komplekse metala (molekule boje sa jonom metala) i organske boje bez jona metala. U nastavku rada će biti opisana svojstva i strukture pojedinih boja, korišćenih kao fotosenzitizeri u DSSC sa istaknutim fotonaponskim svojstvima.

1.3.5.1. Kompleksi metala

Fotosenzitizeri bazirani na kompleksima metala uglavnom se sastoje od centralnog jona metala i liganada koji sadrže barem jednu grupu preko koje se ostvaruje hemisorpcija na površinu oksida metala. Sposobnost apsorpcije svetlosti u opsegu talasnih dužina vidljive i bliske infracrvene oblasti spektra od strane ovih molekula može se pripisati efikasnom prenosu naelektrisanja između jona metala i liganada (MLCT, engl. metal to ligand charge transfer), pri čemu fotopobuđeni elektroni iz d orbitale metala prelaze na π^* orbitale liganada ($d \rightarrow \pi^*$). Fizičko-hemijske, fotofizičke i elektronske karakteristike ovih jedinjenja zavise od energetske modifikacije MLCT apsorpcionih traka, što se postiže supstitucijom različitih grupa na ligandima, ili menjanjem centralnog jona metala. U ovu grupu jedinjenja spadaju kompleksi Ru(II), Os(II), Pt(II), Zn(II), Fe(II), Cu(I) i Re(I) [56, 57], kao i kompleksi porfirina.

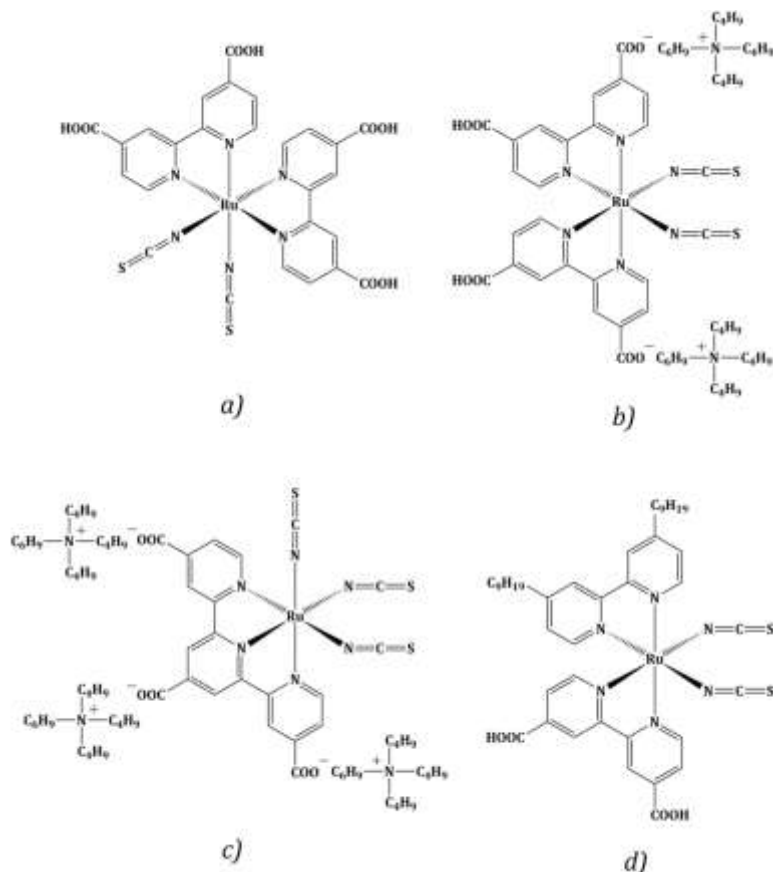
Najbolje efikasnosti DSSC sa fotosenzitizerima na bazi kompleksa metala ostvarene su sa $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{NCS})_2]$ kompleksom, komercijalno poznatim kao N719 boja ($\eta = 11,18\%$) [24] i sa porfirinskim kompleksom koordiniranim cinkom, nazvanim SM315 boja (do $\eta = 13\%$) [27].

1.3.5.1.1. Fotosenzitizeri na bazi kompleksa rutenijuma (Rukompleksi)

Kompleksi rutenijuma odlikuju se apsorpcijom svetlosti u širokom opsegu talasnih dužina, dugim životom fotopobuđenog elektrona (kao i katjona molekula), izraženim MLCT efektom, elektrohemijomskom stabilnošću, kao i dobrom rastvorljivošću u većini organskih rastvarača. Takođe, oktaedarska geometrijska struktura Ru^{2+} -jona omogućava kuplovanje sa ligandima različitih hemijskih struktura, pri čemu se mogu lako modifikovati fotofizička, elektrohemijomska i fotohemijomska svojstva ovih kompleksa.

Prvu boju na bazi rutenijuma su sintetizovali O'Regan (O'Regan) i Grece 1991. godine. Ovaj kompleks je sadržao tri rutenijumova centra (trionuklearni kompleks) i bipiridil ligande (L), pri čemu su ostvarene vrednosti efikasnosti DSSC $\eta = 7,1-7,9\%$. Kasnije, Nazerudin (Nazeeruddin) i saradnici su sintetizovali niz mononuklearnih *cis*-(X)₂bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilat)rutenijum(II) kompleksa (X: Br⁻, Cl⁻, I⁻, CN⁻ i SCN⁻), pri čemu je tiocijano derivat, označen kao N3 boja (slika 1.10a), pokazao svojstva apsorpcije svetlosti u širokom opsegu talasnih dužina (do 800 nm), dug životni vek pobuđenog stanja elektrona, kao i vrednost efikasnosti $\eta = 10,0\%$ (pri AM1,5 i ozračivanju od 96,0 mW/cm²). Kasnije, Nazerudin i saradnici, molekulsom modifikacijom (duplom deprotonacijom) N3 boje, sintetizovali su tetrabutilamonijumovu so tj. $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{NCS})_2]$ kompleks, nazvan N719 boja. Efikasnost solarne ćelije upotrebom N719 boje kao fotosenzitizera je dostigla $\eta = 11,18\%$ (slika 1.10b) [24]. Isti sitraživački tim je kasnije sintetizovao mononuklearni Ru kompleks, sa tri SCN liganda i jednim terpiridil ligandom, nazvan N749, ili crna boja (slika 1.10c).

Upotrebom ovog kompleksa kao fotosenzitizera postignuta je još bolja apsorpcija upadnog zračenja u bliskoj infracrvenoj oblasti od N3 boje (do 920 nm), pri čemu je postignuta efikasnost solarne ćelije od $\eta = 10,4\%$. Dalje, u cilju optimizacije redoks potencijala N3 boje, kao i smanjenja efekta nepovoljne agrergacije, Grecel i saradnici su sintetizovali Z907 boju (cis-Ru(H₂dcbpy)(dnbpy)(NCS)₂, sa efikasnošću od $\eta = 6,2\%$ i solidnom termostabilnošću (slika 1.10d) [7, 24, 50].



Slika 1.10. Molekulske strukture fotosenzitizera na bazi Rukompleksa: a) RuL₂(NCS)₃ - N3 boja, b) RuL₂- N719 boja, c) RuL'(NSC)₃ - crna boja i d) Z907 boja (L: biperidil ligand, L': terpiridil ligand).

1.3.5.2. Organske boje bez jona metala

Ovaj tip fotosenzitizera je nastao kao ekonomičnija i ekološki prihvatljivija alternativa fotosenzitizerima na bazi kompleksa metala. Ovi molekuli se odlikuju velikim vrednostima molarnih ekstinkcionih koeficijenata, pri čemu su ove vrednosti veće nego one kod npr. boja na bazi Ru kompleksa. Takođe, mogućnost modifikacije strukturnih, fotofizičkih i elektronskih svojstava, kao i jednostavnost sinteze, dodatni su razlozi koji postiču dalje istraživanje i razvoj ovog tipa fotosenzitizera. Sa druge strane, niže vrednosti efikasnosti u odnosu na komplekse metala, slabija apsorpcija u infracrvenom delu spektra i slabija fotostabilnost, kao i mogućnost formiranja agregata u rastvoru, neke su od glavnih mana organskih boja bez jona metala. Veliki broj strukturno različitih jedinjenja ovog tipa je sintetizovano u poslednje dve decenije, sa ciljem unapređenja fotonaponskih svojstava DSSC, pri čemu su zabeležene vrednosti efikasnosti 1,5–12%. Fotosenzitizeri ovog tipa uključuju boje na bazi: kumarina, indolina, tetrahidrohinolina, triarilamina, antracena, karbazola, merocijanina, hemicijanina, fluorina, perilena, skvarilina, tiofena, fenotiazina, fenoksazina, oligotiofena, strukturnih analoga

prirodnih boja (antocijanina, riboflavina itd.), boje sa mono- ili poliazom hromoforom, kao i polimerne boje. U daljem tekstu će biti sumirane karakteristike nekih od fotosenzitizera ove klase jedinjenja i ostvarena fotonaponska svojstva DSSC dobijena njihovim korišćenjem [40, 50, 58, 59–61].

1.3.5.2.1. Azo boje

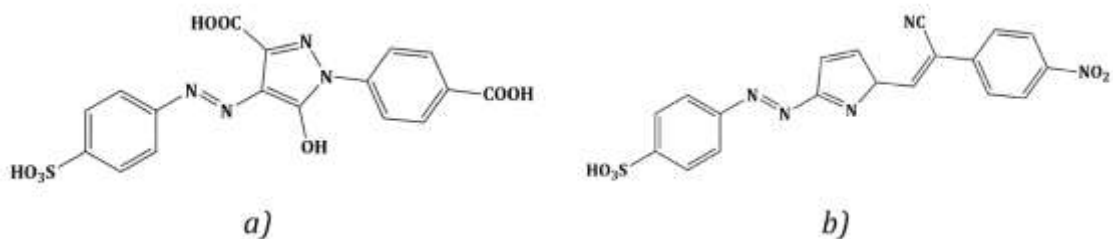
Azo boje su organska fotoaktivna jedinjenja koja mogu biti organskog, neorganskog i organometalnog tipa. Odlikuju se prisustvom jedne ili više hromofora – azo grupa u svojoj strukturi, na osnovu čega je izvršena podela ovih molekula (azo, diazo, triazo, poliazom). Azo grupu čine dva sp^2 -hibridizovana atoma azota, međusobno povezana dvostrukom vezom, dok su sa suprotnih strana povezani sa sp^2 -hibridizovanim atomima aromatičnog ili heterocikličnog prstena, Ar, kao i alifatičnog lanca, R ($R-N=N-Ar$ ili $Ar-N=N-R$). Ove grupe mogu biti elektron-akceptorskog i/ili elektron-donorskog karaktera. Karakteristično za azo hromoforu je da se ne može naći u jedinjenjima prirodnog porekla, već se isključivo dobija sintetskim putem [62, 63].

Sa komercijalnog aspekta, azo boje predstavljaju najbrojniju i najraznovrsniju klasu sintetskih boja. Od preko 10000 komercijalno priznatih boja (Colour Index), 4500 aproksimativno je u upotrebi, od kojih su preko 50% azo boje, dok 60–70% ovog udela se koristi u tekstilnoj industriji [62, 63].

Azo boje poseduju nekoliko prednosti u odnosu na druge organske boje. Prvenstveno, priroda ovih jedinjenja pruža mogućnost strukturne modifikacije uvođenjem različitih hemijskih grupa na glavnu hromoforu $R-N=N-R'$, pri čemu se mogu poboljšavati fotofizička, elektronska i fizičko-hemijska svojstva ovih molekula. Dalje, poseduju velike vrednosti ekstinkcionog molarog koeficijenta, zahvaljujući intermolekulskim $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazima i jeftinije su za proizvodnju od drugih sintetskih boja (npr. kompleksa metala) i manje štetne po okolinu.

Azo boje čine važnu klasu jedinjenja u organskoj sintezi, jer se mogu koristiti kao prekursori za sintezu mnoštva drugih jedinjenja sa azotnom komponentom. Pored klasične upotrebe kao boje i pigmenti (prvenstveno u tekstilnoj industriji), ovi molekuli se mogu koristiti kao nelinearne optičke (NLO) hromofore, a zahvaljujući odličnim termalnim i fotohemijskim karakteristikama, našle su primenu kao foto-prekidači i u optičkom skladištenju podataka. Takođe, zahvaljujući dobroj fotostabilnosti i raznovrsnosti obojenja, koriste se kao UV fluorescentni pigmenti i laserske boje. Ovi molekuli takođe učestvuju u brojnim biološkim reakcijama, kao inhibitori u sintezi DNK, RNK i nekih proteina, a takođe poseduju i aktivnost sa biološkog i farmakološkog aspekta (antiinflamatorna, antimikrobna, antioksidativna i druga svojstva) [64, 65].

Sa druge strane, zahvaljujući svojevrsnim fotofizičkim, fizičko-hemijskim i elektrohemijskim karakteristikama, mnogobrojne aromatične i heterociklične azo boje [66–70], različite molekulske konfiguracije [71–75] su do sada ispitane u potencijalnu svrhu senzitivacije u DSSC, sa teorijskog i eksperimentalnog aspekta [76–79]. Najbolja fotonaponska svojstva DSSC sa azo bojama kao aktivnom komponentom su ostvarena sa bojama prikazanim na slici 1.11, sa TiO_2 kao poluprovodnim oksidom, pri AM1,5 i snazi ozračivanja 100 mW/cm^2 [66, 67].



Slika 1.11. Molekulska struktura azo boja sa istaknutim svojstvima kao fotosenzitizeri a) $J_{sc} = 10,95 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 680 \text{ mV}$, $FF = 0,56$, $\eta = 4,20\%$ i b) $J_{sc} = 10,8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 690 \text{ mV}$, $FF = 0,56$, $\eta = 4,17\%$.

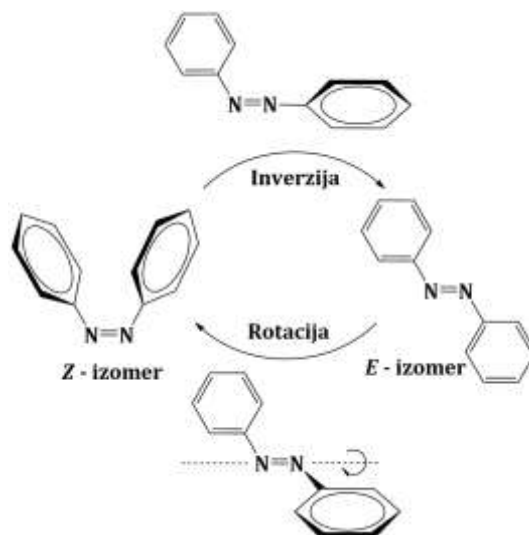
Azo boje, kao fotohromne supstance, sklone su hromizmu, tj. promeni fotofizičkih, fotohemijskih i fizičko-hemijskih karakteristika (izomerizaciji, promeni boje i apsorpcionih svojstava) pod uticajima spoljašnjih stimulanasa (svetlosti, pH i prirodi rastvarača, temperaturi itd.). U nastavku disertacije će koncizno biti objašnjeni neki od njih.

1.3.5.2.1.1. Fotohromizam azo boja

Fotohromizam (fototropija) se može definisati kao reverzibilna transformacija između dva molekulska oblika jedne hemijske vrste, koja se indukuje apsorbovanjem elektromagnetnog (ultraljubičasta, vidljiva ili infracrvena svetlost) ili toplotnog zračenja, pri čemu oba oblika ispoljavaju različite apsorpcione karakteristike. Zahvaljujući ovoj sposobnosti, azo boje su našle primenu u fotofarmakologiji, nauci o materijalima, medicini, kao i u tehnologiji skladištenja optičkih podataka.

Azobenzen je najčešće upotrebljavana gradivna jedinica sa fotohromnim karakteristikama, u kome je azo grupa planarna i podložna reverzibilnoj *E-Z* fotoizomerizaciji. Ova dva izomera se međusobno razlikuju u brojnim fizičko-hemijskim karakteristikama (kiselo-baznim karakteristikama, redoks-potencijalu, intenzitetu fluorescencije, dipolnom momentu, dielektričnoj konstanti, itd.) kao i apsorpcionim spektrima, pri čemu je *E*-izomer termodinamički stabilniji (energetska razlika je oko 56 kJ/mol). Kontinualno ozračivanje rastvora azo boje, dovodi do fotohromizma ovih molekula, što rezultuje hiperhromnim pomerajem $n-\pi^*$ apsorpcione trake (praćeno blagim hipsohromnim pomerajem), kao i hipohromnim pomerajem $\pi-\pi^*$ apsorpcione trake (praćeno batohromnim pomeranjem), a manifestuje se obezbojavanjem ili smanjivanjem intenziteta obojenja rastvora.

Za razliku od *E*→*Z* fotoizomerizacije, koja je isključivo indukovana fotohemijski (P-tip fotohromnih molekula), reverzibilan proces može biti indukovano fotohemijski i termički (T-tip fotohromnih molekula). Dok je *E*→*Z* fotoizomerizacija inicirana u vremenskoj skali od nekoliko femtosekundi (fs), vreme reverzibilne, *Z*→*E* izomerizacije, zavisi isključivo od hemijske strukture molekula. Postoje tri mehanizma fotoizomerizacije azo molekula (i generalno, svih fotohromnih molekula): inverzija i rotacija (shema 1.2) i (foto)tautomerija (shema 6). Koji od mehanizma će se odigrati zavisi od prirode aril-supstituenta, rastvarača i pritiska [63, 80–82].



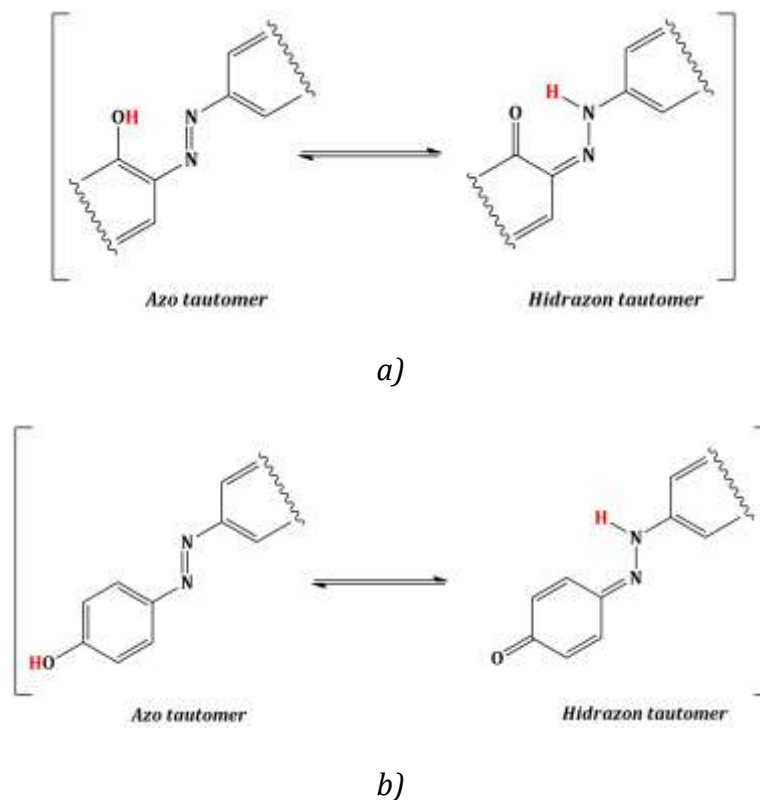
Shema 1.2. Prikaz mehanizama inverzije i rotacije azo boja na primeru azobenzena.

1.3.5.2.1.2. Solvatohromizam azo boja

Fenomen solvatohromizma se ogleda u promeni položaja UV-Vis apsorpcionih maksimuma određenog jedinjenja pri promeni polarnosti rastvarača. U kojoj meri se solvatohromizam odigrava, zavisi od raspodele naelektrisanja u molekulu, odnosno dipolnog momenta osnovnog i pobuđenog stanja. Ukoliko je osnovno stanje većeg dipolnog karaktera od pobuđenog stanja, onda povećanjem polarnosti rastvarača se stabilizuje osnovno stanje molekula, što posledično vodi hipsokromnom efektu (negativan solvatohromizam). Suprotno, ukoliko pobuđeno stanje poseduje veći dipolni momenat od osnovnog stanja, povećanje polarnosti rastvarača vodi stabilizaciji pobuđenog stanja, što rezultuje batohromnom efektu (pozitivan solvatohromizam). O ovom fenomenu će biti detaljnije razmatrano u narednim poglavljima [63, 80, 83, 84].

1.3.5.2.1.3. Tautomerija azo boja

Još jedan tip izomerije, svojstven azo bojama koje u svojoj strukturi sadrže protičnu funkcionalnu grupu konjugovanu sa azo hromoforom, je tautomerija. Molekuli azo boja koji u svojoj molekularnoj strukturi sadrže hidroksilnu ($-OH$), primarnu ($-NH_2$) ili sekundarnu ($-NHR$) amino-grupu u *orto*- ili *para*- položaju u odnosu na azo-grupu su podložni intramolekularnoj prototropiji tj. reverzibilnom intramolekularskom premeštanju mobilnog protona. U ovom procesu dolazi do preraspodele elektronske gustine u molekulu, što rezultuje nastajanjem dva strukturalna izomera – tautomera, koji su međusobno u ravnoteži (shema 1.3). Ovo svojstvo azo boja je od velike važnosti, jer se tautomeri međusobno razlikuju u fizičko-hemijskim karakteristikama. Zbog toga je neophodno odrediti odnos tautomera u rastvoru, prvenstveno kod azo boja koje imaju funkciju fotosenzitizera u DSSC, jer tautomeri ispoljavaju različite apsorpcione karakteristike, a samim tim i elektronska svojstva.

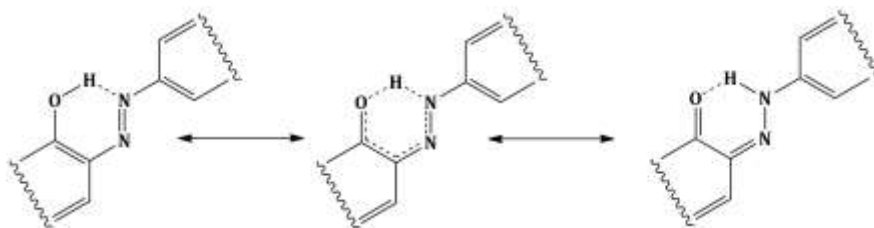


Shema 1.3. Prikaz azo-hidrazon tautomerije kod orto-hidroksi supstituisanih(a) i para-hidroksi supstituisanih (b) hidroksifenilazo jedinjenja.

Različita struktura azo boja uslovljava mogućnost postojanja različitih tipova tautomerija ovih molekula: azo-hidrazon (azo boje koje sadrže hidroksilnu funkcionalnu grupu u konjugaciji sa azo vezom), azo-imino (azo boje koje sadrže amino funkcionalnu grupu u konjugaciji sa azo vezom), azonijum-amonijum (protonovane azo boje) i keto-enol (azo boje kod kojih je kuplujuća komponenta molekul 2-piridona).

Veliki broj faktora utiče na tautomernu ravnotežu, kao što su temperatura, pritisak, koncentracija, pH vrednost i priroda rastvarača, mogućnost agregacije monomernih molekula itd. Uspostavljanje intermolekulskih veza između molekula rastvorene supstance i molekula rastvarača rezultuje promenama u širini i intenzitetu apsorpcionih traka u UV-Vis spektru. Takođe, rastvarač može imati uticaj na prenos mobilnog protona kroz molekul, favorizujući jedan tautomerni oblik molekula u rastvoru. Kod azo-hidrazon tautomerije, polarniji rastvarači pomeraju ravnotežu ka hidrazon tautomeru, dok nepolarniji favorizuje azo oblik. Ovde je važno naglasiti da veliku ulogu u ovome ima sama struktura pojedinačnih tautomera, koja se ogleda u polarnosti i sposobnosti da gradi vodonične veze sa molekulima rastvarača, jer jačina specifičnih i nespecifičnih interakcija sa rastvaračem utiče na interakcije između molekula rastvarača imobilnog protona, samim tim i intramolekulsku prototropiju. Takođe, priroda i položaj supstituenata, kao i formiranja intramolekulske vodonične veze u velikoj meri utiče na tautomernu ravnotežu. Budući da je azo-grupa po prirodi elektron-akceptorska, azo tautomer će biti favorizovaniji ukoliko su aromatični ostaci $Ar-N=N-Ar$ molekula supstituisani elektron-donorskim grupama u *orto*-položaju u odnosu na azo-vezu, dok je hidrazonski oblik (u kome $-NH-$ poseduje elektron-donorski karakter) dominantniji u prisustvu elektron-akceptorskih grupa. Sa druge strane, ukoliko mobilni proton učestvuje u stvaranju intramolekulskog pseudo-šestočlanog prstena, dolazi do stabilizacije molekula

(manje će biti podložan uticaju spoljašnjih faktora, npr. rastvarača), pri čemu će, u zavisnosti od tipa vodonične veze biti favorizovan određeni tautomer (shema 1.4) [63, 69, 80, 85–89].



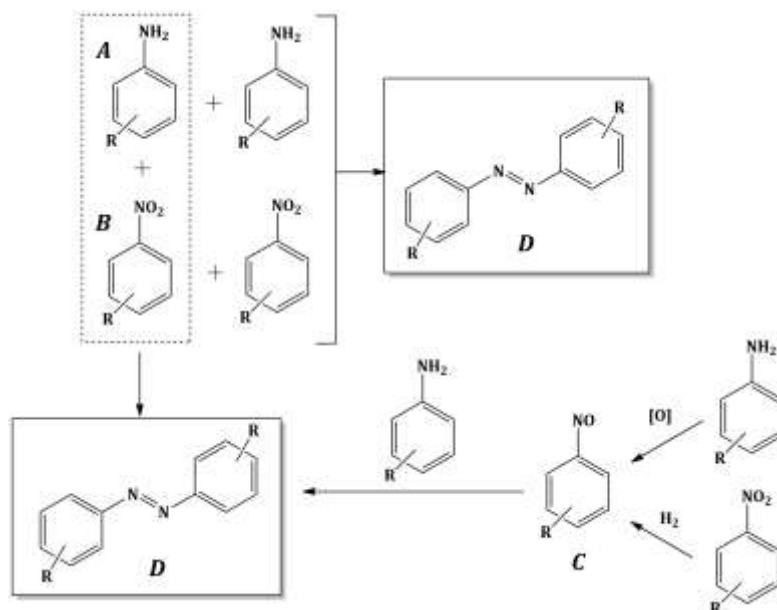
Shema 1.4. Prikaz formiranja intramolekulske vodonične veze u orto-hidroksiazobenzenu.

Položaj tautomerne ravnoteže može se kontrolisati modifikacijom spoljašnjih faktora (temperature, pritiska, rastvarača, pH vrednosti itd.), pri čemu se promene mogu pratiti raznim spektroskopskim metodama, među kojima su najčešće korišćene UV-Vis, FT-IR i NMR spektroskopija. Kvantifikacija tautomera može se opisati konstantom tautomerne ravnoteže, koja predstavlja odnos koncentracija pojedinih tautomera u rastvoru: $K_T = [T_1] / [T_2]$ (T_1 i T_2 se odnose na pojedinačne tautomerne oblike, npr. keto/enol, azo/hidrazon itd.). Međutim, glavni nedostatak većine spektroskopskih metoda je smanjena mogućnost identifikacije pojedinačnih tautomernih oblika u određenom rastvoru. Kod apsorpcione spektroskopije (UV i FT-IR spektroskopija), glavni problem je preklapanje apsorpcionih traka tautomera, što onemogućava izračunavanje ekstinkcionog molarog koeficijenta pojedinačnih tautomera, a time i konstante tautomerne ravnoteže (K_T). Kako bi se prevazišli ovi nedostaci i dobio detaljniji uvid o kvantifikaciji pojedinačnih tautomernih oblika, koriste se razne semiempirijske metode zasnovane na matematičkim i spektralnim aproksimacijama, kao i razne metode zasnovane na matematičkim modelima dobijenim kvantno-hemijskim proračunima. U slučaju NMR spektroskopije, ^1H NMR metoda je nepodobna za određivanje K_T , jer se prelaz iz jednog u drugi tautomerni oblik dešava u opsegu od 0,2 ms u odnosu na NMR vremensku skalu. Sa druge strane, ^{13}C , ^{14}N i ^{15}N NMR analiza, potpomognute dvodimenzionalnim NMR tehnikama (N–H, H–H, C–H COSY, H–H NOESY, H–H COSYLR) uspešno se koriste za kvantitativno određivanje dinamičke ravnoteže tautomera [85, 87, 90]. Takođe, kvantifikacija se može ispitati i masenom spektroskopijom, pošto tautomeri podležu različitim fragmentacijama molekula i pri tome je ceo tautomerni sistem u gasnom medijumu, izolovan od uticaja spoljašnjih faktora i raznih intermolekulskih interakcija [91].

1.3.5.2.1.4. Dobijanje azo boja

Industrijska proizvodnja azo boja inicirana je otkrićem reakcije diazo-kuplovanja od strane nemačkog industrijskog hemičara Petera Grajsa (Peter Greiss) 1858. godine, praćena sintezom prve azo boje od strane nemačkog hemičara i preduzetnika Karla Aleksandra fon Martiusa (Carl Alexander von Martius) 1865. godine.

Najzastupljenije reakcije dobijanja azo jedinjenja uglavnom obuhvataju reakcije oksidacije tj. redukcije. Tako, polazeći od aromatičnih amina, aromatičnih nitro- i nitrozo derivata, mogu se dobiti simetrične/asimetrične azo boje u zavisnosti od željenih fizičko-hemijskih karakteristika (shema 1.5).



Shema 1.5. *Mogući načini dobijanja azo boja (D) iz aromatičnih amina (A), nitro (B) i nitrozo (C) derivata (R: elektron-donorska ili elektron-akceptorska grupa).*

Dobijanje simetričnih azo boja se može ostvariti oksidativnim kuplovanjem dva aromatična amina pomoću kiseonika, u reakciji katalizovanoj bakar(I)-hloridom (CuCl)/piperidinom u fotokatalitičkim uslovima potpomognutim TiO₂, gvožđe(III)-oksidom (Fe₂O₃) ili živa-oksidom (HgO) (fotokatalitička oksidacija). Pored ovih, mogu se koristiti i oksidaciona sredstva kao što su kalijum-permanganat (KMnO₄), olovo-tetraacetat (Pb(OAc)₄), srebro(II)-oksid (AgO), živa(II)-oksid (HgO), mangan(IV)-oksid (MnO₂), borna kiselina (H₃BO₃), natrijum-borat (NaBO₃), N-bromsukcinimidom u piridinu, tetrabutilamonijumcerijum(IV)-nitrat ((Bu₄N)₂Ce(NO₃)₆), vodonik-peroksid (H₂O₂), smeša žive i joda (Hg/I₂). Azo jedinjenja se mogu dobiti reakcijom dehidrogenizacije *N,N'*-diarilhidrazina, korišćenjem oksidacionih sredstava kao što su: vodonik-peroksid (H₂O₂), živa(II)-oksid, mangan(IV)-oksid, olovo-acetat (Pb(OAc)₄), amonijum-persulfat ((NH₄)₂S₂O₈), natrijum-nitrit u anhidridu sićetne kiseline (NaNO₂·(CH₃CO)₂O), nekih arilsulfonilperoksidnih reagenasa, perjodatne smole, smeše polietilen-glikola/azot(IV)-oksida (PEG/NO₂), kao i natrijum-nitrit/natrijum-hidrogensulfata deponovanom na silici (NaNO₂/NaHSO₄·SiO₂). Dehidrogenizacijom *N,N'*-diarilhidrazina se dobijaju azo jedinjenja u dobrim prinosima pri kratkom vremenu odigravanja reakcije.

Kuplovanjem aromatičnih amina i aromatičnih nitrozo derivata u sićetnoj kiselini na 25–60 °C, mogu se dobiti azo jedinjenja u velikim prinosima. Ova reakcija je poznata kao Milsova (Mills) reakcija i podrazumeva nukleofilni napad anilina na aromatični nitrozo derivat u kiseloj sredini, pri čemu se dobija intermedijer koji dehidratacijom daje ciljano azo jedinjenje. Aromatični nitrozo derivati se mogu dobiti oksidacijom aromatičnih amina pomoću gvožđe(III)-hlorida (FeCl₃), kalijum-permanganata (KMnO₄), olovo-tetraacetata (Pb(OAc)₄), srebro-oksida (AgO), mangan(IV)-oksida (MnO₂), Karove (Caro) kiseline (H₂SO₅), jod/natrijum-jodid/natrijum-acetatom (I₂/NaI/NaOAc), vodonik-peroksida (H₂O₂) u prisustvu renijuma (Re), volframa (W) ili molibdena (Mo) kao katalizatora. Nitrozo derivati se mogu dobiti takođe deoksigenizacijom nitrobenzena, pri čemu se dobijaju asimetrična azo jedinjenja. Takođe oksidacija aromatičnih amina u cilju dobijanja aromatičnih nitrozo derivata se može ostvariti pomoću dvokomponentnih heterogenih sistema kao što su okson (2KSO₅·KHSO₄·K₂SO₄) u smeši voda/dihlormetan (CH₂Cl₂). Azo jedinjenja se takođe mogu

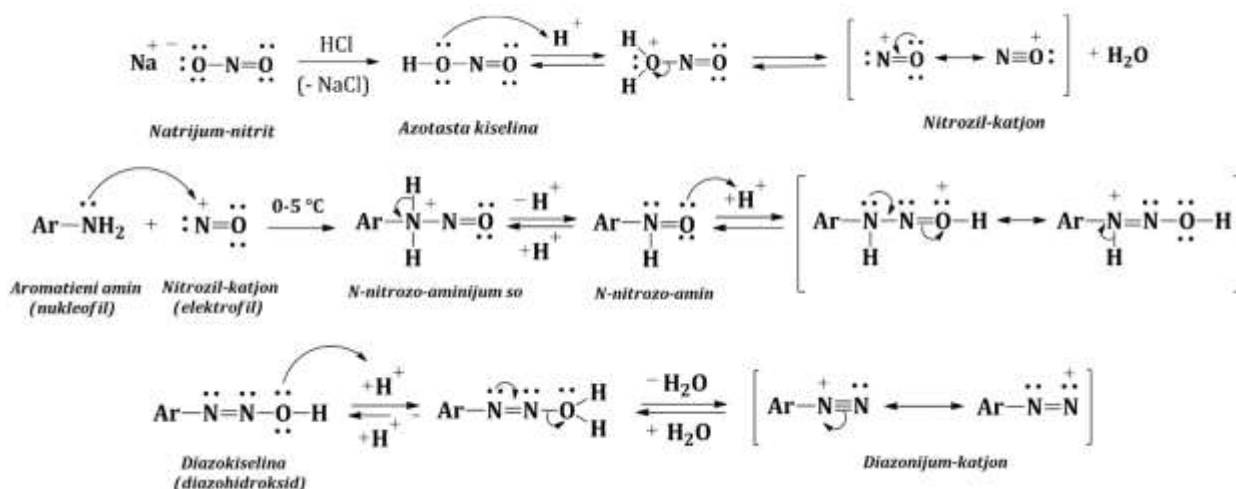
dobitii reakcijom između aromatičnih amina i 4-supstituisanih nitrobenzena. Pokazano je da se veći prinosi dobijaju grejanjem ovih reaktanata u rastvoru DMF/KOH na višim temperaturama (150 °C), pri dužem trajanju reakcije (12–48 sati) u inertnoj atmosferi (N₂). Blaži reakcioni uslovi (manje reakciono vreme i temperatura) rezultovali su prinosom manjim od 20%.

Reduktivno kuplovanje aromatičnih nitro derivata u prisustvu redukcionih sredstava kao što su litijum-aluminijumhidrid (LiAlH₄), natrijum-borhidrid (NaBH₄), natrijum-2-hidroksietoksid u etilen-glikolu, kalijum-hidroksid (KOH), smeša cinka i natrijum-hidroksida (Zn/NaOH), kalaj-hlorid (SnCl₂) u baznoj sredini, olovo/magnezijum sa trietilamonijum-formijatom ili amonijum-acetatom, pokazalo se kao efektivan metod za dobijanje simetričnih azo jedinjenja u velikom prinosu. Takođe, dobijanje azo jedinjenja u velikom prinosu se može ostvariti redukcijom azoksiarena hidrazin-hidratom (N₂H₄·H₂O), u prisustvu aluminijuma(III)-hlorida (AlCl₃), indijum(III)-hlorida (InCl₃) ili cink-triflata (Zn(OTf)₂) u metanolu, ili potpomognuta mikrotalasima.

Prevođenje azoksibenzena u 4-hidroksi-4'-supstituisana azo jedinjenja u kiseloj sredini se može ostvariti Valahovom (Wallach) reakcijom. Azoksibenzeni se mogu dobiti redukcijom nitrobenzena sa natrijum-hidroksidom/acetaldhidom u alkoholnom rastvoru, natrijum-amalgamom, kao i natrijum-metoksidom (NaOMe), ili oksidacijom anilina sa vodonik-peroksidom, kao i smešom permanganatne kiseline i formaldehida.

Druge metode dobijanja azo boja u dobrim prinosima obuhvataju elektrofilno kuplovanje arendiazonijum soli i Grinjarevih (Grignard) reagenasa, kondenzaciju hinona i derivata hinona sa arilhidrazinima, termolizu azida, triazinsko premeštanje, kao i reakcije otvaranja benzotriazola [92–96].

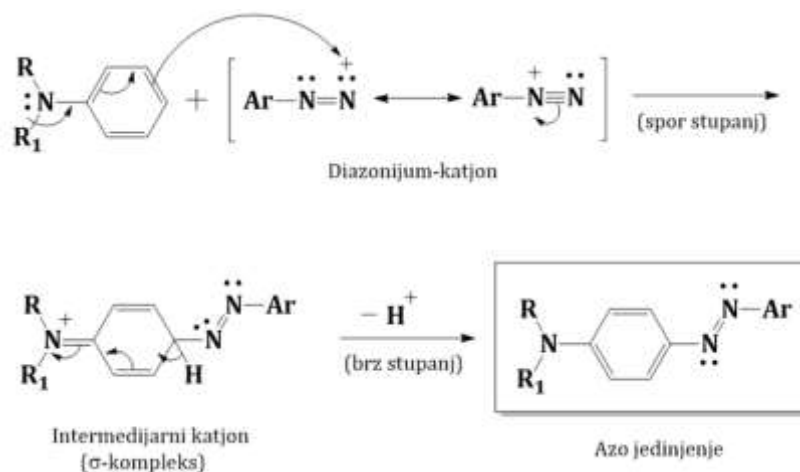
Iako su poslednjih godina razvijene nove metode za sintezu azo boja, najzastupljeniji je konvencionalni metod sinteze. Ovaj metod podrazumeva dve konsekutivne reakcije: diazotovanje primarnog aromatičnog amina i diazo-kuplovanja nastale diazonijum-soli sa kuplujućom komponentom (nekim nukleofilnim molekulom). Svaki primarni aromatični amin može se podvrgnuti diazotovanju, pri čemu svojstva željene boje diktiraju odabir amina za reakciju (sekundarni i tercijarni aromatični amini u reakcijama diazotovanja daju nitrozoamonijum-soli). Postoji nekoliko metoda za sintezu diazonijum-soli, od kojih najzastupljeniji i tehnički najznačajniji postupak podrazumeva tretiranje aromatičnih amina natrijum-nitritom (NaNO₂) u kiselom medijumu (vodeni rastvor kiseline), na temperaturi 0–5 °C (shema 1.6).



Shema 1.6. Mehanizam reakcije diazotovanja (Ar: aril-grupa).

Izbor mineralne kiseline zavisi od odabranog amina, te se za rastvaranje manje baznih amina, kao što su nitroanilini ili trihalogenanilini, koriste jače mineralne kiseline (sumporna, fosforna, hlorovodonična kiselina), ali i u nekim slučajevima i organske kiseline (npr. glacijalna sirćetna kiselina). Takođe, treba imati na umu da se reakcija diazotovanja mora izvoditi u jako kiseljoj sredini, pri čemu bi molski odnos kiseline i aromatičnog amina trebalo da bude 3:1. Razlog ovome leži u činjenici da kiselina u višku pospešuje formiranje azotaste kiseline iz NaNO_2 (kako bi u sledećem koraku iz nje proistekla elektrofilna čestica – nitrozil-katjon), kao i soli aromatičnog amina. Takođe, višak kiseline doprinosi održavanju stabilizacije nastale diazonijumove soli u rastvoru i sprečava odigravanje sporednih reakcija.

U cilju dobijanja željene azo boje, dobijena aromatična doazonijumova so stupa u reakciju diazo-kuplovanja sa odgovarajućom kuplujućom komponentom (shema 1.7).



Shema 1.7. *Mehanizam reakcije diazo-kuplovanja (R i R₁: alkil-grupe, Ar: aril-grupa).*

Diazo-kuplovanje spada u reakcije elektrofilne aromatične supstitucije (EAS) i kao kod svih reakcija ovog tipa, položaj i tip supstituenta kod kuplujuće komponente utiče na reaktivnost i regioselektivnost same reakcije. Kao kuplujuća komponenta se mogu koristiti sva jedinjenja koja poseduju aktivan vodonikov atom vezan za ugljenik (npr. fenoli, naftoli, aromatični amini i razna heterociklična jedinjenja), pri čemu će se reakcija diazo-kuplovanja odvijati brže ukoliko diazo komponenta sadrži neku elektron-akceptorsku grupu (npr. halogen, nitro-, sulfonsku, karbonilnu ili karboksilnu), a kuplujuća komponenta elektron-donorsku grupu (npr. hidroksilnu, alkil, alkoksi ili dimetilamino). Takođe, reaktivnost kuplujuće komponente, kao i sama kinetika diazo-kuplovanja, zavisi od vrednosti pH medijuma, pri čemu je ova reakcija promovisana u baznijoj sredini (npr. fenoksidni-anjon ili neutralan amin kupluju brže od fenola ili amonijum-katjona). Međutim, treba imati na umu da reakciona sredina ne sme biti previše bazna kako bi se izbegle kompetitivne reakcije. Stoga je poželjno ostvariti optimalnu kiselo-baznu ravnotežu reakcionog medijuma diazonijum-soli tj. kuplujuće komponente, kako bi se ostvarile što veće koncentracije diazonijum-katjona, tj. fenoksidnog-anjona i slobodnog amina u rastvoru. Faktor koji takođe utiče na brzinu, a samim tim i na uspešnost reakcije diazo-kuplovanja, je temperatura. Povećanjem temperature reakcionog medijuma, smanjuje se brzina reakcije diazo-kuplovanja, a samim tim povećava brzina reakcije dekompozicije diazonijum-soli (porast temperature reakcione smeše od 10 °C, povećava brzinu reakcije dekompozicije do čak 5,3 puta) [62, 63, 80, 75].

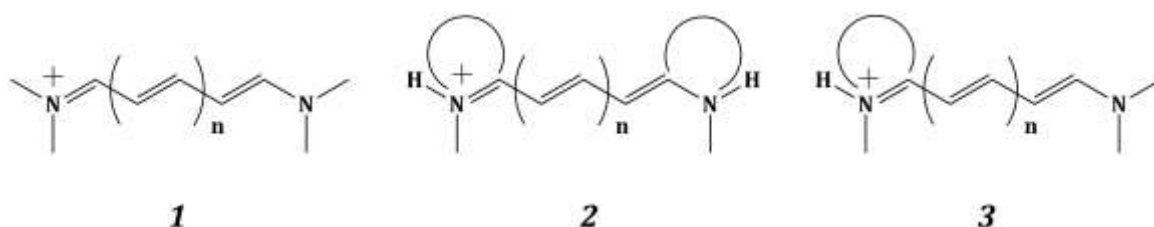
1.3.5.2.2. Fotosenzitizeri sa vinil-grupom

Vinil-grupa je često korišćena funkcionalna grupa za izgradnju konjugacionog niza D- π -A molekula fotosenzitizera i njihovih strukturnih analoga. Do sada je sintetizovan veliki broj molekula koji u svojoj strukturi sadrže vinil-grupu kao fragment elektron-donorske grupe [97], π -mosta [97, 98] ili elektron-akceptorske grupe [97, 99]. Pored lakog postupka uvođenja u molekul, razlog zastupljenosti ove funkcionalne grupe je efikasno produženje konjugacije u cilju poboljšanja fotofizičkih svojstava fotosenzitizera. Produžena konjugacija rezultuje smanjenjem vrednosti razlike energija između HOMO i LUMO orbitala, samim tim i batohromnom pomeranju apsorpcionih traka tj. poboljšanju apsorpcionog svojstva fotosenzitizera. Ovi faktori su uslov za generisanje većeg broja fotopobuđenih elektrona, što vodi veći stabilnosti i efikasnosti DSSC.

Posebnu klasu fotosenzitizera koji u svojoj strukturi sadrže vinil-grupu kao deo π -mosta predstavljaju cijaninske boje, o kojima će biti detaljnije u narednom poglavlju.

1.3.5.2.2.1. Cijaninske boje

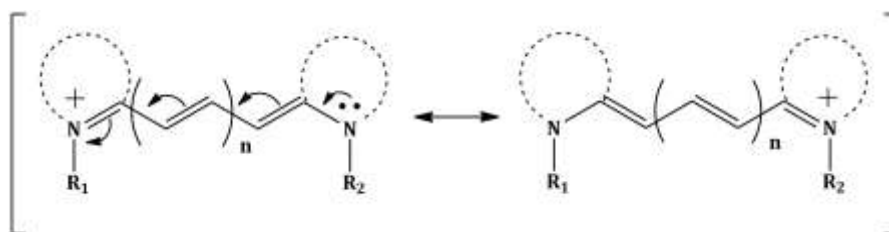
Boje koje spadaju u ovu klasu jedinjenja u svojoj strukturi sadrže dva alifatična ostatka sa atomom azota (cijanini otvorenog lanca – streptocijanini), dva heterociklična prstena sa atomom azota (cijanini zatvorenog lanca), ili kombinaciju (hemicijanini ili stiril-cijanini), međusobno povezana konjugovanim ugljeničnim vezama, tj. vinil-grupama (-CH=CH-) (slika 1.12). Detaljnija podela molekula cijanina podrazumeva: apocijaninske boje – molekuli koji se odlikuju odsustvom metinskih grupa (kod kojih su heterociklični delovi molekula direktno konjugovani); merocijaninske boje – molekuli cijanina koji se odlikuju prisustvom ciklične ili aciklične karbonilne grupe (koja može biti zamenjena tiokarbonilnom (C=S) grupom); aza-stiril cijaninske boje – molekuli cijanina koji se odlikuju aldimino (-HC=N-) grupom i skvarinske cijaninske boje – molekuli dobijeni kondenzacijom jednog mola skvarinske kiseline sa dva mola neke aromatične (npr. anilin) ili heterociklične metilenske baze (npr. 2-metilindol) [100–102].



Slika 1.12. Prikaz opštih molekulskih struktura cijaninskih boja: a) cijanini otvorenog lanca (streptocijanini) (1), cijanini zatvorenog lanca (2) i hemicijanini (kombinovani) (3).

Cijaninske boje mogu se klasifikovati prema broju i načinu vezivanja metinskih grupa sa heterocikličnim prstenovima tj. alifatičnim ostacima, kao i po prirodi ovih heterocikličnih i alifatičnih jedinica. Ukoliko se molekul cijanina odlikuje prisustvom jedne metinske grupe, molekul se može klasifikovati kao monometinska cijaninska boja (ili samo cijaninska boja). Analogno ovome, boje koje u svojoj strukturi sadrže dve, tri i više metinskih grupa se nazivaju dimetinske-, trimetinske-, tj. polimetinske cijaninske boje. Cijaninske boje sa 3 metinskih grupa u svojoj molekulskoj strukturi se još nazivaju i karbocijaninske boje, one sa 5 metinskih grupa usvojoj strukturi dikarbocijaninske boje, a one sa sedam, trikarbocijaninske boje itd.

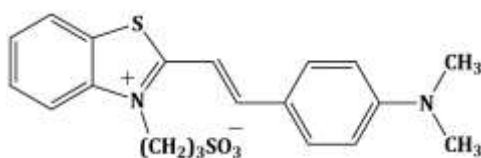
Budući da molekuli cijanina u svojoj strukturi sadrže jedan elektron-suficitaran i jedan elektron-deficitaran (kvateraran)atom azota, prava struktura cijaninskog molekula se može predstaviti kao rezonancijski hibrid dve strukture(shema 1.8).



Shema 1.8. Prikaz rezonancijskog hibrida molekula cijanina (R_1 i R_2 : H i/ili alkil-grupe).

Ove boje se smatraju obećavajućim fotosenzitizerima za DSSC, zbog mogućnosti modifikacije apsorpcijskih svojstava u vidljivoj i bliskoj-infracrvenoj oblasti elektromagnetnog spektra. Deo molekula koji sadrži elektron-deficitaran azotov atom pokazuje jak elektron-akceptorski karakter, bolji od većine vezujućih grupafotosenzitizera korišćenih u DSSC: sulfoksidne-, cijano-, sulfonske-, karbonilne- i karboksilne grupe. Zahvaljujući ovom svojstvu, očekivano od ovih jedinjenja je da ispoljavaju intenzivne π - π^* ICT apsorpcijske trake, tj. apsorpciju u daljoj UV i bliskoj IR oblasti spektra, što se odražava velikim vrednostima molarne ekstinkcionog koeficijenta. Boje na bazi cijanina su, pored DSSC, primenu našle i u raznim analitičkim metodama, medicini, farmakologiji, kao i raznim granama tehnologije, a takođe su identifikovani kao sastavni deo nekih prirodnih proizvoda. Takođe, ovi molekuli su primenu našli kao nelinearne optičke hromofore (NLO, engl. non-linear optics), kao i elektron-akceptorski delovi fotoaktivnih molekula korišćenih u druge primene. Jedna od mana ovih molekula, koja utiče direktno na apsorpcijska svojstva ovih molekula, a samim tim i fotonaponska svojstva DSSC, je tendencija formiranja agregatnih molekula u rastvoru prilikom adsorpcije na površinu oksida metala. Ovaj problem se može rešiti mikroenkapsulacijom ovih molekula PAM sistemom pre postupka adsorpcije na površinu poluprovodnog oksida. Sa druge strane, ovi molekuli, podležu *cis-trans* izomerizaciji, koja može dovesti do deaktivacije pobuđenog stanja.

Iz cijaninske grupe boja, hemicijanini su se pokazali kao istaknuti fotosenzitizeri za DSSC. Kao najefikasniji su se pokazali molekuli sa D- π -A strukturom, sa 4-dialkilaminofenil-elektron-donorskim grupama i benzotiazol-, naftotiazolijum-, piridinium- ili indolijum-katjonskim delom kao elektron-akceptorom. Među najboljim vrednostima fotonaponskih parametara DSSC sa fotosenzitizerom ovog tipa, ostvarene su sa 2-[4-bis(metil)aminostiril]benzotiazolijumpropil-sulfonat (BTS) i TiO_2 kao poluprovodnikom, pri čemu su dobijene vrednosti generisanje gustine struje otvorenog kola $J_{SC} = 15,1 \text{ mA/cm}^2$, dok je ukupna efikasnost iznosila $\eta = 5,1\%$, pri osvetljenju od $94,6 \text{ mW/cm}^2$ (slika 1.13) [101].

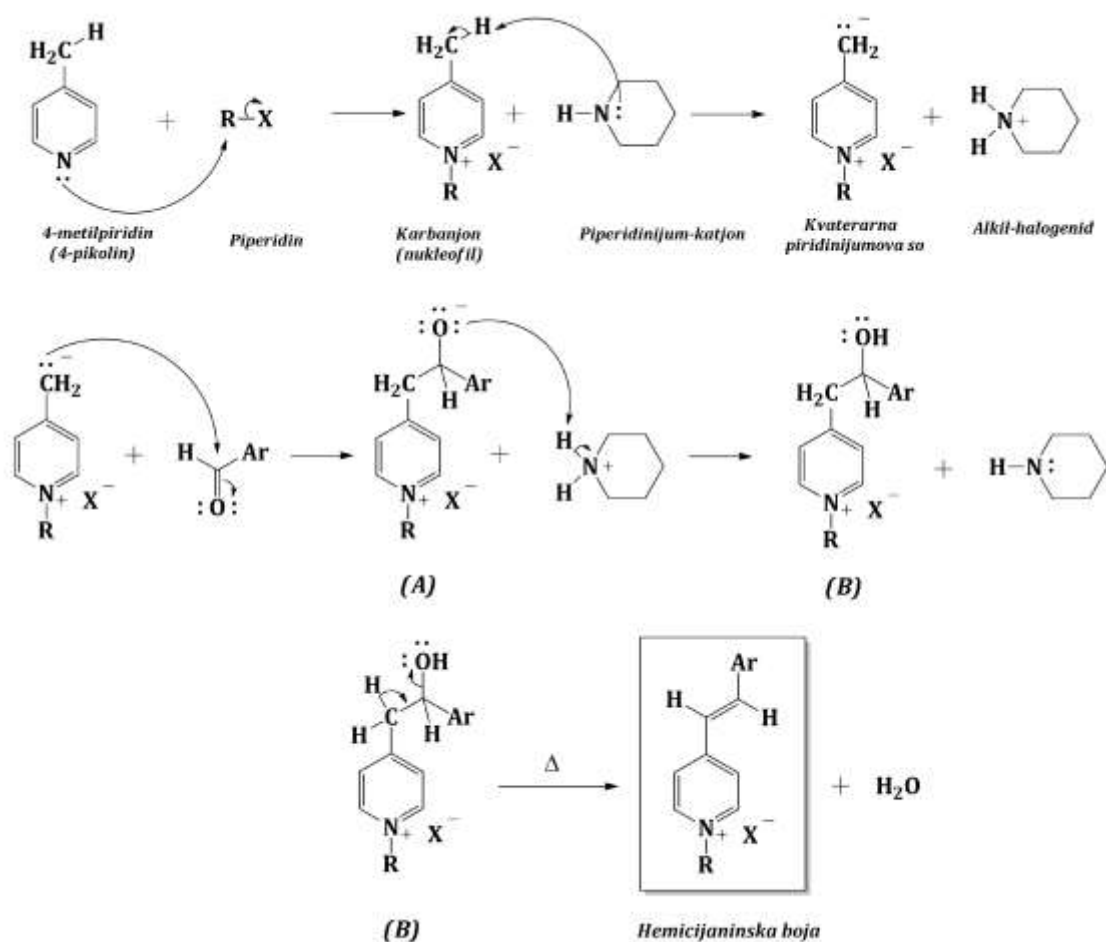


Slika 1.13. Prikaz molekulske strukture BTS hemicijaninske boje.

1.3.5.2.2.1.1. Dobijanje hemicijaninskih boja

Imajući u vidu značaj hemicijaninskih boja, poslednjih godina razvijeno je nekoliko sintetskih postupaka za njihovo dobijanje [103]. Najzastupljeniji postupak dobijanja hemicijanina jereakcija kondenzacije aldehida sa 2- ili 4- metil supsttuisanimkvaterarnim solima azota, u etanolu/metanolu/acetonitrilu/anhidridu sirćetne kiseline i u prisustvu katalitičke količine piperidina (shema). Ova reakcija se odvija po mehanizmu nukleofilne adicije karbanjona na molekul aldehida, poznatu kao Knoevenagelova (Knoevenagel) kondenzacija (shema 1.9). Ovom reakcijom se mogu dobiti i druge piridinijumove soli, slične molekulske strukture [104].

Mehanizam dobijanja hemicijanina Knoevenagelovom kondenzacijom prikazan je na shemi 1.19. U prvom koraku se vrši kvaternizacija atoma azota heterocikličnog jedinjenja (najčešće alkilovanjem) u cilju dobijanja kvaterarne amonijum soli, praćen deprotonovanjem metil-grupe 2- ili 4-metil supsttuisanog piridina (2- ili 4-pikolina) i formiranja karbanjona. Drugi korak obuhvata nukleofilni napad karbanjona na ugljenik karbonilne grupe aromatičnog aldehida, formirajući intermedijer (A). Reakcijom ovog intermedijera i piperidinium-katjona, dolazi doformiranja jedinjenja (B) i obnavljanja piperidina kao katalizatora. Poslednji korak reakcije obuhvatadehidraciju jedinjenja (B), dajući hemicijaninsku boju kao krajnji proizvod [102].



Shema 1.9. Mehanizam dobijanja hemicijaninskeboje na bazi piridinijum soli (R: elektron-akceptorska ili alkil-grupa, Ar: 4-(N,N-disupsttuisanaamino)fenil-grupa.

1.3.5. Elektrolit

Funkcija elektrolita u operativnom procesu DSSC je regeneracija (redukcija) oksidovanog molekula boje, a samim tim i posredovanje elektrona između fotoelektroda solarne ćelije. Elektrolit se najčešće sastoji od soli nekog halogena, organskog ili neorganskog porekla, rastvorene u organskom, aprotičnom rastvaraču. Ključnu komponentu elektrolita predstavlja redoks par X^-/X_3^- (gde je X atom halogena), pri čemu se regeneracija molekula boje ostvaruje pomoću redukovanih oblika ovog sistema (X^-). Budući da se razlika elektrohemijuskog potencijala između kvazi-Fermijevog nivoa TiO_2 fotoanode i redoks para elektrolita smatra teorijskim maksimumom za napon otvorenog kola (V_{OC}), redoks par mora ispuniti par kinetičkih uslova kako bi se smatrao efikasnim. Kako bi se odigrala reakcija redukcije, vrednost elektrohemijuskog potencijala redoks para mora biti veća od vrednosti elektrohemijuskog potencijala oksidovanog molekula boje. Takođe, redukcija molekula boje elektrolitom se mora odigrati pre reakcije rekombinacije oksidovanog molekula boje sa elektronom koji je injektiran u provodnu traku TiO_2 , ali takođe i pre rekombinacije oksidovanog oblika redoks para (X_3^-) i elektrona sa fotokatode.

Sa strane fizičko-hemijuskog aspekta, redoks par mora posedovati dobru termalnu, hemijsku, optičku i elektrohemijsku stabilnost u rastvoru. Takođe, mora biti hemijski inertan prema komponentama solarne ćelije, tj. ne sme uzrokovati desorpciju i degradaciju molekula boje. ApSORPCija upadnog zračenja u opsegu talasnih dužina vidljivog dela elektromagnetnog spektra od strane redoks para mora biti zanemarljiva, kako ne bi došlo do stvaranja slobodnih radikala ili drugih sporednih reakcija. Redoks par mora biti dobro rastvoran u odabranom rastvaraču kako bi se obezbedila maksimalna elektroprovodnost (za vrednost struje do 20 mA/cm²) i optimalne difuzne karakteristike bez ograničenja transporta nosilaca naelektrisanja i promene vrednosti otpornosti, posebno u uslovima jakog osvetljenja. Na kraju, elektrolit ne sme ispoljavati korozivna svojstva (posebno prema fotosenzitizerima baziranim na kompleksima metala), ne sme biti toksičan i štetan po okolinu [27, 37, 40, 58, 105, 106–109].

U zavisnosti od fizičkog stanja u kome se nalaze, sastava i mehanizma formiranja, elektroliti za aplikaciju u DSSC se mogu podeliti na tečne elektrolite, elektrolite u kvazi-čvrstom stanju i elektrolite u čvrstom stanju. Tečni elektroliti se dalje mogu podeliti na elektrolite bazirane na organskim rastvaračima i jonske tečnosti.

1.3.5.1. Tečni elektroliti

Jodid/trijodid (I^-/I_3^-) je najzastupljeniji redoks par u tečnim elektrolitima koji se koriste u DSSC. Tečni elektroliti mogu difundovati duboko u pore mezoporoznog oksida, pri čemu I^-/I_3^- sistem pospešuje mobilnost nosilaca naelektrisanja između slojeva poluprovodnika. Pored lake pripreme, ovaj redoks medijator se odlikuje pogodnom kinetikom i kompatibilnošću sa raznim tipovima fotosenzitizera. Ovo se može pripisati brzom elektronskom prenosu sa I^- na katjon fotosenzitizera (redukcija oksidovanog molekula boje) i veoma sporim prenosom elektrona sa TiO_2 na I_3^- (reakcija rekombinacije). Međutim, upotreba ovog tipa elektrolita povlači sa sobom nekoliko nedostataka: 1) velika vrednost nadpotencijala je potrebna za redukciju molekula boje, usled formiranja I_2^- kao sporednog proizvoda 2) I_3^- i ostali polijodidi formirani u reakciji (I_2^- , I_5^- , I_7^- i I_9^-) apsorbuju značajnu frakciju upadnog zračenja u vidljivom delu elektromagnetnog spektra 3) kompleksnost redoks reakcija i korozivnost ovog tipa elektrolita uzrokuje velike energetske gubitke i 4) redoks potencijal I^-/I_3^- limitira vrednost V_{OC} . Pored navedenih, kod konvencionalnih tečnih elektrolita sa I^-/I_3^- redoks parom se pojavljuje i problem koncentracije. Otparavanje

rastvarača elektrolita, kao i sublimacija joda su neizbežni usled nepotpunog zaptivanja solarne ćelije, što rezultira smanjenom koncentracijom nosilaca naelektrisanja u DSSC, samim tim i nižim ostvarenim vrednostima V_{OC} . Sa druge strane, veća koncentracija redoks medijatora u elektrolitu rezultuje povećanim brojem rekombinacionih reakcija, kao i povećanoj apsorpciji upadnog zračenja od strane jodida i formiranih polijodida. Oba problema utiču na dugoročnu stabilnost i operativnu izdržljivost DSSC [14, 58, 109].

Razne soli joda (LiI , NaI , KI , RbI , CsI , MgI_2 i tetraalkilamonijum-jodid (R_4NI)) rastvorene u aprotičnim rastvaračima korišćene su kao elektrolitna komponenta u DSSC, pri čemu je utvrđeno da položaj provodne trake TiO_2 zavisi od koncentracije i oblika odabranog katjona. Manji katjoni (npr. Li^+) se mogu hemisorbovati većem broju na površinu TiO_2 samim tim potpomažu ubrizgavanje elektrona (pri čemu se smanjuje vrednost V_{OC} , a povećavaju vrednost J_{SC}), dok je glomaznijim katjonima (npr. R_4N^+) otežan prilaz površini TiO_2 , što rezultira većoj vrednosti V_{OC} , a manjoj vrednosti J_{SC} . Pokazano je da dodatak aditiva, kao npr. 4-*terc*-butilpiridina (4-TBP), gvanidijumtiocijanata ($GuNCS$) ili *N*-metilbenzimidazola (NMBI) u elektrolit poboljšava fotonaponska svojstva DSSC, jer potiskuje reakcije rekombinacije, povećava stabilnost DSSC i vrednosti V_{OC} bez uticaja na J_{SC} [17, 50, 108].

Pored I^-/I_3^- , korišćeni su i redoks parovi drugih halogena i pseudohalogeni: bromid/tribromid (Br^-/Br_3^-), tiocijanat/ditocijanat ($SCN^-/(SCN)_2^-$), tiocijanat/tritocijanat ($SCN^-/(SCN)_3^-$) i selenocijanat/triselenocijanat ($SeCN^-/(SeCN)_3^-$). Ovi redoks sistemi ispoljavaju veće vrednosti redoks potencijala u odnosu na I^-/I_3^- , sa opadajućim trendom vrednosti brzine regeneracije boje $I^- > Br^- > SeCN^- > SCN^-$. Međutim, vrednosti generisanog V_{OC} nisu značajno poboljšane upotrebom pseudohalogenih redoks parova, dok je izuzetak uočen upotrebom Br^-/Br_3^- redoks sistema [58]. Takođe, korišćeni su alternativni redoks parovi na bazi koordinacionih kompleksa nekih prelaznih metala: ferocen/ferocenijuma (Fc/Fc^+), bakar (Cu^+/Cu^{2+}), kobalt (Co^{2+}/Co^{3+}) i nikal (Ni^{3+}/Ni^{4+}) kompleksa. Zadovoljavajući rezultati su postignuti korišćenjem Fc/Fc^+ i kobalt (Co^{2+}/Co^{3+}) koordinacionih kompleksa, u kombinaciji sa različitim fotosenzitizerima [14, 27, 58, 107]. Međutim, problem ovog tipa redoks medijatora je u njihovoj veličini, koja utiče na transport nosilaca naelektrisanja, kao i na koeficijent difuzije u rastvoru. Pored kompleksa prelaznih metala, kao redoks parovi elektrolita korišćena su i druga organska jedinjenja: tetrafenildiamini, hidrohini, TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi), spiro-MEOTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-metoksifenilamin)-9,9'-spirobifluoren), kao i tiolat/disulfid redoks par (5 -merkaptio-1-metiltetrazol (T^-)/di-5-(1-metiltetrazol)-disulfid (T_2)) [106, 110, 111].

1.3.5.1.1. Organski rastvarači u tečnim elektrolitima

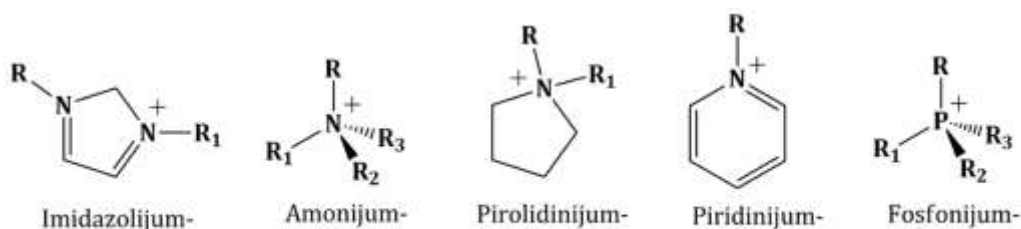
Efikasnost elektrolita u velikoj meri zavisi od izbora rastvarača. Rastvarač kao medijum mora da obezbedi optimalnu disocijaciju, razdvajanje i prenos oksidovanog tj. redukovanog oblika redoks para elektrolita. Organski rastvarač bi trebalo da poseduje par karakteristika: 1) kako bi se sprečilo isparavanje pri radu DSSC, rastvarač bi trebalo da ima temperaturu topljenja < -20 °C, kao i temperaturu ključanja > 100 °C, 2) dobru elektrohemijisku stabilnost u uslovim jakog osvetljenja i u mraku, kako ne bi došlo do degradacije komponenata elektrolita, 3) veliku vrednost dielektrične konstante, kako bi se obezbedila potpuna disocijacija soli elektrolita, 4) malu viskoznost, kako bi redoks parovi imali veliki koeficijent difuzije i kako bi se obezbedila velika provodnost elektrolita, 5) da bude hemijski inertan prema adsorbovanom molekulu boje, kao i drugim komponentama solarne ćelije i 6) da ne bude toksičan i štetan po okolinu [2, 112].

Razni tipovi rastvarača su upotrebljeni u ovu svrhu, pri čemu je generalan zaključak da su dipolarni aproitični rastvarači optimalan izbor, jer ispoljavaju veću elektrohemijisku stabilnost, kao i bolje rastvaranje redoks parova i aditiva u elektrolitima u odnosu na druge tipove rastvarača. Zahvaljujući svojoj baznoj prirodi, rastvarači sa jakim donorskim svojstvom, kao što je DMSO, negativno pomeraju energetske nivo provodne trake TiO_2 . Ovo rezultuje manjom vrednošću generisane J_{sc} i povišenom vrednošću generisanog V_{oc} usled smanjene pogonske sile ubrizgavanja elektrona sa LUMO orbitale molekula boje u provodnu traku TiO_2 . Sa druge strane, bazni rastvarači, kao što su DMSO i DMF, mogu da uzrokuju desorpciju molekula boje sa površine poluprovodnog oksida, što dovodi do lošijih fotonaponskih svojstava DSSC. Zahvaljujući maloj viskoznosti, dobroj sposobnosti solvatacije, tj. rastvorljivosti, kao i dobroj elektrohemijiskoj stabilnosti i polarosti, nitrilni (acetonitril, 3-metoksipropionitril i valeronitril) i estarski rastvarači (etilen/propilen-karbonat, THF) se uglavnom koriste kao organski rastvarači u tečnim elektrolitima [2].

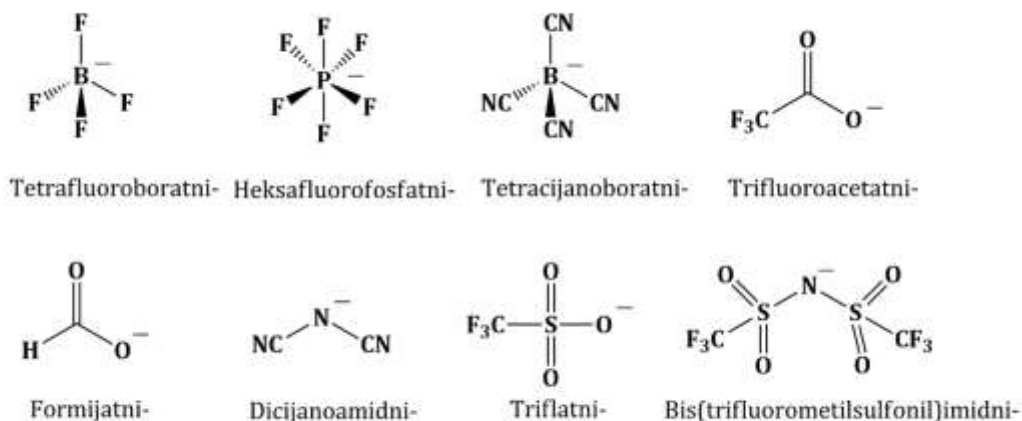
1.3.5.2. Jonske tečnosti

Zahvaljujući svojim raznovrsnim svojstvima, jonske tečnosti su se pokazale kao primamljiva alternativa konvencionalnim tečnim elektrolitima. Ove supstance pre svega karakteriše niska (skoro zanemarljiva) vrednost napona pare, što rezultira njihovom smanjenom isparljivošću. Takođe, odlikuju se dobrim solvatacionim potencijalom i mešljivošću sa većinom organskih i neorganskih rastvarača, dobrom polarnošću i jonskom provodnošću, kao i hemijskom i termalnom stabilnošću [113–115]. Usled lošijeg pakovanja u kristalnu rešetku, ove supstance imaju niske temperature topljenja, tj. na sobnoj temperaturi su u tečnom stanju. Budući da su po strukturi soli, njihove fizičko-hemijske karakteristike se mogu modifikovati implementacijom različitih anjona, tj. katjona u molekulsku strukturu. Navedene karakteristike su im, pored DSSC, omogućile primenu u katalizi, organskoj i neorganskoj sintezi, raznim analitičkim metodologijama, (elektrohemijskim) senzorima itd. [69, 116].

Poslednjih godina, najviše pažnje je posvećeno jonskim tečnostima na bazi imidazolijum-soli (slika 1.14) zbog svojih jedinstvenih karakteristika, kao što su dobra provodnost i termička stabilnost, kao i zbog jednostavnosti sinteze i niskih troškova polaznih supstanci. Međutim, jedan od glavnih nedostataka ovog tipa jonskih tečnosti je njihova viskoznost, što utiče na transport nosilaca naelektrisanja u elektrolitu, kao i na koeficijent difuzije redoks para, koji je za 1–2 reda veličine manji od koeficijenta difuzije redoks para tečnih elektrolita [117]. Pokazano je da jonske tečnosti sa 3–6 atoma ugljenika u alkil-nizu imaju optimalan odnos viskoznosti i provodnosti [114, 118]. Pored jonskih tečnosti na bazi imidazolijum-soli, do sad je razvijen veliki broj strukturno različitih jonskih tečnosti, koji u svojoj strukturi sadrže različite katjone: sulfonijum-, fosfonijum-, amonijum-, piperidinium-, morfolinijum-, pirolidinium- i piridinijum-katjone kombinovane sa velikim brojem različitih anjona (slika 1.14). Međutim, većina ovih tipova elektrolita nije rezultirala poboljšanim fotonaponskim svojstvima solarne ćelije, uglavnom zbog veće viskoznosti u odnosu na elektrolite bazirane na imidazolijum solima [117, 119–123].



a)



b)

Slika 1.14. Prikaz najčešće korišćenih: a) katjona (R , R_1 , R_2 i R_3 predstavljaju alkil-grupe) i b) anjona u strukturi jonskih tečnosti.

1.3.5.3. Čvrsti i kvazi-čvrsti elektroliti

Princip upotrebe čvrstih elektrolita je zasnovan na zameni tečnih elektrolita neorganskim materijalom, kao što su poluprovodnici p-tipa ili organskim materijalom za transport šupljina, kako bi se izbeglo curenje i isparavanje rastvarača elektrolita. Međutim, upotrebom čvrstih elektrolita nije ostvarena vrednost efikasnosti veća od 5%. Razlog ovome je u slabo ostvarenom električnom kontaktu između TiO_2 i elektrolita, kao i činjenici da je provodnost ovih materijala lošija u odnosu na elektrolite sa organskim rastvaračima i jonske tečnosti. U skladu sa tim, razvijeni su novi materijali koji podrazumevaju kombinaciju tečnih i čvrstih elektrolita, pri čemu se dobijaju kvazi-čvrsti tj. gel elektroliti. Ovaj tip elektrolita poseduje nekoliko prednosti u odnosu na čvrst elektrolit: 1) veću jonsku provodljivost, 2) bolji međufazni kontakt između TiO_2 i elektrolita i 3) veću stabilnost. Princip ovih elektrolita je zasnovan na mehanizmu difuzije slabo viskoznog rastvarača u pore poluprovodnog oksida (kako bi se ostvario što bolji međufazni kontakt) i geliranja dodatkom nekog gelirajućeg agensa ili polimera, kako bi došlo do inkapsulacije rastvarača i pri tom se sprečilo njegovo curenje i isparavanje. Na ovaj način su dobijeni materijali koji su pokazali poboljšanje u efikasnosti solarnih ćelija [2, 109, 117].

1.3.6. Fotokatoda (kontra-elektroda)

Oksidovani oblik redoks para elektrolita, X_3^- se redukuju do X^- jona fotopobuđenim elektronima sa fotokatore. Svrha fotokatore je, dakle, da obezbedi efikasan transport elektrona iz spoljašnjeg kola do elektrolita, kao i da katalizuje redukciju oksidovanog

oblikaredoks para elektrolita. Brzina reakcije redukcije oksidovanog molekula boje mora biti velika, kako ne bi došlo do reakcija rekombinacije i stvaranja prenapona. Budući da stakleni supstrat presvučen TCO slojem ispoljava slabo katalitičko svojstvo, mora se naknadno presvući slojem nekog katalitičkog materijala, kako bi došlo do brze i efikasne reakcije redukcije. Karakteristike koje ovaj fotokatodni materijal mora posedovati su: 1) velika elektroprovodljivost i difuzione karakteristike, kako bi se ostvario brz prenos elektrona, 2) velika katalitička aktivnost za redukciju oksidovanog oblika redoks para elektrolita; dobra katalitička aktivnost materijala fotokatore povećava brzinu reakcije redukcije i generisanje J_{sc} , a takođe deluje kao inhibitor sporednih reakcija i polarizacije, 3) dobro preklapanje energetske nivoa (provodne i valentne trake) fotokatodnog materijala i redoks para elektrolita, 4) visoku transmitanciju i malu otpornost prenosa naelektrisanja (R_{ct}) i 5) dobru elektrohemijsku stabilnost u rastvoru (elektrolita) [124, 125].

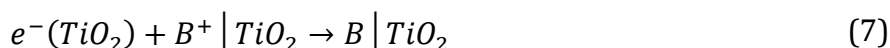
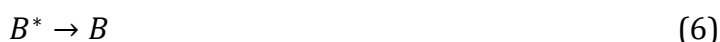
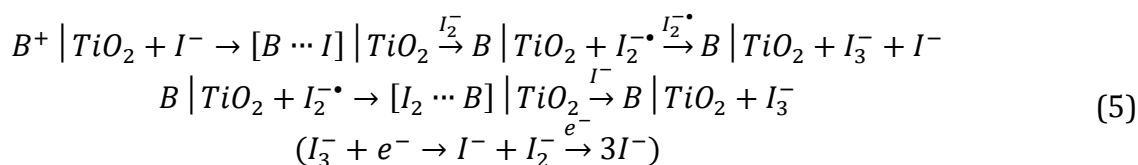
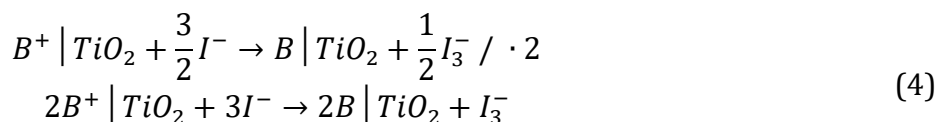
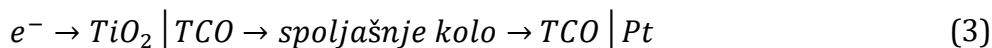
Zbog visoke katalitičke aktivnosti, elektroprovodljivosti i transparentnosti, platina je najčešće upotrebljavani katalitički materijal korišćen u svrhe fotokatore. Postupak nanošenja ovog materijala na stakleni supstrat i pripreme fotokatore za DSSC je sličan onom za pripremu TiO_2 fotoanode. Sa druge strane, Pt je redak i skup element, a takođe je pokazano da stabilnost platinumske FTO elektrode zavisi od načina pripreme, jer dolazi do stvaranja PtI_4 usled korodiranja platine pri dužem izlaganju rastvoru jodidnog elektrolita. Pored platine, kao alternativni katalitički materijali za fotokatoru su korišćeni ugljenik, jedinjenja prelaznih metala, oksidi, nitridi, sulfidi i karbidi metala, kao i neki provodni polimeri [58, 126].

1.3.7. Operativni princip DSSC

U odnosu na konvencionalne Si solarne ćelije (p-n tip), operativni mehanizam u DSSC ne podrazumeva proces nastajanja ekscitona (elektron-šupljina), jer se fotopobuđeni elektroni sa molekula boje (LUMO orbitale) direktno ubrizgavaju u provodnu traku oksida metala (pri čemu ne dolazi do stvaranja šupljina u valentnoj traci). Pored ovoga, procesi fotopobuđivanja i ubrizgavanja elektrona su odvojeni procesi u DSSC, što rezultuje efikasnim razdvajanjem transportom generisanog naelektrisanja. Zahvaljujući ovome, proces pretvaranja upadnog zračenja u električnu energiju u DSSC je mnogo sličan procesu fotosinteze u biljkama, gde molekul hlorofila ima ulogu fotosenzitizera, a ćelijska membrana funkciju transporta naelektrisanja.

Operativni mehanizam DSSC se zasniva na nekoliko konsekvativnih procesa (shema 1.10). Ozračivanjem solarne ćelije (sunčevom ili svetlošću drugog izvora zračenja), svetlosni zrak prolazi kroz transparentni stakleni supstrat; valentni elektroni molekula boje (B), locirani na HOMO orbitali, apsorbuju fotone svetlosti, pri čemu se pobuđuju i prelaze u stanje veće energije, locirani na LUMO orbitali (jednačina 1). Odatle, bivaju ubrizgani u provodnu traku oksida metala (najčešće TiO_2), što rezultuje oksidacijom molekula boje (jednačina 2). Zatim, procesom difuzije (koja je rezultat gradijenta koncentracije elektrona), prolaze kroz mezoporozni sloj TiO_2 i dolaze do TCO sloja, a potom spoljašnjim kolom odlaze do fotokatore, tj. kontra-elektrode (fotokatalitički materijal (najčešće platina) adsorbovan na TCO sloj staklenog supstrata) (jednačina 3). Redoks sistem elektrolita (X^+/X_3^+) difunduje u mezoporoznu strukturu oksida metala, pri čemu X^+ redukuje oksidovani molekul boje što rezultuje njegovom oksidacijom (jednačina 4). Oksidovani oblik redoks para elektrolita (X_3^+) dalje difunduje do fotokatore, gde se pomoću katalitičkog materijala redukuje do X^+ oblika elektronom iz spoljašnjeg kola. Pretpostavlja se da se proces redukcije oksidovanog molekula boje elektrolitom odvija po dvostepenom mehanizmu (jednačina 5) [127, 128]. Na ovaj način redoks ciklus se zatvara, tj. tokom rada solarne ćelije naelektrisanje celokupnog sistema je jednako nuli. Sistem je sve vreme u ravnoteži, a da bi se omogućio kontinualan protok

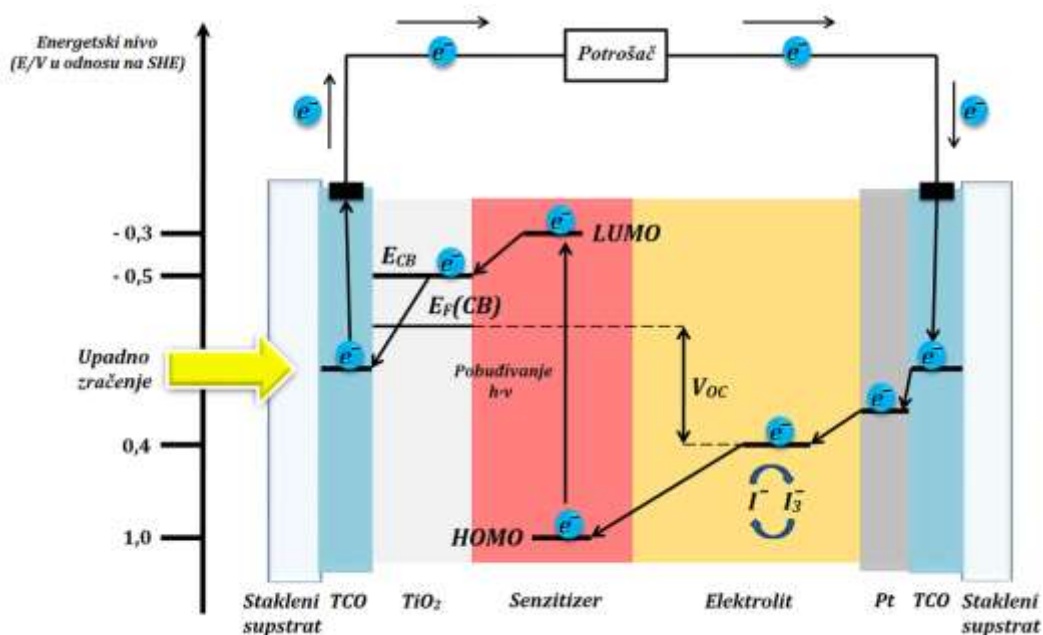
elektrona (električna struja), reakcija oksido-redukcije mora konstantno da se odigrava. Jednačine 6, 7 i 8 predstavljaju moguće rekombinacione reakcije o kojima će biti više reči u nastavku disertacije[2, 8, 15, 17, 19, 37].



Princip rada DSSC uređajakontrolisan je kinetikom ubrizgavanja elektrona i rekombinacije naelektrisanja, koji zavise od kompatibilnosti energetskih nivoa, tj. vrednosti energija HOMO i LUMO orbitalafotosenzitizera (tj. oksidacionih potencijala osnovnog i pobuđenog stanja molekula boje), Fermijevog nivoa poluprovodnog oksida, kao i redoks potencijala elektrolita (shema 1.10). Generisana struja je određena vrednošću razlike energija između HOMO i LUMO orbitalefotosenzitizera (ΔE_{HL}); što je ova razlika manja, više električne struje se generiše (bolja apsorpcija u području spektra većih talasnih dužina) i bolja je elektronska komunikacija između molekula boje i poluprovodnog oksida. Analogno, radi efikasnog ubrizgavanja elektrona sa molekula boje na površinu poluprovodnog oksida, od krucijalne važnosti je vrednost razlike energija između LUMO orbitale molekula boje i provodne trake poluprovodnog oksida, dok vrednost razlike energija između HOMO orbitale i redoks potencijala elektrolita uslovljava efikasnost difundovanja elektrona sa kontra elektrode u elektrolit. Vrednosti ovih energetskih razlika moraju aproksimativno biti veće od 200 mV, kako bi se generisala pogonska sila za odigravanje reakcija prenosa elektrona optimalnom efikasnošću [17].

Napon u DSSC je generisan razlikom energija između kvazi-Fermijevog nivoa (koji je blizu provodne trake oksida metala u n-tipu DSSC) i potencijala redoks para X^-/X_3^- elektrolita. Ukoliko se, npr. koriste DSSC sa TiO_2 kao poluprovodnim oksidom i I^-/I_3^- kao redoks paramelektrolita, vrednost energetskog nivoa provodne trake TiO_2 bi iznosila oko -0,5 V u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu (SHE), dok bi vrednost redoks potencijala iznosila oko 0,4 V u odnosu na SHE, pa bi maksimalna vrednost generisanog napona aproksimativno iznosila oko 0,9 V (vrednost generisanog napona zavisi i od koncentracije komponenata

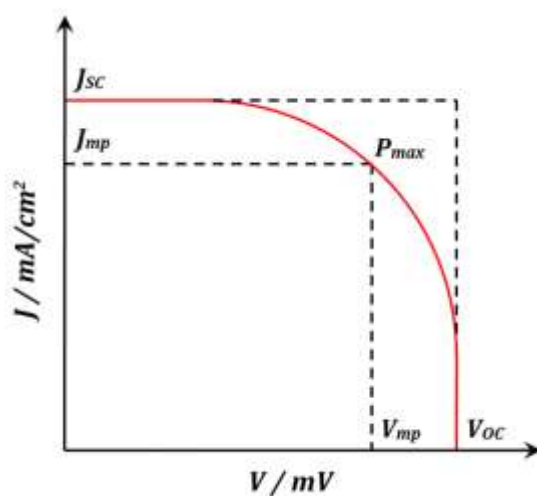
upotrebljenog elektrolita, od čega zavisi i vrednost Fermijevog nivoa TiO_2 elektrode) [2, 8, 15, 17, 37].



Shema 1.10. Prikaz mehanizma transporta naelektrisanja u DSSC.

1.3.8. Fotonaponska svojstva DSSC

Fotonaponska svojstva DSSC određuje merenjem strujno-naponskih vrednosti solarne ćelije (I - V dijagram) u uslovima potpunog osvetljenja, kao i zamračenja solarne ćelije (u mraku), a takođe i merenjem spoljašnje kvantne efikasnosti (engl. external quantum efficiency, EQE). Svaka od ovih metoda karakterizacije daje drugačiji uvid u fotonaponska svojstva DSSC, pa se za karakterizaciju solarne ćelije najčešće koriste rezultati dobijeni njihovom kombinacijom. Rezultati dobijeni merenjem zavisnosti generisane struje od napona koriste se za izračunavanje osnovnih operativnih elektronskih parametara solarne ćelije (Slika 1.15) [14, 27, 55, 58, 129].



Slika 1.15. Prikaz I - V dijagrama DSSC.

U trenutku ozračenja DSSC, za zadatu vrednost napona od 0 V, definiše se maksimalna vrednost generisane struje tj. struje kratkog spoja, I_{SC} , [mA] (engl. short-circuit current). Pri dostizanju nulte vrednosti I_{SC} , definiše se maksimalno opterećenje solarne ćelije, tj. napon otvorenog kola, V_{OC} , [mV] (engl. open-circuit voltage) [55, 130]. Ova dva parametra se mogu iskoristiti za izračunavanje maksimalne generisane snage solarne ćelije, P_{max} , [mW]. Maksimalna snaga DSSC, koja se još obeležava sa *MPP* (engl. maximum power point), predstavlja najveću vrednost proizvoda generisane struje (I_{mp}) i generisanog napona (V_{mp}) pri određenom intenzitetu ozračivanja (slika 1.15):

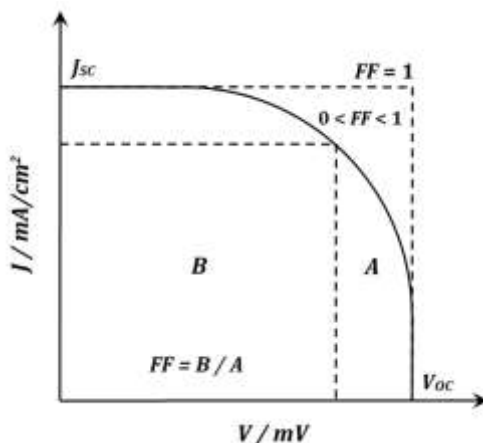
$$P_{max} = I_{mp} \cdot V_{mp} \quad (9)$$

Struja kratkog spoja I_{SC} predstavlja jačinu generisane struje pri ozračivanju solarne ćelije, pri čemu njena vrednost zavisi od intenziteta upadnog zračenja i kinetike transporta elektrona kroz DSSC (apsorpcije fotona upadnog zračenja, kao i od efikasnosti sakupljanja i ubrizgavanja elektrona). Kako bi se omogućila uporedna analiza sa drugim tipovima solarnih ćelija i stvorila nezavisnost od fotoaktivne površine, često se umesto I_{SC} i I_{mp} koriste termini – gustina generisane struje pri maksimalnoj snazi gustina struje kratkog spoja J_{SC} [mA/cm²] i gustina generisane struje pri maksimalnoj snazi solarne ćelije J_{mp} [mA/cm²]. Sa druge strane, V_{OC} je parametar koji zavisi od energetskog bilansa komponenata, tj. od razlike vrednosti energija Fermijevog nivoa poluprovodnog oksida i energije redoks potencijala elektrolita [15].

Faktor popunjenosti (*FF*, engl. fill factor), je kvalitativni parametar DSSC i predstavlja odnos maksimalne generisane snage DSSC (P_{max}) i proizvoda gustine struje kratkog spoja (J_{SC}) i napona otvorenog kola (V_{OC}):

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (10)$$

Ovaj parametar u suštini predstavlja meru odstupanja od operativne idealnosti DSSC i može imati vrednost 0–1 (najčešće vrednosti su 0,6–0,85), pri čemu se vrednost može izraziti i u procentima. *FF* je okarakterisan strujno-naponskom krivom, koja pri većoj vrednosti *FF* teži pravougaonom obliku (slika 1.16). Nekoliko faktora može uticati na faktor punoće, ali najviše uticaja ima unutrašnja otpornost solarne ćelije (usled gubitaka prilikom rekombinacionih procesa i transporta elektrona), gde se pri većoj otpornosti dobija manja vrednost faktora punoće, što rezultuje manjom efikasnošću solarne ćelije [131].



Slika 1.16. Prikaz faktora punoće u J-V dijsagramu.

Na osnovu prethodno izračunatih faktora, može se odrediti efikasnost pretvaranja upadnog zračenja u električnu energiju, η . Efikasnost je krucijalni parametar operativnosti DSSC i definiše se kao odnos maksimalne dobijene snage (P_{max}) i snage upadnog zračenja, P_{in} (obeležavan još kao i fotonski fluks, Φ):

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (11)$$

Spoljašnja kvantna efikasnost, koja se češće obeležava sa *IPCE* (engl. incident photon to current efficiency), je takođe parametar efikasnosti DSSC, koji se definiše kao odnos broja generisanih (fotopobuđenih) elektrona i broja fotona upadnog zračenja za datu talasnu dužinu. Uopšteno rečeno, *IPCE* je mera efikasnosti pretvaranja upadnog zračenja u električnu energiju, za datu talasnu dužinu. Pored spoljašnjeg, postoji još i unutrašnja kvantna efikasnost (*IQE*, engl. internal quantum efficiency), koja predstavlja odnos broja generisanih (fotopobuđenih) elektrona i broja apsorbiranih fotona samo od strane aktivnog apsorbira (fotosenzitizera) za datu talasnu dužinu. *IPCE* se može predstaviti sledećom jednačinom [15, 17]:

$$IPCE = \frac{n_{elektrona}(\lambda)}{n_{fotona}(\lambda)} = \frac{E \cdot J_{SC}}{\lambda \cdot \Phi_{\lambda}} \quad (12)$$

gde je:

- E – energija fotona upadnog zračenja za datu talasnu dužinu (1240 eV·nm),
- λ – talasna dužina [nm] i
- Φ_{λ} – intenzitet (fotonski fluks) monohromatske svetlosti za datu talasnu dužinu [mW/cm²].

Vrednost *IPCE* se može povezati sa *LHE* (engl. light harvesting efficiency) faktorom (shema 1.11), koji predstavlja frakciju fotona upadnog zračenja na maksimalnoj talasnoj dužini, apsorbiranu od strane fotosenzitizera (po IUPAC-u, ovaj faktor se još naziva absorptanca [130]):

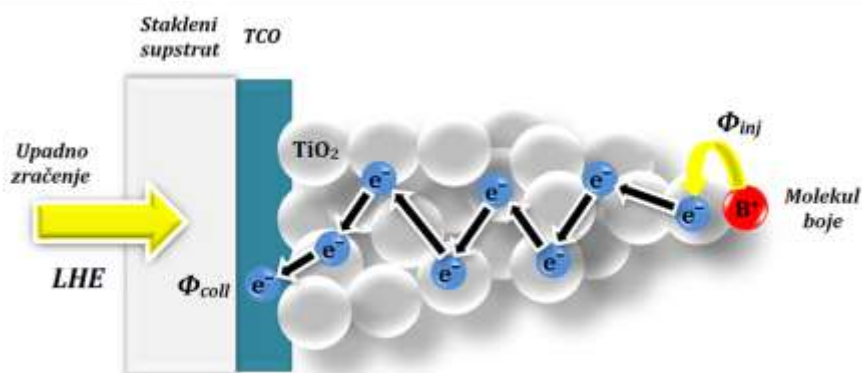
$$IPCE = LHE(\lambda) \cdot \phi_{inj} \cdot \phi_{coll} \quad (13)$$

pri čemu je:

$$LHE = 1 - T = 1 - 10^{-A} \quad (14)$$

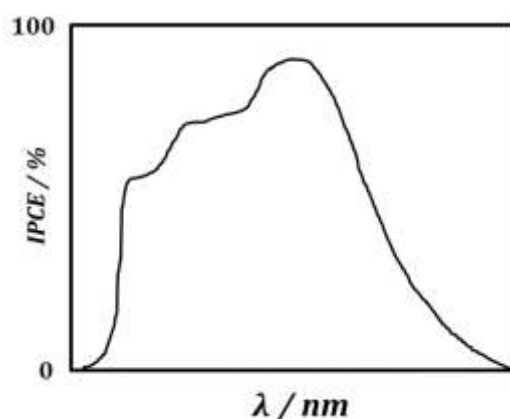
gde je:

- Φ_{inj} – efikasnost ubrizgavanja elektrona pobuđenog molekula boje,
- Φ_{coll} – efikasnost kolektovanja ubrizganih fotopobuđenih elektrona na fotoantodi,
- T – transmitanca [%] i
- A – absorbanca [%].



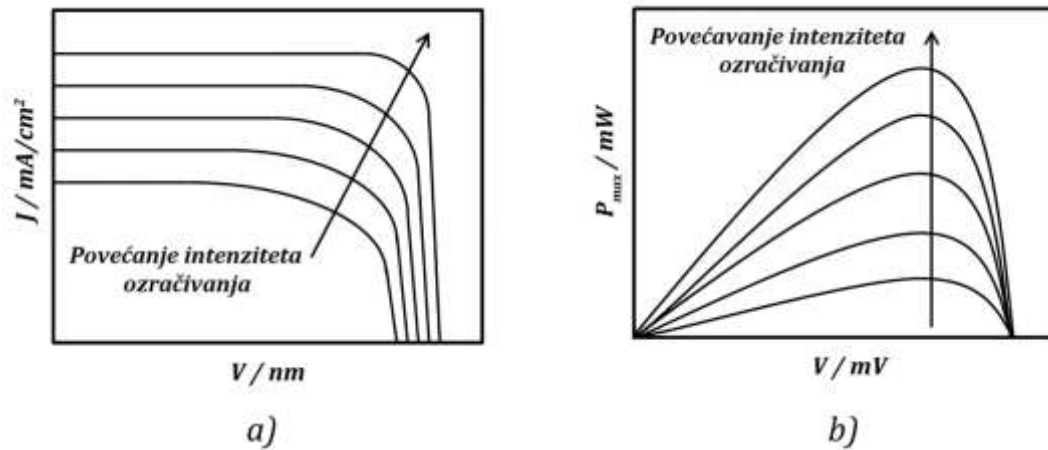
Shema 1.11. Prikaz difuzije fotopobuđenog elektrona molekula boje (fotosenzitizera) do TCO i zavisnosti IPCE parametra od tri kvantne efikasnosti: apsorpcije upadnog zračenja (LHE), ubrizgavanja (Φ_{inj}) i sakupljanja fotopobuđenih elektrona (Φ_{coll}).

IPCE vrednosti se kreću u opsegu 0–1, pri čemu ova vrednost zavisi od udela rekombinacionih reakcija DSSC, kao i od odabira provodnog staklenog supstrata (slika 1.17). Vrednost $IPCE \sim 1$ ukazuje da bi svaki nadolazeći foton upadnog zračenja, talasne dužine λ , bivao apsorbovan od strane molekula fotosenzitizera ($LHE \sim 1$) i pri tome bi svaki fotopobuđeni molekul fotosenzitizera efikasno ubrizgao elektron u provodnu traku poluprovodnog oksida, ($\Phi_{inj} \sim 1$), pri čemu bi elektroni difundovali do spoljašnjeg kola bez odigravanja rekombinacionih reakcija ($\Phi_{coll} \sim 1$) [15].



Slika 1.17. Prikaz IPCE spektra.

Određivanje fotonaponskih karakteristika DSSC u laboratorijskim uslovima izvodi se u solarnim simulatorima – fiksiranjem solarne ćelije u mračnoj komori i njenim ozračivanjem halogenom ili ksenonskom lampom. Budući da izlazna snaga ćelije, tj. generisana struja, zavise od intenziteta i izvora zračenja (slika 1.18), kao i od temperature radnog ambijenta [132], simulirana ozračivanja u laboratoriji se izvode pri standardnim uslovima testiranja (engl. standard test conditions, STC), koji se postižu pri intenzitetu zračenja od 1000 W/m^2 , temperaturi solarne ćelije od $25 \text{ }^\circ\text{C}$, kao i spektralnom odzivu solarnog simulatora, tj. lampe pri AM1,5.



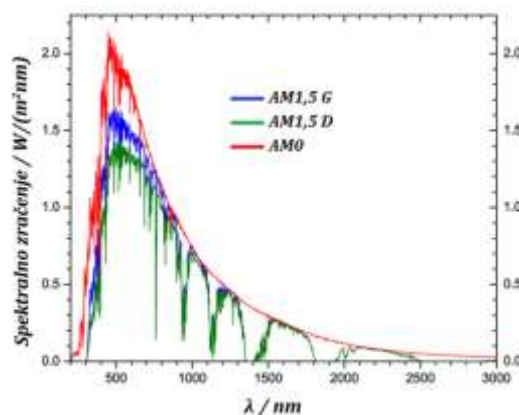
Slika 1.18. Dijagrami zavisnosigenerisane gustine struje generisane maksimalne snage od generisanog napona na 25 °C, pri različitim intenzitetima ozračivanja DSSC.

1.3.8.1. Vazдушna masa i referentni solarni spektri

AM (engl. air mass) predstavlja debljinu sloja atmosfere kroz koju Sunčev zrak mora da prođe da bi obasjao određeni objekat na zemlji, lociran na nivou mora. U suštini, to je odnos dužine optičkog puta Sunčevog zračenja kroz Zemljinu atmosferu (L) i dužine optičkog puta Sunčevog zračenja kroz Zemljinu atmosferu kada je Sunce u zenitu (L_0):

$$AM = \frac{L}{L_0} = \frac{1}{\cos \theta_z} \quad (15)$$

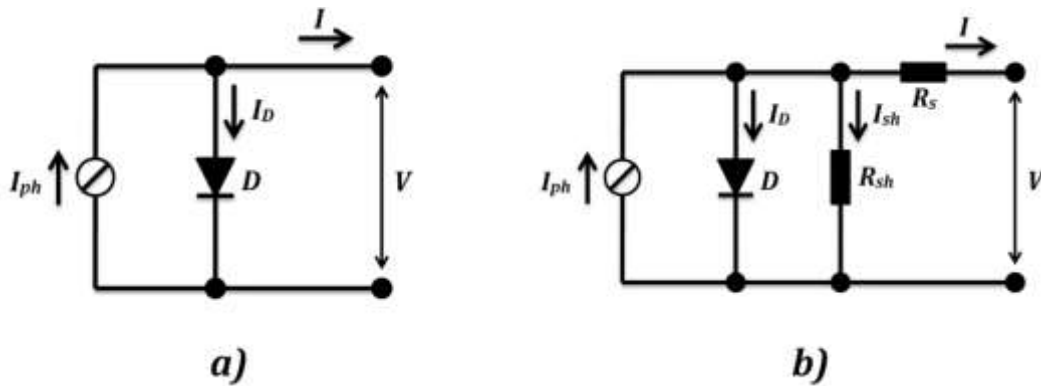
U zavisnosti od ugla zenita (θ_z), tj. pređenog puta zračenja kroz atmosferu, postoji nekoliko standardizovanih AM vrednosti, tj. solarnih spektara (slika 1.19). Tako se sa AM0 obeležava standardizovani solarni spektar izvan Zemljine atmosfere ($\theta_z=0^\circ$), dok se sa AM1 obeležava solarni spektar kada je Sunce u zenitu ($\theta_z=0^\circ$). Isto tako, sa AM1,5 se obeležava standardizovani solarni spektar kada je $\theta_z=48,2^\circ$, a sa AM2 kada je $\theta_z=60,1^\circ$. Vrednosti 1,5 i 2 u nazivima spektara referišu koliko je puta pređeni put zračenja kroz atmosferu duži u odnosu na onaj kada je Sunce direktno iznad ozračenog objekta (kada je ta vrednost 1, tj. kada je $\theta_z=0^\circ$) [1, 12, 18, 105].



Slika 1.19. Prikaz standardizovanih AM0 i AM1,5 solarnih spektara. Oznaka G (engl. global) se odnosi na zračenje koje obuhvata direktno i difuziono zračenje, dok se D (engl. direct) odnosi samo na direktno zračenje.

1.3.9. Kinetika prenosa naelektrisanja

Kako bi se dobio detaljniji uvid u kinetičke procese prilikom ozračivanja DSSC (reakcije rekombinacije i ubrizgavanja elektrona), solarna ćelija se može shematski predstaviti u obliku ekvivalentnog diodnog strujnog kola (shema 1.12).



Shema 1.12. Simulacija ekvivalentnog diodnog strujnog kola DSSC: a) u idealnim uslovima i b) u realnim uslovima.

Ukupna generisana struja prilikom ozračivanja DSSC može se izračunati prema Kirhofovom (Kirchhoff) zakonu električnog kola [15, 25, 132]:

$$I = I_{ph} + I_D - I_{sh} \quad (16)$$

pri čemu je:

$$I_D = I_0 - I_r \quad (17)$$

$$I_{sh} = \frac{V_{PE}}{R_{sh}} \quad (18)$$

$$V_{PE} = V + I \cdot R_s \quad (19)$$

$$I_r = I_0 \cdot \exp\left(\frac{q \cdot V_{PE}}{n \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (20)$$

uvrštavanjem jednačina (16), (17) i (18) u jednačinu (15), dobija se:

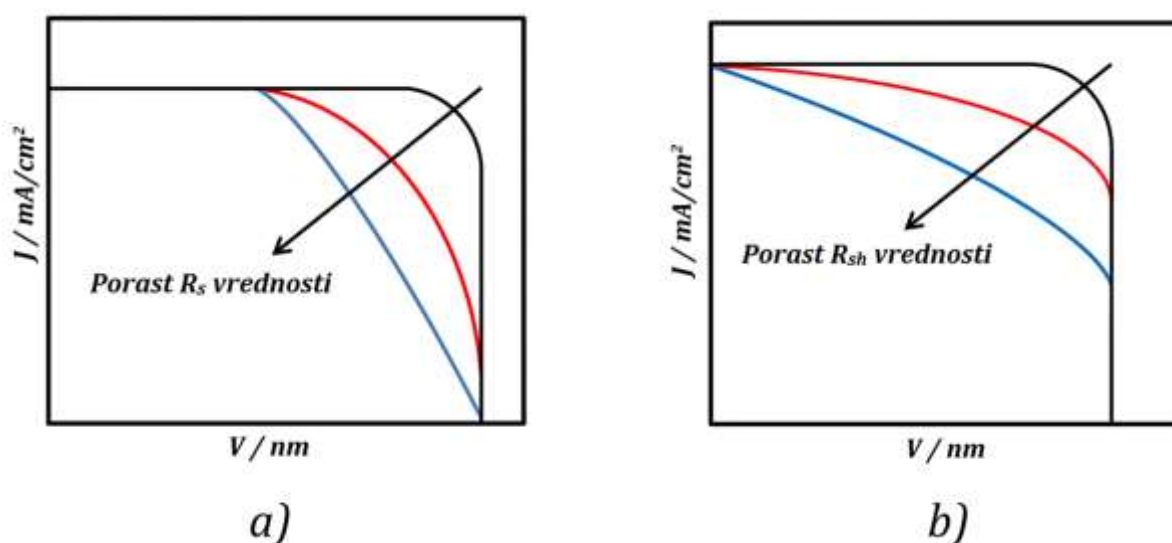
$$I = I_{ph} - I_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{q \cdot (V + I \cdot R_s)}{n \cdot k_B \cdot T}\right) - 1 \right] - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (21)$$

gde je:

- I – ukupna generisana struja DSSC [mA/cm²],
- I_{ph} – fotogenerisana struja prilikom ozračivanja DSSC [mA/cm²],
- I_D – struja diode [mA/cm²],
- I_0 – struja zasićenja [mA/cm²],
- I_r – struja rekombinacije [A/cm²],
- I_{sh} – struja paralelnog (šant) otpornika [mA/cm²],

V_{PE}	-	napon fotoanode [mV],
V	-	vrednost primenjenog napona [mV],
R_s	-	otpornost redne veze [Ω/cm^2],
R_{sh}	-	otpornost paralelne veze(šant) [Ω/cm^2],
q	-	elementarno naelektrisanje ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C),
n	-	faktor idealnosti diode,
k_B	-	Bolcmanova (Boltzmann) konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) i
T	-	apsolutna temperatura ćelije [K].

R_s i R_{sh} predstavljaju otpornosti koje se pojavljuju kontaktnim površinama komponenata, tj. granici faza, kao što su poluprovodni oksid-molekul boje, poluprovodni oksid-elektrolit i TCO-elektrolit. Ova dva faktora povećavaju udeo rekombinacionih procesa i skraćuju životni vek fotopobuđenih elektrona, što pogoršava fotonaponska svojstva DSSC (slika 1.20) [25].



Slika 1.20. Uticaj R_s i R_{sh} vrednosti na fotonaponske karakteristike DSSC.

Takođe, vrednost R_s može zavistiti i od tipa upotrebljenog provodnog staklenog supstrata. Pokazano je da se povećanjem vrednosti površinske otpornosti stakla, povećava vrednost redne otpornosti veze (R_s), što vodi smanjenoj vrednosti FF , a samim tim i pogoršanim fotonaponskim svojstvima DSSC [133].

Ukoliko se pretpostavi da $R_{sh} \rightarrow \infty$, $I=0$, $V=V_{OC}$ i $I_{ph} \gg I_0$, jednačina (19) može se uprostiti i kao takva koristiti za određivanje napona otvorenog kola [15]:

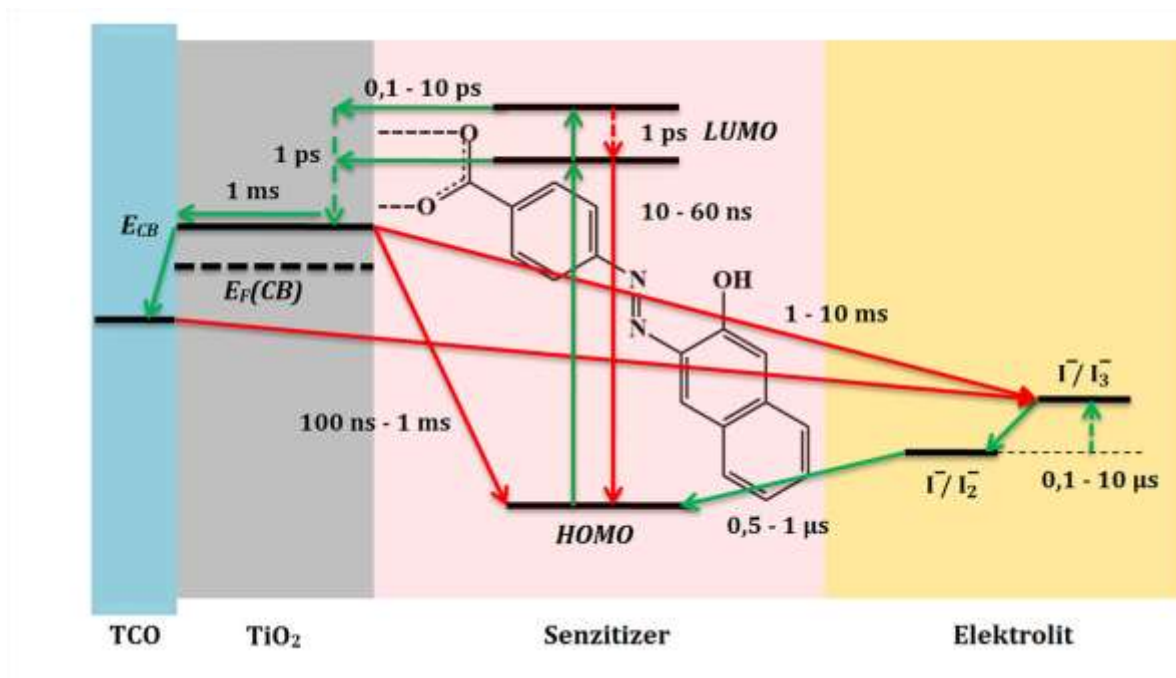
$$V_{OC} = \frac{n \cdot k_B \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_D}\right) \quad (22)$$

Takođe, ukoliko se pretpostavi da $R_{sh} \rightarrow \infty$, $I=I_{SC}$, $V=0$ i $I_{ph} \gg I_0$, jednačina (19) može se uprostiti i kao takva koristiti za određivanje generisane struje kratkog spoja [15]:

$$I_{SC} = I_{ph} - I_0 \cdot \exp\left(\frac{q \cdot I_{SC} \cdot R_s}{n \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (23)$$

Metoda vremenski razložene laserske spektroskopije (engl. time-resolved laser spectroscopy) se pokazala uspešnom pri određivanju vremenskih intervala pojedinih

kinetičkih procesa u DSSC. Kinetika prenosa naelektrisanja u DSSC se može predstaviti energetskim dijagramom (shema 1.13). Zelenim strelicama su prikazani procesi prenosa naelektrisanja (fotopobuđenog elektrona), dok su crvenim strelicama opisani mogući rekombinacioni procesi. Prenos naelektrisanja, od trenutka fotopobuđivanja do redukcije oksidovanog molekula boje, odvija se u nekoliko koraka, u različitim vremenskim intervalima (shema 1.13).

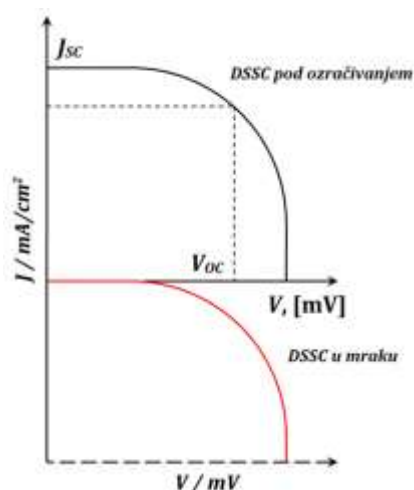


Shema 1.13. Kinetika prenosa naelektrisanja u DSSC.

Brzina prenosa fotopobuđenih elektrona sa LUMO orbitale fotosenzitizera na oksid metala zavisi od molekulske strukture fotosenzitizera adsorbovanog na površini oksida metala, kao i od vrednosti razlike energija između LUMO orbitale molekula boje i provodne trake oksida metala. Brzina ubrizgavanja fotopobuđenih elektrona mora biti veća od brzine relaksacije boje (jednačina 6), kao i od brzine rekombinacije fotopobuđenih elektrona ubrizganih u provodnu traku oksida metala i oksidovanog molekula boje (relaksacija boje) (jednačina 7) [17, 25, 130].

Transport elektrona kroz mezoporozni film poluprovodnika obuhvata četiri mehanizma: difuziju, tunelovanje (engl. tunneling), zarobljavanje/oslobađanje čestica i Motov (Mott) mehanizam, koji predstavlja mehanizam transporta prilikom promene svojstva oksida metala iz stanja izolatora u stanje provodnika (ovo je uslovljeno brojnim faktorima, kao što su: temperatura, pritisak, stepen dopiranja itd.).

Kao rezultat rekombinacionih reakcija na TiO_2 -elektrolit granici faza (jednačina 8) generiše se struja zasićenja (I_0). Ova reakcija se odvija kada je solarna ćelija u mraku ($E_F = E(X^-/X_{3-})$), pa se još zove i „tamna struja” (engl. dark current) [2, 15, 17, 25, 37, 105]:



Slika 1.21. Poređenje J - V dijagrama nakon osvetljenja DSSC i u mraku.

Budući da se struja zasićenja pojavljuje na mestu gde se molekul fotosenzitizera nije hemisorbovao na površinu oksida metala, jedan od načina supresije ove povratne reakcije je dodatak koadsorbenasa (npr. *terc*-butilpiridina, TBP) na površinu poluprovodnog oksida.

Da bi redukcija oksidovanog molekula boje bila efikasna, brzina transporta elektrona sa I^- jedinice redoks para elektrolita u HOMO oksidovanog molekula boje mora biti mnogo veća od brzine rekombinacije ubrizganih elektrona u provodnu traku oksida metala i katjona molekula boje.

1.3.10. Karakteristike DSSC

Kao i svaka tehnologija i DSSC imaju komparativne prednosti i mane. Jedna od glavnih prednosti DSSC u odnosu na konvencionalne solarne ćelije p-n tipa su odlične radne karakteristike u uslovima slabijeg osvetljenja (prirodnog i veštačkog) i indirektnog zračenja, tj. velikog upadnog ugla zračenja. Eksperimentalno je pokazano da u slučaju DSSC dolazi do blažeg pada fotonaponskih svojstava promenom upadnog ugla zračenja nego kod Si-solarnih ćelija, a čak i do porasta efikasnosti u uslovima slabijeg osvetljenja (jutro, večer, oblačni i kišni dani, kao i nepristupačnije lokacije) [134–136]. Takođe, funkcionalnost DSSC je manje podložna ambijentalnom temperaturnom gradijentu. [18]. Takođe, DSSC ispoljavaju manje izražen pad vrednosti generisane snage (P_{max}), tj. vrednosti napona za maksimalnu vrednost generisane snage (V_{mp}) u užem temperaturnom opsegu [2, 137].

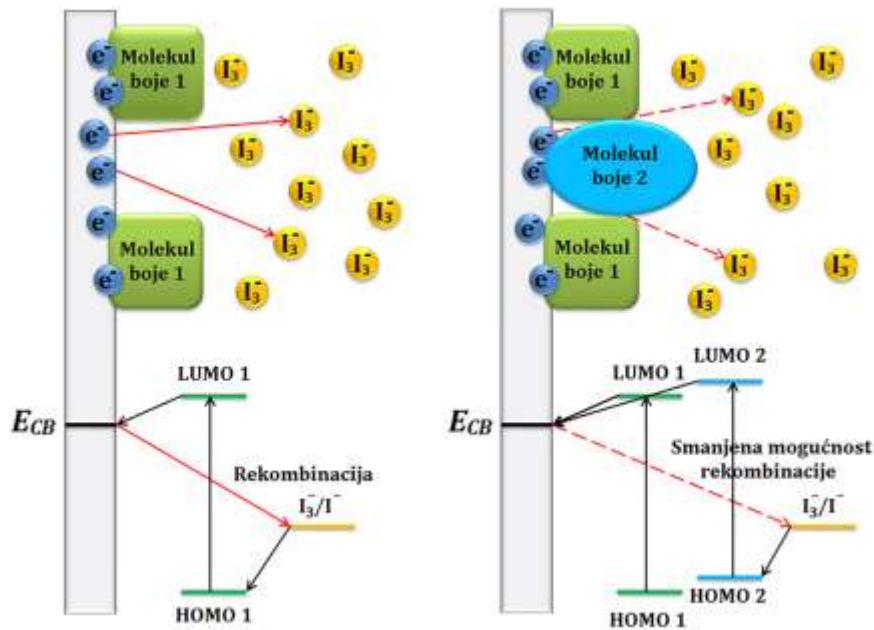
Za razliku od solarnih ćelija na bazi silicijuma, DSSC se odlikuju fleksibilnošću i polupropusnošću, što im omogućava instalaciju na površine različitog tipa, kao što su tkanine, mobilna elektronika, prozore, a čak i razne delove infrastrukture (engl. building-integrated photovoltaics). Takođe, proporcionalno broju proizvedenih kWh godišnje, ova tehnologija je ekonomski isplativija od tehnologije proizvodnje konvencionalnih solarnih ćelija, jer su materijali za proizvodnju DSSC dostupniji, jeftiniji, zastupljeniji i skoro neiscrpniji (npr. TiO_2 , jod kao elektrolitna komponenta itd.). Takođe, DSSC tehnologija ne zahteva rigorozne proizvodne uslove (sterilnost ambijenta, vakuum, visoka temperatura itd.). Druge tehnologije, kao što su proizvodnja kristalnog silicijuma ili tankoslojnih filmova (a:Si, CdTe, CIGS itd.), koje se i danas zasnivaju na specijalnim uslovima proizvodnje i skupoj opremi, po prirodi su opasne po okolinu i toksične (npr. proizvodnja a:Si zahteva upotrebu toksičnih perfluorovanih gasova, dok proizvodnja CdTe i CIGS-a zahteva upotrebu retkih i skupih elemenata poput Te, In i Ga). Pored ovoga, DSSC poseduju mogućnost recikliranja (monosloj organske boje adsorbovan na površini oksida metala može se desorbovati ispiranjem, ili sagorevanjem), kao i

mali potencijal zagađenja okoline (potencijalno opasna komponenta DSSC je organski rastvarač, koji se koristi za pravljenje rastvora elektrolita) [26, 37, 138].

Sa druge strane, glavni nedostaci DSSC su vezani za efikasnost i operativni vek. Trenutna efikasnost DSSC je još uvek znatno niža u poređenju sa onom postignutom kod tradicionalnih solarnih ćelija na bazi silicijuma. Molekuli boje slabije apsorbuju u crvenom delu spektra od silicijuma, što znači da će manje fotona upadnog zračenja biti pretvoreno u električnu struju. Budući da je DSSC multikomponentan fotonaponski uređaj, problem predstavlja optimizacija kontaktnih površina komponenata, tj. granice faza (molekul boje-poluprovodni oksid, molekul boje-elektrolit, poluprovodni oksid-elektrolit i TCO-elektrolit), gde može doći do procesa rekombinacije. Takođe, pojavljuje se problem strukturne degradacije molekula boje pri dužem ozračivanju DSSC, što ograničava njihov radni vek. Pored ovoga, kao elektrolitna komponenta u DSSC se najčešće koriste tečni elektroliti koji u svom sastavu sadrže isparljiv organski rastvarač. Stoga, DSSC moraju biti dobro zaptivene, da ne bi došlo do curenja elektrolita, tj. isparavanja rastvarača, kao i prodiranje vlage unutar uređaja [26, 37, 138].

1.3.11. Metodologija poboljšanja fotonaponskih svojstava DSSC

Usled brojnih rekombinacionih procesa koji se odvijaju na mestima kontakta komponenata solarne ćelije, tj. granici faza (molekul boje-oksida metala, oksid metala-elektrolit i molekul boje-elektrolit), dolazi do smanjenja efikasnosti ubrizgavanja fotopobuđenih elektrona, kao i efikasne regeneracije oksidovanog molekula boje. Jedan od načina redukcije procesa rekombinacije fotopobuđenih elektrona i X_3^- redoks komponente elektrolita, a samim tim i poboljšanja fotonaponskih svojstava DSSC, je strukturna modifikacija molekula boje, kao i sinteza globularnih molekula sa bočnim alkil-lancima [139]. Bočni alkil-lanci imaju funkciju sprečavanja amorfnе agregacije molekula fotosenzitizera na površini oksida metala, čineći adsorbovani sloj boje kompaktnijim. Drugi način je kosenzitivizacija, koja predstavlja proces adsorpcije dva ili više molekula boje različitih struktura, koji imaju komplementarne apsorpcione karakteristike (panhromatski efekat), na površinu oksida metala (slika 1.22). Na ovaj način dolazi do poboljšanja apsorpcionih karakteristika fotoanode, a samim tim i generisanja većeg broja fotopobuđenih elektrona (LHE vrednosti). Obe metode se zasnivaju na formiranju „izolacionog sloja” fotosenzitizera koji bi predstavljao barijeru za prelazak fotopobuđenih elektrona i njihovu rekombinaciju sa X_3^- redoks komponentom elektrolita. Na ovaj način bi životni vek fotopobuđenih elektrona bio produžen, pri čemu bi došlo do poboljšanja vrednosti fotonaponskih parametara DSSC [40].



Slika 1.22. Prikaz procesa kosenzitivizacije.

Još jedan metod za poboljšanje efikasnosti pretvaranja upadnog zračenja u električnu energiju je tandem DSSC uređaj, koji se sastoji u rednom ili paralelnom kombinovanju dve solarne ćelije [140]. Cilj ovog uređaja je sličan kosenzitivizaciji, tj. postizanje panhromatskog efekta upotrebljenih fotosenzitizera. Teorijski limit ovog sklopa bi mogao dostići čak 43% pod standardnim uslovima testiranja, za razliku od konvencionalne DSSC n-tipa, kod koje je teorijski limit 33%. Tandem DSSC se mogu podeliti u tri grupe:

- DSSC sklop – sastoji se od dve, prethodno sastavljenih, redne (ST-DSSC) ili paralelno (PT-DSSC) povezane DSSC [141];
- pn-DSSC – podrazumeva redno povezane fotokatodu p-tipa (najčešće nikl-oksidi, NiO) i fotoanodu n-tipa (TiO_2). Kod ovog tipa DSSC, vrednost V_{oc} je određena razlikom potencijala između energetske nivoa VB poluprovodnika p-tipa i CB poluprovodnika n-tipa [140] i
- hibridne DSSC (HTPV) – predstavljaju kombinaciju DSSC n-tipa sa konvencionalnim neorganskim solarnim ćelijama II generacije (CIGS ili GaAs). Iako je glavni problem ovog uređaja transmitanca DSSC ćelije, ovakav sklop potencijalno može dostići vrednosti efikasnosti $\eta > 20\%$, budući da su vrednosti $\eta > 15\%$ već postignute sa DSSC/CIGS konfiguracijom [142].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Materijali i metode

2.1.1. Reagensi korišćeni za sintezu

4-Aminobenzoeva kiselina, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich
Hlorovodonična kiselina, p.a., Merck
Natrijum-nitrit, $> 98,00\%$, Acros Organics
Natrijum-hidroksid, analytical reagent grade, Fluka
2-Hidroksinaftalen, 99% , Sigma-Aldrich
Fenol, p.a., Merck
N,N-dimetilanilin, 99% , Sigma-Aldrich
4-Nitrobenzaldehyd, $\geq 98,0\%$, Sigma-Aldrich
Natrijum-acetat, $> 99,0\%$, Sigma-Aldrich
Anhidrid sirćetne kiseline, 99% , Riedel-de Haën
4-Nitrocimetna kiselina, 97% , Sigma-Aldrich
Amonijum-hlorid, $\geq 99,5\%$, Merck
Cink, $\geq 99,9\%$, Fluka
Natrijumhidrogen-karbonat, extra pure, Zdravlje Leskovac
Kalijum-hidroksid, analytical reagent grade, Fluka
Dimetilsulfoksid, $99,9\%$, Fluka
Etanol, 96% , Zorka Pharma
Metanol, p.a., Betahem
4-Metilpiridin, $> 99,0\%$, Acros Organics
Etil-jodoacetat, 98% , Alfa Aesar
Apsolutni etanol, SANI-HEM
Ferocenkarboksaldehid, $> 98,0\%$, Fluka
4-Metoksibenzaldehid, $> 99,0\%$, Fluka
4-(*N,N*-Dimetilamino)benzaldehyd, $99,0\%$, Merck
2-Tiofenilbenzaldehyd, $98,0\%$, Acros Organics
3-Indol-3-benzaldehid, $\geq 98,0\%$, Roth
Piperidin, 98% , Thermo Scientific

2.1.2. Rastvarači korišćeni za snimanje UV-Vis apsorpcionih spektara

Dietil-etar, $> 99,0\%$, Sigma-Aldrich
Tetrahidrofuran, $> 99,9\%$, Sigma-Aldrich
Sirćetna kiselina, $99,5\%$ (glacial), Macron
Metanol, $> 99,99\%$, Acros
Cikloheksanon, $99,0\%$, J. T. Baker
Cikloheksanol, 98% , Acros Organics
2-Butanon, $\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich
N-Metil-2-pirolidon, $99,0\%$, Acros Organics
Aceton, $> 99,96\%$, Acros
Acetonitril, HPLC reagent grade, J.T. Baker
n-Butanol, $> 99,5\%$, Fluka
tert-Butanol, $\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich
Dioksan, 99% Pro analysi, Merck

Diizopropil-etar, $\geq 98,5\%$, Sigma Aldrich
N,N-Dimetilacetamid, $99,5\%$, Acros Organics
N,N-Dimetilformamid, analytical reagent grade, Fluka
Dimetil-slfoksid, $99,9\%$, Fluka
Etil-acetat, $> 99,98\%$, Acros Organics
Hloroform, $\geq 99,8\%$, Fluka
n-Heksan, $\geq 95\%$, Fluka
2-Butanol, $\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich
n-Propanol, $> 99,0\%$, Fluka
2-Pentanon, $\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich
Benzil-alkohol, 99% Pro analysi, Merck
Ksilen, Analytical reagent grade, Fluka
Metil-acetat, $99,0\%$, Acros Organics
Dihlormetan, HPLC grade, Carlo Erba
n-Pentan, $> 99,0\%$, Fluka
Toluen, $> 99,0\%$, Fluka
Tretilamin, 99% , Thermo Scientific
Piridin, $> 99,0\%$, Sigma-Aldrich
Formamid, $> 97,0\%$, Fluka

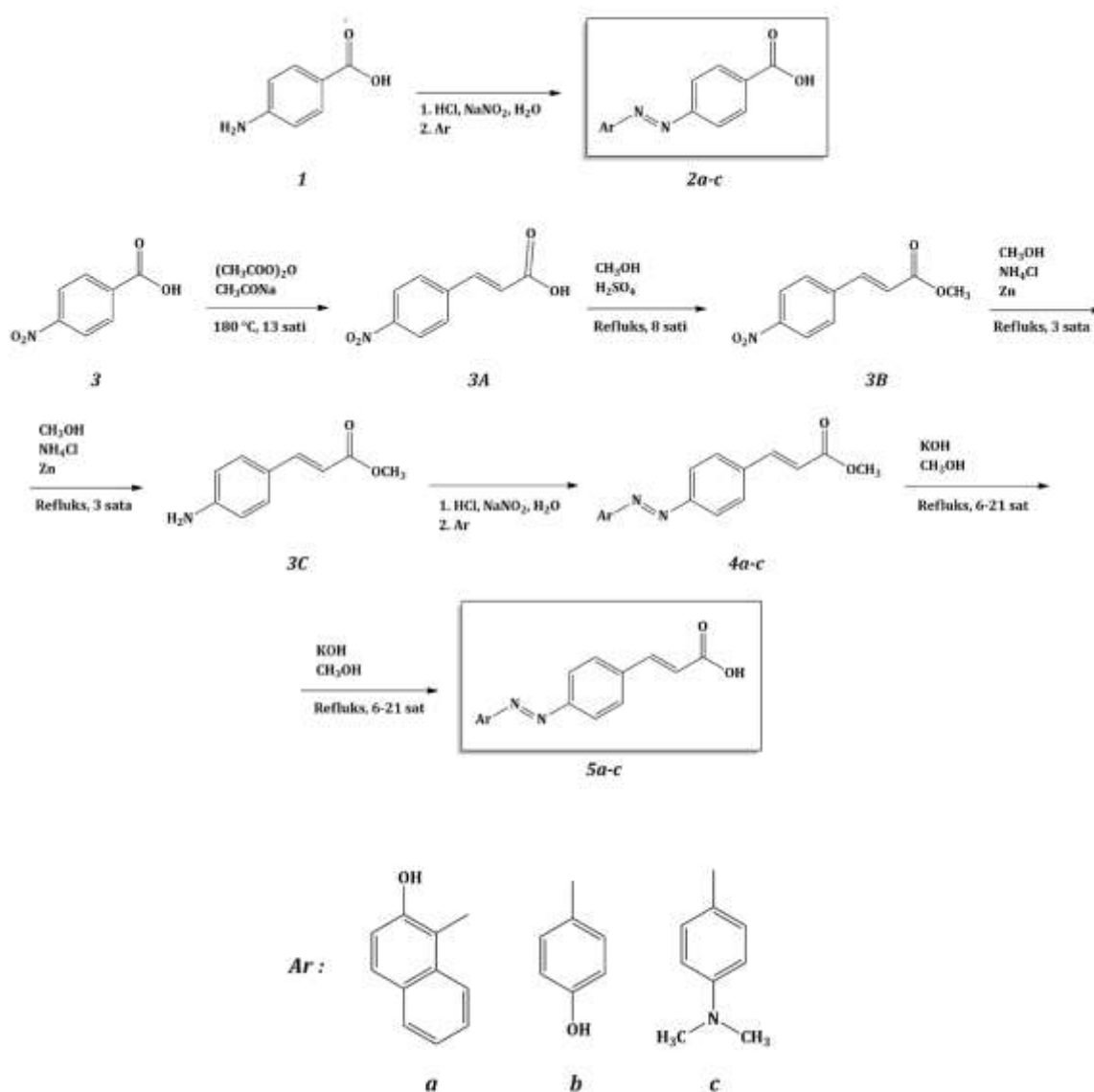
Sva sintetizovana jedinjenja obuhvaćena ovom disertacijom su okarakterisana temperaturom topljenja (T_m), elementalnom analizom, UV-Vis, FT-IR, ATR-FTIR, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom. Temperature topljenja jedinjenja su određene pomoću Stuart SMP30 aparata. Elementalna analiza je urađena na Vario EL III elementalnom analizatoru. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) jedinjenja prve serije je urađena na BOMEM MB-Series spektrofotometru pomoću kalijum-bromida (KBr), u opsegu talasnih dužina $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Jedinjenja druge serije su okarakterisana ATR-FTIR spektroskopijom (Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, tehnikom prigušene totalne refleksije) pomoću Thermo Scientific Nicolet iS10 spektrofotometra, u opsegu talasnih dužina $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. NMR spektri su odrađeni pomoću Bruker Ascend 400 spektrometra u deuterisanom hloroformu (CDCl_3) i deuterisanom dimetil-sulfoksidu ($\text{DMSO-}d_6$), pri čemu su ^1H NMR spektri određeni na 400 MHz , a ^{13}C NMR spektri na 100 MHz . Hemijska pomeranja jedinjenja (δ) su izražena u ppm, u odnosu na tetrametilsilan (TMS) kao interni standard. UV-Vis apsorpcioni spektri jedinjenja su određeni pomoću UV-Vis 1700 Shimadzu spektrofotometra, u opsegu talasnih dužina $220\text{--}850\text{ nm}$, na sobnoj temperaturi. Za potrebe snimanja UV-Vis apsorpcionih spektara korišćeni su rastvarači spektroskopske čistoće, pri čemu je koncentracija svih rastvora bila uniformna ($5 \cdot 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$).

2.2. Opšti postupak sinteze

Ovom disertacijom obuhvaćena je sinteza, karakterizacija i ispitivanje fizičko-hemijskih, fotofizičkih i elektronskih svojstava dve serije $D\text{--}\pi\text{--}A$ strukturiranih jedinjenja sa mogućnošću primene u DSSC. Sva jedinjenja su sintetizovana prema modifikovanim literaturnim procedurama (navedenim u daljem tekstu). Molekuli obe serije u svojoj strukturi sadrže donorsku grupu, π -most (azo-, tj. vinil-grupu) i akceptorsku grupu, ($D\text{--}\pi\text{--}A$ struktura).

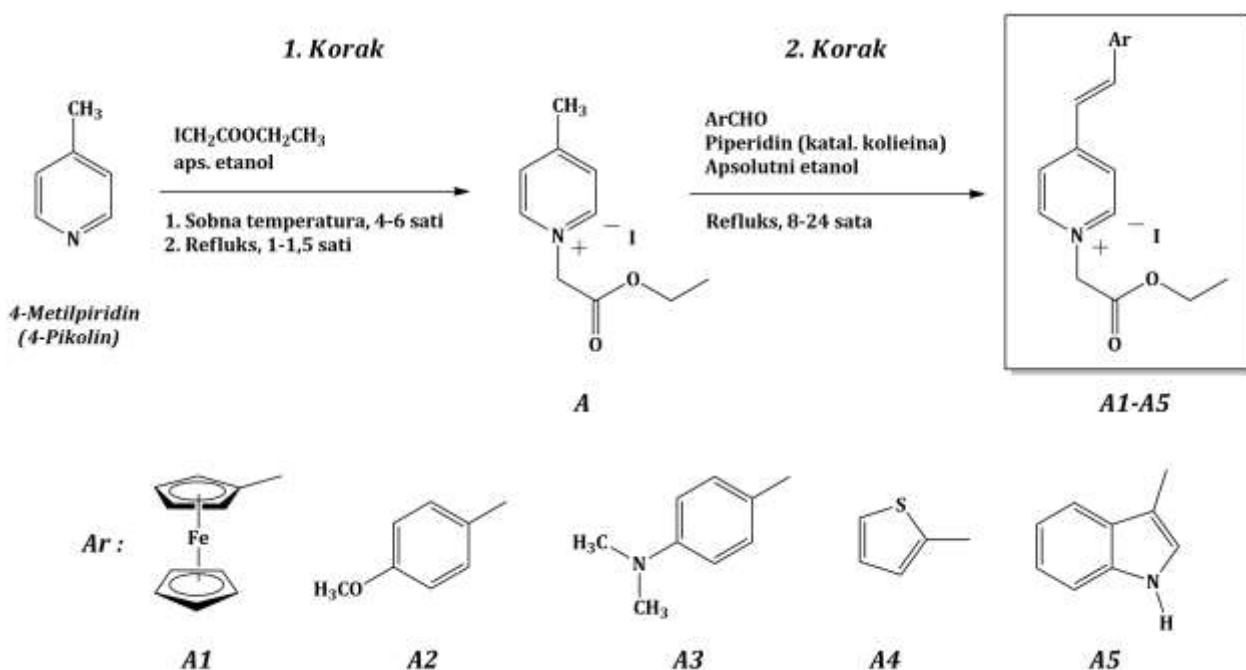
Prva serija jedinjenja (**2a-c** i **5a-c**) je dobijena reakcijom diazotovanja 4-aminobenzojeve i 4-aminocimetne kiseline i naknadnim kuplovanjem dobijenih diazonijum-soli sa 2-hidroksinaftalenom (β -naftolom), 4-hidroksibenzenom (fenolom) i 4-(*N,N*-dimetilamino)benzenom (*N,N*-dimetilanilinom) (shema 2.1). Boje izvedene iz 4-

aminobenzoeve kiseline (4-(2-hidroksinaftil)azobenzoeva kiselina (**2a**), 4-(4-hidroksifenilazo)benzoeva kiselina (**2b**) i 4-(4'-(*N,N*-dimetilamino)fenilazo)benzoeva kiselina (**2c**)) su pripremane po modifikovanim literaturnim postupcima [143, 144]. Postupak dobijanja azo boja iz 4-aminocimetne kiseline (**5a-c**) je obuhvatao sintezu u pet koraka. U prvom koraku je dobijena 4-nitrocimetna kiselina (**3A**) iz 4-nitrobenzaldehida kao polaznog reagensa (**3**), po modifikovanom literaturnom postupku [145]. Potom, reakcijom esterifikacije, ova kiselina je prevedena u metil-3-(4-nitro)fenilpropenoat (**3B**) [146], da bi u naknadnom koraku bila izvršena redukcija nitro-grupe i jedinjenje **3B** prevedeno u metil-3-(4-amino)fenilpropenoat (**3C**) [147]. U sledećem koraku je izvršena reakcija diazotovanja, a potom kuplovanja odgovarajućom kuplujućom komponentom: β -naftolom (**4a**), fenolom (**4b**) i *N,N*-dimetilaminom (**4c**)), pri čemu su se dobili odgovarajući estarski prekursori za ciljana jedinjenja (**5a-c**). U finalnom koraku, bazno-katalizovanom hidrolizom estarske grupe [148], dobijeni su 4-(2-hidroksinaftil)azocimetna kiselina (**5a**), 4-(4-hidroksifenil)azocimetna kiselina (**5b**) i 4-(4-(*N,N*-dimetilamino)fenil)azocimetna kiselina (**5c**).



Shema 2.1. Opšti postupak sinteze azo jedinjenja **2a-c** i **5a-c**.

Opšti postupak dobijanja jedinjenja druge serije (**A1-A5**) obuhvatala je dvostepenu sintezu, gde je u prvom koraku dobijen prekursor 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-metilpiridinium-jodid (**A**) [149]. U drugom koraku je u ovaj molekul uvedena vinil-funkcionalna grupa Knoevenagelovom (Knoevenagel) reakcijom nukleofilne adicije, tj. kondenzacijom sa određenim aldehidom, po modifikovanim literaturnim postupcima [150, 151]: ferocenkarboksaldehidom, 4-metoksibenzaldehidom, 4-(*N,N*-dimetilamino)benzaldehydom, 2-tiofenkarboksaldehidom i indol-3-karboksaldehidom, pri čemu su dobijeni 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-ferocenilpiridinium-jodid (**A1**), 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-(4-metoksistiril)piridinium-jodid (**A2**), 4-(4-(*N,N*-dimetilamino)stiril)-1-(2-etoksi-2-oksoetil)piridinium-jodid (**A3**), 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-(2-(tiofen-2-il)vinil)piridinium-jodid (**A4**) i 4-(2-(1H-indol-2-il)vinil)-1-(2-etoksi-2-oksoetil)piridinium-jodid (**A5**) (shema 2.2).



Shema 2.2. Opšti postupak sinteze na bazi piridinium-jodida **A1-A5**.

2.2.1. Sinteza 4-(hidroksinaftil-1-ilazo)benzojeve kiseline (**2a**)

4-Aminobenzoeva kiselina (**1**) (0,365 mol) se rastvori u 40,0 ml 25% vodenog rastvora hlorovodonične kiseline (HCl) i dobijeni rastvor se meša na magnetnoj mešalici (IKA® C-MAG HS 7), u ledenom kupatilu sve dok ne dostigne temperaturu od $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. U ovaj rastvor se ukapava, prethodno pripremljen i ohlađen, vodeni rastvor natrijum-nitrita (NaNO_2) (3,65 mmol natrijum-nitrita u 5,00 ml destilovane vode), pri čemu se temperaturu reakcione smeše održava u opsegu -2 do $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon dodatka celokupne količine NaNO_2 , rezultujuća smeša se meša dodatnih 15 minuta, u pomenutom temperaturnom opsegu, kako bi proreagovala celokupna količina NaNO_2 . U vodeni rastvor natrijum-hidroksida (NaOH) (0,913 mol natrijum-hidroksida u 20,0 ml destilovane vode) i 2-hidroksinaftalena (0,365 ml) se u porcijama dodaje rastvor prethodno pripremljene i ohlađene diazonijumove soli, pazeći pri tom da temperatura reakcione smeše ne pređe $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rezultujuća smeša se meša u ledenom kupatilu još sat vremena, a nakon toga dodatnih dva sata na sobnoj temperaturi, kako bi se obezbedilo optimalno kuplovanje. Nakon završene reakcije, pH reakcione smeše se podesi na

6–7, pomoću 10% vodenog rastvora natrijum-bikarbonata (NaHCO₃). Dobijen talog se izdvoji ceđenjem na vakuumu i rekristališe iz sirćetne kiseline, dajući proizvod (**2a**) u prinosu od 67%. C₁₇H₁₂N₂O₃ (M = 292,29 g/mol): T_t = 287–288 °C; Elementalna analiza, izračunato (%): C (69,86), H (4,15) i N (9,58), nađeno (%): C (69,54), H (4,23) i N (9,48); FT-IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3444 (OH + NH), 1677 (C=O, COOH), 1625 (C=O), 1604 (C=C, arom.), 1504 i 1430 (C=N); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 15,88 (1H, s, NH), 8,47 (1H, d, J = 8,0 Hz, C₁₀H₆), 8,06 (2H, d, J = 8,8 Hz, C₆H₄), 7,95 (1H, d, J = 9,6 Hz, C₁₀H₆), 7,87 (2H, d, J = 8,8 Hz, C₆H₄), 7,75 (1H, d, J = 7,6 Hz, C₁₀H₆), 7,62 (1H, ddd, J = 7,6 Hz; J = 0,8 Hz, C₁₀H₆), 7,48 (1H, ddd, J = 7,4 Hz; J = 1,2 Hz, C₁₀H₆), 6,80 (1H, d, J = 9,6 Hz, C₁₀H₆); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 175,78 (COOH), 167,35 (C=O), 147,01 (1C, C₁₀H₆), 142,54 (1C, C₆H₄), 133,20 (1C, C₁₀H₆), 131,52 (2C, C₆H₄), 130,60 (1C, C₁₀H₆), 130,00 (1C, C₁₀H₆), 129,67 (1C, C₁₀H₆), 129,58 (1C, C₁₀H₆), 128,55 (1C, C₁₀H₆), 127,23 (1C, C₁₀H₆), 125,85 (1C, C₁₀H₆), 122,21 (1C, C₆H₄), 117,91 (2C, C₆H₄).

2.2.2. Sinteza 4-(4-hidroksifenilazo)benzoeve kiseline (**2b**)

Jedinjenje **2b** je dobijeno analognim postupkom sinteze, pri čemu je primenjen isti metod prečišćavanja kao i za jedinjenje **2a**, sa izmenama u količinama reaktanata. Za pripremu diazonijumove soli uzeti su reaktanti u sledećim količinama: 4-aminobenzoeva kiselina (3,65 mmol), 25% vodeni rastvor hlorovodonične kiseline (30,0 ml) i natrijum-nitrita (3,62 mmol) u 5 ml destilovane vode. Za pripremu kuplujuće komponente uzeti su reaktanti u sledećim količinama: fenol (3,72 mmol), natrijum-hidroksid (50,0 mmol) u 20 ml vode. Jedinjenje **2b** je dobijeno u prinosu od 68%. C₁₃H₁₀N₂O₃ (M = 242,23 g/mol): T_t = 258–260 °C; Elementalna analiza, izračunato (%): C (64,46), H (4,16) i N (11,56), nađeno (%): C (64,72), H (4,44) i N (11,32); FT-IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3237 (OH), 1688 (C=O, COOH), 1604 (C=C, arom.), 1505 (N=N); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 11,77 (1H, s, COOH), 8,19 (2H, d, J = 8,4 Hz, C₆H₄), 7,97–7,92 (4H, m, C₆H₄), 7,06 (2H, d, J = 8,8 Hz, C₆H₄); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 167,32 (COOH), 162,15 (1C, C₆H₄), 155,0 (1C, C₆H₄), 146,77 (1C, C₆H₄), 132,56 (1C, C₆H₄), 131,03 (2C, C₆H₄), 125,79 (2C, C₆H₄), 122,55 (2C, C₆H₄), 116,56 (2C, C₆H₄).

2.2.3. Sinteza 4-(4'-(N,N-dimetilamino)fenilazo)benzoeve kiseline (**2c**)

Isti postupak sinteze i metod prečišćavanja jedinjenja **2c** je primenjen kao i za jedinjenja **2a** i **2b**, sa izmenama u količinama reaktanata. Za pripremu diazonijumove soli uzeti su reaktanti u sledećim količinama: 4-aminobenzoeva kiselina (3,65 mmol), 25% vodeni rastvor HCl (30,0 ml) i natrijum-nitrit (3,65 mmol) u 5 ml destilovane vode. Za pripremu kuplujuće komponente uzeti su reaktanti u sledećim količinama: N,N-dimetilanilin (3,67 mmol) u 20 ml 25% vodenog rastvora hlorovodonične kiseline. Jedinjenje **2c** je dobijeno u prinosu od 45%. C₁₅H₁₅N₃O₂ (M = 269,30 g/mol): T_t = 249–250 °C; Elementalna analiza, izračunato (%): C (66,90), H (5,61) i N (15,60), nađeno (%): C (67,11), H (5,38) i N (15,42); FT-IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3433 (OH), 1682 (C=O, COOH), 1597 (C=C, arom.), 1521 (N=N); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 13,17 (1H, s, COOH), 8,15 (2H, d, J = 8,4 Hz, C₆H₄), 7,92–7,89 (4H, m, C₆H₄), 6,91 (2H, d, J = 9,2 Hz, C₆H₄), 3,15 (6H, s, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 167,40 (COOH), 155,51 (1C, C₆H₄), 153,44 (1C, C₆H₄), 144,13 (1C, C₆H₄), 131,40 (1C, C₆H₄), 130,97 (2C, C₆H₄), 125,74 (2C, C₆H₄), 122,20 (2C, C₆H₄), 112,04 (2C, C₆H₄), 40,30 (2C, N(CH₃)₂).

2.2.4. Sinteza 4-nitrocimetne kiseline (3A)

4-Nitrobenzaldehyd (**3**) (165,0 mmol), natrijum-acetat (NaOOCCH₃) (229,0 mmol) i anhidrid sirćetne kiseline ((CH₃)₂COO) (340,0 mmol) se dodaju u balon sa okruglim dnom (500 ml), opremljen povratnim hladnjakom. Smeša se energično meša na magnetnoj mešalici (IKA® C-MAG HS 7), 13 sati uz grejanje na 180 °C. Nakon završetka reakcije, smeša se ohladi i izlije u 300–400 ml hladne vode i procedi na vakuumu. Dobijeni talog se ispere dva puta destilovanom vodom i 10% vodenim rastvorom amonijaka. Na kraju se talog se ispere destilovanom vodom i odnese na sušenje. Dobijena je supstanca bele boje, u prinosu od 60%; T_t = 274–277 °C. Podaci dobijeni FT-IR, ¹H NMR и ¹³C NMR spektroskopijom su u saglasnosti sa onima iz literature [152].

2.2.5. Sinteza metil-3-(4-nitrofenil)propenoata (3B)

4-Nitrocimetna kiselina (**3A**) (77,3 mmol), 350 ml anhidrovanog metanola (MeOH) i 10,0 ml sumporne kiseline (H₂SO₄) se stavi u balon sa okruglim dnom (500 ml), opremljen povratnim hladnjakom. Smeša se energično meša na magnetnoj mešalici (IKA® C-MAG HS 7) 8 sati i greje uz refluks. Nakon završetka reakcije, višak metanola se ukloni destilacijom iz reakcione smeše. Ostatak smeše se izlije u hladnu vodu, a potom ekstrahuje hloroformom (CHCl₃) i ispere 10% vodenim rastvorom NaHCO₃. Organski sloj se potpuno upari, a dobijeni talog se rekristališe iz 96% etanola, pri čemu se **3B** dobije u prinosu od 73%; T_t = 98–101 °C. Podaci dobijeni FT-IR, ¹H NMR i ¹³C NMR spektroskopijom odgovaraju literaturnim [153].

2.2.6. Sinteza metil-3-(4-aminofenil)propenoata (3C)

U balon sa okruglim dnom (250 ml) sipaju se metil-3-(4-nitro)fenilpropenoat (48,3 mmol), metanol (210 ml) i amonijum-hlorid (NH₄Cl) (82,8 mmol). Smeša se meša na magnetnoj mešalici (IKA® C-MAG HS 7) na sobnoj temperaturi sve dok se **3B** potpuno ne rastvori. U reakcionu smešu se postepeno dodaje cink u prahu (48,3 mmol), pazeći pri tom da se ne smeša ne pregreje. Nakon što je dodata celokupna količina cinka, na balon se postavi kondenzator i reakciona smeša se zagreva uz refluks 5 sati. Nakon završetka reakcije, smeša se ohladi i procedi na vakuumu. Sirov proizvod se rastvori u hloroformu i ispere 10% vodenim rastvorom NaHCO₃. Jedinjenje **3C** se dobija uparavanjem organskog sloja i prečišćava rekristalizacijom iz dietil-etra, u prinosu od 70%; T_t = 109–111 °C. Podaci dobijeni FT-IR, ¹H NMR i ¹³C NMR spektroskopijom odgovaraju literaturnim [150].

2.2.7. Sinteza metil-4-(2-hidroksinaftil-1-ilazo)cinamata (4a)

Metil-4-aminocinamat (**3C**) (2,82 mmol) se rastvori u vodenom rastvoru HCl (1,45 ml HCl-a u 100 ml vode) i meša na magnetnoj mešalici (IKA® C-MAG HS 7) u ledenom kupatilu dok temperatura reakcione smeše ne dostigne –2 °C. U ovaj rastvor se postepeno dodaje, prethodno ohlađeni, rastvor natrijum-nitrita (13,8 mmol) u 10 ml vode, pri čemu se temperatura reakcione smeše održava u opsegu –2 do 0 °C. Nakon završetka dodavanja vodenog rastvora natrijum-nitrita, smeša se ostavi da se meša još 20 minuta, kako bi se reakcija diazotovanja odigrala do kraja. Nakon toga, ovaj rastvor se ukapava u prethodno ohlađeni rastvor 2-hidroksinaftalena (3,50 mmol), natrijum-hidroksid (5,25 mmol) u 5 ml vode, pri čemu se vodi računa da temperaturu reakcione smeše ne pređe 2 °C. Nakon završetka dodavanja rastvora diazonijum-soli, rezultujuća smeša se meša 30 minuta u ledenom kupatilu, a potom još 2 sata na sobnoj temperaturi. Smeša se nakon toga procedi na

vakuumu, a izdvojeni talog rekristališe iz 96% etanola. Jedinjenje **4a** je dobijeno u prinosu od 75%. $C_{21}H_{16}N_2O_3$ ($M = 332,35$ g/mol): $T_t = 158-161$ °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (72,28), H (4,85) i N (8,43), nađeno za atom (%): C (72,56), H (4,65) i N (8,69); FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3445 (NH), 1715 (C=O, COOH), 1632 (C=O (COOCH₃) + C=C (CH=CH)), 1600 (C=C, arom.), 1499 i 1436 (C=N); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 15,85 (1H, s, NH), 8,50 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, C₁₀H₆), 7,94 (1H, d, $J = 9,6$ Hz, C₁₀H₆), 7,88–7,83 (4H, m, C₆H₄), 7,76 (1H, d, $J = 7,6$, C₁₀H₆), 7,70 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, CH=CH), 7,63–7,59 (1H, m, C₁₀H₆), 7,49–7,45 (1H, m, C₁₀H₆), 6,84 (1H, d, $J = 9,2$ Hz, C₁₀H₆), 6,68 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, CH=CH), 3,75 (3H, s, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 173,21 (C=O, estar), 167,15 (C=O), 145,98 (1C, C₁₀H₆), 144,08 (1C, CH=CH), 141,69 (1C, C₆H₄), 133,23 (1C, C₁₀H₆), 133,17 (1C, C₁₀H₆), 130,48 (2C, C₆H₄), 130,31 (1C, C₁₀H₆), 129,83 (1C, C₁₀H₆), 129,54 (1C, C₁₀H₆), 128,45 (1C, C₁₀H₆), 126,86 (1C, C₁₀H₆), 125,26 (1C, C₁₀H₆), 122,09 (1C, C₁₀H₆), 119,01 (2C, C₆H₄), 118,13 (1C, CH=CH), 51,95 (CH₃).

2.2.8. Sinteza metil-4-(4-hidroksifenilazo)cinamata (**4b**)

Jedinjenje **4b** je dobijeno prema sličnom postupku diazo-kuplovanja i postupku rekristalizacije kao i jedinjenje **4a**. Za pripremu diazonijum-soli, korišćeni su reaktanti u sledećim količinama: metil-4-aminocinamat (**3C**) (2,82 mmol), 0,920 ml hlorovodonične kiseline u 100 ml vode i 2,0 mmol NaNO₂ u 5 ml vode. Za rastvor kuplujuće komponente korišćeni su reaktanti u sledećim količinama: fenol (3,29 mmol) i kalijum-hidroksid (9,62 mmol) u 25 ml destilovane vode. Jedinjenje **4b** je dobijeno u prinosu od 45%. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ ($M = 282,29$ g/mol): $T_t > 320$ °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (68,07), H (5,00) i N (9,92), nađeno za atom (%): C (68,23), H (5,11) i N (9,74); FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3426 (OH), 1686 (C=O, COOCH₃), 1627 (C=C, CH=CH), 1592 (C=C, arom.), 1505 (N=N); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 10,51 (1H, s, OH), 7,99 (2H, d, $J = 8,8$ Hz, C₆H₄), 7,92–7,89 (4H, m, C₆H₄), 7,81 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, CH=CH), 7,03 (2H, d, $J = 8,8$ Hz, C₆H₄), 6,82 (1H, d, $J = 16,4$ Hz, CH=CH), 3,82 (3H, s, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 167,03 (C=O, COOCH₃), 161,85 (1C, C₆H₄), 153,40 (1C, C₆H₄), 145,81 (1C, C₆H₄), 143,99 (1C, CH=CH), 136,32 (1C, C₆H₄), 129,99 (2C, C₆H₄), 125,62 (2C, C₆H₄), 123,04 (2C, C₆H₄), 119,42 (1C, CH=CH), 116,51 (2C, C₆H₄), 52,05 (CH₃).

2.2.9. Sinteza metil-4-(4-(*N,N*-dimetilamino)fenilazo)cinamata (**4c**)

Jedinjenje **4c** je dobijeno prema sličnom postupku diazo-kuplovanja kao jedinjenja **4a** i **4b**. Količine reaktanata za pripremu diazonijum-soli su bile sledeće: metil-4-aminocinamat (**3C**) (2,82 mmol) 1,20 ml 36–37% hlorovodonične kiseline u 100 ml vode i 2,0 mmol natrijum-nitrita u 5 ml vode. Kao kuplujuća komponenta je uzet *N,N*-dimetilnilin (2,82 mmol) rastvoren u 25 ml 30% vodenog rastvora hlorovodonične kiseline. Sirov proizvod je, nakon ceđenja na vakuumu, rekristalisan iz dimetil-sulfoksida (DMSO), pri čemu je jedinjenje **4c** dobijeno u prinosu od 44%. $C_{18}H_{19}N_3O_2$ ($M = 309,36$ g/mol): $T_t = 187-190$ °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (69,88), H (6,19) i N (13,58), nađeno za atom (%): C (69,64), H (6,23) i N (13,76); FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1703 (C=O, COOCH₃), 1631 (C=C, CH=CH), 1601 (C=C, arom.), 1518 (N=N); ¹H NMR (400MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 7,88 (2H, d, $J = 8,4$ Hz, C₆H₄), 7,83–7,79 (4H, m, C₆H₄), 7,73 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, CH=CH), 6,85 (2H, d, $J = 8,8$ Hz, C₆H₄), 6,72 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, CH=CH), 3,75 (3H, s, CH₃), 3,08 (6H, s, N(CH₃)₂); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 167,09 (C=O, COOCH₃), 153,93 (1C, C₆H₄), 153,29 (1C, C₆H₄), 144,18 (1C, C₆H₄), 143,20 (1C, CH=CH), 135,37 (1C, C₆H₄), 129,94 (2C, C₆H₄), 125,56 (2C, C₆H₄),

122,70(2C, C₆H₄), 118,83 (1C, CH=CH), 112,08 (2C, C₆H₄), 51,96 (1C, COOCH₃), 40,32 (2C, N(CH₃)₂).

2.2.10. Sinteza 4-(2-hidroksinaftil-1-ilazo)cimetne kiseline (5a)

U balon sa okruglim dnom (100 ml), opremljen kondenzatorom, sipa se metil-4-(2-hidroksinaftil-1-ilazo)cinamat (**4a**) (0,195 mmol), KOH (1,36 mmol) i 30 ml etanola. Smeša se zagreva na magnetnoj mešalici (IKA® C-MAG HS 7) uz refluks tokom 13 sati, pri čemu se tok reakcije prati tankoslojnom hromatografijom (TLC, engl. thin-layer chromatography) (smeša dihlormetan : metanol = 19 : 1). Nakon završene hidrolize, smeša se ohladi do sobne temperature i izlije u 100 ml destilovane vode, a potom zakiseli hlorovodoničnom kiselinom (~ 5 ml) i ostavi preko noći u frižideru. Nakon toga, dobijeni talog se procedi na vakuumu i rekristališe iz sirćetne kiseline, dajući jedinjenje **5a** u vidu tamno-crvenog praha, u prinosu od 72%. C₁₉H₁₄N₂O₃ (M = 318,33 g/mol): T_t = 285–287 °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (71,69), H (4,43) i N (8,80), nađeno za atom (%): C (71,82), H (4,21) i N (8,92); FT-IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3434 (OH + NH), 1675 (C=O, COOH), 1625 (C=C (CH=CH) + C=O), 1600 (C=C, arom.) , 1501 i 1431 (C=N); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 15,84 (1H, s, NH), 12,42 (1H, s, COOH), 8,48 (1H, d, J = 8,0 Hz, C₁₀H₆), 7,93 (1H, d, J = 9,6 Hz, C₁₀H₆), 7,83 (4H, s, C₆H₄), 7,74 (1H, d, J = 8,0 Hz, C₁₀H₆), 7,63 (1H, d, J = 16,0 Hz, CH=CH), 7,60 (1H, t, J = 7,6 Hz, C₁₀H₆), 7,46 (1H, t, J = 7,4 Hz, C₁₀H₆), 6,84 (1H, d, J = 9,6 Hz, C₁₀H₆), 6,57 (1H, d, J = 16,0 Hz, CH=CH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 172,71 (COOH), 168,03 (C=O), 145,85 (1C, C₁₀H₆), 143,47 (1C, CH=CH), 141,52 (1C, C₆H₄), 133,59 (1C, C₁₀H₆), 133,16 (1C, C₁₀H₆), 130,28 (2C, C₆H₄), 130,23 (1C, C₁₀H₆), 129,78 (1C, C₁₀H₆), 129,50 (1C, C₁₀H₆), 128,42 (1C, C₁₀H₆), 126,78 (1C, C₁₀H₆), 125,13 (1C, C₁₀H₆), 122,03 (1C, C₁₀H₆), 119,65 (1C, CH=CH), 119,09 (2C, C₆H₄).

2.2.11. Sinteza 4-(4-hidroksifenilazo)cimetne kiseline (5b)

Jedinjenje **5b** je dobijeno identičnim postupkom i primenjen je isti postupak prečišćavanja kao i **5a**. Reaktanti upotrebljeni za ovu reakciju su uzeti u sledećim količinama: metil-4-(4-hidroksifenilazo)cinamat (**4b**) (0,156 mmol), KOH (90,0 mmol) i etanol (30 ml). Jedinjenje **5b** je dobijeno u vidu kristala narandžaste boje, u prinosu od 59%. C₁₅H₁₂N₂O₃ (M = 268,27 g/mol): T_t = 246–249 °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (67,16), H (4,51) i N (10,44), nađeno za atom (%): C (67,32), H (4,39) i N (10,23); FT-IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3403 (OH), 3238 (OH, COOH), 1692 (C=O, COOH), 1625 (C=C, CH=CH), 1588 (C=C, arom.), 1503 (N=N); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 12,34 (1H, s, COOH), 10,55 (1H, s, OH), 7,96 (2H, d, J = 8,4 Hz, C₆H₄), 7,92–7,89 (4H, m, C₆H₄), 7,74 (1H, d, J = 16,0 Hz, CH=CH), 7,05 (2H, d, J = 8,8 Hz, C₆H₄), 6,71 (1H, d, J = 16,0 Hz, CH=CH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 172,45 (COOH), 167,88 (1C, C₆H₄), 153,28 (1C, C₆H₄), 145,81 (1C, C₆H₄), 143,35 (1C, CH=CH), 136,59 (1C, C₆H₄), 129,79 (2C, C₆H₄), 125,55 (2C, C₆H₄), 123,04 (2C, C₆H₄), 120,91 (1C, CH=CH), 116,52 (2C, C₆H₄).

2.2.12. Sinteza 4-(4-(N,N-dimetilamino)fenilazo)cimetne kiseline (5c)

Sličan reakcioni postupak za dobijanje jedinjenja **5c** je primenjen kao i za prethodna dva jedinjenja iz ove serije (**5a** i **5b**). Količine reaktanata upotrebljenih za ovu reakciju iznose: metil-4-(4-(N,N-dimetilamino)fenilazo)cinamat (**4c**) (0,161 mmol), kalijum-hidroksid (90,0 mmol) i etanol (35 ml). Vreme trajanja ove reakcije je iznosilo 21 sat, pri čemu je sirov proizvod rekristalisan iz 96% etanola. Jedinjenje **5c** je dobijeno u vidu crveno-ljubičastog

praha, u prinosu od 43%. $C_{17}H_{17}N_3O_2$ ($M = 295,34$ g/mol): $T_t > 320$ °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (69,14), H (5,80) i N (14,23), nađeno za atom (%): C (69,23), H (5,64) i N (14,11); FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1674 (C=O, COOH), 1622 (C=C, CH=CH), 15,98 (C=C, arom.), 1518 (N=N); 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 7,89 (2H, d, $J = 8,8$ Hz C_6H_4), 7,86 (4H, s, C_6H_4), 7,59 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, CH=CH), 6,93 (2H, d, $J = 9,2$ Hz, C_6H_4), 6,73 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, CH=CH), 3,16 (6H, s, $N(CH_3)_2$); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 168,41 (COOH), 153,50 (1C, C_6H_4), 153,18 (1C, C_6H_4), 143,17 (1C, C_6H_4), 142,11 (1C, CH=CH), 136,14 (1C, C_6H_4), 129,50 (2C, C_6H_4), 125,48 (2C, C_6H_4), 122,70 (2C, C_6H_4), 122,24 (1C, CH=CH), 112,06 (2C, C_6H_4), 40,32 (2C, $N(CH_3)_2$).

2.2.13. Sinteza 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-metilpiridinijum-jodida (A)

U balon sa okruglim dnom sipa se 4-metilpiridin (5,00 mmol), etil-jodoacetat (5,50 mmol) i 5 ml apsolutnog etanola. Smeša se energično mešana magnetnoj mešalici (IKA® C-MAG HS 7) 4–6 sati na sobnoj temperaturi, nakon čega se zagreva do ključanja. Smeša se uz refluks meša naknadno sat i po, pri čemu boja inicijalnog rastvora iz bledo-žute postepeno prelazi u narandžastu. Nakon toga, smeša se ohladi do sobne temperature i ostavi u zamrzivaču preko noći. Nastali talog se procedi na vakuumu, par puta ispere dietil-etrom i rekristališe iz 96% etanola. Postupak ispiranja etil-etrom i rekristalizacije iz etanola se naknadno ponovi, pri čemu se, nakon sušenja, dobijaju bledo-narandžasti kristali 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-metilpiridinijum-jodida (A), u prinosu od 85%. $C_{10}H_{14}O_2NI$ ($M=307,12$ g/mol): $T_t = 133,2$ °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (39,11), H (4,59) i N (4,56), nađeno za atom (%): C (39,42), H (4,71) i N (4,29); ATR-FTIR (ν/cm^{-1}): 3137–3036 (C–H, arom.), 2970–2832 (C–H, alif.), 1739 (C=O), 1642, 1570 i 1513 (C=C, arom.), 1474 (C–H, CH_2), 1374 (C–H, CH_3), 1200 (C–C–O, estar), 1119 (O–C–C, estar), 1029 (C–H, CH_3); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm): 9,18 (2H, d, $J = 6,8$ Hz, C_5H_4N), 7,86 (2H, d, $J = 6,4$ Hz, C_5H_4N), 6,04 (2H, s, CH_2), 4,26 (2H, q, $J = 7,2$ Hz, $J=6,8$ Hz, CH_2 (Et)), 2,69 (3H, s, CH_3), 1,29 ((3H, t, $J = 7,2$ Hz, CH_3 (Et))); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm): 165,5 (1C, C=O (estar)), 160,4 (1C, C_5H_4N), 145,4 (2C, C_5H_4N), 128,3 (2C, C_5H_4N), 63,44 (1C, CH_2 (Et)), 60,55 (1C, CH_2), 22,67 (1C, CH_3), 14,14 (1C, CH_3 (Et)).

2.2.14. Sinteza 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-(ferocenilvinil)piridinijum-jodida (A1)

U balon sa okruglim dnom se rastvori 1,63 mmol jedinjenja A, 1,95 mmol ferocenkarboksaldehida u 20 ml apsolutnog etanola, a zatim se doda 0,326 mmol piperidina. Smeša se energično meša na magnetnoj mešalici (IKA® C-MAG HS 7) 24 sata uz refluks, pri čemu je tok reakcije praćen tankoslojnom hromatografijom. Nakon završetka reakcije, smeša se ohladi do sobne temperature i višak rastvarača ukloni na rotacionom uparivaču. Ciljano jedinjenje je prečišćeno *dry-flash* hromatografijom na koloni (metanol : DCM = 9 : 1). Uparavanjem rastvarača dobila se crno-ljubičasta praškasta supstaca, u prinosu od 35%. $C_{21}H_{22}O_2NFeI$ ($M = 503,15$ g/mol): $T_t = 143,7$ °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (50,13), H (4,41) i N (2,78), nađeno za atom (%): C (50,35), H (4,22) i N (3,12); ATR-FTIR (ν/cm^{-1}): 3214–3040 (C–H, arom.), 2860–2820 (C–H, alif.), 1742 (C=O, estar), 1644 (C–C, arom.), 1596 (C=C, alif.), 1560 (C–C, arom.), 1517 (C–C, arom.), 1479 (C–H, metilenska grupa), 1457 (C–C, ferocen), 1373 (C–H, metil-grupa), 1196 (C–C–O, estar), 1104, 1018, 811 i 745 (C–H, ferocen); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm): 8,91 (2H, d, $J = 6,4$, C_5H_4N), 7,83 (2H, d, $J = 6,4$ Hz, C_5H_4N), 7,72 (1H, d, $J = 15,6$ Hz, C=C), 6,71 (1H, d, $J = 15,6$ Hz, C=C), 5,87 (2H, s, CH_2), 4,65 (4H, d, $J = 23,2$ Hz, ferocen), 4,31 (2H, q, $J = 7,2$ Hz, CH_2 (Et)), 4,23 (5H, s, ferocen), 1,34 (3H, t, $J = 7,2$ Hz, CH_3 (Et)); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm): 165,75 (1C, C=O (estar)), 154,25 (1C,

C₅H₄N), 146,16 (1C, C=C), 145,03 (2C, C₅H₄N), 122,11 (2C, C₅H₄N), 118,73 (1C, C=C), 79,29 (1C, ferocen), 72,66 (2C, ferocen), 70,26 (5C ferocen), 69,34 (2C, ferocen), 63,42 (1C, CH₂ (Et)), 60,16 (1C, CH₂), 14,21 (1C, CH₃ (Et)).

2.2.15. Sinteza 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-(4-metoksistiril)piridinijum-jodida (A2)

Isti postupak sinteze, količine reagenasa, kao i metod prečišćavanja jedinjenja **A1** su primenjena za jedinjenje **A2**. Uparavanjem rastvarača dobila se narandžasta praškasta supstanca, u prinosu od 30%. C₁₈H₂₀O₃NI (M = 425,26 g/mol): T_t = 193,1 °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (50,84), H (4,74) i N (3,29), nađeno za atom (%): C (51,12), H (4,33) i N (3,31); ATR-FTIR (ν/cm⁻¹): 3024–3005 (C–H, arom.), 2964–2837 (C–H, alif.), 2881 (C–H, metoksi grupa), 1746 (C=O, estar), 1644 (C–C, arom.), 1619 (C=C, alif.), 1594 (C=C, arom.), 1515 (C–C, arom.), 1470 (C–H, metilenska grupa), 1375 (C–H, metil-grupa), 1310 (C–O, metoksi-grupa), 1173 (C–C–O, estar); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 8,82 (2H, d, J = 6,8 Hz, C₅H₄N), 8,24 (2H, d, J = 6,8 Hz, C₅H₄N), 8,03 (1H, d, J = 16,0 Hz, C=C), 7,74 (2H, d, J = 8,8 Hz, C₆H₅), 7,40 (1H, d, J = 16,4 Hz, C=C), 7,07 (2H, d, J = 8,8 Hz, C₆H₅), 5,51 (2H, s, CH₂), 4,24 (2H, q, J = 6,8 Hz, J = 7,2 Hz, CH₂ (Et)), 3,83 (3H, s, CH₃), 1,26 (3H, t, J = 6,8 Hz, J = 7,2 Hz, CH₃ (Et)); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 167,10 (1C, C=O (estar)), 161,94 (C–O (C₆H₅)), 154,82 (1C, C₅H₄N), 145,83 (2C, C₅H₄N), 142,33 (1C, C=C), 130,72 (2C, C₅H₅), 128,18 (1C, C₆H₅), 123,46 (2C, C₅H₄N), 121,14 (1C, C=C), 115,21 (2C, C₆H₅), 62,72 (1C, CH₂ (Et)), 59,61 (1C, CH₂), 55,95 (1C, OCH₃), 14,43 (1C, CH₃ (Et)).

2.2.16. Sinteza 4-(4-(N,N-dimetilamino)stiril)-1-(2-etoksi-2-oksoetil)piridinijum-jodida(A3)

Jedinjenje **A3** je dobijeno identičnim postupkom sinteze i primenjen je isti postupak prečišćavanja kao i kod prethodna dva (**A1** i **A2**), osim što je reakciono vreme u slučaju jedinjenja **A3** iznosilo 8 sati. Dobijena je tamno-ljubičasta supstanca u prinosu od 32%. C₁₉H₂₃O₂N₂I (M = 438,30 g/mol): T_t = 142,3 °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (52,07), H (5,29) i N (6,39), nađeno za atom (%): C (51,92), H (5,61) i N (6,74); ATR-FTIR (ν/cm⁻¹): 3124 (C–H, arom.), 2988–2799 (C–H, alif.), 1737 (C=O, estar), 1645 (C–C, arom.), 1621 (C=C, alif.), 1576 (C=C, arom.), 1524 (C–C, arom.), 1473 (C–H, metilenska grupa), 1366 (C–H, metil grupa), 1324 (C–N, arom.), 1180 (C–C–O, estar), 1157 (C–N, alif.); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 8,72 (2H, d, J = 6,8, C₅H₄N), 7,79 (2H, d, J = 6,8, C₅H₄N), 7,64 (1H, d, J = 16,0 Hz, C=C), 7,55 (2H, d, J = 8,8, C₆H₅), 6,87 (1H, d, J = 15,6, C=C), 6,70 (2H, d, J = 8,8, C₆H₅), 5,72 (2H, s, CH₂), 4,31 (2H, q, J = 7,2, CH₂ (Et)), 3,09 (6H, s, N(CH₃)₂), 1,35 (3H, t, J = 7,2, CH₃ (Et)); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 165,93 (1C, C=O (estar)), 155,23 (1C, C₅H₄N), 152,62 (1C, C₆H₅), 144,37 (2C, C₅H₄N), 144,17 (1C, C=C), 131,13 (2C, C₆H₅), 122,24 (1C, C=C), 121,99 (2C, C₅H₄N), 116,16 (1C, C₆H₅), 112,0 (2C, C₆H₅), 63,37 (1C, CH₂ (Et)), 59,83 (1C, CH₂), 40,12 (2C, N(CH₃)₂), 14,13 (1C, CH₃ (Et)).

2.2.17. Sinteza 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-(2-(tiofen-2-il)vinil)piridinijum-jodida (A4)

Za dobijanje jedinjenja **A4** primenjen je identičan postupak sinteze i primenjen je isti metod prečišćavanja kao i kod jedinjenja **A3**. Dobijena je mrka praškasta supstanca u prinosu od 40%. C₁₅H₁₆O₂NSI (M = 401,26 g/mol): T_t = 195,0 °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (44,90), H (4,02) i N (3,49), nađeno za atom (%): C (44,75), H (4,28) i N (3,74); ATR-FTIR (ν/cm⁻¹): 3107–3030 (C–H, arom.), 2985–2839 (C–H, alif.), 1745 (C=O, estar), 1641 (C–C, arom.), 1607 (C=C, alif.), 1505 (C–C, arom.), 1470 (C–H, metilenska-grupa), 1370 (C–H,

metil-grupa), 1192 (C–C–O, estar), 719 (C–S); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 9,01 (2H, d, *J* = 6,0 Hz, C₅H₄N), 7,94 (1H, d, *J* = 15,6 Hz, C=C), 7,93 (2H, d, *J* = 6,4 Hz, C₅H₄N), 7,5 (2H, dd, *J* = 17,4 Hz, *J* = 4,2 Hz, C₄H₃S), 7,14 (1H, dd, *J* = 4,8 Hz, *J* = 3,6 Hz, C₄H₃S), 6,91 (1H, d, *J* = 15,6 Hz, C=C), 5,97 (2H, s, CH₂), 4,32 (2H, q, *J* = 7,2 Hz, *J* = 6,8 Hz, CH₂ (Et)), 1,35 (3H, t, *J* = 7,2 Hz, CH₃(Et)); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 165,85 (1C, C=O (ester)), 154,29 (1C, C₅H₄N), 145,49 (2C, C₅H₄N), 139,99 (1C, C₄H₃S), 135,79 (1C, C₄H₃S), 133,04 (1C, C=C), 130,62 (1C, C₄H₃S), 128,83 (1C, C₄H₃S), 123,01 (2C, C₅H₄N), 120,74 (1C, C=C), 63,49 (1C, CH₂ (Et)), 60,33 (1C, CH₂), 14,10 (1C, CH₃ (Et)).

2.2.18. Sinteza 4-(2-(1H-indol-2-il)vinil)-1-(2-etoksi-2-oksoetil)piridinijum-jodida (A5)

Po analogiji sa jedinjenjima **A3** i **A4**, isti postupak sinteze i metode prečišćavanja su primenjeni kod jedinjenja **A5**. Dobijena je tamnocrvena supstanca, u prinosu od 25%. C₁₉H₁₉O₂N₂I (M = 434,27 g/mol): T_f = 181,0 °C; Elementalna analiza, izračunato za atom (%): C (52,55), H (4,41) i N (6,45), nađeno za atom (%): C (52,19), H (4,31) i N (6,21); ATR (ν/cm⁻¹): 3130 (N–H), 3101–3036 (C–H arom.), 2979–2854 (C–H, alif.), 1739 (C=O, estar), 1646 (C–C, arom.), 1592 (C=C, alif.), 1572 (C–C, arom.), 1498 (C–C, arom.), 1457 (C–H, metilenska grupa), 1371 (C–H, metil-grupa), 1184 (C–C–O, estar); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 12,02 (1H, s, C₈H₆N(N–H)), 8,69 (2H, d, *J* = 16,0 Hz, C₅H₄N), 8,32 (2H, d, *J* = 16,0 Hz, C=C), 8,19 (2H, d, *J* = 6,4 Hz, C₅H₄N), 8,17 (1H, s, C₈H₆N), 8,03 (1H, d, *J* = 2,8 Hz, C₈H₆N), 7,53 (1H, d, *J* = 6,8 Hz, C₈H₆N), 7,33 (1H, d, *J* = 16,4 Hz, C=C), 7,30–7,24 (2H, m, C₈H₆N), 5,46 (2H, s, CH₂), 4,25 (2H, q, *J* = 6,8 Hz, *J* = 7,2 Hz, CH₂ (Et)), 1,27 (3H, t, *J* = 6,8 Hz, *J* = 7,2 Hz, CH₃ (Et)); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 167,31 (1C, C=O (estar)), 155,99 (1C, C₅H₄N), 145,01 (2C, C₅H₄N), 138,06 (2C, C₈H₆N), 133,47 (1C, C=C), 125,37 (1C, C₈H₆N), 123,53 (1C, C=C), 121,89 (2C, C₅H₄N), 121,78 (1C, C₈H₆N), 120,92 (1C, C₈H₆N), 117,17 (1C, C₈H₆N), 114,22 (1C, C₈H₆N), 113,15 (1C, C₈H₆N), 62,62 (1C, CH₂ (Et)), 59,12 (1C, CH₂), 14,45 (1C, CH₃ (Et)).

2.3. Sastavljanje DSSC sa 2a-c i 5a-c jedinjenjima kao fotosenzitizerima

Priprema šest solarnih ćelija, sa jedinjenjima **2a-c** i **5a-c** kao fotosenzitizerima, vršena je prema modifikovanim literaturnim postupcima [84, 154]. Fotoanode su pripremane tako što su FTO provodni stakleni supstrati (MTI co.) najpre oprani deterdžentom i dejonizovano vodom, a zatim isprani 96% etanolom i osušeni fenom. Zatim je tanak film TiO₂ paste nanet „doctor blade” tehnikom na staklene supstrate, na površinu kvadratnog oblika od 0,25 cm², nakon čega je usledilo sinterovanje ovog sloja postepenim zagrevanjem do 485 °C. Temperaturni režim zagrevanja je dat u tabeli 1.

Tabela 1. Temperaturni režim pri procesu sinterovanja TiO₂ filmova.

Temperatura, [°C]	Vreme zagrevanja, [min.]
50	5
130	5
250	5
325	5
375	5
450	5
485	10

Nakon završenog sinterovanja, radne elektrode (TiO_2 adsorbovan na staklenom supstratu) su ohlađene do $\sim 50^\circ\text{C}$. Proces adsorpcije i naknadnog sinterovanja je rezultirao formiranjem sloja TiO_2 debljine 14 μm .

Rastvori fotosenzitizera su prepremani dispergovanjem **2a-c** i **5a-c** susptanci u 96% etanolu uz naknadnu sonifikaciju i zagrevanje, kako bi se supstance rastvorile. Proces hemisorpcije **2a-c** i **5a-c** fotosenzitizera na površinu oksidametala (TiO_2) izvršen je uranjanjem radnih elektroda (fotoanoda) u rastvore pojedinačnih boja (0,5 M). Rastvori su ostavljeni u mraku, na sobnoj temperaturi 24 sata, kako bi se obezbedila optimalna hemisorpcija na površinu TiO_2 . Nakon toga, elektrode su isprane 96% etanolom, kako bi se uklonile rezidualne čestice i višak boje koji se nije hemisorbovao.

Priprema fotokatode je izvršena po sličnom postupku kao i priprema TiO_2 elektroda. Nanošenje Pt paste (Platisol T/SP, Solaronix) na FTO staklene supstrate je primenjeno „*doctor blade*” tehnikom, pri čemu je aktivacija Pt sloja izvršena zagrevanjem po istom temperaturnm režimu kao i sinterovanje TiO_2 filma (tabela 1).

Ovako pripremljene fotoelektrode su iskorišćene za fabrikaciju šest DSSC senzitiviranih bojama **2a-c** i **5a-c**. Oko fotoaktivne površine (fotoanode) je stavljen termoplastični kalup, čija je uloga da spreči curenjetečnog elektrolita. Na fotoaktivnu površinu je nakapano dve kapi elektrolita (Iodolyte Z-150, Solaronix) i preko ovog sloja je stavljena fotokatoda, tako da se obrazuje sendvič struktura. Ovako sastavljene DSSC podvrgnute suozačivanju u solarnom simulatoru halogenom lampom (Osram, 120 V/300 W), pri AM1,5 i intenzitetu zračenja 100 mW/cm^2 .

2.4. Sastavljanje DSSC sa A1-A5 jedinjenjima kao elektrolitnom komponentom

Za pripremu pet solarnih ćelija, sa jedinjenjima **A1-A5** kao elektrolitnim komponentama, korišćeni su FTO provodni stakleni supstrati (Dyesol). Priprema fotoanoda je izvršena na sledeći način. Prvo, stakleni supstrati su sukcesivno tretirani dejonizovanom vodom, acetonom i etanolom u ultrazvučnom kupatilu, tokom 5 minuta, nakon čega suosušeni. Zatim je „*doctor blade*” tehnikom nanet sloj TiO_2 i ostavljen da se osuši, nakon čega je usledilo sinterovanje tokom 30 minuta na 450°C . Rezultujući sloj adsorbovanog TiO_2 bio je debljine 10–12 μm . Kako bi se ostvarila optimalna hemisorpcija fotosenzitizera, radne elektrode su uronjene u rastvor boje **N719**, koncentracije 0,5 mM i kao takve ostavljene preko noći, u mraku, na sobnoj temperaturi.

Priprema fotokatode vršena je na sličan način. FTO provodni stakleni supstrati su prvo izbušeni, kako bi se omogućilo ukapavanje elektrolita. Zatim je „*doctor blade*” tehnikom nanet sloj Pt paste i ostavljen da se osuši. Kako bi se poboljšala transparentna svojstva i fotokatalitička aktivnost, a i omogućila ravnomerna distribucija Pt na površinu staklenog supstrata, usledila je aktivacija ovih elektroda, grejanjem na 450°C tokom 30 minuta.

Termoplastična folija niske temperature topljenja upotrebljena je kao zaptivač. Rastvori elektrolita su pripremljeni dodavanjem 0,6 M jedinjenja **A1-A5** u rastvor 0,1 M LiI + 0,05 M I_2 u 3-metilpropionitrilu (MPN). Kao referentni sistem za poređenje, napravljena je solarna ćelija koja je kao elektrolitnu komponentu sadržala samo komercijalni elektrolit (0,1 M LiI + 0,05 M I_2 u MPN). Elektrolitni **A1-A5** sistem je potom injektiran u unutrašnjost sastavljene DSSC, kroz prethodno napravljen otvor, koji je zatvoren pomoću termoplastične folije i pokrovnog stakla. Fotoaktivna površina solarne ćelije je iznosila 0,25 cm^2 .

Fotonaponske performanse sastavljenih DSSC sa **A1-A5** elektrolitnim komponentama su određivane solarnim simulatorom, pri AM1,5 i intenzitetu zračenja lampe od 100 mW/cm^2 . Kao izvor svetlosti je korišćena ksenonska lampa (Oriol), snage 450 W. Dobijeni podaci su

interpretirani u vidu J_{SC} - V_{OC} dijagrama pomoću aparata Keithley 2400 i LabView softvera, dok su IPCE spektri dobijeni korišćenjem Enlitech solarnog simulatora.

2.5. DFT analiza

Kako bi se objasnila zavisnost elektronske strukture sintetizovanih jedinjenja od njihovih fizičko-hemijskih karakteristika, istraživanje je potpomognuto DFT analizom. Kvantno-hemijski proračuni za jedinjenja obe serije su sprovedeni pomoću Gaussian 09 programskog paketa [155], koristeći B3LYP [156] i M06-2X [157] metode sa 6-311++G(d,p) osnovnim setom orbitala. M06-2X metoda je korišćena za simuliranje UV-Vis apsorpcionih spektara azo boja i CT indeksa [157]. Za M06-2X metod korišćen je UltraFineGrid, (99,590)p grid za Euler-Maclaurin integraciju. Stabilnost optimizovanih geometrija je potvrđena proračunom frekvencija, pri čemu su dobijene realne vrednosti frekvencija, što potvrđuje da su sva ispitivana jedinjenja optimizovana na minimalnim energijama osnovnih stanja. Proračuni frekvencija su takođe korišćeni za korekciju energija nulte tačke (ZPE, engl. zero point energy corrections) pri 298,15 K i standardnom pritisku. TD-DFT metoda korišćena je za izračunavanje UV-Vis apsorpcionih energija i spektara obe serije jedinjenja, pri čemu je efekat rastvarača (etanola) simuliran pomoću CPCM modela (engl. conductor-like polarizable continuum model) [158, 159]. Za Fe atom u jedinjenju **A1** korišćen je relativistički kompaktni Štuttgart/Drezden (Stuttgart/Dresden) efektivni potencijal jezgra u kombinaciji sa odgovarajućim osnovnim setom valentnih orbitala [159]. Grafička prezentacija UV-Vis apsorpcionih spektara ostvarena je pomoću GaussView 5.0 programa [160]. Svi teorijski UV-Vis apsorpcioni spektri izračunati su CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) metodom i skalirani faktorom 1,15 (za **2a-c** i **5a-c**) i faktorom 1,125 (za **A1-A5**) radi boljeg poređenja sa eksperimentalno određenim spektrima.

Dodatni CT deskriptori prenosa naelektrisanja, kao što su vrednost talasne dužine koja odgovara maksimumu apsorpcije (λ_{max}), energija pobuđivanja (E_x), snage oscilatora (f), doprinos molekulskih orbitala pobuđivanju (MO), sposobnost skupljanja upadnog zračenja (LHE), prenos naelektrisanja (q^{CT} u e^-), pređeni put naelektrisanja (d^{CT} u Å), H i t indeksi [Å], kao i integrali preklapanja obe serije jedinjenja su određeni kvantno-hemijskim proračunima pomoću Gaussian 09 programa na TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou orbitala i programa Multiwfn [161, 162].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Ovom disertacijom je obuhvaćena sinteza i karakterizacija dve serije jedinjenja, kao i ispitivanje njihovih fizičko-hemijskih, fotofizičkih i elektronskih karakteristika sa mogućnošću primene u DSSC.

Prva serija je obuhvatala azo jedinjenja, dobijenih reakcijom diazo-kuplovanja diazonijum-soli dobijenih iz 4-aminobenzojeve- i 4-aminocimetne kiseline sa 2-hidroksinaftalenom, *N,N*-dimetilanilinom i fenolom i njihove prekursore. Budući da sva sintetizovana jedinjenja sa teoretskog aspekta ispoljavaju svojstvo azo-hidrazon tautomerije, sprovedena je detaljna spektroskopska i kvantno-hemijska analiza sa ciljem identifikacije dominantnog tautomernog oblika u čvrstom stanju i u rastvoru. Određena je zavisnost uticaja tri elektron-donorske grupe i to 2-hidroksinaftil, 4-hidroksifenil i 4-*N,N*-dimetilaminofenil, na fotofizička i elektronska svojstva jedinjenja, samim tim i na fotonaponske karakteristike DSSC. Takođe, izvršena je uporedna analiza molekularne strukture i solvatohromnih svojstava. Solvatohromizam navedenih jedinjenja proučavan je UV-Vis spektroskopijom, korišćenjem 34 rastvarača različite polarnosti i mogućnosti uspostavljanja vodonične veze. Takođe, na isti način je istražen uticaj kisele i bazne sredine na tautomernu ravnotežu. Ispitivanje doprinosa specifičnih i nespecifičnih interakcija između molekula rastvarača i ispitivanih jedinjenja izvršeno je metodom linearne korelacije energije solvatacije (engl. linear solvation energy relationships, LSER), pomoću Katalanove (Catalán) solvatohromske jednačine. Eksperimentalni rezultati potkrepljeni su teorijskim istraživanjem, primenom DFT B3LYP i M06-2X metoda. Geometrije neutralnih i mogućih anjonskih oblika optimizovane su u vakuumu, etanolu i dimetil-sulfoksidu (DMSO), pri čemu su UV-Vis apsorpcioni spektri svih mogućih neutralnih i anjonskih oblika jedinjenja simulirani u etanolu. Jedinjenja ove serije su korišćena kao fotosenzitizeri u sastavljanim DSSC sa TiO₂ kao poluprovodnim oksidom i komercijalnim tečnim elektrolitom. Kao referentni fotosenzitizer je korišćena **N719** boja. Solarne ćelije koje su sadržale jedinjenja sa 2-hidroksinaftil-grupom kao elektron-donorskom, ostvarila su zadovoljavajuća fotonaponska svojstva, pri standardnim uslovima merenja.

Druga serija je obuhvatala jedinjenja na bazi piridinijumovih soli (piridinijum-jodida), dobijenih reakcijom Knoevenagelove kondenzacije feroценkarboksaldehida, 4-metoksibenzaldehida, 4-(*N,N*-dimetilamino)benzaldehida, 2-tifenilbenzaldehida i 3-indol-3-benzaldehida sa prethodno sintetizovanim 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-metilpiridinijum-jodidom. Ova jedinjenja su korišćena kao dodatne elektrolitne komponente komercijalnom tečnom elektrolitnom sistemu (LiI+I₂), u cilju poboljšanja fotonaponskih karakteristika DSSC sa TiO₂ kao poluprovodnim oksidom i **N719** bojom kao fotosenzitizerom. Ispitan je uticaj elektron-donorske grupe sintetizovanih molekula na fotonaponska svojstva solarne ćelije. Istraživanje je potkrepljeno kvantno-hemijskim proračunima kako bi se ostvario detaljniji uvid u elektronska svojstva sintetizovanih jedinjenja. Svi elektrolitni sistemi, koji su sadržali pomenuta jedinjenja kao dodatnu redoks komponentu, rezultirali su poboljšanim DSSC fotonaponskim svojstvima u poređenju sa komercijalnim elektrolitskim sistemom, pri standardnim uslovima merenja.

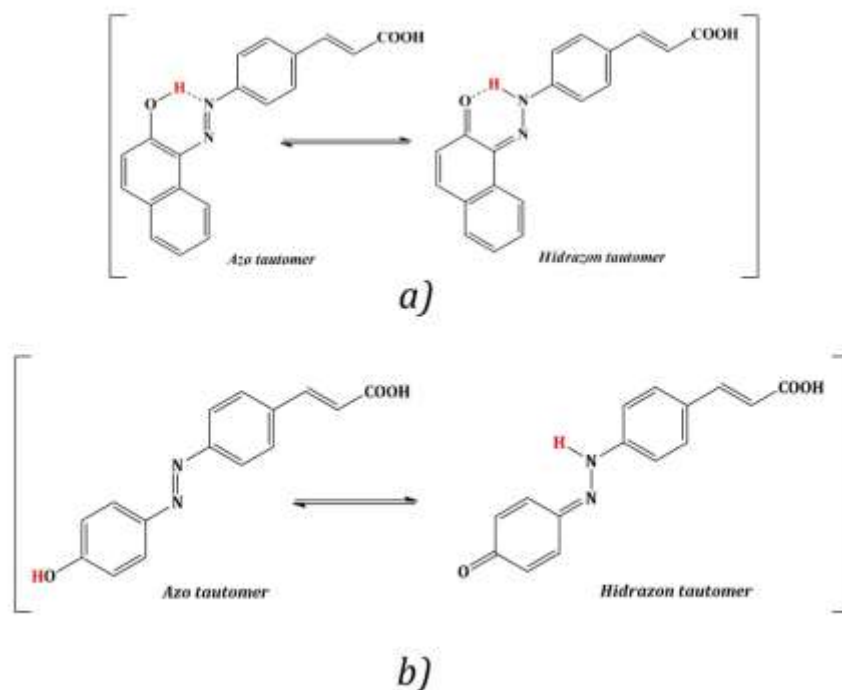
3.1. Spektroskopska i strukturna analiza azo jedinjenja

Budući da molekulska struktura fotosenzitizera igra ključnu ulogu u procesu pretvaranja upadnog zračenja u električnu energiju, identifikacija tautomernog oblika molekula u rastvorima različite prirode je od suštinskog značaja, jer se tautomeri, osim prema fizičko-hemijskim svojstvima, razlikuju i prema prenošenju fotogenerisanog naelektrisanja.

Sa teorijskog aspekta, četiri od šest azo molekula obuhvaćena ovom disertacijom, pokazuju svojstvo azo-hidrazon tautomerije, usled prisustva hidroksilne grupe u položaju 2 (**2a** i **5a**) i u položaju 4 (**2b** i **5b**) u odnosu na azo-grupu (shema 3.1). Kako bi se ostvario detaljniji uvid u azo-hidrazon ravnotežu ovih molekula i utvrdilo prisustvo dominantnijeg tautomernog oblika, u istraživanje je uključena i analiza prekursora jedinjenja izvedenih iz cimetne kiseline (**4a** i **4b**) (shema 2.1). U nastavku disertacije biće sumirani podaci dobijeni spektroskopskom analizom ovih molekula.

Analiza podataka dobijenih FT-IR, kao i ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom (poglavlje 2) potvrđuju dominaciju hidrazonskog oblika jedinjenja **a**-serije, tj. činjenicu da se jedinjenja **b**-serije nalaze isključivo u azo obliku u čvrstom stanju. Podaci dobijeni FT-IR spektroskopijom jedinjenja **a**-serije ukazuju na postojanje širokih traka, jakog intenziteta, na 3444 cm^{-1} (**2a**) i 3443 cm^{-1} (**5a**), koje mogu biti pripisane vibracijama istezanja hidrazonske ($-\text{NH}-$) i karboksilne $-\text{OH}$ grupe. Takođe, uža traka manjeg intenziteta na 3445 cm^{-1} odgovara vibraciji istezanja hidrazonske ($-\text{NH}-$) grupe molekula **4a**. U slučaju jedinjenja **b**-serije, široke apsorpcione trake na 3237 cm^{-1} (**2b**) i 3238 cm^{-1} (**5b**) ukazuju na vibracije istezanja karboksilne $-\text{OH}$ grupe, dok apsorpcione trake na 3426 cm^{-1} (**4b**) i 3403 cm^{-1} (**5b**) ukazuju na vibracije istezanja fenolne $-\text{OH}$ grupe ova dva jedinjenja. Vibracije istezanja u opsegu $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ ukazuju na postojanje karbonilne ($-\text{C}(=\text{O})-$) i imino grupe hidrazonskog oblika ($-\text{C}=\text{N}-$) u molekulima **a**-serije. Svi eksperimentalno dobijeni FT-IR podaci su u skladu sa literaturnim [163, 164]. Odsustvo apsorpcionih traka u opsegu od $1630-1700\text{ cm}^{-1}$, koje bi potvrdile postojanje druge karbonilne grupe, idu u prilog potvrdi azo strukture jedinjenja **b**-serije (**2b** i **5b**) [165, 166]. Štaviše, apsorpcione trake na 1505 cm^{-1} (**2b**), 1505 cm^{-1} (**4b**) i 1503 cm^{-1} (**5b**) pripisane su vibracijama istezanja azo-grupe ove serije molekula [167, 168]. ^1H NMR analizom utvrđeno je da singleti na $15,93\text{ ppm}$ (**2a**), $15,85\text{ ppm}$ (**4a**) i $15,84\text{ ppm}$ (**5a**) ppm u spektrima ukazuju na ($-\text{NH}-$) grupu hidrazon tautomera ovih jedinjenja. U prilog ovome ide činjenica da jedinjenja **b**-serije pokazuju odsustvo pikova u ovoj oblasti ^1H NMR spektra, dok su pikovi na $10,51\text{ ppm}$ (**4b**), tj. $10,55\text{ ppm}$ (**5b**) pripisani hidroksilnoj grupi ovih molekula. Odsustvo pika u ovoj oblasti ^1H NMR spektra jedinjenja **2b** se može pripisati rapidnoj izmeni protona između $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$ grupe ovog jedinjenja [169]. Sa druge strane, pikovi na $173,22\text{ ppm}$ (**2a**), $167,15\text{ ppm}$ (**4a**) i $172,71\text{ ppm}$ (**5a**), koji pripadaju karbonilnom C-atomu u ^{13}C NMR spektru, jasno pokazuju da su ova dva jedinjenja u hidrazonskom obliku. Takođe, odsustvo ovih pikova u ^{13}C NMR spektru, ukazuje na činjenicu da je azo dominantniji tautomerni oblik u jedinjenjima **b**-serije. Podaci dobijeni NMR analizom su u skladu sa literaturnim [170-172].

U jedinjenjima **2a** i **5a**, koja u svojoj molekularnoj strukturi sadrže hidroksilnu grupu u *orto*-položaju u odnosu na azo vezu, dolazi do formiranja pseudo-šestočlanog prstena usled stvaranja jake intramolekulske vodonične veze kod oba tautomerna oblika (shema 3.1). Zbog polarnijeg karaktera, ova vodonična veza je jača kod hidrazon tautomera ($=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ -vodonična veza je polarnija od $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ -vodonične veze), što rezultuje njegovom većom stabilizacijom u odnosu na azo tautomer, pa je i zastupljenost hidrazon tautomera veća [63, 173, 174]. Sa druge strane, uspostavljanje intramolekulske vodonične veze kod jedinjenja **b**-serije je onemogućeno strukturom ovih molekula (shema 3.1).



Shema 3.1. Prikaz azo-hidrazon tautomerije jedinjenja **5a**(a) i **5b** (b) i formiranja intramolekulske vodonične veze u molekulu **5a** (slična shema se može prikazati i za jedinjenja **2a** i **2b**).

U skladu s tim, favorizacija azo oblika kod jedinjenja **2b** i **5b** se pojavljuje kao rezultat smanjene rezonancione energije stabilizacije usled gubitka aromatičnog karaktera fenolnog prstena u hidrazonskom obliku. Ovaj efekat se pojavljuje i kod jedinjenja **2a** i **5a**, ali u manjoj meri, jer je gubitak rezonancione strukture ograničen na samo jedan prsten 2-hidroksinaftlgrupe. Stoga, tautomeri jedinjenja **a**-serije imaju sličnije vrednosti energije stabilizacije rezonance od jedinjenja **b**-serije (sličnije su stabilnosti), zbog čega će tautomerna ravnoteža u slučaju **2a** i **5a** zavisiti u velikoj meri i od uticaja spoljašnjih faktora [63, 175, 176].

3.2. DFT analiza

Teoretski uvid u apsorpcione karakteristike određenih molekula u zavisnosti od njihove strukture se može ostvariti primenom kvantitativnih molekularnih orbitalnih metoda (DFT). Pomoću ovih metoda je moguće izračunati (aproksimirati) gustine naelektrisanja u osnovnim i pobuđenim elektronskim stanjima odgovarajućeg molekula, kao i dobiti informacije o prirodi procesapobuđivanja identifikacijom elektron-donorskih/akceptorskih grupa i kvantifikacijom obima elektronskog prenosa. Takođe, moguće je izračunati dipolne momente osnovnog i pobuđenog stanja molekula i na taj način steći uvid o uticaju prirode rastvarača na apsorpcione karakteristike molekula (solvatohromizam), kao i smer prenosa naelektrisanja prilikom pobuđivanja [63].

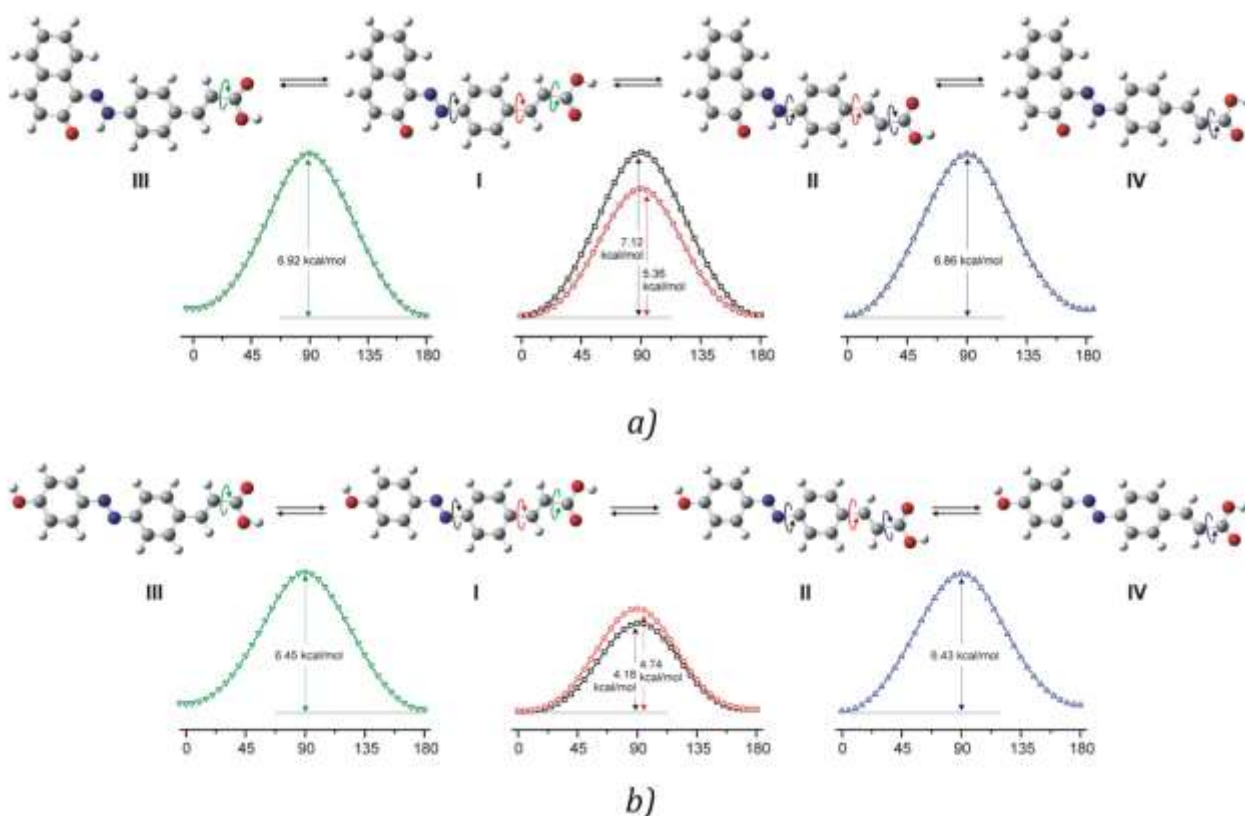
3.2.1. Optimizacija geometrije molekula

Analizom eksperimentalnih podataka dobijenih FT-IR/ATR FT-IR i NMR spektroskopijom pokazano je da je kod jedinjenja **a**-serije dominantan hidrazon tautomer, dok se jedinjenja **b**-serije isključivo nalaze u azo tautomernom obliku [69]. U cilju potvrde i dalje obrade ovih podataka, primenjena je DFT analiza. Kvantno-hemijski proračuni su izvršeni

primenom B3LYP i M06-2X metoda, dok je odnos tautomera određen Boltzmanovom (Boltzmann) distribucijom.

Na osnovu podataka dobijenih kvantno-hemijskim proračunima prikazanim u tabeli 1P (Prilog), može se doći do zaključka da pored tautomernog oblika jedinjenja **2a** (koji je dominantniji), postoji određen udeo i azo tautomera u rastvoru. Treba imati u vidu, da zbog kompleksnosti računskih metoda, postoji neslaganje u dobijenim podacima o udelu tautomernih oblika azo jedinjenja u određenoj sredini. Tako, za molekul **5a** u vakuumu, B3LYP računskom metodom je predviđeno postojanje azo i hidrazon tautomera u odnosu 9:91, dok je M06-2X metodom dobijen odnos 1,4:98,6. Isto tako, kvantno-hemijskim proračunom B3LYP metodom jedinjenja **5a**, u etanolu kao rastvaraču, dobijen je odnos azo i hidrazon tautomera 78,1:21,9, dok je, sa druge strane, M06-2X metoda u etanolu i DMSO pokazala dominantnost hidrazon tautomera u odnosu na azo tautomer (60:40). Sličan odnos tautomera dobijen je i za ostala jedinjenja **a**-serije, što se može uočiti iz tabela 1P i 2P (Prilog). Takođe, iz ovih tabela može se videti da su za jedinjenja **b**-serije obema metodama dobijeni podaci koji se u potpunosti slažu sa eksperimentalnim. Tako, obe metode su saglasne da se jedinjenja **b**-serije nalaze u azo tautomernom obliku (> 99,99%), osim B3LYP metode u etanolu, gde je pokazano i prisustvo hidrazon tautomera ~1%. Shodno ovome, u nastavku disertacije istraživanje će biti usmereno na azo i hidrazon tautomere jedinjenja **a**-serije, dok će za jedinjenja **b**-serije biti proučavan samo azo tautomerni oblik. Takođe, imajući u vidu da jedinjenja izvedena iz benzojeve kiseline (**2a** i **2b**) mogu zauzeti samo dva konformaciona oblika u prostoru (u skladu sa uzajamnim rotacionim položajima azo i karbonilne grupe), kao i da su energije i elektronska svojstva ova dva konformaciona oblika slični, dalja konformaciona analiza će se bazirati samo na jedinjenjima izvedenim iz cimetine kiseline (**5a** i **5b**).

Azo boje izvedene iz cimetine kiseline (**4a**, **5a**, **4b** i **5b**) mogu zauzeti četiri konformaciona oblika u zavisnosti od uzajamnih rotacionih položaja tri dvostruke veze (nastalih kao posledica rotacije oko $-N=N-Ph-$, $-Ph-CH=CH-$ i $-CH=CH-COOH$ jednostrukih veza) (shema 3.2). Kao posledica rotacije oko ovih jednostrukih veza dolazido razlike u energijama nastalih konformera, što rezultuje različitim elektronskim svojstvima, a samim tim i udelom ovih konformera u rastvoru. Budući da je molekulska konfiguracija ovih jedinjenja slična butadienu, preuzeto je obeležavanje ovih konformacionih struktura sa *s-cis* i *s-trans*. U tabeli 1P (Prilog) su prikazane vrednosti relativne ZPE korigovane energije (ΔE) optimizovanih geometrija neutralnih oblika molekula **5a** i **5b**, izračunatih pomoću M06-2X/6311++G(d,p) metode, kao i faktor Boltzmanove distribucije (ω), dok su na shemi 3.2 predstavljene geometrije hidrazon tautomera **5a** i neutralnog oblika molekula **5b**, kao i reakcione koordinate prelaznih stanja između ovih konformera.



Shema 3.2. Prikaz mogućih konformacionih oblika hidrazon tautomera i energija prelaznih stanja između konformera molekula: a) **5a** i b) **5b**.

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 1P (Prilog), može se zaključiti da je razlika u konformacionim energijama između najstabilnijeg *s-cis*, *s-cis* oblika (**I**) i najmanje stabilnog *s-trans*, *s-trans* oblika (**IV**) u opsegu 0,3–0,5 kcal/mol, pri čemu ova vrednost zavisi od korišćenog računskog metoda. Treba napomenuti da je trend u redosledu stabilnosti konformera zadržan u svim korišćenim metodama. Takođe, na osnovu energetskog odnosa konformera, može se zaključiti da međusobni rotacioni položaj C=C i C=O dvostrukih veza (nastao rotacijom oko C=C–C=O jednostruke veze), ima najveći udeo u stabilnosti akceptorskog dela molekula. Sa druge strane, interpozicija, tj. međusobni položaj N=N i C=O dvostrukih veza ima malu energetsku vrednost (< 0,1 kcal/mol), pa je udeo interpozicije ovih veza u celokupnoj stabilnosti konformera zanemarljiv.

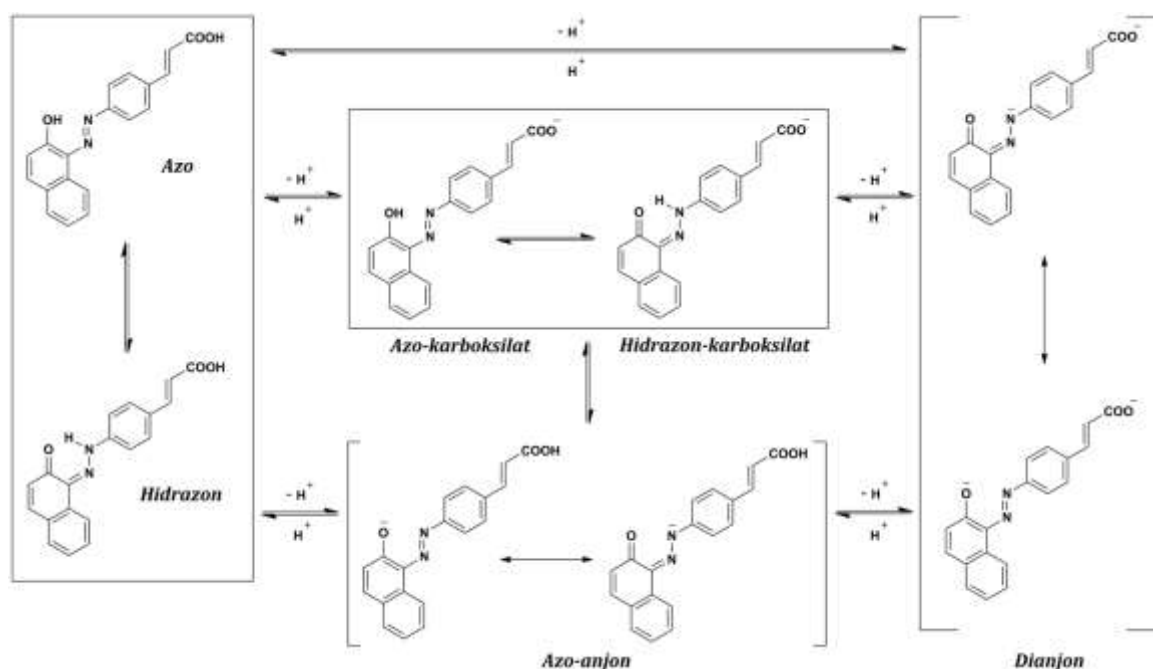
Uticaj rotacionih položaja N=N, C=C i C=O dvostrukih veza na UV-Vis apsorpcione spektre azo boja, ogleda se u ukupnom pomeranju apsorpcionih maksimuma od 2 nm za jedinjenja **a**-serije, tj. 4 nm za jedinjenja **b**-serije. Treba napomenuti da ovaj efekat nije direktno povezan sa ukupnim energijama konformera, već isključivo sa sadržajem energije LUMO orbitale. Tako, konformeri sa *s-trans* konformacijom N=N i C=C dvostrukih veza imaju niže sadržaje energije LUMO orbitale što rezultuje apsorpcijom na većim talasnim dužinama. Sa druge strane, rotacioni položaj C=C i C=O dvostrukih veza ima mali uticaj na pomeraje apsorpcionih maksimuma.

Reakcione koordinate relaksacija konformera u etanolu izračunate su za svaku rotaciju oko jednostrukih veza pomoću M06-2X/6311++G(d,p) metode, pri čemu su optimizovane geometrije i za sva prelazna stanja. Energetska barijera rotacije pri izomerizaciji konformera iz *s-cis* u *s-trans* oblik hidrazon tautomera **5a**, određena M06-2X/6311++G(d,p) metodom, ima relativno nisku vrednost (~7,12 kcal/mol) (shema 3.2a). Takođe, ova energetska barijera je na istom energetskom nivou kao i kod molekula butadiena (6,57 kcal/mol), što dalje implicira da

su i rezonancijski efekti ova dva molekula slična. Izuzetak je rotacija oko $-\text{Ph}-(\text{C}=\text{C})-$ veze, što rezultuje smanjenjem energetske barijere (5,36 kcal/mol), na osnovu čega se može zaključiti da ova jednostruka veza predstavlja „usko grlo“ prilikom intramolekulskog prenosa naelektrisanja od elektron-donorskog do elektron-akceptorskog dela ovog molekula. Analizom molekula **5b** je pokazano da energetska barijera rotacije oko $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}-$ veze ima nešto nižu vrednost nego kod **5a** molekula (6,40 kcal/mol), ali je energetska saržaj ove barijere takođe sličan onom kod butadiena (shema 3.2b). Međutim, rotacije oko jednostrukih veza u molekulu **5b**, koje povezuju 4-hidroksifenilnu-grupu (elektron-donorski deo molekula) i cimetnu kiselinu (elektron-akceptorski deo molekula), uzrokuju značajno smanjenje vrednosti energetske barijere. Tako, vrednost energije rotacije $-\text{Ph}-(\text{N}=\text{N})-$ veze iznosi 4,74 kcal/mol, dok je ta vrednost još niža za $-\text{Ph}-(\text{C}=\text{C})-$ vezu i iznosi 4,18 kcal/mol. Ovaj podatak implicira da prilikom rotacije oko ovih jednostrukih veza dolazi do značajnog smanjenog rezonancijskog efekta između dva fenilna prstena **5b** molekula, tj. elektron-donorskog (4-hidroksifenil-grupe) i elektron-akceptorskog dela molekula (cimetne kiseline). Dalje, ovo posledično vodi deljenju molekulske strukture na tri zasebne hromofore, pri čemu dolazi do drastičnog smanjenja vrednosti talasnih dužina apsorpcionih maksimuma u odnosu na jedinjenja a-serije.

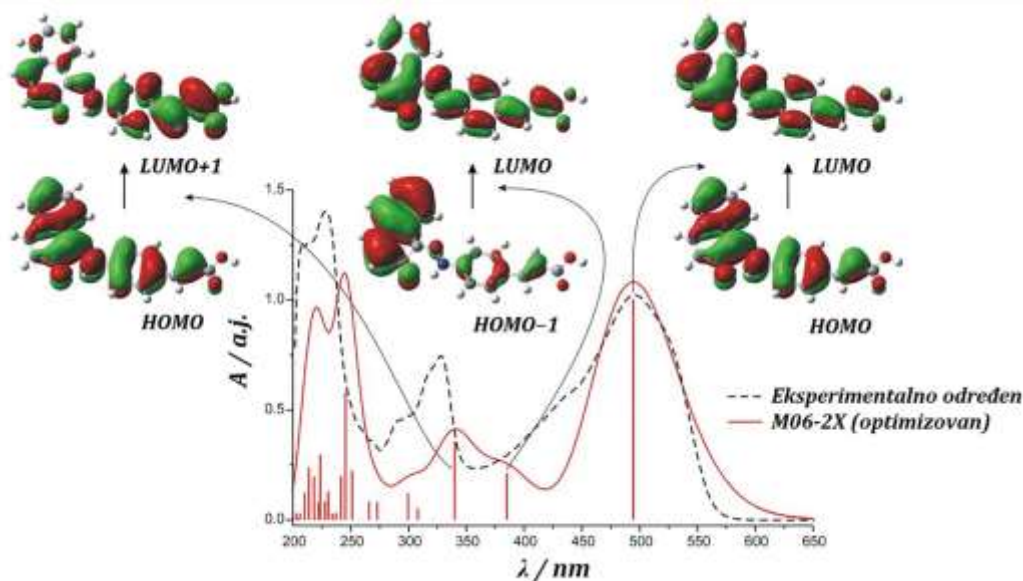
3.2.2. Analiza tautomerne ravnoteže u etanolu

Sa teoretskog aspekta, tautomerna ravnoteža **2a**, **4a**, **5a**, **2b**, **4b** i **5b** jedinjenja je podložna uticaju kisele, tj. alkalnesredine u rastvoru (kiselobaznoj ravnoteži), što se odražava na položaj apsorpcionih maksimuma, kao i na izgled apsorpcionih traka ovih molekula. Budući da ova jedinjenja poseduju kisele protone u svojoj strukturi (**2a**, **5a**, **2b** i **5b** poseduju dva, a **4a** i **4b** jedan kiseli proton), dolazi do deprotonovanja u alkalnoj sredini. U ovom procesu mogu nastati određeni anjonski i dianjonski oblici ovih molekula, koje poseduju različita, elektronska a samim tim i fizičko-hemijska svojstva (sheme 3.3 i 3.3P).

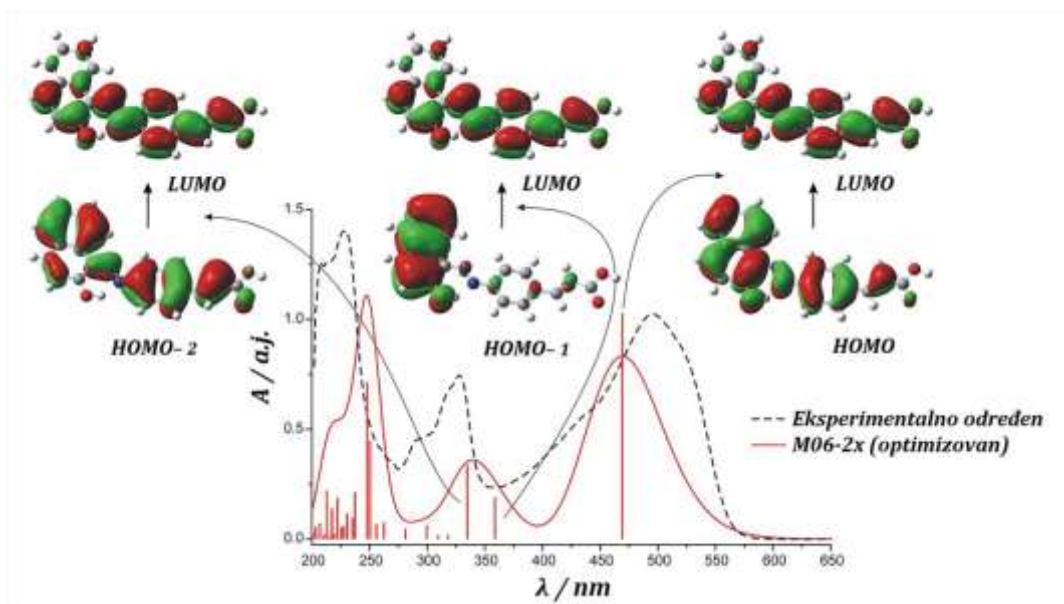


Shema 3.3. Prikaz neutralnih i mogućih anjonskih formi nastalih deprotonovanjem molekula **5a** (shema za **5b** je data u Prilogu (shema 3.3P)). Slična shema se može predstaviti za jedinjenja **2a** i **2b**, kao i za jedinjenja **4a** i **4b** (za izuzetkom dianjonskih oblika molekula).

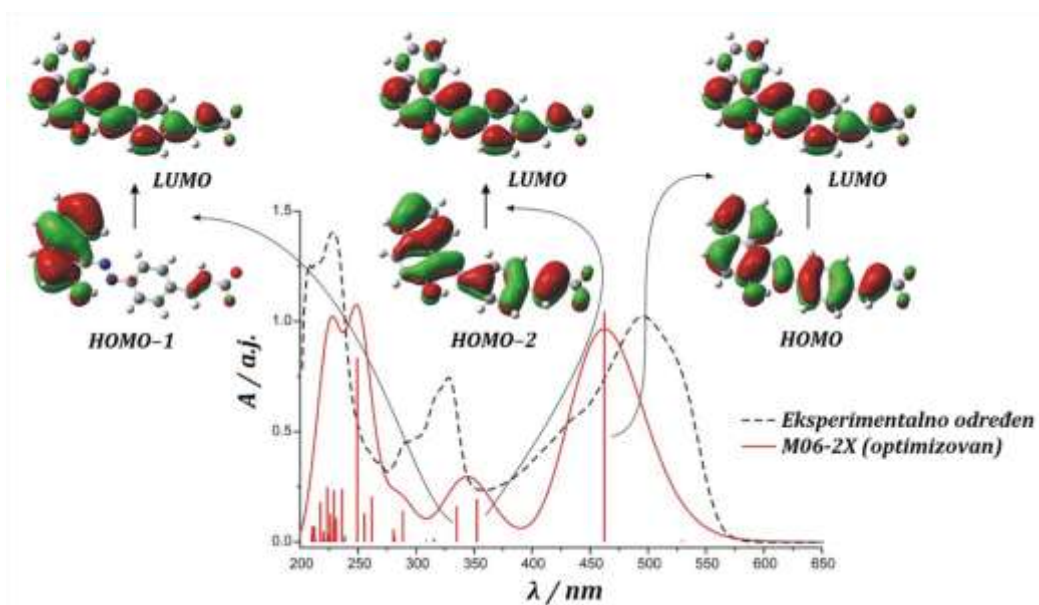
Budući da se ovi anjonski i dianjonski oblici (shema 3.3 i 3.3P, Prilog) međusobno razlikuju u elektronskim svojstvima, u cilju određivanja stepena deprotonovanja, kao i udela pojedinačnih deprotonovanih oblika u rastvoru, izvršena je DFT analiza. U tabelama 1P i 2P(Prilog) prikazane su vrednosti elemenata optimizovanih geometrija neutralnih i deprotonovanih oblika, izračunatih primenom B3LYP i M06-2X metoda u vakuumu, etanolu i DMSO. Na slikama 3.1–3.5 su uporedo prikazani eksperimentalno dobijeni i TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) metodom simulirani UV-Vis apsorpcioni spektri azo, hidrazon i azo-karboksilatnog oblika jedinjenja **5a**, kao i azo i azo-karboksilatnog oblika jedinjenja **5b** u etanolu, sa grafičkim prikazom molekulskih orbitala koje najvećim delom učestvuju u procesu pobuđivanja. Sa ovih slika se može uočiti da eksperimentalno određeni UV-Vis apsorpcioni spektar jedinjenja **5a** u etanolu karakterišu dve apsorpcione trake, u oblasti talasnih dužina 250–350 nm i 350–575 nm, dok UV-Vis apsorpcioni spektar jedinjenja **5b** karakteriše jedna intenzivna apsorpciona traka u oblasti talasnih dužina 355–430 nm i traka manjeg intenziteta u domenu 355–270 nm. TD-DFT proračunima je pokazano da je prilikom pobuđivanja molekula **5a** i **5b** u etanolu najznačajniji π - π^* HOMO→LUMO elektronski prelaz. Pored ovog, od značaja su i HOMO-1→LUMO i HOMO→LUMO+1 (za hidrazon tautomer **5a**), HOMO-1→LUMO i HOMO-2→LUMO (za azo tautomer **5a**), HOMO-2→LUMO i HOMO-1→LUMO (za azo-karboksilat **5a**), HOMO-3→LUMO i HOMO-2→LUMO (za azo tautomer **5b**) i HOMO-6→LUMO i HOMO→LUMO+1 (za azo-karboksilat **5b**). Takođe, sa slika 3.1-3.5 se može uočiti da ne postoji dobro slaganje pojedinačnih eksperimentalnih i simuliranih UV-Vis apsorpcionih traka, što se može pripisati postojanju smeše različitih tautomernih oblika jedinjenja **5a** i **5b** u etanolu.



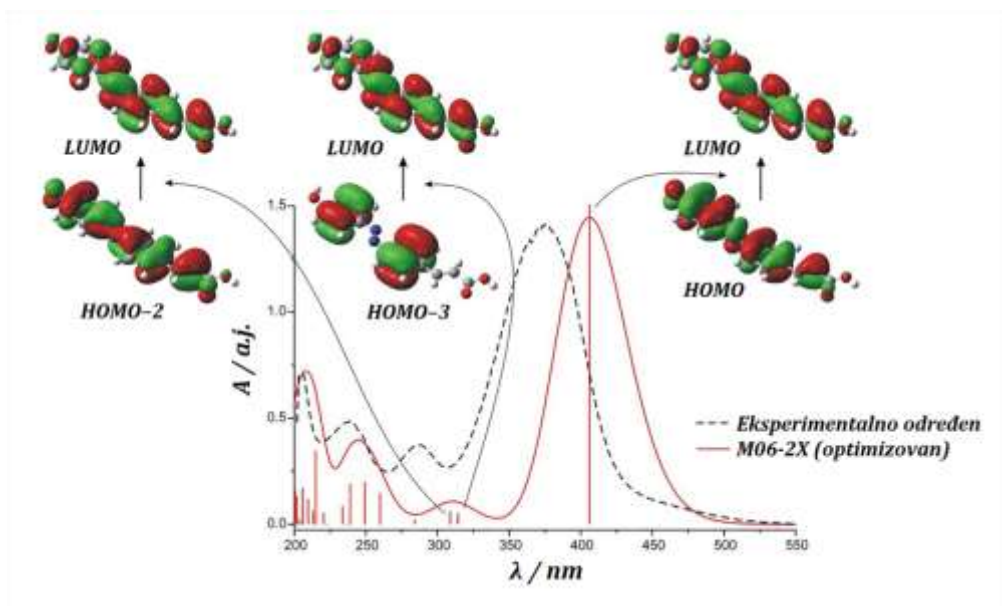
Slika 3.1. Poređenje eksperimentalno i teorijski (optimizovan) određenih UV-Vis apsorpcionih spektara, sa prikazom odgovarajućih prelaza u etanolu za hidrazon tautomer **5a** na TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou.



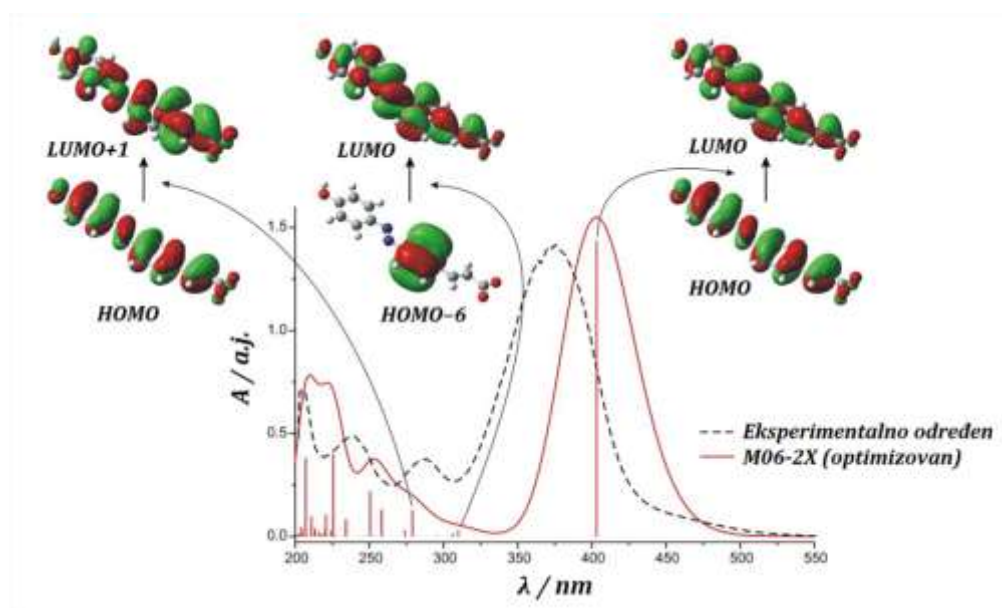
Slika 3.2. Poređenje eksperimentalno i teorijski (optimizovan) određenih UV-Vis apsorpcionih spektara, sa prikazom odgovarajućih prelaza u etanolu za azo tautomer **5a** na TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou.



Slika 3.3. Poređenje eksperimentalno i teorijski (optimizovan) određenih UV-Vis apsorpcionih spektara, sa prikazom odgovarajućih prelaza u etanolu za azo-karboksilat tautomer **5a** na TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou.



Slika 3.4. Poređenje eksperimentalno i teorijski (optimizovan) određenih UV-Vis apsorpcionih spektara, sa prikazom odgovarajućih prelaza u etanolu za azo tautomer **5b** na TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou.

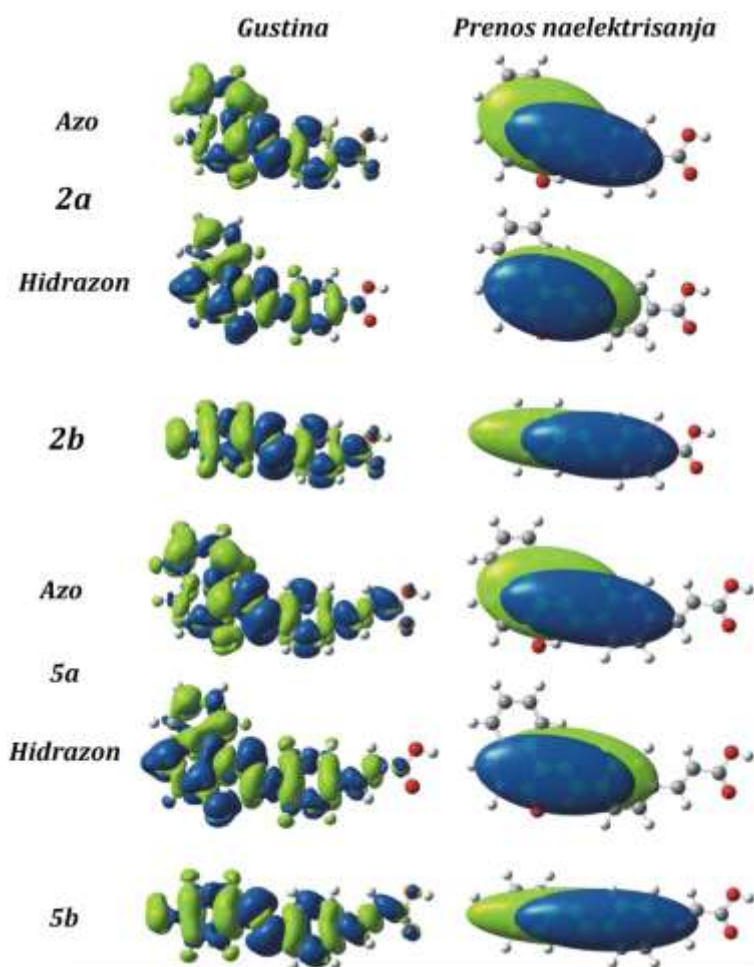


Slika 3.5. Poređenje eksperimentalno i teorijski (optimizovan) određenih UV-Vis apsorpcionih spektara, sa prikazom odgovarajućih prelaza u etanolu za azo-karboksilat tautomer **5b** na TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou.

Na slici 3.6 je prikazana razlika u elektronskim gustinama osnovnog i prvog pobuđenog stanja, kao i centara naelektrisanja azo i hidrazon tautomera jedinjenja **2a2 b**, **5a** i **5b** molekula. Sa slike se može uočiti da je elektronska gustina uglavnom distribuirana od elektron-donorskog dela, do fenilnog prstena elektron-akceptorskog dela ovih molekula.

Sa slika 3.1–3.5 se može uočiti da M06-2X metodom nije dobijeno dobro slaganje u vrednostima apsorpcionih maksimuma, dok je, sa druge strane, dobijeno odlično slaganje sa eksperimentalno određenim apsorpcionim spektrima [177]. Shodno tome, teorijski apsorpcioni

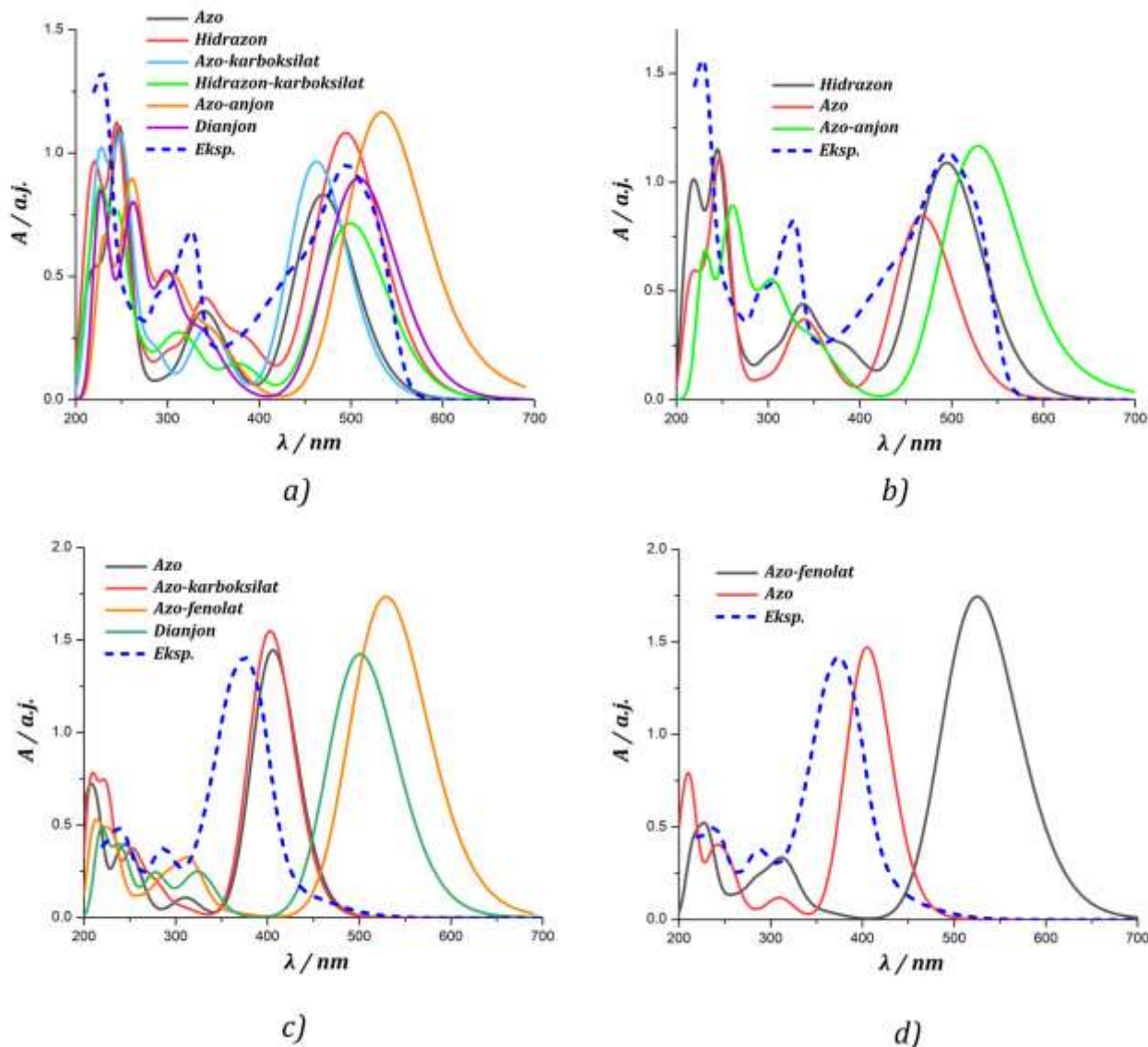
spektri dobijeni ovom metodom su skalirani faktorom 1,15 radi boljeg poređenja sa eksperimentalno određenim apsorpcionim spektrima.



Slika 3.6. Prikaz razlika gustina naelektrisanja između osnovnog i prvog pobuđenog stanja, kao i centara naelektrisanja $C+(r)/C-(r)$ izračunatih na CPCM/TD-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou za **2a**, **5a**, **2b** i **5b**. Plava zona označava smanjenje elektronske gustine, dok zelena zona označava povećanje elektronske gustine.

Na slici 3.7 dat je prikaz eksperimentalno određenih i simuliranih (M06-2X metodom) UV-Vis apsorpcionih spektara jedinjenja **a**- i **b**-serije izvedenih iz cimetne kiseline, kao i njihovih estarskih prekursora (**5a**, **4a**, **5b** i **4b**) u etanolu. Slični rezultati dobijeni su za analoge izvedene iz benzoeve kiseline (**2a** i **2b**), zbog čega je grafički prikaz ovih spektara izuzet iz ove disertacije. M06-2X metodom dobijeni su podaci koji ukazuju na postojanje azo-hidrazon tautomerajedinjenja **5a** u etanolu, u odnosu 40,8:59,2 (tabela 1P, Prilog). Takođe, pokazano je da je deprotonovanje -COOH grupe energetski povoljnije nego deprotonovanje -OH grupe. Tako, deprotonovanjem -COOH grupe jedinjenja **5a** dobijaju se dva nova anjonska tautomerna oblika i to azo- i hidrazon-karboksilati (sheme 3.3 i 3.3P, Prilog), pri čemu je odnos ovih tautomera 71,2:28,8. Ovi podaci su u dobroj saglasnosti sa eksperimentalno određenim apsorpcionim spektrom. Široka apsorpciona traka, u oblasti 350–550 nm eksperimentalno određenog apsorpcionog spektra jedinjenja **5a**, jasno ukazuje na postojanje neutralnih i azo/hidrazon-karboksilata u etanolu (slika 3.7a). Takođe, dobro preklapanje apsorpcionih traka eksperimentalno i teoretski određenih apsorpcionih spektara jedinjenja **5a** u oblasti više energije (250–300 nm) ide u prilog ovoj činjenici. Sa druge strane, teorijskom analizom

utvrđeno je da apsorpcionetrake jedinjenja **4a** u etanolu potiču od azoi hidrazon tautomera, koji su u odnosu 43,5:56,5 (tabela 1P, Prilog). Ovi podaci su u dobroj saglasnosti sa eksperimentalno određenim apsorpcionim spektrom ovog jedinjenja (slika 3.7b).



Slika 3.7. Prikaz eksperimentalno i teorijski (M06-2X metodom) određenih UV-Vis apsorpcionih spektara jedinjenja u etanolu: a) **5a**, b) **4ac** **5b** i d) **4b**.

Spektralna analiza jedinjenja **b**-serije pokazala je da se eksperimentalno određen apsorpcioni spektar jedinjenja **5b** sastoji iz jedne apsorpcione trake (slika 3.7c), koja ukazuje na postojanje azo tautomera u rastvoru EtOH. Ovo je pokazano teorijskim proračunom (tabela 1P, Prilog). Takođe, pokazano je da eksperimentalno određeni spektar jedinjenja **4b** sadrži jednu apsorpcionu traku, koja potiče od azo tautomera (slika 3.7d), što je u skladu sa rezultatima dobijenim pethodnom spektroskopskom analizom [69].

3.3. Interakcija fotosenzitizera sa rastvaračem

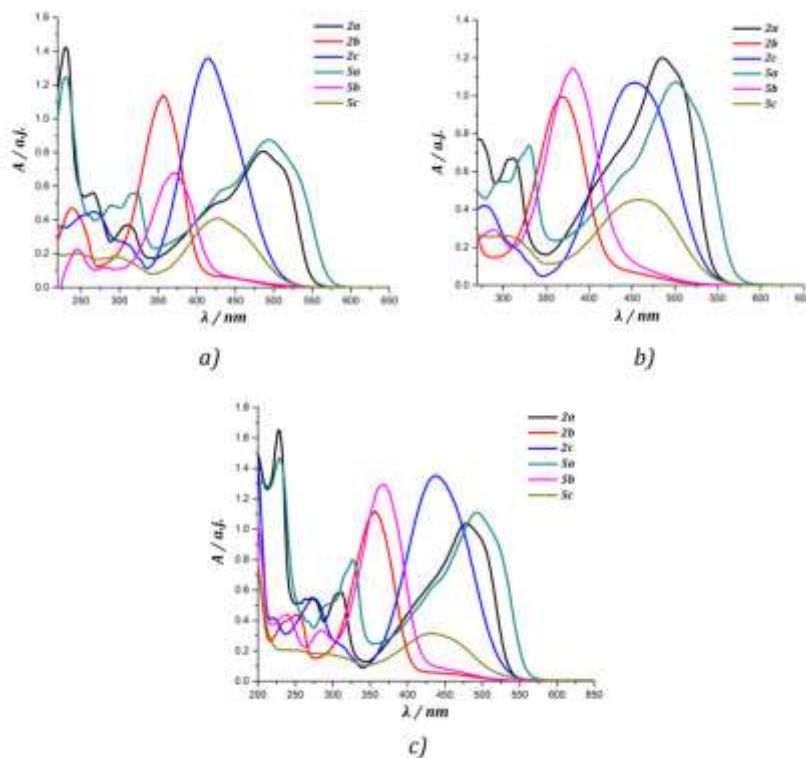
Budući da se hemisorpcija fotosenzitizera na površinu poluprovodnog oksida vrši iz rastvora, imperativ je da se odabere pogodan rastvarač, jer fotofizička, fizičko-hemijska i elektronska svojstva molekula fotosenzitizera zavise od rastvarača u kojem je rastvoren.

Takođe, istraživanje efekata uspostavljanja vodoničnih veza, kao i drugih tipova interakcija između molekula rastvarača i rastvorene supstance veoma su bitni pri određivanju određenih fotonaponskih procesa u DSSC. Razna svojstva, kao što su dipolarnost, polarizibilnosti kiselo-bazna svojstva rastvarača utiču na interakciju sa supstancom koju solvatiše [178]. Pored ovoga, rastvarač utiče na kvantno-hemijske deskriptore molekula boje, dinamiku i kinetiku procesa prenosa naelektrisanja kroz molekul, energetske vrednosti graničnih molekulskih orbitala (HOMO i LUMO), elektrofilna i spektroskopska svojstva, kao i neke fotonaponske parametre (*LHE* i *IPCE* vrednosti molekula boje). Takođe, rastvarač može uticati na hemijski potencijal i energiju pobuđivanja, vrednosti parametara optimizovane geometrije, kao i planarnost molekula boje [179, 180]. Na primer, pokazano je da se povećanjem polarnosti rastvarača smanjuje slobodna energija aktivacijeprenosa naelektrisanja [181]. Sa druge strane, rastvarač može imati uticaj i na energiju adsorpcije molekula boje, kao i na mehanizam vezivanja na površinu poluprovodnog oksida [182].

U nastavku disertacije biće detaljno ispitane solvatohromne karakteristike jedinjenja **2a-c** i **5a-c** pomoću UV-Vis spektroskopije u setu odabranih rastvarača, kao i specifične i nespecifične interakcije ovih molekula sa molekulima rastvarača, primenom metoda linearne korelacije energije solvatacije (LSER). Takođe, poseban osvrt će biti na uticaj pH medijuma na položaj tautomerne ravnoteže ovih jedinjenja.

3.3.1. Solvatohromna analiza azo jedinjenja

Solvatohromizam azo jedinjenja je inicijalno ispitan poređenjem UV-Vis apsorpcionih spektara dobijenih rastvaranjem jedinjenja u tri rastvarača različitih svojstava: etanolu (EtOH), dimetil-sulfoksidu (DMSO) i acetonitrilu (MeCN). Eksperimentalno dobijeni apsorpcioni spektri prikazani su grafički (slika 3.8), a vrednosti apsorpcionih maksimuma i ekstinkcionih molarnih koeficijenata prikazani su tabelarno (tabela 2).



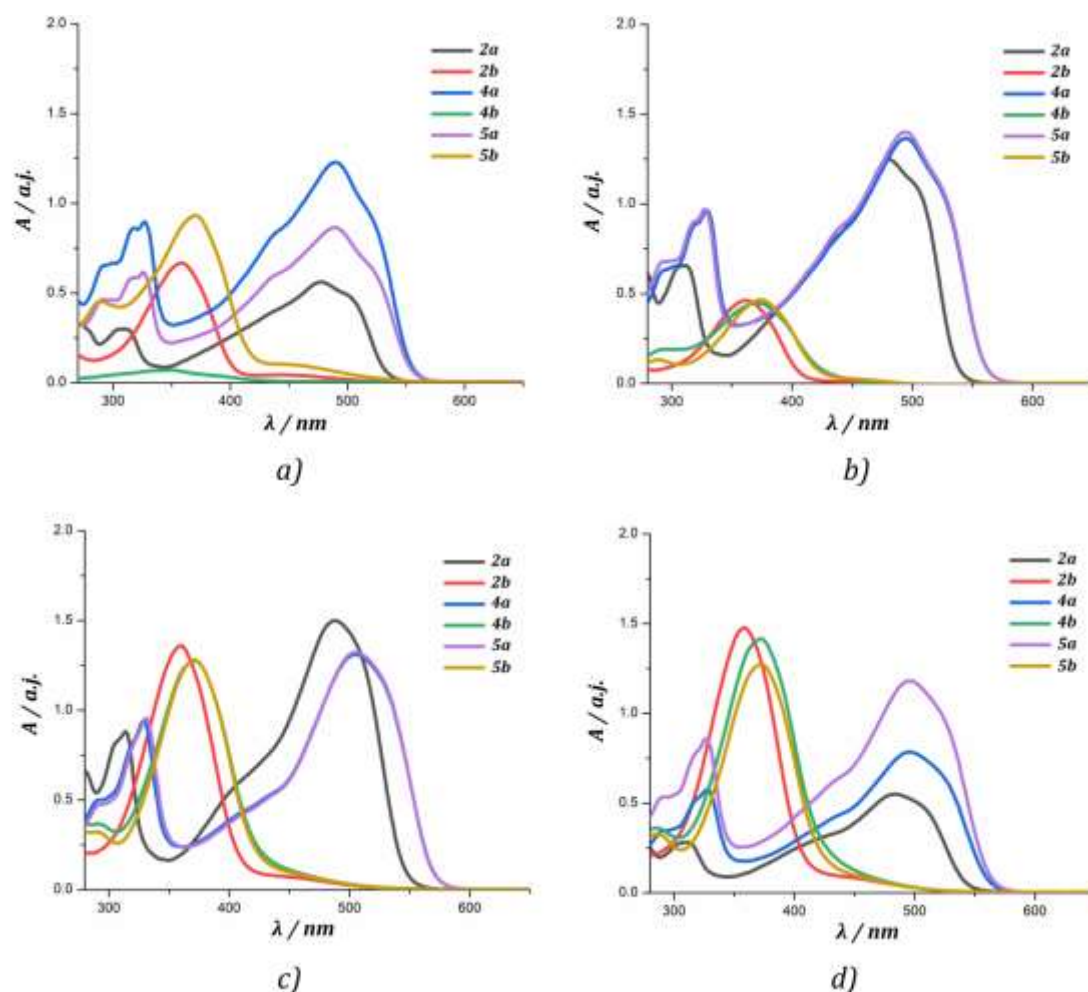
Slika 3.8. Prikaz eksperimentalno određenih UV-Vis apsorpcionih spektara sintetizovanih azo jedinjenja u: a) EtOH, b) DMSO i c) MeCN.

Crvenom pomeranju apsorpcionog maksimuma jedinjenja **2a** doprinosi i stabilizacija ovog molekula usled formiranja intramolekulske vodonične veze. Isti trend može se primetiti i za jedinjenja serije **5**. Sa slike 3.8 se takođe može uočiti da se apsorpcioni spektri jedinjenja **2a** i **5a** odlikuju prisustvom blagih prevoja sa obe strane apsorpcionog maksimuma koji takođe potiču od $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskih prelaza. Blagi prevoji u oblasti niže i više energije posledica su uspostavljanja azo-hidrazon tautomerne ravnoteže kod ovih jedinjenja (shema 3.1).

Tabela 2. Prikaz eksperimentalno određenih apsorpcionih maksimuma i odgovarajućih ekstinkcionih molarnih koeficijenata sintetizovanih azo boja.

Jedinjenje	EtOH		DMSO		CH ₃ CN	
	λ_{\max} , [nm]	ϵ , [m ² /mol]	λ_{\max} , [nm]	ϵ , [m ² /mol]	λ_{\max} , [nm]	ϵ , [m ² /mol]
2a	486	1612	485	2400	479	2074
2b	357	2278	370	1988	357	2238
2c	415	2716	453	2140	437	2702
5a	494	1748	501	2146	492	2216
5b	372	1356	381	2294	369	2586
5c	429	818	458	902	433	620

Proučavanje solvatohromizma tautomernih oblika jedinjenja izvedenih iz cimetine kiseline (**2a**, **5a**, **2b** i **5b**) zasnivalo se na analizi UV-Vis apsorpcionih spektara u setu od 31 rastvarača, čije su vrednosti apsorpcionih maksimuma i ekstinkcionih molarnih koeficijenata prikazani su u tabeli 3. Takođe, kako bi se obezbedio detaljniji uvid u solvatohromne karakteristike tautomernih oblika ovih jedinjenja, istraživanje je prošireno i na estarske derivate jedinjenja izvedenih iz cimetine kiseline (**4a** i **4b**). Na slikama 3.9 i 3.9P (Prilog) prikazano je 10 UV-Vis apsorpcionih spektara ovih jedinjenja, određenih u: dietil-etri (DEE), tetrahidrofuranu (THF), sirćetnoj kiselini (AcOH), metanolu (MeOH), heksanu (Hx), toluenu (Tol), cikloheksanonu (CH-on), cikloheksanolu (CH-ol), 2-butanonu (metil-etil-keton, MEK) i *N*-metil-2-pirolidonu (NMP).



Slika 3.9. Eksperimentalno određeni UV-Vis apsorpcioni spektri sintetizovanih jedinjenja u: a) DEE, b) TNF, c) AcOH i d) MeOH.

Sa slika 3.9i 3.9P (Prilog) može se uočiti da UV-Vis spektre jedinjenja **a**-serije karakterišu široke, intenzivne apsorpcione trake, sa blagim prevojima sa obe strane apsorpcionog maksimuma u odabranim rastvaračima, u opsegu talasnih dužina 350–550 nm (osim u dietil-etru). Najintenzivniji apsorpcioni pik može se pripisati hidrazon tautomeru ovih jedinjenja, koji je dominantan u rastvorima, što je pokazano i kvantno-hemijskim proračunima. Takođe, može se uočiti da su jedinjenja **4a** i **5a** batohromno pomerena u odnosu na jedinjenje **2a**, što se može pripisati produženom konjugacijom, a takođe je pokazano i analizom geometrije ovih molekula (naslov – Optimizacija geometrije molekula). Sa druge strane, može se primetiti da apsorpcionim maksimumima jedinjenja **4a** i **5a** odgovaraju skoro iste vrednosti talasnih dužina, bez obzira na tip korišćenog rastvarača. Ovo je donekle i očekivano, budući da su elektron-akceptorske karakteristike $-\text{COOCH}_3$ (**4a**) i $-\text{COOH}$ (**5a**) grupa bliske. Solvatohromna analiza jedinjenja **b**-serije je prvenstveno pokazala da su apsorpcioni maksimumi ovih jedinjenja u svim rastvaračima hipsohromno pomereni u odnosu na apsorpcione maksimume jedinjenja **a**-serije (slika 3.9). Takođe, UV-Vis apsorpcione spektre ovih jedinjenja karakterišu intenzivne, oštre apsorpcione trake u opsegu talasne dužine 300–400 nm, koji ukazuju na postojanje isključivo azo tautomeru ovim rastvorima.

Tabela 3. Prikaz eksperimentalno određenih vrednosti apsorpcionih maksimuma i ekstinkcionih molarnih koeficijenata azo jedinjenja u 31 rastvaraču.

	2a		2b		4a		4b		5a		5b	
	λ ,[nm]	$\log \epsilon^a$	λ ,[nm]	$\log \epsilon^a$	λ ,[nm]	$\log \epsilon^a$	λ ,[nm]	$\log \epsilon^a$	λ ,[nm]	$\log \epsilon^a$	λ ,[nm]	$\log \epsilon^a$
Aceton	478,0	4,24	359,0	4,33	491,0	4,30	370,0	4,31	492,0	4,26	371,0	4,29
Acetonitril ^c	479,0	4,20	356,0	4,36	492,0	4,35	368,0	4,32	492,0	4,37	368,0	4,34
n-Butanol	485,0	4,08	362,0	4,23	497,0	4,28	372,0	4,01	497,0	4,17	375,0	4,27
2-Butanon	479,0	4,40	361,0	4,48	492,0	4,35	373,0	4,28	493,0	4,30	372,0	4,39
terc-Butanol	484,0	4,25	361,0	4,46	497,0	4,38	374,0	4,35	497,0	4,37	373,0	4,44
Cicloheksanol	486,0	4,01	366,0	4,38	499,0	4,38	378,0	4,27	499,0	4,26	378,0	4,35
Cicloheksanon	482,0	4,35	365,0	4,40	496,0	4,33	377,0	4,27	496,0	4,41	374,0	4,40
Dioksan	482,0	4,29	359,0	4,49	496,0	4,51	371,0	4,43	496,0	4,39	371,0	4,39
Diizopropil-etar	477,0	4,06	359,0	4,26	489,0	4,17	371,0	3,38	488,0	4,26	371,0	4,31
DMA	483,0	4,24	367,0	4,40	497,0	4,37	380,0	4,45	496,0	4,36	380,0	4,25
DMF	483,0	4,35	366,0	4,40	497,0	4,40	380,0	4,45	497,0	4,31	378,0	4,50
DMSO ^c	486,0	4,32	369,0	4,18	501,0	4,27	381,0	4,51	500,0	4,29	379,0	4,36
Etanol ^c	482,0	4,21	362,0	4,40	495,0	4,36	374,0	4,46	495,0	4,28	373,0	4,45
Etil-acetat	478,0	4,24	357,0	4,35	492,0	4,40	369,0	4,03	492,0	4,36	369,0	4,30
Hloroform	486,0	4,40	358,0	4,03	501,0	4,43	368,0	4,44	501,0	4,43	371,0	4,05
n-Heksan	/b	/b	/b	/b	488,0	4,27	/b	/b	/b	/b	/b	/b
2-Butanol	487,0	4,02	363,0	4,49	498,0	4,32	374,0	3,84	498,0	4,04	374,0	4,37
Metanol	483,0	4,04	358,0	4,47	495,0	4,15	371,0	4,45	495,0	4,37	372,0	4,41
Propanol	486,0	4,03	361,0	4,48	497,0	4,26	372,0	4,25	497,0	4,25	373,0	4,36
Sirćetna kiselina	487,0	4,48	359,0	4,44	504,0	4,42	371,0	4,41	505,0	4,42	369,0	4,41
1-Metil-2-pirolidinon	484,0	4,34	371,5	4,15	499,5	4,26	380,5	3,97	499,0	4,48	381,0	4,13
2-Pentanon	479,5	4,11	360,5	4,06	492,5	4,48	372,0	4,32	493,5	4,48	374,0	4,12
Anizol	486,5	4,29	361,0	4,16	500,5	4,45	/b	/b	501,5	4,34	375,5	3,97
Benzil-alkohol	494,0	4,37	368,0	4,24	510,5	4,46	380,5	3,92	511,5	4,56	377,0	4,20
Dietil etar	477,5	4,05	358,5	4,13	489,5	4,39	/b	/b	489,5	4,24	372,0	4,27
Ksilen	484,5	4,09	/b	/b	499,0	4,44	/b	/b	499,0	3,89	/b	/b
Metil-aetat	479,0	4,17	355,5	3,96	492,0	4,42	368,5	4,14	492,5	4,43	371,0	4,21
Dihlormetan	483,5	4,03	353,0	3,95	499,5	4,48	/b	3,40	498,5	4,37	368,5	3,69
n-Pentane	/b	/b	/b	/b	488,0	4,33	/b	/b	/b	/b	/b	/b
THF	480,5	4,40	360,0	3,97	494,5	4,44	372,5	3,95	494,0	4,45	375,0	3,97
Toluen	484,5	3,84	356,0	3,47	498,5	4,32	/b	/b	499,5	3,80	/b	/b
Trietilamin	480,5	4,04	362,5	4,46	491,0	4,05	375,0	4,41	488,5	4,27	375,0	4,50
Piridin	486,5	4,33	370,0	4,46	501,5	4,48	381,5	4,44	501,5	4,33	380,5	4,54
Formamid	492,0	4,42	359	4,45	507,5	4,38	374,0	4,35	507,5	4,25	371,0	4,33

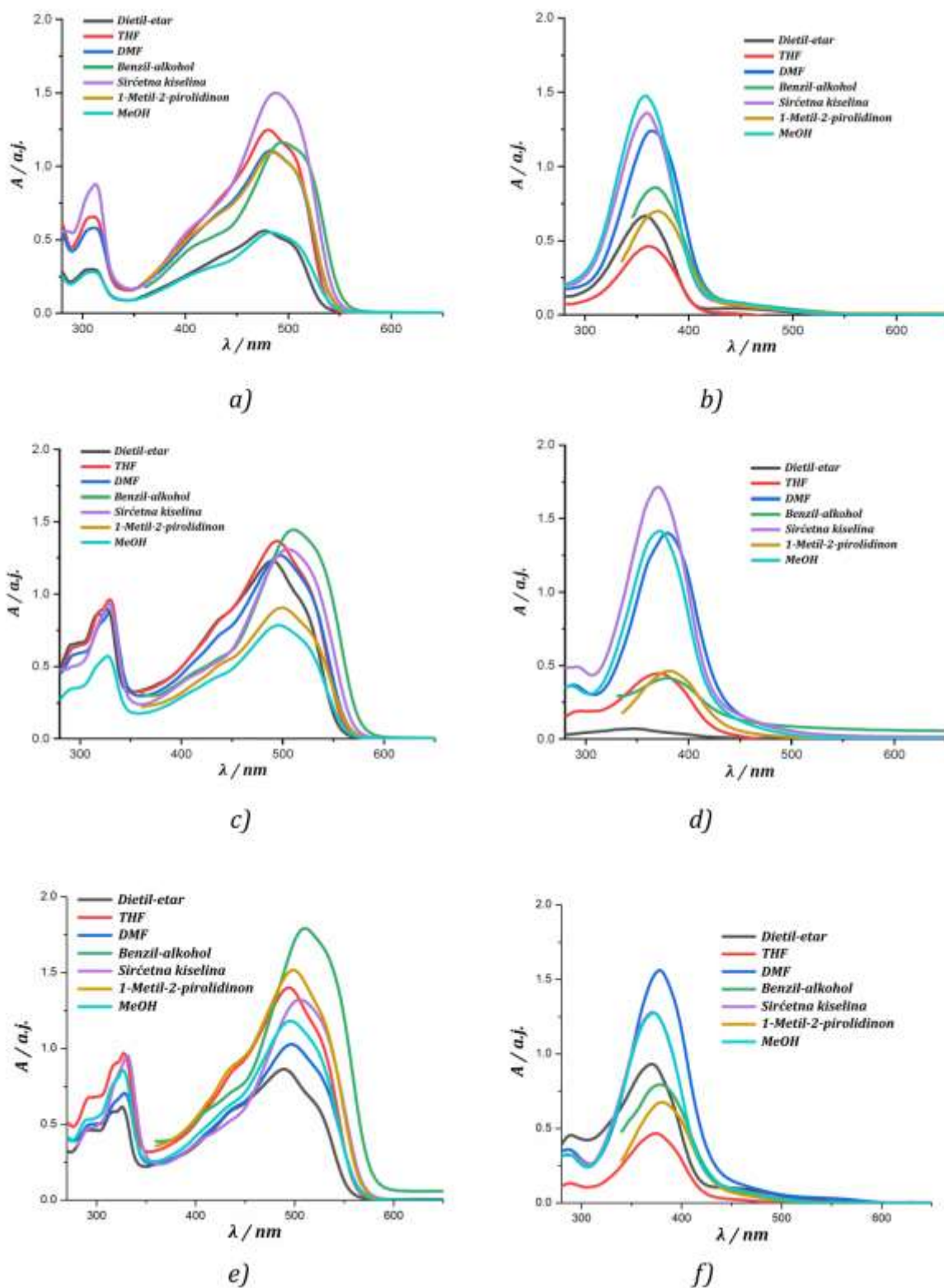
^a ϵ , dm³mol⁻¹cm⁻¹

^bnerastvorno

^cpodaci preuzeti iz [69]

3.3.2. LSER analiza

Kako bi se utvrdio doprinos različitih tipova interakcija između molekula rastvarača i rastvorene supstance na pomeranje apsorpcionih maksimuma, istraživanje je potpomognuto LSER analizom. U tu svrhu na slici 3.10 su sumirani eksperimentalno određeni UV-Vis apsorpcioni spektri jedinjenja **2a**, **4a**, **5a**, **2b**, **4b** i **5b** u odabranim rastvaračima različitih svojstava. Sa slike 3.10 može se primetiti da jedinjenja obe serije prate trend u odabranom setu rastvarača.



Slika 3.10. Prikaz eksperimentalno dobijenih UV-Vis apsorpcionih spektara jedinjenja u odabranim rastvaračima jedinjenja: a) **2a**, b) **2b**, c) **4a**, d) **4b**, e) **5a** i f) **5b**

LSER analiza je izvršena primenom Katalanovog modela (jednačina 24) [183]. Ovaj model je koncipiran tako da uzima u obzir specifične (vodonično vezivanje) i nespecifične (polarnost, polarizibilnost) interakcije pomoću dve nezavisne empirijske skale primenjene na pomeranje UV-Vis apsorpcionih maksimuma, ν_{\max} .

$$v_{max} = v_0 + c \cdot SP + d \cdot SdP + b \cdot SB + a \cdot SA \quad (24)$$

U jednačini 24, SP je parametar polarizibilnosti rastvarača, SdP parametar dipolarnosti rastvarača, SB parameter koji opisuje sposobnost rastvarača da donira proton prilikom uspostavljanja vodonične veze (HBD), a SA faktor akceptora vodonične veze (HBA) rastvarača. Ove vrednosti su prikazane u tabeli 4. Shodno ovome, korelisani su dominantni apsorpcioni maksimumi jedinjenja obe serije.

Tabela 4. Prikaz fizičkih parametara rastvarača korišćenih u LSER analizi.

Rastvarač	SP	SdP	SB	SA
2-Butanon	0,669	0,872	0,52	0
Aceton	0,651	0,907	0,475	0
Acetonitril	0,645	0,974	0,286	0,044
1-Butanol	0,674	0,655	0,809	0,341
Cikloheksanon	0,766	0,745	0,482	0
Dioksan	0,737	0,312	0,444	0
Diizopropil-etar	0,625	0,324	0,657	0
DMA	0,763	0,987	0,65	0,028
DMF	0,759	0,977	0,613	0,031
DMSO	0,83	1	0,647	0,072
Etanol	0,633	0,783	0,658	0,4
Etil-acetat	0,656	0,603	0,542	0
Hloroform	0,783	0,614	0,071	0,047
2-Butanol	0,657	0,684	0,828	0,311
Metanol	0,608	0,904	0,545	0,605
Heksan	/	/	/	/
1-Propanol	0,658	0,748	0,782	0,367
Sirćetna kiselina	0,651	0,676	0,39	0,689
<i>terc</i> -Butanol	0,632	0,732	0,928	0,145
2-Pentanon	0,689	0,783	0,537	0,01
1-Metil-2-pirolidinon	0,812	0,959	0,613	0,024
Anizol	0,82	0,543	0,299	0,084
Benzil-alkohol	0,861	0,788	0,461	0,409
Ksilen	0,78	0,215	0,16	0
Metil-acetat	0,645	0,637	0,527	0
Dietil-etar	0,617	0,385	0,562	0
Pentan	0,593	0	0,073	0
Toluen	0,782	0,284	0,128	0
Dihlormetan	0,761	0,769	0,178	0,04
THF	0,714	0,634	0,591	0
Cikloheksanol	/	/	/	/
Trietilamin	0,660	0,108	0,885	0
Piridin	0,842	0,761	0,581	0,033
Formamid	0,814	1,006	0,414	0,549

Regresioni koeficijenti: c , d , b i a opisuju osetljivost položaja apsorpcionog maksimuma na pojedinačne tipove interakcijai predstavljaju individualan doprinos određenog efekta rastvarača celokupnom solvatohromnom efektu molekula. Koeficijent ν_0 predstavlja apsorpcionu frekvenciju (talasni broj) rastvorene supstance u cikloheksanu kao referentnom rastvaraču. Rezultati višestruke linearne regresione analize azo jedinjenja po Katalanu dati su u tabeli 5, dok su udeli solvatohromnih parametara (izraženi u procentima) dati u tabeli 7. Validnost primenjenog modela se ogleda u vrednostima korelacionih koeficijenata, pri čemu se vrednosti od >95% smatraju zadovoljavajućim. Treba napomenuti da parametri heksana i cikloheksanola nisu dostupni u literaturi, tako da su isključeni iz regresione analize.

Tabela 5. Vrednosti parametara regresione analize po Katalanu.

Jedinjenje	$\nu_0 \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	$c \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	$d \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	$b \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	$a \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	R^a	F^b	sd^c	n^d	Izuzeti rastvarači
2a	22,075 (±0,118)	-1,789 (±0,149)	0,086 (±0,040)	-0,136 (±0,056)	-0,600 (±0,052)	0,954	105,942	0,051	30	Hloroform
4a	21,741 (±0,077)	-2,135 (±0,138)	/ ^e	/ ^e	-0,604 (±0,054)	0,960	164,287	0,060	31	Etil-acetat
5a	21,632 (±0,116)	-2,088 (±0,143)	/ ^e	0,170 (±0,054)	-0,659 (±0,050)	0,970	136,016	0,055	30	terc-Butanol
2b	30,875 (±0,228)	-3,292 (±0,288)	-0,392 (±0,089)	-1,111 (±0,115)	/ ^e	0,952	73,691	0,107	27	terc-Butanol Dihlormetan Formamid
4b	30,129 (±0,255)	-3,493 (±0,327)	-0,659 (±0,130)	-0,619 (±0,158)	-0,208 (±0,097)	0,956	41,162	0,109	23	Trietilamin Formamid
5b	29,804 (±0,194)	-3,196 (±0,243)	-0,242 (±0,075)	-1,042 (±0,094)	/ ^e	0,955	87,036	0,092	29	Dihlormetan

^akorelacioni koeficijent

^b Fišerov (Fisher) test

^c standardna greška

^d broj rastvarača uključen u korelaciju

^e zanemarljiva vrednost sa visokom standardnom gršekom

Tabela 6. Prikaz procentualnog udela solvatohromnih parametara prema Katalanovoj jednačini (24).

Jedinjenje	PSP(%)	PSdP(%)	PSB(%)	PSA(%)
2a	68,5	3,3	5,2	23,0
4a	77,9	0,0	0,0	22,1
5a	71,6	0,0	5,8	22,6
2b	68,7	8,1	23,2	0,0
4b	70,1	13,2	12,4	4,2
5b	71,4	5,4	23,2	0,0

Negativna vrednost nezavisnog koeficijenta c (tabela 5) ukazuje da porastom polarizabilnosti rastvarača dolazi do batohromnog pomeraja UV-Vis apsorpcionih maksimuma-molekuli imaju veće vrednosti dipolnih momenata u pobuđenom stanju, što rezultuje boljom solvatacijom polarnih molekula rastvarača nego u osnovnom stanju. Ovo je donekle i očekivano budući da sva azo jedinjenja imaju D- π -A molekulsku strukturu. Koeficijent d ima negativan

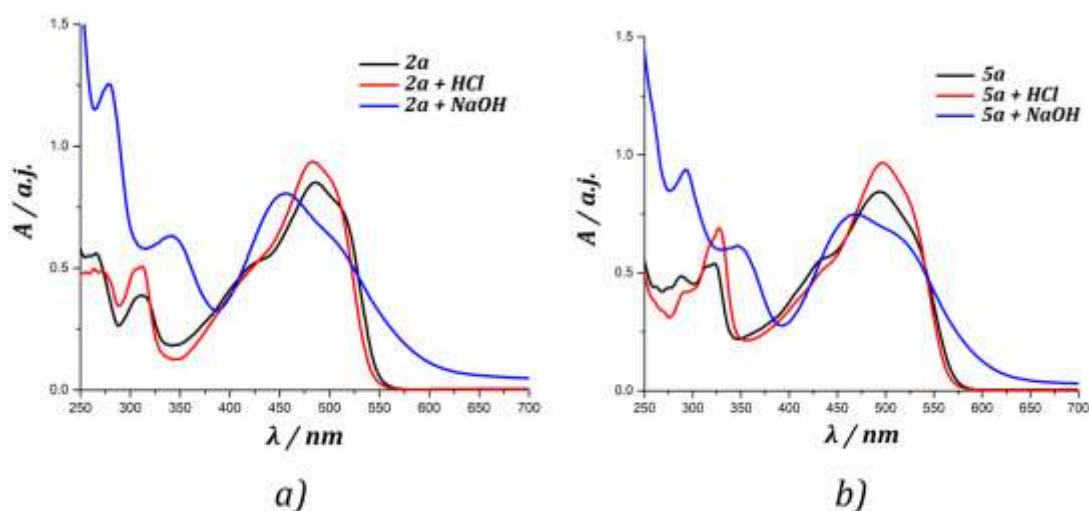
predznak kod jedinjenja **2b**, **4b** i **5b**, što takođe ukazuje na pomeranje apsorpcionih maksimuma ka većim talasnim dužinama (batohromni efekat) sa povećanjem dipolarnosti rastvarača. Sa druge strane, pozitivna vrednost ovog koeficijenta kod jedinjenja **2a** ukazuje na hipsohromni pomeraj povećanjem dipolarnosti rastvarača, dok su ovi koeficijenti kod jedinjenja **4a** i **5a** zanemarljivi. Na osnovu podataka datih u tabeli 6 može se zaključiti da na solvatochromizam azo jedinjenja u većoj meri utiče polarizibilnost rastvarača nego dipolarnost, kao i da su dominantnije nespecifične interakcije između molekula rastvorena supstance i molekula rastvarača.

Zavisnost vrednosti apsorpcionih maksimuma od kisele prirode rastvarača predstavljen je koeficijentom a . Negativna vrednost, tj. predznak ovog koeficijenta jedinjenja **a**-serije (tabela 5) ukazuje da povećanjem kiselosti rastvarača dolazi do batohromnog pomeraja apsorpcionih traka ovih jedinjenja. Sa druge strane, na solvatochromizam jedinjenja **b**-serije u velikoj meri utiče baznost rastvarača, dok za razliku od svojih 2-naftalenskih analoga, kiselost rastvarača praktično nema uticaj.

Nezavisni koeficijent b je indikator specifičnih solvatacija sa proton-donorskim mestima azo molekula. Kao što je već pomenuto, sposobnost rastvarača da bude akceptor protona pri uspostavljanju vodonične veze utiče samo ~5% na solvatochromizam jedinjenja **2a** i **5a**, dok je ova vrednost zanemarljiva u slučaju jedinjenja **4a** (tabela 6). Povećanje baznosti rastvarača uzrokuje batohromni pomeraj apsorpcionog maksimuma jedinjenja **2a**, dok je suprotan efekat (hipsohromni pomeraj) primećen kod jedinjenja **5a**. Kod jedinjenja **b**-serije, tj. jedinjenja koja sadrže 4-hidroksifenil-grupu kao elektron-donorsku, interakcija -OH grupe sa protonom rastvarača poboljšava elektron-donorski efekat ove grupe, što za posledicu ima pojačan *push-pull* efekat i batohromno pomeranje apsorpcionih traka ovih molekula. Velike vrednosti koeficijenta bukazuju da rastvarači, koji su po prirodi akseptori vodonične veze (engl. hydrogen bond acceptors, HBA), prvenstveno stupaju u reakciju sa -OH grupom 4-hidroksifenilne jedinice ovih molekula.

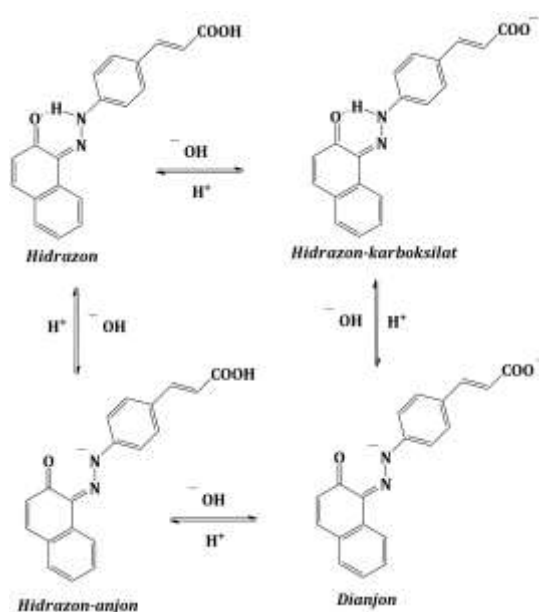
3.3.3. Uticaj kisele sredine na tautomernu ravnotežu

Inicijalno ispitivanje uticaja pH vrednosti sredine na položaj azo-hidrazon ravnoteže jedinjenja **2a** i **5a** obuhvatala su dodavanje hlorovodonične kiseline (HCl, 37%) i natrijum-hidroksida (slika 3.11) u rastvore ovih jedinjenja u etanolu.



Slika 3.11. Prikaz uticaja kisele i baznesredine na apsorpcione karakteristike jedinjenja: a) **2a** i b) **5a** u etanolu.

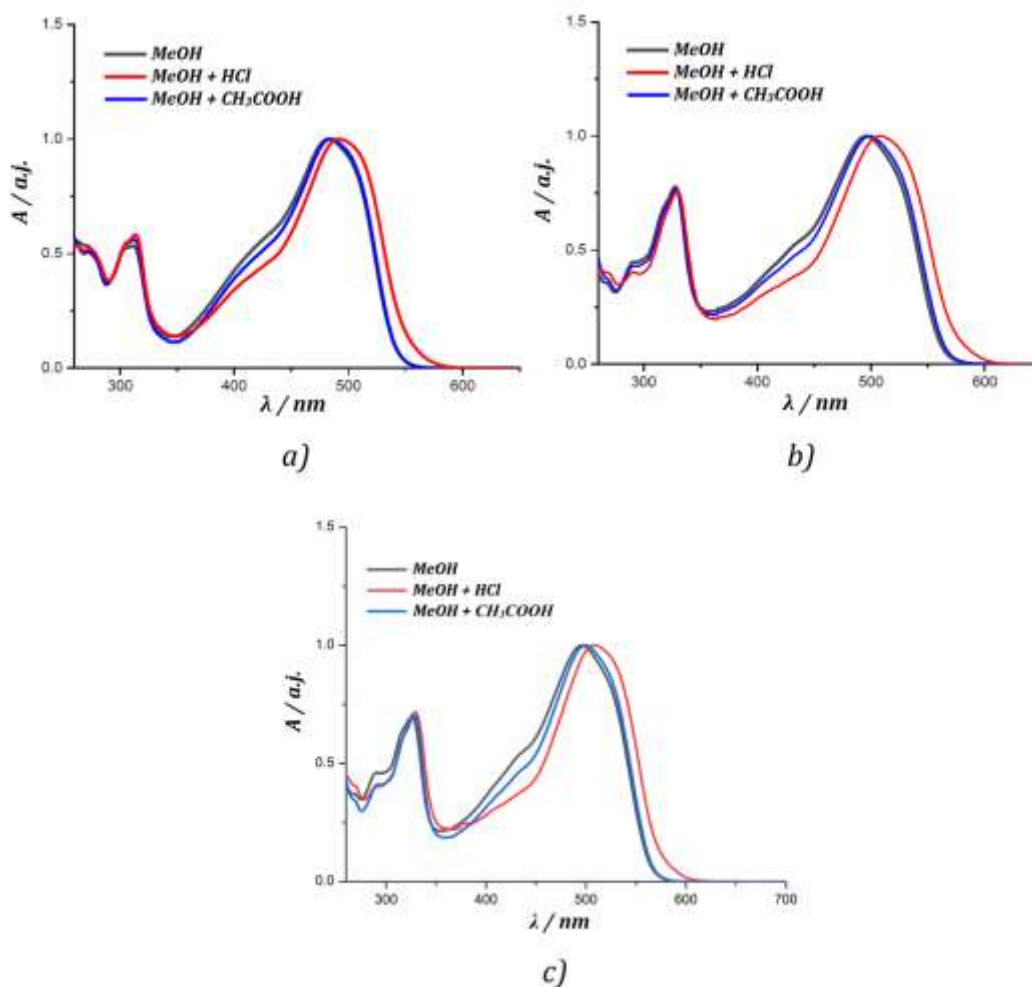
Sa slike 3.11 može se primetiti da je pri dodatku hlorovodonične kiseline u rastvore jedinjenja **2a** i **5a** u etanolu došlo samo do hiperhromnog pomeranja π - π^* i n - π^* apsorpcionih traka. Ovo ukazuje da je hidrazon tautomer ovih jedinjenja dominantan u rastvoru, a i dokazano da je ovaj tautomerni oblik zastupljeniji u rastvorima sa nižim pH vrednostima [184]. Sa druge strane, dodatak ljuispica natrijum-hidroksida u rastvore ovih jedinjenja u etanolu rezultovao je hipohromnim pomeranjem apsorpcionih traka. Ovaj efekat je izraženiji kod jedinjenja **5a**. Takođe, može se uočiti da je došlo do blagog hipsohromnog pomeranja apsorpcione trake koja odgovara $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskom prelazu, pri čemu je prevoj sa strane više enrgije (koji postoji u etanolu), nestao. Dodatak natrijum-hidroksida rezultovao je i blagim batohromnim pomeranjem apsorpcionog maksimuma koji potiče od $n \rightarrow \pi^*$ elektronskog prelaza ovih molekula. Iz svega navedenog, može se zaključiti da promena pH ka višim vrednostima rastvora jedinjenja **2a** i **5a** u etanolu rezultuje deprotonovanjem ovih jedinjenja, tj. postojanju dva ili više deprotonovanih oblika (anjona/dianjona) u rastvoru (shema 3.4) [172].



Shema 3.4. Prikaz mogućih deprotonovanih oblika (anjona/dianjona) u etanolnom rastvoru jedinjenja **5a** (slična shema se može prikazati i za molekul **2a**).

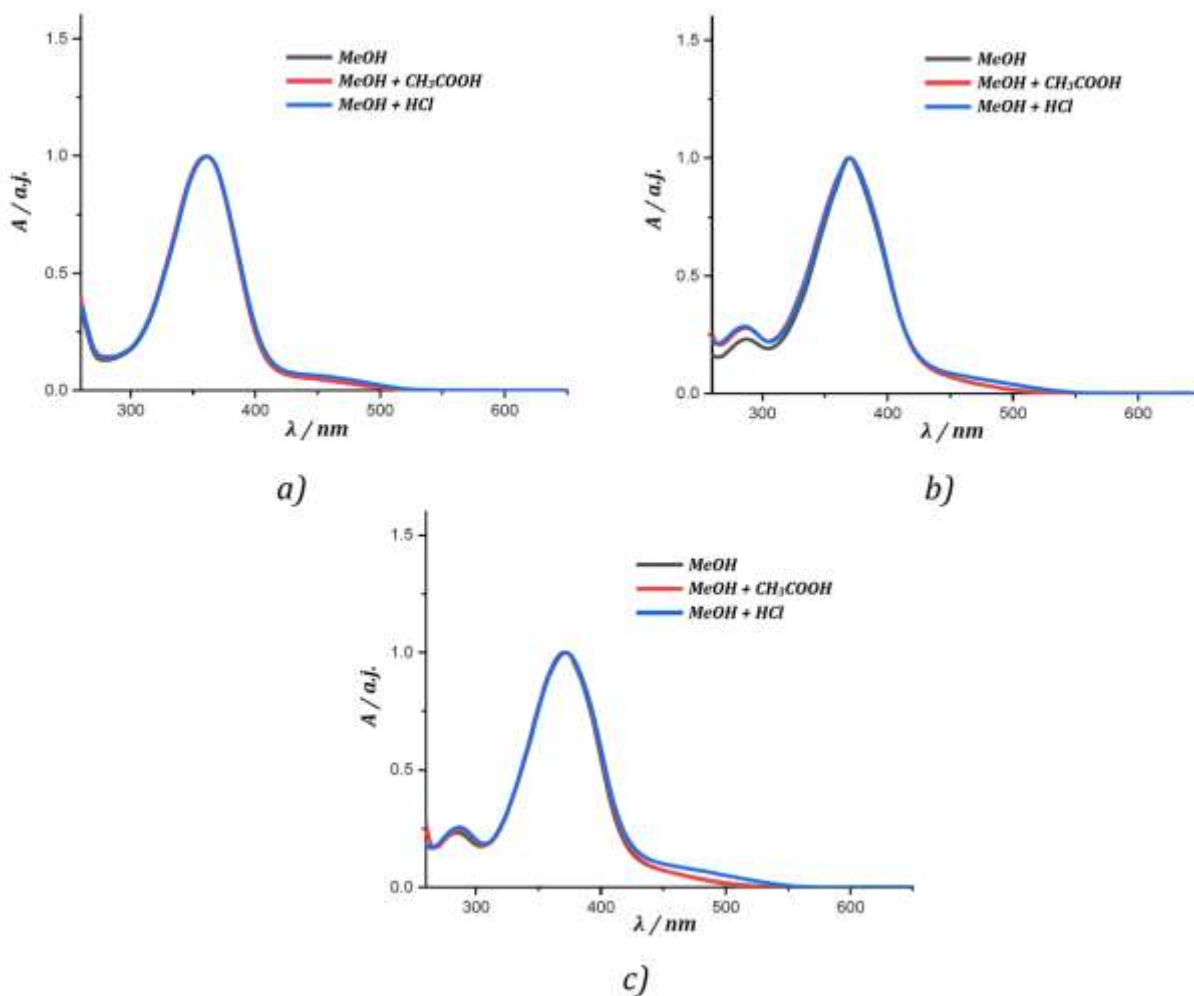
DFT analizom je ustanovljeno da se apsorpciona traka eksperimentalno dobijenog spektra jedinjenja **5a** u etanolu sastoji od deprotonovanih i neutralnih tautomernih oblika (slika 3.7a). Ispitivanja uticaja pH vrednosti sredine na položaj tautomerne ravnoteže jedinjenja **2a** i **5a** u etanolu su proširena dodatkom dva rastvarača, različite polarnosti i to metanola i dimetilformamida, kao i variranjem pH vrednosti. Takođe, u cilju daljeg elaboriranja uticaja pH vrednosti sredine na ispitivana jedinjenja u istraživanjesu uvršteni i estarski derivati, **4a** i **4b**.

Prvo, ispitan je uticaj kisele sredine na tautomernu ravnotežu pomenutih jedinjenja u metanolu, dodavanjenjm kiselina različitih jačina i to hlorovodonične i sirćetne kiseline (CH_3COOH) (slika 3.12).



Slika 3.12. Prikaz normalizovanih UV-Vis apsorpcionih spektara jedinjenja **a**-serije u metanolu nakon dodatka hlorovodonične i sirćetne kiseline: a) **2a**, b) **4a** i c) **5a**.

Sa slike 3.12 može se videti da dodatak sirćetne kiseline u rastvore jedinjenja **a**-serije u metanolu nije imao uticaj na tautomernu ravnotežu (pK_a (CH_3COOH) = 4,76 na 25 °C). Međutim, pri dodatku jače, mineralne, kiseline kao što je HCl (pK_a (HCl) = -6,30 na 25 °C), uočeno je blago batohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma ovih jedinjenja. Takođe, došlo je i do hipohromnog efekta, tj. do opadanja intenziteta prevoja apsorpcione trake u području veće energije. Ova pojava ukazuje da dolazi do protonovanja anjonskih tautomernih oblika prisutnih u metanolu, kao i pomeranja tautomerne ravnoteže ka stabilnijem, hidrazon tautomeru.

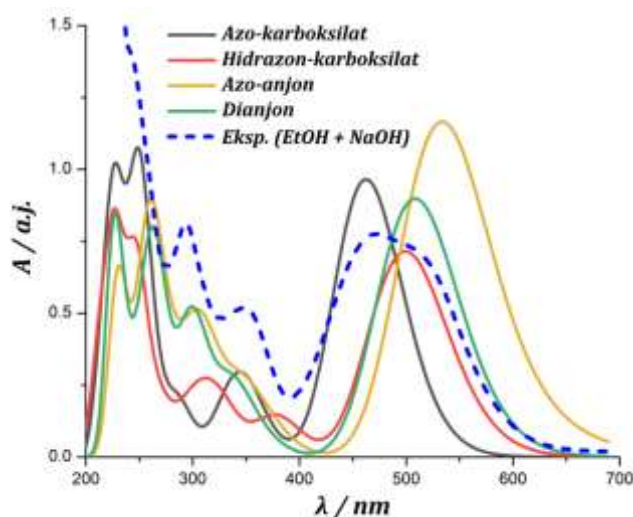


Slika 3.13. Prikaz normalizovanih UV-Vis apsorpcionih spektara jedinjenja **b**-serije u metanolu nakon dodatka hlorovodonične i sirćetne kiseline: a) **2b**, b) **4b** i c) **5b**.

Sa druge strane, dodatak ovih kiselina u rastvore jedinjenja **b**-serije u metanolu nije imalo uticaj na tautomernu ravnotežu ovih jedinjenja, što se može uočiti sa apsorpcionih spektara prikazanih na slici 3.13. Ovo dodatno ide u prilog tvrdnji da se ova jedinjenja nalaze isključivo u azo obliku u neutralnim rastvorima.

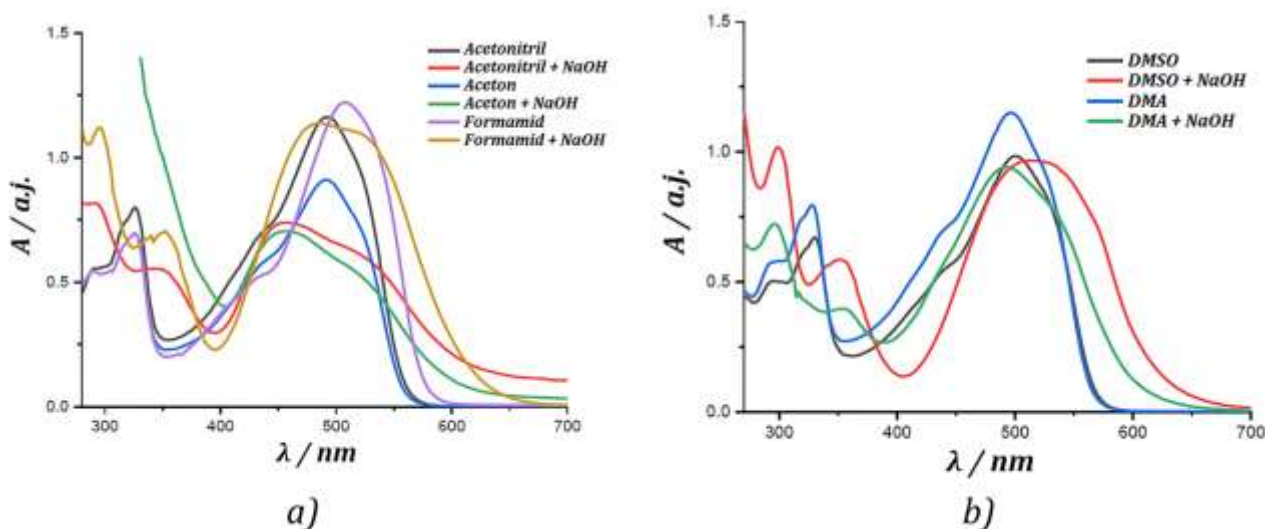
3.3.4. Uticaj bazne sredine na tautomernu ravnotežu

Prethodnom analizom uticaja bazne sredine na tautomernu ravnotežu pretpostavljeno je da po dodavanju natrijum-hidroksida ($pK_b = 0,4$ na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) u rastvor jedinjenja **5a** u etanolu, apsorpcioni spektar potiče od deprotonovanih tautomernih oblika (anjona i dianjona). Poređenjem eksperimentalno dobijenog i DFT metodom simuliranih UV-Vis apsorpcionih spektara **5a** u etanolu, nakon dodatka natrijum-hidroksida, pokazano je da široka apsorpciona traka, u opsegu talasnih dužina 400–600 nm, potiče od dianjonskih oblika, kao i azo- i hidrazon-karboksilata, pri čemu je azo-karboksilat dominantiji tautomer u rastvoru etanola (slika 3.14). Ova tvrdnja je u skladu sa eksperimentalno izračunatim relativnim energijama ovih deprotonovanih tautomernih oblika (tabela 2P, Prilog). Činjenica koja takođe ide u prilog ovoj tvrdnji je dobro poklapanje apsorpcionih traka eksperimentalno određenog spektra i simuliranih spektara ovih deprotonovanih oblika u opsegu talasnih dužina 250–400 nm (slika 3.14).



Slika 3.14. Prikaz UV-Vis apsorpcionih spektara jedinjenja **5a** u etanolu: eksperimentalno određenog apsorpcionog spektra nakon dodatka natrijum-hidroksida i simuliranih spektara različitih deprotonovanih oblika molekula.

Ispitivanje uticaja bazne sredine na tautomernu ravnotežu jedinjenja obe serije je izvršeno u pet rastvarača i to: acetonitrilu, acetonu, formamidu, DMSO, *N,N*-dimetilacetamidu (DMA) (slika 3.15). Dodatak natrijum-hidroksida u rastvore acetona, acetonitrila i formamida jedinjenja **5a** je rezultovalo koegzistiranjem azo- i hidrazon-karboksilata i dianjona, pri čemu je azo-karboksilat dominantan u odnosu na druga dva molekulska oblika u ovim rastvorima.

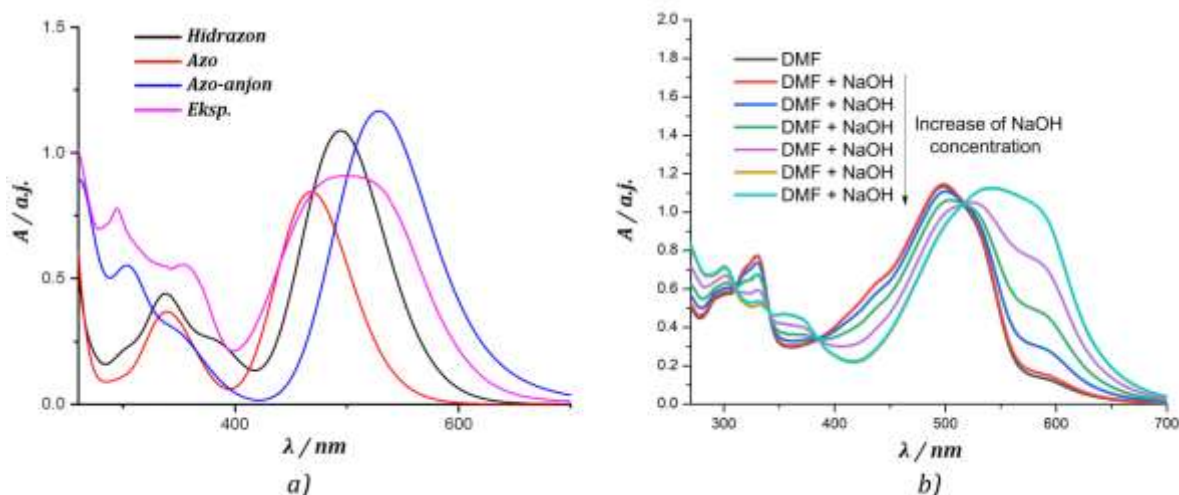


Slika 3.15. Uticaj bazne sredine na UV-Vis apsorpcione spektre jedinjenja **5a** u određenim rastvaračima.

Sa druge strane, dodatak natrijum-hidroksida u rastvor jedinjenja **5a** u DMSO rezultovao je pojavom široke apsorpcione trake, koja je batohromno pomerena u odnosu na apsorpcione trake dobijene dodavanjem natrijum-hidroksida u rastvore u acetonu, acetonitrilu i formamidu. Ovaj efekat je ukazuje na postojanje hidrazon-karboksilata i dianjona ovog jedinjenja, pri čemu je dianjonski oblik dominantniji. Isti efekat je mogao biti uočen i u slučaju rastvora jedinjenja **5a** u rastvoru DMA rastvora jedinjenja **5a**, pri čemu je alkalisanje ovom bazom rezultovalo postojanjem azo-, hidrazon-karboksilatnih i dianjonskih oblika, pri čemu je udeo azo-

karboksilata u odnosu na rastvor u DMSO manji (slika 3.15). Budući da su ovi rastvarači po prirodi aprotični, dipolarni i protofilni, pokazuju sklonost ka formiranju vodoničnih veza sa protonima –OH grupe azo-karboksilatnog tautomera, kao i protonima –NH grup hidrazon-karboksilata [185]. Vodonične interakcije dovode do produženja O–H i N–H veza što za posledicu ima povećanje kiselog karaktera ovih veza i njihovo lakše deprotonovanje pomoću natrijum-hidroksida, pri čemu nastaju dianjonski oblici ovih molekula. Međutim, ovo nije slučaj sa ostalim korišćenim rastvaračima (etanol, aceton, acetonitril i formamid), gde je stepen deprotonovanja karboksilatnih oblika niži, u odnosu na rastvore u DMSO i DMA. Dodatak natrijum-hidroksida u pomenute rastvore jedinjenja **2a** je imao sličan ishod, pa je stoga grafički prikaz apsorpcionih spektara jedinjenja **2a** u ovim rastvorima izuzet iz ove disertacije.

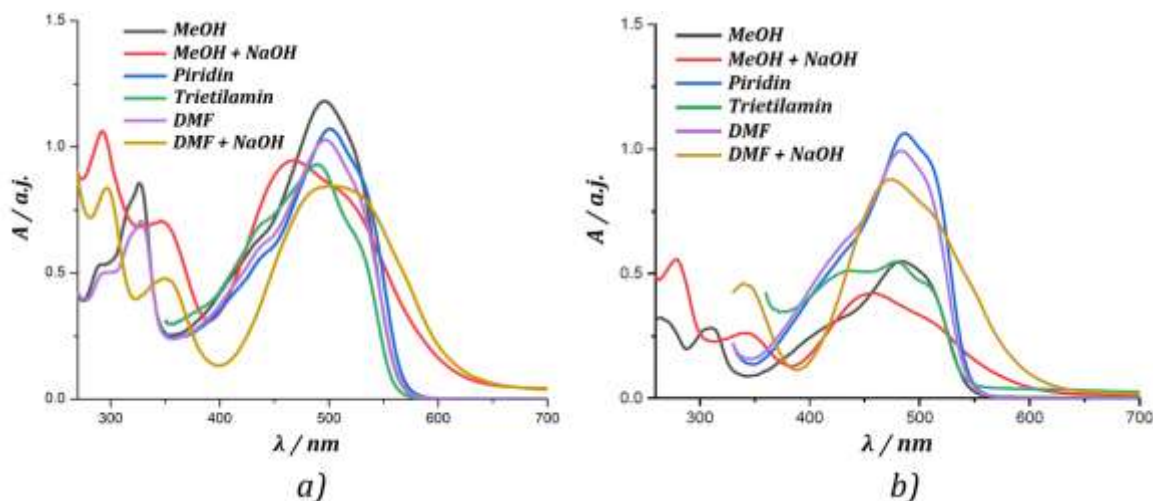
Uspostavljanje azo-hidrazon ravnoteže kod jedinjenja **4a** primećena je takođe u svim pomenutim rastvorima, pri čemu deprotonovanjem pomoću natrijum-hidroksida nastaju anjonski oblici (slika 3.16). Po dodatku natrijum-hidroksida u rastvor jedinjenja **4a** u etanolu uspostavlja se ravnoteža između azo, hidrazon tautomera i azo-anjona. DFT simulacijom UV-Vis apsorpcionog spektra jedinjenja **4a** u etanolu potvrđeni su podaci dobijeni eksperimentalnim putem (slika 3.16a). Sa druge strane, postepeno dodavanje ove baze u rastvor **4a** u DMF, rezuje nastajanjem samo jedne, široke apsorpcione trake, koja ukazuje na postojanje isključivo azo-anjona u ovom rastvoru (slika 3.16b).



Slika 3.16. Poređenje eksperimentalno dobijenog UV-Vis apsorpcionog spektra jedinjenja **4a** nakon dodatka natrijum-hidroksida u etanolu i simuliranih DFT metodom.

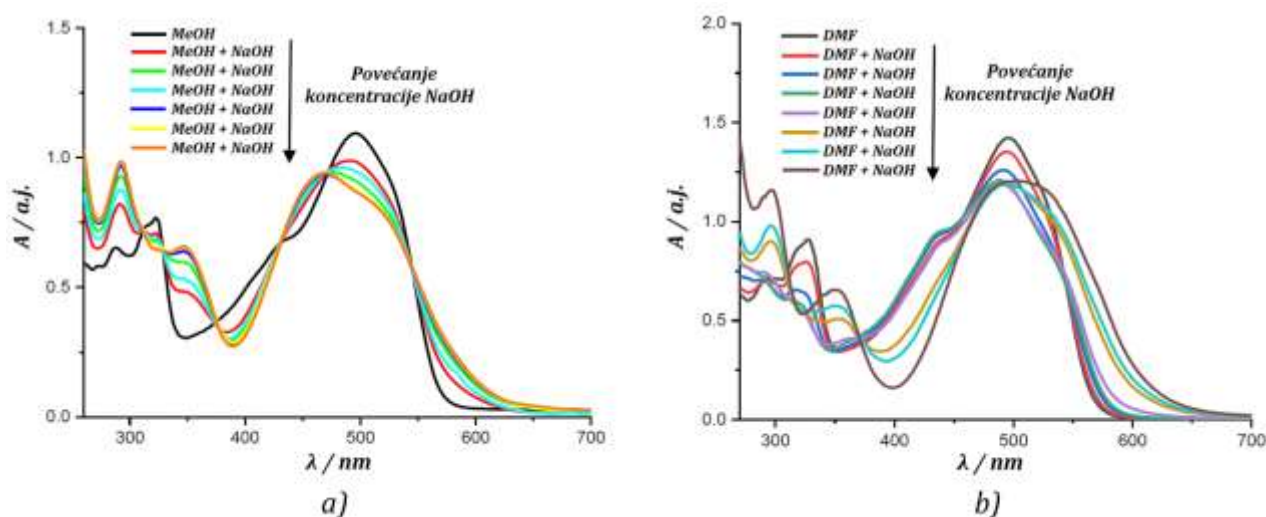
Kako bi se odredio stepen deprotonovanja molekula **a** i **b**-serije u rastvoru, a samim tim i udeo pojedinačnih deprotonovanih oblika, u istraživanje su, pored natrijum-hidroksida, uključene i organske baze i to trimetilamin ($pK_b = 4,20$ na 25°C) i piridin ($pK_b = 8,75$ na 25°C). UV-Vis apsorpcioni spektri ovih jedinjenja u čistim organskim bazama su upoređeni sa apsorpcionim spektrima dobijenim dodatkom natrijum-hidroksida u rastvore u metanolu i DMF (slika 3.17). Sa slike 3.17a može se primetiti da rastvaranje jedinjenja **5a** u čistom piridinu nije dovelo do deprotonovanja neutralnih tautomernih oblika. Ovo se može pripisati nedovoljnoj jačini ove organske baze da apstrahuje kisele protone u ovom molekulu. Sa druge strane, rastvaranje jedinjenja **5a** u trimetilaminu rezultovalo je intenziviranjem apsorpcionih pikova, što je posledica nastajanja karboksilatnih oblika usled deprotonovanja. Apsorpcioni maksimum na 490 nm ukazuje na postojanje i dominaciju hidrazon-karboksilata u odnosu na azo-karboksilat u trietilaminu (slika 3.17a). U rastvoru jedinjenja **5a** u metanolu i u DMF postoje azo i hidrazon tautomeri, kao i odgovarajući karboksilatni oblici ovog molekula (slika 3.17a). Dodatak natrijum-hidroksida u rastvor **5a** u metanolu doveo je do deprotonovanja azo i

hidrazon tautomera, što se ogleda u širenju apsorpcione trake i hiperhromnog pomeraja apsorpcionog maksimuma sa strane više energije. Ova apsorpciona traka je dokaz postojanja dianjorskog i karboksilatnih oblika jedinjenja **5a** u metanolu, dok apsorpcioni pik na ~470 nm, ukazuje na dominaciju azo-karboksilata u odnosu na hidrazon-karboksilate u ovom rastvoru. Sa druge strane, dodatak natrijum-hidroksida u rastvor **5a** u DMF rezultovao jestvaranjem isključivo dianjorskih oblika (slika 3.17a). Dobro slaganje apsorpcionih traka jedinjenja **5a** u metanolu i DMF nakon dodatka natrijum-hidroksida, u oblasti talasnih dužina 295–400 nm, dodatni je eksperimentalni dokaz postojanja dianjorskih oblika u ova dva rastvarača.



Slika 3.17. Prikaz eksperimentalno dobijenih UV-Vis apsorpcionih spektara jedinjenja: a) **5a** i b) **2a** u baznim sredinama sa različitim pH vrednostima.

Dominantnost azo-karboksilata u odnosu na hidrazon-karboksilate i dianjone u metanolu, kao i postojanje isključivo dianjona u rastvoru DMF, eksperimentalno je potvrđenapostepenim dodavanjem natrijum-hidroksida u ova dva rastvora jedinjenja **5a** (slika 3.18).

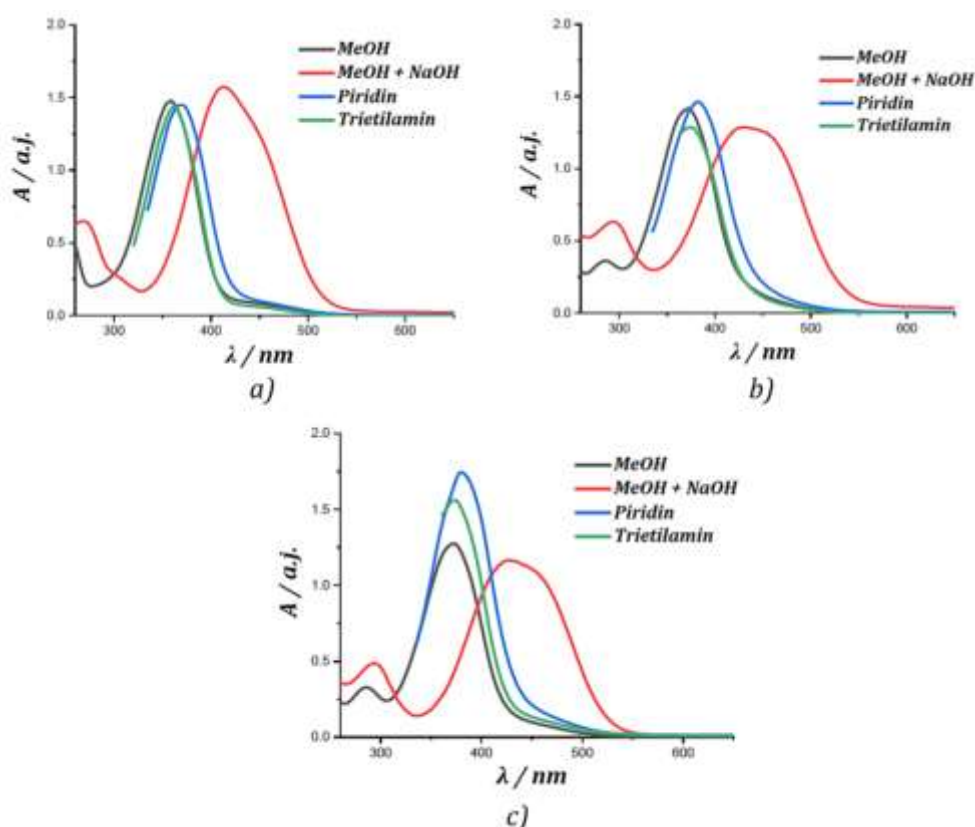


Slika 3.18. Prikaz eksperimentalno dobijenih UV-Vis apsorpcionih spektara jedinjenja **5a**: a) u metanolu i b) u DMF nakon postepenog dodavanja natrijum-hidroksida.

Analogni trend prilikom deprotonovanja uočava se kod jedinjenja **2a** (slika 3.17b), izuzev u DMF i DMSO, u kojima postoje hidrazon-karboksilatni i dianjorski oblici ovog

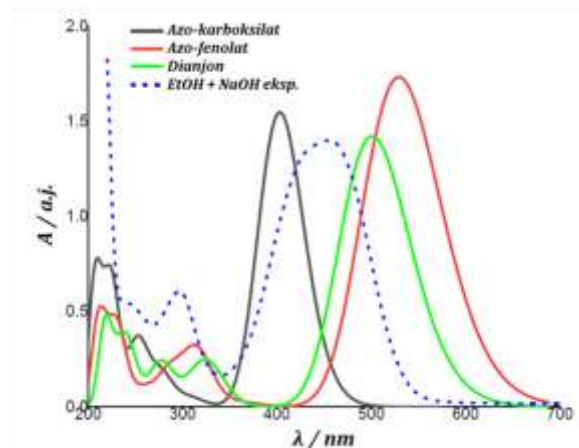
molekula. Sa druge strane, pojava azo-karboksilatnog tautomera nije uočena. Usled slabe rastvorljivosti jedinjenja **4a** i **4b** u čistom piridinu i trietilaminu, onemogućena je uporedna analiza UV-Vis apsorpcionih spektara ova dva jedinjenja u čistim rastvaračima. Stoga je grafički prikaz ovih spektara izuzet iz disertacije.

Što se tiče jedinjenja **b**-serije, sa slike 3.19 se uočava da je rastvaranje ovih jedinjenja u organskim bazama (piridinu i trimetilaminu) rezultovalo blagim batohromnim pomerajem apsorpcionih traka. Izgled ovih apsorpcionih traka ukazuje na prisustvu isključivo azo tautomera ovih jedinjenjau rastvorima piridina i trietilamina (slika 3.19). Međutim, dodavanje natrijum-hidroksida u rastvor jedinjenja **5b** u metanolu, dolazi do deprotonovanja i nastajanja azo-fenolatnog tautomera i dianjenskog oblika ovog molekula, pri čemu intenzitet apsorpcionog pika na ~420 nm ukazuje da je dianjonski oblik dominantan u metanolu. Do sličnog zaključka može se doći analizom apsorpcionih spektara jedinjenja **4b** i **2b** (slika 3.19).



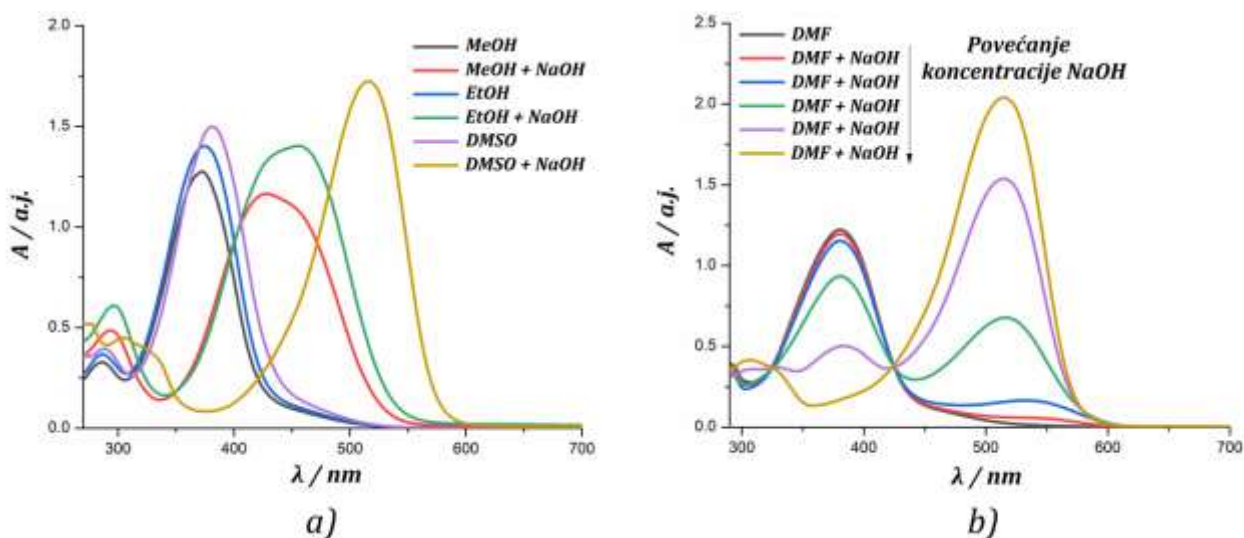
Slika 3.19. Poređenje eksperimentalno određenih UV-Vis apsorpcionih spektara jedinjenja: a) **2b**, b) **4bi** c) **5b** u tri bazne sredine sa različitim pH vrednostima.

Sa druge strane, dodatak natrijum-hidroksida u rastvore jedinjenja **b**-serije u etanolu rezultovao je suprotnim efektom od očekivanog. Pri dodatku ove baze nastaju azo-fenolatni tautomer i dianjonski oblikovog jedinjenja, pri čemu je, u ovom slučaju, ravnoteža pomeren u smeru azo-fenolata (slike 3.20 i 3.21). DFT simulacijom pokazano je da prilikom dodatka natrijum-hidroksida u rastvor jedinjenja **5b** u etanolu dolazi do deprotonovanja ovog jedinjenja pri čemu nastaju dianjonski i azo-fenolatni oblici u rastvoru (slika 3.20). Međutim, treba imati na umu da rezultati dobijeni pomoću B3LYP i M06-2X metoda nisu u međusobnoj saglasnosti što se tiče stabilnosti deprotonovanih oblika (tabela 2P, Prilog). Takođe, zbog mogućnosti interakcija ovih jedinjenja sa molekulima rastvarača, može doći do stabilizacije ili destabilizacije određenih deprotonovanih oblika u rastvoru, što bi dovelo do narušavanja ravnoteže. Treba naglasiti da je ovo samo pretpostavka, usled kompleksnosti DFT simulacije.



Slika 3.20. Poređenje eksperimentalno određenog UV-Vis apsorpcionog spektra i teorijski simuliranih tautomernih formi jedinjenja **5b**.

Dalje, dodatak ove baze u rastvore jedinjenja **5b** u DMF, DMSO i DMA dovodi do potpunog deprotonovanja i stvaranja isključivo dianjonskih oblika (slika 3.21) (grafički prikaz dodavanja natrijum-hidroksida u rastvor DMA jedinjenja **5b** je izuzet pošto je identičan sa prethodna dva). Sličan efekat alkalisanja mogao je biti uočiti i pri dodatku natrijum-hidroksida u pomenute rastvore jedinjenja **2b**, zbog čega je grafički prikaz ovih apsorpcionih spektara takođe izuzet iz disertacije. Takođe, analiza i grafički prikaz mogućih deprotonovanih oblika jedinjenja **4b**, nakon dodatka natrijum-hidroksida u pomenute rastvore, je izuzeta, usled identičnosti UV-Vis apsorpcionih spektara ovog jedinjenja sa apsorpcionim spektrima jedinjenja **5b**. Ovo se može pripisati hidrolizi jedinjenja **4b**, budući da je jačina pomenute baze dovoljna da katalizuje hidrolizu ovog estera.



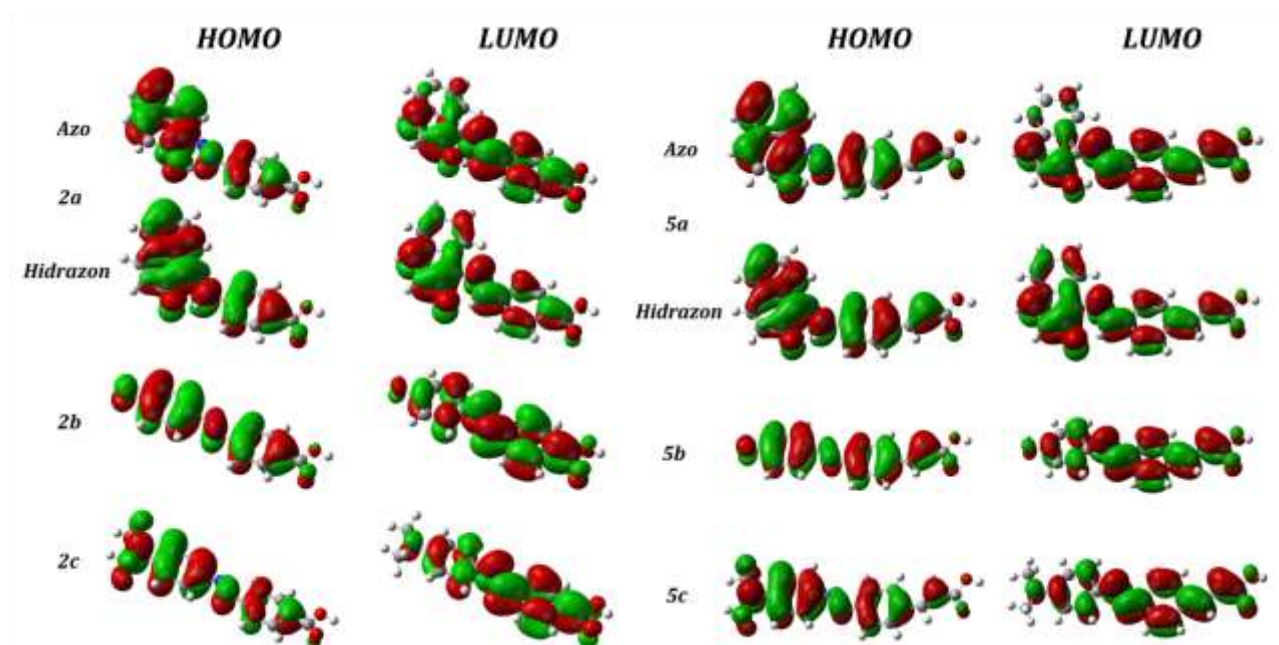
Slika 3.21. Prikaz: a) eksperimentalno dobijenog UV-Vis apsorpcionog spektra jedinjenja **5b** nakon dodatka natrijum-hidroksida u odabrane rastvore i b) efekat postepenog dodavanja natrijum-hidroksida u rastvor DMF.

Iz svega navedenog, može se zaključiti da najveći uticaj na stepen deprotonovanja analiziranih jedinjenja ima priroda rastvarača, tj. sposobnost solvatacije neutralnih i deprotonovanih oblika jedinjenja putem uspostavljanja specifičnih i nespecifičnih interakcija.

Takođe se može zaključiti da je deprotonovanje jedinjenja **a**- i **b**-serije olakšano aprotonim dipolarnim protofilnim rastvaračima, kao što su DMSO, DMF i DMA, u kojima se krajnji stepen deprotonovanje vrši samo do jedne anjonske forme.

3.4. Fenomeni pobuđivanja i intramolekulskog prenosa naelektrisanja 2a-c i 5a-c jedinjenja

Kako bi se obezbedio detaljniji uvid u intramolekulski prenos naelektrisanja prilikom pobuđivanja azomolekula, istraživanje je potpomognuto DFT analizom. Na slici 3.22 prikazana je distribucija HOMO i LUMO orbitala prilikom pobuđivanja **2a-c** i **5a-c** fotosenzitizera, zajedno sa azo i hidrazon tautomerima jedinjenja **2a** i **5a**. Može se uočiti da su HOMO raspoređene uglavnom oko elektron-donorskog dela pojedinačnih molekula i to 2-hidroksinaftil- (**2a** i **5a**), 4-hidroksifenil- (**2b** i **5b**) i *N,N*-dimetilaminofenil- (**2c** i **5c**) grupi, dok su LUMO orbitale uglavnom locirane na elektron-akceptorskim delovima molekula (karboksifenil- i 2-fenilkarboksietenil grupi), kao i π -mostu. Ovaj podatak ukazuje na činjenicu da se elektronska gustina, prilikom pobuđivanja molekula, pomera sa elektron-donorskog dela ka elektron-akceptorskom delu individualnog molekula.

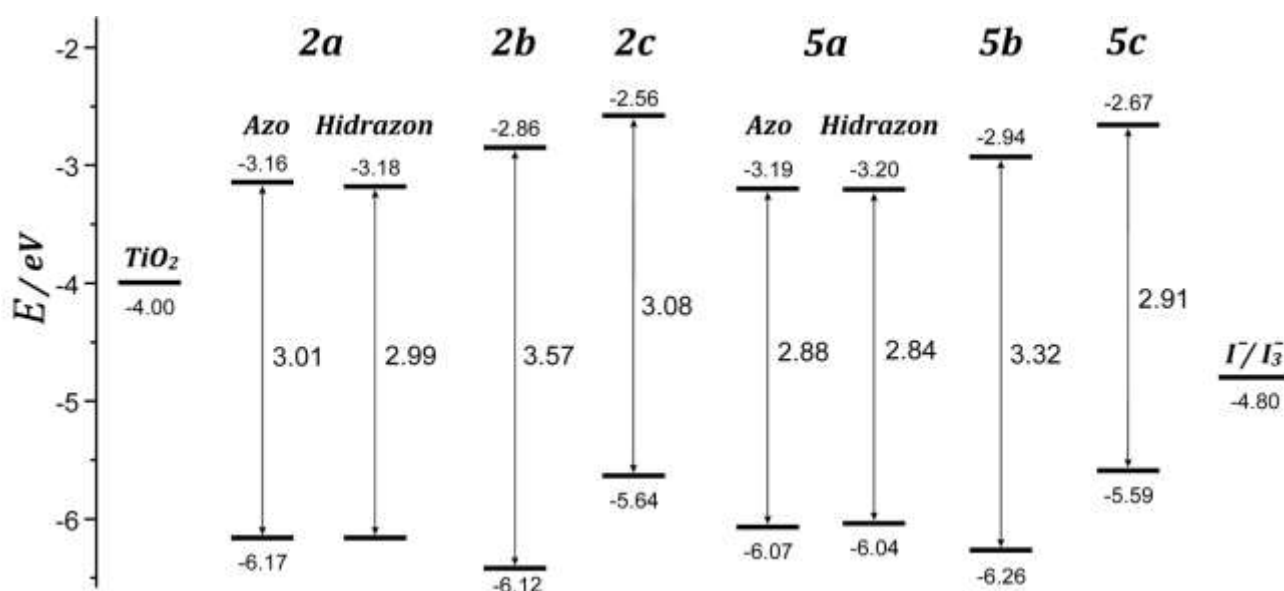


Slika 3.22. Distribucija HOMO i LUMO orbitala prilikom pobuđivanja azo jedinjenja.

Da bi se molekul primenio kao fotosenzitizer, mora da ispuni nekoliko uslova. Kako bi ubrizgavanje fotopobuđenih elektrona sa molekula boje u provodnu traku oksida metala bilo efikasno, vrednost energije LUMO orbitale molekula boje (E_{LUMO}) mora da bude veća od vrednosti energije provodne trake oksida metala, koja iznosi približno $-4,00$ eV. Sa druge strane, u cilju optimalne redukcije oksidovanog molekula boje, vrednost energije HOMO molekula boje (E_{HOMO}) mora biti niža od vrednosti energije redoks potencijala elektrolita, koja iznosi približno $-4,80$ eV [186].

Na slici 3.23 prikazane su vrednosti razlike energija između HOMO i LUMO orbitala sintetizovanih azo boja, izračunate primenom B3LYP metode u vakuumu. Može se primetiti da su ove vrednosti u opsegu $2,90$ – $3,60$ eV, što implicira da svi fotosenzitizeri zadovoljavaju, gore pomenuti, energetske kriterijum efikasnosti. Vrednost razlike energija između LUMO orbitale molekula boje, E_{LUMO} i $E_{CB}(TiO_2)$ dovoljna da se generiše pogonska sila za

ubrizgavanje elektrona, dok vrednost razlike energija između HOMO orbitale molekula boje, E_{HOMO} i redoks para I^-/I_3^- elektrolita, $E(I^-/I_3^-)$ omogućava efikasno razdvajanje naelektrisanja i time efikasnu regeneraciju (redukciju) oksidovanog molekula boje. Molekul **2a** poseduje najmanju vrednost razlike energija između HOMO i LUMO orbitale u seriji boja izvedenih iz benzojeve kiseline (3,01 eV za azo tautomer, tj. 2,99 eV za hidrazo tautomer). Ovo sledi iz činjenice da je apsorpciona traka molekula **2a** batohromno pomerenjena u odnosu na apsorpcione trake njegovih strukturnih analoga (**2b** i **2c**). Ovakav rezultat može se pripisati boljem elektron-donorskom efektu 2-hidroksinaftil-grupe molekula **2a** u odnosu na 4-hidroksifenil- (**2b**) i 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil-grupu (**2c**), a samim tim i boljom apsorpcionom svojstvu ovog molekula. Shodno ovome, manja vrednost razlike energija između HOMO i LUMO orbitale jedinjenja **2b** u odnosu na jedinjenje **2c** može se pripisati boljem elektron-donorskom efektu 2-hidroksinaftil-grupe u odnosu na 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil-grupu. Sličan trend se uočava i kod serije azo molekula izvedenih iz cimetine kiseline (**5a-c**), gde najmanju vrednost razlike energija između HOMO i LUMO orbitala poseduje **5a** (2,88 eV za azo tautomer i 2,84 eV za hidrazontautomer), zatim sledi **5c** (2,91 eV) i **5b** (3,32 eV). Molekuli **5a-c** serije poseduju niže vrednosti razlike energija između HOMO i LUMO orbitala zahvaljujući boljim apsorpcionim karakteristikama usled produžene konjugacije, što rezultira batohromnim pomeranjem apsorpcionih trakapojedinačnih jedinjenja ove serije u odnosu na njihove strukturne analoge (**2a-c**).



Slika 3.23. Prikaz molekularnih orbitalnih energija sintetizovanih azo fotosenzitizera (rezultati su izraženi u eV).

U cilju poređenja sa podacima dobijenim ovim istraživanjem, u tabeli 3P (Prilog) su sumirani literaturni podaci vrednosti energija HOMO i LUMO orbitala nekih od strukturnih analoga azo molekula (*cis*- i *trans*- izomera) korišćenih kao fotosenzitizeri u DSSC u ovoj disertaciji, kao i kvantno-hemijskih parametara (programskog paketa, metode i sredine), energija provodne trake TiO_2 (E_{CB}) i redoks medijatora $E(I^-/I_3^-)$ (u eV) [69, 154, 186–188].

Ispitivanje intramolekulskog prenosa naelektrisanja prilikom pobuđivanja jedinjenja **2a-c** i **5a-c** je potpomognuto dodatnim DFT proračunom. Tom prilikom, izračunati su parametri prenosa naelektrisanja (q^{CT} u e^-), rastojanja prenosa naelektrisanja (d^{CT} u Å), H i t indeksa (u Å), kao i integral preklapanja, korišćenjem programa Gaussian 09 na TD CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou (tabele 7 i 8). Poređenjem dobijenih rezultata može se zaključiti da se vrednosti količina naelektrisanja (q^{CT}) jedinjenja serije **2** kreću u opsegu 0,47–0,66 eV sa

trendom porasta vrednosti: **2a**(hidrazon) < **2a**(azo) < **2b** < **2c**. Isti trend može se uočiti i kod jedinjenja serije **5**, pri čemu jedinjenja **5a** (azo) i **5b** poseduju identične q^{CT} vrednosti. Ovo je očekivano s obzirom da je atom azota 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil-grupe (**2c** i **5c**) manje elektronegativan od kiselonika 4-hidroksifenil- (**2b** i **5b**), tj. 2-hidroksinaftil-grupe (**2a** i **5a**), kao i da su hidrazon oblik molekula **2a** i **5a** dodatno stabilisani formiranjem intramolekulskih vodoničnih veza. Sa druge strane, vrednosti d^{CT} deskriptora, koji predstavlja put prenosa naelektrisanja od elektron-donorskog do elektron-akceptorskog dela molekula ($D \rightarrow \pi \rightarrow A$), variraju u opsegu 1,04–3,74 Å za jedinjenja serije **2**, sa trendom porasta vrednosti **2a**(hidrazon) < **2a**(azo) < **2b** < **2c**. Sa druge strane, vrednosti d^{CT} deskriptora kreću se u opsegu 1,18–3,96 Å za jedinjenja serije **5**, prateći trend porasta vrednosti: **5a** (hidrazon) < **5b** < **5a** (azo) < **5c**. Poređenjem vrednosti d^{CT} i H indeksa, koji predstavlja mogućnost preklapanja centara naelektrisanja duž $D \rightarrow (\pi) \rightarrow A$ ose uočeno je da je kod svih jedinjenja obe serije d^{CT} indeks veće vrednosti od H indeksa (osim jedinjenja **2c**). Razmatranjem dobijenih podataka može se zaključiti da postoji fenomen prenosa naelektrisanja kroz molekule obe serije. Vrednosti t indeksa ukazuju na razmere ovog fenomena za dati elektronski prelaz, pri čemu se može uočiti trend porasta vrednosti **2b** < **2a** (azo) < **2c** < **2a** (hidrazon), tj. **5c** < **5a**(azo) < **5b** < **5a** (hidrazon) [189, 190]. Takođe, može se uočiti da jedinjenja serije **5** poseduju veće vrednosti t indeksa od svojih strukturnih analoga iz serije **2**. Najmanje vrednosti razlike energija između HOMO i LUMO orbitala (slika 3.23), kao i energija pobuđivanja (tabela 7), koje su posledica $S_0 \rightarrow S_1$ prelaznih stanja, u kombinaciji sa prethodno izračunatim parametrima, rezultuju najefiksnijem intramolekulskom prenosu naelektrisanja jedinjenja **2a** i **5a** u poređenju sa drugim jedinjenjima iz obe serije. Pored ovog, produžena konjugacija u jedinjenju **5a** rezultovala je izraženijim ICTefektom, samim tim i boljim fotonaponskim svojstvima DSSC sa ovim jedinjenjem kao fotosenzitizerom, u odnosu na **2a**. Sve ovo rezultovalo je najboljim fotonaponskim svojstvima DSSC sa jedinjenjem **5a** kao fotosenzitizerom.

Tabela 7. Izračunate vrednosti λ_{max} , E_x , udela molekularskih orbitala (MO), snage oscilatora (f), kao i LHE faktora **2a-c** i **5a-c** fotosenzitizera na TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou.

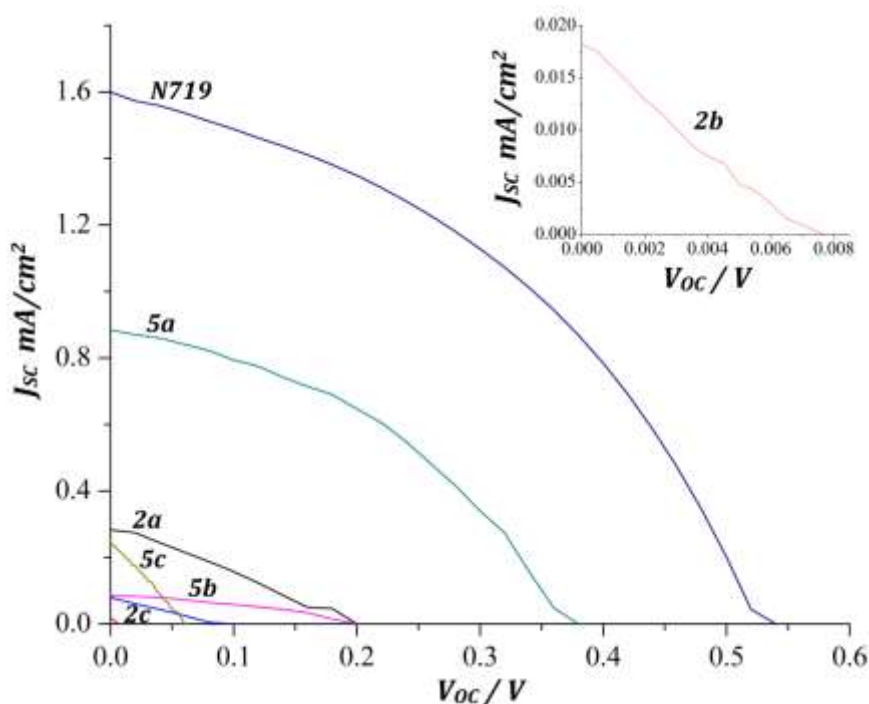
Jedinjenje	Tautomer	Prelazno stanje	E_x , [eV]	λ_{max} , [nm]	Udeo MO	f	LHE
2a	Azo	$S_0 \rightarrow S_2$	3,12	397,6	H→L(96%)	0,73	0,81
	Hidrazon	$S_0 \rightarrow S_1$	3,00	413,3	H→L(98%)	0,73	0,82
2b		$S_0 \rightarrow S_2$	3,69	336,1	H→L(95%)	1,12	0,92
2c		$S_0 \rightarrow S_2$	3,11	398,9	H→L(94%)H→L+1(2%)	1,26	0,94
5a	Azo	$S_0 \rightarrow S_2$	3,04	408,1	H→L(94%)	1,03	0,91
	Hidrazon	$S_0 \rightarrow S_1$	2,88	430,0	H→L(96%)	1,00	0,90
5b		$S_0 \rightarrow S_2$	3,51	353,1	H→L(94%)H→L+1(2%)	1,51	0,97
5c		$S_0 \rightarrow S_2$	3,02	410,0	H→L(90%)H→L+1(5%)	1,55	0,97

Tabela 8. Izračunate vrednosti q^{CT} , d^{CT} , H i t indeksa (u Å) **2a-c** i **5a-c** fotosenzitizera na TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou.

Jedinjenje	Tautomer	Prelazno stanje	q^{CT}	d^{CT}	H	t	Preklapanje
2a	Azo	S0→S2	0,54	2,44	3,25	1,42	0,88
	Hidrazon	S0→S1	0,47	1,04	3,20	2,24	0,96
2b	Azo	S0→S2	0,56	2,66	3,20	1,31	0,89
2c	Azo	S0→S2	0,66	3,74	3,62	1,48	0,85
5a	Azo	S0→S2	0,52	2,18	3,58	1,68	0,91
	Hidrazon	S0→S1	0,49	1,18	3,53	2,40	0,97
5b	Azo	S0→S2	0,52	2,07	3,80	1,94	0,95
5c	Azo	S0→S2	0,65	3,96	4,09	1,34	0,87

3.5. Fotonaponska svojstva sastavljenih DSSC sa azo bojama kao fotosenzitizerima

Kao što je pomenuto, molekuli sa D- π -A strukturom su se pokazali kao optimalni za ulogu fotosenzitizera za DSSC, zbog mogućnosti strukturne modifikacije, a samim tim i optimizaciji fizičko-hemijskih, fotofizičkih i elektronskih svojstava [69, 154, 186, 188]. Na slici 3.24 prikazani su fotonaponski parametri šest DSSC sa **2a-c** i **5a-c** molekulima kao fotosenzitizerima, TiO₂ kao poluprovodnikom i komercijalnim tečnim elektrolitom na bazi jod-trijodid (I⁻/I₃⁻) redoks para. Dobijeni rezultati prikazani su u vidu J_{sc} - V_{oc} dijagrama i upoređeni sa fotonaponskim parametrima DSSC koja je sadržala di-tetrabutilamonijum-cis-bis(izotiocijanat)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilat)rutenijum kompleks (komercijalno poznatim kao **N719** boja) kao referentni sensitizer, TiO₂ kao poluprovodnik i komercijalni tečni elektrolit na bazi jod-trijodid (I⁻/I₃⁻) redoks para.



Slika 3.24. Poređenje eksperimentalno određenih J_{sc} - V_{oc} parametara šest azo boja i **N719** boje kao referentne.

Podaci dobijeni ovim dijagramom iskorišćeni su za izračunavanje drugih operativnih parametara solarne ćelije, kao što su faktor popunjenosti, FF (jednačina 10) i efikasnost, η (jednačina 11) [55]. Izračunati podaci su sumirani u tabeli 9.

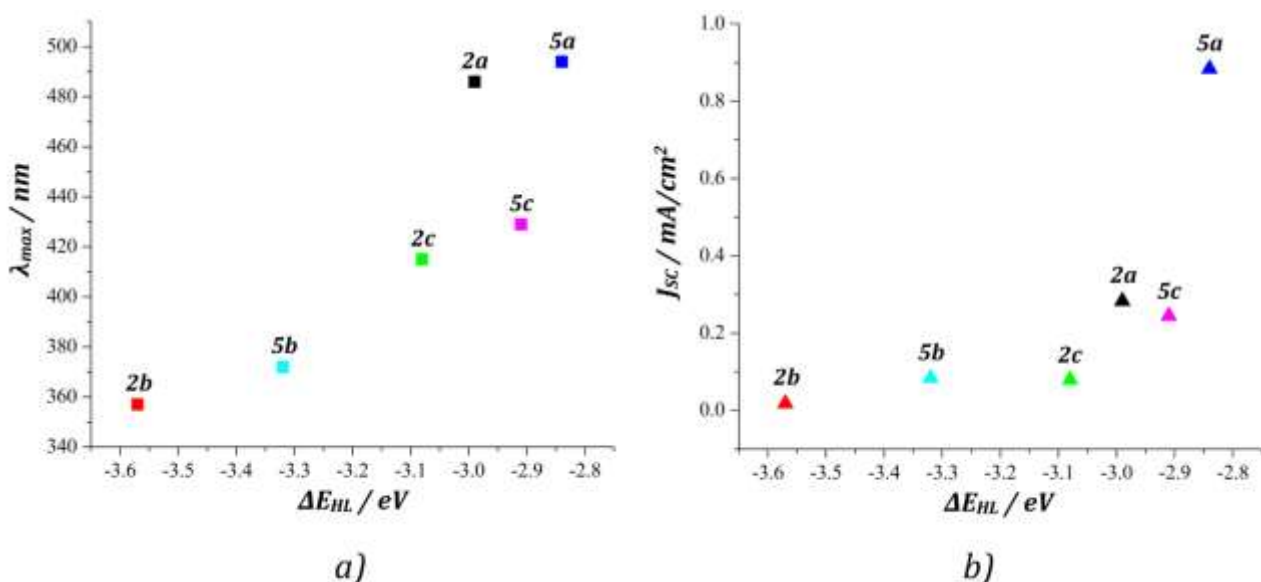
Tabela 9. Eksperimentalno izračunati operativni parametri DSSC šest azo boja (**2a-c** i **5a-c**) i **N719** boje.

Jedinjenje	J_{SC} , [mA/cm ²]	V_{OC} , [mV]	FF	Relativna efikasnost (η) 2a-c i 5a-c u odnosu na N719 , [%]
N719	1,6	540	0,4	100
2a	0,283	200	0,28	4,57
2b	0,0182	7,7	0,22	0,00886
2c	0,0794	100	0,22	0,5
5a	0,884	380	0,4	40
5b	0,0839	200	0,37	1,77
5c	0,245	62	0,28	1,22

Eksperimentalno određeni fotonaponski parametri DSSC sa **N719** bojom kao fotosenzitizerom uzeti su kao referentna vrednost, prema kojoj je pravljeno poređenje sa eksperimentalno dobijenim fotonaponskim parametrima DSSC sa **2a-c** i **5a-c** bojama kao fotosenzitizerima [191]. Na osnovu dobijenih podataka može se zaključiti da su jedinjenja **2a** i **5a** ostvarila najveće vrednosti generisane struje (J_{SC}), kao i napona otvorenog kola (V_{OC}) iz pojedinačnih serija. Može se reći da su vrednosti ovih parametara zadovoljavajuće, imajući u vidu da **N719** boja trenutno važi za jedan od fotosenzitizera čijom upotrebom su ostvarene najveće vrednosti fotonaponskih parametara DSSC. Najveće vrednosti faktora popunjenosti, koji predstavlja odstupanje J_{SC} - V_{OC} krive od pravougaonog oblika, su pokazali molekuli **5a** i **5b** (što se može zaključiti i po izgledu J_{SC} - V_{OC} krivih sa slike 3.24). Iz priloženih podataka može se zaključiti da su DSSC sa bojama koje sadrže 2-hidroksinaftil-grupu kao fotosenzitizer pokazale najveće vrednosti efikasnosti. Ovo se može pripisati najefikasnijem elektron-donorskom efektu 2-hidroksinaftil-grupe u poređenju sa efektom ostalih elektron-donorskih grupa obe serije sintetizovanih molekula, kao i efektu intramolekulske stabilizacije vodoničnim interakcijama. Takođe, bolja fotonaponska svojstva DSSC sa molekulom **5a** kao fotosenzitizerom u odnosu na **2a**, mogu se pripisati produženoj konjugaciji, time i boljim apsorpcionim svojstvima i izraženijem intramolekulskom prenosu naelektrisanja. Na osnovu svega navedenog, 2-hidroksinaftil-grupa će biti razmatrana kao elektron-donorska grupa molekula u budućem istraživanju sa ciljem poboljšanja fotonaponskih svojstava DSSC.

3.5.1. Uporedna analiza vrednosti ΔE_{HL} , λ_{max} i J_{SC}

Kao dodatak prethodnoj diskusiji, izvršena je korelaciona analiza tri parametra, relevantna za fotonaponska svojstva DSSC: vrednosti razlike energija između HOMO i LUMO orbitala (ΔE_{HL}), apsorpcionih maksimuma (λ_{max}) i generisane struje kratkog spoja (J_{SC}) (slika 3.25) sintetizovanih azo jedinjenja.



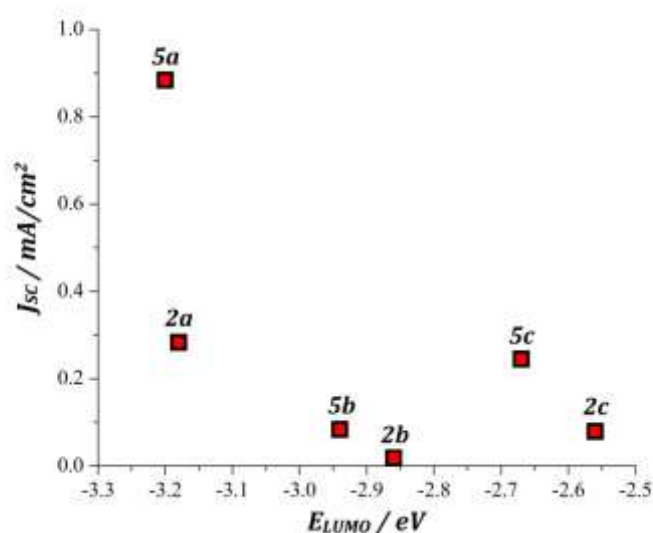
Slika 3.25. Uporedna analiza ΔE_{HL} i a) λ_{max} i b) J_{sc} vrednosti.

Razlika u energiji između HOMO i LUMO orbitala je direktno povezana sa apsorpcionim karakteristikama određenog jedinjenja – manja vrednost ove energetske razlike uzrokuje batohromni pomeraj apsorpcione trake određenog jedinjenja, jer je potrebna manja energijapobuđivanja za prevazilaženje ove energetske barijere i prelaska elektrona sa HOMO na LUMO orbitalu [192]. Shodno ovome, produženjem π -konjugacije, dolazi do poboljšanja apsorpcionog svojstvamolekula i smanjenjavrednosti energetske razlike između HOMO i LUMO orbitale. Sa aspekta efikasnosti DSSC, poželjno je da vrednost razlike energija HOMO-LUMO orbitala bude što manja. Na taj način omogućeno je efikasnije ubrizgavanje fotopobuđenih elektrona (smanjena je razlika energija između LUMO orbitale molekula boje i provodne trake (CB) oksida metala), kao i efikasnija redukcija oksidovanog molekula boje (smanjena je razlika energija između HOMO boje i redoks potencijala I^-/I_3^- elektrolita) [17]. Treba imati u vidu da ΔE_{HL} fotosenzitizera ne sme biti manja od 0,80 eV, koliko iznosi vrednost razlike energije provodne trake oksida metala i energije redoks para elektrolita. Takođe, vrednostenergije LUMOrbitale fotosenzitizera ne sme biti manja od -4,00 eV, kao ni da vrednost energije HOMO orbitale ne sme biti veća od -4,80 eV.

Uporednom analizom serije molekula, može se uočiti da jedinjenja **5a-c** poseduju manje vrednosti razlike energija između HOMO i LUMO orbitala (ΔE_{HL}), a samim tim i veće vrednosti λ_{max} i J_{sc} u odnosu na strukturne analoge (**2a-c**). Ovo proizilazi iz činjenice da produžena konjugacija u molekulu batohromno pomera apsorpcione trake, pri čemu se vrednost razlike energija između HOMO i LUMO orbitala smanjuje, pa su i vrednosti generisane struje veće. Dalje, zahvaljujući efikasnijem elektron-donorskom efektu, kao i dodatnoj intramolekulskoj stabilizaciji, apsorpcione trake jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže 2-hidroksinaftil-grupu (**2a** i **5a**) poseduju veće vrednosti λ_{max} u odnosu na njihove strukturne analoge (**2b** i **2c**, tj. **5b** i **5c**), što rezultuje nižim vrednostima ΔE_{HL} , kao i većim vrednostima J_{sc} . Takođe, zahvaljujući efikasnijem elektron-donorskom karakteru 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil-grupe u odnosu na 4-hidroksifenil-grupu, jedinjenja **2c** i **5c** poseduju veće vrednosti λ_{max} , a samim tim i niže vrednosti ΔE_{HL} , tj. veće vrednosti J_{sc} od jedinjenja **2b** i **5b**. Iz svega navedenog može se uvideti opadajući trend u vrednostima generisane struje po seriji sintetizovanih molekula: J_{sc} (**5a**) > J_{sc} (**5c**) > J_{sc} (**5b**) tj. J_{sc} (**2a**) > J_{sc} (**2b**) > J_{sc} (**2c**).

3.5.2. Usporedna analiza vrednosti energije LUMO orbitale azo jedinjenja i J_{SC}

Analiza koja takođe ide u prilog prethodnoj diskusiji je usporedna analiza vrednosti energija LUMO orbitale (E_{LUMO}) i generisane vrednosti gustine struje kratkog spoja (J_{SC}) (slika 3.26). U cilju efikasnog ubrizgavanja fotopobuđenih elektrona, a samim tim i boljeg fotonaponskogsvojtva DSSC, vrednost energije LUMO orbitale boje mora biti što bliža vrednosti energije provodne trake oksida metala (TiO_2). Sa slike 3.26 se može primetiti da su najveće vrednosti J_{SC} ostvarene senzitivacijom TiO_2 jedinjenjima **2a** i **5a**, koja ujedno poseduju i najniže vrednosti razlike energija između E_{LUMO} i $E_{CB}(TiO_2)$. Analizom pojedinačnih serija sintetizovanih molekula, može se zaključiti da jedinjenje **2a** poseduje najmanju vrednost E_{LUMO} u odnosu na druga dva strukturna analoga (**2b** i **2c**), što se ogleda i u najvećoj vrednosti J_{SC} . Sličan trend se može primetiti i u **5a-c** seriji. Takođe, poređenjem strukturnih analoga jedinjenja obe serije, može se zaključiti da jedinjenja izvedena iz cimetine kiseline poseduju niže vrednosti E_{LUMO} , a samim tim i veće vrednosti J_{SC} od jedinjenja koje u svojoj strukturi sadrže benzojevu kiselinu. Ovo se može pripisati boljim apsorpcionim svojstvima jedinjenja **5a-c**, što je rezultat efekta produžene konjugacije.



Slika 3.26. Zavisnost vrednosti E_{LUMO} i J_{SC} azo jedinjenja **2a-c** i **5a-c**.

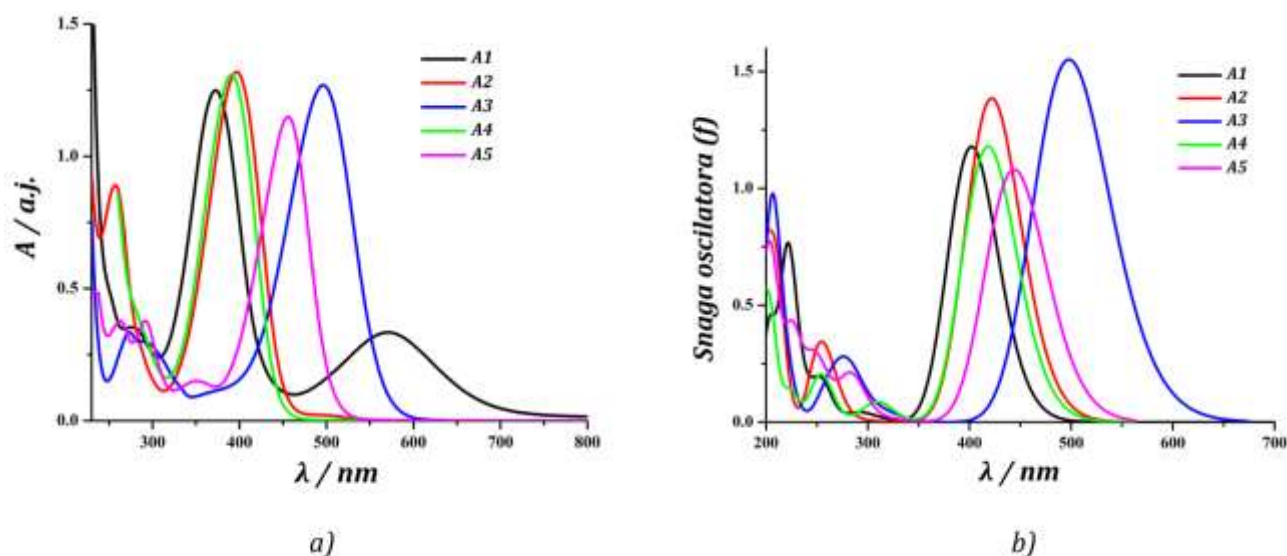
3.6. ATR-FTIR, 1H i ^{13}C NMR analiza jedinjenja na bazi piridinium-jodida (A1-A5)

ATR-FTIR podaci ukazuju da sva sintetizovana jedinjenja poseduju dve intenzivne apsorpcione trake na 1742 i 1196 cm^{-1} (**A1**), 1746 i 1173 cm^{-1} (**A2**), 1737 i 1180 cm^{-1} (**A3**), 1745 i 1192 cm^{-1} (**A4**) i 1739 i 1184 cm^{-1} (**A5**), koje odgovaraju vibracijama istezanja C=O i C-C-O veza. Apsorpcione trake na 1597 cm^{-1} (**A1**), 1619 cm^{-1} (**A2**), 1621 cm^{-1} (**A3**), 1607 cm^{-1} (**A4**), 1592 cm^{-1} (**A5**) odgovaraju vibracijama istezanja C=C veze. Podatak koji ide u prilog ovoj tvrdnji je odsustvo trake u ovom delu spektra polaznog supstrata, 1-(2-etoksi-2-oksoetil)-4-metilpiridinium-jodida (**A**). Dalje, apsorpcione trake u opsegu 1644 – 1517 cm^{-1} (**A1**), 1644 – 1515 cm^{-1} (**A2**), 1645 – 1524 cm^{-1} (**A3**), 1641 – 1523 cm^{-1} (**A4**) i 1646 – 1498 cm^{-1} (**A5**) potiču od vibracija istezanja C-C i C-H veza dva konjugovana aromatična prstena, koji pripadaju elektron-donorskom- i elektron-akceptorskom delu molekula. Dobijeni 1H NMR spektri su u saglasnosti sa ATR-FTIR analizi. Signali dubleta na $7,72$ i $6,71$ ppm (**A1**), $8,03$ i $7,40$ ppm (**A2**), $7,64$ i $6,87$ ppm (**A3**), $7,94$ i $6,91$ ppm (**A4**) i $8,32$ i $7,33$ ppm (**A5**) sa sličnim, karakterističnim konstantama kuplovanja od $J = 16 \pm 0,4$ Hz, potvrđuju prisustvo C=C veze u molekulima ovih jedinjenja.

Pikovi na 4,65 i 4,23 ppm u ^1H NMR spektru jedinjenja **A1** potiču od H atoma ferocenske jedinice, dok singlet pozicioniran na 55,95 ppm u spektru jedinjenja **A2** ukazuje na prisustvo H atoma $-\text{OCH}_3$ grupe. Singlet na 3,09 ppm odgovara H atomima $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ grupe jedinjenja **A3**, dok singlet na 12,02 ppm odgovara H atomu 3-indolil-grupe (N-H) jedinjenja **A5**. Signali pikova na 7,50 i 7,14 ppm jedinjenja **A4** ukazuju na prisustvo H atoma 2-tienil-grupe ovog molekula. Podaci dobijeni ^{13}C NMR analizom potvrđuju prisustvo karakterističnih atoma tj. funkcionalnih grupa kod **A1-A5** jedinjenja. Pikovi na 165,75 ppm (**A1**), 167,10 ppm (**A2**), 165,93 ppm (**A3**), 165,85 ppm (**A4**) i 167,31 ppm (**A5**) ukazuju na C atom karbonilne (C=O) grupe. Dalje, u ^{13}C NMR spektru jedinjenja **A1** se mogu uočiti pikovi na 79,29–70,26 ppm koji odgovaraju C atomima pentadienskih prstenova ferocenske jedinice, dok pik na 55,95 ppm u ^{13}C NMR spektru jedinjenja **A2** se može pripisati C atomu $-\text{OCH}_3$ grupe. Signal pika na 40,12 ppm u ^{13}C NMR spektru jedinjenja **A3** se pripisuje C atomima $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ grupe, dok signali pikova na 139,99 ppm, 135,79 ppm i 130,62 ppm u ^{13}C NMR spektru jedinjenja **A4** odgovaraju C atomima 2-tienil-grupe. Što se tiče C atoma jedinjenja **A5**, pokazano je da su distribuirani u 138,06–113,15 ppm domenu ^{13}C NMR spektra ovog jedinjenja. Pikovi atoma ugljenika C=C veze mogu se uočiti na 146,16 i 118,73 ppm (**A1**), 142,83 i 121,14 ppm (**A2**), 144,17 i 122,24 ppm (**A3**), 133,04 i 120,74 ppm (**A4**), kao i 133,47 i 123,53 ppm (**A5**).

3.7. UV-Vis analiza A1-A5 molekula

Kako bi se dobio detaljniji uvid o uticaju pH vrednosti sredine na jedinjenja **A1-A5**, izvršena je UV-Vis spektroskopska analiza u etanolu (slika 3.27).

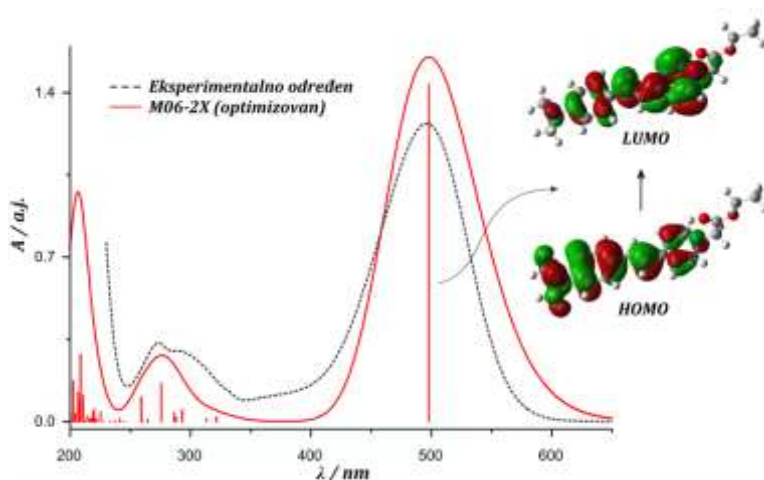


Slika 3.27. Prikaz UV-Vis apsorpcionih spektara jedinjenja **A1-A5** u etanolu: a) eksperimentalno i b) teorijski (CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p)) dobijenih (skalirani faktorom 1,125).

Sa slike 3.27a može se uočiti da sva jedinjenja u etanolu poseduju jednu široku, intenzivnu apsorpcionu traku u opsegu talasnih dužina 300–600 nm, koja najverovatnije potiče od intramolekulskog prenosa naelektrisanja ovih jedinjenja. Apsorpcione trake manjeg intenziteta, u regionu više energije (<350 nm), najverovatnije se mogu pripisati $n \rightarrow \pi^*$ elektronskim prelazima koji potiču od interakcija slobodnih elektronskih parova sa π -konjugovanim sistemom, kao i $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskim prelazima između dva konjugovana aromatična jezgra. Široka apsorpciona traka manjeg intenziteta, u opsegu talasnih dužina 470–700 nm svojstvena jedinjenju **A1**, potiče od $d \rightarrow \pi^*$ elektronskog prelaza [193]. Takođe, može se

uočiti dobro preklapanje ovih spektara sa teorijski određenim spektrima (slika 3.27), sa izuzetkom apsorpcione trake koja je pripisana $d \rightarrow \pi^*$ elektronskom prelazu u **A1**. Sa druge strane, može se uočiti bathohromni efekat apsorpcionih traka, prateći trend porasta: $\lambda_{\max}(\mathbf{A1}) < \lambda_{\max}(\mathbf{A4}) < \lambda_{\max}(\mathbf{A2}) < \lambda_{\max}(\mathbf{A5}) < \lambda_{\max}(\mathbf{A3})$ (slika 3.27a). Ovo se najverovatnije može pripisati razlici u efektu elektron-donorskih grupa, a samim tim i ICT karakteru ovih jedinjenja. Takođe, isti trend postoji kod teorijski određenih spektara ovih jedinjenja (slika 3.27b). Sve navedeno ukazuje na činjenicu da elektronska struktura molekula, kao i solvaciona sposobnost rastvarača utiče na položaj, intenzitet i izgled apsorpcionih traka jedinjenja **A1-A5**.

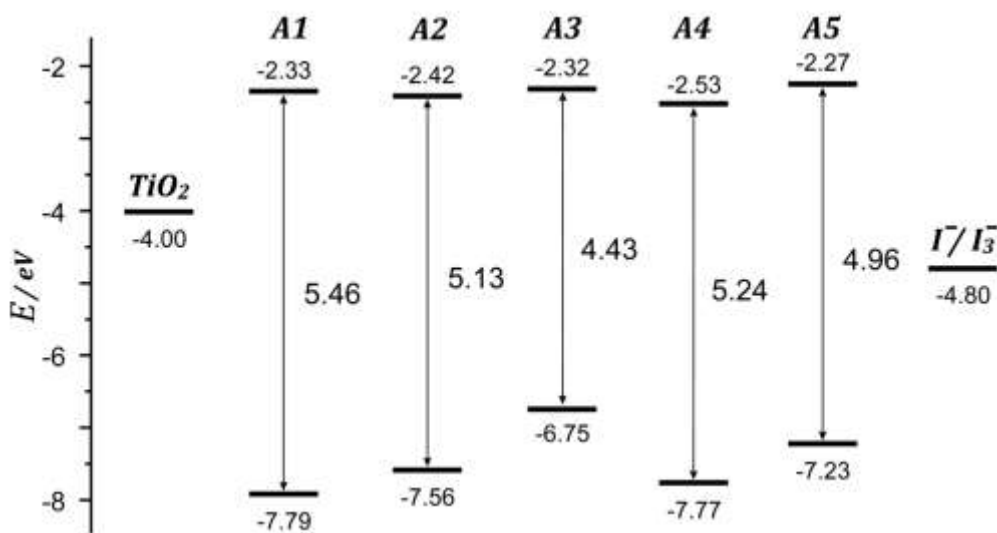
Poređenjem eksperimentalno određenog i simuliranog (M06-2X metodom) UV-Vis apsorpcionog spektara jedinjenja **A3** u etanolu (slika 3.28), utvrđeno je da ICT apsorpciona traka odgovara HOMO \rightarrow LUMO elektronskom prelazu. Sa slike 3.28 takođe se može uočiti da postoji dobro preklapanje apsorpcionih traka u oblasti više energije spektara (< 350 nm) koje najverovatnije potiču od $n \rightarrow \pi^*$, kao i $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskih prelaza ovog jedinjenja.



Slika 3.28. Prikaz eksperimentalno i simuliranog M06-2X metodom (skaliranog faktorom 1,125) UV-Vis apsorpcionog spektra jedinjenja **A3** u etanolu.

3.8. Analiza graničnih molekulskih orbitala (FMO analiza)

Razlika vrednosti energija graničnih molekulskih orbitala (HOMO i LUMO) je mera efikasnosti intramolekulskog prenosa naelektrisanja određenog molekula, a samim tim određuje i fotonaponska svojstva DSSC. Efikasan ICT omogućava brz prenos naelektrisanja sa elektron-donorskog na elektron-akceptorski deo **A1-A5** molekula i dalje na HOMO orbitalu molekula **N719** boje, čime se obezbeđuje brza i efikasna redukcija oksidovanog molekula fotosenzitizera, kao i smanjen udeo rekombinacionih reakcija. Na slici 3.29 prikazane su energije pobuđivanja molekula **A1-A5** izračunate M06-2X metodom u etanolu, dok su u tabeli 10 sumirane vrednosti energija HOMO i LUMO orbitala pojedinačnih jedinjenja ove serije, izračunate pomoću M06-2X i B3LYP metoda.



Slika 3.29. Dijagram izračunatih vrednosti i razlika energija HOMO i LUMO orbitala **A1-A5** jedinjenja.

Vrednosti energija HOMO orbitale, dobijene M06-2X metodom, su u opsegu od $-7,79$ eV do $-6,75$ eV, dok su vrednosti energija LUMO orbitale u opsegu od $-2,53$ eV do $-2,27$ eV (slika 3.29). Sa druge strane, B3LYP metodom je pokazano da se vrednosti energija HOMO orbitale kreću u opsegu od $-5,960$ eV do $-6,569$ eV, dok se ove vrednosti za LUMO orbitalu nalaze u opsegu od $-3,048$ do $-3,342$ eV (tabela 12).

Tabela 10. Izračunate vrednosti energija HOMO i LUMO orbitala, kao i razlike energija HOMO i LUMO orbitala (ΔE_{HL}) i dipola jedinjenja **A1-A5** pomoću B3LYP i M06-2X metoda.

Jedinjenje	B3LYP			M06-2X			Dipol
	HOMO	LUMO	ΔE_{HL}	HOMO	LUMO	ΔE_{HL}	
A1	-5,986	-3,142	2,844	-7,793	-2,333	5,461	6,973
A2	-6,354	-3,221	3,133	-7,556	-2,422	5,134	5,5095
A3	-5,690	-3,061	2,629	-6,749	-2,324	4,425	4,6686
A4	-6,569	-3,342	3,227	-7,770	-2,529	5,241	6,874
A5	-6,113	-3,048	3,065	-7,226	-2,267	4,959	2,905

Iako postoje razlike u dobijenim vrednostima energija HOMO i LUMO orbitala, obe metode su u saglasnosti da najmanju vrednost energije pobuđivanja poseduje jedinjenje **A3**. Ovo je potvrđeno činjenicom da jedinjenje **A3** poseduje najveću vrednosti apsorpcionog maksimuma tj. da je apsorpciona traka, koja odgovara ICT elektronskom prenosu, batohromno pomerena u odnosu na apsorpcione trake koje odgovaraju ICT prelazima ostalih jedinjenja iz ove serije [192]. U prilog ovome takođe idu i izračunate vrednosti energija pobuđivanja, E_x i snage oscilatora, f (tabela 11). Ovaj celokupni efekat se najverovatnije može pripisati najefikasnijem elektron-donorskom efektu 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil-grupe iz pomenute serije, čime je omogućen i najefikasniji ICT elektronski prenos prilikom pobuđivanja ovog molekula.

Tabela 11. Izračunate vrednosti λ_{max} , E_x , udela molekularnih orbitala (MO), snage oscilatora (f), kao i LHE faktora piridinijum-jodida (**A1-A5**) na TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou.

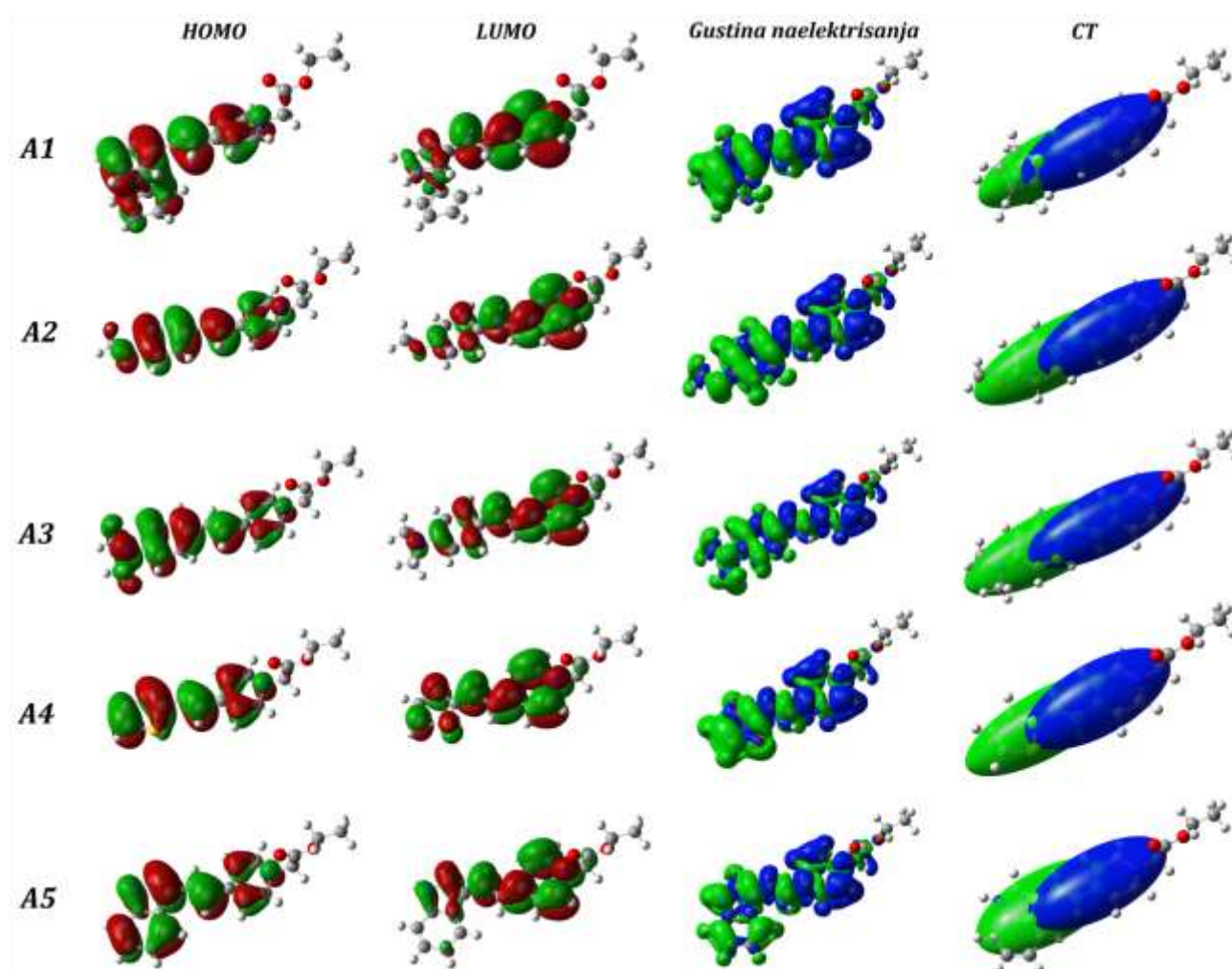
Jedinjenje	Prelazno stanje	E_x , [eV]	λ_{max} , [nm]	Udeo MO	f
A1	S0→S7	3,4693	357,37	H → L (95%)	1,0923
A2	S0→S1	3,3063	375,00	H → L (96%)	1,2841
A3	S0→S1	2,8020	442,48	H → L (95%)	1,4377
A4	S0→S1	3,3348	371,79	H → L (97%)	1,0937
A5	S0→S1	3,1423	394,56	H → L (95%)	1,1690

Kako bi se stekao detaljniji uvid u intramolekulski prenos naelektrisanja prilikom pobuđivanja **A1-A5** molekula, naknadno su izračunati parametri prenosa naelektrisanja (q^{CT} u eV), rastojanja prenosa naelektrisanja (d^{CT} u Å), H i t indeksa (u Å), kao i integral preklapanja, korišćenjem programa Multifin [161–162], iz podataka dobijenih optimizacijom geometrija pomoću programa Gaussian 09 na TD CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou (tabela 12). Poređenjem podataka iz tabele 12 može se uočiti da se vrednosti količine prenosa naelektrisanja, q^{CT} kreću u opsegu 0,593–0,715 eV, pri čemu se uočava trend porasta vrednosti **A4** < **A5** < **A2** < **A3** < **A1**. Sa druge strane, vrednosti d^{CT} deskriptora variraju u opsegu 3,161–4,195 Å, prateći trend porasta **A1** < **A4** < **A5** < **A2** < **A3**. Poređenjem vrednosti d^{CT} i H indeksa, može se zaključiti da sva jedinjenja (osim **A1**) poseduju veću vrednost d^{CT} od H ($d^{CT} > H$). Sa druge strane, veća vrednost H indeksa u odnosu na d^{CT} ($H > d^{CT}$) kod molekula **A1** je praćena najvećom vrednošću integrala preklapanja molekularnih orbitala. Razmatranjem dobijenih podataka može se zaključiti da postoji fenomen prenosa naelektrisanja kroz **A1-A5** molekule. Poređenjem vrednosti t indeksa se može uočiti trend **A5** > **A1** > **A3** > **A2** > **A4**. Dobijeni rezultati upućuju na zaključak da bi jedinjenje **A1** trebalo da ispoljava najizraženiji intramolekulski prenos naelektrisanja prilikom pobuđivanja, praćeno jedinjenjem **A3**. Međutim, velike vrednosti razlike energija HOMO-LUMO orbitala, kao i energija pobuđivanja koje su posledica S0→S7 prelaznog stanja, rezultuju najmanje izraženim intramolekulskim prenosom naelektrisanja, samim tim i najlošijim fotonaponskim svojstvom DSSC sa **A1** molekulom kao dodatnom elektrolitnom komponentom.

Tabela 12. Izračunate vrednosti q^{CT} , d^{CT} , H i t indeksa (u Å) piridinijum-jodida (**A1-A5**) na TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) nivou.

Jedinjenje	q^{CT}	d^{CT}	H	t	Preklapanje MO
A1	0,715	3,161	3,465	1,324	0,835
A2	0,666	3,823	3,623	1,176	0,815
A3	0,704	4,195	3,89	1,319	0,815
A4	0,593	3,334	3,279	1,148	0,810
A5	0,655	3,514	3,427	1,599	0,810

Na slici 3.30 prikazana je distribucija HOMO i LUMO orbitala, kao i gustina i prenos naelektrisanja (CT) prilikom pobuđivanja elektrona pojedinačnih molekula iz serije. Može se uočiti da je u osnovnom stanju svih molekula, elektronska gustina koncentrovana na elektron-donorskoj grupi (feroceni, 4-metoksifenil, 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil, 2-tienil i 3-indolil). HOMO orbitale molekula su uglavnom locirane na elektron-donorskim dok su, prilikom pobuđivanja, LUMO orbitale raspoređene preko π -mosta i elektron-akceptorskog dela molekula, tj. piridinijumovog prstena. Takođe, može se primetiti da etoksikarbonilmetil-grupa elektron-akceptorskog dela molekula ne učestvuje u prenosu naelektrisanja. Iz svega navedenog može se zaključiti, da se prilikom pobuđivanja, elektronska gustina pomera od elektron-donorske do elektron-akceptorske grupe **A1-A5** molekula, tj. $D \rightarrow \pi \rightarrow A$ (piridinijum).



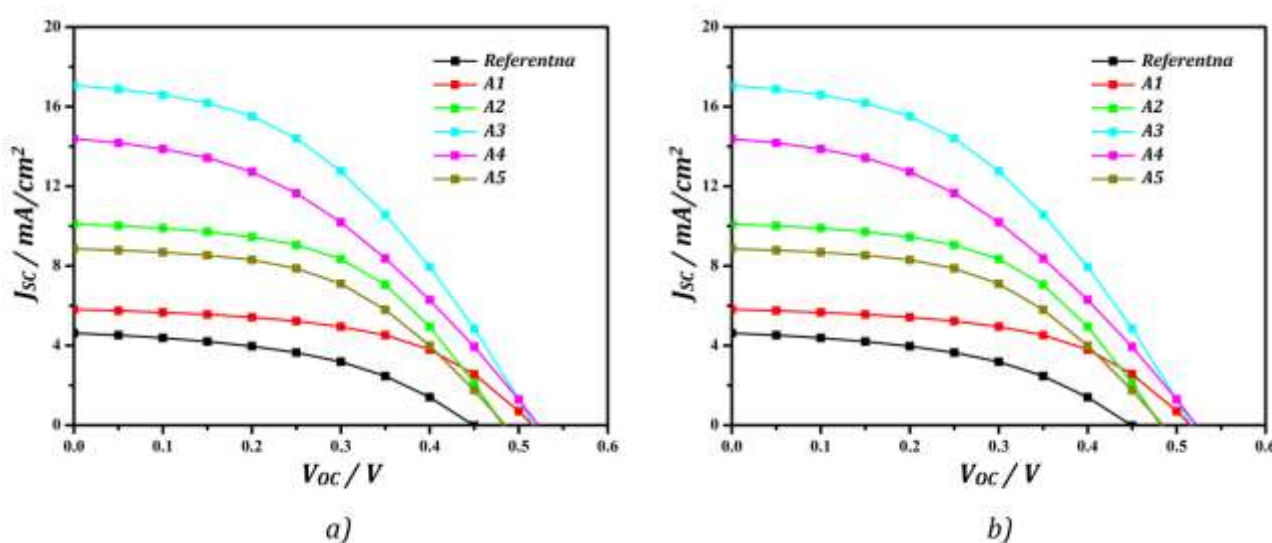
Slika 3.30. Distribucija graničnih molekulskih orbitala (HOMO i LUMO) jedinjenja **A1-A5**. Prikaz izračunate razlike gustine naelektrisanja između osnovnog i prvog pobuđenog stanja **A1-A5** molekula i centara naelektrisanja $C+(r)/C-(r)$ računata pomoću TD CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) metode.

3.9. Fotonaponska svojstvasastavljenih DSSC sa **A1-A5** kao elektrolitnom komponentom

U ovom istraživanju, pet novih jedinjenja na bazi piridinijum-jodida je sintetizovano i iskorišćeno kao dodatna redoks komponenta u komercijalnom tečnom elektrolitu ($\text{LiI} + \text{I}_2$ u MPN) za potrebe solarnih ćelija aktiviranih bojom. Ovaj elektrolitni sistem je iskorišćen u

proizvodnji DSSC prototipova čija su fotonaponskasvojstva upoređena sa referentnom solarnom ćelijom koja za elektrolitnu komponentu ima komercijalni tečni elektrolita (LiI+I₂). Budući da su sintetizovani molekuli bili D- π -A strukturirani, istražen je efekat elektron-donorskih grupa na fotonaponska svojstva DSSC.

Na slici 3.31a su prikazane eksperimentalno dobijene vrednosti efikasnosti pretvaranja fotona (upadnog zračenja) u električnu struju (*IPCE*) DSSC sa **A1-A5** jedinjenjima kao dodatnom elektrolitnom komponentom, TiO₂ kao poluprovodnikom i **N719** bojom kao fotosenzitizerom. *IPCE* spektar je snimljen u opsegu talasnih dužina 300–800 nm. Eksperimentalno određene vrednosti generisane gustine struje kratkog spoja (*J_{sc}*), kao i odgovarajućih vrednosti napona otvorenog kola **A1-A5** solarnih ćelija su prikazani na slici 3.31b. Na osnovu ovih vrednosti su izračunati drugi fotonaponski parametri solarne ćelije, kao što su faktor punoće (jednačina 10) i efikasnost konverzije upadnog zračenja u električnu energiju (jednačina 11). Svi eksperimentalno dobijeni fotonaponski parametri su sumirani u tabeli 13.



Slika 3.31. Prikz *IPCE* dijagrama (a) i fotonaponskih svojstava (b) DSSC sa **A1-A5** elektrolitnom komponentom, TiO₂ kao poluprovodnikom i **N719** bojom kao fotosenzitizerom u poređenju sa referentnom solarnom ćelijom.

Dobijeni podaci pokazuju da je najveća vrednost efikasnosti DSSC od $\eta = 4,11\%$ ($J_{sc} = 17,07 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 536 \text{ mV}$ i $FF = 0,45$) ostvarena korišćenjem molekula **A3** kao elektrolitne komponente. Ovo se može pripisati najboljem elektron-donorskom efektu 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil grupe, tj. najefikasnijem intramolekulskom prenosu naelektrisanja iz **A1-A5**serije. Sa druge strane, najmanja vrednost efikasnosti od $\eta = 1,71\%$ ($J_{sc} = 5,81 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 545 \text{ mV}$ i $FF = 0,54$) ostvarena je korišćenjem jedinjenja **A1**. Ovo je rezultat manje efikasnog intramolekulskog prenosu naelektrisanja, uslovljenog lošijom elektronskom komunikacijom između donorskog- i akceptorskog dela ovog molekula. U prilog ovome idu i ostvarene J_{sc} vrednosti ova dva molekula. Blagi skok vrednosti efikasnosti od $\eta = 2,24\%$ je ostvaren korišćenjem jedinjenja **A5** ($J_{sc} = 8,86 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 528 \text{ mV}$ i $FF = 0,48$), dok je solarna ćelija sa molekulom **A2** kao dodatnom elektrolitnom komponentom ostvarila vrednost efikasnosti od $\eta = 2,45\%$ ($J_{sc} = 10,10 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 487 \text{ mV}$ i $FF = 0,50$). Sa druge strane, vrednost efikasnosti DSSC sa **A4** kao elektrolitnom komponentom iznosili iznosila je $\eta = 3,19\%$ ($J_{sc} = 14,40 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 528 \text{ mV}$, $FF = 0,42$). Poboljšanje fotonaponskih svojstava DSSC korišćenjem sistema elektrolita koji se sastoji od jedinjenja na bazi piridinijum-jodida prati trend $\eta (\text{A3}) > \eta (\text{A4}) > \eta (\text{A2}) > \eta (\text{A5}) > \eta (\text{A1})$. Ovo se može pripisati elektronskoj strukturi

individualnog molekula, tj. efektu elektron-donorske grupe, koja direktno utiče na intramolekulski prenos naelektrisanja, a samim tim i na vrednost generisane struje. Takođe, elektron-donorsko svojstvo ferocetil-, 4-metoksifenil-, 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil-, 2-tienil- i 3-indolil-funkcionalnih grupa poboljšava sposobnost prenosa naelektrisanja elektrolitnog sistema, a takođe inhibira rekombinaciju naelektrisanja, što rezultuje boljim fotonaponskim svojstvima DSSC, u odnosu na onu sa komercijalnim tečnim elektrolitom.

Tabela 13. Prikaz vrednosti eksperimentalno dobijenih fotonaponskih parametara sastavljenih DSSC sa **A1-A5** elektrolitnim komponentama.

Elektrolitna komponenta	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (Efikasnost,%)
A1	5,81	545	0,54	1,71
A2	10,10	487	0,50	2,45
A3	17,07	536	0,45	4,11
A4	14,40	528	0,42	3,19
A5	8,86	528	0,48	2,24

ZAKLJUČAK

Ovom disertacijom obuhvaćena je sinteza, karakterizacija i ispitivanje fizičko-hemijskih, fotofizičkih i elektronskih svojstava dve serije jedinjenja D- π -A strukture sa mogućnošću primene u DSSC. Prva serija obuhvatala je šest azo boja izvedenih iz benzojeve (**2a**, **2b** i **2c**) i cimetne kiseline (**5a**, **5b** i **5c**) koje su dobijene konvencionalnim postupkom diazotovanja i naknadnog diazo-kuplovanja. Druga serija obuhvatala je pet novih jedinjenja na bazi piridinium-jodida (**A1-A5**) koja su sintetisana reakcijom Knoevenagelove kondenzacije. Jedinjenja prve serije su služila kao fotosenzitizeri u sastavljanim DSSC, dok su jedinjenja druge serije služila kao dodatna redoks komponenta komercijalnom tečnom elektrolitu (LiI+I₂). Fotonaponska svojstva sastavljenih DSSC su upoređena sa referentnom DSSC, sa **N719** bojom kao fotosenzitizerom, TiO₂ kao poluprovodnikom i komercijalnim tečnim elektrolitom na bazi jod-trijodid (I⁻/I₃⁻) redoks para.

Analizom eksperimentalnih podataka dobijenih FT-IR/ATR FT-IR i NMR spektroskopijom pokazano je da je kod jedinjenja **a**-serije dominantan hidrazon tautomer, dok se jedinjenja **b**-serije isključivo nalaze u azo tautomernom obliku. Sa druge strane, na osnovu podataka dobijenih kvantno-hemijskim proračunima, utvrđeno je da kod jedinjenja **a**-serije postoji i određen udeo azo tautomera, pri čemu ovaj odnos zavisi od odabrane računске metode (B3LYP ili M06-2X). Pokazano je da jedinjenja **b**-serije postoje isključivo kao azo tautomeri. Takođe, DFT analizom je pokazano da najznačajniji prelaz prilikom pobuđivanja **5a-c** i **2a-c** molekula odgovara π - π^* HOMO→LUMO prelazu.

Molekuli koji u svojoj strukturi sadrže cimetnu kiselinu kao elektron-akceptorsku jedinicu, mogu postojati u četiri konformaciona oblika, u zavisnosti od međusobnog položaja dvostrukih veza. Pokazano je da za molekul **5a** uzajamni položaj C=C i C=O dvostrukih veza molekula ima najveći uticaj na energiju ovog dela molekula, kao i da rotacija oko Ph—C=C jednostruke veze predstavlja „usko grlo“ prilikom intramolekulskog prenosa naelektrisanja između elektron-donorskog i elektron-akceptorskog dela molekula prilikom pobuđivanja. Sa druge strane, male vrednosti energija rotacije oko Ph—N=N i Ph—C=C veza molekula **5b** rezultuju smanjenim rezonancionimefektomovog molekula, samim tim i smanjenom apsorpcijom u odnosu na jedinjenja **a**-serije i smanjenom efikasnošću DSSC. LSER analiza primenom Katalanovog modela pokazalajeda najveći uticaj na solvatohromne karakteristike svih sintetisanih jedinjenja imaju nespecifične interakcije, pretežno uslovljene polarizabilnošću rastvarača, dok je uticaj specifičnih interakcija zanemarljiv.

Bojama koje u svojoj strukturi sadrže 2-hidroksinaftalenski prsten i 4-hidroksifenil-grupu (**2a**, **5a**, **2b**, i **5b**) svojstvena je azo-hidrazon tautomerija, pri čemu elektron-akceptorski delovi ovih molekula (benzojeva i cimetna kiselina) prilikom deprotonovanja uslovljavaju da se obrazuje složen sistem neutralnih i anjonskihoblika tautomera u rastvorima. Uporednom analizom eksperimentalno dobijenih i M06-2X metodom simuliranih apsorpcionih spektara u etanolu pokazano je da se najstabilniji anjonski oblicidobijaju deprotonovanjem karboksilne grupe, jer je deprotonovanje hidrosilne grupe energetski manje povoljno. Pokazano je da su podaci dobijeni DFT proračunom u dobroj saglasnosti sa podacima dobijenim iz eksperimentalno određenog apsorpcionog spektra.

Analiza uticaja promene pH vrednosti sredine na tautomernu ravnotežu pokazala je da pri dodatku hlorovodonične kiseline u rastvore jedinjenja **a**-serije u metanolu dolazi do stvaranja azo/hidrazon-karboksilatnih oblika, koji postoje u rastvoru zajedno sa neutralnim tautomernim oblicima ovih jedinjenja. Sa druge strane, dodatak ove kiseline u rastvor jedinjenja

b-serije u metanolu ne dovodi do deprotonovanja, što implicira da ova jedinjenja postoje isključivo kao azotautomeri. Pri dodatku natrijum-hidroksida u rastvore jedinjenja **a**-serije u DMSO, DMF i DMA dolazi do potpunog deprotonovanja (nastajanja dianjonskih oblika), dok u manje baznim rastvaračima (metanolu, etanolu, acetonu, acetonitrilu i formamidu) deprotonovanje vodi do postojanja neutralnih, azo/hidrazon-karboksilatnih, azo-anjonskih i dianjonskih oblika u ovim rastvorima, što je pokazano i DFT proračunima. Takođe, dodatak ove baze u rastvore jedinjenja **b**-serije (**2b** i **5b**) u DMSO, DMF i DMA vodi isključivo do dianjonskih oblika, dok se u rastvorima metanola i etanola deprotonovanje odvija do dianjonskih i azo-fenolatnih oblika.

Zamenom benzoeve cimetnom kiselinom, kao elektron-akceptorskog dela molekula, došlo je do produženja konjugacije, samim tim i smanjenja vrednosti razlike energija između HOMO i LUMO orbitala **2a-c** i **5a-c** molekula. Na ovaj način je došlo do poboljšanja apsorpcije molekula serije-**5**, što je rezultovalo većim vrednostima generisane J_{sc} . Takođe, uvođenje različitih funkcionalnih grupa kao elektron-donorskog dela molekula imalo je isti efekat, pri čemu vrednosti generisane J_{sc} zavise od prirode i elektron-donorskog efekta odgovarajuće funkcionalne grupe. DFT analiza je pokazala da pri ozračavanju jedinjenja obe serije dolazi do efikasnog intramolekulskog transfera fotopobuđenog elektrona sa elektron-donorskog ka elektron-akceptorskom delu molekula, tj. duž $D \rightarrow \pi \rightarrow A$ ose. Usled produžene konjugacije, kao i dodatne stabilizacije usled stvaranja intramolekulske vodonične veze, hidrazon tautomeri 2-(hidroksinaftalenazo)benzoeve kiseline (**2a**) i 2-(hidroksinaftalenazo)cimetne kiseline (**5a**) su ispoljili najmanje vrednosti razlike energija HOMO-LUMO orbitala. Ovo je rezultovalo boljim apsorpcionim svojstvima u odnosu na strukturne analoge iz odgovarajuće serije, što se ogleda u batohromnom pomeranju apsorpcionih traka i boljem intramolekulskom prenosu naelektrisanja fotopobuđenog elektrona. Sve ovo rezultovalo je većim vrednostima J_{sc} i V_{oc} , a samim tim i boljim fotonaponskim svojstvom DSSC koje su sadržale ova dva jedinjenja kao aktivne komponente, tj. fotosenzitizere. Uočen je trend smanjenja vrednosti efikasnosti DSSC u pojedinačnim serijama sintetizovanih molekula: η (**5a**) $>$ η (**5c**) $>$ η (**5b**) i η (**2a**) $>$ η (**2c**) $>$ η (**2b**). Takođe, poređenjem vrednosti efikasnosti DSSC sa fotosenzitizerima sa istom elektron-donorskom grupom, može se uočiti da su jedinjenja serije-**5** ispoljila veće vrednosti η od odgovarajućeg jedinjenja iz serije-**2**. Ovo se može pripisati činjenici da produženje konjugacije snižava vrednost razlike energija HOMO-LUMO orbitala, samim tim poboljšava i apsorpciju i povećan udeo fotopobuđenih elektrona, što posledično vodi većim vrednostima generisane J_{sc} .

DSSC sa **A1-A5** jedinjenjima kao dodatnom komponentom komercijalnom tečnom elektrolitu ($\text{LiI} + \text{I}_2$) u MPN ispoljile su bolja fotonaponska svojstva u odnosu na solarnu ćeliju sa čistim komercijalnim elektrolitom. Zahvaljujući jonskoj prirodi, ova jedinjenja su ispoljila efikasan prenos naelektrisanja, što je rezultovalo većim brzinama redukcije **N719** boje i smanjenim rekombinacionim reakcijama. DFT analizom je ustanovljeno da su HOMO i LUMO distribuirane preko planarnog dela ovih molekula, pri čemu etoksikarbonilmetil-grupa, kao deo akceptorskog dela molekula, ne učestvuje u prenosu naelektrisanja. Utvrđeno je da fotonaponska svojstva sastavljenih DSSC zavise od elektron-donorskog dela upotrebljenog molekula (**A1-A5**). DFT proračunima je pokazano da je kod boje **A3** vrednost razlike energija HOMO-LUMO orbitala najmanja; samim tim ova boja ima najbolja apsorpciona svojstva, što se odrazilo i na najveće vrednosti generisane J_{sc} . Trend opadanja vrednosti efikasnosti sastavljenih DSSC je sledeći: η (**A3**) $>$ η (**A4**) $>$ η (**A2**) $>$ η (**A5**) $>$ η (**A1**).

Iz svega navedenog, 2-hidroksinaftalenska jedinica će biti razmatrana kao elektron-donorska jedinica molekula sa $D-\pi-A$ strukturom u budućem istraživanju, u cilju dobijanja

fotosenzitizera sa poboljšanim fizičko-hemijskim, fotofizičkim i elektronskim svojstvima. Takođe, rezultati ostvareni upotrebom novih jedinjenja na bazi piridinium-jodida (**A1-A5**) otvorila su put molekulskom inženjeringu jedinjenja slične molekulske strukture za potencijalno korišćenje kao dodatnih, ili samostalnih, elektrolitnihkomponenata.

REFERENCE

- [1] Md. Akhtaruzzaman, Selvanathan V. (Eds.), *Comprehensive Guide on Organic and Inorganic Solar Cells – Fundamental Concepts to Fabrication Methods*, Elsevier (2020)
- [2] Kalyanasundaram K. (Ed.), *Dye-sensitized solar cells*, First edition, EPFL Press (2010)
- [3] Siddiquee S., Melvin G.J.H., Rahman M. (Eds.), *Nanotechnology: Applications in Energy, Drug and Food*, Springer (2019)
- [4] Kaltschmitt M., Streicher W., Wiese A., *Renewable Energy Technology, and Environment*, Springer (2007)
- [5] Ahmad M., *Operation and Control of Renewable Energy Systems*, JohnWiley & Sons (2018)
- [6] Anani N., *Renewable Energy Technologies and Resources*, Artech House (2019)
- [7] Tomar N., Agrawal A., Dhaka V.S., Surolia P. K., Ruthenium complexes based dye sensitized solar cells: Fundamentals and research trends, *Sol Energy*, 207 (2020) 59–76, doi: 10.1016/j.solener.2020.06.060
- [8] Roy J. K., Kar S., Leszczynski J. (Eds.), *Development of Solar Cells Theory and Experiment*, Springer Nature (2021)
- [9] Luceño-Sánchez J. A., Díez-Pascual A. M., Peña Capilla R., *Materials for Photovoltaics: State of Art and Recent Developments*, *Int J Mol Sci*, 20 (2019) 976, doi:10.3390/ijms20040976
- [10] Breeze P., *Solar Power Generation*, Elsevier Ltd. (2016)
- [11] Green M. A., Dunlop E. D., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis N., Hao X., *Solar cell efficiency tables (Version 58)*, *Prog Photovolt Res Appl.*, 29 (2021) 657–667, doi: 10.1002/pip.3444
- [12] Shah A.(Ed.), *Solar Cells and Modules*, Springer Nature (2020)
- [13] Gorjian S., Shukla A., *Photovoltaic Solar Energy Conversion, Technologies, Applications and Environmental Impacts*, Elsevier (2020)
- [14] Kumar D.K., Kríž J., Bennett N., Baixin Chen, H. Upadhayaya, Reddy K. R., Sadhu V., Functionalized metal oxide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs): A review, *Materials Science for Energy Technologies*, 3 (2020) 472–481, doi: 10.1016/j.mset.2020.03.003
- [15] Enrichi F., Righini G. (Eds.), *Solar Cells and Light Management Materials, Strategies and Sustainability*, Elsevier (2019)
- [16] Fraas L., Partain L. (Eds.), *Solar Cells And Their Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons (2010)
- [17] Luque A., Hegedus S. (Eds.), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons Ltd. (2003)
- [18] Agrawal B., Tiwari G. N., *Building Integrated Photovoltaic Thermal Systems: For Sustainable Developments*, RCS Publishing (2010)
- [19] Kalogirou S. A., *McEvoy's Handbook Of Photovoltaics – Fundamentals and Applications*, Third Edition, Elsevier Ltd. (2018)
- [20] Ginley D., Fix T., *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics – A volume in Micro and Nano Technologies*, Elsevier Inc. (2019)
- [21] Dittrich T., *Materials concepts for solar cells*, Imperial College Press (2015)

- [22] Lira-Cantu M. (Ed.), *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells – A volume in Metal Oxides*, Elsevier Inc. (2018)
- [23] Li X., Li P., Wu Z., Luo D., Yu H. Y., Lu Z. H., Review and perspective of materials for flexible solar cells, *MRE*, 1 (2021) 100001, doi: 10.1016/j.matre.2020.09.001
- [24] Gang L., Lei S., Tingyu L., Jie H., Pengwei L., Kaiying W., Engineering flexible dye-sensitized solar cells for portable electronics, *Sol Energy*, 177 (2019) 80–98, doi: 10.1016/j.solener.2018.11.017
- [25] Maddah H. A., Berry V., Behura S. K., Biomolecular photosensitizers for dye-sensitized solar cells: Recent developments and critical insights, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 121 (2020) 109678, doi: 10.1016/j.rser.2019.109678
- [26] Pandikumar A., Ramaraj R. (Eds.), *Rational Design of Solar Cells for Efficient Solar Energy Conversion*, John Wiley & Sons (2018)
- [27] Soroush M., Lau K. K. S. (Eds.), *Dye-Sensitized Solar Cells Mathematical Modeling, and Materials Design and Optimization*, Elsevier (2019)
- [28] O'Regan, B., Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353 (1991) 737–740 (1991), doi: 10.1038/353737a0
- [29] Liu Q., Wang J., Dye-sensitized solar cells based on surficial TiO₂ modification, *Sol Energy*, 184 (2019) 454–465, doi: 10.1016/j.solener.2019.04.032
- [30] Gnida P., Jarka P., Chulkin P., Drygała A., Libera M., Tanski T., Ewa Schab-Balcerzak E., Impact of TiO₂ Nanostructures on Dye-Sensitized Solar Cells Performance, *Materials*, 14 (2021), 1633, doi:10.3390/ma14071633
- [31] Kosyachenko L. A. (Ed.), *Solar Cells – Dye Sensitized Devices*, In Tech (2011)
- [32] Babar F., Mehmood U., Asghar H., Mehdi M. H., Khan A. U. H., Khalid H., Noor ul Huda, Fatima Z., Nanostructured photoanode materials and their deposition methods for efficient and economical third generation dye-sensitized solar cells: A comprehensive review, *Renew Sust Energ Rev*, 129 (2020) 109919, doi: 10.1016/j.rser.2020.109919
- [33] Pandikumar A., Jothivenkatachalam K., Bhojanaa K. B. (Eds.), *Interfacial Engineering in Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells*, John Wiley & Sons (2020)
- [34] Ola O., Maroto-Valer M. M., Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction, *J Photochem Photobiol C*, 24 (2015) 16–42, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001
- [35] Zhang J., Zhou P., Liub J., Yu J., New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, *Phys Chem Chem Phys*, 16 (2014) 20382, doi: 10.1039/c4cp02201g
- [36] Wu L., Fu C., Huang W., Surface chemistry of TiO₂ connecting thermal catalysis and photocatalysis, *Phys Chem Chem Phys*, (2020), doi: 10.1039/C9CP07001J
- [37] Grätzel M., Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells, *J Photochem Photobiol A*, 164 (2004) 3–14, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.02
- [38] Tańska T., Jarka P., Szindler M., Drygała A., Matysiaka W., Libera M., Study of dye sensitized solar cells photoelectrodes consisting of nanostructures, *Applied Surface Science*, 491 (2019) 807–813, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.04
- [39] Błaszczuk A., Strategies to improve the performance of metal-free dye-sensitized solar cells, *Dyes Pigment*, 149 (2018) 707–718, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.11.045

- [40] Arkan F., Izadyar M., Recent theoretical progress in the organic/metal-organic sensitizers as the free dyes, dye/TiO₂ and dye/electrolyte systems; Structural modifications and solvent effects on their performance, *Renew Sust Energ Rev*, 94 (2018) 609–655, doi: 10.1016/j.rser.2018.06.054
- [41] Li T-Y., Su C., Akula S. B., Sun W-G., Chien H-M., Li W-R., New Pyridinium Ylide Dyes for Dye Sensitized Solar Cell Applications, *Org Lett*, 18 (2016) 3386–3389, doi: 10.1021/acs.orglett.6b01539
- [42] Yen Y-S., Indumathi V., Effect of π -Conjugated Spacer in N-Alkylphenoxazine-Based Sensitizers Containing Double Anchors for Dye-Sensitized Solar Cells, *Polymers*, 13 (2021) 1304, doi: 10.3390/polym13081304
- [43] Liang M., Chen J., Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells, *Chem Soc Rev*, 42 (2013) 3453-3488, doi: 10.1039/c3cs35372a
- [44] Zarate X., Schott-Verdugo S., Rodriguez-Serrano A., Schott E., The Nature of the Donor Motif in Acceptor-Bridge-Donor Dyes as an Influence in the Electron Photo-Injection Mechanism in DSSCs, *J Phys Chem A*, 120 (2016) 1613–1624, doi: 10.1021/acs.jpca.5b12215
- [45] Li P., Wang Z., Songa C., Zhang H., Rigid fused π -spacers in D- π -A type molecules for dye-sensitized solar cells: a computational investigation, *J Mater Chem C*, 5 (2017) 11454-11465, doi: 10.1039/C7TC03112B
- [46] Gao P., Tsao H. N., Yi C., Grätzel M., Mohammad K. Nazeeruddin, Extended π -Bridge in Organic Dye-Sensitized Solar Cells: the Longer, the Better?, *Adv Energy Mater*, 4 (2013) 1301485, doi: 10.1002/aenm.201301485
- [47] Sivanadanam J., Mukkamala R., Mandal S., Vedarajan R., Matsumi N., Aidhen I. S., Ramanujam K., Exploring the role of the spacers and acceptors on the triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells, *Int J Hydrog Energy*, 43 (2018) 4691–4705, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.183
- [48] Sivanadanam J., Ganesan P., Madhumitha R., Md. Nazeeruddin K., Rajalingam R., Effect of π -spacers on the photovoltaic properties of D- π -A based organic dyes, *J Photochem Photobiol*, 299 (2015) 194–202, doi: 10.1016/j.jphotochem.2014.11.018
- [49] Gangadhar P. S., Jagadeesh A., Rajesh M. N., George A. S., Prasanthkumar S., Soman S., Giribabu L., Role of π -spacer in regulating the photovoltaic performance of copper electrolyte dye-sensitized solar cells using triphenylimidazole dyes, *Mater Adv*, 3 (2022) 1231-1239, doi: 10.1039/D1MA00852H
- [50] Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H., Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem Rev*, 110 (2010), 6595–6663, doi:10.1021/cr900356p
- [51] Aslam A., Mehmood U., Arshad M. H., Ishfaq A., Zaheer J., Khan A. U. H., Sufyan M., Dye-sensitized solar cells (DSSCs) as a potential photovoltaic technology for the self-powered internet of things (IoT) applications, *Sol Energy*, 207 (2020) 874–892, doi: 10.1016/j.solener.2020.07.029
- [52] Hagberg D.P., Marinado T., Karlsson K. M., Nonomura K., Qin P., Boschloo G., Brinck T., Hagfeldt A., Sun L., Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells, *J Org Chem*, 72 (2007) 9550-9556, doi: 10.1021/jo701592x
- [53] Zhang L., Cole J. M., Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (2015) 3427–3455, doi: 10.1021/am507334m

- [54] Ladomenou K., Kitsopoulos T. N., Sharma G. D., Coutsolelos A. G., The importance of various anchoring groups attached on porphyrins as potential dyes for DSSC applications, *RSC Adv*, 4 (2014) 21379, doi: 10.1039/c4ra00985a
- [55] Hug H., Bader M., Mair P., Glatzel T., Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells, *Appl Energy*, 115 (2014) 216–225, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.10.055
- [56] Altobello S., Argazzi R., Caramori S., Contado C., Da Fre´ S., Rubino P., Chone´ C., Gerardo Larramona G., Bignozzi C. A., Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ with Black Absorbers Based on Os and Ru Polypyridine Complexes, *J Am Chem Soc*, 127 (2005), 15342-15343, doi: 10.1021/ja053438d
- [57] Ardo S., Meyer G. J., Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces, *Chem Soc Rev*, 38 (2009) 115–164, doi: 10.1039/b804321n
- [58] Dincer I. (Ed), *Comprehensive Energy Systems*, Volume 2, Elsevier (2018)
- [59] Mishra A., Fischer M. K. R., Bäuerle P., Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009), 2474 – 2499, doi: 10.1002/anie.200804709
- [60] Al-Alwani M. A.M., Mohamad A. B., A. Ludin N. A., Abd. Kadhum A. H., Sopian K., Dye-sensitized solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65 (2016) 183–213, doi: 10.1016/j.rser.2016.06.045
- [61] Kumara N.T.R.N., Lim A., Lim C. M., Petra, M. I. Ekanayake P., Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review, *Renew Sust Energ Rev*, 78 (2017) 301–317, doi: 10.1016/j.rser.2017.04.075
- [62] Kirk-Othmer (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 3, 5th Edition, Wiley (2004)
- [63] Christie R. M., *Colour Chemistry*, 2nd edition, The Royal Society of Chemistry (2014)
- [64] Ezema C. G., Nwanya A. C., Ezema B. E., Patil B. H., Bulakhe R. N., Ukoha P. O., Lokhande C. D., Maaza M., Ezema F. I., Photo-electrochemical studies of chemically deposited nanocrystalline meso-porous n-type TiO₂ thin films for dye sensitized solar cell (DSSC) using simple synthesized azo dye, *Appl Phys A*, 122 (2016) 435, doi: 10.1007/s00339-016-9965-2
- [65] Patni N., Patni M., Diazotization and coupling reactions of differently substituted aromatic amines and investigation of their solvatochromic behaviour, *Der Chemica Sinica*, 7 (2016) 93-100
- [66] Hosseinnezhad M., Rouhani S., Characteristics of nanostructure dye-sensitized solar cells using food dyes, *Opto-Electron Rev*, 24 (2016) 34–39, doi: 10.1515/oere-2016-0002
- [67] Mikroyannidisa J.A., Tsagkournosa D.V., Balraju P., Sharma G.D., Low band gap dyes based on 2-styryl-5-phenylazo-pyrrole: Synthesis and application for efficient dye-sensitized solar cells, *J Power Sources* 196 (2011) 4152–4161, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.038
- [68] Nakajima K., Ohta K., Katayanagi H., Mitsuke K., Photoexcitation and electron injection processes in azo dyes adsorbed on nanocrystalline TiO₂ films, *Chem Phys Lett*, 510 (2011) 228–233, doi: 10.1016/j.cplett.2011.05.04

- [69] Matović L., Tasić N., Trišović N., Lađarević J., Vitnik V., Vitnik |., Grgur B., Mijin D., On the azo dyes derived from benzoic and cinnamic acids used as photosensitizers in dye-sensitized solar cells, *Turk J Chem*, 43 (2019)1183–1203, doi:10.3906/kim-1903-76
- [70] Fernandes S. S.M., Cidália M., Castro R., Mesquita I., Andrade L., Mendes A., Manuela M., Raposo M., Synthesis and characterization of novel thieno[3,2-b]thiophene based metal-free organic dyes with different heteroaromatic donor moieties as sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Dyes Pigm* (2016), doi: 10.1016/j.dyepig.2016.08.020
- [71] Seyednoruziyan B., Zamanloo M. R., Esrafil M. D., Shamkhali A. N., Alizadeh T., Noruzi S., Y-shape structured azo dyes with self-transforming feature to zwitterionic form as sensitizer for DSSC and DFT investigation of their photophysical and charge transfer properties, *SAA*, 261 (2021) 120062, doi: 10.1016/j.saa.2021.120062
- [72] L. Zhang, Cole J. M., and Chencheng Dai, Variation in Optoelectronic Properties of Azo Dye-Sensitized TiO₂ Semiconductor Interfaces with Different Adsorption Anchors: Carboxylate, Sulfonate, Hydroxyl and Pyridyl Groups, *ACS Appl Mater Interfaces*, 6 (2014), 7535–7546, doi:10.1021/am502186k
- [73] Biswal D., Jha A., Sen A., Screening Donor and Acceptor Groups for Organic Azo-based dyes for Dye Sensitized Solar Cells, *J Mol Struct*, (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129776>
- [74] Ayare N. N., Sharma S., Sonigara K. K., Prasad J., Soni S. S., Sekara N., Synthesis and computational study of coumarin thiophene-based D-π A azo bridge colorants for DSSC and NLOphoric application, *J Photochem & Photobiol A*, 394 (2020) 112466, doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112466
- [75] Hosseinezhad M., Moradian S., Gharanjig K., Acid azo dyes for efficient molecular photovoltaic: study of dye-sensitized solar cells performance, *Prog Color Colorants Coat*, 9 (2016), 61-70, doi: 10.30509/PCCC.2016.75875
- [76] Odey J. O., Louis H., Agwupuye J. A., Moshood Y. L., Bisong E. A., Brown O. I., Experimental and theoretical studies of the electrochemical properties of mono azo dyes derived from 2-nitroso-1-naphthol, 1-nitroso-2-naphthol, and C.I disperse yellow 56 commercial dye in dye-sensitized solar cell, *J Mol Struct* 1241 (2021) 130615, doi:10.1016/j.molstruc.2021.130615
- [77] Bibi S., Khan M., Ur-Rehman S., Yaseen M., Muhammad S., Nadeem R., Jahan N., Noreen S., Misbah, Investigation analysis of optoelectronic and structural properties of cis- and trans-structures of azo dyes: density functional theory study, *J Phys Org Chem*, 34(2021) 4183, doi: 10.1002/poc.4183
- [78] Mahmood A., Ali Rana U., Theoretical designing of novel heterocyclic azo dyes for dye sensitized solar cells, *J Comput Electron*, 13 (2014) 1033-1041 doi:10.1007/s10825-014-0628-2
- [79] Mahmood A., Tahir M.H., Irfan A., Al-Sehemi A.G., Al-Assiri M.S., Heterocyclic azo dyes for dye sensitized solar cells: A Quantum chemical study, *Comput Theor Chem*, (2015), doi: 10.1016/j.comptc.2015.05.020
- [80] Bamfield P. Hutchings M., *Chromic Phenomena Technological Applications of Colour Chemistry*, 3rd Edition, Royal Society of Chemistry, (2018)
- [81] Crespi S., Simeth, N.A., König, B., Heteroaryl azo dyes as molecular photoswitches, *Nat Rev Chem*, 3 (2019) 133–146, doi:10.1038/s41570-019-0074-6

- [82] Coelho P. J., Carvalho L. M., Maurício A., Fonseca C., Manuela M., Raposob M., Photochromic properties of thienylpyrrole azo dyes in solution, *Tetrahedron Letters*, 47 (2006) 3711–3714, doi:10.1016/j.tetlet.2006.03.125
- [83] Koukabi N., Otokesh S., Kolvari E., Amoozadeh A., Convenient and rapid diazotization and diazo coupling reaction via aryl diazonium nanomagnetic sulfate under solvent-free conditions at room temperature, *Dyes Pigm*, 124 (2016) 12-17, doi: 10.1016/j.dyepig.2015.03.041
- [84] Zhang L., Cole J. M., Liu X., Tuning Solvatochromism of Azo Dyes with Intramolecular Hydrogen Bonding in Solution and on Titanium Dioxide Nanoparticles, *J Phys Chem C*, 117 (2013) 26316–26323, doi:10.1021/jp4088783
- [85] Matović L., Lađarević J., Vitnik Ž., Vitnik V., Mijin D., A detailed UV–Vis spectral investigation of six azo dyes derived from benzoic- and cinnamic acids: experimental and theoretical insight, *C R Chim*, 24 (2021) 267-280, doi:10.5802/crchim.85
- [86] Manolova Y., Nedeltcheva D., Antonov L., 4-Carboxyl-2,6-dinitrophenylazohydroxynaphthalenes tautomerism theoretically re-explained, *DyesPigm*, 136 (2017) 663-668, doi:10.1016/j.dyepig.2016.09.027
- [87] Hassanyadeh A., Zeini-Isfahani A., Habibi M. H., Poor Heravi M. R. A., Abdollahi-Alibeik M., ¹H, ¹³C, N-H, H-H, C-H COSY, H-H NOESY NMR and UV–vis studies of Solophenylred 3BL dye azo-hydrazone tautomerism in various solvents, *Spectrochim Acta A*, 63 (2006) 247–254, doi: 10.1016/j.saa.2005.03.035
- [88] Hristova S., Deneva V., Pittelkow M., Crochet A., Kamounah FS, Fromm KM, Hansen PE, Antonov L, A concept for stimulated proton transfer in 1-(phenyldiazenyl)naphthalen-2-OLS, *Dyes Pigm* (2018), doi: 10.1016/j.dyepig.2018.03.070
- [89] Ball P., Nichollst C. H., Azo-Hydrazone Tautomerism of Hydroxyazo Compounds – a Review, *Dyes Pigm*, 3 (1982) 5-26, doi: 10.1016/0143-7208(82)80010-7
- [90] Nedeltcheva D., Antonov L., Lyčka A., Damyanova B., Popov S., Chemometric Models For Quantitative Analysis of Tautomeric Schiff Bases and Azo Dyes, *Curr Org Chem*, 13 (2009), 217-240, doi: 10.2174/138527209787314832
- [91] Nedeltcheva D., Damyanova B., Popov S., Gas phase tautomerism of tautomeric azo naphthols and related Schiff bases studied by mass spectrometry, *J Mol Struct*, 749 (2005) 36–44, doi: 10.1016/j.molstruc.2005.04.001
- [92] Benkhaya S., M'rabet S., El Harfi A., Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, *Heliyon*, 6 (2020) e03271, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271
- [93] Hamon F., Djedaini-Pilard F., Barbot F., Len C., Azobenzenes-synthesis and carbohydrate applications, *Tetrahedron*, 65 (2009) 10105–10123, doi: 10.1016/j.tet.2009.08.063
- [94] Merino E., Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials, *Chem Soc Rev*, 40 (2011), 3835–3853, doi: 10.1039/C0CS00183J
- [95] Grosjean S., Hodapp P., Hassan Z., Wöll C., Nieger M., Bräse S., Synthesis of Functionalized Azobiphenyl- and Azoterphenyl-Ditopic Linkers: Modular Building Blocks for Photoresponsive Smart Materials, *Chemistry Open*, 8 (2019) 743–759, doi: 10.1002/open.201900031
- [96] Węglarz-Tomczak E., Górecki Ł., Azo dyes – biological activity and synthetic strategy, *Chemik*, 66 (2012) 1298-1307

- [97] Ying X., Liu Y., Ling L., Xu M., Bao B., Bao X., Pang A., Shao G., Zhang Y., Fang J-K., Low-Cost, High-Efficiency, and Efficiency Predictable Small Molecule Organic Dyes with Bis(4-styryl)phenyl Amino Donor for Dye-Sensitized Solar Cells, *Sol RRL*, 2019, 1900066, doi: 10.1002/solr.201900066
- [98] Karicherry Vineetha P., Aswathy A., Kala K., James K., Chandrasekaran Parvathy O., Manoj N., Comparison of DSSC efficiencies in a series of D-p-A systems having heterocyclic based anchoring group, *Mater Today Proc*, doi: 10.1016/j.matpr.2020.03.494
- [99] Duerto I., Sarasa S., Barrios D., Orduna J., Villacampa B., Blesa M-J., Enhancing the temporal stability of DSSCs with novel vinylpyrimidine anchoring and accepting group, *Dyes Pigm*, 203 (2022) 110310, doi: 10.1016/j.dyepig.2022.11031
- [100] Wang Z. Y., *Near-Infrared Organic Materials and Emerging Applications*, Taylor & Francis Group (2013)
- [101] Wang Z-S., Li F-Y., Huang C-H., Photocurrent Enhancement of Hemicyanine Dyes Containing RSO₃ - Group through Treating TiO₂ Films with Hydrochloric Acid, *J Phys Chem. B*, 105 (2001), 9210-9217, doi:10.1021/jp010667n
- [102] Shindy H.A., Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review, *DyesPigm*, 145 (2017) 505e513, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.06.029
- [103] Deligeorgiev T., Vasilev A., Kaloyanova S., Vaquero J. J., Styryl dyes – synthesis and applications during the last 15 years, *Color Technol*, 126 (2010) 55–80, doi: 10.1111/j.1478-4408.2010.00235.x
- [104] Mohammadi Ziarani G., Moradi R., Lashgari N., Kruger H. G., *Metal-Free Synthetic Organic Dyes*, Elsevier (2018)
- [105] Thomas S., Sakho E. H. M., Kalarikkal N., Oluwafemi S. O., Wu J. (Eds.), *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, Elsevier (2019)
- [106] Boschloo G., Hagfeldt A., Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells, *Acc Chem Res*, 42 (2009) 1819-1826, doi: 10.1021/ar900138m
- [107] Deb Nath N. C., Lee J-J., Binary redox electrolytes used in dye-sensitized solar cells, *J Ind and Eng Chem*, 78 (2019) 53–65, doi: 10.1016/j.jiec.2019.05.018
- [108] Garce J. (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier (2009)
- [109] Gong, J. Liang J., Sumathy K., Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renew Sust Energ Rev*, 16(2012)5848–5860, doi: 10.1016/j.rser.2012.04.044
- [110] Cho W., Song D, Lee Y-G., Chae H., Kim Y. R., Pyun Y. B., Nagarajan S., Sudhagara P., Kang Y. S., Efficient binary organic thiolate/disulfide redox mediators in dye-sensitized solar cells based on a carbon black counter electrode, *J Mater Chem A*, 2013, 1, 233, doi: 10.1039/c2ta00719c
- [111] Wang M., Chamberland N., Breau L., Moser J-E., Humphry-Baker R., Marsan B., Shaik M. Zakeeruddin, Grätzel M., An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells, *Nat Chem*, 2(2010)386-389, doi: 10.1038/NCHEM.610
- [112] Sudhakar Y. N., Selvakumar M., Krishna Bhat D., *Biopolymer Electrolytes Fundamentals and Applications in Energy Storage*, Elsevier Inc (2018)
- [113] Deng X., Xie L., Wang S., Li C., Wang A., Yuan Y., Cao Z., Li T., Ding L., Hao F., *Ionic Liquids Engineering for High-Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells*, *Chem Eng J*, (2020), doi: 10.1016/j.cej.2020.125594

- [114] Denizalti S., Khalaf Ali A., Ela C., Ekmekci M., Erten-Ela S., Dye-sensitized solar cells using ionic liquids as redox mediator, *Chem Phys Lett*, 691(2018)373–378,doi: 10.1016/j.cplett.2017.11.035
- [115] Kim E., Han J., Ryu S., Choi Y., Yoo J., Ionic Liquid Electrolytes for Electrochemical Energy Storage Devices, *Materials*, 14 (2022), 4000, doi:10.3390/ma14144000
- [116] Kumar V., Baker G. A., Pandey S., Ionic liquid-controlled J-versusH-aggregation of cyanine dyes, *Chem Commun*, 47 (2011) 4730–4732, doi: 10.1039/c1cc00080b
- [117] Gorlov M., Kloo L., Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Dalton Trans.*, (2008) 2655–2666, doi: 10.1039/b716419j
- [118] Fang Y., Ma P., Cheng H., Tan G., Wu J., Zheng J., Zhou X., Fang S., Dai Y., Lin Y., Synthesis of Low-Viscosity Ionic Liquids for Application in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem Asian J*, 14 (2019) 4201–4206, doi: 10.1002/asia.201901130
- [119] Cai N., Zhang J., Zhou D., Yi Z., Jin Guo J., Wang P., *N*-Methyl-*N*-Allylpyrrolidinium Based Ionic Liquids for Solvent-Free Dye-Sensitized Solar Cells, *J Phys Chem C*, 113 (2009), 4215–4221, doi: 10.1021/jp810973q
- [120] Kowsari E., Chirani M. R., High efficiency dyesensitizedsolarcells with tetra alkyl ammonium cation-based ionic liquid functionalized graphene oxide as a novel additive innanocomposite electrolyte, *Carbon*, 118 (2017),384-392,doi: 10.1016/j.carbon.2017.03.074
- [121] Kunugi Y., Hayakawa H., Tsunashima K., Sugiya M., Dye Sensitized Solar Cells Based on Quaternary Phosphonium Ionic Liquids as Electrolytes, *Bull Chem Soc Jpn*, 80 (2007) 2473–2475, doi: 10.1246/bcsj.80.2473
- [122] Paulsson H., Berggrund M., Svantesson E., Hagfeldt A., Kloo L., Molten and solid metal-iodide-doped trialkylsulphonium iodides and polyiodides as electrolytes in dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *Sol Energy Mater*, 82 (2004) 345–360,doi: 10.1016/j.solmat.2003.12.005
- [123] Sun I-W., Wang H. P., Teng H., Su S-G., Lin Y-C., Kuo C-W., Chen P-R., Wu T-Y., Cyclic Ammonium-Based Ionic Liquids as Potential Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Int J Electrochem Sci*, 7(2012) 9748–9764
- [124] Wei P., Chen X., Wu G., Li J., Yang Y., Hao Z., Zhang X., Li J., Recent advances in cobalt-, nickel-, and iron-based chalcogen compounds as counter electrodes in dye-sensitized solar cells, *Chinese J Catal*, 40 (2019) 1282–1297, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63361-9
- [125] Iqbal M. Z., Khan S., Progress in the performance of dye sensitized solar cells by incorporating cost effective counter electrodes, *Sol Energy*, 160 (2018)130–152,doi: 10.1016/j.solener.2017.11.06
- [126] Ikpesua J. E., Iyukea S. E., Daramola M., Oyetunde O. A., Synthesis of improved dye-sensitized solar cell for renewable energy powergeneration, *Sol Energy*, 206 (2020) 918–934, doi: 10.1016/j.solener.2020.05.002
- [127] Narayan M. R., Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers, *Renew Sust Energ Rev*, 16 (2012) 208–215,doi:10.1016/j.rser.2011.07.148
- [128] Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fan L., Luo G., Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem Rev*, 115, (2015)2136–2173, doi: 10.1021/cr400675m
- [129] Reedijk J., Poepelmeier K. (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry II From Elements to Applications*, Elsevier Ltd. (2013)

- [130] Sayigh A. (Ed.), *Comprehensive Renewable Energy*, Volume 1, Elsevier (2012)
- [131] Sharma K., Sharma V., Sharma S. S., *Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status*, *Nanoscale Res Lett*, 13 (2018) 381, doi: 10.1186/s11671-018-2760-6
- [132] Khatibi A., Astarai A. R., Ahmadi M. H., *Generation and combination of the solar cells: A current model review*, *Energy Sci Eng*, 7 (2019), 305–322, doi: 10.1002/ese3.292
- [133] Sheehan S., Surolia P.K., Byrne O., Garner S., Cimo P., Li X., Dowling D.P., Thampi K.R., *Flexible glass substrate based dye sensitized solar cells*, *Solar Energy Mater*, 132 (2015) 237–244, doi: 10.1016/j.solmat.2014.09.001
- [134] Arivuse Ivam L., Sakthi D., Sakthivel P., Anbarasan P.M., Aroulmoji V., *Irradiance Dependence on Performance of Dye Sensitized and V-Grooved Silicon Solar Cells*, *Int J Adv Sci Eng Inf Technol*, Mahendra Publications, (2015), hal-03104526
- [135] Tanabe N., *Dye-Sensitized Solar Cell for Energy Harvesting Applications*, Fujikura Technical Review (2013)
- [136] Abrol S. A., Bhargava C., Sharma P. K., *Material and its selection attributes for improved DSSC*, *Mater Today Proc*, 42 (2021) 1477–1484, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.312
- [137] Grätzel M., *Dye-sensitized solar cells*, *J Photochem Photobiol C*, 4 (2003) 145–153, doi: 10.1016/S1389-5567(03)00026-1
- [138] Arka G. N., Prasad S. B., Singh S., *Comprehensive study on dye sensitized solar cell in subsystem level to excel performance potential: A review*, *Sol Energy*, 226 (2021) 192–213, doi:10.1016/j.solener.2021.08.037
- [139] Pashaei B., Shahroosvand H., Graetzel M., Nazeeruddin M. K., *Influence of Ancillary Ligands in Dye-Sensitized Solar Cells*, *Chem Rev*, 116 (2016), 9485–9564, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00621
- [140] Gong J., Sumathy K., Qiao Q., Zhou Z., *Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends*, *Renew Sust Energ Rev*, 68 (2017) 234–246, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.097
- [141] Yamaguchi T., Uchida Y., Agatsuma S., Arakawa H., *Series-connected tandem dye-sensitized solar cell for improving efficiency to more than 10%*, *Sol Energy Mater*, 93 (2009) 733–736, doi: 10.1016/j.solmat.2008.09.021
- [142] Jeong W-S., Lee J-W., Jung S., Yun J. H., Park N-G., *Evaluation of external quantum efficiency of a 12.35% tandem solar cell comprising dye-sensitized and CIGS solar cells*, *Sol Energy Mater*, 95 (2011) 3419–3423, doi: 10.1016/j.solmat.2011.07.038
- [143] Wang Y., Zhou D., Li H., Li R., Zhong Y., Sun X., Sun X., *Hydrogen-bonded supercoil self-assembly from achiral molecular components with light-driven supramolecular chirality*, *J Mater Chem*, 2 (2014) 6402–6409, doi: 10.1039/c4tc00649f
- [144] Tuuttila T., Lipsonen J., Huuskonen J., Rissanen K., *Chiral donor- π -acceptor azobenzene dyes*, *Dyes Pigm* 2009; 80 (1): 34–40. doi: 10.1016/j.dyepig.2008.04.007
- [145] Thayer F. K., *m-Nitrocinnamic acid*, *Organic Syntheses*, 5 (1925) 83, doi: 10.15227/orgsyn.005.0083
- [146] Faridooon, Edkins A. L., Isaacs M., Mnkandhla D., Hoppe H. C., Kaye P. T., *Synthesis and evaluation of substituted 4-(N-benzylamino)cinnamate esters as potential anti-cancer agents and HIV-1 integrase inhibitors*, *Bioorg Med Chem Lett*, 2016; 26 (15): 3810–3812. doi: 10.1016/j.bmcl.2016.05.023

- [147] Skinner W. A., Schelstraete M. G. M., Baker B.R., Potential anticancer agents. XLVIII. Analogs of chlorambucil. VI.2 Ring isomers. *J Org Chem*, 5 (1961) 26, 1554-1557, doi: 10.1021/jo01064a060
- [148] Folcia C. L., Alonso I., Ortega J., Etxebarria J., Pintre I., Ros M. B., Achiral Bent-Core Liquid Crystals with Azo and Azoxy Linkages: Structural and Nonlinear Optical Properties and Photoisomerization, *Chem Mater*, 18(2006)4617-4626, doi:10.1021/cm060256p
- [149] Cao X., Yi H., Li L., Zhang S., Pan H., Chen J., Xu., Using a fluorescent 1-methyl-4-(2-pyren-1-yl-vinyl)-pyridinium iodide to characterize solvent polarities, *J App Spectrosc*, 84 (2018) 939–47, doi:10.1007/s10812-018 0568-x
- [150] Shiraishi Y., Inoue T., Hirai T., Local Viscosity Analysis of Triblock Copolymer Micelle with Cyanine Dyes as a Fluorescent Probe. *Langmuir*, 26 (2010) 17505–12. doi:10.1021/la1028993
- [151] Yu J., Cui Y., Xu H., Yang Y., Wang Z., Chen B., Quien G., Confinement of pyridinium hemicyanine dye within an anionic metal-organic framework for two-photon- pumped lasing, *Nat Commun*, 4 (2013) 2719, doi:10.1038/ncomms3719
- [152] Piwowarczyk M., Korbecka I., Sokolnicki J., Osiecka-Drewniak N., Gałązka M., Wrzeszcz W., Galewski Z., Esters of 4-nitrocinnamic acids and 4-halogen-4'-hydroxyazobenzenes – synthesis, mesogenic and optical studies, *Phase Transit*, 93 (2009) 217–228, doi: 10.1080/01411594.2018.1563790
- [153] Habu O., Itabashi H., Sato S., Machida K., Koda T., Yonetake K., Kwak M., Yuichi Momoi Y., Kim N., Hong S., Kang D., Choi Y., UV-induced stable planar alignment of nematic liquid crystals using a polypropyleneimine dendrimer having a mesogen consisting of cinnamate and azobenzene moieties, *Mol Cryst Liq*, 610 (2015) 201-209, doi: 10.1080/15421406.2015.1026737
- [154] Zhang L., Cole J. M., TiO₂-assisted photoisomerization of azo dyes using self-assembled monolayers: case study on para-methyl red towards solar-cell applications, *ACS Appl Mater & Interfaces*, 6 (2014) 3742-3749, doi:10.1021/am500308d
- [155] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B. et al., "Gaussian 09, Revision D.01", 2009, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- [156] Becke A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *Chem Phys*, 98 (1993) 5648-5652, doi: 10.1063/1.464913
- [157] Zhao Y., Truhlar D. G., Density functionals with broad applicability in chemistry, *Acc Chem Res*, 41 (2008) 157-167, doi: 10.1021/ar700111a
- [158] Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V., Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, *J Comput Chem*, 24 (2003) 669-81, doi: 10.1002/jcc.10189
- [159] Andrae D., Häußermann U., Dolg M., Stoll H., Preuß H., Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements, *Theor Chim Acta*, 77 (1990) 123–41, doi:10.1007/BF01114537
- [160] Dennington R., Keith T., Millam J., "GaussView", 2009, Version 5.0.9, Semichem Inc, Shawnee Mission, KS
- [161] Lu T., Chen F., Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, *J Comput Chem*, 33 (2012) 580–92, doi:10.1002/jcc.22885

- [162] Lu T., Chen F., Calculation of molecular orbital composition, DFT and TD-DFT Study of Bis[2-(5-Amino-[1,3,4]-Oxadiazol-2-yl) Phenol](Diaqua)M(II) Complexes [M = Cu, Ni and Zn]: Electronic Structures, Properties and Analyses, *Acta Chim Sin*, 69 (2011) 2393–406
- [163] Ferreira G. R., Garcia H. C., Couri M. R. C., Dos Santos H. F., De Oliveira L. F. C., On the azo/hydrazo equilibrium in Sudan I azo dye derivatives. *J Phys Chem A*, 117 (2013) 642-649, doi: 10.1021/jp310229h
- [164] Esme A., Sagdinc S. G., Yildiz S. Z., Experimental and theoretical studies on Sudan Red G [1-(2-methoxyphenylazo)-2-naphthol] and its Cu(II) coordination compound, *J Mol Struct*, 1075 (2014) 264-278, doi:10.1016/j.molstruc.2014.07.009
- [165] Ertan N., Gürkan P., Synthesis and properties of some azo pyridone dyes and their Cu(II) complexes, *Dyes Pigm*, 33 (1997) 137-147, doi:10.1016/S0143-7208(96)00044-7
- [166] Mijin D., Božić Nedeljković B., Božić B., Kovrlija I., Lađarević J., Ušćumlić G., Synthesis, solvatochromism and biological activity of novel azo dyes bearing 2-pyridone and benzimidazole moieties, *Turk J Chem*, 42 (2018) 896-907, doi: 10.3906/kim-1711-97
- [167] Cinar M., Coruh A., Karaback M., A comparative study of selected disperse azo dye derivatives based on spectroscopic (FT-IR, NMR and UV-Vis) and nonlinear optical behaviors, *SAA*, 122 (2014) 682-689, doi: 10.1016/j.saa.2013.11.106
- [168] Dinçalp H., Toker F., Durucasu I., Avcibaşı N., Icli S., New thiopene-based azo ligands containing azo methane group in the main chain for determination of copper(II) ions, *Dyes Pigm*, 75 (2007) 11-24, doi: 10.1016/j.dyepig.2006.05.015
- [169] Schuetze B., Mayer C., Loza K., Gocyla M., Heggen M., Epple M., Conjugation of thiol-terminated molecules to ultrasmall 2 nm- gold nanoparticles leads to remarkably complex ¹H-NMR spectra, *J Mater Chem B*, 4(2016) 2179-2189, doi: 10.1039/c5tb02443a
- [170] Smitha P., Asha S. K., Pillai C. K. S., Synthesis, characterization and hyperpolarizability measurements of main-chain azobenzene molecules, *J Polym Sci, Part A-1: Polym Chem*, 43 (2005) 4455-4468. doi: 10.1002/pola.20922
- [171] Gorelik M. V., Rybinov V. I., Gladysheva T. K., Azo-quinone hydrazone tautomerism of 1-(arylozo)-2-naphthols and 2-(arylozo)-1-naphthols, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 58 (1988) 2360-2370
- [172] Fedorov L. A., Sokolovskii S. A., Carbon-13 NMR spectra and azo-quinone hydrazone tautomerism of azo derivatives of 1- and 2-naphthol, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 10 (1988) 2271-2277
- [173] Fabian W. M. F., Antonov L., Nedeltcheva D., Kamounah F. S., Taylor P. J., Tautomerism in hydroxynaphthaldehyde anils and azo analogues: a combined experimental and computational study, *J Phys Chem A*, 108 (2004) 7603-7612, doi: 10.1021/jp048035z
- [174] Antonov L., Fabian W. M. F., Taylor P. J., Tautomerism in some aromatic Schiff bases and related azo compounds: an LSER study, *J Phys Org Chem*, 18 (2005) 1169-1175, doi: 10.1002/poc.965
- [175] Chen X. C., Tao T., Wang Y. G., Peng Y. X., Huang W., Qian H-F., Azo-hydrazone tautomerism observed from UV-vis spectra by pH control and metal-ion complexation for two heterocyclic disperse yellow dyes, *Dalton Trans*, 41 (2012) 11107-11115, doi: 10.1039/c2dt31102j
- [176] Mirković J., Rogan J., Poleti D., Vitnik V., Vitnik Ž., Ušćumlić G., Mijin D., On the structures of 5-(4-, 3- and 2-methoxyphenylazo)-3-cyano-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-

- pyridone:an experimental and theoretical study, *Dyes Pigm*, 104 (2014) 160-168, doi: 10.1016/j.dyepig.2014.01.007
- [177] Vitnik V. D., Vitnik Ž. J., Božić B. Đ., Valentić N. V., Dilber S. P., Mijin D. Ž., Ušćumlić G. S., Experimental and theoretical insight into the electronic properties of 4-aryl-5- arylazo-3-cyano-6-hydroxy-2-pyridone dyes, *Color Technol*, 133 (2017) 223–233,doi: 10.1111/cote.12271
- [178] Arkan F., Izadyar M., Nakhaei Pour A., Improvement in charge transfer dynamic of the porphyrin-based solar cells in water: a theoretical study, *J Renew Sustain Energy*, 9 (2017) 235021–7, doi: 10.1063/1.4977212
- [179] Escudero D., Trupp S., Bussemer B., Mohr G. J., González L., Spectroscopic properties of azobenzene-based pH indicator dyes: a quantum chemical and experimental study, *J Chem Theory Comput*, 7 (2011) 1062–72, doi: 10.1021/ct1007235
- [180] Fantacci S., De Angelis F., Selloni A., Absorption spectrum and solvatochromism of the [Ru (4, 4'-COOH-2, 2'-bpy) 2 (NCS) 2] molecular dye by time dependent density functional theory, *J Am Chem Soc*, 125 (2003) 4381–7, doi: 10.1021/ja0207910
- [181] Li Y., Solvent effects on photophysical properties of copper and zinc porphyrins, *Chin Sci Bull*, 53 (2008) 3615, doi: 10.1007/s11434-008-0498-8
- [182] Mosconi E., Selloni A., De Angelis F., Solvent effects on the adsorption geometry and electronic structure of dye-sensitized TiO₂: a first-principles investigation, *J Phys Chem C*, 116 (2012) 5932–40, doi: 10.1021/jp209420h
- [183] Catalán J., Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium, *J Phys Chem B*, 113 (2009) 5951–5960, doi: 10.1021/jp8095727
- [184] Mijin D., Božić B., Lađarević J., Matović L., Ušćumlić G., Vitnik V., Vitnik Ž., Solvatochromism and quantum mechanical investigation of disazo pyridone dye, *Color Technol*, 134 (2018) 478-490, doi: 10.1111/cote.12369
- [185] Lađarević J., Božić B., Matović L., Božić Nedeljković B., Mijin D., Role of the bifurcated intramolecular hydrogen bond on the physicochemical profile of the novel azo pyridone dyes, *Dyes Pigm*, 162 (2018) 562-572, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.10.058
- [186] Novir S. B., Hashemianzadeh S. M., Quantum chemical investigation of structural and electronic properties of trans and cis-structures of some azo dyes for dye-sensitized solar cells. *Comput Theor Chem*, 1102 (2017) 87-97, doi: 10.1016/j.comptc.2017.01.009
- [187] Zhang L., Cole J. M., Can nitro groups really anchor onto TiO₂? Case study of dye-to-TiO₂ adsorption using azo dyes with NO₂ substituents, *Phys Chem Chem Phys*, 18 (2016) 19062-19069. doi:10.1039/c6cp02294d
- [188] Prajontat P., Suramitr S., Nokbin S., Nakajima K., Mitsuke K., Hannongbua S., Density functional theory study of adsorption geometries and electronic structures of azo-dye-based molecules on anatase TiO₂ surface for dye-sensitized solar cell applications, *J Mol Graph Model*, 76 (2017) 551-561. doi: 10.1016/j.jmglm.2017.06.002
- [189] Hasanein A. A., Elmarassi Y. R. Ali B. A., TD-DFT study of charge transfer excitation in D-π-A metal complex dyes as sensitizers in DSSCs, *JCMMD*, 5 (2015) 109-119
- [190] Le Bahers T., Adamo C., Ciofini I., A Qualitative Index of Spatial Extent in Charge-Transfer Excitations, *J Chem Theory Comput*, 7 (2011) 2498–2506, doi:10.1021/ct200308m

- [191] Khan M.Z.H., Al-Mamun M.R., Halder P.K., Aziz M.A., Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells, *Renew Sustain Energ Rev*, (2016), doi: 10.1016/j.rser.2016.12.087
- [192] Zhao G. J., Yu F., Zhang M. X., Northrop B. H., Yang H., Han K-L., Stang P. J., Substituent effects on the intramolecular charge transfer and fluorescence of bimetallic platinum complexes, *J Phys Chem A*, 115 (2011) 6390-6393, doi: 10.1021/jp202825q
- [193] Babgi B. A., Abdellattif M. H., Hussien M. A., Eltaye N. E., Exploring DNA-Binding and anticancer properties of benzoimidazolylferrocene dye, *J Mol Struct*, 1198 (2019) 126918, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.126918

Prilog

Tabela 1P. Relativne energije (ΔE , u kcal/mol) potpuno optimizovanih geometrija na B3LYP i M06-2X/6-311++G(d,p) i statističke Boltzmanove distribucije (ω , u %) svih mogućih tautomernih formi azo molekula u vakuumu, etanolu i DMSO.

Jedinjenje		B3LYP		B3LYP		M06-2X		M06-2X		M06-2X	
Tautomer		Vakuum		Etanol		Vakuum		Etanol		DMSO	
	Konformer	ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω
5a											
Hidrazon	<i>s-cis,s-cis</i>	0.000	32.60	0.000	35.75	0.776	7.38	0.000	19.93	0.000	19.26
	<i>s-cis,s-trans</i>	0.020	31.55	0.118	29.32	0.783	7.30	0.034	18.84	0.064	17.31
	<i>s-trans,s-cis</i>	0.532	13.35	0.433	17.30	1.168	3.83	0.372	10.68	0.275	12.15
	<i>s-trans,s-trans</i>	0.545	13.07	0.471	16.21	1.243	3.37	0.427	9.74	0.319	11.29
	Σ		90.56	Σ	98.59	Σ	21.88	Σ	59.18	Σ	60.01
Azo	<i>s-cis,s-cis</i>	1.319	3.57	2.527	0.52	0.000	27.14	0.217	13.84	0.243	12.81
	<i>s-cis,s-trans</i>	1.390	3.17	2.677	0.40	0.049	25.01	0.297	12.12	0.331	11.05
	<i>s-trans,s-cis</i>	1.858	1.44	2.919	0.27	0.392	14.05	0.557	7.82	0.494	8.42
	<i>s-trans,s-trans</i>	1.939	1.26	3.013	0.23	0.490	11.93	0.621	7.04	0.545	7.72
	Σ		9.44	Σ	1.41	Σ	78.12	Σ	40.82	Σ	39.99
4a											
Hidrazon	<i>cis,cis</i>	0.000	38.07	0.000	40.10	0.845	7.50	0.000	20.86	0.000	20.35
	<i>cis,trans</i>	0.045	35.29	0.094	34.26	0.854	7.40	0.072	18.49	0.037	19.14
	<i>trans,cis</i>	0.890	8.55	0.680	12.81	1.522	2.41	0.493	9.12	0.514	8.59
	<i>trans,trans</i>	0.962	7.58	0.758	11.25	1.551	2.30	0.566	8.06	0.491	8.93
	Σ		89.50	Σ	98.42	Σ	19.60	Σ	56.54	Σ	57.00
Azo	<i>cis,cis</i>	1.277	4.47	2.460	0.65	0.000	30.97	0.151	16.18	0.180	15.05
	<i>cis,trans</i>	1.324	4.13	2.569	0.54	0.026	29.63	0.251	13.70	0.211	14.29
	<i>trans,cis</i>	2.152	1.03	3.136	0.21	0.661	10.22	0.632	7.23	0.649	6.85
	<i>trans,trans</i>	2.250	0.87	3.186	0.19	0.699	9.58	0.708	6.36	0.653	6.81
	Σ		10.50	Σ	1.58	Σ	80.40	Σ	43.46	Σ	43.00

Tabela 1P (nastavak). Relativne energije (ΔE , u kcal/mol) potpuno optimizovanih geometrija na B3LYP i M06-2X/6-311++G(d,p) i statističke Boltzmanove distribucije (ω , u %) svih mogućih tautomernih formi azo molekula u vakuumu, etanolu i DMSO.

Jedinjenje Tautomer	Konformer	B3LYP Vakuuum		B3LYP Etanol		M06-2X Vakuuum		M06-2X Etanol		M06-2X DMSO	
		ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω
5b											
	<i>s-cis,s-cis</i>	0.000	37.17	0.000	30.97	0.000	36.30	0.000	32.24	0.000	40.20
	<i>s-cis,s-trans</i>	0.056	33.84	0.063	27.86	0.102	30.59	0.091	27.66	0.315	23.71
Azo	<i>s-trans,s-cis</i>	0.532	15.24	0.129	24.96	0.454	16.95	0.213	22.54	0.404	20.42
	<i>s-trans,s-trans</i>	0.593	13.75	0.422	15.27	0.482	16.16	0.362	17.57	0.562	15.67
4b											
	<i>s-cis,s-cis</i>	0.000	43.02	0.000	39.88	0.000	39.51	0.000	38.49	0.000	37.68
	<i>s-cis,s-trans</i>	0.071	38.20	0.131	32.00	0.041	36.89	0.166	29.15	0.100	31.88
Azo	<i>s-trans,s-cis</i>	0.861	10.14	0.522	16.61	0.711	12.00	0.409	19.39	0.512	15.97
	<i>s-trans,s-trans</i>	0.957	8.64	0.767	11.01	0.730	11.60	0.648	12.97	0.570	14.47

$\Delta E = E_{ZPE}(i) - E_{ZPE}(0)$; E_{ZPE} – korekciona energija nulte tačke; $E_{ZPE}(0)$ – energija najstabilnijeg konformera

Tabela 2P. Relativne energije (ΔE , u kcal/mol) potpuno optimizovanih geometrija na B3LYP i M06-2X/6-311++G(d,p) i statističke Boltzmanove distribucije (ω , u %) svih mogućih anjonskih oblika azo molekula u vakuumu, etanolu i DMSO.

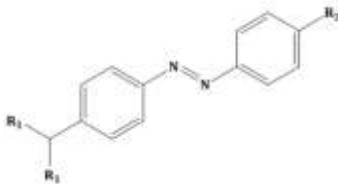
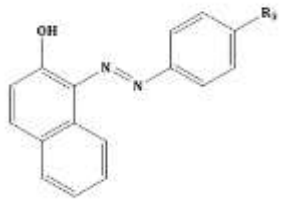
Jedinjenje		B3LYP Vakuuum		B3LYP Etanol		M06-2X Vakuuum		M06-2X Etanol		M06-2X DMSO	
Anjonski oblici	Konformer	ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω
5a											
Azo-karboksilat	<i>s-cis</i>	2.911	0.25	1.964	1.87	3.184	0.14	0.000	37.87	0.000	35.22
	<i>s-trans</i>	2.951	0.23	1.976	1.83	3.285	0.12	0.076	33.34	0.029	33.55
	Σ	0.48	3.71	0.26	71.22	68.78					
Hidrazon-karboksilat	<i>s-cis</i>	2.849	0.28	0.057	45.84	5.795	0.00	0.616	13.47	0.534	14.39
	<i>s-trans</i>	2.881	0.26	0.000	50.45	5.714	0.00	0.540	15.31	0.440	16.83
	Σ	0.54	96.29	0.00	28.78	31.22					
Azo-anjon	<i>s-cis,s-cis</i>	0.045	30.51	9.653	0.00	0.000	29.20	7.336	0.00	7.419	0.00
	<i>s-cis,s-trans</i>	0.000	32.91	9.698	0.00	0.001	29.17	7.357	0.00	7.520	0.00
	<i>s-trans,s-cis</i>	0.376	17.50	10.037	0.00	0.226	19.99	7.546	0.00	7.716	0.00
	<i>s-trans,s-trans</i>	0.358	18.06	10.074	0.00	0.186	21.38	7.591	0.00	7.757	0.00
	Σ	98.98	0.00	99.74	0.00	0.00					
Dianjon	<i>s-trans</i>	0.000	47.06					0.000	45.76	0.000	45.81
	<i>s-cis</i>	-0.070	52.94					-0.101	54.24	-0.100	54.19
4a											
Azo-anjon	<i>s-cis,s-cis</i>	0.000	36.77	0.000	36.54	0.000	36.68	0.000	34.13	0.000	34.08
	<i>s-cis,s-trans</i>	-0.024	38.31	0.010	35.93	0.068	32.74	0.002	34.03	0.000	34.07
	<i>s-trans,s-cis</i>	0.661	12.13	0.596	13.45	0.525	15.20	0.443	16.24	0.444	16.19
	<i>s-trans,s-trans</i>	0.630	12.79	0.568	14.08	0.518	15.38	0.466	15.61	0.463	15.67
5b											
Azo-karboksilat	<i>s-cis</i>	18.293	0.00	1.097	5.08	15.022	0.00	0.000	47.12	0.000	49.37
	<i>s-trans</i>	18.352	0.00	1.258	3.88	15.037	0.00	0.061	42.50	0.061	44.58

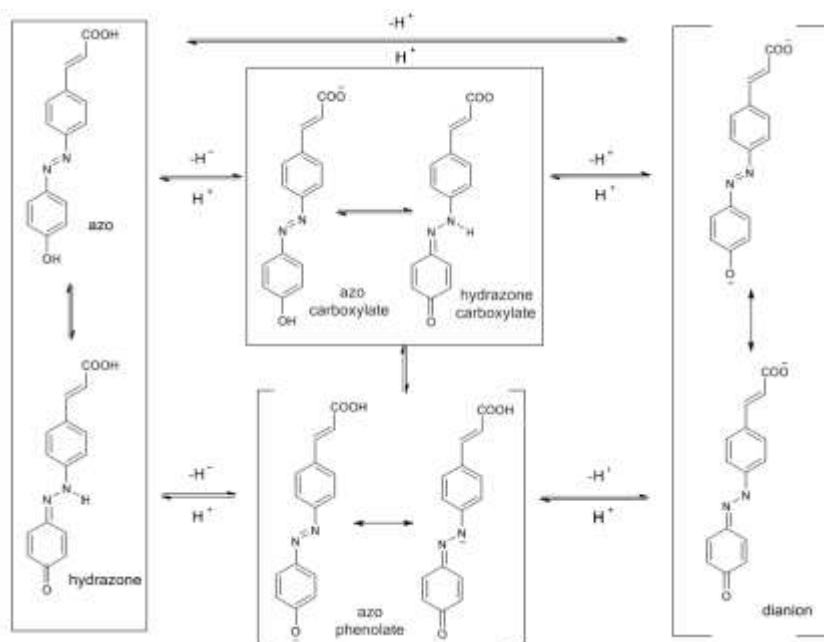
Tabela 2P (nastavak). Relativne energije (ΔE , u kcal/mol) potpuno optimizovanih geometrija na B3LYP i M06-2X/6-311++G(d,p) i statističke Boltzmanove distribucije (ω , u %) svih mogućih anjonskih oblika azo molekula u vakuumu, etanolu i DMSO.

Jedinjenje		B3LYP		B3LYP		M06-2X		M06-2X		M06-2X	
Anjonski oblici		Vakuum		Etanol		Vakuum		Etanol		DMSO	
		ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω	ΔE	ω
5b		Σ	0.00	Σ	8.96	Σ	0.00	Σ	89.62	Σ	93.95
	<i>s-cis,s-cis</i>	0.019	32.09	0.000	32.01	0.000	33.24	1.518	3.69	1.867	2.15
	<i>s-cis,s-trans</i>	0.000	33.15	0.110	26.64	0.098	28.23	1.736	2.56	2.087	1.49
Azo-fenolat	<i>s-trans,s-cis</i>	0.431	16.09	0.339	18.12	0.330	19.12	1.766	2.44	2.113	1.43
	<i>s-trans,s-trans</i>	0.342	18.68	0.482	14.27	0.321	19.41	1.982	1.69	2.334	0.98
		Σ	100.00	Σ	91.04	Σ	100.00	Σ	10.38	Σ	6.05
		0.000	53.56					0.000	53.26	0.000	53.38
Dianjon		0.085	46.44					0.078	46.74	0.081	46.62
4b											
	<i>s-cis,s-cis</i>	0.000	35.92	0.000	37.30	0.000	36.18	0.000	37.67	0.000	41.73
	<i>s-cis,s-trans</i>	-0.056	39.43	-0.006	37.68	0.021	34.95	0.086	32.62	0.252	27.37
Azo-fenolat	<i>s-trans,s-cis</i>	0.663	11.81	0.669	12.14	0.621	12.76	0.579	14.27	0.532	17.11
	<i>s-trans,s-trans</i>	0.613	12.84	0.634	12.88	0.482	16.11	0.532	15.44	0.660	13.79

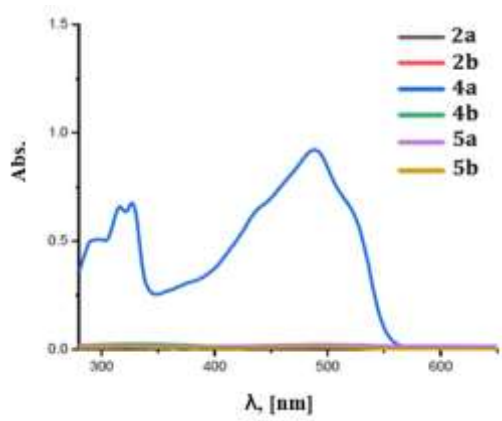
$\Delta E = E_{ZPE}(i) - E_{ZPE}(0)$; E_{ZPE} – korekciona energija nulte tačke; $E_{ZPE}(0)$ – energija najstabilnijeg konformera

Tabela 3P. Literaturni podaci vrednosti E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_{CB} i $E(I-/I\cdot^-)$ energija i korišćenih programskih paketa i metoda u odabranim rastvaračima strukturnih analoga **2a-c** i **5a-c** molekula.

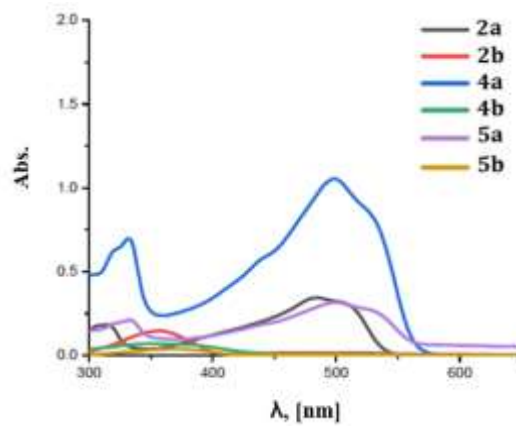
									
	R ₁ = CH ₃ , R ₂ = COOH [217]		R ₁ = CH ₃ , R ₂ = COOH [184]		R ₁ = CH ₂ CH ₃ , R ₂ = NO ₂ [218]	R ₃ = COOH [219]	R ₃ = CH=CHCOOH [219]	R ₃ = COOH [220]	R ₃ = CH=CHCOOH [220]
E_{HOMO} , [eV]	cis- trans-	-5,76 -5,77	cis- trans-	-5,30 -2,16	-3,20	-8,792	-1,474	-6,05	-5,93
E_{LUMO} , [eV]	cis- trans-	-2,30 -2,63	cis- trans-	-5,28 -1,91	-5,60	-8,727	-1,502	-2,91	-2,95
E_{CB} , [eV]		-4,10		-4,04	-4,94	/		-3,98	
$E(I-/I\cdot^-)$, [eV]		-4,80		-4,94	-4,94	/		-4,90	
Programski paket	Gaussian 03		Gaussian 09		Gaussian 09	MOPAC7		Gaussian 09	
Metod	PBE0/6-31+G**		B3LYP i 3-21g*/6-31g(d,p)		B3LYP i 6-31+g(d,p)	/		B3LYP/6-31G(d,p) i TD-B3LYP/6-311G(d,p)	
Rastvarač	DMSO		Vakuum		/	/		/	



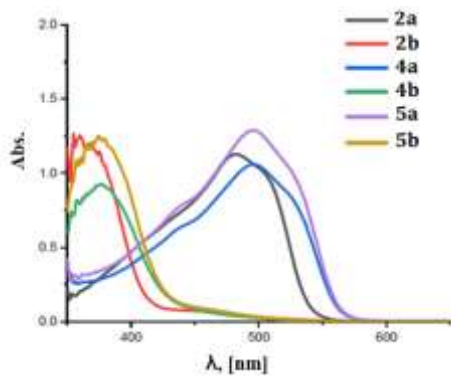
Shema 3.3P. Prikaz neutralnih i mogućih anjonskih formi nastalih deprotonovanjem molekula **5b**.



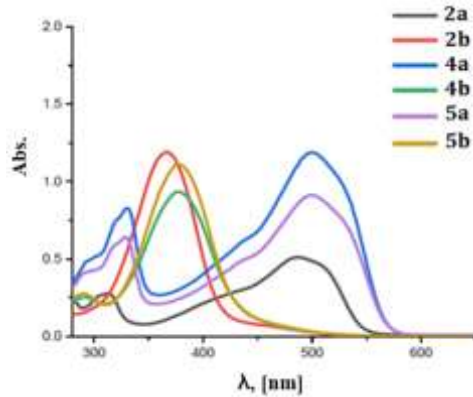
e)



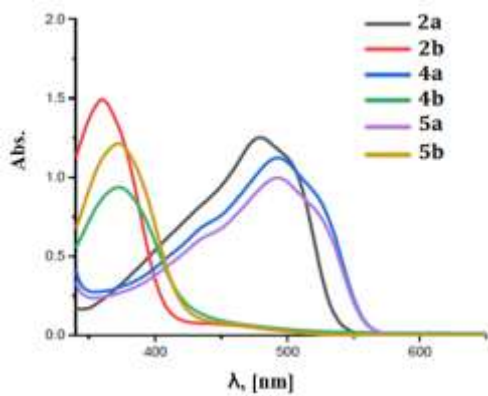
f)



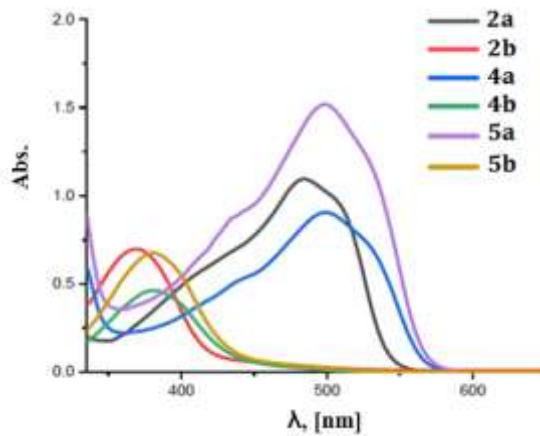
g)



h)



i)



j)

Slika 3.9P. Eksperimentalno određeni UV-Vis apsorpcioni spektri sintetizovanih jedinjenja u: a) Hx, b) Tol, c) CH-on, d) CH-ol, e) MEK i f) NMP.

Biografija autora

Luka R. Matović je rođen 14.12.1987. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju. Osnovne akademske studije završio je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo, odsek Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo (OHTPI). Master akademske studije završio je takođe na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo. Doktorske studije je upisao 2014/2015. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo. Od februara 2017. godine zaposlen je na Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. Učestvuje na međunarodnom projektu naučno-tehnološke saradnje između Republike Srbije i Republike Slovenije, pod nazivom „*Novel liquid crystalline materials for application in diffractive optical elements*”. Članje Srpskog hemijskog društva. Tečno govori i piše engleski jezik.

Luka R. Matović je autor i koautor dva rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), jedanaest saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u celini (M33), dva saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu (M34), četirisaopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M64) i jedan registrovan patent na nacionalnom nivou (M92).

Spisak objavljenih naučnih radova

Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)

1. **Luka Matović**, Nikola Tasić, Nemanja Trišović, Jelena Lađarević, Vesna Vitnik, Željko Vitnik, Branimir Grgur, Dušan Mijin, *On the azo dyes derived from benzoic and cinnamic acids used as photosensitizers in dye-sensitized solar cells*, Turk J Chem, 43 (2019) 1183–1203, IF=1,151, ISSN 1300-0527, doi: 10.3906/kim-1903-76
2. **Luka Matović**, Jelena Lađarević, Željko Vitnik, Vesna Vitnik, Dušan Mijin, *A detailed UV-Vis spectral investigation of six azo dyes derived from benzoic- and cinnamic acids: experimental and theoretical insight*, C R Chim, 24 (2021) 267–280, IF=2,550, ISSN 1631-0748, doi:10.5802/crchim.85

Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini (M33)

1. Julijana Tadić, Jelena Lađarević, **Luka Matović**, Aleksandra Mašulović, Dušan Mijin, *Sinteza i solvatohromna svojstva novih azo-azometinskih boja*, 33. Međunarodni kongres o procesnoj industriji Procesing '20, Zbornik radova, str. 47-52, ISBN 978-86-85535-05-5, Beograd 10. septembar 2020.
2. Aleksandra Mašulović, Julijana Tadić, **Luka Matović**, Jelena Lađarević, Aleksandra Ivanovska, Mirjana Kostić, Dušan Mijin, *Poboljšanje procesa bojenja iz perspektive arilazo piridonskih boja*, 33. Međunarodni kongres o procesnoj industriji Procesing '20, Zbornik radova, str. 53-58, ISBN 978-86-85535-05-5, Beograd 10. septembar 2020.
3. Julijana Tadić, Marija Nešović, Aleksandra Mašulović, **Luka Matović**, Jelena Lađarević, Dušan Mijin, *Ispitivanje solvatohromnih i hemosenzornih svojstva nove azo-azometinske boje na bazi 4-(1H-benzoimidazol-2-il)anilina*, 32. Kongres o procesnoj industriji Procesing '19, Zbornik radova, str. 47-52, ISBN 978-86-81505-94-6, Beograd 30-31. maj 2019.

4. Aleksandra Mašulović, Julijana Tadić, **Luka Matović**, Jelena Lađarević, Nataša Valentić, Dušan Mijin, *Sinteza i karakterizacija boja na bazi piridinijum piridona*, 32. Kongres o procesnoj industriji Procesing '19, Zbornik radova, str. 59-62, ISBN 978-86-81505-94-6, Beograd 30-31. maj 2019.
5. **Luka Matović**, Julijana Tadić, Aleksandra Mašulović, Nemanja Trišović, Jelena Lađarević, Dušan Mijin, *Uticaoj strukture azo boja na fotonaponske karakteristike solarnih ćelija aktiviranih bojom*, 32. Kongres o procesnoj industriji Procesing '19, Zbornik radova, str. 219-224, ISBN 978-86-81505-94-6, Beograd 30-31. maj 2019.
6. Julijana Tadić, Ana Dajić, **Luka Matović**, Jovan Jovanović, Marina Mihajlović, Dušan Mijin, Mića Jovanović, *Moderan pristup organskoj sintezi upotrebom mikroreaktorskih sistema*, 30. Kongres o procesnoj industriji Procesing '17, str. 51-56, ISBN 978-86-81505-83-0, Beograd 1-2. jun 2017.
7. **Luka Matović**, Aleksandra Mašulović, Julijana Tadić, Jelena Lađarević, Bojan Božić, Branimir Grgur, Maja Radetić, Dušan Mijin, *Primena azo boja u izradi fotonaponskih sistema*, 30. Kongres o procesnoj industriji Procesing '17, 2017, str. 69-74, ISBN 978-86-81505-83-0, Beograd 1-2. jun 2017.
8. Julijana Tadić, Jelena Lađarević, **Luka Matović**, Aleksandra Mašulović, Dušan Mijin, *Synthesis and solvatochromic properties of novel azo-azomethine dyes*, 33. Međunarodni kongres o procesnoj industriji – Procesing '20, 10. septembar 2020. Beograd, Zbornik radova str. 47–52. ISBN 978-86-85535-05-5.
9. Aleksandra Mašulović, Julijana Tadić, **Luka Matović**, Jelena Lađarević, Aleksandra Ivanovska, Mirjana Kostić, Dušan Mijin, *Towards enhanced dyeing process: arylazo pyridone dyes*, 33. Međunarodni kongres o procesnoj industriji – Procesing '20, 10. septembar 2020. Beograd, Zbornik radova str. 53–58, ISBN 978-86-85535-05-5.
10. Julijana Tadić, Aleksandra Mašulović, **Luka Matović**, Jelena Lađarević, Dušan Mijin, *Sinteza i biološka svojstva nekih azo boja na bazi 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-1-propil-2-piridona*, Procesing '21, Novi Sad, 3–4. jun 2021. Zbornik rezimea radova str. 33. ISBN 978-86-85535-08-6.
11. Gak Simić Kristina, Lazić Anita, Trišović Nemanja, Valentić Nataša, **Matović Luka**, *A reversible molecular switches based on halogen substituted benzylidenehydantoins*, 34. kongres o procesnoj industriji PROCESING 2021, Novi Sad 2021, str. 97–103, ISBN 978-86-85535-08-6.

Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu (M34)

1. Aleksandra Mašulović, Julijana Tadić, **Luka Matović**, Jelena Lađarević, Aleksandra Ivanovska, Mirjana Kostić, Dušan Mijin, *Smanjenje sadržaja boje u otpadnim vodama: korišćenje azo piridonskih boja za bojenje vune*, Procesing '21, Novi Sad, 3–4. jun 2021. Zbornik rezimea radova str. 23. ISBN 978-86-85535-08-6.
2. Aleksandra Mašulović, Jelena Lađarević, Julijana Tadić, Vanja Veruševski, **Luka Matović**, Milica Svetozarević, Dušan Mijin, *Ispitivanje antioksidativne aktivnosti azo boja na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-piridona*, Procesing '22, Beograd, 1-3. jun (2022.), Zbornik rezimea radova, str. 19.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M64)

1. **Luka Matović**, Julijana Tadić, Aleksandra Mašulović, Dušan Mijin, *Influence of azo dye structure on photovoltaic characteristics of dye sensitized solar cells*, 6. Konferencija

mladih hemičara Srbije, Beograd, oktobar 2018, Knjiga izvoda str. 57, ISSN 978-86-7132-072-6.

2. Aleksandra D. Mašulović, **Luka Matović**, Jelena Lađarević, Julijana Tadić, Miloš Janjuš, Dušan Mijin, *Sinteza i spektroskopska analiza 5-(2,4-disupstutuisanih fenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona*, 56. Savetovanje SHD, Niš, 7–8. jun. 2019, Knjiga izvoda str. 97, ISBN 978-86-7132-073-3.
3. Aleksandra Mašulović, Aleksandra Ivanovska, Jelena Lađarević, Julijana Tadić, **Luka Matović**, Mirjana Kostić, Dušan Mijin, *Komparativna studija antioksidativne akstivnosti boja i obojene tkanine*, 57. Savetovanje SHD, Kragujevac, 18–19. jun 2021. Kratki izvodi radova/Knjiga radova str. 91, ISBN-978-86-7132-077-1.
4. **Luka Matović**, Aleksandra Mašulović, Jelena Lađarević, Kristina Gak, Julijana Tadić, Nemanja Trišović, Dušan Mijin, *PTZ based sensitizers with azo functionality*, 14th Symposium "NovelTechnologies and Economic Development", Leskovac, 22–23. Oktobar 2021, Book of abstracts str. 96. ISBN 978-86-89429-44-2.

Registrovan patent na nacionalnom nivou (M92)

1. Dušan Mijin, Julijana Tadić, Suzana Karac, Jelena Ladarević, **Luka Matović**, Registar patenata zavoda za intelektualnu svojinu broj 60334, P 2018/1114.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora _____

Broj indeksa _____

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celinini u delovima nije bila predložena za sticanje druge diploma prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio utorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, _____

Potpis autora

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora _____

Broj indeksa _____

Studijski program _____

Naslov rada

Mentor _____

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi pohranjivanja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moj lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, _____

Potpisa autora

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom format pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo (CCBY)
2. Autorstvo–nekomercijalno (CCBY-NC)
3. Autorstvo–nekomercijalno –bezprerada (CCBY-NC-ND)
4. Autorstvo–nekomercijalno–deliti pod istim uslovima (CCBY-NC-SA)
5. Autorstvo–bezprerada(CCBY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

U Beogradu, _____

Potpis autora

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo - nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo - nekomercijalno - bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo - nekomercijalno - deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo - bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo - deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.

Оцена извештаја о провери оригиналности докторске дисертације

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Синтеза и својства нових боја са азо и винил-групом за примену у соларним ћелијама активираним бојом“ од 26.08.2022. године, аутора Луке Матовића, констатујем да утврђено подударање текста износи 11 %. Овај степен подударности последица је употребе стручних термина, назива метода, хемикалија и њихових скраћеница, описа стандардних експерименталних процедура и метода и објашњења појмова који се налазе у тези. Највећи проценат подударности се односи на претходно публиковане резултате докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника. На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације Луке Матовића, те се прописани поступак припреме за његову одбрану може наставити.

У Београду,
13.09.2022.

Ментор

Др Душан Мијин, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет