

Original article

## DSSC'ler için NNN ligantlar ile kararlaştırılmış Rutenyum malzemeler

Osman Dayan <sup>a,\*</sup>, Namık Özdemir <sup>b</sup>, Fahrettin Yakuphanoglu <sup>c</sup>, Zafer Şerbetçi <sup>d</sup> & Ali Bilici <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Arts, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Turkey.

<sup>b</sup> Department of Mathematics and Science Education, Faculty of Education, Ondokuz Mayıs University, Samsun, Turkey.

<sup>c</sup> Department of Physics, Faculty of Sciences, Fırat University, Elazığ, Turkey.

<sup>d</sup> Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Arts, Bingöl University, Bingöl, Turkey.

### Özet

Bu çalışmada 2,6-bis(benzimidazol)piridinil (NNN) ligantlar ile kararlaştırılmış yeni rutenyum nano partüküllerin üretildi. Malzemeler NMR, IR, SEM-EDX, TEM ve XRD gibi teknikler kullanılarak yapıları hakkında bilgi edinildi ve boya duyarlı güneş hücrelerinin hazırlanmasında kullanıldı.

**Anahtar Kelimeler:** *Boya duyarlı güneş hücresi (DSSC), rutenyum, I-V karakteristiği.*

### Abstract

In this paper, new ruthenium nano-particles stabilized with 2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridine (NNN) ligands were prepared. The materials were characterized by various techniques such as NMR, IR, SEM-EDX, TEM, and XRD and used to prepare the dye-sensitized solar cells.

**Keywords:** *Dye-sensitized solar cells (DSSC), ruthenium, I-V characteristics*

**Received:** 19 March 2018 \* **Accepted:** 27 March 2018 \* **DOI:** <https://doi.org/10.29329/ijiasr.2018.132.2>

\* **Corresponding author:**

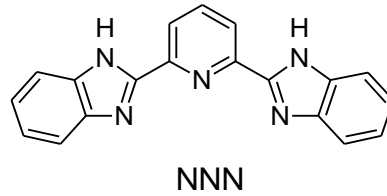
Osman Dayan, Prof. Dr., Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Arts, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Turkey.  
Email: [osmandayan@comu.edu.tr](mailto:osmandayan@comu.edu.tr)

## GİRİŞ

Günümüzde kaçınılmaz şekilde artan enerji ihtiyacını karşılamak için fosil yakıtlara en iyi alternatif güneştir. Güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren fotovoltaik teknoloji çok uzun bir süreden beri bilim dünyasının ve endüstrinin ilgisini çekmektedir. Yüksek saflık oranı gerektirmeyen, ucuz malzemelerden yapılabilir olan boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) yoğun ilgi odağıdır [1]. DSSC'ler ile şu ana kadar %10'un biraz üstünde bir verime ulaşılabilmektedir [2].

Eşsiz yeteneklerinden dolayı rutenyum kimyasına akademik çevrelerde artan ilgi vardır ve rutenyum kompleksleri katalizör kimyası, güneş pili uygulamaları, yarı iletkenler teknolojisi, medikal kimya gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır [3].

Azot sunuculu ligantlar sentez kolaylığı, kolay çalışılabilme özelliği ve ucuz olması yönü ile literatürde ilgi görmektedir. Özellikle piridin halkası içeren N sunuculu çok dişli ligantlar kompleksleşirken gerek metal üzerindeki sterik ve elektronik parametrelerin kolayca değişimini sağlaması gerekse de yüksek termal kararlılık sağlaması ile önemlidir. Örneğin, Ru(II)-polipiridinil kompleksler optoelektronik aygıtlar alanındaki potansiyel uygulamalarından dolayı ilgi çekmektedir [4, 5]. Bu komplekslerin optik ve redoks özellikleri, kendilerine güneş enerjisi dönüşüm proseslerinde büyük ilgi kazandırmıştır [6].



Şekil 1. NNN ün kimyasal yapısı

NNN türevleri (Şekil 1) içeren Ru kompleksleri ile ilgili çalışmalar bu komplekslerin güneş pili, biyolojik aktivite, katalitik aktivite, anyon algılayıcı sistem olarak yakaladıkları başarılar bu bileşikler üzerine ilgiyi artırmıştır [7-21]. 2012 yılında NNN ve 4,4'-dikarboksilik asit-2,2'-bipiridin ligantları içeren üç adet rutenyum kompleksi sentezlendi ve boya duyarlı güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı olarak kullanıldı [22].

Bu çalışmada, iki adet NNN ligantları ile kararlaştırılmış rutenyum hibrit malzeme (Şekil 2) hazırlandı. Hazırlanan malzemeler uygun teknikler kullanılarak yapıları aydınlatıldı ve DSSC'lerde boyar madde olarak kullanıldı. Akım-voltaj karakteristikleri incelenerek DSSC verimliliğine boyar madde yapısının etkisi araştırıldı.

## GEREÇ VE YÖNTEM

### Deneysel Çalışmalar

Tüm tepkimeler aksi belirtilmediği sürece Schlenk tekniği kullanılarak argon atmosferinde yapıldı. Kimyasallar ticari kaynaklardan alındı ve ileri saflandırma teknikleri kullanılmadı. Termal analiz verileri PerkinElmer Diamond Thermal Analysis sistem cihazla azot atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızı ile elde edildi. XRD analizleri için Bruker AXS diffraktometre cihazı kullanıldı. SEM analizleri için JXA 8230 cihazı, TEM analizleri için Tecnai G2 Spirit Biotwin cihazı kullanıldı. NMR spektrumları Jeol JNM-ECX400II marka cihazla 297 °K sıcaklıkta kaydedildi. IR spektrumları ATR örnekleme aksesuarlı Perkin Elmer Spectrum One FTIR cihazı ile alındı. UV-GB spektrumları Perkin Elmer Lambda 25 cihazı ile kaydedildi. Hazırlanan güneş hücrelerinin akım-voltaj (I-V) karakteristikleri MTI-BST8-STATEIS-LD marka potansiyostat/galvanostat ile AM1.5 koşullarında Xe lamba ışık kaynaklı sistemle elde edildi.

### Ligant (1-2) sentezi için genel yöntem

Literatür yöntemi kısmen değiştirilerek sentezlendi [23]: piridin-2,6-dikarboksilik asit (5 g, 0.03 mol) ve uygun benzen-1,2-diaminler (0.063 mol) yaklaşık 20 ml polifosforik asit içerisinde 200 °C'de 4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Süre sonunda koyu yeşil-mavi renkli karışım yaklaşık 200 ml buzlu suya karıştırılarak döküldü, süzüldü. Çökelek %10 luk K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele edildi, süzüldü. Metanolden kristallendirildi.

#### 2,2'-(piridin-2,6-diil)bis(5,6-dimetil-1H-benzimidazol) (1);

Verim: % 52. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm 2.37 (d, *J*=17.86 Hz, 12 H) 7.47 (s, 2 H) 7.53 (s, 2 H) 8.11 (t, *J*=7.79 Hz, 1 H) 8.25 (d, *J*=7.79 Hz, 2 H) 12.77 (br. s., 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 20.48; 111.33; 119.83; 120.91; 131.36; 132.98; 138.07; 143.05; 148.00; 150.15. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3163, 3027, 2971, 2923, 1599, 1572, 1482, 1448, 1404, 1377, 1315, 1280, 1229, 1156, 1136, 1101, 1040, 1023, 997, 963, 854, 838, 817, 765, 731, 694, 653, 482, 425.

#### 2,2'-(piridin-2,6-diil)bis(5,6-dikloro-1H-benzimidazol) (2);

Verim: % 39. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm 6.80 (s, 2 H) 6.84 (s, 2 H) 7.47 – 7.49 (m, 1 H) 7.86 (d, *J*=7.79 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm 102.13; 126.36; 127.28; 128.07; 128.39; 130.01; 138.93; 144.87; 161.78. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3140, 1609, 1554, 1516, 1464, 1456, 1435, 1373, 1325, 1294, 1213, 1183, 1105, 1063, 980, 936, 906, 840, 820.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

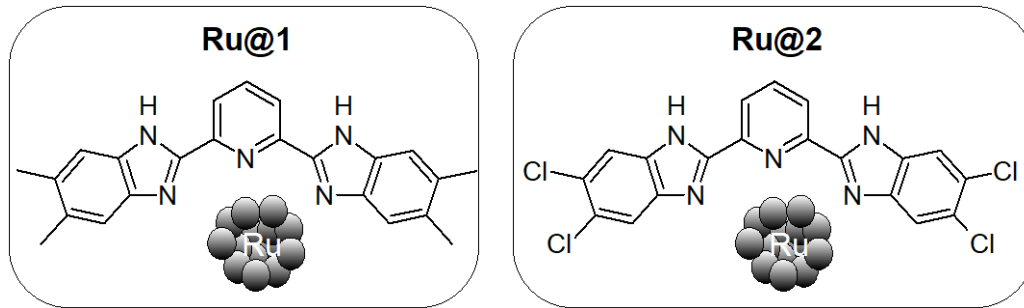
### Ligantların sentezi

NNN ligantları (1-2) literatür yöntemi kullanılarak sentezlendi [23]. Ligantlar NMR ve IR spektroskopik yöntemleri kullanılarak yapıları aydınlatıldı. **1**'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda N-H protonları 12.77 ppm'de geniş-yayvan bir pik verirken, piridin- $H_p$  protonu 8.11 ppm de üçlü pik, piridin- $H_m$  protonu ise 8.25 ppm de ikili pik vermektedir. **1**'e ait diğer aromatik - $H$ 'ler ise 7.47 ve 7.53 ppm de tekli pikler olarak görülmektedir. **1**'e ait  $-\text{CH}_3$ 'ler 2.37 ppm de ikili pik olarak görülmektedir. **2**'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda piridin- $H_p$  protonu 7.47 – 7.49 ppm aralığında çoklu pik, piridin- $H_m$  protonu ise 7.86 ppm de ikili pik vermektedir. **2**'e ait diğer aromatik - $H$ 'ler ise 6.80 ve 6.84 ppm de tekli pikler olarak görülmektedir. Bileşiklerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının önerilen yapı ile uyumlu oldukları görülmektedir.

NNN bileşiklerin FT-IR spektrumlarında 3200-2900  $\text{cm}^{-1}$  aralığında aromatik C-H ve N-H gerilme titreşimleri, 1600 – 1550  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ise C=N gerilme titreşimleri gözlemlendi.

### Malzemelerin Hazırlanması

2,6-bis(2-benzimidazolil)piridin (**1-2**) ligantlar ile kararlı hale getirilmiş rutenyum nanoparçacıklar literatür yöntemi modifiye edilerek hazırlandı [24]: **1-2** ligandı (0.1 mmol) ve  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ün (0.1 mmol) metanol (10 mL) içerisindeki çözeltisine  $\text{NaBH}_4$  (0.3 mmol) ün metanol (10 mL) içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Kolloidal karışım santrifujlendi, ve deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen ürün 130  $^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu ve uygun teknikler kullanılarak karakterize edildi.

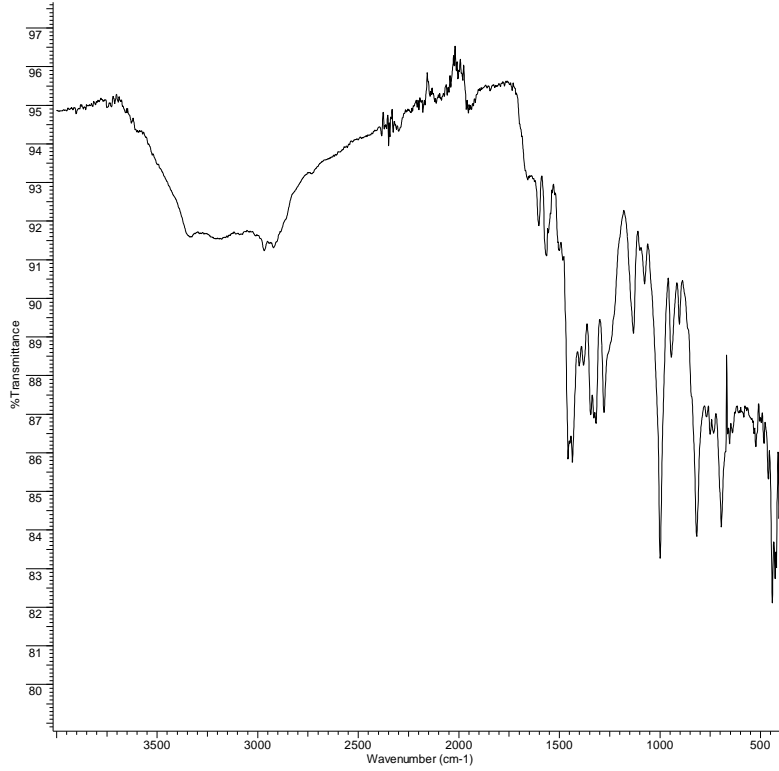


Şekil 2. Hazırlanan Ru@1-2 hibrit malzemeler

### Malzemelerin Karakterizasyonu

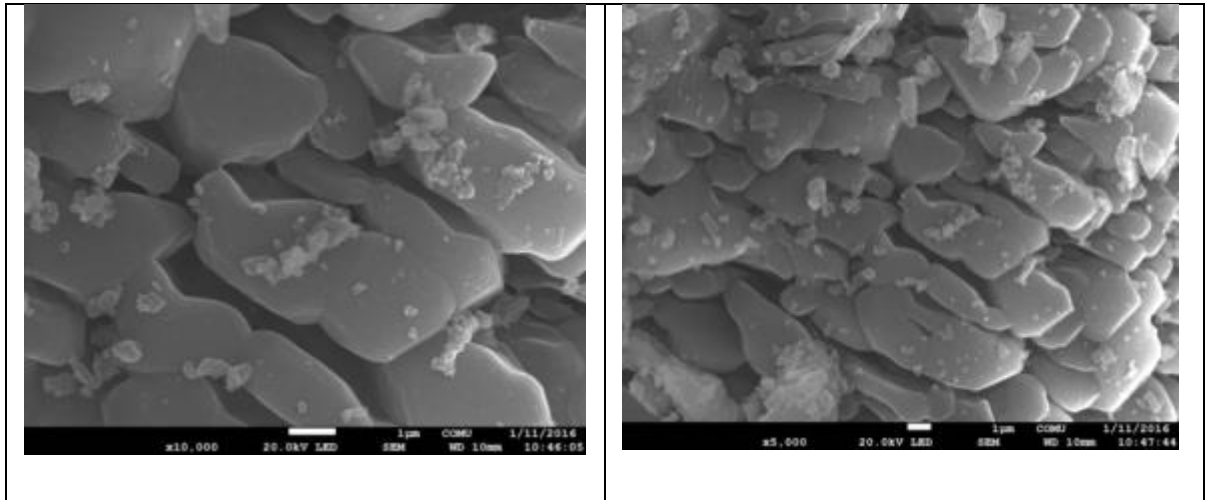
#### Ru@1 nin Karakterizasyonu

Ru@1 hibrit malzemesinin FT-IR spektrumunun temel ligant pikleri ile benzer bölgelerde pik verdiği gözlenmektedir: N-H gerilme titreşimi 3336  $\text{cm}^{-1}$ , aromatik C-H gerilme titreşimi 3009  $\text{cm}^{-1}$  de,  $-\text{C}=\text{N}-$  gerilme titreşimi 1602  $\text{cm}^{-1}$  de, C=C gerilme piki ise 1457  $\text{cm}^{-1}$  de görüldü. Yapıya ait FT-IR spektrumu Şekil 3 de verildi.



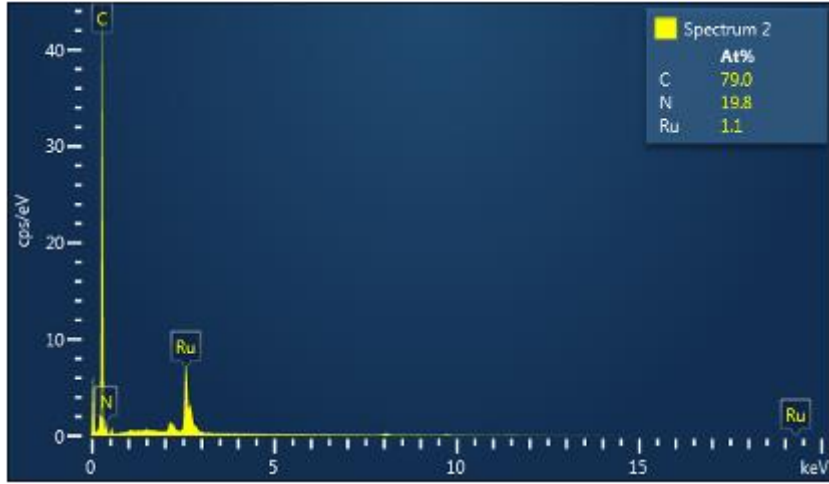
şekil 3. Ru@1 hibrit malzemesine ait FT-IR spektrumu

Ru@1 malzemesinin morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile araştırıldı. şekil 4 de farklı bütme oranlarında kompozitin yapısını göstermektedir. Görüntüler 2,2'-pyridin-2,6-diilbis(5,6-dimetil-1H-benzimidazol) yaprakları üzerinde yayılmış farklı büyüklüklerdeki parçacıklardan oluşmaktadır. Parçacık büyüklüğü birkaç mikron ile ~100 nm arasında değişmektedir.



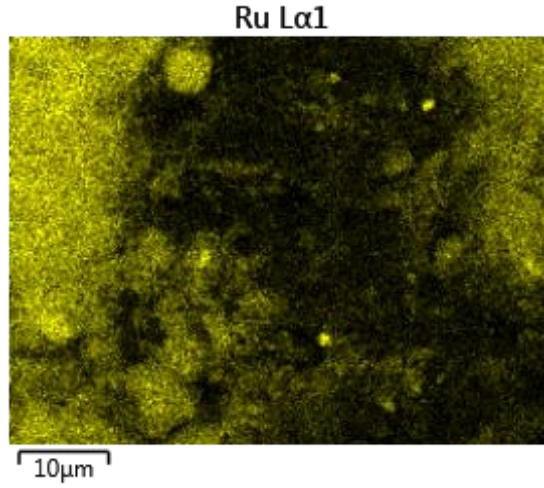
şekil 4. Ru@1 hibrit malzemesine ait SEM görüntüleri

Ayrıca, EDX spektrumu ligant yüzeyinde rutenyum nanoparçacıklarının varlığını doğruladı. (şekil 5)



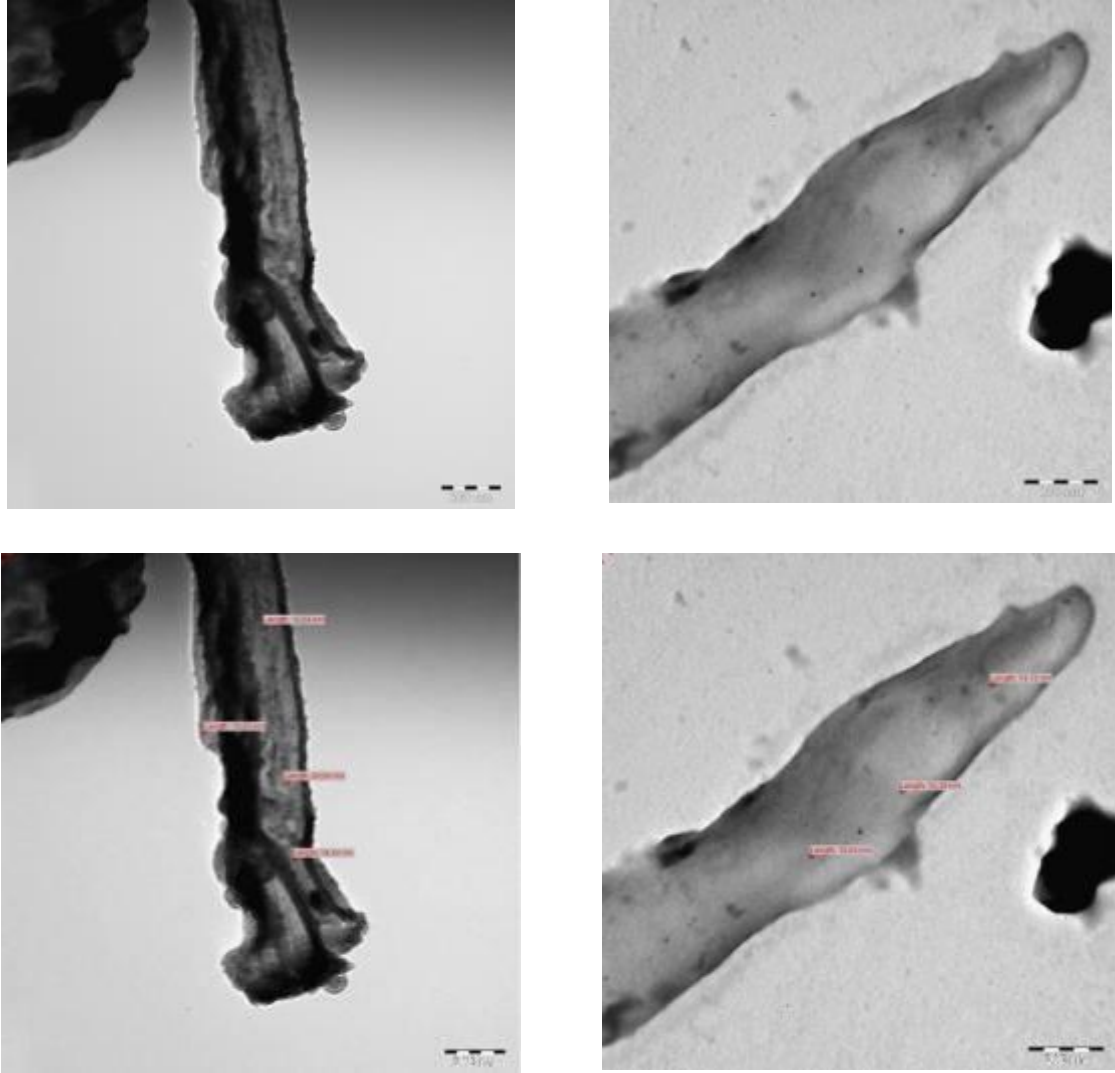
şekil 5. Ru@1 hibrit malzemesinin EDX spektrumu

Yüzeydeki rutenyum parçacıklar EDX–haritalandırma analizi ile gözlemlendi (şekil 6).



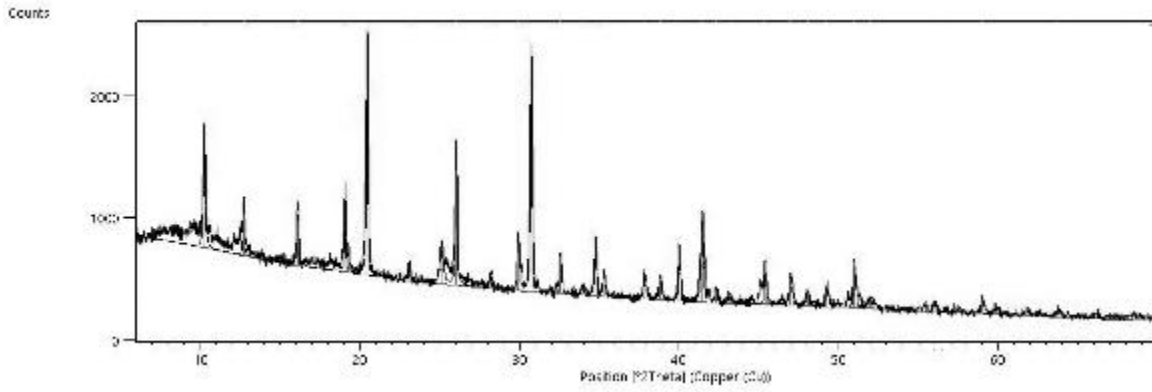
şekil 6. Ru@1 kompozitinin EDX–haritalandırma görüntüsü

Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) tekniği ile Ru@1 kompozitine ait daha net görüntü elde edildi (şekil 7). TEM analizi 1 matriksi üzerinde kısmen geniş bir parçacık büyüklüğüne sahip nanoparçacıkların olduğunu gösterdi. Ru nanoparçacıkların büyüklüğünün 10–20 nm aralığında olduğu görölmektedir.



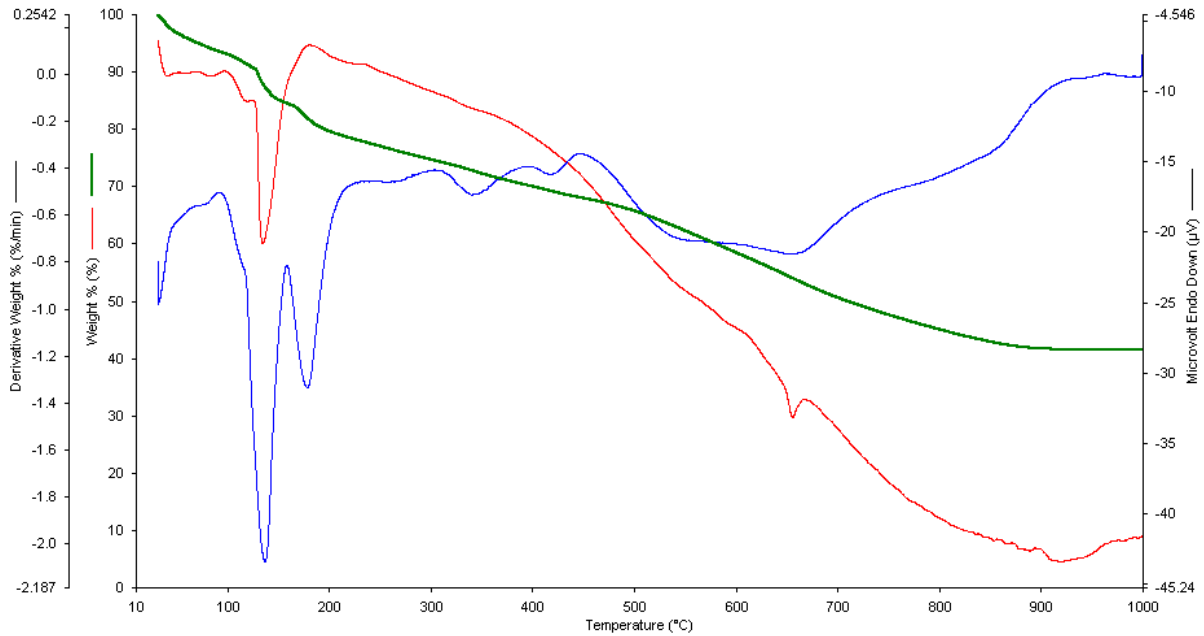
şekil 7. Ru@1 malzemesine ait TEM görüntüleri.

Ru@1 malzemesine ait XRD görüntüsü şekil 8 de verildi. Ağırlıkça düşük rutenyum içeriği nedeniyle Ru@1 kompozitine ait XRD desenlerinde rutenyuma ait Bragg tepe noktaları görünmedi. XRD deseninde liganta ait keskin pikler yapının kristalin formda olduğunu göstermektedir. XRD deseni detaylı incelendiğinde 10.2°, 12.7°, 16.1°, 19.1°, 20.5°, 23.1°, 25.1°, 26.0°, 28.2°, 30.0°, 30.7°, 32.6°, 34.0°, 34.8°, 35.3°, 37.8°, 38.9°, 40.0°, 41.5°, 42.3°, 43.2°, 45.4°, 47.0°, 48.1°, 49.3°, 51.0°, 52.0°, 56.0° ve 59.0° de belirgin kırınım pikleri gözlendi.



Şekil 8. Ru@1 hibrit malzemeye ait XRD görünümü

Ru@1 malzemesinin termal kararlılığı TG ile araştırıldı (Şekil 9). Örnek ortam sıcaklığından 1000 C ye kadar azot atmosferinde ısıtıldı. Termogram detaylı incelendiğinde malzemenin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. 133 °C, 171 °C ve 666 °C de bu bozunma basamaklarına ait maksimum bozunma sıcaklıkları olarak işaretlenebilir. 100 °C ye kadar ısıtma sonrası yapıdaki çözücü moleküllerinin uzaklaşması sonrası oluşan kütle kaybı yaklaşık % 6 dir. 1000 °C deki kalan kalıntı miktarı % 42 dir.

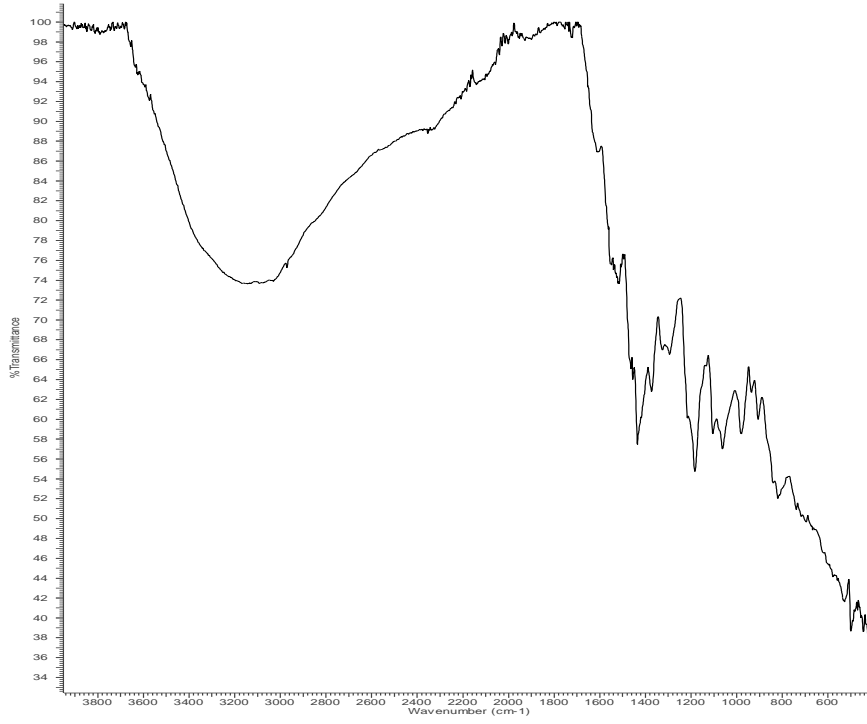


Şekil 9. Ru@1 malzemesine ait TG eğrisi

### **Ru@2 Karakterizasyonu**

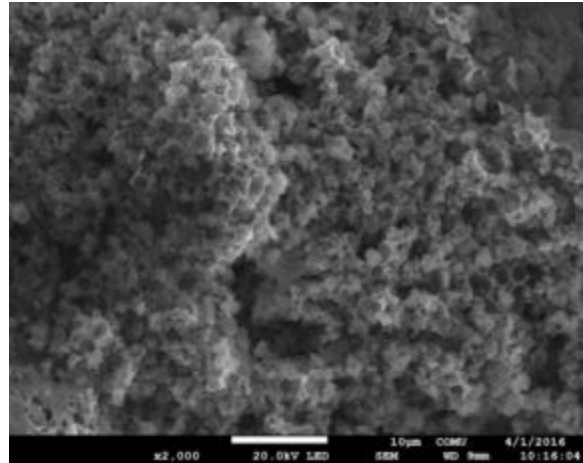
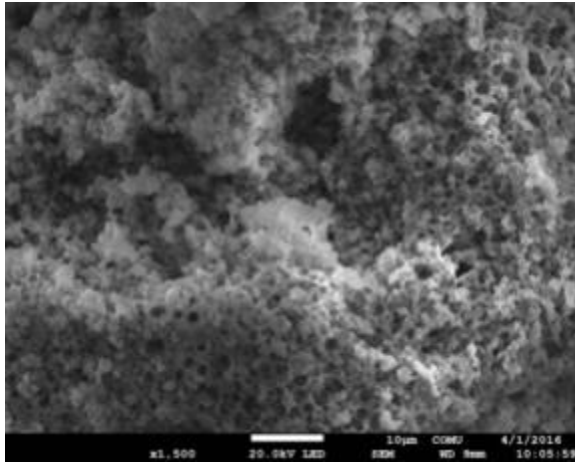
Ru@2 hibrit malzemesinin FT-IR spektrumunun temel ligant pikleri ile benzer bölgelerde pik verdiği gözlemlendi: —C=N— gerilme titreşimi 1612  $\text{cm}^{-1}$  de, C=C gerilme piki ise 1456  $\text{cm}^{-1}$  de görüldü. Yapıya ait FT-IR spektrumu Şekil 10 da verildi.

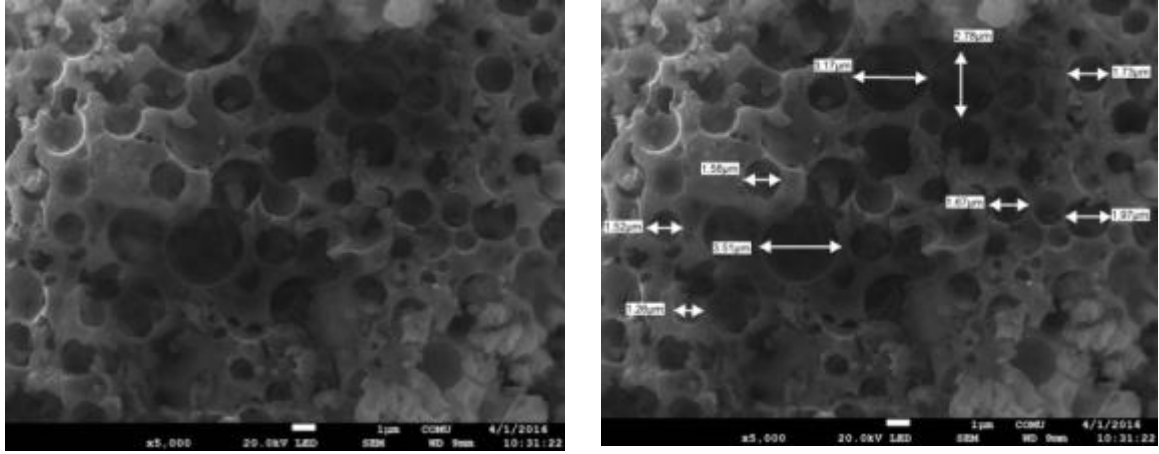




şekil 10. Ru@2 malzemesine ait FT-IR spektrumu

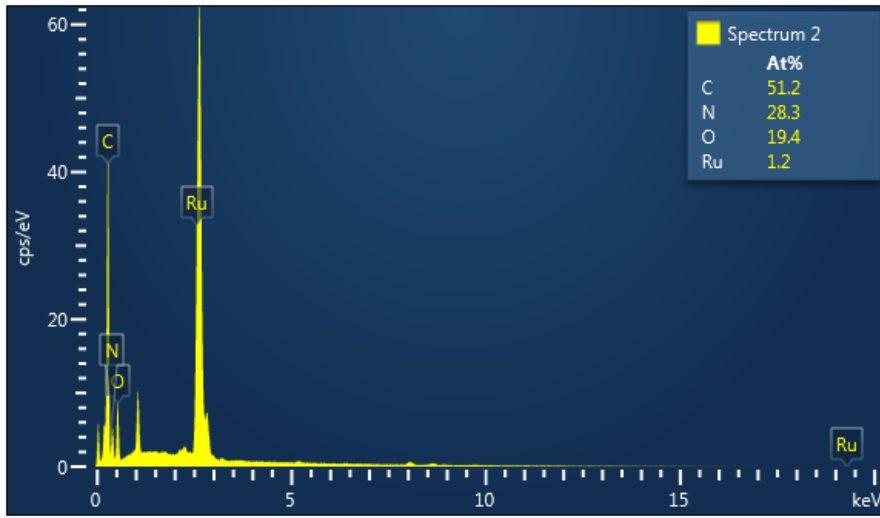
Ru@2 hibrit malzemesinin morfolojisi taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile araştırıldı. şekil 11 da farklı bütme oranlarında hibrit malzemesinin yapısını göstermektedir. Görüntüler 2,2'-piridin-2,6-diilbis(5,6-dikloro-1H-benzimidazol) matriksli yapının irili ufaklı yarım küre delikler dikkati çekmektedir. Küre çapları 1 – 4 µm aralığında değişmektedir.





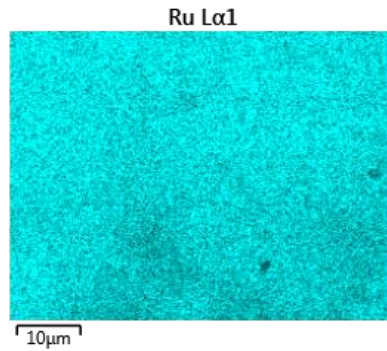
şekil 11. Ru@2 malzemesine ait SEM görüntüleri

Ayrıca, EDX spektrumu ligant yüzeyinde rutenyum nanoparçacıklarının varlığını doğruladı (şekil 12).



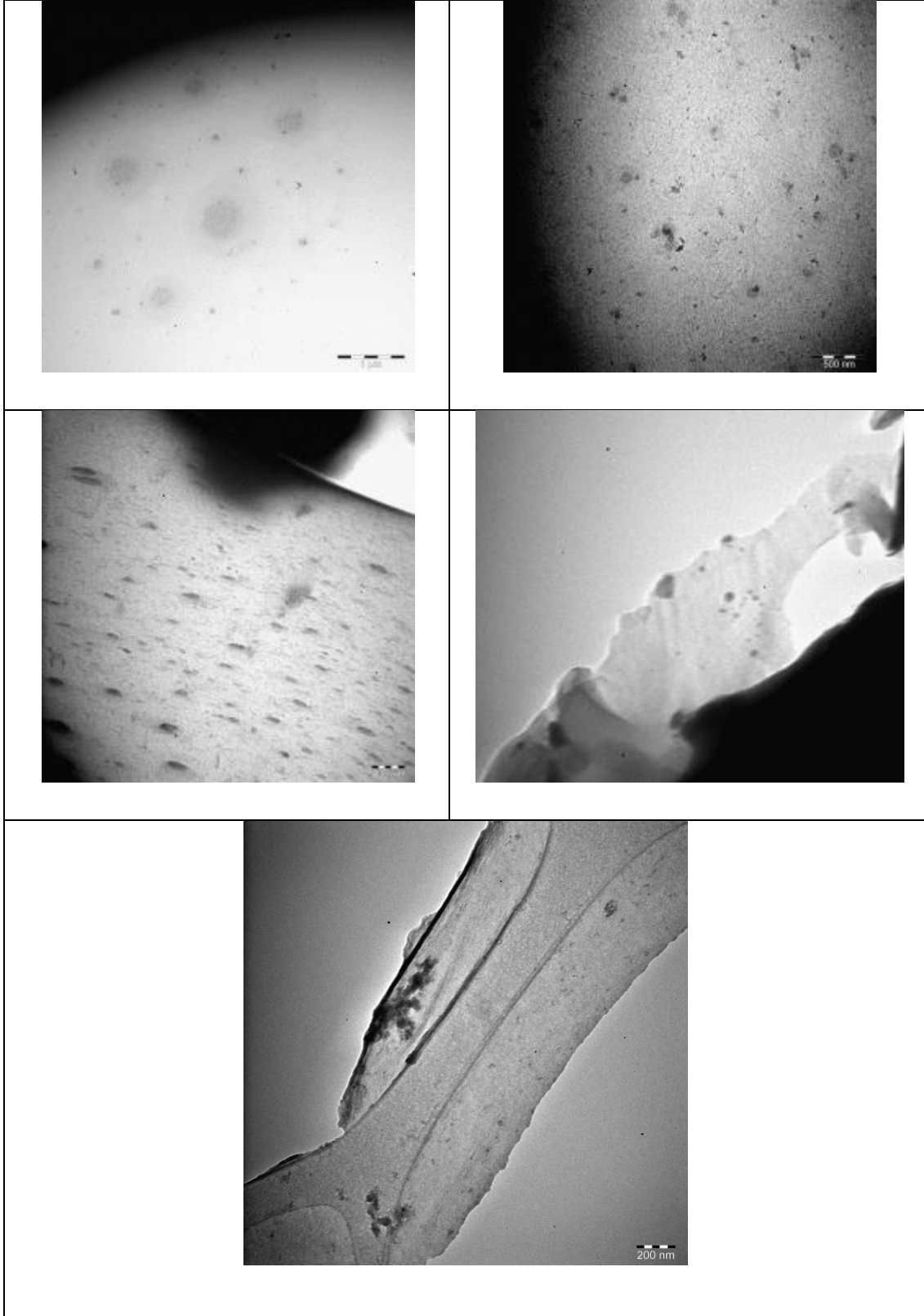
şekil 12. Ru@2 kompozitinin EDX spektrumu

Yüzeydeki rutenyum parçacıklar EDX–haritalandırma analizi ile gözlemlendi (şekil 13)



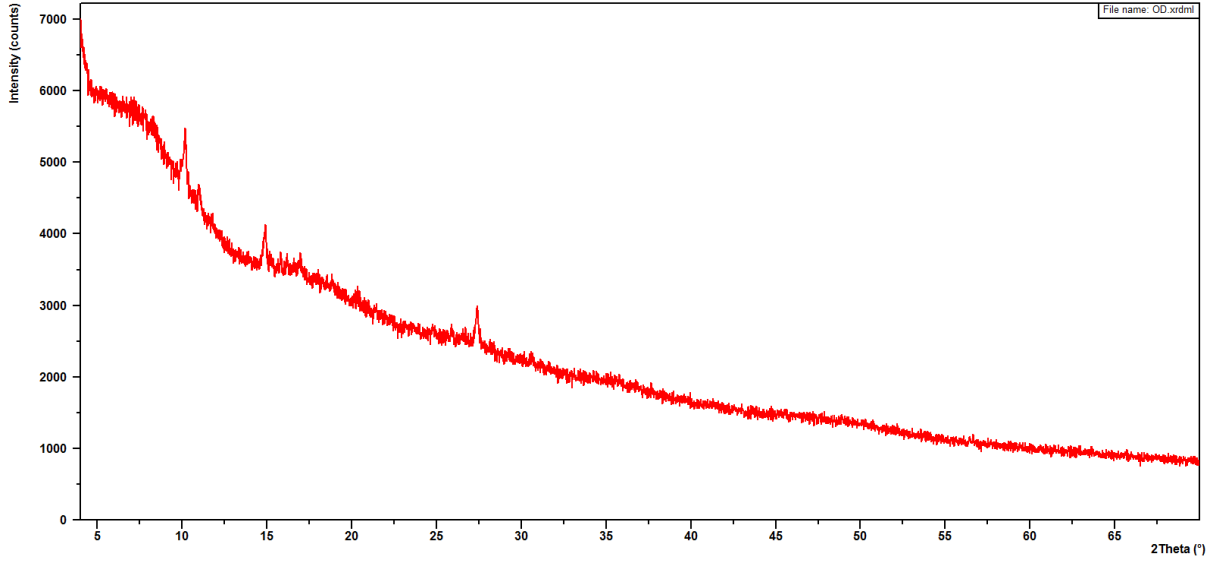
şekil 13. Ru@2 kompozitinin EDX–haritalandırma görüntüsü

TEM tekniği ile Ru@2 kompozitine ait daha net görüntü elde edildi (şekil 14). TEM analizi 2 matriksi üzerinde geniş bir parçacık byklğine sahip nanoparçacıkların olduğunu gösterdi. Ru nanoparçacıkların büyüklüğünün 10–100 nm aralığında kısmen topaklanma söz konusudur.



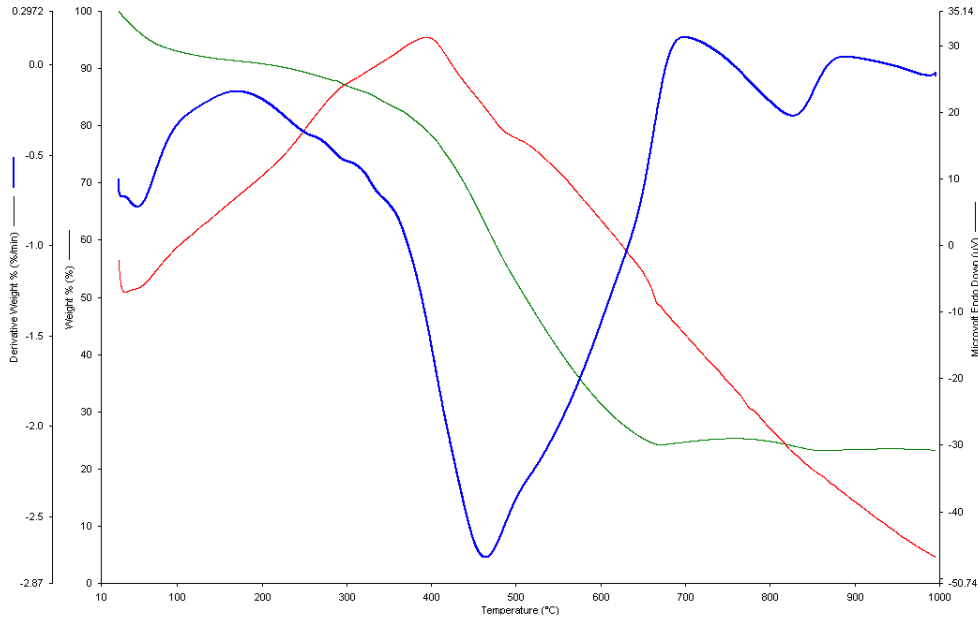
şekil 14. Ru@2 kompozitine ait TEM görüntüleri.

Malzemeye ait XRD görüntüsü Şekil 15 de verildi. Ağırlıkça düşük rutenyum içeriği nedeniyle Ru@2 kompozitine ait XRD desenlerinde rutenyuma ait Bragg tepe noktaları görünmedi. XRD deseni hibrit malzemenin büyük oranda amorf yapıda olduğunu gösterdi. Bununla birlikte 10.5°, 14.7° ve 27.1° de üç belirgin pik gözlemlendi.



Şekil 15. Ru@2 malzemesi ait XRD görünümü

Ru@1 malzemesinin termal kararlılığı TG ile araştırıldı (Şekil 16). Örnek ortam sıcaklığından 1000 C ye kadar azot atmosferinde ısıtıldı. Termogram detaylı incelendiğinde hibrit malzemesinin tek basamakta bozunduğu görülmektedir. 480 °C bu bozunma basamağına ait maksimum bozunma sıcaklığı olarak işaretlenebilir. 100 °C ye kadar ısıtma sonrası yapıdaki çözücü moleküllerinin uzaklaşması sonrası oluşan kütle kaybı yaklaşık % 6 dir. 1000 °C deki kalan kalıntı miktarı % 23 dür.



Şekil 16. Ru@2 hibrit malzemesine ait TG eğrisi

### DSSC uygulamaları

Üretilen malzemeler DSSC uygulamalarında kullanıldı. Bu amaçla öncelikle Ru@1 malzemesi için aşağıdaki prosedür izlendi:

1 g TiO<sub>2</sub> birkaç damla sulu seyreltik asetik asit (0.035 M) ile pasta haline getirildi. Bu karışımdan 2–3 damla FTO yüzeye damlatıldı, cam bagetle istenilen boyutta yayıldı. 420 °C'de sinterleştirildi. İkinci bir FTO cam ise 5mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> nin 2-propanoldeki çözeltisi ile kaplandı ve 400 °C'ye ısıtıldı. TiO<sub>2</sub> kaplı elektrot Ru@1-2 çözeltisi içine 24 saat süreyle daldırıldı. Hazırlanan TiO<sub>2</sub> elektrotlar ile Pt kaplı elektrotlar bir kelepçe ile bir araya getirildi, aralarına 2 damla LiI/I<sub>2</sub> (asetonitrildeki 0.5/0.005 M çözeltileri) elektrolit çözeltisi damlatıldı, akım–voltaj değerleri karanlık ve aydınlıkta (AM 1.5 koşullarında, 100 watt/cm<sup>2</sup>) ölçüldü. Elde edilen eğrilerinden, I–V karakteristikleri hesaplandı (Tablo 1).

**Tablo 1.** Ru@1-2 ile hazırlanmış DSSC lerin I–V karakteristikleri. V<sub>oc</sub> açık devre gerilimidir. I<sub>sc</sub> kısa devre akımıdır. ff dolum faktörüdür. η DSSCnin verimidir.

Malzeme Kodu	V <sub>oc</sub> (volt)	I <sub>sc</sub> (mA)	ff	η
Ru@1	0.310	0.451	0.235	0.033
Ru@2	0.293	0.230	0.237	0.016

Elde edilen sonuçlar Ru@1 ile hazırlanan DSSC nin daha yüksek pil verimine sahip olduğunu göstermektedir.

## SONUÇ

NNN ligantlarının kararlaştırıcı olarak kullanıldığı iki adet hibrit malzeme (Ru@1-2) üretildi. Malzemeler uygun karakterizasyon teknikleri kullanılarak yapıları aydınlatıldı. Ayrıca hazırlanan malzemeler DSSC üretiminde boya olarak kullanıldı. Hazırlanan malzemelerde kullanılan destek ligandının DSSC verimliliğine etki yaptığı gözlemlendi. Benzer malzemeler kullanılarak yüksek etkinliğe sahip DSSC üretme çalışmalarına tarafımızca devam edilmektedir.

## Teşekkür

Bu çalışma TUBİTAK (Proje no: 114Z439) tarafından desteklenmiştir.

## KAYNAKÇA

- [1] B. Oregan, M. Gratzel, A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films, *Nature*, 353 (1991) 737-740.
- [2] S.M. Feldt, E.A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, *J Am Chem Soc*, 132 (2010) 16714-16724.
- [3] K.R. Seddon, Ruthenium, *Coordin Chem Rev*, 41 (1982) 79-157.
- [4] H.N. Yi, J.A. Crayston, J.T.S. Irvine, Ruthenium complexes of 2-(2'-pyridyl) benzimidazole as photosensitizers for dye-sensitized solar cells, *Dalton T*, DOI 10.1039/b208289f(2003) 685-691.
- [5] D.B. Kuang, C. Klein, S. Ito, J.E. Moser, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, High molar extinction coefficient ion-coordinating ruthenium sensitizer for efficient and stable mesoscopic dye-sensitized solar cells, *Adv Funct Mater*, 17 (2007) 154-160.
- [6] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrybaker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, Conversion of Light to Electricity by Cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, Cn-, and Scn-) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes, *J Am Chem Soc*, 115 (1993) 6382-6390.
- [7] X.M. Xiao, M.A. Haga, T. Matsumurainoue, Y. Ru, A.W. Addison, K. Kano, Synthesis and Proton Transfer-Linked Redox Tuning of Ruthenium(II) Complexes with Tridentate 2,6-Bis(Benzimidazol-2-Yl)Pyridine Ligands, *J Chem Soc Dalton*, DOI Doi 10.1039/Dt9930002477(1993) 2477-2484.
- [8] O. Kohle, S. Ruile, M. Gratzel, Ruthenium(II) charge-transfer sensitizers containing 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine. Synthesis, properties, and bonding mode of coordinated thio- and selenocyanates, *Inorg Chem*, 35 (1996) 4779-4787.
- [9] S. Ruile, O. Kohle, P. Pechy, M. Gratzel, Novel sensitizers for photovoltaic cells. Structural variations of Ru(II) complexes containing 2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine, *Inorg Chim Acta*, 261 (1997) 129-140.

- [10] M.K. Nazeeruddin, E. Muller, R. Humphry-Baker, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, Redox regulation in ruthenium(II) polypyridyl complexes and their application in solar energy conversion, *J Chem Soc Dalton*, DOI Doi 10.1039/A704242f(1997) 4571-4578.
- [11] S.C. Yu, S.J. Hou, W.K. Chan, Synthesis, metal complex formation, and electronic properties of a novel conjugate polymer with a tridentate 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine ligand, *Macromolecules*, 32 (1999) 5251-5256.
- [12] M.A. Haga, K. Wang, N. Kato, H. Monjushiro, Electrochemical properties of dinuclear Ru complex Langmuir-Blodgett films towards molecular electronics, *Mol Cryst Liq Cryst A*, 337 (1999) 89-92.
- [13] K.Z. Wang, M.A. Haga, Chemical transformation of amphiphilic Ru complexes containing 2,6-pyridinedicarboxylate at the air-water interface, *Mol Cryst Liq Cryst*, 342 (2000) 225-230.
- [14] L. Mishra, R. Sinha, Mononuclear and binuclear ruthenium(III) polypyridyl complexes containing 2,6-bis(2'-benzimidazolyl)-pyridine as co-ligand: Synthesis, spectroscopic properties and redox activity, *Indian J Chem A*, 39 (2000) 1131-1139.
- [15] V.G. Vaidyanathan, B.U. Nair, Synthesis, characterization and DNA binding studies of a ruthenium(II) complex, *J Inorg Biochem*, 91 (2002) 405-412.
- [16] M. Haga, T. Takasugi, A. Tomie, M. Ishizuya, T. Yamada, M.D. Hossain, M. Inoue, Molecular design of a proton-induced molecular switch based on rod-shaped Ru dinuclear complexes with bis-tridentate 2,6-bis(benzimidazol-2-yl) pyridine derivatives, *Dalton T*, DOI 10.1039/b300130j(2003) 2069-2079.
- [17] V.G. Vaidyanathan, B.U. Nair, Synthesis, characterization and electrochemical studies of mixed ligand complexes of ruthenium(II) with DNA, *Dalton T*, DOI 10.1039/b502917a(2005) 2842-2848.
- [18] D. Mishra, A. Barbieri, C. Sabatini, M.G.B. Drew, H.M. Figgie, W.S. Sheldrick, S.K. Chattopadhyay, Tuning of redox potential and visible absorption band of ruthenium(II) complexes of (benzimidazolyl) derivatives: Synthesis, characterization, spectroscopic and redox properties, X-ray structures and DFT calculations, *Inorg Chim Acta*, 360 (2007) 2231-2244.
- [19] A. Singh, B. Chetia, S.M. Mobin, G. Das, P.K. Iyer, B. Mondal, Ruthenium monoterpyridine complexes with 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine: Synthesis, spectral properties and structure, *Polyhedron*, 27 (2008) 1983-1988.
- [20] J.J. Concepcion, J.W. Jurss, P.G. Hoertz, T.J. Meyer, Catalytic and Surface-Electrocatalytic Water Oxidation by Redox Mediator-Catalyst Assemblies, *Angewandte Chemie-International Edition*, 48 (2009) 9473-9476.
- [21] C. Bhaumik, S. Das, D. Saha, S. Dutta, S. Baitalik, Synthesis, Characterization, Photophysical, and Anion-Binding Studies of Luminescent Heteroleptic Bis-Tridentate Ruthenium(II) Complexes Based on 2,6-Bis(Benzimidazole-2-yl)Pyridine and 4'-Substituted 2,2':6',2'' Terpyridine Derivatives, *Inorg Chem*, 49 (2010) 5049-5062.
- [22] Q.Y. Yu, B.X. Lei, J.M. Liu, Y. Shen, L.M. Xiao, R.L. Qiu, D.B. Kuang, C.Y. Su, Ruthenium dyes with heteroleptic tridentate 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)-pyridine for dye-sensitized solar cells: Enhancement in performance through structural modifications, *Inorg Chim Acta*, 392 (2012) 388-395.
- [23] A.W. Addison, P.J. Burke, Synthesis of Some Imidazole-Derived and Pyrazole-Derived Chelating-Agents, *J Heterocyclic Chem*, 18 (1981) 803-805.

- [24] D. Gonzalez-Galvez, P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, B. Chaudret, K. Philippot, P.W.N.M. van Leeuwen, NHC-stabilized ruthenium nanoparticles as new catalysts for the hydrogenation of aromatics, *Catal Sci Technol*, 3 (2013) 99-105.