



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Φωτοκαταλυτική αναγωγή του νερού με χρήση διθειολενικών
συμπλόκων**

**ΕΥΓΕΝΙΑ ΚΟΥΤΣΟΥΡΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

2016

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Φωτοκαταλυτική αναγωγή του νερού με χρήση διθειολενικών συμπλόκων

ΚΟΥΤΣΟΥΡΗ ΕΥΓΕΝΙΑ

A.M.: 001115

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Χ. Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Π. Κυρίτσης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Π. Παρασκευοπούλου, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Σ. Κοϊνης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Π. Κυρίτσης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κ. Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ι. Παπαευσταθίου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Π. Παρασκευοπούλου, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Λ. Χρυσανθόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 30/09/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία διενεργήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής στην Ανόργανη Χημεία και Ανόργανη Χημική Τεχνολογία στο εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Καλύπτει βιβλιογραφικά φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγής υδρογόνου με ομογενή φωτοκατάλυση ενώ πειραματικά ασχολείται με τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό συμπλόκων ενώσεων που παρουσιάζουν έντονες απορροφήσεις στην ορατή περιοχή και θα μπορούσαν να δράσουν ως χρωμοφόρα ή φωτοκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου. Κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής συνετέθησαν τα ακόλουθα σύμπλοκα $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, όπου $\text{dcbpy}=4,4'\text{-δικαρβόξυ-2,2'}$ -διπυριδίνη $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ όπου $\text{dcbpy}=5,5'\text{-δικαρβόξυ-2,2'}$ -διπυριδίνη και $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$ που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων. Επίσης, συνετέθησαν και τα γνωστά από τη βιβλιογραφία σύμπλοκα του ρηνίου: $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Br}]$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3(\text{NCS})](\text{PF}_6)$ που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χρωμοφόρα. Όλα τα προαναφερθέντα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία FT-IR, UV-Vis, H-NMR, κυκλική βολταμετρία (CV), και φασματοσκοπία εκπομπής. Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν φωτοκαταλυτικά συστήματα για την ανίχνευση H_2 , όπου τα σύμπλοκα $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Br}]$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3(\text{NCS})](\text{PF}_6)$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{qdt}]$ χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοευαίσθητοποιητές (PS), τα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2](\text{NEt}_4)$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})\}_2]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})\}_2](\text{NEt}_4)$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})_2\}_2]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})_2\}_2](\text{NEt}_4)$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})\}_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})_2\}_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$, $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$, $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$, $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$, $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, και $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων (Cat.), και οι ενώσεις τριαιθανολαμίνη (TEOA), και ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο ως δότες ηλεκτρονίων. Το σύστημα διαλυτών αποτελείται από DMF, DMF/ H_2O , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, Ακετόνη, CH_2Cl_2 , H_2O . Για την ανίχνευση του H_2 χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Συστήματα παραγωγής υδρογόνου με ομογενή φωτοκατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ομογενής, φωτοκατάλυση, διθειολένια, ρήνιο (I), υδρογόνο

ABSTRACT

This work was conducted within the PhD thesis in the field of Inorganic Chemistry and Inorganic Technology, at the Inorganic Laboratory of the Chemistry Department of UoA. It covers literature photocatalytic systems for hydrogen production with homogeneous photocatalysis, whereas experimental deals with the synthesis and characterization of complexes that show strong absorptions in the visible region and could act as chromophores or photocatalysts for hydrogen production. During this thesis complexes $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, where $\text{dcbpy}=2,2'\text{-bipyridine-4,4'-dicarboxylate}$ and $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, where $\text{dcbpy}=2,2'\text{-bipyridine-5,5'-dicarboxylate}$, which can be used as proton reductive catalysts, have been synthesized. Also, rhenium complexes have been prepared following the literature procedures: $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Br}]$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3(\text{NCS})](\text{PF}_6)$, which can be used as chromophores. All these complexes were characterized by physicochemical methods, FT-IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, cyclic voltammetry (CV), and spectroscopy methods, emission. During this thesis the photocatalytic systems have been tested for hydrogen production where the complexes $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Br}]$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$, $[\text{Rebpy}(\text{CO})_3(\text{NCS})](\text{PF}_6)$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{qdt}]$ were used as photosensitizers (PS), the complexes $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2](\text{NEt}_4)$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})\}_2]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})\}_2](\text{NEt}_4)$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})_2\}_2]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})_2\}_2](\text{NEt}_4)$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})\}_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})_2\}_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$, $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$, $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$, $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$, $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, and $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ as proton reductive catalysts, and the species triethanolamine TEOA and ascorbic acid/sodium ascorbate as sacrificial electron donors. The solvents used were DMF, DMF/ H_2O , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, acetone, CH_2Cl_2 , H_2O . For the detection of H_2 a gas chromatographer with a thermal conductivity detector (TCD) was used.

SUBJECT AREA: Homogeneous photocatalytic systems for hydrogen production

KEYWORDS: homogeneous, photocatalysis, dithiolenes, rhenium (I), hydrogen

Στην οικογένειά μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βάθρων την Καθηγήτρια μου Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια του Τομέα της Ανόργανης Χημείας του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου, για την ανάθεση του θέματος της ερευνητικής εργασίας, την καθοδήγηση της, τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε, το ενδιαφέρον, την επιστημονική καθοδήγηση, την προθυμία και τη βοήθεια που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου μας, για το ευχάριστο κλίμα το οποίο επικρατούσε στο εργαστήριο καθώς και την υποστήριξη και βοήθειά τους.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές που συμμετείχαν στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την οικογένειά μου, που στήριξε εμένα και τις σπουδές μου φροντίζοντας για την καλύτερη δυνατή μόρφωσή μου και εκείνους που με την καθημερινή τους συμπαράσταση, την υπομονή και τη θετική τους σκέψη, συνέβαλαν στην εκπλήρωση του στόχου μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ	32
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή	33
1.1 Υδρογόνο, πηγή ενέργειας	34
1.2 Το Υδρογόνο ως Τεχνολογία Παραγωγής Ενέργειας	36
1.3 Αποθήκευση Υδρογόνου.....	38
1.4 Τεχνολογίες διανομής H ₂	39
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	40
2.1 Τι είναι φωτοκατάλυση	40
2.2 Ομογενής φωτοκατάλυση:	41
2.3 Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	43
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Παραγωγή H₂ με Ομογενή Φωτοκατάλυση	45
3.1 Τεχνητή φωτοσύνθεση	45
3.2 Παραγωγή Υδρογόνου με Ομογενή Φωτοκατάλυση.	47
3.2.1. Βασικές αρχές του μηχανισμού.....	47
3.2.2. Πιθανές πορείες των ομογενών καταλύτων για παραγωγή H ₂	49
3.3 Συστήματα παραγωγής υδρογόνου ομογενούς φωτοκατάλυσης	50
3.3.1 Συστήματα παραγωγής H ₂ με σύμπλοκα του Re(I) ως PS.....	50
3.3.2 Συστήματα παραγωγής H ₂ με τρικαρβόνυλο σύμπλοκα Re(I) ως PS και μιμητικά σύμπλοκα υδρογενασών για καταλύτες.	65
3.3.3 Συστήματα H ₂ ομογενούς φωτοκατάλυσης με χρωμοφόρα σύμπλοκα του Ru(II), Pt(II), Ir (I) κ.α	70
3.3.3 Συστήμα H ₂ με διθειολενικά σύμπλοκα ως καταλύτες	74
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ & ΣΥΣΚΕΥΕΣ	81
4.1 Αντιδραστήρια:	81
4.2 Όργανα:	82
4.3 Πειραματικοί Μέθοδοι:	83

6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	87
5.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$	87
5.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Cu(4,4'-dcbpy)_2]Cl$ ($4,4'-dcbpy = 4,4'$ -δικαρβοξυλοπυριδίνη).....	103
5.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Cu(5,5'-dcbpy)_2]Cl$ ($5,5'-dcbpy =$ δικαρβοξυλοπυριδίνη).....	105
7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Διθειολενικά Σύμπλοκα Ni μη Γεφυρωμένα ως Καταλύτες αναγωγής πρωτονίων με Ομογενή Φωτοκατάλυση.....	109
6.1. 1 ^ο σύστημα: Μη γεφυρωμένα διθειολενικά σύμπλοκα του Ni (Cat.) / $[ReL(CO)_3(bpy)]$, (L=Br, Cl, NCS) (PS) / TEOA (D) / AcOH σε DMF.	109
6.1.1 Αλλάζοντας τον καταλυτή στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.	109
6.1.2 Αλλάζοντας τους φωτοευαίσθητοποιητές $[ReL(CO)_3(bpy)]^{0,+}$, όπου L= Br, Cl, NCS στο σύστημα.....	113
6.1.3 Μελέτη της αποδόσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος σε σχέση τα συστατικά του.	114
6.1.4.Πειράματα φθορισμού αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του $[ReBr(CO)_3(bpy)]$	121
6.2. 2 ^ο σύστημα: Μη γεφυρωμένα διθειολενικά σύμπλοκα του Ni (Cat.) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (PS) / AscOH/AscONA (D) σε MeCN/H ₂ O.	127
6.2.1. Αλλάζοντας τον καταλύτη στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.	128
6.2.2 Μελέτη της απόδοσης του 2 ^ο φωτοκαταλυτικού συστήματος σε σχέση με τα συστατικά του.....	130
6.2.3 Πειράματα φθορισμού αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του $[Ru(bpy)_3]^{2+}$	138
8. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Παραγωγή H₂ με Ομογενή Φωτοκατάλυση με Γεφυρωμένα Διθειολενικά Σύμπλοκα του Ni	141
7.1. Μελέτη του 3ου συστήματος: Γεφυρωμένα διθειολενικά σύμπλοκα του Ni, $[Ni\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_2C_3]$ (1), $[Ni\{S_2C_2(C_6H_4-OCH_3-4)_2\}_2C_3]$ (2) (Cat.) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (PS) / AscOH/AscONa (ED) σε MeCN/ H ₂ O (1/1), pH=4.	141
7.1.1. Αλλάζοντας τον καταλυτή στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.	141
7.1.2 Μελέτη της αποδόσης του 3 ^ο φωτοκαταλυτικού συστήματος σε σχέση με τα συστατικά του.....	142

7.1.3. Πειράματα φθορισμού αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ για το 3 ^ο φωτοκαταλυτικό σύστημα.	148
7.2 Μελέτη του 4 ^{ου} συστήματος: Γεφυρωμένα διθειολενικά σύμπλοκα του Ni, $[Ni\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_2C_3]$ (1), $[Ni\{S_2C_2(C_6H_4-OCH_3-4)_2\}_2C_3]$ (2) (Cat.) / $[ReCl(CO)_3(bpy)]$ (PS) / TEOA (D) / AcOH σε MeCN.	149
7.2.1 Σύγκριση των καταλυτών.	149
7.2.2. Πειράματα φθορισμού αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του $[ReCl(CO)_3bpy]$ για το 4 ^ο φωτοκαταλυτικό σύστημα.	151
7.3 Μελέτη του 5ου συστήματος: Γεφυρωμένο διθειολενικό σύμπλοκο του Ni, $[Ni(bdt)_2C_3]$ (Cat.) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (PS) / AscOH/AscONA (D) σε MeCN/H ₂ O.	154
7.3.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη	156
7.3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή.....	157
7.3.3 Αλλαγή αναλογίας διαλυτών:	158
7.3.4 Δηλητηρίαση του καταλύτη με προσθήκη Hg.	159
7.3.5 Κινητική μελέτη του συστήματος υπό ακτινοβολή και στο σκοτάδι.	161
7.3.6. Σύγκριση των καταλυτών $[Ni(bdt)_2C_3]$ και $[Ni(bdt)_2](TBA)$	164
7.3.7. Πειράματα αποδιέγερσης του φωτοευαισθητοποιητή $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ προσθέτοντας διάλυμα $[Ni(bdt)_2C_3]$ ή $[Ni(bdt)_2](TBA)$ (καταλύτη) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$	165
7.4 Μελέτη του 6 ^{ου} συστήματος: Γεφυρωμένο διθειολενικό σύμπλοκο του Ni, $[Ni(bdt)_2C_3]$ (Cat.) / $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$ (PS) / TEOA (D)/ AcOH σε MeCN.....	167
7.5. Μιμητικό σύμπλοκο υδρογενάσης με γεφυρωμένο διθειολενικό σύμπλοκο του Ni , $[NiS_4C_3]Fe(CO)Cp^*(BF_4)$. (Cat.)	169
7.5.1. Μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[NiS_4C_3]Fe(CO)Cp^*(BF_4)$	169
7.5.2 Μελέτη του 7 ^{ου} συστήματος: $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*(BF_4)]$ (Cat.) / $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$ (PS) / TEOA (D)/ AcOH σε MeCN.	172
7.5.3 Μελέτη του 8 ^{ου} συστήματος: $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*(BF_4)]$ (Cat.) / $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$ (PS) / TEA (ED)/ $[HTEA]BF_4$ σε MeCN.	172
7.5.4 Μελέτη του 9 ^{ου} συστήματος: $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*(BF_4)]$ (Cat.) / $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$ (PS) / TEA (ED)/ TFA σε MeCN.	173

7.5.5 Μελέτη του 10 ^{ου} συστήματος: $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$ (Cat.) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (PS) / AscOH/AscONa (ED) σε MeCN/H ₂ O.....	173
9. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Διθειολενικά Σύμπλοκα W ως Καταλύτες αναγωγής πρωτονίων με Ομογενή Φωτοκατάλυση.....	190
8.1. Μελέτη του 11 ^{ου} συστήματος : $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ και $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (Cat.) / $[ReBr(CO)_3bpy]$ (PS) / TEOA (ED) / AcOH (Οξύ) / ακετόνη (Διαλύτης).	190
8.1.1 Αλλάζοντας τον καταλύτη στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.	190
8.1.2 Μεταβολή της συγκέντρωσης του $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (Cat.)	191
8.1.3 Μεταβολή της συγκέντρωσης του $[ReBr(CO)_3bpy]$ (PS)	192
8.1.4 Μεταβολή της συγκέντρωσης του AcOH.....	193
8.1.5. Πειράματα αποδιέγερσης του φωτοεναισθητοποιητή $[ReBr(CO)_3bpy]$ προσθέτοντας διάλυμα $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (καταλύτη) / $[ReBr(CO)_3bpy]$ για το 11 ^ο φωτοκαταλυτικό σύστημα.....	197
8.2 Μελέτη 12 ^{ου} συστήματος: $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (Cat.) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ ή $[ReBr(CO)_3bpy]$ / AscOH/AscONa (D) σε ακετόνη/H ₂ O.	199
10. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 Συστήματα Παραγωγής H₂ με Διμινικά & Μικτά Διθειολενικά - Διμινικά Σύμπλοκα	201
9.1 13 ^ο σύστημα με σύμπλοκα $[Ru(dcbpy)_2qdt]$, $[Ru(dcbpy)_2Cl_2]$ ως χρωμοφόρα.	201
9.2 14 ^{ου} σύστημα με σύμπλοκο το $[Ni(qdt)(dcbpy)]$ ως καταλύτη αναγωγής πρωτονίων.	202
9.3 15 ^ο σύστημα με διμινικό σύμπλοκο το Cu ^I ως καταλύτη αναγωγής πρωτονίων.	203
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	204
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΩΝ.....	207
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΟΝΥΜΑ	208
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	210

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Συνθετική πορεία συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$	87
Σχήμα 2. FT-IR φάσμα του ουδέτερου συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$	88
Σχήμα 3. Φάσμα UV-Vis του ουδέτερου συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ σε διάφορους διαλύτες (ακετόνη, THF, CH_2Cl_2 , DMF).....	89
Σχήμα 4. Φάσμα διέγερσης-εκπομπής συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$	91
Σχήμα 5. FT-IR φάσμα του μονοανιόντος $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ [περιοχή $\nu(cm^{-1})= 500-1500]$	92
Σχήμα 6. FT-IR φάσμα του μονοανιόντος $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ [περιοχή $\nu(cm^{-1})= 500-3000]$	93
Σχήμα 7. Φάσμα UV – Vis του μονοανιόντος συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε διάφορους διαλύτες (ακετόνη, THF, CH_2Cl_2 , DMF).	94
Σχήμα 8. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του μονοανιόντος συμπλόκου $W[S_2C_2(C_6H_5)_2]_3^- (TBA)^+$ σε διαλύτη ακετόνη υπό Ar.....	96
Σχήμα 9. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 , υπό Ar.	96
Σχήμα 10. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε DMF, υπό Ar.	97
Σχήμα 11. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε CH_3CN , υπό Ar.	97
Σχήμα 12. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε THF, υπό Ar.	98
Σχήμα 13. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε διαλύτη ακετόνη, υπο ακτινοβολία σε απαερωμένες συνθήκες (Ar).....	99
Σχήμα 14. Φάσμα UV-Vis των συμπλόκων $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (0,05mM) και $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ (0,07mM) σε διαλύτη CH_2Cl_2 , υπό Ar.....	99
Σχήμα 15. Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε ακετόνη.....	100
Σχήμα 16. Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ σε ακετόνη. ..	100

Σχήμα 17. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3TBA]$ (3mM) σε ακετόνη / 0,5 M n-Bu ₄ NPF ₆ . Ηλεκτρόδιο εργασίας: ηλεκτρόδιο δίσκου λευκόχρυσου (0,5 cm). Ταχύτητα σάρωσης: 100-400 mV/s.	101
Σχήμα 18. Κανονικοποιημένο κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3 -](TBA)^+$ σε διαλύτη ακετόνη.	102
Σχήμα 19. α) Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (3mM) σε ακετόνη / 0,5 M n-Bu ₄ NPF ₆ . Ηλεκτρόδιο εργασίας: ηλεκτρόδιο δίσκου λευκόχρυσου (0,5 cm). Ταχύτητα σάρωσης: 40-300 mV/s. β) Κανονικοποιημένο κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε διαλύτη ακετόνη.	102
Σχήμα 20. Συνθετική πορεία συμπλόκου $[Cu(4,4'-dc bpy)_2]Cl$	103
Σχήμα 21. ¹ H-NMR του $[Cu(4,4'-dc bpy)_2]Cl$ σε δευτεριωμένη μεθανόλη (CD ₃ OD).	104
Σχήμα 22. Κινητική του $[Cu(4,4'-dc bpy)_2]Cl$, σε MeOH.	104
Σχήμα 23. Συνθετική πορεία συμπλόκου $[Cu(5,5'-dc bpy)_2]Cl$	105
Σχήμα 24. Φάσμα ¹ H-NMR του συμπλόκου $[Cu(5,5'-dc bpy)_2]Cl$ σε δευτεριωμένο βασικό νερό (D ₂ O/NaOD).	106
Σχήμα 25. Υπέρυθρο φάσμα (FT-IR) του $[Cu^I(dc bpy)_2]Cl$ στην περιοχή 3750 – 400 cm ⁻¹	106
Σχήμα 26. α) Φάσμα UV-Vis του $[Cu(5,5'-dc bpy)_2]Cl$ σε βασικό νερό, β) Κινητική του $[Cu(5,5'-dc bpy)_2]Cl$ σε βασικό νερό	107
Σχήμα 27. Φάσμα διέγερσης-εκπομπής του συμπλόκου $[Cu(5,5'-dc bpy)_2]Cl$ σε βασικό νερό, σε θερμοκρασία δωματίου.	108
Σχήμα 28. Κυκλικό Βολταμμογράφημα των συμπλόκων 1 (1mM) (μαύρο), 3 (1mM) (κόκκινο), 5 (1mM) (μπλε), σε dmf / 0,5 M n-Bu ₄ NPF ₆ . Ηλεκτρόδιο εργασίας: δίσκος λευκοχρύσου (0,5 cm). Ταχύτητα σάρωσης: 100 mV/s.	109
Σχήμα 29. Δομές των διθειολενικών συμπλόκων Ni (1)-(6).	110
Σχήμα 30. Παραγωγή H ₂ με διαφορετικό καταλύτη (Cat.) 6.4μM/ $[ReCl(CO)_3bpy]$ 0.5mM/ TEOA 1M/ AcOH 0.1M μετά από 0-2h ακτινοβολήσης.	111
Σχήμα 31. Παραγωγή H ₂ με διαφορετικό καταλύτη (Cat.) 6.4μM/ $[ReBr(CO)_3bpy]$ 0,5mM/ TEOA 1M/ AcOH 0.1M μετά από 0-2h ακτινοβολήσης.	112

Σχήμα 32. Παραγωγή H_2 με διαφορετικό φωτοευαισθητοποιητή (PS: $[ReBr(CO)_3bpy]$, $[ReCl(CO)_3bpy]$, $[ReNCS(CO)_3bpy]$ (0,5mM) / Cat. (4) 6,4μM / TEOA 1M/ AcOH 0,1M μετά από 2h ακτινοβόλησης.	114
Σχήμα 33. Παραγωγή H_2 με 6,4μM $[Ni\{S_2C_2(C_6H_5)(C_6H_4-OCH_3-4)\}_2](NEt_4)$ (4), 0,1M AcOH, 1M TEOA, DMF και Ar με διαφορετικές συγκεντρώσεις του $[ReBr(CO)_3bpy]$: (0M, 0,05mM, 0,1mM, 1,6mM, 2mM, 2,8mM), σε θερμοκρασία δωματίου.	116
Σχήμα 34. Απόδοση H_2 από τα συστήματα 0,5mM $[ReBr(CO)_3bpy]$, 6,4μM $[Ni\{S_2C_2(C_6H_5)(C_6H_4-OCH_3-4)\}_2](NEt_4)^+$ (4), 1M TEOA, DMF και Ar με διαφορετικές συγκεντρώσεις του AcOH (0M, 0.02M, 0.05M, 0.1M, 0.2M, 0.5M), σε θερμοκρασία δωματίου.	117
Σχήμα 35. Παραγωγή H_2 με 6,4μM (4), 1,6mM $[ReBr(CO)_3bpy]$, 0,1M AcOH, 1M TEOA, DMF και Ar), σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–12h ακτινοβόλησης.....	118
Σχήμα 36. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 κατά τη διάρκεια προσθήκης φρέσκου διαλύματος μετά από 5 ώρες ακτινοβόλησης: 6,4μM $[Ni\{S_2C_2(C_6H_5)(C_6H_4-OCH_3-4)\}_2](NEt_4)^+$ (4) (κόκκινο), 0.5 mM $[ReBr(CO)_3bpy]$ (πράσινο), 1M TEOA, 0.1M AcOH (μπλε) σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–24h ακτινοβόλησης.	119
Σχήμα 37. UV-Vis του συστήματος $[ReBr(CO)_3bpy]$ 0,5mM / (4) 6,4μM / TEOA 1M / AcOH 0,2M, πριν την ακτινοβόληση (μαύρο) και μετά από 5 min. (κόκκινο), 10 min. (πράσινο), 20 min (μπλε), 40min (γαλάζιο), 1h (ροζ), και 2h (κίτρινο) ακτινοβόλησης.	120
Σχήμα 38. 0,5mM $[ReBr(CO)_3bpy]$ / 6,4μM (4) / TEOA 1M/ AcOH 0,1M, DMF (μαύρο χωρίς Hg), (κόκκινο με Hg), $\lambda=400-700nm$	121
Σχήμα 39. Φάσμα φθορισμού $[ReBr(CO)_3bpy]$ με προσθήκη [TEOA] σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{re}= 51\text{ ns}$ (25°C).	123
Σχήμα 40. Φάσμα φθορισμού $[ReBr(CO)_3bpy]$ με προσθήκη [1] σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{re}= 51\text{ ns}$ (25°C).	123
Σχήμα 41. Φάσμα φθορισμού $[ReBr(CO)_3bpy]$ με προσθήκη [2] σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{re}= 51\text{ ns}$ (25°C).	124
Σχήμα 42. Φάσμα φθορισμού $[ReBr(CO)_3bpy]$ με προσθήκη [4] σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{re}= 51\text{ ns}$ (25°C).	124
Σχήμα 43. Φάσμα φθορισμού $[ReBr(CO)_3bpy]$ με προσθήκη [5] σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{re}= 51\text{ ns}$ (25°C).	125

Σχήμα 44. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[\text{5}]$ σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).	125
Σχήμα 45. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[\text{6}]$ σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).	126
Σχήμα 46. Προτεινόμενος μηχανισμός για τη φωτοαναγωγή των H^+ παρουσία φωτός, ενός θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων ED (TEOA), και ενός οξέος HA (AcOH).	127
Σχήμα 47. (0,5mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 4,8μM Cat. 1-6/ AscOH/AscONa 0,1M, pH=4 / $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ 1:1, μετά από 0- 3h ακτινοβολήσης.	129
Σχήμα 48. (0,5mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 4,8μM Cat. 2, 4, 6 / AscOH/AscONa 0,1M, pH=4 / $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, μετά από 0- 24h ακτινοβολήσης.....	129
Σχήμα 49. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 του συστήματος (0.5mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / (3.2μM, 4.8μM, 6.4μM, 9.6μM) Cat. (4) / AscOH/AscONa 0,1M/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, pH = 4 , μετά από 0- 24h ακτινοβολήσης.	131
Σχήμα 50. α) Τα mL H_2 ως προς τη συγκέντρωση του Cat.(4) στο σύστημα (0,5mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / (3.2μM, 4.8μM, 6.4μM, 9.6μM) Cat.(4) / AscOH/AscONa 0,1M/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, pH = 4, $\lambda=400\text{-}700\text{nm}$, μετά από 5h ακτινοβολήσης. β) Τα TON_{cat} ως προς τη συγκέντρωση του Cat.(4) στο ίδιο σύστημα	131
Σχήμα 51. Παραγωγή H_2 του συστήματος (0,05-1mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 4,8μM Cat. (4) / AscOH/AscONa 0,1M/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, pH = 4, μετά από 0-25h.	132
Σχήμα 52. Παραγωγή H_2 του συστήματος (0,05-1mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 4,8μM Cat. (4) / AscOH/AscONa 0,1M/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, pH = 4, $\lambda=400\text{-}700\text{nm}$, μετά από 5h ακτινοβολήσης.	132
Σχήμα 53. Παραγωγή H_2 του συστήματος 0,5mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 4,8μM (4) / sodium ascorbate 0,1M/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, αλλάζοντας το pH (2,5-5,6), $\lambda=400\text{-}700\text{nm}$ (μετά από 3h ακτινοβολήσης).	133
Σχήμα 54. Παραγωγή H_2 στα συστήματα 0,5mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 4,8μM (4) / sodium ascorbate 0,1M /pH = 4/ αλλάζοντας το σύστημα διαλυτών $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ και $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ 1:1 , μετά από 5h ακτινοβολήσης ($\lambda=400\text{-}700\text{nm}$).	133
Σχήμα 55. Παραγωγή Υδρογόνου στο σύστημα 0,5mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 4,8μM (4) / AscOH/AscONa 0,1M/ αλλάζοντας την αναλογία διαλυτών $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (50/50, 60/40, 70/30) pH= 4.....	134

Σχήμα 56. Παραγωγή H_2 με 4,8 μ M (4), 0,3mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$, 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 σε $H_2O:CH_3CN$ και Ar), σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–24h ακτινοβολήσης.	135
Σχήμα 57. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 κατά τη διάρκεια προσθήκης φρέσκου διαλύματος μετά από 5 ώρες ακτινοβολήσης: 4,8 μ M Cat. (4) (μαύρο), 0,3 mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$, (κόκκινο), 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 (πράσινο) σε $H_2O:CH_3CN$ σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–24h ακτινοβολήσης.	135
Σχήμα 58. UV-Vis του συστήματος $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / 4,8 μ M $[Ni-2MeO^{1-}]$ / 0.1M AscOH/AscONa, pH=4 / $H_2O:CH_3CN$ 1:1, πριν την ακτινοβολήση (μαύρο) και μετά από 10 min. (κόκκινο), 20 min. (πράσινο), 40 min (μπλε), 50min (γαλάζιο), 1h (ροζ), 2h(κίτρινο), 3h (χρυσό), 5h (σκούρο μπλε) και 22h (μωβ) ακτινοβολήσης.....	136
Σχήμα 59. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 στα εξής συστήματα: 0,3mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / 4,8 μ M (4) / 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 / $H_2O:CH_3CN$ 1:1, (μαύρο χωρίς Hg), (κόκκινο με Hg, αφού έχει προηγηθεί 24h ανάδευση στο σκοτάδι), (μπλε με Hg) $\lambda=400-700nm$	137
Σχήμα 60. Α) Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου (4) παρουσία ασκορβικού οξέος 0,1M pH=4 σε διαλύτη MeCN/ H_2O . Β) Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου (4) παρουσία ασκορβικού οξέος 0,1M pH=4 και Hg σε διαλύτη MeCN/ H_2O	137
Σχήμα 61. Φάσμα φθορισμού του $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ με προσθήκη [2] σε CH_3CN , Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{Ru} = 0.855 \mu s$ (25°C)	139
Σχήμα 62. Φάσμα φθορισμού του $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ με προσθήκη [4] σε CH_3CN , Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{Ru} = 0.855 \mu s$ (25°C).	139
Σχήμα 63. Φάσμα φθορισμού του $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ με προσθήκη [6] σε CH_3CN , Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{Ru} = 0.855 \mu s$ (25°C).	140
Σχήμα 64. Προτεινόμενος μηχανισμός για τη φωτοαναγωγή των H^+ παρουσία φωτός, ενός θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων ED (AscOH), και ενός οξέος HA (AscOH).	140
Σχήμα 65. Δομή των συμπλόκων $[Ni\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_2C_3]$ (1), $[Ni\{S_2C_2(C_6H_4-OCH_3-4)_2\}_2C_3]$ (2).	141
Σχήμα 66. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 (0,35mM) $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / 1 μ M Cat. (1), (2) / AscOH/AscONa 0,1M, pH=4 / $H_2O:CH_3CN$ 1:1, από 0- 24h ακτινοβολήσης.	142
Σχήμα 67. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 για τα συστήματα $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 0,35mM/ $[Ni\{S_2C_2(C_6H_4-OCH_3-4)_2\}_2C_3]$ (2) 1-10 μ M / AscOH/AscONa 0,1M pH=4 in MeCN/ H_2O 1:1 μετά από 0-24h ακτινοβολήσης.	143

Σχήμα 68. Αποτελέσματα παραγωγής H ₂ για τα συστήματα [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ 0,1-0,5mM / [Ni{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4) ₂ } ₂ C ₃] (2) 6,4μM / ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M pH=4 σε MeCN/H ₂ O 1:1 μετά από 0-24h ακτινοβολήσης.	144
Σχήμα 69. Παραγωγή H ₂ του συστήματος 0,35mM [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ / 6,4μM (2) / AscOH/AscONa 0,1M/ H ₂ O:CH ₃ CN 1:1, αλλάζοντας το pH (2,5-5,6), λ=400-700nm (0-24h ακτινοβολήσης). .	144
Σχήμα 70. Παραγωγή H ₂ στα συστήματα 0,35mM [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ / 6,4μM (2) / AscOH/AscONa 0,1M, pH=4/ αλλάζοντας το σύστημα διαλυτών H ₂ O:MeCN και H ₂ O:DMF 1:1 , 0-24h ακτινοβολήσης (λ=400-700nm).	145
Σχήμα 71. Παραγωγή Υδρογόνου στο σύστημα 0,35mM [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ / 6,4μM (2) / AscOH/AscONa 0,1M, pH=4/ αλλάζοντας την αναλογία διαλυτών H ₂ O:CH ₃ CN (50:50, 60:40, 70:30) pH = 4.	146
Σχήμα 72. Αποτελέσματα παραγωγής H ₂ κατά τη διάρκεια προσθήκης φρέσκου διαλύματος μετά από 5 ώρες ακτινοβολήσης: 6,4μM Cat. (2) (μαύρο), 0,3 mM [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ , (κόκκινο), 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 (πράσινο) σε H ₂ O:CH ₃ CN σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–24h ακτινοβολήσης.	146
Σχήμα 73. UV-Vis του συστήματος 0,1mM [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ / 10μM [2] / 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 / H ₂ O:CH ₃ CN 1:1, πριν την ακτινοβολήση (μαύρο) και μετά από 10 min. (κόκκινο), 20 min. (πράσινο), 40 min (μπλε), 50min (γαλάζιο), 1h (ροζ), 2h(κίτρινο), 3h (χρυσό), 5h (σκούρο μπλε) και 22h (μωβ) ακτινοβολήσης.	147
Σχήμα 74. 0,35mM [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ / 6,4μM (2) / 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 / H ₂ O:CH ₃ CN 1:1, (κόκκινο χωρίς Hg), (μπλε με Hg), λ=400-700nm.	148
Σχήμα 75. Φάσμα φθορισμού του [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ με προσθήκη [1] σε CH ₃ CN	148
Σχήμα 76. Φάσμα φθορισμού του [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ με προσθήκη [2] σε CH ₃ CN.	149
Σχήμα 77. Αποτελέσματα παραγωγής H ₂ 1μM Cat. (1), (2) / [ReCl(CO) ₃ bpy] (0,5mM) / TEOA 1M/ AcOH 0,1M /DMF, από 0- 25h ακτινοβολήσης.	150
Σχήμα 78. Σύγκριση καταλυτών γεφυρωμένων (Cat. 6,4μM [Ni{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₅) ₂ } ₂ C ₃], [Ni{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4) ₂ } ₂ C ₃] και μη γεφυρωμένων (Cat. [Ni{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₅) ₂ } ₂], [Ni{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4) ₂ } ₂])/ PS: [ReCl(CO) ₃ bpy] (0,5mM) / TEOA 1M/ AcOH 0,1M /DMF μετά από 2h ακτινοβολήσης.	150
Σχήμα 79. Φάσμα φθορισμού [ReCl(CO) ₃ bpy] με προσθήκη [TEOA] σε DMF, Ένθετο: k _q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και τ _{re} = 22.23 ns (25°C).	152

Σχήμα 80. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη [1] σε DMF, Ένθετο: εξίσωση Stern-Volmer.....	152
Σχήμα 81. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη [2] σε DMF, Ένθετο: εξίσωση Stern-Volmer.....	153
Σχήμα 82. Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$	154
Σχήμα 83. Φάσμα UV-Vis μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ σε διαλύτη CH_3CN υπό σκοτάδι, σε απαερωμένες συνθήκες (Ar).	155
Σχήμα 84. Φάσμα UV-Vis μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ σε διαλύτη CH_3CN υπό ακτινοβολήση, σε απαερωμένες συνθήκες (Ar).	155
Σχήμα 85. Παραγωγή H_2 σε συγκεντρώσεις καταλύτη $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ από 0,02 mM έως 0,06 mM στο σύστημα με $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M (ED) , σε pH=4/ σε MeCN/ H_2O 1:1.....	157
Σχήμα 86. Παραγωγή H_2 σε συγκεντρώσεις φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,1 mM και 0,35 mM στο σύστημα με $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ (Cat.) 0,06mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (ED) / MeCN/ H_2O 1:1(Σύστημα Διαλυτών) σε pH=4.....	158
Σχήμα 87. Παραγωγή H_2 σε συγκεντρώσεις καταλύτη $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,05 mM στο σύστημα με $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M(D) σε pH=4, αλλάζοντας την αναλογία διαλυτών MeCN/ H_2O (50:50, 60:40), μετά από 25h ακτινοβολήσης.....	159
Σχήμα 88. Παραγωγή H_2 των συστημάτων $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,02 mM , $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M , σε pH=4/ σε MeCN/ H_2O 1:1(μαύρο) και $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,02 mM, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M , σε pH=4/ σε MeCN/ H_2O 1:1/ Hg (κόκκινο).	161
Σχήμα 89. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συστήματος $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,02 mM , $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,1mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M, σε pH=4/ σε MeCN/ H_2O 1:1 μετά από 0-5h ακτινοβολήσης (α). Από 5-38h ακτινοβολήσης (β).	162
Σχήμα 90. Φάσμα UV-Vis του συστήματος $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,05 mM , $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,1mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M , σε pH=4/ σε MeCN/ H_2O 1:1 μετά από 0h (κόκκινο) και 5h ακτινοβολήσης (πράσινο). Φάσμα UV-Vis του $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ 0,06 mM (μαύρο).....	163
Σχήμα 91. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συστήματος $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,02 mM , $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,1mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M, σε pH=4/ σε MeCN/ H_2O 1:1, στο σκοτάδι μετά από 0-23h.	163

Σχήμα 92. Παραγωγή H_2 στο σύστημα με καταλύτη $[Ni(bdt)_2C_3]$ 0,05mM και $[Ni(bdt)_2](TBA)$ 0,02mM στο σύστημα με $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (ED)/ MeCN/ H_2O 1:1(Σύστημα Διαλυτών) σε pH=4.	165
Σχήμα 93. Φάσμα εκπομπής του φωτοευαισθητοποιητή $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ προσθέτοντας διάλυμα $[Ni(bdt)_2C_3]$ / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$	166
Σχήμα 94. Φάσμα εκπομπής του φωτοευαισθητοποιητή $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ προσθέτοντας διάλυμα $[Ni(bdt)_2](TBA)$ / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ με ένθετο τον υπολογισμό του $K_q=1 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ με βάση την εξίσωση Stern – Volmer, $\tau_{Ru} = 0.855 \mu s$ (25°C)	166
Σχήμα 95. Κινητική μελέτη του συστήματος με $[ReCl(CO)_3(bpy)]$ (PS) / καταλύτη $[Ni(bdt)_2C_3]$ / TEOA / AcOH σε διαλύτη ακετονοτρίλιο, υπό ακτινοβολία.	167
Σχήμα 96. Παραγωγή H_2 των συστημάτων 5° : $[Ni(bdt)_2C_3]$ 0,05 mM, $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (PS) 0,5mM ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M, σε pH=4/ σε MeCN/ H_2O 1:1 (μαύρο) και 6° : $[Ni(bdt)_2C_3]$ 0,05 mM, $[Re(bpy)CO_3]Cl$ (PS) 0,5mM / TEOA / AcOH σε διαλύτη ακετονοτρίλιο (κόκκινο).	169
Σχήμα 97. Δομή του συμπλόκου $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$	170
Σχήμα 98. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$ σε MeCN στο σκοτάδι σε απαερωμένες συνθήκες (Ar).....	170
Σχήμα 99. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$ σε MeCN υπό ακτινοβολία σε απαερωμένες συνθήκες (Ar).	171
Σχήμα 100. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$ σε MeCN, στο σκοτάδι, σε απαερωμένες συνθήκες (Ar), με 10% H_2O	172
Σχήμα 101.Φάσματα UV-Vis του συστήματος $[ReCl(CO)_3bpy]$ 0.5mM/ Cat 0.05mM/ AcOH 0.1M/ TEOA 1M/MeCN πριν (μαύρο) και μετά (κόκκινο) την ακτινοβολία. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[ReCl(CO)_3bpy]$ σε dmf (μπλε) και του $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$ σε MeCN (πράσινο)	174
Σχήμα 102.Φάσματα UV-Vis του συστήματος $[ReCl(CO)_3bpy]$ 0.5mM/ Cat 0.05mM/ [HTEA]BF ₄ 0.1M/ TEA 1M/MeCN πριν (μαύρο) και μετά (κόκκινο) την ακτινοβολία. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[ReCl(CO)_3bpy]$ σε dmf (μπλε) και του $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$ σε MeCN (πράσινο).....	174

Σχήμα 103.Φάσματα UV-Vis του συστήματος $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ 0.5mM/ Cat 0.05mM/ TFA 0.1M/ TEA 1M/MeCN πριν (μαύρο) και μετά (κόκκινο) την ακτινοβολία. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ σε dmf (μπλε) και του $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ σε MeCN (πράσινο)	175
Σχήμα 104. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 (TON_{FeNi}) ως προς τον χρόνο των συστημάτων: Σύστημα 7: $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ 0,5mM/ Cat 0,05mM/ AcOH 0,1M/ TEOA 1M/ MeCN, Σύστημα 8: $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ 0,5mM/ Cat 0,05mM/ $[\text{HTEA}]\text{BF}_4$ 0,1M/ TEA 1M/ MeCN, Σύστημα 9: $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ 0,5mM/ Cat 0,05mM/ TFA 0,1M/ TEA 1M/ MeCN, Σύστημα 10: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 0,5mM/ Cat 0.15mM/ Ασκορβικό οξύ 0,1M/ MeCN/ H_2O 1:1, pH=4.	176
Σχήμα 105.Παραγωγή H_2 σε συγκεντρώσεις καταλύτη $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ από 15 μM έως 80 μM στο σύστημα με (PS) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2$ 0,35mM/ ασκορβικό οξύ/ ασκορβικό νάτριο 0,1M (D), σε pH=4 σε MeCN/ H_2O 1:1.	177
Σχήμα 106. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 αλλάζοντας τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,1 mM έως 0,5 mM στο σύστημα με $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ (Cat.) 15 μM / ασκορβικό οξύ 0,1M σε pH=4 (D)/ MeCN/ H_2O 1:1 (σύστημα διαλυτών).	179
Σχήμα 107.Αποτελέσματα παραγωγής H_2 αλλάζοντας την αναλογία διαλυτών MeCN/ H_2O (50:50, 60:40, 70:30) στο σύστημα με $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 15 μM / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,2mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (D) σε pH=4.	180
Σχήμα 108. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 κατά την προσθήκη φρέσκου διαλύματος μετά από 5 ώρες: 15 μM $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ (μαύρο), 0,2 mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (κόκκινο), 0,1 M AscOH/AscONAA (pH 4.0) σε 1:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (πράσινο) ($\lambda=400\text{-}700\text{nm}$).	182
Σχήμα 109.Αποτελέσματα παραγωγής H_2 μετά από προσθήκη Hg σε 3 συστήματα με συνθήκες: 0,2mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 15 μM $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ / sodium ascorbate 0,1M/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, pH=4, (μαύρο χωρίς Hg), (κόκκινο με Hg), $\lambda=400\text{-}700\text{nm}$	183
Σχήμα 110. Κινητική συστήματος (0,2mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 15 μM $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ / ασκορβικό οξύ 0,1M, pH=4/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, υπο ακτινοβολία.	184
Σχήμα 111. Κινητική του συστήματος (0,2mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 15 μM $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ / ασκορβικό οξύ 0,1M, pH=4/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, στο σκοτάδι.	185
Σχήμα 112. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ (πράσινο), $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ (μαύρο) και $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ (κόκκινο) σε MeCN.	185

Σχήμα 113. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 σε 3 διαφορετικά συστήματα όπου το καθένα διέφερε ως προς τον καταλυτή: (0,35mM) $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / 15μM $[Ni(bdt)_2C_3]$ (μαύρο), $[Ni(bdt)_2](TBA)$ (κόκκινο), $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$ (πράσινο)/ ασκορβικό οξύ 0,1M/ $H_2O:CH_3CN$ 1:1, pH=4, από 0h- 24h ακτινοβόλησης ($\lambda=400-700nm$).	187
Σχήμα 114. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 σε συστήματα με διαφορετικούς καταλύτες. : 20μM $[Ni(bdtC_3)_2]$ ή $[Ni(bdt)_2](TBA)$ / 0,35mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / 0,1M AscOH/AscONa, pH=4, σε $H_2O:CH_3CN(1/1)$ (μαύρο και κόκκινο αντίστοιχα). 15μM $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$ / 0,2mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / 0,1M AscOH/AscONa, pH=4, in $H_2O/CH_3CN(1/1)$ (μπλε)......	188
Σχήμα 115.Φάσμα εκπομπής του φωτοευαισθητοποιητή $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ προσθέτοντας διάλυμα $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$ / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ με ένθετο τον υπολογισμό του $K_q=3*10^9M^{-1}s^{-1}$ με βάση την εξίσωση Stern-Volmer, $\tau_{Ru}=0.855 \mu s$ (25°C).	189
Σχήμα 116. Προτεινόμενος μηχανισμός του συστήματος: Αναγωγική αποδιέγερση.....	189
Σχήμα 117. Δομές συμπλόκων $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ (1) και $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (2).	190
Σχήμα 118. Σύγκριση παραγωγής H_2 μεταξύ ουδέτερου και μονοανιόντος συμπλόκου ως καταλύτες στο σύστημα με $Re(bpy)(CO)_3Br$ (PS) 0,25mM / TEOA (ED) 1M / AcOH (Οξύ) 0,1M / ακετόνη (Διαλύτης) μετά από 0-5 h ακτινοβόλησης.	191
Σχήμα 119. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 από τα συστήματα $[ReBr(CO)_3bpy]$ 0,25mM/ (2) 16-96μM / TEOA 1M/AcOH 0,1M σε ακετόνη μετά από 0-24h ακτινοβόλησης.	192
Σχήμα 120. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 από τα συστήματα $[ReBr(CO)_3bpy]$ 0,25-0,8mM/ $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_3\}(TBA)$ 64μM / TEOA 1M/AcOH 0,1M σε ακετόνη μετά από 0-5h ακτινοβόλησης.	193
Σχήμα 121. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 από τα συστήματα $[ReBr(CO)_3bpy]$ 0,25mM/ $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_3\}(TBA)$ 64μM / TEOA 1M/AcOH 0-0,5M σε ακετόνη, μετά από 5h ακτινοβόλησης.	194
Σχήμα 122.Αποτελέσματα παραγωγής H_2 του συστήματος με 64μM (2), 0,5mM $[ReBr(CO)_3bpy]$, 0,1M AcOH, 1M TEOA, ακετόνη και Ar) σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–10h ακτινοβόλησης.	195
Σχήμα 123. Κινητική μελέτη υπό ακτινοβόληση του συστήματος Cat: $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (64μM) / PS: $[ReBr(CO)_3bpy]$ (0,5mM) / ED: TEOA (1M) / Acid: AcOH (0,1M) σε ακετόνη.	196

Σχήμα 124. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 του συστήματος με $[ReBr(CO)_3bpy]$ 0,5mM/ (2) 64μM / TEOA 1M /AcOH 0,1M (μαύρο) / Hg (κόκκινο) σε ακετόνη μετά από 0-24h ακτινοβολήσης.	196
Σχήμα 125. Φάσμα φθορισμού $[ReBr(CO)_3bpy]$ με προσθήκη [TEOA] σε ακετόνη. Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{re} = 51$ ns (25°C).	197
Σχήμα 126.Φάσμα φθορισμού $[ReBr(CO)_3bpy]$ με προσθήκη $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_3\}]$ σε ακετόνη. Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{re} = 51$ ns (25°C).	198
Σχήμα 127. Φάσμα φθορισμού του $[ReBr(CO)_3bpy]$ με προσθήκη $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_3\}](TBA)$ σε ακετόνη. Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{re} = 51$ ns (25°C).	198
Σχήμα 128. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 για τα συστήματα : $[ReBr(CO)_3bpy]$ 0,25mM/ ($[W\{S_2C_2(C_6H_5)_3\}](TBA)$) 64μM	199
Σχήμα 129. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 για τα συστήματα 11° : $[ReBr(CO)_3bpy]$ 0,25mM/ ($[W\{S_2C_2(C_6H_5)_3\}](TBA)$) 64μM /TEOA 1M/AcOH 0,1M και 12α° : $[ReBr(CO)_3bpy]$ 0,25mM/ ($[W\{S_2C_2(C_6H_5)_3\}](TBA)$) 10μM/ AscOH/AscONa 0,1M pH=4/ ακετόνη:H ₂ O (7:3) μετά από 0-24 ώρες ακτινοβολήσης.	200
Σχήμα 130. Κινητική μελέτη υπο ακτινοβολήση του συστήματος Cat: $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_3\}](TBA)^+$ (64μM) / PS: $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (0,1mM) / ED: ασκορβικό οξύ/ ασκορβικό νάτριο 0,1M, pH =4 σε ακετόνη/ H ₂ O (7/3).....	200
Σχήμα 131. Δομές συμπλόκων $[Ru(4,4'-dcbpy)(Cl_2)]$ και $[Ru(4,4'-dcbpy)(qdt)]$	201
Σχήμα 132. Κινητική του συστήματος $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 0,1mM / $[Ni(qdt)(dcbpy)]$ / ασκορβικό οξύ 0,1M/ H ₂ O, υπό ακτινοβολήση.	203

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Το υδρογόνο ως καύσιμο	34
Εικόνα 2. Η τεχνολογία υδρογόνου και τα αναλυτικά υδροηλεκτρικά έργα με τα οποία οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας θα είναι πραγματικά χρήσιμες.	36
Εικόνα 3. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου	37
Εικόνα 4 α)Κύλινδρος αποθήκευσης H ₂ χαμηλού βάρους από σύνθετα υλικά, β) Αποθήκη υγρού H ₂ (-253°C) [6], [7]	39
Εικόνα 5. Δίκτυο διανομής του υδρογόνου [8].....	39
Εικόνα 6 α)Αρχικά συστήματα ομογενούς φωτοκατάλυσης για παραγωγή H ₂ . β) Βελτιωμένα συστήματα ομογενούς φωτοκατάλυσης για παραγωγή H ₂ [9].....	41
Εικόνα 7. Σχηματική αναπαράσταση ενός τροχιακού ενεργειακού διαγράμματος που δείχνει τη λειτουργία ενός μοριακού συστήματος για συλλογή ηλεκτρονίων με φωτοδιέγερση [LA= light adsorber (φωτοευαισθητοποιητής), BL=bridging ligand (γεφυρωτικός υποκαταστάτης), EC=electron collector (δέκτης ηλεκτρονίων), ED= electron donor (δότης ηλεκτρονίων) [11] ...	42
Εικόνα 8. Χημικές δομές μερικών παραδειγμάτων από τελικούς υποκαταστάτες (TL) και γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (BL), όπου bpy = 2,2'-διπυριδίνη, phen = 1,10-φαινανθρολίνη, Ph ₂ phen= 4,7-διφαινυλοφαινανθρολίνη, tpy = 2,2':6',2''-τερπυριδίνη, dpp = 2,3-bis(2-πυριδύλο)πυραζίνη, dpq = 2,3-δισ(2-διπυριδύλο)κινοξαλίνη, bpm = 2,2'-διπυριμιδίνη, trpz = 2,3,5,6-τετράκις(2-πυριδύλο)πυραζίνη, and tatpp = 9,11,20,22-τετραπύριδο [3,2-a:2',3'-c:3'',2''-1:2''',3'''-n]πεντακένιο[11].....	43
Εικόνα 9. Σχηματική απεικόνιση ετερογενούς φωτοκατάλυσης....	43
Εικόνα 10. Γενική ιδέα για την τεχνητή φωτοσύνθεση [13], [15].	47
Εικόνα 11. Αναπαράσταση των μηχανισμών οξειδωτική και αναγωγικής αποδιέγερσης με ένα φωτοευαισθητοποιητή (PS), ένα δότη ηλεκτρονίων (ED) και ένα δέκτη ηλεκτρονίων (EA) [16].	48
Εικόνα 12. Πιθανές πορείες του καταλύτη για παραγωγή H ₂ [16].....	50
Εικόνα 13. Δομές των συμπλόκων [Re(CO) ₃ (NN)X] που έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαισθητοποιητές σε σύγχρονα συστήματα [18].....	51
Εικόνα 14. Δομές των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν σε συστήματα με σύμπλοκα του Re(I) ως PS [18].....	52

Εικόνα 15. Γενικό σχήμα για την φωτοχημική παραγωγή του H_2 με χρωμοφόρα σύμπλοκα του $Re(I)$, δότη ηλεκτρονίου (ED) και έναν καταλύτη αναγωγής του νερού (WRC) [18].	53
Εικόνα 16. Γενικός μηχανισμός της δευτερεύουσας διεργασίας από το $Co^{III}-H$ στο Υδρογόνο. Με $[ReBr(CO)_3diimine]$ ως φωτοευαισθητοποιητή, όπου Co^{II} το $[Co^{II}(dmgH)_2]$, όπου D ο δότης ηλεκτρονίων ($TEOA$), και HA το οξικό οξύ [1].	54
Εικόνα 17. Αντιδράσεις της $TEOA$ με τη Re^* σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα [34].	55
Εικόνα 18. Σχηματική αναπαράσταση του καταλυτικού κύκλου που οδηγεί στο σχηματισμό του H_2 , για το σύστημα με το $[Repy(CO)_3bpy]^+$ ως PS , σύμπλοκα του Co^{II} ($C5', C14, C17, C23$) ως καταλύτες αναγωγής του H_2O και $[H_2asc]/[Hasc]^-$ ως δότη ηλεκτρονίων [42].	59
Εικόνα 19. Η επίδραση του $TCEP$ στο ασκορβικό (ED) – $Re(I)$ χρωμοφόρο – κοβάλτιο καταλύτης (WRC) [44].	59
Εικόνα 20. $Re(I)$ χρωμοφόρα με καταλύτες μιμητικά σύμπλοκα υδρογενασών στην παραγωγή H_2 [18].	65
Εικόνα 21. $Fe-Fe$ and $Ni-Fe-Fe$ σύμπλοκα που καταλύουν την παραγωγή H_2 σε φωτοχημικά συστήματα [18].	66
Εικόνα 22. $Re(I)$ –καταλύτες μοριακές δυνάδες και τριάδες για φωτοχημική παραγωγή H_2 . [18].	66
Εικόνα 23. Οξειδωτικός & αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης της 3MLCT κατάστασης, όπου κάθε αριθμητική τιμή είναι ατομικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό που προκύπτουν από την αντίστοιχη αντίδραση οξειδοαναγωγής του $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [74].	71
Εικόνα 24. Δομές καταλυτών (κοβαλοξιμές) και δεκτών ηλεκτρονίου (EA) [74].	73
Εικόνα 25. Μια συλλογή από χρωμοφόρα που έχουν χρησιμοποιηθεί σε φωτοχημικά ομογενή συστήματα παραγωγής H_2 [13].	73
Εικόνα 26. Διθειολενικά σύμπλοκα κοβαλτίου που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων [108,111].	76
Εικόνα 27. Διθειολενικά σύμπλοκα μολυβδαινίου που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων. [109].	76
Εικόνα 28. Διθειολενικά σύμπλοκα νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων. [110,111].	77
Εικόνα 29. Διαλύματα των συμπλόκων $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (λαδί) και $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ (σμαραγδί).	88

Εικόνα 30. Πειραματική διάταξη συστήματος $[\text{Ni-2MeO}^1]$ (4) / $[\text{ReBr (CO)}_3\text{bpy}]$ / TEOA/ AcOH σε DMF.	127
--	-----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Αποτελέσματα παραγωγής H ₂ για συστήματα που χρησιμοποιούν σύμπλοκα του ρηνίου [18].	60
Πίνακας 2. Αποτελέσματα παραγωγής H ₂ με μιμητικά σύμπλοκα υδρογενασών για καταλύτες και σύμπλοκα Re(I) για χρωμοφόρα. [18].	67
Πίνακας 3. Φωτοχημικά συστήματα παραγωγής H ₂	72
Πίνακας 4. Ομογενή συστήματα παραγωγής H ₂ με καταλύτες διθειολενικά σύμπλοκα.....	77
Πίνακας 5. Χαρακτηριστικές δονήσεις του συμπλόκου [W{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₅) ₂ } ₃]......	89
Πίνακας 6. Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του W[S ₂ C ₂ (C ₆ H ₅) ₂] ₃ . Σε παρένθεση δίνονται και οι αντίστοιχες τιμές ε.	90
Πίνακας 7. Χαρακτηριστικές δονήσεις του συμπλόκου [W{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₅) ₂ } ₃](TBA).	92
Πίνακας 8. Χαρακτηριστικές δονήσεις του αντισταθμιστικού ιόντος (TBA).	93
Πίνακας 9 Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του [W{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₅) ₂ } ₃](TBA). Σε παρένθεση δίνονται και οι αντίστοιχες τιμές ε.	94
Πίνακας 10. E _{1/2} τιμές για τα σύμπλοκα 1, 3, 5 και [ReBr(CO) ₃ bpy], [ReCl(CO) ₃ bpy], [ReNCS(CO) ₃ bpy], σε DMF/(ⁿ Bu ₄ N)PF ₆ στους 298 K. Όλες οι τιμές έχουν δοθεί ως προς το φεροκένιο Fc/Fc ⁺	110
Πίνακας 11. Παραγωγή H ₂ με διαφορετικό καταλύτη (Cat.) και φωτοευαισθητοποιητή (PS) μετά από 2h ακτινοβόλησης.....	112
Πίνακας 12. Παραγωγή H ₂ με 0,5mM [ReBr(CO) ₃ (bpy)] και 0,1M AcOH, 1M TEOA, DMF και Ar με διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη (4), λ>335nm (μετά από 2h ακτινοβόλησης), [θερμοκρασία δωματίου ≈ 30°C]......	115
Πίνακας 13. Παραγωγή H ₂ με 6.4μM καταλύτη (4), 0,1M AcOH, 1M TEOA, DMF και Ar με διαφορετικές συγκεντρώσεις του [ReBr(CO) ₃ bpy], λ>335nm μετά από 2h ακτινοβόλησης), [θερμοκρασία δωματίου ≈ 30°C]......	116
Πίνακας 14. Απόδοση H ₂ από τα συστήματα 0,5mM [ReBr(CO) ₃ bpy], 6,4μM [Ni{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₅)(C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4)} ₂](NEt ₄) (4), 1M TEOA, DMF και Ar με διαφορετικές συγκεντρώσεις του AcOH (0M, 0,02M, 0,05M, 0,1M, 0,2M, 0,5M), σε θερμοκρασία δωματίου.	117

Πίνακας 15. Παραγωγή H ₂ με 0,5mM [ReBr(CO) ₃ bpy], 6,4μM (4), 1M TEOA, 0,1M AcOH και Ar με διαφορετικούς διαλύτες, λ>335nm.	118
Πίνακας 16. Παραγωγή H ₂ με 1,6mM [ReBr(CO) ₃ bpy], 6,4μM (4), 1M TEOA, 0,1M AcOH, DMF και Ar με διαφορετικές ώρες ακτινοβολήσης, λ>335nm.	119
Πίνακας 17. Παραγωγή H ₂ με διαφορετικό καταλύτη (Cat.) και PS: [ReCl(CO) ₃ bpy] (0,5mM) / TEOA 1M/ AcOH 0,1M /DMF μετά από 2h ακτινοβολήσης.....	151
Πίνακας 18. H ₂ σε mL που παράχθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη [Ni(bdt) ₂ C ₃] στο σύστημα με [Ru(bpy) ₃] ²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (D) / MeCN/H ₂ O 1:1 (Σύστημα διαλυτών) σε pH=4.....	156
Πίνακας 19. H ₂ σε mL που παράχθηκε σε συγκεντρώσεις 0,01 mM και 0,35 mM [Ru(bpy) ₃] ²⁺ (PS) στο σύστημα με [Ni(bdt) ₂ C ₃] (Cat.) 0,06mM / ασκορβικό οξύ 0,1M (D) / MeCN/H ₂ O 1:1 (Σύστημα Διαλυτών) σε pH=4.	157
Πίνακας 20. H ₂ σε mL που παράχθηκε στο σύστημα με καταλύτη [Ni(bdt) ₂ C ₃] 0,05mM / [Ru(bpy) ₃] ²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (D) σε pH=4.....	158
Πίνακας 21. H ₂ σε mL που παράχθηκε στο σύστημα με καταλύτη [Ni(bdt) ₂ C ₃] 0,02mM στο σύστημα με [Ru(bpy) ₃] ²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (D)/ MeCN/H ₂ O 1:1 (Σύστημα Διαλυτών) σε pH=4.....	160
Πίνακας 22. H ₂ σε mL που παράχθηκε στο σύστημα με καταλύτη [Ni(bdt) ₂ C ₃] 0,05mM και [Ni(bdt) ₂](TBA) 0,05mM στο σύστημα με [Ru(bpy) ₃] ²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (ED) / MeCN/H ₂ O 1:1(Σύστημα Διαλυτών) σε pH=4.....	164
Πίνακας 23. H ₂ σε mL που παράχθηκε στο σύστημα με καταλύτη [Ni(bdt) ₂ C ₃] 0,06mM στα συστήματα: [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (PS) 0,05mM / ασκορβικό οξύ 0,1M / MeCN/H ₂ O 1:1(Σύστημα Διαλυτών)σε pH=4 και [Re(bpy)CO ₃]Cl (PS) 0,05mM/ TEOA 1M/ AcOH 0,1M/ MeCN.....	168
Πίνακας 24.Τα αποτελέσματα της μέγιστης παραγωγής H ₂ των συστημάτων 1-4.	173
Πίνακας 25.Τα αποτελέσματα παραγωγής H ₂ των συστημάτων 7-10 από 0-27h.	176
Πίνακας 26. Αποτελέσματα παραγωγής H ₂ κατά τη μεταβολή των συγκεντρώσεων του καταλύτη [Ni(S ₄ C ₃)Fe(CO)Cp*](BF ₄), στο σύστημα 0,5mM [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ , ασκορβικό οξύ 0,1M pH=4, H ₂ O:CH ₃ CN 1:1.	177
Πίνακας 27.Αποτελέσματα παραγωγής H ₂ κατά τη μεταβολή των συγκεντρώσεων του φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ , στο σύστημα [NiS ₄ C ₃)Fe(CO)Cp*](BF ₄) 15μM, 0,1M sodium ascorbate, H ₂ O:CH ₃ CN 1:1, pH=4.	178

Πίνακας 28. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 κατά την αλλαγή στην αναλογία του συστήματος διαλυτών $H_2O:CH_3CN$, με τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος σταθερά και στις βέλτιστες συγκεντρώσεις 0,2mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$, 15μM $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$, 0,1M ασκορβικό οξύ, pH=4.....	180
Πίνακας 29. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 κατά την προσθήκη φρέσκου διαλύματος φωτοευαισθητοποιητή, καταλύτη και οξέος μετά από 5h ακτινοβολήσης στο σύστημα 0,2mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$, 15μM $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$, 0,1M sodium ascorbate, pH=4, $H_2O:CH_3CN$ 1:1.....	181
Πίνακας 30. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 στα συστήματα όπου προστέθηκε Hg καθώς και σε αυτό που δεν έγινε προσθήκη Hg. Τα συστήματα ήταν στις ιδανικές συνθήκες 0,2mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$, 15μM $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$, 0,1M sodium ascorbate, pH=4, $H_2O:CH_3CN$ 1:1.....	182
Πίνακας 31 . Αποτελέσματα παραγωγής H_2 σε 3 συστήματα με διαφορετικό καταλύτη το καθένα 15μM ($[Ni(bdtC_3)_2]$, $[Ni(bdt)_2](TBA)$, $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$), PS: 0,2mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$, ED: 0,1M AscOH/AscONa, pH=4, σε διαλύτη $H_2O:CH_3CN(1:1)$	186
Πίνακας 32. H_2 σε mL που παράχθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ στο σύστημα με $[ReBr(CO)_3bpy]$ (PS) 0,25mM/ TEOA (ED) 1M / AcOH (οξύ) 0,1M / ακετόνη (Διαλύτης).	191
Πίνακας 33. H_2 σε mL που παράχθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις φωτοευαισθητοποιητή $[ReBr(CO)_3bpy]$ (PS) στο σύστημα με $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]-(TBA)^+$ (Cat.) 64 μM / TEOA (ED) 1M / AcOH (οξύ) 0,1M / ακετόνη (Διαλύτης).....	192
Πίνακας 34. H_2 σε mL που παράχθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις οξέος AcOH στο σύστημα με $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (Cat.) 64 μM / $[ReBr(CO)_3bpy]$ (PS) 0,25mM / TEOA (D) 1M / ακετόνη (Διαλύτης).	193
Πίνακας 35. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 σε συστήματα με διμινικά και μικτά διμινικά διθειολενικά σύμπλοκα του Ru ως φωτοευαισθητοποιητές.....	201
Πίνακας 36. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 σε συστήματα με μικτό διμινικό διθειολενικό σύμπλοκο του νικελίου ως καταλύτη αναγωγής πρωτονίων.	202
Πίνακας 37. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 σε συστήματα με διμινικό σύμπλοκο του Cu(I) ως καταλύτη αναγωγής πρωτονίων.	203

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ο ενεργειακός εφοδιασμός της σύγχρονης κοινωνίας μας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα ορυκτά καύσιμα. Όπως είναι σήμερα αποδεκτό, τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων μειώνονται, ενώ η κατανάλωση αυξάνεται σταθερά. Επιπλέον, υπάρχουν ανησυχίες για την επίδραση των αερίων του θερμοκηπίου στο κλίμα της γης, οπότε δεν θα ήταν καλή η χρήση μεγάλων ποσοτήτων ορυκτών καυσίμων στο μέλλον. Εναλλακτικές και αειφόρες πηγές ενέργειας πρέπει να αναπτυχθούν. Οι κύριες συζητήσεις επικεντρώνονται σήμερα στο διυδρογόνο (H_2) ή στη μεθανόλη ($MeOH$) ως εναλλακτικές βιώσιμες λύσεις.

Το υδρογόνο θεωρείται ως ένας ενεργειακός φορέας που αναμένεται να έχει σημαντική συμβολή στην κατεύθυνση της επίλυσης του ενεργειακού προβλήματος, ειδικά στον τομέα των μεταφορών, γι' αυτό έχει αποσπάσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ενός μεγάλου πλήθους επιστημονικών κλάδων. Οι πιο αισιόδοξοι υποστηρικτές του υδρογόνου προσβλέπουν στη λεγόμενη «Οικονομία Υδρογόνου», δηλαδή σε ένα διεθνές οικονομικό και κοινωνικό καθεστώς όπου το υδρογόνο θα διαδραματίζει τον καίριο ρόλο που σήμερα έχει το πετρέλαιο.[1]

Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο αποφασίσαμε στην παρούσα ερευνητική εργασία να ασχοληθούμε με το σχεδιασμό αποδοτικών συστημάτων για την παραγωγή υδρογόνου ως εναλλακτική πηγή ενέργειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Ο σύγχρονος τρόπος ζωής της κοινωνίας μας, καταναλώνει μεγάλες ποσότητες ενέργειας, για την παραγωγή αγαθών, μεταφορών, θέρμανσης και ψύξης. Τα ορυκτά καύσιμα είναι η πρωταρχική πηγή ενέργειας, αλλά η εκτεταμένη χρήση τους έχει οδηγήσει σε περιβαλλοντικές συνέπειες [2]. Ο Lewis και ο Nocera εκτιμούν ότι η ενεργειακή ζήτηση το 2050 θα είναι 41 TW, που αποτελεί αύξηση κατά 27 TW σε σύγκριση με την κατανάλωση το 2001 [3]. Η ανάπτυξη μιας ασφαλούς, καθαρής και ανανεώσιμης πηγής ενέργειας είναι μια απαίτηση για το μέλλον μας [4].

Το φως του ήλιου μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο ζήτημα αυτό, γιατί είναι φθηνή, ανανεώσιμη και καθαρή πηγή τεραστίων ποσοτήτων ενέργειας, δεδομένου ότι μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω των φωτοβολταϊκών ή σε χημική ενέργεια μέσω της σύνθεσης μικρών μορίων όπως της MeOH , H_2 , κ.α. [2].

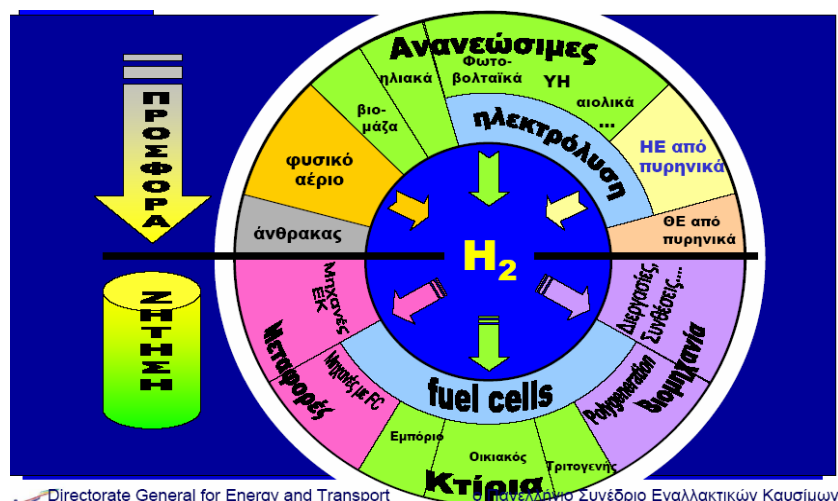
Αν και ήδη οι κυψέλες καυσίμων (solar cells) επιτρέπουν την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια, εκείνο που απομένει είναι να επιλυθεί η αποτελεσματική αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων αυτής. Αντ' αυτού, η μετατροπή σε χημική ενέργεια (χημικού δεσμού) είναι μια ελκυστική εναλλακτική λύση, όπως αποδεικνύεται μέσω της φωτοσύνθεσης στη φύση: τα φυτά χρησιμοποιούν το φως του ήλιου για να μετατρέψει το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό σε υδατάνθρακες και οξυγόνο (Αντίδραση 1.1). Εμπνευσμένοι από την επιτυχία της φυσικής φωτοσύνθεσης, μεγάλο μέρος της έρευνας έχει αφιερωθεί στο να κατανοήσουν τον εξελιγμένο μηχανισμό, και έτσι προτείνουν νέες λύσεις στο ενεργειακό πρόβλημα.



1.1 Υδρογόνο, πηγή ενέργειας

Το υδρογόνο αποτελεί το 75% του σύμπαντος και είναι το ελαφρύτερο αέριο στην φύση. Αποτελεί τη συστατική ύλη των άστρων και του ήλιου μας και, εφόσον αξιοποιηθεί κατάλληλα, είναι το αιώνιο καύσιμο. Δεν εξαντλείται ποτέ και η χρήση του δεν προκαλεί επιβλαβείς εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα [3].

Το υδρογόνο παράγεται από ορυκτούς πόρους όπως είναι ο άνθρακας και το φυσικό αέριο, παράγεται επίσης με ηλεκτρόλυση του νερού η οποία μπορεί να προέλθει από πυρηνική ενέργεια ή από ανανεώσιμες πηγές όπως η αιολική, η ηλιακή, η γεωθερμική και υδροηλεκτρική ενέργεια. Αυτή ακριβώς η ποικιλία των πηγών προμήθειας του υδρογόνου είναι και ο σημαντικότερος λόγος που το υδρογόνο προδιαγράφει ένα πολλά υποσχόμενο μέλλον. Στην **Εικόνα 1** απεικονίζονται οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου, οι τρόποι μετατροπής και εφαρμογής του.



Εικόνα 1. Το υδρογόνο ως καύσιμο

[<http://solarenergy.gr/basic/tags/tag/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF>].

Η χημική αποθήκευση του ηλιακού φωτός σε H_2 με ηλεκτρόλυση χρησιμοποιώντας το φως που παράγεται από ηλεκτρική ενέργεια είναι σε προχωρημένο στάδιο αλλά παραμένει ανεπαρκής. Εναλλακτικά, μια άμεση χημική μετατροπή του ηλιακού φωτός σε O_2 και H_2 θα είναι μια βιώσιμη πορεία σε τομείς με υψηλή ροή ακτινοβολίας, που παράγουν ένα καύσιμο με μεγάλη ενεργειακή περιεκτικότητα το οποίο μπορεί να μεταφερθεί σε περιοχές και να μετατραπεί σε ενέργεια και H_2O .

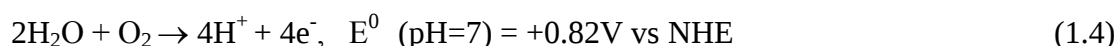
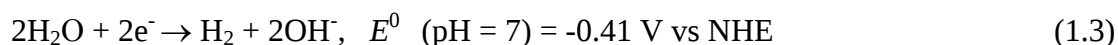
Η παραγωγή ανανεώσιμων και μη ρυπογόνων καυσίμων, μέσω της άμεσης μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική ενέργεια παραμένει μια συναρπαστική πρόκληση. Ανάμεσα στις διάφορες ενδιαφέρουσες αντιδράσεις, η διάσπαση του νερού σε μοριακό υδρογόνο και μοριακό οξυγόνο από το ορατό φως (αντίδραση 1.2) είναι δυνητικά ένας από τους πιο ελπιδοφόρους τρόπους για τη φωτοχημική μετατροπή και αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας.



Η αντίδραση αυτή απαιτεί ένα ή περισσότερα ενδιάμεσα έχοντας ιδανικά τις παρακάτω λειτουργίες:

- (i) απορρόφηση του ορατού φωτός,
- (ii) μετατροπή της ενέργειας διέγερσης σε οξειδοαναγωγική ενέργεια (μεταφορά),
- (iii) συντονισμένη μεταφορά πολλών ηλεκτρονίων στο νερό που οδηγεί στο σχηματισμό του H_2 ως μορίου ενεργειακής αποθήκευσης ή/ και στο σχηματισμό του O_2 .

Πράγματι, μια από τις κυριότερες δυσκολίες για την επίτευξη της διάσπασης του νερού μέσω του φωτός που προκαλείται από οξειδοαναγωγικές διαδικασίες είναι ότι το υδρογόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια (αντίδραση 1.3) ενώ το οξυγόνο απαιτεί τέσσερα ηλεκτρόνια (αντίδραση 1.4).



Αυτός ο αριθμός των μεταφορών αντιστοιχεί στην πιο ευνοϊκή θερμοδυναμική προϋπόθεση για την αντίδραση 1.2. Με άλλα λόγια, αυτή η αντίδραση είναι μια διαδικασία μεταφοράς πολλών ηλεκτρονίων που απαιτεί 1,23 eV ανά ηλεκτρόνιο που μεταφέρεται. Ως εκ τούτου, τα φωτόνια με $\lambda < 1008 \text{ nm}$ που αντιστοιχεί στο ελάχιστο της ενέργειας του 1,23 eV, μπορούν να προκαλέσουν την διάσπαση του νερού.

Πράγματι, το υδρογόνο είναι ένα πολύτιμο καύσιμο και έχει τα έξι πλεονεκτήματα : η ελεύθερη ενθαλπία που χρειάζεται η αντίδραση 1.2 για να παραχθεί ένα μόριο H_2 , δηλαδή η ενέργεια που αποθηκεύεται ανά γραμμομόριο, είναι $\Delta G_{298}^0 = 237,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Λόγω του μικρού βάρους του η χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας του H_2 ανά

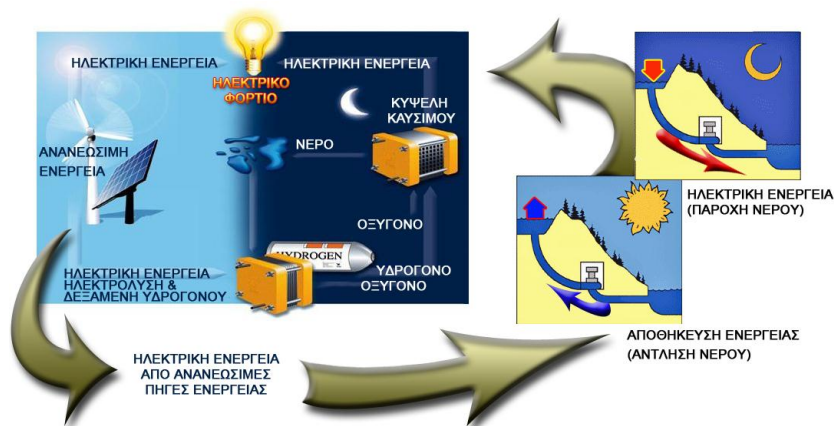
γραμμάριο είναι $119000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (πολύ υψηλή). Είναι, για παράδειγμα, τρεις φορές υψηλότερη από την αποθηκευτική ικανότητα του πετρελαίου ($40000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$).

Επιπλέον, η διαδικασία διάσπασης του νερού έχει άλλα δύο πλεονεκτήματα. Πρώτον, η πρώτη ύλη, δηλαδή το νερό είναι άφθονη και φθηνή. Δεύτερον, η καύση H_2 στον αέρα (αντίστροφη πορεία της 1.2) δίνει και πάλι το νερό. Με άλλα λόγια, η όλη διαδικασία είναι κυκλική και μη ρυπογόνα.

Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι το H_2 μπορεί να αντιδρά εκρηκτικά με O_2 . Ωστόσο, το εκρηκτικό όριο του H_2 στον αέρα είναι 4,00% μικρότερη από εκείνη του βουτανίου 1,86%. Ως εκ τούτου, η χρησιμοποίηση του υδρογόνου δεν είναι περισσότερο επικίνδυνη από εκείνη του φυσικού αερίου, και όπως το φυσικό αέριο, το υδρογόνο μπορεί αρκετά εύκολα να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί. Επίσης, οι καταλύτες που έχουν κατασκευαστεί για το διαχωρισμό του νερού στα δύο συστατικά του, είναι είτε πολύ ακριβοί, είτε ασθενικοί και τεχνικά επισφαλείς, είτε ανίκανοι να δουλέψουν μόνο με νερό [5].

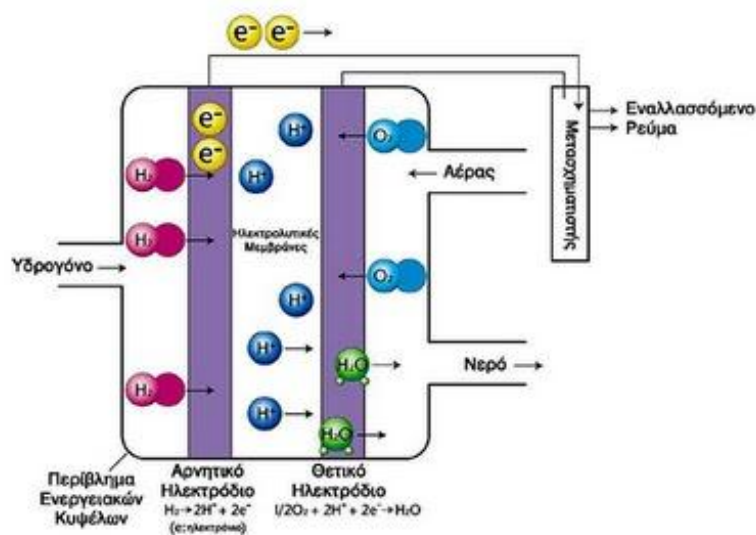
1.2 Το Υδρογόνο ως Τεχνολογία Παραγωγής Ενέργειας

Το υδρογόνο είναι ιδανικό για καύση σε κυψέλες καυσίμου, τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρισμού με απευθείας ένωση του υδρογόνου με το οξυγόνο σε μεταλλικό καταλύτη: χωρίς κινούμενα μέρη, χωρίς θόρυβο, χωρίς (μεγάλες) απώλειες και χωρίς ρύπους, παράγει ενέργεια με υψηλή απόδοση. Υπάρχουν ήδη αρκετά οχήματα που κινούνται με κυψέλες καυσίμου με υδρογόνο καθώς και μεγαλύτερες εγκαταστάσεις κυψελών που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια (Εικόνα 2).



Εικόνα 2. Η τεχνολογία υδρογόνου και τα αναλυτικά υδροηλεκτρικά έργα με τα οποία οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας θα είναι πραγματικά χρήσιμες. [www.οικολογία.gr/energy.html]

Οι κυψέλες καυσίμου είναι μία μέθοδος μετατροπής ενέργειας αποθηκευμένης με την μορφή καυσίμου (υδρογόνο, μεθάνιο, φυσικό αέριο κ.ά.) σε ηλεκτρισμό και θερμότητα. Αυτό γίνεται με υψηλή απόδοση (40-85% ανάλογα με τον τύπο της κυψέλης) και με μοναδική εκπομπή το καθαρό νερό (όταν το καύσιμο είναι αποκλειστικά υδρογόνο). Στην περίπτωση που το καύσιμο περιέχει άνθρακα, εκπέμπονται και αέρια βλαβερά για το περιβάλλον (π.χ. διοξείδιο του άνθρακα), αλλά σε πολύ μικρότερη ποσότητα από ότι με έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης αντίστοιχης ισχύος. Μία κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σαν μια «μπαταρία» (Εικόνα 3), μέσω μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης ενός καυσίμου (υδρογόνο) με ένα οξειδωτικό (οξυγόνο). Το πιο σημαντικό όμως είναι ότι δεν έχει τον περιορισμό της εξάντλησης του καυσίμου όπως στην μπαταρία, μιας και το καύσιμο και το οξειδωτικό εισάγονται συνεχώς στην άνοδο και στην κάθοδο του στοιχείου, και τα προϊόντα απομακρύνονται.



Εικόνα 3. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου [vehivlestechnology.blogspot.com/2011/01/blog-post_22.html]

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου έναντι των συμβατικών μεθόδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι η υψηλότερη απόδοση και η ελαχιστοποίηση των εκπομπών αερίων ρύπων [3].

1.3 Αποθήκευση Υδρογόνου

Λόγω της εξαιρετικά χαμηλής πυκνότητάς του, το υδρογόνο, κατά την αποθήκευση του ως ασυμπίεστο ρευστό καταλαμβάνει εξαιρετικά μεγάλο όγκο. Αυτή η ιδιότητα του υδρογόνου αποτελεί ίσως τον σημαντικότερο ανασταλτικό παράγοντα στην άμεση ανάπτυξη και εδραίωση της οικονομίας υδρογόνου. Για παράδειγμα, 1kg υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (20°C, 1atm) καταλαμβάνει όγκο 11m³.

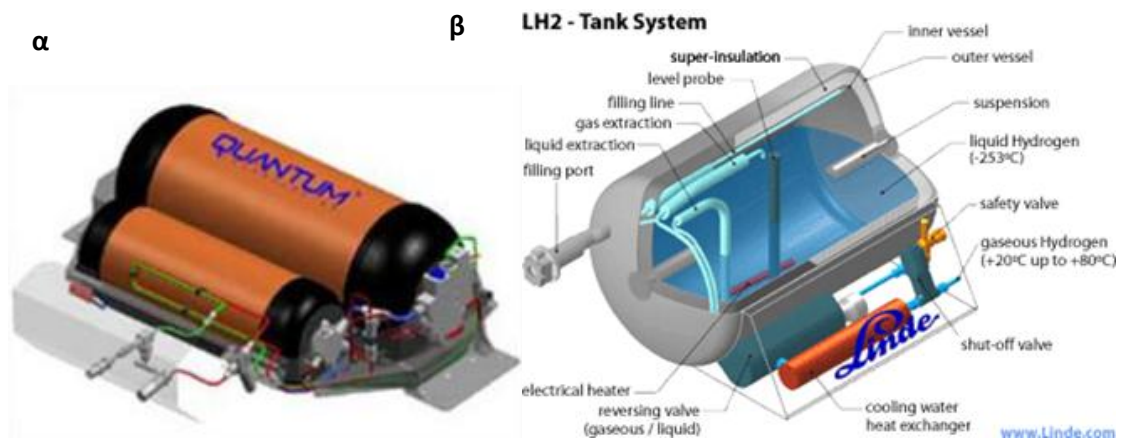
Επομένως, για την χρήση του ως καύσιμο και την απόδοση ενέργειας της ίδιας τάξης μεγέθους με τα συμβατικά καύσιμα, πρέπει να αυξηθεί με κάποιο τρόπο η πυκνότητα του, ώστε η δεξαμενή καυσίμου στο όχημα να καταλαμβάνει λογικές διαστάσεις.

Έτσι το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί στο όχημα με τους εξής αναγνωρισμένους από την επιστημονική κοινότητα τρόπους:

- i. με τη μορφή συμπιεσμένου αερίου Compressed Gas Hydrogen-CGH₂ σε εξαιρετικά υψηλές πιέσεις (στα 700bar 0.03kg/L) (**Εικόνα 4α**) [6].
- ii. ως κρυογονικό υγρό (LH₂) σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες (ογκομετρική χωρητικότητα 0,07kg/L). Στην **Εικόνα 4β** παρατηρείται η μόνωση που υπάρχει, η βαλβίδα εκτόνωσης του υγρού υδρογόνου και η αντίσταση για τον πλήρη καθαρισμό του δοχείου από το εναπομείναν υδρογόνο στο εσωτερικό του. Περίπου το 30% του ενεργειακού περιεχομένου καταναλώνεται για την υγροποίηση. Απαιτείται ελαχιστοποίηση της εξάτμισης του H₂ [7].
- iii. με τη μορφή μεταλλικού υδριδίου, όπου αέριο υδρογόνο σχηματίζει χημικές ενώσεις με συγκεκριμένα μέταλλα ή μεταλλικά κράματα (Στόχος χωρητικότητας 6wt.% , DOE) Επιθυμητό παράθυρο λειτουργίας: 25-120 °C, 1-10 atm [7].



- iv. ως αέριο υδρογόνο προσροφημένο από κάποιο στερεό, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) [12].



Εικόνα 4. α) Κύλινδρος αποθήκευσης H_2 χαμηλού βάρους από σύνθετα υλικά, β) Αποθήκη υγρού H_2 (-253°C) [6], [7]

1.4 Τεχνολογίες διανομής H_2

Η τεχνολογία διανομής υδρογόνου (αγωγοί, φορτηγά, κ.α.) είναι σήμερα διαθέσιμη. Οι μεγάλες μονάδες παραγωγής υδρογόνου είναι πιο οικονομικές από τις μικρές, αλλά έχουν υψηλότερο κόστος μεταφοράς και διανομής του υδρογόνου. Στις ΗΠΑ υπάρχουν 1.200km αγωγών υδρογόνου και 1.600.000km αγωγών φυσικού αερίου.



Εικόνα 5. Δίκτυο διανομής του υδρογόνου [8].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.1 Τι είναι φωτοκατάλυση

Φωτοκατάλυση ορίζεται η προαγωγή μιας φωτοαντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη. Η καταλυτική διάσταση μπορεί να αναφέρεται είτε στην ποσότητα των απορροφημένων φωτονίων είτε στην ποσότητα της προστιθέμενης ουσίας.

Διάφοροι όροι χρησιμοποιούνται για να εξηγήσουν αυτές τις αντιδράσεις, όπως:

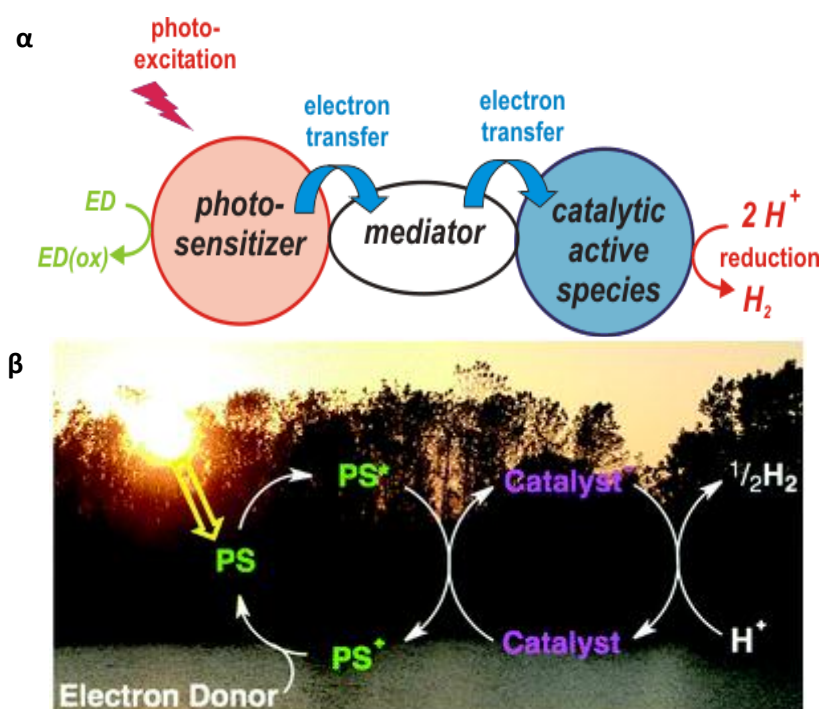
- Αλυσιδωτές αντιδράσεις προκαλούμενες από μεταφορά ηλεκτρονίων
- Φωτοπαραγόμενες καταλύσεις.

Ένας καλός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι:

1. Φωτοενεργός
2. Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί το φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
3. Βιολογικά και χημικά αδρανής
4. Φωτοσταθερός
5. Χαμηλού κόστους
6. Μη τοξικός

Υπάρχουν δύο κατηγορίες φωτοκατάλυσης: **η ομογενής**, όπου ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση και **η ετερογενής**, όπου καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα χαρακτηρίζονται από διαφορετικές φάσεις.

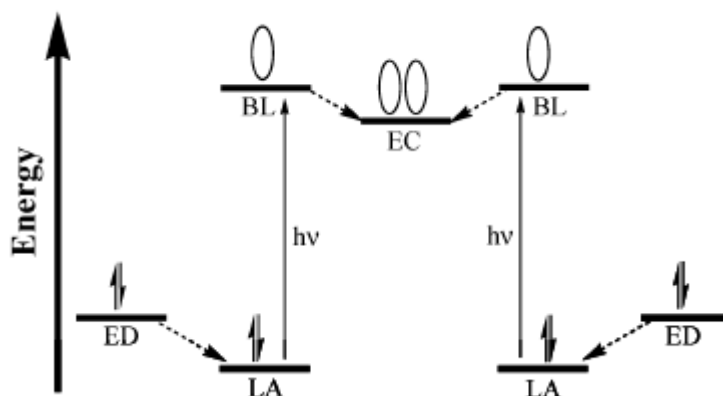
2.2 Ομογενής φωτοκατάλυση:



Εικόνα 6 α) Αρχικά συστήματα ομογενούς φωτοκατάλυσης για παραγωγή H_2 [www.dynamics.uni-rostock.de/research/photocatalytic-hydrogen-generation/]. β) Βελτιωμένα συστήματα ομογενούς φωτοκατάλυσης για παραγωγή H_2 [9].

Στις ομογενείς διεργασίες ο φωτοκαταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση [10]. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στο δυναμικό της ηλεκτρονικής διεγερμένης κατάστασης. Η μεταφορά ηλεκτρονίου και ενέργειας είναι διαδικασίες που εμπλέκονται στην ομογενή φωτοκατάλυση, καθώς και ο προσδιορισμός της αποτελεσματικότητας των επιμέρους βημάτων της αντίδρασης. Σ' αυτό το περίπλοκο σύστημα διερευνάται η αντίδραση που περιλαμβάνει έναν φωτοευαισθητοποιητή, ο οποίος φωτοδιεγείρεται στην πρωτογενή φωτοχημική διαδικασία, έναν δέκτη ηλεκτρονίων (mediator), για να διαχωριστούν τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών που δημιουργούνται και να αποφευχθεί ο ανασυνδυασμός τους, έναν καταλύτη ενεργό, για την αναγωγή των πρωτονίων και ένα θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων, για τη διατήρηση της αναστρεψιμότητας της συνολικής διαδικασίας (Εικόνα 6α). Σήμερα, στην προσπάθεια βελτίωσης του συστήματος, συντέθηκαν σύμπλοκα που λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων αλλά και ως καταλύτες αναγωγής του νερού. (Εικόνα 6β).

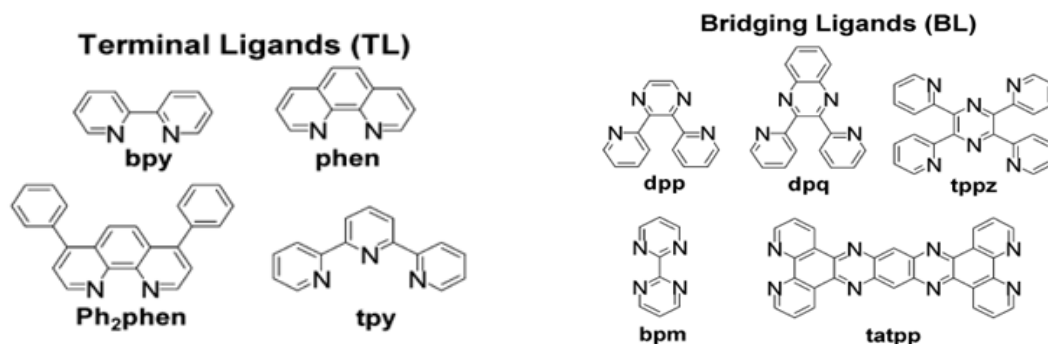
Η ανάπτυξη κατάλληλων μορίων που μπορούν να απορροφήσουν στο ηλιακό φάσμα και να χρησιμοποιήσουν την απορροφούμενη ηλιακή ενέργεια για την πραγματοποίηση ενός παραγωγικού σκοπού είναι μια πρόκληση και προϋποθέτει την τέχνη του μοριακού σχεδιασμού και την ανάπτυξη. Φωτοκαταλυτικά συστήματα για την παραγωγή καυσίμων συνδυάζουν τυπικά **(i)** ένα χρωμοφόρο ή LA, **(ii)** ένα δέκτη ηλεκτρονίων (EC), και **(iii)** ένα καταλύτη (CAT). Αυτές οι μοριακές συσκευές θα πρέπει να είναι σε θέση να εκτελούν πολλαπλά καθήκοντα μεταξύ των οποίων: **1)** η απορρόφηση του φωτός σε μια ευρεία περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, **2)** η αποθήκευση της απορροφούμενης ενέργειας για μια κατάλληλη χρονική περίοδο, **3)** η μεταφορά ηλεκτρονίων σε ένα ενεργό κέντρο, και **4)** η κατάλυση μιας κατάλληλης αντίδρασης για την εκτέλεση του χημικού μετασχηματισμού. Ένα διάγραμμα ενέργειας των τροχιακών για μια φωτοχημική μοριακή συσκευή για τη φωτοενεργή συλλογή ηλεκτρονίων παρουσιάζεται στην **Εικόνα 7**.



Εικόνα 7. Σχηματική αναπαράσταση ενός τροχιακού ενεργειακού διαγράμματος που δείχνει τη λειτουργία ενός μοριακού συστήματος για συλλογή ηλεκτρονίων με φωτοδιέγερση [LA= light adsorber (φωτοευαίσθητοποιητής), BL=bridging ligand (γεφυρωτικός υποκαταστάτης), EC=electron collector (δέκτης ηλεκτρονίων), ED= electron donor (δότης ηλεκτρονίων) [11]

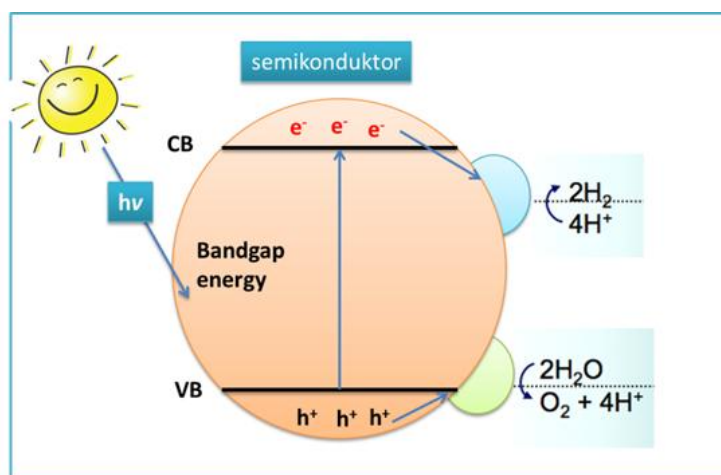
Φωτοχημική συλλογή ηλεκτρονίων γίνεται μέσω χρωμοφώρων που έχουν συνδεθεί, μέσω του σωστού γεφυρωμένου υποκαταστάτη (BL), με ένα δέκτη ηλεκτρονίων. Η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας συνήθως γίνεται μέσω της διέγερσης της MLCT κατάστασης του χρωμοφόρου. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μεταφέρεται σε ένα κατάλληλο EC. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται, παρέχοντας δύο ηλεκτρόνια στον EC. Οι γεφυρωμένοι υποκαταστάτες παρέχουν ένα σημείο σύνδεσης μεταξύ των

χρωμοφόρων που απορροφούν φως και του δέκτη ηλεκτρονίων. Μια ποικιλία από TL και BL μπορεί να σχεδιαστεί για να συντονισθούν οι ιδιότητες και η λειτουργία των μοριακών συσκευών. Μερικά παραδείγματα των TL και BL δίνονται στην **Εικόνα 8** [11].



Εικόνα 8. Χημικές δομές μερικών παραδειγμάτων από τελικούς υποκαταστάτες (TL) και γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (BL), όπου bpy = 2,2'-διπυριδίνη, phen = 1,10-φαινανθρολίνη, Ph₂phen = 4,7-διφαινυλοφαινανθρολίνη, tpy = 2,2':6',2''-τερπυριδίνη, dpp = 2,3-bis(2-πυριδύλο)πυραζίνη, dpq = 2,3-δισ(2-διπυριδύλο)κινόξαλίνη, bpm = 2,2'-διπυριμιδίνη, tppz = 2,3,5,6-τετράκισ(2-πυριδύλο)πυραζίνη, and tatpp = 9,11,20,22-τετραπύριδο [3,2-a:2',3'-c:3'',2''-1:2''',3'''-n]πεντακένιο[11].

2.3 Ετερογενής φωτοκατάλυση.



Εικόνα 9 Σχηματική απεικόνιση ετερογενούς φωτοκατάλυσης [https://ppmijeddah.files.wordpress.com/2013/04/41.png].

Αρχικά, το ηλιακό φως προσπίπτει πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του ημιαγωγού, όπου εκεί απορροφάται προς στο εσωτερικό αυτού με τη βοήθεια από μια ειδική σκούρα βαφή που βρίσκεται επικαλυμμένη στην εξωτερική του επιφάνεια και η οποία μεγιστοποιεί την απορρόφηση του προσπιπτόμενου πάνω σ' αυτό ηλιακού φωτός. Αφού το ηλιακό φως διαπεράσει τη βαφή του ημιαγωγού και εισέλθει στο εσωτερικό αυτού (στη ζώνη σθένους), λόγω της ηλεκτρικής διέγερσης που προκαλεί εκεί στα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού (π.χ. TiO_2), δημιουργεί πολυάριθμα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών. Στη συνέχεια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που σχηματίζονται στο εσωτερικό του ημιαγωγού, μεταπηδούν στη «ζώνη» αγωγιμότητας ενός λεπτού μεταλλικού στρώματος που βρίσκεται σε επαφή με την εσωτερική επιφάνεια του λεπτού υμενίου και από τη «ζώνη» αυτή μέσω ενός καταλύτη παράγεται τελικά το υδρογόνο (**Εικόνα 9**).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Παραγωγή H_2 με Ομογενή Φωτοκατάλυση

3.1 Τεχνητή φωτοσύνθεση

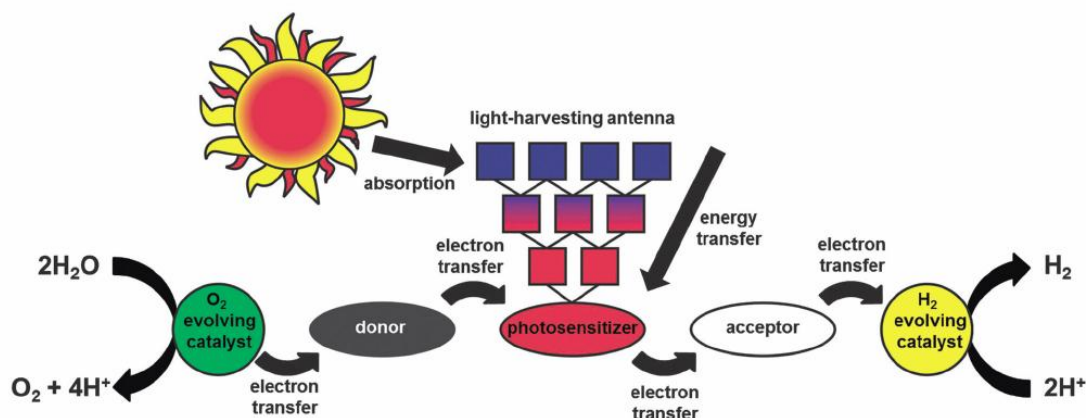
Ένα ιδανικό μοριακό τεχνητό φωτοσυνθετικό σύστημα περιέχει 5 συστατικά, μια κεραία απορρόφησης φωτός, μια φωτοευαισθητοποιημένη θέση διαχωρισμού φορτίου, έναν καταλύτη παραγωγής O_2 , έναν καταλύτη παραγωγής υδρογόνου και μια μεμβράνη απομόνωσης των καταλυτών, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 10**. Η διαδικασία ξεκινά όταν ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται από μια κεραία απορρόφησης φωτός, ιδανικά δομημένη με μια ποικιλία χρωμοφώρων, για να αυξήσει την απορρόφηση από την υπεριώδη (UV) στην υπέρυθη (IR) περιοχή και στη συνέχεια να διοχετεύει αποτελεσματικά την ενέργεια διέγερσης σε ένα φωτοευαισθητοποιητή. Αρχικά, στο φωτοευαισθητοποιητή γίνεται ένας διαχωρισμός φορτίου δημιουργώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. Για να μεγιστοποιήσουμε το χρόνο ζωής αυτής της κατάστασης επιπλέον μόρια δότη και δέκτη ηλεκτρονίου μπορεί να συμπεριληφθούν για να αυξήσουν την απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου και οπής, αποτρέποντας ανεπιθύμητους συνδυασμούς και μεταφέροντας τα φορτία στους αντίστοιχους καταλύτες.

Λόγω της πολυπλοκότητας αυτού του ιδανικού συστήματος, πρέπει να δημιουργείται ένα πλήρως λειτουργικό μοριακό σύστημα. Η τρέχουσα έρευνα έχει ως στόχο την βελτιστοποίηση φωτοευαισθητοποιητών και των καταλυτών των ηλιακών καυσίμων ξεχωριστά πριν από την κατασκευή ενός πλήρως ολοκληρωμένου λειτουργικού συστήματος. Οι ημιαντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής μελετήθηκαν με την παρουσία μιας θυσιαζόμενης οξειδωτικής ή αναγωγικής ουσίας για να αντισταθμίσει την απουσία του συμπληρωματικού καταλύτη [12]. Για να αξιολογηθεί η συνολική απόδοση του καταλύτη, ο όρος TON (turnover number), ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων που παράγονται ανά καταλύτη σε ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα.

Η πλειονότητα των συστημάτων μοριακής τεχνητής φωτοσύνθεσης είναι πολυμοριακά, ενώ στη φυσική φωτοσύνθεση τα χρωμοφόρα (LHC I & LHC II) είναι 2 σύμπλοκα χρωστικής πρωτεΐνης [13]. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίου μεταξύ του φωτοευαισθητοποιητή και του καταλύτη ή μεταξύ του

φωτοευαισθητοποιητή και του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων είναι στο όριο της διάχυσης (diffusion control limit). Σημαντική πρόοδος έχει γίνει σε μη ενωμένα (non-assembled) πολυμοριακά συστήματα και έχουν κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τα ενωμένα (assembled) μεταλλοπολυμοριακά συστήματα, όπως το ότι μπορούμε να ρυθμίσουμε την αναλογία φωτοευαισθητοποιητή / καταλύτη και συχνά είναι πιο εύκολη η σύνθεση αυτών των ουσιών. Ωστόσο, η εξάρτηση από τις ενδιάμεσες διαδικασίες διάχυσης για την κρίσιμη μεταφορά ηλεκτρονίων [14] περιορίζει σοβαρά την επιλογή των δυνητικών φωτοευαισθητοποιητών σε εκείνους που η διεγερμένη τους κατάσταση εμφανίζει αρκετά μεγάλο χρόνο ζωής. Οπότε απαιτούνται, χρωμοφόρα με βαρέα άτομα ικανά να δημιουργούν τριπλές καταστάσεις μεγάλης ζωής μέσω του ISC (intersystem crossing), και η πλειοψηφία των πολυμοριακών στοιχείων αυτού του συστήματος να λειτουργούν με έναν μεταφορέα ηλεκτρονίου από ή στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή. Παρόλα αυτά, η εξάρτηση από μια τριπλή διεγερμένη κατάσταση δημιουργεί μια σειρά από δυνητικά ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά: (1) οι μεγάλης ζωής διεγερμένες καταστάσεις παρέχουν περισσότερο χρόνο για ανταγωνιστικές αντιδράσεις προς τα πίσω (back-reactions) που θα οδηγήσουν σε διαδικασίες αποσύνθεσης ή απενεργοποίησης του συστήματος, (2) τριπλές καταστάσεις μπορεί να παράγουν την υψηλής δραστηριότητας ¹Δ κατάσταση του οξυγόνου (singlet oxygen) που επίσης μπορεί να οδηγήσει σε αποσύνθεση και συγκεκριμένα μέσω φωτοοξειδωσης οργανικών υποκαταστατών, (3) πολλοί από αυτούς τους φωτοευαισθητοποιητές είναι σύμπλοκα πολύτιμων μετάλλων και άρα ακριβοί και περιορισμένης διαθεσιμότητας για την παγκόσμια ενεργειακή τεχνολογία και (4) τα σύμπλοκα έχουν πολύ χαμηλότερο συντελεστή απορρόφησης σε σχέση με τις οργανικές χρωστικές.

Με καλύτερη οργάνωση ως προς τον σχεδιασμό των καταλυτών, φωτοευαισθητοποιητών και των μορίων απορρόφησης φωτός (light harvesting antenna) θα πρέπει να απαλλαγούμε από την ανάγκη για διεγερμένες καταστάσεις με μεγάλο χρόνο ζωής, καθιστώντας δυνατή τη χρήση ουσιών με μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης, σταθερών και χρωμοφόρα με φθηνά μέταλλα.

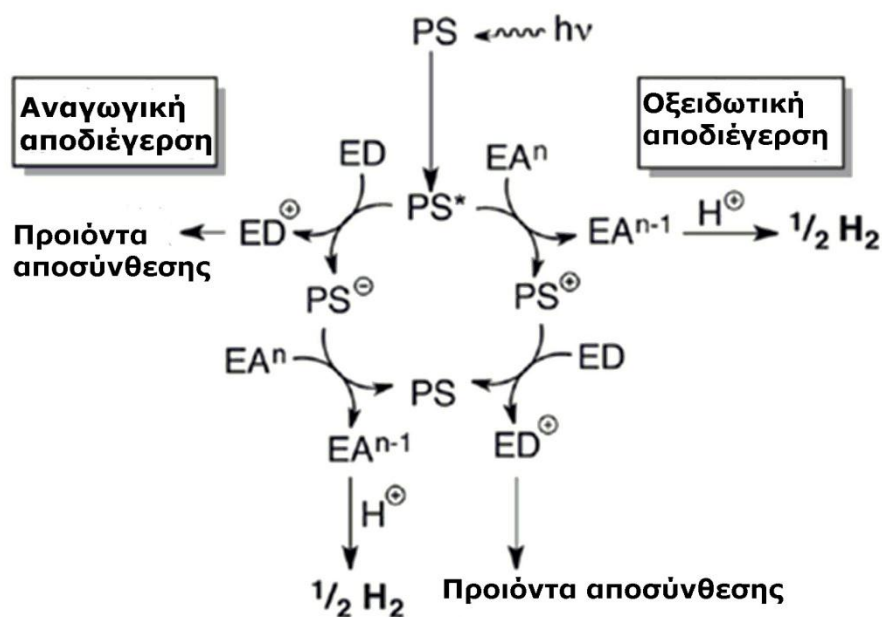


Εικόνα 10. Γενική ιδέα για την τεχνητή φωτοσύνθεση [13], [15].

3.2 Παραγωγή Υδρογόνου με Ομογενή Φωτοκατάλυση.

3.2.1. Βασικές αρχές του μηχανισμού

Ενώ έχουν ανακαλυφθεί νέες ή έχουν βελτιωθεί παλαιότερες ενώσεις για τα συστήματα της τεχνητής φωτοσύνθεσης, η βασική δομή της παραμένει ίδια. Χρειάζεται ένα χρωμοφόρο για να απορροφήσει το φως (PS), έναν καταλύτη (Cat.) ώστε να ανάγει τα πρωτόνια και ένα θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων (Red) για να δίνει ηλεκτρόνια για το σχηματισμό του H_2 και για την αναγέννηση του χρωμοφόρου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η έκλυση του υδρογόνου διαρκεί από μερικές ώρες μέχρι μερικές μέρες το μέγιστο. Το να καταλάβουμε γιατί σε αυτά τα συστήματα κάποια στιγμή σταματά η παραγωγή του υδρογόνου, είναι πολύ σημαντικό για το σχεδιασμό νέων συστημάτων πιο σταθερών και ανθεκτικών. Για την επίτευξη αυτού του στόχου έχουν διεξαχθεί λεπτομερείς μηχανιστικές μελέτες. Όταν ένα χρωμοφόρο ή φωτοευαίσθητοποιητής (PS) απορροφά ένα φωτόνιο, η διεγερμένη κατάσταση PS^* έχει διαφορετική ηλεκτρονική δομή και διαφορετικά δυναμικά οξειδοαναγωγής σε σχέση με τη θεμελιώδη κατάσταση PS. Με την παρουσία ενός δότη ηλεκτρονίων (ED) ή ενός δέκτη ηλεκτρονίων (EA), δυο μηχανισμοί αποδιέγερσης μπορούν να προβλεφθούν (Εικόνα 11) που αντιστοιχούν στην αναγωγική και οξειδωτική αποδιέγερση αντίστοιχα [16].



Εικόνα 11. Αναπαράσταση των μηχανισμών οξειδωτική και αναγωγικής αποδιέγερσης με ένα φωτοευαίσθητοποιητή (PS), ένα δότη ηλεκτρονίων (ED) και ένα δέκτη ηλεκτρονίων (EA) [16].

A) Οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης.

Στον οξειδωτικό μηχανισμό αποδιέγερσης ο PS^* , μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στον δέκτη ηλεκτρονίων EA, ο οποίος μπορεί να είναι ο καταλύτης σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις ή ένας μεταφορέας ηλεκτρονίου (mediator), όπως το μεθυλικό βιολογόνο.



Ο οξειδωμένος φωτοευαίσθητοποιητής (PS^+) ανάγεται από τον δότη ηλεκτρονίων (ED) και επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση PS.



Έτσι δίνεται η δυνατότητα στον EA^{n-1} να ανάγει τα κατιόντα H^+ προς παραγωγή H_2



B) Αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης

Στον αναγωγικό μηχανισμό αποδιέγερσης, ο PS^* αρχικά ανάγεται από τον δότη ηλεκτρονίων για να σχηματίσει PS^- .



Στην συγκεκριμένη περίπτωση, ο οξειδωμένος δότης (ED^+) αποσυντίθεται μη αντιστρεπτά



Στη συνέχεια ο ανηγμένος PS^- αντιδρά με τον δέκτη ηλεκτρονίων (EA^n) για παραγωγή PS και EA^{n-}



Έτσι δίνεται η δυνατότητα στον EA^{n-1} να ανάγει τα κατιόντα H^+ προς παραγωγή H_2

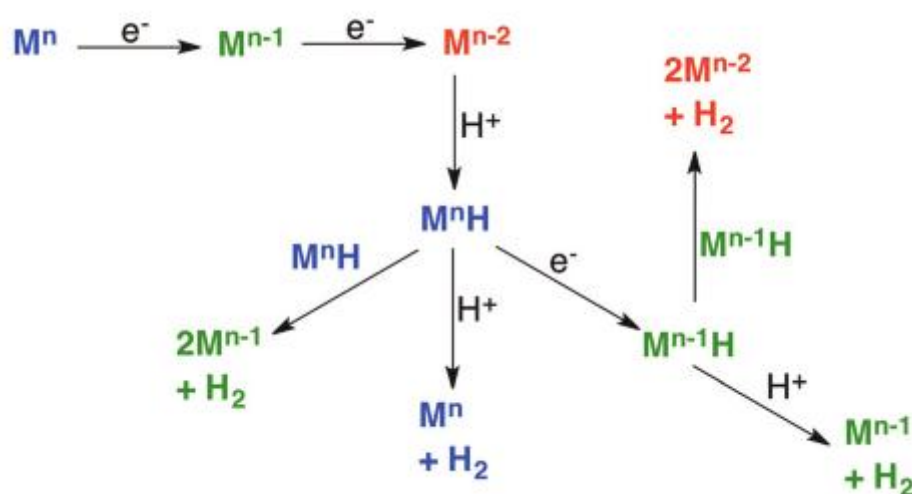


Οι σταθερές της κάθε αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίου καθώς και οι σχετικές σταθερές των PS^* , PS^+ και PS^- , καθορίζουν για το ποιος μηχανισμός θα επικρατήσει. Ο οξειδωτικός μηχανισμός μπορεί να προσδιοριστεί με μελέτες αποδιέγερσης, ενώ ο αναγωγικός μπορεί να εκτιμηθεί ποιοτικά από αντιστρεψιμότητα της μεταφοράς ηλεκτρονίων που μπορεί να προσδιοριστεί ηλεκτροχημικά. Τυπικά, οι σταθερές αποδιέγερσης μεταφοράς ηλεκτρονίου κυμαίνονται από 10^6 - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ για δυναμικό μηχανισμό (diffusion limited) [16].

3.2.2. Πιθανές πορείες των ομογενών καταλυτών για παραγωγή H_2

Έχουν αναφερθεί πολύ λίγοι ομογενείς καταλύτες και ως εκ τούτου ομογενή συστήματα για παραγωγή H_2 . Στα συστήματα αυτά, αφού διεγείρουμε με ορατό φως το φωτοευαίσθητοποιητή, ένα από τα συστατικά μετατρέπεται σε ένα ασταθές

ενδιάμεσο, το οποίο με τη σειρά του αποσυντίθεται για να αποδώσει H_2 και την αρχική ένωση. Αυτή η ένωση λειτουργεί ως ομογενής καταλύτης. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανόργανες ενώσεις, όπως οι ομογενείς καταλύτες υδρογόνωσης, οι οποίοι διαθέτουν ένα μεταλλικό κέντρο που μπορεί να παρουσιάσει διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης κατά τη διάρκεια ενός καταλυτικού κύκλου, και οι οποίοι μπορούν να σχηματίσουν ένα ενδιάμεσο υδρίδιο, το οποίο είναι ασταθές σε διάλυμα, και έτσι μπορεί να δώσει μια πορεία για την απελευθέρωση του H_2 (Εικόνα 12).



Εικόνα 12. Πιθανές πορείες του καταλύτη για παραγωγή H_2 [16]

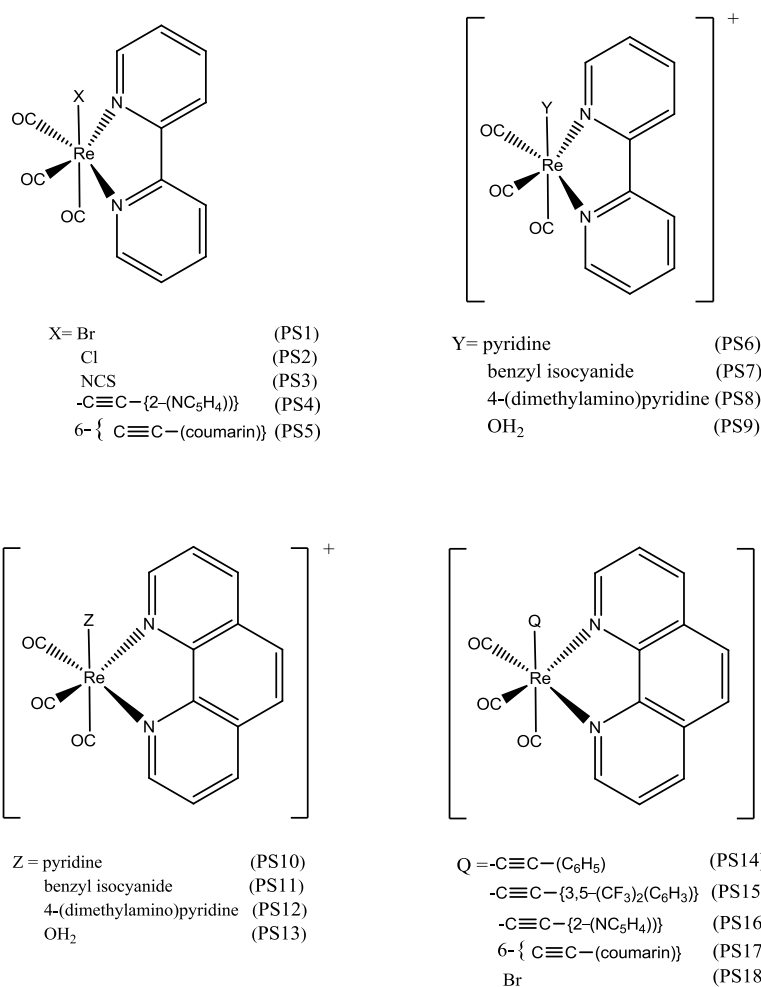
3.3 Συστήματα παραγωγής υδρογόνου ομογενούς φωτοκατάλυσης

3.3.1 Συστήματα παραγωγής H_2 με σύμπλοκα του Re(I) ως PS.

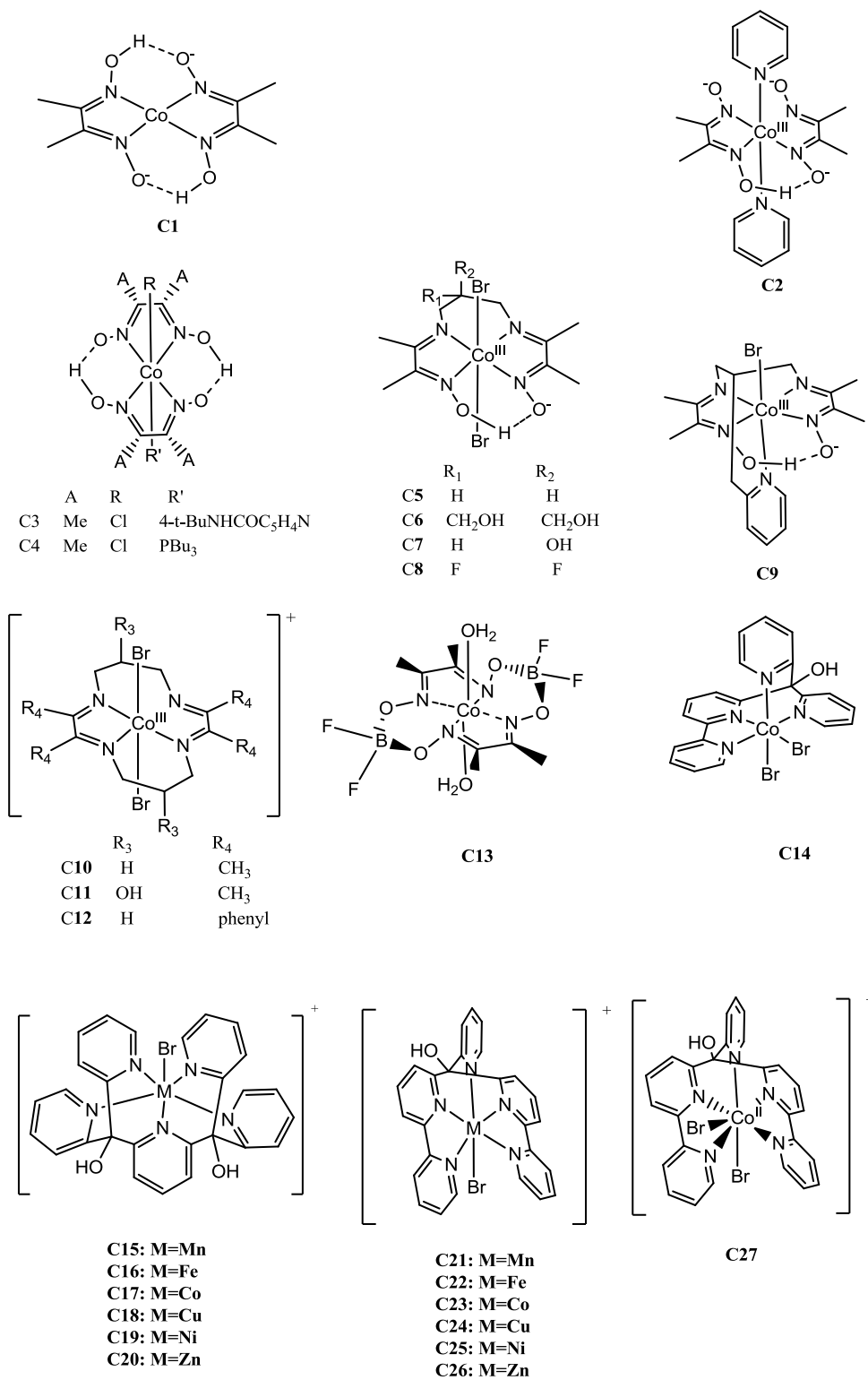
Μεταξύ των χρωμοφώρων, το $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ παίζει σημαντικό ρόλο, αν και είναι γνωστό ότι μετά από μερικές ώρες ακτινοβολήσης αποσυντίθεται [17]. Μια εναλλακτική λύση θα μπορούσε να είναι σύμπλοκα του Re, λόγω των πολλών οξειδωτικών καταστάσεών τους [18,19]. Τα σύμπλοκα του Re(I) παρουσιάζουν σημαντικές φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιότητες [20-25], και βρίσκουν εφαρμογές ως αισθητήρες ανιόντων (anion sensors) [26], ανιχνευτές DNA [27-29], φωτοευαίσθητοποιητές σε ηλιακές κυψέλες [30,31], ανιχνευτές φωταύγειας και αποτελούν μοριακά τμήματα σε πολυμοριακά συστήματα [32,33].

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες πολλά συστήματα έχουν μελετηθεί στην ομογενή φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με τρικαρβονυλικά σύμπλοκα του Re(I) που χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοευαισθητοποιητές.

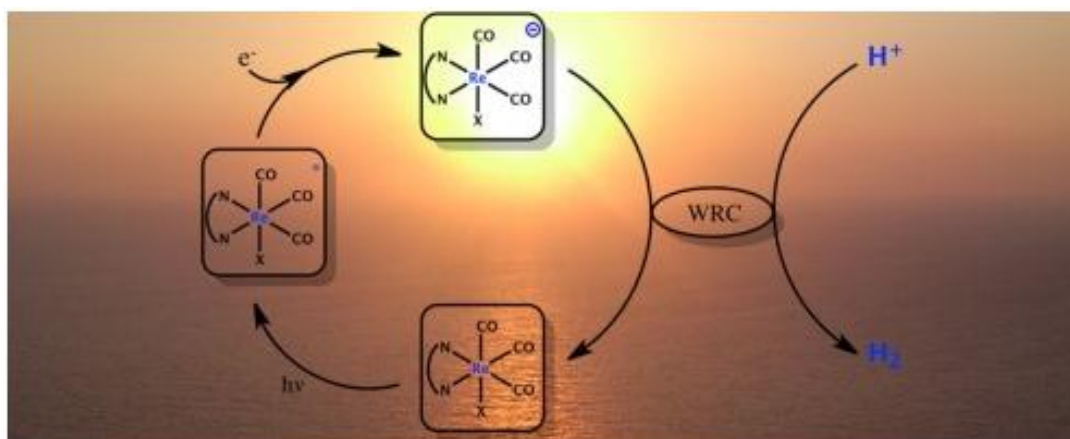
Τα περισσότερα σύγχρονα συστήματα χρησιμοποιούν ως φωτοευαισθητοποιητές σύμπλοκα του Re(I) του τύπου $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})\text{X}]$, με δομές που φαίνονται στην **Εικόνα 13** και ως καταλύτες σύμπλοκα του κοβαλτίου (**Εικόνα 14**), όπου παράγουν H_2 ακολουθώντας συνήθως το μηχανισμό της αναγωγικής αποδιέγερσης (**Εικόνα 15**).



Εικόνα 13. Δομές των συμπλόκων $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})\text{X}]$ που έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαισθητοποιητές σε σύγχρονα συστήματα [18].



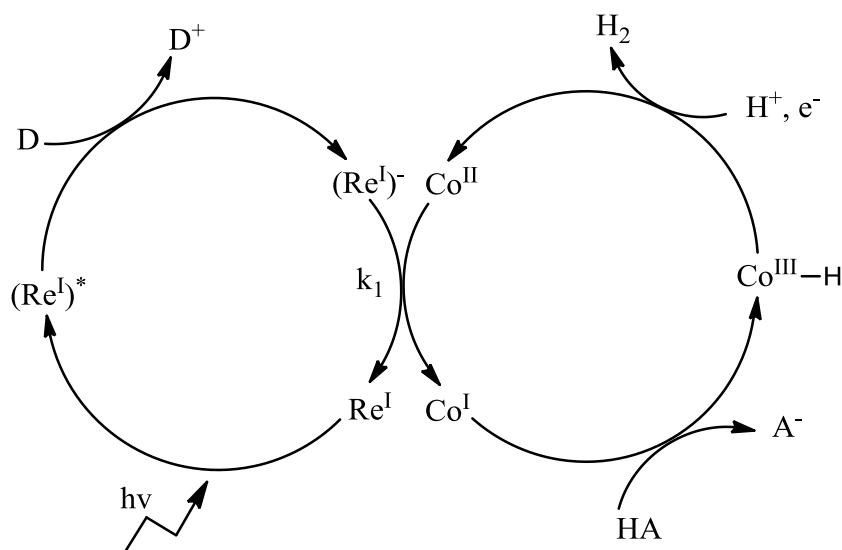
Εικόνα 14. Δομές των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν σε συστήματα με σύμπλοκα του Re(I) ως PS [18].



Εικόνα 15. Γενικό σχήμα για την φωτοχημική παραγωγή του H_2 με χρωμοφόρα σύμπλοκα του (ReI), δότη ηλεκτρονίου (ED) και έναν καταλύτη αναγωγής του νερού (WRC) [18].

Ο B. Probst, και οι συνεργάτες του παρουσίασαν το φωτοκαταλυτικό σύστημα όπου το σύμπλοκο $[ReBr(CO)_3bpy]$ χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαισθητοποιητής, το σύμπλοκο $[Co(dmgH)_2]$ ως καταλύτης και η TEOA ως θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων [1]. Σε αυτό το σύστημα, διαπιστώθηκε ότι η αναγωγική αποδιέγερση του PS^* από την TEOA ακολουθήθηκε από ταχεία ($k_{1, Br} = 2.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) μεταφορά ηλεκτρονίων στον καταλύτη $[Co(dmgH)_2]$. Τα προκύπτοντα σύμπλοκα του Co^I , παράγουν H_2 σε μία δευτερεύουσα διεργασία (Εικόνα 16). Ανάλυση του συστήματος μετά την ακτινοβολήση έδειξε την ποσοτική απώλεια του Br^- από το $[ReBr(CO)_3bpy]$. Με τη προσθήκη περίσσειας ποσότητας (10-πλάσια) του βρωμιδίου του τεραβουτυλαμμωνίου ($[TBA]Br$) δεν παρατηρήθηκε αύξηση της καταλυτικής απόδοσης. Η ίδια ομάδα [34] αντικαθιστώντας το οξικό οξύ ($pK_a=13-14$) με $[HTEOA][BF_4]$ ($pK_a=7,5$) [35], αυξήθηκε σημαντικά η μακροπρόθεσμη απόδοση, αν και σε χαμηλότερες τιμές. Σε αυτή την περίπτωση, ο αζονικός υποκαταστάτης βρωμίου παραμένει συνδεδεμένο με το ρήνιο (σύμφωνα με το HPLC). Αυτό αποδεικνύει ότι το οξικό οξύ ($AcOH$) επιταχύνει την απώλεια του Br^- από το $[ReBr(CO)_3bpy]$ όπου πιθανώς τη θέση του να την παίρνει οξικό ή νερό ή διαλύτη. Για το λόγο αυτό δοκίμασαν το σύμπλοκο $[Re(OH_2)(CO)_3bpy]$ ως φωτοευαισθητοποιητή. Κάνοντας συγκριτικά πειράματα, διαπίστωσαν ότι χρησιμοποιώντας LED κατάλληλου μήκους κύματος (380nm για το $[Re(OH_2)(CO)_3bpy]$ και 476nm για το $[ReBr(CO)_3bpy]$) η παραγωγή υδρογόνου ήταν σχεδόν ίδια και στα δύο συστήματα.

Για περισσότερες αποδείξεις της επιρροής του αξονικού υποκαταστάτη X, δοκίμασαν και το σύμπλοκο $[\text{ReNCS}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ στη θέση του $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$. Το σύμπλοκο $[\text{ReNCS}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ επιλέχθηκε γιατί έχει παρατηρηθεί από προηγούμενες εργασίες ότι παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα [36], ενώ παρουσιάζει φυσικοχημικές ιδιότητες ανάλογες με εκείνες του $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$. Σύμφωνα με την HPLC ανάλυση, στο σύμπλοκο $[\text{ReNCS}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, ο υποκαταστάτης $-\text{NCS}$ αργεί να αποδεσμευτεί από το σύμπλοκο.



Εικόνα 16. Γενικός μηχανισμός της δευτερεύουσας διεργασίας από το $\text{Co}^{\text{III}}-\text{H}$ στο Υδρογόνο. Με $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{diimine}]$ ως φωτοευαίσθητοποιητή, όπου Co^{II} το $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgH})_2]$, όπου D ο δότης ηλεκτρονίων (TEOA), και HA το οξικό οξύ [1].

Στην πραγματικότητα, η αντικατάσταση του αξονικού υποκαταστάτη Br^- από το σύμπλοκο $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με $[\text{NCS}]^-$, καθώς και η αντικατάσταση του οξικού οξέος με το $[\text{HTEOA}][\text{BF}_4]$, αύξησε σημαντικά την μακροπρόθεσμη σταθερότητα καθώς και την απόδοση του συστήματος (TON_{Re} έως 6000). Η μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ του ανηγμένου φωτοευαίσθητοποιητή PS^- και του Co^{II} είναι πολύ γρήγορη αντίδραση ($K_1=1,3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Η μεταφορά ενός δεύτερου ηλεκτρονίου στον PS έρχεται από την αποσύνθεση της TEOA, μια δευτερεύουσα διαδικασία για το τελικό σχηματισμό του H_2 (**Εικόνα 17**).[34]

Διαπιστώθηκε ότι η αλλαγή του αξονικού υποκαταστάτη X, και της διμίνης (NN) αλλάζει την αποτελεσματικότητα στην παραγωγή υδρογόνου. Έχει συσχετιστεί η παραγωγή του H₂ σε αυτά τα συστήματα με τους χρόνους ζωής των διεγερμένων καταστάσεων των PS. Αναγωγική αποδιέγερση της διεγερμένης κατάστασης του PS από την TEOA πραγματοποιείται σε μια χρονική κλίμακα 10-100ns. Τα συστήματα με PS τα σύμπλοκα [Repy(CO)₃bpy], [ReCNBz(CO)₃bpy], [Repy(CO)₃phen] και [ReCNBz(CO)₃phen] παρουσίασαν παραγωγή H₂, ενώ τα συστήματα με PS τα σύμπλοκα [Re(CO)₃(4-Me₂Npy)bpy](TfIsO), [ReOH₂(CO)₃bpy], [Rephen(CO)₃(4-Me₂Npy)](TfIsO) και [ReOH₂(CO)₃phen] δεν παρήγαγαν H₂. Στην περίπτωση του συμπλόκου [Re(CO)₃(4-Me₂Npy)bpy](TfIsO) υπήρχαν προβλήματα διαλυτότητας με το ρυθμιστικό διάλυμα και έτσι δεν μπορούσαν να γίνουν πειράματα. Όσο για τα σύμπλοκα [ReOH₂(CO)₃bpy], [ReOH₂(CO)₃phen] η μη καταλυτική δραστηριότητα οφείλεται στη πρωτονίωση του H₂O στην θεμελιώδη [pK_a[PS9] (H₂O)=8.5] και τη διεγερμένη κατάσταση με μια σταθερά 0,5ns (πολύ μικρή διάρκεια ζωής ώστε να έχουμε μια αποδοτική αναγωγική αποδιέγερση). Η διεγερμένη κατάσταση του [ReOH₂(CO)₃bpy]* διαρκεί παραπάνω και αντιδρά ως φωτοξύ, π.χ. χάνει ένα πρωτόνιο (~5ns).

Για να αξιολογηθεί ο μηχανισμός στο H₂O, χρησιμοποιήθηκε δονητική φασματοσκοπία χρονικής ανάλυσης και βρέθηκε ότι ο καταλυτικός κύκλος στο νερό ακολουθεί την ίδια πορεία, όπως και με το DMF [39,40], όμως εδώ δεν παρατηρήθηκε η μεταφορά ενός δεύτερου ηλεκτρονίου από (HOCH₂C[•]H)N(CH₂CH₂OH)₂ ή (HOC[•]HCH₂)N(CH₂CH₂ OH)₂ , κάτι που όπως αναφέραμε και προηγουμένως είχαν παρατηρήσει στα συστήματα με διαλύτη DMF [34].

Σε οργανικούς διαλύτες, ο μηχανισμός αποδέσμευσης του H₂ από το Co^{III}-H από τις κοβαλοξίμες πιστεύετε ότι είναι ομολυπτικός [1,34,40,41]. Ενώ, στους υδατικούς διαλύτες οι ετεροληπτικοί και ομολυπτικοί μηχανισμοί μπορούν να δρουν συγκριτικά και στην πραγματικότητα ανάλογα με τη [Co] και pH.

Λόγω της μικρής σταθερότητας των κοβαλοξιμών, οι ερευνητές στράφηκαν στα πολυπυριλιδικά σύμπλοκα του κοβαλτίου, επειδή εμφάνιζαν υψηλή σταθερότητα και καταλυτική δράση. Έτσι, ο M. Guttentag και οι συνεργάτες του [39, 42] δοκίμασαν για καταλύτες τετραπυρίδυλο (tetra-pyridyl) σύμπλοκα του κοβαλτίου, όπως τα [Co^{III}Br₂{(DO)(DOH)pn}](C5) και [Co^{II}Br(TPy)]Br (C14) και χρησιμοποίησαν ως

φωτοευαισθητοποιητή το σύμπλοκο [Repy(CO)₃bpy] σε νερό με ασκορβικό οξύ/ασκορβικό ανιόν [H₂asc]/[Hasc]⁻ ως δότη ηλεκτρονίων. Όπου ο καταλύτης [Co^{II}Br(TPy)]Br (**C14**) είναι αποδοτικότερος (TON_{Re}=9000(20h)) από τον καταλύτη [Co^{III}Br₂{(DO)(DOH)pn}] (**C5**) (TON_{Re}= 3000 (30h)). Όμως, όταν πρόσθεσαν το σύμπλοκο [Co^{III}Br₂{(DO)(DOH)pn}] (**C5**) σε ένα υδατικό διάλυμα Hasc⁻/H₂asc, παρατήρησαν ότι το διάλυμα από άχρωμο γινόταν κόκκινο αμέσως, που οφειλόταν στην αναγωγή του Co^{III} (Co^{III} → Co^{II}) και στην αντικατάσταση του αξονικού υποκαταστάτη -Br με H₂O, άρα το σύμπλοκο [Co^{II}(OH)₂{(DO)(DOH)pn}]⁺ (**C5'**) δρα ως καταλύτης αναγωγής του νερού (WRC) στο σύστημα [49].

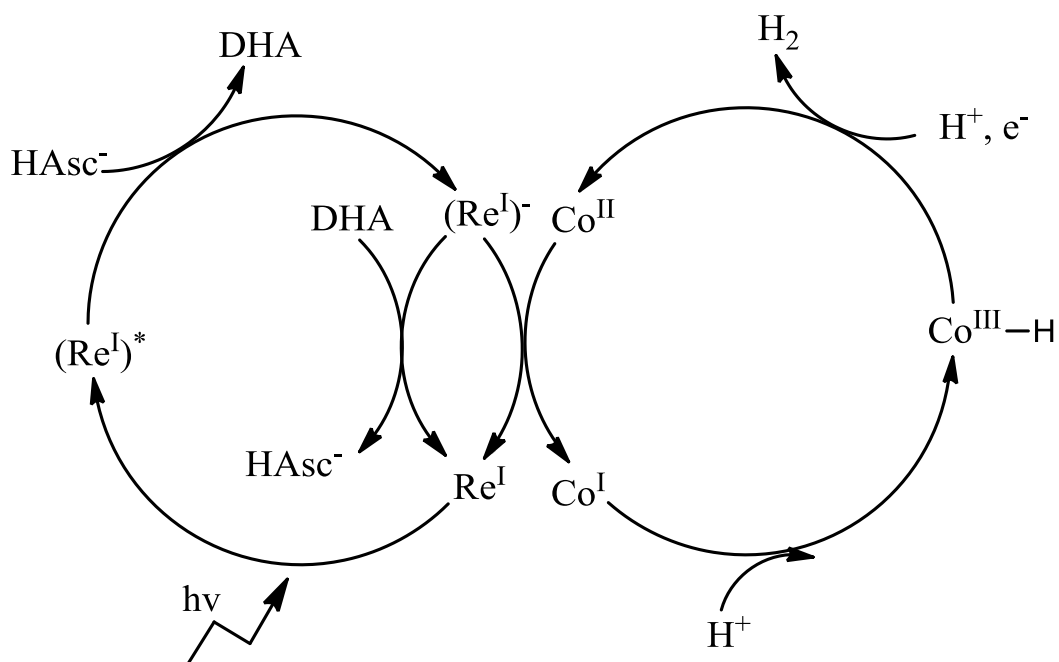
Επίσης, ο C. Bachmann και οι συνεργάτες του [50] στο ίδιο σύστημα μελέτησαν ως καταλύτες αναγωγής νερού (WRC) τα σύμπλοκα του κοβαλτίου [Co^{II}Br(aPPy)]Br, [Co^{II}Br(PPy)]Br και είχαν μεγαλύτερη απόδοση σε H₂. Συγκεκριμένα, και οι δυο καταλύτες παρουσίαζαν παρόμοια TONs για συγκεντρώσεις μεταξύ 5-25 μM. Όμως μειώνοντας τη συγκέντρωση στα 0,1 μM τα TONs για το [Co^{II}Br(aPPy)]Br (**C17**) αυξήθηκαν σημαντικά (TON_{Co}=10800), ενώ η καταλυτική δραστηριότητα για το [Co^{II}Br(PPy)]Br (**C23**) είχε χαθεί. Επιπλέον, παρατήρησαν στα τυφλά πειράματα ότι τα σύμπλοκα [Co^{II}Br(aPPy)]Br, [Re(bpy)(py)(CO)₃]⁺ παρέμεναν σταθερά και μετά την κατάλυση. Όπως, αναφέραμε σχεδίασαν αυτούς τους υποκαταστάτες με σκοπό να είναι σταθερά τα σύμπλοκα στο νερό λόγω της παραμορφωμένης γεωμετρίας τους.

Συμπερασματικά ο μηχανισμός σε αυτό το σύστημα είναι αναγωγικής αποδιέγερσης, όπου το [Re(py)(bpy)(CO)₃]OTf αναγωγικά αποδιεγείρεται από το Hsac⁻ για να δώσει το PS⁻ και αποπρωτονιώνεται σε asc⁻ (γρήγορη εξάρτηση από το pH). Στη συνέχεια, ακολουθεί μεταφορά ηλεκτρονίου στον καταλύτη [Co^{II}-πολυπυριδύλ] (όπως **C5',C14,C17,C23**).

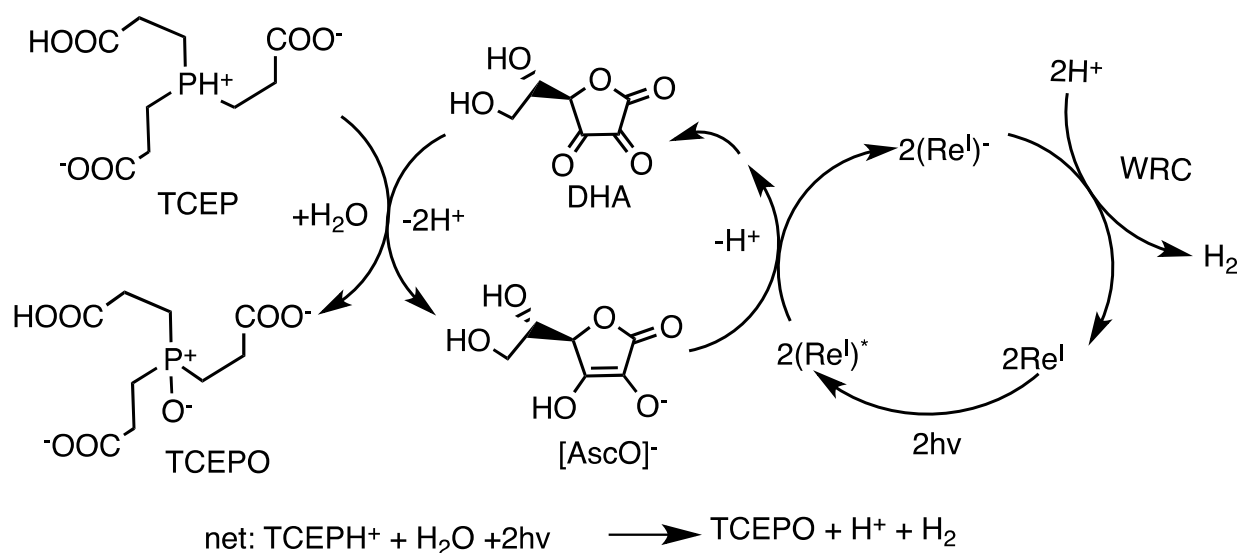
Συγκριτικά με τα συστήματα που χρησιμοποιούν την TEOA ως δότη ηλεκτρονίων, παρατήρησαν ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων στα συστήματα με την TEOA είναι Co^{III} → Co^{II} (1.1 · 10⁹ M⁻¹ s⁻¹) [50]. Ενώ, στα συστήματα με το Hasc⁻, η μεταφορά είναι από Co^{II} → Co^I, επειδή οι WRC [Co^{II}-πολυπυριδύλ] (όπως τα **C5',C14,C17,C23**) ανάγονται από το Hasc⁻. Παρόλα αυτά, οι αποδόσεις και στα δύο συστήματα είναι παρόμοιες.

Βέβαια μια σημαντική διαφορά παρατηρήθηκε μεταξύ της TEOA και του Hasc⁻ (ασκορβικού ανιόντος) ως δότες ηλεκτρονίων στον φωτοευαισθητοποιητή [Re(bpy)(py)(CO)₃]⁺ μετά από ακτινοβόληση. Σε αντίθεση με την οξειδωμένη

τριαιθανολαμίνη ΤΕΟΑ, η ρίζα του ασκορβικού $\text{asc}^{\cdot-}$ και το DHA (προϊόντα αποσύνθεσης) είναι εν δυνάμει δέκτες ηλεκτρονίων που μπορούν να επανοξειδώσουν τον $\text{PS}^- \rightarrow \text{PS}$. Για να το εξακριβώσουν αυτήν την υπόθεση, πρόσθεσαν επιπλέον ποσότητα DHA σε διάλυμα που περιείχε PS και $\text{Hasc}^-/\text{Hasc}$ και μετά από ακτινοβόληση παρατήρησαν την γρήγορη αποσύνθεση του PS^- , επιβεβαιώνοντας την παραπάνω υπόθεση. Έτσι, όσο περισσότερο H_2 παράγεται τόσο περισσότερο DHA δημιουργείται, και έτσι κάποια στιγμή η μεταφορά ηλεκτρονίων στο DHA και WRC αρχίζουν να ανταγωνίζονται μεταξύ τους μέχρι που τελικά σταματά να παράγεται H_2 (**Εικόνα 18**) [42]. Τη λύση στο πρόβλημα βρήκαν στην συνέχεια η ίδια ομάδα [44], προσθέτοντας ένα αντιδραστήριο που μπορεί να ανάγει το οξειδωμένο ασκορβικό και να το επανεισάγει στον καταλυτικό κύκλο (**Εικόνα 19**). Χρησιμοποίησαν λοιπόν τη τρις (2-καρβοξυαιθυλο) φωσφίνη (TCEP) η οποία καθιστά το οξειδοαναγωγικό ζεύγος ασκορβικού σε δέκτη ηλεκτρονίων και όχι ως δότες ηλεκτρονίων. Το ασκορβικό οξύ ανακυκλώνεται μέχρι και 50 φορές κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης για να παράγει το αντίστοιχο οξείδιο $\text{TCEP}=\text{O}$ (αποδεικνύεται με NMR) και το σύστημα έδωσε περίπου 30000 $\text{TON}_{(\text{Co})}$ (C23, **Εικόνα 19**) με $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ως PS και 2000 $\text{TON}_{(\text{Co})}$ με $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{py})]^+$ ως PS. Πειράματα χωρίς ασκορβικό έδωσαν H_2 με το $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{py})]^+$ ως PS, που οφείλεται στο ότι το TCEP μπορεί να αποδιεγείρει την διεγερμένη κατάσταση του χρωμοφόρου ($k_q=1.15 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), όμως 1000 φορές πιο αργά σε σχέση με την αποδιέγερση από το ασκορβικό.



Εικόνα 18. Σχηματική αναπαράσταση του καταλυτικού κύκλου που οδηγεί στο σχηματισμό του H_2 , για το σύστημα με το $[\text{Repy}(\text{CO})_3\text{bpy}]^+$ ως PS, σύμπλοκα του Co^{II} ($\text{C5}'$, C14 , C17 , C23) ως καταλύτες αναγωγής του H_2O και $[\text{H}_2\text{asc}]/[\text{Hasc}]^-$ ως δότη ηλεκτρονίων [42].



Εικόνα 19. Η επίδραση του TCEP στο ασκορβικό (ED) – $\text{Re}(\text{I})$ χρωμοφόρο – κοβάλτιο καταλύτης (WRC) [44].

Πίνακας 1 Αποτελέσματα παραγωγής H₂ για συστήματα που χρησιμοποιούν σύμπλοκα του ρηνίου [18].

PS	Cat	ED	Διαλύτης	Πρόσθετα	Οξύ	λ_{irr} (nm)	H ₂	TON _{Re}	TON _{Co}	t _{irr}	Αναφορά
[Re(bpy)(CO) ₃ NCS] (30μM)	[Co(OH ₂) ₆](BF ₄) ₂ (0.5mM) + dmgH ₂ (3mM) (C1)	TEOA (1M)	DMF	-	HBF ₄ (20mM)	380	~0.2 · 10 ⁻⁹ mol/s	6000 ^a	1000 ^b	110h	[34]
		TEOA (1M)	DMF	-	HBF ₄ (50mM)	476	~15 · 10 ⁻⁹ mol/s	1850 ^a		110h	[34]
[Re(bpy)(CO) ₃ Br] (0.5mM)		TEOA (1M)	DMF	-	AcOH (0.1M)	400 cut off	~36 · 10 ⁻⁹ mol/s	158 ^c (7h)	80 ^c (1.5h)	1.5h, 7h	[33,34]
		TEOA (1M)	DMF	10eq [TBA]Br	AcOH (0.1M)	400 cut off	~36 · 10 ⁻⁹ mol/s	145 ^c		7h	[34]
[Re(bpy)(CO) ₃ (H ₂ O)] (0.5mM)		TEOA (1M)	DMF	-	AcOH (0.1M)	400 cut off	~10 · 10 ⁻⁹ mol/s	20 ^c		7h	[34]
[Re(bpy)(CO) ₃ NCS] (0.5mM)	[Co(OH ₂) ₆](BF ₄) ₂ (1mM), dmgH ₂ (6mM) (C1)	TEOA (1M)	DMF	-	HBF ₄ (0,1M)	476	14 · 10 ⁻⁹ mol/s	775 ^c		25h	[34]
[Re(bpy)(CO) ₃ Br] (0.5mM)		TEOA (1M)	DMF	-	AcOH (0.1M)	476	4 · 10 ⁻⁹ mol/s	470 ^c		25h	[34]
		TEOA (1M)	DMF	-	HBF ₄ (0,1M)	476	~10,5 · 10 ⁻⁹ mol/s	600 ^c		25h	[34]
[Re(bpy)(CO) ₃ (H ₂ O)]	[Co(OH ₂) ₆](BF ₄) ₂ (1mM), dmgH ₂ (6mM) (C1)	TEOA (1M)	DMF	-	HBF ₄ (0,1M)	400 cut off	~2.9 · 10 ⁻⁹ mol/s	20 ^c		7h	[34]
[Re(bpy)(CO) ₃ (py)](TfIsO) (30μM)	[Co(dmgH ₂) ₂ (py) ₂] (500μM)	TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	1,075 · 10 ⁻⁹ mol/s	105,8 ^d (2,5h)	3.3 ± 0.1 (13h)	2,5h, 13h	[38]
[Re(bpy)(CO) ₃ (CNBz)](TfIsO) (30μM)		TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	1,2 · 10 ⁻⁹ mol/s	72 ^d		2,5h	[38]
[Re(bpy)(CO) ₃ (4-Me ₂ Npy)](TfIsO) (30μM)		TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	-	-	-	2,5h	[38]
[Re(bpy)(CO) ₃ (H ₂ O)] (TfIsO)		TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	-	-	-	2,5h	[38]
[Re(phen)(CO) ₃ (py)](TfIsO) (30μM)		TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	0,64 · 10 ⁻⁹ mol/s	104 ^d		2,5h	[38]
[Re(phen)(CO) ₃ (CNBz)](TfIsO) (30μM)	[Co(dmgH ₂) ₂ (py) ₂] (500μM)	TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	0,75 · 10 ⁻⁹ mol/s	96 ^d		2,5h	[38]

PS	Cat	ED	Διαλύτης	Πρόσθετα	Οξύ	$\lambda_{irr}(nm)$	H ₂	TON _{Re}	TON _{Co}	t _{irr}	Αναφορά
[Re(phen)(CO) ₃ (4-Me ₂ Npy)](TfIsO) (30μM)		TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	-	-	-	2,5h	[38]
[Re(phen)(CO) ₃ (H ₂ O)] (TfIsO)		TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	-	-	-	2,5h	[38]
[Re(bpy)(CO) ₃ (py)](TfIsO) (30μM)	[CoDOHBr ₂] (500μM)	TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	5,6 · 10 ⁻⁹ mol/s		7.4±0.2 ^e	13h	[38]
	[CoBr(py)DOH]Br (500μM)	TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	6,4 · 10 ⁻⁹ mol/s		7.8±0.2 ^e	13h	[38]
[Re(bpy)(CO) ₃ (py)](TfIsO) (30μM)	[Co(DOH(CH ₂ OH) ₂)Br ₂] (500μM)	TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380			4,2 ^d	13h	[38]
	[CoDOHOHBr ₂] (500μM)	TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380			5 ^f	13h	[38]
[Re(bpy)(CO) ₃ (py)](TfIsO) (30μM)	[CoDOHF ₂ Br ₂] (500μM)	TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380			2,4 ^d	13h	[38]
	[CoBr(py)DOH](PF ₆) (500μM)	TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380	4,0 · 10 ⁻⁹ mol/s		11±0.3 ^g	13h	[38]
	[Co (TIMMe) Br ₂](500μM)	TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380			1 ^d	13h	[38]
	[Co(TIMOH)Br ₂]Br (500μM)	TEOA (1M)	H ₂ O	-	HBF ₄ (0,1M)	380			0.5 ^d	13h	[38]
[Re(phen)(CO) ₃ Br] (0.5mM)	[Co(dmgbF ₂) ₂ (OH ₂) ₂] (500μM)	Et ₃ N/ Et ₃ NHBF ₄	Acetone	-	HBF ₄	>380			273	15h	[45],[33]
[Re(bpy)(CO) ₃ Br] (0.5mM)	[Co(dmgbH) ₂ (4-t-BuNHCOC ₅ H ₄ N)Cl]	TEOA (1M)	DMF	dmgbH ₂	AcOH (0.1M)	400 cut off			75	9h	[33],[46]
[Re(py)(bpy)(CO) ₃](OTf) (0.5mM)	[CoBr(Tpy)]Br (0.1μM)	H ₂ asc/ NaHasc (0.5 M/ 0.5 M)	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH =4	400		9000 ^h		20h	[43]
[Re(py)(bpy)(CO) ₃](OTf) (0.5mM)	[Co ^{II} Br(PPy)]Br (5μM)	H ₂ asc/ NaHasc(1 M)	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH =4.1	385	1.5mL, 59μmol	1180 ^h		20min	[39]
[Re(py)(bpy)(CO) ₃](OTf) (0.5mM)	[Co ^{II} Br(aPPy)]Br (0.1-0.5μM)	H ₂ asc/ NaHasc	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH =4.1	385		10800 ^h		20min	[39]

PS	Cat	ED	Διαλύτης	Πρόσθετα	Οξύ	$\lambda_{irr}(nm)$	H ₂	TON _{Re}	TON _{Co}	t _{irr}	Αναφορά
[Re(py)(bpy)(CO) ₃](OTf) (0.5mM)	[Mn ^{II} Br(PPy)]Br (5μM)	H ₂ asc/ NaHasc (1M)	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH =4.1	385	-	-	-	20min	[39]
	[Fe ^{II} Br(PPy)]Br (5μM)	H ₂ asc/ NaHasc (1M)	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH =4.1	385	-	-	-	20min	[39]
	[Cu ^{II} Br(PPy)]Br (5μM)	H ₂ asc/ NaHasc (1M)	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH =4.1	385	-	-	-	20min	[39]
	[Ni ^{II} Br(PPy)]Br (5μM)	H ₂ asc/ NaHasc (1M)	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH =4.1	385	-	-	-	20min	[39]
	[Zn ^{II} Br(PPy)]Br (5μM)	H ₂ asc/ NaHasc (1M)	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH =4.1	385	-	-	-	20min	[39]
	[Mn ^{II} Br(aPPy)]Br (5μM)	H ₂ asc/NaHasc (1M)	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH =4.1	385	-	-	-	20min	[39]
[Re(phen)(CO) ₃]-C≡C-(C ₆ H ₅)] (0.1Mm)	[Co(DOH)Br ₂] (0.5mM)	TEOA (0.9M)	DMF	-	[HTEOA]BF ₄ (0,1M)	385		400 ⁱ		30h	[47]
[Re(phen)(CO) ₃]-C≡C-{3,5-(CF ₃) ₂ (C ₆ H ₃)}]] (0.1Mm)	[Co(DOH)Br ₂] (2mM)	TEOA (0.9M)	DMF	-	[HTEOA]BF ₄ (0,1M)	385	1.8 10 ⁻⁸ mol/s	270 ⁱ		45h	[47]
[Re(phen)(CO) ₃]-C≡C-{2-(NC ₅ H ₄)}]] (0.1Mm)	[Co(DOH)Br ₂] (0.5mM)	TEOA (0.9M)	DMF	-	[HTEOA]BF ₄ (0,1M)	385		~ 280 ⁱ		50h	[47]
[Re(bpy)(CO) ₃]-C≡C-{2-(NC ₅ H ₄)}]](0.1Mm)		TEOA (0.9M)	DMF	-	[HTEOA]BF ₄	385		275 ^j		20h	[47]
[Re(phen)(CO) ₃](6-{C≡C-(coumarin)})] (0.1Mm)	[Co(DOH)Br ₂] (0.5mM)	TEOA (0.9M)	DMF	-	[HTEOA]BF ₄ (0,1M)	385		~ 310 ⁱ		40h	[47]
[Re(bpy)(CO) ₃](6-{C≡C-(coumarin)})] (0.1Mm)		TEOA (0.9M)	DMF	-	[HTEOA]BF ₄ (0,1M)	385		400 ^j		50h	[47]
[Re(bpy)(CO) ₃ (py)](TfIsO) (0,03mM)	[Co ^{III} (Br) ₂]{(DO(DOH)pn)} (0,5mM)	H ₂ asc/ NaHasc	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH =4,1	380	4,8· 10 ⁻⁹ mol/s	3000 ^h	90 ^k	30h	[42]
[Re(bpy)(CO) ₃ py] ⁺ (0.5mM)	[CoBr(aPPy)]Br (5μM)	TCEP/ NaAscO	H ₂ O	-	H ₂ asc, pH=4	385			2000 ^h	11h	[44]

PS	Cat	ED	Διαλύτης	Πρόσθετα	Οξύ	$\lambda_{irr}(nm)$	H ₂	TON _{Re}	TON _{Co}	t _{irr}	Αναφορά
[Re(bpy)(CO) ₃ Br] (1.0 mol/dm ⁻³)	-	TEA	THF	Bu ₄ NBr (10mM)	H ₂ asc, pH=4	> 400	6,5μmol	7 ^m		1h	[48]
	-	TEA	DryTHF	-	H ₂ asc, pH=4	> 400	1μmol	< 2 ^m		1h	[48]
	-	TEA	THF/ H ₂ O	-	-	> 400	3,8μmol (0 °C)	8 ^m		1h	[48]
	-	TEA	THF/ H ₂ O	-	-	> 400	5,6 μmol (15 °C)	10 ^m		1h	[48]
	-	TEA	THF/ H ₂ O	bpy (50mM)	-	> 400	7,1 μmol (45 °C)	15 ^m		1h	[48]
	-	TEA	THF/ H ₂ O	CO	-	> 400	5,6 μmol	9 ^m		1h	[48]
	-	TEA	THF/ H ₂ O	P(OEt)(20mM)	-	> 400	5 μmol	10 ^m		1h	[48]
[Re(bpy)(CO) ₃ Br] (1.0 mol/dm ⁻³)	-	TEA	THF/ H ₂ O	-	-	> 400	~1 μmol	<1 ^m		1h	[48]
	-	TEOA	THF/ H ₂ O	-	-	> 400	1.3 μmol	2 ^m		1h	[48]
[Re(bpy)(CO) ₃ Br] (1.0 mol/dm ⁻³)	-	TEA	DMF	-	-	> 400	-	-		1h	[48]
[Re(H ₂ bby)(CO) ₂ (PPh ₃)PPh ₃] ¹⁺ (1mM)		BNAH/TEOA	DMF	-	-	> 400	60,4 μmol	15,1 ⁿ		6h	[49]
[Re(H ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃)PPh ₃] ¹⁺ (1mM)		BNAH/TEOA	DMF	-	-	> 400	30 μmol	12,9 ⁿ		6h	[49]
[Re(Me ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃)PPh ₃] ¹⁺ (1mM)		BNAH/TEOA	DMF	-	-	> 400		13,8 ⁿ		6h	[49]
[Re(H ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃ (P(OEt) ₃)] ¹⁺ (1mM)		BNAH/TEOA	DMF	-	-	> 400		4,8 ⁿ		6h	[49]
[Re(Me ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃ (P(OEt) ₃)] ¹⁺ (1mM)		BNAH/TEOA	DMF	-	-	> 400		6,8 ⁿ		6h	[49]
[Re(H ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃)MeCN] ¹⁺ (1mM)		BNAH/TEOA	DMF	-	-	> 400		0,34 ⁿ		6h	[49]

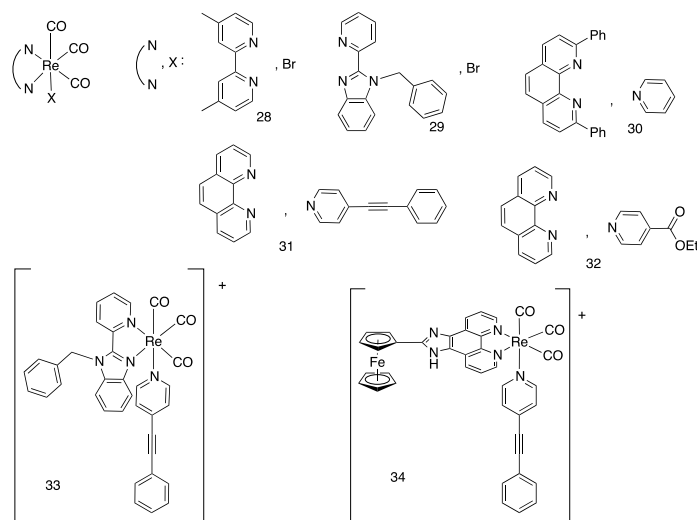
PS	Cat	ED	Διαλύτης	Πρόσθετα	Οξύ	$\lambda_{irr}(nm)$	H ₂	TON _{Re}	TON _{Co}	t _{irr}	Αναφορά
[Re(H ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃ Cl)] (1mM)		BNAH/ TEOA	DMF		-	> 400		0,04 ⁿ		6h	[49]
[Re(CF ₃) ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃ (P(OEt) ₃)] ¹⁺ (1mM)		BNAH/ TEOA	DMF	-	-	>400		-		6h	[49]
[Re(H ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃ py)] ¹⁺ (1mM)		BNAH/ TEOA	DMF	-	-	> 400		1,2 ⁿ		6h	[49]
[Re(H ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃ (P(OEt) ₃)] ¹⁺ (1mM)		BNAH/ TEOA	DMF/ EtOH (1.5M)	-	-	> 400		-		6h	[49]
[Re(H ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃ (P(OEt) ₃)] ¹⁺ (1mM)		BNAH/ TEOA	DMF/ H ₂ O	-	-	> 400		0,6 ⁿ		6h	[49]
		BNAH/ pyBu ₂	DMF/ H ₂ O	-	-	> 400		-		6h	[49]
		BNAH/ py	DMF/ H ₂ O	-	-	> 400		0,4 ⁿ		6h	[49]
		BNAH/ TEOA	DMF/ H ₂ O	-	-	> 400		10,2 ⁿ		6h	[49]
		BNAH/ TEA	DMF/ H ₂ O					6 ⁿ			[49]
[Re(H ₂ bby)(CO) ₂ (P(OEt) ₃ (P(OEt) ₃)] ¹⁺ (1mM)		BNAH/ pipMe ₄	DMF/ H ₂ O					0,7 ⁿ			[49]
		-	DMF					0,3 ⁿ			[49]
[ReBr(CO) ₃ (amphen)]	[Co(OH ₂) ₆](BF ₄) ₂ (1mM), dmgH ₂ (6mM) (C1)	TEOA (1M)	DMF	-	AcOH	>335	335μmol	27,73		24h	[37]
[ReBr(CO) ₃ (pq)]		TEOA (1M)	DMF	-	AcOH	>335	35μmol	2,7		24	[37]

^a μετά από 120h ακτινοβόλησης ο PS αποσυντίθεται, ^b μετά από 55h ακτινοβόλησης ο Cat. αποσυντίθεται, ^c PS και Cat. δεν έχουν αποσυντεθεί ακόμα, ^d μετά από 4h ακτινοβόλησης ο PS αποσυντίθεται, ^e μετά από 8h ακτινοβόλησης ο Cat. αποσυντίθεται, ^f μετά από 5h ακτινοβόλησης ο Cat. αποσυντίθεται, ^g μετά από 12h ακτινοβόλησης ο Cat. αποσυντίθεται, ^h Κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης παρέμειναν σταθερά τα συστατικά του συστήματος, ⁱ μετά από ~5-10h ακτινοβόλησης ο PS & ο Cat. αποσυντίθενται, ^j μετά από ~10-20h ακτινοβόλησης ο PS & ο Cat. αποσυντίθενται, ^k ο Cat. [Co^{III}(Br)₂[(DO)(DOH)pn}] σε υδατικό διάλυμα μετατρέπεται στο [Co^{II}(OH₂)[(DO)(DOH)pn]]⁺ και η αποσύνθεση του Cat. κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης είναι υπό διερεύνηση, ^m μετά από 2h ακτινοβόλησης ο PS αποσυντίθεται, ⁿ μετά από ~14h ακτινοβόλησης ο φωτοκαταλύτης μερικώς αποσυντίθεται.

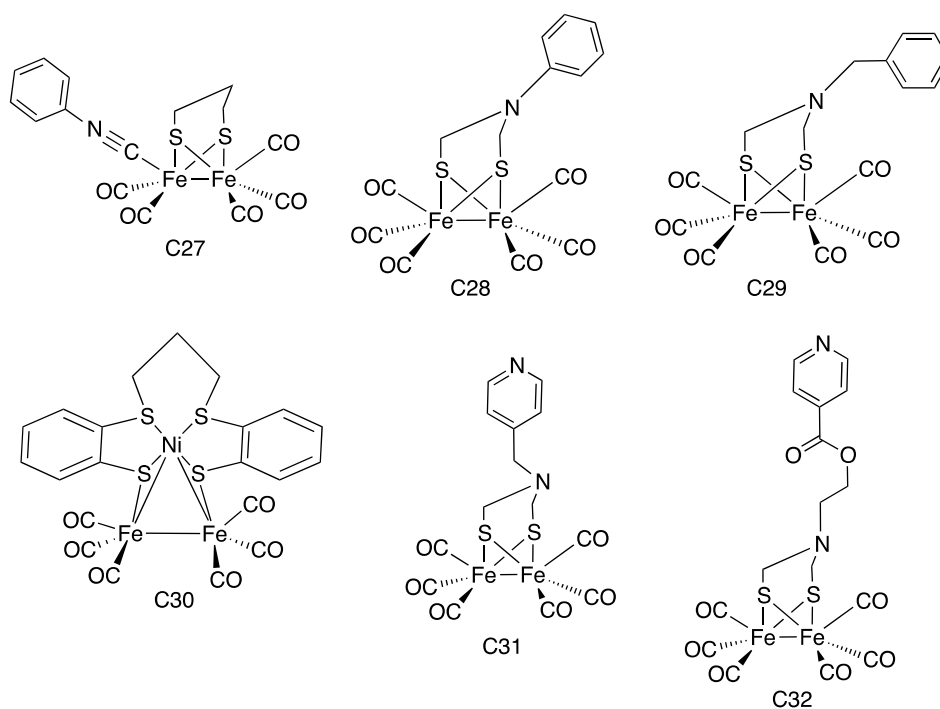
3.3.2 Συστήματα παραγωγής H₂ με τρικαρβόνυλο σύμπλοκα Re(I) ως PS και μιμητικά σύμπλοκα υδρογενασών για καταλύτες.

Μια άλλη κατηγορία καταλυτών, που συνδυάζονται με χρωμοφόρα σύμπλοκα του ρηνίου, είναι σύμπλοκα με πυρήνα Fe-Fe, που ανήκει στην μεγάλη οικογένεια των μιμητικών υδρογενασών [39, 50]. Καρβονυλική υποκατάσταση στο Fe₂(CO)₉ επιτρέπει τη εισαγωγή διαφόρων υποκαταστατών με διαφορετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες, όπως φωσφίνες, κυάνιο, γεφυρωμένα διθειολένια ή θειοαιθέρα, κλπ. Ετεροάτομα στους υποκαταστάτες μπορούν να δράσουν ως δέκτες πρωτονίων που μπορεί να παρέχει γρήγορα σε ένα άτομο του Fe με πρωτόνια που απαιτούνται για να ξεκινήσει ο καταλυτικός κύκλος [51-53]. Πολλά χρωμοφόρα έχουν χρησιμοποιηθεί σε συστήματα H₂ που ως καταλύτες έχουν μιμητικά σύμπλοκα υδρογενασών, όμως η οξείδωση της διεγερμένης κατάστασης του ζεύγους Re^I/Re^{II} βρέθηκε ότι ανάγει αρκετά τον καταλύτη, ώστε να τον προμηθεύσει με ένα ηλεκτρόνιο [54]. Μια λεπτομερής περιγραφή σχετικά με τις δράσεις των διαφόρων χρωμοφόρων σε παρόμοια φωτοχημικά συστήματα έχει καλυφθεί εκτενώς από τους Lomoth and Ott [55].

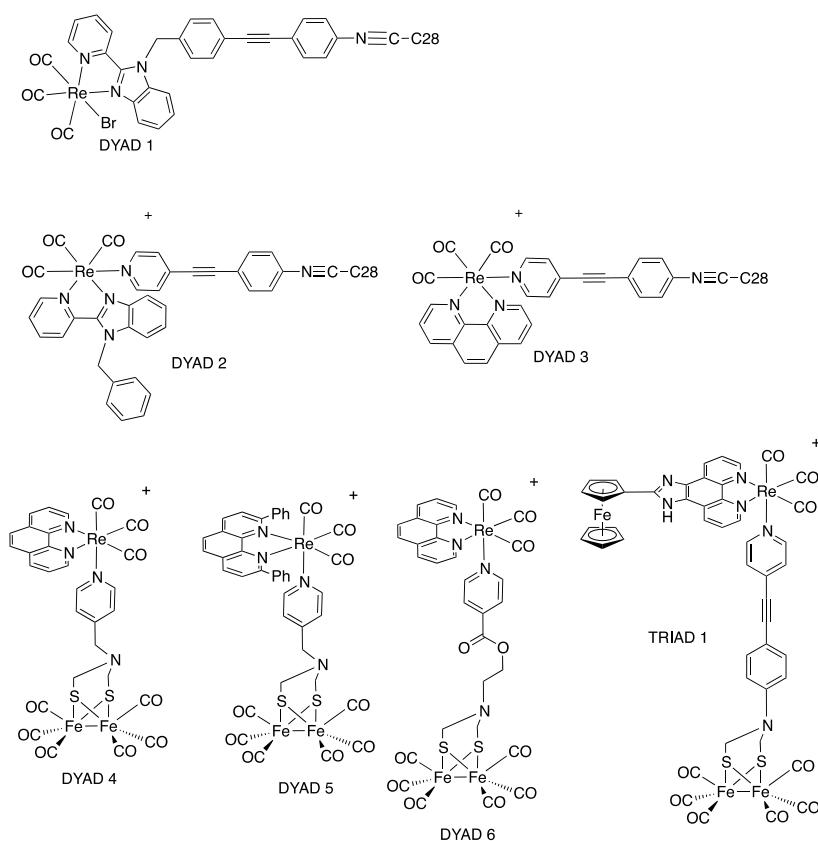
Τα περισσότερα συστήματα που μελετήθηκαν στη βιβλιογραφία περιλαμβάνουν τριάδες με χρωμοφόρα του [Re(diimine)(CO)₃X] όπου X = Br ή υποκατεστημένη πυριδίνη. Τα σχετικά σύμπλοκα παρουσιάζονται στην **Εικόνα 20** (χρωμοφόρα), **21** και **22** (καταλύτες, δυάδες και τριάδες αντίστοιχα) καθώς και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2**.



Εικόνα 20. Re (I) χρωμοφόρα με καταλύτες μιμητικά σύμπλοκα υδρογενασών στην παραγωγή H₂ [18].



Εικόνα 21. Fe – Fe and Ni – Fe – Fe σύμπλοκα που καταλύουν την παραγωγή H₂ σε φωτοχημικά συστήματα [18].



Εικόνα 22. Re(I)–καταλύτες μοριακές δυνάδες και τριάδες για φωτοχημική παραγωγή H₂. [18].

Πίνακας 2. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ με μιμητικά σύμπλοκα υδρογενασών για καταλύτες και σύμπλοκα Re(I) για χρωμοφόρα. [18].

PS	C	D	$\lambda_{irr.}$ (nm)	t _{irr.} (h)	Διαλύτης	Οξύ	TON	Αναφορά
28	C29	Asc	> 400	1	H ₂ O/micelle	Asc	0,12	[56]
27							0,029	
28	C28						0,061	
27							0,030	
Dyad 1		MeOH		2	MeCN/MeOH/ H ₂ O:3/2/1	AcOH	0,08	[57]
Dyad 2							0,13	
Dyad 3							0,14	
29	C27						0,05	
33							0,05	
31							0,05	
Triad 1		Asc		1.5	MeCN/H ₂ O:9/1	Asc	0,35	[58]
34	C28						0,04	
Dyad 4		TEA		5.5	MeCN/H ₂ O	H ₂ O	11,8	[59],[60]
Dyad 5							8,75	
Dyad 6							1,5	
32	C32						0	
27	C31						5,23	
30							3,8	
11	C30	TEOA	> 420	3	MeCN	HTEOA ⁺	55	[61]
					DMF		19	

Ο Wang και οι συνεργάτες του [56] χρησιμοποίησαν μικκύλια SDS (sodium dodecyl sulfate) ώστε να περιέχουν τον καταλύτη και το χρωμοφόρο, μιμούμενοι έτσι το ενζυμικό περιβάλλον όπου το ενεργό κέντρο ενθυλακώνεται βαθιά στο πρωτεϊνικό περιβάλλον. Το μικκύλιο βοήθησε επιπλέον στη διασπορά του συστήματος σε υδατικό διάλυμα. Η ακτινοβολήση έγινε με μήκος κύματος $\lambda > 400$ nm με ασκορβικό οξύ ως τον θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων και την πηγή πρωτονίων. Μεταξύ των [Re(dmbpy)(CO)₃Br] (**28**), όπου dmbpy=διμέθυλο-διπυριδίνη and [Re(phen)(CO)₃Br] (**PS18**) το πρώτο (**28**) είχε καλύτερα αποτελέσματα στην απόδοση του υδρογόνου με TON_{max.}= 0,12 με καταλύτη το **C30** (Εικόνα 20, 21). Ανάλυση με πειράματα αποδιέγερσης φθορισμού (Emission quenching) και με επακόλουθη ανάλυση Stern – Volmer υπολογίστηκε ότι η k_{ET} για το [Re(dmbpy)(CO)₃Br] σύμπλοκο είναι ~5,6 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του συμπλόκου [Re(phen)(CO)₃Br], εξηγώντας έτσι τη διαφορετική συμπεριφορά στα πειράματα παραγωγής υδρογόνου. Αυτό υποστηρίχθηκε περαιτέρω από τη διαφορά στα δυναμικά των διεγερμένων καταστάσεων, με το σύμπλοκο [Re(dmbpy)(CO)₃Br] να είναι καλύτερος αναγωγικός

παράγοντας προς την παραγωγή της απαιτούμενης οξειδωτικής κατάστασης του Fe, όπου με πρωτονίωση οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου.

Αργότερα μια σειρά συμπλόκων συντέθηκε [57] όπου η χαρακτηριστική ομάδα τρικαρβόνυλο Re(I) ήταν συνδεδεμένο με έναν καταλύτη Fe-Fe είτε μέσω αξονικής σύνδεσης που περιλαμβάνει πυριδίνες ως γέφυρες σύνδεσης είτε μέσω ενός πυριδύλ-βενζιμιδαζόλιο δισχιδή υποκαταστάτη. Η ακτινοβολήση έγινε με μήκος κύματος $\lambda > 400$ nm σε MeCN/MeOH/H₂O (3/2/1 αναλογία) σύστημα διαλυτών με τη MeOH ως θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων και οξικό οξύ ως πηγή πρωτονίων, και είχε ως αποτέλεσμα παραγωγή υδρογόνου με TON = 0,08 , 0,13 και 0,14 για τις δυάδες **1**, **2** και **3** αντίστοιχα. Υψηλότερη δραστικότητα παρατηρήθηκε όταν οι δυάδες έφεραν την Re(CO)₃(diimine) - ομάδα, με το πιο ενεργό να είναι εκείνο με διμινικό υποκαταστάτη την 1,10-φαινανθρολίνη (phen). Για την καλύτερη απόδοση των δυάδων **2** και **3**, η καταλυτική δραστικότητα εξηγήθηκε από το γεγονός ότι η διαφορετικού φορτίου κατάσταση είχε μεγάλο χρόνο ζωής (> 2 ms) και από το ότι είχε μικρή σταθερά ανασυνδυασμού φορτίου $< 0.5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$. Τα διαμοριακά συστήματα έδιναν απόδοση TON=0,05.

Μια μοριακή τριάδα σε σχήμα γάμμα (**Τριάδα 1**, **Εικόνα 22**) που φέρει ένα τμήμα φεροκενίου ενεργεί ως ενδομοριακός δότης ηλεκτρονίου [58] και βρέθηκε ότι αυτό το σύστημα είναι πιο αποδοτικό στην παραγωγή υδρογόνου σε σχέση με το σύστημα που είχε το κάθε αντίστοιχο τμήμα ξεχωριστά. Η βασική ιδέα ήταν ότι διαχωρίζοντας στο χώρο το δότη από το καταλυτικό κέντρο, τότε ο ανασυνδυασμός των φορτίων θα αργούσε, οδηγώντας σε μεγαλύτερου χρόνου ζωής κατάσταση διαφορετικού φορτίου. Για αυτό το σύστημα πρότειναν μηχανισμό οξειδωτικής αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του τμήματος με το ρήνιο, ακολουθούμενη από το σχηματισμό ενός είδους Fe(I)-Fe(0) και στη συνέχεια το σχηματισμό του Re(I) συμπλόκου από τη μεταφορά ηλεκτρονίου του τμήματος με το φεροκένιο. Έτσι η καλύτερη δραστηριότητα της τριάδας ως προς το υδρογόνο μπορεί να αποδοθεί στην καλύτερη κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά ηλεκτρονίου στη διεγερμένη κατάσταση [58,62]. Πειράματα υδρογόνου διεξήχθησαν σε MeCN/H₂O (9/1) με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων και πηγή πρωτονίων, οδηγώντας σε TON = 0,35 για την triad **1** (**Εικόνα 22**) και 0,04 για το διαμοριακό σύστημα (**34**, **C29** στην **Εικόνα 20** και **21**, αντίστοιχα) μετά από 1,5 h ακτινοβολήση.

Παρά το γεγονός ότι αυτά τα συστήματα δεν είναι πραγματικά καταλυτικά, αφού τα TON είναι κάτω της μονάδας, η μελέτη τους ώθησε σε αυτήν την έρευνα πεδίου, και οδήγησε στην εύρεση του πρώτου πραγματικού καταλυτικού συστήματος με $\text{TON} > 1$ που εμφανίζεται στη βιβλιογραφία με $\text{TON} = 11,8$ για τη **δυσάδα 4**, $\text{TON} = 8,75$ για τη **δυσάδα 5** και $\text{TON} = 1,5$ για τη **δυσάδα 6 (Εικόνα 22)** μετά από 5,5 h ακτινοβολήσης, με τριαιθανολαμίνη (TEOA) ως δότη ηλεκτρονίων και νερό ως πηγή πρωτονίων [59,60]. Η αξονική σύνδεση του τμήματος του ρηνίου στο καταλύτη Fe-Fe μέσω εύκαμπτων συνδετών ήταν προτιμότερη για παραγωγή υδρογόνου και η διαφορά στην δραστηριότητα αποδόθηκε στις διαφορετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες των πυριδινών (που λειτουργούσαν ως οι συνδετικοί κρίκοι) ή των υποκαταστατών που είχε η φαινανθρολίνη πάνω. Στην περίπτωση των αντίστοιχων διαμοριακών ειδών, το σύστημα με χρωμοφόρο το **32** και καταλύτη το **C33** δεν έδωσε H_2 . Ενώ το σύστημα με χρωμοφόρο το **27** και καταλύτη το **C32** έδωσε H_2 με $\text{TON} = 5,23$, και το σύστημα με χρωμοφόρο το **30** και καταλύτη το **C32** έδωσε H_2 με $\text{TON} = 3,8$.

Πιο πρόσφατα ο Summers και οι συνεργάτες του [61] μελέτησαν ένα ομογενές σύστημα που περιείχε το σύμπλοκο $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ως φωτοευαισθητοποιητή (PS) με καταλύτη μια μιμητική υδρογενάση του τύπου Ni-Fe-Fe (**C31**, **Εικόνα 21**), ο οποίος είχε μελετηθεί νωρίτερα ως ηλεκτροκαταλύτης για αναγωγή πρωτονίων από την ίδια ομάδα [63]. Το τετραφθοροβορικό άλας της πρωτονιωμένης τριαιθανολαμίνης χρησιμοποιήθηκε ως θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων και ταυτόχρονα ως πηγή πρωτονίων μαζί με τριαιθανολαμίνη. Μετά από την διέγερση του χρωμοφόρου ακολουθήθηκε ο μηχανισμός της αναγωγικής αποδιέγερσης. Σε MeCN και DMF παρήχθη H_2 ($\text{TON} = 55$ για 3 h και $\text{TON} = 19$ για 1.5 h ακτινοβολήσης, αντίστοιχα με $\lambda > 420 \text{ nm}$) αλλά σε CH_2Cl_2 δεν ανιχνεύθηκε H_2 . Αυτό μπορεί να αποδοθεί εν μέρει στο γεγονός ότι το χλωριούχο μεθυλένιο είναι μάλλον αδρανής διαλύτης όπου δεν λαμβάνει χώρα η διάσπαση των οξέων ή βάσεων σε μεγάλο βαθμό [64]. Με την απουσία καταλύτη ή οξέος (πηγή πρωτονίων) το σύστημα έδωσε υδρογόνο, αν και σε μικρότερους αριθμούς καταλυτικών κύκλων ($\text{TON} = 5$ και $\text{TON} = 10$ αντίστοιχα σε DMF μετά από 45 λεπτά ακτινοβολήσης). Πιθανότατα οξειδωμένα προϊόντα από τη TEOA [65] ή υπολειμματικό νερό από το DMF είναι η πηγή πρωτονίων που οδήγησε στην έκλυση υδρογόνου. Τέλος, οι συγγραφείς αναφέρουν το σχηματισμό ενός μαύρου ιζήματος κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης, ο ρόλος του οποίου δεν έχει διευκρινιστεί. Ο σχηματισμός

νανοσωματιδίων όπως σουλφίδια μετάλλων (σε αυτή την περίπτωση από σίδηρο ή σουλφίδια νικελίου που προέρχονται από το διθειολενικό υποκαταστάτη του καταλύτη) μπορεί να διερευνηθεί με πειράματα δηλητηρίασης, για παράδειγμα με τον μεταλλικό υδράργυρο όπως αναφέρθηκε πρόσφατα από Artero και Fontecave [47].

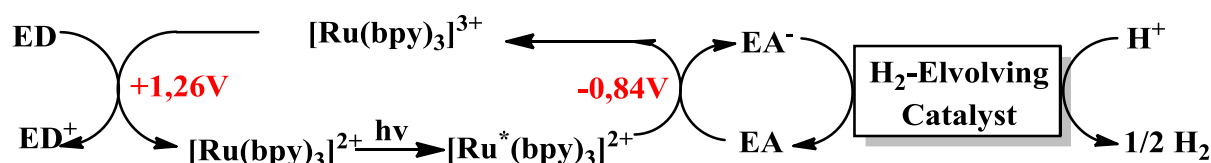
Εν ολίγοις, χρωμοφόρα ρηνίου όταν συνδυάζονται με μιμητικά σύμπλοκα υδρογενασών Fe-Fe ή Ni-Fe δείχνουν χαμηλή αν και πολλά υποσχόμενη δραστηριότητα. Τα διαθέσιμα δεδομένα δεν επαρκούν για να προτείνουν μια συσχέτιση δομής-δραστηριότητας, αλλά οι δυνάδες ενεργούν πιο αποδοτικά ως προς την παραγωγή υδρογόνου σε σύγκριση με τη χρήση των απομονωμένων αντίστοιχων μοριακών ενώσεων. Η μοριακή γεωμετρία πρέπει επίσης να επηρεάζει τη δραστηριότητα σε σημαντικό βαθμό, όπως αποδείχθηκε πρόσφατα από το Singh Bindra και τους συνεργάτες του [66] για παραγωγή H_2 με δυνάδες Ru-Pd. Εκτός από την τροποποίηση του χρωμοφόρου, άλλες προσπάθειες μπορούν να επικεντρωθούν στα να χαμηλώσουν τα αναγωγικά δυναμικά των Fe-Fe καταλυτών, αποκτώντας έτσι μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη για την πρωτονίωση του ανηγμένου Fe-Fe ενδιαμέσου, χωρίς κατά ανάγκη για σκληρά δυναμικά που μπορούν να οδηγήσουν σε καταστροφικές πορείες.

3.3.3 Συστήματα H_2 ομογενούς φωτοκατάλυσης με χρωμοφόρα σύμπλοκα του Ru(II), Pt(II), Ir (I) κ.α

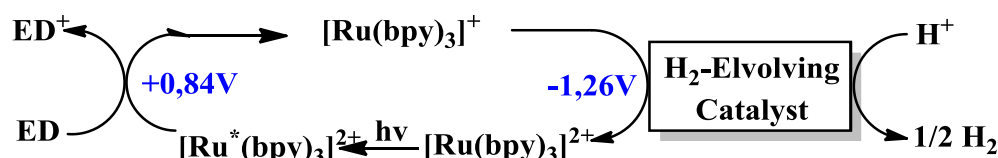
Στην πλειοψηφία των μελετών για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 έχει χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαισθητοποιητής το σύμπλοκο $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ [36, 67-72]. Ένας από τους λόγους στους οποίους οφείλεται η ευρεία χρήση του $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ είναι οι φωτοφυσικές ιδιότητες του, που έχουν μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες δεκαετίες [73].

Στα συστήματα με φωτοευαισθητοποιητή το σύμπλοκο $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, ανάλογα με την επιλογή του δότη ηλεκτρονίων (ED) και του δέκτη ηλεκτρονίων (EA), η μεταφορά ηλεκτρονίων μπορεί να γίνει με δύο μηχανισμούς, τον οξειδωτικό και αναγωγικό μηχανισμό αποδιέγερσης (**Εικόνα 23**) [74].

Οξειδωτικός Μηχανισμός Αποδιέγερσης (Oxidative Quenching, OQ)



Αναγωγικός Μηχανισμός Αποδιέγερσης (Reductive Quenching, RQ)



Εικόνα 23. Οξειδωτικός & αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης της ³MLCT κατάσταση, όπου κάθε αριθμητική τιμή είναι ατομικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό που προκύπτουν από την αντίστοιχη αντίδραση οξειδοαναγωγής του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [74].

Για παράδειγμα, βρέθηκε ότι η φωτοχημική παραγωγή του H_2 από το σύστημα $\text{AA}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (AA = ασκορβικό οξύ; pH 5.0) δίνει ένα αναγωγικής αποδιέγερσης προϊόν (π.χ. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$), που εκφράζεται τυπικά $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$, [75] όπου η κινητήρια δύναμη (driving force, DF) για τον αναγωγικό καταλύτη (Hydrogen Evolution Reductive Catalyst, HER) χρησιμοποιώντας ένα αναγωγικό ισοδύναμο υπολογίζεται ότι είναι 960 meV (υψηλή DF) με βάση την αναφερόμενη τιμή του $E_{1/2}([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+) = -1,26 \text{ V vs. NHE}$ (Πίνακας 3).[76]

Από την άλλη πλευρά, το σύστημα $\text{EDTA}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{MV}^{2+}$ καταλύτης, δίνει αρχικά το οξειδωτικής αποδιέγερσης προϊόν MV^{+} (Εικόνα 24), το οποίο έχει κινητήρια δύναμη (DF) μόνο 150meV (χαμηλή DF) για τον αναγωγικό καταλύτη (HER) σε pH 5.0 ($E_{1/2}(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{+}) = -0.45 \text{ V vs. NHE}$; (Πίνακας 2) [77]. Στον Πίνακα 3 αναφέρονται και άλλα φωτοχημικά συστήματα.

Άλλοι συνήθεις φωτοευαισθητοποιητές (Εικόνα 25) είναι οι μεταλλοπορφυρίνες και μεταλλοφθαλοκυανίνες [78,79], σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης (π.χ. των Ru, Cr, Os κλπ) [78,80], αλλά και βαφές ακριδίνης [81-85].

Έχει δειχθεί ότι το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ (όπου dppz =διπύριδο[3,2-α:2',3'c]φαιναζίνη) μπορεί να συμμετέχει είτε σε οξειδωτικό μηχανισμό, με EDTA ως δότη e^- , είτε σε αναγωγικό μηχανισμό, με TEOA ως δότη e^- [86].

Μεγάλο ενδιαφέρον έχουν προκαλέσει κάποια επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του λευκόχρυσου Pt(II) εξαιτίας των πλούσιων και χρήσιμων φωτοχημικών ιδιοτήτων τους, όπως η υψηλή απόδοση και η μεγάλη διάρκεια ζωής των διεγερμένων καταστάσεων. Τα καλύτερα d⁸ συστήματα Pt(II), που βασίζονται σε φωτοευαισθητοποίηση είναι σύμπλοκα της μορφής [PtX₂(diimine)] (X=αλογονίδιο, κυάνιο, θειολένια, αλκύλια, αρύλια, ή ακετυλίδια) [87-89].

Οι λόγοι που καθιστούν τα d σύμπλοκα κατάλληλους φωτοευαισθητοποιητές είναι οι εξής :

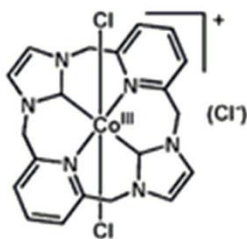
- Παρουσιάζουν ισχυρές απορροφήσεις.
- Τα βαρέα μέταλλα ευνοούν το intersystem crossing (ISC) προς τριπλές καταστάσεις με υψηλές κβαντικές αποδόσεις.
- Οι τριπλές διεγερμένες καταστάσεις παρουσιάζουν μεγάλο χρόνο ζωής.
- Είναι κινητικά ασταθή και φωτοχημικός σταθερά.
- Παρουσιάζουν συνθετική ευκολία.

Πίνακας 3. Φωτοχημικά συστήματα παραγωγής H₂

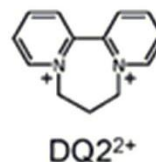
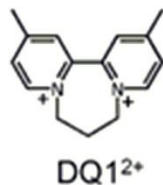
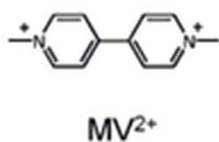
Διαδικασίες αποδιέγερσης	ED	PS	EA	Catalyst	Δυναμικό κλειδί ^a	Αναφορά
RQ	AA	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	-	[Co(bpy) ₃] ²⁺ ^b	-1,26 ^{c,d}	[75]
OQ	EDTA	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	MV ²⁺	Κολλοειδής Pt και σύμπλοκα Pt(II)/Rh(II)	-0,45 ^e	[90-93]
OQ & RQ ^f	TEOA	[Ir(ppy) ₂ (phen)] ⁺	-	[Co(dmgbF ₂) ₂ (OH ₂) ₂]	-0,64 ^g , -1,18 ^c	[94]
OQ & RQ ^f	TEOA	Rose Bengal	-	[Co(dmgbF ₂) ₂ (OH ₂) ₂]	-0,74 ^{c,h} , -0,78 ^{g,h}	[95]
OQ	TEOA	[Pt(tpy)(polyl acetylide)]Cl	-	[Co(dmgbF ₂) ₂ (pyridine)]Cl	-0,96 ^{g,h}	[96]

^a Το δυναμικό οξειδοαναγωγής των PS/PS⁻, PS⁺/PS*, ή A/A⁻ που οδηγούν στον καταλύτη. ^b Ο προκαταλύτης που δίνει την ενεργή ένωση, [Co^I(bpy)₂]⁺. ^c E_{1/2}(PS/PS⁻). ^d βλέπε αναφορά [76]. ^e E_{1/2}(MV²⁺/MV⁺) [77]. ^f Δύο διαδικασίες βρέθηκαν ότι ανταγωνίζονται. ^g E_{1/2}(PS⁺/PS*). ^h βλέπε αναφορά [97].

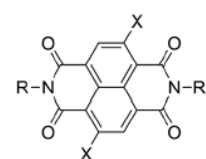
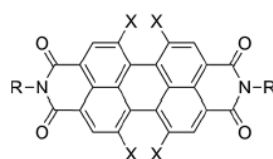
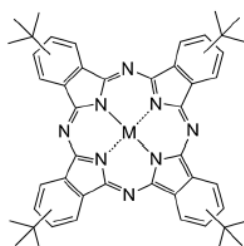
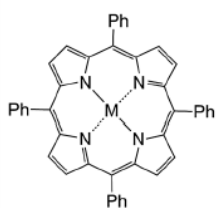
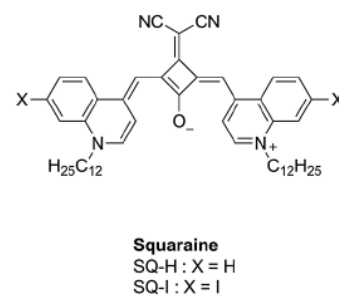
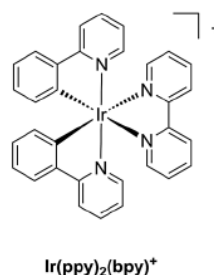
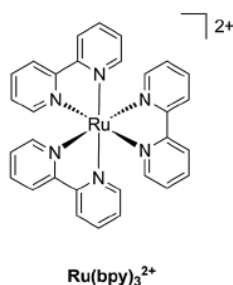
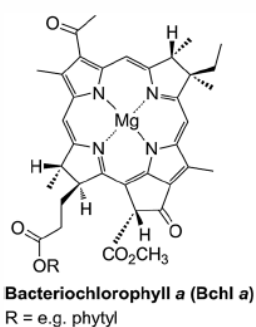
Καταλύτες



Δέκτες ηλεκτρονίων (ΕΑ)



Εικόνα 24. Δομές καταλυτών (κοβαλοξίμες) και δεκτών ηλεκτρονίου (ΕΑ) [74].



Εικόνα 25. Μια συλλογή από χρωμοφόρα που έχουν χρησιμοποιηθεί σε φωτοχημικά ομογενή συστήματα παραγωγής H₂ [13].

3.3.3 Σύστημα H₂ με διθειολενικά σύμπλοκα ως καταλύτες

Μεταξύ των αναγωγικών καταλυτών, οι κοβαλοξίμες προσέλκυσαν το ενδιαφέρον πολλών ομάδων [18,40,46,98-100] όπως αναφέραμε και προηγουμένως, κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους τους, την αφθονία των ιόντων κοβαλτίου και την ευελιξία των δυναμικών τους. Αλλά, όπως αποδείχθηκε οι κοβαλοξίμες αντιμετωπίζουν ένα βασικό μειονέκτημα, δηλαδή δεν είναι σταθερές κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Πραγματοποιείται απομάκρυνση του υποκαταστάτη, οδηγώντας έτσι στην καταστροφή του καταλύτη και στον περιορισμό της αντοχής του και της πιθανής μακροπρόθεσμης δραστηριότητάς του [101,102]. Έτσι η ανάγκη ενός σταθερού καταλύτη αναγωγής πρωτονίων είναι απαραίτητη.

Μια ενδιαφέρουσα οικογένεια ενώσεων για το σκοπό αυτό είναι τα 1,2 – διθειολενικά σύμπλοκα. Τα αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκά τους, μπορούν να δράσουν ως καταλύτες για τη διευκόλυνση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο νερό αντί του λευκόχρυσου [103,104]. Αυτό θα μπορούσε να έχει μεγάλη σημασία αφού τα διθειολενικά σύμπλοκα είναι φθηνότερα, διαλυτά σε πολλούς διαλύτες και πιο εύελικτα από το λευκόχρυσο [73,105].

Το ιοντικό πυρηνικό, σταθερό στον αέρα, σύμπλοκο $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]^{2-}$ το οποίο μοιάζει με τον πυρήνα $\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2$ στην Fe-υδρογενάση χρησιμεύει ως καταλύτης ηλεκτροδίου στην αναγωγή του νερού σε H₂, με δυναμικό 560 mV. Η τρέχουσα απόδοση για την εξελισσόμενη ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή H₂ ήταν 99% και ο TON μετά από 5 ώρες προσδιορίστηκε στο 3900. [106]

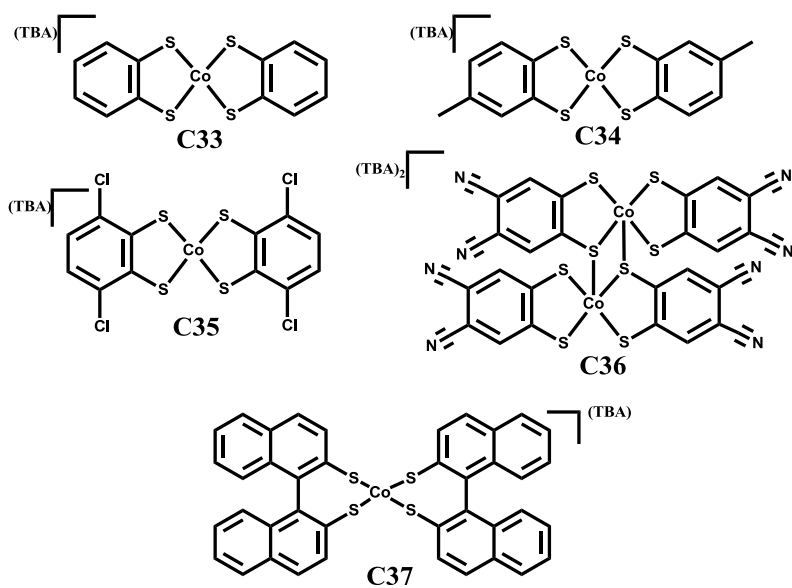
Ένα άλλο μονοανιοντικό σύμπλοκο, το δις{1-(2-χλωροφαίνυλο)-2-φαίνυλο-1,2-διθειολενικό-S,S]}νικέλιο(II), παρατηρήθηκε πως δρα ως καταλύτης στην καταλυτική παραγωγή υδρογόνου από το νερό. Μερικά χρόνια αργότερα μια πιο λεπτομερής έρευνα του μονοανιόντος τρις{1-(2-χλωροφαίνυλο)-2-φαίνυλο-1,2-διθειολενικό-S,S]} βολφράμιο(VI) αποδεικνύει πλήρως ότι αυτό το μονοανιόν μπορεί να καταλύει θερμικά την αναγωγή του νερού [107].

Σε μια πρόσφατη μελέτη από τον Eisenberg και τους συνεργάτες του, χρησιμοποίησαν το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{bdt})_2]^-$ (bdt= βενζόλιο-1,2-διθειολικό) (Εικόνα 26) ως καταλύτης σε ένα διάλυμα με το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ως χρωμοφόρο και το ασκορβικό οξύ ως θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων [108]. Ακτινοβολήση (με μήκος

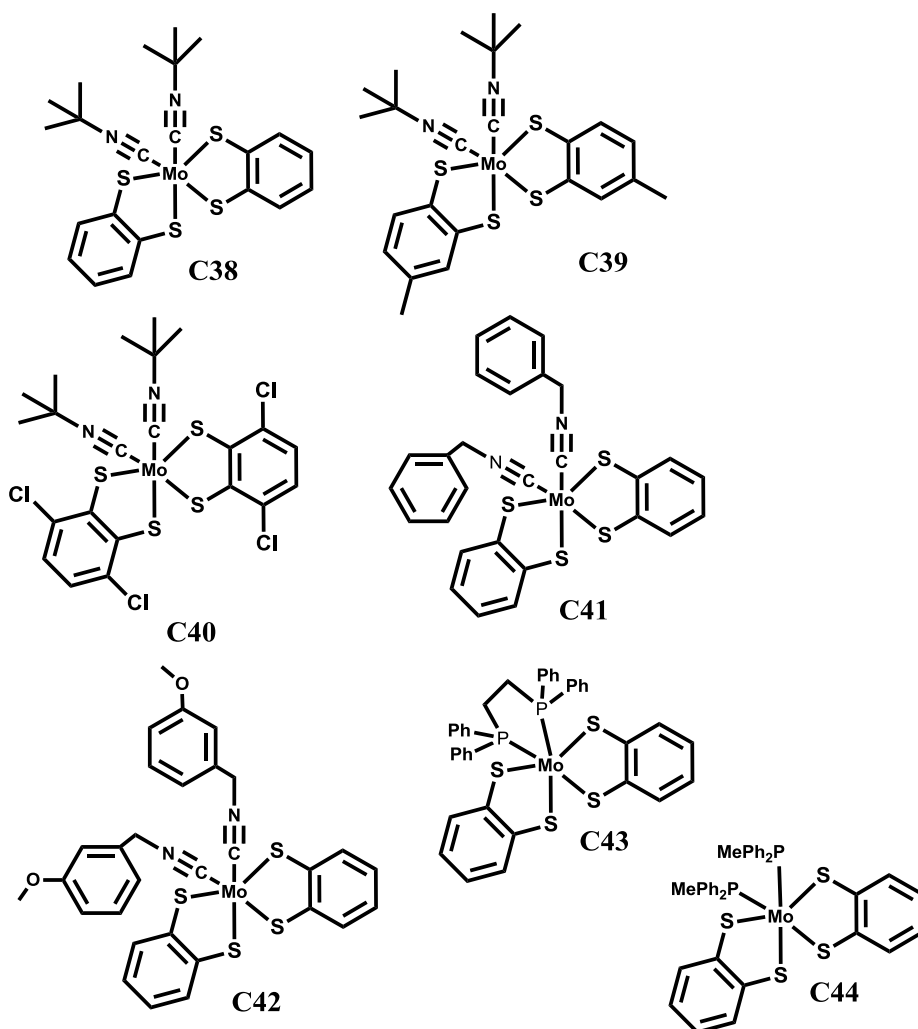
κύματος $\lambda = 520$ nm) του συστήματος σε MeCN/H₂O στους 15 °C οδήγησε στην παραγωγή υδρογόνου με ενδιαφέρον $\text{TON}_{\text{Cat.}} = 2700$ σε pH = 4. Ωστόσο, τα διθειολενικά σύμπλοκα του κοβαλτίου δεν ήταν σταθερά. Η ίδια ομάδα αλλάζοντας το μέταλλο μελέτησε 6 διθειολενικά σύμπλοκα του μολυβδαινίου, συνδεδεμένα με επιπλέον δύο υποκαταστάτες ισοκυανίδιο ή φωσφίνες (**Εικόνα 27**). Τα σύμπλοκα ερευνήθηκαν ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων, πάλι παρουσία του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ως χρωμοφόρο και ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων, με ακτινοβόληση στο ορατό φως το σύστημα έδωσε $\text{TON} = 500$ μετά από 24 ώρες [109].

Σε περαιτέρω βελτίωση του διθειολενικού συστήματος, ο Eisenberg και οι συνεργάτες του [110], πραγματοποίησαν φωτοκαταλυτικά πειράματα σε νερό με μια νέα ομάδα διθειολενικών συμπλόκων νικελίου $[\text{Ni}(\text{abt})_2]$ (abt=2-aminobenzenethiolate), $[\text{Ni}(\text{mp})_2]$ (mp=2-mercaptophenolate) and $[\text{Ni}(\text{mpo})_2]$ (mpo = 2-mercaptopyridyl-N-oxide) (**Εικόνα 28**), χρησιμοποιώντας φλουοροσεΐνη (Fl) ως φωτοευαισθητοποιητή και τριαιθανολαμίνη (TEOA) ως τον θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων σε νερό (pH=9,8). Αυτά τα συστήματα δίνουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα με $\text{TON}_{\text{cat.}}$ της τάξης ~6000 και παρέμειναν σταθερά για περισσότερο από 100 ώρες.

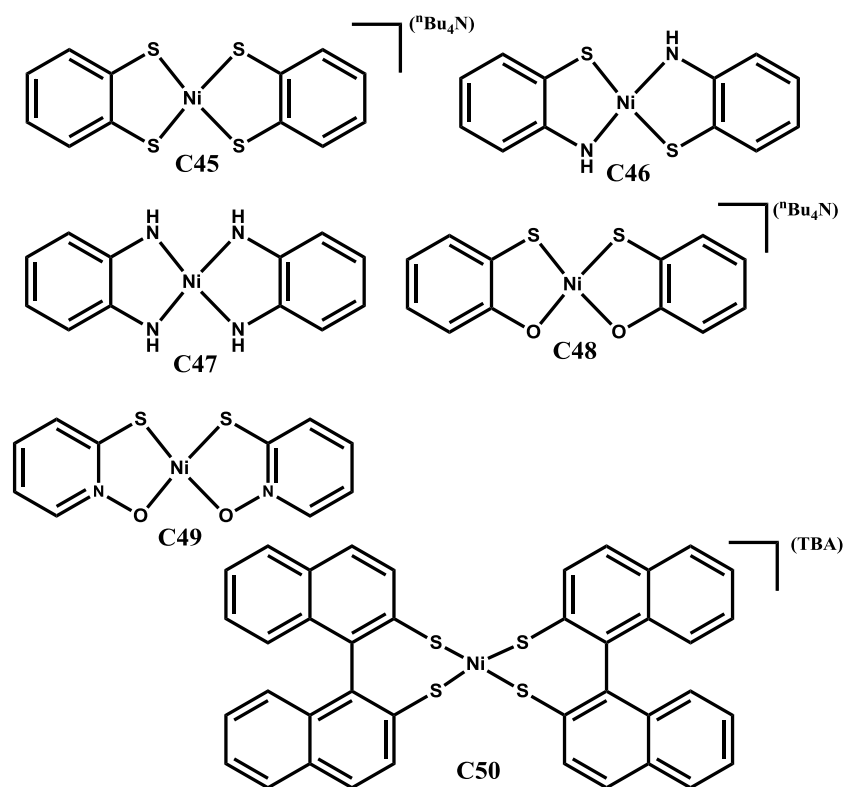
Ο RaO και οι συνεργάτες του μελέτησαν δύο διθειολενικά σύμπλοκα $\text{NiBu}_4[\text{M}(\text{bnt})_2]$ [$\text{M} = \text{Co}/\text{Ni}$, bnt=(R-1,1'-διναφθάλινο-2,2'-διθειόλη)] (C37, C50 στις **Εικόνες 26, 28**) ως καταλύτες με βαφή ξανθενίου ως φωτοευαισθητοποιητή και τριαιθυλαμίνη (TEA) ως θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων, σε CH₃CN/H₂O (1:1, v/v) υπό ακτινοβόληση με μήκος κύματος $\lambda > 420$ nm. Μετά από 4 ώρες ακτινοβόλησης τα δύο συστήματα έδωσαν 495/676 $\text{TON}_{\text{cat.}}$ αντίστοιχα [111]. Τα αποτελέσματα και οι συνθήκες των παραπάνω συστημάτων παρατίθενται στον **Πίνακα 4**.



Εικόνα 26 . Διθειολενικά σύμπλοκα κοβαλτίου που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων [108,111].



Εικόνα 27. Διθειολενικά σύμπλοκα μολυβδαινίου που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων. [109]



Εικόνα 28. Διθειολενικά σύμπλοκα νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων. [110,111].

Πίνακας 4. Ομογενή συστήματα παραγωγής H_2 με καταλύτες διθειολενικά σύμπλοκα.

PS	Cat.	D	Διαλύτης	λ (nm)	H_2 (mL)	$TON_{Cat.}$	Αναφορά
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	$[Co(bdt)_2]^-$	Ασκορβικό οξύ	CH_3CN/H_2O	520 / 12h	0,53/h	2700	[108]
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	$[Co(tdt)_2]^-$	Ασκορβικό οξύ	CH_3CN/H_2O	520 /12h	0,54/h	2300	[108]
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	$[Co(Cl_2bdt)_2]^-$	Ασκορβικό οξύ	CH_3CN/H_2O	520 /12h		9000	[108]
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	$[Co(mnt)_2]^-$	Ασκορβικό οξύ	CH_3CN/H_2O	520 /12h		6000	[108]
Φλουορεσεΐνης (FI)	$[Ni(pyS)_3]^-$	TEA	$EtOH/H_2O$	520 /40h	0,13/h	5500	[117]
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	$[Mo(bdt)_2(t-BuNC)_2]$	Ασκορβικό οξύ	CH_3CN/H_2O	450/ 24h		520	[109]

PS	Cat.	D	Διαλύτης	λ (nm)	H ₂ (mL)	TON _{Cat.}	Αναφο Ρά
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	[Mo(tdt) ₂ (t-BuNC) ₂]	Ασκορβικό οξύ	CH ₃ CN/H ₂ O	450/ 24h		475	[109]
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	[Mo(bdtCl ₂) ₂ (t-BuNC) ₂]	Ασκορβικό οξύ	CH ₃ CN/H ₂ O	450/ 24h		100	[109]
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	[Mo(bdt) ₂ (BzNC) ₂]	Ασκορβικό οξύ	CH ₃ CN/H ₂ O	450/ 24h		455	[109]
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	Mo(bdt) ₂ (p-MeOPhNC) ₂	Ασκορβικό οξύ	CH ₃ CN/H ₂ O	450/ 24h		260	[109]
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	[Mo(bdt) ₂ (dppe)]	Ασκορβικό οξύ	CH ₃ CN/H ₂ O	450/ 24h		402	[109]
Φλουορεσεΐνης (FI)	[Ni(abt) ₂]	TEOA	H ₂ O (pH=9,8)	520 / 100h		6190	[110]
Φλουορεσεΐνης (FI)	[Ni(mpo) ₂]	TEOA	H ₂ O (pH=9,8)	520 / 100h		5900	[110]
Φλουορεσεΐνης (FI)	[Ni(mp) ₂](ⁿ Bu ₄ N)	TEOA	H ₂ O (pH=9,8)	520 / 100h		5600	[110]
Φλουορεσεΐνης (FI)	[Ni(pda) ₂]	TEOA	H ₂ O (pH=9,8)	520 / 100h		900	[110]
Φλουορεσεΐνης (FI)	[Ni(bdt) ₂](nBu ₄ N)	TEOA	H ₂ O (pH=9,8)	520 / 100h		0	[110]
Ξανθίνη (EY ²⁻)	NtBu ₄ [Co(bnt) ₂]	TEA	CH ₃ CN/H ₂ O (1/1), pH=10	>420/ 4h		495	[111]
Ξανθίνη(EY ²⁻)	NtBu ₄ [Ni(bnt) ₂]	TEA	CH ₃ CN/H ₂ O (1/1), pH=10	>420/ 4h		676	[111]

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες και η δραστηριότητα των διθειολενικών συμπλόκων εξαρτώνται από τις ομάδες που έχουν συνδεδεμένα τα διθειολένια [112-116]. Με βάση αυτά και από το γεγονός ότι το νικέλιο είναι φθηνό και άφθονο, η ομάδα μας [113] σύνθεσε και χαρακτήρισε τρία διθειολενικά σύμπλοκα του νικελίου, [Ni{S₂C₂(Ph)(Ph-p-OCH₃)₂}]₂, [Ni{S₂C₂(Ph-p-OCH₃)₂}]₂, [Ni{S₂C₂(Ph)₂}]₂ και τα μονοανιόντα τους δοκιμάστηκαν ως ηλεκτροκαταλύτες για αναγωγή πρωτονίων σε (DMF). Η συστηματική αλλαγή των CH₃O- ομάδων επί των διθειολενικών υποκαταστατών, έχει αποδειχθεί ότι η επίδραση των μεθόξυ ομάδων στη μεταφορά ηλεκτρονίων, μπορεί να καθορίσει τα αναγωγικά δυναμικά των συμπλόκων και συγχρόνως να αλλάξει την πυκνότητα ηλεκτρονίων στον πυρήνα

$\text{Ni}(\text{SS})_2$ [113]. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι τα μονιοανιόντα διθειολενικά σύμπλοκα, ήταν οι ηλεκτροκαταλύτες, ανεξάρτητα από την αρχική μορφή του συμπλόκου.

Με βάση αυτές τις ιδιότητες, αποφασίσαμε να μελετήσουμε αυτά τα διθειολενικά σύμπλοκα του νικελίου, ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων με φωτοκατάλυση, καθώς επίσης και τη μελέτη μικτών διμινικών-διθειολενικών συμπλοκών ως φωτοευαισθητοποιητές (σύμπλοκα του ρουθηνίου) ή καταλύτες (σύμπλοκα του νικελίου). Τέλος, τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τη μελέτη διθειολενικών συμπλοκών βολφραμίου και διμινικών συμπλοκών χαλκού ως καταλύτες αναγωγής πρωτονίων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ & ΣΥΣΚΕΥΕΣ

4.1 Αντιδραστήρια:

Για τις παρασκευές που έγιναν στα πλαίσια της μελέτης μας χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες bpy (2,2'-διπυριδίνη), 4,4'-dcbpy (4,4'-δικαρβόξυ-2,2'-διπυριδίνη), 5,5'-dcbpy (5,5'-δικαρβόξυ-2,2'-διπυριδίνη) και τα αντιδραστήρια TBABr (βρωμιούχο τετραβουτυλαμμώνιο), NaBH_4 (βοροϋδρίδιο του νατρίου), AgPF_6 (εξαφθοροφωσφορικός άργυρος) αγορασμένα από τις Sigma Aldrich, Alfa Aesar και Merck.

Στα πλαίσια της μελέτης μας χρησιμοποιήθηκε, το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, και το ασκορβικό οξύ αγορασμένα από τις Sigma Aldrich. Τα σύμπλοκα $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$, $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$, $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{NCS})](\text{PF}_6)$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2]\text{Cl}_2$ [118], $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2]\text{qdt}$ [119], $[\text{Ni}(\text{dcbpy})]\text{qdt}$ [120], $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2]$ [113,121-124], $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2](\text{NEt}_4)$ [113], $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)_2\}_2]$ [113,121-124], $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)_2\}_2](\text{NEt}_4)$ [113], $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)_2\}_2]$ [113,121-124], $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)_2\}_2](\text{NEt}_4)$ [113, 123], $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ [110], $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$ [125], συντέθηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και τα σύμπλοκα $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]\text{C}_3$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]\text{C}_3$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-4)_2\}_2]\text{C}_3$, $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$, $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$, $[\text{Cu}(4,4'-\text{dcbpy})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(5,5'-\text{dcbpy})_2]\text{Cl}$ συντέθηκαν στο εργαστήριό μας.

Τα οργανικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν επίσης ήταν τουλάχιστον αναλυτικού βαθμού καθαρότητας p.a.

Το νερό ήταν απεσταγμένο ή προερχόμενο από τη συσκευή Milli-Q του εργαστηρίου της Χημείας Περιβάλλοντος.

Οι δευτεριωμένοι διαλύτες που διαλύσαμε τα δείγματα για το NMR αγοράστηκαν από τις Aldrich, Merck και Alfa και αντιστοιχούσαν σε 99,9% καθαρότητα.

Οι διαλύτες DMF, CH_3CN , CH_2Cl_2 για τη κυκλική βολταμετρία αποστάχθηκαν επιπλέον για μεγαλύτερη καθαρότητα.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη φασμάτων ορατού-υπεριώδους ήταν αγορασμένοι διαλύτες φασματοσκοπικής καθαρότητας.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη φωτοχημεία DMF, CH₃CN, CH₂CL₂, ακετόνη αποστάχθηκαν επιπλέον για μεγαλύτερη καθαρότητα.

4.2 Όργανα:

❖ Φασματοφωτομετρία FT-IR

Τα φάσματα υπερύθρου καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο FT-IR τύπου IR-Affinity-1 της Shimadzu, συνδεδεμένο με υπολογιστή.

❖ ¹H-NMR

Τα πειράματα ¹H -NMR πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο Unity Plus 300/54 της Varian συνδεδεμένο με υπολογιστή Sun Ultra 5.

❖ Αέριος χρωματογράφος τύπου 430–GC (Gas Chromatographer).

Τα πειράματα φωτόλυσης πραγματοποιήθηκαν :

1. με λάμπα ξένου 1000 W της Oriel, 68820, Universal Power Supply. Χρησιμοποιήθηκε ως φίλτρο H₂O και ειδικό φίλτρο 335nm προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda = 335 - 1000$ nm.
2. με λάμπα LED ψυχρού φωτός ($\lambda=400-700$ nm) 10 W.

Τα χρωματογραφήματα των πειραματικών δοκιμών καταγράφηκαν σε αέριο χρωματογράφο τύπου 430–GC (Gas Chromatographer), TCD της BRUCHER, συνδεδεμένο με υπολογιστή.

❖ Φασματοφωτομετρία UV-Vis.

Τα φάσματα ηλεκτρονικής απορρόφησης μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο τύπου Cary 300 της Varian συνδεδεμένο με υπολογιστή με το αντίστοιχο λογισμικό, σε θερμοκρασία δωματίου 25°C. Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες χαλαζία οπτικής διαδρομής 1,00cm.

❖ Φθορισμομετρία.

Τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής καταγράφηκαν σε φθορισμόμετρο τύπου RF-5301PC (Spectrofluorophotometer) της Shimadzu, με λάμπα ξένου 1000W, συνδεδεμένο με υπολογιστή.

❖ Κυκλική Βολταμετρία

Χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης AFCBP1 (Pine Instrument Company) και το λογισμικό Aftermath.

4.3 Πειραματικοί Μέθοδοι:

- **Για τα φάσματα FT-IR** κατασκευάστηκε με το δείγμα, παστίλια με χρήση ανυδρου KBr. Η παστίλια αυτή φτιάχτηκε σε χειροκίνητη πρέσα.
- **Για τα φάσματα UV-Vis** δημιουργείται διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης, όπου το δείγμα διαλύεται στον ανάλογο απεσταγμένο διαλύτη, σε κυψελίδα χαλαζία 1cm.
- **Για τη λήψη φάσματος NMR**, το δείγμα διαλύθηκε στον ανάλογο δευτεριωμένο διαλύτη, σε σωληνάκι 5mm.
- **Για τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας** ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο δίσκου Pt (διαμέτρου 1,6 mm), και λευκόχρυσου (διαμέτρου 0,5 cm) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς πρότυπο Ag/ AgCl/ KCl και (για μη υδατικούς διαλύτες) ηλεκτρόδιο Ag/Ag⁺ (0,01 M AgNO₃ και 0,1 M (n-Bu)₄NPF₆ σε MeCN) με επιπρόσθετη γέφυρα (0,5 M (n-Bu)₄NPF₆ σε MeCN) και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλέγμα λευκόχρυσου (8 cm², Sigma-Aldrich). Το ηλεκτρόδιο εργασίας γυαλίζεται κάθε φορά πριν από τη χρήση χρησιμοποιώντας διαδοχικά διαμαντόπαστες των 6, 3 και 1 μm σε πανάκι DP-Nap (Struers, Westlake, OH), εκπλένεται με νερό, ακετόνη και στεγνώνεται στον αέρα. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου καθαρίζεται σε διάλυμα H₂O₂/H₂SO₄(πυκνό) (1/4 v/v) και στεγνώνεται στο φούρνο. Η συγκέντρωση των δειγμάτων είναι 1-3 mM και του (n-Bu)₄NPF₆ (φέρων ηλεκτρολύτης) 0,5 M. Η ταχύτητα σάρωσης κυμαίνεται μεταξύ 100-500 mV/s. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc⁺/Fc).

➤ **Για τα πειράματα ανίχνευσης υδρογόνου** χρησιμοποιήσαμε αέριο χρωματογραφία, με κινητή φάση αέριο N₂ και με στάσιμη φάση στερεής φάσης molecular sieves 5 Å.

Ο προσδιορισμός του H₂ έγινε με αέριο χρωματογράφο TCD (Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας), με τα εξής στοιχεία:

- ✓ **Εισαγωγέας:** θερμοκρασία 70°C
- ✓ **Ανιχνευτής:** θερμοκρασία 150°C
- ✓ **Φέρον αέριο:** N₂
- ✓ **Ροή:** 10ml/min
- ✓ **Στήλη:** 5 Å molecular sieves

- Σε ειδική γυάλινη φωτοχημική συσκευή όγκου 30 mL προστίθεται διάλυμα που περιέχει [ReBr(CO)₃bpy] (0mM–2,8mM) διαλυμένα σε 25,00mL DMF or MeCN, τα οποία προστέθηκαν στη συσκευή αρχικά, ακολούθησε η προσθήκη του καταλύτη [Ni{S₂C₂(Ph)(Ph-OCH₃-4)}₂](NEt₄) (**4**) (0–10,13μM) από διάλυμα στοκ συγκέντρωσης (0,68mM σε DMF ή MeCN) και 4,00mL του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων TEOA (1M). Τέλος, προστίθεται 173,5μL οξικού οξέος (0,1M) από πυκνό διάλυμα, φτάνοντας το τελικό όγκο του διαλύματος στα 30mL. Το διάλυμα απαερώθηκε υπό Ar για 15 min και ακτινοβολήθηκε σε λάμπα Xe, 1000 W (λ>335nm). Πραγματοποιήσαμε παρακολούθηση της σταθερότητας του συστήματος υπό ακτινοβολήση μέχρι και 24 ώρες.
- Όμοια πορεία ακολούθηθηκε και για τα 4°, 6-9°, 11° και 15° συστήματα μόνο που αλλάζαμε στο αντίστοιχο σύστημα είτε το διαλύτη, το οξύ, το φωτοευαισθητοποιητή, το καταλύτη και ακτινοβολήθηκαν σε λάμπα LED ψυχρού φωτός (λ=400-700nm) 10W.
- Για τα συστήματα 2°, 3°, 5°, 10° και 12°- 14° ακολούθηθηκε η ίδια πειραματική πορεία αλλάζοντας στο αντίστοιχο σύστημα το διαλύτη, τις συγκεντρώσεις του καταλύτη και του φωτοευαισθητοποιητή. Συγκεκριμένα Σε ειδική γυάλινη φωτοχημική συσκευή όγκου 30 mL, προστέθηκε ποσότητα του συμπλόκου (**Cat**) από διάλυμα στοκ και του συμπλόκου (**PS**). Διαλυθήκαν σε 15 mL CH₃CN και στη συνέχεια σε 15 mL ασκορβικού οξέος/ ασκορβικού νατρίου (0,2M), pH=4. Το διάλυμα απαερώθηκε υπό Ar για 15 min και ακτινοβολήθηκε σε λάμπα LED

ψυχρού φωτός ($\lambda=400-700\text{nm}$) 10W. Πραγματοποιήσαμε παρακολούθηση της σταθερότητας του συστήματος υπό ακτινοβολήση μέχρι και 28 ώρες.

- Για το 10^ο σύστημα χρησιμοποιήσαμε μικρότερη γυάλινη φωτοχημική συσκευή όγκου 5 mL, όπου προστέθηκε ποσότητα του συμπλόκου **[Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) (Cat)** (0-80μM) από διάλυμα στοκ συγκέντρωσης (0,29mM σε MeCN) και του συμπλόκου **[Ru(bpy)₃]Cl₂ (PS)** (0-0,5mM). Διαλυθήκαν σε 1 mL CH₃CN και στη συνέχεια προστέθηκε 1 mL ασκορβικού οξέος/ ασκορβικού νατρίου (0,2M), pH=4. Το διάλυμα απαερώθηκε υπό Ar για 15 min και ακτινοβολήθηκε σε λάμπα LED ψυχρού φωτός ($\lambda=400-700\text{nm}$) 10 W. Πραγματοποιήσαμε παρακολούθηση της σταθερότητας του συστήματος υπό ακτινοβολήση μέχρι και 28 ώρες.

➤ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ.

Ανάλογα με το φωτοκαταλυτικό σύστημα πραγματοποιήσαμε 2 ειδών πειράματα φθορισμού.

Για τη 1^η κατηγορία φωτοκαταλυτικού συστήματος φτιάξαμε ένα διάλυμα **[ReBr(CO)₃bpy]** 0,4mM σε DMF. Από αυτό το διάλυμα πήραμε 1 mL και το χρησιμοποιήσαμε για να φτιάξουμε ένα διάλυμα με τον αντίστοιχο καταλύτη **[W{S₂C₂(C₆H₅)₂}₃](TBABr)** ή **[W{S₂C₂(C₆H₅)₂}₃]** ή **[Ni{S₂C₂(Ph)₂}₂]**, **[Ni{S₂C₂(Ph)₂}₂](NEt₄)**, **[Ni{S₂C₂(Ph)(Ph-OCH₃-4)}₂]**, **[Ni{S₂C₂(Ph)(Ph-OCH₃-4)}₂](NEt₄)**, **[Ni{S₂C₂(Ph-OCH₃-4)₂}₂]**, **[Ni{S₂C₂(Ph-OCH₃-4)₂}₂](NEt₄)**, **[Ni{S₂C₂(Ph)₂}₂C₃]**, **[Ni{S₂C₂(Ph-OCH₃-4)₂}₂C₃]**, έτσι ώστε η [Ni] ή του [W] να είναι ίση με 3mM, και το διάλυμα απαερώθηκε με Ar. Από το διάλυμα του **[ReBr(CO)₃bpy]** προστέθηκαν 3mL σε κυψελίδα χαλαζία με septum και απαερώθηκε με Ar. Η επίδραση του αντίστοιχου καταλύτη στο φθορισμό του συμπλόκου **[ReBr(CO)₃bpy]** μετρήθηκε συλλέγοντας τα φάσματα φθορισμού προσθέτοντας από 10 μL έως τα 150 μL από το διάλυμα καταλύτη / **[ReBr(CO)₃bpy]**. Το φάσμα φθορισμού μετρήθηκε με διέγερση στα 361nm και σε εύρος από 400 έως 800nm. Η διάμετρος της οπής του φθορισμού και της διέγερσης τέθηκαν 5mm. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε προσθέτοντας TEOA αντί για τον καταλύτη.

Για να πραγματοποιηθεί το πείραμα του φθορισμού για τη 2^η κατηγορία φωτοκαταλυτικού συστήματος φτιάξαμε ένα διάλυμα **[Ru(bpy)₃]Cl₂** 10μM σε

CH₃CN. Από αυτό το διάλυμα πήραμε 1 mL και το χρησιμοποιήσαμε για να φτιάξουμε ένα διάλυμα του αντίστοιχου καταλύτη (0,37mM [Ni(bdt)₂C₃] ή [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) ή [Ni(bdt)₂](TBA)) ή 3mM [W{S₂C₂(C₆H₅)₂}₃](TBABr) ή [W{S₂C₂(C₆H₅)₂}₃] ή [Ni{S₂C₂(Ph)₂}₂], [Ni{S₂C₂(Ph)₂}₂](NEt₄), [Ni{S₂C₂(Ph)(Ph-OCH₃-4)}₂], [Ni{S₂C₂(Ph)(Ph-OCH₃-4)}₂](NEt₄), [Ni{S₂C₂(Ph-OCH₃-4)₂}₂], [Ni{S₂C₂(Ph-OCH₃-4)₂}₂](NEt₄), [Ni{S₂C₂(Ph)₂}₂C₃], [Ni{S₂C₂(Ph-OCH₃-4)₂}₂C₃]) και το διάλυμα απαερώθηκε με Ar. Από το διάλυμα του [Ru(bpy)₃]Cl₂ προστέθηκαν 3mL σε κυψελίδα χαλαζία με septum και απαερώθηκε με Ar. Η επίδραση του αντίστοιχου καταλύτη στο φθορισμό του συμπλόκου [Ru(bpy)₃]Cl₂ μετρήθηκε συλλέγοντας τα φάσματα φθορισμού προσθέτοντας από 10 μL έως τα 150 μL από το διάλυμα καταλύτη/ [Ru(bpy)₃]Cl₂. Το φάσμα φθορισμού μετρήθηκε με διέγερση στα 460nm και σε εύρος από 500 έως 800nm. Η διάμετρος της οπής του φθορισμού και της διέγερσης τέθηκαν 5mm.

➤ **Τεστ ανίχνευσης ιόντων Ni²⁺ και S²⁻:**

- ✓ **Στην περίπτωση των κατιόντων Ni²⁺,** σε ένα διηθητικό χαρτί τοποθετούμε μια σταγόνα από το άγνωστο διάλυμα και μια σταγόνα διμεθυλογλυοξίμης και όταν εκτεθεί σε ατμούς NH₃ σχηματίζεται ένα ροζ σύμπλοκο νικέλιογλυοξίμης.
- ✓ **Στην περίπτωση των ανιόντων S²⁻,** σε ένα διηθητικό χαρτί τοποθετούμε 4 σταγόνες διαλύματος Pb(NO₃)₂ και το τοποθετούμε πάνω σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει το άγνωστο διάλυμά μας με οξικό οξύ pH=3-4. Στη συνέχεια θερμαίνουμε το δοκιμαστικό σωλήνα. Αν υπάρχουν ανιόντα S²⁻ τότε με τη θέρμανση θα μετατραπούν σε αέριο υδρόθειο και θα αντιδράσει με τον Pb(NO₃)₂ δίνοντας PbS μαύρου ιζήματος.

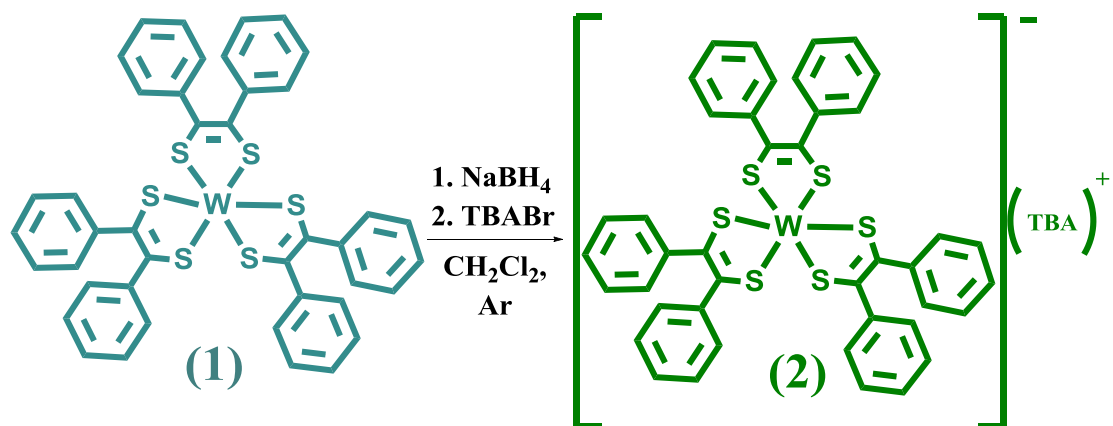
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

5.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$

❖ Σύνθεση:

Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται 0,05024g (0,055 mmol) του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ όπου διαλύονται σε 35,00mL CH_2Cl_2 και απαερώνονται με διαβίβαση Ar. Στη συνέχεια, προστίθενται 0,100g (2,64mmol) αναγωγικού αντιδραστήριου $NaBH_4$ διαλυμένα σε 34,00mL απεσταγμένης MeOH και παρατηρείται αλλαγή του χρώματος από γαλαζιο-πράσινο σε καφέ-πράσινο. Έπειτα, προστίθενται 0,427g (1,32mmol) αντισταθμιστικού αντιδραστήριου TBABr διαλυμένα σε 10,00mL απεσταγμένης MeOH. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση και μετά από 10 περίπου λεπτά παρατηρείται σχηματισμός ιζήματος. Ύστερα, πραγματοποιείται συμπύκνωση με εξάτμιση (rotary) προς απομάκρυνση του διαλύτη και έκπλυση του ιζήματος με ζεστό απιονισμένο νερό. Το μίγμα διηθείται σε Buchner και αφήνεται προς ξήρανση. Τέλος, το ίζημα εκπλένεται με αιθέρα για επιπλέον ξήρανση. Λαμβάνεται **σκούρο πράσινο στερεό** 0,0198g και αφήνεται για ξήρανση υπό κενό. Η απόδοση της διαδικασίας είναι 39,4%. Η παραπάνω σύνθεση πραγματοποιήθηκε με βάση αντίστοιχες που έχουν γίνει βιβλιογραφικά. [126].



Σχήμα 1. Συνθετική πορεία συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$.



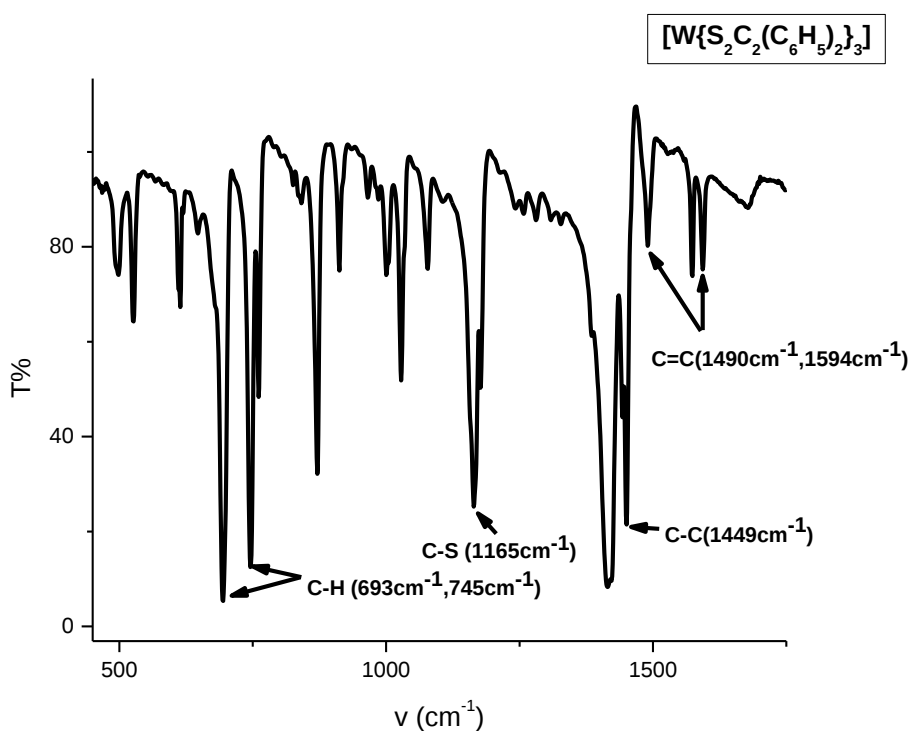
Εικόνα 29. Διαλύματα των συμπλόκων $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (καφέ-πράσινο) και $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ (γαλάζιο-πράσινο).

❖ Χαρακτηρισμός:

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό του μονοανιόντος, ελήφθησαν φάσματα και του αντίστοιχου ουδέτερου συμπλόκου.

Αρχικά ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του ουδέτερου συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ με φάσματα FT-IR, UV-Vis, φθορισμός.

Παρουσιάζεται το φάσμα FT-IR του ουδέτερου συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$:



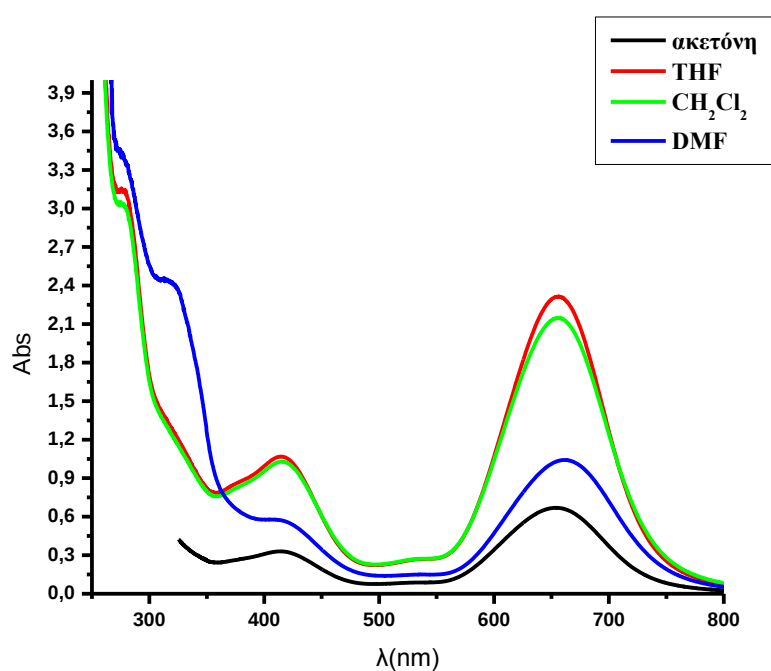
Σχήμα 2. FT-IR φάσμα του ουδέτερου συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$.

Οι ταινίες στα 693 και 745 cm^{-1} αντιστοιχούν στον διθειολενικό υποκαταστάτη για δονήσεις των δεσμών C–H (των βενζολικών δακτυλίων) και η ταινία στα 1165 cm^{-1} αντιστοιχεί στο δεσμό C-S. Τέλος, οι ταινίες στα 1449, 1490, 1594 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις των δεσμών C-C, C=C και C=C αντίστοιχα [107,126] (Σχήμα 2, Πίνακας 5).

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικές δονήσεις του συμπλόκου $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$.

Χαρακτηρισμός Δονήσεων	Βιβλιογραφικά [114,133] $\nu(\text{cm}^{-1})$	Πειραματικά $\nu(\text{cm}^{-1})$
C-H	690, 750	693,745
C-S	1139	1165
C-C	1356	1449
C=C	1505,1600	1490, 1594

Ακολουθεί το φάσμα UV–Vis του συμπλόκου $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$ σε διάφορους διαλύτες:



Σχήμα 3. Φάσμα UV–Vis του ουδέτερου συμπλόκου $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$ σε διάφορους διαλύτες (ακετόνη, THF, CH_2Cl_2 , DMF).

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του $W[S_2C_2(C_6H_5)_2]_3$. Σε παρένθεση δίνονται και οι αντίστοιχες τιμές ϵ .

ΔΙΑΛΥΤΗΣ	$\lambda_{\max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1})$
Ακετόνη	415 (11291), 654 (22864)
DMF	279, 324, 421(4695), 661(8871)
THF	414 (17131), 533 (4362), 656 (37650)
CH_2Cl_2	277, 417(14636), 533 (3859), 655 (30559)

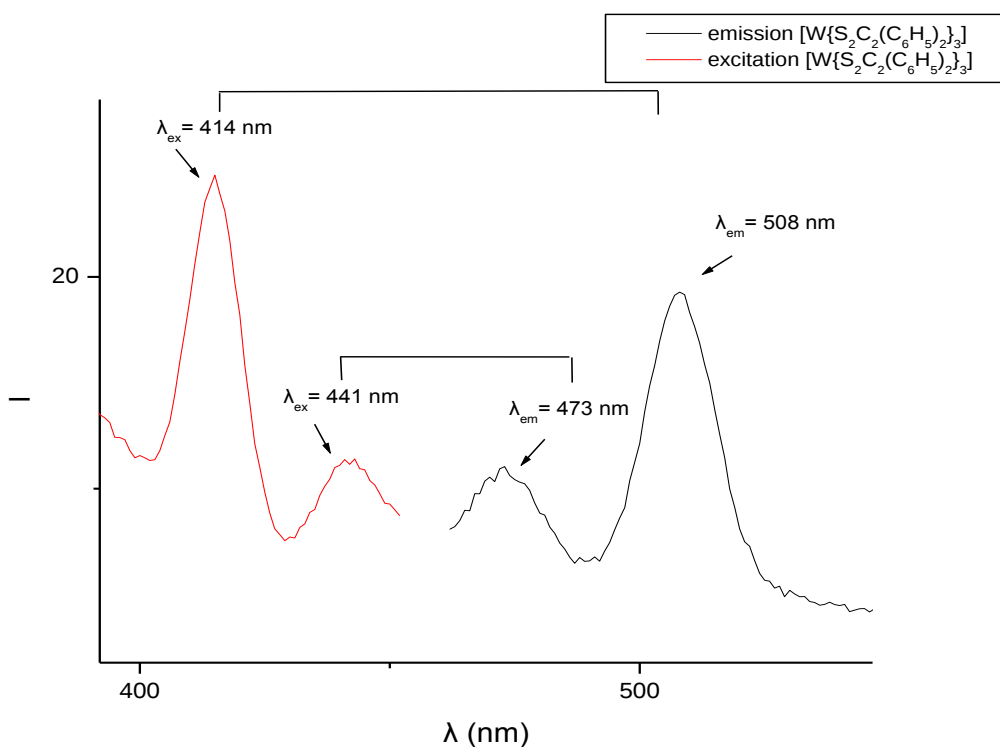
Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου (**Σχήμα 3, Πίνακας 6**) στην περίπτωση της ακετόνης παρατηρούνται 2 κορυφές στην περιοχή του ορατού φάσματος, στα 654 nm ($22864 M^{-1}cm^{-1}$) και στα 415nm ($11291 M^{-1}cm^{-1}$) όπου η πρώτη αντιστοιχεί σε MLLCT μετάπτωση, ενώ η δεύτερη σε MLCT μετάπτωση.

Στην περίπτωση του διαλύτη DMF παρατηρείται μια κορυφή στην ορατή περιοχή στα 661nm ($8871 M^{-1}cm^{-1}$) που αντιστοιχεί σε MLLCT μετάπτωση και μια κορυφή στα 421nm ($4695 M^{-1}cm^{-1}$) που αντιστοιχεί στην MLCT μετάπτωση του συμπλόκου, καθώς και τρεις ώμοι στα 279 nm, 324 nm που αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ (intraligand).

Στο φάσμα με διαλύτη THF διακρίνουμε τρεις κορυφές, στα 533 nm ($4362 M^{-1}cm^{-1}$), στα 656 nm ($37650 M^{-1}cm^{-1}$) και στα 414 nm ($17131 M^{-1}cm^{-1}$), όπου η πρώτη αντιστοιχεί σε MLCT μετάπτωση των υποκαταστατών, η δεύτερη σε MLLCT μετάπτωση του συμπλόκου και η τελευταία σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάπτωση.

Τέλος, στην περίπτωση του CH_2Cl_2 παρατηρούνται τρεις κορυφές, στα 533 nm ($3859 M^{-1}cm^{-1}$), στα 655 nm ($30559 M^{-1}cm^{-1}$) και 417 nm ($14636 M^{-1}cm^{-1}$), από τις οποίες η πρώτη οφείλεται σε MLCT μετάπτωση, η δεύτερη σε MLLCT μετάπτωση και η τρίτη σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάπτωση. Παρατηρούμε επίσης έναν ώμο στα 277 nm που είναι ενδεικτικός των $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεων των υποκαταστατών [107,126]

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το φάσμα διέγερσης-εκπομπής του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$.

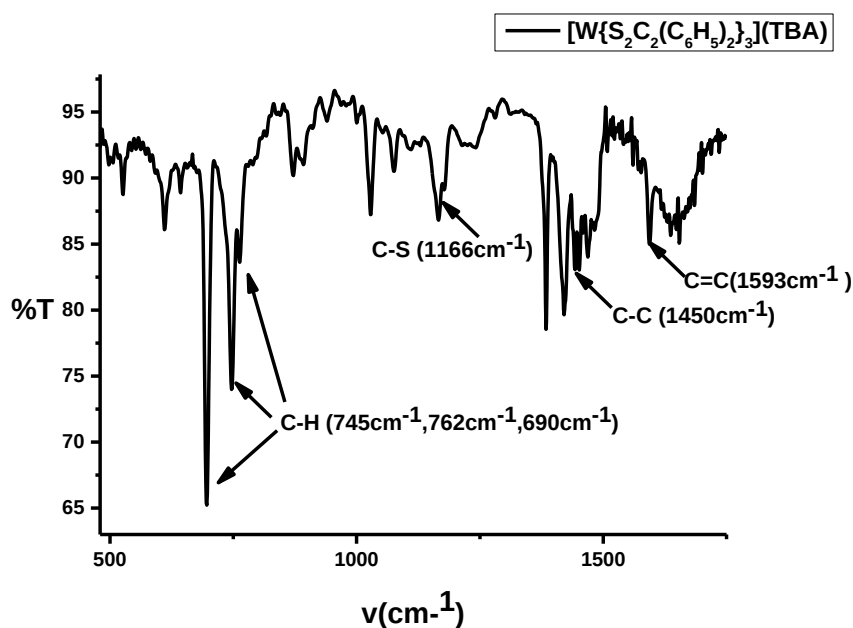


Σχήμα 4. Φάσμα διέγερσης-εκπομπής συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$.

Σύμφωνα με το φάσμα UV-Vis (Σχήμα 3) εμφανίζεται μια κορυφή στα 415 nm, σε διαλύτη ακετόνη σε θερμοκρασία δωματίου. Εμείς παρατηρήσαμε στο φθορισμόμετρο ότι κάτω από αυτή την μπάντα υπάρχουν περισσότερες ταινίες μετάπτωσης που μπορούν να φωτοδιεγερθούν. Έτσι, παρατηρήσαμε φθορισμό (emission) στα 508 nm με διέγερση στα 414 nm και φθορισμό (emission) στα 473 nm με διέγερση στα 441 nm (Σχήμα 4).

Στη συνέχεια, ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του μονοανιόντος συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ με φάσματα FT-IR, UV-Vis, φθορισμού και με τη φυσική μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας.

Παρουσιάζεται το FT-IR φάσμα του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ όπου υποδεικνύονται οι χαρακτηριστικές ταινίες του μονοανιόντος:



Σχήμα 5. FT-IR φάσμα του μονοανιόντος $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ [περιοχή $\nu(\text{cm}^{-1}) = 500\text{-}1500$].

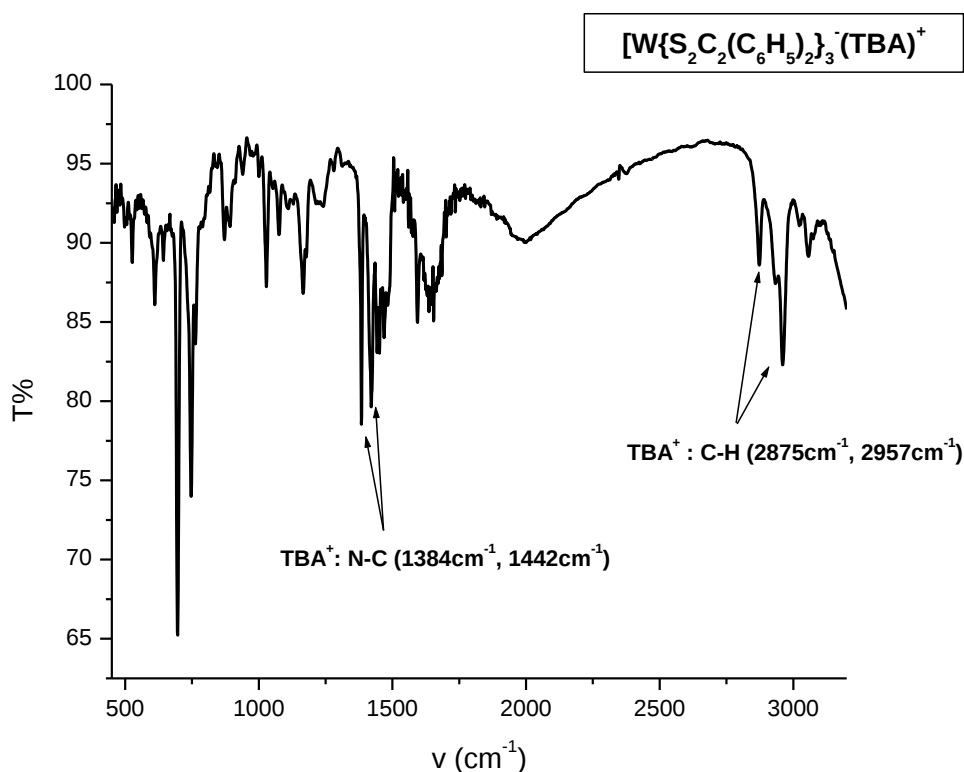
Σύμφωνα με φάσμα FT-IR (Σχήμα 5), οι ταινίες στα 690, 745 και 762 cm^{-1} αντιστοιχούν στον διθειολενικό υποκαταστάτη για δονήσεις των δεσμών C–H (των βενζολικών δακτυλίων) και η ταινία στα 1166 cm^{-1} αντιστοιχεί στο δεσμό C-S. Τέλος, οι ταινίες στα 1450 και 1593 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις των δεσμών C-C και C=C αντίστοιχα (Σχήμα 5, Πίνακας 7) [107,126].

Συγκρίνοντας τις δονήσεις του ουδέτερου και του μονοανιόντος παρατηρούμε στο μονοανιόν μια μικρή μετατόπιση των δονήσεων C-S και C-C προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς, ενώ για τις δονήσεις C–H και C=C προς μικρότερους κυματαριθμούς (Σχήματα 5,6).

Πίνακας 7. Χαρακτηριστικές δονήσεις του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$.

Χαρακτηρισμός Δονήσεων	Βιβλιογραφικά [107,126] $\nu(\text{cm}^{-1})$	Πειραματικά $\nu(\text{cm}^{-1})$
C-H	688, 744, 766	690, 745, 762
C-S	1170	1166
C-C	1450	1450
C=C	1598	1593

Ακολουθεί το φάσμα FT-IR του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ όπου υποδεικνύονται οι ταινίες του αντισταθμιστικού ιόντος TBA^+ :



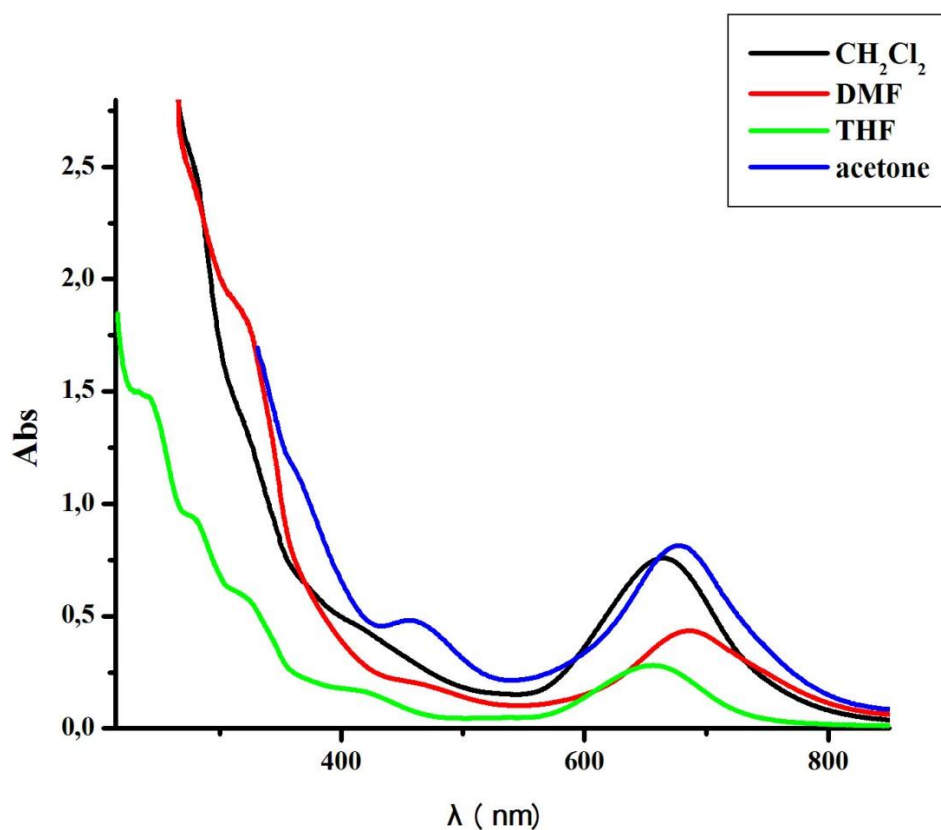
Σχήμα 6. FT-IR φάσμα του μονοανιόντος $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ [περιοχή $\nu(\text{cm}^{-1}) = 500\text{-}3000$].

Οι χαρακτηριστικές ταινίες στα 2875 και 2957 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις των δεσμών των ομάδων CH_3 και CH_2 , ενώ οι ταινίες στα 1384 και 1442 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών των ιόντων αμμωνίου (Σχήμα 6, Πίνακας 8).

Πίνακας 8. Χαρακτηριστικές δονήσεις του αντισταθμιστικού ιόντος (TBA).

Χαρακτηρισμός Δονήσεων	Βιβλιογραφικά [107,126] $\nu(\text{cm}^{-1})$	Πειραματικά $\nu(\text{cm}^{-1})$
CH_2, CH_3	2894, 2955	2875, 2957
NH_4	1396, 1444	1384, 1442

Στη συνέχεια ακολουθεί το φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε διάφορους διαλύτες:



Σχήμα 7. Φάσμα UV – Vis του μονοανιόντος συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε διάφορους διαλύτες (ακετόνη, THF, CH_2Cl_2 , DMF).

Πίνακας 9 Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$. Σε παρένθεση δίνονται και οι αντίστοιχες τιμές ϵ .

ΔΙΑΛΥΤΗΣ	$\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1})$
Ακετόνη	459 (10229), 678 (9101)
DMF	325, 463 (1461), 687 (4965)
THF	238, 279, 321, 417 (2302), 655 (5989)
CH_2Cl_2	242, 279, 324, 665 (14131)

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου στην περίπτωση της ακετόνης, παρατηρούνται δύο κορυφές στην περιοχή του ορατού φάσματος, στα 678 nm ($9101 M^{-1}cm^{-1}$) όπου αντιστοιχεί σε μια μετάπτωση MLLCT και στα 459 nm ($10229 M^{-1}cm^{-1}$) όπου αντιστοιχεί σε MLCT μετάπτωση του συμπλόκου.

Στην περίπτωση του διαλύτη DMF παρατηρείται μια κορυφή στην ορατή περιοχή, στα 687 nm ($4965 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) που αντιστοιχεί στην MLLCT μετάπτωση του συμπλόκου, καθώς και δύο ασθενείς κορυφές στα 463 nm ($1461 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και 325 nm όπου η πρώτη αντιστοιχεί σε MLCT μετάπτωση του συμπλόκου ενώ η δεύτερη σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ (intraligand).

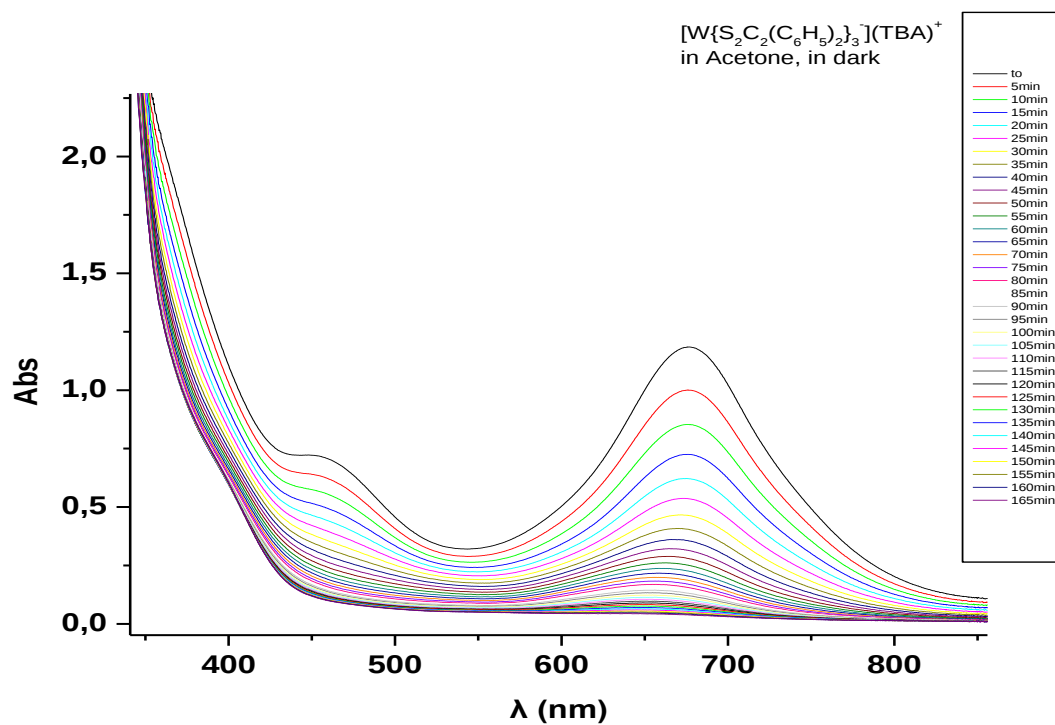
Στο φάσμα με διαλύτη THF διακρίνουμε μια κορυφή στα 655 nm ($5989 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) η οποία αντιστοιχεί σε MLLCT μετάπτωση του συμπλόκου, αλλά και μία ασθενή κορυφή στα 417 nm ($2302 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) που αντιστοιχεί σε MLCT μετάπτωση. Επίσης παρατηρούνται και τρεις ώμοι στα 238 nm, 279 nm και 321 nm που οφείλονται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των υποκαταστατών.

Τέλος, στην περίπτωση του διαλύτη CH_2Cl_2 παρατηρείται μια κορυφή στα 665 nm ($14131 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) η οποία αντιστοιχεί σε MLLCT μετάπτωση, και τρεις ώμοι στα 242 nm, 279 nm και 324 nm που οφείλονται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των υποκαταστατών. [107,126]

Στο φάσμα που φαίνεται στο **Σχήμα 7** παρατηρούμε ότι ο διαλύτης επηρεάζει την κορυφή της MLLCT. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήσαμε είναι απρωτικοί πολικοί και διαφέρουν στη διηλεκτρική σταθερά. $\text{THF}(7,5) < \text{CH}_2\text{Cl}_2 (9,1) < \text{ακετόνη} (21) < \text{DMF} (38)$. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη η κορυφή αυτή μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος ($655 \text{ nm} \rightarrow 687 \text{ nm}$, από THF $\rightarrow$ DMF) εμφανίζοντας έτσι ένα θετικό διαλυτοχρωμικό φαινόμενο. Ο διαλυτοχρωμισμός είναι ένα φαινόμενο που εξαρτάται από την πολικότητα των διαλυτών αλλά και από άλλους παράγοντες, όπως στην περίπτωση απρωτικών διαλυτών, τείνουν να έχουν μεγάλες διπολικές ροπές (διαχωρισμό των μερικών θετικών και αρνητικών φορτίων μέσα στο ίδιο μόριο) και διαλύουν θετικά φορτισμένα είδη μέσα από τα αρνητικά τους δίπολα [127].

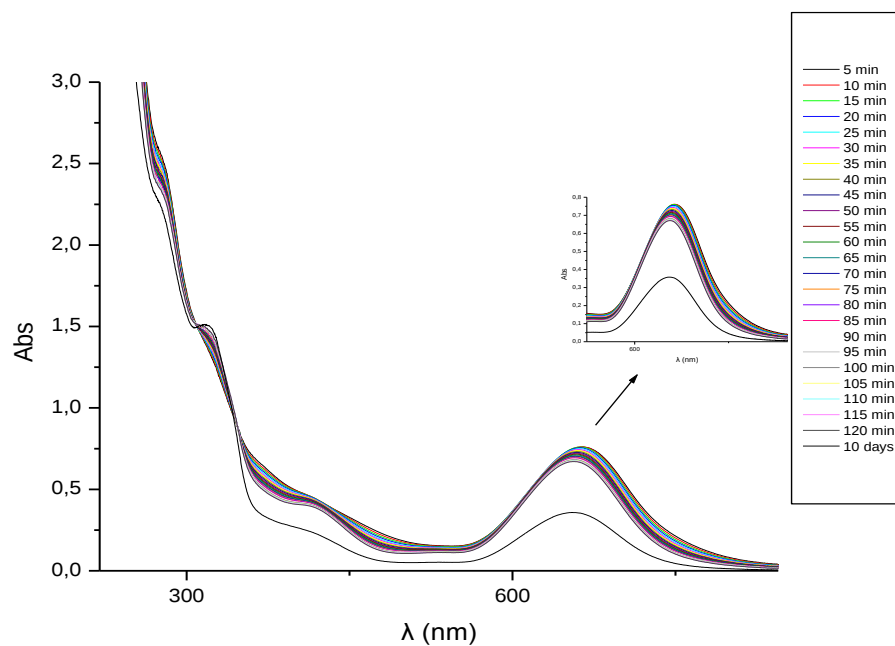
Ενώ, στο ουδέτερο σύμπλοκο η μετατόπιση της MLLCT δεν είναι τόσο έντονη (**Σχήμα 3**).

Παρουσιάζεται η μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$ σε διαλύτη ακετόνη, με φασματομετρία UV-Vis:



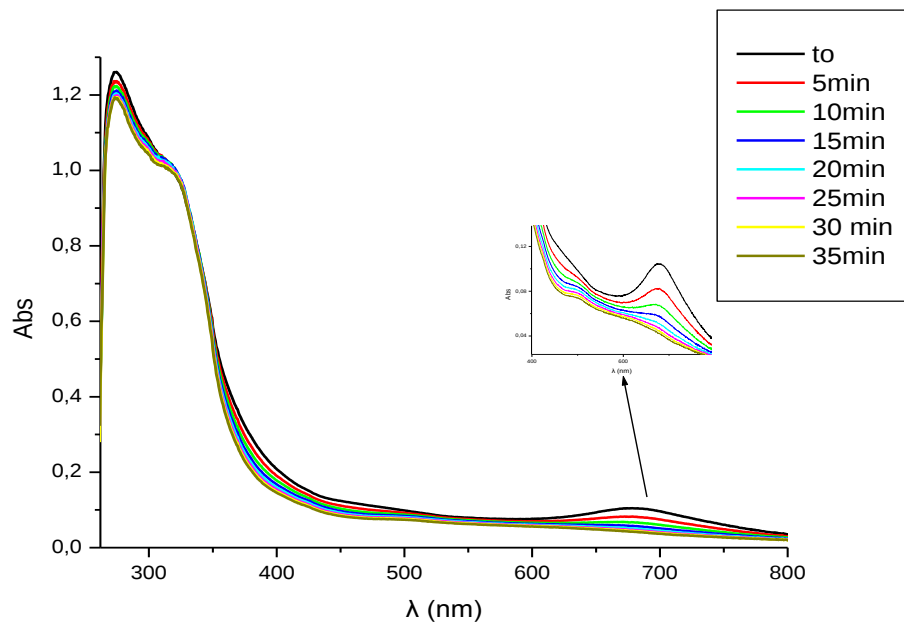
Σχήμα 8. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του μονοανιόντος συμπλόκου $W[S_2C_2(C_6H_5)_2]_3^-(TBA)^+$ σε διαλύτη ακετόνη υπό Ar.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 , με φασματομετρία UV-Vis:



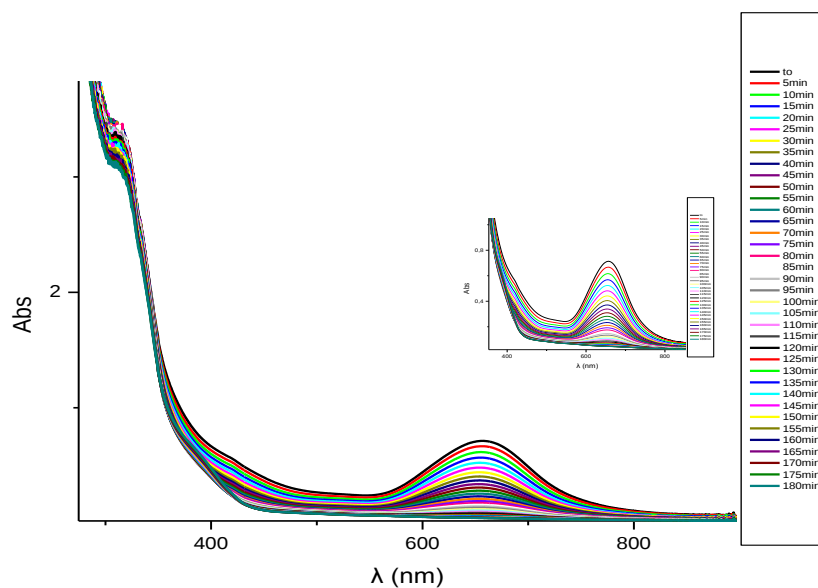
Σχήμα 9. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 , υπό Ar.

Παρουσιάζεται η μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε DMF, με φασματομετρία UV-Vis: :



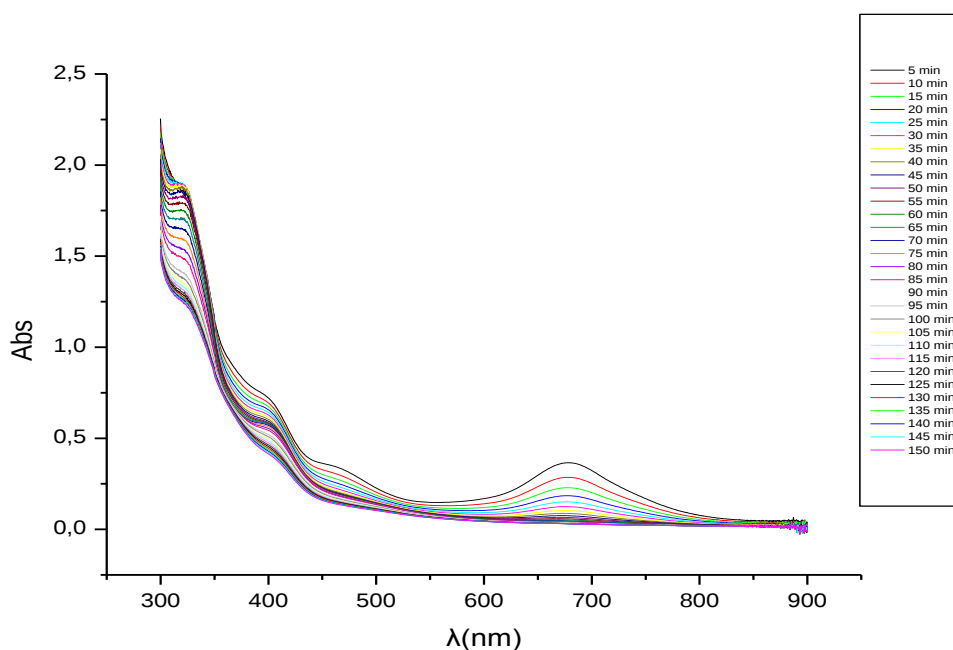
Σχήμα 10. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε DMF, υπό Ar.

Παρουσιάζεται η κινητική μελέτη του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε CH_3CN :



Σχήμα 11. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε CH_3CN , υπό Ar.

Παρουσιάζεται η μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε THF, με φασματομετρία UV-Vis::



Σχήμα 12. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε THF, υπό Ar.

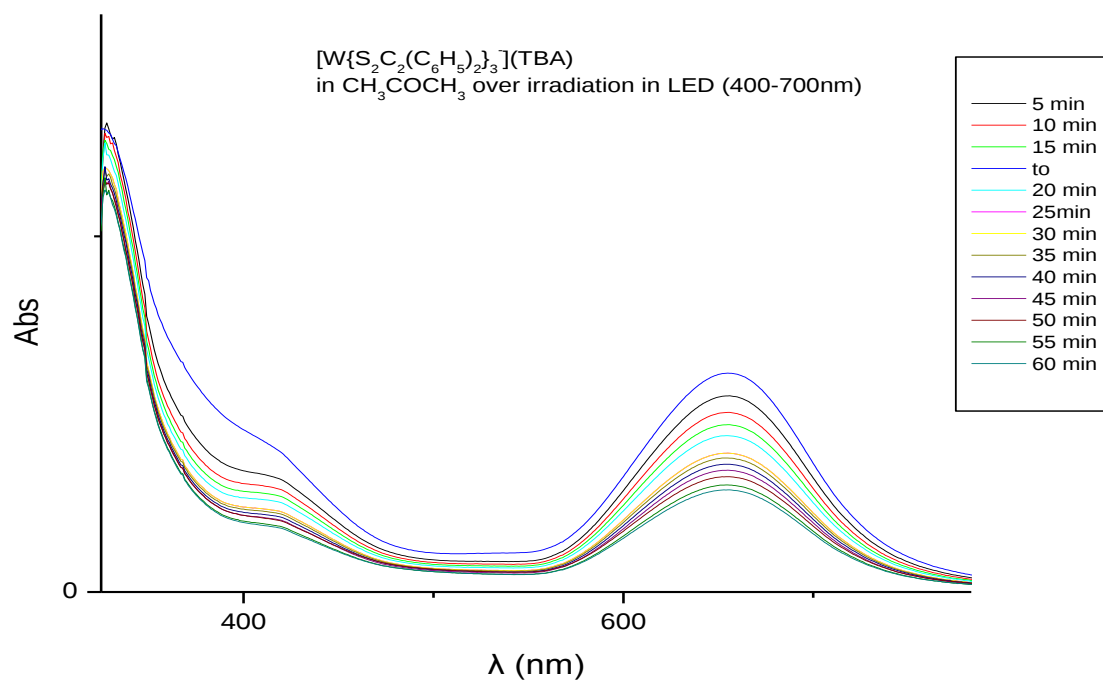
Με βάση τις παραπάνω κινητικές μελέτες του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ στους διαλύτες ακετόνη, CH_2Cl_2 , DMF, CH_3CN και THF οδηγηθήκαμε στα εξής συμπεράσματα. Η σταθερότητα του συμπλόκου, σε αυτούς τους διαλύτες, κατά φθίνουσα σειρά είναι: $CH_2Cl_2 > \text{ακετόνη} > CH_3CN > THF > DMF$.

Μάλιστα, σε διαλύτη DMF το σύμπλοκο είναι ελάχιστα σταθερό αφού μέσα σε 10 λεπτά έχει καταστραφεί, σχεδόν ολοκληρωτικά.

Παρατηρούμε επίσης πως το σύμπλοκο είναι σταθερότερο σε λιγότερο πολικούς διαλύτες.

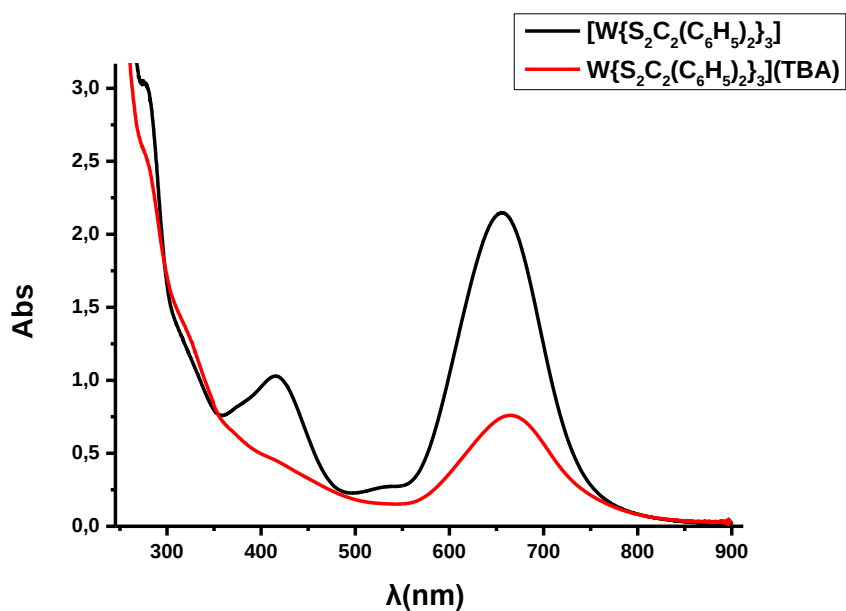
Για να προχωρήσουμε στην φωτοκατάλυση, μελετήσαμε το σύμπλοκο κινητικά, υπό ακτινοβολήση, για να εξάγουμε πιο ακριβή συμπεράσματα για την σταθερότητα του.

Παρουσιάζεται η μελέτη της σταθερότητας υπό ακτινοβολήση του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε ακετόνη, με φασματομετρία UV-Vis:



Σχήμα 13. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε διαλύτη ακετόνη, υπο ακτινοβολία σε απαερωμένες συνθήκες (Ar).

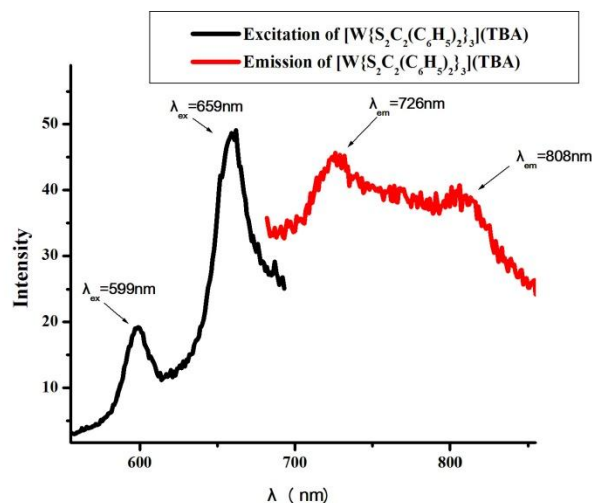
Παρουσιάζεται το φάσμα UV-Vis των συμπλόκων $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ και $W[S_2C_2(C_6H_5)_2]_3$ σε διαλύτη ακετόνη:



Σχήμα 14. Φάσμα UV-Vis των συμπλόκων $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (0,05mM) και $W[S_2C_2(C_6H_5)_2]_3$ (0,07mM) σε διαλύτη CH_2Cl_2 , υπό Ar.

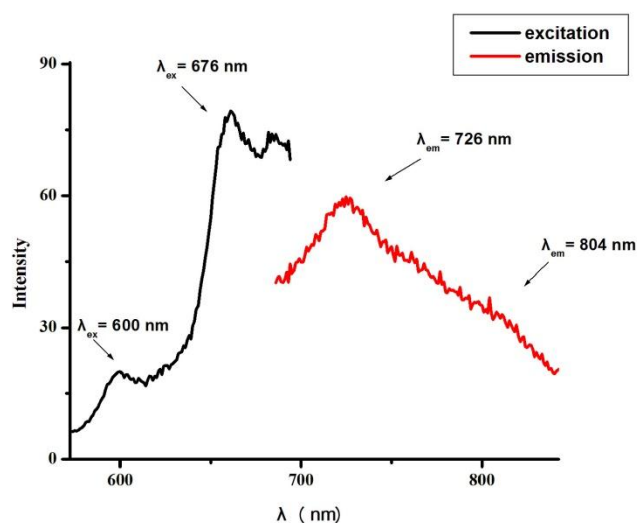
Στο φάσμα του μονοανιόντος παρατηρούμε μετατόπιση των κορυφών προς την περιοχή του IR (από 657nm προς 665nm), κάτι που είναι αναμενόμενο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [126].

Ακολουθεί το φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$:



Σχήμα 15. Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ σε ακετόνη.

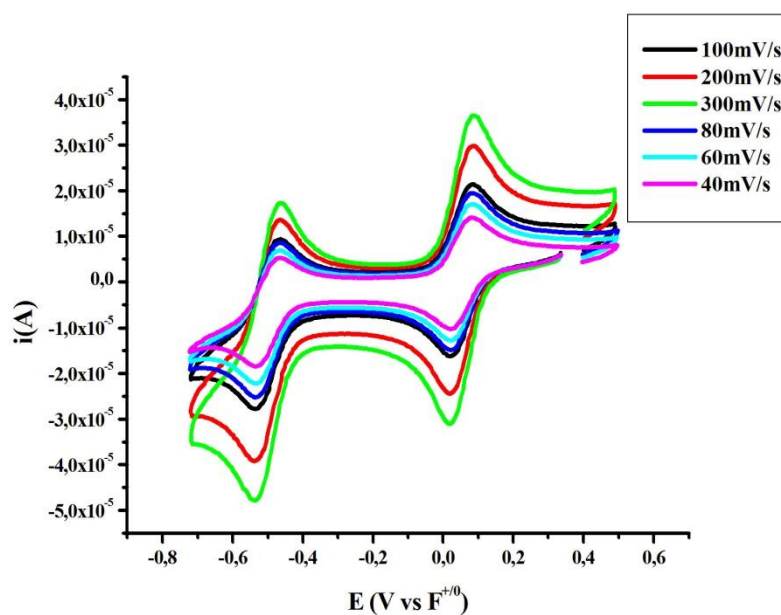
Παρατηρούμε έναν ασθενή φθορισμό από την MLLCT μετάπτωση, κάτω από την οποία υπάρχουν περισσότερες ταινίες μετάπτωσης που μπορούν να φωτοδιεγερθούν ασθενώς. Έτσι, παρατηρούμε φθορισμό στα 808 nm με διέγερση (excitation) στα 599 nm και φθορισμό (emission) στα 726 nm με διέγερση (excitation) στα 659 nm.



Σχήμα 16. Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ σε ακετόνη.

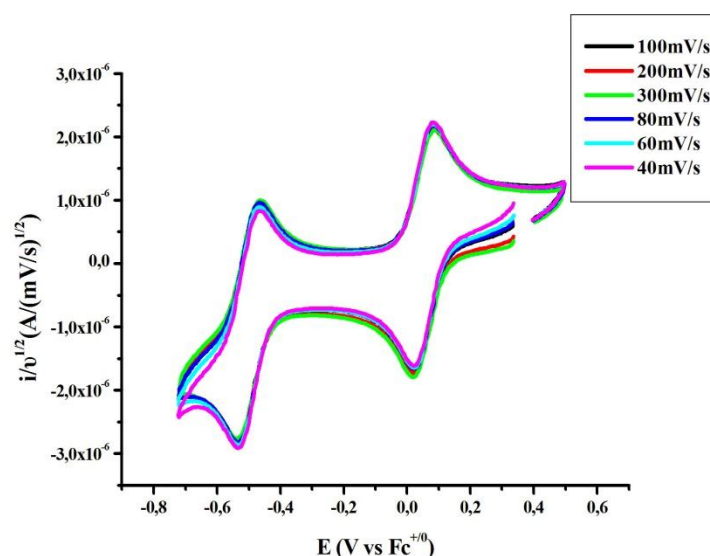
Αντίθετα με το ουδέτερο σύμπλοκο δεν παρατηρήθηκε έντονος φθορισμός στην MLCT ταινία μετάπτωσης. Όμως, κάτω από την MLCT υπάρχουν περισσότερες ταινίες μετάπτωσης που μπορούν να φωτοδιεγερθούν ασθενώς. Έτσι, παρατηρούμε φθορισμό στα 804 nm με excitation στα 600 nm και φθορισμό (emission) στα 726 nm με excitation στα 676 nm.

Ακολουθεί η κυκλική βολταμετρία του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$:



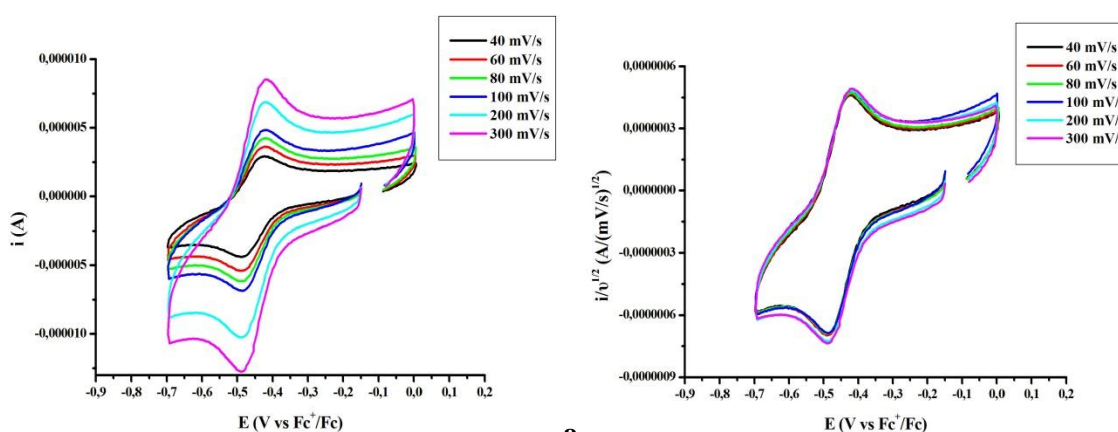
Σχήμα 17. Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3TBA]$ (3mM) σε ακετόνη / 0,5 M n-Bu₄NPF₆. Ηλεκτρόδιο εργασίας: ηλεκτρόδιο δίσκου λευκόχρυσου (0,5 cm). Ταχύτητα σάρωσης: 100-400 mV/s.

Στο κυκλικό βολταμογράφημα (**Σχήμα 17**), παρατηρούνται δυο αντιστρεπτά κύματα. Το πρώτο αντιστρεπτό κύμα με δυναμικό $E_{1/2} = -1,05$ V ($i_{p,c} / i_{p,a} = 1$) σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αντιστοιχεί στην αναγωγή από μονοανιόν σε διανιόν του συμπλόκου. Το δεύτερο αντιστρεπτό κύμα με $E_{1/2} = -0,495$ V ($i_{p,c} / i_{p,a} = 1,1$) αντιστοιχεί, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στην αναγωγή από το ουδέτερο στο μονοανιόν του συμπλόκου [128].



Σχήμα 18. Κανονικοποιημένο κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})^+$ σε διαλύτη ακετόνη.

Για να χαρακτηρίσουμε τα κύματα αντιστρεπτά, εφαρμόσαμε τα κριτήρια αντιστρεπτότητας. Το 1^ο κριτήριο το πληρούν γιατί οι λόγοι $i_{p,c} / i_{p,a} = 1$. Στο **Σχήμα 18**, παρατηρούμε ότι μετά την κανονικοποίηση τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για τα κύματα στα $E_{1/2} = -1,05\text{V}$ και $E_{1/2} = -0,455\text{V}$ πέφτουν το ένα πάνω στο άλλο, αντίστοιχα, άρα πληρούν και το 2^ο κριτήριο αντιστρεπτότητας, άρα τα κύματα είναι αντιστρεπτά.



α.

β.

Σχήμα 19. α) Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$ (3mM) σε ακετόνη / 0,5 M n-Bu₄NPF₆. Ηλεκτρόδιο εργασίας: ηλεκτρόδιο δίσκου λευκόχρυσου (0,5 cm).

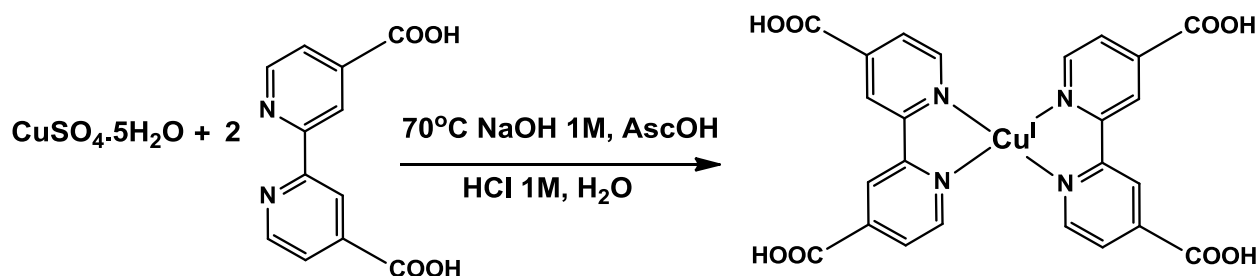
Ταχύτητα σάρωσης: 40-300 mV/s. β) Κανονικοποιημένο κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$ σε διαλύτη ακετόνη.

Απομονώσαμε το πρώτο κύμα ($E_{1/2} = -0,455\text{V}$) για να διαπιστώσουμε καλύτερα την αντιστρεπτότητα του κύματος.

5.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ (4,4'-dcbpy = 4,4'-δικαρβοξυλοπυριδίνη).

❖ Σύνθεση:

Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL τοποθετούμε 80,59 mg 4,4'-dcbpy και 2 mL H_2O δημιουργώντας ένα εναιώρημα και θερμαίνεται μέχρι τους 70°C . Στη συνέχεια προσθέτουμε 15 σταγόνες NaOH 1M. Μετά ακολουθεί η προσθήκη του διαλύματος $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (42,45 mg σε 2 mL H_2O) και 20 σταγόνες NaOH 1M. Εν συνεχεία γίνεται η προσθήκη 44,04 mg ασκορβικού οξέος διαλυμένα σε 0,3 mL H_2O . Το διάλυμα έχει ένα καφέ σκούρο χρώμα. Τέλος, γίνεται ρύθμιση του $\text{pH}=2$, προσθέτοντας σταγόνα – σταγόνα HCl 1M. Παρατηρήθηκε η καταβύθιση ενός πράσινου στερεού. Ακολούθησε διήθηση και ξήρανση. Απόδοση 75%. Η παραπάνω σύνθεση πραγματοποιήθηκε με βάση αντίστοιχες που έχουν γίνει βιβλιογραφικά [129].

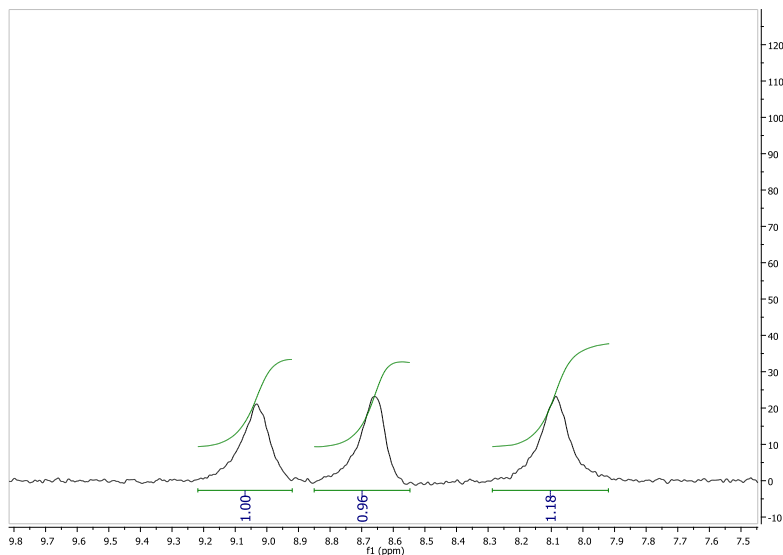


Σχήμα 20. Συνθετική πορεία συμπλόκου $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$.

❖ Χαρακτηρισμός:

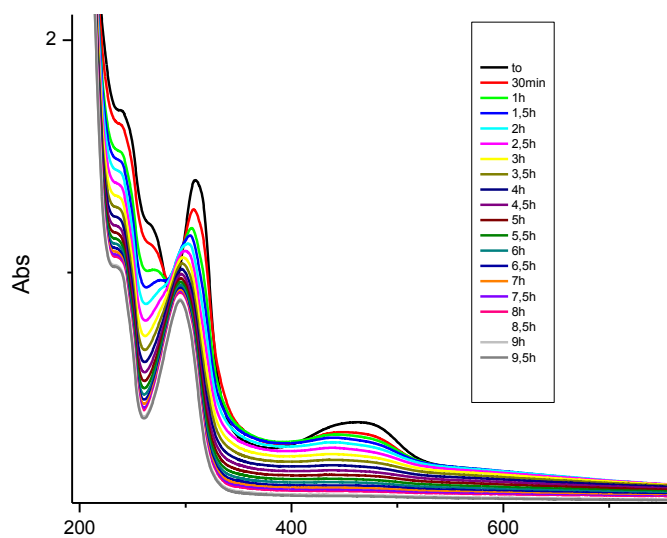
Ο χαρακτηρισμός του συμπλόκου έγινε, με τις φασματοσκοπικές μεθόδους, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis.

Παρατίθεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$:



Σχήμα 21. ^1H -NMR του $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ σε δευτεριωμένη μεθανόλη (CD_3OD).

Σύμφωνα με την δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, έχει 6 υδρογόνα, τα οποία ανά δύο είναι ισοδύναμα, άρα περιμένουμε 3 κορυφές. Στην Εικόνα 48, παρατηρούμε όντως 3 σήματα (χημικές μετατοπίσεις) στα 8,09ppm, 8,65ppm και 9,05ppm, στην αρωματική περιοχή που αντιστοιχούν πρωτόνια των διμινικών υποκαταστατών.



Σχήμα 22. Κινητική του $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, σε MeOH .

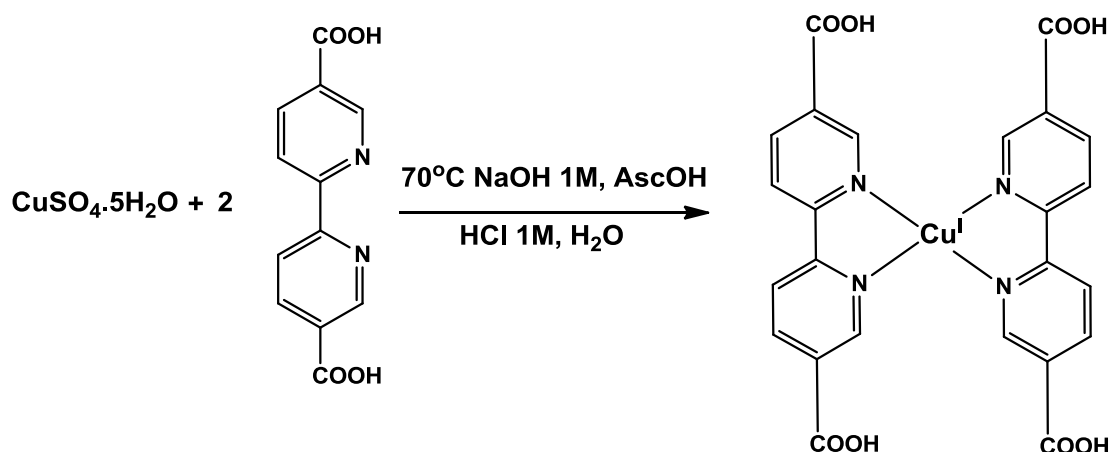
Από το φάσμα UV-Vis του συμπλόκου σε διαλύτη μεθανόλη εμφανίζει την MLCT στα 482nm ($8000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), και άλλες τρεις κορυφές στα 310nm ($60000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), στα 270nm ($47000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και στα 220nm ($75000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) που οφείλονται σε ILCT [129].

Μελετώντας τη σταθερότητα του συμπλόκου, χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία UV-Vis, παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{4,4'}\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ δεν είναι σταθερό, οξειδωνόταν ο Cu^{I} (Σχήμα 22). Αξίζει να σημειωθεί ότι το σύμπλοκο οξειδωνόταν ακόμη και στη στερεή κατάσταση, μετά από 2 εβδομάδες παρατηρήθηκε ο σχηματισμός γαλάζιων κόκκων στερεού.

5.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{5,5'}\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ (5,5'-dcbpy = δикаρβοξύλοπυριδίνη)

❖ Σύνθεση:

- ❖ Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL τοποθετούμε 80,59 mg 5,5'-dcbpy και 2 mL H_2O δημιουργώντας ένα εναιώρημα και θερμαίνεται μέχρι τους 70°C . Στη συνέχεια προσθέτουμε 15 σταγόνες NaOH 1M. Μετά ακολουθεί η προσθήκη του διαλύματος $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (42,45mg σε 2 mL H_2O) και 20 σταγόνες NaOH 1M. Εν συνεχεία γίνεται η προσθήκη 44,04 mg ασκορβικού οξέος διαλυμένα σε 0,3 mL H_2O . Το διάλυμα έχει ένα καφέ σκούρο χρώμα. Τέλος, γίνεται ρύθμιση του $\text{pH} = 2$, προσθέτοντας σταγόνα – σταγόνα HCl 1M. Παρατηρήθηκε η καταβύθιση ενός σκούρου πράσινου στερεού. Ακολούθησε διήθηση και ξήρανση. Απόδοση 78%. Η παραπάνω σύνθεση πραγματοποιήθηκε με βάση αντίστοιχες που έχουν γίνει βιβλιογραφικά. [129].

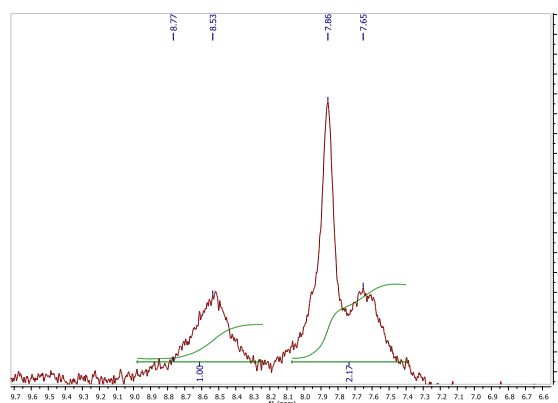


Σχήμα 23. Συνθετική πορεία συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{5,5'}\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$.

❖ Χαρακτηρισμός:

Ο χαρακτηρισμός του συμπλόκου έγινε, με τις φασματοσκοπικές μεθόδους, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis, FT-IR και φθορισμό.

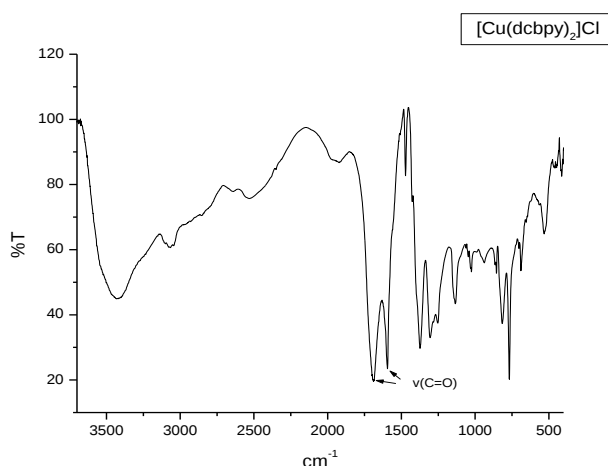
Αρχικά παρατίθεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου, όπου υποδεικνύονται οι χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις του.



Σχήμα 24. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ σε δευτεριωμένο βασικό νερό ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$).

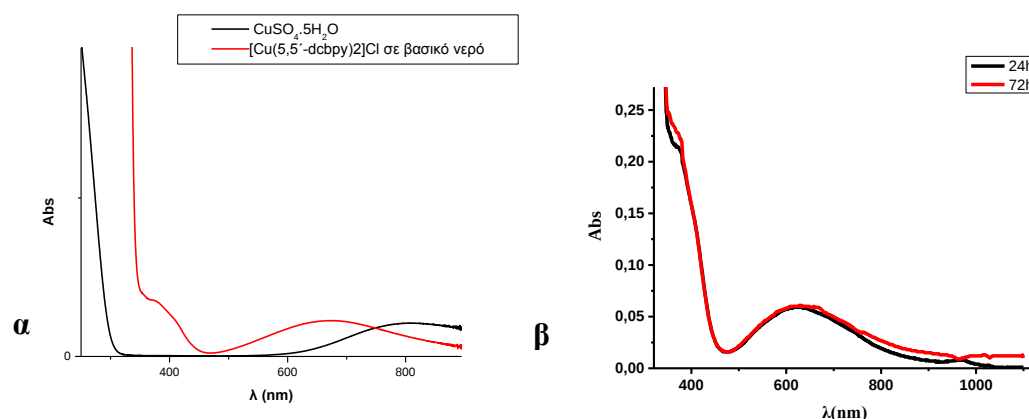
Σύμφωνα με την δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, έχει 6 υδρογόνα, τα οποία ανά δύο είναι ισοδύναμα, άρα περιμένουμε 3 κορυφές. Στην **Εικόνα 50**, παρατηρούμε όντως 3 χημικές μετατοπίσεις στα 7,65ppm, 7,86ppm και 8,53ppm, στην αρωματική περιοχή που αντιστοιχούν πρωτόνια των διμινικών υποκαταστατών.

Στη συνέχεια, παρατίθεται το φάσμα FT-IR του συμπλόκου, όπου υποδεικνύονται οι χαρακτηριστικές ταινίες του.



Σχήμα 25. Υπέρυθρο φάσμα (FT-IR) του $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dcbpy})_2]\text{Cl}$ στην περιοχή $3750 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

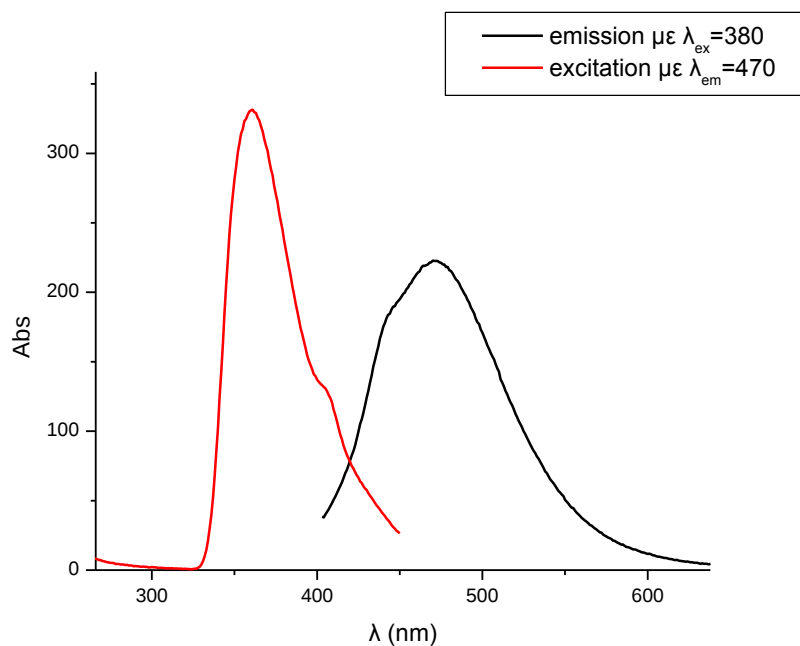
Η ισχυρή ταινία στα 3078cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του O-H. Χαρακτηριστικές ταινίες που παρατηρούνται είναι στην περιοχή 1689 cm^{-1} και 1592 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις C=O. Τέλος, οι ταινίες στα $1473\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ και $1374\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης των ετεροκυκλικών C=N και C=C αντίστοιχα [129].



Σχήμα 26. α) Φάσμα UV-Vis του $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ σε βασικό νερό, β) Κινητική του $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ σε βασικό νερό .

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, παρατηρούνται μια κορυφή στην περιοχή του υπεριώδους υψηλής έντασης στα 378nm ($55000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) που αντιστοιχεί σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ (intraligand) της διμίνης, και μια κορυφή χαμηλότερης έντασης στα 673nm ($5000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) που έχει χαρακτήρα MLCT [135]. Από τη κινητική του συμπλόκου, παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο είναι σταθερό μέχρι και 72h.

Τέλος, ακολούθησε χαρακτηρισμός με φθορισμό του συμπλόκου:



Σχήμα 27. Φάσμα διέγερσης-εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{5,5'}\text{-dcbyr})_2]\text{Cl}$ σε βασικό νερό, σε θερμοκρασία δωματίου.

Σύμφωνα με το φάσμα UV-Vis (**Σχήμα 26**) εμφανίζεται μια κορυφή στα 380 nm (ILCT), σε διαλύτη βασικό νερό σε θερμοκρασία δωματίου. Εμείς παρατηρήσαμε στο φθορισμόμετρο ότι κάτω από αυτή την μπάντα υπάρχουν περισσότερες ταινίες μετάπτωσης που μπορούν να φωτοδιεγερθούν, λόγω της παρουσίας ενός ώμου και φάσμα φθορισμού και εκπομπής. Έτσι, παρατηρήσαμε φθορισμό (emission) στα 470 nm με διέγερση στα 380 nm (**Σχήμα 27**). Στην MLCT κορυφή δεν παρατηρήθηκε φθορισμός.

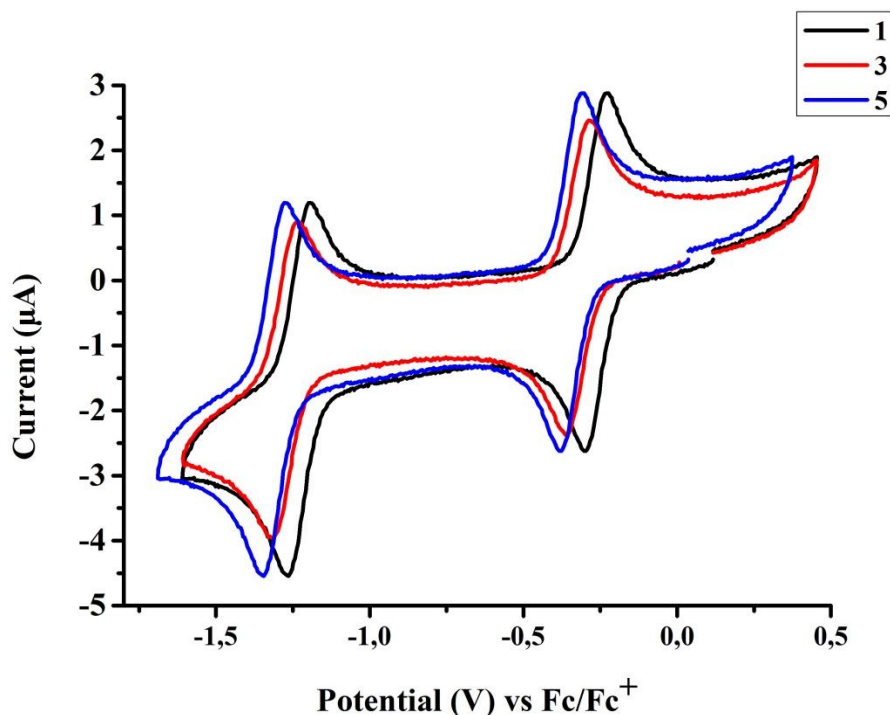
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Διθειολενικά Σύμπλοκα Ni μη Γεφυρωμένα ως Καταλύτες αναγωγής πρωτονίων με Ομογενή Φωτοκατάλυση.

6.1. 1^ο σύστημα: Μη γεφυρωμένα διθειολενικά σύμπλοκα του Ni (Cat.) / [ReL(CO)₃(bpy)], (L=Br, Cl, NCS) (PS) / TEOA (D) / AcOH σε DMF.

6.1.1 Αλλάζοντας τον καταλυτή στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

Η σύνθεση των καταλυτών έγινε με βάση τη βιβλιογραφία. Στη περίπτωση των μονοανιοντικών συμπλόκων χρησιμοποιήθηκε NEt_4^+ (τετρααιθυλαμμώνιο) ως αντισταθμιστικό αντί για τετραβουτυλαμμώνιο (TBA^+) που χρησιμοποιήθηκε στη βιβλιογραφία [120]. Αυτό συνήθως επηρεάζει τους δεσμούς Ni – S [130], τα δυναμικά (Πίνακας 10, Σχήμα 28) και πιθανότατα και την δραστηριότητα αυτών των συμπλόκων.



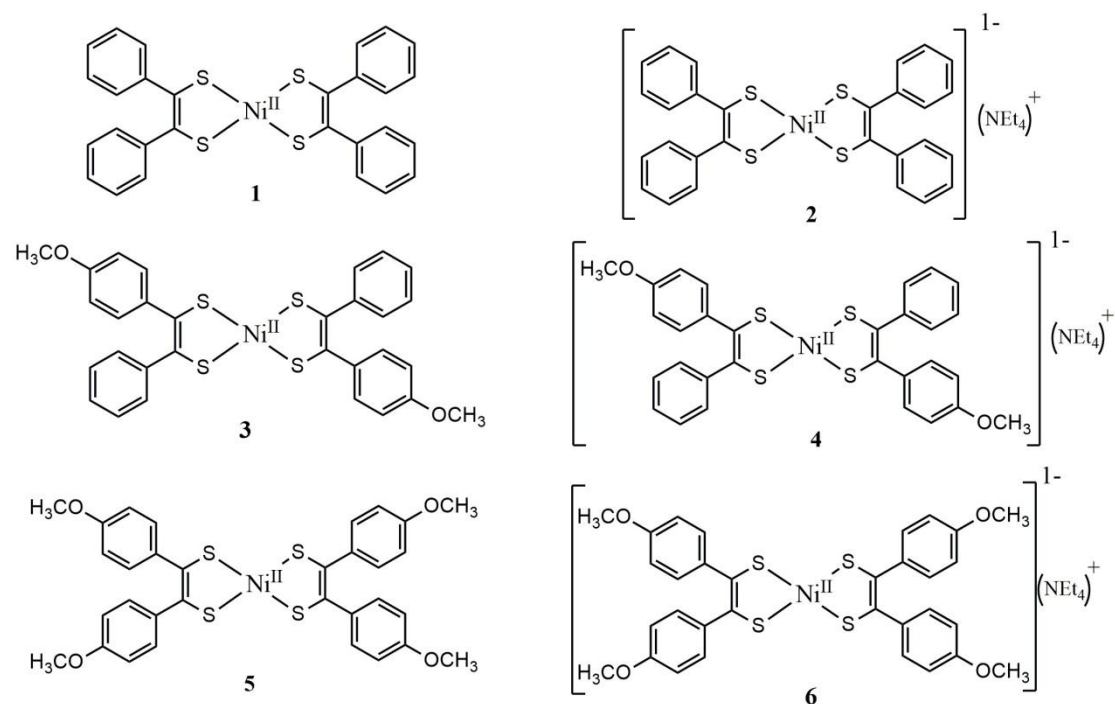
Σχήμα 28. Κυκλικό Βολταμογράφημα των συμπλόκων 1 (1mM) (μαύρο), 3 (1mM) (κόκκινο), 5 (1mM) (μπλε), σε dmf / 0,5 M n-Bu₄NPF₆. Ηλεκτρόδιο εργασίας: δίσκος λευκοχρύσου (0,5 cm). Ταχύτητα σάρωσης: 100 mV/s.

Πίνακας 10. $E_{1/2}$ τιμές για τα σύμπλοκα 1, 3, 5 και $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, $[\text{ReNCS}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, σε $\text{DMF}/(\text{tBu}_4\text{N})\text{PF}_6$ στους 298 K. Όλες οι τιμές έχουν δοθεί ως προς το φεροκένιο Fc/Fc^+ .

Σύμπλοκο	$E_{1/2\text{red}}$ (V)	$E_{1/2\text{red}}$ (V) ^a [120]
1	-1,28, -0,32	-1,260, -0,274
3	-1,33, -0,37	-1,289, -0,319
5	-1,35, -0,42	-1,325, -0,370
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	-1,675	
$[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	-1,615	
$[\text{ReNCS}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	-1,625	
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$	-1,12	

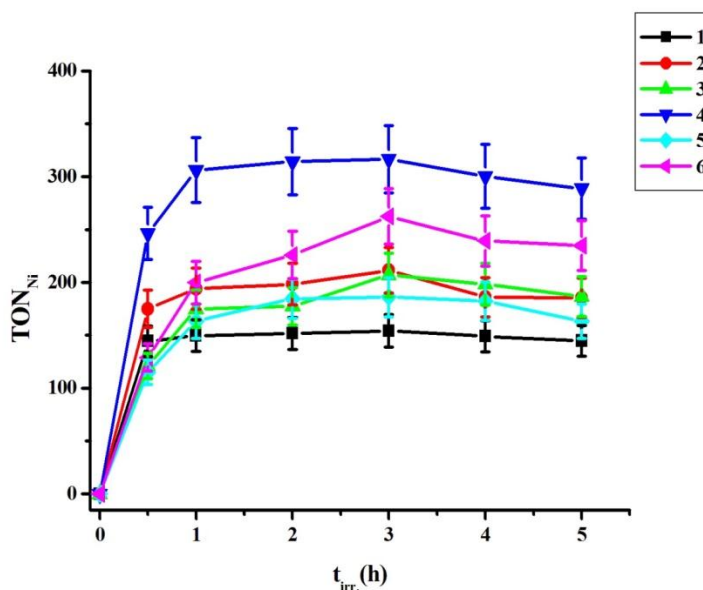
^a το αντισταθμιστικό είναι το TBA (τετραβουτυλαμμώνιο)

Φωτοχημικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ ως φωτοευαισθητοποιητή, τα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2]$ (1), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2](\text{NEt}_4)$ (2), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)\}_2]$ (3), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)\}_2](\text{NEt}_4)$ (4), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)_2\}_2]$ (5) και $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)_2\}_2](\text{NEt}_4)$ (6) ως οι μοριακοί καταλύτες (Σχήμα 29), την τριαιθανολαμίνη (TEOA) ως το θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων και οξικό οξύ ως πηγή πρωτονίων. Συγκρίναμε τους καταλύτες (1) - (6).



Σχήμα 29. Δομές των διθειολενικών συμπλόκων Ni (1)-(6).

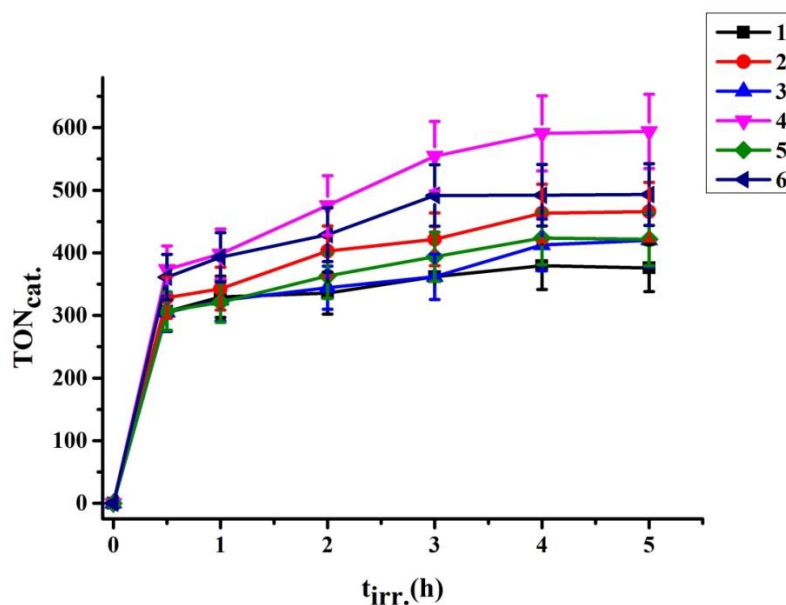
Όλα τα σύμπλοκα που μελετήθηκαν είναι ομοληπτικά. Οι αρχικές κλίσεις στο **Σχήμα 30** και από τα δεδομένα του **Πίνακα 11** δείχνουν ότι τα μονοανιόντα σύμπλοκα είναι καλύτεροι καταλύτες σε σχέση με τα αντίστοιχα ουδέτερα, ακολουθώντας τη σειρά **4 > 6 > 2 > 3 > 5 > 1**. Επιπλέον, τα ασύμμετρα σύμπλοκα **4** (μονοανιόν) και **3** (ουδέτερο) είναι καλύτεροι καταλύτες από τους συμμετρικούς. Αυτά τα δεδομένα είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από την ηλεκτροκατάλυση [113] υποδεικνύοντας ότι η δομή του μορίου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αναγωγική αντίδραση. Στην πραγματικότητα θεωρητικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι η ασύμμετρη υποκατάσταση των φαινυλομάδων με ομάδες δότες ηλεκτρονίων, όπως μεθόξυ-υποκαταστατών αντανάκλα στα φορτία των ατόμων θείου, όπου τα άτομα θείου που είναι κοντά στην μεθόξυ ομάδα να είναι πιο αρνητικά σε σύγκριση με τα άλλα δύο [113]. Μεταξύ των συμμετρικών **2** και **4** (ή **1** και **3** στην ουδέτερη μορφή), το σύμπλοκο **4** (**3** ως ουδέτερο) που έχει τέσσερις μεθόξυ ομάδες, είναι καλύτερος καταλύτης, αφού η MeO- ομάδα με την ικανότητά της να δίνει ηλεκτρόνια, εμπλουτίζει τα αρνητικά φορτία του τμήματος Ni(SS)₂.



Σχήμα 30. Παραγωγή H₂ με διαφορετικό καταλύτη (Cat.) 6.4μM/ [ReCl(CO)₃bpy] 0.5mM/ TEOA 1M/ AcOH 0.1M μετά από 0-2h ακτινοβολήσης.

Παρά το γεγονός ότι στη βιβλιογραφία, κινητικές μελέτες αποκαλύπτουν ότι τα διθειολενικά σύμπλοκα δρουν ως καταλύτες σε κατάσταση μονοανιόντος για την αναγωγή νερού, ανεξάρτητα από το μεταλλικό ιόν, εδώ είναι καλά τεκμηριωμένο ότι ακόμη και οι ουδέτερες μορφές των αντίστοιχων συμπλόκων μπορούν να δράσουν ως καταλύτες, αν και επιτυγχάνεται χαμηλότερη απόδοση (**Πίνακας 11**) [73, 104, 107-

111]. Η ίδια σειρά δραστηριότητας για τους καταλύτες ($4 > 6 > 2 > 3 > 5 > 1$) επιτυγχάνεται και όταν χρησιμοποιήσαμε διαφορετικό φωτοευαισθητοποιητή όπως το σύμπλοκο $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ (Σχήμα 31).



Σχήμα 31. Παραγωγή H_2 με διαφορετικό καταλύτη (Cat.) $6.4\mu\text{M}$ / $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ 0.5mM / TEOA 1M / AcOH 0.1M μετά από 0-2h ακτινοβόλησης.

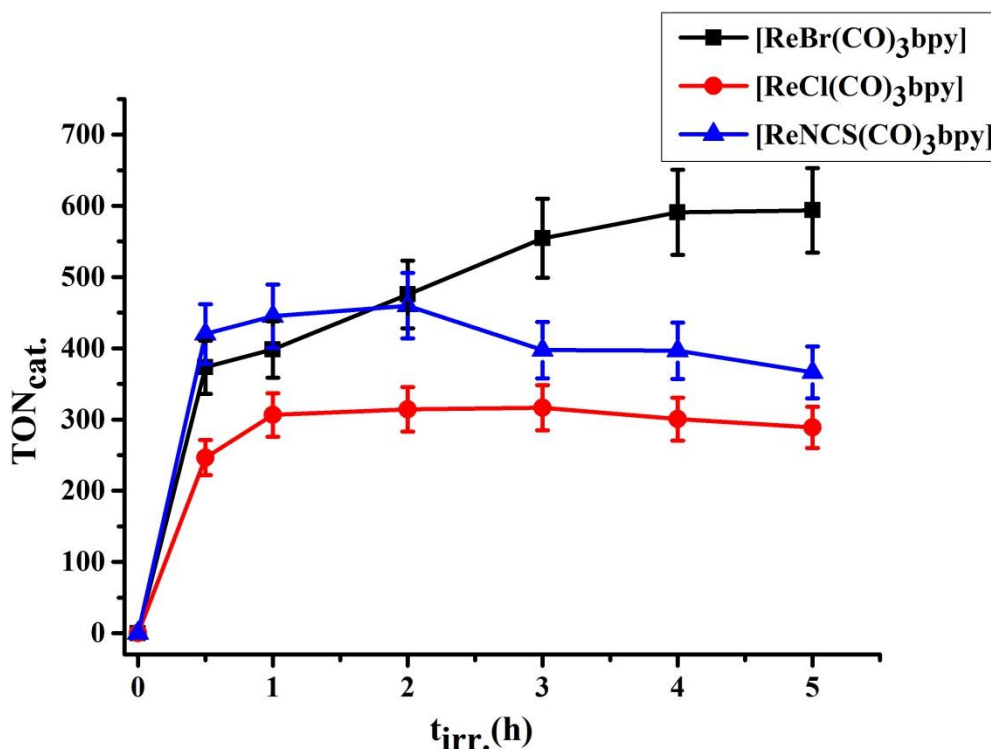
Πίνακας 11. Παραγωγή H_2 με διαφορετικό καταλύτη (Cat.) και φωτοευαισθητοποιητή (PS) μετά από 2h ακτινοβόλησης.

PS (0.5mM)	Cat. ($6.4\mu\text{M}$)	D (1M)	Διαλύτης	Οξύ (0.1M)	H_2 (ml)	$\text{TON}_{\text{Cat.}}$	$\text{TOF}_{\text{Cat.}}$
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	1	TEOA	DMF	AcOH	1,1	255,8	127,9
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	2				1,4	325,5	162,8
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	3				1,3	302,3	151,1
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	4				2,1	476,6	238,3
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	5				1,2	279	139,5
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	6				1,7	395,3	197,6
$[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	1				1	225	112,5
$[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	2				1,2	279	139,5
$[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	3				1,16	269	134
$[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	4				1,4	315	158
$[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	5				1,1	255	127,5
$[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	6				1,3	300,7	150,4
$[\text{ReNCS}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	4				1,98	459,8	229,9

6.1.2 *Αλλάζοντας τους φωτοευαισθητοποιητές $[\text{ReL}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^{0,+}$, όπου $L = \text{Br}, \text{Cl}, \text{NCS}$ στο σύστημα.*

Μέχρι στιγμής, έχουμε καταλήξει στο συμπέρασμα ότι ο μονοανιόν καταλύτης (4) αποδίδει καλύτερα από τους άλλους καταλύτες στην φωτοκαταλυτική αναγωγή των πρωτονίων. Για να μελετηθεί η επίδραση του αξονικού υποκαταστάτη στον φωτοευαισθητοποιητή, στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, συγκρίναμε την ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου χρησιμοποιώντας ως φωτοευαισθητοποιητές τα σύμπλοκα $[\text{ReL}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^{0,+}$, όπου $L = \text{Br}, \text{Cl}, \text{NCS}$ με τον καταλύτη (4). Σύμφωνα με τον Probst και τους συνεργάτες του, η ποσοτική απώλεια του L^- στα σύμπλοκα $[\text{ReL}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ περιορίζει την παραγωγή H_2 με την ομάδα $-\text{NCS}^-$ να είναι η πιο αποτελεσματική [38]. Τα δυναμικά των συμπλόκων αυτών δίνονται στον **Πίνακα 10**.

Από τα αποτελέσματα που δίνονται στον **Πίνακα 11**, φαίνεται ότι το σύμπλοκο $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ είναι αποδοτικότερο σε σχέση με τους άλλους δύο φωτοευαισθητοποιητές, δηλαδή τους $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ και $[\text{ReNCS}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, φτάνοντας $\text{TON}_{\text{cat.max}} = 593,8$ (στις 5h ακτινοβολήσης) έναντι των 317 (στις 3h ακτινοβολήσης) και 459,89 (στις 2h ακτινοβολήσης), αντίστοιχα. Η σειρά δραστηριότητας των φωτοευαισθητοποιητών με βάση την ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου είναι $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}] > [\text{ReNCS}(\text{CO})_3\text{bpy}] > [\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ (**Σχήμα 32**). Αυτή η σειρά είναι σε αντίθεση με εκείνη που παρατηρήθηκε όταν χρησιμοποιήθηκαν κοβαλοξίμες ως αναγωγικοί καταλύτες [38].



Σχήμα 32. Παραγωγή H₂ με διαφορετικό φωτοευαισθητοποιητή (PS: [ReBr(CO)₃bpy],[ReCl(CO)₃bpy],[ReNCS(CO)₃bpy] (0,5mM) / Cat. (4) 6.4μM / TEOA 1M/ AcOH 0,1M μετά από 2h ακτινοβολήσης.

6.1.3 Μελέτη της αποδόσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος σε σχέση τα συστατικά του.

Για να μελετηθεί η επίδραση του κάθε συστατικού του φωτοκαταλυτικού συστήματος, πραγματοποιήσαμε μια σειρά πειραμάτων μεταβολής της συγκέντρωσης του ενός συστατικού του συστήματος, διατηρώντας παράλληλα όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές. Για τη μελέτη μας, χρησιμοποιήσαμε το πιο αποδοτικό σύστημα από εκείνα που αναφέραμε προηγουμένως. Έτσι ως φωτοευαισθητοποιητής χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο [ReBr(CO)₃(bpy)] και ως καταλύτης το σύμπλοκο (4). Αρχικά, πραγματοποιήσαμε μια σειρά τυφλών πειραμάτων, για να δούμε αν παράγεται υδρογόνο. Απουσία του φωτοευαισθητοποιητή το σύστημα δεν παρήγαγε υδρογόνο, ενώ με την απουσία του καταλύτη (4) το σύστημα έδωσε 0,35 TON_{Re} (0,12mL) H₂ μικρή ποσότητα σε σύγκριση με την αποδοτικότητα του συστήματος (TON_{cat.}=476).

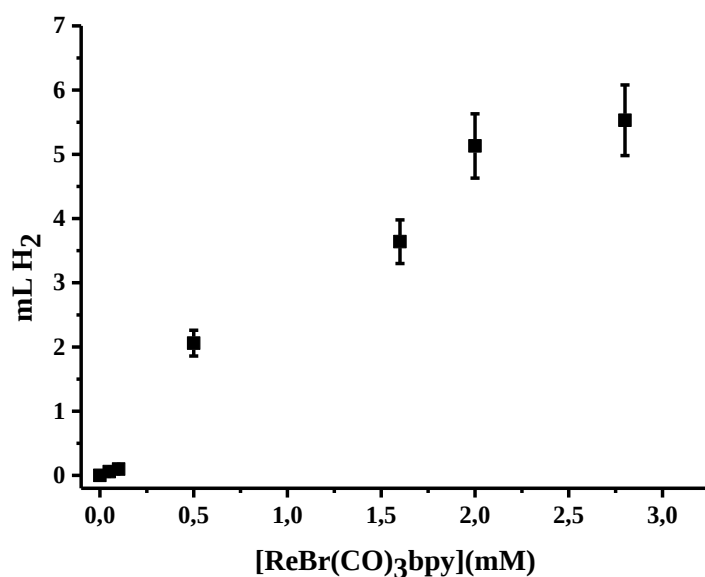
Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση του καταλύτη στη δραστηριότητα έκλυσης υδρογόνου, πραγματοποιήθηκε μια σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του

καταλύτη (**4**), διατηρώντας όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές, σε ένα διάλυμα $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ (0,5 mM) σε DMF (30mL) υπό την παρουσία 1M TEOA και 0,1M AcOH. Τα απαεριωμένα δείγματα φωτίζονται με φως $\lambda > 335 \text{ nm}$. Το σύστημα με συγκέντρωση 1,6 μM του καταλύτη (**4**) έδωσε 1860,4 TON_{cat} μετά από μόνο 2h ακτινοβολήσης, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του (**4**) είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της αποδοτικότητας του συστήματος (**Πίνακας 12**).

Πίνακας 12. Παραγωγή H_2 με 0,5mM $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ και 0,1M AcOH, 1M TEOA, DMF και Ar με διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη (**4**), $\lambda > 335 \text{ nm}$ (μετά από 2h ακτινοβολήσης), [θερμοκρασία δωματίου $\approx 30^\circ\text{C}$].

PS [$\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}$]	Cat. (4)	D TEOA	Διαλύτης	Οξύ AcOH	H_2 (ml)	TON_{Ni}	TOF_{Ni}
0,5mM	0 M	1M	DMF	0,1M	0,12	-	-
	1,6 μM				2	1860,4	930,2
	3,2 μM				2,5	1166,7	583,3
	4,8 μM				2,1	651	325,5
	5,8 μM				1,65	423,3	211,7
	6,4 μM				2,05	476,6	238,3
	7,8 μM				1,58	301,4	150,7
	8,4 μM				0,94	166,5	83,3
	10,13 μM				1,34	196,8	98,4

Επιπρόσθετα, μελετήσαμε την απόδοση του συστήματος αλλάζοντας τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$. Ο ρυθμός σχηματισμού του H_2 στις πρώτες 2h φωτόλυσης του συστήματος αυξήθηκε γραμμικά με αύξηση της συγκέντρωσης του $[\text{Re}^{\text{I}}]$ στο εύρος 0 – 2,8 mM, προτείνοντας μια εξάρτηση πρώτης τάξεως ως προς τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή (**Σχήμα 33, Πίνακας 13**).

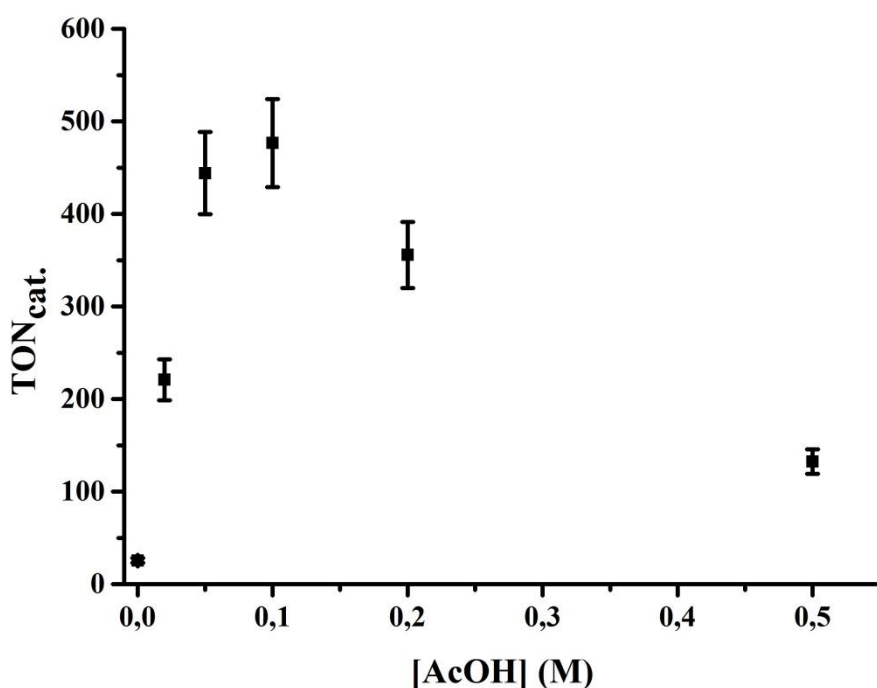


Σχήμα 33. Παραγωγή H₂ με 6,4μM [Ni{S₂C₂(C₆H₅)(C₆H₄-OCH₃-4)}₂](NEt₄) (4), 0,1M AcOH, 1M TEOA, DMF και Ar με διαφορετικές συγκεντρώσεις του [ReBr(CO)₃bpy]: (0M, 0,05mM, 0,1mM, 1,6mM, 2mM, 2,8mM), σε θερμοκρασία δωματίου.

Πίνακας 13. Παραγωγή H₂ με 6.4μM καταλύτη (4), 0,1M AcOH, 1M TEOA, DMF και Ar με διαφορετικές συγκεντρώσεις του [ReBr(CO)₃bpy], λ>335nm μετά από 2h ακτινοβολήσης), [θερμοκρασία δωματίου ≈ 30°C].

PS [ReBr(CO) ₃ bpy]	Cat. (4)	ED TEOA	Διαλύτης	Οξύ AcOH	H ₂ (ml)	TON	TOF
0 M	6,4 μM	1M	DMF	0,1M	0	-	-
0,05 mM					0,06	13,95	6,98
0,1 mM					0,1	23,25	11,63
0,5 mM					2,06	478,52	238,3
1,6 mM					3,64	846,35	423,18
2 mM					5,13	1192,8	596,4
2,8 mM					5,53	1285,8	642,9

Αλλάζοντας τη συγκέντρωση του οξικού οξέος AcOH παρατηρήσαμε ότι η απόδοση έφτασε ένα μέγιστο της τάξεως των 476,6 TON_{cat.} σε ένα εύρος συγκεντρώσεων από 0-0,5M AcOH, ενώ λιγότερο υδρογόνο παρήχθη για [AcOH] > 0,1M. Είναι ενδιαφέρον το ότι η κατάλυση πραγματοποιήθηκε και χωρίς οξικό οξύ, όπου το σύστημα έδωσε 25,6 TON_{cat.} Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία υπεύθυνη για αυτή τη διαδικασία είναι τα υπόλοιπα πρωτόνια του ύδατος και από την αποσύνθεσή της TEOA [37,38] (Σχήμα 34, Πίνακας 14).



Σχήμα 34. Απόδοση H_2 από τα συστήματα 0,5mM $[ReBr(CO)_3bpy]$, 6,4μM $[Ni\{S_2C_2(C_6H_5)(C_6H_4-OCH_3-4)\}_2](NEt_4)^+$ (4), 1M TEOA, DMF και Ar με διαφορετικές συγκεντρώσεις του AcOH (0M, 0,02M, 0,05M, 0,1M, 0,2M, 0,5M), σε θερμοκρασία δωματίου.

Πίνακας 14. Απόδοση H_2 από τα συστήματα 0,5mM $[ReBr(CO)_3bpy]$, 6,4μM $[Ni\{S_2C_2(C_6H_5)(C_6H_4-OCH_3-4)\}_2](NEt_4)$ (4), 1M TEOA, DMF και Ar με διαφορετικές συγκεντρώσεις του AcOH (0M, 0,02M, 0,05M, 0,1M, 0,2M, 0,5M), σε θερμοκρασία δωματίου.

PS [$ReBr(CO)_3bpy$]	Cat. (4)	D TEOA	Διαλύτης	Οξύ AcOH	H_2 (ml)	TON	TOF
0,5mM	6,4 μM	1M	DMF	0M	0,11	25,6	12,8
				0,02M	0,95	220,9	110,45
				0,05M	1,91	444,1	222,05
				0,1M	2,05	476,6	238,3
				0,2M	1,53	355,7	177,9
				0,5M	0,57	132,5	66,25

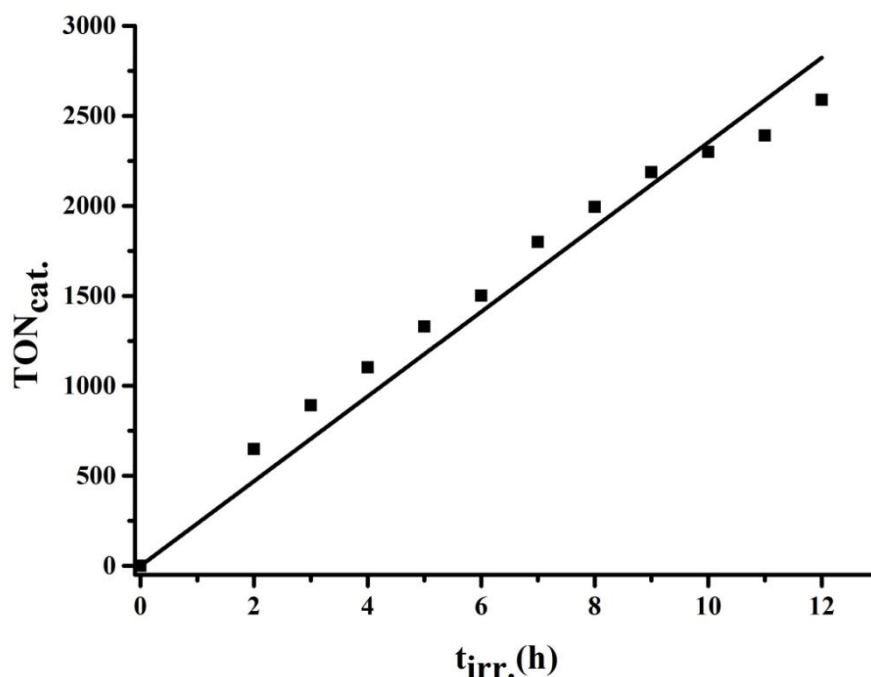
Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει συνήθως την αποτελεσματικότητα ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος είναι ο διαλύτης [37,131]. Έτσι, περάσαμε από το DMF στην ακετόνη και το CH_3CN . Στο DMF το σύστημα είναι σημαντικά πιο αποδοτικό όσον αφορά την παραγωγή ($TON_{cat.} = 476$) σε σύγκριση με την ακετόνη ($TON_{cat.} = 78$) και το CH_3CN ($TON_{cat.} = 32$) (Πίνακας 15). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην διαφορετική φύση των διαλυτών, αλλά και στις διηλεκτρικές σταθερές τους, που

αντανεκλούν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των συμπλόκων. Οι διαλύτες μπορούν να αξιολογηθούν με την ακόλουθη σειρά $\text{DMF} > \text{CH}_3\text{COCH}_3 > \text{MeCN}$.

Πίνακας 15. Παραγωγή H_2 με 0,5mM $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, 6,4μM (4), 1M TEOA, 0,1M AcOH και Ar με διαφορετικούς διαλύτες, $\lambda > 335\text{nm}$.

PS $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$	Cat.(4)	ED TEOA	Οξύ 0,1M	Διαλύτης	H_2 (ml)	TON	TOF
0,5Mm	6,4 μM	1M	AcOH	DMF	2,05	476,6	238,3
				MeCN	0,14	32,6	16,3
				CH_3COCH_3	0,33	76,7	38,4

Επιπλέον, μελετήθηκε η μακροπρόθεσμη απόδοση του συστήματος, μετά από συνεχή φωτισμό για σχεδόν 17 h με φως $\lambda > 335\text{ nm}$. Το σύστημα (1,6 mM $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, 6,4μM καταλύτης (4), 1M TEOA, 0,1M AcOH σε DMF) έβγαλε 11 mL H_2 (2589 $\text{TON}_{\text{cat.}}$) μετά από 12 h ακτινοβολήσης και στη συνέχεια η κατάλυση αρχίζει να επιβραδύνεται. (Σχήμα 35, Πίνακας 16).

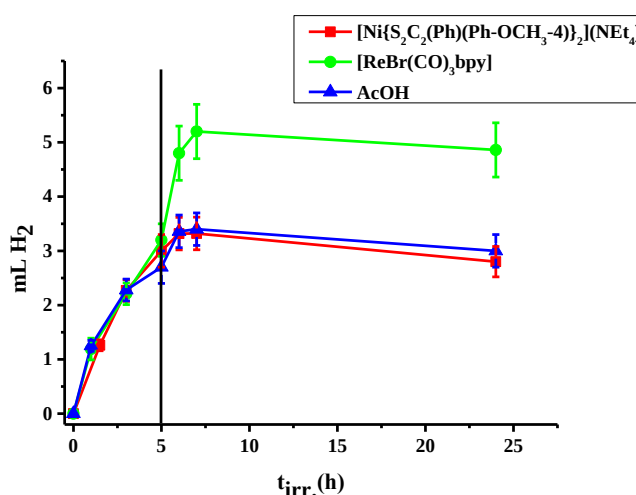


Σχήμα 35. Παραγωγή H_2 με 6,4μM (4), 1,6mM $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, 0,1M AcOH, 1M TEOA, DMF και Ar, σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–12h ακτινοβολήσης.

Πίνακας 16. Παραγωγή H_2 με 1,6mM $[ReBr(CO)_3bpy]$, 6,4μM (4), 1M TEOA, 0,1M AcOH, DMF και Ar με διαφορετικές ώρες ακτινοβολήσης, $\lambda > 335nm$.

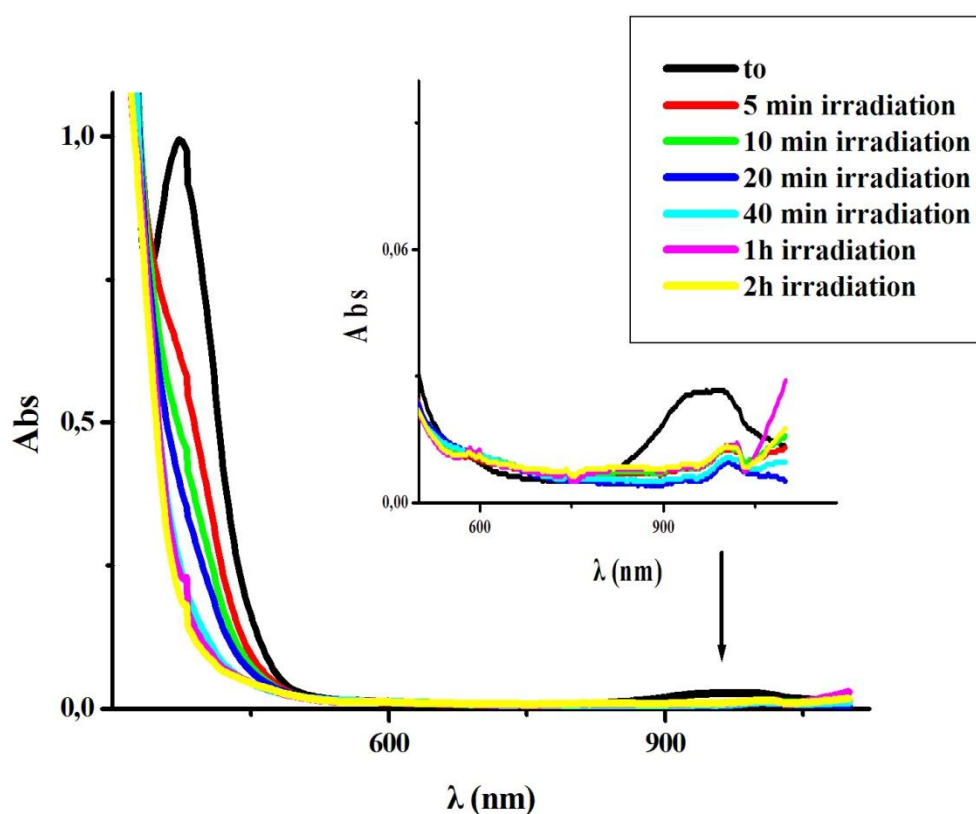
PS $[ReBr(CO)_3bpy]$	Cat. (4)	ED TEOA	Διαλύτης	Acid (0,1M)	$t_{irr.}(h)$	H_2 (ml)	TON	TOF
1,6m M	6,4μM	1M	DMF	AcOH	0	0	-	-
					2	2,8	648	324
					3	3,8	890,7	269,9
					4	4,7	1103,1	275,8
					5	5,7	1329,7	265,9
					6	6,5	1501,8	250,3
					7	7,7	1799	257
					8	8,6	1994,9	249,4
					9	9,4	2186,5	242,9
					10	9,9	2300,4	230
					11	10,3	2390,7	217,3
					12	11,1	2588,8	215,7
					15	7,3	1692,7	112,8
					15.5	7,1	1653,1	106,7
					16	7	1627,6	101,7
					16,5	6,9	1599	96,9

Η αιτία της παύσης της δραστηριότητας του συστήματος εξετάστηκε με προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων του καταλύτη (4), του $[ReBr(CO)_3bpy]$ και οξικού οξέος μετά από 5 h ακτινοβολήσης, δηλαδή όταν η δραστηριότητα είχε ελαττωθεί. Η προσθήκη φρέσκου διαλύματος $[ReBr(CO)_3bpy]$ οδήγησε το σύστημα στην αρχική απόδοση, ενώ η προσθήκη φρέσκου διαλύματος του καταλύτη (4) και του οξικού οξέος δεν είχε καμία επίδραση στο σύστημα (Σχήμα 36).



Σχήμα 36. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 κατά τη διάρκεια προσθήκης φρέσκου διαλύματος μετά από 5 ώρες ακτινοβολήσης: 6,4μM $[Ni\{S_2C_2(C_6H_5)(C_6H_4-OCH_3-4)\}_2](NEt_4)^+$ (4) (κόκκινο), 0.5 mM $[ReBr(CO)_3bpy]$ (πράσινο), 1M TEOA, 0.1M AcOH (μπλε) σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–24h ακτινοβολήσης.

Για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού του συστήματος, πήραμε φάσμα UV-Vis του συστήματος υπό ακτινοβολή για 2h. Μετά από φωτισμό 10 λεπτών, η κύρια κορυφή του $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ στα 375 nm εξαφανίστηκε (Σχήμα 37). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ποσοτική απώλεια του Br^- , σύμφωνα με το πρωτοπόρο έργο του Probst's και των συνεργατών του [34]. Προφανώς, το οξικό οξύ επιταχύνει την απώλεια του Br^- από το $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, πιθανότατα παίρνοντας τη θέση του οξικού ανιόντος ή διαλύτη. Επιπλέον, μια βαθοχρωμική μετατόπιση παρατηρείται για τον καταλύτη (4) μετά από 5 λεπτά ακτινοβολήσης, όπου η κορυφή στα 985nm μετατοπίζεται στα 1004nm. Το φάσμα παραμένει ίδιο ακόμη και μετά από 2h ακτινοβολήσης (Σχήμα 37). Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί είτε στο σχηματισμό του διανιόντος του (4) ή σε ένα προϊόν του (4) με το Br^- .

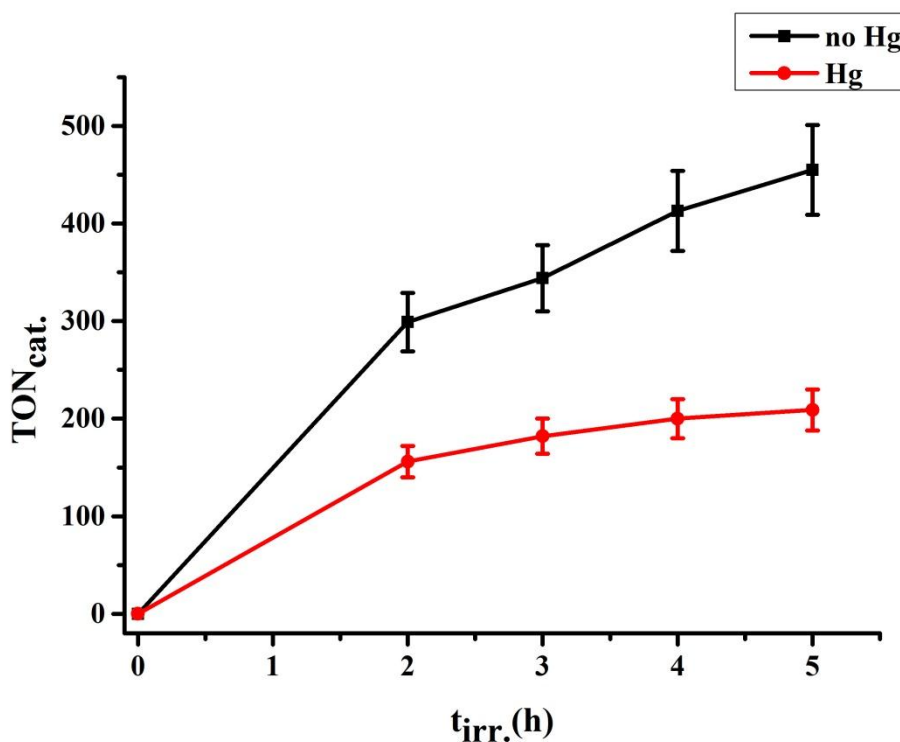


Σχήμα 37. UV-Vis του συστήματος $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ 0,5mM / (4) 6,4μM / TEOA 1M / AcOH 0,2M, πριν την ακτινοβολήση (μαύρο) και μετά από 5 min. (κόκκινο), 10 min. (πράσινο), 20 min (μπλε), 40min (γαλάζιο), 1h (ροζ), και 2h (κίτρινο) ακτινοβολήσης.

Τέλος, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι το σύστημά μας παραμένει ομογενές, εκτελέσαμε δύο πειράματα. Δύο διαλύματα (0,5mM PS, 6,4μM καταλύτη (4), 1M

TEOA, 0,1 M AcOH, σε απαερωμένο DMF) με και χωρίς περίπου 1mL στοιχειακού Hg ακτινοβολήθηκαν. Οι κλίσεις των καμπυλών $[H_2]$ ως προς το χρόνο, με και χωρίς Hg ήταν πανομοιότυπες (Σχήμα 38). Εάν είχαν σχηματιστεί νανοσωματίδια του νικελίου κάτω από τις αναγωγικές συνθήκες, τότε ο σχηματισμός ενός αμαλγάματος θα ήταν αναμενόμενος σε συνδυασμό με μεγάλη μείωση της καταλυτικής δράσης, κάτι που δεν παρατηρήσαμε. Επίσης, για να βεβαιωθούμε ότι δεν σχηματίζονται σουλφίδια του νικελίου, εφαρμόσαμε τεστ ανίχνευσης των κατιόντων Ni^{2+} και των ανιόντων S^{2-} , τα οποία βγήκαν αρνητικά.

Λαμβάνοντας υπόψιν αυτά τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι το σύστημα παραμένει ομογενές, και δεν ευθύνονται προϊόντα αποσύνθεσης του καταλύτη για την κατάλυση Ni.



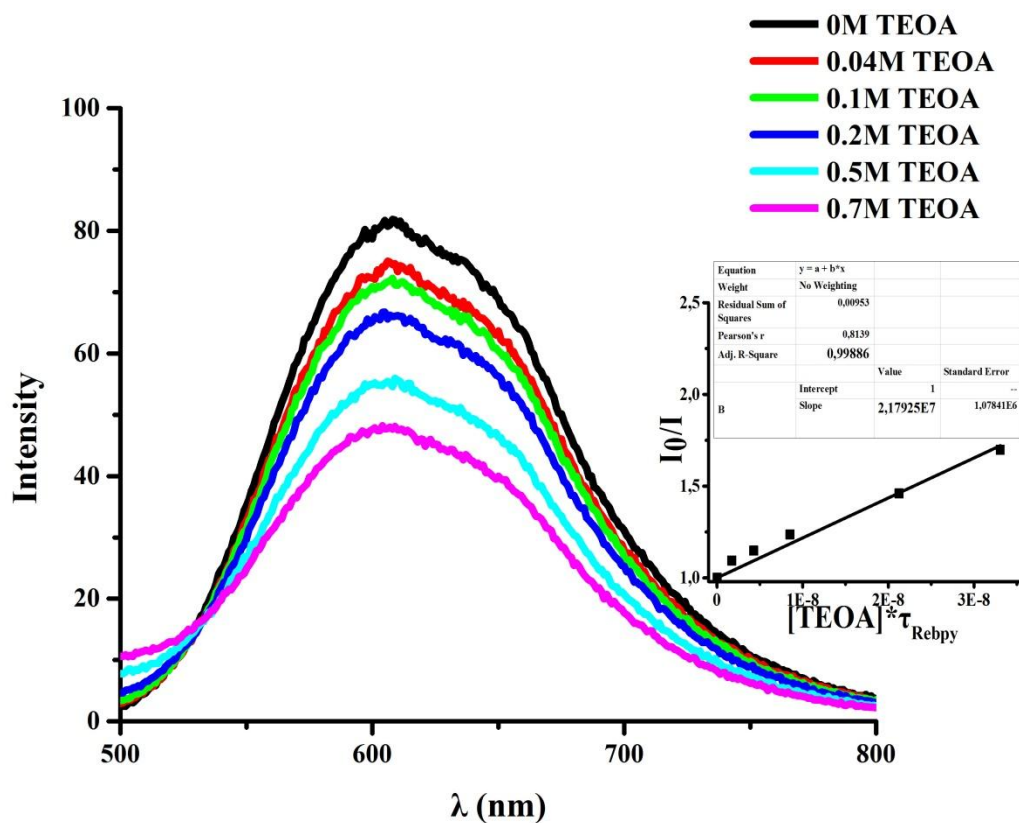
Σχήμα 38. 0,5mM $[ReBr(CO)_3bpy]$ / 6,4μM (4) / TEOA 1M/ AcOH 0,1M, DMF (μαύρο χωρίς Hg), (κόκκινο με Hg), $\lambda=400-700nm$.

6.1.4. Πειράματα φθορισμού αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του $[ReBr(CO)_3(bpy)]$

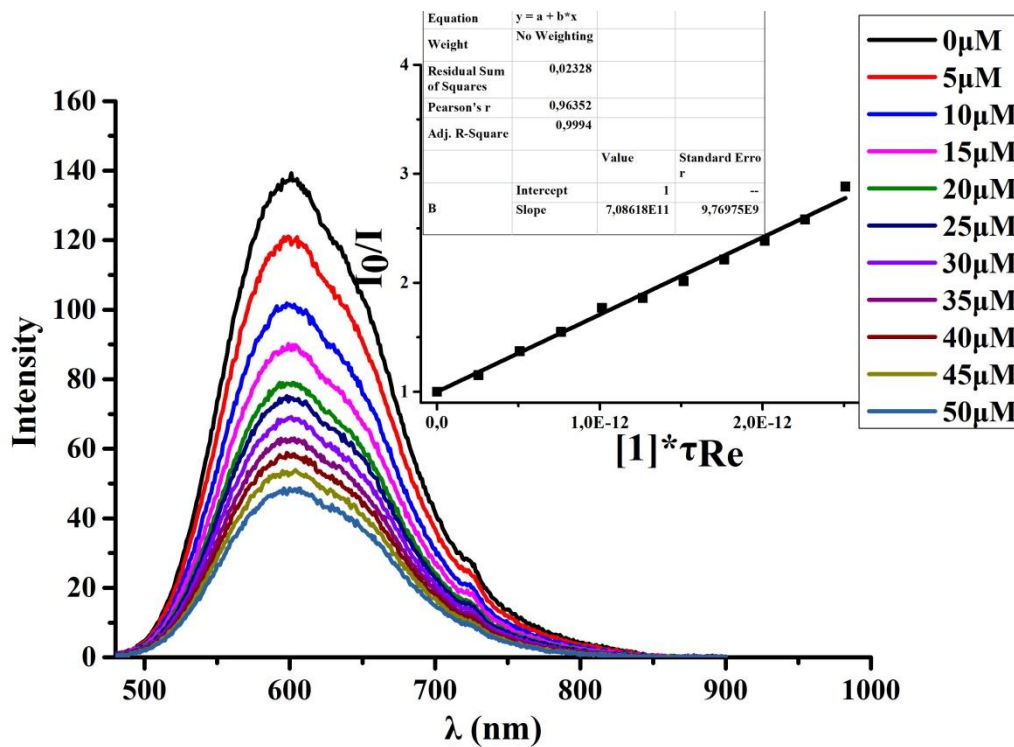
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, συστήματα παραγωγής υδρογόνου που χρησιμοποιούν σύμπλοκα $[ReL(CO)_3(NN)]^{0/+}$ ως φωτοευαίσθητοποιητές, καταλύτες κοβαλοξίμες και

TEOA [38] ως δότη ηλεκτρονίων, είναι γνωστό ότι ακολουθούν τον μηχανισμό αναγωγικής αποδιέγερσης, που ξεκινά με την φωτοδιέγερση του $[\text{ReL}(\text{CO})_3(\text{NN})]$ προς σχηματισμό του $[\text{ReL}(\text{CO})_3(\text{NN})]^*$, το οποίο στην συνέχεια ανάγεται από την TEOA σε $[\text{ReL}(\text{CO})_3(\text{NN})]^-$, και τελικά ανάγει τον καταλύτη [1,132,133]. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων και χρησιμοποιώντας την τιμή του χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης του συμπλόκου $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ ($\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C)) [1,133], εκτελέσαμε μια σειρά πειραμάτων αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή, για τα συστήματά μας.

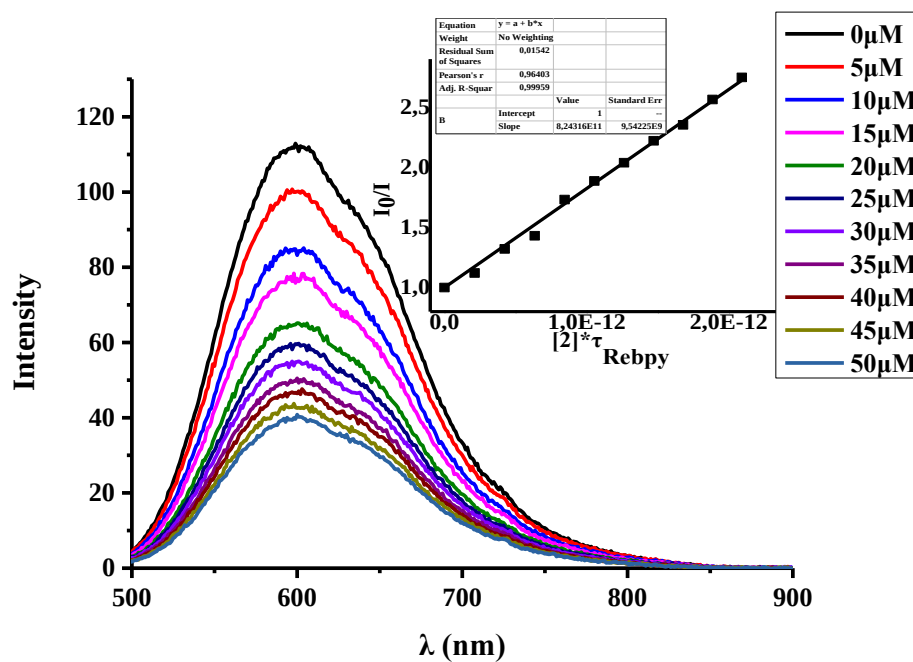
Η προσθήκη της TEOA σε ένα διάλυμα του $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ σε DMF, αποδιηγείρει το $^*[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ ακολουθώντας την συμπεριφορά Stern–Volmer με $k_q = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ κοντά στο όριο diffusion controlled (**Σχήμα 39**). Οι καταλύτες (1)-(6) επίσης βρέθηκαν να αποδιηγείρουν το $^*[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ ακολουθώντας την συμπεριφορά Stern–Volmer με μεγαλύτερες σταθερές σε σχέση με εκείνη της TEOA. Οι τιμές αυτών των σταθερών είναι $k_{q,1} = 7,09 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{q,2} = 8,24 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{q,3} = 7,14 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{q,4} = 8,89 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{q,5} = 6,55 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{q,6} = 8,83 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, αντίστοιχα (**Σχήμα 40-45**). Οι τιμές των k_q είναι υψηλότερες από τα όρια για την δυναμική αποδιέγερση (diffusion controlled), αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η αποδιέγερση του $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ από τους καταλύτες γίνεται μέσω στατικής αποδιέγερσης. Ο καταλύτης (4) αποδιηγείρει πιο γρήγορα το φωτοευαισθητοποιητή σε σχέση με τους άλλους, ακολουθώντας τη σειρά $4 > 6 > 2 > 3 > 1 > 5$.



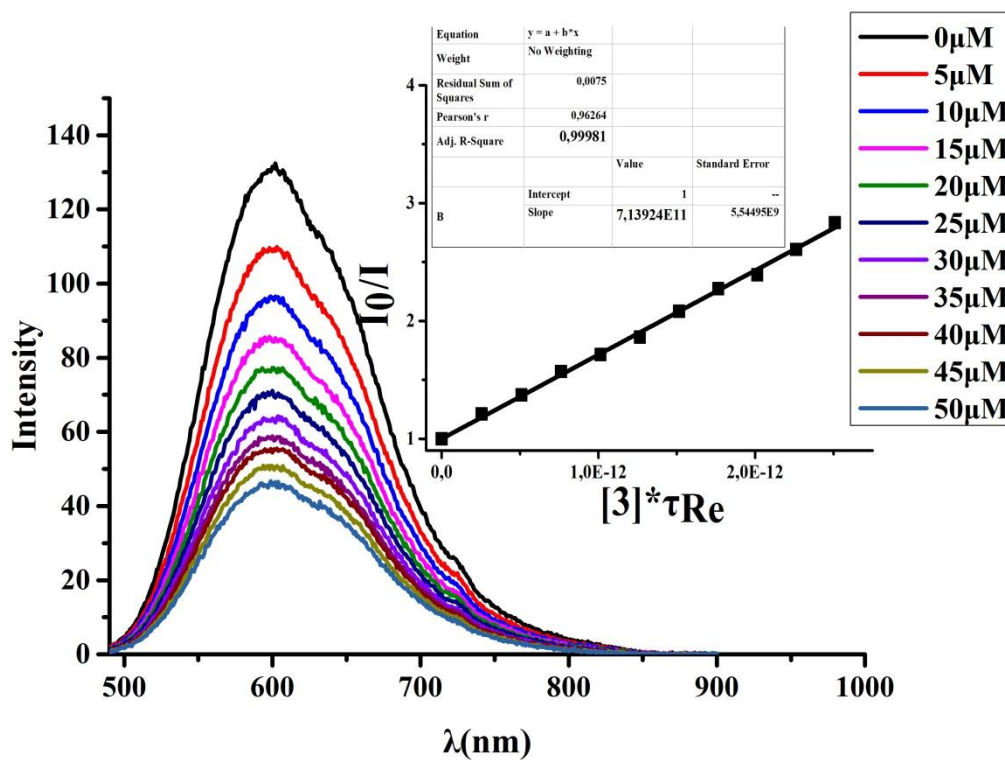
Σχήμα 39. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[\text{TEOA}]$ σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).



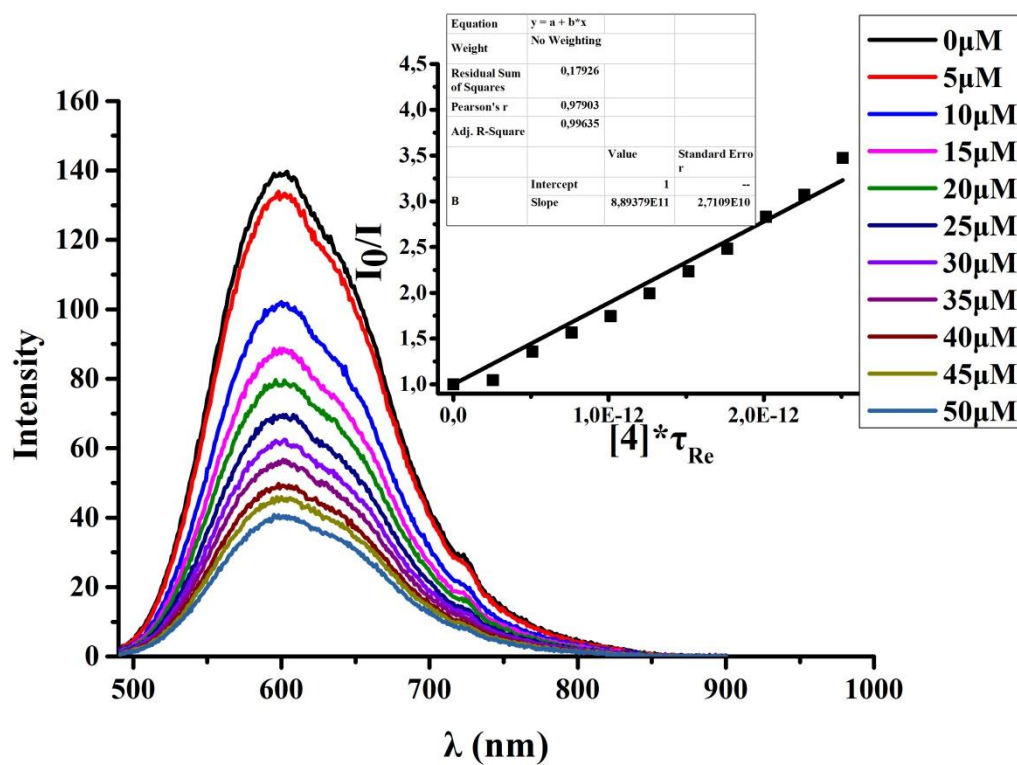
Σχήμα 40. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[1]$ σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).



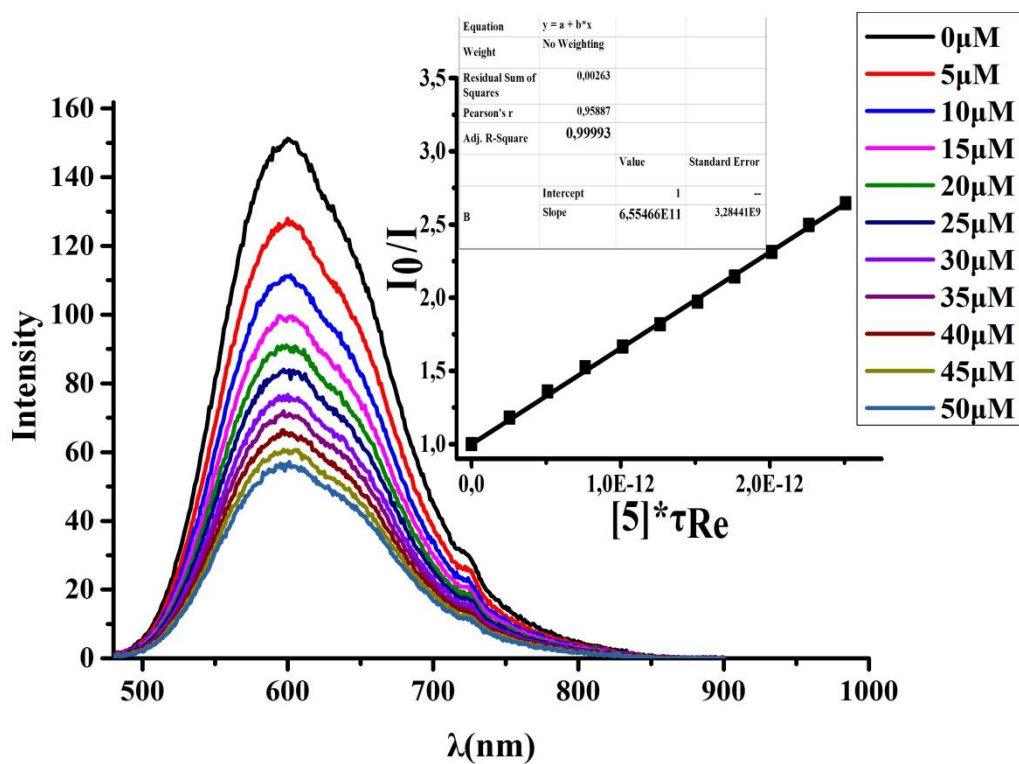
Σχήμα 41. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[2]$ σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).



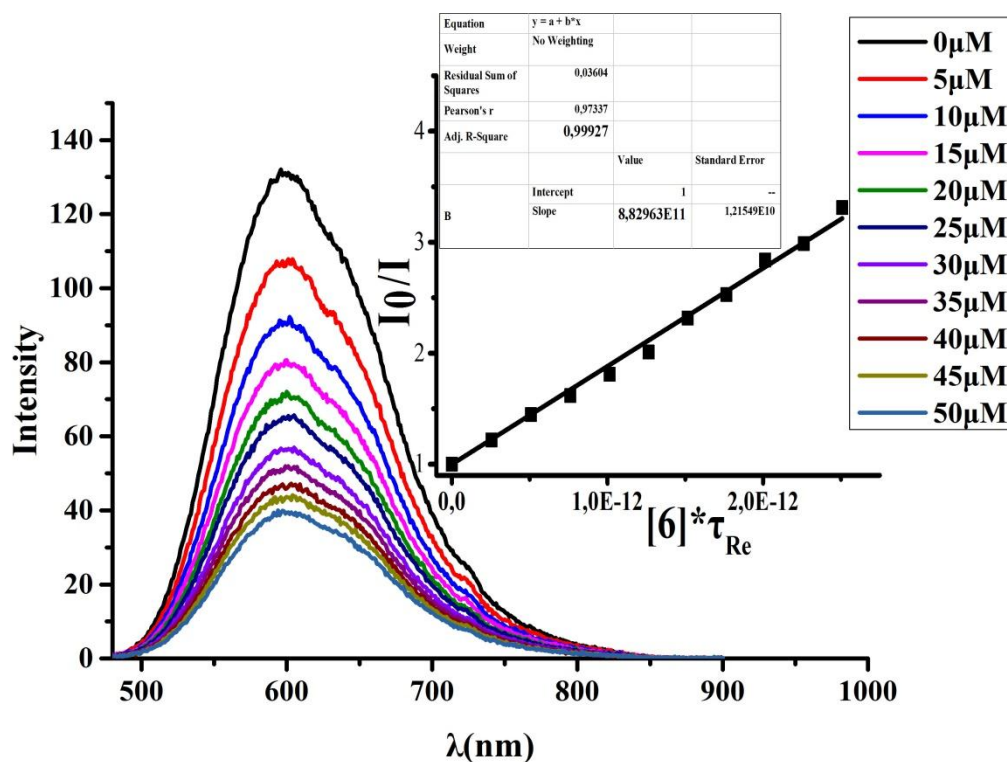
Σχήμα 42. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[4]$ σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).



Σχήμα 43. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[5]$ σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).

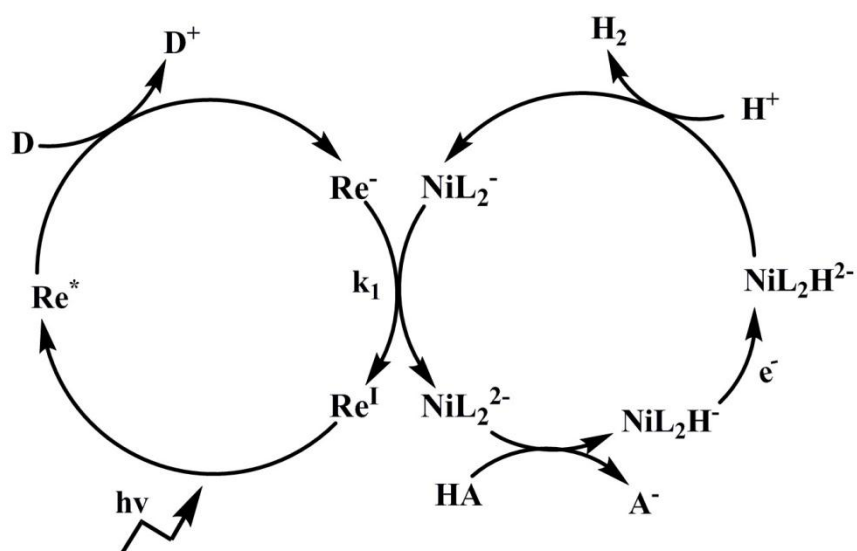


Σχήμα 44. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[5]$ σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).



Σχήμα 45. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[6]$ σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).

Τα δεδομένα μας δείχνουν ότι οι Ni-καταλύτες αποδιεγείρουν τον φωτοευαισθητοποιητή με ένα σταθερό ρυθμό που είναι 4 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη της TEOA, ωστόσο αναγωγική αποδιέγερση από την TEOA είναι η κύρια οδός στο σύστημά μας λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης της TEOA (1 M). Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, τα αρχικά φωτοχημικά βήματα είναι ο σχηματισμός του ανιόντος $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]^-$ από την TEOA, ακολουθούμενη από το σχηματισμό διανιόντος του καταλύτη και, κατά συνέπεια, πρωτονίωση του (Σχήμα 45).



Σχήμα 46. Προτεινόμενος μηχανισμός για τη φωτοαναγωγή των H^+ παρουσία φωτός, ενός θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων ED (TEOA), και ενός οξέος HA (AcOH).



Εικόνα 30. Πειραματική διάταξη συστήματος $[Ni-2MeO^1-]$ (4) / $[ReBr (CO)_3bpy]$ / TEOA/ AcOH σε DMF.

6.2. 2^ο σύστημα: Μη γεφυρωμένα διθειολενικά σύμπλοκα του Ni (Cat.) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (PS) / AscOH/AscONA (D) σε MeCN/H₂O.

Πάρα το γεγονός ότι το 1^ο σύστημα εμφανίζει μια καλή απόδοση ως προς το υδρογόνο, το μειονέκτημα ήταν ότι το σύστημα δεν ήταν σταθερό. Ένας λόγος μπορεί να είναι το γεγονός ότι φεύγει το βρώμιο από το φωτοδιεγερμένο χρωμοφόρο και

μπορεί να καταστρέφει το σύστημα. Τέλος, η ΤΕΟΑ υφίσταται πρωτονίωση με την οξειδωση και μπορεί να ανάγει περαιτέρω ένα φωτοδιεγερμένο χρωμοφόρο.

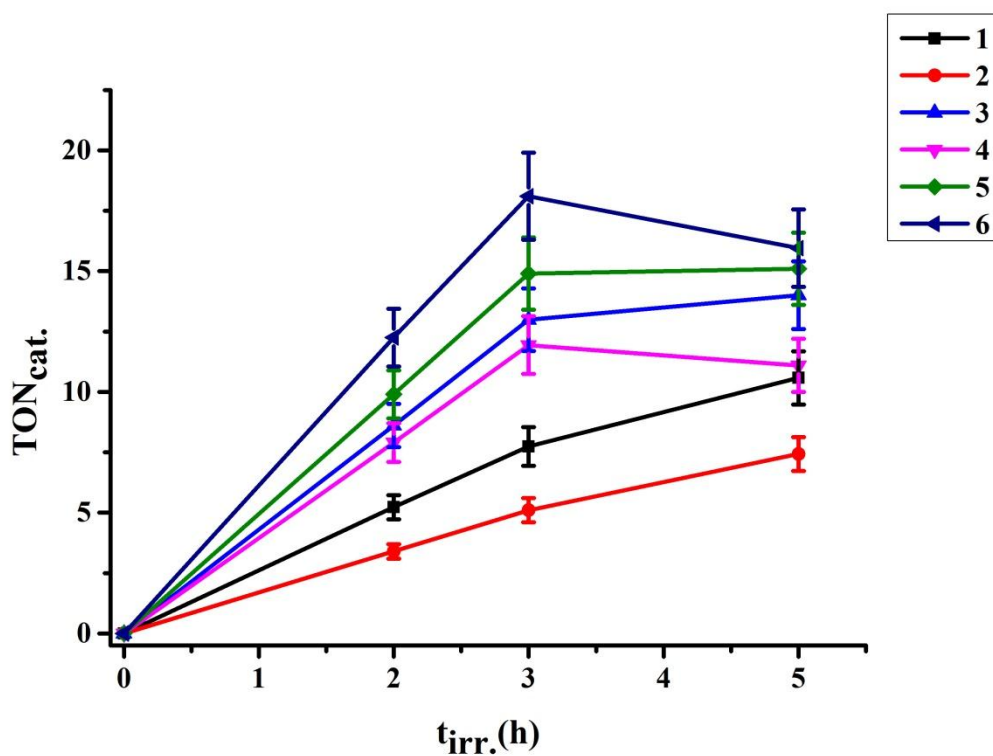
Για αυτό το λόγο αλλάξαμε το χρωμοφόρο με το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ και τον θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων με το ασκορβικό οξύ/ ασκορβικό νάτριο.

6.2.1. Αλλάζοντας τον καταλύτη στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

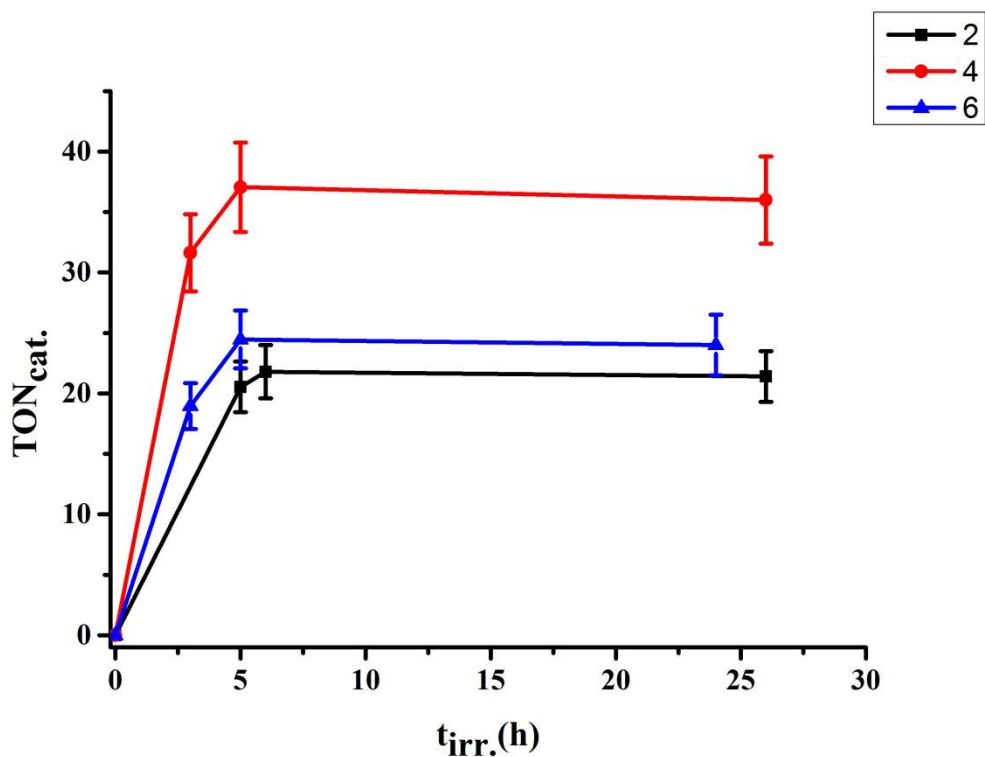
Φωτοχημικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ως φωτοευαισθητοποιητή, τα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2]$ (**1**), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}](\text{NEt}_4)$ (**2**), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)\}_2]$ (**3**), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)\}_2](\text{NEt}_4)$ (**4**), $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)_2\}_2]$ (**5**) και $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)_2\}_2](\text{NEt}_4)$ (**6**) ως οι μοριακοί καταλύτες (**Σχήμα 29**), το ασκορβικό οξύ/ ασκορβικό νάτριο ($\text{AscOH}/\text{AscONa}$) ως το θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων και ως πηγή πρωτονίων.

Αρχικά, συγκρίναμε τους 6 καταλύτες με σύστημα διαλυτών $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$. Σε αυτό το σύστημα παρατηρήσαμε διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με το 1^ο σύστημα. Καλύτερα αποτελέσματα παρουσίασαν τα σύμπλοκα με τις 4 μεθοξύ ομάδες (**6**) (18 TON_{cat} σε 3 h) και (**5**) (15 TON_{cat} σε 3 h), δηλαδή όσο αυξάνονται οι μεθοξύ ομάδες τόσο αυξάνεται και η απόδοση του συστήματος, ακολουθώντας τη σειρά **6** > **5** > **3** > **4** > **1** > **2** (**Σχήμα 47**). Εδώ η ικανότητα της MeO - ομάδας να δίνει ηλεκτρόνια, και άρα να εμπλουτίζει τα αρνητικά φορτία του τμήματος $\text{Ni}(\text{SS})_2$ υπερισχύει έναντι της ασύμμετρης δομής.

Στη συνέχεια, αλλάξαμε το σύστημα διαλυτών σε $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$. Όμως τα ουδέτερα σύμπλοκα δεν διαλύονται στο $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$, οπότε συγκρίναμε τα μονοανιόντα σύμπλοκα (**2**), (**4**) και (**6**) (**Σχήμα 48**). Η απόδοση του συστήματος αυξήθηκε, όμως τώρα καλύτερα αποτελέσματα παρουσίασε το ασύμμετρο σύμπλοκο (**4**) (37 TON_{cat} σε 5h) ακολουθώντας τη σειρά **4** > **6** > **2**.



Σχήμα 47. (0,5mM) [Ru(bpy)₃]Cl₂ / 4,8μM Cat. 1-6 / AscOH/AscONa 0,1M, pH=4 / H₂O:DMF 1:1, μετά από 0- 3h ακτινοβόλησης.

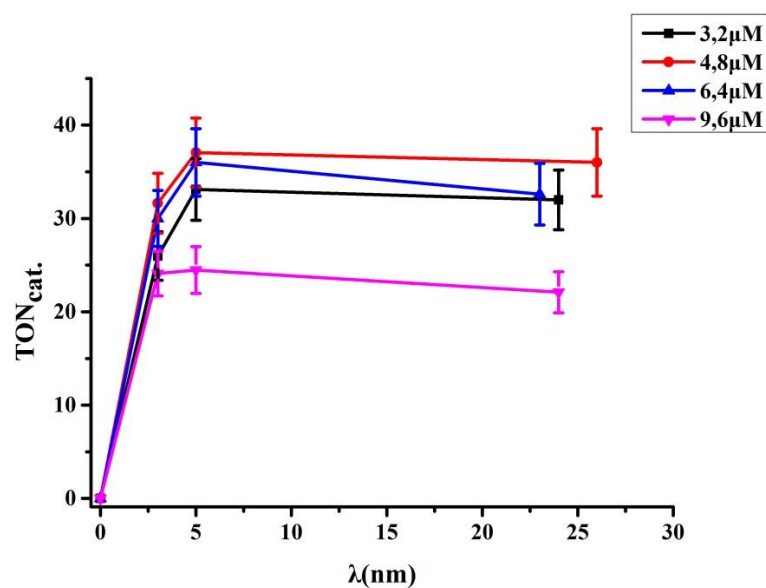


Σχήμα 48. (0,5mM) [Ru(bpy)₃]Cl₂ / 4,8μM Cat. 2, 4, 6 / AscOH/AscONa 0,1M, pH=4 / H₂O:CH₃CN 1:1, μετά από 0- 24h ακτινοβόλησης.

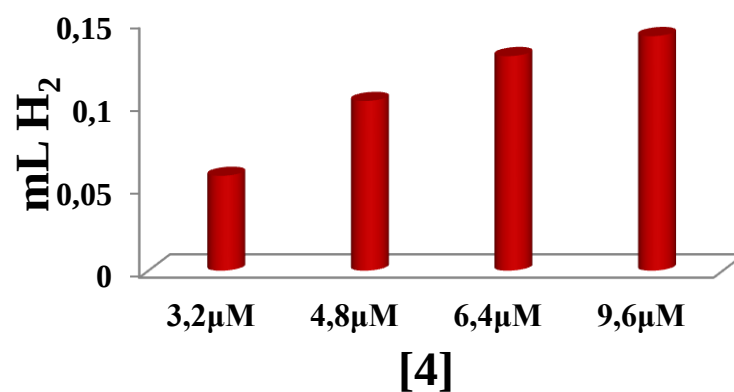
6.2.2 Μελέτη της απόδοσης του 2^ο φωτοκαταλυτικού συστήματος σε σχέση με τα συστατικά του.

Για να μελετηθεί η επίδραση του κάθε συστατικού του φωτοκαταλυτικού συστήματος, πραγματοποιήσαμε μια σειρά πειραμάτων μεταβολής της συγκέντρωσης του ενός συστατικού του συστήματος, διατηρώντας παράλληλα όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές. Για τη μελέτη μας, χρησιμοποιήσαμε το πιο αποδοτικό σύστημα από εκείνα που αναφέραμε προηγουμένως. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε το ασύμμετρο μονοανιόν σύμπλοκο (**4**) ως καταλύτης. Αρχικά, πραγματοποιήσαμε μια σειρά τυφλών πειραμάτων, για να δούμε αν παράγεται υδρογόνο. Με την απουσία κάθε φορά ενός από τα τρία συστατικά, δηλαδή του φωτοευαισθητοποιητή, του καταλύτη (**4**) και του οξέος, το σύστημα δεν παρήγαγε υδρογόνο.

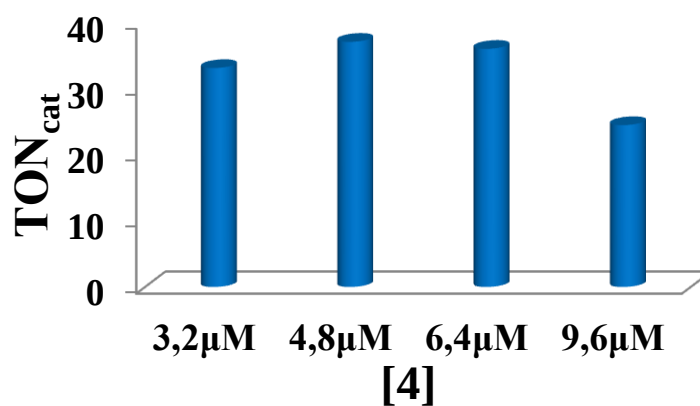
Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση του καταλύτη στη δραστηριότητα έκλυσης υδρογόνου, πραγματοποιήθηκε μια σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη (**4**), διατηρώντας όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές, σε ένα διάλυμα [Ru(bpy)₃]Cl₂ (0,5 mM) σε H₂O:MeCN (30mL) υπό την παρουσία 0,1M AscOH/AscONa. Τα απαερωμένα δείγματα φωτίζονται με φως λ=400-700 nm. Παρατηρήσαμε ότι ο ρυθμός παραγωγής H₂ (πρώτες 3h φωτόλυσης) αυξανόταν γραμμικά, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη (**4**) στο εύρος 3,2-9,6μM. Ωστόσο, υπολογίζοντας τα TON_{cat.} ως προς τον καταλύτη η απόδοση δεν ακολούθησε την ίδια συμπεριφορά (**Σχήμα 49, 50**). Το σύστημα με συγκέντρωση 4,8μM του καταλύτη (**4**) έδωσε 37 TON_{cat.} μετά από 5h ακτινοβολήσης, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του (**4**) είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της αποδοτικότητας του συστήματος, και για αυτό το λόγο αποφασίσαμε να συνεχίσουμε τη μελέτη επιλέγοντας μια συγκέντρωση του καταλύτη που παρουσίαζε τα υψηλότερα TON_{cat.}.



Σχήμα 49. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 του συστήματος (0,5mM) $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / (3,2μM, 4,8μM, 6,4μM, 9,6μM) Cat. (4) / AscOH/AscONa 0,1M/ $H_2O:CH_3CN$ 1:1, pH = 4 , μετά από 0-24h ακτινοβολήσης.



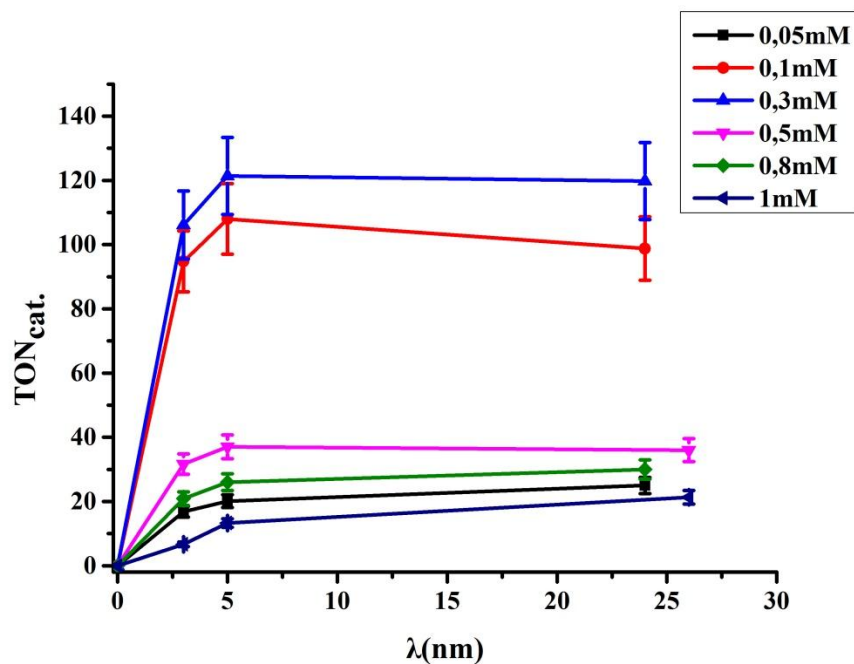
α)



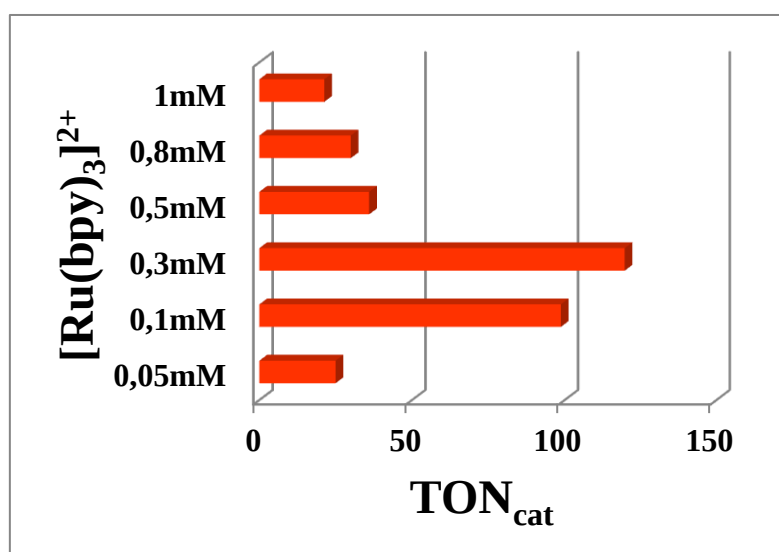
β)

Σχήμα 50. α) Τα mL H_2 ως προς τη συγκέντρωση του Cat.(4) στο σύστημα (0,5mM) $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / (3,2μM, 4,8μM, 6,4μM, 9,6μM) Cat.(4) / AscOH/AscONa 0,1M/ $H_2O:CH_3CN$ 1:1, pH = 4, $\lambda=400-700nm$, μετά από 5h ακτινοβολήσης. β) Τα TON_cat. ως προς τη συγκέντρωση του Cat.(4) στο ίδιο σύστημα .

Επιπρόσθετα, μελετήσαμε την απόδοση του συστήματος αλλάζοντας τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$. Παρατηρήσαμε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι 0,3mM αυξάνεται η απόδοση, όμως για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,3mM η απόδοση μειώνεται και έτσι ο ρυθμός σχηματισμού του H_2 δεν αυξάνεται γραμμικά με αύξηση της συγκέντρωσης του $[\text{Ru}^{\text{II}}]$. (Σχήμα 51, 52).

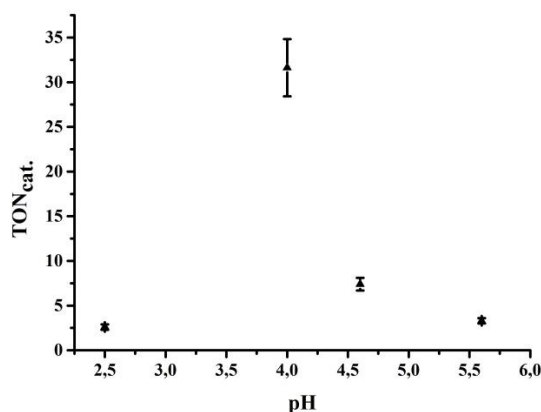


Σχήμα 51. Παραγωγή H_2 του συστήματος (0,05-1mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 4,8μM Cat. (4) / AscOH/AscONa 0,1M/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, pH = 4, μετά από 0-25h.



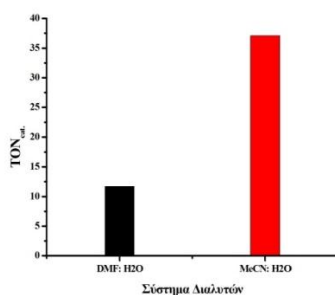
Σχήμα 52. Παραγωγή H_2 του συστήματος (0,05-1mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 4,8μM Cat. (4) / AscOH/AscONa 0,1M/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, pH = 4, $\lambda=400-700\text{nm}$, μετά από 5h ακτινοβόλησης.

Αλλάζοντας το pH του διαλύματος παρατηρήσαμε ότι η απόδοση έφτασε ένα μέγιστο της τάξεως των 32 TON_{cat.} σε ένα εύρος τιμών pH από 2,5-5,6, ενώ λιγότερο υδρογόνο παρήχθη για pH > 4 και έτσι τα πειράματα διεξήχθησαν σε pH=4. (Σχήμα 53).



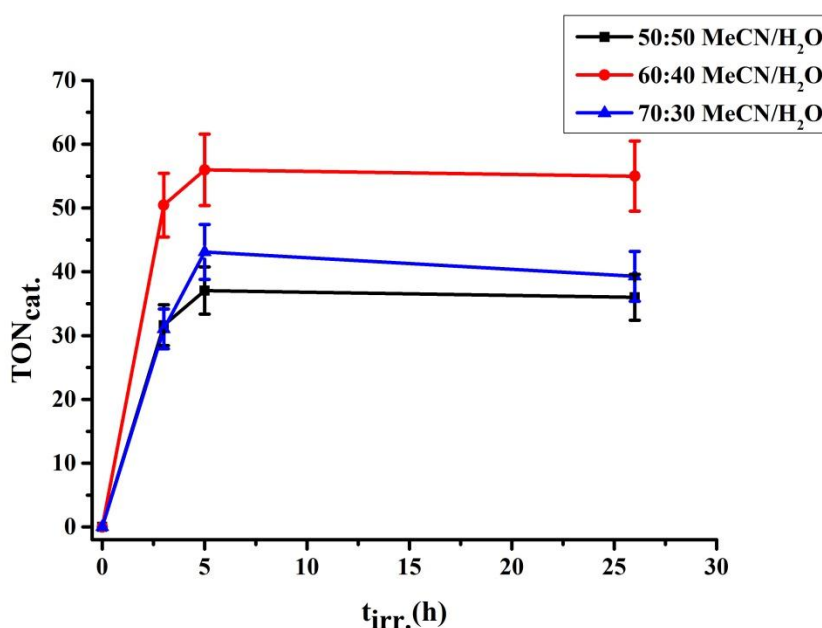
Σχήμα 53. Παραγωγή H₂ του συστήματος 0,5mM [Ru(bpy)₃]Cl₂/ 4,8μM (4)/ sodium ascorbate 0,1M/ H₂O:CH₃CN 1:1, αλλάζοντας το pH (2,5-5,6), λ=400-700nm (μετά από 3h ακτινοβολήσης).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει συνήθως την αποτελεσματικότητα ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος είναι ο διαλύτης [37,131]. Έτσι, περάσαμε από το MeCN/H₂O στο DMF/H₂O. Στο MeCN/H₂O το σύστημα είναι σημαντικά πιο αποδοτικό στην παραγωγή (TON_{cat.} = 37) σε σύγκριση με το DMF/H₂O (TON_{cat.} = 11,7) (Σχήμα 54). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην διαφορετική φύση των διαλυτών, αλλά και από τις διηλεκτρικές σταθερές τους, που αντανακλούν στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των συμπλόκων. Οι διαλύτες μπορούν να αξιολογηθούν με την ακόλουθη σειρά MeCN/H₂O > DMF/H₂O, παρόλο που το DMF έχει λίγο μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά. Του DMF είναι 38, ενώ του MeCN 37,5.



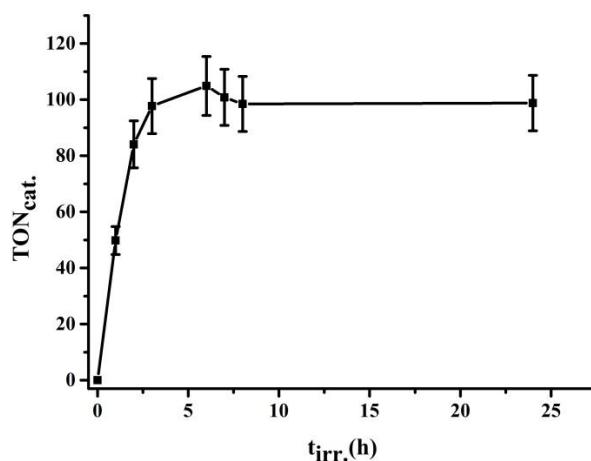
Σχήμα 54. Παραγωγή H₂ στα συστήματα 0,5mM [Ru(bpy)₃]Cl₂/ 4,8μM (4) / sodium ascorbate 0,1M / pH = 4/ αλλάζοντας το σύστημα διαλυτών H₂O:CH₃CN και H₂O:DMF 1:1 , μετά από 5h ακτινοβολήσης (λ=400-700nm).

Όπως παρατηρούμε στο **Σχήμα 55**, η παραγωγή του υδρογόνου εξαρτάται και από την αναλογία των διαλυτών του συστήματος. Την μέγιστη απόδοση την εμφανίζει το σύστημα σε αναλογία 60/40 CH₃CN/H₂O (TON_{cat.}=56). Στη συνέχεια ακολουθεί η αναλογία 70/30 με TON_{cat.} = 43 και η αναλογία 50/50 με TON_{cat.} = 37. Για τους λόγους (80/20, 90/10, 30/70, 20/80) CH₃CN / H₂O, το σύστημα παρουσιάζει προβλήματα διαλυτότητας.



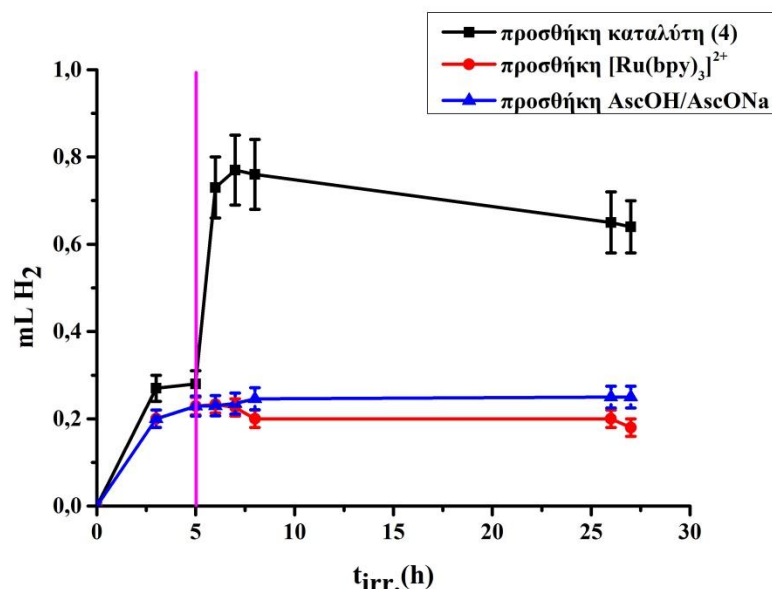
Σχήμα 55. Παραγωγή Υδρογόνου στο σύστημα 0,5mM [Ru(bpy)₃]Cl₂ / 4,8μM (**4**) / AscOH/AscONa 0,1M/ αλλάζοντας την αναλογία διαλυτών H₂O:CH₃CN (50/50, 60/40, 70/30) pH= 4.

Επιπλέον, μελετήθηκε η μακροπρόθεσμη απόδοση του συστήματος, μετά από συνεχή φωτισμό για σχεδόν 24 ώρες με φως λ=400-700 nm. Το σύστημα (0,3mM [Ru(bpy)₃]Cl₂, 4,8μM καταλύτης (**4**), 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 σε H₂O:CH₃CN) έβγαλε 105 TON_{cat.}) μετά από 6h ακτινοβολήσης και στη συνέχεια η κατάλυση αρχίζει να επιβραδύνεται. (**Σχήμα 56**).



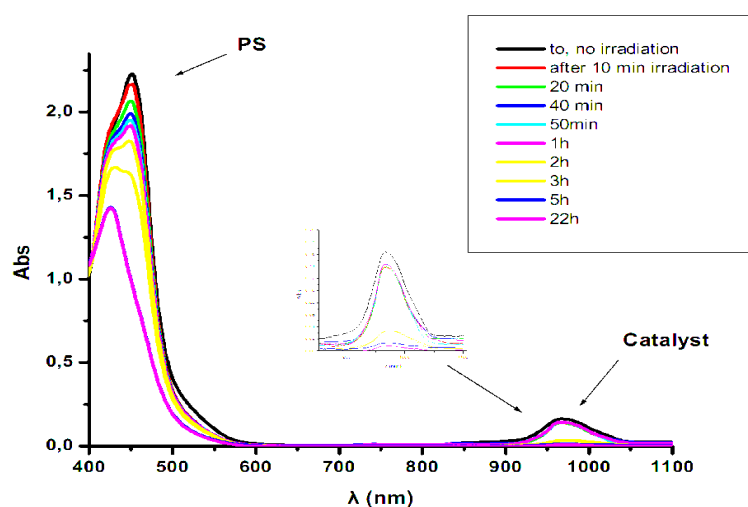
Σχήμα 56. Παραγωγή H_2 με $4,8\mu M$ (4), $0,3mM$ $[Ru(bpy)_3]Cl_2$, $0,1M$ $AscOH/AscONa$, $pH=4$ σε $H_2O:CH_3CN$ και Ar), σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–24h ακτινοβόλησης.

Η αιτία της παύσης της δραστηριότητας του συστήματος εξετάστηκε με προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων του καταλύτη (4), του $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ και ασκορβικού οξέος/ ασκορβικού νατρίου ($pH=4$) μετά από 5 h ακτινοβόλησης, δηλαδή όταν η δραστηριότητα είχε ελαττωθεί. Η προσθήκη φρέσκου διαλύματος του καταλύτη (4) οδήγησε το σύστημα στην αρχική απόδοση, ενώ το φρέσκο διάλυμα του $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ και του ασκορβικού οξέος/ ασκορβικού νατρίου ($pH=4$) δεν είχε καμία επίδραση στο σύστημα (Σχήμα 57).



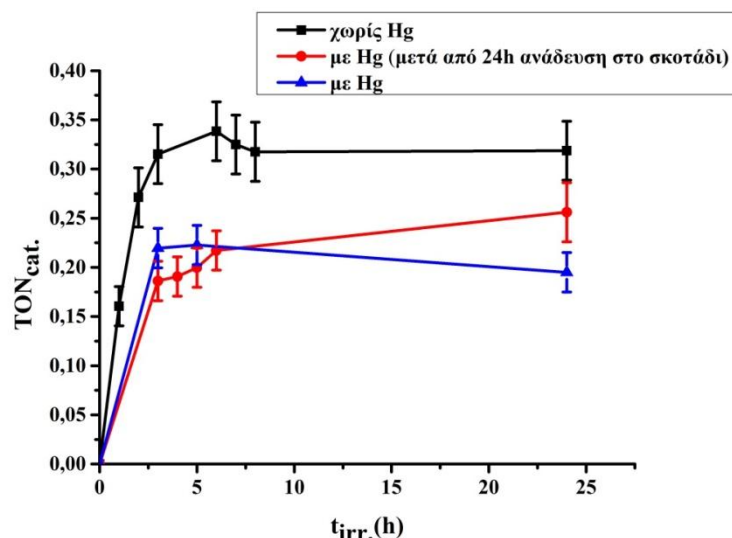
Σχήμα 57. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 κατά τη διάρκεια προσθήκης φρέσκου διαλύματος μετά από 5 ώρες ακτινοβόλησης: $4,8\mu M$ Cat. (4) (μαύρο), $0,3 mM$ $[Ru(bpy)_3]Cl_2$, (κόκκινο), $0,1M$ $AscOH/AscONa$, $pH=4$ (πράσινο) σε $H_2O:CH_3CN$ σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–24h ακτινοβόλησης.

Για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού του συστήματος, πήραμε φάσμα UV-Vis του συστήματος υπό ακτινοβολή για 0-22h (**Σχήμα 58**). Η κορυφή στα 952nm που αντιστοιχεί στον καταλύτη (4) αρχίζει να μειώνεται μετά από 2h ακτινοβολήσης, ενδεχομένως ένδειξη της αναγωγής, δεδομένου ότι η παραγωγή H_2 συνεχίζεται μέχρι 5-6 ώρες. Οι κορυφές του $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ αργά μειώνονται κατά τη διάρκεια του πειράματος, όπου μετά από 22h ακτινοβολήσης έχει παραμορφωθεί που σημαίνει ότι καταστρέφεται και ο φωτοευαισθητοποιητής, κάτι που είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [108,109].



Σχήμα 58. UV-Vis του συστήματος $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / 4,8μM $[Ni-2MeO^-]$ / 0.1M AscOH/AscONa, pH=4 / $H_2O:CH_3CN$ 1:1, πριν την ακτινοβολήση (μαύρο) και μετά από 10 min. (κόκκινο), 20 min. (πράσινο), 40 min (μπλε), 50min (γαλάζιο), 1h (ροζ), 2h(κίτρινο), 3h (χρυσό), 5h (σκούρο μπλε) και 22h (μωβ) ακτινοβολήσης.

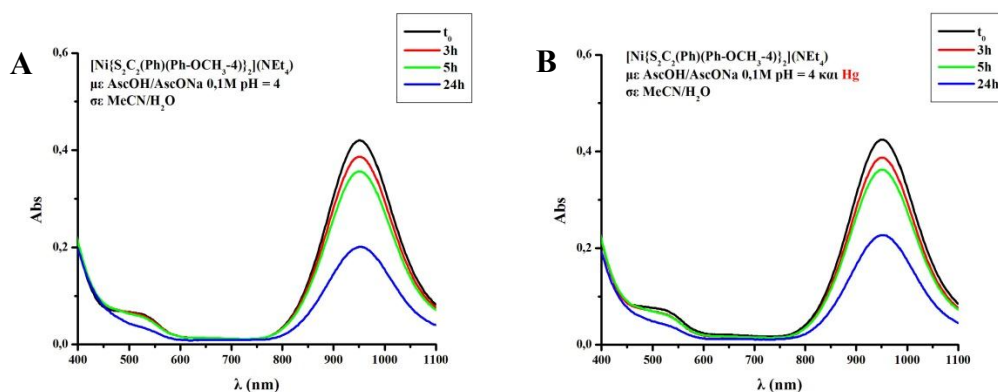
Τέλος, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι το σύστημά μας παραμένει ομογενές, εκτελέσαμε τρία πειράματα. Δύο διαλύματα (0,5mM PS, 4,8μM καταλύτη (4), 0,1M AscOH/AscONa, pH=4, σε απερωμένο CH_3CN/H_2O (1/1)) με και χωρίς περίπου 1mL στοιχειακού Hg ακτινοβολήθηκαν. Επίσης σε ένα 3^ο διάλυμα, με τις ίδιες συνθήκες προστέθηκε Hg και το αφήσαμε στο σκοτάδι για 24h υπό ανάδευση και μετά ακτινοβολήθηκε. Οι κλίσεις των καμπυλών $[H_2]$ ως προς το χρόνο με και χωρίς Hg ήταν πανομοιότυπες (**Σχήμα 59**). Άρα και αυτό το σύστημα παραμένει ομογενές.



Σχήμα 59. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 στα εξής συστήματα: 0,3mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / 4,8μM (4) / 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 / $H_2O:CH_3CN$ 1:1, (μαύρο χωρίς Hg), (κόκκινο με Hg, αφού έχει προηγηθεί 24h ανάδευση στο σκοτάδι), (μπλε με Hg) $\lambda=400-700nm$.

Επίσης, για να βεβαιωθούμε ότι δεν σχηματίζονται σουλφίδια του νικελίου, εφαρμόσαμε τεστ ανίχνευσης των κατιόντων Ni^{2+} και των ανιόντων S^{2-} , τα οποία βγήκαν αρνητικά.

Για την περαιτέρω μελέτη της δράσης του Hg στον καταλύτη κατά την αναγωγική του διαδικασία πήραμε φάσματα απορρόφησης UV-Vis του ασύμμετρου διθειολενικού συμπλόκου (4) παρουσία ασκορβικού οξέος 0,1M σε pH=4 με και χωρίς Hg στο σκοτάδι (**Σχήμα 60**), παρατηρούμε ότι ο ρυθμός μείωσης της απορρόφησης είναι σχεδόν ίδιος και στα δύο φάσματα, άρα η καταστροφή του διθειολενικού συμπλοκου του νικελίου δεν οφείλεται στο σχηματισμό νανοσωματιδίων του νικελίου.



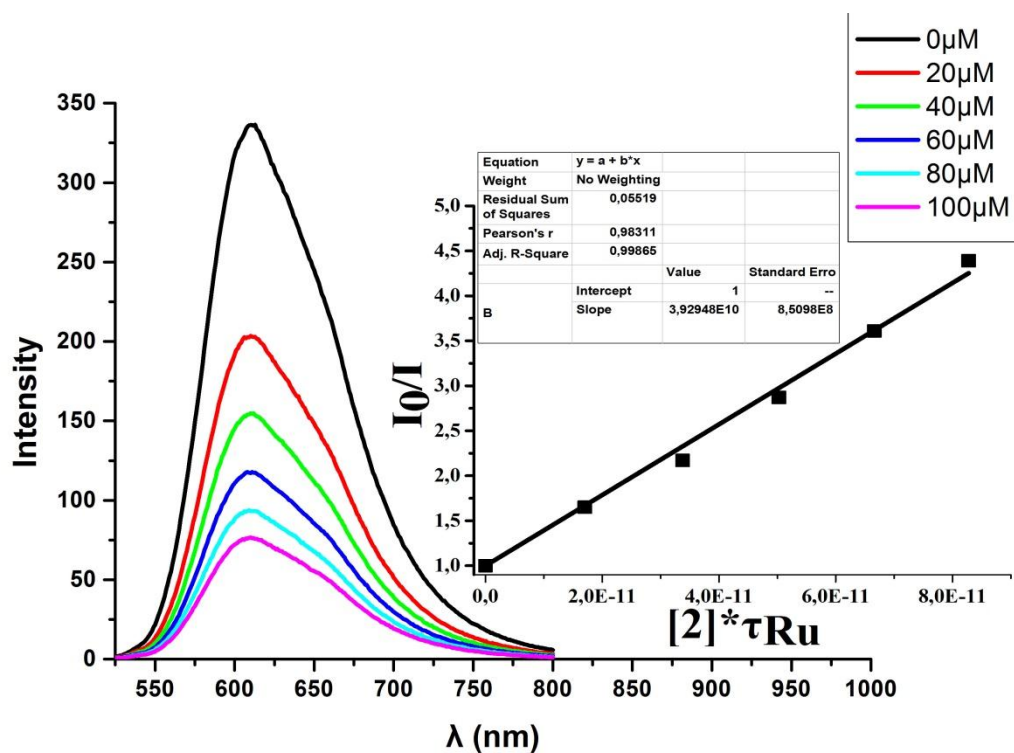
Σχήμα 60. Α) Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου (4) παρουσία ασκορβικού οξέος 0,1M pH=4 σε διαλύτη MeCN/ H_2O . Β) Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου (4) παρουσία ασκορβικού οξέος 0,1M pH=4 και Hg σε διαλύτη MeCN/ H_2O .

6.2.3 Πειράματα φθορισμού αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

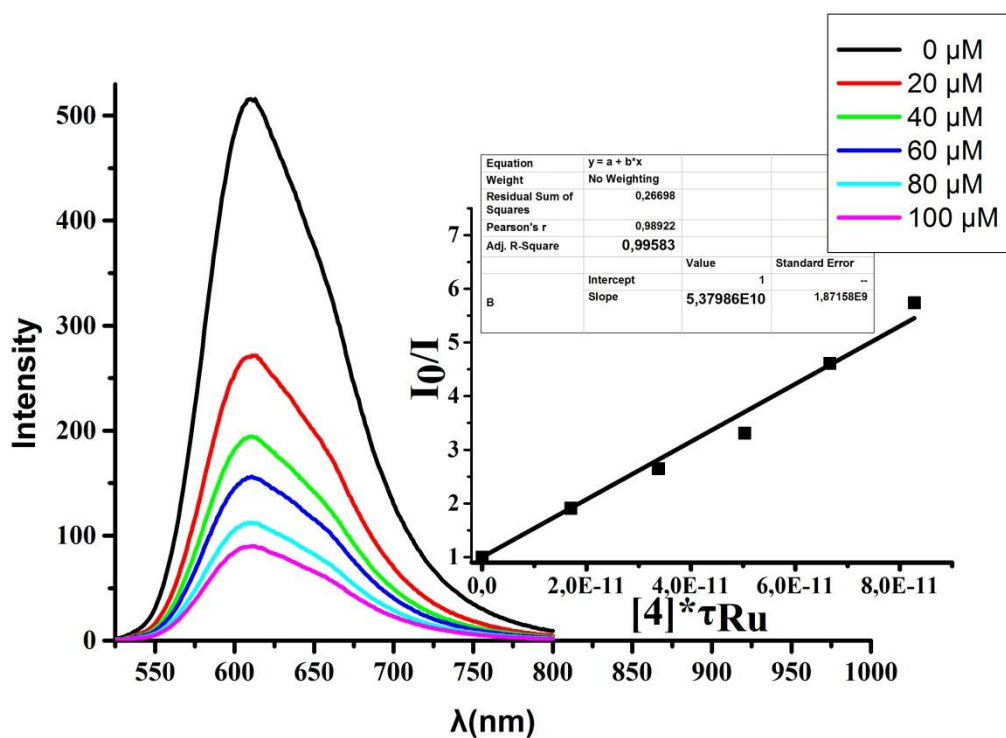
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, συστήματα παραγωγής υδρογόνου που χρησιμοποιούν διθειολενικά σύμπλοκα ως καταλύτες, $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ ως φωτοευαισθητοποιητή και ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο ως δότη ηλεκτρονίων [109,134] είναι γνωστό ότι ακολουθούν τον μηχανισμό αναγωγικής αποδιέγερσης, όπου ξεκινά με την φωτοδιέγερση του $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ προς σχηματισμό του $[*Ru(bpy)_3]^{2+}$ το οποίο στην συνέχεια ανάγεται από το AscOH σε $[Ru(bpy)_3]^+$ και τελικά ανάγει τον καταλύτη για την αναγέννησή του $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [109].

Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων και χρησιμοποιώντας την τιμή του χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης του συμπλόκου $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ $\tau_{Ru} = 0,855 \mu s$ (25°C) [135], εκτελέσαμε μια σειρά πειραμάτων αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή, για τα συστήματά μας.

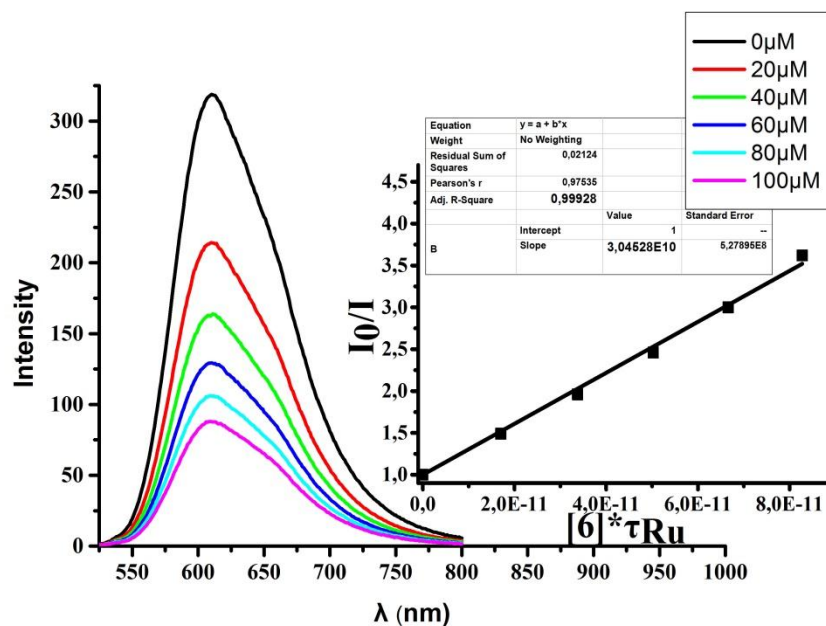
Έχει αναφερθεί προηγουμένως ότι το ασκορβικό οξύ αποδιεγείρει το $[*Ru(bpy)_3]^{2+}$ ακολουθώντας την συμπεριφορά Stern–Volmer με $k_q = 1,3 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$ σε υδατικό ακετονιτρίλιο [134]. Οι καταλύτες **(2)**, **(4)**, **(6)** επίσης βρέθηκαν να αποδιεγείρουν το $[*Ru(bpy)_3]^{2+}$ ακολουθώντας την συμπεριφορά Stern–Volmer με μεγαλύτερες σταθερές σε σχέση με εκείνη του ασκορβικού οξέος. Οι τιμές αυτών των σταθερών είναι $k_{q,2} = 3,93 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$, $k_{q,4} = 5,38 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$, $k_{q,6} = 3,05 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ αντίστοιχα (**Σχήμα 61-63**) και είναι κοντά στο όριο diffusion controlled. Ο καταλύτης **(4)** αποδιεγείρει πιο γρήγορα το φωτοευαισθητοποιητή σε σχέση με τους άλλους, ακολουθώντας τη σειρά **4 > 2 > 6**.



Σχήμα 61. Φάσμα φθορισμού του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ με προσθήκη **[2]** σε CH_3CN , Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{Ru}} = 0.855 \mu\text{s}$ (25°C)

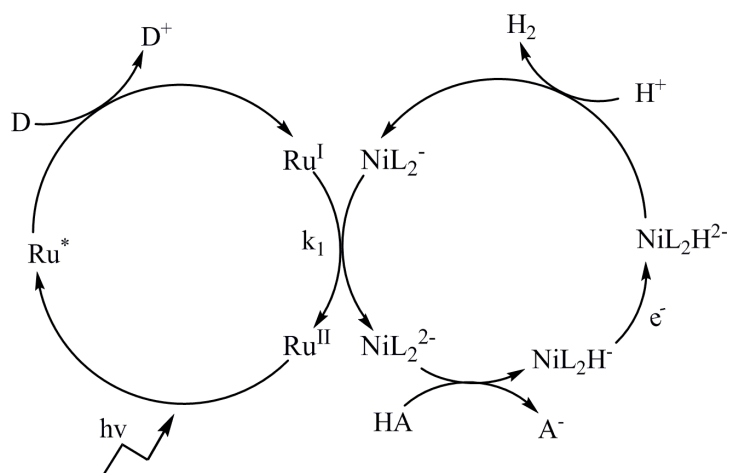


Σχήμα 62. Φάσμα φθορισμού του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ με προσθήκη **[4]** σε CH_3CN , Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{Ru}} = 0.855 \mu\text{s}$ (25°C).



Σχήμα 63. Φάσμα φθορισμού του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ με προσθήκη [6] σε CH_3CN , Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{Ru}} = 0.855 \mu\text{s}$ (25°C).

Τα δεδομένα μας δείχνουν ότι οι Ni-καταλύτες αποδιεγείρουν τον φωτοευαισθητοποιητή με ένα σταθερό ρυθμό που είναι 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη του ασκορβικού οξέος, ωστόσο αναγωγική αποδιέγερση από το ασκορβικό οξύ είναι η κύρια οδός στο σύστημά μας λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης του ασκορβικού οξέος (0,1M). Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, τα αρχικά φωτοχημικά βήματα είναι ο σχηματισμός του κατιόντος $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ από το ασκορβικό οξύ, ακολουθούμενη από το σχηματισμό διανιόντος του καταλύτη και, κατά συνέπεια, πρωτονίωσή του (Σχήμα 64).



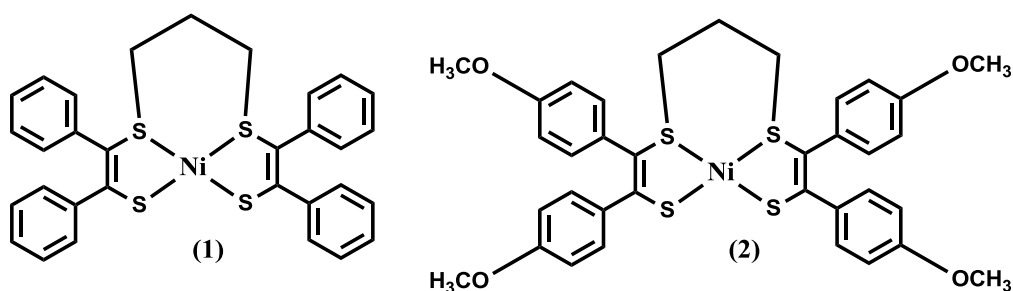
Σχήμα 64. Προτεινόμενος μηχανισμός για τη φωτοαναγωγή των H^+ παρουσία φωτός, ενός θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων ED (Ascorbic acid), και ενός οξέος HA (Ascorbic acid).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Παραγωγή H₂ με Ομογενή Φωτοκατάλυση με Γεφυρωμένα Διθειολενικά Σύμπλοκα του Ni

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, έχει μελετηθεί η ηλεκτροχημεία αυτών των καταλυτών που μελετήσαμε στα δύο πρώτα συστήματα με ηλεκτροκατάλυση. Η οποία μας έδειξε ότι η προσβολή των H⁺ γίνεται πάνω σε συγκεκριμένα S. Στη προσπάθειά μας να το επιβεβαιώσουμε και φωτοκαταλυτικά έγινε σχεδιασμός νέων καταλυτών, προσθέτοντας μια γέφυρα τριών ανθράκων που να ενώνουν τα 2 S του διθειολενικού συμπλόκου και να δεσμεύει δύο από τις τέσσερις θέσεις πρωτονίωσης. Στόχος μας είναι να εξακριβώσουμε αν μπορούμε να κατευθύνουμε την πρωτονίωση και φυσικά την αύξηση της απόδοσης των συστημάτων που μελετάμε.

7.1. Μελέτη του 3ου συστήματος: Γεφυρωμένα διθειολενικά σύμπλοκα του Ni,
[Ni{S₂C₂(C₆H₅)₂}₂C₃] (1), [Ni{S₂C₂(C₆H₄-OCH₃-4)₂}₂C₃] (2) (Cat.) /
[Ru(bpy)₃]Cl₂ (PS) / AscOH/AscONa (ED) σε MeCN/ H₂O (1/1), pH=4.

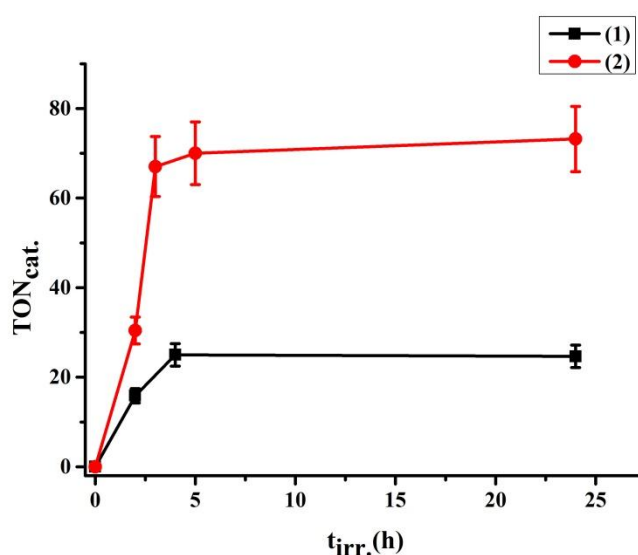


Σχήμα 65. Δομή των συμπλόκων [Ni{S₂C₂(C₆H₅)₂}₂C₃] (1), [Ni{S₂C₂(C₆H₄-OCH₃-4)₂}₂C₃] (2).

7.1.1. Αλλάζοντας τον καταλυτή στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

Φωτοχημικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο [Ru(bpy)₃]Cl₂ ως φωτοευαισθητοποιητή, τα σύμπλοκα [Ni{S₂C₂(C₆H₅)₂}₂C₃] (1), [Ni{S₂C₂(C₆H₄-OCH₃-4)₂}₂C₃] (2) ως οι μοριακοί καταλύτες (Σχήμα 65), το ασκορβικό οξύ/ ασκορβικό νάτριο (AscOH/AscONa) ως το θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων και ως πηγή πρωτονίων. Συγκρίναμε τους καταλύτες (1), (2).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που φαίνονται στο **Σχήμα 66**, μεταξύ των συμμετρικών συμπλόκων (1) και (2), το σύμπλοκο (2) που έχει τέσσερις μεθόξυ ομάδες, είναι καλύτερος καταλύτης $\text{TON}_{\text{cat} \cdot (2)}=73$ (στις 24h ακτινοβόλησης), $\text{TON}_{\text{cat} \cdot (1)}=25$ (στις 24h ακτινοβόλησης), αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι η MeO- ομάδα έχει την ικανότητα να δίνει ηλεκτρόνια, και εμπλουτίζει τα αρνητικά φορτία του τμήματος $\text{Ni}(\text{SS})_2$.

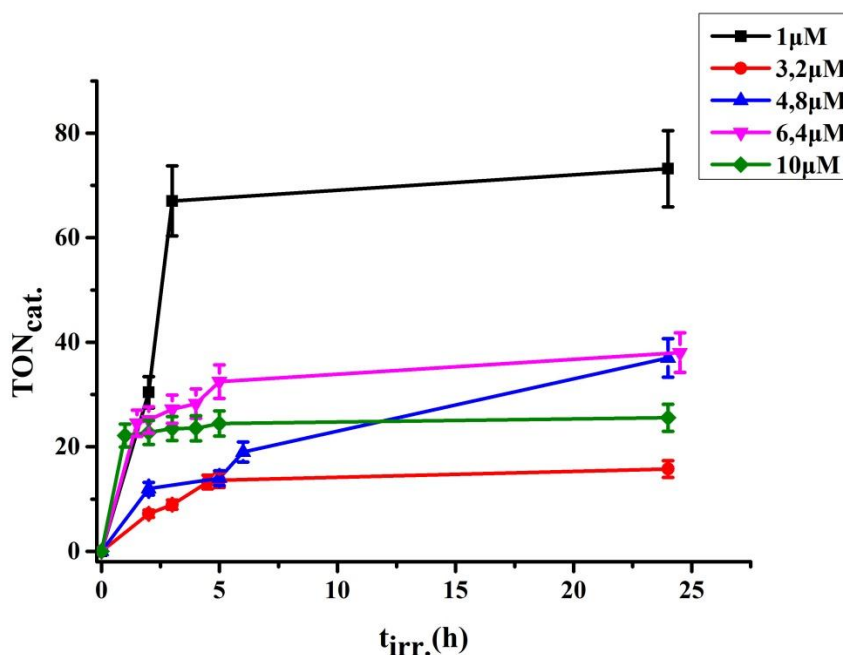


Σχήμα 66. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 (0,35mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 1μM Cat. (1), (2) / AscOH/AscONa 0,1M, pH=4 / $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, από 0- 24h ακτινοβόλησης.

7.1.2 Μελέτη της αποδόσης του 3^ο φωτοκαταλυτικού συστήματος σε σχέση με τα συστατικά του.

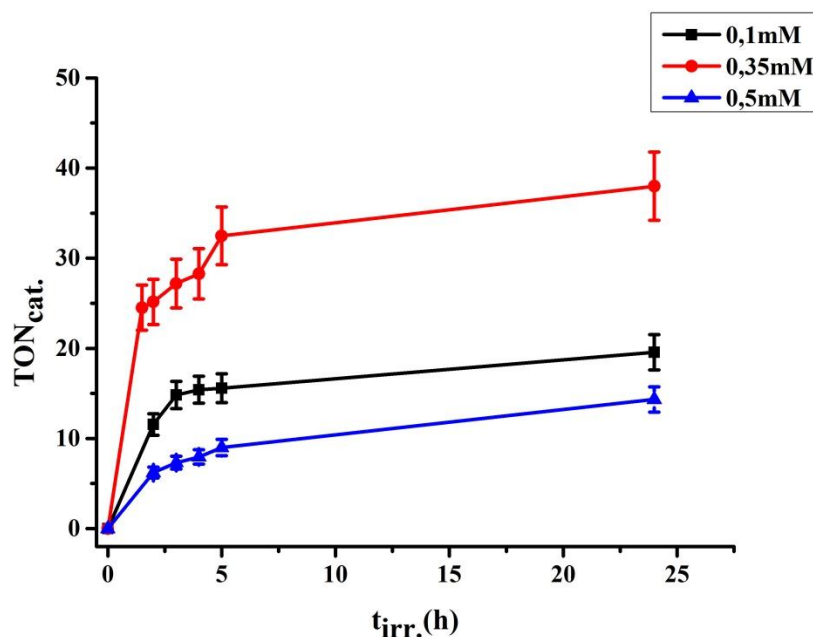
Για να μελετηθεί η επίδραση του κάθε συστατικού του φωτοκαταλυτικού συστήματος, πραγματοποιήσαμε μια σειρά πειραμάτων μεταβολής της συγκέντρωσης του ενός συστατικού του συστήματος, διατηρώντας παράλληλα όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές. Για τη μελέτη μας, χρησιμοποιήσαμε το πιο αποδοτικό σύστημα από εκείνα που αναφέραμε προηγουμένως. Έτσι ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο (2). Αρχικά, πραγματοποιήσαμε μια σειρά τυφλών πειραμάτων, για να δούμε αν παράγεται υδρογόνο. Με την απουσία κάθε φορά ενός από τα τρία συστατικά, δηλαδή του φωτοευαισθητοποιητή, του καταλύτη (2) και του οξέος το σύστημα δεν παρήγαγε υδρογόνο.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση του καταλύτη στη δραστηριότητα έκλυσης υδρογόνου, πραγματοποιήθηκε μια σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη (2), διατηρώντας όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές, σε ένα διάλυμα $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (0,35 mM) σε $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (30mL) υπό την παρουσία 0,1M $\text{AscOH}/\text{AscONa}$. Τα απαεριωμένα δείγματα φωτίζονται με φως $\lambda=400\text{-}700\text{ nm}$. Παρατηρήσαμε ότι την μεγαλύτερη απόδοση την παρουσίασε με συγκέντρωση 1 μM ($\text{TON}_{\text{cat.}}=70$, στις 5h ακτινοβολήσης), με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης η απόδοση μειώνεται. (Σχήμα 67).



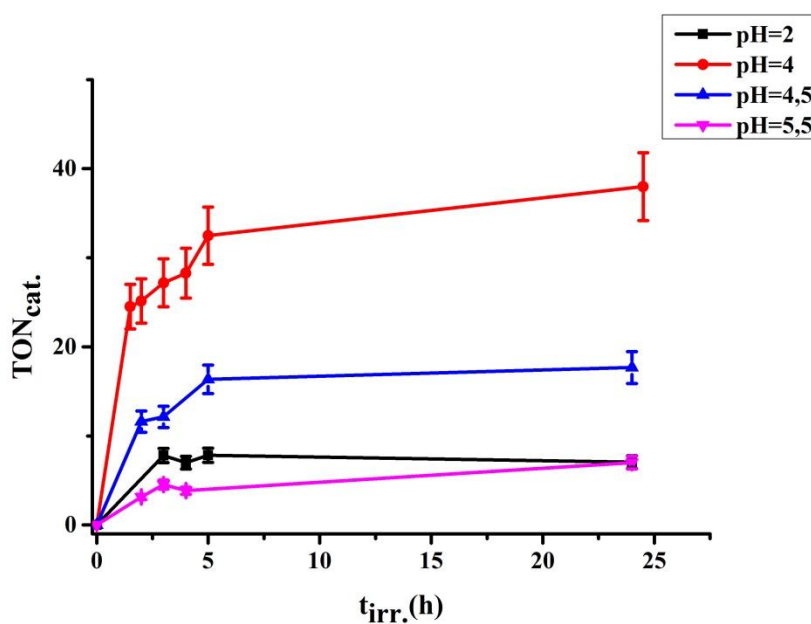
Σχήμα 67. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 για τα συστήματα $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 0,35mM/ $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-4})_2\}_2\text{C}_3]$ (2) 1-10 μM / $\text{AscOH}/\text{AscONa}$ 0,1M pH=4 in $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 μετά από 0-24h ακτινοβολήσης.

Επιπρόσθετα, μελετήσαμε την απόδοση του συστήματος αλλάζοντας τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$. Παρατηρήσαμε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι 0,35mM αυξάνεται η απόδοση, όμως για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,35mM η απόδοση μειώνεται και έτσι ο αρχικός ρυθμός σχηματισμού του H_2 δεν αυξάνεται γραμμικά με αύξηση της συγκέντρωσης του $[\text{Ru}^{\text{II}}]$. (Σχήμα 68).



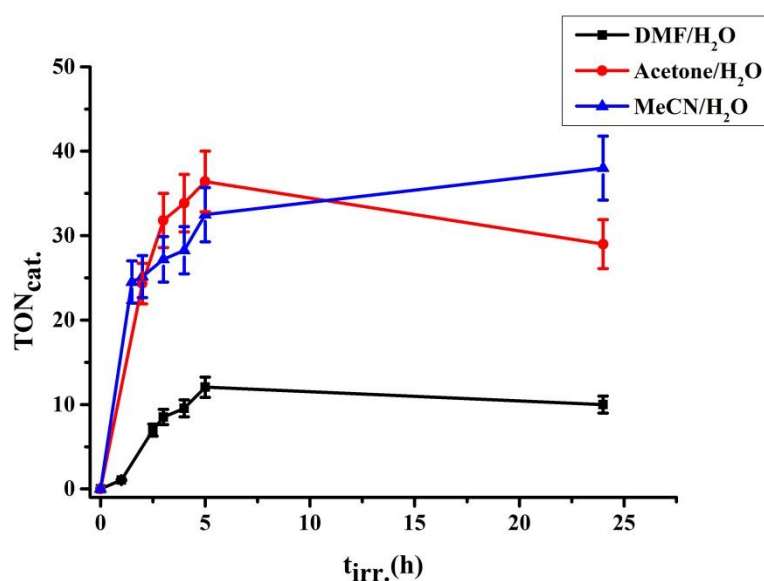
Σχήμα 68. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ για τα συστήματα [Ru(bpy)₃]Cl₂ 0,1-0,5mM/ [Ni{S₂C₂(C₆H₄-OCH₃-4)₂}₂C₃] (2) 6,4μM / ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M pH=4 σε MeCN/H₂O 1:1 μετά από 0-24h ακτινοβολήσης.

Αλλάζοντας το pH του διαλύματος παρατηρήσαμε ότι η απόδοση έφτασε ένα μέγιστο της τάξεως των 38 TON_{cat.} (24h) σε ένα εύρος τιμών pH από 2,5-5,5, ενώ λιγότερο υδρογόνο παρήχθη για pH > 4 και έτσι τα πειράματα διεξήχθησαν σε pH=4. (Σχήμα 69).



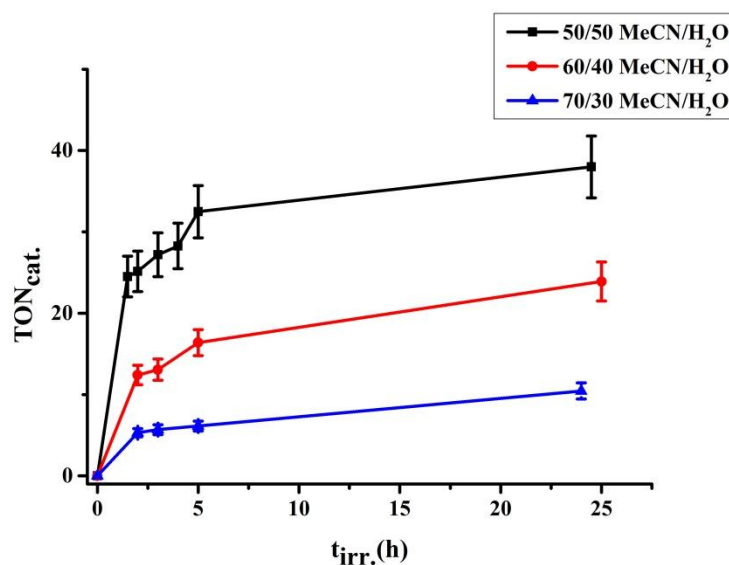
Σχήμα 69. Παραγωγή H₂ του συστήματος 0,35mM [Ru(bpy)₃]Cl₂/ 6,4μM (2) / AscOH/AscONa 0,1M/ H₂O:CH₃CN 1:1, αλλάζοντας το pH (2,5-5,6), λ=400-700nm (0-24h ακτινοβολήσης).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει συνήθως την αποτελεσματικότητα ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος είναι ο διαλύτης [37,131]. Έτσι, περάσαμε από το MeCN/H₂O στο DMF/H₂O και στην ακετόνη/H₂O. Το MeCN/H₂O είναι το καλύτερο σύστημα διαλυτών (TON_{cat.} = 38, στις 24h), μετά ακολουθεί το ακετόνη/ H₂O (TON_{cat.} = 29, στις 24h) και τέλος το DMF/H₂O (TON_{cat.} = 10, στις 24h) (**Σχήμα 70**). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην διαφορετική φύση των διαλυτών, αλλά και από τις διηλεκτρικές σταθερές τους, που αντανakλούν στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των συμπλόκων. Οι διαλύτες μπορούν να αξιολογηθούν με την ακόλουθη σειρά MeCN/H₂O > ακετόνη/ H₂O > DMF/H₂O.



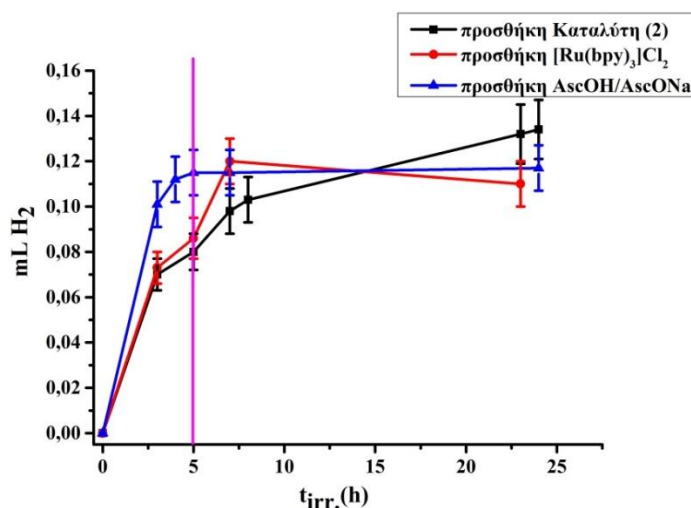
Σχήμα 70. Παραγωγή H₂ στα συστήματα 0,35mM [Ru(bpy)₃]Cl₂/ 6,4μM (2) / AscOH/AscONa 0,1M, pH=4/ αλλάζοντας το σύστημα διαλυτών H₂O:MeCN και H₂O:DMF 1:1, 0-24h ακτινοβολήσης (λ=400-700nm).

Όπως παρατηρούμε στο **Σχήμα 71**, η παραγωγή του υδρογόνου εξαρτάται και από την αναλογία των διαλυτών του συστήματος. Την μέγιστη απόδοση την εμφανίζει το σύστημα σε αναλογία 50/50 MeCN/H₂O (TON_{cat.}=38). Στη συνέχεια ακολουθεί η αναλογία 60/40 με TON_{cat.} = 24 και η αναλογία 70/30 με TON_{cat.} = 10,5. Για τους λόγους (80/20, 90/10, 30/70, 20/80) CH₃CN/H₂O, το σύστημα παρουσιάζει προβλήματα διαλυτότητας.



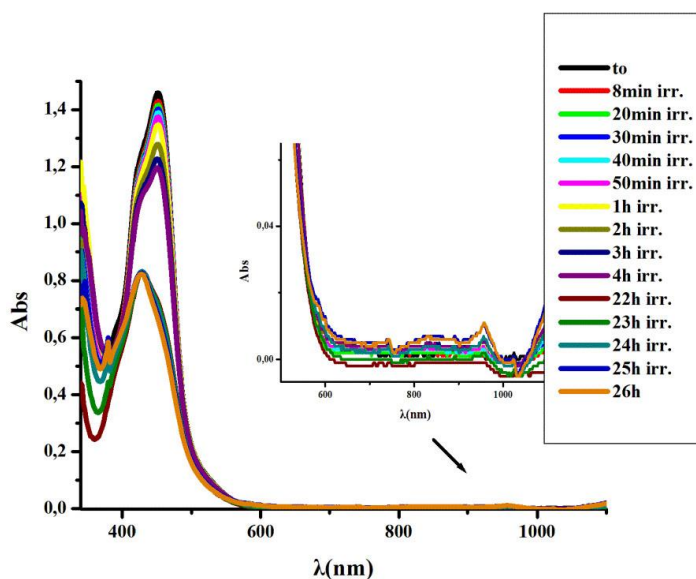
Σχήμα 71. Παραγωγή Υδρογόνου στο σύστημα 0,35mM [Ru(bpy)₃]Cl₂ / 6,4μM (2) / AscOH/AscONa 0,1M, pH=4/ αλλάζοντας την αναλογία διαλυτών H₂O:CH₃CN (50:50, 60:40, 70:30) pH = 4.

Η αιτία της παύσης της δραστηριότητας του συστήματος εξετάστηκε με προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων του καταλύτη (2), του [Ru(bpy)₃]Cl₂ και ασκορβικού οξέος/ ασκορβικού νατρίου (pH=4) μετά από 5 h ακτινοβολήσης, δηλαδή όταν η δραστηριότητα είχε ελαττωθεί. Με τη προσθήκη φρέσκου διαλύματος του [Ru(bpy)₃]Cl₂ και του καταλύτη αυξήθηκε η απόδοση που σημαίνει ότι καταστρέφονται, ενώ φρέσκο διάλυμα του ασκορβικού οξέος/ ασκορβικού νατρίου (pH=4) δεν είχε καμία επίδραση στο σύστημα (Σχήμα 72).



Σχήμα 72. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ κατά τη διάρκεια προσθήκης φρέσκου διαλύματος μετά από 5 ώρες ακτινοβολήσης: 6,4μM Cat. (2) (μαύρο), 0,3 mM [Ru(bpy)₃]Cl₂, (κόκκινο), 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 (πράσινο) σε H₂O:CH₃CN σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–24h ακτινοβολήσης.

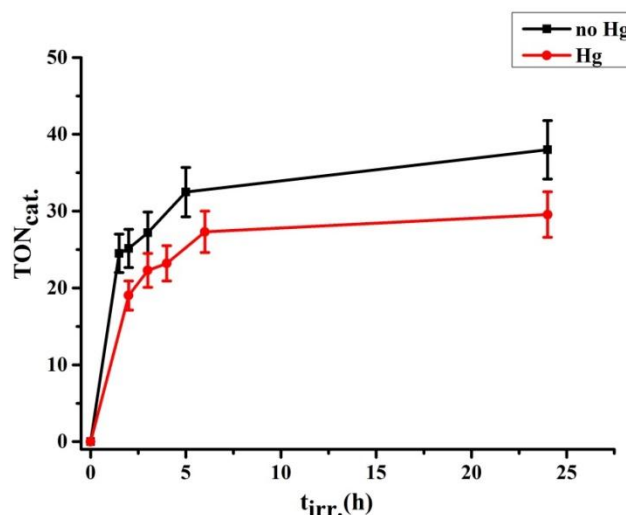
Για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού του συστήματος, πήραμε φάσμα UV-Vis του συστήματος υπό ακτινοβολή για 0-22h (Σχήμα 73). Η κορυφή στα ~900nm που αντιστοιχεί στον καταλύτη (2) μένει σταθερή και μετά από 22h ακτινοβολήσης. Οι κορυφές του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ αργά μειώνονται κατά τη διάρκεια του πειράματος, όπου μετά από 22h ακτινοβολήσης έχει παραμορφωθεί που σημαίνει ότι καταστρέφεται και ο φωτοευαισθητοποιητής, κάτι που είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [108,109].



Σχήμα 73. UV-Vis του συστήματος 0,1mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 10μM [2] / 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 / $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, πριν την ακτινοβολήση (μαύρο) και μετά από 10 min. (κόκκινο), 20 min. (πράσινο), 40 min (μπλε), 50min (γαλάζιο), 1h (ροζ), 2h(κίτρινο), 3h (χρυσό), 5h (σκούρο μπλε) και 22h (μωβ) ακτινοβολήσης.

Τέλος, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι το σύστημά μας παραμένει ομογενές, εκτελέσαμε δύο πειράματα. Δύο διαλύματα (0,35mM PS, 6,4μM καταλύτη (2), 0,1M AscOH/AscONa, pH=4, σε απαερωμένο $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1)) με και χωρίς περίπου 1mL στοιχειακού Hg ακτινοβολήθηκαν. Οι κλίσεις των καμπυλών $[\text{H}_2]$ ως προς το χρόνο με και χωρίς Hg ήταν πανομοιότυπες (Σχήμα 74). Εάν είχε διασπαστεί το σύμπλοκο του νικελίου σε νανοσωματίδια θα σχηματιζόταν αμάλγαμα σε συνδυασμό με μεγάλη μείωση της καταλυτικής δράσης, κάτι που δεν παρατηρήσαμε. Επίσης, για να βεβαιωθούμε ότι δεν σχηματίζονται σουλφίδια του νικελίου, εφαρμόσαμε τεστ ανίχνευσης των κατιόντων Ni^{2+} και των ανιόντων S^{2-} , τα οποία βγήκαν αρνητικά.

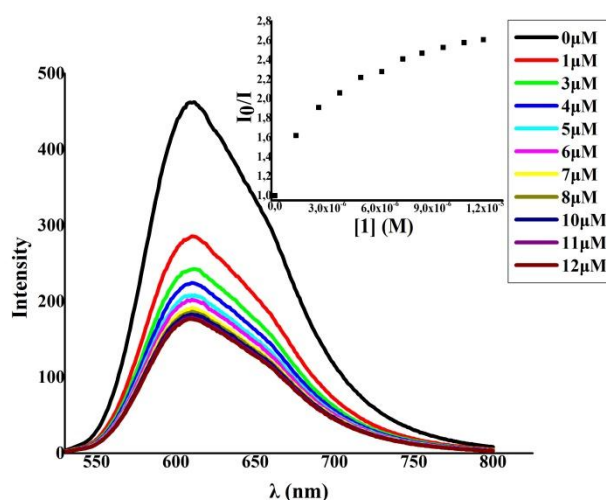
Λαμβάνοντας υπόψιν αυτά τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι το σύστημα παραμένει ομογενές, και δεν ευθύνονται προϊόντα αποσύνθεσης του καταλύτη για την κατάλυση Ni.



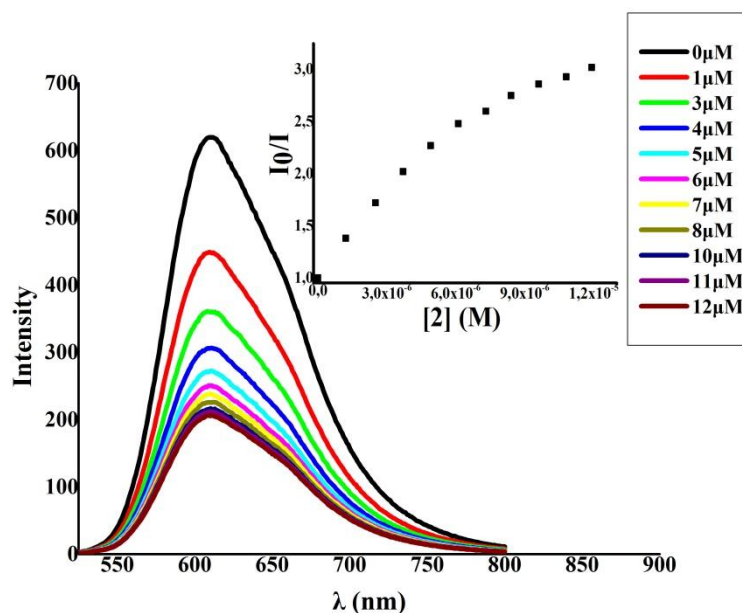
Σχήμα 74. 0,35mM [Ru(bpy)₃]Cl₂ / 6,4μM (2) / 0,1M AscOH/AscONa, pH=4 / H₂O:CH₃CN 1:1, (κόκκινο χωρίς Hg), (μπλε με Hg), λ=400-700nm.

7.1.3. Πειράματα φθορισμού αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του [Ru(bpy)₃]²⁺ για το 3^ο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

Ακολουθήκε η ίδια πειραματική πορεία με εκείνη του 3^{ου} συστήματος. Οι καταλύτες (1), (2) επίσης βρέθηκαν να αποδιεγείρουν το [*Ru(bpy)₃]²⁺ ακολουθώντας μια περίπτωση μη γραμμικής Stern–Volmer (Σχήμα 75,76).



Σχήμα 75. Φάσμα φθορισμού του [Ru(bpy)₃]Cl₂ με προσθήκη [1] σε CH₃CN



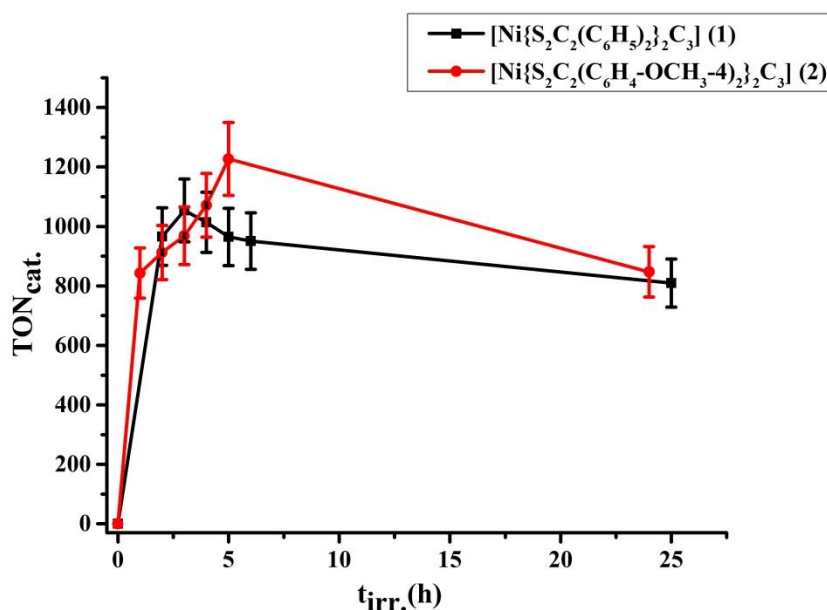
Σχήμα 76. Φάσμα φθορισμού του [Ru(bpy)₃]Cl₂ με προσθήκη [2] σε CH₃CN.

7.2 Μελέτη του 4^{ov} συστήματος: Γεφυρωμένα διθειολενικά σύμπλοκα του Ni, [Ni{S₂C₂(C₆H₅)₂]₂C₃] (1), [Ni{S₂C₂(C₆H₄-OCH₃-4)₂]₂C₃] (2) (Cat.) / [ReCl(CO)₃(bpy)] (PS) / TEOA (D) / AcOH σε MeCN.

7.2.1 Σύγκριση των καταλυτών.

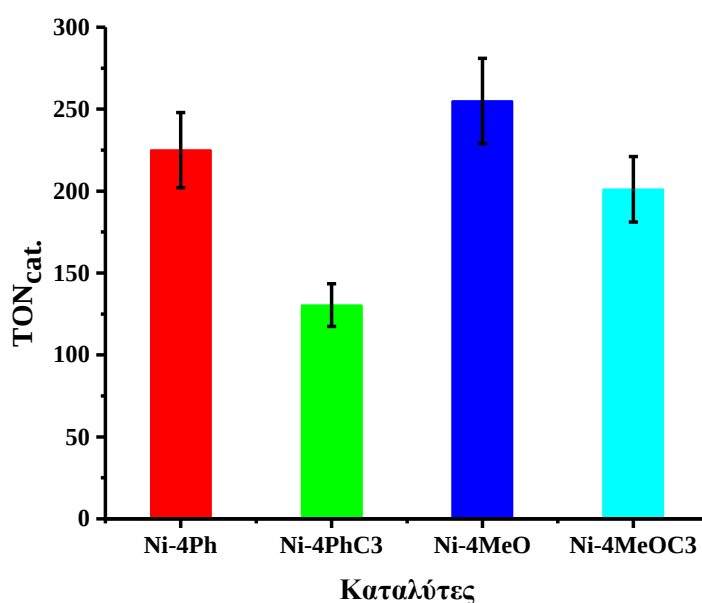
Τους καταλύτες [Ni{S₂C₂(C₆H₅)₂]₂C₃] (1) και [Ni{S₂C₂(C₆H₄-OCH₃-4)₂]₂C₃] (2) (Σχήμα 65) τους δοκιμάσαμε και στο σύστημα που μοιάζει με εκείνο του Probst [33,34]. Έτσι χρησιμοποιήσαμε ως φωτοευαισθητοποιητή το σύμπλοκο [ReCl(CO)₃(bpy)], ως δότη ηλεκτρονίων την TEOA (τριαιθανολαμίνη) και ως πηγή πρωτονίων το οξικό οξύ σε ακετονιτρίλιο. Συγκρίναμε τους καταλύτες (1), (2).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Σχήμα 77, όπως διαπιστώθηκε και στο 3^o σύστημα, μεταξύ των συμμετρικών συμπλόκων (1) και (2), το σύμπλοκο (2) που έχει τέσσερις μεθόξυ ομάδες, είναι καλύτερος καταλύτης TON_{cat.(2)}=1227 (στις 5h ακτινοβολήσης), TON_{cat.(1)}=950 (στις 5h ακτινοβολήσης).



Σχήμα 77. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ 1μM Cat. (1), (2) / [ReCl(CO)₃bpy] (0,5mM) / TEOA 1M/ AcOH 0,1M /DMF, από 0- 25h ακτινοβολήσης.

Στη συνέχεια, συγκρίναμε αυτούς τους γεφυρωμένους καταλύτες με τους αντίστοιχους μη γεφυρωμένους που μελέτησαμε στο 1^ο σύστημα. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 78 και Πίνακα 17, οι γεφυρωμένοι καταλύτες είναι λιγότερο αποδοτικοί σε σχέση με τους μη γεφυρωμένους.



Σχήμα 78. Σύγκριση καταλυτών γεφυρωμένων (Cat. 6,4μM [Ni{S₂C₂(C₆H₅)₂}]₂C₃], [Ni{S₂C₂(C₆H₄-OCH₃-4)₂}]₂C₃] και μη γεφυρωμένων (Cat. [Ni{S₂C₂(C₆H₅)₂}]₂), [Ni{S₂C₂(C₆H₄-OCH₃-4)₂}]₂)/ PS: [ReCl(CO)₃bpy] (0,5mM) / TEOA 1M/ AcOH 0,1M /DMF μετά από 2h ακτινοβολήσης.

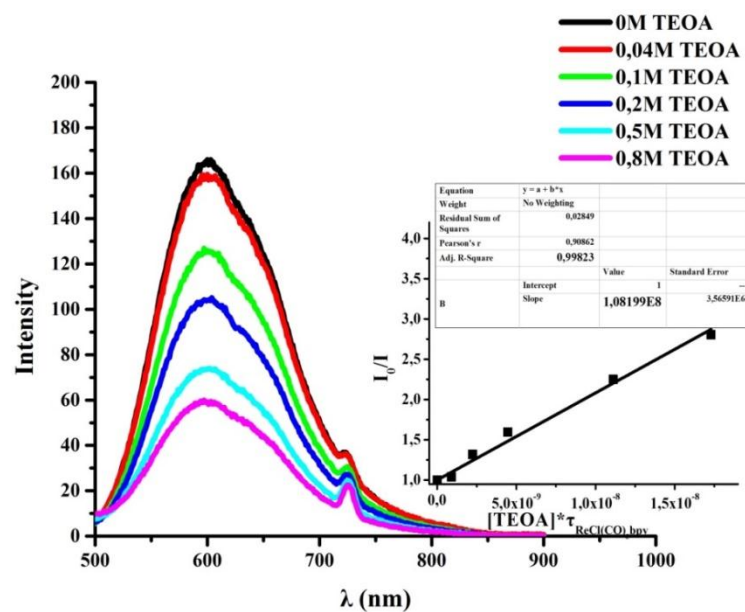
Πίνακας 17. Παραγωγή H₂ με διαφορετικό καταλύτη (Cat.) και PS: [ReCl(CO)₃bpy] (0,5mM) / TEOA 1M/ AcOH 0,1M /DMF μετά από 2h ακτινοβολήσης.

PS [ReCl(CO) ₃ bpy]	Cat. 6,4μM	ED TEOA	Οξύ 0.1M	Διαλύτης	H ₂ (ml)	TON
0,5Mm	[Ni{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₅) ₂ } ₂ C ₃]	1M	AcOH	DMF	0,56	130
	[Ni{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4) ₂ } ₂ C ₃]				0,86	201
	[Ni{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₅) ₂ } ₂]				1	225
	[Ni{S ₂ C ₂ (C ₆ H ₄ -OCH ₃ -4) ₂ } ₂]				1,1	255

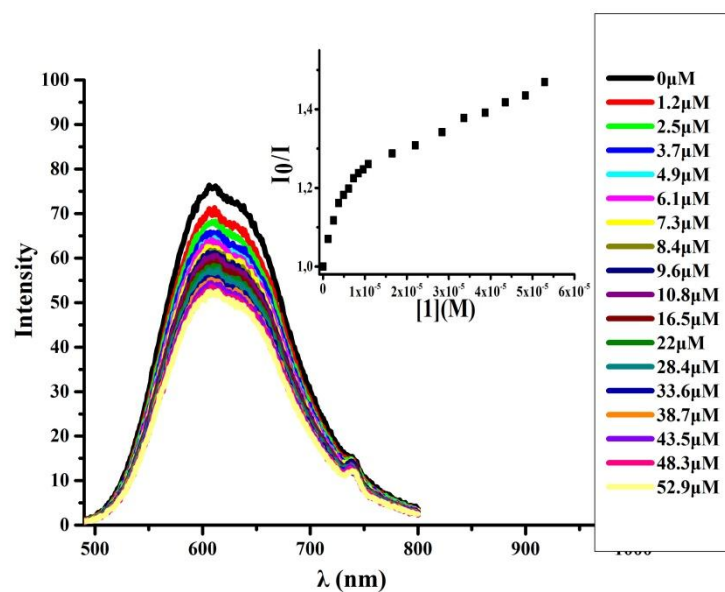
7.2.2. Πειράματα φθορισμού αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του [ReCl(CO)₃bpy] για το 4^ο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

Ακολουθήκε η ίδια πειραματική πορεία με εκείνη του 1^{ου} συστήματος. Βάση αυτών των αποτελεσμάτων και χρησιμοποιώντας την τιμή του χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης του συμπλόκου [ReCl(CO)₃(bpy)] ($\tau_{re} = 22,23 \text{ ns}$ (25°C)) [133], εκτελέσαμε μια σειρά πειραμάτων αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή, για τα συστήματά μας.

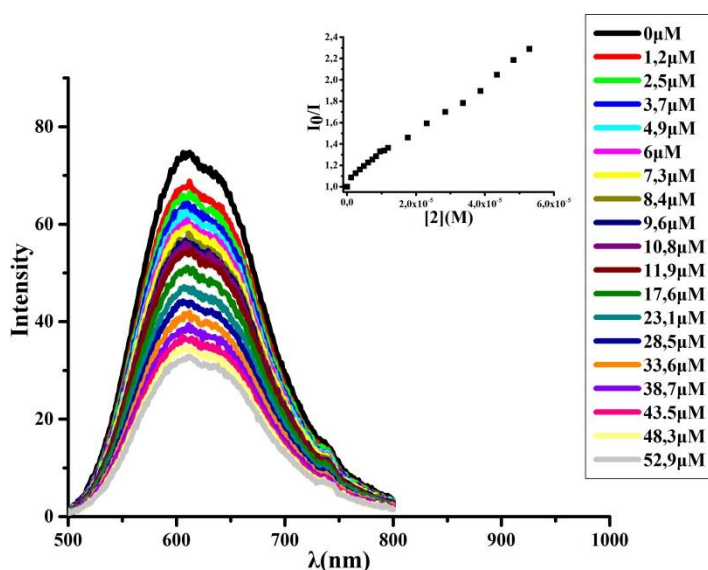
Η προσθήκη της TEOA σε ένα διάλυμα του [ReCl(CO)₃(bpy)] σε DMF, αποδιηγείρει το *[ReCl(CO)₃(bpy)] ακολουθώντας την συμπεριφορά Stern–Volmer με $k_q = 1,05 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**Σχήμα 79**), και είναι κοντά στο όριο diffusion controlled. Ενώ, στην περίπτωση των καταλύτων βρέθηκαν να αποδιηγείρουν το *[ReCl(CO)₃(bpy)] ακολουθώντας μη γραμμική συμπεριφορά Stern–Volmer (**Σχήμα 80, 81**). Οπότε, δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την γραμμική εξίσωση Stern–Volmer για τον υπολογισμό της σταθεράς k_q και να την συγκρίνουμε με εκείνη του δότη ηλεκτρονίων και να καταλήξουμε στο μηχανισμό αποδιέγερσης που ακολουθεί το σύστημα.



Σχήμα 79. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[\text{TEOA}]$ σε DMF, Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 22.23 \text{ ns}$ (25°C).



Σχήμα 80. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[1]$ σε DMF, Ένθετο: εξίσωση Stern-Volmer.



Σχήμα 81. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[2]$ σε DMF, Ένθετο: εξίσωση Stern-Volmer.

Συμπερασματικά, παρατηρούμε ότι η δομή του μορίου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αναγωγική αντίδραση, δηλαδή μεταξύ των συμμετρικών συμπλόκων, το σύμπλοκο που έχει τέσσερις μεθόξυ ομάδες είναι καλύτερος καταλύτης, λόγω της MeO- ομάδας που έχει την ικανότητα να δίνει ηλεκτρόνια, και εμπλουτίζει τα αρνητικά φορτία του τμήματος $\text{Ni}(\text{SS})_2$.

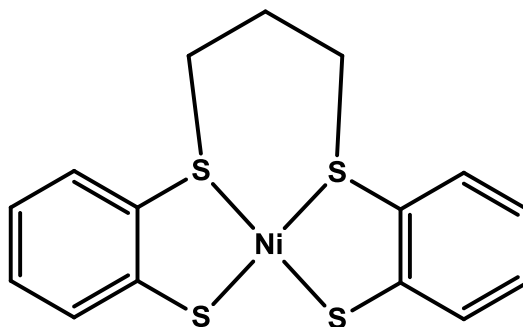
Επίσης, τα μη γεφυρωμένα σύμπλοκα είναι αποδοτικότερα σε σχέση με τα γεφυρωμένα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τα διθειολενικά σύμπλοκα μπορούν να σχηματίσουν ένα ενδιάμεσο υδρίδιο, και έτσι μπορεί να δώσει μια πορεία για την απελευθέρωση του H_2 . Όμως η φύση του διθειολενικού υποκαταστάτη αυξάνει τη πιθανότητα ότι η πρωτονίωση μπορεί να λάβει χώρα είτε στο μέταλλο είτε στο θείο [136-137]. Επιπλέον, τα δεδομένα της ηλεκτροκατάλυσης [113] υποδεικνύουν ότι η δομή του μορίου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αναγωγική αντίδραση. Επίσης, το γεγονός ότι τα γεφυρωμένα σύμπλοκα έχουν πιο αρνητικό δυναμικό σε σχέση με τα μη γεφυρωμένα, κάνει πιο δύσκολη την πρόσληψη ηλεκτρονίων. Άρα η μικρότερη απόδοση στα γεφυρωμένα διθειολενικά σύμπλοκα του νικελίου οφείλεται στη καθυστέρηση της πρωτονίωσης των S.

Τέλος, το σύστημα που ακολουθεί εκείνο του Probst [33,34], δηλαδή ο συνδυασμός των καταλυτών με φωτοευαίσθητοποιητή σύμπλοκα του Re, δότη ηλεκτρονίων τη TEOA και ως πηγή πρωτονίων το οξικό οξύ, είναι αποδοτικότερο σε σχέση με το

σύστημα του Eisenberg [108], δηλαδή με φωτοευαισθητοποιητή το σύμπλοκο του Ru ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) και ως δότη ηλεκτρονίων και πηγή πρωτονίων το ασκορβικό οξύ.

7.3 Μελέτη του 5ου συστήματος: Γεφυρωμένο διθειολενικό σύμπλοκο του Ni, $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ (Cat.) / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (PS) / AscOH/AscONA (D) σε MeCN/H₂O.

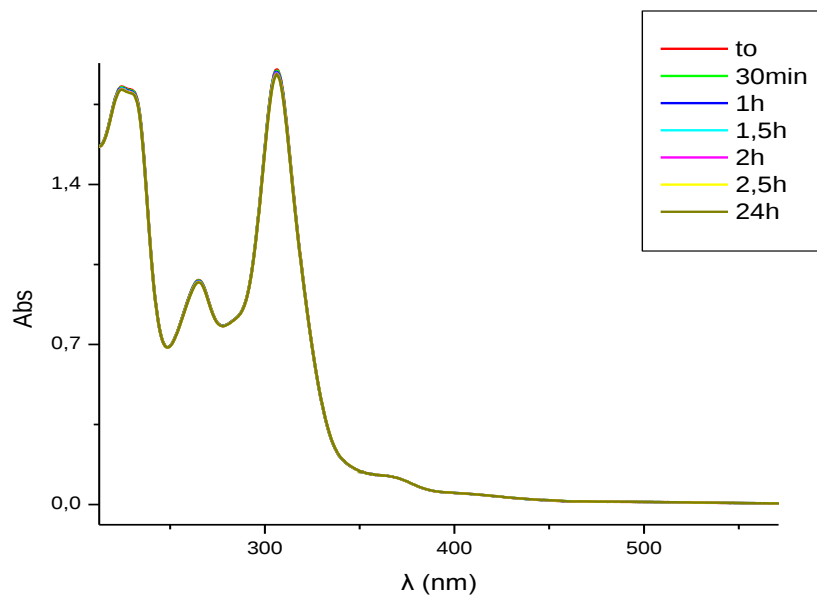
Φωτοχημικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ως φωτοευαισθητοποιητή, το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ ως μοριακός καταλύτης (**Σχήμα 82**), το ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο (AscOH/AscONA) ως το θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων και ως πηγή πρωτονίων στο μικό σύστημα διαλυτών MeCN/H₂O σε pH=4.



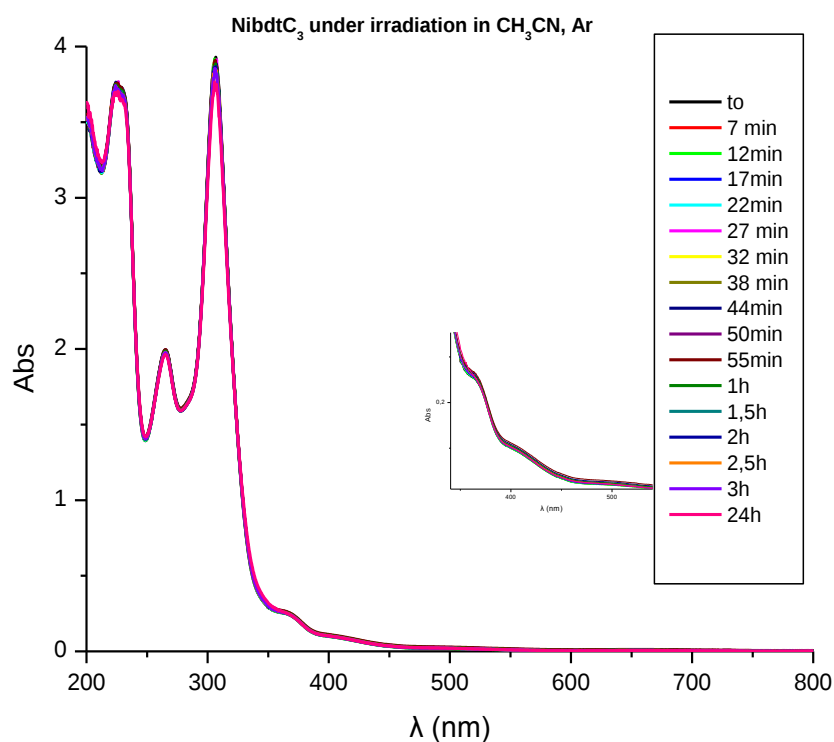
Σχήμα 82. Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$.

Αρχικά, διαλέξαμε το MeCN ως διαλύτη του συστήματός μας μελετώντας τη σταθερότητα του καταλύτη $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ στο MeCN με φάσματα UV-Vis θερμικά και υπό ακτινοβολία.

Παρατίθενται στη συνέχεια τα φάσματα κινητικής του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ σε MeCN θερμικά (**Σχήμα 83**) και υπό ακτινοβολία (**Σχήμα 84**).



Σχήμα 83. Φάσμα UV-Vis μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ σε διαλύτη CH_3CN υπό σκοτάδι, σε απαερωμένες συνθήκες (Ar).



Σχήμα 84. Φάσμα UV-Vis μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ σε διαλύτη CH_3CN υπό ακτινοβολία, σε απαερωμένες συνθήκες (Ar).

Όπως φαίνεται από τα **Σχήματα 83 & 84** ο καταλύτης τελικά παραμένει σταθερός θερμικά και υπό ακτινοβολήση στο CH₃CN για 24h.

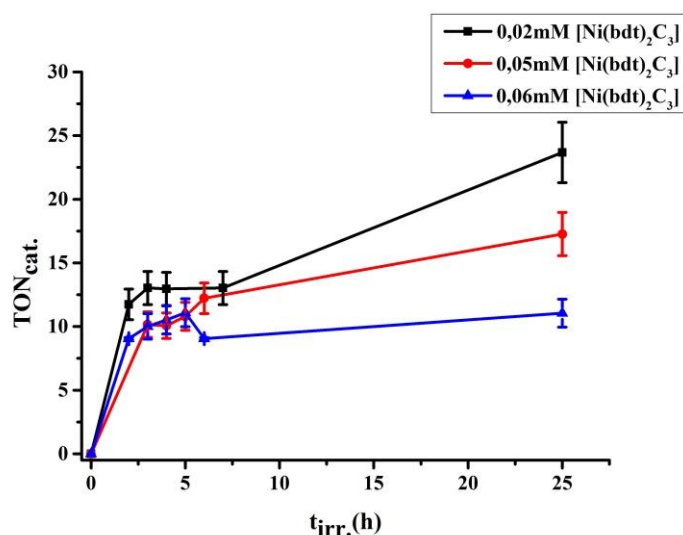
Έτσι συνεχίσαμε τη μελέτη όλου του συστήματος για την παραγωγή υδρογόνου.

7.3.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

Αρχικά μελετήσαμε την εξάρτηση του συστήματος από τη συγκέντρωση του καταλύτη [Ni(bdt)₂C₃]. Έγινε μια σειρά πειραμάτων αλλάζοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη και διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση στα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος. Τα τυφλά πειράματα χωρίς τον καταλύτη και το δότη ηλεκτρονίων δεν επαναλήφθηκαν γιατί είναι ίδια με εκείνα του **2^ο συστήματος** (Κεφ. 6), τα οποία δεν έδωσαν υδρογόνο. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον **Πίνακα 18** και **Σχήμα 85**.

Πίνακας 18. H₂ σε mL που παράχθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη [Ni(bdt)₂ C₃] στο σύστημα με [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (D) / MeCN/H₂O 1:1 (Σύστημα διαλυτών) σε pH=4.

$\frac{[Cat.]}{t_{irr}}$	0,02mM		0,05mM		0,06mM	
	TON _{cat}	ml H ₂	TON _{cat}	ml H ₂	TON _{cat}	ml H ₂
2	11,74	0,16	12,01	0,4	9,05	0,36
3	13,03	0,18	10,15	0,34	10,01	0,4
4	12,96	0,17	10,06	0,34	10,52	0,42
5	12,18	0,16	10,8	0,36	11,09	0,45
6	11,74	0,16	12,22	0,41	9,05	0,36
25	23,68	0,18	17,26	0,58	11,05	0,46
27	12,27	0,17	17	0,57	10,83	0,44



Σχήμα 85. Παραγωγή H₂ σε συγκεντρώσεις καταλύτη [Ni(bdt)₂C₃] από 0,02 mM έως 0,06 mM στο σύστημα με [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M (ED) , σε pH=4/ σε MeCN/H₂O 1:1.

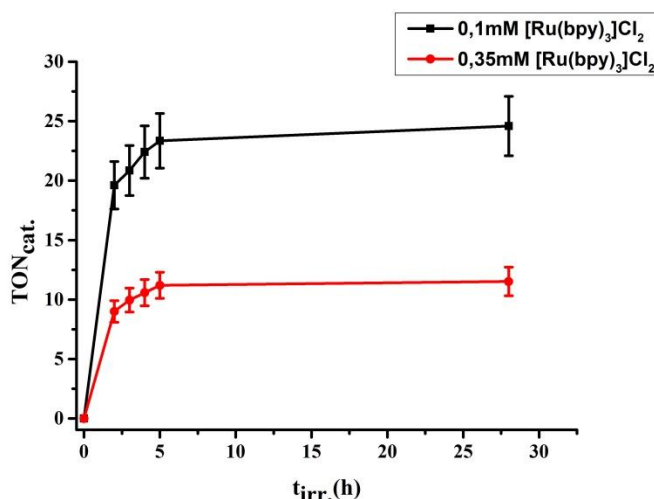
Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του καταλύτη έως τα 0,05mM, τόσο αυξάνει η απόδοση του συστήματος σε υδρογόνο. Για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,07mM παρατηρώ ίζημα του καταλύτη. Άρα σύμφωνα με τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο **Σχήμα 85** η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη είναι **0,02 mM**.

7.3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με διάφορες συγκεντρώσεις του συμπλόκου [Ru(bpy)₃]²⁺ και σταθερά όλα τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος.

Πίνακας 19. H₂ σε mL που παράχθηκε σε συγκεντρώσεις 0,01 mM και 0,35 mM [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) στο σύστημα με [Ni(bdt)₂C₃] (Cat.) 0,06mM / ασκορβικό οξύ 0,1M (D) / MeCN/H₂O 1:1 (Σύστημα Διαλυτών) σε pH=4.

[PS] t _{irr.} (h)	0,1mM		0,35mM	
	ml H ₂	TON _{cat.}	ml H ₂	TON _{cat.}
0	0	0	0	0
2	0,79	19,61	0,36	9
3	0,84	20,85	0,4	9,96
4	0,9	22,41	0,42	10,58
5	0,94	23,34	0,45	11,20
28	0,99	24,59	0,46	11,52
29	0,97	24,12	0,44	11



Σχήμα 86. Παραγωγή H₂ σε συγκεντρώσεις φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) 0,1 mM και 0,35 mM στο σύστημα με [Ni(bdt)₂C₃] (Cat.) 0,06mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (ED) / MeCN/H₂O 1:1(Σύστημα Διαλυτών) σε pH=4.

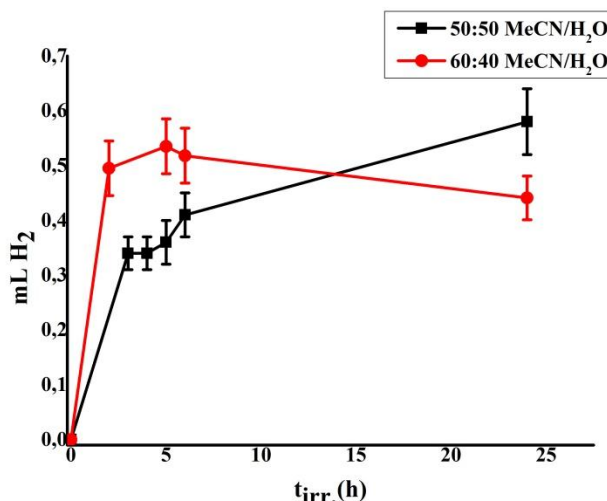
Από τον **Πίνακα 19** και το **Σχήμα 86**, παρατηρείται ότι, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) στο σύστημα, η παραγωγή υδρογόνου μειώνεται. Δηλαδή σε μικρότερες συγκεντρώσεις το παραπάνω σύστημα έχει μεγαλύτερη απόδοση. Συμπεραίνουμε, ότι μετά από 24 h ακτινοβολήσης, η βέλτιστη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή είναι **0,1 mM**.

7.3.3 Αλλαγή αναλογίας διαλυτών:

Στη συνέχεια, μελετήσαμε την εξάρτηση της αναλογίας διαλυτών στο σύστημα. Έτσι, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με διαφορετική αναλογία διαλυτών και σταθερά όλα τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος.

Πίνακας 20. H₂ σε mL που παράχθηκε στο σύστημα με καταλύτη [Ni(bdt)₂C₃] 0,05mM / [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (D) σε pH=4.

MeCN:H ₂ O t _{irr.} (h)	50:50		60:40	
	ml H ₂	TON _{cat.}	ml H ₂	TON _{cat.}
0	0	0	0	0
2	0,34	10,23	0,49	14,72
5	0,36	10,76	0,54	16,13
6	0,41	12,32	0,52	15,50
24	0,56	16,81	0,44	13,15
25	0,58	17,37	0,39	11,65



Σχήμα 87. Παραγωγή H₂ σε συγκεντρώσεις καταλύτη [Ni(bdt)₂C₃] 0,05 mM στο σύστημα με [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M(D) σε pH=4, αλλάζοντας την αναλογία διαλυτών MeCN/H₂O (50:50, 60:40), μετά από 25h ακτινοβολήσης.

Συμπεραίνουμε, ότι σύμφωνα με τον **πίνακα 20** και το **Σχήμα 87** αρχικά παρατηρείται ότι, η αναλογία MeCN:H₂O (60:40) τις πρώτες ώρες έχει μεγαλύτερη απόδοση υδρογόνου. Μετά το πέρας όμως 24 h η αναλογία MeCN:H₂O (50:50), καταλήγει σε μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου, άρα σε βάθος χρόνου η βέλτιστη αναλογία των διαλυτών είναι **(50:50)**.

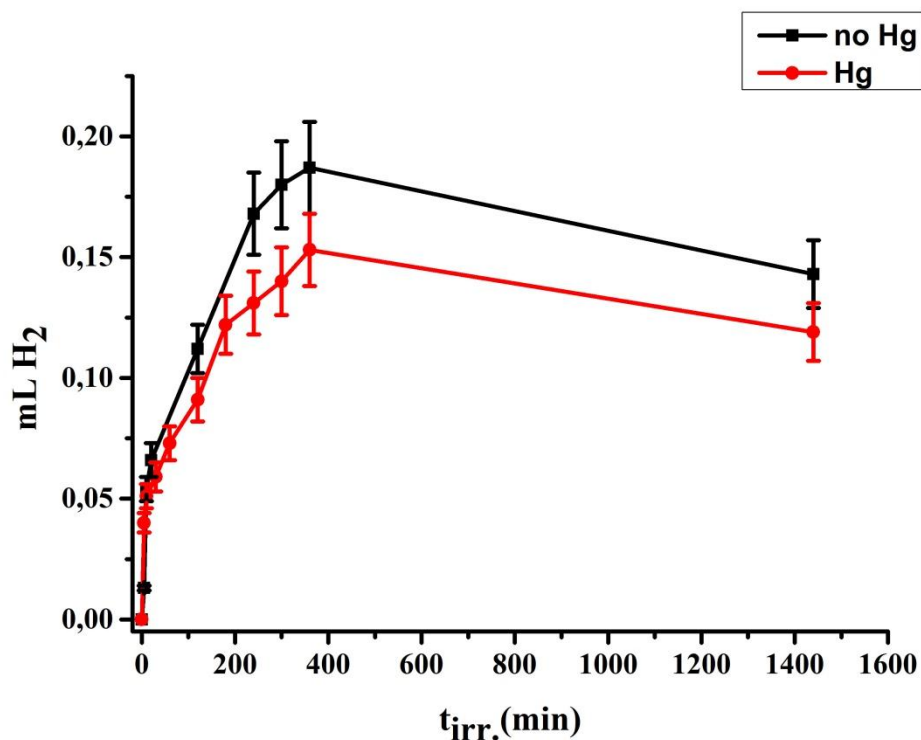
7.3.4 Δηλητηρίαση του καταλύτη με προσθήκη Hg.

Προκειμένου να διασφαλιστεί ότι το σύστημά μας παραμένει ομογενές, εκτελέσαμε δύο πειράματα. Δύο διαλύματα (0,35mM PS, 0,02mM καταλύτη [Ni(bdt)₂C₃], 0,1 M AscOH/AscONa, σε απαερωμένο MeCN/H₂O) με και χωρίς περίπου 1mL στοιχειακού Hg ακτινοβολήθηκαν. Οι κλίσεις των καμπυλών [H₂] ως προς το χρόνο με και χωρίς Hg ήταν πανομοιότυπες (**Σχήμα 88**). Εάν είχαν σχηματιστεί νανοσωματίδια του νικελίου κάτω από τις αναγωγικές συνθήκες, τότε ο σχηματισμός ενός αμαλγάματος θα ήταν αναμενόμενος σε συνδυασμό με μεγάλη μείωση της καταλυτικής δράσης, κάτι που δεν παρατηρήσαμε. Επίσης, για να βεβαιωθούμε ότι δεν σχηματίζονται σουλφίδια του νικελίου, εφαρμόσαμε τεστ ανίχνευσης των κατιόντων Ni²⁺ και των ανιόντων S²⁻, τα οποία βγήκαν αρνητικά.

Λαμβάνοντας υπόψιν αυτά τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι το σύστημα παραμένει ομογενές, και δεν ευθύνονται προϊόντα αποσύνθεσης του καταλύτη για την κατάλυση Ni.

Πίνακας 21. H₂ σε mL που παράχθηκε στο σύστημα με καταλύτη [Ni(bdt)₂C₃] 0,02mM στο σύστημα με [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (D)/ MeCN/H₂O 1:1 (Σύστημα Διαλυτών) σε pH=4.

Σύστημα t _{irr} (min)	χωρίς Hg		με Hg	
	mL H ₂	TON _{cat.}	mL H ₂	TON _{cat.}
0	0	0	0	0
5	0,013	1,03	0,040	3
10	0,054	4,10	0,051	3,73
20	0,066	4,95	0,069	5,14
30	0,082	6,10	0,059	4,40
60	0,065	4,86	0,073	5,46
120	0,112	8,36	0,091	6,82
180	0,110	8,22	0,122	9,10
240	0,168	12,51	0,131	9,80
300	0,180	13,45	0,140	10,46
360	0,187	13,94	0,153	11,39
420	0,159	11,86	0,137	10,22
1440	0,143	10,64	0,119	8,87
1500	0,137	10,22	0,102	7,66
1560	0,129	9,62	0,092	6,91



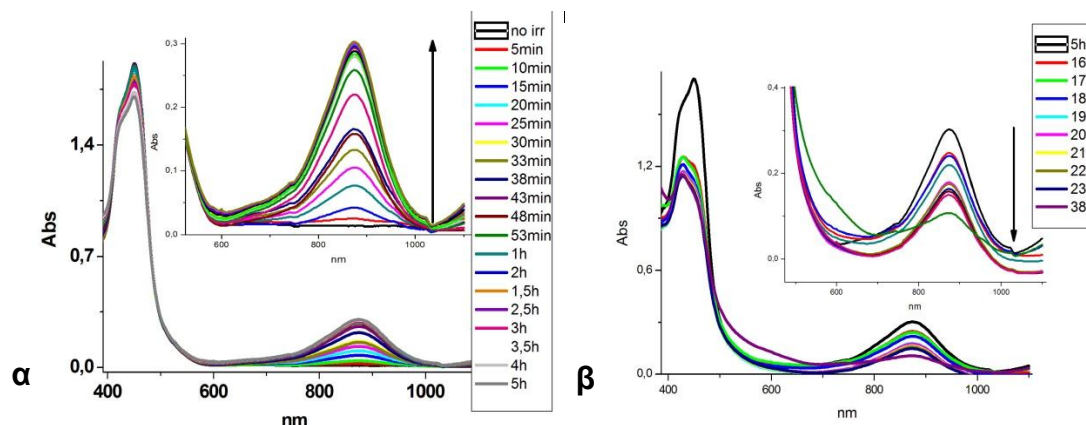
Σχήμα 88. Παραγωγή H₂ των συστημάτων [Ni(bdt)₂C₃] 0,02 mM , [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M , σε pH=4/ σε MeCN/H₂O 1:1(μαύρο) και [Ni(bdt)₂C₃] 0,02 mM, [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M , σε pH=4/ σε MeCN/H₂O 1:1/ Hg (κόκκινο).

Προκειμένου να διασφαλιστεί ότι και αυτό το σύστημα παραμένει ομογενές, ακολουθήσαμε την ίδια πειραματική διαδικασία με τα προηγούμενα συστήματα. Δύο διαλύματα (0,35mM PS, 6,4μM καταλύτη (2), 0.1M AscOH/AscONa, pH=4, σε απερωμένο CH₃CN/H₂O (1/1)) με και χωρίς περίπου 1mL στοιχειακού Hg ακτινοβολήθηκαν. Όπως παρατηρούμε από το Σχήμα 88 και τον πίνακα 21, οι κλίσεις των καμπυλών [H₂] ως προς το χρόνο με και χωρίς Hg ήταν πανομοιότυπες. Επομένως, για τους ίδιους λόγους που αναφέραμε και στα προηγούμενα συστήματα, φαίνεται ότι το σύστημα παραμένει ομογενές.

7.3.5 Κινητική μελέτη του συστήματος υπό ακτινοβολήση και στο σκοτάδι.

Για να διαπιστώσουμε τη σταθερότητα του συστήματος αλλά και για να έχουμε ένδειξη για το μηχανισμό του συστήματος, μελετήσαμε κινητικά το σύστημα

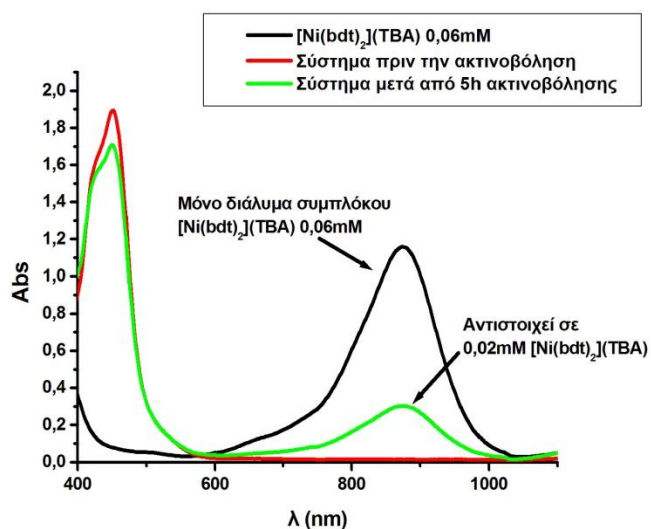
παίρνοντας φάσματα UV-Vis αρχικά ανά 5 λεπτά και μετά το πέρας 1 h ανά 1 h μέχρι και 38 h υπό ακτινοβολήση (Εικόνα 94).



Σχήμα 89. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συστήματος $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,02 mM , $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,1mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M, σε pH=4/ σε MeCN/H₂O 1:1 μετά από 0-5h ακτινοβολήσης (α). Από 5-38h ακτινοβολήσης (β).

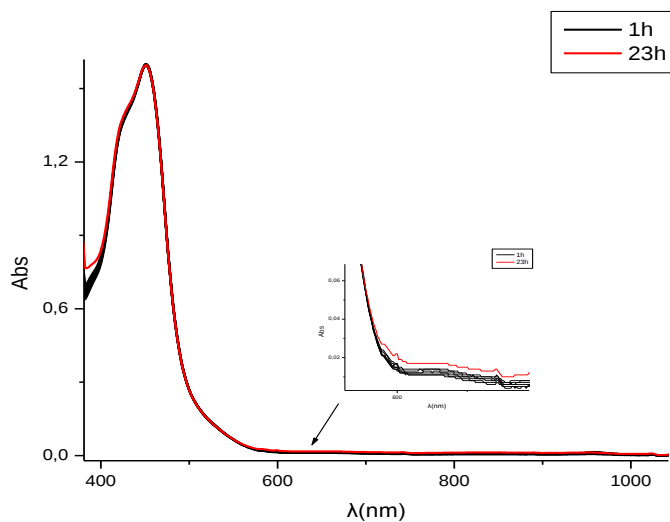
Παρατηρούμε από το φάσμα UV-Vis (Σχήμα 89), ότι μετά από 5min αρχίζει να καταστρέφεται η κορυφή του $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ και να σχηματίζεται μια νέα κορυφή στα 874nm, όπου μέχρι τις 5 ώρες ακτινοβολήσης του συστήματος αυξάνει η τιμή της απορρόφησης της κορυφής, ενώ μετά τις 5 ώρες μειώνεται η απορρόφηση της κορυφής και άρα αρχίζει να καταστρέφεται. Η νέα κορυφή που δημιουργείται αποδίδεται πιθανότατα στο $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$, γιατί όπως φαίνεται στο Σχήμα 90 η κορυφή του $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ σε CH₃CN πέφτει στο ίδιο μήκος κύματος με την κορυφή που δημιουργείται στο σύστημα μετά την ακτινοβολήση.

Γνωρίζοντας ότι το $\epsilon=19.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ για το $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$, υπολογίζουμε την συγκέντρωση που σχηματίζεται μετά από 5 h όπου είναι $C=2 \cdot 10^{-5}$ και είναι η μέγιστη συγκέντρωση που μπορεί να φτάσει.



Σχήμα 90. Φάσμα UV-Vis του συστήματος $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,05 mM , $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ (PS) 0,1mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M , σε pH=4/ σε MeCN/H₂O 1:1 μετά από 0h (κόκκινο) και 5h ακτινοβόλησης (πράσινο). Φάσμα UV-Vis του $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ 0,06 mM (μαύρο).

Στη συνέχεια, παρακολουθήσαμε το σύστημα και υπό σκοτάδι για να διαπιστώσουμε αν σχηματίζεται το $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ δηλαδή αν φεύγει η γέφυρα C₃ από το $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ και θερμικά.



Σχήμα 91. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συστήματος $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,02 mM , $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,1mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M, σε pH=4/ σε MeCN/H₂O 1:1, στο σκοτάδι μετά από 0-23h.

Από το **Σχήμα 91** διαπιστώσαμε ότι το σύστημα $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,02 mM , $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,1mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M, σε pH=4/ σε MeCN/H₂O 1:1 στο σκοτάδι παραμένει σταθερό.

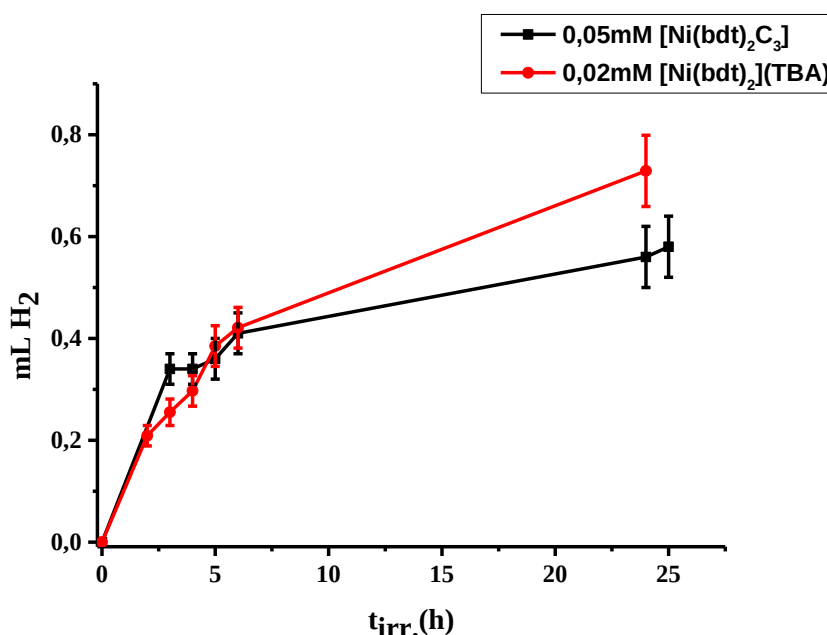
7.3.6. Σύγκριση των καταλυτών $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ και $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$

Για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού του συστήματος, θα συγκρίνουμε το σύστημα $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,02 mM, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,1mM/ ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M, σε pH=4 σε MeCN/H₂O 1/1 με το ίδιο σύστημα αλλάζοντας τον καταλύτη για να μελετήσουμε τη διαφορά στην απόδοση.

Από το φάσμα απορρόφησης που φαίνεται στο **Σχήμα 90**, διαπιστώσαμε ότι ξεκινώντας το σύστημα μας με συγκέντρωση καταλύτη $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,05mM, μετά από 5h ακτινοβολήσης έχει δημιουργηθεί το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ συγκέντρωσης 0,02mM. Για το λόγο αυτό συγκρίνουμε τα αποτελέσματα του H₂ στις 5h του συστήματος με το $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,05mM με τη συγκέντρωση 0,02mM του $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$.

Πίνακας 22. H₂ σε mL που παράχθηκε στο σύστημα με καταλύτη $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,05mM και $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ 0,05mM στο σύστημα με $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (ED) / MeCN/H₂O 1:1(Σύστημα Διαλυτών) σε pH=4.

Cat. t _{irr} (h)	$[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,05mM	$[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ 0,05mM	$[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ 0,02mM	$[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ 0,02mM
	mL H ₂	mL H ₂	mL H ₂	mL H ₂
0	0	0	0	0
2	0,4	0,156	0,112	0,209
3	0,34	0,247	0,110	0,255
4	0,34	0,286	0,168	0,297
5	0,36	0,4	0,180	0,385
6	0,41	0,504	0,187	0,421
24	0,56	3,13	0,143	0,729
25	0,58	3,25	0,137	0,653
26	0,55	3,219	0,129	0,646



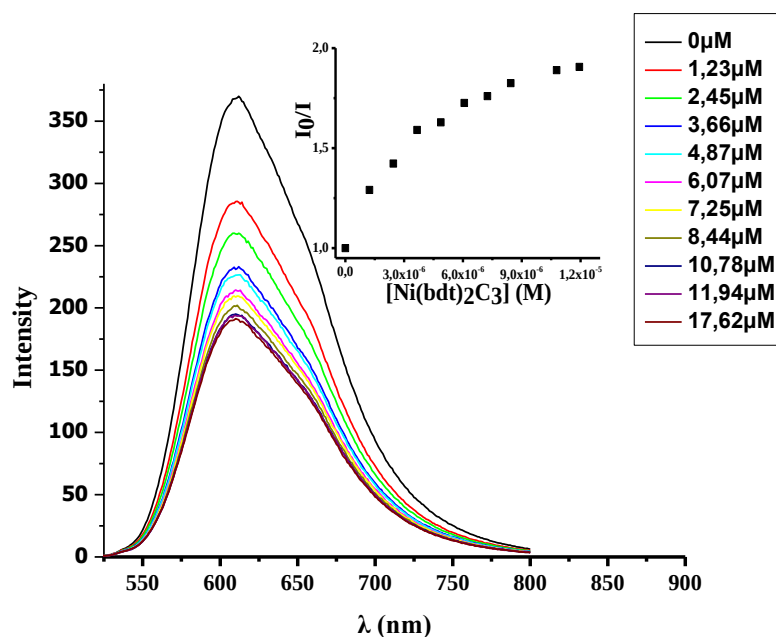
Σχήμα 92. Παραγωγή H₂ στο σύστημα με καταλύτη [Ni(bdt)₂C₃] 0,05mM και [Ni(bdt)₂](TBA) 0,02mM στο σύστημα με [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) 0,35mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (ED)/ MeCN/H₂O 1:1(Σύστημα Διαλυτών) σε pH=4.

Στο **Σχήμα 92** παρατηρούμε ότι ενώ, στο σύστημα με το [Ni(bdtC₃)₂] φαίνεται να διαπάται η γέφυρα και να παράγεται το [Ni(bdt)₂]⁻. Παρόλα αυτά, εδώ πρέπει να συνεχιστεί η έρευνα, διότι ενώ παίρνουμε το ίδιο ποσοστό σε υδρογόνο, εντούτοις από την κινητική υπό ακτινοβολήση φαίνεται να μη μετατρέπεται τελείως στο [Ni(bdt)₂]⁻ αφού φτάνει μέχρι 0,02mM άρα υπάρχει ακόμα ένα 0,03mM, επομένως δεν είμαστε σίγουροι για το τι ακριβώς δρα

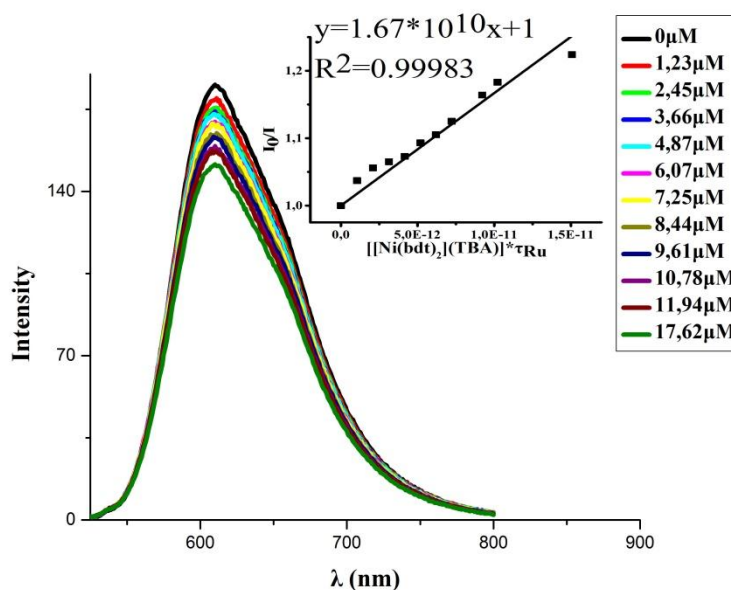
7.3.7. Πειράματα αποδιέγερσης του φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]Cl₂ προσθέτοντας διάλυμα [Ni(bdt)₂C₃] ή [Ni(bdt)₂](TBA) (καταλύτη) / [Ru(bpy)₃]Cl₂.

Ακολουθήκε η ίδια πειραματική πορεία με εκείνη του 2^ο συστήματος. Ο καταλύτης [Ni(bdt)₂C₃] όπως και τα προηγούμενα γεφυρωμένα σύμπλοκα βρέθηκε να αποδιεγείρει το [*Ru(bpy)₃]²⁺ ακολουθώντας μη γραμμική συμπεριφορά Stern–Volmer (**Σχήμα 93**). Ενώ, ο καταλύτης [Ni(bdt)₂](TBA) βρέθηκε να αποδιεγείρει το [*Ru(bpy)₃]²⁺ ακολουθώντας την συμπεριφορά Stern–Volmer με μεγαλύτερη σταθερά σε σχέση με εκείνη του ασκορβικού οξέος, δηλαδή με $k_q = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα (**Σχήμα 94**) και είναι κοντά στο όριο diffusion controlled. Όπως φαίνεται

η Stern-Volmer, δείχνει ότι ο μηχανισμός είναι διαφορετικός για αυτούς τους δύο καταλύτες.



Σχήμα 93. Φάσμα εκπομπής του φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ προσθέτοντας διάλυμα $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3] / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$.



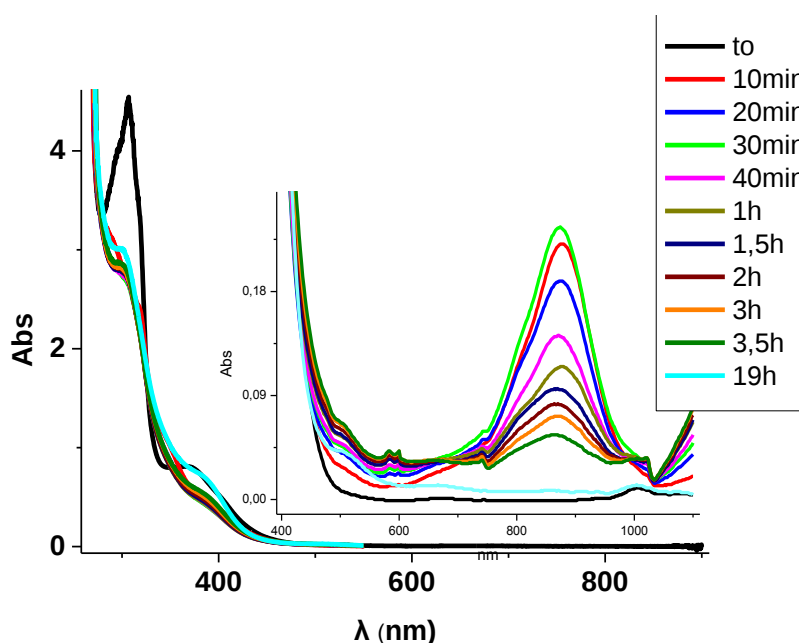
Σχήμα 94. Φάσμα εκπομπής του φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ προσθέτοντας διάλυμα $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA}) / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ με ένθετο τον υπολογισμό του $K_q = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ με βάση την εξίσωση Stern – Volmer, $\tau_{\text{Ru}} = 0.855 \text{ μs}$ (25°C)

Τα δεδομένα μας δείχνουν ότι το $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ αποδιεγείρει τον φωτοευαισθητοποιητή με ένα σταθερό ρυθμό που είναι 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη

από εκείνη του ασκορβικού οξέος, ωστόσο η αναγωγική αποδιέγερση είναι η κύρια οδός στο σύστημά μας λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης του ασκορβικού οξέος (0,1M). Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, τα αρχικά φωτοχημικά βήματα είναι ο σχηματισμός του κατιόντος $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ από το ασκορβικό οξύ, ακολουθούμενη από το σχηματισμό διανιόντος του καταλύτη $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ και, κατά συνέπεια, πρωτονίωση του (Σχήμα 64).

7.4 Μελέτη του 6^{ου} συστήματος: Γεφυρωμένο διθειολενικό σύμπλοκο του Ni, $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ (Cat.) / $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (PS) / TEOA (D)/ AcOH σε MeCN.

Στο σύστημα με φωτοευαισθητοποιητή το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, με καταλύτη το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ και με το ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων στο μικτό σύστημα διαλυτών MeCN/H₂O σε pH=4, επειδή διαπιστώσαμε ότι αλλάζει ο καταλύτης μας και μετατρέπεται στο $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$, σκεφτήκαμε να εξετάσουμε αν συμβαίνει το ίδιο και στο σύστημα με φωτοευαισθητοποιητή το σύμπλοκο $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$, ως δότη ηλεκτρονίων την TEOA (τριαιθανολαμίνη) και ως πηγή πρωτονίων το οξικό οξύ σε ακετονιτρίλιο. Αρχικά, μελετήσαμε την κινητική του συστήματος (Σχήμα 95).



Σχήμα 95. Κινητική μελέτη του συστήματος με $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ (PS) / καταλύτη $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ / TEOA / AcOH σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, υπό ακτινοβολήση.

Με βάση την παραπάνω κινητική μελέτη του συστήματος $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (0,1mM), $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]\text{C}_3$ (0,06mM), οξικό οξύ (0,1M) σε MeCN υπό ακτινοβολήση οδηγηθήκαμε στα εξής συμπεράσματα:

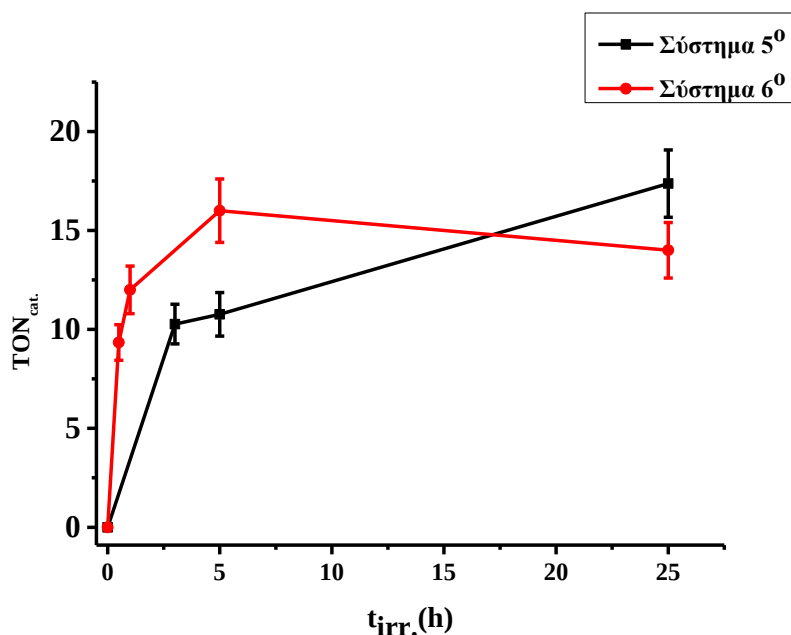
Από τα 10min έως τα 30min σχηματίζεται το αγεφύρωτο σύμπλοκο σε μήκος κύματος 874nm. Μετά τα 40 min το αγεφύρωτο αρχίζει να καταστρέφεται γιατί μειώνεται η απορρόφηση.

Γνωρίζοντας το $\varepsilon=19.317 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ για το $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$, υπολογίζουμε την συγκέντρωση που σχηματίζεται μετά από 30 min όπου είναι $C=1,2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ και είναι η μέγιστη συγκέντρωση που μπορεί να φτάσει. Μετά από εκεί αρχίζει να καταστρέφεται.

Επιπλέον, μελετήσαμε το σύστημα για παραγωγή H_2 για να μπορέσουμε να συγκρίνουμε την απόδοση του σε σχέση με το 5^ο σύστημα. (Σχήμα 96).

Πίνακας 23. H_2 σε mL που παράχθηκε στο σύστημα με καταλύτη $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]\text{C}_3$ 0,06mM στα συστήματα: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (PS) 0,05mM / ασκορβικό οξύ 0,1M / MeCN/ H_2O 1:1(Σύστημα Διαλυτών)σε pH=4 και $[\text{Re}(\text{bpy})\text{CO}_3]\text{Cl}$ (PS) 0,05mM/ TEOA 1M/ AcOH 0,1M/ MeCN.

Σύστημα $t_{\text{irr}}(\text{h})$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (0,05mM)		$[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (0,05mM)	
	mL H_2	TON _{cat.}	mL H_2	TON _{cat.}
0,5			0,31	9,34
1			0,40	11,95
2			0,38	11,39
3	0,34	10,27	0,44	13,10
4	0,34	10,27	0,46	13,74
5	0,36	10,76	0,53	15,98
25	0,58	17,37	0,46	13,74
26	0,55	16,43	0,43	12,92



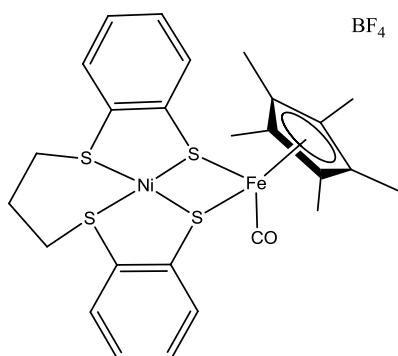
Σχήμα 96. Παραγωγή H₂ των συστημάτων 5° : [Ni(bdt)₂C₃] 0,05 mM, [Ru(bpy)₃]Cl₂ (PS) 0,5mM ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο 0,1M, σε pH=4/ σε MeCN/H₂O 1:1 (μαύρο) και 6° : [Ni(bdt)₂C₃] 0,05 mM, Re(bpy)CO₃]Cl (PS) 0,5mM / TEOA / AcOH σε διαλύτη ακετονοτρίλιο (κόκκινο).

Τελικά, μετά από την κινητική και την παραγωγή υδρογόνου καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το 5° σύστημα είναι καλύτερο και ως προς την απόδοση και ως προς την σταθερότητα. Στο 5° σύστημα μετά από 25 h έχουμε παραγωγή 0,58 ml H₂, ενώ στο 6° σύστημα μετά από 25 h έχουμε παραγωγή 0,46ml H₂. Επίσης στο 5° σύστημα ο καταλύτης διατηρείται σταθερός τις πρώτες 5 ώρες, ενώ στο 6° σύστημα διατηρείται μόνο μέχρι 30min.

7.5. Μιμητικό σύμπλοκο υδρογενάσης με γεφυρωμένο διθειολενικό σύμπλοκο του Ni, [NiS₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄). (Cat.)

7.5.1. Μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου [NiS₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄).

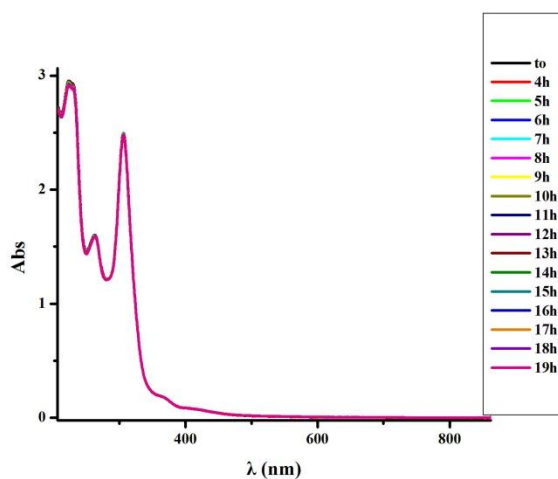
Μελετήσαμε τη παραγωγή υδρογόνου με ομογενή φωτοκατάλυση χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το σύμπλοκο [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) (Σχήμα 97).



Σχήμα 97. Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$.

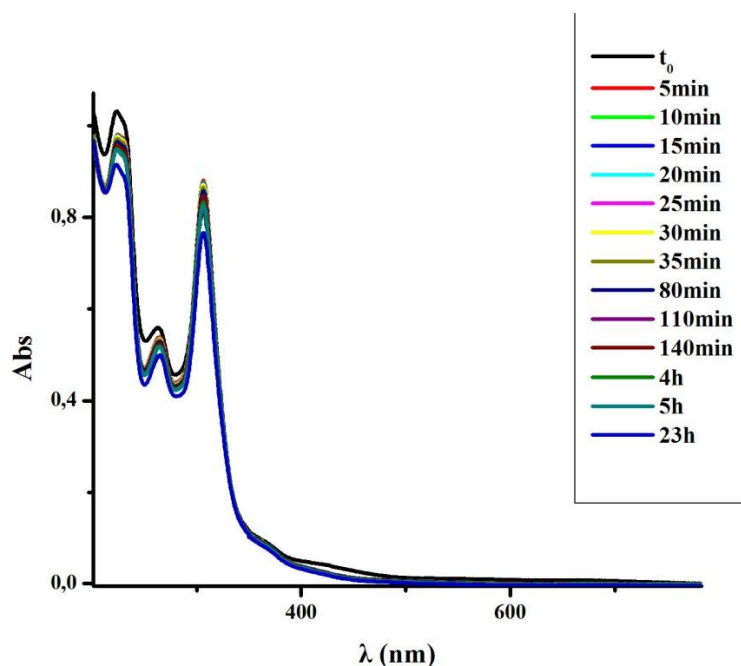
Αρχικά, διαλέξαμε το MeCN ως διαλύτη του συστήματός μας μελετώντας τη σταθερότητα του καταλύτη $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ στο MeCN με φάσματα UV-Vis θερμικά και υπό ακτινοβολήση.

Παρατίθενται στη συνέχεια τα φάσματα κινητικής του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ σε MeCN θερμικά (**Σχήμα 98**) και υπό ακτινοβολήση (**Σχήμα 99**).



Σχήμα 98. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ σε MeCN στο σκοτάδι σε απαερωμένες συνθήκες (Ar).

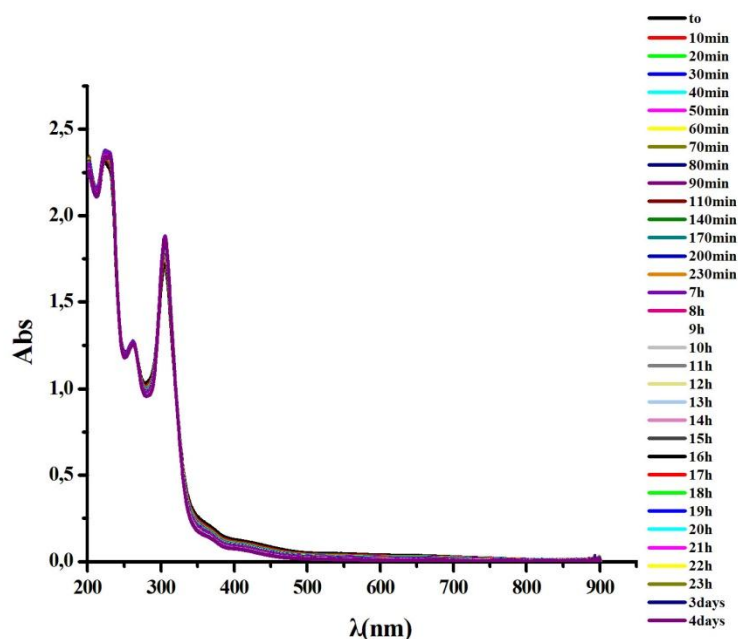
Στο **Σχήμα 98**, φαίνεται ότι το συμπλόκο $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ παραμένει σταθερό σε MeCN θερμικά για 19 h.



Σχήμα 99. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ σε MeCN υπό ακτινοβολία σε απαερωμένες συνθήκες (Ar).

Στην κινητική του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ υπό ακτινοβολία (Σχήμα 99) διαπιστώνουμε μια μικρή μείωση της απορρόφησης στις κορυφές. Συγκεκριμένα στα 306 nm παρατηρούμε $\Delta A = 0,1$, στα 263,3nm μετά από 5 λεπτά ακτινοβολίας υπάρχει μετατόπιση στα 264,3nm με $\Delta A = 0,02$ ενώ μετά από 23h παραμένει στο ίδιο μήκος κύματος με $\Delta A = 0,06$. Επιπλέον στα 223,3nm παρατηρούμε μετά από 5 λεπτά ακτινοβολίας μετατόπιση στα 224,3nm με $\Delta A = 0,02$ ενώ μετά από 23 h επανέρχεται στα 223,3nm με $\Delta A = 0,1$. Εφόσον οι μετατοπίσεις είναι μικρής τάξης σημαίνει ότι το σύμπλοκο υπό ακτινοβολία μένει πρακτικά σταθερό.

Τέλος, μελετήσαμε τη σταθερότητα του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ σε MeCN παρουσία 10% H_2O , υπό σκοτάδι (Σχήμα 100). Παρατηρήσαμε και εδώ ότι μετά από 24 h το σύμπλοκο παραμένει σταθερό.



Σχήμα 100. Φάσμα UV-Vis, μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ σε MeCN, στο σκοτάδι, σε απαερωμένες συνθήκες (Ar), με 10% H_2O .

7.5.2 Μελέτη του 7^{ου} συστήματος: $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ (Cat.) / $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (PS) / TEOA (D)/ AcOH σε MeCN.

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαισθητοποιητής το σύμπλοκο $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ συγκεντρώσεως 0,5 mM. Ως καταλύτης το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 0,5mM και ως δότης TEOA 1M. Το οξύ του συστήματος είναι το AcOH 0,1M και ο διαλύτης του συστήματος το ακετονιτρίλιο. Σε αυτό το σύστημα παρατηρούμε την μέγιστη απόδοση ($\text{TON}_{\text{cat}}=1,84$) στις 24,5 h και βλέπουμε ότι η απόδοση του μειώνεται σταδιακά μετά το πέρας των 24 h.

7.5.3 Μελέτη του 8^{ου} συστήματος: $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ (Cat.) / $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (PS) / TEA (ED)/ $[\text{HTEA}]\text{BF}_4$ σε MeCN.

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαισθητοποιητής το σύμπλοκο $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με συγκέντρωση 0,5 mM. Ως καταλύτης το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 0,5mM και ως δότης ηλεκτρονίων η TEA 1M. Ως οξύ του συστήματος το $[\text{HTEA}]\text{BF}_4$ και ως διαλύτης του συστήματος το ακετονιτρίλιο. Σε αυτό το σύστημα παρατηρούμε την μέγιστη απόδοση ($\text{TON}_{\text{cat}}= 2,81$) στις 5 ώρες.

7.5.4 Μελέτη του 9^{ου} συστήματος: $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ (Cat.) / $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (PS) / TEA (ED)/ TFA σε MeCN.

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαισθητοποιητής το σύμπλοκο $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με συγκέντρωση 0,5 mM, ως καταλύτης $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 0,5mM και ως δότης TEA 1M. Ως οξύ του συστήματος το τριφθοροξικό οξύ (TFA) και ως διαλύτης του συστήματος το ακετονιτρίλιο. Σε αυτό το σύστημα παρατηρούμε την μέγιστη απόδοση ($\text{TON}_{\text{cat}} = 22,82$) στις 24h. Όμως, η απόδοση και αυτού του συστήματος μειώνεται μετά τις 24 h. Επιπλέον, το τυφλό πείραμα χωρίς τον καταλύτη μας έδωσε την ίδια περίπου απόδοση σε H_2 .

7.5.5 Μελέτη του 10^{ου} συστήματος: $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ (Cat.) / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (PS) / AscOH/AscONa (ED) σε MeCN/ H_2O .

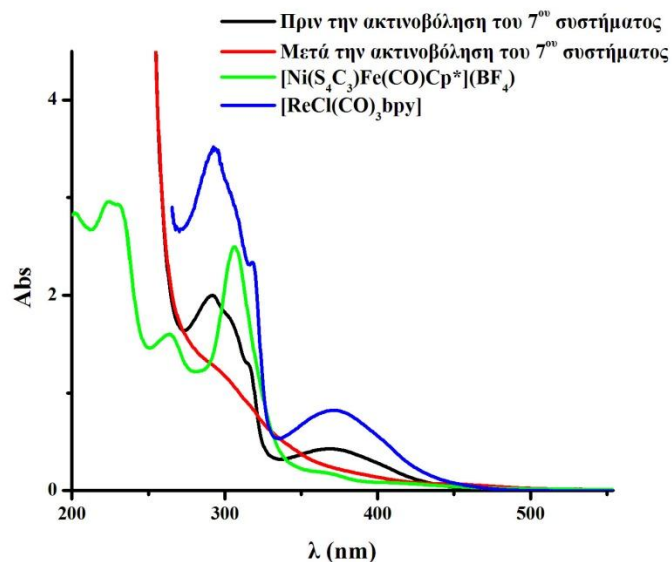
Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαισθητοποιητής το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ με συγκέντρωση 0,5 mM, ως καταλύτης το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 0,15mM και ως δότης ηλεκτρονίων και οξύ στο σύστημα το ασκορβικό οξύ 0,1M, ενώ ως διαλύτης του συστήματος το MeCN/ H_2O (1:1). Στο συγκεκριμένο σύστημα η απόδοση μειώθηκε στις 25 h με μέγιστη απόδοση ($\text{TON}_{\text{cat}} = 26$) στις 6 h.

Παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των συστημάτων στους Πίνακες 24, 25 και Σχήμα 104.

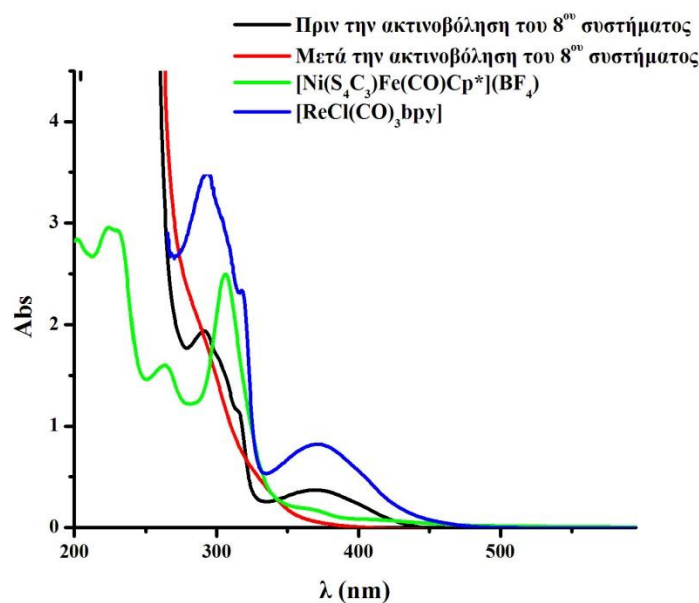
Πίνακας 24. Τα αποτελέσματα της μέγιστης παραγωγής H_2 των συστημάτων 1-4.

Σύστημα	PS	Cat.	ΟΞΥ	ΔΟΤΗΣ	Διαλύτης	TON_{cat}
7 ^ο	$[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (0,5mM)	$[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 0,5mM	$[\text{AcOH}]$ (0,1M)	$[\text{TEOA}]$ (1M)	MeCN	1,8 (25h)
8 ^ο	$[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (0,5mM)	$[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 0,5mM	$[[\text{HTEA}]\text{BF}_4]$ (0,1M)	$[\text{TEA}]$ (1M)	MeCN	2,8 (5h)
9 ^ο	$[\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (0,5mM)	$[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 0,5mM	$[\text{TFA}]$ (0,1M)	$[\text{TEA}]$ (1M)	MeCN	22,8 (24h)
10 ^ο	$[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2]$ (0,5mM)	$[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 0,15mM	$[\text{ασκορβικό οξύ}]$ (0,1M)	$[\text{AscOH}/\text{AscONa}]$ (0,1M) pH=4	MeCN/ H_2O	26 (6h)

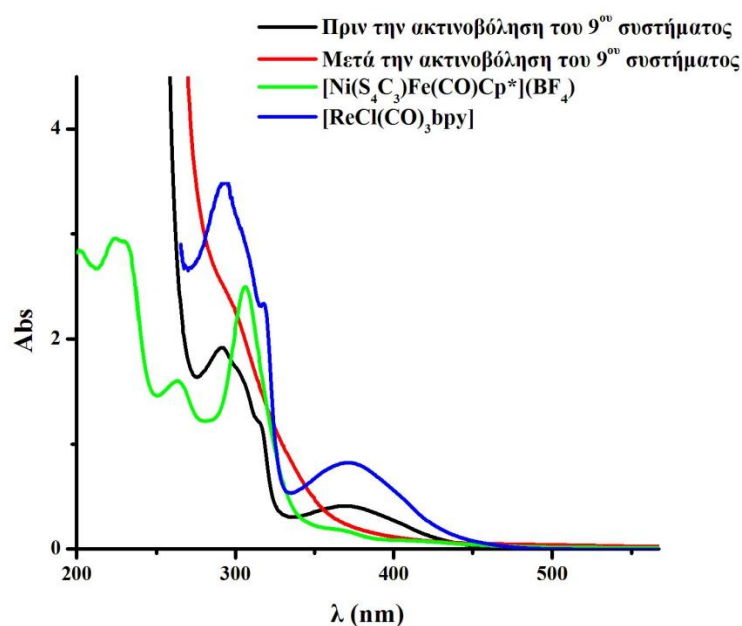
Για να διαπιστώσουμε τη σταθερότητα του κάθε συστήματος αλλά και για να έχουμε ένδειξη για το μηχανισμό τους, μελετήσαμε τα σύστημα με φασματοσκοπία UV-Vis παίρνοντας φάσμα πριν και μετά την ακτινοβολήση.



Σχήμα 101. Φάσματα UV-Vis του συστήματος $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ 0.5mM/ Cat 0.05mM/ AcOH 0.1M/ TEOA 1M/MeCN πριν (μαύρο) και μετά (κόκκινο) την ακτινοβολήση. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ σε dmf (μπλε) και του $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ σε MeCN (πράσινο)



Σχήμα 102. Φάσματα UV-Vis του συστήματος $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ 0.5mM/ Cat 0.05mM/ $[\text{HTEA}]\text{BF}_4$ 0.1M/ TEA 1M/MeCN πριν (μαύρο) και μετά (κόκκινο) την ακτινοβολήση. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ σε dmf (μπλε) και του $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ σε MeCN (πράσινο).



Σχήμα 103. Φάσματα UV-Vis του συστήματος $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ 0.5mM/ Cat 0.05mM/ TFA 0.1M/ TEA 1M/MeCN πριν (μαύρο) και μετά (κόκκινο) την ακτινοβόληση. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ σε dmf (μπλε) και του $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ σε MeCN (πράσινο) .

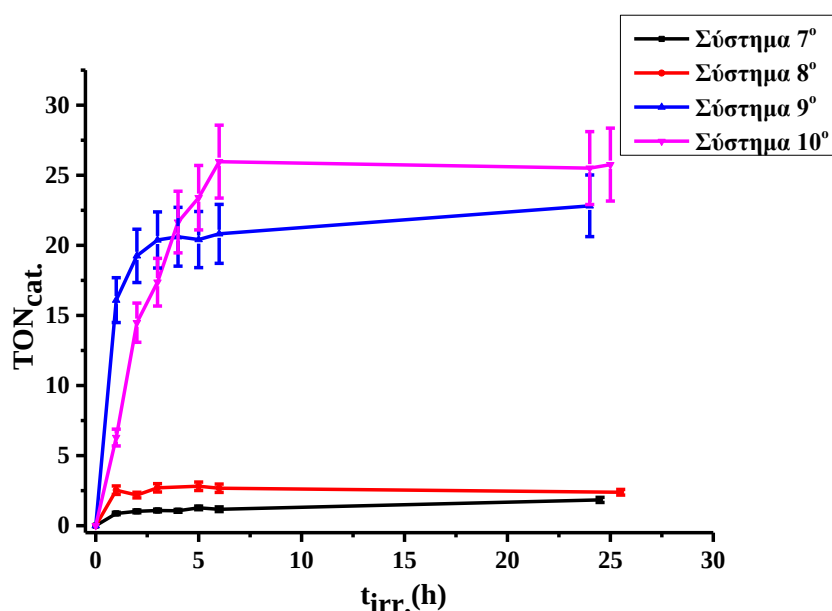
Στα φάσματα UV-Vis αυτών των τριών συστημάτων (**Σχήμα 101-103**) παρατηρούμε ότι οι κορυφές στα 369nm και 290nm, που οφείλονται στο $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ μετά την ακτινοβόληση εξαφανίζονται. Την εξήγηση έδωσαν ο Probst και οι συνεργάτες του [45] στην μελέτη που έκαναν για το σύστημα $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]/ [\text{Co}(\text{dmgH})_2]/ \text{TEOA}/ \text{AcOH}/ \text{DMF}$, όπου έδειξαν ότι μετά την ακτινοβόληση επέρχεται ποσοτική απώλεια του Br^- στο $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$. Ο αζονικός υποκαταστάτης βρωμίου είναι συνδεδεμένος με το ρήνιο όπως έδειξαν πειράματα υγρής χρωματογραφίας(HPLC). Προφανώς το οξικό οξύ επιταχύνει την απώλεια του Br^- από το $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ πιθανότατα με σχηματισμό ενός διαφορετικού συμπλόκου.

Τέλος, στα φάσματα UV-Vis αυτών των τριών συστημάτων (**Σχήμα 101-103**) πριν την ακτινοβόληση δεν μπορούμε να εντοπίσουμε τις κορυφές του καταλύτη γιατί μερικές βρίσκονται στην ίδια περιοχή με του $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bpy}]$.

Μελετήσαμε την απόδοση αυτών των συστημάτων και ως προς το χρόνο (Πίνακας 25, Σχήμα 104).

Πίνακας 25. Τα αποτελέσματα παραγωγής H_2 των συστημάτων 7-10 από 0-27h.

ΣΥΣΤΗΜΑ 7 ^ο		ΣΥΣΤΗΜΑ 8 ^ο		ΣΥΣΤΗΜΑ 9 ^ο		ΣΥΣΤΗΜΑ 10 ^ο	
$t_{ir}(h)$	TON_{FeNi}	$t_{ir}(h)$	TON_{FeNi}	$t_{ir}(h)$	TON_{FeNi}	$t_{ir}(h)$	TON_{FeNi}
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,87	1	2,53	1	16,09	1	6,29
2	1,02	2	2,18	2	19,25	2	14,48
3	1,08	3	2,7	3	20,38	3	17,37
4	1,06	4	1,65	4	20,61	4	21,66
5	1,27	5	2,81	5	20,41	5	23,4
6	1,17	6	2,67	6	20,82	6	25,97
24,5	1,84	25,5	2,38	24	22,82	24	25,51
26	1,55	27	1,48	25	22,17	25	25,76
27	1,32	28	2,03	26	21,95	26	23,04



Σχήμα 104. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 (TON_{FeNi}) ως προς τον χρόνο των συστημάτων: Σύστημα 7: $[ReCl(CO)_3bpy]$ 0,5mM/ Cat 0,05mM/ AcOH 0,1M/ TEOA 1M/ MeCN, Σύστημα 8: $[ReCl(CO)_3bpy]$ 0,5mM/ Cat 0,05mM/ $[HTEA]BF_4$ 0,1M/ TEA 1M/ MeCN, Σύστημα 9: $[ReCl(CO)_3bpy]$ 0,5mM/ Cat 0,05mM/ TFA 0,1M/ TEA 1M/ MeCN, Σύστημα 10: $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 0,5mM/ Cat 0.15mM/ Ασκορβικό οξύ 0,1M/ MeCN/ H_2O 1:1, pH=4.

Σύμφωνα με τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα τα πιο αποδοτικά συστήματα είναι το 9^ο και το 10^ο. Όμως στο 9^ο σύστημα, όταν πραγματοποιήσαμε ένα από τα τυφλά πειράματα (χωρίς να προσθέσουμε καταλύτη) μας έδωσε σχεδόν την ίδια απόδοση σε

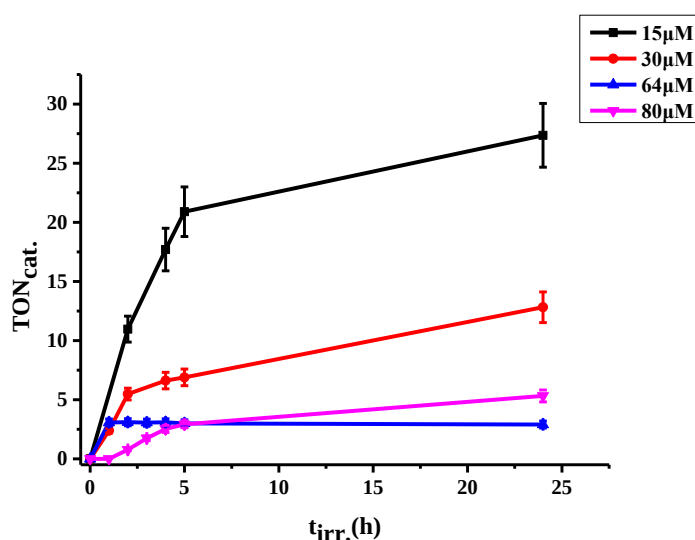
H₂. Έτσι, συνεχίσαμε τη μελέτη του αποδοτικότερου συστήματος (10⁰⁰), του οποίου το τυφλό (χωρίς να προσθέσουμε καταλύτη) δεν παράγει καθόλου H₂.

7.5.5.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*] (BF₄) στο 10^ο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

Αρχικά, μελετήθηκε η εξάρτηση του συστήματος από τη συγκέντρωση του καταλύτη [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄). Με μια σειρά πειραμάτων που άλλαξε η συγκέντρωση του καταλύτη διατηρώντας σταθερά τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος είχαμε τα ακόλουθα αποτελέσματα που παρατίθενται στον Πίνακα 26 και Σχήμα 105.

Πίνακας 26. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ κατά τη μεταβολή των συγκεντρώσεων του καταλύτη [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄), στο σύστημα 0,5mM [Ru(bpy)₃]Cl₂, ασκορβικό οξύ 0,1M pH=4, H₂O:CH₃CN 1:1.

[Cat.] t _{irr} (h)	15μM		30μM		64μM		80μM	
	TON	ml H ₂	TON	ml H ₂	TON	ml H ₂	TON	ml H ₂
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1			2,38	0,0032	3,07	0,0088		
2	10,97	0,0044	5,48	0,0074	3,10	0,0089	0,77	0,003
3	11,3	0,0045	5,66	0,0076	3,06	0,0087	1,74	0,006
4	17,7	0,0070	6,62	0,0089	3,09	0,0088	2,53	0,009
5	20,9	0,0084	6,89	0,0093	3	0,0081	2,92	0,010
24	27,36	0,0110	12,82	0,017	2,9	0,0080	5,32	0,02



Σχήμα 105. Παραγωγή H₂ σε συγκεντρώσεις καταλύτη [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) από 15 μM έως 80μM στο σύστημα με (PS) [Ru(bpy)₃]₂ 0,35mM/ ασκορβικό οξύ/ ασκορβικό νάτριο 0,1M (D), σε pH=4 σε MeCN/H₂O 1:1.

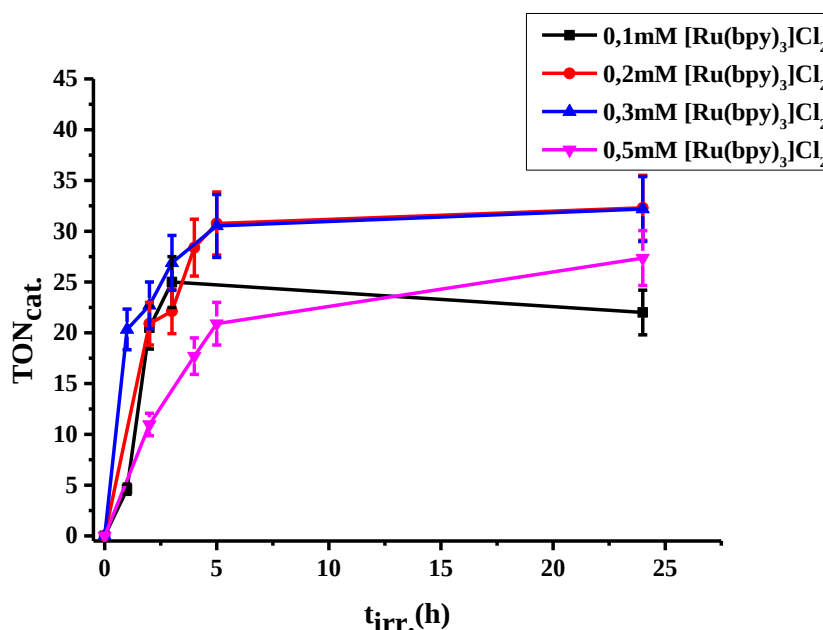
Παρατηρούμε λοιπόν, ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του καταλύτη τόσο μειώνεται η απόδοση του συστήματος σε υδρογόνο. Συμπεραίνουμε μετά από διάφορες μεταβολές στη συγκέντρωση του καταλύτη $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ στο σύστημα που προαναφέρθηκε (0,5mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, 0,1M ασκορβικό οξύ 0,1M σε pH=4, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1) πως η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη είναι αυτή των 15μM ($\text{TON}_{\text{cat}}=32$).

7.5.5.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η εξάρτηση του συστήματος από τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$. Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων όπου άλλαζε η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή διατηρώντας σταθερά τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος. Έτσι είχαμε τα ακόλουθα αποτελέσματα που παρατίθενται στον **Πίνακα 27** και **Σχήμα 106**.

Πίνακας 27. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 κατά τη μεταβολή των συγκεντρώσεων του φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, στο σύστημα $[\text{NiS}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 15μM, 0,1M sodium ascorbate, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, pH=4.

$\frac{[\text{PS}]}{t_{\text{irr}}(\text{h})}$	0,1mM		0,2mM		0,3mM		0,5mM	
	TON	ml H_2	TON	ml H_2	TON	ml H_2	TON	ml H_2
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	4,59	0,003	20,5	0,014	20,33	0,014		
2	20,45	0,014	20,9	0,014	22,71	0,015	10,97	0,0044
3	25,04	0,017	22,12	0,015	26,89	0,018	11,3	0,0045
4			28,38	0,019	27,18	0,018	17,7	0,0070
5			30,76	0,021	30,52	0,021	20,9	0,0084
24	22,12	0,015	32,31	0,022	32,19	0,022	27,36	0,0110



Σχήμα 106. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ αλλάζοντας τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]²⁺ (PS) 0,1 mM έως 0,5 mM στο σύστημα με [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) (Cat.) 15μM/ ασκορβικό οξύ 0,1M σε pH=4 (D)/ MeCN/H₂O 1:1 (σύστημα διαλυτών).

Επομένως παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]Cl₂ η απόδοση του συστήματος σε υδρογόνο μειώνεται. Έτσι από τα αποτελέσματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το παραπάνω σύστημα έχει μεγαλύτερη απόδοση σε μικρότερες συγκεντρώσεις.

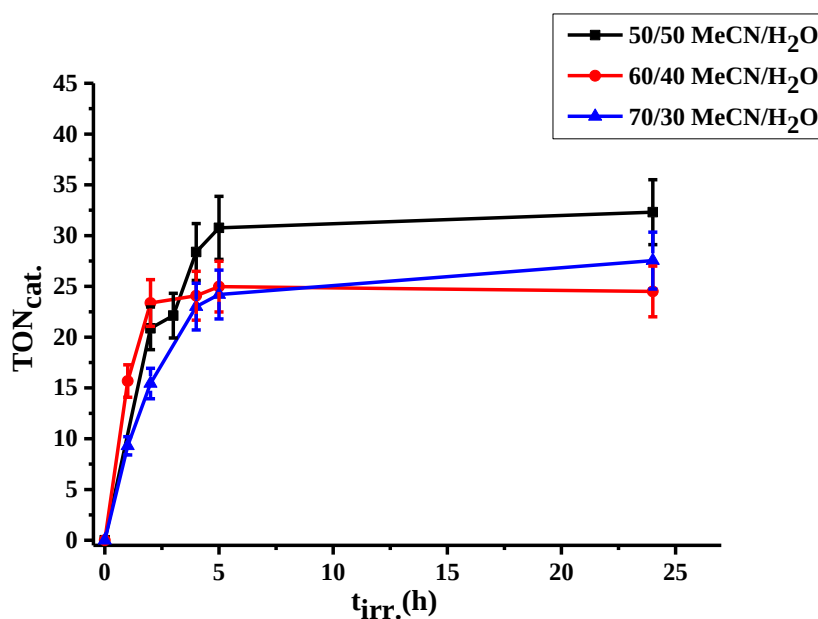
Πιο συγκεκριμένα, έπειτα από διάφορες μεταβολές της συγκέντρωσης φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]Cl₂ και αφού πραγματοποιήθηκαν 24 ώρες ακτινοβολήσης του κάθε συστήματος ξεχωριστά, καταλήξαμε ότι η βέλτιστη συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή είναι 0,2mM για το σύστημα (TON_{cat}=32).

7.5.5.3 Αλλαγή της αναλογίας διαλυτών

Αφού καταλήξαμε στις βέλτιστες συγκεντρώσεις καταλύτη, και φωτοευαισθητοποιητή εξετάσαμε την επίδραση της αναλογίας διαλυτών στο σύστημα. Κρατώντας δηλαδή σταθερές τις βέλτιστες συγκεντρώσεις [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) και [Ru(bpy)₃]Cl₂, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με διαφορετικές αναλογίες διαλυτών. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται παρακάτω, στον **Πίνακα 28** και **Σχήμα 107**.

Πίνακας 28. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 κατά την αλλαγή στην αναλογία του συστήματος διαλυτών $H_2O:CH_3CN$, με τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος σταθερά και στις βέλτιστες συγκεντρώσεις 0,2mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$, 15μM $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$, 0,1M ασκορβικό οξύ, pH=4.

MeCN:H ₂ O t _{irr} (h)	50:50		60:40		70:30	
	TON	ml H ₂	TON	ml H ₂	TON	ml H ₂
1	20,51	0,014	15,68	0,011	9,30	0,0062
2	20,87	0,014	23,37	0,016	15,44	0,010
3	22,12	0,015	10,31	0,007	25,63	0,017
4	28,38	0,019	24,08	0,016	23,01	0,015
5	30,76	0,021	24,98	0,017	24,20	0,016
24	32,31	0,022	24,50	0,016	27,54	0,019



Σχήμα 107. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 αλλάζοντας την αναλογία διαλυτών MeCN/H₂O (50:50, 60:40, 70:30) στο σύστημα με $[Ni(S_4C_3)Fe(CO)Cp^*](BF_4)$ 15μM/ $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (PS) 0,2mM/ ασκορβικό οξύ 0,1M (D) σε pH=4.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι η μέγιστη απόδοση παραγωγής H_2 , $TON_{cat}=32$ (24h) προκύπτει όταν η αναλογία του συστήματος διαλυτών $H_2O:CH_3CN$ είναι 1:1.

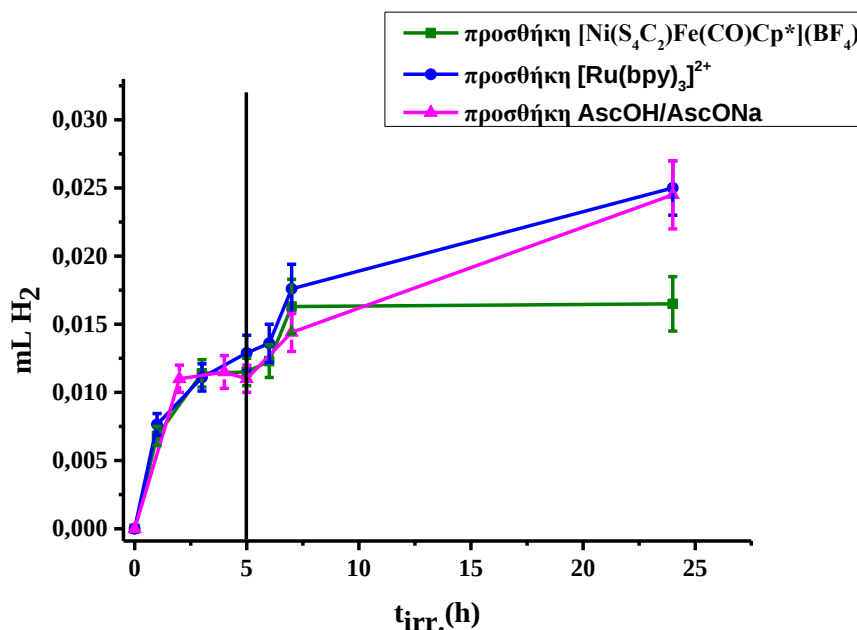
7.5.5.4 Πειράματα προσθήκης φρέσκου διαλύματος φωτοευαισθητοποιητή, καταλύτη και οξέος στο σύστημα.

Η αιτία της παύσης της δραστηριότητας του συστήματος εξετάστηκε με προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων του καταλύτη, του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ και ασκορβικού οξέος/ ασκορβικού νατρίου ($\text{pH}=4$) μετά από 5h ακτινοβόλησης στο πείραμα με τις βέλτιστες συνθήκες. Συνεχίστηκε η ακτινοβόληση και οι μετρήσεις για 26 ώρες συνολικά και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον **Πίνακα 29**.

Πίνακας 29. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 κατά την προσθήκη φρέσκου διαλύματος φωτοευαισθητοποιητή, καταλύτη και οξέος μετά από 5h ακτινοβόλησης στο σύστημα 0,2mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, 15μM $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cr}^*](\text{BF}_4)$, 0,1M sodium ascorbate, $\text{pH}=4$, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1.

$t_{\text{irr.}} (\text{h})$	mL H_2 (προσθήκη καταλύτη)	mL H_2 (προσθήκη $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$)	mL H_2 (προσθήκη οξέος)
0	0	0	0
1	0,00681	0,00765	0,011
3	0,0114	0,0111	0,0115
5	0,0115	0,0129	0,011
6	0,0123	0,0136	0,0144
7	0,0163	0,0176	
24	0,0165	0,025	0,0245
25	0,0139	0,0209	0,0241
26	0,013	0,0166	0,0225

Ως αποτέλεσμα των παραπάνω πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι μετά από την προσθήκη στο κάθε σύστημα φωτοευαισθητοποιητή και οξέος αντίστοιχα υπήρξε αύξηση της απόδοσης του συστήματος σε H_2 . Με την προσθήκη καταλύτη σημειώθηκε μια μικρή αύξηση στην παραγωγή H_2 , αλλά πρακτικά έμεινε σταθερή αφού όπως φαίνεται στο **Σχήμα 108**, υπάρχει ένα plateau από τις 6 έως 25h. Αυτό υποδηλώνει ότι τα παραπάνω συστατικά του συστήματος καταναλώνονται κατά την ακτινοβόληση και εξαιτίας αυτού μειώνεται σταδιακά μετά από κάποιες ώρες η απόδοση του συστήματος σε H_2 .



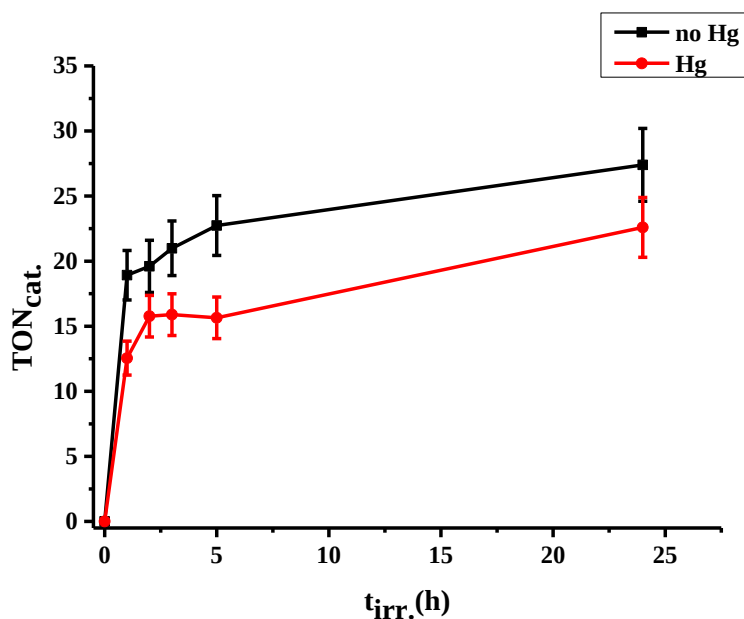
Σχήμα 108. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ κατά την προσθήκη φρέσκου διαλύματος μετά από 5 ώρες: 15μM [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) (μαύρο), 0,2 mM [Ru(bpy)₃]Cl₂ (κόκκινο), 0,1 M AscOH/AscONAA (pH 4.0) σε 1:1 H₂O:CH₃CN (πράσινο) (λ=400-700nm).

7.5.5.5 Προσθήκη Υδραργύρου.

Για να διαπιστωθεί ότι το σύστημα είναι ομογενές πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσθήκης Hg στο σύστημα. Έτσι δύο διαλύματα με τις ιδανικές συνθήκες ακτινοβολήθηκαν. Το ένα περιείχε Hg (γνωστός ότι προκαλεί δηλητηρίαση νανοσωματιδίων) ενώ το 2^ο ήταν χωρίς Hg. Στον **Πίνακα 30** φαίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων, όπως και στο **Σχήμα 109**.

Πίνακας 30. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ στα συστήματα όπου προστέθηκε Hg καθώς και σε αυτό που δεν έγινε προσθήκη Hg. Τα συστήματα ήταν στις ιδανικές συνθήκες 0,2mM [Ru(bpy)₃]Cl₂, 15μM [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄), 0,1M sodium ascorbate, pH=4, H₂O:CH₃CN 1:1.

t _{irr.} (h)	Προσθήκη Hg		Χωρίς Hg	
	TON	ml H ₂	TON	ml H ₂
1	12,55	0,008	18,92	0,0127
2	15,77	0,0105	19,6	0,0132
3	15,89	0,0106	20,99	0,014
5	15,65	0,0105	22,74	0,0153
24	22,59	0,015	27,4	0,018



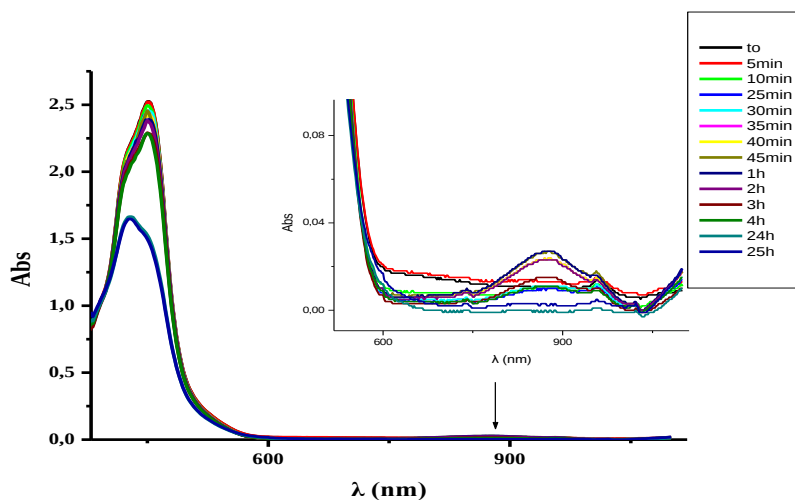
Σχήμα 109. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ μετά από προσθήκη Hg σε 3 συστήματα με συνθήκες: 0,2mM [Ru(bpy)₃]Cl₂/ 15μM [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄)/ sodium ascorbate 0,1M/ H₂O:CH₃CN 1:1, pH=4, (μαύρο χωρίς Hg), (κόκκινο με Hg), λ=400-700nm.

Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στα αποτελέσματα κατά την προσθήκη Hg συγκριτικά με το σύστημα όπου δεν προστέθηκε Hg. Μετά το πέρας των 5 ωρών υπάρχει μια μικρή μείωση στην παραγωγή υδρογόνου στο σύστημα που προστέθηκε Hg, η οποία όμως είναι μέσα στα όρια του στατιστικού σφάλματος και οι κλίσεις των δύο ευθειών είναι ίδιες. Εάν είχαν σχηματιστεί νανοσωματίδια του νικελίου κάτω από τις αναγωγικές συνθήκες, τότε ο σχηματισμός ενός αμαλγάματος θα ήταν αναμενόμενος σε συνδυασμό με μεγάλη μείωση της καταλυτικής δράσης, κάτι που δεν παρατηρήσαμε. Επίσης, για να βεβαιωθούμε ότι δεν σχηματίζονται σουλφίδια του νικελίου, εφαρμόσαμε τεστ ανίχνευσης των κατιόντων Ni²⁺ και των ανιόντων S²⁻, τα οποία βγήκαν αρνητικά. Λαμβάνοντας υπόψιν αυτά τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι το σύστημα παραμένει ομογενές, και δεν ευθύνονται προϊόντα αποσύνθεσης του καταλύτη.

7.5.5.6 Κινητική Μελέτη του Συστήματος [Ru(bpy)₃]Cl₂/ [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) / Ασκορβικό οξύ 0.1M/ MeCN/H₂O 1:1, pH=4.

Για να διαπιστώσουμε τη σταθερότητα του συστήματος αλλά και για να έχουμε ένδειξη για το μηχανισμό του συστήματος, μελετήσαμε κινητικά το σύστημα

παίρνοντας φάσματα UV-Vis αρχικά ανά 5 λεπτά και μετά το πέρας μιας ώρας, ανά 1 ώρα μέχρι και 27 ώρες υπό ακτινοβολία (Σχήμα 110).

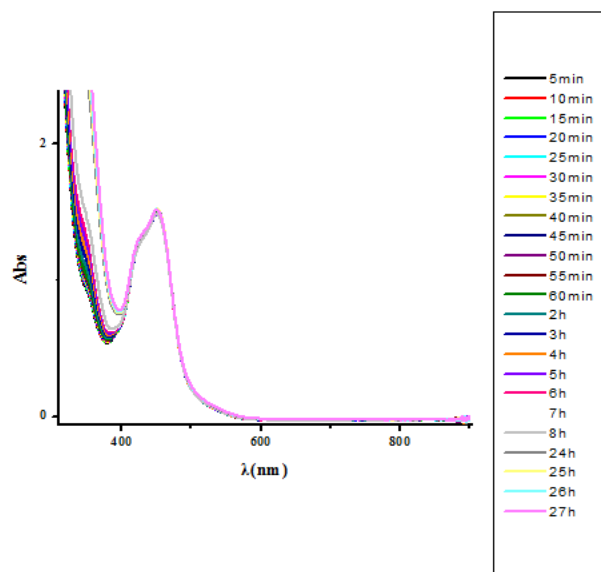


Σχήμα 110. Κινητική συστήματος (0,2mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ / 15μM $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ / ασκορβικό οξύ 0,1M, pH=4/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, υπό ακτινοβολία.

Η μεγαλύτερη πλειοψηφία των φωτοκαταλυτικών συστημάτων παραγωγής υδρογόνου βάση βιβλιογραφίας περιλαμβάνει το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ως φωτοευαίσθητοποιητή και γι' αυτό το λόγο τον χρησιμοποιήσαμε στην πειραματική μας μελέτη. Το κυριότερο μειονέκτημα αυτών των συστημάτων είναι η μακροπρόθεσμη σταθερότητά τους υπό ακτινοβολία που δεν ξεπερνά τις 10 ώρες. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην αποσύνθεση του φωτοευαίσθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [80], κάτι που παρατηρούμε και στο δικό μας σύστημα, αφού μετά τις 24h ακτινοβολίας στο φάσμα UV-Vis (Σχήμα 110) η κορυφή στα 450nm, που οφείλεται στο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, φαίνεται να αλλάζει (δηλ. μειώνεται η απορρόφηση)

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι μετά από 10min αρχίζει να καταστρέφεται η κορυφή του $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ και να σχηματίζεται μια νέα κορυφή στα 868 nm πράγμα που σημαίνει ότι σχηματίζεται ένα νέο προϊόν.

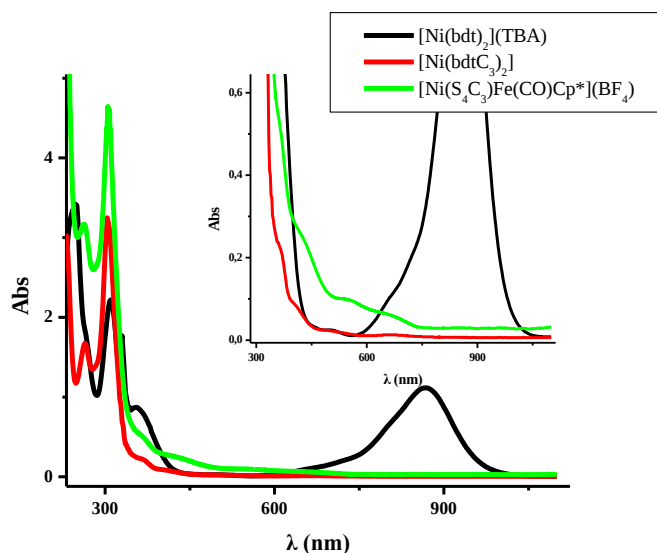
Στη συνέχεια, παρακολουθήσαμε το σύστημα και στο σκοτάδι για να διαπιστώσουμε αν σχηματίζεται το ίδιο και θερμικά. (Σχήμα 111)



Σχήμα 111. Κινητική του συστήματος (0,2mM) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2/ 15\mu\text{M}$ $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)/$ ασκορβικό οξύ 0,1M, pH=4/ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, στο σκοτάδι.

Από το φάσμα UV-Vis του συστήματος στο σκοτάδι παρατηρήσαμε ότι δεν σχηματίζεται η κορυφή στα 868nm.

Η πρώτη μας σκέψη ήταν μήπως διασπάται το διμεταλλικό, οπότε συγκρίναμε τα φάσματα UV-Vis του $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$, του $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ και του $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$. (Σχήμα 112)



Σχήμα 112. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ (πράσινο), $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ (μαύρο) και $[\text{Ni}(\text{bdt})_2\text{C}_3]$ (κόκκινο) σε MeCN.

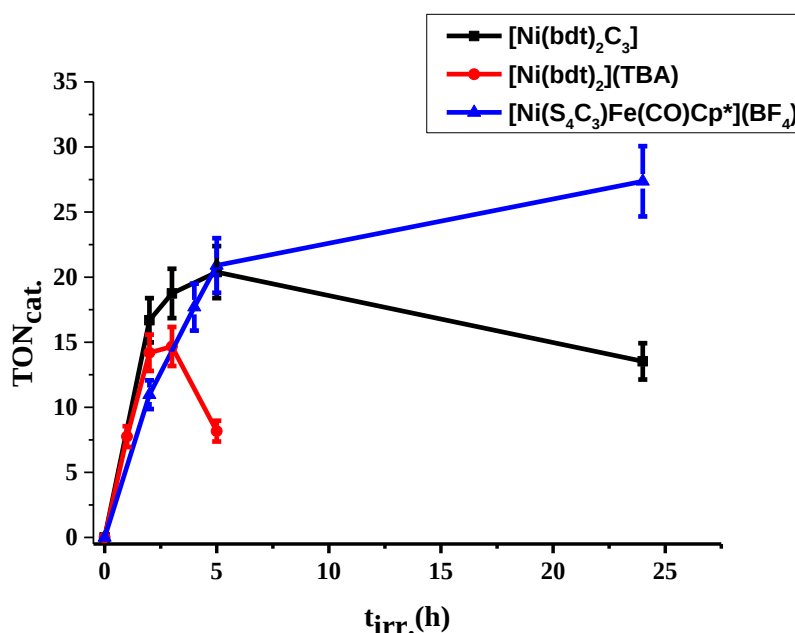
Στο φάσμα του $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$ βλέπουμε μία κορυφή στα 896 nm ενώ στα άλλα δύο δεν εμφανίζεται καμία κορυφή κοντά στα 868 nm. Άρα κανένα από αυτά τα σύμπλοκα δεν σχηματίζεται στο σύστημά μας μετά από 24 ώρες ακτινοβολήσης γιατί με κανένα δεν ταυτίζεται η κορυφή των 868nm.

7.5.5.7 Σύγκριση καταλυτών $[\text{Ni}(\text{bdtC}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$, $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$.

Θα συγκρίνουμε το σύστημα $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ 15μM, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) 0,1mM/ ασκορβικό οξύ/ ασκορβικό νάτριο 0,1M, σε pH=4/ σε MeCN/H₂O 1:1, με άλλα δύο συστήματα στις ίδιες συνθήκες αλλάζοντας τον καταλύτη, για να μελετήσουμε τη διαφορά στην απόδοση. Τα αποτελέσματα παραθέτονται στον παρακάτω **Πίνακα 31** και **Σχήμα 113**.

Πίνακας 31 . Αποτελέσματα παραγωγής H₂ σε 3 συστήματα με διαφορετικό καταλύτη το καθένα 15μM ($[\text{Ni}(\text{bdtC}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$, $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$), PS: 0,2mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, ED: 0,1M AscOH/AscONa, pH=4, σε διαλύτη H₂O:CH₃CN(1:1)

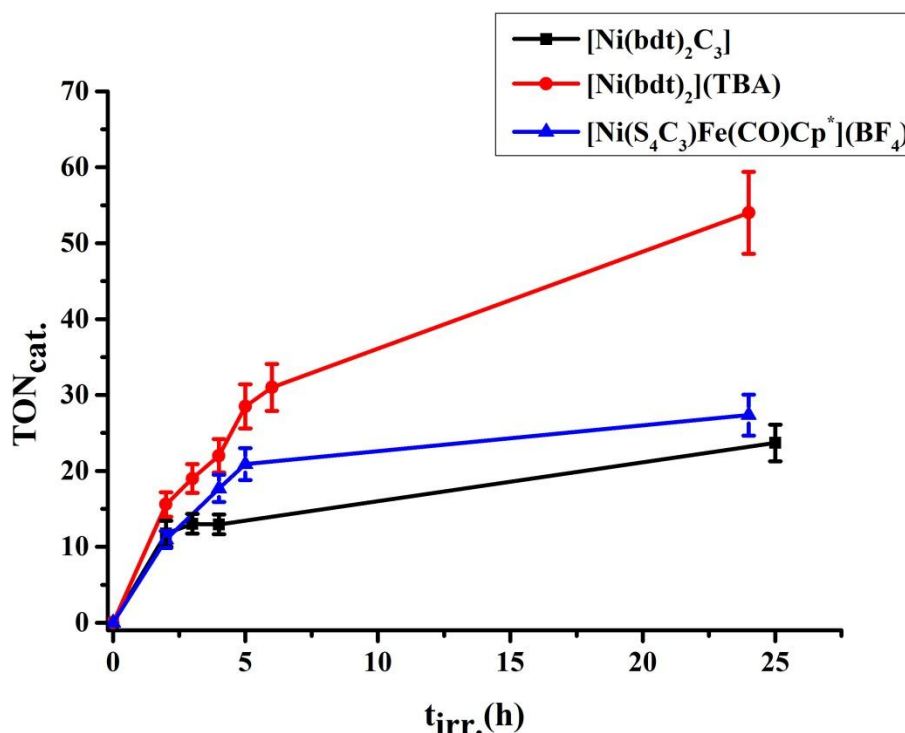
Cat. t _{irr} (h)	$[\text{Ni}(\text{bdtC}_3)_2]$		$[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{TBA})$		$[\text{NiS}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$	
	TON	ml H ₂	TON	ml H ₂	TON	ml H ₂
1			7,75	0,005		
2	16,69	0,011	14,19	0,0095	10,97	0,0074
3	18,75	0,013	14,67	0,0099	11,3	0,0076
4					17,7	0,012
5	20,39	0,014	8,17	0,0055	20,9	0,014
24	13,53	0,009			27,36	0,018
25	11,62	0,008				



Σχήμα 113. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ σε 3 διαφορετικά συστήματα όπου το καθένα διέφερε ως προς τον καταλυτή: (0,35mM) [Ru(bpy)₃]Cl₂/ 15μM [Ni(bdt)₂C₃] (μαύρο), [Ni(bdt)₂](TBA) (κόκκινο), [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) (πράσινο)/ ασκορβικό οξύ 0,1M/ H₂O:CH₃CN 1:1, pH=4, από 0h- 24h ακτινοβολήσης (λ=400-700nm).

Παρατηρούμε λοιπόν ότι τα τρία συστήματα έχουν διαφορετική απόδοση. Το σύστημα με καταλύτη [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) μετά τις 5h αυξάνεται η παραγωγή H₂ (TON=27 στις 24h). Ενώ, στο σύστημα με καταλύτη [Ni(bdtC₃)₂] μετά τις 5h μειώνεται η παραγωγή H₂ (TON_{cat}= 13,5 στις 24h) και στο σύστημα με καταλύτη το [Ni(bdt)₂](TBA) η παραγωγή H₂ έχει αρχίσει να μειώνεται μετά τις 3h. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι ο καταλύτης δεν διασπάται στα συγκεκριμένα μονομεταλλικά.

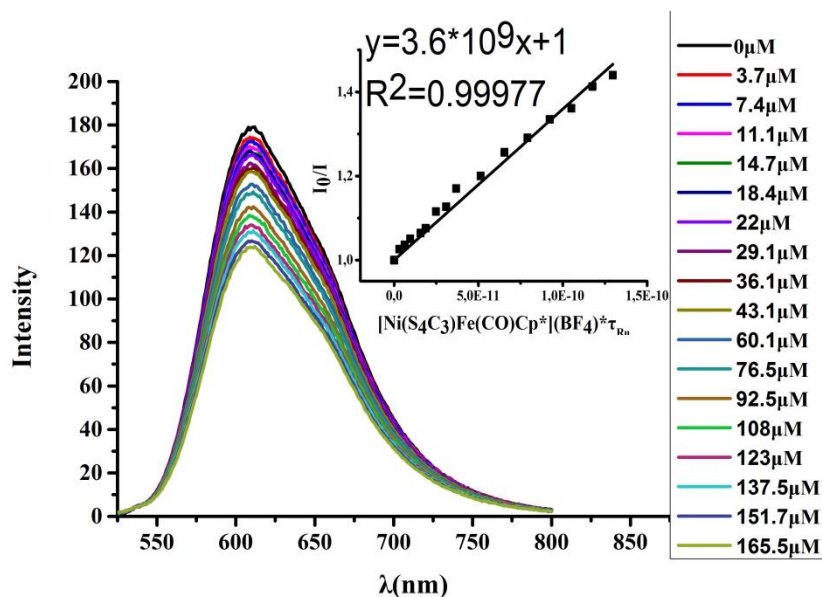
Βέβαια, αν συγκρίνουμε αυτούς τους 3 καταλύτες στις συνθήκες που εμφανίζουν την μέγιστη απόδοση, παρατηρούμε ότι αποδοτικότερος καταλύτης είναι το σύμπλοκο [Ni(bdt)₂](TBA), ακολουθεί το διμεταλλικό [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) και τέλος το [Ni(bdtC₃)₂], όπου τα 2 τελευταία εμφανίζουν ίδια κλίση ως προς την παραγωγή του υδρογόνου. (Σχήμα 114).



Σχήμα 114. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ σε συστήματα με διαφορετικούς καταλύτες. : 20μM [Ni(bdtC₃)₂] ή [Ni(bdt)₂](TBA)/ 0,35mM [Ru(bpy)₃]Cl₂/ 0,1M AscOH/AscONa, pH=4, σε H₂O:CH₃CN(1/1) (μαύρο και κόκκινο αντίστοιχα). 15μM [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄)/ 0,2mM [Ru(bpy)₃]Cl₂/ 0,1M AscOH/AscONa, pH=4, in H₂O/CH₃CN(1/1) (μπλε).

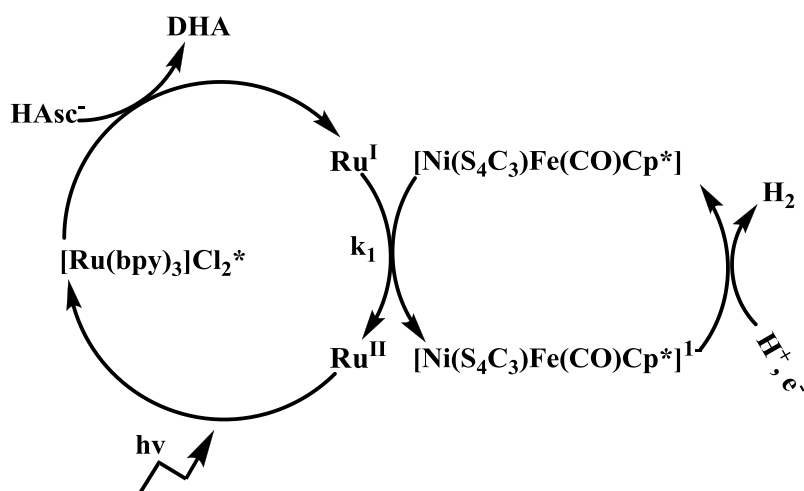
7.5.5.8 Πειράματα αποδιέγερσης του φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]Cl₂ προσθέτοντας διάλυμα [Ni(bdt)₂C₃] ή [Ni(bdt)₂](TBA) ή [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) (καταλύτη)/ [Ru(bpy)₃]Cl₂ για το 9^ο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

Ακολούθησε η ίδια πειραματική πορεία με εκείνη του 2^{ου} συστήματος. Όπως αναφέραμε στο 5^ο σύστημα το [Ni(bdt)₂C₃] αποδιεγείρει τον φωτοευαισθητοποιητή ακολουθώντας μη γραμμική συμπεριφορά Stern- Volmer (Σχήμα 93), άρα θα συγκρίνουμε τους άλλους δύο καταλύτες. Τα σύμπλοκα [Ni(S₄C₃)Fe(CO)Cp*](BF₄) και το [Ni(bdt)₂](TBA) βρέθηκαν να αποδιεγείρουν το [*Ru(bpy)₃]²⁺ με σταθερά k_q=3,6*10⁹M⁻¹s⁻¹ και k_q=1*10¹⁰M⁻¹s⁻¹ αντίστοιχα, δηλαδή κοντά σε όριο diffusion-controlled (Σχήμα 94, 115). Παρατηρούμε ότι μεγαλύτερη k_q εμφάνισε το σύμπλοκο [Ni(bdt)₂](TBA). Οι φθορισμοί των τριών καταλυτών έγιναν με σκοπό να βρούμε τον συντελεστή απόσβεσης, για να δούμε αν ταυτίζονται πράγμα το οποίο δεν συμβαίνει.



Σχήμα 115. Φάσμα εκπομπής του φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ προσθέτοντας διάλυμα $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ με ένθετο τον υπολογισμό του $K_q = 3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ με βάση την εξίσωση Stern-Volmer, $\tau_{\text{Ru}} = 0.855 \text{ μs}$ (25°C).

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [109], έχει βρεθεί ότι το ασκορβικό οξύ αποδιεγείρει το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ με $k_q = 1,3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ σε υδατικό ακετονιτρίλιο. Παρόλη τη διαφορά των τάξεων μεγέθους στην σταθερά k_q του καταλύτη και του ασκορβικού, ο μηχανισμός που ακολουθεί το σύστημά μας είναι αναγωγικής αποδιέγερσης, εξαιτίας της διαφοράς των τάξεων της συγκέντρωσης του ασκορβικού που είναι 10^5 φορές μεγαλύτερη από την συγκέντρωση του $[\text{NiFe}]$. Άρα μπορούμε να προτείνουμε το μηχανισμό που ακολουθεί το σύστημά μας για την παραγωγή υδρογόνου. (Σχήμα 116).



Σχήμα 116. Προτεινόμενος μηχανισμός του συστήματος: Αναγωγική αποδιέγερση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

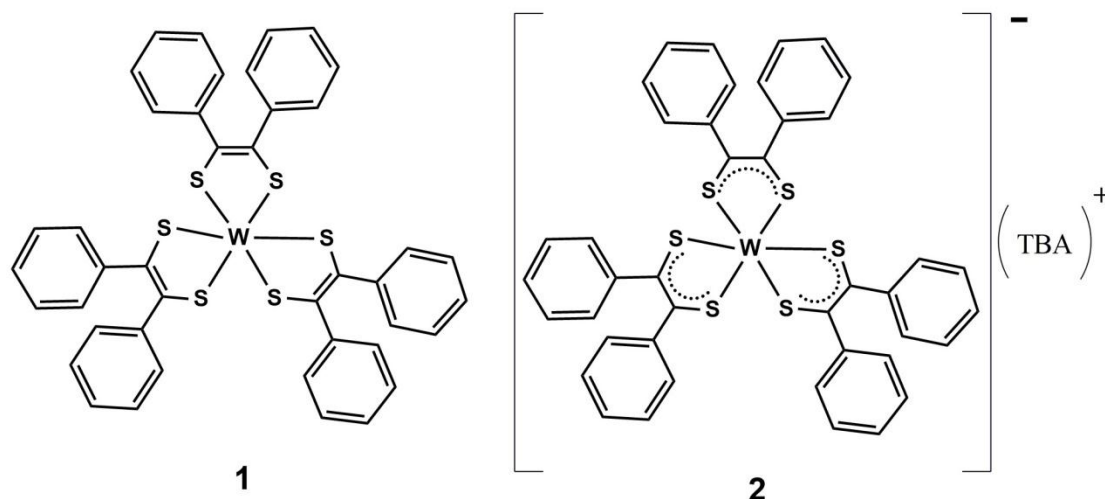
Διθειολενικά Σύμπλοκα W ως Καταλύτες αναγωγής πρωτονίων με Ομογενή Φωτοκατάλυση.

8.1. Μελέτη του 11^{ου} συστήματος : $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ και $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (Cat.) / $[ReBr(CO)_3bpy]$ (PS) / TEOA (ED) / AcOH (Οξύ) / ακετόνη (Διαλύτης).

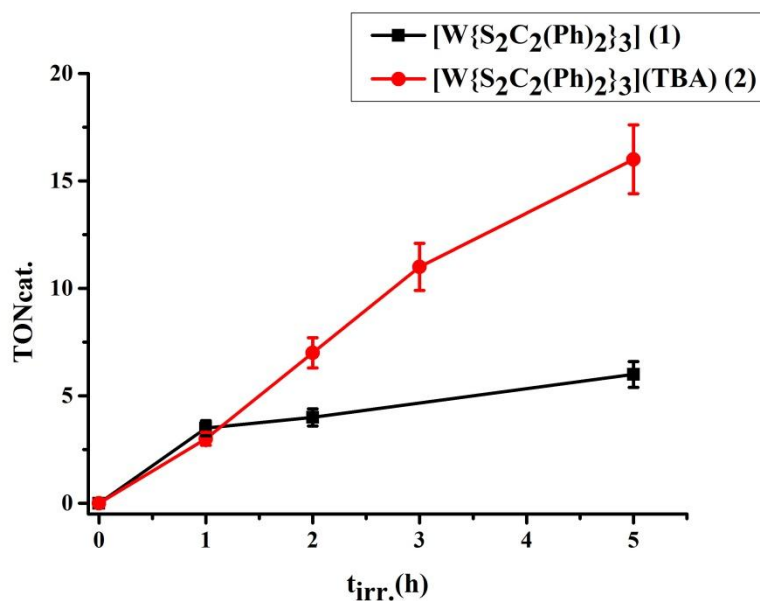
8.1.1 Αλλάζοντας τον καταλυτή στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

Αρχικά, συγκρίνουμε την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ και $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (Σχήμα 117), συγκέντρωσης 64μM, με βάση την ποσότητα H_2 που παράχθηκε σε συστήματα με ίδια όλα τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά $[Re(bpy)(CO)_3Br]$ (PS) 0,25mM / TEOA (D) 1M / AcOH (Acid) 0,1M / ακετόνη (Διαλύτης) μετά από 24 ώρες ακτινοβολήσης (Σχήμα 118).

Συμπεραίνουμε πως η μονοανιοντική μορφή του συμπλόκου του βολφραμίου είναι αποδοτικότερος καταλύτης στο παραπάνω σύστημα, αφού οδηγεί σε σχεδόν διπλάσια παραγωγή H_2 κάτω από τις ίδιες συνθήκες κ την ίδια διάρκεια ακτινοβολήσης.



Σχήμα 117. Δομές συμπλόκων $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3]$ (1) και $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (2).



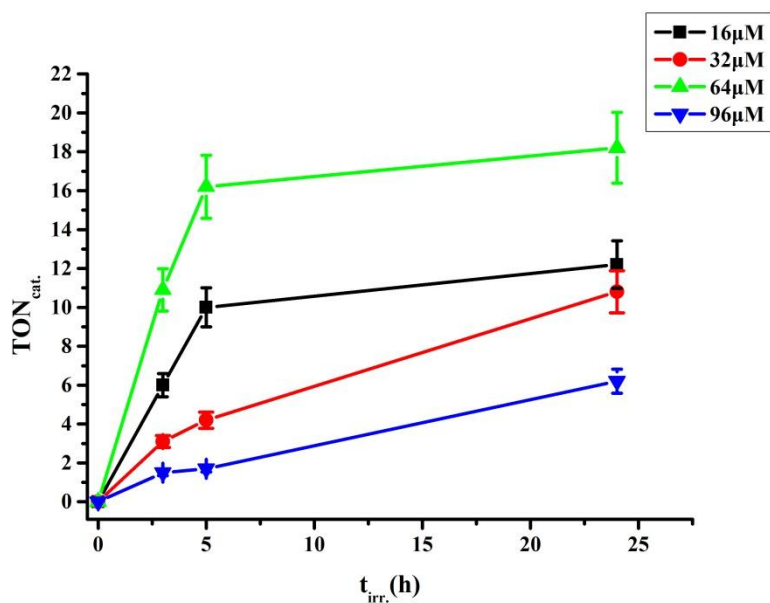
Σχήμα 118. Σύγκριση παραγωγής H₂ μεταξύ ουδέτερου και μονοανιόντος συμπλόκου ως καταλύτες στο σύστημα με Re(bpy)(CO)₃Br (PS) 0,25mM / TEOA (ED) 1M / AcOH (Οξύ) 0,1M / ακετόνη (Διαλύτης) μετά από 0-5 h ακτινοβόλησης.

8.1.2 Μεταβολή της συγκέντρωσης του [W{S₂C₂(C₆H₅)₂}₃](TBA) (Cat.)

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με διάφορες συγκεντρώσεις του συμπλόκου [W{S₂C₂(C₆H₅)₂}₃](TBA) (2) (Cat.) και σταθερά όλα τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 32.

Πίνακας 32. H₂ σε mL που παράχθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη [W{S₂C₂(C₆H₅)₂}₃](TBA) στο σύστημα με [ReBr(CO)₃bpy] (PS) 0,25mM/ TEOA (ED) 1M / AcOH (οξύ) 0,1M / ακετόνη (Διαλύτης).

t _{irr.} (h) \ [Cat.]	16μM		32μM		64μM		96μM	
	TON _{cat}	mL H ₂	TON _{cat}	mL H ₂	TON _{cat}	mL H ₂	TON _{cat}	mL H ₂
0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	6	0,06	3,1	0,067	10,9	0,47	1,5	0,10
5	10	0,11	4,2	0,09	16,2	0,7	1,7	0,11
24	12,2	0,13	10,8	0,23	18,2	0,8	6,2	0,40



Σχήμα 119. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ από τα συστήματα [ReBr (CO)₃bpy] 0,25mM/ (2) 16-96μM / TEOA 1M/AcOH 0,1M σε ακετόνη μετά από 0-24h ακτινοβόλησης.

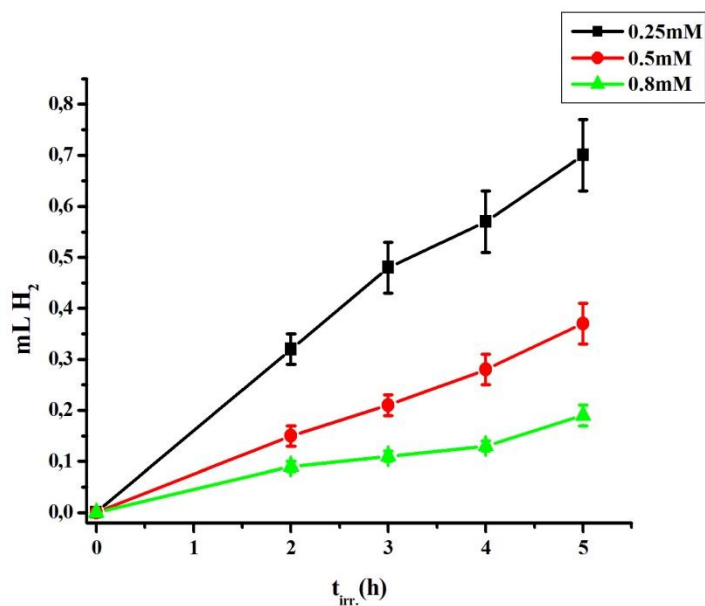
Συμπεραίνουμε, μετά απο διάφορες μεταβολές της συγκέντρωσης του συμπλόκου [W{S₂C₂(C₆H₅)₂]₃(TBA) όπως φαίνονται στο **Σχήμα 119**, η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη είναι **64μM**.

8.1.3 Μεταβολή της συγκέντρωσης του [ReBr(CO)₃bpy] (PS)

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με διάφορες συγκεντρώσεις του συμπλόκου [ReBr(CO)₃bpy] (PS) και σταθερά όλα τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **πίνακα 33**.

Πίνακας 33. H₂ σε mL που παράχθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις φωτοευαισθητοποιητή [ReBr(CO)₃bpy] (PS) στο σύστημα με [W{S₂C₂(C₆H₅)₂]₃(TBA)⁺ (Cat.) 64 μM / TEOA (ED) 1M / AcOH (οξύ) 0,1M / ακετόνη (Διαλύτης)

t _{irr} (h) \ [PS]	0,25mM		0,5mM		0,8mM	
	TON _{cat}	mL H ₂	TON _{cat}	mL H ₂	TON _{cat}	mL H ₂
0	0	0	0	0	0	0
2	7,4	0,32	3,6	0,15	2,1	0,09
3	10,9	0,47	4,4	0,19	2,6	0,11
4	12,6	0,54	6,5	0,28	2,9	0,12
5	16,2	0,70	8,5	0,36	4,5	0,19



Σχήμα 120. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ από τα συστήματα [ReBr(CO)₃bpy] 0,25-0,8mM / [W{S₂C₂(C₆H₅)₃}(TBA) 64μM / TEOA 1M/AcOH 0,1M σε ακετόνη μετά από 0-5h ακτινοβολήσης.

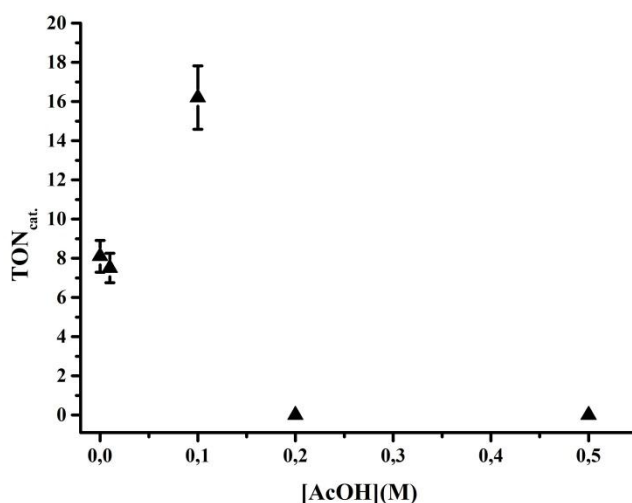
Συμπεραίνουμε, μετά απο διάφορες μεταβολές της συγκέντρωσης του συμπλόκου [ReBr(CO)₃bpy] στο παραπάνω σύστημα όπως φαίνονται στο **Σχήμα 120**, η βέλτιστη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή είναι **0,25 mM**.

8.1.4 Μεταβολή της συγκέντρωσης του AcOH

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με διάφορες συγκεντρώσεις του οξέος AcOH και σταθερά όλα τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **πίνακα 34**.

Πίνακας 34. H₂ σε mL που παράχθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις οξέος AcOH στο σύστημα με [W{S₂C₂(C₆H₅)₂}(TBA) (Cat.) 64 μM / [ReBr(CO)₃bpy] (PS) 0,25mM / TEOA (D) 1M / ακετόνη (Διαλύτης).

PS [ReBr(CO) ₃ bpy]	Cat. (2)	D TEOA	Διαλύτης	οξύ AcOH	H ₂ (ml)	TON _{cat.}
0.25mM	64 μM	1M	Acetone	0M	0,35	8,1
				0,01M	0,32	7,5
				0,05M	0,20	5,1
				0,1M	0,70	16,2
				0,2M	0	0
				0,5M	0	0

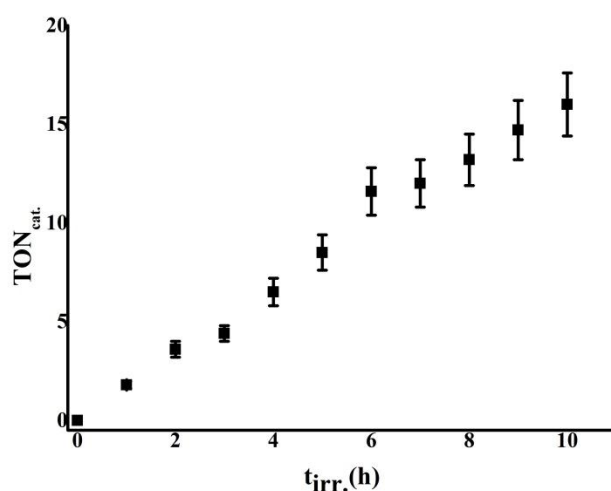


Σχήμα 121. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ από τα συστήματα [ReBr(CO)₃bpy] 0,25mM/ [W{S₂C₂(C₆H₅)₃](TBA) 64μM / TEOA 1M/AcOH 0-0,5M σε ακετόνη, μετά από 5h ακτινοβολήσης.

Συμπεραίνουμε, μετά απο διάφορες μεταβολές της συγκέντρωσης του οξέος AcOH στο παραπάνω σύστημα όπως φαίνεται στο **Σχήμα 121**, η βέλτιστη συγκέντρωση του οξέος είναι **0,1 M**.

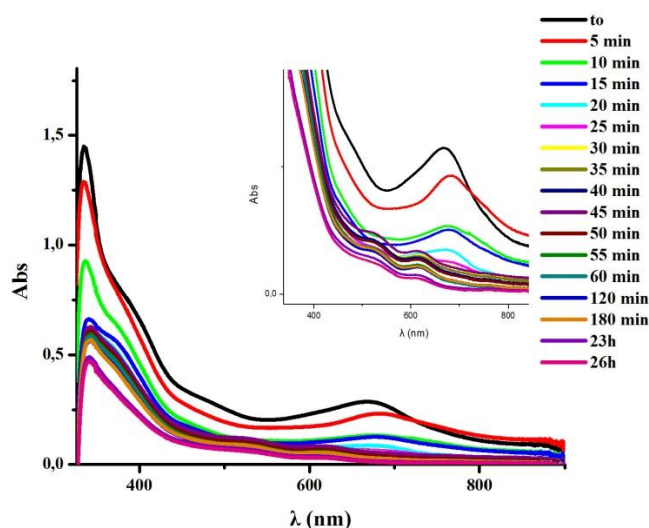
Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του οξέος στα 0,2 M και στα 0,5 M παρατηρήσαμε σχηματισμό λευκού κρυσταλλικού ιζήματος που πιθανότατα οφείλεται στην πρωτονιωμένη μορφή της TEOA που είναι δυσδιάλυτη. Όποτε χάθηκε ο δότης και έτσι δεν μπόρεσε να λειτουργήσει ο καταλυτικός κύκλος.

Επιπλέον, μελετήθηκε η μακροπρόθεσμη απόδοση του συστήματος, μετά από συνεχή φωτισμό για σχεδόν 10 h με LED φως λ=400-700 nm. Το σύστημα (0,5mM [ReBr(CO)₃bpy], 64 μM καταλύτης (2), 1M TEOA, 0,1M AcOH σε DMF) έβγαλε 16 TON_{cat.}) μετά από 10 h ακτινοβολήσης (**Σχήμα 122**), και στη συνέχεια η κατάλυση αρχίζει να επιβραδύνεται.



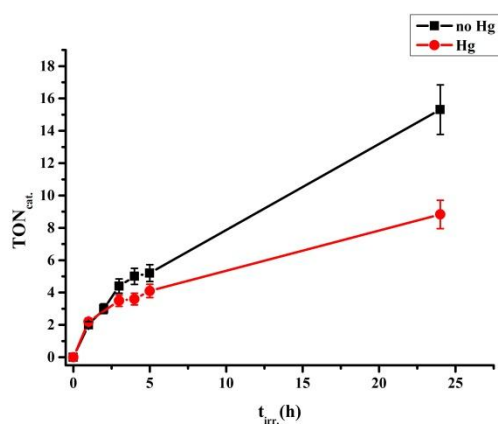
Σχήμα 122. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ του συστήματος με 64 μM (2), 0,5 mM [ReBr(CO)₃bpy], 0,1 M AcOH, 1 M TEOA, ακετόνη και Ar σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από 0–10 h ακτινοβολήσης.

Πραγματοποιήσαμε παρακολούθηση του συστήματος κινητικά υπό ακτινοβολήση και παρατηρήσαμε ότι αρχίζει να καταστρέφεται ο καταλύτης μετά από 5 λεπτά, διότι η κορυφή στα 669 nm έχει μετατοπιστεί στα 682 nm (μετατόπιση κατά 13 nm προς IR περιοχή) και έχει μειωθεί η απορρόφηση. Μετά από 30 min έχει αρχίσει να σχηματίζεται ένα νέο προϊόν, γιατί δημιουργούνται δύο νέες κορυφές προς την UV περιοχή (στα 617 nm και 530 nm) και η κορυφή που αντιστοιχεί στον φωτοευαισθητοποιητή [ReBr(CO)₃bpy] δεν φαίνεται στο φάσμα UV. Έτσι, υποθέτουμε πως το νέο προϊόν είναι κάτι μεταξύ φωτοευαισθητοποιητή και καταλύτη. Παρ'όλα αυτά, μετά από μισή ώρα συνεχίζει να παράγεται H₂ μέχρι και τις 26 ώρες (**Σχήμα 123**). Άρα ο καταλύτης μας λειτουργεί ως προκαταλύτης.



Σχήμα 123. Κινητική μελέτη υπό ακτινοβόληση του συστήματος Cat:[W{S₂C₂(C₆H₅)₂]₃(TBA) (64μM) / PS: [ReBr(CO)₃bpy] (0,5mM) / ED: TEOA (1M) / Acid: AcOH (0,1M) σε ακετόνη.

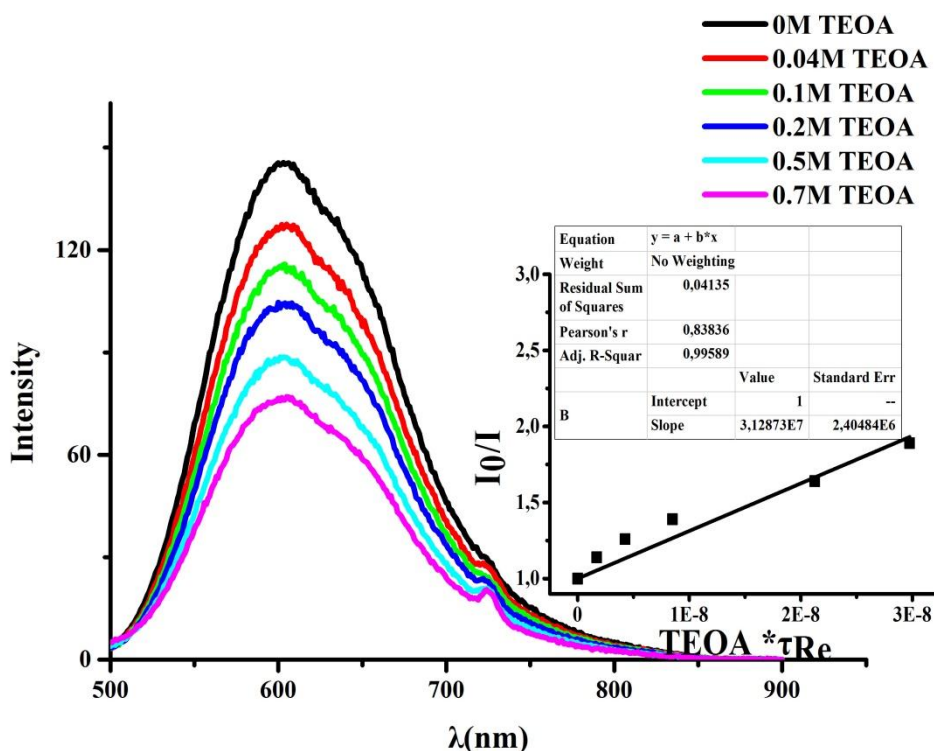
Τέλος, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι το σύστημά μας παραμένει ομογενές, εκτελέσαμε δύο πειράματα. Δύο διαλύματα (0,5mM PS, 64μM καταλύτη (2), 1M TEOA, 0,1 M AcOH, σε απαερωμένη ακετόνη) με και χωρίς περίπου 1mL στοιχειακού Hg ακτινοβολήθηκαν. Οι κλίσεις των καμπυλών [H₂] ως προς το χρόνο με και χωρίς Hg ήταν πανομοιότυπες (Σχήμα 124). Εάν είχαν σχηματιστεί νανοσωματίδια του βολφραμίου κάτω από τις αναγωγικές συνθήκες, τότε ο σχηματισμός ενός αμαλγάματος θα ήταν αναμενόμενος σε συνδυασμό με μεγάλη μείωση της καταλυτικής δράσης, κάτι που δεν παρατηρήσαμε. Λαμβάνοντας υπόψιν αυτά τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι το σύστημα παραμένει ομογενές, και δεν ευθύνονται προϊόντα αποσύνθεσης του καταλύτη για την κατάλυση W.



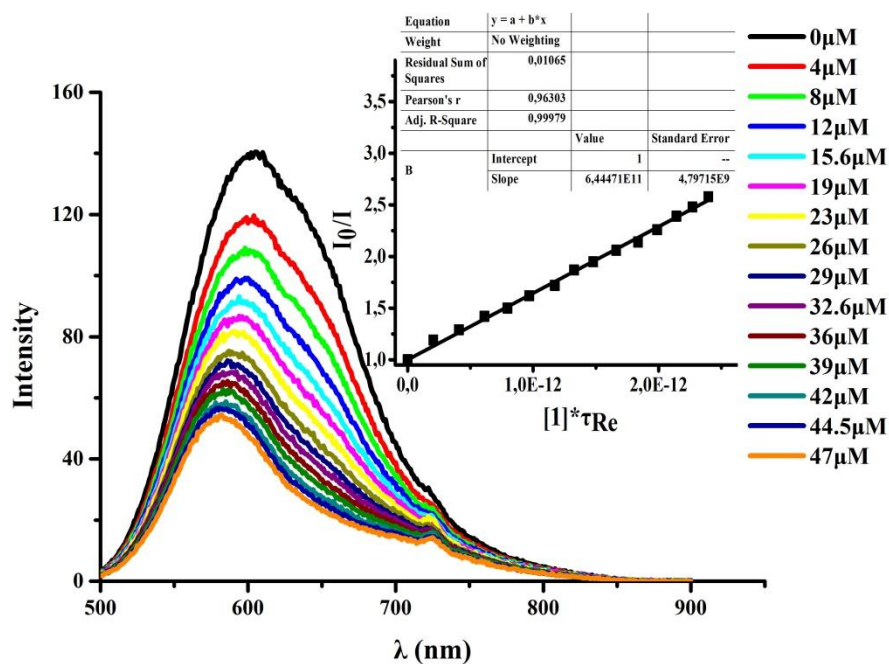
Σχήμα 124. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ του συστήματος με [ReBr(CO)₃bpy] 0,5mM/ (2) 64μM / TEOA 1M /AcOH 0,1M (μαύρο) / Hg (κόκκινο) σε ακετόνη μετά από 0-24h ακτινοβόλησης.

8.1.5. Πειράματα αποδιέγερσης του φωτοεναισθητοποιητή $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ προσθέτοντας διάλυμα $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$ (καταλύτη)/ $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ για το 11° φωτοκαταλυτικό σύστημα.

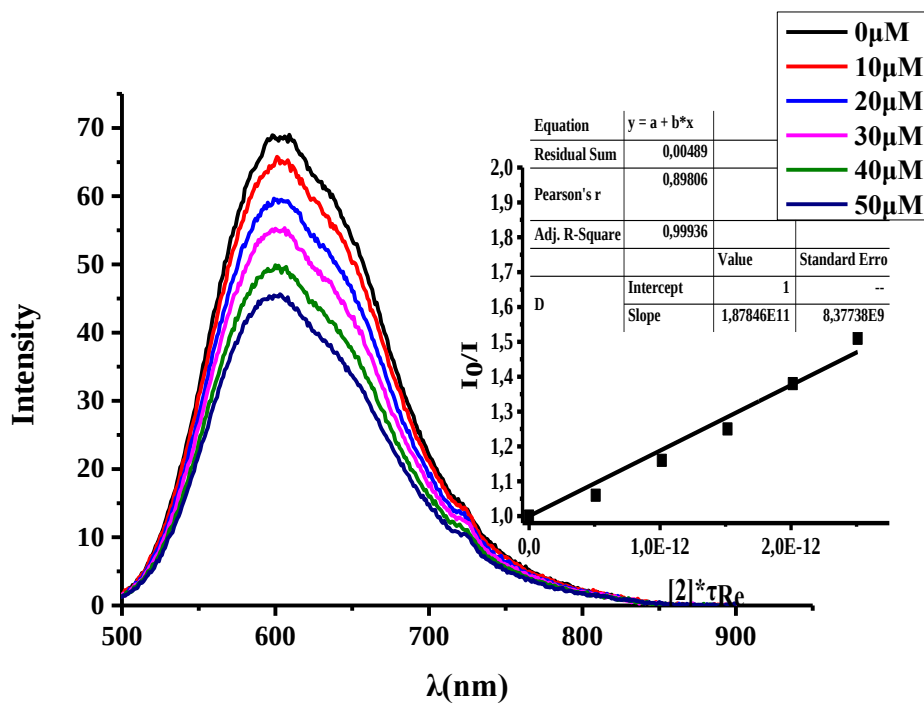
Η προσθήκη της TEOA σε ένα διάλυμα του $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ σε ακετόνη, αποδιεγείρει το $^*[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ ακολουθώντας την συμπεριφορά Stern–Volmer με $k_q=3,13 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Σχήμα 125) και είναι κοντά στο όριο diffusion controlled. Οι καταλύτες (1, 2) επίσης βρέθηκαν να αποδιεγείρουν το $^*[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ ακολουθώντας την συμπεριφορά Stern–Volmer με μεγαλύτερες σταθερές σε σχέση με εκείνη της TEOA. Η τιμή αυτής της σταθεράς είναι $k_{q,1}= 6,44 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{q,2}= 3 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Σχήμα 126, 127) Οι τιμές των k_q είναι υψηλότερες από τα όρια για την δυναμική αποδιέγερση (diffusion controlled), αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η αποδιέγερση του $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ από τους καταλύτες γίνεται μέσω στατικής αποδιέγερσης.



Σχήμα 125. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[\text{TEOA}]$ σε ακετόνη. Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}}= 51 \text{ ns}$ (25°C).



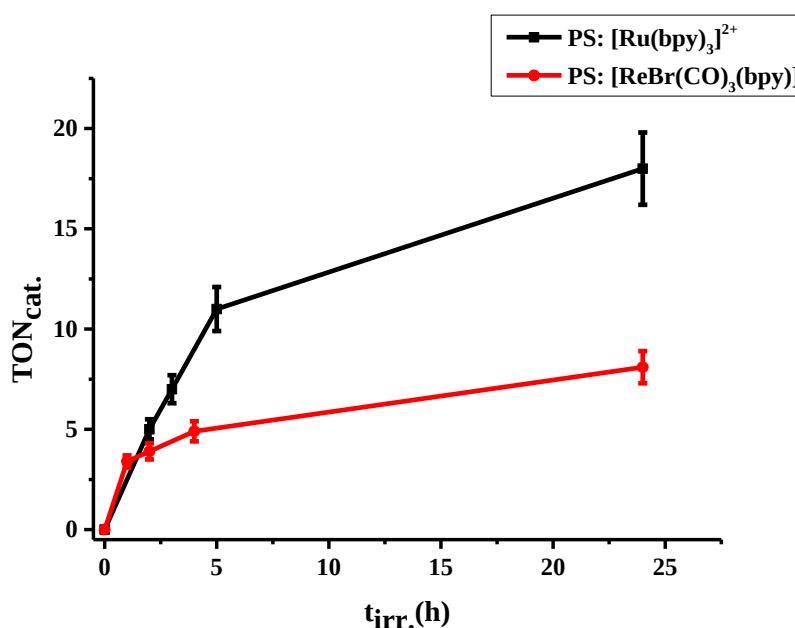
Σχήμα 126. Φάσμα φθορισμού $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$ σε ακετόνη. Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).



Σχήμα 127. Φάσμα φθορισμού του $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bpy}]$ με προσθήκη $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}(\text{TBA})$ σε ακετόνη. Ένθετο: k_q υπολογισμένη από τη εξίσωση Stern-Volmer και $\tau_{\text{re}} = 51 \text{ ns}$ (25°C).

8.2 Μελέτη 12^{ου} συστήματος: $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (Cat.) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ ή $[ReBr(CO)_3bpy]$ / AscOH/AscONa (D) σε ακετόνη/ H_2O .

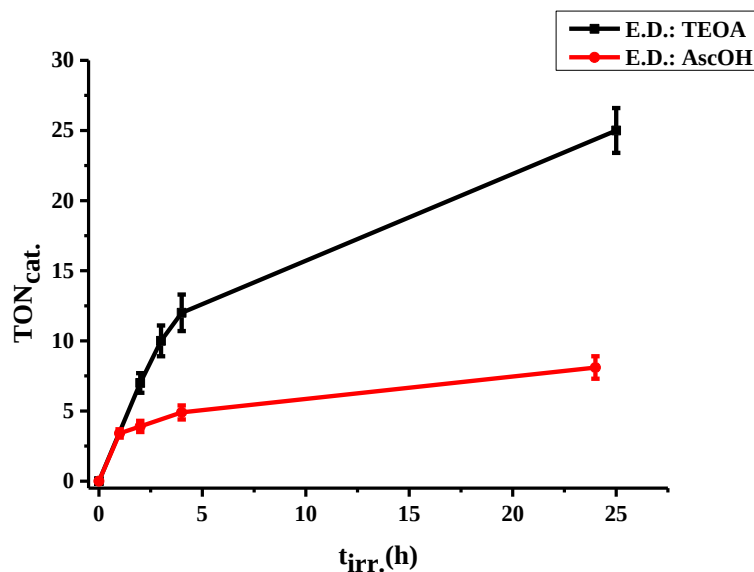
Πραγματοποιήθηκε επίσης το πείραμα με καταλύτη $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)^+$ (10 μ M), φωτοευαισθητοποιητή $[ReBr(CO)_3bpy]$ (0,25 mM) (12α Σύστημα) ή $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (0,25 mM) (12β Σύστημα) και δότη ηλεκτρονίων ασκορβικό νάτριο (0,1M) σε διαλύτη ακετόνη. Τα αποτελέσματα φαίνονται στη παρακάτω εικόνα (Σχήμα 128):



Σχήμα 128. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 για τα συστήματα : $[ReBr(CO)_3bpy]$ 0,25mM / ($[W\{S_2C_2(C_6H_5)_3\}(TBA)]$ 64 μ M / AscOH/AscONa 0,1M pH=4/ ακετόνη: H_2O (7/3) (κόκκινο) & $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 0,25mM / ($[W\{S_2C_2(C_6H_5)_3\}(TBA)]$ 10 μ M/ AscOH/AscONa 0,1M pH=4/ ακετόνη: H_2O (7:3) (μαύρο), μετά από 0-24h ακτινοβολήσης.

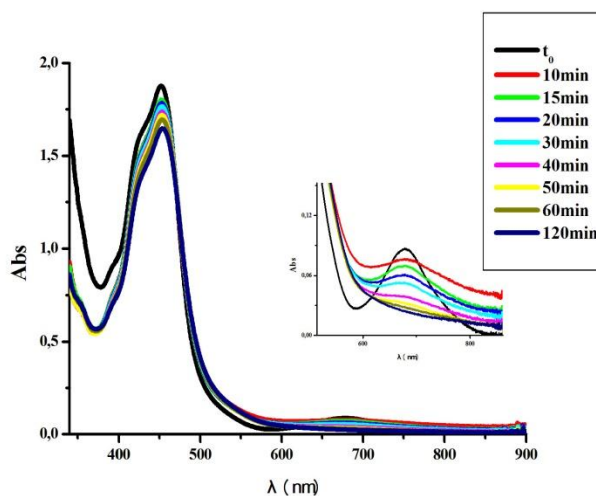
Στα συστήματα 12α και 12β (Cat.: $[W\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](TBA)$ (10 μ M) / ED: AscOH/AscONa (0,1M) σε ακετόνη/ H_2O) φαίνεται ότι το σύμπλοκο $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ είναι καλύτερος PS από το $[ReBr(CO)_3bpy]$ αφού η έκλυση αερίου H_2 είναι αισθητά υψηλότερη (Σχήμα 128).

Ενώ, στο σύστημα με φωτοευαισθητοποιητή το σύμπλοκο $[ReBr(CO)_3bpy]$ αλλά με διαφορετικό δότη ηλεκτρονίων και πηγή πρωτονίων παρατηρούμε ότι αποδοτικότερο είναι το σύστημα που έχει τη τριαιθανολαμίνη ως δότη ηλεκτρονίων και όχι το ασκορβικό οξύ. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 129.



Σχήμα 129. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ για τα συστήματα 11° : [ReBr(CO)₃bpy] 0,25mM/ ([W{S₂C₂(C₆H₅)₃})(TBA) 64μM /TEOA 1M/AcOH 0,1M και 12α° : [ReBr(CO)₃bpy] 0.25mM/ ([W{S₂C₂(C₆H₅)₃})(TBA) 10μM/ AscOH/AscONa 0,1M pH=4/ ακετόνη:H₂O (7:3) μετά από 0-24 ώρες ακτινοβολήσης.

Πραγματοποιήσαμε μελέτη της σταθερότητας του συστήματος υπό ακτινοβολήση και παρατηρήσαμε ότι αρχίζει να καταστρέφεται ο καταλύτης μετά από 10 λεπτά, διότι η απορρόφηση της κορυφή στα 669 nm έχει μειωθεί. Μετά από 15 λεπτά αρχίζει να μειώνεται και η απορρόφηση της κορυφής που αντιστοιχεί στον φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]Cl₂. Έτσι, υποθέτουμε πως το νέο προϊόν είναι κάτι μεταξύ φωτοευαισθητοποιητή και καταλύτη. Παρ'όλα αυτά, συνεχίζει να παράγεται H₂ μέχρι και τις 26 ώρες (Σχήμα 130). Άρα ο καταλύτης μας λειτουργεί ως προκαταλύτης.



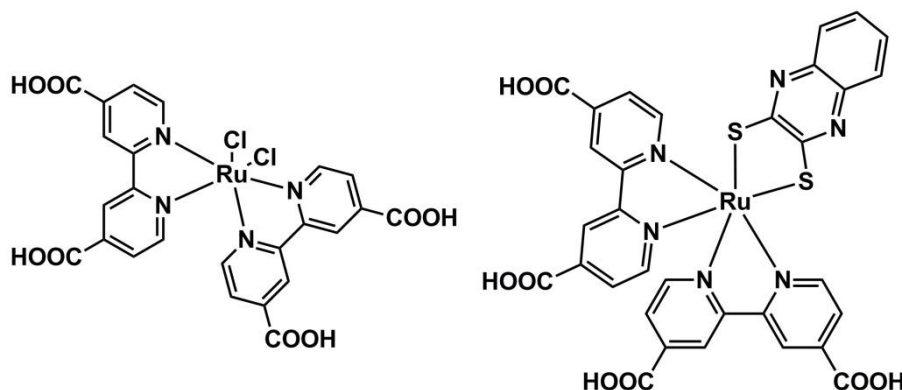
Σχήμα 130. Κινητική μελέτη υπο ακτινοβολήση του συστήματος Cat:[W{S₂C₂(C₆H₅)₃](TBA)⁺ (64μM)/ PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂ (0,1mM) / ED: ασκορβικό οξύ/ ασκορβικό νάτριο 0,1M, pH =4 σε ακετόνη/ H₂O (7/3)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Συστήματα Παραγωγής H₂ με Διμινικά & Μικτά Διθειολενικά - Διμινικά Σύμπλοκα

9.1 13^ο σύστημα με σύμπλοκα [Ru(dcbpy)₂qdt] , [Ru(dcbpy)₂Cl₂] ως χρωμοφόρα.

Τα σύμπλοκα [Ru(4,4'-dcbpy)(Cl₂)] και [Ru(4,4'-dcbpy)(qdt)] (Σχήμα 131) μελετήθηκαν και ως φωτοευαισθητοποιητές για τη παραγωγή H₂ με ομογενή φωτοκατάλυση. Στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε το [Ru(4,4'-dcbpy)(Cl₂)] ως φωτοευαισθητοποιητής, το [Ni{S₂C₂(C₆H₅)(C₆H₄-OCH₃-4)}₂](NEt₄) (Σχήμα 29) ως καταλύτης και το ασκορβικό οξύ ως δότης ηλεκτρονίων καθώς και πηγή πρωτονίων, σε σύστημα διαλυτών MeCN / H₂O (1/1) και pH = 4 . Το σύστημα έδωσε μετά από 3h ακτινοβολήσης 5 TON. Ενώ χρησιμοποιώντας το [Ru(4,4'-dcbpy)(qdt)] ως φωτοευαισθητοποιητή παρήχθησαν ίχνη υδρογόνου (Πίνακας 35).



Σχήμα 131. Δομές συμπλόκων [Ru(4,4'-dcbpy)(Cl₂)] και [Ru(4,4'-dcbpy)(qdt)].

Πίνακας 35. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ σε συστήματα με διμινικά και μικτά διμινικά διθειολενικά σύμπλοκα του Ru ως φωτοευαισθητοποιητές.

PS	Cat.	Διαλύτης	ED	H ₂ (ml)	TON _{cat.}
Ru(dcbpy) ₂ qdt 0,5 mM	[Ni{S ₂ C ₂ (Ph)(Ph-OCH ₃ -4)} ₂](NEt ₄) (6,4 μM)	DMF/ H ₂ O (5%)	AscOH/ AscONa 0,1M, pH=4	Ίχνη	
Ru(dcbpy) ₂ Cl ₂ 0,4 mM	[Ni{S ₂ C ₂ (Ph)(Ph-OCH ₃ -4)} ₂](NEt ₄) (6,4 μM)	CH ₃ CN/H ₂ O 1/1	AscOH/ AscONa 0,1M, pH=4	0,02 (3h) 0,024(21h)	5(3h) 6 (21h)
Ru(dcbpy) ₂ Cl ₂ 0,4 mM	[Ni{S ₂ C ₂ (Ph)(Ph-OCH ₃ -4)} ₂](NEt ₄) (6,4 μM)	DMF/H ₂ O 1/1	AscOH/ AscONa 0,1M, pH=4	-	-

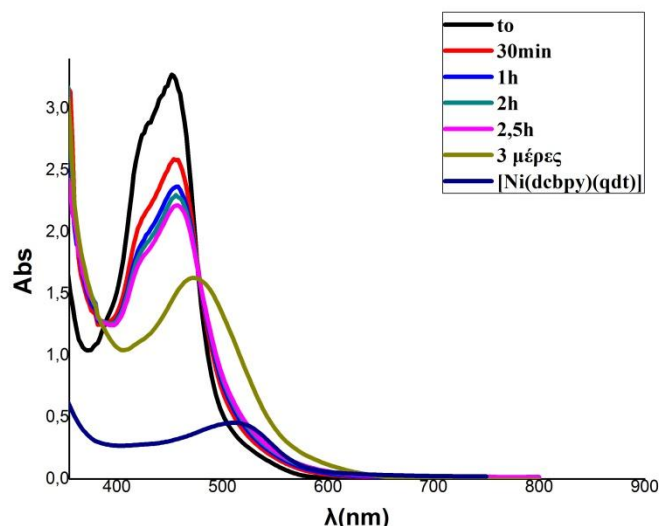
9.2 14^{ου} σύστημα με σύμπλοκο το [Ni(qdt)(dcbpy)] ως καταλύτη αναγωγής πρωτονίων.

Το σύμπλοκο [Ni(qdt)(dcbpy)] μελετήθηκε και ως καταλύτης για τη παραγωγή H₂ με ομογενή φωτοκατάλυση. Στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε το [Ru(bpy)₃]Cl₂ ως φωτοευαισθητοποιητής, και το ασκορβικό οξύ ως δότης ηλεκτρονίων καθώς και πηγή πρωτονίων, σε διαλύτη H₂O και pH = 4. Το σύστημα έδωσε τη καλύτερη απόδοση μετά από 24h ακτινοβολήσης με 51,28 TON_{cat.} για συγκέντρωση του καταλύτη 0,01mM (Πίνακας 36).

Πίνακας 36. Αποτελέσματα παραγωγής H₂ σε συστήματα με μικτό διμινικό διθειολενικό σύμπλοκο του νικελίου ως καταλύτη αναγωγής πρωτονίων.

PS	Cat.	Διαλύτης	ED	H ₂ (ml)	TON _{cat.}
[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ 0,5 mM	[Ni(qdt)(dcbpy)] (0,018 mM)	H ₂ O	AscOH/ AscONa 0,1M, pH=4	0,14 0,17	11,5(3h) 14,58(4h)
[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ 0,5 mM	[Ni(qdt)(dcbpy)] (0,01 mM)	H ₂ O	AscOH/ AscONa 0,1M, pH=4	0,155 0,20 0,22 0,3 0,27	23,19(3h) 30,49(4h) 33,15(5h) 51,58(24h) 39,44(29h)
[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ 0,5 mM	[Ni(qdt)(dcbpy)] (6,4 μM)	H ₂ O	AscOH/ AscONa 0,1M pH=4	0,039 0,034 0,043 0,059 0,075	9,2(2h) 7,82(3h) 9,89 (5h) 13,83(19h) 17,36(26h)

Παρακολουθήσαμε τη σταθερότητα του συστήματος με φασματοσκοπία UV-Vis και όπως φαίνεται στο **Σχήμα 132**, μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης, έχει μειωθεί αρκετά η απορρόφηση της κορυφής του [Ru(bpy)₃]Cl₂, και μετά από 3 μέρες η μια κορυφή εξαφανίστηκε τελείως, που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο PS δεν είναι σταθερός στο σύστημα υπό ακτινοβολήση. Η κορυφή του καταλύτη πέφτει κοντά με την κορυφή του χρωμοφόρου, οπότε δεν μπορούμε να βγάλουμε κάποιο συμπέρασμα.



Σχήμα 132. Κινητική του συστήματος $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 0,1mM / $[\text{Ni}(\text{qdt})(\text{dcbpy})]$ / ασκορβικό οξύ 0,1M/ H_2O , υπό ακτινοβολήση.

9.3 15^ο σύστημα με διμινικό σύμπλοκο το Cu^{I} ως καταλύτη αναγωγής πρωτονίων.

Το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{dcbpy})_2]\text{Cl}$ μελετήθηκε και ως καταλύτης για την παραγωγή H_2 με ομογενή φωτοκατάλυση. Το σύμπλοκο αυτό διαλύεται σε βασικό pH, οπότε δοκιμάσαμε ένα διαφορετικό σύστημα ομογενούς φωτοκατάλυσης με βασικό pH. Στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε η χρωστική Εοσίνη Υ ως φωτοευαισθητοποιητής, και η τριαιθανολαμίνη ως δότης ηλεκτρονίων σε διαλύτη $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (80/20). Το σύστημα δεν είναι αποδοτικό ως προς το H_2 , έδωσε μια πολύ μικρή ποσότητα 0,051mL H_2 που όταν την εκφράσαμε σε $\text{TON}_{\text{cat.}}=0,8 < 1$, άρα δεν θεωρείται καταλυτικό αυτό το σύστημα (Πίνακας 37).

Πίνακας 37. Αποτελέσματα παραγωγής H_2 σε συστήματα με διμινικό σύμπλοκο του $\text{Cu}(\text{I})$ ως καταλύτη αναγωγής πρωτονίων.

PS	Cat.	Διαλύτης	ED	H_2 (ml)	$\text{TON}_{\text{cat.}}$
Εοσίνη Υ 0,5 mM	$[\text{Cu}(\text{dcbpy})_2]\text{Cl}$ (0,1 mM)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 80/20	TEOA 0,35M	0,037 0,038 0,051	0,55 (2h) 0,56 (4h) 0,76 (5h)
Εοσίνη Υ 0,05 mM	$[\text{Cu}(\text{dcbpy})_2]\text{Cl}$ (0,1 mM)	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 80/20	TEOA 0,35M	0,013 0,016 0,021 0,025	0,20(1h) 0,24(2h) 0,32(4h) 0,37(6h)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων συμπλόκων με στόχο τη χρησιμοποίησή τους ως φωτοευαισθητοποιητών ή καταλυτών στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού.

Ως φωτοευαισθητοποιητές συνετέθησαν τα σύμπλοκα $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{qdt})]$, όμως τα αποτελέσματα που πήραμε δεν ήταν τόσο ενθαρρυντικά. Το σύστημα με το $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]$ έδωσε μετά από 21 h ακτινοβολήσης 6 TON_{cat} , ενώ χρησιμοποιώντας το $[\text{Ru}(4,4'\text{-dcbpy})(\text{qdt})]$ ως φωτοευαισθητοποιητή παρήχθησαν ίχνη υδρογόνου.

Ως καταλύτες συνετέθησαν τα σύμπλοκα $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$, $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ και $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$ τα οποία χαρακτηρίστηκαν με φάσματα UV-Vis, FT-IR, κυκλική βολταμετρία CV και φάσματα εκπομπής. Επίσης πραγματοποιήθηκε μελέτη των συμπλόκων $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$, $[\text{Cu}(4,4'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(5,5'\text{-dcbpy})_2]\text{Cl}$, $[\text{Ni}(\text{bdtC}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ ως προς τη σταθερότητά τους με φάσματα UV-Vis. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε και σειρά διθειολενικών συμπλόκων του Ni που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριό μας.

Με στόχο την κατανόηση της δράσης και του μηχανισμού διάσπασης του νερού επελέγησαν τα ακόλουθα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})_2\}_2](\text{NEt}_4)$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})\}_2]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})\}_2](\text{NEt}_4)$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})_2\}_2]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})_2\}_2](\text{NEt}_4)$, τα οποία διαφέρουν αφενός μεν στο φορτίο που φέρουν και αφετέρου στον αριθμό των $-\text{OCH}_3$ ομάδων που φέρουν στις φαινυλομάδες. Ως γνωστόν οι $-\text{OCH}_3$ έχουν θετικό επαγωγικό φαινόμενο και επομένως αναμένεται να επηρεάζεται διαφορετικά η ηλεκτρονική πυκνότητα των ατόμων S των διθειολενικών δακτυλίων. Για την σύγκριση των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία με άλλους που υπάρχουν στη βιβλιογραφία χρησιμοποιήθηκε ως χρωμοφόρο το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ και ως δότης ηλεκτρονίων το ασκορβικό οξύ. Διαπιστώθηκε ότι, ανάλογα με το σύστημα διαλυτών αλλάζει και η απόδοση των καταλυτών, δηλαδή σε $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ καλύτερος καταλύτης βρέθηκε το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph-OCH}_3\text{-4})\}_2](\text{NEt}_4)$. Προφανώς η ασύμμετρη υποκατάσταση των φαινολικών υποκαταστατών με $-\text{OCH}_3$ ομάδες εμπλουτίζει με ηλεκτρονιακή πυκνότητα τα άτομα S που βρίσκονται κοντά σ' αυτές τις ομάδες λόγω της επίδρασης trans και επομένως είναι πιο εύκολη η πρωτονίωσή

του και κατά συνέπεια στην παραγωγή υδρογόνου. Ενώ, στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης DMF/H₂O καλύτερος καταλύτης βρέθηκε το συμμετρικό μονοανιόν $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)_2\}_2](\text{NEt}_4)$. Προφανώς εδώ δεν υπάρχει ασύμμετρη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και το σύστημα επηρεάζεται κυρίως από το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργεί ο διαλύτης, εξαρτάται δηλ, κυρίως από τη διηλεκτρική σταθερά.

Στη συνέχεια, οι ίδιοι καταλύτες δοκιμάστηκαν σε άλλα φωτοκαταλυτικά συστήματα προς βελτιστοποίηση της απόδοσης. Ως φωτοευαισθητοποιητές χρησιμοποιήθηκαν σειρά συμπλόκων του τύπου $[\text{Re}^{(\text{I})}\text{L}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, (όπου $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$), τριαιθανολαμίνη ως δότης ηλεκτρονίων και οξικό οξύ ως πηγή πρωτονίων. Διαπιστώθηκε ότι και σε αυτό το σύστημα καλύτερος καταλύτης είναι το ασύμμετρο μεθοξυ-υποκατεστημένο διθειολενικό σύμπλοκο $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{Ph})(\text{Ph}-\text{OCH}_3-4)\}_2](\text{NEt}_4)$. Από τους φωτοευαισθητοποιητές αλλάζοντας τον αζονικό υποκαταστάτη βρέθηκε ότι καλύτερος είναι το $[\text{Re}^{(\text{I})}\text{Br}(\text{CO})_3\text{bpy}]$, αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην πιο γρήγορη απομάκρυνση του $-\text{Br}$ ή στο ότι το δυναμικό του συνδυάζεται πιο καλά για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στον καταλύτη νικελίου.

Εν συνεχεία, σχεδιάστηκαν νέοι καταλύτες όπου έχουν παγιδευτεί οι δύο θέσεις θείων με μία γέφυρα τριών ανθράκων, όπως τα $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-4)_2\}_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}(\text{bdtC}_3)_2]$, καθώς και ένα διμεταλλικό $[\text{Ni}(\text{S}_4\text{C}_3)\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^*](\text{BF}_4)$ που να προσομοιάζει την υδρογενάση, με στόχο την καθοδήγηση της πρωτονίωσης σε συγκεκριμένα κέντρα θείου και την αύξηση της απόδοσης των συστημάτων. Δοκιμάστηκαν τα ίδια συστήματα με τα μη γεφυρωμένα. Συμπερασματικά, παρατηρούμε και στα δύο συστήματα με το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ και με το $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]\text{Cl}$ ως φωτοευαισθητοποιητές ότι μεταξύ των συμμετρικών συμπλόκων, το σύμπλοκο που έχει τέσσερις μεθόξυ ομάδες είναι καλύτερος καταλύτης, λόγω της $\text{MeO}-$ ομάδας που έχει την ικανότητα να δίνει ηλεκτρόνια, και εμπλουτίζει τα αρνητικά φορτία του τμήματος $\text{Ni}(\text{SS})_2$. Επίσης, διαπιστώθηκε με κινητικές μελέτες ότι τα συστήματα με τα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\text{C}_3]$, $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-4)_2\}_2\text{C}_3]$ παραμένουν γεφυρωμένα. Ενώ, στο σύστημα με το $[\text{Ni}(\text{bdtC}_3)_2]$ φαίνεται να διασπάται η γέφυρα και να παράγεται το $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]$. Παρότι εκλύεται περίπου το ίδιο ποσοστό σε υδρογόνο όπως και αν εχρησιμοποιείτο ως καταλύτης το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]$, η κινητική που εξάγεται μέσω της φθορισμομετρίας (Stern-Volmer) δείχνει ότι ο μηχανισμός είναι διαφορετικός, ενώ η

φασματοσκοπική παρακολούθηση του συστήματος κατά την διάρκεια της ακτινοβόλησης δείχνει την μη πλήρη διάσπαση του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bdtC}_3)_2]$ προς $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]^+$. Εν γένει οι γεφυρωμένοι καταλύτες είναι λιγότερο αποδοτικοί σε σχέση με τους μη γεφυρωμένους που αφενός μεν αποδίδεται στον αποκλεισμό κάποιων ενεργών κέντρων πρωτονίωσης αλλά και στις πιο αρνητικές τιμές των δυναμικών των γεφυρωμένων συμπλόκων.

Δοκιμάστηκαν και άλλοι καταλύτες, όπως το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{qdt})(\text{dcby})]$ σε συνδυασμό με το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2]$ ως χρωμοφόρο και το ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων. Παρόλο που δεν έχει μεγάλη απόδοση $\text{TON}_{\text{cat.}}=51,58$ (24h), το πλεονέκτημα σε αυτό το σύστημα είναι ότι ο διαλύτης είναι καθαρό νερό. Τα σύμπλοκα $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$, $[\text{W}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\text{TBA})$ χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου, η απόδοσή τους όμως σε υδρογόνο δεν ήταν υψηλή [$\text{TON}_{\text{W.}}=18$ (24h) και $\text{TON}_{\text{W}} = 7$ (24h), αντίστοιχα] και επί πλέον δεν ήταν σταθεροί.

Τέλος, ως καταλύτης μελετήθηκε και το διμινικό σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{dcby})_2]\text{Cl}$, στο σύστημα (Εοσίνη Y/ $[\text{Cu}(\text{dcby})_2]\text{Cl}$ / TEOA/ $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$) . Παρόλο που το σύστημα παρήγαγε υδρογόνο ($\text{TON}_{\text{cat. max}}=0,8$) το σύστημα δεν θεωρείται καταλυτικό σύστημα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω πειράματα φωτοκατάλυσης που πραγματοποιήθηκαν, συμπεραίνουμε πως βασικό ρόλο για την απόδοση ενός συστήματος παίζουν οι συγκεντρώσεις του φωτοκαταλύτη, του φωτοευαισθητοποιητή, του δότη ηλεκτρονίων, του οξέος αλλά και η αλληλεπίδρασή τους με τον διαλύτη. Η δομή και το δυναμικό του καταλύτη επίσης επηρεάζει την απόδοση ενός συστήματος. Από τα δεδομένα αποδιέγερσης του χρωμοφόρου παρουσία των υπό μελέτη καταλυτών διαπιστώθηκε ότι όλα τα συστήματα ακολουθούσαν την αναγωγική αποδιέγερση του PS από τον δότη ηλεκτρονίων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΩΝ

Πίνακας 14: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός όρος
Dimethylglyoxime	Διμεθυλογλυοξίμη
gas chromatograph	αέριος χρωματογράφος
Methyl isonicotinate	Πυριδίνη-4-καρβοξυλικό οξύ μεθυλικός εστέρας
4,4'-dis(chlorocarbonyl)-2,2'-dipyridine	4,4' διχλωροκαρβονυλο-2,2' διπυριδίνη
triethylammonium chloride	Χλωριούχο τριαιθυλαμμώνιο
Bioanalytical Systems	Βιοαναλυτικά συστήματα
Intraligand	Ενδιάμεσος υποκαταστάτης
Microheterogeneous	Μικροετερογενή
Amide	Αμίδιο
Quinoxaline	Κινοξαλίνη
Dithiol	Διθειόλη
Ligand	Υποκαταστάτης
methyl isonicotinate	Μεθυλικός ισονικοτινικός εστέρας
Tert	Τεταρτοταγής
Butyl	Βουτίλιο
bipyridine	Διπυριδίνη

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΟΝΥΜΑ

bpy	2,2' διπυριδίνη
bpm	2,2' διπυριμιδίνη
bpz	2,2' διπυραζίνη
amphen	1,10-φαινανθρολίνη-5-άμινο
phen	1,10-φαινανθρολίνη
py	Πυραζίνη
PS	Φωτοευαισθητοποιητής
R	Δέκτης ηλεκτρονίων
R_{en}	Δέκτης ενέργειας
Cat	Καταλύτης
ED	Δότης ηλεκτρονίων
TEOA	Τριαιθανολαμίνη
DMSO	Διμεθυλοσουλφοξείδιο
DMF	Διμέθυλοφορμαμίδιο
EDTA	Αιθυλένοδιάμινο τετραοξικό οξύ
MeOH	Μεθανόλη
TCD	Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (T hermal C onductivity D etector)
TON	Αριθμός Επανάληψης Καταλυτικού Κύκλου
UV – Vis	Υπεριώδες – Ορατό
FT – IR	Υπέρυθρο με μετασχηματισμό Φουριέ
CV	Κυκλική Βολταμετρία
AcOH	Οξικό οξύ
λ	Μήκος κύματος
Me	Μεθύλιο

MV⁺	Μεθυλικό Βιολογόνο
dmgH₂	Διμεθυλογλυοξίμη
GC	αέριος χρωματογράφος (Gas Chromatographer)
MLCT	μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (Metal Ligand Charge Transfer)
MLL'CT	Μεταφορά φορτίου από το μέταλλο-υποκαταστάτη στον υποκαταστάτη (Mixed Metal/Ligand to Ligand Charge Transfer)
bdt	Benzene-1,2-dithiol
dcbpy	Δικαρβόξυ - 2,2'διπυριδίνη
CDCl₃	Δευτεριωμένο χλωροφόρμιο
qdt	Quinoxaline – 2,3 – dithiol
TEA	Τριαιθυλαμίνη
THF	Τετραυδοφουράνιο
tpy	2,2': 6',2''-terpyridine
(-4-COOMe-py)	Μεθυλικός ισονικοτινικός εστέρας
dbbpy	5,5'-tert-butyl-2,2'-bipyridine

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1 B. Probst, C. Kolano, P. Hamm, and R. Alberto, *An Efficient Homogeneous Intermolecular Rhenium-Based Photocatalytic System for the Production of H₂*, Inorganic Chemistry, Vol. 48, No. 5, 2009, p.1836
- 2 N. Armaroli, V. Balzani, *The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities*, Angewandte Chemie International Edition, 46, 2007, pp.52-66.
- 3 N.S. Lewis, D.G. Nocera, *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 103, 2006, pp. 15729-15735.
- 4 A.J. Esswein, D.G. Nocera, *Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis*, Chemical Reviews, 107, 2007, pp. 4022-4047.
- 5 E. Amouyal, *Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 38, 1995, pp.249-276, Elsevier
- 6 Taylor JB, Alderson JEA, Kalyanam KM, Lyle AB and Phillips LA, *Technical and economic assessment of methods for the storage of large quantities of hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy 11, 1986, pp. 5–22
- 7 Wetzel FJ, *Improved handling of liquid hydrogen at filling stations: Review of six years' experience*. International Journal of Hydrogen Energy 23, 1998, pp. 339–348.
- 8 DOE Seeks Applicants for Solicitation on the Employment Effects of a Transition to a Hydrogen Economy. Hydrogen Program (Press release). US Department of Energy. 2006-03-22. Retrieved 2008-03-16
- 9 William T. Eckenhoffa and Richard Eisenberg, *Molecular systems for light driven hydrogen production*, Dalton Trans., 41, 2012, pp. 13004-13021.
- 10 M. Chanon, Homogeneous photocatalysis, Wiley, Chichester; New York,

1997.

- 11 Rangan K., Arachchige S. M., Brown J. R., Brewer K. J., *Solar energy conversion using photochemical molecular devices: photocatalytic hydrogen production from water using mixed-metal supramolecular complexes*, Energy Environ. Sci., 2009, 2, pp.410-419
- 12 H. Dau, I. Zaharieva, Principles, Efficiency, and Blueprint Character of Solar-Energy Conversion in Photosynthetic Water Oxidation, Accounts of Chemical Research, 42, 2009, pp. 1861-1870.
- 13 Frischmann P. D., Mahata K. and Würthner F., *Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallosupramolecular dye assemblies*, Chem. Soc. Rev., 42, 4, 2013, pp. 1847-1870
- 14 D. Rehm, A. Weller, *Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer*, Israel Journal of Chemistry, 8, 1970, pp. 259-271.
- 15 V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Photoprocesses*, Current Opinion in Chemical Biology, 1, 1997, pp. 506-513.
- 16 Eckenhoff W. T. and Eisenberg R., *Molecular systems for light driven hydrogen production*, Dalton Trans., 41, 2012, pp. 13004-13021
- 17 P. Du, J. Schneider, G. Luo, W.W. Brennessel, R. Eisenberg, *Visible Light-Driven Hydrogen Production from Aqueous Protons Catalyzed by Molecular Cobaloxime Catalysts*, Inorganic Chemistry, 48, 2009, pp. 4952-4962.
- 18 A. Zarkadoulas, E. Koutsouri, C. Kefalidi, C.A. Mitsopoulou, *Rhenium complexes in homogeneous hydrogen evolution*, Coordination Chemistry Reviews, 304–305, 2015, pp. 55-72.
- 19 J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-Co₂⁺ combinations as homogeneous catalysts*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1983, pp. 536-538.

- 20 E. Koutsouri, A. Zarkadoulas, C. Makedonas, C. Koumbounis, P. Paraskevopoulou, C.A. Mitsopoulou, *Combining photosensitizers: The case of [Cl₂Pt(bpy)₂Re(CO)₃Cl] and its dithiolate analogs*, Polyhedron, 52, 2013, pp. 234-245.
- 21 M. Kayanuma, C. Daniel, H. Köppel, E. Gindensperger, *Photophysics of isomerizable Re(I) complexes: A theoretical analysis*, Coordination Chemistry Reviews, 255, 2011, pp. 2693-2703.
- 22 B.D. Rossenaar, D.J. Stufkens, A. Vlček, *Halide-Dependent Change of the Lowest-Excited-State Character from MLCT to XLCT for the Complexes Re(X)(CO)₃(α -diimine) (X = Cl, Br, I; α -diimine = bpy, iPr-PyCa, iPr-DAB) Studied by Resonance Raman, Time-Resolved Absorption, and Emission Spectroscopy*, Inorganic Chemistry, 35, 1996, pp. 2902-2909.
- 23 D.R. Striplin, G.A. Crosby, *Photophysical investigations of rhenium(I)Cl(CO)₃(phenanthroline) complexes*, Coordination Chemistry Reviews, 211, 2001, pp. 163-175.
- 24 A. Vlček Jr, M. Busby, *Ultrafast ligand-to-ligand electron and energy transfer in the complexes fac-[ReI(L)(CO)₃(bpy)]ⁿ⁺*, Coordination Chemistry Reviews, 250, 2006, pp. 1755-1762.
- 25 S. Zális, C.J. Milne, A. El Nahhas, A.M. Blanco-Rodríguez, R.M. van der Veen, A. Vlček, *Re and Br X-ray Absorption Near-Edge Structure Study of the Ground and Excited States of [ReBr(CO)₃(bpy)] Interpreted by DFT and TD-DFT Calculations*, Inorganic Chemistry, 52, 2013, 5775-5785.
- 26 A. Bessette, S. Nag, A.K. Pal, S. Derossi, G.S. Hanan, *Neutral Re(I) complexes for anion sensing*, Supramolecular Chemistry, 24, 2012, pp. 595-603.
- 27 M. Kaplanis, G. Stamatakis, V.D. Papakonstantinou, M. Paravatou-Petsotas, C.A. Demopoulos, C.A. Mitsopoulou, *Re(I) tricarbonyl complex of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: DNA binding, cytotoxicity, anti-inflammatory and anti-coagulant effects towards platelet activating factor*, Journal of Inorganic

Biochemistry, 135, 2014, pp. 1-9.

- 28 E.D. Olmon, P.A. Sontz, A.M. Blanco-Rodríguez, M. Towrie, I.P. Clark, A. Vlček, J.K. Barton, *Charge Photoinjection in Intercalated and Covalently Bound [Re(CO)₃(dppz)(py)]⁺-DNA Constructs Monitored by Time-Resolved Visible and Infrared Spectroscopy*, Journal of the American Chemical Society, 133, 2011, pp. 13718-13730.
- 29 H.D. Stoeffler, N.B. Thornton, S.L. Temkin, K.S. Schanze, *Unusual Photophysics of a Rhenium(I) Dipyrrophenazine Complex in Homogeneous Solution and Bound to DNA*, Journal of the American Chemical Society, 117, 1995, pp. 7119-7128.
- 30 Y. Chen, W. Liu, J.-S. Jin, B. Liu, Z.-G. Zou, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Rhenium(I) tricarbonyl complexes with bispyridine ligands attached to sulfur-rich core: Syntheses, structures and properties*, Journal of Organometallic Chemistry, 694, 2009, pp. 763-770.
- 31 M. Grätzel, *Energy resources through photochemistry and catalysis*, Academic Press, New York, 1983.
- 32 S. Uhlenbrock, R. Wegner, B. Krebs, *Syntheses and characterization of novel tri- and hexa-nuclear zinc complexes with biomimetic chelate ligands*, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1996, pp. 3731-3736.
- 33 S. Losse, J.G. Vos, S. Rau, *Catalytic hydrogen production at cobalt centres*, Coordination Chemistry Reviews, 254, 2010, pp. 2492-2504.
- 34 B. B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, R. Alberto, *A Highly Stable Rhenium-Cobalt System for Photocatalytic H₂ Production: Unraveling the Performance-Limiting Steps*, Inorganic Chemistry, 49, 2010, pp. 6453-6460.
- 35 K. Izutsu, P. International Union of, C. Applied, C. Commission on Electroanalytical, *Acid-base dissociation constants in dipolar aprotic solvents*, Blackwell Scientific Publications ; Distributors, USA, Publishers' Business

Services, Oxford; Boston; Brookline Village, Mass., 1990.

- 36 A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Cobaloxime-Based Photocatalytic Devices for Hydrogen Production*, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 2008, pp. 564-567.
- 37 C. Kefalidi, E. Koutsouri, L. Marchiò, A. Zarkadoulas, S. Efstathiadou, C.A. Mitsopoulou, *Synthesis, characterization and crystal structure of rhenium(I) tricarbonyl diimine complexes coupled with their efficiency in producing hydrogen in a photocatalytic system*, *Polyhedron*, 110, 2016, pp.157-164.
- 38 B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm, R. Alberto, *Photocatalytic H₂ Production from Water with Rhenium and Cobalt Complexes*, *Inorganic Chemistry*, 50, 2011, pp. 3404-3412.
- 39 C. Bachmann, M. Guttentag, B. Spingler, R. Alberto, *3d Element Complexes of Pentadentate Bipyridine-Pyridine-Based Ligand Scaffolds: Structures and Photocatalytic Activities*, *Inorganic Chemistry*, 52, 2013, pp. 6055-6061.
- 40 X. Hu, B.S. Brunschwig, J.C. Peters, *Electrocatalytic Hydrogen Evolution at Low Overpotentials by Cobalt Macrocyclic Glyoxime and Tetraimine Complexes*, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 2007, pp. 8988-8998.
- 41 J.L. Dempsey, J.R. Winkler, H.B. Gray, *Kinetics of Electron Transfer Reactions of H₂-Evolving Cobalt Diglyoxime Catalysts*, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 2010, pp. 1060-1065.
- 42 M. Guttentag, A. Rodenberg, R. Kopelent, B. Probst, C. Buchwalder, M. Brandstätter, P. Hamm, R. Alberto, *Photocatalytic H₂ Production with a Rhenium/Cobalt System in Water under Acidic Conditions*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 2012, pp. 59-64.
- 43 M. Guttentag, A. Rodenberg, C. Bachmann, A. Senn, P. Hamm, R. Alberto, *A highly stable polypyridyl-based cobalt catalyst for homo- and heterogeneous photocatalytic water reduction*, *Dalton Transactions*, 42, 2013, pp. 334-337.

- 44 C. Bachmann, B. Probst, M. Guttentag, R. Alberto, *Ascorbate as an electron relay between an irreversible electron donor and Ru(II) or Re(I) photosensitizers*, Chemical Communications, 50, 2014, pp. 6737-6739.
- 45 A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave, *Efficient H₂-producing photocatalytic systems based on cyclometalated iridium- and tricarbonylrhenium-diimine photosensitizers and cobaloxime catalysts*, Dalton Transactions, 2008, pp. 5567-5569.
- 46 B. Probst, C. Kolano, P. Hamm, R. Alberto, *An Efficient Homogeneous Intermolecular Rhenium-Based Photocatalytic System for the Production of H₂*, Inorganic Chemistry, 48, 2009, pp. 1836-1843.
- 47 M. Oberholzer, B. Probst, D. Bernasconi, B. Spingler, R. Alberto, *Photosensitizing Properties of Alkynylrhenium(I) Complexes [Re(-C≡C-R)(CO)₃(N∩N)] (N∩N = 2,2'-bipy, phen) for H₂ Production*, European Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 2014, pp. 3002-3009.
- 48 C. Pac, K. Ishii, S. Yanagida, *Remarkable Solvent Effects on the Photocatalytic Behavior of [fac-Re(bpy)(CO)₃Br] (bpy = 2,2'-bipyridine). Selective Hydrogen Evolution in Ether Solvents in the Presence of Triethylamine*, Chemistry Letters, 18, 1989, pp. 765-768.
- 49 T. Morimoto, J. Tanabe, K. Sakamoto, K. Koike, O. Ishitani, *Selective H₂ and CO production with rhenium(I) biscarbonyl complexes as photocatalyst*, Research on Chemical Intermediates, 39, 2013, pp. 437-447.
- 50 M.L. Helm, M.P. Stewart, R.M. Bullock, M.R. DuBois, D.L. DuBois, *A Synthetic Nickel Electrocatalyst with a Turnover Frequency Above 100,000 s⁻¹ for H₂ Production*, Science, 333, 2011, pp. 863-866.
- 51 Z. Han, L. Shen, W.W. Brennessel, P.L. Holland, R. Eisenberg, *Nickel Pyridinethiolate Complexes as Catalysts for the Light-Driven Production of Hydrogen from Aqueous Solutions in Noble-Metal-Free Systems*, Journal of the American Chemical Society, 135, 2013, pp. 14659-14669.

- 52 T.R. Simmons, G. Berggren, M. Bacchi, M. Fontecave, V. Artero, *Mimicking hydrogenases: From biomimetics to artificial enzymes*, Coordination Chemistry Reviews, 270–271, 2014, pp. 127-150.
- 53 X. Liu, S.K. Ibrahim, C. Tard, C.J. Pickett, *Iron-only hydrogenase: Synthetic, structural and reactivity studies of model compounds*, Coordination Chemistry Reviews, 249, 2005, pp.1641-1652.
- 54 L. Sun, B. Åkermark, S. Ott, *Iron hydrogenase active site mimics in supramolecular systems aiming for light-driven hydrogen production*, Coordination Chemistry Reviews, 249, 2005, pp. 1653-1663.
- 55 J.-F. Capon, F. Gloaguen, F.Y. Pétilon, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Electron and proton transfers at diiron dithiolate sites relevant to the catalysis of proton reduction by the [FeFe]-hydrogenases*, Coordination Chemistry Reviews, 253, 2009, pp. 1476-1494.
- 56 J.-F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Catalysis of the electrochemical H₂ evolution by di-iron sub-site models*, Coordination Chemistry Reviews, 249, 2005, pp. 1664-1676.
- 57 W. Gao, J. Liu, W. Jiang, M. Wang, L. Weng, B. Åkermark, L. Sun, *An azadithiolate bridged Fe₂S₂ complex as active site model of FeFe-hydrogenase covalently linked to a Re(CO)₃(bpy)(py) photosensitizer aiming for light-driven hydrogen production*, Comptes Rendus Chimie, 11, 2008, pp. 915-921.
- 58 R. Lomoth, S. Ott, *Introducing a dark reaction to photochemistry: photocatalytic hydrogen from [FeFe] hydrogenase active site model complexes*, Dalton Transactions, 2009, pp. 9952-9959.
- 59 H.-Y. Wang, W.-G. Wang, G. Si, F. Wang, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Photocatalytic Hydrogen Evolution from Rhenium(I) Complexes to [FeFe] Hydrogenase Mimics in Aqueous SDS Micellar Systems: A Biomimetic Pathway*, Langmuir, 26, 2010, pp. 9766-9771.

- 60 W.-G. Wang, F. Wang, H.-Y. Wang, G. Si, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Photocatalytic Hydrogen Evolution by [FeFe] Hydrogenase Mimics in Homogeneous Solution*, Chemistry – An Asian Journal, 5, 2010, pp. 1796-1803.
- 61 H.-Y. Wang, G. Si, W.-N. Cao, W.-G. Wang, Z.-J. Li, F. Wang, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *A triad [FeFe] hydrogenase system for light-driven hydrogen evolution*, Chemical Communications, 47, 2011, pp. 8406-8408.
- 62 D.J. Stufkens, A. Vlček Jr, *Ligand-dependent excited state behaviour of Re(I) and Ru(II) carbonyl–diimine complexes*, Coordination Chemistry Reviews, 177, 1998, pp.127-179.
- 63 W. Jiang, J. Liu, C. Li, *Photochemical hydrogen evolution catalyzed by trimetallic [Re–Fe] complexes*, Inorganic Chemistry Communications, 16, 2012, pp. 81-85.
- 64 J. Liu, W. Jiang, *Photoinduced hydrogen evolution in supramolecular devices with a rhenium photosensitizer linked to FeFe-hydrogenase model complexes*, Dalton Transactions, 41, 2012, pp. 9700-9707.
- 65 W.F. Smith, *Kinetic evidence for both quenching and reaction of singlet oxygen with triethylamine in pyridine solution*, Journal of the American Chemical Society, 94, 1972, pp. 186-190.
- 66 P.A. Summers, J. Dawson, F. Ghiotto, M.W.D. Hanson-Heine, K.Q. Vuong, E. Stephen Davies, X.-Z. Sun, N.A. Besley, J. McMaster, M.W. George, M. Schröder, *Photochemical Dihydrogen Production Using an Analogue of the Active Site of [NiFe] Hydrogenase*, Inorganic Chemistry, 53, 2014, pp. 4430-4439.
- 67 G.M. Brown, B.S. Brunschwig, C. Creutz, J.F. Endicott, N. Sutin, *Homogeneous catalysis of the photoreduction of water by visible light. Mediation by a tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-cobalt(II) macrocycle system*, Journal of the American Chemical Society, 101, 1979, pp. 1298-1300.

- 68 J.M. Lehn, J.P. Sauvage and R. Ziessel, *Photochemical Hydrogen-Production - Development of Efficient Heterogeneous Redox Catalysts*, *Nouv. J. Chim.* 5, 1981, p. 291
- 69 J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-Co₂⁺ combinations as homogeneous catalysts*, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1983, pp. 536-538.
- 70 H. Ozawa, M.-a. Haga, K. Sakai, *A Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device Driving Visible-Light-Induced EDTA-Reduction of Water into Molecular Hydrogen*, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 2006, pp. 4926-4927.
- 71 S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J.G. Vos, *A Supramolecular Photocatalyst for the Production of Hydrogen and the Selective Hydrogenation of Toluene*, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 2006, pp.6215-6218.
- 72 M. Elvington, J. Brown, S.M. Arachchige, K.J. Brewer, *Photocatalytic Hydrogen Production from Water Employing A Ru, Rh, Ru Molecular Device for Photoinitiated Electron Collection*, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 2007, pp. 10644-10645.
- 73 A. Zarkadoulas, E. Koutsouri, C.A. Mitsopoulou, *A perspective on solar energy conversion and water photosplitting by dithiolene complexes*, *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 2012, pp. 2424-2434.
- 74 Ken Kawano, Kosei Yamauchi and Ken Sakai, *A cobalt–NHC complex as an improved catalyst for photochemical hydrogen evolution from water*, *Chem. Commun.*, 2014, 50, pp.9872—9875
- 75 C.V. Krishnan, N. Sutin, *Homogeneous catalysis of the photoreduction of water by visible light. 2. Mediation by a tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-cobalt(II) bipyridine system*, *Journal of the American Chemical Society*, 103, 1981, pp. 2141-2142.

- 76 C.R. Bock, J.A. Connor, A.R. Gutierrez, T.J. Meyer, D.G. Whitten, B.P. Sullivan, J.K. Nagle, *Estimation of excited-state redox potentials by electron-transfer quenching. Application of electron-transfer theory to excited-state redox processes*, Journal of the American Chemical Society, 101, 1979, pp. 4815-4824.
- 77 T.M. Bockman, J.K. Kochi, *Isolation and oxidation-reduction of methylviologen cation radicals. Novel disproportionation in charge-transfer salts by x-ray crystallography*, The Journal of Organic Chemistry, 55, 1990, pp.4127-4135.
- 78 K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes*, Academic Press, London; San Diego, 1992.
- 79 J. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter and M.e. Richoux, *Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen*, Coord. Chem. Rev. 44, 1982, p. 83.
- 80 A. Juris, F. Barigelletti, S. Campagna, V. Balzani, P. Belser and A. von Zelewsky, *Ru(II) Polypyridine Complexes - Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemi-Luminescence*, Coord. Chem. Rev. 84, 1988, p. 85.
- 81 B.V. Koriakin, T.S. Dzhabiev and AE. Shilov, *Photosensitized Reduction of Water in Dye Solutions - Model of Bacterial Photosynthesis*, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 233, 1977, p. 620.
- 82 AI. Krasna, *Proflavin catalyzed photoproduction of hydrogen from organic compounds*, Photochem. Photobiol. 29, 1979, p. 267.
- 83 Micic and M.T. Nenadovic, *Photolytic and Radiolytic Studies of Redox Processes in Aqueous-Solutions of Acridine Yellow*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 77, 1981, p. 919.
- 84 L.H. Eng, M.B.M. Lewin and H.Y. Neujahr, *Light-Driven H₂ Production with Proflavin and Hydrogenase: Comparison of Cytochrome C₃ and Methyl*

Viologen as e-Mediators, Photochem. Photobiol. 58, 1993, p. 594.

- 85 E. Amouyal, A Homs, J.C. Chambron and J.P. Sauvage, *Synthesis and Study of a Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complex in its Ground and Excited-States - Bis(2,2'-Bipyridine)(Dipyrido[3,2-A, 2',3'-C]Phenazine-N4N5)Ruthenium(II)*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, p. 1841.
- 86 Che C.-M., Wan K.-T., He L.-Y., Poon C.-K., Yam V. W.-W. *Novel Luminescent Platinum(II) Complexes – Photophysics and Photochemistry of Pt(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine)(CN)₂*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, pp.943-945.
- 87 Paw, W., Cummings S. D., Mansour M. A., Connick W. B., Geiger D. K., Eisenberg R., *Luminescent Platinum Complexes: Tuning and Using the Excited State*, Coord. Chem. Rev. 171, 1998, pp.125-150.
- 88 Yang Q.-Z., Wu L.-Z., Wu Z.-X., Zhang L.-P., Tung C.-H. *Long-lived Emission from Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Complexes*, Inorg. Chem. 41, 2002, pp.5653-5655.
- 89 M. Kirch, J.M. Lehn and J.P. Sauvage, *Hydrogen Generation by Visible-Light Irradiation of Aqueous-Solutions of Metal-Complexes - Approach to the Photo-Chemical Conversion and Storage of Solar-Energy*, Helv. Chim. Acta 62, 1979, , p. 1345.
- 90 P. Keller, A. Moradpour, E. Amouyal and H. B. Kagan, *Hydrogen production by visible-light using viologen-dye mediated redox cycles*, Nouv. J. Chim., 1980, 4, pp. 377-384.
- 91 E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Graetzel, *Sustained water cleavage by visible light*, Journal of the American Chemical Society, 103, 1981, pp. 6324-6329.
- 92 H. Ozawa, K. Sakai, *Photo-hydrogen-evolving molecular devices driving visible-light-induced water reduction into molecular hydrogen: structure-activity relationship and reaction mechanism*, Chemical Communications, 47,

2011, pp. 2227-2242.

- 93 S. Tanaka, S. Masaoka, K. Yamauchi, M. Annaka, K. Sakai, *Photochemical and thermal hydrogen production from water catalyzed by carboxylate-bridged dirhodium(ii) complexes*, Dalton Transactions, 39, 2010, pp. 11218-11226.
- 94 J.I. Goldsmith, W.R. Hudson, M.S. Lowry, T.H. Anderson, S. Bernhard, *Discovery and High-Throughput Screening of Heteroleptic Iridium Complexes for Photoinduced Hydrogen Production*, Journal of the American Chemical Society, 127, 2005, pp. 7502-7510.
- 95 P. Zhang, M. Wang, J. Dong, X. Li, F. Wang, L. Wu, L. Sun, *Photocatalytic Hydrogen Production from Water by Noble-Metal-Free Molecular Catalyst Systems Containing Rose Bengal and the Cobaloximes of BF_x-Bridged Oxime Ligands*, The Journal of Physical Chemistry C, 114, 2010, pp. 15868-15874.
- 96 P. Du, J. Schneider, G. Luo, W.W. Brennessel, R. Eisenberg, *Visible Light-Driven Hydrogen Production from Aqueous Protons Catalyzed by Molecular Cobaloxime Catalysts*, Inorganic Chemistry, 48 (2009) 4952-4962.
- 97 T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg, *Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System Without Noble Metals*, Journal of the American Chemical Society, 131, 2009, pp. 9192-9194.
- 98 X. Hu, B.M. Cossairt, B.S. Brunschwig, N.S. Lewis, J.C. Peters, *Electrocatalytic hydrogen evolution by cobalt difluoroboryl-diglyoximate complexes*, Chemical Communications, 2005, pp. 4723-4725.
- 99 P.-A. Jacques, V. Artero, J. Pécaut, M. Fontecave, *Cobalt and nickel diimine-dioxime complexes as molecular electrocatalysts for hydrogen evolution with low overvoltages*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 106, 2009, pp. 20627-20632.
- 100 M. Razavet, V. Artero, M. Fontecave, *Proton Electoreduction Catalyzed by Cobaloximes: Functional Models for Hydrogenases*, Inorganic Chemistry, 44,

- 2005, pp. 4786-4795.
- 101 P. Connolly, J.H. Espenson, *Cobalt-catalyzed evolution of molecular hydrogen*, *Inorganic Chemistry*, 25, 1986, pp. 2684-2688.
 - 102 T.M. McCormick, Z. Han, D.J. Weinberg, W.W. Brennessel, P.L. Holland, R. Eisenberg, *Impact of Ligand Exchange in Hydrogen Production from Cobaloxime-Containing Photocatalytic Systems*, *Inorganic Chemistry*, 50, 2011, pp. 10660-10666.
 - 103 E. Lyris, D. Argyropoulos, C.-A. Mitsopoulou, D. Katakis, E. Vrachnou, *New catalysts in the photo-oxidation of water*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1997, pp. 51-54.
 - 104 C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, D. Katakis, E. Vrachnou, *Dithiolenes: A cheap alternative to platinum for catalytic dihydrogen formation. The case of tris-[1-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethylenedithiolenic-S,S'] tungsten*, *Journal of Molecular Catalysis*, 67, 1991, pp. 137-146.
 - 105 L. Pilia, D. Espa, A. Barsella, A. Fort, C. Makedonas, L. Marchiò, M.L. Mercuri, A. Serpe, C.A. Mitsopoulou, P. Deplano, *Combined Experimental and Theoretical Study on Redox-Active d8 Metal Dithione–Dithiolato Complexes Showing Molecular Second-Order Nonlinear Optical Activity*, *Inorganic Chemistry*, 50, 2011, pp. 10015-10027.
 - 106 T. Yamaguchi, S. Masaoka, K. Sakai, *Chemistry Letters*, 38, 2009, pp. 434-435.
 - 107 Humphry-Baker R., Mitsopoulou C.A., Katakis D., Vrachnou E., *Photophysical study of the decomposition of water using visible light and tungsten tris (dithiolenes) as photosensitizers-catalysts*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 114, 1998, pp. 137-144.
 - 108 W.R. McNamara, Z. Han, P.J. Alperin, W.W. Brennessel, P.L. Holland, R. Eisenberg, *A Cobalt–Dithiolene Complex for the Photocatalytic and Electrocatalytic Reduction of Protons*, *Journal of the American Chemical*

- Society, 133, 2011, pp. 15368-15371.
- 109 W.T. Eckenhoff, W.W. Brennessel, R. Eisenberg, *Light-Driven Hydrogen Production from Aqueous Protons using Molybdenum Catalysts*, *Inorganic Chemistry*, 53, 2014, pp. 9860-9869.
- 110 A. Das, Z. Han, W.W. Brennessel, P.L. Holland, R. Eisenberg, *Nickel Complexes for Robust Light-Driven and Electrocatalytic Hydrogen Production from Water*, *ACS Catalysis*, 5, 2015, pp.1397-1406.
- 111 H. Rao, Z.-Y. Wang, H.-Q. Zheng, X.-B. Wang, C.-M. Pan, Y.-T. Fan, H.-W. Hou, *Photocatalytic hydrogen evolution from a cobalt/nickel complex with dithiolene ligands under irradiation with visible light*, *Catalysis Science & Technology*, 5, 2015, pp. 2332-2339.
- 112 R. Eisenberg, H.B. Gray, *Noninnocence in Metal Complexes: A Dithiolene Dawn*, *Inorganic Chemistry*, 50, 2011, pp. 9741-9751.
- 113 A. Zarkadoulas, M.J. Field, C. Papatriantafyllopoulou, J. Fize, V. Artero, C.A. Mitsopoulou, *Experimental and Theoretical Insight into Electrocatalytic Hydrogen Evolution with Nickel Bis(aryldithiolene) Complexes as Catalysts*, *Inorganic Chemistry*, 55, 2016, pp. 432-444.
- 114 C. Makedonas, C.A. Mitsopoulou, *The Relationship Between Aromaticity and Charge-Transfer Transitions: A Combined Study of Square-Planar Metal Complexes Based on DFT, NMR and Nucleus-Independent Chemical Shifts*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 2006, pp. 2460-2468.
- 115 C. Makedonas, C.A. Mitsopoulou, *An Investigation of the Reactivity of [(diimine)(dithiolato)M] Complexes Using the Fukui Functions Concept*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 2006, pp. 590-598.
- 116 C. Makedonas, C.A. Mitsopoulou, *Introduction of Modified Electronic Parameters – Searching for a Unified Ligand Properties Scale through the Electrophilicity Index Concept*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 2007, pp. 4176-4189.

- 117 Han Z., Mc Namara W.R., Eum M.-S., Holland P.L., Eisenberg R., *A Nickel Thiolate Catalyst for the Long-Lived Photocatalytic Production of Hydrogen in a Noble-Metal-Free System*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 2012, pp. 1667-1670.
- 118 M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, *Acid–Base Equilibria of (2,2′-Bipyridyl-4,4′-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania*, *Inorganic Chemistry*, 38,1999, pp. 6298-6305.
- 119 A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L.P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, *Sensitization of nanocrystalline TiO₂ film by ruthenium(II) diimine dithiolate complexes*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 145, 2001, pp. 135-141.
- 120 C.L. Linfoot, P. Richardson, K.L. McCall, J.R. Durrant, A. Morandeira, N. Robertson, *A nickel-complex sensitiser for dye-sensitised solar cells*, *Solar Energy*, 85, 2011, pp.1195-1203.
- 121 T.-T. Bui, B. Garreau-de Bonneval, K.I. Moineau-Chane Ching, *Synthesis and preliminary physical properties of new neutral tetraalkoxy-substituted nickel bis(1,2-dithiolene) complexes*, *New Journal of Chemistry*, 34 (2010) 337-347.
- 122 K. Ohta, A. Takagi, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, T. Inabe, Y. Maruyama, *Novel discotic liquid crystals obtained from substituted bis(dithiolene)nickel complexes*, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1986) 883-885.
- 123 G.N. Schrauzer, V.P. Mayweg, W. Heinrich, *Concerning the Synthesis of Dithio- α -diketone Complexes of Transition Metals from Thiophosphates of 1,2-Dithiols*, *Inorganic Chemistry*, 4 (1965) 1615-1617.
- 124 T.M.H. Vuong, T.-T. Bui, A. Sournia-Saquet, A. Moreau, K.I.M.-C. Ching, *Heteroleptic Bis(cis-1,2-disubstituted ethylene-1,2-dithiolato)nickel Complexes Obtained by Ligand-Exchange Reaction: Synthesis and Properties*,

- Inorganic Chemistry, 53 (2014) 2841-2847.
- 125 C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, D.Katakis, E. Vrachnou, *Dithiolenes: a cheap alternative to platinum for catalytic dihydrogen formation. The case of tris-[1-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethylenedithiolenic-S,S'] tungsten*, J. Mol. Catal., 67 (1991) 137-146
 - 126 Διδακτορική διατριβή της Χ.Α. Μητσοπούλου, *Σύνθεση διθειολενικών συμπλόκων του βολφραμίου και μολυβδαινίου και μελέτη της φωτοκαταλυτικής και καταλυτικής δράσης του συμπλόκου τρις-[1-(4-μεθοξυφαινυλο)-2-φαινυλο-1,2-αιθυλενοδιθειολενικού-S,S'] βολφραμίου*, Αθήνα 1989.
 - 127 T.H. Lowry, K.S. Richardson, *Mechanism and theory in organic chemistry*, Harper & Row, New York, 1987
 - 128 P. Falaras, C.-A. Mitsopoulou, D. Argyropoulos, E. Lyris, N. Psaroudakis, E. Vrachnou, D. Katakis, *Synthesis, Cyclic Voltammetric and Electrospray Mass Spectrometric Studies of a Series of Tris-Substituted 1,2-Dithiolene Complexes of Tungsten and Molybdenum*, Inorganic Chemistry, 34 (1995) 4536-4542.]
 - 129 [E.C. Constable, A.H. Redondo, C.E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, *Copper(i) complexes of 6,6'-disubstituted 2,2'-bipyridine dicarboxylic acids: new complexes for incorporation into copper-based dye sensitized solar cells (DSCs)*, Dalton Transactions, (2009) 6634-6644.]
 - 130 R. Bolligarla, B.K. Tripuramallu, V. Sreenivasulu, S.K. Das, *Synthesis and structural characterization of potassium coordination polymers based on a copper-bis(dithiolato) complex: Role of coordinating solvents and counter cation*, Indian Journal of Chemistry -Section A (IJC-A), 50A (2011) 1410-1417.
 - 131 W.R. McNamara, Z. Han, C.-J. Yin, W.W. Brennessel, P.L. Holland, R. Eisenberg, *Cobalt-dithiolene complexes for the photocatalytic and electrocatalytic reduction of protons in aqueous solutions*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 109 (2012) 15594-15599.

- 132 A.J. Lees, *Luminescence properties of organometallic complexes*, Chemical Reviews, 87 (1987) 711-743.
- 133 Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, B. Probst, R. Kontic, G.R. Patzke, *An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate*, Applied Catalysis A: General, 375 (2010) 140-148.
- 134 E. Hontzopoulos, J. Konstantatos, E. Vrachnou-Astra, D. Katakis, *Homogeneous catalytic action of a nickel dithiolene complex, leading to dihydrogen formation from N,N'-dimethyl-4,4'-dipyridinium radical ion solutions*, Journal of Molecular Catalysis, 31 (1985) 327-333.
- 135 J.V. Caspar, T.J. Meyer, *Photochemistry of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+) ion (Ru(bpy)₃²⁺)*. Solvent effects, Journal of the American Chemical Society, 105 (1983) 5583-5590.
- 136 K. Ray, S. Debeer George, E.I. Solomon, K. Wieghardt, F. Neese, *Description of the ground-state covalencies of the bis(dithiolato) transition-metal complexes from X-ray absorption spectroscopy and time-dependent density-functional calculations*, Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 13 (2007) 2783-2797.
- 137 S. Sproules, K. Wieghardt, *Dithiolene radicals: Sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy and Harry's intuition*, Coordination Chemistry Reviews, 255 (2011) 837-860.