



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ « ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ »

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Παραγωγή υδρογόνου με ανιοντικά
διθειολενικά μονομεταλλικά σύμπλοκα του Ni(II)**

**ΖΩΗ ΜΟΔΙΑΝΑΚΗ
ΓΕΩΛΟΓΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΜΑΙΟΣ 2015

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Παραγωγή υδρογόνου με ανιοντικά
διθειολενικά μονομεταλλικά σύμπλοκα του Ni(II)

ΖΩΗ ΜΟΔΙΑΝΑΚΗ

A.M. : 131603

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

Χ. ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια στο τμήμα Χημείας του ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ ΧΡΙΣΤΙΑΝΑ

ΠΙΤΣΙΚΑΛΗΣ ΜΑΡΙΝΟΣ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΤΡΙΝΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 18-5-2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία διενεργήθηκε στα πλαίσια της εκπόνησης μεταπτυχιακής εργασίας ειδίκευσης για το μεταπτυχιακό πρόγραμμα “Κατάλυση και Εφαρμογές της” του τμήματος Χημείας, του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στο εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας. Το θεωρητικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει κάποιες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου, την ανάλυση της φωτοκατάλυσης και ορισμένα ομογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγής υδρογόνου, ενώ το πειραματικό μέρος εστιάζει στις δοκιμές συστημάτων με ανιοντικούς διθειολενικούς μονομεταλλικούς καταλύτες του νικελίου για ανίχνευση υδρογόνου καθώς και στη διερεύνηση του μηχανισμού και τη βελτιστοποίηση ενός εξ αυτών. Πιο συγκεκριμένα, δοκιμάστηκαν τα εξής συστήματα για ανίχνευση υδρογόνου: 4,5-διφαινυλο-1,2 αιθυλενο-διθειολάτο τετραβουτυλαμμώνιο (TBA)⁺[Ni(dpdt)(mnt)]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN / H₂O / ασκορβικό οξύ, 1,2-βενζοδιθειολένιο (TBA)⁺[Ni(bdt)₂]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN / H₂O / ασκορβικό οξύ, μαλεονιτριλ-διθειολάτο τετραβουτυλαμμώνιο (TBA)⁺[Ni(mnt)₂]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN / H₂O / ασκορβικό οξύ, τολουολο-3,4-διθειολάτο τετραβουτυλαμμώνιο (TBA)⁺[Ni(tdt)₂]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN / H₂O / ασκορβικό οξύ, 2-θειοξό-1,3διθειολ-4,5-διθειολάτο τετραβουτυλαμμώνιο (TBA)⁺[Ni(dmit)₂]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN / H₂O / ασκορβικό οξύ, ενώ επιλέχθηκε το (TBA)⁺ / [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN / H₂O / ασκορβικό οξύ για βελτιστοποίηση και διερεύνηση του καταλυτικού μηχανισμού με τροποποίηση των παραμέτρων: συγκέντρωση καταλύτη, φωτοευαισθητοποιητή, αναλογία ακετονιτριλίου:νερού, pH, θερμοκρασία, διαλύτης (DMF). Για τη διερεύνηση του μηχανισμού χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis και φασματοσκοπία διέγερσης-εκπομπής (φθορισμού).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ανιοντικοί μονομεταλλικοί καταλύτες του νικελίου για παραγωγή υδρογόνου

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: σύμπλοκα νικελίου, διθειολένια, παραγωγή υδρογόνου, ομογενής φωτοκατάλυση

ABSTRACT

This work was conducted within the MSc thesis in the field of “Catalysis and its applications”, at the Inorganic Laboratory of the Chemistry Department of University of Athens. It covers literature photocatalytic systems for hydrogen production with homogeneous photocatalysis. In the experimental part our efforts for hydrogen production by using anionic dithiolene monometallic nickel complexes as catalysts are being reported. More specifically, the following systems have been tested for hydrogen production (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN / H₂O / L-ascorbic acid, (TBA)⁺[Ni(bdt)₂]⁻/ [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN/ H₂O/L-ascorbic acid, (TBA)⁺[Ni(mnt)₂]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/ MeCN/ H₂O/ L-ascorbic acid, (TBA)⁺[Ni(tdt)₂]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN/ H₂O/ L-ascorbic acid, (TBA)⁺ [Ni(dmit)₂]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN/ H₂O/ L-ascorbic acid. Furthermore, the optimization of hydrogen production rate and the mechanism of the (TBA)⁺[Ni(dpdt)(mnt)]⁻/ [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / MeCN / H₂O / L-ascorbic acid system have also been studied. Modification parameters include: catalyst concentration, photosensitizer concentration, acetonitrile:water ratio, pH, temperature, solvent (DMF). During this thesis, Uv-Vis and emission spectroscopy was used for characterization and stability studies of the system.

SUBJECT AREA: Anionic monometallic nickel catalysts for hydrogen production

KEY WORDS: nickel complexes, dithiolenes, hydrogen production, homogeneous photocatalysis

Αφιερωμένο στην οικογένειά μου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών από τους πόρους του Ειδικού Λογαριασμού Κονδυλίων Έρευνας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια μου κ. Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια του Τομέα της Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών, για την ανάθεση του θέματος της ερευνητικής εργασίας, την επιστημονική της καθοδήγηση και την μεταδοτικότητα της. Τέλος, την ευχαριστώ ιδιαίτερα για την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή του Τομέα Ανόργανης Χημείας κ. Κυρίτση Παναγιώτη για τη βοήθειά του σε θέματα που άπτονται του θεωρητικού μέρους της ερευνητικής μου εργασίας καθώς και τον κ. Παπαβασιλείου Γεώργιο που σύνθεσε ένα από τα σύμπλοκα αυτής της ερευνητικής εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω όλους τους υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου. Πιο συγκεκριμένα, ευχαριστώ τον Αθανάσιο Ζαρκαδούλα, ο οποίος σύνθεσε τους καταλύτες που χρησιμοποίησα, φρόντισε για την αρχική επιστημονική μου κατάρτιση και με την καινοτόμα σκέψη του με βοήθησε σε διάφορα εμπόδια που αντιμετώπισα στην πειραματική διαδικασία. Ευχαριστώ θερμά την Ευγενεία Κουτσούρη για την ακριβή εκμάθηση τεχνικών και που με την προσήλωσή της στον εκπαιδευτικό ρόλο που τη διακρίνει, συμμετείχε καταλυτικά σε όλα τα στάδια της ερευνητικής μου εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ την Χριστίνα Κεφαλίδη και την Κωνσταντίνα Κυπραίου που με βοήθησαν στην εξοικείωση με τον εξοπλισμό και στην διάθεσή τους να λύσουν όλες τις απορίες μου.

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

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου για την συνεχή παρότρυνσή τους να προοδεύω, αλλά και για την ψυχολογική και υλική βοήθειά τους.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	26
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	28
ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	28
1.1 Ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου	28
1.2 Τεχνητή φωτοσύνθεση	28
1.3 Φωτοκαταλυτική παραγωγή του διυδρογόνου από το νερό	30
1.4 Τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	32
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	32
2.1 Ορισμός φωτοκατάλυσης	32
2.2 Φωτοκαταλυτικοί μηχανισμοί παραγωγής υδρογόνου	32
2.2.1 Βασικές αρχές μηχανισμού	32
2.2.2 Το πρώτο καταλυτικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου	35
2.3 Στοιχεία καταλυτικών συστημάτων	37
2.3.1 Ομογενείς καταλύτες	37
2.3.2 Μικροετερογενείς καταλύτες	41
2.3.3 Συνδεδεμένα συστήματα καταλυτών- φωτοευαισθητοποιητών	41
2.3.4 Φωτοευαισθητοποιητές	43
2.3.4 Δότες ηλεκτρονίων (Electron Donors)	45
2.3.5 Δέκτες ηλεκτρονίων (electron acceptors)	45
2.3.6 Επίδραση ποικίλων παραμέτρων στην πειραματική πορεία	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	50
ΟΜΟΓΕΝΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	50
3.1 Προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου με καταλύτη Co	50
3.2 Προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου με καταλύτη Ni	53
3.3 Παραγωγή υδρογόνου με καταλύτη τις υδρογονάσες	56
3.3.1 Δομή και δράση [Ni-Fe] υδρογονάσης	57
3.3.2 Καταλυτικός κύκλος [Ni-Fe] υδρογονάσης ¹⁴	58
3.3.3 Η παρουσία του υδρογόνου ως υποκαταστάτη στις υδρογονάσες	60
3.3.4 Σύμπλοκα του διυδρογόνου	61
3.3.5 Σύμπλεξη και διάσπαση του διυδρογόνου	61
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	65

ΟΡΓΑΝΑ, ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	65
1.1 Συσσκευές	65
1.2 Λογισμικά	67
1.3 Λοιπός εργαστηριακός εξοπλισμός	67
1.4 Αντιδραστήρια και αέρια	68
1.5 Μεθοδολογία	69
1.5.1 Προετοιμασία φωτοκαταλυτικών πειραμάτων	69
1.5.2 Παρασκευή διαλύματος ασκορβικού οξέος	70
1.5.3 Μεθοδολογία φασμάτων απορρόφησης UV-vis	70
1.5.4 Μεθοδολογία φασμάτων απορρόφησης UV-vis καταλυτικών συστημάτων.	70
1.5.5 Μεθοδολογία για την μελέτη κινητικής του καταλύτη (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ σε MeCN	71
1.5.6 Μεθοδολογία για την μελέτη κινητικής του φωτοκαταλυτικού συστήματος cat: (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ /PS: [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ ·6·H ₂ O/ MeCN:H ₂ O/ασκορβικό οξύ	71
1.5.7 Μεθοδολογία πειραμάτων αποδιέγερσης του Ru(bpy) ₃ ²⁺ με προσθήκη καταλύτη (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	73
ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ, ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΚΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ, ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	73
2.1 Διθειονικά σύμπλοκα του Ni(II)	73
2.2 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis καταλυτών	74
2.3 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis καταλυτικών συστημάτων	80
2.4 Μελέτη κινητικής καταλύτη (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ σε MeCN	84
2.5 Μελέτη κινητικής καταλυτικού συστήματος (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ /Ru(bpy) ₃ Cl ₂ · 6H ₂ O/MeCN:H ₂ O/L-ασκορβικό οξύ	85
2.6 Φθορισμός του [Ru(bpy) ₃] ²⁺ με προσθήκη καταλύτη (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	89
ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΝΕΡΟΥ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	89
3.1 Συστήματα μονομεταλλικών ανιοντικών διθειολενικών συμπλόκων/ [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ · 6·H ₂ O/MeCN/H ₂ O	89
3.2 Επίδραση της μεταβολής συγκέντρωσης καταλύτη στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ ·6·H ₂ O/ MeCN/ H ₂ O.	91
3.3 Επίδραση της μεταβολής θερμοκρασίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ ·6H ₂ O/MeCN/H ₂ O.	94

3.4 Επίδραση της μεταβολής συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA) ⁺ Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / [Ru(bpy) ₃] Cl ₂ ·6H ₂ O/MeCN/H ₂ O	95
3.5 Επίδραση της μεταβολής της αναλογίας MeCN: στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA) ⁺ Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / [Ru(bpy) ₃] Cl ₂ ·6H ₂ O/MeCN/H ₂ O	98
3.5.1 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης φωτοευαισθητοποιητή στην αναλογία 1:2 (MeCN:H ₂ O) στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA) ⁺ Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / [Ru(bpy) ₃] Cl ₂ ·6H ₂ O/MeCN/H ₂ O	100
3.5.2 Επίδραση της μεταβολής του pH του διαλύματος ασκορβικού οξέος στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA) ⁺ Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / [Ru(bpy) ₃] Cl ₂ ·6H ₂ O/MeCN/H ₂ O	102
3.6 Επίδραση της αλλαγής του διαλύτη MeCN σε DMF στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / [Ru(bpy) ₃] Cl ₂ ·6H ₂ O/MeCN/H ₂ O.	103
3.7 Επίδραση της προσθήκης υδραργύρου στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / [Ru(bpy) ₃] Cl ₂ ·6H ₂ O/MeCN/H ₂ O	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	108
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	108
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	110
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΟΝΥΜΑ	111
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	112

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 1.2.1: Απλοποιημένο σχήμα φωτοσύνθεσης όπου ξεχωρίζουν οι δύο αντιδράσεις οξειδωσης (παραγωγή ατομικού οξυγόνου) και αναγωγής (παραγωγή διυδρογόνου) με προσθήκη δέκτη και δότη ηλεκτρονίων.....**29**
- Σχήμα 2.2.1.1: Απεικόνιση της οξειδωτικής πορείας και της αναγωγικής πορείας απόσβεσης με τα εξής στοιχεία συστήματος: φωτοευαίσθητοποιητή (PS), δότη ηλεκτρονίων (ED), δέκτη ηλεκτρονίων (EA).....**32**
- Σχήμα 2.2.1.2: Πιθανές πορείες για την παραγωγή υδρογόνου.....**33**
- Σχήμα 3.2.3: Προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής διυδρογόνου από τον καταλύτη 1α.....**54**
- Σχήμα 2.2.1: Φάσματα απορρόφησης Uv-vis (1-μαύρο χρώμα) $(TBA)^+ [Ni(dpdt)(mnt)]^- (10^{-4}M)$ /MeCN-χωρίς ακτινοβολήση, (2-γκρι) $(TBA)^+ [Ni(dpdt)(mnt)]^- (0,67 \cdot 10^{-4}M)$ - MeCN:H₂O 2:1-(ασκορβικό οξύ) (0,06M, pH=4), (3-κόκκινο): $(TBA)^+ [Nidpdt)(mnt)]^- (0,67 \cdot 10^{-4}M)$ / 2:1 MeCN:H₂O pH=4 /ασκορβικό οξύ 0,06M – Μετά από ακτινοβολήση 3h.....**74**
- Σχήμα 2.2.2: Φάσματα απορρόφησης Uv-vis (1-μαύρο χρώμα): $(TBA)^+ [Ni(bdt)_2]^- (10^{-4}M)$ / MeCN, χωρίς ακτινοβολήση, (2-γκρι): $(TBA)^+ [Ni(bdt)_2]^- (0,67 \cdot 10^{-4}M)$ / - MeCN:H₂O (2:1)-(ασκορβικό οξύ 0,06M) (3-κόκκινο): $(TBA)^+ [Ni(bdt)_2]^- (0,67 \cdot 10^{-4}M)$ / - MeCN:H₂O (2:1)-(ασκορβικό οξύ 0,06M), μετά από ακτινοβολήση 3h.....**75**
- Σχήμα 2.2.3: Φάσματα απορρόφησης Uv-vis (1-μαύρο χρώμα): $(TBA)^+ [Ni(tdt)_2]^- (10^{-4}M)$ /MeCN χωρίς ακτινοβολήση, (2-γκρι): $(TBA)^+ [Ni(tdt)_2]^- (0,67 \cdot 10^{-4}M)$ /- MeCN:H₂O (2:1) -(ασκορβικό οξύ (0,06M)), (3-κόκκινο): $(TBA)^+ [Ni(tdt)_2]^- (0,67 \cdot 10^{-4}M)$ / 2:1 MeCN:H₂O pH=4 /ασκορβικό οξύ 0,06M μετά από ακτινοβολήση 3h.....**76**
- Σχήμα 2.2.4: Φάσματα απορρόφησης Uv-vis του (1-μαύρο χρώμα): $(TBA)^+ [Ni(mnt)_2]^- (10^{-4}M)$ /MeCN – χωρίς ακτινοβολήση /MeCN, (2-γκρι): $(TBA)^+ [Ni(mnt)_2]^- (0,67 \cdot 10^{-4}M)$ / 2:1 MeCN:H₂O pH=4 /ασκορβικό οξύ 0,06M – χωρίς ακτινοβολήση, (3-κόκκινο): $(TBA)^+ [Ni(mnt)_2]^- (0,67 \cdot 10^{-4}M)$ / 2:1 MeCN:H₂O pH=4 /ασκορβικό οξύ 0,06M – Μετά από ακτινοβολήση 3h.....**77**
- Σχήμα 2.2.5: Φάσματα απορρόφησης Uv-vis (1-μαύρο χρώμα): $(TBA)^+ [Ni(dmit)_2]^- (10^{-4}M)$ / MeCN – χωρίς ακτινοβολήση (2-γκρι): $(TBA)^+ [Ni(dmit)_2]^-$

(0,67·10 ⁻⁴ M)/ 2:1 MeCN:H ₂ O pH=4 /ασκορβικό οξύ 0,06M – χωρίς ακτινοβόληση, (3-κόκκινο): (TBA) ⁺ [Ni(dmit) ₂] ⁻ (0,67·10 ⁻⁴ M)/ 2:1 MeCN:H ₂ O pH=4 /ασκορβικό οξύ 0,06M – Μετά από ακτινοβόληση 3h.....	78
Σχήμα 2.3.1: Φάσματα απορρόφησης UV-vis (1-μαύρο): (TBA) ⁺ [Ni(bdt) ₂] ⁻ (2,3·10 ⁻⁴ M)/ [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ ·6H ₂ O (3,7·10 ⁻⁴ M)/ MeCN:H ₂ O(1:1)/ ασκορβικό οξύ (0,1M) pH=4 – χωρίς ακτινοβόληση (2-κόκκινο) μετά από ακτινοβόληση 24 ωρών.....	80
Σχήμα 2.3.2: Φάσματα απορρόφησης UV-vis του (1-μαύρο): (TBA) ⁺ [Ni(tdt) ₂] ⁻ (2,3·10 ⁻⁴ M)/ [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ ·6H ₂ O (3,7·10 ⁻⁴ M)/ MeCN:H ₂ O(1:1)/ ασκορβικό οξύ (0,1M) pH=4 – χωρίς ακτινοβόληση (2-κόκκινο) ακτινοβόληση 24 ωρών.....	81
Σχήμα 2.3.3: Φάσματα απορρόφησης UV-vis του του συστήματος (TBA) ⁺ [Ni(mnt) ₂] ⁻ (2,3·10 ⁻⁴ M) / [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ ·6H ₂ O (3,7·10 ⁻⁴ M) / MeCN:H ₂ O (1:1)/ ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4, πριν την ακτινοβόληση (μαύρο) και μετά την ακτινοβόληση (κόκκινο).....	82
Σχήμα 2.3.4: Φάσματα απορρόφησης UV-vis του συστήματος (TBA) ⁺ [Ni(dmit) ₂] ⁻ (2,3·10 ⁻⁴ M) / [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ ·6H ₂ O (3,7·10 ⁻⁴ M)/ MeCN:H ₂ O (1:1)/ ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4, ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4, πριν την ακτινοβόληση (μαύρο) και μετά την ακτινοβόληση (κόκκινο).....	83
Σχήμα 2.4.1: Μελέτη κινητικής καταλύτη (TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻ (2,483·10 ⁻⁴ M) σε MeCN,για 48h χωρίς ακτινοβόληση.....	84
Σχήμα 2.5.1: Μελέτη κινητικής του συστήματος (TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻ (10 ⁻⁵ M)/ Ru(bpy) ₃ Cl ₂ · 6·H ₂ O(1,2·10 ⁻⁵ M)/ MeCN:H ₂ O (1:1)/L-ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4, (από 0-960 λεπτά).	85
Σχήμα 2.6.1: Αποδιέγερση [Ru(bpy) ₃] ²⁺ (1,69mM) από τον cat: (TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻ (3mM) σε MeCN.....	86
Σχήμα 2.6.2: STERN VOLMER για την αποδιέγερση του φωτοευαίσθητοποιητή [Ru(bpy) ₃] ²⁺	87
Σχήμα 3.1.1: Απόδοση παραγόμενου υδρογόνου των συστημάτων [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ ·6H ₂ O] (3,7 10 ⁻⁴ M)/ (TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻ - (TBA) ⁺ [Ni(dmit) ₂] ⁻ - (TBA) ⁺ [Ni(bdt) ₂] ⁻ - (TBA) ⁺ [Ni(mnt) ₂] ⁻ - (TBA) ⁺ [Ni(tdt) ₂] ⁻ (2,3μM)/	

MeCN:H₂O(1:1)/ασκορβικό οξύ 0,1M- 25°C- ακτινοβολήση λ=400-700nm.....**90**

Σχήμα 3.2.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη: (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (2,3·10⁻⁷M), (2,3·10⁻⁶M), (2,3·10⁻⁵M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (3,7·10⁻⁴ M) /MeCN: H₂O (1:1) /ασκορβικό οξύ 0,1M pH=4, ακτινοβολήση (λ=400-700nm):3h, θερμοκρασία:25°C.....**92**

Σχήμα 3.2.2: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη: (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (10⁻⁶M),(2,3·10⁻⁶M), (3·10⁻⁶M), (5·10⁻⁶M), (8·10⁻⁶M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (3,7·10⁻⁴ M) /MeCN: H₂O (1:1) /ασκορβικό οξύ 0,1M pH=4, ακτινοβολήση (λ=400-700nm):3h, θερμοκρασία:25°C.....**92**

Σχήμα 3.3.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες θερμοκρασίες του φωτοκαταλυτικού συστήματος (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (10⁻⁶M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (3,7·10⁻⁴ M) /MeCN: H₂O (1:1) /ασκορβικό οξύ 0,1M pH=4, ακτινοβολήση (λ=400-700nm):3h.....**94**

Σχήμα 3.4.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις PS. Φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (10⁻⁶M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (3,7 10⁻⁵ M), (3,7 10⁻³ M), (3,7 10⁻⁴M)/MeCN: H₂O (1:1) /ασκορβικό οξύ 0,1M pH=4, ακτινοβολήση (λ=400-700nm), ακτινοβολήση για 3h.....**96**

Σχήμα 3.4.2: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις PS. Φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺[Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (10⁻⁶M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (1,5 10⁻⁴M), (2,5 10⁻⁴M), (5,5 10⁻⁴M), (3·10⁻⁴M)/ MeCN: H₂O (1:1) /ασκορβικό οξύ 0,1M pH=4, ακτινοβολήση (λ=400-700nm), ακτινοβολήση για 3h.....**96**

Σχήμα 3.5.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες αναλογίες MeCN:H₂O, συγκεντρώσεις L-ascorbic acid και pH διαλύματος. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ni(dpdt)(mnt)]⁻(TBA)⁺ (10⁻⁶M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O (3· 10⁻⁴M),/ακτινοβολήση (λ=400-700nm), ακτινοβολήση για 3h.....**99**

Σχήμα 3.5.1.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις PS στην αναλογία 1:2 (MeCN:H₂O). Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O / (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (1μM) /MeCN:H₂O/ασκορβικό οξύ (0,125M)/ ακτινοβολήση (λ=400-700nm),για 3h.....**99**

Σχήμα 3.5.2.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις pH στην αναλογία 1:2 (MeCN:H₂O). Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O (0,3mM) / (TBA)⁺[Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (1μM)/ MeCN:H₂O/ασκορβικό οξύ (0,125M)/ ακτινοβολήση (λ=400-700nm),για 3h.....**102**

Σχήμα 3.6.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες αναλογίες και διαφορετικούς διαλύτες. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O (0,3mM) / (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (1μM)/ MeCN:H₂O-ασκορβικό οξύ 0,125M (1:2)/(0,1M) (1:1)/ ακτινοβολήση (λ=400-700nm),για 3h.....**103**

Σχήμα 3.7.1: Παραγωγή H₂ παρουσία 1ml Hg και χωρίς. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O (0,55mM) / (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (1μM)/ MeCN:H₂O (1:2)/ασκορβικό οξύ (0,125M) /ακτινοβολήση (λ=400-700nm),για 3h, 20°C.....**105**

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.2.1.1: Ομολυτικός μηχανισμός	34
Εικόνα 2.2.1.2: Ετερολυτικός μηχανισμός	34
Εικόνα 2.2.2.1: (Επάνω) Σχηματική αναπαράσταση των οξειδοαναγωγικών κύκλων για την φωτοαναγωγή του νερού προς παραγωγή υδρογόνου κάτω από την επίδραση ορατού φωτός από τον OSRAY $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{MV}^{2+}/\text{EDTA}/\text{κολλοειδής Pt}$	36
Εικόνα 2.3.3.1: Συνδεδεμένα συστήματα καταλυτών-φωτοευαισθητοποιητών	41
Εικόνα 2.3.6.1: κοβαλοξίμη.....	46
Εικόνα 2.3.6.2: καταλύτης $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	46
Εικόνα 2.3.6.3: Δομή φωτοευαισθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ σε συνδυασμό με καταλύτη $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	46
Εικόνα 2.3.6.4 :Φωτοευαισθητοποιητής με μέταλλο την πλατίνα.....	48
Εικόνα 2.3.6.5: Εωσίνη φωτοευαισθητοποιητής, χωρίς μέταλλο, με Br.....	48
Εικόνα 3.1.1: Δις-διθειολενικοί καταλύτες Co.....	49
Εικόνα 3.1.2: Βασικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου με καταλύτες Co.	50
Εικόνα 3.2.1: Σύμπλοκα του Ni(II).....	52
Εικόνα 3.2.2: Παραγωγή υδρογόνου από το σύστημα καταλύτη Ia (40μM), FI (0,5mM), TEA (7Mm), EtOH/H ₂ O 1:1 (50mL), pH=12 μετά από ακτινοβόληση (520nm LED). Τα βέλη υποδηλώνουν την αναπλήρωση TEA (0,1%v/v). Uv-vis φάσματα κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης.....	54
Εικόνα 3.3.1.1: Σχηματική αναπαράσταση (αριστερά) και κρυσταλλικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων X (δεξιά) της $[\text{NiFe}]$ υδρογονάσης.....	56
Εικόνα 3.3.2.1: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος $[\text{NiFe}]$ υδρογονάσης. Περιλαμβάνει και τις 3 πιθανές δομές σύνδεσης του H ₂ στο στάδιο της Ni-R οξείδωσης.....	58
Εικόνα 3.3.3.1: Οργανομεταλλικό σύμπλοκο W.....	59
Εικόνα 3.3.4.1: Οι σ δεσμοί του συμπλεγμένου υδρογόνου. Δεσμός 3 κέντρων- 2 ηλεκτρονίων.....	60

Εικόνα 3.3.5.1: Σχηματική αναπαράσταση δεσμών μετάλλου διυδρογόνου.....	60
Εικόνα 3.3.5.2: Ομολυτική υδρογόνωση.....	61
Εικόνα 3.3.5.3: Ετερολυτική διάσπαση διαμοριακά και ενδομοριακά.....	63
Εικόνα 1.1.1: Παραγωγή διυδρογόνου στο σύστημα Cat: (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ (1μM)/PS: Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O (5,5·10 ⁻⁴ M)/ασκορβικό οξύ (0,2M) pH=4/ MeCN:H ₂ O 1:1.....	64
Εικόνα 1.1.2: Πειραματική διάταξη συστήματος (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6·H ₂ O/ ασκορβικό οξύ/ MeCN:H ₂ O.....	66
Εικόνα 2.1.3: (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ (ασύμμετρος καταλύτης) Mr= 683,70 gr/mole.....	72
Εικόνα 2.1.4: (TBA) ⁺ [Ni(bdt) ₂] ⁻ (συμμετρικός καταλύτης) Mr= 581,61gr/mole	72
Εικόνα 2.1.5: (TBA) ⁺ [Ni(tdt) ₂] ⁻ (ασύμμετρος καταλύτης) Mr=609,66 gr/mole	73
Εικόνα 2.1.6: (TBA) ⁺ [Ni(mnt) ₂] ⁻ (συμμετρικός καταλύτης) Mr=581,53 gr/mole	73
Εικόνα 2.1.7: (TBA) ⁺ [Ni(dmit) ₂] ⁻ (συμμετρικός καταλύτης) Mr=693,87 gr/mole	73

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.3.1.1: Συστατικά, αποδόσεις, μηχανισμοί, αναφορές για παραγωγή H ₂ σε ομογενή συστήματα.....	38
Πίνακας 2.3.1.2: Αποδόσεις διάφορων καταλυτών στο σύστημα [Ru(bpy) ₃] ²⁺ 5.65x10 ⁻⁵ M, MV ²⁺ 3x10 ⁻³ M, EDTA 0.1M, λ=453nm, pH=5.....	38
Πίνακας 2.3.2.1: Είδη καταλυτών.....	39
Πίνακας 2.3.4.1: Είδη φωτοευαισθητοποιητών.....	44
Πίνακας 3.1.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H ₂ . Φωτοκαταλυτικά συστήματα [Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O]/ (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ - (TBA) ⁺ [Ni(dmit) ₂] ⁻ - (TBA) ⁺ [Ni(bdt) ₂] ⁻ - (TBA) ⁺ [Ni(mnt) ₂] ⁻ - (TBA) ⁺ [Ni(tdt) ₂] ⁻ / MeCN/ H ₂ O με ακτινοβολήση λ = 400-700nm και θερμοκρασία περίπου στους 25°C.....	88
Πίνακας 3.2.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H ₂ με διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O]/ (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ /MeCN/H ₂ O με ακτινοβολήση λ = 400-700nm και θερμοκρασία περίπου 25°C.....	91
Πίνακας 3.3.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H ₂ σε διάφορες θερμοκρασίες. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O]/ (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ /MeCN/H ₂ O με ακτινοβολήση λ= 400-700nm.....	93
Πίνακας 3.4.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H ₂ με μεταβολή της συγκέντρωσης PS. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O]/ (TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ /MeCN/H ₂ O με ακτινοβολήση λ = 400-700nm και θερμοκρασία περίπου 25°C.....	95
Πίνακας 3.5.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H ₂ με μεταβολή της αναλογίας MeCN:H ₂ O του φωτοκαταλυτικού συστήματος (TBA) ⁺ Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / [Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O]/ [MeCN/ H ₂ O με ακτινοβολήση λ = 400-700nm και θερμοκρασία.....	98
Πίνακας 3.5.1.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H ₂ με μεταβολή της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή του φωτοκαταλυτικού συστήματος (TBA) ⁺ Ni(dpdt)(mnt)] ⁻ / [Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O]/ [MeCN/H ₂ O με	

ακτινοβολήση $\lambda = 400-700\text{nm}$ και σε θερμοκρασία περίπου 25°C**100**

Πίνακας 3.5.2.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H_2 με μεταβολή του pH διαλύματος ασκορβικού οξέος του φωτοκαταλυτικού συστήματος $(\text{TBA})^+[\text{Ni}(\text{dpedt})(\text{mnt})]^- / [\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] / [\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ με ακτινοβολήση $\lambda = 400-700\text{nm}$ και σε θερμοκρασία περίπου 25°C**101**

Πίνακας 3.6.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H_2 με αλλαγή του διαλύτη MeCN σε DMF στο φωτοκαταλυτικό σύστημα $(\text{TBA})^+[\text{Ni}(\text{dpedt})(\text{mnt})]^- / [\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] / \text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ με ακτινοβολήση $\lambda = 400-700\text{nm}$ και σε θερμοκρασία περίπου 25°C**103**

Πίνακας 3.7.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H_2 με προσθήκη 1 ml Hg και χωρίς αυτήν στο φωτοκαταλυτικό σύστημα $(\text{TBA})^+[\text{Ni}(\text{dpedt})(\text{mnt})]^- / [\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] / \text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ με ακτινοβολήση $\lambda = 400-700\text{nm}$ και σε θερμοκρασία περίπου 20°C**104**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση που μέχρι σήμερα καλύπτεται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα αναμένεται να διπλασιαστεί έως το 2050. Μια τέτοια αύξηση, χωρίς την παράλληλη ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, θα οδηγούσε σε ανεξέλεγκτη αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου και θα ενέτεινε την κλιματική αλλαγή.¹⁻⁵ Παρά την ανάγκη ζωτικής σημασίας για υιοθέτηση νέων μοντέλων παραγωγής ενέργειας, οι εναλλακτικές μορφές ενέργειας έχουν εισχωρήσει με μικρό ποσοστό στην οικονομία, ενώ δεν αποτελούν ακόμη αιφώρες λύσεις λόγω της περιορισμένης διάθεσης τους αλλά και του εκπεμπόμενου ρυπογόνου φορτίου τους. Η παραγωγή υδρογόνου από το νερό αποτελεί μια εξαιρετική λύση για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούμε σήμερα αλλά μέχρι στιγμής δεν είναι εμπορικά εφικτή επιλογή.¹

Το μέλλον των ενεργειακών αποθεμάτων, λοιπόν, θα εξαρτηθεί από τις καινοτομίες στον τομέα του σχεδιασμού φθηνών, αιφώρων και αποτελεσματικών συστημάτων μετατροπής και αποθήκευσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως της ηλιακής.⁶ Τα οφέλη της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε φωτοχημικό δυναμικό μέσα από την διαδικασία της τεχνητής φωτοσύνθεσης έχουν επισημανθεί ήδη από τον προηγούμενο αιώνα.⁷⁻⁸

Το υδρογόνο μπορεί να χαρακτηριστεί ως το καύσιμο του μέλλοντος μιας και συγκεντρώνει διάφορα ουσιώδη χαρακτηριστικά όπως τη μέγιστη ειδική ενθαλπία καύσης σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα, την απεξάρτηση από τον άνθρακα και το μοναδικό προϊόν της οξειδωσης να είναι το νερό. Τέλος, έχει την δυνατότητα αποθήκευσης σε κυψέλες χωρίς τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς των κύκλων Carnot σχετικά με τη μετατροπή της θερμότητας σε έργο.⁹

Αν και οι τρεις δεκαετίες έρευνας δεν έχουν οδηγήσει στο ιδανικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά υψηλής αντοχής, υψηλής δραστηριότητας και οικονομίας, το πεδίο της έρευνας παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον. Για να επιτευχθεί η επανάσταση στον τομέα της ενέργειας πρέπει η έρευνα να κατευθυνθεί προς νέους, φθηνούς, δραστικούς καταλύτες και φωτοευαίσθητοποιητές που θα δρουν σε υδάτινο περιβάλλον

και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ενώ τέλος, θα έχουν τη δυνατότητα αναγέννησης και επανάκτησης μέσα στο σύστημα.¹

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

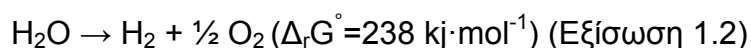
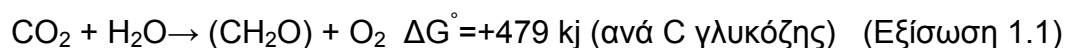
1.1 Ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου

Διάφορες οικολογικές μέθοδοι έχουν προταθεί για την παραγωγή του υδρογόνου. Η παραγωγή υδρογόνου με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης είναι μία από αυτές. Η ηλεκτροκαταλυτική μέθοδος αν και έχει υψηλές αποδόσεις απαιτεί ηλεκτρικό ρεύμα. Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών, ωστόσο, δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτική ακόμη ώστε να έχουμε ευρεία εφαρμογή της ηλεκτροκατάλυσης για παραγωγή υδρογόνου.¹ Στη μέθοδο αυτή τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την αναγωγή παρέχονται από ξηρούς οργανικούς διαλύτες και οξέα απευθείας μέσα στο ομογενές σύστημα ή ετερογενώς μέσω δυναμικού σε ηλεκτρόδιο που σχηματίζει *in situ* το ενεργό κέντρο που απαιτείται. Διαδεδομένοι ηλεκτροκαταλύτες είναι αυτοί του Co^{10-19} , Ni^{19-25} , Mo^{26-31} και $\text{Fe}^{25,32-33}$. Οι καταλύτες αυτοί είναι υψηλής δραστηριότητας και χαμηλού δυναμικού. Ο DuBois και οι συνεργάτες του μελέτησαν διεξοδικά το σύστημα $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)][\text{BF}_4]_2$ και διαπίστωσαν αποδόσεις της τάξεως των $10^5 \text{ mol H}_2 \text{ s}^{-1}$ ²². Κατέληξαν ότι οι ομάδες αμινών στη θέση των υποκαταστατών βοηθούσε να αυξηθεί η δραστηριότητα μέσω της μεταφοράς των πρωτονίων στη σφαίρα σύνταξης του Ni. Η παρουσία του νερού ήταν εξίσου ευνοϊκή αν και ασυνήθιστη. Ετερογενείς καταλύτες Mo έδωσαν πολύ καλές αποδόσεις τόσο σε υδάτινο όσο και σε όξινο μέσο.²⁷ Άλλες μέθοδοι που έχουν προταθεί είναι η αντίστροφη πορεία σύνθεσης της αμμωνίας, της μεθανόλης, των υδρογονωμένων σουλφιδίων και του μεθανίου (τεχνολογία νανοϊνών άνθρακα-ετερογενής κατάλυση), αλλά καμία από αυτές δεν μπορεί να υιοθετηθεί για τις ενεργειακές ανάγκες κλίμακος που απαιτούνται.¹

1.2 Τεχνητή φωτοσύνθεση

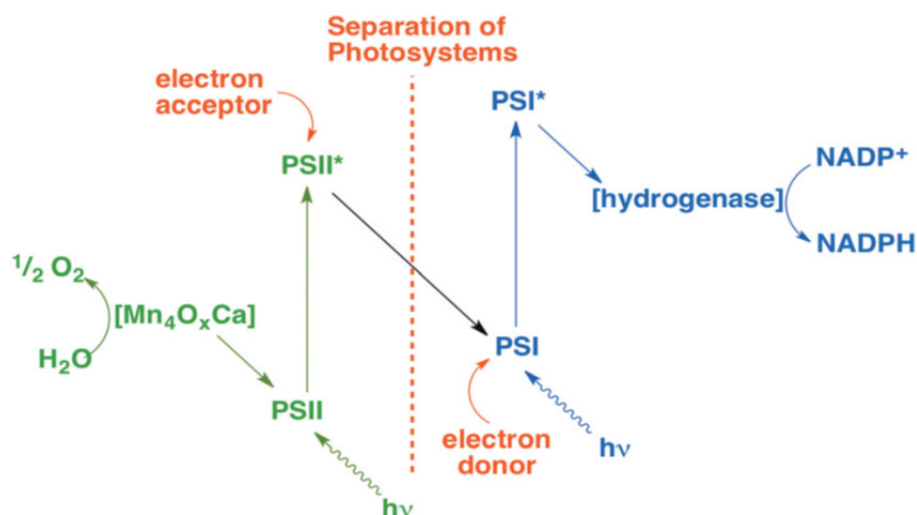
Η τεχνητή φωτοσύνθεση (Artificial Photosynthesis-AP), ή η απευθείας μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημικό δυναμικό για την διάσπαση του νερού σε διυδρογόνο και οξυγόνο είναι μία πολύ ελκυστική λύση. Η θεωρία

βασίζεται στην φυσική φωτοσύνθεση (εξίσωση 1.1)⁹ στην οποία το ηλιακό φως μετατρέπει το νερό και το NADP⁺ (nicotinamideadeninedinucleotidephosphate - νικοτιναμιδο-αδενινο-δινουκλεοτίδιο φωσφορικό άλας) ενός φωτοσυνθετικού οργανισμού σε ατομικό οξυγόνο και NADPH.¹ Το NADPH των οργανισμών, στη συνέχεια, χρησιμοποιείται στο κύκλο Calvin για την σύνθεση υδατανθράκων, πρωτεϊνών, λιπιδίων μέσα από τα ηλεκτρόνια που θα ανάγουν το CO₂.^{1,6} Το στάδιο αυτό διεξάγεται με θερμικές, σκοτεινές αντιδράσεις. Για την μίμηση της φυσικής φωτοσύνθεσης, οι ερευνητές βρήκαν έναν έξυπνο τρόπο και διαχώρισαν το στάδιο αυτό σε δύο, δηλαδή το οξειδωτικό και το αναγωγικό κομμάτι. Το αναγωγικό κομμάτι είναι εκείνο το οποίο παράγει το διυδρογόνο από τα πρωτόνια του νερού. Για να συμβεί η παραγωγή υδρογόνου σε συνδυασμό με τον καταλύτη και το χρωμοφόρο απαιτείται ένας θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίου-ων μέσα στο σύστημα. Αντίστοιχα στο οξειδωτικό τμήμα της αντίδρασης διάσπασης του νερού απαιτείται ένας θυσιαζόμενος δέκτης ηλεκτρονίου-ων.¹ Ορισμένοι μικροοργανισμοί όπως οι άλγες, τα κυανοβακτήρια μπορούν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες να κάνουν αυτό το κομμάτι της αντίδρασης για την παραγωγή του διυδρογόνου.⁶ Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού (εξίσωση 1.2)⁶ είναι μια αντίδραση θερμοδυναμικά υψηλή που απαιτεί 2,46eV για την διάσπαση ενός mole νερού σε διυδρογόνο και ατομικό οξυγόνο. Η ενέργεια δύο φωτονίων από το ορατό (800nm/1,56 eV- 400nm/3,12 eV) στο υπεριώδες (1014nm/1,23 eV) φως είναι αρκετή για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση διάσπασης.⁶



Τα τρία βασικά στάδια της φυσικής φωτοσύνθεσης είναι: 1) συλλογή ηλιακής ενέργειας από τα μόρια χλωροφύλλης και τοπικός διαχωρισμός φορτίου σε φωτοσύστημα I (PSI) και φωτοσύστημα II (PSII), 2) μεταφορές ηλεκτρονίων και ζευγών πρωτονίων μεταξύ των οξειδοαναγωγικών παραγόντων στην φωτοσυνθετική αλυσίδα που επιτρέπουν τον περαιτέρω διαχωρισμό του φορτίου και προλαμβάνουν τον ανασυνδυασμό, 3) πολύηλεκτρονιακή παραγωγή διυδρογόνου και ατομικού οξυγόνου που καταλύεται από διάφορα

ενζυματικά κέντρα, όπως τα διμεταλλικά κέντρα NiFe και FeFe πλειάδων στις υδρογονάσες³⁴ ή τα κέντρα με οξυγόνο (OEC) CaMn₄ του φωτοσυστήματος II (PSII)³⁵. Σημαντική πρόοδος έχει γίνει τα τελευταία χρόνια στο σημείο αυτό με την ανάπτυξη διμεταλλικών καταλυτών που μιμούνται αυτά τα ενεργά κέντρα των πλειάδων του φωτοσυστήματος II (PSII).³⁶⁻⁴¹

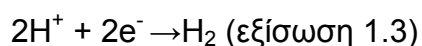


Σχήμα 1.2.1: Απλοποιημένο σχήμα φωτοσύνθεσης όπου ξεχωρίζουν οι δύο αντιδράσεις οξειδωσης (παραγωγή ατομικού οξυγόνου) και αναγωγής (παραγωγή διυδρογόνου) με προσθήκη δέκτη και δότη ηλεκτρονίων.⁶

1.3 Φωτοκαταλυτική παραγωγή του διυδρογόνου από το νερό

Μεταξύ των πολλών τεχνικών για την παραγωγή υδρογόνου, διακρίνεται αυτή της διάσπασης του νερού σε μοριακό οξυγόνο και μοριακό υδρογόνο μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας. Αυτή η φωτοχημική αντίδραση (εξίσωση 1.2) είναι πολλά υποσχόμενη τόσο για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας, όσο και για την αποθήκευσή της. Ο οικολογικός της χαρακτήρας υποδεικνύεται από την ίδια την πρώτη ύλη που είναι το νερό, αλλά και το μοναδικό προϊόν της οξειδωσης που είναι πάλι το νερό.⁴² Η φωτοχημική παραγωγή του διυδρογόνου, δηλαδή η αναγωγική πλευρά της αντίδρασης διάσπασης του νερού, μελετάται εδώ και τριάντα χρόνια χωρίς ακόμη να έχει βρεθεί ένα αποτελεσματικό και δυναμικό σύστημα παραγωγής από στοιχεία της φύσης που να είναι όμως σε αφθονία.

Για την φωτοκαταλυτική παραγωγή διυδρογόνου από το νερό χρειαζόμαστε έναν συλλέκτη φωτός, τον φωτοευαίσθητοποιητή, πρωτόνια (υδρογονοκατιόντα), μια πηγή ηλεκτρονίων και έναν καταλύτη στον οποίο γίνεται η συλλογή και η σύνθεση του διυδρογόνου σύμφωνα με την εξίσωση 1.3.⁹



1.4 Τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι ένα πολύτιμο καύσιμο του οποίου η ελεύθερη ενθαλπία για την αντίδραση της εξίσωσης 1 και την παραγωγή ενός mole διυδρογόνου είναι 237 kJ/mol. Εξαιτίας του μικρού βάρους του η ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας ανά γραμμάριο είναι εξαιρετικά υψηλή (119.000 J/gr), δηλαδή 3 φορές ανώτερη από την ενέργεια αποθήκευσης του πετρελαίου (40.000 J/gr).⁴² Ένα μειονέκτημα του υδρογόνου είναι η εκρηκτικότητά του με το ατομικό οξυγόνο αν και το όριο ανάφλεξης στον αέρα είναι 1,86%, ενώ του βουτανίου 4%. Ως εκ τούτου, η χρήση, η αποθήκευση και η μεταφορά του ατομικού υδρογόνου δεν είναι περισσότερο επικίνδυνη από αυτήν του φυσικού αερίου.⁴²

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

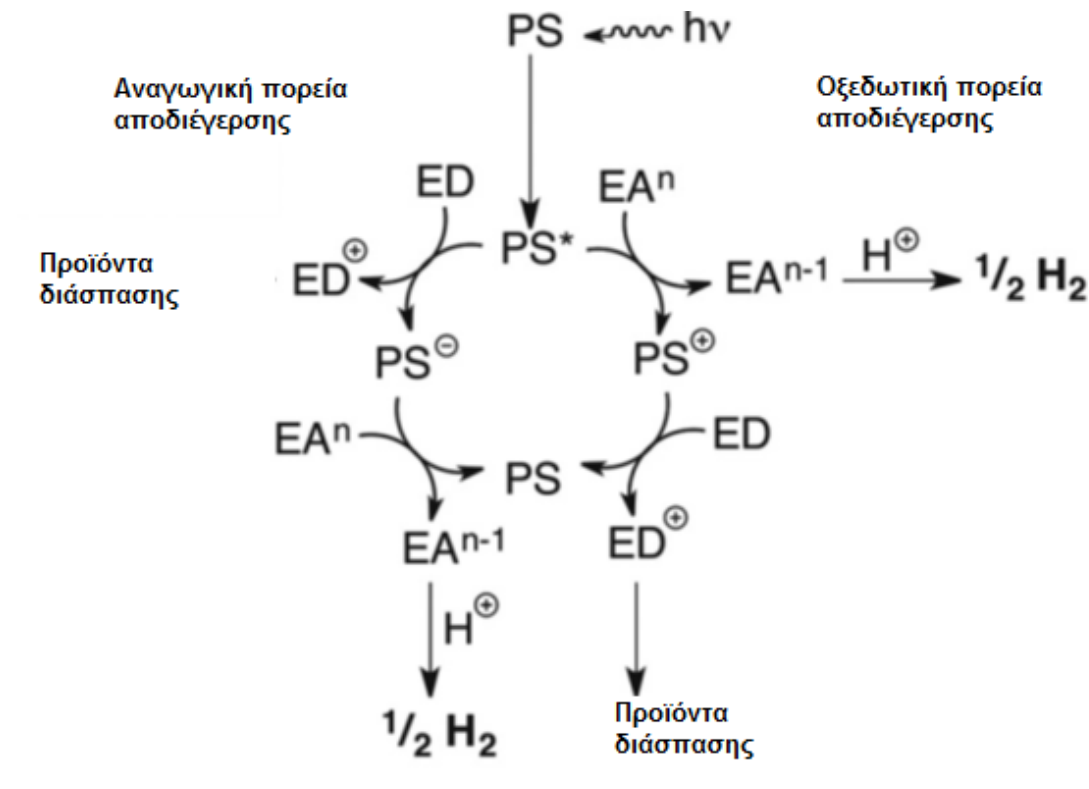
2.1 Ορισμός φωτοκατάλυσης

Η λέξη φωτοκατάλυση είναι μια σύνθετη λέξη που αποτελείται από τα συνθετικά φως και κατάλυση. Σύμφωνα με το λεξικό Webster's New Univers Unabridged Dictionary το φωτόνιο είναι ένα πακέτο ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας που έχει διπλή φύση, δηλαδή σωματιδιακή αλλά και κυματική. Έτσι, η ενέργεια του φωτός, οι ακτίνες χ, γ κ.τ.λ. αποτελούνται από φωτόνια. Ο όρος κατάλυση στο προαναφερθέν λεξικό ερμηνεύεται ως η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται με την συμμετοχή ενός καταλύτη, δηλαδή ενός συστατικού που επιταχύνει ή επιβραδύνει την χημική αντίδραση χωρίς όμως να υφίσταται καμία μόνιμη χημική μεταβολή από την συμμετοχή του στην αντίδραση.⁴³

2.2 Φωτοκαταλυτικοί μηχανισμοί παραγωγής υδρογόνου

2.2.1 Βασικές αρχές μηχανισμού

Ο βασικός μηχανισμός βασίζεται στην θεώρηση της αναγωγής πρωτονίων. Ένα χρωμοφόρο συλλέγει το φως, ένας καταλύτης ανάγει τα πρωτόνια και ένας θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων παρέχει τα ηλεκτρόνια για την σύνθεση του διυδρογόνου και αναγεννά το χρωμοφόρο. Η διάρκεια ζωής τέτοιων συστημάτων κυμαίνεται από μερικές ώρες έως λίγες ημέρες το μέγιστο. Είναι πολύ σημαντικό λοιπόν να καταφέρουμε να κάνουμε αυτά τα συστήματα πιο εύρωστα και πιο ανθεκτικά.¹



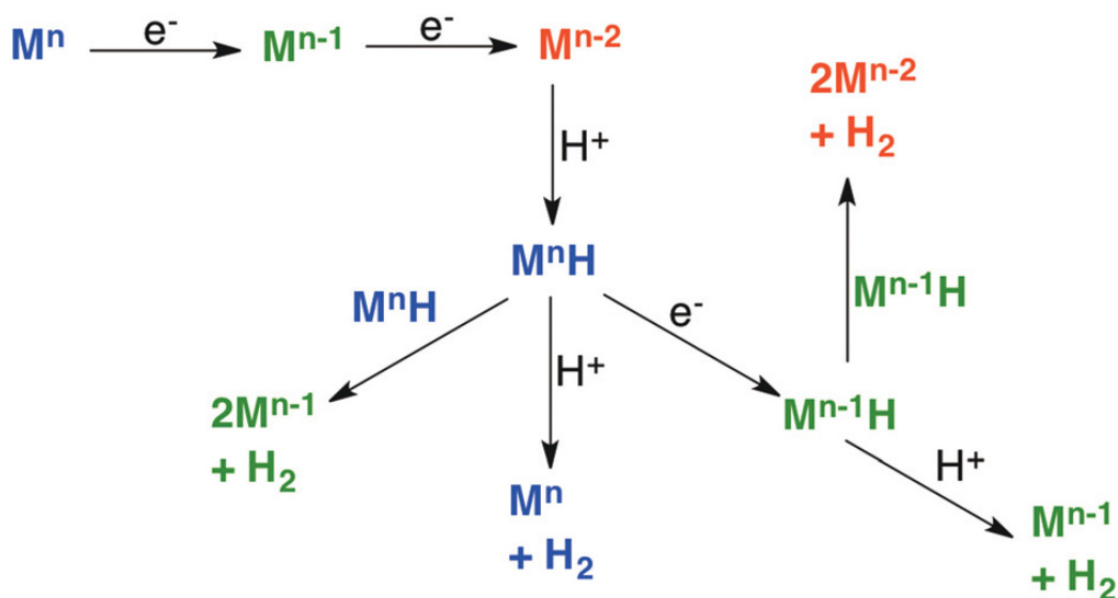
Σχήμα 2.2.1.1: Απεικόνιση της οξειδωτικής πορείας και της αναγωγικής πορείας απόσβεσης με τα εξής στοιχεία συστήματος: φωτοευαισθητοποιητή (PS), δότη ηλεκτρονίων (ED), δέκτη ηλεκτρονίων (EA)¹

Όταν το χρωμοφόρο ή ο φωτοευαισθητοποιητής απορροφά ένα φωτόνιο διεγείρεται (PS^*). Αυτή η διεγερμένη μορφή έχει άλλη ηλεκτρονιακή δομή και διαφορετικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό από την θεμελιώδη του κατάσταση (PS). Και στις δύο πορείες μπορεί να συμβεί διπλή μεταφορά ηλεκτρονίου. Στην οξειδωτική πορεία απόσβεσης η διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στον δέκτη ηλεκτρονίων που μπορεί να είναι ένας καταλύτης σε υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση ή σε ένα μέσο μεταφοράς ηλεκτρονίου όπως είναι το μεθυλικό βιολογόνο. Ο οξειδωμένος φωτοευαισθητοποιητής, PS^+ , μπορεί να αναχθεί πάλι στην αρχική του μορφή από τον δότη ηλεκτρονίων.¹

Στην αναγωγική πορεία απόσβεσης, η διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή (PS^*) αρχικά ανάγεται από τον δότη ηλεκτρονίων (PS^-) ενώ στη συνέχεια το υψηλό αναγωγικό δυναμικό μεταφέρεται στον καταλύτη όπου σχηματίζεται και το διυδρογόνο.¹

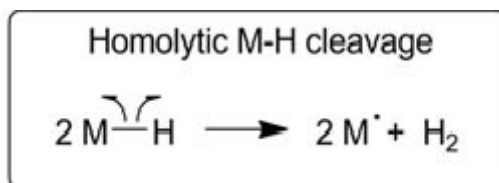
Η βιωσιμότητα καθεμιάς από τις δύο πορείες εξαρτάται από τους σχετικές μεταφορές ηλεκτρονίων και την σταθερότητα της διεγερμένης, της ανηγμένης και της οξειδωμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή. Η πρώτη μορφή μπορεί να διαπιστωθεί από μελέτες απόσβεσης ενώ η δεύτερη ηλεκτροχημικά. Συνήθως, η απόσβεση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων κυμαίνεται από $10^6 - 10^{10}$ (περιορισμένη διάδοση) $M^{-1}s^{-1}$.

Γενικά σε ένα ομογενές σύστημα με έναν καταλύτη η παραγωγή υδρογόνου ακολουθεί το σχήμα 2.2.1.2. Ένα μέταλλο στην οξειδωτική κατάσταση 'n' (M^n) υφίσταται 2 ξεχωριστές αναγωγές του ενός ηλεκτρονίου και μια πρωτονίωση για να σχηματιστεί ένα ενδιάμεσο υδρίδιο, M^nH . Η αντίδραση αυτού με ένα υδρογονοκατιόν (H^+) οδηγεί στο σχηματισμό διυδρογόνου και ο καταλύτης επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση (M^n) και ο κύκλος ξαναρχίζει. Εναλλακτικά, είναι πιθανό το υδρίδιο (M^nH) σε ένα διμεταλλικό σύστημα να αντιδράσει με άλλο ένα υδρίδιο για τον σχηματισμό διυδρογόνου και ο καταλύτης να ανάγεται περαιτέρω M^{n-1} . Σε κάθε περίπτωση, παράγεται διυδρογόνο και ο μεταλλικός καταλύτης μένει σε μια οξειδωμένη κατάσταση από την οποία μπορεί να ξανασυμμετάσχει σε έναν ακόμη καταλυτικό κύκλο. Η τρίτη πορεία είναι ενδομοριακή και απαιτεί μια ακόμη μεταφορά ηλεκτρονίου και μια πρωτονίωση¹.

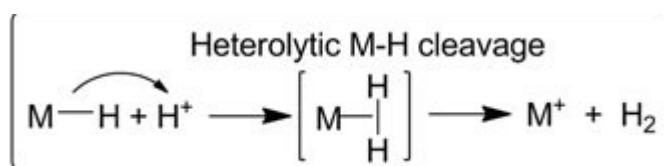


Σχήμα 2.2.1.2: Πιθανές πορείες για την παραγωγή υδρογόνου¹

Το σχήμα 2.2.1.2 είναι στην ουσία ο ομολυτικός και ο ετερολυτικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου που περιγράφεται σύντομα ως εξής:



Εικόνα 2.2.1.1: Ομολυτικός μηχανισμός ⁴⁴



Εικόνα 2.2.1.2: Ετερολυτικός μηχανισμός ⁴⁴

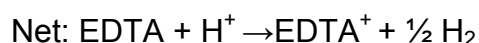
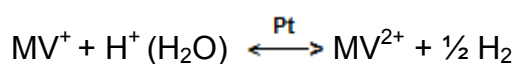
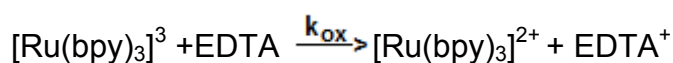
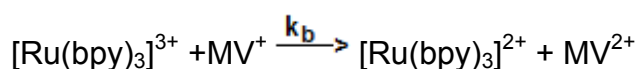
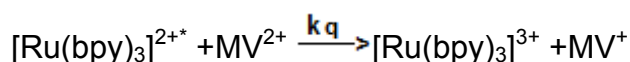
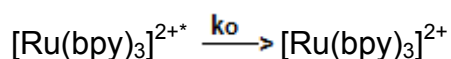
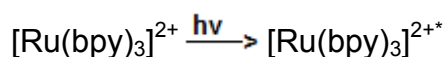
2.2.2 Το πρώτο καταλυτικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου

Πολλά συστήματα με θυσιαζόμενους δότες ηλεκτρονίων είχαν προταθεί μέχρι το 1977. Χρησιμοποιούσαν βαφή ακριδίνης όπως το κίτρινο ακριδίνης για φωτοευαισθητοποιητή. Όμως, στη συνέχεια, σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης όπως $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^{45,46} αποδείχτηκε ότι ήταν πιο αξιόλογοι φωτοευαισθητοποιητές που απορροφούσαν το ορατό φως, είχαν διεγερμένες καταστάσεις και οξειδοαναγωγικό δυναμικό καθώς και κατάλληλες κινητικές συνθήκες ⁴⁷. Οι πρώτοι δέκτες ηλεκτρονίων που ερευνήθηκαν ήταν το Eu^{3+} και άλατα του V^{3+} ⁴⁸, ένα σύμπλοκο ενός στοιχείου μετάπτωσης $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ⁴⁶ το οποίο μπορεί να μεταφέρει δύο ηλεκτρόνια, και το μεθυλικό βιολογόνο MV^{2+} (ο πιο γνωστός αναμεταδότης ηλεκτρονίου) ^{45,48}. Η κυστεΐνη ⁴⁸ και οι τριτοταγείς αμίνες όπως το EDTA (αιθυλενοδιαμινοτετροξικό οξύ) ^{45,48} και η τριαιθανολαμίνη TEOA ^{48,46}, τα οποία αποσυντίθενται ταχύτατα όταν οξειδωθούν, χρησιμοποιήθηκαν ως θυσιαζόμενοι δότες ηλεκτρονίου. Ενώσεις πλατίνας ^{45,46,48} βρέθηκε πως είναι καλοί καταλύτες.

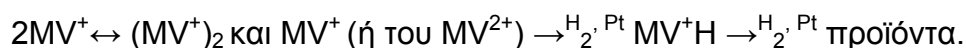
Το πρώτο σύστημα περιγράφηκε από τον Shilon και τους συνεργάτες του ⁴⁸. Περιελάμβανε κίτρινη ακριδίνη ως φωτοευαισθητοποιητή, μία κυστεΐνη ως θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίου, άλατα του Eu^{3+} και του V^{3+} ως ηλεκτρονιοδέκτες (R) και τον καταλύτη του Adam (PtO_2). Επίσης,

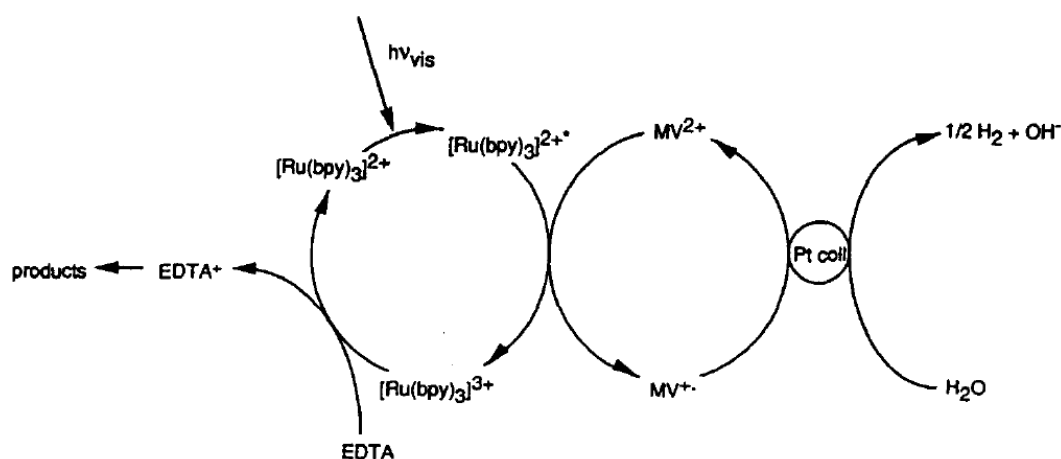
χρησιμοποίησαν EDTA, TEOA ή H₂S ως δότη ηλεκτρονίου και ως μέσο μεταφοράς ηλεκτρονίων το μεθυλικό βιολογόνο. Ο μηχανισμός ήταν του αναγωγικού τύπου και η απόδοση του συστήματος ήταν της τάξεως του 1%. Η απόδοση ήταν πολύ χαμηλή και γι' αυτό αμφισβητήθηκε η αξία του πειράματος. Στις αρχές του 1970 διπυρηνικά σύμπλοκα θεωρήθηκαν πιο ικανοί υποψήφιοι φωτοευαισθητοποιητές από τις οργανικές ενώσεις ⁴⁹. Τα συστήματα Lehn και Sauvage ^{46,50} καθώς και του Orsay που χρησιμοποίησαν ως φωτοευαισθητοποιητές ενώσεις του ρουθηνίου είχαν μεγαλύτερες αποδόσεις (>10%) και έδωσαν ξανά ώθηση στο θέμα μιας και το υδρογόνο που παράγονταν ήταν ορατό ακόμη και με γυμνό μάτι(φυσαλίδες) ενώ επίσης μπόρεσε να παρατηρηθεί και φασματοσκοπικά ^{45,51}. Στα συστήματα του Shilon και του Lehn θεωρείται ότι η ενώσεις του λευκοχρύσου συντίθενται in situ κατά την φωτοαναγωγή του καταλύτη, ενώ στο σύστημα του Orsay τα κολλοειδή μέταλλα (Pt,Au) συντίθονταν και ακινητοποιούνταν από πολυμερή όπως η πολυβυνιλική αλκόολη (PVA).

Σ' ένα υδατικό διάλυμα που περιλαμβάνει [Ru(bpy)₃]²⁺, MV²⁺, EDTA, και κολλοειδές Pt και αυτό ακτινοβολείται με ορατό φως (400nm<λ<600nm) παρατηρείται σημαντική παραγωγή διυδρογόνου. Το σύστημα ακολουθεί τον παρακάτω μηχανισμό^{45,51}. Σε απαερωμένες συνθήκες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται ως εξής:



Εκτός όμως από την κατανάλωση του EDTA, προβλήματα εγείρονται από ανεπιθύμητες αντιδράσεις όπως το διμερισμό του MV⁺ ⁵² και την μη ανιστρεπτή υδρογόνωση του μεθυλικού βιολογίου ^{51,53,52}.





Εικόνα 2.2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση των οξειδοαναγωγικών κύκλων για την φωτοαναγωγή του νερού προς παραγωγή υδρογόνου κάτω από την επίδραση ορατού φωτός από τον OSRAY $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{MV}^{2+}/\text{EDTA}/\text{κολλοειδής Pt}$

Οι σταθερές k όπως προέκυψαν από μετρήσεις^{51,54} φαίνονται παρακάτω:

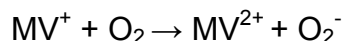
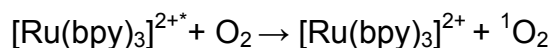
$$k_0 = 1,45 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_q = 1,03 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (για συγκέντρωση καταλύτη} = 0.018 \text{ M και στεγνό } \text{MV}^{2+} \text{)}$$

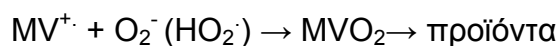
$$k_b = 2,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{ox} = 1,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Σε συνθήκες ατμόσφαιρας η παραγωγή διυδρογόνου μειώνεται λόγω:



Η παρακάτω ανεπιθύμητη αντίδραση οδηγεί στο ενδιάμεσο σταθερό H_2O_2 αλλά και την διάσπαση του MV^{2+} σε προϊόντα^{55,56}.



2.3 Στοιχεία καταλυτικών συστημάτων

2.3.1 Ομογενείς καταλύτες

Η πλειονότητα των καταλυτών που περιγράφονται στη βιβλιογραφία είναι ετερογενείς. Πολύ λίγοι ομογενείς καταλύτες και ως εκ τούτου ομογενή συστήματα υδρογόνου έχουν αναφερθεί. Στα συστήματα αυτά, μέσα από την φωτοδιέγερση με ορατό φως του φωτοευαίσθητοποιητή, μία από τις ενώσεις

μετασχηματίζεται σε ασταθή δέκτη, για παράδειγμα ένα μεταλλοϋδρίδιο, και στη συνέχεια αποσυντίθεται απελευθερώνοντας διυδρογόνο και επιστρέφει στην αρχική ένωση. Έτσι, η ένωση αυτή λειτουργεί ως ομογενής καταλύτης. Υποψήφιοι ομογενείς καταλύτες είναι οι ανόργανοι ομογενείς καταλύτες υδρογόνωσης που έχουν ένα μεταλλικό κέντρο ικανό να αλλάζει οξειδωτικές καταστάσεις κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου και που μπορεί να σχηματίσει ένα μεταλλοϋδρίδιο ασταθές στο διάλυμα το οποίο και οδηγεί στην απελευθέρωση διυδρογόνου. Οι πρώτοι ομογενείς καταλύτες που παρουσιάστηκαν ήταν αυτοί των συμπλόκων του Co(II) το 1979, $[\text{Co}(5, 7, 7, 12, 14, 14\text{-εξαμεθυλο-}1,4,8,11\text{-τετραζακυκλοτετραδικό-}4,11\text{-διένιο})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ⁵⁴ με $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (ως δέκτη ηλεκτρονίων)^{57,58}. Άλλα σύμπλοκα του Co(II) έχουν προταθεί όπως το $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ⁵⁹⁻⁶¹, οι κοβαλοξίμες και άλλα μακροκυκλικά σύμπλοκα⁶². Αυτά τα συστήματα αποτελούνται από τρία στοιχεία, τον φωτοευαισθητοποιητή κυρίως $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^{57,58,54,59-60,62}, ή $[\text{Ru}(4,7\text{-διμεθυλο-}1,10\text{τριφαινανθρολίνη})]^{2+}$ ⁶¹, και δότες ηλεκτρονίων τα EDTA^{57,58} Eu(II)⁶⁵, ασκορβικό^{54, 59-60} ή οι τριτοταγείς αμίνες όπως το TEOA^{58,61,62}. Όσον αφορά σε ετερογενή συστήματα με καταλύτες κolloειδή μέταλλα, ο μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου περιλαμβάνει είτε ένα αναγωγικό μέσο^{54,59-60,62}, είτε ένα οξειδωτικό μέσο^{57,58} που οξειδώνεται ή ανάγεται αποδιεγείροντας τον φωτοευαισθητοποιητή. Τα συστήματα αυτά είναι αποτελεσματικά όταν έχουμε οργανικά μέσα^{61,62}. Στην περίπτωση του συστήματος $[\text{Ru}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{phen})_3]^{2+}/\text{TEOA}/[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ που προτάθηκε από τον Sutin και συνεργάτες⁶⁸, η απόδοση του υδρογόνου αυξήθηκε κατά 50% όταν ο διαλύτης δεν είναι το νερό αλλά μίγμα ακετονιτρίλιου-νερού.

Πίνακας 2.3.1.1: Συστατικά, αποδόσεις, μηχανισμοί για παραγωγή H₂ σε ομογενή συστήματα

PS	D	Homogeneous catalyst	pH	ml(H ₂)
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	Eu ²⁺	[Co(5,7,7,12,14,14-εξαμεθυλο-1,4,8,11-τετραζακυκλοτετραδικό-4,11-διένιο)(H ₂ O) ₂] ²⁺	5	0,05
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	Ασκορβικό οξύ	[Co(5,7,7,12,14,14-εξαμεθυλο-1,4,8,11-τετραζακυκλοτετραδικό-4,11-διένιο)(H ₂ O) ₂] ²⁺	5	0,0005
³ [Ru(bpy) ₃] ²⁺	EDTA	[Rh(bpy) ₃] ³⁺	5,2	0,04
³ [Ru(bpy) ₃] ²⁺	TEOA	[Rh(bpy) ₃] ³⁺	5	0,02
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	Ασκορβικό οξύ	[Co(bpy) _n] ²⁺	5	0,03
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	TEOA	[Co(βουτανο-2,3-διονι διοξίμη) ₂]	8,7 ¹	
³ [Ru(4,7-(CH ₃) ₂ phen) ₃] ²⁺	TEOA	[Rh(bpy) ₃] ²⁺	8	0,29 ²

1: Σε DMF/H₂O ή αραιό οργανικό διαλύτη (DMF, ακετόνη, ακετονιτρίλιο...)

2: Σε 50% ακετονιτρίλιο

3: Μηχανισμός οξειδωτικής αποδιέγερσης

Πίνακας 2.3.1.2: Αποδόσεις διάφορων καταλυτών στο σύστημα $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$
 $(5.65 \times 10^{-5} \text{ M})$, MV^{2+} ($3 \times 10^{-3} \text{ M}$), EDTA (0.1M), $\lambda=453\text{nm}$, $\text{pH}=5$

Catalyst	Διάμετρος (Å)	Συγκέντρωση μετάλλου ($\times 10^5 \text{ M}$)	Amount of catalyst added (mg)	ml H_2
Κολλοειδή μέταλλα				
Ir	40	2		0.173
Ir	12	2		0.173
Ir	<8	2		0
Pt	16-100	1.92		0.171
Os	<50	5		0.160
Ru	<50	6		0.139
Rh	<50	4		0.080
Co	<50	2		0.066
Ni	<50	4		0.060
Pd	<50	50		0.056
Ag	<50	2		0.050
Au	<50	10		0.042
Cu,Cd,Pb,	<50	1-100		0
Συμπλεγμένα μέταλλα				
0,5 wt % Pt-TiO ₂	20	6.15	12	0.160
1.4 wt %Pt-SiO ₂		17.2	12	0.154
0.6 wt % Pt-Al ₂ O ₃	30-35	7.38	12	0.120
4,83 wt % Ni-TiO ₂	135	132	8	0.108
Οξειδία μετάλλων				
(RuO ₂ + IrO ₂)zeolite			12	0.142
RuO ₂ -TiO ₂			5	0.121
RuO ₂ , xH ₂ O			3	0.117
PtO ₂ , xH ₂ O			22	0.072
Fe ₂ O ₅			4	0.056
WO ₃			6	0.039
MnO ₂			3	0.042

2.3.2 Μικροετερογενείς καταλύτες

Οι πρώτοι καταλύτες που μελετήθηκαν σε φωτοχημικά συστήματα για την παραγωγή υδρογόνου ήταν αυτοί με τον κολλοειδή Pt⁴⁵, τα κολλοειδή μέταλλα της 8^{ης} (Ir, Pt, Ni...), 11^{ης} (Au) και 12^{ης} (Ag) ομάδας του περιοδικού πίνακα, μέταλλα που βρίσκονται πάνω σε στερεά (ημιαγωγοί, ζεόλιθοι), μέταλλα και μεταλλικά οξειδία σε σκόνες^{63,64}.

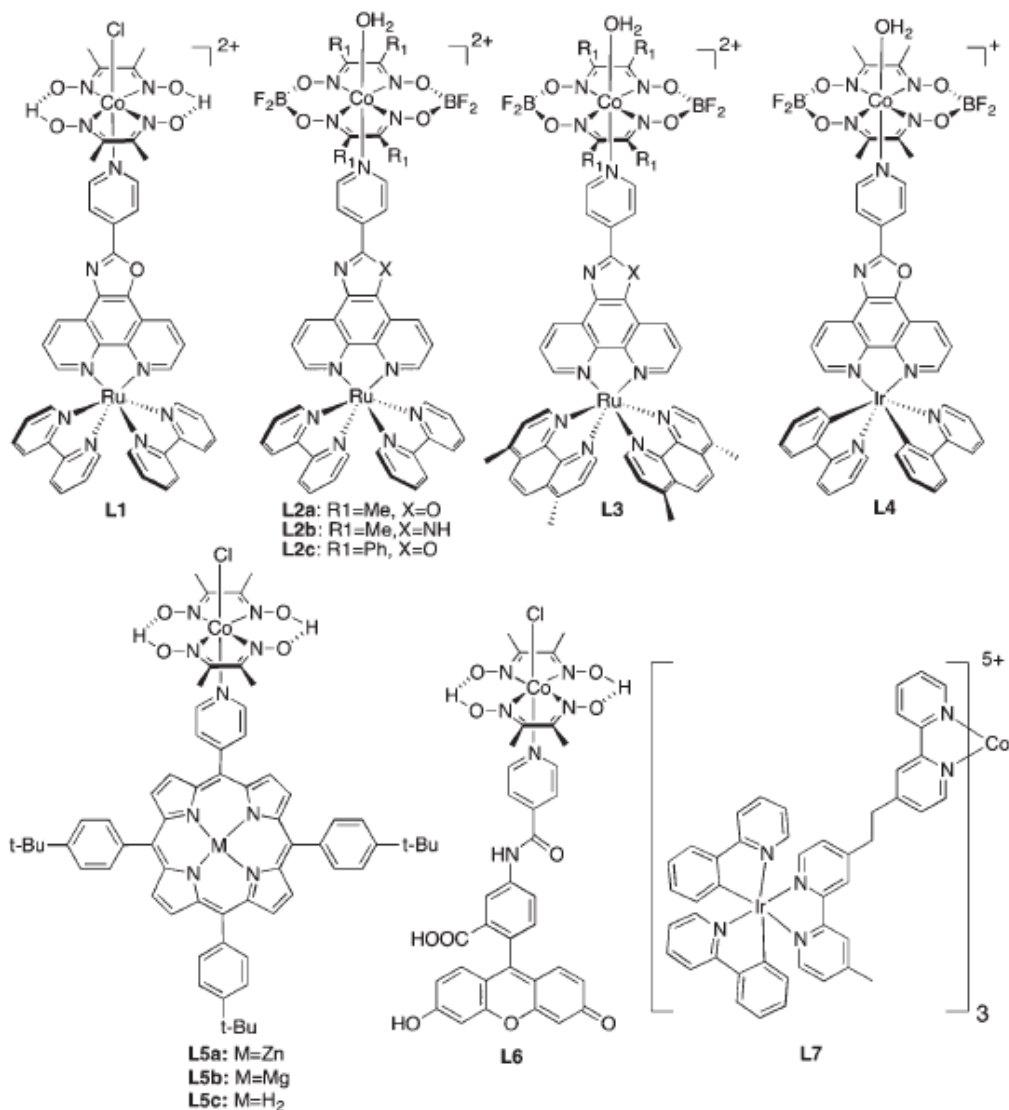
Τα κολλοειδή μέταλλα του ιριδίου και του λευκοχρύσου είναι εξαιρετικά αποτελεσματικά^{63,64}. Ο Pt πάνω σε TiO₂^{71,63-65} οδηγεί επίσης, σε υψηλές αποδόσεις υδρογόνου. Τα οξειδία του Ru, είναι γνωστοί καταλύτες για την παραγωγή οξυγόνου από το νερό, και εξαιρετικοί δέκτες ηλεκτρονίων κατά την φωτοαναγωγή του νερού προς παραγωγή υδρογόνου χωρίς να καταλύεται ο δέκτης από μια ανεπιθύμητη υδρογόνωση⁶⁶⁻⁶⁸. Όταν τα οξειδία του Ru και του Ir συναποτίθενται στο ζεόλιθο δίνουν τις μεγαλύτερες αποδόσεις⁶³. Πρόσφατα, παρατηρήθηκε αύξηση της καταλυτικής απόδοσης από μία σύνθετη επίδραση σε διμεταλλικά κολλοειδή συμπλέγματα Ni-Pd⁶⁹. Έχει εξαιρετικό ενδιαφέρον να αναφέρουμε ότι η υδρογονάση με τις πλειάδες Fe₄S₄ είναι ένα εξαιρετικός φυσικός καταλύτης, αλλά ασταθής, ενώ επίσης, οι αποδόσεις είναι χαμηλότερες από τη χρήση ενώσεων Pt⁷⁰.

Πίνακας 2.3.2.1: Είδη καταλυτών

Κολλοειδή Μέταλλα	Ομάδα VIII μέταλλα (Ir, Pt, Ni..), Au, Ag
Άλατα Pt	K ₂ PtCl ₆ , K ₂ PtCl ₄
Σκόνες μετάλλων	Pt, Ru, Ni
Συμπλεγμένα μέταλλα	Pt-TiO ₂ , Rh-SrTiO ₃ , Ni-TiO ₂
Οξειδία μετάλλων	RuO ₂ , PtO ₂ , IrO ₂ , PdO ₂ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃
Συμπλεγμένα μέταλλα οξειδίων	RuO ₂ + IrO ₂ /Ζεόλιθος
Κολλοειδή μεταλλικά συστήματα	Ni-Pd
Ένζυμα	Υδρογονάσες, νιτρογενάσες

2.3.3 Συνδεδεμένα συστήματα καταλυτών- φωτοευαισθητοποιητών

Η σημασία του συνδεδεμένου φωτοευαισθητοποιητή στα συστήματα τεχνητής φωτοσύνθεσης όπου ο φωτοευαισθητοποιητής είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένος με τον καταλύτη ή ανήκει στη σφαίρα σύνταξης του έχει σκοπό να διευκολύνει την ταχεία ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίων¹.



Εικόνα 2.3.3.1: Συνδεδεμένα συστήματα καταλυτών-φωτοευαισθητοποιητών

Οι πρώτοι καταλύτες συντέθηκαν από τις ομάδες Artero, Fontecave (L1-L4), και Sun (L5a-c) με σύμπλοκα κοβαλοξίμης ως καταλύτες και χρωμοφόρα τροποποιημένα έτσι ώστε η τελική πυριδίνη να είναι ικανή να συνδεθεί με το κοβάλτιο του καταλύτη. (Εικ.2.3.3.1)^{72,74,77} Το συσσωμάτωμα αυτό των συνδεδεμένων μορίων βρέθηκε να μην επηρεάζει ικανά τις ηλεκτρονιακές και φωτοφυσικές ιδιότητες των επιμέρους συστατικών. Ύστερα από την φωτόλυση λοιπόν, ανιχνεύτηκε υδρογόνο σε σύστημα που περιελάμβανε τριεθυλαμίνη (TEA) σαν δότη ηλεκτρονίων και [HTEA][BF₄] σαν πηγή πρωτονίων σε ακετόνη.

Παρόλα αυτά, η δραστηριότητα αυτών των συνδεδεμένων συστημάτων καταλύτη-φωτοευαισθητοποιητή είχαν χαμηλές αποδόσεις παραγωγής υδρογόνου (συγκεκριμένα L1 (17 TON), L2a (56 TON), L2b (12 TON), L2c (104 TON), L3(9 TON)). Όταν συγκρίνουμε αυτά τα συστήματα που ο φωτοευαισθητοποιητής βρίσκεται μέσα στη σφαίρα σύνταξη, με τα υπόλοιπα συστήματα, διατηρώντας τον ίδιο φωτοευαισθητοποιητή και καταλύτη μπορούμε να διαπιστώσουμε μια αμυδρή βελτίωση της απόδοσης.

Σε πρόσφατες μελέτες, ο καταλύτης L1 με τα συνδεδεμένα σύμπλοκα εξετάστηκαν με ακτίνες X στη φάση του διαλύματος τη στιγμή της οξειδωσης του Co(II) για να διαπιστωθεί πού συνδέονται οι δύο μονάδες κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης⁷⁵.

Βασιζόμενοι στην απόσταση του δεσμού Co-Ru όπως αυτή περιγράφεται από θεωρητικές μελέτες και από τα δεδομένα των ακτίνων X, το σύστημα $\text{bry-Ru}(\text{try})_2^{2+}$ βρέθηκε να συνδέεται στο Co(II) μέσα σε ακετονιτρίλιο. Η παρουσία του νερού, που είναι το επιθυμητό μέσο στη φωτόλυση για το ίδιο σχήμα έδωσε πολύ αυξημένη ανταλλαγή με την πυριδίνη⁷³. Κατά τ'άλλα οι καταλύτες Co διαπιστώθηκε ότι έχουν φτωχή μεταφορά ηλεκτρονίων προς το Co(II) και πιθανότατα σε αυτό να οφείλεται και η χαμηλή δραστηριότητά τους.

Άλλα συνδεδεμένα συστήματα καταλύτη-φωτοευαισθητοποιητή με φωτοευαισθητοποιητή σύμπλοκο του ιριδίου και υποκαταστάτες διιμίνες να γεφυρώνουν το Co είχαν την υψηλότερη δραστηριότητα. Μάλιστα, σε αναλογία νερού-ακετονιτρίλιου με TEOA ως θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων, η απόδοση σε υδρογόνο ήταν 20 TON. Το ίδιο σύστημα με ασύνδετο το ζεύγος φωτοευαισθητοποιητή- καταλύτη έδωσε χαμηλότερη απόδοση.

Γενικά, συνυπολογίζοντας ότι το σφάλμα στις μετρήσεις είναι $\pm 25\%$, τα συνδεδεμένα συστήματα επέδειξαν μικρή ή και καθόλου διαφοροποίηση στην απόδοση. Όποιο πλεονέκτημα και αν υπήρξε από την ταχεία ηλεκτρονιομεταφορά φαίνεται να αντισταθμίζεται από την οπισθοσύνδεση ή και την διάσπαση λόγω πρωτονίωσης και αναγωγής.

2.3.4 Φωτοευαισθητοποιητές

Οι βασικές τάξεις φωτοευαισθητοποιητών είναι τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης του Ru, Cr, Os, Ir, Pt...^{78,79}, οι μεταλλοπορφυρίνες (Zn, Mg, Ru..) και οι μεταλλοφθαλοκυανίνες (Zn, Co, Mg...)^{79,80}. Επίσης, είναι οι ακριδινικές

ενώσεις (προφλαβίνες)^{48,70 81-82}, ενώ η πρώτη κατηγορία π.χ το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ είναι από τις πιο πολυμελετημένες περιπτώσεις. Η ένωση αυτή του ρουθηνίου είναι από τα απαραίτητα συστατικά του μηχανισμού οξειδωτικού τύπου. Το πρώτο στάδιο κατά την φώτιση περιλαμβάνει την ταχεία οξειδωση του φωτοευαίσθητοποιητή $(\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3)^{2+} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3^{3+}$ με ταυτόχρονη μεταφορά του ηλεκτρονίου στο $\text{MV}^{2+} \rightarrow \text{MV}^+$. Η παραγωγή του υδρογόνου γίνεται πάνω στην επιφάνεια του κolloειδούς Pt που οδηγεί στην οξειδωση ενός ηλεκτρονίου του MV^+ και την δύο ηλεκτρονίων πρωτονίωση⁸³⁻⁸⁷. Ο φωτοευαίσθητοποιητής επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση με αναγωγή του $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3^{3+}$ από τον θυσιαζόμενο δότη. Για τον αναγωγικού τύπου μηχανισμό καλύτερος φωτοευαίσθητοποιητής είναι το $[\text{Ru}(\text{brz})_3]^{2+}$ (brz=2,2' διπυραζίνη)⁸⁸⁻⁸⁹. Άλλο πολύ ενδιαφέρον σύστημα είναι το σύμπλοκο του $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dpprz}]^{2+}$ (dpprz=dipyrido [3,2-aQ 2',3'-c] φαιναζίνη) που μπορεί να δράσει και στους δύο μηχανισμούς μαζί με EDTA (ως D) στον οξειδωτικό και με TEOA στον αναγωγικό. Το σύμπλοκο του $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$ (dpp=2,9-διφαιθυλο-1,10-φαινανθρολίνη) έχει χρησιμοποιηθεί στο σύστημα 5 σημείων ως φωτοευαίσθητοποιητής μεταφοράς⁹⁰. Υψηλές κβαντικές αποδόσεις ($(\Phi_{1/2\text{H}_2})=0.6$) υδρογόνου⁹¹ επιτεύχθηκαν σε υδατικά διαλύματα με ένυδρο πορφυρηνικό ψευδάργυρο ZnTMPyP^{4+} ^{80,91-93}, EDTA, κolloειδή Pt, παρουσία MV^{2+} και ακτινοβολήση με φως 550nm. Τα αποτελέσματα όμως αυτά μειώνονται αισθητά μετά από ακτινοβολήση τεσσάρων ωρών^{80,91}. Η απορρόφηση του φωτός (όπως συμβαίνει και με το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) αρχικά οδηγεί στο σχηματισμό ψευδαργυροπορφυρινικής διεγερμένης μονάδας (singlet) που βρίσκεται πάνω στην τριπλέτα μακράς διάρκειας απ'όπου φεύγει το ηλεκτρόνιο και πάει στο MV^{2+} . Το σύστημα αυτό είναι τριών σημείων και ο θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίου ανάγει την οξειδωμένη πορφυρίνη και η οξειδωση MV^+ φροντίζει την παραγωγή του υδρογόνου πάνω στην επιφάνεια του Pt. Τελευταίως χρησιμοποιήθηκαν κυανικές βαφές⁹⁴ και οργανικές ενώσεις που απορροφούν το ορατό φως όπως οι πολυπυριδίνες poly(pyridine-2,5-diyil)⁹⁵.

Πίνακας 2.3.4.1: Είδη φωτοευαισθητοποιητών

Μεταλλικά συστήματα των Ru, Cr, Os, Ir, Pt.... :	[Ru(bpy) ₃] ²⁺
Πορφυρίνες μετάλλων Zn, Mg, Ru... :	ZnTMPyP ⁴⁺
Φθαλοκυανίνες μετάλλων Zn, Co, Mg	
Ακριδίνες:	Κίτρινη, προφλαβίνη
Κυανίνες	
Οργανικές ενώσεις:	Πολύ(πυριδίνες-2,5διουλ)

2.3.4 Δότες ηλεκτρονίων (Electron Donors)

Ο Krasna ⁹⁶ διερεύνησε ενδελεχώς πολλές διαφορετικές ομάδες οργανικών ενώσεων με σκοπό να δει ποιες λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων (D) στο σύστημα προφλαβίνης (ως φωτοευαισθητοποιητή), βιολογόνου (ως δέκτη ηλεκτρονίων) και το ένζυμο υδρογονάση ή τον αμίαντο με Pt για καταλύτες. Το σύστημα αυτό απέδωσε όταν δότης ηλεκτρονίων ήταν το EDTA και το 1,2-διαμινοκυκλοεξάνιο τετραοξικό οξύ. Ο Whitten και οι συνεργάτες του⁹⁷ βρήκαν ότι η τριαιθυλαμίνη TEA που δεν ήταν και πολύ αποτελεσματική στο σύστημα του Krasna , οδήγούσε σε υψηλές αποδόσεις διυδρογόνου (0.53) στο σύστημα [Ru(bpy)₃]²⁺/TEA/PtO₂, για παράδειγμα με απουσία βιολογόνου, αλλά 25% αναλογία νερού-ακετονιτριλίου. Τα συνένζυμα NADH και NADPH δοκιμάστηκαν επίσης ως δότες ηλεκτρονίων θυσιαζόμενοι ⁹⁸⁻⁹⁹, παρ'όλο που η φωτοαναγωγική αναγέννηση αυτών των φυσικών αναγωγικών είναι εφικτή ^{99,100}. Στα φωτοχημικά συστήματα, συμπεριλαμβανομένου και αυτών με θυσιαζόμενο δότη, έχει εξαιρετικό ενδιαφέρον για λόγους πρακτικότητας, να χρησιμοποιούνται δότες ηλεκτρονίων όπως το H₂S (ή οι θειόλες, ή οι κυστεΐνες)⁹⁹ που είναι εύκολα διαθέσιμοι καθώς βρίσκονται στα βιομηχανικά απόβλητα.

2.3.5 Δέκτες ηλεκτρονίων (electron acceptors)

Τα ιόντα δυπυριδίνης, που καλούνται επίσης βιολογόνα, είναι οι κύριες χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως δέκτες ηλεκτρονίων, με την πιο γνωστή αυτή του μεθυλικού βιολογόνου MV²⁺. Επίσης, παρέχουν μια μεγάλη γκάμα δυναμικών οξειδοαναγωγής¹⁰¹. Πολλές ομογενείς σειρές έχουν αναλυθεί ως δέκτες¹⁰¹⁻¹⁰⁴ για την φωτοαναγωγή όπως 4,4'-διπυριδίνη (paraquat), η 2,2'-διπυριδίνη (diquat), η 1,10-φενανθρολίνη (ιόντα), με τα πιο

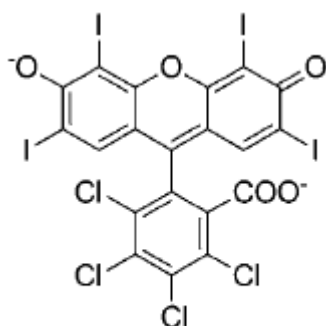
αποτελεσματικά όμως το MV^{2+} και το ιόν της 1,1'-διμεθυλενι-4,4' διμεθυλο-2,2'-διπυριδίνης¹⁰¹⁻¹⁰³. Σύμπλοκα των μεταλλικών στοιχείων μετάπτωσης είναι επίσης δέκτες ηλεκτρονίων, ειδικά το σύμπλοκο $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ που μπορεί να προσλάβει δύο ηλεκτρόνια^{111,105-106}) και τα συγκροτήματα συμπλόκων όπως το $[Co(sep)]^{3+}$ (sep=1,3,6,8,10,13,16,19-οκτα-αζα-δικυκλο[6.6.6]-εικοσάνιο)¹⁰⁷⁻¹¹⁰. Το $[Co(sep)]^{3+}$, αντίθετα με το βιολογόνιο, είναι απρόσβλητο κατά την υδρογόνωση, μια ανεπιθύμητη αντίδραση που επιτελείται στην επιφάνεια του καταλύτη. Ένας δέκτης ηλεκτρονίων που συναντάμε στη φύση είναι το κυτόχρωμα c_3 (πρωτεΐνη), που αντίθετα με το βιολογόνιο δεν είναι καθόλου τοξικό. Έχει δοκιμαστεί σε συστήματα που καταλύτης είναι η υδρογόνωση^{112,98}. Έχει μεγάλο ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η μόνη ένωση που χρησιμοποιείται ως δέκτης ενέργειας-ηλεκτρονίου R_{en} σε ένα σύστημα πέντε στοιχείων είναι το ανιόν 9-καρβοξυλικό άλας ανθρακενίου^{90,113}.

2.3.6 Επίδραση ποικίλων παραμέτρων στην πειραματική πορεία

Η βελτιστοποίηση του συστήματος φωτοευαισθητοποιητή/καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση. Πράγματι, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σχετίζεται ιδιαίτερα με μεγάλο φάσμα παραμέτρων όπως είναι ο διαλύτης, το φαινομενικό pH, η φύση του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων κ.ά. που δεν μπορούν να βελτιστοποιηθούν ανεξάρτητα. Έτσι, είναι δύσκολο οι πειραματικές συνθήκες που ισχύουν σε ένα σύστημα να εφαρμοστούν και σε άλλο.

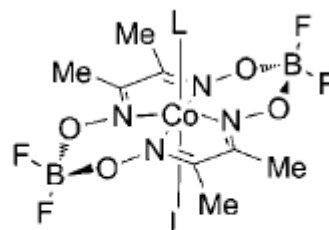
Η επίδραση του διαλύτη στα συστήματα είναι εξαιρετικής σημασίας όπως αποδεικνύεται και από την βιβλιογραφία. Το DMF, MeCN, ή η ακετόνη είναι μερικοί από τους διαλύτες που συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται συνήθως σε ανάμειξη με το νερό (πάνω από 66%). Σε τέτοια συστήματα το νερό θεωρείται ότι δρα ως πρωτονιοδότης, αν και σε πολλές περιπτώσεις μπορεί η πηγή πρωτονίων να είναι ο διαλύτης π.χ. TEA ή TEOA. Παρ' ότι τέτοια μικτά διαλύματα είναι ένα πρώτο βήμα στη φωτόλυση συστημάτων σε νερό, έχει παρατηρηθεί ότι όταν ο διαλύτης είναι μόνο το νερό τα συστήματα είναι ανενεργά. Ο $[Co(dmgBF_2)_2(H_2O)_2]$ καταλύτης (Εικόνα 2.4.6.2) με φωτοευαισθητοποιητή την κοβαλοξίμη RoseBengal (Εικόνα 2.4.6.1) (σε 10% νερό με TEA, pH=10) έδωσε 21 TON σε 5 ώρες και το σύστημα με καταλύτη $[Co(bipy)_3]^{2+}$ (Εικόνα 2.4.6.3) και φωτοευαισθητοποιητή $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ είναι τα

μόνα συστήματα στη βιβλιογραφία που σημειώνεται παραγωγή υδρογόνου σε υδατικό διάλυμα.



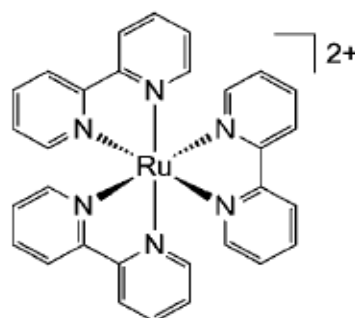
PS9 (Rose Bengal)

Εικόνα 2.3.6.1: κοβαλοξίμη ⁶



[Co(dmgbF₂)₂L₂]
(L = H₂O, CH₃CN, DMF)

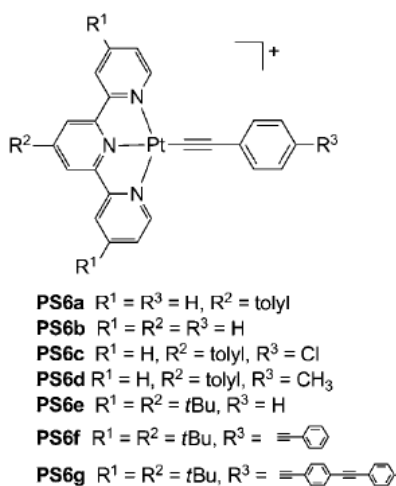
Εικόνα 2.3.6.2: καταλύτης



Εικόνα 2.3.6.3: Δομή φωτοευαισθητοποιητή [Ru(bpy)₃]²⁺

Η οξύτητα του μέσου είναι μια από τις σπουδαιότερες παραμέτρους που λαμβάνονται υπόψη στα φωτοκαταλυτικά συστήματα. Συνηθίζεται το φαινομενικό pH να υπολογίζεται με γυάλινο ηλεκτρόδιο. Πρέπει να σημειωθεί ότι το σχετικό pH δεν είναι πολύ καλά ορισμένο σε μη υδατικά διαλύματα και ο προσδιορισμός είναι δύσκολο να διενεργηθεί αφού εξ ορισμού η μέθοδος χρησιμοποιείται σε υδατικά διαλύματα με $\text{pH} \leq 12$. Άλλα συστήματα μετρούν το pH ενός υδατικού διαλύματος κατά 10% κ.ό.ΤΕΑ ή ΤΕΟΑ πριν την ανάμειξη με το MeCN. Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση στο σχετικό pH ανάλογα και με τη σύνθεση του τελικού μέσου. Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται ισχυρή συσχέτιση του pH με την

παραγωγή υδρογόνου στα φωτοκαταλυτικά συστήματα. Συνήθως, παραγωγή υδρογόνου παρατηρείται κάτω από 6-8 τιμές σχετικού pH και όχι υψηλότερες του 12-13. Στις χαμηλές τιμές, η πρωτονίωση του TEA ή του TEOA μειώνει το οξειδοναγωγικό φορτίο του θυσιαζόμενου ηλεκτρονιοδότη ώστε να αναγεννηθεί ο φωτοευαισθητοποιητής. Σε πιο βασικά pH, η πρωτονίωση του καταλύτη Co^I δεν είναι ικανοποιητική. Ο Eisenberg και οι συνεργάτες του παρατήρησαν ότι για συστήματα με ίδιο καταλύτη Co και θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων (TEOA) σε MeCN/H₂O, την μέγιστη απόδοση την συναντούσαν μεταξύ φαινόμενου pH 8,5 όταν ο φωτοευαισθητοποιητής είχε μέταλλο την πλατίνα (Εικόνα 2.4.6.4) ενώ όταν ήταν η εωσίνη (Εικόνα 2.4.6.5) το φαινομενικό pH με την καλύτερη απόδοση ήταν στο 7. Καθώς η έννοια του pH είναι δύσκολο να καθοριστεί σε μη υδατικά διαλύματα ο Alberto και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν τον λόγο μεταξύ της συγκέντρωσης του οξέος(CH₃COOHή HBF₄) και του βασικού θυσιαζόμενου ηλεκτρονιοδότη ως παράμετρο. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ένα buffer με ισομοριακή αναλογία θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων και οξέος όπως η TEA/[HTEA][BF₄].



Εικόνα 2.3.6.4 :

Φωτοευαισθητοποιητής με μέταλλο την πλατίνα⁶



Εικόνα 2.3.6.5: Εωσίνη φωτοευαισθητοποιητής με βρώμιο αντί για μέταλλο⁶

Τέλος, έχει παρατηρηθεί η απενεργοποίηση του συστήματος που συχνά παρατηρείται μετά από μερικές ώρες αλλά αυτό δεν έχει γίνει κατανοητό σε μοριακό επίπεδο. Παραγωγή νανοσωματιδίων-Co οδηγεί σε μηδενική παραγωγή υδρογόνου του συστήματος και αυτό μπορεί να είναι η αιτία της

απενεργοποίησης όπως συμβαίνει σε συστήματα με μη μεταλλικούς καταλύτες. Ο αποχρωματισμός των καταλυτών είναι η βασικότερη αιτία απενεργοποίησης συστημάτων με οργανικές βαφές. Φωτοευαίσθητοποιητές για παράδειγμα οι μεταλλικές διιμίμες όπως το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ είναι γνωστό ότι δεν είναι σταθερές. Πιο σταθερά συστήματα είναι οι διιμίμες με μέταλλο το ρήνιο. Γενικότερα, είναι σημαντικό να μπορούμε να προσδιορίσουμε πότε η απενεργοποίηση οφείλεται σε εγγενή χαρακτηριστικά του φωτοκαταλυτικού συστήματος ή οφείλεται στις ρίζες του θυσιαζόμενου δότη που απενεργοποιούν είτε το φωτοευαίσθητοποιητή είτε τον καταλύτη του συστήματος.⁶

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

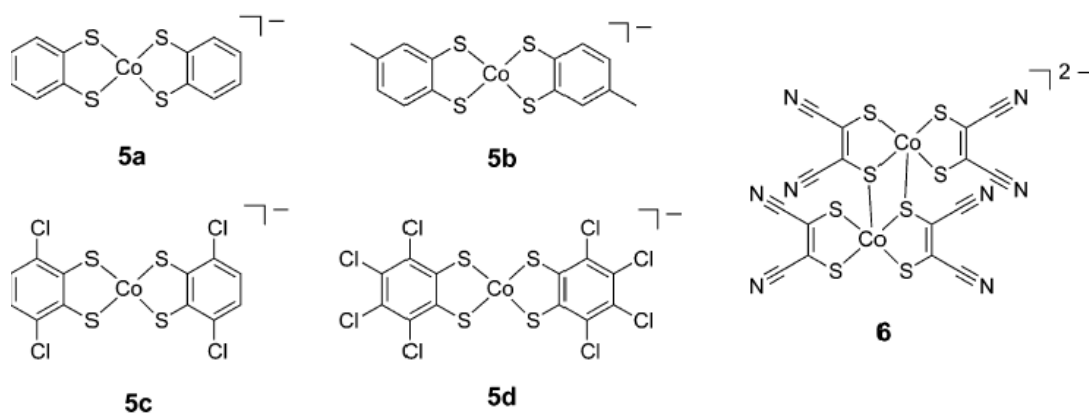
ΟΜΟΓΕΝΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

3.1 Προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου με καταλύτη Co

Το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ καθώς και άλλα σύμπλοκα του Co με δισχιδείς γλυοξιμικούς υποκαταστάτες ή διάφορα παράγωγά τους, χρησιμοποιήθηκαν σαν 'πρώτης γενιάς' καταλύτες για την παραγωγή του διυδρογόνου. Κατά τη δράση αυτών των καταλυτών ο σχηματισμός του Co^I και του ενδιάμεσου Co^{III} -H θεωρούνταν τα κλειδιά για την παραγωγή του διυδρογόνου. Αν και ένας αριθμός κοβαλοξιμών θεωρήθηκαν καλοί καταλύτες, γρήγορα διαπιστώθηκε η περιορισμένη δραστηριότητά τους ενώ εντοπίστηκε να συμβαίνουν ανταλλαγές στους υποκαταστάτες σε συνθήκες φωτόλυσης.

Η ανακάλυψη νέων καταλυτών εστίαζε σε σύμπλοκα με οξειδοαναγωγικούς ενεργούς υποκαταστάτες στους οποίους τουλάχιστον ένα από τα ηλεκτρόνια που χρειάζονται για την αναγωγή πρωτονίου δεν βρίσκονταν μέσα στο μεταλλικό κέντρο του καταλύτη. Απεντοπισμένοι 1,2-διθειολενικοί υποκαταστάτες εδώ και χρόνια είναι γνωστό ότι σχηματίζουν σύμπλοκα που υφίστανται αντιστρεπτές αλλαγές του ενός ηλεκτρονίου ακριβώς εξαιτίας της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς του υποκαταστάτη. Βασιζόμενοι σε αυτή την προσέγγιση, το σύμπλοκο του Co $(\text{TBA})^+[\text{Co}(\text{bdt})_2]^-$ (5a, TBA=τετραβουτυλαμμώνιο, bdt=1,2-βενζοδιθειολένιο) ήταν ένας καλός καταλύτης για την αναγωγή πρωτονίων. Μέσα σε 8 ώρες ο καταλύτης αυτός, παρουσία του φωτοευαισθητοποιητή $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ και ασκορβικού οξέος σε αναλογία 1:1 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, pH=4, έδωσε 2700 TON. Στη συνέχεια μια σειρά συμπλόκων του Co με διαφορετικούς διθειολενικούς υποκαταστάτες (Εικόνα 3.1.1) βρέθηκε να είναι ενεργοί καταλύτες στην παραγωγή του διυδρογόνου. Τόσο η αναγωγική όσο και η οξειδωτική πορεία του διεγερμένου φωτοευαισθητοποιητή από το ασκορβικό οξύ και τον δις-διθειολενικό καταλύτη στο σύστημα διαπιστώθηκαν, όμως η αναγωγική απόσβεση ήταν η κυρίαρχη στην παραγωγή του διυδρογόνου. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης, σχηματίστηκε ο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, κάτι που βοήθησε στην αναγωγή του Co, αλλά και στον σχηματισμό του ενδιάμεσου. Παρότι οι

καταλύτες 5 και 6 ήταν πιο δραστικοί από τα προηγούμενα σύμπλοκα, τόσο ο φωτοευαισθητοποιητής όσο και οι καταλύτες διασπώνται μέσα σε 10 ώρες.⁹



Εικόνα 3.1.1: Δις-διθειολενικοί καταλύτες Co⁹

Ο βασικός καταλυτικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου παρουσιάζεται στην εικόνα 3.1.2. Η διαδικασία ενεργοποιείται σε κάθε περίπτωση από την απορρόφηση ενός φωτονίου από τον φωτοευαισθητοποιητή, που οδηγεί στην διεγερμένη του κατάσταση. Από αυτή την κατάσταση, μια μεταφορά ηλεκτρονίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με οξειδωτική πορεία απόσβεσης που περιλαμβάνει το στάδιο όπου το σύμπλοκο του Co δέχεται το ηλεκτρόνιο (Co(I)). Μία δεύτερη μεταφορά ηλεκτρονίου ακολουθεί μεταξύ του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων και του οξειδωμένου φωτοευαισθητοποιητή (PS⁺) και έτσι, αναγεννάται ο φωτοευαισθητοποιητής (PS). Μία εναλλακτική πορεία είναι αυτή της αναγωγικής αποδιέγερσης του διεγερμένου φωτοευαισθητοποιητή (PS*) από τον θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων που οδηγεί πρώτα στην ανηγμένη μορφή (PS⁻), η οποία στη συνέχεια ανάγει τον καταλύτη και έτσι έχουμε την μορφή (Co(I)). Στην εξειδικευμένη περίπτωση του καταλύτη Co(III), μία πρώτη ηλεκτρονιομεταφορά είναι το απαραίτητο βήμα για να παραχθεί το σύμπλοκο Co(II) το οποίο συνακόλουθα ανάγεται σε Co(I). Αυτό το στάδιο φαίνεται να είναι υπεύθυνο για το διάστημα καθυστέρησης που έχει διαπιστωθεί.

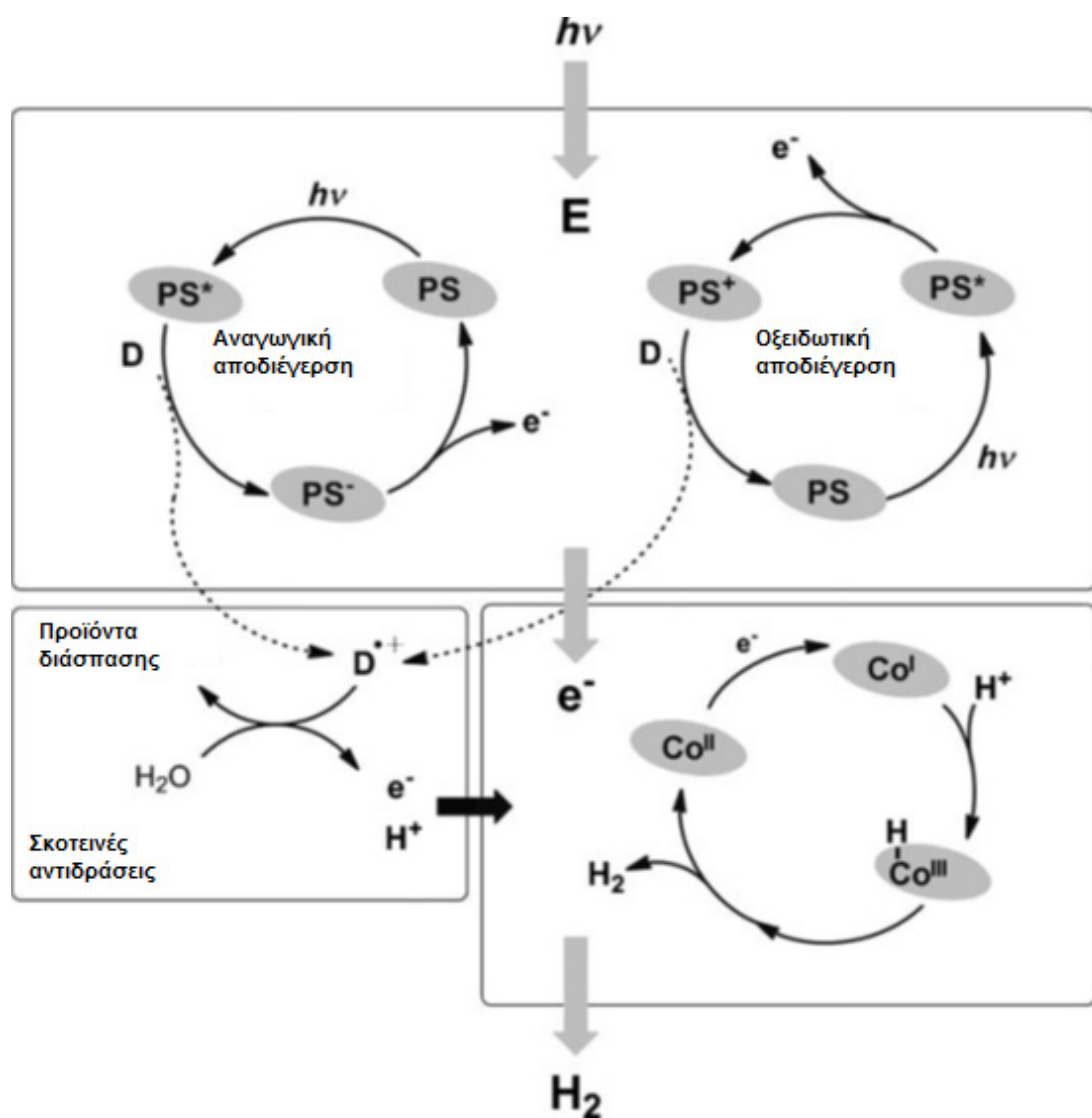
Η κάθε μια από τις δύο πορείες του μηχανισμού εξαρτάται από τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των διάφορων ζευγαριών (PS⁺/PS*, PS*/PS⁻, Co^{III}/Co^{II}, Co^{II}/Co^I, D⁺/D), και των συγκεντρώσεών τους.

Ορισμένα ηλεκτρόνια που εισέρχονται στον καταλυτικό κύκλο με το Co πιθανότατα να προέρχονται από κάποια σκοτεινή αντίδραση (θερμική) που διαφέρει από την φωτοαναγωγική διαδικασία. Πράγματι στα περισσότερα καταλυτικά πειράματα, ο θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων είναι μια αμίνη (τριαιθανολαμίνη, TEOA, τριαιθυλαμίνη, TEA). Μετά την μεταφορά ηλεκτρονίου (είτε από τον PS* είτε από τον PS⁻), σχηματίζεται ένα κατιόν το οποίο διασπά το μέσο ώστε να δώσει ισάριθμα πρωτόνια και ηλεκτρόνια, μαζί με αλδεΐδη και δευτεροταγής αμίνες ως παραπροϊόντα. Αυτή η σκοτεινή διαδικασία πρέπει να θεωρηθεί ότι καθορίζει την κβαντική απόδοση σε υδρογόνο.

Ένα ερώτημα που τίθεται είναι εάν το κέντρο του μετάλλου του συμπλόκου υφίσταται οξειδωτική ή αναγωγική αποδιέγερση από την διεγερμένη ή την ανηγμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή από τον θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων.

Φωτοχημικές μελέτες που διεξήχθησαν έδειξαν ότι σε συστήματα με φωτοευαισθητοποιητή σύμπλοκα του ρουθηνίου και διιμίνες συνέβαινε απορρόφηση του φωτός στα 450nm που επέφερε μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τα d τροχιακά στα π αντιδεσμικά των υποκαταστατών διιμίνης. Η διεγερμένη κατάσταση μετασχηματίζεται αμέσως από το spin S=0 (singlet) σε (triplet) S=1. Ο μηχανισμός αυτής της διαδικασίας είναι γνωστός ως intersystem crossing και περιλαμβάνει μια μεταβολή του spin του ζεύγους ηλεκτρονίων. Οδηγούμαστε έτσι, στη διεγερμένη κατάσταση του PS* με αρκετή διάρκεια ζωής (λίγα μs). Το Ru^{III} είναι μαζί με τις ανηγμένες διιμίνες στην ίδια σφαίρα σύνταξης. Εξ αιτίας της ύπαρξης ενός ηλεκτρονίου στο π* τροχιακό του bipy υποκαταστάτη, αυτή η διεγερμένη κατάσταση είναι εξαιρετικά αναγωγική και σταθερή, με ένα δυναμικό που αγγίζει τα 0,86 V. Την ίδια στιγμή, η παρουσία ενός ελεύθερου d τροχιακού στο κέντρο του μετάλλου δρα ως ισχυρός οξειδωτικός πόλος με ένα δυναμικό E°=0,84V. Η φύση και η συγκέντρωση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους ελέγχει καθοριστικά την δραστηριότητα του PS*, δηλαδή την οξειδωτική ή την αναγωγική του

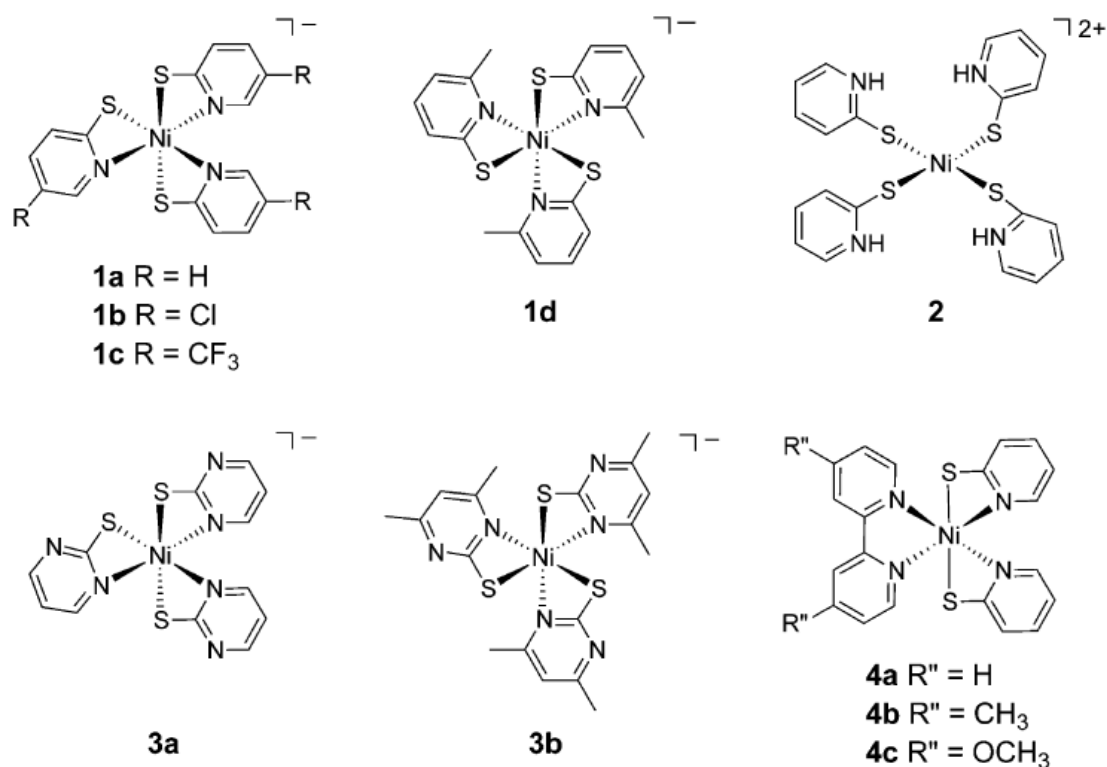
συμπεριφορά.



Εικόνα 3.1.2: Βασικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου με καταλύτες Co.

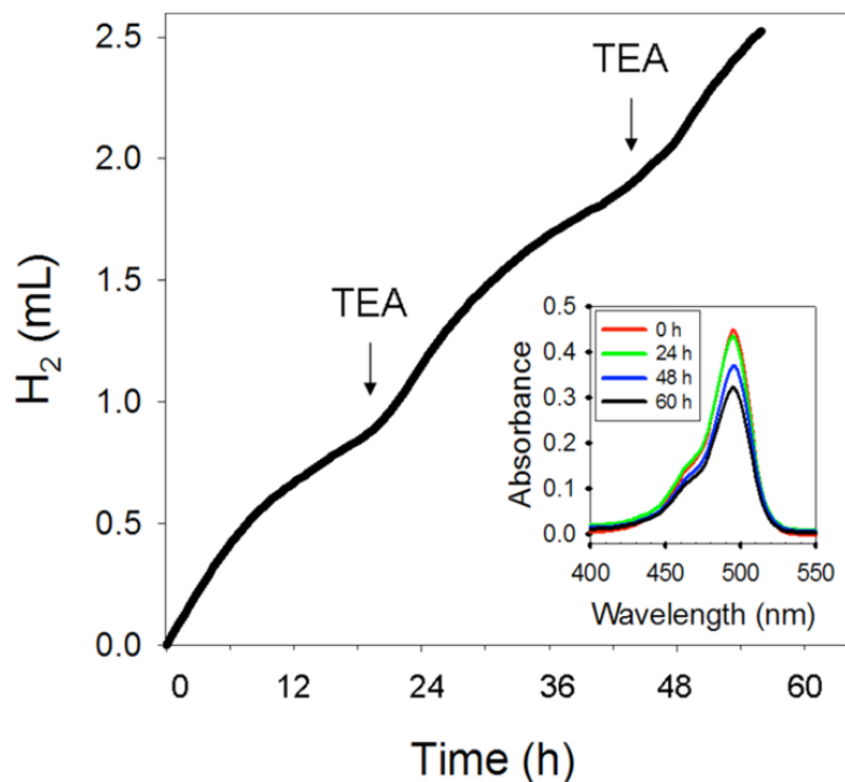
3.2 Προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου με καταλύτη Ni

Οι καταλύτες νικελίου $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-$ (pyS=pyridine-2-thiolate) μιμούνται το ενεργό κέντρο της υδρογονάσης $[\text{Fe},\text{Ni}]$, με εντυπωσιακή καταλυτική δραστηριότητα στην φωτοχημική παραγωγή του διυδρογόνου σε ομογενή συστήματα με φλουορένιο (Fl) ως φωτοευαίσθητοποιητή και τριεθυλαμίνη (TEA) ως θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων σε αναλογία 1:1 EtOH/H₂O. Επιτεύχθηκε απόδοση 5000 TON στο σύστημα, ενώ με περιοδική προσθήκη TEA το σύστημα παρέμεινε ενεργό. Τα σύμπλοκα νικελίου της εικόνας 3.2.1 μελετήθηκαν προκειμένου να εξεταστεί σε βάθος το σύστημα.⁹

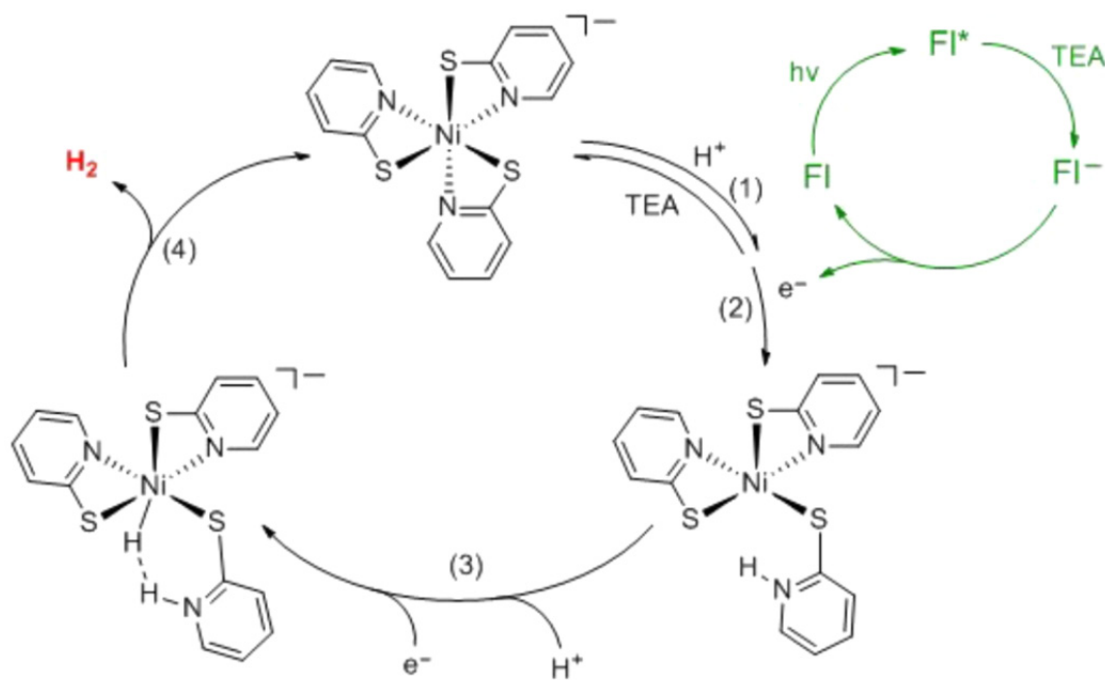


Εικόνα 3.2.1: Σύμπλοκα του Ni(II)⁹

Παρ' όλο που ο ρυθμός οξειδωτικής απόσβεσης της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή FI* από τον καταλύτη Ni προσδιορίστηκε να είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό αναγωγικής απόσβεσής του από τον θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων TEA κατά 2-3 τάξεις μεγέθους, το αρχικό φωτοχημικό βήμα για την παραγωγή υδρογόνου ήταν η αναγωγική απόσβεση κατά έναν παράγοντα περίπου των 100, εξαιτίας των σχετικών συγκεντρώσεων TEA-καταλύτη με το πρώτο να είναι 10⁵ φορές μεγαλύτερο από το τελευταίο. Σε αυτήν την περίπτωση, ο φωτοευαισθητοποιητής FI λόγω της αναγωγής υφίσταται ταχύτατη διάσπαση, η οποία περιορίζει την διάρκεια ζωής του συστήματος. Παρ'όλα αυτά, όταν η συγκέντρωση του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων TEA ήταν χαμηλότερη μέχρι ο ρυθμός της οξειδωτικής απόσβεσης να είναι μεγαλύτερος από τον αναγωγικό ρυθμό, το σύστημα ήταν πολύ πιο εύρωστο και με αμείωτο ρυθμό παραγωγής διυδρογόνου για πάνω από 60 ώρες και με 70% της αρχικής συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή FI.⁹



Εικόνα 3.2.2: Παραγωγή υδρογόνου από το σύστημα καταλύτη 1^α (Εικ.3.2.1) (40μΜ), φλουορένιο (0,5mM), TEA (7Mm), EtOH/H₂O 1:1 (50mL), pH=12 μετά από ακτινοβόληση (520nmLED). Τα βέλη υποδηλώνουν την αναπλήρωση TEA (0,1%v/v).
 Υν-vis φάσματα κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης.⁹



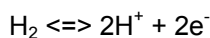
Σχήμα 3.2.3: Προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής διυδρογόνου από τον καταλύτη 1^α.⁹

Η προσέγγιση που φαίνεται στο σχήμα 3.2.1 είναι αυτή της αποπρωτονίωσης. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει μια αντιστρεπτή πρωτονίωση στον πυριδυθειολενικό υποκαταστάτη. Η πρωτονίωση γίνεται στη θέση του αζώτου της πυριδίνης στην τετραεδρική μορφή όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.2.1. Ο πρωτονιωμένος καταλύτης μπορεί πια να δεχτεί ένα ηλεκτρόνιο από το ανηγμένο φλουορένιο FI για να πάρουμε το Ni^I. Περαιτέρω πρωτονίωση και αναγωγή συμβαίνει πριν το στάδιο της απόδοσης σύμφωνα με την προτεινόμενη σειρά σταδίων και λαμβάνοντας υπόψη το συνολικό φορτίο του συμπλόκου και την παρατηρούμενη τάση για αναγωγή στο σύστημα. Το στάδιο σχηματισμού του δεσμού H-H περιλαμβάνει μια σύζευξη του ενδιάμεσου υδριδίου του Ni και του πρωτονιωμένου υποκαταστάτη πυριδίνης. Το στάδιο του σχηματισμού H-H είναι το αντίστροφο της ετερολυτικής διάσπασης του νερού με ένα σύμπλοκο του IrH (pySH) που απομονώθηκε από τον Morris και τους συνεργάτες του. Ο μηχανισμός ετερολυτικής σύζευξης είναι κάτι παρόμοιο με αυτό που ήδη έχει προταθεί όπου η νιτρική βάση λειτουργεί ως πρωτονιοδέκτης για να βοηθήσει στο σχηματισμό του δεσμού H-H στην υδρογονάση [Fe-Fe] καθώς και στα σύμπλοκα- καταλύτες του νικελίου με τη 2(διφωσφίνη). Αυτό το βήμα σχηματισμού διυδρογόνου που προτείνεται αν και είναι περιορισμένου βαθμού, συμφωνεί και με την παρατήρηση ότι για να επιτύχουμε μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής διυδρογόνου πρέπει ο υποκαταστάτης να γίνει πιο ισχυρός ηλεκτρονιοδότης ώστε να διευκολύνεται περισσότερο η ετερολυτική σύζευξη από το ενδιάμεσο υδρίδιο του νικελίου.⁹

3.3 Παραγωγή υδρογόνου με καταλύτη τις υδρογονάσες ¹¹⁴

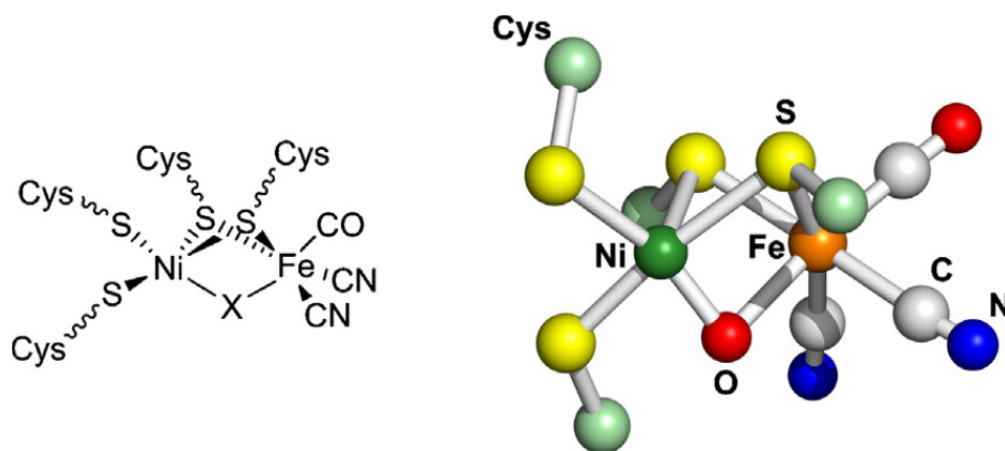
Τα αρχαιοβακτήρια (*Ralstonia eutropa*), τα κυανοβακτήρια και φύκη (*Chlamydomonas reinhardtii*) που μελετήθηκαν αποκάλυψαν μια εντυπωσιακή λειτουργία. Μπορούν να χρησιμοποιούν για ενέργεια το H₂ που παράγουν μόνα τους. Μπορούν ωστόσο να πραγματοποιήσουν και την αντίστροφη πορεία κάτω από ορισμένες συνθήκες και έτσι να προσλάβουν ηλεκτρόνια από το H₂O με τα οποία να προκαλέσουν αναγωγή στα H⁺ προς H₂. Αυτή η εντυπωσιακή λειτουργία είναι δυνατή λόγω της δράσης των μεταλλοενζύμων που καλούνται υδρογονάσες. Οι υδρογονάσες είναι οξειδοαναγωγικά ένζυμα που εμφανίστηκαν πριν δισεκατομμύρια χρόνια που

είτε χρησιμοποιούν το διυδρογόνο που παράγουν για ενέργεια είτε διαθέτουν το πλεόνασμα των ηλεκτρονίων για μοριακό υδρογόνο με υψηλό T.O.F (10^4 t.overs/s). Η βασική αντίδραση η οποία είναι αντιστρεπτή έχει ως εξής:



Υπάρχουν 3 διαφορετικά είδη υδρογονασών, οι [NiFe]- υδρογονάσες (που περιλαμβάνουν και τις [NiFeSe] - υδρογονάσες), οι [FeFe]-υδρογονάσες, οι [Fe]-υδρογονάσες. Τα δύο πρώτα είναι καταλύτες πολύ υψηλών αποδόσεων (ένα μόριο υδρογονάσης παράγει, σε υδατικό διάλυμα, μεταξύ 1500 έως 20000 μορίων H_2 το δευτερόλεπτο σε pH 7 και σε θερμοκρασία 37 °C). Ο τρίτος τύπος υδρογονάσης βρέθηκε στα αρχαιοβακτήρια που παράγουν μεθάνιο και που απαιτούν ένα υπόστρωμα το οποίο δρα είτε ως δότης υδριδίου με το οποίο θα αντιδράσουν για τη διάσπαση του H_2 , είτε ως δέκτης υδριδίου με σκοπό την παραγωγή H_2 .

3.3.1 Δομή και δράση [Ni-Fe] υδρογονάσης¹¹⁴



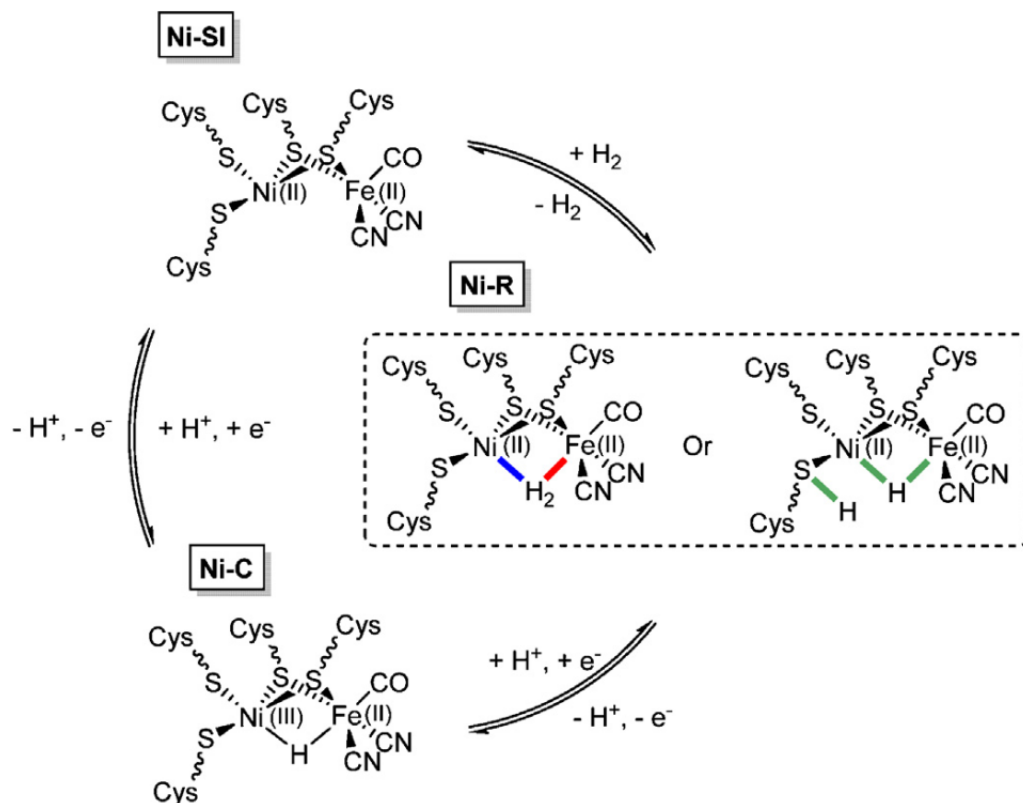
Εικόνα 3.3.1.1: Σχηματική αναπαράσταση (αριστερά) και κρυσταλλικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων X (δεξιά) της [NiFe] υδρογονάσης.

Η δομή αυτή είναι χαρακτηριστική καθώς αποτελείται από δύο υπομονάδες (Εικόνα 3.3.1.1). Η μικρή μονάδα περιλαμβάνει τρεις πλειάδες [Fe-S], μία πλειάδα [4Fe-4S] που εντοπίζεται σε απόσταση 13 Å από το ενεργό κέντρο, μία απομακρυσμένη [4Fe-4S] που βρίσκεται πιο κοντά στην επιφάνεια της πρωτεΐνης, και τέλος μία [3Fe-4S] στην ενδιάμεση απόσταση από τα παραπάνω. Οι τρεις αυτές πλειάδες συμμετέχουν στο στάδιο μεταφοράς

ηλεκτρονίου από την οξειδωμένη πρωτεΐνη στην επιφάνεια και του μεταλλικού ενεργού κέντρου που βρίσκεται στην άλλη μεγάλη υπομονάδα. Στην οξειδωμένη κατάσταση το ιόν Ni(III) είναι δεσμευμένο ισχυρά σε γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας. Οι τέσσερις θειο-υποκαταστάτες (θειόλες) προέρχονται από τα κυστεϊνικά κατάλοιπα, δύο εκ των οποίων είναι σε τελική θέση και ακόμη δύο γεφυρώνουν το ενεργό κέντρο. Το ιόν Fe(II) συνδέεται ακόμη με τρεις υποκαταστάτες, δύο ιόντα κυανίου και ένα μονοξειδίο του άνθρακα. Ο CO υποκαταστάτης βρίσκεται στην υδρόφοβη πλευρά ενώ ο CN⁻ υποκαταστάτης αντιδρά με την πρωτεΐνη με δεσμούς υδρογόνου. Στις οξειδωμένες καταστάσεις, ο οξυγονωμένος υποκαταστάτης (π.χ με υδροξείδιο ή με υπεροξείδιο) σχηματίζει μια τρίτη γέφυρα με το Ni και το Fe. Αυτές οι ανενεργές καταστάσεις μπορούν να ξαναγίνουν ενεργές με την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου.

3.3.2 Καταλυτικός κύκλος [Ni-Fe] υδρογονάσης¹¹⁴

Πολλοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για την υδρογονάση αυτού του τύπου αλλά ο επικρατέστερος περιγράφεται εδώ. Ένα αρχικό στάδιο περιλαμβάνει το σύστημα που θα αναφέρουμε ως Ni-SI και που περιλαμβάνει το Ni(II) με δύο μόνο κυστεϊνικές γέφυρες. Το μοριακό υδρογόνο αντιδρά με το Ni-SI και παράγει το Ni-R όπως φαίνεται και στην Εικ.3.3.2.1.



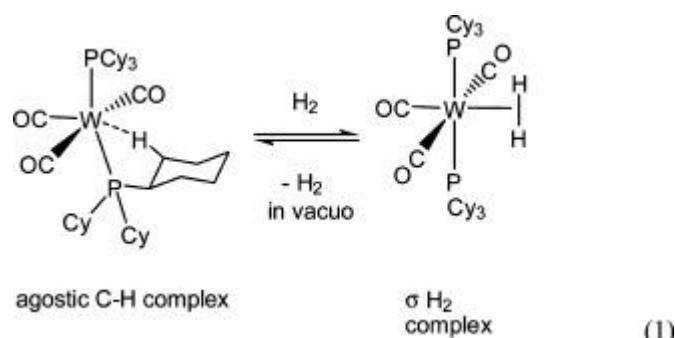
Εικόνα 3.3.2.1: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος [NiFe] υδρογονάσης. Περιλαμβάνει και τις 3 πιθανές δομές σύνδεσης του H₂ στο στάδιο της Ni-R οξειδωσης.

Για το Ni-R μπορούμε να προτείνουμε τρεις πιθανές δομές. Οι δύο πρώτες περιλαμβάνουν μια γέφυρα μεταξύ Ni-Fe με το μοριακό υδρογόνο όπου η σύνδεση μπορεί να φέρνει το διυδρογόνο κατευθείαν πάνω στο Ni ή επίσης, λόγω ενός εξωτερικού και ανταγωνιστικού CO υποκαταστάτη-αναστολέα να εμποδίζεται η σύνδεση του μοριακού υδρογόνου με το Ni. Μια τρίτη πιθανή δομή είναι η ετερολυτική σύνδεση του διυδρογόνου μέσω μίας αποπρωτονίωσης της τελικής κυστεΐνης του Ni. Στη συνέχεια με την οξείδωση ενός ηλεκτρονίου ερχόμαστε πάλι στο παραμαγνητικό σύστημα Ni-C όπου έχουμε γέφυρα υδριδίου μεταξύ του Ni και του Fe. Στο ενεργό στάδιο αυτό πρέπει να τονίσουμε ότι υπάρχουν ένα ή τρία ασύζευκτα ηλεκτρόνια στο Ni(III). Μία δεύτερη οξείδωση με την μεταφορά ενός ακόμη ηλεκτρονίου έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση του υδριδο-υποκαταστάτη με την πρωτονιωμένη μορφή και επέρχεται το κλείσιμο του καταλυτικού κύκλου και η ανάκτηση του συστήματος της μορφής Ni-SI. Σε όλο τον κύκλο το μέταλλο του Fe(II) παραμένει σε χαμηλό spin, μια κατάσταση που σταθεροποιείται από

τους υποκαταστάτες CO και CN⁻, ενώ το Ni αλλάζει μεταξύ Ni(III) και Ni(II) στις καταστάσεις οξειδωσης. Όπως και στην [FeFe] υδρογονάση, για να έχουμε παραγωγή υδρογόνου πρέπει να ακολουθήσουμε την αντίστροφη πορεία.

3.3.3 Η παρουσία του υδρογόνου ως υποκαταστάτη στις υδρογονάσεις¹¹⁴

Αν και το μοριακό υδρογόνο θεωρείται πως είναι ένα απλό μόριο, αρχικά δεν είχε διαπιστωθεί η ικανότητα που έχει να συνδέεται με τα μέταλλα. Για παράδειγμα, το ουδέτερο μεθάνιο που μοιάζει πολύ με το μοριακό υδρογόνο σχηματίζει ισχυρούς σ δεσμούς χωρίς να αφήνει ελεύθερα ηλεκτρόνια ώστε να υπάρξει σύνδεση με τα μέταλλα και να σκεφτεί κανείς έτσι ότι μπορεί να σχηματιστούν σταθερά σύμπλοκα. Αυτή η οπτική άλλαξε γρήγορα όταν διαπιστώθηκε η ικανότητα σύνδεσης του μοριακού υδρογόνου με ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο το 1984 το οποίο περιελάμβανε το βολφράμιο με μηδενικό σθένος, τρεις υποκαταστάτες CO και 2 τρι-κυκλο-εξυλο-φωσφίνες (Εικόνα 3.3.3.1).



Εικόνα 3.3.3.1: Οργανομεταλλικό σύμπλοκο W

Η πλευρική σύνδεση του διυδρογόνου ως υποκαταστάτη παραμένει, αλλά ο δεσμός H-H επιμηκύνθηκε κατά 20% περίπου, δηλαδή από 0,75 Å σε 0,89 Å. Το διυδρογόνο αυτό μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί, σε συνθήκες κενού για παράδειγμα, ώστε να έχουμε πάλι την αγωστική πρόδρομη ένωση (δηλαδή, χωρίς την οπισθοσύνδεση). Αυτή η εύκολη προσθήκη και απελευθέρωση του διυδρογόνου στις υδρογονάσεις δίνει ώθηση στις ενζυματικές διεργασίες. Η παρατήρηση της σ σύνδεσης έδωσε την ιδέα και για άλλους πιθανούς σ δεσμούς μεταξύ άνθρακα και άλλων μετάλλων.

3.3.4 Σύμπλοκα του διυδρογόνου.¹¹⁴

Σχηματίζονται απλά με πρωτονίωση του δεσμού μετάλλου-υδριδίου στα σύμπλοκα. Η διαδικασία αυτή είναι σημαντική στην ενζυματική δραστηριότητα αλλά και χρήσιμη στην παραγωγή υδρογόνου για χρήση ως καύσιμο. Βασικά απαιτείται σύνδεση του υδρογόνου με ένα οξύ (το οποίο μπορεί να είναι σαν τις χαμηλής οξύτητας αλκόολες) για να πάρουμε ένα σύμπλοκο που λειτουργεί ως βάση. Η μέθοδος αυτή είναι η πιο γνωστή καθώς δεν απαιτεί πρόδρομη ένωση που είναι δύσκολο συνήθως να παρασκευάσει κανείς ή δεν υπάρχει. Η σύνδεση έτσι με το διυδρογόνο είναι αρκετά ασταθής και είναι εύκολο να απελευθερωθεί υδρογόνο. Αυτή η διαδικασία θα ήταν σπουδαίο να την μιμηθεί κανείς μιας και έτσι θα μπορούσε να απελευθερώσει διυδρογόνο για καύσιμο (Εικόνα 3.3.4.1).

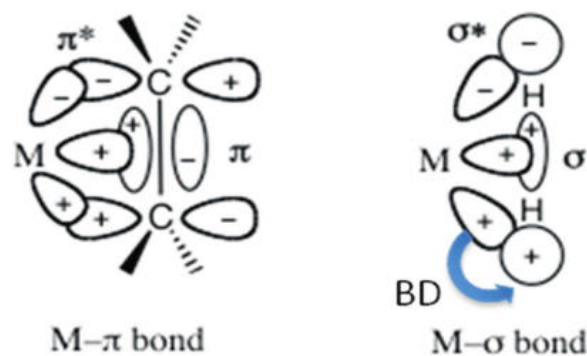


Εικόνα 3.3.4.1: Οι σ δεσμοί του συμπλεγμένου υδρογόνου. Δεσμός 3 κέντρων- 2 ηλεκτρονίων

3.3.5 Σύμπλεξη και διάσπαση του διυδρογόνου¹¹⁴

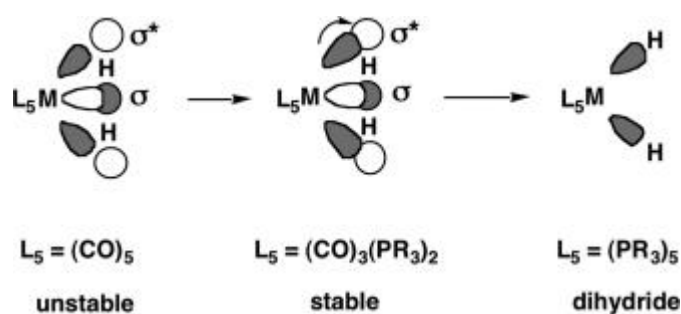
Στα μεταλλικά σύμπλοκα η σύνδεση είναι πιο ισχυρή απ'ότι στο παράδειγμα άνθρακα υδρογόνου και γενικά των στοιχείων των βασικών ομάδων. Έτσι έχουμε μια πολύ ισχυρή σύνδεση που καλείται π-οπισθοσύνδεση και γίνεται μεταξύ των συμπληρωμένων dp τροχιακών του μετάλλου προς τα σ^* τροχιακά του H_2 .

Η οπισθοσύνδεση έχει σαν αποτέλεσμα την ενδυνάμωση των δεσμών συνολικά στο σύμπλοκο μιας και μόνο ο σ δεσμός δεν είναι αρκετά ισχυρός. Η π-οπισθοσύνδεση είναι ανάλογη και στο δεσμό μετάλλου-ολεφίνης όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.3.5.1.



Εικόνα 3.3.5.1: Σχηματική αναπαράσταση δεσμών μετάλλου διυδρογόνου.

Το ποσοστό της οπισθοσύνδεσης είναι σημαντικό καθώς το H_2 δεν σταθεροποιείται σε υψηλής οξύτητας οξέα κατά Lewis π.χ. όταν το μέταλλο έχει d τροχιακά με 6, 9 ή 10 ηλεκτρόνια και η οπισθοσύνδεση είναι αδύναμη (φτωχά ηλεκτρονιακώς μεταλλικά κέντρα), ενώ αντίθετα σταθεροποιείται όταν έχουμε πλούσια σε ηλεκτρόνια μεταλλικά κέντρα. Έτσι μέταλλα μετάπτωσης όπως το $Ni(II)$ που έχει υψηλό πυρηνικό φορτίο έχει φτωχή π-οπισθοσύνδεση και έτσι ένα σύμπλοκο $Ni-H_2$ δεν θα ήταν σταθερό. Παρ'όλα αυτά η οπισθοσύνδεση είναι δίκτοπο μαχαίρι καθώς ισχυρή οπισθοσύνδεση μπορεί να οδηγήσει σε διάσπαση του H-H δεσμού και οξειδωτική προσθήκη με σχηματισμό υδριδοσμπλόκου (Εικόνα 3.3.5.2). Αυτή η διαδικασία είναι σημαντική ιδίως στην ομολυτική υδρογόνωση που οδηγεί στο σχηματισμό υδριδίων.



Εικόνα 3.3.5.2: Ομολυτική υδρογόνωση

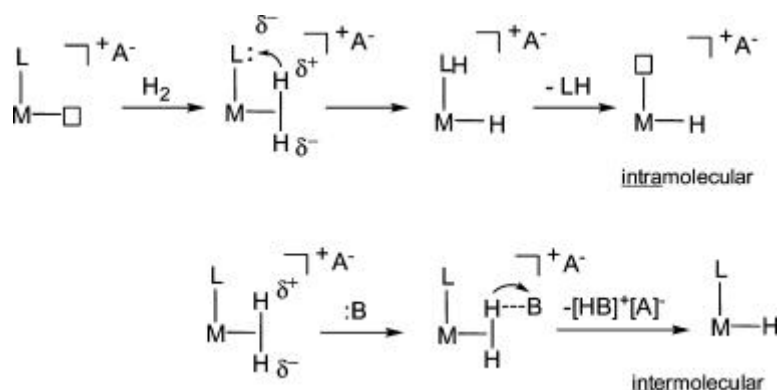
Η φύση των υπόλοιπων υποκαταστατών L_5M είναι επίσης πολύ σημαντική καθώς οι υποκαταστάτες μπορεί να είναι δότες ηλεκτρονίων όπως οι φωσφίνες ενισχύοντας έτσι την οπισθοσύνδεση, που τελικώς σπάει το δεσμό H-H λόγω του ότι το σ^* τροχιακό του H_2 είναι πλήρες. Παρ'όλα αυτά, η ισχυρή

έλξη ηλεκτρονίων του CO υποκαταστάτη ανταγωνίζεται την οπισθοσύνδεση όταν βρίσκεται σε θέση trans με τον άλλο υποκαταστάτη (π.χ H₂). Έτσι, περιορίζεται η οπισθοσύνδεση από τα d τροχιακά του μετάλλου προς τα σ αντιδεσμικά του H₂ ευνοώντας τη διάσπαση μοριακού υδρογόνου.

Η φύση συνολικά του συμπλόκου παίζει επίσης, σημαντικό ρόλο στη διάσπαση του διυδρογόνου. Έτσι, τα κατιονικά σύμπλοκα που συμπεριφέρονται ως οξέα κατά Lewis προτιμούν την ετερολυτική διάσπαση του. Αν όμως όλοι οι υποκαταστάτες είναι CO τότε τα σύμπλοκα είναι θερμοδυναμικώς ασταθή. Για τέτοια φτωχά ηλεκτρονιακά κέντρα η μειωμένη οπισθοσύνδεση αντισταθμίζεται από αυξανόμενη δοτικότητα του H₂ προς τα φτωχά ηλεκτρονιακά κέντρα. Αυτή η ισορροπία καταστρέφεται όταν έχουμε σε trans θέση με το H₂ έναν υποκαταστάτη CO. Η οπισθοσύνδεση εξισορροπεί το δεσμό του διυδρογόνου. Ο λόγος που ο CO υποκαταστάτης είναι τόσο καλός σχετίζεται με την πολύ καλή ισορροπία μεταξύ δοτικότητας/δεκτικότητας και την ιδιαίτερη σταθερότητά του. Το διυδρογόνο έχει τις ίδιες ιδιότητες εκτός από το γεγονός ότι ενεργειακά βρίσκεται χαμηλότερα λόγω μικρού μεγέθους και εντροπίας. Επιπλέον, το διυδρογόνο ανακτάται πολύ πιο εύκολα μέσω πρωτονιώσεων όπως αναφέραμε και νωρίτερα.

Η ετερολυτική διάσπαση του διυδρογόνου είναι πιο σημαντική από την ομολυτική για την βιολογική ενεργοποίηση του δεσμού. Ο δεσμός H-H μπορεί να διασπαστεί σε H⁺ και H⁻. Το σημαντικό στην διαδικασία αυτή είναι ότι δεν αλλάζει ο αριθμός οξειδωσης του μετάλλου ούτε της σφαίρας σύνταξης όπως συμβαίνει στην ομολυτική διάσπαση όπου έχουμε αύξηση του αριθμού οξειδωσης κατά 2 μονάδες όπως και της σφαίρας σύνταξης. Ο δεσμός του διυδρογόνου σε τέτοια σύμπλοκα αυξάνει την οξύτητα του αέριου διυδρογόνου πάνω από 42 τάξεις μεγέθους. Η pK_a του ελεύθερου H₂ πέφτει από τα 37 στα -5 όταν συμπλέκεται. Το υδρογόνο στο σύμπλοκο L_nM-H² γίνεται πιο όξινο και από το θειϊκό οξύ και μπορεί να μεταφέρει ένα πρωτόνιο του H⁺ στην ασθενή βάση εξωτερικού μορίου (διαμοριακή ετερολυτική διάσπαση) είτε εσωτερικά (ενδομοριακή ετερολυτική διάσπαση). Κατά την διαμοριακή διάσπαση η ετερόλυση δίνει ένα μεταλλουδρίδιο (H⁻) και το συζυγές οξύ της βάσης (HB⁺). Κατά την ενδομοριακή διάσπαση του διυδρογόνου μπορεί να οδηγηθούμε σε απώλεια του υποκαταστάτη

(απόσπαση μονουδριδίου) (Εικόνα 3.3.5.3). Αυτή η μεταφορά πρωτονίου είναι σημαντική για την λειτουργία των υδρογονασών.



Εικόνα 3.3.5.3: Ετερολυτική διάσπαση διαμοριακά και ενδομοριακά

Όλες οι ετερολυτικές διασπάσεις του διυδρογόνου μπορούν να είναι αντιστρεπτές και αυτό είναι το τόσο ξεχωριστό για τη δημιουργία εμπνευσμένων καταλυτών που μιμούνται ακριβώς αυτή τη λειτουργία της υδρογονάσης ώστε να απελευθερώσουν υδρογόνο που θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

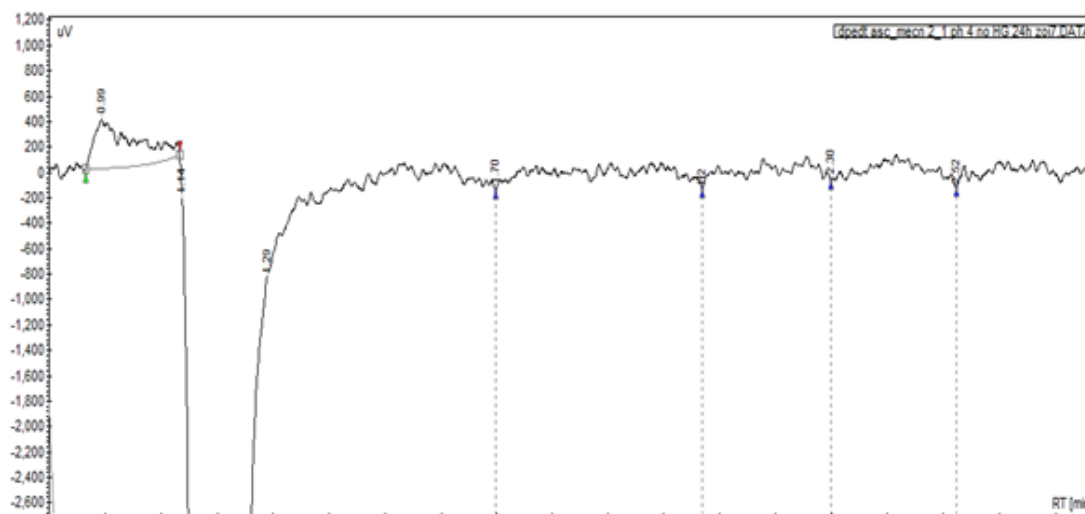
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΟΡΓΑΝΑ, ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

1.1 Συσσκευές

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι εξής συσκευές:

Αέριος χρωματογράφος τύπου 430–GC (Gas Chromatographer), TCD της BRUCHER. Χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του υδρογόνου. Κατά την εισαγωγή του παραγόμενου υδρογόνου στον αέριο χρωματογράφο η ανίχνευση του υδρογόνου γίνονταν με χρήση λογισμικού galaxie από μία κορυφή που εμφανίζονταν στο 1,04 min και η ποσοτικοποίηση από την ολοκλήρωση του εμβαδού που σχηματίζονταν.



Εικόνα 1.1.1: Παραγωγή διυδρογόνου στο σύστημα Cat:[Ni(dppe)(mnt)]⁻ (TBA)⁺(1μM)/PS: Ru(bpy)₃Cl₂·6H₂O (5,5·10⁻⁴M)/L-ascorbic acid (0,2M) pH=4/ MeCN:H₂O 1:1

Η βαθμονόμηση του οργάνου προέκυπτε συνδυαστικά με το παραγόμενο υδρογόνο του συστήματος Zn/HCl και από το δοχείο ακτινοβολήσης που χρησιμοποιούσαμε κάθε φορά.

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

- Εισαγωγέας: θερμοκρασία 70°C
- Ανιχνευτής: θερμοκρασία 150°C
- Φούρνος: θερμοκρασία 40°C
- Φέρον αέριο: N₂
- Ροή: 10ml/min
- Στήλη: 5 Å molecular sieves

Φασματοφωτόμετρο τύπου HITACHI U-2000 (Spectrophotometer). Τα φάσματα απορρόφησης χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της κινητικής του συμπλόκου και του συστήματος καθώς και για τη μελέτη της αντίδρασης των καταλυτών στην προσθήκη νερού και στην επίδραση του φωτός.

Φθορισμόμετρο τύπου RF-5301PC (Spectrofluorophotometer) της Shimadzu, με λάμπα ξένου 1000W. Τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συστήματος φωτοευαισθητοποιητή, διαλύτη και καταλύτη μας έδωσαν πληροφορίες για τον τρόπο αποδιέγερσης του φωτοευαισθητοποιητή.

Πεχάμετρο Mi 150 Martini instruments. Χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση του pH του διαλύματος ασκορβικού οξέος-νερού και συνολικά του συστήματος.

Λάμπες Led. Led outdoor Light, Input Voltage AC85-277V, Model 37-001-10W, Power 10W. Χρησιμοποιήθηκαν 2 λάμπες για τη φωτόλυση του συστήματος λευκού φωτός $\lambda = 400-700\text{nm}$.

Αναδευτήρας. Χρησιμοποιήθηκε για την ανάδευση του συστήματος κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης όπως φαίνεται στην φωτογραφία.

Θερμόμετρο. Χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση της σχετικής θερμοκρασίας μικροπεριβάλλοντος μέσα στη διάταξη όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1.2.

Ανεμιστήρας συμβατικός ενός υπολογιστή. Χρησιμοποιήθηκε για την ψύξη του συστήματος κατά την ακτινοβόληση όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1.2.



Εικόνα 1.1.2: Πειραματική διάταξη συστήματος $[\text{Ni}(\text{dpedt})(\text{mnt})]^- (\text{TBA})^+ / \text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{L-ascobic acid} / \text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$

1.2 Λογισμικά

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα εξής λογισμικά:

Origin 6.0 & 8.0: Λογισμικό επεξεργασίας δεδομένων που προέρχονται από τα φάσματα απορρόφησης, διέγερσης και εκπομπής,

Λογισμικό RFPC φθορισμόμετρου Shimadzu.

Λογισμικό φασματοφωτόμετρου Hitachi.

Λογισμικό Galaxie του αέριου χρωματογράφου Brucher.

1.3 Λοιπός εργαστηριακός εξοπλισμός

Στην παρούσα εργασία ο λοιπός εργαστηριακός εξοπλισμός περιελάμβανε:

Ζυγό, συσκευή υπερήχων, ποτήρια ζέσεως, υδροβολείς, σύριγγα 50μl (Agilent PN5190-1503) , διάφορους ογκομετρικούς σωλήνες, σιφώνια του 1ml, 5ml και 10ml, σπάτουλες, πιπέτες, πουάρ, μαγνήτες, κυψελίδες χαλαζία

οπτικής διαδρομής 0,5cm και 1cm, δοχεία ακτινοβόλησης 50ml, μεταλλικά στηρίγματα και δακτύλιοι.

1.4 Αντιδραστήρια και αέρια

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια και αέρια: Χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα καταλύτες $(TBA)^+ [Ni(dpdt)(mnt)]^-$, $(TBA)^+ [Ni(bdt)_2]^-$, $(TBA)^+ [Ni(tdt)_2]^-$, $(TBA)^+ [Ni(mnt)_2]^-$, $(TBA)^+ [Ni(dmit)_2]^-$ και το σύμπλοκο φωτοευαισθητοποιητής $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$. Η σύνθεση των καταλυτών έγινε από τον διδακτορικό φοιτητή Ζαρκαδούλα Αθανάσιο. Ο καταλύτης $[Ni(dmit)_2]^- (TBA)^+$ συντέθηκε από τον κ. Γ. Παπαβασιλείου.

Το L-ασκορβικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε ήταν υψηλής καθαρότητας (>99%).

Στο υδατικό διάλυμα ασκορβικού οξέος με νερό Milli-Q που χρησιμοποιείται στα πειράματα, η ρύθμιση του pH γίνεται με προσθήκη υδροξειδίου του Νατρίου (NaOH).

Το νερό ήταν απεσταγμένο ή συσκευής Milli-Q του εργαστηρίου της Χημείας Περιβάλλοντος.

Ο διαλύτης ακετονιτριλίου MeCN που χρησιμοποιήθηκε στα συστήματα που μελετήθηκαν πειραματικά και κατά τη λήψη φασμάτων απορρόφησης και διέγερσης ήταν αγορασμένος διαλύτης φασματοσκοπικής καθαρότητας.

Ο διαλύτης DMF (Διμέθυλοφορμαμίδιο) αποστάχθηκε σύμφωνα με την βιβλιογραφία για βελτίωση της καθαρότητας¹¹⁵. Τα δύο αέρια που χρησιμοποιούνταν ήταν το αδρανές αργό και άζωτο (καθαρότητας 99,999%) τόσο για την απαέρωση των πειραμάτων όσο και στον αέριο χρωματογράφο.

Τα οργανικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν επίσης ήταν τουλάχιστον αναλυτικού βαθμού καθαρότητας p.a. και κατά περίπτωση υποβλήθηκαν σε περαιτέρω κατεργασία καθαρισμού και απόσταξης. Τα παραπάνω καθώς και ο φωτοευαισθητοποιητής το σύμπλοκο $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6 \cdot H_2O$ αγοράστηκαν από τις εταιρείες Aldrich, Merck, Fluka, SDS, Alfa.

1.5 Μεθοδολογία

1.5.1 Προετοιμασία φωτοκαταλυτικών πειραμάτων ¹¹⁶

Μελετήσαμε συστήματα που αποτελούνται από διθειολενικά σύμπλοκα του Ni(II) ως καταλύτες, φωτοευαισθητοποιητή, σύμπλοκο του ρουθηνίου $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, διαλύτη MeCN ή DMF και δότη ηλεκτρονίων και ρυθμιστή του pH υδατικό διάλυμα ασκορβικού οξέος. Επιχειρήθηκε η βελτιστοποίηση επιμέρους παραμέτρων του συστήματος $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dpedt})(\text{mnt})]^- / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / \text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ -ασκορβικό οξύ με την εξής σειρά: συγκέντρωση καταλύτη, συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή, θερμοκρασία, pH, αναλογία διαλυτών, αλλαγή διαλύτη. Για την πληρέστερη μελέτη του συστήματος διερευνήθηκε η απόσβεση του φωτοευαισθητοποιητή με φασματοσκοπία φθορισμού, ενώ η σταθερότητα του συστήματος μελετήθηκε με προσθήκη Hg πριν την ακτινοβολήση καθώς και με μελέτες κινητικής του $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dpedt})(\text{mnt})]^-$ και του συστήματος συνολικά. Πραγματοποιήθηκε μελέτη ως προς την παραγωγή διυδρογόνου και σε άλλα συστήματα με διθειολενικά σύμπλοκα του νικελίου αλλά και μελέτη των φασμάτων απορρόφησης.

Έτσι, για την παρασκευή των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων παραγωγής υδρογόνου χρησιμοποιήσαμε ειδική γυάλινη φωτοχημική συσκευή όγκου 50ml, στην οποία προσθέταμε σε διάφορες αναλογίες MeCN και νερό με ασκορβικό οξύ σε διάφορες συγκεντρώσεις και pH. Επίσης, προσθέταμε φωτοευαισθητοποιητή $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε διάφορες συγκεντρώσεις καθώς και διθειολενικό καταλύτη του Ni(II). Ακολουθούσε απαέρωση 15 λεπτών υπό αργό και έπειτα η ακτινοβολήση με τις δύο λάμπες LED ($\lambda = 400\text{-}700\text{nm}$) για συγκεκριμένο χρόνο μέσα σε διάταξη όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1.2 όπου το ανεμιστηράκι ρύθμιζε τη σχετική θερμοκρασία του μικροπεριβάλλοντος εσωτερικά της διάταξης, οι δύο λάμπες led (μήκους κύματος $\lambda = 400\text{-}700\text{nm}$) φώτιζαν εγκάρσια και αντικριστά το διάλυμα από το κέντρο της διατομής των δύο κυκλικών εδρών του δοχείου ακτινοβολήσης και ο αναδευτήρας βοηθούσε στην ανάδευση του μαγνήτη εντός του δοχείου ακτινοβολήσης. Η διάρκεια της ακτινοβολήσης όπως και οι συγκεντρώσεις των συμπλόκων και διαλυτών θα αναφερθούν και θα αναπτυχθούν αναλυτικά στα σχετικά κεφάλαια. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου ακτινοβολήσης με τη χρήση σύριγγας 50ml συλλέγαμε το υδρογόνου που μπορεί να είχε παραχθεί

και το αναλύαμε στον αέριο χρωματογράφο όπως αναφέρεται στο υποκεφάλαιο ΣΥΣΚΕΥΕΣ 1.1.

1.5.2 Παρασκευή διαλύματος ασκορβικού οξέος

Σε 50 ml νερού Milli-Q προσθέτουμε 1,77 gr ασκορβικού οξέος αρχικής συγκέντρωσης 0,2M και ρυθμίζουμε κάθε φορά αντίστοιχα το pH με προσθήκη NaOH. Χωρίς προσθήκη NaOH το pH του υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος είναι 2,35.

1.5.3 Μεθοδολογία φασμάτων απορρόφησης Uv-vis

Για να πάρουμε τα φάσματα απορρόφησης Uv-Vis (365nm-1100nm) ακολουθήσαμε την εξής διαδικασία. Σε κυψελίδα οπτικής διαδρομής 0,5cm προσθέσαμε 1,5mL MeCN και κάθε φορά τα αντίστοιχα μL καταλύτη ώστε η τελική συγκέντρωσή του στο διάλυμα να είναι 10^{-4} M. Χωρίς ακτινοβόληση παίρνουμε φάσμα Uv-Vis. Στη συνέχεια αφαιρούμε 0,5mL του διαλύματος της κυψελίδας και προσθέτουμε 0,5 mL υδατικού υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος, pH=4. Απαερώνουμε για 5 min και παίρνουμε ξανά φάσμα χωρίς πάλι να ακτινοβόληση. Τέλος, το τρίτο φάσμα είναι έπειτα από ακτινοβόληση 3 h.

1.5.4 Μεθοδολογία φασμάτων απορρόφησης Uv-vis καταλυτικών συστημάτων.

Για να πάρουμε τα φάσματα απορρόφησης Uv-Vis (365nm-1100nm) ακολουθήσαμε την εξής διαδικασία. Σε κυψελίδα οπτικής διαδρομής 1cm προσθέσαμε 3mL του εκάστοτε συστήματος, δηλαδή: 1) Cat: $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{bdt})_2]^-$ ($2,3 \cdot 10^{-6}\text{M}$) / PS: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / MeCN: H_2O (1:1) / ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4 / 2) Cat: $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{tdt})_2]^-$ ($2,3 \cdot 10^{-6}\text{M}$) / PS: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / MeCN: H_2O (1:1) / ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4 / 3) Cat: $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ ($2,3 \cdot 10^{-6}\text{M}$) / PS: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / MeCN: H_2O (1:1) / ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4 / 4) Cat: $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ ($2,3 \cdot 10^{-6}\text{M}$) / PS: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / MeCN: H_2O (1:1) / ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4 απαερώναμε για 5 min με αργό και παίρνουμε φάσμα χωρίς ακτινοβόληση Uv-Vis. Μετά από ακτινοβόληση 24 h πήραμε εκ νέου φάσμα.

1.5.5 Μεθοδολογία για την μελέτη κινητικής του καταλύτη (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ σε MeCN

Για την μελέτη κινητικής του καταλύτη (TBA)⁺[Ni(dpdt)(mnt)]⁻ χρησιμοποιήσαμε κυψελίδα οπτικής διαδρομής 1cm που περιείχε καταλύτη (TBA)⁺[Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (C= 2,483·10⁻⁴M) διαλυμένο σε 3mL διαλύτη MeCN χωρίς απαέρωση και χωρίς ακτινοβόληση. Έπειτα πήραμε φάσματα απορρόφησης Uv-Vis (365nm-1100nm) για 48h.

1.5.6 Μεθοδολογία για την μελέτη κινητικής του φωτοκαταλυτικού συστήματος cat: (TBA)⁺[Ni(dpdt)(mnt)]⁻ /PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O/ MeCN:H₂O/ασκορβικό οξύ

Για την μελέτη κινητικής του συστήματος (cat: (TBA)⁺/ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O/ MeCN:H₂O/ασκορβικό οξύ) μελετήσαμε τα φάσματα απορρόφησης Uv-Vis (365nm-1100nm) για χρονικό διάστημα 16h. Στην κυψελίδα 1cm προσθέσαμε καταλύτη (TBA)⁺[Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (10⁻⁵M), φωτοευαίσθητοποιητή [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O(1,2·10⁻⁵M), διαλύτη MeCN:H₂O (1:1) και θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων L-ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4. Το σύστημα απαερώνεται για 5 min. Τα φάσματα απορρόφησης λαμβάνονται ύστερα από συγκεκριμένους χρόνους ακτινοβόλησης και για συνολικό χρονικό διάστημα 16 h.

1.5.7 Μεθοδολογία πειραμάτων αποδιέγερσης του Ru(bpy)₃²⁺ με προσθήκη καταλύτη (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ ¹¹⁷

Για την μελέτη φθορισμού της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαίσθητοποιητή Ru(bpy)₃²⁺ πραγματοποιήσαμε πείραμα με την ακόλουθη πορεία: Διαλύουμε τον φωτοευαίσθητοποιητή Ru(bpy)₃Cl₂·6H₂O (6,67 10⁻⁴ M) σε 2 ml MeCN (stock διάλυμα). Από το stock διάλυμα του φωτοευαίσθητοποιητή παίρνουμε 60μl και τα προσθέτουμε σε 3,94 ml MeCN (διάλυμα A). Σε 3ml MeCN διαλύουμε καταλύτη (TBA)⁺/ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (3mM) και προσθέτουμε 1mL του διαλύματος A (διάλυμα Γ). Από το διάλυμα A παίρνουμε 3mL και τα βάζουμε σε κυψελίδα. Απαερώνουμε την κυψελίδα και το φυαλίδιο με το διάλυμα Γ για 5 min.

Αρχικά, μετράμε το φθορισμό του διαλύματος A χωρίς να προσθέσουμε καθόλου διάλυμα Γ. Στη συνέχεια, μετράμε το φθορισμό προσθέτοντας από

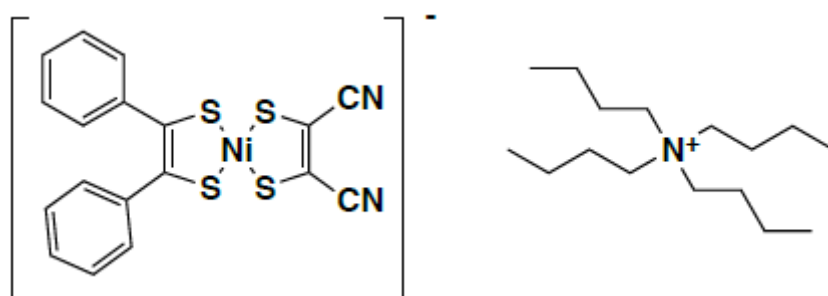
5μL τέσσερις φορές και τέλος προσθέτουμε 3 φορές από 20μL φθορίζοντα ενδιάμεσα ώστε συνολικά να έχουν προστεθεί 80μL.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ, ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΚΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ, ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

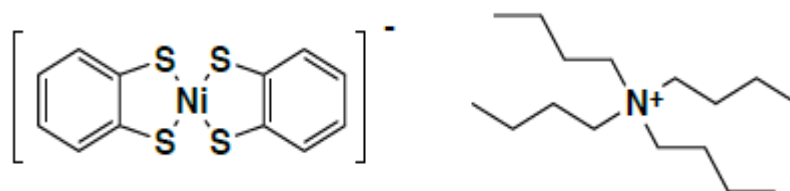
2.1 Διθειονικά σύμπλοκα του Ni(II)

Το σύμπλοκο που μελετάμε είναι το ακόλουθο:

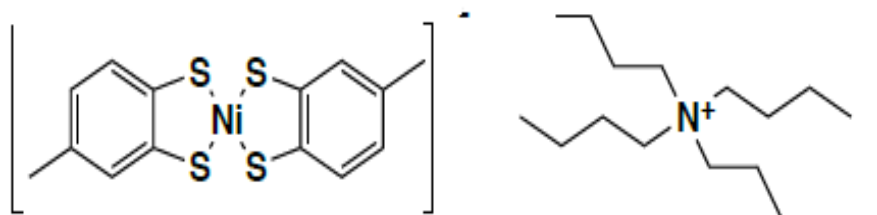


Εικόνα 2.1.1: $(TBA)^+ / [Ni(dpdt)(mnt)]^-$ (ασύμμετρος καταλύτης) $M_r = 683,70 \text{ gr/mole}$

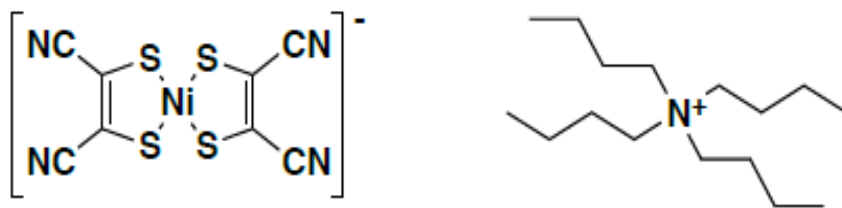
Για λόγους σύγκρισης με το σύμπλοκο της εικόνας 2.1.1 χρησιμοποιήσαμε και τα διθειολενικά σύμπλοκα του νικελίου που ακολουθούν.



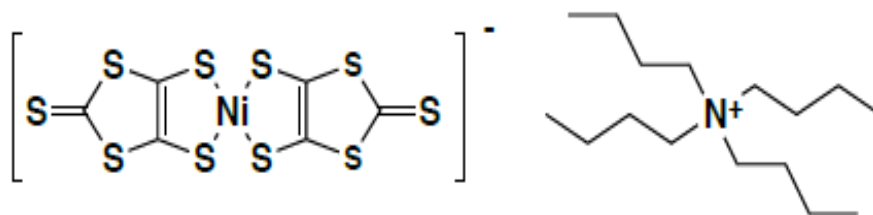
Εικόνα 2.1.2: $(TBA)^+ [Ni(bdt)_2]^-$ (συμμετρικός καταλύτης) $M_r = 581,61 \text{ gr/mole}$



Εικόνα 2.1.3: $(TBA)^+ [Ni(tdt)_2]^-$ (ασύμμετρος καταλύτης) $M_r = 609,66 \text{ gr/mole}$



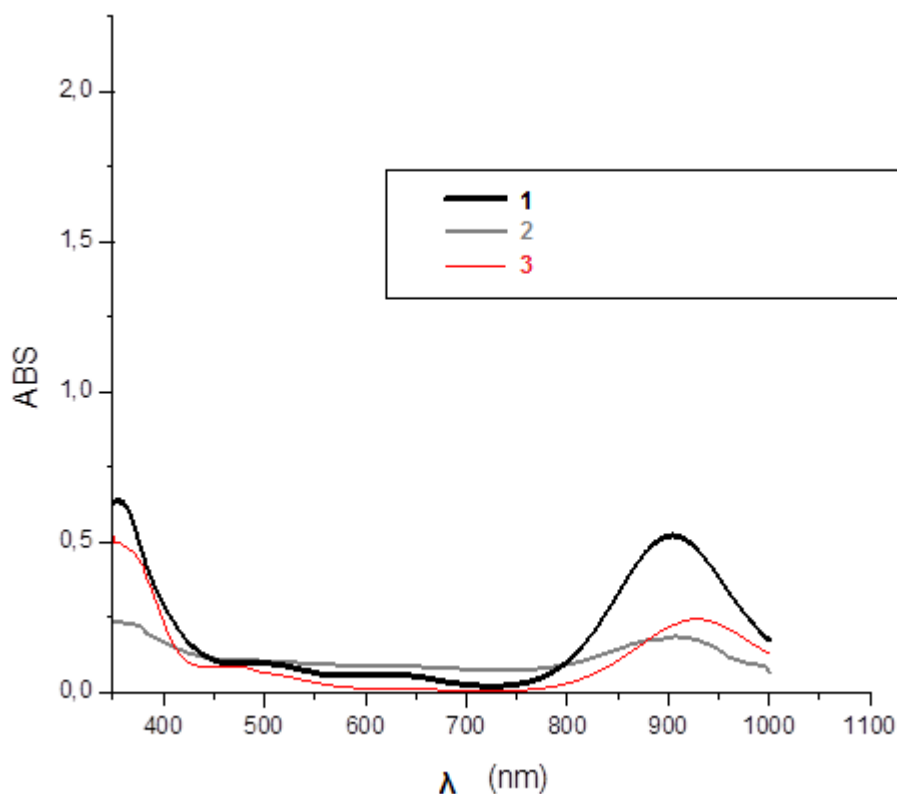
Εικόνα 2.1.4: $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ (συμμετρικός καταλύτης) $M_r=581,53 \text{ gr/mole}$



Εικόνα 2.1.5: $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (συμμετρικός καταλύτης) $M_r=693,87 \text{ gr/mole}$

2.2 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis καταλυτών

Ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης του υπό εξέταση συμπλόκου $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dredt})(\text{mnt})]^-$ πριν την ακτινοβολήση, μετά την προσθήκη υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος και τέλος έπειτα από ακτινοβολήση 3 h με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 1.5.3.

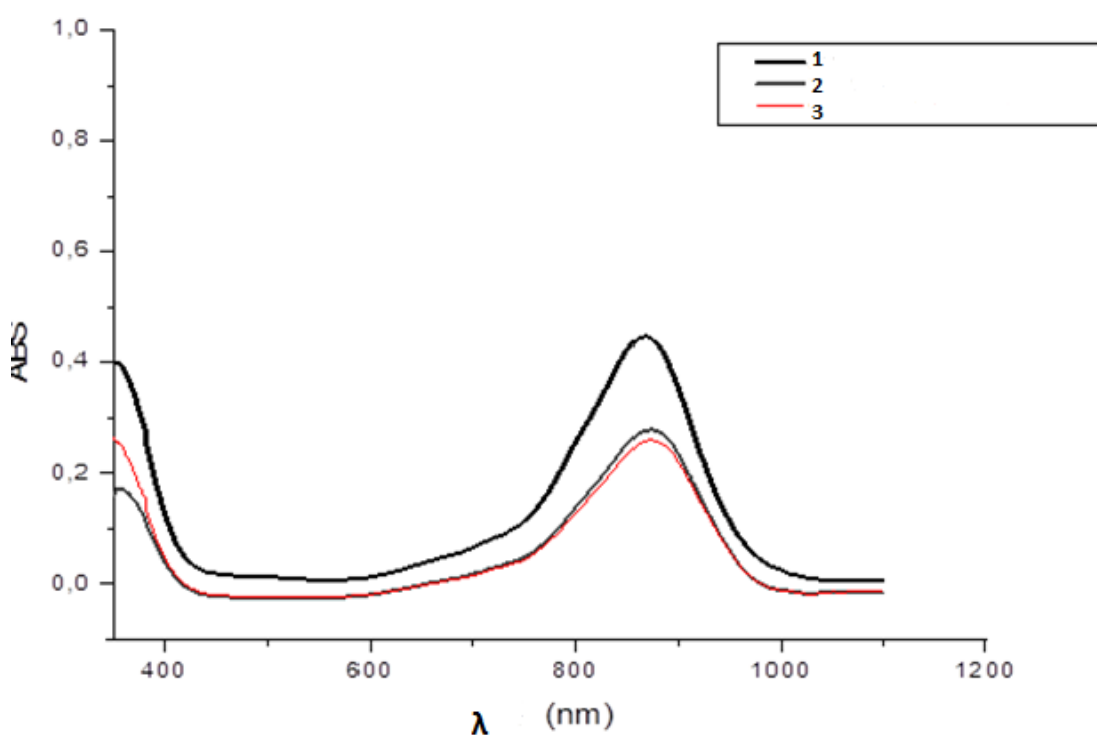


Σχήμα 2.2.1: Φάσματα απορρόφησης Uv-Vis (1-μαύρο χρώμα) $(TBA)^+$ $[Ni(dpedit)(mnt)]^-$ ($10^{-4}M$)/MeCN-χωρίς ακτινοβόληση, (2-γκρι $(TBA)^+$ $[Ni(dpedit)(mnt)]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}M$) - MeCN:H₂O 2:1-(ασκορβικό οξύ) (0,06M, pH=4), (3-κόκκινο): $(TBA)^+$ $[Ni(dpedit)(mnt)]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}M$)/ 2:1 MeCN:H₂O pH=4 /ασκορβικό οξύ 0,06M – Μετά από ακτινοβόληση 3h

Στο σχήμα 2.2.1 παρατηρούμε ότι το φάσμα απορρόφησης (1) του συμπλόκου $(TBA)^+$ $[Ni(dpedit)(mnt)]^-$ ($10^{-4}M$) σε MeCN εμφανίζει 3 κορυφές που αντιστοιχούν σε χαμηλής ενέργειας LLCT μετάπτωση με μικρό ποσοστό χαρακτήρα μετάλλου (δηλαδή πρέπει τουλάχιστον ο ένας υποκαταστάτης να είναι μονοανιοντικός και να έχει χαρακτήρα ρίζας για να είναι ενεργός οξειδοαναγωγικά)¹¹⁸. Η πρώτη είναι στα 904nm ($\epsilon=10460 M^{-1}cm^{-1}$), στα 622nm ($\epsilon=1240 M^{-1}cm^{-1}$) και τέλος στα 506nm ($\epsilon=1940 M^{-1}cm^{-1}$). Μετά την προσθήκη υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος παρατηρήσαμε στο φάσμα απορρόφησης (2) μείωση της απορρόφησης και στις 3 κορυφές χωρίς να συμβαίνει κάποια μετατόπιση. Συγκεκριμένα, η απορρόφηση της κορυφής στα 904nm μειώθηκε περισσότερο από την προβλεπόμενη μείωση λόγω της αραίωσης, οπότε συμπεραίνουμε ότι ο καταλύτης δεν είναι σταθερός ακόμα και όταν δεν ακτινοβολείται. Μετά την τρίωρη ακτινοβόληση του διαλύματος

(TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ ($0,67 \cdot 10^{-4} \text{M}$) / MeCN:H₂O (2:1), pH=4 η κορυφή των 904nm μετατοπίζεται στα 930nm ενώ παρατηρείται και αύξηση της απορρόφησης ($\epsilon=7313 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Τέλος, στο φάσμα απορρόφησης (3) οι κορυφές των 622nm και των 506nm παύουν να υπάρχουν και δημιουργείται μια νέα στα 474nm ($\epsilon= 2656 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Συνεπώς, βλέπουμε ότι δημιουργείται κάτι νέο με την προσθήκη του υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος και την ακτινοβολία.

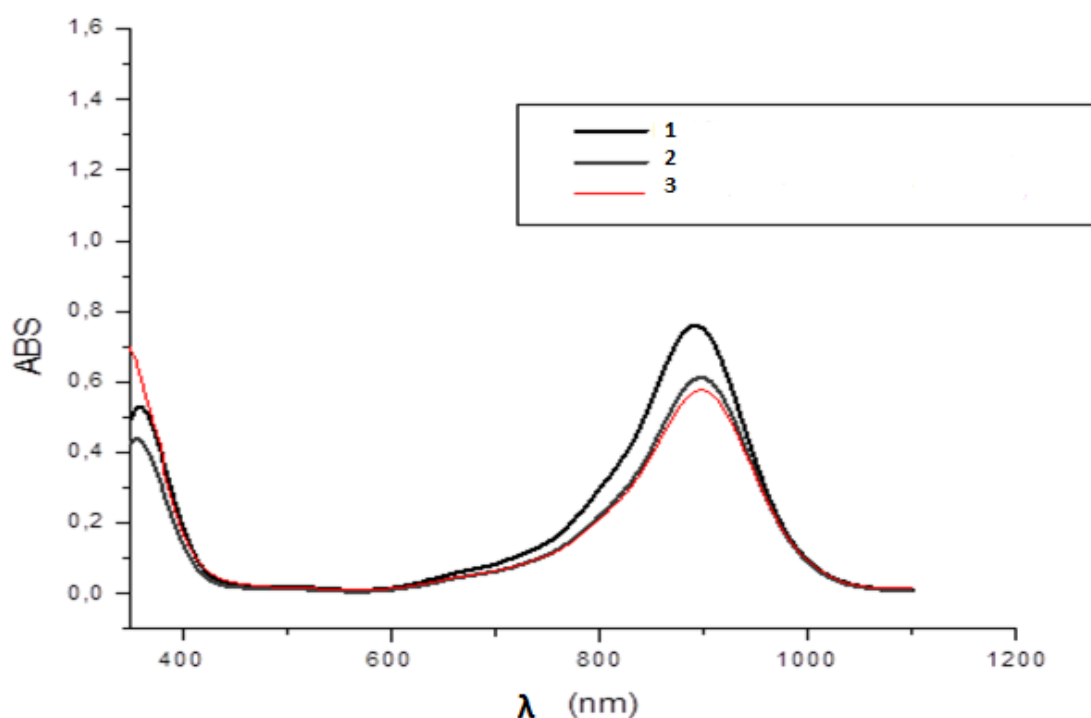
Για λόγους σύγκρισης πήραμε τα φάσματα απορρόφησης και άλλων διθειολενικών συμπλόκων του νικελίου.



Σχήμα 2.2.2: Φάσματα απορρόφησης Uv-Vis (1-μαύρο χρώμα): (TBA)⁺ [Ni(bdt)₂]⁻ (10^{-4}M) / MeCN, χωρίς ακτινοβολία, (2-γκρι): (TBA)⁺ [Ni(bdt)₂]⁻ ($0,67 \cdot 10^{-4} \text{M}$) / - MeCN:H₂O (2:1)-(ασκορβικό οξύ 0,06M) (3-κόκκινο: (TBA)⁺ [Ni(bdt)₂]⁻ ($0,67 \cdot 10^{-4} \text{M}$) / - MeCN:H₂O (2:1)-(ασκορβικό οξύ 0,06M), μετά από ακτινοβολία 3h.

Στο Σχήμα 2.2.2 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το φάσμα απορρόφησης (1) του συμπλόκου (TBA)⁺ [Ni(bdt)₂]⁻ (10^{-4}M) σε MeCN εμφανίζει μία κορυφή που αντιστοιχεί σε χαμηλής ενέργειας LLCT μετάπτωση με μικρό ποσοστό

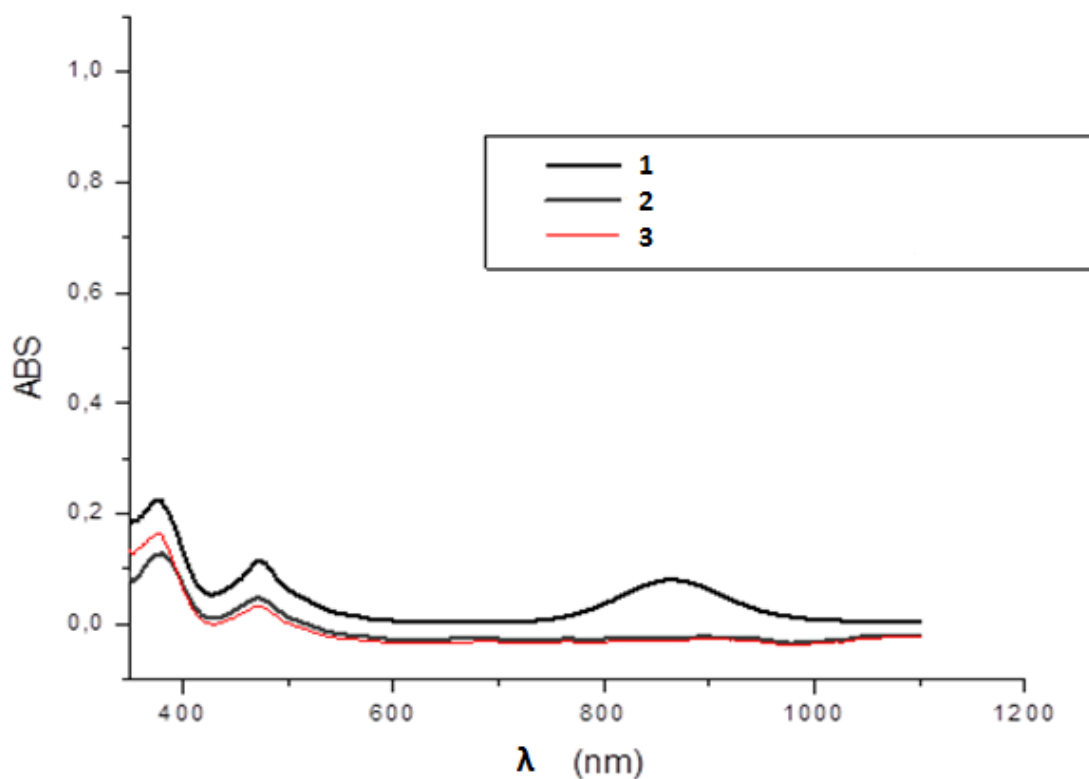
χαρακτήρα μετάλλου. Η κορυφή είναι στα 880nm ($\epsilon = 8800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Μετά την προσθήκη υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος παρατηρήσαμε στο φάσμα απορρόφησης (2) μείωση της απορρόφησης χωρίς να συμβαίνει κάποια μετατόπιση. Συγκεκριμένα, η απορρόφηση της κορυφής στα 880nm μειώθηκε λιγότερο από την προβλεπόμενη μείωση λόγω της αραίωσης, οπότε συμπεραίνουμε ότι ο καταλύτης είναι σταθερός. Μετά την τρίωρη ακτινοβολία του διαλύματος $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{bdt})_2]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1), $\text{pH}=4$ η κορυφή των 880nm δεν μετατοπίζεται ενώ παρατηρείται πάρα πολύ μικρή μείωση της απορρόφησης.



Σχήμα 2.2.3: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis (1-μαύρο χρώμα): $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{tdt})_2]^-$ (10^{-4}M)/ MeCN χωρίς ακτινοβολία, (2-γκρι): $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{tdt})_2]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$)/ $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1) -(ασκορβικό οξύ($0,06\text{M}$)), (3-κόκκινο): $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{tdt})_2]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$)/ 2:1 $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ $\text{pH}=4$ /ασκορβικό οξύ $0,06\text{M}$ μετά από ακτινοβολία 3h

Στο Σχήμα 2.2.3 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το φάσμα απορρόφησης (1) του συμπλόκου $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{tdt})_2]^-$ (10^{-4}M) σε MeCN εμφανίζει μία κορυφή που αντιστοιχεί σε χαμηλής ενέργειας LLCT μετάπτωση με μικρό ποσοστό χαρακτήρα μετάλλου. Η κορυφή είναι στα 890nm ($\epsilon = 15200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Μετά την προσθήκη υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος παρατηρήσαμε στο φάσμα

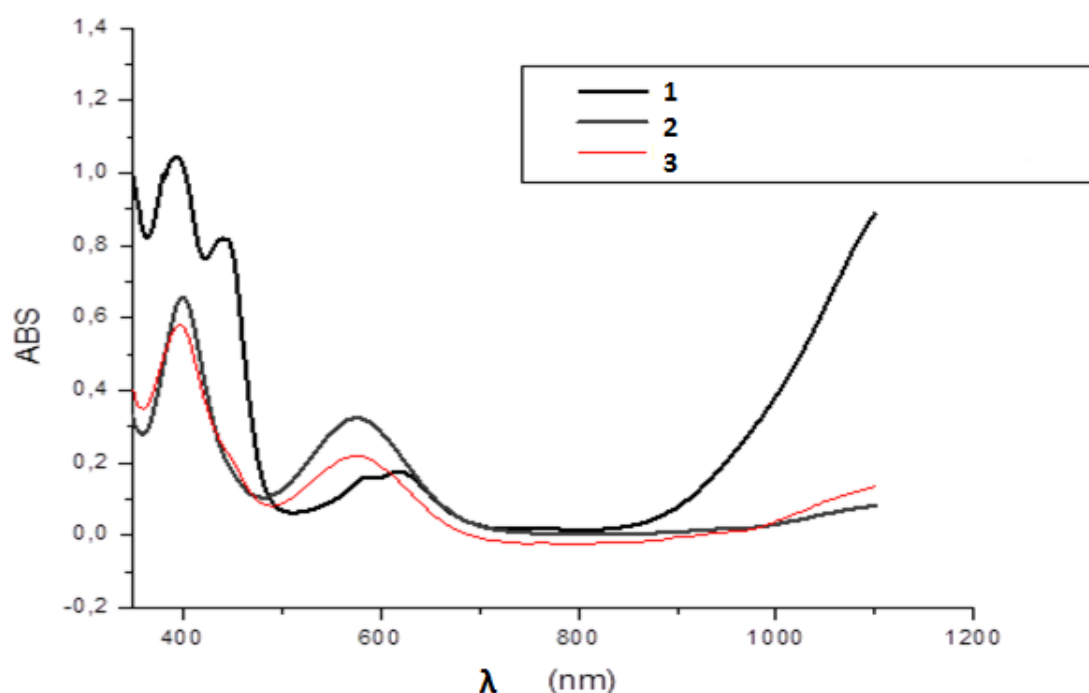
(2) μείωση της απορρόφησης και πολύ μικρή μετατόπιση της κορυφής στα 900nm ($\epsilon=18208\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Μετά την τρίωρη ακτινοβολήση του διαλύματος $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{tdt})_2]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1), $\text{pH}=4$ η κορυφή των 900nm δεν μετατοπίζεται ενώ παρατηρείται πάρα πολύ μικρή μείωση της απορρόφησης.



Σχήμα 2.2.4: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του (1-μαύρο χρώμα): $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ (10^{-4}M)/ MeCN – χωρίς ακτινοβολήση / MeCN , (2-γκρι): $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / 2:1 $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ $\text{pH}=4$ /ασκορβικό οξύ $0,06\text{M}$ – χωρίς ακτινοβολήση, (3-κόκκινο): $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / 2:1 $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ $\text{pH}=4$ /ασκορβικό οξύ $0,06\text{M}$ – Μετά από ακτινοβολήση 3h

Στο Σχήμα 2.2.4 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το φάσμα απορρόφησης (1) του συμπλόκου $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ (10^{-4}M) σε MeCN εμφανίζει τρεις κορυφές που αντιστοιχούν σε χαμηλής ενέργειας LLCT μεταπτώσεις με λίγο χαρακτήρα μετάλλου. Οι κορυφές του φάσματος (1) είναι η πρώτη στα 870nm ($\epsilon=1800\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), η δεύτερη στα 480nm ($\epsilon=2800\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και η τρίτη στα 380nm ($\epsilon=4400\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Μετά την προσθήκη υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος παρατηρήσαμε ότι η πρώτη κορυφή των 870nm πρακτικά

εξαφανίζεται ενώ αυτές των 480nm ($\epsilon=1194\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και 380nm ($\epsilon=4179\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) μειώνονται. Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι η παρατηρούμενη μείωση της απορρόφησης δεν οφείλεται μόνο στην αραίωση αλλά και στην αστάθεια του καταλύτη ακόμη και πριν την ακτινοβόληση. Μετά την τρίωρη ακτινοβόληση του διαλύματος $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1), $\text{pH}=4$ οι δύο κορυφές των 480nm και 380nm παραμένουν αμετάβλητες και μόνο αυτή των 380nm ($\epsilon=5074\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) βλέπουμε να έχει αυξήσει την απορρόφηση.



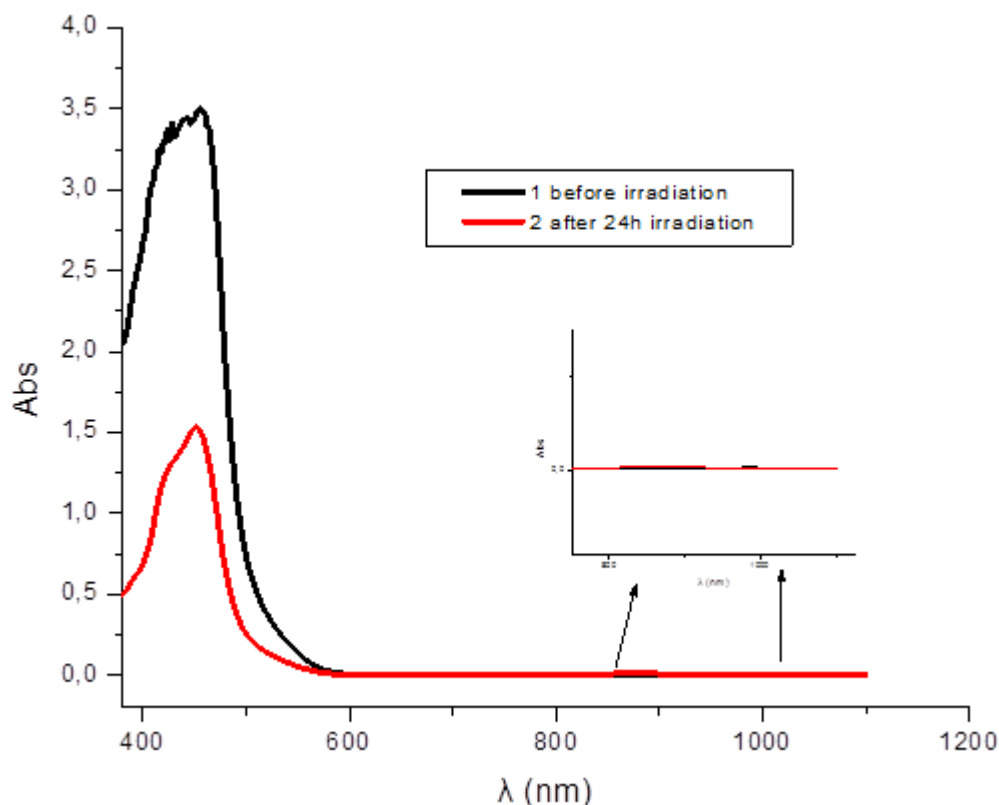
Σχήμα 2.2.5: Φάσματα απορρόφησης Uv-Vis (1-μαύρο χρώμα): $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (10^{-4}M)/ MeCN – χωρίς ακτινοβόληση (2-γκρι): $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$)/ 2:1 $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ $\text{pH}=4$ /ασκορβικό οξύ $0,06\text{M}$ – χωρίς ακτινοβόληση, (3-κόκκινο): $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$)/ 2:1 $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ $\text{pH}=4$ /ασκορβικό οξύ $0,06\text{M}$ – Μετά από ακτινοβόληση 3h

Στο Σχήμα 2.2.5 παρατηρούμε ότι το φάσμα απορρόφησης (1) του συμπλόκου $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (10^{-4}M) σε MeCN εμφανίζει 5 κορυφές που αντιστοιχούν σε χαμηλής ενέργειας LLCT μετάπτωση με μικρό ποσοστό χαρακτήρα μετάλλου. Η πρώτη κορυφή στο φάσμα (1) είναι μετά τα 1100nm ($\epsilon=1780\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), και οι επόμενες στα 620nm ($\epsilon=3800\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), στα 580nm ($\epsilon=3200\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), στα 455nm ($\epsilon=16200\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), και στα 410nm ($\epsilon=21200\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Μετά την προσθήκη υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος

παρατηρήσαμε στο φάσμα απορρόφησης (2) στην κορυφή των 1100nm να μειώνεται η απορρόφηση ($\epsilon=2686\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) λόγω αραιώσης αλλά και γιατί ο καταλύτης δεν είναι σταθερός στην παρουσία ασκορβικού οξέος. Η κορυφή στα 620nm εξαφανίζεται ενώ των 580nm δεν μετατοπίζεται και αυξάνει την απορρόφηση ($\epsilon=9552\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Τέλος, και η κορυφή των 455nm εξαφανίζεται ενώ των 410nm παραμένει ως έχει με την απορρόφηση να μειώνεται ($\epsilon=19.700\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Μετά την τρίωρη ακτινοβολία του διαλύματος (TBA)⁺ $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ ($0,67 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / MeCN:H₂O (2:1), pH=4 στην κορυφή των 1100nm ($\epsilon=3582\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) παρατηρείται αύξηση της απορρόφησης χωρίς μετατόπιση ενώ στα 580nm ($\epsilon=6268\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και στα 410nm ($\epsilon=17.313\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) παρατηρείται μείωση της απορρόφησης. Πρέπει να σημειωθεί ότι με την προσθήκη υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος είχαμε μεταβολή χρώματος από πράσινο σε γκρι-μπλε.

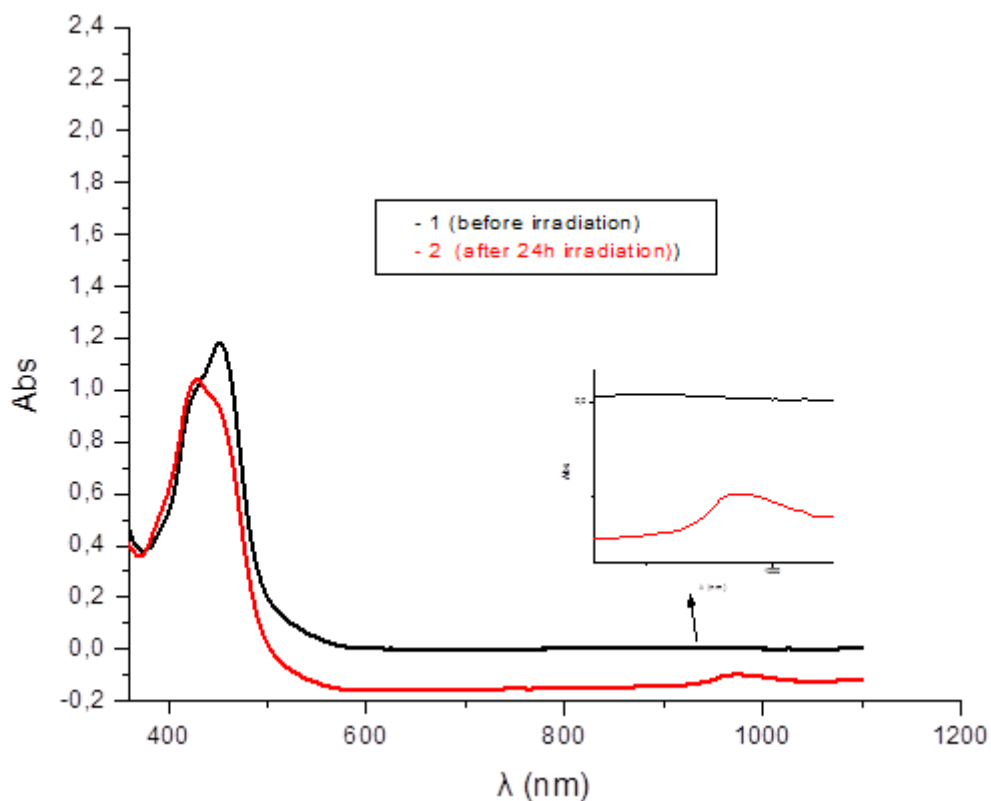
2.3 Φάσματα απορρόφησης Uv-Vis καταλυτικών συστημάτων

Για να μελετήσουμε τη σταθερότητα των φωτοκαταλυτικών συστημάτων πήραμε φάσματα απορρόφησης πριν και μετά την ακτινοβολία. Για να πάρουμε τα φάσματα απορρόφησης Uv-Vis ακολουθήσαμε την διαδικασία που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 1.5.4.



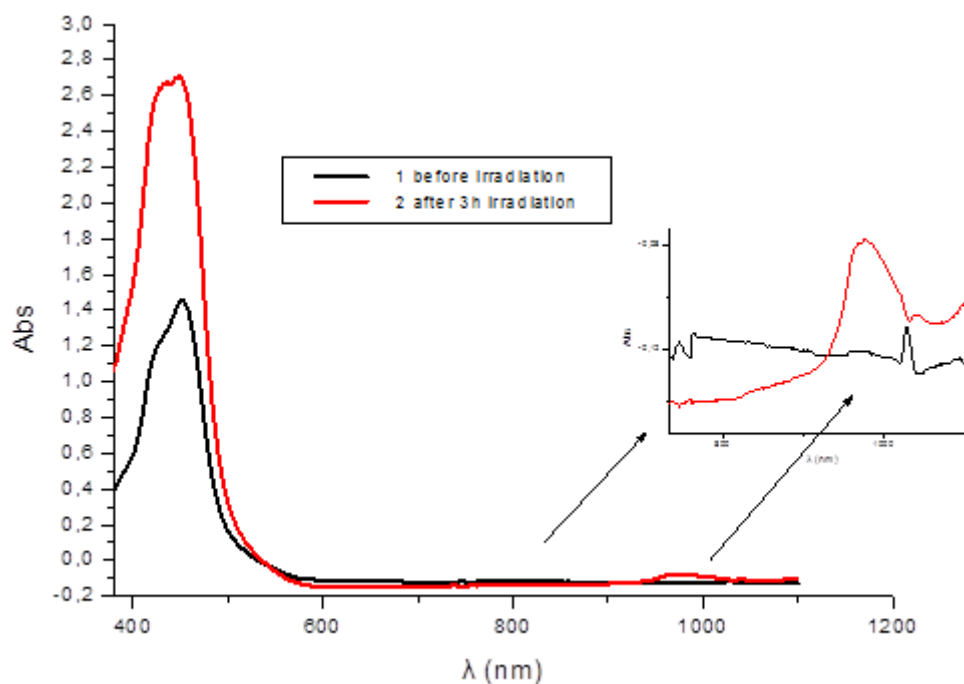
Σχήμα 2.3.1: Φάσματα απορρόφησης Uv-vis (1-μαύρο): $(TBA)^+[Ni(bdt)_2]^-$ ($2,3 \cdot 10^{-4}M$) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$ ($3,7 \cdot 10^{-4}M$) / MeCN:H₂O(1:1)/ ασκορβικό οξύ (0,1M) pH=4 – χωρίς ακτινοβόληση (2-κόκκινο) μετά από ακτινοβόληση 24h

Παρατηρούμε στο Σχήμα 2.3.1, το φάσμα απορρόφησης (1) του καταλυτικού συστήματος να εμφανίζει μια κορυφή πολύ χαμηλής απορρόφησης περίπου στα 980nm η οποία στο φάσμα (2) μετατοπίζεται προς τα 880nm με ελαφρώς αυξημένη απορρόφηση. Η απορρόφηση είναι της τάξεως του 0,01. Γενικότερα, παρατηρούμε μείωση της απορρόφησης στην κορυφή των 460nm που αντιστοιχεί στον φωτοευαισθητοποιητή οπότε συμπεραίνουμε ότι αυτός καταστρέφεται.



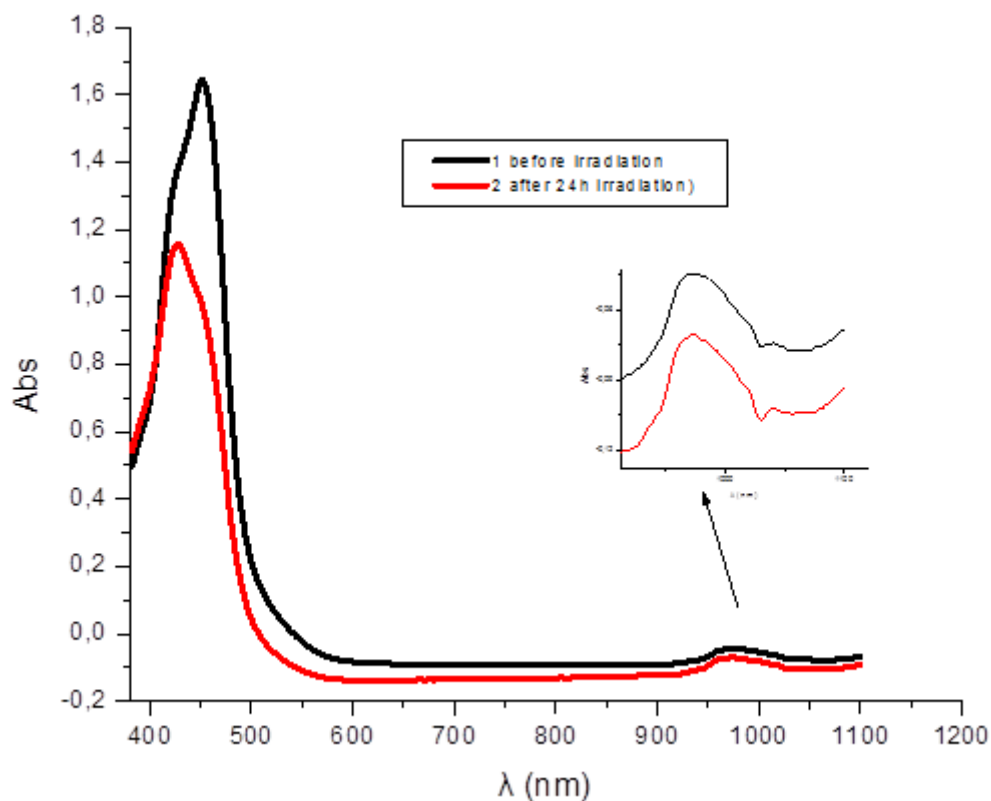
Σχήμα 2.3.2: Φάσματα απορρόφησης Uv-vis του (1-μαύρο): $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{tdt})_2]^-$ ($2,3 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$) / $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}(1:1)$ / ασκορβικό οξύ (0,1M) $\text{pH}=4$ – χωρίς ακτινοβόληση (2-κόκκινο) ακτινοβόληση 24h

Παρατηρούμε στο Σχήμα 2.3.2, το φάσμα απορρόφησης (1) του καταλυτικού συστήματος να εμφανίζει μια κορυφή πολύ χαμηλής απορρόφησης περίπου στα 900nm η οποία στο φάσμα (2) μετατοπίζεται προς τα 970nm με ελαφρώς αυξημένη απορρόφηση. Η απορρόφηση είναι της τάξεως του 0,01. Επίσης, παρατηρούμε την κορυφή των 460nm του φωτοευαισθητοποιητή να οδηγείται σε ανεστραμμένα σκέλη με μετατόπιση στα 440nm χωρίς σημαντική διαφορά στην απορρόφηση πριν και μετά την ακτινοβόληση κάτι που σημαίνει ότι ο φωτοευαισθητοποιητής παραμένει σταθερός.



Σχήμα 2.3.3: Φάσματα απορρόφησης UV-vis του του συστήματος $(TBA)^+ [Ni(mnt)_2]^-$ ($2,3 \cdot 10^{-4}M$) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$ ($3,7 \cdot 10^{-4}M$) / $MeCN:H_2O$ (1:1)/ ασκορβικό οξύ (0,1M), $pH=4$, πριν την ακτινοβόληση (μαύρο) και μετά την ακτινοβόληση (κόκκινο)

Παρατηρούμε στο σχήμα 2.3.3, το φάσμα απορρόφησης (1) του καταλυτικού συστήματος να εμφανίζει μια κορυφή πολύ χαμηλής απορρόφησης περίπου στα 760nm η οποία στο φάσμα (2) μετατοπίζεται προς τα 970nm με ελαφρώς αυξημένη απορρόφηση. Επίσης, παρατηρούμε την κορυφή των 460nm του φωτοευαίσθητοποιητή να έχει σημαντική διαφορά στην απορρόφηση πριν και μετά την ακτινοβόληση.

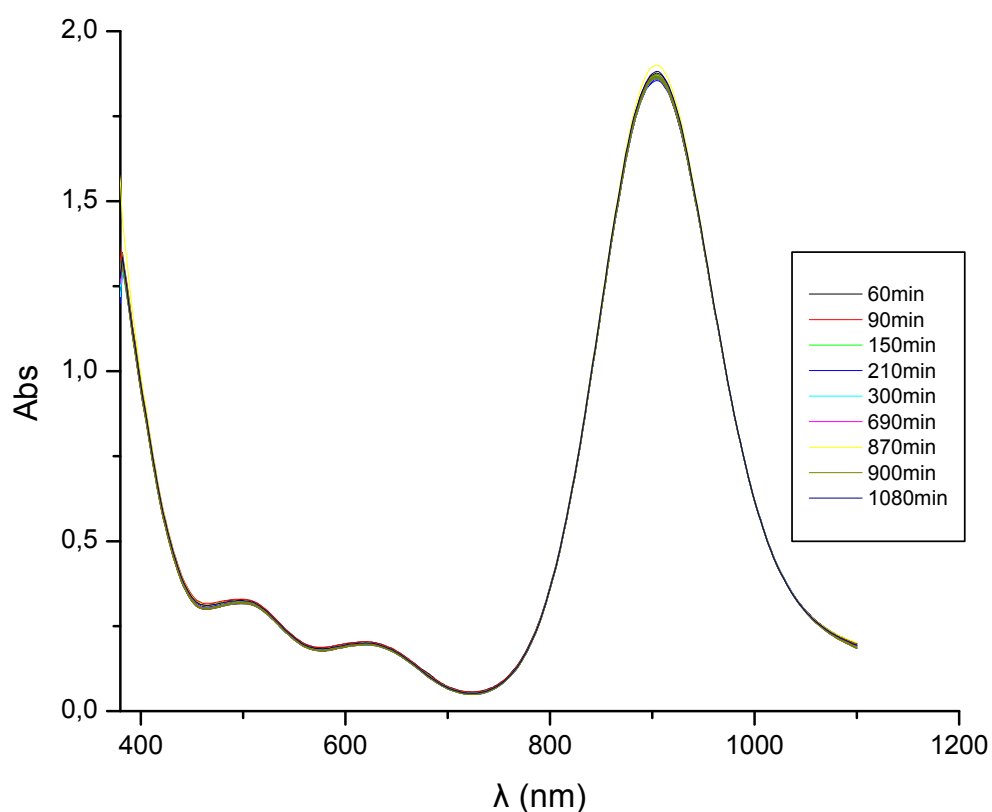


Σχήμα 2.3.4: Φάσματα απορρόφησης UV-vis του συστήματος $(TBA)^+ [Ni(dmit)_2]^-$ ($2,3 \cdot 10^{-4}M$) / $[Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$ ($3,7 \cdot 10^{-4}M$) / MeCN:H₂O (1:1)/ ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4, ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4, πριν την ακτινοβόληση (μαύρο) και μετά την ακτινοβόληση (κόκκινο)

Παρατηρούμε στο Σχήμα 2.3.4, το φάσμα απορρόφησης (1) του καταλυτικού συστήματος να εμφανίζει μια κορυφή πολύ χαμηλής απορρόφησης περίπου στα 960nm η οποία στο φάσμα (2) δεν μετατοπίζεται με ελαφρώς μειωμένη απορρόφηση. Επίσης, παρατηρούμε την κορυφή των 460nm του φωτοευαισθητοποιητή να σημειώνει μείωση στην απορρόφηση μετά την ακτινοβόληση ενώ ταυτόχρονα αντιστρέφεται η ένταση απορρόφησης των 2 κορυφών (μετατόπιση στα 440nm).

2.4 Μελέτη κινητικής καταλύτη $(TBA)^+ [Ni(dpdt)(mnt)]^-$ σε MeCN

Για να διαπιστώσουμε τη σταθερότητα του καταλύτη μελετήθηκε κινητικά το σύμπλοκο $(TBA)^+ [Ni(dpdt)(mnt)]^-$ σε MeCN (Σχήμα 2.4.1). Για την μελέτη κινητικής του καταλύτη πήραμε φάσματα απορρόφησης UV-vis με την μεθοδολογία όπως αυτή περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 1.5.5

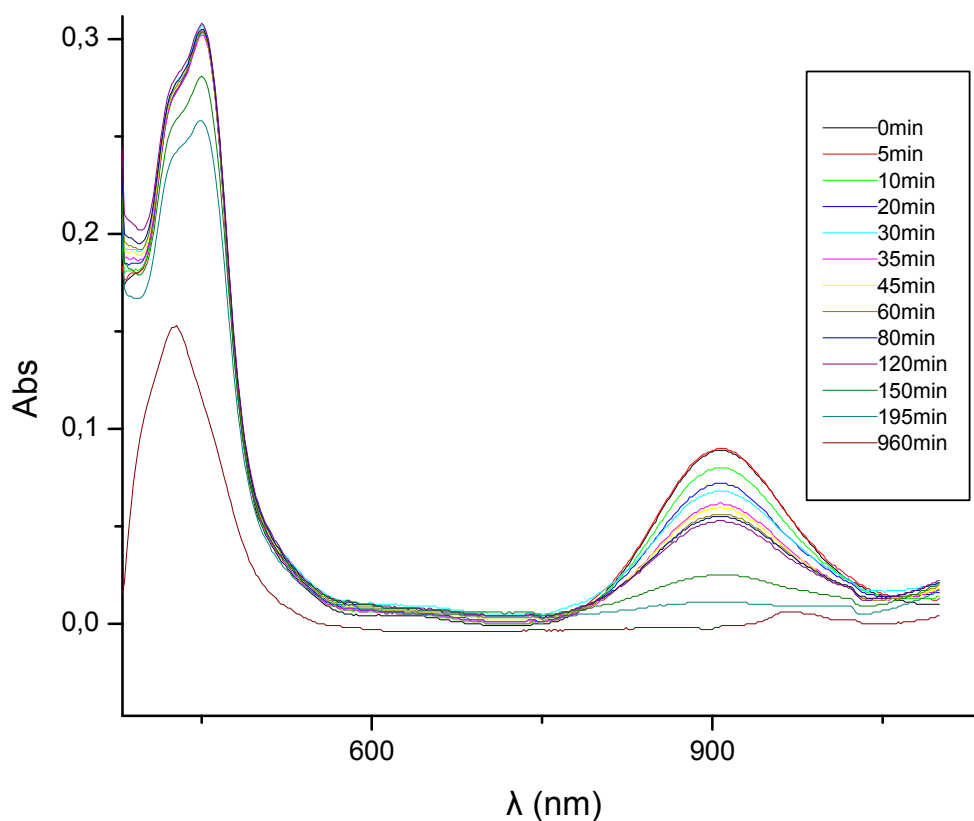


Σχήμα 2.4.1: Μελέτη κινητικής καταλύτη $(TBA)^+$ ($[Ni(dppe)(mnt)]^-$ $2,483 \cdot 10^{-4}$ M) σε MeCN, για 48h χωρίς ακτινοβολήση.

Από το Σχήμα 2.4.1 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο καταλύτης διαλυμένος στο MeCN παραμένει πρακτικά σταθερός για 48h.

2.5 Μελέτη κινητικής καταλυτικού συστήματος $(TBA)^+ [Ni(dppe)(mnt)]^-$ / $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$ /MeCN:H₂O/L-ασκορβικό οξύ

Παρουσιάζεται η κινητική μελέτη, υπό ακτινοβολήση, του $(TBA)^+ [Ni(dppe)(mnt)]^-$ (10^{-5} M) / $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6 \cdot H_2O$ ($1,2 \cdot 10^{-5}$ M) / MeCN:H₂O (1:1) / ασκορβικό οξύ (0,1M), pH=4.

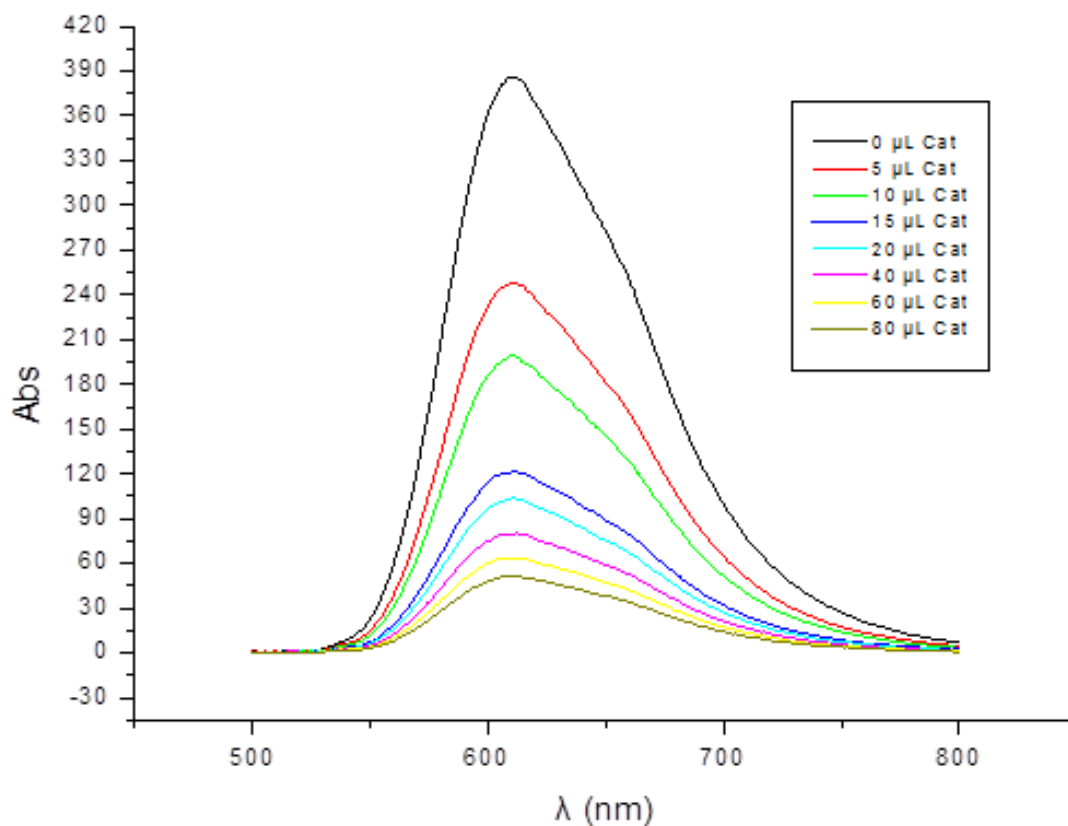


Σχήμα 2.5.1: Μελέτη κινητικής του συστήματος $(TBA)^+ [Ni(dppe)(mnt)]^-$ ($10^{-5}M$) / $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6 \cdot H_2O$ ($1,2 \cdot 10^{-5}M$) / $MeCN:H_2O$ (1:1) / L-ασκορβικό οξύ (0,1M), $pH=4$, (από 0-960 λεπτά).

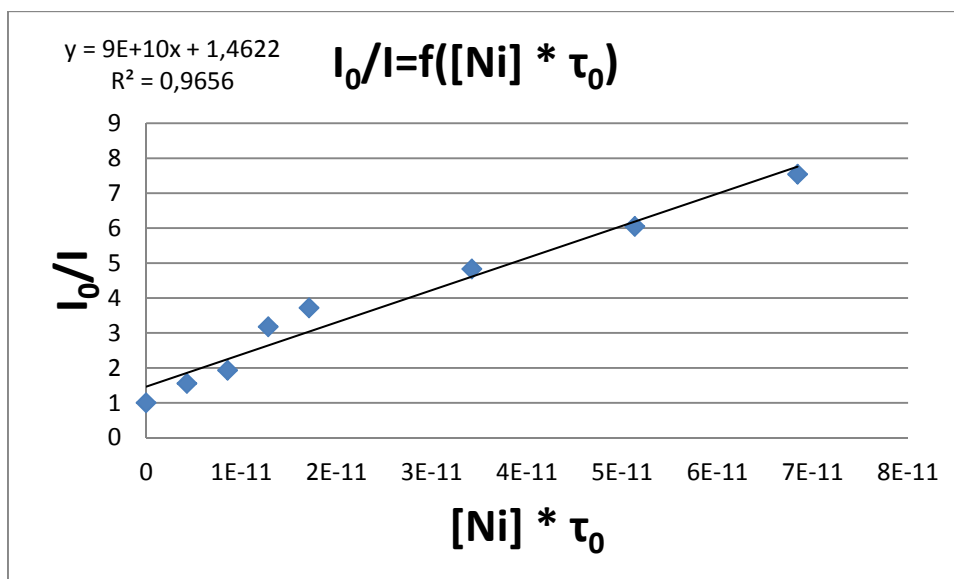
Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στις 3h ακτινοβόλησης ο καταλύτης μέσα στο σύστημα έχει καταστραφεί καθώς στην κορυφή των 915nm παρατηρείται σταδιακή μείωση των απορρόφησης. Το ίδιο ισχύει και στην κορυφή των 460nm του φωτοευαίσθητοποιητή. Έπειτα από 16h ακτινοβόλησης βλέπουμε, μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης του καταλύτη, στα 968nm με ελαφριά αύξηση της απορρόφησης (τα αποτελέσματα συμφωνούν και με τα φάσματα απορρόφησης του καταλύτη σε MeCN), ενώ για τον φωτοευαίσθητοποιητή παρατηρούμε μείωση της απορρόφησης αλλά και μετατόπιση της κορυφής στα 440nm.

2.6 Φθορισμός του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ με προσθήκη καταλύτη $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dpedt})(\text{mnt})]^-$

Για να διαπιστώσουμε αν στο σύστημα γίνεται αναγωγική ή οξειδωτική αποδιέγερση του φωτοευαίσθητοποιητή $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ από τον καταλύτη $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dpedt})(\text{mnt})]^-$ ακολουθήσαμε την διαδικασία όπως αυτή περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 1.5.6.



Σχήμα 2.6.1: Αποδιέγερση $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1,69mM) από τον cat: $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dpedt})(\text{mnt})]^-$ (3mM) σε MeCN.



Σχήμα 2.6.2: STERN VOLMER για την αποδιέγερση του φωτοευαίσθητοποιητή $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Η απορρόφηση του φωτός από τον φωτοευαίσθητοποιητή $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ και η ακόλουθη μεταφορά ηλεκτρονίων στον ανηγμένο καταλύτη (παρατηρείται μείωση της απορρόφησης στο Σχήμα 2.6.1) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουμε αναγωγική αποδιέγερση του φωτοευαίσθητοποιητή ($K_q=9 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$)¹¹⁹. Δηλαδή συμπεραίνουμε ότι ο διεγερμένος φωτοευαίσθητοποιητής $[*Ru(bpy)_3]^{2+}$ ανάγει τον καταλύτη απευθείας, οδηγώντας στην κατάσταση $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ που με τη σειρά του οξειδώνει το ασκορβικό οξύ για να αναγεννηθεί ο φωτοευαίσθητοποιητής $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΝΕΡΟΥ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

**3.1 Συστήματα μονομεταλλικών ανιοντικών διθειολενικών συμπλόκων/
[Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O/MeCN/H₂O**

Αρχικά, εξετάστηκαν πέντε σύμπλοκα καταλύτες ως προς την δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου κατά τον καταλυτικό κύκλο (Πίν.3.1.1).

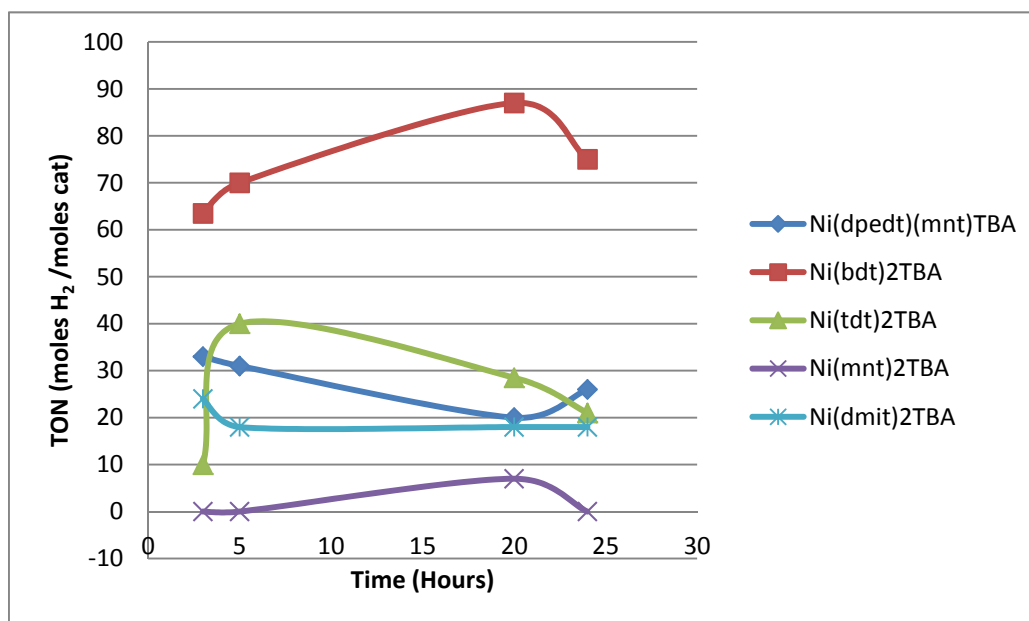
Πίνακας 3.1.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H₂. Φωτοκαταλυτικά συστήματα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/ (TBA)⁺ [Ni(dpedit)(mnt)]⁻ - (TBA)⁺ [Ni(dmit)₂]⁻ - (TBA)⁺ [Ni(bdt)₂]⁻ - (TBA)⁺ [Ni(mnt)₂]⁻ - (TBA)⁺ [Ni(tdt)₂]⁻ /MeCN/H₂O με ακτινοβολήση λ = 400-700nm και θερμοκρασία περίπου στους 25°C.

Complex^{*1}	PS (mM)	Ασκορβι- κό οξύ^{*2} (M)	MeCN: H₂O	H₂ (ml)	TON_{cat}	Time (h)
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻	0,37	0,1	1:1	0,051	33	3
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻				0,049	31	5
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻				0,031	20	20
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻				0,040	26	24
(TBA) ⁺ [Ni(bdt) ₂] ⁻				0,098	63,5	3

Complex ^{*1}	PS (mM)	Ασκορβι- κό οξύ ^{*2} (M)	MeCN: H ₂ O	H ₂ (mL)	TON _{cat}	Time (h)
(TBA) ⁺ [Ni(bdt) ₂] ⁻	0,37	0,1	1:1	0,134	87	20
(TBA) ⁺ [Ni(bdt) ₂] ⁻				0,116	75	24
(TBA) ⁺ [Ni(bdt) ₂] ⁻				0,015	10	3
(TBA) ⁺ [Ni(tdt) ₂] ⁻				0,061	40	5
(TBA) ⁺ [Ni(tdt) ₂] ⁻				0,044	28,5	20
(TBA) ⁺ [Ni(tdt) ₂] ⁻				0,032	21	24
(TBA) ⁺ [Ni(dmit) ₂] ⁻				0,037	24	3
(TBA) ⁺ [Ni(dmit) ₂] ⁻				0,028	18	5
(TBA) ⁺ [Ni(dmit) ₂] ⁻				0,027	18	20
(TBA) ⁺ [Ni(dmit) ₂] ⁻				0,028	18	24
(TBA) ⁺ [Ni(mnt) ₂] ⁻				0	0	3
(TBA) ⁺ [Ni(mnt) ₂] ⁻				0	0	5
(TBA) ⁺ [Ni(mnt) ₂] ⁻				0,010	7	20
(TBA) ⁺ [Ni(mnt) ₂] ⁻				0	0	24

*1: Η συγκέντρωση σε κάθε καταλύτη είναι 2,3 μM.

*2: Το pH=4 του διαλύματος ασκορβικού οξέος ρυθμίστηκε με προσθήκη NaOH



Σχήμα 3.1.1: Απόδοση παραγόμενου υδρογόνου των συστημάτων $[\text{Ru}(\text{bpy})_3] \text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) / $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dpdt})(\text{mnt})]^-$ - $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ - $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{bdt})_2]^-$ - $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ - $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{tdt})_2]^-$ ($2,3 \mu\text{M}$) / $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}(1:1)$ / ασκορβικό οξύ $0,1 \text{ M}$ - 25°C - ακτινοβολήση $\text{led } \lambda=(400-700)\text{nm}$

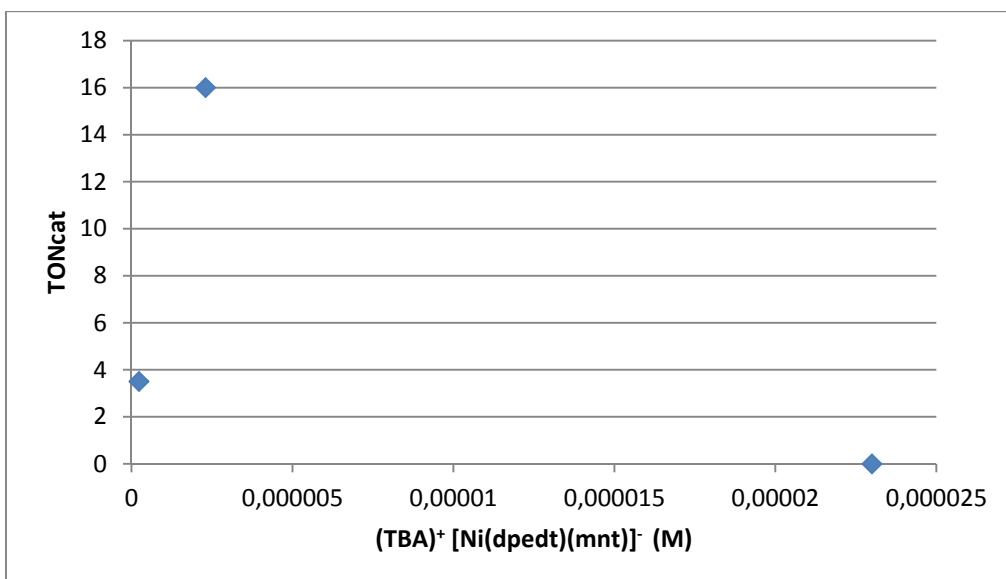
3.2 Επίδραση της μεταβολής συγκέντρωσης καταλύτη στο φωτοκαταλυτικό σύστημα $(\text{TBA})^+ [\text{Ni}(\text{dpdt})(\text{mnt})]^-$ / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] / \text{MeCN} / \text{H}_2\text{O}$.

Για την μελέτη της βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη ως προς την παραγωγή υδρογόνου διεξήχθησαν πειράματα, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.1.

Πίνακας 3.2.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H₂ με διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/(TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]/MeCN/H₂O με ακτινοβολήση λ = 400-700nm και θερμοκρασία περίπου 25°C.

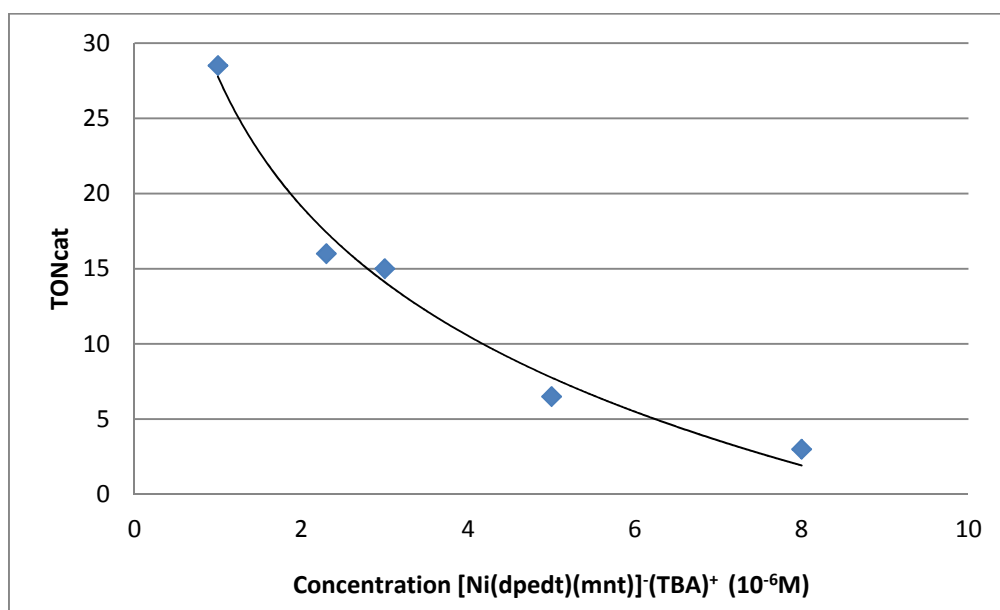
Complex	C _{Cat} (M)	PS (mM)	Ασκορβικό οξύ* ¹ (M)	MeCN: H ₂ O	H ₂ (mL)	TON _c at	Time (h)
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]	2,3 10 ⁻⁷	0,37	0,1	1:1	0,052	3,5	3
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]	2,3 10 ⁻⁶				0,024	16	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]	2,3 10 ⁻⁵				0	0	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]	1 10 ⁻⁶				0,019	28,5	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]	3 10 ⁻⁶				0,030	15	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]	5 10 ⁻⁶				0,022	6,5	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]	8 10 ⁻⁶				0,018	3	

*1: Το pH=4 του διαλύματος ασκορβικού οξέος ρυθμίστηκε με προσθήκη NaOH.



Σχήμα 3.2.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη: (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (2,3·10⁻⁷M), (2,3·10⁻⁶M), (2,3·10⁻⁵M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (3,7·10⁻⁴ M) /MeCN: H₂O (1:1) /ασκορβικό οξύ 0,1M pH=4, ακτινοβόληση (λ=400-700nm):3h, θερμοκρασία:25°C.

Συμπεραίνουμε ότι η βέλτιστη τάξη συγκέντρωσης στον καταλύτη είναι 10⁻⁶ M.



Σχήμα 3.2.2: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη: (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (10⁻⁶M), (2,3·10⁻⁶M), (3·10⁻⁶M), (5·10⁻⁶M), (8·10⁻⁶M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (3,7·10⁻⁴ M) /MeCN: H₂O (1:1) /ασκορβικό οξύ 0,1M pH=4, ακτινοβόληση (λ=400-700nm):3h, θερμοκρασία:25°C

Τελικώς, η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη είναι 1μΜ. Παρατηρούμε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη μειώνεται η απόδοση του συστήματος σε παραγωγή υδρογόνου.

3.3 Επίδραση της μεταβολής θερμοκρασίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺ [Ni(dppe)(mnt)]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/MeCN/H₂O.

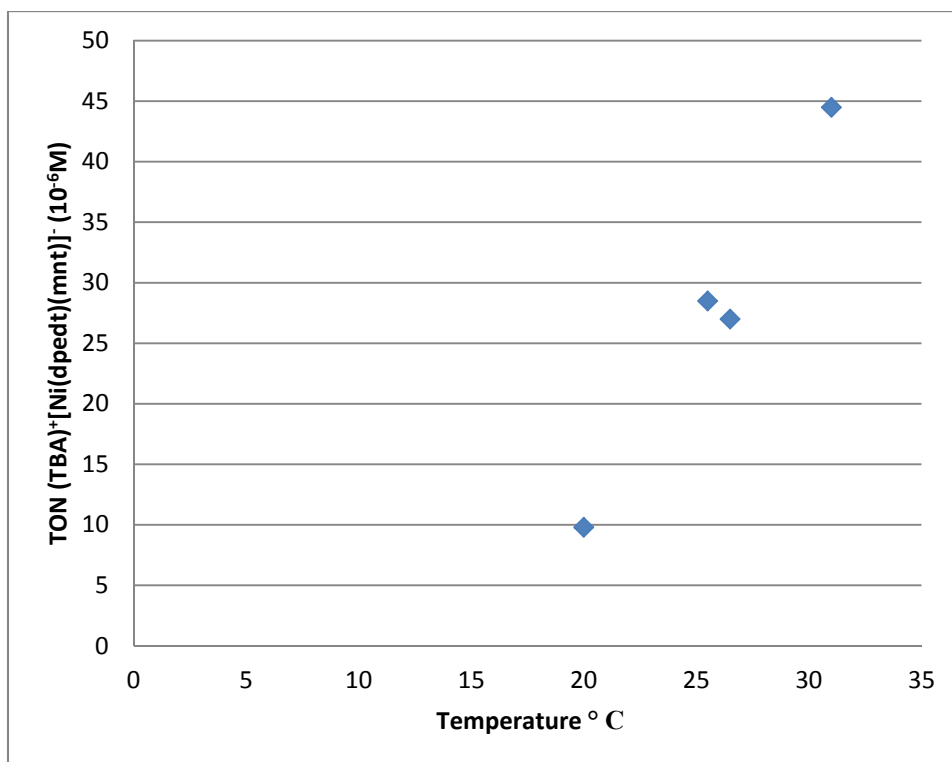
Στο υποκεφάλαιο αυτό θα μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στο σύστημα παραγωγής υδρογόνου ομογενούς φωτοκατάλυσης (TBA)⁺ [Ni(dppe)(mnt)]⁻ / [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/MeCN/H₂O. Παρ'ότι το σύστημα δεν έχει ακόμη βελτιστοποιηθεί επιλέγεται μόνο η πιο αποδοτική συγκέντρωση του καταλύτη στα 1μΜ ενώ οι υπόλοιπες μεταβλητές παραμένουν αμετάβλητες. Η μελέτη έγινε με διαφορετικά πειράματα ώστε να παίρνουμε την μέγιστη ποσότητα υδρογόνου από τους 20 έως 31°C.

Πίνακας 3.3.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H₂ σε διάφορες θερμοκρασίες. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O / (TBA)⁺[Ni(dppe)(mnt)]⁻ MeCN/H₂O με ακτινοβολία λ= 400-700nm.

Complex ^{*1}	PS (mM)	MeCN: H ₂ O	Ασκορβικό οξύ ^{*2} (M)	Temperature (°C)	H ₂ (mL)	TON _c at	Time (h)
(TBA) ⁺ [Ni(dppe)(mnt)] ⁻	0,37	1:1	0,1	20	0,012	9,8	3
(TBA) ⁺ [Ni(dppe)(mnt)] ⁻				25,5	0,019	28,5	
(TBA) ⁺ [Ni(dppe)(mnt)] ⁻				26,5	0,018	27	
(TBA) ⁺ [Ni(dppe)(mnt)] ⁻				31	0,029	44,5	

*1: Η συγκέντρωση του καταλύτη είναι 1μΜ.

*2: Το pH=4 του διαλύματος ασκορβικού οξέος ρυθμίστηκε με προσθήκη NaOH.



Σχήμα 3.3.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες θερμοκρασίες του φωτοκαταλυτικού συστήματος (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (10⁻⁶M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (3,7·10⁻⁴ M) /MeCN: H₂O (1:1) /ασκορβικό οξύ (0,1M) pH=4, ακτινοβολήση (λ=400-700nm):3h.

Παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας ανεβαίνει και η απόδοση σε υδρογόνο. Αυτό σημαίνει ότι όσο μειώνεται η θερμοκρασία αυξάνεται η διαλυτότητα του υδρογόνου στο διάλυμα και έτσι μειώνεται η απόδοση.

3.4 Επίδραση της μεταβολής συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺Ni(dpdt)(mnt)]⁻/ [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/MeCN/H₂O

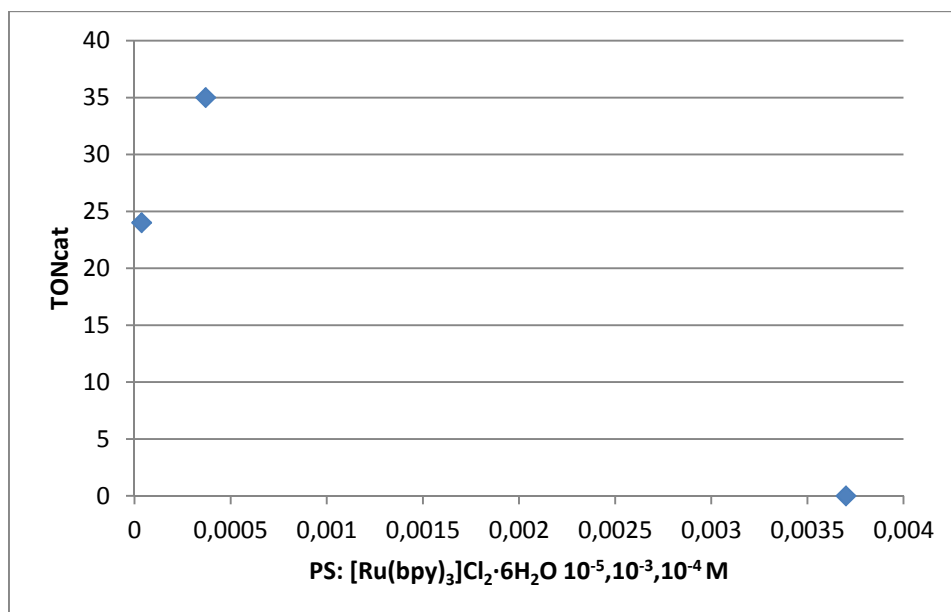
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταβολής της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή. Στον πίνακα 3.4.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.

Πίνακας 3.4.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H₂ με μεταβολή της συγκέντρωσης PS. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/(TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻/MeCN/H₂O με ακτινοβολήση λ = 400-700nm και θερμοκρασία περίπου 25°C.

Complex ^{*1}	PS (M)	MeCN: H ₂ O	Ασκορβι- κό οξύ ^{*2} (M)	H ₂ (mL)	TON _{cat}	Time (h)
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt) (mnt)] ⁻	3,7 10 ⁻⁵	1:1	0,1	0,016	24	3
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt) (mnt)] ⁻	3,7 10 ⁻⁴			0,023	35	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt) (mnt)] ⁻	3,7 10 ⁻³			0	0	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt) (mnt)] ⁻	1,5 10 ⁻⁴			0	0	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt) (mnt)] ⁻	2,5 10 ⁻⁴			0,006	9	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt) (mnt)] ⁻	3 10 ⁻⁴			0,023	34,2	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt) (mnt)] ⁻	5,5 10 ⁻⁴			0	0	

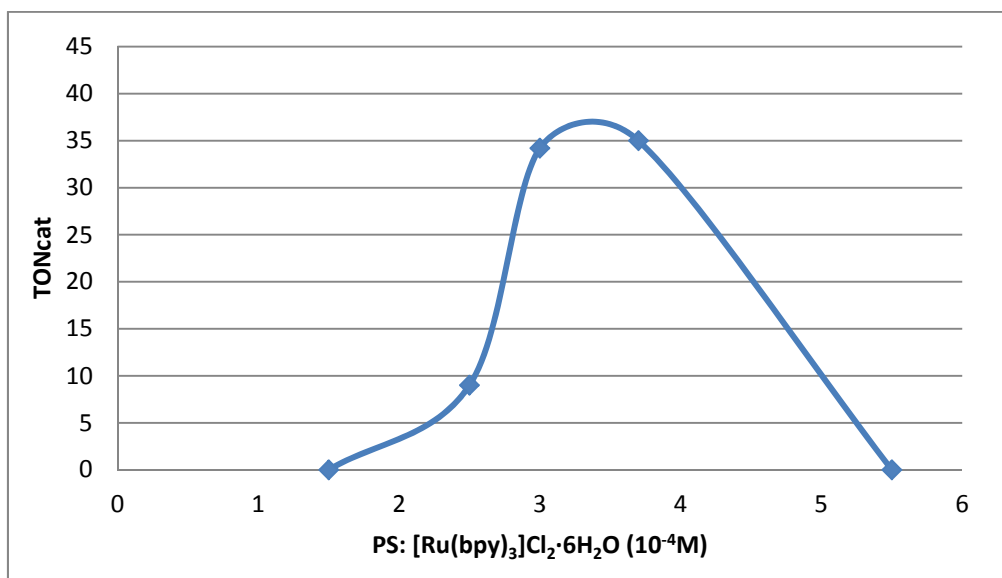
*1: Η συγκέντρωση του καταλύτη είναι 1μM.

*2: Το pH=4 του διαλύματος ασκορβικού οξέος ρυθμίστηκε με προσθήκη NaOH.



Σχήμα 3.4.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις PS. Φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺ [Ni(dppe)(mnt)]⁻ (10⁻⁶M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (3,7 10⁻⁵ M), (3,7 10⁻³ M), (3,7 10⁻⁴M)/MeCN: H₂O (1:1) /ασκορβικό οξύ 0,1M pH=4, ακτινοβόληση (λ=400-700nm), ακτινοβόληση για 3h.

Συμπεραίνουμε ότι η βέλτιστη τάξη συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή είναι 10⁻⁴ M.



Σχήμα 3.4.2: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις PS. Φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺ [Ni(dppe)(mnt)]⁻ (10⁻⁶M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (1,5 10⁻⁴M), (2,5 10⁻⁴M), (5,5 10⁻⁴M), (3·10⁻⁴M)/ MeCN: H₂O (1:1) /Ασκορβικό οξύ (0,1M) pH=4, ακτινοβόληση (λ=400-700nm), ακτινοβόληση για 3h.

Παρατηρούμε στο σχήμα 3.4.2 ότι οι συγκεντρώσεις που εμφανίζονται να έχουν τη μέγιστη απόδοση, κάνουν ένα πλατό από τα $3 \cdot 10^{-4}$ M έως $3,7 \cdot 10^{-4}$ M. Τελικώς, επιλέγεται η βέλτιστη συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή να είναι $3 \cdot 10^{-4}$ M.

3.5 Επίδραση της μεταβολής της αναλογίας MeCN: στο φωτοκαταλυτικό σύστημα $(TBA)^+Ni(dpdt)(mnt)]^- / [Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O/MeCN/H_2O$

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταβολής της αναλογίας του MeCN, του pH και της τελικής συγκέντρωσης του διαλύματος ασκορβικού οξέος στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως στον πίνακα 3.5.1.

Πίνακας 3.5.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H₂ με μεταβολή της αναλογίας MeCN:H₂O του φωτοκαταλυτικού συστήματος (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻/ [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/[MeCN/H₂O με ακτινοβόληση λ = 400-700nm και θερμοκρασία περίπου 25°C.

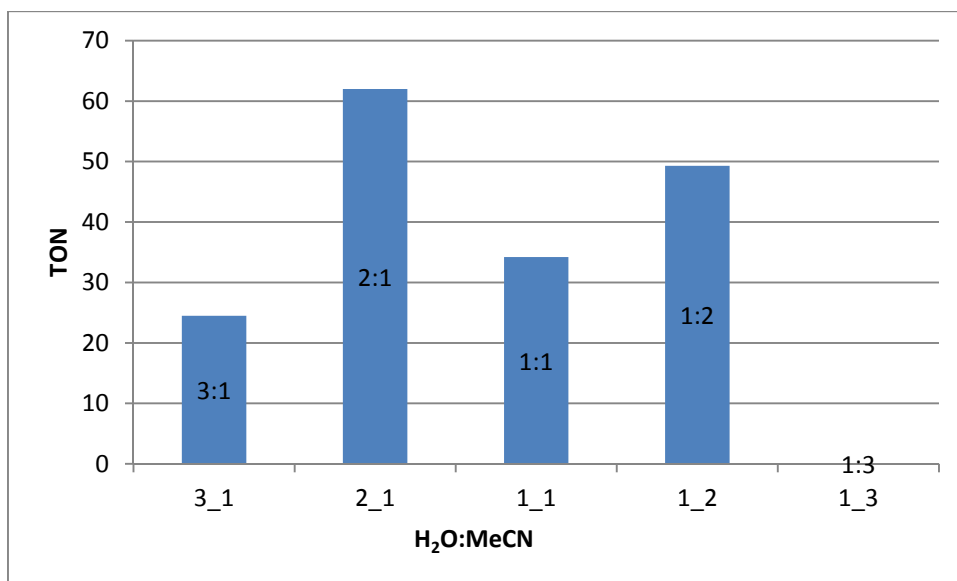
Complex ^{*1}	PS (mM)	MeCN: H ₂ O	Ασκορβικό οξύ ^{*2} (M)	pH ^{*3}	H ₂ (mL)	TON _{Cat}	Time (h)
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻	0,3	1:3	0,15	4,35	0,016	24,5	3
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻		1:2	0,125	4,73	0,042	62	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻		1:1	0,1	4,86	0,023	34	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻		2:1	0,075	5,07	0,033	49	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻		3:1	0,05	5,36	0	0 ^{*4}	

*1: Η συγκέντρωση του καταλύτη είναι 1μM.

* 2: Το pH=4 του διαλύματος ασκορβικού οξέος ρυθμίστηκε με προσθήκη NaOH ενώ η αρχική συγκέντρωση ήταν 0,2M.

* 3: pH διαλύματος συνολικά πριν την ακτινοβόληση.

*4: Παρατηρήθηκε καταβύθιση του ασκορβικού οξέος.



Σχήμα 3.5.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες αναλογίες MeCN:H₂O, συγκεντρώσεις L-ascorbic acid και pH διαλύματος. Φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺[Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (10⁻⁶M)/PS: [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O (3· 10⁻⁴M),/ακτινοβόληση (λ=400-700nm), ακτινοβόληση για 3h.

Συμπεραίνουμε ότι την καλύτερη απόδοση σε παραγωγή υδρογόνου την συναντάμε στην αναλογία 1:2 (MeCN:H₂O), συγκέντρωση ασκορβικού οξέος 0,125M και pH διαλύματος 4,73. Η αμέσως επόμενη αναλογία είναι 2:1 (MeCN:H₂O) και τρίτη η (1:1).

3.5.1 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης φωτοευαισθητοποιητή στην αναλογία 1:2 (MeCN:H₂O) στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺Ni(dpdt)(mnt)]⁻/ [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/MeCN/H₂O

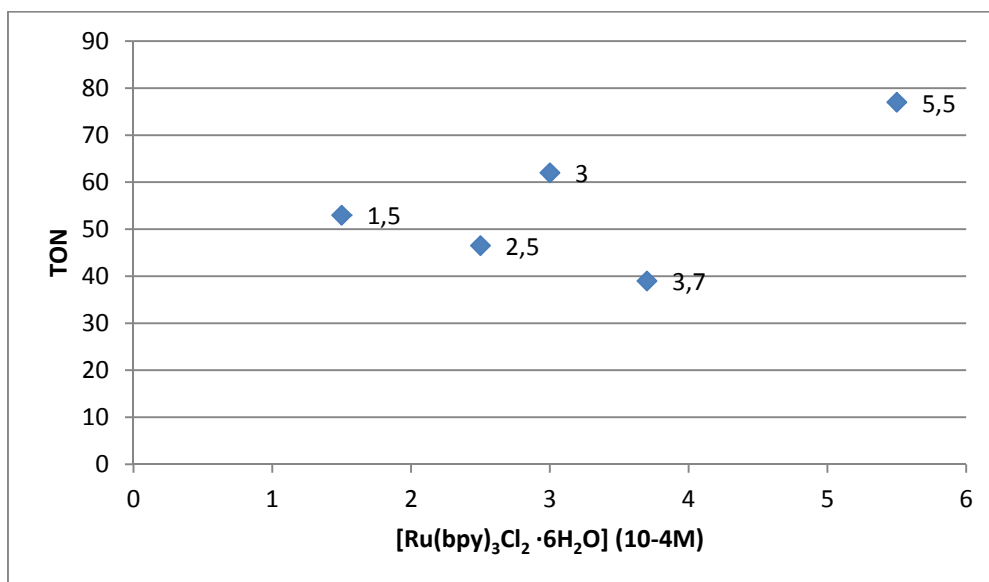
Στο στάδιο αυτό αποφασίσαμε να επαναλάβουμε στην νέα βελτιωμένη αναλογία 2:1 (H₂O: MeCN) τα πειράματα μεταβολής της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή για να δούμε εάν υπάρχει κάποια διαφοροποίηση στην απόδοση παραγωγής υδρογόνου.

Πίνακας 3.5.1.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H₂ με μεταβολή της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή του φωτοκαταλυτικού συστήματος (TBA)⁺ Ni(dpdt)(mnt)⁻/ [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/[MeCN/H₂O με ακτινοβόληση λ = 400-700nm και σε θερμοκρασία περίπου 25°C.

Complex ^{*1}	PS (mM)	MeCN :H ₂ O	Ασκορβικό οξύ ^{*2} (M)	H ₂ (mL)	TON _{cat}	Time (h)
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻	0,15	1:2	0,125	0,036	53	3
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻	0,25			0,031	46,5	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻	0,3			0,042	62	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻	0,37			0,026	39	
(TBA) ⁺ [Ni(dpdt)(mnt)] ⁻	0,55			0,052	77	

*1: Η συγκέντρωση του καταλύτη είναι 1μM.

*2: Το pH=4 του διαλύματος ασκορβικού οξέος 0,2M ρυθμίστηκε με προσθήκη NaOH.



Σχήμα 3.5.1.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις PS στην αναλογία 1:2 (MeCN:H₂O). Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O / (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (1μM)/MeCN:H₂O/Ασκορβικό οξύ (0,125M)/ ακτινοβόληση (λ=400-700nm), για 3h.

Στο σχήμα 3.5.2.1 μπορούμε να παρατηρήσουμε μια γραμμικότητα με την καλύτερη απόδοση να εμφανίζεται στην συγκέντρωση $5,5 \cdot 10^{-4}$ M. σε αντιδιαστολή με το σχήμα 3.4.2 (αναλογίας 1:1) όπου στην ίδια συγκέντρωση δεν είχαμε παραγωγή υδρογόνου.

3.5.2 Επίδραση της μεταβολής του pH του διαλύματος ασκορβικού οξέος στο φωτοκαταλυτικό σύστημα $(TBA)^+Ni(dpedit)(mnt)]^- / [Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6 \cdot H_2O / MeCN / H_2O$

Μελετήσαμε την επίδραση του pH του ασκορβικού οξέος 0,2M στο σύστημά μας. Ο πίνακας 3.5.2.1 που ακολουθεί παρουσιάζει τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών.

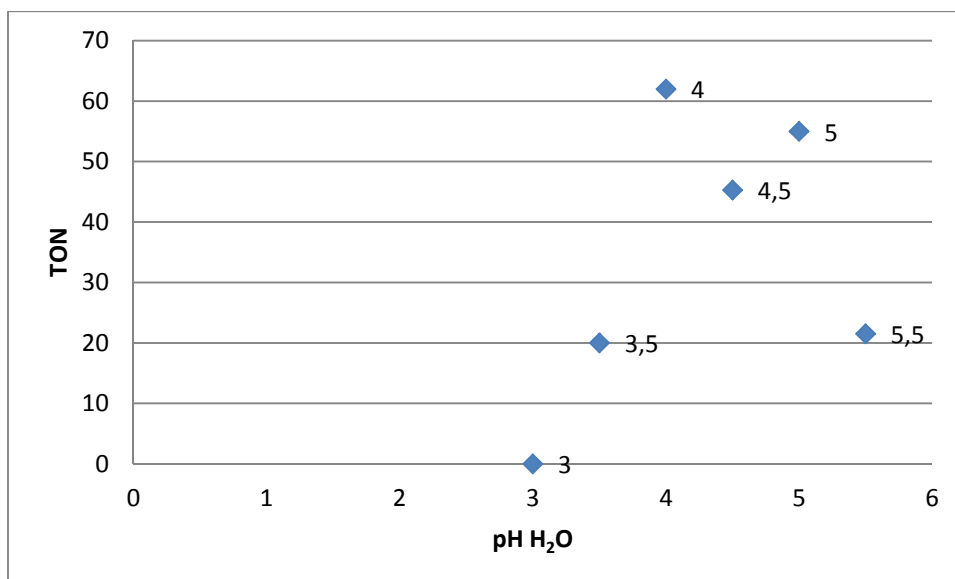
Πίνακας 3.5.2.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H_2 με μεταβολή του pH διαλύματος ασκορβικού οξέος του φωτοκαταλυτικού συστήματος $(TBA)^+ [Ni(dpedit)(mnt)]^- / [Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O / [MeCN / H_2O$ με ακτινοβόληση $\lambda = 400-700nm$ και σε θερμοκρασία περίπου $25^\circ C$.

Complex ^{*1}	PS (mM)	MeCN :H ₂ O	Ασκορβικό οξύ ^{*2} (M)	pH ^{*3}	H ₂ (mL)	TON _{cat}	Time (h)
$(TBA)^+ [Ni(dpedit)(mnt)]^-$	0,3	1:2	0,125	3	0	0	3
$(TBA)^+ [Ni(dpedit)(mnt)]^-$				3,5	0,013	20	
$(TBA)^+ [Ni(dpedit)(mnt)]^-$				4	0.042	62	
$(TBA)^+ [Ni(dpedit)(mnt)]^-$				4,5	0,030	45	
$(TBA)^+ [Ni(dpedit)(mnt)]^-$				5	0,037	55	
$(TBA)^+ [Ni(dpedit)(mnt)]^-$				5,5	0,014	21,5	

*1: Η συγκέντρωση του καταλύτη είναι 1μM.

*2: Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος ασκορβικού οξέος είναι 0,2M

*3: Το εκάστοτε pH ρυθμίστηκε με προσθήκη NaOH



Σχήμα 3.5.2.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις pH στην αναλογία 1:2 (MeCN:H₂O). Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O (0,3mM) / (TBA)⁺ [Ni(dpdt)(mnt)]⁻ (1μM)/ MeCN:H₂O/ασκορβικό οξύ (0,125M)/ ακτινοβόληση (λ=400-700nm), για 3h.

Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.5.2.1 παρατηρούμε μια αύξηση στην απόδοση του διυδρογόνου καθώς αυξάνει το pH και μέχρι το pH=5. Ωστόσο, η καλύτερη τιμή παρατηρείται στο pH=4.

3.6 Επίδραση της αλλαγής του διαλύτη MeCN σε DMF στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺[Ni(dpdt)(mnt)]⁻/ [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/MeCN/H₂O.

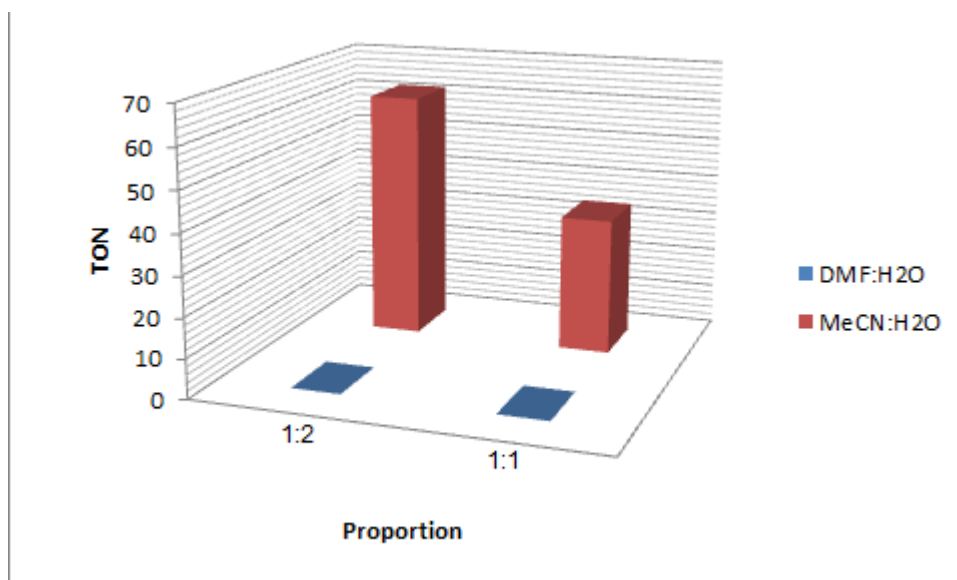
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα αλλαγής διαλύτη για την περαιτέρω βελτίωση του συστήματος. Η αλλαγή αυτή δεν οδήγησε σε παραγωγή υδρογόνου είτε στην αναλογία 1:1 είτε στην 1:2 (DMF:H₂O) πιθανότατα λόγω καταστροφής του καταλύτη.

Πίνακας 3.6.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H₂ με αλλαγή του διαλύτη MeCN σε DMF στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺[Ni(dppe)(mnt)]⁻/[Ru(bpy)₃Cl₂·6H₂O]/MeCN/H₂O με ακτινοβόληση λ = 400-700nm και σε θερμοκρασία περίπου 25°C.

Complex ^{*1}	PS (mM)	H ₂ O:DMF	Ασκορβικό οξύ ^{*2} (M)	H ₂ (mL)	TON _{cat}	Time (h)
(TBA) ⁺ [Ni(dppe)(mnt)] ⁻	0,3	2:1	0,125	0,0	0	3
(TBA) ⁺ [Ni(dppe)(mnt)] ⁻		1:1	0,1	0,0	0	3

*1: Η συγκέντρωση του καταλύτη είναι 1μM.

*2: Το pH=4 του διαλύματος ασκορβικού οξέος αρχικής συγκέντρωσης 0,2M ρυθμίστηκε με προσθήκη NaOH.



Σχήμα 3.6.1: Παραγωγή H₂ σε διάφορες αναλογίες και διαφορετικούς διαλύτες. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O (0,3mM) / (TBA)⁺[Ni(dppe)(mnt)]⁻ (1μM)/ MeCN:H₂O- Ασκορβικό οξύ 0,125M (1:2)/(0,1M) (1:1)/ ακτινοβόληση (λ=400-700nm), για 3h.

3.7 Επίδραση της προσθήκης υδραργύρου στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺[Ni(dpedit)(mnt)]⁻/ [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/MeCN/H₂O.¹¹⁸

Το σύστημά μας μελετήθηκε ως προς την σταθεροότητα και την ομοιογένεια με προσθήκη υδραργύρου. Στον Πίνακα 3.7.1 ακολουθούν τα αποτελέσματα.

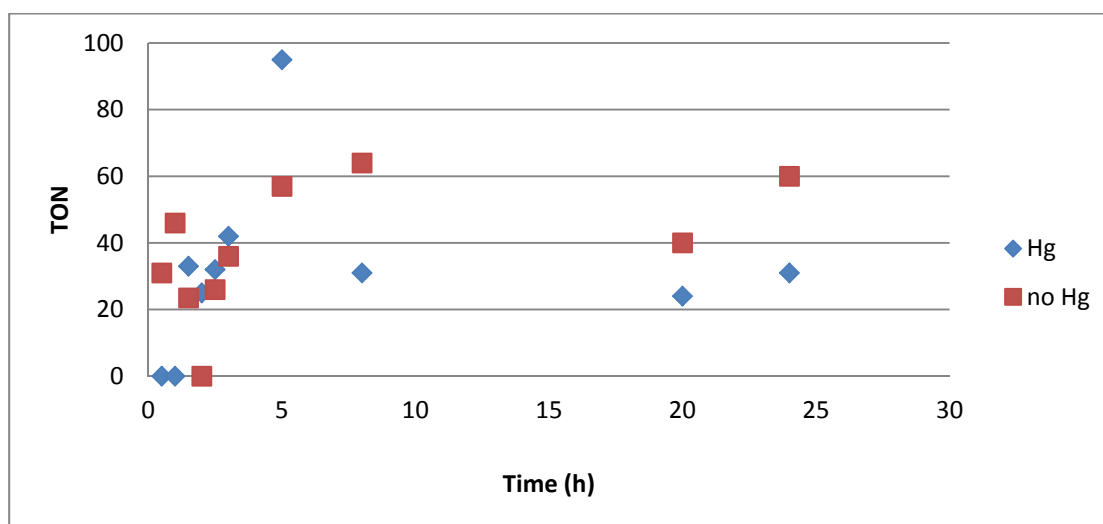
Πίνακας 3.7.1: Πειραματικά αποτελέσματα για την παραγωγή H₂ με προσθήκη 1 ml Hg και χωρίς αυτήν στο φωτοκαταλυτικό σύστημα (TBA)⁺[Ni(dpedit)(mnt)]⁻/ [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O/MeCN/H₂O με ακτινοβολήση λ = 400-700nm και σε θερμοκρασία περίπου 20°C.

Complex ^{*1}	PS (mM)	MeCN:H ₂ O	Hg (1mL)	Ασκορβικό οξύ ^{*2} (M)	H ₂ (mL)	TON _{cat}	Σχόλια ^{*3}	Time (h)
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻	0,55	1:2	NAI	0,125	0	0		0,5
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0	0		1
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,022	33		1,5
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,017	25		2
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,021	32		2,5
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,028	42		3
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,064	95		5
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,021	31		8
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,016	24		20
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,021	31		24
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻			0,021		31		0,5	
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻			0,031		46	OXI	1	
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻			0,016		23,5		1,5	
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻				0				

Complex ^{*1}	PS (mM)	MeCN:H ₂ O	Hg (1mL)	Ασκορβικό οξύ ^{*2} (M)	H ₂ (mL)	TON _{cat}	Σχόλια ^{*3}	Time (h)
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻	0,55	1:2	OXI	0,125	0,017	0		2
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,017	26		2,5
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,024	36		3
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,038	57		5
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,043	64		8
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,027	40		20
(TBA) ⁺ [Ni(dpedit)(mnt)] ⁻					0,041	60		24

*1: Η συγκέντρωση του καταλύτη είναι 1μM.

*2: Το pH=4 του διαλύματος ασκορβικού οξέος αρχικής συγκέντρωσης 0,2M ρυθμίστηκε με προσθήκη NaOH.



Σχήμα 3.7.1: Παραγωγή H₂ παρουσία 1ml Hg και χωρίς. Φωτοκαταλυτικό σύστημα [Ru(bpy)₃]Cl₂·6·H₂O (0,55mM) / (TBA)⁺[Ni(dpedit)(mnt)]⁻ (1μM) / MeCN:H₂O (1:2) / Ασκορβικό οξύ (0,125M) / ακτινοβολήση (λ=400-700nm), για 3h, 20°C.

Από το σχήμα 3.7.1 συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο πειραμάτων παρατηρούμε ότι μέχρι τις τρεις ώρες η παραγωγή διυδρογόνου είναι

παρόμοια. Μετά τις πέντε ώρες περίπου παρατηρείται μια μικρή μείωση που όμως δεν θεμελιώνει την παρουσία ελεύθερων ιόντων S και κολλοειδούς Ni. Παρόλα αυτά φαίνεται ότι υπάρχει κάποια καταστροφή του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν μελέτες παραγωγής υδρογόνου με καταλύτες διθειολενικά σύμπλοκα του νικελίου $(TBA)^+[Ni(dpedit)(mnt)]^-$, $(TBA)^+[Ni(dmit)_2]^-$, $(TBA)^+[Ni(tdt)_2]^-$, $(TBA)^+[Ni(mnt)_2]^-$, $(TBA)^+[Ni(bdt)_2]^-$, καθώς και μελέτη χαρακτηρισμού των συμπλόκων αυτών με φάσματα Uv-Vis, το συμπλόκο του $(TBA)^+[Ni(dpedit)(mnt)]^-$ χαρακτηρίστηκε και με φάσματα εκπομπής.

Το σύμπλοκο $(TBA)^+[Ni(dpedit)(mnt)]^-$ που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης εμφανίζει τρεις κορυφές (στα 904nm, στα 622nm και στα 506nm) που η πρώτη αντιστοιχεί σε χαμηλής ενέργειας LLCT μετάπτωση και οι υπόλοιπες σε μικρό ποσοστό χαρακτήρα μετάλλου (MLCT). Παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης είναι σταθερός σε MeCN για 48 ώρες αλλά ασταθής παρουσία υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέος ακόμη και πριν την ακτινοβολήση. Διαπιστώθηκε ότι μετά από τις 3 ώρες αρχίζει να καταστρέφεται τόσο ο καταλύτης όσο και ο φωτοευαισθητοποιητής του συστήματος. Τα πειράματα υδραργύρου επιβεβαίωσαν εν μέρει τα προαναφερθέντα αποτελέσματα χωρίς να τεκμηριώνουν την ύπαρξη θειούχου νικελίου ή νανοσωματιδίων. Οι μελέτες φθορισμού του φωτοευαισθητοποιητή έδειξαν ότι ο φωτοευαισθητοποιητής αποδιεγείρεται αναγωγικά.

Όλα τα παραπάνω σύμπλοκα δοκιμάστηκαν ως φωτοκαταλύτες σε συστήματα όπου ο φωτοευαισθητοποιητής ήταν το σύμπλοκο $[Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6 \cdot H_2O$, θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων το υδατικό διάλυμα ασκορβικού οξέος που ταυτόχρονα ήταν και ρυθμιστής του pH, ενώ τέλος ο διαλύτης ήταν μίγμα MeCN:H₂O. Από τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι το $(TBA)^+[Ni(bdt)_2]^-$ ήταν ο καλύτερος καταλύτης σε ποσότητα παραγωγής διυδρογόνου. Επίσης, και τα φάσματα Uv-vis έδειξαν ότι οι καταλύτες $(TBA)^+[Ni(bdt)_2]^-$ και $(TBA)^+[Ni(tdt)_2]^-$ ήταν πιο σταθεροί ακόμη και μετά την ακτινοβολήση, ενώ οι $(TBA)^+[Ni(mnt)_2]^-$ και $(TBA)^+[Ni(dmit)_2]^-$, μείωσαν αισθητά την απορρόφησή τους όχι μόνο εξαιτίας της αραίωσης αλλά και λόγω της αστάθειάς τους. Πράγματι, τα αποτελέσματα των πειραμάτων παραγωγής διυδρογόνου έδωσαν πολύ μικρές αποδόσεις.

Η μελέτη βελτίωσης της παραγωγής διυδρογόνου στο σύστημα με καταλύτη το $(TBA)^+ [Ni(dpedt)(mnt)]^-$ έγινε με μεταβολή διαφόρων επιμέρους παραμέτρων. Τα αποτελέσματα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη τόσο μειώνεται η απόδοση σε υδρογόνο, ενώ σχετικά με τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή και μέχρι την συγκέντρωση 5mM. Βέβαια, όταν μεταβάλλονται οι αναλογίες του θυσιαζόμενου δότη ηλεκτρονίων και του διαλύτη (βέλτιστη 1:2 (MeCN:H₂O)) τότε η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή φαίνεται να βελτιώνει την απόδοση σε διυδρογόνο όσο αυξάνεται. Επίσης, το εξεταζόμενο σύστημα επηρεάζεται από την θερμοκρασία και αυξάνει την απόδοσή του με την άνοδό της ενώ γενικά παρατηρείται ότι με την αύξηση του pH το σύστημα αυξάνει την απόδοσή του. Η αλλαγή του διαλύτη σε DMF δεν έδωσε διυδρογόνο.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 1: ξένη ορολογία με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Artificial Photosynthesis	Τεχνητή φωτοσύνθεση
nicotinamideadeninedinucleotidephosphate	νικοτιναμιδο-αδενινο- δινουκλεοτίδιο φωσφορικό άλας
Photosystem I/II	Φωτοσύστημα I/II
Reductive quenching	Αναγωγική απόσβεση
Oxidative quenching	Οξειδωτική απόσβεση
Decomp. products	Προϊόντα διάσπασης
poly(pyridine-2,5-dyil	πολυπυριδίνες
2,2'-bipyridine	2,2'-διπυριδίνη
L-ascorbic acid	Ασκορβικό οξύ

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΟΝΥΜΑ

Πίνακας 2: Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

AP	Τεχνητή Φωτοσύνθεση
NADP	Νικοτι-αμινο-αδενινο-δινουκλεοτίδιο
NADPH	Νικοτι-αμιδο-αδενινο-δινουκλεοτιδικό φωσφορικό άλας
PSI/II	Φωτοσύστημα I/II
PS	Φωτοευαισθητοποιητής
EA	Δέκτης ηλεκτρονίων
ED	Δότης ηλεκτρονίων
DMF	Διμέθυλοφορμαμίδιο
MeCN	Ακετοτρίλιο
TEOA	Τριαιθανολαμίνη
TEA	Τριαιθυλαμίνη
pyS	πυριδίνη-2-θείο
Fl	Φλουορένιο
EDTA	Αιθυλοδιαμινοτετροξικό οξύ
MV2 ⁺	Μεθυλικό βιολογόνο
TON	Αριθμός Επανάληψης Καταλυτικού Κύκλου
UV – Vis	Υπεριώδες – Ορατό
Me	Μεθύλιο
TBA	τετραβουτυλαμμώνιο
bdt	1,2-βενζοδιθειολένιο
mnt	μαλεονιτριλ-διθειολατο
dmit	2-θειοξό-1,3διθειολ-4,5-διθειολάτο
(dpedt)(mnt)	4,5-διφαινυλο-1,2 αιθυλενο-διθειολάτο
tdt	τολουολο-3,4- διθειολάτο

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. W. T. Eckenhoff, R. Eiseberg, Molecular systems for light driven hydrogen production, Dalton Transactions., 2012, Vol.41, p.13004-13021
2. N.G. Nocera, Living healthy on a dying planet, Chem. Soc. Rev. Vol. 38, p.13-15, 2009
3. N.S.Lewis, A Perspective on Forward Research and Development Paths for Cost-Effective Solar Energy Utilization†, Vol.2, p.383-386, 2009
4. R.Eisenberg, Rethinking Water Splitting, Science, Vol. 324, p. 44-45, 2009
5. J. Barber, Photosynthetic energy conversion: natural and artificial, Chem. Soc. Rev. Vol. 38, p.185-196, 2009
6. V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontcave, Splitting Water with Cobalt, Angewandte Chemie Int. Ed. 50, p.7238-7266, 2011
7. A. J. Esswein, D. G. Nocera, Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis, American Chemical Society Chem. Rev 107, p.4022-4047, 2007
8. G. Ciamician, The photochemistry of the future, Science 36, p.385-394, 1912
9. Z. Han, R. Eisenberg, Fuel from Water: The Photochemical Generation of Hydrogen from Water, American Chemical Society, 2014
10. C.C.C.L. Mc Crocy, C.Uyeda and S.C. Peters, Electrocatalytic hydrogen evolution in acidic water with molecular cobalt tetrazamacrocycles, J.Am. Chem.Soc. 134, p.3164-3170, 2012
11. Y.Sun, J.P. Bigi, N.A. Piro, M.L. Tang, J.R. Long and C.J. Chang Molecular Cobalt pentapyridine catalysts for generating hydrogen from water, J. Am. Chem Soc. 133, 9211-9215, 2011
12. B.D. Studbbert, J.C. Peters and H.B. Gray, Rapid Water Reduction to H₂ catalyzed by a cobalt Bis (iminopyridine) complex, J.Am. Chem. Soc., 133, p.18070-18073, 2011
13. B.H. Solis and S.Hammes, Sciffer, Substituent effects on cobalt diglyoxime catalysts for hydrogen evolution, J.Am. Chem.Soc. 133, 19036-19039, 2011

14. L.A.Berben and J.C Peters, Hydrogen evolution by cobalt tetraiminie catalysts adsorbed on electrode surfaces, *Chem. Commun.*, 4, p.398-400, 2010
15. G.M. Jacobsen, J.Y.Yang, B. Twamley, D.D. Wilson, R.M. Bullock and M.R. Dubois, Hydrogen production using cobalt based molecular catalysts containing a proton relay in the second coordination sphere ,*Energy Environ. Sci.* 1, p.167-175, 2008
16. X.Hu, B.S. Brunschwig and J.C. Peters, Electrocatalytic hydrogen evolution at low overpotentials by cobalt macrocyclic glyoxime and tetraimine complexes *J. Am. Chem. Soc.*,129, p.8988-8998, 2007
17. M. Razavet, V. Artero, and M. Fontecave, Proton Electron reduction Catalyzed by Cobaloximes: Functional Models for hydrogenases, *Inorg. Chem* 44, p.4786-4795, 2005
18. X.Hu, B.M. Cossairt, B.S. Brunschwig, N.S. Lewis and J.C. Peters, Electrocatalytic hydrogen evolution by cobalt diflyoroboryl-diglyoximate complexes, *Chem Commun* 4723-4725, 2005
19. P.A. Jucques, V.Artero, J.Pecaut and M.Fontecave, Cobalt and nickel diimine-dioxime complexes as molecular electrocatalysts for hydrogen evolution with low overpotentials, *Proc. Natl. Acad.Sci. USA* 2009 106 20627-20632
20. U. J. Kilgore, M.P. Steward, M.L. Helm, W.G.D. Dougherty, W.S. Kassel, M.R. Dubois ,D.L. Duboisand R.M. Bullock, Studies of a sense of $[\text{Ni}(\text{PR}_2\text{NPh}_2)]^2(\text{CH}_3\text{CN})$ complexes as electrocatalysts for H_2 production: Substituent variation at the phosphorus atom of the P_2N_2 Ligand, *Inorg.chem.* 50, p.10908-10918, 2011
- 21.U.J.Kilgore, S.A.S. Roberts, D.H. Pool, A.M. Appel, M.P. Stewart, M.Rakowski Dubois, $[[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{N C}_6\text{H}_4\text{X})]^2+$ complexes as electrocatalysts for H_2 production: Effect of Substituent, Acids, and Water *J.Am. Chem. Soc.*,133, p.5861-5872, 2011
22. M.L. Helm, M.P. Stewart, R.M. Bullock, M.R.Dubois and D.L. Dubois, A synthetic nickel electrocatalyst with a Turnover frequency $100,00\text{s}^{-1}$ for H^2 production, *Science* 333, 863- 866, 2011
23. A.D. Wilson, R.K. Shoemaker, A. Miedaner, J.T. Muckerman D.L.Dubois and M.R. Dubois, Nature of hydrogen interactions with $\text{Ni}(\text{ii})$ complexes

containing cyclic phosphine ligands with pendant nitrogen bases Proc. Natl. Acad. Sci. USA 104, 6951-6956, 2007

24. Y.A.Small, D.L.Dubois, E.Fujitu and J.T.Muckerman, Proton Management as a design principle for hydrogenase inspired catalysts, Energy Environ. Sci 4, p.3008-3020, 2011

25. M.R. Dubois and D.L. Dubois C.R., The role of pendant bases in molecular catalyts for h₂ oxidation and production, Chim.,11, 805-817, 2008

26. H. Vrubel, D.Merki, and X.Hu, The role of pendant bases in molecular catalysts for H₂ oxidation and production Energy Environ., Sci. 5, p.6136-6144, 2012

27. H.I. Karwadasa, E.Montalvo, Y.Sun, M.Mayda, J.R. Long and C. J. Chang, A molecular MoS₂ Edge site mimic for catalytic hydrogen generation, Science 335, p.698-702, 2012

28. D. Merki and X. Hu, Recent developpments of molybdenium and tugsen as hydrogen evolution catalysts, Energy Environ. Sci, 4, p.3878-3888, 2011

29. D. Merki, S.Fierro, H. Vrubel and X. Hu, Amorphous molybdenum sulfide films as catalyts for electrochemical hydrogen production in water, Chem Sci. 2, p. 1262-1267, 2011

30. H. I. Karunadasa, C. J. Chang and J.R. Long, A molecularara molybdenum-oxo catalyst for generating hydrogen from water, Nature 464, p. 1329-1333, 2010

31. A.M. Appel, D.L.Dubois and N. Rokowski DuBois, Molybdenum-sulfur dimers as electrocatalysts for the production of hydrogen at low potentials J. Am. Chem Soc. 127, p. 12717-12726, 2005

32. S. Kaur-Chumaan, L. Scwartz, R. Lomoth, M. Stein and S. Ott, Catalytic hydrogen evolution from mononuclear Iron(II) carbonyl complexes as minimal functional models of the [FeFe] hydrogenase active site, Angew Chem INT. Ed. 49, p.8033-8039, 2010

33. F.Glouguen, J.D.Lawrence and T.B. Rauchfuss H. Biomimetic hydrogen evolution catalyzed by an iron carbonyl thiolate, Am. Chem. Soc. 123, 9476-9477, 2001

34. I.C. Fontecilla-Camps, A. Vobeda, C.Cavazza, Y. Nicolet, Structure function relationships of [NiFe] and [FeFe] hydrogenases, Chem. Rev. 107, p.4273-4303, 2007

35. Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å, *Nature*, p.47455-65, 2011
36. C. Tard, C.J. Pickett, Structural and functional analogues of the active sites of the [Fe]-, [NiFe]- and [FeFe]-hydrogenases, *Chem. Rev.* 109, p.2245-2274, 2009
37. C. Canaguien, V. Artero, M. Fontecave, Modelling NiFe hydrogenases: nickel based electrocatalysts for hydrogen production, *Dalton Trans.* 315-325, 2008
38. X.Sala, I. Romerero, M.Rodriguez, L.Escriche, A. Llobet, Molecular catalysts that oxidize water to dioxygen, *Angew Chem Int. Ed.* 48, p. 2842-2852, 2009
39. G. C. Dismukes, R. Brimblecombe, G. A. N. FeHou, R. S. Argadun, J. E. Sheats, L. Spiccia, G. F. Swiegets, L. Spiccia, Development of Bioinspired Mn₄O₄-Cubane Water Oxidation Catalysts: Lessons from Photosynthesis, *Acc. Chem. Res.* 42, p.1935-1943, 2009
40. R. Brimblecombe, G. C. Dismukes, G. F. Swiegets, L. Spiccia, Molecular water oxidation catalysts for photoelectrochemical cells, *Dalton Trans.* p.9375-9384, 2009
41. M. Wang, L. Sun., Hydrogen Production by Noble-Metal Free Molecular Catalysts and related Nanomaterials, *Chem. Sus. Chem.*, 3, p. 551-554, 2010
42. E. Amouyal, Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38, p.249-276, 1995
43. M. Chanon, M. Schiavello, Homogeneous Photocatalysis, *Introduction to Photocatalysis*, 1997
44. V. Artero, M. Fontecave, Some general principles for designing electrocatalysts with hydrogenase activity, *Coord. Chem. Rev.* 249, p.1518-1535, 2005
45. S. Hubinger, B. Kritzer, The Effect on the National Security of imports of crude Oil and refined petroleum Products us department of commerce An. Investigation conducted under section 232 of the trade expansion act os 1962, as Amended, Nov. 1999, p. ES-9

46. M. Winter, R. J. Broad, What are batteries, fuel cells and supercapacitors? Chem Rev. 104, p.4245, 2004
47. D. J. Moniz, E. J. Eds, The Future of Coal: An MIT Interdisciplinary Study, IT: Cambridge MA 2007, ISBN 978-0-615-14092-6
48. P.G Jessop, T. I. Kariya, R. Noyori, Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide Chem Rev. 95, p. 259, 1995
49. G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaws, M.V. Buchanan, The hydrogen economy Phys. Today 57, 39, 2004
50. Basic Research Needs for the hydrogen economy a report from the basic energy sciences workshop on hydrogen production storage and use, U.S. Department of energy Washington D.C. 2003
51. J. Rosenthal, J. Backaman, J.L. Dempsey, A.J. Esswein, I.G. Cray, J. M. Hodgkiss, D.R. Manke, Oxygen and hydrogen photocatalysis by Zelectron mixed valence coordination compounds Coord. Chem. Rev. 249, p.1316, 2005
52. H. Moriyuma, T. Sakakura, A. Yabe, M.S. Tanaka, Excimer laser induced homogeneous catalyts: remarkable difference in wavelength dependence between carbonylation and dehydrogenation of C-H bond catalyzed by $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, Mol.Catal. 1990, 60, L9
53. R.H. Crabtree, J.M. Mihelnic, J.M. Quick, Iridium complexes in a alkanedehydrogenation, J.Am. Chem. Soc. 101, p.7738, 1979
54. F. Liu, A.S. Goldman, Efficient thermochemical alkane dehydrogenation and isomerization catalyzed by an indium, Chem. Commun, p. 655, 1999
55. J.A Maguire, W.T. Boese, A.S. Goldman, Photochemical dehydrogenation of alkenes catalyzed by trans carbonyl khlorobits (trimethylophosphine) rhodium: aspects of electivity and mechanism, J Am. Chem. Soc. 111, 7088, 1989
56. J.A. Maguire, W.T. Boese, M.E. Goldman, Mechanism of the photochemical dehydrogenation and transfer dehydrogenation of alkanes catalyzed by trans $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})$, Coord Chem Rev. 97, p.179, 1990
57. R. H. Crabtree, P.C. Demou, D. Eden, J.M. Mihelcic, C.P. Parnell, J.M. Quirk, G.E. Morris, Dihydrido olefin and solvent complexes of iridium and the mechanisms of olefin hydrogenation and alkane dehydrogenation J.Am. Chem. Soc. 104, p.6994, 1982

58. D.E. Baudry, M. Ephritiknine, H. Felkin, The activation of C-H bonds in cyclopentane by Common J.Chem. Soc. Commun, p.1243, 1980
59. M. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H.S. Fan, M.B. Hall, Thermally stable homogeneous catalysts for alkane dehydrogenation Angew Chem Int. Ed.40, p.3596, 2001
60. S. A. Kuklin, A. M. Sheloumav, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, A.S. Peregudov, P.V. Petrovskii, A. Koridze, Highly active catalysts for Alkane dehydrogenations synthesis and properties of iridium Bis (Phosphine) pincer compl. Based On Ferrocene and Ruthenocene A. Organometallics p.25, 5466, 2006
61. A.S Goldman, A.H. Roy, Q. Hoany, R. Ahuja, W. Schinski, M. Brookhart, Catalytic Alkane Metathesis by Tandem Alkane Dehydrogenation-Olefin Metathesis, Science 312, p.257, 2006
62. G. L. Geoffreoy, M.S. Wrington, Organometallic Photochemistry Academic Press: New York, 1979
63. E. Amouyal and Koffi, Thermochemical alkane dehydrogenation catalyzed insolution without the use of a hydrogen acceptor, J. photochem. 29, p.227, 1985
64. E. Amouyal, Homogeneous and Heterogeneous photocatalysis p.253, 1986
65. J.M. Lehn, J.P. Sauvage, R. Ziessel, Photochemical hydrogen production : Development of efficient heterogeneous redox catalysts, Nouv. J. Chim., 5, 291, 1981
66. E. Amouyal, P. Keller and A. Moradpour, Light-induced hydrogen generation from water catalysed by ruthenium dioxide, Chem. Commun 101, p.1019 – 1020, 1980
67. P.Keller, A. Moradpour, E. Amouyal, Ruthenium dioxide: a redox catalyst for the generation of hydrogen from water, J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 78, p.3331-3340, 1982
68. A kinetic model for the $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}/\text{MV}^{2+}/\text{EDTA}/\text{colloidal RuO}_2$ system for photogeneration of hydrogen, Kleijn, J.M. Rouwendal, E. van Leeuwen, H.P. Lyklema, J. J. Photochem. Photobiol., A 44(1): 29-50, 1988

69. W.-W. Xu, P. Glen, Rosini, K.- J. Karsten, A. S. Goldman, M. G. Craig, M. Jensen and W. C. Kaska, Thermochemical alkane dehydrogenation catalyzed in solution without the use of a hydrogen acceptor, *Chem. Commun.*, p. 2273-2274, 1997
70. S. Y. Liu, J.D. Soper, J.Y. Yang, E.V. Rybak-Akimona, D. G. Nocera, Mechanistic studies of hangman salophen-mediated activation of O₂ bonds, *Inorg. Chem. Vol.45, Is.19 7572-7574*, 2006
71. C.J. Chang, L.L. Chng, D. G. Nocera, Proton-coupled O-O Activation on a redox platform bearing hydrogen bonding scaffold *J. Am. Chem. Soc.* 125, p.1866, 2003
72. A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave, Efficient H₂-production photocatalytic systems based on cyclometalated iridium tricarbonylrhenium-diimine photosensitizers, *Dalton's Trans* p. 5567-5569, 2008
73. T.M. Mc Cormick, Z. Han, D. J. Weinberg, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R. Eisenberg, Impact of Ligand exchange in hydrogen production from cobaloxime- containing photocatalytic systems, *Inorg. Chem.* 50, p.10660-10666, 2011
74. P. Zang, M. Wang, C. Li, X. Li, J. Dong and L. Sun, Photochemical H₂ production with noble metal free molecular devices comprising a porphyrin photosensitizer and a cobaloxime catalyst, *Chem. Commun* 46, p. 8806-8808, 2010
75. K. L. Mulfort, D. M. Tiede., Supramolecular cobaloxime assemblies for H₂ photocatalysis: an initial structure-function analysis, *J. Phys. Chem. B*, 114, p.14572-14581, 2010
76. S. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, J. Otsuki and K. Sakai, Photocatalytic hydrogen production from water in self-assembled supramolecular iridium-cobalt systems, *Chem. Commun.*, 46, p.8466-8468, 2010
77. A. Fihri, v. Artero, M. Razavet., C. Baffert, W. Leibl and M. Fontecave, Cobaloxime based photocatalytic vedices for hydrogen production, *Angew Chem. Int Ed.* 47, 564-567, 2008
78. J. Y. Yang, D. G. Nocera, Catalase and epoxidation activity of manganese salen complexes, *J.Am. Chem. Soc.*, 129, p.8192, 200

79. S. Y. Reese, S. M. Hodgkiss, S.M. Stubbe, D. G. Nocera, Philow, Proton-coupled electron transfer the mechanistic underpinning for radical transport and catalysis in biology, *Trans R. Soc. B.* 361, p.135, 2006
80. J. M. Hodgkiss, J. J. Rosenthal, D.G. Nocera, J.T. Schonen, R.L. Limbach, In *Handbook of Hydrogen Transfer, physical and chemical aspects of hydrogen transfer* Hynes, Eds. Wiley VCH Germany Vol.1, 2006
81. J.Y. Yang, J. Bachmann, D. G. Nocera, Hangman Salen platforms containing z. Xarithene scaffolds *J. Orga. Chem.* 71, p.8706, 2006
82. S-Y Liu, Nocera D.G., Hangman salophens, *J.Am. Chem. Soc.*, 127, p.5278, 2005.
83. B. Durham, W.J. Dresiick, T.J. Meyer, Photoelectrochemical production of hydrogen from the tris (2,2-birydineruthenium-NN-dimethyl- 4,4'-bipyridylium(paraquat)system *J. Chem. Soc. Chem Commun*, 381, 1979
84. P. J. DeLaive, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, D. G. Whitten, Applications of light-induced electron-transfer reactions. Coupling of hydrogen generation with photoreduction of ruthenium(II) complexes by triethylamine, *J. Am. Chem. Soc.* 101(14): 4007-8, 1979
85. A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, Hydrogen production by visible light irradiation of aqueous solutions of $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, *Nouv. J. Chim.* 2(6): 547-9, 1978
86. K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Gratzel, Hydrogen evolution from water by visible light, homogeneous 3 components system for redox catalyst, *Helv. Chim Acta* 978, 61, p.2720
87. D. Miller, G. Mclendon, Model sytems for photocatalytic water reduction of ohand emtal colloid catalysts, *Inorg. Chem* 20, 950, 1981
88. C. J. Chang, M. C. Chang, N. H. Damrauer, D. G. Nocera, Proton-coupled electron transfer: a unifying mechanism for biological charge transport, amino acid radical initiation and propagation and bond making/breaking reactions of water and oxygen, *Biochim Biophys Acta.* 1655 (1-3) Q13-28, 2004
89. C. J. Chang, Z-H Loh, A. F. C. Shic, D. G. Nocera, Zangcted Proton Delivery in the catalyzed Reduction of Oxygen to water by bimetallic pacman porphyrins.*J. Am Chem Soc.* 126, p.10013, 2004
90. C-Y Yen, C-J Chang, D.G. Nocera, Hangman porphyrins for the Assembly of a Model Heme Water-channel *J.Am. Chem. Soc.* 123, p.1513, 2001

91. C. J. Chang, Y. Deng, S. C. Chang, F. C. Anson, D. G. Nocera
Electrocatalytic 4-electron reduction of oxygen to water by a highly flexible
facial cobalt bis porphyrine, *Chem Commun* p. 1355, 2000
92. A.W. Adamson, Assigning reactive excited states in inorganic
photochemistry, *Comments Inorg. Chem.* 1(1): 33-45, 1981
93. W. Strohmeier, L. Weiert, Photoaktivierte, homogene hydrierung mit
 $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ in substanz bei normaldruck mit umsatzzahlen bis 14000, *Journal
of Organometallic Chemistry*, Volume 133, Issue 3, P. C43-C46, 1977
94. C. Königstein and R. Bauer, Charge separation in J-aggregates of
covalently linked cyanine dye-viologen systems, *Sol. Energy Mater.
Sol.Calles*, 31, p.535, 1994
95. S. Matsuoka, T. Kohzuki, Y. Kuwana, Nakamura, S. Yanagida, Total
synthesis of heptacyclic aspidosperma alkaloids. Part 3 synthesis of an
advanced intermediate in the synthesis of an alkaloid. *J. Chem. Soc. Perkin
Trans 2*, p.679, 1992
96. A.I. Krasna, Proflavin Catalyzed Photoproduction Of Hydrogen From
Organic Compounds, *Photochem. Photobiol.* 29, 267-276, 1979
97. P.J. Delaire, B.P. Sullivan, T.J. Meyer, D.G. Whitten, Applications of light
induced electron transfer reactions coupling of hydrogen generation with
photoreduction of ruthenium complexes by triethylamine *J. Am. Chem Soc.*
101, p.4007, 1979
98. I. Okura, Hydrogenase and its application for photoinduced hydrogen
evolution *Coord. Chem. Rev.* 68, p.53, 1985
99. A. Harriman, Metalloporphyrin-photosensitized formation of hydrogen from
organic and inorganic substrates, *J. Photochem*, 29, p.139, 1985
100. I. Willner, D. Mandler and R. Mardas, Bio-models and Artificial Models for
Photosynthesis, *Nouv. J. Chim.* 11, p.109-121, 1987.
101. E. Amouyal, B. Zidler, On the Effect of Electron Relay Redox Potential
on Electron Transfer Reactions in a Water Photoreduction Model System *Isr.
J. chem* Vol. 22, Issue 2, p.117-124, 1982
102. E. Amouyal, B.Zidler, P. Keller, A Moradpour, Excited state electron
transfer quenching by a series of water photoreduction, *Chem Phys. Lett.* 74,
314, 1980

103. P. Keller, A. Moradpour, E. Amouyal, B. Zidler, Sacrificial hydrogen generations from water mediated by a series of viologen dyes relays, *J. Mol. Catal.* 12, p.261, 1981
104. E. Amouyal, B. Zidler, P. Keller, Electron-transfer quenching and hydrogen generation from water by a series of 1,10-phenanthroline salt relays, *Nouv. J. Chim.* 7, p. 725-8, 1983
105. M. Kirch, J. Lehn, J. P. Sauvage, Hydrogen generation by visible light. Irradiation of aqueous solutions of metal complexes, an approach to the photochemical and storage of solar energy, *Helv. Chim. Acta* 62, p.1345, 1979
106. S. F. Chan, M. Chou, C. Cretz, T. Matsubara and N. Sutin, Mechanism of the formation of dihydrogen from the photoinduced reactions of poly(pyridine)ruthenium(II) and poly(pyridine)rhodium(III) complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 103, p.369, 1981
107. V. Holding, T. Geiger, U. Kollo, M. Gratzel, Electrochemical and photochemical investigations of two novel electron relays for hydrogen generation from water, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* 681-683, p.1982
108. M. A. Rampi Scandola, F. Scandola, A. Indelli, V. Balzani, Cobalt (II) sepulchrate: A new relay for water splitting for photochemical of cycles. *Inorg. Chim Acta*, 76, p.L67, 1983
109. P. A. Lay, A. W. H. Mau, W. H. F. Sasse II, Creaser, L.R. Gahan, A.M., Sargeson Cobalt, caged complex as electron transfer agents in the photoreduction of water *Inorg. Chem.* 22, 2347, 1983
110. I. I. Creaser, L. R. Gahan, R. J. Geue, A. Launikonis, P. A. Lay, J. D. Lydon, M. G. McCarthy, A. W. H. Mau, A. M. Sargeson, W. H. F. Sasse, Energy transfer vs. electron transfer in the excited-state quenching of tris (2,2'-bipyridine-N,N')ruthenium(II) complexes by cobalt(III) cage complexes: applications to the photoreduction of water, *Inorg. Chem.*, 24 (17), p. 2671–2680, 1985
111. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Cryptates. XVI. [2]-Cryptates. Stability and selectivity of alkali and alkaline-earth macrobicyclic complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (23), p. 6700–6707, 1975

112. L.H. Eng, MBM Lewin, H.Y. Neijahr, Light driven H₂ Production with proflavin and hydrogenase comparison of cytochrome C3 and methyl viologen as e- mediators, *Photochem Photobiol.* 58, p. 594, 1993
113. O. Johansen, AWH Mau, WHF Sasse, Jahn-Teller effect and resonance spectra of highlt spin-degenerate molecule with application to FeBr₄⁻ *Chem Phys Lett.* 97, p.107, 1983
114. J. Gordon, G. Kubas Perspectives on How Nature Employs the principles of Organometallic chemistry in dihydrogen activation in hydrogenases, *Organometallics* 29, 4682-4701, 2010
115. W.L.F. Armarego, Christina, L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2003
116. W. R. McNamara, Z. Han, P. J. Alpein, W. W. Brennessel, P. L. Holland, R. Eisenberg, A Cobalt–Dithiolene Complex for the Photocatalytic and Electrocatalytic Reduction of Protons, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 15368-15371, 2011
117. C. Chiorboli, F. Scandola, H. Kisch, Quenching of Excites Tris (2,2'-bipyridine)ruthenium(II) by metal 1,2-Dithiolene complexes, *J. Phys. Chem.* 90, 2211-2215, 1986
118. A. Das, Z. Han, W. W. Brennsessel, P. L.Holland and R. Eisenberg, Nickel complexes for robusta light- driven and electrocatalytic hydrogen production form water, *ACS*, 2015
119. W. T. Eckenhoff, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, Light-driven Hydrogen production form aqua as protos using molybdenium catalysts, *Inorg. Chem.* 2014