

1837  
2017  
YEARS



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»**

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Σύνθεση και μελέτη θειολικών συμπλόκων του Νικελίου(II). Εφαρμογή τους ως καταλυτών στη Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού.**

**ΚΑΜΑΤΣΟΣ ΦΩΤΙΟΣ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**Φεβρουάριος 2018**

## **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

Σύνθεση και μελέτη θειολικών συμπλόκων του Νικελίου(II). Εφαρμογή τους ως καταλυτών στη Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού.

**ΚΑΜΑΤΣΟΣ ΦΩΤΙΟΣ**

**A.M.: 161806**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:**

**ΧΡΙΣΤΙΝΑ – ANNA ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ**, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Χ. Α. ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ**, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

**Σ. ΚΟΙΝΗΣ**, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**Ι. ΠΑΠΑΕΥΣΤΑΘΙΟΥ**, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ**

16/02/2018



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή υδρογόνου μέσω της φωτοδιάσπασης του νερού είναι το άγιο δισκοπότηρο της επιστήμης, όντας ένας δρόμος σε μη ορυκτά καύσιμα και μία πιθανή πηγή για καθαρή ενέργεια. Η φωτοκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου χρησιμοποιεί την ενέργεια από την ακτινοβολία του ήλιου. Για αυτό τον λόγο στα συστήματα παραγωγής υδρογόνου είναι απαραίτητη τόσο οι φωτοευαισθητοποιητές όσο και οι καταλύτες (1). Ουδέτερα μεταλλικά διθειολενικά και διαμινό-θειολενικά σύμπλοκα έχουν τα τελευταία χρόνια κεντρίσει το ενδιαφέρον των ανόργανων χημικών που ασχολούνται με την φωτοδιάσπαση του νερού. (2-5)

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η προσπάθεια να βελτιστοποιηθεί η σταθερότητα και οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες μεικτών διαμινικών-θειολενικών συμπλόκων του νικελίου(II). Για τον σκοπό αυτό, συνθέσαμε και χαρακτηρίσαμε μία σειρά συμπλόκων νικελίου(II) με διαμινικούς και θειολενικούς υποκαταστάτες. Η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα εξετάσθηκε σε συστήματα με δότη ηλεκτρονίων τριαιθανολαμίνη, φωτοευαισθητοποιητή την φλουορεσκεΐνη και θειολενικά σύμπλοκα του νικελίου(II) ως καταλύτες.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Ανόργανη Χημεία – Φωτοχημεία – Φωτοκατάλυση

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Υδρογόνο, Θειολενικά Σύμπλοκα, Διθειολενικά, Νικέλιο, Φωτοκατάλυση



## ABSTRACT

Hydrogen production by water splitting is the holy grail of science, being one route to a non-fossil fuel and a potential source of clean energy. The photocatalytic cleavage of water is a way to utilize sunlight energy. For this purpose both photosensitizers and catalysts are required (1). Neutral metal bis-dithiolene and mixed diamine-dithiolate complexes have attracted the interest of inorganic chemists and physicists for multiple reasons (2). In 1990's some bis-dithiolene (2) and tris-dithiolene (3) (4) complexes had been reported as photosensitizers for the photocatalytic splitting of water, but they were inefficient. On the other side the catalytic activity of these complexes has been well documented. (5)

Herein, we present our attempts to improve the stability and the photocatalytic properties of mixed diamine-thiolate complexes. For this purpose, we have synthesized and characterized a series of complexes of Ni(II) with diamine and thiolate ligands. The photocatalytic activity was tested in systems containing a sacrificial donor (Triethanolamine), a photosensitizer (Fluorescein) and the thiolate-nickel(II) complexes as catalysts and with about 3000 TON<sub>cat</sub>.

**SUBJECT AREA:** Inorganic Chemistry, Photochemistry, Photocatalysis

**KEYWORDS:** Hydrogen, Dithiolate complexes, Dithiolene, Nickel , Photocatalysis



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια μου Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια του Τομέα ΙΙΙ του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την ανάθεση του θέματος της ερευνητικής εργασίας, την επιστημονική της καθοδήγηση και τη βοήθεια που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας καθώς και το εργαστήριο Ανόργανης Χημείας που με φιλοξένησε όλο αυτό το διάστημα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το ακαδημαϊκό προσωπικό του εργαστηρίου Ανόργανης και ιδιαιτέρως τους καθηγητές που συμμετείχαν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τη Δρ. Κουτσούρη Ευγενία τους υποψήφιους διδάκτορες Ζαρκαδούλα Αθανάσιο, Ιωαννίδη Γεώργιο και Λιώλη Ευτυχία και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Μπαλού Σοφία και Δρόσου Μαρία για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση που μου παρείχαν.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλη την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου της καθ.Χ.Α. Μητσοπούλου για τις υποδείξεις τους και το ευχάριστο κλίμα που υπήρχε κατά τη διεξαγωγή της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

Για το τέλος άφησα τους γονείς μου που με την ολόψυχη υποστήριξη και αγάπη τους με βοήθησαν να φέρω εις πέρας την μεταπτυχιακή μου εργασία. Αφιερώνω την μεταπτυχιακή μου εργασία στον πατέρα μου και στην μητέρα μου.



## Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT .....	6
Πίνακας περιεχομένων .....	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	11
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	16
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	17
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	18
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	20
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ.....</b>	<b>21</b>
1.1 Γενικά Χαρακτηριστικά του Υδρογόνου.....	21
1.2 Βιομηχανικές Εφαρμογές του Υδρογόνου και Μέθοδοι Παρασκευής.....	21
1.3 Ανάγκη για χρήση του ως καύσιμο.....	22
1.4 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου.....	23
1.4.1 Θερμοχημικές Μέθοδοι παραγωγής Υδρογόνου .....	23
1.4.1.1 Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα.....	23
1.4.1.2 Παραγωγή του υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης ή της πυρόλυσης της βιομάζας.....	23
1.4.1.3 Παραγωγή υδρογόνου από τα σουλφίδια του.....	23
1.4.1.4 Παραγωγή υδρογόνου από την πυρηνική ενέργεια.....	24
1.4.3 Φωτολυτικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου: .....	25
1.4.3.1 Φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου.....	25
1.4.3.2 Φωτοηλεκτρόλυση.....	26
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....</b>	<b>28</b>
2.1 Ο κλάδος της Φωτοχημείας:.....	28
2.1.1 Φωτοχημεία.....	28
2.2 Φωτοκατάλυση.....	29
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΜΟΓΕΝΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....</b>	<b>32</b>
3.1 Βασικές μηχανιστικές θεωρήσεις .....	32
3.2 Μοντέλα παραγωγής Υδρογόνου .....	34
3.2.1 Ιστορική αναδρομή καταλυτών .....	35
3.2.2 Σημαντικότεροι Φωτοευαίσθητοποιητές.....	38
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:ΝΙΚΕΛΙΟ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ.....</b>	<b>45</b>
4.1 Νικέλιο .....	45
4.1.1 Γενικά για το Νικέλιο και Εφαρμογές του.....	45
4.1.2 Ηλεκτρικές και Μαγνητικές Ιδιότητες του Νικελίου .....	45
4.1.3 Χημικές Ιδιότητες του Νικελίου .....	46
4.1.4 Παρουσία και Προμήθεια Νικελίου .....	46
4.1.5 Νικέλιο και βάσεις Schiff.....	48
4.1.6 Νικέλιο και Θειολικοί Υποκαταστάτες στην Φωτοκατάλυση για Παραγωγή Υδρογόνου .....	50
4.1.7 Νικέλιο και Μικτοί Διθειολενικοί Υποκαταστάτες στην Φωτοκατάλυση για Παραγωγή Υδρογόνου ως καταλύτες.....	51
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>52</b>

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ, ΣΥΣΚΕΥΕΣ</b> .....	<b>53</b>
5.1 Αντιδραστήρια.....	53
5.2 Όργανα - μέθοδοι .....	53
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΘΕΙΟΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ(II)</b> .....	<b>55</b>
6.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) .....	55
6.1.1 Σύνθεση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη).....	55
6.1.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) ....	56
6.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).....	69
6.3.1 Σύνθεση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) .....	69
6.3.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) .....	70
6.4 Σύγκριση των τριών συμπλόκων .....	76
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΘΕΙΟΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ(II)</b> .....	<b>77</b>
7.1 Φασματοσκοπική μελέτη και ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη).....	77
7.1.1 Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη). .....	77
7.1.2 Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) ως καταλύτη.....	85
7.2.1 Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).....	97
7.2.2 Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) ως καταλύτη.....	99
7.3 Φασματοσκοπική μελέτη και ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).....	110
7.3.1 Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).....	110
7.4 Προτεινόμενος μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής δράσης του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη).....	111
7.5 Σύγκριση των τριών καταλυτών ως προς την παραγωγή υδρογόνου σε φωτοκαταλυτικό σύστημα ως καταλύτες .....	112
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>114</b>
<b>ΛΕΞΙΚΟ ΑΓΓΛΙΚΗΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ</b> .....	<b>116</b>
<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΟ-ΑΚΡΟΝΥΜΑ</b> .....	<b>117</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>118</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Κατανάλωση ενεργειακών πόρων για το 2017.....	20
Σχήμα 2. Υδρογόνο .....	21
Σχήμα 3. (αριστερά) Εργαστηριακή συσκευή ηλεκτρόλυσης. (Δεξιά) Αναπαράσταση εσωτερικής λειτουργίας συσκευής ηλεκτρόλυσης. (12) ..	25
Σχήμα 4. Αναπαράσταση φωτοβιολογικής παραγωγής υδρογονου από παραγωγούς. (13).....	26
Σχήμα 5. Οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης (22).....	33
Σχήμα 6. Αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης (22).....	34
Σχήμα 7. Διθειολενικά σύμπλοκα όπου $M=Fe,Co,Ni,W,Zn,Pt$ .....	35
Σχήμα 8. Διθειολενικά σύμπλοκα όπου $M=Fe,Co,Ni,W,Zn,Pt$ .....	35
Σχήμα 9. Διθειολενικά σύμπλοκα.....	36
Σχήμα 10. Διθειολενικά σύμπλοκα.....	36
Σχήμα 11. Διθειολενικά σύμπλοκα.....	36
Σχήμα 12. Νικέλιο .....	45
Σχήμα 13. Διάγραμμα Συγκρίσης μαγνητικών ιδιοτήτων μετάλλων. ....	46
Σχήμα 14. Διεργασίες καθαρισμού Νικελίου από τα ορυκτά του. (71) .....	48
Σχήμα 15. Παραδείγματα σχηματισμού βάσεων Schiff .....	49
Σχήμα 16. Σύμπλοκο Νικελίου με υποκαταστάτη πυριδίνης-2-θειόλη. ....	50
Σχήμα 17. Σύμπλοκα Νικελίου με μικτούς διθειολενικούς υποκαταστάτες. ....	51
Σχήμα 18. Σύμπλοκο Νικελίου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)$ .....	55
Σχήμα 19. Συνθετική πορεία της σύνθεσης του σχηματισμού συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)$ .....	56
Σχήμα 20. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)$ σε συγκέντρωση $10^{-5}M$ σε διαλύτη DMF.....	57
Σχήμα 21. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)$ σε συγκέντρωση $10^{-5}M$ σε διαλύτες DMF και σε MeOH. ....	58
Σχήμα 22. Φάσμα IR του συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)$ .....	58
Σχήμα 23. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)$ διορθωμένη ως προς $FC/FC^+$ (113) .....	59
Σχήμα 24. Φάσμα $^1H$ NMR του συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)$ .....	60
Σχήμα 25. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)$ με φάσματα UV-Vis σε διαλύτη DMF για $t=0-3$ days .....	60
Σχήμα 26. Σύμπλοκο Νικελίου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)$ .....	62
Σχήμα 27. Συνθετική πορεία της σύνθεσης του σχηματισμού συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)$ .....	63
Σχήμα 28. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)$ σε συγκέντρωση $10^{-5}M$ σε διαλύτη $H_2O$ .....	63
Σχήμα 29. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)$ σε συγκέντρωση $10^{-5}M$ σε διαλύτη DMF. ....	64
Σχήμα 30. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)$ σε συγκέντρωση $10^{-5}M$ σε διαλύτες DMF και σε $H_2O$ .....	65
Σχήμα 31. Φάσμα IR του συμπλόκου $Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)$ .....	65

Σχήμα 32. Κυκλική βολταμετρία του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) διορθωμένη ως προς FC/FC <sup>+</sup> . (113)	66
Σχήμα 33. Φάσμα <sup>1</sup> H NMR του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).	67
Σχήμα 34. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) με φάσματα UV-Vis σε διαλύτη DMF για t=0-3 days	68
Σχήμα 35. Σύμπλοκο Νικελίου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο)	69
Σχήμα 36. Συνθετική πορεία της σύνθεσης του σχηματισμού συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).	70
Σχήμα 37. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) σε διάφορες συγκέντρωση σε διαλύτη DMF.	71
Σχήμα 38. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) σε διάφορες συγκέντρωση σε διαλύτη DMSO.	71
Σχήμα 39. Φάσμα IR του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).	72
Σχήμα 40. Κυκλική βολταμετρία του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) διορθωμένη ως προς FC/FC <sup>+</sup> . (113)	73
Σχήμα 41. <sup>1</sup> H NMR του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).	74
Σχήμα 42. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) με φάσματα UV-Vis σε διαλύτη DMF για t=0-3 days.	75
Σχήμα 43. Φασματοσκοπική μελέτη της φλουορεσκείνης σε υδατικό διάλυμα TEOA	78
Σχήμα 44. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) σε αναλογία διαλυτών H <sub>2</sub> O:DMF 2:1	78
Σχήμα 45. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) σε διαλύτη DMF απουσία οξυγόνου.	79
Σχήμα 46. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) σε διαλύτη DMF με την προσθήκη TEOA.	80
Σχήμα 47. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) σε συγκέντρωση 3,2*10 <sup>-6</sup> M σε διαλύτη DMF με την προσθήκη TEOA.	80
Σχήμα 48. Φασματοσκοπική μελέτη με φάσματα UV-Vis του συστήματος Fluorescein 0,3mM, Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) 10 <sup>-5</sup> M, TEOA 0,5M σε διαλύτη H <sub>2</sub> O:DMF 2:1 υπό ακτινοβολήση.	81
Σχήμα 49. Φασματοσκοπική μελέτη με φάσματα UV-Vis του συστήματος Fluorescein 0,3mM, Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) 10 <sup>-5</sup> M, TEOA 0,5M σε διαλύτη H <sub>2</sub> O:DMF 2:1	82
Σχήμα 50. Φασματοσκοπική μελέτη με φάσματα UV-Vis του συστήματος Fluorescein 0,3mM, Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) 10 <sup>-5</sup> M, TEOA 0,5M σε διαλύτη H <sub>2</sub> O:DMF 2:1 με Hg.	83

Σχήμα 51. Φάσμα εκπομπής της φλουορεσκείνης αυξανόμενης της συγκέντρωσης του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη).	84
Σχήμα 52. Γράφημα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-6}$ M, φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	86
Σχήμα 53. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-6}$ M, φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55	86
Σχήμα 54. Γράφημα mol H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-6}$ M, φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55	87
Σχήμα 55. Γράφημα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-5}$ M, φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55	87
Σχήμα 56. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-5}$ M, φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	88
Σχήμα 57. Γράφημα mol H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-5}$ M, φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	88
Σχήμα 58. Γράφημα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-4}$ M, φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	89
Σχήμα 59. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-4}$ M, φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55	90
Σχήμα 60. Γράφημα mol H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-4}$ M, φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	90
Σχήμα 61. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) στα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη), φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	91
Σχήμα 62. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) στα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	91
Σχήμα 63. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) στα mol H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη), φλουορεσκείνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	91
Σχήμα 64. Γράφημα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-5}$ M, φλουορεσκείνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	92
Σχήμα 65. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) $10^{-5}$ M, φλουορεσκείνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	93

Σχήμα 66. Γράφημα mol H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10 <sup>-5</sup> M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	93
Σχήμα 67. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης στα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10 <sup>-5</sup> M, φλουορεσκεΐνη σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	94
Σχήμα 68. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης στα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10 <sup>-5</sup> M, φλουορεσκεΐνη σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	94
Σχήμα 69. Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10 <sup>-5</sup> M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M H <sub>2</sub> O pH=9,88.	95
Σχήμα 70. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10 <sup>-5</sup> M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M H <sub>2</sub> O pH=9,88.	96
Σχήμα 71. Γράφημα mol H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10 <sup>-5</sup> M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M H <sub>2</sub> O pH=9,88.	96
Σχήμα 72. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) σε συγκέντρωση 10 <sup>-5</sup> M σε διαλύτη DMF σε pH=10 και σε διαλύτη DMF.	98
Σχήμα 73. Απόσβεση του φθορισμού της φλουορεσκεΐνης αυξανόμενης της συγκέντρωσης του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).	99
Σχήμα 74. Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	100
Σχήμα 75. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	100
Σχήμα 76. Γράφημα mol H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	101
Σχήμα 77. Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-5</sup> M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	101
Σχήμα 78. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-5</sup> M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	102
Σχήμα 79. Γράφημα mol H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-5</sup> M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	102
Σχήμα 80. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) στα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ), φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.	103
Σχήμα 81. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) στα mL H <sub>2</sub> του συστήματος	

Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ), φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	103
Σχήμα 82. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) στα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ), φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	104
Σχήμα 83. Γράφημα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 0,1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	104
Σχήμα 84. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 0,1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	105
Σχήμα 85. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος NiC <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 0,1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	105
Σχήμα 86. Γράφημα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	106
Σχήμα 87. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	106
Σχήμα 88. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	106
Σχήμα 89. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης στα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	107
Σχήμα 90. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης στα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	107
Σχήμα 91. Γράφημα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M H <sub>2</sub> O pH=10,55.....	108
Σχήμα 92. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M H <sub>2</sub> O pH=10,55.....	109
Σχήμα 93. Γράφημα mL H <sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10 <sup>-4</sup> M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H <sub>2</sub> O 2:1 pH=10,55.....	109
Σχήμα 94. Προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου για το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) ως καταλύτη. ....	111
Σχήμα 95. Συγκριτικό γράφημα των τριών συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα ΤΟΝ των συστημάτων τους .....	112
Σχήμα 96. Συγκριτικό γράφημα των τριών συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα mL H <sub>2</sub> των συστημάτων τους.....	113
Σχήμα 97. Συγκριτικό γράφημα των τριών συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα mol H <sub>2</sub> των συστημάτων τους.....	113

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Πρώτα μοντέλα παραγωγής υδρογόνου. (22).....	34
Πίνακας 2. Συνοπτικά διθειολενικά σύμπλοκα και τα συστήματα για την φωτοαναγωγή του νερού (23),(25),(36-59).....	36
Πίνακας 3. Μοντέλα παραγωγής υδρογόνου. (23),(25),(36-59).....	39
Πίνακας 4. Συγκριτικός πίνακας των τριών συμπλόκων.....	76
Πίνακας 5. Τιμές πειράματος απόσβεσης της φλουορεσκείνης από το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη).....	83
Πίνακας 6. Τιμές πειράματος απόσβεσης της φλουορεσκείνης από το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).....	98



## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ενεργειακή κρίση είναι η κάθε σημαντική συμφόρηση στην παροχή ενεργειακών πόρων σε μια οικονομία. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται συχνά ως η μείωση μίας εκ των ενεργειακών πηγών που χρησιμοποιούνται σε συγκεκριμένο χρόνο και τόπο, ιδίως εκείνες που τροφοδοτούν τα εθνικά δίκτυα ηλεκτρισμού ή εκείνες που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα στα οχήματα. Η βιομηχανική ανάπτυξη και η αύξηση του πληθυσμού έχουν οδηγήσει σε αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης ενέργειας τα τελευταία χρόνια. Στη δεκαετία του 2000, αυτή η νέα ζήτηση - μαζί με την ένταση της Μέσης Ανατολής, η πτώση της αξίας του δολαρίου, η μείωση των αποθεμάτων πετρελαίου, οι ανησυχίες για το πετρέλαιο και η κερδοσκοπία των τιμών του πετρελαίου - πυροδότησαν την ενεργειακή κρίση του 2000, με αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του βαρελιού στα 147,30 δολάρια το βαρέλι το 2008.

Οι περισσότερες ενεργειακές κρίσεις προκλήθηκαν από εντοπισμένες ελλείψεις, πολέμους και χειραγωγήσεις της αγοράς. Ορισμένοι υποστηρίζουν ότι κυβερνητικές ενέργειες όπως αυξήσεις φόρων, εθνικοποίηση ενεργειακών εταιρειών και ρύθμιση του ενεργειακού τομέα μεταβάλλουν την προσφορά και τη ζήτηση ενέργειας μακριά από την οικονομική ισορροπία. Ωστόσο, οι πρόσφατες ιστορικές ενεργειακές κρίσεις που αναφέρονται παρακάτω δεν προκλήθηκαν από τέτοιους παράγοντες. Μια ενεργειακή κρίση μπορεί να αναπτυχθεί και μέσω βιομηχανικών ενεργειών όπως οργανωμένες απεργιακές κινητοποιήσεις ή ακόμα και κυβερνητικά εμπάργκο. Η αιτία μπορεί να είναι η υπερκατανάλωση, η γήρανση της υποδομής ή τα σημεία συμφόρησης στα διυλιστήρια πετρελαίου και στις λιμενικές εγκαταστάσεις που περιορίζουν την παροχή καυσίμων. Ενδέχεται να προκύψει έκτακτη ανάγκη κατά τη διάρκεια πολύ κρύων χειμώνων λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας.

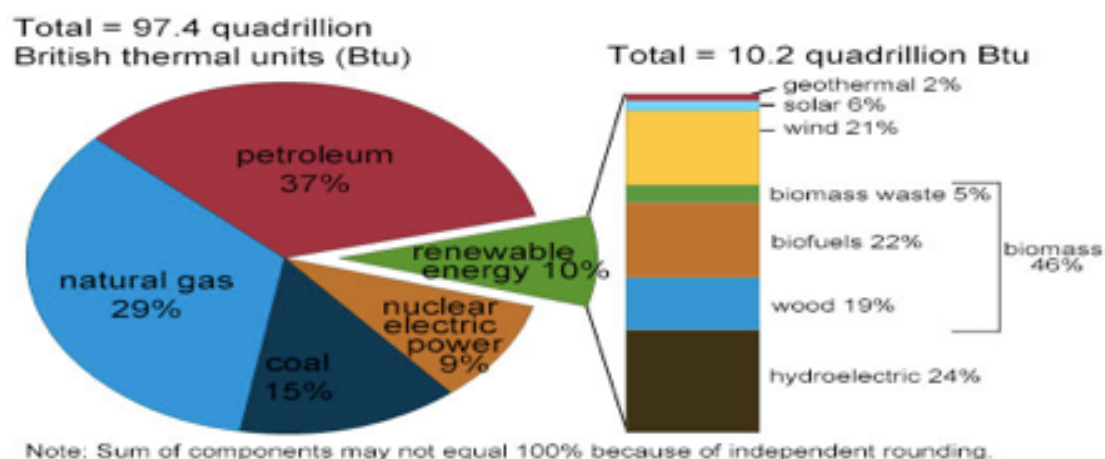
Εξαιτίας των παραπάνω το υδρογόνο ως πηγή ενέργειας μοιάζει όλο και πιο ελκυστικό. Το υδρογόνο θεωρείται δευτερεύουσα πηγή ενέργειας, κοινώς αναφερόμενη ως φορέας ενέργειας. Οι μεταφορείς ενέργειας χρησιμοποιούνται για την μετακίνηση, την αποθήκευση και την παροχή ενέργειας σε μορφή που μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί. Η ηλεκτρική ενέργεια είναι το πιο γνωστό παράδειγμα φορέα ενέργειας. Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως

σημαντικός ενεργειακός φορέας στο μέλλον γιατί έχει ορισμένα πλεονεκτήματα τα οποία θα αναλυθούν στο κυρίως κείμενο της εργασίας. Το υδρογόνο θεωρείται επίσης καύσιμο υψηλής απόδοσης, χαμηλής ρύπανσης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μεταφορά, τη θέρμανση και την παραγωγή ενέργειας σε χώρους όπου είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί ηλεκτρική ενέργεια. Σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι φθηνότερο να μεταφέρεται το υδρογόνο μέσω αγωγού από την αποστολή ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις με καλώδιο.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο εγγύς μέλλον μεγάλες οικονομικές πηγές θα αντλούνται από την πυρηνική σχάση και από την παραγωγή υδρογόνου μέσω φωτοαναγωγής του νερού. Λόγω της πολυπλοκότητας της διαδικασίας αλλά και για λόγους ασφαλείας η εναλλαγή στην οικονομία του υδρογόνου χρειάζεται περισσότερο χρόνο από ότι φαντάζονταν οι επιστήμονες αρχικά.

Το υδρογόνο έχει τις απαραίτητες ιδιότητες για να εκπληρώσει τον ρόλο του ως πρωταρχική πηγή ενέργειας και μπορεί να αντικαταστήσει το πετρέλαιο σχεδόν σε όλες τις βιομηχανικές διαδικασίες. Επιπροσθέτως μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε διάφορες μορφές καυσίμων όπως η μεθανόλη, η αμμωνία και η υδραζίνη. Τέλος το υδρογόνο ως καύσιμο θα επέτρεπε στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις να παραμείνουν αναλλοίωτες μειώνοντας ακόμα περισσότερο τα αρχικά έξοδα που θα χρειαζόταν για να το χρησιμοποιήσουν ως καύσιμο.

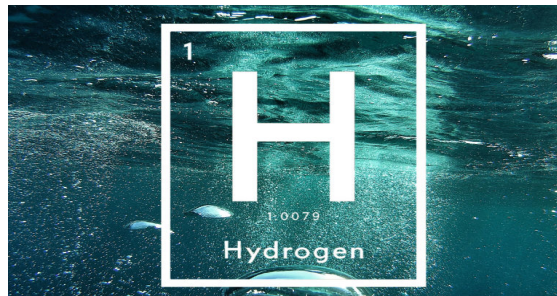


Σχήμα 1. Κατανάλωση ενεργειακών πόρων για το 2017.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

---

## 1.1 Γενικά Χαρακτηριστικά του Υδρογόνου



Σχήμα 2. Υδρογόνο

Το υδρογόνο ήταν το πρώτο στοιχείο που εμφανίστηκε μετά το Big Bang και έχει τρεις ισοτοπικές μορφές, όπου η μονατομική αλλομορφή του ( $^1\text{H}$ ) είναι η πιο άφθονη στο σύμπαν. Το υδρογόνο είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο με ατομική μάζα 1,0079 Da και είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο στον περιοδικό πίνακα. Σε θερμοκρασία δωματίου  $25^\circ\text{C}$  και πίεση 1 atm είναι άχρωμο, άγευστο, μη τοξικό και το διατομικό του αέριο με χημικό τύπο  $\text{H}_2$  είναι εξαιρετικά εύφλεκτο. Το στοιχειακό υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ) υπολογίζεται ότι παράχθηκε τον 16<sup>ο</sup> αιώνα τεχνητά με ανάμειξη μετάλλων και ισχυρών οξέων. Ο Henry Cavendish ταυτοποίησε πρώτος το αέριο υδρογόνο ως μια διακριτή νέα χημική ουσία. Το παρατήρησε με βάση την ιδιότητα του όταν καίγεται (αντίδραση με  $\text{O}_2$ ) να παράγει νερό. Από την αντίδραση της καύσης του ονομάστηκε Υδρογόνο από τις ελληνικές λέξεις «ὑδωρ» και «γεννῶ».

## 1.2 Βιομηχανικές Εφαρμογές του Υδρογόνου και Μέθοδοι Παρασκευής

Το υδρογόνο είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο στην βιομηχανία και παρακάτω θα αναφέρω μερικές από τις εφαρμογές του. Μία σημαντική χρήση του είναι ως μέσο υδρογόνωσης για την αύξηση του επιπέδου κορεσμού των ακόρεστων λιπών και ελαίων παράγοντας προϊόντα τύπου μαργαρίνης. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται επίσης ως αναγωγικό μέσο για τα μεταλλιούχα ορυκτά (6). Ευρύτερη είναι η χρήση του στους τομείς της Φυσικής και της Μηχανικής. Γνωστή είναι η χρήση του σε μεθόδους συγκόλλησης με ατομικό υδρογόνο (7). Μια ακόμη χρήση του είναι ως ψυκτικό μέσο σε ηλεκτρογεννήτριες και σε

ηλεκτροπαραγωγούς σταθμούς λόγω της ιδιότητας του να έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από όλα τα αέρια. Για αυτό το λόγο έχει ευρεία χρήση και στον τομέα της κρυογονικής έρευνας, με μελέτες υπεραγωγιμότητας. Λόγω του ότι είναι ελαφρύτερο από τον αέρα, χρησιμοποιείται και ως ανυψωτικό αέριο σε αερόστατα και αεροπλοΐα (8). Τις μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου καταναλώνουν οι πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες στην επεξεργασία των ορυκτών καυσίμων και στην παραγωγή αμμωνίας μια διαδικασία που ονομάζεται upgrading. Ουσιαστικά στις πετροχημικές βιομηχανίες οι χημικές διαδικασίες που χρησιμοποιείται είναι οι υδροαπαλκυλίωση, υδροαποθειώση και υδροπυρόλυση. Επίσης έχει την ιδιότητα να μετατρέπει τους κορεσμένους δεσμούς σε άμορφο πυρίτιο και άνθρακα και αυτό βοηθά στην σταθεροποίηση διαφόρων υλικών. Κυριότερη και ίσως η πιο θεμελιώδης για το μέλλον του πλανήτη μας είναι η προοπτική του για καύσιμο με σκοπό να λύσει τόσο το ενεργειακό πρόβλημα αλλά και το περιβαλλοντικό πρόβλημα γιατί στην καύση του παράγει νερό (9).

### **1.3 Ανάγκη για χρήση του ως καύσιμο**

Ο καταναλωτισμός, ο υπερπληθυσμός και ο ανταγωνισμός μεταξύ των κρατών έχουν ως άμεσο και αναμενόμενο αποτέλεσμα την βαθμιαία εξάντληση των φυσικών πόρων της γης. Τα ορυκτά λόγω του ρυθμού εκμετάλλευσης τους θα εξαντληθούν στο άμεσο μέλλον και είναι θέμα ζωτικής σημασίας για τους ανθρώπους η ανακάλυψη πηγών ενέργειας βιώσιμων και φιλικών προς το περιβάλλον, σε αυτό το σημείο είναι που εμφανίζεται το υδρογόνο ως σημαντικός υποψήφιος για νέα πηγή ενέργειας . Η επερχόμενη καταστροφή μπορεί να αποφευχθεί .Οι εναλλακτικές έχουν μπει στο μικροσκόπιο των ερευνητών και έχουν ξεκινήσει έρευνες, που ακόμη δυστυχώς κοστίζουν αρκετά και δεν είναι όσο έντονες προστάζει η εποχή. Όσες διαφωνίες και να υπάρχουν για τις μεταβατικές τεχνολογίες, όλες οι επιστημονικές απόψεις συμπίπτουν στην τελική λύση. Η «οικονομία του υδρογόνου» είναι αυτή που πιθανότατα θα διαδεχθεί την οικονομία των «ορυκτών καυσίμων» (10).

## 1.4 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

### 1.4.1 Θερμοχημικές Μέθοδοι παραγωγής Υδρογόνου

#### 1.4.1.1 Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα

Η διαδικασία με την οποία παράγεται υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου ή των ελαφρών κλασμάτων του πετρελαίου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 800°C-1000 °C με την επίδραση των υδρατμών και υπό την παρουσία καταλυτών κυρίως Ni. Παρακάτω παρατίθενται οι αντιδράσεις αυτής της διαδικασίας:



Η καταλυτική αναμόρφωση του φυσικού αερίου είναι σε σύγκριση με τις δύο η πιο ευρέως και συμφέρουσα διαδικασία παραγωγής υδρογόνου.

#### 1.4.1.2 Παραγωγή του υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης ή της πυρόλυσης της βιομάζας

Μία δεύτερη θερμοχημική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου είναι η θερμοχημική επεξεργασία της βιομάζας. Υπάρχουν δύο βασικές τεχνικές παραγωγής του υδρογόνου από βιομάζα:

- 🧪 Η πρώτη τεχνική είναι η πυρόλυση της βιομάζας που βασίζεται στην θέρμανση απουσία οξυγόνου και αποτελεί μια μη αντιστρεπτή χημική μεταβολή. Τα προϊόντα που παίρνουμε από αυτήν την διαδικασία είναι ένα πλήθος αέριας, υγρής και στερεάς μορφής.
- 🧪 Η δεύτερη και βασική τεχνική στηρίζεται στην θέρμανση της βιομάζας που ονομάζεται αεριοποίηση βιομάζας κατά την οποία προκύπτουν CO και H<sub>2</sub>.

#### 1.4.1.3 Παραγωγή υδρογόνου από τα σουλφίδια του

Μια ακόμα θερμοχημική μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου είναι η παραγωγή του μέσω θερμικής διάσπασης των σουλφιδίων του. Από τα διάφορα σουλφίδια του υδρογόνου που μπορούν να παρασκευαστούν σήμερα με τεχνικό τρόπο ή που υπάρχουν στη φύση σε ελεύθερη μορφή, το H<sub>2</sub>S

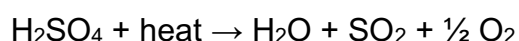
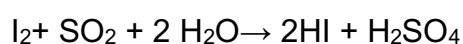
παρουσιάζει την μεγαλύτερη δυνατότητα για μαζική παραγωγή του υδρογόνου μέσω της διαδικασίας θερμικής του διάσπασης. Χρησιμοποιώντας τις ποσότητες του H<sub>2</sub>S που περιέχονται στα προαναφερθέντα ορυκτά καύσιμα, είναι δυνατόν να παράγουμε το υδρογόνο μέσω θερμικής διάσπασης με σχετικά οικονομικό τρόπο και σε αρκετά μεγάλες ποσότητες. Η αντίδραση της παραπάνω διαδικασίας είναι :



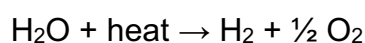
Η απόδοση της παραπάνω αντίδρασης μεγιστοποιείται παρουσία θερμότητας και μπορεί να παράγει υδρογόνο σε απόδοση έως και 50%.

#### **1.4.1.4 Παραγωγή υδρογόνου από την πυρηνική ενέργεια**

Μία τελευταία θερμοχημική μέθοδος για την παραγωγή του υδρογόνου, είναι αυτή με χρήση της πυρηνικής ενέργειας. Κατά τη μέθοδο αυτή, το υδρογόνο παράγεται σαν προϊόν διαφόρων θερμοχημικών κύκλων, κατά τους οποίους ποσότητες νερού μαζί με υψηλής θερμοκρασίας θερμική ενέργεια που προέρχεται από την διάσπαση κάποιου πυρηνικού καυσίμου (π.χ. του ουρανίου (U) ή του πλουτωνίου (Pu)), αποτελούν ροές εισαγωγής σε μια σειρά από πολύπλοκες θερμοχημικές αντιδράσεις οι οποίες έχουν σαν κύρια προϊόντα τους το υδρογόνο και το οξυγόνο. Υπάρχουν διάφοροι θερμοχημικοί κύκλοι για τη παραγωγή υδρογόνου μέσω της πυρηνικής ενέργειας ο σημαντικότερος είναι ο λεγόμενος και ως κύκλος θείου/ιωδίου:



Συνολική αντίδραση:

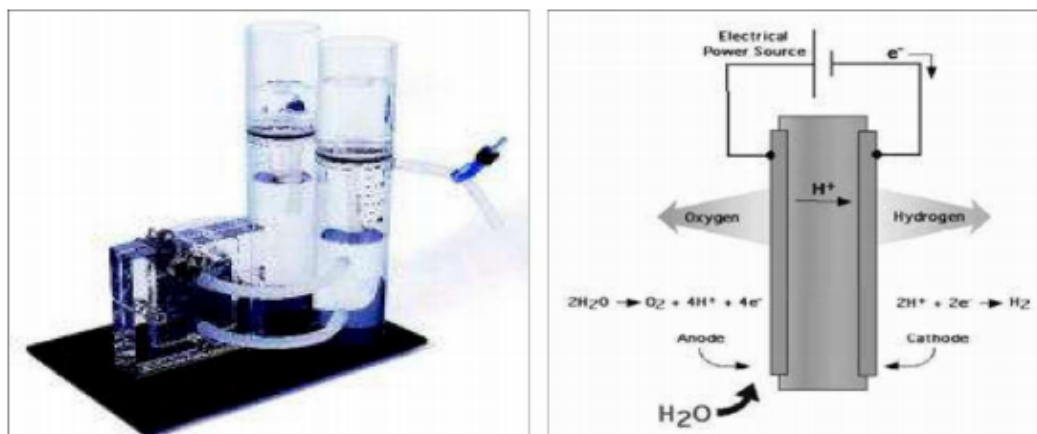


#### **1.4.2 Ηλεκτρολυτικές Μέθοδοι παραγωγής Υδρογόνου, Παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού**

Υπάρχει μία και μοναδική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης και αυτή είναι από το νερό. Ως γνωστόν, το νερό κατά τη

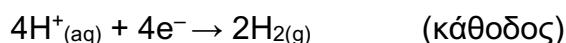
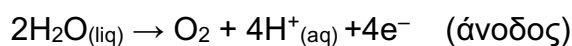


διαδικασία της ηλεκτρόλυσης διασπάται στα δύο στοιχεία που το αποτελούν, δηλαδή το υδρογόνο και το οξυγόνο (11). Η ηλεκτρόλυση του νερού, προς παραγωγή υδρογόνου, πραγματοποιείται μμέσα σε ειδικές διατάξεις που ονομάζονται διατάξεις ηλεκτρόλυσης και απαιτεί την ταυτόχρονη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος.

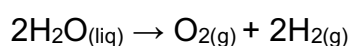


**Σχήμα 3. (αριστερά) Εργαστηριακή συσκευή ηλεκτρόλυσης. (Δεξιά) Αναπαράσταση εσωτερικής λειτουργίας συσκευής ηλεκτρόλυσης. (12)**

Οι αντιδράσεις που γίνονται στο παραπάνω σύστημα είναι οι εξής:



Οπότε η συνολική αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού έχει ως εξής:



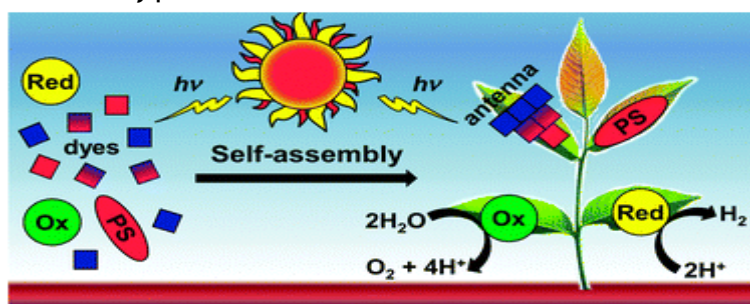
### 1.4.3 Φωτολυτικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου:

#### 1.4.3.1 Φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου

Η φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου βασίζεται στην παραγωγή του μέσω της φωτόλυσης. Ουσιαστικά για να το πετύχουμε αυτό πρέπει να εκμεταλλευτούμε την ικανότητα κάποιων μικροοργανισμών όπως η άλγη να παράγουν υδρογόνο μέσω του φωτοσυνθετικού τους κύκλου. Η μέγιστη απόδοση που μπορεί να παράγει υδρογόνο η συγκεκριμένη μέθοδος είναι 25%. Παρότι ακούγεται τρομερά ικανοποιητική σαν απόδοση παρουσιάζει ένα μειονέκτημα το οποίο είναι απαγορευτικό για εκμετάλλευση της σε μεγάλη

κλίμακα. Το μειονέκτημα αυτό συνιστάται στο γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί παράγουν οξυγόνο παράλληλα με το υδρογόνο με αποτέλεσμα να καταστρέφουν τους υπόλοιπους μικροοργανισμούς που είναι αναερόβιοι και φωτοσυνθέτουν επάνω στη Γη.

Η προσπάθεια των επιστημόνων να μιμηθούν την ικανότητα αυτών των μικροοργανισμών βασίζεται κυρίως στην ανάπτυξη συστημάτων θα παρέχουν ένα σχέδιο για τη μετατροπή του φωτός σε χημική ενέργεια από μια αλυσίδα φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων (PET). Κύριο παράδειγμα στην φύση είναι οι υδρογενάσες που είναι ένζυμα τα παράγουν υδρογόνο μέσω αυτής της διαδικασίας. Μιμητικά σύμπλοκα [Fe-Fe] υδρογενασών έχουν παρασκευασθεί από διάφορες επιστημονικές μονάδες με κύριο παράδειγμα των συνδυασμό του συμπλόκου ρηνίου(I) με πορφυρινικούς υποκαταστάτες ως φωτοευαίσθητοποιητή και σύμπλοκα μιμητές [Fe-Fe]-υδρογενάσης, το οποίο είναι σε θέση να υλοποιήσει την αλυσίδα φωτοεπαγόμενης μεταφοράς. Είναι ένα πεδίο πολλά υποσχόμενο που αναμένεται τα επόμενα χρόνια να βρει ραγδαία ανάπτυξη.



Σχήμα 4. Αναπαράσταση φωτοβιολογικής παραγωγής υδρογόνου από παραγωγούς. (13)

#### 1.4.3.2 Φωτοηλεκτρόλυση

Ο δεύτερος τρόπος παραγωγής υδρογόνου μέσω φωτόλυσης, επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης του νερού (ο όρος υδρόλυση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού από ολοκληρωμένα ηλιακά συστήματα). Η συγκεκριμένη διαδικασία ονομάζεται και φωτοηλεκτρόλυση του νερού. Κατά τη διαδικασία αυτή, ολοκληρωμένα συστήματα πολυάριθμων ηλιακών συλλεκτών συνδεδεμένων σε σειρά, εκμεταλλεύονται τις ακτίνες του ηλίου και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, την οποία στη συνέχεια χρησιμοποιούν για να υδρολύσουν το νερό και να

παράγουν υδρογόνο. Τα ολοκληρωμένα συστήματα ηλιακών συλλεκτών που χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό, παρουσιάζουν αρκετά ικανοποιητική απόδοση, η οποία θεωρητικά προσεγγίζει και το 40%. Στην πράξη όμως, η απόδοση αυτή δεν υπερβαίνει συνήθως το 20% με 25%. Τα συστήματα αυτά χωρίζονται σε 2 κατηγορίες, την ομογενή και την ετερογενή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

---

### 2.1 Ο κλάδος της Φωτοχημείας:

Η Φωτοχημεία, είναι η Χημεία που χρησιμοποιεί το φωτόνιο ως το οικολογικό αντιδραστήριο και άρα το φως ως ενεργειακή πηγή. Ο ρόλος της Φωτοχημείας είναι προφανής και απευθύνεται στην ρίζα των προβλημάτων, προλαμβάνοντας και όχι θεραπεύοντας, όπως η τρέχουσα εν πολλοίς αδιέξοδη περιβαλλοντική πρακτική κάνει. Άλλωστε η Φύση έχει επιλέξει από καταβολής το φως και τη χλωρίδα ως το χημικό της εργοστάσιο (φωτοσύνθεση).

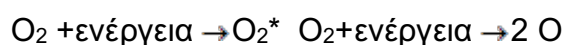
#### 2.1.1 Φωτοχημεία

Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται κυρίως με τα φωτοφυσικά φαινόμενα και τις φωτοχημικές αντιδράσεις που προκαλούνται υπό την επίδραση ακτινοβολίας σ' ένα σύστημα ονομάζεται Φωτοχημεία. Ακτινοβολία όπως ορίζεται στην φωτοχημεία είναι ένας όρος που περιέχει ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων από τις ηλεκτρομαγνητικές ταλαντώσεις των ηλεκτρικών κυμάτων χαμηλής συχνότητας, το υπέρυθρο, το ορατό, το υπεριώδες και της υψηλής συχνότητας ακτίνες Χ και ακτίνες γ. Στη φωτοχημεία κυρίως οι επιστήμονες ασχολούνται με την ορατή και την υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Συνεπώς η Φωτοχημεία εξετάζει τα φαινόμενα εκείνα που συμβαίνουν μέσα σε αυτά τα μήκη κύματος.

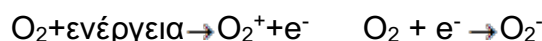
Κύριο χαρακτηριστικό της Φωτοχημείας είναι ότι με την χρήση τους φωτός, ακριβέστερα με την χρήση της φωτεινής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καταφέρνει να επιταχύνει μεγάλο αριθμό αντιδράσεων, και σε κάποιες περιπτώσεις καταφέρνει να προκαλέσει αντιδράσεις που δεν γίνονται στο σκοτάδι. Στην συνέχεια αναφέρουμε κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων που μπορεί να προκαλέσει μία φωτεινή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία:

- 🚦 Ο λευκός φώσφορος έχει χρώμα λευκό και κατά την έκθεση του στο φως μετατρέπεται αρχικά σε κίτρινο χρώμα και στην συνέχεια μετατρέπεται σε ερυθρό φώσφορο.
- 🚦 την ένωση του χλωρίου με το υδρογόνο,
- 🚦 Η παρασκευή του όζοντος ( $O_3$ ) από οξυγόνο ( $O_2$ )

Το όζον παρασκευάζεται μέσω των παρακάτω αντιδράσεων με την αντίδραση για τον σχηματισμό του να βασίζεται στις διεγερμένες καταστάσεις του  $O_2^*$ .



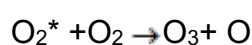
(σχηματισμός δραστικών σωματιδίων)



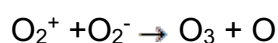
(σχηματισμός ιόντων  $O_2$ )



(σχηματισμός στη μεταλλική επιφάνεια)



(σχηματισμός μέσω διεγερμένων μορίων οξυγόνου)



(σχηματισμός μέσω επανασύνδεσης)

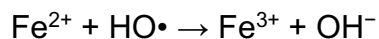
- 🧪 Διάσπαση αλογονούχων ενώσεων του αργύρου
- 🧪 Μαύρισμα του δέρματος του ανθρώπου μετά από πολύωρη έκθεση στον ήλιο.
- 🧪 Η φωτοσύνθεση στα πράσινα μέρη των φυτών είναι ένα κλασσικό παράδειγμα Φωτοχημείας όπου τα πράσινα φυτά αλλά και μικροοργανισμοί μετατρέπουν τη φωτεινή ενέργεια σε χημική.
- 🧪 Την φωτοαναγωγή του νερού σε υδρογόνο μέσω φωτοκαταλυτικών συστημάτων.

## 2.2 Φωτοκατάλυση

Φωτοκατάλυση ορίζεται ως η προαγωγή μιας φωτοαντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη. Στην καταλυτική φωτόλυση το φως απορροφάται από ένα υπόστρωμα. Ενώ στην φώτοπαραγόμενη κατάλυση, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται από την ικανότητα του καταλύτη να δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονιακών οπών τα οποία θα δώσουν ελεύθερες ρίζες και στην συνέχεια θα προκαλέσουν αλυσιδωτές αντιδράσεις. Η κυριότερη πρακτική εφαρμογή αυτού του φαινομένου είναι η ηλεκτρόλυση του νερού από διοξείδιο του Τιτανίου. Δύο είναι οι βασικοί μηχανισμοί φωτοκατάλυσης ο ομογενής και ο ετερογενής.

- η ομογενής, όπου ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση και οι πιο γνωστοί ομογενείς φωτοκαταλύτες είναι τα φώτο-Fenton συστήματα.

Τα συστήματα αυτά παράγουν ρίζες υδροξυλίου μέσω του παρακάτω μηχανισμού



Το συγκεκριμένο αντιδραστήριο είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει οργανικούς ρύπους στα υγρά απόβλητα μέσω των ελευθέρων ριζών των υδροξυλίων. Ουσιαστικά οι ελεύθερες ρίζες των υδροξυλίων προσβάλλουν τις οργανικά ουσίες στα απόβλητα. (14), (15)

Πρακτικά η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

Αρχικά το χρωμοφόρο συλλέγει τα ηλεκτρόνια και στην συνέχεια που είτε με το δέκτη ηλεκτρονίων ή πολλές φορές και απευθείας με τον καταλύτη με αποτέλεσμα την μεταφορά του ηλεκτρονίου. Η ηλιακή ενέργεια χρειάζεται για την διέγερση του χρωμοφόρου σε όλη την διαδικασία. Ο ρόλος των υποκαταστατών στην διαδικασία είναι πολύ σημαντικός γιατί προσφέρει σταθερή σύνδεση μεταξύ του χρωμοφόρου και του δέκτη ηλεκτρονίων (16). Περισσότερες μηχανιστικές λεπτομέρειες για την ομογενή φωτοκατάλυση θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο. Και η ετερογενής, όπου καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Με την ετερογενή φωτοκατάλυση να είναι ένας τομέας όπου περιλαμβάνει μεγάλη ποικιλία αντιδράσεων όπως

- ήπια ή πλήρη οξείδωση
- $^{18}\text{O}_2$ — $^{16}\text{O}_2$
- μεταφορά υδρογόνου
- καθαρισμός νερού
- απομάκρυνση αέριων ρύπων

Σύμφωνα με τα δύο τελευταία σημεία, μπορεί να θεωρηθεί ως μια από τις νέες «προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης» για την επεξεργασία του αέρα και του νερού. Αρκετά βιβλία και δημοσιεύσεις

έχουν αφιερωθεί πρόσφατα σε αυτά τα προβλήματα που μπορεί να δώσει λύση η ετερογενής φωτοκατάλυση (17) (18) (19) (20). Μια πρόσφατη ανασκόπηση ανέφερε περισσότερες από 1200 αναφορές στο θέμα (21).

Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορα μέσα: αέρια φάση, καθαρές οργανικές υγρές φάσεις ή υδατικά διαλύματα. Όσον αφορά την κλασική ετερογενή κατάλυση, η συνολική διαδικασία μπορεί να αναλυθεί σε πέντε ανεξάρτητα στάδια:

1. Μεταφορά των αντιδραστηρίων από την υγρή φάση στην επιφάνεια.
2. Προσρόφηση τουλάχιστον ενός από τα αντιδραστήρια.
3. Αντίδραση στην προσροφημένη φάση.
4. Εκρόφηση του προϊόντος.
5. Αφαίρεση των προϊόντων από την περιοχή διεπαφής.

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην προσροφημένη φάση. Η μόνη διαφορά με τη συμβατική κατάλυση είναι ο τρόπος ενεργοποίησης του καταλύτη στον οποίο η θερμική ενεργοποίηση αντικαθίσταται από μια ενεργοποίηση μέσω φωτονίων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΜΟΓΕΝΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

---

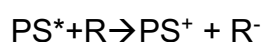
### 3.1 Βασικές μηχανιστικές θεωρήσεις

Αρχικά προτάθηκαν διάφορα φωτοχημικά συστήματα που περιλαμβάνουν πλήθος ενώσεων. Σε αυτά τα πολυμοριακά συστήματα κάθε μόριο έχει το σκοπό του. (22)

Υπάρχει ένας φωτοευαισθητοποιητής PS όπου ο σκοπός του είναι να απορρόφησει το ορατό φως για να διεγερθεί και η διεγερμένη του μορφή PS\* να έχει χρήσιμες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Η αντίδραση του PS φαίνεται παρακάτω.



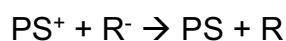
Στην συνέχεια μία δεύτερη ένωση R η οποία μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί από το PS\* ανάλογα το είδος του μηχανισμού και να έχουμε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων όπως φαίνεται στην αντίδραση παρακάτω



Επίσης υπάρχει ένα τρίτο μόριο ικανό να συλλέξει τα ηλεκτρόνια και να καθιερώσει μεταφορά δύο ηλεκτρονίων ή τεσσάρων τεσσάρων ηλεκτρονίων στο νερό.



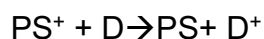
Σε ένα τέτοιο σύστημα, η ένωση R δρα ως ενδιάμεσο μεταξύ του φωτοευαισθητοποιητή PS και του καταλύτη Cat στη συλλογή ηλεκτρονίων. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του R<sup>-</sup> πρέπει να είναι μικρότερο από - 0,41 V (έναντι NHE, pH = 7) για να συμμετάσχει στην αντίδραση. Στην πράξη, προκύπτουν δυσκολίες από έναν γρήγορο ανασυνδυασμό ζευγών φορτίου.



Το κύριο πρόβλημα, για αυτά τα πολυμοριακά συστήματα και γενικότερα για τα φωτοχημικά συστήματα, είναι να επιβραδυνθεί αυτή η αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός φορτίου και μεγάλη διάρκεια ζωής. Στην περίπτωση των πολυσωματικών συστημάτων χρειάζεται



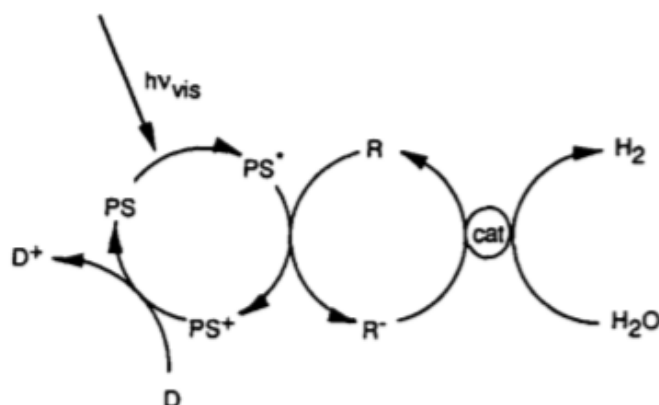
η χρήση ενός τέταρτου μορίου, έναν δότη ηλεκτρονίων D, ο οποίος προλαμβάνει την οπίσθια αντίδραση, απομακρύνοντας τον οξειδωμένο φωτοευαίσθητοποιητή  $PS^+$  σε μία ανταγωνιστική αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων για να δώσει το αρχικό PS και εκείνος να οξειδωθεί.



$D^+ \rightarrow$  παράγωγα

Ο δότης αποσυντίθεται και ουσιαστικά ο ρόλος του στο σύστημα είναι θυσιαστικός για αυτό το λόγο τέτοια συστήματα χαρακτηρίζονται από την βιβλιογραφία ως θυσιαζόμενα. Το D είναι η μόνη ένωση, εκτός από το νερό το οποίο καταναλώνεται. Οι άλλες ενώσεις PS, R και Cat ακολουθούν καταλυτικούς κύκλους. Μπορούν να προβλεφθούν δύο μηχανισμοί για την κυκλική παραγωγή υδρογόνου από το νερό (23).

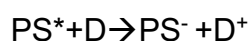
Ο πρώτος ονομάζεται "οξειδωτικός μηχανισμός απόσβεσης" επειδή εμπλέκεται οξείδωση του φωτοευαίσθητοποιητή από τον δέκτη ηλεκτρονίων.



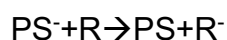
**Σχήμα 5. Οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης (22)**

Η παραπάνω αντιδράσεις αναφέρονται στον οξειδωτικό μηχανισμό αποδιέγερσης.

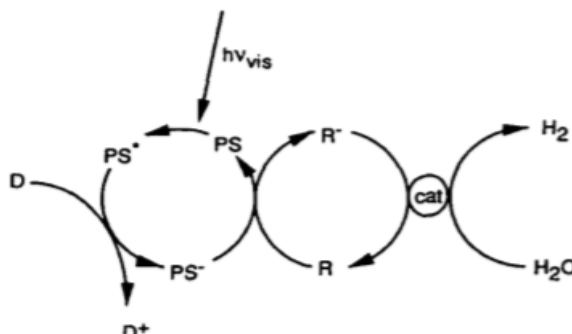
Ο αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης, περιλαμβάνει την αναγωγή του διεγερμένου φωτοευαίσθητοποιητή από τον δότη σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Στην συνέχεια ο ανηγμένος πια φωτοευαίσθητοποιητής αντιδρά με το δέκτη ηλεκτρονίων για να αναγεννηθεί



Και τέλος με την παρουσία του κατάλληλου καταλύτη θα γίνει η αναγωγή του νερού προς H<sub>2</sub>.



Σχήμα 6. Αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης (22)

### 3.2 Μοντέλα παραγωγής Υδρογόνου

Τα πρώτα συστήματα παραγωγής υδρογόνου από το νερό προτάθηκαν το 1977 και αναφέρονται παρακάτω. Αρχικά χρησιμοποιούσαν χρωστικές ακριδίνης όπως η κίτρινη ακριδίνη (24) ως PS. Αλλά συμπλέγματα μεταβατικών μετάλλων, ειδικότερα το [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (23) (25) (26) έδειξαν να είναι εξαιρετικοί φωτοευαίσθητοποιητές με εξαιρετικά φασματοσκοπικά δεδομένα και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες (27). Για ενδιάμεσες ενώσεις αρχικά μελετήθηκαν άλατα του Eu<sup>3+</sup> και του V<sup>3+</sup> (24) και διάφορα σύμπλοκα του Rh (25) όπως και το μεθυλικό βιαλογόνο (23) (24) (26). Επίσης κυστεΐνη, τριαιθανολαμίνη και EDTA είναι τα πρώτες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως δότες ηλεκτρονίων από τις ίδιες ομάδες.

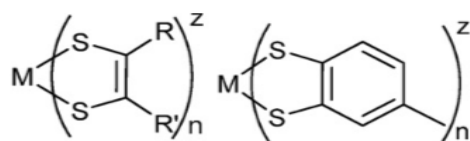
Οι τέσσερις πρώτες ομάδες και τα συστήματά τους φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.

Πίνακας 1. Πρώτα μοντέλα παραγωγής υδρογόνου. (22)

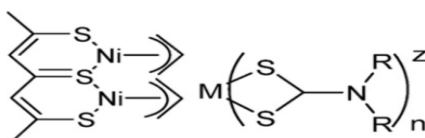
System No.	PS	R	D	Cat	Reference
1	Acridine Yellow	Eu <sup>3+</sup> or V <sup>3+</sup>	Cysteine	PtO <sub>2</sub>	Shilov group 1977 [11]
2	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	[Rh(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	TEOA	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Lehn group 1977 [12]
3	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	MV <sup>2+</sup>	EDTA	Colloidal Pt (PVA)	Orsay groups 1978 [7]
4	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	MV <sup>2+</sup>	TEOA	PtO <sub>2</sub>	Grätzel group 1978 [13]

### 3.2.1 Ιστορική αναδρομή καταλυτών

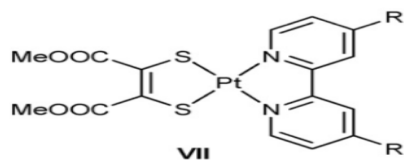
Οι πρώτες ομάδες (Πίνακας 1) χρησιμοποιούσαν κολλοειδή λευκόχρυσο Pt ως καταλύτη για την παραγωγή υδρογόνου και μελετήθηκαν επίσης διάφορα κολλοειδή μέταλλα των ομάδων VIII και IB, διάφοροι ημιαγωγοί και ζεόλιθοι και διάφορα οξείδια των μετάλλων (28), (29). Επίσης υδροπύργματα του ιριδίου και του λευκοχρύσου δοκιμάστηκαν και έδειξαν εξαιρετική δραστηριότητα (28), (29). Παρατηρήθηκε επίσης εξαιρετική δραστηριότητα του λευκοχρύσου με το  $TiO_2$  (25), (28-30). Στην συνέχεια η έρευνα στράφηκε στην χρήση συμπλόκων ως καταλυτών με αρκετά παραδείγματα διμεταλικών συμπλόκων να δρουν καταλυτικά όπως τα σύμπλοκα Ni-Pd (31). Πρόσφατα έγιναν διάφορες προσπάθειες από επιστημονικές ομάδες να μιμηθούν τις υδρογενάσες οι οποίες ουσιαστικά είναι κλωβοί  $Fe_4-S_4$  και είναι φυσικοί καταλύτες αλλά τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν είναι ασταθή και χωρίς μεγάλη παραγωγή σε σχέση με το λευκόχρυσο (32-34). Ειδική μνεία πρέπει να γίνει στους καταλύτες με υποκαταστάτες διθειολενία. Η πρώτη περίπτωση για χρήση τους ως καταλύτες εμφανίστηκε το 1980 (35). Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο  $[Ni(S_2C_2Ph_2)_2]$  ως καταλύτης με ικανοποιητική παραγωγή υδρογόνου για την εποχή που εμφανίστηκε. Μετά από τα αισιόδοξα αποτελέσματα της παραπάνω δημοσίευσης μια πληθώρα συμμετρικών, ομοληπτικών διθειολενικών συμπλόκων εμφανίστηκαν και εξετάστηκαν για την φωτοαναγωγή του νερού. Οι καταλύτες που συντέθηκαν στην συνέχεια εμφανίζονται στα παρακάτω σχήματα.



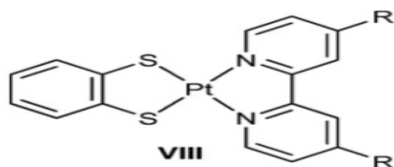
Σχήμα 7. Διθειολενικά σύμπλοκα όπου  $M=Fe,Co,Ni,W,Zn,Pt$



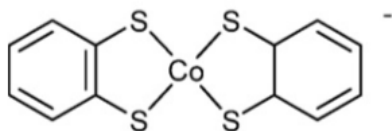
Σχήμα 8. Διθειολενικά σύμπλοκα όπου  $M=Fe,Co,Ni,W,Zn,Pt$



**Σχήμα 9. Διθειολενικά σύμπλοκα**



**Σχήμα 10. Διθειολενικά σύμπλοκα**



**Σχήμα 11. Διθειολενικά σύμπλοκα**

Και εμφανίζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα(Πίνακας 2)

**Πίνακας 2. Συνοπτικά διθειολενικά σύμπλοκα και τα συστήματα για την φωτοαναγωγή του νερού (23),(25),(36-59).**

M	R	R'	n	z	Catalyst (mmol)	H <sub>2</sub> (mmol)	t <sub>re</sub> (h)	TOF
W	Ph	Ph	3	0	~0.1	-	180	-
V	Ph	Ph	3	-1	0.038	0.3	20	0.5
V	Ph	Ph	3	0	0.038	0.3	20	0.5
Cr	CN	CN	3	-2	0.078	0.1	20	<0.5
Mo	Ph	Ph	3	0	0.094	4.4	20	2.0
W	CN	CN	3	-2	0.089	3.5	20	2.0
Mn	CN	CN	2	-2	0.086	1.8	20	1.0
Re	Ph	Ph	3	0	0.058	<0.01	20	-
Fe	Ph	Ph	2	0	0.023	2.1	20	4.5
Os	Ph	Ph	3	0	0.058	1.2	20	1.0
Co	Ph	Ph	2	0	0.0097	1.6	20	8.0
Co	Et <sub>2</sub> N	Et <sub>2</sub> N	3	2	0.2	<0.01	20	-
Rh	CN	CN	2	-2	0.044	1.5	20	1.5
Ni	H	H	2	-1	0.041	1.2	20	1.5
Ni	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	0	0.064	2.5	20	2.0
Ni	CN	CN	2	-2	0.021	2.1	20	5.0
Ni	Ph	Ph	2	0	0.022	2.0	20	4.5
Ni	Ph	Ph	2	-1	0.022	1.4	20	3.0
Ni	Ph	Ph	2	-2	0.038	2.0	20	2.5
Ni	Et <sub>2</sub> N	Et <sub>2</sub> N	3	2	0.1	<0.01	20	-
Pd	Ph	Ph	2	0	0.022	2.3	20	5.0
Pt	Ph	Ph	2	0	0.02	1.8	20	4.5
Cu	Et <sub>2</sub> N	Et <sub>2</sub> N	3	2	0.04	0.5	20	0.5
Ag	CN	CN	2	-2	0.023	1.6	20	3.5
Au	CN	CN	2	-1	0.17	0.5	20	<0.5
Zn	CN	CN	2	-2	0.06	10.2	20	8.5
Zn	R-R=CS <sub>3</sub>	R-R=CS <sub>3</sub>	2	-2	0.08	8.5	20	5.5
Ni	Ph	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl	2	0	0.000903	0.0335	5	-
W	Ph	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	3	0	0.00027	0.00438	1	>1000
W	H	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	3	0	0.00032	0.00235	3	-
W	Ph	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	0	0.00045	0.11607	3	-
Ti	-	-	3	-2	0.08	2.6	20	1.6
Cu	-	-	2	-1	0.13	0.8	20	0.5
Zn	-	-	2	-2	0.043	1.3	20	1.5
Ni	-	-	2	-2	0.043	0.5	20	0.5
Zn	-	-	2	-2	0.06	1.4	20	1.0
Fe	-	-	-	0	0.02	0.8	20	2.0
Co	-	-	-	0	0.01	1.6	20	8.0
Ni	-	-	-	0	0.05	<0.05	20	-
Fe	PhNH	-	3	0	0.067	1.5	20	1.0
Co	PhNH	-	2	0	0.23	0.6	20	<0.5
Ni	Ar	-	2	0	0.12	0.6	20	<0.5
Cu	Ar	-	2	0	0.16	1.1	20	0.5
Ni	H	-	-	0	0.085	1.7	20	1.0
Zn	H	-	-	0	0.074	3.0	20	2.0
Zn	CN	-	-	0	0.059	0.5	20	0.5
Co	-	-	-	0	0.035	0.7	20	1.0
Pt	COOH	-	-	0	~0.00066	-	95	0.884
Pt	tBu	-	-	0	~0.00066	-	40	0.125
Pt	COOH	-	-	0	~0.00066	-	73	0.986
Pt	tBu	-	-	0	~0.00066	-	40	0.175
Co	-	-	-	0	0.000024	-	12	>225

### 3.2.2 Σημαντικότεροι Φωτοευαισθητοποιητές

Ως φωτοευαισθητοποιητές έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες κατηγορίες συμπλόκων που αναφέρονται παρακάτω

- Μέταλλα μεταπτώσεως Ru, Cr, Os (60), (61) με το  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  να είναι το πιο μελετημένο.
- Χρωστικές ακριδίνης (24), (32), (62), (63)
- Σύμπλοκα του χαλκού όπως το  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$  (64), (65)
- Σύμπλοκα του ψευδαργύρου όπως  $\text{Zn}(\text{II})\text{tetrakis}(\text{N-methyl-4-pyridyl}), \text{ZnTMPyP}^{4+}$  (66), (67)

Τέλος εμφανίζεται παρακάτω πίνακας με τα σημαντικότερα συστήματα που έχουν μελετηθεί. (68)

**Πίνακας 3. Μοντέλα παραγωγής υδρογόνου. (23),(25),(36-59).**

PS	Cat	D	solvent system	Acid	$\lambda_{irr}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	H <sub>2</sub>	TON <sub>P</sub> s	TON <sub>ca</sub> t	t <sub>irr</sub>
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> NCS] (30μM)	[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (0.5mM)	TEOA (1M)	dmgH <sub>2</sub> (3mM), DMF	HBF <sub>4</sub> (20mM)	380	602	~0.2 · 10 <sup>-9</sup> mol/s	6000		110h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> NCS] (0.5mM)	[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (0.5mM)	TEOA (1M)	dmgH <sub>2</sub> (3mM),DMF	HBF <sub>4</sub> (50mM)	476	602	~15 · 10 <sup>-9</sup> mol/s	1850		110h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> Br] (0.5mM)	[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (0.5mM)	TEOA (1M)	dmgH <sub>2</sub> (6mM), DMF	AcOH (0.1M)	400 cut off	600	~36 · 10 <sup>-9</sup> mol/s	158 (7h)	80 (1.5h)	1.5h, 7h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> Br] (0.5mM)	[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (0.5mM)	TEOA (1M)	dmgH <sub>2</sub> (6mM) + 10eq [TBA]Br, DMF	AcOH (0.1M)	400 cut off	600	~36 · 10 <sup>-9</sup> mol/s	145		7h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> ](H <sub>2</sub> O) (0.5mM)	[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (0.5mM)	TEOA (1M)	dmgH <sub>2</sub> (6mM), DMF	AcOH (0.1M)	400 cut off	590	~10 · 10 <sup>-9</sup> mol/s	20		7h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> NCS] (0.5mM)	[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1mM)	TEOA (1M)	dmgH <sub>2</sub> (6mM),DMF	HBF <sub>4</sub> (0,1M)	476	602	14 · 10 <sup>-9</sup> mol/s	775		25h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> Br] (0.5mM)	[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1mM)	TEOA (1M)	dmgH <sub>2</sub> (6mM), DMF	AcOH (0.1M)	476	600	4 · 10 <sup>-9</sup> mol/s	470		25h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> Br] (0.5mM)	[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1mM)	TEOA (1M)	dmgH <sub>2</sub> (6mM), DMF	HBF <sub>4</sub> (0,1M)	476	600	~10,5 · 10 <sup>-9</sup> mol/s	600		25h

[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1mM)	TEOA (1M)	dmgH <sub>2</sub> (6mM), DMF	HBF <sub>4</sub> (0,1M)	400 cut off	585	$\sim 2.9 \cdot 10^{-9}$ mol/s	20		7h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (py)](TfIsO) (30μM)	[Co(dmgH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ](500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	567	$1,075 \cdot 10^{-9}$ mol/s	105,8 (2.5h)	3,3 ± 0,1 (13h)	2.5h, 13h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (CN Bz)](TfIsO) (30μM)	[Co(dmgH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ](500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	527	$1,2 \cdot 10^{-9}$ mol/s	72		2.5h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (4-Me <sub>2</sub> Npy)](TfIsO) (30μM)	[Co(dmgH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ](500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	602		no production		
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] (TfIsO)	[Co(dmgH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ](500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	585		-		
[Rephen(CO) <sub>3</sub> (py)](TfIsO) (30μM)	[Co(dmgH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ](500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	550	$0,64 \cdot 10^{-9}$ mol/s	104		2.5h
[Rephen(CO) <sub>3</sub> (CNBz)](TfIsO) (30μM)	[Co(dmgH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ](500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	515	$0,75 \cdot 10^{-9}$ mol/s	96		2.5h



[Rephen(CO) <sub>3</sub> (4-Me <sub>2</sub> Npy)](TfIsO) (30μM)	[Co(dmgH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	592		no production		
[Rephen(CO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] (TfIsO)	[Co(dmgH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	578		no production		
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (py)](TfIsO) (30μM)	[CoDOHBr <sub>2</sub> ] (500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	567	5,6 · 10 <sup>-9</sup> mol/s		7,4±0,2	13h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (py)](TfIsO) (30μM)	[CoBr(py)DOH] Br (500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	567	6,4 · 10 <sup>-9</sup> mol/s		7,8±0,2	13h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (py)](TfIsO) (30μM)	[Co(DOH(COH) <sub>2</sub> )Br <sub>2</sub> ] (500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	567			4,2	13h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (py)](TfIsO) (30μM)	[CoDOHOHBr <sub>2</sub> ] (500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	567			5	13h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (py)](TfIsO) (30μM)	[CoDOHF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] (500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	567			2,4	13h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (py)](TfIsO) (30μM)	[CoBr(py)DOH](PF <sub>6</sub> ) (500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	567	4,0 · 10 <sup>-9</sup> mol/s		11±0,3	13h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (py)](TfIsO) (30μM)	[Co (TIMMe)Br <sub>2</sub> ](500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	567			1	13h

[Rebpy(CO) <sub>3</sub> (py)](TfIsO) (30μM)	[Co(TIMOH)Br <sub>2</sub> Br] (500μM)	TEOA (1M)	H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> (0.1M)	380	567			0.5	13h
[Rephen(CO) <sub>3</sub> Br] (0.5mM)	[Co(dmgh) <sub>2</sub> (PBu <sub>3</sub> )Cl]	Et <sub>3</sub> N (600eq)	Aceton, ET <sub>3</sub> N,	Et <sub>3</sub> NHBF <sub>4</sub>	>380				273	15h
[Rebpy(CO) <sub>3</sub> Br] (0.5mM)	[Co(dmgh) <sub>2</sub> (4-t-BuNHCOC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl]	TEOA (1M)	DMF,dmgh <sub>2</sub>	AcOH (0.1M)	400 cut off	600			75	9h
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf) (0.5mM)	[CoBr(Tpy)]Br (0.1μM)	0.5 M/ 0.5 M H <sub>2</sub> asc/ NaHasc	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4	400	567		9000		20h
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf) (0.5mM)	[Co <sup>II</sup> Br(PPy)]Br (5μM)	1M H <sub>2</sub> asc/ NaHasc	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	1.5mL, 59μmol	1180		10-20 min
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf) (0.5mM)	[Co <sup>II</sup> Br(aPPy)]Br (0.1-0.5μM)	1M H <sub>2</sub> asc/ NaHasc	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567		10800		10-20min

[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf)	[Mn <sup>II</sup> Br(PPy)]Br	H <sub>2</sub> asc/ NaHas c	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	-	-	-	
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf)	[Fe <sup>II</sup> Br(PPy)]Br	H <sub>2</sub> asc/ NaHas c	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	-	-	-	
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf)	[Cu <sup>II</sup> Br(PPy)]Br	H <sub>2</sub> asc/ NaHas c	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	-	-	-	
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf)	[Ni <sup>II</sup> Br(PPy)]Br	H <sub>2</sub> asc/ NaHas c	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	-	-	-	
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf)	[Zn <sup>II</sup> Br(PPy)]Br	H <sub>2</sub> asc/ NaHas c	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	-	-	-	
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf)	[Mn <sup>II</sup> Br(aPPy)]Br	H <sub>2</sub> asc/ NaHas c	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	-	-	-	
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf)	[Fe <sup>II</sup> Br(aPPy)]Br	H <sub>2</sub> asc/ NaHas c	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	-	-	-	

[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf)	[Cu <sup>II</sup> Br(aPPy)]Br	H <sub>2</sub> asc/ NaHas c	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	-	-	-	
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf)	[Ni <sup>II</sup> Br(aPPy)]Br	H <sub>2</sub> asc/ NaHas c	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	-	-	-	
[Re(py)(bpy)(CO) <sub>3</sub> ](OTf)	[Zn <sup>II</sup> Br(aPPy)]Br	H <sub>2</sub> asc/ NaHas c	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> asc, pH =4.1	385 (LED)	567	-	-	-	

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:ΝΙΚΕΛΙΟ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

### 4.1 Νικέλιο

#### 4.1.1 Γενικά για το Νικέλιο και Εφαρμογές του



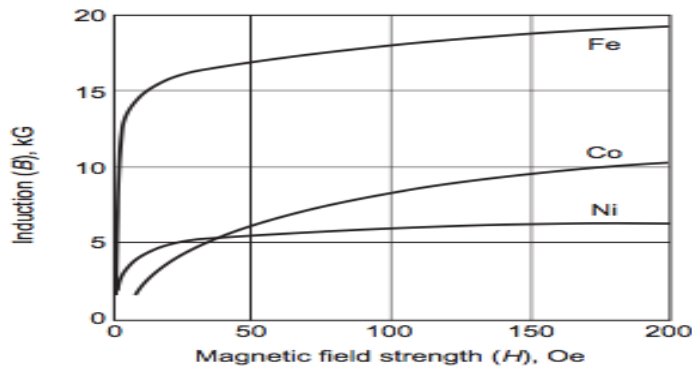
**Σχήμα 12. Νικέλιο**

Το νικέλιο είναι ένα από τα πιο πολύπλευρα και σημαντικά στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58,71. Η θερμοκρασία τήξεως του είναι 1453°C και η θερμοκρασία βρασμού του είναι 2732°C. Το νικέλιο που βρίσκουμε στην φύση είναι ουσιαστικά μίγμα πέντε ισοτόπων του(58-66,4%,60-26,7%,61-1,6%,62-3,7%,64-1,6%). Στον Περιοδικό Πίνακα βρίσκεται στην κατηγορία των στοιχείων μεταπτώσεως στην πρώτη κύρια σειρά. Είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται από την βιομηχανία κυρίως για παρασκευή κραμάτων σε χητοσίδηρους, χάλυβες και σε ωστενικούς ανοξειδωτους χάλυβες όπου το ποσοστό του είναι από 8-35%.Τα κράματα με βάση το νικέλιο χρησιμοποιούνται σε απαιτητικές εφαρμογές λόγω της ανθεκτικότητάς τους στη θερμότητα και στην διάβρωση. Πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί κράμα νικελίου σιδήρου λόγω της ελεγχόμενης μαγνητικής διαστολής και των μαλακών μαγνητικών χαρακτηριστικών τους. Ενώσεις του νικελίου χρησιμοποιούνται επίσης σε νομίσματα, μπαταρίες, καταλύτες. (69) (70)

#### 4.1.2 Ηλεκτρικές και Μαγνητικές Ιδιότητες του Νικελίου

Η ηλεκτρική αντίσταση του νικελίου είναι αμελητέα σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και την αύξηση των ποσοτήτων των προσμίξεων. Η ειδική αντίσταση του νικελίου στους 20°C είναι

68,44 nΩ · m και η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι 25,2% IACS. Το νικέλιο είναι ένα από τα τρία στοιχεία (ο σίδηρος και το κοβάλτιο είναι τα άλλα) που είναι έντονα σιδηρομαγνητικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τυπικές κανονικές καμπύλες επαγωγής ανασυνδεδεμένων δειγμάτων των στοιχείων σιδήρου, νικελίου και κοβαλτίου παρουσιάζονται στο σχήμα 9. Το καθαρό νικέλιο χρησιμοποιείται σπάνια ως μαγνητικό υλικό εκτός από ορισμένους ειδικούς σκοπούς, όπως εφαρμογές μαγνητοσυστολής. Πολλοί τύποι κραμάτων που περιέχουν νικέλιο, ωστόσο, εκμεταλλεύονται τις σιδηρομαγνητικές ιδιότητες του νικελίου.



**Σχήμα 13. Διάγραμμα Συγκρίσης μαγνητικών ιδιοτήτων μετάλλων.**

#### **4.1.3 Χημικές Ιδιότητες του Νικελίου**

Το νικέλιο δεν είναι ενεργό στοιχείο χημικά και δεν εκλύει εύκολα υδρογόνο από όξινα διαλύματα. Η παρουσία ενός οξειδωτικού παράγοντα είναι συνήθως απαραίτητη για να παρατηρηθεί σημαντική διάβρωση. Γενικά, οι αναγωγικές συνθήκες καθυστερούν τη διάβρωση, ενώ οι οξειδωτικές επιταχύνουν τη διάβρωση του νικελίου σε χημικά διαλύματα. Εντούτοις, το νικέλιο μπορεί να σχηματίσει ένα προστατευτικό φιλμ ανθεκτικό στη διάβρωση ή παθητικό φιλμ οξειδίου όταν εκτίθεται σε οξειδωτικές συνθήκες.

#### **4.1.4 Παρουσία και Προμήθεια Νικελίου**

Ένας μεγάλος αριθμός ορυκτών που περιέχουν νικέλιο έχει εντοπιστεί, αλλά σχετικά λίγοι είναι αρκετά άφθονοι για να είναι βιομηχανικά σημαντικοί. Τα υλικά νικελίου που είναι ή ήταν σημαντικά έχουν ταξινομηθεί σε θειούχα ορυκτά, laterites

(που περιλαμβάνουν οξειδία και πυριτικά άλατα) και αρσενίδια. Από αυτά, τα σημαντικότερα σημερινά μεταλλεύματα είναι τα θειούχα ορυκτά και οι laterites.

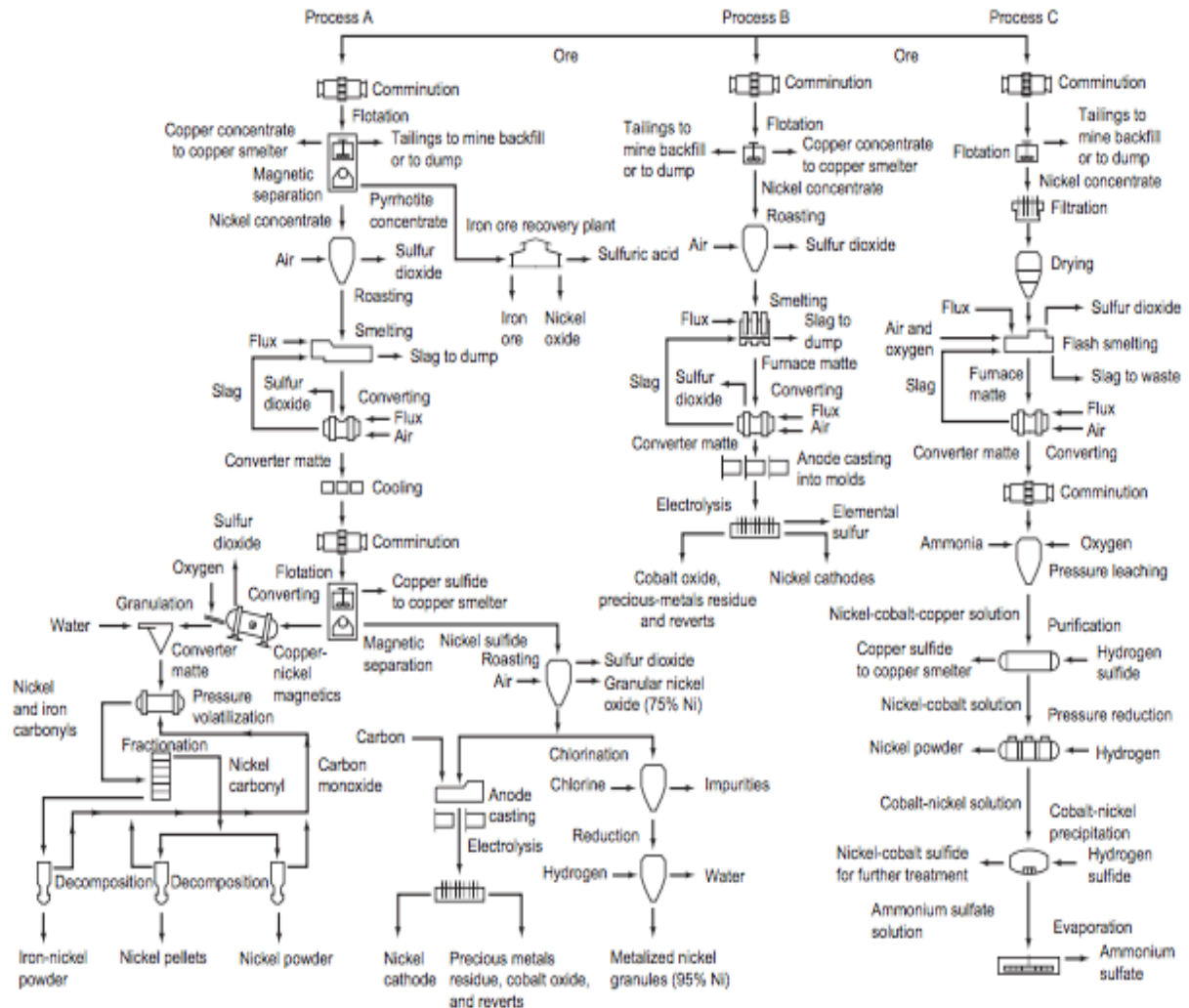
- Θειούχα Ορυκτά

Στα σουλφιδικά μεταλλεύματα, το νικέλιο απαντάται κυρίως ως ορυκτός πεντανθίτης,  $(Ni, Fe)_9S_8$ , σε συνδυασμό με μεγάλες ποσότητες πυροθίτη,  $Fe_7S_8$ , και συνήθως με σημαντική ποσότητα χαλκοπυρίτη,  $CuFeS_2$ . Εκτός από το νικέλιο, το σίδηρο και το χαλκό, αυτά τα μεταλλεύματα περιέχουν διάφορες ποσότητες κοβαλτίου και πολύτιμων μετάλλων: όπως πλατίνας και χρυσού. Η χημική τους σύνθεση πέφτει στη γενική περιοχή 0,4 έως 3% Ni, 0,2 έως 3% Cu, 10 έως 35% Fe και 5 έως 25% S, ενώ το υπόλοιπο είναι ουσιαστικά  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , MgO και CaO

- Laterites

Τα οξειδία του νικελίου (κοινώς γνωστά ως μεταλλεύματα laterite) βρίσκονται γενικά σε τροπικές περιοχές, με την πλειοψηφία τους να είναι στην Κούβα, τη Νέα Καληδονία, την Ινδονησία, τις Φιλιππίνες και την Κεντρική και Νότια Αμερική. Αυτά τα μεταλλεύματα σχηματίστηκαν μέσω διεργασιών που είχαν ως αποτέλεσμα το νικέλιο να απορροφηθεί από επιφανειακά στρώματα και να καταβυθιστεί σε χαμηλότερα επίπεδα.

Παρακάτω παραθέτω ένα διάγραμμα-Σχήμα καθαρισμού του Νικελίου από τα ορυκτά του μέσω τριών διεργασιών



**Σχήμα 14. Διεργασίες καθαρισμού Νικελίου από τα ορυκτά του. (71)**

#### 4.1.5 Νικέλιο και βάσεις Schiff

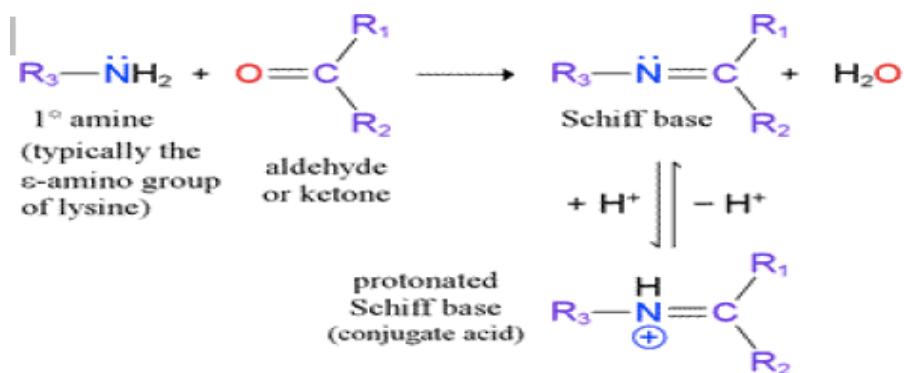
Οι βάσεις Schiff έχουν μελετηθεί εκτενώς για τους εξής λόγους

- 🔧 Λόγω της υψηλής σταθερότητας τους μέσω του συντονισμού που προσφέρουν
- 🔧 Εύκολα ρυθμιζόμενες στερικές αλληλεπιδράσεις
- 🔧 Καλή διαλυτότητα σε κοινούς διαλύτες (72).
- 🔧 Μεταλλικά σύμπλοκα με βάσεις Schiff που περιλαμβάνουν οξυγόνο και άζωτο έχουν ιδιαίτερες εφαρμογές (73).



- ✚ Μπορούν να λάβουν ασυνήθιστες διαμορφώσεις
- ✚ Ορισμένες από αυτές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της δομικής τους αστάθειας και της ευαισθησίας τους σε διάφορα μοριακά περιβάλλοντα. (74).
- ✚ Οι βάσεις Schiff έχουν αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικές στην κατασκευή supermolecular αρχιτεκτονικών μορίων (75)
- ✚ Παρουσιάζουν μία ευρεία γκάμα βιολογικών εφαρμογών όπως αντιβακτηριακά, αντιακά κ.α. (76)
- ✚ Χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε ομογενή και ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα.(77-80)
- ✚ Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι έχουν αντικαρκινικές ιδιότητες (81)

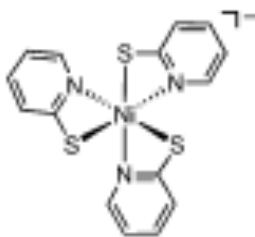
Η χημεία του νικελίου με τις βάσεις Schiff παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην σύγχρονη βιοανόργανη, λόγω της ύπαρξης του οξυγόνου και του αζώτου στα συγκεκριμένα μόρια, που έχει ως αποτέλεσμα να μιμούνται βιολογικά μόρια και συστήματα.



**Σχήμα 15. Παραδείγματα σχηματισμού βάσεων Schiff**

#### 4.1.6 Νικέλιο και Θειολικοί Υποκαταστάτες στην Φωτοκατάλυση για Παραγωγή Υδρογόνου

Κάθοδοι νικελίου χρησιμοποιούνται σε εμπορικούς ηλεκτρολύτες, υποδηλώνοντας ότι το νικέλιο μπορεί να αποτελέσει αξιόλογη βάση σε ομοιογενή συστήματα ως καταλύτης. Σύμπλοκα νικελίου με θειολικούς υποκαταστάτες έχουν λάβει ιδιαίτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια, επειδή μιμούνται το θειολικό κέντρο των Fe-Ni υδρογενασών και αυτά τα διμεταλλικά σύμπλοκα με βάση το νικέλιο έχει δείχθει ότι είναι καταλυτικά δραστικά για τη αναγωγή των πρωτονίων (82), (83). Ο DuBois και οι συνεργάτες του έχουν επίσης αποδείξει την καταλυτική δραστηριότητα ηλεκτροχημικά για την παραγωγή υδρογόνου, διαφόρων μονοπυρηνικών συμπλόκων νικελίου(II) με διφωσφονικούς υποκαταστάτες. Ενώ η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από τα σύμπλοκα νικελίου-φωσφίνης είναι μακροχρόνια, η δραστηριότητα του φωτοκαταλυτικού συστήματος με τον καταλύτη νικελίου φωσφίνης είναι χαμηλή με συχνότητα turnover (TOF) περίπου 20 ισοδύναμα υδρογόνου την ώρα (84). Αντίστοιχα σύμπλοκα του νικελίου (II) που περιλαμβάνουν υποκαταστάτες πυριδίνης-2-θειόλη είναι γνωστά πάνω από μία δεκαετία αλλά δεν έχουν δείξει κάποια καταλυτική ιδιότητα για την παραγωγή του υδρογόνου.(85-89).



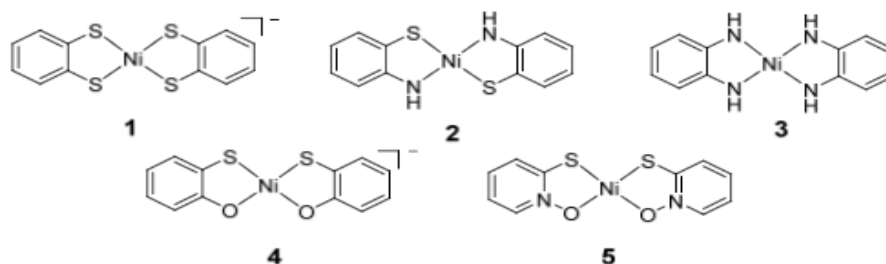
**Σχήμα 16. Σύμπλοκο Νικελίου με υποκαταστάτη πυριδίνης-2-θειόλη.**

Λογικό επακόλουθο ήταν να δοκιμαστούν τα σύμπλοκα αυτά ως φωτοευαίσθητοποιητές σε ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα. Τα σύμπλοκα του Ni(II) δείχνουν μία προτίμηση στη δημιουργία επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων τα οποία τα χαρακτηρίζει ισχυρό πεδίο υποκαταστατών. Το ισχυρό πεδίο υποκαταστατών οδηγεί σε αυξημένο φορτίο κατά την έγχυση των

συμπλόκων σε επιφάνεια  $\text{TiO}_2$  (90), (91). Στα πιο επιτυχημένα σύμπλοκα αυτής της κατηγορίας στη συνθετική πορεία προστέθηκαν καρβοξυλικές ομάδες στους δακτυλίους για καλύτερη πρόσδεση στην επιφάνεια της  $\text{TiO}_2$ . (92)

#### 4.1.7 Νικέλιο και Μικτοί Διθειολενικοί Υποκαταστάτες στην Φωτοκατάλυση για Παραγωγή Υδρογόνου ως καταλύτες

Κατά την τελευταία δεκαετία, σημειώθηκε σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη καταλυτών των στοιχείων μεταπτώσεως πρώτης γραμμής σε μια προσπάθεια αντικατάστασης των καταλυτών των ευγενών μετάλλων για αναγωγή του πρωτονίου στο υδρογόνο (93-100). Η πρώτη προσπάθεια σύνθεσης και χρήσης ως καταλύτες συμπλόκων νικελίου με μικτούς διθειολενικούς υποκαταστάτες έγινε από τον Eisenberg και την ομάδα του (101). Αρχικά συνέθεσαν τα σύμπλοκα που φαίνονται στο Σχήμα 15.(100-106)



Σχήμα 17. Σύμπλοκα Νικελίου με μικτούς διθειολενικούς υποκαταστάτες.

Μελέτησαν τα παραπάνω πέντε επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του νικελίου(II) (Σχημα 12) και κάποια από αυτά βρέθηκαν να είναι αρκετά δραστικοί καταλύτες για την αναγωγή του νερού με χρήση κβαντικών τελειών  $\text{CdSe}$  ή φλουορεσκείνης ως φωτοευασθητοποιήτη. Επίσης τα παραπάνω σύμπλοκα παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ανθεκτικότητα και συνολική φωτοχημική σταθερότητα. Επίσης έκαναν και μελέτες για την δραστικότητα των συμπλόκων ως ηλεκτροκαταλυτών όπου και στη ηλεκτροκατάλυση παρουσίασαν εξαιρετική δραστικότητα.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ, ΣΥΣΚΕΥΕΣ**

---

### **5.1 Αντιδραστήρια**

Τα αντιδραστήρια (starting materials, διαλύτες) που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια των πειραμάτων που έγιναν, αγοράστηκαν από τις εταιρίες Sigma Aldrich, Merck, Alfa Aesar και Panreac Applichem. Ήταν τουλάχιστον αναλυτικού βαθμού και υποβλήθηκαν σε περαιτέρω καθαρισμό, όπου αυτό που ήταν απαραίτητο για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής ήταν φασματοσκοπικής καθαρότητας και προέρχονταν από τις παραπάνω εταιρίες. Επίσης το νερό που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια των πειραμάτων ήταν από τη συσκευή Milli-Q του εργαστηρίου της Χημείας Περιβάλλοντος.

Στις συνθέσεις των συμπλόκων τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν αγοράστηκαν από τις παραπάνω εταιρείες.

### **5.2 Όργανα - μέθοδοι**

Τα φάσματα απορρόφησης μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο τύπου Carry 300 Varian Inc – Agilent Technologies και στο U-2000 Hitachi σε θερμοκρασία 25°C. Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες χαλαζία με πώμα, οπτικής διαδρομής 1,00 cm.

Τα φάσματα εκπομπής μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο RF-5301PC Shimadzu. Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες χαλαζία με πώμα, οπτικής διαδρομής 1,00 cm ενώ το λογισμικό επεξεργασίας ήταν το OriginPro 9.0 της OriginLab.

Τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Unity Plus 300/54 Varian.

Οι μετρήσεις της κυκλικής βολταμμετρίας διεξήχθησαν με ποτενσιοστάτη AFCBP1 της Pine Instrument Company και χρησιμοποιώντας το λογισμικό Aftermath Data Organizer έκδοσης 1.4.7881. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν υαλώδη άνθρακα, το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν Ag/AgCl ενώ το αντιηλεκτρόδιο πλέγμα λευκοχρύσου.

Ο φέρων ηλεκτρολύτης ήταν το NaCl και το KNO<sub>3</sub>. Το δείγμα απαερωνόταν κατά την διάρκεια των μετρήσεων με αργό.

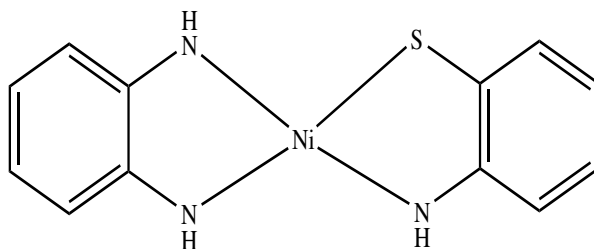
Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε ειδικές διατάξεις με προβολείς led όπου με την εκπεμπόμενη ακτινοβολία να είναι στη περιοχή του ορατού φάσματος ακτινοβολίας ( $\lambda > 400\text{nm}$ ). Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν για τουλάχιστον 72 ώρες μέχρι να βρεθεί το μέγιστο της απόδοσης κάθε συστήματος. Η αέρια σύσταση του μείγματος και συνεπώς η ανίχνευση του υδρογόνου έγινε με αέρια χρωματογραφία. Ο αέριος χρωματογράφος ήταν τύπου 430-GC της Bruker. Έφερε ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και λειτούργησε υπό τις εξής συνθήκες: φέρον αέριο: άζωτο, θερμοκρασία φούρνου 70°C, θερμοκρασία ανιχνευτή 150°C, θερμοκρασία εγχυτήρα (injector) 80°C, στήλη molecular sieves 5A. Η ανάλυση των χρωματογραφημάτων έγινε στο λογισμικό Galaxie της εταιρίας Varian.

Η φιάλη που διεξαγόταν το πείραμα της φωτοκατάλυσης απαερώνεται με διαβίβαση αργού για 15min και το σύστημα σφραγίζεται και φωτίζεται για όσο χρόνο διαρκεί το πείραμα ώστε να βρούμε το μέγιστο της παραγωγής υδρογόνου. Το παραγόμενο υδρογόνο μετριέται με ολοκλήρωση του εμβαδού της κορυφής του χρωματογραφήματος και εισαγωγή του εμβαδού σε ειδική εξίσωση η που μας επιτρέπει να προσδιορίζουμε ποσοτικά τα αποτελέσματα μας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΘΕΙΟΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ(II)

### 6.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)

#### 6.1.1 Σύνθεση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)

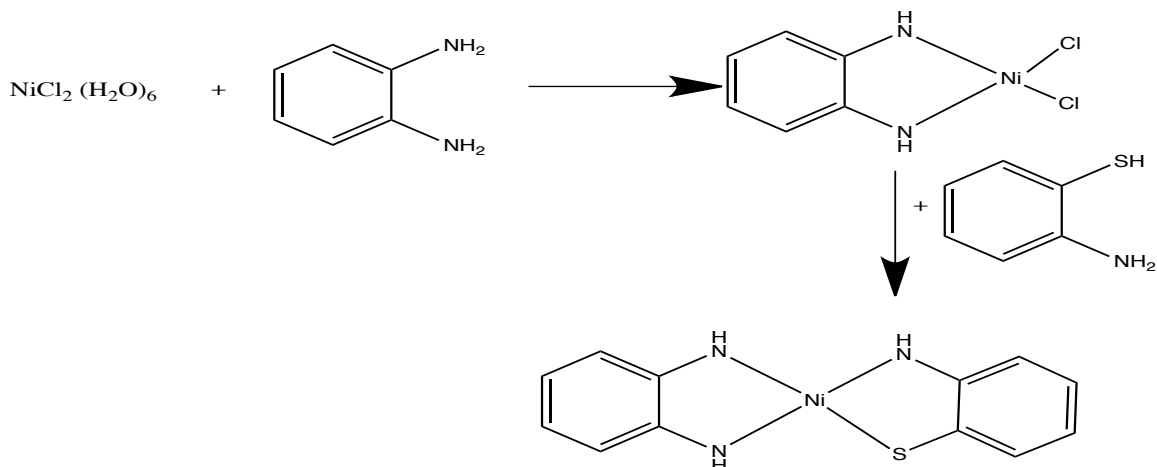


**Σχήμα 18. Σύμπλοκο Νικελίου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)**

Η σύνθεση του συμπλόκου έγινε σε δύο στάδια: (107-112)

Στο πρώτο στάδιο 0,95g NiCl<sub>2</sub>(6 H<sub>2</sub>O) (n=0,004mol ) διαλύονται σε διάλυμα 3mL H<sub>2</sub>O και 3mL αμμωνία 28%. Στην συνέχεια προστίθενται 0,43g της ο-φαινυλοδιαμίνη (n=0,004mol ) που έχουν διαλυθεί σε 80mL ζεστού νερού. Το διάλυμα αναδεύεται σε ανοιχτό ποτήρι ζέσεως για 24h. Παραλαμβάνεται το ίζημα με διήθηση και εκπλένεται με νερό και αιθανόλη. Στην συνέχεια αφήνεται για ξήρανση. Στο δεύτερο στάδιο οι διαδικασίες που ακολουθούνται γίνονται υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. 0,18g (0,7mmol) του ενδιαμέσου συμπλόκου φέρονται σε 10mL MeOH και απαερώνονται και προστίθενται 100μL 2-άμινο θειοφαινόλη, απαερωμένα, διαλυμένα σε 9ml MeOH με προσθήκη 0,20g KOH. Το διάλυμα αναδεύεται έντονα για 20 λεπτά και αφήνεται υπό ήπια ανάδευση για 24 ώρες. Λαμβάνεται ένα σκούρο πράσινο ίζημα με διήθηση, το οποίο εκπλένεται με νερό, ακετόνη και αιθέρα. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 67%.

Η αντίδραση φαίνεται στο Σχήμα 19.



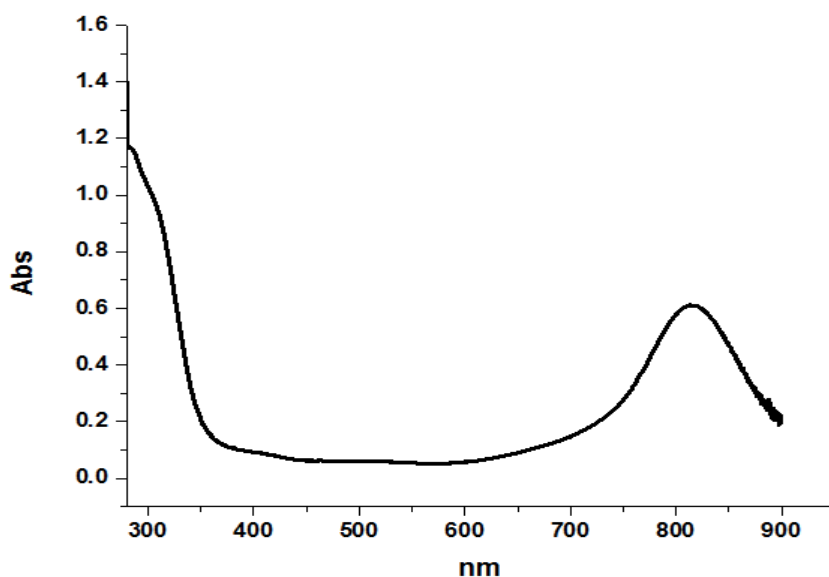
**Σχήμα 19.** Συνθετική πορεία της σύνθεσης του σχηματισμού συμπλόκου  $\text{Ni}(2\text{-αμινοθειοφαινόλη})(\text{o-φαινυλοδιαμίνη})$ .

### 6.1.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $\text{Ni}(2\text{-αμινοθειοφαινόλη})(\text{o-φαινυλοδιαμίνη})$

Αρχικά για τον χαρακτηρισμό του συμπλόκου έγιναν δοκιμές διαλυτότητας ώστε να διαπιστώσουμε σε ποιους διαλύτες, διαλύεται πλήρως. Αρχικά και ύστερα από δοκιμή όλων των διαλυτών που υπήρχαν στο εργαστήριο διαπιστώσαμε ότι το σύμπλοκο είναι διαλυτό πλήρως σε DMF και DMSO. Επίσης παρατηρήσαμε ότι το σύμπλοκο διαλύεται και σε MeOH μετά από 7 ημέρες.

Στην συνέχεια πήραμε φάσματα ορατού-υπεριώδους του συμπλόκου σε DMF(Σχήμα 20)



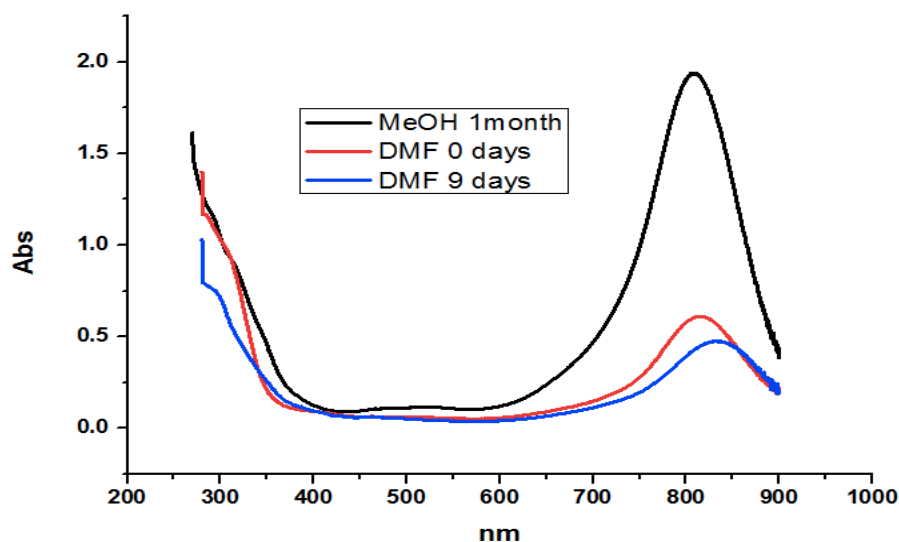


**Σχήμα 20. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινόλοδιαμίνη) σε συγκέντρωση  $10^{-5}M$  σε διαλύτη DMF.**

Στο φάσμα σε DMF παρατηρούμε 2 κορυφές εκτός από αυτές των υποκαταστατών. Το φάσμα του συμπλόκου εμφανίζει απορρόφηση στα 813 nm και είναι μια περιοχή των 800-1100nm που σύμφωνα με την βιβλιογραφία είναι χαρακτηριστική για μεικτά διθειολικά σύμπλοκα ως μεταφορά φορτίου από τον έναν υποκαταστάτη στον άλλον (LLCT). Η LLCT απορροφήσεις οφείλονται στην μεταφορά φορτίου μεταξύ των υποκαταστατών γιατί τουλάχιστον ένας από τους δύο υποκαταστάτες έχει μονοανιοντική μορφή και ριζικό χαρακτήρα στην περίπτωση του παραπάνω συμπλόκου, ο υποκαταστάτης αυτός είναι η 2-άμινοθειοφαινόλη. Ο συντελεστής απορρόφησης της κορυφής αυτής σε διαλύτη DMF είναι  $7000 M^{-1}cm^{-1}$ . Η άλλη κορυφή που εμφανίζεται είναι η MLCT του νικελίου δηλαδή η μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη και εμφανίζεται στα 486nm με συντελεστή απορρόφησης  $\epsilon=1000 M^{-1}cm^{-1}$ .

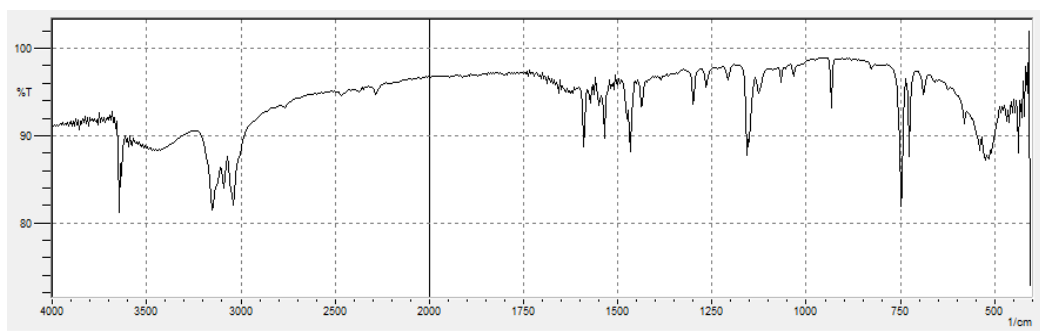
Στην συνέχεια παρουσιάζεται το συγκριτικό φάσμα ορατού υπεριώδους του του συμπλόκου μας σε διαλύτη μεθανόλη και σε διαλύτη DMF όπου παρατηρούμε τεράστια αύξηση του συντελεστή απορρόφησης στη μεθανόλη με τιμή  $19700 M^{-1}cm^{-1}$ . Επίσης σε αυτό το φάσμα παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο σε DMF στις εννέα μέρες έχει μία μετατόπιση στα 835nm γεγονός που υποδεικνύει ότι μετά από εννέα

μέρες κάτι αλλάζει στους υποκαταστάτες του συμπλόκου γιατί για αυτήν την κορυφή κύριο ρόλο παίζουν οι υποκαταστάτες.



**Σχήμα 21. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) σε συγκέντρωση  $10^{-5}M$  σε διαλύτες DMF και σε MeOH.**

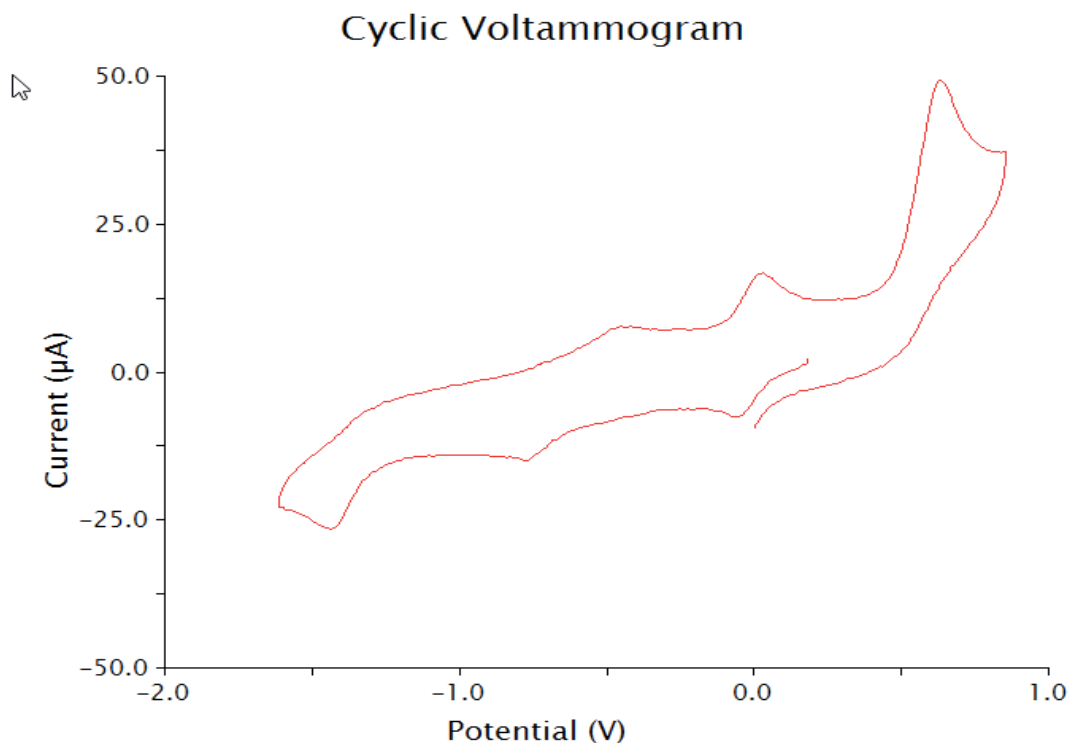
Στην συνέχεια πήραμε φάσμα IR(Σχήμα 22)για να μπορέσουμε να δούμε κάποιους χαρακτηριστικούς δεσμούς που έχει το σύμπλοκο.Στο Σχήμα 20 φαίνεται το φάσμα IR στο οποίο παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές δονήσεις και τάσεις δεσμών που δηλώνουν τη δομή του συμπλόκου:  $1582\text{ cm}^{-1}$  N-H(bending),  $1469\text{ cm}^{-1}$  C-C aromatic (strain),  $1297\text{ cm}^{-1}$  C-N (strain),  $746\text{ cm}^{-1}$  C-S,  $3680\text{ cm}^{-1}$  C-N.



**Σχήμα 22. Φάσμα IR του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη).**

Κυκλική βολταμμετρία επίσης έγινε για το χαρακτηρισμό του συμπλόκου η οποία εμφανίζεται στο Σχήμα 23. Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμμετρίας μπορούν

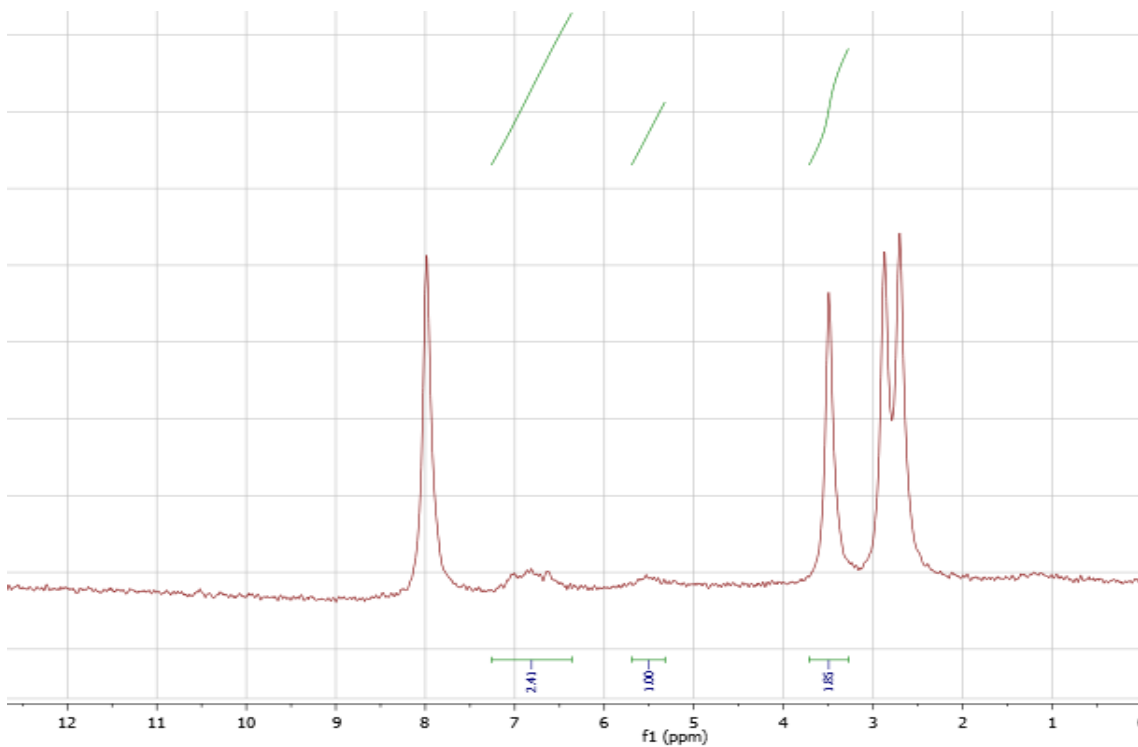
να εξηγηθούν βάση της βιβλιογραφίας. Τρία οξειδωτικά κύματα στα 0,63V, 0,029V και στα -0,44V μπορούν να εξηγηθούν αν υπολογίσουμε ότι πρωτονιώνονται τα τρία άζωτα των υποκαταστατών. Και τα ήμι-αντιστρεπτά αναγωγικά κύματα στα -0,053V, 0,44V και στα -1,45V συμβαίνουν λόγω της αποπρωτονίωσης των αζώτων των υποκαταστατών. Το κυκλικό βολταμμογράφημα είναι διορθωμένο ως προς φεροκένιο.



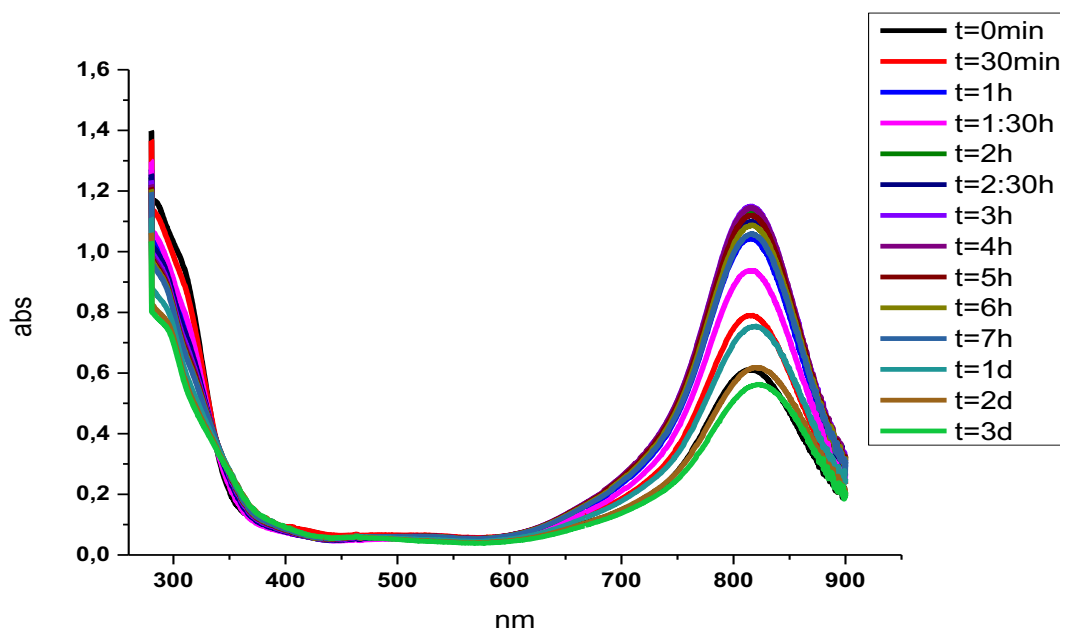
**Σχήμα 23. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη) διορθωμένη ως προς FC/FC<sup>+</sup> (113)**

Για να μελετηθεί το σύμπλοκο ως καταλύτης για την παραγωγή υδρογόνου από φωτοαναγωγή του νερού μελετάται η σταθερότητα του σε διαλύτη DMF, παρακολουθώντας το φάσμα UV-Vis (Σχήμα 24).

Στην συνέχεια πήραμε φάσμα <sup>1</sup>H NMR του συμπλόκου που φαίνεται στο Σχήμα 24. Παρατηρούμε τρεις κορυφές στα 3,5ppm, που οφείλεται στα τρία πρωτόνια που συνδέονται με τα άζωτα, στα 5,5 ppm, που οφείλονται σε δύο πρωτόνια του αρωματικού δακτυλίου που βρίσκονται κοντά στο θείο, στα 6,8 ppm, που οφείλεται στα έξι πρωτόνια των δύο δακτυλίων.



**Σχήμα 24.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη).



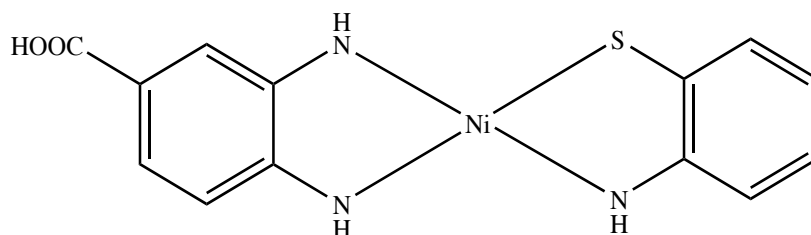
**Σχήμα 25.** Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-

**αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) με φάσματα *Uv-Vis* σε διαλύτη *DMF* για  $t=0-3$  days**

Παρατηρείται ότι η απορρόφηση της LLCT του συμπλόκου αυξάνεται έως τις 2,5 ώρες και παραμένει πρακτικά σταθερή όπου και μειώνεται μετά το πέρας μίας μέρας και μετά από δύο μέρες έχει την ίδια απορρόφηση του με την αρχική του τιμή σε χρόνο  $t=0$  min. Επιπροσθέτως εμφανίζεται ένα ισοσβεστικό σημείο στα 346nm γεγονός που υποδεικνύει τη δημιουργία μιας ενός νέου μορίου μετά από δύο μέρες.

## 6.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)

### 6.2.1 Σύνθεση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)

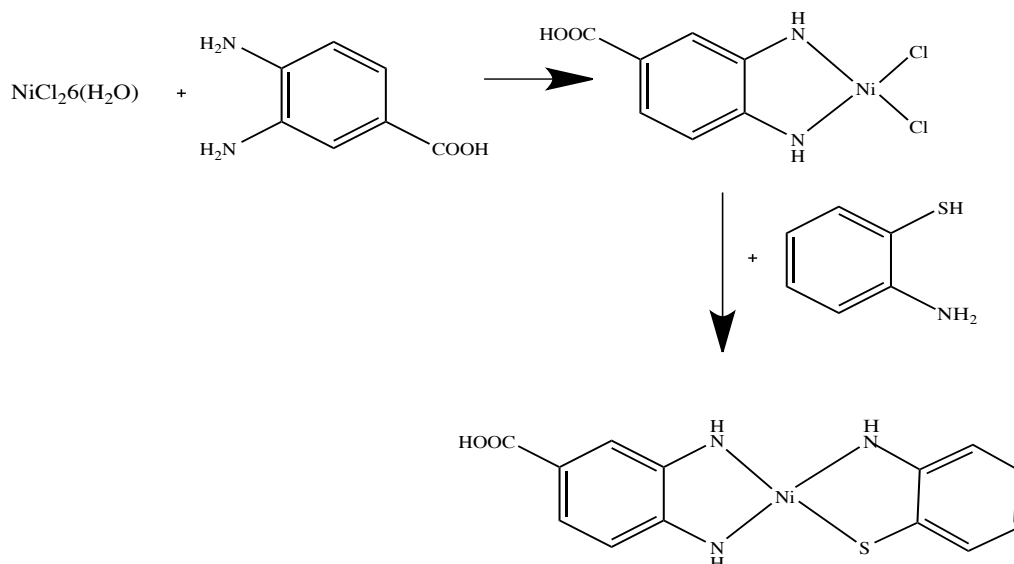


**Σχήμα 26. Σύμπλοκο Νικελίου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)**

Η σύνθεση του συμπλόκου έγινε σε ένα στάδιο και η διαδικασία είναι η εξής: (107-112)

Σε 0,095g NiCl<sub>2</sub>(6 H<sub>2</sub>O) (n=0,004mol) διαλυμένα σε 10mL EtOH προστίθενται 0,061g (n=0,004mol) 3,4 διάμινο βενζοϊκό οξύ διαλυμένο σε 6mL EtOH και το διάλυμα απεερώνεται απευθείας. Στην συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 0,032g NaOH και αφήνονται προς αναδεύση υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Μετά από δύο ώρες προστίθενται 42,8μL 2-άμινο θειοφαινόλης διαλυμένα σε 4ml EtOH με 0,032g NaOH και αναδεύονται υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> για 8h . Το σύμπλοκο παραλαμβάνεται με διήθηση και εκπλένεται με αιθέρα και ακετόνη. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 76%

Η αντίδραση δίνεται στο Σχήμα 26

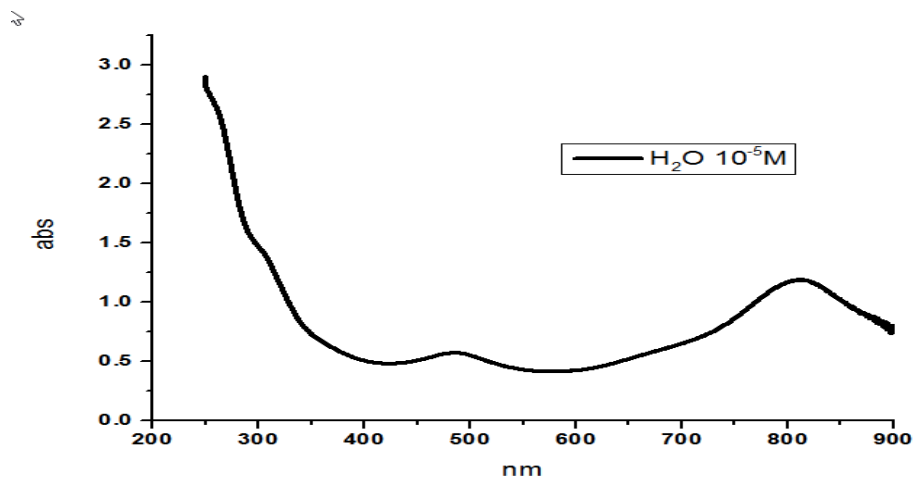


**Σχήμα 27. Συνθετική πορεία της σύνθεσης του σχηματισμού συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)**

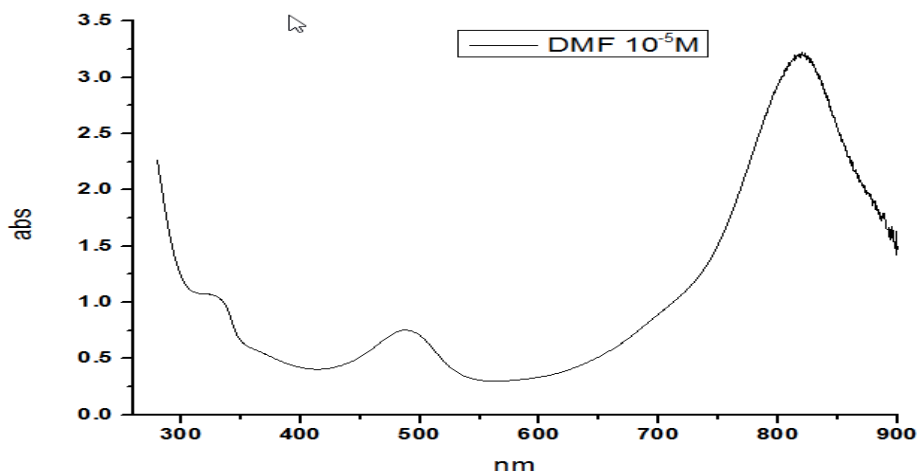
### 6.2.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)

Δοκιμές διαλυτότητας του συμπλόκου έδειξαν ότι διαλύεται πλήρως σε DMF, DMSO και  $\text{H}_2\text{O}$ .

Τα φάσματα του συμπλόκου σε διαλύτες DMF και  $\text{H}_2\text{O}$  παρατίθενται στα Σχήματα 29 και 28 αντίστοιχα.



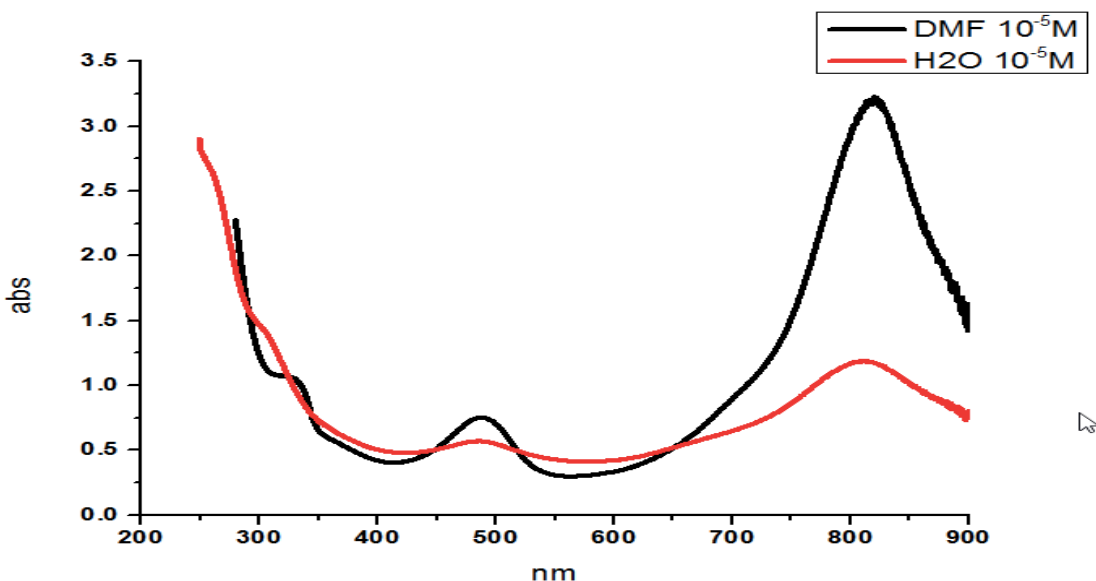
**Σχήμα 28. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) σε συγκέντρωση  $10^{-5}\text{M}$  σε διαλύτη  $\text{H}_2\text{O}$ .**



**Σχήμα 29. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) σε συγκέντρωση  $10^{-5}M$  σε διαλύτη DMF.**

Στα παραπάνω φάσματα παρατηρούμε τρεις κορυφές. Η μία στα 813nm στο DMF και στα 811nm στο H<sub>2</sub>O είναι χαρακτηριστική για σύμπλοκα με παρόμοιους υποκαταστάτες και χαρακτηρίζεται από τις LLCT αλληλεπιδράσεις δηλαδή μεταφορά φορτίου μεταξύ των υποκαταστατών και για να υπάρχει πρέπει τουλάχιστον ένας από τους δύο υποκαταστάτες να έχει μονοανιοντική μορφή και ριζικό χαρακτήρα που στην περίπτωση του συμπλόκου είναι η 2-αμινοθειοφαινόλη. Ο συντελεστής απορρόφησης αυτής της κορυφής έχει πολύ μεγάλο συντελεστή απορροφητικότητας στο DMF  $\epsilon=32500M^{-1}cm^{-1}$  όπως αναμενόταν βάση της βιβλιογραφίας. Επιπροσθέτως παρατηρούμε μια κορυφή στα 495nm η οποία χαρακτηρίζεται ως MLCT αλληλεπιδράσεις του νικελίου δηλαδή η μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη με  $\epsilon=7430 M^{-1}cm^{-1}$  στο DMF. Τέλος παρατηρούμε έναν ώμο και στα δύο φάσματα στα 325nm στο DMF και στα 303nm στο H<sub>2</sub>O, ο οποίος φαίνεται καλύτερα στο φάσμα του συμπλόκου στο νερό και χαρακτηρίζεται ως π-π\* αλληλεπιδράσεις με βάση την βιβλιογραφία.

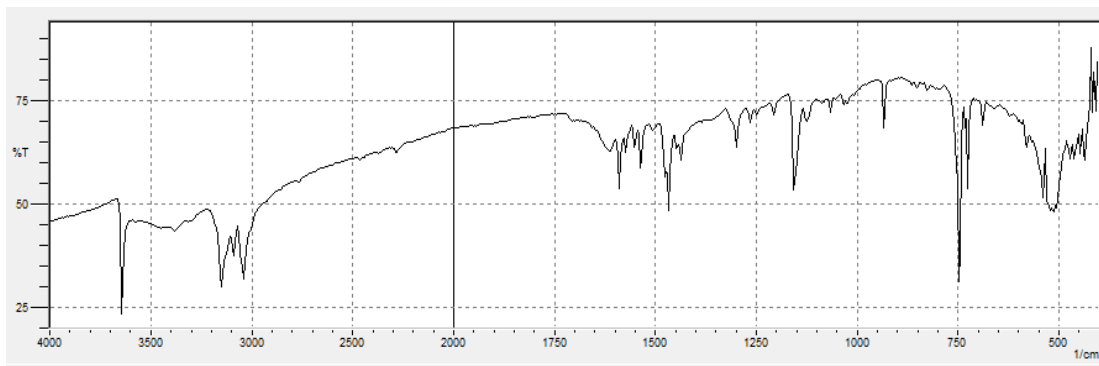




**Σχήμα 30. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) σε συγκέντρωση  $10^{-5}M$  σε διαλύτες DMF και σε  $H_2O$ .**

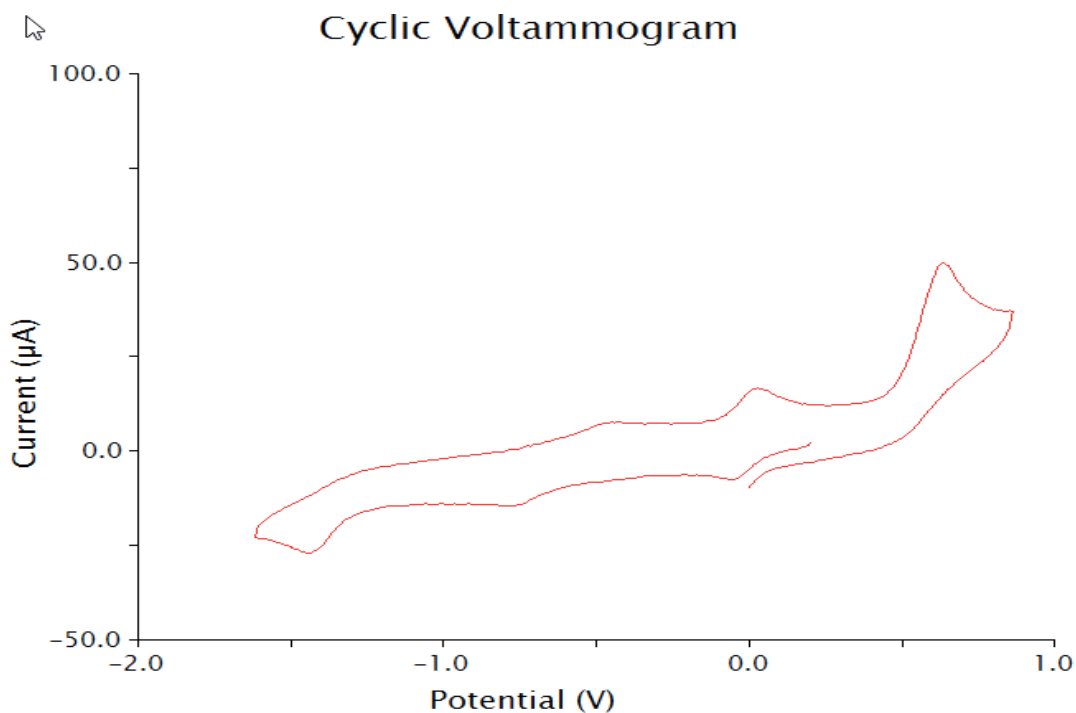
Στο Σχήμα 30 παρατηρείται η διαφορά στους συντελεστές απορρόφησης των κορυφών του συμπλόκου στους δύο διαλύτες. Η LLCT έχει συντελεστή απορρόφησης πολύ μικρότερο στο  $H_2O$   $\epsilon=11730M^{-1}cm^{-1}$  σε σχέση με το DMF. Η MLCT του νικελίου έχει συντελεστή απορρόφησης  $\epsilon=5320M^{-1}cm^{-1}$  στο  $H_2O$  που είναι πολύ μικρός σε σχέση με το DMF.

Στην συνέχεια ελήφθη φάσμα IR του συμπλόκου (Σχήμα 31) για να βρεθούν οι χαρακτηριστικές δονήσεις και τάσεις των δεσμών του συμπλόκου. Το φάσμα φαίνεται παρακάτω:  $3152\text{ cm}^{-1}$  O-H,  $3048\text{ cm}^{-1}$  O-H,  $749\text{ cm}^{-1}$  C-S,  $1611\text{ cm}^{-1}$  C-C αρωματικός,  $1588\text{ cm}^{-1}$  C=O,  $3627\text{ cm}^{-1}$  C-N,  $1423\text{ cm}^{-1}$  C-N.



**Σχήμα 31. Φάσμα IR του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).**

Η κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου (Σχήμα 32), είναι παρόμοια με το προηγούμενο σύμπλοκο γεγονός λογικό με βάση την βιβλιογραφία. Βλέπουμε τρία οξειδωτικά κύματα στα 0,74V, 0,12V και -0,48V και τρία αναγωγικά στα -1,35V, 0,49V και στα -0,18V. Με βάση την βιβλιογραφία τα τρία οξειδωτικά κύματα μπορούν να εξηγηθούν λόγω της πρωτονίωσης των τριών αζώτων των υποκαταστατών. Αντίστοιχα η αποπρωτονίωση των αζώτων των υποκαταστατών έχει ως συνέπεια τα τρία αναγωγικά κύματα.

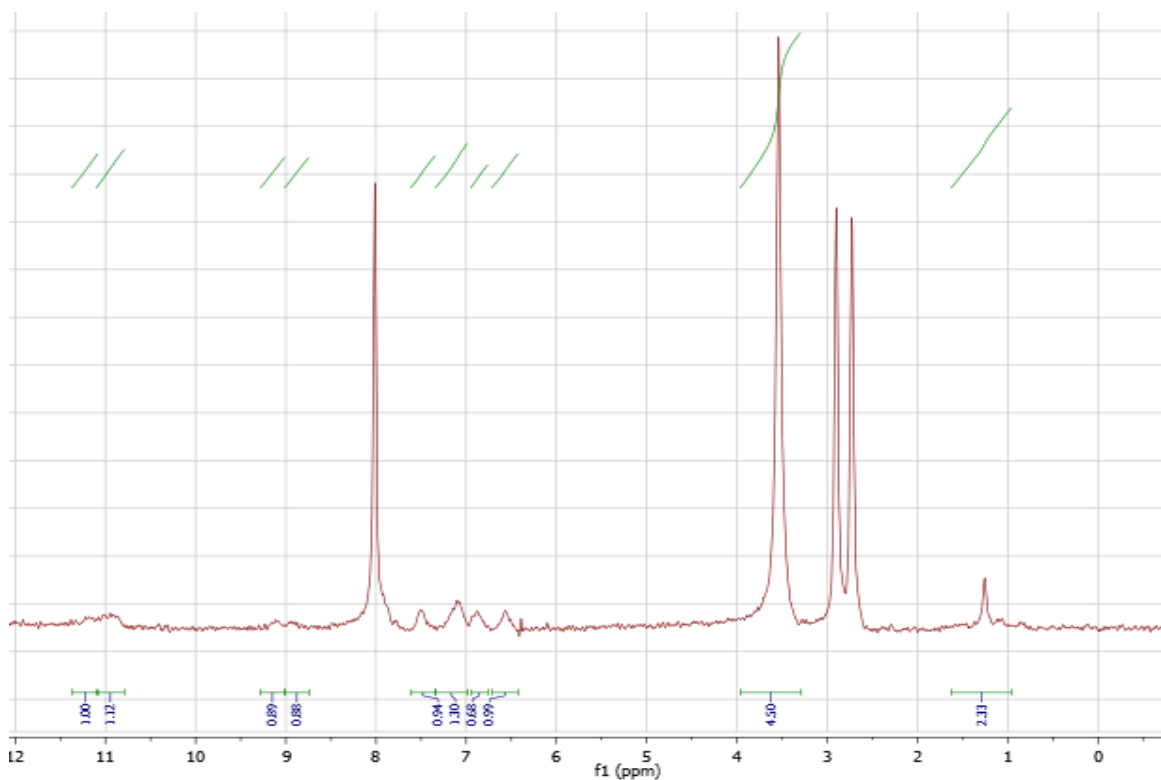


**Σχήμα 32. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) διορθωμένη ως προς FC/FC<sup>+</sup>. (113)**

Η κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) μοιάζει με αυτή του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) γεγονός λογικό αν σκεφτούμε ότι η μόνη τους διαφορά είναι μια καρβοξυλομάδα στον ένα από τους δύο υποκαταστάτες.

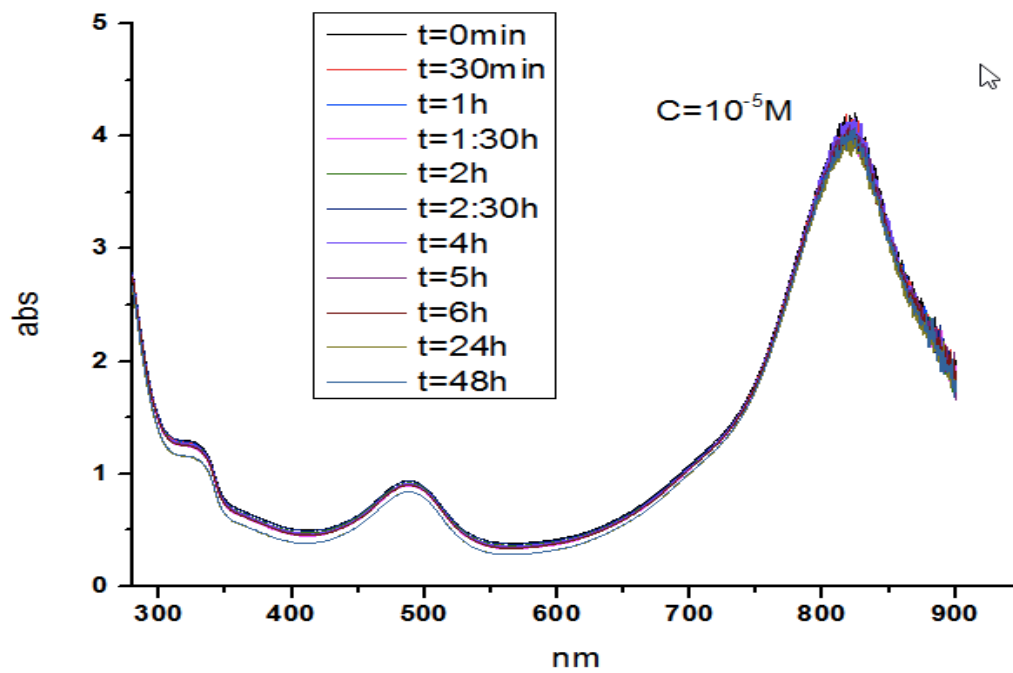
Στην συνέχεια πήραμε φάσμα <sup>1</sup>H NMR του συμπλόκου που φαίνεται στο Σχήμα 33. Παρατηρούμε δέκα κορυφές ,στα 1,2 ppm ,που οφείλεται στο

πρωτόνιο του αζώτου που συνδέεται με το μέταλλο, στα 3,5ppm ,που οφείλεται στα τέσσερα πρωτόνια που συνδέονται με τα άζωτα, στα 7ppm, 4 κορυφές που οφείλονται σε τέσσερα πρωτόνια που βρίσκονται στους αρωματικούς δακτυλίους, στα 9,2 και 9,3 ppm, δύο πρωτόνια των δακτυλίων που βρίσκονται κοντά στην ομάδα του καρβοξυλίου, στα 11ppm, εμφανίζεται το πρωτόνιο του δακτυλίου που είναι πιο δίπλα στην ομάδα του καρβοξυλίου, στα 11,5ppm, εμφανίζεται το πρωτόνιο του καρβοξυλίου.



**Σχήμα 33. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του συμπλόκου  $\text{Ni}(\text{2-αμινοθειοφαινόλη})(\text{3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ})$ .**

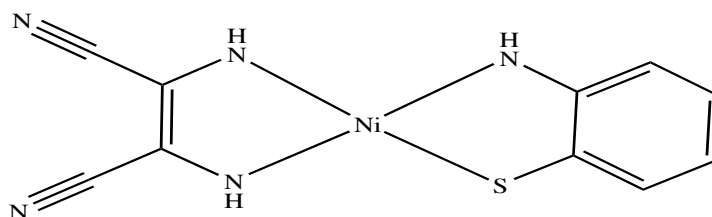
Η σταθερότητα του συμπλόκου σε DMF μελετήθηκε φασματοσκοπικά με φάσματα UV-Vis. Από το Σχήμα 34 φαίνεται ότι το σύμπλοκο είναι σταθερό για τουλάχιστον 2 μέρες.



**Σχήμα 34.** Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) με φάσματα *UV-Vis* σε διαλύτη *DMF* για  $t=0-3$  days

## 6.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο)

### 6.3.1 Σύνθεση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο)

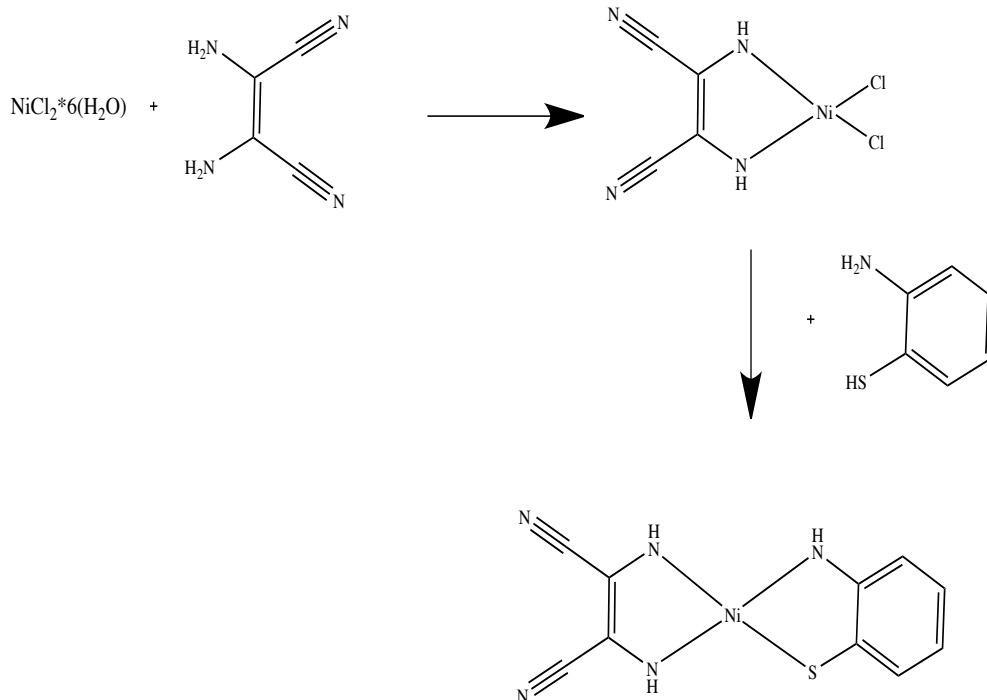


Σχήμα 35. Σύμπλοκο Νικελίου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο)

Η σύνθεση του συμπλόκου γίνεται σε δύο στάδια: (107-112)

Στο πρώτο στάδιο 0,95g NiCl<sub>2</sub>(6 H<sub>2</sub>O) ( n=0,004mol ) διαλύονται σε διάλυμα 3mL H<sub>2</sub>O και 3mL αμμωνία 28%. Στην συνέχεια προστίθενται 0,43g της διάμινο-μαλεονιτρίλιο (n=0,004mol ) που έχουν διαλυθεί σε 80ml ζεστού νερού. Το διάλυμα αναδεύεται σε ανοιχτό ποτήρι ζέσεως για 24h. Παραλαμβάνεται το ίζημα με διήθηση και εκπλένεται με νερό και αιθανόλη. Στην συνέχεια αφήνεται για ξήρανση. Στο δεύτερο στάδιο οι διαδικασίες που ακολουθούνται γίνονται υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. 0,18g (0,7mmol) του ενδιάμεσου συμπλόκου φέρονται σε 10mL MeOH και απαερώνονται όπου προστίθενται 100μL 2-άμινο θειοφαινόλη, απαερωμένα, διαλυμένα σε 9mL MeOH με προσθήκη 0,20g KOH. Το διάλυμα αναδεύεται έντονα για 20 λεπτά και αφήνεται υπό ήπια ανάδευση για 24 ώρες. Λαμβάνεται ένα σκούρο πράσινο ίζημα με διήθηση, το οποίο εκπλένεται με νερό, ακετόνη και αιθέρα. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 67%.Ελήφθη ένα σκούρο πράσινο ίζημα που το διηθείται και εκπλένεται με αιθέρα, ακετόνη και νερό. Η απόδοση της σύνθεσης είναι 58%

Τα βήματα της αντίδρασης φαίνονται στο Σχήμα 36.

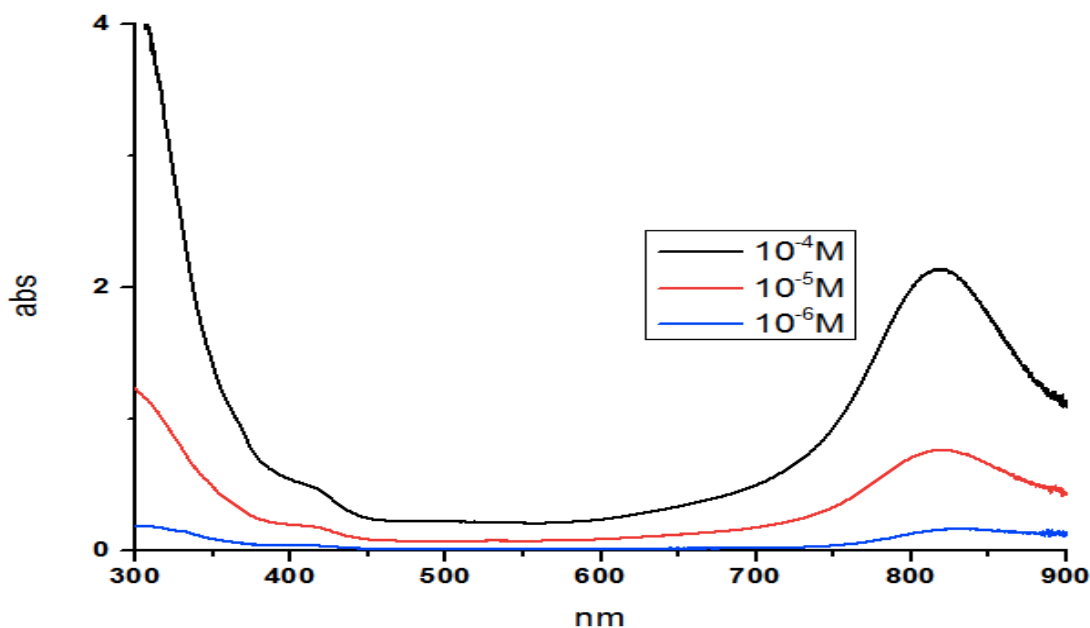


**Σχήμα 36. Συνθετική πορεία της σύνθεσης του σχηματισμού συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).**

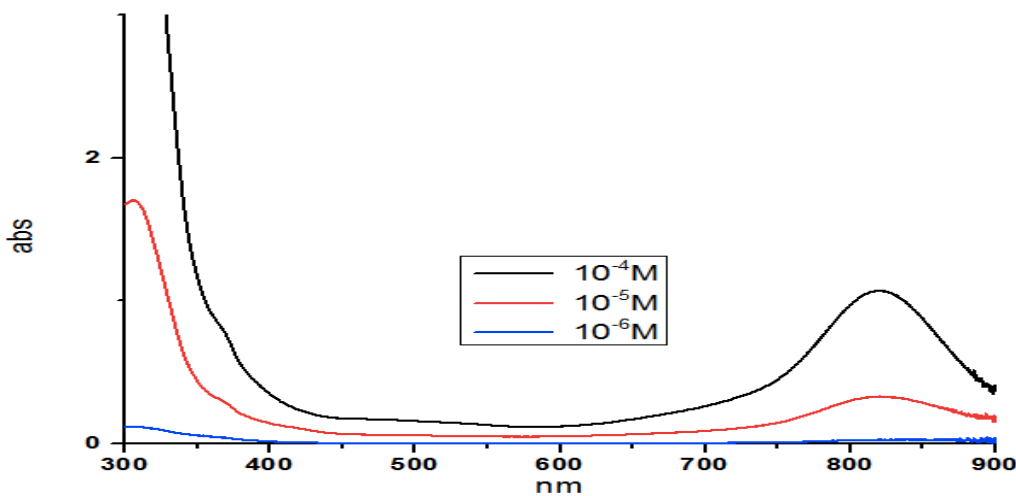
### **6.3.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο)**

Πειράματα διαλυτοποίησης έδειξαν ότι το σύμπλοκο είναι πλήρως διαλυτό τόσο σε DMF όσο και σε DMSO. Στο Σχήμα 37 και 38 εμφανίζονται τα φάσματα του συμπλόκου σε διάφορες συγκεντρώσεις σε DMF και σε DMSO, αντιστοίχα. Παρατηρούμε επίσης δύο βασικές κορυφές η πρώτη εμφανίζεται στα 828nm και οφείλονται στις LLCT αλληλεπιδράσεις δηλαδή στη μεταφορά φορτίου μεταξύ των υποκαταστατών. Βασική προϋπόθεση για να συμβούν οι LLCT αλληλεπιδράσεις είναι ότι πρέπει ένας τουλάχιστον από τους δύο υποκαταστάτες να έχει μονοανιοντική μορφή, στην περίπτωση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) ο υποκαταστάτης που οφείλεται για τις LLCT αλληλεπιδράσεις είναι η 2-άμινοθειοφαινόλη. Η άλλη κορυφή στα 445nm οφείλονται στις MLCT αλληλεπιδράσεις του νικελίου δηλαδή στην μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη. Παρατηρούμε ότι το ο συντελεστής

απορροφητικότητα για τις LLCT αλληλεπιδράσεις είναι στο DMF είναι  $\epsilon=21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ενώ στο DMSO  $\epsilon=18700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .



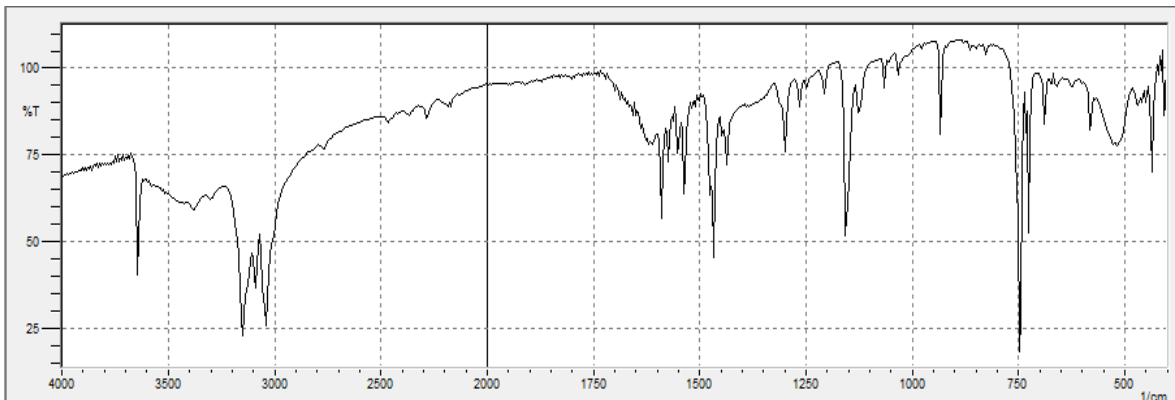
Σχήμα 37. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) σε διάφορες συγκέντρωση σε διαλύτη DMF.



Σχήμα 38. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) σε διάφορες συγκέντρωση σε διαλύτη DMSO.

Στο Σχήμα 39 δίδεται το φάσμα IR του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο). Εμφανίζονται οι τάσεις δόνησης στις

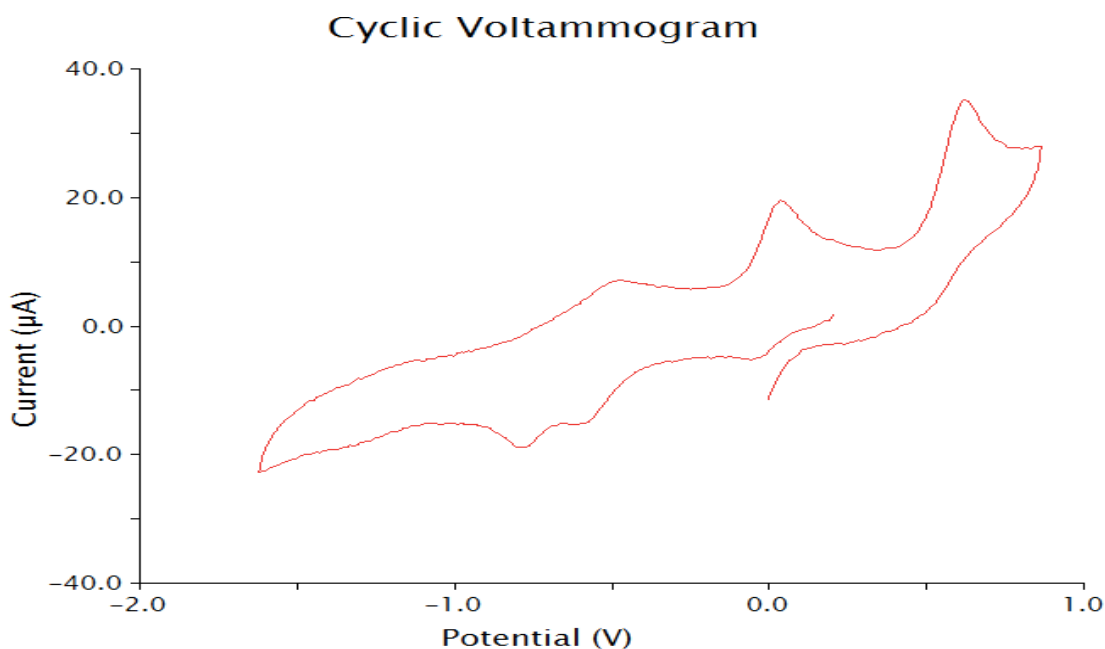
συχνότητες: 3176  $\text{cm}^{-1}$  C-N, 3672  $\text{cm}^{-1}$  C-N, 723  $\text{cm}^{-1}$  C-S, 1600  $\text{cm}^{-1}$  C-C αρωματικός, 1530  $\text{cm}^{-1}$  C=C, 2179  $\text{cm}^{-1}$  (weak) nitrile.



**Σχήμα 39.** Φάσμα IR του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).

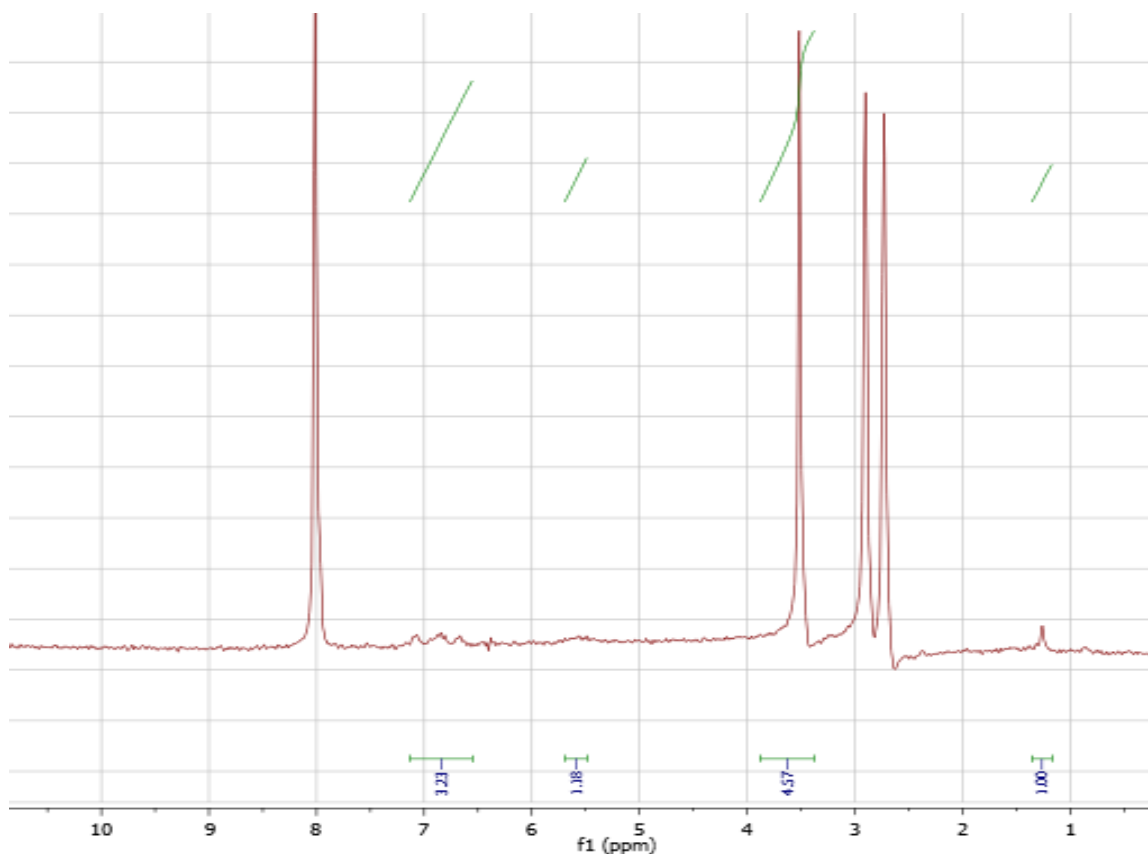
Η κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου φαίνεται στο Σχήμα 40. Παρατηρούμε και σε αυτό το σύμπλοκο τρία οξειδωτικά κύματα στα -0,56V, 0,136V, 0,55V και τρία αναγωγικά κύματα στα -0,034V, -0,65V, 0,48V. Και τα έξι κύματα χαρακτηρίζονται πλήρως με βάση την βιβλιογραφία. Τα τρία οξειδωτικά κύματα οφείλονται στην πρωτονίωση των τριών αζώτων των υποκαταστατών και αντίστοιχα στην αποπρωτονίωση των τριών αζώτων υποκαταστατών οφείλονται τα αναγωγικά κύματα.





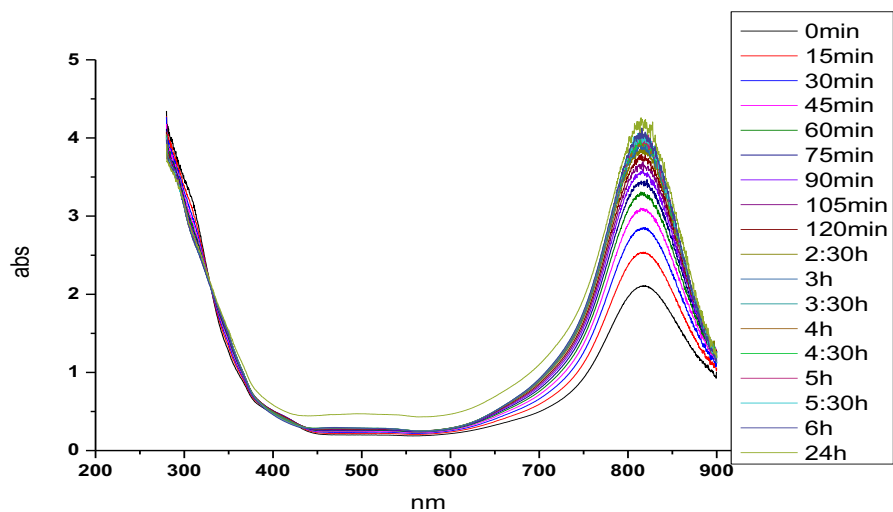
**Σχήμα 40. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) διορθωμένη ως προς FC/FC<sup>+</sup>. (113)**

Στην συνέχεια πήραμε φάσμα <sup>1</sup>H NMR του συμπλόκου που φαίνεται στο Σχήμα 41. Παρατηρούμε τέσσερις κορυφές στα 1,2 ppm ,που οφείλεται στο πρωτόνιο του αζώτου που συνδέεται με το μέταλλο, στα 3,5ppm ,που οφείλεται στα τέσσερα πρωτόνια που συνδέονται με τα άζωτα, στα 7ppm, 3 πρωτόνια που βρίσκονται στους αρωματικούς δακτυλίους, στα 5,5ppm, ένα πρωτόνιο του δακτυλίου που επηρεάζεται από το άτομο του θείου που είναι συνδεδεμένο με το μέταλλο.



**Σχήμα 41.  $^1\text{H}$  NMR του συμπλόκου  $\text{Ni}(\text{2-αμινοθειοφαινόλη})(\text{διάμινο-μαλεονιτρίλιο})$ .**

Η σταθερότητα του συμπλόκου στον διαλύτη ελέγχθηκε φασματοσκοπικά με φάσματα  $\text{UV-Vis}$  για χρονική διάρκεια μίας ημέρας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 42 υπάρχει αύξηση στην κορυφή που οφείλεται στις LLCT αλληλεπιδράσεις. Το γεγονός αυτό καθώς και η ύπαρξη ισοσβεστικού σημείου στα 323nm υποδεικνύει το σχηματισμό ενός νέου συμπλόκου που δημιουργείται με την επίδραση του διαλύτη.



**Σχήμα 42. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) με φάσματα UV-Vis σε διαλύτη DMF για t=0-3 days.**

## 6.4 Σύγκριση των τριών συμπλόκων

Πίνακας 4. Συγκριτικός πίνακας των τριών συμπλόκων.

ΣΥΜΠΛΟΚΟ	Uv-Vis σε DMF		Κυκλική Βολταμμετρία					
	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	E <sub>1ox</sub> (V)	E <sub>2ox</sub> (V)	E <sub>3ox</sub> (V)	E <sub>1red</sub> (V)	E <sub>2red</sub> (V)	E <sub>3red</sub> (V)
<i>Ni</i> (2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη)	813,75	7000	-0,44	0,029	0,63	-1,45	-0,053	0,44
	486	1000						
<i>Ni</i> (2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)	811	32500	-0,48	0,12	0,74	-1,35	-0,18	0,49
	495	7430						
<i>Ni</i> (2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο)	828	21000	-0,56	0,14	0,55	-0,65	0,0034	0,48
	445	750						

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4, οι κυκλικές βολταμμετρίες των τριών συμπλόκων παρουσιάζουν παρόμοια δυναμικά τόσο αναγωγής όσο και οξειδωσης, γεγονός το οποίο είναι λογικό αφού οι δομές των συμπλόκων είναι παρόμοιες. Τα φάσματα Uv-Vis των συμπλόκων σε DMF παρουσιάζουν MLCT και LLCT αλληλεπιδράσεις με πολύ μεγάλους συντελεστές απορροφητικότητας, με μεγαλύτερα  $\epsilon$  να παρουσιάζει το σύμπλοκο που δρα και ως καλύτερος καταλύτης για την παραγωγή υδρογόνου το *Ni*(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΘΕΙΟΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ(II)**

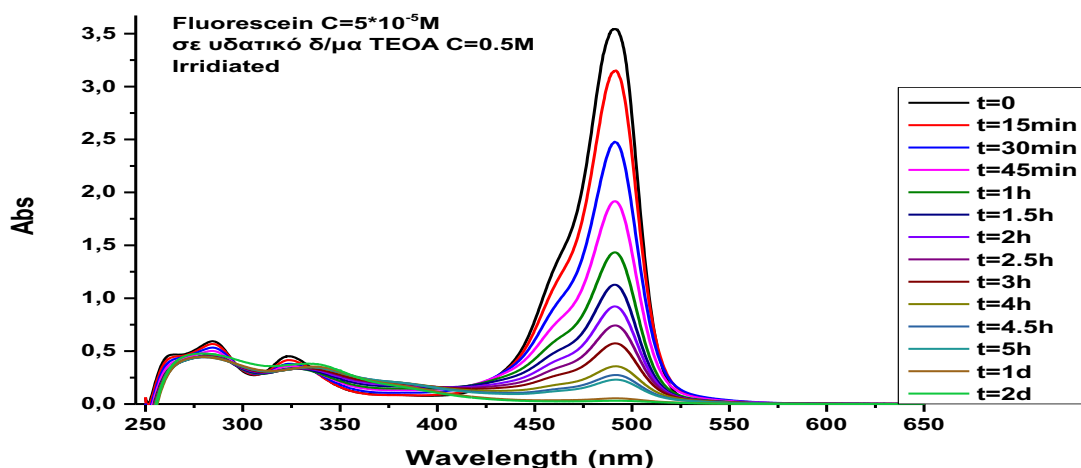
---

**7.1 Φασματοσκοπική μελέτη και ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη).**

**7.1.1 Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη).**

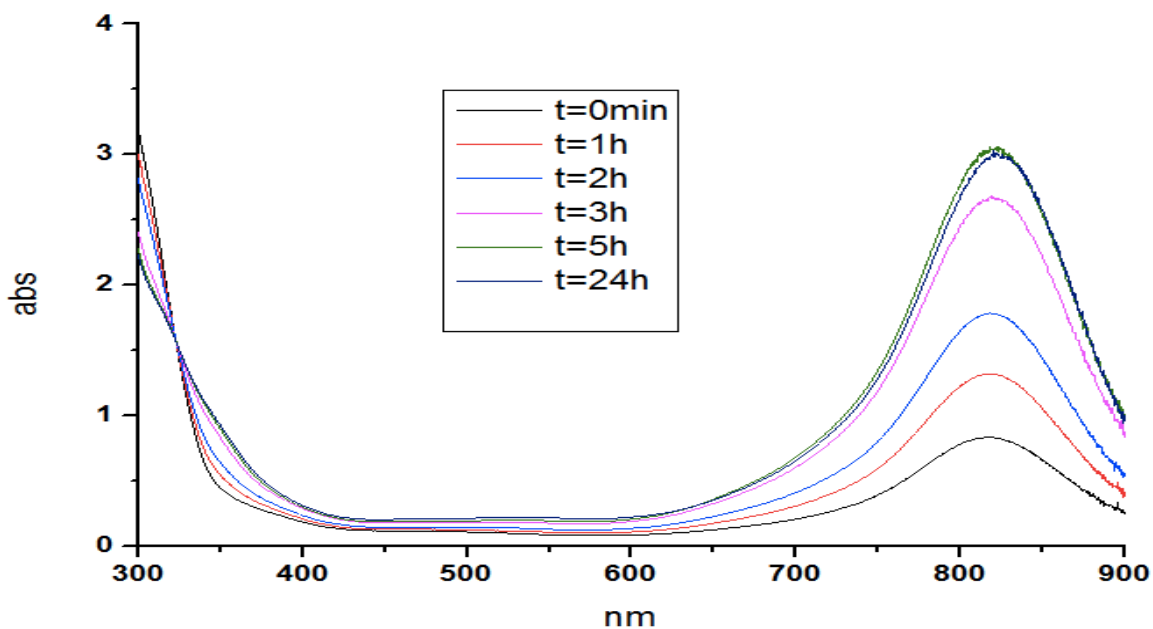
Μελετήσαμε τη παραγωγή υδρογόνου με ομογενή φωτοκατάλυση χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το σύμπλοκο του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη). Αρχικά, εξετάσαμε τη σταθερότητα του συμπλόκου και του συστήματος παραγωγής υδρογόνου με φάσματα ορατού-υπεριώδους τόσο θερμικά όσο και υπό ακτινοβολία αλλά και υπό την προσθήκη υδραργύρου για να διαπιστώσουμε αν η κατάλυση είναι ομογενής ή αν είναι ετερογενής. Παρατίθενται στη συνέχεια τα φάσματα του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) σε διαλύτη milliQ-H<sub>2</sub>O θερμικά (Σχήμα 43) και υπό ακτινοβολία (Σχήμα 48).

Αρχικά κάναμε φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος φλουορεσκεΐνης σε υδατικό διάλυμα τριαιθανολαμίνης. Η βασική παρατήρηση είναι ότι η χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης της φλουορεσκεΐνης στα 480nm μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, αυτό εξηγείται ως πλήρη καταστροφή της φλουορεσκεΐνης.



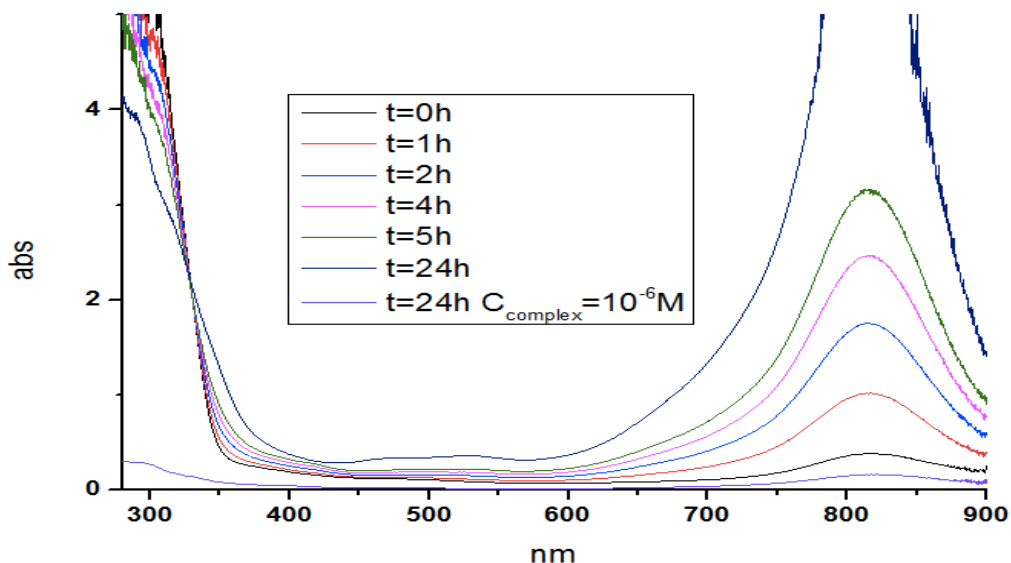
**Σχήμα 43. Φασματοσκοπική μελέτη της φλουορεσκεΐνης σε υδατικό διάλυμα TEOA**

Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη) με φάσματα UV-Vis έγινε σε αναλογία διαλυτών H<sub>2</sub>O:DMF 2:1 (Σχήμα 44), όπου παρατηρείται αύξηση της απορρόφησης που οφείλεται στις LLCT αλληλεπιδράσεις. Ισοσβεστικό σημείο εμφανίζεται στα 335nm, υποδεικνύοντας την δημιουργία ενός νέου συμπλόκου.



**Σχήμα 44. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη) σε αναλογία διαλυτών H<sub>2</sub>O:DMF 2:1.**

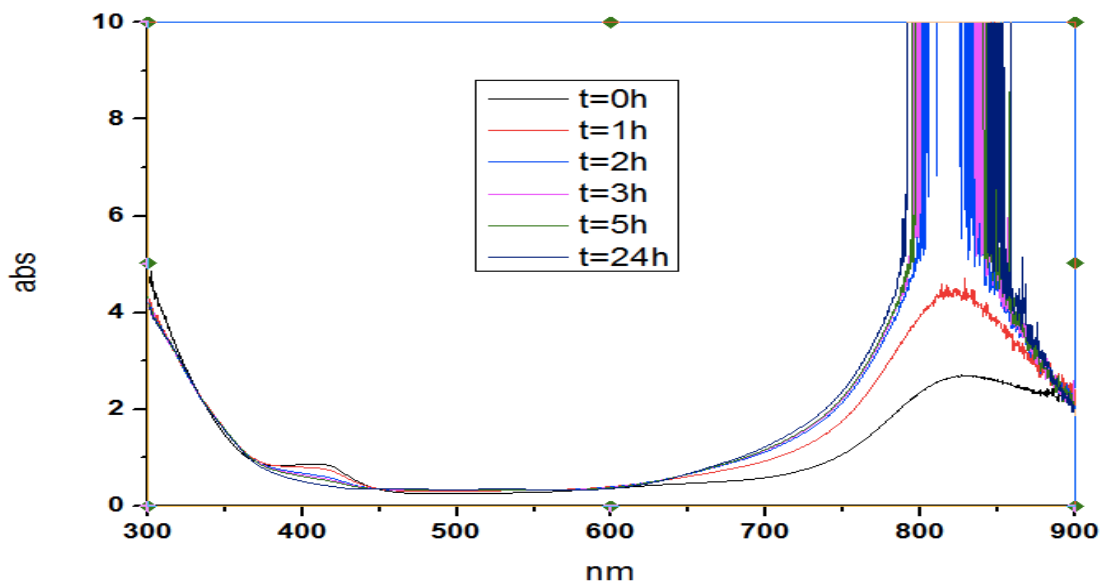
Φασματοσκοπική μελέτη με φάσματα UV-Vis έγινε επίσης στο σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινόλοδιαμίνη) σε διαλύτη DMF απουσία οξυγόνου (Σχήμα 45). Στο Σχήμα 45 παρατηρείται επίσης αύξηση της κορυφής που οφείλεται στις LLCT, αλλά παρατηρείται και ένα ισοσβεστικό σημείο στα 335nm που υποδεικνύει την δημιουργία ενός νέου συμπλόκου στον διαλύτη απουσία οξυγόνου.



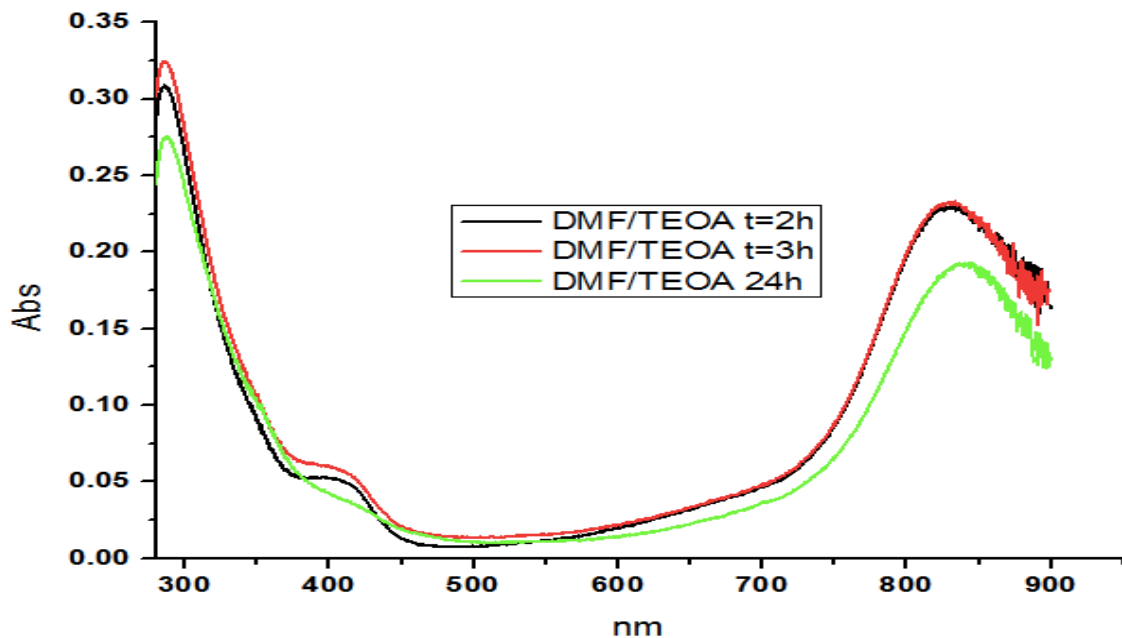
**Σχήμα 45. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινόλοδιαμίνη) σε διαλύτη DMF απουσία οξυγόνου.**

Με φάσματα UV-Vis έγινε φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινόλοδιαμίνη) σε διαλύτη DMF με προσθήκη TEOA, με σκοπό την διαπίστωση της σταθερότητας του παρουσία TEOA (Σχήμα 46). Η αύξηση της κόρυφης που οφείλεται στις LLCT αλληλεπιδράσεις είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τις δύο προηγούμενες μελέτες. Στην συγκεκριμένη όμως φασματοσκοπική μελέτη παρατηρούνται δύο ισοσβεστικά σημεία στα 333nm και στα 449nm, γεγονός που το σχηματισμό ενός νέου συμπλόκου. Επίσης στο Σχήμα 47 φαίνεται η φασματοσκοπική μελέτη με φάσματα UV-Vis συμπλόκου σε συγκέντρωση  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{M}$  με TEOA με σκοπό ώστε να παρατηρήσουμε τις κορυφές που οφείλονται στις LLCT αλληλεπιδράσεις. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 47 έχουμε μετατόπιση της κορυφής από τα 835nm στα 813 nm μετά το πέρας των 6 ωρών,

αλλά και αύξηση της απορρόφησης της κορυφής.



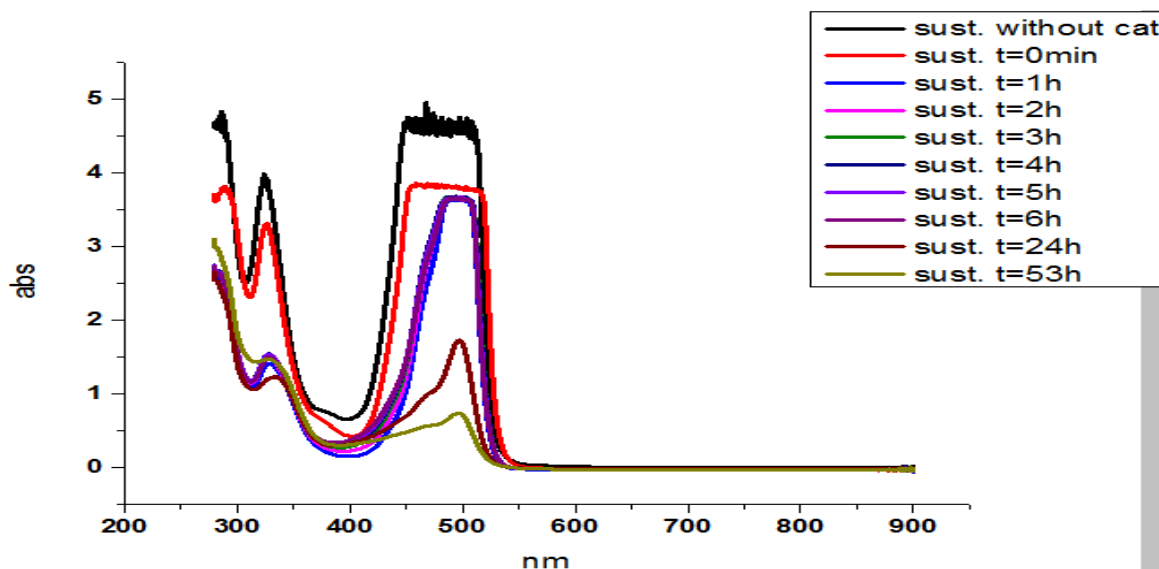
Σχήμα 46. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη) σε διαλύτη DMF με την προσθήκη TEOA.



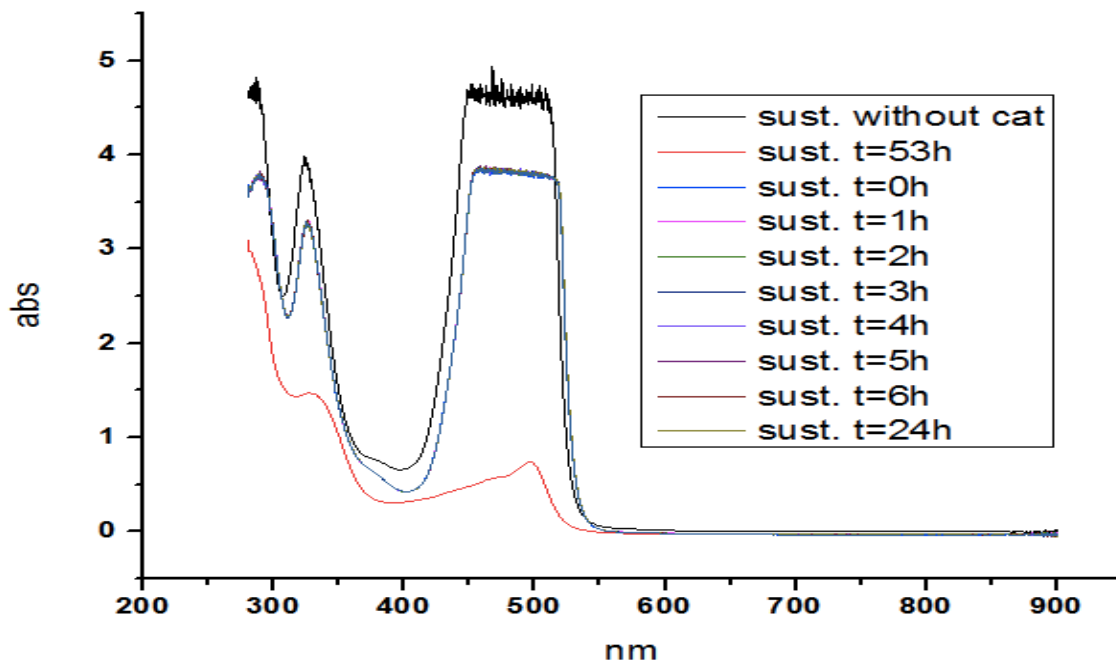
Σχήμα 47. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη) σε συγκέντρωση  $3,2 \cdot 10^{-6} M$  σε διαλύτη DMF με την προσθήκη TEOA.



Στην συνέχεια κάναμε φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη), της φλουορεσκεΐνης και της τριαιθανολαμίνης σε διαλύτη DMF:H<sub>2</sub>O σε αναλογία 2:1 ώστε να δούμε τι γίνεται φασματοσκοπικά στο σύστημα το οποίο παράγει υδρογόνο. Το σύστημα όπως παρατηρούμε έχει μία μεγάλη απορρόφηση στα 495nm που αποδίδεται στην φλουορεσκεΐνη και την βλέπουμε μειώνεται με το πέρασ των ωρών δηλαδή να καταστρέφεται. Επίσης η LLCT αλληλεπιδράσεις του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) δεν φαίνονται λόγω της μικρής συγκέντρωσης που βρίσκεται.

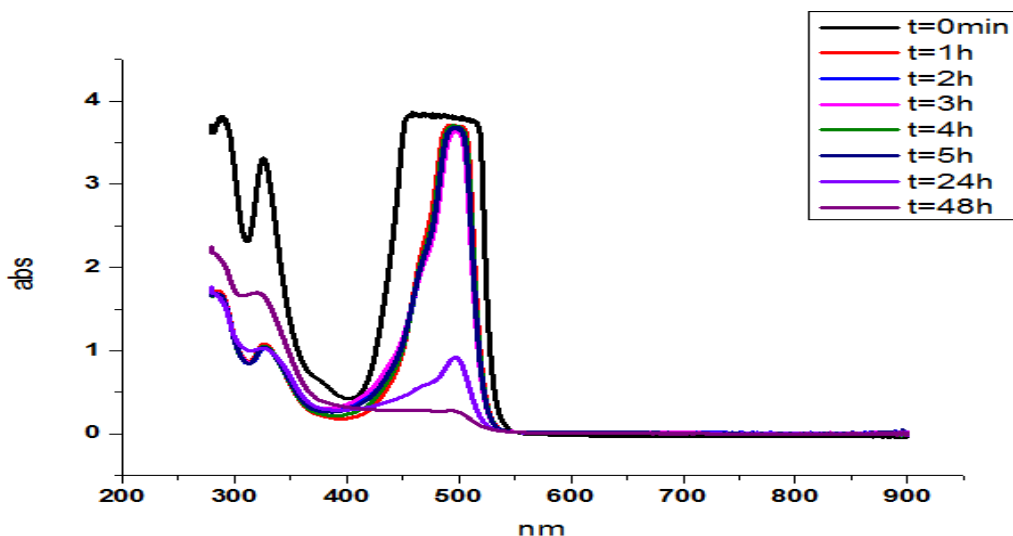


**Σχήμα 48. Φασματοσκοπική μελέτη με φάσματα UV-Vis του συστήματος Fluorescein 0,3mM, Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10<sup>-5</sup>M, ΤΕΟΑ 0,5M σε διαλύτη H<sub>2</sub>O:DMF 2:1 υπό ακτινοβοληση.**



**Σχήμα 49. Φασματοσκοπική μελέτη με φάσματα UV-Vis του συστήματος Fluorescein 0,3mM, Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)  $10^{-5}M$ , TEOA 0,5M σε διαλύτη  $H_2O:DMF$  2:1**

Στην φασματοσκοπική μελέτη του ίδιου συστήματος στο σκοτάδι παρατηρούμε μια σταθερότητα στην κορυφή της φλουορεσκεΐνης στα 495nm και μετά το πέρας των 53 ωρών παρατηρούμε την μείωση που υπάρχει στην αντίστοιχη φασματοσκοπική μελέτη υπό ακτινοβολία.



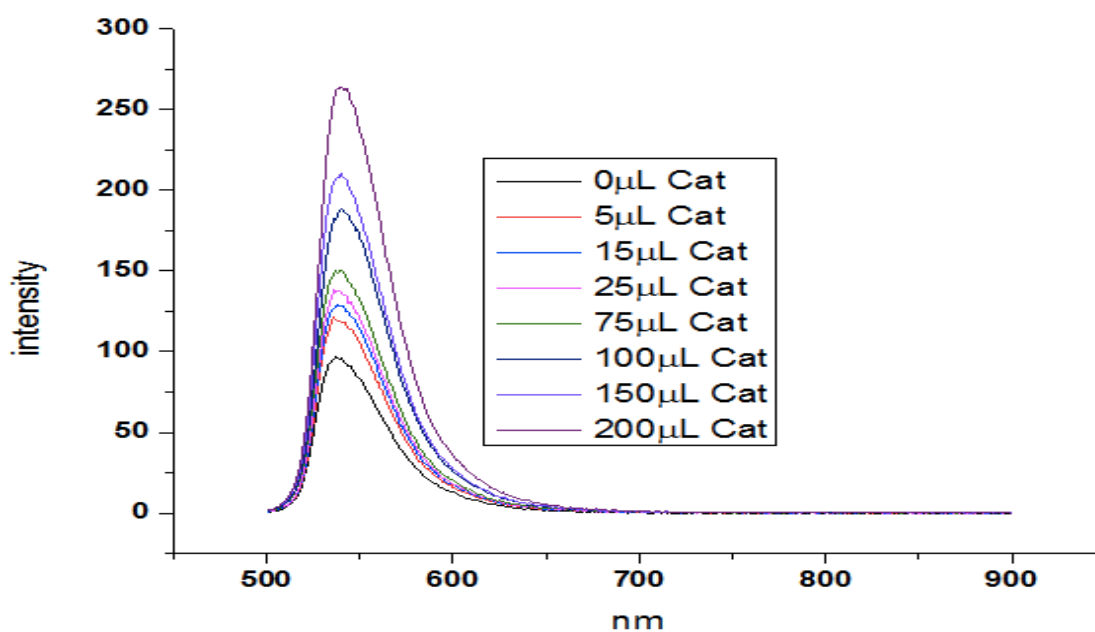
**Σχήμα 50. Φασματοσκοπική μελέτη με φάσματα Υν-Vis του συστήματος Fluorescein 0,3mM, Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη)  $10^{-5}$ M, TEOA 0,5M σε διαλύτη  $H_2O:DMF$  2:1 με Hg.**

Στην συνέχεια κάναμε φασματοσκοπική μελέτη του ίδιου συστήματος υπό ακτινοβολή με την προσθήκη Hg. Η παρατήρηση που επαναλαμβάνεται και στις τρεις φασματοσκοπικές μελέτες είναι η μείωση της κορυφής της φλουορεσκεΐνης αλλά στο σύστημα όπου προσθέσαμε Hg έχουμε την πλήρη καταστροφή της μετά από 48h, γεγονός που δεν συμβαίνει στις άλλες δύο φασματοσκοπικές μελέτες.

Παρακάτω παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής του φωτοευαίσθητοποιητή φλουορεσκεΐνη καθώς και η προσπάθεια για αποδιέγερση της από τον καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη), Σχημα 51. Παρατηρούμε όμως ένα αποτέλεσμα το οποίο με βάση την βιβλιογραφία δεν είναι απόσβεση αλλά η δημιουργία ενός νέου μορίου, δηλαδή έχουμε αύξηση της έντασης του φθορισμού της φλουορεσκεΐνης με την προσθήκη καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη)(Πίνακας 5).

**Πίνακας 5. Τιμές πειράματος απόσβεσης της φλουορεσκεΐνης από το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη).**

Intensity	$I_0/I_y$	$C_{cat}$	added x $\mu\text{L}$ Cat
96,736	1	0	0
121,671	0,795062094	0,00000125	5
128,334	0,753783097	0,00000373	15
138,605	0,69792576	0,0000062	25
150,181	0,644129417	0,0000183	75
187,952	0,5146846	0,0000242	100
210,306	0,459977366	0,000036	150
264,23	0,366105287	0,000047	200

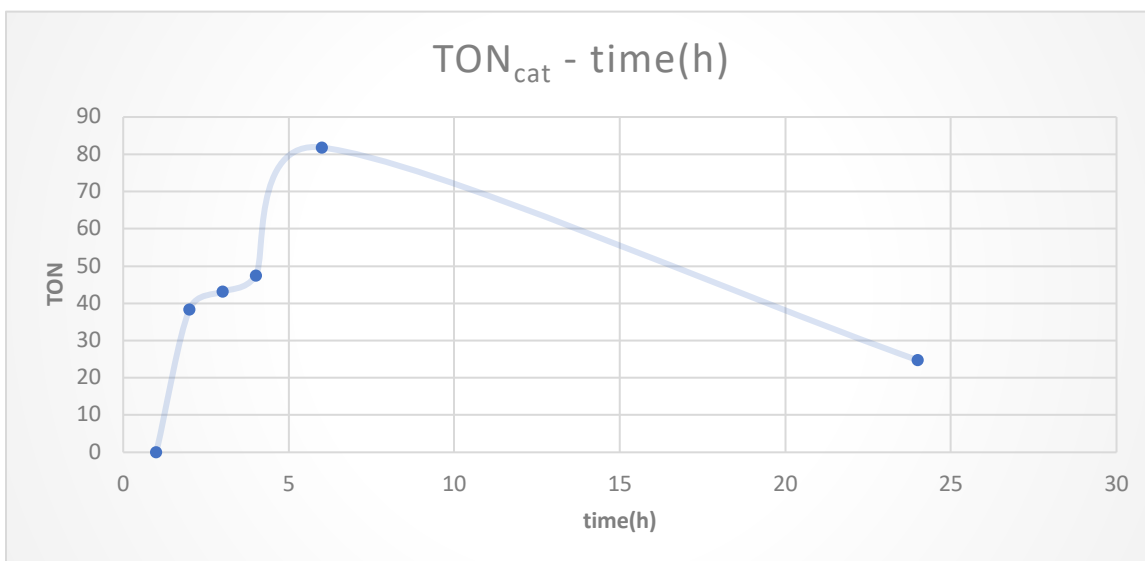


Σχήμα 51. Φάσμα εκπομπής της φλουορεσκείνης αυξανόμενης της συγκέντρωσης του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη).

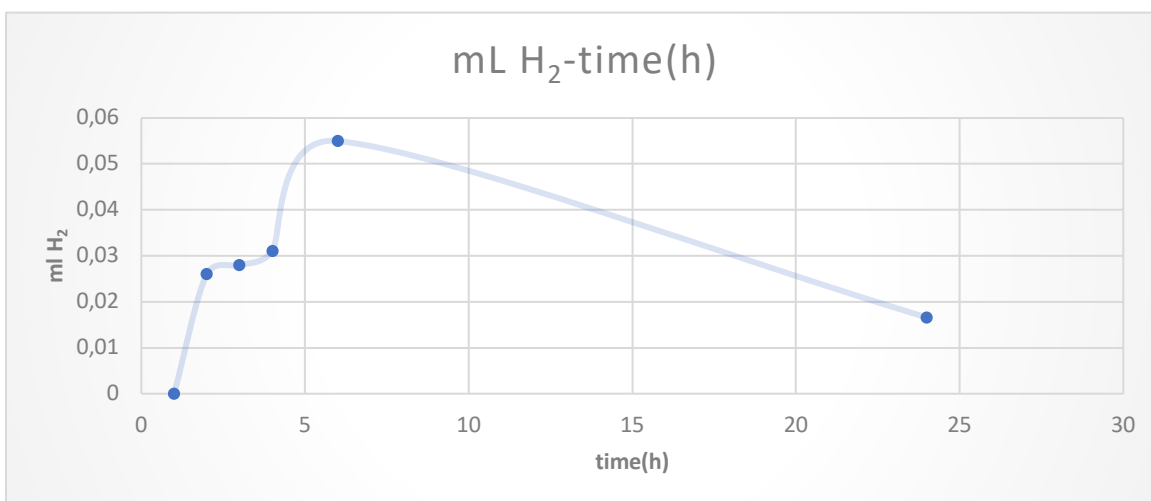
### **7.1.2 Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) ως καταλύτη.**

Όπως προαναφέραμε μελετούμε ένα ομογενές σύστημα τριών συστατικών, που αποτελείται από τον φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνη, τον καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) και τον δότη ηλεκτρονίων τριαιθανολαμίνη σε διαλύτη DMF:H<sub>2</sub>O, ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Η απόδοση του συστήματος εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του φωτοευαισθητοποιητή, του καταλύτη και σημαντικό ρόλο παίζει και η συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων αλλά και οι διαλύτες. Επιπλέον διεξήχθησαν πειράματα με προσθήκη Hg για να καταλάβουμε αν η κατάλυση είναι ομογενής ή είναι ημι-ομογενής με νανοσωματίδια.

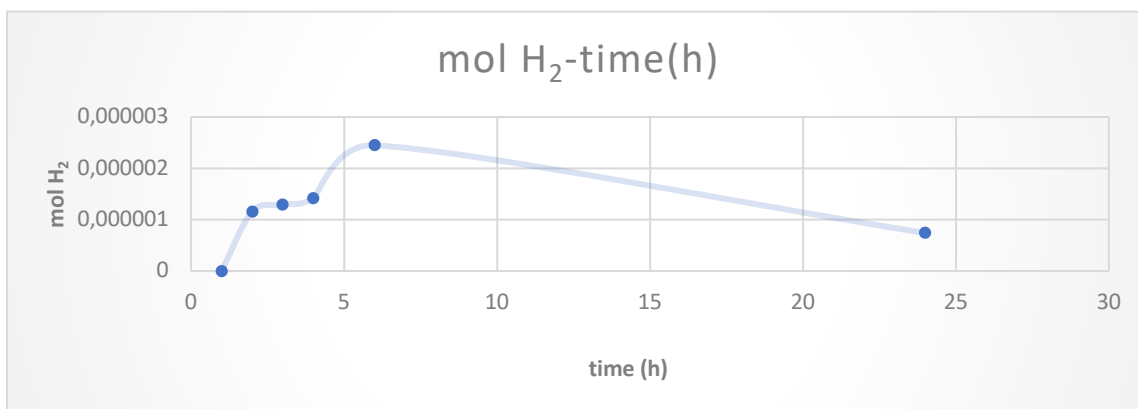
Αρχικά παρουσιάζονται τα γραφήματα TON, mL και mol παραγωγής υδρογόνου σε διάφορες συγκεντρώσεις του συμπλόκου ενώ οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών παραμένουν σταθερές. Στην συνέχεια θα παρουσιάσουμε ένα συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο σύστημα ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Αρχικά παρατίθενται τα γραφήματα για συγκέντρωση του καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) 10<sup>-6</sup>M ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος έχουν σταθερές συγκεντρώσεις φλουορεσκεΐνης 0,3mM, TEOA 0,5M και διαλύτες DMF:H<sub>2</sub>O 2:1. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα την μέγιστη απόδοση υπό ακτινοβολία το σύστημα την έχει στις 6 ώρες. Η μέγιστη απόδοση σε TON (mol H<sub>2</sub>/mol cat) είναι 81,82 και τα αντίστοιχα mL H<sub>2</sub> είναι 0,055 ενώ τα αντίστοιχα mol H<sub>2</sub> είναι 2,45\*10<sup>-6</sup> (Σχήμα 52,53,54).



**Σχήμα 52.** Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)  $10^{-6}M$ , φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

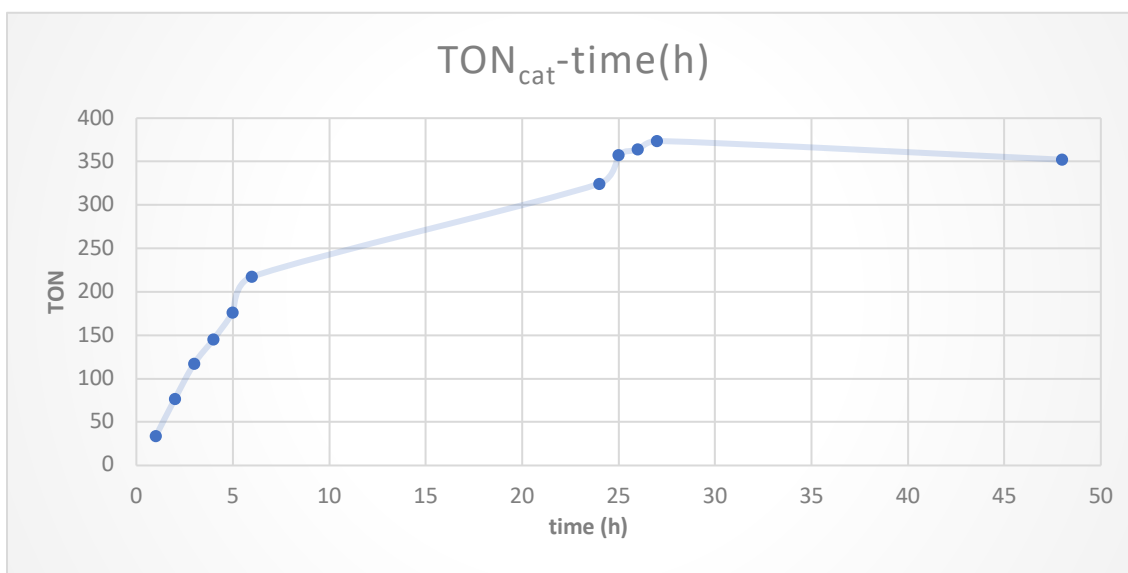


**Σχήμα 53.** Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)  $10^{-6}M$ , φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55

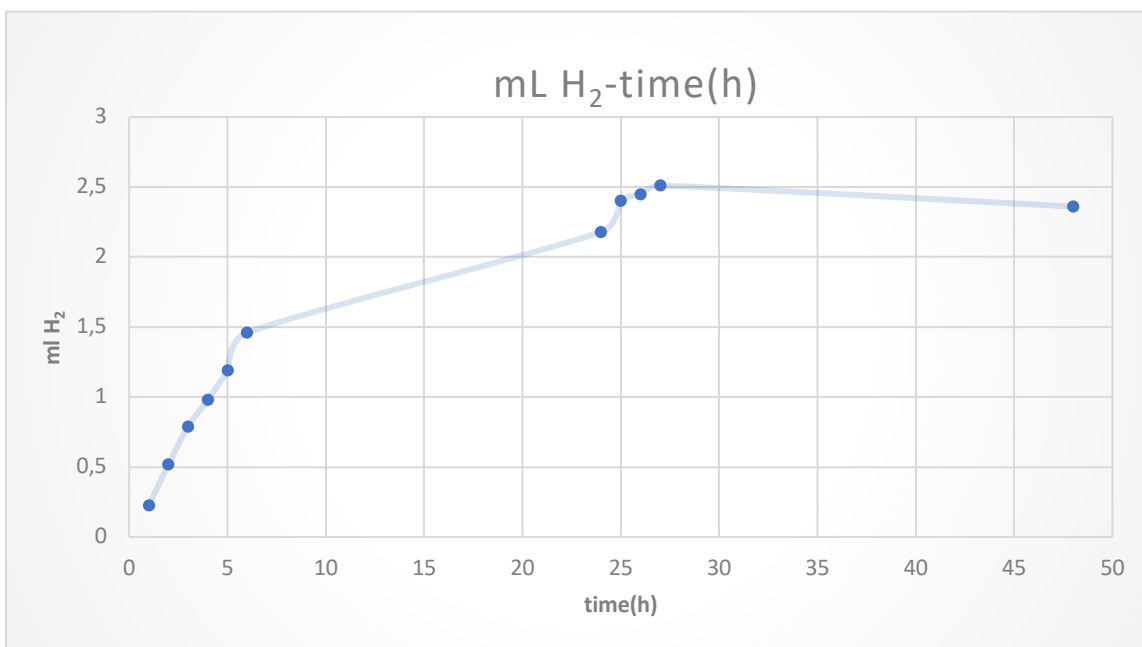


**Σχήμα 54.** Γράφημα mol H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10<sup>-6</sup>M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55

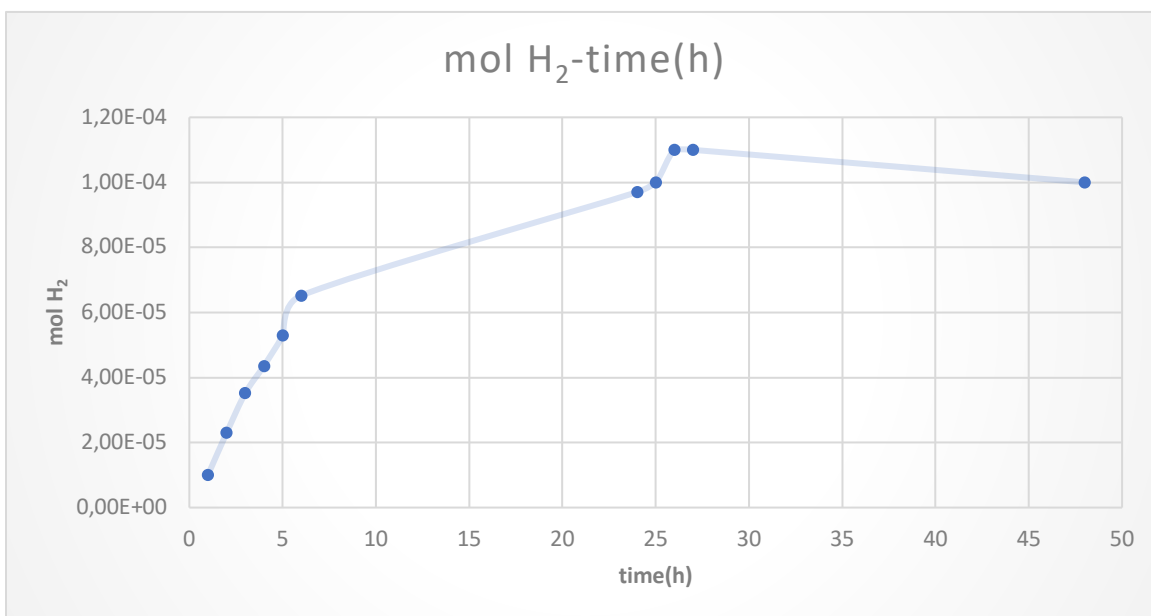
Στην συνέχεια επιλέξαμε να αυξήσουμε την συγκέντρωση του καταλύτη σε 10<sup>-5</sup>M διατηρώντας τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών ίδιες και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα(Σχήμα 55,56,57) όπου όπως παρατηρούμε ο χρόνος που παράγει το μέγιστο αυξήθηκε στις 27 ώρες ενώ ανέβηκε και η μέγιστη απόδοση σε TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat) στα 373,78 και τα αντίστοιχα mL H<sub>2</sub> είναι 2,51 ενώ τα αντίστοιχα mol H<sub>2</sub> είναι 1,10\*10<sup>-4</sup>.



**Σχήμα 55.** Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55



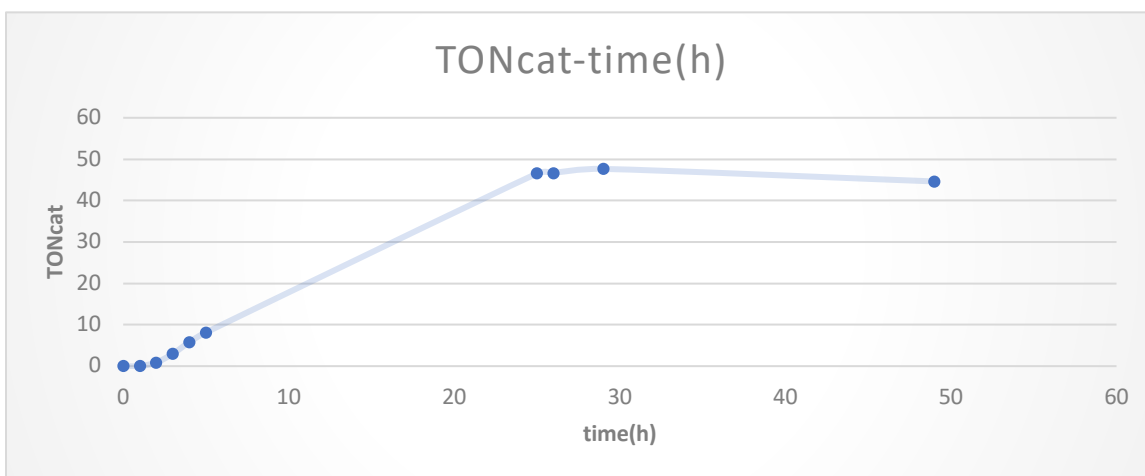
**Σχήμα 56.** Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.



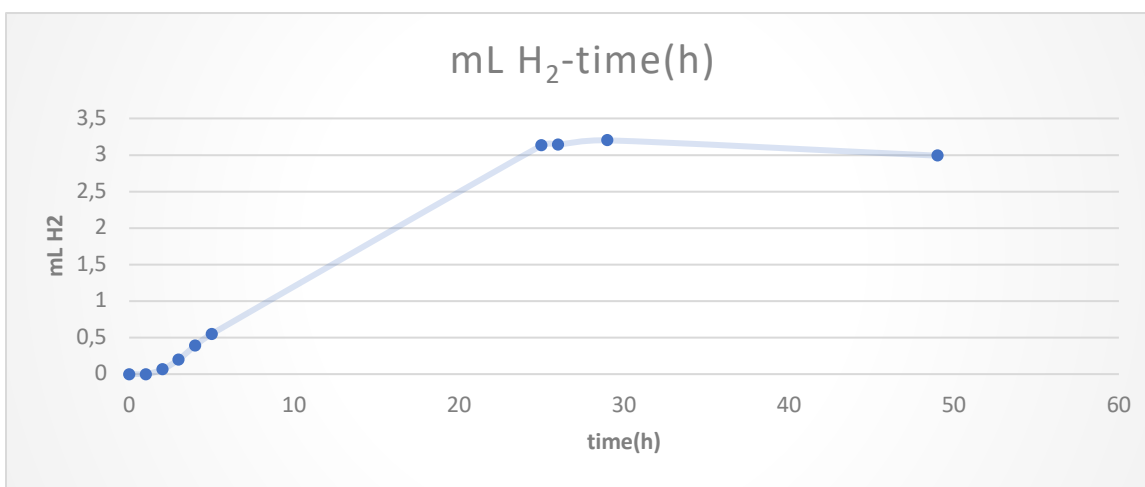
**Σχήμα 57.** Γράφημα mol H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.



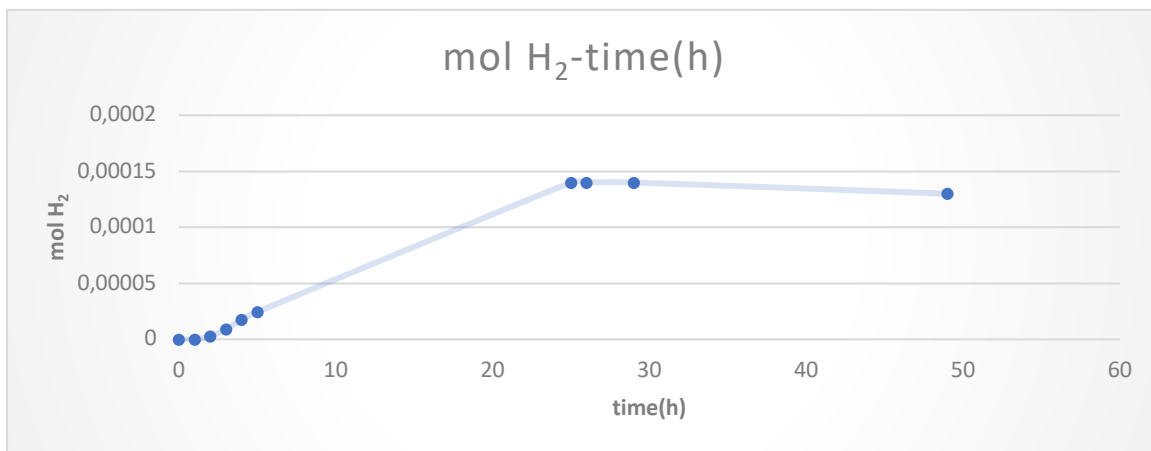
Εν συνεχεία ακολουθήσαμε τα αποτελέσματα της προηγούμενης μελέτης και εφόσον με αύξηση της συγκέντρωσης του συμπλόκου αυξήθηκε και η παραγωγή υδρογόνου, αυξήσαμε την συγκέντρωση του καταλύτη στα  $10^{-4}\text{M}$ , με τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών να παραμένουν ίδιες. Όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα η μέγιστη απόδοση σε TON(mol  $\text{H}_2$ /mol cat) μειώθηκε στα 47,65 ενώ αυξήθηκαν τα mL  $\text{H}_2$  στα 3,2 ενώ τα αντίστοιχα mol  $\text{H}_2$  είναι  $1,40 \cdot 10^{-4}$ . Γεγονός λογικό γιατί με αύξηση της συγκέντρωσης καταλύτη είναι φυσικό επόμενο να αυξηθεί η παραγωγή υδρογόνου σε mL  $\text{H}_2$  και αντίστοιχα σε mol  $\text{H}_2$ . (Σχήμα 58,59,60)



**Σχήμα 58.** Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)  $10^{-4}\text{M}$ , φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

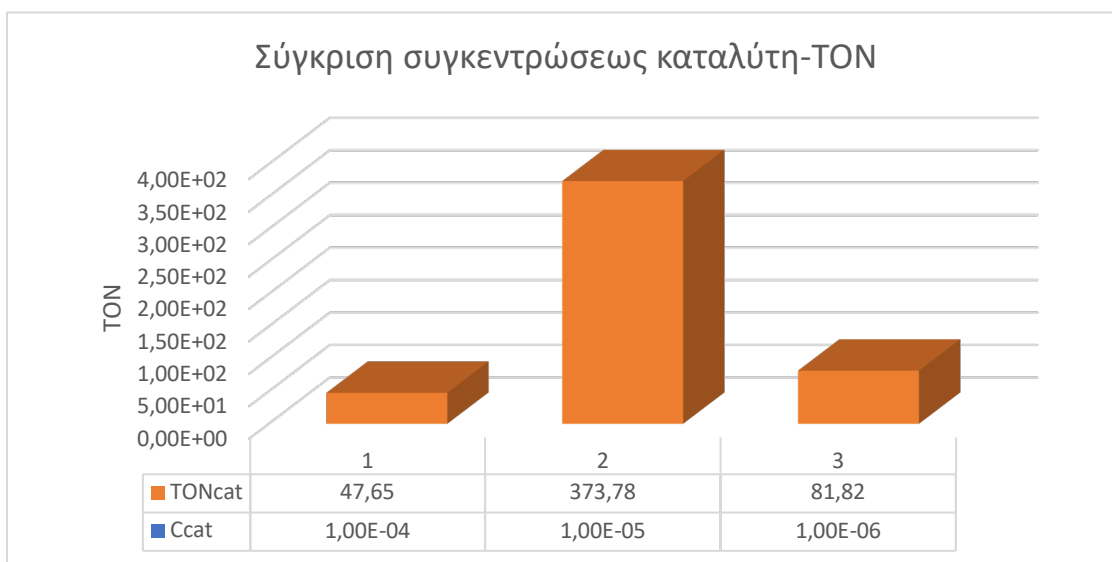


**Σχήμα 59. Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινόλοδιαμίνη) 10<sup>-4</sup>M, φλουορεσκέϊνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55**

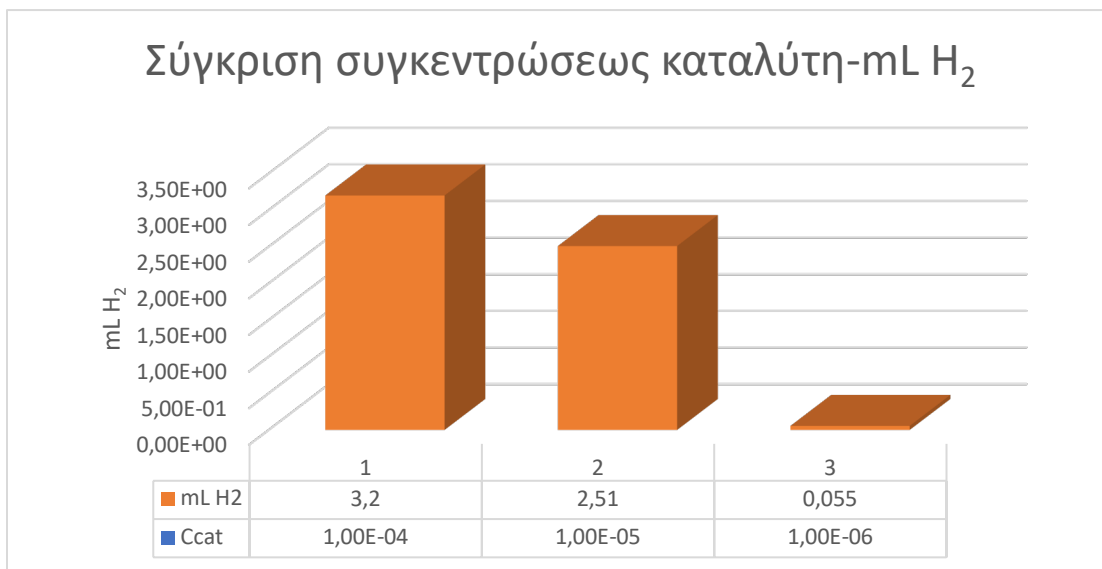


**Σχήμα 60. Γράφημα mol H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινόλοδιαμίνη) 10<sup>-4</sup>M, φλουορεσκέϊνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.**

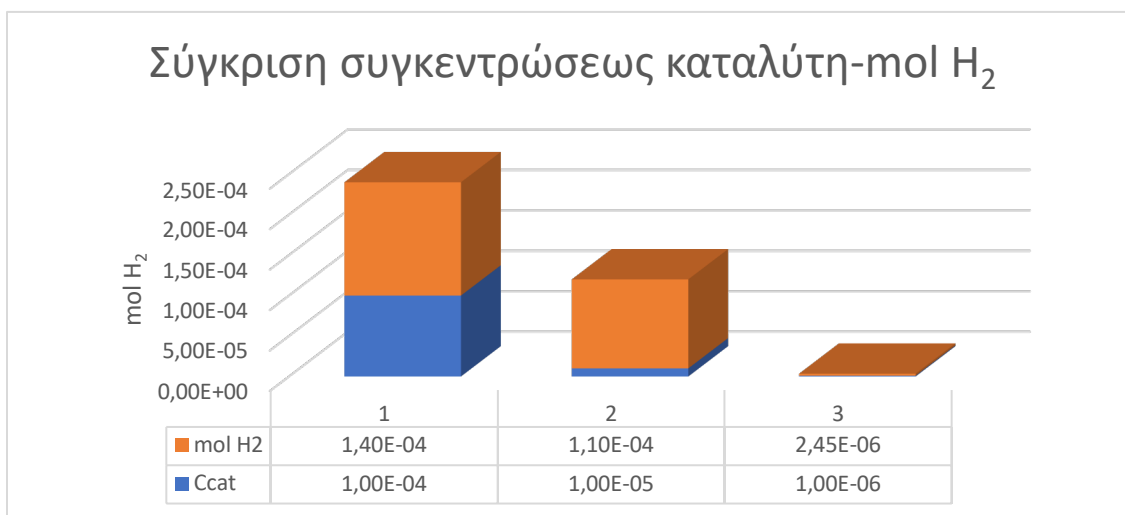
Στην συνέχεια παραθέτουμε τρία συγκριτικά διαγράμματα (Σχήμα 61,62,63) της επίδρασης της συγκέντρωσης του καταλύτη στο σύστημα παραγωγής υδρογόνου όπου παρατηρούμε ότι την μέγιστη αποδόση σε TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat) την έχει σε συγκέντρωση 10<sup>-5</sup>M ενώ σε mL H<sub>2</sub> και σε mol H<sub>2</sub> την έχει όταν είναι σε συγκέντρωση 10<sup>-4</sup>M.



**Σχήμα 61.** Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) στα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη), φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.



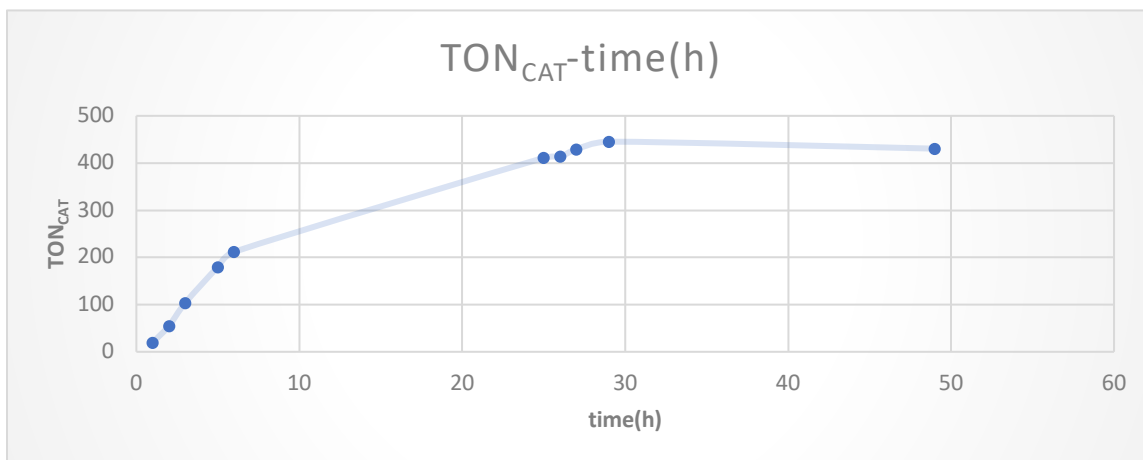
**Σχήμα 62.** Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) στα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.



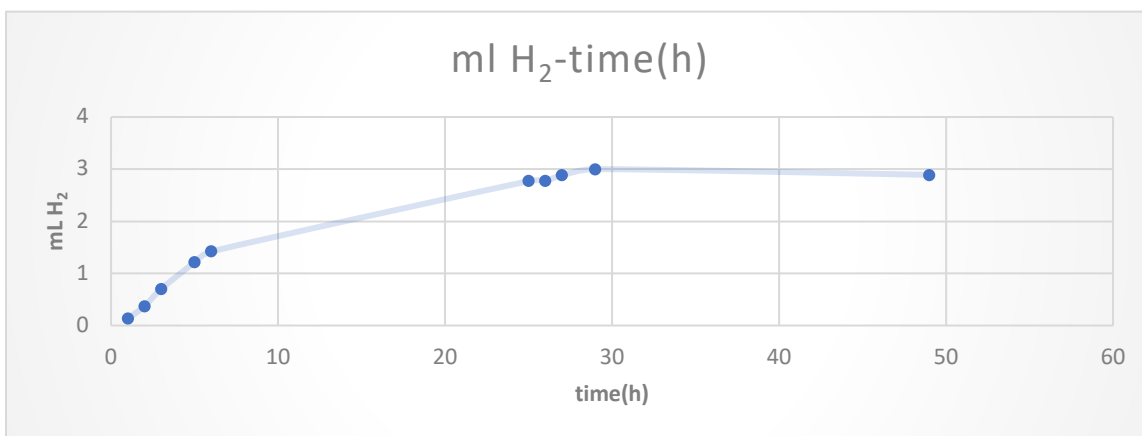
**Σχήμα 63.** Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη) στα mol H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-

**αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη), φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.**

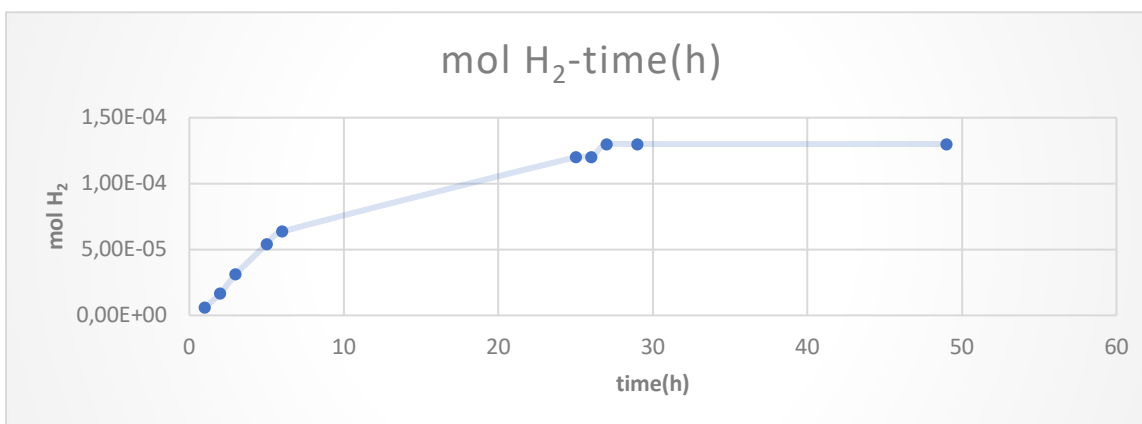
Το επόμενο βήμα για την βελτιστοποίηση του συστήματος ήταν η αλλαγή της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιήτη που στο σύστημα μας είναι η φλουορεσκεΐνη κρατώντας τις συγκεντρώσεις των άλλων συστατικών του συστήματος ίδιες και κρατώντας ως καλύτερη συγκέντρωση καταλύτη το 10<sup>-5</sup>M. Δοκιμάσαμε πέντε συγκεντρώσεις του φωτοευαισθητοποιήτη, με καλύτερη συγκέντρωση το 1mM. Τα αποτελέσματα που παρατίθενται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 64,65,66) είναι με την συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης στα 1mM τα όποια είναι τα αποδοτικότερα, δηλαδή τα TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat) αυξήθηκαν στα 445,25 τα mL H<sub>2</sub> στα 3 ενώ τα mol H<sub>2</sub> είναι 0,00013.



**Σχήμα 64. Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.**

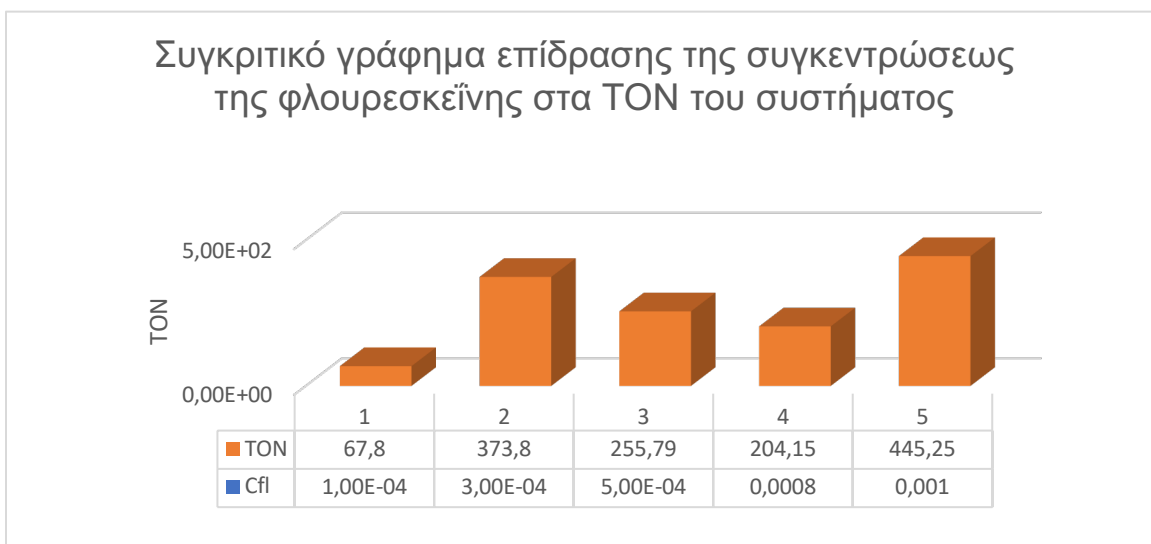


**Σχήμα 65.** Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινούλοδιαμίνη) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.



**Σχήμα 66.** Γράφημα mol H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινούλοδιαμίνη) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

Παρακάτω παρατίθεται δύο συγκριτικά διαγράμματα (Σχήμα 67,68) της επίδρασης της συγκέντρωσης της φλουορεσκεΐνης στο σύστημα ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο μέγιστα χωρίς να υπάρχει κάποια πολύ συγκεκριμένη τάση ως προς το πως επηρεάζει η συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης το σύστημα.



**Σχήμα 67.** Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουρεσκεΐνης στα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη)  $10^{-5}M$ , φλουρεσκεΐνη σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

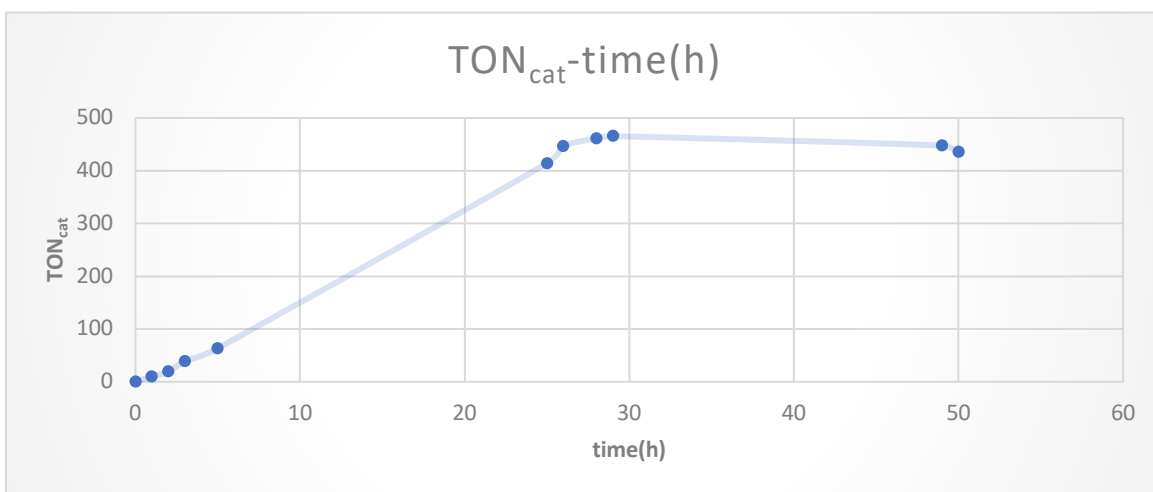


**Σχήμα 68.** Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουρεσκεΐνης στα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη)  $10^{-5}M$ , φλουρεσκεΐνη σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

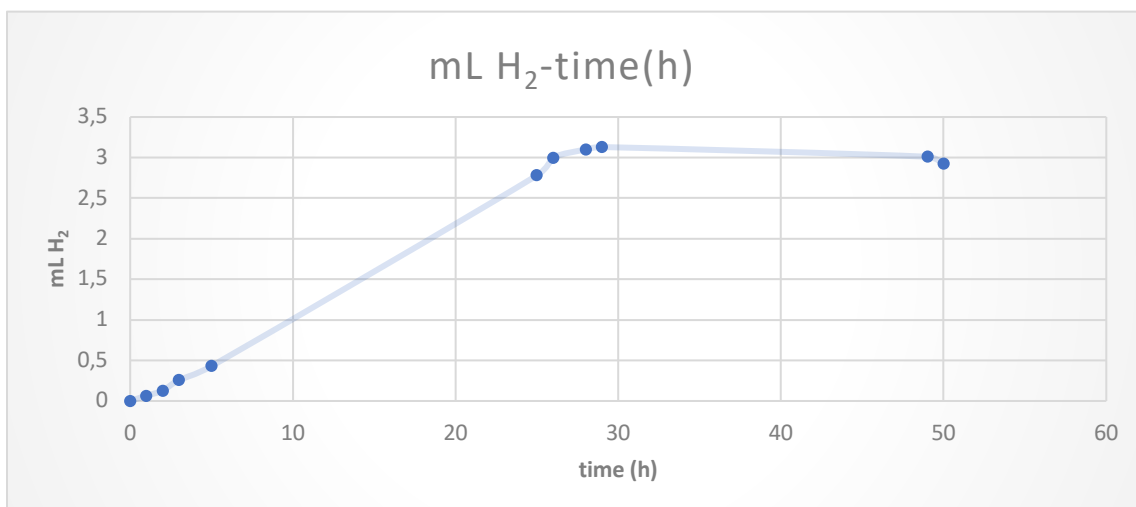
Στην συνέχεια για την περαιτέρω βελτιστοποίηση του συστήματος μεταβάλλαμε την συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων δηλαδή της

τριαθανολαμίνης. Κρατώντας σταθερές τις συγκεντρώσεις των άλλων συστατικών στο σύστημα αλλάξαμε τις συγκεντρώσεις του ΤΕΟΑ σε τρία διαφορετικά συστήματα σε 0,1M, 0,3M και 1M και δεν υπήρχε διαφορά στην παραγωγή υδρογόνου τόσο στα ΤΟΝ αλλά και στα mL H<sub>2</sub> και στα mol H<sub>2</sub>. Αυτό που συμπεραίνουμε από τα πειράματα με αλλαγή της συγκέντρωσης του ΤΕΟΑ είναι ότι πρακτικά η συγκέντρωση του ΤΕΟΑ δεν επηρεάζει καθόλου το σύστημα σε σχέση με την παραγωγή του σε υδρογόνο.

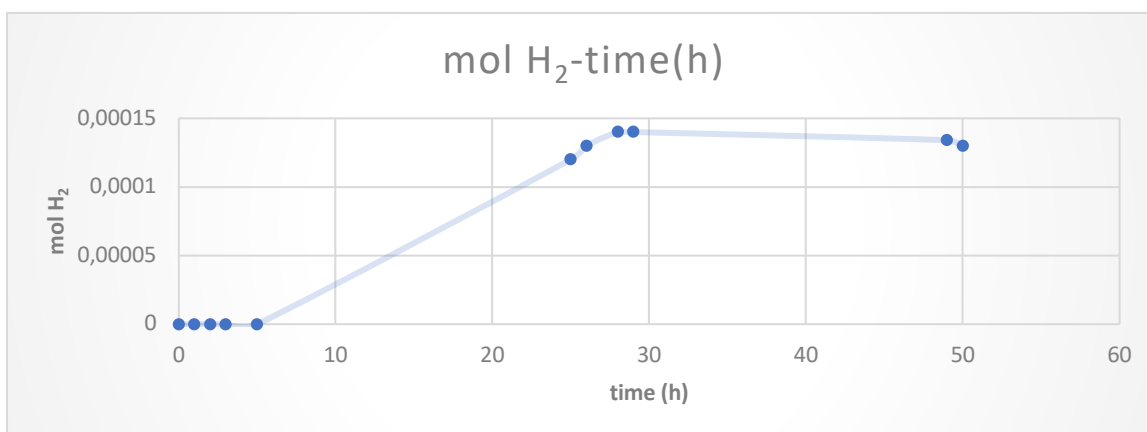
Έπειτα προσπαθήσαμε να δουλέψουμε σε σύστημα φιλικότερο προς το περιβάλλον δηλαδή σύστημα όπου θα είναι διαλυτό σε νερό. Για το λόγο αυτό προστίθεται ποσότητα καταλύτη διαλυμένος σε 400μL DMF στο τέλος. Πρακτικά το σύστημα μας έχει μόνο διαλύτη το νερό γιατί η αναλογία τους είναι 75 H<sub>2</sub>O:1 DMF. Διαπιστώσαμε μετά από αυτό το πείραμα ότι όπως φαίνεται και στα διαγράμματα είναι το αποδοτικότερο σύστημα παραγωγής υδρογόνου τόσο σε ΤΟΝ(mol H<sub>2</sub>/mol cat) όπου είναι 465,46 τα mL H<sub>2</sub> που είναι 3,13 και τα mol H<sub>2</sub> είναι 0,00014.(Σχήμα 69,70,71).



**Σχήμα 69.** Γράφημα ΤΟΝ του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M H<sub>2</sub>O pH=9,88.



**Σχήμα 70.** Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M H<sub>2</sub>O pH=9,88.



**Σχήμα 71.** Γράφημα mol H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M H<sub>2</sub>O pH=9,88.

Το σύστημα με την μεγαλύτερη απόδοση εξετάστηκε θερμικά όπου επιβεβαιώθηκε ότι δεν εκλύεται καθόλου υδρογόνο. Αυτό οδηγεί στο γεγονός ότι το μελετούμενο σύστημα είναι φωτοκαταλύτικό.

Συμπερασματικά το αποδοτικότερο σύστημα σε παραγωγή υδρογόνο με χρήση ως καταλύτη το Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαιίνυλοδιαμίνη) σε συγκέντρωση 10<sup>-5</sup>M, η φλουορεσκεΐνη σε συγκέντρωση 1mM το ΤΕΟΑ σε συγκέντρωση 0,5M και διαλύτης H<sub>2</sub>O και 400μL DMF.

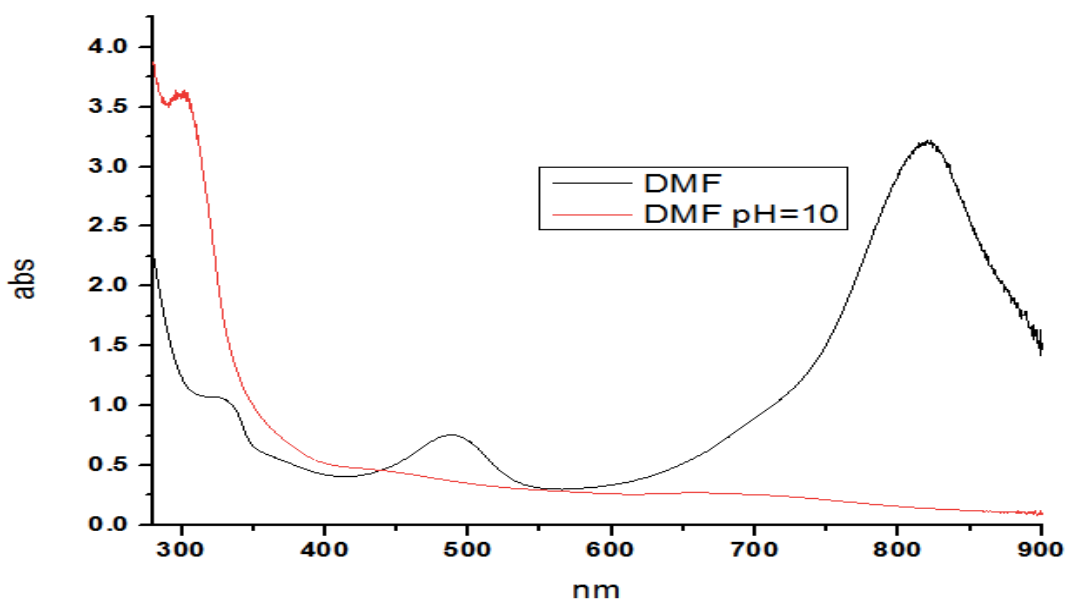


## 7.2 Φασματοσκοπική μελέτη και ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).

### 7.2.1 Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).

Αρχικά έγινε κινητική του συμπλόκου για να διαπιστώσουμε την σταθερότητα του σε διαλύτη DMF(Σχήμα 29).Όπως βλέπουμε το σύμπλοκο παραμένει πρακτικά σταθερό σε διαλύτη DMF το μόνο που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι μια μικρή μείωση της απορρόφησης της κορυφής που χαρακτηρίσαμε προηγουμένως ως MLCT του νικελίου.

Επίσης πήραμε φάσμα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) σε pH=10 σε διαλύτη DMF.Στο Σχήμα 72 εμφανίζεται το φάσμα UV-Vis του συμπλόκου σε pH=10 και παρατηρούμε μείωση της κορύφης που οφείλεται στις LLCT αλληλεπιδράσεις και μεταφορα στα 675nm σε σχέση με το φάσμα του συμπλόκου σε DMF,αλλά επίσης παρατηρούμε και μεγάλη μείωση της κορυφης που οφείλεται στις MLCT αλληλεπιδράσεις.

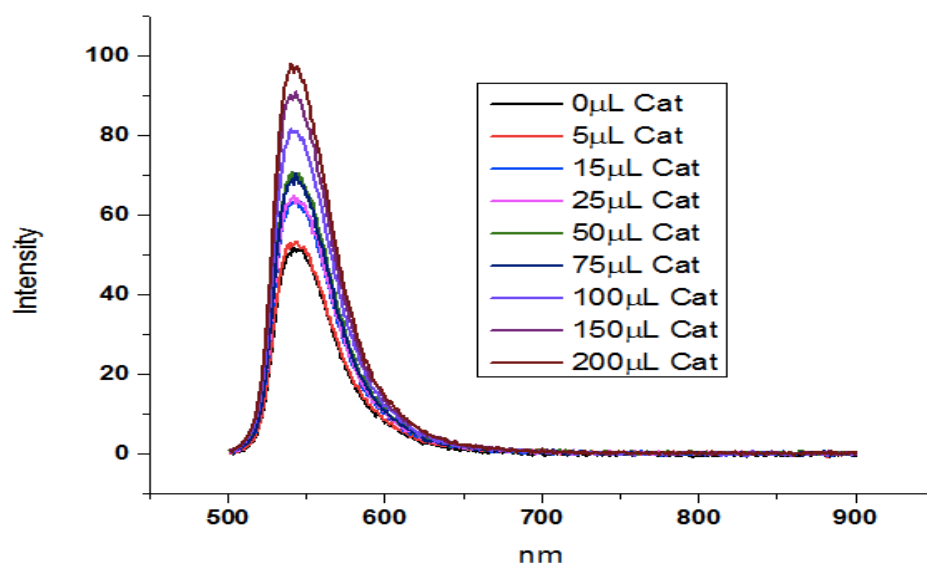


**Σχήμα 72. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) σε συγκέντρωση  $10^{-5}M$  σε διαλύτη DMF σε pH=10 και σε διαλύτη DMF.**

Παρακάτω παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής του φωτοευαίσθητοποιητή φλουορεσκεΐνη καθώς και η προσπάθεια για αποδιεγερσή της από τον καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ). Παρατηρούμε όμως το ίδιο αποτέλεσμα το οποίο παρατηρήσαμε και στο σύμπλοκο που αναφέραμε προηγουμένως δηλαδή την αύξηση της έντασης της εκπομπής της φλουορεσκεΐνης με αποτέλεσμα να συμπεραίνουμε ότι πολύ πιθανή η δημιουργία ενός νέου μορίου.

**Πίνακας 6. Τιμές πειράματος απόσβεσης της φλουορεσκεΐνης από το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).**

Intenensity	$I_0/I_y$	$C_{cat}$	added $\mu L$ cat
51,685	1	0	0
53,408	0,967738916	0,00000125	5
63,084	0,81930442	0,00000373	15
64,987	0,795312909	0,0000062	25
69,365	0,745116413	0,0000122	50
70,435	0,733797118	0,0000183	75
81,641	0,633076518	0,0000242	100
89,484	0,57758929	0,000036	150
98,007	0,527360291	0,000047	200



Σχήμα 73. Απόσβεση του φθορισμού της φλουορεσκεΐνης αυξανόμενης της συγκέντρωσης του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).

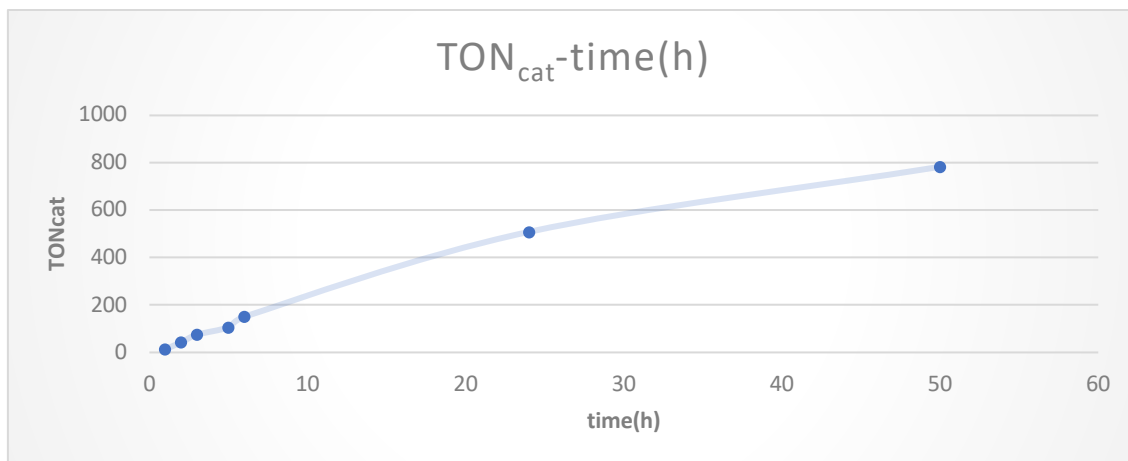
### 7.2.2 Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) ως καταλύτη.

Και σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκε ένα ομογενές σύστημα τριών συστατικών, που αποτελείται από τον φωτοευαίσθητοποιητή φλουορεσκεΐνη, τον καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) τον δότη ηλεκτρονίων τριαιθανολαμίνη σε διαλύτη DMF:H<sub>2</sub>O.

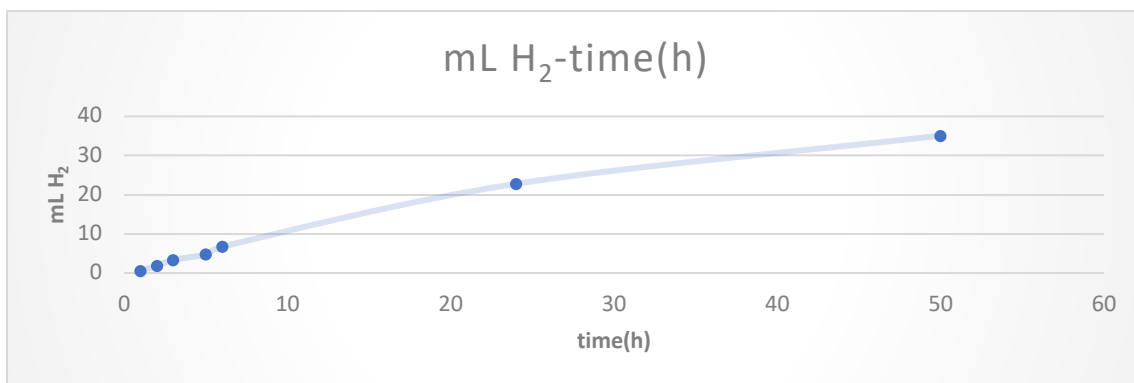
Η μελέτη διατηρώντας σταθερές τις συγκεντρώσεις όλων των συστατικών του συστήματος εκτός από την συγκέντρωση του καταλύτη.

Στο πρώτο σύστημα που μελετήθηκε η συγκέντρωση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) ήταν 10<sup>-4</sup>M, της φλουορεσκεΐνη 1mM, της τριαιθανολαμίνη 0,5M και αναλογία διαλυτών DMF:H<sub>2</sub>O 2:1. Σε αυτό το σύστημα η παραγωγή υδρογόνου σε TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat) είναι 783,11 τα mL H<sub>2</sub>

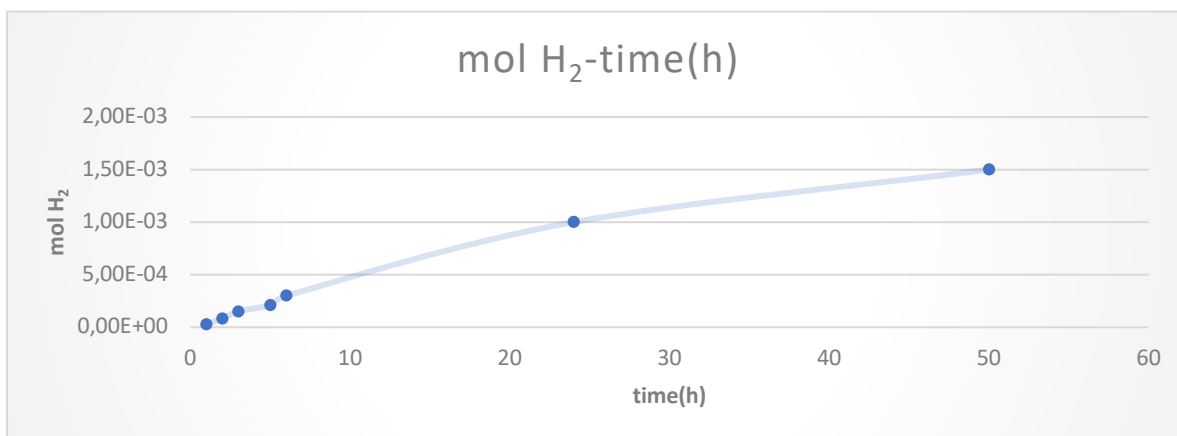
είναι 35,083 και τα mol H<sub>2</sub> είναι 0,0015 και το σύστημα παρουσιάζει μέγιστο στις 50 ώρες όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα. (Σχήμα 74,75,76).



**Σχήμα 74.** Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-4</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

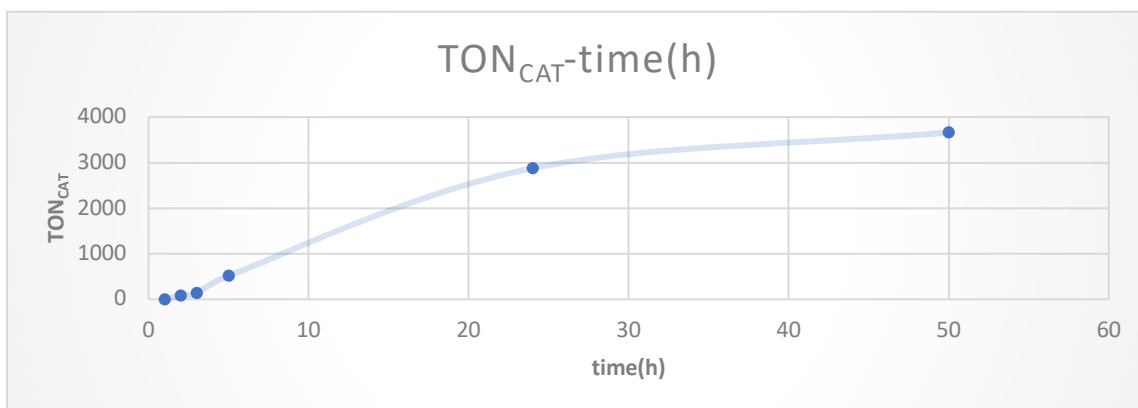


**Σχήμα 75.** Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-4</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

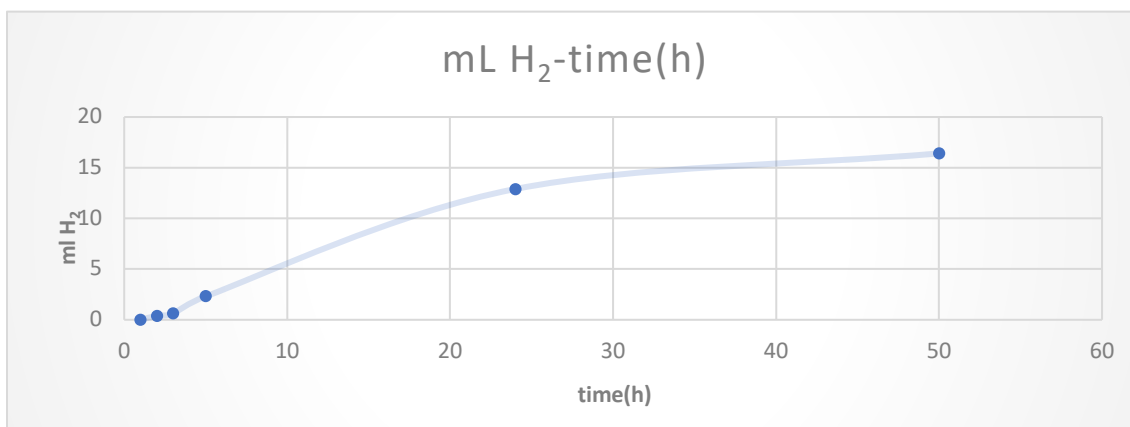


**Σχήμα 76.** Γράφημα mol H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-4</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

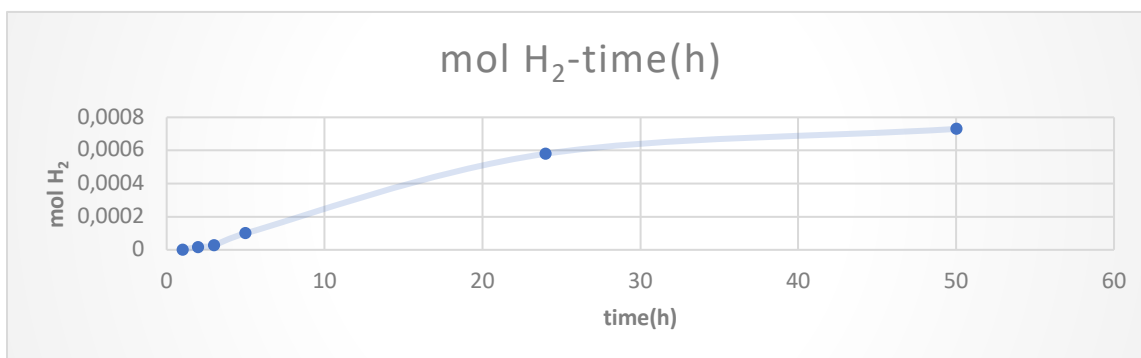
Ακολούθως διατηρήθηκαν σταθερές οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών του συστήματος και μεταβλήθηκε η συγκέντρωση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) σε 10<sup>-5</sup>M, όπου διαπιστώθηκε ραγδαία αύξηση των TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat) σε 3663,13 ενώ τόσο τα mL H<sub>2</sub> όσο και τα mol H<sub>2</sub> μειώθηκαν σε 16,41ml και 0,00073mol αντίστοιχα. Το σύστημα παρουσιάζει μέγιστο στις 50 ώρες και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνολικά στα παρακάτω διαγράμματα.(Σχήμα 77,78,79)



**Σχήμα 77.** Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

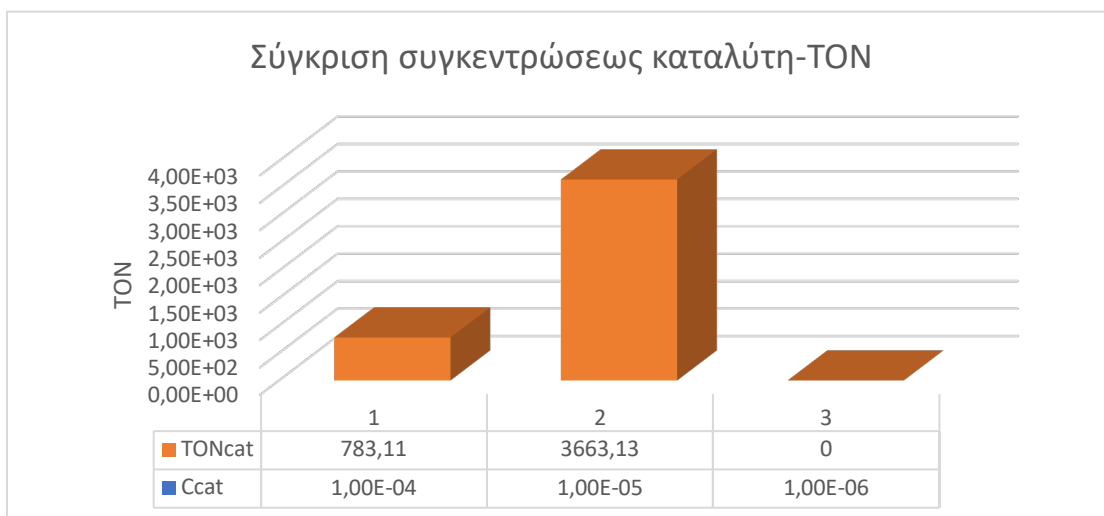


**Σχήμα 78.** Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

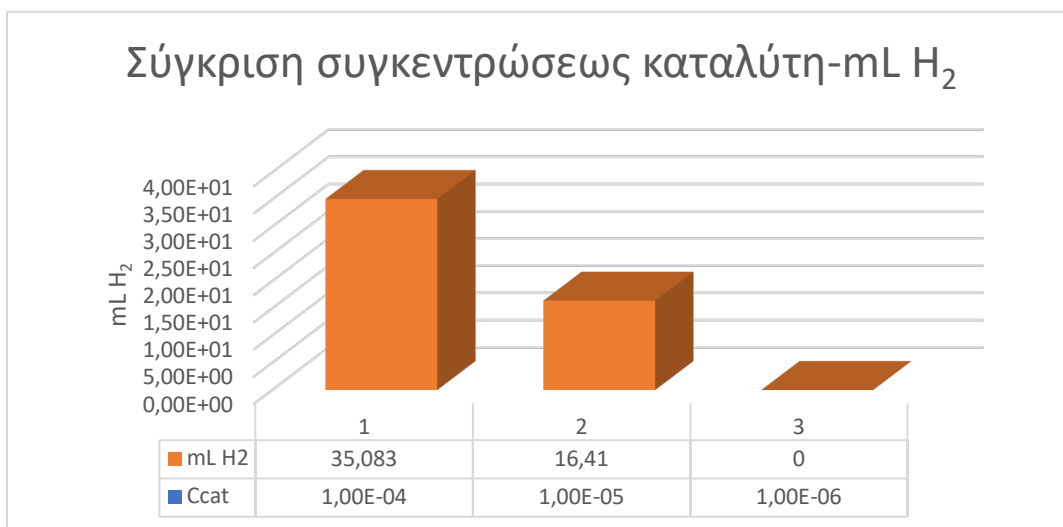


**Σχήμα 79.** Γράφημα mol H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-5</sup>M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

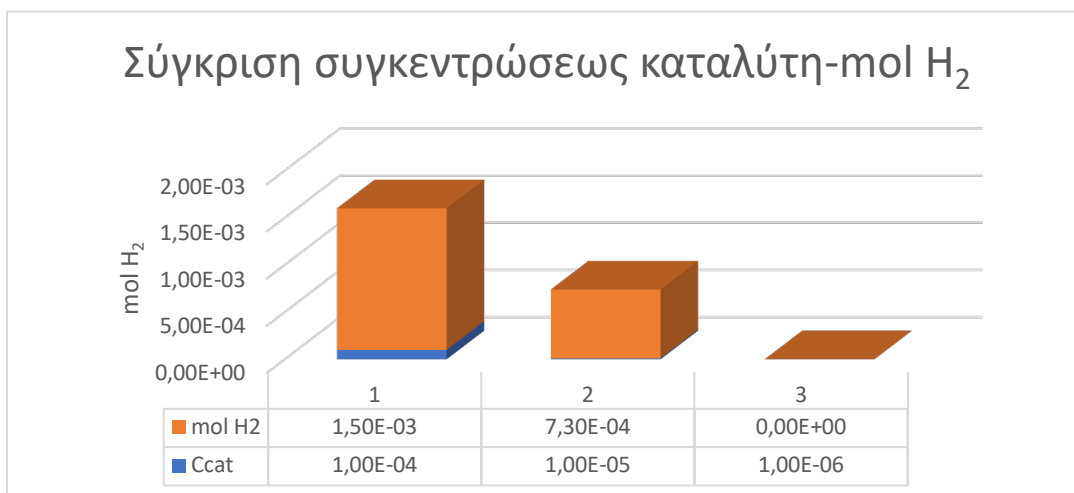
Έπειτα μειώσαμε και άλλο την συγκέντρωση του συμπλόκου σε 10<sup>-6</sup>M όπου δεν είχαμε καθόλου παραγωγή υδρογόνου. Παρακάτω παρατίθενται τρία συγκριτικά διαγράμματα ώστε να δείξουμε την επίδραση της συγκέντρωσης του συμπλόκου στο σύστημα και παρατηρούμε από τα διαγράμματα ότι με μείωση της συγκέντρωσης έχουμε αύξηση των TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat) ενώ έχουμε μείωση τόσο των mL H<sub>2</sub> όσο και των mol H<sub>2</sub>.(Σχήματα 80,81,82)



**Σχήμα 80.** Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) στα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ), φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

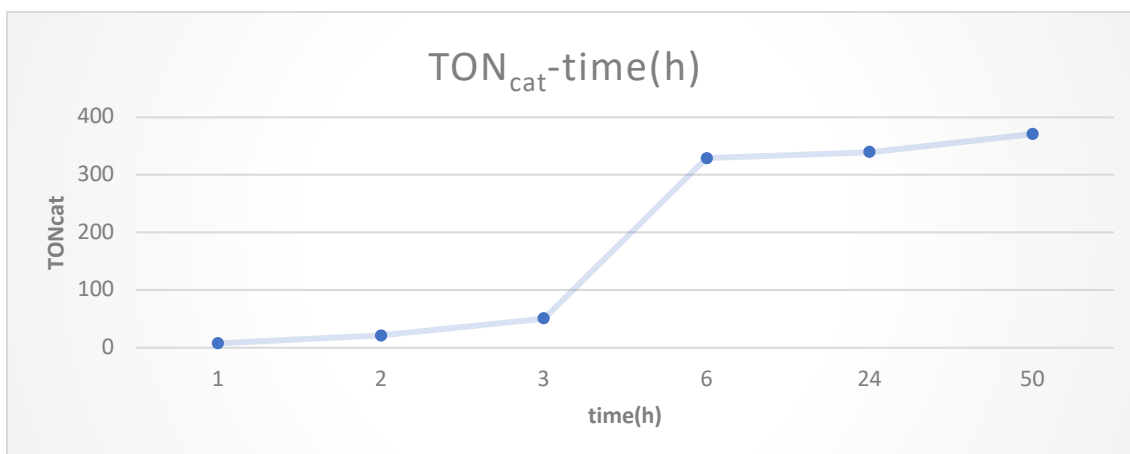


**Σχήμα 81.** Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) στα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ), φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.



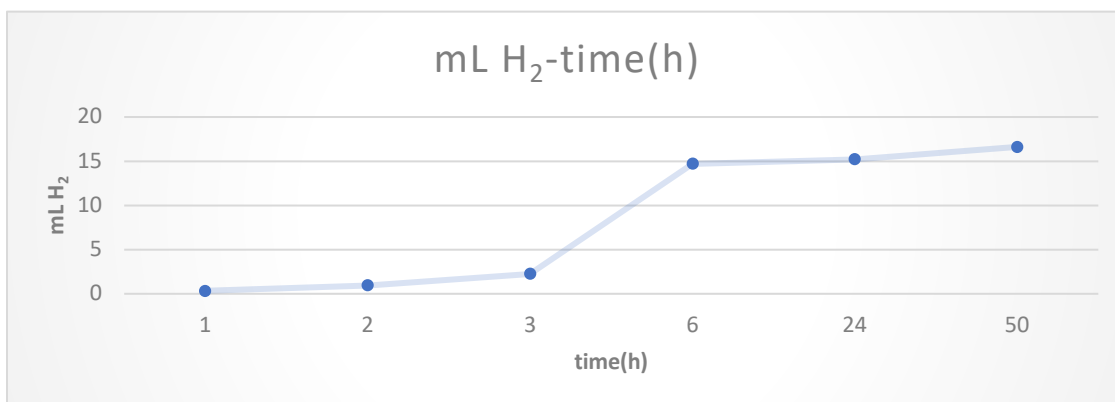
**Σχήμα 82. Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) στα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ), φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.**

Στην συνέχεια με σκοπό την βελτιστοποίηση του συστήματος ως προς την παραγωγή υδρογόνου κρατήσαμε σταθερή την συγκέντρωση του καταλύτη σε 10<sup>-4</sup>M και αλλάξαμε την συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης, ξεκινώντας από συγκέντρωση 0,1mM όπου τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα και είναι TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat)=370,89 ,mL H<sub>2</sub>=16,62 αλλά mol H<sub>2</sub>=0,00074.(Σχήμα 83,84,85)

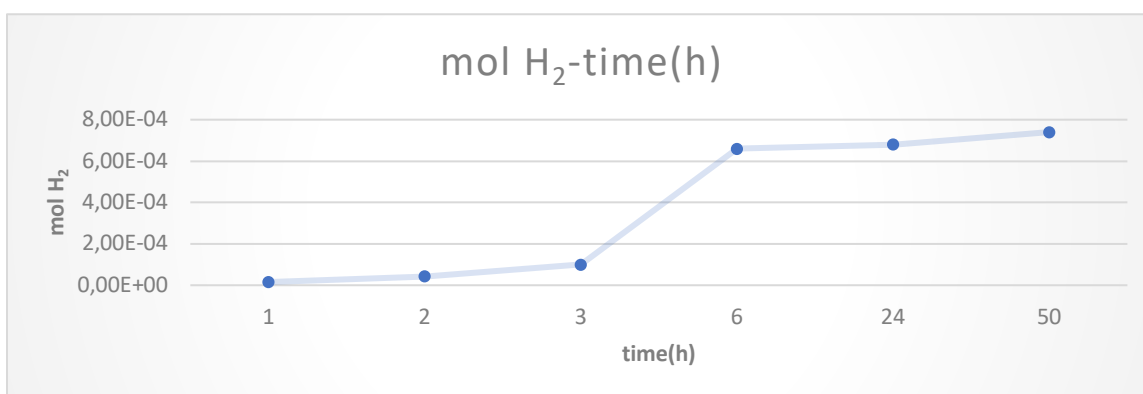


**Σχήμα 83. Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-4</sup>M, φλουορεσκεΐνη 0,1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.**



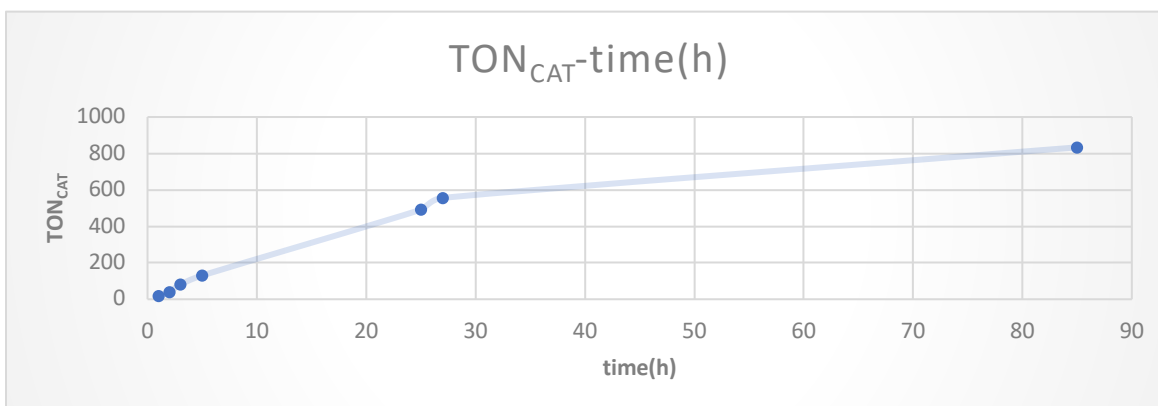


**Σχήμα 84.** Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-4</sup>M, φλουορεσκεΐνη 0,1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

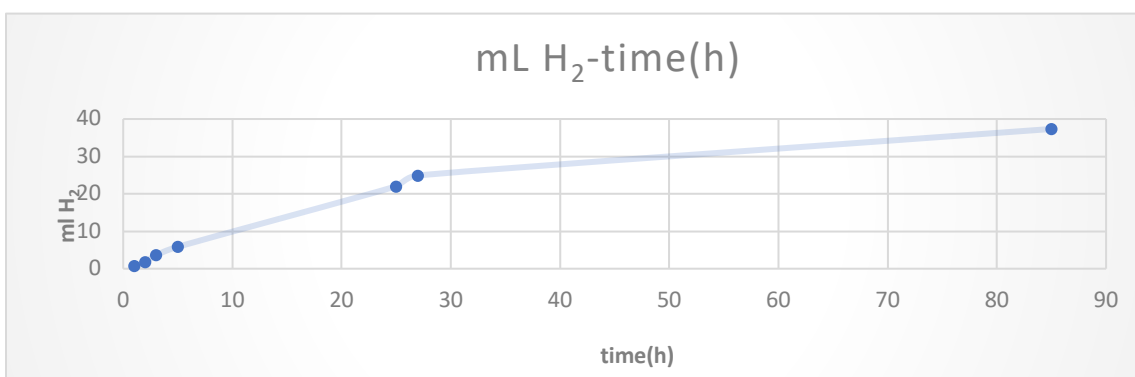


**Σχήμα 85.** Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος NiC<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 10<sup>-4</sup>M, φλουορεσκεΐνη 0,1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

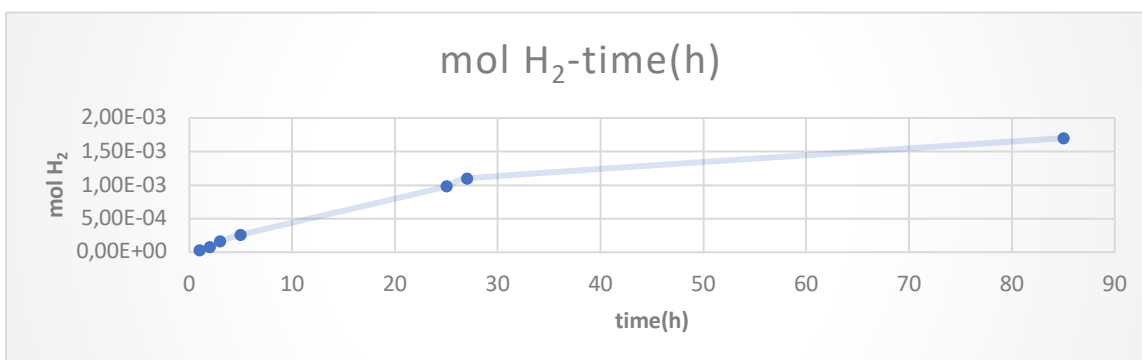
Για εκ νέου βελτιστοποίηση του συστήματος αλλάξαμε την συγκέντρωση του φωτοευαίσθητοποιητή της φλουορεσκεΐνης σε 0,5mM όπου φάνηκε να είναι το αποδοτικότερο σύστημα για παραγωγή υδρογόνου μέχρι τότε με αποτελέσματα να εμφανίζονται στα παρακάτω σχήματα και είναι TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat)=833,55 ,mL H<sub>2</sub>=37,34 αλλά mol H<sub>2</sub>=0,00167.



Σχήμα 86. Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)  $10^{-4}M$ , φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

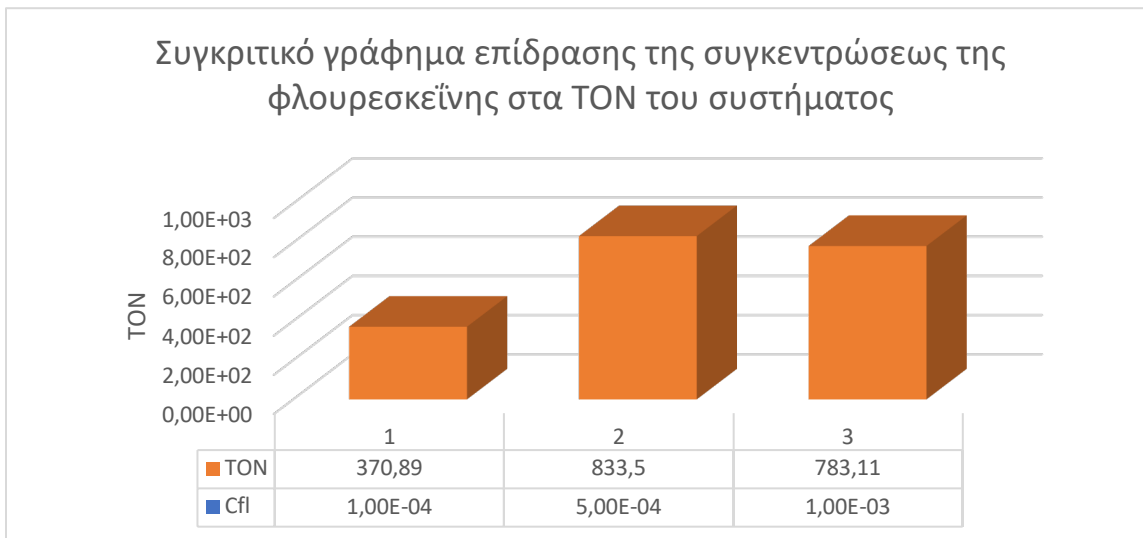


Σχήμα 87. Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)  $10^{-4}M$ , φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

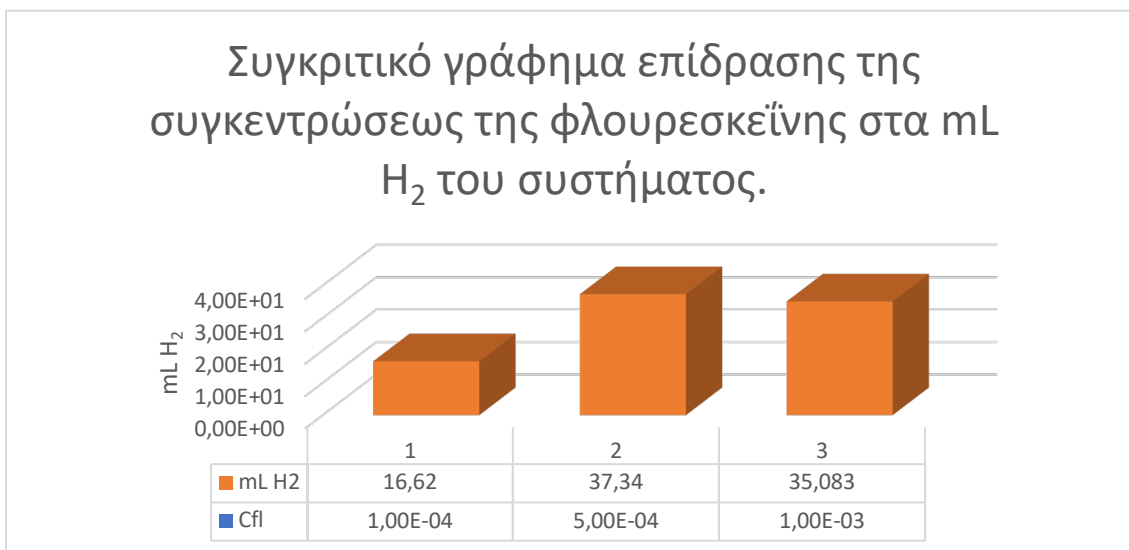


Σχήμα 88. Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)  $10^{-4}M$ , φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

Στην συνέχεια εμφανίζονται δύο συγκριτικά διαγράμματα που δείχνουν την συσχέτιση της συγκέντρωσης της φλουρεσκεΐνης με την παραγωγή υδρογόνου τόσο σε TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat) αλλά και σε mL H<sub>2</sub>.



**Σχήμα 89.** Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουρεσκεΐνης στα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-4</sup>M, φλουρεσκεΐνη σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.



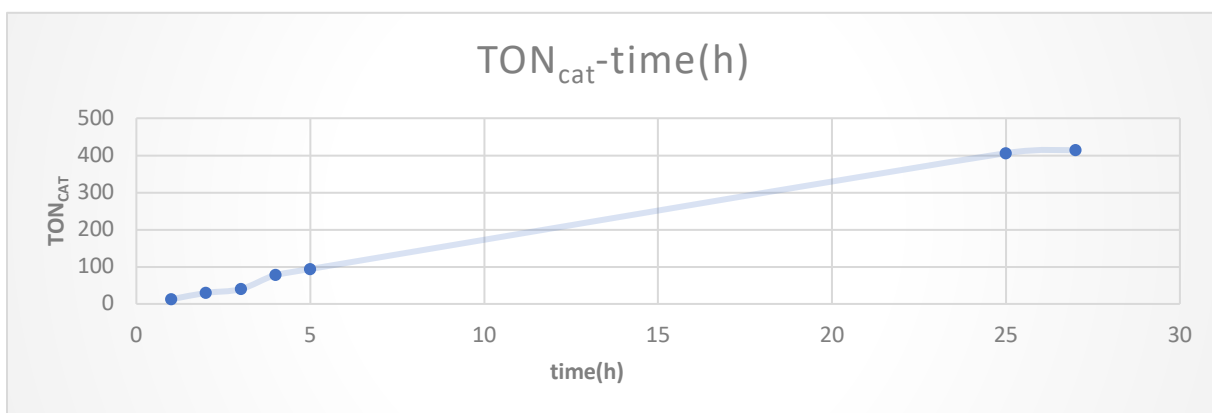
**Σχήμα 90.** Συγκριτικό γράφημα επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουρεσκεΐνης στα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-

διάμινο-βενζοϊκό οξύ)  $10^{-4}\text{M}$ , φλουορεσκεΐνη σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

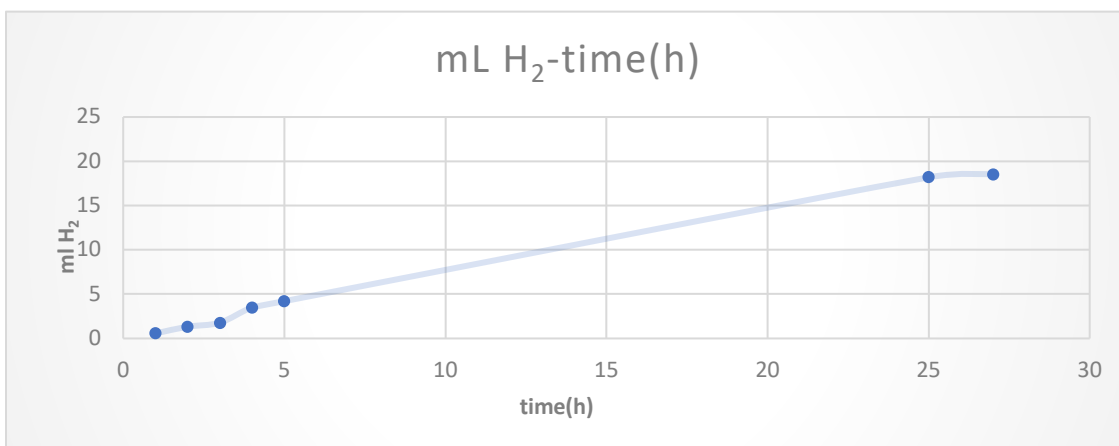
Όπως παρατηρούμε και από τα παραπάνω διαγράμματα δεν υπάρχει κάποια τάση που να συσχετίζει μια αναλογία στην παραγωγή υδρογόνου αλλά και στην συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης απλά βρήκαμε μέσα από την πειραματική διαδικασία ότι η συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης που κάνει παραγωγικότερο το σύστημα είναι η 0,5mM.

Στην συνέχεια ακολούθησαν πειράματα με αλλαγή της συγκέντρωσης του δότη ηλεκτρονίων του ΤΕΟΑ όπου όπως και στο προηγούμενο σύμπλοκο η αποδοτικότητα του συστήματος σε υδρογόνο δεν άλλαξε.

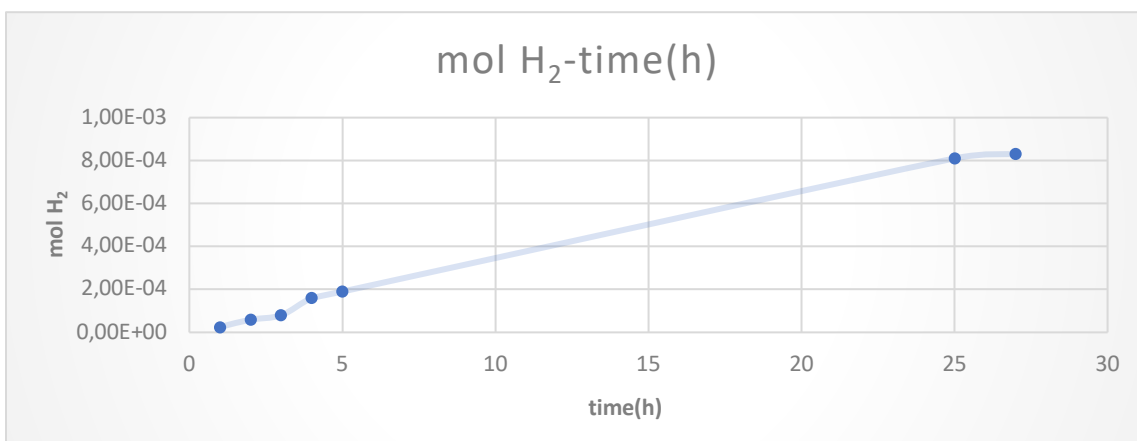
Επίσης έγινε πείραμα με το αποδοτικότερο σύστημα με αλλαγή του διαλύτη σε H<sub>2</sub>O. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα(91,92,93). Παρατηρούμε ότι ο καταλύτης είναι αποδοτικότερος σε σύστημα διαλυτών H<sub>2</sub>O:DMF.



Σχήμα 91. Γράφημα TON του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ)  $10^{-4}\text{M}$ , φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M H<sub>2</sub>O pH=10,55.



**Σχήμα 92.** Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-4</sup>M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M H<sub>2</sub>O pH=10,55



**Σχήμα 93.** Γράφημα mL H<sub>2</sub> του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) 10<sup>-4</sup>M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF:H<sub>2</sub>O 2:1 pH=10,55.

Τέλος το αποδοτικότερο σύστημα μελετήθηκε θερμικά ώστε να διαπιστωθεί ότι είναι φωτοκαταλυτική διεργασία, όπως και επιβεβαιώθηκε αφού δεν παρήχθη καθόλου υδρογόνο.

Συμπερασματικά το αποδοτικότερο σύστημα σε παραγωγή υδρογόνο σε ΤΟΝ είναι με χρήση ως καταλύτη το Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) σε συγκέντρωση 10<sup>-5</sup>M, η φλουορεσκεΐνη σε συγκέντρωση 0,5mM το ΤΕΟΑ σε συγκέντρωση 0,5M και διαλύτες H<sub>2</sub>O:DMF 2:1 ενώ για μέγιστη παραγωγή σε mL

και σε mol H<sub>2</sub> χρησιμοποιείται το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) σε συγκέντρωση 10<sup>-4</sup>M αντί για 10<sup>-5</sup>M.

### **7.3 Φασματοσκοπική μελέτη και ομογενής φωτοκαταλύτικη παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).**

#### **7.3.1 Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).**

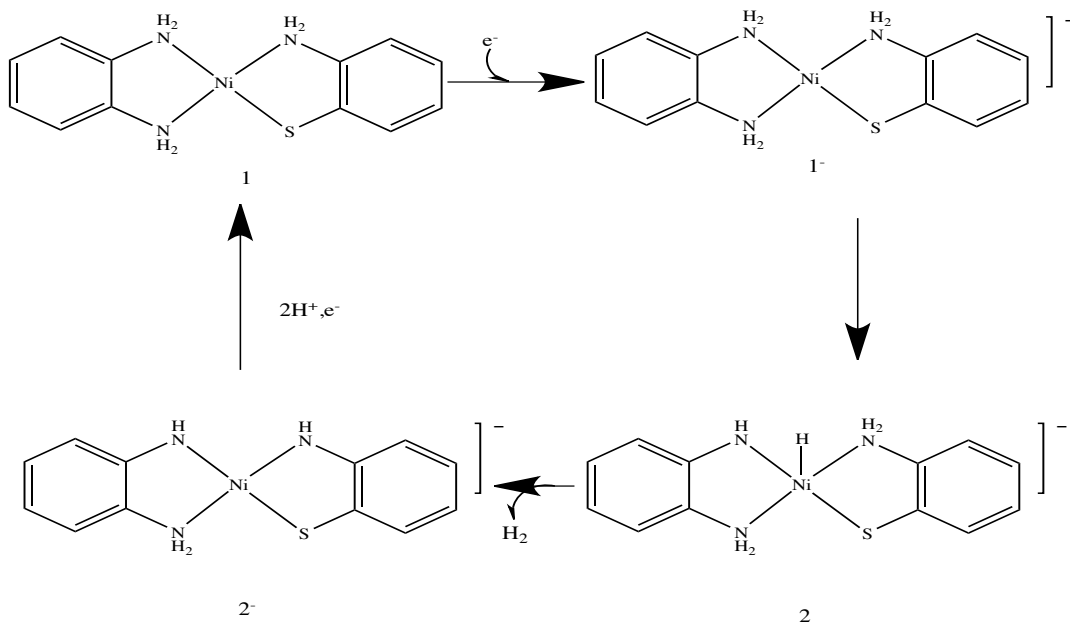
Όπως και προηγουμένως μελετούμε ένα ομογενές σύστημα τριών συστατικών, που αποτελείται από τον φωτοευαίσθητοποιητή φλουορεσκεΐνη, τον καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) τον δότη ηλεκτρονίων τριαιθανολαμίνη σε διαλύτη DMF:H<sub>2</sub>O. Το σύστημα αυτό παράγει ελάχιστο υδρογόνο (5 TON) όσο και να αυξήσουμε την συγκέντρωση του καταλύτη, αφού ο καταλύτης δοκιμάστηκε σε 4 ίδια συστήματα με συγκεντρώσεις 10<sup>-3</sup>M, 10<sup>-4</sup>M, 10<sup>-5</sup>M, 10<sup>-6</sup>M.

Στην συνέχεια σκεφτήκαμε να αλλάξουμε τον φωτοευαίσθητοποιητή. Όποτε δοκιμάσαμε 4 συστήματα με φωτοευαίσθητοποιητή το [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> τον καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) σε συγκεντρώσεις 10<sup>-3</sup>M, 10<sup>-4</sup>M, 10<sup>-5</sup>M, 10<sup>-6</sup>M ως δότη ηλεκτρονίων τριαιθανολαμίνη σε σύστημα διαλυτών DMF:H<sub>2</sub>O. Ούτε όμως και αυτά τα συστήματα ήταν αποδοτικά ως προς την παραγωγή υδρογόνου.

Έπειτα δοκιμάσαμε 4 συστήματα με φωτοευαίσθητοποιητή την εοσίνη Y ως καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) σε συγκεντρώσεις 10<sup>-3</sup>M, 10<sup>-4</sup>M, 10<sup>-5</sup>M, 10<sup>-6</sup>M και ως δότη ηλεκτρονίων την τριαιθανολαμίνη σε σύστημα διαλυτών DMF:H<sub>2</sub>O. Το σύστημα αυτό δεν παράγαγε υδρογόνο όποτε συμπεραίνουμε ότι το σύμπλοκο αυτό δεν δρά καταλυτικά ως προς την ομογενή φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από νερό.

## 7.4 Προτεινόμενος μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής δράσης του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη).

Ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν εκτός από το πείραμα της απόσβεσης καθώς και με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Ο μηχανισμός αυτός εξηγεί τη δράση του καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) στο φωτοκαταλυτικό σύστημα με την φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή και το τριαιθανολαμίνη ως δότη ηλεκτρονίων. Η παραγωγή υδρογόνου από το 1<sup>-</sup> είναι βασισμένη σε πειραματικά δεδομένα που έγιναν με βάση την βιβλιογραφία (114). Συγκεκριμένα ακολουθείται αναγωγή και πρωτονίωση των υποκαταστατών από την μορφή 2 στην μορφή 1, για να ακολουθηθεί και άλλη αναγωγή στην μορφή 1<sup>-</sup> η οποία διευκολύνει την μεταφορά πρωτονίου ώστε να σχηματιστεί ένα μέταλλο υδρίδιο το οποίο μπορεί να αντιδράσει με το υδρογόνο του υποκαταστάτη ώστε να σχηματιστεί H<sub>2</sub>. Αυτή η ετεροσύνδεση (H<sup>-</sup>+H<sup>+</sup>→H<sub>2</sub>) έχει παρουσιαστεί αρκετές φορές στην βιβλιογραφία τόσο σε περιπτώσεις υδρογενάσεων όσο και σε περιπτώσεις καταλυτών Νικελίου με πυριδύλ και πυριμιδύλ θειολικούς υποκαταστάτες.



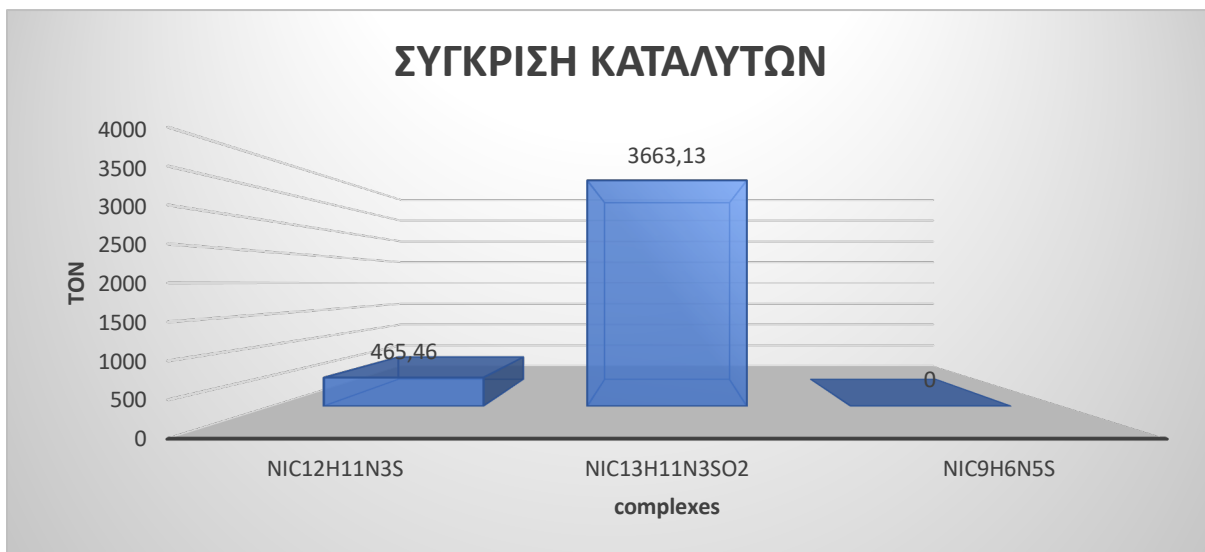
Σχήμα 94. Προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου για το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) ως καταλύτη.

Ο μηχανισμός ισχύει και για το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ).

## 7.5 Σύγκριση των τριών καταλυτών ως προς την παραγωγή υδρογόνου σε φωτοκαταλυτικό σύστημα ως καταλύτες

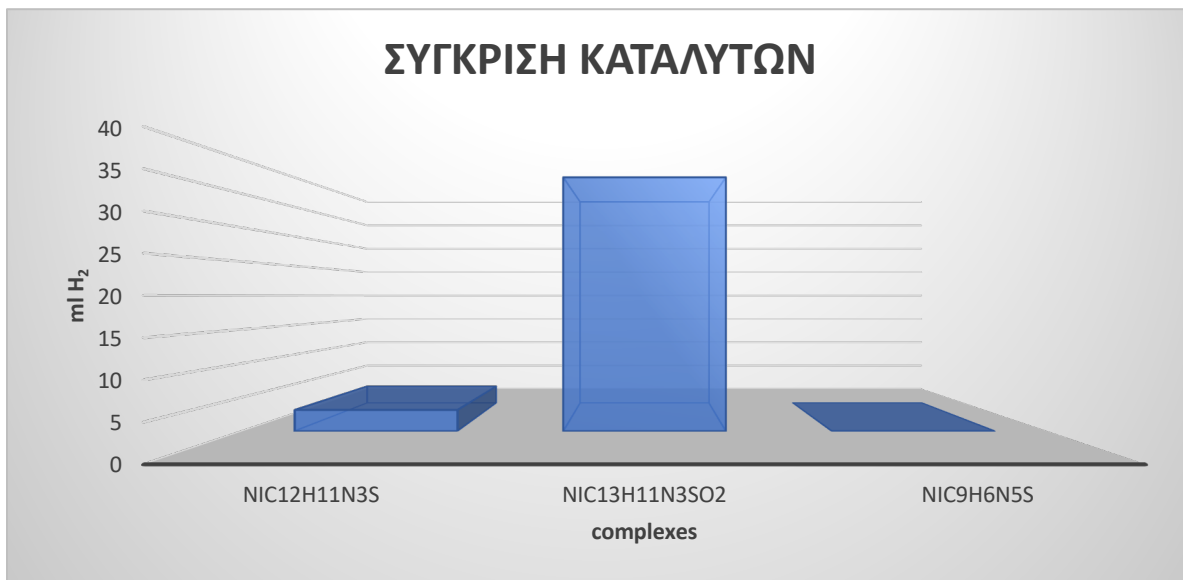
Και τα τρία σύμπλοκα του νικελίου χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες για την φωτοαναγωγή του νερού προς  $H_2$ . Ο φωτοευαισθητοποιητής με τον οποίο ταιριάζουν τα δυναμικά των δύο καταλυτών μας είναι φλουορεσκεΐνη και ως δότης ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε η τριαιθανολαμίνη σε σύστημα διαλύτων DMF:H<sub>2</sub>O. Παρακάτω παρουσιάζονται τρία διαγράμματα όπου παρουσιάζουν τον αποδοτικότερο καταλύτη από τα τρία σύμπλοκα τόσο σε TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat όσο και σε mL H<sub>2</sub> αλλά και σε mol H<sub>2</sub>.

Όπως παρατηρούμε από τα διαγράμματα ο αποδοτικότερος ως καταλύτης είναι ο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) ενώ ο λιγότερο αποδοτικός δηλαδή αυτός που δεν δρούσε καταλυτικά ήταν ο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο).



Σχήμα 95. Συγκριτικό γράφημα των τριών συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα TON των συστημάτων τους





**Σχήμα 96.** Συγκριτικό γράφημα των τριών συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα  $\text{ml H}_2$  των συστημάτων τους.



**Σχήμα 97.** Συγκριτικό γράφημα των τριών συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα  $\text{mol H}_2$  των συστημάτων του.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρία σύμπλοκα του νικελίου με μεικτούς διαμινικούς-θειολικούς υποκαταστάτες. Τα συγκεκριμένα σύμπλοκα μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα τους να δρουν καταλυτικά ως προς την παραγωγή υδρογόνου από φωτοαναγωγή του νερού. Χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπικές τεχνικές όπως φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis και φθορισμομετρία για να διαπιστωθούν οι σταθερότητες των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου. Σύμφωνα με τα πειράματα που διεξήχθησαν στο εργαστήριο τα σύμπλοκα δείχνουν εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα υπό συγκεκριμένες συνθήκες για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Το αποδοτικότερο σύστημα για το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) ως καταλύτη ήταν το σύμπλοκο σε συγκέντρωση  $10^{-4}$ M, η φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαίσθητοποιητής σε συγκέντρωση 1mM, η τριαιθανολαμίνη ως δότης πρωτονίου σε συγκέντρωση 0,5M και διαλύτης H<sub>2</sub>O:DMF 75:1. Τα αποτελέσματα που είχαμε από αυτό το σύστημα ήταν τα TON(mol H<sub>2</sub>/mol cat) μεγιστοποιήθηκαν σε τιμή 465,246.

Το αποδοτικότερο σύστημα για το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ) ως καταλύτη αλλά και μεταξύ των τριών συμπλόκων ήταν ο καταλύτης σε συγκέντρωση  $10^{-5}$ M, η φλουορεσκεΐνη σε συγκέντρωση 0,5mM, το TEOA ως δότης ηλεκτρονίων σε συγκέντρωση 0,5M σε σύστημα διαλυτών DMF:H<sub>2</sub>O σε αναλογία 2:1, όπου τα TON έφτασαν σε τιμή 3663.

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε μελέτη φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου με τη χρήση του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο-μαλεονιτρίλιο) ως καταλύτη το οποίο ήταν λιγότερο αποδοτικό σε σχέση με τα άλλα σύμπλοκα (5 TON) για την παραγωγή υδρογόνου με την φωτοαναγωγή του νερού. Η δράση των δύο πρώτων καταλυτών βασίζεται σε υπερμοριακά συστήματα μεταξύ του καταλύτη, της τριαιθανολαμίνης, της φλουορεσκεΐνης και του νερού, όπου βοηθούν στην ταχεία έγχυση ηλεκτρονίων από την φλουορεσκεΐνη στον καταλύτη και από εκεί στο νερό σύμφωνα με το μηχανισμό ο οποίος προτείνεται, ο οποίος επικεντρώνεται στον καταλύτη μας.

Το επόμενο βήμα στην συγκεκριμένη έρευνα είναι η ταυτοποίηση και εξακρίβωση του μηχανισμού των δύο καταλυτών με την τεχνική της flash photolysis.

## ΛΕΞΙΚΟ ΑΓΓΛΙΚΗΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

---

1. Laterite= λατερίτες
2. Turnover = κύκλος εργασιών, απόδοση
3. Diamine = διιμίνη
4. Oxidative = οξειδωτικό
5. Reductive= αναγωγικό
6. Cells= κελιά, κυψέλες

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΟ-ΑΚΡΟΝΥΜΑ

---

1. PS=φωτοευαισθητοποιητής
2. ED=δότης ηλεκτρονίου
3. EA=δέκτης ηλεκτρονίου
4. EC=δέκτης ηλεκτρονίου
5. MLCT= meal to ligand charge transfer
6. BL= γεφυρωτικός υποκαταστάτης
7. LA=light absorber (φωτοευαισθητοποιητής)
8. bpy = 2,2'-διπυριδίνη
9. phen = 1,10-φαινανθρολίνη
10. Ph<sub>2</sub>phen= 4,7-διφαινυλοφαινανθρολίνη
11. tpy = 2,2':6',2''-τερπυριδίνη
12. dpp = 2,3-bis(2-πυριδιλο)πυραζίνη,
13. dpq = 2,3-δισ(2-διπυριδίλο)κινόξαλίνη
14. bpm = 2,2'-διπυριμιδίνη
15. tppz = 2,3,5,6-τετρακίς(2-πυριδίλο)πυραζίνη
16. tatpp = 9,11,20,22-τετραπύριδο
17. TEA= Triethylamine
18. TEOA= Triethanolamine
19. PEC= Photoelectrochemical cells
20. TFA= trifluoroacetic acid
21. Mnt=Maleonitriledithiolate
22. ISC=intersystem crossing

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

1. A. Zarkadoulas, E. Koutsouri, and C.A. Mitsopoulou, *A perspective on solar energy conversion and water photosplitting by dithiolene complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2012. 256(21-22): p. 2424-2434.
2. E.I. Stiefel, *Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties and Applications*, J. Wiley and Sons 2004 vol.52.
3. J. Lehn. *Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988. 27: p. 89-112.
4. R. Humphry-Baker, C. A. Mitsopoulou, D. Katakis and E.Vrachnou, *Photophysical study of the decomposition of water using visible light and tungsten tris(dithiolenes) as photosensitizers-catalysts*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1998. 114. p: 137-144.
5. A. Zarkadoulas, M. J. Field, V. Artero, C. A. Mitsopoulou, *Proton-Reduction Reaction Catalyzed by Homoleptic Nickel–bis-1,2-dithiolate Complexes: Experimental and Theoretical Mechanistic Investigations*, ChemCatChem, 2017. 9: p. 2308-2317.
6. Chemistry Operations (2003-12-15). *Hydrogen*. Los Alamos National Laboratory. Retrieved.
7. A.Durgutlu, *Experimental investigation of the effect of hydrogen in argon as a shielding gas on TIG welding of austenitic stainless steel*. Materials & Design, 2003. 25. : p.19–23.
8. M.Barnes (2004). *LZ-129, Hindenburg*. The Great Zeppelins. Retrieved 2008-03-18.
9. P. G. Le Comber, D. I.Jones,W. E.Spear, *Hall effect and impurity conduction in substitutionally doped amorphous silicon*. Philosophical Magazine, 1997, 35(5) :p. 1173–1187.
10. A.E. Vogel, *A textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 1951,Longmans, Green and Co.

11. The Supplement (1803 edition) to Encyclopedia Britannica 3rd edition (1797), volume 1, page 225, *Mister Van Marum, by means of his great electrical machine, decomposed the calces of tin, zinc, and antimony, and resolved them into their respective metals and oxygen* and gives as a reference Journal de Physiques, 1785.
12. J. Rifkin, *Η οικονομία του Υδρογόνου (Η δημιουργία του Παγκόσμιου Ενεργειακού Ιστού και η Ανακατανομή της Εξουσίας στη Γη, Η επόμενη Μεγάλη Οικονομική Επανάσταση)*, Αθήνα, 2003, Εκδόσεις Λιβάνη.
13. P. D. Frischmann, K.Mahata, F.Würthner. *Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallocupramolecular dye assemblies*, Chem. Soc. Rev., 2013. 42: p. 1847-1870.
14. J Zhang, T.S. Fisher,P.V. Ramachandran,J.G. Gore,I. Mudawar, *A review of heat transfer issues in hydrogen storage technologies*. Journal of Heat Transfer, 2005, 127: p. 1391–1399.
15. Αντωνιάδου Μαρία, PhD, *Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις*, 2012, Πάτρα.
16. H. I. Karunadasa, C. J. Chang, J. R. Long, *A molecular molybdenum-oxo catalyst for generating hydrogen from water*, Nature, 2010. 464: p. 1329-1333.
17. N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.), *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1989.
18. D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
19. O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, *Photochemical processes for water treatment*, Chem. Rev. 1993. 93: p. 671.
20. D.W. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, *Aquatic Surface Photochemistry*, R.G. Zepp, G.R. Helz, D.G. Crosby (Eds.), F.L. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994:p. 261.
21. D.M. Blake, *Bibliography of Work on Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden, 1997.

22. E. Amouyal, *Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995, 38: p. 249-276.
23. A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller and H. Kagan, *Hydrogen production by visible-light irradiation of aqueous-solutions of  $[Ru(Bipy)_2]^3+$* , Nouv. J. Chim., 1978. 2: p. 547.
24. A.E. Shilov, G.B. Shulpin, *Activation of C-H Bonds by Metal Complexes*, ACS Pub., 1997. 97: p. 2879-2932.
25. J.M. Lehn and J.P. Sauvage, *Hydrogen generation by visible light with zinc (II) tetraphenylporphyrin in aqueous micellar solutions*, Nouv. J. Chim., 1977: p. 449-457.
26. K. Kalyanasundaram, J. Kiwi and M. Gratzel, *Hydrogen evolution from water by visible light, a homogeneous three component test system for redox catalysis*, Helv. Chim. Acta, 1978. 61: p. 2720.
27. V. Balzani, A. Juris and F. Scandola, *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, Reidel, Dordrecht, 1986. 45: p. 12-17
28. E. Amouyal and P. Koffi, *Photochemical production of hydrogen from water*, J. Photochem., 1985. 29: p. 227-242.
29. E. Amouyal, *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, Reidel, Dordrecht. 1986: p. 253-276.
30. H. Diirr, S. Bossmann and A. Beuerlein, *Biomimetic approaches to the construction of supramolecular catalysts: titanium dioxide—platinum antenna catalysts to reduce water using visible light*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1993. 73: p. 233-245.
31. E. Amouyal, M. Georgopoulos and M.O. Delcourt, *Radiolytically prepared Ni-Pd sols as catalysts for water photoreduction*, New. J. Chem., 1989. 13: p. 501-505.
32. Al. Krasna, *Proflavin catalyzed photoproduction of hydrogen from organic compounds*, Photochem. Photobiol., 1979. 29: p. 267-276.
33. L.H. Eng, M.B.M. Lewin and H.Y. Neujahr, *Light driven  $H_2$  production*, Photochem, Photobiol., 1993. 58: p. 594-599.



34. I. Okura, *Hydrogenase and its application for photoinduced hydrogen evolution*, *Coord. Chem. Rev.* 1985. 68: p. 53-99.
35. R. Henning, W. Schlamann, H. Kisch, *Photolysis of Water Catalyzed by Transition Metal Dithiolenes*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1980. 19: p. 8-17.
36. A.J. Bard, M.A. Fox, *Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen*, *Acc. Chem. Res.*, 1995. 28: p. 141-145.
37. R. Eisenberg, *Rethinking water splitting*, *Science*, 2009. 324: p. 44-45.
38. A. Steinfeld, *Solar thermochemical production of hydrogen—a review*, *Sol. Energy*, 2005. 78: p. 603-615.
39. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst*, *Nature*, 2001. 414:p. 625-627.
40. M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, *Nature*, 2001. 414: p. 338-345.
41. A.J. Esswein, D.G. Nocera, *Hydrogen production by molecular photocatalysis*, *Chem. Rev.*, 2007. 107: p. 4022-4047.
42. E. Amouyal, *Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1995. 38: p. 249-276.
43. W. Ruttiger, G.C. Dismukes, *Synthetic water-oxidation catalysts for artificial photosynthetic water oxidation*, *Chem. Rev.*, 1997. 97: p. 1-24.
44. D. Katakis, *Mechanisms of homogeneous stoichiometric, catalytic and photocatalytic dihydrogen formation using thiocomplexes*, *Pure Appl. Chem.*, 1988. 60:p. 1285-1290.
45. L. Persuad, A.J. Bard, A. Champion, M.A. Fox, T.E. Mallouk, S.E. Webber, J.M. White, *Photochemical hydrogen evolution via singlet-state electron-transfer quenching of zinc tetra (N-methyl-4-pyridyl) porphyrin cations in a zeolite L based system*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987. 109: p. 7309-7314.
46. J.I. Goldsmith, W.R. Hudson, M.S. Lowry, T.H. Anderson, S. Bernhard, *Discovery and high-throughput screening of heteroleptic iridium complexes for photoinduced hydrogen production*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005. 127: p. 7502-7510.

47. M.S. Lowry, J.I. Goldsmith, J.D. Slinker, R. Rohl, R.A. Pascal, G.G. Malliaras, S. Bernhard, *Single-layer electroluminescent devices and photoinduced hydrogen production from an ionic iridium (III) complex*, Chem. Mater., 2005. 17: p. 5712-5719.
48. E. Vrachnou, C. Mitsopoulou, D. Katakis, J. Konstantatos, D.O. Hall, G. Grassi (Eds.), *Photoconversion Processes for Energy and Chemicals: Energy from Biomass*, Elsevier Applied Science, 1989. 5: p. 1098-1102.
49. V.P. Mueller-Westerhoff, D.I. Yoon, *The synthesis of dithiolenes dyes with strong near-IR absorption*, Tetrahedron, 1991. 47: p. 440-476.
50. R. Battaglia, R. Henning, B. Dinh-Ngoc, W. Schlamann, H. Kisch, *Catalytic photoproduction of hydrogen from water in the presence of metal sulfur complexes and reducing agents*, J. Mol. Catal., 1983. 21: p. 239-253.
51. C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, D. Katakis, E. Vrachnou, *Dithiolenes: A cheap alternative to platinum for catalytic dihydrogen formation. The case of tris-[1-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethylenedithiolenic-S,S'] tungsten*, J. Mol. Catal., 1991. 67: p. 137-146
52. D. Katakis, C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, E. Vrachnou, P. Falaras, *Photocatalytic splitting of water*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1992. 68: p. 375-388.
53. D. Katakis, C. Mitsopoulou, E. Vrachnou, *Photocatalytic splitting of water: increase in conversion and energy storage efficiency*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1994. 81: p. 103-106.
54. E. Lyris, D. Argyropoulos, C. Mitsopoulou, D. Katakis, E. Vrachnou, *New catalysts in the photo-oxidation of water*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1997. 108 :p. 51-56.
55. R. Humphry-Baker, C.A. Mitsopoulou, D. Katakis, E. Vrachnou, *Photophysical study of the decomposition of water using visible light and tungsten tris (dithiolenes) as photosensitizers-catalysts*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1998. 114: p. 137-146.
56. J. Samios, D. Katakis, D. Dellis, E. Lyris, C.A. Mitsopoulou, *Solvation and catalyst-substrate superstructure of a tungsten tris(dithiolenes) complex dissolved*

- in water–acetone A molecular dynamics model calculation*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1998. 94: p. 3169-3175.
57. W. Paw, S.D. Cummings, M.A. Mansour, W.B. Connick, D.K. Geiger, R. Eisenberg, *Luminescent platinum complexes: tuning and using the excited state*, Coord. Chem. Rev., 1998. 171: p. 125-150.
58. M. Hissler, J.E. McGarrah, W.B. Connick, D.K. Geiger, S.D. Cummings, R. Eisenberg, *Platinum diimine complexes: towards a molecular photochemical device*, Coord. Chem. Rev., 2000. 208: p. 115-137.
59. C.T. Chen, S.Y. Liao, K.J. Lin, L.L. Lai, *Syntheses, Charge Distribution, and Molecular Second-Order Nonlinear Optical Properties of Push–Pull Bisdithiolene Nickel Complexes*, Adv. Mater., 1998. 3: p. 334-338.
60. M. Gohn and N. Getoff, Z. Naturforsch., *Homogeneous Photoredox System for Hydrogen Production by Solar Energy*, 1979. 34: p. 1135-1150.
61. A Juris, F. Barigelletti, S. Campagna, V. Balzani, P. Belser and A von Zelewsky, *Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence*, Coord. Chem. Rev., 1988. 84: p. 85-277.
62. O.I.Micic and M.T. Nenadovic, *Photolytic and radiolytic studies of redox processes in aqueous solutions of acridine yellow*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1981. 77: p. 919-925.
63. L.H. Eng, M.B.M. Lewin and H.Y. Neujahr, *Kinetic properties of the periplasmic hydrogenase from Desulfovibrio desulfuricans NCIMB 8372 and use in photosensitized H<sub>2</sub>-production*, Photochem. Photobiol., 1993. 56: p. 317-324.
64. A Edel, P A . Marnot and J.P . Sauvage, *Photochemical reduction of water via energy transfer from a copper (I) complex*, Nouv. J. Chim., 1984. 8: p. 495-517.
65. A Harriman, G. Porter and M.e. Richoux, *Photosensitised reduction of water to hydrogen using water-soluble zinc porphyrins*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1981. 77: p. 833-844.
66. A Harriman, *The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2008. 47: p. 1184-1201.

67. I. Okura and N. Kim Thuan, *Hydrogen generation by visible light with zinc (II) tetraphenylporphyrin in aqueous micellar solutions*, J. Mol. Catal., 1979.311 and 6:p.227.
68. Φ.Καμάτσος, Μ.Κωνσταντακοπούλου, Πτυχιακή εργασία "Μελέτη και χαρακτηρισμός διθειολενικών συμπλόκων και εφαρμογή τους στην φωτοκατάλυση (Παραγωγή Υδρογόνου) ", 2016, Αθήνα.
69. S.J. Rosenberg, *Nickel and Its Alloys*, National Bureau of Standards Monograph 106, U.S. Department of Commerce, May 1968.
70. W. Betteridge, *Nickel and Its Alloys*, Ellis Horwood Ltd., 1984.
71. A. Illis, *Nickel Metallurgy*, McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, Vol 11 (MET-NIC), 7th ed., 1992: p. 711–714.
72. Q. Shi, L. Xu, J. Ji, Y. Li, R. Wang, Z. Zhou, R. Cao, M. Hong, A.S.C. Chan, *Syntheses and structures of two anion-templated dinuclear cadmium complexes with diamino-binaphthyl Schiff bases as ligands*, Inorg. Chem. Commun, 2004. 7: p. 1254-1257.
73. Z.-L. You, H.-L. Zhu, *Syntheses, Crystal Structures, and Antibacterial Activities of Four Schiff Base Complexes of Copper and Zinc*, Z. Anorg. Allg. Chem., 2004. 630: p. 2754-2760.
74. A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli, R.A. Wheatley, *Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity*, Inorg. Chim. Acta., 2005. 358: p. 1785-1790.
75. A.C. Benniston, R. Ziessel, *Photophysical properties of closely-coupled, binuclear ruthenium(II) bis(2,2':6',2''-terpyridine) complexes*, Dalton Transactions., 2004. 8: p. 1227-1232.
76. S. Chandra, X. Sangeetika, *EPR, magnetic and spectral studies of copper (II) and nickel (II) complexes of schiff base macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide and glyoxal*, Spectrochim. Acta A, 2004. 60: p. 147-153.
77. E. Fujita, B.S. Brunschwig, T. Ogata, S. Yanagida *Toward photochemical carbon dioxide activation by transition metal complexes*, Coord. Chem. Rev., 1994. 132: p. 195-200.

78. E. Kimura, S. Wada, M. Shiyonoya, Y. Okazaki, *New series of multifunctionalized nickel (II)-cyclam (cyclam= 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane) complexes*, Inorg. Chem. 1994. 33: p. 770-785.
79. T. Opstal, F. Verpoort, *Synthesis of Highly Active Ruthenium Indenylidene Complexes for Atom-Transfer Radical Polymerization and Ring-Opening-Metathesis Polymerization*, Angew, Chem. Int. Ed., 2003. 42: p. 2876-2879.
80. R. Ziessel, A. Harriman, *Artificial light-harvesting antennae: electronic energy transfer by way of molecular funnels*, Chemical Com., 2011. 2: p. 611-631.
81. E.M. Hodnett, W.J. Dunn, *Structure-antitumor activity correlation of some Schiff bases*, J. Med. Chem., 1970. 13: p. 768-771.
82. M. Albrecht, *"Let's twist again" double-stranded, triple-stranded, and circular helicates*, Chem. Rev., 2001. 101: p. 3457-3498.
83. S. Chandra, X. Sangeetika, *Spectroscopic, redox and biological activities of transition metal complexes with one donor macrocyclic ligand derived from semicarbazide and thiodiglycolic acid*, Spectrochim. Acta A, 2004. 60: p. 147-155.
84. I. Dragutan, F. Verpoort, *Platinum Metals Review*, 2005. 49: p. 33-40
85. B. De Clercq, F. Lefebvre, F. Verpoort, *Immobilization of multifunctional Schiff base containing ruthenium complexes on MCM-41*, Appl. Catal. A, 2003. 247: p. 345-364.
86. D. Kessel, A.F.A. Sayyab, E.M.H. Jaffar, A.H.H.A. Lanil, Iraqi J. Sci., 1981. 22: p. 312.
87. E.M. Hodnett, *Antitumor activities of some Schiff bases*, J. Med. Chem., 1972. 34: p. 76.
88. A.F. Kolodziej, *The Chemistry of Nickel-Containing Enzymes*, Prog. Inorg. Chem., 1994. 41: p. 493-498.
89. D.X. West, H. Gebremedhin, R.J. Butcher, J.P. Jasinski, *Structures of nickel(II) and copper(II) complexes of 2-acetylpyridine azacyclothiosemicarbazones*, A.E. Liberta Polyhedron, 1993. 12: p. 2489.
90. J. Y. Huot, L. Brossard, *Time dependence of the hydrogen discharge at 70°C on nickel cathodes*, Int. J. Hydrogen Energy 1987. 12: p. 821 –830.

91. E. Bouwman, J. Reedijk, *Structural and functional models related to the nickel hydrogenases*, *Coord. Chem. Rev.* 2005. 249: p. 1555 –1581.
92. J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza, Y.Nicolet, *Structure/Function Relationships of [NiFe]- and [FeFe]-Hydrogenases*, *Chem. Rev.* 2007. 107: p. 4273-4303.
93. C. Tard, C. J.Pickett, *Structural and Functional Analogues of the Active Sites of the [Fe]-, [NiFe]-, and [FeFe]-Hydrogenases*, *Chem. Rev.* 2009. 109: p. 2245 – 2274.
94. M. E. Carroll, B. E. Barton, D. L. Gray, A. E. Mack, T. B. Rauchfuss, *Active-Site Models for the Nickel–Iron Hydrogenases: Effects of Ligands on Reactivity and Catalytic Properties*, *Inorg.Chem*, 2011. 50: p. 9554 – 9563.
95. S. Ogo, R. Kabe, K. Uehara, B. Kure, T. Nishimura, S. C.Menon, R. Harada, S. Fukuzumi, Y. Higuchi, T. Ohhara, T.Tamada, R. Kuroki, *A Dinuclear Ni( $\mu$ -H)Ru Complex Derived from H<sub>2</sub>*, *Science* 2007. 316: p. 585 – 587.
96. B. E. Barton, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, *Nickel–Iron Dithiolato Hydrides Relevant to the [NiFe]-Hydrogenase Active Site*, *J. Am. Chem. Soc.* 2009. 131: p. 6942– 6943.
97. M. Rakowski Dubois, D. L. DuBois, *The roles of the first and second coordination spheres in the design of molecular catalysts for H<sub>2</sub> production*, *Chem. Soc. Rev.* 2009. 38: p. 62 – 72.
98. M. L. Helm, M. P. Stewart, R. M.Bullock, M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, *A Synthetic Nickel Electrocatalyst with a Turnover Frequency Above 100,000 s<sup>-1</sup> for H<sub>2</sub> Production*, *Science* 2011.333:p.863 – 866.
99. M. P. McLaughlin, T. M. McCormick, R. Eisenberg, P. L. Holland, *A stable molecular nickel catalyst for the homogeneous photogeneration of hydrogen in aqueous solution*, *Chem. Commun.*, 2011. 47: p. 7989 – 7991.
100. R.DuBois,R.Haltiwanger, J. Miller, G.Glatzrnaier, *Characterization and Reaction Studies of Dimeric Molybdenum( 111) Complexes with Bridging Dithiolate Ligands. Catalytic Reduction of Acetylene to Ethylene*, *Am. Chem Soc.* 1979. 79: p. 5245-5253.

101. S. G. Rosenfield, S. A. Swedberg, S. K. Arora, P. K. Mascharak, *Synthesis, properties and the structure of tetraethylammonium tris (pyridine-2-thiolato) ferrate (II). An example of an exceptionally short "bite" of the ligand*, Inorg. Chem. 1986, 25: p. 2109 – 2114.
102. P. C. H. Mitchell, *The Chemistry of Some Hydrodesulfurization Catalysts Containing Molybdenum*, Climax Molybdenum Co., London, 1967.
103. J. G. Reynolds, S. C. Sendlinger, A. M. Murray, J. C. Huffman, G. Christou, *Synthesis and characterization of vanadium (II, III, IV) complexes of pyridine-2-thiolate*, Inorg. Chem. 1995, 34, p: 5745 – 5752
104. N. Begum, S. E. Kabir, G. M. G. Hossain, A. F. M. M. Rahman, E. Rosenberg, *Investigations of Pyridine-2-thiol as a Ligand: Synthesis and X-ray Structures of the Mixed Mo–Mn Dinuclear Complex  $CpMoMn(CO)_3(\mu-CO)(\mu-\eta^2-pyS)(\mu-\eta^1-pyS)$ , the Electron-Deficient Trimolybdenum Cluster  $Cp_3Mo_3(\mu-CO)_2(\mu-S)(\mu_3-S)(\mu-\eta^2-NC_5H_4)$ , and the Mononuclear  $CpMo(CO)_2(\mu-\eta^2-pyS)$* , Organometallics, 2005, 24, p: 266 – 271.
105. F. Y. Lee, J. J. Huang, Y. J. Chen, K. J. Lin, G. H. Lee, S. M. Peng, J. R. Hwu, K. L. Lu, *Os(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N(O))( $\eta^2$ -SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N): structural evidence for the transformation of pyridine-2-thione N-oxide to pyridine-2-thiolate in osmium complexes*, J. Organomet. Chem. 2005, 690, p: 441 – 449.
106. E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant and N. Robertson, *Synthesis, Structure, and Properties of [Pt(II)(diimine)(dithiolate)] Dyes with 3,3', 4,4', and 5,5'-Disubstituted Bipyridyl: Applications in Dye-Sensitised Solar Cells*, Inorganic Chemistry, 2005, 44, p: 242-250.
107. Baker-Hawkes, M.-J., Billig, E. Gray, *Characterization and electronic structures of metal complexes containing benzene-1, 2-dithiolate and related ligands*, J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, p : 4870-4875.
108. A. L. Balch, *Electron-Transfer Series of the [ M-0, S, ] Type. Complexes Derived from o-Mercaptophenol, 1-Mercapto-2-naphthol, and 1-Hydroxy-2-pyridinethione*, J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, p: 1948-1954.

109. M.A. Robinson, *1,2-Dithiolene Complexes of Transition Metals*, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, p: 1277-1284.
110. Chen, X. T., *2D Molecular Square Grid with Strong Blue Fluorescent Emission: A Complex of Norfloxacin with Zinc(II)*, Inorg. Chem., 2001, 40, p: 4075–4077
111. J. H. Clark, W. Errington, *Bidentate Sulfur-Donor Complexes of Quadrivalent Metal Halides*, Inorg. Chem., 1965, 17, 650-656.
112. T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, R. Eisenberg, *Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System Without Noble Metals*, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 9192-9194.
113. Masatoshi Ishida, Soo-Jin Kim, Christian Preihs, Kei Ohkubo, Jong Min Lim, Byung Sun Lee, Jung Su Park, Vincent M. Lynch, Vladimir V. Roznyatovskiy, Tridib Sarma, Pradeepta K. Panda, Chang-Hee Lee Shunichi Fukuzumi, Dongho Kim Jonathan L. Sessler. *Protonation-coupled redox reactions in planar antiaromatic meso-pentafluorophenyl-substituted o-phenylene-bridged annulated rosarins*, Nature Chemistry, 2013, 5, p: 15-20.
114. A. Das, Z. Han, W.W. Brennessel, P.L. Holland, R. Eisenberg, *Nickel Complexes for Robust Light-Driven and Electrocatalytic Hydrogen Production from Water*, ACS Catal., 2015, 5, p: 1397–1406.