ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιον Αθηνών

ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από το νερό με τη βοήθεια μικτού διΐμινο-θειολοάμμινο-συμπλόκου του Ni(II)

ΕΙΡΗΝΗ ΔΑΝΟΠΟΥΛΟΥ

ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2018

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από το νερό με τη βοήθεια μικτού διΐμινο-θειολοάμμινο-συμπλόκου του Ni(II)

ΔΑΝΟΠΟΥΛΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

Α.Μ.: 161803

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΧΡΙΣΤΙΝΑ-ΑΝΝΑ ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χ. Α. ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Α. ΧΡΥΣΑΝΘΟΠΟΥΛΟΣ, Επικ. Καθηγητής ΕΚΠΑ

Π. ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ, Επικ. Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

11/10/2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η μελέτη φωτοκαταλυτικών συστημάτων με σύμπλοκα του Νικελίου (ΙΙ). Τα σύμπλοκα αυτά συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στο εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας, ΕΚΠΑ με φασματοσκοπικές τεχνικές όπως η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους, φασματοσκοπία υπερύθρου και φθορισμομετρία.

Επομένως, παρουσιάζεται η μελέτη της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου με συστήματα που χρησιμοποιούν τρία συστατικά. Έτσι, ως φωτοευαισθητοποιητής χρησιμοποιήθηκε η φλουορεσκεΐνη. Ως φωτοκαλύτες χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα [Ni(2-aminothiophenol)(1,10-phenanthroline)] και [Ni(2-aminothiophenol)(2,2’ bipyridine-4,4’dicarboxylic acid)] με δότη ηλεκτρονίων την τριαιθανολαμίνη σε μικτό σύστημα DMF:H_2O. Το παραγόμενο υδρογόνο ανιχνεύθηκε με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας. Το παραπάνω σύστημα μελετήθηκε πλήρως ώστε να βρεθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα. Επιπλέον, διερευνήθηκε ο μηχανισμός του συστήματος μας χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους καθώς και φθορισμομετρία. Τέλος, παρουσιάζεται συγκριτική μελέτη των παραπάνω συστημάτων παραγωγής υδρογόνου.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ανόργανη Χημεία-Φωτοχημεία-Φωτοκατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υδρογόνο, Νικέλιο, φωτοκατάλυση, διϊμίνες, αμινοθειοφαινόλη

ABSTRACT

The purpose of this research is to study photocatalytic systems with Nickel (II) complexes. These complexes were synthesized and characterized in the laboratory of Inorganic Chemistry, NKUA by spectroscopic techniques such as visible-ultraviolet spectroscopy (UV-Vis), infrared spectroscopy (FT-IR), and fluorescence.

Therefore, the study of the photocatalytic hydrogen production is presented using systems that contains three components. Fluorescein is used as a photosensitizer. The complexes [Ni(2-aminothiophenol)(1,10-phenanthroline)] and [Ni(2-aminothiophenol)(2,2'bipyridine-4,4'dicarboxylic acid)] as photocatalysts, with electron donors triethanolamine (TEOA) in mixed solvent DMF:H_2O. The produced hydrogen is detected by the gas chromatography. The above system has been fully studied to find out conditions. In addition, the mechanism of this system is investigated using visible-ultraviolet as well as fluorescence spectroscopies. Finally, a comparative study of the hydrogen production by abovementioned systems is presented.

SUBJECT AREA: Inorganic Chemistry-Photochemistry-Photocatalysis

KEYWORDS: Hydrogen, Nickel, photocatalysis, diimine, aminothiophenol

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, Πρόεδρο του τμήματος Χημείας του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την ανάθεση του θέματος της ερευνητικής εργασίας, την επιστημονική της καθοδήγηση και την 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 όλους τους καθηγητές του εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας καθώς και τους καθηγητές που συμμετείχαν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας για τα αντιδραστήρια και τα όργανα που είχα στην διάθεση μου, καθώς και τον διδάκτορα Ζαρκαδούλα Αθανάσιο, τους υποψήφιους διδάκτορες Καμάτσο Φώτιο, Ιωαννίδη Γεώργιο, Λιώλη Ευτυχία και Δρόσου Μαρία και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Μπάλου Σοφία για την βοήθεια που μου παρείχαν και το ευχάριστο περιβάλλον που υπήρχε κατά τη διεξαγωγή της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να δώσω στους γονείς μου, τον σύντροφο μου και τους δικούς μου ανθρώπους για την ψυχολογική υποστήριξη και την κατανόηση που έδειξαν κατά το διάστημα αυτό.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 5

ABSTRACT 7

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ 13

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ 19

ΠΡΟΛΟΓΟΣ 21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ 22

1.1 ΥΔΡΟΓΟΝΟ 22

1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ 22

1.2.1 ΚΑΥΣΗ 22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ 24

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ 24

2.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥΣ 25

2.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ 25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΜΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ 27

3.1 ΠΟΛΥΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ 27

3.2 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ 27

3.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΦΩΤΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΝΕΡΟΥ 31

3.3.1 ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΦΗΤΟΠΟΙΗΤΕΣ (PS) 31

3.3.2 ΔΕΚΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (R) 32

3.3.3 ΔΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (D) 32

3.3.4 ΜΙΚΡΟΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 33

3.4.4 ΟΜΟΙΟΓΕΝΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ H_2 33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΝΙΚΕΛΙΟ 36

4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ 36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ 38

5.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ 38

5.2 ΟΡΓΑΝΑ 38

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΘΕΙΟΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (ΙΙ) 40

6.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 40

6.1.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη)..... 40

6.1.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη).. 41

6.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ)..... 45

6.2.1 Σύνθεση του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ)..... 45

6.2.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ)..... 46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΘΕΙΟΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (ΙΙ) 50

7.1 Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος φλουορεσκεΐνης σε υδατικό διάλυμα τριαιθανολαμίνης (ΤΕΟΑ) 50

7.2. Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη)..... 50

7.3. Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) ως καταλύτη 67

7.4 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ H_2 ΤΩΝ ΔΥΟ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ 76

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... 79

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ 81

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ 82

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... 83

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε νερό. 24

Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση των οξειδοαναγωγικών καταλυτικών κύκλων στην φωτοαναγωγή του νερού σε υδρογόνο με ακτινοβολία ορατού φωτός ενός συστήματος μοντέλου τεσσάρων συστατικών PS/R/D/Cat: α) οξειδωτικός μηχανισμός απόσβεσης, β) αναγωγικός μηχανισμός. 29

Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση των οξειδοαναγωγικών καταλυτικών κύκλων στη φωτοαναγωγή του νερού για H_2, μέσω μεταφοράς ενέργειας (φαινόμενο κεραίας), από το ορατό φως ακτινοβόληση ενός μοντέλου πέντε-συστατικών συστήματος PS/R_{en}/R/D/Cat. .. 30

Σχήμα 4. Σύμπλοκο Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη). 40

Σχήμα 5.Συνθετική πορεία του σχηματισμού του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη)..... 41

Σχήμα 6. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10 φαινανθρολίνη) σε συγκέντρωση 10^{-5}M σε διαλύτη DMF. 41

Σχήμα 7. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10 φαινανθρολίνη) σε συγκέντρωση 10^{-5}M σε διαλύτη MeOH. 42

Σχήμα 8. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) σε συγκέντρωση 10^{-5}M σε διαλύτες DMF και σε MeOH. 43

Σχήμα 9. Φάσμα IR του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10 φαινανθρολίνη). 43

Σχήμα 10. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10 φαινανθρολίνη) με φάσματα UV-Vis σε διαλύτη MeOH για t=0-2 days. 44

Σχήμα 11. Φάσμα εκπόμπης της φλουορεσκεΐνης αυξανόμενης της συγκέντρωσης του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαιναθρολίνη)..... 44

Σχήμα 12. Σύμπλοκο Νικελίου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ)..... 45

Σχήμα 13. Συνθετική πορεία του σχηματισμού του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ)..... 46

Σχήμα 14. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) σε διάφορες συγκεντρώσεις σε διαλύτη DMF. 46

Σχήμα 15. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) σε διάφορες συγκεντρώσεις σε διαλύτη DMSO. 47

Σχήμα 16. Φάσμα IR του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ)..... 48

Σχήμα 17. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-6} με φάσματα UV-Vis σε διαλύτη DMF για t=0-2 days. 48

Σχήμα 18. Φάσμα εκπομπής της φλουορεσκείνης αυξανόμενης της συγκέντρωσης του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ)..... 49
Σχήμα 19. Φασματοσκοπική μελέτη της φλουορεσκεΐνης σε υδατικό διάλυμα TEOA. 50
Σχήμα 20. Γράφημα hours-ml H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55..... 51
Σχήμα 21. Γράφημα hours-TON Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55..... 52
Σχήμα 22. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55..... 52
Σχήμα 23. Γράφημα hours-ml H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55..... 53
Σχήμα 24. Γράφημα hours-TON Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55..... 53
Σχήμα 25. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55..... 53
Σχήμα 26. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) στα TON του συστήματος, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55..... 54
Σχήμα 27. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) στα mL H_2 του συστήματος, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55..... 54
Σχήμα 28. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) στα mol H_2 του συστήματος, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H2O 1:2, pH=10,55..... 55
Σχήμα 29. Γράφημα hours-ml H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55..... 56
Σχήμα 30. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55..... 56
Σχήμα 31. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55..... 56
Σχήμα 32. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55..... 57
Σχήμα 33. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55..... 57
Σχήμα 34. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55..... 57

Σχήμα 35. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 58
Σχήμα 36. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 58
Σχήμα 37. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 59
Σχήμα 38. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-5}M στα TON σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55. 59
Σχήμα 39. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-5}M στα mL H_2 του συστήματος, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55. 60
Σχήμα 40. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-5}M στα mol H_2 του συστήματος, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55. 60
Σχήμα 41. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 61
Σχήμα 42. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 61
Σχήμα 43. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 61
Σχήμα 44. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 62
Σχήμα 45. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 62
Σχήμα 46. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 62
Σχήμα 47. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της τριαιθανολαμίνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-4}M στα TON του συστήματος, σε φλουορεσκεΐνη 1mM, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55. 63
Σχήμα 48. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της τριαιθανολαμίνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-4}M στα mL H_2 του συστήματος, σε φλουορεσκεΐνη 1mM, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55. 63
Σχήμα 49. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της τριαιθανολαμίνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-4} στα mol H_2 του συστήματος, σε φλουορεσκεΐνη 1mM, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55. 64

Σχήμα 50. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55. 64
Σχήμα 51. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55. 65
Σχήμα 52. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55. 65
Σχήμα 53. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, H_2O, pH=10,55. 66
Σχήμα 54. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, H_2O, pH=10,55. 66
Σχήμα 55. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, H_2O, pH=10,55. 66
Σχήμα 56. Γράφημα H_2 mL H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55. 68
Σχήμα 57. Γράφημα H_2 TON-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55. 68
Σχήμα 58. Γράφημα H_2 mol H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55. 69
Σχήμα 59. Γράφημα H_2 mL H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ)10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55. 70
Σχήμα 60. Γράφημα H_2 TON-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ)10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55. 70
Σχήμα 61. Γράφημα H_2 mol H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ)10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55. 71
Σχήμα 62. Γράφημα H_2 mL H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55. 71
Σχήμα 63. Γράφημα H_2 TON-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55. 72

Σχήμα 64. Γράφημα H_2 mol H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55. 72
Σχήμα 65. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4} στα TON του συστήματος, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 2:1, pH=10,55. 73
Σχήμα 66. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4} στα mL H_2 του συστήματος, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 2:1, pH=10,55. 73
Σχήμα 67. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4} στα mol H_2 του συστήματος, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 2:1, pH=10,55. 73
Σχήμα 68. Γράφημα H_2 mL H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 74
Σχήμα 69. Γράφημα H_2 TON-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 74
Σχήμα 70. Γράφημα H_2 mol H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55. 75
Σχήμα 71. Γράφημα H_2 mL H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55. 75
Σχήμα 72. Γράφημα H_2 TON-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55. 76
Σχήμα 73. Γράφημα H_2 mol H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55. 76
Σχήμα 74. Συγκριτικό γράφημα των δύο συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα TON των συστημάτων. (complex 1= Ni(2-aminothiophenol)(1,10-phenanthroline), complex 2= Ni(2-aminothiophenol)(2,2’ bipyridine-4,4’dicarboxylic acid)) 77
Σχήμα 75. Συγκριτικό γράφημα των δύο συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα mL H_2 των συστημάτων. (complex 1= Ni(2-aminothiophenol)(1,10-phenanthroline), complex 2= Ni(2-aminothiophenol)(2,2’ bipyridine-4,4’dicarboxylic acid)) 77

Σχήμα 76. Συγκριτικό γράφημα των δύο συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα mol H_2 των συστημάτων. (complex 1= Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαιναθρολίνη), complex 2= Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(2,2'δυπιριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ))..... 78

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Γενικά στοιχεία του νικελίου. 36

Πίνακας 2. Σύγκριση των βέλτιστων αποτελεσμάτων των δύο συμπλόκων. 67

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ίσως η μεγαλύτερη πρόκληση για την παγκόσμια κοινωνία μας είναι να βρούμε τρόπους να αντικαταστήσουμε την αργή αλλά αναπόφευκτη μείωση των ορυκτών καυσίμων με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και ταυτόχρονα να αποφύγουμε τις αρνητικές επιπτώσεις του ενεργειακού συστήματος που στηρίζεται στην καύση του άνθρακα στο κλίμα, το περιβάλλον και την υγεία. Η ποιότητα της ανθρώπινης ζωής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαθεσιμότητα καθαρών πηγών ενέργειας. Η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας αναμένεται να διπλασιαστεί τις επόμενες τέσσερις δεκαετίες, λόγω της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού και της αυξανόμενης ζήτησης ενέργειας στις αναπτυσσόμενες χώρες. Αυτό συνεπάγεται αυξημένη εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων, οδηγώντας σε περαιτέρω επιδείνωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Η προβλεπόμενη παγκόσμια ζήτηση ενέργειας απαιτεί την ταχεία αύξηση των πηγών εναλλακτικής ενέργειας προκειμένου να μειωθεί (και τελικά να αντιστραφεί) η αύξηση των εκπομπών CO_2 και οι επακόλουθες επιπτώσεις της στις παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές. Πάνω από το 80% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας προέρχεται από ορυκτά καύσιμα με βάση τον άνθρακα, γεγονός που οδήγησε σε αύξηση του ατμοσφαιρικού CO_2 από 315ppm το 1957 σε 400ppm το 2013 με προβλεπόμενες τιμές στην περιοχή 490-570ppm έως το 2050. Η πιο βιώσιμη πορεία για ανάπτυξη μεγάλης κλίμακας σε παραγόμενη ενέργεια που δεν στηρίζεται στον άνθρακα περιλαμβάνει τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και τη διάσπαση του νερού στα συστατικά στοιχεία του, με το H_2, ως καύσιμο και φορέα ενέργειας. Η διάσπαση του νερού είναι μια οξειδοαναγωγική αντίδραση στην οποία τα ενυδατωμένα πρωτόνια ανάγονται σε H_2 και το νερό οξειδώνεται σε O_2. Κατά την τελευταία δεκαετία, σημειώθηκε σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη καταλυτών των μεταβατικών μετάλλων της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα σε αντικατάσταση των καταλυτών των ευγενών μετάλλων για αναγωγή του πρωτονίου σε υδρογόνο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Το υδρογόνο, ως το πιο άφθονο στοιχείο του σύμπαντος, είναι μια πολλά υποσχόμενη πηγή "καθαρού" καυσίμου στη Γη. Θεωρείται ότι αποτελεί το 75% της συνολικής βαρυονικής μάζας, ειδικά η μονοατομική αλλοτροπική του μορφή (^{1}H). Το υδρογόνο είναι ένα χημικό στοιχείο, αμέταλλο, με το σύμβολο Η και τον ατομικό αριθμό 1. Με πρότυπο ατομικό βάρος 1.008, το υδρογόνο αποτελεί το ελαφρύτερο στοιχείο στον Περιοδικό Πίνακα. [1] Τα μη νέα αστέρια αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο στην κατάσταση πλάσματος. Το πιο συνηθισμένο ισότοπο του υδρογόνου, που ονομάζεται "πρώτιο" ή "protium" (όνομα που χρησιμοποιείται σπάνια, σύμβολο ^{1}H), έχει ένα πρωτόνιο και κανένα νετρόνιο.

Σε «κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος», δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, το (χημικά καθαρό) υδρογόνο είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο. Επίσης είναι μη τοξικό, αμέταλλο και πολύ εύφλεκτο αέριο, συμβολιζόμενο ως H_2. Δεδομένου ότι το υδρογόνο σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις με τα περισσότερα μη μεταλλικά στοιχεία, το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου στη Γη υπάρχει σε μοριακές μορφές όπως νερό ή οργανικές ενώσεις. Το υδρογόνο διαδραματίζει έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις οξέος-βάσης επειδή οι περισσότερες αντιδράσεις με βάση την οξύτητα συνεπάγονται την ανταλλαγή πρωτονίων μεταξύ μορίων. Σε ιοντικές ενώσεις, το υδρογόνο μπορεί να λάβει είτε τη μορφή ανιόντος, όπου οι ενώσεις του είναι γνωστές ως υδρίδιο ή ως κατιόν που παρίσταται με το σύμβολο H^+. Το άτομο του υδρογόνου ως ουδέτερο άτομο με ένα ηλεκτρόνιο έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη της κβαντικής μηχανικής εφόσον η εξίσωση Schrödinger μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά. [2]

1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

1.2.1 ΚΑΥΣΗ

Το αέριο υδρογόνο (διϋδρογόνο ή μοριακό υδρογόνο, [3] που ονομάζεται επίσης diprotium [4] όταν αποτελείται ειδικώς από ένα ζεύγος ατόμων πρωτίου) είναι πολύ εύφλεκτο, καίγεται στον αέρα σε πολύ ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων μεταξύ 4% και 75%. [5] Η ενθαλπία καύσης είναι -286 kJ/mol: [6]

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 572 \text{ kJ } (286 \text{ kJ/mol})$$

Το αέριο υδρογόνο σχηματίζει εκρηκτικά μείγματα με αέρα σε συγκεντρώσεις από 4-74% και με χλώριο σε 5-95%. Οι εκρηκτικές αντιδράσεις μπορεί να ενεργοποιηθούν με σπινθήρα, θερμότητα ή ηλιακό φως. Η θερμοκρασία αυτοανάφλεξης του υδρογόνου, η θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης στον αέρα, είναι 500 °C (932 °F). [7] Οι καθαρές φλόγες υδρογόνου-οξυγόνου εκπέμπουν λευκό φως και με υψηλό μίγμα οξυγόνου είναι σχεδόν αόρατες με γυμνό μάτι την ημέρα. επομένως, η ανίχνευση μιας διαρροής υδρογόνου μπορεί να απαιτήσει ανιχνευτή φλόγας, τέτοιες διαρροές μπορεί να είναι πολύ επικίνδυνες. Οι φλόγες του υδρογόνου σε άλλες συνθήκες είναι μπλε, μοιάζουν με μπλε φλόγες φυσικού αερίου. [8]

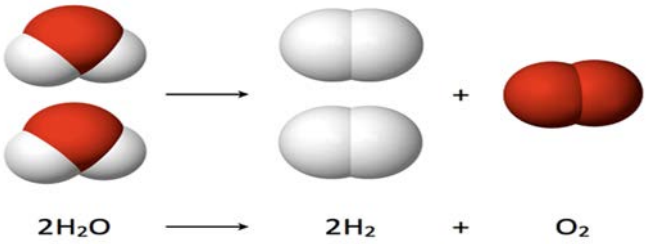
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Η λέξη φωτοκατάλυση είναι μια σύνθετη λέξη που αποτελείται από δύο λέξεις, 'φως' και 'κατάλυση'. Κατάλυση είναι η διαδικασία κατά την οποία μια ουσία συμμετέχει στη μεταβολή της ταχύτητας των αντιδρώντων ουσιών χωρίς η ίδια να αλλάζει ή να καταναλώνεται τελικά. Η ουσία αυτή είναι γνωστή ως ο καταλύτης που αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης ελαττώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης.

Γενικά μιλώντας, η φωτοκατάλυση είναι μια αντίδραση που χρησιμοποιεί το φως ως καταλύτη για να ενεργοποιήσει μια ουσία και να μεταβάλλει την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης.

Η χλωροφύλλη των φυτών είναι ένας τυπικός φυσικός φωτοκαταλύτης, η χλωροφύλλη απορροφά το ηλιακό φως για να μετατρέψει το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα σε οξυγόνο και γλυκόζη.



Σχήμα 1. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε νερό.

Τα συστήματα, που χρησιμοποιεί η φωτοκατάλυση, έχουν την ίδια αρχή λειτουργίας που συνιστάται στην απορρόφηση από κάποιο στερεό υλικό (συνήθως ημιαγωγό) της ενέργειας των φωτονίων του (κατά προτίμηση ηλιακού) φωτός με αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων του υλικού σε κατάλληλη ενεργειακή στάθμη ώστε να καθίσταται εφικτή η πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων όπως η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο:

$$H_2O \rightarrow H_2 + ½O_2$$

Στην περίπτωση των φωτοχημικών ή φωτοκαταλυτικών συστημάτων, ο ημιαγωγός βρίσκεται με τη μορφή αιωρήματος σε υδατικό διάλυμα ενώ στη περίπτωση των

φωτοηλεκτροχημικών ή φωτοηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων ο ημιαγωγός βρίσκεται ακινητοποιημένος ως ηλεκτρόδιο βυθισμένο σε υδατικό διάλυμα, ενώ είναι δυνατός ο έλεγχος του ρυθμού αντίδρασης με την εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού. Φυσικά υπάρχουν και τα ομογενή συστήματα, όπου ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με τον διαλύτη. [9]

2.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥΣ

Φωτοκαταλύτες ορίζονται οι ουσίες που μπορούν να δημιουργήσουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Ένας καλός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι:

- Φωτοενεργός
- Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί το φως στο ορατό ή στο υπεριώδες φάσμα
- Βιολογικά και χημικά αδρανής
- Φωτοσταθερός
- Χαμηλού κόστους
- Μη τοξικός

Η δραστικότητα του φωτοκαταλύτη βασίζεται στο γεγονός, ότι όταν φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος προσπίπτουν στην επιφάνεια του, τα ηλεκτρόνια σθένους (valence band) διεγείρονται σε κενή στοιβάδα (conductance band). Αυτό έχει ως συνέπεια να δημιουργούνται φορτισμένες οπές στη στοιβάδα σθένους που αντιδρούν με το υδατικό μέσο παράγοντας ρίζες υδροξυλίου (OH^-), που είναι τα πλέον οξειδωτικά μόρια.

2.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Ο όρος κατάλυση χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια διεργασία κατά την οποία ένα υλικό (καταλύτης) ενεργοποιείται και αλλάζει τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Κατά αντιστοιχία, ο όρος φωτοκατάλυση περιγράφει μια διεργασία, όπου ένα υλικό (φωτοκαταλύτης) ενεργοποιείται αλλάζοντας τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Η διαφορά ανάμεσα στους δύο όρους εντοπίζεται στο τρόπο ενεργοποίησης του καταλύτη ή του φωτοκαταλύτη. Οι καταλύτες, συνήθως ενεργοποιούνται θερμικά, ενώ οι φωτοκαταλύτες ενεργοποιούνται με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας.

Οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τις ομογενείς και τις ετερογενείς. Στις ομογενείς διεργασίες ο φωτοκαταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στις ετερογενείς σε διαφορετική φάση. Η ετερογενής κατάλυση είναι μια μέθοδος που ουσιαστικά μιμείται την φύση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΜΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

3.1 ΠΟΛΥΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η παραγωγή υδρογόνου και/ή οξυγόνου από το νερό από το ορατό φως απαιτεί ένα ή περισσότερα ενδιάμεσα στάδια που έχουν ιδανικά τις ακόλουθες λειτουργίες:

(i) απορρόφηση ορατού φωτός,

(ii) μετατροπή της ενέργειας διέγερσης σε οξειδοαναγωγική ενέργεια (φορτία),

iii) συντονισμένη μεταφορά αρκετών ηλεκτρονίων στο νερό που οδηγεί στο σχηματισμό H_2 ως ένωση αποθήκευσης ενέργειας και/ή στο σχηματισμό O_2.

Πράγματι, μία από τις κύριες δυσκολίες στην επίτευξη του διαχωρισμού του νερού μέσω των μεθόδων οξειδοαναγωγής που προκαλούνται από το φως είναι ότι το υδρογόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια (αντίδραση 1) ενώ το οξυγόνο απαιτεί τέσσερα ηλεκτρόνια (αντίδραση 2).

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-, \text{ EO (pH = 7) = -0.41V versus NHE, (1)}$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H+ + 4e^-, \text{ EO (pH = 7) = +0.82V versus NHE. (2)}$$

Αυτός ο αριθμός φορτίων αντιστοιχεί στις πλέον ευνοϊκές θερμοδυναμικές συνθήκες για την αντίδραση 1. Με άλλα λόγια, αυτή η αντίδραση είναι μια διαδικασία μεταφοράς πολλών ηλεκτρονίων η οποία απαιτεί 1,23eV ανά ηλεκτρόνιο που μεταφέρεται. Ως εκ τούτου, τα φωτόνια με $\lambda<1008$ nm που αντιστοιχούν σε ελάχιστη ενέργεια 1,23eV μπορούν να προκαλέσουν τη διάσπαση του νερού.

3.2 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Σε μια πρώτη προσέγγιση προτάθηκαν φωτοχημικά συστήματα που περιλαμβάνουν διάφορες ενώσεις. Σε αυτά τα πολυμοριακά συστήματα, κάθε λειτουργία εκπληρώνεται από ένα μόριο, δηλαδή

(i) έναν φωτοευαισθητοποιητή PS ικανό να απορροφήσει ορατό φως για να δημιουργήσει διεγερμένα είδη $PS^{\bullet}$ με χρήσιμες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες (αντίδραση 3):

$$PS + h\nu_{vis} \rightarrow PS^{\bullet}, \text{ (3)}$$

(ii) μια δεύτερη ένωση R η οποία μπορεί να αναχθεί ή να οξειδωθεί με αποδιέργεση (quenching) του διεγερμένου είδους $PS^{\bullet}$ σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων που οδηγούν στο σχηματισμό φορτισμένων ζευγών, όπως PS^{+}, R^{-} στην περίπτωση της οξειδωτικής απόσβεσης PS (αντίδραση 4):

$$PS^{\bullet} + R \rightarrow PS^{+} + R^{-}, (4)$$

(iii) και μια τρίτη ένωση ικανή να συλλέξει αρκετά ηλεκτρόνια για να διευκολύνει την ανταλλαγή δύο (αντίδραση 5) ή τεσσάρων ηλεκτρονίων με νερό. Αυτή η συλλογή και μεταφορά πολλών ηλεκτρονίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με έναν ειδικό καταλύτη οξειδοαναγωγής Cat.

$$2R^{-} + 2H^{+} (Cat) \rightarrow 2R + H_2, (5)$$

Σε ένα τέτοιο σύστημα, η δεύτερη ένωση R δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων μεταξύ του φωτοευαισθητοποιητή PS και του καταλύτη Cat που διαμεσολαβεί στη συλλογή ηλεκτρονίων. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής των ανηγμένων ειδών του R^{-} πρέπει να είναι μικρότερο από -0,41V (έναντι NHE, pH=7) για να συμμετάσχει στην αντίδραση 1.

Στην πράξη, προκύπτουν δυσκολίες από έναν γρήγορο ανασυνδυασμό ζευγών φορτίου (αντίδραση 6).

$$PS^{+} + R^{-} \rightarrow PS + R, (6)$$

Το βασικό πρόβλημα, για αυτά τα πολυμοριακά συστήματα και γενικότερα για τα φωτοχημικά συστήματα, είναι πώς να επιβραδυνθεί αυτή η αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός φορτίου μεγάλης διάρκειας ζωής.

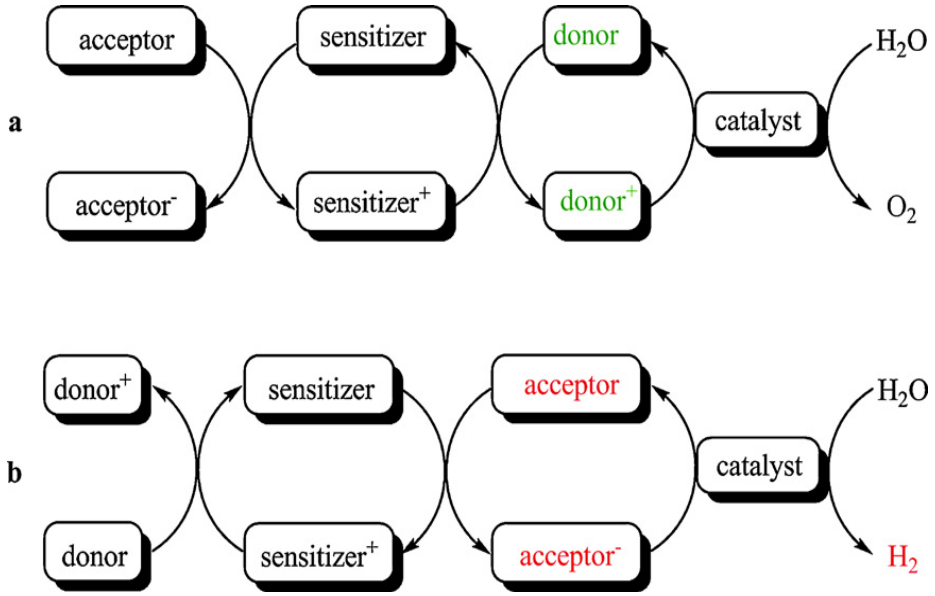
Στην περίπτωση πολυμοριακών συστημάτων, η οπισθοαντίδραση θα πρέπει να αποφευχθεί χρησιμοποιώντας μια τέταρτη ένωση, έναν δότη ηλεκτρονίων D, ο οποίος απομακρύνει τον οξειδωμένο φωτοευαισθητοποιητή PS^{+} σε μια ανταγωνιστική αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων για να δώσει το αρχικό PS και ένα προϊόν οξείδωσης του δότη D^{+} (αντίδραση 7).

$$PS^{+} + D \rightarrow PS + D^{+}, (7)$$

$$D^{+} \rightarrow \text{products}. (8)$$

Ο τελευταίος αποσυντίθεται γρήγορα και μη αντιστρεπτά (αντίδραση 8), και τέτοια συστήματα έχουν χαρακτηριστεί ως "θυσιαζόμενα". Το D είναι η μόνη ένωση, εκτός προφανώς από το νερό (H^+), το οποίο καταναλώνεται. Οι άλλες ενώσεις PS, R και Cat ακολουθούν καταλυτικούς κύκλους.

Μπορούν να προβλεφθούν δύο πορείες για την κυκλική παραγωγή υδρογόνου από το νερό. [82] Η πρώτη ονομάζεται "οξειδωτικός μηχανισμός απόσβεσης" επειδή περιλαμβάνει την οξείδωση του διεγερμένου φωτοευαισθητοποιητή $PS^{\bullet}$ σε PS^+ από τον δέκτη ηλεκτρονίων R. (Σχήμα 2α)



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση των οξειδοαναγωγικών καταλυτικών κύκλων στην φωτοαναγωγή του νερού σε υδρογόνο με ακτινοβολία ορατού φωτός ενός συστήματος μοντέλου τεσσάρων συστατικών PS/R/D/Cat: α) οξειδωτικός μηχανισμός απόσβεσης, β) αναγωγικός μηχανισμός. [10]

Η δεύτερη περιλαμβάνει την αναγωγή του διεγερμένου φωτοευαισθητοποιητή $PS^{\bullet}$ από το D και ονομάζεται "μηχανισμός αναγωγικής αποδιέργεσης". (Σχήμα 2β) Η κύρια αντίδραση (αντίδραση 9) αποδίδει:

$$PS^{\bullet} + D \rightarrow PS^- + D^+, (9)$$

τον ανηγμένο φωτοευαισθητοποιητή PS^- και τον οξειδωμένο δότη D^+, ο οποίος και καταναλώνεται (αντίδραση 9). Με αυτό τον τρόπο, ο PS^- μπορεί να συσσωρευτεί και να αντιδράσει με ένα δέκτη ηλεκτρονίων R για να αναγεννηθεί ο PS και να δώσει R^- (αντίδραση 10).

$$PS^- + R \rightarrow PS + R^-, (10)$$

Υπό την παρουσία ενός καταλλήλου καταλύτη, το R^- μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό υδρογόνου όπως στο πρώτο σχήμα (αντίδραση 6).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο PS^- είναι πιο ισχυρό αναγωγικό σωματίδιο από το R^-. Ως εκ τούτου, η αναγωγή του νερού σε H_2 μπορεί να επιτευχθεί απευθείας από το PS^- παρουσία ενός καταλλήλου καταλύτη. Κατά συνέπεια, αυτό το σχήμα περιλαμβάνει μόνο τρία συστατικά (PS, D, Cat) και ο μηχανισμός απλοποιείται.

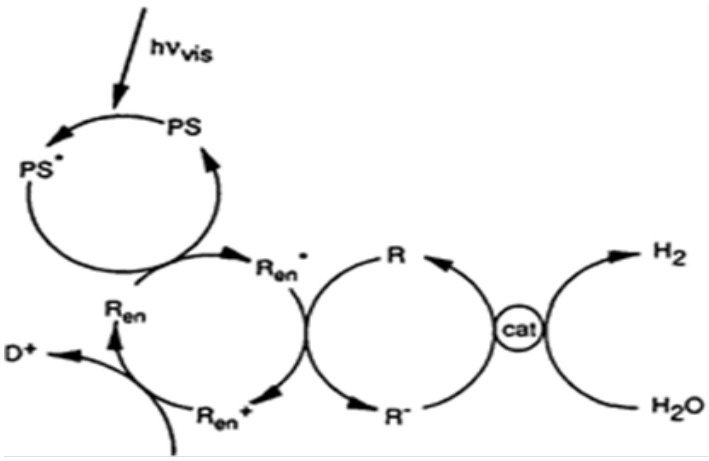
Παρόμοια συστήματα τριών συστατικών για την παραγωγή O_2 από το νερό έχουν προταθεί. Αυτά τα συστήματα απαιτούν το σχηματισμό, μετά από διέγερση ορατού φωτός του φωτοευαισθητοποιητή PS, ενός ισχυρού οξειδωτικού είδους PS^+, που έχει οξειδοαναγωγικό δυναμικό E° (PS^+/PS) μεγαλύτερο από 0,82V (έναντι NHE, pH=7). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ενός δέκτη ηλεκτρονίων A ως αποδιεγερτή ο οποίος, μόλις αναχθεί σε A^- (αντίδραση 11), αποσυντίθεται μη αναστρέψιμα (αντίδραση 12).

$$PS^+ + A \rightarrow PS^+ + A^-, (11)$$

$$A^- \rightarrow \text{προϊόντα αποσύνθεσης. } (12)$$

Ο οξειδωμένος PS^+ μπορεί συνεπώς να συσσωρευτεί και να οδηγήσει σε έκλυση οξυγόνου παρουσία ενός καταλλήλου καταλύτη ικανού να διευκολύνει την ανταλλαγή 4 ηλεκτρονίων με το νερό (αντίδραση 13).

$$4PS^+ + 2H_2O\ (Cat) \rightarrow 4PS + 4H^+ + O_2. (13)$$



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση των οξειδοαναγωγικών καταλυτικών κύκλων στη φωτοαναγωγή του νερού για H_2, μέσω μεταφοράς ενέργειας (φαινόμενο κεραίας), από το ορατό φως ακτινοβόληση ενός μοντέλου πέντε-συστατικών συστήματος $PS/R_{en}/R/D/Cat$.

Μια άλλη προσέγγιση (Σχήμα 3) συνίσταται στη χρήση του φωτοευαισθητοποιητή PS ως φορέα συλλογής ενέργειας (antena) και τη μεταφορά της σε ένα μόριο υποδοχέα R_{en} (αντίδραση 14).

$$PS^{\bullet} + R_{en} \rightarrow +PS + R^{\bullet}_{en} \quad (14)$$

Ο υποδοχέας μπορεί στη συνέχεια να αντιδράσει με τον δέκτη ηλεκτρονίων R μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων (αντίδραση 15)

$$R^{\bullet}_{en} + R \rightarrow R^{+}_{en} + R^{-} \quad (15)$$

για να δώσει ένα ζεύγος φορτίου (R^{+}_{en}, R^{-} για παράδειγμα). Η αναγωγή του νερού σε H_2 μπορεί να επιτευχθεί παρουσία ενός δότη ηλεκτρονίων D και ενός κατάλληλου καταλύτη όπως στο πρώτο σχήμα (Σχήμα 1α). Σε αυτό το σύστημα πέντε συστατικών PS/R_{en}/R/D/Cat, ο φωτοευαισθητοποιητής μεταφοράς ενέργειας PS δεν εμπλέκεται σε οξειδοαναγωγικές διεργασίες και ο υποδοχέας R_{en} ενεργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων.

3.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΦΩΤΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΝΕΡΟΥ

Είναι δύσκολο να δοθεί εξαντλητικός κατάλογος όλων των πολυμοριακών συστημάτων παραγωγής H_2 από το νερό που περιγράφονται στη βιβλιογραφία και βασίζονται στα γενικά σχήματα. Έτσι θα γίνει προσπάθεια να περιγραφούν κάποια βασικά συστήματα.

3.3.1 ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΦΗΤΟΠΟΙΗΤΕΣ (PS)

Ένας φωτοευαισθητοποιήτης (PS) πρέπει να είναι ικανός να απορροφά ορατή ακτινοβολία, ώστε να διεγείρει σωματίδια με χρήσιμες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Τα βασικά είδη φωτοευαισθητοποιητών που χρησιμοποιούνται είναι τα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης του Ru, Cr, Os... [11, 12] οι μεταλλοπορφυρίνες, μεταλλοφθαλοκυανίνες [12, 13] και οι βαφές ακριδίνης [14, 15-17], το σύμπλοκο $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ που διερευνάται πιο πολύ. Αυτά τα σύμπλοκα εμπλέκονται ουσιαστικά στο μηχανισμό οξειδωτικής αποδιέργεσης. Για τον αναγωγικό μηχανισμό, ένας από τους καλύτερους υποψηφίους ως PS είναι το $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ (bpz= 2,2'-διπυραζίνη). [18, 14] Το υδρογόνο παράγεται με καλές αποδόσεις όταν χρησιμοποιείται σε φωτοχημικά συστήματα με TEOA ως D, MV^{2+} (methyl viologen) ως R και ενώσεις λευκόχρυσου ως καταλύτη. [20, 21] Πρόσφατα, έχει δει ότι το $[Ru(bpy)_2dppz]^{2+}$ (dppz=διπυριδο [3,2-α:2',3'-c] φαιναζίνη) μπορεί να συμμετέχει ως PS είτε σε οξειδωτικό μηχανισμό με EDTA ως D, είτε σε αναγωγικό μηχανισμό με TEOA ως αποδιεγέρτη. [22]

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το στερεό σύμπλοκο του χαλκού $[Cu(dpp)_2]^{+2}$ (dpp=2,9-διφαινυλο-1,1Ο φαινανθρολίνη) όπου έχει χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαισθητοποιητής μεταφοράς ενέργειας σε ένα σύστημα με πέντε συστατικά. [23] Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι υψηλές κβαντικές αποδόσεις για το σχηματισμό H_2 με βέλτιστη $\Phi(½H_2)$=0,6 [24] έχουν βρεθεί σε υδατικά διαλύματα συμπλόκου ψευδαργύρου με πορφυρίνη $[ZnTMPyP^{4+}]$, [12, 13, 24, 25] όταν ακτινοβολούνται με ακτίνα μήκους κύματος 550nm υπό την παρουσία MV^{2+}, EDTA και κολλοειδή Pt. Ωστόσο, αυτές οι αποδόσεις μειώνονται δραματικά μετά από 4h ακτινοβόλησης. [25, 14] Πιο πρόσφατα, μελετήθηκαν σύμπλοκα εγκλεισμού ως φωτοευισθητοποιήτες, βαφές ακριδίνης, οργανικές ενώσεις και πολύ-πυριδίνες που απορροφούν ορατή ακτινοβολία.

3.3.2 ΔΕΚΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (R)

Ένας δέκτης ηλεκτρονίων (R) πρέπει να είναι ικανός να αντιδρά με τον οξειδωμένο PS^+ δίνοντας τον αρχικό PS και το προϊόν D. Τα ιόντα διπυριδινίου, που ονομάζονται επίσης βιολογόνα (viologen), είναι οι κύριες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως δέκτες ηλεκτρονίων R, με πιο γνωστό το μεθυλικο βιολογόνο (methyl viologen) MV^{2+} και παρέχουν μια εκτεταμένη σειρά οξειδοαναγωγικών δυναμικών. [26] Έχουν διερευνήθει αρκετές ομογενείς σειρές των 2,2'-διπυριδινίου (ή diquat), 4,4'-διπυριδινίου (ή paraquat) και 1,10-φαινανθρολίου ως διαμεσολαβητών για φωτοαναγωγή νερού, [26, 27, 14] με πιο αποτελεσματικό δέκτη ηλεκτρονίων το MV^{2+} και ιόντα 1,1’-dimethylene-4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridinioum. [26, 27] Ένας φυσικός δέκτης ηλεκτρονίων, το κυτόχρωμα c_3, ο οποίος σε αντίθεση με το MV^{2+} δεν είναι καθόλου τοξικός, έχει δοκιμαστεί σε συστήματα παραγωγής υδρογόνου. [17, 24] Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η μόνη ένωση που χρησιμοποιήθηκε ως δέκτης ηλεκτρονίων R_{en} σε ένα σύστημα πέντε συστατικών (Σχήμα 3) είναι το ανιόν 9-καρβοξυλικό ανθρακένιο. [22, 14]

3.3.3 ΔΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (D)

Ένας δότης ηλεκτρονίων (D) πρέπει να μπορεί να αναχθεί ή να οξειδωθεί με αποδιέγερση των διεγερμένων σωματιδίων του $PS^{\bullet}$. Ο Krasna [15] εξέτασε διεξοδικά διάφορες κατηγορίες οργανικών ενώσεων όπως τον ηλεκτρονικό δότη D, με την προφλαβίνη ως PS, MV^{2+} ως R και το ένζυμο υδρογονάσης ή τον Pt ως καταλύτη (Cat). Με αυτό το μοντέλο συστήματος, οι πιο αποτελεσματικοί δότες ήταν το EDTA και το 1,2-διαμινοκυκλοεξάνιο τετραοξικό οξύ.

Ο Whitten και οι συνεργάτες του [28] διαπίστωσαν ότι η τριαιθυλαμίνη TEA, η οποία δεν είναι καθόλου αποτελεσματική στο σύστημα Krasna, οδηγεί σε υψηλή απόδοση H_2 (0,53) σε ένα σύστημα τριών συστατικών $[Ru(bpy)_3]^{2+}$/TEA/PtO_2, δηλαδή απουσία του MV^{2+}, αλλά σε μείγμα 25% νερού-ακετονιτριλίου. Τα συνένζυμα όπως τα NADH και NADPH έχουν δοκιμαστεί ως δότες ηλεκτρονίων. [24, 37] Ωστόσο, η φωτοεπαγώμενη αναγέννηση αυτών των φυσικών αναγωγικών ουσιών μπορεί επίσης να επιτευχθεί. [37, 21] Στα φωτοχημικά συστήματα που περιλαμβάνουν έναν δότη ηλεκτρονίων, είναι ενδιαφέρον, από πρακτική άποψη, να βρεθούν και να χρησιμοποιηθούν δότες ηλεκτρονίων, όπως το H_2S, [37] τα οποία είναι εύκολα διαθέσιμα ως βιομηχανικά απόβλητα.

3.3.4 ΜΙΚΡΟΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Όσον αφορά τον καταλύτη και από την πρώτη αναφορά για την καταλυτική δραστικότητα του κολλοειδούς Pt σε ένα φωτοχημικό σύστημα παραγωγής H_2, [26] έχουν διερευνηθεί συστήματα με κολλοειδή μέταλλα, διάφοροι ημιαγωγοί και ζεόλιθοι, σκόνες μετάλλων και οξείδια των μετάλλων. Τα υδροπήγματα του ιριδίου και του λευκόχρυσου είναι εξαιρετικά αποτελεσματικά. [26, 30] Ο Pt που εναποτίθεται στο TiO_2 [21, 26, 30, 31] οδηγεί σε παρόμοιες υψηλές αποδόσεις H_2. Έχει διαπιστώθει ότι τα οξείδια ρουθηνίου, που είναι γνωστό ότι είναι καλοί καταλύτες για την παραγωγή O_2 από το νερό, μεσολαβούν αποτελεσματικά στην φωτοαναγωγή του νερού σε H_2 χωρίς να καταλύουν την ανεπιθύμητη υδρογόνωση του φωτοευαισθητοποιητή. [32] Τα RuO_2 και IrO_2 που έχουν εναποτεθεί σε ζεόλιθο δίνουν τις υψηλότερες αποδόσεις H_2. [26] Πιο πρόσφατα, παρατηρήθηκε αύξηση της καταλυτικής δραστικότητας με τη χρήση διμεταλλικών κολλοειδών διαλυμάτων Ni-Pd. [14] Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η υδρογονάση που περιέχει συστάδες τύπου Fe_4S_4 έχει χρησιμοποιηθεί ως φυσικός καταλύτης [15, 17, 24] αλλά είναι ασταθής και οι αποδόσεις H_2 είναι χαμηλότερες από εκείνες που λαμβάνονται με ενώσεις Pt. [15]

3.4.4 ΟΜΟΙΟΓΕΝΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ H_2

Η μεγάλη πλειοψηφία των καταλυτών που περιγράφονται στη βιβλιογραφία είναι ετερογενείς. Έχουν αναφερθεί πολύ λίγοι ομογενείς καταλύτες και συνεπώς ομογενή συστήματα παραγωγής H_2. Στα συστήματα αυτά, μετά από διέγερση με ορατό φως του φωτοευαισθητοποιητή PS, ένα από τα συστατικά μετατρέπεται σε ένα ασταθές ενδιάμεσο, για παράδειγμα ένα μεταλλικό υδρίδιο, το οποίο με τη σειρά του

αποσυντίθεται για να αποδώσει το H_2 και το αρχικό αντιδρών. Συνεπώς, το συστατικό αυτό δρα ως ομογενής καταλύτης. Καλοί υποψήφιοι είναι ανόργανες ενώσεις, όπως καταλύτες ομογενούς υδρογόνωσης, οι οποίοι έχουν μια μεταλλική θέση ικανή να παρουσιάζει διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης κατά τον καταλυτικό κύκλο και οι οποίες μπορούν να σχηματίσουν ένα ενδιάμεσο υδρίδιο, ασταθές σε διάλυμα, ώστε να δημιουργηθεί μια πορεία έκλυσης H_2. Οι ομογενείς καταλύτες που έχουν αναφερθεί για πρώτη φορά το 1979 είναι ένα μακροκυκλικό σύμπλοκο κοβαλτίου (II), $[Co(Me_6[14]dieneN_4)(H_2O)_2]^{2+}$ [33] και $[Rh(bpy)_3]^{3+}$. [34, 35] Άλλα σύμπλοκα του Co(II) έχουν προταθεί, όπως είναι το $[Co(bpy)_3]^{2+}$ [33, 36], η κοβαλοξίμη και άλλα μακροκυκλικά σύμπλοκα. [37] Αυτά τα ομογενή συστήματα αποτελούνται από τρία συστατικά, όπου οι φωτοευαισθητοποιητές PS είναι ουσιαστικά το $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [33-35, 37] ή το $[Ru(4,7\text{-}(CH_3)_2phen)_3]^{2+}$-(phen=1,1O-phenanthroline), [36] και οι δότες ηλεκτρονίων είναι το EDTA, [34, 35] το Eu (II). [33] το ασκορβικό, [33] ή οι τριτοταγείς αμίνες όπως το TEOA. [35-37] Όπως και στην περίπτωση των μικροετερογενών συστημάτων, ο μηχανισμός παραγωγής H_2 περιλαμβάνει είτε μια αναγωγική [33, 37] είτε μια οξειδωτική [34-36] απόσβεση του $PS^{\bullet}$. Αυτά τα συστήματα είναι αποτελεσματικά, ειδικά στα οργανικά μέσα. [30, 37] Στην περίπτωση του συστήματος $[Ru(4,7\text{-}(CH_3)phen)_3]^{2+}$/TEOA/$[Co(bpy)_3]^{2+}$ που προτάθηκε από τους Sutin και τους συνεργάτες του, οι αποδόσεις H_2 αυξάνουν από περίπου 0,02 σε H_2O έως 0,29 σε 50% CH_3CN-H_2O.

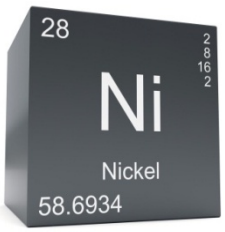
Ένα από τα πρώτα συστήματα έχουν περιγραφεί από τους Shilov και τους συνεργάτες του. [14] Αποτελείται από κίτρινη ακριδίνη AY ως PS, κυστεΐνη ως δότης ηλεκτρονίων, σαλικυλικά σύμπλοκα του Eu^{3+} και V^{3+} ως R και τον καταλύτη Adams (PtO_2) ως Cat. Χρησιμοποίησαν επίσης EDTA, TEOA ή H_2S ως D, MV^{2+} ως R και K_2PtCl_6 ως καταλύτη. Ο υποτιθέμενος μηχανισμός ήταν του "αναγωγικού" τύπου (Σχήμα 2β) και η κβαντική απόδοση της παραγωγής H_2 στην περίπτωση του συστήματος μοντέλου AY/Eu^{3+}/κυστεΐνης/PtO_2 ήταν της τάξης του 1%. Αυτή η κβαντική απόδοση ήταν πολύ χαμηλή, έτσι ώστε η εγκυρότητα του συστήματος αμφισβητήθηκε εκείνη την περίοδο. Πράγματι, στις αρχές της δεκαετίας του 1970, τα διπυρινικά μεταλλικά σύμπλοκα θεωρήθηκαν ως πολλά υποσχόμενοι PS από ότι οι οργανικές ενώσεις. [38] Τα δύο συστήματα που ακολούθησαν, των Lehn και Sauvage [26] χρησιμοποίησαν μεταλλικό σύμπλοκο $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ως PS. Στα συστήματα του Lehn η κβαντική απόδοση του υδρογόνου ήταν πολύ υψηλότερη (> 10%) από το

σύστημα του Shilov. [14] Κατά συνέπεια, ήταν ευκολότερο να παράγεται και να χαρακτηρίζεται το H_2, και ακόμη και να ανιχνεύεται ο σχηματισμός φυσαλίδων H_2 με γυμνό μάτι. Επιπλέον, στην περίπτωση του συστήματος Orsay, έχει καθιερώθει με σαφήνεια ο οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης για παραγωγή H_2 (Σχήμα 2α). [26, 14]

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο σύστημα Shilov και στο σύστημα Lehn, [26] θεωρείται ότι τα σωματίδια Pt σχηματίζονται in situ μέσω της φωτοευαισθητοποιημένης αναγωγής του K_2PtCl_6, ενώ στο σύστημά Orsay [26] τα κολλοειδή μέταλλα (Pt, Au, είναι χημικά παρασκευασμένα και σταθεροποιημένα με πολυμερή (πολυβινυλική αλκοόλη PVA).

Ο Grätzel και οι συνεργάτες του [39] περιγράφουν ταυτόχρονα ένα σύστημα, παρόμοιο με το σύστημα Orsay, [26, 14] αλλά χρησιμοποιώντας οξείδιο του λευκοχρύσου PtO_2 (καταλύτης του Adam) αντί κολλοειδούς Pt, και τριαιθανολαμίνη TEOA ή κυστεΐνη αντί του EDTA. Με αυτά τα συστήματα (PtO_2, TEOA), [39] οι αποδόσεις H_2 είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές που λαμβάνονται από ακτινοβολία ορατού φωτός του συστήματος Orsay. [39, 40]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΝΙΚΕΛΙΟ



4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το νικέλιο πρόκειται για ένα ασημό-λευκό γυαλιστερό μέταλλο με ελαφρά χρυσή απόχρωση, το οποίο συμβολίζεται με Ni και έχει ατομικό αριθμό 28.

Χημικό σύμβολο	Ni
Ατομικό αριθμό	28
Ατομικό βάρος	58,71
Ειδικό βάρος	8,9
Θερμοκρασία τήξης	1453 C°
Θερμοκρασία βρασμού	2732 C°

Πίνακας 1. Γενικά στοιχεία του νικελίου.

Το σύνηθες νικέλιο είναι μίγμα 5 ισοτόπων των: 58 (66,4%), 60 (26,7%), 61 (1,6%), 62 (3,7%) και 64 (1,6%). Ανήκει στη κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού Πίνακα (1η κύρια σειρά).

Το Ni, κάτω από τους 385 βαθμούς, είναι ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο. Επίσης είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και "εν βρασμώ". Δεν αντιδρά με τα αλκάλια. Επειδή σε λεπτό διαμερισμό διασπά το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του, χρησιμοποιείται ευρύτατα ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στη παρασκευή λιπών. [41]

Εκτός της χρήσης του ως καταλύτη σε μικρές ποσότητες, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για

προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, στην Χημεία ως καταλύτης και, τέλος, στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου.

Με γνώμονα την πιθανή μακροπρόθεσμη χρήση του υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού με ηλιακή ενέργεια, οι προσπάθειες επεκτάθηκαν κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας για τη χρήση καταλυτών με στοιχεία που παρουσιάζουν μεγάλη αφθονία στη φύση και την αποφυγή χρησιμοποίησης Pt, Pd, Ru, Ir και Rh. Από την άποψη αυτή, έχουν αναφερθεί φωτοχημικά συστήματα αναγωγής πρωτονίων στα οποία σύμπλοκα κοβαλτίου, νικελίου και σιδήρου έχουν βρεθεί ότι λειτουργούν ως καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου. Ο σχεδιασμός ορισμένων από αυτών των συμπλόκων εμπνέεται από τις δραστικές θέσεις των ενζύμων υδρογονάσης στις οποίες ο Fe και το Ni είναι παρόν και συνδέονται μέσω μιας οργανικής βάσης που βοηθά τη μεταφορά πρωτονίων μέσω ενός υποθετικού ενδιαμέσου μέταλλο-υδρίδιου προς σχηματισμό H_2. [42]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

5.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

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

Όσο αφορά τις συνθέσεις των συμπλόκων τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν αγοράστηκαν από τις εταιρίες που αναφέραμε παραπάνω.

5.2 ΟΡΓΑΝΑ

Τα φάσματα απορρόφησης λήφθηκαν σε φασματοφωτόμετρο τύπου Carry 300 της εταιρίας Varian Inc-Agilent Technologies και στο U-2000 της Hitachi σε θερμοκρασία 25°C. Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες χαλαζία με πώμα, οπτικής διαδρομής 1cm. Η επεξεργασία των ληφθέντων φασμάτων έγινε με το πρόγραμμα OriginPro 9.0 της OriginLab.

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

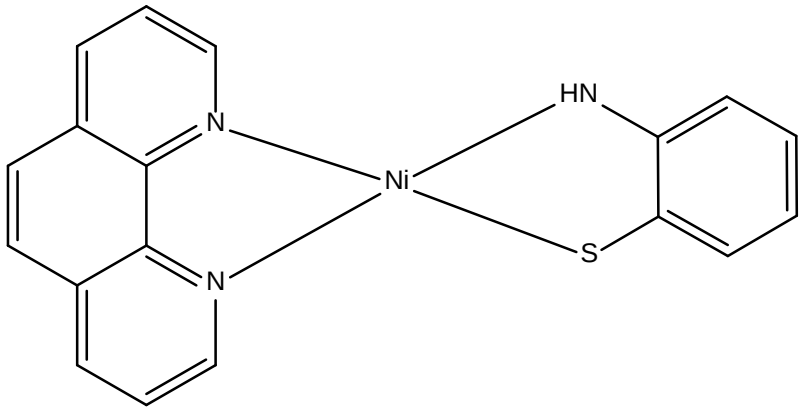
Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε ειδικές διατάξεις με προβολές led όπου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ήταν στη περιοχή του ορατού φάσματος ακτινοβολίας (λ>400nm). Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν για τουλάχιστον 26 ώρες μέχρι να βρεθεί το μέγιστο της απόδοσης κάθε συστήματος. Η αέρια σύσταση του 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 5Å. Η ανάλυση των χρωματογραφημάτων έγινε στο λογισμικό Galaxie της εταιρίας Varian.

Αξίζει να αναφερθεί ο τρόπος διεξαγωγής ενός τυπικού πειράματος φωτοκατάλυσης. Η φιάλη που διεξαγόταν το πείραμα της φωτοκατάλυσης απαερώνεται με διαβίβαση αργού για 15 min και το σύστημα σφραγίζεται και φωτίζεται για όσο χρόνο είναι απαραίτητο. Το παραγόμενο υδρογόνο μετριέται με ολοκλήρωση του εμβαδού της κορυφής του χρωματογραφήματος και εισαγωγή του εμβαδού σε εξίσωση όπου εξάγουμε τα εκαστότε αποτελέσματα. Την εξίσωση την πήραμε μέσω βαθμονόμησης του οργάνου, ώστε να μπορέσουμε να υπολογίσουμε τα mL που πήραμε μέσω του οργάνου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΘΕΙΟΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (ΙΙ)

6.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη)

6.1.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη)

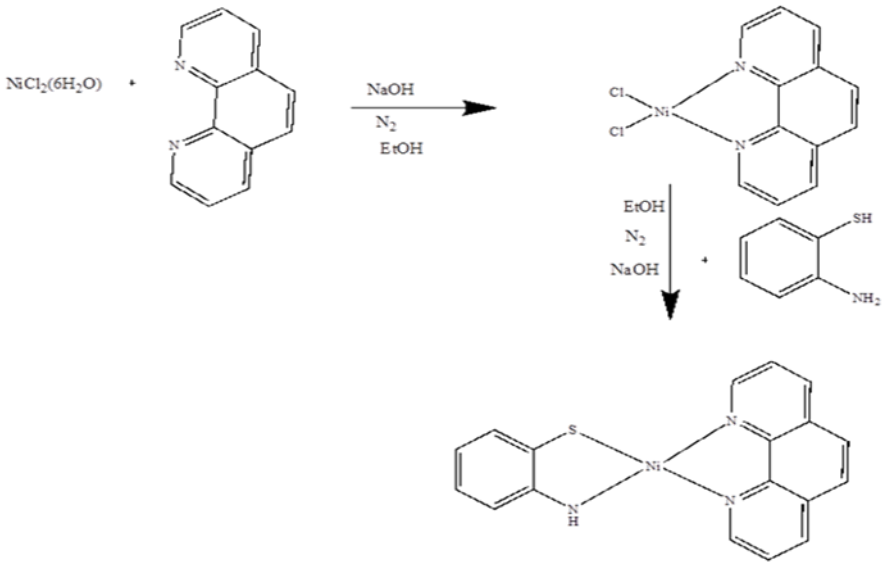


Σχήμα 4. Σύμπλοκο Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη).

Η σύνθεση του συμπλόκου έγινε σε ένα στάδιο και η διαδικασία είναι η εξής:

Σε 0,095g $NiCl_2(6H_2O)$ (n=0,004mol) διαλυμένα σε 10mL EtOH προστίθενται 0,072g (n=0,004mol) 1,10-φαινοθρολίνη διαλυμένη σε 6mL EtOH και το διάλυμα απαερώνεται απευθείας υπό ατμόσφαιρα αζώτου N_2. Στην συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 0,032g NaOH και αφήνονται προς ανάδευση υπό ατμόσφαιρα N_2. Μετά από δύο ώρες προστίθενται 42,8μL 2-αμινοθειοφαινόλης διαλυμένα σε 4mL EtOH με 0,032g NaOH και αναδεύονται υπό ατμόσφαιρα N_2 για 8h . Το σύμπλοκο παραλαμβάνεται με διήθηση και εκπλένεται με αιθέρα και νερό. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 76%.

Η αντίδραση φαίνεται στο Σχήμα 5.

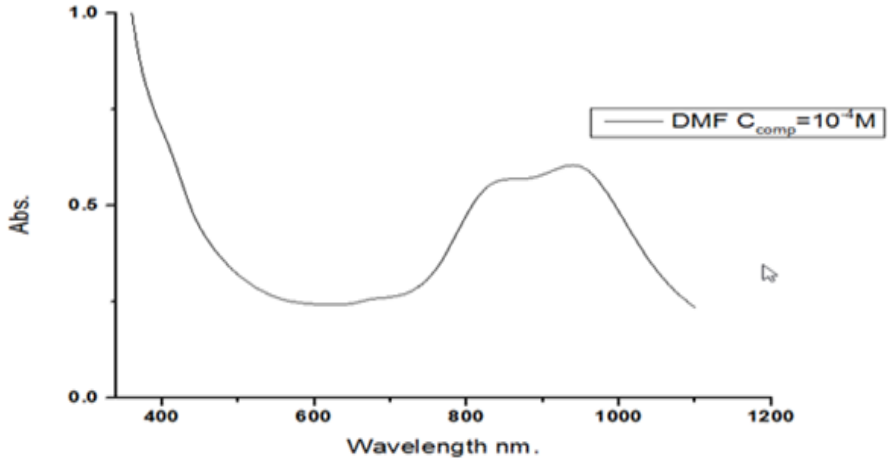


Σχήμα 5. Συνθετική πορεία του σχηματισμού του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη).

6.1.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη)

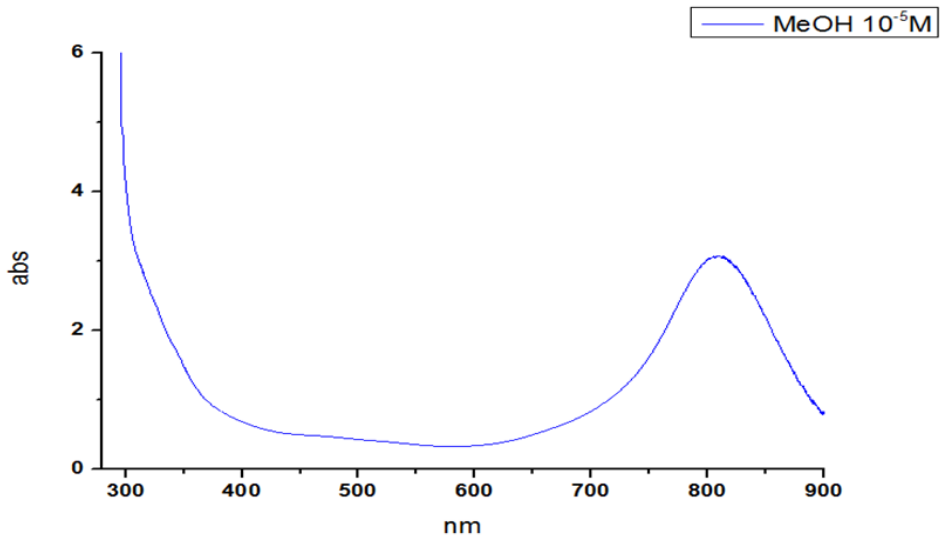
Αρχικά για τον χαρακτηρισμό του συμπλόκου έγιναν διάφορες δοκιμές διαλυτότητας ώστε να διαπιστώσουμε σε ποιους διαλύτες, διαλύεται πλήρως. Αρχικά και ύστερα από δοκιμή όλων των διαλυτών που υπήρχαν στο εργαστήριο διαπιστώσαμε ότι το σύμπλοκο είναι διαλυτό πλήρως σε DMF, DMSO, MeOH και ακετόνη.

Στη συνέχεια πήραμε φάσματα ορατού-υπεριώδους του συμπλόκου σε DMF (Σχήμα 6)



Σχήμα 6. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10 φαινανθρολίνη) σε συγκέντρωση 10^{-5}M σε διαλύτη DMF.

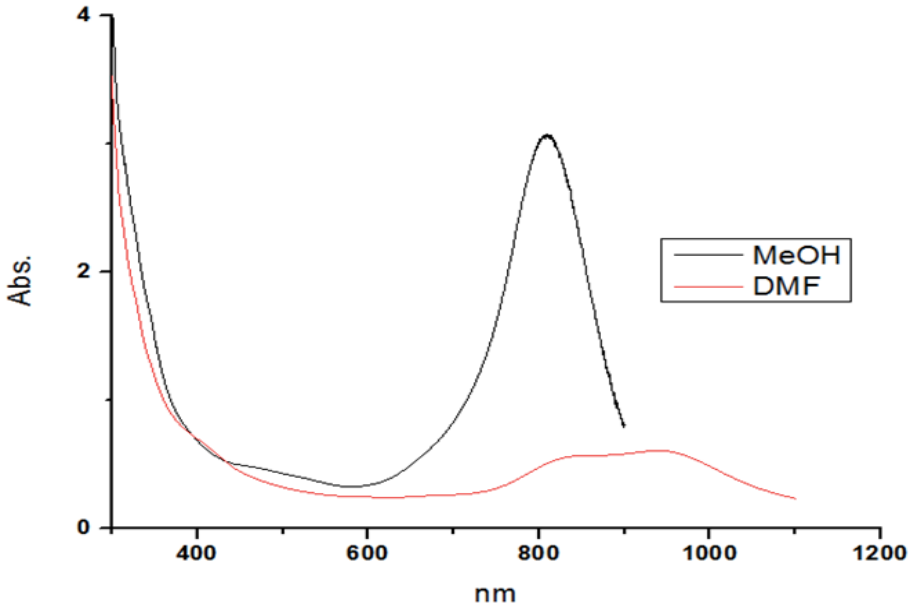
Στο φάσμα σε DMF παρατηρούμε διάφορες κορυφές απορρόφησης. Στο φάσμα παρατηρείται μια διπλή κορυφή LLCT, διότι βρίσκεται μεταξύ των 800-1100nm που σε αυτή την περιοχή εμφανίζονται κορυφές που οφείλονται σε μεταφορά φορτίου από τον ένα υποκατάστατη στον άλλον (LLCT). Μια ακόμη κορυφή που εμφανίζεται είναι η MLCT του νικελίου, που ουσιαστικά είναι απορρόφηση που οφείλονται σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη, και εντοπίζεται στα 408nm με συντελεστή απορρόφησης ε=4790$M^{-1}cm^{-1}$. [43]



Σχήμα 7. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10 φαινανθρολίνη) σε συγκέντρωση 10^{-5}M σε διαλύτη MeOH.

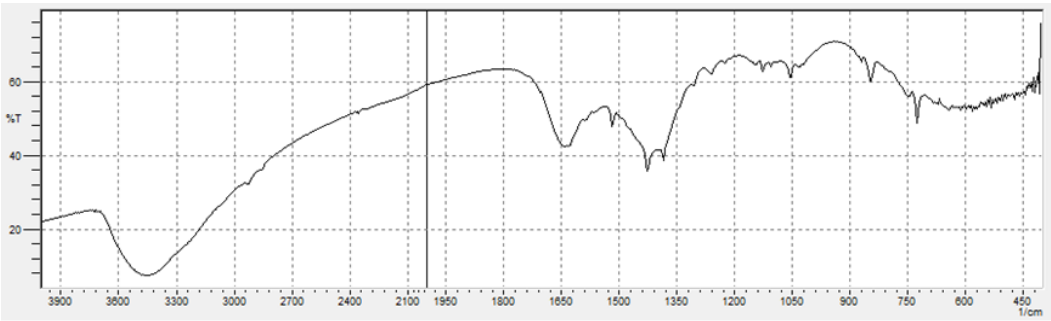
Στο φάσμα σε διαλύτη MeOH παρατηρούμε 2 κορυφές απορρόφησης. Η μια κορυφή στο φάσμα του συμπλόκου βρίσκεται στα 810nm, η οποία είναι απορρόφηση που οφείλεται στις LLCT αλληλεπιδράσεις, όπως προαναφέραμε και στο φάσμα σε διαλύτη DMF, με συντελεστή απορρόφησης ε=36790$M^{-1}cm^{-1}$. Η άλλη κορυφή που εμφανίζεται είναι η MLCT του νικελίου και εντοπίζεται στα 475nm με συντελεστή απορρόφησης ε=4570$M^{-1}cm^{-1}$.

Παρακάτω, παρουσιάζεται δύο συγκριτικά φάσματα ορατού υπεριώδους του συμπλόκου μας σε διαλύτη DMF και σε διαλύτη MeOH οπού παρατηρούμε μια μεγάλη αύξηση στη κορυφή απορρόφησης του συμπλόκου μας σε διαλύτη MeOH σε σχέση με τις κορυφές απορρόφησης του συμπλόκου σε διαλύτη DMF.



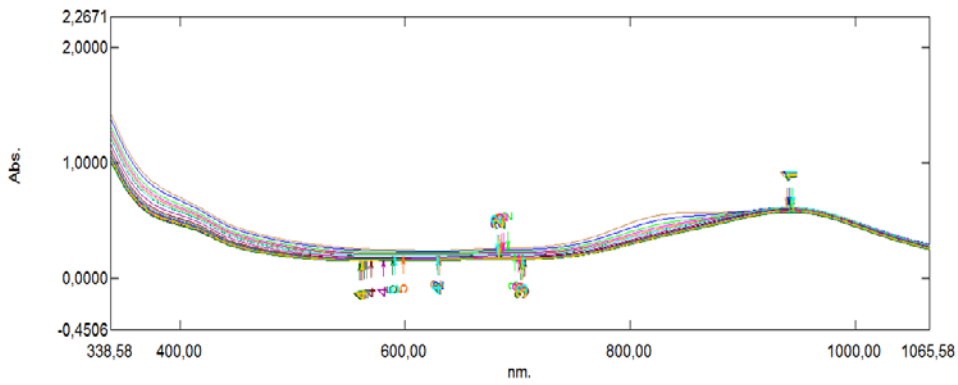
Σχήμα 8. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) σε συγκέντρωση 10^{-5}M σε διαλύτες DMF και σε MeOH.

Στη συνέχεια πήραμε φάσμα IR (Σχήμα 9) για να μπορέσουμε να δούμε κάποιους χαρακτηριστικούς δεσμούς που έχει το σύμπλοκο. Στο Σχήμα 9 φαίνεται το φάσμα IR στο οποίο παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές δονήσεις τάσης δεσμών που υποδηλώνουν τη δομή του συμπλόκου: 743cm^{-1} C-S, 3430cm^{-1} C-N, 1430cm^{-1} C-C aromatic ring.



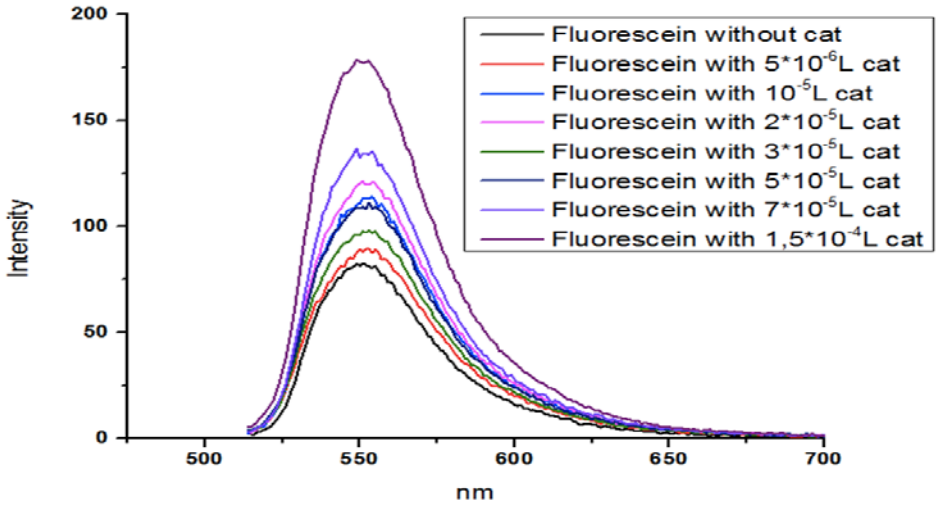
Σχήμα 9. Φάσμα IR του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10 φαινανθρολίνη).

Για την μελετηθεί το σύμπλοκο ως καταλύτης για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της φωτοαναγωγής του νερού μελετάται η σταθερότητα του σε διαλύτη DMF, παρακολουθώντας το φάσμα UV-Vis (Σχήμα 10).



Σχήμα 10. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10 φαινανθρολίνη) με φάσματα UV-Vis σε διαλύτη DMF για t=0-2 days.

Συμφώνα με το παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 10) παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο μας σε διαλύτη DMF παρουσιάζει, αρχικά, μια μείωση της LLCT αλληλεπιδράσεις μέχρι το πέρας κάποιων ωρών και μετά παραμένει σταθερό μέχρι τις δύο ημέρες. Επίσης, δεν παρατηρούμε κανένα ισοσβεστικό σημείο. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής του φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνη καθώς και η αποδιέγερση της από τον καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαιναθρολίνη), Σχήμα 11. Παρατηρούμε στην αρχή μια αύξηση της έντασης του φθορισμού, μετά μια μικρή πτώση και ξανά μια μεγάλη αύξηση της έντασης. Το γεγονός αυτό, με βάση τη βιβλιογραφία, δεν είναι απόσβεση, αλλά η δημιουργία ενός νέου μορίου.

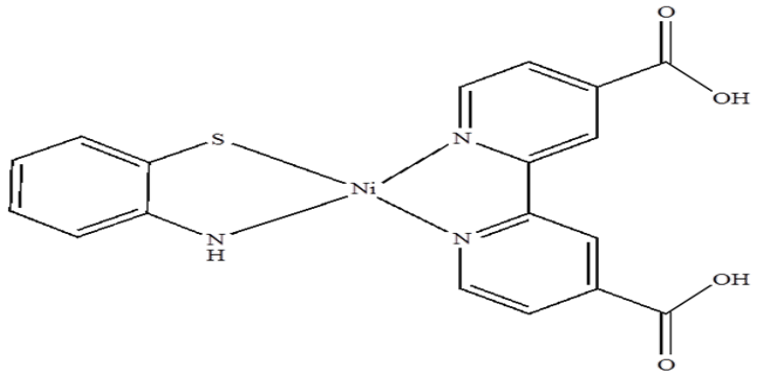


Σχήμα 11. Φάσμα εκπόμπης της φλουορεσκεΐνης αυξανόμενης της συγκέντρωσης του συμπλόκου Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαιναθρολίνη).

Επίσης, έγιναν διάφορες προσπάθειες να κρυσταλλώσει το σύμπλοκο σε διάφορα συστήματα, όπως DMF και ακετόνη, MeOH, DMSO, χωρίς να έχουμε παραλάβει ακόμα κρυστάλλους. Παρόλα αυτά, θα υπάρξουν μελλοντικές προσπάθειες κρυστάλλωσης του συμπλόκου.

6.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ).

6.2.1 Σύνθεση του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ).

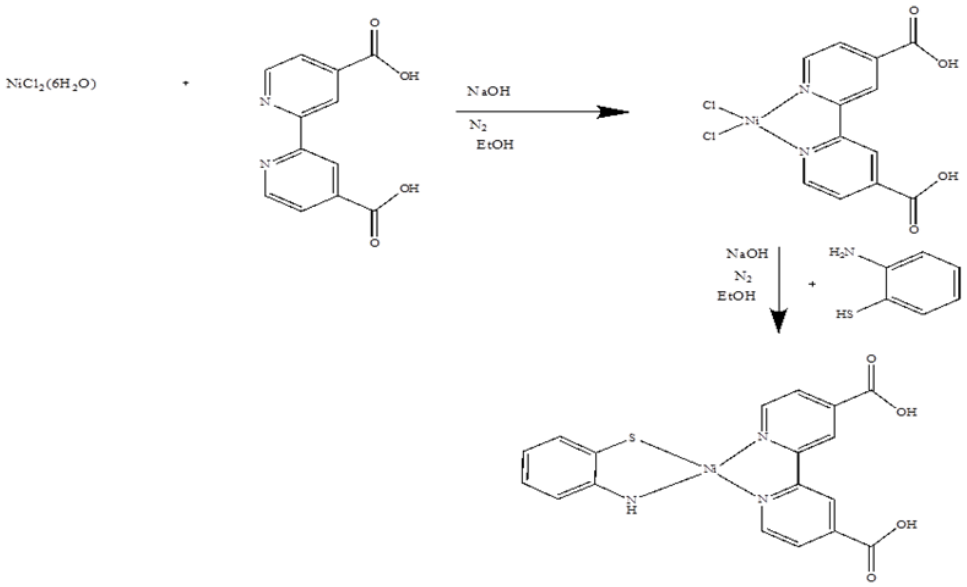


Σχήμα 12. Σύμπλοκο Νικελίου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ).

Η σύνθεση του συμπλόκου έγινε σε ένα στάδιο και η διαδικασία είναι η εξής:

Σε 0,095g $NiCl_2(6H_2O)$ (n=0,004mol) διαλύμενα σε 10mL EtOH προστίθενται 0,092g (n=0,004mol) 2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ διαλυμένο σε 6mL EtOH και το διάλυμα απαερώνεται απευθείας. Στην συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 0,032g NaOH και αφήνονται προς ανάδευση υπό ατμόσφαιρα N_2. Μετά από δύο ώρες προστίθενται 42,8μL 2-αμινοθειοφαινόλης διαλυμένα σε 4ml EtOH με 0,032g NaOH και αναδεύονται υπό ατμόσφαιρα N_2 για 8h . Το σύμπλοκο παραλαμβάνεται με διήθηση και εκπλένεται με αιθέρα και ακετόνη. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 76%.

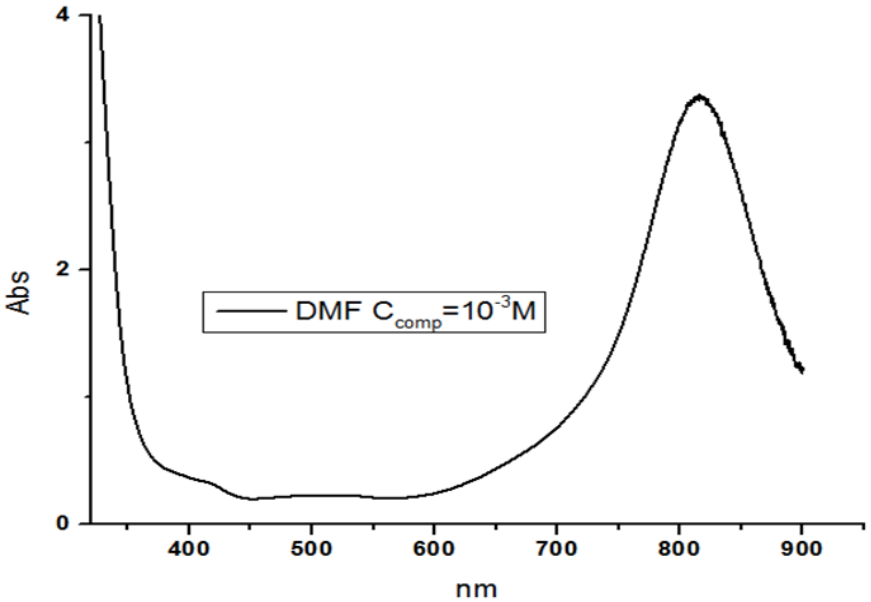
Η αντίδραση δίνεται στο Σχήμα 13.



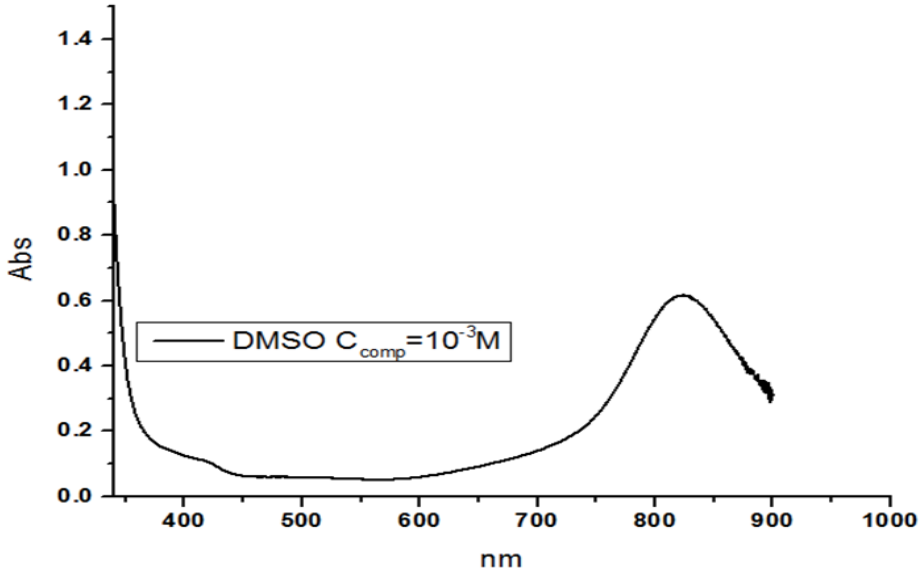
Σχήμα 13. Συνθετική πορεία του σχηματισμού του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ).

6.2.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ).

Πειράματα διαλυτοποίησης έδειξαν ότι το σύμπλοκο είναι πλήρως διαλυτό σε H_2O, DMF και DMSO. Τα φάσματα απορρόφησης του συμπλόκου σε διαλύτες DMF και DMSO παρατίθενται στα Σχήματα 14 και 15 αντίστοιχα.



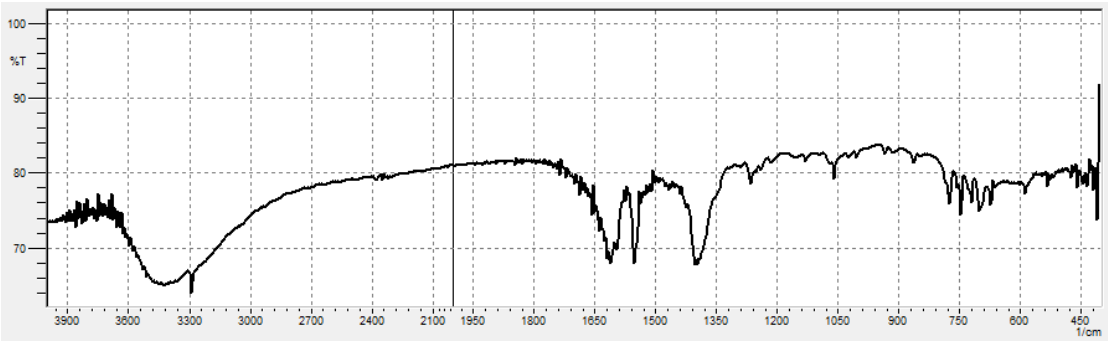
Σχήμα 14. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) σε διάφορες συγκεντρώσεις σε διαλύτη DMF.



Σχήμα 15. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) σε διάφορες συγκεντρώσεις σε διαλύτη DMSO.

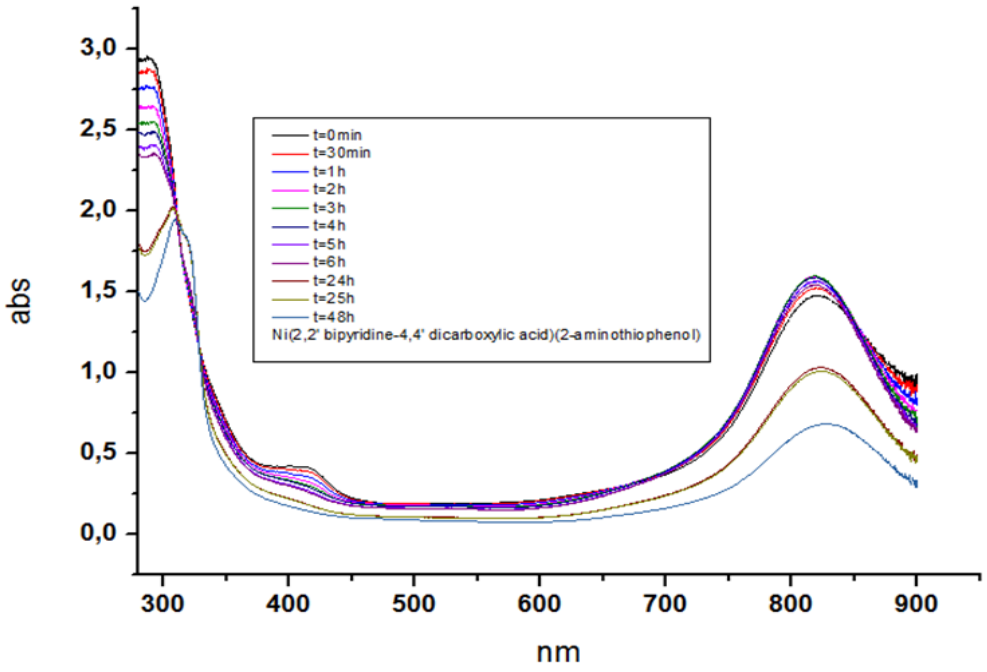
Στα παραπάνω φάσματα παρατηρούμε δύο κορυφές για το σύμπλοκο με συγκέντρωση 10^{-3}. Στα φάσματα με τις άλλες δύο συγκεντρώσεις, 10^{-4} και 10^{-5}, δεν μπορούμε να παρατηρήσουμε αν δημιουργούνται κάποιες κορυφές γιατί είναι πολύ αραιό το διάλυμα. Επομένως, η μια κορυφή είναι στα 813nm σε DMF και στα 844nm σε DMSO. Οι κορυφές αυτές είναι χαρακτηριστικές για σύμπλοκα με αυτούς τους υποκαταστάτες, γιατί έχουμε τις LLCT αλληλεπιδράσεις, δηλαδή τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των υποκαταστατών και για να συμβεί αυτό πρέπει ο ένας από τους δύο υποκαταστάτες να έχει μονοανιοντική μορφή ή ριζικό χαρακτήρα, ο υποκαταστάτης αυτός είναι η 2-αμινοθειοφαινόλη. Επιπλέον, παρατηρούμε μια κορυφή στα 420nm, η οποία χαρακτηρίζεται σαν MLCT αλληλεπίδραση του νικελίου με ε=250$M^{-1}cm^{-1}$ και στους δυο διαλύτες. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας στο DMF της κορυφής στα 810nm είναι ε=3000$M^{-1}cm^{-1}$. [43]

Στη συνέχεια ελήφθη φάσμα IR του συμπλόκου (Σχήμα 16) για να βρεθούν οι χαρακτηριστικές δονήσεις τάσης των δεσμών του συμπλόκου. Το φάσμα φαίνεται παρακάτω: 1400cm^{-1} C-C (aromatic ring), 1580cm^{-1} N-H (bend), 1640cm^{-1} C=O, 3300cm^{-1} O-H, 746cm^{-1} C-S.



Σχήμα 16. Φάσμα IR του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ).

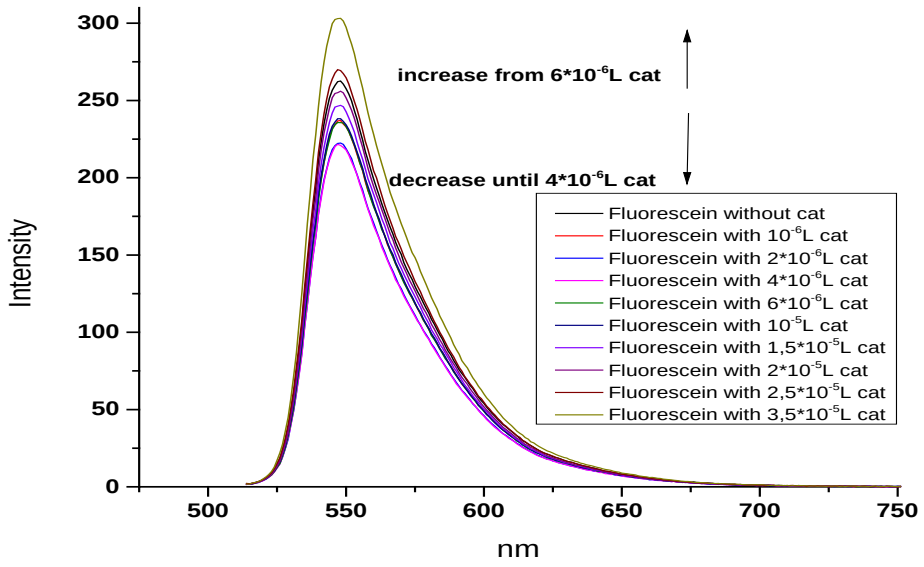
Η σταθερότητα του συμπλόκου στον διαλύτη ελέγχθηκε φασματοσκοπικά με φάσματα UV-Vis για χρονική διάρκεια 48h. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 17 υπάρχει αύξηση στην κορυφή που οφείλεται στις LLCT αλληλεπιδράσεις. Το γεγονός αυτό καθώς και η ύπαρξη ισοσβεστικών σημείων, στα 330nm και 849nm, υποδεικνύει το σχηματισμό ενός νέου συμπλόκου που δημιουργείται με την επίδραση του διαλύτη.



Σχήμα 17. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-6} με φάσματα UV-Vis σε διαλύτη DMF για t=0-2 days.

Εν συνεχεία, παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής του φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνη καθώς και η αποδιέγερση της από τον καταλύτη Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ), Σχήμα 18. Παρατηρούμε

αρχικά μια μικρή πτώση μέχρι τα $4*10^{-6}$L του καταλύτη και αύξηση της έντασης του φθορισμού μέχρι τα $6*10^{-6}$L του καταλύτη.



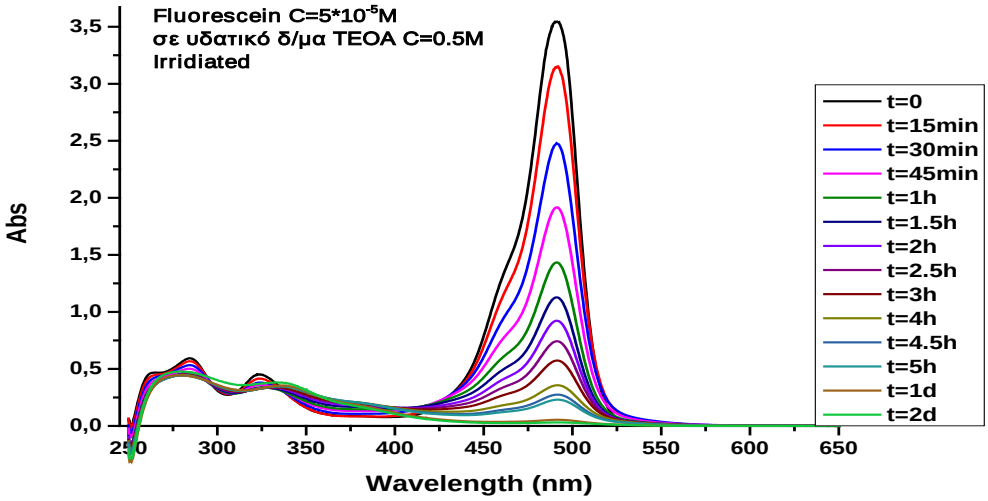
Σχήμα 18. Φάσμα εκπομπής της φλουορεσκείνης αυξανόμενης της συγκέντρωσης του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ).

Τέλος, προσπαθήσαμε να κρυσταλλώσουμε και αυτό το σύμπλοκο σε διάφορα συστήματα, χωρίς να έχουμε λάβει ούτε σε αυτό το σύμπλοκο ακόμα κρυστάλλους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΘΕΙΟΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (ΙΙ)

7.1 Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος φλουορεσκεΐνης σε υδατικό διάλυμα τριαιθανολαμίνης (TEOA)

Αρχικά κάναμε φασματοσκοπική μελέτη της 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. Συνεπώς, αυτό σημαίνει ότι από την τριαιθανολαμίνη, ως δότης ηλεκτρονίων, μεταφέρονται ηλεκτρόνια προς την φλουορεσκεΐνη.



Σχήμα 19. Φασματοσκοπική μελέτη της φλουορεσκεΐνης σε υδατικό διάλυμα TEOA.

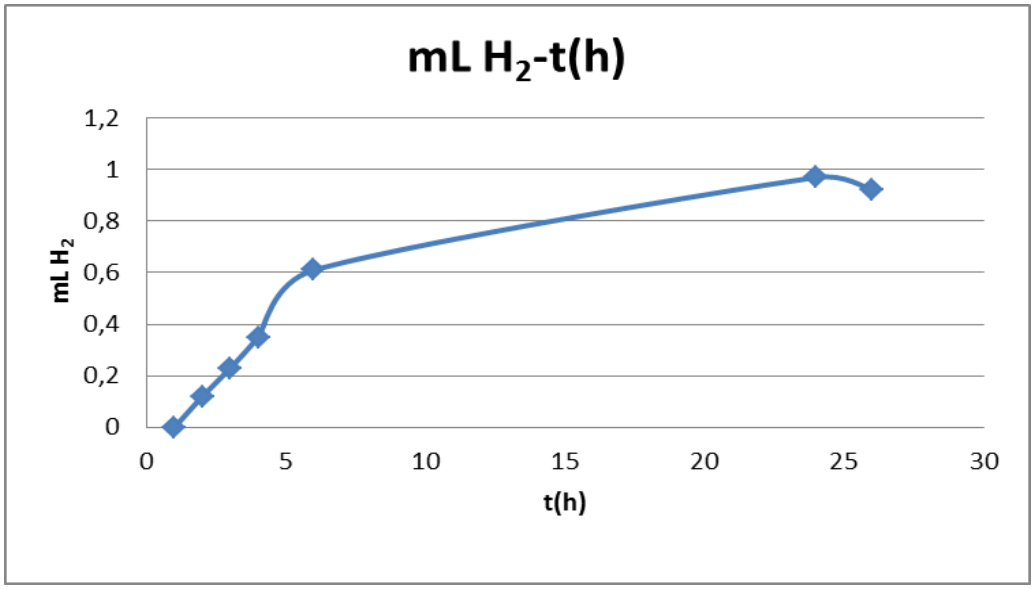
7.2 Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη).

Όπως έχουμε αναφέρει, προηγουμένως, μελετούμε ένα ομογενές σύστημα τριών συστατικών, που αποτελείται από τον φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνη, τον καταλύτη Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) και τον δότη ηλεκτρονίων τριαιθανολαμίνη σε διαλύτη DMF:H_2O, ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Η απόδοση του συστήματος εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του

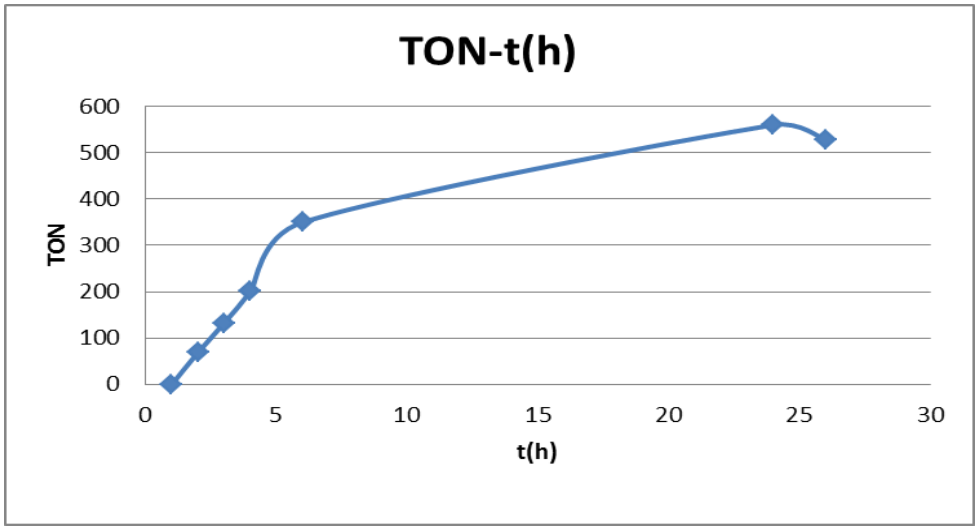
φωτοευαισθητοποιητή, του καταλύτη και σημαντικό ρόλο παίζει και η συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων αλλά και οι διαλύτες.

Στην αρχή, παρουσιάζονται τα γραφήματα TON, mL και mol παραγωγής υδρογόνου σε διάφορες συγκεντρώσεις του συμπλόκου, ενώ οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων συστατικών παραμένουν σταθερές. Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε ένα συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο σύστημα ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Η συγκέντρωση του καταλύτη είναι Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10 φαινανθρολίνη) 10^{-6}M, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος έχουν σταθερές συγκεντρώσεις φλουορεσκεΐνης 1mM, TEOA O,5M και διαλύτες DMF:H_2O 1:2. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, με αυτά τα δεδομένα, το σύστημα μας δεν παρήγαγε καθόλου υδρογόνο, ούτε μετά το πέρας των 26 ωρών.

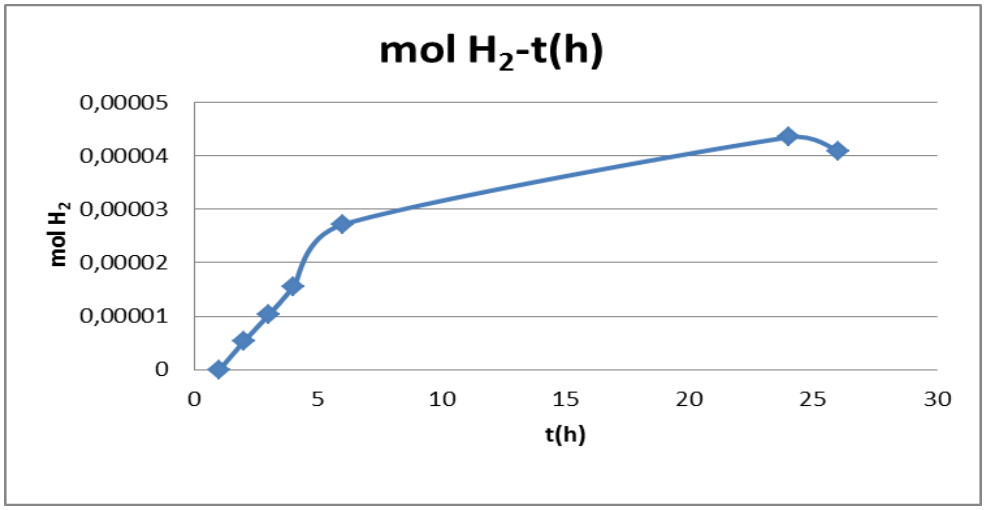
Στην συνέχεια, επειδή το αποτέλεσμα αυτό δεν ήταν ικανοποιητικό, επιλέξαμε να δοκιμάσουμε σε άλλες συγκεντρώσεις του καταλύτη μας. Επομένως, επιλέξαμε να αυξήσουμε την συγκέντρωση του καταλύτη από 10^{-6}M σε 10^{-5}M, διατηρώντας τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών ίδιες. Παρακάτω, λοιπόν, παρατίθενται τα σχήματα (Σχήμα 20, 21, 22) οπού παρατηρούμε παραγωγή υδρογόνου με την μεγαλύτερη αύξηση στις 24 ώρες. Η απόδοση σε TON είναι στα 434,81 και τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 0,97 και τα mol H_2 είναι $4,35*10^{-5}$.



Σχήμα 20. Γράφημα hours-ml H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

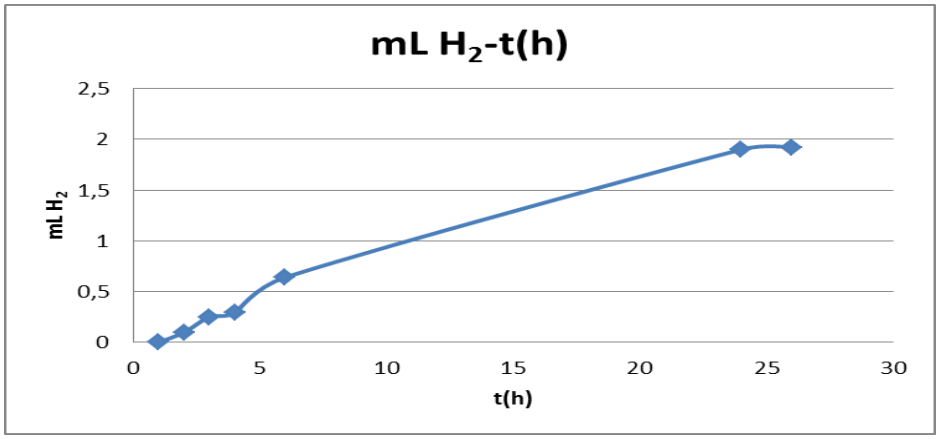


Σχήμα 21. Γράφημα hours-TON Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.

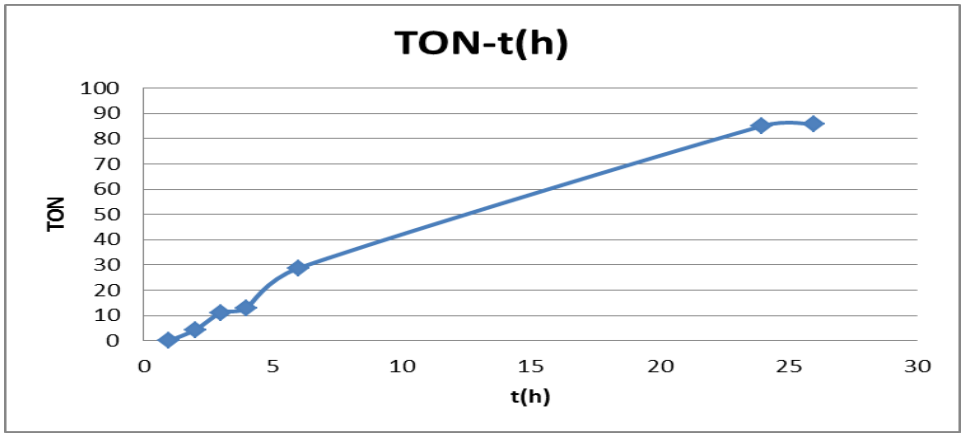


Σχήμα 22. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.

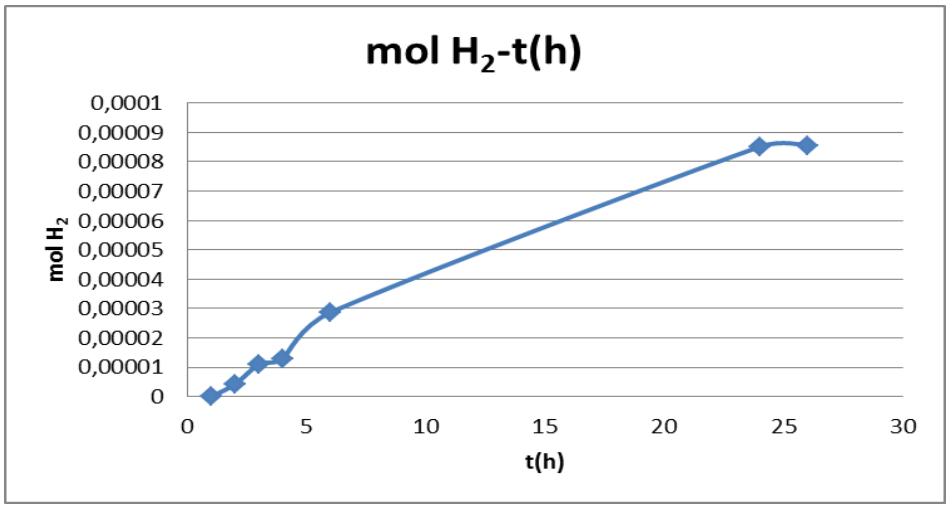
Με δεδομένο τα παραπάνω αποτελέσματα, και αφού παρατηρήσαμε παραγωγή υδρογόνου με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, αυξήσαμε λίγο ακόμα την συγκέντρωση του καταλύτη στα 10^{-4}M, με τα υπόλοιπα δεδομένα να παραμένουν σταθερά. Όπως, φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα, στις 26ώρες έχουμε μείωση της μέγιστης απόδοσης σε TON στα 85,59, ενώ αυξήθηκαν τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 1,92 και τα mol H_2 είναι $8,55*10^{-5}$ σε σχέση με την προηγούμενη συγκέντρωση καταλύτη. (Σχήμα 23, 24, 25)



Σχήμα 23. Γράφημα hours-ml H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

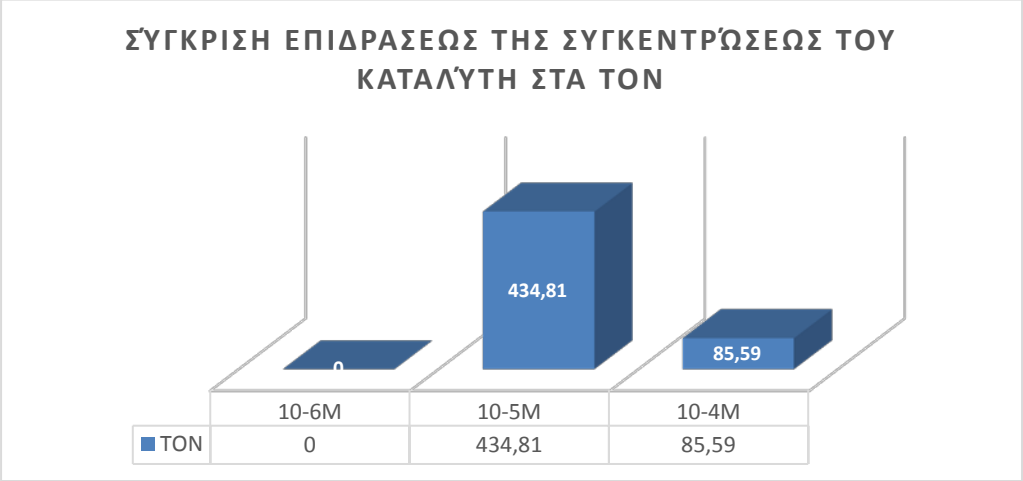


Σχήμα 24. Γράφημα hours-TON Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.

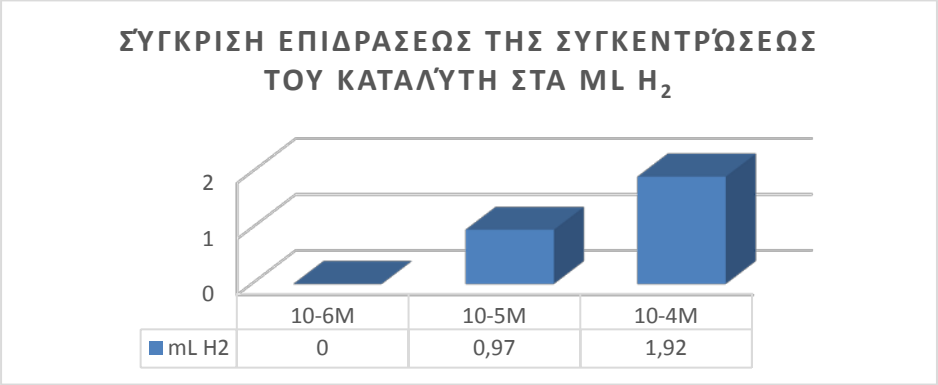


Σχήμα 25. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.

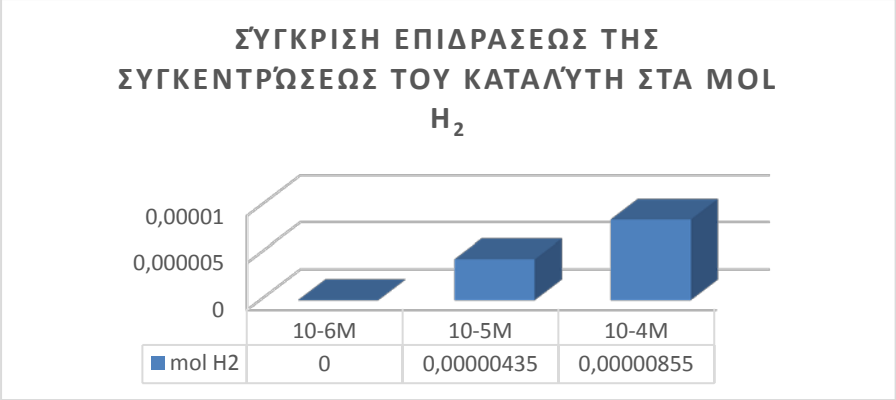
Παρακάτω παρατίθενται τρία συγκριτικά διαγράμματα (Σχήμα 26, 27, 28) της επίδρασης της συγκέντρωσης του καταλύτη στο σύστημα παραγωγής υδρογόνου όπου παρατηρούμε ότι την μέγιστη απόδοση σε TON την έχει σε συγκέντρωση 10^{-5}M, ενώ σε mL H_2 και σε mol H_2 την έχει όταν είναι σε συγκέντρωση 10^{-4}M.



Σχήμα 26. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) στα TON του συστήματος, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55.

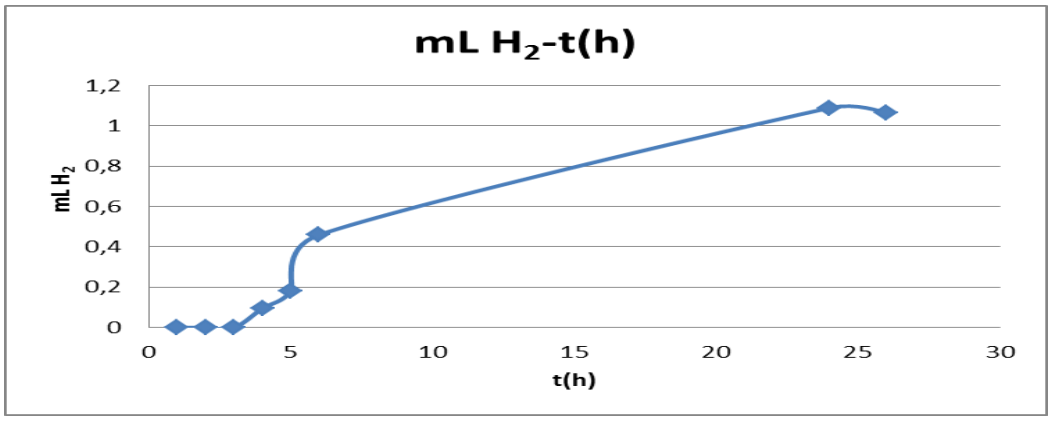


Σχήμα 27. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) στα mL H_2 του συστήματος, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55.

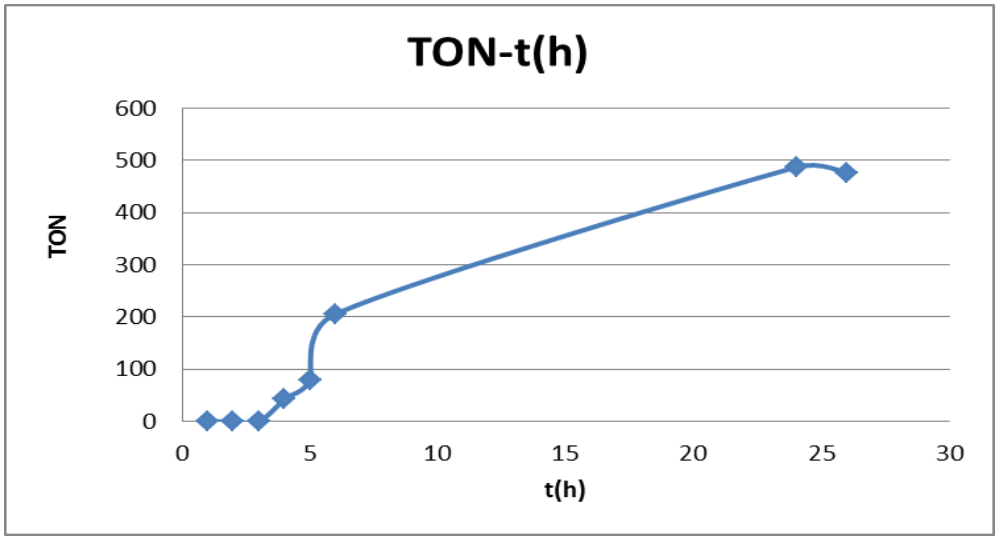


Σχήμα 28. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως του Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) στα mol H_2 του συστήματος, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H2O 1:2, pH=10,55.

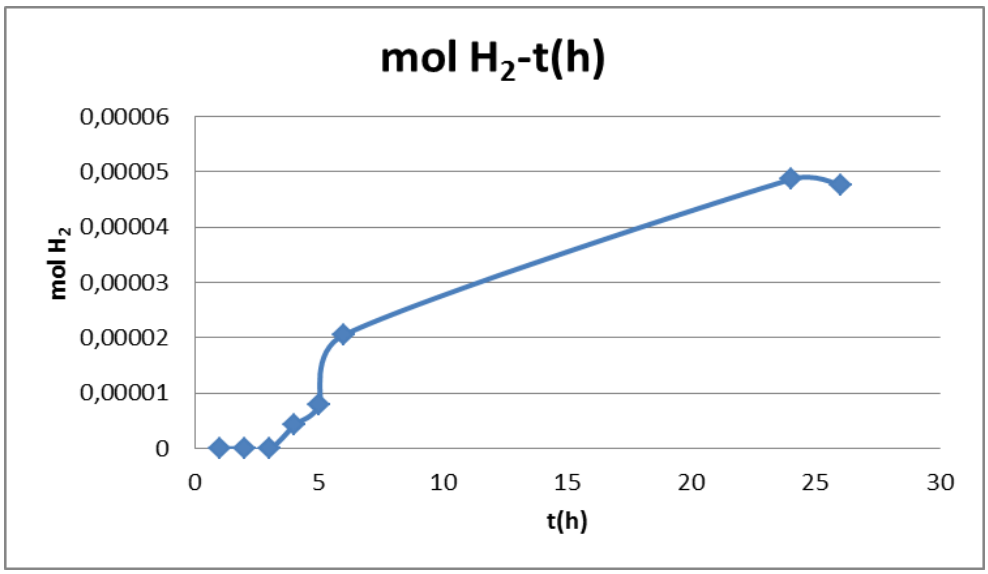
Εν συνεχεία διεξήχθησαν φωτοκαταλυτικά πειράματα όπου ο μεταβαλλόμενος παράγοντας ήταν η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή, δηλαδή στην περίπτωση μας είναι η φλουορεσκεΐνη. Δουλέψαμε με συγκέντρωση καταλύτη 10^{-5}M για να διαπιστώσουμε πως επιδρά η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή στον καταλυτικό κύκλο. Οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις των άλλων συστατικών παρέμειναν όπως ήταν. Δοκιμάσαμε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του PS: 0,8mM, 0,5mM και 0,3mM. Τα πρώτα διαγράμματα που έχουμε παρακάτω περιέχουν συγκέντρωση του καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10 φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνης 0,8mM, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος έχουν σταθερές συγκεντρώσεις TEOA O,5M και διαλύτες DMF:H_2O 1:2. Στην περίπτωση αυτή, καλύτερη απόδοση είχε στις 24 ώρες. Η απόδοση σε TON είναι στα 487,29 και τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 1,09 και τα mol H_2 είναι $4,87*10^{-5}$. (Σχήμα 29, 30, 31).



Σχήμα 29. Γράφημα hours-ml H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

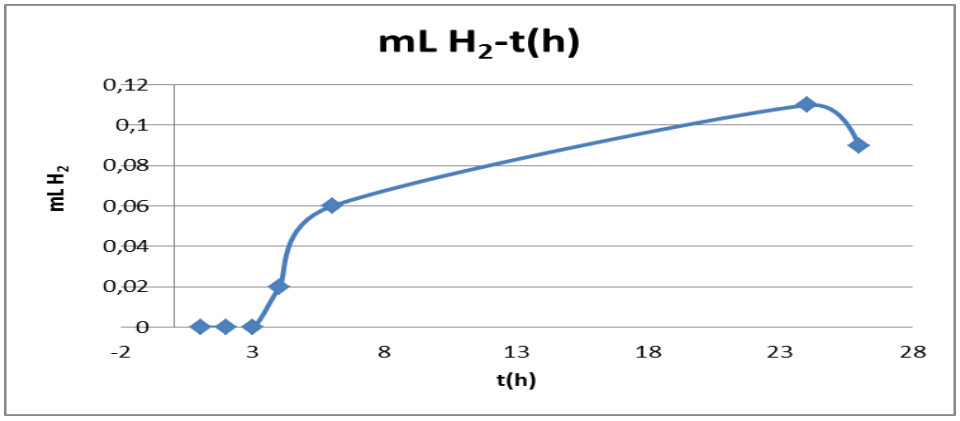


Σχήμα 30. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

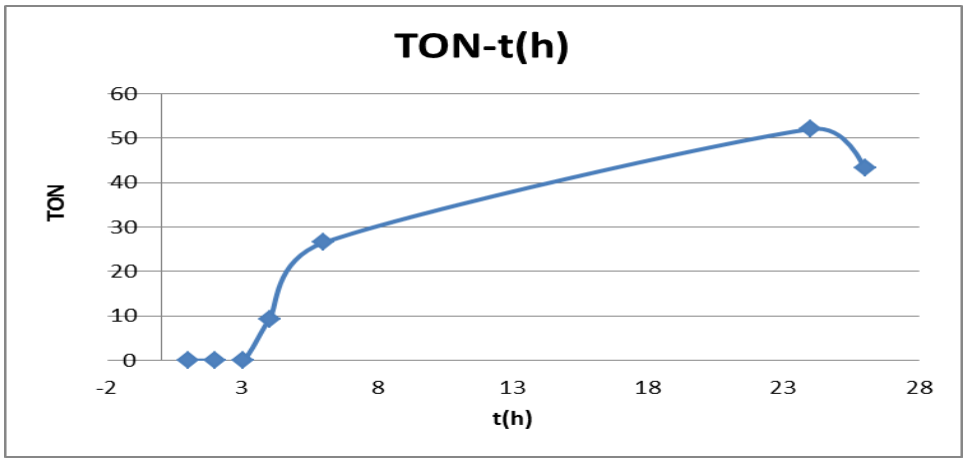


Σχήμα 31. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

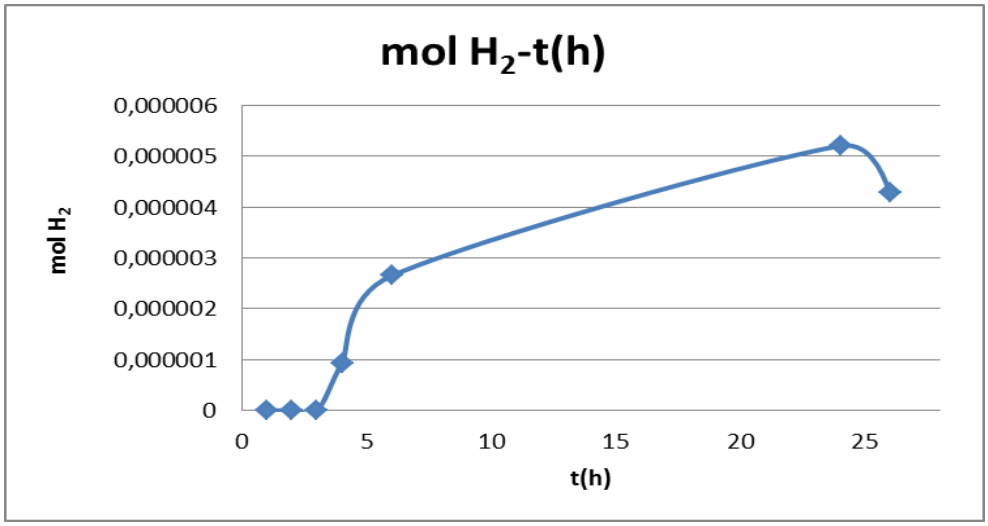
Επίσης, στα πειράματα που διεξήχθησαν με PS φλουορεσκεΐνης 0,5Mm, καταλύτη 10^{-5}M και όλα τα υπόλοιπα σταθερά, παρατηρήσαμε ότι είχε την μεγαλύτερη αύξηση σε TON την 24^{η} ώρα, αλλά σαφέστατα πολύ περισσότερο μειωμένη. Η απόδοση σε TON, εδώ, είναι στα 52,1 και τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 0,11 και τα mol H_2 είναι $5,21*10^{-6}$. (Σχήμα 32, 33, 34).



Σχήμα 32. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

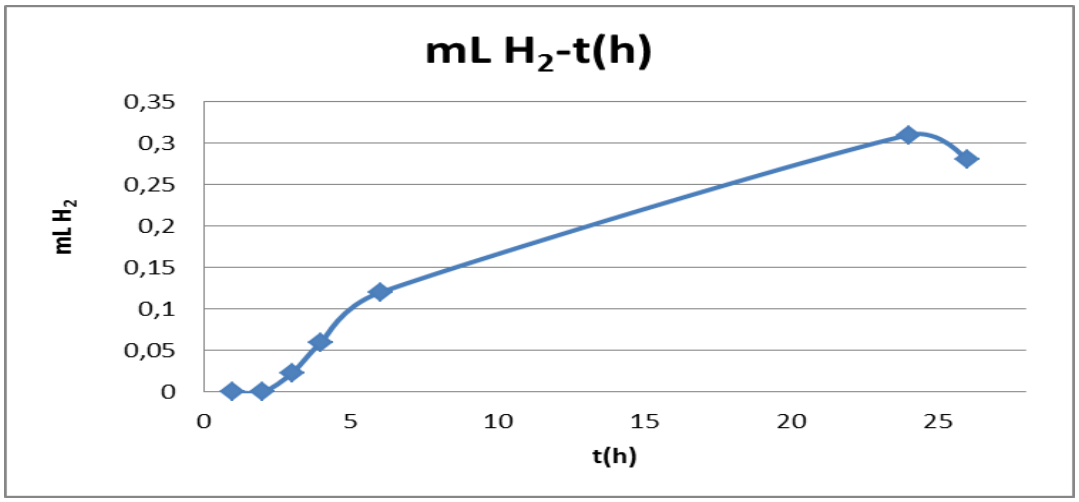


Σχήμα 33. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

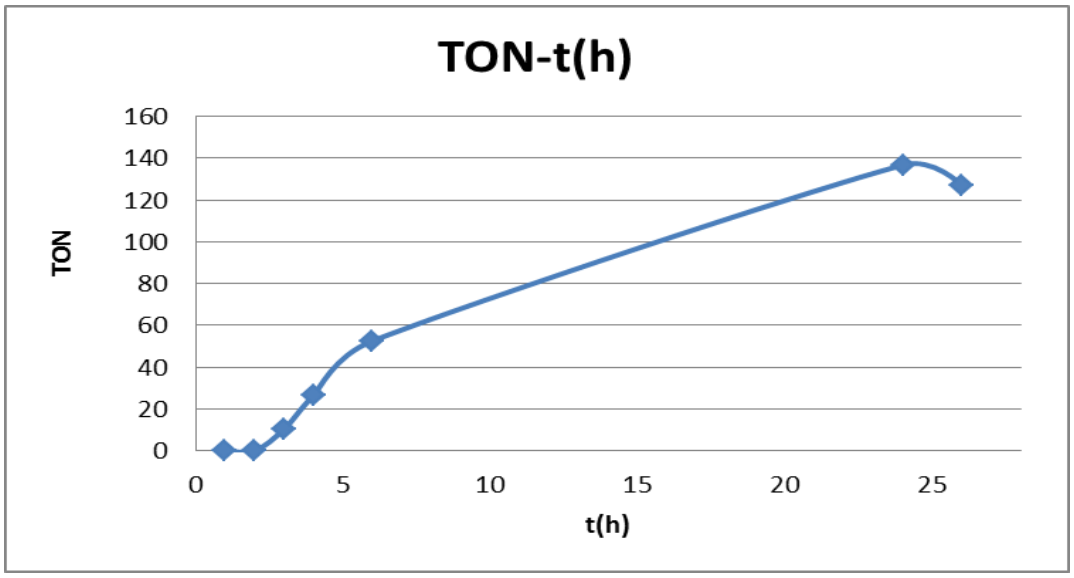


Σχήμα 34. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

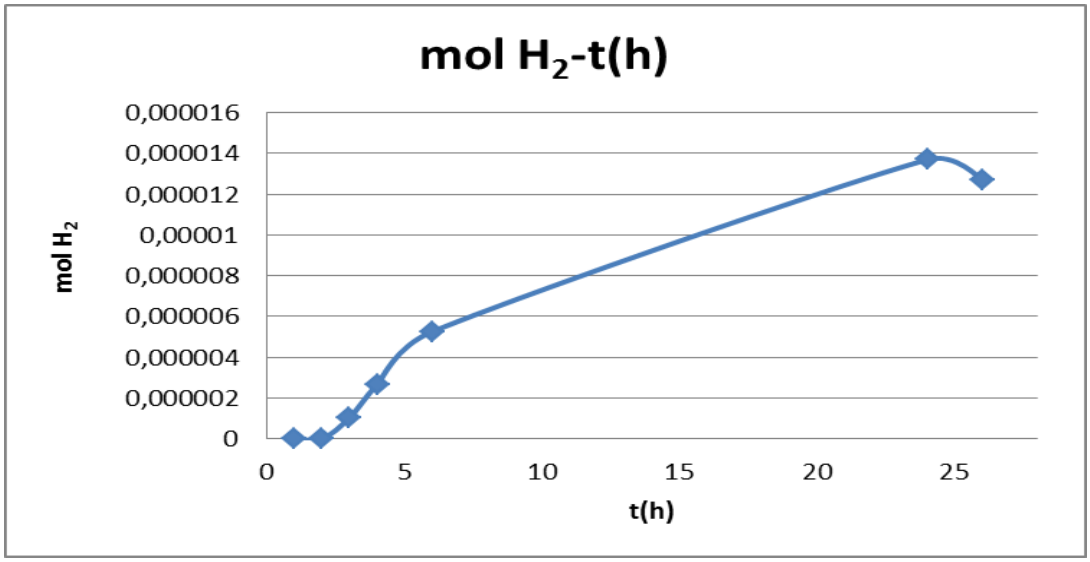
Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με φλουορεσκεΐνη 0,3mM, καταλύτη 10^{-5}M και όλα τα υπόλοιπα σταθερά παρατηρούμε μια αύξηση στην παραγωγή υδρογόνου μεγαλύτερη από την δεύτερη περίπτωση, με φλουορεσκεΐνη 0,5mM, αλλά μικρότερη από την πρώτη περίπτωση, με φλουορεσκεΐνη 0,8mM. Η απόδοση σε TON, εδώ, είναι στα 136,81 στις 24 ώρες και τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 0,31 και τα mol H_2 είναι $1,37*10^{-5}$. (Σχήμα 35, 36, 37)



Σχήμα 35. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

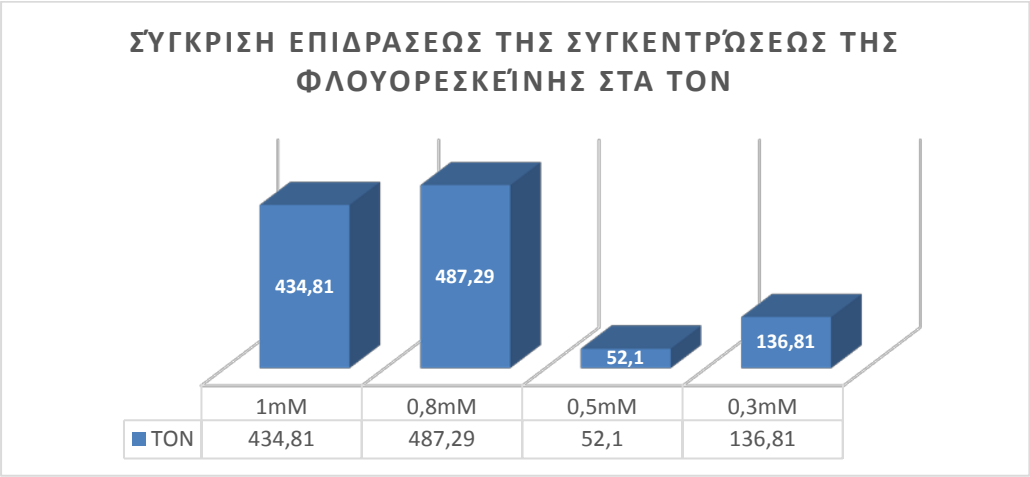


Σχήμα 36. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.



Σχήμα 37. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-5}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

Παρακάτω παρατίθενται τρία συγκριτικά διαγράμματα (Σχήμα 38, 39, 40) της επίδρασης της συγκέντρωσης της φλουορεσκεΐνης στο σύστημα παραγωγής υδρογόνου όπου παρατηρούμε ότι την μέγιστη απόδοση σε TON, σε mL H_2 και σε mol H_2 την έχει σε συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης στα 0,8mM.

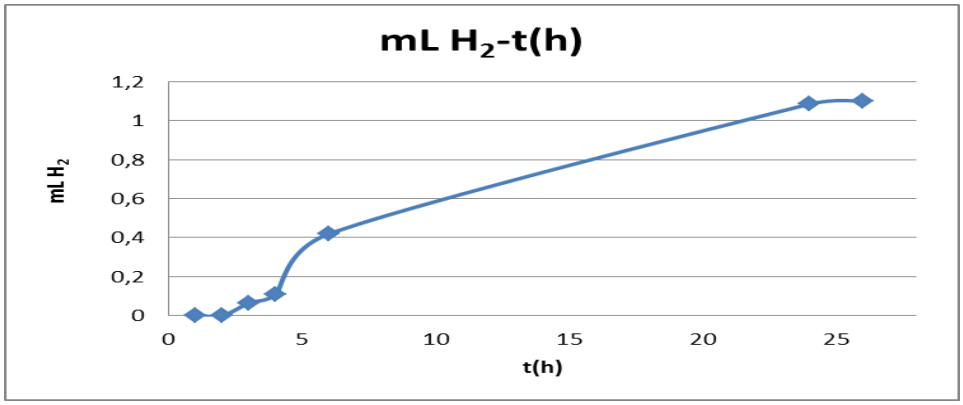


Σχήμα 38. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-5}M στα TON σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55.

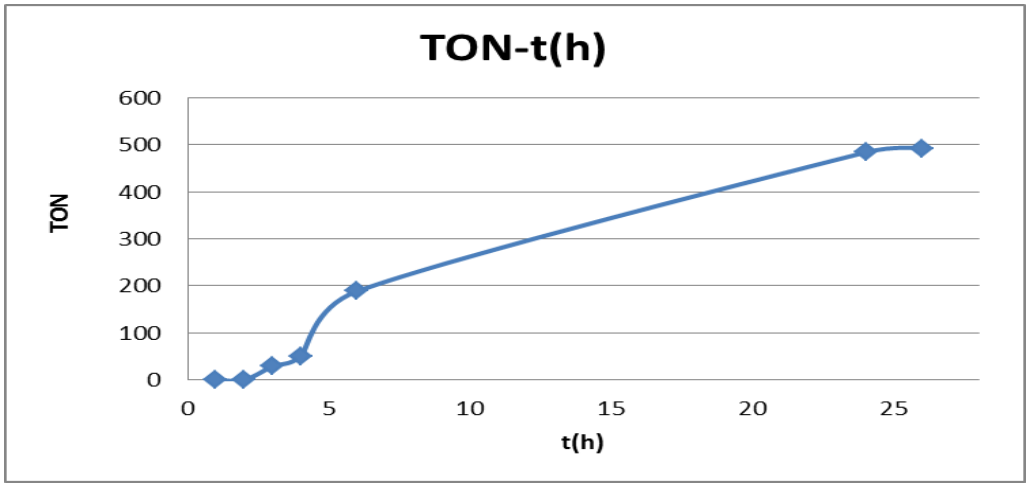
Σχήμα 39. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-5}M στα mL H_2 του συστήματος, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55.

Σχήμα 40. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-5}M στα mol H_2 του συστήματος, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55.

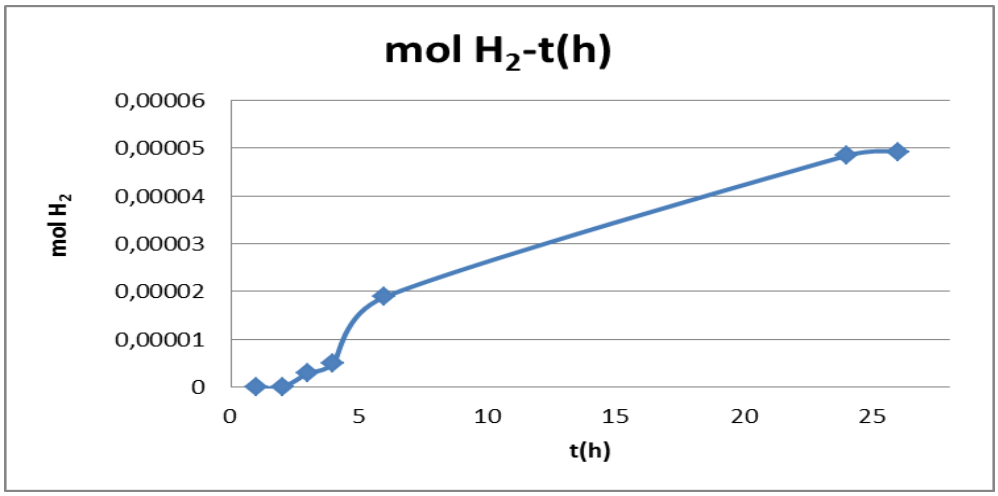
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων, δηλαδή της τριαιθανολαμίνης. Κρατήσαμε σταθερές τις συγκεντρώσεις του καταλύτη σε 10^{-4}M, της φλουορεσκεΐνης στο 1mM και αλλάξαμε τις συγκεντρώσεις του TEOA σε δύο διαφορετικά συστήματα σε 1M και 0,1M. Όπως θα δούμε παρακάτω, έχουμε παραγωγή υδρογόνου και στις δυο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση με TEOA 1M, έχουμε απόδοση σε TON στα 493,19 στις 26 ώρες και τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 1,10 και τα mol H_2 είναι $4,93*10^{-5}$. (Σχήμα 41, 42, 43)



Σχήμα 41. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

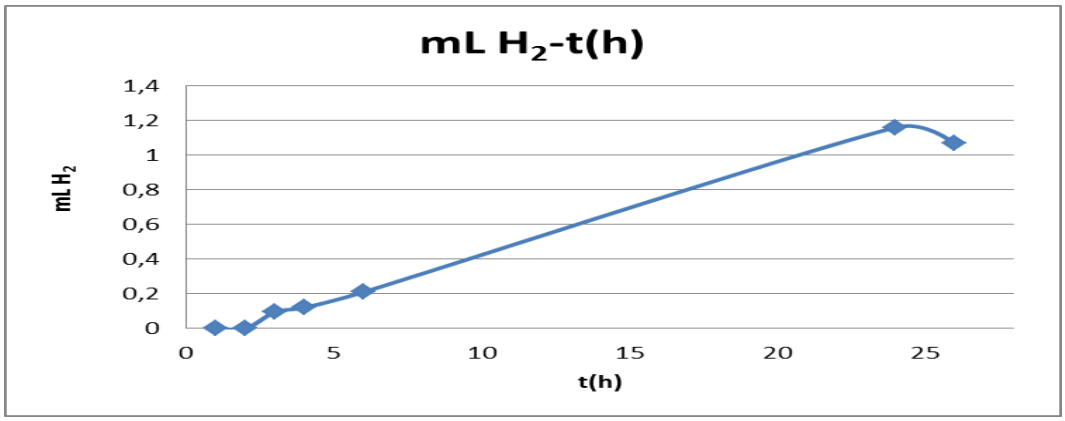


Σχήμα 42. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

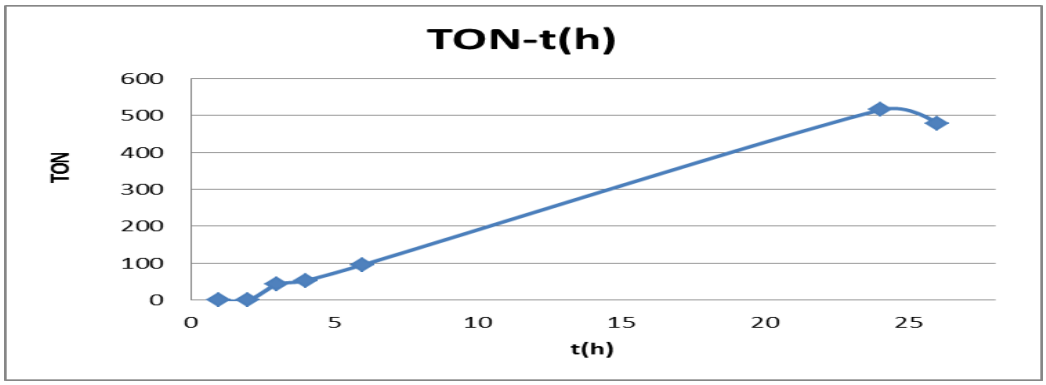


Σχήμα 43. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

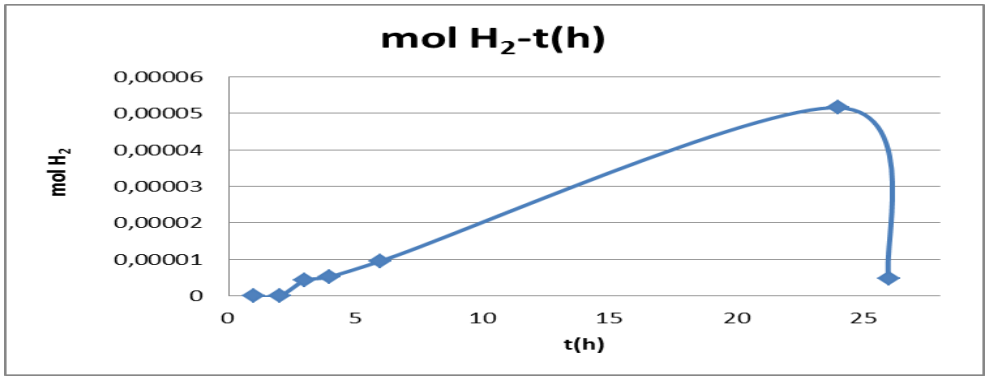
Στην δεύτερη περίπτωση με TEOA 0,1M, έχουμε ακόμα μεγαλύτερη απόδοση και εντοπίζεται πιο νωρίς. Η απόδοση σε TON είναι στα 515,19 στις 24 ώρες και τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 1,16 και τα mol H_2 είναι $5,16*10^{-5}$. (Σχήμα 44, 45, 46)



Σχήμα 44. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

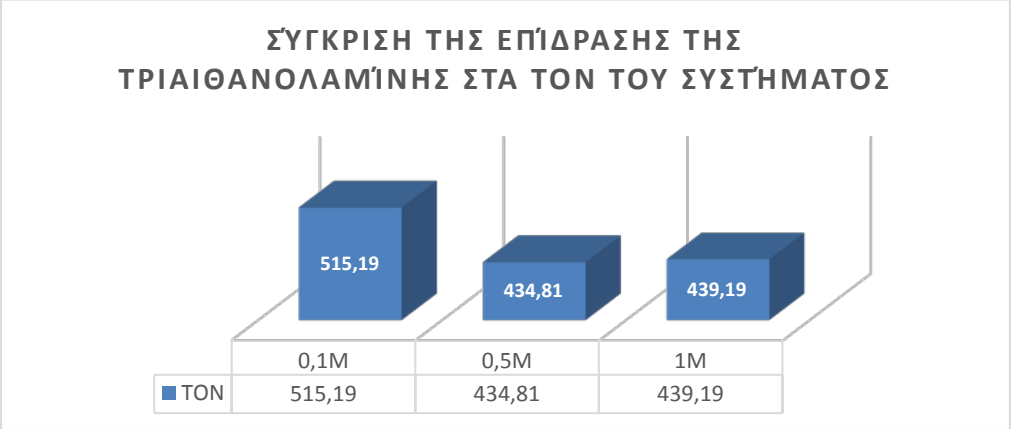


Σχήμα 45. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

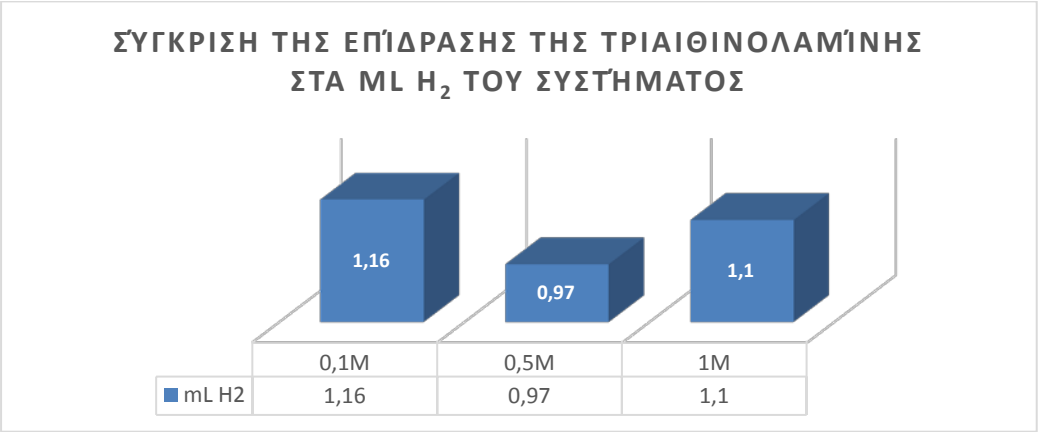


Σχήμα 46. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,1M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

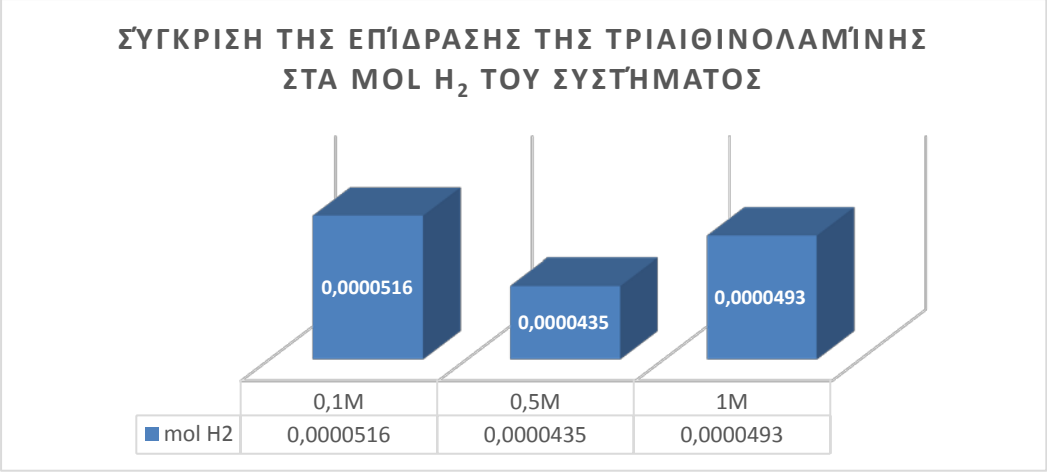
Παρακάτω παρατίθενται δύο συγκριτικά διαγράμματα (Σχήμα 47, 48) της επίδρασης της συγκέντρωσης του δότη ηλεκτρονίων, της τριαιθανολαμίνης στο σύστημα παραγωγής υδρογόνου όπου παρατηρούμε ότι την μέγιστη απόδοση σε TON, σε mL H_2 και σε mol H_2 την έχει σε συγκέντρωση στα 0,1M.



Σχήμα 47. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της τριαιθανολαμίνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-4}M στα TON του συστήματος, σε φλουορεσκεΐνη 1mM, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55.

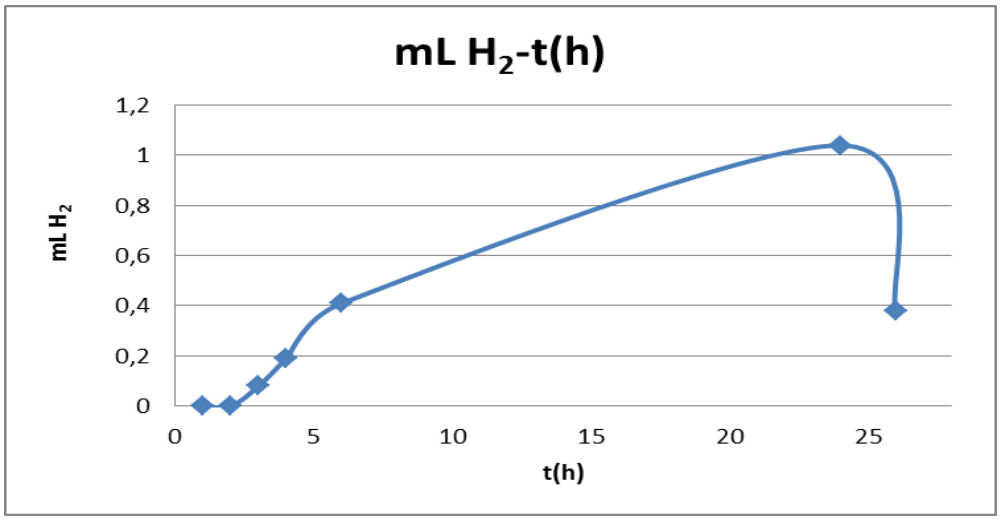


Σχήμα 48. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της τριαιθανολαμίνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-4}M στα mL H_2 του συστήματος, σε φλουορεσκεΐνη 1mM, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55.

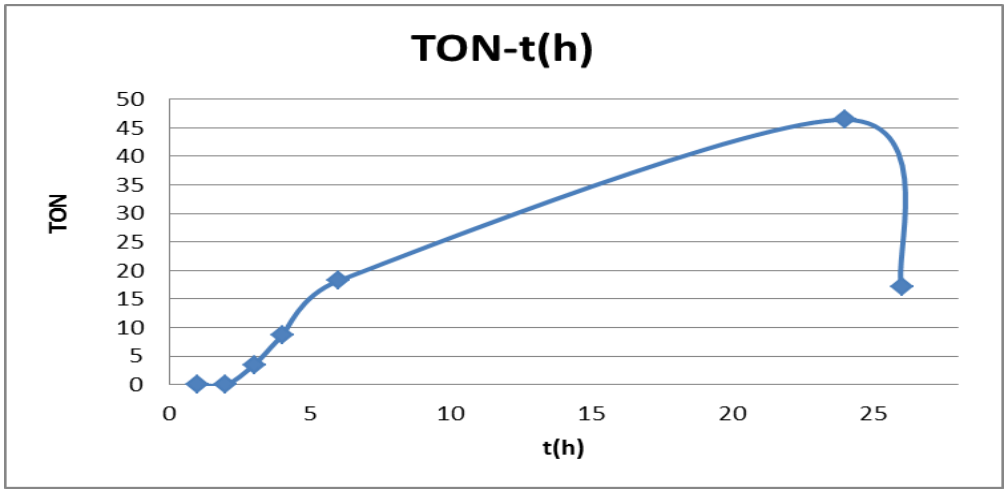


Σχήμα 49. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της τριαιθανολαμίνης του συστήματος Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1-10-φαιναθρολίνη) 10^{-4} στα mol H_2 του συστήματος, σε φλουορεσκεΐνη 1mM, DMF:H_2O 1:2, pH=10,55.

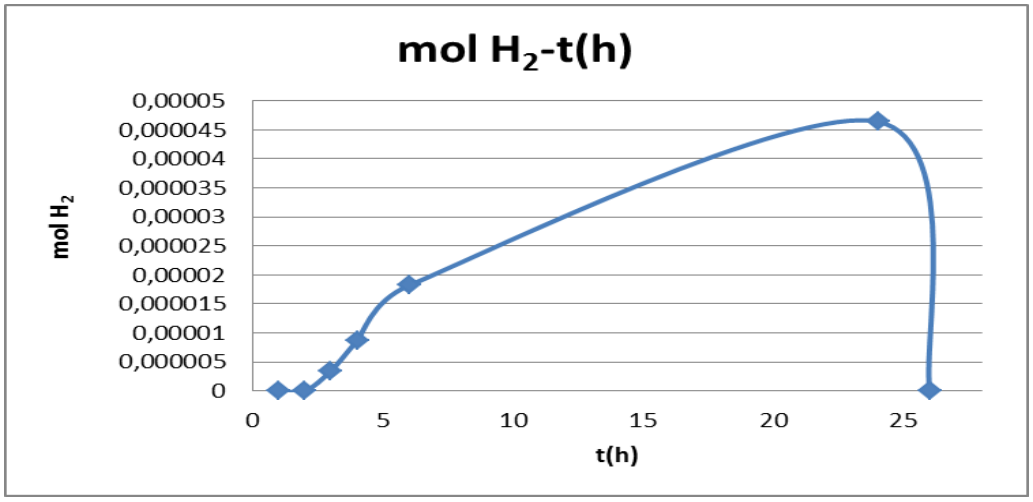
Μια άλλη αλλαγή που κάναμε στο σύστημα μας είναι η αναλογία του διαλύτη από 1:2 DMF:H_2O σε 1:1 DMF:H_2O. Ο λόγος που έγινε αυτή η αλλαγή είναι για να κάνουμε το σύστημα μας φιλικότερο προς το περιβάλλον. Κρατήσαμε τις καλύτερες συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών, δηλαδή τον καταλύτη στα 10^{-4}M, τον φωτοευαισθητοποιητή, Fl, στα 1mM και το δότη ηλεκτρονίων, TEOA, στα 0,5M. Η μέγιστη απόδοση σε TON είναι 46,42 και τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 1,04 και τα mol H_2 είναι $4,64*10^{-5}$. (Σχήμα 50, 51, 52)



Σχήμα 50. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55.

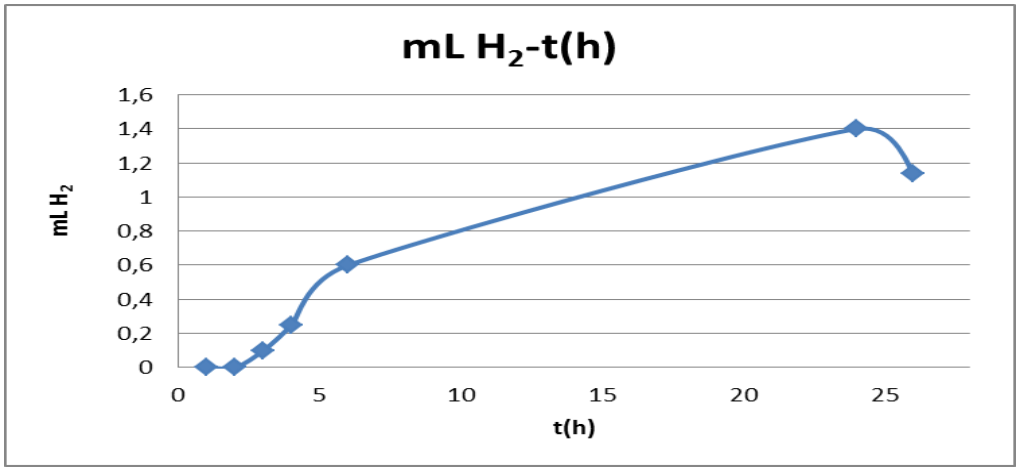


Σχήμα 51. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55.

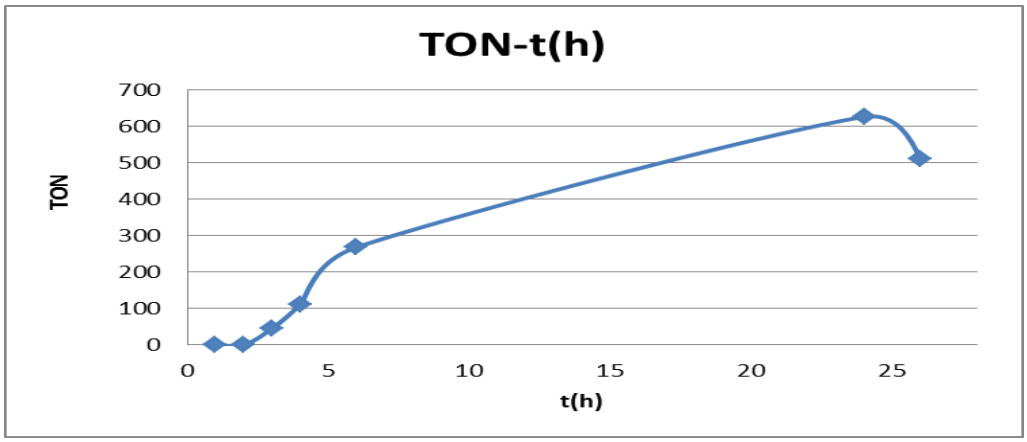


Σχήμα 52. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55.

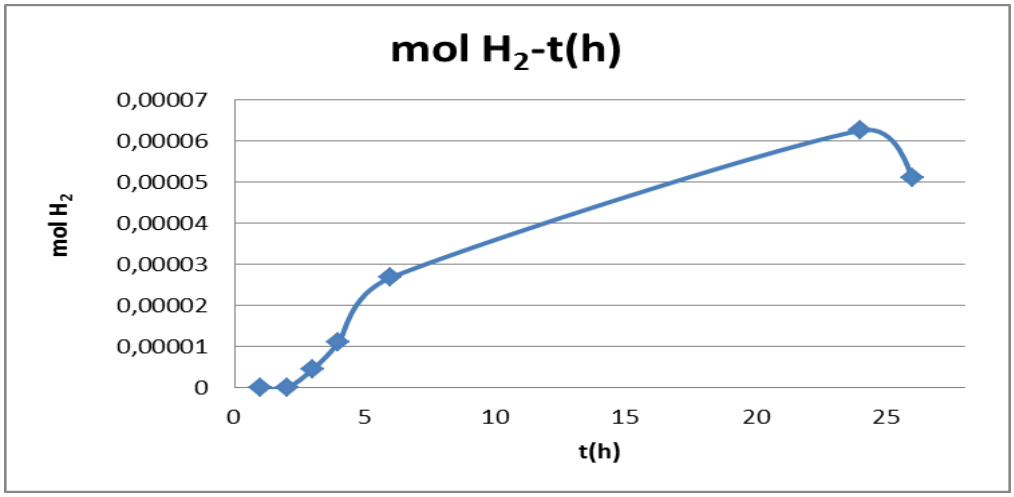
Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαλύτη μόνο το H_2O και τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις ίδιες. Η μέγιστη απόδοση σε TON είναι 626,51 και τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 1,40 και τα mol H_2 είναι $6,26*10^{-5}$. (Σχήμα 53, 54, 55)



Σχήμα 53. Γράφημα hours-mL H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, H_2O, pH=10,55.



Σχήμα 54. Γράφημα hours-TON H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, H_2O, pH=10,55.



Σχήμα 55. Γράφημα hours-mol H_2 Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, H_2O, pH=10,55.

Τέλος, παρουσιάζεται ένας συνοπτικός πίνακας των βέλτιστων αποτελεσμάτων για κάθε αλλαγή που πραγματοποιήθηκε στο σύστημα.

Πίνακας 2. Σύγκριση των βέλτιστων αποτελεσμάτων των δύο συμπλόκων.

CAT	**PS**	**D**	**pH**	**TON**	**mL H_2**
Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη), 10^{-5}M	Fl 1mM	TEOA 0,5M	10,55	434,81	0,97
Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη), 10^{-5}M	Fl 0,8mM	TEOA 0,5M	10,55	487,29	1,09
Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη), 10^{-4}M	Fl 1mM	TEOA 0,1M	10,55	515,19	1,16
Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη), 10^{-4}M	Fl 1mM	TEOA 0,5M	10,55	626,51	1,40

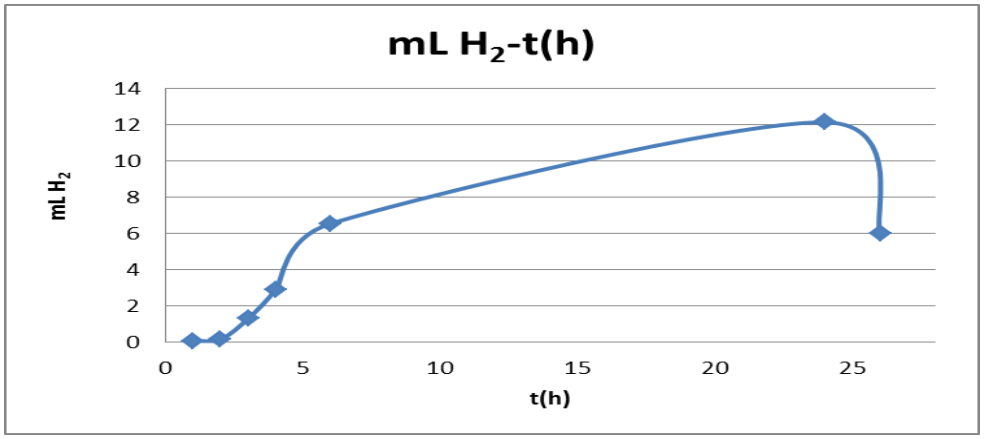
Διαπιστώνουμε με την παραπάνω σύνοψη ότι το αποδοτικότερο σύστημα παραγωγής υδρογόνου σε TON με χρήση καταλύτη το Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) είναι σε συγκέντρωση 10^{-5}M, η φλουορεσκεΐνη σε συγκέντρωση 0,8mM, το TEOA σε συγκέντρωση 0,1M και διαλύτη μόνο το H_2O.

7.3 Ομογενής φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ) ως καταλύτη

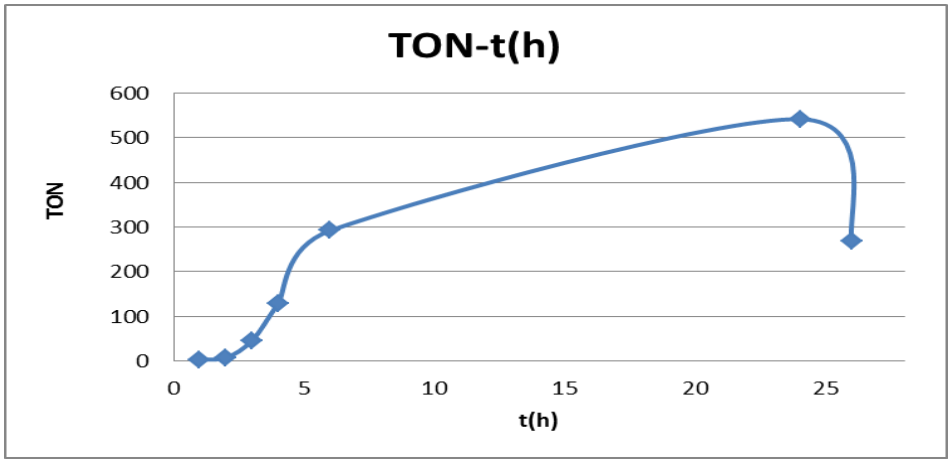
Ομοίως, και σε αυτή την περίπτωση, μελετούμε ένα σύστημα τριών συστατικών, που αποτελείται από τον καταλύτη Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2’ διπυριδίνη-4,4’δικαρβοξυλικό οξύ), τον φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνη και τον δότη ηλεκτρονίων τριαιθανολαμίνη σε διαλύτη DMF:H_2O.

Η αρχική μελέτη που έγινε, είχε σταθερές τις συγκεντρώσεις όλων τω συστατικών του συστήματος και μεταβαλλόταν η συγκέντρωση του καταλύτη.

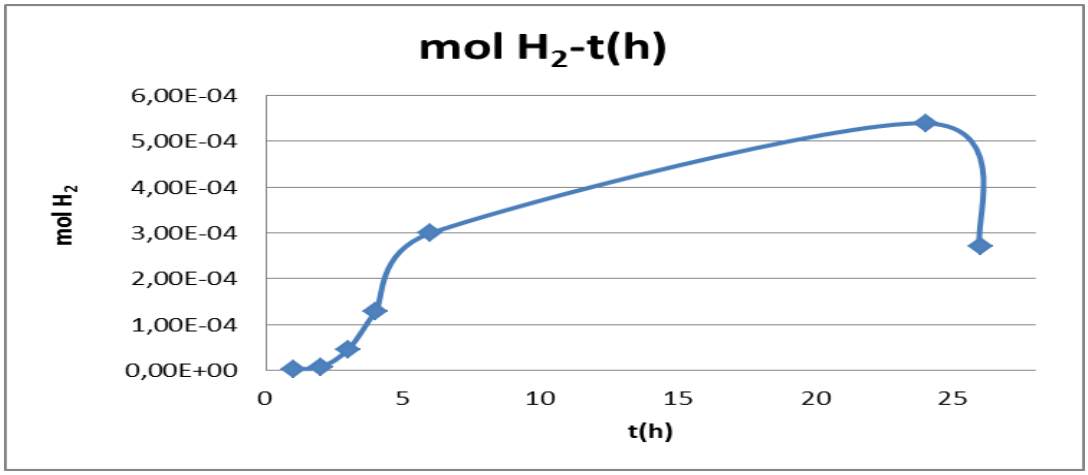
Στο πρώτο σύστημα που μελετήθηκε, η συγκέντρωση του συμπλόκου Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) ήταν 10^{-4}M, της φλουορεσκεΐνης 1mM, της τριαιθανολαμίνης 0,5M και αναλογία διαλύτων DMF:H_2O 2:1. Η μέγιστη απόδοση σε TON (mol H_2/mol cat) είναι 542,22 και τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 12,14, ενώ τα αντίστοιχα mol H_2 είναι $5,4*10^{-4}$. (Σχήμα 56, 57, 58)



Σχήμα 56. Γράφημα H_2 mL H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.



Σχήμα 57. Γράφημα H_2 TON-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.



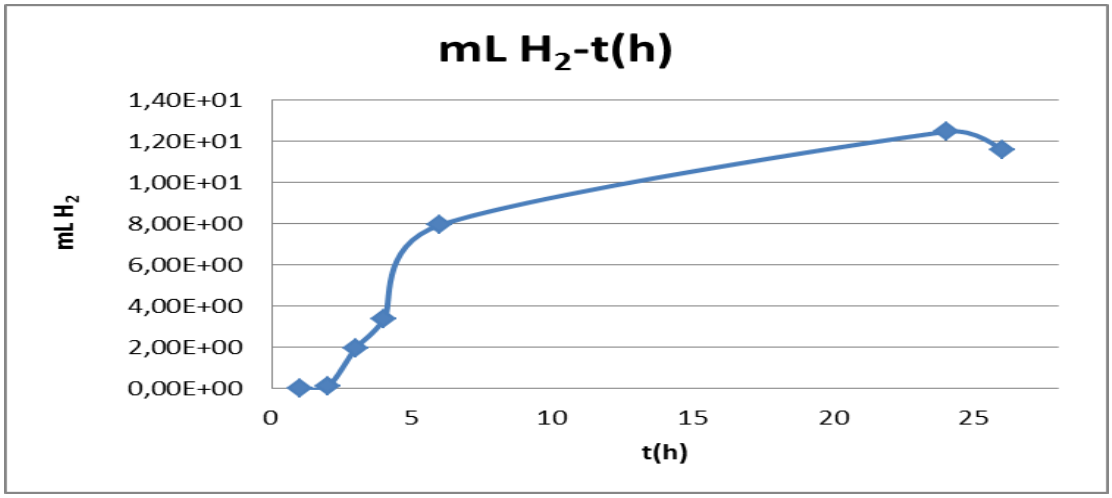
Σχήμα 58. Γράφημα H_2 mol H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.

Έπειτα, δοκιμάσαμε για μικρότερες συγκεντρώσεις καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις. Οπότε, είχαμε το σύμπλοκο Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) σε 10^{-5}M, όπου διαπιστώσαμε ότι δεν υπήρξε παραγωγή υδρογόνου. Παρόμοιο γεγονός είχαμε και στις επόμενες δύο περιπτώσεις οπού μειώσαμε κι άλλο την συγκέντρωση του καταλύτη, τη μία φορά σε 10^{-6}M και την άλλη σε 10^{-7}M. Κανένα από τα δύο αυτά συστήματα δεν απέφερε παραγωγή υδρογόνου.

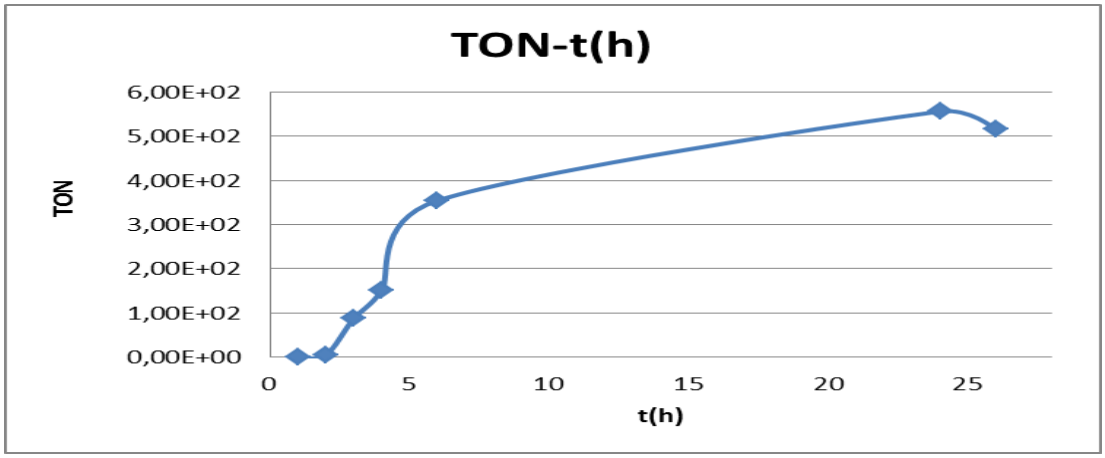
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα με σταθερές την αναλογία του διαλύτη DMF:H_2O 2:1, τον δότη ηλεκτρονίων TEOA 0,5M, τον καταλύτη σε συγκέντρωση 10^{-5}M χωρίς την προσθήκη του φωτοευαισθητοποιητή. Όπως ήταν αναμενόμενο, ούτε σε αυτή την περίπτωση είχαμε παραγωγή υδρογόνου. Επίσης, σε μια άλλη περίπτωση διατηρήσαμε τον καταλύτη σε συγκέντρωση 10^{-5}M, τον φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνη στα 0,3mM και τον διαλύτη σταθερό, χωρίς τον δότη ηλεκτρονίων. Για άλλη μια φορά, ήταν αναμενόμενοι η μη παραγωγή υδρογόνου.

Το συμπέρασμα, επομένως, των παραπάνω πειραμάτων είναι ότι το σύστημα με την μέγιστη παραγωγή υδρογόνου είναι το Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1, pH=10,55, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω μελέτη.

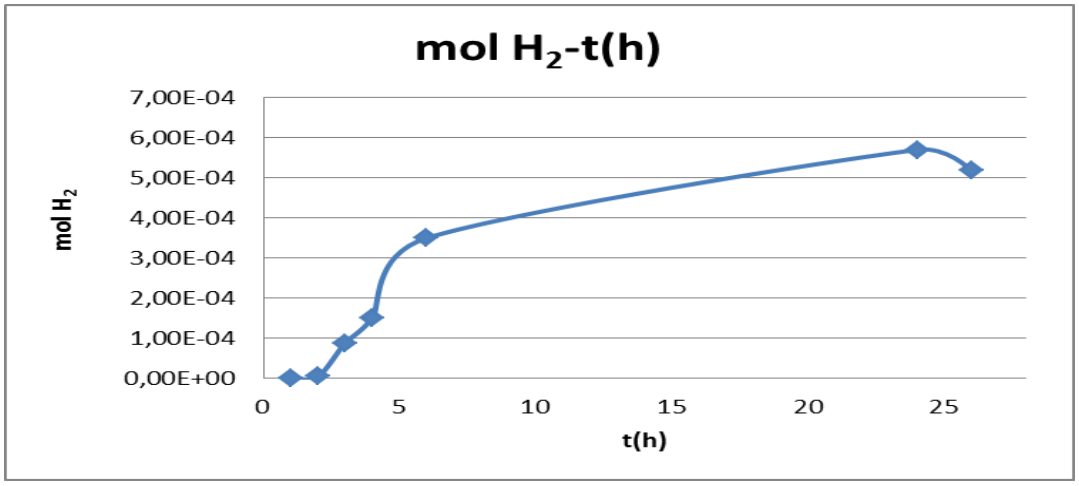
Για την βελτιστοποίηση, λοιπόν, του συστήματος, αλλάξαμε την συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή διατηρώντας τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών σταθερές από το σύστημα με τη μέγιστη απόδοση. Όποτε, έχουμε τον καταλύτη Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, το δότη ηλεκτρονίων TEOA 0,5M, τον διαλύτη DMF:H_2O 2:1 και την φλουορεσκεΐνη από 1mM σε 0,8mM. Η μέγιστη απόδοση, στο σύστημα αυτό, σε TON είναι 556,61 και τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 12,47 και mol H_2 είναι $5,7*10^{-4}$. Τα διαγράμματα που λήφθηκαν, ακολουθούνται παρακάτω. (Σχήμα 59, 60, 61)



Σχήμα 59. Γράφημα H_2 mL H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ)10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.

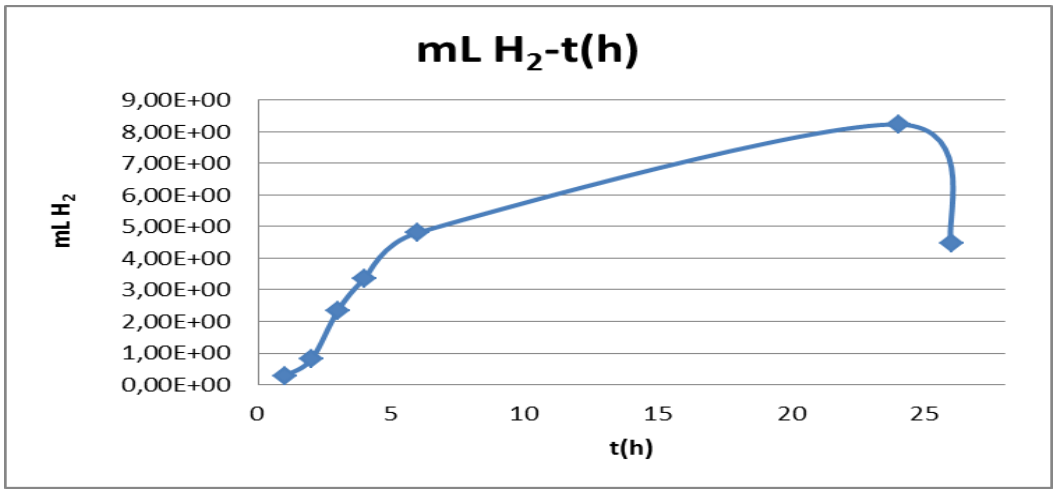


Σχήμα 60. Γράφημα H_2 TON-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ)10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.

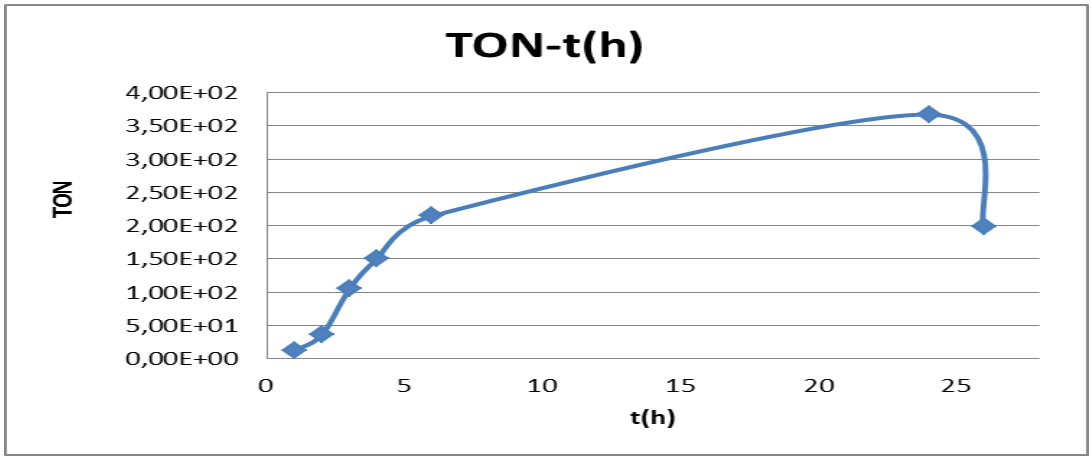


Σχήμα 61. Γράφημα H_2 mol H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ)10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.

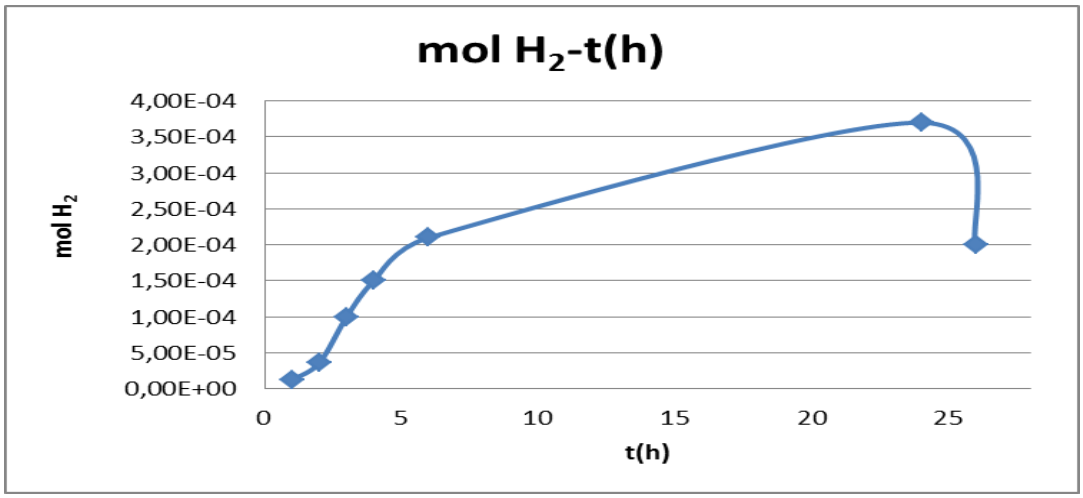
Ακολούθως, συνεχίσαμε με την ίδια λογική διατηρώντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών σταθερές και μεταβάλλοντας την φλουορεσκεΐνη ακόμα πιο χαμηλά στα 0,5mM. Η μέγιστη απόδοση, εδώ, σε TON είναι 367,32, ενώ τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 8,23 και mol H_2 είναι $3,7*10^{-4}$. (Σχήμα 62, 63, 64)



Σχήμα 62. Γράφημα H_2 mL H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.



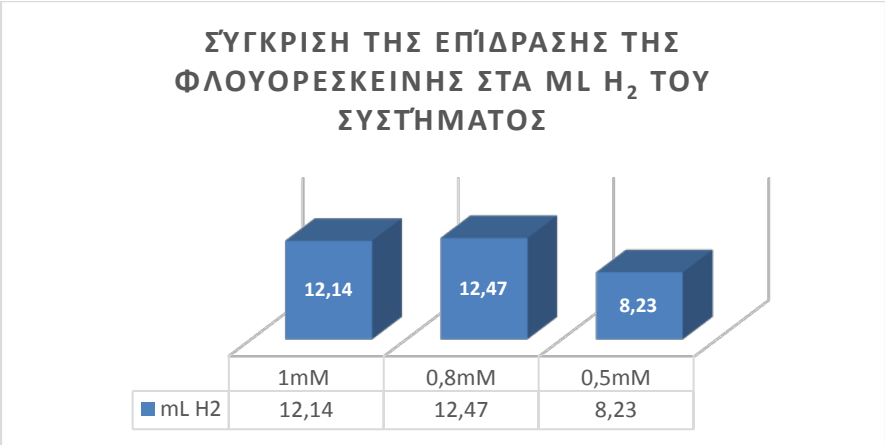
Σχήμα 63. Γράφημα H_2 TON-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.



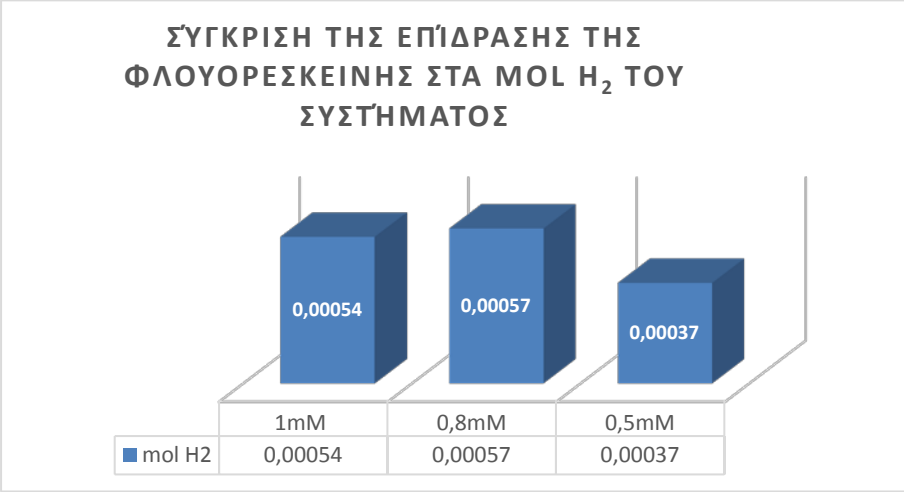
Σχήμα 64. Γράφημα H_2 mol H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 2:1 pH=10,55.

Παρακάτω παρατίθενται δύο συγκριτικά διαγράμματα (Σχήμα 65, 66, 67) της επίδρασης της συγκέντρωσης της φλουορεσκεΐνης στο σύστημα παραγωγής υδρογόνου όπου παρατηρούμε ότι την μέγιστη απόδοση σε TON, σε mL H_2 και σε mol H_2 την έχει σε συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης στα 0,8mM.

Σχήμα 65. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4} στα TON του συστήματος, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 2:1, pH=10,55.

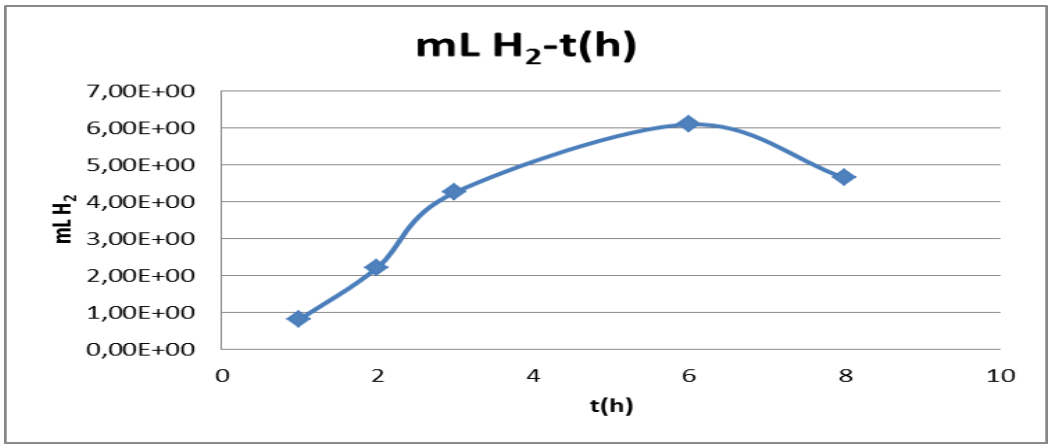


Σχήμα 66. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4} στα mL H_2 του συστήματος, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 2:1, pH=10,55.

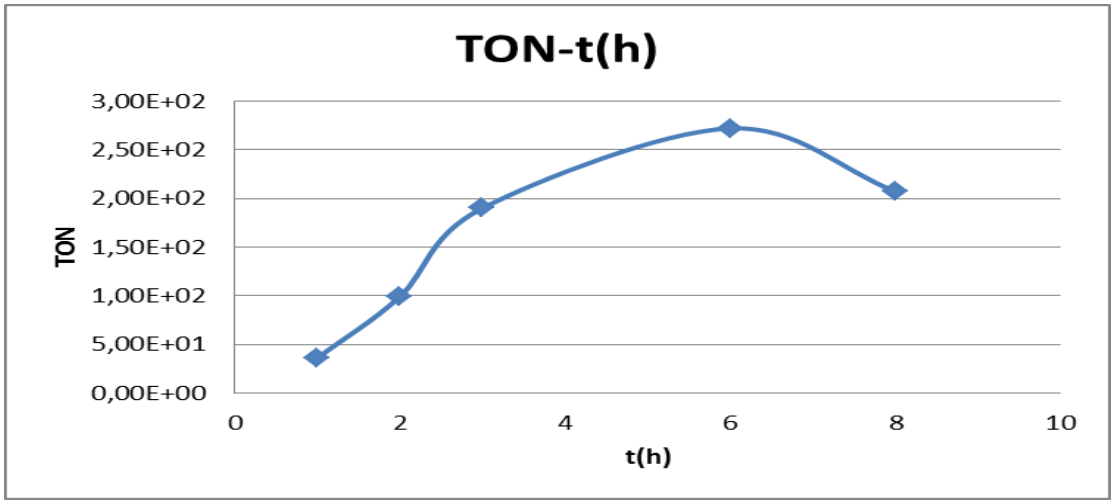


Σχήμα 67. Συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως της φλουορεσκεΐνης του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4} στα mol H_2 του συστήματος, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H_2O 2:1, pH=10,55.

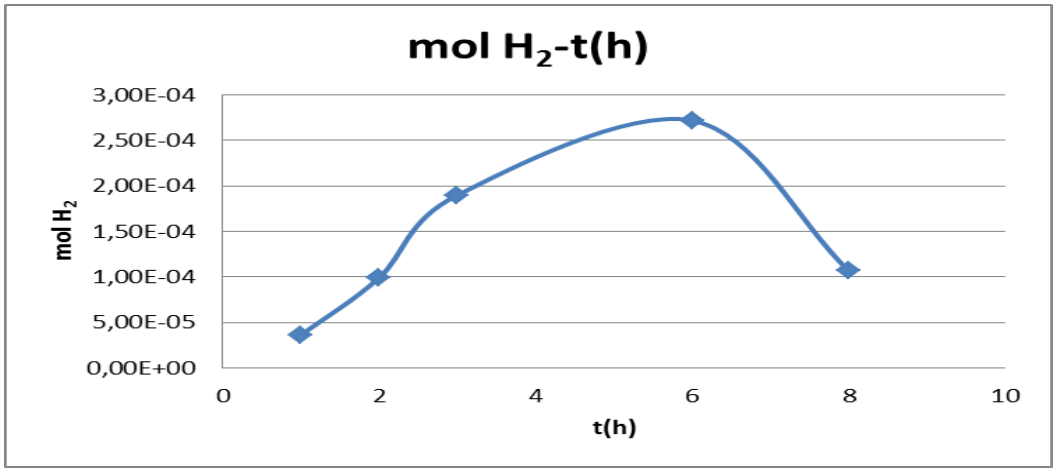
Επιπλέον, διεξήχθησαν πειράματα αλλάζοντας την αναλογία της συγκέντρωσης του DMF με το H_2O, DMF:H_2O 1:2, με συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0,3mM και καταλύτη Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M. Την καλύτερη απόδοση την είχε στις 6 ώρες σε TON στα 272,33, ενώ τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 6,10 και mol H_2 είναι $2,72*10^{-4}$. (Σχήμα 56, 57, 58)



Σχήμα 68. Γράφημα H_2 mL H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

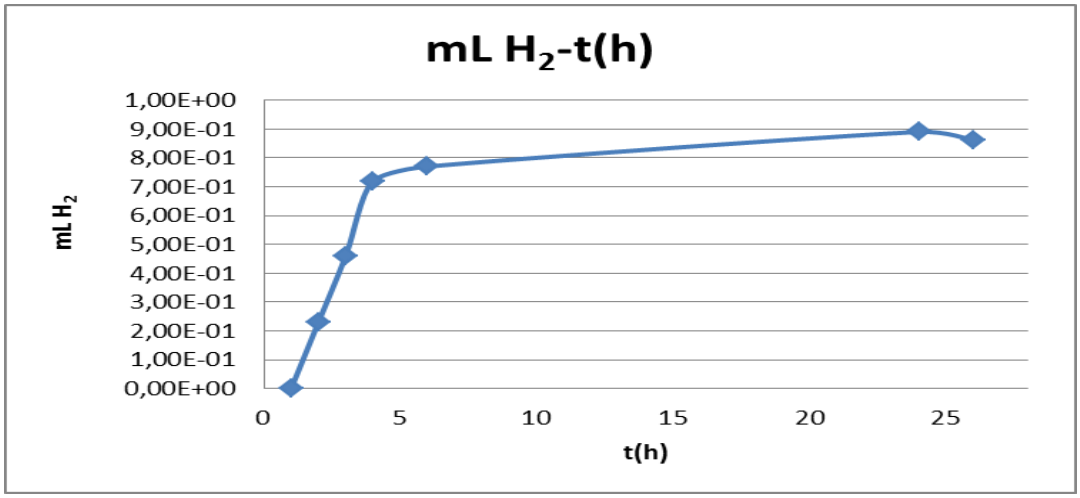


Σχήμα 69. Γράφημα H_2 TON-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

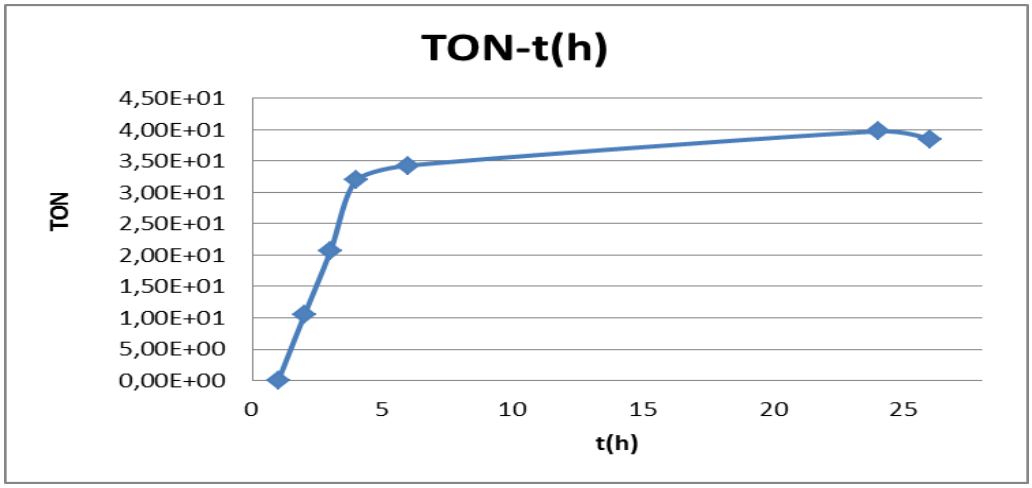


Σχήμα 70. Γράφημα H_2 mol H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:2 pH=10,55.

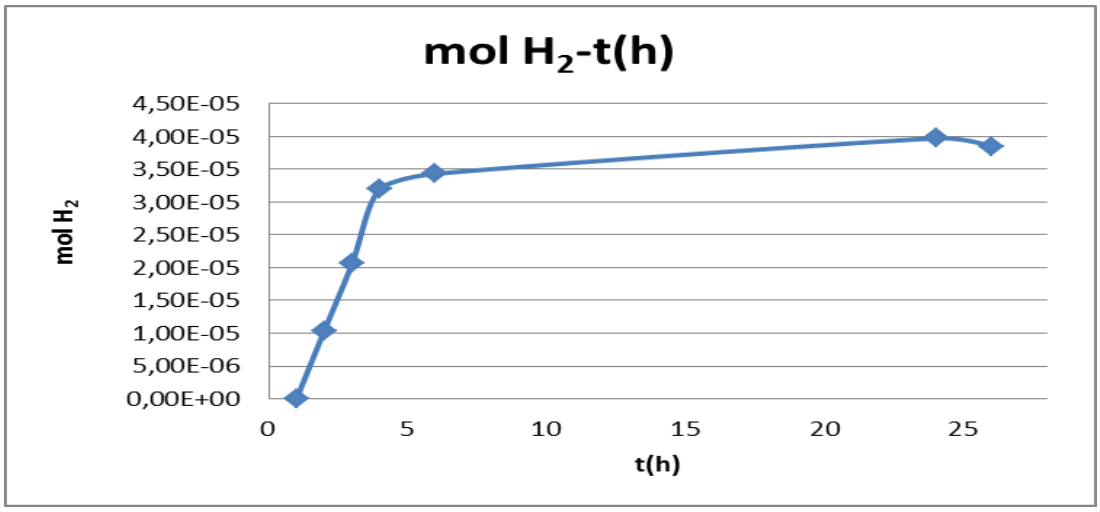
Τέλος, έγινε πείραμα με αλλαγή του διαλύτη σε H_2O. Δηλαδή, έχουμε καταλύτη Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M και αναλογία διαλύτη DMF:H_2O 1:1. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω Σχήματα 59, 60, 61. Την καλύτερη απόδοση την είχε στις 24 ώρες σε TON στα 39,72, ενώ τα αντίστοιχα mL H_2 είναι 0,89 και mol H_2 είναι $3,97*10^{-5}$.



Σχήμα 71. Γράφημα H_2 mL H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55.



Σχήμα 72. Γράφημα H_2 TON-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55.



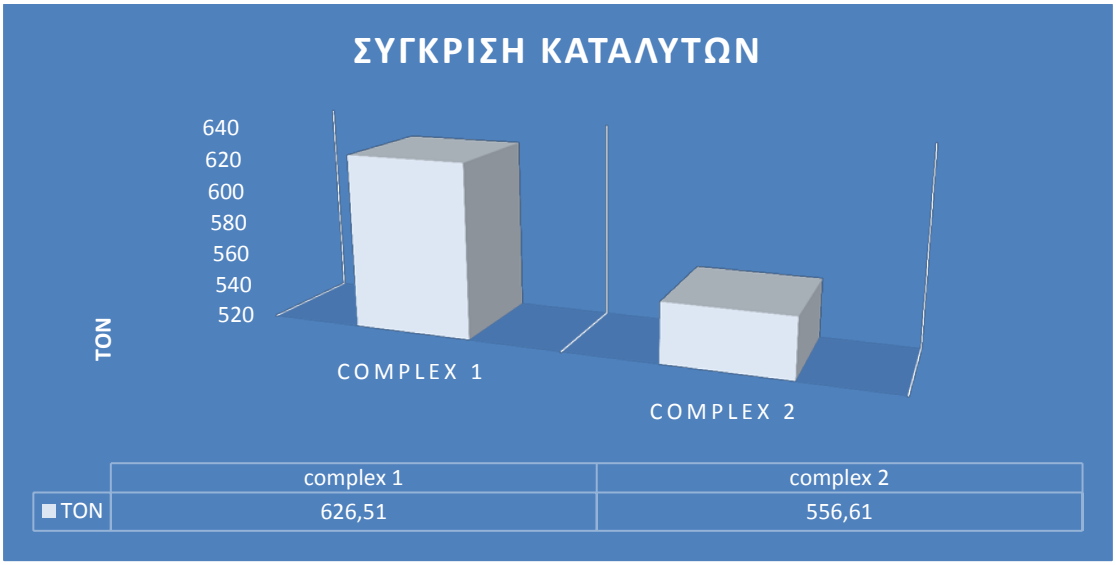
Σχήμα 73. Γράφημα H_2 mol H_2-t του συστήματος Ni(2-άμινοθειοφαινόλη)(2,2' διπυριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) 10^{-4}M, φλουορεσκεΐνη 0,3mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M DMF:H_2O 1:1 pH=10,55.

Συμπερασματικά, διαπιστώνουμε ότι το αποδοτικότερο σύστημα παραγωγής υδρογόνου σε TON με χρήση καταλύτη το Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(2,2' δυπιριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ) είναι σε συγκέντρωση 10^{-4}M, η φλουορεσκεΐνη σε συγκέντρωση 0,8mM, το TEOA σε συγκέντρωση 0,5M και διαλύτη σε αναλογία DMF:H_2O 1:2.

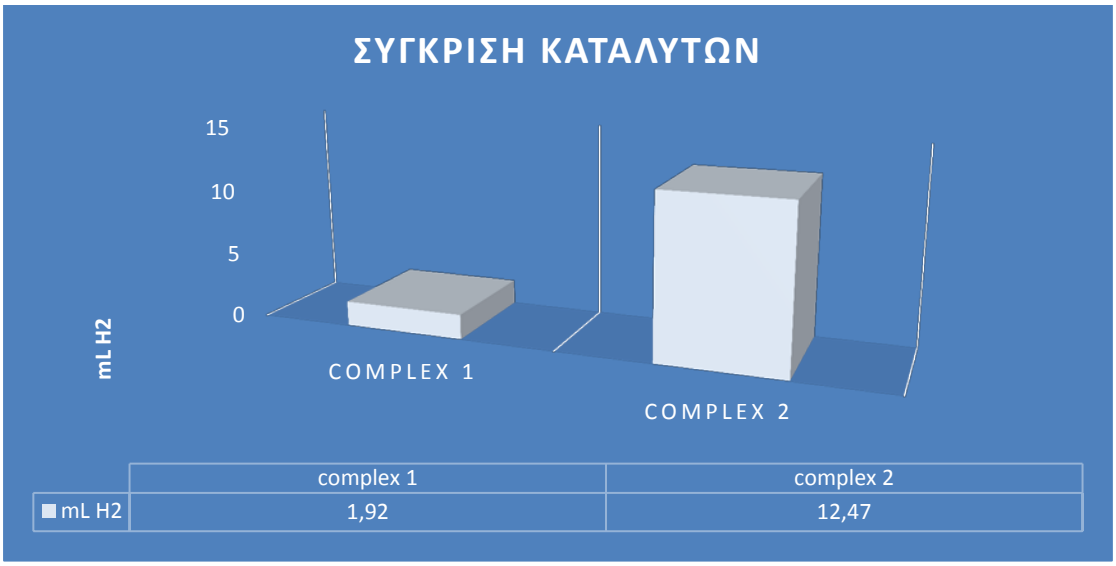
7.4 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ H_2 ΤΩΝ ΔΥΟ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Για την φωτοναγωγή του νερού προς H_2 χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες δύο σύμπλοκα του νικελίου. Σαν φωτοευαισθητοποιήτης στους δύο καταλύτες χρησιμοποιήθηκε η φλουορεσκεΐνη, το οποίο ταιριάζει με τα δυναμικά τους και ως

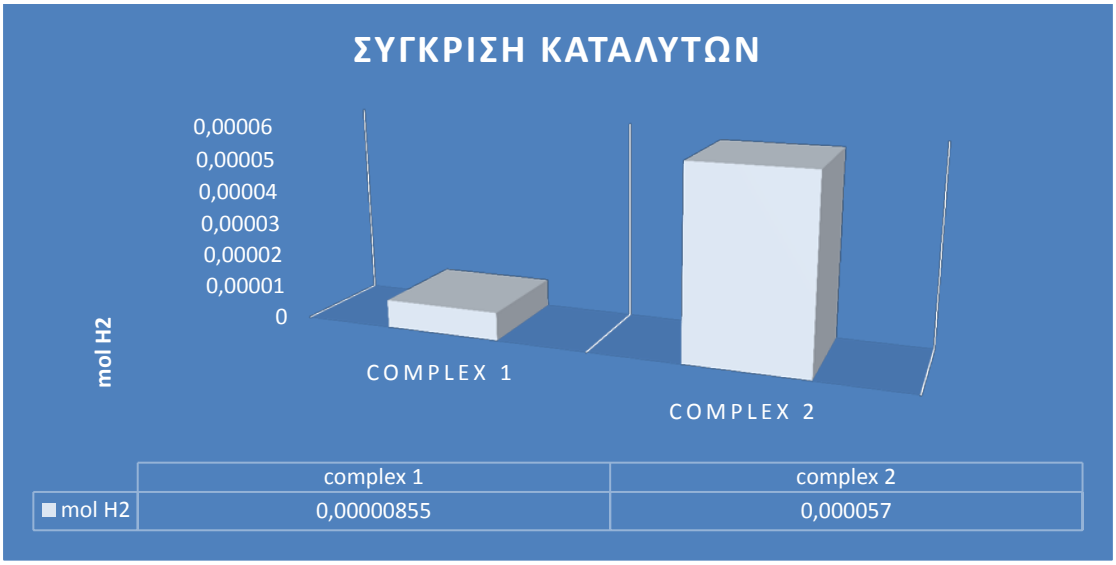
δότης ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε η τριαιθανολαμίνη σε σύστημα διαλύτων DMF:H_2O. Παρουσιάζονται τρία διαγράμματα (Σχήμα 74, 75, 76) όπου παρουσιάζουν τον καλύτερο καταλύτη από τα δύο σύμπλοκα σε TON, σε mL H_2 και σε mol H_2.



Σχήμα 74. Συγκριτικό γράφημα των δύο συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα TON των συστημάτων. (complex 1= Ni(2-aminothiophenol)(1,10-phenanthroline), complex 2= Ni(2-aminothiophenol)(2,2' bipyridine-4,4'dicarboxylic acid))



Σχήμα 75. Συγκριτικό γράφημα των δύο συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα mL H_2 των συστημάτων. (complex 1= Ni(2-aminothiophenol)(1,10-phenanthroline), complex 2= Ni(2-aminothiophenol)(2,2' bipyridine-4,4'dicarboxylic acid))



Σχήμα 76. Συγκριτικό γράφημα των δύο συμπλόκων ως καταλύτες σε σχέση με τα μέγιστα mol H_2 των συστημάτων. (complex 1= Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαιναθρολίνη), complex 2= Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(2,2'δυπιριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ))

Όπως βλέπουμε πιο πάνω από τα διαγράμματα ο αποδοτικότερος ως καταλύτης σε σχέση με τα TON είναι ο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαιναθρολίνη), ενώ ο αποδοτικότερος από άποψη σε mL H_2 και σε mol H_2 είναι ο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(2,2'δυπιριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη δύο συμπλόκων του Νικελίου(ΙΙ) με διϊμινικούς υποκαταστάτες. Τα σύμπλοκα, αυτά, μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα τους να προάγουν υπό ακτινοβολία την αναγωγή του νερού προς παραγωγή υδρογόνου. Ταυτόχρονα μελετήθηκαν με φασματοσκοπίκες τεχνικές, όπως φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis και φθορισμομετρία για να διαπιστωθούν οι σταθερότητες των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου. Τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι τα σύμπλοκα δρουν καταλυτικά κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Το πρώτο σύστημα παραγωγής υδρογόνου αποτελείται από τρία συστατικά, τον καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαιναθρολίνη), τον φωτοευαισθητοποιήτη φλουορεσκεΐνη και το δότη ηλεκτρονίων TEOA σε αναλογία διαλυτών DMF:H_2O 1:2 σε pH=10,55. Το συγκεκριμένο σύστημα δοκιμάστηκε για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη, φωτοευαισθητοποιητή και δότη ηλεκτρονίων. Τα βέλτιστα αποτελέσματα παρατηρούνται στη συγκέντρωση καταλύτη 10^{-4}M, συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιήτη 1mM, ο δότης ηλεκτρονίου σε συγκέντρωση 0,5M σε σύστημα που περιέχει μόνο H_2O με TON=626,51.

Το δεύτερο σύστημα παραγωγής υδρογόνου αποτελείται από τα ίδια συστατικά όπως το πρώτο σύμπλοκο, τον καταλύτη Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(2,2'δυπιριδίνη-4,4'δικαρβοξυλικό οξύ), τον φωτοευαισθητοποιήτη φλουορεσκεΐνη και το δότη ηλεκτρονίων TEOA σε αναλογία διαλυτών DMF:H_2O 2:1 σε pH=10,55. Το συγκεκριμένο σύστημα δοκιμάστηκε για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη, φωτοευαισθητοποιητή και δότη ηλεκτρονίων. Τα βέλτιστα αποτελέσματα παρατηρούνται στη συγκέντρωση καταλύτη 10^{-4}M, συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιήτη 0,8mM, ο δότης ηλεκτρονίου σε συγκέντρωση 0,5M σε σύστημα DMF:H_2O 2:1 με TON=556,61.

Το επόμενο βήμα στην συγκεκριμένη έρευνα είναι η ταυτοποίηση και εξακρίβωση του μηχανισμού των δύο καταλυτών με την τεχνική της flash photolysis. Η φωτόλυση με φλας (flash photolysis) είναι μια εργαστηριακή τεχνική αντλίας-ανιχνευτή, στην οποία ένα δείγμα αποκόπτεται από έναν ισχυρό παλμό (που ονομάζεται σφυγμός παλμού) φωτός από έναν παλμό λέιζερ σε nanosecond, picosecond ή femtosecond ή

από μια πηγή μικρού παλμού φωτός όπως είναι η λάμπα με flash. Αυτός ο πρώτος ισχυρός παλμός ξεκινά μια χημική αντίδραση ή οδηγεί σε αυξημένο πληθυσμό για επίπεδα ενέργειας διαφορετικά από την κατάσταση εδάφους μέσα σε ένα δείγμα ατόμων ή μορίων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος Όρος	Ελληνικός Όρος
aminothiphenol	Αμινοθειοφαινόλη
phenathroline	Φαιναθρολίνη
bipyridine	Διπυριδίνη
dicarboxylic acid	Δικαρβοξυλικό οξύ
protium	Πρώτιο
products	Προϊόντα
aromatic ring	Αρωματικός Δακτύλιος
Conductance band	Διεγερμένη στοιβάδα

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

DMF	N,N-διμεθυλομεθαναμίδιο
NHE	Κανονικό Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου
PS	Φωτοευαισθητοποιήτης
R	Δέκτης Ηλεκτρονίων
Cat	Καταλύτης
D	Δότης ηλεκτρονίων
R_{en}	Δέκτης Ενέργειας
TEOA	Τριαιθανολαμίνη
EDTA	Αιθυλενοδιαμινο τετραοξικό οξύ
MV^{2+}	Μεθυλοβιαλογόνο
c_3	Μυτοχρώμα
TEA	Τριαιθυλαμίνη
NADH	Δινουκλεοτίδιο αδενίνης νικοτιναμιδίου
NADPH	Νικοτιναμίδιο αδενίνης δινουκλεοτιδίου φωσφορικού
AY	Ακριδίνη
PVA	Πολυβινυλική αλκοόλη
EtOH	Αιθανόλη
DMSO	Διμεθυλοσουλφοξείδιο
MeOH	Μεθανόλη
LLCT	Ligand to Ligand Charge Transfe
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
bpy	2,2’-διπυριδίνη
bpz	2,2’-διπυραζίνη
dppz	Dipyrido-(3,2-α¨2’,3’-c)-φαιναζίνη
dpp	2,9-διφαινυλο-1,10-φαιναθρολίνη
phen	1,10-φαιναθρολίνη

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Palmer, D. (13 September 1997). *Hydrogen in the Universe*. NASA.
2. Laursen, S.; Chang, J.; Medlin, W.; Gürmen, N.; Fogler, H. S. (27 July 2004). *An extremely brief introduction to computational quantum chemistry*. Molecular Modeling in Chemical Engineering. University of Michigan.
3. *Dihydrogen*. O=CHem Directory. University of Southern Maine. Archived from the original on 13 February 2009.
4. CID diprotium from PubChem. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov
5. Carcassi, M. N.; Fineschi, F. (2005). *Deflagrations of H_2–air and CH_4–air lean mixtures in a vented multi-compartment environment*. Energy. 30 (8): 1439–1451.
6. *Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use*, US National Research Council, US National Academy of Engineering (2004). The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs. National Academies Press. p. 240.
7. Patnaik, P. (2007). *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*. Wiley-Interscience. p. 402.
8. Schefer, E. W.; Kulatilaka, W. D.; Patterson, B. D.; Settersten, T. B. (June 2009). *Visible emission of hydrogen flames* (PDF). Combustion and Flame. 156 (6): 1234–1241.
9. Χρήστος Ε. Καρπεράκης, "*Σύνθεση Νανουλικών με Βάση το Διοξείδιο του Τιτανίου για Φωτοκαταλυτικές Εφαρμογές*", Μεταπτυχιακή εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2016.
10. Zarkadoulas, A., E. Koutsouri, and C. A. Mistopoulou, *A perspective on solar energy conversion and water photosplitting by dithiolene complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2012. 256(21-22): p. 2424-2434.
11. A Juris, F. Barigelletti, S. Campagna, V. Balzani, P. Belser and A von Zelewsky, *Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence*. Coord. Chem. Rev. 84 (1988) 85.
12. K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*. (Academic Press, London, 1992).

13. J. Darwent, P. Douglas, A Harriman, G. Porter and M.e. Richoux, *Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen*. Coord. Chem. Rev. 44 (1982) 83.
14. G. Neshvad and M.Z. Hoffman, *Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art*. J. Phys. Chem. 93 (1989) 2445.
15. AI. Krasna, *Proflavin Catalyzed Photoproduction of Hydrogen from Organic Compounds*. Photochem. Photobiol. 29 (1979) 267.
16. Micic and M.T. Nenadovic, *Photolytic and radiolytic studies of redox processes in aqueous solutions of acridine yellow*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1(77) (1981) 919.
17. L.H. Eng, M.B.M. Lewin and H.Y. Neujahr, *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*. Photochem. Photobiol. 58 (1993) 594.
18. R.J. Crutchley and AB.P. Lever, *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*. J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 7129.
19. H. Diirr, G. Dorr, K. Zengerle, E. Mayer, J.M. Curchod and A Braun, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. Nouv. J. Chim. 9 (1985) 717.
20. H. Diirr, S. Bossmann and A Beuerlein, J. Photochemical Production of *Hydrogen and Oxygen from Water: A Review and State of the Art*. Photochem. Photobiol. A: Chem. 73 (1993) 233.
21. E. Amouyal, A Homsi, J.C. Chambron and J.P. Sauvage, *Synthesis and study of a mixed-ligand ruthenium(II) complex in its ground and excited states: bis(2,2'-bipyridine)(dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine-N_4N_5)ruthenium(II)*. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1990) 1841.
22. A Edel, P A. Marnot and J.P. Sauvage, *Electron and energy transfer from CuI MLCT excited states*. Nouv. J. Chim. 8 (1984) 495.
23. A Harriman, G. Porter and M.e. Richoux, *Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2(77) (1981) 833.
24. I. Okura and N. Kim Thuan, *Hydrogenase and its application for photoinduced hydrogen evolution*. J. Mol. Catal. 5 (1979) 311 and 6 (1979) 227.

25. F. Barigelletti, L. De Cola, V. Balzani, P. Belser, A von Zelewsky, F. Viigtle, F. Ebmeyer and S. Grammenudi, J. Am. Chem. *Supramolecular Photochemistry*. Soc. 111 (1989) 4662.
26. E. Amouyal and B. Zidler, *Photochemical production of hydrogen from water*. Isr. J. Chern. 22 (1982) 117.
27. E. Amouyal, B. Zidler, P. Keller and A. Moradpour, Chern. Phys. Lett. 74 (1980) 314; P. Keller, A Moradpour, E. Amouyal and B. Zidler, J. Mol. *On the Effect of Electron Relay Redox Potential on Electron Transfer Reactions in a Water Photoreduction Model System*. Catal. 12 (1981) 261.
28. P.J Delaive, B.P. Sullivan, T.J. Meyer and D.G. Whitten, *Chemistry of the Platinum Group Metals: Recent Developments*. J. Am. Chern. Soc. 101 (1979) 4007.
29. A. Harriman, *Photochemistry*. J. Photochern. 29 (1985) 139.
30. E. Amouyal, in: *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis* (Reidel, Dordrecht, 1986) p. 253.
31. J.M. Lehn, J.P. Sauvage and R. Ziessel, *From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry*. Nouv. J. Chirn. 5 (1981) 291.
32. E. Amouyal, P. Keller and A. Moradpour, J. Chern. Soc. Chern. Cornrnun. (1980) 1019; P. Keller, A. Moradpour and E. Amouyal, J. Chern. *A kinetic model for the* $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$*/EDTA/colloidal* RuO_2 *system for photogeneration of hydrogen*. Soc. Faraday Trans. 1(78) (1982) 3331.
33. G.M. Brown, B.S. Brunschwig, C. Creutz, J.F. Endicott and N. Sutin J. Am. Chern. *Photogeneration and reactions of cobalt(I) complexes*. Soc. 101 (1979) 1298.
34. M. Kirch, J.M. Lehn and J.P. Sauvage, Helv. Chim. *Photochemical dehydrogenation of ethanol in dilute aqueous solution*. Acta 62 (1979) 1345.
35. S.F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara and N. Sutin, *Mechanism of the formation of dihydrogen from the photoinduced reactions of poly(pyridine)ruthenium(II) and poly(pyridine)rhodium(III) complexes*. J. Am. Chern. Soc. 103 (1981) 369.
36. C.V. Krishnan, B.S. Brunschwig, C. Creutz and N. Sutin, J. Am. Chern. *A water-soluble Wilkinson's complex as homogeneous catalyst for the photochemical reduction of water*. Soc. 107 (1985) 2005.

37. J. Hawecker, J.M. Lehn and R. Ziessel, *Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)(CO)$_3$Cl(bipy=2,2'-bipyridine)*. Nouv. J. Chirn. 7 (1983) 271.
38. V. Balzani, L Moggi, M.F. Manfrin, F. Bolletta and M. Gleria, *Advances in the photochemistry and photophysics of chromium(iii) polypyridyl complexes in fluid media*. Science 189 (1975) 852.
39. K. Kalyanasundaram, J. Kiwi and M. Gratzel, Helv. Chim. *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*. Acta 61 (1978) 2720.
40. M. Gohn and N. Getoff, Z. Naturforsch. *Basic problems of photochemical and photoelectrochemical hydrogen production from water*. 34a (1979) 1135. ->57
41. Αθ. Αποστολίκας: Κοιτασματολογία Νικελίου.
42. Amit Das, Zhiji Han, Mohsen Golbon Haghighi, and Richard Eisenberg (2013). *Photogeneration of hydrogen from water using CdSe nanocrystals demonstrating the importance of surface exchange*. Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, NY 14627.
43. Amit Das, Zhiji Han, William W. Brennessel, Patrick L. Holland, and Richard Eisenberg. (14 Jan 2015). *Nickel Complexes for Robust Light-Driven and Electrocatalytic Hydrogen Production from Water*. ACS Catal.