



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
—ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837—

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη φιλικών προς το περιβάλλον καταλυτών για τη φωτοδιάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου.

ΚΑΜΑΤΣΟΣ ΦΩΤΙΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ, M.Sc
ΑΘΗΝΑ
2021

«Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)»



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη φιλικών προς το περιβάλλον καταλυτών για τη φωτοδιάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου.

ΚΑΜΑΤΣΟΣ ΦΩΤΙΟΣ

A.M.: 001722

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Π. Κυρίτσης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Π. Παρασκευοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Π. Κυρίτσης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Π. Παρασκευοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Ι. Παπαευσταθίου, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κ. Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Α. Χρυσανθόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κ. Μπεθάνης, Επίκουρος Καθηγητής Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

28/06/2021

«Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)»



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ανάπτυξη - εργασία - αλληλεγγύη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή διενεργήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Βιβλιογραφικά καλύπτει τα ομογενή φωτοκαταλυτικά και ηλεκτροκαταλυτικά συστήματα παραγωγής υδρογόνου ενώ πειραματικά διενεργήθηκαν: η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων θειολικών συμπλόκων και η συγκριτική μελέτη της φωτοκαταλυτικής και ηλεκτροκαταλυτικής δράσης τους ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Κατά την διάρκεια της παρούσας διατριβής, μελετήθηκαν πλήρως ως προς την καταλυτική τους δράση τα σύμπλοκα [Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη)] (1), [Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο-βενζοικό οξύ)] (2) και [Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο μαλεονιτρίλιο)] (3) [1], τα οποία είχαν συντεθεί κατά την διάρκεια του διπλώματος ειδίκευσής μου.[2] Επίσης μελετήθηκε πλήρως ως προς την φωτοκαταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική του δράση το σύμπλοκο [Ni(1,10-φαινανθρολίνη)(2-αμινοθειοφαινόλη)] (4) το οποίο είχε συντεθεί κατά την διάρκεια του διπλώματος ειδίκευσης της Δανοπούλου Ειρήνης.[3] Επιπρόσθετα συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την καταλυτική τους δραστηριότητα τα σύμπλοκα [Ni(2,2'-διπυριδίνη)(2-αμινοθειοφαινόλη)] (5), [Ni(5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)(2-αμινοθειοφαινόλη)] (6), [Ni(2,2'-διπυριδίνη)(2-υδρόξυθειοφαινόλη)] (7), [Ni(5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)(2-υδρόξυθειοφαινόλη)] (8)[4], [Ni(1,10-φαινανθρολίνη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη)] (9), [Ni(4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη)] (10), [Ni(5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)(ο-φαίνυλοδιαμίνη)] (11), [Ni₂(1,10-φαινανθρολίνη)₂(2-υδρόξυθειοφαινόλη)₂] (12), [Ni₂(4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)₂(2-υδρόξυθειοφαινόλη)₂] (13), [Ni₂(4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)₂(2-αμινοθειοφαινόλη)₂] (14), [Ni₂(1,10-φαινανθρολίνη-5,6-διόνη)₂(2-υδρόξυθειοφαινόλη)₂] (15). Τα ανωτέρω σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές όπως FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, με ηλεκτροχημικές τεχνικές όπως η κυκλική βολταμμετρία, με κρυσταλλογραφία X-Ray και με φασματομετρία μάζας υψηλής αναλύσεως (HRMS). Η καταλυτική δράση των ανωτέρω συμπλόκων για την παραγωγή του H₂ φωτοκαταλυτικά μελετήθηκε σε συστήματα, όπου τα ανωτέρω σύμπλοκα χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες, η φλουορεσκεΐνη και οι κβαντικές τελείες

CdTe ως φωτοευαίσθητοποιητές, η τριαιθανολαμίνη και το ασκορβικό οξύ ως δότες ηλεκτρονίων σε διαλύτες DMF/H₂O. Τέλος τα σύμπλοκα μελετήθηκαν επίσης και ως ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου με δότη πρωτονίου το τριφθοροξικό οξύ σε διαλύτη DMF.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ανόργανη Χημεία- Φωτοχημεία- Φωτοκατάλυση- Ηλεκτροκατάλυση- Πράσινη Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υδρογόνο, Νικέλιο, φωτοκατάλυση, θειολικά σύμπλοκα, ηλεκτροκατάλυση.

ABSTRACT

Synthesis, characterization and study of environmentally friendly catalysts for the photoreduction of water to hydrogen.

Kamatsos Fotios

This work was taken place within the PhD thesis in the laboratory of Inorganic Chemistry of the National and Kapodistrian University of Athens. In theoretical part covers photocatalytic and electrocatalytic systems for hydrogen production. Experimentally, it deals with the synthesis and characterization of complexes that could act as catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER). During this thesis, the complexes [Ni (2-aminothiophenol) (o-phenylenediamine)] **(1)**, [Ni (2-aminothiophenol) (diamino-benzoic acid)] **(2)** and [Ni (2-aminothiophenol) (diamino maleonitrile)] **(3)** [1], that was synthesized during my master, were tested both photocatalytically and electrocatalytically. [2] Moreover, the photocatalytic and electrocatalytic behaviour of the complex [Ni (1,10-phenanthroline) (2-aminothiophenol)] **(4)** that was synthesized during Danopolou Eirini's master, was also tested.[3] Additionally, the synthesis, characterization and evaluation of the catalytic activity of the complexes [Ni (2,2'-bipyridine)(2-aminothiophenol)] **(5)**, [Ni(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine)(2-aminothiophenol)] **(6)**, [Ni(2,2'-bipyridine)(2-hydroxythiophenol)] **(7)** [4], [Ni(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine)(2-hydroxythiophenol)] **(8)** [4], [Ni(1,10-phenanthroline)(o-phenylenediamine)] **(9)**, [Ni(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)(o-phenylenediamine)] **(10)**, [Ni(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine)(o-phenylenediamine)] **(11)**, [Ni₂(1,10-phenanthroline)₂(2-hydroxythiophenol)₂] **(12)**, [Ni₂(4,4'-dimethyl-dipyridine)₂(2-hydroxythiophenol)₂] **(13)**, [Ni₂(4,4'-dimethyl-dipyridine)₂(2-aminothiophenol)₂] **(14)**, [Ni₂(1,10-phenanthroline-5,6-dione)(2-hydroxythiophenol)₂] **(15)** was also conducted. For the characterization of the complexes techniques as FT-IR spectroscopy, UV-Vis, ¹H-NMR, Cozy NMR, and cyclic voltammetry, were used. In some complexes X-Ray crystallography and HRMS were also conducted. For the photocatalytic hydrogen evolution experiments, all the aforementioned complexes were used as catalysts, fluorescein or CdTe QD's as photosensitizers, TEOA or ascorbic acid as electron donors and as solvents DMF/H₂O. Finally, the complexes were

studied for their electrocatalytic activity using TFA as a proton donor and DMF as solvent.

SUBJECT AREA: Inorganic Chemistry, Photochemistry, Photocatalysis, Electrocatalysis, Green Chemistry

KEYWORDS: Hydrogen, Nickel, photocatalysis, electrocatalysis.

Αφιερωμένο στους γονείς μου, Γιάννη και Λουΐζα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια και επιβλέπουσα μου Χριστιάνα Μητσοπούλου, Πρόεδρο του τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την ανάθεση του θέματος της διδακτορικής διατριβής, την επιστημονική καθοδήγηση της κατά την διάρκεια των σπουδών μου, τον χρόνο που μου διέθεσε απλόχερα και για όλη την βοήθεια που μου παρείχε κατά την διάρκεια των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του εργαστηρίου Ανόργανης καθώς και τους καθηγητές που συμμετείχαν στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το εργαστήριο της Καθηγήτριας Χριστιάνας Μητσοπούλου για τα αντιδραστήρια και τα όργανα που είχα στην διάθεση μου, καθώς και τους διδάκτορες Ζαρκαδούλα Αθανάσιο, Κουτσούρη Ευγενία, τους υποψήφιους διδάκτορες Μπάλου Σοφία, Δρόσου Μαρία, Ιωαννίδη Γεώργιο, Λιώλη Ευτυχία, Κουρμούση Μαρία για την υποστήριξη τους και το ευχάριστο περιβάλλον που υπήρχε κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Επιπρόσθετα θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου που με στήριξε φροντίζοντας για την καλύτερη δυνατή μου μόρφωση. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ Χαραλάμπους Ελένη και τους φίλους μου Δούλο Ευάγγελο και Γεροντάρη Νικόλαο, που με την καθημερινή τους συμπαράσταση και την υπομονή τους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στο Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ) για τη χορήγηση υποτροφίας, η οποία διευκόλυνε την αφοσίωση μου στο αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ABSTRACT	v
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	xviii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xli
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	5
1.1. <i>Εισαγωγή</i>	5
1.2. <i>Το παράδειγμα της Αρχαίας Ρώμης</i>	5
1.3. <i>Ενθαρρύνοντας την αλλαγή</i>	7
1.4. <i>Εναλλακτικές πηγές ενέργειας</i>	8
1.5. <i>Η περίπτωση του Υδρογόνου</i>	10
1.5.1. <i>Ενεργειακή Ασφάλεια</i>	11
1.5.2. <i>Μόλυνση</i>	12
1.5.3. <i>Οφέλη της Χρήσης του Υδρογόνου στην Κλιματική Αλλαγή</i>	12
1.5.4. <i>Οπτική του γενικού κοινού ως προς την χρήση του Υδρογόνου</i> ...	14
1.5.5. <i>Παγκόσμια Παραδείγματα</i>	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	19
2.1. <i>Γενικά σχήματα Παραγωγής Υδρογόνου</i>	19
2.2. <i>Φωτοευαισθητοποιητές</i>	21
2.3. <i>Δότες ηλεκτρονίων</i>	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	25

3.1. Ομογενής ηλεκτροκατάλυση.....	25
3.2. Ετερογενής ηλεκτροκατάλυση.....	26
3.3. Συστατικά ομογενούς ηλεκτροκατάλυσης.....	26
3.3.1 Καταλύτες.....	26
3.3.2 Δότες πρωτονίων και διαλύτες.....	27
3.3.3 Υπερδυναμικό.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	29
4.1. Εισαγωγή στους καταλύτες για την παραγωγή του Υδρογόνου.....	29
4.2. Ηλεκτρονιακή δομή συμπλόκων με μη-αθώους (non-innocent) υποκαταστάτες.....	30
4.3. Μηχανισμοί Παραγωγής Υδρογόνου (HER).....	32
4.4. Βασικά τρόποι υπολογισμού απόδοσης της παραγωγής του Υδρογόνου.....	33
4.5. Υδρογενάσεις.....	35
4.6. Μονοπυρηνικά ομοληπτικά σύμπλοκα με διθειολενικούς υποκαταστάτες.....	36
4.7. Μονοπυρηνικά ετεροληπτικά σύμπλοκα με διθειολενικούς υποκαταστάτες.....	44
4.8. Σύμπλοκα με υποκαταστάτες τύπου SN- και SO-.....	46
4.9. Περίληψη καταλυτών και δυνατότητες έρευνας στον τομέα.....	49
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	51
ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	53
5.1. Αντιδραστήρια.....	53
5.2. Όργανα και Μέθοδοι.....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	59
6.1. Κατηγοριοποίηση και μοριακές δομές συμπλόκων.....	59

6.2. Συνθέσεις συμπλόκων Κατηγορίας <i>I</i>	61
6.2.1. Σύνθεση συμπλόκου 5	61
6.2.2. Σύνθεση συμπλόκου 6	62
6.3. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας <i>I</i>	63
6.3.1. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 5	63
6.3.2. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 6	66
6.4. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας <i>I</i>	69
6.4.1. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 4	69
6.4.2. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 5	70
6.4.3. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 6	71
6.5. Συνθέσεις συμπλόκων Κατηγορίας <i>II</i>	72
6.5.1. Σύνθεση συμπλόκου 7	72
6.5.2. Σύνθεση συμπλόκου 8	73
6.6. Κρυσταλλικές δομές συμπλόκων Κατηγορίας <i>II</i>	74
6.6.1. Κρυσταλλική δομή συμπλόκου 8	74
6.7. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας <i>II</i>	75
6.7.1. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 7	75
6.7.2. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 8	78
6.8. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας <i>II</i>	82
6.8.1. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 7	82
6.8.2. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 8	83
6.9. Συνθέσεις συμπλόκων Κατηγορίας <i>III</i>	85
6.9.1. Σύνθεση συμπλόκου 9	85
6.9.2. Σύνθεση συμπλόκου 10	86
6.9.3. Σύνθεση συμπλόκου 11	86
6.10. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας <i>III</i>	87
6.10.1. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 9 ..	87
6.10.2. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 10	90

6.10.3. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 11	93
<i>6.11. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας III</i>	96
6.11.1. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 9	96
6.11.2. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 10	97
6.11.3. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 11	97
<i>6.12. Σύνθεσις συμπλόκων Κατηγορίας IV</i>	98
6.12.1. Σύνθεση συμπλόκου 12	98
6.12.2. Σύνθεση συμπλόκου 13	99
6.12.3. Σύνθεση συμπλόκου 14	99
6.12.4. Σύνθεση συμπλόκου 15	100
<i>6.13. Κρυστάλλικές δομές συμπλόκων Κατηγορίας IV</i>	101
6.13.1. Κρυσταλλική δομή συμπλόκου 12	101
<i>6.14. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας IV</i>	102
6.14.1. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 12	102
6.14.2. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 13	106
6.14.3. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 14	108
6.14.4. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 15	111
<i>6.15. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας IV</i>	114
6.15.1. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 12	114
6.15.2. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 13	115
6.15.3. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 14	116
6.15.4. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 15	117
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	119
<i>7.1. Εισαγωγή στις Φωτοκαταλυτικές Μελέτες των συμπλόκων</i>	119
<i>7.2. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας I</i>	119

7.2.1. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 1	119
7.2.2. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 2	121
7.2.3. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 3	121
7.2.4. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 4	122
7.2.5. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 5	123
7.2.6. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 6	128
7.2.7. Σύγκριση καταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας I	132
7.3. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας II	135
7.3.1. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 7	135
7.3.2. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 8	139
7.3.3. Σύγκριση καταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας II	144
7.4. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας III	145
7.4.1. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 9	145
7.4.2. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 10	149
7.4.3. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 11	153
7.4.4. Σύγκριση καταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας III	156
7.5. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας IV	157
7.5.1. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 12	157
7.5.2. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 13	161
7.5.3. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 14	165
7.5.4. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 15	169
7.5.5. Σύγκριση καταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας IV	172
7.6. Σύγκριση Φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των συμπλόκων.....	174
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	177
8.1. Εισαγωγή στις Ηλεκτροκαταλυτικές Μελέτες των συμπλόκων.....	177
8.2. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας I	177
8.2.1. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 1 ...	177

8.2.2. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 2 ...	181
8.2.3. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 3 ...	184
8.2.4. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 4 ...	186
8.2.5. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 5 ...	187
8.2.6. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 6 ...	189
8.2.7. Σύγκριση ηλεκτροκαταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας I	191
8.3. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας II	193
8.3.1. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με τα σύμπλοκα 7 και 8	193
8.4. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας III	198
8.4.1. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 9 ...	198
8.4.2. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 10 .	201
8.4.3. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 11 .	204
8.4.4. Σύγκριση ηλεκτροκαταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας III	206
8.5. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας IV	208
8.5.1. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 12 .	208
8.5.2. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 13 .	211
8.5.3. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 14 .	213
8.5.4. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 15 .	215
8.5.6. Σύγκριση ηλεκτροκαταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας IV	216
8.6. Σύγκριση Ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας των συμπλόκων.....	217
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	219
ΛΕΞΙΚΟ ΑΓΓΛΙΚΗΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	223
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ	225
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	227

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Χάρτης Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας 200 μ.Χ.....	6
---	---

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. α) Οξειδωτικός μηχανισμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. β) αναγωγικός μηχανισμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.....	21
Σχήμα 2. Ομογενής ηλεκτροκατάλυση : α) Κατευθείαν ηλεκτροχημική αντίδραση, β) Ηλεκτροχημική αντίδραση με βάση την αναγωγή του καταλύτη.	25
Σχήμα 3. Χημικώς καταλύομενη ηλεκτροχημική αντίδραση.....	26
Σχήμα 4. Δομές συντονισμού διθειολενικών μεταλλικών συμπλόκων.[6,8,82]	31
Σχήμα 5. Πιθανοί μηχανισμοί παραγωγής υδρογόνου μέσω μέταλλο-υδριδίου.[8,97,98].....	33
Σχήμα 6. Πιθανός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου με [NiFe] υδρογενάσες.[8,9]	36
Σχήμα 7. Πιθανός μηχανισμός ECCE. [8].....	40
Σχήμα 8. Μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου ECEC με τα σύμπλοκα [M(mnt) ₂]. [8].....	40
Σχήμα 9. Μοριακές δομές συμπλόκων Κατηγορίας I, Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)(1), Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο βενζοϊκό οξύ)(2), Ni(2-aminothiophenol)(διάμινο μαλεονιτρίλιο)(3), Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη)(4), [Ni(2,2'-διπυριδίνη)(2-αμινοθειοφαινόλη)](5), [Ni(4,4-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)(2-αμινοθειοφαινόλη)](6).....	59
Σχήμα 10. Μοριακές δομές συμπλόκων Κατηγορίας II, [Ni(2,2'-διπυριδίνη)(2-υδρόξυθειοφαινόλη)] (7), [Ni(4,4-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)(2-υδρόξυθειοφαινόλη)] (8).....	60
Σχήμα 11. Μοριακές δομές συμπλόκων Κατηγορίας III, [Ni(1,10-φαινανθρολίνη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)] (9), [Ni(5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)] (10), [Ni(4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)] (11).....	60
Σχήμα 12. Μοριακές δομές συμπλόκων Κατηγορίας IV, [Ni ₂ (1,10-φαινανθρολίνη) ₂ (2-υδρόξυθειοφαινόλη) ₂] (12), [Ni ₂ (5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη) ₂ (2-υδρόξυθειοφαινόλη) ₂] (13), [Ni ₂ (5,5'-διμέθυλο-2,2'-	

διπυριδίνη) ₂ (2- αμινοθειοφαινόλη) ₂] (14), [Ni ₂ (1,10- φαινανθρολίνη -5,6- διόνη)(2- υδρόξυθειοφαινόλη) ₂] (15).....	61
Σχήμα 13. Μοριακή δομή συμπλόκου 5	62
Σχήμα 14. Μοριακή δομή συμπλόκου 6	63
Σχήμα 15. UV-Vis συμπλόκου 5 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.....	64
Σχήμα 16. IR του συμπλόκου 5	65
Σχήμα 17. ¹ H-NMR του συμπλόκου 5	65
Σχήμα 18. UV-Vis συμπλόκου 6 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.....	66
Σχήμα 19. IR του συμπλόκου 6	67
Σχήμα 20. ¹ H-NMR του συμπλόκου 6	68
Σχήμα 21. HRMS του συμπλόκου 6	68
Σχήμα 22. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου 4 σε DMF (κόκκινο) και σε CH ₃ CN (μαύρο), με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺	69
Σχήμα 23. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου 5 σε DMF, με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺	70
Σχήμα 24. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου 6 σε DMF (μαύρο) και σε CH ₃ CN (κόκκινο), με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺	71
Σχήμα 25. Μοριακή δομή συμπλόκου 7	73
Σχήμα 26. Μοριακή δομή συμπλόκου 8	73
Σχήμα 27. ORTEP του 8 . Θερμικά ελλειψοειδή ζωγραφισμένα με πιθανότητα 50%.	74
Σχήμα 28. UV-Vis συμπλόκου 7 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.....	76
Σχήμα 29. IR του συμπλόκου 7	77
Σχήμα 30. ¹ H-NMR του συμπλόκου 7	77
Σχήμα 31. HRMS του συμπλόκου 7	78
Σχήμα 32. UV-Vis συμπλόκου 8 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.....	79

Σχήμα 33. IR του συμπλόκου 8 .	81
Σχήμα 34. ¹ H-NMR του συμπλόκου 8 .	81
Σχήμα 35. HRMS του συμπλόκου 8 .	82
Σχήμα 36. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου 7 σε DMF (κόκκινο) και σε CH ₃ CN (μαύρο), με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺ .	83
Σχήμα 37. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου 8 σε DMF με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺ ...	84
Σχήμα 38. α. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου 7 σε DMF (μαύρο) και του 8 σε DMF (κόκκινο), με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺ . β. Square wave Voltammetry του συμπλόκου 7 σε DMF (μαύρο) και του 8 σε DMF (κόκκινο), με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με pulse amplitude 50mV και βήμα δυναμικού 20mV. Τα βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺ .	85
Σχήμα 39. Μοριακή δομή συμπλόκου 9 .	86
Σχήμα 40. Μοριακή δομή συμπλόκου 10 .	86
Σχήμα 41. Μοριακή δομή συμπλόκου 11 .	87
Σχήμα 42. UV-Vis συμπλόκου 9 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.	88
Σχήμα 43. Φάσματα IR του συμπλόκου 9 (μαύρο), 10 (κόκκινο) και 11 (μπλέ).	89
Σχήμα 44. ¹ H-NMR του συμπλόκου 9 .	90
Σχήμα 45. HRMS του συμπλόκου 9 .	90
Σχήμα 46. UV-Vis συμπλόκου 10 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.	91
Σχήμα 47. ¹ H-NMR του συμπλόκου 10 .	93
Σχήμα 48. HRMS του συμπλόκου 10 .	93
Σχήμα 49. UV-Vis συμπλόκου 11 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.	94

Σχήμα 50. ¹ H-NMR του συμπλόκου 11	95
Σχήμα 51. HRMS του συμπλόκου 11	96
Σχήμα 52. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου 9 (μαύρο), 10 (μπλέ) και 11 (κόκκινο) σε DMF, με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺	96
Σχήμα 53. Μοριακή δομή συμπλόκου 12	98
Σχήμα 54. Μοριακή δομή συμπλόκου 13	99
Σχήμα 55. Μοριακή δομή συμπλόκου 14	100
Σχήμα 56. Μοριακή δομή συμπλόκου 15	101
Σχήμα 57. ORTEP του 12 . Θερμικά ελλειψοειδή ζωγραφισμένα με πιθανότητα 50%.	101
Σχήμα 58. UV-Vis συμπλόκου 12 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.....	103
Σχήμα 59. IR του συμπλόκου 12	104
Σχήμα 60. ¹ H-NMR του συμπλόκου 12	105
Σχήμα 61. ¹ H-NMR του συμπλόκου 12 σε άμορφη μορφή (γαλάζιο) και σε κρυσταλλική μορφή (κόκκινο).	105
Σχήμα 62. UV-Vis συμπλόκου 13 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.....	106
Σχήμα 63. IR του συμπλόκου 13	107
Σχήμα 64. HRMS του συμπλόκου 13	108
Σχήμα 65. UV-Vis συμπλόκου 14 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.....	109
Σχήμα 66. IR του συμπλόκου 14	110
Σχήμα 67. HRMS του συμπλόκου 14	111
Σχήμα 68. UV-Vis συμπλόκου 15 C= 2,90*10 ⁻⁴ M σε DMF.....	112
Σχήμα 69. IR του συμπλόκου 15	113
Σχήμα 70. ¹ H-NMR του συμπλόκου 15	113
Σχήμα 71. HRMS του συμπλόκου 15	114
Σχήμα 72. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου 12 σε DMF (κόκκινο) και σε CH ₃ CN (μαύρο), με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺	114

Σχήμα 73. Κυκλική βολταμετρία του συμπλόκου 13 σε DMF (αριστερά) και σε CH ₃ CN (δεξιά), με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺	115
Σχήμα 74. Κυκλική βολταμετρία του συμπλόκου 14 σε DMF (αριστερά) και σε CH ₃ CN (δεξιά), με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺	116
Σχήμα 75. Κυκλική βολταμετρία του συμπλόκου 15 σε DMF (αριστερά) και σε CH ₃ CN (δεξιά), με 0,1M TBAPF ₆ , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺	117
Σχήμα 76. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 1 (C=10 ⁻⁵ M)/CdTe A-F (40μM)/TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.....	120
Σχήμα 77. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 1 (C=10 ⁻⁵ M)/CdTe A-F (40μM)/AscOH (C=0.1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.....	120
Σχήμα 78. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 1 (C=10 ⁻⁵ M)/CdTe A-F (40μM)/TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.....	122
Σχήμα 79. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 1 (C=10 ⁻⁵ M)/CdTe A-F (40μM)/AscOH (C=0.1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.....	122
Σχήμα 80. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 5 (C= 2,90*10 ⁻⁴ M) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.	123
Σχήμα 81. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων που περιέχουν 5 (C= 5*10 ⁻⁵ M/ 5*10 ⁻⁶ M/ 5*10 ⁻⁷ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων που περιέχουν 5 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/	

φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση.....	124
Σχήμα 82. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων που περιέχουν 5 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.1M/ 0.5M/ 1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων που περιέχουν 5 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.	125
Σχήμα 83. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 5 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ Φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 5 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ Φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.....	126
Σχήμα 84. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 5 (C=10 ⁻⁵ M)/CdTe A-F (40μM)/TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	127
Σχήμα 85. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 5 (C=10 ⁻⁵ M)/CdTe A-F (40μM)/AscOH (C=0.1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	127
Σχήμα 86. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 6 (C= 2,90*10 ⁻⁴ M) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.	128
Σχήμα 87. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 6 (C= 5*10 ⁻⁵ M/ 5*10 ⁻⁶ M/ 5*10 ⁻⁷ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 6 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση.....	129
Σχήμα 88. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 6 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.1M/ 0.5M/ 1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 6 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.....	130
Σχήμα 89. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 6 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), και προσθήκη	

φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 6 (C= $5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.....	131
Σχήμα 90. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 6 (C= $10^{-5}M$)/CdTe A-F (40μM)/TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	132
Σχήμα 91. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 6 (C= $10^{-5}M$)/CdTe A-F (40μM)/AscOH (C=0.1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	132
Σχήμα 92. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαίσθητοποιητή.	133
Σχήμα 93. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	133
Σχήμα 94. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων.	134
Σχήμα 95. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με TEOA ως δότη ηλεκτρονίων.....	134
Σχήμα 96. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 7 (C= $2,90 \cdot 10^{-4}M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.	135
Σχήμα 97. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 7 (C= $5 \cdot 10^{-5}M$ / $5 \cdot 10^{-6}M$ / $5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 7 (C= $5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση.	136
Σχήμα 98. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 7 (C= $5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.1M/ 0.5M/ 1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 7 (C= $5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.....	137
Σχήμα 99. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 7 (C= $5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β)	

Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 7 (C= $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.....	138
Σχήμα 100. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 7 (C= $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/CdTe A-F (40μM)/TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	139
Σχήμα 101. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 7 (C= $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/CdTe A-F (40μM)/AscOH (C=0.1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	139
Σχήμα 102. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 8 (C= $2,90 \cdot 10^{-4} \text{M}$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.....	140
Σχήμα 103. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 8 (C= $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ / $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ / $5 \cdot 10^{-7} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 8 (C= $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση.	141
Σχήμα 104. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 8 (C= $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.1M/ 0.5M/ 1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 8 (C= $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.....	141
Σχήμα 105. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 8 (C= $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA (C= 0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 0.8 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 8 (C= $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.	142
Σχήμα 106. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 8 (C= $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/CdTe A-F (40μM)/TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	143
Σχήμα 107. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 8 (C= $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/CdTe A-F (40μM)/AscOH (C=0.1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	143

Σχήμα 108. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή.	144
Σχήμα 109. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	144
Σχήμα 110. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαισθητοποιητή και με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων.	145
Σχήμα 111. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαισθητοποιητή και με TEOA ως δότη ηλεκτρονίων.....	145
Σχήμα 112. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 9 ($C= 2,90 \cdot 10^{-4}M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.....	146
Σχήμα 113. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 9 ($C= 5 \cdot 10^{-5}M/ 5 \cdot 10^{-6}M/ 5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 9 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση.	147
Σχήμα 114. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 9 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.1M/ 0.5M/ 1M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 9 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.....	148
Σχήμα 115. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 9 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:45), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 9 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.....	149
Σχήμα 116. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 10 ($C= 2,90 \cdot 10^{-4}M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.....	150
Σχήμα 117. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 10 ($C= 5 \cdot 10^{-5}M/ 5 \cdot 10^{-6}M/ 5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 10 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2	

mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση.	151
Σχήμα 118. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 10 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.1M/ 0.5M/ 1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 10 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (2 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.....	151
Σχήμα 119. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 10 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (2 mM)/ TEOA (C= 0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:45), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 2 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 10 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (2 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.....	152
Σχήμα 120. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 11 (C= 2,90*10 ⁻⁴ M) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.....	153
Σχήμα 121. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 11 (C= 5*10 ⁻⁵ M/ 5*10 ⁻⁶ M/ 5*10 ⁻⁷ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 11 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση.	154
Σχήμα 122. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 11 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.1M/ 0.5M/ 1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 11 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.....	154
Σχήμα 123. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 11 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:45), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 11 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.....	155
Σχήμα 124. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαίσθητοποιητή.	156

Σχήμα 125. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	156
Σχήμα 126. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 12 ($C= 2,90 \cdot 10^{-4}M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.....	157
Σχήμα 127. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 12 ($C= 5 \cdot 10^{-5}M/ 5 \cdot 10^{-6}M/ 5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 12 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση.	158
Σχήμα 128. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 12 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.1M/ 0.5M/ 1M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 12 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.....	158
Σχήμα 129. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 12 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 0.8 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 12 ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA ($C= 0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.	159
Σχήμα 130. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 12 ($C=5 \cdot 10^{-6} M$)/CdTe A-F (40μM)/TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	160
Σχήμα 131. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 12 ($C=5 \cdot 10^{-6} M$)/CdTe A-F (40μM)/AscOH ($C=0.1M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	160
Σχήμα 132. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 13 ($C= 2,90 \cdot 10^{-4}M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.....	161
Σχήμα 133. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 13 ($C= 5 \cdot 10^{-5}M/ 5 \cdot 10^{-6}M/ 5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 13 ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση.	162

- Σχήμα 134.** α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C=5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.1 \text{M}/ 0.5 \text{M}/ 1 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C=5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση..... 162
- Σχήμα 135.** α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C=5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C=5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA ($C=0.5 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg..... 163
- Σχήμα 136.** Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C=5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/CdTe A-F (40 μM)/TEOA ($C=0.5 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση. 164
- Σχήμα 137.** Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C=5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/CdTe A-F (40 μM)/AscOH ($C=0.1 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση. 164
- Σχήμα 138.** Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **14** ($C=2,90 \cdot 10^{-4} \text{M}$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis..... 165
- Σχήμα 139.** α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C=5 \cdot 10^{-5} \text{M}/ 5 \cdot 10^{-6} \text{M}/ 5 \cdot 10^{-7} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C=5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA ($C=0.5 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. 166
- Σχήμα 140.** α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C=5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA ($C=0.1 \text{M}/ 0.5 \text{M}/ 1 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C=5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA ($C=0.5 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση. 166
- Σχήμα 141.** α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C=5 \cdot 10^{-6} \text{M}$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5 \text{M}$)/ DMF: H_2O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 0.8 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C=$

5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.	167
Σχήμα 142. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 14 (C=5*10 ⁻⁶ M)/CdTe A-F (40μM)/TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	168
Σχήμα 143. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 14 (C=5*10 ⁻⁶ M)/CdTe A-F (40μM)/AscOH (C=0.1 M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 120h ακτινοβόληση.	168
Σχήμα 144. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 15 (C= 2,90*10 ⁻⁴ M) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.....	169
Σχήμα 145. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 15 (C= 5*10 ⁻⁵ M/ 5*10 ⁻⁶ M/ 5*10 ⁻⁷ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση.	170
Σχήμα 146. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.1M/ 0.5M/ 1M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H ₂ O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.....	170
Σχήμα 147. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ Φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.5 M)/ DMF: H ₂ O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 0.8 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)/ Φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA (C=0. 5M)/ DMF: H ₂ O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.	171
Σχήμα 148. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή.	172
Σχήμα 149. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.	172
Σχήμα 150. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.	173
Σχήμα 151. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαισθητοποιητή και με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων.	173

Σχήμα 152. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με ΤΕΟΑ ως δότη ηλεκτρονίων.....	174
Σχήμα 153. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαίσθητοποιητή.	175
Σχήμα 154. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	175
Σχήμα 155. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων.	176
Σχήμα 156. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με ΤΕΟΑ ως δότη ηλεκτρονίων.....	176
Σχήμα 157. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 1 (0.5 mM) σε DMF με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA ως δότη πρωτονίων (0-1.5 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα σαν ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.[1].....	178
Σχήμα 158. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 1 (0.5 mM) σε DMF με 1.5 eq TFA με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (50 mV/s-1000 mV/s) σαν δότη πρωτονίων TFA (0-1eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ . [1].....	179
Σχήμα 159. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου 1 με την προσθήκη α. 0- 0.8 eq TFA β. 0- 10 eq Acetic Acid. [1].....	180
Σχήμα 160. Προτεινόμενος μηχανισμός της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου 1 με τη χρήση DFT υπολογισμών. [1]	180
Σχήμα 161. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου 1 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.	181
Σχήμα 162. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 2 (0.5 mM) σε DMF με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0-1 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως	

αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s. [1].....	182
Σχήμα 163. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 2 (0.5 mM) σε DMF με 1.5 eq TFA με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (50 mV/s-1000 mV/s) σαν δότη πρωτονίων TFA (0.8 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ . [1].....	182
Σχήμα 164. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου 2 με την προσθήκη 0- 10eq TFA. [1].....	183
Σχήμα 165. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου 2 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.	184
Σχήμα 166. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 3 (0.5 mM) σε DMF με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0-0.7 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s. [1].....	185
Σχήμα 167. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 3 (0.5 mM) σε DMF με 1.5 eq TFA με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (50 mV/s-4000 mV/s) σαν δότη πρωτονίων TFA (0.8 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ . [1].....	185
Σχήμα 168. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου 3 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.	186
Σχήμα 169. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου 2 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.	187
Σχήμα 170. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 5 (0.5 mM) σε DMF με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0-0.7 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt	

ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.....	188
Σχήμα 171. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 5 (0.5 mM) σε DMF με 10 eq TFA με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s-1200 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺	188
Σχήμα 172. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου 5 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.	189
Σχήμα 173. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 6 (0.5 mM) σε DMF με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0-10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.....	190
Σχήμα 174. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 6 (0.5 mM) σε DMF με 10 eq TFA με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (50 mV/s-4000 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺	190
Σχήμα 175. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου 6 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.	191
Σχήμα 176. Σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I.....	192
Σχήμα 177. Σύγκριση των υπερδυναμικών των συμπλόκων της Κατηγορίας I.	192
Σχήμα 178. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	192
Σχήμα 179. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου α. 7 (1 mM) β. 8 (1mM) σε DMF με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως	

ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s. [4].....	193
Σχήμα 180. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου α. 7 (10 ⁻⁴ M) και β. 8 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.....	195
Σχήμα 181. Κυκλικά βολταμμογραφήματα (διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα 40mM TFA, με προσθήκη α. 0.6mM-2.4mM του συμπλόκου 7 και β. 0.6mM-2.4mM του συμπλόκου 8 με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. [4].....	195
Σχήμα 182. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου α. 7 β. 8 σε DMF με 10 eq TFA με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s-1200 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ . [4]	196
Σχήμα 183. Rinse test τριών σταδίων του συμπλόκου α. 7 και β. 8 σε DMF. [4]	197
Σχήμα 184. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων α. 7 και β. 8 με την προσθήκη 0- 10eq TFA. [4]	197
Σχήμα 185. Προτεινόμενος μηχανισμός CEC για την παραγωγή υδρογόνου με τα σύμπλοκα 7 και 8	198
Σχήμα 186. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 9 σε DMF με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.....	199
Σχήμα 187. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου 9 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V. 199	199
Σχήμα 188. Κυκλικά βολταμμογραφήματα (διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα 40mM TFA, με προσθήκη 0.6mM-2.4mM του συμπλόκου 9 με	

ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. 200

Σχήμα 189. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **9** σε DMF με 10 eq TFA με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s- 1200 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα σαν ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ 201

Σχήμα 190. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **10** σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα σαν ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s..... 201

Σχήμα 191. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **10** (10^{-4} M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V. 202

Σχήμα 192. Κυκλικά βολταμμογραφήματα (διορθωμένα ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα 40mM TFA, με προσθήκη 0.6mM-2.4mM του συμπλόκου **10** με ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. 202

Σχήμα 193. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **10** σε DMF με 10 eq TFA με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s- 1200 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ 203

Σχήμα 194. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **11** σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s..... 204

Σχήμα 195. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **11** (10^{-4} M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V. 205

Σχήμα 196. Κυκλικά βολταμμογράφημα (διορθωμένα ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα 40mM TFA, με προσθήκη 0.6mM-2.4mM του συμπλόκου 11 με ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο.	205
Σχήμα 197. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 11 σε DMF με 10 eq TFA με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s- 1200 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα σαν ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt σαν αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺	206
Σχήμα 198. Σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας III.....	207
Σχήμα 199. Σύγκριση των υπερδυναμικών των συμπλόκων της Κατηγορίας III.	207
Σχήμα 200. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	207
Σχήμα 201. Προτεινόμενος μηχανισμός καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της κατηγορίας III.	208
Σχήμα 202. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 12 σε DMF με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.....	209
Σχήμα 203. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 12 σε DMF με 10 eq TFA με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s- 4000 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺	209
Σχήμα 204. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου 12 με την προσθήκη 0- 10eq TFA.	210
Σχήμα 205. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου 12 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.	211
Σχήμα 206. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 13 σε DMF με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10	

ea) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.....	212
Σχήμα 207. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 13 σε DMF με 10 eq TFA με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s- 4000 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺	212
Σχήμα 208. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου 13 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.	213
Σχήμα 209. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 14 σε DMF με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.....	214
Σχήμα 210. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 14 σε DMF με 10 eq TFA με n-Bu ₄ PF ₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s- 4000 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc ⁺	214
Σχήμα 211. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc ⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου 14 (10 ⁻⁴ M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.	215
Σχήμα 212. Σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας IV.....	216
Σχήμα 213. Σύγκριση των υπερδυναμικών των συμπλόκων της Κατηγορίας IV.	216
Σχήμα 214. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	217
Σχήμα 215. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	217
Σχήμα 216. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων.	218
Σχήμα 217. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	219

Σχήμα 218. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	220
Σχήμα 219. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	221
Σχήμα 220. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	221
Σχήμα 221. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.....	221

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Οξέα και οι σταθερές ιονισμού (pK_a) τους σε διάφορους διαλύτες σε θερμοκρασία 25°C.[38,40–43].....	27
Πίνακας 2. Δομές διθειολενικών συμπλόκων. [8,51]	36
Πίνακας 3. Δομές ετεροληπτικών διθειολενικών συμπλόκων.....	45
Πίνακας 4. Δομές θειολικών συμπλόκων.....	46
Πίνακας 5. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο 5	63
Πίνακας 6. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 5	64
Πίνακας 7. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο 6	66
Πίνακας 8. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 6	67
Πίνακας 9. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο 7	75
Πίνακας 10. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 7	76
Πίνακας 11. Τέστ διαλυτότητας για το σύμπλοκο 8	79
Πίνακας 12. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 8	80
Πίνακας 13. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο 9	87
Πίνακας 14. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 9	88
Πίνακας 15. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο 10	91
Πίνακας 16. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 10	91
Πίνακας 17. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο 11	93
Πίνακας 18. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 11	94
Πίνακας 19. Τέστ διαλυτότητας για το σύμπλοκο 12	102
Πίνακας 20. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 12	103
Πίνακας 21. Τέστ διαλυτότητας για το σύμπλοκο 13	106
Πίνακας 22. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 13	106
Πίνακας 23. Τέστ διαλυτότητας για το σύμπλοκο 14	108

Πίνακας 24. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 14	109
Πίνακας 25. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο 15	111
Πίνακας 26. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου 15	112
Πίνακας 27. Ηλεκτροκαταλυτικά αποτελέσματα των συμπλόκων.....	217

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σύμφωνα με τα σύγχρονα ενεργειακά δεδομένα φαίνεται η τεράστια εξάρτηση της ανθρωπότητας από τα ορυκτά καύσιμα. Με την συνεχόμενη αύξηση της κατανάλωσης και την ταυτόχρονη μείωση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων μέχρι σήμερα, είναι επιτακτική ανάγκη, η ανάπτυξη των εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Οι κύριοι υποψήφιοι ως εναλλακτικές βιώσιμες λύσεις φαίνεται να είναι το Υδρογόνο ή η μεθανόλη. Το υδρογόνο θεωρείται ο ενεργειακός φορέας που αναμένεται να διαδραματίσει τον κυριότερο ρόλο προς την επίλυση του ενεργειακού προβλήματος, για τον λόγο αυτό έχει αποσπάσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ενός μεγάλου πλήθους ερευνητικών ομάδων. Η «Οικονομία του Υδρογόνου» αποτελεί ένα διεθνές οικονομικό και κοινωνικό καθεστώς όπου οι επιστήμονες που το επικροτούν πιστεύουν ότι το υδρογόνο θα διαδραματίζει ισχυρό ρόλο, αντίστοιχο των ορυκτών καυσίμων, ως ο ενεργειακός φορέας της ανθρωπότητας.[5]

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι για τη μετάβαση στην οικονομία του υδρογόνου απαιτείται η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου από το νερό με χρήση ως πηγής ενέργειας την ηλιακή ενέργεια. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, απαιτείται αποτελεσματική σύνθεση ενός καταλύτη που μπορεί να προάγει την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER). Μονοπυρηνικά σύμπλοκα με μέταλλα μεταπτώσεως που φέρουν μη αθώους (non-innocent ligands) υποκαταστάτες αποτελούν το μέλλον των καταλυτών και έχουν αναφερθεί αρκετοί που μπορούν να δράσουν ως αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες και ηλεκτροκαταλύτες για την αναγωγή των πρωτονίων.[4],[5] Μια λεπτομερής κατανόηση των στοιχειωδών βημάτων του σχηματισμού υδρογόνου επιτρέπει σε κάποιον να αντλήσει σχέσεις δομής-ιδιότητας που μπορούν να καθοδηγήσουν το μελλοντικό σχεδιασμό καταλυτών.

Για τον λόγο αυτό στην παρούσα διδακτορική διατριβή αποφασίσαμε να διερευνήσουμε τον σχεδιασμό, την σύνθεση και την μέτρηση της καταλυτικής απόδοσης ως προς την παραγωγή υδρογόνου νέων συμπλόκων του Ni(II) με μη αθώους υποκαταστάτες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. Εισαγωγή

Σε μια προσπάθεια βελτίωσης της ποιότητας του αέρα και της ατμόσφαιρας, πολλοί ειδικοί υποστηρίζουν τη χρήση του υδρογόνου ως ενεργειακού φορέα. Η απεξάρτηση από το πετρέλαιο και η εξασφάλιση ανανεώσιμων και οικονομικά προσιτών πηγών ενέργειας αποτελούν ανάμεσα σε άλλους τους δύο βασικούς πυλώνες της μελλοντικής ανάπτυξης.[8–10] Το υδρογόνο προτείνεται από πολλούς ειδικούς ως εναλλακτικό καύσιμο, γιατί έχει τα στοιχεία για την αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος. Ως ενεργειακός φορέας παράγει μηδενικές εκπομπές ρύπων, μπορεί να παράγεται χωρίς να εξαντλείται και για την παραγωγή του μπορεί να χρησιμοποιηθούν διάφορες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή. Σε πολλές χώρες ο τομέας της αυτοκινητοβιομηχανίας ηγείται στην ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, προσπαθώντας να βρουν πιθανές απαντήσεις σε προκλήσεις παραγωγής, αποθήκευσης και διανομής.[11]

Υπάρχουν πολλές προτεινόμενες μέθοδοι για την μετάβαση στο υδρογόνο ως πηγή ενέργειας. Ορισμένοι προτιμούν την μετάβαση της ανθρωπότητας άμεσα σε υποδομές υδρογόνου, ενώ άλλοι υποστηρίζουν θερμά την ύπαρξη μιας μεταβατικής περιόδου με τη χρήση τεχνολογίας κυψελών καυσίμου υδρογόνου. Παρόλο που η μετάβαση στην οικονομία του υδρογόνου περιλαμβάνει προβλήματα, δεν υπάρχει αμφιβολία ότι το υδρογόνο είναι η πηγή ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί τον 21ο αιώνα. [11]

1.2. Το παράδειγμα της Αρχαίας Ρώμης

Η άνοδος και η πτώση της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας είναι ένα πολυσυζητημένο ιστορικό φαινόμενο, αλλά εξετάζοντας την ως φυσικό φαινόμενο δεν αποτελεί έκπληξη η πτώση της. Στην ακμή της είχε πάνω από 60 εκατομμύρια κατοίκους και η έκταση της ήταν από το σημερινό Ηνωμένο Βασίλειο ως τον Περσικό Κόλπο[12] (Εικόνα 2).



Εικόνα 1. Χάρτης Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας 200 μ.Χ.

Από τον 2^ο αιώνα μ.Χ. συγκεκριμένες πολιτικές αποφάσεις οδήγησαν σε εξεγέρσεις στις επαρχίες της και διαμάχες ανάμεσα σε πιστούς στον αυτοκράτορα και μη. Η Ρωμαϊκή αυτοκρατορία κατέπεσε τελικά το 476 μ.Χ. αλλά όπως υποστηρίζουν οι ιστορικοί όχι από διαμάχες στο εσωτερικό,[13,14] αλλά ο κυριότερος λόγος ήταν και ο λόγος που πέφτουν όλες οι αυτοκρατορίες, η έλλειψη αξιόπιστης πηγής ενέργειας. Ανέκαθεν η παραγωγή, η διαχείριση και η διανομή ενέργειας είναι ο κύριος κορμός μιας κοινωνίας. Στην αρχαία Ρώμη η βασική πηγή ενέργειας ήταν το φαγητό, για την σίτιση των σκλάβων και την χρήση τους ως “ενεργειακές πηγές” για την μεταλλουργία, την ναυσιπλοΐα και την συντήρηση της επεκτατικής της πολιτική. Οι σκλάβοι , εκτός από ανήθικη πηγή ενέργειας, ήταν και φτωχή πηγή ενέργειας σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα που ήταν προσβάσιμα. Επίσης σημαντικό ρόλο στην πτώση της διαδραμάτισε και η πολύπλοκη δομή της αυτοκρατορίας, όπου μια από τις βασικές αρχές του σύμπαντος είναι η τάση του να μετατρέπεται καταστάσεις με συνοχή και πολυπλοκότητα σε καταστάσεις που επικρατεί η τυχαιότητα και ο θόρυβος. Όλα τα πράγματα με την πάροδο του χρόνου φθείρονται και καταρρέουν, η μόνη λύση είναι η εισαγωγή ενέργειας στα συστήματα για να διατηρηθεί η πολυπλοκότητα τους. Στην περίπτωση της Ρώμης, όσο αυξάνονταν τα εδάφη και η πολυπλοκότητα της αυτοκρατορίας, αυξανόταν και η ζήτηση για ενέργεια που θα διατηρούσε το σύστημα σε τάξη, άρα και η ζήτηση για νέους σκλάβους. Έχοντας υπόψιν την ανωτέρω λογική η Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία ήταν

καταδικασμένη εξαρχής στην πτώση της, από την μέρα που ήταν αρκετά μεγάλη σε εδάφη και αρκετά πολύπλοκη σε γραφειοκρατικό καθεστώς, η ενέργεια συντήρησης της είχε ήδη αρχίσει να υπερβαίνει την διαθέσιμη ενέργεια. Το παράδειγμά της Ρώμης είναι ένας παραλληλισμός με το σήμερα όπου αυτό το τεράστιο οικοδόμημα της ανθρωπότητας με τις νέες τεχνολογίες και τις μεγαλουπόλεις 'τεντώνει' το ενεργειακό ισοζύγιο και ο μόνος λόγος που δεν έχει καταρρεύσει είναι η επιστημονική εξέλιξη ως προς την αύξηση της απόδοσης της εισροής ενέργειας στο σύστημα. Συμπερασματικά βαδίζουμε στα χνάρια της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας αν δεν αλλάξουμε σύντομα πηγή ενέργειας, γιατί έρχεται η στιγμή όπου για να αντλήσουμε ένα βαρέλι πετρέλαιο θα είναι πιο ενεργοβόρο από την χρήση του. Η στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δεν είναι κάποιο κίνημα για να μειώσουμε την υπερθέρμανση του πλανήτη, αλλά είναι το βήμα που πρέπει να κάνει ο πολιτισμός μας για να επιβιώσει και να εξελιχθεί.

1.3. Ενθαρρύνοντας την αλλαγή

Η ρύπανση απειλεί τη ζωή όπως την γνωρίζουμε, επιταχύνοντας την κλιματική αλλαγή και προκαλώντας πολλά προβλήματα υγείας στους ανθρώπους. Μια μεγάλη πηγή ρύπανσης είναι οι εκπομπές από τον αυξανόμενο αριθμό οχημάτων με βενζινοκινητήρα.

Τα προσωπικά οχήματα μετακίνησης με βενζινοκινητήρα, σύμφωνα με έρευνα των καταναλωτών των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής[15], αποτελούν ένα από τα πιο ευρέως περιουσιακά στοιχεία των ανθρώπων. Πάνω από το 85% των νοικοκυριών κατέχουν αυτοκίνητα, ακόμη και σε αστικές περιοχές όπου οι πόλεις επένδυσαν εκατομμύρια δολάρια σε μαζική μεταφορά με την ελπίδα να μειώσουν την κυκλοφοριακή συμφόρηση και τα σχετικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Οι πολίτες όμως παρά τις προσπάθειες των κρατών φάνηκαν απρόθυμοι να παραιτηθούν από την ελευθερία και την ανεξαρτησία του ιδιωτικού οχήματος. Τα βενζινοκίνητα οχήματα εκτός από τα αέρια του θερμοκηπίου, εκπέμπουν και τοξίνες που συμβάλλουν σε προβλήματα υγείας, μέσω της υποτίμησης της ποιότητας του αέρα. Η ποιότητα του αέρα, μετράται από τον Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος[16] και βασίζεται στην μέτρηση των έξι βασικών ρύπων.

Οι κυριότερες πηγές ρύπων προέρχονται, εκτός από τα αυτοκίνητα, από τα εργοστάσια και από μονάδες παραγωγής ενέργειας. Εξαιρετικά σημαντικό κρίνεται το πρόβλημα των αυξανόμενων ποσοτήτων των αερίων που απελευθερώνονται καθημερινά στην ατμόσφαιρα. Τα αέρια του θερμοκηπίου παράγονται κατά κύριο λόγο από την καύση υδρογονανθράκων και παγιδεύουν τη θερμότητα στην ατμόσφαιρα, αυξάνοντας την θερμοκρασία του πλανήτη οδηγώντας σε αστάθεια του οικοσυστήματος.

Στατιστικά δεν φαίνεται στο μέλλον μείωση των εκπομπών του αέριου του θερμοκηπίου αν δεν μεταβούμε ως ανθρωπότητα σε μια πιο πράσινη καθημερινότητα. Αρχικά θα πρέπει να μειωθούν τα βενζινοκίνητα οχήματα αλλά και η χρήση ορυκτών καυσίμων γεγονός που θα αναβαθμίσει κατά πολύ την ποιότητα του αέρα των πόλεων.[17]

Οι κατασκευαστικές εταιρείες αυτοκινήτων αλλά και οι εταιρείες επεξεργασίας και άντλησης ορυκτών καυσίμων λόγω πιέσεων που δέχονται από την διεθνή κοινότητα προσπαθούν να μεταβούν σε πιο πράσινες λύσεις με σκοπό την μείωση των αερίων του θερμοκηπίου. Γίνεται σαφές ότι χωρίς εναλλακτικές λύσεις στο ενεργειακό ζήτημα, πιθανότατα ο πλανήτης Γη στο μέλλον να μην είναι βιώσιμος.

1.4. Εναλλακτικές πηγές ενέργειας

Το Κέντρο Δεδομένων Εναλλακτικών Καυσίμων[16] απαριθμεί τα πιο κοινά εναλλακτικά καύσιμα που είναι γνωστά και έχουν τεθεί σε εμπορική χρήση:

- Αρχικά θα αναφερθούμε στο φυσικό αέριο που χρησιμοποιείται αρκετά χρόνια ως εναλλακτικό καύσιμο θέρμανσης και μεταφοράς. Μπορεί να παραχθεί από τις υπάρχουσες υποδομές ορυκτών καυσίμων χωρίς περαιτέρω επιβάρυνση και είναι άμεσα διαθέσιμο στους τελικούς χρήστες μέσω της υπάρχουσας υποδομής κοινής ωφέλειας. Το φυσικό αέριο θεωρείται αρκετά αβλαβές και “πράσινο” καύσιμο και παράγει σημαντικά λιγότερους ρύπους από τα ορυκτά καύσιμα. Το φυσικό αέριο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα όχημα χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες το συμπιεσμένο φυσικό αέριο (CNG) και στο υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG).

- Το LPG ή αλλιώς προπάνιο αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη εναλλακτική πηγή ενέργειας λόγω της ήδη υπάρχουσας δομής αγωγών, επεξεργασίας του αλλά και αποθήκευσής του που υπάρχει. Εκτός από τη δυνατότητα άμεσης διάθεσης στο ευρύ κοινό, το LPG παράγει λιγότερες εκπομπές από ό,τι το πετρέλαιο, αλλά όχι μηδενικές γεγονός που δεν το καθιστά ως μια βέλτιστη λύση. Η παραγωγή του γίνεται μέσω της επεξεργασίας του φυσικού αερίου αλλά και της διύλισης αργού πετρελαίου.
- Το βιοντίζελ είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο που παράγεται κυρίως από φυτικά και ζωικά έλαια. Δεν παράγει ατμοσφαιρικούς ρύπους, είναι ασφαλές κατά την χρήση του ως καύσιμο αλλά και βιο-αποικοδομήσιμο με αποτέλεσμα να μην επιβαρύνει τον πλανήτη.
- Η ηλεκτρική ενέργεια φαντάζει ως μια πολύ εφικτή λύση για μια προσωρινή απαγκίστρωση από τα ορυκτά καύσιμα, τροφοδοτώντας τις μπαταρίες αλλά και τα οχήματα κυψελών καυσίμου. Στα σύγχρονα ηλεκτρικά οχήματα που φέρουν μπαταρίες, η ηλεκτρική ενέργεια αποθηκεύεται σε μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας, όπως μια μπαταρία, με κυριότερο πρόβλημα της τεχνολογίας αυτής την περιορισμένη χωρητικότητα αποθήκευσης και ότι η φόρτιση τους πρέπει να αναπληρώνεται με την τοποθέτηση του οχήματος σε ηλεκτρική πηγή. Ο ηλεκτρισμός για την επαναφόρτιση των μπαταριών μπορεί να προέρχεται από το υπάρχον ηλεκτρικό δίκτυο ή από καταναμημένες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή ή η αιολική ενέργεια.
- Υπάρχουν διάφορες αλκοόλες που έχουν χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικά καύσιμα με την αιθανόλη να αποτελεί ένα από αυτά. Μπορεί να παραχθεί με τη ζύμωση και την απόσταξη καλλιεργειών αμύλου που μετατρέποντας τα σε απλά σάκχαρα. Για την παραγωγή της χρησιμοποιούνται διάφορα αποθέματα ζωοτροφών όπως το καλαμπόκι, το κριθάρι και το σιτάρι. Η βιο-αιθανόλη που παράγεται κυρίως από την "κυτταρινική βιομάζα", μπορεί να βρεθεί σε δέντρα και χόρτα. Στα σύγχρονα ενεργειακά δεδομένα η αιθανόλη χρησιμοποιείται συνήθως για να βελτιώσει τη ποιότητα των ορυκτών καυσίμων.

- Μια ακόμα αλκοόλη που χρησιμοποιείται ως καύσιμο είναι η μεθανόλη, επίσης γνωστή ως αλκοόλη ξύλου, έχει χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο σε οχήματα ευέλικτου καυσίμου M85 (μείγμα μεθανόλης 85% και βενζίνης 15%). Ωστόσο, λόγω μεγάλης επικινδυνότητας αλλά και αυξημένου κόστους που απέφερε μειωμένη ζήτηση, δεν χρησιμοποιούνται πλέον οχήματα με μεθανόλη.
- Υπάρχουν και οι τεχνολογίες αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας χρησιμοποιώντας το φως του ήλιου για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού. Κυριότερος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών, που αξιοποιούν την ηλιακή ενέργεια μετατρέποντάς την σε ηλεκτρική ενέργεια. Η χρήση ηλιακής ενέργειας απευθείας σε οχήματα με κινητήρα αποτελεί θέμα κυρίως ερευνητικού ενδιαφέροντος λόγω του μεγάλου κόστους του.
- Το υδρογόνο (H_2) είναι σχεδόν δεδομένο ότι θα διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των μεταφορών. Οχήματα με κινητήρα εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούν το υδρογόνο σε ένα μίγμα με φυσικό αέριο (Hythane) έχουν ήδη κατασκευαστεί και αναμένεται η εμπορική τους διαθεσιμότητα. Μια ακόμα νέα τεχνολογία στον τομέα του υδρογόνου, είναι τα PEM, δηλαδή κυψέλες καυσίμου με μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων, που παράγουν αρκετό ρεύμα, ικανό να τροφοδοτήσει ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο λύνοντας το ενεργειακό πρόβλημα.

Από αυτά τα εναλλακτικά καύσιμα, το υδρογόνο φαίνεται να είναι σήμερα το πλέον εμπορικά βιώσιμο.

1.5. Η περίπτωση του Υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι ένα άοσμο, άχρωμο, άγευστο και μη δηλητηριώδες αέριο και ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία του σύμπαντος. Σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης παράγει σχεδόν μηδενικούς ρύπους και το παραπροϊόν που παράγεται είναι το νερό. Διάφορα διαστημικά προγράμματα έχουν χρησιμοποιήσει το υδρογόνο ως καύσιμο σε ένα ηλεκτρικό σύστημα που ονομάζεται Electronic Power System (EPS). Το EPS παράγει την ενέργεια που χρειάζεται η καμπίνα του διαστημοπλοίου και το παραπροϊόν του συστήματος που είναι το νερό είναι καθαρό και μπορεί να καταναλωθεί από το πλήρωμα. Το υδρογόνο αποτελεί

φορέα της ενέργειας και όχι πρωτογενή πηγή αντίστοιχα με τον ηλεκτρισμό. Ως φορέας ενέργειας χρειάζεται μια πρωτογενή πηγή για να παραχθεί όπως ο ήλιος, το φυσικό αέριο και η βενζίνη. Το υδρογόνο ως αέριο μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις μέσω αγωγών τόσο φθηνά όσο και η ηλεκτρική ενέργεια.[18] Επιπλέον, το υδρογόνο ως χημικό καύσιμο έχει πολύ μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών από εκείνα που χρησιμοποιούν ηλεκτρισμό ενώ ταυτόχρονα δεν μολύνει το περιβάλλον.[18] Ως εναλλακτική λύση καυσίμου, το υδρογόνο έχει υποστηριχθεί σε ορισμένους κύκλους από τη δεκαετία του 1930, ωστόσο, η πρόοδος και η αποδοχή του είναι αργή. Η προσφορά είναι ατελείωτη και, ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής, δεν θα στερήσει τη γη από άλλους μη ανανεώσιμους πόρους. Τι οδηγεί την μετάβαση στην επόμενη γενιά καυσίμων, σύμφωνα με τον Seth Dunn,[19] υπάρχουν τρεις βασικοί παράγοντες : Η ενεργειακή ασφάλεια, η μόλυνση και τα οφέλη της χρήσης του υδρογόνου στην κλιματική αλλαγή.

1.5.1. Ενεργειακή Ασφάλεια

Το ενεργειακό πρόβλημα δεν αφορά το αν θα μπορούμε να βρούμε πετρέλαιο όσο το αν θα υπάρχουν επαρκείς προμήθειες σε προσιτές τιμές. Για τις χώρες οι οποίες εισάγουν το μεγαλύτερο ποσοστό του πετρελαίου τους, η διαθεσιμότητα και η τιμή του αποτελούν μεγάλα αγκάθια στην οικονομία τους. Με την συνεχόμενη μείωση των αποθεμάτων του πετρελαίου είναι σαφές ότι η απαγκίστρωση από τις χώρες παραγωγής του πετρελαίου αποτελεί σημαντικό στόχο για πολλές χώρες. Υπάρχουν διαφορετικές απόψεις σχετικά με το χρονικό πλαίσιο της μετάβασης στις εναλλακτικές πηγές καυσίμου, αλλά ένα είναι δεδομένο, ότι η παραγωγή πετρελαίου θα φτάσει στο μέγιστο μέχρι το 2040 ενώ τα αποθέματα φαίνεται να εξαντλούνται έως το 2067.[20] Το υδρογόνο είναι η καλύτερη διαθέσιμη σήμερα τεχνολογία που μπορεί να προσφέρει την υπόσχεση ότι θα λύσει τα προβλήματα που προκαλεί ο κινητήρας εσωτερικής καύσης.

1.5.2. Μόλυνση

Οι χώρες με τις μεγαλύτερες βιομηχανίες έχουν πολύ υψηλότερα από τα αποδεκτά όρια ρύπων που ορίζει η συμφωνία που έχει γίνει για την προστασία του περιβάλλοντος. Η ατμοσφαιρική ρύπανση σύμφωνα με έρευνες που έχουν διεξαχθεί συμβάλλει σε 500.000 πρόωρους θανάτους ετησίως, γεγονός που δείχνει την ανάγκη για αλλαγή.[19] Μεγαλύτερο κίνδυνο για την αύξηση των προβλημάτων της υγείας των πολιτών τους έχουν τα μεγάλα αστικά κέντρα λόγω του επιπέδου των εκπομπών. Δεδομένου ότι αναμένεται ότι ο αριθμός των οχημάτων θα συνεχίσει να αυξάνεται, τα επίπεδα εκπομπών θα αυξηθούν παρά τις προσπάθειες βελτίωσης των συστημάτων ρύπανσης. Εάν σταδιακά υπάρξει η μετάβαση σε οχήματα με πιο πράσινα καύσιμα, όπως αυτά που προαναφέρθηκαν μπορεί να οδηγήσει σε δραματικές μειώσεις εκπομπών, γεγονός που θα ωφελήσει τόσο την οικονομία των κρατών μέσω της βελτιστοποίησης της υγείας των πολιτών όσο και τον πλανήτη.

1.5.3. Οφέλη της Χρήσης του Υδρογόνου στην Κλιματική Αλλαγή

Σύμφωνα με περιβαντολογικές έρευνες, η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται στο περιβάλλον συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη, αλλάζοντας το κλιματικό ισοζύγιο. Ο πλανήτης Αφροδίτη αποτελεί απόδειξη του ανωτέρω ισχυρισμού αφού περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα με αποτέλεσμα να είναι εξαιρετικά καυτός, ενώ ο Άρης που περιέχει μικρές συγκεντρώσεις έχει πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Τα στοιχεία αποδεικνύουν ότι οι αλλαγές στις καιρικές συνθήκες έχουν ήδη αρχίσει. Η θερμοκρασία του πλανήτη αυξάνόταν κατά μέσο όρο κατά 0,06 °C το χρόνο κατά τη διάρκεια του 20ου αιώνα με τη δεκαετία του 2000 να είναι η θερμότερη δεκαετία.[19] Το 2001, τα Ηνωμένα Έθνη, δήλωσαν το εξής: "για περίπου χίλια χρόνια πριν από τη Βιομηχανική Επανάσταση, το ποσό των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα παρέμεινε σχετικά σταθερό". Καθοριστικό ρόλο στην καταστροφή του περιβάλλοντος διαδραμάτισε η βιομηχανική επανάσταση, όπου η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα αυξήθηκε κατά 30%. Από το 1760 όπου άρχισε η βιομηχανική επανάσταση και μετά η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα συνεχίζει να αυξάνεται σε ποσοστό 0,4% ετησίως, κυρίως λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων και της

αποδάσωσης.[21] Οι καθημερινές συνήθειες των σύγχρονων ανθρώπων, η καταστροφή των δασών και η υπερεκμετάλλευση των γεωργικών επιφανειών της γης έχουν αναμφισβήτητα συνεισφέρει σε ένα μεταβαλλόμενο κλίμα με τον καιρό να γίνεται όλο και πιο έντονος, με αύξηση των πλημμυρών και των ξηρασιών. Όπως περιγράφεται από έκθεση του διακυβερνητικού συμβουλίου για την κλιματική αλλαγή (IPCC), θα χρειαστούν έντονες πολιτικές δράσεις που θα οδηγήσουν σε χαμηλότερες εκπομπές ρύπων, για να σωθεί το περιβάλλον. Οι πολιτικές αποφάσεις θα πρέπει να ανακαταλείμουν του πόρους που παρέχονται για την ενέργεια με σκοπό τους μηδενικούς ρύπους και την αλλαγή της άποψης του γενικού κοινού για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Αποτελεί τουλάχιστον περίεργο ότι η πλειοψηφία των αναπτυξιακών πόρων δίδεται στους ορυκτούς πόρους, ενώ οι βιώσιμες εναλλακτικές πηγές καυσίμων δεν χρηματοδοτούνται. Χαρακτηριστικό αποτελεί το εκατονταπλάσιο ποσό χρημάτων που δαπανούν για τις διαδικασίες εξόρυξης και διύλισης του πετρελαίου οι παραδοσιακές βιομηχανίες καυσίμων σε σχέση με τις συγκριτικά μηδαμινές επενδύσεις στην έρευνα και στην ανάπτυξη των εναλλακτικών καυσίμων. Η τεχνολογία για την μετάβαση σε περιβάλλον υδρογόνου θα χρειαζόταν περίπου 10 χρόνια ώστε να γίνει βιώσιμη λύση με τα ίδια ποσοστά χρηματοδότησης που παρέχονται στα ορυκτά καύσιμα. Το φυσικό αέριο μπορεί να διαδραματίσει βασικό ενδιάμεσο ρόλο, όπως και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως ο άνεμος, το νερό και η ηλιακή ενέργεια. Όπως έχει αναφερθεί από διάφορες επιστημονικές ομάδες το τελικό βήμα είναι η μετάβαση στην τεχνολογία του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας. Η IPCC πιστεύει ακράδαντα ότι η ύπαρξη ενός συστήματος υδρογόνου με σχεδόν μηδενικές εκπομπές θα παρέχει στην κοινωνία την ικανότητα να επιτύχει μεγάλες μειώσεις των εκπομπών CO₂ και να συμβάλει στον περιορισμό του επιπέδου του CO₂ στην ατμόσφαιρα σε διπλάσιο του προβιομηχανικού επιπέδου. Συνοψίζοντας, φαίνεται ότι η εκμετάλλευση του υδρογόνου είναι το καθοριστικό βήμα προς την κατεύθυνση της επόμενης γενιάς καυσίμων, δεδομένων των τριών σημαντικών παραγόντων που αναφέρθηκαν από τον Dunn.[19]

1.5.4. Οπτική του γενικού κοινού ως προς την χρήση του Υδρογόνου

Η καταστροφή του Hindenberg το 1937 πήγε το πλανήτη πίσω όσον αφορά την εκμετάλλευση του υδρογόνου. Για πολλούς, υπάρχει μια σχέση αιτίας-αποτελέσματος μεταξύ του υδρογόνου και της καταστροφής του Hindenberg το 1937.[19] Αυτό που πιστεύεται από το γενικό κοινό είναι ότι η έκρηξη προκλήθηκε από την ανάφλεξη του αερίου του υδρογόνου, το οποίο ήταν το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε για την εκτόξευση του αερόπλοιου. Παρολαύτα ένας συνταξιούχος επιστήμονας της NASA, το 1997, ο Bain Addison, δημοσίευσε τα επιστημονικά του δεδομένα που έδειξαν ότι το γενικό κοινό είχε λάθος άποψη. Η έκρηξη όπως αναφέρει φαίνεται να προκλήθηκε από τα συστατικά της μπογιάς του αερόπλοιου τα οποία ήταν οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, διαπιστώνοντας ότι στο αερόπλοιο δεν έγινε έκρηξη, αλλά έπιασε φωτιά.[19] Αποτελεί σημαντικό βήμα το γενικό κοινό να κατανοήσει ότι το υδρογόνο αποτελεί μια αξιόπιστη πηγή ενέργειας και η χρήση είναι το ίδιο ασφαλής με αυτή των ορυκτών καυσίμων, με σκοπό να αντιμετωπιστούν ανακριβείς αντιλήψεις. Οι εταιρείες παραγωγής του υδρογόνου, οι κυβερνήσεις και η αυτοκινητοβιομηχανία θα πρέπει να στοχεύσουν στην επικοινωνία και την εκπαίδευση του κοινού με σκοπό την μετάβαση. Μέχρι στιγμής φαίνεται η αυτοκινητοβιομηχανία να έχει αναλάβει ηγετικό ρόλο στην εκπαίδευση του κοινού με τις General Motors και Toyota να παρέχουν εκπαιδευτικά σεμινάρια για να βοηθήσουν τους εκπαιδευτικούς να εξηγήσουν την τεχνολογία.

1.5.5. Παγκόσμια Παραδείγματα

Πολλές χώρες στοχεύουν στην συνεχιζόμενη μείωση των εκπομπών. Είναι γεγονός ότι κάποιες χώρες είναι πολύ πιο προηγμένες και πιο αποφασιστικές από τις άλλες. Ωστόσο, πολλές χώρες δεν έχουν καν πειραματιστεί με την υιοθέτηση του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας παρότι διαθέτουν την τεχνολογία. Σε αυτή την ενότητα, θα εξετάσουμε κάποιες χώρες που φαίνεται να έχουν αναγνωρίσει το πρόβλημα και να κινούνται δυναμικά ως προς την εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας.

- Ιαπωνία

Η Ιαπωνία για την μετάβαση σε μια οικονομία υδρογόνου αντιμετωπίζει τα ίδια προβλήματα που φαίνεται να έχουν και άλλες χώρες. Η στρατηγική του υπουργείου ενέργειας της Ιαπωνίας παρουσιάστηκε στο εργαστήριο υδρογόνου PATH στο Μεξικό, τον Φεβρουάριο του 2003, δείχνοντας σε όλες τις χώρες ότι το μέλλον είναι το υδρογόνο.[22] Όπως χαρακτηριστικά υπόθηκε περίπου 20 χρόνια πριν η απόκτηση της αποδοχής του γενικού κοινού αλλά και η μείωση του κόστους των υποδομών είναι το βασικό πρόβλημα της τεχνολογίας αυτής.. Η Ιαπωνία έχει θέσει πολύ επιθετικούς στόχους, δηλαδή την κίνηση 5 εκατομμυρίων οχημάτων με την τεχνολογία υδρογόνου μέχρι το 2030. Κάποιες αυτοκινητοβιομηχανίες στην Ιαπωνία το 2018 η Toyota, η Nissan, η Honda παρουσίασαν οχήματα κυψελών καυσίμου, και επί του παρόντος κινούνται περίπου εκατό χιλιάδες οχήματα αυτής της τεχνολογίας σε ιαπωνικούς δρόμους. Η ιαπωνική κυβέρνηση δίνει το παράδειγμα αφού υψηλόβαθμα στελέχη κινούνται με αυτά τα οχήματα διαθέτοντας πέντε οχήματα, τέσσερα από την Toyota και ένα από την Honda.[22] Συνολικά υπάρχουν τρεις σταθμοί πλήρωσης υδρογόνου στην Ιαπωνία και πέντε ακόμη προγραμματίζονται να κατασκευαστούν, γεγονός που καθιστά τη χώρα ένα καλό δοκιμαστικό χώρο για τη συλλογή πραγματικών πειραματικών δεδομένων.

- Καναδάς

Ο Καναδάς από τις αρχές της δεκαετίας του 1960 έδειξε ενδιαφέρον για την τεχνολογία κυψελών καυσίμου. Οι έρευνες διεξήχθησαν στο Πανεπιστήμιο του Τορόντο, το Ίδρυμα Έρευνας Άμυνας στην Οτάβα και στο Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας, επίσης στην Οτάβα. Οι περισσότερες από αυτές τις πρώτες εργασίες επικεντρώθηκαν σε κυψέλες καυσίμου που απαρτίζονται από αλκαλικά και φωσφορικά διαλύματα. Το 1983, η Ballard Research[23] άρχισε την ανάπτυξη μιας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης πολυμερούς ηλεκτρολύτη, βάσει σύμβασης με το ίδρυμα έρευνας για την άμυνα στην Οτάβα. Τα τελευταία 20 χρόνια, οι καναδικές εταιρείες, με κάποια κυβερνητική υποστήριξη, έχουν αναπτύξει μια ηγετική θέση στην ανάπτυξη και εμπορία κυψελών καυσίμου και συναφών προϊόντων.

- Γερμανία

Η Γερμανία φαίνεται να είναι η πρώτη χώρα που ασχολήθηκε ερευνητικά με τις κυψέλες καυσίμου με, εταιρείες όπως η Siemens και η Varta να έχουν αρχίσει να δουλεύουν σε αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) από το 1950. Τα πρώτα επιστημονικά δεδομένα που μπόρεσαν να εξαχθούν τότε οδήγησαν και άλλες χώρες να υιοθετήσουν αυτή την έρευνα κατατάσσοντας την Γερμανία ως πρωτοπόρα και ηγέτη σε αυτή την τεχνολογία. Σήμερα, η βιομηχανία κυψελών καυσίμων της χώρας είναι η πιο παραγωγική στον κόσμο δείχνοντας τον δρόμο σε όλο τον κόσμο για το πως θα πρέπει να είναι το μέλλον της ενέργειας. Σημαντική αποτελεί και η στήριξη των κρατικών και των τοπικών φορέων όπου διαθέτουν χρήματα από τον προϋπολογισμό τους για έρευνα σχετικά με την παραγωγή υδρογόνου εκτός από τις ηλιακές κυψέλες.

- ΗΠΑ

Η επίσημη τοποθέτηση των Ηνωμένων Πολιτειών ήρθε το 1990 με τον νόμο περί καθαρού αέρα, που έδειξε ότι τόσο η σύνθεση του καυσίμου όσο και ο τύπος του καυσίμου ήταν κρίσιμοι παράγοντες για τη μετάβαση εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Η δήλωση ανέφερε χαρακτηριστικά ότι οι αλλαγές στα καύσιμα σε συνδυασμό με τις τροποποιήσεις στην τεχνολογία των οχημάτων είναι απαραίτητες για τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, που αποτελεί πρόβλημα όλου του πλανήτη αλλά και της ανθρωπότητας[11]. Σε συνέχεια της δήλωσης άρχισε η συζήτηση των διαφόρων φορέων σχετικά με τα πλεονεκτήματα των καυσίμων με βάση το πετρέλαιο έναντι εναλλακτικών λύσεων. Αρχικά εμφανίστηκαν διστακτικοί οι φορείς, λόγω των υποδομών που προϋπήρχαν για τα καύσιμα βενζίνης και ντίζελ και λόγω του χαμηλού κόστους, τότε των ορυκτών καυσίμων. Οι περισσότεροι επικριτές θεώρησαν ότι η μετάβαση σε εναλλακτικά καύσιμα θα ήταν απαγορευτική και απίθανο να συμβεί. Η μετάβαση στα εναλλακτικά καύσιμα δεν έγινε ευκολά και αμέσως μετά από αυτή τη δήλωση, αλλά έδωσε το έναυσμα για τη μετάβαση σε καθαρότερα καύσιμα. Η δήλωση αυτή έγινε πράξη νόμου όπου για τις εννέα μεγαλύτερες περιοχές με τα υψηλότερα επίπεδα ρύπανσης, η πράξη περιλάμβανε αναδιατυπωμένες προδιαγραφές βενζίνης καθώς και χρονοδιάγραμμα για τη μείωση των εκπομπών τοξικών ρύπων, ενώ η συμμετοχή των μικρότερων περιοχών ήταν εθελοντική. Η Καλιφόρνια με το

πιλοτικό της πρόγραμμα όπου έγινε ως αποτέλεσμα του νόμου για τον καθαρό αέρα, ο οποίος περιγράφει τη σταδιακή εφαρμογή μερικών από τα δυσκολότερα πρότυπα εκπομπών μέχρι σήμερα. Την εποχή που ο νόμος για τον καθαρό αέρα εκδόθηκε, η Καλιφόρνια είχε τα σοβαρότερα επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης και για αυτό το λόγο έχει επιδείξει την μεγαλύτερη επιρροή στην προώθηση της οικονομίας του υδρογόνου. Το Επιχειρηματικό Συμβούλιο της Καλιφόρνια με μέλη τόσο από τον κλάδο διύλισης, όπως η BP, όσο και από άλλες εταιρείες που ασχολούνται με την ανάπτυξη υδρογόνου συμφώνησαν να προωθήσουν τις εναλλακτικές πηγές καυσίμου.

- Ισλανδία

Λόγω της γεωγραφίας της αλλά και της γεωλογίας της η Ισλανδία είναι μια από τις πιο δραστήριες χώρες στην αναζήτηση εναλλακτικών καυσίμων. Δεν αποτελεί παράδοξο λοιπόν η κυβέρνηση της να έχει αναλάβει ενεργό ρόλο με στόχο να γίνει η πρώτη χώρα που θα αντικαταστήσει τα παραδοσιακά ορυκτά καύσιμα με κυψέλες καυσίμου. Η ίδρυση της εταιρείας που ονομάζεται Ισλανδική Νέα Ενέργεια (INE) τον Μάιο του 1999 με συγχρηματοδότηση από τις εταιρείες Holding Company VistOrka, Shell Hydrogen, Norsk Hydro και της Daimler Chrysler ήταν το καθοριστικό βήμα της Ισλανδίας για την μετάβαση. Η εταιρεία αυτή είχε ως σκοπό να μελετήσει και να αναπτύξει τη χρήση κυψελών καυσίμου και το υδρογόνο ως ενεργειακός φορέας στην Ισλανδία. [11] Η INE είχε ως σκοπό να μελετήσει σε πραγματικές συνθήκες το υδρογόνο και να το βγάλει από το ερευνητικό εργαστήριο και για αυτό το λόγο σχεδίασε το ECTOS το οποίο ήταν ένα σχέδιο όπου περιλαμβάνει την λιανική πώληση του υδρογόνου με βάση την εταιρεία Shel όπου είχε το ρόλο να το παράγει, να το αποθηκεύει και να το διανείμει. Η γεωλογία της Ισλανδίας δηλαδή οι ήδη γεωθερμικές και υδροηλεκτρικές εγκαταστάσεις που υπάρχουν βοήθησε στην παραγωγή του υδρογόνου κάνοντας πιο εύκολο το έργο της χώρας στην μετάβαση στο υδρογόνο. Οι έντονες καιρικές συνθήκες και ο μικρός πληθυσμός της χώρας βοηθάει ώστε να εξαχθούν δεδομένα και σε πιο ακραία περιβάλλοντα για την χρήση του υδρογόνου. Η κυβέρνηση της Ισλανδίας ήταν η πρώτη που μίλησε για αυτάρκεια της με βάση το υδρογόνο και ανακοίνωσε

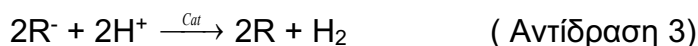
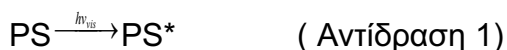
ότι το 2050 θα είναι η πρώτη όπου η οικονομία της θα βασίζεται αποκλειστικά στις ανανεώσιμες πηγές με το υδρογόνο ως επικεφαλής.[11]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1. Γενικά σχήματα Παραγωγής Υδρογόνου

Για την παραγωγή του υδρογόνου μέσω φωτοκαταλυτικών συστημάτων είναι απαραίτητη η ύπαρξη μορίων ή συμπλόκων που το κάθε ένα προορίζεται να έχει συγκεκριμένο ρόλο στο σύστημα. Αυτά είναι τα εξής:[10]

- Ο φωτοευαισθητοποιητής (PS) που απορροφά στο ορατό φως και μεταβαίνει στην διεγερμένη κατάσταση (PS*) (Αντίδραση 1). Η διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή (PS*) μέσω της αποδιέγερσης του, οδηγεί στο σχηματισμό ενός ζεύγους μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω ενός συμπλόκου οξειδοαναγωγής (R). Το σύμπλοκο οξειδοαναγωγής (R) έχει την δυνατότητα να ανάγεται και να οξειδώνεται. Η περίπτωση της οξειδωτικής αποδιέγερσης του φωτοευαισθητοποιητή γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση 2. Εξέχοντα ρόλο διαδραματίζει ο καταλύτης οξειδοαναγωγής (Cat), ο οποίος δρα ως διαμεσολαβητής, διευκολύνοντας την ανταλλαγή των δύο ηλεκτρονίων με το νερό (Αντίδραση 3).



Από τις παραπάνω αντιδράσεις (αντίδρασεις 1-3) φαίνεται το R δηλαδή το σύμπλοκο οξειδοαναγωγής να δέχεται ηλεκτρόνια από την διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή και να δρα σαν διαμεσολαβητής ηλεκτρονίων με την προϋπόθεση το δυναμικό που χρειάζεται για την αναγωγή του, να μην υπερβαίνει τα -0.41V.

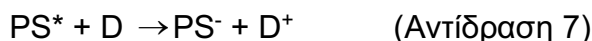
Σύμφωνα με την αντίδραση 4 ένας γρήγορος ανασυνδυασμός των ζευγών μεταφοράς μεταξύ PS⁺ και R⁻ μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα στον μηχανισμό.



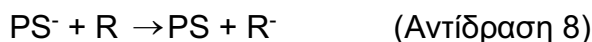
Η επιβράδυνση και ιδανικά η αποφυγή της αντίθετης αντίδρασης (Αντίδραση 4) θα οδηγούσε σε συστήματα με μεγαλύτερη διάρκεια δράσης. Για την αποφυγή της ανωτέρω αντίδρασης χρησιμοποιείται ένας δότης ηλεκτρονίων, που εμφανίζεται ως D, με σκοπό να αναχθεί ο PS^+ , όπως φαίνεται στην αντίδραση 5. Λόγω της αντίδραση 6, δηλαδή της αποσύνθεσης του οξειδωμένου δότη σε προϊόντα τα συστήματα έχουν χαρακτηριστεί ως θυσιαζόμενα.



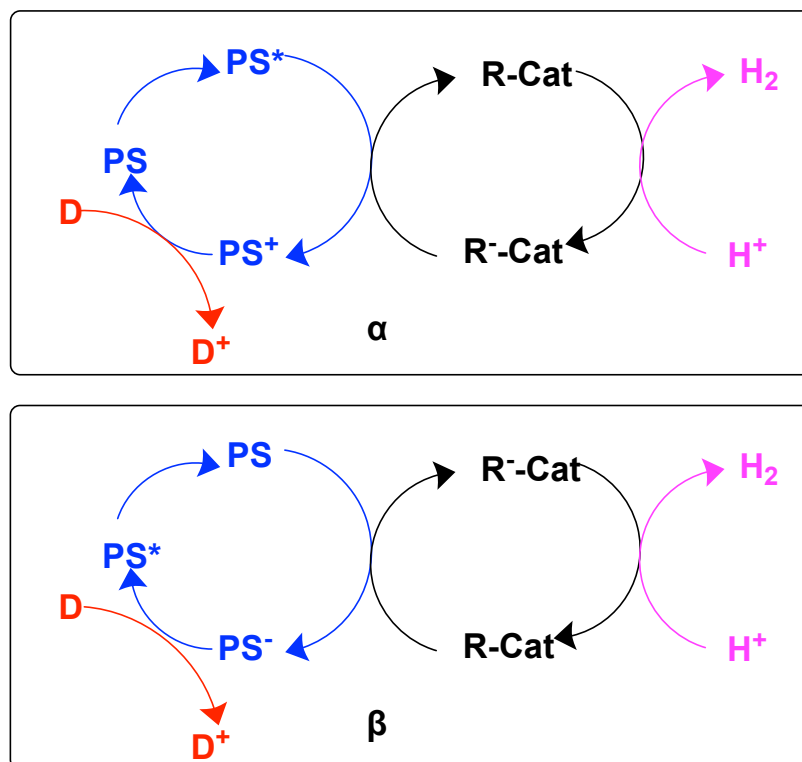
Υπάρχουν δύο μηχανισμοί για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από νερό. Ο πρώτος ονομάζεται «οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης», λόγω της οξείδωσης του διεγερμένου φωτοευαισθητοποιητή μέσω του R, αναλυτικότερα ο κύκλος του μηχανισμού εμφανίζεται στο Σχήμα 1α.[10] Ο δεύτερος μηχανισμός ονομάζεται «αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης» (Σχήμα 1β) λόγω της αναγωγής της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή (PS^*) από τον (D) σύμφωνα με την αντίδραση 7.



Στην συνέχεια ο ανηγμένος φωτοευαισθητοποιητής μπορεί να αντιδράσει με ένα δέκτη ηλεκτρονίων R με αποτέλεσμα την παραγωγή (PS) και τη δημιουργία του R^- , όπως φαίνεται στην αντίδραση 8.



Στην συνέχεια γίνεται έκδηλος ο ρόλος του καταλύτη, όπου παρουσία του γίνεται η παραγωγή του υδρογόνου μέσω του ανηγμένου δέκτη ηλεκτρονίων.(Αντίδραση 3).[10]



Σχήμα 1. α) Οξειδωτικός μηχανισμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. β) αναγωγικός μηχανισμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.

2.2. Φωτοευαισθητοποιητές

Το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος φωτοευαισθητοποιητής και στην πλειοψηφία των μελετών για την φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 μέσω του οξειδωτικού μηχανισμού αποδιέγερσης.[6,8,9] Οι φωτοφυσικές ιδιότητες του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ έχουν μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες δεκαετίες.[6] Αντίστοιχα για τον αναγωγικό μηχανισμό, ιδανική επιλογή φωτοευαισθητοποιητή, είναι το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{brz})_3]^{2+}$. [24]

Επιπρόσθετα έχουν μελετηθεί εκτενώς πολλά συστήματα παραγωγής υδρογόνου που περιέχουν ως φωτοευαισθητοποιητές σύμπλοκα Re με τρικαρβονυλικούς υποκαταστάτες.[5] Αυτή η κατηγορία συμπεριλαμβάνει σύμπλοκα του Re(I) του τύπου $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})\text{X}]$ τα οποία μελετήθηκαν από τον B. Probst και την ομάδα του. Σε αυτό το σύστημα, ο μηχανισμός βασίζεται στην αναγωγή του PS^* από το TEOA η οποία ακολουθείται από ταχεία μεταφορά ηλεκτρονίων στον $[\text{Co}(\text{dmgH})_2]$. Τα σύμπλοκα του Co^{I} , παράγουν H_2 μέσω μία δευτερεύουσας διεργασίας.[5]

Στην προσπάθεια της βελτιστοποίησης του ανωτέρω συστήματος παραγωγής υδρογόνου, ο Probst και η ομάδα του αντικατέστησαν τον οργανικό διαλύτη με υδατικό, χρησιμοποίησαν ως φωτοευαισθητοποιητή το [Rphen(CO)₃L], ενώ στη θέση του [Co(dmgH)₂] χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα που φέρουν κοβαλοξίμες ως υποκαταστάτες. Η εξάρτηση του αξονικού υποκαταστάτη του φωτοευαισθητοποιητή με την καταλυτική δράση του συστήματος, ερευνήθηκε επίσης στην συγκεκριμένη μελέτη.[25] Παρατηρήθηκε ότι η αλλαγή του αξονικού υποκαταστάτη διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα ως προς την παραγωγή υδρογόνου.[25]

Οι μεταλλοπορφυρίνες και οι μεταλλοφθαλοκυανίνες[26,27] και τα σύμπλοκα με μέταλλα Ru, Cr, Os[28,29] στην συνέχεια ήταν το κύριο πεδίο έρευνας όσον αφορά στους φωτοευαισθητοποιητές για την φωτοκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου. Αξιοσημείωτο είναι ότι το σύμπλοκο [Ru(bpy)₂dppz]²⁺ παρουσίασε εξαιρετική δράση σε σύστημα με EDTA ως δότη ηλεκτρονίων μέσω οξειδωτικού μηχανισμού, και με TEOA ως δότη ηλεκτρονίων μέσω αναγωγικού μηχανισμού.[29]

Επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου (Pt^{II}) μελετήθηκαν στην συνέχεια ως φωτοευαισθητοποιητές και παρουσίασαν εξαιρετικό ενδιαφέρον εξαιτίας της μεγάλης καταλυτικής τους απόδοσης αλλά και του χρόνου ζωής των διεγερμένων καταστάσεων τους. Τα αποδοτικότερα συστήματα που περιέχουν σύμπλοκα d⁸ του Pt^{II}, έχουν κυρίως την μορφή [PtX₂(diimine)] (X= αρύλια, διθειολένια, αλογονίδια, κυάνια, ακετυλίδια ή αλκύλια).[30][31]

2.3. Δότες ηλεκτρονίων

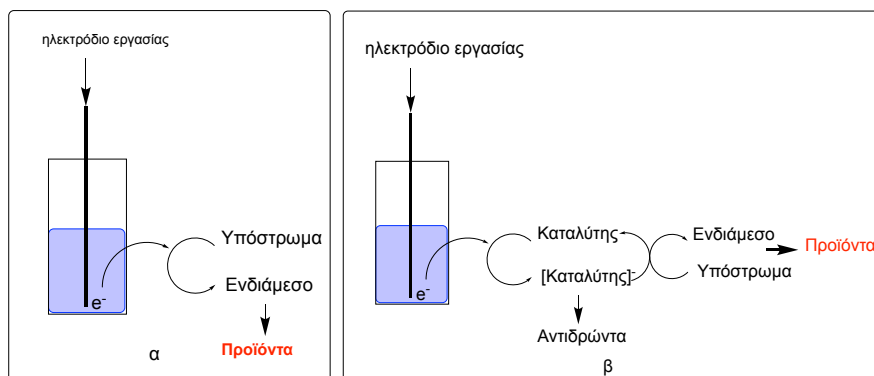
Ο θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων (D) σύμφωνα με τις αντιδράσεις 1-8 που παρουσιάστηκαν ανωτέρω διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον καταλυτικό κύκλο.[32] Οι ιδιότητες του μέσου αντίδρασης (pH, διηλεκτρική σταθερά, διαλύτη ιξώδους), έχουν σημαντική επίδραση στη μεταφορά ηλεκτρονίων, γιατί οδηγούν στο σχηματισμό μεταλλοϋδριδίων κατά το μηχανισμό παραγωγής υδρογόνου, και συνεπώς επηρεάζουν τη ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης.[33]

Οι πιο διαδεδομένοι δότες ηλεκτρονίων στην βιβλιογραφία είναι η τριαιθυλαμίνη (TEA), η τριαιθανολαμίνη (TEOA), η διαιθανολαμίνη (DEA), το EDTA, το NADH, το NADPH και το ασκορβικό οξύ.[34,35]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

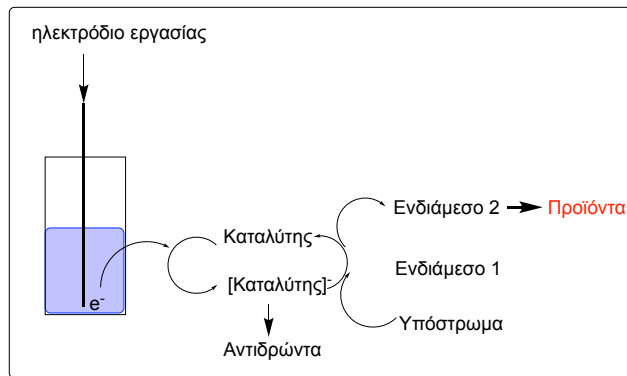
3.1. Ομογενής ηλεκτροκατάλυση

Η ομογενής ηλεκτροκατάλυση μπορεί να χαρακτηριστεί γραφικά με βάση το Σχήμα 2. [36] [37]



Σχήμα 2. Ομογενής ηλεκτροκατάλυση : α) Κατευθείαν ηλεκτροχημική αντίδραση, β) Ηλεκτροχημική αντίδραση με βάση την αναγωγή του καταλύτη.

Στο Σχήμα 2α δεν συμβαίνει κατάλυση γιατί παρατηρώντας την πορεία των ηλεκτρονίων φαίνεται χαρακτηριστικά ότι διοχετεύονται στο υπόστρωμα το οποίο δημιουργεί ένα ενδιάμεσο με τελικά τον σχηματισμό των προϊόντων. Ο ανωτέρω μηχανισμός γίνεται μέσω εξωτερικής σφαίρας. Για να έχουμε κατάλυση (Σχήμα 2β) πρέπει τα ηλεκτρόνια να μεταφέρονται στον καταλύτη, ο οποίος θα αναχθεί και θα συνεχιστεί ο μηχανισμός του Σχήματος 2α. Σε μια ηλεκτροκατάλυση, ο καταλύτης είναι απαραίτητος γιατί δρα κυριολεκτικά ως διαμεσολαβητής μεταξύ του ηλεκτροδίου και του υποστρώματος. Στο Σχήμα 3 παρατηρούμε την χημική αλληλεπίδραση μεταξύ του καταλύτη και του υποστρώματος. Η αλληλεπίδραση μεταξύ τους παράγει ένα ενδιάμεσο με αυξημένες ιδιότητες όπως μεγαλύτερη εκλεκτικότητα και αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα.[38]



Σχήμα 3. Χημικώς καταλύομενη ηλεκτροχημική αντίδραση.

Η ηλεκτροκατάλυση αποτελεί μια ευαίσθητη διαδικασία, η οποία συμβαίνει όταν δίνεται ρεύμα στο σύστημα και επηρεάζεται κυρίως από δύο παράγοντες. Πρώτον από την ταχύτητα της αναγέννησης της δραστικής μορφής του καταλύτη και δεύτερον σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η ταχύτητα του σχηματισμού του προϊόντος προσθήκης. Ο σχηματισμός πρέπει να είναι ταχύτερος από την άμεση ηλεκτροχημική αντίδραση, διαφορετικά η κατάλυση δεν μπορεί να λάβει χώρα.

3.2. Ετερογενής ηλεκτροκατάλυση

Κατά την ετερογενή ηλεκτροκατάλυση ο καταλύτης δεν βρίσκεται σε διάλυμα αλλά εναποτίθεται ή προσροφάται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Οι μηχανισμοί δράσης της ετερογενούς ηλεκτροκατάλυσης χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: σε αυτούς που γίνονται στην εσωτερική και σε αυτούς που γίνονται στην εξωτερική σφαίρα. Στην βιβλιογραφία ο μηχανισμός βρίσκεται με βάση την καταλυτική δραστηριότητα, αφού φαίνεται ότι ανάλογα με την σύνδεση του καταλύτη με το ηλεκτρόδιο μπορεί να προσδιοριστεί ο μηχανισμός της ετερογενούς ηλεκτροκατάλυσης.[39]

3.3. Συστατικά ομογενούς ηλεκτροκατάλυσης

3.3.1 Καταλύτες

Αρχικά αξίζει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα σύμπλοκα που δρουν ως καταλύτες κατά την φωτοκατάλυση πιθανότατα να δρουν και ηλεκτροκαταλυτικά. Ο ανωτέρω ισχυρισμός ενισχύεται αν καταλάβουμε ότι ουσιαστικά οι καταλύτες μειώνουν το ενεργειακό φράγμα μιας αντίδρασης μέσω

διαφορετικών πορειών που παρέχουν. Η χαμηλή τοξικότητα και το χαμηλό κόστος είναι τα αρχικά στοιχεία που κοιτάμε για την επιλογή ενός συμπλόκου, ως καταλύτη. Στην συνέχεια απαραίτητη κρίνεται η αντιστρεπτότητα των οξειδοαναγωγικών του κορυφών η οποία θα φανεί με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας. Χωρίς την αντιστρεπτότητα των κορυφών δεν μπορούν να λάβουν χώρα αντιδράσεις αντιστρεπτής μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τέλος πρέπει να αναλογιστούμε ότι στην σύγχρονη έρευνα έχει παρατηρηθεί ότι ο συνηθέστερος μηχανισμός δράσης ενός καταλύτη είναι μέσω της σύνδεσης ενός πρωτονίου είτε στο μέταλλο είτε στον υποκαταστάτη.[8] Για αυτό το λόγο κρίνεται απαραίτητο ένα σύμπλοκο να έχει κατάλληλες θέσεις πρωτονίωσης.

3.3.2 Δότες πρωτονίων και διαλύτες

Στην ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου, η πηγή πρωτονίων είναι συνήθως ένα οξύ. Ο οργανικός διαλύτης που συνήθως χρησιμοποιείται επηρεάζει την ισχύ του οξέος μέσω της διάστασης που προκαλεί στο οξύ. Οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην βιβλιογραφία για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου είναι το ακετονιτρίλιο (CH₃CN) και το DMF.

Πίνακας 1. Οξέα και οι σταθερές ιοντισμού (pK_a) τους σε διάφορους διαλύτες σε θερμοκρασία 25°C.[38,40–43]

Οξύ	DMF	CH ₃ CN
HCl	3.2	8.9
CCl ₃ COOH	3.5	10.6
TFA (CF ₃ COOH)	6.0	12.7
C ₆ H ₅ COOH	12.2	20.7
CH ₃ COOH	13.5	22.3
Et ₃ NH ⁺	9.2	18.6
Tosic acid	2.6	8.3

Στους οργανικούς διαλύτες η προσθήκη οξέος οδηγεί στο φαινόμενο της ομοσυζεύξεως. [96,97] Το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιγραφεί με τις παρακάτω τέσσερις αντιδράσεις:



Κατά την αντίδραση 1 περιγράφεται ο ιοντισμός του οξέος ΗΧ από τον διαλύτη ενώ κατά την αντίδραση 2 περιγράφεται η αλληλεπίδραση της βάσης Χ⁻ με το οξύ που υπάρχει στο διάλυμα με τελικό προϊόν το ΧΗΧ⁺. Η ισορροπία ιοντισμού με βάση το προϊόν της αντιδράσεως μετατοπίζεται προς τα προϊόντα. Με βάση την αρχή του Le Chatelier συνεπάγεται η αύξηση της συγκέντρωσης των υδρογόνων στο διάλυμα. Οι αντιδράσεις 3 και 4 παρατηρούνται ως παράπλευρες αντιδράσεις λόγω του φαινομένου. Το φαινόμενο λόγω των αντιδράσεων 3 και 4 περιπλέκει τους τελικούς υπολογισμούς του υπερδυναμικού του καταλύτη.

3.3.3 Υπερδυναμικό

Στη βιβλιογραφία τα καταλυτικά αποτελέσματα συγκρίνονται κυρίως ως προς δύο χαρακτηριστικά τα ΤΟΝ και τα ΤΟF. Με τα ΤΟΝ να αποτελούν το συνολικό αριθμό του κύκλου εργασιών ενώ τα ΤΟF την συχνότητα του. Το βασικό πρόβλημα με τον ανωτέρω τρόπο σύγκρισης είναι ότι η ηλεκτροκατάλυση αποτελεί μια ευαίσθητη τεχνική και παίζουν ιδιαίτερο ρόλο οι συνθήκες του πειράματος. Οι διαφορετικές ερευνητικές ομάδες αξιολογούν τους καταλύτες σε διαφορετικές συνθήκες, και με βάση τα ανωτέρω δεν μπορούν να γίνουν άμεσες συγκρίσεις. Ένας πιο αξιόπιστος τρόπος σύγκρισης των καταλυτών αποτελεί το υπερδυναμικό. [97] Με τον όρο υπερδυναμικό ουσιαστικά εννοούμε την διαφορά μεταξύ του υπολογισμένου δυναμικού και του πειραματικού δυναμικού. Αποτελεί ένα κινητικό παράγοντα που υποδεικνύει την ενέργεια ενεργοποίησης του καταλυτικού μηχανισμού. Το θεωρητικά υπολογισμένο δυναμικό που χρειάζεται για την αναγωγή των πρωτονίων είναι διαφορετικό από το πειραματικά υπολογισμένο δυναμικό λόγω της ανάγκης να χρησιμοποιηθούν υψηλότερης ενέργειας ηλεκτρόνια για να γίνει ο καταλυτικός μηχανισμός με αποδεκτό ρυθμό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1. Εισαγωγή στους καταλύτες για την παραγωγή του Υδρογόνου

Την έμπνευση για την παραγωγή του υδρογόνου χρησιμοποιώντας τα άφθονα μέταλλα της γης όπως το Ni και ο Fe την έδωσε η φύση. Χρησιμοποιώντας την φύση ως έναυσμα αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν συνθέσει και μελετήσει μεταλλικά σύμπλοκα με σκοπό την εφαρμογή τους ως καταλύτες ως προς την παραγωγή του υδρογόνου φωτοκαταλυτικά και ηλεκτροκαταλυτικά.[9,44,45] Οι πρώτοι αποδοτικοί καταλύτες είχαν ως μεταλλικό κέντρο κάποιο ακριβό μέταλλο και η έρευνα στράφηκε προς την μείωση του κόστους του καταλύτη ώστε το υδρογόνο να γίνει βιώσιμος ενεργειακός φορέας. Οι ερευνητικές ομάδες στο τομέα στράφηκαν προς την ανάπτυξη φθηνών καταλυτών με βάση τα άφθονα στοιχεία της γης [46,47], όπως Fe, [48] Ni, [49–51] Cu, [44,52] και Co [53,54]. Ένα από τους πρώτους αποτελεσματικούς καταλύτες που συντέθηκαν και παρήγαγαν υδρογόνο ομογενώς ήταν το οκταεδρικό σύμπλοκο $[Ni(bztpen)]^{2+}$. Η απόδοση του συμπλόκου αγγίζει τα 308.000 TON σε 60 ώρες ηλεκτροκατάλυσης με εφαρμοσμένο δυναμικό $-1,25\text{ V}$ έναντι τυπικού ηλεκτροδίου υδρογόνου (SHE).[55] Ένα ακόμα δραστικό οκταεδρικό σύμπλοκο που συντέθηκε είναι το $(Co[2\text{-δισ}(2\text{-πυριδυλο})(\text{μεθοξυ})\text{μεθυλίου}-6\text{-πυριδυλοπυριδίνη}])^{2+}$ το οποίο είχε καταλυτική απόδοση 55.000 mmol H_2 ανά γραμμομόριο καταλύτη κατά τη διάρκεια 60 ωρών ηλεκτροκατάλυσεως με εφαρμοσμένο δυναμικό στα $-1,30\text{ V}$ έναντι SHE.[56] Το σημαντικότερο βήμα για την εξέλιξη των καταλυτών αποτέλεσε η χρήση των υπολογιστικών μεθόδων που βασίζονται στην κβαντική χημεία. Οι πειραματικές μέθοδοι μαζί με την χρήση των υπολογιστικών μεθόδων βοήθησαν στην ανάλυση των μηχανισμών παραγωγής του υδρογόνου των συμπλόκων.[57–59] Η ακριβής αναγνώριση των θέσεων που ένα σύμπλοκο δρα καταλυτικά ως προς την παραγωγή του H_2 (HER) θα μπορούσε να προωθήσει τον ορθολογικό σχεδιασμό για τη σύνθεση πιο ισχυρών και αποτελεσματικών καταλυτών.[60] Τα δυναμικά ενός συμπλόκου επηρεάζονται ιδιαίτερα από τον υποκαταστάτη και η συνέργεια μεταξύ μετάλλου και υποκαταστάτη έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να αυξήσει την απόδοση των καταλυτών.[61–63] Χαρακτηριστικό παράδειγμα

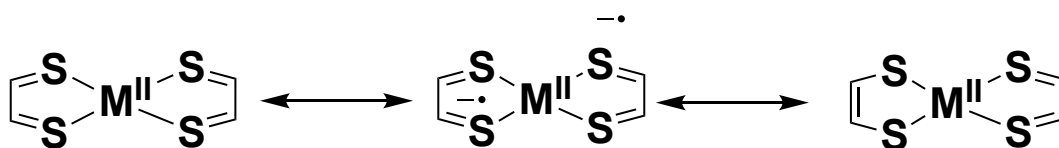
του ανωτέρω αποτελούν οι διθειολενικοί υποκαταστάτες που επιτρέπουν τις διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων πολλαπλών βημάτων.[64] Σημαντικός είναι και ο ρόλος του μετάλλου που λόγω της περίσσειας των ηλεκτρονίων και του δοτικού του χαρακτήρα στην περίπτωση των διθειολενίων διευκολύνει την δημιουργία μεταλλικών υδριδίων, όπου αποτελεί καθοριστικό βήμα στην HER. Τα σύμπλοκα με διθειολενικούς υποκαταστάτες αρχικά βρέθηκαν ως βιολογικοί συμπαράγοντες. [65] Κύρια λειτουργία τους αποτέλεσε η συμμετοχή τους σε βιολογικές οργανικές διεργασίες στα καταλυτικά κέντρα των οξο-τρανσφερασών του Mo και του W.[66] Οι διθειολενικοί υποκαταστάτες στα μεταλλικά σύμπλοκα έχουν μελετηθεί από διάφορες ομάδες από το 1970 μέχρι και τώρα, γιατί η χημεία τους λόγω της μη αθώας φύσης των υποκαταστατών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε μια πληθώρα εφαρμογών.[67–69] Τα τελευταία 30 χρόνια χρησιμοποιήθηκαν και στην παραγωγή του υδρογόνου κυρίως ως καταλύτες. [6,70]

4.2. Ηλεκτρονιακή δομή συμπλόκων με μη-αθώους (non-innocent) υποκαταστάτες

Ως μη αθώοι υποκαταστάτες θεωρούνται τα οξειδοαναγωγικά μόρια συντονισμένα με οξειδοαναγωγικά ως ενεργά μέταλλα. Χαρακτηριστικό αυτών των υποκαταστατών είναι ο σχηματισμός συμπλόκων με διφορούμενες καταστάσεις οξειδωσης μετάλλων και υποκαταστάτη.[67] Τα διθειολενία και οι θειολικοί υποκαταστάτες αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα μη αθώων υποκαταστατών. Ο συνδυασμός των π-συστημάτων των μη αθώων υποκαταστατών με τα π-συστήματα του μετάλλου, οδηγούν στο σχηματισμό εκτεταμένων δικτύων αλληλεπιδράσεων π-π που περιλαμβάνουν τροχιακά μετάλλων και υποκαταστατών.[8] Λόγω αυτών των π-π αλληλεπιδράσεων τα σύμπλοκα που φέρουν μη αθώους υποκαταστάτες εμφανίζουν ιδιότητες όπως ο σιδηρομαγνητισμός, οι υπεραγώγιμες ιδιότητες και η καταλυτική δραστηριότητα.[71–73] Σημαντικός για την διευκρίνιση των περιέργων ιδιοτήτων αυτών των συμπλόκων είναι ο δεσμός M-S. Η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου σε αυτό το δεσμό είναι σημαντική για να αποκαλυφθούν οι σχέσεις δομής- δραστηριότητας των καταλυτών που φέρουν διθειολενικούς και θειολικούς υποκαταστάτες.[8] Με υπολογισμούς και τεχνικές υψηλής ακρίβειας

όπως η περίθλαση ακτίνων X, το IR, το Raman, το UV-Vis, το EPR, το XAS και DFT ab initio υπολογισμοί, διαπιστώθηκε η ομοιοπολική φύση του δεσμού M-S των διθειολενικών συμπλόκων. [70,74–76] Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X βοήθησε μέσω του υπολογισμού των μηκών του δεσμού αλλά και της γεωμετρίας του συμπλόκου να διαπιστώσουμε την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου στα διθειολενικά σύμπλοκα. Με το φάσμα FT-IR μέσω της συχνότητας τάσης του δεσμού M-S μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για το μήκος του δεσμού. [77] Η τεχνική του EPR χρησιμοποιήθηκε στα διθειολενικά σύμπλοκα κυρίως για να βρεθεί η συμμετοχή του μεταλλικού κέντρου στο μοριακό τροχιακό που καταλαμβάνεται μόνο του (SOMO). Μια πρόσφατα χρησιμοποιούμενη τεχνική για τα διθειολενικά σύμπλοκα είναι η τεχνική του K-edge XAS στον υποκαταστάτη.[78] Μέσω αυτής της τεχνικής ανιχνεύονται οι μεταβάσεις και ποσοτικοποιείται η συμμετοχή του υποκαταστάτη στον δεσμό M-S.[79] Αντίστοιχα η τεχνική του K-edge XAS χρησιμοποιείται και στο μέταλλο. [78,80,81]

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται οι τρεις δομές συντονισμού των διθειολενικών συμπλόκων, με την πραγματική δομή να βρίσκεται κάπου ενδιάμεσα. Φαίνεται ότι τα σύμπλοκα αυτά εμφανίζουν οξειδοαναγωγική συμπεριφορά δύο σταδίων και τα ανωτέρω αναφέρονται σε επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα όπου το M^{2+} αντιστοιχεί στα Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} και Au^{2+} .



Σχήμα 4. Δομές συντονισμού διθειολενικών μεταλλικών συμπλόκων.[6,8,82]

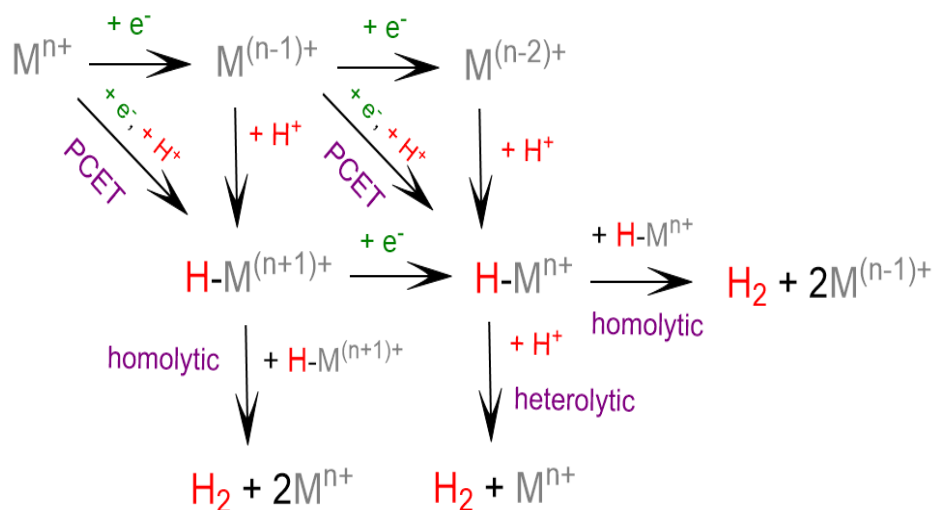
Πολύ σημαντικές είναι οι ζώνες απορρόφησης, που έχουν χαρακτήρα υποκαταστάτη, για τα σύμπλοκα αυτά. Οι απορροφήσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως LLCT δηλαδή ζώνες μεταφορά φορτίου υποκαταστάτη προς υποκαταστάτη και οφείλονται στον ριζικό χαρακτήρα των υποκαταστατών στα διθειολενικά σύμπλοκα. Επιπρόσθετα με βάση θεωρητικούς υπολογισμούς στην απορρόφηση αυτή έχει και μια μικρή συνεισφορά το μεταλλικό κέντρο. Η μετάπτωση από την HOMO στην LUMO κατάσταση ($b_{1u} \rightarrow b_{2g}$) θεωρείται υπεύθυνη για αυτές τις απορροφήσεις, σύμφωνα με υπολογιστικές μελέτες που διεξήχθησαν στα σύμπλοκα.[8,77,82–86]

Εκτός από τα διθειολένια, συμπεριφορά μη αθών υποκαταστατών παρουσιάζουν οι υποκαταστάτες ο-κινόνης (O αντί του S) που μπορεί να υπάρχουν ως ουδέτερες κινόνες, ριζικές ημικινόνες, διανιοντικές κατεχόλες και οι υποκαταστάτες ο-κινονοιιδιμίνης (N-R αντί του S), που μπορεί να υπάρχουν ως ουδέτερες κινονοδιμίνες, ριζικές ημικινονοδιμίνες και διανιονικά διαμίδια. Η αντικατάσταση του ατόμου του S με τα άτομα του O και του N επηρεάζουν ιδιαίτερα τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των υποκαταστατών γεγονός που υποδεικνύει την αυξημένη συνεισφορά τους στον δεσμό με το μέταλλο. Σύμφωνα με DFT και multireference ab initio (CASSCF) υπολογισμούς διερευνήθηκαν περαιτέρω τα σύμπλοκα του Ni(II) με υποκαταστάτες τις ημικινόνες (O-, NH- και S-).[87] Οι υπολογισμοί αποκάλυψαν ότι ο ριζικός χαρακτήρας των επίπεδων τετραγωνικών συμπλοκών του Ni²⁺, αυξάνεται με βάση την σειρά S<N<O.[87] Η συγκεκριμένη ομάδα αποκάλυψε ότι τα ουδέτερα σύμπλοκα Ni²⁺, Pt²⁺ και Pd²⁺ με τις διιμίνο-κινόνες εμφανίζουν και ρίζες στην ουδέτερη κατάσταση.[88] Η κατανομή των π-ηλεκτρονίων στα θειολικά σύμπλοκα θα επιτρέψει στο μέλλον στους συνθετικούς χημικούς να σχεδιάσουν καταλύτες με προβλέψιμες ιδιότητες, όπως θέσεις πρωτονίωσης και δυναμικά αναγωγής.

4.3. Μηχανισμοί Παραγωγής Υδρογόνου (HER)

Όπως προαναφέρθηκε, μηχανιστικά η παραγωγή του υδρογόνου μέσω της φωτοκατάλυσης περιλαμβάνει αρχικά την διέγερση του φωτοευαισθητοποιητή[89] με το ορατό φως και στη συνέχεια την μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον διεγερμένο φωτοευαισθητοποιητή στον καταλύτη ώστε να αναχθεί το νερό.[90,91] Η αναγέννηση του φωτοευαισθητοποιητή από έναν θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων αποτελεί καθοριστικό στάδιο του μηχανισμού, όπως προαναφέρθηκε. Τα μέταλλα μεταπτώσεως έχουν μελετηθεί και με θεωρητικούς υπολογισμούς όσον αφορά το μηχανισμό δράσης τους.[92–95] Συνηθέστερος μηχανισμός αποδείχθηκε ο PCET δηλαδή μηχανισμός μέσω διαδοχικής συζευγμένης μεταφοράς πρωτονίων και ηλεκτρονίων. [59] Υπάρχουν διάφορες διεργασίες που μπορούν να λάβουν χώρα κατά τον PCET μηχανισμό με συνηθέστερη τη δημιουργία του μέταλλο- υδριδίου. Στο Σχήμα 5 παριστάνονται οι πιθανές διαδικασίες που μπορούν λάβουν χώρα κατά τον

PCET μηχανισμό. Στην αναγωγική πορεία ο κύκλος ξεκινάει με την αναγωγή του καταλύτη, η οποία συνεχίζεται με τον σχηματισμό του πρωτονιομένου είδους για να ακολουθήσει μια δεύτερη αναγωγή.[96]



Σχήμα 5. Πιθανοί μηχανισμοί παραγωγής υδρογόνου μέσω μέταλλο-υδριδίου.[8,97,98]

4.4. Βασικά τρόποι υπολογισμού απόδοσης της παραγωγής του Υδρογόνου

Η σύγκριση της καταλυτικής δράσης στη βιβλιογραφία γίνεται μέσω κάποιων συγκεκριμένων παραμέτρων.

- TON-TOF

Ως TON ορίζονται οι αριθμοί κύκλου εργασιών και αντικατοπτρίζουν τον συνολικό αριθμό γραμμομορίων H_2 που σχηματίζονται ανά γραμμομόριο καταλύτη.

$$TON = n_{H_2} / n_{cat} \quad (\text{εξίσωση 1})$$

Ως TOF ορίζονται τα TON ανά μονάδα χρόνου και αντιπροσωπεύουν την συχνότητα του κύκλου εργασιών.

$$TOF = TON / t \quad (\text{εξίσωση 2})$$

Φωτοκαταλυτικά προσδιορίζονται σε πειράματα ακτινοβολήσης ενώ ηλεκτροκαταλυτικά μπορούν να προσδιοριστούν με ηλεκτρόλυση ελεγχόμενου δυναμικού.

- Φαραντεϊκή απόδοση

Ως φαραντειϊκή απόδοση (FE) ορίζεται η ποσότητα της ενέργειας του ηλεκτρικού δυναμικού κατά την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου που καταναλώνεται σε παράπλευρες πορείες.

$$FE = 100 * 2 * F * n_{H_2} / Q \quad (\text{εξίσωση 3})$$

όπου F είναι η σταθερά Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$) και Q είναι το συνολικό φορτίο που πέρασε κατά την ηλεκτρόλυση.[90,93,99,100]

Συνήθως σε πειράματα ηλεκτροκατάλυσης παρατηρούνται σχετικά χαμηλές τιμές TON σε σχέση με την φωτοκατάλυση για αυτό το λόγο χρειάζεται και ο υπολογισμός του Φ για να μπορέσουμε να συγκρίνουμε τους καταλύτες μεταξύ τους.

- Υπερδυναμικό (η)

Το υπερδυναμικό αναλύθηκε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο. Πειραματικά υπολογίζεται από την εξίσωση 4.

$$\eta = E - E_{H^+ / H_2} \quad (\text{εξίσωση 4})$$

όπου το E_{H^+ / H_2} του ζεύγους H^+ / H_2 στις συνθήκες εργασίας σε σχέση με το αρχικό E. [43,99,101] Ένας καλός καταλύτης για την παραγωγή του υδρογόνου πρέπει να εμφανίζει μεγάλο ρεύμα στην καταλυτική κορυφή και η κορυφή να βρίσκεται σε όσο το δυνατόν μικρότερο αρνητικό δυναμικό. [102]

Για να θεωρείται ένας καταλύτης HER αποτελεσματικός, θα πρέπει να εμφανίζει ένα μεγάλο καταλυτικό ρεύμα σε ένα μικρό δυναμικό. Το υπερδυναμικό στο οποίο λειτουργεί ένας καταλύτης είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μέτρο της δραστηρότητας του.[102]

- Κβαντική απόδοση (Φ)

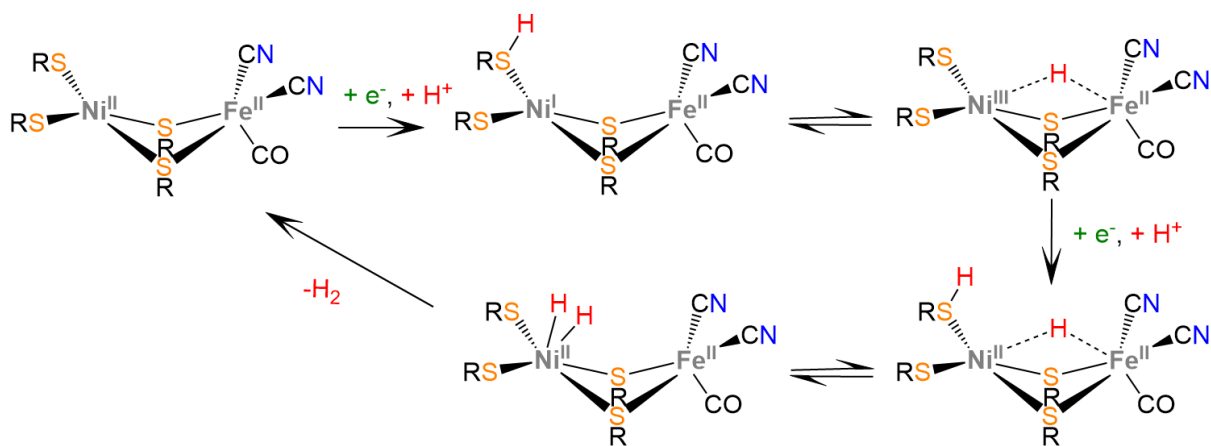
Ως κβαντική απόδοση ορίζεται η αναλογία του αριθμού των ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του υδρογόνου ως προς το σύνολο των φωτονίων που απορροφά το σύστημα ανά χρόνο.

$$\Phi = 2 H_2 (\text{mol s}^{-1}) / (\text{απορροφούμενη ένταση φωτός} / \text{einstein s}^{-1}) \quad (\text{εξίσωση 5})$$

4.5. Υδρογονάσες

Αν θέλουμε να μιμηθούμε την φύση ως προς τη σύνθεση καταλυτών για την παραγωγή του υδρογόνου θα πρέπει αρχικά να κοιτάξουμε τις υδρογονάσες, οι οποίες είναι μια ομάδα ενζύμων που περιέχουν μέταλλα και παράγουν υδρογόνο. Αρχικά εμφανίστηκαν βακτήρια όπως το *Desulfovibrio gigas* και το *Clostridium pasteurianum* που παρήγαγαν υδρογόνο, τα οποία αποτέλεσαν πηγή έμπνευσης για τους συνθετικούς χημικούς.[103–109] Τρεις είναι οι κύριες κατηγορίες των υδρογενασών οι [NiFe] -υδρογονάσες, οι [FeFe] -υδρογονάσες και οι [Fe] -υδρογονάσες. Οι [FeFe] -υδρογονάσες έχουν αποδειχθεί η καλύτερη κατηγορία ως προς την παραγωγή του υδρογόνου, όμως το μεγάλο μειονέκτημα των υδρογονασών είναι η ευαισθησία τους σε αερόβιες συνθήκες. [110] Ο μηχανισμός της καταλυτικής δράσης των υδρογονασών δεν έχει αποκαλυφθεί πλήρως αλλά πιθανότατα γίνεται μέσω PCET μηχανισμού και δημιουργίας του Fe (II) -υδρίδιο[111], το οποίο χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπικές μεθόδους.[113] Ο αναλυτικός μηχανισμός δράσης αποδείχθηκε ότι γίνεται μέσω του μεταλλικού κέντρου. [113] [114]

Στο Σχήμα 6 φαίνεται ο πιθανός μηχανισμός της [NiFe]-υδρογενάσης. Τα μεταλλικά κέντρα της υδρογονάσης συνδέονται μέσω δύο καταλοίπων κυστεΐνης. Το Ni αλλάζει την κατάσταση οξειδωσης του από Ni (III) σε Ni (I) ενώ ο Fe (II) δρά οξειδοαναγωγικά. Στο μηχανισμό φαίνεται η αναγωγή του Ni (II) και ο σχηματισμός του θειολικού άλατος. Το θείο δρα ως διακόπτης μεταφοράς πρωτονίων με σκοπό το σχηματισμό του Ni(III)-H. [115] Ο μηχανισμός κλείνει με την δεύτερη πρωτονίωση στο άτομο του S, αναγωγή από Ni(III) σε Ni(II) και σχηματισμό μέσω ετερολυτικού δεσμού του H-H με βάση το άτομο του Ni. Αντίστοιχο μηχανισμό καταλυτικής δράσης φαίνεται να έχουν τα μιμητικά σύμπλοκα της [NiFe]-υδρογενάσης όπως έχει παρουσιαστεί σε διάφορες εργασίες.[8,116]



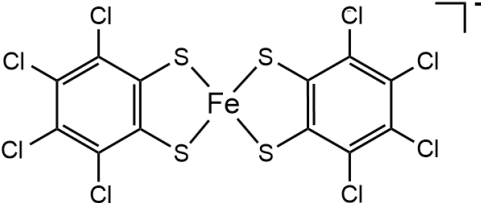
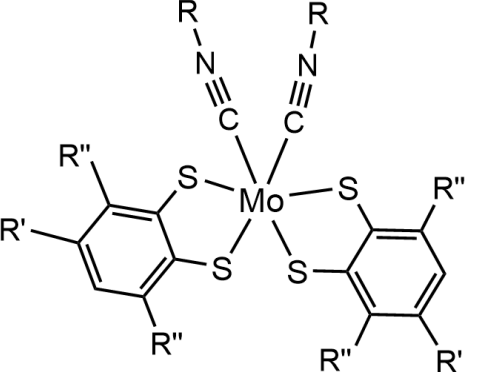
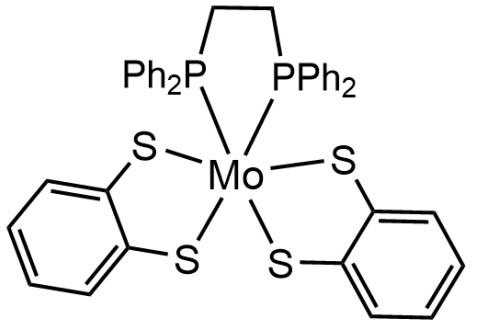
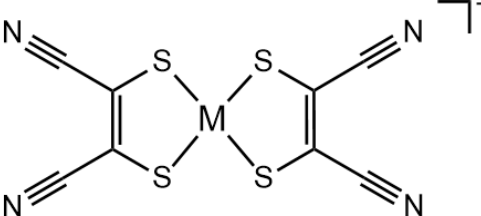
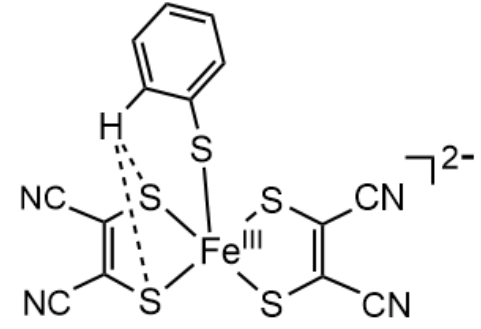
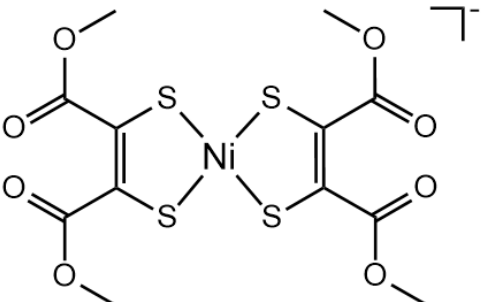
Σχήμα 6. Πιθανός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου με $[NiFe]$ υδρογενάσες. [8,9]

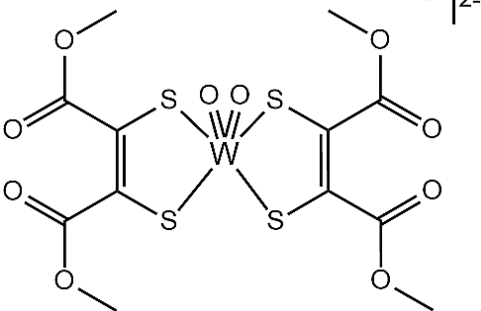
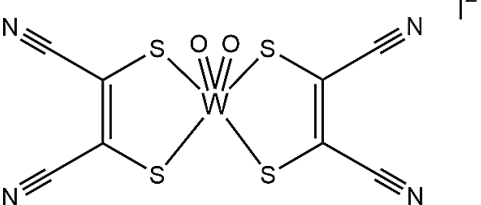
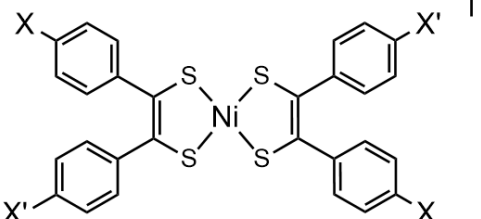
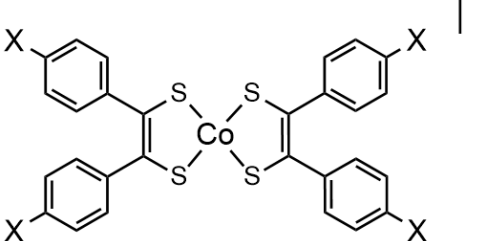
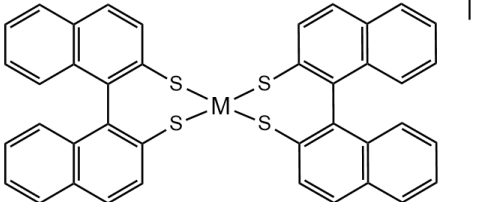
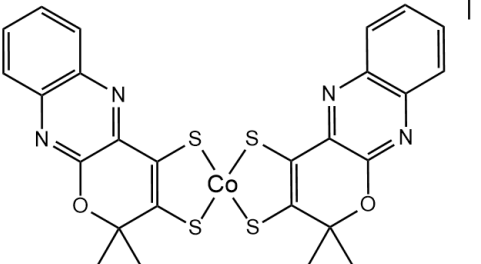
4.6. Μονοπυρηνικά ομοληπτικά σύμπλοκα με διθειολενικούς υποκαταστάτες

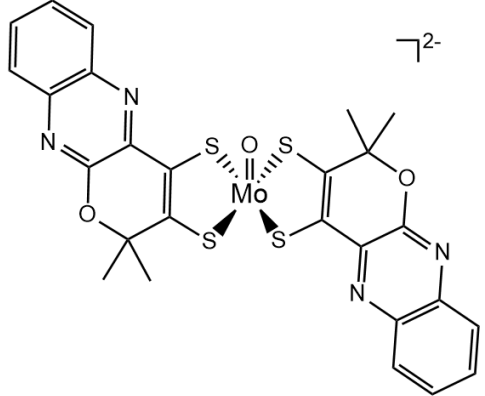
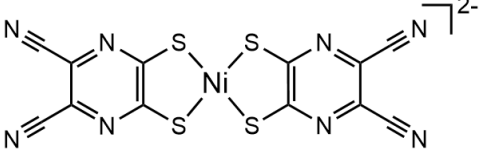
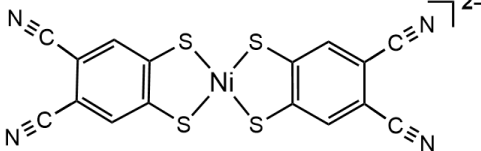
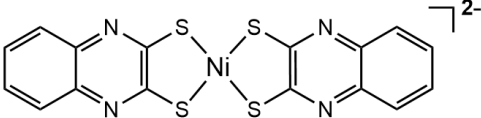
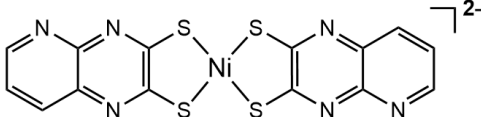
Αρχικά παρουσιάζεται ένας πίνακας με τις δομές των σημαντικότερων διθειολενικών συμπλόκων.

Πίνακας 2. Δομές διθειολενικών συμπλόκων. [8,51]

Δομή	Αριθμός στην διδακτορική διατριβή
	1: M = Co
	2: M = Ni
	3: M = Fe
	4: M = Co
	5: M = Ni
	6: M = Fe
	7: M = Co
	8: M = Fe

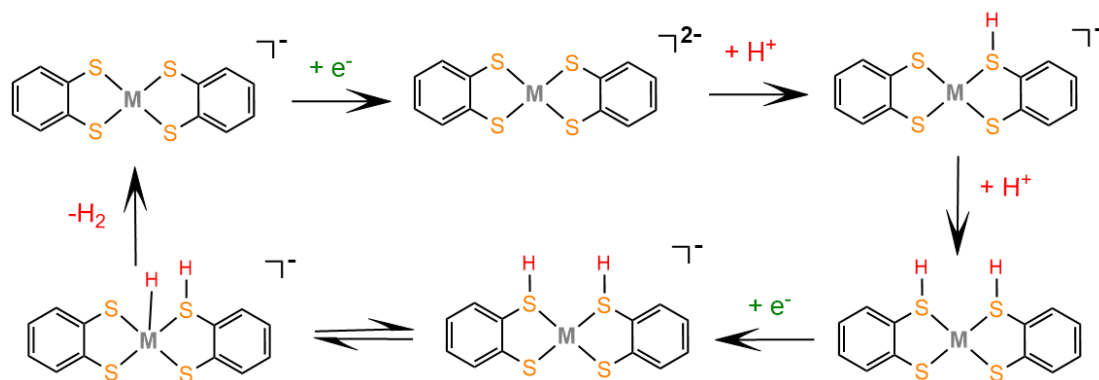
	<p>9</p>
	<p>10a: R=C(CH₃)₃, R'=H, R''=H</p> <p>10b: R=C(CH₃)₃, R'=CH₃, R''=H</p> <p>10c: R=C(CH₃)₃, R'=H, R''=Cl</p> <p>10d: R=CH₂Ph, R'=H, R''=H</p> <p>10e: R₁=PhOMe, R₂=H, R₃=H</p>
	<p>10g</p>
	<p>11: M = Co</p> <p>12: M = Ni</p>
	<p>13</p>
	<p>14</p>

	15
	16
	17a: X = H, X' = H
	17b: X = OMe, X' = H
	17c: X = OMe, X' = OMe
	18a: X = OMe
	18b: X = F
	18c: X = Br
	19: M = Co
	20: M = Ni
	21

	22
	23
	24
	25
	26

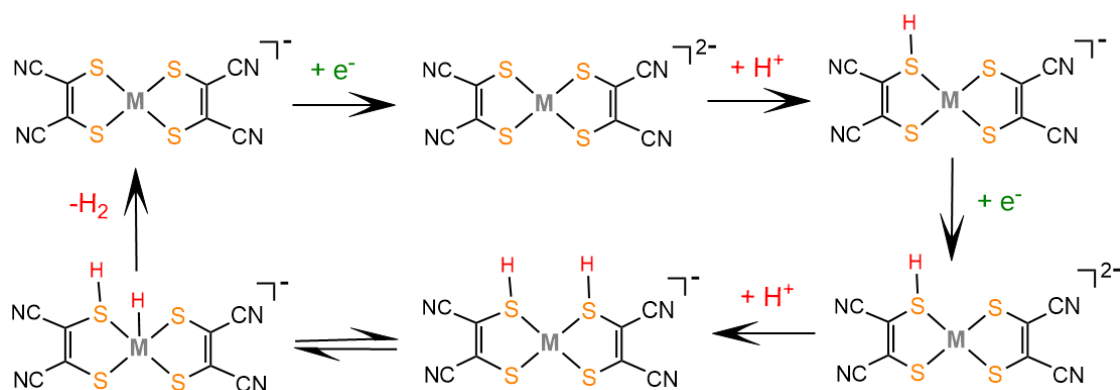
Τα ομοληπτικά σύμπλοκα που φέρουν διθειολενικούς υποκαταστάτες έχουν μελετηθεί εκτενώς εμφανίζοντας εξαιρετικά υψηλή δραστηριότητα ως προς την παραγωγή του υδρογόνου καθώς και υψηλούς συνολικούς αριθμούς κύκλου εργασιών (TON). Αρχικά τα σύμπλοκα του W(VI) που φέρουν άρυλο-διθειολενικούς υποκαταστάτες δοκιμάστηκαν πρώτα για την παραγωγή του υδρογόνου ως καταλύτες.[91] Το [Co(II)(bdt)₂]⁻ (1) φάνηκε να δρα ως καταλύτης για την φωτοκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου έχοντας απόδοση 2700 TON και TOF 880 h⁻¹ σε μίγμα διαλυτών νερού-ακετονιτριλίου 1: 1 με χρήση του [Ru(bpy)₃]²⁺ ως PS και το ασκορβικό οξύ ως D.[51] Η ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου με το σύμπλοκο (1) εξετάστηκε με δότη πρωτονίων το τριφθοροοξικό οξύ (TFA) και το τολουολοσουλφονικού οξέος (TsOH) στα -1,01 V διορθωμένο ως προς Fc⁺/Fc. Τα σύμπλοκα του Co με ομάδες πάνω στον αρωματικό δακτύλιο του bdt (Σύμπλοκα (4), (7), (11)) εξετάστηκαν ως καταλύτες σε παρόμοια συστήματα παραγωγής υδρογόνου. [51] Το σύμπλοκο

είχαν φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου της τάξεως των 2.300 TON, 6.000 TON και 9.000 TON για τα σύμπλοκα (4), (7) και (11), αντίστοιχα. Επιπρόσθετα φαίνεται ότι τα σύμπλοκα (4), (7) και (11) ακολουθούν ένα PCET μηχανισμό μέσω ECCE διαδικασίας με το μηχανισμό να γίνεται στο οξειδοναναγωγικό ζεύγος Co(III)/Co(II) (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Πιθανός μηχανισμός ECCE. [8]

Το σύμπλοκο (9) δείχνει την σημασία του υπερδυναμικού στην ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου, αφού λόγω του υψηλού υπερδυναμικού του δεν είναι καλό ηλεκτροκαταλύτης, αλλά παράγει υδρογόνο φωτοκαταλυτικά.[59] Η διαδικασία του ECEC είναι πιο πιθανή για το σύμπλοκο (9) επειδή τα άτομα S του υποκαταστάτη μαλεονιτριλίου-2,3-διθειολικού είναι λιγότερο πυρηνόφιλα και υπάρχει μόνο μια πιθανή θέση πρωτονίωσης. Ο μηχανισμός καταλυτικής δράσης των συμπλόκων (2), (3), (5), (6), (8), (9), (12) και (13) φαίνεται να είναι όμοιος δηλαδή PCET με διαδικασίες ECEC και ECCE (Σχήμα 8). [41,117]



Σχήμα 8. Μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου ECEC με τα σύμπλοκα $[M(mnt)_2]$. [8]

Το σύμπλοκο (2) ως ηλεκτροκαταλύτης σε σύστημα με διαλύτη το ακετονιτρίλιο παρουσίασε φαραντεϊκή απόδοση 71% και 113 TON με δότη πρωτονίου το

TFA μετά από 3 ώρες CPE με εφαρμοσμένο δυναμικό $-1,2\text{ V}$ έναντι Fc/Fc^+ . [41] Στις ίδιες συνθήκες του πειράματος το σύμπλοκο (5) απέδωσε 158 TON με φαραντεϊκή απόδοση 88%, ενώ και το σύμπλοκο (12) απέδωσε ως ηλεκτροκαταλύτης με υπερδυναμικό $0,567\text{ V}$ και 6 TON. Τα σύμπλοκα (3), (6), (8) και (9) εξετασθήκαν και ως φωτοκαταλύτες σε συστήματα που περιείχαν CdSe QDs ως φωτοευαίσθητοποιητές και ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων σε διάλυμα αιθανόλης-νερού 1: 1, με μέγιστη απόδοση 20.600, 29.400, 15.200 και 8000 TON, για (3), (6), (8) και (9), αντίστοιχα. [118,119]

Τα σύμπλοκα (10a-g) φέρουν δύο bdt υποκαταστάτες και δύο επιπλέον ισοκυανιούκους ή φωσφινικούς υποκαταστάτες. [120] Μέσω ηλεκτροχημικών μελετών σε διαλύματα των συμπλόκων σε ακετονιτρίλιο μπορούν να παρατηρηθούν τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη των μετάλλων $\text{Mo(IV)}/\text{Mo(III)}$ και $\text{Mo(III)}/\text{Mo(II)}$. Στην ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου με χρήση του TFA ως δότη πρωτονίων η κορυφή του ζεύγους $\text{Mo(III)}/\text{Mo(II)}$ μετατρέπεται σε καταλυτική. Μελέτες του μηχανισμού δράσης των συμπλόκων μέσω δεδομένων του $^1\text{H NMR}$ φαίνεται ότι το H_2 παράγεται μετά από δύο διαδοχικές πρωτονιώσεις. Σύμφωνα με την ανάλυση της φωτοκαταλυτικής δράσης των συμπλόκων με χρήση του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ως PS και του ασκορβικού οξέος ως D φάνηκε ότι τα σύμπλοκα δρουν ως προκαταλύτες. Τα σύμπλοκα 10a, b και d, δείχνουν παρόμοιες αποδόσεις, που αγγίζουν τα 520, 475 και 455 TON, αντίστοιχα, μετά από 24 ώρες ακτινοβολήσης, ενώ τα 10c και e, φτάνουν σε αποδόσεις των 100 και 260 TON αντίστοιχα, και τα σύμπλοκα 10f και g, αποδίδουν 135 και 402 TON, αντίστοιχα. Μπορεί από τα ανωτέρω εύκολα να παρατηρηθεί ότι όταν στους διθειολενικούς υποκαταστάτες προστίθενται τμήματα που είναι δέκτες ηλεκτρονίων μειώνεται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στα άτομα θείου, μεταβάλλοντας προς πιο θετικά δυναμικά τα δυναμικά αναγωγής των συμπλόκων. Τα σύμπλοκα (11) και (12) ακολουθούν ένα μονοπάτι αντίδρασης ECEC στο μηχανισμό της καταλυτικής τους δράσης και εμφανίζουν υψηλότερες αποδόσεις από τα αντίστοιχα σύμπλοκα του κοβαλτίου και του νικελίου. Το σύμπλοκο (13) δρα ως ηλεκτροκαταλύτης με χαμηλό δυναμικό αναγωγής στα $-0,53\text{ V}$ έναντι Ag/AgCl σε διαλύτη νερό με πηγή πρωτονίων το TsOH . [121] Η φύση των διθειολενικών υποκαταστατών ανάλογα των ομάδων που φέρουν φαίνεται να επηρεάζει το δυναμικό αναγωγής. Ο Sarkar και η ομάδα του συνέθεσαν το σύμπλοκο (14) και το εξέτασαν ως

ηλεκτροκαταλύτη ως προς την παραγωγή του υδρογόνου σε διαλύτη ακετονιτρίλιο με TsOH. [122] Παρατηρήθηκαν δύο αναγωγές μια που οφείλεται στον υποκαταστάτη στα $-0,341$ V έναντι Ag/AgCl, ενώ ακολουθείται από την καταλυτική κορυφή στα $-0,69$ V έναντι Ag/AgCl, που οφείλεται στον πρωτονιωμένο καταλύτη. Ο μηχανισμός καταλυτικής δράσης που αποκάλυψε τις θέσεις πρωτονίωσης του συμπλόκου εξετάσθηκε στην ίδια εργασία μέσω φασματοσκοπικών τεχνικών. Τα σύμπλοκα (15) και (16) συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν από τον Fontecave και την ομάδα του. Ηλεκτροκαταλυτικά φαίνεται να δρουν ως καταλύτες σε ακετονιτρίλιο με δότη πρωτονίων το οξικό οξύ σε δυναμικό $-1,83$ V έναντι Ag/AgCl και παρουσίασαν αποδόσεις των 63 και 143 s⁻¹ TOF, αντίστοιχα. Επίσης τα σύμπλοκα εξετάσθηκαν και ως προς την φωτοκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου σε σύστημα με διαλύτες ακετονιτρίλιο- νερό 1:1, με το [Ru(bpy)₃]²⁺ ως PS και το ασκορβικό οξύ ως D με αποδόσεις 12 και 35 TON, για το (15) και το (16), αντίστοιχα. Ο μηχανισμός της καταλυτικής τους δράσης εξετάσθηκε ηλεκτροχημικά αλλά και με DFT υπολογισμούς και αποδίδεται σε PCET μηχανισμό που γίνεται μέσω των όξο υποκαταστατών.

Τα σύμπλοκα (17) και (18) μελετήθηκαν εκτενώς και με ηλεκτροχημικές αλλά και θεωρητικές μελέτες για την διευκρίνηση του μηχανισμού δράσης τους. Τα σύμπλοκα (17a-c) μελετήθηκαν από τις ομάδες των Mitsorouliou και Artero και αποδείχθηκαν ενεργοί ηλεκτροκαταλύτες με αποδόσεις που φθάνουν στα 15, 25 και 12 TON, για 17a, b και c, αντίστοιχα. Οι φαραντεϊκές αποδόσεις των συμπλόκων κυμαίνονται μεταξύ 66 και 83%. Οι DFT υπολογισμοί έδειξαν ότι η πρωτονίωση γίνεται στο άτομο του θείου χωρίς το σχηματισμό του μέταλλο-υδριδίου για το σχηματισμό του υδρογόνου.

Τα σύμπλοκα (18 a-c) δρουν ως ηλεκτροκαταλύτες σε διαλύτη DMF με δότη πρωτονίων το τετραφθοροβορικό ανιλίνιο και το δυναμικό που εφαρμόστηκε κατά την ηλεκτροκατάλυση ήταν $-1,46$ V, $-1,37$ V και $-1,45$ V, για τα σύμπλοκα 15a, b και c αντίστοιχα.[123] Ο μηχανισμός δράσης των συμπλόκων αρχίζει με την αναγωγή των συμπλόκων με βάση το μέταλλο δίνοντας το διανιονικό σύμπλοκο και στην συνέχεια σχηματίζεται το Co-H. Στην συνέχεια μέσω του ατόμου του S μεταφέρεται ένα δεύτερο πρωτόνιο στο μέταλλο, οδηγώντας στο σχηματισμό του Co-H₂.

Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των συμπλόκων που φέρουν διθειολενικούς υποκαταστάτες μπορούν να επηρεαστούν ανάλογα τις ομάδες που προστίθενται στον αρωματικό δακτύλιο, για αυτό στην συνέχεια εξετάσθηκαν δημοσιεύσεις που αναφέρονται σε επέκταση του αρωματικού δακτυλίου που φαίνεται ότι σταθεροποιεί την αναγωγική κατάσταση των μεταλλικών συμπλόκων. Τα σύμπλοκα (19) και (20) συντέθηκαν και εξετάσθηκαν ως προς την φωτοκαταλυτική τους δράση σε σύστημα με την εοσίνη ως φωτοευαισθητοποιητή και το TEA ως δότη ηλεκτρονίων. Το φωτοκαταλυτικό σύστημα βελτιστοποιήθηκε φθάνοντας τα μέγιστα TON του υδρογόνου τα 495 για το σύμπλοκο (19) και τα 676 για το (20). [124] Τα σύμπλοκα εξετάσθηκαν επίσης και ως προς την ηλεκτροκαταλυτική τους παραγωγή σε DMF με δότη πρωτονίων το TFA με τα καταλυτικά κύματα να εμφανίζονται στα -0,72 και -0,68 V έναντι SCE, για τα σύμπλοκα (19) και (20), αντίστοιχα. Ο μηχανισμός γίνεται μέσω μιας διαδρομής ECEC και πράγματι η επέκταση του αρωματικού συστήματος μειώνει τις δυνατότητες αναγωγής $19^-/20^- \rightarrow 19/20$, σε σύγκριση με τα σύμπλοκα 17a και 18a.

Τα σύμπλοκα (21) και (22) εμπνεύστηκαν από τη φύση αφού φέρουν υποκαταστάτη μολυβδοπτερίνη.[123] Το σύμπλοκο (21) μάλιστα απομονώθηκε ως διμερές το οποίο θεωρητικά παρέχει το μονομερικό ανιονικό είδος κατά την αναγωγή του στα -0,514 V έναντι Ag/AgCl.[125] Το σύμπλοκο (21) έχει μια διαμόρφωση cis ενώ το σύμπλοκο (22) υιοθετεί μια διαμόρφωση trans πιθανότατα λόγω των όξο μολυβδαινίων. [126] Τα σύμπλοκα εξετάσθηκαν και φωτοκαταλυτικά σε συστήματα με $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ως PS, ασκορβικό οξύ ως D σε μείγμα διαλύτη ακετονιτριλίου-νερού 1:1 και απέδωσαν 50 και 500 TON, αντίστοιχα. Αντικαθιστώντας στο σύστημα το ασκορβικό οξύ με το TEOA φτάνει σε απόδοση 190 TON το σύμπλοκο (21). Στην μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής των συμπλόκων (21) και (22) σε ακετονιτρίλιο και παρουσία οξικού οξέος με εφαρμογή δυναμικού η απόδοση έφθασε τα 5570 s^{-1} TOF και 1030 s^{-1} TOF, αντίστοιχα. Οι φαραντεϊκές αποδόσεις των συμπλόκων ήταν 90% και 92%. [125][126] Για το σύμπλοκο (21) οι DFT υπολογισμοί έδειξαν ότι λαμβάνουν χώρα δύο αναγωγές με επίκεντρο το μέταλλο και το άτομο του N της κινόξαλίνης, δημιουργώντας το ενεργό είδος του συμπλόκου. Το σύμπλοκο στην συνέχεια ανάγεται και πρωτονιώνεται

σχεδόν ταυτόχρονα με σχηματισμό του Co(II) -H και μέσω του ατόμου του S σχηματίζεται το Co-H₂. [125]

Το σύμπλοκο (23) μελετήθηκε ως ηλεκτροκαταλύτης σε υδατικό διάλυμα με φαραντεϊκή απόδοση 100% και 20.000 TON σε 24 ώρες με εφαρμοζόμενο δυναμικό στα -0,95 V έναντι SCE. Μηχανιστικά ο Sakai και η ομάδα του απέδειξαν ότι λαμβάνει χώρα μια πρωτονίωση και δύο διαδοχικά PCET στάδια που οδηγούν σε πρωτονίωση τριών ατόμων N της πυραζίνης, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό του Ni(III)-H μέσω ενός βήματος ενδομοριακής μεταφοράς πρωτονίων.[127] Αντίστοιχα ο μηχανισμός του συμπλόκου (24) διερευνήθηκε και προτάθηκε ότι ακολουθείται μια πορεία ECEC, με σχηματισμό Ni(III)-H. [128] Ο καταλύτης (24) απαιτεί μεγάλο δυναμικό για την παραγωγή του υδρογόνου σε σχέση με το (23) και αυτό φαίνεται να οφείλεται στα άτομα του N της πυραζίνης.

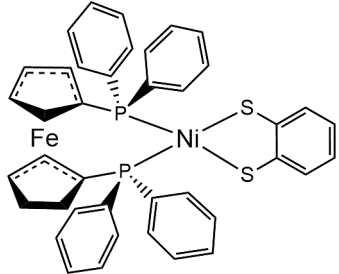
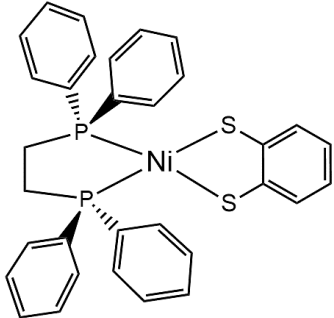
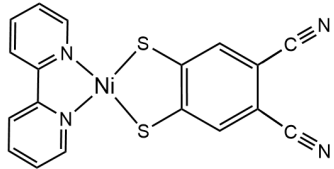
Τα σύμπλοκα (25) και (26) όπου επεκτάθηκε το αρωματικό σύστημα του δακτυλίου της πυραζίνης συντέθηκαν και αξιολογήθηκαν οι καταλυτικές τους επιδόσεις σε υδατικά διαλύματα με τα υπερδυναμικά να είναι 0,17 V και 0,23 V, αντίστοιχα.[129] Τα TOF που βρέθηκαν ήταν 1400s⁻¹ και η φαραντεϊκή απόδοση βρέθηκε στο 100%.[129]

Με βάση τα ανωτέρω είναι αναγκαίος ο σχεδιασμός νέων καταλυτών που μπορούν να υποστούν αποτελεσματικές εκδηλώσεις PCET.[59,130]

4.7. Μονοπυρηνικά ετεροληπτικά σύμπλοκα με διθειολενικούς υποκαταστάτες

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται τα σημαντικότερα ετεροληπτικά σύμπλοκα με διθειολενικούς υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες για την παραγωγή του υδρογόνου.

Πίνακας 3. Δομές ετεροληπτικών διθειολενικών συμπλόκων.

Δομή	Αριθμός στην διδακτορική διατριβή
	27
	28
	29

Λόγω της φύσης των διθειολενικών υποκαταστατών δηλαδή της ιδιότητας τους που έχουν να δρουν ως δότες και με βάση την φύση τους να διευκολύνουν το σχηματισμό του ενδιάμεσου του M-H, ήταν λογικό επακόλουθο η σύνθεση ετεροληπτικών συμπλόκων. Τα σύμπλοκα (27) και (28) συντέθηκαν και φέρουν υποκαταστάτες το bdt και από την άλλη μεριά μια διφωσφίνη. [131] Επίσης τα σύμπλοκα εξετάστηκαν ως ηλεκτροκαταλύτες και παρατηρήθηκε ότι στο σύμπλοκο (27) το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Ni(II) / Ni(I) είναι 0,75 V πιο καθοδικό από το σύμπλοκο (28). Επιπρόσθετα το σύμπλοκο (27) σε διαλύτη THF με δότη πρωτονίου το οξικό οξύ σε εφαρμοζόμενο δυναμικό -1,81 V απέδωσαν 1240 TOF και υπερδυναμικό 0,27 V. Στον μηχανισμό λαμβάνει

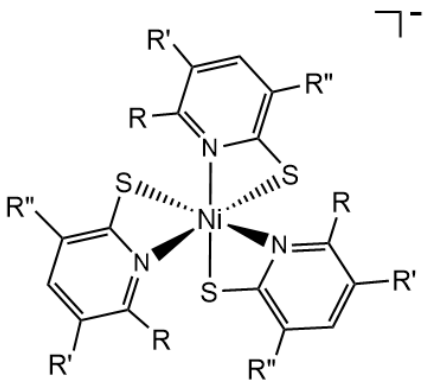
χώρα ένα μονοπάτι ECEC, που περιλαμβάνει τη μετάβαση όπου τα δύο άτομα του υδρογόνου συνδέονται με το μεταλλικό κέντρο. [131]

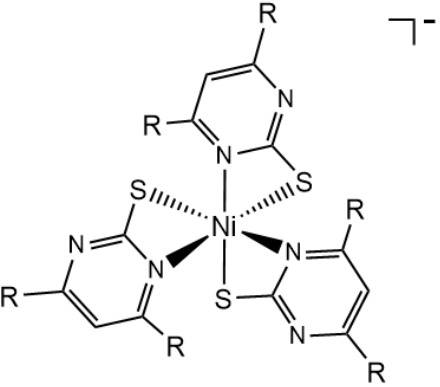
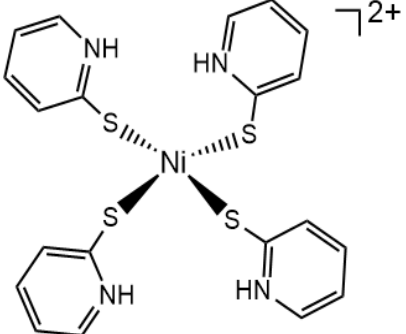
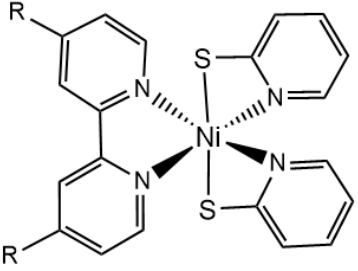
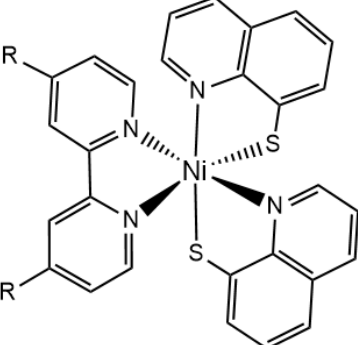
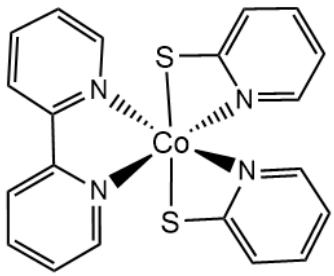
Το σύμπλοκο (29) εξετάστηκε επίσης στο DMF με δότες πρωτονίων το χλωριούχο τριαιθυλαμμώνιο και το οξικό οξύ. Ο μηχανισμός που πρότειναν στην εργασία περιλαμβάνει ένα μονοπάτι EECC, όπου η αρχική αναγωγή με επίκεντρο το μέταλλο στα -1,5 V ακολουθείται από μια διαδικασία PCET που οδηγεί στο σχηματισμό ενός τετραγωνικού επίπεδου Ni (II) -H.

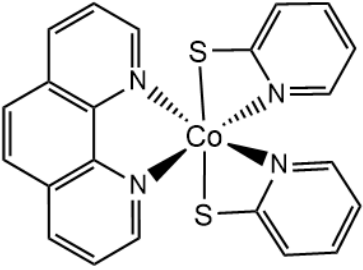
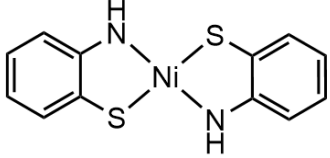
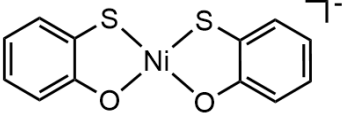
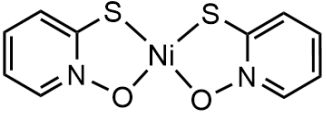
4.8. Σύμπλοκα με υποκαταστάτες τύπου SN- και SO-.

Αρχικά στον Πίνακα 4 παρατίθενται κάποια θειολικά σύμπλοκα που έχουν εξετασθεί ως καταλύτες για την παραγωγή του υδρογόνου.

Πίνακας 4. Δομές θειολικών συμπλόκων.

Δομή	Αριθμός στην διδακτορική διατριβή
	30: R=H, R'=H, R''=H
	31: R=H, R'=Cl, R''=H
	32: R=H, R'=CF ₃ , R''=H
	33: R=CH ₃ , R'=H, R''=H
	34: R=H, R'=H, R''=CF ₃
	35: R=H, R'=COOH, R''=H
	36: R=H, R'=H, R''=COOH
	37: R=H

	<p>38: R= CH₃</p>
	<p>39</p>
	<p>40: R=H</p>
	<p>41: R=CH₃</p>
	<p>42: R=OCH₃</p>
	<p>43: R=H</p>
	<p>44: R=CH₃</p>
	<p>45</p>

	46
	47
	48
	49

Ο Eisenberg και η ομάδα του ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν τη χρήση θειολικών συμπλόκων ως καταλυτών για την παραγωγή του H_2 . [51] Το σύμπλοκο (30) δοκιμάστηκε ως φωτοκαταλύτης σε σύστημα με την φλουορεσκεΐνη ως PS και το TEA ως D σε αιθανόλη-νερό 1: 1 με αποτέλεσμα την παραγωγή 5500 TON H_2 . [51] Αλλάζοντας την συγκέντρωση του TEA παρατηρήθηκε ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις ακολουθείται ο αναγωγικός μηχανισμός ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις ακολουθείται ο οξειδωτικός μηχανισμός. Ο μηχανισμός διευκρινίστηκε με πειράματα ηλεκτροχημείας και φασματοσκοπίας UV-Vis και έδειξαν ότι ο μηχανισμός ξεκινά με πρωτονίωση του N του υποκαταστάτη και στην συνέχεια αποδέσμευση του πρωτονιωμένου σημείου από το μέταλλο. Το πρωτονιωμένο σύμπλοκο υφίσταται αναγωγή στο μέταλλο και ακολουθείται μια διαδικασία PCET που οδηγεί στο σχηματισμό του Ni-H. [132]

Τα σύμπλοκα (43) και (44) εξετάστηκαν από την ίδια ομάδα ως φωτοκαταλύτες σε σύστημα με την φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή, το TEA ως δότη πρωτονίου σε αιθανόλη-νερό 1: 1 με απόδοση 5923 και 7634 TON, αντίστοιχα. Επίσης, εξετάστηκε και η εοσίνη ως PS και τα αποτελέσματα των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου ήταν στο 50% σε απόδοση. [133]

Επίσης τα σύμπλοκα (45) και (46) απέδωσαν σε παρόμοια συστήματα φωτοκατάλυσης 210,3 και 163,2 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{H}_2$, αντίστοιχα. [70] [77] [134]

Τέλος η ίδια ομάδα εξέτασε τα σύμπλοκα (47), (48) και (49) εκτενώς. Αρχικά μελετήθηκαν με χρήση των κβαντικών τελείων CdSe ως φωτοευαισθητοποιητές, ασκορβικό οξύ ως δότες ηλεκτρονίων σε διαλύτη νερό, επιτυγχάνοντας TON 293.400, 281.800 και 308.000 για το (47), (48) και (49), αντίστοιχα. Εξετάσθηκαν επίσης σε σύστημα με φλουορεσκεΐνη ως PS, TEOA ως D και οι αποδόσεις ήταν 6190, 5600 και 5900 moles H_2 ανά γραμμομόριο καταλύτη (47), (48) και (49), αντίστοιχα. Ηλεκτροκαταλυτικές μελέτες των συμπλόκων διεξήχθησαν στην ίδια εργασία και φάνηκε ότι τα σύμπλοκα (47), (48) και (49) είναι ενεργοί ηλεκτροκαταλύτες σε υδατικό διαλύτη με δότη πρωτονίων το οξικό οξύ και παράγουν υδρογόνο με υπερδυναμικό 0,8 V για τα (47) και (48) και 0,7 V για το (49). [135]

4.9. Περίληψη καταλυτών και δυνατότητες έρευνας στον τομέα

Συνοψίζοντας, αναφέραμε τον ορθολογικό σχεδιασμό, τις καταλυτικές αποδόσεις και τους μηχανισμούς αντίδρασης όσον αφορά την παραγωγή του υδρογόνου με την χρήση των συμπλόκων που φέρουν διθειολενικούς και θειολικούς υποκαταστάτες, καθώς και σύμπλοκα που φέρουν μη αθώους υποκαταστάτες με χηλικά άτομα θείου. Τα ανωτέρω σύμπλοκα χρησιμεύουν ως μοριακοί ηλεκτροκαταλύτες και φωτοκαταλύτες για την παραγωγή του H_2 . Τα πειραματικά αποτελέσματα που περιλαμβάνουν τις ηλεκτροχημικές μελέτες και τις φασματοσκοπικές μελέτες χαρακτηρισμού των καταλυτικών ενδιάμεσων, σε συνδυασμό με τις θεωρητικές μελέτες πιθανών ενδιάμεσων των δομών, διευκρινίζουν τις μηχανιστικές λεπτομέρειες των συμπλόκων που φέρουν μη αθώους θειολικούς υποκαταστάτες. Για τον ορθολογικό μελλοντικό σχεδιασμό καταλυτών για την παραγωγή του υδρογόνου μπορούν να ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα σχόλια:

- Τα σύμπλοκα που έχουν θειολικούς υποκαταστάτες, που φέρουν τμήματα που δίνουν ηλεκτρόνια τείνουν να αυξάνουν την αποτελεσματικότητα της παραγωγής του υδρογόνου, επειδή ευνοούν την πρωτονίωση των μετάλλων.

- Αύξηση της πυρηνοφιλίας των πιθανών θέσεων πρωτονίωσης των συμπλόκων μπορεί να συμβάλει στη μείωση του υπερδυναμικού, αλλάζοντας την καταλυτική πορεία.
- Οι μη αθώοι υποκαταστάτες που φέρουν άτομα N αποδίδουν καλύτερα από τους διθειολενικούς υποκαταστάτες, επειδή τα άτομα N πρωτονιώνονται ευκολότερα και έτσι μεταφέρουν αποτελεσματικά τα πρωτόνια στο μεταλλικό κέντρο.
- Η σύνθεση υποκαταστατών που φέρουν περισσότερες θέσεις που δρουν ως διακόπτες πρωτονίων με σκοπό την μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης του σχηματισμού του μεταλλικού υδριδίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός νέων καταλυτών με μέταλλο άφθονο στη φύση, καθώς και η μελέτη συστημάτων παραγωγής υδρογόνου με χρήση της φωτοκαταλυτικής οδού αλλά και μέσω της ηλεκτροκαταλύσεως. Όπως έχει προαναφερθεί, τα φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγής υδρογόνου χρειάζονται ένα καταλύτη, ένα φωτοευαισθητοποιητή και ένα δότη ηλεκτρονίων, ενώ κατά την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου χρειάζεται ο καταλύτης, ένα δότης πρωτονίων και ο διαλύτης. Κατά την διάρκεια της παρούσας διατριβής συντέθηκαν 15 νέα θειολικά σύμπλοκα του νικελίου, τα οποία αποτελούν το λογικά επόμενο βήμα από τα διθειολενικά σύμπλοκα του νικελίου, που έχουν αποδειχθεί εξαιρετικοί καταλύτες ως προς την παραγωγή του υδρογόνου. Επιπρόσθετα σκοπός της διατριβής υπήρξε η συγκριτική μελέτη της καταλυτικής απόδοσης των συμπλόκων του νικελίου ανάλογα με τον υποκαταστάτη αλλά και το βαθμό που επηρεάζει ο υποκαταστάτης την απόδοση σε υδρογόνο στην κατάλυση. Τέλος, χρήση ηλεκτροκαταλυτικών τεχνικών σκοπό έχει να δώσει αποδείξεις ως προς τον μηχανισμό δράσης των θειολικών συμπλόκων. Απώτερος σκοπός είναι να δωθούν εκείνα τα στοιχεία που θα βοηθήσουν στον σχεδιασμό αποδοτικών και σταθερών μοριακών καταλυτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1. Αντιδραστήρια

Για τις παρασκευές που έγιναν στα πλαίσια του πειραματικού μέρους της διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν το σύμπλοκο $\text{NiCl}_2(6\cdot\text{H}_2\text{O})$, οι υποκαταστάτες 2-amnt (2-άμινοθειοφαινόλη), o-rhen (ο- φαίνυλο διαμίνη), daba (3,4- διάμινο βενζοϊκό οξύ), dmnt (διάμινο μαλεονιτρίλιο), 1,10-rhen (1,10-φαινανθρολίνη), o- merc (ο- μερκαπτοφαινόλη), bry (2,2'- διπυριδίνη), 5,5'-dmbry (5,5'- διμέθυλο-2,2'- διπυριδίνη), 4,4'-dmbry (4,4'- διμέθυλο-2,2'- διπυριδίνη), 1,10-φαινανθρολίνη-5,6-διόνη (1,10- φαινανθρολίνη-5,6-διόνη), o- merc (ο-μερκαπτοφαινόλη) και το αντιδραστήριο KOH (υδροξείδιο του καλίου) αγορασμένα από τις εταιρείες Sigma Aldrich, Alfa Aesar και Merck.

Στα πλαίσια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι οργανικές ενώσεις φλουορεσκεΐνη (Fl), τριαιθανολαμίνη (TEOA), ασκορβικό οξύ (AscOH) αγορασμένες από την Sigma Aldrich. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοευαισθητοποιητές κβαντικές τελείες CdTe επικαλυμμένες με TGA (θειολογλυκολικό οξύ) που συντέθηκαν με βάση την βιβλιογραφία[136] και τα αντιδραστήρια αγοράστηκαν από την Alfa Aesar και Merck.

Στα πλαίσια των ηλεκροκαταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις TBAPF₆ (τετραβουτυλαμμώνιο εξάφθοροφωσφόρος) ως ηλεκτρολύτης και φεροκένιο ($\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$) όπου αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich.

Οι οργανικοί διαλύτες και αντιδραστήρια που δεν αναφέρονται ανωτέρω ήταν έως αναλυτικού βαθμού καθαρότητας.

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν διπλά απεσταγμένο προερχόμενο από συσκευή Milli-Q.

Οι διαλύτες DMF, CH_3CN , CH_2Cl_2 και EtOH που χρησιμοποιήθηκαν για την πλειοψηφία των πειραμάτων ήταν τουλάχιστον φασματοσκοπικής καθαρότητας.

Οι δευτερωμένοι διαλύτες με τους οποίους πραγματοποιήθηκε η φασματοσκοπία ^1H -NMR αγοράσθηκαν από τις Sigma Aldrich, Alfa Aesar και Merck και αντιστοιχούσαν σε 99,99% καθαρότητα.

5.2. Όργανα και Μέθοδοι

- Φασματοφωτομετρία FT-IR

Τα φάσματα FT-IR ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο FT-IR τύπου IR-Affinity-1 της Shimadzu.

- ^1H -NMR

Τα φάσματα ^1H NMR πραγματοποιήθηκαν σε όργανο τύπου Bruker 400 NMR.

- Αέριος χρωματογράφος τύπου 430-GC (Gas Chromatographer)

Το υδρογόνο ανιχνεύθηκε με χρήση αέριας χρωματογραφίας. Ο αέριος χρωματογράφος που ελήφθησαν τα φάσματα ήταν τύπου 430-GC της Bruker. Το χρωματογράφημα εμφανίζεται στο λογισμικό της εταιρείας Varian, το Galaxie. Ο ανιχνευτής ήταν θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και οι συνθήκες που λειτούργησε ήταν:

- Φέρον αέριο: Άζωτο (N_2), καθαρότητας 5.0
 - Θερμοκρασία φούρνου: 70°C
 - Θερμοκρασία ανιχνευτή: 150°C
 - Θερμοκρασία εγχυτήρα (injector): 80°C
 - Στήλη molecular sieves: 5A.
- Φασματοφωτομετρία UV-Vis

Τα φάσματα απορρόφησης ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο τύπου double-beam Shimadzu UV1900 UV-Vis σε θερμοκρασία 25°C . Η λήψη φάσματος έγινε μέσα από κυβέτες χαλαζία με οπτική διαδρομή 1cm. Τα φάσματα που ελήφθησαν επεξεργάστηκαν με το OriginPro 9.0 της εταιρείας OriginLab.

- Φθορισμομετρία

Το φασματοφωτόμετρο RF-5301PC της Shimadzu χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των φασμάτων εκπομπής σε δείγμα που εισήχθη σε κυβέτα χαλαζία με οπτική διαδρομή 1cm. Το πρόγραμμα OriginPro 9.0 της OriginLab χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση για την επεξεργασία των φασμάτων.

- Κυκλική Βολταμμετρία

Η κυκλική βολταμμετρία διεξήχθη με ποτενσιοστάτη Versastat 3 ενώ το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το VersaStudio. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

- Υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας
- Σύρμα λευκοχρύσου ως αντιηλεκτρόδιο
- Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς

- Ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου

Ως προς τα πειράματα προσθήκης οξέος στον καταλύτη, χρησιμοποιήθηκαν πυκνά διαλύματα των συμπλόκων ($10^{-3}M$) σε DMF με 0,1 M n-Bu₄NPF₆ ως ηλεκτρολύτη και προστίθενται ισοδύναμα οξέος TFA (1-10 eq). Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση των κυκλικών βολταμμογραφημάτων και το δείγμα απαερονώταν με Ar πριν την λήψη των βολταμμογραφημάτων. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag / AgCl και σύρμα Pt ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο σε θερμοκρασία δωματίου.

Η μελέτη της προσθήκης ισοδυνάμων των συμπλόκων (0,2- 2,4 eq) έγινε σε πυκνό διάλυμα οξέος TFA (12,85 M) σε διαλύτη DMF με 0,1 M n-Bu₄NPF₆ ως ηλεκτρολύτη. Η μελέτη έγινε με τη χρήση των κυκλικών βολταμμογραφημάτων υπό Ar και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag / AgCl, σύρμα Pt ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ενώ οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα πειράματα ηλεκτρόλυσης ελεγχόμενου δυναμικού έγιναν με τη χρήση της τεχνικής της χρονοκουλομετρίας. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε δοχείο 140mL όπου περιείχε πυκνό διάλυμα των συμπλόκων σε DMF με 0,1 M n-Bu₄NPF₆ και 10 eq TFA. Το δείγμα απαερώθηκε με Ar για 20 λεπτά, ενώ ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος γραφίτη, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/ AgCl και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο ένα σύρμα Pt. Για την μέτρηση του παραγόμενου υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε μια σύριγγα για αέριο Hamilton 1700, όπου λάβαμε μίγμα αερίων από τον άνω χώρο του δείγματος και εγχύθηκε στον αέριο χρωματογράφο. Το παραγόμενο υδρογόνο ποσοτικοποιήθηκε μέσω της καμπύλης που προσαρμόστηκε στον όγκο του H₂ έναντι του εμβαδού της κορυφής που εμφανίστηκε στον αέριο χρωματογράφο. Οι δοκιμές έκπλυσης διεξήχθησαν ως εξής : Μετά την προσθήκη 10eq οξέος TFA σε διάλυμα του συμπλόκου το ηλεκτρόδιο εργασίας που χρησιμοποιήθηκε, εμβαπτίστηκε σε φρέσκο διάλυμα οξέος και έγινε λήψη κυκλικού βολταμμογραφήματος. Αν δεν εμφανιζόταν κάποια κορυφή τότε το σύμπλοκο δρα ως μοριακός καταλύτης.

- Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου

Ένα τυπικό φωτοκαταλυτικό πείραμα πραγματοποιήθηκε ως εξής: ένα μείγμα ενός φωτοευαισθητοποιητή, TEOA και του καταλύτη διαλύθηκε σε διάφορες αναλογίες DMF: H₂O σε τελικό όγκο 10 mL. Το διάλυμα ήταν σε φιαλίδιο των 15 mL και αφού απαερώθηκε με Ar για 10 λεπτά, σφραγίστηκε με αεροστεγές καουτσούκ καπάκι. Δύο LED ορατού φωτός VT 4922 ($\lambda > 400$ nm) στα 20 mV, καθένα από αυτά χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβολήση του διαλύματος.

Το διάλυμα του φιαλιδίου αναδευόταν μαγνητικά και διατηρήθηκε στους 25 ° C κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης. Μια σύριγγα HAMILTON 1700 χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή του αερίου στον άνω χώρο των φιαλιδίων. Το παραγόμενο υδρογόνο αναλύθηκε σε χρωματογράφο αερίου 430-GC του Bruker που φέρει ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και μια στήλη μοριακών κόσκινων 5 '. Η βαθμονόμηση για τη ποσοτική ανάλυση του υδρογόνου, πραγματοποιήθηκε με αραίωση γνωστών όγκων καθαρού υδρογόνου σε ένα φιαλίδιο που χρησιμοποιείται στα φωτοσυστήματα μας, το οποίο περιείχε τον ίδιο όγκο DMF: H₂O όπως στο φωτοκαταλυτικά πειράματα.

Ο υπολογισμός του παραγόμενου υδρογόνου πραγματοποιήθηκε μέσω της καμπύλης που προσαρμόζεται στον όγκο του H₂ έναντι του εμβαδού της κορυφής που εμφανίζεται στον αέριο χρωματογράφο.

- High Resolution Mass Spectroscopy (HRMS)

Τα δείγματα αναλυθήκαν στο εργαστήριο του καθηγητή κ. Θωμαΐδη από την ερευνήτρια Dr. Μαριστίνα Νίκα σε Q-ToF (negative) electrospray. Τα κριτήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν : Ακρίβεια μάζας <5mDa, ταύτιση με το θεωρητικό ισοτοπικό προφίλ <200mSigma.

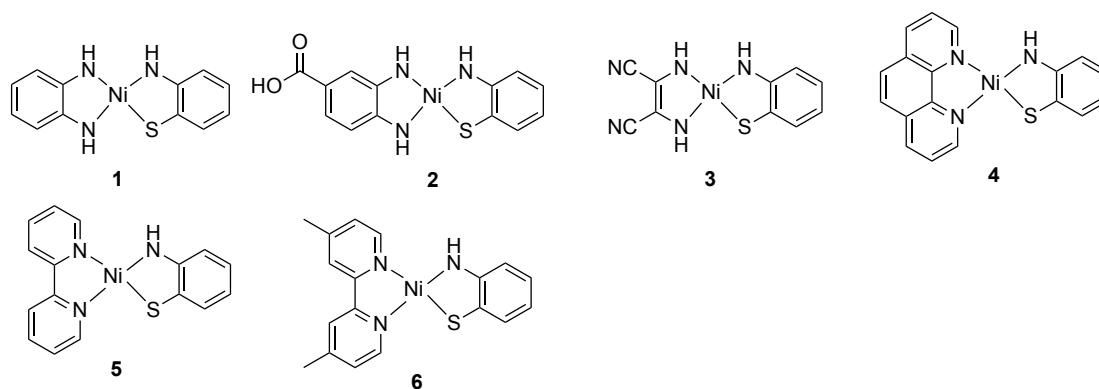
- Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

Η ανάλυση των κρυστάλλων με περίθλαση ακτίνων- Χ πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών από τον επίκουρο καθηγητή κ. Μπεθάνη σε περιθλασόμετρο τεσσάρων κύκλων D8- Venture της Bruker χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu ka ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) και σύστημα κρυογονικών συνθηκών Cryosystem 800 της Oxford Cryosystems. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα αναλύθηκαν με το λειτουργικό APEX III της Bruker.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

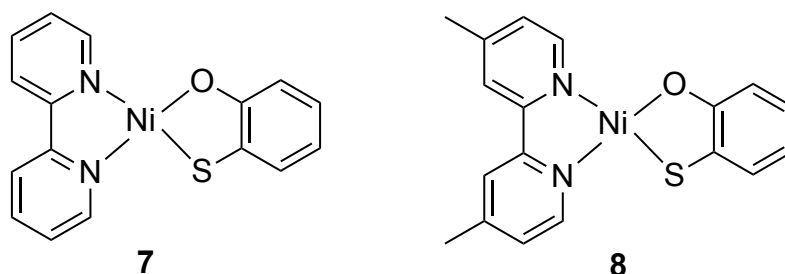
6.1. Κατηγοριοποίηση και μοριακές δομές συμπλόκων

Τα σύμπλοκα που συντέθηκαν και μελετήθηκαν κατά την διάρκεια, αυτής της διδακτορικής διατριβής κατηγοριοποιήθηκαν με βάση τον θειολικό τους υποκαταστάτη. Τα σύμπλοκα με υποκαταστάτη 2-αμινοθειοφαινόλη εντάχθηκαν στην Κατηγορία I και είναι τα σύμπλοκα **1-6**. Τα σύμπλοκα **1-3** δηλαδή Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη) (**1**), Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο βενζοϊκό οξύ) (**2**), Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο μαλεονιτρίλιο) (**3**) συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κατά την διάρκεια του διπλώματος ειδικεισής μου [1,2], ενώ το σύμπλοκο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη) (**4**) συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε κατά την διάρκεια του διπλώματος ειδίκευσης της Δανοπούλου Ειρήνης.[3] Τα υπόλοιπα σύμπλοκα της Κατηγορίας I συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν πλήρως ως προς την καταλυτική τους δράση κατά την διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Στην Κατηγορία I ταξινομήθηκαν επίσης τα σύμπλοκα [Ni(2,2'-διπυριδίνη)(2-αμινοθειοφαινόλη)] (**5**), [Ni(4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)(2-αμινοθειοφαινόλη)] (**6**) λόγω του υποκαταστάτη της 2-αμινοθειοφαινόλης (Σχήμα 9).



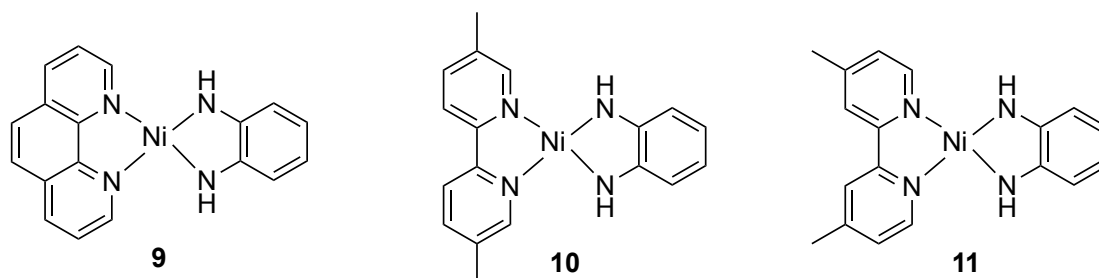
Σχήμα 9. Μοριακές δομές συμπλόκων Κατηγορίας I, Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(ο-φαινυλοδιαμίνη)(**1**), Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(3,4-διάμινο βενζοϊκό οξύ)(**2**), Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(διάμινο μαλεονιτρίλιο)(**3**), Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)(1,10-φαινανθρολίνη)(**4**), [Ni(2,2'-διπυριδίνη)(2-αμινοθειοφαινόλη)](**5**), [Ni(4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)(2-αμινοθειοφαινόλη)](**6**).

Στην συνέχεια ταξινομήθηκαν 2 ετεροληπτικά σύμπλοκα (**7,8**) στην Κατηγορία II λόγω του κοινού τους υποκαταστάτη, της 2-υδροξυθειοφαινόλης, τα σύμπλοκα αυτά είναι τα $[\text{Ni}(2,2'\text{-διπυριδίνη})(2\text{-υδρόξυθειοφαινόλη})]$ (**7**), $[\text{Ni}(4,4'\text{-διμέθυλο-}2,2'\text{-διπυριδίνη})(2\text{-υδρόξυθειοφαινόλη})]$ (**8**) (Σχήμα 10).



Σχήμα 10. Μοριακές δομές συμπλόκων Κατηγορίας II, $[\text{Ni}(2,2'\text{-διπυριδίνη})(2\text{-υδρόξυθειοφαινόλη})]$ (**7**), $[\text{Ni}(4,4'\text{-διμέθυλο-}2,2'\text{-διπυριδίνη})(2\text{-υδρόξυθειοφαινόλη})]$ (**8**).

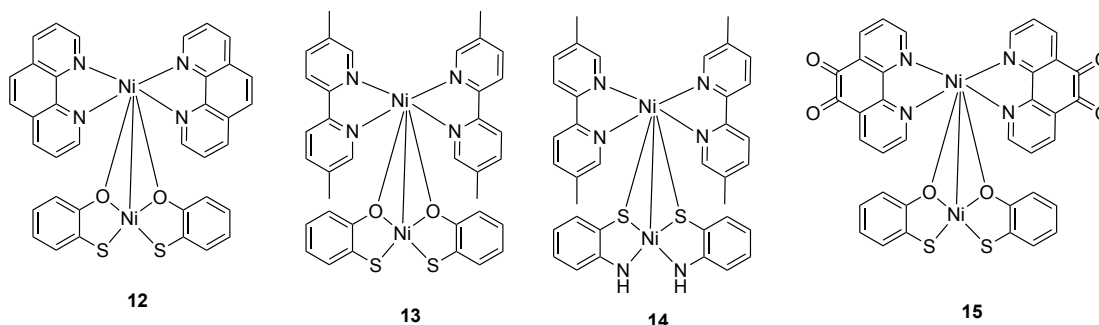
Στην Κατηγορία III εντάχθηκαν τρία ετεροληπτικά διαμινικά-διιμινικά σύμπλοκα του Ni(II) τα οποία είναι τα $[\text{Ni}(1,10\text{-φαινανθρολίνη})(o\text{-φαινυλοδιαμίνη})]$ (**9**), $[\text{Ni}(5,5'\text{-διμέθυλο-}2,2'\text{-διπυριδίνη})(o\text{-φαινυλοδιαμίνη})]$ (**10**), $[\text{Ni}(4,4'\text{-διμέθυλο-}2,2'\text{-διπυριδίνη})(o\text{-φαινυλοδιαμίνη})]$ (**11**) (Σχήμα 11).



Σχήμα 11. Μοριακές δομές συμπλόκων Κατηγορίας III, $[\text{Ni}(1,10\text{-φαινανθρολίνη})(o\text{-φαινυλοδιαμίνη})]$ (**9**), $[\text{Ni}(5,5'\text{-διμέθυλο-}2,2'\text{-διπυριδίνη})(o\text{-φαινυλοδιαμίνη})]$ (**10**), $[\text{Ni}(4,4'\text{-διμέθυλο-}2,2'\text{-διπυριδίνη})(o\text{-φαινυλοδιαμίνη})]$ (**11**).

Τέλος τα σύμπλοκα που εντάχθηκαν στην Κατηγορία IV, είχαν δύο κοινά είναι διπυρηνικά και ομοληπτικά και είναι τα εξής $[\text{Ni}_2(1,10\text{-φαινανθρολίνη})_2(2\text{-υδρόξυθειοφαινόλη})_2]$ (**12**), $[\text{Ni}_2(5,5'\text{-διμέθυλο-}2,2'\text{-διπυριδίνη})_2(2\text{-υδρόξυθειοφαινόλη})_2]$ (**13**), $[\text{Ni}_2(5,5'\text{-διμέθυλο-}2,2'\text{-διπυριδίνη})_2(2\text{-υδρόξυθειοφαινόλη})_2]$ (**13**), $[\text{Ni}_2(5,5'\text{-διμέθυλο-}2,2'\text{-διπυριδίνη})_2(2\text{-υδρόξυθειοφαινόλη})_2]$ (**13**).

αμινοθειοφαινόλη)₂] (**14**), [Ni₂(1,10- φαινανθρολίνη-5,6- διόνη)₂(2-υδρόξυθειοφαινόλη)₂] (**15**) (Σχήμα 12).



Σχήμα 12. Μοριακές δομές συμπλόκων Κατηγορίας IV, [Ni₂(1,10- φαινανθρολίνη)₂(2-υδρόξυθειοφαινόλη)₂] (**12**), [Ni₂(5,5'- διμέθυλο -2,2'- διπυριδίνη)₂(2-υδρόξυθειοφαινόλη)₂] (**13**), [Ni₂(5,5'- διμέθυλο -2,2'- διπυριδίνη)₂(2-αμινοθειοφαινόλη)₂] (**14**), [Ni₂(1,10- φαινανθρολίνη -5,6-διόνη)₂(2-υδρόξυθειοφαινόλη)₂] (**15**).

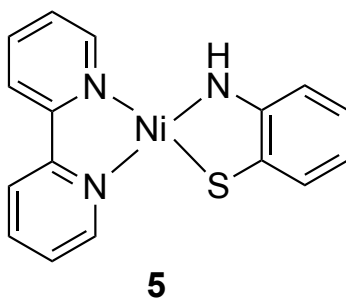
Η κατηγοριοποίηση των ανωτέρω συμπλόκων έγινε με το σκεπτικό της άμεσης σύγκρισης της καταλυτικής τους δράσης. Οι συνθέσεις των συμπλόκων έγιναν με βάση γνωστές συνθέσεις αντίστοιχών ομοληπτικών συμπλόκων [1,4,67,119,137–140]. Η πρώτη εκ των παρατηρήσεων είναι η σημασία της αναλογίας των διαλυτών EtOH-H₂O στο δεύτερο βήμα των συνθέσεων, δηλαδή κατά την σύμπλεξη του δεύτερου υποκαταστάτη, όπου επηρεάζει την απόδοση της σύνθεσης αρκετά. Επίσης η δεύτερη παρατήρηση έγκειται στο γεγονός ότι όλες οι συνθέσεις έγιναν με την ίδια μεθοδολογία με σκοπό την σύνθεση των μονομεταλλικών ετεροληπτικών συμπλόκων. Αντίθετα κατά τις συνθέσεις των συμπλόκων **12**, **13**, **14**, **15** το αποτέλεσμα μας εξέπληξε, αφού συντέθηκαν τα διπυρηνικά ομοληπτικά σύμπλοκα τα οποία επιβεβαιώθηκαν, για το σύμπλοκο **12** με X-Ray και για τα υπόλοιπα με την τεχνική της φασματομετρίας μάζας υψηλής αναλύσεως (HRMS).

6.2. Συνθέσεις συμπλόκων Κατηγορίας I

6.2.1. Σύνθεση συμπλόκου 5

Παρασκευάζεται διάλυμα 2,2'- διπυριδίνης (10 mmol) σε αιθανόλη (20 mL) και προστίθεται στο διάλυμα NiCl₂*6 H₂O (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται αμέσως πράσινο. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το μικροκρυσταλλικό στερεό

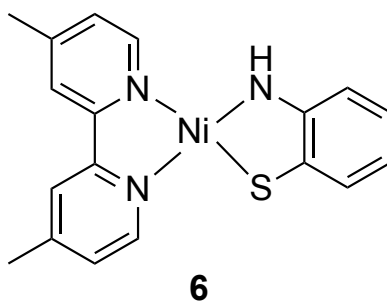
[Ni(2,2'-διπυριδίνη)Cl₂] διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του [Ni(2,2'-διπυριδίνη)Cl₂] (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 2:1, όπου προστίθεται σε αυτό διάλυμα (2-αμινοθειοφαινόλης) (2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται κυπαρισσί και αφήνεται υπό ανάδευση για 3 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Γίνεται ανακρυστάλλωση από ισοπροπανόλη και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 67%.



Σχήμα 13. Μοριακή δομή συμπλόκου 5.

6.2.2. Σύνθεση συμπλόκου 6

Παρασκευάζεται διάλυμα 4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνης (10 mmol) σε αιθανόλη (35 mL) και προστίθεται στο διάλυμα NiCl₂·6 H₂O (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται ελαφρώς μπλέ-πράσινο μετά το πέρας 30 λεπτών. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το στερεό [Ni(4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)Cl₂] διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του [Ni(4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)Cl₂] (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 5:1, όπου προστίθεται σε αυτό διάλυμα 2-αμινοθειοφαινόλη (2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται σκούρο πράσινο και αφήνεται υπό ανάδευση για 3 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Γίνεται ανακρυστάλλωση από ισοπροπανόλη και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 52%.



Σχήμα 14. Μοριακή δομή συμπλόκου **6**.

6.3. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας I

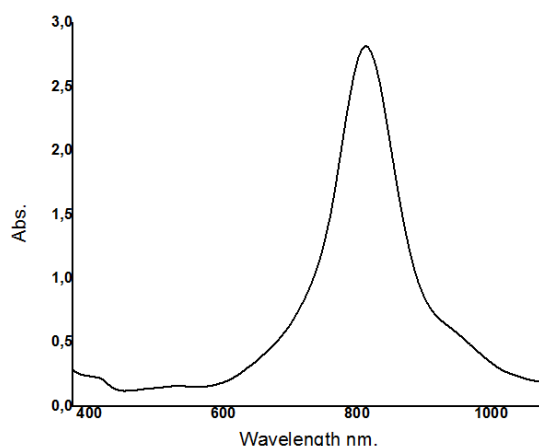
6.3.1. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου **5**

Αρχικά έγιναν δοκιμασίες διαλυτότητας σε διάφορους διαλύτες με σκοπό να δούμε την διαλυτότητα του συμπλόκου ώστε να μπορούμε να το μελετήσουμε (Πίνακας 5).

Πίνακας 5. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο **5**.

<u>Solvent</u>	<u>Solubility</u>
DMF	Διαλυτό
DMSO	Διαλυτό
THF	Μερικώς Διαλυτό
EtOH	Αδιάλυτο
H ₂ O	Μερικώς Διαλυτό
CH ₂ Cl ₂	Μερικώς Διαλυτό
CHCl ₃	Μερικώς Διαλυτό
CH ₃ CN	Μερικώς Διαλυτό
Acetone	Μερικώς Διαλυτό
MeOH	Αδιάλυτο

Στην συνέχεια ελήφθησαν φάσματα ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) σε DMF (Σχήμα 15) και υπολογίστηκε ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ϵ (Πίνακας 6) για κάθε απορρόφηση που φαίνεται στο φάσμα.



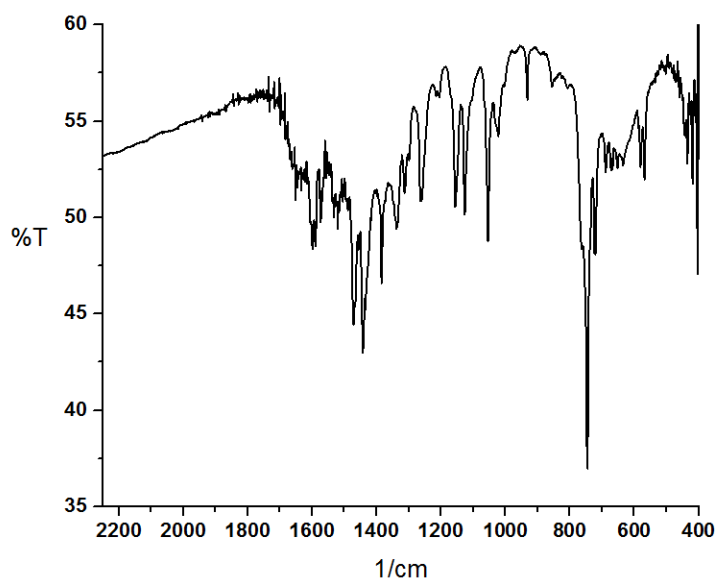
Σχήμα 15. UV-Vis συμπλόκου **5** $C= 2,90 \cdot 10^{-4} M$ σε DMF.

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **5**.

Διαλύτης	λ_{\max} ($\epsilon, M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
DMF	827 (9896)
DMF	562 (724)
DMF	421 (1103)

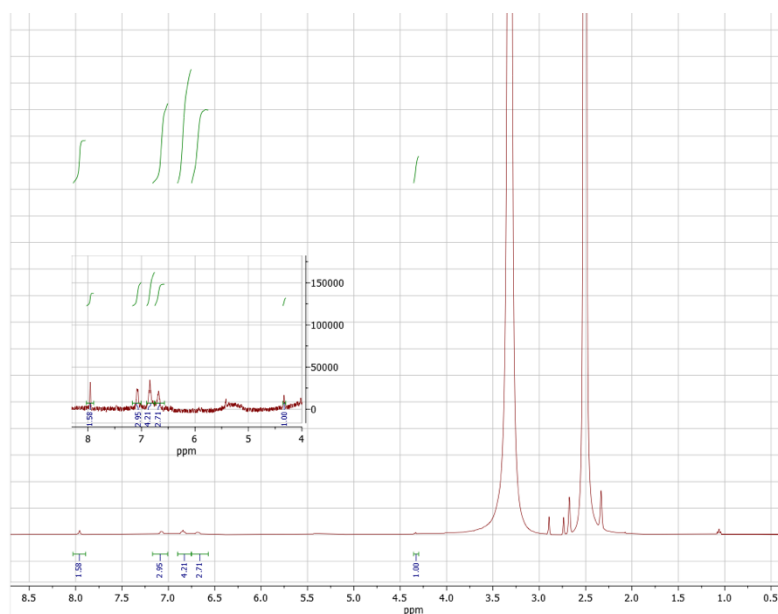
Στο φάσμα UV-Vis (Σχήμα 15, Πίνακας 6) παρατηρούνται 3 κορυφές, στα 827 nm ($9896 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), στα 562 nm ($724 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) και στα 421 nm ($1103 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις LLCT, MLLCT και MLCT αντίστοιχα. Είναι σύνηθες σε θειολικούς υποκαταστάτες, η ύπαρξη κορυφών που οφείλονται σε μεταπτώσεις LLCT δηλαδή σε μεταφορά φορτίου από τον ένα υποκαταστάτη στον άλλο και εμφανίζονται στην περιοχή των 800-1100 nm.[73,119] Το πιθανότερο είναι η μεταφορά φορτίου στα σύμπλοκα αυτά να ξεκινάει από τον θειολικό υποκαταστάτη προς τον διιμινικό υποκαταστάτη. Για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό του συμπλόκου ελήφθησαν φάσματα FT-IR, όπου μεγάλη σημασία δόθηκε στον δεσμό C-S που συνήθως εμφανίζεται στην περιοχή $700-900 \text{ cm}^{-1}$, η δόνηση τάσης του.[141] Στο ανωτέρω σύμπλοκο εμφανίζεται στα 745 cm^{-1} (Σχήμα 16) και μπορούμε να βγάλουμε το συμπέρασμα ότι συμπλέχτηκε ο υποκαταστάτης της 2-aminothiophenol κατά το δεύτερο στάδιο της σύνθεσης. Επίσης είναι εμφανής η δόνηση τάσης του δεσμού N-H όπου εμφανίζεται συνήθως στην περιοχή $1450-1650 \text{ cm}^{-1}$. Στο σύμπλοκο **5** εμφανίζεται στα 1505 cm^{-1} . [142,143] Τέλος η δόνηση του δεσμού Ni-N

εμφανίζεται στα 598 cm^{-1} όπου είναι ένα ακόμα στοιχείο που αποδεικνύει την ύπαρξη του συμπλόκου.[144–146]



Σχήμα 16. IR του συμπλόκου 5.

Ο χαρακτηρισμός του συμπλόκου συνεχίστηκε με την τεχνική του $^1\text{H-NMR}$ σε DMSO-d_6 , όπου εμφανίζονται οι κορυφές 4.33 (m, 1H), 6.68 (s, 2H), 6.84 (t, 4H), 7.07 (s, 4H), 7.95 (s, 2H) (Σχήμα 17). Τα πρωτόνια ταυτίζονται και ως αριθμός αλλά και ως μετατόπιση με τα αντίστοιχα σύμπλοκα και τους ελεύθερους υποκαταστάτες της βιβλιογραφίας (Πίνακας S1).



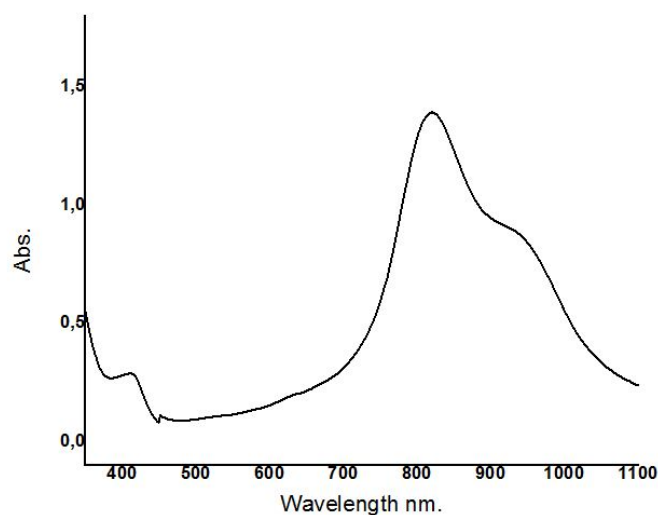
Σχήμα 17. $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου 5.

6.3.2. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου **6**

Ακολουθώντας την ίδια πορεία χαρακτηρισμού για το σύμπλοκο **6**, παρακάτω δίδονται οι δοκιμασίες διαλυτότητας, τα φάσματα UV-Vis, IR, ¹H-NMR, HRMS (Πίνακας 7, 8, Σχήμα 18, 19, 20, 21).

*Πίνακας 7. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο **6**.*

<u>Solvent</u>	<u>Solubility</u>
DMF	Διαλυτό
DMSO	Διαλυτό
THF	Αδιάλυτο
EtOH	Αδιάλυτο
H ₂ O	Αδιάλυτο
CH ₂ Cl ₂	Διαλυτό
CHCl ₃	Διαλυτό
CH ₃ CN	Διαλυτό
Acetone	Διαλυτό
MeOH	Αδιάλυτο

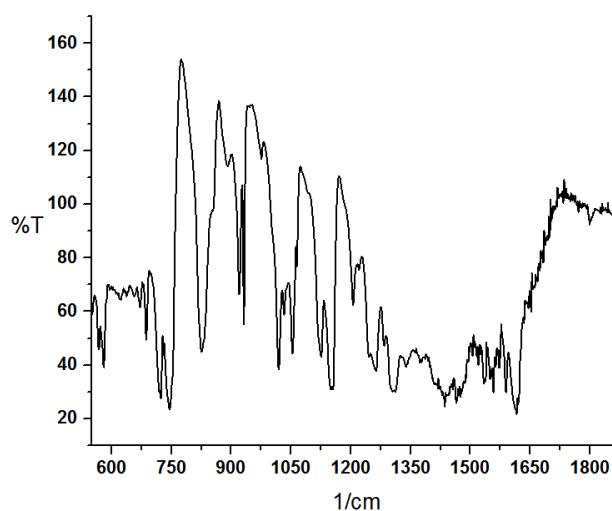


*Σχήμα 18. UV-Vis συμπλόκου **6** C= 2,90*10⁻⁴M σε DMF.*

Πίνακας 8. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **6**.

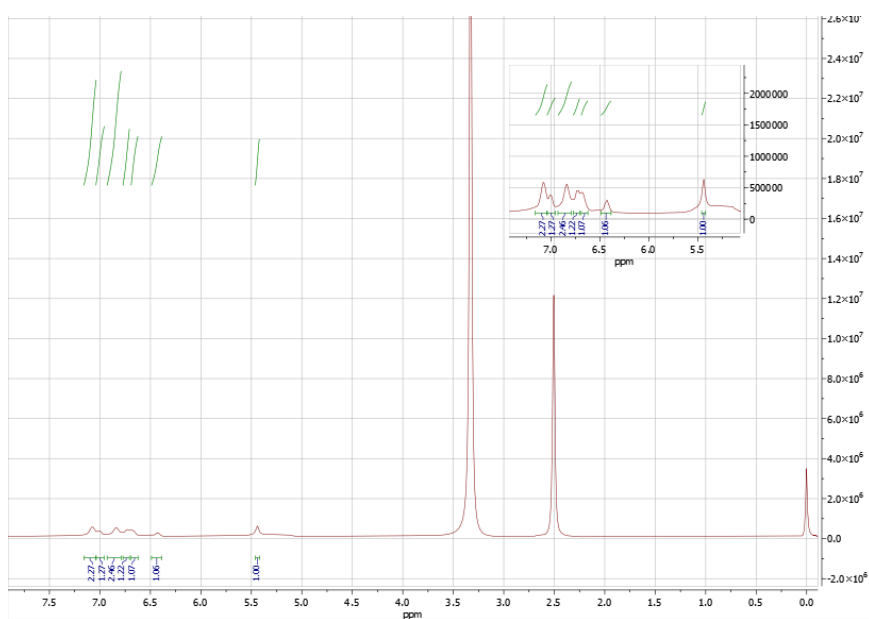
Διαλύτης	λ_{\max} (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$)
DMF	942 (3442)
DMF	854 (4601)
DMF	436 (1340)

Στο φάσμα UV-Vis (Σχήμα 18, Πίνακας 8) παρατηρούνται 3 κορυφές, στα 942 nm ($9896 M^{-1}cm^{-1}$), στα 854 nm ($724 M^{-1}cm^{-1}$) και στα 436 nm ($1103 M^{-1}cm^{-1}$) όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις LLCT, LLCT και MLCT αντίστοιχα. Ουσιαστικά η κορυφή στα 942 nm είναι η LLCT και στα 854 nm είναι ένας ώμος της. Όπως προαναφέρθηκε είναι σύνηθες στη βιβλιογραφία η ύπαρξη απορροφήσεων που οφείλονται σε μεταπτώσεις LLCT σε σύμπλοκα που έχουν τουλάχιστον ένα υποκαταστάτη με ριζικό ή μονοανιοντικό χαρακτήρα όπως η 2-aminothiophenol στο σύμπλοκο **6**. [73,119] Από το φάσμα IR παρατηρούμε κυρίως την δόνηση τάσης στα $751 cm^{-1}$ (Σχήμα 19) και μπορούμε να βγάλουμε το συμπέρασμα ότι συμπλέχτηκε ο υποκαταστάτης της 2-aminothiophenol κατά το δεύτερο στάδιο της σύνθεσης. [141] Επίσης είναι ορατή η ύπαρξη μία οξείας κορυφής στα $596 cm^{-1}$ όπου οφείλεται στην τάση δεσμού Ni-N, αποδεικνύοντας την σύμπλεξη του **6**. [144–146]



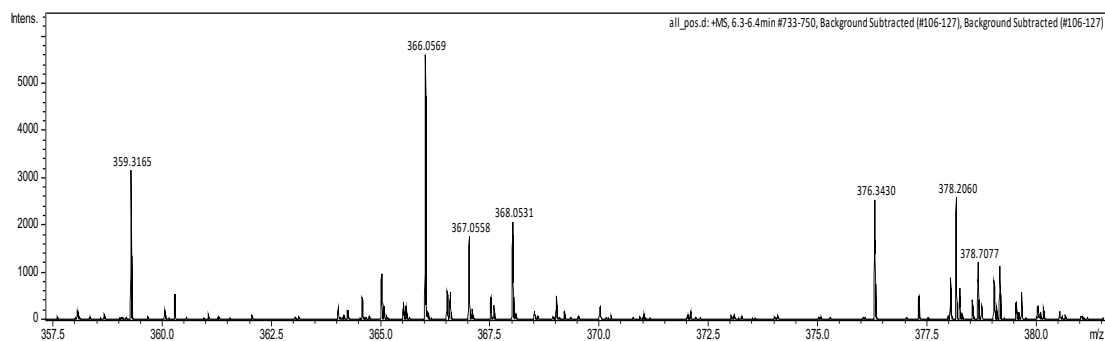
Σχήμα 19. IR του συμπλόκου **6**.

Με την τεχνική του $^1\text{H-NMR}$ σε DMSO-d^6 , ανιχνεύτηκαν οι κορυφές 5.43 (s, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.73 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 7.00 (s, 2H), 7.07 (s, 2H) (Σχήμα 20). Τα πρωτόνια ταυτίζονται και σαν αριθμό αλλά και σαν μετατόπιση με αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας (Πίνακας S1). Στα υδρογόνα των μεθυλίων δεν ήταν δυνατή η καταγραφή τους, γιατί με βάση την βιβλιογραφία εμφανίζονται στην περιοχή 2.9, και στο φάσμα NMR του συμπλόκου επικαλύπτονται από τη κορυφή του DMSO όπως και στον ελεύθερο υποκαταστάτη (Πίνακας S1).



Σχήμα 20. $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου 6.

Για τον ακριβή χαρακτηρισμό του συμπλόκου κρίθηκε αναγκαία η τεχνική της φασματομετρίας μάζας υψηλής αναλύσεως (HRMS) όπου αποδεικνύει την δομή του συμπλόκου αφού το θεωρητικό μοριακό βάρος ταυτίζεται με το πειραματικό (Σχήμα 21).

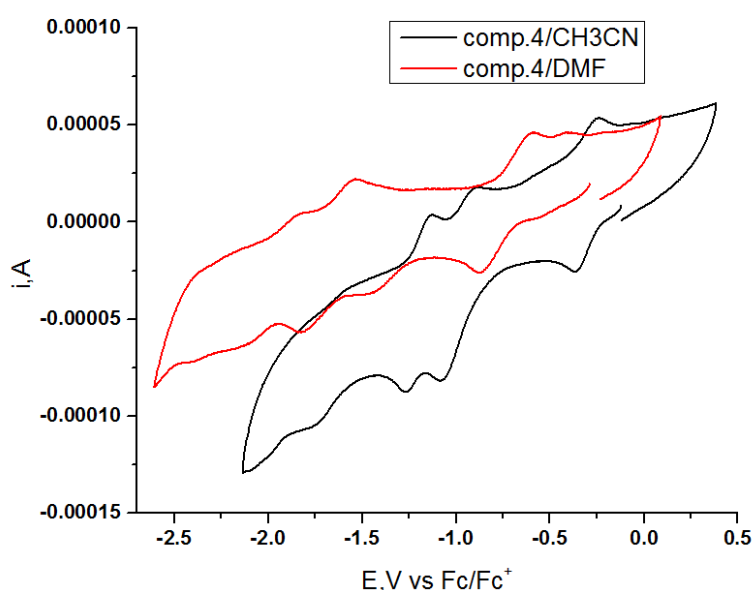


Σχήμα 21. HRMS του συμπλόκου 6.

6.4. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας I

6.4.1. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 4

Τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας (CV) διεξήχθησαν σε ξηρό ακετονιτρίλιο και ξηρό διάλυμα DMF, όπου χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ως μια ακόμα μέθοδος χαρακτηρισμού αλλά και σύγκρισης της μετατόπισης των δυναμικών των οξειδοαναγωγικών κορυφών των συμπλόκων.



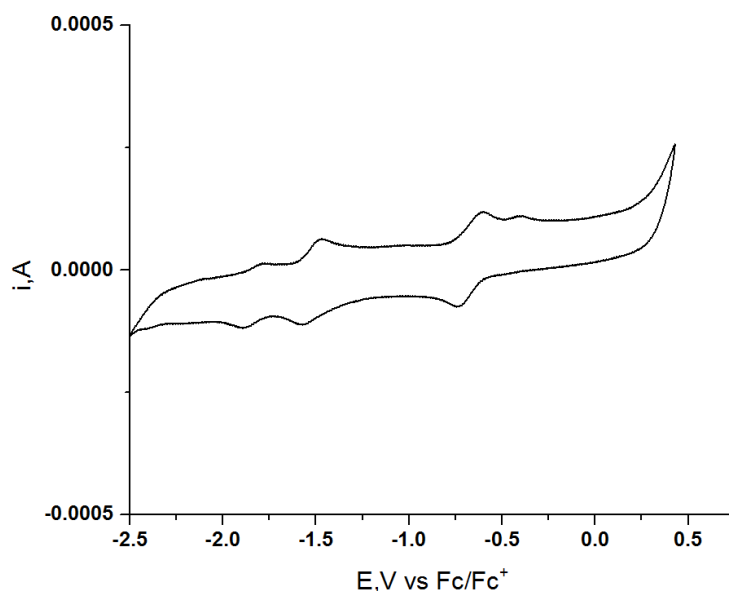
Σχήμα 22. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου 4 σε DMF (κόκκινο) και σε CH₃CN (μαύρο), με 0,1M TBAPF₆, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc⁺.

Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου 4 τόσο σε DMF όσο και σε CH₃CN (Σχήμα 22). Παρατηρούνται και στους δύο διαλύτες 4 αναγωγικά κύματα και 4 οξειδωτικά κύματα. Όσον αφορά το DMF τα αναγωγικά κύματα βρίσκονται στα -0.78V, -1.36V, -1,81V, -2.17V. Τα αναγωγικά κύματα στα -1.81V και τα -1.36V δείχνουν μια ημι-αντιστρεπτή συμπεριφορά. Στο CH₃CN, παρατηρείται ο ίδιος αριθμός οξειδοαναγωγικών κυμάτων μετατοπισμένων σε πιο θετικά δυναμικά δηλαδή τα αναγωγικά κύματα βρίσκονται στα -0.37V, -1.06V, -1,31V, -1.68V. Για τον χαρακτηρισμό των κορυφών θα αναφερθούμε στο κυκλικό βολταμμογράφημα σε DMF με σκοπό

τον πιο εύκολο χαρακτηρισμό των ηλεκτροκαταλύσεων στην συνέχεια. Το ομοληπτικό σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{2-aminothiophenol})_2]$ παρουσιάζει δύο αντιστρεπτά αναγωγικά κύματα στα -0.11V και στα -0.94V τα οποία οφείλονται στα ριζικά ανιόντα που σχηματίζονται στους χηλικούς του υποκαταστάτες όπως απέδειξαν ο Wiegardt και η ομάδα του τόσο με πειραματικά όσο και με θεωρητικά αποτελέσματα.[87,147] Με την ανωτέρω παρατήρηση οι κορυφές στα -0.78V και στα -1.36V οφείλονται στον υποκαταστάτη 2-aminothiophenol και στον ριζικό του χαρακτήρα. Με βάση την βιβλιογραφία, η κορυφή που βρίσκεται στα -2.17V οφείλεται στην αναγωγή του οξειδοαναγωγικού $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$, ενώ η κορυφή στα -1.81V οφείλεται στον διιμινικό υποκαταστάτη δηλαδή στην 1,10-phenanthroline που είναι ηλεκτροχημικά ενεργός υποκαταστάτης σε αρνητικά δυναμικά.[119,148–151]

6.4.2. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 5

Αντίστοιχα στο σύμπλοκο 5 διεξήχθησαν πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας (CV) σε ξηρό διάλυμα DMF, τόσο για τον χαρακτηρισμό του συμπλόκου αλλά και για σύγκριση του με τα υπόλοιπα σύμπλοκα.

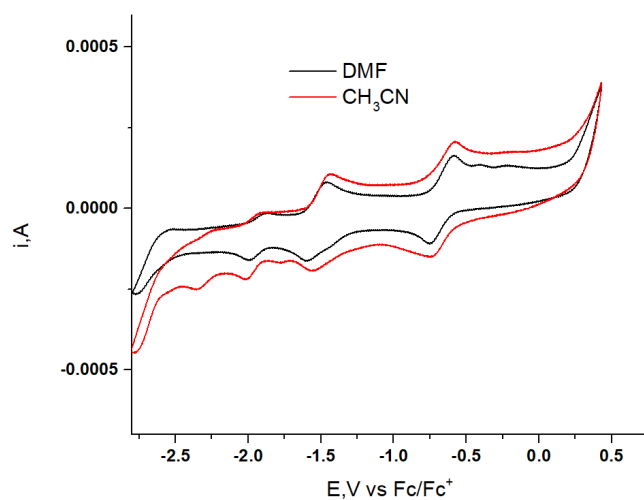


Σχήμα 23. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου 5 σε DMF, με 0,1M TBAPF₆, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc⁺.

Στο Σχήμα 23 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **5** σε DMF. Παρατηρούνται 3 αναγωγικά κύματα στα -0.64V, -1.57V, -1.82V. Τα κύματα στα -1.57V και τα -1.82V παρουσιάζουν ημι-αντιστρεπτή συμπεριφορά. Για τον χαρακτηρισμό των κορυφών, όπως και στο σύμπλοκο **4**, χρησιμοποιούνται τα αντιστρεπτά αναγωγικά κύματα του ομοληπτικού συμπλόκου [Ni(2-άμινοθειοφαινολη)₂] στα -0.11V και στα -0.94V τα οποία οφείλονται στα ριζικά ανιόντα που σχηματίζονται στους χηλικούς του υποκαταστάτες.[87,147] Σε συμφωνία με την ανωτέρω παρατήρηση, στο σύμπλοκο **5** παρατηρείται ένα κύμα να υπάρχει σε εκείνο το εύρος των δυναμικών και είναι το -0.64V που οφείλεται στον υποκαταστάτη 2-aminothiorphenol και στον ριζικό του χαρακτήρα. Με βάση την βιβλιογραφία, η κορυφή που βρίσκεται στα -1.82V οφείλεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Ni²⁺/Ni⁺, ενώ η κορυφή στα -1.57V οφείλεται στην 2,2'-διπυριδίνη που είναι ηλεκτροχημικά ενεργός υποκαταστάτης σε αρνητικά δυναμικά και σε σχέση με την 1,10-phenanthroline εμφανίζεται σε πιο καθοδικά δυναμικά.[119,148–151]

6.4.3. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου **6**

Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **6** τόσο σε DMF όσο και σε CH₃CN.



Σχήμα 24. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου **6** σε DMF (μαύρο) και σε CH₃CN (κόκκινο), με 0,1M TBAPF₆, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα

σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc^+ .

Σε σχέση με το σύμπλοκο **4** το σύμπλοκο **6** έχει διαφορετικό αριθμό κορυφών σε DMF (3 αναγωγικές, 3 οξειδωτικές) ενώ με διαλύτη το CH_3CN (4 αναγωγικές, 4 οξειδωτικές). Στο DMF τα αναγωγικά κύματα βρίσκονται στα -0.75V, -1.58V, -1.93V ενώ στο CH_3CN , τα αναγωγικά κύματα βρίσκονται στα -0.51V, -1.17V, -1.74V, -2.18V. Όπως και στα προηγούμενα σύμπλοκα, για τον χαρακτηρισμό των κορυφών θα αναφερθούμε στο κυκλικό βολταμμογράφημα σε DMF με σκοπό τον πιο εύκολο χαρακτηρισμό των ηλεκτροκαταλύσεων στην συνέχεια. Οι κορυφή στα -0.75V οφείλεται στον ριζικό χαρακτήρα της 2-άμινοθειοφαινόλη όπως στο σύμπλοκο **5**. [87,147] Η αναγωγή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Ni^{2+}/Ni^+ βρίσκεται στα -1.93V ενώ η κορυφή στα -1.58V οφείλεται στον διιμινικό υποκαταστάτη που είναι ηλεκτροχημικά ενεργός υποκαταστάτης σε αρνητικά δυναμικά και η τιμή της είναι πολύ κοντά σε σχέση με το σύμπλοκο **5**, παρατήρηση που είναι λογική λόγω της διπυριδινικής φύσης και των δύο διιμινικών υποκαταστατών που φέρουν τα σύμπλοκα. [119,148–151]

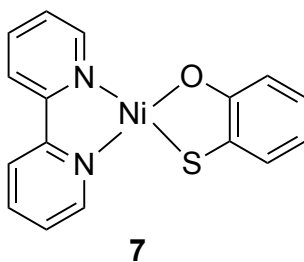
6.5. Συνθέσεις συμπλόκων Κατηγορίας II

6.5.1. Σύνθεση συμπλόκου **7**

Η σύνθεση έγινε χρησιμοποιώντας Schlenk τεχνικές και υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Παρασκευάζεται διάλυμα 2,2'-διπυριδίνης (10 mmol) σε αιθανόλη (35 mL) και προστίθεται στο διάλυμα $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται αμέσως πράσινο μετά το πέρασμα 30 λεπτών. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το μικροκρυσταλλικό στερεό $[Ni(2,2'\text{-διπυριδίνη})Cl_2]$ διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του $[Ni(2,2'\text{-διπυριδίνη})Cl_2]$ (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 3:1, όπου προστίθεται υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε αυτό διάλυμα 2-υδρόξυθειοφαινόλη (2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται βυσσινί και αφήνεται υπό ανάδευση υπό κενό για 3 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Γίνεται

ανακρυστάλλωση από ισοπροπανόλη και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 72%.

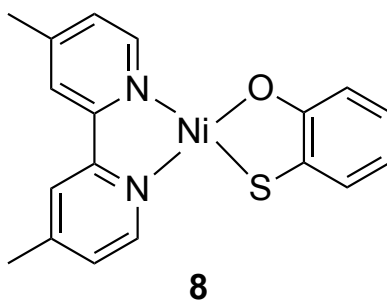


Σχήμα 25. Μοριακή δομή συμπλόκου 7.

6.5.2. Σύνθεση συμπλόκου 8

Η σύνθεση έγινε χρησιμοποιώντας τεχνικές Schlenk και υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Παρασκευάζεται διάλυμα 4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνης (10 mmol) σε αιθανόλη (35 mL) και προστίθεται στο διάλυμα $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται ελαφρώς μπλέ-πράσινο μετά το πέρας 30 λεπτών. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το στερεό $[\text{Ni}(4,4'\text{-διμέθυλο-2,2'\text{-διπυριδίνης})\text{Cl}_2]$ διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του $[\text{Ni}(4,4'\text{-διμέθυλο-2,2'\text{-διπυριδίνης})\text{Cl}_2]$ (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 2:1, όπου προστίθεται υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε αυτό διάλυμα 2-υδρόξυθειοφαινόλη (2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται βυσσινί-ροζ και αφήνεται υπό ανάδευση υπό κενό για 3 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Γίνεται ανακρυστάλλωση από ισοπροπανόλη και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 78%.

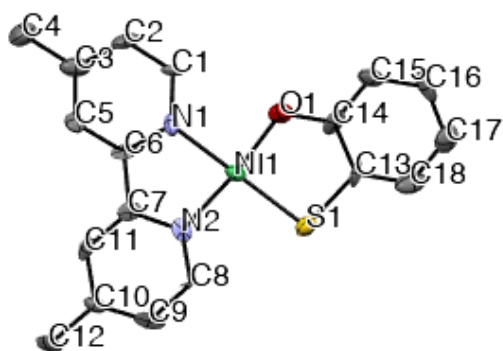


Σχήμα 26. Μοριακή δομή συμπλόκου 8.

6.6. Κρυσταλλικές δομές συμπλόκων Κατηγορίας II

6.6.1. Κρυσταλλική δομή συμπλόκου **8**

Την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **8** καταφέραμε και την προσδιορίσαμε σε δύο συστήματα κρυσταλλώσεως (CH_2Cl_2 / hexane, CHCl_3 / hexane) που έγιναν με την τεχνική του layering (Σχήμα 27). Η δομή του συμπλόκου είναι η ίδια και στα δύο συστήματα επιβεβαιώνοντας την μοριακή δομή που προτείναμε στο Σχήμα 27. Οι πληροφορίες του κρυστάλλου (αποστάσεις, γωνίες) παρουσιάζονται στον Πίνακα S1.



Σχήμα 27. ORTEP του **8**. Θερμικά ελλειψοειδή ζωγραφισμένα με πιθανότητα 50%.

Μωβ κρύσταλλοι του συμπλόκου, κατάλληλοι για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτίνων-Χ καταβυθίστηκαν με layering η-εξανίου σε ένα πυκνό διάλυμα CH_2Cl_2 του συμπλόκου. Το σύμπλοκο κρυστάλλωσε στο μονοκλινικό σύστημα $P 2_{1/c}$. Η κρυσταλλική δομή του **8** εμφανίζει το ουδέτερο μονοπυρηνικό συμπλόκο με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία γύρω από το μεταλλικό κέντρο. Οι αποστάσεις των δεσμών Ni1-O1 και Ni1-S1 είναι 1,834 (4) Å και 2,1588 (16) Å, αντίστοιχα, και διαφέρουν από τις ανιοντικές μορφές του ομοληπτικού συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{mp})_2]$. Οι αποστάσεις C-C στον υποκαταστάτη της 2- υδρόξυθειοφαινόλης δείχνουν μια εναλλαγή στο μέγεθος των δεσμών του βενζολικού δακτυλίου που αναφέρθηκε προηγουμένως στους υποκαταστάτες της θειοκινόνης. Επιπρόσθετα, το μήκος δεσμού του C-C (1.410 (7) Å) είναι ενδεικτικό της διανιοντικής μορφής της 2-

υδροξυθειοφαινόλης, σύμφωνα με το ουδέτερο φορτίο του συμπλόκου 8.[119,152,153]

6.7. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας II

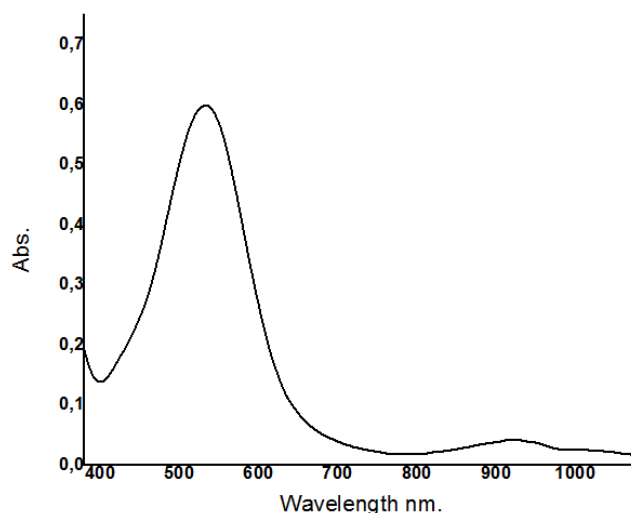
6.7.1. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 7

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για το σύμπλοκο 7, παρακάτω δίδονται οι δοκιμασίες διαλυτότητας, τα φάσματα UV-Vis, IR, ¹H-NMR και HRMS(Πίνακας 9, 10, Σχήμα 28, 29, 30, 31).

Πίνακας 9. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο 7.

<u>Solvent</u>	<u>Solubility</u>
DMF	Διαλυτό
DMSO	Διαλυτό
THF	Αδιάλυτο
EtOH	Αδιάλυτο
H ₂ O	Αδιάλυτο
CH ₂ Cl ₂	Διαλυτό
CHCl ₃	Διαλυτό
CH ₃ CN	Διαλυτό
Acetone	Διαλυτό
MeOH	Αδιάλυτο

Το σύμπλοκο επίσης παρουσιάζει διαλυτοχρωμισμό. Το χρώμα του διαλύματος του συμπλόκου σε χλωριωμένους διαλύτες (CH₂Cl₂, CHCl₃) είναι μπλέ ενώ σε διαλύτες DMF, DMSO, CH₃CN, acetone το χρώμα του διαλύματος είναι κόκκινο.



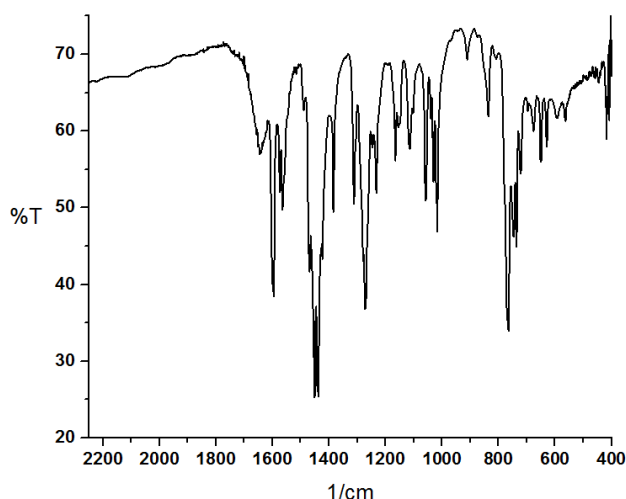
Σχήμα 28. UV-Vis συμπλόκου **7** $C= 2,90 \cdot 10^{-4} M$ σε DMF.

Πίνακας 10. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **7**.

Διαλύτης	λ_{\max} (ϵ , $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
DMF	1008 (78)
DMF	920 (152)
DMF	532 (2178)

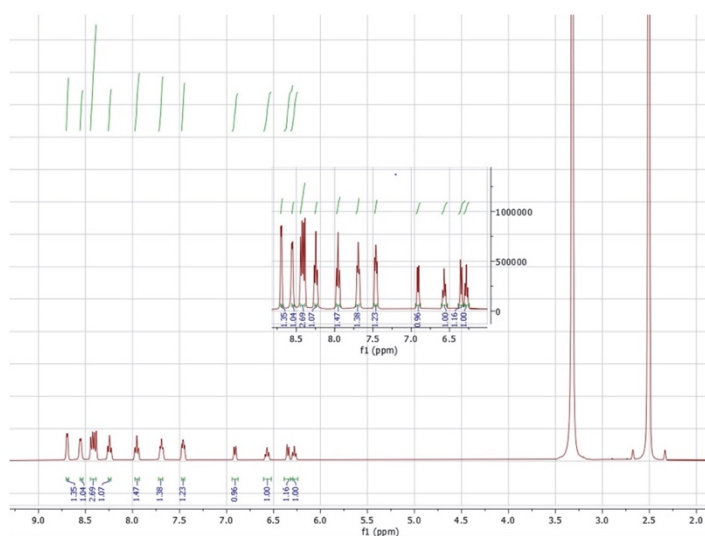
Στο φάσμα UV-Vis και στον πίνακα που παρουσιάζονται οι μοριακές απορροφητικότητες των κορυφών (Σχήμα 28, Πίνακας 10) παρατηρούνται 3 κορυφές, στα 1008 nm ($78 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), στα 920 nm ($152 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) και στα 532 nm ($2178 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις LLCT, LLCT και LMCT αντίστοιχα. [82,154] Παρατηρείται επίσης ότι ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας των κορυφών που οφείλονται σε LLCT αλληλεπιδράσεις στο σύμπλοκο **7** είναι αισθητά μικρότερος σε σχέση με τα σύμπλοκα **5**, **6**. Τέλος, η κορυφή που οφείλεται σε μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη προς το μέταλλο (LMCT) έχει μεγαλύτερο συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας σε σύγκριση με τα ομοιογενή σύμπλοκα. [87,119,147] Το φάσμα FT-IR (Σχήμα 29) εμφανίζει ταινίες στα 630 cm^{-1} που αντιστοιχούν στο ρ (αναπήδηση από το επίπεδο) του υποκαταστάτη mp . [155] Οι τυπικές συχνότητες τάσης $\nu_{\text{C-S}}$ παρατηρούνται στα 1048 cm^{-1} και 762 cm^{-1} . [41] Επίσης παρατηρούνται οι συχνότητες στρέψης των C-C και C-N των διπυριδινών εμφανίζονται στα 722 cm^{-1} . [156] Οι κορυφές στην περιοχή μεταξύ 1650 cm^{-1}

και 1300 cm^{-1} οφείλονται στα $\nu_{\text{C-C}}$ και $\nu_{\text{C-H}}$ της διϊμίνης, γεγονός που υποδηλώνει την πολυπλοκότητά τους κατά την σύμπλεξη τους με το μέταλλο. Οι συχνότητες $\nu_{\text{Ni-S}}$ και $\nu_{\text{Ni-O}}$ παρατηρούνται συνήθως κάτω από 450 cm^{-1} και για αυτό το λόγο δεν εμφανίζονται στο φάσμα IR. Η τάση του δεσμού $\nu_{\text{C=C}}$ στα 1438 cm^{-1} είναι σύμφωνη με τη διανιοντική μορφή του υποκαταστάτη mp.[155] Το φάσμα IR υποστηρίζει πλήρως την μοριακή δομή του συμπλόκου.



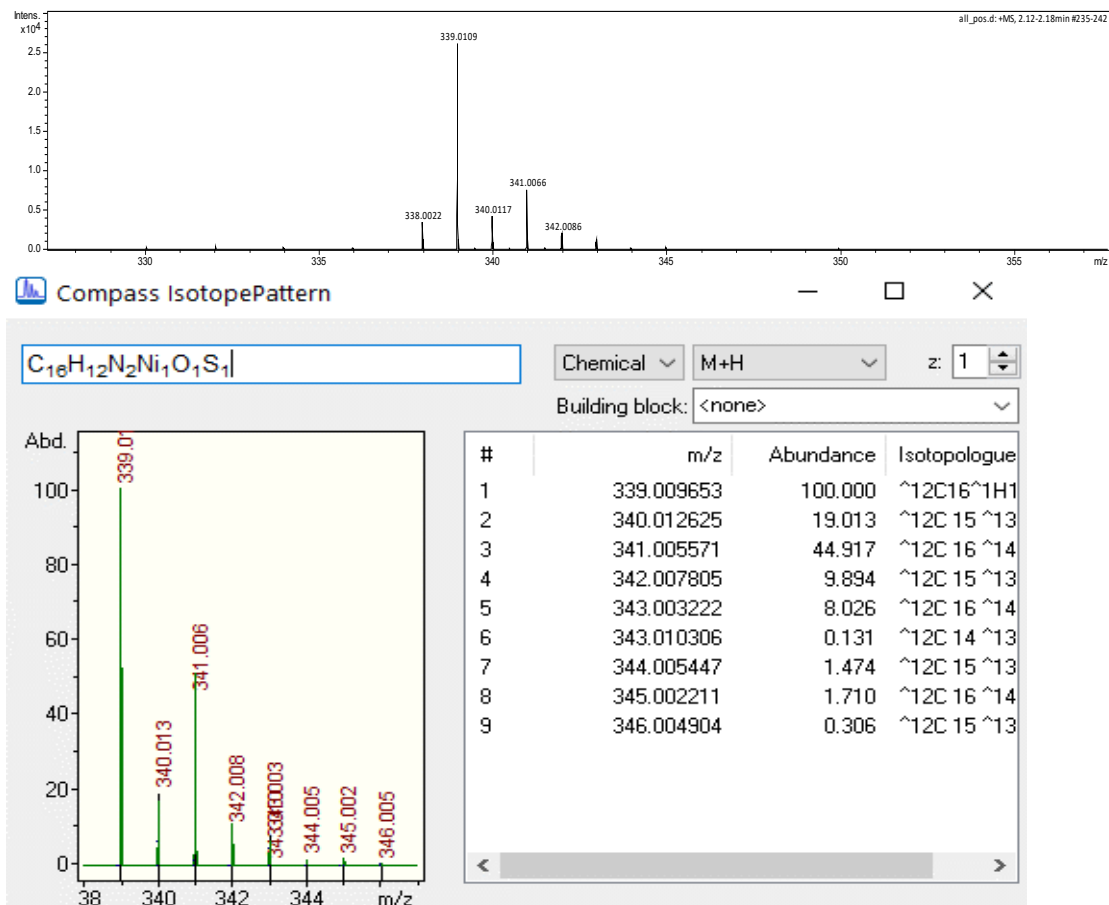
Σχήμα 29. IR του συμπλόκου 7.

Οι κορυφές που ανιχνεύτηκαν με την τεχνική του $^1\text{H-NMR}$ σε DMSO-d_6 , είναι οι 6.27 (t, 1H), 6.35 (d, 1H), 6.56 (t, 1H), 6.91 (d, 1H), 7.45 (t, 1H), 7.69 (t, 1H), 7.95 (t, 1H), 8.24 (t, 1H), 8.41 (m, 2H), 8.55 (d, 1H), 8.70 (d, 1H). (Σχήμα 30). Τα πρωτόνια ταυτίζονται και στον αριθμό αλλά και ως μετατόπιση με αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας (Σχήμα 30, Πίνακας S1).



Σχήμα 30. $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου 7.

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό του συμπλόκου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματομετρίας μάζας υψηλής αναλύσεως (HRMS) σε CH₃CN όπου αποδεικνύει την δομή του συμπλόκου εφόσον το θεωρητικό μοριακό βάρος ταυίζεται με το πειραματικό όπως φαίνεται στο Σχήμα 31.



Σχήμα 31. HRMS του συμπλόκου 7.

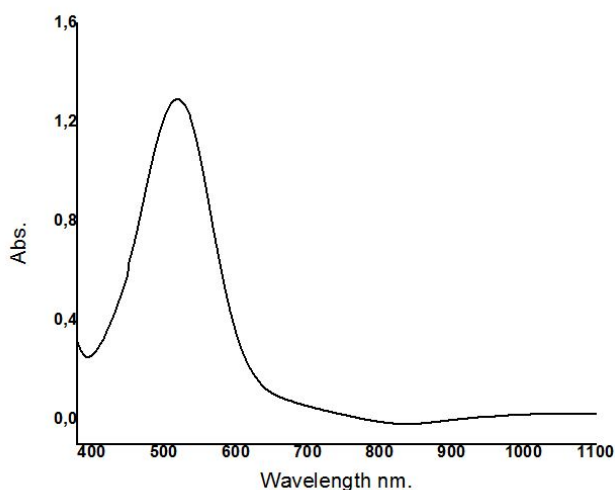
6.7.2. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 8

Για το σύμπλοκο 8, χρησιμοποιώντας τις ίδιες τεχνικές για το χαρακτηρισμό του, δίδονται παρακάτω οι δοκιμασίες διαλυτότητας, τα φάσματα UV-Vis, IR, ¹H-NMR και HRMS (Πίνακας 11, 12, Σχήμα 32, 33, 34, 35). Το σύμπλοκο 8 επίσης χαρακτηρίστηκε και με την τεχνική του X-ray crystallography, αφού κρυστάλλωσε σε δύο συστήματα διαλυτών.

Πίνακας 11. Τέστ διαλυτότητας για το σύμπλοκο **8**.

Solvent	Solubility
DMF	Διαλυτό
DMSO	Διαλυτό
THF	Αδιάλυτο
EtOH	Αδιάλυτο
H ₂ O	Αδιάλυτο
CH ₂ Cl ₂	Διαλυτό
CHCl ₃	Διαλυτό
CH ₃ CN	Διαλυτό
Acetone	Διαλυτό
MeOH	Αδιάλυτο

Τα σύμπλοκα **7,8** λόγω του κοινού υποκαταστάτη παρουσιάζουν κάποιες κοινές ιδιότητες, όπως η διαλυτότητα σε ίδιους διαλύτες και ο διαλυτοχρωμισμός. Το χρώμα του διαλύματος του συμπλόκου σε χλωριωμένους διαλύτες (CH₂Cl₂, CHCl₃) είναι ροζ ενώ σε διαλύτες DMF, DMSO, CH₃CN, acetone το χρώμα του διαλύματος είναι ροζ-κόκκινο.



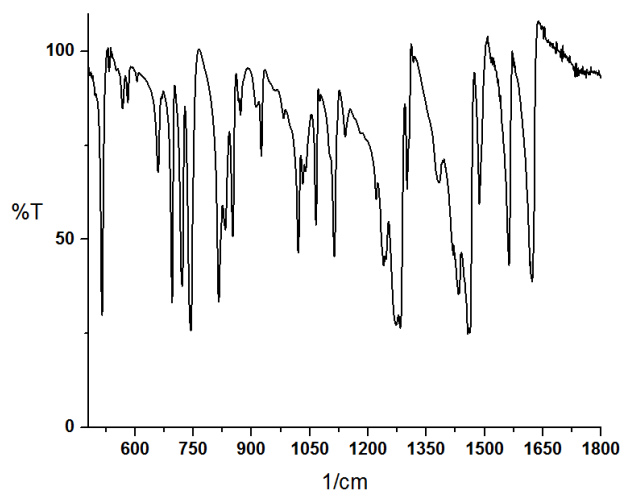
Σχήμα 32. UV-Vis συμπλόκου **8** $C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$ σε DMF.

Πίνακας 12. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **8**.

Διαλύτης	λ_{\max} (ϵ , $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
DMF	1020 (87)
DMF	519 (4698)

Στο φάσμα UV-Vis και στον πίνακα που παρουσιάζονται οι συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας των κορυφών (Σχήμα 32, Πίνακας 12) παρατηρούνται 2 κορυφές, στα 1020 nm ($87 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) και στα 519 nm ($4698 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις LLCT και LMCT αντίστοιχα. Όπως και στο σύμπλοκο **7** ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας της κορυφής που οφείλονται σε LLCT αλληλεπιδράσεις είναι αισθητά μικρότερος και λογικά οφείλεται στον υποκαταστάτη 2-υδρόξυθειοφαινόλη, σε σχέση με τα σύμπλοκα **5**, **6**. Επιπλέον, οι ομάδες $-CH_3$ στον υποκαταστάτη της bry προκαλούν μια κόκκινη μετατόπιση στις ζώνες LLCT (**8** έναντι **7**), όπως έχει ήδη παρατηρηθεί σε σύμπλοκα που φέρουν διθειολενικούς υποκαταστάτες.[8,9,157]

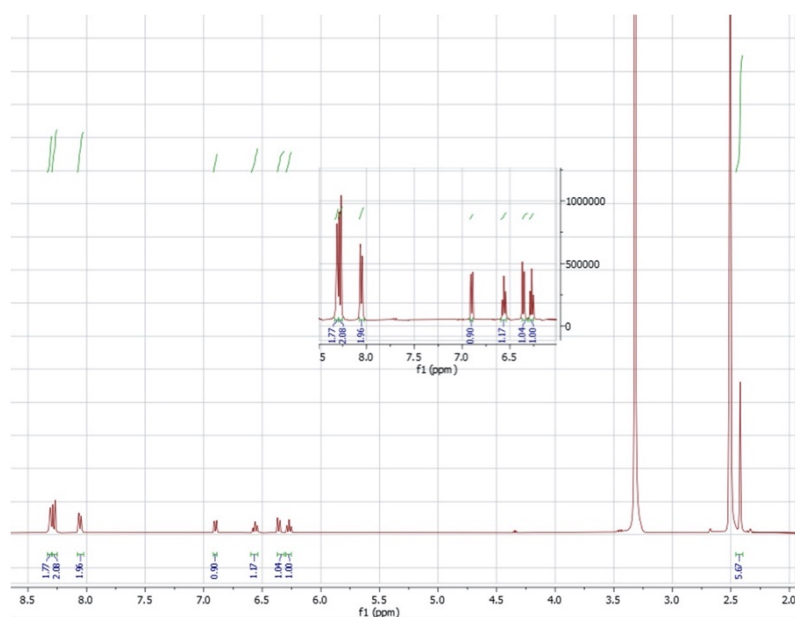
Στο σχήμα 33 φαίνεται το IR του συμπλόκου όπου εμφανίζονται ταινίες στα 635 cm^{-1} που αντιστοιχούν στην αναπήδηση από το επίπεδο του θειολικού υποκαταστάτη.[155] Οι ν_{C-S} παρατηρούνται στα 1074 cm^{-1} και 758 cm^{-1} . [41] Οι συχνότητες στρέψης των C-C και C-N των διπυριδινών εμφανίζονται στην περιοχή των 730 cm^{-1} . [156] Αντίστοιχα με το σύμπλοκο **8** οι κορυφές στην περιοχή των 1650 cm^{-1} και 1300 cm^{-1} οφείλονται στα ν_{C-C} και ν_{C-H} της bry. Η τάση του δεσμού $\nu_{C=C}$ στα 1460 cm^{-1} είναι σύμφωνη με τη διανιοντική μορφή του θειολικού υποκαταστάτη.[155] Το φάσμα IR του συμπλόκου **8** υποστηρίζει πλήρως την μοριακή δομή του συμπλόκου.



Σχήμα 33. IR του συμπλόκου **8**.

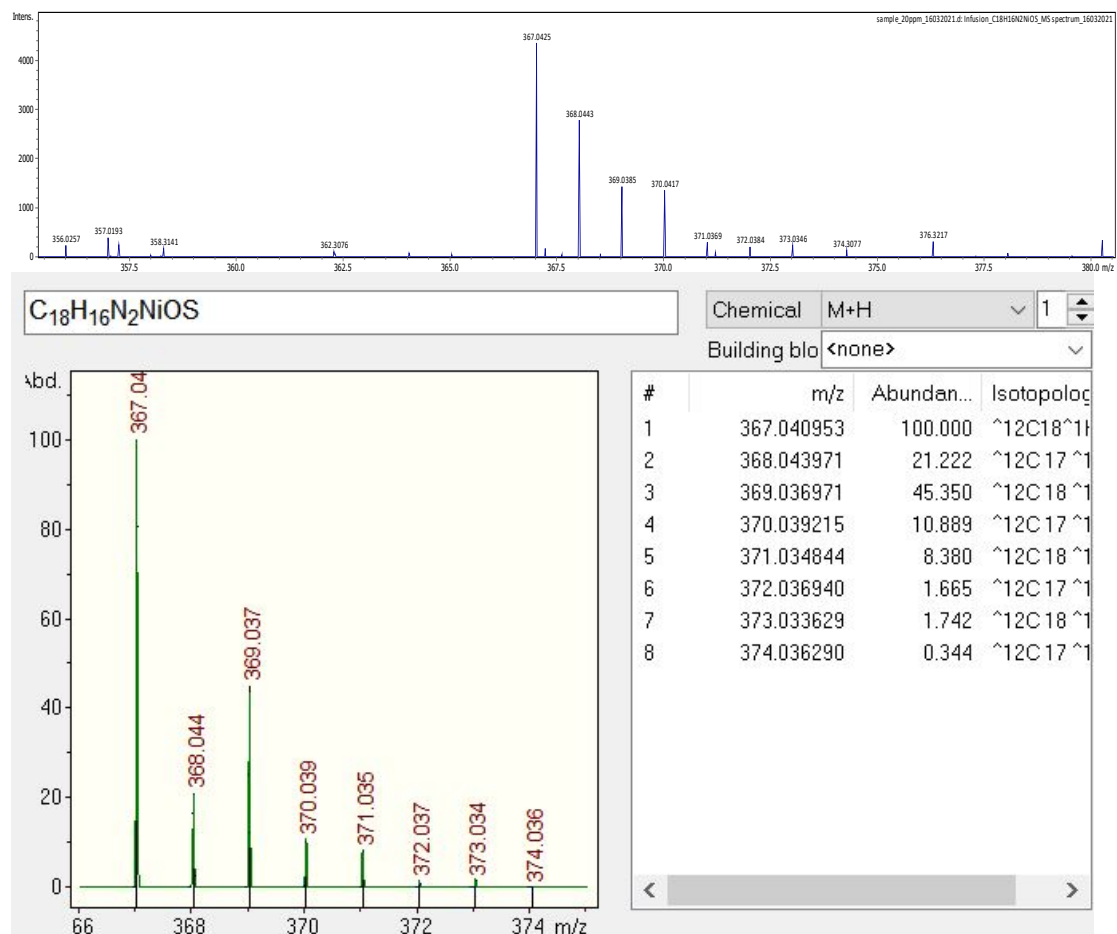
Με την τεχνική του $^1\text{H-NMR}$ σε DMSO-d_6 ταυτοποιήθηκε η δομή του συμπλόκου, μέσω των πρωτονίων που ανιχνεύθηκαν και είναι στα 2.47 (t, 6H), 6.25 (t, 1H), 6.31 (d, 1H), 6.54 (t, 1H), 6.88 (d, 1H), 7.51 (d, 2H), 8.26 (s, 2H), 8.31 (d, 2H). (Σχήμα 34, Πίνακας S1).

Επιπλέον, μετά την συμπλοκοποίηση τα πρωτόνια των μεθυλομάδων του υποκαταστάτη της διπυριδίνης μετατοπίζονται προς χαμηλότερα ppm και παρατηρούνται στα 2,47 ppm. Στον ελεύθερο υποκαταστάτη, αυτή η χημική μετατόπιση επικαλύπτεται από αυτή του DMSO (στα 2,6 ppm).[158] Αντιθέτως, το ομοληπτικό μονοανιοντικό σύμπλοκο, δηλαδή το $[\text{Ni}(\text{mp})_2]^-$ έχει αναφερθεί ότι είναι παραμαγνητικό.[67,119,137,159]



Σχήμα 34. $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου **8**.

Το HRMS σε CH₃CN χρησιμοποιήθηκε επίσης για την απόδειξη της δομής του συμπλόκου αφού υπάρχει ταύτιση του θεωρητικού μοριακού βάρους με αυτό που υπολογίσθηκε πειραματικά (Σχήμα 35).



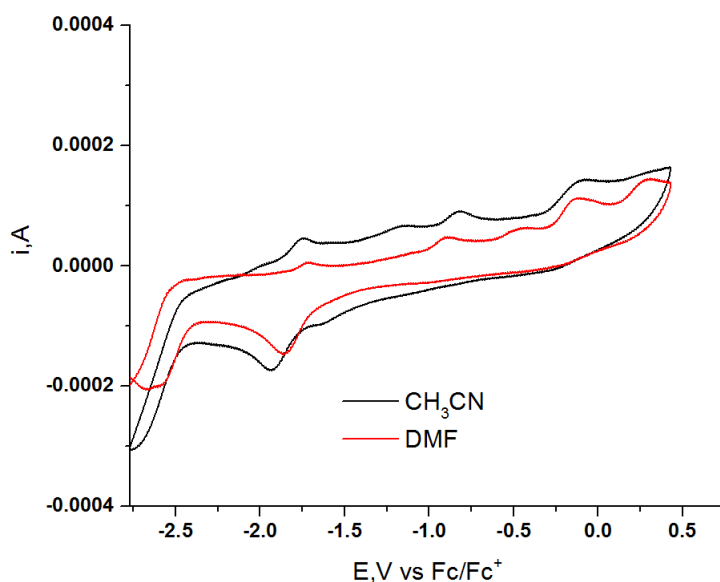
Σχήμα 35. HRMS του συμπλόκου 8.

6.8. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας II

6.8.1. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου 7

Τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας (CV) διεξήχθησαν σε ξηρό ακετονιτρίλιο ή ξηρό διάλυμα DMF όπως και στα προηγούμενα σύμπλοκα. Όπως φαίνεται από τα κυκλικά βολταμμογραφήματα εμφανίζεται ένα ημι-αντιστρεπτό κύμα. Αυτό το κύμα αντιστοιχεί στην αναγωγή του Ni (II) / Ni (I) και εμφανίστηκε σε δυναμικό -1,82 V σε DMF και σε δυναμικό -1,93 V έναντι Fc/Fc⁺ σε CH₃CN. Οι πιο αρνητικές τιμές δυναμικού αναγωγής για το σύμπλοκο 7 (200 mV) σε σχέση με το ομοηπτικό μονοανιοντικό σύμπλοκο, [Ni(mp)₂]⁻ αντανακλούν στην υψηλότερη πυκνότητα ηλεκτρονίων στο μεταλλικό κέντρο και υπονοώντας ότι

το σύμπλοκο ανάγεται πιο δύσκολα σε σχέση με το ομοληπτικό.[102,119,151,159] Τα επακόλουθα οξειδωτικά κύματα που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της ανοδικής σάρωσης πιθανότατα οφείλονται σε παραπροϊόντα του υποκαταστάτη της 2-υδροξυθειοφαινόλης που παράγονται κατά τη διάρκεια της καθοδικής σάρωσης, όπως έχει παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία.[160–162]



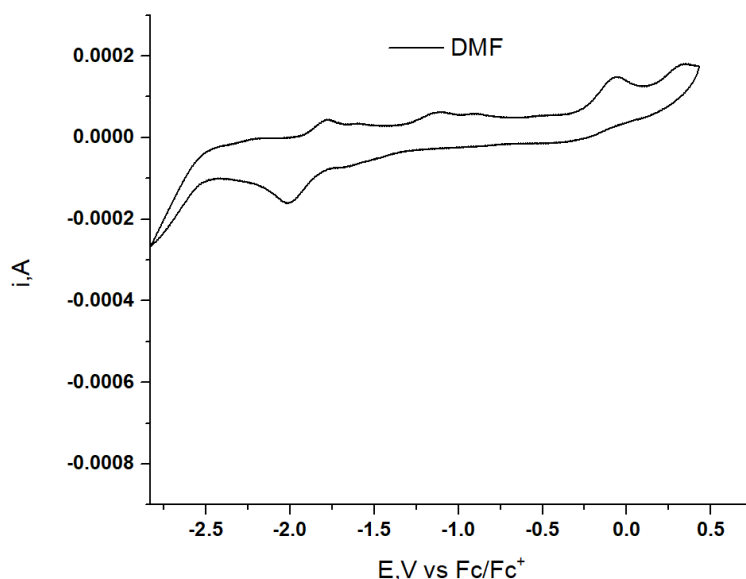
Σχήμα 36. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου **7** σε DMF (κόκκινο) και σε CH₃CN (μαύρο), με 0,1M TBAPF₆, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc⁺.

6.8.2. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου **8**

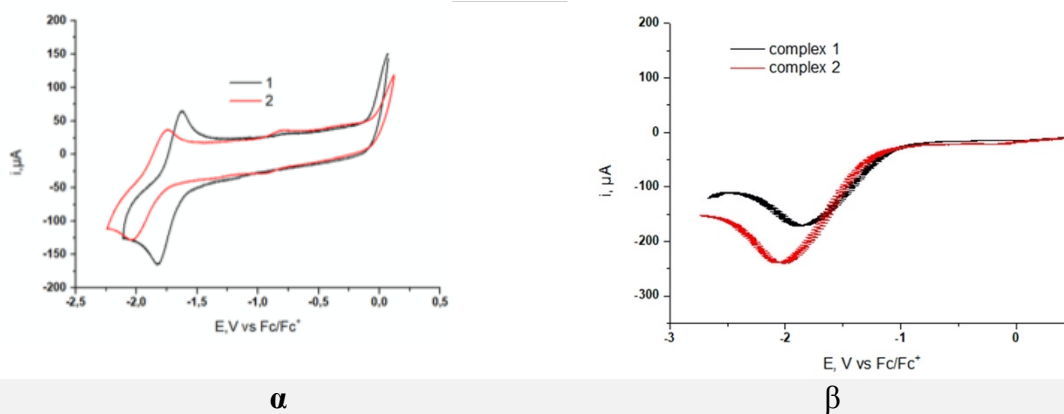
Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του συμπλόκου **8** εξετάσθηκε με κυκλική βολταμμετρία σε ξηρό DMF όπως και το σύμπλοκο **7**. Από τα κυκλικά βολταμμογραφήματα παρατηρείται ένα ημι-αντιστρεπτό κύμα, που οφείλεται στην αναγωγή του Ni(II) / Ni(I) και εμφανίστηκε σε δυναμικό -2,04 V σε DMF. Οι πιο αρνητικές τιμές δυναμικού αναγωγής (400 mV) σε σχέση με το ομοληπτικό μονοανιοντικό σύμπλοκο, [Ni(mp)₂]⁻ δείχνουν την υψηλότερη πυκνότητα ηλεκτρονίων στο μεταλλικό κέντρο και δείχνοντας ότι το σύμπλοκο ανάγεται πιο δύσκολα από το ομοληπτικό.[102,119,151,159] Όπως και το σύμπλοκο **7** τα επακόλουθα οξειδωτικά κύματα κατά τη διάρκεια της ανοδικής

σάρωσης οφείλονται σε παραπροϊόντα του θειολικού υποκαταστάτη που παράγονται κατά το καθοδικό σκανάρισμα.[160–162]

Περαιτέρω ηλεκτροχημική μελέτη χαρακτηρισμού διεξήχθη και για τα δύο σύμπλοκα με σκοπό να υποστηριχθεί ότι αυτά τα παραπροϊόντα εμφανίζονται μόνο σε πολύ αρνητικά δυναμικά. Για το σκοπό αυτό κυκλικά βολταγράφημα από τα -2.17V έως τα 0 V για το **7** και από τα -2,25 V έως τα 0,10 V για το σύμπλοκο **8** ελήφθησαν και για τα δύο σύμπλοκα. Δεν εμφανίστηκαν ανοδικές κορυφές (Σχήμα 38α) εκτός από μία στα -0,8 V για το σύμπλοκο **8**. Επιπρόσθετα, για να διευκρινισθεί εάν μια δεύτερη διαδικασία αναγωγής συμβαίνει και για τα δύο σύμπλοκα, πραγματοποιήθηκε βολταμμετρία τετραγωνικών κυμάτων (SQW) σε DMF (Σχήμα 38β) και παρατηρήθηκε μόνο μία κύρια διαδικασία αναγωγής. Η ελάχιστη παρατηρούμενη κορυφή στα -0,22 V μπορεί να αποδοθεί σε αναγωγή με επίκεντρο τον μη υποκαταστάτη $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{mp})] / [\text{Ni}(\text{bpy})(\text{mp})]^{-1}$. [159,160]



Σχήμα 37. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου **8** σε DMF με 0,1M TBAPF₆, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc⁺.

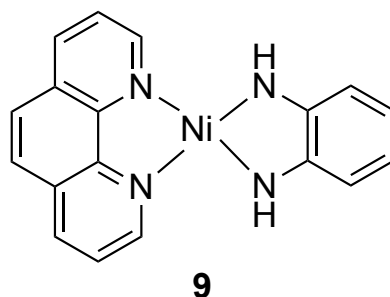


Σχήμα 38. α. Κυκλική βολταμετρία του συμπλόκου **7** σε DMF (μαύρο) και του **8** σε DMF (κόκκινο), με 0,1M TBAPF₆, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc⁺. β. Square wave Voltammetry του συμπλόκου **7** σε DMF (μαύρο) και του **8** σε DMF (κόκκινο), με 0,1M TBAPF₆, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με pulse amplitude 50mV και βήμα δυναμικού 20mV. Τα βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc⁺.

6.9. Συνθέσεις συμπλόκων Κατηγορίας III

6.9.1. Σύνθεση συμπλόκου **9**

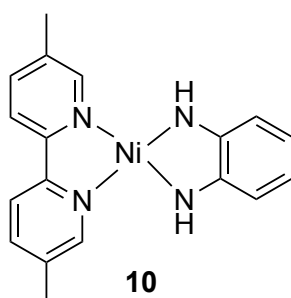
Παρασκευάζεται διάλυμα 1,10-φαινανθρολίνη (10 mmol) σε αιθανόλη (20 mL) και προστίθεται στο διάλυμα NiCl₂*6 H₂O (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται γαλάζιο-πράσινο. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το μικροκρυσταλλικό στερεό [Ni(1,10- φαινανθρολίνη)Cl₂] διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του [Ni(1,10- φαινανθρολίνη)Cl₂] (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 2:1, όπου προστίθεται σε αυτό διάλυμα ο-φαινυλοδιαμίνη(2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται σκούρο πράσινο και αφήνεται υπό ανάδευση για 6 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Έγινε ανακρυστάλλωση από ισοπροπανόλη και διαίθυλο αιθέρα και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 87%.



Σχήμα 39. Μοριακή δομή συμπλόκου **9**.

6.9.2. Σύνθεση συμπλόκου **10**

Παρασκευάζεται διάλυμα 5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη (10 mmol) σε αιθανόλη (20 mL) και προστίθεται στο διάλυμα NiCl₂*6 H₂O (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται πράσινο. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το στερεό [Ni(5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)Cl₂] διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του [Ni(5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)Cl₂] (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 8:1, όπου προστίθεται σε αυτό διάλυμα ο-φαινυλοδιαμίνη(2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται κυπαρισσί και αφήνεται υπό ανάδευση για 6 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Η ανακρυστάλλωση έγινε από ισοπροπανόλη και διαίθυλο αιθέρα και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 82%.

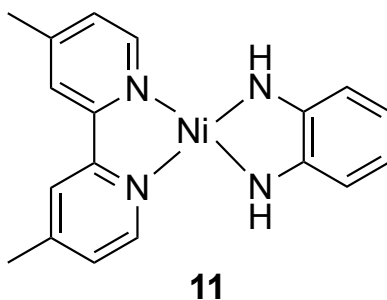


Σχήμα 40. Μοριακή δομή συμπλόκου **10**.

6.9.3. Σύνθεση συμπλόκου **11**

Παρασκευάζεται διάλυμα 4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη (10 mmol) σε αιθανόλη (20 mL) και προστίθεται στο διάλυμα NiCl₂*6 H₂O (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται μπλέ-πράσινο. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το μικροκρυσταλλικό στερεό [Ni(4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη)Cl₂] διηθείται και

εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του $[\text{Ni}(4,4'\text{-διμέθυλο-2,2'\text{-διπυριδίνη)}\text{Cl}_2]$ (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 4:1, όπου προστίθεται σε αυτό διάλυμα ο-φαινυλοδιαμίνη (2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται μαύρο και αφήνεται υπό ανάδευση για 6 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Γίνεται ανακρυστάλλωση από ισοπροπανόλη και διαίθυλο αιθέρα και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 81%.



Σχήμα 41. Μοριακή δομή συμπλόκου 11.

6.10. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας III

6.10.1. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 9

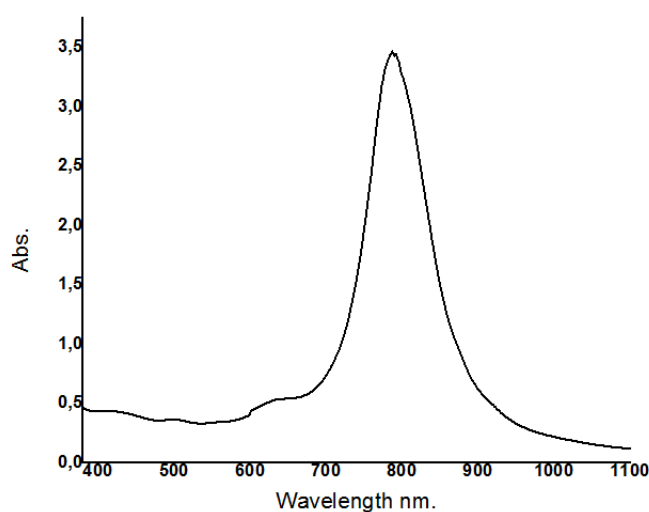
Ακολουθώντας τις ίδιες τεχνικές για τον χαρακτηρισμό του συμπλόκου **9**, παρακάτω δίδονται οι δοκιμασίες διαλυτότητας, τα φάσματα UV-Vis, IR, $^1\text{H-NMR}$ και το HRMS. (Πίνακας 13, 14, Σχήμα 42, 43, 44, 45).

Πίνακας 13. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο 9.

Solvent	Solubility
DMF	Διαλυτό
DMSO	Διαλυτό
THF	Διαλυτό
EtOH	Αδιάλυτο
H ₂ O	Αδιάλυτο

CH ₂ Cl ₂	Αδιάλυτο
CHCl ₃	Αδιάλυτο
CH ₃ CN	Αδιάλυτο
Acetone	Αδιάλυτο
MeOH	Αδιάλυτο

Με αλλαγή του υποκαταστάτη από θειολικό σε διαμινικό αλλάζει αισθητά η διαλυτότητα των συμπλόκων αφού οι διαλύτες του συμπλόκου περιορίζονται στους DMF, DMSO, THF.



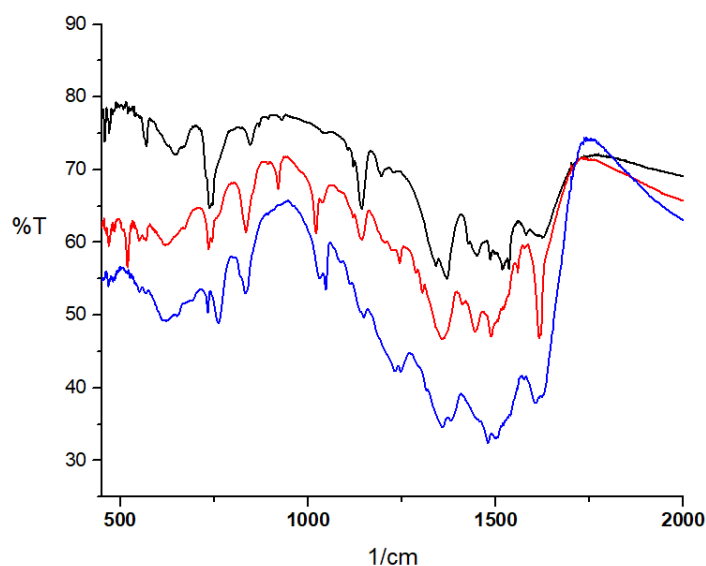
Σχήμα 42. UV-Vis συμπλόκου **9** $C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$ σε DMF.

Πίνακας 14. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **9**.

Διαλύτης	λ_{\max} ($\epsilon, M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
DMF	788 (11518)
DMF	616 (1669)
DMF	500 (1252)

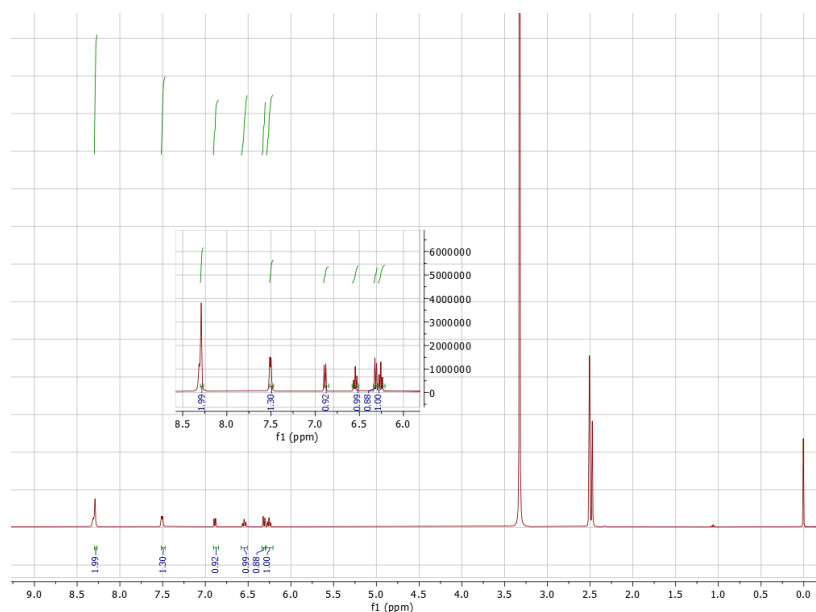
Στο φάσμα UV-Vis και στον πίνακα που παρουσιάζονται οι μοριακές απορροφητικότητες των κορυφών (Σχήμα 42, Πίνακας 14) παρατηρούνται 3 ταινίες απορρόφησης, στα 788 nm, 616 nm και στα 500 nm όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις LMCT, LMCT και MLCT αντίστοιχα. Παρατηρούμε μια μετατόπιση της κορυφής που οφείλεται στις MLCT αλληλεπιδράσεις προς μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τα υπόλοιπα σύμπλοκα. Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στην επίδραση του αζώτου στον υποκαταστάτη σε αναλογία με

το θείο, μόνο που η μεταβολή τώρα δεν γίνεται λόγω ριζικού χαρακτήρα αλλά λόγω συντονισμού μεταξύ μονοπρωτονιωμένης δομής και διπρωτονιωμένης δομής πάνω στο N.[119] Επίσης παρατηρούνται δύο LMCT ταινίες απορρόφησης που πιθανότατα οφείλονται σε μετάπτωση από τον διαμινικό υποκαταστάτη στο μέταλλο αλλά και από τον διμινικό υποκαταστάτη στο μέταλλο. Στο Σχήμα 43 φαίνονται και τα τρία φάσματα IR των συμπλόκων της κατηγορίας με σκοπό την ορθή σύγκριση των τριών συμπλόκων. Κρίθηκε απαραίτητο να υπάρχει συγκριτικό φάσμα IR λόγω των πλατιών κορυφών που εμφανίζονται στα διαμινικά σύμπλοκα.[1] Οι κορυφές που παρατηρούνται βρίσκονται στα 1312 cm^{-1} , στα 1582 cm^{-1} και στα 486 cm^{-1} οφείλονται στα $\nu_{\text{C-N}}$ (strain) [142,143], στα $\nu_{\text{N-H}}$ (bending) [142,143] και στα $\nu_{\text{Ni-N}}$ (stretching) [144–146], αντίστοιχα. Τέλος η τάση του δεσμού Ni-N στα 486 cm^{-1} είναι ενδεικτική της σύμπλεξης των υποκαταστατών με το άτομο του Ni.[144–146]



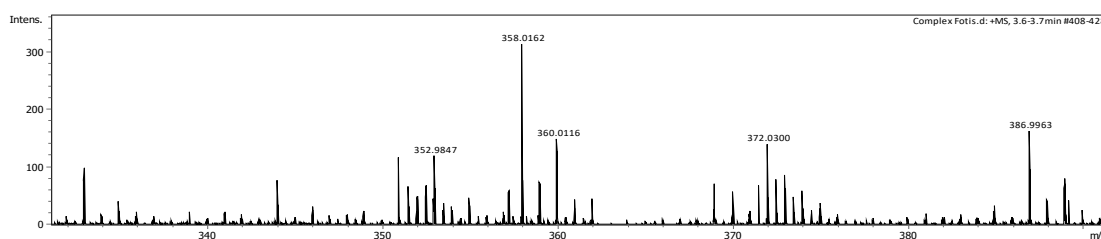
Σχήμα 43. Φάσματα IR του συμπλόκου 9 (μαύρο), 10 (κόκκινο) και 11 (μπλέ).

Για τον χαρακτηρισμό του συμπλόκου **9** χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική του $^1\text{H-NMR}$ σε DMSO-d_6 . Οι κορυφές των πρωτονίων είναι στα 6.28 (m, 2H), 6.37 (t, 2H), 6.59 (t, 2H), 6.77 (d, 2H), 7.51 (s, 2H), 8.31 (s, 4H). (Σχήμα 44). Τα πρωτόνια που εμφανίζονται ταυτοποίησαν τη μοριακή δομή του συμπλόκου.



Σχήμα 44. $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου **9**.

Η τεχνική της φασματομετρίας μάζας υψηλής αναλύσεως (HRMS) δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί με τη μέγιστη ακρίβεια στο σύμπλοκο **9** λόγω της μη διαλυτότητας του συμπλόκου στο CH_3CN . Δοκιμάστηκε σε DMSO όμως λόγω του διαλύτη η ακρίβεια δεν ήταν η επιθυμητή. Από το HRMS του συμπλόκου μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το σύμπλοκο **9** είναι ετεροληπτικό και μονομεταλλικό αλλά δεν μπορέσαμε να εξακριβώσουμε το μοριακό του βάρος λόγω πιθανής σύμπλεξης με το διαλύτη. (Σχήμα 45)



Σχήμα 45. HRMS του συμπλόκου **9**.

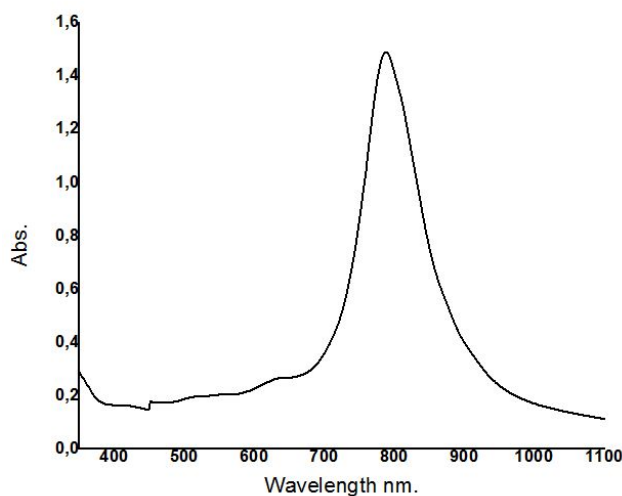
6.10.2. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου **10**

Για τον χαρακτηρισμό του συμπλόκου **10** χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες τεχνικές με τα υπόλοιπα σύμπλοκα. (Πίνακας 15, 16, Σχήμα 46, 47, 48).

Πίνακας 15. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο **10**.

<u>Solvent</u>	<u>Solubility</u>
DMF	Διαλυτό
DMSO	Διαλυτό
THF	Διαλυτό
EtOH	Αδιάλυτο
H ₂ O	Αδιάλυτο
CH ₂ Cl ₂	Αδιάλυτο
CHCl ₃	Διαλυτό
CH ₃ CN	Μερικώς Διαλυτό
Acetone	Μερικώς Διαλυτό
MeOH	Αδιάλυτο

Με αλλαγή του υποκαταστάτη από φαινανθρολίνη σε διπυριδίνη αλλάζει η διαλυτότητα των συμπλόκων αφού οι διαλύτες του συμπλόκου **10** αυξάνονται σε σχέση με αυτούς του **9**.



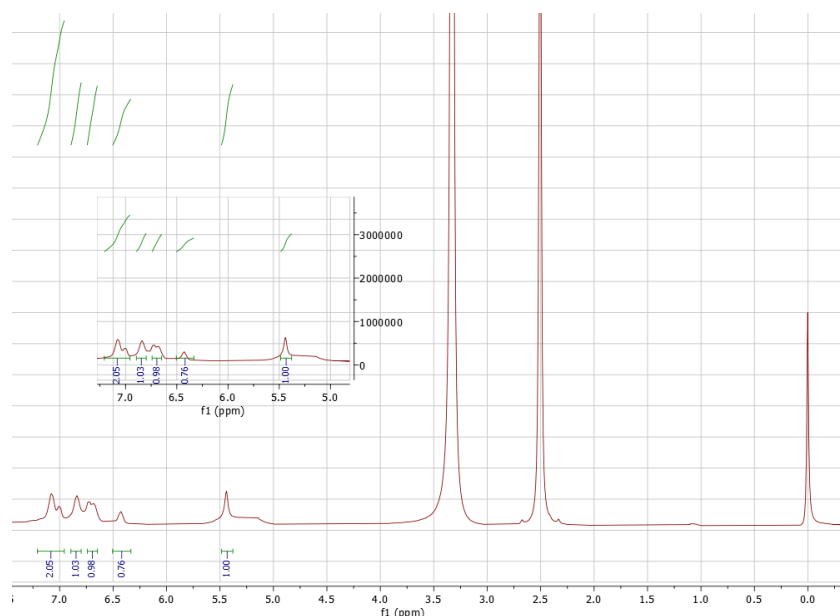
Σχήμα 46. UV-Vis συμπλόκου **10** $C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$ σε DMF.

Πίνακας 16. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **10**.

Διαλύτης	λ_{\max} ($\epsilon, M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
DMF	791 (5448)
DMF	642 (1241)
DMF	523 (724)

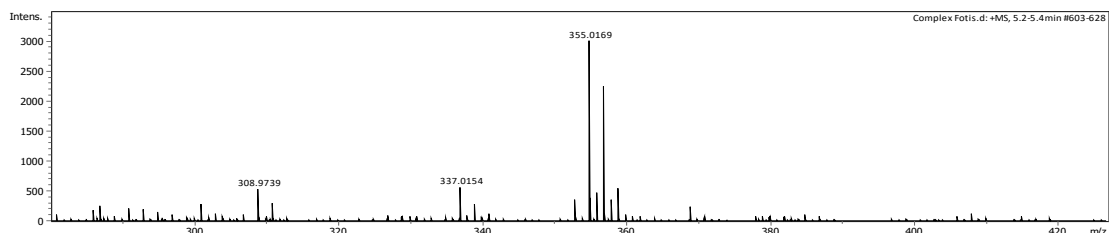
Οι κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου **10** είναι όπως και στο σύμπλοκο **9**, τρεις, στα 791 nm ($5448 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), στα 642 nm ($1241 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) και στα 523 nm ($724 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις LMCT, LMCT και MLCT αντίστοιχα. Όπως και στο σύμπλοκο **9** παρατηρείται ότι οι μοριακές απορροφητικότητες των κορυφών που οφείλονται σε LLCT αλληλεπιδράσεις έχουν μεγάλους συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας, δείχνοντας την επίδραση του αζώτου στο συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας. Επίσης, όπως και στο σύμπλοκο **9** το φάσμα IR του συμπλόκου, εμφανίζεται στο Σχήμα 43 και οι αντίστοιχες δονήσεις φαίνονται στα 1304 cm^{-1} , στα 1569 cm^{-1} και στα 483 cm^{-1} οφείλονται στα $\nu_{\text{C-N}}$ (strain) [142,143], στα $\nu_{\text{N-H}}$ (bending) [142,143] και στα $\nu_{\text{Ni-N}}$ (stretching) [144–146], αντίστοιχα. Η τάση του δεσμού Ni-N στα 486 cm^{-1} αποδεικνύει το σχηματισμό του συμπλόκου και μεταφέρεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς που δείχνει ότι ο δεσμός Ni-N έχει μικρότερη απόσταση στο σύμπλοκο **10** σε σχέση με το **9**. [144–146]

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ σε DMSO-d_6 του συμπλόκου **10**, φαίνονται οι κορυφές στα 5.42 (s, 2H), 6.39 (s, 2H), 6.67 (d, 2H), 6.81 (s, 2H), 7.12 (d, 4H). Τα υδρογόνα των μεθυλίων με βάση την βιβλιογραφία εμφανίζονται στην περιοχή των 2.9 ppm και στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου επικαλύπτονται από τη κορυφή του DMSO. Τα πρωτόνια ταυτίζονται και στον αριθμό αλλά και στην μετατόπιση με τους ελεύθερους υποκατάστατες και τα αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας και εμφανίζονται στον Πίνακα S1. Επιπρόσθετα με βάση την βιβλιογραφία τα διαμινικά σύμπλοκα συνήθως εμφανίζουν πλατείες κορυφές στο $^1\text{H-NMR}$ λόγω της συντονισμού τους από την μονοπρωτονιομένη στην διπρωτονιώμενη τους μορφή και συνίσταται η χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών για την λήψη τους. [1]



Σχήμα 47. $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου **10**.

Όπως και στο σύμπλοκο **9** δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί η τεχνική της φασματομετρίας μάζας υψηλής αναλύσεως (HRMS) λόγω της μη διαλυτότητας του συμπλόκου στο CH_3CN . Επίσης όπως και στο σύμπλοκο **9** πήραμε φάσμα σε DMSO και διαπιστώσαμε ότι το σύμπλοκο είναι μονομεταλλικό και ετεροληπτικό και πιθανότατα και σε αυτό το σύμπλοκο έχουμε την σύμπλεξη του διαλύτη.



Σχήμα 48. HRMS του συμπλόκου **10**.

6.10.3. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου **11**

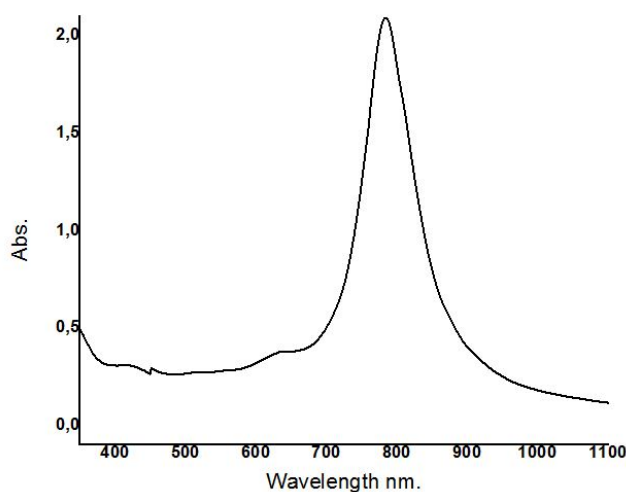
Το συμπλόκου **11** μελετήθηκε και χαρακτηρίστηκε με τις ίδιες τεχνικές (Πίνακας 17, 18, Σχήμα 49, 50, 51).

Πίνακας 17. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο **11**.

<u>Solvent</u>	<u>Solubility</u>
DMF	Διαλυτό

DMSO	Διαλυτό
THF	Αδιάλυτο
EtOH	Αδιάλυτο
H ₂ O	Αδιάλυτο
CH ₂ Cl ₂	Αδιάλυτο
CHCl ₃	Αδιάλυτο
CH ₃ CN	Αδιάλυτο
Acetone	Αδιάλυτο
MeOH	Αδιάλυτο

Η επίδραση της θέσης μεθυλίων στο διπυριδινικό υποκαταστάτη στα σύμπλοκα **10**, **11** φαίνεται αρχικά από την μείωση των διαλυτών στο σύμπλοκο **11** σε σχέση με το **10**.



Σχήμα 49. UV-Vis συμπλόκου **11** $C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$ σε DMF.

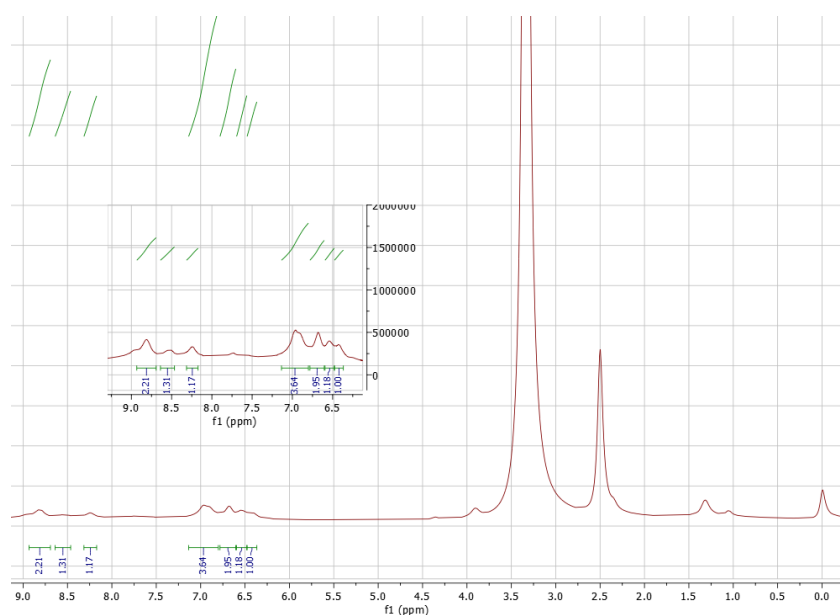
Πίνακας 18. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **11**.

Διαλύτης	λ_{\max} (ϵ , $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
DMF	793 (7620)
DMF	662 (1689)
DMF	534 (1068)

Οι 3 κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου **11**, στα 793 nm ($7620 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), στα 662 nm ($1689 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) και στα 534 nm (1068

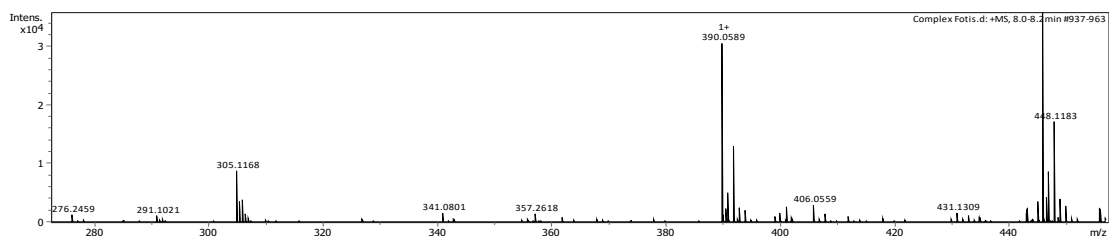
$M^{-1} cm^{-1}$) όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις LMCT, LMCT και MLCT αντίστοιχα, είναι παρόμοιες με τα σύμπλοκα **9**, **10**. Οι ανωτέρω τοποθέτηση είναι λογική λόγω των κοινών ομάδων που φέρουν τα σύμπλοκα **9**, **10**, **11**. Όπως και στα υπόλοιπα σύμπλοκα της κατηγορίας III το φάσμα IR του συμπλόκου **11**, εμφανίζεται στο Σχήμα 43 και οι δονήσεις φαίνονται στα $1297 cm^{-1}$, στα $1557 cm^{-1}$ και στα $477 cm^{-1}$ που οφείλονται στα ν_{C-N} (strain) [142,143], στα ν_{N-H} (bending) [142,143] και στα ν_{Ni-N} (stretching) [144–146], αντίστοιχα. Η τάση του δεσμού Ni-N στα $477 cm^{-1}$ μεταφέρεται σε ακόμη χαμηλότερους κυματαριθμούς που δείχνει ότι ο δεσμός Ni-N έχει μικρότερη απόσταση στο σύμπλοκο **11** σε σχέση με τα υπόλοιπα σύμπλοκα της κατηγορίας III.[144–146]

Το σύμπλοκο **11** εξετάστηκε και με το φάσμα 1H -NMR σε $DMSO-d^6$ όπου εμφανίζονται οι κορυφές στα 6.39 (s, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.67 (s, 2H), 6.91 (s, 4H), 8.22 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.77 (s, 2H). Στο σύμπλοκο **11** όπως και στο σύμπλοκο **10** δεν εμφανίζονται τα υδρογόνα των μεθυλίων αφού επικαλύπτονται από τη κορυφή του DMSO. Επίσης τα πρωτόνια ταυτοποιούν τη μοριακή δομή του συμπλόκου που προαναφέραμε. Τέλος τα διαμινικά σύμπλοκα συνήθως δεν εμφανίζουν οξείες κορυφές στο 1H -NMR λόγω της συντονισμού τους από την μονοπρωτονιωμένη στην διπρωτονιώμενη τους μορφή σε θερμοκρασία δωματίου.[1]



Σχήμα 50. 1H -NMR του συμπλόκου **11**.

Όπως και στα υπόλοιπα σύμπλοκα της κατηγορίας το HRMS δεν το πήραμε σε CH₃CN αλλά σε DMSO και χρησιμοποιήθηκε μόνο για το σκοπό της περαιτέρω πληροφορίας για τη μονομεταλλική και ετεροληπτική φύση του συμπλόκου **11**.

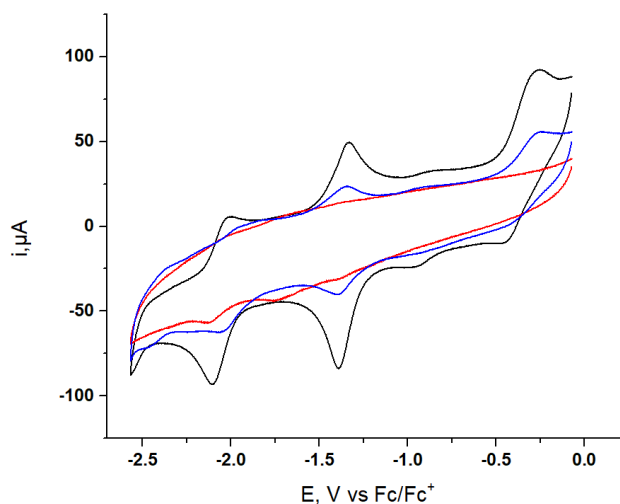


Σχήμα 51. HRMS του συμπλόκου **11**.

6.11. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας III

6.11.1. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου **9**

Τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας (CV) διεξήχθησαν σε ξηρό διάλυμα DMF ενώ λόγω της μη καλής διαλυτότητας των συμπλόκων της κατηγορίας III δεν ήταν δυνατή η λήψη κυκλικών βολταμμογραφημάτων σε CH₃CN. Επιπρόσθετα για το καλύτερο χαρακτηρισμό των κορυφών αλλά και σύγκριση των δυναμικών των συμπλόκων της κατηγορίας III εμφανίζονται στο ίδιο Σχήμα (Σχήμα 52).



Σχήμα 52. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου **9** (μαύρο), **10** (μπλέ) και **11** (κόκκινο) σε DMF, με 0,1M TBAPF₆, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc⁺.

Στο Σχήμα 52 φαίνεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **9** (μαύρο) σε DMF. Παρατηρούνται 4 αναγωγικά κύματα στα -0.45V, -0.95V, -1.38V, -2.12V. Τα κύματα δείχνουν μια ημι-αντιστρεπτή συμπεριφορά παρόμοια με τα σύμπλοκα που φέρουν υποκαταστάτη την 2-αμινοθειοφαινόλη, της κατηγορίας I. Το ομοληπτικό σύμπλοκο [Ni(ο-φαινυλοδιαμίνη)₂] παρουσιάζει δύο αντιστρεπτά αναγωγικά κύματα στα -0.95V και στα -1.38V τα οποία οφείλονται στα ριζικά ανιόντα που σχηματίζονται στους χηλικούς του υποκαταστάτες όπως προαναφέρθηκε.[87,147] Με βάση την ανωτέρω έρευνα οι κορυφές στα -0.95V και στα -1.38V οφείλονται στον υποκαταστάτη ο-φαινυλοδιαμίνη. Με βάση την βιβλιογραφία, η κορυφή που βρίσκεται στα -2.12V οφείλεται στην αναγωγή του Ni²⁺/Ni⁺, ενώ η κορυφή στα -0.45V οφείλεται στον διιμινικό υποκαταστάτη δηλαδή στην 1,10-φαινανθρολίνη που είναι ηλεκτροχημικά ενεργός υποκαταστάτης σε αρνητικά δυναμικά.[119,148–151]

6.11.2. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου **10**

Το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **10** σε DMF παρουσιάζεται στο Σχήμα 52. Παρατηρούνται 3 αναγωγικά κύματα με πολύ μικρότερα ρεύματα, γεγονός που δείχνει την μικρή διαλυτότητα του συμπλόκου σε υψηλές συγκεντρώσεις (10⁻³M). Τα αναγωγικά κύματα βρίσκονται στα -1.32V, -1.74V, -2.12V με μια ημί-αντιστρεπτή συμπεριφορά. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του συμπλόκου **10** μοιάζει με αυτή του συμπλόκου **9** και τα αναγωγικά κύματα στα -1.32V και στα -1.74V οφείλονται στον υποκαταστάτη ο-φαινυλοδιαμίνη.[87,147], ενώ η κορυφή που βρίσκεται στα -2.12V οφείλεται στην αναγωγή του οξειδοναγωγικού ζεύγους Ni²⁺/Ni⁺. [119,148–151]

6.11.3. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου **11**

Στο Σχήμα 52 παρουσιάζεται επίσης το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **11** σε DMF. Λόγω της μικρής διαλυτότητας του συμπλόκου σε υψηλές συγκεντρώσεις (10⁻³M) τα κύματα δεν έχουν μεγάλο ρεύμα για αυτό το λόγο δεν είναι και εύκολη η μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του

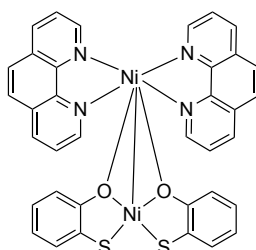
συμπλόκου. Παρατηρούνται 3 αναγωγικά κύματα σε μικρότερα δυναμικά σε σχέση με το σύμπλοκο **10** γεγονός που υποδεικνύει ότι το σύμπλοκο **11** ανάγεται πιο εύκολα από το **10**. Τα αναγωγικά κύματα βρίσκονται στα -0.97V, -1.38V, -2.04V. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του συμπλόκου **11** μοιάζει με αυτή των υπολοίπων της κατηγορίας III. Τα αναγωγικά κύματα στα -0.97V και στα -1.38V οφείλονται στον υποκαταστάτη ο-φαινυλοδιαμίνη.[87,147]. Τέλος, η κορυφή που βρίσκεται στα -2.04V οφείλεται στην αναγωγή του Ni²⁺/Ni⁺ με βάση την βιβλιογραφία.[119,148–151]

6.12. Συνθέσεις συμπλόκων Κατηγορίας IV

6.12.1. Σύνθεση συμπλόκου **12**

Η σύνθεση έγινε χρησιμοποιώντας Schlenk τεχνικές και υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Παρασκευάζεται διάλυμα 1,10- φαινάνθροληνη (10 mmol) σε αιθανόλη (35 mL) και προστίθεται στο διάλυμα NiCl₂·6 H₂O (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται γαλάζιο-πράσινο μετά το πέρας 30 λεπτών. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το μικροκρυσταλλικό στερεό [Ni₂(1,10- φαινάνθροληνη)₂Cl₂] διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του [Ni₂(1,10- φαινάνθροληνη)₂Cl₂] (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 6:1, όπου προστίθεται υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε αυτό διάλυμα 2-υδρόξυθειοφαινόλη (2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται βυσσινί και αφήνεται υπό ανάδευση υπό κενό για 3 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Γίνεται ανακρυστάλλωση από ισοπροπανόλη και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 68%.



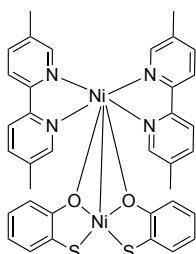
12

Σχήμα 53.Μοριακή δομή συμπλόκου **12**.

6.12.2. Σύνθεση συμπλόκου 13

Η σύνθεση έγινε χρησιμοποιώντας Schlenk τεχνικές και υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Παρασκευάζεται διάλυμα 5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη (10 mmol) σε αιθανόλη (35 mL) και προστίθεται στο διάλυμα $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται πράσινο μετά το πέρας 30 λεπτών. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το μικροκρυσταλλικό στερεό $[\text{Ni}_2(5,5'\text{-διμέθυλο-2,2'\text{-διπυριδίνη)}_2\text{Cl}_2]$ διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του $[\text{Ni}_2(5,5'\text{-διμέθυλο-2,2'\text{-διπυριδίνη)}_2\text{Cl}_2]$ (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 3:1, όπου προστίθεται υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε αυτό διάλυμα 2-υδρόξυθειοφαινόλη (2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται κόκκινο και αφήνεται υπό ανάδευση υπό κενό για 3 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Γίνεται ανακρυστάλλωση από ισοπροπανόλη και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 71%.



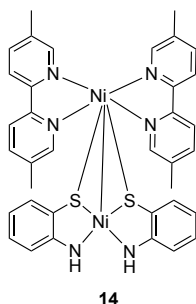
13

Σχήμα 54. Μοριακή δομή συμπλόκου 13.

6.12.3. Σύνθεση συμπλόκου 14

Παρασκευάζεται διάλυμα 5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη (10 mmol) σε αιθανόλη (20 mL) και προστίθεται στο διάλυμα $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται πράσινο. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το μικροκρυσταλλικό στερεό $[\text{Ni}_2(5,5'\text{-διμέθυλο-2,2'\text{-διπυριδίνη)}_2\text{Cl}_2]$ διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του $[\text{Ni}_2(5,5'\text{-διμέθυλο-2,2'\text{-διπυριδίνη)}_2\text{Cl}_2]$ (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 8:1,

όπου προστίθεται σε αυτό διάλυμα 2- αμινοθειοφαινόλη (2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται πράσινο και αφήνεται υπό ανάδευση για 3 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Γίνεται ανακρυστάλλωση από ισοπροπανόλη και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 65%.

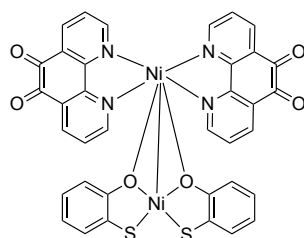


Σχήμα 55. Μοριακή δομή συμπλόκου **14**.

6.12.4. Σύνθεση συμπλόκου **15**

Η σύνθεση έγινε χρησιμοποιώντας Schlenk τεχνικές και υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Παρασκευάζεται διάλυμα 1,10-φαινανθρολίνη-5,6-διόνη (10 mmol) σε αιθανόλη (35 mL) και προστίθεται στο διάλυμα $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol). Το διάλυμα χρωματίζεται λαχανί μετά το πέρας 30 λεπτών. Μετά από μία ώρα ανάδευσης το μικροκρυσταλλικό στερεό $[\text{Ni}_2(1,10\text{-φαινανθρολίνη-5,6-διόνη})_2\text{Cl}_2]$ διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη και νερό. Στην συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του $[\text{Ni}_2(1,10\text{-φαινανθρολίνη-5,6-διόνη})_2\text{Cl}_2]$ (2 mmol) σε μίγμα διαλυτών αιθανόλη: νερό 12:1, όπου προστίθεται υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε αυτό διάλυμα 2-υδρόξυθειοφαινόλη (2 mmol) και υδροξειδίου του καλίου (KOH) (4 mmol) σε αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα χρωματίζεται σκούρο μωβ και αφήνεται υπό ανάδευση υπό κενό για 3 ώρες. Στην συνέχεια διηθείται, εκπλένεται με αιθανόλη και νερό και ξηραίνεται. Γίνεται ανακρυστάλλωση από ισοπροπανόλη και η τελική απόδοση της σύνθεσης είναι 61%.



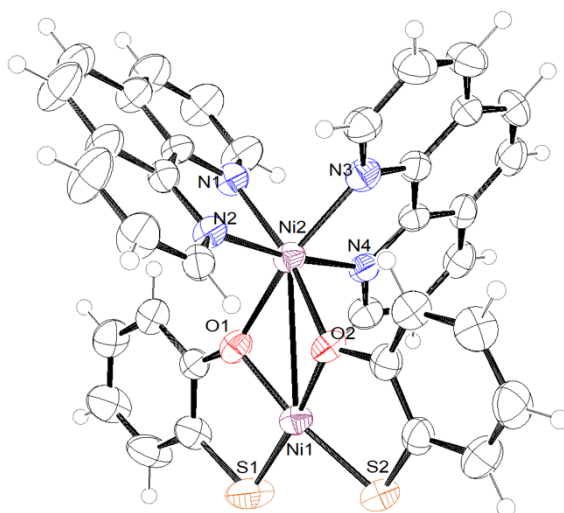
15

Σχήμα 56. Μοριακή δομή συμπλόκου **15**.

6.13. Κρυστάλλικές δομές συμπλόκων Κατηγορίας **IV**

6.13.1. Κρυσταλλική δομή συμπλόκου **12**

Ενιαία καφέ πλακίδια (platelets) κατάλληλα για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτίνων Χ καταβυθίστηκαν με layering η-εξανίου σε πυκνό διάλυμα ακετονιτριλίου του συμπλόκου **12**. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στο κεντροσυμμετρικό τρικλινικό σύστημα (P-1), ενώ η ασύμμετρη μονάδα του αποτελείται από μία ένωση συντονισμού ($C_{36}H_{24}N_4Ni_2O_2S_2$) με 1,9 μόρια ακετονιτριλίου αποδιατεταγμένα σε 3 θέσεις (σημειώνονται ως acn1, acn2 και acn3) και ένα μόριο νερού με αριθμό κατάληψης 0,5.



Σχήμα 57. ORTEP του **12**. Θερμικά ελλειψοειδή ζωγραφισμένα με πιθανότητα 50%.

Τα επίπεδα των δύο τμημάτων της 1,10-φαινανθρολίνης (που συντομογραφούνται ως: rhen1 και rhen2 (Σχήμα S2)) είναι σχεδόν κάθετα το ένα με το άλλο σχηματίζοντας μια διέδρη γωνία 79,20(13)°. Από την άλλη πλευρά, τα δύο επίπεδα 2-υδροξυθειοφαινόλης (που συντομογραφούνται ως: MP1 και MP2) είναι σχεδόν ομοεπίπεδα σχηματίζοντας μια διέδρη γωνία 9,38 (17)° μεταξύ τους. Το μέσο επίπεδο των δύο τμημάτων 2-υδροξυθειοφαινόλης σχηματίζει γωνία 111,36 (10)° με το επίπεδο rhen1 και γωνία 84,79 (11)° με το επίπεδο rhen2. Περαιτέρω πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου παρατίθενται στο Παράρτημα (Σχήματα S1, S2, Πίνακες S2, S3).

6.14. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας IV

6.14.1. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 12

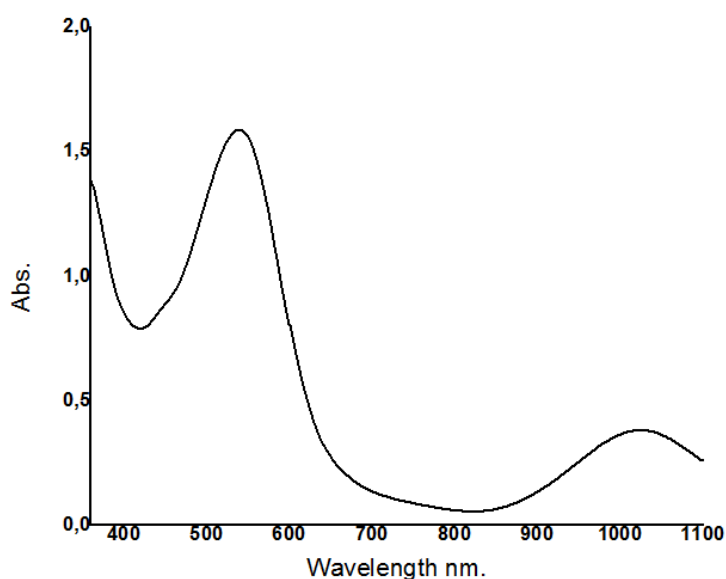
Το σύμπλοκο **12**, χαρακτηρίστηκε χρησιμοποιώντας τις ίδιες τεχνικές όπως προηγουμένως, δίδονται παρακάτω οι δοκιμασίες διαλυτότητας, τα φάσματα UV-Vis, IR, ¹H-NMR (Πίνακας 19, 20, Σχήμα 58, 59, 60, 61). Το σύμπλοκο 12 επίσης χαρακτηρίστηκε και με την τεχνική του X-ray, αφού κρυστάλλωσε σε σύστημα διαλυτών CH₃CN/hexane.

Πίνακας 19. Τέστ διαλυτότητας για το σύμπλοκο 12.

<u>Solvent</u>	<u>Solubility</u>
DMF	Διαλυτό
DMSO	Διαλυτό
THF	Αδιάλυτο
EtOH	Αδιάλυτο
H ₂ O	Αδιάλυτο
CH ₂ Cl ₂	Διαλυτό
CHCl ₃	Διαλυτό
CH ₃ CN	Διαλυτό
Acetone	Διαλυτό

MeOH	Αδιάλυτο
------	----------

Τα σύμπλοκα **7**, **8**, λόγω του κοινού υποκαταστάτη της 2-υδρόξυθειοφαινόλης, παρουσιάζουν κάποιες κοινές ιδιότητες, όπως η διαλυτότητα σε ίδιους διαλύτες και ο διαλυτοχρωμισμός. Το χρώμα του διαλύματος του συμπλόκου σε χλωριωμένους διαλύτες (CH_2Cl_2 , CHCl_3) είναι ροζ ενώ σε διαλύτες DMF, DMSO, CH_3CN , Acetone το χρώμα του διαλύματος είναι μωβ.



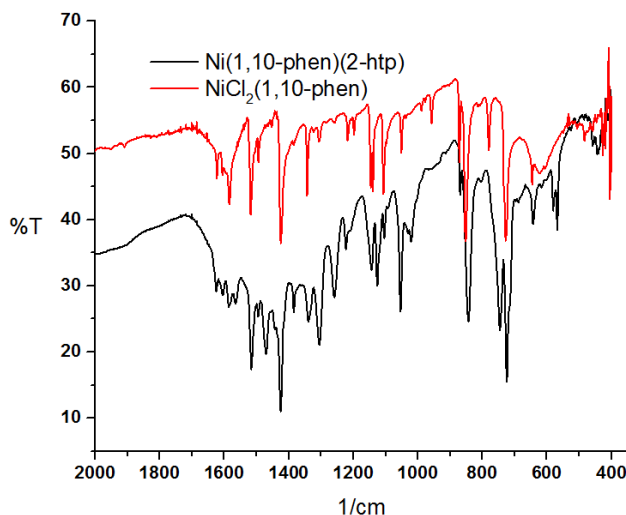
Σχήμα 58. UV-Vis συμπλόκου **12** $C = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{M}$ σε DMF.

Πίνακας 20. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **12**.

Διαλύτης	λ_{max} (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
DMF	1091 (1551)
DMF	534 (5586)

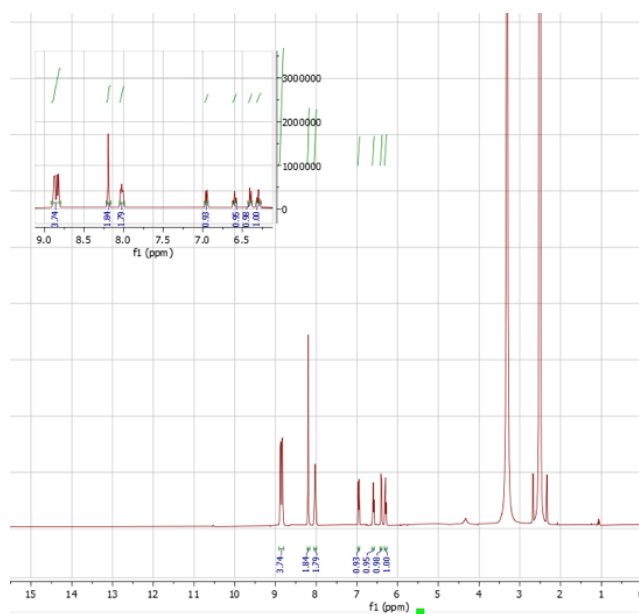
Στο φάσμα UV-Vis και στον πίνακα παρουσιάζονται οι συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας των κορυφών (Σχήμα 58, Πίνακας 20) παρατηρούνται 2 κορυφές, στα 1091 nm ($1551 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) και στα 534 nm ($5586 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις LMCT και MLCT αντίστοιχα. Όπως και στα σύμπλοκα **7,8** ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας της κορυφής που οφείλεται σε LMCT αλληλεπιδράσεις είναι αισθητά μικρότερος σε σχέση με τα σύμπλοκα που φέρουν υποκαταστάτη την 2-άμινοθειοφαινόλη και λογικά

οφείλεται στον υποκαταστάτη 2-υδρόξυθειοφαινόλη. Επίσης παρατηρείται ότι στα σύμπλοκα με το υποκαταστάτη 2- υδρόξυθειοφαινόλη, η MLCT έχει πολύ μεγαλύτερο συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας σε σχέση με την LMCT, γεγονός που πιθανότατα υποδεικνύει τη μετατόπιση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των συμπλόκων προς το μέταλλο. Από το IR του συμπλόκου **12** (Σχήμα 59) φαίνονται κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές στα 570 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} που οφείλονται στους δεσμούς Ni- O [163], C- S [141], αντίστοιχα.



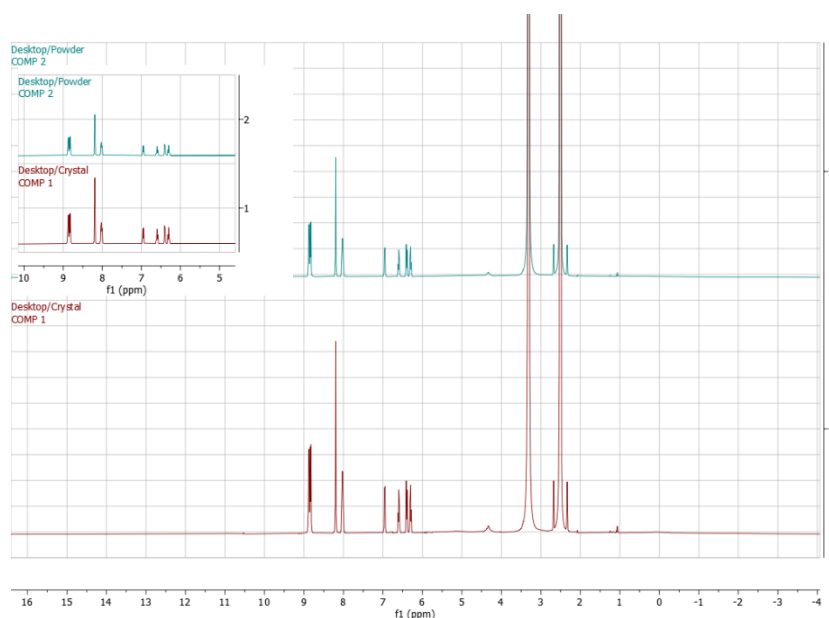
Σχήμα 59. IR του συμπλόκου **12**.

Με την τεχνική του ¹H-NMR σε DMSO-d⁶ οι κορυφές που ανιχνεύτηκαν, είναι οι DMSO-d⁶: 6.28 (t, 2H), 6.38 (d, 2H), 6.59 (t, 2H), 6.95 (d, 2H), 8.05 (t, 4H), 8.19 (s, 4H), 8.81 (q, 8H) (Σχήμα 60), ταυτοποιώντας πλήρως τη δομή του συμπλόκου **12**.



Σχήμα 60. $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου **12**.

Επίσης για να συγκρίνουμε αν το σύμπλοκο έχει την ίδια δομή σε διάλυμα σχέση με το σύμπλοκο που κρυστάλλωσε, ελήφθησαν φάσματα $^1\text{H-NMR}$ στο σύμπλοκο διαλυμένο σε DMSO-d^6 τόσο σε άμορφο όσο και σε κρυσταλλική μορφή (Σχήμα 61). Όπως παρατηρείται από τα φάσματα NMR δεν έχουν καμία διαφορά, όποτε καταλήγουμε στο συμπέρασμά ότι το σύμπλοκο που κρυστάλλωσε είναι και το υπό μελέτη σύμπλοκο.



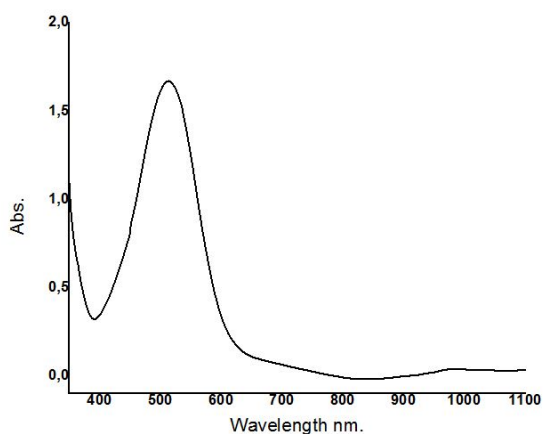
Σχήμα 61. $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου **12** σε άμορφη μορφή (γαλάζιο) και σε κρυσταλλική μορφή (κόκκινο).

6.14.2. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου **13**

Το σύμπλοκο **13** μελετήθηκε με τις ίδιες τεχνικές όπως και τα υπόλοιπα σύμπλοκα (Πίνακας 21, 22, Σχήμα 62, 63, 64).

Πίνακας 21. Τέστ διαλυτότητας για το σύμπλοκο **13**.

<u>Solvent</u>	<u>Solubility</u>
DMF	Διαλυτό
DMSO	Διαλυτό
THF	Διαλυτό
EtOH	Αδιάλυτο
H ₂ O	Αδιάλυτο
CH ₂ Cl ₂	Διαλυτό
CHCl ₃	Διαλυτό
CH ₃ CN	Διαλυτό
Acetone	Διαλυτό
MeOH	Αδιάλυτο



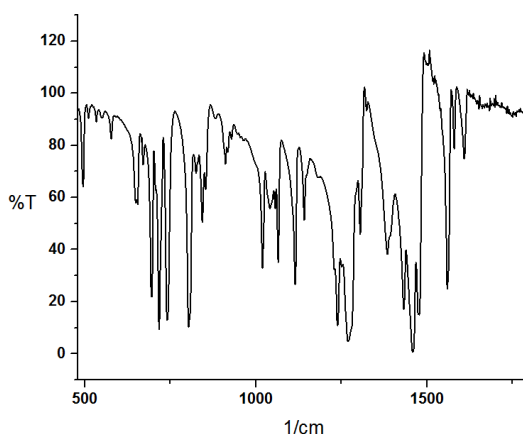
Σχήμα 62. UV-Vis συμπλόκου **13** $C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$ σε DMF.

Πίνακας 22. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **13**.

Διαλύτης	λ_{\max} ($\epsilon, M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
DMF	1098 (689)

DMF	987 (1068)
DMF	531 (5620)

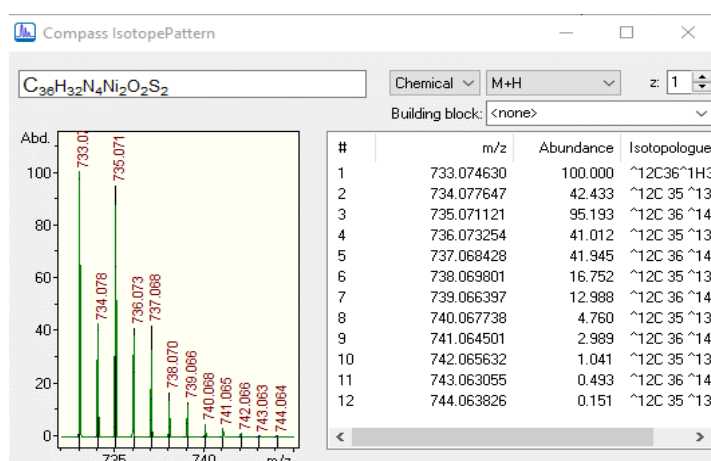
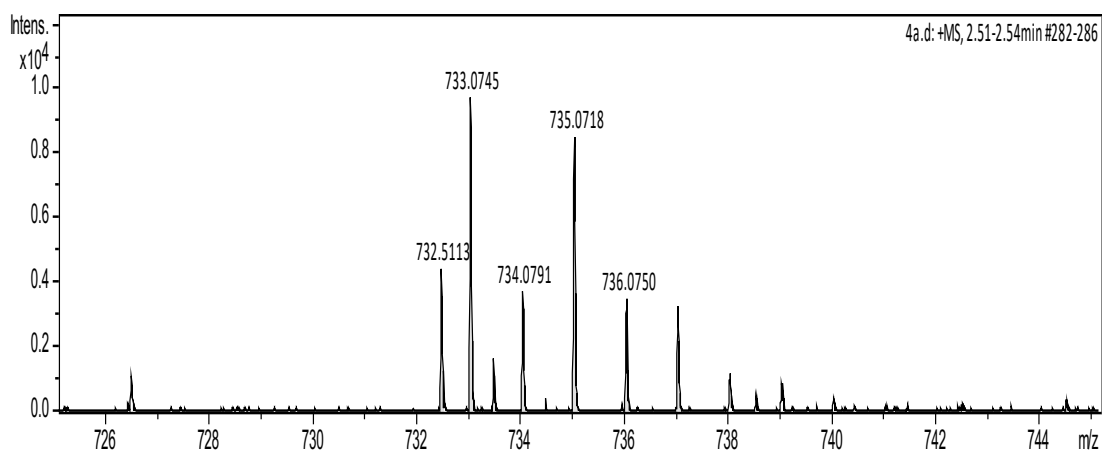
Οι κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου **13** είναι 3, στα 1098 nm ($689 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), στα 987 nm ($1068 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και στα 531 nm ($5620 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις LLCT, LMCT και MLCT αντίστοιχα. Η συμπεριφορά του συμπλόκου είναι αντίστοιχη και αναμενόμενη με βάση όσα προαναφέρθηκαν στα σύμπλοκα που φέρουν υποκαταστάτη την 2-hydroxythiophenol. Επίσης, όπως και στο σύμπλοκο **12** στο φάσμα IR του συμπλόκου, εμφανίζεται η κορυφή στα 732 cm^{-1} (C-S strain) που μας δίνει μια ένδειξη ότι συμπλέχτηκε η 2-hydroxythiophenol κατά το δεύτερο στάδιο της σύνθεσης, όπως έχει ήδη προαναφερθεί. Επίσης φαίνεται στα 508 cm^{-1} η τάση του δεσμού Ni-O που συνηγορεί στην ύπαρξη της μοριακής δομής του συμπλόκου **13**. [163] [164]



Σχήμα 63. IR του συμπλόκου **13**.

Κατά την λήψη φάσματος με την τεχνική του $^1\text{H-NMR}$ σε DMSO-d_6 , φαίνεται το σύμπλοκο να παρουσιάζει παραμαγνητική συμπεριφορά, γεγονός που υποδεικνύει την εύθραυστη οξειδωτική κατάσταση μεταξύ του +1 και +2 των δύο Νικελίων στα συγκεκριμένα διπυρηνικά σύμπλοκα.

Η τεχνική της φασματομετρίας μάζας υψηλής αναλύσεως (HRMS) πραγματοποιήθηκε σε CH_3CN στο σύμπλοκο **13** και λόγω της ταύτισης του θεωρητικού με το πειραματικό μοριακό βάρος, επιβεβαιώνεται η δομή του συμπλόκου, την οποία προτείνουμε.



Σχήμα 64. HRMS του συμπλόκου 13.

6.14.3. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 14

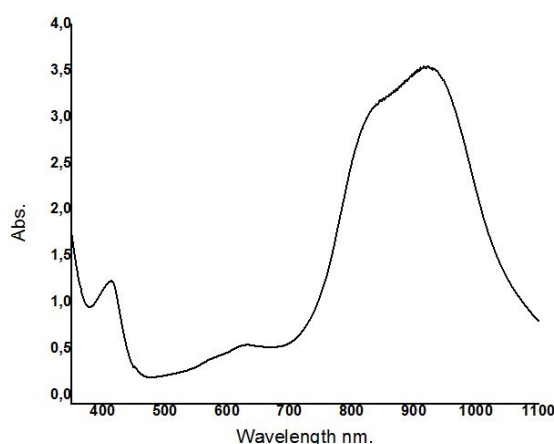
Όπως και σε όλα τα σύμπλοκα για τον χαρακτηρισμό του συμπλόκου 14 χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες τεχνικές (Πίνακας 23, 24, Σχήμα 65, 66, 67).

Πίνακας 23. Τέστ διαλυτότητας για το σύμπλοκο 14.

Solvent	Solubility
DMF	Διαλυτό
DMSO	Διαλυτό
THF	Αδιάλυτο
EtOH	Αδιάλυτο
H ₂ O	Αδιάλυτο
CH ₂ Cl ₂	Αδιάλυτο

CHCl ₃	Διαλυτό
CH ₃ CN	Διαλυτό
Acetone	Διαλυτό
MeOH	Αδιάλυτο

Παρατηρείται ότι τα σύμπλοκα που δημιουργήθηκαν ως διπυρηνικά έχουν καλύτερη διαλυτότητα σε σχέση με τα μονοπυρηνικά που φέρουν υποκαταστάτες αντίστοιχης ομάδας και χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων ως μια αρχική ένδειξη για την εύρεση της δομής του συμπλόκου. Επίσης παρατηρείται ότι τα σύμπλοκα με υποκαταστάτη την 2-άμινοθειοφαινόλη διαλύονται σε λιγότερους διαλύτες σε σχέση με τα σύμπλοκα με υποκαταστάτη την 2-υδρόξυθειοφαινόλη.



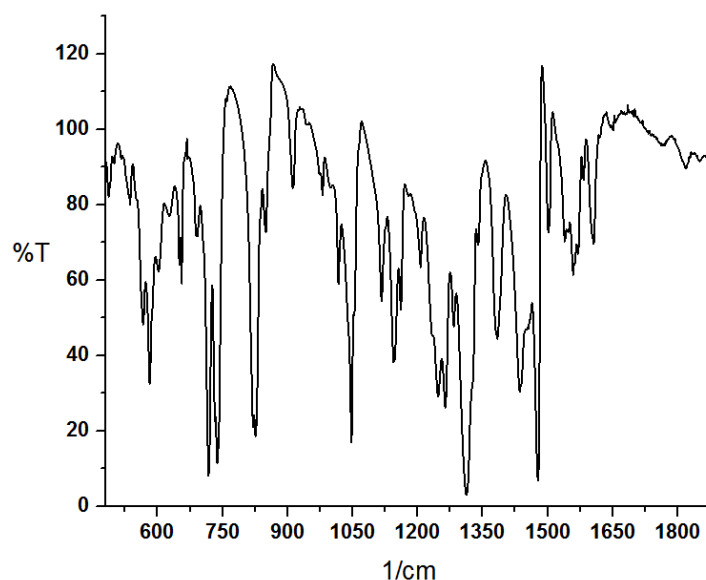
Σχήμα 65. UV-Vis συμπλόκου **14** $C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$ σε DMF.

Πίνακας 24. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **14**.

Διαλύτης	λ_{\max} (ϵ , $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
DMF	976 (12413)
DMF	821 (10689)
DMF	642 (1655)
DMF	418 (4482)

Οι κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου **14** είναι 4, στα 976 nm ($12413 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), στα 821 nm ($10689 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), στα 642 nm ($1655 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) και στα 418 nm ($4482 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις

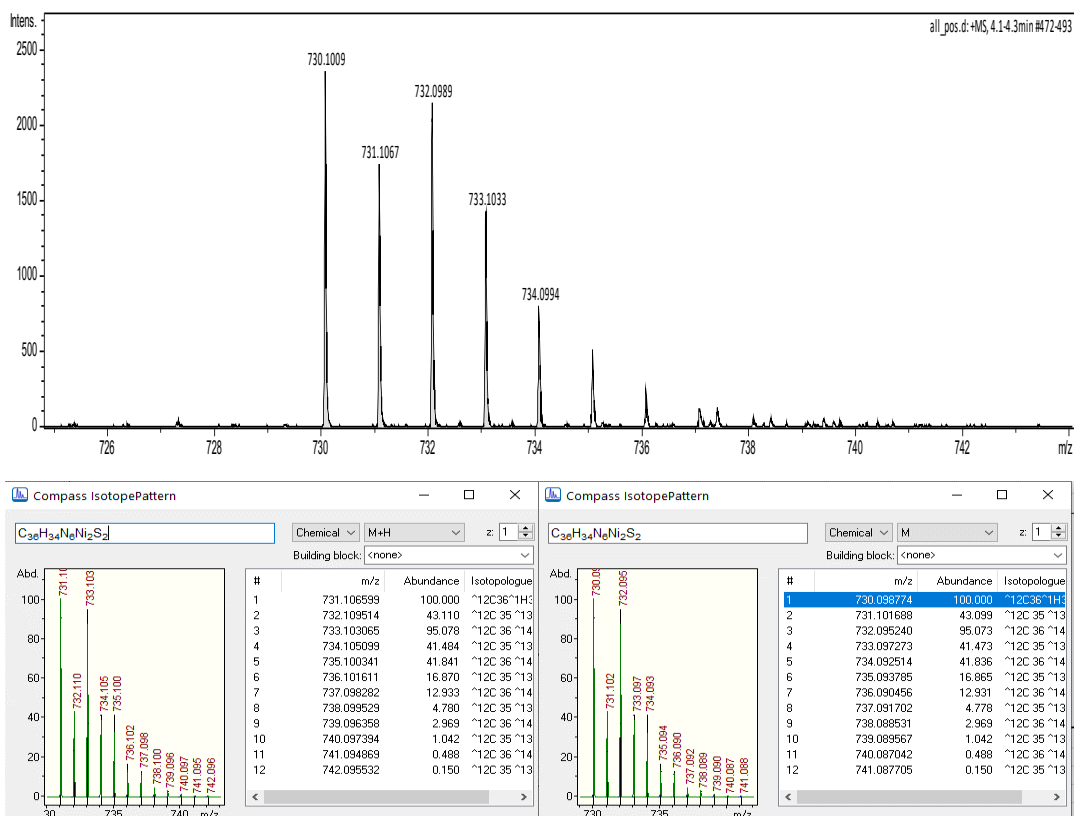
LLCT, LLCT, MLCT και π-π* αντίστοιχα. Η συμπεριφορά του συμπλόκου είναι αντίστοιχη και αναμενόμενη με βάση όσα προαναφέρθηκαν στα σύμπλοκα που φέρουν υποκαταστάτη την 2-αμινοθειοφαινόλη. Εντύπωση προκαλεί βέβαια η εμφάνιση π-π* αλληλεπιδράσεων που δεν είχαν ξαναεμφανισθεί σε κάποιο από τα προηγούμενα σύμπλοκα και είναι χαρακτηριστικές αλληλεπιδράσεις στα ομοληπτικά διθειολενικά σύμπλοκα.[6,41,165] Οι αλληλεπιδράσεις αυτές λογικά οφείλονται στο ένα μέρος του συμπλόκου δηλαδή στο Ni(2-αμινοθειοφαινόλη)₂. Στο φάσμα IR του συμπλόκου **14**, εμφανίζεται η κορυφή στα 793 cm⁻¹ που μας δίνει μια ένδειξη ότι συμπλέχτηκε η 2-αμινοθειοφαινόλη (C-S) κατά το δεύτερο στάδιο της σύνθεσης, όπως έχει ήδη προαναφερθεί. [141] Επίσης φαίνεται και η κορυφή στα 598 cm⁻¹ που οφείλεται στο δεσμό Ni-N και συνηγορεί στην ύπαρξη της δομής του συμπλόκου **14**. [163]



Σχήμα 66. IR του συμπλόκου **14**.

Αντίστοιχα με το σύμπλοκο **13** που φέρουν τον ίδιο διιμινικό υποκαταστάτη, το σύμπλοκο **14** παρουσιάζει παραμαγνητική συμπεριφορά, γεγονός που υποδεικνύει την οξειδωτική κατάσταση μεταξύ του +1 και +2 των δύο νικελίων στα συγκεκριμένα διπυρηνικά σύμπλοκα.

Η τεχνική της φασματομετρίας μάζας υψηλής αναλύσεως (HRMS) πραγματοποιήθηκε σε CH₃CN και στο σύμπλοκο **14**, επιβεβαιώνοντας την μοριακή δομή του που προτείνεται.



Σχήμα 67. HRMS του συμπλόκου 14.

Όπως παρατηρείται τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά εμφανίζονται δύο αναμενόμενα μοριακά βάρη και αυτό οφείλεται στην μονοπρωτονιωμένη και στη διπρωτονιομένη δομή του συμπλόκου.

6.14.4. Φασματοσκοπικές και φασματομετρικές μελέτες συμπλόκου 15

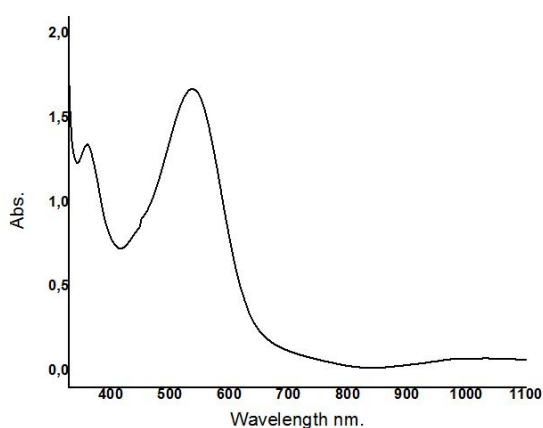
Ο χαρακτηρισμός του συμπλόκου 15 έγινε με τις ίδιες τεχνικές, στην συνέχεια δίδονται οι δοκιμασίες διαλυτότητας, τα φάσματα UV-Vis, IR, ¹H-NMR και HRMS (Πίνακας 25, 26, Σχήμα 68, 69, 70, 71).

Πίνακας 25. Δοκιμασία διαλυτότητας για το σύμπλοκο 15.

<u>Solvent</u>	<u>Solubility</u>
DMF	Διαλυτό
DMSO	Διαλυτό
THF	Διαλυτό
EtOH	Αδιάλυτο

H ₂ O	Αδιάλυτο
CH ₂ Cl ₂	Διαλυτό
CHCl ₃	Διαλυτό
CH ₃ CN	Διαλυτό
Acetone	Διαλυτό
MeOH	Αδιάλυτο

Όπως προαναφέρθηκε, τα διπυρηνικά σύμπλοκα που συντέθηκαν παρουσιάζουν κοινές ιδιότητες με πιο χαρακτηριστική εκείνη της διαλυτότητας σε μεγάλη πληθώρα διαλυτών.



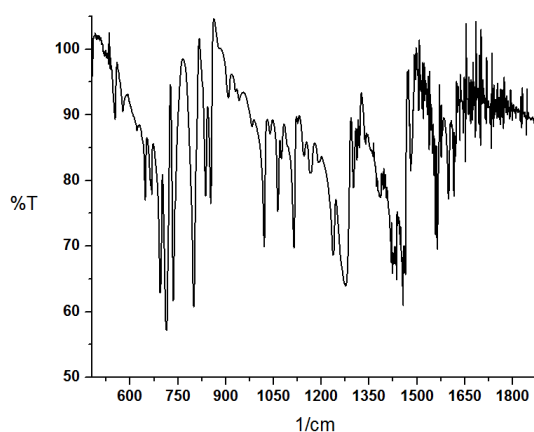
Σχήμα 68. UV-Vis συμπλόκου **15** $C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$ σε DMF.

Πίνακας 26. Χαρακτηριστικές ταινίες και συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) του συμπλόκου **15**.

Διαλύτης	λ_{\max} ($\epsilon, M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
DMF	1042 (689)
DMF	554 (6034)

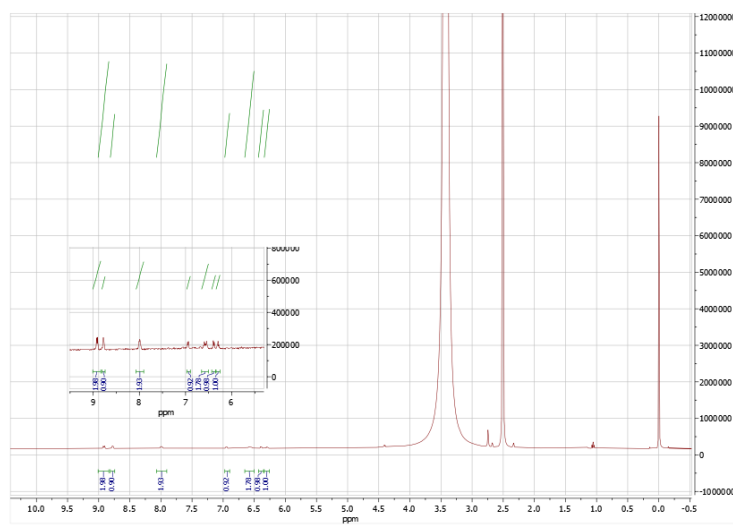
Οι κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου **15** είναι 2, στα 1042 nm ($689 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) και στα 554 nm ($6034 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) όπου οφείλονται σε μεταπτώσεις LLCT και MLCT αντίστοιχα. Η συμπεριφορά του συμπλόκου είναι αντίστοιχη και αναμενόμενη με βάση όσα προαναφέρθηκαν στα σύμπλοκα που φέρουν υποκαταστάτη την 2-υδρόξυθειοφαινόλη. Επίσης, όπως και στο σύμπλοκο **12** στο φάσμα IR του συμπλόκου, εμφανίζεται η κορυφή στα 783 cm^{-1} που μας δίνει μια ένδειξη ότι συμπλέχτηκε η 2-υδρόξυθειοφαινόλη κατά το δεύτερο στάδιο της σύνθεσης, όπως έχει ήδη

προαναφερθεί.[141] Η ύπαρξη κορυφής στα 586 cm^{-1} συνηγορεί ότι συνδέθηκε το Ni με τον διιμινικό υποκαταστάτη (Ni-N). [163] Στα 1605 cm^{-1} εμφανίζεται και ο δεσμός C=O που συνηγορεί στην απόδειξη της δομής του συμπλόκου **15**.



Σχήμα 69. IR του συμπλόκου **15**.

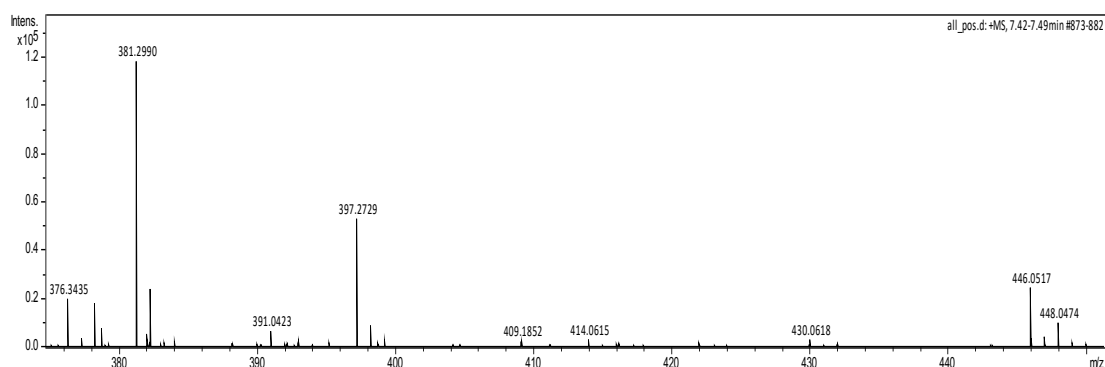
Οι κορυφές που ανιχνεύτηκαν με την τεχνική του $^1\text{H-NMR}$ σε DMSO-d_6 , είναι οι 6.30 (t, 2H), 6.39 (d, 2H), 6.57 (q, 4H), 6.94 (d, 2H), 7.98 (t, 4H), 8.77 (s, 2H), 8.90 (d, 4H). Τα πρωτόνια ταυτίζονται και στον αριθμό αλλά και στην μετατόπιση με αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας.



Σχήμα 70. $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου **15**.

Η τεχνική της φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσεως (HRMS) πραγματοποιήθηκε σε CH_3CN στο σύμπλοκο **15**. Παρατηρήθηκε ότι το σύμπλοκο **15** δεν μπορεί να εξακριβωθεί με την τεχνική του HRMS γιατί καταστρέφεται. Ωστόσο καταλήξαμε ότι είναι διμεταλλικό γιατί το μοριακό βάρος

που ανιχνεύεται είναι μεγαλύτερο του μονομεταλλικού, και ως λογικό επακόλουθο καταλήξαμε ότι είναι το διμεταλλικό και προτείναμε την δομή του.

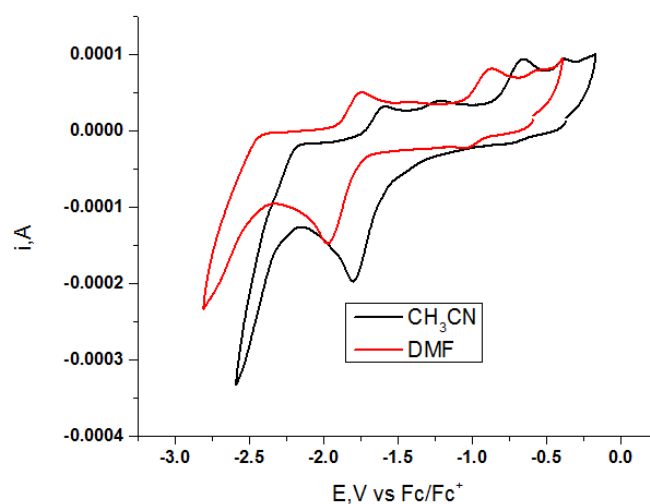


Σχήμα 71. HRMS του συμπλόκου **15**.

6.15. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκων Κατηγορίας **IV**

6.15.1. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου **12**

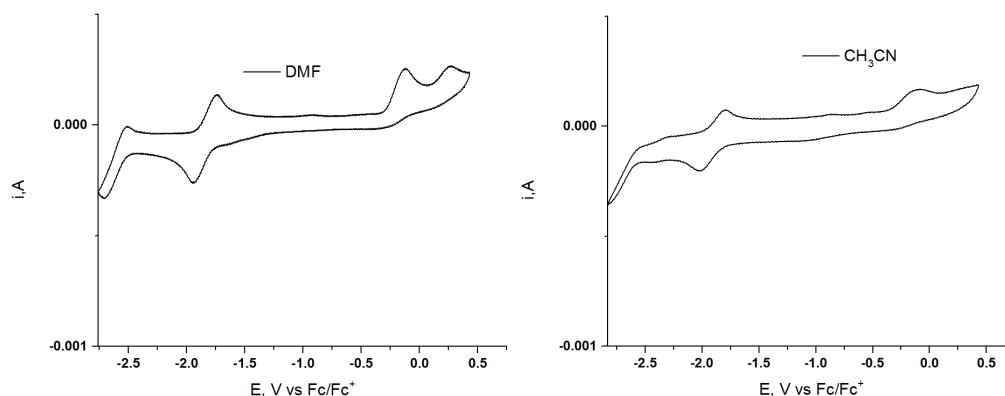
Τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας (CV) χρησιμοποιήθηκαν και σε αυτή την κατηγορία συμπλόκων ως μια ακόμα μέθοδος χαρακτηρισμού και διεξήχθησαν σε ξηρό ακετονιτρίλιο και σε ξηρό διάλυμα DMF.



Σχήμα 72. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου **12** σε DMF (κόκκινο) και σε CH_3CN (μαύρο), με 0,1M TBAPF_6 , ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc^+ .

Στο παραπάνω Σχήμα παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **12** σε DMF και σε CH₃CN. Όσον αφορά το DMF βρίσκεται στα -1.98V, ενώ στο CH₃CN, το αναγωγικό κύμα βρίσκεται στα -1.65V. Για τον χαρακτηρισμό των κορυφών θα αναφερθούμε στο κυκλικό βολταμμογράφημα σε DMF με σκοπό τον πιο εύκολο χαρακτηρισμό των ηλεκτροκαταλύσεων στην συνέχεια. Σε αντιστοίχιση με την βιβλιογραφία, το ομοληπτικό σύμπλοκο [Ni(2-hydroxythiophenol)₂] παρουσιάζει ένα αναγωγικό κύμα που οφείλεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος NiL₂⁻/NiL₂²⁻, αντίστοιχα στο σύμπλοκο **12** το κύμα που οφείλεται στο ανωτέρω οξειδοαναγωγικό ζεύγος βρίσκεται στα -1.98V.[75,119] Τα οξειδωτικά κύματα που φαίνονται κατά το ανοδικό σκανάρισμα πιθανότατα οφείλονται σε παραπροϊόντα του υποκαταστάτη της 2- υδρόξυθειοφαινόλης που παράγονται κατά το καθοδικό σκανάρισμα όπως έχει παρατηρηθεί ξανά στην βιβλιογραφία αλλά και στα σύμπλοκα 7 και 8. [160–162]

6.15.2. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου **13**

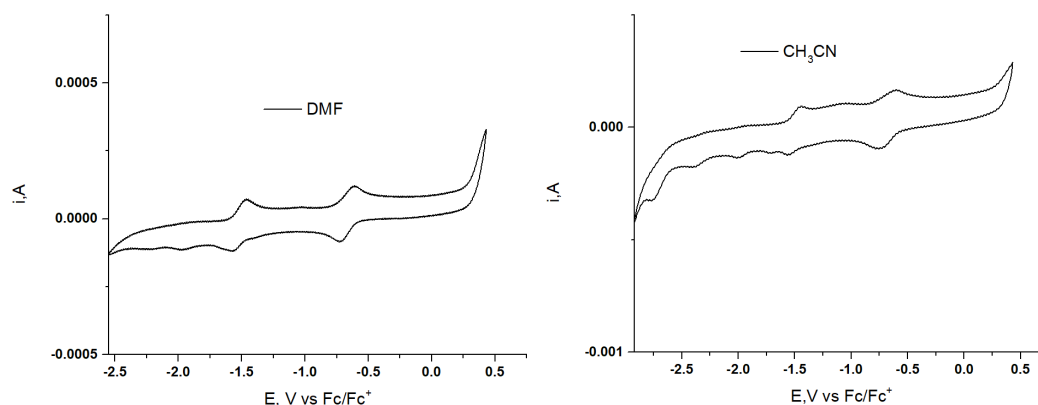


Σχήμα 73. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου **13** σε DMF (αριστερά) και σε CH₃CN (δεξιά), με 0,1M TBAPF₆, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc⁺.

Στο παραπάνω Σχήμα παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **13** σε DMF και σε CH₃CN. Όπως και στα σύμπλοκα της κατηγορίας II στο DMF τα αναγωγικά κύματα είναι 2 (-0.34V, -1.64V) ενώ στο CH₃CN υπάρχει 1 αναγωγικό κύμα (-1.73V). Το σύμπλοκο **13** παρουσιάζει ένα αναγωγικό κύμα που οφείλεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος NiL₂⁻/NiL₂²⁻, που

βρίσκεται στα -1.64V σε πολύ πιο θετικά δυναμικά σε σχέση με τα προηγούμενα σύμπλοκα [75,119], ενώ η αναγωγή του διιμινκού υποκαταστάτη μπορεί να παρατηρηθεί στο κύμα που βρίσκεται στα -0.34V . Ο υποκαταστάτης της 2- υδρόξυθειοφαινόλης είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι κατά το καθοδικό σκανάρισμα παράγει παραπροϊόντα που εμφανίζονται ως οξειδωτικά κύματα, όπως προαναφέρθηκε. [160–162]

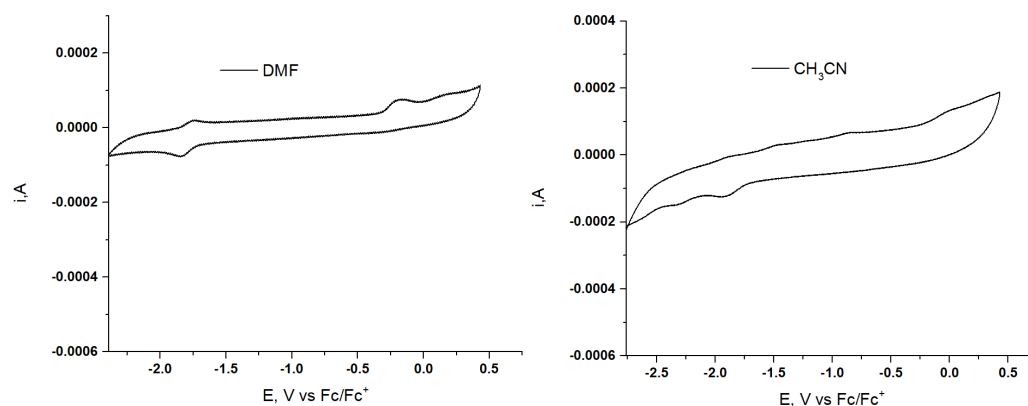
6.15.3. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου **14**



Σχήμα 74. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου **14** σε DMF (αριστερά) και σε CH_3CN (δεξιά), με $0,1\text{M TBAPF}_6$, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s . Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc^+ .

Το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **14** σε DMF και σε CH_3CN παρουσιάζεται στο ανωτέρω Σχήμα. Στο DMF τα αναγωγικά κύματα είναι 3 (-0.71V , -1.53V , -2.01V) ενώ στο CH_3CN υπάρχουν 5 αναγωγικά κύματα (-0.50V , -1.33V , -1.72V , -2.14V , -2.37V). Το ομοληπτικό σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{2-aminothiophenol})_2]$ παρουσιάζει δύο αντιστρεπτά αναγωγικά κύματα στα -0.11V και στα -0.94V τα οποία οφείλονται στους χηλικούς του υποκαταστάτες, όποτε θεωρητικά στο σύμπλοκο **14** οι κορυφές στα -0.71V και στα -1.53V οφείλονται στον υποκαταστάτη 2-aminothiophenol και στον ριζικό του χαρακτήρα, [87,147] ενώ στο $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ αποδίδεται το κύμα στα -2.01V .

6.15.4. Ηλεκτροχημικές μελέτες συμπλόκου **15**



Σχήμα 75. Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου **15** σε DMF (αριστερά) και σε CH₃CN (δεξιά), με 0,1M TBAPF₆, ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως αντί-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς με ταχύτητα σαρώσεως 100 mV/s. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι διορθωμένα ως προς Fc/Fc⁺.

Στο παραπάνω Σχήμα παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **15** σε DMF και σε CH₃CN. Στο DMF το αναγωγικό κύμα είναι 1 (-1.79V) και στο CH₃CN υπάρχουν 2 αναγωγικά κύματα (-1.59V, -1.98V). Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του συμπλόκου **15** μοιάζει πολύ με τα υπόλοιπα σύμπλοκα που φέρουν τον υποκαταστάτη 2-hydroxythiophenol, οπότε λόγω του οξειδοαναγωγικού ζεύγους NiL₂⁻/NiL₂²⁻ παρουσιάζεται το κύμα στα -1.79V.[75,119]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

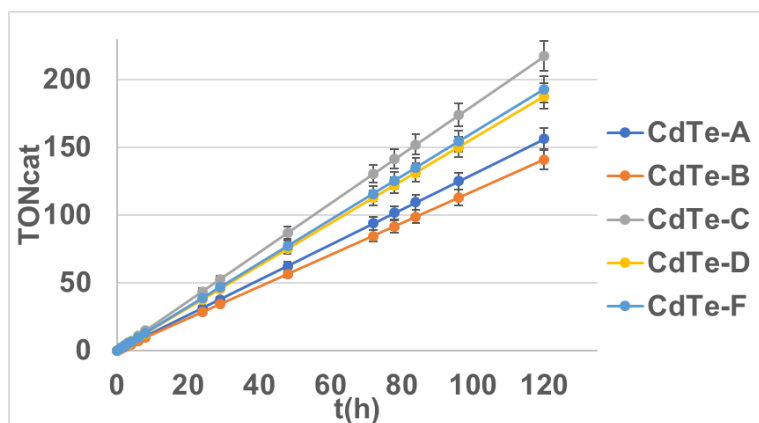
7.1. Εισαγωγή στις Φωτοκαταλυτικές Μελέτες των συμπλόκων

Η φωτοκαταλυτική δράση των συμπλόκων ερευνήθηκε εκτενώς σε δύο σετ μελετών. Το πρώτο περιλαμβάνει τα σύμπλοκα ως καταλύτες, την φλουορεσκεΐνη ως PS και την τριαιθανολαμίνη ως D (~ pH= 10.55). Το δεύτερο σετ περιλαμβάνει την χρήση κβαντικών τελειών CdTe επικαλυμμένες με TGA ως φωτοευαισθητοποιητών, των συμπλόκων ως καταλυτών με δότες ηλεκτρονίων ασκορβικό οξύ (~ pH= 4.5) και τριαιθανολαμίνη (~ pH= 10.55). Οι κβαντικές τελείες συντέθηκαν στο εργαστήριο μας με βάση την βιβλιογραφία και ονοματίστηκαν ως εξής: A=15min, B=30min, C=1h, D=3h, E=7h, F=13h.[136] Η ώρα που αναφέρεται σε κάθε κβαντική τελεία είναι ο χρόνος που αποσύρονται από τον βρασμό υπό αναροή που βρίσκονται κατά την διαδικασία της συνθέσεως τους.

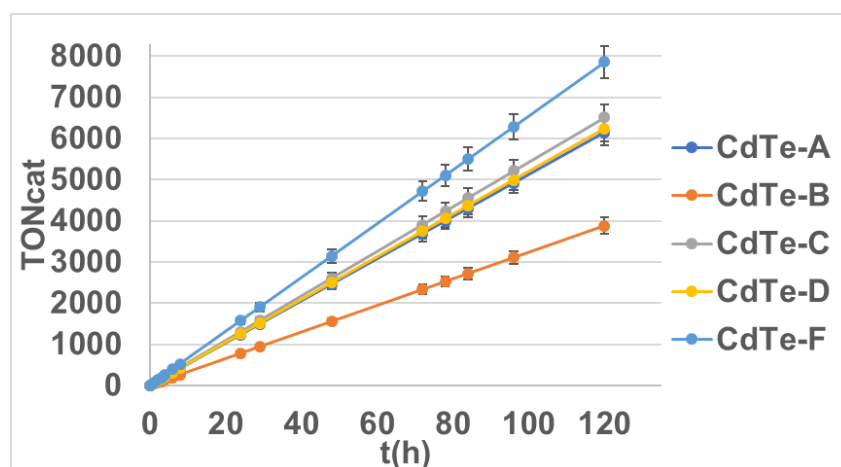
7.2. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας I

7.2.1. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 1

Η κινητική μελέτη του συμπλόκου 1 σε DMF παρουσιάστηκε κατά το δίπλωμα ειδίκευσης μου [2] όπου έδειξε ότι είναι σταθερό για τουλάχιστον 24 ώρες. Επίσης κατά το δίπλωμα ειδίκευσης μου παρουσιάστηκε και η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του συμπλόκου, με χρήση φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαισθητοποιητή, όπου έδειξε ότι είναι ένας εξαιρετικά ενεργός φωτοκαταλύτης. Στην διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής το σύμπλοκο εξετάστηκε και ως καταλύτης με την χρήση των κβαντικών τελειών CdTe ως φωτοευαισθητοποιητών. Το σύμπλοκο εξετάστηκε σε δύο διαφορετικές συνθήκες pH ανάλογα τον δότη ηλεκτρονίων που υπήρχε στο σύστημα, με ασκορβικό οξύ το pH ήταν 4.5 ενώ με ΤΕΟΑ το pH ήταν 10.55.



Σχήμα 76. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **1** ($C=10^{-5}M$)/CdTe A-F (40 μ M)/TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.



Σχήμα 77. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **1** ($C=10^{-5}M$)/CdTe A-F (40 μ M)/AscOH ($C=0.1M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

Όπως παρατηρείται το σύμπλοκο δρα πιο αποτελεσματικά, ως καταλύτης, σε όξινο pH (4.5) με χρήση του ασκορβικού οξέος ως δότη ηλεκτρονίων (Σχήμα 76, 77). Επίσης παρατηρείται ότι και στις δύο διαφορετικές συνθήκες pH το σύμπλοκο **1** δρα ως καταλύτης, με αποδοτικότερες κβαντικές τελείες και στις δύο περιπτώσεις την F και την C με TON σε όξινο pH 7856 και 6509 αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα με χρήση του ασκορβικού οξέος ως δότη ηλεκτρονίων είναι λογικό γιατί οι κβαντικές τελείες F που έχουν μεγαλύτερο μέγεθος δρουν πιο αποδοτικά ως φωτοευαίσθητοποιητές. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές ιδιότητες απορρόφησης μεταξύ των κβαντικών τελειών, όπου σε αυτές με το μεγαλύτερο μέγεθος απορροφούν μεγαλύτερο ποσοστό του εισερχόμενου φωτός, με αποτέλεσμα τα συστήματα που τις περιέχουν να έχουν μεγαλύτερη απόδοση. [166,167] Επιπρόσθετα έγιναν πειράματα αλλαγής της συγκεντρώσεως του καταλύτη ($10^{-4}M$, $10^{-6}M$) τόσο με χρήση του ασκορβικού

οξέος όσο και με την χρήση του ΤΕΟΑ ως δοτών ηλεκτρονίων όπου παρατηρήθηκε (Πίνακας S5) ότι η αποδοτικότερη συγκέντρωση του συμπλόκου **1** είναι η $10^{-5}M$. Τέλος με αλλαγή των συγκεντρώσεων των δοτών ηλεκτρονίων ΤΕΟΑ (0.1 M, 1M) και ασκορβικό οξύ (0.5 M, 1M) δεν παρουσιάστηκε αισθητή διαφορά στην απόδοση, συνεπώς μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίου δεν επηρεάζει την καταλυτική δράση του συμπλόκου.

7.2.2. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **2**

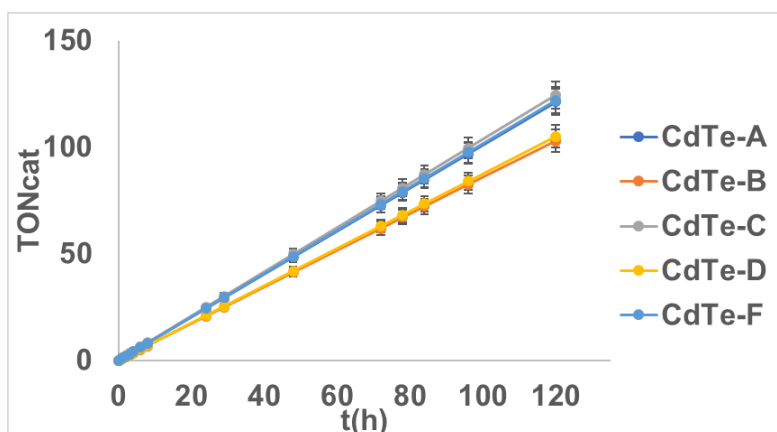
Το σύμπλοκο **2** επίσης κατά το δίπλωμα ειδίκευσης μου εξετάστηκε τόσο για την σταθερότητα του σε DMF, όπου υπήρξε ιδιαίτερα σταθερό, όσο και ως καταλύτης για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαισθητοποιητή. Το σύμπλοκο **2** αποδείχθηκε εξαιρετικά αποδοτικός καταλύτης με χρήση της φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαισθητοποιητή όμως δεν είχε παρόμοια αποτελέσματα με την χρήση των κβαντικών τελειών CdTe ως φωτοευαισθητοποιητών (100 TON) σε όξινο pH, ενώ αξιοσημείωτο είναι ότι το σύμπλοκο με χρήση ΤΕΟΑ ως δότη ηλεκτρονίων παράγει μόλις 14 TON. (Πίνακας S5).

7.2.3. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **3**

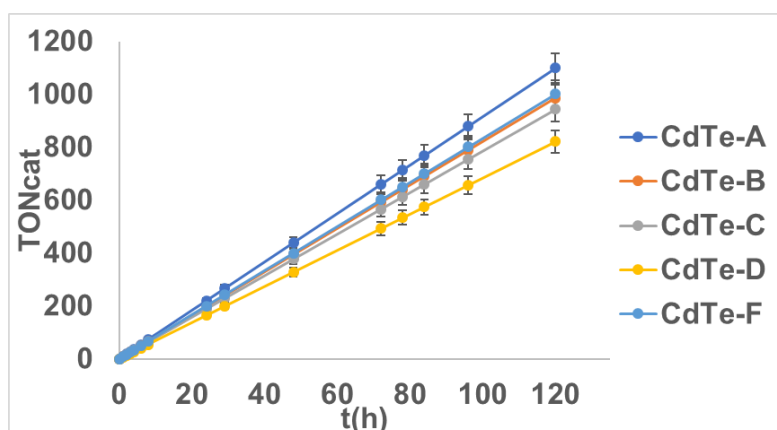
Το σύμπλοκο **3** αποτελεί παράδειγμα συμπλόκου που ενώ έχει τις ιδιότητες να δράσει ως καταλύτης στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου, τελικά δεν αποδίδει. Το σύμπλοκο δοκιμάστηκε κατά την διάρκεια του διπλώματος ειδίκευσης μου ως καταλύτης με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή αλλά δεν δρούσε καταλυτικά. Αντίστοιχα δοκιμάστηκε κατά την διδακτορική μου διατριβή ως καταλύτης με τις κβαντικές τελείες CdTe σε όξινο και σε βασικό pH, όπου ούτε σε αυτές τις σειρές πειραμάτων είχαμε παραγωγή υδρογόνου. (Πίνακας S5).

7.2.4. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 4

Η κινητική μελέτη του συμπλόκου 4 σε DMF παρουσιάστηκε κατά το δίπλωμα ειδίκευσης της Δανοπούλου Ειρήνης, όπου παρατηρήθηκε ότι παραμένει σταθερό για τουλάχιστον 24 ώρες. Επίσης κατά το δίπλωμα ειδίκευσης της Δανοπούλου Ειρήνης παρουσιάστηκε και η μελέτη της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου με φλουορεσκεΐνη ως προς την παραγωγή υδρογόνου, όπου απεδείχθη αρκετά αποδοτικός.[3] Στην διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής το σύμπλοκο εξετάστηκε και ως καταλύτης με την χρήση των κβαντικών τελειών CdTe ως φωτοευαισθητοποιητών σε δύο διαφορετικές συνθήκες pH ανάλογα τον δότη ηλεκτρονίων.



Σχήμα 78. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 1 ($C=10^{-5}M$)/CdTe A-F (40 μ M)/TEOA ($C=0.5M$)/DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

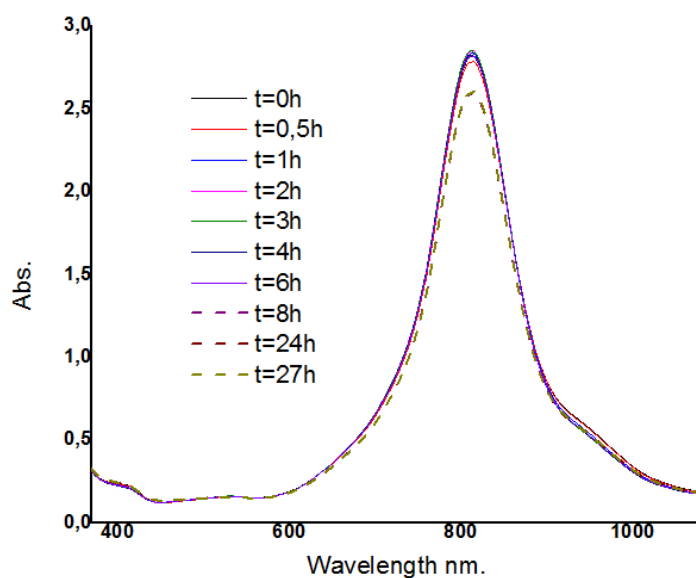


Σχήμα 79. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων 1 ($C=10^{-5}M$)/CdTe A-F (40 μ M)/AscOH ($C=0.1M$)/DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

Παρατηρείται ότι το σύμπλοκο **4** είναι αποδοτικότερο με την χρήση κβαντικών τελειών (1098 TON) σε σχέση με την φλουορεσκεΐνη (800 TON) (Σχήμα 78, 79). Όπως παρατηρείται επίσης οι κβαντικές τελείες έχουν παρόμοια καταλυτική δράση σε ίδια συστήματα παραγωγής γεγονός που δείχνει ότι στο σύμπλοκο **4** δεν παίζει τεράστιο ρόλο το μέγεθος της κβαντικής τελείας. Επιπρόσθετα έγινε αλλαγή στην συγκέντρωση του καταλύτη **4** ($10^{-4}M$, $10^{-6} M$) όπου φαίνεται ότι η καταλυτική αποδοτικότερη συγκέντρωση τόσο σε TON όσο και σε TOF του υδρογόνου που παράγεται είναι η $10^{-5}M$. Με αλλαγή της συγκεντρώσεως των δοτών ηλεκτρονίων όπως και στο σύμπλοκο **1**, δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα η παραγωγή του υδρογόνου.

7.2.5. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **5**

Αρχικά για να μπορέσει να μελετηθεί το σύμπλοκο **5** ως προς την φωτοκαταλυτική του δράση πρέπει να ερευνηθεί κατά πόσο είναι σταθερό σε DMF, όπου είναι και ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε κατά την μελέτη της καταλυτικής του δράσης.

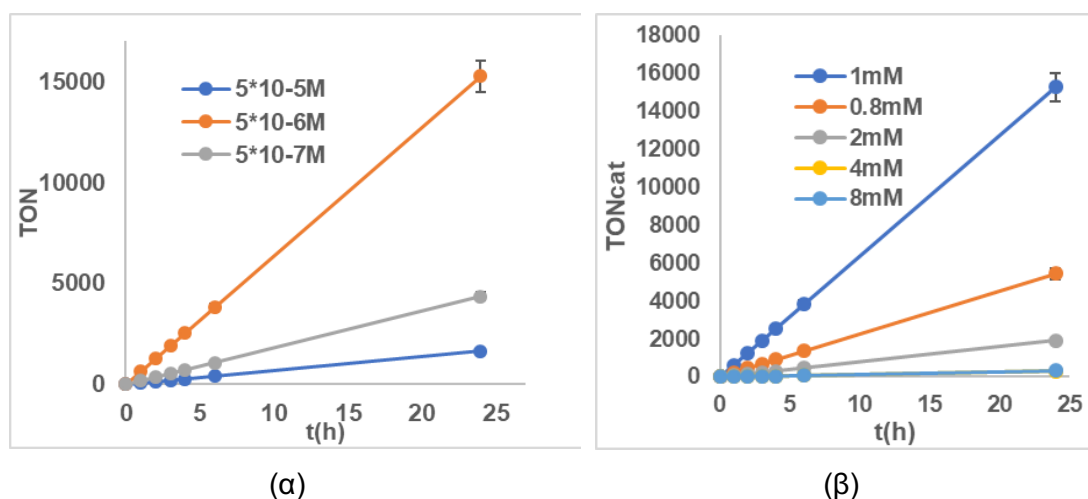


Σχήμα 80. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου 5 ($C= 2,90 \cdot 10^{-4}M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

Στο Σχήμα 80 φαίνεται το σύμπλοκο να παραμένει σταθερό σε DMF, ενώ παρατηρείται μία μικρή μείωση στην κορυφή που οφείλεται στις LLCT αλληλεπιδράσεις που με βάση τη βιβλιογραφία οφείλεται σε συντονισμό μεταξύ

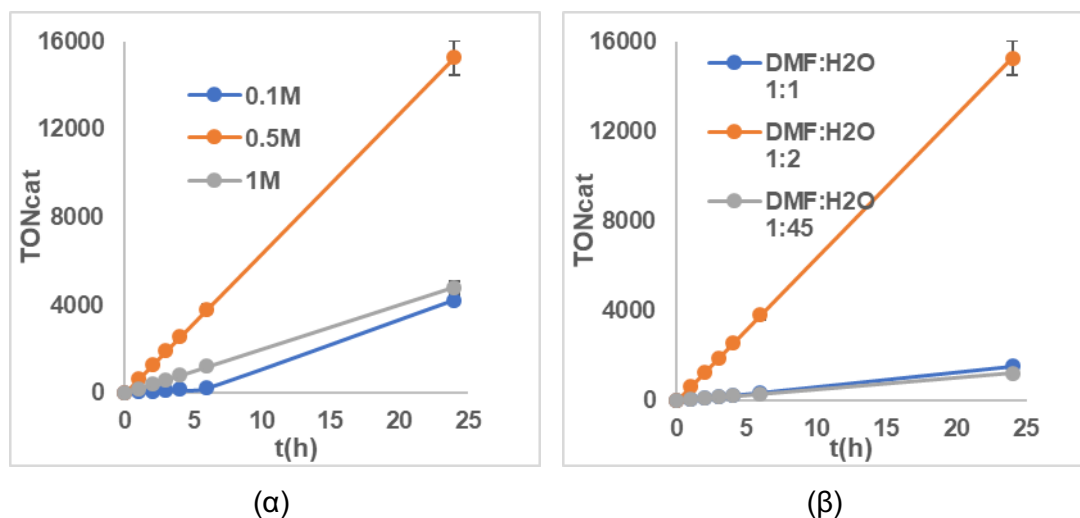
της μονοπρωτονιωμένης και της διπρωτονιωμένης, στα N της 2-αμινοθειοφαινόλης. [119]

Αφού το σύμπλοκο είναι σταθερό σε DMF έγινε πλήρη μελέτη συστημάτων που περιέχουν το σύμπλοκο **5** ως καταλύτη, τη φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή, το TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H₂O: DMF σε pH=10.55, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών ανά ένα. Πριν ξεκινήσει η μελέτη το σύστημα δοκιμάστηκε θερμικά αλλά και τα συστατικά ανά δύο και δεν είχαμε παραγωγή υδρογόνου. Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση του καταλύτη στην δραστικότητα του συστήματος, πραγματοποιήθηκε μια σταδιακή αύξηση της συγκεντρώσεως του καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους, σε ένα διάλυμα φλουορεσκεΐνης (1 mM), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 81α). Παρατηρήθηκε ότι το σύμπλοκο σε συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-6}$ M είχε την μεγαλύτερη απόδοση (15270 TON). Στην συνέχεια αξιολογήθηκε με τον ίδιο τρόπο η επίδραση της φλουορεσκεΐνης στο σύστημα, σε διάλυμα που περιέχει το σύμπλοκο **5** ($5 \cdot 10^{-6}$ M), το TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 81β). Σε αυτή τη περίπτωση παρατηρήθηκε ότι η αποδοτικότερη συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης στο σύστημα είναι 1mM (15270 TON).



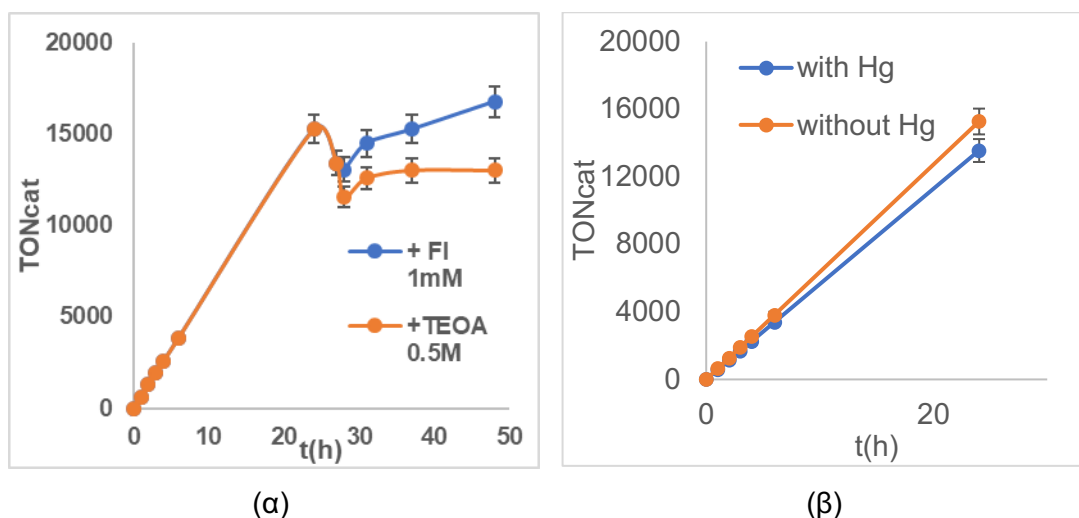
Σχήμα 81. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων που περιέχουν **5** (C= $5 \cdot 10^{-5}$ M/ $5 \cdot 10^{-6}$ M/ $5 \cdot 10^{-7}$ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων που περιέχουν **5** (C= $5 \cdot 10^{-6}$ M)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Αντίστοιχη έρευνα έγινε για την μελέτη της επιδράσεως τόσο της συγκεντρώσεως του ΤΕΟΑ όσο και της αναλογίας διαλυτών στην καταλυτική δράση του συστήματος. Όπως παρατηρήθηκε η κατάλληλη συγκέντρωση για το ΤΕΟΑ είναι το 0.5M ενώ η βέλτιστη αναλογία διαλυτών είναι το 2:1.



Σχήμα 82. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων που περιέχουν 5 ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / ΤΕΟΑ ($C = 0.1 M / 0.5 M / 1 M$) / DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων που περιέχουν 5 ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / ΤΕΟΑ ($C = 0.5 M$) / DMF: H₂O (1:1 / 1:2 / 1:45), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Η αίτια της παύσεως της δραστηριότητας του συστήματος στις 24 ώρες εξετάστηκε με προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνης 1mM και δότη ηλεκτρονίων ΤΕΟΑ 0.5M. Από το Σχήμα 83 συμπεραίνουμε ότι η φλουορεσκεΐνη είναι ο λόγος της παύσεως της δραστηριότητας του συστήματος, γιατί με την προσθήκη της το σύστημα συνεχίζει και παράγει υδρογόνο. Επίσης είναι γνωστή η καταστροφή της φλουορεσκεΐνης παρουσία ΤΕΟΑ υπό ακτινοβολήση αφού έχει αναφερθεί σε ένα πλήθος δημοσιεύσεων.[51][168] Τέλος, με σκοπό την διασφάλιση ότι το σύστημα παραμένει ομογενές εκτελέστηκε πείραμα με προσθήκη Hg. Στην περίπτωση που θα είχαν σχηματισθεί νανοσωματίδια Ni ή NiS θα σχημάτιζαν αμαγάλματα που θα οδηγούσαν σε ραγδαία πτώση της απόδοσης του συστήματος, κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε. Με το δεδομένο του σχήματος θεωρούμε ότι το σύμπλοκο δρα ομογενώς ως προς την παραγωγή υδρογόνου φωτοκαταλυτικά.

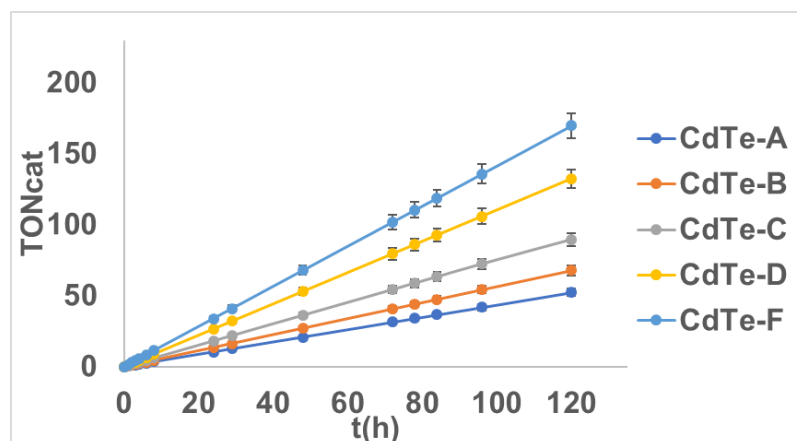


Σχήμα 83. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **5** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ Φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **5** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ Φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση με και χωρίς προσθήκη Hg.

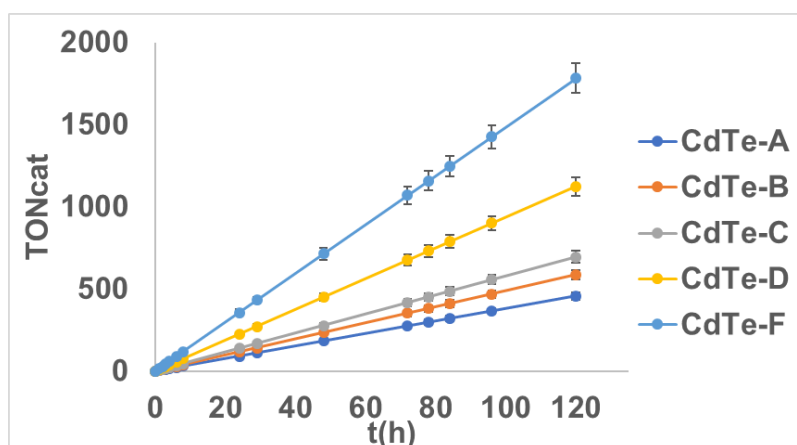
Από τα ανωτέρω πειράματα συμπεραίνουμε ότι το σύμπλοκο **5** αποτελεί έναν εξαιρετικά ενεργό καταλύτη ως προς την ομογενή φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με απόδοση 15270 TON.

Φασματοσκοπικές μελέτες των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου διεξήχθησαν με σκοπό την διευκρίνιση του μηχανισμού και της σταθερότητας του συμπλόκου στο σύστημα. Από τις μελέτες το σύμπλοκο παραμένει σχετικά σταθερό στο σύστημα αφού δεν παρατηρείται κάποιο ισοσβεστικό σημείο είτε υπό ακτινοβολήση είτε στο σκοτάδι, ενώ παρατηρείται η καταστροφή της φλουορεσκεΐνης παρουσία TEOA υπό ακτινοβολήση όπως προαναφέρθηκε. Επιπρόσθετα, φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου διεξήχθη σε σύστημα με το σύμπλοκο **5** και την φλουορεσκεΐνη όπου το σύμπλοκο παραμένει και σε αυτή την περίπτωση σταθερό. (Σχήμα S3, S4, S5)

Το σύμπλοκο εξετάστηκε και ως καταλύτης με την χρήση των κβαντικών τελειών CdTe ως φωτοευαίσθητοποιητή σε δύο διαφορετικούς δότες ηλεκτρονίων όπου δρουν σε διαφορετικές συνθήκες pH.



Σχήμα 84. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **5** ($C=10^{-5}M$)/CdTe A-F ($40\mu M$)/TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H_2O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

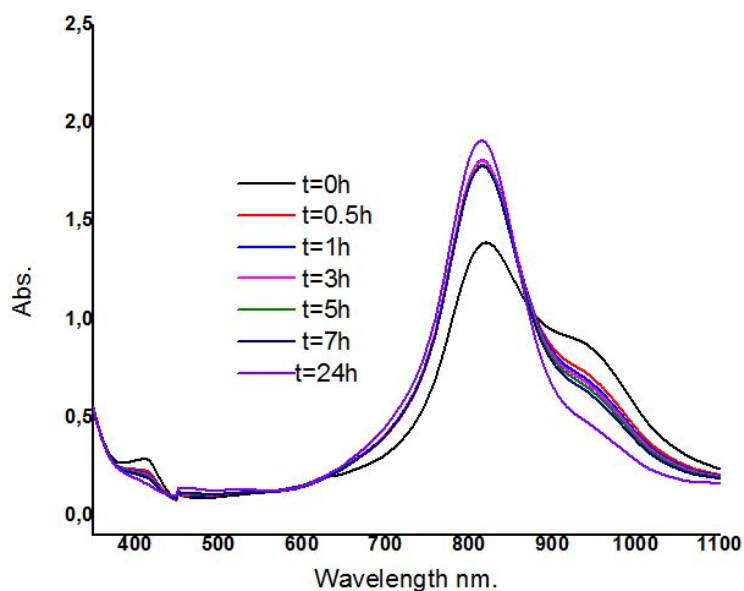


Σχήμα 85. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **5** ($C=10^{-5}M$)/CdTe A-F ($40\mu M$)/AscOH ($C=0.1M$)/ DMF: H_2O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

Το σύμπλοκο **5** δρα πιο αποδοτικά με την φλουορεσκεΐνη (15270.03) σε σχέση με τις κβαντικές τελείες (1782.69 TON) (Πίνακας S5). Όπως είναι λογικό με αύξηση του μεγέθους των κβαντικών αυξάνονται οι αποδόσεις των συστημάτων που τα περιέχουν, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας που μπορεί να απορροφήσει το φως, όπως αναφέρθηκε στο σύμπλοκο **1**. [166,167] Με αλλαγή της συγκέντρωσης του καταλύτη **5** ($10^{-4} M$, $10^{-6} M$) (Πίνακα S5), η καταλυτικά αποδοτικότερη συγκέντρωση τόσο σε TON όσο και σε TOF του υδρογόνου που παράγεται είναι η $10^{-5} M$. Αλλάζοντας την συγκέντρωση των δοτών ηλεκτρονίων τόσο του TEOA (0,1 M, 1 M) όσο και του AscOH (0.5 M, 1 M) παρατηρούμε ότι δεν επηρεάζουν ιδιαίτερα την παραγωγή του υδρογόνου (Πίνακας S5).

7.2.6. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **6**

Στο σύμπλοκο **6** αρχικά ερευνήθηκε η σταθερότητα του σε διάλυμα DMF, όπου είναι και ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε κατά την μελέτη της καταλυτικής του δράσης.

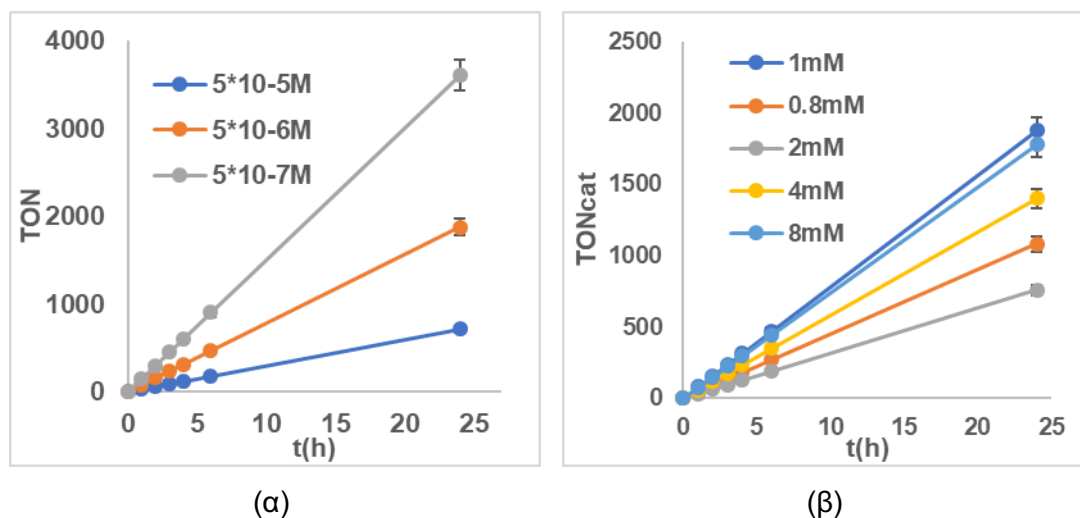


Σχήμα 86. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **6** ($C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

Στο Σχήμα 86 φαίνεται το σύμπλοκο να εμφανίζει μια μείωση στις κορυφές που οφείλεται στις LLCT αλληλεπιδράσεις στα 945 nm και 833 nm που με βάση τη βιβλιογραφία οφείλεται στον συντονισμό και τη μετατροπή μεταξύ της μονοπρωτονιωμένης και της διπρωτονιωμένης, στα N της 2-aminothiophenol, δομής του συμπλόκου.[1]

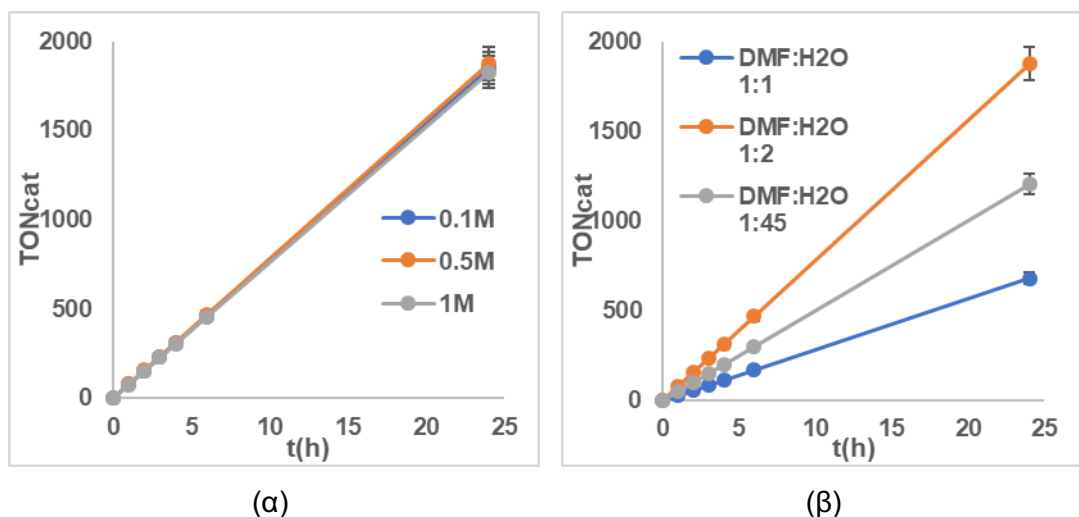
Στην συνέχεια έγινε πλήρη μελέτη της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου **6** με χρήση της φλουορεσκείνης ως φωτοευαίσθητοποιητή, του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H₂O: DMF σε pH=10.55, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο σύστημα ανά μία διατηρώντας τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις σταθερές. Δοκιμάστηκε θερμικά το σύστημα, επίσης εξετάστηκαν και τα συστατικά ανά δύο και δεν είχαμε παραγωγή υδρογόνου. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση του καταλύτη στην δραστηριότητα του συστήματος, πραγματοποιώντας μια σταδιακή αύξηση της συγκεντρώσεως του, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους, σε ένα διάλυμα Φλουορεσκείνης (1 mM), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 87). Η συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-7} M$ του συμπλόκου αποδείχθηκε η αποδοτικότερη για το

σύμπλοκο με απόδοση 3609.02 TON. Εν συνέχεια με την ίδια διαδικασία αξιολογήθηκε η επίδραση της φλουορεσκεΐνης στο σύστημα, σε διάλυμα που περιέχει σύμπλοκο **6** ($5 \cdot 10^{-6}$ M), ΤΕΟΑ (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 87), με αποδοτικότερη την συγκέντρωση 1mM.



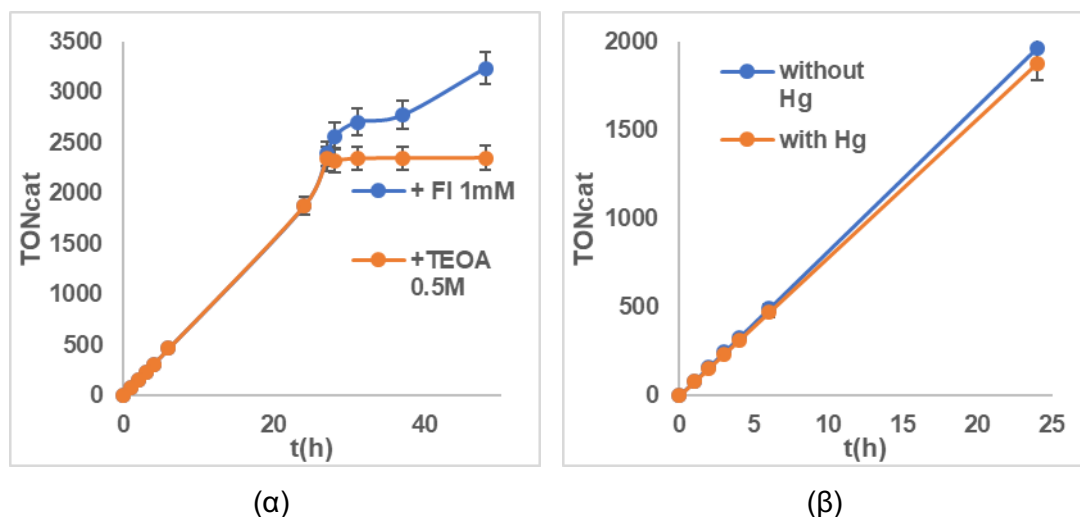
Σχήμα 87. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **6** ($C= 5 \cdot 10^{-5}$ M/ $5 \cdot 10^{-6}$ M/ $5 \cdot 10^{-7}$ M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ ΤΕΟΑ ($C=0.5$ M)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **6** ($C= 5 \cdot 10^{-6}$ M)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ ΤΕΟΑ ($C=0.5$ M)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Ερευνήθηκε επίσης η επίδραση τόσο της συγκεντρώσεως του ΤΕΟΑ όσο και της αναλογίας διαλυτών στην καταλυτική δράση του συστήματος. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του ΤΕΟΑ δεν επηρεάζει την απόδοση του καταλυτικού συστήματος, αφού τα συστήματα με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις ΤΕΟΑ (0.1M, 0.5M, 1M) έχουν παρόμοιες αποδόσεις, ενώ η βέλτιστη αναλογία διαλυτών είναι το 2:1 H₂O:DMF, με τελική μέγιστη απόδοση 1877 TON.



Σχήμα 88. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **6** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.1M/ 0.5M/ 1M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **6** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Στην συνέχεια εξετάσθηκε αν το TEOA ή η φλουορεσκεΐνη καταστρέφεται στο σύστημα και έχουμε παύση της καταλυτικής του δράσης, με προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων φωτοευαίσθητοποιητή φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M. Όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία και παρατηρείται και στο Σχήμα 89 με προσθήκη φλουορεσκεΐνης στο σύστημα συνεχίζεται η καταλυτική του δράση ενώ με προσθήκη TEOA δεν έχουμε ανάλογη απόκριση. Εξετάσθηκε επίσης αν το σύστημα παραμένει ομογενές με προσθήκη Hg, όπου παρατηρούμε ότι η καταλυτική δράση του συμπλόκου δεν εμποδίζεται με την προσθήκη Hg στο σύστημα. Με το δεδομένο του σχήματος θεωρούμε ότι το σύμπλοκο **6** παράγει ομογενώς υδρογόνο φωτοκαταλυτικά.

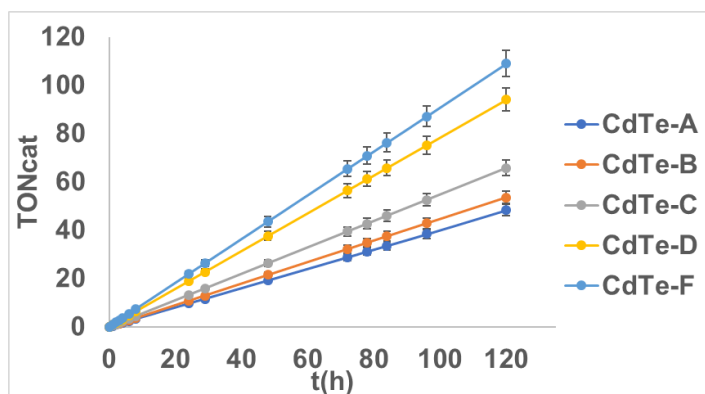


Σχήμα 89. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **6** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **6** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.

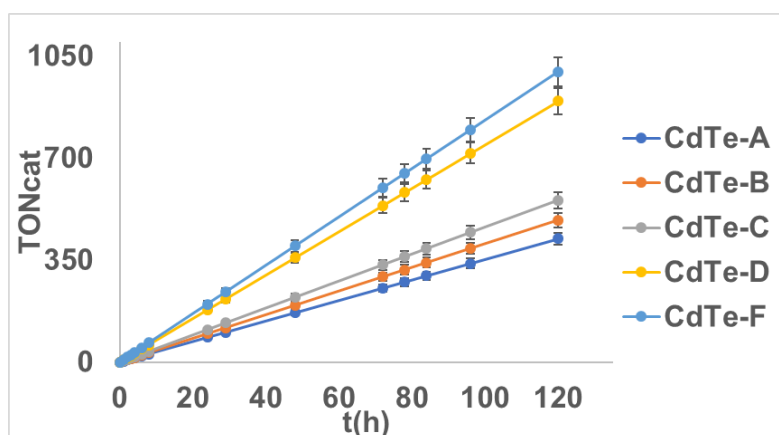
Από τα ανωτέρω πειράματα συμπεραίνουμε ότι το σύμπλοκο **6** δρα ομογενώς ως καταλύτη ως προς παραγωγή υδρογόνου με απόδοση 1877 TON.

Η μελέτη συνεχίστηκε με φασματοσκοπικές μελέτες των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου (Σχήμα S6, S7, S8). Από τις μελέτες το σύμπλοκο υπό ακτινοβόληση, στο σκοτάδι και σε σύστημα μόνο με φλουορεσκεΐνη, συντονίζεται μεταξύ των δύο δομών του (μονοπρωτονιωμένη, διπρωτονιομένη) ενώ παρατηρείται η καταστροφή της φλουορεσκεΐνης παρουσία TEOA υπό ακτινοβόληση όπως προαναφέρθηκε, αλλά με πολύ πιο αργό ρυθμό.

Επίσης το σύμπλοκο εξετάστηκε και ως καταλύτης με την χρήση των κβαντικών τελειών CdTe ως φωτοευαίσθητοποιητών σε δύο διαφορετικές συνθήκες pH ανάλογα τον δότη ηλεκτρονίων.



Σχήμα 90. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **6** ($C=10^{-5}M$)/CdTe A-F (40 μ M)/TEOA ($C=0.5M$)/DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.



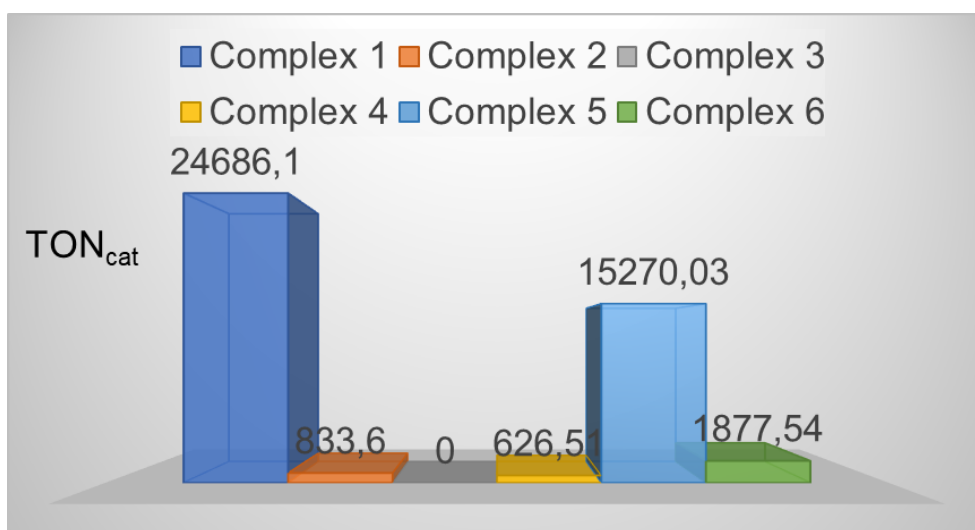
Σχήμα 91. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **6** ($C=10^{-5}M$)/CdTe A-F (40 μ M)/AscOH ($C=0.1M$)/DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

Παρατηρείται ότι το σύμπλοκο **6** με την φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή δρα πιο αποδοτικά σε σχέση με τις κβαντικές τελείες. (Σχήμα 90, 91, Πίνακας S5). Με αλλαγή της συγκεντρώσεως του καταλύτη **6** ($10^{-4} M$, $10^{-6} M$) όπου φαίνεται ότι η καταλυτική αποδοτικότερη συγκέντρωση τόσο σε TON όσο και σε TOF του υδρογόνου που παράγεται είναι η $10^{-5}M$ με απόδοση 997.48 TON. Με αλλαγή της συγκεντρώσεως των δοτών ηλεκτρονίων όπως και στα υπόλοιπα σύμπλοκα, παρουσιάζεται στον Πίνακα S5 ότι δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την παραγωγή του υδρογόνου.

7.2.7. Σύγκριση καταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας I

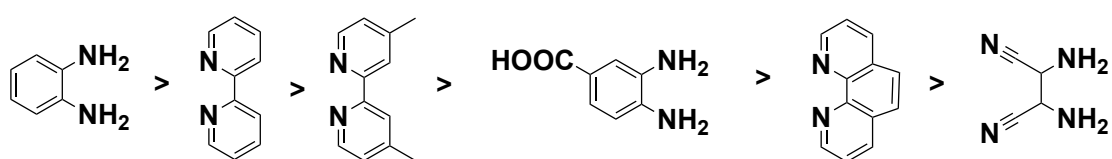
Για την σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν τα αποδοτικότερα συστήματα των συμπλόκων με φωτοευαισθητοποιητή την φλουορεσκεΐνη που ερευνήθηκαν τόσο κατά την διάρκεια της διδακτορικής μου

διατριβής όσο και κατά την διάρκεια του διπλώματος ειδίκευσης μου και της Δανοπούλου Ειρήνης.



Σχήμα 92. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή.

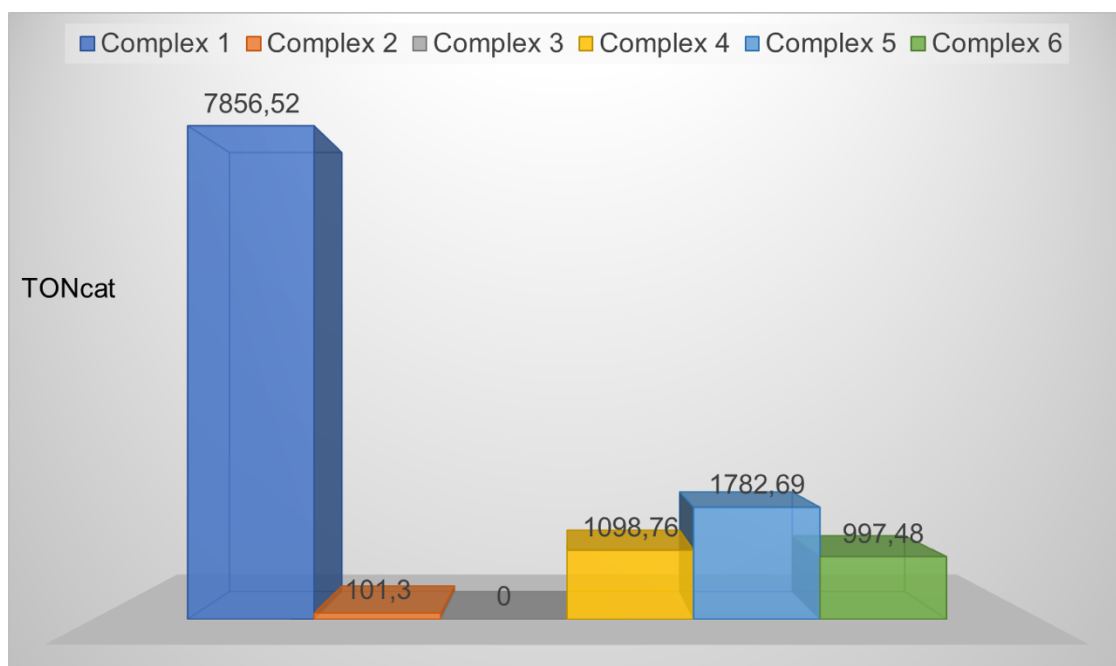
Με κοινό υποκαταστάτη την 2-aminothiophenol μπορούμε να εξάγουμε μια σειρά συμπερασμάτων με κυριότερο το ότι όλες οι διιμίμες που χρησιμοποιήθηκαν, τις οποίες φέρουν τα σύμπλοκα 4-6 είναι καταλυτικά ενεργές ως προς την παραγωγή υδρογόνου φωτοκαταλυτικά. Επίσης με βάση τα ανωτέρω πειράματα προτείνουμε μία αυξανόμενη σειρά καταλυτικής δράσης των υποκαταστατών :



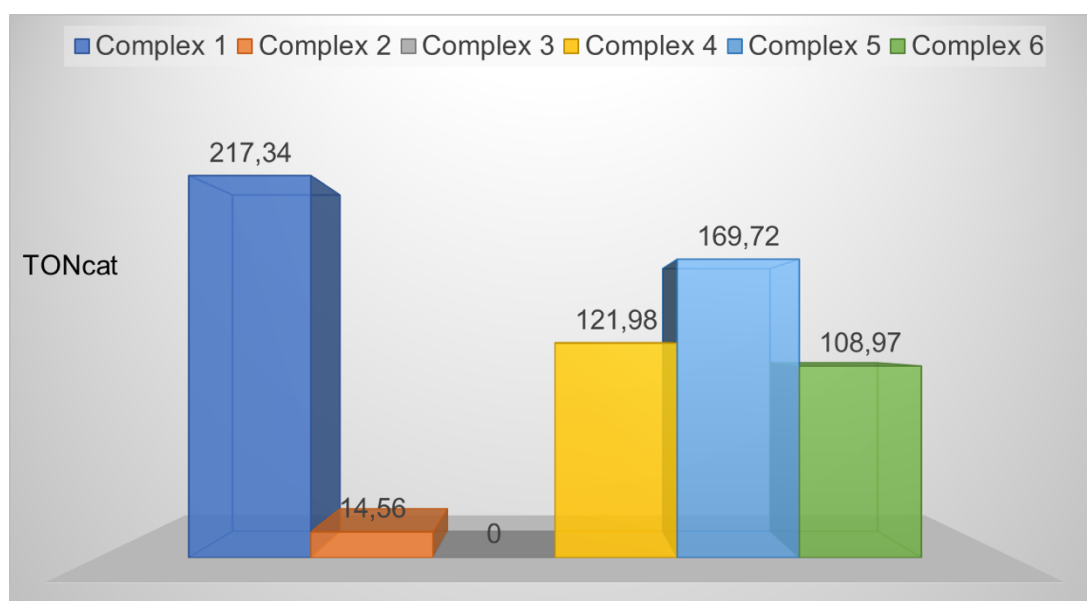
Σχήμα 93. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Τέλος, μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι οι προσθήκες ομάδων που μετατοπίζουν προς το μέρος τους το ηλεκτρονιακό νέφος (καρβοξύλια, νιτρίλια, μεθύλια) μειώνουν την καταλυτική απόδοση ως προς την παραγωγή του υδρογόνου φωτοκαταλυτικά.

Επίσης με βάση τα ανωτέρω πειράματα με χρήση των κβαντικών τελειών ως φωτοευαισθητοποιητών παρουσιάζονται δύο συγκριτικά διαγράμματα το Σχήμα 94 με χρήση του AscOH ως δότη ηλεκτρονίων και το Σχήμα 95 με χρήση του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων.



Σχήμα 94. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων.



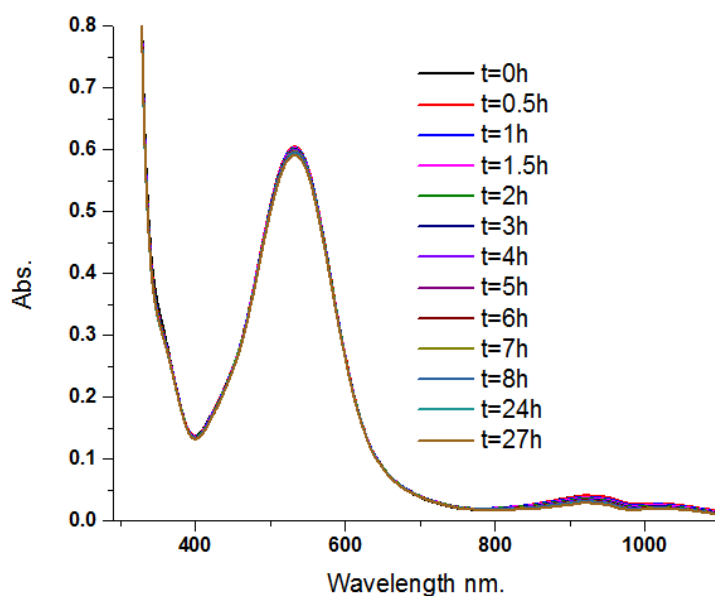
Σχήμα 95. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με TEOA ως δότη ηλεκτρονίων.

Παρόμοια σειρά στην καταλυτική δράση όπως και με την φλουορεσκεΐνη αποκαλύπτουν τα διαγράμματα 94 και 95. Γεγονός που συνάδει με τον προηγούμενο ισχυρισμό για τη σχέση υποκαταστατών και καταλυτικής απόδοσης.

7.3. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας II

7.3.1. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 7

Αρχικά, η σταθερότητα του συμπλόκου **7** σε διάλυμα DMF ερευνήθηκε (Σχήμα 96).

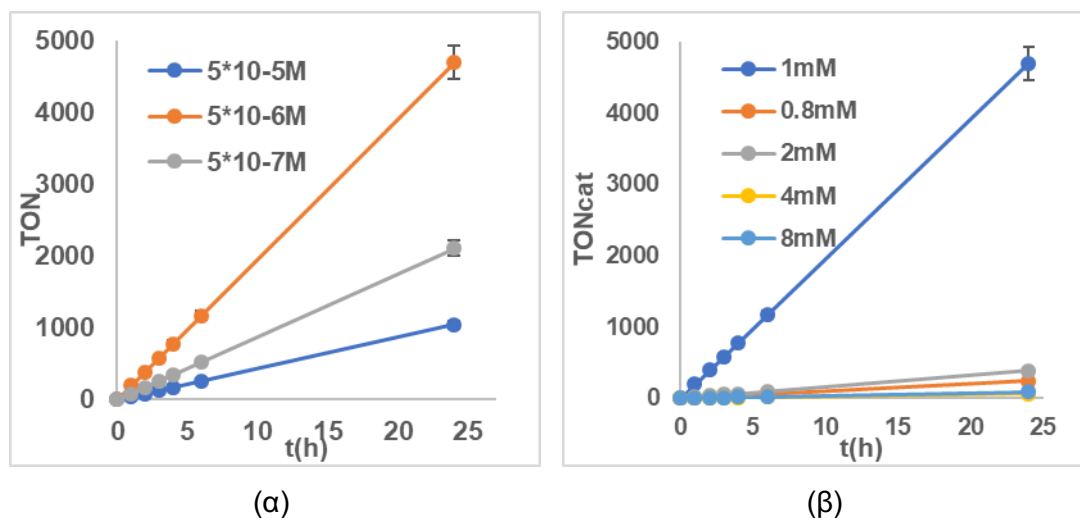


Σχήμα 96. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **7** ($C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

Από την φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **7** δεν παρατηρείται κάποια μετακίνηση ή κάποια μεταβολή της απορρόφησης με το πέρασμα 27 ωρών, γεγονός που αποδεικνύει ότι το σύμπλοκο παραμένει σταθερό για τουλάχιστον 27 ώρες.

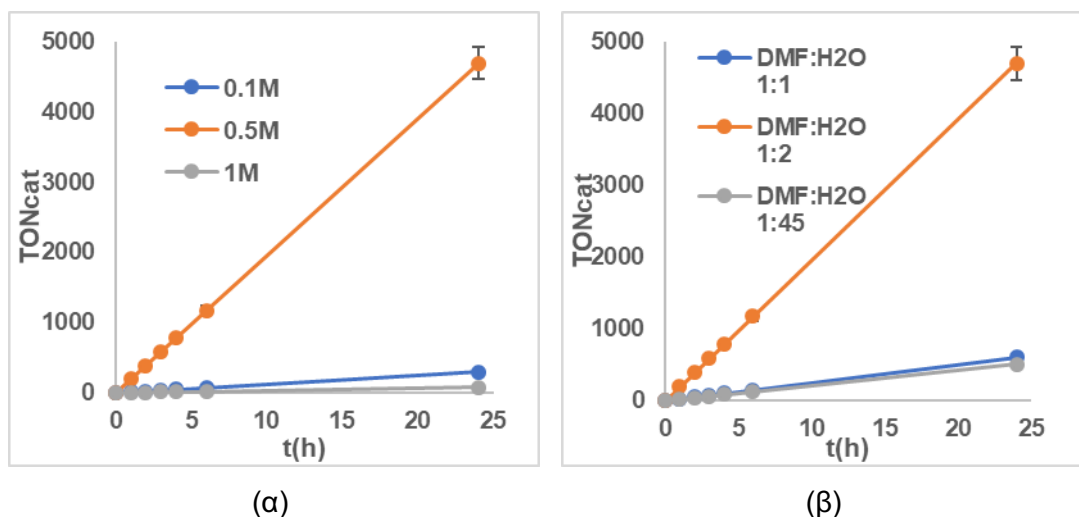
Πλήρης μελέτη της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου **7** έλαβε χώρα, με χρήση της φλουορεσκείνης ως φωτοευαίσθητοποιητή, του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H_2O : DMF σε $pH=10.55$, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο σύστημα ανά μία διατηρώντας τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις σταθερές. Δεν υπήρξε παραγωγή υδρογόνου όταν το σύστημα δοκιμάστηκε θερμικά αλλά και τα συστατικά ανά δύο. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως πραγματοποιώντας μια σταδιακή αύξηση της συγκεντρώσεως του καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους. Η συκέντρωση $5 \cdot 10^{-6} M$ του συμπλόκου αποδείχθηκε η αποδοτικότερη για το σύμπλοκο με απόδοση 4697 TON. Η επίδραση της φλουορεσκείνης επίσης δοκιμάστηκε, σε διάλυμα που περιέχει σύμπλοκο **7** ($5 \cdot 10^{-6} M$), TEOA (0.5 M)

σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 97β), με αποδοτικότερη την συγκέντρωση 1mM. Παρατηρήθηκε επίσης μεγάλη διαφορά στην απόδοση του συστήματος με συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 1mM σε σχέση με τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις που δοκιμάστηκαν.



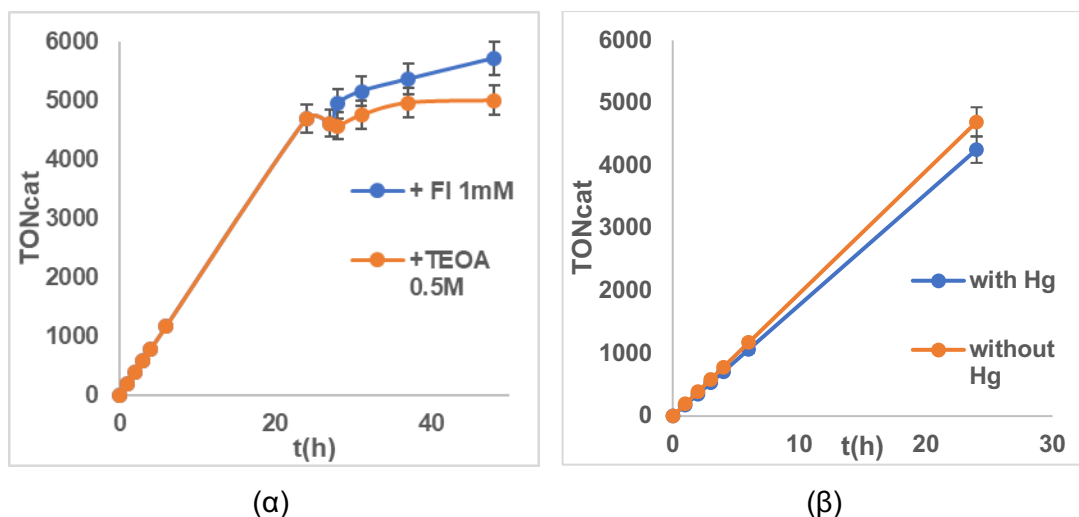
Σχήμα 97. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **7** ($C= 5 \cdot 10^{-5}M/ 5 \cdot 10^{-6}M/ 5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **7** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Μελέτη της επιδράσεως τόσο της συγκεντρώσεως του TEOA όσο και της αναλογίας διαλυτών στην καταλυτική δράση του συστήματος έλαβε χώρα. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του TEOA 0.5M παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με τις άλλες που δοκιμάστηκαν. Επίσης η βέλτιστη αναλογία διαλυτών είναι το 2:1 H₂O:DMF, μετά από αλλαγή της αναλογίας διαλυτών.



Σχήμα 98. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **7** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.1M/ 0.5M/ 1M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **7** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.

Στην συνέχεια προσθήκη προσφάτως παρασκευασθέντων διαλυμάτων φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M πραγματοποιήθηκε, με σκοπό την διερεύνηση αν το TEOA ή φλουορεσκεΐνη καταστρέφονται στο σύστημα. Όπως παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα συμπλοκα με προσθήκη φλουορεσκεΐνης στο σύστημα συνεχίζεται η καταλυτική του δράση ενώ με προσθήκη TEOA δεν έχουμε ανάλογη απόκριση. Με προσθήκη Hg, παρατηρήθηκε ότι η καταλυτική δράση του συμπλόκου εμποδίζεται με την προσθήκη Hg στο σύστημα και μειώνεται σχεδόν στο μισό.

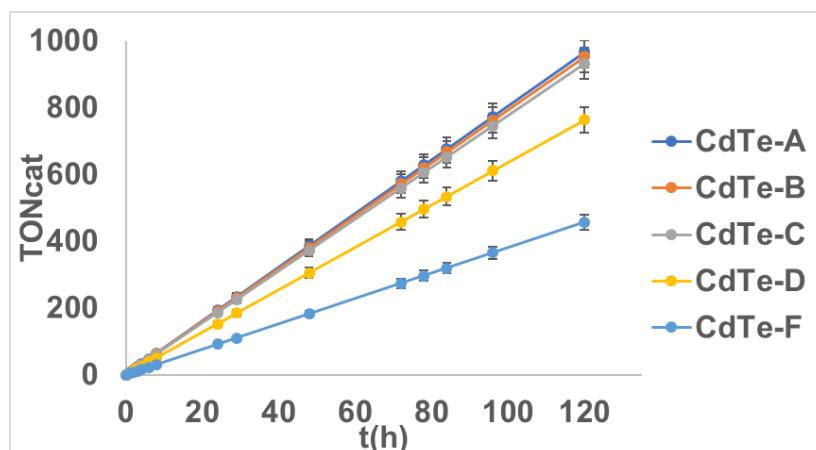


Σχήμα 99. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **7** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.5 M$)/ DMF: H₂O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **7** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5 M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.

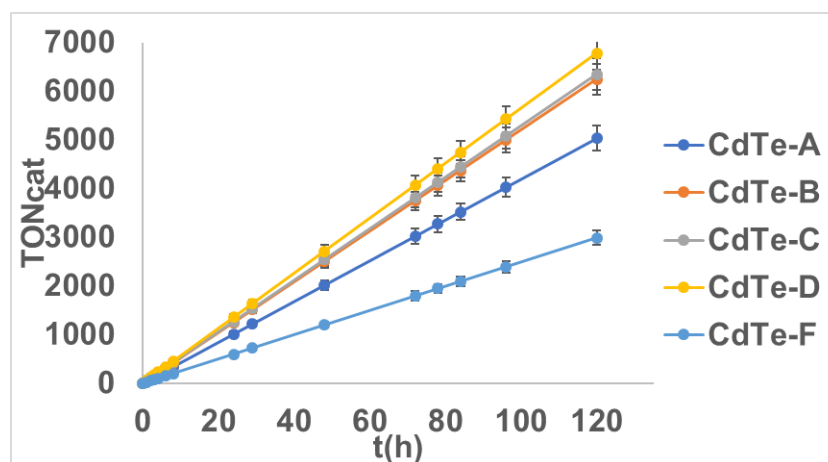
Συμπεραίνουμε από τα ανωτέρω ότι το σύμπλοκο **7** δρα ως καταλυτής ως προς παραγωγή υδρογόνου με απόδοση 4697 TON ομογενώς.

Με φασματοσκοπικές μελέτες των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου συνεχίστηκε η μελέτη της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου **7** όπου παρατηρούμε ότι το σύστημα, εκτός από την φλουορεσκεΐνη που καταστρέφεται υπό ακτινοβόληση όπως προαναφέρθηκε, παραμένει σταθερό και υπό ακτινοβόληση και στο σκοτάδι. (Σχήμα S9, S10, S11).

Το σύμπλοκο **7** λόγω της σταθερότητας του μελετήθηκε και με κβαντικές τελείες CdTe ως φωτοευαίσθητοποιητή σε δύο διαφορετικές συνθήκες pH ανάλογα τον δότη ηλεκτρονίων (TEOA pH= 10.55, AscOH= 4.5).



Σχήμα 100. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **7** ($C=5 \cdot 10^{-6} M$)/CdTe A-F (40 μM)/TEOA ($C=0.5 M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

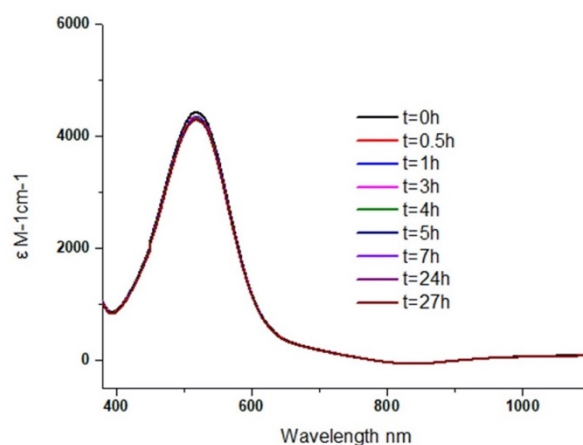


Σχήμα 101. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **7** ($C=5 \cdot 10^{-6} M$)/CdTe A-F (40 μM)/AscOH ($C=0.1 M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

Η μέγιστη απόδοση που παρατηρείται με την κβαντική τελεία D είναι 6781 TON. Αλλαγή της συγκεντρώσεως του καταλύτη **7** ($10^{-4} M$, $10^{-6} M$) δείχνει ότι η αποδοτικότερη συγκέντρωση είναι η $5 \cdot 10^{-6} M$ τόσο σε TON όσο και σε TOF του υδρογόνου που παράγεται ενώ αλλαγή της συγκεντρώσεως των δοτών ηλεκτρονίων όπως και στα υπόλοιπα σύμπλοκα, (Πίνακα S5) δείχνει ότι δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την παραγωγή του υδρογόνου.

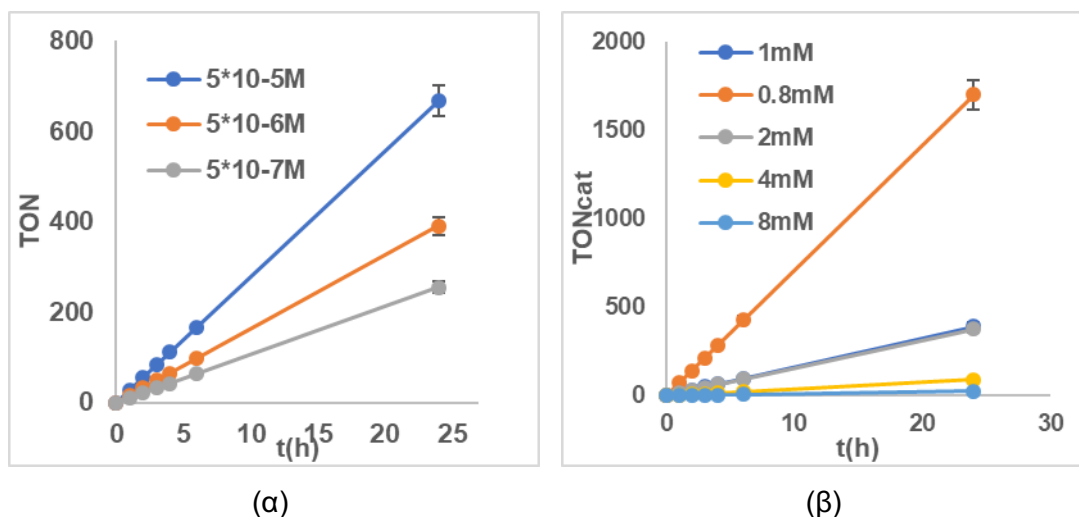
7.3.2. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **8**

Αρχικά, η σταθερότητα του συμπλόκου **8** σε διάλυμα DMF ερευνήθηκε όπου φαίνεται να παραμένει σχεδόν σταθερό για 27 ώρες(Σχήμα 102).



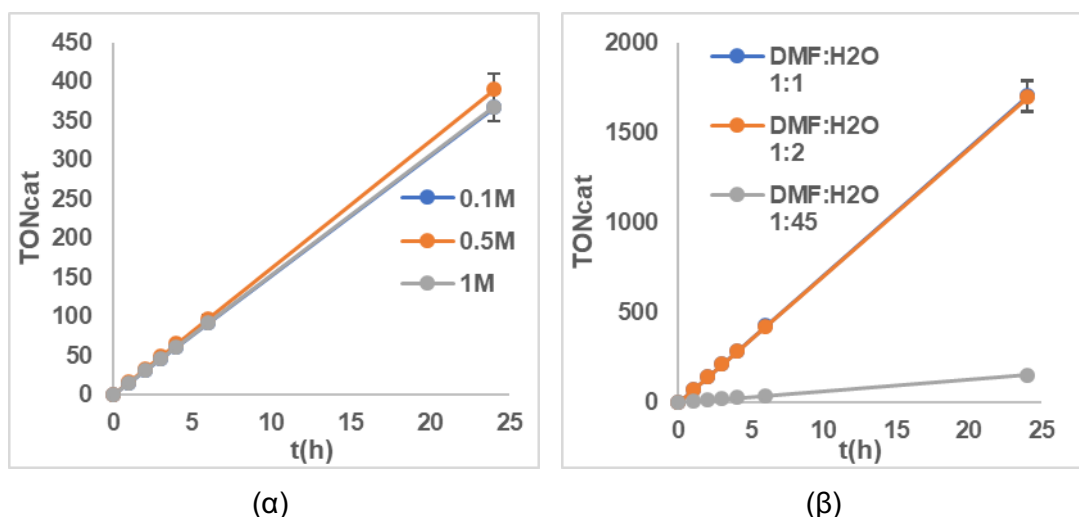
Σχήμα 102. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **8** ($C= 2,90 \cdot 10^{-4} M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του συμπλόκου **8**, με χρήση της φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαίσθητοποιητή, του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H₂O: DMF σε pH=10.55, έλαβε χώρα, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο σύστημα ανά μία διατηρώντας τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις σταθερές. Το σύστημα δοκιμάστηκε και θερμικά καθώς και όλα τα συστατικά ανά δύο και δεν υπήρχε παραγωγή υδρογόνου. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους, μελετήσαμε την επίδραση της συγκεντρώσεως του καταλύτη στην απόδοση του συστήματος. Με συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-5} M$ του συμπλόκου το σύστημα είχε απόδοση 667.29 TON. Η επίδραση της φλουορεσκεΐνης επίσης δοκιμάστηκε, σε διάλυμα που περιέχει σύμπλοκο **8** ($5 \cdot 10^{-6} M$), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 103β), με αποδοτικότερη την συγκέντρωση 0.8 mM (1699.59 TON).



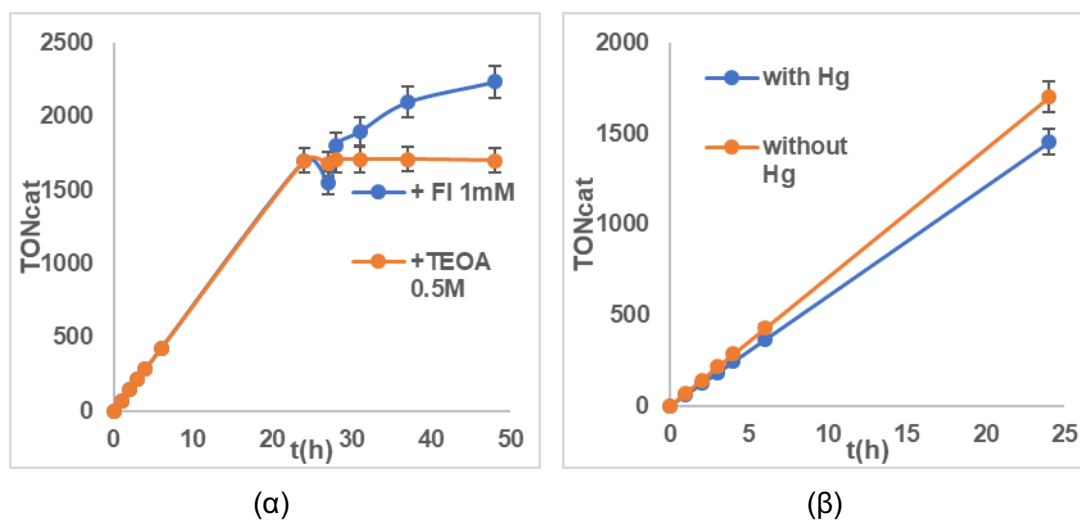
Σχήμα 103. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **8** ($C= 5 \cdot 10^{-5}M / 5 \cdot 10^{-6}M / 5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **8** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Αντίστοιχα και με τα υπόλοιπα σύμπλοκα μελετήθηκε και η επίδραση του TEOA και της αναλογίας των διαλυτών όπου παρατηρήθηκε καλύτερη αναλογία η 1:2 DMF: H₂O ενώ η αποδοτικότερη συγκέντρωση για το TEOA η 0.5M.



Σχήμα 104. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **8** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.1M / 0.5M / 1M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **8** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβολήση.

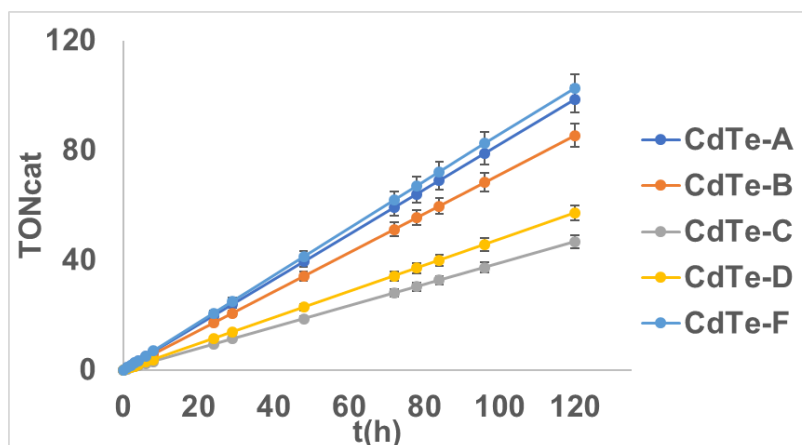
Με προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων φλουορεσκεΐνης 0.8 mM και TEOA 0.5M, όπως παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα σύμπλοκα με προσθήκη φλουορεσκεΐνης στο σύστημα συνεχίζεται η καταλυτική του δράση ενώ με προσθήκη TEOA δεν έχουμε παραγωγή υδρογόνου. Με προσθήκη Hg, παρατηρήθηκε ότι η καταλυτική δράση του συμπλόκου εμποδίζεται ελάχιστα.



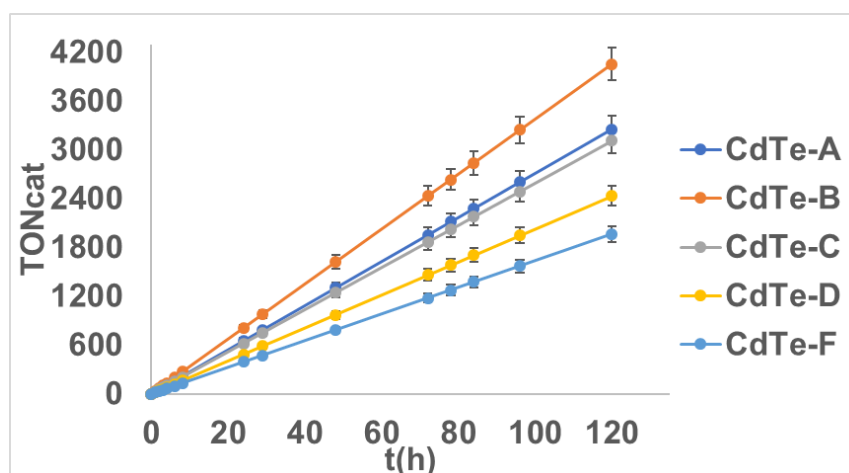
Σχήμα 105. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **8** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA ($C= 0.5 M$)/ DMF: H₂O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 0.8 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **8** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA ($C=0.5 M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.

Το σύμπλοκο **8** δρα ως καταλύτης για την παραγωγή με απόδοση 1699.59 TON.

Από τις φασματοσκοπικές μελέτες των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου, παρατηρείται ότι το σύμπλοκο **8** παραμένει σχετικά σταθερό με ελάχιστη μείωση στην LLCT του ενώ παρατηρείται και η καταστροφή της φλουορεσκεΐνης από το TEOA όπως προαναφέρθηκε. (Σχήμα S12, S13, S14) Επίσης με κβαντικές τελείες CdTe ως φωτοευαίσθητοποιητή με δύο δότες ηλεκτρονίων (TEOA pH= 10.55, AscOH= 4.5) εξετάστηκε επίσης και το σύμπλοκο **8**.



Σχήμα 106. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **8** ($C=5 \cdot 10^{-6} M$)/CdTe A-F (40 μM)/TEOA ($C=0.5 M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

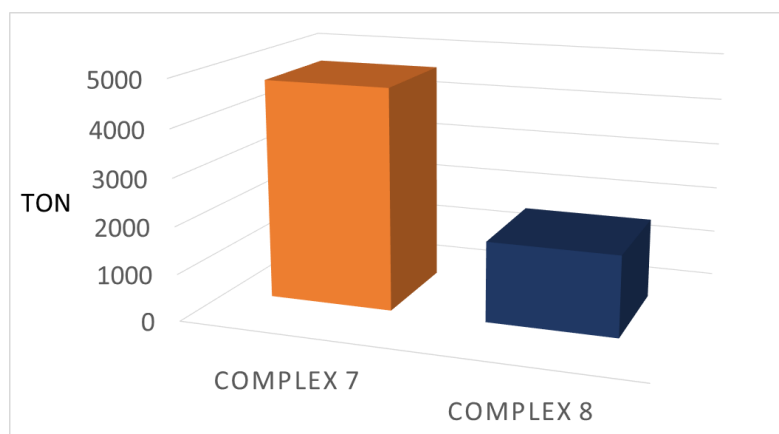


Σχήμα 107. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **8** ($C=5 \cdot 10^{-6} M$)/CdTe A-F (40 μM)/AscOH ($C=0.1 M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

Το σύμπλοκο **8** έχει μέγιστη απόδοση με χρήση των CdTe κβαντικών τελειών ως φωτοευαίσθητοποιητών και με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων 4056.90 TON ενώ σε βασικό pH με χρήση του TEOA ως δότη η απόδοση μειώνεται στα 102.70 TON. Μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του καταλύτη **8** ($10^{-4} M$, $10^{-6} M$) φαίνεται ότι η αποδοτικότερη συγκέντρωση του υδρογόνου που παράγεται είναι η $5 \cdot 10^{-6} M$ και αλλάζοντας τη συγκέντρωση των δοτών ηλεκτρονίων όπως και στα υπόλοιπα σύμπλοκα, παρουσιάζεται στον Πίνακα S5 ότι δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την παραγωγή του υδρογόνου.

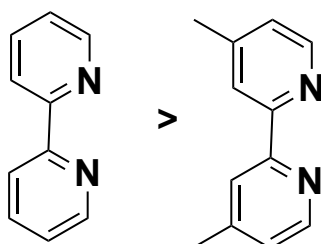
7.3.3. Σύγκριση καταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας II

Για την σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν τα αποδοτικότερα συστήματα των συμπλόκων με φωτοευαίσθητοποιητή την φλουορεσκεΐνη και φαίνονται στο Σχήμα 108.



Σχήμα 108. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαίσθητοποιητή.

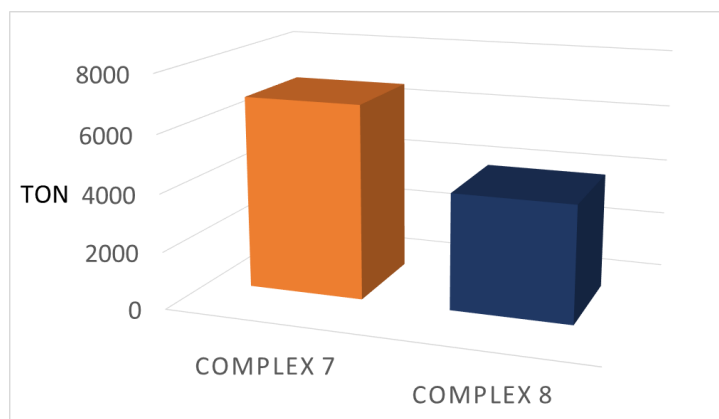
Τα σύμπλοκα **7** και **8** έχουν κοινό υποκαταστάτη την 2-υδροόξυθειοφαινόλη και μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι οι σειρά των διιμινών που αναφέρθηκαν με βάση την καταλυτική τους δράση στην Κατηγορία I ισχύει και στην Κατηγορία II όσον αφορά τις διπυριδίνες (Σχήμα 109).



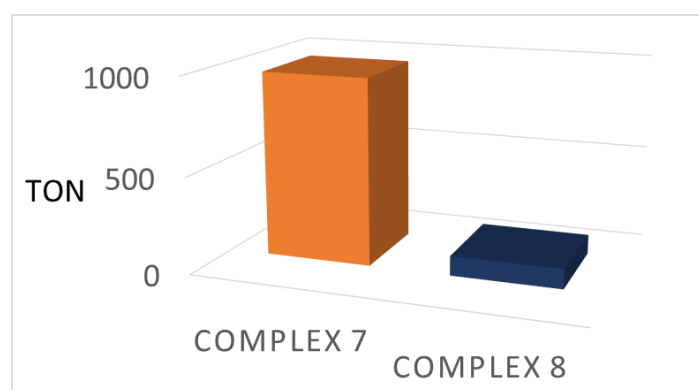
Σχήμα 109. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Επίσης φαίνεται να ισχύει το συμπέρασμα ότι τα μεθύλια μετατοπίζουν προς το μέρος τους το ηλεκτρονιακό νέφος γεγονός που μειώνει την καταλυτική απόδοση ως προς την παραγωγή του υδρογόνου φωτοκαταλυτικά

Τέλος με χρήση των κβαντικών τελειών ως φωτοευαίσθητοποιητών παρουσιάζονται δύο συγκριτικά διαγράμματα με τους δύο διαφορετικούς δότες ηλεκτρονίων όπου μπορούμε να εξάγουμε τα ίδια συμπεράσματα όπως ανωτέρω.



Σχήμα 110. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων.



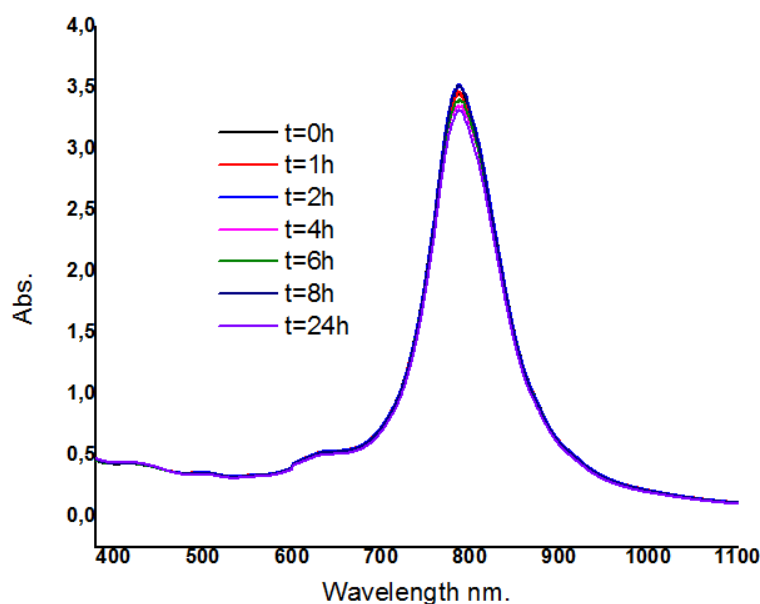
Σχήμα 111. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με TEOA ως δότη ηλεκτρονίων.

Παρόμοια σειρά στην καταλυτική δράση όπως και με την φλουορεσκεΐνη αποκαλύπτουν τα διαγράμματα 110 και 111. Γεγονός που συνάγει με τον άνω ισχυρισμό για τη σχέση υποκαταστατών και καταλυτικής απόδοσης.

7.4. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας III

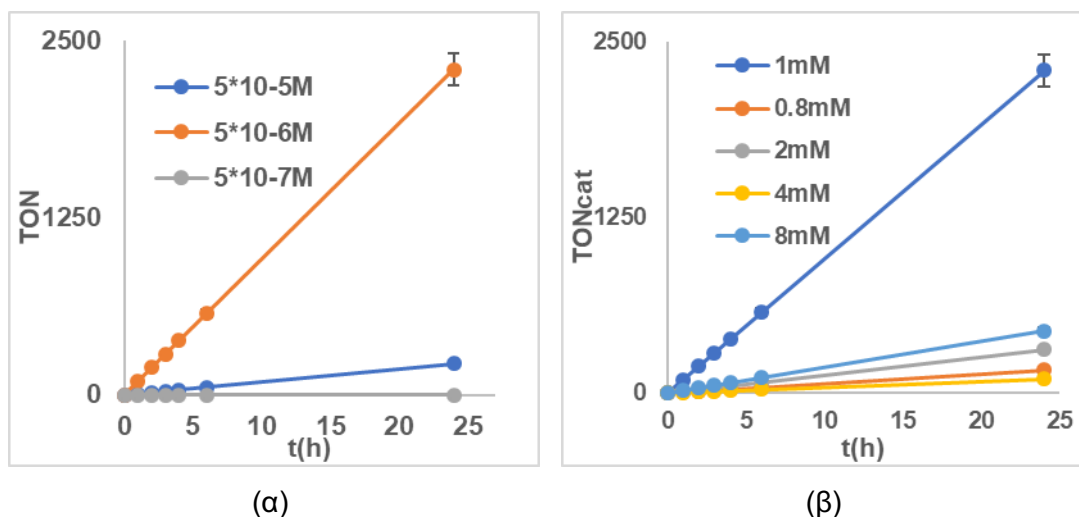
7.4.1. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 9

Στο Σχήμα 112 φαίνεται η μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου 9 σε DMF με τη χρήση των φασμάτων UV-Vis για 24 ώρες. Το σύμπλοκο 9 φαίνεται να παραμένει σταθερό για τουλάχιστον 24 ώρες.



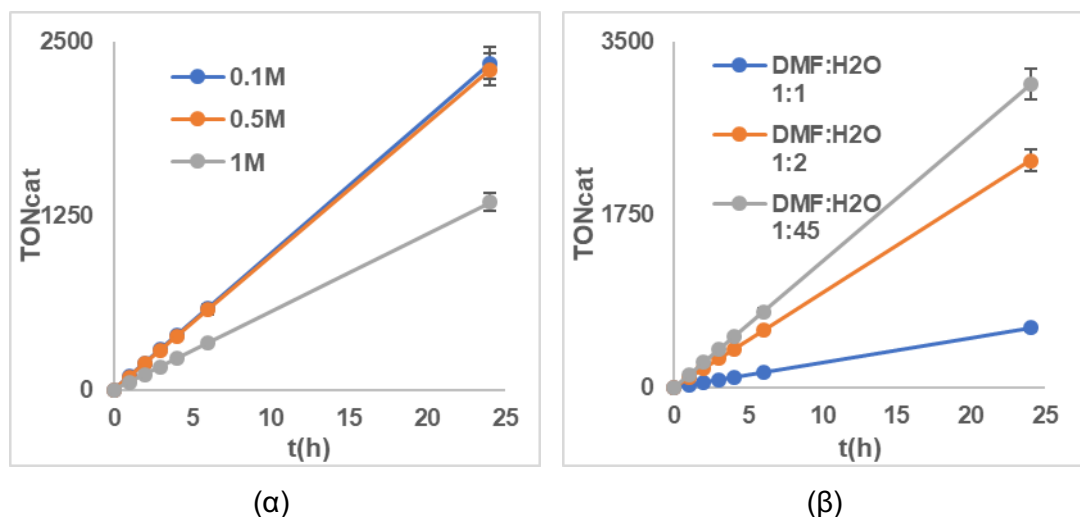
Σχήμα 112. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **9** ($C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

Επιπρόσθετα μελετήθηκε πλήρως η καταλυτική δράση του συμπλόκου **9**, με χρήση της φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαίσθητοποιητή, του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H₂O: DMF σε pH=10.55, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο σύστημα ανά μία διατηρώντας τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις σταθερές. Όταν το σύστημα δοκιμάστηκε θερμικά αλλά και τα συστατικά ανά δύο δεν είχαμε παραγωγή υδρογόνου. Αλλάζοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους, μπορέσαμε να βρούμε την επίδραση της συγκεντρώσεως του καταλύτη στην απόδοση του συστήματος. Με συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-6} M$ του συμπλόκου **9** το σύμπλοκο εμφάνισε απόδοση 2297.39 TON. Σε διάλυμα που περιέχει σύμπλοκο **9** ($5 \cdot 10^{-6} M$), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 113β), αλλάζοντας τη συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης βρέθηκε ότι είναι η αποδοτικότερη συγκέντρωση η 1mM με απόδοση υδρογόνου στα 2297.39 TON. Η συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 1mM είχε μεγάλη διαφορά όσον αφορά την καταλυτική απόδοση σε σχέση με τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν.



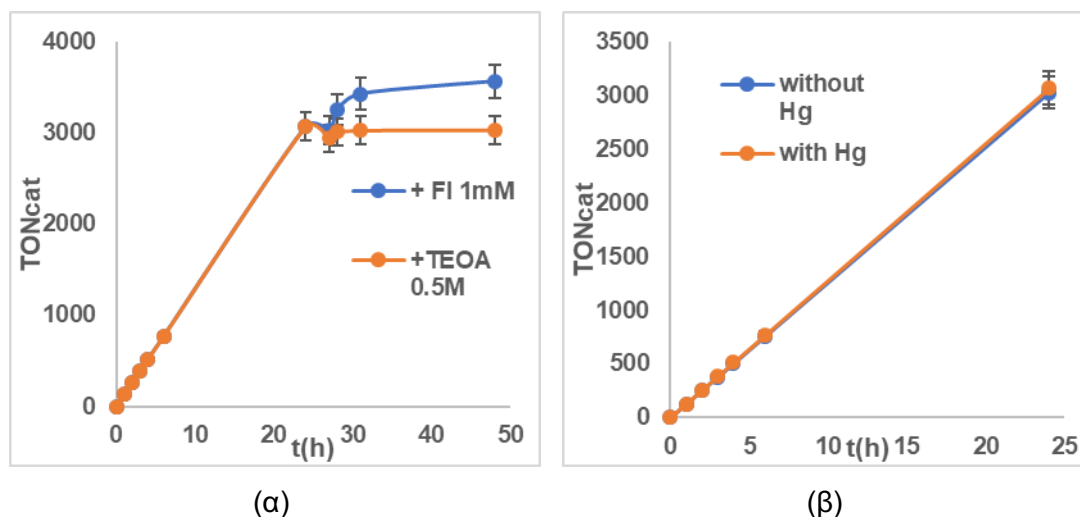
Σχήμα 113. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **9** ($C= 5 \cdot 10^{-5}M/ 5 \cdot 10^{-6}M/ 5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **9** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Δοκιμάστηκαν επίσης διάφορες συγκεντρώσεις TEOA αλλά και διαφορετικές αναλογίες διαλυτών H₂O:DMF. Η συγκέντρωση TEOA 0.1M εμφάνισε λίγο μεγαλύτερη απόδοση (2346.14 TON) σε σχέση με την 0.5M ενώ με συγκέντρωση 1M TEOA η απόδοση μειώθηκε δραστικά (1349.81 TON). Στο σύμπλοκο **9** σε αντίθεση με προηγούμενα σύμπλοκα η συγκέντρωση του TEOA επηρεάζει δραστικά την απόδοση του συστήματος. Αυξάνοντας την αναλογία των διαλυτών έως 45:1 H₂O: DMF η απόδοση βελτιστοποιήθηκε στα 3068.50 TON, παρουσιάζοντας ότι ο καταλύτης θα μπορούσε να δράσει και σε φιλικότερο προς το περιβάλλον σύστημα.



Σχήμα 114. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **9** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.1M/ 0.5M/ 1M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **9** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Επίσης με προσθήκη φωτοευαίσθητοποιητή φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M, όπως παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα σύμπλοκα με προσθήκη φλουορεσκεΐνης στο σύστημα αυξάνεται η καταλυτική του δράση ενώ με προσθήκη TEOA συνεχίζει η μείωση της απόδοσης. Με προσθήκη Hg, δεν παρατηρήθηκε καθόλου μείωση της καταλυτικής δράσης με αποτέλεσμα να συμπεράνουμε ότι το σύμπλοκο **9** δρα ομογενώς ως φωτοκαταλύτης για την παραγωγή του υδρογόνου.

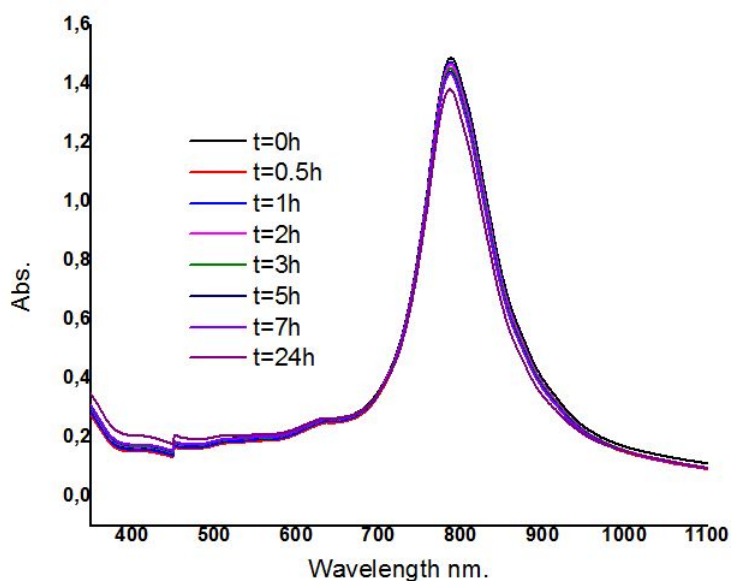


Σχήμα 115. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **9** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.5 M$)/ DMF: H₂O (1:45), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **9** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5 M$)/ DMF: H₂O (1:45), μετά από 24h ακτινοβολήση με και χωρίς προσθήκη Hg.

Τα συστήματα παραγωγής υδρογόνου μελετήθηκαν επίσης φασματοσκοπικά τόσο στο σκοτάδι όσο και υπό ακτινοβολήση αλλά και το σύμπλοκο με την φλουορεσκεΐνη. Το σύμπλοκο **9** παρατηρείται ότι δεν καταστρέφεται πλήρως στο σύστημα παραγωγής του υδρογόνου, αλλά παρατηρείται η φλουορεσκεΐνη που καταστρέφεται υπό ακτινοβολήση όπως προαναφέρθηκε. (Σχήμα S15, S16, S17)

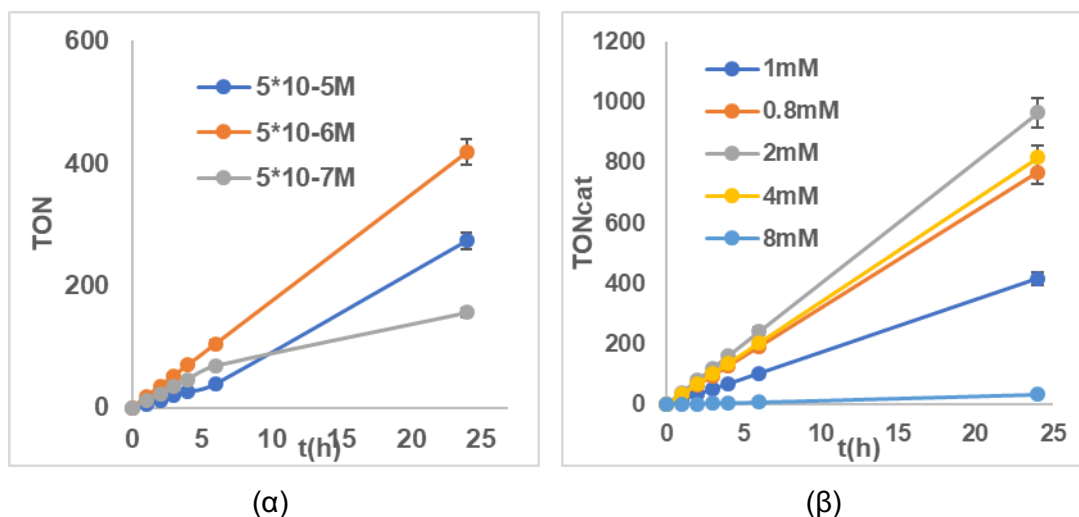
7.4.2. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **10**

Όπως και προηγουμένως, η σταθερότητα του συμπλόκου **10** σε διάλυμα DMF ερευνήθηκε (Σχήμα 116).



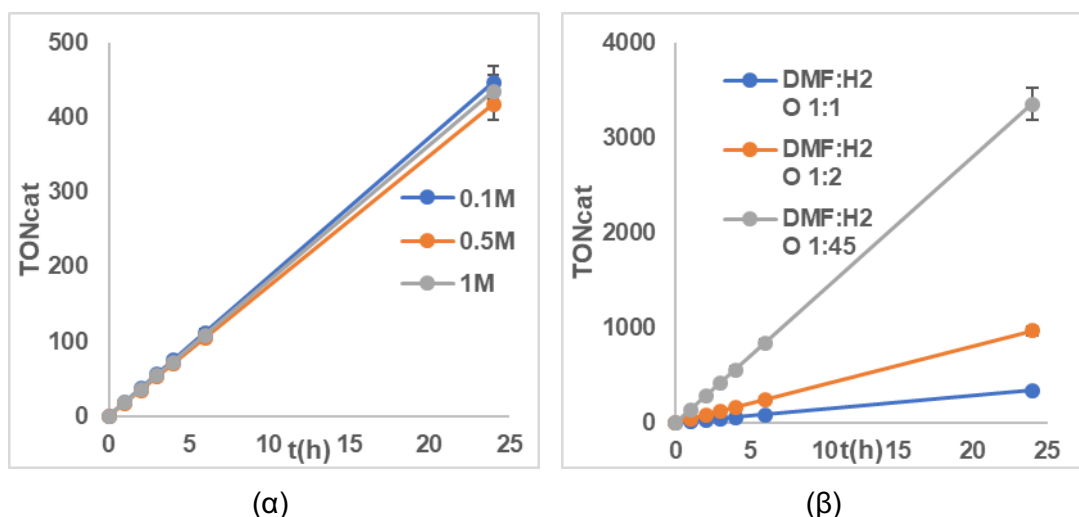
Σχήμα 116. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **10** ($C= 2,90 \cdot 10^{-4} M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

Από την φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **10** δεν παρατηρείται κάποια μεγάλη μεταβολή της απορρόφησης με το πέρασ 24 ωρών, γεγονός που αποδεικνύει ότι το σύμπλοκο **10** παραμένει σταθερό για τουλάχιστον 24 ώρες. Διεξάγοντας πλήρη μελέτη της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου **10** όπως και προηγουμένως, με χρήση της φλουορεσκείνης ως φωτοευαίσθητοποιητή, του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H₂O: DMF σε pH=10.55, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο σύστημα ανά μία διατηρώντας τα υπόλοιπες συγκεντρώσεις σταθερές. Εξετάζοντας το σύστημα θερμικά αλλά και τα συστατικά ανά δύο δεν υπήρχε καταλυτική δράση του συμπλόκου. Πραγματοποιώντας μια σταδιακή αύξηση της συγκεντρώσεως του καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους, σε ένα διάλυμα φλουορεσκείνης (1 mM), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 131), μπορέσαμε να βρούμε την επίδραση της συγκεντρώσεως του καταλύτη στην απόδοση του συστήματος. Το σύμπλοκο **10** ($5 \cdot 10^{-6} M$) με απόδοση 448.58 TON (6 ώρες) αποδείχθηκε η αποδοτικότερη συγκέντρωση του συμπλόκου. Δοκιμάστηκε επίσης η επίδραση της φλουορεσκείνης σε διάλυμα που περιέχει σύμπλοκο **10** ($5 \cdot 10^{-6} M$), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 117β), με μεγαλύτερη απόδοση του συστήματος που περιέχει 2mM φλουορεσκείνης (966.11 TON).



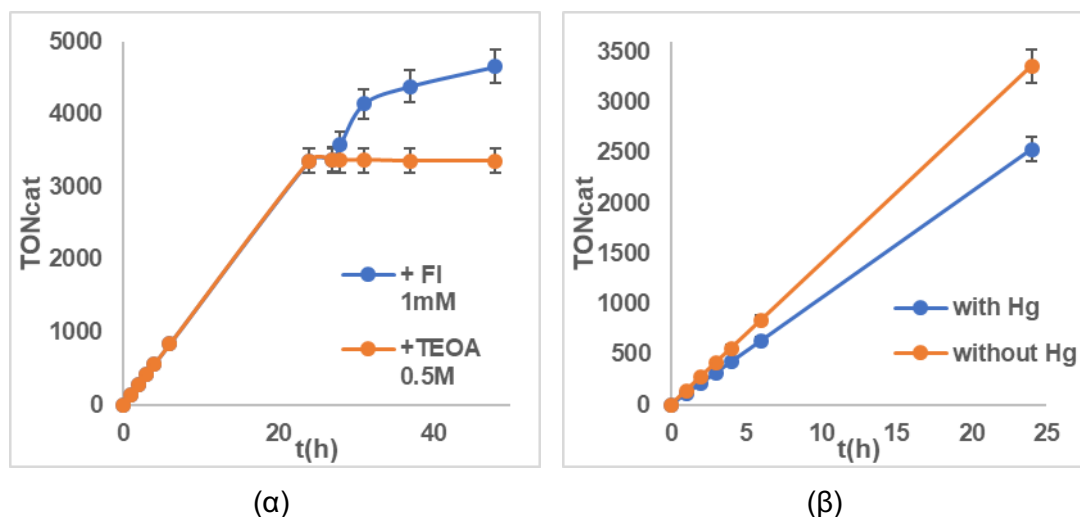
Σχήμα 117. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **10** ($C = 5 \cdot 10^{-5} M / 5 \cdot 10^{-6} M / 5 \cdot 10^{-7} M$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / TEOA ($C = 0.5 M$) / DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **10** ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$) / φλουορεσκεΐνη (0.8 mM / 1 mM / 2 mM / 4 mM / 8 mM) / TEOA ($C = 0.5 M$) / DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Μελετώντας την επίδραση του TEOA στο σύστημα παρατηρούμε ότι η απόδοση του συστήματος δεν επηρεάζεται από την συγκέντρωση του TEOA με αποδοτικότερο σύστημα εκείνο με συγκέντρωση TEOA 0.1M (447.1 TON). Δοκιμάζοντας διάφορες αναλογίες διαλυτών στην καταλυτική δράση του συστήματος, παρατηρούμε ότι η βέλτιστη αναλογία διαλυτών είναι το 45:1 H_2O :DMF με απόδοση των 3357.30 TON.



Σχήμα 118. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **10** ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / TEOA ($C = 0.1 M / 0.5 M / 1 M$) / DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **10** ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$) / φλουορεσκεΐνη (2 mM) / TEOA ($C = 0.5 M$) / DMF: H_2O (1:1 / 1:2 / 1:45), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Με προσθήκη “φρέσκων” διαλυμάτων φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνης 2 mM και TEOA 0.5M, παρατηρείται όπως και στα προηγούμενα σύμπλοκα, ότι με φλουορεσκεΐνη αυξάνεται η απόδοση ενώ με TEOA η απόδοση παραμένει σε πτωτική πορεία. Όταν προστίθεται Hg στο σύστημα παρατηρήθηκε ότι η καταλυτική δράση του συμπλόκου μειώνεται δίνοντας μία ένδειξη ότι το σύστημα δεν δρα ομογενώς.

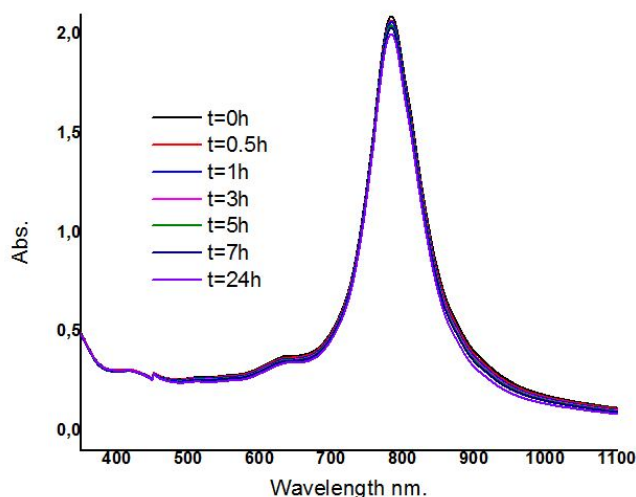


Σχήμα 119. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **10** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (2 mM)/ TEOA ($C= 0.5M$)/ DMF: H_2O (1:45), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 2 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **10** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (2 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H_2O (1:45), μετά από 24h ακτινοβολήση με και χωρίς προσθήκη Hg.

Φασματοσκοπικές μελέτες των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου του συμπλόκου **10** έλαβαν χώρα, και παρατηρείται μια μικρή μείωση της LLCT του συμπλόκου ενώ φαίνεται υπό ακτινοβολήση και η καταστροφή της φλουορεσκεΐνης όπως προαναφέρθηκε. (Σχήμα S18, S19, S20)

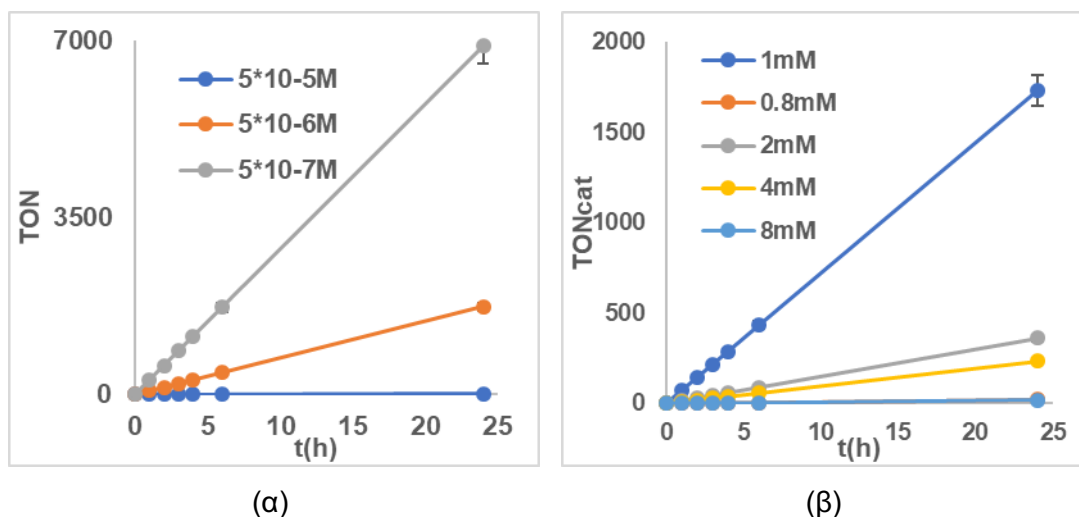
7.4.3. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **11**

Το σύμπλοκο **11** φαίνεται από το σχήμα 120 ότι παραμένει πρακτικά σταθερό στο DMF για 24 ώρες.



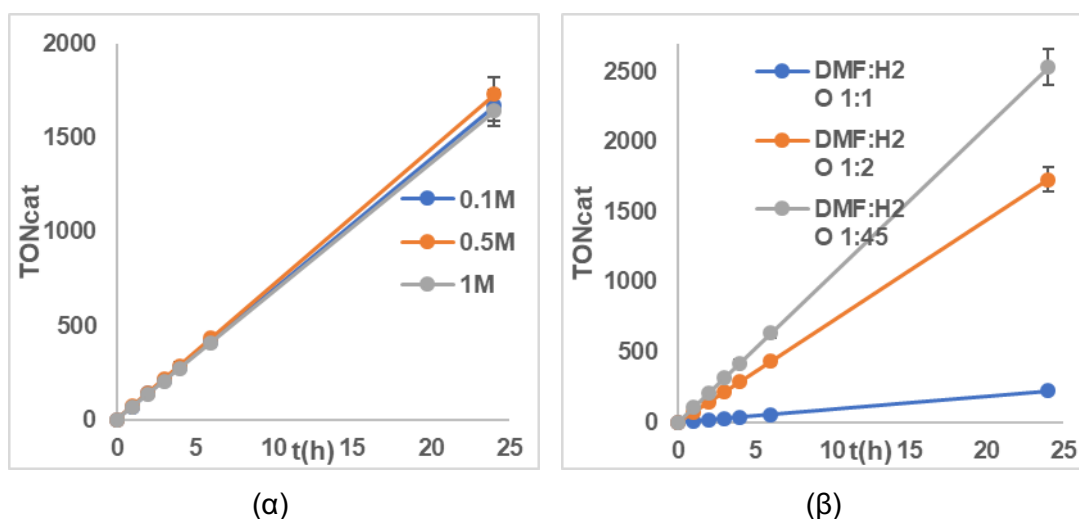
Σχήμα 120. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **11** ($C= 2,90 \cdot 10^{-4} M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

Η καταλυτικής δράσης του συμπλόκου **11** μελετήθηκε πλήρως, με χρήση της φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαίσθητοποιητή, του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H₂O: DMF σε pH=10.55, μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο σύστημα ανά μία διατηρώντας τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις σταθερές. Δεν υπήρξε παραγωγή υδρογόνου όταν το σύστημα δοκιμάστηκε θερμικά αλλά και τα συστατικά ανά δύο. Μεταβάλλοντας με μια σταδιακή αύξηση της συγκεντρώσεως του καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους, σε ένα διάλυμα φλουορεσκεΐνης (1 mM), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 121α), μπορέσαμε να βρούμε την επίδραση της συγκεντρώσεως του καταλύτη στην απόδοση του συστήματος. Η συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-7} M$ του συμπλόκου αποδείχθηκε η αποδοτικότερη με απόδοση 6893.65 TON. Η επίδραση της φλουορεσκεΐνης επίσης δοκιμάστηκε, σε διάλυμα που περιέχει σύμπλοκο 6 ($5 \cdot 10^{-6} M$), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 135β), με αποδοτικότερη την συγκέντρωση 1mM.



Σχήμα 121. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **11** ($C = 5 \cdot 10^{-5}M / 5 \cdot 10^{-6}M / 5 \cdot 10^{-7}M$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / TEOA ($C = 0.5M$) / DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **11** ($C = 5 \cdot 10^{-6}M$) / φλουορεσκεΐνη (0.8 mM / 1 mM / 2 mM / 4 mM / 8 mM) / TEOA ($C = 0.5M$) / DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

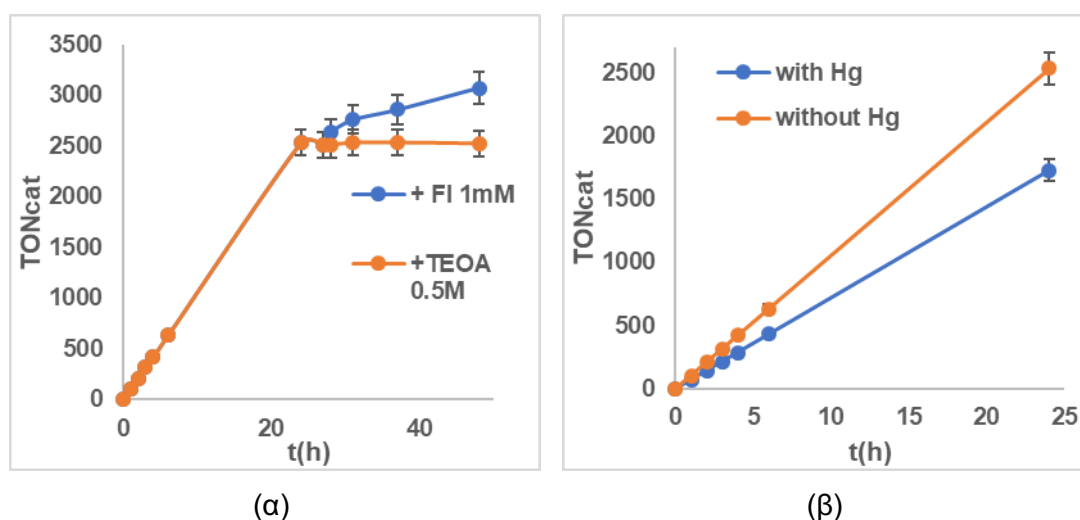
Παρακολουθώντας την επίδραση τόσο της συγκεντρώσεως του TEOA όσο και της αναλογίας διαλυτών στην καταλυτική δράση του συστήματος, παρατηρήσαμε ότι η συγκέντρωση του TEOA δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο στην απόδοση του καταλυτικού συστήματος. Όπως παρατηρήθηκε και με τα προηγούμενα δύο διαμινικά σύμπλοκα (9 και 10) με αύξηση της αναλογίας των διαλυτών ως προς το νερό (45:1 H_2O : DMF) αυξάνεται και η καταλυτική απόδοση με απόδοση που φθάνει για το σύμπλοκο 11 τα 2534.28 TON.



Σχήμα 122. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **11** ($C = 5 \cdot 10^{-6}M$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / TEOA ($C = 0.1M / 0.5M / 1M$) / DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **11** ($C = 5 \cdot 10^{-6}$

M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H₂O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.

Επίσης προστίθεται φλουορεσκεΐνη 1mM και TEOA 0.5M. Όπως παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα σύμπλοκα με προσθήκη φλουορεσκεΐνης στο σύστημα συνεχίζεται η καταλυτική του δράση ενώ με προσθήκη TEOA δεν έχουμε ανάλογη απόκριση. Με προσθήκη Hg, παρατηρήθηκε ότι η καταλυτική δράση του συμπλόκου εμποδίζεται εμφανώς και το σύμπλοκο **11** δεν δρα ομογενώς για την παραγωγή του υδρογόνου.

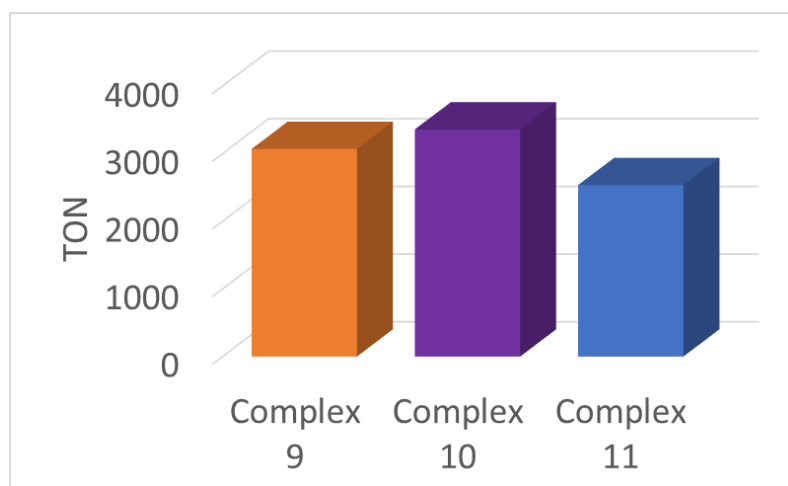


Σχήμα 123. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **11** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.5M)/ DMF: H₂O (1:45), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **11** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H₂O (1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.

Φασματοσκοπικές μελέτες του συστήματος παραγωγής υδρογόνου με χρήση του συμπλόκου **11** ως καταλύτη δείχνουν την καταστροφή της φλουορεσκεΐνης αλλά και μια μείωση στις LLCT του συμπλόκου όπου σε όλα τα σύμπλοκα που περιέχουν N στην δομή μπορεί να οφείλεται σε μετατροπή από την μονοπρωτονιωμένη στην διπρωτονιωμένη δομή. (Σχήμα S21, S22, S23)

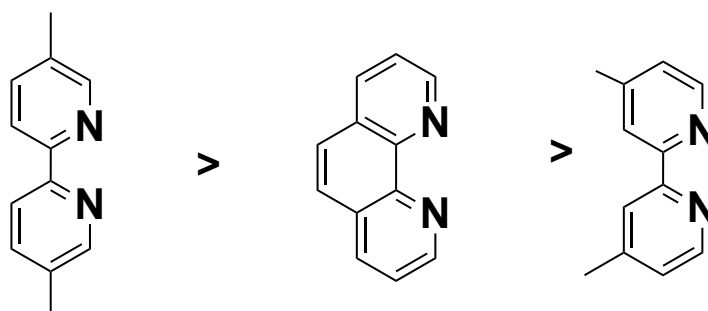
7.4.4. Σύγκριση καταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας III

Χρησιμοποιώντας τα αποδοτικότερα συστήματα των συμπλόκων **9**, **10** και **11** με φωτοευαισθητοποιητή την φλουορεσκεΐνη προσπαθήσαμε να μελετήσουμε την σχέση δομής καταλυτικής απόδοσης.



Σχήμα 124. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή.

Τα σύμπλοκα **9**, **10** και **11** έχουν κοινό υποκαταστάτη την ο-φαίνυλοδιαμίνη και με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα μπορούμε να εξάγουμε μια σειρά συμπερασμάτων. Τα διαιμινικά σύμπλοκα που χρησιμοποιήθηκαν έχουν κοινές αποδόσεις με το σύμπλοκο **10** να είναι αποδοτικότερο. Επίσης με βάση τα ανωτέρω πειράματα προτείνουμε μία αυξανόμενη σειρά καταλυτικής δράσης των διαιμινικών υποκαταστατών :



Σχήμα 125. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

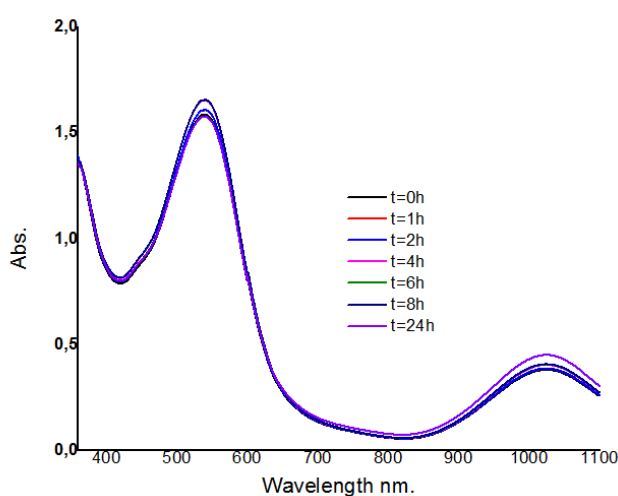
Το βασικό συμπέρασμα των αποτελεσμάτων της κατηγορίας III είναι ότι η θέση της μεθυλίωσης (απομάκρυνση μεθυλίων από μέταλλο) δείχνει να επηρεάζει την απόδοση του καταλύτη. Επιπρόσθετα σε σύστημα με

φωτοευαισθητοποιητή την φλουορεσκεΐνη τα σύμπλοκα της κατηγορίας είναι αποδοτικότερα σε αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:45.

7.5. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας IV

7.5.1. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο 12

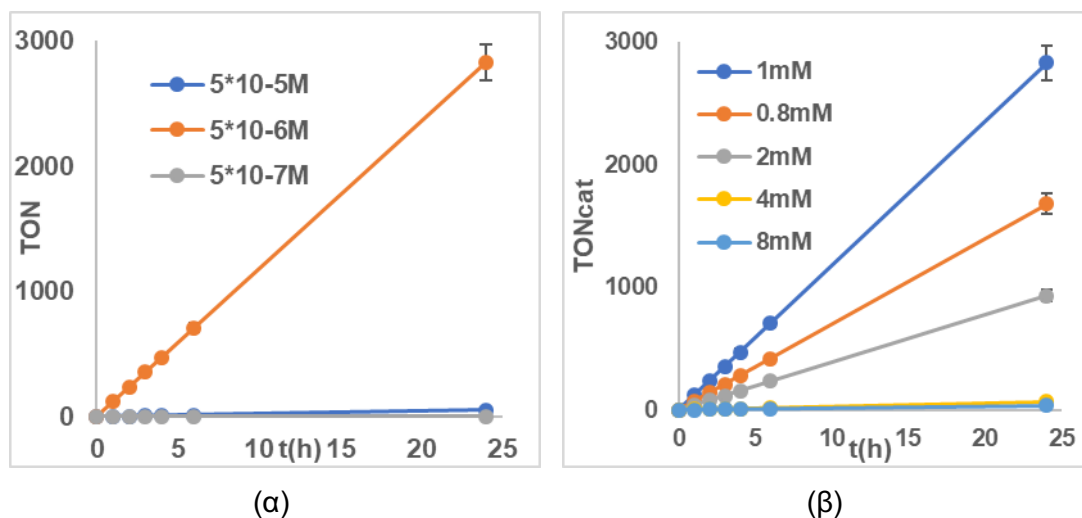
Όπως και με τα προηγούμενα σύμπλοκα, το σύμπλοκο **12** εξετάστηκε ως προς τη σταθερότητα του στο DMF και φαίνεται πρακτικά σταθερό για 24 ώρες (Σχήμα 126).



Σχήμα 126. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **12** ($C= 2,90 \cdot 10^{-4} M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

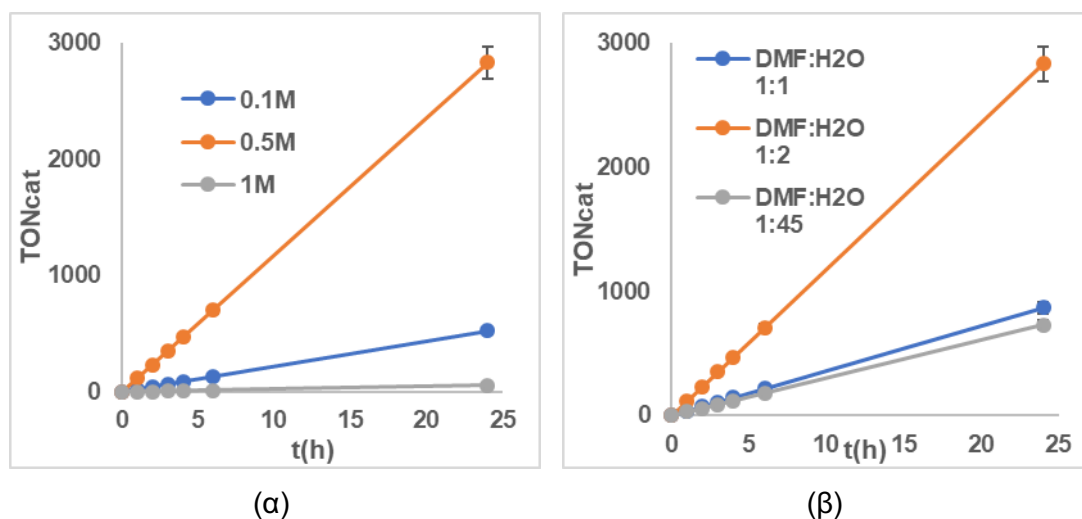
Η καταλυτική μελέτη του συμπλόκου **12** διερευνήθηκε, με χρήση της φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαισθητοποιητή, του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H₂O: DMF σε pH=10.55, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο σύστημα ανά μία κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις. Θερμικά αλλά και τα συστατικά ανά δύο δεν παρήγαγαν υδρογόνο όταν το σύστημα δοκιμάστηκε. Με σταδιακή αύξηση της συγκεντρώσεως του καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους, σε ένα διάλυμα φλουορεσκεΐνης (1 mM), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 127α), μπορέσαμε να βρούμε την επίδραση της συγκεντρώσεως του καταλύτη στην απόδοση του συστήματος. Η συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-6} M$ του συμπλόκου αποδείχθηκε η αποδοτικότερη για το σύμπλοκο με απόδοση 2829.79 TON ενώ στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις δεν είχαμε ιδιαίτερη παραγωγή υδρογόνου. Η επίδραση της φλουορεσκεΐνης επίσης δοκιμάστηκε,

σε διάλυμα που περιέχει σύμπλοκο **12** ($5 \cdot 10^{-6}$ M), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 127β), με αποδοτικότερη την συγκέντρωση 1mM.



Σχήμα 127. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **12** ($C= 5 \cdot 10^{-5}M/ 5 \cdot 10^{-6}M/ 5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **12** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

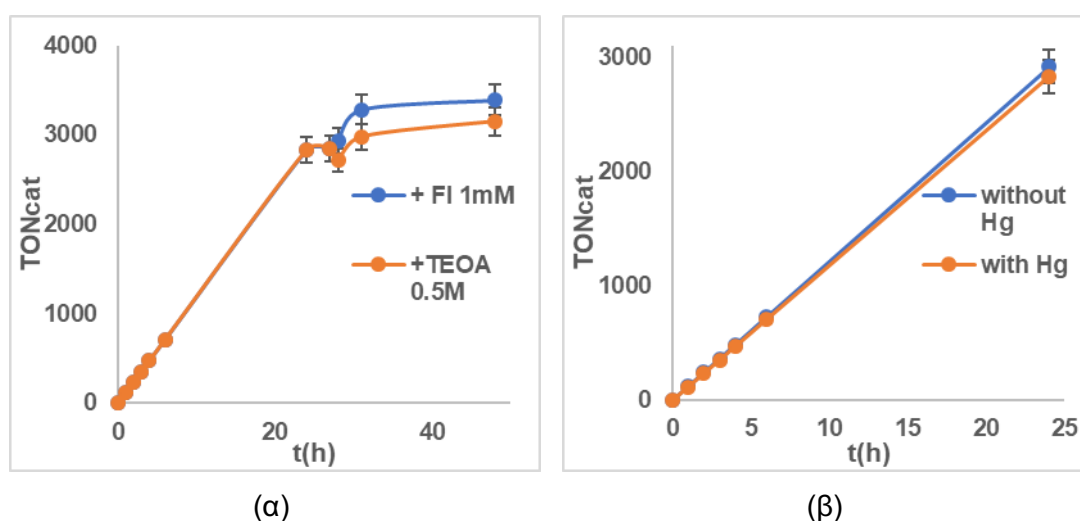
Αλλάζοντας την συγκέντρωση του TEOA αλλά και την αναλογία διαλυτών στο σύστημα με καταλύτη το σύμπλοκο **12** η βέλτιστη συγκέντρωση για το TEOA είναι το 0.5 M ενώ η βέλτιστη αναλογία είναι το 2:1 H₂O: DMF.



Σχήμα 128. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **12** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.1M/ 0.5M/ 1M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **12** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

⁶M)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C=0.5M)/ DMF: H₂O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.

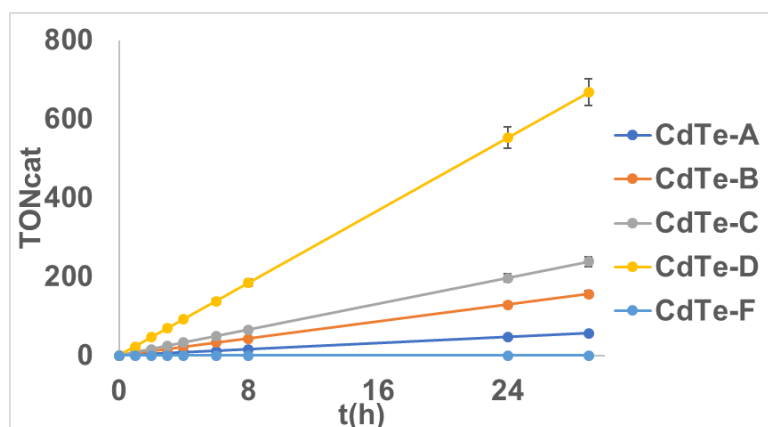
Επιπρόσθετα με προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M, με σκοπό την διερεύνηση αν το TEOA ή φλουορεσκεΐνη καταστρέφονται στο σύστημα, συνεχίζεται η καταλυτική του δράση και στα προηγούμενα σύμπλοκα με προσθήκη φλουορεσκεΐνης ενώ με προσθήκη TEOA δεν έχουμε αύξηση της απόδοσης. Το σύμπλοκο παράγει υδρογόνο ομογενώς αφού με προσθήκη Hg δεν μειώνεται η καταλυτική απόδοση.



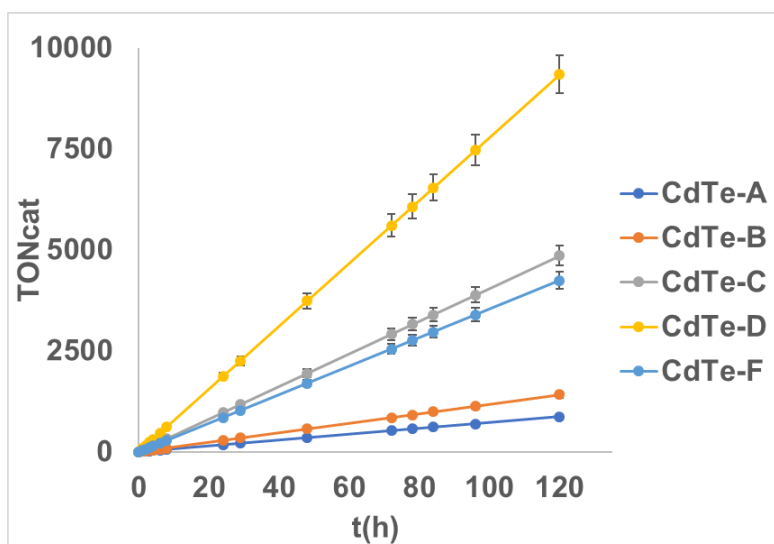
Σχήμα 129. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **12** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA (C= 0.5M)/ DMF: H₂O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 0.8 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **12** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA (C= 0.5M)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.

Με βάση τις φασματοσκοπικές μελέτες που διεξήχθησαν στο εργαστήριο παρατηρείται ότι και στα προηγούμενα σύμπλοκα δηλαδή η καταστροφή της φλουορεσκεΐνης υπό ακτινοβόληση παρουσία TEOA αλλά και ελάχιστη μείωση στις LLCT του συμπλόκου. (Σχήμα S 25, S26, S7)

Μελετήθηκε επίσης και το σύμπλοκο **12** με κβαντικές τελείες CdTe ως φωτοευαισθητοποιητή σε δύο διαφορετικές συνθήκες pH ανάλογα τον δότη ηλεκτρονίων (TEOA pH= 10.55, AscOH= 4.5).



Σχήμα 130. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **12** ($C=5 \cdot 10^{-6}$ M)/CdTe A-F (40 μ M)/TEOA ($C=0.5$ M)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

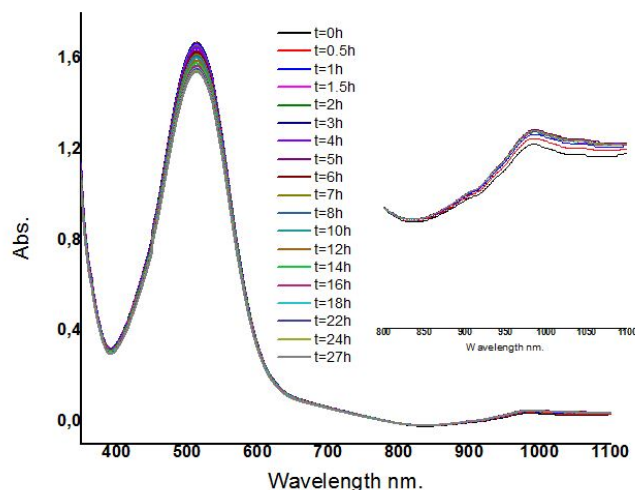


Σχήμα 131. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **12** ($C=5 \cdot 10^{-6}$ M)/CdTe A-F (40 μ M)/AscOH ($C=0.1$ M)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

Η μέγιστη απόδοση που παρατηρείται με την κβαντική τελεία D με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων με απόδοση που φτάνει τα 9342 TON. Μεταβλήθηκε επίσης η συγκέντρωση του συμπλόκου (10^{-4} M , 10^{-6} M) όπου φαίνεται ότι η καταλυτική αποδοτικότερη συγκέντρωση τόσο σε TON όσο και σε TOF του υδρογόνου που παράγεται είναι η $5 \cdot 10^{-6}$ M και μεταβλήθηκαν οι συγκεντρώσεις των δοτών ηλεκτρονίων όπως και στα υπόλοιπα σύμπλοκα, παρουσιάζεται στον Πίνακα S5 ότι δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την παραγωγή του υδρογόνου.

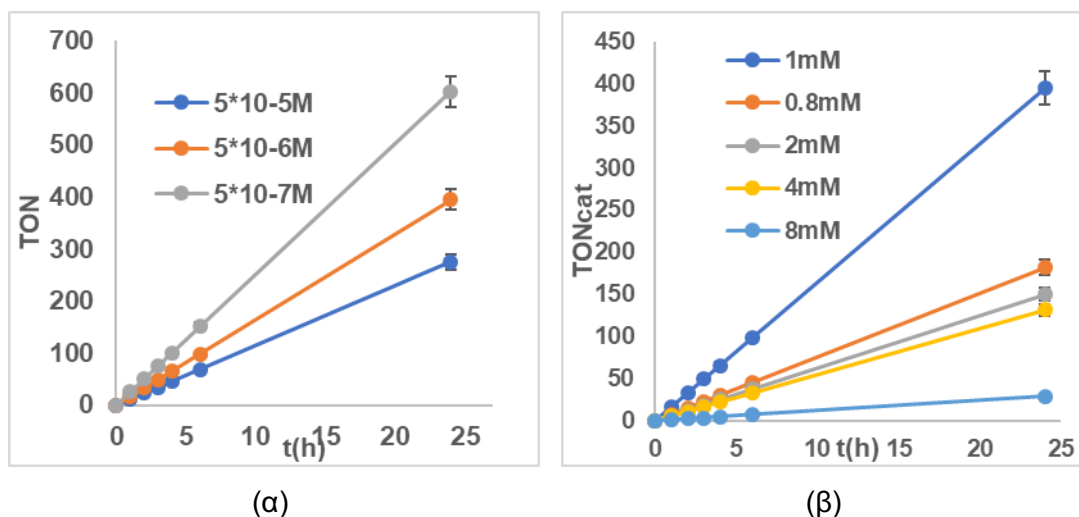
7.5.2. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **13**

Η σταθερότητα του συμπλόκου **13** σε διάλυμα DMF διερευνήθηκε για 27 ώρες και φαίνεται ότι το σύμπλοκο **13** μένει πρακτικά σταθερό.



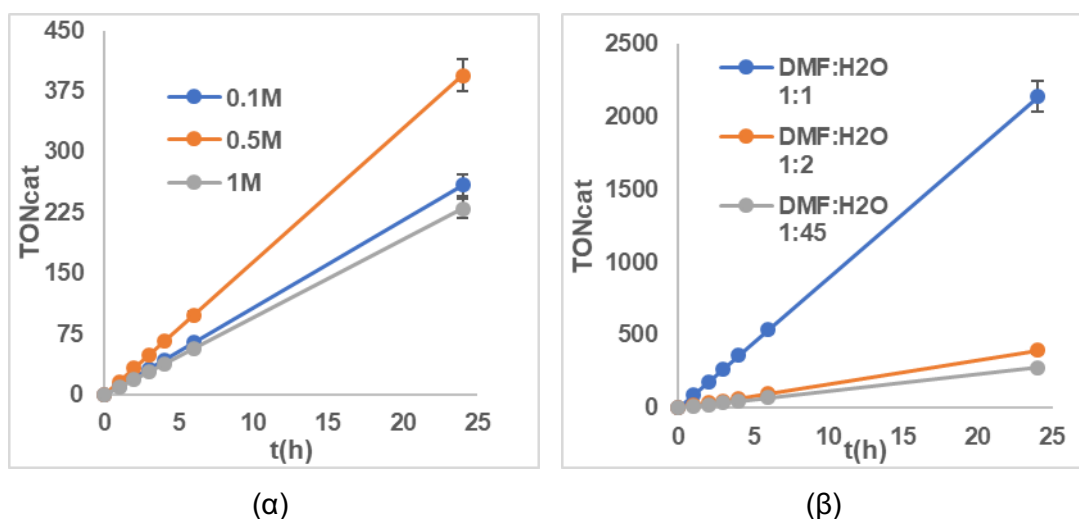
Σχήμα 132. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **13** ($C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

Πλήρης διερεύνηση της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου **13** έλαβε χώρα, με χρήση της φλουορεσκείνης ως φωτοευαισθητοποιητή, του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H₂O: DMF σε pH=10.55, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο σύστημα ανά μία διατηρώντας τα υπόλοιπες συγκεντρώσεις σταθερές. Δεν υπήρξε παραγωγή υδρογόνου όταν το σύστημα δοκιμάστηκε θερμικά αλλά και τα συστατικά ανά δύο. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις του καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους, σε ένα διάλυμα φλουορεσκείνης (1 mM), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 133α), μπορέσαμε να βρούμε την επίδραση της συγκεντρώσεως του καταλύτη στην απόδοση του συστήματος. Η συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-7} M$ του συμπλόκου αποδείχθηκε η αποδοτικότερη για το σύμπλοκο με απόδοση 602.43 TON. Η επίδραση της φλουορεσκείνης επίσης δοκιμάστηκε, σε διάλυμα που περιέχει σύμπλοκο **13** ($5 \cdot 10^{-6} M$), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 133β), με αποδοτικότερη την συγκέντρωση 1mM.



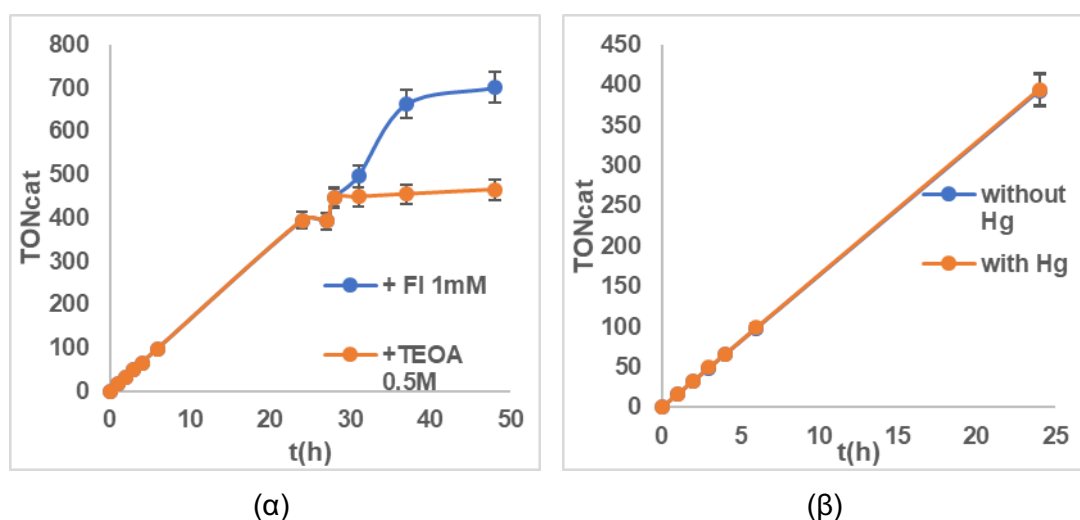
Σχήμα 133. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C= 5 \cdot 10^{-5}M/ 5 \cdot 10^{-6}M/ 5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του TEOA 0.5M παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με τις άλλες που δοκιμάστηκαν. Επίσης η βέλτιστη αναλογία διαλυτών είναι το 1:1 H₂O:DMF, μετά από αλλαγή της αναλογίας διαλυτών και απόδοση 2137.61.



Σχήμα 134. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C= 0.1M/ 0.5M/ 1M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβολήση.

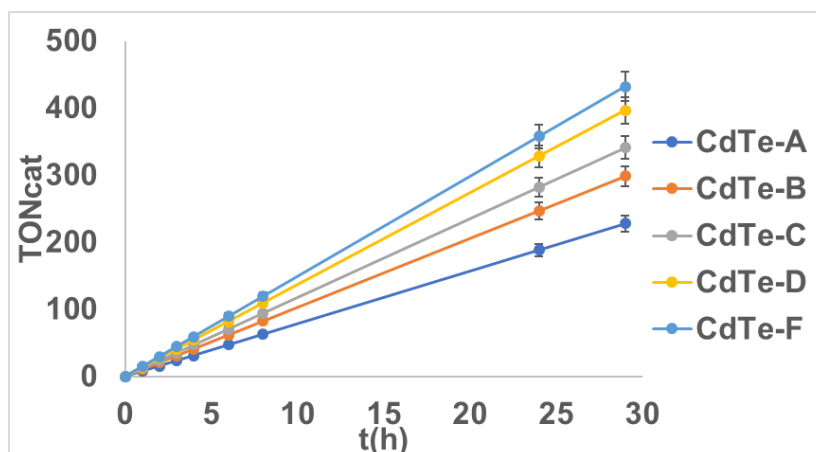
Στην συνέχεια προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M, όπως παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα σύμπλοκα με προσθήκη φλουορεσκεΐνης στο σύστημα συνεχίζεται η καταλυτική του δράση ενώ με προσθήκη TEOA δεν έχουμε ανάλογη απόκριση. Με προσθήκη Hg, παρατηρήθηκε ότι η καταλυτική δράση του συμπλόκου δεν εμποδίζεται με την προσθήκη Hg και φαίνεται ότι ο καταλύτης δρα ομογενώς.



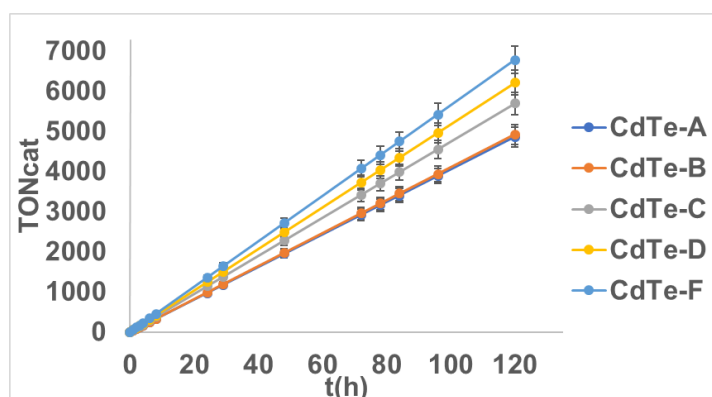
Σχήμα 135. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C = 0.5 M$)/ DMF: H_2O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA ($C = 0.5 M$)/ DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση με και χωρίς προσθήκη Hg.

Με φασματοσκοπικές μελέτες των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου για το σύμπλοκο **13** έδειξαν τα ίδια αποτελέσματα όπως και στα προηγούμενα σύμπλοκα. (Σχήμα S27, S28, S29)

Το σύμπλοκο **13** εξετάσθηκε και με κβαντικές τελείες CdTe ως φωτοευαισθητοποιητή σε δύο διαφορετικές συνθήκες pH με δύο διαφορετικούς δότες ηλεκτρονίων (TEOA pH= 10.55, AscOH= 4.5).



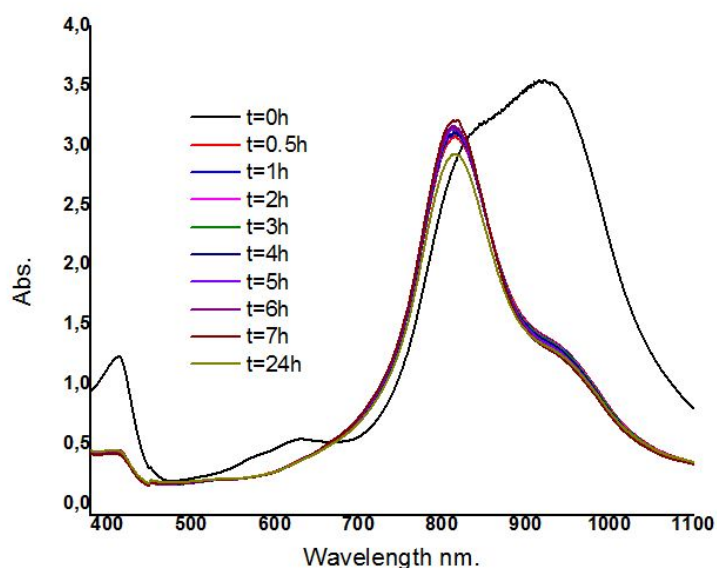
Σχήμα 136. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$)/CdTe A-F (40 μM)/TEOA ($C=0.5M$)/DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.



Σχήμα 137. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **13** ($C=5 \cdot 10^{-6} M$)/CdTe A-F (40 μM)/AscOH ($C=0.1M$)/DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

Η μέγιστη απόδοση παρατηρείται με την κβαντική τελεία F με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων με απόδοση που φτάνει τα 6782.34 TON και επίσης παρατηρείται μια σχέση μεγέθους κβαντικής τελείας και απόδοσης όπως έχει ήδη προαναφερθεί. Με αλλαγή της συγκεντρώσεως του καταλύτη **13** ($10^{-4} M$, $10^{-6} M$) όπου φαίνεται ότι η αποδοτικότερη συγκέντρωση σε TON του υδρογόνου που παράγεται είναι η $5 \cdot 10^{-6} M$ ενώ μεταβάλλοντας την συγκέντρωση των δοτών ηλεκτρονίων όπως και στα υπόλοιπα σύμπλοκα, παρουσιάζεται στον Πίνακα S5 ότι δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την παραγωγή του υδρογόνου.

7.5.3. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **14**

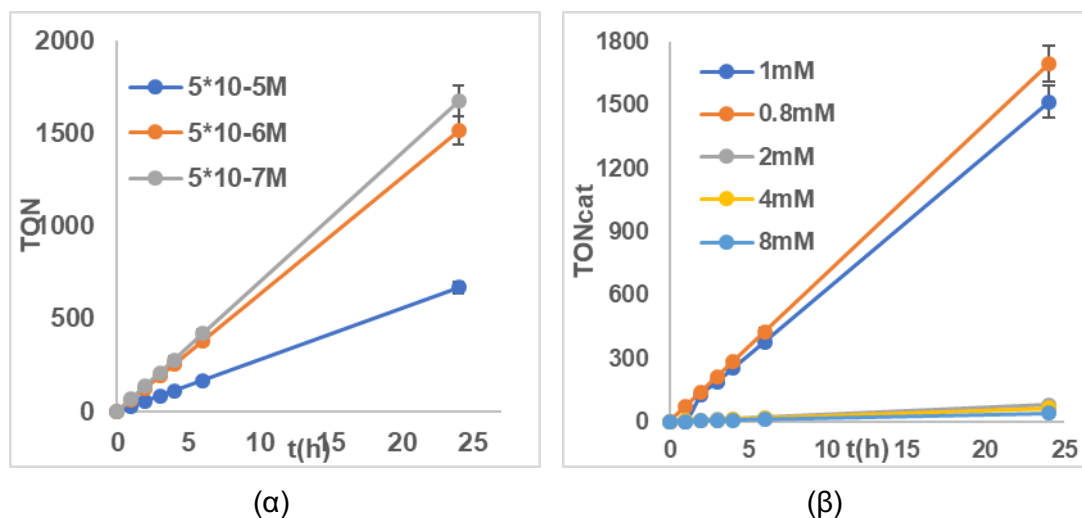


Σχήμα 138. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **14** ($C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

Το σύμπλοκο **14** μελετήθηκε φασματοσκοπικά σε DMF και φαίνεται εμφανώς η επίδρασή που έχει η 2-αμινοθειφαινόλη και η μετατροπή της από την μονοπρωτονιωμένη στην διπρωτονιομένη μορφή της.

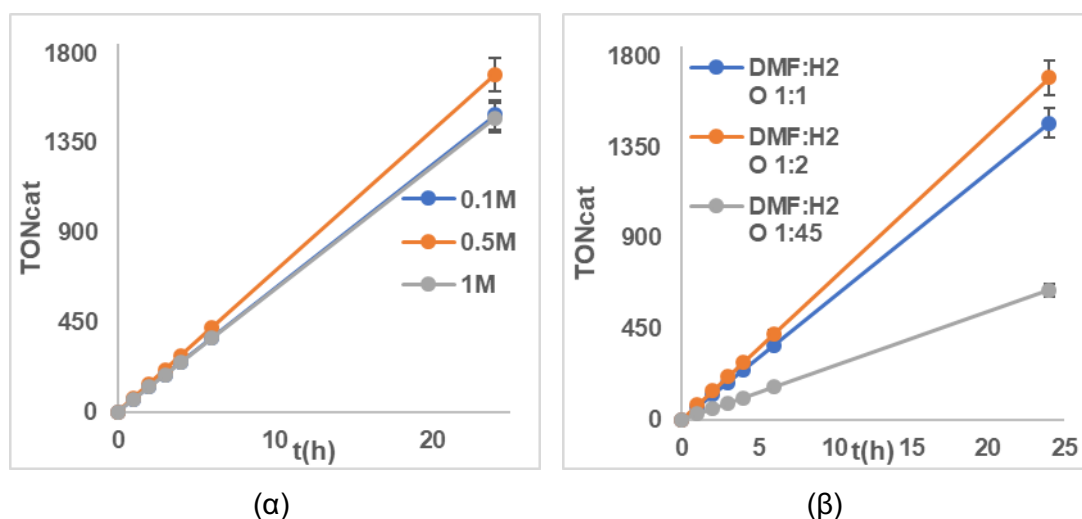
Το σύμπλοκο **14** εξετάσθηκε όπως και τα υπόλοιπα σύμπλοκα σε σύστημα, με χρήση της φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαίσθητοποιητή, του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H_2O : DMF σε $pH=10.55$, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο σύστημα ανά μία διατηρώντας τα υπόλοιπες συγκεντρώσεις σταθερές, ενώ υπήρξε παραγωγή υδρογόνου όταν το σύστημα δοκιμάστηκε θερμικά αλλά και τα συστατικά ανά δύο. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως πραγματοποιώντας μια σταδιακή αύξηση της συγκεντρώσεως του καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους, σε ένα διάλυμα φλουορεσκεΐνης (1 mM), TEOA (0.5 M) σε H_2O : DMF 2:1 (Σχήμα 139α), μπορέσαμε να βρούμε την επίδραση της συγκεντρώσεως του καταλύτη στην απόδοση του συστήματος. Η συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-7} M$ του συμπλόκου αποδείχθηκε η αποδοτικότερη για το σύμπλοκο με απόδοση 1675.68 TON. Η επίδραση της φλουορεσκεΐνης επίσης δοκιμάστηκε, σε

διάλυμα που περιέχει σύμπλοκο **14** ($5 \cdot 10^{-6}$ M), TEOA (0.5 M) σε H₂O: DMF 2:1 (Σχήμα 139β), με αποδοτικότερη την συγκέντρωση 0.8mM.



Σχήμα 139. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C= 5 \cdot 10^{-5}M/ 5 \cdot 10^{-6}M/ 5 \cdot 10^{-7}M$)/ φλουορεσκεΐνη (1 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM/ 1 mM/ 2 mM/ 4 mM/ 8 mM)/ TEOA ($C=0.5M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

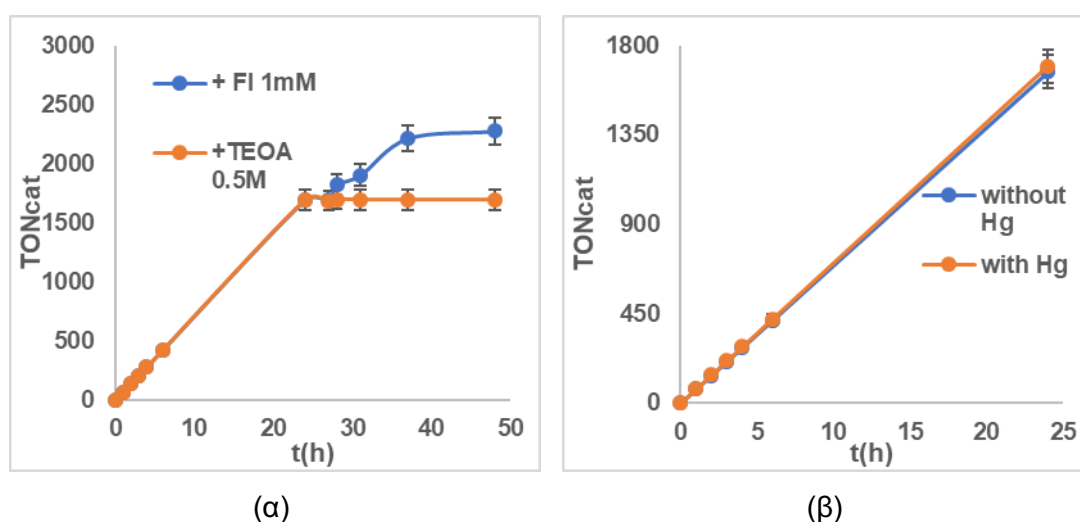
Μελετήθηκε επίσης η επιδράσεως τόσο της συγκεντρώσεως του TEOA όσο και της αναλογίας διαλυτών στην καταλυτική δράση του συστήματος Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του TEOA 0.5 M παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με τις άλλες που δοκιμάστηκαν. Επίσης η βέλτιστη αναλογία διαλυτών είναι το 2:1 H₂O:DMF, μετά από αλλαγή της αναλογίας διαλυτών.



Σχήμα 140. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$)/ φλουορεσκεΐνη (0.8 mM)/ TEOA ($C= 0.1 M/ 0.5 M/ 1 M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C=$

$5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) / φλουορεσκεΐνη (0.8 mM) / TEOA ($C=0.5 \text{ M}$) / DMF: H_2O ($1:1/ 1:2/ 1:45$), μετά από 24h ακτινοβολήση.

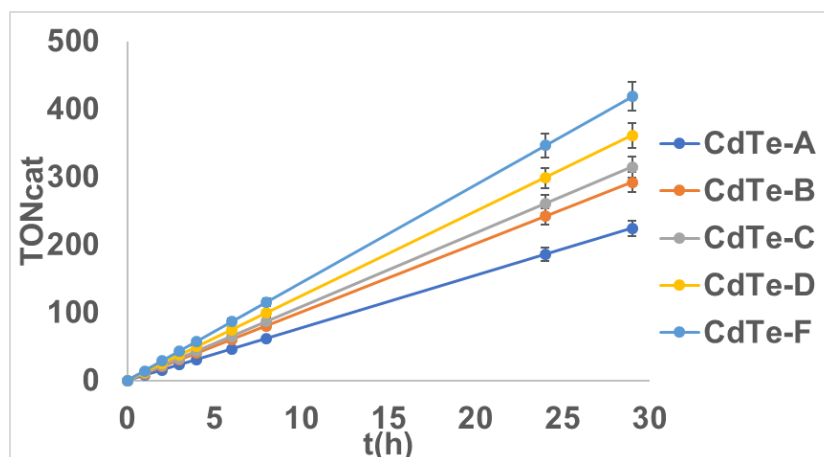
Στην συνέχεια προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων φωτοευαίσθητοποιητή φλουορεσκεΐνης 1 mM και TEOA 0.5M , με σκοπό την διερεύνηση αν το TEOA ή η φλουορεσκεΐνη καταστρέφονται στο σύστημα. Όπως παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα σύμπλοκα με προσθήκη φλουορεσκεΐνης στο σύστημα συνεχίζεται η καταλυτική του δράση ενώ με προσθήκη TEOA δεν έχουμε ανάλογη απόκριση. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η καταλυτική δράση του συμπλόκου δεν εμποδίζεται με την προσθήκη Hg στο σύστημα και το σύμπλοκο δρα ομογενώς.



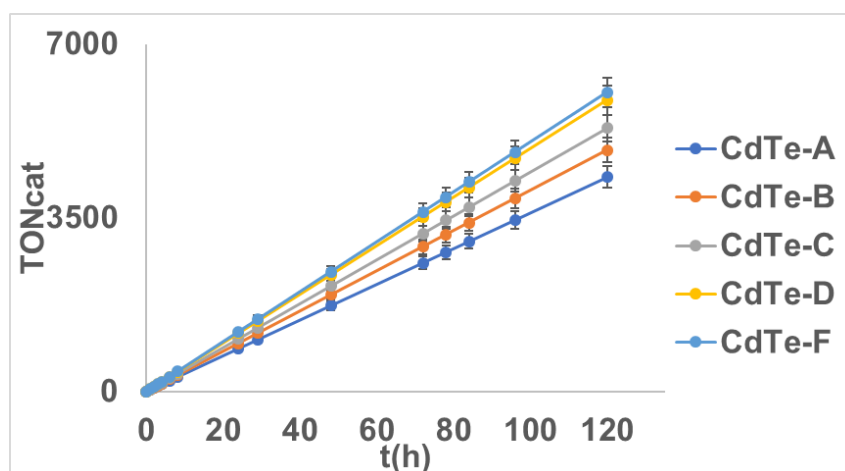
Σχήμα 141. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C= 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / TEOA ($C= 0.5\text{M}$) / DMF: H_2O ($1:2$), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 0.8 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C= 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) / φλουορεσκεΐνη (0.8 mM) / TEOA ($C=0.5\text{M}$) / DMF: H_2O ($1:2$), μετά από 24h ακτινοβολήση με και χωρίς προσθήκη Hg.

Με φασματοσκοπικές μελέτες των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου συνεχίστηκε η μελέτη της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου **14** όπου παρατηρούμε ότι το σύστημα, εκτός από την φλουορεσκεΐνη που καταστρέφεται υπό ακτινοβολήση όπως προαναφέρθηκε, το σύμπλοκο ως καταλύτης παραμένει σχετικά σταθερός και υπό ακτινοβολήση και στο σκοτάδι. (Σχήμα S30, S31, S32)

Το σύμπλοκο **14** εξετάσθηκε και με κβαντικές τελείες CdTe ως φωτοευαισθητοποιητή όπως και τα προηγούμενα σύμπλοκα με παρόμοια αποτελέσματα όπως το σύμπλοκο **13** δηλαδή παρατηρείται με αύξηση του μεγέθους της κβαντικής τελείας αύξηση στην απόδοση του συστήματος.



Σχήμα 142. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C=5 \cdot 10^{-6} M$)/CdTe A-F (40 μM)/TEOA ($C=0.5 M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.



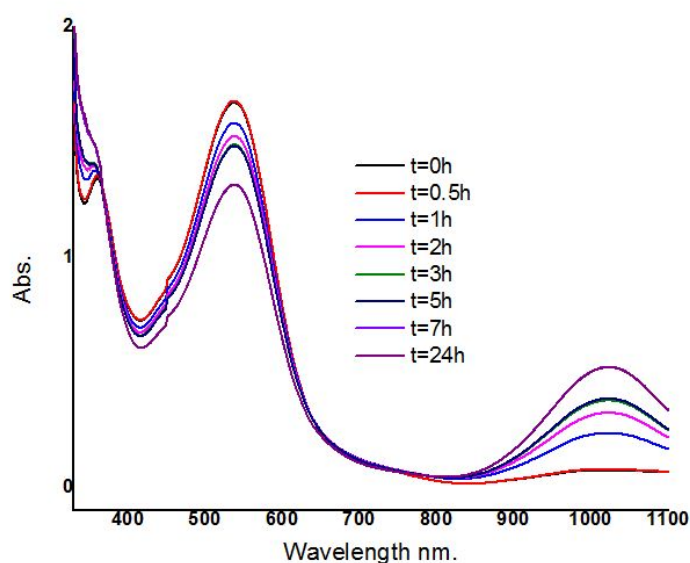
Σχήμα 143. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **14** ($C=5 \cdot 10^{-6} M$)/CdTe A-F (40 μM)/AscOH ($C=0.1 M$)/ DMF: H₂O (1:2), μετά από 120h ακτινοβολήση.

Η μέγιστη απόδοση παρατηρείται με την κβαντική τελεία F με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων με απόδοση που φτάνει τα 6024.8 TON. Με αλλαγή της συγκεντρώσεως του καταλύτη **14** ($10^{-4} M$, $10^{-6} M$) όπου φαίνεται ότι η

καταλυτική αποδοτικότερη συγκέντρωση τόσο σε TON όσο και σε TOF του υδρογόνου που παράγεται είναι η $5 \cdot 10^{-6} M$. Με μεταβολή της συγκεντρώσεως των δοτών ηλεκτρονίων όπως και στα υπόλοιπα σύμπλοκα, παρουσιάζεται στον Πίνακα S5 ότι δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την παραγωγή του υδρογόνου.

7.5.4. Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **15**

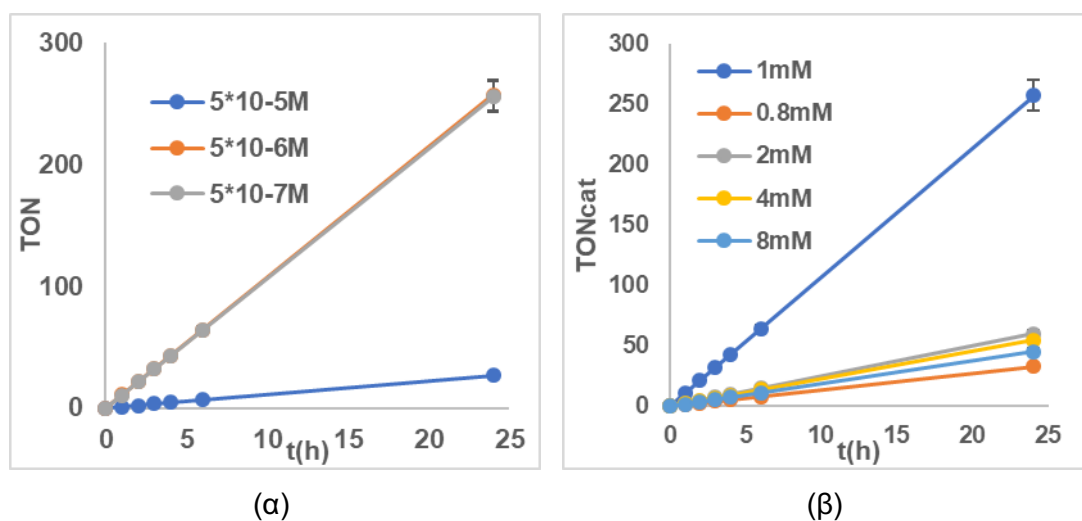
Το σύμπλοκο **15** λόγω της διόνης σε DMF παρουσιάζει μειωμένη σταθερότητα για 24 ώρες σε DMF.



Σχήμα 144. Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **15** ($C = 2,90 \cdot 10^{-4} M$) σε DMF με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

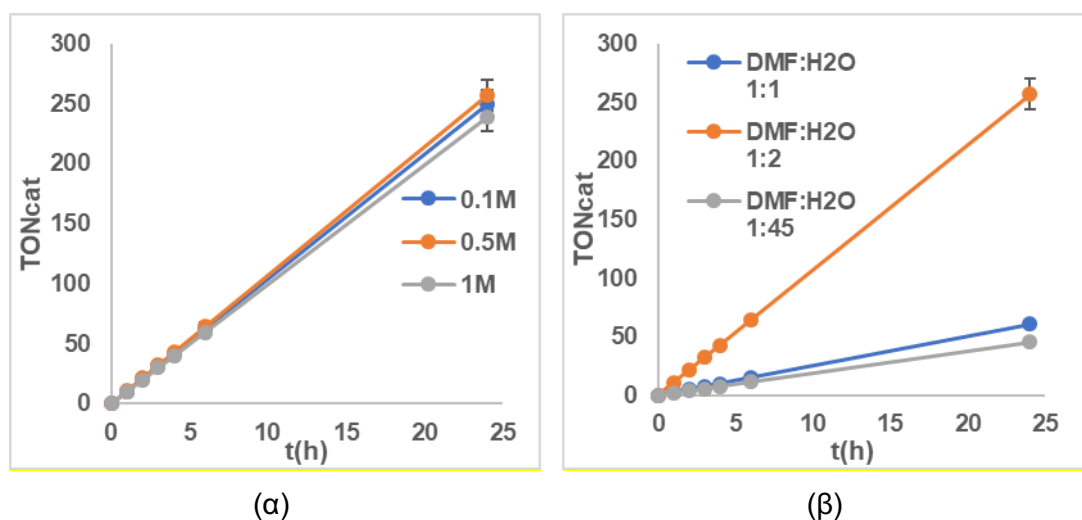
Η καταλυτικής δράση του συμπλόκου **15** μελετήθηκε εκτενώς, με χρήση της φλουορεσκείνης ως φωτοευαίσθητοποιητή, του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε σύστημα διαλυτών H_2O : DMF σε $pH=10.55$, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο σύστημα ανά μία διατηρώντας τα υπόλοιπες συγκεντρώσεις σταθερές. Δεν υπήρξε παραγωγή υδρογόνου όταν το σύστημα δοκιμάστηκε θερμικά αλλά και τα συστατικά ανά δύο. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως πραγματοποιώντας μια σταδιακή αύξηση της συγκεντρώσεως του καταλύτη, διατηρώντας σταθερές τις άλλες παραμέτρους, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-6} M$ του συμπλόκου αποδείχθηκε η αποδοτικότερη για το

σύμπλοκο με απόδοση 257.1 TON. Η επίδραση της φλουορεσκεΐνης δοκιμάστηκε, με αποδοτικότερη την συγκέντρωση 1 mM.



Σχήμα 145. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **15** ($C = 5 \cdot 10^{-5} M / 5 \cdot 10^{-6} M / 5 \cdot 10^{-7} M$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / TEOA ($C = 0.5 M$) / DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **15** ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$) / φλουορεσκεΐνη (0.8 mM / 1 mM / 2 mM / 4 mM / 8 mM) / TEOA ($C = 0.5 M$) / DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση.

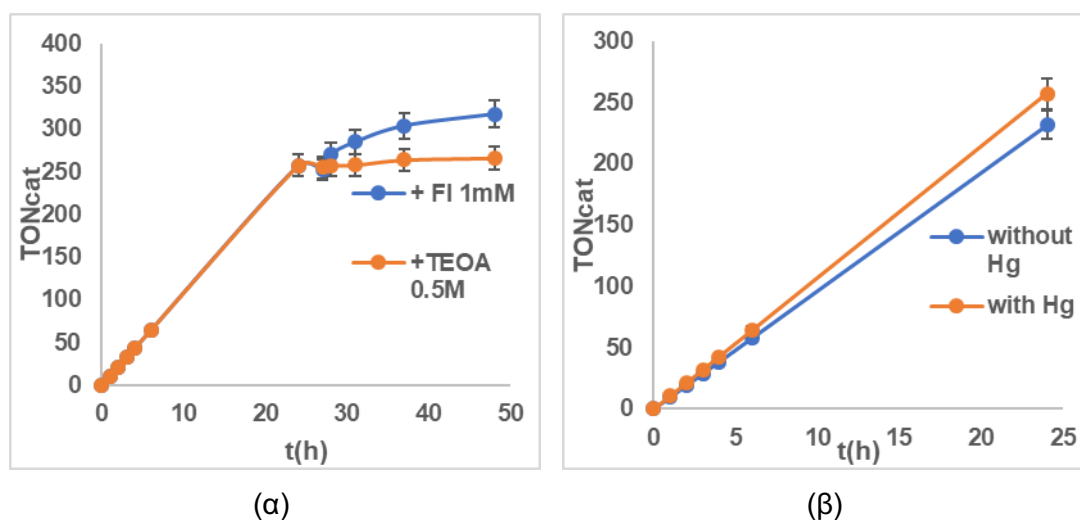
Από το Σχήμα 146α παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του TEOA 0.5M παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση αλλά χωρίς το TEOA να παίζει ιδιαίτερο ρόλο στην απόδοση του συστήματος. Επίσης η βέλτιστη αναλογία διαλυτών είναι το 2:1 H_2O :DMF, μετά από αλλαγή της αναλογίας διαλυτών.



Σχήμα 146. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **15** ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / TEOA ($C = 0.1 M / 0.5 M / 1 M$) / DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβολήση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **15** ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / TEOA ($C = 0.5 M$) / DMF: H_2O (1:1 / 1:2 / 1:45), μετά από 24h ακτινοβολήση.

$6M$) / φλουορεσκεΐνη (1 mM) / TEOA ($C=0.5M$) / DMF: H_2O (1:1/ 1:2/ 1:45), μετά από 24h ακτινοβόληση.

Στην συνέχεια προσθήκη φρέσκων διαλυμάτων φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνης 1mM και TEOA 0.5M. Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης στο σύστημα συνεχίζεται η καταλυτική του δράση ενώ με προσθήκη TEOA η απόδοση συνεχίζει να μειώνεται. Με προσθήκη Hg, παρατηρήθηκε ότι η καταλυτική δράση του συμπλόκου παραμένει ίδια και το σύμπλοκο 15 φαίνεται να δρα ομογενώς.



Σχήμα 147. α) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **15** ($C= 5 \cdot 10^{-6}M$) / Φλουορεσκεΐνη (1 mM) / TEOA ($C= 0.5 M$) / DMF: H_2O (1:2), και προσθήκη φλουορεσκεΐνης 0.8 mM και TEOA 0.5M μετά από 24h ακτινοβόληση. β) Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συστημάτων **15** ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$) / Φλουορεσκεΐνη (0.8 mM) / TEOA ($C=0. 5M$) / DMF: H_2O (1:2), μετά από 24h ακτινοβόληση με και χωρίς προσθήκη Hg.

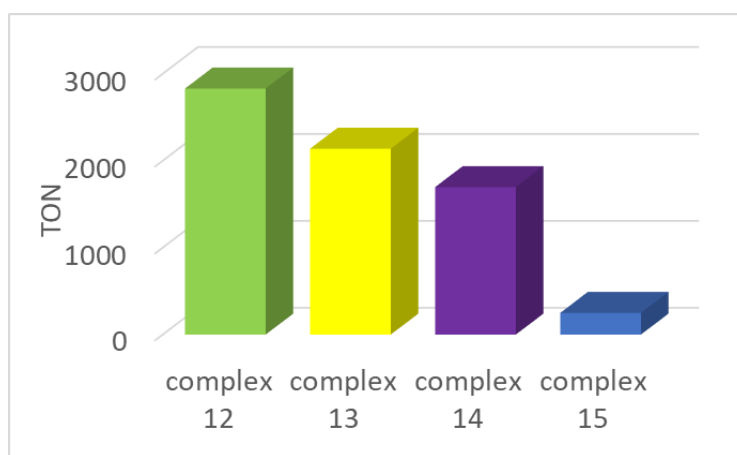
Με φασματοσκοπικές μελέτες των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου συνεχίστηκε η μελέτη της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου **15** όπου παρατηρούμε ότι το σύστημα, εκτός από την φλουορεσκεΐνη που καταστρέφεται υπό ακτινοβόληση, το σύμπλοκο ως καταλύτης φαίνεται να επηρεάζεται χωρίς όμως να καταστρέφεται από τα συστατικά του συστήματος. (Σχήμα S33, S34, S35).

Το σύμπλοκο **15** εξετάσθηκε και με κβαντικές τελείες CdTe ως φωτοευαισθητοποιητή όπως και τα προηγούμενα σύμπλοκα, αλλά δεν

παρήγαγε υδρογόνο όπως τα προηγούμενα σύμπλοκα με χρήση δύο δοτών ηλεκτρονίων, ασκορβικού οξέος και ΤΕΟΑ.

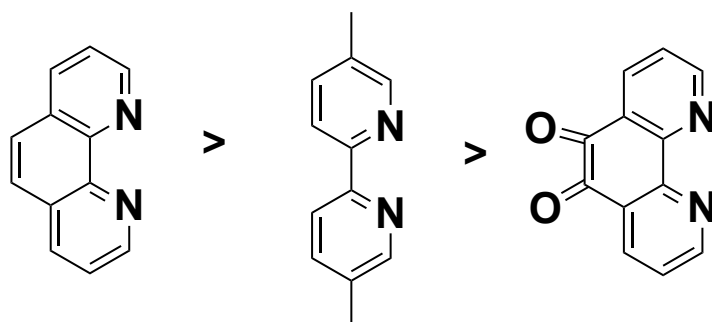
7.5.5. Σύγκριση καταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας IV

Για την σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν τα αποδοτικότερα συστήματα των συμπλόκων με φωτοευαισθητοποιητή την φλουορεσκεΐνη.



Σχήμα 148. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή.

Με κοινό υποκαταστάτη την 2-υδρόξυθειφαινόλη μπορούμε να συγκρίνουμε τα σύμπλοκα **12**, **13** και **15** και με βάση τα καταλυτικά πειράματα προτείνουμε μία αυξανόμενη σειρά καταλυτικής δράσης των διιμινικών υποκαταστατών στα διπυρηνικά σύμπλοκα:

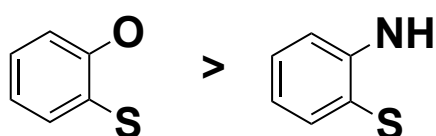


Σχήμα 149. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Η σειρά που προτείνουμε για τα διπυρηνικά σύμπλοκα ταυτίζεται με αυτή που προτείνουμε για τα διαμινικά σύμπλοκα της κατηγορίας III όπου υποθέσαμε ότι

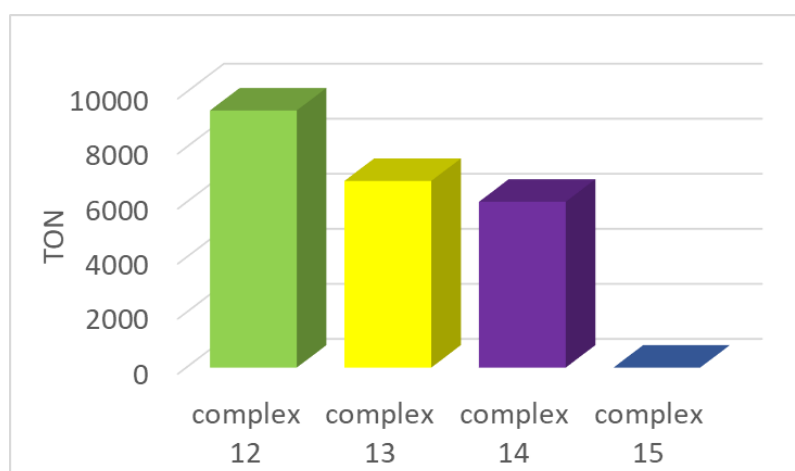
οφείλεται στο ηλεκτρονιακό νέφος και στην έλξη των ηλεκτρονίων ανάλογα τον διιμινικό υποκαταστάτη.

Ενώ με κοινό υποκαταστάτη την διπυριδίνη μπορούμε να συγκρίνουμε τα σύμπλοκα **13** και **14** και να εξάγουμε μία αυξανόμενη σειρά καταλυτικής δράσης των θειολικών υποκαταστατών στα διπυρηνικά σύμπλοκα:

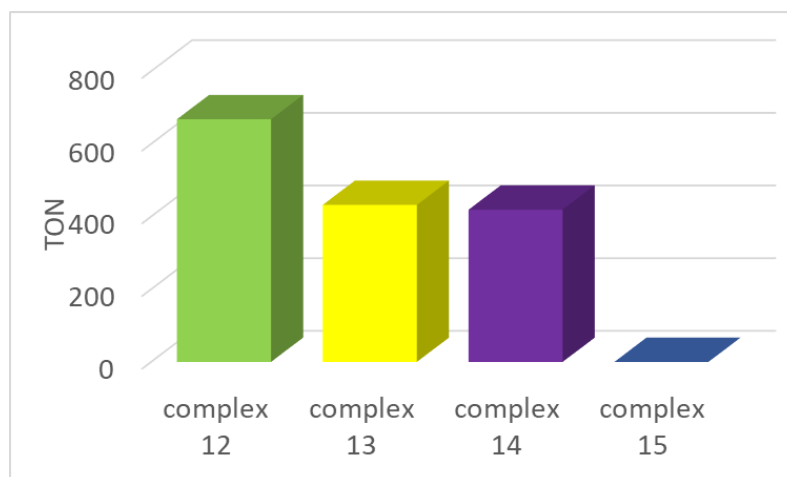


Σχήμα 150. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Επίσης με βάση τα ανωτέρω πειράματα με χρήση των κβαντικών τελειών ως φωτοευαίσθητοποιητή παρουσιάζονται δύο συγκριτικά διαγράμματα το Σχήμα 151 με χρήση του AscOH ως δότη ηλεκτρονίων και το Σχήμα 152 με χρήση του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων.



Σχήμα 151. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων.



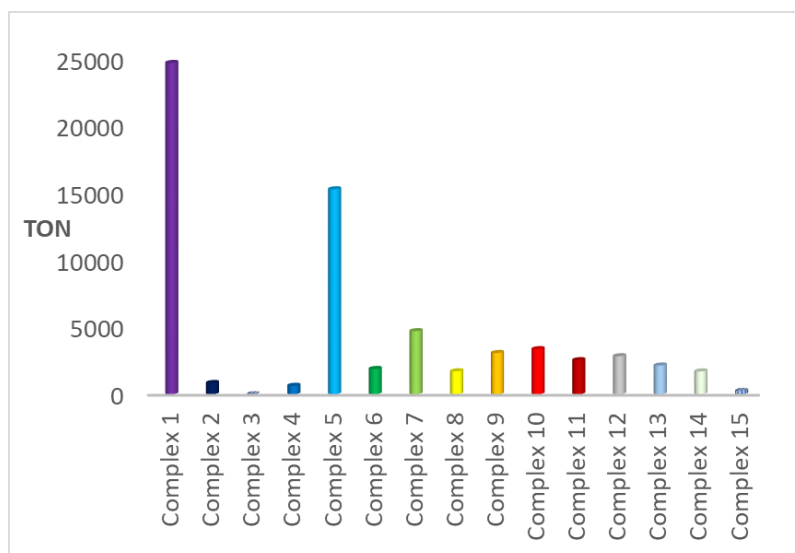
Σχήμα 152. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με TEOA ως δότη ηλεκτρονίων.

Παρόμοια σειρά στην καταλυτική δράση όπως και με την φλουορεσκεΐνη αποκαλύπτουν τα διαγράμματα 151 και 152. Γεγονός που συνάγει με τον άνω ισχυρισμό για τη σχέση υποκαταστατών και καταλυτικής απόδοσης.

7.6. Σύγκριση Φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των συμπλόκων

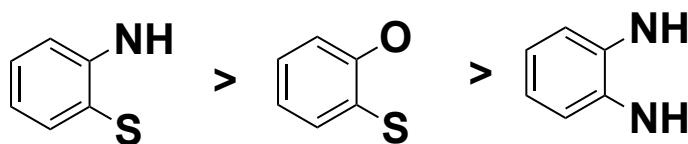
Στον Πίνακα S5 φαίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα όλων των μελετών που έγινα με τα σύμπλοκα ως καταλύτες στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Κάθε πείραμα είναι ο μέσος όρος τριών πειραμάτων και δεν αποτελεί αυτοτελές αποτέλεσμα.

Συγκρίνοντας την καταλυτική δράση των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν τα αποδοτικότερα συστήματα των συμπλόκων με φωτοευαίσθητοποιητή την φλουορεσκεΐνη και παρουσιάζονται τα αποδοτικότερα συστήματα στο Σχήμα 153.



Σχήμα 153. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή.

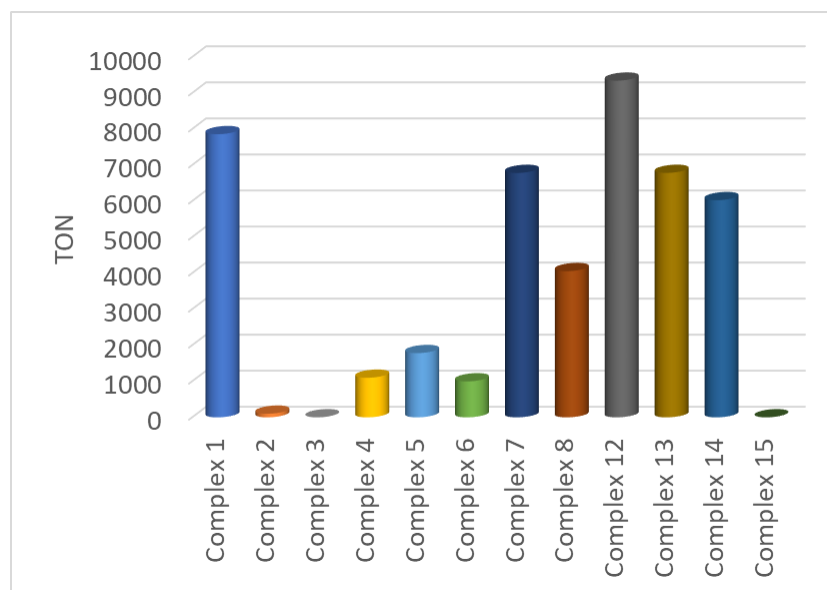
- Αρχικά οι παρατηρήσεις με βάση τα καταλυτικά πειράματα παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο 1 δρα ως πιο αποδοτικός καταλύτης με την χρήση της φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαισθητοποιητής με απόδοση 24686.10
- Τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα (1 -11) φαίνεται να είναι αποδοτικότεροι καταλύτες ως προς την παραγωγή του υδρογόνου φωτοκαταλυτικά σε σχέση με τα διπυρηνικά σύμπλοκα (12-15).
- Οι συγκρίσεις των διμινικών υποκαταστατών παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα συγκριτικά διαγράμματα των κατηγοριών.
- Μελετώντας τα σύμπλοκα όσον αφορά το μέρος του θειολικού διαμινικού υποκαταστάτη προτείνουμε μία αυξανόμενη σειρά καταλυτικής δράσης των θειολικών υποκαταστατών στα διπυρηνικά σύμπλοκα:



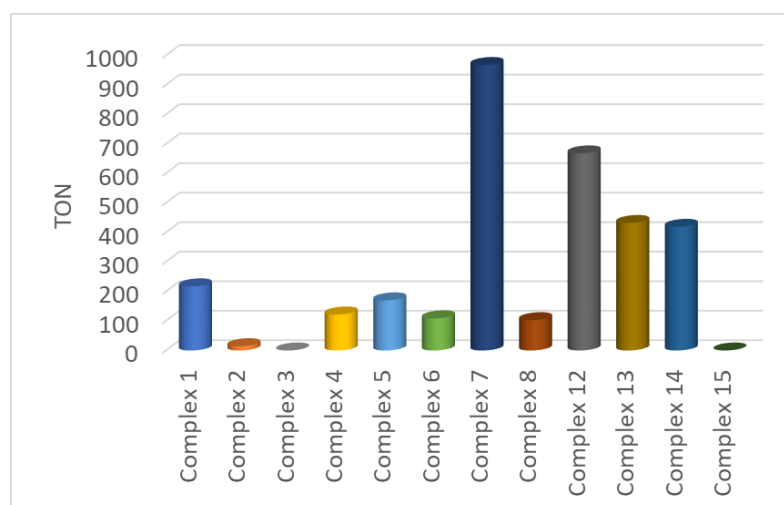
Σχήμα 154. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Επίσης με βάση τα ανωτέρω πειράματα με χρήση των κβαντικών τελειών ως φωτοευαισθητοποιητή παρουσιάζονται δύο συγκριτικά διαγράμματα το Σχήμα

155 με χρήση του AscOH ως δότη ηλεκτρονίων και το Σχήμα 156 με χρήση του TEOA ως δότη ηλεκτρονίων.



Σχήμα 155. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με ασκορβικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων.



Σχήμα 156. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I με Cd-Te TGA coated quantum dots ως φωτοευαίσθητοποιητή και με TEOA ως δότη ηλεκτρονίων.

Όσον αφορά την καταλυτική δράση με χρήση των κβαντικών τελειών ως φωτοευαίσθητοποιητές παρατηρείται μια μεγάλη αλλαγή σε σχέση με τα συμπεράσματα που εκλάβαμε κατά τα πειράματα με την φλουορεσκεΐνη ότι τα διπυρηνικά σύμπλοκα είναι πιο δραστικά σε σχέση με τα μονοπυρηνικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

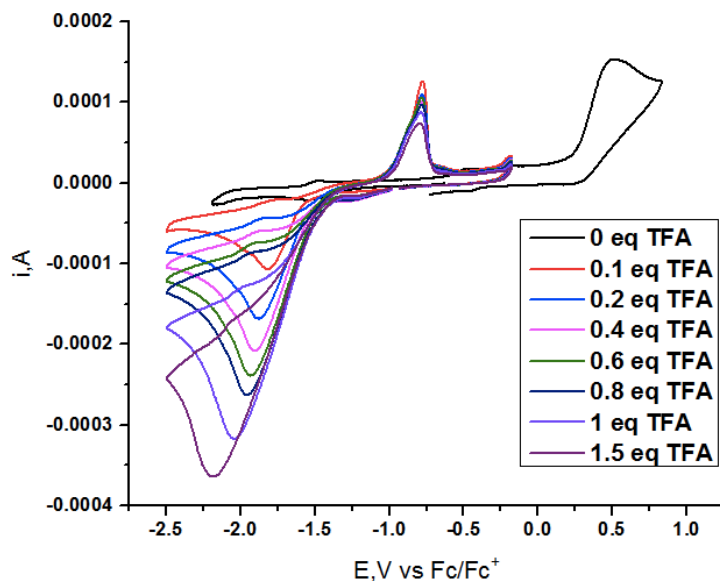
8.1. Εισαγωγή στις Ηλεκτροκαταλυτικές Μελέτες των συμπλόκων

Το τριφθοροξικό οξύ (TFA; $pK_a = 6.0$ σε DMF) χρησιμοποιήθηκε ως δότης πρωτονίων στα πειράματα ηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου με τα σύμπλοκα ως καταλύτες. Η προσθήκη ισοδυνάμων TFA οδηγούσαν στην εμφάνιση καταλυτικών κυμάτων σε πιο καθοδικά δυναμικά σε σχέση με τα κύματα που εμφανίζονται στα κυκλικά βολταμμογραφήματα των συμπλόκων. Σε κάθε σύμπλοκο εκτός από τα κυκλικά βολταμμογραφήματα με την προσθήκη οξέος διεξήχθησαν και πειράματα αλλαγής της ταχύτητας σάρωσης σε διαλύματα με το σύμπλοκο αλλά και bulk electrolysis με σκοπό τον υπολογισμό των TOF (s^{-1}) της ηλεκτροκαταλύσεως. Επίσης διεξήχθησαν στα σύμπλοκα **1-3** θεωρητικοί υπολογισμοί για την εύρεση του μηχανισμού δράσης τους ως προς την παραγωγή υδρογόνου που θα παρουσιαστούν κατά την διδακτορική διατριβή της κα. Δρόσου Μαρίας. Τέλος, φασματοσκοπικά μελετήθηκε η δράση των συμπλόκων με λήψη φασμάτων των συμπλόκων με προσθήκη οξέος με σκοπό την προσομοίωση του συστήματος και την διερεύνηση του μηχανισμού δράσης τους.

8.2. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας I

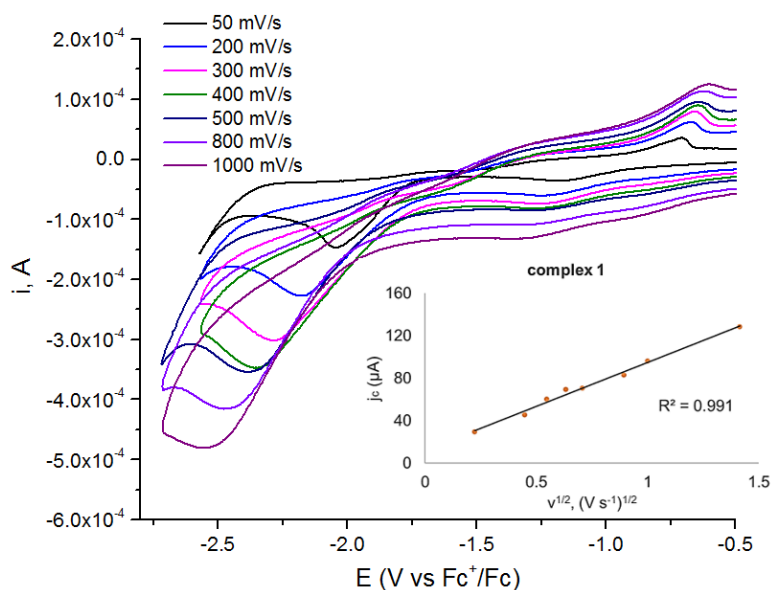
8.2.1. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **1**

Το σύμπλοκο **1** διερευνήθηκε σε σχέση με τη δραστικότητά του για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή H_2 (Σχήματα 157, 158, 159, 160). Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα ελήφθησαν σε διαλύματα DMF χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα. Η προσθήκη 0,1 έως 1,5 ισοδυνάμων τριφθοροξικού οξέος ως πηγή πρωτονίου στο σύμπλοκο **1** ($pK_a = 6,0$ σε DMF) είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο κυμάτων αναγωγής με διαφορετική απόκριση ρεύματος (Σχήμα 157).[1]



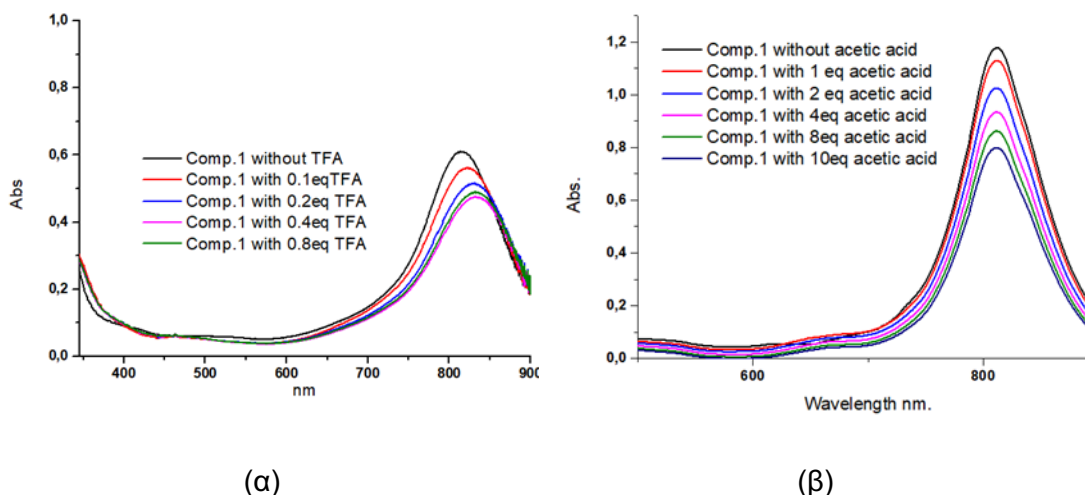
Σχήμα 157. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **1** (0.5 mM) σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA ως δότη πρωτονίων (0-1.5 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα σαν ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.[1]

Δεν παρατηρείται αύξηση ρεύματος για την κορυφή στα -1,25 V ενώ διαδοχική αύξηση ρεύματος παρατηρείται στα -1,85 V με αυξανόμενη συγκέντρωση ισοδυναμών οξέων, υποδηλώνοντας ότι αυτή η κορυφή αντιστοιχεί στο σχηματισμό του καταλυτικής ενεργού είδους. Προκειμένου να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των ηλεκτροκαταλυτών, προσδιορίζονται οι συχνότητες κύκλου εργασιών (TOF) και το υπερδυναμικό (η) των αντιδράσεων. Οι τιμές i_c / i_p είναι 15,4 στα -1,85 V για το σύμπλοκο **1**, όπου i_c καταλυτικό ρεύμα παρουσία TFA και i_p το μέγιστο ρεύμα απουσία οξέος.



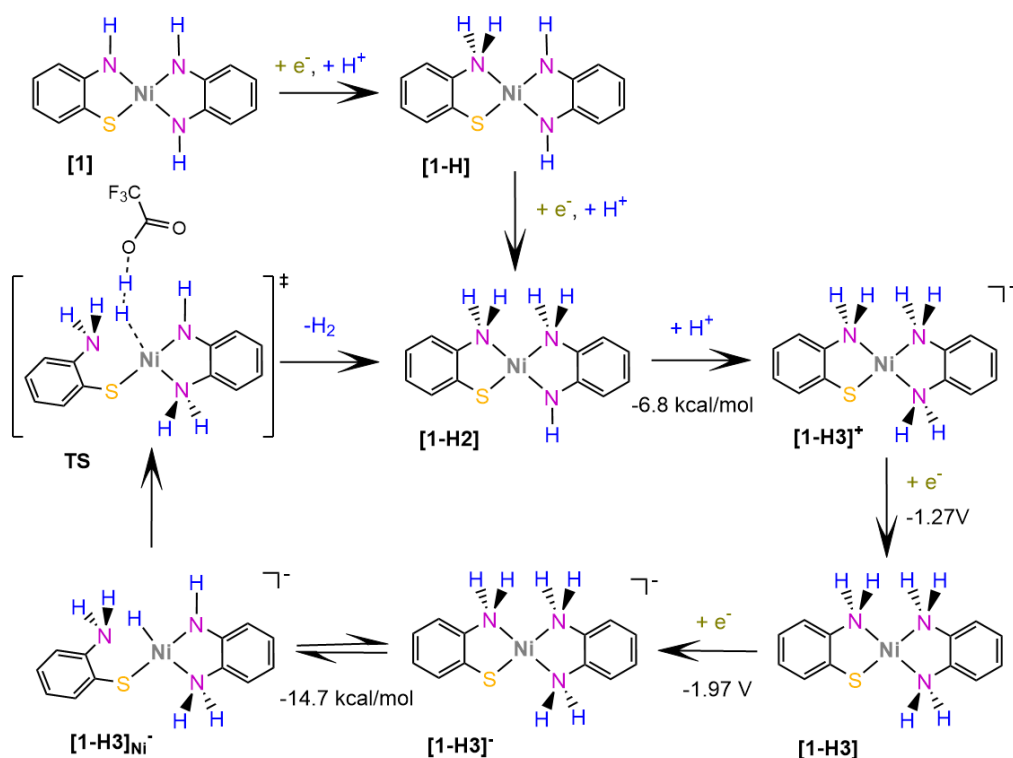
Σχήμα 158. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **1** (0.5 mM) σε DMF με 1.5 eq TFA με $n-Bu_4PF_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σάρωσης (50 mV/s- 1000 mV/s) σαν δότη πρωτονίων TFA (0-1eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ . [1]

Δεδομένου ότι το θερμοδυναμικό δυναμικό που απαιτείται για την αναγωγή του TFA σε DMF εκτιμάται ότι είναι -0.94 V [1,43], το υπερδυναμικό $\eta = | (E_{ref} - E_{cat} / 2) |$ [169] για την αναγωγή των πρωτονίων με το **1** προσδιορίζεται ότι είναι 0,91 V με βάση το δυναμικό του καταλύτη. Επιπλέον, όταν το ηλεκτρόδιο εργασίας μεταφέρθηκε σε διάλυμα οξέος χωρίς τον καταλύτη δεν παρατηρήθηκε ρεύμα, έτσι η δοκιμή έκπλυσης έδειξε ότι για τη κατάλυση δεν ευθύνονται τα προσροφημένα σωματίδια αλλά ο καταλύτης. Τέλος, η γραμμική εξάρτηση του i_c από την τετραγωνική ρίζα του ρυθμού σάρωσης (Σχήμα 158) υποδηλώνει μια ομοιογενή, ελεγχόμενη από διάχυση διαδικασία.[170] Η προσθήκη TFA σε ένα διάλυμα του **1** σε DMF (Σχήμα 159α) μειώνει την ένταση της κορυφής της απορρόφησης στα 811 nm μαζί με μια βαθυχρωμική μετατόπιση. Έτσι, οι αλλαγές που παρατηρούνται στα φάσματα απορρόφησης του **1** κατά την προσθήκη TFA μπορούν να αποδοθούν στην μετατροπή του συμπλόκου από την μονοπρωτονιομένη στην διπρωτονιομένη μορφή. Επιπρόσθετα, η προσθήκη οξικού οξέος (Σχήμα 159β) μειώνει την LLCT με πολύ μικρότερο ρυθμό.



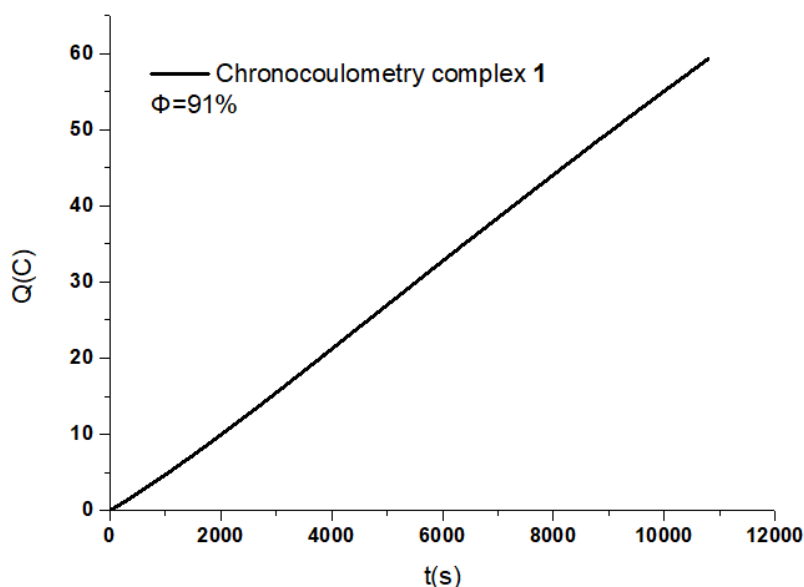
Σχήμα 159. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου 1 με την προσθήκη α. 0- 0.8 eq TFA β. 0- 10 eq Acetic Acid. [1]

Τέλος με την χρήση DFT υπολογισμών που έγιναν από την Δρόσου Μαρία και θα παρουσιαστούν στην διδακτορική της διατριβή προτείνεται ο μηχανισμός δράσης του συμπλόκου 1 ως προς την παραγωγή του υδρογόνου.



Σχήμα 160. Προτεινόμενος μηχανισμός της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου 1 με τη χρήση DFT υπολογισμών. [1]

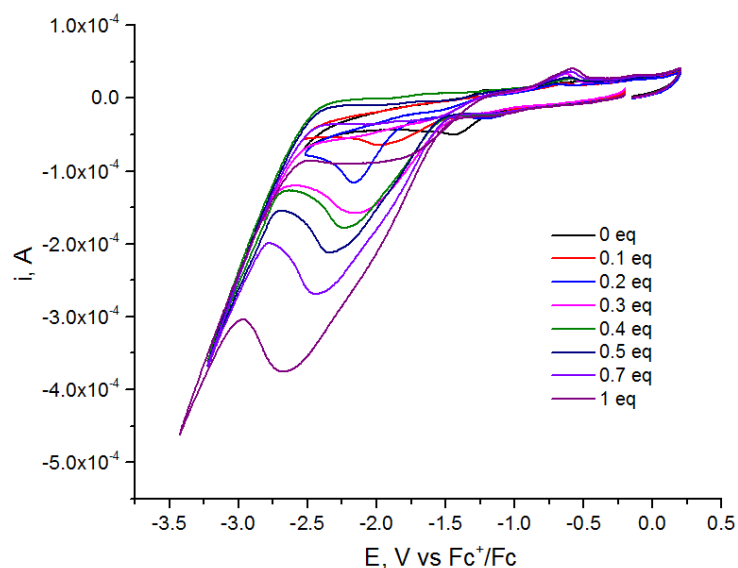
Τέλος έγινε bulk electrolysis με την χρήση της χρονοκουλομετρίας για 3 ώρες με ηλεκτρόδιο γραφίτη (Σχήμα 176) για το σύμπλοκο και τα ΤΟΝ υπολογίσθηκαν 35.27 (TOF= 11.76 h⁻¹), ενώ η φαραντεϊκή απόδοση υπολογίσθηκε στα 91%. Επίσης παρατηρείται μια γραμμική πορεία στην ηλεκτρόλυση γεγονός που υποδεικνύει ότι ο καταλύτης παραμένει σταθερός κατά την παραγωγή του υδρογόνου.



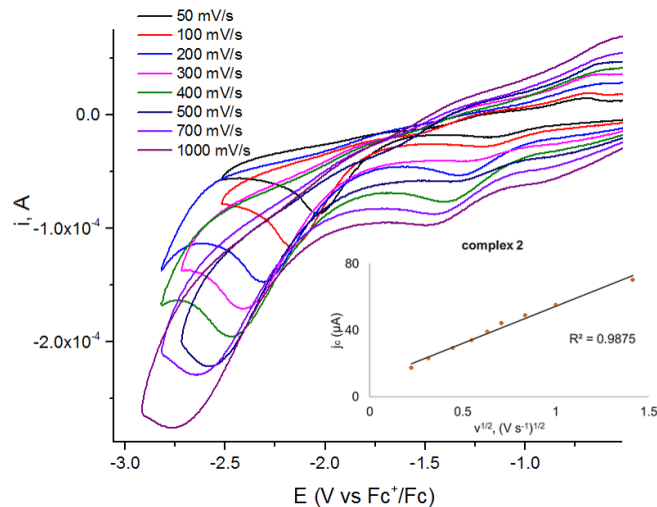
Σχήμα 161. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc⁺) σε διάλυμα του συμπλόκου **1** (10⁻⁴M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.

8.2.2. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **2**

Για το σύμπλοκο **2** ακολουθήθηκε η ίδια πορεία ως προς την μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης του ως προς την παραγωγή του υδρογόνου. Με διαδοχική προσθήκη 1eq TFA ως πηγή πρωτονίου είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός κύματος αναγωγής στα -1,98V (Σχήμα 162).[1] Το καταλυτικό κύμα αντιστοιχεί στο σχηματισμό του καταλυτικώς ενεργού είδους και προκειμένου να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των ηλεκτροκαταλυτών, προσδιορίζονται οι συχνότητες κύκλου εργασιών (TOF) και το υπερδυναμικό (η) των αντιδράσεων. Η σύγκριση της αναλογίας καταλυτικού ρεύματος παρουσία TFA (i_c) προς το μέγιστο ρεύμα απουσία οξέος (i_p) μας δίνει την τιμή των 12,9 στα -1,98V για το σύμπλοκο **2**. (Σχήμα 163).

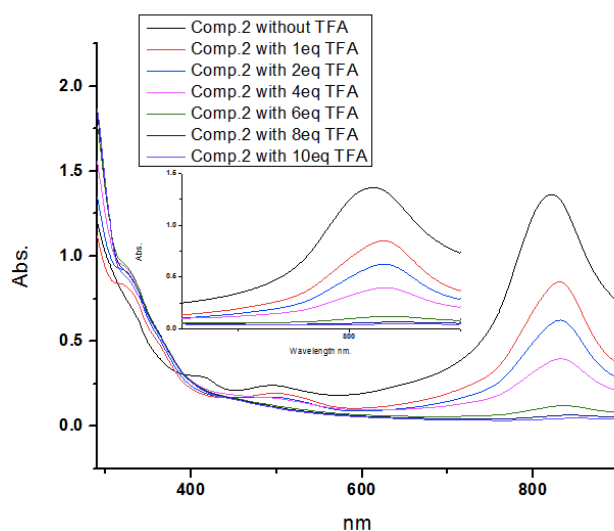


Σχήμα 162. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **2** (0.5 mM) σε DMF με *n*-Bu₄PF₆ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0-1 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc⁺ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s. [1]



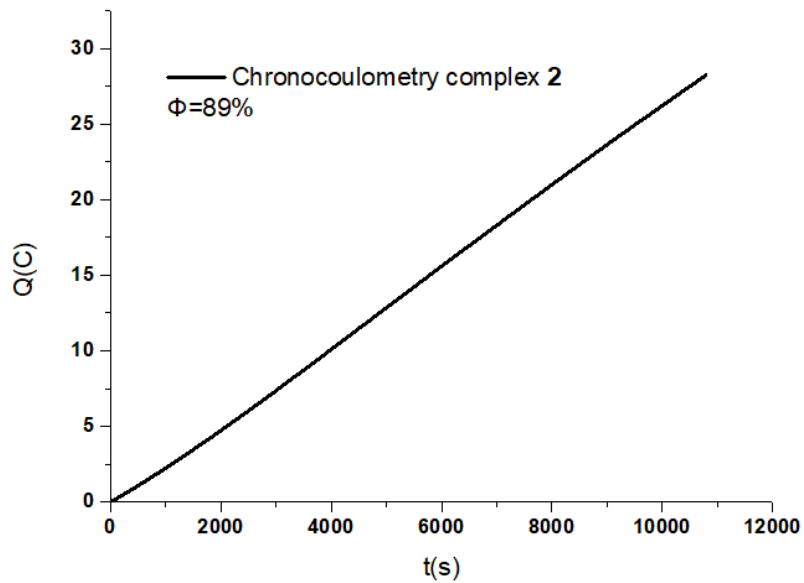
Σχήμα 163. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **2** (0.5 mM) σε DMF με 1.5 eq TFA με *n*-Bu₄PF₆ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (50 mV/s-1000 mV/s) σαν δότη πρωτονίων TFA (0.8 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc⁺. [1]

Το δυναμικό για την αναγωγή των πρωτονίων με το **2** υπολογίστηκε στα 1.04V με βάση το δυναμικό του καταλύτη. Τέλος, το rinse test έδειξε ότι για τη κατάλυση δεν ευθύνονται τα προσροφημένα σωματίδια. Η γραμμική εξάρτηση του j_c από την τετραγωνική ρίζα του ρυθμού σάρωσης (Σχήμα 163) υποδηλώνει μια ομοιογενή, ελεγχόμενη από διάχυση διαδικασία. Η προσθήκη TFA σε ένα διάλυμα του **2** σε DMF (Σχήμα 164) μειώνει την ένταση της κορυφής της απορρόφησης που οφείλεται στις LLCT κορυφές που όπως και στο σύμπλοκο **1** μπορούν να αποδοθούν στην πρωτονίωση του συμπλόκου. [1] Όσον αφορά το μηχανισμό της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων και λαμβάνοντας υπόψιν τους θεωρητικούς υπολογισμούς αλλά και τα κυκλικά βολταμμογραφήματα με την προσθήκη οξέος φαίνεται να ακολουθείται ο ίδιος μηχανισμός για όλα τα σύμπλοκα της κατηγορίας I δηλαδή μια PCET διαδικασία.



Σχήμα 164. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου **2** με την προσθήκη 0- 10eq TFA. [1]

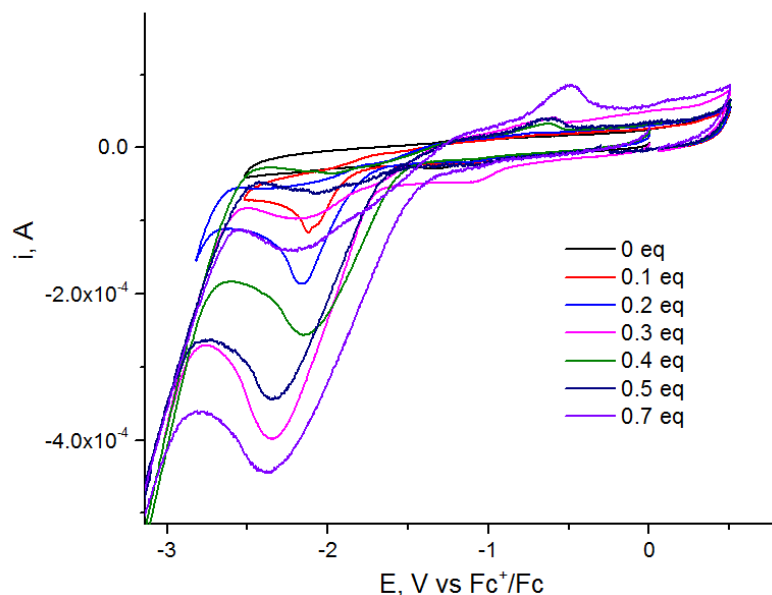
Η χρονοκουλομετρία για το σύμπλοκο **2** παρουσιάζεται στο Σχήμα 165 και με βάση το πείραμα τα TON υπολογίστηκαν 16.28 s^{-1} ($\text{TOF}=5.43 \text{ h}^{-1}$), η φαραντεϊκή απόδοση υπολογίστηκε στα 89% ενώ λόγω της γραμμικότητας της μπορούμε να ενισχύσουμε τον ισχυρισμό ότι το σύμπλοκο **2** δρα ομογενώς ως προς την παραγωγή του υδρογόνου.



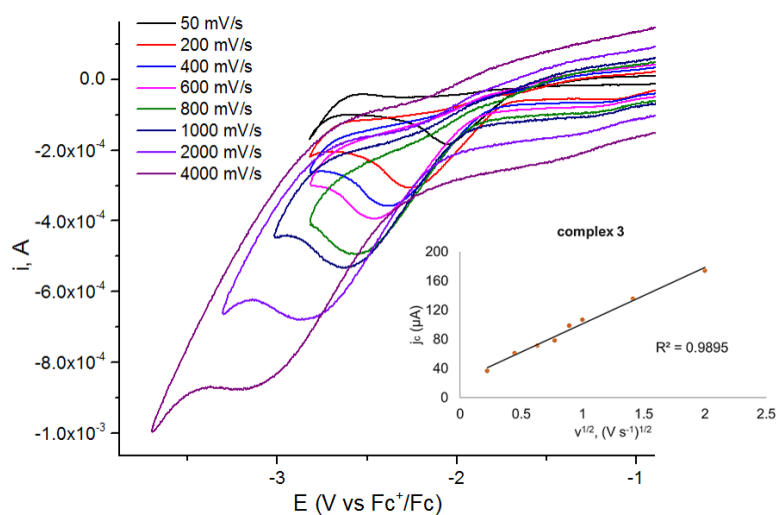
Σχήμα 165. Χρονοκουλομετρία για *bulk electrolysis* (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **2** ($10^{-4}M$) με $10mM$ TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό $-1.7V$.

8.2.3. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **3**

Το σύμπλοκο **3** εξετάσθηκε με το ίδιο ακριβώς μοτίβο όπως τα προηγούμενα σύμπλοκα και με την διαδοχική προσθήκη $0,7eq$ TFA ως πηγή πρωτονίου εμφανίστηκε ένα κύμα αναγωγής στα $-2.1V$ (Σχήμα 166).[1] Υπολογίσθηκε επίσης η αναλογία του καταλυτικού ρεύματος παρουσία TFA (i_c) προς το μέγιστο ρεύμα απουσία οξέος (i_p) όπου υπολογίσθηκε στα $22,8$ στα $-2,1V$ για το σύμπλοκο **2** (Σχήμα 167).



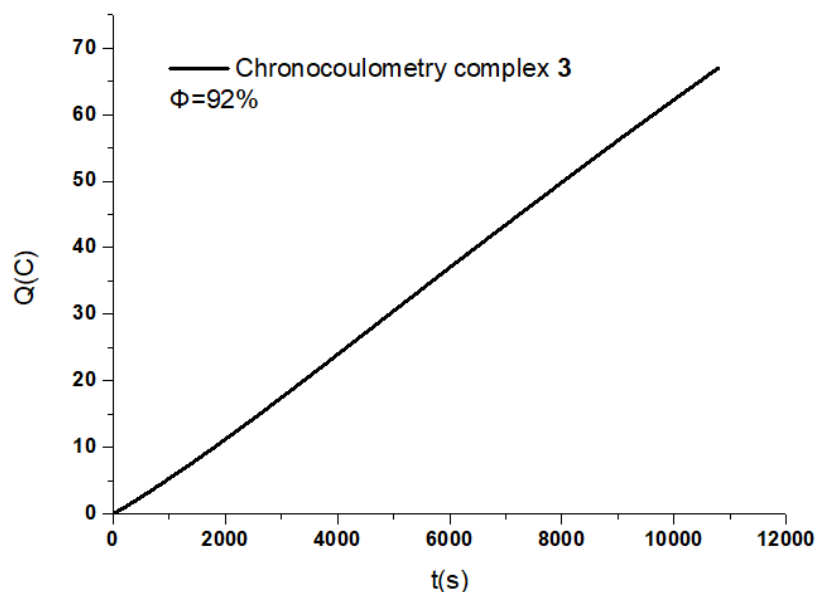
Σχήμα 166. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **3** (0.5 mM) σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0-0.7 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s. [1]



Σχήμα 167. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **3** (0.5 mM) σε DMF με 1.5 eq TFA με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (50 mV/s-4000 mV/s) σαν δότη πρωτονίων TFA (0.8 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ . [1]

Το υπερδυναμικό του συμπλόκου **3** υπολογίσθηκε στα 1.07V ενώ το rinse test έδειξε ότι η κατάλυση γίνεται ομογενώς από το σύμπλοκο. [170]

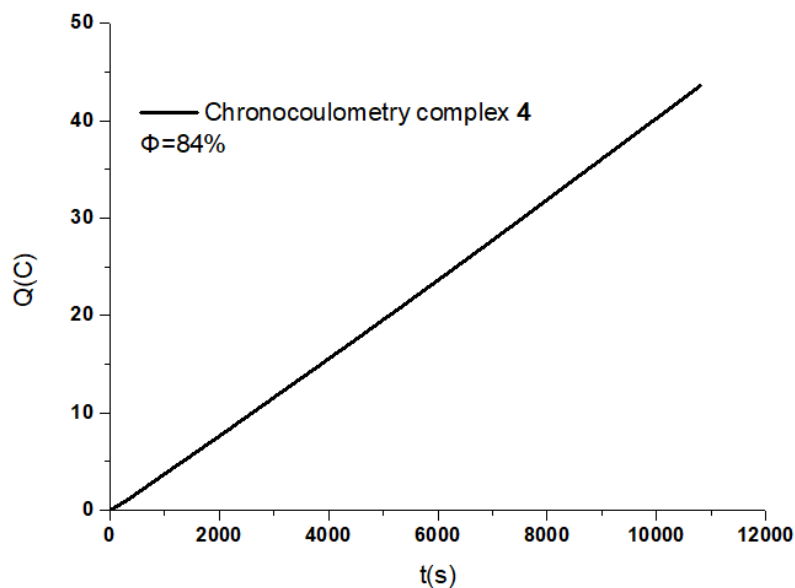
Με βάση την bulk electrolysis για το σύμπλοκο **3** (Σχήμα 168) τα ΤΟΝ υπολογίσθηκαν 40.79 (TOF=13.60 h⁻¹), η φαραντεϊκή απόδοση υπολογίσθηκε στα 92% και φαίνεται και αυτό το σύμπλοκο να δρα ως ομογενής ηλεκτροκαταλύτης.



Σχήμα 168. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **3** ($10^{-4}M$) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.

8.2.4. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **4**

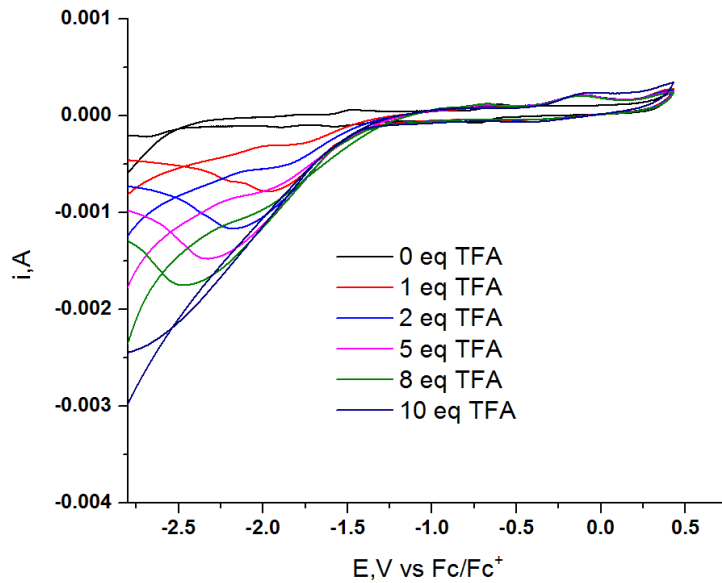
Το σύμπλοκο **4** εξετάσθηκε ως ηλεκτροκαταλύτης στο Δίπλωμα ειδίκευσης της Δανοπούλου Ειρήνης. Κατά την διδακτορική μου διατριβή υπολογίσθηκε το υπερδυναμικό του στα 0.98V. Τέλος υπολογίσθηκε η απόδοση του συμπλόκου ως ηλεκτροκαταλύτη (TON= 24.33, TOF= 8.11h⁻¹) αλλά και η φαραντεϊκή του απόδοση (84%).



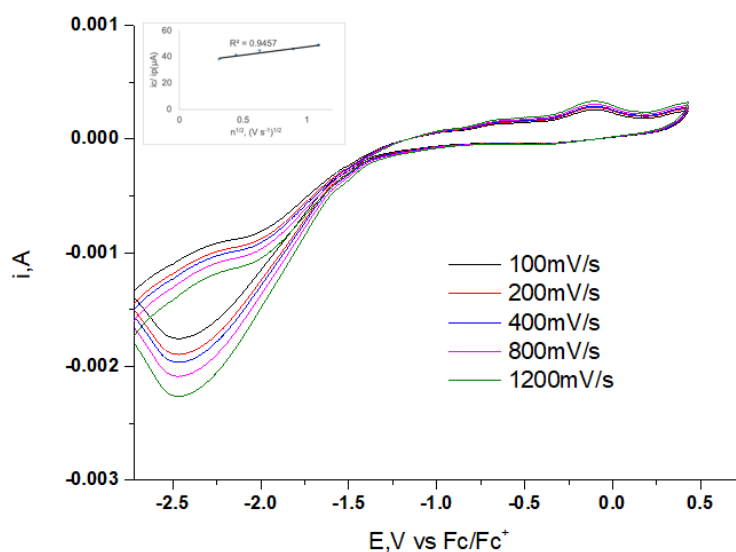
Σχήμα 169. Χρονοκουλομετρία για *bulk electrolysis* (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **2** ($10^{-4}M$) με $10mM$ TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό $-1.7V$.

8.2.5. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **5**

Αντίστοιχα με τα υπόλοιπα σύμπλοκα εξετάσθηκε το σύμπλοκο **5** με την διαδοχική προσθήκη $10eq$ TFA ως πηγή πρωτονίου εμφανίστηκε ένα κύμα αναγωγής στα $-1.87V$ που μεταφέρεται προς πιο αρνητικά δυναμικά γεγονός που ενισχύει τον ισχυρισμό μας ότι το σύμπλοκο ακολουθεί ένα PCET μηχανισμό (Σχήμα 184).[1,98,171] Η αναλογία του καταλυτικού ρεύματος παρουσία TFA (j_c) προς το μέγιστο ρεύμα απουσία οξέος (j_p) υπολογίσθηκε στα 48.60 στα $-1.87V$ για το σύμπλοκο **5**. (Σχήμα 170).



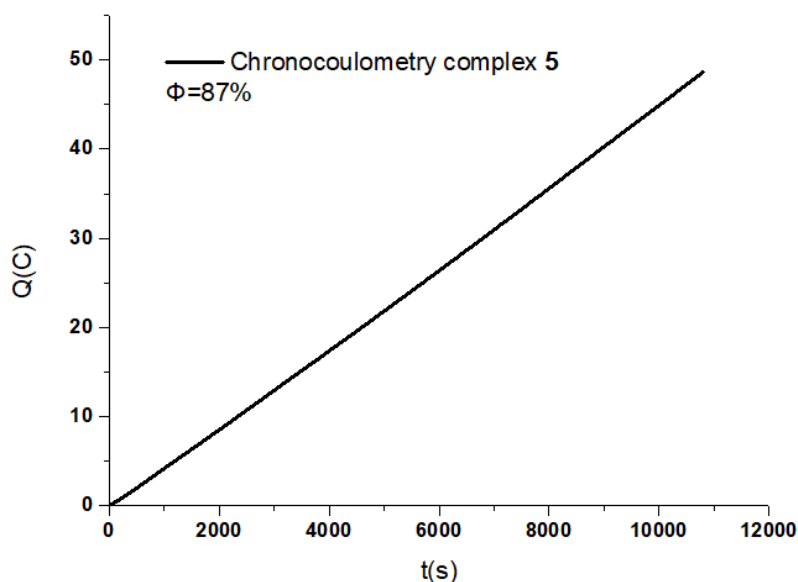
Σχήμα 170. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **5** (0.5 mM) σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0-0.7 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.



Σχήμα 171. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **5** (0.5 mM) σε DMF με 10 eq TFA με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s-1200 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ .

Το σύμπλοκο **5** είχε υπερδυναμικό 0.93V και το rinse test επιβεβαίωσε ότι το σύμπλοκο **5** δρα ομογενώς. [170]

Διεξήχθη και για το σύμπλοκο **5** bulk electrolysis (Σχήμα 172) και τα ΤΟΝ υπολογίσθηκαν 27.56 (TOF= 9.19 h⁻¹) ενώ η φαραντεϊκή απόδοση υπολογίσθηκε στα 87%.

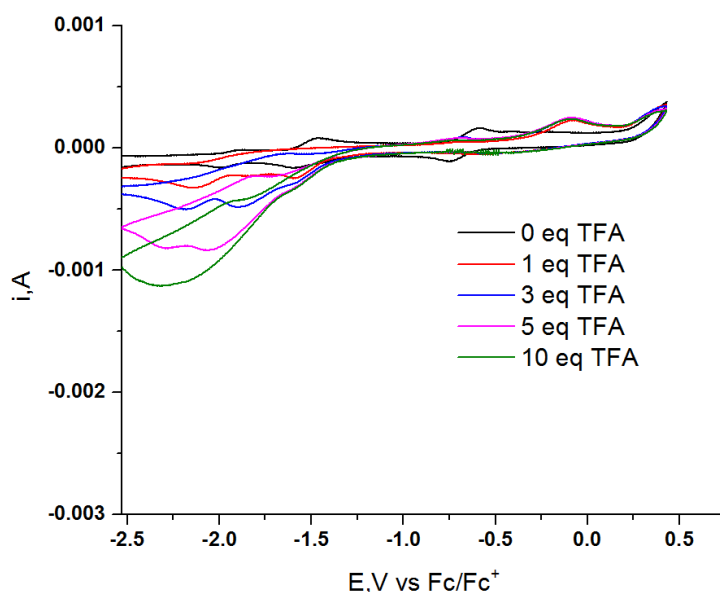


Σχήμα 172. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **5** ($10^{-4}M$) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.

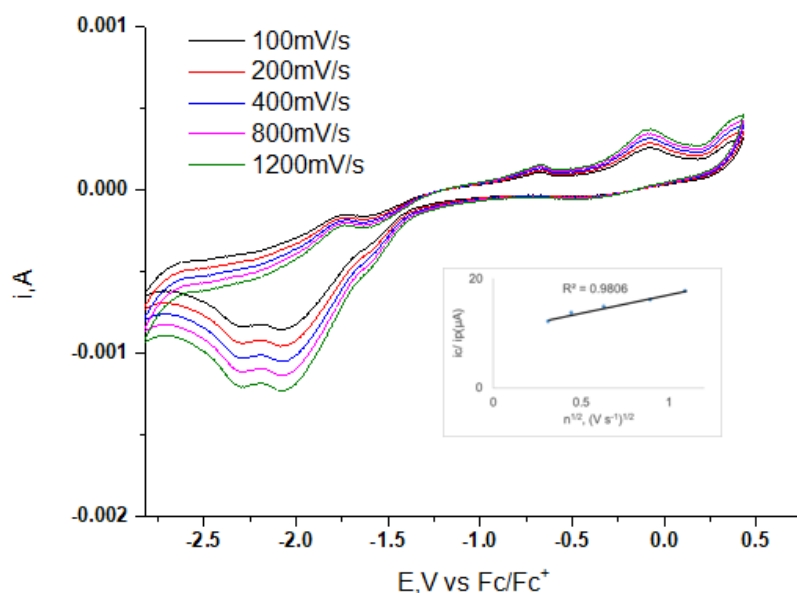
8.2.6. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **6**

Το σύμπλοκο **6** κατά την ηλεκτροκαταλυτική του μελέτη με διαδοχική προσθήκη 10eq TFA ως πηγή πρωτονίου εμφάνισε δύο καταλυτικά κύματα στα -1.91V και στα -2.18V (Σχήμα 187).[1] Τα δύο καταλυτικά κύματα φαίνεται να γίνονται ένα με την προσθήκη 10 eq οξέος. Επιπρόσθετα οι δύο καταλυτικές κορυφές μεταφέρονται προς πιο καθοδικά δυναμικά κατά την προσθήκη οξέος υποδηλώνοντας ένα ECCE μηχανισμό δηλαδή η κατάλυση γίνεται μετά την αναγωγή του συμπλόκου αλλά και μετά την πρωτονίωση του μετάλλου. Η αναλογία του καταλυτικού ρεύματος παρουσία TFA (j_c) προς το μέγιστο ρεύμα απουσία οξέος (j_p) υπολογίσθηκε στα 17.64. (Σχήμα 173). Επιπρόσθετα το υπερδυναμικό του καταλύτη **6** υπολογίσθηκε στα 0.73V για την πρώτη

καταλυτική κορυφή και στα 1.14V για την δεύτερη. Τέλος το rinse test έδειξε ότι το σύμπλοκο **6** δρα ως ομογενής ηλεκτροκαταλύτης.[170]

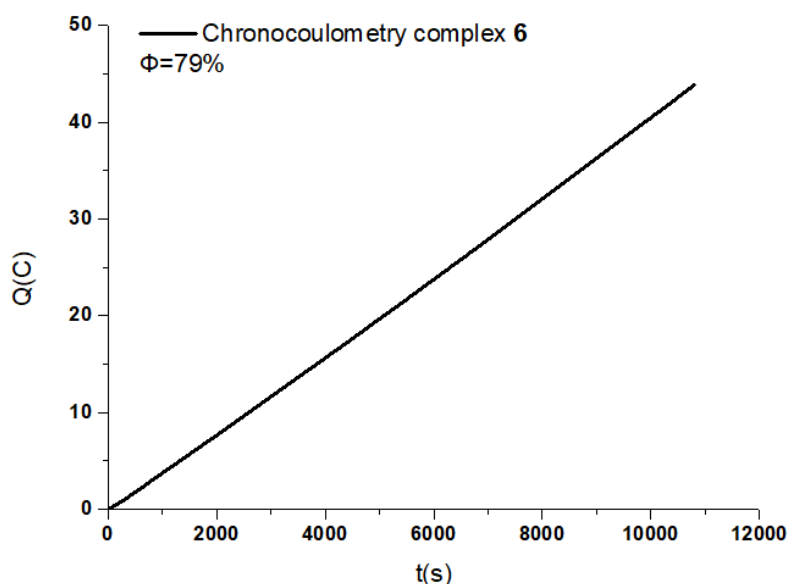


Σχήμα 173. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **6** (0.5 mM) σε DMF με $n-Bu_4PF_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.



Σχήμα 174. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **6** (0.5 mM) σε DMF με 10 eq TFA με $n-Bu_4PF_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (50 mV/s- 4000 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ .

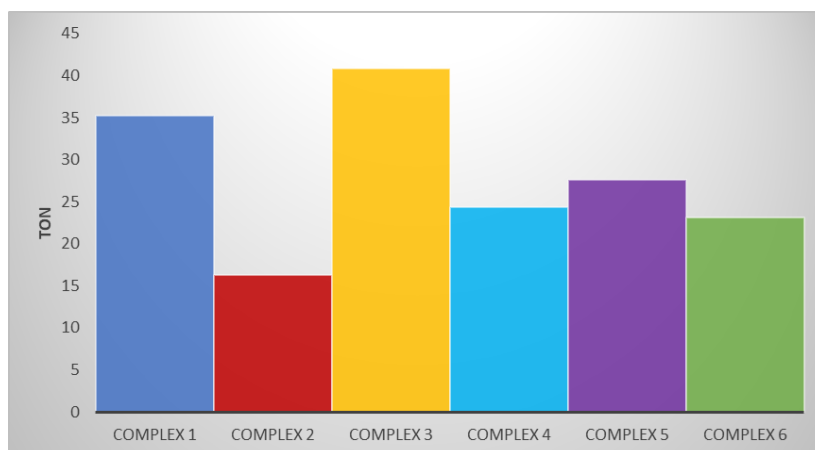
Το σύμπλοκο **6** κατά την χρονοκουλομετρία (Σχήμα 175) παρήγαγε 23.07 TON υδρογόνου (TOF= 7.69 h⁻¹) και η φαραντειϊκή απόδοση υπολογίσθηκε στα 79%.



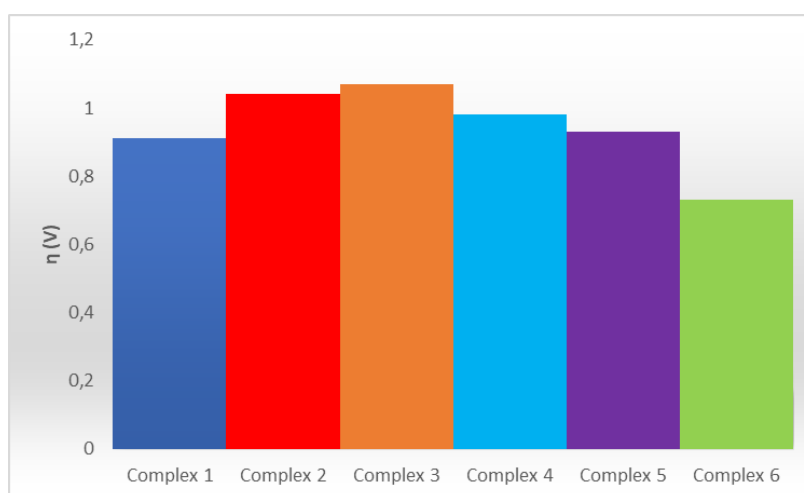
Σχήμα 175. Χρονοκουλομετρία για *bulk electrolysis* (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **6** ($10^{-4}M$) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.

8.2.7. Σύγκριση ηλεκτροκαταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας I

Τα σύμπλοκα της κατηγορίας I φαίνεται να ακολουθούν παρόμοιο μηχανισμό ηλεκτροκαταλυτικής δράσης που περιέχει ένα PCET μηχανισμό.[1,7,98]Επίσης παρατηρείται σε όλα τα κυκλικά βολταμμογραφήματα των συμπλόκων με την προσθήκη οξέος μια μεταφορά προς πιο καθοδικά δυναμικά αναγωγής ενισχύοντας των ανωτέρω ισχυρισμό. Για την σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των συμπλόκων της κατηγορίας I παρουσιάζονται 2 συγκριτικά γραφήματα. Ένα γράφημα τη σύγκριση των TON των συμπλόκων και ένα γράφημα με την σύγκριση των υπερδυναμικών. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι όσο μικρότερο το υπερδυναμικό τόσο καλύτερος ηλεκτροκαταλύτης είναι ένα σύμπλοκο διότι χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για να γίνει η κατάλυση.[8,41,172]

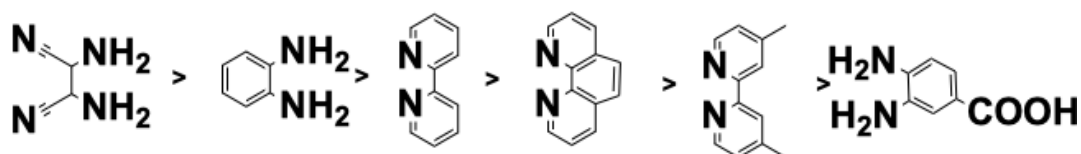


Σχήμα 176. Σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας I.



Σχήμα 177. Σύγκριση των υπερδυναμικών των συμπλόκων της Κατηγορίας I.

Όπως παρατηρήθηκε και κατά την φωτοκαταλυτική μελέτη των συμπλόκων οι διιμίνες που χρησιμοποιήθηκαν, τις οποίες φέρουν τα σύμπλοκα **4-6** είναι καταλυτικά ενεργές ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Επίσης με βάση τα ανωτέρω πειράματα μπορούμε να προτείνουμε μία αυξανόμενη σειρά ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των υποκαταστατών :



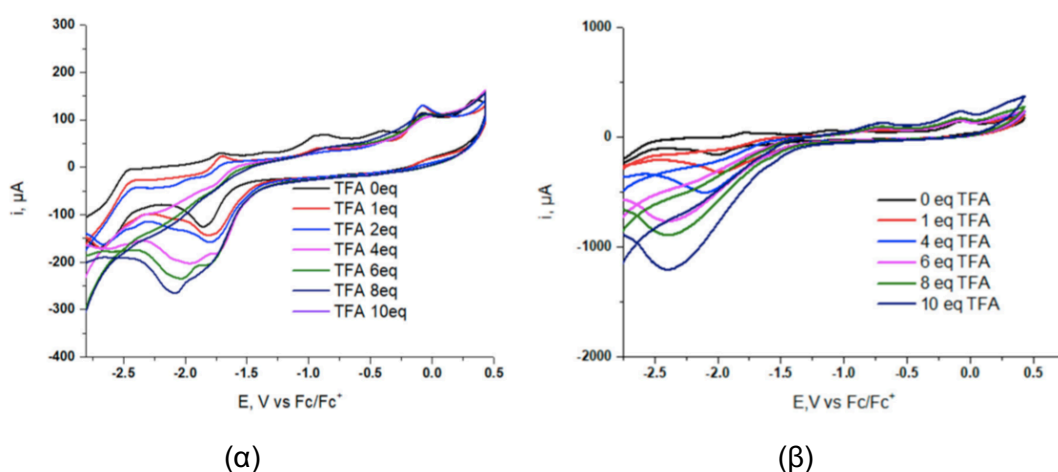
Σχήμα 178. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Παρατηρούμε επίσης τα παρόμοια υπερδυναμικά που έχουν τα σύμπλοκα της κατηγορίας I, υποδεικνύοντας την παρόμοια ηλεκτροκαταλυτική τους δράση. Επίσης μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα όπως έχει γίνει ήδη με τους διθειολενικούς υποκαταστάτες ότι υπάρχει διαφορά ενός καλού φωτοκαταλύτη με ένα καλό ηλεκτροκαταλύτη.[4,8,9,41]

8.3. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας II

8.3.1. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με τα σύμπλοκα 7 και 8

Τα σύμπλοκα της κατηγορίας II παρουσιάζονται μαζί λόγω της κοινής ηλεκτροκαταλυτικής τους δράσης αλλά και περαιτέρω διερεύνησης που έγινε και στα δύο με σκοπό την εύρεση του μηχανισμού δράσης τους μέσω της ηλεκτροκατάλυσης. Αρχικά ακολουθήθηκε η ίδια πορεία μελέτης με την προσθήκη οξέος TFA ως πηγή πρωτονίων.[4]

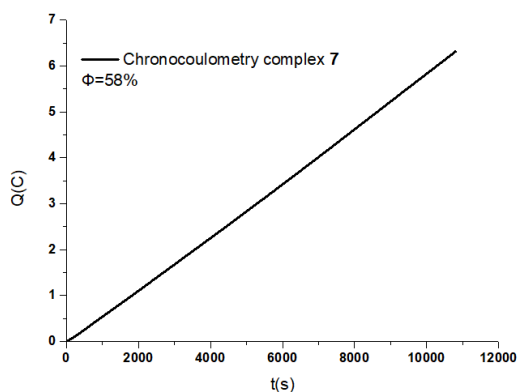


Σχήμα 179. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου α. **7** (1 mM) β. **8** (1mM) σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0-10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s. [4]

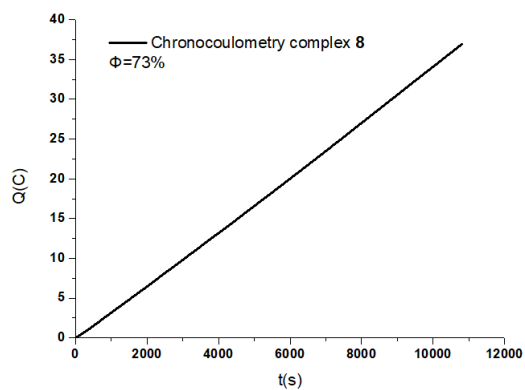
Για το σύμπλοκο **7**, η συνεχής προσθήκη 0 έως 8 ισοδυνάμων τριφθοροοξικού οξέος είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση και ανάπτυξη ενός καταλυτικού κύματος H_2 . Και για τα δύο σύμπλοκα, με χαμηλές συγκεντρώσεις TFA, το καταλυτικό κύμα εμφανίζεται κατά την κορυφή του ζεύγους Ni (II) / Ni (I) (Σχήμα 179 α,β) με το δυναμικό του να ισούται με -1,52 V και -1,66 V για το σύμπλοκο

7 και το **8**, αντιστοίχως, υποδεικνύοντας μια διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων με πρωτόνιο (PCET).[4,98] Αυξάνοντας την συγκέντρωση του TFA, τα αρχικά καταλυτικά κύματα μετατοπίστηκαν σε πιο καθοδικά δυναμικά, $-2,02$ V και $-2,20$ V για το **7** και το **8**, αντίστοιχα. Στην πραγματικότητα, στην περίπτωση του συμπλόκου **7**, το καταλυτικό κύμα αυξήθηκε μετά τη διαδικασία αναγωγής Ni (II)/Ni (I) σε υψηλή συγκέντρωση TFA, ένα φαινόμενο που δεν παρατηρήθηκε για τον καταλύτη **8**. Αυτές οι διαφορές υποδηλώνουν πιθανότατα μια διαδικασία ECEC για το **7** [4,8,41,100]. Επιπλέον, η αναστρεψιμότητα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του μετάλλου χάθηκε με την προσθήκη TFA, υποστηρίζοντας την υπόθεση ότι η πρωτονίωση λαμβάνει χώρα μετά την αναγωγή του καταλύτη [82,173], ειδικά σε υψηλές συγκεντρώσεις TFA. [4]

Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα bulk electrolysis για να επιβεβαιωθεί η παραγωγή του υδρογόνου δίνοντας σταθερά δυναμικό στα $-1,7$ V και τα ΤΟΝ υπολογίσθηκαν 2.43 και 17.95 , αντίστοιχα. Οι φαρανταϊκές αποδόσεις υπολογίσθηκαν στο 58% και 73% για το **7** και **8**, αντίστοιχα, και προσδιορίστηκαν καθόλη την διάρκεια του πειράματος, υποδεικνύοντας ότι οι καταλύτες ήταν σταθεροί κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκαταλυτικής διαδικασίας. Το υπερδυναμικό των καταλυτών **7** και **8** υπολογίστηκε στα $0,58$ V και $0,72$ V. [41,101] Επιπλέον, η γραμμικότητα στο πείραμα της κουλομετρίας που πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα DMF με 10 mM TFA έδειξαν ότι οι καταλύτες ήταν σταθεροί (Σχήμα 180).[4]



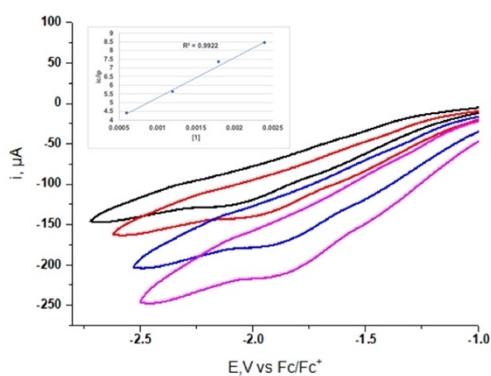
(α)



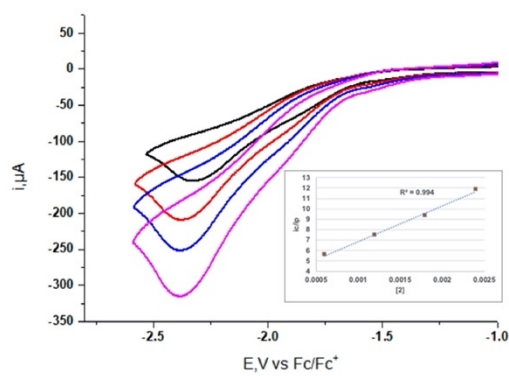
(β)

Σχήμα 180. Χρονοκουλομετρία για *bulk electrolysis* (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου α. **7** ($10^{-4}M$) και β. **8** ($10^{-4}M$) με $10mM$ TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό $-1.7V$.

Για να διευκρινισθεί περαιτέρω ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα κατά την ηλεκτροκατάλυση, πραγματοποιήθηκαν κυκλικά βολταμμογραφήματα, διατηρώντας τη συγκέντρωση TFA σταθερή στα 40 mM σε διάλυμα DMF. Η προσθήκη $0,6$ έως $2,4\text{ mM}$ καταλύτη είχε ως αποτέλεσμα διαφορετική δράση των καταλυτών (Σχήματα 181). Το καταλυτικό κύμα μετατοπίστηκε σε πιο ανοδικά δυναμικά για το σύμπλοκο **7** και πιο καθοδικά για το **8**. [4] Αν και τα i_c/i_p τους ήταν διαφορετικά ($8,5$ για 1 και $11,9$ για 2), και τα δύο εξαρτώνται γραμμικά από τη συγκέντρωση του καταλύτη, υποδηλώνοντας μια εξάρτηση πρώτης τάξης (Σχήματα 181). [4][174]



(α)

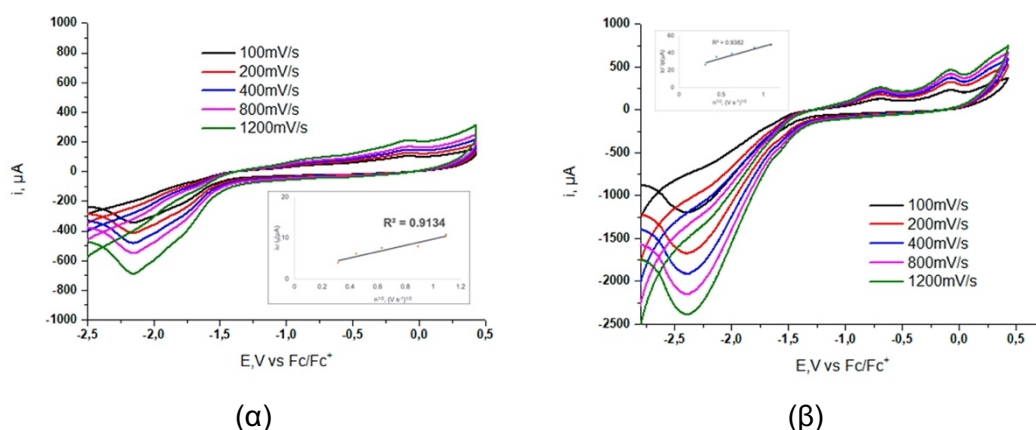


(β)

Σχήμα 181. Κυκλικά βολταμμογραφήματα (διορθωμένα ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα $40mM$ TFA, με προσθήκη α. $0.6mM-2.4mM$ του συμπλόκου **7** και β. $0.6mM-2.4mM$ του

συμπλόκου **8** με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως ανηλεκτρόδιο. [4]

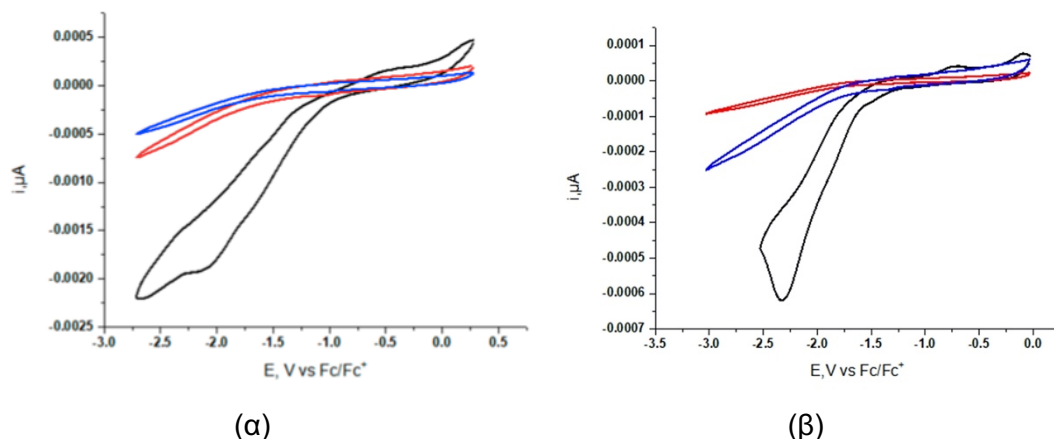
Επιπλέον, κυκλικά βολταμμογραφήματα εξαρτώμενα από το ρυθμό σάρωσης των **7** και **8** έδειξαν τη γραμμικότητα μεταξύ i_c / i_p με v^1 (Σχήματα 182)[175], που δείχνει τη μοριακή φύση των καταλυτών.[4,8,176,177]



Σχήμα 182. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου *α. 7 β. 8* σε DMF με 10 eq TFA με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σάρωσης (100 mV/s-1200 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως ανηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc⁺. [4]

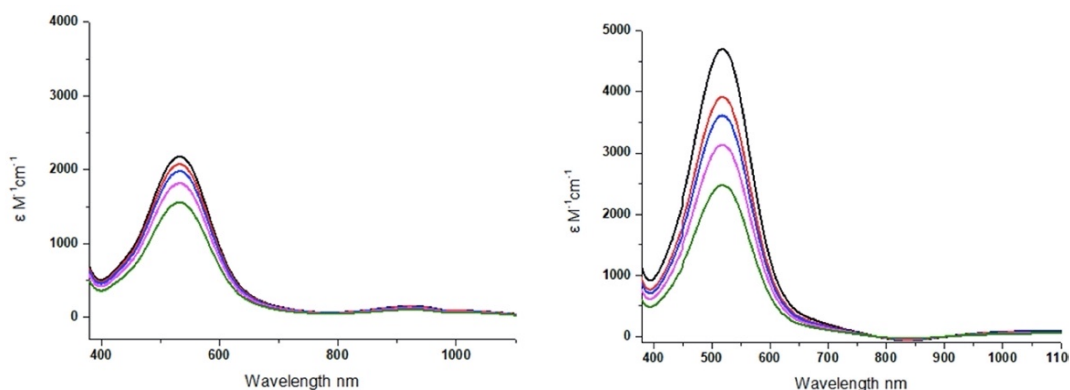
Η μοριακή δομή και των δύο καταλυτών τεκμηριώθηκε περαιτέρω με δοκιμές έκπλυσης (Σχήμα 183). Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα rinse test 3 σταδίων με την ακόλουθη διαδικασία [41]: αρχικά ελήφθη ένα κυκλικό βολταμμογράφημα παρουσία 12 mM TFA και του συμπλόκου (μαύρο). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα γραμμικής σάρωσης βολταμετρίας από 0 V έως -2,5 V επειδή είχε αναφερθεί ότι μπορεί να αποκαλύψει την απόθεση του NiS στο υαλώδες ηλεκτρόδιο άνθρακα.[117] Μετά από αυτό, το ηλεκτρόδιο εργασίας ξεπλύθηκε σε DMF και βυθίστηκε ξανά σε διάλυμα TFA χωρίς καταλύτη. Στη συνέχεια διεξήχθη κυκλική βολταμμετρία προκειμένου να εξεταστεί εάν η κατάλυση οφείλεται στα συμπλόκο του διαλύματος (κόκκινο). Έτσι, στο ηλεκτρόδιο εργασίας εφαρμόστηκε για 3 λεπτά σταθερό δυναμικό -2,0 V και πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμμετρία (μπλε). Τα λαμβανόμενα κυκλικά βολταμμογραφήματα (Σχήμα 183) έδειξαν ότι η κατάλυση οφείλεται στα

σύμπλοκα και όχι σε απόθεση τους στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα υποστηρίζουν την υπόθεση ότι η κατάλυση ήταν ομοιογενής.[4]



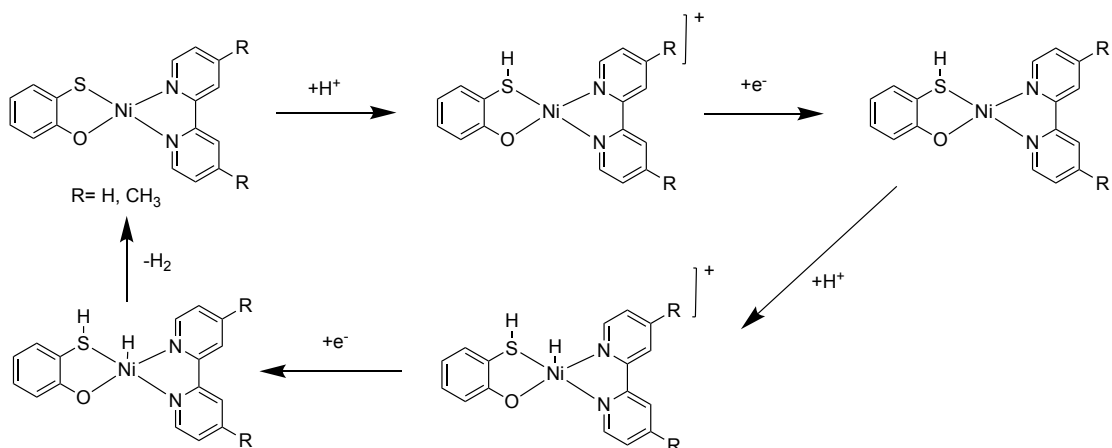
Σχήμα 183. Rinse test τριών σταδίων του συμπλόκου α. 7 και β. 8 σε DMF. [4]

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία UV-Vis απουσία εφαρμοζόμενου ρεύματος για την παρακολούθηση της σταθερότητας των συμπλόκων κατά την αύξηση των ποσοτήτων TFA. (Σχήματα 184). [4] Όπως παρατηρήθηκε, η σταθερότητα της απορρόφησης της LLCT υποδηλώνει ότι η πρωτονιακή πρόσδεση είναι μάλλον απίθανη, ενώ η μείωση της ζώνης MLCT θα μπορούσε να αποδοθεί σε πρωτονίωση στο μεταλλικό κέντρο του 7 και του 8, υποστηρίζοντας ένα μηχανισμό CEC, μέσω μέταλλο υδριδίου.[4,41,98]



Σχήμα 184. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων α. 7 και β. 8 με την προσθήκη 0- 10eq TFA. [4]

Στην συνέχεια παρουσιάζεται ένας πιθανός μηχανισμός CEC που πιθανότατα ακολουθούν τα σύμπλοκα 7 και 8 για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου.

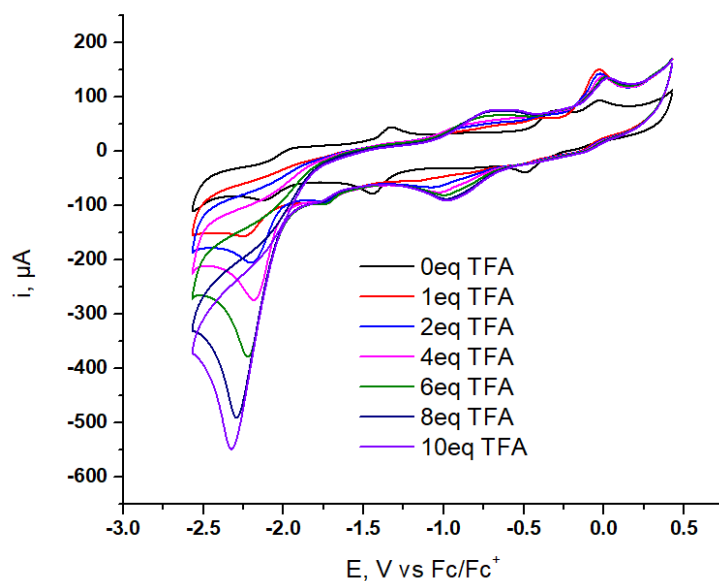


Σχήμα 185. Προτεινόμενος μηχανισμός CEC για την παραγωγή υδρογόνου με τα σύμπλοκα **7** και **8**.

8.4. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας III

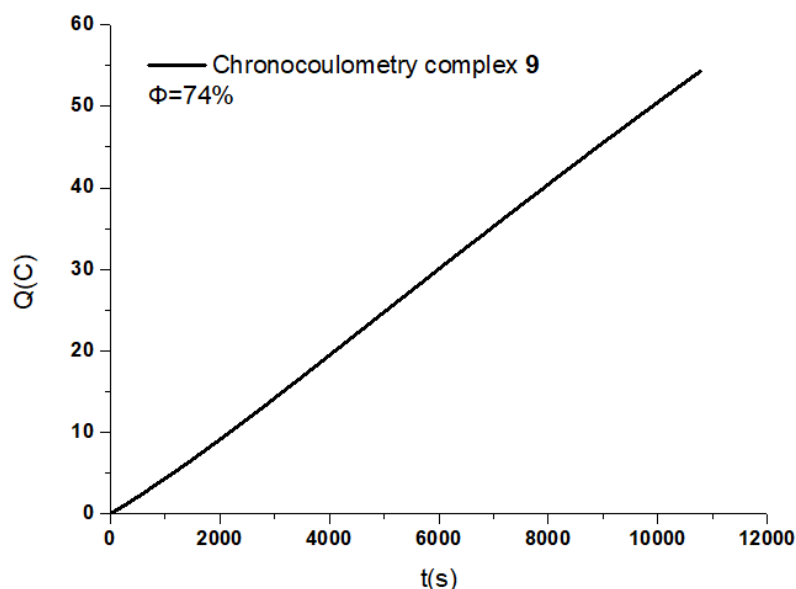
8.4.1. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **9**

Το σύμπλοκο **9** μελετήθηκε επίσης ως προς την ηλεκτροκαταλυτική του δραστηριότητα. Για το σύμπλοκο **9**, η προσθήκη 10 ισοδυνάμων τριφθοροοξικού οξέος είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση και ανάπτυξη ενός καταλυτικού κύματος με την καταλυτική κορυφή να εμφανίζεται στα -2.23V. (Σχήμα 186) Η καταλυτική κορυφή εμφανίζεται μετά την κορυφή του Ni (II) / Ni (I) υποδεικνύοντας μια PCET διαδικασία.[98] Αυξάνοντας την συγκέντρωση του TFA, τα καταλυτικά κύματα μετατοπίστηκαν σε πιο αρνητικά δυναμικά δείχνοντας μια διαδικασία ECCE.[8,41,100]



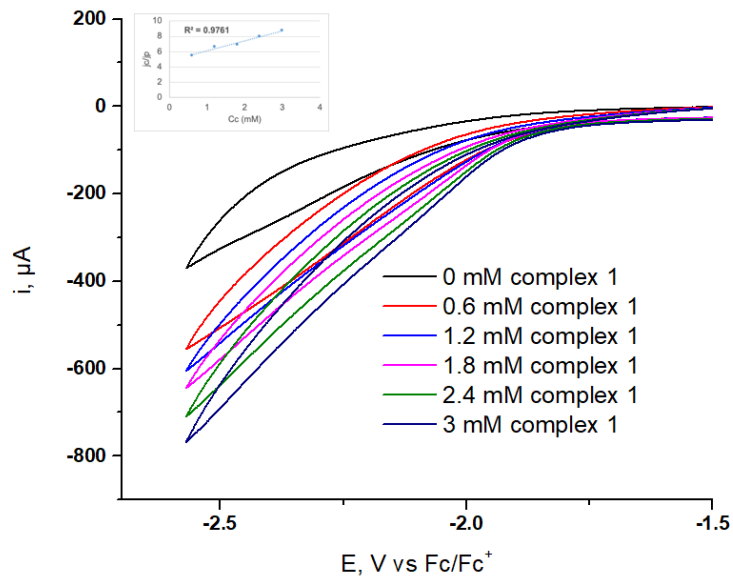
Σχήμα 186. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **9** σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σάρωσης 100mV/s.

Και για αυτό το σύμπλοκο διεξήχθησαν πειράματα κουλομετρίας εφαρμόζοντας δυναμικό στα -1,7 V και τα TON υπολογίσθηκαν 15.30 με φαραντεϊκή απόδοση στο 74%. Το υπερδυναμικό του καταλύτη **9** υπολογίστηκε στα 1.27 V.[101] Επιπλέον, η γραμμικότητα στο πείραμα της κουλομετρίας δείχνει ότι το σύμπλοκο παραμένει σταθερό κατά την διάρκεια της ηλεκτροκατάλυσης (Σχήμα 187).



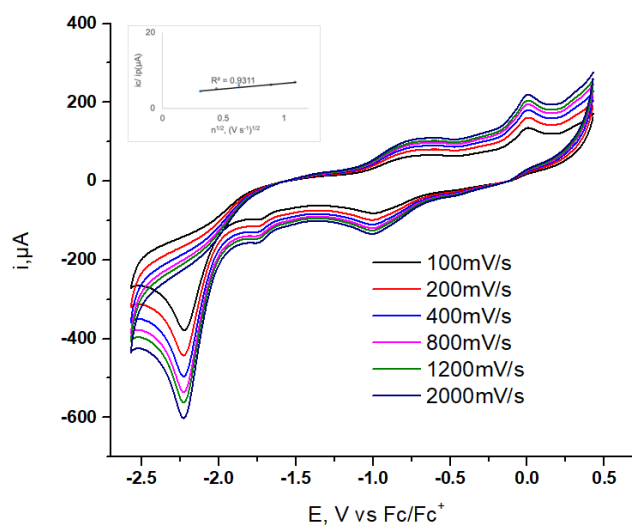
Σχήμα 187. Χρονοκουλομετρία για bulk electrolysis (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **9** (10^{-4}M) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.

Αντίστοιχο πείραμα όπως στην κατηγορία II διεξήχθη, δηλαδή προσθήκης συμπλόκου διατηρώντας τη συγκέντρωση του TFA σταθερή στα 40 mM σε διάλυμα DMF με 0,1M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ και σε ρυθμό σάρωσης 100 mV/s. Η προσθήκη 0,6 έως 2,4 mM καταλύτη είχε ως αποτέλεσμα να παρατηρηθεί ότι τα i_c/i_p εξαρτώνται γραμμικά από τη συγκέντρωση του καταλύτη, υποδηλώνοντας μια εξάρτηση πρώτης τάξης (Σχήματα 188).[174]



Σχήμα 188. Κυκλικά βολταμμογραφήματα (διορθωμένα ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα 40mM TFA, με προσθήκη 0.6mM-2.4mM του συμπλόκου **9** με ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο.

Επιπλέον, κυκλικά βολταμμογραφήματα εξαρτώμενα από το ρυθμό σάρωσης του συμπλόκου **9** έδειξαν τη γραμμικότητα μεταξύ i_c / i_p με v (Σχήματα 189) [175], που δείχνει τη μοριακή φύση των καταλυτών. [4,8,176,177]

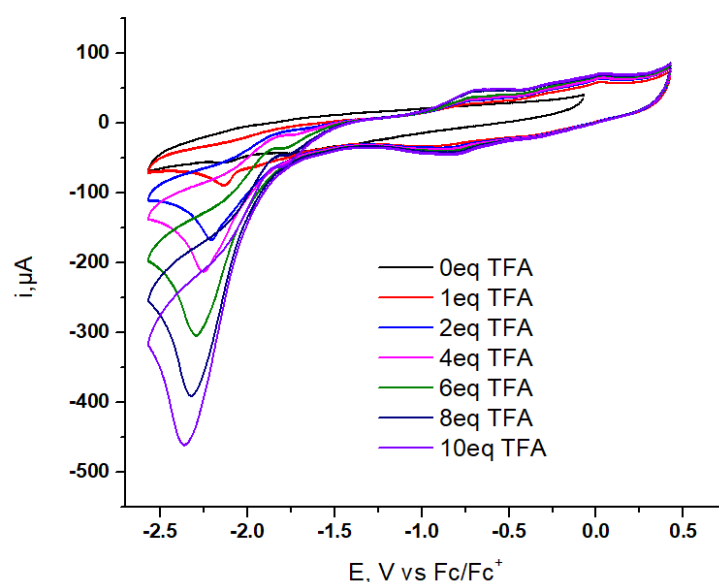


Σχήμα 189. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **9** σε DMF με 10 eq TFA με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s- 1200 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα σαν ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ .

Τέλος η μοριακή δομή του καταλύτη τεκμηριώθηκε με το πείραμα του rinse test, αποκαλύπτοντας ότι για την κατάλυση ευθύνεται το σύμπλοκο και όχι νανοσωματίδια NiS.[41,117]

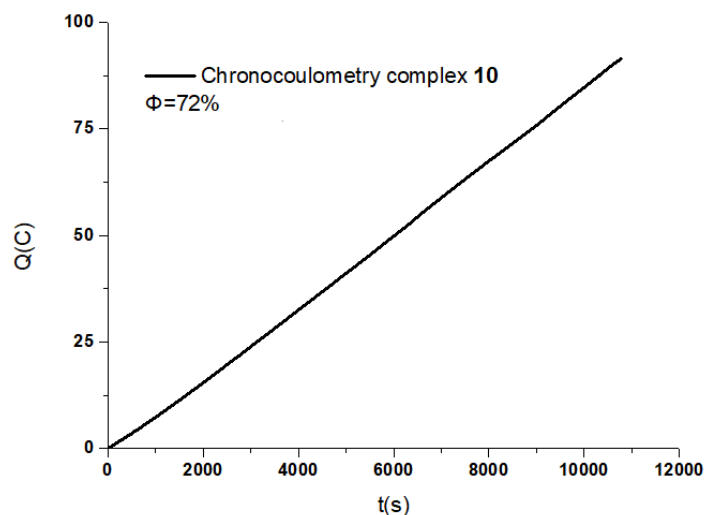
8.4.2. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **10**

Αντίστοιχα με το σύμπλοκο **9**, η προσθήκη 10 ισοδυνάμων τριφθοροοξικού οξέος στο σύμπλοκο **10** είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός αναγωγικού καταλυτικού κύματος στα -2.08V και εμφανίζεται μετά την κορυφή του Ni (II) / Ni (I) υποδεικνύοντας μια PCET διαδικασία. Επίσης αυξάνοντας την συγκέντρωση του TFA, τα καταλυτικά κύματα μετατοπίστηκαν σε πιο καθοδικά δυναμικά δείχνουν ένα ECCE μηχανισμό.



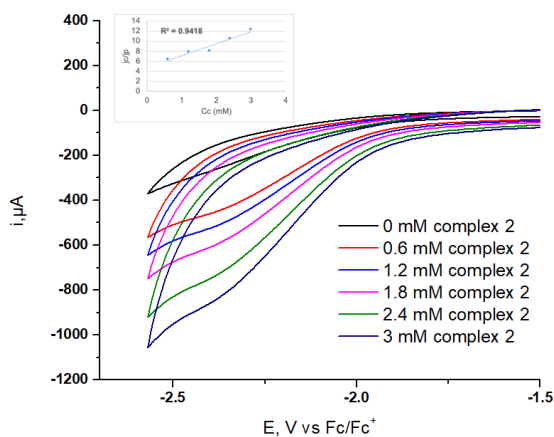
Σχήμα 190. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **10** σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα σαν ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.

Η χρονοκουλομετρία στο σύμπλοκο **10** με εφαρμοζόμενο δυναμικό στα $-1,7\text{ V}$ έδειξε παραγωγή υδρογόνου με TON 12.37 και φαραντεϊκή απόδοση 72%. Το υπερδυναμικό του καταλύτη **10** επίσης υπολογίστηκε στα 1.08 V . Μέσω επίσης της γραμμικότητας στο πείραμα της κουλομετρίας φαίνεται το σύμπλοκο να παραμένει σταθερό. (Σχήμα 191)



Σχήμα 191. Χρονοκουλομετρία για *bulk electrolysis* (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **10** (10^{-4} M) με 10mM TFA , με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V .

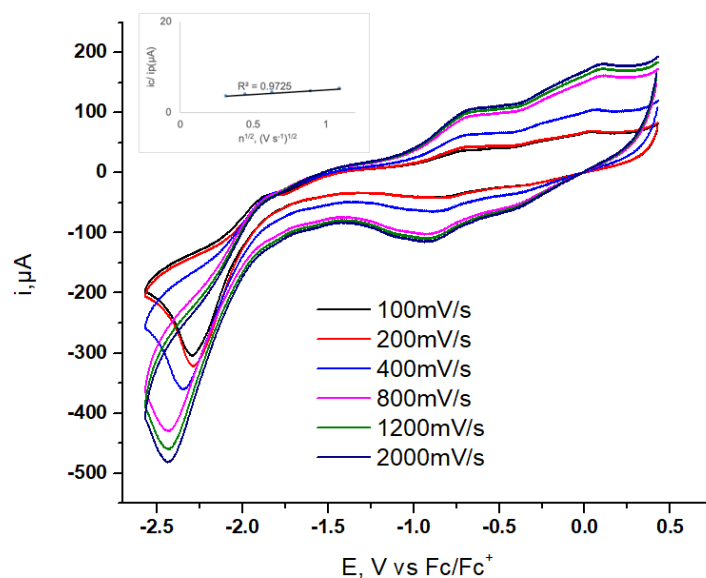
Με προσθήκη συμπλόκου **10** στο TFA είχε ως αποτέλεσμα να παρατηρηθεί ότι τα i_c / i_p εξαρτώνται γραμμικά από τη συγκέντρωση του καταλύτη, με εξάρτηση πρώτης τάξης (Σχήματα 192).[174]



Σχήμα 192. Κυκλικά βολταμμογραφήματα (διορθωμένα ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα 40mM TFA , με προσθήκη $0.6\text{mM}-2.4\text{mM}$ του συμπλόκου **10** με ηλεκτρόδιο υαλώδους

άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως ανηλεκτρόδιο.

Η μοριακή φύση του καταλύτη επιβεβαιώθηκε από την γραμμική σχέση του i_c/i_p με την ταχύτητα σάρωσης.

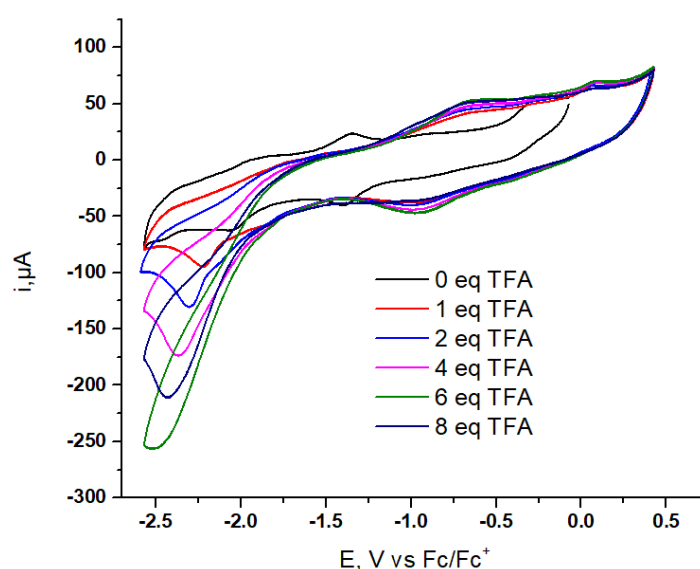


Σχήμα 193. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **10** σε DMF με 10 eq TFA με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σάρωσης (100 mV/s- 1200 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως ανηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ .

Τέλος μέσω του rinse test επιβεβαιώθηκε ότι η κατάλυση ήταν ομογενής.

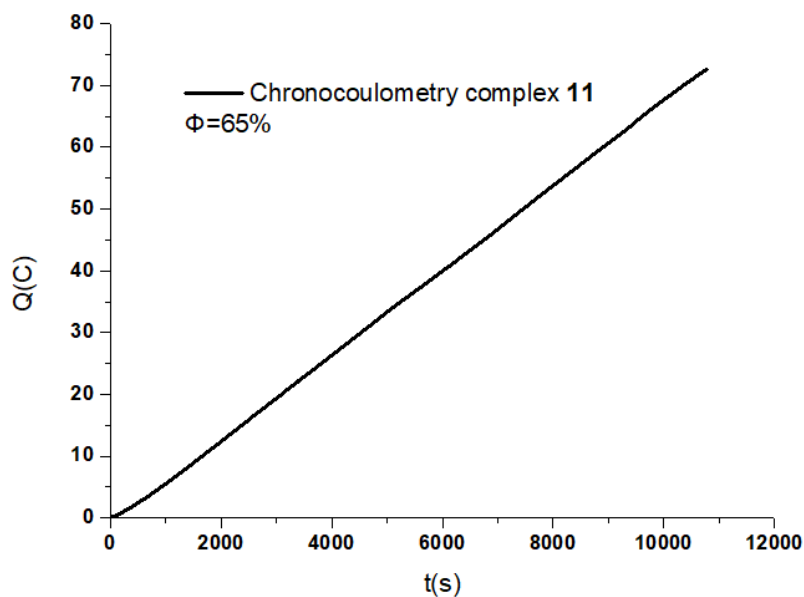
8.4.3. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **11**

Το σύμπλοκο **11** εξετάστηκε αρχικά όπως και τα υπόλοιπα σύμπλοκα με τη προσθήκη 10 ισοδυνάμων τριφθοροοξικού οξέος όπου εμφανίστηκε ένα αναγωγικό κύμα στα -2.25V και όπως παρατηρούμε ακολουθεί ακριβώς ίδιο μηχανισμό όπως και τα υπόλοιπα σύμπλοκα της κατηγορίας III.



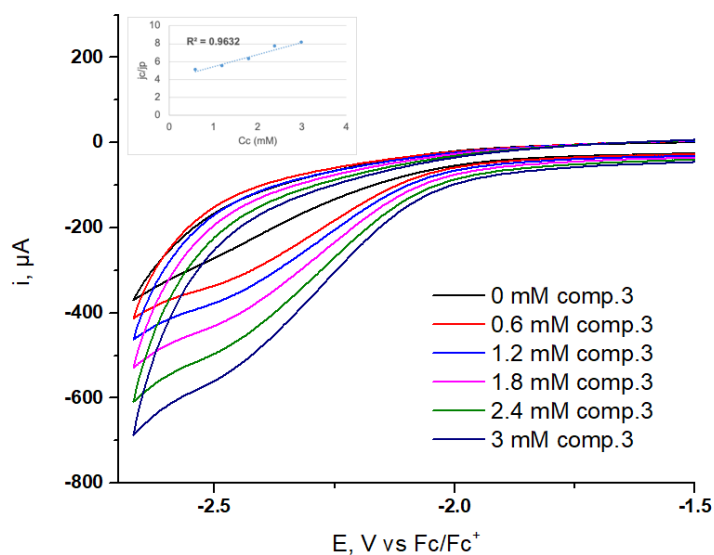
Σχήμα 194. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **11** σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s .

Με την bulk electrolysis η παραγωγή του υδρογόνου υπολογίσθηκε στα 21.4 TON με φαραντεϊκή απόδοση 65%. Το υπερδυναμικό του καταλύτη **11** επίσης υπολογίστηκε στα 1.05 V.



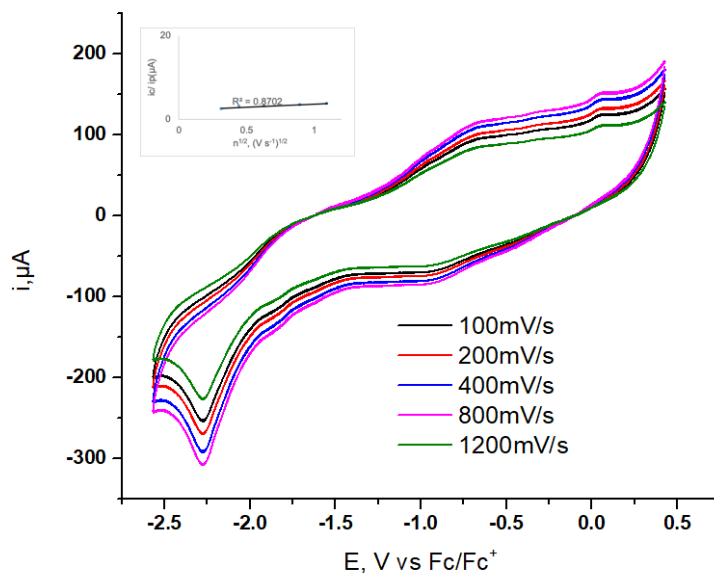
Σχήμα 195. Χρονοκουλομετρία για *bulk electrolysis* (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **11** ($10^{-4}M$) με $10mM$ TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό $-1.7V$.

Η γραμμική εξάρτηση με προσθήκη συμπλόκου **11** στο TFA υποδεικνύει ένα πιθανόν μηχανισμό πρώτης τάξης (Σχήματα 196).[174]



Σχήμα 196. Κυκλικά βολταμμογραφήματα (διορθωμένα ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα $40mM$ TFA, με προσθήκη $0.6mM$ - $2.4mM$ του συμπλόκου **11** με ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο.

Η γραμμική σχέση του i_c/i_p με την ταχύτητα σάρωσης δείχνει και σε αυτό το σύμπλοκο την μοριακή του φύση ως καταλύτη.

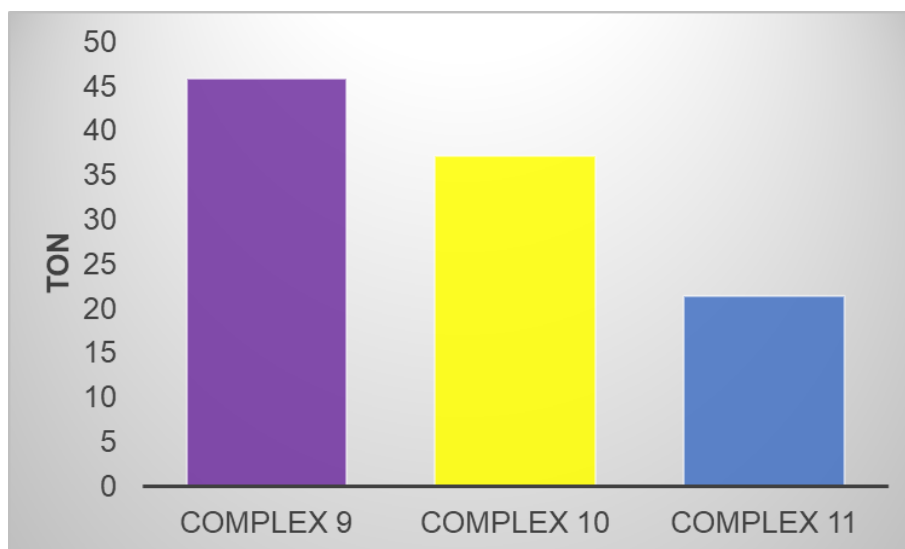


Σχήμα 197. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **11** σε DMF με 10 eq TFA με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σάρωσης (100 mV/s- 1200 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα σαν ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt σαν αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc⁺.

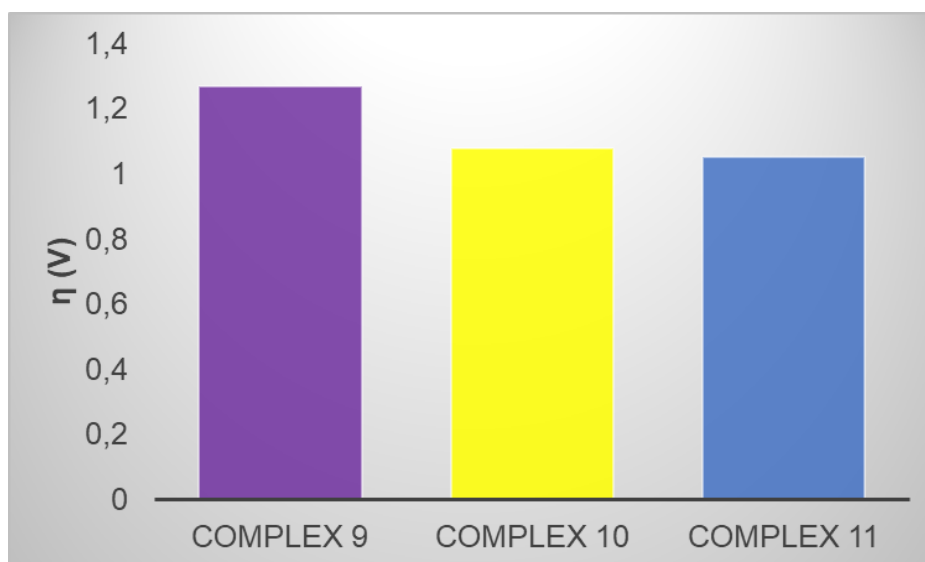
Το rinse test επιβεβαίωσε ότι η κατάλυση ήταν ομογενής.

8.4.4. Σύγκριση ηλεκτροκαταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας III

Τα σύμπλοκα της κατηγορίας III πιθανότατα ακολουθούν παρόμοιο μηχανισμό καταλυτικής δράσης που περιέχει ECCE διαδικασία. Και για την σύγκριση αυτής της κατηγορίας παρουσιάζονται 2 συγκριτικά γραφήματα, όπως και στην προηγούμενη κατηγορία.

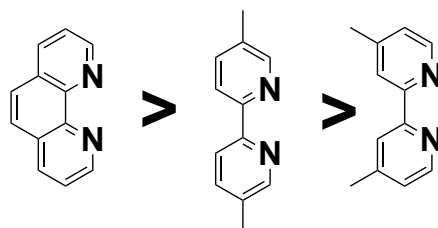


Σχήμα 198. Σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας III.



Σχήμα 199. Σύγκριση των υπερδυναμικών των συμπλόκων της Κατηγορίας III.

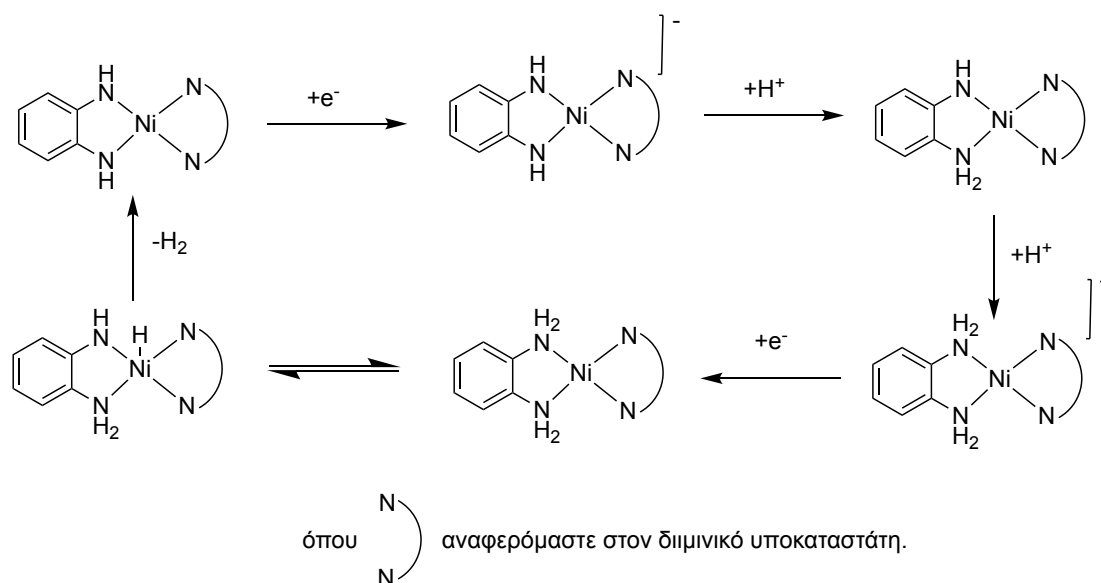
Με βάση τα ανωτέρω πειράματα μπορούμε να προτείνουμε μία αυξανόμενη σειρά ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των υποκαταστατών :



Σχήμα 200. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Τα παρόμοια υπερδυναμικά που έχουν τα σύμπλοκα της κατηγορίας III, είναι λογικό επακόλουθο των μοριακών δομών τους αφού δεν διαφέρουν και πολύ

οι διιμινικοί τους υποκαταστάτες. Σε αυτή τη κατηγορία μπορεί να παρατηρηθεί ότι η παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ηλεκτροκατάλυσης ευνοείται με αλλαγή της θέσης της μεθυλίωσης στον διπυριδινικό δακτύλιο αλλά και ότι ο φαινανθρολινικός δακτύλιος είναι αποδοτικότερος από την διπυριδίνη. Τέλος στο Σχήμα 201 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός των συμπλόκων της κατηγορίας III μέσω ECCE μηχανισμού.



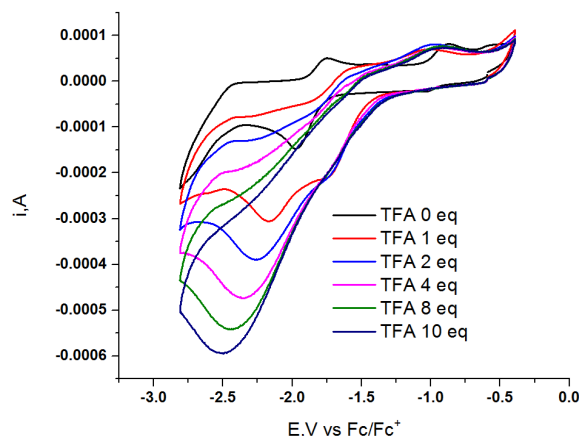
Σχήμα 201. Προτεινόμενος μηχανισμός καταλυτικής δράσης των συμπλόκων της κατηγορίας III.

8.5. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου συμπλόκων της Κατηγορίας IV

8.5.1. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **12**

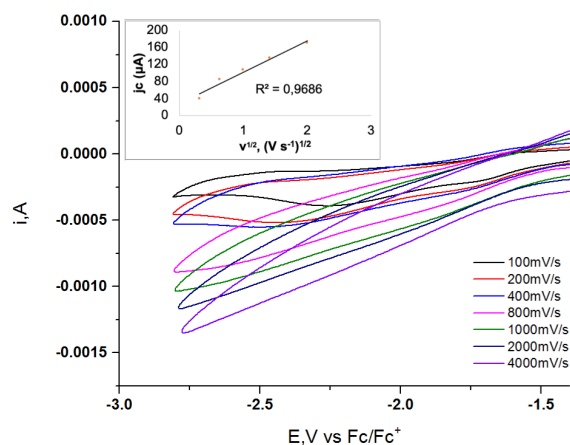
Η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα **12** ως προς τη παραγωγή του υδρογόνου εξετάστηκε χρησιμοποιώντας ως πηγή πρωτονίου το τριφθοροξικό οξύ (TFA, $pK_a = 6.0$ σε DMF). Κατά την προσθήκη TFA στο διάλυμα του **12** σε DMF, καταλυτικά κύματα στα $-2,19$ V, αναπτύχθηκαν σε περισσότερα καθοδικά δυναμικά σχετικά με αυτά του οξειδοαναγωγικού ζεύγους NiIII / NiI. Το τελευταίο μετατοπίζεται σε πιο θετικά δυναμικά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση TFA, υποδηλώνοντας μια διαδικασία EC.[8,98] Επιπλέον, το αντίστοιχο ανοδικό κύμα (NiI / NiIII) μειώνεται με την ταυτόχρονη απώλεια αναστρεψιμότητας, γεγονός που υποδηλώνει ότι η πρωτονίωση λαμβάνει χώρα μετά την αναγωγή

του καταλύτη.[82,173] Το παρατηρούμενο δυναμικό για το **12** είναι σύμφωνο με εκείνο που παρατηρείται για άλλους διμεταλλικούς ηλεκτροκαταλύτες.[178]



Σχήμα 202. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **12** σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.

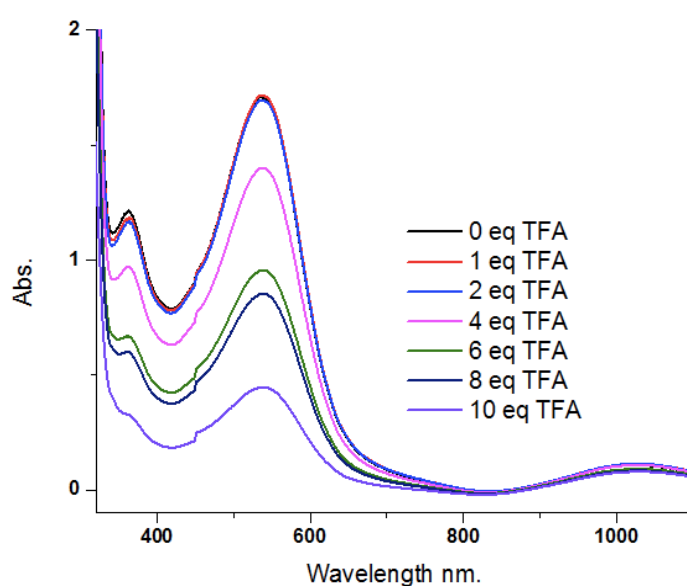
Επιπλέον, κυκλικά βολταμμογραφήματα εξαρτώμενα από το ρυθμό σάρωσης του **12** καταγράφηκαν από 0,1 V / s έως 4 V / s σε DMF και γραφικές Cottrell αποδεικνύουν τη μοριακή φύση του καταλύτη που ενισχύθηκαν και από το rinse test του συμπλόκου χωρίς να δώσει κάποιο σήμα απουσία καταλύτη.



Σχήμα 203. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **12** σε DMF με 10 eq TFA με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s- 4000 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt

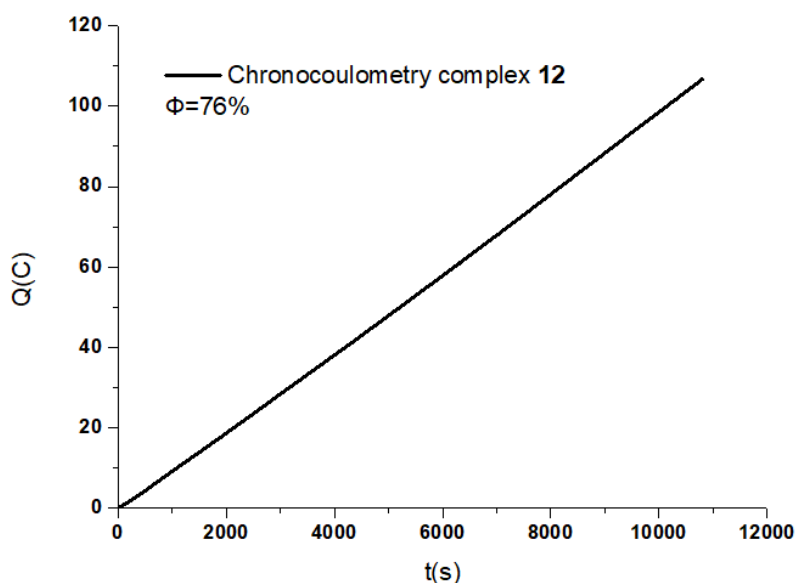
ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ .

Επιπλέον, η σταθερότητα του καταλύτη παρουσία αυξανόμενων ποσοτήτων TFA παρακολούθηθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis απουσία εφαρμοζόμενου ρεύματος (Σχήμα 203). Όπως φαίνεται, η απορρόφηση LLCT στα 1023nm παραμένει σταθερή παρά την μείωση της ζώνης MLCT στα 568 nm. Το τελευταίο θα μπορούσε να αποδοθεί σε αποκοπή του δεσμού Ni-Ni, αλλά δεν πραγματοποιείται αποσύνθεση του **12**.



Σχήμα 204. Φάσματα UV-Vis του συμπλόκου **12** με την προσθήκη 0- 10eq TFA.

Η bulk electrolysis έδειξε παραγωγή του υδρογόνου στα 52.47 TON και η φαραντεϊκή απόδοση υπολογίσθηκε στα 76% ενώ το υπερδυναμικό μετρήθηκε στα 0.81 V. Η γραμμικότητα επίσης του πειράματος της κουλομετρίας έδειξε ότι το σύμπλοκο **12** δεν καταστρέφεται κατά την ηλεκτροκατάλυση.

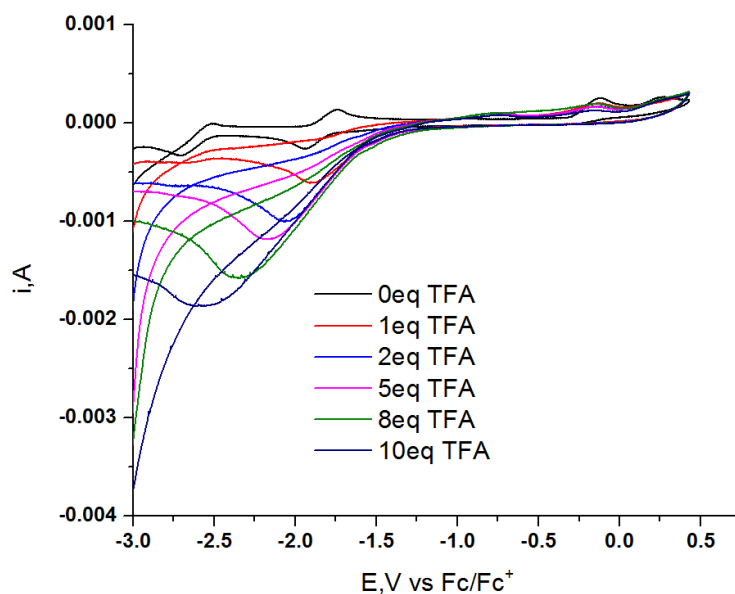


Σχήμα 205. Χρονοκουλομετρία για *bulk electrolysis* (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **12** ($10^{-4}M$) με $10mM$ TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό $-1.7V$.

Περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού θα γίνει με τη χρήση θεωρητικών υπολογισμών DFT.

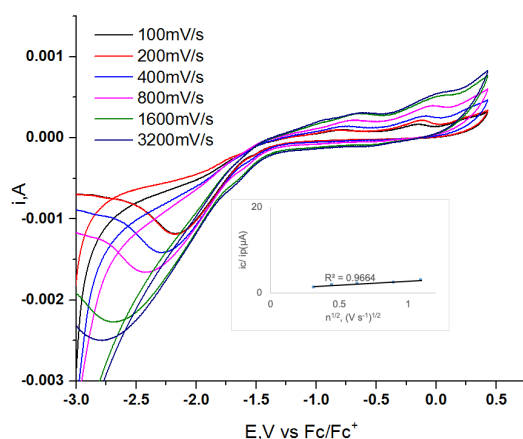
8.5.2. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **13**

Το σύμπλοκο **13** ως προς τη παραγωγή του υδρογόνου εξετάστηκε όπως και τα υπόλοιπα σύμπλοκα. Κατά την προσθήκη TFA στο διάλυμα του **13** σε DMF, εμφανίστηκε ένα καταλυτικό κύμα στα $-2,08 V$, το οποίο αναπτύσσεται σε περισσότερα καθοδικά δυναμικά σχετικά με αυτά του οξειδοαναγωγικού ζεύγους $Ni(II) / Ni(I)$, υποδηλώνοντας μια διαδικασία ECCE και μάλιστα φαίνεται το φαινόμενο πιο έντονα σε σχέση με το σύμπλοκο **12**.



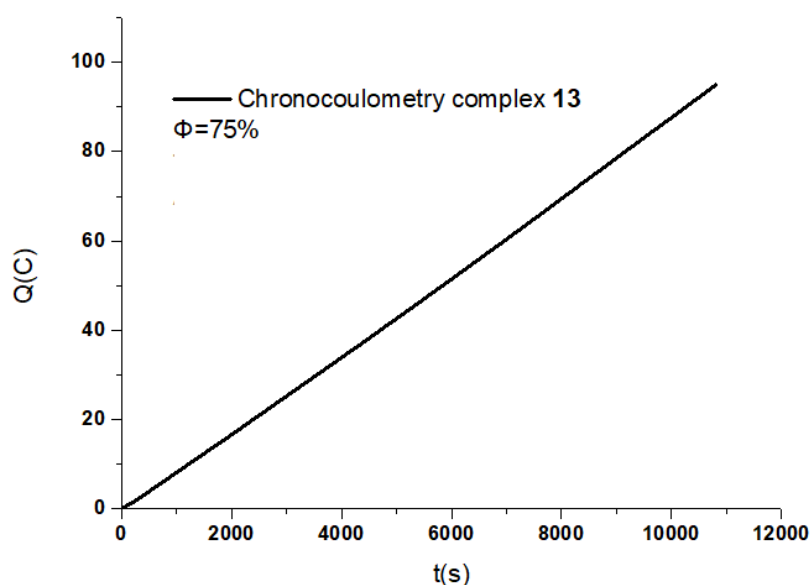
Σχήμα 206. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **13** σε DMF με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.

Επιπλέον η μοριακή φύση του καταλύτη ενισχύθηκε από τη γραμμική σχέση της ταχύτητας σάρωσης με το i_c/i_p αλλά και από το rinse test του συμπλόκου το οποίο δεν έδωσε κάποιο σήμα απουσία καταλύτη.



Σχήμα 207. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **13** σε DMF με 10 eq TFA με $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s- 4000 mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ .

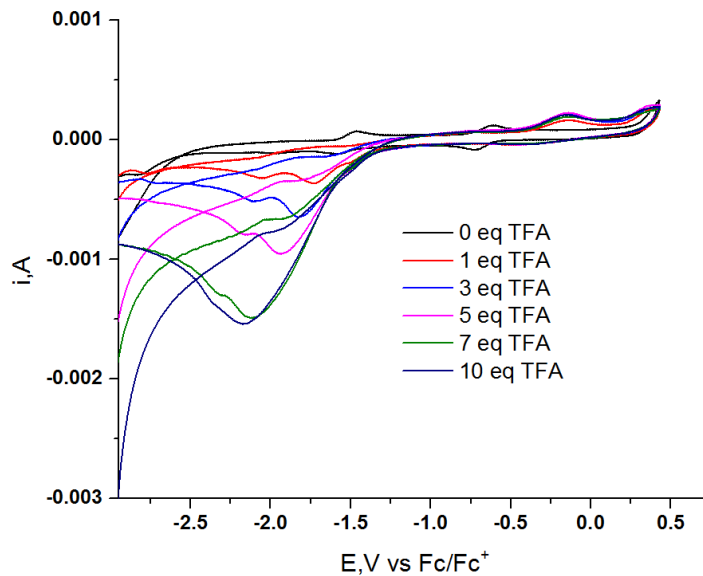
Η χρονοκουλομετρία έδειξε παραγωγή του υδρογόνου στα 46.37 TON και η φαραντεϊκή απόδοση υπολογίσθηκε στο 75% και το υπερδυναμικό υπολογίσθηκε στα 0.78 V. Επιπρόσθετα η γραμμική σχέση του πειράματος της κουλομετρίας έδειξε ότι ο καταλύτης δεν καταστρέφεται κατά την διάρκεια του πειράματος.



Σχήμα 208. Χρονοκουλομετρία για *bulk electrolysis* (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **13** ($10^{-4}M$) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$ και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.

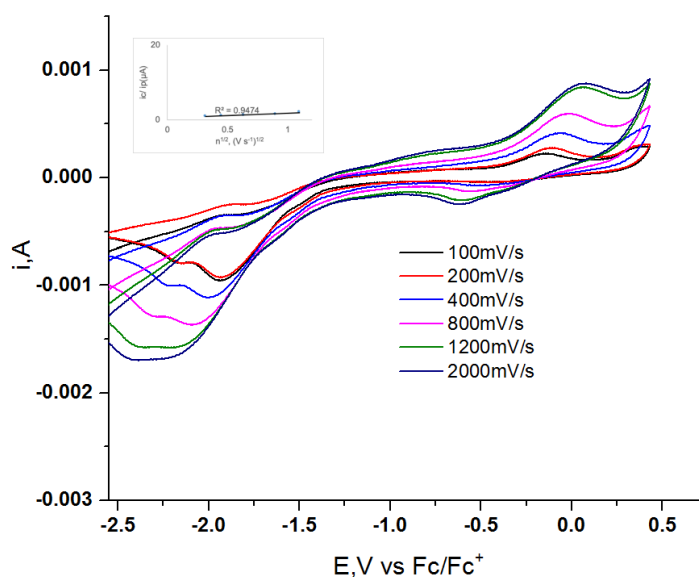
8.5.3. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **14**

Η ηλεκτροκαταλυτική μελέτη του συμπλόκου **14** εμφάνισε δύο καταλυτικά κύματα στα -1.78 V και -2.32V αντίστοιχα. Τα καταλυτικά κύματα αναπτύσσονται σε πιο καθοδικά δυναμικά σχετικά με αυτά του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του μετάλλου, υποδηλώνοντας μια διαδικασία ECCE όπως και τα υπόλοιπα σύμπλοκα.



Σχήμα 209. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **14** σε DMF με $n-Bu_4PF_6$ 0.1M με αυξανόμενες συγκεντρώσεις TFA σαν δότη πρωτονίων (0- 10 eq) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ με ταχύτητα σαρώσεως 100mV/s.

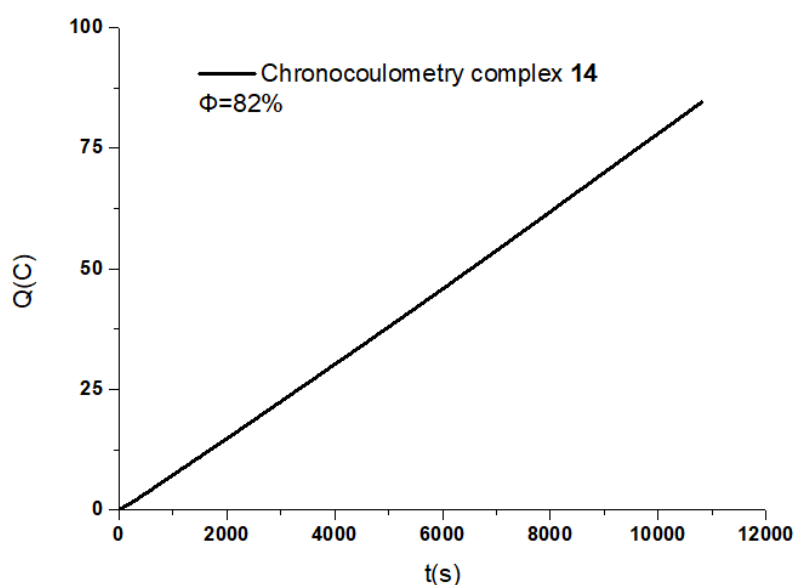
Η γραμμική σχέση της ταχύτητας σάρωσης με το i_c/i_p αλλά και το rinse test του συμπλόκου απέδειξαν ότι δρα ως μοριακός καταλύτης ως προς την παραγωγή του υδρογόνου.



Σχήμα 210. Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου **14** σε DMF με 10 eq TFA με $n-Bu_4PF_6$ 0.1M με αυξανόμενες ταχύτητες σαρώσεως (100 mV/s- 4000

mV/s)) με χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Pt ως αντιηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, διορθωμένο ως προς Fc/Fc^+ .

Η παραγωγή του υδρογόνου στα 44.98 TON και η φαραντεϊκή απόδοση στο 82% ήταν τα αποτελέσματα από το πείραμα της χρονοκουλομετρίας ενώ το υπερδυναμικό υπολογίσθηκε στα 0.68 V. Ο καταλύτης επίσης φαίνεται να παραμένει σταθερός κατά της 3 ώρες εφαρμοζόμενου δυναμικού του συμπλόκου **14**.



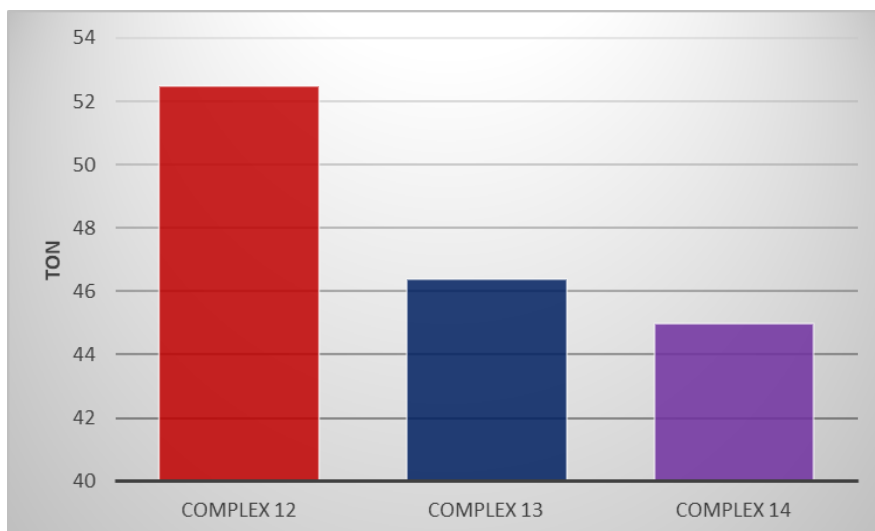
Σχήμα 211. Χρονοκουλομετρία για *bulk electrolysis* (διορθωμένη ως προς Fc/Fc^+) σε διάλυμα του συμπλόκου **14** ($10^{-4}M$) με 10mM TFA, με ηλεκτρόδιο γραφίτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και σύρμα Pt ως αντιηλεκτρόδιο. Εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.7V.

8.5.4. Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με το σύμπλοκο **15**

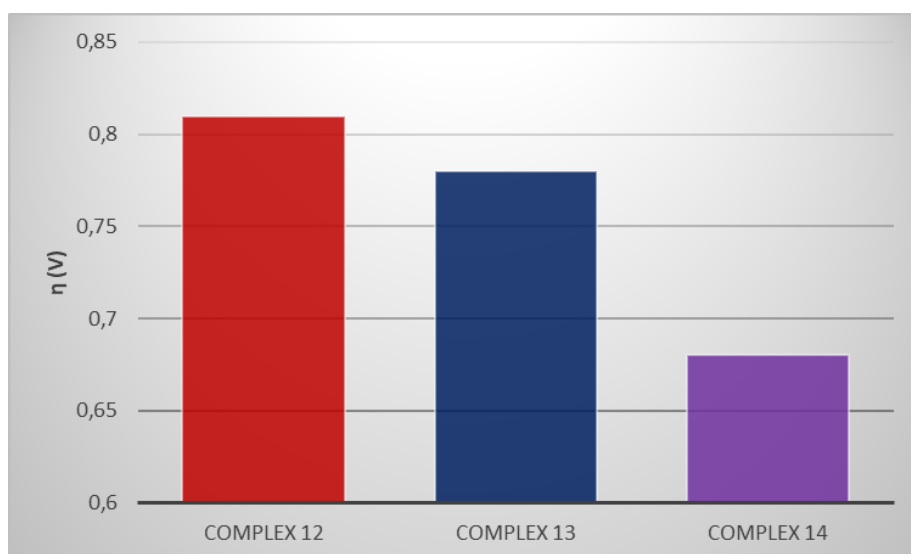
Όταν στο σύμπλοκο **15** ακολουθήθηκε η ίδια πορεία για να εξετάσουμε την καταλυτική του δράση φάνηκε να μην έχουμε παραγωγή υδρογόνου με την προσθήκη οξέος αλλά να καταστρέφεται από το TFA.

8.5.6. Σύγκριση ηλεκτροκαταλυτικής δράσης συμπλόκων Κατηγορίας IV

Για την σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν τα συγκριτικά διαγράμματα όπως φαίνονται στα Σχήματα 212 και 213.

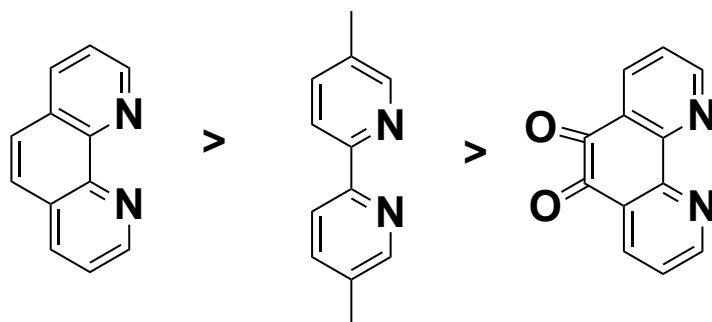


Σχήμα 212. Σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των συμπλόκων της Κατηγορίας IV.



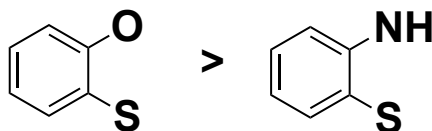
Σχήμα 213. Σύγκριση των υπερδυναμικών των συμπλόκων της Κατηγορίας IV.

Με κοινό υποκαταστάτη την 2-υδρόξυθειοφαινόλη μπορούμε να συγκρίνουμε τα σύμπλοκα **12**, **13** και **15** και με βάση τα καταλυτικά πειράματα προτείνουμε μία αυξανόμενη σειρά καταλυτικής δράσης των διιμινικών υποκαταστατών στα διπυρηνικά σύμπλοκα που ταυτίζεται και με τα φωτοκαταλυτικά πειράματα:



Σχήμα 214. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Ενώ με κοινό υποκαταστάτη την διπυριδίνη συγκρίνουμε τα σύμπλοκα **13** και **14** και εξάγουμε την ίδια αυξανόμενη σειρά καταλυτικής δράσης όπως και στην φωτοκατάλυση:



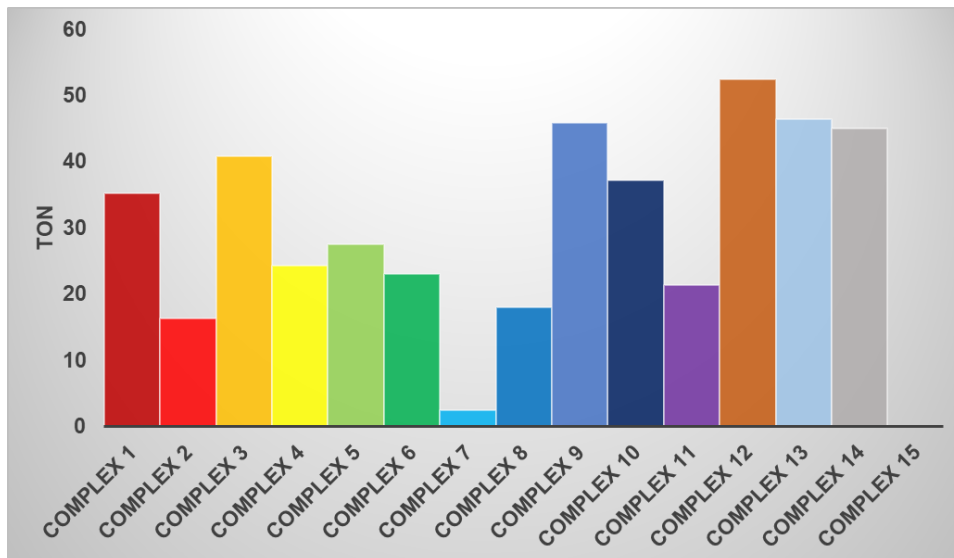
Σχήμα 215. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

8.6. Σύγκριση Ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας των συμπλόκων

Αρχικά με βάση τα ανώτερα ηλεκτροκαταλυτικά πειράματα σχεδιάστηκε ο Πίνακας 27 με σκοπό την εύκολη σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των συμπλόκων.

Πίνακας 27. Ηλεκτροκαταλυτικά αποτελέσματα των συμπλόκων.

Σύμπλοκο	Εφαρμοζόμενο Δυναμικό (V)	Υπερδυναμικό (V)	Φαραντεϊκή Απόδοση %	TON/3h	TOF (h ⁻¹)
1	-1.7	0.91	91	35.27	11.75
2	-1.7	1.04	89	16.28	5.43
3	-1.7	1.07	92	40.79	13.60
4	-1.7	0.98	84	24.33	8.11
5	-1.7	0.93	87	27.56	9.19
6	-1.7	0.73	79	23.07	7.69
7	-1.7	0.58	58	2.43	0.81
8	-1.7	0.72	72	17.95	5.99
9	-1.7	1.27	74	45.91	15.30
10	-1.7	1.08	72	37.12	12.37
11	-1.7	1.05	65	21.4	7.13
12	-1.7	0.81V	76	52.47	17.49
13	-1.7	0.78V	75	46.37	15.46
14	-1.7	0.68V	82	44.98	14.99
15	-	-	-	-	-



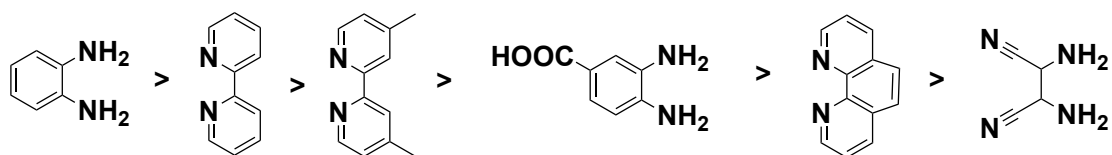
Σχήμα 216. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων.

- Οι πρώτες παρατηρήσεις είναι ότι το σύμπλοκο 12 αποτελεί τον καλύτερο ηλεκτροκαταλύτη της συγκεκριμένης διατριβής με απόδοση 52.47 TON.
- Τα διπυρηνικά σύμπλοκα αποτελούν αποδοτικότερους ηλεκτροκαταλύτες ως προς την παραγωγή του υδρογόνου, έναντι των μονομεταλλικών.
- Οι συγκρίσεις των διμινικών υποκαταστατών παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα συγκριτικά διαγράμματα των κατηγοριών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν δεκαπέντε νέα θειολικά σύμπλοκα του Ni. Στόχο αποτέλεσε η σύγκριση των θειολικών συμπλόκων ως προς την καταλυτική τους δράση, μεταξύ τους αλλά και με σύμπλοκα της βιβλιογραφίας.

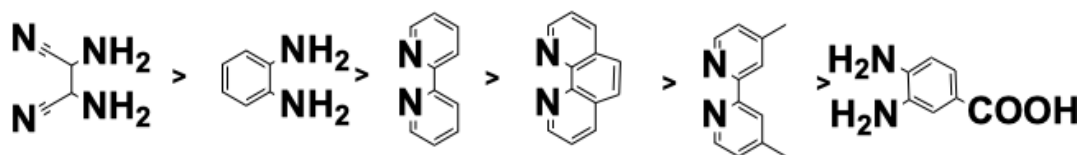
Τα σύμπλοκα που συντέθηκαν χωρίστηκαν σε 4 κατηγορίες ανάλογα τον θειολικό τους υποκαταστάτη. Στην κατηγορία I εντάχθηκαν έξι νέα σύμπλοκα που φέρουν ως κοινό υποκαταστάτη την 2-αμινοθειοφαινόλη. Τα τρία πρώτα σύμπλοκα της κατηγορίας είναι διαμινικά-θειολικά ετεροληπτικά σύμπλοκα του Ni(II), ενώ τα υπόλοιπα τρία είναι διιμινικά-θειολικά ετεροληπτικά σύμπλοκα. Κατά τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, κυκλική βολταμμετρία και φασματομετρία μάζας για την επιβεβαίωση των δομών. Και στα έξι σύμπλοκα της κατηγορίας παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά στις τεχνικές χαρακτηρισμού, λόγω του θειολικού υποκαταστάτη. Στην συνέχεια τα σύμπλοκα εξετάστηκαν ως καταλύτες ως προς την φωτοκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου, με χρήση της φλουορεσκεΐνης και των κβαντικών τελειών CdTe επικαλυμμένες με TGA ως φωτοευαισθητοποιητών, σε όξινο και σε βασικό pH. Τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων ανέδειξαν μια αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών ως εξής:



Σχήμα 217. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Με βάση την ανωτέρω σειρά που προτάθηκε, μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι προσθήκες ομάδων που έλκουν προς το μέρος τους το ηλεκτρονιακό νέφος μειώνουν την απόδοση ως προς την παραγωγή του υδρογόνου των καταλυτών. Τα σύμπλοκα της κατηγορίας I εξετάστηκαν επίσης ως ηλεκτροκαταλύτες ως προς την παραγωγή του υδρογόνου και βρέθηκε και ο μηχανισμός καταλυτικής δράσης του συμπλόκου **1** με χρήση θεωρητικών υπολογισμών. Από τα ηλεκτροκαταλυτικά αποτελέσματα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ακολουθούν PCET μηχανισμό δράσης. Όσον αφορά την

καταλυτική απόδοση των συμπλόκων εξάχθηκε η αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών ως εξής:

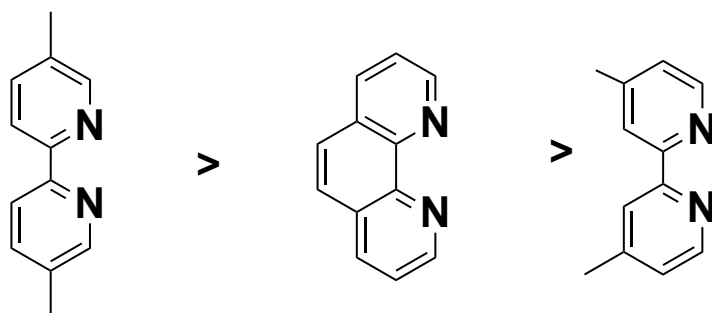


Σχήμα 218. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Παρατηρήθηκε διαφορετική σειρά σε σχέση με αυτή της φωτοκατάλυσης, γεγονός που έχει ξανααναφερθεί στο παρελθόν και υποδεικνύει διαφορετικό τρόπο δράσης στην φωτοκατάλυση σε σχέση με την ηλεκτροκατάλυση. Τέλος το υπερδυναμικό των συμπλόκων της κατηγορίας I είναι παρόμοιο και αρκετά πιο καθοδικό σε σχέση με τα διθειολενικά σύμπλοκα.

Στην κατηγορία II εντάχθηκαν δύο σύμπλοκα που φέρουν ως κοινό υποκαταστάτη την 2-υδροξυθειοφαινόλη. Τα σύμπλοκα 7 και 8 της κατηγορίας II παρουσίασαν κοινές ιδιότητες κατά τον χαρακτηρισμό τους ενώ το σύμπλοκο 8 καταφέραμε να το απομονώσουμε και να το κρυσταλλώσουμε ικανοποιητικά ώστε η δομή του να προσδιοριστεί με περίθλαση ακτίνων-X. Τα σύμπλοκα της κατηγορίας εξετάστηκαν επίσης και ως προς την φωτοκαταλυτική τους δράση, σε αντίστοιχα συστήματα με την κατηγορία I. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη μεθυλίων στον διπυριδινικό υποκαταστάτη μειώνει την καταλυτική απόδοση των συμπλόκων. Αντίθετα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν στην ηλεκτροκατάλυση όπου φάνηκε ότι το σύμπλοκο 8 αποτελεί καλύτερο ηλεκτροκαταλύτη σε σχέση με το 7 ενώ φαίνεται ότι και τα δύο σύμπλοκα ακολουθούν ένα PCET μηχανισμό με ECCE διαδικασίες.

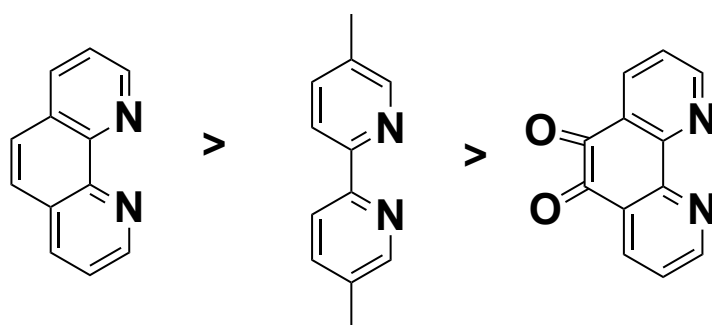
Αντίστοιχα εξετάστηκαν και τα τρία σύμπλοκα της κατηγορίας III όπου είναι διαμινικά-διμινικά σύμπλοκα. Στα σύμπλοκα της κατηγορίας κατά το χαρακτηρισμό τους παρατηρήθηκε μειωμένο εύρος διαλυτών, γεγονός που έκανε το χαρακτηρισμό πιο δύσκολο σε σχέση με τα υπόλοιπα σύμπλοκα. Με βάση τα φωτοκαταλυτικά πειράματα που διεξήχθησαν με χρήση των κβαντικών τελειών CdTe και της φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαισθητοποιητών μπορέσαμε να εξάγουμε της εξής καταλυτική σειρά των υποκαταστατών:



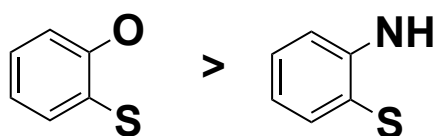
Σχήμα 219. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Η σειρά των υποκαταστατών όπως και στις προηγούμενες κατηγορίες των συμπλόκων διαφοροποιείται στην ηλεκτροκατάλυση, με την φαιναναθρολίνη να ηγείται ενώ από τους διπυριδινικούς υποκαταστάτες αυτός με τα μεθύλια την θέση 5,5' παρουσιάζει μεγαλύτερη καταλυτική δράση. Ο μηχανισμός με βάση την ηλεκτροκαταλυτική μελέτη πιθανότατα είναι PCET μέσω σχηματισμού του μέταλλο-υδριδίου.

Η κατηγορία **IV** αποτέλεσε μια πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία λόγω των περίεργων δομών των συμπλόκων αφού δεν είχαμε πια ετεροληπτικά μονοπυρηνικά θειολικά σύμπλοκα, αλλά διπυρηνικά ομοληπτικά θειολικά σύμπλοκα. Τη δομή του συμπλόκου **12** της κατηγορίας **IV** καταφέραμε να τη προσδιορίσουμε με την τεχνική της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ. Στα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα των συμπλοκών παρατηρήθηκε ότι η 1,10-φαιναναθρολίνη αποτελεί ένα αξιόπιστο υποκαταστάτη για τη δημιουργία ενός καταλύτη ως προς την παραγωγή του υδρογόνου και μπορέσαμε να εξάγουμε τις εξής καταλυτικές σειρές υποκαταστατών:



Σχήμα 220. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.



Σχήμα 221. Αυξανόμενη καταλυτική δράση των υποκαταστατών.

Όπως φαίνεται από τα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα των διπυρηνικά σύμπλοκων η 2-υδροξυθειοφαινόλη αποτελεί καλύτερο υποκαταστάτη για την δημιουργία ενός αποδοτικού καταλύτη. Σημαντικό αποτέλεσμα αποτελεί ότι τα διπυρηνικά σύμπλοκα παρουσιάζουν μειωμένη καταλυτική απόδοση σε σχέση με τα μονοπυρηνικά στην φωτοκατάλυση με χρήση της φλουορεσκεΐνης ως φωτοευαισθητοποιητή. Στην ηλεκτροκαταλυτική μελέτη των συμπλόκων της κατηγορίας **IV** παρατηρήθηκε η ίδια καταλυτική συμπεριφορά των υποκαταστατών, ενώ αξιοσημείωτο αποτέλεσμα είναι η αυξημένη καταλυτική απόδοση των διμεταλλικών συμπλόκων σε σχέση με τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα. Η κατηγορία **IV** όσον αφορά το μηχανισμό δράσης των συμπλόκων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, για τον λόγο αυτό θα διερευνηθεί περαιτέρω ο μηχανισμός με τη χρήση θεωρητικών υπολογισμών.

ΛΕΞΙΚΟ ΑΓΓΛΙΚΗΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

2-aminothiophenol	2-αμινοθειοφαινόλη
o-phenyle-diamine	όρθο-φαινυλοδιαμίνη
3,4-diamino-benzoic acid	3,4-διάμινο-βενζοϊκό οξύ
Diamino-maleonitrile	Διάμινο-μαλεονιτρίλιο
1,10-phenanthroline	1,10-φαινανθρολίνη
2,2'-bipyridine	2,2'-διπυριδίνη
5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine	5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη
2-hydroxythiophenol	2-υδροξυθειοφαινόλη
4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine	4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη
1,10-phenanthroline-5,6-dione	1,10-φαινανθρολίνη-5,6'-διόνη
3,3'-dimethyl-2,2'-bipyridine	3,3'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη
Hythane	Μίγμα υδρογόνου με φυσικό αέριο
intersystem crossing	ενδοσυστημική διάσχιση
Tosic acid	τολουολοσουλφονικό οξύ
ethylene diamine	αιθυλενοδιαμίνη
o-semiquinonato	ο-ημικινονάτο
control potential electrolysis	Ηλεκτρόλυση ελεγχόμενου δυναμικού
double-beam	Διπλής δέσμης
X-Ray	Ακτίνες Χ
bipyridine	διπυριδίνη
acetone	ακετόνη
hexane	εξάνιο
layering	στρώση
X-ray crystallography	Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ
Cd-Te TGA coated quantum dots	Κβαντικές τελείες καδμίου-τελλουρίου
rinse test	δοκιμή έκπλυσης

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ

H ₂	Υδρογόνο
HER	αντίδραση έκλυσης υδρογόνου
HRMS	Φασματοσκοπία μάζας υψηλής ανάλυσης
CdTe	Κάδμιο-Τελλούριο
QDs	κβαντικές τελείες
H ₂ O	Ύδωρ
PEM	Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων
M85	Μεθανόλη 85%-βενζίνη 15%
CNG	Συμπιεσμένο φυσικό αέριο
LNG	Υγροποιημένο φυσικό αέριο
LPG	Υγροποιημένο αέριο πετρελαίου
dppz	διπύριδο[3,2-2',3']φαιναζίνη
ISC	Intersystem crossing
NiCl ₂ (6*H ₂ O)	Εξαΰδατο χλωριούχο νικέλιο
2-amnt	2-άμινοθειοφαινόλη
o-phen	ο-φαινυλοδιαμίνη
daba	3,4-διάμινο βενζοϊκό οξύ
dmnt	διάμινο μαλεονιτρίλιο
bdt	1,2-βένζυλο-διθειόλη
1,10-phen	1,10-φαινανθρολίνη
o-merc	ο-μερκαπτοφαινόλη
bpy	2,2'-διπυριδίνη
TEOA	τριαιθανολαμίνη
mp	μερκαπτοφαινόλη
5,5'-dmbpy	5,5'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη
4,4'-dmbpy	4,4'-διμέθυλο-2,2'-διπυριδίνη
FI	φλουορεσκεΐνη
AscOH	Ασκορβικό οξύ
TGA	θειολογλυκολικό οξύ
mp	μερκαπτοφαινόλη
FT-IR	Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους με μετατροπή Fourier
UV-Vis	Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους – Ορατού
¹ H-NMR	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός Πρωτονίου
CV	Κυκλική Βολταμμετρία
GC	Χρωματογράφος αερίου
DMF	N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο
DMSO	διμεθυλοσουλφοξείδιο
THF	τετραϋδροφουράνιο
CH ₃ CN / MeCN	ακετονιτρίλιο
MeOH	Μεθανόλη
EtOH	αιθανόλη
CH ₂ Cl ₂	διχλωρομεθάνιο
CHCl ₃	χλωροφόρμιο

TsOH	τολουολοσουλφονικό οξύ
CO	Μονοξείδιο του άνθρακα
NO _x	Οξείδιο του Αζώτου
CO ₂	Διοξείδιο του Άνθρακα
INE	Ισλανδική Νέα Ενέργεια
AFC	αλκαλικές κυψέλες καυσίμου
PS	φωτοευαίσθητοποιητής
Cat	Καταλύτης
phen	1,10-φαινανθρολίνη
ISC	intersystem crossing
DEA	διαιθανολαμίνη
TEA	Τριαιθυλαμίνη
TEOA	τριαιθανολαμίνη
TFA (CF ₃ COOH)	τριφθοροξικό οξύ
TON	Turn Over Number
TOF	Turn Over Frequency
PCET	...διαδοχική συζευγμένη μεταφορά πρωτονίων και ηλεκτρονίων
FE	φαρανταϊκή απόδοση
CPE	control potential electrolysis
Fc	φερροκένιο
GCE	Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα
AnBF ₄	τετραφθοροβορικό ανιλίνιο
SCE	
TBAPF ₆	τετραβουτυλαμμώνιο εξάφθοροφωσφόρος
TCD	ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας
KOH	Υδροξείδιο του καλίου
LLCT	Μεταφορά φορτίου από υποκαταστάτη προς υποκαταστάτη
MLCT	Μεταφορά φορτίου από μέταλλο προς υποκαταστάτη
LMCT	Μεταφορά φορτίου από υποκαταστάτη προς μέταλλο
ORTEP	
AscOH	Ασκορβικό οξύ
eq	ισοδύναμο

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] F. Kamatsos, M. Drosou, C.A. Mitsopoulou, Heteroleptic thiolate diamine nickel complexes: Noble-free-metal catalysts in electrocatalytic and light-driven hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*. (2021) S0360319921004663. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.005>.
- [2] Καμάτσος Φώτιος, Σύνθεση και μελέτη θειολικών συμπλόκων του Νικελίου(II). Εφαρμογή τους ως καταλυτών στη Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού., Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2018.
- [3] Δανοπούλου Ειρήνη, Ομογενής Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου από το νερό με τη βοήθεια μικτού διϊμινο-θειολοάμμινο-συμπλόκου του Ni(II), Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, n.d.
- [4] F. Kamatsos, K. Bethanis, C.A. Mitsopoulou, Synthesis of Novel Heteroleptic Oxothiolate Ni(II) Complexes and Evaluation of Their Catalytic Activity for Hydrogen Evolution, *Catalysts*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11030401>.
- [5] B. Probst, C. Kolano, P. Hamm, R. Alberto, An efficient homogeneous intermolecular rhenium-based photocatalytic system for the production of H₂, *Inorganic Chemistry*. 48 (2009) 1836–1843.
- [6] A. Zarkadoulas, E. Koutsouri, C.A. Mitsopoulou, A perspective on solar energy conversion and water photosplitting by dithiolene complexes, *Coordination Chemistry Reviews*. 256 (2012) 2424–2434. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.016>.
- [7] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 128 (2014) 85–101.
- [8] M. Drosou, F. Kamatsos, C.A. Mitsopoulou, Recent advances in the mechanisms of the hydrogen evolution reaction by non-innocent sulfur-coordinating metal complexes, *Inorganic Chemistry Frontiers*. 7 (2020) 37–71. <https://doi.org/10.1039/C9QI01113G>.
- [9] W.T. Eckenhoff, Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems, *Coordination Chemistry Reviews*. 373 (2018) 295–316. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.002>.
- [10] E. Amouyal, Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 38

(1995) 249–276.

[11] B. Johnston, M.C. Mayo, A. Khare, Hydrogen: the energy source for the 21st century, *Technovation*. 25 (2005) 569–585.

[12] P.W. Goetz, *The New Encyclopaedia Britannica*, Neb. (1991).

[13] N. Bhatia, *The infrastructural space of appearance: the re-formed public library*, (2007).

[14] E.G. Garrison, *History of Engineering and Technology: Artful Methods*, Crc Press, 1998.

[15] A. Alzcorbe, M. Starr-McCluer, Vehicle ownership, purchases, and leasing: Consumer survey data, *Monthly Lab. Rev.* 120 (1997) 34.

[16] A.F.D. Center, *Alternative fuels-information and comparison*, (2003).

[17] A. Faiz, Automotive emissions in developing countries-relative implications for global warming, acidification and urban air quality, *Transportation Research Part A: Policy and Practice*. 27 (1993) 167–186.

[18] P. Hoffmann, *Tomorrow's energy: hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet*, MIT press, 2012.

[19] S. Dunn, J.A. Peterson, *Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system*, Worldwatch Institute Washington, DC, 2001.

[20] J. Rifkin, *The hydrogen economy: The creation of the worldwide energy web and the redistribution of power on earth*, Penguin, 2003.

[21] J.T. Houghton, Y. Ding, D. Griggs, M. Noguer, P. Van Der Linden, X. Dai, K. Maskell, C. Johnson, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. (2001) 881–881.

[22] K. Okano, *Hydrogen and fuel cell activities in Japan*, Energy Systems Society Of Japan. (2003).

[23] A. Christiana, J. Donadee, M. Garrity, T. Korhumel, *Fuel Cell Power Pack for 24V Scrubber*, (2007).

[24] G. Neshvad, M.Z. Hoffman, Reductive quenching of the luminescent excited state of tris (2, 2'-bipyrazine) ruthenium (2+) ion in aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry*. 93 (1989) 2445–2452.

[25] B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm, R. Alberto, *Photocatalytic H₂ production from water with rhenium and cobalt complexes*,

Inorganic Chemistry. 50 (2011) 3404–3412.

[26] K. Kalyanasundaram, Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes, Academic Press, 1991.

[27] J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen, Coordination Chemistry Reviews. 44 (1982) 83–126.

[28] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. I Belser, A. von von Zelewsky, Ru (II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence, Coordination Chemistry Reviews. 84 (1988) 85–277.

[29] C.-M. Che, K.-T. Wan, L.-Y. He, C.-K. Poon, V.W.-W. Yam, Novel luminescent platinum (II) complexes. Photophysics and photochemistry of Pt (5, 5'-Me₂ bpy)(CN)₂ (5, 5'-Me₂ bpy= 5, 5'-dimethyl-2, 2'-bipyridine), Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. (1989) 943–944.

[30] M. Kirch, J. Lehn, J. Sauvage, Hydrogen generation by visible light irradiation of aqueous solutions of metal complexes. An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy, Helvetica Chimica Acta. 62 (1979) 1345–1384.

[31] M. t Farago, J. James, Coordination of thiocyanate and selenocyanate in some diamine complexes of nickel (II) and copper (II), Inorganic Chemistry. 4 (1965) 1706–1711.

[32] E.D. Cline, S. Bernhard, The transformation and storage of solar energy: Progress towards visible-light induced water splitting, CHIMIA International Journal for Chemistry. 63 (2009) 709–713.

[33] Y. Pellegrin, F. Odobel, Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production, Comptes Rendus Chimie. 20 (2017) 283–295.

[34] C. Creutz, N. Sutin, B.S. Brunshwig, Excited-state photochemistry in the tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II)-sulfite system, Journal of the American Chemical Society. 101 (1979) 1297–1298.

[35] P.J. DeLaive, B. Sullivan, T. Meyer, D. Whitten, Applications of light-induced electron-transfer reactions. Coupling of hydrogen generation with photoreduction of ruthenium (II) complexes by triethylamine, Journal of the American Chemical Society. 101 (1979) 4007–4008.

[36] A.D. McNaught, A. Wilkinson, Compendium of chemical terminology,

Blackwell Science Oxford, 1997.

[37] J.-M. Savéant, Elements of molecular and biomolecular electrochemistry, Wiley-VCH, New Jersey. (2006).

[38] A. Zarkadoulas, Photocatalytic and electrocatalytic hydrogen production with dithiolene complexes, 2018.

[39] A.J. Bard, Inner-sphere heterogeneous electrode reactions. Electrocatalysis and photocatalysis: the challenge, Journal of the American Chemical Society. 132 (2010) 7559–7567.

[40] K. Izutsu, Electrochemistry in nonaqueous solutions, John Wiley & Sons, 2009.

[41] A. Zarkadoulas, M.J. Field, C. Papatriantafyllopoulou, J. Fize, V. Artero, C.A. Mitsopoulou, Experimental and Theoretical Insight into Electrocatalytic Hydrogen Evolution with Nickel Bis(aryldithiolene) Complexes as Catalysts, Inorg. Chem. 55 (2016) 432–444. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02000>.

[42] A. Zarkadoulas, M.J. Field, V. Artero, C.A. Mitsopoulou, Proton-Reduction Reaction Catalyzed by Homoleptic Nickel-bis-1,2-dithiolate Complexes: Experimental and Theoretical Mechanistic Investigations, ChemCatChem. 9 (2017) 2308–2317. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601399>.

[43] V. Fourmond, P.-A. Jacques, M. Fontecave, V. Artero, H₂ Evolution and Molecular Electrocatalysts: Determination of Overpotentials and Effect of Homoconjugation, Inorg. Chem. 49 (2010) 10338–10347. <https://doi.org/10.1021/ic101187v>.

[44] Y. Xu, B. Zhang, Recent advances in porous Pt-based nanostructures: synthesis and electrochemical applications, Chemical Society Reviews. 43 (2014) 2439–2450.

[45] S. Fukuzumi, Y.-M. Lee, W. Nam, Thermal and photocatalytic production of hydrogen with earth-abundant metal complexes, Coordination Chemistry Reviews. 355 (2018) 54–73. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.014>.

[46] J.R. McKone, S.C. Marinescu, B.S. Brunschwig, J.R. Winkler, H.B. Gray, Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts, Chem. Sci. 5 (2014) 865–878. <https://doi.org/10.1039/C3SC51711J>.

[47] P. Sutra, A. Igau, Emerging Earth-abundant (Fe, Co, Ni, Cu) molecular complexes for solar fuel catalysis, Current Opinion in Green and Sustainable

Chemistry. 10 (2018) 60–67.

[48] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, Homogeneous Catalysis of Electrochemical Hydrogen Evolution by Iron(0) Porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 3982–3983. <https://doi.org/10.1021/ja954326x>.

[49] Y. Xu, R. Xu, Nickel-based cocatalysts for photocatalytic hydrogen production, *Applied Surface Science*. 351 (2015) 779–793.

[50] M.L. Helm, M.P. Stewart, R.M. Bullock, M.R. DuBois, D.L. DuBois, A Synthetic Nickel Electrocatalyst with a Turnover Frequency Above 100,000 s⁻¹ for H₂ Production, *Science*. 333 (2011) 863. <https://doi.org/10.1126/science.1205864>.

[51] Z. Han, W.R. McNamara, M.-S. Eum, P.L. Holland, R. Eisenberg, A Nickel Thiolate Catalyst for the Long-Lived Photocatalytic Production of Hydrogen in a Noble-Metal-Free System, *Angewandte Chemie International Edition*. 51 (2012) 1667–1670. <https://doi.org/10.1002/anie.201107329>.

[52] H. Lei, H. Fang, Y. Han, W. Lai, X. Fu, R. Cao, Reactivity and mechanism studies of hydrogen evolution catalyzed by copper corroles, *ACS Catalysis*. 5 (2015) 5145–5153.

[53] B.D. Stubbert, J.C. Peters, H.B. Gray, Rapid water reduction to H₂ catalyzed by a cobalt bis (iminopyridine) complex, *Journal of the American Chemical Society*. 133 (2011) 18070–18073.

[54] S. Aroua, T.K. Todorova, V. Mougel, P. Hommes, H.-U. Reissig, M. Fontecave, New Cobalt-Bisterpyridyl Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *ChemCatChem*. 9 (2017) 2099–2105.

[55] P. Zhang, M. Wang, Y. Yang, D. Zheng, K. Han, L. Sun, Highly efficient molecular nickel catalysts for electrochemical hydrogen production from neutral water, *Chemical Communications*. 50 (2014) 14153–14156.

[56] Y. Sun, J.P. Bigi, N.A. Piro, M.L. Tang, J.R. Long, C.J. Chang, Molecular cobalt pentapyridine catalysts for generating hydrogen from water, *Journal of the American Chemical Society*. 133 (2011) 9212–9215.

[57] R.-Z. Liao, M. Wang, L. Sun, P.E. Siegbahn, The mechanism of hydrogen evolution in Cu (bztpen)-catalysed water reduction: a DFT study, *Dalton Transactions*. 44 (2015) 9736–9739.

[58] K. Ye, Y.-Y. Li, R.-Z. Liao, DFT study of the mechanism of hydrogen evolution catalysed by molecular Ni, Co and Fe catalysts containing a diamine–

- tripyridine ligand, *RSC Advances*. 6 (2016) 90035–90045.
- [59] B.H. Solis, S. Hammes-Schiffer, Proton-coupled electron transfer in molecular electrocatalysis: theoretical methods and design principles, *Inorganic Chemistry*. 53 (2014) 6427–6443.
- [60] J.T. Muckerman, E. Fujita, Theoretical studies of the mechanism of catalytic hydrogen production by a cobaloxime, *Chemical Communications*. 47 (2011) 12456–12458.
- [61] J.W. Jurss, R.S. Khnayzer, J.A. Panetier, K.A. El Roz, E.M. Nichols, M. Head-Gordon, J.R. Long, F.N. Castellano, C.J. Chang, Bioinspired design of redox-active ligands for multielectron catalysis: effects of positioning pyrazine reservoirs on cobalt for electro- and photocatalytic generation of hydrogen from water, *Chemical Science*. 6 (2015) 4954–4972.
- [62] V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, Redox Non-Innocent Ligands: Versatile New Tools to Control Catalytic Reactions, *ACS Catal*. 2 (2012) 270–279. <https://doi.org/10.1021/cs200660v>.
- [63] O.R. Luca, R.H. Crabtree, Redox-active ligands in catalysis, *Chemical Society Reviews*. 42 (2013) 1440–1459.
- [64] J.A. Denny, M.Y. Darensbourg, Metallodithiolates as ligands in coordination, bioinorganic, and organometallic chemistry, *Chemical Reviews*. 115 (2015) 5248–5273.
- [65] H. Dobbek, L. Gremer, R. Kiefersauer, R. Huber, O. Meyer, Catalysis at a dinuclear [CuSMo (O) OH] cluster in a CO dehydrogenase resolved at 1.1-Å resolution, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 99 (2002) 15971–15976.
- [66] R. Hernandez-Molina, A. Mederos, J. McCleverty, T. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, V. 1 (2004) 411.
- [67] M.J. Baker-Hawkes, E. Billig, H.B. Gray, Characterization and Electronic Structures of Metal Complexes Containing Benzene-1,2-dithiolate and Related Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4870–4875. <https://doi.org/10.1021/ja00973a021>.
- [68] D.J. Harrison, N. Nguyen, A.J. Lough, U. Fekl, New insight into reactions of Ni (S₂C₂ (CF₃)₂)₂ with simple alkenes: alkene adduct versus dihydrodithiin product selectivity is controlled by [Ni (S₂C₂ (CF₃)₂)₂]-anion, *Journal of the American Chemical Society*. 128 (2006) 11026–11027.

- [69] R. Sarangi, S. DeBeer George, D.J. Rudd, R.K. Szilagyi, X. Ribas, C. Rovira, M. Almeida, K.O. Hodgson, B. Hedman, E.I. Solomon, Sulfur k-edge x-ray absorption spectroscopy as a probe of ligand– metal bond covalency: metal vs ligand oxidation in copper and nickel dithiolene complexes, *Journal of the American Chemical Society*. 129 (2007) 2316–2326.
- [70] D. Argyropoulos, C.-A. Mitsopoulou, D. Katakis, Stereochemical Nonrigidity and Geometrical Isomerism in Six-Coordinate Trigonal Prismatic Complexes: The Case of Asymmetric Molybdenum and Tungsten Tris (dithiolenes), *Inorganic Chemistry*. 35 (1996) 5549–5554.
- [71] T. Kusamoto, H. Nishihara, Zero-, one- and two-dimensional bis (dithiolato) metal complexes with unique physical and chemical properties, *Coordination Chemistry Reviews*. 380 (2019) 419–439.
- [72] R.A. Silva, I.C. Santos, S. Rabaça, E.B. Lopes, V. Gama, M. Almeida, D. Belo, Synthesis and Characterization of Charge Transfer Salts Based on [M (dcdmp) ₂](M= Au, Cu and Ni) with TTF Type Donors, *Crystals*. 8 (2018) 141.
- [73] N. Robertson, L. Cronin, Metal bis-1, 2-dithiolene complexes in conducting or magnetic crystalline assemblies, *Coordination Chemistry Reviews*. 227 (2002) 93–127.
- [74] R. Eisenberg, H.B. Gray, Noninnocence in metal complexes: A dithiolene dawn, *Inorganic Chemistry*. 50 (2011) 9741–9751.
- [75] S. Sproules, K. Wieghardt, Dithiolene radicals: Sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy and Harry’s intuition, *Coordination Chemistry Reviews*. 255 (2011) 837–860.
- [76] E. Lyris, D. Argyropoulos, C.-A. Mitsopoulou, D. Katakis, E. Vrachnou, New catalysts in the photo-oxidation of water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 108 (1997) 51–54. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04432-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04432-2).
- [77] C. Lauterbach, J. Fabian, Density functional derived structures and molecular properties of nickel dithiolenes and related complexes, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 1999 (1999) 1995–2004.
- [78] T. Glaser, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, Ligand K-edge X-ray absorption spectroscopy: a direct probe of ligand– metal covalency, *Accounts of Chemical Research*. 33 (2000) 859–868.
- [79] F. Neese, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, Relationship

between the Dipole Strength of Ligand Pre-Edge Transitions and Metal– Ligand Covalency, *Inorganic Chemistry*. 38 (1999) 4854–4860.

[80] E.I. Solomon, B. Hedman, K.O. Hodgson, A. Dey, R.K. Szilagy, Ligand K-edge X-ray absorption spectroscopy: covalency of ligand–metal bonds, *Coordination Chemistry Reviews*. 249 (2005) 97–129.

[81] B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, X-ray absorption edge spectroscopy of ligands bound to open-shell metal ions: chlorine K-edge studies of covalency in tetrachlorocuprate (2-), *Journal of the American Chemical Society*. 112 (1990) 1643–1645.

[82] C. Makedonas, C.A. Mitsopoulou, Tuning the properties of M (diimine)(dithiolate) complexes–The role of the metal and solvent effect. A combined experimental, DFT and TDDFT study, *Inorganica Chimica Acta*. 360 (2007) 3997–4009.

[83] L. Pilia, M. Pizzotti, F. Tessore, N. Robertson, Nonlinear-Optical Properties of α -Diiminedithiolatonickel(II) Complexes Enhanced by Electron-Withdrawing Carboxyl Groups, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 4517–4526. <https://doi.org/10.1021/ic5002094>.

[84] D. Espa, L. Pilia, C. Makedonas, L. Marchiò, M.L. Mercuri, A. Serpe, A. Barsella, A. Fort, C.A. Mitsopoulou, P. Deplano, Role of the acceptor in tuning the properties of metal [M (II)= Ni, Pd, Pt] dithiolato/dithione (donor/acceptor) second-order nonlinear chromophores: combined experimental and theoretical studies, *Inorganic Chemistry*. 53 (2014) 1170–1183.

[85] P. Deplano, L. Pilia, D. Espa, M.L. Mercuri, A. Serpe, Square-planar d8 metal mixed-ligand dithiolene complexes as second order nonlinear optical chromophores: Structure/property relationship, *Coordination Chemistry Reviews*. 254 (2010) 1434–1447.

[86] C.A. Mitsopoulou, Identifying of charge-transfer transitions and reactive centers in M (diimine)(dithiolate) complexes by DFT techniques, *Coordination Chemistry Reviews*. 254 (2010) 1448–1456.

[87] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, Theoretical Evidence for the Singlet Diradical Character of Square Planar Nickel Complexes Containing Two o-Semiquinonato Type Ligands, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4179–4193. <https://doi.org/10.1021/ic0113101>.

[88] D. Herebian, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermüller, K. Wieghardt,

Molecular and electronic structures of bis-(*o*-diiminobenzosemiquinonato) metal (II) complexes (Ni, Pd, Pt), their monocations and anions, and of dimeric dications containing weak metal–metal bonds, *Journal of the American Chemical Society*. 125 (2003) 9116–9128.

[89] Y.-J. Yuan, Z.-T. Yu, D.-Q. Chen, Z.-G. Zou, Metal-complex chromophores for solar hydrogen generation, *Chemical Society Reviews*. 46 (2017) 603–631.

[90] W.T. Eckenhoff, R. Eisenberg, Molecular systems for light driven hydrogen production, *Dalton Transactions*. 41 (2012) 13004–13021.

[91] C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, D. Katakis, E. Vrachnou, Dithiolenes: A cheap alternative to platinum for catalytic dihydrogen formation. The case of tris-[1-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1, 2-ethylenedithiolenic-S, S'] tungsten, *Journal of Molecular Catalysis*. 67 (1991) 137–146.

[92] M. Wang, L. Chen, L. Sun, Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts, *Energy & Environmental Science*. 5 (2012) 6763–6778.

[93] V.S. Thoi, Y. Sun, J.R. Long, C.J. Chang, Complexes of earth-abundant metals for catalytic electrochemical hydrogen generation under aqueous conditions, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2388–2400. <https://doi.org/10.1039/C2CS35272A>.

[94] S. Berardi, S. Drouet, L. Francas, C. Gimbert-Suriñach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll, A. Llobet, Molecular artificial photosynthesis, *Chemical Society Reviews*. 43 (2014) 7501–7519.

[95] S. Fukuzumi, T. Suenobu, Y. Yamada, *Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2015.

[96] R.H. Morris, Brønsted–Lowry acid strength of metal hydride and dihydrogen complexes, *Chemical Reviews*. 116 (2016) 8588–8654.

[97] M.R. DuBois, D.L. DuBois, The roles of the first and second coordination spheres in the design of molecular catalysts for H₂ production and oxidation, *Chemical Society Reviews*. 38 (2009) 62–72.

[98] N. Elgrishi, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, J.L. Dempsey, Reaction Pathways of Hydrogen-Evolving Electrocatalysts: Electrochemical and Spectroscopic Studies of Proton-Coupled Electron Transfer Processes, *ACS Catal.* 6 (2016) 3644–3659. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00778>.

- [99] V. Artero, J.-M. Saveant, Toward the rational benchmarking of homogeneous H₂-evolving catalysts, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3808–3814. <https://doi.org/10.1039/C4EE01709A>.
- [100] C. Costentin, J.-M. Savéant, Multielectron, Multistep Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions: Benchmarking of Homogeneous Catalysts, *ChemElectroChem.* 1 (2014) 1226–1236. <https://doi.org/10.1002/celec.201300263>.
- [101] A.M. Appel, M.L. Helm, Determining the Overpotential for a Molecular Electrocatalyst, *ACS Catalysis.* 4 (2014) 630–633. <https://doi.org/10.1021/cs401013v>.
- [102] P.-A. Jacques, V. Artero, J. Pecaut, M. Fontecave, Cobalt and nickel diimine-dioxime complexes as molecular electrocatalysts for hydrogen evolution with low overvoltages, *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 106 (2009) 20627–20632. <https://doi.org/10.1073/pnas.0907775106>.
- [103] T.B. Rauchfuss, Diiron Azadithiolates as Models for the [FeFe]-Hydrogenase Active Site and Paradigm for the Role of the Second Coordination Sphere, *Accounts of Chemical Research.* 48 (2015) 2107–2116. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00177>.
- [104] M.D. Wodrich, X. Hu, Natural inspirations for metal–ligand cooperative catalysis, *Nature Reviews Chemistry.* 2 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0099>.
- [105] K. Weber, T. Krämer, H.S. Shafaat, T. Weyhermüller, E. Bill, M. van Gastel, F. Neese, W. Lubitz, A Functional [NiFe]-Hydrogenase Model Compound That Undergoes Biologically Relevant Reversible Thiolate Protonation, *Journal of the American Chemical Society.* 134 (2012) 20745–20755. <https://doi.org/10.1021/ja309563p>.
- [106] T.R. Simmons, G. Berggren, M. Bacchi, M. Fontecave, V. Artero, Mimicking hydrogenases: From biomimetics to artificial enzymes, *Coordination Chemistry Reviews.* 270–271 (2014) 127–150. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.12.018>.
- [107] C. Wombwell, E. Reisner, Synthesis, structure and reactivity of Ni site models of [NiFeSe] hydrogenases, *Dalton Trans.* 43 (2014) 4483–4493. <https://doi.org/10.1039/C3DT52967C>.

- [108] T.B. Rauchfuss, Research on soluble metal sulfides: from polysulfido complexes to functional models for the hydrogenases, *Inorganic Chemistry*. 43 (2004) 14–26.
- [109] J.C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza, Y. Nicolet, Structure/Function Relationships of [NiFe]-and [FeFe]-Hydrogenases. (*Chem. Rev.* 2007, 107, 4273– 4303. Published on the Web September 13, 2007.), *Chemical Reviews*. 107 (2007) 5411–5411.
- [110] Y. Lu, J. Koo, O₂ sensitivity and H₂ production activity of hydrogenases—A review, *Biotechnology and Bioengineering*. 116 (2019) 3124–3135.
- [111] E.S. Wiedner, Thermodynamic Hydricity of [FeFe]-Hydrogenases, *Journal of the American Chemical Society*. 141 (2019) 7212–7222.
- [112] D.W. Mulder, Y. Guo, M.W. Ratzloff, P.W. King, Identification of a Catalytic Iron-Hydride at the H-Cluster of [FeFe]-Hydrogenase, *Journal of the American Chemical Society*. 139 (2017) 83–86. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11409>.
- [113] E.J. Reijerse, C.C. Pham, V. Pelmeshnikov, R. Gilbert-Wilson, A. Adamska-Venkatesh, J.F. Siebel, L.B. Gee, Y. Yoda, K. Tamasaku, W. Lubitz, T.B. Rauchfuss, S.P. Cramer, Direct Observation of an Iron-Bound Terminal Hydride in [FeFe]-Hydrogenase by Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society*. 139 (2017) 4306–4309. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00686>.
- [114] V. Pelmeshnikov, J.A. Birrell, C.C. Pham, N. Mishra, H. Wang, C. Sommer, E. Reijerse, C.P. Richers, K. Tamasaku, Y. Yoda, T.B. Rauchfuss, W. Lubitz, S.P. Cramer, Reaction Coordinate Leading to H₂ Production in [FeFe]-Hydrogenase Identified by Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy and Density Functional Theory, *Journal of the American Chemical Society*. 139 (2017) 16894–16902. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b09751>.
- [115] S. Qiu, L.M. Azofra, D.R. MacFarlane, C. Sun, Why is a proton transformed into a hydride by [NiFe] hydrogenases? An intrinsic reactivity analysis based on conceptual DFT, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18 (2016) 15369–15374. <https://doi.org/10.1039/C6CP00948D>.
- [116] H. Tang, M.B. Hall, Biomimetics of [NiFe]-Hydrogenase: Nickel- or Iron-

Centered Proton Reduction Catalysis?, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 18065–18070. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10425>.

[117] M. Fang, M.H. Engelhard, Z. Zhu, M.L. Helm, J.A.S. Roberts, Electrodeposition from Acidic Solutions of Nickel Bis(benzenedithiolate) Produces a Hydrogen-Evolving Ni–S Film on Glassy Carbon, *ACS Catal.* 4 (2014) 90–98. <https://doi.org/10.1021/cs400675u>.

[118] H. Lv, T.P.A. Ruberu, V.E. Fleischauer, W.W. Brennessel, M.L. Neidig, R. Eisenberg, Catalytic Light-Driven Generation of Hydrogen from Water by Iron Dithiolene Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 11654–11663. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05040>.

[119] A. Das, Z. Han, W.W. Brennessel, P.L. Holland, R. Eisenberg, Nickel Complexes for Robust Light-Driven and Electrocatalytic Hydrogen Production from Water, *ACS Catal.* 5 (2015) 1397–1406. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00045>.

[120] W.T. Eckenhoff, W.W. Brennessel, R. Eisenberg, Light-Driven Hydrogen Production from Aqueous Protons using Molybdenum Catalysts, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 9860–9869. <https://doi.org/10.1021/ic501440a>.

[121] K.M. Tripathi, A. Begum, S.K. Sonkar, S. Sarkar, Nanospheres of copper(III) 1,2-dicarbomethoxy-1,2-dithiolate and its composite with water soluble carbon nanotubes, *New J. Chem.* 37 (2013) 2708–2715. <https://doi.org/10.1039/C3NJ00368J>.

[122] A. Begum, G. Moula, S. Sarkar, A Nickel(II)–Sulfur-Based Radical-Ligand Complex as a Functional Model of Hydrogenase, *Chemistry – A European Journal.* 16 (2010) 12324–12327. <https://doi.org/10.1002/chem.201001812>.

[123] F.J. Hine, A.J. Taylor, C.D. Garner, Dithiolene complexes and the nature of molybdopterin, *Coordination Chemistry Reviews.* 254 (2010) 1570–1579. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.01.017>.

[124] H. Rao, Z.-Y. Wang, H.-Q. Zheng, X.-B. Wang, C.-M. Pan, Y.-T. Fan, H.-W. Hou, Photocatalytic hydrogen evolution from a cobalt/nickel complex with dithiolene ligands under irradiation with visible light, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2332–2339. <https://doi.org/10.1039/C4CY01574F>.

[125] T. Fogeron, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, T.K. Todorova, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave, A cobalt complex with a

- bioinspired molybdopterin-like ligand: a catalyst for hydrogen evolution, *Dalton Trans.* 45 (2016) 14754–14763. <https://doi.org/10.1039/C6DT01824F>.
- [126] J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, E. Derat, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave, A Bioinspired Molybdenum Complex as a Catalyst for the Photo- and Electroreduction of Protons, *Angewandte Chemie.* 127 (2015) 14296–14299. <https://doi.org/10.1002/ange.201505607>.
- [127] K. Koshiba, K. Yamauchi, K. Sakai, Consecutive ligand-based PCET processes affording a doubly reduced nickel pyrazinedithiolate which transforms into a metal hydride required to evolve H₂, *Dalton Transactions.* 48 (2019) 635–640.
- [128] K. Koshiba, K. Yamauchi, K. Sakai, Ligand-based PCET Reduction in a Heteroleptic Ni (bpy)(dithiolene) Electrocatalyst Giving Rise to Higher Metal Basicity Required for Hydrogen Evolution, *ChemElectroChem.* 6 (2019) 2273–2281.
- [129] Y. Aimoto, K. Koshiba, K. Yamauchi, K. Sakai, A family of molecular nickel hydrogen evolution catalysts providing tunable overpotentials using ligand-centered proton-coupled electron transfer paths, *Chem. Commun.* 54 (2018) 12820–12823. <https://doi.org/10.1039/C8CC07467D>.
- [130] M.H.V. Huynh, T.J. Meyer, Proton-Coupled Electron Transfer, *Chemical Reviews.* 107 (2007) 5004–5064. <https://doi.org/10.1021/cr0500030>.
- [131] L. Gan, T.L. Groy, P. Tarakeshwar, S.K.S. Mazinani, J. Shearer, V. Mujica, A.K. Jones, A Nickel Phosphine Complex as a Fast and Efficient Hydrogen Production Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1109–1115. <https://doi.org/10.1021/ja509779q>.
- [132] C.N. Virca, T.M. McCormick, DFT analysis into the intermediates of nickel pyridinethiolate catalysed proton reduction, *Dalton Transactions.* 44 (2015) 14333–14340. <https://doi.org/10.1039/C5DT02044A>.
- [133] Z. Han, L. Shen, W.W. Brennessel, P.L. Holland, R. Eisenberg, Nickel Pyridinethiolate Complexes as Catalysts for the Light-Driven Production of Hydrogen from Aqueous Solutions in Noble-Metal-Free Systems, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 14659–14669. <https://doi.org/10.1021/ja405257s>.
- [134] C. Zhang, G. Li, X. Cai, Study on deactivation and reaction mechanism of Co thiolate complexes in photocatalytic hydrogen production system, *International Journal of Energy Research.* 42 (2018) 977–984.

<https://doi.org/10.1002/er.3884>.

[135] S. Koroidov, K. Hong, K.S. Kjaer, L. Li, K. Kunnus, M. Reinhard, R.W. Hartsock, D. Amit, R. Eisenberg, C.D. Pemmaraju, K.J. Gaffney, A.A. Cordones, Probing the Electron Accepting Orbitals of Ni-Centered Hydrogen Evolution Catalysts with Noninnocent Ligands by Ni L-Edge and S K-Edge X-ray Absorption, *Inorganic Chemistry*. 57 (2018) 13167–13175. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01497>.

[136] S. Wu, J. Dou, J. Zhang, S. Zhang, A simple and economical one-pot method to synthesize high-quality water soluble CdTe QDs, *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 14573. <https://doi.org/10.1039/c2jm31409f>.

[137] A.L. Balch, Electron-transfer series of the [M-O₂S₂] type. Complexes derived from o-mercaptophenol, 1-mercapto-2-naphthol, and 1-hydroxy-2-pyridinethione, *Journal of the American Chemical Society*. 91 (1969) 1948–1953.

[138] F.V. Robinson, N.E. Topp, The extraction of rare earth nitrates with tri-n-butyl phosphate (TBP), *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry (England) Merged with Inorg. Nucl. Chem. Lett. to Form Polyhedron*. 26 (1964).

[139] A.L. Balch, R.H. Holm, Complete Electron-Transfer Series of the [M-N₄] Type, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5201–5209. <https://doi.org/10.1021/ja00974a031>.

[140] R.H. Holm, A.L. Balch, A. Davison, A.H. Maki, T.E. Berry, Electron-transfer complexes of the [M-N₂S₂] type. The existence of cation-stabilized free-radical complexes, *Journal of the American Chemical Society*. 89 (1967) 2866–2874.

[141] I. Roger, M.A. Shipman, M.D. Symes, Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting, *Nature Reviews Chemistry*. 1 (2017) 1–13.

[142] S.A. Rounaghi, H. Eshghi, A.R. Kiani Rashid, J. Vahdati Khaki, M. Samadi Khoshkhoo, S. Scudino, J. Eckert, Synthesis of nanostructured AlN by solid state reaction of Al and diaminomaleonitrile, *Journal of Solid State Chemistry*. 198 (2013) 542–547. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.11.018>.

[143] T. Portada, D. Margetić, V. Štrukil, Mechanochemical Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Nitro Derivatives, *Molecules*. 23 (2018) 3163. <https://doi.org/10.3390/molecules23123163>.

- [144] H.-J. Himmel, L. Manceron, Ni(N₂)₄ revisited: an analysis of the Ni–N₂ bonding properties of this benchmark system on the basis of UV/Vis, IR and Raman spectroscopy, *Dalton Transactions*. (2005) 2615. <https://doi.org/10.1039/b504134a>.
- [145] J.M. Ramos, O. Versiane, J. Felcman, C.A.T. Soto, FT-IR vibrational spectrum and DFT:B3LYP/6-31G structure and vibrational analysis of guanidinoaceticserinenickel(II) complex: [Ni(GAA)(Ser)], *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 67 (2007) 1037–1045. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.07.058>.
- [146] M.B. Halli, V.B. Patil, Synthesis, spectroscopic, thermal, and biological activities of mixed ligand complexes containing E-N'-(3,4,5-trimethoxybenzylidene)benzofuran-2-carbohydrazide and 2-aminothiophenol, *Journal of Coordination Chemistry*. 64 (2011) 3740–3750. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.630730>.
- [147] D. Herebian, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, Experimental Evidence for the Noninnocence of o-Aminothiophenolates: Coordination Chemistry of o-Iminothionebenzosemiquinonate(1-) π -Radicals with Ni(II), Pd(II), Pt(II), *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10012–10023. <https://doi.org/10.1021/ja011155p>.
- [148] H. Hadadzadeh, G. Mansouri, A.R. Rezvani, H.R. Khavasi, A Novel 1:1 Co-Crystal of Bis(1,10-Phenanthroline)(1,10-Phenanthroline-5,6-Dione)Nickel(II) Hexafluorophosphate and Tris(1,10-Phenanthroline)Nickel(II) Hexafluorophosphate Complexes, [Ni(phen)₂(phen-dione)] [Ni(phen)₃] (PF₆)₄, *Journal of Chemical Crystallography*. 42 (2012) 486–493. <https://doi.org/10.1007/s10870-011-9992-y>.
- [149] H. Saravani, A.R. Rezvani, G. Mansouri, A.R. Salehi Rad, H.R. Khavasi, H. Hadadzadeh, Crystal structure, magnetic and electrochemical properties of five-coordinate copper (II) complexes with 1,10-phenanthroline-5,6-dione, *Inorganica Chimica Acta*. 360 (2007) 2829–2834. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.01.010>.
- [150] G. Mansouri, A.R. Rezvani, H. Hadadzadeh, H.R. Khavasi, H. Saravani, Cyclometalated rhodium(III) complex with phen-dione ligand, *Journal of Organometallic Chemistry*. 692 (2007) 3810–3815. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.05.043>.

- [151] C.A. Goss, H.D. Abruna, Spectral, electrochemical and electrocatalytic properties of 1,10-phenanthroline-5,6-dione complexes of transition metals, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4263–4267. <https://doi.org/10.1021/ic00219a012>.
- [152] S. Bhattacharya, P. Gupta, F. Basuli, C.G. Pierpont, Structural systematics for o-C₆H₄XY ligands with X, Y= O, NH, and S donor atoms. o-Iminoquinone and o-Iminothioquinone complexes of ruthenium and osmium, *Inorganic Chemistry*. 41 (2002) 5810–5816.
- [153] M. Köckerling, G. Henkel, Einkernige Nickel-Thiolato-Komplexe mit Nickel-Zentren in unterschiedlichen Oxidationszuständen: Molekularer Aufbau von [Ni(SC₆H₄O)₂]²⁻ und [Ni(SC₆H₄O)₂], *Chemische Berichte*. 126 (1993) 951–953. <https://doi.org/10.1002/cber.19931260416>.
- [154] C. Makedonas, C.A. Mitsopoulou, An investigation of the reactivity of [(diimine)(dithiolato) M] complexes using the Fukui functions concept, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2006 (2006) 590–598.
- [155] C. Makedonas, C.A. Mitsopoulou, A vibrational and DFT study of M(diimine)(dithiolate) complexes and their complexation route, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 64 (2006) 918–930. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.08.023>.
- [156] T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, Bipyridine and phenanthroline IR-spectral bands as indicators of metal spin state in hexacoordinated complexes of Fe(II), Ni(II) and Co(II), *Dalton Trans.* 42 (2013) 1787–1797. <https://doi.org/10.1039/C2DT31922E>.
- [157] A. Zarkadoulas, E. Koutsouri, E. Semidalas, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, C.A. Mitsopoulou, Photocatalytic hydrogen production with alkylated nickel bis-dithiolene complexes, *Polyhedron*. 152 (2018) 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.06.029>.
- [158] Z. Ghiasi, V. Amani, P. Mirzaei, N. Safari, A. Abedi, Trichloridothallium(III) Complexes with Bipyridine Derivatives: From Structure to Luminescence Properties., *Aust. J. Chem.* 66 (2013) 676. <https://doi.org/10.1071/CH12549>.
- [159] F. Kamatsos, K. Bethanis, C.A. Mitsopoulou, Synthesis of Novel Heteroleptic Oxothiolate Ni(II) Complexes and Evaluation of Their Catalytic Activity for Hydrogen Evolution, *Catalysts*. 11 (2021) 401. <https://doi.org/10.3390/catal11030401>.

- [160] M. Hawley, S. Tatawawadi, S. Piekarski, R.N. Adams, Electrochemical studies of the oxidation pathways of catecholamines, *Journal of the American Chemical Society*. 89 (1967) 447–450.
- [161] R.C. Engstrom, Electrochemical pretreatment of glassy carbon electrodes, *Analytical Chemistry*. 54 (1982) 2310–2314.
- [162] S. Fortier, J.J. Le Roy, C.-H. Chen, V. Vieru, M. Murugesu, L.F. Chibotaru, D.J. Mindiola, K.G. Caulton, A Dinuclear Cobalt Complex Featuring Unprecedented Anodic and Cathodic Redox Switches for Single-Molecule Magnet Activity, *Journal of the American Chemical Society*. 135 (2013) 14670–14678. <https://doi.org/10.1021/ja405284t>.
- [163] J.M. Ramosa, M. Mauricio, C. Anilton Jr, V. Otavio, A. Claudio, Fourier transform infrared spectrum: vibrational assignments using density functional theory and natural bond orbital analysis of the bis (guanidoacetate) nickel (II) complex, *ScienceAsia*. 37 (2011) 247–255.
- [164] A. Ahmad, H. Bae, I. Rhee, Cube-Shaped Cetyltrimethyl Ammonium Bromide-Coated Nickel Ferrite Nanoparticles for Hyperthermia Applications, *Journal of the Korean Physical Society*. 73 (2018) 125–129. <https://doi.org/10.3938/jkps.73.125>.
- [165] T.M. Cocker, R.E. Bachman, Photochemical and Chemical Oxidation of α -Dimine–Dithiolene Metal Complexes: Insight into the Role of the Metal Atom, *Inorg. Chem*. 40 (2001) 1550–1556. <https://doi.org/10.1021/ic000884n>.
- [166] J. Yin, N.M. Cogan, R. Burke, Z. Hou, K.L. Sowers, T.D. Krauss, Size dependence of photocatalytic hydrogen generation for CdTe quantum dots, *The Journal of Chemical Physics*. 151 (2019) 174707.
- [167] E. Benazzi, V.C. Coni, M. Boni, R. Mazzaro, V. Morandi, M. Natali, The role of the capping agent and nanocrystal size in photoinduced hydrogen evolution using CdTe/CdS quantum dot sensitizers, *Dalton Transactions*. 49 (2020) 10212–10223. <https://doi.org/10.1039/D0DT01195A>.
- [168] H. Rao, W.-Q. Yu, H.-Q. Zheng, J. Bonin, Y.-T. Fan, H.-W. Hou, Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution from nickel quinolinethiolate complexes under visible light irradiation, *Journal of Power Sources*. 324 (2016) 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.095>.
- [169] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, Turnover numbers, turnover frequencies, and overpotential in molecular catalysis of

electrochemical reactions. Cyclic voltammetry and preparative-scale electrolysis, *Journal of the American Chemical Society*. 134 (2012) 11235–11242.

[170] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, Two-State Reactivity as a New Concept in Organometallic Chemistry, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 139–145. <https://doi.org/10.1021/ar990028j>.

[171] K.J. Lee, N. Elgrishi, B. Kandemir, J.L. Dempsey, Electrochemical and spectroscopic methods for evaluating molecular electrocatalysts, *Nature Reviews Chemistry*. 1 (2017) 0039. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0039>.

[172] V. Artero, M. Fontecave, Solar fuels generation and molecular systems: is it homogeneous or heterogeneous catalysis?, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2338–2356. <https://doi.org/10.1039/C2CS35334B>.

[173] C.S. Letko, J.A. Panetier, M. Head-Gordon, T.D. Tilley, Mechanism of the Electrocatalytic Reduction of Protons with Diaryldithiolene Cobalt Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 9364–9376. <https://doi.org/10.1021/ja5019755>.

[174] A.C. Cavell, C.L. Hartley, D. Liu, C.S. Tribble, W.R. McNamara, Sulfinato Iron(III) Complex for Electrocatalytic Proton Reduction, *Inorganic Chemistry*. 54 (2015) 3325–3330. <https://doi.org/10.1021/ic5030394>.

[175] M. Gomez-Mingot, J.-P. Porcher, T.K. Todorova, T. Fogeron, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave, Bioinspired Tungsten Dithiolene Catalysts for Hydrogen Evolution: A Combined Electrochemical, Photochemical, and Computational Study, *J. Phys. Chem. B*. 119 (2015) 13524–13533. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b01615>.

[176] E.S. Rountree, B.D. McCarthy, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, Evaluation of Homogeneous Electrocatalysts by Cyclic Voltammetry, *Inorganic Chemistry*. 53 (2014) 9983–10002. <https://doi.org/10.1021/ic500658x>.

[177] P.-H. Zhao, J.-R. Li, X.-L. Gu, X.-B. Jing, X.-F. Liu, Diiron and trinuclear NiFe₂ dithiolate complexes chelating by PCNCP ligands: Synthetic models of [FeFe]- and [NiFe]-hydrogenases, *Journal of Inorganic Biochemistry*. 210 (2020) 111126. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2020.111126>.

[178] H. Cui, J. Wang, M. Hu, C. Ma, H. Wen, X. Song, C. Chen, Efficient photo-driven hydrogen evolution by binuclear nickel catalysts of different coordination in noble-metal-free systems, *Dalton Trans.* 42 (2013) 8684–8691.

<https://doi.org/10.1039/C3DT50140J>.

[179] V. Rajendiran, M. Murali, E. Suresh, S. Sinha, K. Somasundaram, M. Palaniandavar, Mixed ligand ruthenium(II) complexes of bis(pyrid-2-yl)-bis(benzimidazol-2-yl)-dithioether and diimines: Study of non-covalent DNA binding and cytotoxicity, *Dalton Trans.* (2008) 148–163. <https://doi.org/10.1039/B710578A>.

[180] P. Topchiyan, D. Vasilchenko, S. Tkachev, I. Baidina, I. Korolkov, D. Sheven, S. Berdyugin, S. Korenev, New heteroleptic iridium(III) nitro complexes derived from fac-[Ir(NO₂)₃(H₂O)₃], *Journal of Molecular Structure*. 1182 (2019) 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.013>.

[181] Q. Shao, S. Zhang, Z. Hu, Y. Zhou, Multimode Self-Oscillating Vesicle Transformers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 17125–17129. <https://doi.org/10.1002/anie.202007840>.

[182] S.K. Dinda, S. Polepalli, C.P. Rao, Binding of Fe(II)-complex of phenanthroline appended glycoconjugate with DNA, plasmid and an agglutinin protein, *New J. Chem.* 44 (2020) 11727–11738. <https://doi.org/10.1039/D0NJ01524E>.

[183] T. Schaefer, R.P. Veregin, D.M. McKinnon, The three conformations of 3, 5-dichloro-2-hydroxythiophenol in solution, *Canadian Journal of Chemistry*. 59 (1981) 3204–3207.

[184] B. Wang, Q. Zhang, Z. Guo, K. Ablajan, Iodine- and TBHP-Promoted Acylation of Benzothiazoles under Metal-Free Conditions, *Synthesis*. (2020). <https://doi.org/10.1055/s-0040-1707204>.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας S1. ¹H-NMR (δ(ppm), πολλαπλότητα) των συμπλόκων και των ελεύθερων υποκαταστατών.

ΟΥΣΙΑ	δ (ppm)	Πολλαπλότητα	Ολοκλήρωμα
Σύμπλοκο 5	4.33	t	1H
Σύμπλοκο 5	6.68	s	2H
Σύμπλοκο 5	6.84	t	4H
Σύμπλοκο 5	7.07	s	4H
Σύμπλοκο 5	7.95	s	2H
Σύμπλοκο 6	5.43	s	1H
Σύμπλοκο 6	6.42	s	1H
Σύμπλοκο 6	6.68	s	1H
Σύμπλοκο 6	6.73	s	2H
Σύμπλοκο 6	6.83	s	2H
Σύμπλοκο 6	7.00	s	2H
Σύμπλοκο 6	7.07	s	2H
Σύμπλοκο 7	6.27	t	1H
Σύμπλοκο 7	6.35	d	1H
Σύμπλοκο 7	6.56	t	1H
Σύμπλοκο 7	6.91	d	1H
Σύμπλοκο 7	7.45	t	1H
Σύμπλοκο 7	7.69	t	1H
Σύμπλοκο 7	7.95	t	1H
Σύμπλοκο 7	8.24	t	1H
Σύμπλοκο 7	8.41	m	2H
Σύμπλοκο 7	8.55	d	1H
Σύμπλοκο 7	8.70	d	1H
Σύμπλοκο 8	2.47	t	6H
Σύμπλοκο 8	6.25	t	1H
Σύμπλοκο 8	6.31	d	1H
Σύμπλοκο 8	6.54	t	1H
Σύμπλοκο 8	6.88	d	1H
Σύμπλοκο 8	7.51	d	2H
Σύμπλοκο 8	8.26	s	2H

Σύμπλοκο 8	8.31	d	2H
Σύμπλοκο 9	6.28	m	2H
Σύμπλοκο 9	6.37	t	2H
Σύμπλοκο 9	6.59	t	2H
Σύμπλοκο 9	6.77	d	2H
Σύμπλοκο 9	7.51	s	2H
Σύμπλοκο 9	8.31	s	4H
Σύμπλοκο 10	5.42	s	2H
Σύμπλοκο 10	6.39	s	2H
Σύμπλοκο 10	6.67	d	2H
Σύμπλοκο 10	6.81	s	2H
Σύμπλοκο 10	7.12	d	4H
Σύμπλοκο 11	6.39	s	1H
Σύμπλοκο 11	6.57	s	1H
Σύμπλοκο 11	6.67	s	2H
Σύμπλοκο 11	6.91	s	4H
Σύμπλοκο 11	8.22	s	1H
Σύμπλοκο 11	8.59	s	1H
Σύμπλοκο 11	8.77	s	2H
Σύμπλοκο 12	6.28	t	2H
Σύμπλοκο 12	6.38	d	2H
Σύμπλοκο 12	6.59	t	2H
Σύμπλοκο 12	6.95	d	2H
Σύμπλοκο 12	8.05	t	4H
Σύμπλοκο 12	8.19	s	4H
Σύμπλοκο 12	8.81	q	8H
Σύμπλοκο 15	6.30	t	2H
Σύμπλοκο 15	6.39	d	2H
Σύμπλοκο 15	6.57	q	4H
Σύμπλοκο 15	6.94	d	2H
Σύμπλοκο 15	7.98	t	4H
Σύμπλοκο 15	8.77	s	2H
Σύμπλοκο 15	8.90	d	4H
1,10-phenanthroline In DMSO-d ⁶ [179]	8.570	dd	2H

1,10-phenanthroline In DMSO-d ⁶ [179]	7.864	q	2H
1,10-phenanthroline In DMSO-d ⁶ [179]	9.248	dd	2H
1,10-phenanthroline In DMSO-d ⁶ [180]	9.134	s	2H
Bipyridine in DMSO-d ⁶ [180]	7.49	s	2H
Bipyridine in DMSO-d ⁶ [180]	7.99	s	2H
Bipyridine in DMSO-d ⁶ [180]	8.43	s	2H
Bipyridine in DMSO-d ⁶ [181]	8.73	s	2H
5,5-dimethyl-bipyridine in DMSO-d ⁶ [181]	2.95	s	6H
5,5-dimethyl-bipyridine in DMSO-d ⁶ [181]	7.69	d	2H
5,5-dimethyl-bipyridine in DMSO-d ⁶ [181]	8.28	d	2H
5,5-dimethyl-bipyridine in DMSO-d ⁶ [158]	8.42	s	2H
4,4-dimethyl-bipyridine in DMSO-d ⁶ [158]	2.88	s	6H
4,4-dimethyl-bipyridine in DMSO-d ⁶ [158]	7.41	d	2H
4,4-dimethyl-bipyridine in DMSO-d ⁶ [158]	8.12	d	2H
4,4-dimethyl-bipyridine in DMSO-d ⁶ [182]	8.47	s	2H
1,10-phenanthroline- 5,6-dione in DMSO-d ⁶ [182]	8.98	dd	2H
1,10-phenanthroline- 5,6-dione in DMSO-d ⁶ [182]	8.39	dd	2H

1,10-phenanthroline-5,6-dione in DMSO-d ⁶ [182]	7.67	dd	2H
2-hydroxythiophenol In chloroform-d ¹ [185]	7.22	dd	1H
2-hydroxythiophenol In chloroform-d ¹ [183]	6.85	t	1H
2-hydroxythiophenol In chloroform-d ¹ [183]	7.06	dd	1H
2-hydroxythiophenol In chloroform-d ¹ [183]	6.79	t	1H
2-hydroxythiophenol In chloroform-d ¹ [183]	5.35	s	1H
2-hydroxythiophenol In chloroform-d ¹ [184]	3.40	s	1H
2-aminothiophenol in chloroform-d ¹ [184]	4.33	s	3H
2-aminothiophenol in chloroform-d ¹ [184]	6.61	t	1H
2-aminothiophenol in chloroform-d ¹ [184]	6.70	d	1H
2-aminothiophenol in chloroform-d ¹ [143]	7.18	t	2H
o- phenylene diamine in dimethylsulfoxide-d ⁶ [143]	4.35	s	4H
o- phenylene diamine in dimethylsulfoxide-d ⁶ [143]	6.36	m	2H
o- phenylene diamine in dimethylsulfoxide-d ⁶ [143]	6.49	m	2H

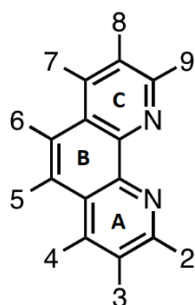
Πίνακας S 1. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά και βελτιστοποίηση της δομής 8.

Bond	Å	Angle	Deg	Angle	Deg
Ni1-O1	1.834(4)	O1-Ni1-S1	90.09(12)	Ni1-O1-C14	119.2(3)
Ni1-S1	2.1588(16)	O1-Ni1-N1	172.69(19)	Ni1-S1-C13	96.19(18)
Ni1-N1	1.904(5)	O1-Ni1-N2	90.13(18)	Ni1-N1-C1	114.8(4)
Ni1-N2	1.908(5)	S1-Ni1-N1	96.38(15)	Ni1-N1-C15	127.4(4)
O1-C14	1.339(6)	S1-Ni1-N2	176.02(14)	Ni1-N2-C7	115.4(4)
S1-C13	1.767(5)	N1-Ni1-N2	83.6(2)	Ni1-N2-C8	126.3(4)
N1-C1	1.364(7)				
N2-C7	1.358(7)				
C13-C14	1.410 (7)				

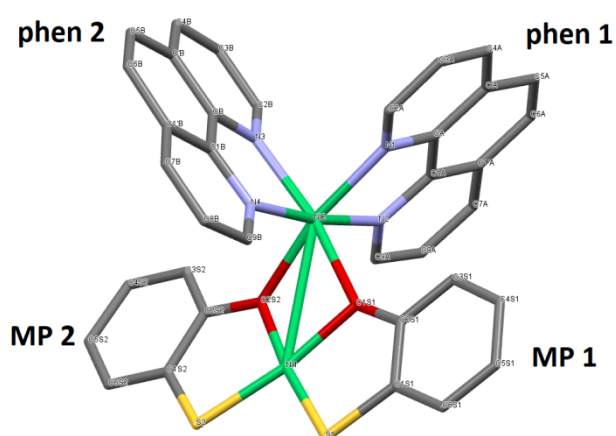
Πίνακας S 2. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και βελτιστοποίηση της δομής 12.

Empirical formula	C ₃₆ H ₂₄ N ₄ Ni ₂ O ₂ S ₂ (H ₂ O) _{0.5} (C ₂ H ₃ N) _{1.9}		
Formula weight	813.14		
Temperature	120(2) K		
Wavelength	1.54178 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P -1		
Unit cell dimensions	$a = 12.649(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 85.78(2)^\circ$.	
	$b = 12.870(8) \text{ \AA}$	$\beta =$	
	$86.433(15)^\circ$.		
	$c = 13.156(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 61.61(2)^\circ$.	
Volume	1878(2) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.438 Mg/m ³		
Absorption coefficient	2.645 mm ⁻¹		
F(000)	838		
Crystal size	0.240 x 0.120 x 0.030 mm ³		
Theta range for data collection	3.370 to 65.163°.		
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 14, -		
	15 ≤ l ≤ 15		
Reflections collected	39053		
Independent reflections	6219 [R(int) = 0.0975]		
Completeness to theta = 65.163°	96.9 %		

Absorption correction	Multi-scan SADABS2014/5—Bruker
AXS area	
	detector scaling and absorption
correction	
Max. and min. transmission	0.753 and 0.442
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6219 / 54 / 510
Goodness-of-fit on F^2	1.138
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0946, wR2 = 0.1739
R indices (all data)	R1 = 0.1309, wR2 = 0.1908
Largest diff. peak and hole	0.600 and -0.514 e. Å ⁻³



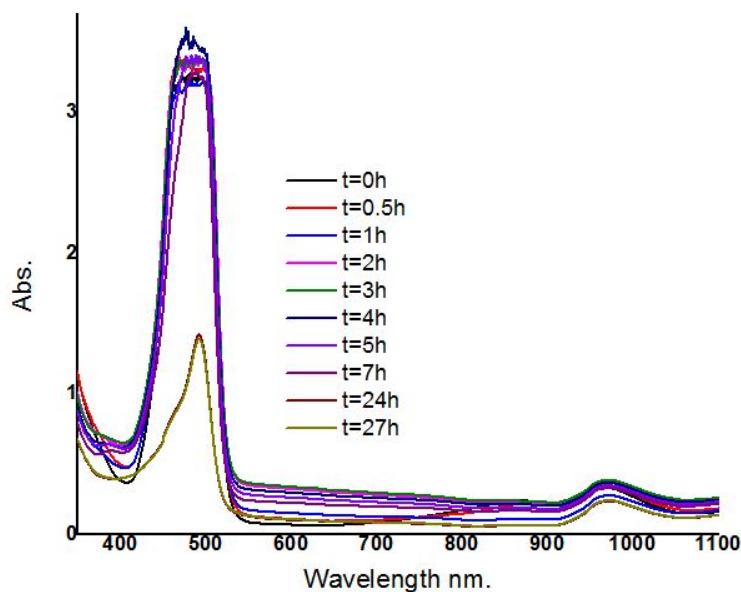
Σχήμα S 1. Αρίθμηση των πρωτονίων της 1,10-φαινανθρολίνης.



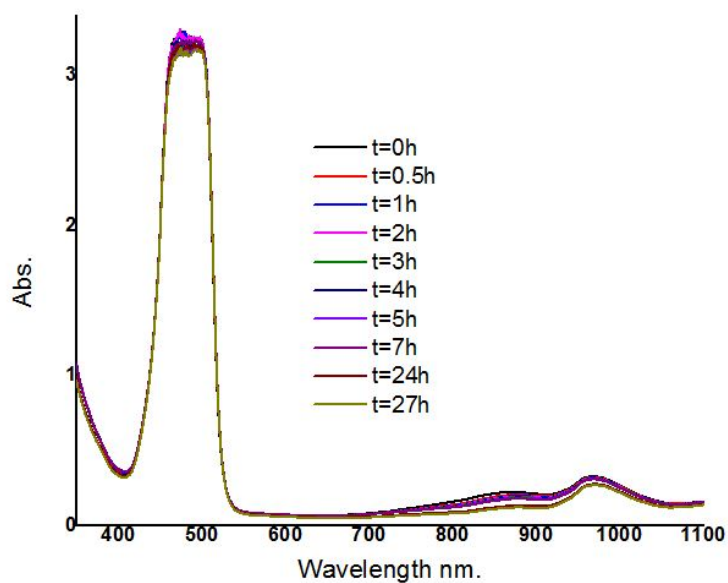
Σχήμα S 2. Ονοματολογία του C₃₆ H₂₄ N₄ Ni₂ O₂ S₂. Οι δύο υποκαταστάτες της 1,10-φαινανθρολίνης ονομάζονται phen1 και phen2 ενώ οι δύο υποκαταστάτες της 2-υδρόξυθειοφαινόλης ονομάζονται MP1 και MP2.

Πίνακας S 3. C₃₆ H₂₄ N₄ Ni₂ O₂ S₂, οι αλληλεπιδράσεις τους στον κρύσταλλο.

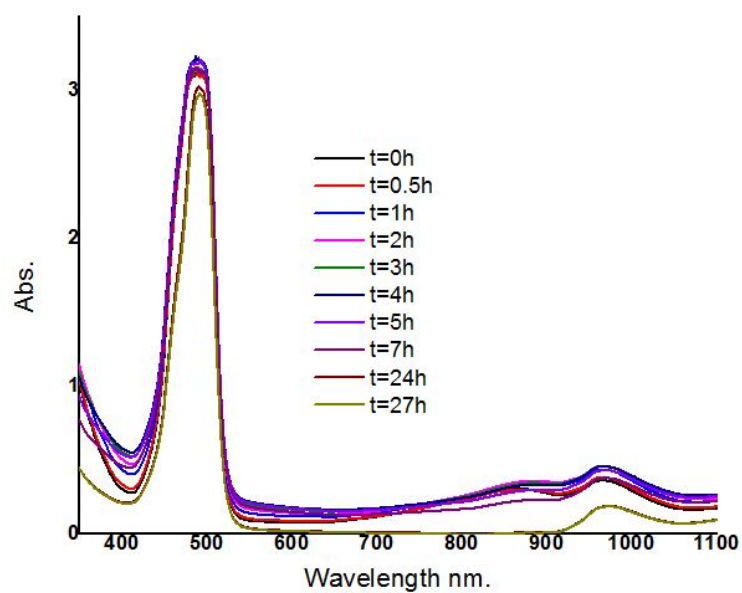
<i>Aromatic-aromatic interactions</i>						
		distance (Å)		shift (Å)	dihedral angle (°)	stacking type
π -system	π -system	centroid-to-centroid	edge-to-plane			
ringC of phen1	ringC of phen1 (1-x, 1-y, -z)	3.690(7)		0.991(15)	0.0(10)	face-to-face
ringC of phen1 (C7-H edge)	MP1 (1-x, 1-y, -z)	5.091(5)	2.399(6)	2.439(17)	106.1(3)	edge-to-face
ringA of phen1 (C3-H edge)	MP1 (1-x, 1-y, 1-z)	4.838(6)	2.814(4)	1.180(18)	106.4(3)	edge-to-face
rings B and C of phen2	rings B and C of phen2 (1-x, -y, 1-z)	3.574(6)		1.240(9)	0.0(14)	face-to-face
ringB of phen2 (C6-H edge)	MP2 (1-x, -y, 1-z)	4.812(5)	2.476(4)	0.718(18)	82.4(3)	edge-to-face
ringC of phen2	MP1 (1-x, 1-y, 1-z) (C4-H edge)	5.151(5)	2.693(4)	1.229(16)	85.6(3)	edge-to-face
<i>CH ... S bonds</i>						
		distance (Å)			angle (°)	
C5-H of phen1 (1+x, -1+y, z)	S (of MP2)	2.948(2)			150.2(5)	
C4-H of phen2 (1+x, y, z)	S (of MP1)	2.872(3)			135.0(6)	



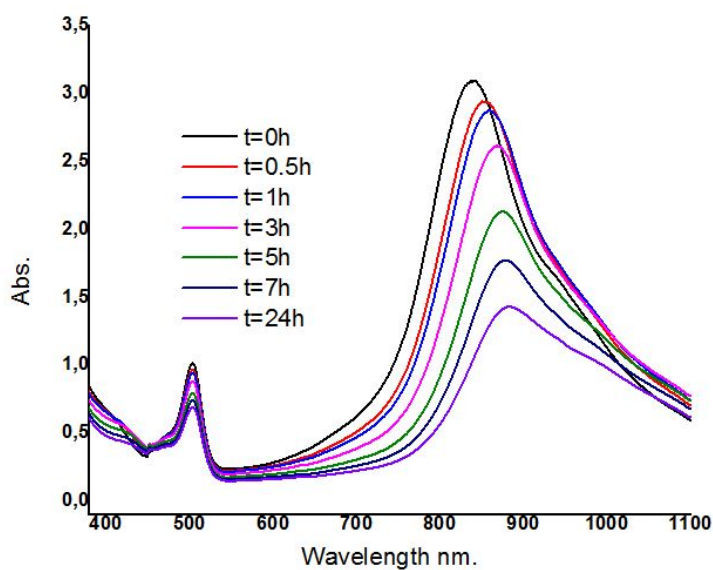
Σχήμα S 3. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 5/ Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



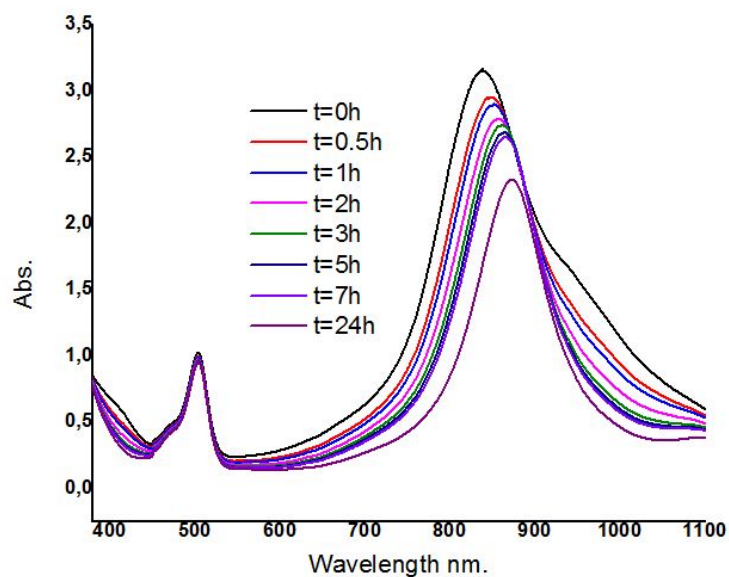
Σχήμα S 4. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 5 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



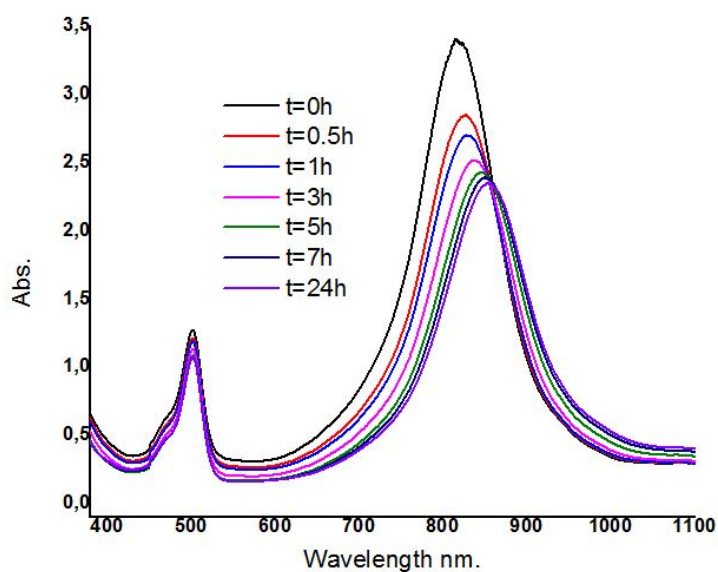
Σχήμα S 5. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 5 /Φλουορεσκεΐνη/ DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



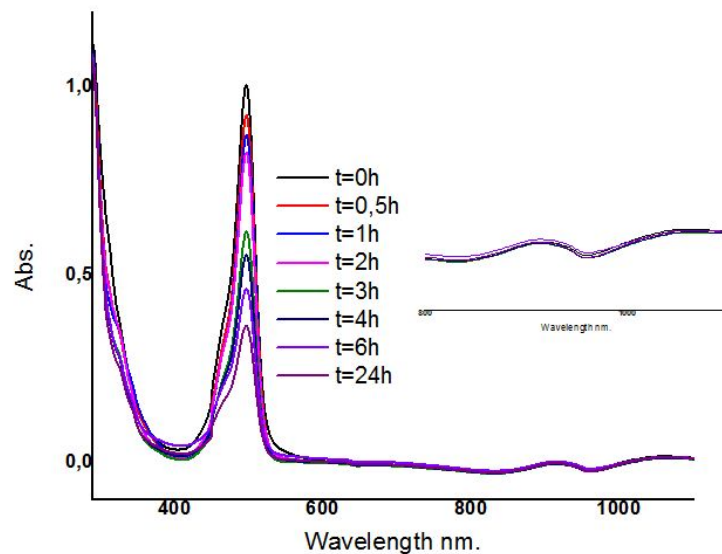
Σχήμα S 6. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 6 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



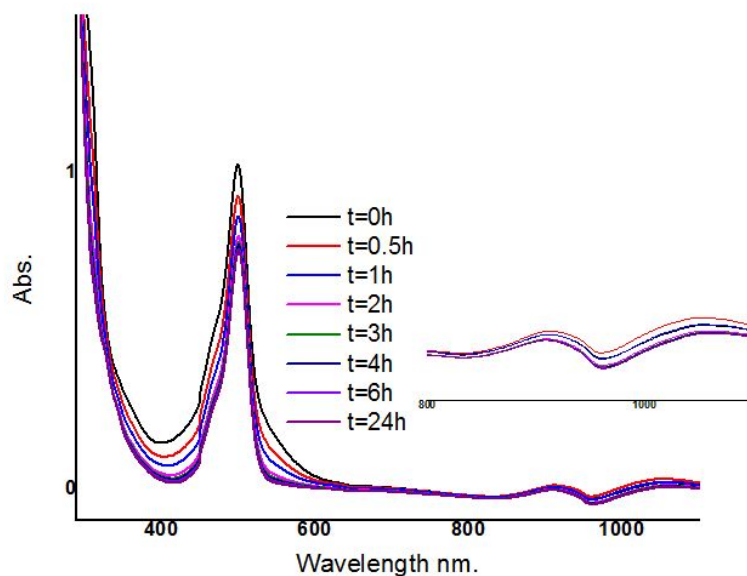
Σχήμα S 7. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 6 ($C= 5 \cdot 10^{-6} M$) / Φλουορεσκεΐνη / TEOA/ DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



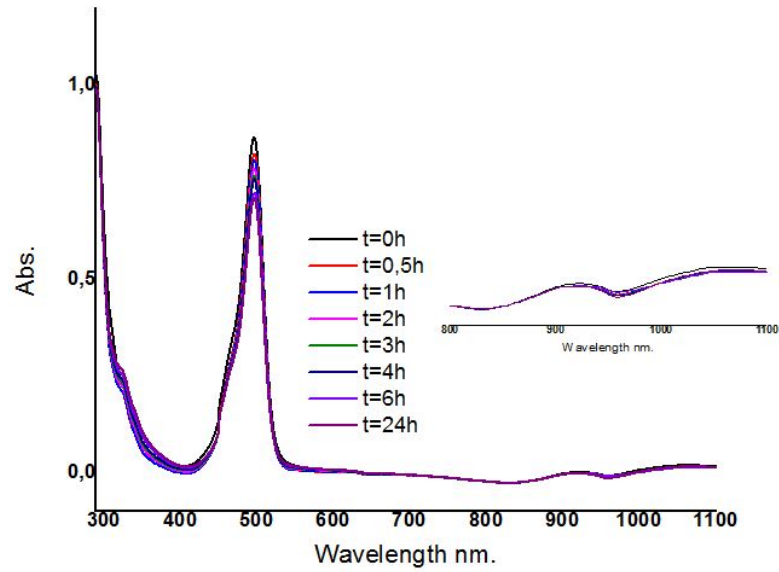
Σχήμα S 8. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 6 / Φλουορεσκεΐνη / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



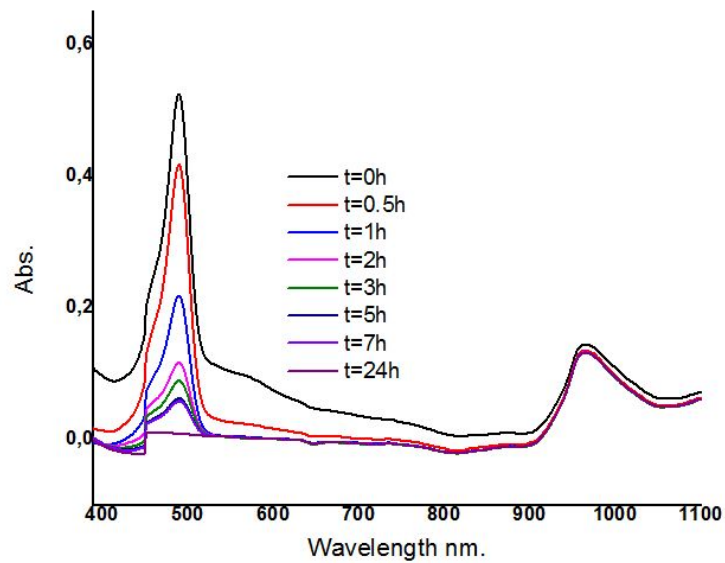
Σχήμα S 9. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 7 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



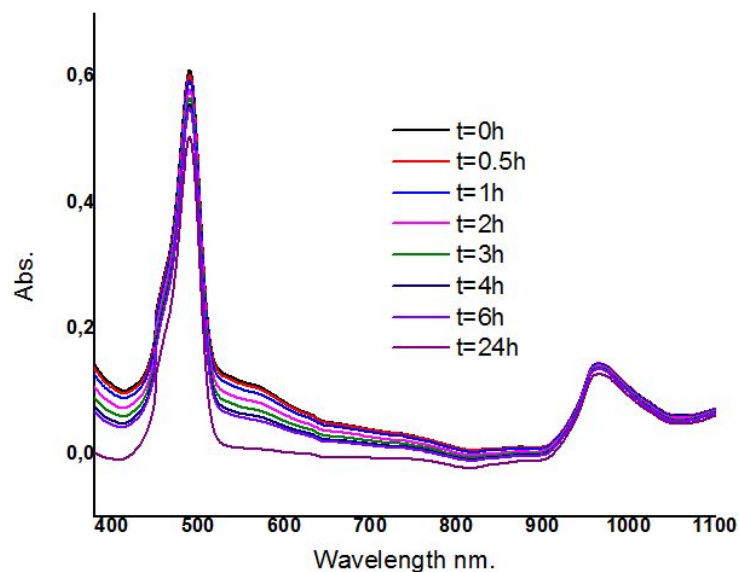
Σχήμα S 10. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 7 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



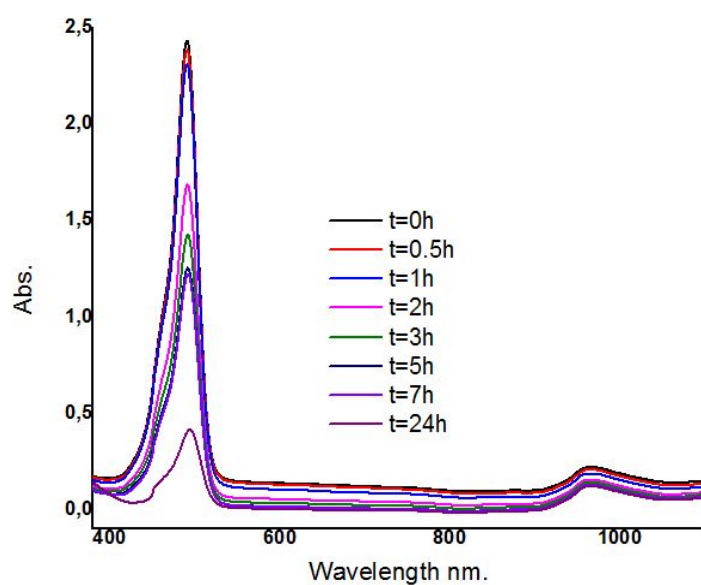
Σχήμα S 11. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 7 / Φλουορεσκεΐνη/ DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



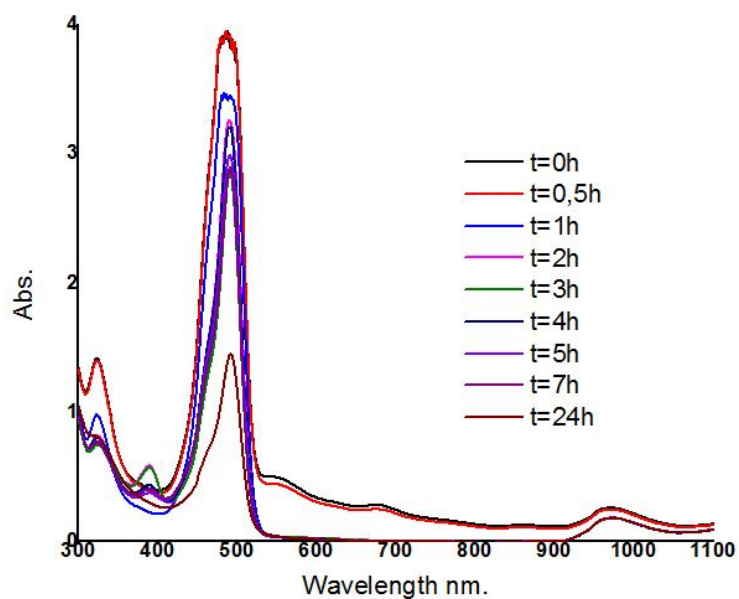
Σχήμα S 12. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 8 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



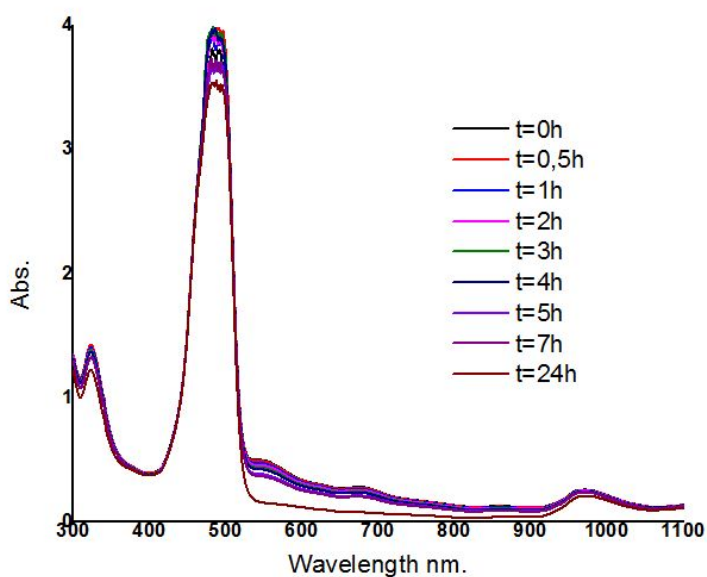
Σχήμα S 13. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 8 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA/ DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



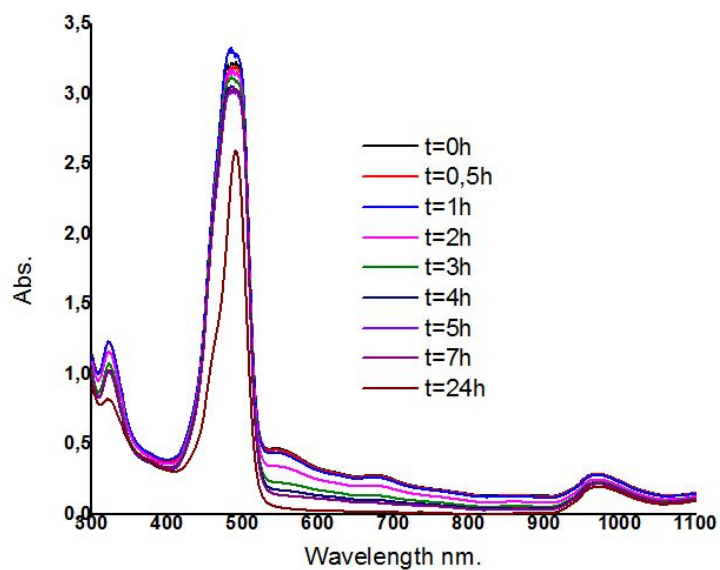
Σχήμα S 14. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 8 / Φλουορεσκεΐνη / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



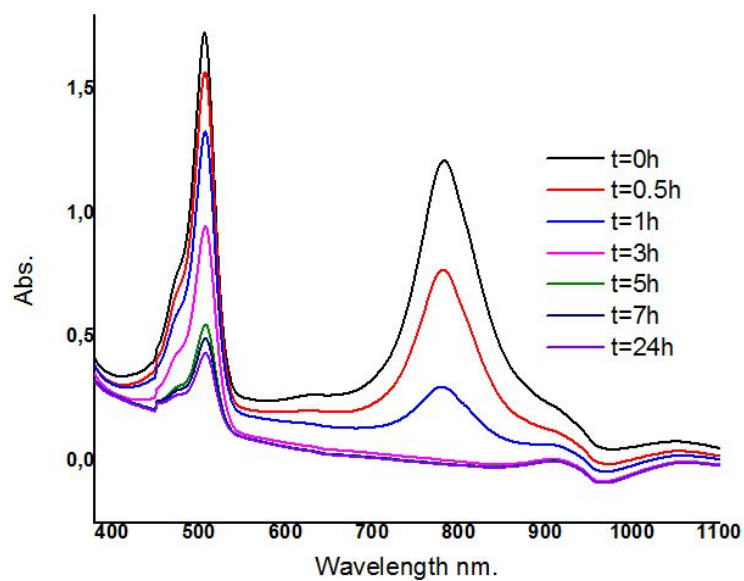
Σχήμα S 15. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 9 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



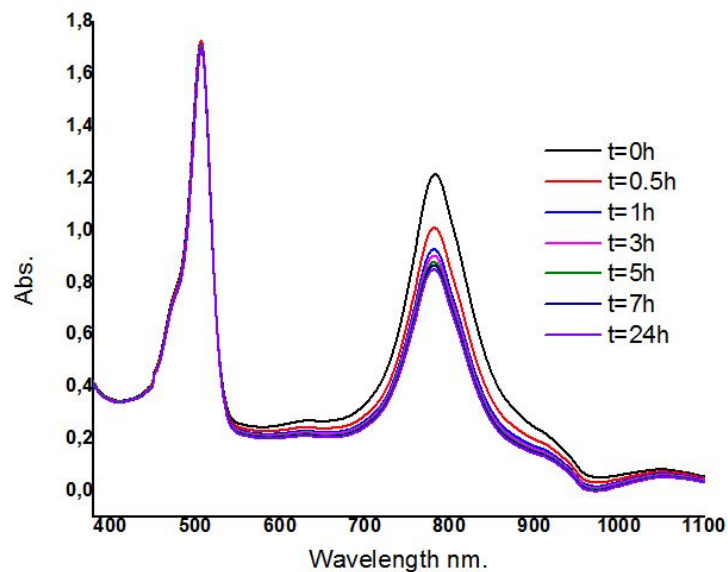
Σχήμα S 16. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 9 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



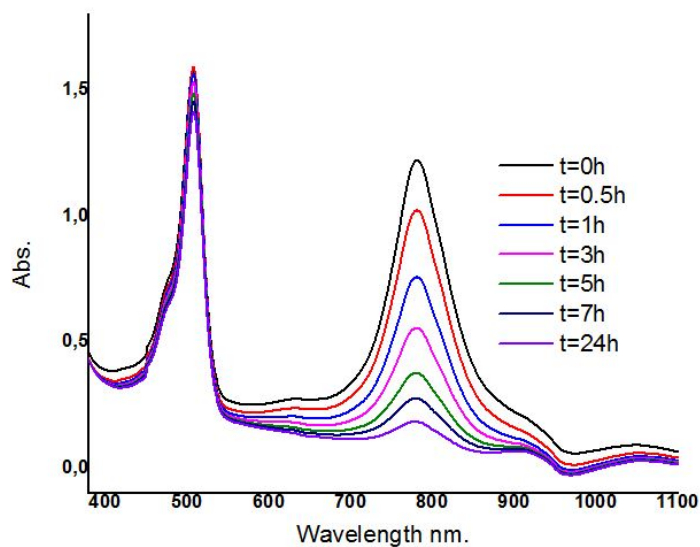
Σχήμα S 17. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 9 / Φλουορεσκεΐνη / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



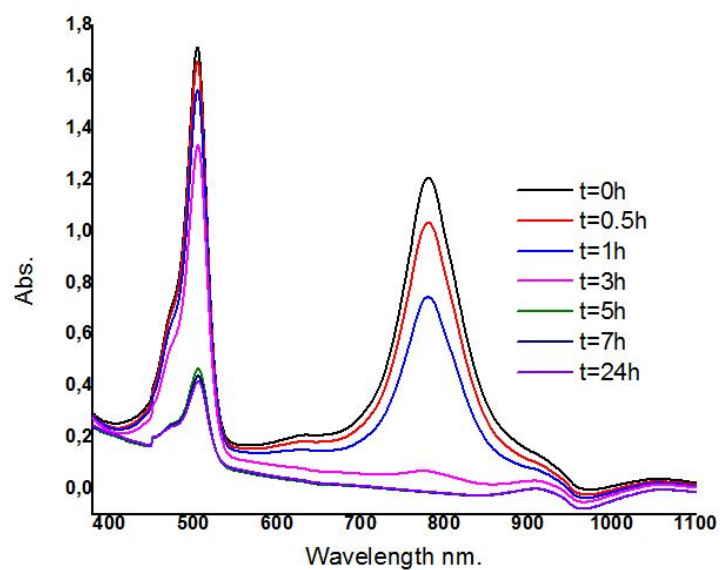
Σχήμα S 18. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 10 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



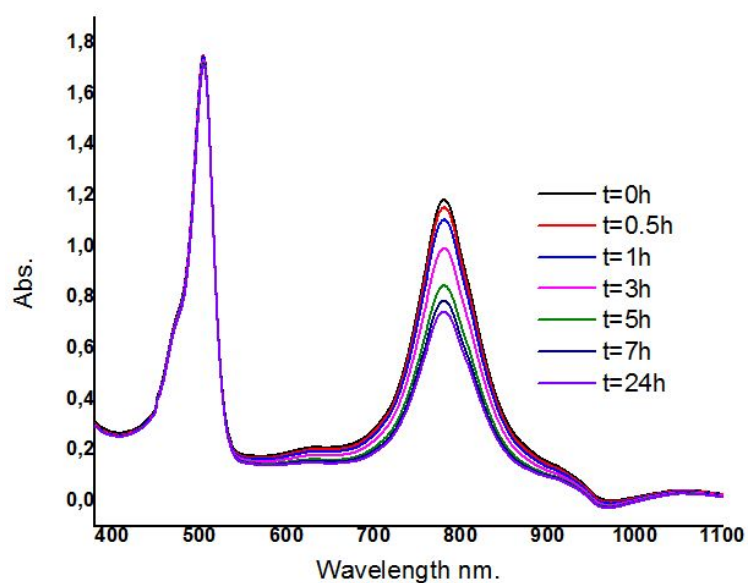
Σχήμα S 19. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 10 / Φλουορεσκεΐνη/ TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



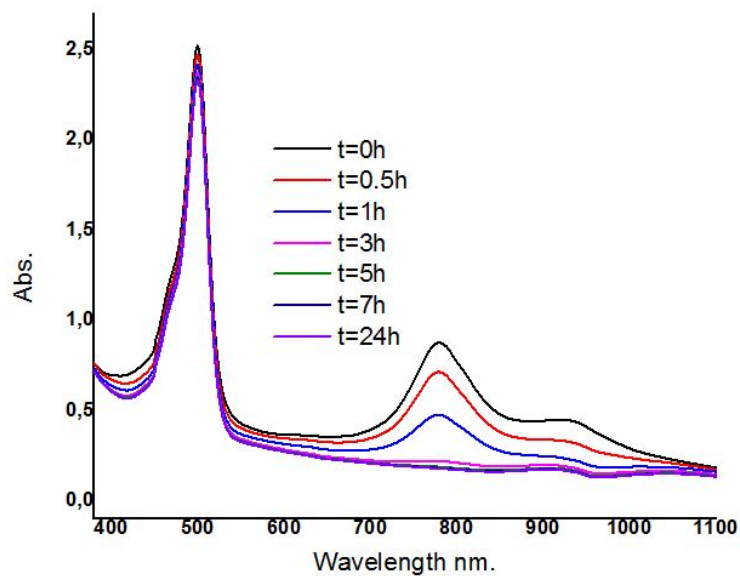
Σχήμα S 20. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 10/ Φλουορεσκεΐνη / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβοληση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



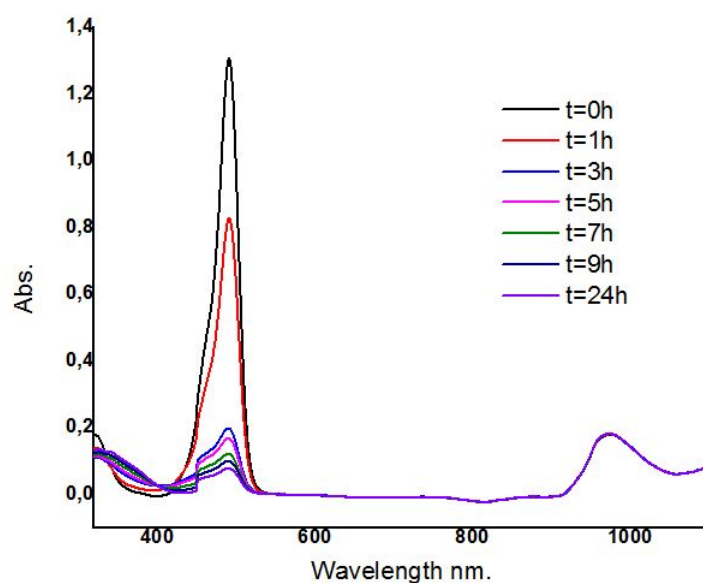
Σχήμα S 21. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 11 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



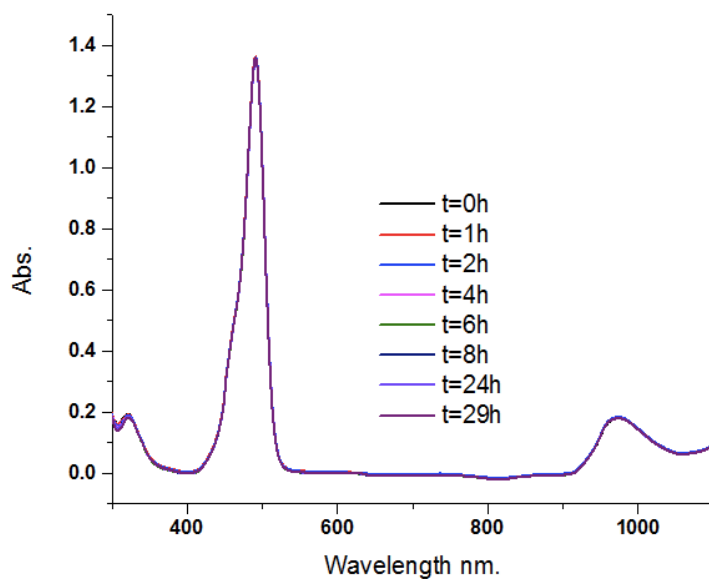
Σχήμα S 22. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 11 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



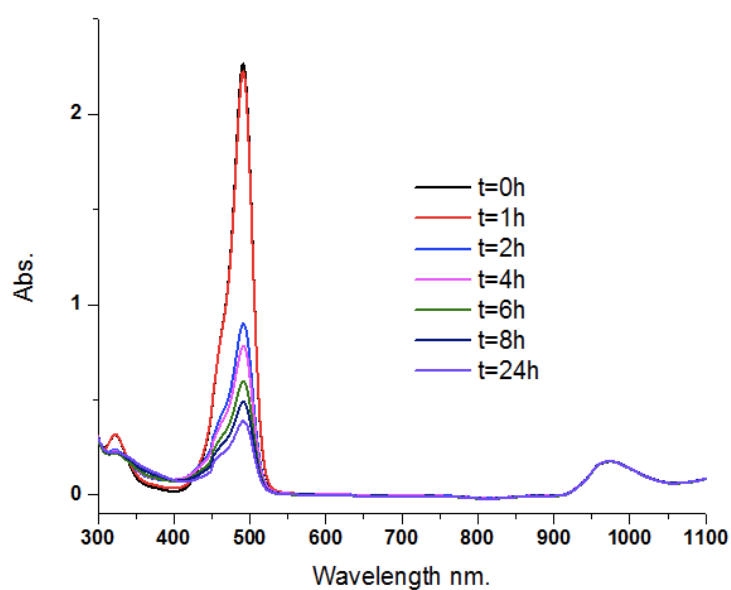
Σχήμα S 23. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 11 / Φλουορεσκεΐνη / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



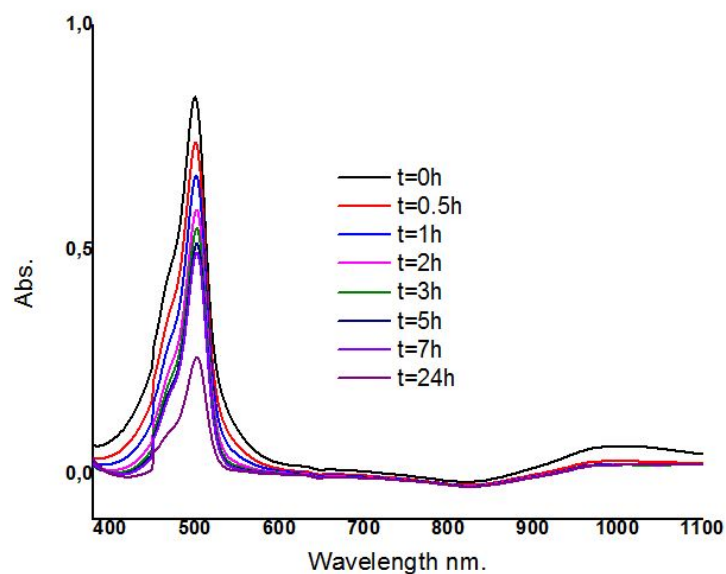
Σχήμα S 24. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 12/ Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



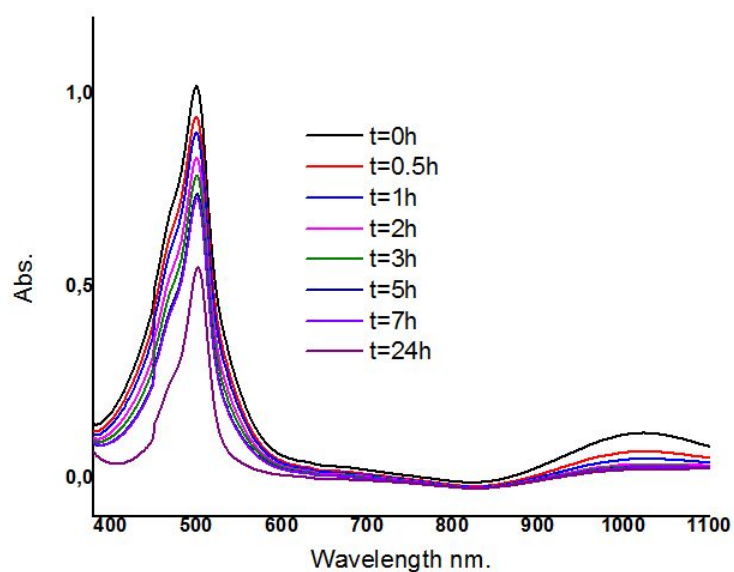
Σχήμα S 25. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 12 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



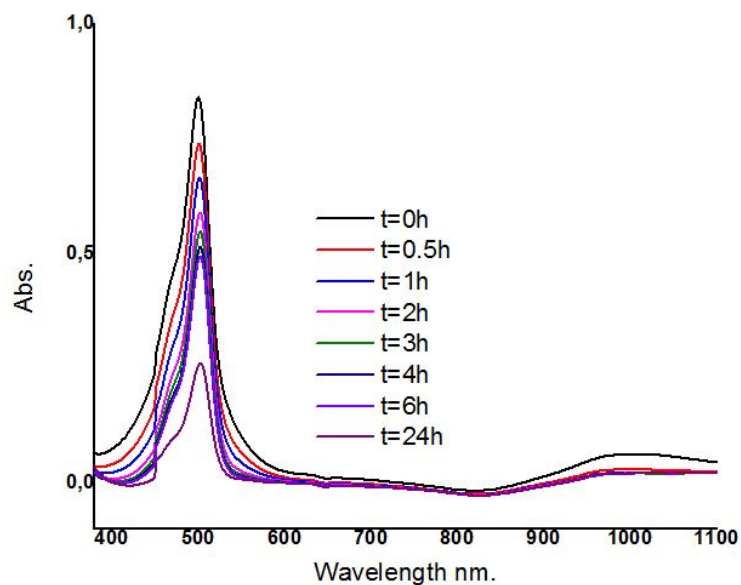
Σχήμα S 26. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 12 / Φλουορεσκεΐνη/ DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβοληση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



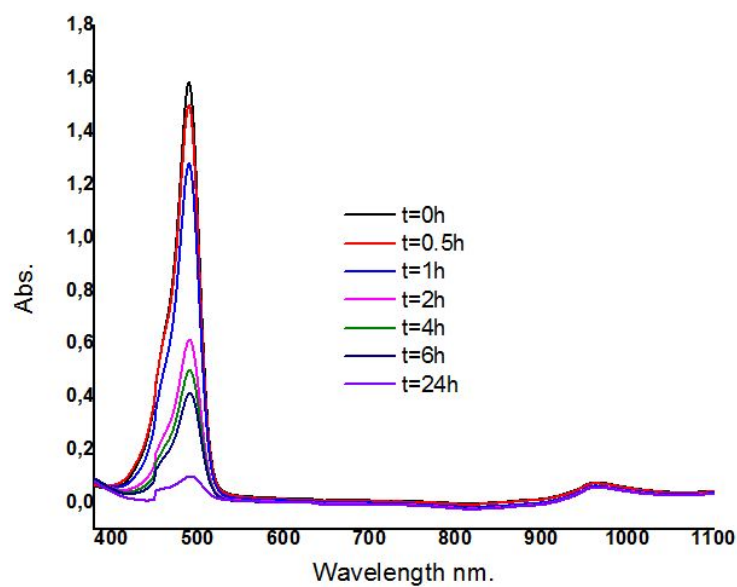
Σχήμα S 27. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 13 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



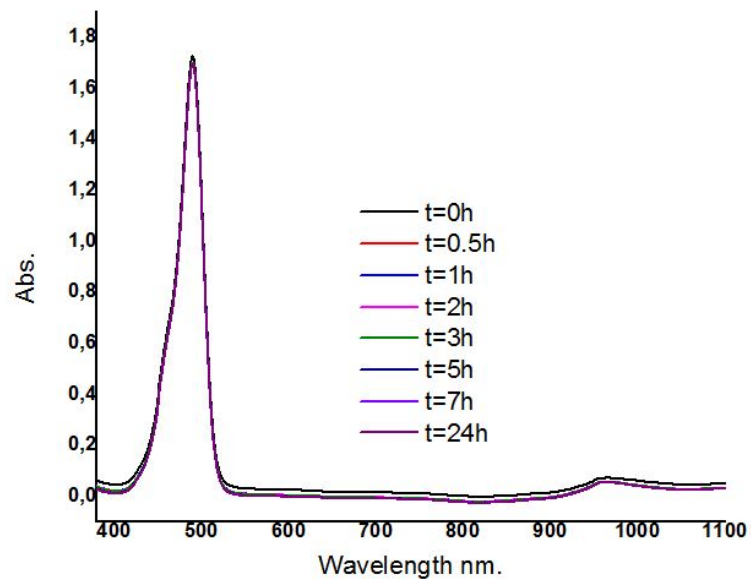
Σχήμα S 28. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 13 / Φλουορεσκεΐνη/ TEOA/ DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



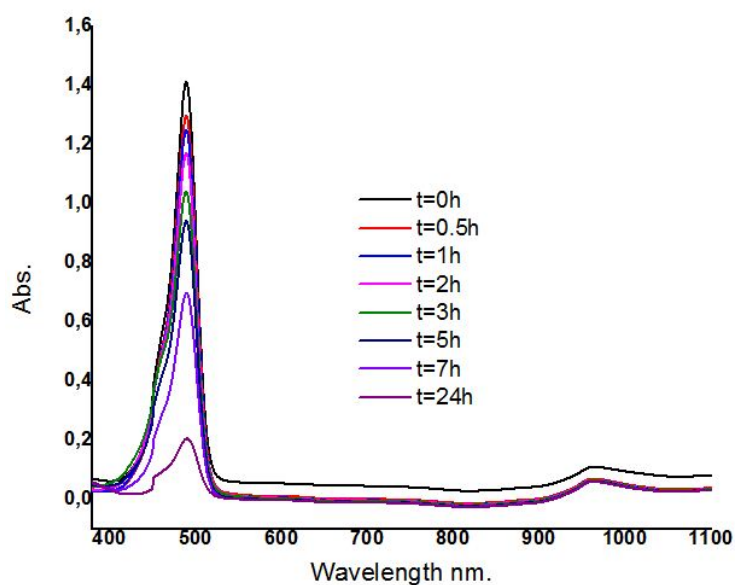
Σχήμα S 29. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 13 / Φλουορεσκεΐνη / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



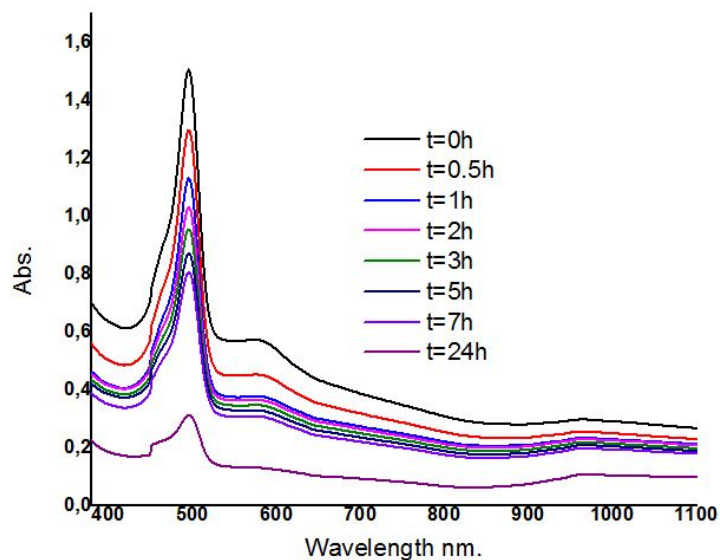
Σχήμα S 30. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 14 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



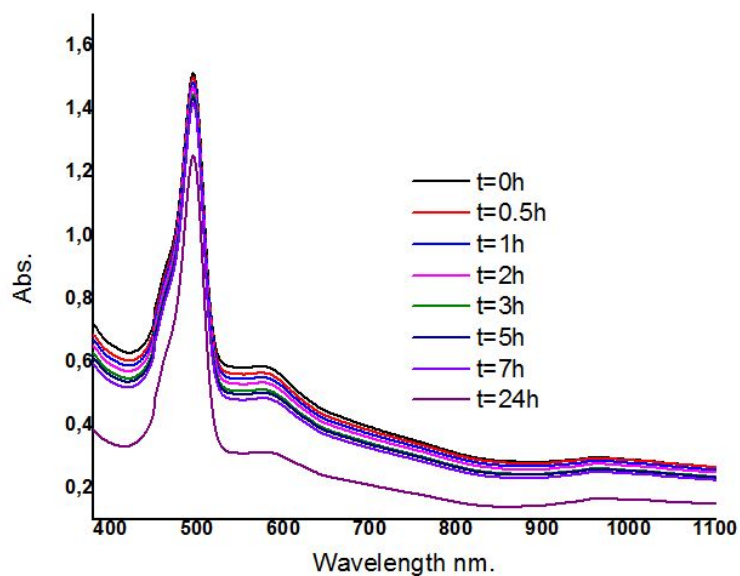
Σχήμα S 31. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 14 / Φλουορεσκεΐνη/ TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



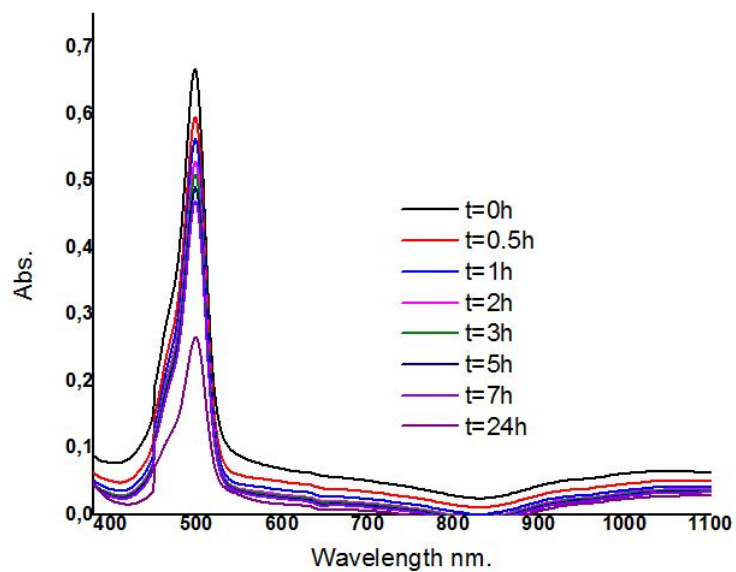
Σχήμα S 32. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 14/ Φλουορεσκεΐνη/ DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβοληση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



Σχήμα S 33. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 15 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



Σχήμα S 34. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 15 / Φλουορεσκεΐνη / TEOA / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h στο σκοτάδι με την χρήση φασμάτων UV-Vis.



Σχήμα S 35. Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος που περιλαμβάνει το 15 / Φλουορεσκεΐνη / DMF: H₂O (1:2) μετά από 24h ακτινοβολήση με την χρήση φασμάτων UV-Vis.

Πίνακας S 4. Συνοπτικά αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής δράσης των συμπλόκων.

No.	ΣΥΜΠΛΟΚΟ	ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΗΣ	ΔΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΛΥΤΩΝ	TON _{cat}	TOF	t _{ir} (h)
1	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	140.97	1.17	120
2	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	187.59	1.56	120
3	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	217.34	1.81	120
4	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	156.26	1.30	120
5	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	192.87	1.61	120
6	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	3882.06	32.35	120
7	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6509.49	54.24	120
8	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6237.10	51.97	120
9	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6148.87	51.24	120
10	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	7856.52	65.47	120
11	1 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	36.37	0.30	120
12	1 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	89.65	0.75	120
13	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	210.54	1.75	120
14	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	208.67	1.73	120
15	1 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	2346.89	19.56	120
16	1 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	5648.97	47.07	120
17	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	7689.32	64.08	120
18	1 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	7794.16	64.95	120
19	2 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	12.92	0.10	120
20	2 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	8.34	0.07	120
21	2 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4.56	0.038	120
22	2 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	7.12	0.059	120
23	2 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA E (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	14.56	0.121	120

24	2 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	65.43	0.54	120
25	2 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	34.98	0.29	120
26	2 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	76.81	0.64	120
27	2 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	101.30	0.84	120
28	2 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	97.56	0.81	120
29	3 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
30	3 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
31	3 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
32	3 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
33	3 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA E (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
34	3 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
35	3 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
36	3 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
37	3 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
38	3 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
39	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	102.98	0.85	120
40	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	105.11	0.87	120
41	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	124.5	1.03	120
42	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	121.32	1.01	120
43	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	121.98	1.01	120
44	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	986.54	8.22	120
45	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	943.20	7.86	120
46	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	821.19	6.84	120
47	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1098.76	9.15	120

48	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1001.78	8.34	120
49	4 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	15.46	0.12	120
50	4 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	100.23	0.83	120
51	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	121.18	1.009	120
52	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	123.95	1.03	120
53	4 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	878.46	7.32	120
54	4 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1023.34	8.53	120
55	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1063.24	8.86	120
56	4 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1092.37	9.10	120
57	5 (C= 5* 10 ⁻⁵ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1641.13	68.38	24
58	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	15270.03	636.25	24
59	5 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4366.41	181.93	24
60	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	5436.52	226.52	24
61	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1908.13	79.50	24
62	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	319.01	13.29	24
63	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	331.61	13.81	24
64	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4226.09	176.08	24
65	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4815.92	200.66	24
66	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	1520.53	63.35	24

67	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	1227.85	51.16	24
68	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	16773.88	349.45	48
69	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:2)	13020.83	271.26	48
70	5 (C= 5* 10 ⁻⁶ M) Με προσθήκη Hg	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	13551.9	564.66	24
71	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	67.80	0.56	120
72	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	132.46	1.10	120
73	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	89.60	0.75	120
74	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	52.39	0.43	120
75	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	169.72	1.41	120
76	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	586.37	4.88	120
77	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	695.38	5.79	120
78	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1124.56	9.37	120
79	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	457.52	3.81	120
80	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1782.69	14.85	120
81	5 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	142.65	1.18	120
82	5 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	162.37	1.35	120
83	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	168.34	1.40	120
84	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	167.92	1.39	120
85	5 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	964.21	8.03	120

86	5 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1234.56	10.28	120
87	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1703.17	14.19	120
88	5 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1724.81	14.37	120
89	6 (C= 5* 10 ⁻⁵ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	715.97	29.83	24
90	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1877.54	78.23	24
91	6 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	3609.02	150.37	24
92	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1080.67	45.02	24
93	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	756.47	31.51	24
94	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1399.49	58.31	24
95	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1778.74	74.14	24
96	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1852.15	77.17	24
97	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1828.61	76.19	24
98	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	682.14	28.42	24
99	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	1206.90	50.28	24
100	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	3237.22	67.44	48
101	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:2)	2346.92	48.89	48

102	6 (C= 5* 10 ⁻⁶ M) Με προσθήκη Hg	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1963.28	40.90	24
103	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	53.61	0.45	120
104	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	94.02	0.78	120
105	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	65.78	0.55	120
106	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	48.36	0.40	120
107	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	108.97	0.90	120
108	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	487.90	4.07	120
109	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	556.16	4.63	120
110	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	896.71	7.47	120
111	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	423.65	3.53	120
112	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	997.48	8.31	120
113	6 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	22.15	0.18	120
114	6 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
115	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	94.67	0.79	120
116	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	102.19	0.85	120
117	6 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	189.47	1.58	120
118	6 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
119	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	994.12	8.28	120
120	6 (C= 10 ⁻⁵ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	987.63	8.23	120
121	7 (C= 5* 10 ⁻⁵ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1045.67	43.57	24
122	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4697.29	195.7 2	24

123	7 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	2111.29	87.97	24
124	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	245.79	10.24	24
125	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	387.97	16.16	24
126	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	59.69	2.49	24
127	7 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	88.42	3.68	24
128	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	294.36	12.27	24
129	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	77.30	3.22	24
130	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	599.46	24.98	24
131	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	502.52	20.93	24
132	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	5719.59	119.16	48
133	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:2)	5006.47	104.30	48
134	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M) Με προσθήκη Hg	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4256.81	177.36	24
135	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	953.21	7.94	120
136	7 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	763.42	6.36	120

137	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	931.97	7.77	120
138	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	967.32	8.06	120
139	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	456.78	3.81	120
140	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6243.4	52.03	120
141	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6349.7	52.91	120
142	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6781.2	56.51	120
143	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	5032.4	41.94	120
144	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	2989.0	24.90	120
145	7 (C=10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	155.36	1.29	120
146	7 (C=10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	412.78	3.44	120
147	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	931.50	7.76	120
148	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	902.47	7.52	120
149	7 (C=10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	856.31	7.14	120
150	7 (C=10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	112.80	0.94	120
151	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6700.23	55.84	120
152	7 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6692.76	55.77	120
153	8 (C=5* 10 ⁻⁵ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	667.29	27.80	24

154	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	390.56	16.27	24
155	8 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	253.95	10.58	24
156	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1699.59	70.82	24
157	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	376.47	15.69	24
158	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	91.20	3.80	24
159	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	25.02	1.04	24
160	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	372.02	15.50	24
161	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	368.13	15.34	24
162	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	1705.34	71.06	24
163	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	153.30	6.39	24
164	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	2234.18	46.55	48
165	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:2)	1709.79	35.62	48
166	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M) Με προσθήκη Hg	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	1453.62	60.57	24
167	8 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	85.4	0.71	120

168	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	57.2	0.48	120
169	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	46.7	0.39	120
170	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	98.6	0.82	120
171	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	102.7	0.86	120
172	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4056.9	33.81	120
173	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	3112.3	25.94	120
174	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	2345.9	19.55	120
175	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	3256.7	27.14	120
176	8 (C=10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	5.82	0.24	24
177	8 (C=10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	67.16	2.80	24
178	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	97.21	4.05	24
179	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	97.60	4.07	24
180	8 (C=10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	3978.91	33.16	120
181	8 (C=10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	3997.55	33.32	120
182	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4012.80	33.44	120
183	8 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4047.69	33.73	120
184	9 (C=5* 10 ⁻⁵ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	221.38	9.22	24

185	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	2297.39	95.72	24
186	9 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	24
187	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	160.15	6.67	24
188	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	306.03	12.75	24
189	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	96.94	4.04	24
190	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	442.28	18.43	24
191	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	2346.14	97.76	24
192	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1349.81	56.24	24
193	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	599.84	24.99	24
194	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	3068.50	127.85	24
195	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	3564.72	74.27	48
196	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:45)	3030.50	63.14	48
197	9 (C= 5* 10 ⁻⁶ M) Με προσθήκη Hg	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	3025.87	126.08	24
198	10 (C= 5* 10 ⁻⁵ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	273.64	11.40	24

199	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	448.58	18.69	24
200	10 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	155.71	6.49	24
201	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	768.33	32.01	24
202	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	966.11	40.25	24
203	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	816.71	34.03	24
204	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	35.22	1.47	24
205	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	447.10	18.63	24
206	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	434.68	18.11	24
207	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	343.11	14.30	24
208	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	3357.30	139.89	24
209	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	4656.88	97.02	48
210	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:45)	3354.15	69.88	48
211	10 (C= 5* 10 ⁻⁶ M) Με προσθήκη Hg	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	2534.66	105.61	24
212	11 (C= 5* 10 ⁻⁵ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	14.83	0.62	24

213	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1732.03	72.17	24
214	11 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6893.65	287.24	24
215	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	23.17	0.97	24
216	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	360.53	15.02	24
217	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	235.04	9.79	24
218	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	17.61	0.73	24
219	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1670.49	69.60	24
220	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1642.69	68.45	24
221	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	223.18	9.30	24
222	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	2534.28	105.60	24
223	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	3074.43	64.05	48
224	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:45)	2529.28	52.69	48
225	11 (C= 5* 10 ⁻⁶ M) Με προσθήκη Hg	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	1728.33	72.01	24
226	12 (C= 5* 10 ⁻⁵ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	55.22	2.30	24

227	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	2829.79	117.9 1	24
228	12 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	24
229	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1679.00	69.96	24
230	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	932.45	38.85	24
231	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	67.29	2.80	24
232	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	34.29	1.43	24
233	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	525.5	21.90	24
234	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	57.65	2.40	24
235	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	868.06	36.17	24
236	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	731.07	30.46	24
237	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	3390.84	70.64	48
238	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:2)	3151.62	65.66	48
239	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M) Με προσθήκη Hg	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	2914.42	121.4 3	24
240	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	156.10	1.30	120

241	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	667.9	5.57	120
242	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	237.9	1.98	120
243	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	56.8	0.47	120
244	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	120
245	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1412.7	11.77	120
246	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4853.7	40.45	120
247	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	9342.0	77.85	120
248	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	871.9	7.27	120
249	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4244.2	35.37	120
250	12 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	56.8	2.36	24
251	12 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	21.7	0.90	24
252	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	621.4	25.90	24
253	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	648.9	27.04	24
254	12 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	2495.67	20.80	120
255	12 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	5478.26	45.65	120
256	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	9246.3	77.05	120

257	12 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	9158.7	76.32	120
258	13 (C= 5* 10 ⁻⁵ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	274.89	11.45	24
259	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	394.56	16.44	24
260	13 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	602.43	25.10	24
261	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	182.03	7.58	24
262	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	150.14	6.26	24
263	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	131.61	5.48	24
264	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	28.92	1.21	24
265	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=1mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	258.86	10.79	24
266	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=1mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	230.14	9.59	24
267	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	2137.61	89.07	24
268	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	278.42	11.60	24
269	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=1mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	701.41	14.61	48
270	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:2)	465.63	9.70	48
271	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐ νη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	392.97	16.67	24

	Με προσθ ήκη Hg						
272	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	298.54	12.44	24
273	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	396.78	16.53	24
274	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	341.22	14.22	24
275	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	227.69	9.49	24
276	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	432.10	18.00	24
277	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4927.76	41.06	120
278	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	5697.61	47.48	120
279	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6212.85	51.77	120
280	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4864.62	40.54	120
281	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6782.34	56.52	120
282	13 (C= 10 ^{- 4} M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	84.62	3.53	24
283	13 (C= 10 ^{- 6} M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	357.40	14.89	24
284	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	427.83	17.82	24
285	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	425.14	17.14	24
286	13 (C= 10 ^{- 4} M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4001.39	33.34	120

287	13 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1347.81	11.23	120
288	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6756.12	56.30	120
289	13 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6691.05	55.76	120
290	14 (C= 5* 10 ⁻⁵ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	668.59	27.86	24
291	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1516.46	63.19	24
292	14 (C= 5* 10 ⁻⁷ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1675.68	69.82	24
293	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1696.26	70.68	24
294	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	80.63	3.36	24
295	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	63.39	2.64	24
296	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	40.22	1.68	24
297	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8 mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1493.1	62.21	24
298	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1476.42	61.52	24
299	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	1469	61.21	24
300	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	640.99	26.71	24
301	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	2278.11	47.46	48

302	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:2)	1698.12	35.38	48
303	14 (C= 5* 10 ⁻⁶ M) Με προσθήκη Hg	Φλουορεσκεΐνη (C=0.8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	1668.45	69.52	24
304	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	292.45	12.19	24
305	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	361.12	15.05	24
306	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	314.67	13.11	24
307	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	224.78	9.37	24
308	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	418.97	17.46	24
309	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4863.12	40.53	120
310	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	5310.48	44.25	120
311	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	5867.91	48.90	120
312	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	4321.96	36.02	120
313	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6024.80	50.21	120
314	14 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	152.96	6.37	24
315	14 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	264.70	11.03	24
316	14 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	430.14	17.92	24

317	14 (C=5*10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	398.55	16.61	24
318	14 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1246.23	10.39	120
319	14 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	1789.67	14.91	120
320	14 (C=5*10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	5743.90	47.87	120
321	14 (C=5*10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	6021.11	50.18	120
322	15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=2mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	60.06	2.50	24
323	15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=4mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	54.87	2.29	24
324	15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=8mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	45.41	1.89	24
325	15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	249.31	10.39	24
326	15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	238.56	9.94	24
327	15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:1)	60.61	2.53	24
328	15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	45.51	1.90	24
329	15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM) Με προσθήκη φλουορεσκεΐνης 1mM στις 24 ώρες	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	317.71	6.62	48
330	15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M) Με προσθήκη TEOA 0.5M στις 24 ώρες	DMF:H ₂ O (1:2)	266.00	5.54	48
331	15 (C= 5*10 ⁻⁶ M)	Φλουορεσκεΐνη (C=1mM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:45)	231.52	9.64	24

	Με προσθ ήκη Hg						
332	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
333	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
334	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
335	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
336	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
337	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA B (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
338	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA C (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
339	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA D (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
340	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA A (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
341	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
342	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
343	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
344	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
345	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	TEOA (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
346	15 (C= 10 ⁻⁴ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-

347	15 (C= 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
348	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 0.5M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-
349	15 (C=5* 10 ⁻⁶ M)	CdTe-TGA F (C= 40μM)	AscOH (C= 1M)	DMF:H ₂ O (1:2)	-	-	-