

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ
ΧΗΜΕΙΑ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ
ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ
ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.**

Στουμπίδη Ασπασία

Υπεύθυνος Καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2021

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

POSTGRADUATE PROGRAMME IN CHEMISTRY

LABORATORY OF BIOINORGANIC CHEMISTRY



Master Thesis

**SYNTHESIS AND STUDY OF IRON PORPHYRIN
DERIVATIVES WITH APPLICATION ON
PHOTOCATALYTIC CARBON DIOXIDE REDUCTION**

Stoumpidi Aspasia

Master Thesis Supervisor: Athanassios G. Coutsolelos

HERAKLION 2021

Στην Οικογένεια μου

Εξεταστική Επιτροπή

Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος (Επιβλέπων)

Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Άννα Μητράκη

Καθηγήτρια του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σωτήρης Χατζηκακού

Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία και να γίνω μέλος της ερευνητικής του ομάδας. Η αμέριστη συμπαράσταση, καθοδήγηση και εμπιστοσύνη καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας αποτέλεσαν πολύτιμα εφόδια για την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την καθηγήτρια κυρία Μητράκη Άννα, Καθηγήτρια του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης, καθώς και τον κύριο Χατζηκακού Σωτήρη, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που δέχθηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοανόργανης Χημείας για την βοήθεια που μου προσέφεραν καθ' όλο το διάστημα των πειραμάτων μου αλλά και για το φιλικό κλίμα που υπήρχε, τόσο εντός όσο και εκτός του εργαστηριακού χώρου. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Χαραλαμπίδη Γιώργο για τις συμβουλές, την καταλυτική του βοήθεια αλλά και την υποστήριξη που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων μου.

Τέλος, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και στους φίλους μου, που είναι δίπλα μου και με στηρίζουν σε κάθε στιγμή.

Βιογραφικό Σημείωμα

Προσωπικά στοιχεία

Όνομα: Στουμπίδη Ασπασία

Διεύθυνση: Παπαναστασίου 162, Ηράκλειο Κρήτης,
Ελλάδα 71409

Ημερομηνία Γέννησης: 24 Οκτωβρίου 1996, Ηράκλειο Κρήτης

Υπηκοότητα: Ελληνική

Στοιχεία Επικοινωνίας: *τηλέφωνο:* +30 6940210543
e-mail: aspasia.stoum@gmail.com

Εκπαίδευση και κατάρτιση

02/2019-παρόν **Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στην Χημεία:**
Τομέας Προηγμένων Υλικών και Φυσικοχημείας, Εργαστήριο
Βιοανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
Τίτλος Μεταπτυχιακής εργασίας: «Σύνθεση και μελέτη
πορφυρινικών παραγώγων σιδήρου με εφαρμογή στην
φωτοκαταλυτική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα.»

09/2014–01/2019 **Πτυχίο Χημείας:**
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο. **(7.08/10)**
Τίτλος Πτυχιακής εργασίας: «Σύνθεση και χαρακτηρισμός
πορφυρινικών παραγώγων του Fe^{III} ως καταλύτες για την αναγωγή
του CO_2 ».

Διδακτική Εμπειρία

- 09/2019-12/2019** Βοηθός στο προπτυχιακό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας I, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Υπεύθυνη καθηγήτρια Βαρδαλαχάκη Ε.
- 01/2020-06/2020** Βοηθός στο προπτυχιακό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας II, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Υπεύθυνη καθηγήτρια Βαρδαλαχάκη Ε.

Εργασιακή Εμπειρία

- 01/2020-12/2020** Συμμετοχή στο Ερευνητικό πρόγραμμα «Αναπτυξη Βιο-εμπνεόμενων Φωτοκαταλυτικών Συστημάτων Παραγωγής H₂ και Αναγωγής CO₂ (HYCORE)».
- 07/2018-09/2018** Πρακτική άσκηση ως χημικός, Coca Cola Τρία Έψιλον, Ηράκλειο (Ελλάδα). Απασχόληση: Χημείο: αναλύσεις νερού, έλεγχο της στάθμης αναψυκτικών, έλεγχος περιεκτικότητας σε σάκχαρα, έλεγχος πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα, έλεγχος του πωματισμού
Μικροβιολογικό τμήμα: μικροβιολογικοί έλεγχοι.

Ερευνητική Εμπειρία

- 11/2019-12/2019** Επισκέπτρια ερευνήτρια στο Πανεπιστήμιο της Κωνσταντίας, Γερμανία, Τμήμα Φυσικής, Εργαστήριο υβριδικών Νανοδομών, στην ομάδα του καθηγητή Lukas Schmidt-Mende, μέσω προγράμματος ΙΚΥΔΑ 2018,
Σκοπός επίσκεψης: «Κατασκευή ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη με πορφυρίνες.»

Ξένες Γλώσσες

Άριστη γνώση Αγγλικών: Certificate of Proficiency in English του Πανεπιστημίου Michigan (2011).

Καλή γνώση Γερμανικών: Goethe-Zertifikat B1 Ινστιτούτο Goethe ,
Κρατικό πιστοποιητικό Γλωσσομάθειας επιπέδου B2 (2012)

Βασική γνώση προπτυχιακού επιπέδου στα Ιταλικά

Ικανότητες και Τεχνικές

Σύνθεση, απομόνωση και χαρακτηρισμός χρωμοφόρων και σύνθετων οργανικών ενώσεων.

Εξοικείωση με Φασματοσκοπία NMR (^1H και ^{13}C), απορρόφησης (UV-Visible), υπέρυθρου (FT-IR), αέρια χρωματογραφία (GC-MS), υγρή χρωματογραφία (HPLC) και φασματομετρία μάζας MALDI-TOF MS.

Δεξιότητες Η/Υ

Windows, Microsoft Office (Word, Excel, Power Point), EndNote, OriginPro, TopSpin, προγράμματος SAP (επιχειρηματικό λογισμικό)

Σεμινάρια- Συνέδρια

20^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας 2018,
Πανεπιστήμιο Κρήτης.

21^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας 2019,
Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Curriculum Vitae

Βιογραφικό Σημείωμα

Personal information

Name: Stoumpidi Aspasia

Address: Papanastasiou 162, Heraklion, Crete,
Greece 71409

Date of birth : October 24th 1996, Heraklion, Crete

Nationality: Greek

Contact information: *phone:* +30 6940210543
e-mail: aspasia.stoum@gmail.com

Education

02/2019-present **Master Degree in Chemistry, University of Crete**
Field of Advanced materials and Physical Chemistry, Laboratory of
Bioinorganic Chemistry, Chemistry Department, Greece.
Master Thesis: “Synthesis and study of iron porphyrin derivatives
with application on carbon dioxide photocatalytic reduction.”

09/2014–01/2019 **Bachelor degree in Chemistry, University of Crete**
Department of Chemistry, Greece **(7.08/10)**
Undergraduate Thesis: “Synthesis and characterization of iron
porphyrin derivatives as catalysts for CO₂ reduction” Laboratory of
Bioinorganic Chemistry, Chemistry Department, University of Crete

Teaching Experience

- 09/2019-12/2019** Student Practice Inorganic Laboratory assistant: University of Crete, Department of Chemistry in Inorganic Chemistry Laboratory I, supervising by Prof. Vardalachaki E.
- 01/2020-06/2020** Student Practice Inorganic Laboratory assistant: University of Crete, Department of Chemistry in Inorganic Chemistry Laboratory II, supervising by Prof. Vardalachaki E.

Work Experience

- 01/2020-12/2020** Participation in scientific research program “Development of bio-inspired systems for H₂ production and CO₂ reduction (HYCORE)”.
- 07/2018-09/2018** Internship as a chemist, Coca Cola 3E, Heraklion (Greece).
Occupation: Chemist: water analysis, soft drink level control, sugars control, carbon dioxide pressure control, capping control,
Microbiological department: microbiological tests.

Research Experience

- 11/2019-12/2019** Visiting researcher at the University of Constance, Germany, Department of Physics, Laboratory of Hybrid Nanostructures, in the team of Professor Lukas Schmidt-Mende, through the IKYDA 2018 program,
Purpose of the visit: "Construction of perovskite solar cells with the addition of porphyrins."

Foreign language

English: Certificate of Proficiency in English from the University of Michigan (2011).

German: Goethe-Zertifikat B1 Goethe Institute, State Certificate of Language Learning B2 (2012)

Basic knowledge (undergraduate level) in

Skills

Design, synthesis, isolation and characterization of chromophores and complicated organic compounds such as porphyrins.

Knowledge in NMR Spectroscopy (^1H and ^{13}C), UV-Visible, Infrared (FT-IR) spectroscopy, Gas Chromatography (GC-MS), Liquid Chromatography (HPLC) and MALDI-TOF MS Mass.

PC Skills

Windows, Microsoft Office (Word, Excel, Power Point), EndNote, OriginPro, TopSpin, SAP program (business software)

Conferences - Seminars

20th Postgraduate Conference, Chemistry Department,
University of Crete, **Heraklion** 25-27 June 2018

21th Postgraduate Conference, Chemistry Department,
University of Crete, **Heraklion** 15-17 May 2019

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, η αλόγιστη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων και γενικότερα οι ενεργειακές απαιτήσεις των ανθρώπων έχει προκαλέσει τη διαμόρφωση ενός νέου παγκόσμιου ενεργειακού χάρτη, που αναπόφευκτα οδηγεί σε τεράστιες ποσότητες εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Ως ένα από τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου, αποτελεί βασική κινητήρια δύναμη της παγκόσμιας κλιματικής αλλαγής και άλλων σοβαρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Επομένως, ένα βήμα προς μια βιώσιμη ανάπτυξη της ανθρώπινης κοινωνίας είναι η ενίσχυση των ανανεώσιμων πηγών, όπως η ηλιακή ακτινοβολία, η αιολική ενέργεια, η υδροηλεκτρική ενέργεια κ.α. Μάλιστα, η ηλιακή ενέργεια χρήζει ιδιαίτερης προσοχής λόγω της εκτεταμένης και τεράστιας ποσότητας ενέργειας που προσλαμβάνει καθημερινά η Γη. Η μετατροπή της ηλιακής σε χημική ενέργεια μέσω της διάσπασης του H₂O πραγματοποιείται στη φύση εδώ και εκατομμύρια χρόνια με τη φωτοσύνθεση, η οποία έχει αποτελέσει έμπνευση στην ανάπτυξη πολυάριθμων τεχνητών φωτοσυνθετικών συστημάτων. Ειδικότερα, η παραγωγή καυσίμων μέσω φωτοκαταλυτικών συστημάτων αποτέλεσε θέμα εντατικής έρευνας, λόγω της δυνατότητας να μιμηθεί τη φωτοσύνθεση και να μετατρέψει τις άφθονες ουσίες (νερό, CO₂) σε καύσιμα (H₂, CH₄ κ.λπ.).

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε υδρογονάνθρακες θεωρείται ως μια από τις πιο ελπιδοφόρες μεθόδους μετατροπής και χρήσης του CO₂. Τα φωτοκαταλυτικά συστήματα αναγωγής του CO₂, αποτελούνται από έναν φωτοευαισθητοποιητή ο οποίος απορροφάει την ηλιακή ακτινοβολία, έναν καταλύτη ο οποίος πραγματοποιεί την αναγωγή του CO₂ και έναν θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων, οποίος προσφέρει ηλεκτρόνια στο σύστημα και το αναγεννά. Οι μεταλλοπορφυρίνες και πιο συγκεκριμένα, οι σίδηρο-πορφυρίνες, έχουν εφαρμοστεί ευρέως τόσο στην ηλεκτρο- όσο και στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂. Οι πορφυρίνες του Fe^{III} συγκαταλέγονται στους αποδοτικότερους μοριακούς καταλύτες σε φωτοκαταλυτικά συστήματα αναγωγής του CO₂, τόσο απουσία όσο και παρουσία φωτοευαισθητοποιητή. Εκμεταλλευόμενοι την π-συζευγμένη ηλεκτρονική δομή τους, μπορούν να επιτύχουν γρήγορη μεταφορά φορτίου και ενώ βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση, το CO₂ μπορεί να σταθεροποιηθεί και να συναρμοστεί στο μεταλλικό κέντρο.

Πρόσφατες αναφορές έχουν δείξει ότι η τροποποίηση της δεύτερης σφαίρας συναρμογής της πορφυρίνης, με τη χρήση διαφορετικού τύπου *meso*-υποκαταστατών, οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής απόδοσης μέσω του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου και διαδικασιών μεταφοράς πρωτονίων. Έχει επίσης επισημανθεί ότι το φορτίο των περιφερειακών

υποκαταστατών της πορφυρίνης, επηρεάζει την καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος. Η παρουσία δευτερεύουσας σφαίρας συναρμογής σταθεροποιεί αποτελεσματικότερα το ενδιάμεση κατάσταση στην οποία έχει συναρμοστεί το CO₂ κατά τη διαδικασία αναγωγής. Τα παραπάνω αποτέλεσαν έμπνευση στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, όπου παρουσιάζεται η σύνθεση κατάλληλα τροποποιημένων πορφυρινών Fe^{III} και η μελέτη της καταλυτικής ικανότητας αυτών ως προς την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂. Πραγματοποιήθηκαν διάφορες τροποποιήσεις στη δομή της πορφυρίνης όπως υποκατάσταση στην *πάρα* θέση των φαινυλίων με ομάδες -⁺N(Me)₃, NMe₂, καθώς και με ομάδες φθορίου (-F) σε διάφορες θέσεις των φαινυλίων. Επίσης, συντέθηκαν πορφυρίνες, ικανές να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, που φέραν στις *όρθο* θέσεις των φαινυλίων τους, αμίνες όπως 4-Hexylaniline και ιστιδίνη, ομοιοπολικά συνδεδεμένες με την πορφυρίνη μέσω δεσμού ουρίας, καθώς και πορφυρίνες με ομάδες καρβοξυλίου και αντίστοιχου μεθυλεστέρα στην *όρθο* θέση.

Βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης, που εν δυνάμει έχουν οι συγκεκριμένες πορφυρίνες σιδήρου ως προς την αναγωγή του CO₂ και κατ' επέκταση η παραγωγή CO. Η μελέτη εστιάστηκε στην **πορφυρίνη 12** που έφερε ταυτόχρονα ομάδες φθορίου στις *όρθο* και *μέτα* θέσεις, καθώς και ομάδες ⁺NMe₃ στην *πάρα* θέση του φαινυλίου. Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων του συστήματος, όπως η πηγή φωτός, ο διαλύτης στον οποίο πραγματοποιήθηκε η κατάλυση, καθώς και οι συγκεντρώσεις του καταλύτη, του φωτοευαισθητοποιητή και του θυσιαστικού δότη ηλεκτρονίων. Αφού βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες αναγωγής του CO₂, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της αποδοτικότητας των υπόλοιπων σιδηρο-πορφυρινών. Όπως ήταν αναμενόμενο, η **πορφυρίνη 12** παρουσίαζε μεγαλύτερη απόδοση ως προς την παραγωγή CO, συγκριτικά με τις άλλες πορφυρίνες που έφεραν διάφορους συνδυασμούς φθορίων και φορτισμένων και μη- ομάδων -⁺NMe₃ και -NMe₂. Μάλιστα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτό το σύστημα μπορεί αποτελεσματικά να ανάγει ταχύτατα το CO₂, παρουσιάζοντας εξαιρετικούς αριθμούς καταλυτικών κύκλων (έως και περίπου 5500 TONs). Το κύριο προϊόν της αναγωγής ήταν CO και εντοπίστηκε σχετικά μικρή ποσότητα υδρογόνου, με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο σύστημα να παρουσιάζει μέγιστη επιλεκτικότητα ως προς το CO₂ έως και 85 %.

Λέξεις κλειδιά: εκπομπή CO₂, ηλιακή ενέργεια, φωτοκαταλυτική αναγωγή, πορφυρίνες σιδήρου, CO, μοριακοί καταλύτες, δευτερεύουσα σφαίρας συναρμογής

Abstract

In recent years, the reckless consumption of fossil fuels and the energy demands of people in general, has led in the formation of a new worldwide energy map, which inevitably leads to huge carbon dioxide (CO₂) emissions. As one of the main greenhouse gases, it is a key driver of global climate change and other serious environmental impacts. Therefore, a step towards a sustainable development of human society is the strengthening of renewable sources, such as sunlight, wind, sea, etc. In fact, the solar system needs special attention due to the extensive and huge amount of energy that is delivered daily to the Earth. The conversion of solar energy into chemicals through the decomposition of H₂O has been taking place in nature for millions of years through photosynthesis, which has inspired the development of numerous artificial photosynthetic systems. In particular, the production of fuels through photocatalytic systems has been the subject of intensive research due to its ability to mimic photosynthesis and convert abundant substances (water, CO₂) into fuels (H₂, CH₄, etc.).

Photocatalytic reduction of CO₂ in hydrocarbons is considered as one of the most promising methods of conversion and use of CO₂. Usually, photocatalytic CO₂ reduction systems consist of a photosensitizer that absorbs sunlight, a catalyst that reduces CO₂, and a sacrificial electron donor that provides electrons to the system and regenerates it. Metalloporphyrins, and more specifically iron porphyrins, have been widely used in both electro- and photocatalytic CO₂ reduction. Fe^{III} porphyrins are among the most efficient molecular catalysts in photocatalytic CO₂ reduction systems, both in the absence and in the presence of a photosensitizer. By taking advantage of their π -coupled electronic structure, they can achieve fast charge transfer and while in the excited state, CO₂ can be stabilized and coordinated in the metal center.

Recent developments have shown that changing the second coordination sphere of porphyrin, using different types of meso-substituents, leads to improved catalytic performance through the formation of hydrogen bonds and proton transfer effects. It has also been shown that the charge of peripheral porphyrin substituents affects the catalytic activity of the system. In fact, the construction of a secondary coordination sphere stabilizes more effectively the intermediate CO₂, which occurs at the rate determining step, during the reduction process. Based on these, in the present postgraduate thesis, the synthesis of suitably modified Fe^{III} porphyrins and the study of their catalytic activity in terms of photocatalytic reduction of CO₂, are presented. Various modifications were made to the structure of porphyrin such as -⁺N(Me)₃,

-NMe₂ groups located in the *para* substituted- phenyls, as well as fluorine (-F) groups at various positions of the phenyls. Moreover, porphyrins capable of forming hydrogen bonds were synthesized, having in the ortho positions of their phenyls, amines such as 4-Hexylaniline and histidine, bound to porphyrin via urea bonds, as well as porphyrins with carboxyl groups and corresponding methyl esters in the ortho position.

The main objective of this master thesis is the study of the photocatalytic activity of these, iron porphyrins, regarding the reduction of CO₂ and consequently the production of CO. The study focused on **porphyrin 12**, which affords fluoride and ⁺NMe₃ groups, placed in ortho-meta and para positions of the porphyrin phenyls, respectively. Various system parameters were tested and compared, such as the light source, the solvent, and the concentrations of the catalyst, photosensitizer, and sacrificial electron donor. Finding the optimal CO₂ reduction conditions, a comparison was made between the other iron-porphyrins. As expected, **porphyrin 12** was more efficient in producing CO than the other porphyrins that carried various combinations of fluorine, ⁺NMe₃ and NMe₂ groups. In fact, experimental results have shown that this system can effectively reduce CO₂ quickly, showing excellent turnover numbers (up to 5500 TONs). The main product of this system was CO and only a small amount of hydrogen was detected, showing the selectivity of 85% for CO₂.

Key words: CO₂ emission, solar energy, photocatalytic reduction, iron porphyrins, molecular catalysts, second coordination sphere

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή - Θεωρία.....	1
1.1 Ενεργειακό ζήτημα, κλιματική αλλαγή.....	1
1.1.1 CO ₂ και περιβαλλοντικές συνέπειες.....	2
1.1.2 Φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	3
1.2 Εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας για «πράσινη» κάλυψη των σύγχρονων ενεργειακών απαιτήσεων.....	4
1.2.1 Από τη φύση στο εργαστήριο.....	5
1.2.3 Σύγκριση φυσικής με τεχνητής φωτοσύνθεσης.....	7
1.2.4 Μετατροπή του CO ₂ σε χημικές πρώτες ύλες και καύσιμα.....	8
1.3 Φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO ₂	10
1.3.1 Μηχανισμός μοριακών φωτοκαταλυτικών συστημάτων αναγωγής CO ₂	10
1.3.2 Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας μοριακών φωτοκαταλυτικών συστημάτων αναγωγής CO ₂	12
1.3.3 Χαρακτηριστικά παραδείγματα φωτοευαισθητοποιητών (PS).....	13
1.3.4 Χαρακτηριστικά παραδείγματα δοτών ηλεκτρονίων.....	15
1.3.5 Χαρακτηριστικά παραδείγματα καταλυτών.....	16
Καταλύτες βασιζόμενοι σε υλικά.....	16
Σύμπλοκα Re (I) και Ru (II).....	17
Σύμπλοκα Ni (II), Cu(II), Mn (II).....	18
Σύμπλοκα Co (II) και Fe(I), Fe(II).....	22
1.4 Πορφυρίνες.....	24
1.9.1 Χαρακτηριστικά πορφυρινών.....	25
1.9.2 Οι μεταλλοπορφυρίνες στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO ₂	27
1.9.3 Πορφυρίνες σιδήρου.....	28
1.9.4 Παραδείγματα φωτοκαταλυτικών συστημάτων αναγωγής CO ₂ μέσω πορφυρινών σιδήρου.....	32
1.9.5 Καταλυτικοί μηχανισμοί αναγωγής του CO ₂ σε άλλα προϊόντα.....	34
Καταλυτική αναγωγή του CO ₂ σε CO.....	34
Καταλυτική αναγωγή του CO ₂ σε CH ₄	36
Καταλυτική αναγωγή του CO ₂ σε HCOOH.....	37
Κεφάλαιο 2 : Σκοπός Μεταπτυχιακής εργασίας.....	39
Κεφάλαιο 3: Συνθετικές προσεγγίσεις.....	42
3.1 Σύνθεση της πορφυρίνης 5.....	42
3.2 Σύνθεση των πορφυρινών 9, 11 και 12.....	44
3.3 Σύνθεση των πορφυρινών 20 και 24.....	46
3.4 Σύνθεση των πορφυρινών 28 και 29.....	48

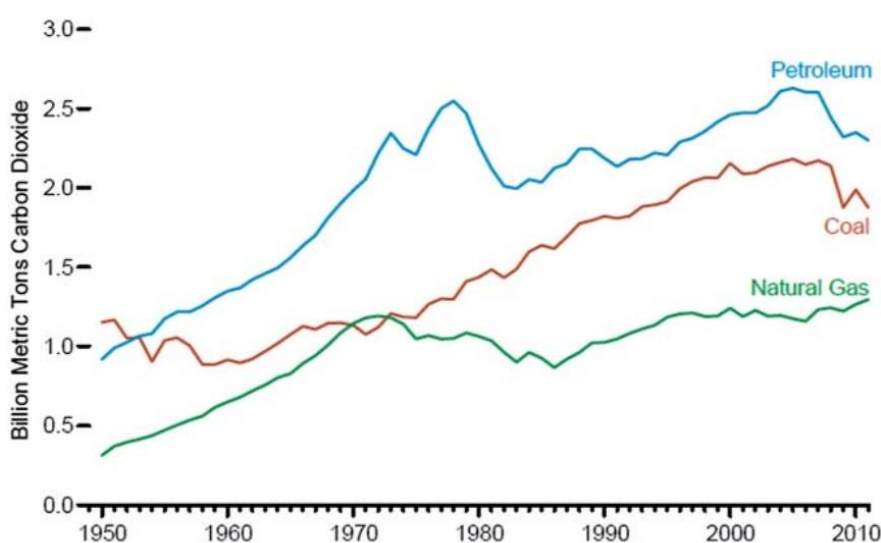
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος.....	51
4.1 Σύνθεση πορφυρίνης 5	51
4.1.1 Σύνθεση της 5,10,15,20-tetra(4-nitrophenyl)porphyrin (πορφυρίνη 2)	51
4.1.2 Σύνθεση της 5,10,15,20-tetra(4-aminophenyl)porphyrin (πορφυρίνη 3)	52
4.1.3 Σύνθεση της tetra(N,N,N-trimethyl-4-anilinium)porphyrin (πορφυρίνη 4)	53
4.1.4 Σύνθεση της chloro-(tetra(N,N,N-trimethyl-4-anilinium) porphyrinato)iron(III) (πορφυρίνη 5).....	54
4.2 Σύνθεση των πορφυρινών 8,11 και 12	55
4.2.1 Σύνθεση της 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin ή H ₂ TF ₅ PP (πορφυρίνη 8)	55
4.2.1 Σύνθεση της chloro(5,10,15,20-Tetrakis-pentafluorophenyl-porphyrin)iron (III) (πορφυρίνη 9)	56
4.2.2 Σύνθεση της tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N-dimethyl-4-aniliny)porphyrin ή TF ₄ DMAP (πορφυρίνη 10)	57
4.2.3 Σύνθεση του chloro(tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N-dimethyl-4-aniliny)porphyrinato)iron(III) ή [Fe ^{III} (TF ₄ DMAP)](Cl ⁻) (πορφυρίνη 11)	58
4.2.4 Σύνθεση του chloro(tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N-trimethyl-4-aniliny)porphyrinato)iron(III) ή [Fe ^{III} (TF ₄ TMAP)](Cl ⁻) ₅ (πορφυρίνη 12)	59
4.3 Σύνθεση των πορφυρίνων 20 και 24	60
4.3.1 Σύνθεση του 2,2'-(mesitylmethylene)bis(1 <i>H</i> -pyrrole) (παράγωγο 14)	60
4.3.2 Σύνθεση της α-5,15-bis(2-nitro-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl) porphyrin (α) και της α-5-β-15-bis(2-nitro-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl).....	60
4.3.3 Σύνθεση της α-5,15-bis(2-amino-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl) porphyrin και της α-5-β-15-bis(2-amino-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl)porphyrin (πορφυρίνη 17α και 17β).....	61
4.3.3.1 Σύνθεση του πορφυρινικού παραγώγου 19	62
4.3.3.2 Σύνθεση της πορφυρίνης 20	63
4.3.3.3 Σύνθεση του methylhistidine (παράγωγο 22).....	64
4.3.3.4 Σύνθεση του πορφυρινικού παραγώγου 23	65
4.3.3.5 Σύνθεση της πορφυρίνης 24.....	66
4.4 Σύνθεση των πορφυρίνων 28 και 29	66
4.4.1 Σύνθεση του methyl 2-formylbenzoate (παράγωγο 26)	66
4.4.2 Σύνθεση της 5,10,15,20-Tetrakis(2-methoxycarbonylphenyl)-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphyrin (πορφυρίνη 27)	67
4.4.3 Σύνθεση της 5,10,15,20-Tetrakis(2-methoxycarbonylphenyl)-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphyrin-Fe chloride (πορφυρίνη 28)	68
4.4.4 Σύνθεση της 5,10,15,20-Tetrakis(2-carbonylphenyl)-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphyrin-Fe chloride (πορφυρίνη 29)	69
4.5 Προετοιμασία δειγμάτων για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO ₂	69
Κεφάλαιο 5 : Ανάλυση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	71
5.1 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού NMR	71
5.2 Ιοντισμός Εκρόφησης Υποβοηθημένος Από Μήτρα (MALDI).....	81

5.3 Φασματοσκοπία UV-Vis	82
5.4 Αέρια Χρωματογραφία GC	85
5.5 Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO ₂	87
Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα	97
Κεφάλαιο 7 : Παράρτημα.....	100
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	127

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή - Θεωρία

1.1 Ενεργειακό ζήτημα, κλιματική αλλαγή

Τις τελευταίες δεκαετίες, η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας έχει επιφέρει σοβαρές επιπτώσεις στην κοινωνική-οικονομική-πολιτική σφαίρα της ανθρωπότητας. Ο αυξανόμενος παγκόσμιος πληθυσμός, σε συνδυασμό με την ολοένα και αυξανόμενη ζήτηση των ανθρώπων σε ενέργεια έχει προκαλέσει τη διαμόρφωση ενός νέου παγκόσμιου ενεργειακού χάρτη, ο οποίος αλλάζει με δυνητικά εκτεταμένες συνέπειες για τις ενεργειακές αγορές και το εμπόριο.^{1,2} Για την ικανοποίηση της αυξανόμενης ζήτησης για ενέργεια, η οποία αναμένεται να διπλασιαστεί έως το 2050 και να τριπλασιαστεί στα τέλη αυτού του αιώνα, οι περισσότερες πηγές ενέργειας μοιάζουν πλέον ανεπαρκείς. Για το λόγο αυτό, ο κόσμος συνειδητοποιεί ότι θα απαιτηθούν ουσιαστικές αλλαγές για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος.³ Για παράδειγμα, η αποτελεσματική αποθήκευση ενέργειας διαδραματίζει βασικό ρόλο στην οικοδόμηση μιας οικονομίας χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα καθώς και ουσιαστική προώθηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.⁴

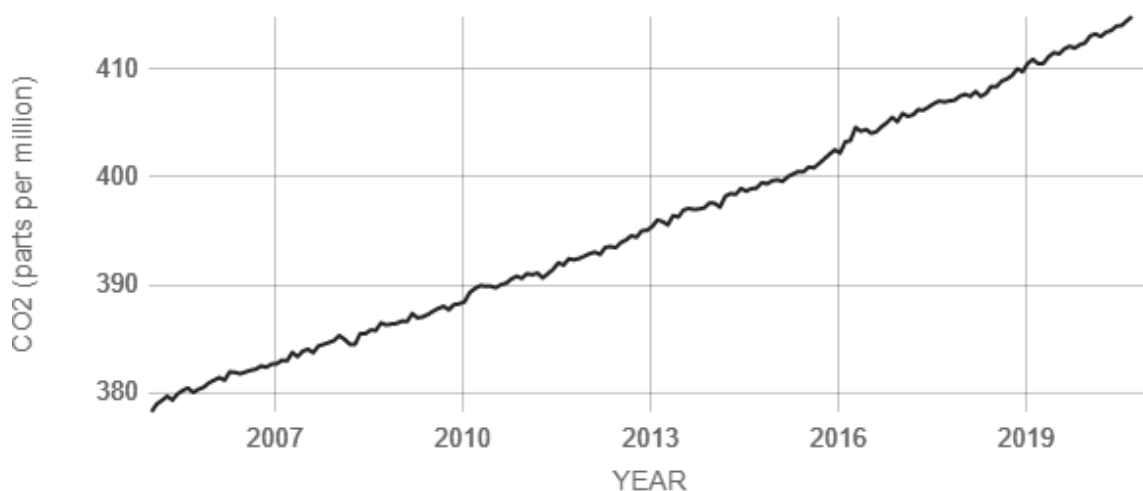


Εικόνα 1.1 Εκπομπές CO₂ από κύριες πηγές ορυκτών καυσίμων τις τελευταίες δεκαετίες.⁵

Προς το παρόν, περισσότερο από το 80% της ενέργειας που καταναλώνεται παγκοσμίως προέρχεται από μη ανανεώσιμα ορυκτά καύσιμα όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο (Εικόνα 1.1).^{6,7} Η αλόγιστη καύση αυτών οδηγεί αναπόφευκτα σε τεράστια εκπομπή CO₂, βασική κινητήρια δύναμη της παγκόσμιας κλιματικής αλλαγής και άλλων σοβαρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων.⁸

1.1.1 CO₂ και περιβαλλοντικές συνέπειες

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) είναι ένα άχρωμο αέριο, μη τοξικό σε συνηθισμένες συγκεντρώσεις. Βρίσκεται στη φύση ως συστατικό του ατμοσφαιρικού αέρα, παράγεται κατά την καύση και τη αποσύνθεση διαφόρων οργανικών ουσιών, ενώ απελευθερώνεται από το έδαφος σε ορισμένες ηφαιστειογενείς περιοχές. Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες η μέση συνολική ατμοσφαιρική συγκέντρωση του CO₂ αυξάνεται με εκθετικό ρυθμό. Πράγματι, ιστορικά, πριν από τη βιομηχανική επανάσταση, η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα ήταν περίπου 280 ppm ενώ τώρα είναι περίπου 420 ppm (Εικόνα 1.2).^{9 10}



Source: climate.nasa.gov

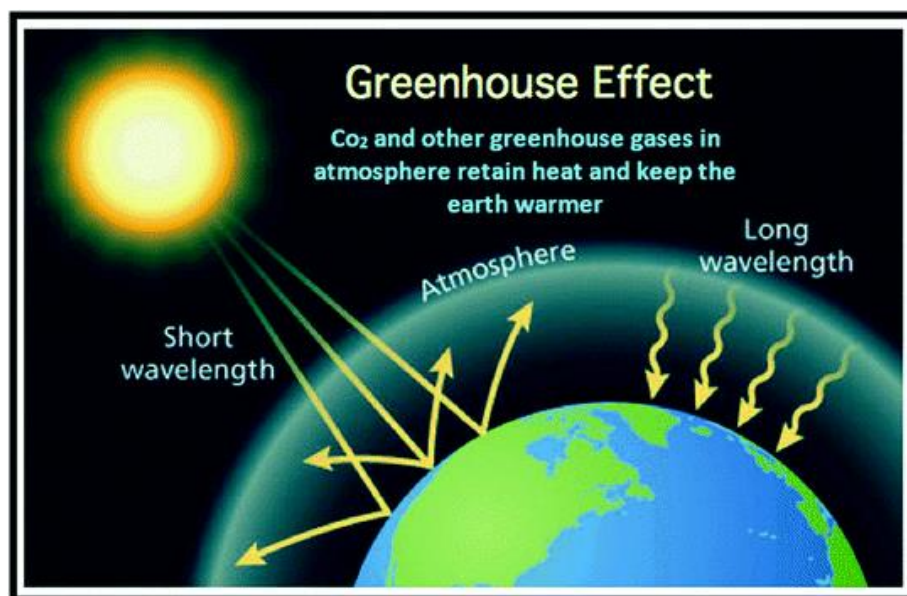
Εικόνα 1.2 Η ολοένα αυξανόμενη συγκέντρωση του CO₂, εκφρασμένη σε μέρη ανά εκατομμύριο την τελευταία δεκαετία

Αντιπροσωπεύοντας περίπου το 63% της θερμότητας που παγιδεύεται στην ατμόσφαιρα, το CO₂, ενδεχομένως, έχει τη μεγαλύτερη συμμετοχή στην αλλαγή του κλίματος, μεταξύ των υπολοίπων αερίων του θερμοκηπίου^{5,11}. Με άλλα λόγια, η αυξημένη συγκέντρωση του CO₂, ένα από τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου, θα μπορούσε να οδηγήσει σε σημαντικές ανισορροπίες στο οικοσύστημα, αυξάνοντας τη μέση θερμοκρασία της γης, επηρεάζοντας τα μοτίβα και τις ποσότητες των βροχοπτώσεων, προκαλώντας την τήξη των πάγων και του χιονιού, την αύξηση της στάθμης της θάλασσας, καθώς και την αύξηση της οξύτητας των ωκεανών.^{12,13} Τέτοιου είδους φαινόμενα απειλούν άμεσα ή έμμεσα την ανθρώπινη ζωή και τα οικολογικά συστήματα στον πλανήτη Γη.

1.1.2 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι μια φυσική διαδικασία κατά την οποία η ατμόσφαιρα ενός πλανήτη συγκρατεί θερμότητα συμβάλλοντας κατά αυτόν τον τρόπο στην αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του. Χάρη σ' αυτό το φαινόμενο, η μέση θερμοκρασία της Γης διατηρείται στους 15° C, γεγονός που επιτρέπει την ύπαρξη και την ανάπτυξη της ζωής. Χωρίς το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η θερμοκρασία της Γης θα κυμαινόταν γύρω στους -20°C με αποτέλεσμα την απουσία του ζωικού και του φυτικού βασιλείου.

Περίπου το 70% της ηλιακής ακτινοβολίας που διέρχεται στη Γη, απορροφάται και επανεκπέμπεται από την επιφάνειά της υπό τη μορφή θερμικής ακτινοβολίας. Η θερμότητα αναγκάζει τα άτομα της ύλης στην επιφάνεια της γης να δονούνται και να εκπέμπουν θερμότητα υπό τη μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ένα ποσοστό αυτής της υπέρυθρης ακτινοβολίας παγιδεύεται από τα αέρια του θερμοκηπίου (CO₂, CH₄, N₂O κ.α.) την οποία στη συνέχεια εκπέμπουν ως θερμότητα, αυξάνοντας τη μέση θερμοκρασία της γης. Τα κύρια αέρια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, O₂ και N₂, επιτρέπουν το ορατό φως του ήλιου να διέρχεται, απορροφώντας μόνο ένα μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας.¹⁴



Εικόνα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου του θερμοκηπίου.¹⁵

Τα τελευταία χρόνια, καταγράφεται μια ανησυχητική αύξηση στη συγκέντρωση των αερίων του θερμοκηπίου και ειδικότερα του CO₂, γεγονός το οποίο έχει επιστήσει την προσοχή πολλών επιστημόνων. Καθώς η συγκέντρωση των θερμοκηπιακών αερίων αυξάνεται, η Γη

συγκρατεί περισσότερη θερμότητα και η μέση θερμοκρασία της αυξάνεται. Η αύξηση αυτή, με τη σειρά της μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ανθρώπινη υγεία, τους θαλάσσιους οργανισμούς, τα φυτά και τα συνθετικά υλικά. Επιπλέον, η συσσώρευση του ατμοσφαιρικού CO₂ και η απορρόφησή του από τους ωκεανούς αναμένεται να μειώσει το pH των ωκεανών στους επόμενους αιώνες, αλλάζοντας τον κορεσμό σε αραγωνίτη, ασβεστίτη και άλλων μεταλλικών στοιχείων, απαραίτητα για την ασβεστοποίηση κελυφών διαφόρων οργανισμών.

Επομένως, σε συνδυασμό, το αυξημένο CO₂ και οι προκύπτουσες αυξήσεις της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας θα έχουν ως αποτέλεσμα ένα καταρράκτη φυσικών και χημικών μεταβολών ακόμα και στα θαλάσσια συστήματα¹⁶, με ζημιές ή απώλειες παράκτιων περιοχών χαμηλού υψομέτρου, ενώ είναι πιθανό οι βροχοπτώσεις και τα άλλα πρότυπα καιρού να αλλάξουν με την πάροδο του χρόνου.^{10,14,17,18}

1.2 Εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας για «πράσινη» κάλυψη των σύγχρονων ενεργειακών απαιτήσεων

Ένα βασικό βήμα προς μια βιώσιμη ανάπτυξη της ανθρώπινης κοινωνίας είναι η ενίσχυση των ανανεώσιμων πηγών στην παγκόσμια ενεργειακή μήτρα. Η ιδανική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, θα πρέπει να είναι σε μεγάλη αφθονία, χαμηλού κόστους, περιβαλλοντικά καθαρή και ευρέως καταναεμημένη γεωγραφικά.^{19,20}

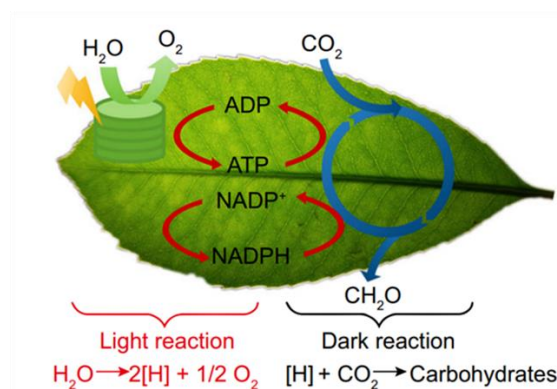
Εντούτοις, είναι γεγονός ότι παροχή μη ανανεώσιμων ορυκτών καυσίμων διαρκεί εκατομμύρια χρόνια και η εξάντλησή τους φαίνεται πολύ γρήγορη, με το περιβάλλον να απειλείται όλο και περισσότερο από την κατανάλωση αυτών. Συνεπώς, η παγκόσμια κίνηση προς την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας κρίνεται απαραίτητη για την κάλυψη αυτών των αυξημένων ενεργειακών απαιτήσεων. Οι κύριες ανανεώσιμες πηγές όπως το φως του ήλιου, ο άνεμος, οι παλίρροιες, τα κύματα, η γεωθερμική θερμότητα, η βιομάζα και η πυρηνική ενέργεια προσφέρουν ηλεκτρική ενέργεια με μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.^{21,22} Μεταξύ των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η ηλιακή χρήζει ιδιαίτερης προσοχής λόγω της εκτεταμένης και τεράστιας ποσότητας ενέργειας που παραδίδεται καθημερινά στη Γη. Ωστόσο, η άμεση μετατροπή της ακτινοβολούμενης ενέργειας συμβάλλει ελάχιστα στη σημερινή παγκόσμια ενεργειακή μήτρα, ενώ το κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της ηλιακής είναι αρκετά υψηλότερο από αυτό του συμβατικού σταθμού παραγωγής ενέργειας. (πίνακας 1)^{19,23}

Πίνακας 1: Κόστος και εκπομπές άνθρακα από συμβατικές τεχνολογίες σε σχέση με την παραγωγή ηλιακής ενέργειας.

Electricity generation technology	Carbon emissions (gC/kWh)	Generation costs (US¢/kWh)
Solar thermal and solar PV systems	0	9–40
Pulverized coal–natural gas turbine	100–230	5–7

Η χρήση ηλιακής ενέργειας ως πηγής πρωτογενούς ενέργειας απαιτεί την ανάπτυξη υλικών και συσκευών ικανών να συλλέγουν το φως του ήλιου και να το μετατρέπουν σε καύσιμα ή ηλεκτρισμό με τρόπο που είναι εφικτός τόσο από περιβαλλοντική όσο και από οικονομική άποψη.²⁴ Επομένως, η ανάπτυξη φθηνών, απεριόριστων και καθαρών τεχνολογιών ηλιακής ενέργειας πρέπει να έχει τεράστια και μακροπρόθεσμα οφέλη. Αυτή η πρόοδος θα ενισχύσει τα παγκόσμια ενεργειακά αποθέματα μέσω της εξάρτησής τους από ένα απεριόριστο, ανεξάρτητο από εισαγωγές πόρο, που θα αυξήσει τη βιωσιμότητα, θα μειώσει τη ρύπανση, θα μειώσει το κόστος της κλιματικής αλλαγής και θα διατηρήσει τις τιμές των ορυκτών καυσίμων σε χαμηλότερα επίπεδα.¹

1.2.1 Από τη φύση στο εργαστήριο.

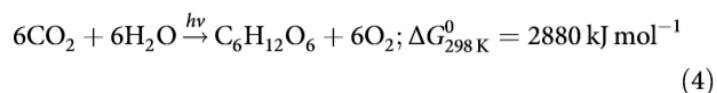
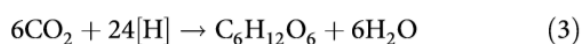
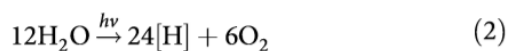


Εικόνα 1.4 Απεικόνιση των σκοτεινών και φωτεινών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης

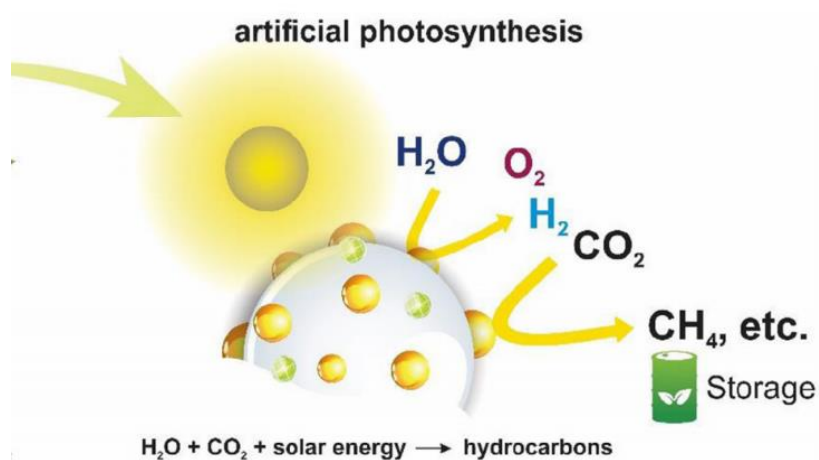
Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική μέσω της διάσπασης του H₂O πραγματοποιείται στη φύση εδώ και εκατομμύρια χρόνια με τη φωτοσύνθεση. Τα φυτά και τα φύκη χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να αποσπούν ηλεκτρόνια από το H₂O το οποίο

οξειδώνεται σε O₂.²⁰ Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για να ανάγουν το ατμοσφαιρικό CO₂ και να παράγουν υδατάνθρακες C₆H₁₂O₆, πρωτεΐνες ή λιπίδια κ.α.²⁵

Η φωτοσύνθεση μπορεί να απλοποιηθεί ακολουθώντας αντιδράσεις δύο σταδίων μετατρέποντας το H₂O και το CO₂ σε υδατάνθρακες, αντιδράσεις γνωστές ως φωτεινές και σκοτεινές αντίστοιχα (Εικόνα 1.4). Κατά τη διάρκεια της ημέρας, οι χλωροπλάστες δεσμεύουν ηλιακή ακτινοβολία και μπορούν μέσω της διάσπασης του νερού να παράγουν με ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίων και πρωτονίων, αντίστοιχα, αναγωγικά ισοδύναμα (NADPH, ATP) καθώς και O₂.²⁶ Σε συνθήκες σκοταδιού, τα αναγωγικά ισοδύναμα, μόρια πλούσια σε ενέργεια χρησιμοποιούνται για να πραγματοποιηθεί σταδιακά η παραγωγή σακχάρων και άλλων οργανικών μορίων.



Επομένως, η διαδικασία διάσπασης του H₂O διαχωρίζεται χρονικά και χωρικά από την αναγωγή του CO₂ με το να παράγει ενδιάμεσα, τα οποία προωθούν την αναγωγή του CO₂ μειώνοντας το ενεργειακό φράγμα που απαιτείται. Επίσης, αποφεύγεται η συσσώρευση φορτίου και ο διαχωρισμός του O₂. Έτσι, η φωτοσύνθεση παρέχει ένα μοντέλο αντίδρασης δύο σταδίων για το σχηματισμό καταλυτών ικανών να μιμούνται τη φύση και να είναι σε θέση να «γεφυρώνουν» τόσο το στάδιο διάσπασης νερού όσο και αυτό της αναγωγής CO₂.²⁷



Εικόνα 1.5 Γραφική απεικόνιση της διαδικασίας της τεχνητής φωτοσύνθεσης

Ήδη τις τελευταίες δεκαετίες η φωτοσύνθεση έχει αποτελέσει έμπνευση σε πολλούς επιστήμονες για την ανάπτυξη τεχνητών συστημάτων που μιμούνται αποτελεσματικά τις διαδικασίες που συμβαίνουν στη φωτοσύνθεση.²⁸⁻³⁴ Μάλιστα έχει σημειωθεί αρκετή πρόοδος στο σχεδιασμό χημικών φωτοσυνθετικών συστημάτων, ικανά να μεταφέρουν ηλεκτρόνια και να πραγματοποιούν αντιδράσεις γρηγορότερα.^{28,35-37} Βασικό πλεονέκτημα αυτών των συστημάτων είναι η παραγωγή προϊόντων, ανανεώσιμων πηγών που μπορούν να αποθηκευτούν σε χημική μορφή και να αξιοποιηθούν με τον πλέον κατάλληλο «πράσινο» τρόπο.³⁸

1.2.3 Σύγκριση φυσικής με τεχνητής φωτοσύνθεσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φυσική φωτοσύνθεση αποτελεί μια σύνθετη καταλυτική διαδικασία που αποτελείται από ένα σύνολο πρωτεϊνικών συμπλόκων, συμπαράγοντες και χρωστικές για την αποτελεσματική απορρόφηση και μετατροπή του φωτός.³⁹ Ακολουθώντας το βιολογικό «σχεδιάγραμμα» της φύσης, ένα τεχνητό σύστημα φωτοσύνθεσης χρειάζεται σύμπλοκα συλλογής και κέντρα αντίδρασης για την αντίστοιχα αποτελεσματική συλλογή του ηλιακού φωτός και για την ανάπτυξη ηλεκτροχημικών καταλυτικών κέντρων που θα χρησιμοποιηθούν στην οξείδωση του νερού ή άλλων για την παραγωγή H₂ και την αναγωγή του CO₂. Απαιτούνται δηλαδή χημικές ουσίες που απορροφούν φως ή χρωστικές «κεραίες» που θα βοηθήσουν στην παραγωγή χημικής ενέργειας.

Επίσης, στη βιολογική φωτοσύνθεση περιλαμβάνονται πολλαπλά στάδια, τόσο σε συνθήκες φωτός όσο και σε σκοταδιού, για την μετατροπή του CO₂ σε βιομόρια πλούσια σε βιομάζα και ενέργεια, όπως είναι οι υδατάνθρακες και άλλες ανανεώσιμες πηγές. Αντίστοιχα, στην περίπτωση της τεχνητής φωτοσύνθεσης, ο διαχωρισμός και μεταφορά φορτίου από ένα πολύ πιο απλό μόριο έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενώσεων υψηλής αξίας όπως υδρογόνο, μεθανόλη και αμμωνία.

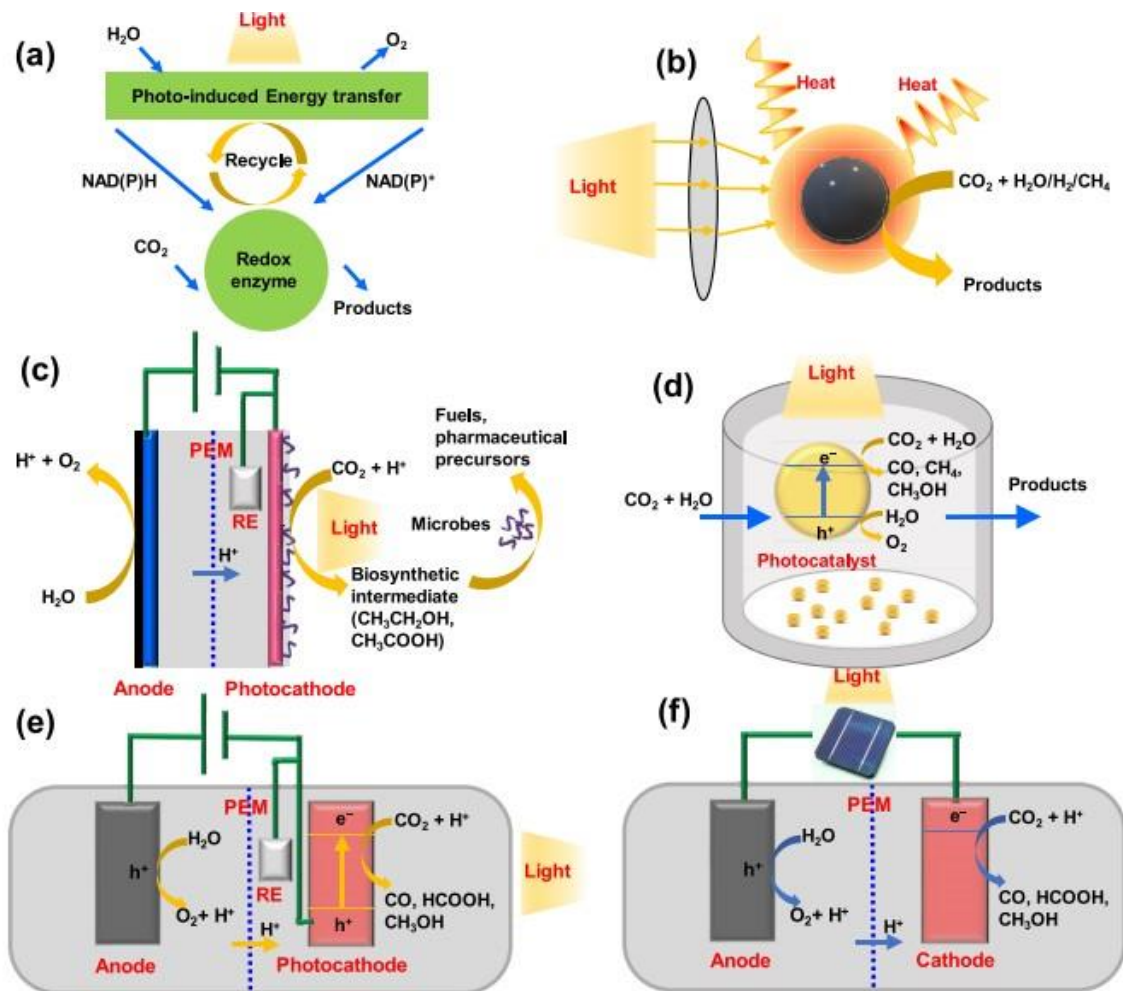
Ως προς τα «συστατικά» των δυο συστημάτων, στη φυσική φωτοσύνθεση, όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε καταλλήλως οργανωμένα υλικά συλλογής φωτός, όπως τα φωτοσυστήματα I και II. Στην τεχνητή, τα μόρια που ευθύνονται για την οξείδωση του νερού ή την αναγωγή του CO₂ είναι καταλύτες που παίρνουν μέρος σε εξίσου πολύπλοκες διαδικασίες για την επίτευξη του τελικού στόχου.

Τέλος, η πραγματική απόδοση στην παραγωγή ενέργειας από καλλιεργούμενα φυτά είναι συνήθως <1% ετησίως, ενώ > 3% επιτυγχάνεται σε στελέχη μικροφυκών που

αναπτύσσονται σε φωτοβιοαντιδραστήρες, ενώ στα τεχνητά συστήματα η θεωρητική μέγιστη απόδοση που έχει μέχρι πρότινος επιτευχθεί είναι σχεδόν 10%.²⁸

1.2.4 Μετατροπή του CO₂ σε χημικές πρώτες ύλες και καύσιμα

Το CO₂ είναι μια πλούσια πηγή πρώτης ύλης στη φύση. Κατά συνέπεια, έχει δοθεί μεγάλη προσοχή πρόσφατα σε συστήματα ικανά να ενεργοποιήσουν το CO₂ και να το μετατρέψουν σε άλλες χημικές ουσίες^{19,40}. Ονομαστικά κάποιες μέθοδοι αξιοποίησης του CO₂ (Εικόνα 1.6) αποτελούν η θερμική κατάλυση⁴¹⁻⁴⁴, η φωτοκαταλυτική^{27,45-49} και ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή⁵⁰⁻⁵⁴, κατάλυση με plasma⁵⁵⁻⁵⁷, η φωτοηλεκτροχημική³² και η ενζυματική αναγωγή του.^{58,59}



Εικόνα 1.6 Σχηματική αναπαράσταση κάποιων προσεγγίσεων μετατροπής του CO₂ σε εναλλακτικά προϊόντα: (a) βιοφωτοσυνθετική, (b) φωτοθερμική, (c) μικροβιακο-φωτοηλεκτρο-χημική, (d) φωτοσυνθετική (PS) και φωτοκαταλυτική (PC), (e)

φωτοηλεκτροχημική (PEC) και (f) φωτοβολταϊκή συν ηλεκτροχημική (PV + EC) μετατροπή.
60

Ειδικότερα, η παραγωγή καυσίμων μέσω φωτοκαταλυτικών συστημάτων αποτέλεσε το θέμα εντατικής έρευνας λόγω της δυνατότητας να μιμηθεί τη φωτοσύνθεση και να μετατρέψει τις άφθονες ουσίες (νερό, CO₂) σε καύσιμα (H₂, CH₄ κ.λπ.). Οι βασικές διεργασίες στην τεχνητή φωτοσύνθεση είναι η διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο, (Εξίσωση (i)) και η αναγωγή του CO₂ στο μεθάνιο (Εξίσωση (ii)) ή άλλους υδρογονάνθρακες.



Η πλειονότητα των τεχνητών φωτοσυνθετικών συστημάτων που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα, μελετά τη μία από τις δύο ημι-αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης, είτε την οξείδωση του H₂O είτε την αναγωγή του CO₂. Τα φωτοκαταλυτικά συστήματα αναγωγής του CO₂ εκμεταλλευόμενα την ηλιακή ενέργεια μιμούνται τις βασικές διεργασίες της φυσικής φωτοσύνθεσης και τη μετατρέπουν σε χημική.⁶¹ Η επιλεκτική αναγωγή του CO₂ σε καθαρό άνθρακα θεωρείται ως πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση για την ανακύκλωση αερίων του θερμοκηπίου. Ωστόσο, η υψηλή σταθερότητα του δεσμού C=O στο CO₂ το καθιστά μια μεγάλη δυσκολία.⁶²

Πίνακας 2: Πρότυπα δυναμικά για τις αντιδράσεις διάσπασης νερού και αναγωγής διοξειδίου του άνθρακα⁶³

Reaction	<i>E</i> ^o (V) vs NHE at pH 0
2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂	0
2H ₂ O → 4H ⁺ + O ₂ + 4e ⁻	-1.23
CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ⁻	-1.90
CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH	-0.20
CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO + H ₂ O	-0.11
CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → H ₂ CO + H ₂ O	-0.07
CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O	0.03
2CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ → C ₂ H ₄ + 3H ₂ O	0.08
2CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ → C ₂ H ₅ OH + 3H ₂ O	0.08
2CO ₂ + 14H ⁺ + 14e ⁻ → C ₂ H ₆ + 2H ₂ O	0.14
CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O	0.17

Η διαδικασία αναγωγής περιορίζεται όταν το καθοριστικό βήμα που πρέπει να εξασφαλιστεί είναι η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου στο γραμμικό CO₂ με σκοπό το σχηματισμό μιας ρίζας «κεκαμμένου» CO₂⁻. Εφόσον σχηματιστεί η ρίζα αυτή, με μεταφορά ηλεκτρονίων και πρωτονίων παράγονται τα εκάστοτε προϊόντα με ένα ή δυο άτομα άνθρακα, ανάλογα με τον αριθμό ζευγών e⁻ και H⁺ που χρησιμοποιήθηκαν (Πίνακας 2).²⁷

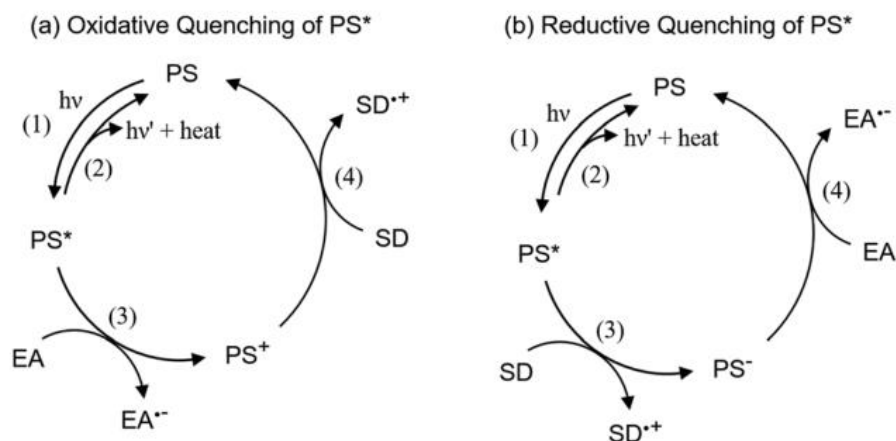
Είναι επίσης γεγονός ότι, σε συστήματα που περιλαμβάνουν υδατικό διάλυμα, η εμφάνιση υδρογόνου ως προϊόν είναι σχεδόν αναπόφευκτη, μιας και η παραγωγή H₂ ευνοείται κινητικά σε σύγκριση με την αναγωγή του CO₂. Επομένως άλλο ένα πεδίο που προς το παρόν δεν έχει αντιμετωπιστεί πλήρως, αλλά αποτελεί καίριας σημασίας είναι η ανταγωνιστική παραγωγή H₂, η οποία μειώνει την επιλεκτικότητα του συστήματος αναγωγής του CO₂.

1.3 Φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂

1.3.1 Μηχανισμός μοριακών φωτοκαταλυτικών συστημάτων αναγωγής CO₂

Συνήθως, ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα αποτελείται από τρία συστατικά: έναν φωτοευαισθητοποιητή (PS), ικανός να απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, έναν καταλύτη C για την αναγωγή του CO₂ και έναν θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SD), ο οποίος αναγεννά το σύστημα μέσω των ηλεκτρονίων που προσφέρει.

Το πρώτο βήμα για ένα σύστημα φωτοκαταλυτικής αναγωγής CO₂ είναι η διέγερση του PS (στην διεγερμένη του κατάσταση (PS*)) υπό την ακτινοβολία φωτός. Ο διεγερμένος PS μπορεί να αποσβέσει μέσω δύο τρόπων: την οξειδωτική απόσβεση και την αναγωγική απόσβεση (Εικόνα 1.7). Στην οξειδωτική απόσβεση, η μεταφορά ηλεκτρονίων από το PS* στον καταλύτη (C) συμβαίνει για να δημιουργηθεί μία κατάσταση διαχωρισμένου φορτίου, ένα θετικό PS⁺ και ένα αρνητικό EA⁻ είδος, λόγω της απομάκρυνσης και της μεταφοράς ηλεκτρονίου αντίστοιχα. Ο PS⁺ αντιδρά με το SED, ο οποίος έχει αρνητικότερο τυπικό δυναμικό οξειδοαναγωγής, με σκοπό να αναγεννηθεί, να αποκτήσει δηλαδή ξανά το ηλεκτρόνιο που έχασε. Στην αναγωγική απόσβεση, η μεταφορά ηλεκτρονίων από SD σε PS* κυριαρχεί για να δημιουργήσει ένα αρνητικά φορτισμένο ισχυρό αναγωγικό είδος PS⁻ και ένα θετικό SD⁺. Ο αρνητικός πλέον PS⁻ δίνοντας ηλεκτρόνιο στον καταλύτη, θα τον αναγάγει περαιτέρω με σκοπό την παραγωγή του EA⁻ είδους, ένα ενεργό ενδιάμεσο υπεύθυνο τόσο για τη δέσμευση όσο και για το μετασχηματισμό (αναγωγή) του CO₂.^{64,65}



Εικόνα 1.7 Πιθανές διαδικασίες απόσβεσης του φωτοευαισθητοποιητή (PS), (a) οξειδωτική και (b) αναγωγική απόσβεση (EA: δέκτης ηλεκτρονίου, SD: θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίου)⁶⁶

Ο ανασυνδυασμός φορτίων (Back electron transfer (BET)) είναι μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες που μπορεί να προκαλέσουν την αποσύνθεση των ιοντικών ζευγών που δημιουργούνται σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων,⁶⁷ όπως σε αυτή της αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή, αποτελεί ένα μειονέκτημα που μπορεί εν δυνάμει να μειώσει την κβαντική απόδοση της αντίδρασης. Για παράδειγμα, στην οξειδωτική απόσβεσης του PS* (Εικόνα 1.7a), ο ανηγμένος EA μπορεί να μεταφέρει γρήγορα το ηλεκτρόνιο πίσω στον οξειδωμένο PS⁺, δεδομένου ότι η αντίδραση είναι ευνοείται με μεγάλη κινητήρια δύναμη. Η μεγάλη συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων (SD) μπορεί να βοηθήσει στην αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου.⁶⁶

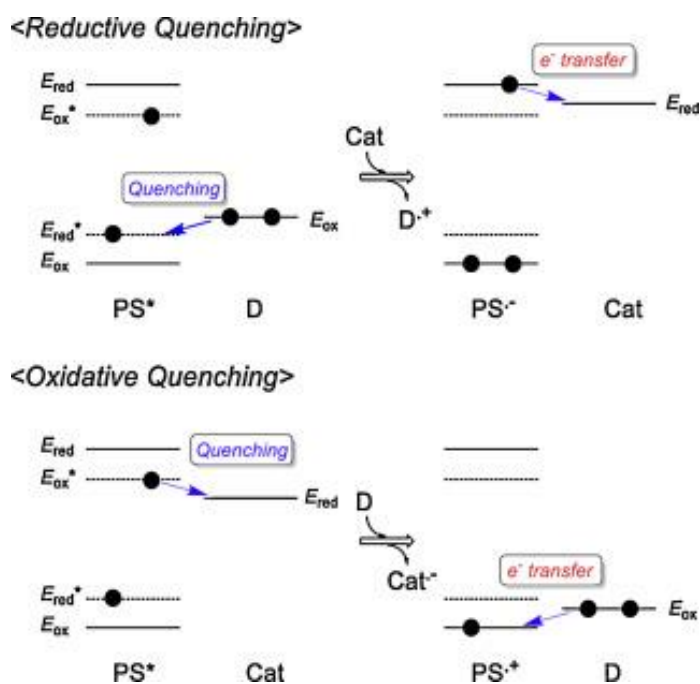
Στην πλειονότητά τους, ο κύριος μηχανισμός που παρατηρείται στην φωτοχημική αναγωγή του CO₂, είναι αυτός της αναγωγικής απόσβεσης. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων μπορεί εύκολα να αυξηθεί ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη είναι περιορισμένη. Μάλιστα, στις περισσότερες περιπτώσεις ο καταλύτης βρίσκεται σε μικρές ποσότητες και έτσι η οξειδωτική απόσβεση από τον καταλύτη αποτελεί διαδικασία λιγότερο ευνοϊκή σε σύγκριση με τη μεταφορά ηλεκτρονίου από την ανηγμένη κατά ένα ηλεκτρόνιο μορφή του φωτοευαισθητοποιητή (PS) προς τον καταλύτη, λόγω της ασθενέστερης αναγωγικής ισχύς του PS.^{64,68}

Η αρχική μεταφορά ηλεκτρονίων από το SD στο PS* μπορεί να προχωρήσει αποτελεσματικά εάν το δυναμικό αναγωγής του PS* ($E_{\text{red}}(\text{PS}^*)$), το οποίο υπολογίζεται με τη χρήση Εξ. (1) με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό στην βασική κατάσταση ($E_{\text{red}}(\text{PS})$) και την

$$E_{\text{red}}(\text{PS}^*) = E_{\text{red}} + E_{0-0}$$

ενέργεια διέγερσης (E_{0-0}), είναι παρόμοιο ή πιο θετικό από το δυναμικό οξείδωσης του SD ($E_{ox}(D)$) (Εικόνα 1.8).

(1)



Εικόνα 1.8 Σχηματικά ενεργειακά διαγράμματα στις διαδικασίες αναγωγικής (άνω) και οξειδωτικής (κάτω) απόσβεσης.⁶⁴

1.3.2 Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας μοριακών φωτοκαταλυτικών συστημάτων αναγωγής CO_2

Εκτός από τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς τα πίσω (BET), υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που μπορεί να μεταβάλλουν την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης. Κάποιοι από αυτούς είναι η ένταση του φωτός, η ποσότητα ακτινοβολίας, η συγκέντρωση του CO_2 , οι φωτοκαταλύτες και οι θυσιαστικοί δότες ηλεκτρονίων, καθώς και οι τιμές των δυναμικών οξειδοαναγωγής του φωτοευαισθητοποιητή PS και του δότη ηλεκτρονίων SD.

Η αποτελεσματικότητα του εκάστοτε συστήματος μπορεί να αξιολογηθεί από διάφορες παράμετρος, κάποιες από τις οποίες παρουσιάζονται παρακάτω. Η κβαντική απόδοση (QY) ορίζεται ως η απόδοση μετατροπής του απορροφημένου φωτός σε εκπεμπόμενου, το οποίο μπορεί να έχει τη μορφή του φθορισμού⁶⁹ ενώ η εσωτερική κβαντική απόδοση (IQY) και η φαινομενική κβαντική απόδοση (AQY) ως τα mol του προϊόντος επί τον αριθμό e^- ανά προϊόν

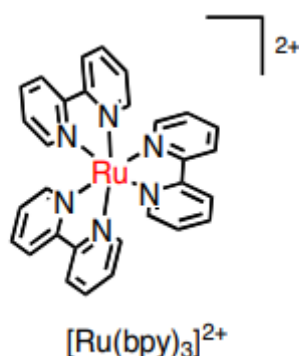
προς τα mol των απορροφημένων φωτονίων και τα mol του προϊόντος επί τον αριθμό e⁻ ανά προϊόν προς τα mol των φωτονίων που προσπίπτουν, αντίστοιχα⁷⁰. Επιπροσθέτως, ο αριθμός επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TON (Turnover Number) ορίζεται, υπό ηλεκτροχημικές συνθήκες, από την αναλογία μεταξύ της γραμμομοριακής ποσότητας προϊόντος και της γραμμομοριακής ποσότητας καταλύτη που έχει αντιδράσει. Επειδή οι συγκεντρώσεις των καταλυτών μπορεί να κυμαίνονται μεταξύ μερικών mM μπορεί σε κάποιες περιπτώσεις να προκύψουν πολλοί μεγάλοι αριθμοί καταλυτικών κύκλων, οδηγώντας κατ' επέκταση σε μικρές ποσότητες σε απόλυτη τιμή και να προκύψει υπερεκτίμηση σε ό,τι έχει να κάνει με τις καταλυτικές επιδόσεις του συστήματος.⁶⁶

1.3.3 Χαρακτηριστικά παραδείγματα φωτοευαισθητοποιητών (PS)

Ένας φωτοευαισθητοποιητής, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, αποτελεί το μέσο μεταφοράς ηλεκτρονίων από το θυσιαστικό δότη στον καταλύτη στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις αναγωγής του, είτε μέσω οξειδωτικής είτε αναγωγικής απόσβεσης. Επίσης, το είδος PS (PS⁻) έχει ισχυρότερη αναγωγική ισχύ από το PS*, ενώ στις επακόλουθες διαδικασίες είναι απαραίτητα να υπάρχει ένα «αναγωγικό» περιβάλλον, επομένως ο σχηματισμός ισχυρών και σχετικά σταθερών οξειδωτικών όπως το είδος (PS⁺), δεν ευνοεί τη διαδικασία αναγωγής του CO₂, ενώ με την ταχεία αποσύνθεση του δότη ηλεκτρονίου παράγονται είδη που δεν επηρεάζουν την αναγωγή. Επομένως, ο φωτοευαισθητοποιητής πρέπει να τηρεί κάποιες προϋποθέσεις ως προς τις ηλεκτροχημικές και φωτοφυσικές ιδιότητες του. Αρχικά, είναι απαραίτητο να απορροφά ισχυρότερα στο μήκος κύματος της διέγερσης απ' ό,τι ο καταλύτης και ο θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων, και ειδικά στην ορατή περιοχή, για καλύτερη προσέγγιση ως προς το ηλιακό φως. Επίσης χρειάζεται να έχει μεγάλη διάρκεια εκπομπής, ούτως ώστε να εξασφαλιστεί η αποτελεσματική διαδικασία της αναγωγικής απόσβεσης, όπως επίσης και μεγάλη οξειδωτική ισχύ ώστε να γίνεται επιτυχώς η μεταφορά των ηλεκτρονίων από το αναγωγικό (θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων). Κατ' επέκταση, απαιτείται υψηλή σταθερότητα από πλευράς των ανηγμένων προϊόντων που παράγονται αμέσως μετά τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου (OERS).⁶⁴

Από τα πρώτα σύμπλοκα που χρησιμοποιήθηκαν σαν φωτοευαισθητοποιητές σε συστήματα αναγωγής CO₂ ήταν τα σύμπλοκα τύπου [Ru^{II}(N[^]N)₃]ⁿ⁺ (**εικόνα 1.9**), όπου N[^]N = ligand δι-ιμίνης, τυπικά 2,2'-διπυριδίνη (bpy), καθώς εμφανίζουν ισχυρές ζώνες απορρόφησης στην ορατή περιοχή. Οι ζώνες αυτές αποδίδονται σε ταινίες μεταφοράς φορτίου μετάλλου-προς-ligand (¹MLCT) και κυρίως από το d τροχιακό του μετάλλου προς το π* τροχιακό του

ligand (bpy). Μετά τη φωτο-διέγερση του συμπλόκου, πραγματοποιείται πολύ γρήγορα και αποτελεσματικά ενδοσυστηματική διασταύρωση (intersystem crossing) για την παραγωγή της διεγερμένης κατάστασης $^3\text{MLCT}$ που διαθέτει μεγάλη διάρκεια ζωής εκπομπής.⁷¹ Αυτού του είδους τα σύμπλοκα, γενικά, παρουσιάζουν μεγάλη φωτοχημική σταθερότητα, εκτός εάν βρεθούν σε όξινα διαλύματα, όπου και πραγματοποιείται ανταλλαγή ligand και κατ' επέκταση αποσύνθεση του συμπλόκου.

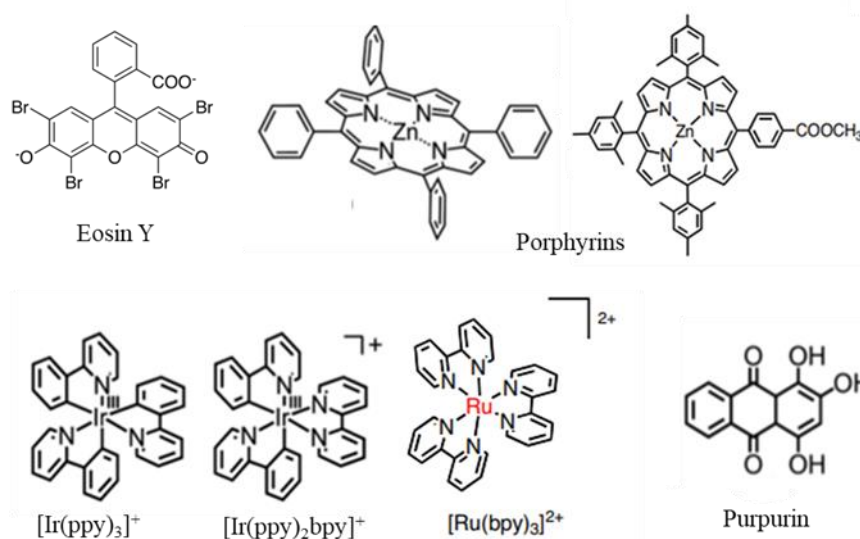


Εικόνα 1.9 Σχηματική απεικόνιση του συμπλόκου $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ⁷¹

Η φωτοδιάσπαση ενός εκ των ligand του συμπλόκου κατά της διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας θα μπορούσε να οδηγήσει σε ένα αποσυντιθέμενο σύμπλοκο το οποίο θα είναι σε θέση να πραγματοποιήσει την αναγωγή του CO_2 , ακόμα και απουσία του καταλύτη, ο οποίος μερικές φορές επηρεάζει την κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης. Για παράδειγμα, σε ακτινοβολούμενο σύστημα όπου το κύριο προϊόν της αναγωγής είναι το CO , μέσω παρόμοιων αποσυντιθέμενων συμπλόκων, είναι πιθανό να παρατηρηθεί εξίσου η παραγωγή H_2 , HCOOH , MeOH κ.α.^{64,72-74}

Εκτός από τα σύμπλοκα του ρουθηνίου, έχουν μελετηθεί ευρέως σύμπλοκα του Ir^{III} . Το $\text{Ir}(\text{II})$ έχει μελετηθεί από πολλές ομάδες ερευνητών, μιας και μονοπυρηνικά σύμπλοκα αυτού έχουν βρεθεί ότι είναι σε θέση να συμμετέχουν σε αντιδράσεις αναγωγής του CO_2 . Γενικά, τα σύμπλοκα Ir έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέσο εκπομπής σε συσκευές ηλεκτροφωταύγειας⁷⁵, ως φωτοευαίσθητοποιητής για φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις^{76,77}, και απορροφητής φωτός για φωτοβολταϊκά κελιά τύπου Grätzel^{78,79}. Όπως αναφέρθηκε, μπορούν να λειτουργήσουν και ως φωτοευαίσθητοποιητές¹⁰³, καθώς διαθέτουν εξαιρετικές ιδιότητες εκπομπής με μεγάλο χρόνο ζωής όταν βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση και έτσι είναι ικανά να απορροφούν το ορατό φως που προέρχεται από μεταβάσεις singlet-triplet⁸⁰. Αλλαγή στη σφαίρα συναρμογής των συμπλόκων του Ir έχει δείξει ότι επιδρά θετικά στη βελτίωση της κατάλυσης, αλλά και μετριασμό της διαδικασίας αποικοδόμησής του⁸¹. Επίσης κατά την

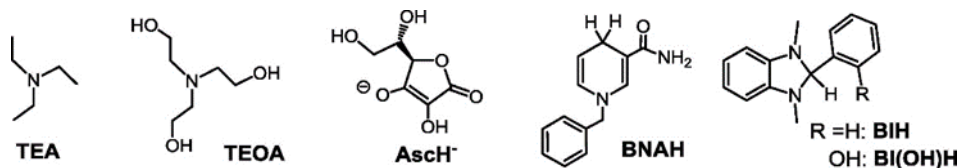
περίοδο επαγωγής της αντίδρασης, μικρές δομικές αλλαγές στο σύμπλοκο θα μπορούσε να οδηγήσει σε αλλαγή προϊόντος της αναγωγής του CO₂ από CO σε HCOOH.⁸²



Εικόνα 1.10 Χαρακτηριστικά παραδείγματα φωτοευαισθητοποιητών που έχουν χρησιμοποιηθεί στην φωτοκαταλυτική αντίδραση αναγωγής του CO₂^{82,83 64,84,85}

Μια ακόμη κατηγορία φωτοευαισθητοποιητών αποτελούν οι πορφυρίνες ψευδαργύρου⁸⁶, καθώς και πιο απλά οργανικά μόρια χωρίς την προσθήκη μετάλλου, όπως Eosin Y και Purpurin.^{64,84,85} Τα παραπάνω παραδείγματα παρουσιάζονται στην **εικόνα 1.10**.

1.3.4 Χαρακτηριστικά παραδείγματα δοτών ηλεκτρονίων



Εικόνα 1.11 Χαρακτηριστικά παραδείγματα δοτών ηλεκτρονίων⁶⁶

Στα περισσότερα φωτοκαταλυτικά συστήματα, ο καταλυτικός κύκλος ξεκινάει όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το θυσιαστικό δότη στον φωτοευαισθητοποιητή (PS) κατά την αναγωγική απόσβεση. Ακολούθως, παράγονται τόσο τα ανηγμένα κατά ένα ηλεκτρόνιο είδη OERS (one electron reduced species) του PS (PS⁻) όσο και τα οξειδωμένα κατά ένα ηλεκτρόνιο είδη OEOS (one electron oxidated species) του D (D⁺). Για να αποφευχθεί η ανεπιθύμητη μεταφορά ηλεκτρονίου (BET) από το PS στο SD, η κατάσταση D⁺ πρέπει με κάποιο τρόπο να «θυσιαστεί» και να αποσυντεθεί, πιθανώς μέσω αποπρωτονίωσης του, χάνοντας την ικανότητα

οξειδωσής του. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται και η αποτελεσματικότητα του φωτοκαταλυτικού συστήματος⁶⁴. Επίσης, αυτοί οι δότες ηλεκτρονίων έχουν την δυνατότητα απελευθέρωσης ενός πρωτονίου και βοηθούν προσφέροντάς το σε κάποιες περιπτώσεις, όταν αποπρωτονιωμένα είδη εμφανίζουν μια ισχυρή αναγωγική ισχύ, αρκετή για να ανάγει το φωτοευαισθητοποιητή (PS), τον καταλύτη, και πιθανώς τα ενδιάμεσα είδη που παράγονται.⁸⁷

Επομένως, οι θυσιαστικοί δότες ηλεκτρονίων αποτελούν ένα ιδιαίτερα σημαντικό συστατικό στην καταλυτική διαδικασία αναγωγής CO₂, και όχι μόνο. Συνήθως αποτελούν αμίνες, όπως τριαιθυλαμίνη (TEA) και τριαιθανολαμίνη (TEOA), το ασκορβικό οξύ (AscH), ενώσεις τύπου NADH (όπως τα παράγωγα 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BNAH) και 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]-imidazole (BIH), όπως αυτά παρουσιάζονται στην εικόνα 1.11.

1.3.5 Χαρακτηριστικά παραδείγματα καταλυτών

Καταλύτες βασιζόμενοι σε υλικά

Όταν οι Fujishima and Honda ανακάλυψαν ότι υπό υπεριώδη ακτινοβολία το TiO₂ λειτουργεί ως ημιαγωγός και έχει την ικανότητα υδρόλυσης του νερού, έδωσαν σε πολλούς επιστήμονες την έμπνευση για την ανάπτυξη διάφορων τεχνητών δομών που μιμούνται τη φωτοσύνθεση⁸⁸. Εκτός από την υπεριώδη ακτινοβολία, το ορατό φως φαίνεται πιο εφαρμόσιμο λόγω των φιλικών προς το περιβάλλον ιδιοτήτων του.³⁶

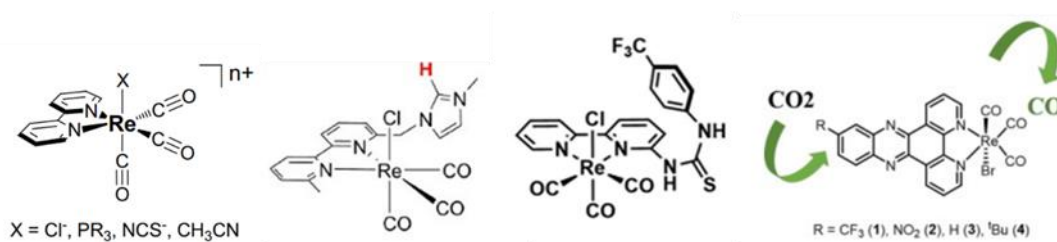
Από τη μία πλευρά, η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ για την παραγωγή HCOOH, HCHO, CH₃OH και CH₄ μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους ημιαγωγούς όπως οι WO₃, TiO₂, ZnO, CdS, GaP και SiC σε κονιοποιημένη μορφή.⁸⁹ Η εναπόθεση διαφόρων μεταβατικών μετάλλων όπως Ru, Rh, Pd, Pt και Cu πάνω στην επιφάνεια σκόνης TiO₂ φαίνεται επίσης να βελτιώνει τη φωτοκαταλυτική αναγωγή.⁹⁰,

Από την άλλη πλευρά, οι ενώσεις μεταβατικών μετάλλων βρίσκονται στην πρώτη γραμμή των ερευνών για χρήση ως καταλύτες, μιας και διαθέτουν πολλαπλές οξειδοαναγωγικές βαθμίδες (Εικόνα 1.12)^{90,91}. Για παράδειγμα, σύμπλοκα των Re (I)⁹², Ru (II)⁹³, Ir (II)⁹⁴, Cu (II)⁹⁵, Mn (II)⁹⁶, Fe (III)⁹⁷, Co (II)^{98,99} καθώς και Ni (II)^{100,101} έχουν μελετηθεί εκτεταμένα ως καταλύτες για την αναγωγή του CO₂ υπό φωτοχημικές συνθήκες.

		Group →								
		3	4	5	6	7	8	9	10	11
Period ↓	4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	6	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Εικόνα 1. 12 Στοιχεία του περιοδικού πίνακα που εμφανίζουν καταλυτική δραστηριότητα στην αναγωγή του CO₂ σε μεταλλικά σύμπλοκα. Τα πιο ενεργά στοιχεία για τη φωτοχημική αναγωγή του CO₂ σημειώνονται με κόκκινο χρώμα.¹⁰²

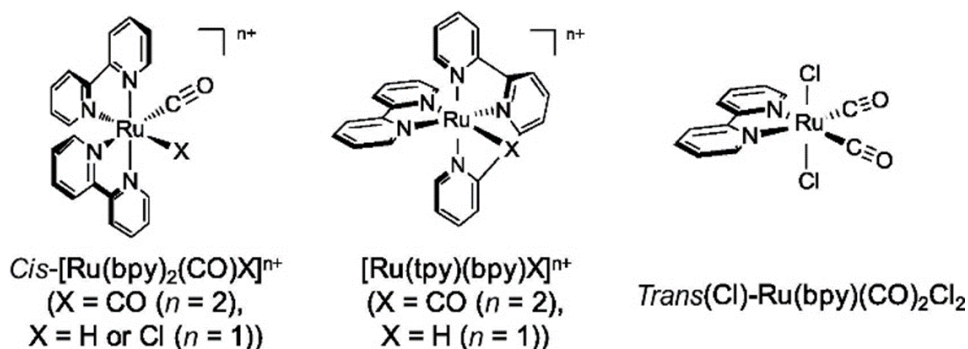
Σύμπλοκα Re (I) και Ru (II)



Εικόνα 1. 13 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων Re.¹⁰³⁻¹⁰⁶

Ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του 1980, οι Lehn, Ziessel, and Hawecker ήταν οι πρώτοι που δοκίμασαν σύμπλοκα του Re (fac-Re(bpy)(CO)₃X (X = Cl and Br)) σε πειράματα φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂¹⁰³. Σε αρχικό στάδιο, η χρήση του συμπλόκου αυτού ήταν ως φωτοευαισθητοποιητής, αλλά μετά από δοκιμές ανακάλυψαν ότι ήταν σε θέση να λειτουργήσει το ίδιο αποδοτικά και ως καταλύτης. Μάλιστα, ακόλουθες μελέτες έδειξαν ότι τα σύμπλοκα του Re παρήγαγαν CO με μεγάλη επιλεκτικότητα και απόδοση σε μίγμα διαλυτών DMF-TEOA, χωρίς τη συμβολή κάποιου άλλου καταλύτη¹⁰². Για την αύξηση της δραστηριότητας αυτής της κατηγορίας καταλυτών έχουν προστεθεί διάφορες ομάδες στη δεύτερη σφαίρα συναρμογής, όπως θειουρία, ιμιδαζόλιο, υδροξύλια, αμίνες, καθώς και διάφοροι συνδυασμοί πεπτιδικών δεσμών. Ειδικά, όσον αφορά τα σύμπλοκα του Re που διαθέτουν σαν ligands ομάδες πρωτονιοδότες, ευνοείται ο σχηματισμός CO από CO₂, αντί για φορμικό οξύ, το οποίο έχει βρεθεί ότι παράγεται σαν παραπροϊόν αποκλειστικά μόνο με δύο τέτοια σύμπλοκα.^{103,107} Επίσης έχουν εξίσου συντεθεί σύμπλοκα που περιέχουν δύο μεταλλικά

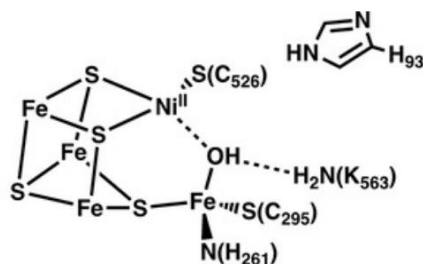
κέντρα, τα οποία διαθέτουν καθορισμένη απόσταση μεταξύ τους, είτε για να υπάρχει συνεργατική δράση στην ενεργοποίηση του CO₂, είτε για την παροχή περισσότερων ηλεκτρονίων στην συγκέντρωση αναγωγικών ισοδύναμων¹⁰⁸.



Εικόνα 1. 14 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων Ru

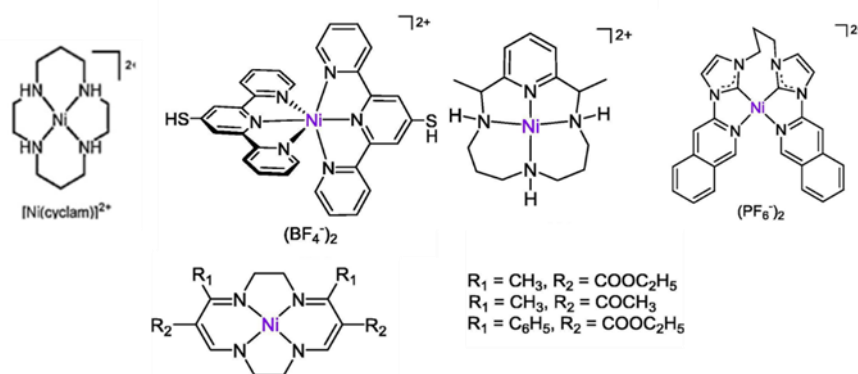
Τα σύμπλοκα Ru (II) έχουν επίσης μελετηθεί ως καταλύτες για την αναγωγή του CO₂. Τα πιο αντιπροσωπευτικά σύμπλοκα ρουθηνίου που έχουν διερευνηθεί είναι τα cis-[Ru(bpy)₂(CO)X]ⁿ⁺, [Ru(tpy)(bpy)X]ⁿ⁺ και trans(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ καθώς και τα παράγωγα αυτών (**εικόνα 1.14**). Η αναγωγή του CO₂ στα σύμπλοκα αυτά δεν περιορίζεται στην παραγωγή μόνο CO, αλλά θα μπορούσε να προκύψει εξίσου μυρμηκικό οξύ, ακόμα και όταν αυτά βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα. Η επιλεκτικότητα του προϊόντος έχει να κάνει με τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται το πείραμα, όπως είναι για παράδειγμα ο διαλύτης και το pH.⁷² Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα Re, τα σύμπλοκα Ru δεν είναι ικανά να απορροφήσουν ορατό φως από μόνα τους και επομένως είναι απαραίτητη η χρήση φωτοευαισθητοποιητών στα συστήματα φωτοκατάλυσης. Επιπλέον, όταν τα σύμπλοκα αυτά εκτεθούν στο υπεριώδες, απορροφούν και παράγονται σύμπλοκα συναρμοσμένα με CO, με αποτέλεσμα να μετατρέπονται σε είδη που δεν είναι πλέον τόσο αποδοτικά στην αναγωγή του CO₂.^{109,110}

Σύμπλοκα Ni (II), Cu(II), Mn (II).



Εικόνα 1. 15 Απεικόνιση της δομής του ενζύμου της CO αφυδρογονάσης (CODH)¹¹¹

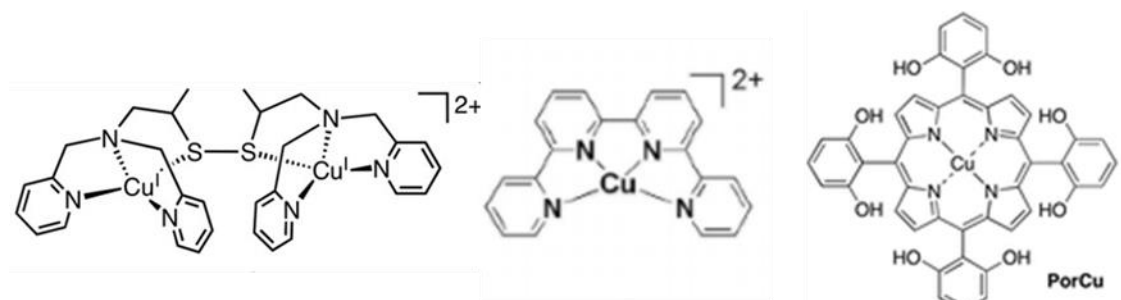
Το νικέλιο, μέταλλο της ομάδας VIII B, διαθέτει πολλές καταστάσεις οξείδωσης, συμπεριλαμβανομένων των Ni^0 , Ni^I , Ni^{II} , Ni^{III} και Ni^{IV} , κάτι που το καθιστά ιδανικό μέταλλο για την ανάπτυξη μοριακών καταλυτών για την αναγωγή του CO_2 (εικόνα 1.16). Συνήθως, η αναγωγή του CO_2 προϋποθέτει την αναγωγή Ni^{II} σε Ni^I . Μάλιστα, στη φύση, το νικέλιο έχει βρεθεί στο καταλυτικό κέντρο των ενζύμων, γνωστών ως [NiFe] CO αφυδρογονασών για την αναστρέψιμη μετατροπή μεταξύ CO_2 και CO .¹¹² Το 1987, ο Grant και οι συνεργάτες ανέφεραν φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 χρησιμοποιώντας ένα τετρα-αζα-μακροκυκλικό συμπλόκο (cyclam) με βάση το Ni ως καταλύτη.⁷³ Το σύμπλοκο αυτό έχει χρησιμοποιηθεί και σε υπερμοριακά συστήματα σε συνδυασμό με χρωμοφόρα για καλύτερες καταλυτικές επιδόσεις.¹¹³ Άλλα σύμπλοκα του Ni έχουν αναπτυχθεί σε συνδυασμό με παράγωγα της πυριδίνης όπως bpy, phen και terpy,^{114,115} καθώς και με υλικά όπως CdS ⁴⁸ και ναοκρυστάλλους περοβσκιτών $CsPbBr_3$ ¹¹⁶ Παρόλο που τα σύμπλοκα του Ni μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιλεκτικά για την αναγωγή του CO_2 και να εμποδίσουν την παραγωγή υδρογόνου σε ηλεκτροχημικά συστήματα, σε φωτοκαταλυτικά μπορεί να παράγουν επιλεκτικά τόσο CO όσο και H_2 , ανάλογα με το pH του διαλύματος της κατάλυσης.⁶⁴



Εικόνα 1. 16 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων Ni^{48,73,117-119}

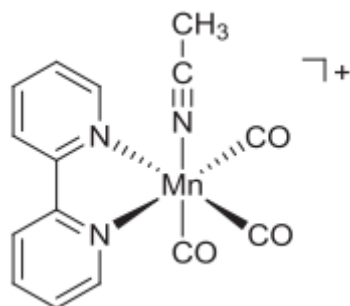
Ο χαλκός, ως ένα από τα πιο άφθονα μεταλλικά στοιχεία στη γη συμμετέχει σε πολλές βιοχημικές διεργασίες ως ενεργό κέντρο των μεταλλενζύμων και διαφόρων πρωτεϊνών. Τα πολυάριθμα σύμπλοκα που σχηματίζει διαθέτουν καθορισμένη χημεία συναρμογής, καθώς και πολλές διεργασίες οξειδοαναγωγής, γεγονός που έχει προσδώσει σε αυτά ξεχωριστές εφαρμογές σε διάφορα καταλυτικά πεδία. Αν και τα τελευταία χρόνια, σύμπλοκα του χαλκού έχουν χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτροκαταλυτική και φωτοκαταλυτική οξείδωση αλλά και αναγωγή του νερού¹²⁰, υπάρχουν πολύ λιγότερες αναφορές σχετικά με την εφαρμογή τους στην αναγωγή του CO_2 . Παρόλα' αυτά, συγκριτικά, έχουν μελετηθεί περισσότερο σύμπλοκα σε ηλεκτροκατάλυση και λιγότερο σε φωτοκατάλυση του CO_2 . Συγκεκριμένα, για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του χαλκού για τη μετατροπή του CO_2 σε οξαλικό

άλας¹²¹ και σε ετερογενή κατάλυση με εναπόθεση μιας πορφυρίνης χαλκού σε ηλεκτρόδιο, για την παραγωγή CO και μικρών ποσοτήτων μεθανίου και αιθανίου¹²², αν και αναφέρθηκε ότι ακόμα και τα νανοσωματίδια του χαλκού που σχηματίζονται είναι αρκετά δραστικά ως προς την αναγωγή του CO₂. Ωστόσο, ένα από τα ελάχιστα σύμπλοκα του χαλκού που έχουν μελετηθεί σε φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ αποτελεί εκείνο που διαθέτει ένα τετραδοντικό ligand πυριδίνης, [Cu(qpy)]²⁺ (όπου qpy = quaterpyridine) και βρίσκεται σε ικανή θέση να παράγει επιλεκτικά CO ως καταλύτης.¹²³



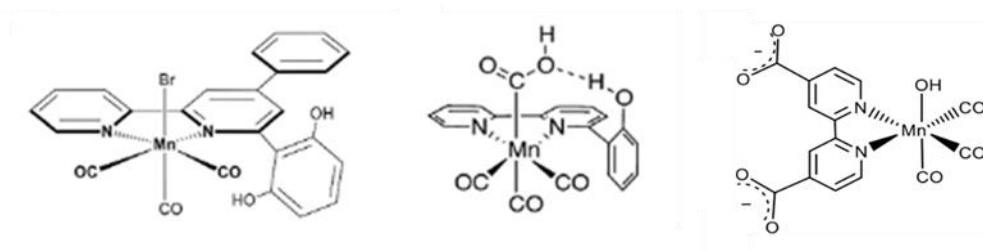
Εικόνα 1. 17 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων Cu (II) ¹²¹⁻¹²³

Τα τελευταία χρόνια, αρκετές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη διερεύνηση της καταλυτικής ικανότητας των συμπλόκων μαγγανίου, μιας και ανήκει στην ίδια ομάδα στοιχείων με το Re, μέταλλο που έχει ευρέως εφαρμοστεί σε σύμπλοκα-καταλύτες. Επομένως, αναμένεται, ιδανικά, το μαγγάνιο να έχει παρόμοιες ιδιότητες με το ρήνιο υπό κάποιες προϋποθέσεις, εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι είναι πιο άφθονο και φθινό μέταλλο.⁸⁶ Ένα από τα πιο γνωστά σύμπλοκα μαγγανίου αποτελεί το [fac-Mn(L₂)(CO)₃L]ⁿ, το οποίο συντέθηκε πριν 60 χρόνια, αλλά η καταλυτική του ικανότητα ως προς την αναγωγή του CO₂ αναγνωρίστηκε μόλις πριν λίγα χρόνια. Σε αυτά τα συστήματα, το Mn βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση Mn(I), το L₂ αποτελεί ένα διδοντικό πολυπυριδίλιο ή κάποιο σχετικό πυριδινικό ligand, ενώ το L είναι ένα ουδέτερο ή ανιονικό μονοδοντικό ligand, όπως για παράδειγμα ακετονιτρίλιο (n=1+) ή Br (n=0).



Εικόνα 1. 18 Μοριακή δομή ενός από τα μελετημένα σύμπλοκα Mn (I) γνωστό ως $[Mn(bpy)(CO)_3(CH_3CN)]^{+124}$

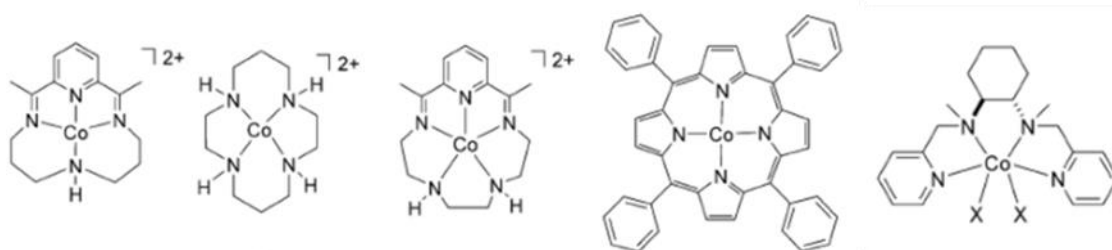
Επίσης, τα σύμπλοκα αυτά χαρακτηρίζονται ως πρόδρομοι καταλύτες και η αποτελεσματική, και επιλεκτική, αναγωγή του CO σε CO απαιτεί την προσθήκη οξέος κατά Brønsted σε κορεσμένα με σύμπλοκο διαλύματα.⁹⁵ Με αυτό τον τρόπο γίνεται η σταθεροποίηση και ο σχηματισμός του ενδιάμεσου μεταλλοκαρβοξυλικού οξέος προϊόν-κλειδί στην καταλυτική διαδικασία.¹²⁵ Έχουν αναφερθεί εξίσου φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας αυτούς τους προ-καταλύτες, αλλά το κύριο προϊόν δεν είναι CO, αλλά HCOOH με μεγαλύτερο αριθμό καταλυτικών κύκλων.¹²⁶ Γενικά, αρκετές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη μελέτη συμπλόκων του Mn, τόσο στην ηλεκτροκαταλυτική όσο και στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂. Ωστόσο, πολλές ενώσεις Mn δεν έχουν την καλή ικανότητα στην εκμετάλλευση του ορατού φωτός. Επομένως, υπάρχει ανάγκη αναζήτησης του κατάλληλου φωτοευαίσθητοποιητή που θα είναι σε θέση να απορροφάει αποτελεσματικά το συγκεκριμένο φάσμα φωτός.⁸⁶



Εικόνα 1. 19 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων Mn (I)¹²⁷⁻¹²⁹

Σύμπλοκα Co (II) και Fe(I), Fe(II)

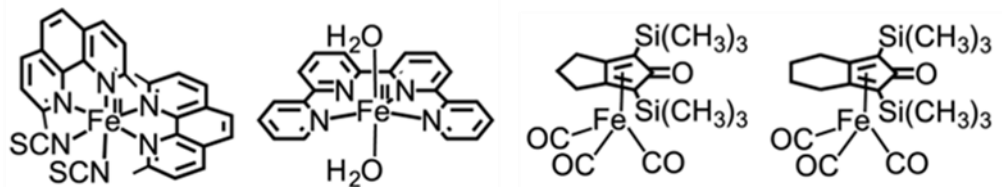
Στις αρχές της δεκαετίας του 1980, η ομάδα του Eisenberg¹¹⁸ παρουσίασε την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή ενός τετραζα-κυκλικού συμπλόκου κοβαλτίου με σκοπό την αναγωγή του CO₂ σε CO. Έκτοτε διερευνήθηκαν διάφοροι μοριακοί καταλύτες του Co(II), και ιδιαίτερα μακροκυκλικά συστήματα, για την ηλεκτροκαταλυτική αλλά και την φωτοκαταλυτική τους ιδιότητα ως προς το CO₂. Στα χρόνια που ακολούθησαν, μελετήθηκαν σύμπλοκα με μοναδικές δομές, τα οποία έδειξαν σημαντικά αποτελέσματα με επιλεκτικότητα και ικανοποιητικούς αριθμούς καταλυτικών κύκλων, κυρίως σε φωτοκαταλυτικά συστήματα. Μάλιστα, οι μελέτες επικεντρώθηκαν σε χρήση μη υδατικών μέσων στα συστήματα, μιας και σε αυτά υπάρχει ανταγωνισμός ανάμεσα στην αναγωγή των πρωτονίων και του CO₂.^{65,130} Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως αποτελεσματικοί συν-καταλύτες διαμεσολαβώντας στη δημιουργία μιας μεταβατικής κατάστασης Co(I), δηλαδή του είδους Co-CO₂ με κεκαμμένη γεωμετρία, το οποίο μπορεί ουσιαστικά να ελαττώσει την ενέργεια ενεργοποίησης των μορίων CO₂ για επακόλουθες αντιδράσεις μετατροπής του.¹³¹ Σε σύγκριση με άλλα μεταλλικά σύμπλοκα, οι μοριακοί καταλύτες κοβαλτίου παρουσιάζουν γενικά καλύτερες καταλυτικές επιδόσεις στις διαδικασίες μετατροπής CO₂ σε CO ή/και HCOOH, λόγω κάποιων πλεονεκτημάτων που διαθέτουν. Για παράδειγμα, έχουν ήπια ένταση προσρόφησης CO₂, είναι πολυσθενή, έχουν υψηλό αριθμό συναρμογής, διαθέτουν ακόρεστα με ηλεκτρόνια d-τροχιακά και παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ωστόσο, παραμένει πρόκληση η ανάπτυξη μοριακών φωτοκαταλυτών κοβαλτίου με ταυτόχρονη εξαιρετική δραστηριότητα και επιλεκτικότητα για την αναγωγή CO₂.¹³²



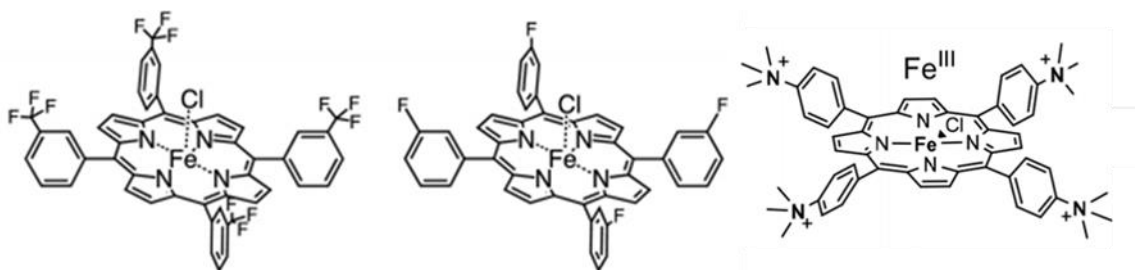
Εικόνα 1. 20 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων Co (II).^{97,133-136}

Τα σύμπλοκα σιδήρου έχουν θεωρηθεί ιδιαίτερα ικανά για την ανάπτυξη μοριακών καταλυτών με σκοπό την αναγωγή του CO₂. Ο σίδηρος αποτελεί το πιο άφθονο μέταλλο μετάπτωσης στη Γη, ενώ η συναρμογή του, πέρα από υψηλή, μπορεί να διαμορφωθεί καταλλήλως ώστε να ταιριάζει με αρκετές σχεδιαστικές απαιτήσεις του εκάστοτε καταλύτη. Επίσης, η ίδια η φύση έχει αναπτύξει ένζυμα, τα οποία διαθέτουν περιοχές που φιλοξενούν

σίδηρο που είναι σε θέση να μετατρέπουν το CO₂ σε CO. Ένα από αυτά τα ένζυμα, είναι η γνωστή CO αφυδρογονάση, η οποία έχει μια θέση [NiFe] CO₂ δέσμευσης και ενεργοποίησης του CO₂ και συνδέεται με ένα σύμπλοκο θείου-σιδήρου (εικόνα 1.15).^{112,137}



Εικόνα 1. 21 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων Σιδήρου. ⁸⁴



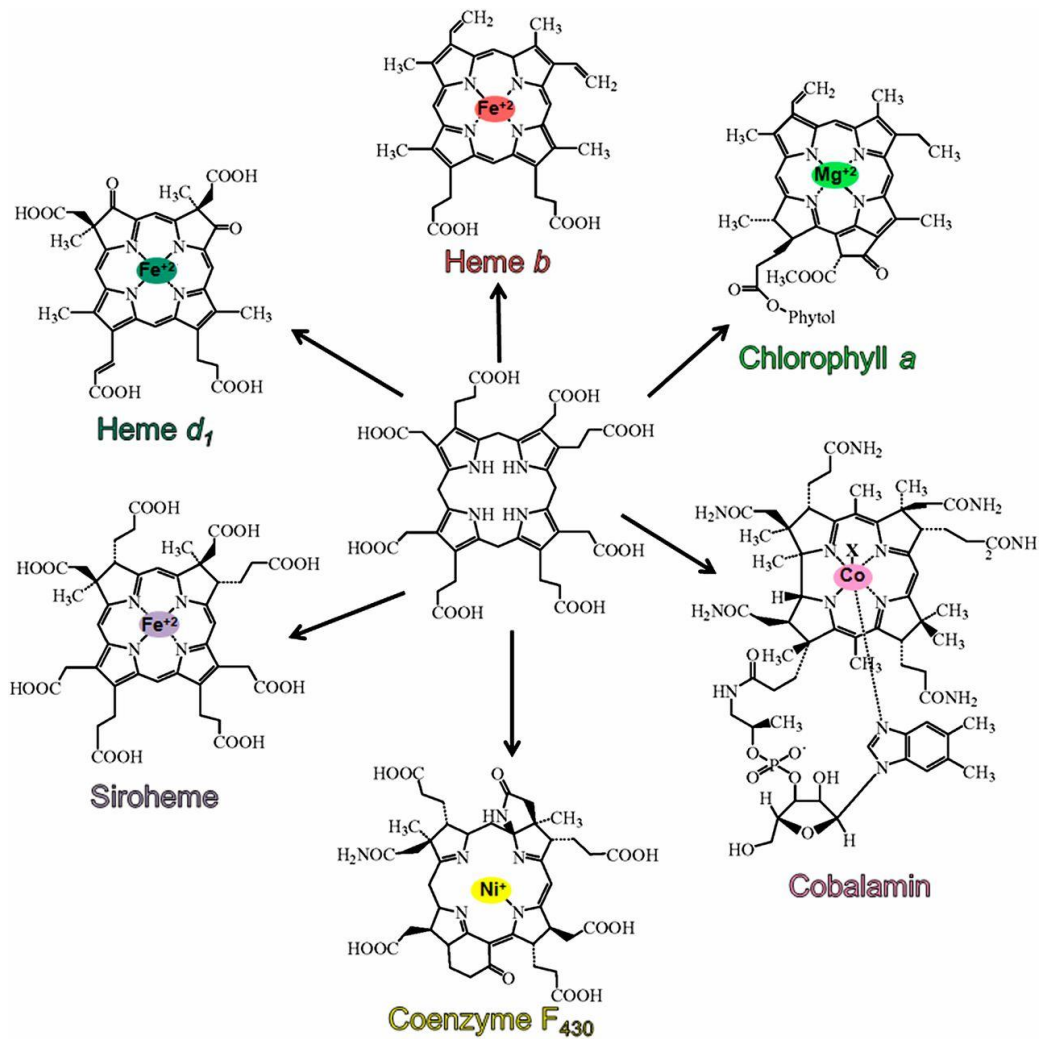
Εικόνα 1.22 Χαρακτηριστικά παραδείγματα Σίδηρο-πορφυρινών. ^{45, 84}

Οι περισσότεροι καταλύτες με βάση το σίδηρο είναι πορφυρινικά παράγωγα. Μάλιστα, οι πορφυρίνες σιδήρου περιεγράφηκαν = σε φωτοκαταλυτικά συστήματα για αναγωγή του CO₂ από τους Grodkowski και συνεργάτες το 1997.¹³⁸ Αρχικά όμως, χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂.¹³⁰ Γι' αυτό και αρκετά είδη σιδηρο-πορφυρινών μελετήθηκαν και βρέθηκαν να εμφανίζουν εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα στην παρουσία ασθενών οξέων Brønsted όπως 2-πυρρολιδόνη, CF₃CH₂OH και προπανόλη.¹³⁹ Επίσης, πορφυρίνες σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν σε οργανικά πλαίσια MOFs παρουσιάζοντας αποτελεσματική καταλυτική δραστηριότητα, τόσο ηλεκτροκαταλυτικά όσο και φωτοκαταλυτικά.^{140,141} Αυτή η οικογένεια καταλυτών είναι εξαιρετικά επιλεκτική για την αναγωγή CO₂ σε CO με σχεδόν ικανοποιητική απόδοση και λειτουργώντας μέσω ενός ενδιάμεσου Fe⁰ ικανό για συναρμογή και αναγωγή CO₂. Η κατάλληλη ενεργοποίηση του δακτυλίου της πορφυρίνης οδηγεί σε ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας, αξιοποιώντας τοπικές πηγές πρωτονίων ή υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις με το CO₂.¹³⁷ Τέλος, κάτω από ορισμένες πειραματικές συνθήκες, είναι επίσης σε θέση να παράγουν μυρμηκικό οξύ¹⁴² καθώς και μεθάνιο.⁴⁵

1.4 Πορφυρίνες

Οι πορφυρίνες είναι βιοχημικώς σημαντικές, ιατρικά χρήσιμες, και συνθετικά ενδιαφέρουσες ενώσεις, με έντονο κόκκινο (μοβ) χρώμα, στο οποίο οφείλουν και το όνομά τους. Λόγω του έντονου χρώματος και του γεγονότος ότι υπάρχουν σε κάθε είδους ζωντανά κύτταρα στον πλανήτη μας, τους έχει αποδοθεί το προσωνύμιο "Το Χρώμα της Ζωής".¹⁴³ Αποτελούν μια ομάδα ενώσεων που βρίσκονται σε πολλές βιολογικές και χημικές διεργασίες στη φύση. Σε φυσικές μεταλλικές πορφυρίνες, και τα οκτώ άτομα άνθρακα πυρρόλης υποκαθίστανται. Η κύρια λειτουργία των πορφυρινών στη φύση είναι ο συντονισμός τους με τα μέταλλα, τα οποία ενεργούν ως ενεργά κέντρα για πολλές βιοχημικές διεργασίες.¹⁴⁴

Οι φυσικές πορφυρίνες, όπως η χλωροφύλλη και η αίμη, είναι θεμελιώδεις για την ανάπτυξη ζωτικών λειτουργιών των οργανισμών. Ειδικότερα, η χλωροφύλλη, μία πορφυρίνη μαγνησίου Mg^{2+} , επιτρέπει τη φωτοσύνθεση στα φυτά, απορροφώντας φως, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε χημική ενέργεια που είναι απαραίτητη για το φυτό. Αντίστοιχα, η αίμη είναι ένα σύμπλοκο του $Fe(II)$ με την πρωτοπορφυρίνη IX που αποτελεί μια προσθετική ομάδα, χάρη στην οποία η αιμοσφαιρίνη και η μυοσφαιρίνη έχουν την ικανότητα μεταφοράς και αποθήκευσης οξυγόνου στους ζωντανούς οργανισμούς ενεργώντας ως φορέας οξυγόνου. Επίσης, ένα ακόμα παράδειγμα είναι η βιταμίνη B_{12} και τα παράγωγά της, που είναι σύμπλοκα του Co^{3+} με οργανικό μόριο, που έχει και αυτό πορφυρινικό δακτύλιο (**Εικόνα 1.23**).



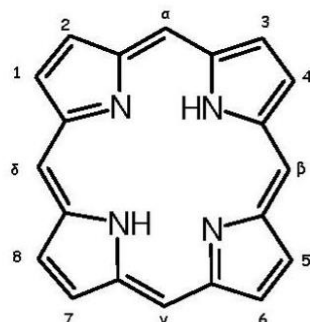
Εικόνα 1.23 Χημικές δομές πορφυρινικών παραγώγων. ¹⁴⁵

Επίσης, είναι ευρέως γνωστό ότι η συμπλοκοποιημένη με σίδηρο (II) αίμη πορφυρίνης δρα ως η προσθετική ομάδα του κυτοχρώματος P450s και παίζει βασικό ρόλο σε διάφορες διαδικασίες βιολογικής οξείδωσης, οι οποίες εμπνέουν όλο και περισσότερο ενδιαφέρον για την εφαρμογή παραγώγων πορφυρίνης σε διάφορους τομείς όπως αντιδράσεις βιομημητικής οξείδωσης, προσομοίωση φωτοσύνθεσης, φωτοδυναμική θεραπεία, βιοχημικοί αισθητήρες, ηλεκτροκατάλυση, αναλυτική χημεία κ.α.. Δεδομένου ότι η φύση και η θέση των υποκαταστατών στους δακτυλίους πορφυρίνης έχουν μεγάλη επίδραση στις ιδιότητές τους, έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για διάφορα παράγωγα πορφυρίνης.^{146,147}

1.9.1 Χαρακτηριστικά πορφυρινών

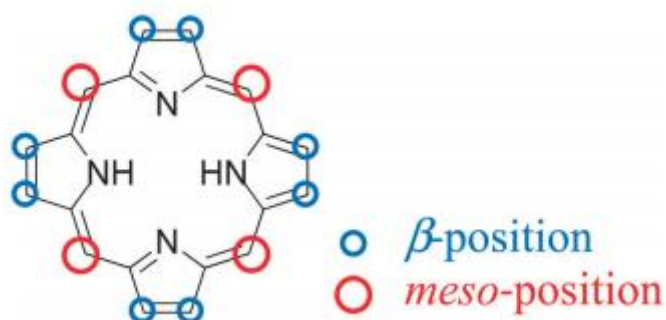
Πρόκειται για ετεροκυκλικές ενώσεις, που αποτελούνται από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους, οι οποίοι συνδέονται στα α άτομα άνθρακα, μέσω τεσσάρων μεθενικών γεφυρών

(=CH-), δίνοντας ένα μακροκυκλικό μόριο. Η μητρική πορφυρίνη ονομάζεται πορφίνη (**Εικόνα 1.24**) σύμφωνα με την κατά Fisher ονοματολογία, και οι υποκατεστημένες πορφίνες ονομάζονται πορφυρίνες, ονομασία που υιοθετήθηκε αργότερα από τον Corwin.¹⁴⁸



Εικόνα 1. 24 Μη μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος.

Χαρακτηρίζονται από δύο είδη πρωτονίων, τα exo-υδρογόνα 1-8 και τα μεθινικά υδρογόνα α , β , γ , δ . Οι διάφορες πορφυρίνες που υπάρχουν, θεωρούνται παράγωγα της πορφίνης με αντικατάσταση των exo-υδρογόνων ή των μεθινικών. Οι πρώτες είναι γνωστές ως β -υποκατεστημένες πορφυρίνες ενώ οι δεύτερες ως α - ή meso-υποκατεστημένες πορφυρίνες. Πρόκειται για αρωματικές ενώσεις που υπακούουν στον κανόνα του Hückel ($4n + 2$). Συνολικά διαθέτουν 18 π ηλεκτρόνια τα οποία είναι απεντοπισμένα σε όλη την περιφέρεια του μακροκυκλικού συστήματος. Επομένως, οι πορφυρίνες αποτελούν μόρια με υψηλή συζυγία, γεγονός στο οποίο οφείλεται το έντονο πορφυρό χρώμα που διαθέτουν. Γενικά, οι πορφυρίνες συμμετέχουν σε ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις και αντιδράσεις ριζών, λόγω της αρωματικής φύσης του δακτυλίου. Οι θέσεις meso έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων, επομένως είναι πιο ενεργές.^{147,149}



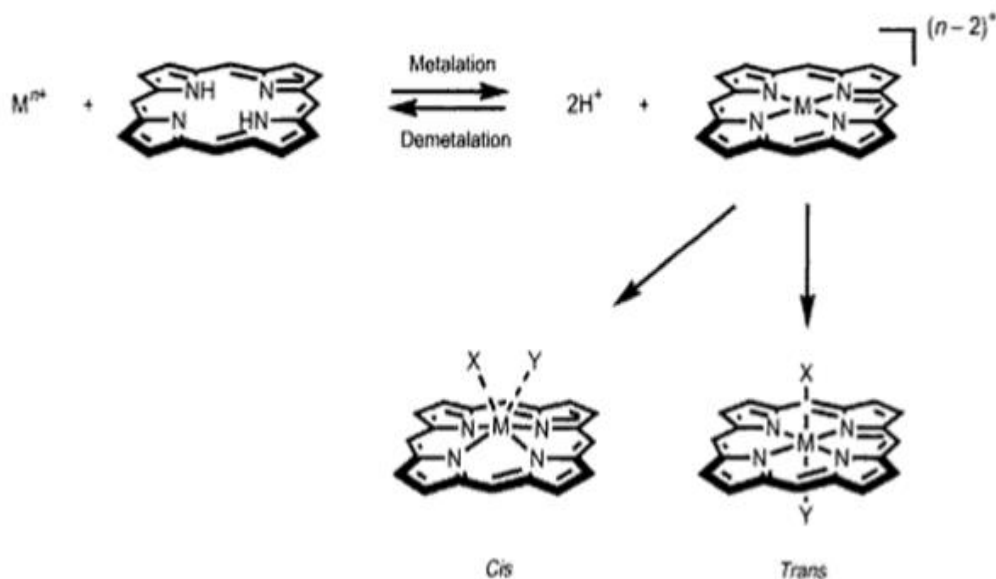
Εικόνα 1. 25 Τυπική δομή μιας πορφυρίνης που δείχνει τις τέσσερις meso-και τις οκτώ beta-θέσεις¹⁴⁹

Η σταθερότητα του δακτυλίου σαν ένα σύστημα με δομή κεκλιμένη ή σχεδόν κεκλιμένη επιπεδότητα. Τόσο τα άτομα των ανθράκων όσο και των αζώτων που «συμμετέχουν» στον σκελετό της πορφυρίνης έχουν sp^2 υβριδισμό με αποτέλεσμα όλα τα μήκη δεσμών να κυμαίνονται από 134–145 pm και οι γωνίες από 107–126° (υπάρχει δηλαδή γωνία αναδίπλωσης μικρότερη από 10°). Σαν τετραδραστικοί χηλικοί υποκαταστάτες, οι τετραπυρρολικοί δακτύλιοι, μπορούν να συναρμολογούνται, σταθεροποιώντας «ασταθή» μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικά ιόντα με μη σύνηθες οξειδωτικές καταστάσεις.¹⁵⁰ Ακριβώς επειδή οι πορφυρίνες είναι τετραδραστικοί υποκαταστάτες που προτιμούν μια σχεδόν επίπεδη διαμόρφωση, όταν συναρμολογούνται με μεταλλικά ιόντα. Αυτή τους η ιδιότητα, υπό την προϋπόθεση ότι ο αριθμός συναρμογής είναι 6 σε κατά προσέγγιση οκταεδρική διαμόρφωση, αφήνει τις δύο κενές θέσεις συναρμογής X, Y σε αξονικές θέσεις. Αυτή η διαμόρφωση είναι επιθυμητή για στοιχειομετρικές ή καταλυτικές αντιδράσεις, όπως συμβαίνει σε διάφορα υποστρώματα. Ο λόγος είναι ότι με την παραπάνω διαμόρφωση «εκμεταλλεύονται» το trans-φαινόμενο των υποκαταστατών στις διάφορες αντιδράσεις.^{147,151}

1.9.2 Οι μεταλλοπορφυρίνες στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂

Οι πορφυρίνες όπως και όλα τα τετραπυρρολικά συστήματα είναι ακόρεστα τετραδραστικά μακροκυκλικά ligands τα οποία στην αποπρωτονιομένη μορφή τους μπορούν να δράσουν σαν υποκαταστάτες σε μεταλλικά ιόντα. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται μετάλλωση και γίνεται εύκολα με την αποχώρηση των δύο όξινων πρωτονίων που είναι συνδεδεμένα στα δύο από τα τέσσερα άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου (**Εικόνα 1.26**).

Η αντίστροφη διαδικασία ονομάζεται απομετάλλωση. Πολλά είδη μετάλλων (Zn, Cu, Ni, Sn) μπορούν να εισαχθούν στον πορφυρινικό δακτύλιο χρησιμοποιώντας διάφορα άλατα μετάλλων. Η απομετάλλωση των πορφυρινών μπορεί να επιτευχθεί μέσω της κατεργασίας τους με οξέα. Διαφορετικά είδη και ισχύος οξέα απαιτούνται για την απομάκρυνση κάθε διαφορετικού είδους μετάλλου.



Εικόνα 1.26 Αντίδραση μετάλλωσης της πορφυρίνης

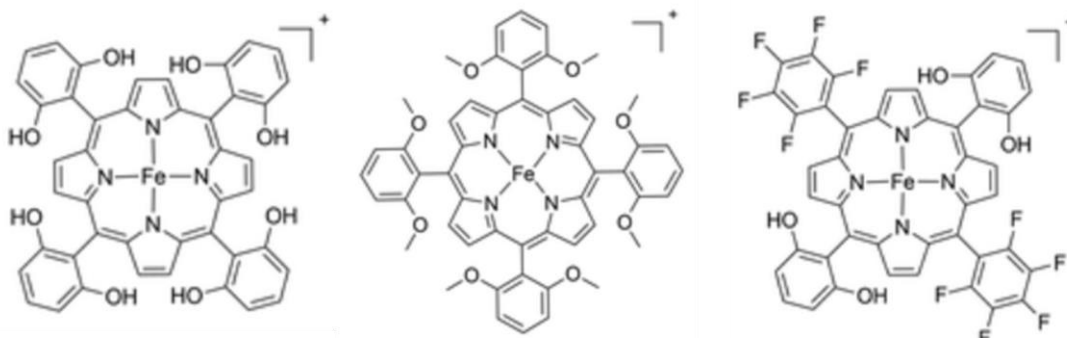
Οι περισσότερες μεταλλοπορφυρίνες έχουν το μεταλλικό ιόν με αριθμό συναρμογής 4. Μερικές έχουν δομή τετραγωνικής διπυραμίδας με αριθμό συναρμογής 5 ή παραμορφωμένου οκταέδρου με αριθμό συναρμογής 6. Τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται με την προσθήκη ενός ή δυο αξονικών υποκαταστατών στο μεταλλικό ιόν.¹⁵²

Συστήματα με βάση τις μεταλλοπορφυρίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 , μιας και τα χαρακτηριστικά και ιδιότητες που διαθέτουν τις έχουν καταστήσει ικανούς καταλύτες. Έχει παρατηρηθεί ότι οι μεταλλοπορφυρίνες με μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, Re, Ni κ.λπ.) εμφανίζουν ισχυρή συγγένεια προς τα μόρια CO_2 , τα οποία, ενώ έχουν γραμμική γεωμετρία, κάμπτονται όταν προσροφηθούν στο μεταλλικό κέντρο.¹⁵³ Ακολούθως, μέσω μηχανισμού μεταφοράς φορτίου ligand προς μέταλλο, η διεγερμένη κατάσταση του πορφυρινικού δακτυλίου είναι σε θέση να μεταφέρει ελεύθερα ηλεκτρόνια προς το εκάστοτε μέταλλο, ενισχύοντας τη διαδικασία της αναγωγής του CO_2 . Τα ηλεκτρόνια που καταναλώνονται μπορούν κατά την καταλυτική διαδικασία να αναπληρωθούν με τη χρήση θυσιαστικών παραγόντων, ή αλλιώς θυσιαστικών δοτών ηλεκτρονίων.⁶⁴

1.9.3 Πορφυρίνες σιδήρου.

Πολλές σιδηροπορφυρίνες υποκατεστημένες με διάφορες ομάδες στα φαινύλια τους έχουν αποδειχθεί ότι είναι από τους πιο δραστικούς καταλύτες για την αναγωγή του CO_2 . Για παράδειγμα, η τετράκις υποκατάσταση με δύο ομάδες φαινόλης στις *ortho* θέσεις της πορφυρίνης εξασφαλίζει την παροχή πρωτονίων τόσο για σταθεροποίηση μέσω δεσμών

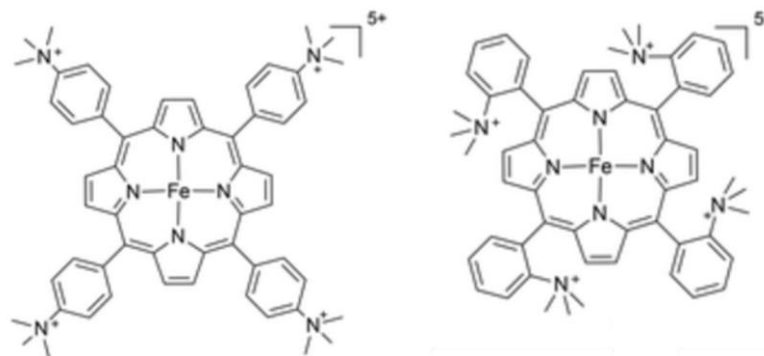
υδρογόνου του ενδιάμεσου προϊόντος της αναγωγής, όσο και τη διάθεση αυτών στα απαραίτητα στάδια πρωτονίωσης. Σε σύγκριση με την αντίστοιχη σιδηροπορφυρίνη με μεθόξυ ομάδες στις ίδιες θέσεις, η δραστηριότητα ήταν εμφανώς μειωμένη.



Εικόνα 1.27 Πορφυρίνες σιδήρου υποκατεστημένες με διάφορες ομάδες στα φαινύλια.

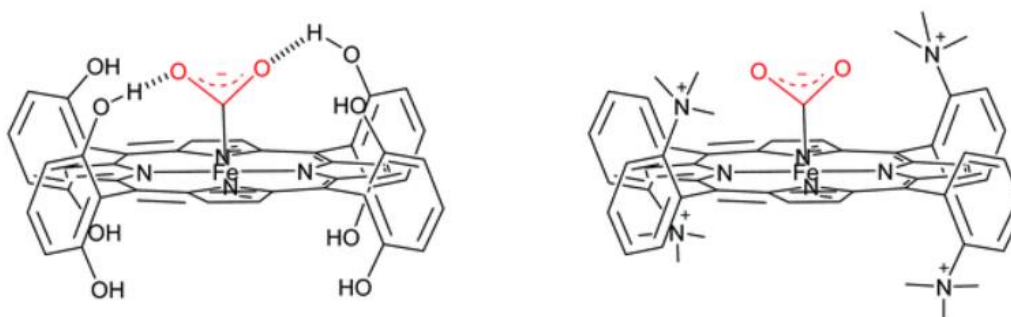
Αντιστρόφως, η εισαγωγή φθορίων που έλκουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα προς τα φαινύλια της πορφυρίνης, από τη μία βρέθηκε να μειώνει το δυναμικό αναγωγής, εις βάρος όμως μιας χαμηλότερης δραστηριότητας. Αυτή η χαμηλότερη δραστηριότητα είναι αποτέλεσμα μιας μικρότερης πυκνότητας ηλεκτρονίων στο κέντρο $Fe(0)$ που προκαλείται από τις ομάδες φθορίου και συνεπώς, παράγεται ένα λιγότερο σταθεροποιημένο σύμπλοκο μετάλλου- CO_2 . Ένα τέτοιο φαινόμενο επίδρασης της δομής στη δραστηριότητα και στο δυναμικό αναγωγής αποτέλεσε αντικείμενο διεξοδικής έρευνας. Όταν πραγματοποιήθηκε ο συνδυασμός των δυο αυτών παραγόντων στη δομή της πορφυρίνης, το καταλυτικώς ενεργό είδος Fe^0 δημιουργήθηκε σε χαμηλότερο δυναμικό από το αρχικό, διατηρώντας την υψηλή δραστηριότητα και την υψηλή εκλεκτικότητα του καταλύτη.

Οι υδατοδιαλυτές πορφυρίνες που φέρουν τέσσερα θετικά φορτία (ομάδες τριμεθυλαμμωνίου) στις *πάρα* και *όρθο* θέσεις των δακτυλίων φαινυλίου παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα σε πολύ χαμηλά δυναμικά (**Εικόνα 1.28**). Σε σύγκριση με άλλες πορφυρίνες, έδειξαν θετικά αποτελέσματα τόσο θερμοδυναμικά (χαμηλότερο δυναμικό) όσο και στην κινητική (μεγάλη σταθερά ταχύτητας) των θετικών φορτίων που φέρουν οι συγκεκριμένες πορφυρίνες, κάτι το οποίο αποδόθηκε στη σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος Fe^0-CO_2 (**Εικόνα 1.29**). Ωστόσο, λείπει μια πλήρης μηχανιστική εικόνα τόσο σε απρωτικούς όσο και σε πρωτικούς διαλύτες.



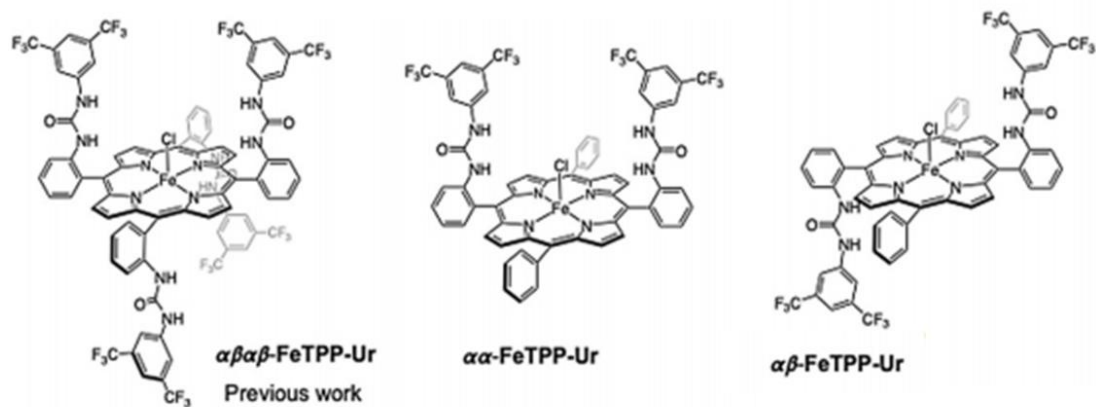
Εικόνα 1.28 Πορφυρίνες σιδήρου υποκατεστημένες με φορτισμένες ομάδες τριμεθυλαμμωνίου στα φαινύλια.

Όπως αποδεικνύεται στην ηλεκτροχημεία, οι ομάδες OH έχουν διττό ρόλο, παρέχοντας ένα μοτίβο δεσμών υδρογόνου για τη σταθεροποίηση του ενδιάμεσου Fe-CO₂ και έπειτα στην παροχή πρωτονίων για την ενίσχυση της διάσπασης δεσμών C-O.⁶⁶



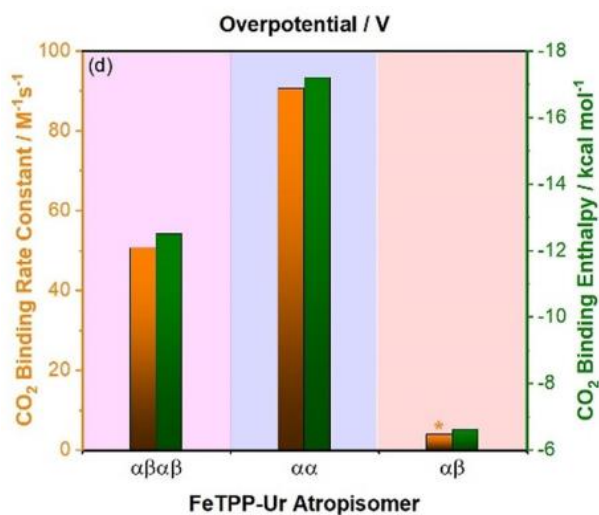
Εικόνα 1.29 Σύγκριση σταθεροποίησης μεταξύ δεσμών υδρογόνου και (αριστερά) και ηλεκτροστατικού φαινομένου στο χώρο (δεξιά) στο ενδιάμεσο Fe(0)-porphyrin-CO₂

Ακόμα ένα παράδειγμα πορφυρίνης που σταθεροποιεί το ενδιάμεσο σύμπλοκο μέσω δεσμών υδρογόνου, διαθέτει ομάδες ουρίας που λειτουργούν ως σημεία σχηματισμού πολλαπλών δεσμών υδρογόνου. Αναπτύχθηκαν δύο ατροποϊσομερή της συγκεκριμένης πορφυρίνης, με διαμόρφωση αα και αβ (**Εικόνα 1.30**). Για τη διαμόρφωση αα, οι δύο ομάδες ουρίας είναι διατεταγμένες στην ίδια πλευρά του πορφυρινικού επιπέδου ενώ για τη διαμόρφωση αβ αυτές οι ομάδες τίθενται σε trans θέση και στις δύο πλευρές του δακτυλίου.



Εικόνα 1.30 Μοριακή απεικόνιση των ατροποϊσομερών αβαβ-FeTPPUr (από παλαιότερη δημοσίευση) και των νεοσυντιθέμενων αα-FeTPP-Ur και του αβ-FeTPP-Ur.

Η τροποποίηση αυτή της δεύτερης σφαίρας συναρμογής των συμπλοκών σιδήρου πορφυρίνης προκαλεί εναλλαγή από έναν καταλύτη με υψηλή συγγένεια για δέσμευση CO₂ για το αα και σε χαμηλότερη ικανότητα δέσμευσης για CO₂ για το αβ (**Εικόνα 1.31**), αλλά με μια από τις υψηλότερες συχνότητες καταλυτικών κύκλων (TOFs) στη βιβλιογραφία σε ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή CO₂ σε CO.



Εικόνα 1. 31 Η εκτιμώμενη σταθερά ρυθμού δέσμευσης CO₂ και η ενθαλπία δέσμευσης CO₂ που υπολογίζεται με DFT θεωρητικούς υπολογισμούς για τα τρία ατροποϊσομερή του FeTPP-Ur.

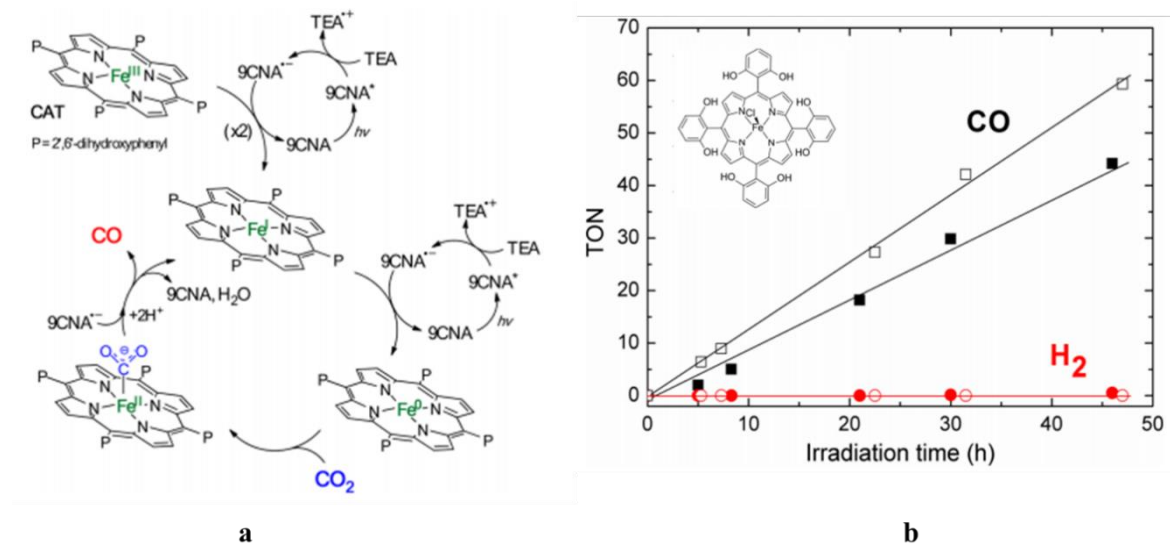
Σε καταλυτικές συνθήκες, δηλαδή, υπό ατμόσφαιρα CO₂ και παρουσία H₂O ως πηγή πρωτονίων, η διαφορά μεταξύ των δύο καταλυτών γίνεται πιο εμφανής με το αβ-FeTPP-Ur να εμφανίζει ένα πολύ πιο έντονο καταλυτικό ρεύμα για την αναγωγή δυο ηλεκτρονίων του CO₂

σε CO από το αα-FeTPP-Ur. Ωστόσο, η ύπαρξη μόνο ενός διαθέσιμου τμήματος ουρίας σε κάθε πλευρά του επιπέδου πορφυρίνης στην περίπτωση του ατροποϊσομερούς αβ-FeTPP-Ur προκαλεί αξιοσημείωτη πτώση στην ικανότητα των ειδών Porph-Fe⁰ για δέσμευση CO₂ με χαμηλή εκτιμώμενη σταθερά ρυθμού. Η πειραματική εκτίμηση για το αβ-FeTPP-Ur ενδέχεται να μην είναι απόλυτα ακριβής, άλλα σίγουρα υψηλότερη από την TPP.¹⁵⁴

1.9.4 Παραδείγματα φωτοκαταλυτικών συστημάτων αναγωγής CO₂ μέσω πορφυρινών σιδήρου.

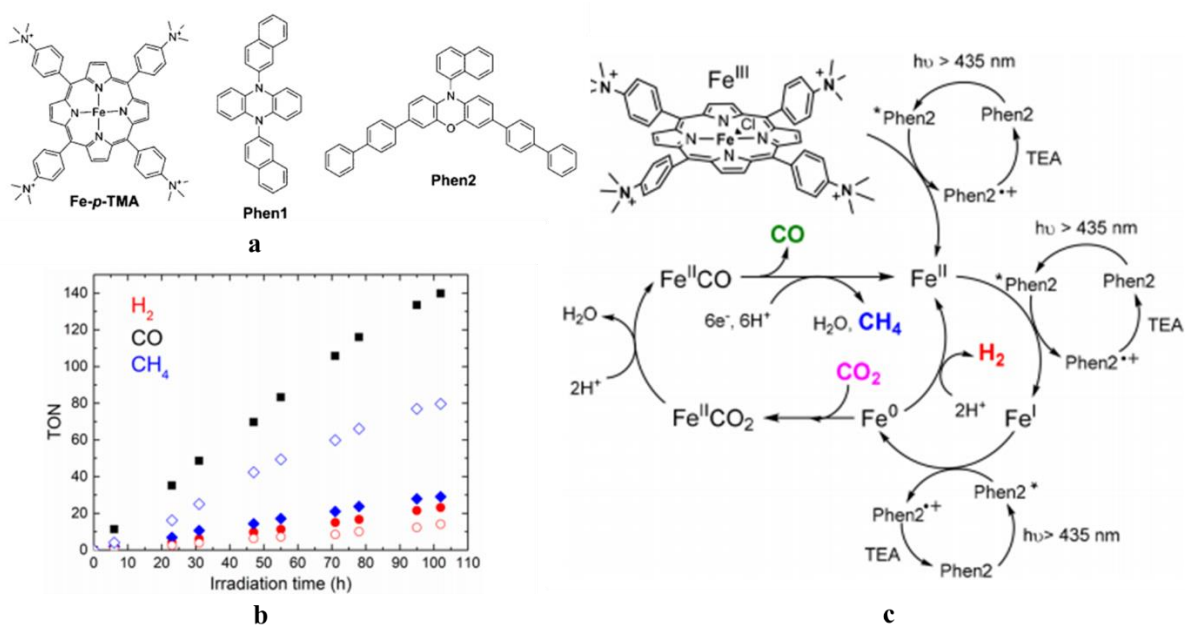
Στα τέλη τις δεκαετίας του 1990, μελετήθηκε από τους Grodkowski και Neta ένα σύστημα φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂, βασιζόμενο σε μια πορφυρίνη Fe(III) ως καταλύτη, χωρίς επιπρόσθετους φωτοευαισθητοποιητές. Διαπιστώθηκε ότι η οξειδωτική κατάσταση του Fe⁰TPP ήταν ενεργή για τη μετατροπή του CO₂ σε CO παρουσία τριαιθυλαμίνης (TEA) ως θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων. Ωστόσο, η FeTPP παρουσιάζει μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός, ενώ προκαλείται αποσύνθεση του δακτυλίου της πορφυρίνης και η δραστηριότητα μειώνεται σταδιακά κατά την μακροχρόνια ακτινοβολία υπεριώδους φωτός.¹³⁸ Δεδομένου ότι η διαδικασία δέσμευσης του φωτός καθορίζει τη μετατροπή CO₂, είναι σημαντικό να καθιερωθούν γενικές αρχές για το συνδυασμό αυτών με τις μεταλλοπορφυρίνες. Έτσι, ομοιογενή συστήματα μορίων που αποτελούνται τόσο από φωτοκαταλύτες όσο και φωτοευαισθητοποιητές έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂.

Οι φωτοευαισθητοποιητές που απορροφούν στο ορατό φως δεν μπορούν μόνο να παρέχουν φωτοηλεκτρόνια στη μεταλλοπορφυρίνη για την αναγωγή του CO₂, αλλά μπορούν επίσης να προστατεύσουν τις πορφυρίνες από την αποσύνθεση. Ένα τέτοιο σύστημα μελετήθηκε από τους Bonin et al., στο οποίο ο καταλύτης ήταν μια πορφυρίνη σιδήρου, ο φωτοευαισθητοποιητής το 9-κυανοανθρακένιο (9-CNA) και η τριαιθυλαμίνη ως θυσιαστικός δότη ηλεκτρονίων. Έτσι, μετά από ακτινοβόληση με ορατό φως, το φωτοδιεγερμένο 9-CNA επάγει μια διαδοχική δύο σταδίων διαδικασία μεταφοράς φωτοηλεκτρονίων για την αναγωγή του Fe^{III} σε Fe^{II} και έπειτα σε Fe⁰ της πορφυρίνης. Κατά συνέπεια, σχηματίζεται το προϊόν Fe⁰-CO₂ στην πορφυρίνη, το οποίο προσφέρει επιπλέον δύο ηλεκτρόνια στο ενεργοποιημένο CO₂, με αποτέλεσμα τη μετατροπή του CO₂ σε CO (**Εικόνα 1.32**). Παρατηρήθηκε γραμμική παραγωγή CO σε διάστημα 50 ωρών, με 60 αριθμό καταλυτικών κύκλων (TONs) και επιλεκτικότητα 100% έναντι της ανταγωνιστικής παραγωγής H₂.



Εικόνα 1.32 (a) Προτεινόμενος μηχανισμός για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO. (b) Παραγωγή CO (μαύρο) και H₂ (κόκκινο) σε κορεσμένο με CO₂ διάλυμα ακετονιτριλίου με 2 μM πορφυρίνης, 0,36M (γεμισμένο σύμβολο) ή 0,05M (κενό σύμβολο) TEA, και 0,2 mM 9CNA. ¹⁵⁵

Επιπλέον, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι Rao κ.α. παρουσίασαν επιτυχώς ένα από τα πρώτα μοριακά συστήματα αναγωγής CO₂ που περιλάμβαναν σύμπλοκο με άφθονο στη γη μέταλλο καθώς και οργανικό σύμπλοκο ως χρωμοφόρο, παράγοντας επίσης ως προϊόν CH₄. Στο σύστημα έγινε χρήση μιας φορτισμένης σιδηροπορφυρίνης (Fe-p-TMA) ως καταλύτης, ένα σύμπλοκο βασιζόμενο σε φαινοξαζίνη (Phen2) και τριαιθυλαμίνης ως θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων. Μετά από ακτινοβόληση 102 ωρών σε διάλυμα κορεσμένο σε CO₂ παρήχθησαν CO (140 TON) και CH₄ (29 TON), ενώ σε διάλυμα κορεσμένο σε CO, η παραγωγή CH₄ έφτασε τα 80 TONs. Το γεγονός αυτό προμήνυε την προέλευση του CH₄ μέσω της παραγωγής CO και έδωσε στοιχεία στην διερεύνηση του καταλυτικού μηχανισμού. Είναι εξίσου αξιοσημείωτο ότι το Phen2 ήταν σημαντικά πιο αποτελεσματικό από το Ir(ppy)₃, παράγοντας περίπου 2 φορές την ποσότητα CH₄ με περίπου 3 φορές υψηλότερη κβαντική απόδοση κάτω από παρόμοιες συνθήκες αντίδρασης.



Εικόνα 1.33 (a) Μοριακή δομή της πορφυρίνης-καταλύτη (Fe-p-TMA) και των οργανικών φωτοευαισθητοποιητών, (b) Παραγωγή CO (μαύρο), H₂ (κόκκινο) και CH₄ (μπλε) με ακτινοβολία του καταλυτικού συστήματος με ορατό φως, (c) Προτεινόμενος μηχανισμός αναγωγής του CO₂ του καταλυτικού συστήματος.

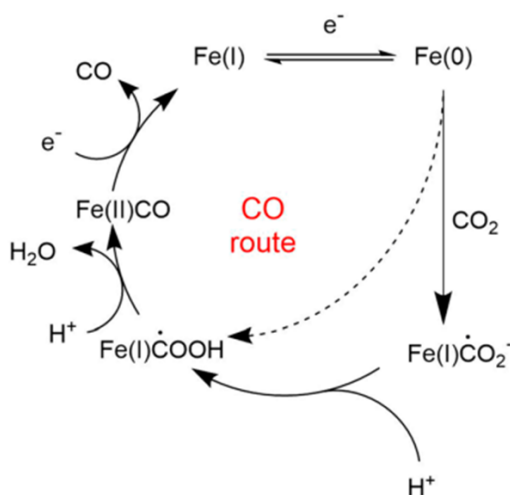
Όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε άλλες δημοσιεύσεις, το CO₂ συναρμόζεται στο τριπλά ανηγμένο είδος Fe⁰ για να σχηματιστεί, μετά από πρωτονιώσεις και απομάκρυνση H₂O, το ενδιάμεσο Fe^{II}CO (Εικόνα 1.33). Χρειάζεται να σημειωθεί ότι το πλούσιο σε ηλεκτρόνια Fe⁰ μπορεί να αντιδράσει με 2H⁺ για να σχηματίσει Fe^{II} και το ανεπιθύμητο υποπροϊόν H₂, αν και σε μικρό ποσοστό σε αυτές τις συνθήκες. Το ενδιάμεσο Fe^{II}CO μπορεί να απελευθερώσει το προϊόν CO και να σχηματιστεί η κατάσταση Fe^{II}. Εναλλακτικά, μπορεί να συμμετέχει σε περαιτέρω αναγωγές ακόμα 6e⁻ / 6H⁺ για την παραγωγή του τελικού προϊόντος CH₄.⁴⁵

1.9.5 Καταλυτικοί μηχανισμοί αναγωγής του CO₂ σε άλλα προϊόντα.

Καταλυτική αναγωγή του CO₂ σε CO

Ο καταλυτικός μηχανισμός προχωρά μέσω αντίδρασης μεταξύ του CO₂ και της ενεργής μορφής του καταλύτη στην οξειδωτική κατάσταση Fe⁰ με το προκύπτον προϊόν να εμφανίζεται ως Fe(I)CO₂⁻, αν και η πραγματική κατανομή ηλεκτρονίων απεικονίζεται πιο σωστά μέσω της συνεισφοράς των δομών συντονισμού Fe(II)CO₂²⁻ και Fe(0)CO₂. Μια πιο λεπτομερής διερεύνηση των ενδιάμεσων σταδίων κατά την αναγωγή του CO₂ μέσω σιδηροπορφυρίνων

πραγματοποιήθηκε μέσω της απομόνωσης του είδους Fe(I)CO_2^- , το οποίο εν συνεχεία πρωτονιώθηκε από ασθενώς πρωτικούς διαλύτες για να σχηματιστεί το ιδιαίτερα σταθερό είδος $\text{Fe(I)C}\dot{\text{O}}\text{OH}$. Το βήμα της πρωτονίωσης δεν αποτελεί καθοριστικό, μιας και με χρήση πιο ισχυρού δότη πρωτονίων, το σύμπλοκο Fe(I)CO_2 δεν ήταν ανιχνεύσιμο, καθώς το είδος Fe(0) μετατρέπεται απευθείας στο ενδιάμεσο $\text{Fe(I)C}\dot{\text{O}}\text{OH}$.

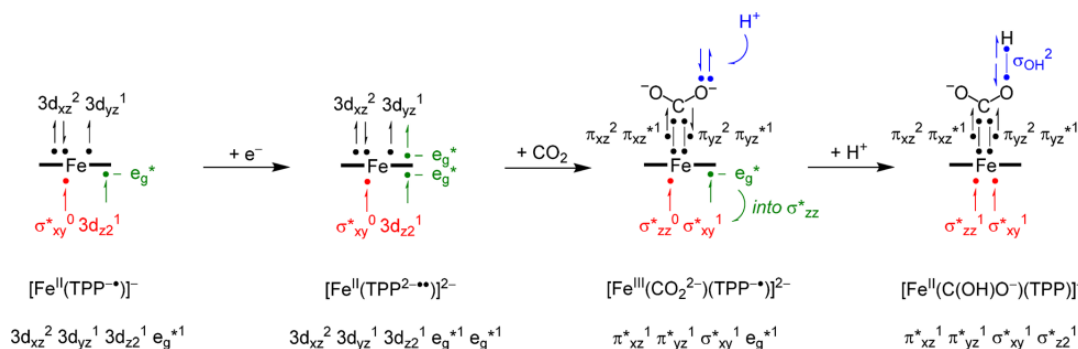


Εικόνα 1. 34 Καταλυτικός κύκλος για πορφυρίνες σιδήρου που οδηγεί σε CO. Το ενδιάμεσο Fe(0) προτάθηκε πρόσφατα να είναι κέντρο Fe(II) με δύο αναγωγικά ισοδύναμα εντοπισμένα στο δακτύλιο της πορφυρίνης.

Το δεύτερο στάδιο πρωτονίωσης περιλαμβάνει το είδος $\text{Fe(I)C}\dot{\text{O}}\text{OH}$ και οδηγεί στη διάσπαση του δεσμού C-O, με απώλεια ενός μορίου νερού και σχηματισμό ενός είδους Fe(II)CO . Σε αυτό το στάδιο, απαιτείται περαιτέρω αναγωγή ενός ηλεκτρονίου του Fe(II) σε Fe(I) προκειμένου να απελευθερωθεί το CO από τη σφαίρα συναρμογής του σιδήρου (**Εικόνα 1.34**). Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από τη χαμηλότερη συγγένεια του Fe(I) με το CO, σε σχέση με το Fe(II) .¹⁵⁶

Με άλλα λόγια, όπως περιεγράφηκε και παραπάνω, τα σύμπλοκα του σιδήρου βρίσκονται σε μια ηλεκτρονική διαμόρφωση με το μέταλλο στην οξειδωτική κατάσταση Fe(II) ενωμένα με ένα ligand ρίζας ανιόντος, δηλαδή ως $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPP}^-)]^-$. Έπειτα από περαιτέρω αναγωγή του Fe στην κατάσταση $[\text{Fe}]^{2-}$, άλλο ένα ηλεκτρόνιο προστίθεται στα τροχιακά της πορφυρίνης, έτσι ώστε η κατάληψή αυτών να γίνει $3d_{xz}^2 3d_{yz}^1 3d_{z^2}^1 eg^{*1}$. Επομένως, η ανάθεση τροχιακών και η πυκνότητα των συνολικών spin αποδίδουν τις καταστάσεις $[\text{Fe}]^-$ και $[\text{Fe}]^{2-}$ ως $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPP}^-)]^-$ και $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPP}^{2-})]^{2-}$, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, το CO_2 συνδέεται με το

σύμπλοκο $[\text{Fe}]^{2-}$, το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό ενός δεσμού σιδήρου-άνθρακα μεταξύ της σιδήρου-πορφυρίνης και της εισερχόμενης ομάδας CO_2 . Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός νέου συνόλου μοριακών τροχιακών για τις απομακρυσμένες αλληλεπιδράσεις με το σίδηρο (Εικόνα 1.35).



Εικόνα 1.35 Διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου αναγωγής του CO_2 . Οι κουκίδες αναπαριστούν τα ηλεκτρόνια, τα πάνω και κάτω βέλη αντιστοιχούν στα πάνω και κάτω spin ηλεκτρονίων, και μία γραμμή μεταξύ δυο κουκίδων αποτελεί ένα δεσμικό τροχιακό με δυο ηλεκτρόνια.

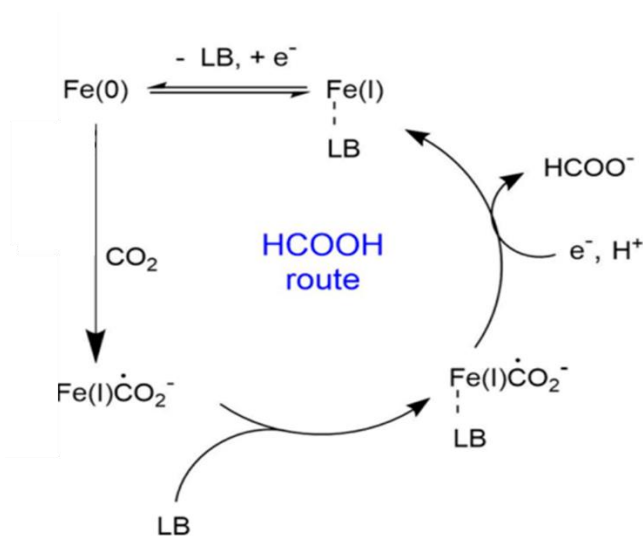
Έτσι, τα ατομικά τροχιακά $3d_{xz}$ και $3d_{yz}$ του Fe σχηματίζουν αλληλεπιδράσεις με ένα διπλά κατειλημμένο τροχιακό $2p_c$ πάνω στο CO_2 για να δώσουν δύο ζεύγη δεσμών τριών ηλεκτρονίων που απεικονίζονται ως $\pi_{xz}^2 \pi_{xz}^{*1}$ και $\pi_{yz}^2 \pi_{yz}^{*1}$. Δύο από αυτά τα ηλεκτρόνια προέρχονται από ηλεκτρόνια $2p_c$ του CO_2 που συνδέονται με τα ατομικά τροχιακά $3d_{xz}^2 3d_{yz}^1$ του σιδήρου, ενώ το τελικό ηλεκτρόνιο προωθείται από ένα από τα τροχιακά eg^* . Κατά συνέπεια, η ηλεκτρονική διαμόρφωση του $[\text{Fe}-\text{CO}_2(\text{TPP})]^{2-}$ είναι $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CO}_2^{2-})(\text{TPP}^*)]^{2-}$. Στο τελευταίο βήμα του μηχανισμού αντίδρασης, η πρώτη μεταφορά πρωτονίων λαμβάνει χώρα στο μονήρες ζεύγος του ανιόντος, σε ένα από τα άτομα οξυγόνου του CO_2^{2-} για να σχηματίσει το είδος $\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$. Ταυτόχρονα, ωστόσο, πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από το τροχιακό eg^* της πορφυρίνης στο τροχιακό σ_{zz}^* για την αντιδεσμική αλληλεπίδραση κατά μήκος του δεσμού Fe-C. Μικρές ηλεκτρονιακές αλλαγές παρατηρούνται για τη δεύτερη μεταφορά πρωτονίων για το σχηματισμό CO και H_2O .¹⁵⁷

Καταλυτική αναγωγή του CO_2 σε CH_4

Όπως συζητήθηκε παραπάνω, η απελευθέρωση CO από πορφυρίνες σιδήρου περιλαμβάνει την αναγωγή ενός ηλεκτρονίου του ανηγμένου προϊόντος $\text{Fe}(\text{II})\text{CO}$, αναγεννώντας την κατάσταση Fe (I). Σε ηλεκτροκαταλυτικές συνθήκες, η απελευθέρωση CO

είναι ταχεία, καθώς συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο, του οποίου το δυναμικό κατά την ηλεκτρόλυση ευνοεί τις καταστάσεις οξειδωσης Fe(0) και Fe(I). Αντίστροφα, όταν η αναγωγή του CO₂ πραγματοποιείται με φωτοκαταλυτικά συστήματα, το είδος Fe(II)CO μπορεί να συσσωρευτεί σε μη αμελητέο βαθμό, καθώς η περαιτέρω αναγωγή του απαιτεί αντίδραση με τον ανηγμένο φωτοευαισθητοποιητή. Επομένως, ενδέχεται να προκύψουν επιπλέον αντιδράσεις που περιλαμβάνουν συμμετοχή του CO στη σφαίρα συναρμογής του καταλύτη σιδήρου. Πράγματι, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχει αναφερθεί ότι, υπό βελτιστοποιημένες φωτοκαταλυτικές συνθήκες, η πλήρης αναγωγή του CO₂ σε CH₄ με μεταφορά 8e⁻ / 8H⁺ μπορεί να επιτευχθεί με αξιοσημείωτη επιλεκτικότητα, έως και 14-15%, χρησιμοποιώντας έναν τετραυποκατεστημένο με αμμώνιο καταλύτη σιδήροπορφυρίνης. Ως φωτοευαισθητοποιητής έχει χρησιμοποιηθεί τόσο το Ir(ppy)₃⁴⁵, όσο και ένα χρωμοφόρο φαινοξαζίνης σε μια πιο πρόσφατη δημοσίευση¹⁵⁸. Αυτά τα ιδιαίτερα και καινοτόμα παραδείγματα υπογραμμίζουν πώς η συναρμογή του συστήματος επιτρέπει την εκμετάλλευση νέων καταλυτικών διαδρομών, ξεπερνώντας τα εξωτερικά μηχανιστικά εμπόδια.¹⁵⁶

Καταλυτική αναγωγή του CO₂ σε HCOOH



Εικόνα 1.36 Καταλυτικός κύκλος για πορφυρίνες σιδήρου που οδηγεί σε HCOOH, παρουσία βάσεων Lewis (LB). Το ενδιάμεσο Fe (0) προτάθηκε πρόσφατα να είναι κέντρο Fe(II) με δύο αναγωγικά ισοδύναμα εντοπισμένα στο δακτύλιο της πορφυρίνης.

Σε μια πρόσφατη δημοσίευση, οι Margarit κ.α. κατέστησαν δυνατή την αλλαγή της επιλεκτικότητας της Fe-TPP από το CO σε μυρμηκικό (έως και 68% FY), θεωρώντας ότι αυξάνοντας τη βασικότητα του κεντρικού ατόμου C στο είδος Fe-CO₂, ευνοείται η

πρωτονίωση αποδίδοντας εν τέλει το μυρμηκικό οξύ σαν προϊόν. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη μιας τριτοταγούς αμίνης, παρουσία ασθενούς δότη πρωτονίων, επιτυγχάνοντας μια ενισχυμένη μεταφορά ηλεκτρονίων από το Fe προς το CO₂ κατά τη συναρμογή της.¹⁵⁹ Η αναφερόμενη αλλαγή επιλεκτικότητας από CO-σε-HCOOH είναι αξιοσημείωτη, καθώς σε αυτήν την περίπτωση δεν εμπλέκεται κανένα ενδιάμεσο υδρίδιο σιδήρου στον σχηματισμό μυρμηκικού, και επομένως η ανταγωνιστική παραγωγή του υδρογόνου είναι αμελητέα (**Εικόνα 1.36**). Αξίζει επίσης να τονιστεί ότι οι τριτοταγείς αμίνες χρησιμοποιούνται συχνά σε φωτοκαταλυτικούς κύκλους για την αναγωγή του CO₂ και θα πρέπει συνεπώς να εξεταστεί η αξιολόγηση της επίδρασής τους στην επιλεκτικότητα της διαδικασίας σε αυτά τα συστήματα.¹⁵⁶

Κεφάλαιο 2 : Σκοπός Μεταπτυχιακής εργασίας

Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται μια ολοένα και αυξανόμενη ζήτηση των ανθρώπων για ενέργεια, καθώς οποιαδήποτε μορφή παραγωγικής δραστηριότητας εξαρτάται από την παραγωγή και την κατανάλωση ενέργειας. Προκειμένου να καλυφθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις του σύγχρονου κόσμου, πραγματοποιείται μια εκτεταμένη και αλόγιστη χρήση των ορυκτών καυσίμων. Στα ορυκτά καύσιμα συγκαταλέγονται το πετρέλαιο, οι γαιάνθρακες, το φυσικό αέριο καθώς και άλλοι ορυκτοί πόροι, η καύση των οποίων έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα, με το αέριο CO₂ να κυριαρχεί. Η αυξανόμενη συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα προκαλεί μεγάλη ανησυχία, λόγω του ρόλου που διαδραματίζει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αυτό το γεγονός, κατά συνέπεια, συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη, γεγονός που οδηγεί σε έναν καταρράκτη περαιτέρω περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Επομένως, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη σχεδιασμού και δημιουργίας αποδοτικών συστημάτων δέσμευσης και μετατροπής του CO₂ σε χημικές πρώτες ύλες και καύσιμα, όπως CO, CH₄, HCOOH, CH₃OH κ.α.. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ σε υδρογονάνθρακες και οξυγονούχες ενώσεις θεωρείται η πιο υποσχόμενη μέθοδος μετατροπής του CO₂, μιας και η ποσότητα της ενέργειας που φθάνει στη Γη καθημερινά από τον ήλιο ξεπερνά κατά πολύ τις ενεργειακές απαιτήσεις της σύγχρονης κοινωνίας. Τα φωτοκαταλυτικά συστήματα αναγωγής του CO₂, αποτελούνται από έναν φωτοευαισθητοποιητή ο οποίος απορροφάει την ηλιακή ακτινοβολία, έναν καταλύτη ο οποίος πραγματοποιεί την αναγωγή του CO₂ και έναν θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων, οποίος προσφέρει ηλεκτρόνια στο σύστημα και το αναγεννά. Οι πορφυρίνες του Fe^{III} συγκαταλέγονται στους αποδοτικότερους μοριακούς καταλύτες σε φωτοκαταλυτικά συστήματα αναγωγής του CO₂, τόσο απουσία όσο και παρουσία φωτοευαισθητοποιητή. Ωστόσο, στα περισσότερα παραδείγματα που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία η χρήση φωτοευαισθητοποιητή αυξάνει την απόδοση των καταλυτικών συστημάτων.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η σύνθεση κατάλληλα τροποποιημένων πορφυρινών Fe^{III} και η μελέτη της καταλυτικής της δραστηριότητας αυτών ως προς την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂. Για τη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν τη δέσμευση, και κατ' επέκταση την αναγωγή του CO₂, πραγματοποιήθηκαν διάφορες τροποποιήσεις στη δομή της πορφυρίνης του σιδήρου (**πορφυρίνη 5**) tetra(N,N,N-trimethyl-4-

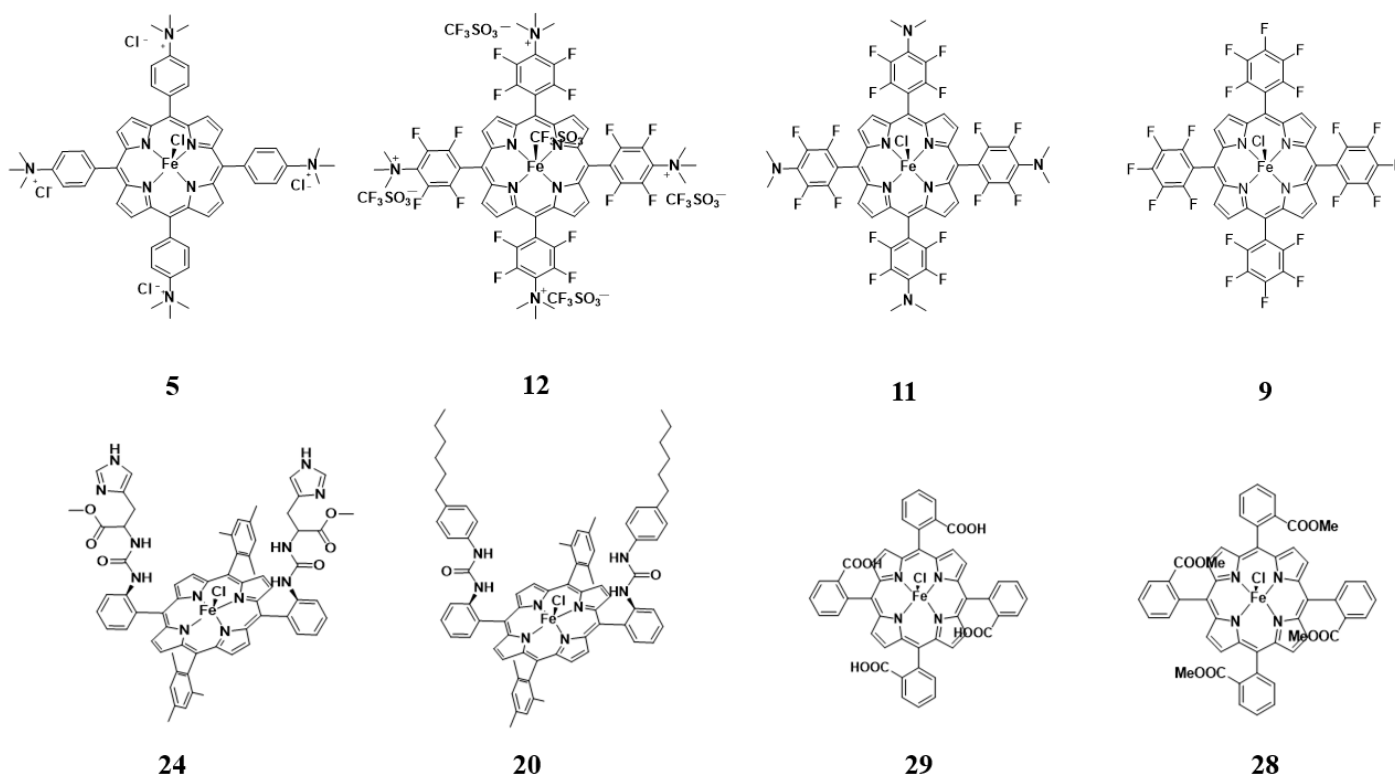
anilinium) porphyrin (**Εικόνα 2.1**), που φέρει στη πάρα θέση των φαινυλίων της μία ομάδα $-^+\text{N}(\text{Me})_3$. Η συγκεκριμένη σιδηροπορφυρίνη, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχει βρεθεί να είναι από τους πιο αποτελεσματικούς καταλύτες ως προς την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 , είτε προς CO είτε προς CH_4 , κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Οι αλλαγές περιλάμβαναν την εισαγωγή στις *όρθο* και *μέτα* θέσεις των τεσσάρων φαινυλίων, τέσσερις ομάδες φθορίου ($-\text{F}$) και τη διατήρηση στην *πάρα* θέση, την ομάδα $-^+\text{N}(\text{Me})_3$ (**πορφυρίνη 12**). Επίσης, διατηρώντας τις τέσσερις ομάδες φθορίου σε *όρθο* και *μέτα* θέσεις, έγινε εισαγωγή μη φορτισμένης ομάδας $-\text{NMe}_2$ στις *πάρα* θέσεις (**πορφυρίνη 11**). Τέλος, πραγματοποιήθηκε εισαγωγή ομάδων φθορίου σε όλες τις θέσεις των φαινυλίων (**πορφυρίνη 9**). Η συγκεκριμένη μελέτη βασίζεται στο γεγονός ότι οι ομάδες $-\text{F}$, αποτελούν δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας και προκαλούν αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο στο δακτύλιο, καθιστώντας ευκολότερη την αναγωγή του Fe^{I} σε Fe^0 . Επίσης, η ομάδα $-^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$, έχει βρεθεί να σταθεροποιεί το CO_2 στο μεταλλικό κέντρο του Fe μέσω δεσμών υδρογόνου και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τα οξυγόνα του CO_2 .

Βασιζόμενοι στην καθοριστική συνεισφορά των δεσμών υδρογόνου στην αποτελεσματικότερη αναγωγή του CO_2 συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν δύο σιδηροπορφυρίνες που φέρουν στις *όρθο* θέσεις των φαινυλίων τους, δεσμούς ουρίας, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από δύο αμινομάδες ($-\text{NH}$), οι οποίες συνδέονται με μια καρβονυλική ($\text{C}=\text{O}$) λειτουργική ομάδα, και είναι σε θέση να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου. Μέσω του δεσμού ουρίας, επομένως, ήταν δυνατή η σύζευξη της πορφυρίνης με μόρια όπως η 4-Hexylaniline, που φέρει ένα αρωματικό δακτύλιο και μια ανθρακική αλυσίδων έξι ανθράκων (**πορφυρίνη 20**), καθώς και αμινοξέων, και πιο συγκεκριμένα της ιστιδίνης (**πορφυρίνη 24**). Η εισαγωγή του αμινοξέος στη δομή της πορφυρίνης έγινε με σκοπό να αξιοποιηθούν οι βιομιμητικές ιδιότητες αυτού, καθώς και η δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μέσω του αρωματικού ιμιδαζολίου της ιστιδίνης. Επίσης, από τα δύο ατροποϊσομερή *αα* και *αβ* που προέκυψαν κατά τη σύνθεση, ο δεσμοί ουρίας επιλέχθηκαν να γίνουν στο *αα* ατροποϊσομερές, μιας και βιβλιογραφικά σε αντίστοιχη περίπτωση πορφυρίνης, φαίνεται να έχει μεγαλύτερη σταθερά δέσμευσης CO_2 , απ' ό,τι το αντίστοιχο *αβ* ατροποϊσομερές.

Επιπλέον, επιμένοντας στην αναζήτηση ομάδων με δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου, συντέθηκε η **πορφυρίνη 29**, η οποία έφερε και στα τέσσερα φαινυλιά της, σε *όρθο* θέση, καρβοξυλικές ομάδες. Η *όρθο* θέση επιλέχθηκε καθώς έχει βρεθεί ότι είναι η περισσότερο «πλούσια» σε ηλεκτρόνια σε σχέση με την *πάρα* και *μέτα* θέση.¹⁶⁰ Παράλληλα συντέθηκε η **πορφυρίνη 28**, η οποία έφερε ομάδες εστέρα στις ίδιες θέσεις με την **πορφυρίνη 29** με σκοπό

να γίνεται σύγκριση μεταξύ τους, ενώ το ατροποϊσομερές που επιλέχθηκε να απομονωθεί και για τις δυο αυτές πορφυρίνες ήταν το αβαβ.

Επίσης, βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης που εν δυνάμει έχουν οι συγκεκριμένες πορφυρίνες σιδήρου ως προς την αναγωγή του CO₂ και κατ' επέκταση η παραγωγή CO ή και άλλων προϊόντων. Τέλος, θα αποσαφηνιστεί ποιος παράγοντας, όσον αφορά τη σφαίρα δεύτερης συναρμογής, δηλαδή σε σχέση με τις λειτουργικές ομάδες που διαθέτει κάθε πορφυρίνη, αυξάνει πιο αποδοτικά την διαδικασία της αναγωγής του CO₂.

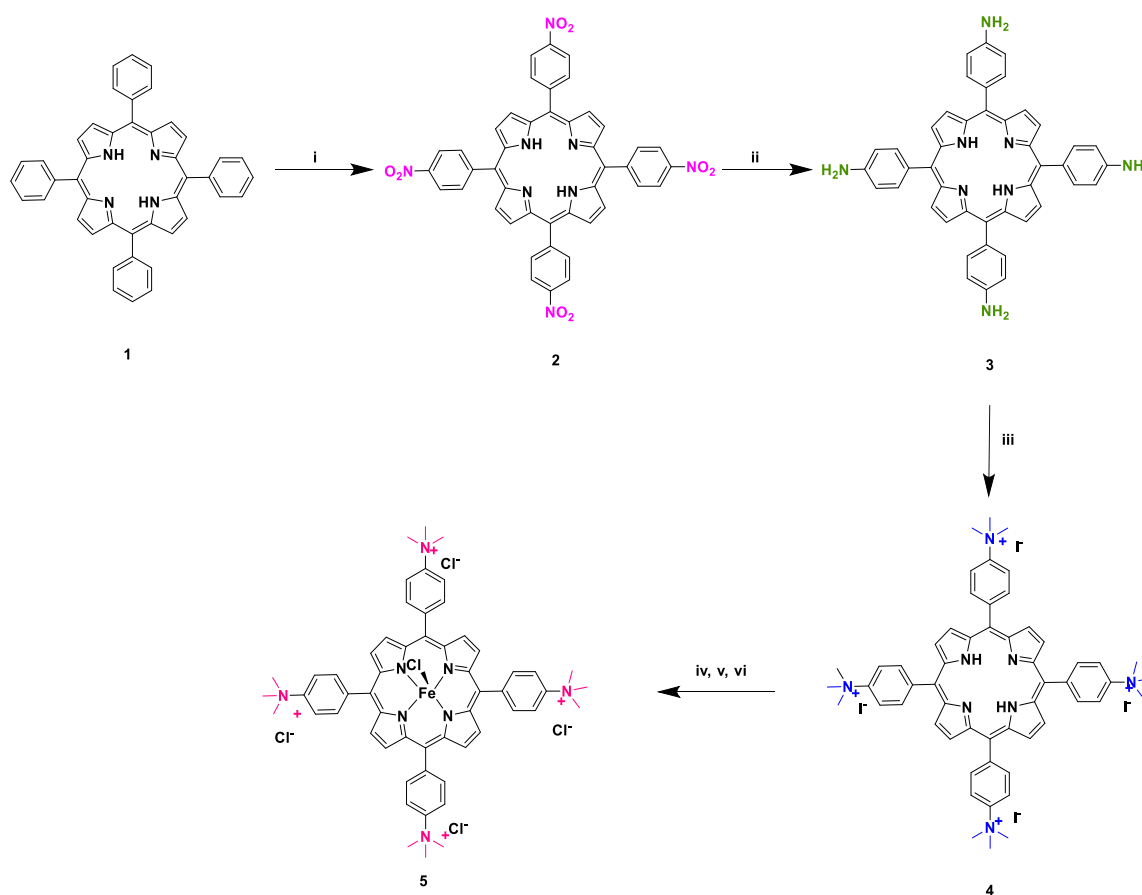


Εικόνα 2. 1 Απεικόνιση και αρίθμηση των δομών των συντιθέμενων πορφυρίνων.

Κεφάλαιο 3: Συνθετικές προσεγγίσεις

Οι συνθετικές προσεγγίσεις που ακολουθήθηκαν για την σύνθεση των πορφυρίνων σιδήρου περιλαμβάνουν το μικρότερο δυνατό αριθμό συνθετικών σταδίων για την επιτυχή απομόνωση των τελικών προϊόντων. Επίσης, έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης αρκετών παραμέτρων των αντιδράσεων αυτών, για τη μέγιστη δυνατή απόδοση των παραγόμενων προϊόντων. Ο χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων-στόχους αλλά και των ενδιάμεσων πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία μάζας (MALDI-TOF), φασματοσκοπία NMR, όπου ήταν δυνατό, καθώς και φασματοσκοπία απορρόφησης ορατού-υπεριώδους (UV-Vis). Όσον αφορά τις πορφυρίνες που μεταλλώθηκαν με σίδηρο, λόγω της παραμαγνητικής φύσης του Fe(III), ήταν δύσκολη η ταυτοποίηση αυτών μέσω φασματοσκοπίας NMR.¹³⁸

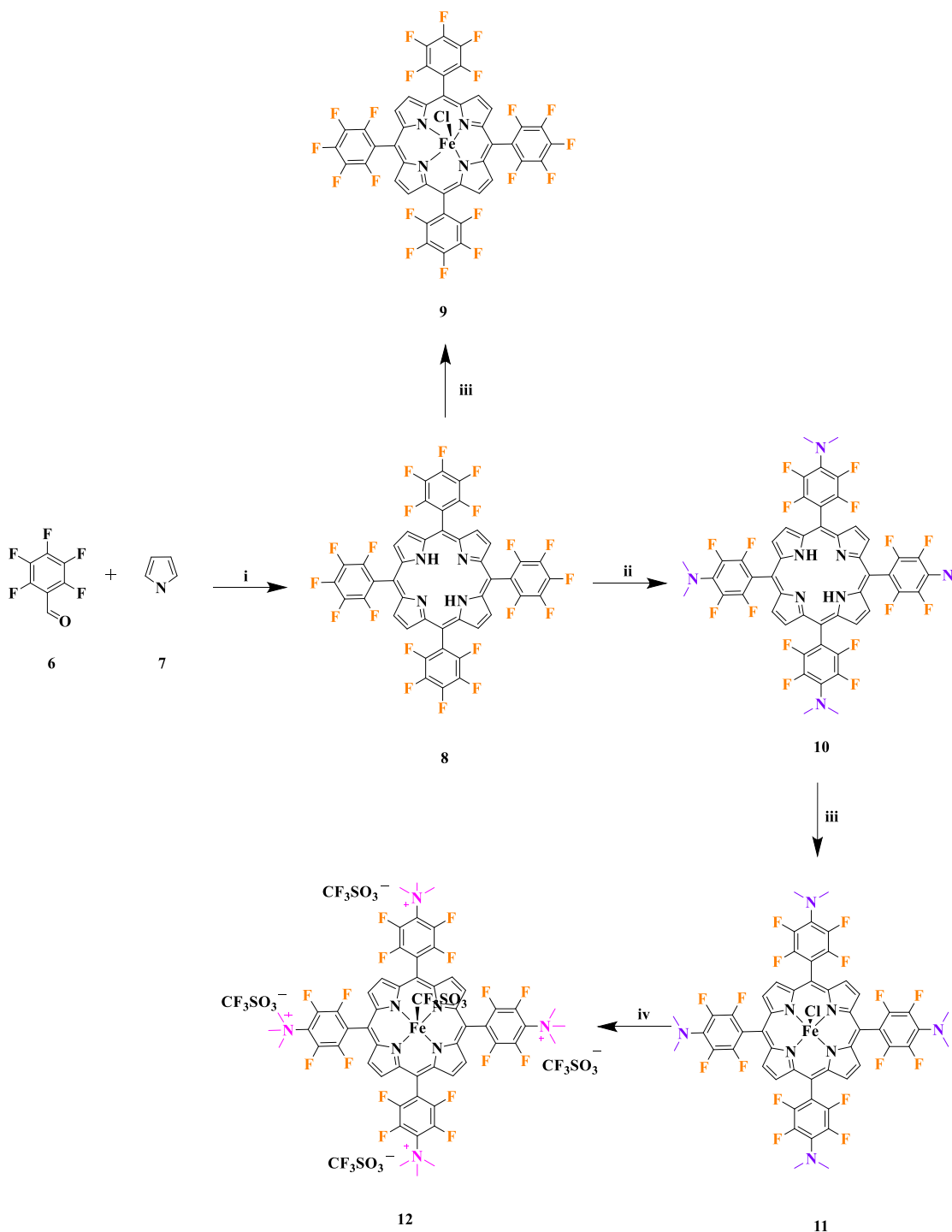
3.1 Σύνθεση της πορφυρίνης 5.



Εικόνα 3.1 Συνθετική πορεία της πορφυρίνης 5. Πειραματικές συνθήκες και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν: **i)** TFA, NaNO₂, 65°C, 4h, **ii)** SnCl₂, HCl, 70°C, 4h, **iii)** dry DMF, CH₃I, DIPA, RT, 5d, **iv)** (NH₄)₂Fe(SO₄)₂(H₂O)₆, 80°C, 3h, **v)** NH₄PF₆, Acetone/CH₂Cl₂/CH₃OH, RT, **vi)** HCl, Acetone, RT

Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση της πρότυπης **πορφυρίνης 5** παρουσιάζεται στην **εικόνα 3.1**. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του κατάλληλου πορφυρινικού **παραγώγου (2)** μέσω ηλεκτρονιόφιλης νίτρωσης των ομάδων φαινυλίου της τετρα-φαίνυλο **πορφυρίνης (1)**. Αυτή η προσέγγιση είναι ιδιαίτερα επιλεκτική ως προς τη *πάρα* θέση, επιτρέποντας επιλεκτικό έλεγχο στον αριθμό των νιτρικών ομάδων φαινυλίου με μεταβολή της ποσότητας του NaNO_2 και της διάρκειας της αντίδρασης. Η τετρα-υποκατεστημένη νιτρο-πορφυρίνη **(2)** ανάγονται εύκολα στην αντίστοιχη αμινο πορφυρίνη **(3)**¹⁶¹, η τεταρτοταγοποίηση της οποίας σε κατιονική ομάδα $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ (πaráγωγο **4**) πραγματοποιείται με περίσσεια CH_3I και DIPA (Diisopropylamine). Στις φορτισμένες, πλέον ομάδες μεθυλίου, αποδίδονται, μέσω του CH_3I , ανιόντα ιωδίου I^- ως αντισταθμιστικά ιόντα.¹⁶² Στη συνέχεια, στον πορφυρινικό δακτύλιο, γίνεται εισαγωγή του μεταλλικού ιόντος σιδήρου με τη χρήση άλατος αμμωνιακού θεικού σιδήρου $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ή αλλιώς Mohr's salt, σε H_2O . Μετά την διαδικασία μετάλλωσης, πραγματοποιείται αλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων, αρχικά από I^- σε PF_6^- , μέσω διαδικασίας επεξεργασίας με NH_4PF_6 και ακολούθως σε Cl^- με κατεργασία με HCl , όπου και λαμβάνεται η επιθυμητή **πορφυρίνη 5**.¹⁶³

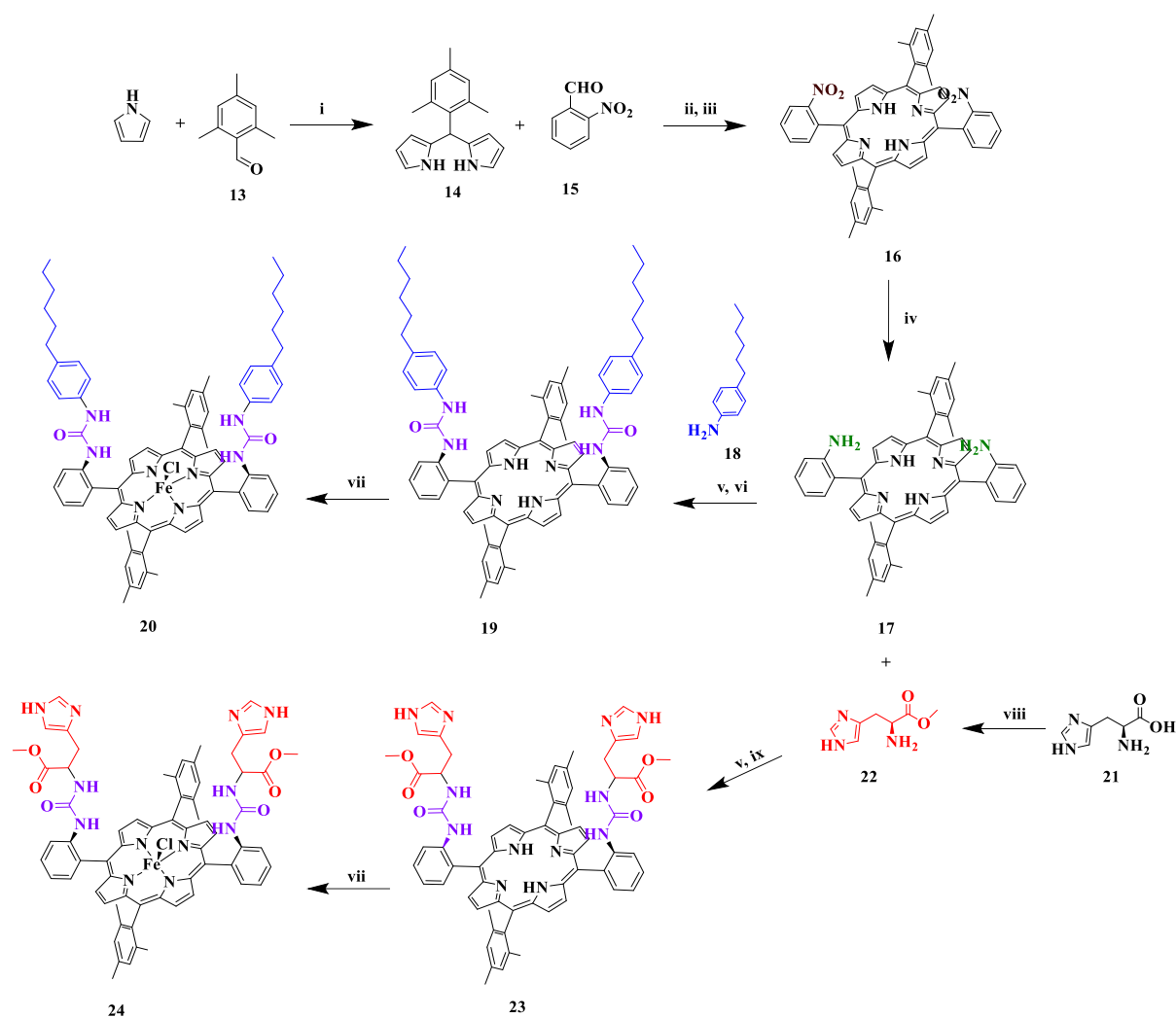
3.2 Σύνθεση των πορφυρινών 9, 11 και 12



Εικόνα 3.2 Συνθετική πορεία των πορφυρινών 9, 11, 12. Πειραματικές συνθήκες και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν: **i)** Propionic acid, 140°C, 2h **ii)** (CH₃)₂NH.HCl, dry THF, 145°C, 30h, **iii)** FeBr₂, dry THF, 55°C, 12h, **iv)** CF₃SO₂OCH₃, (CH₃O)₃PO, 60°C, MeOH 12h.

Η σύνθεση των **πορφυρινών 9, 11 και 12** πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τη συνθετική πορεία που παρουσιάζεται στην **εικόνα 3.2**. Αρχικά, έλαβε χώρα όξινα καταλυόμενη αντίδραση κατά Adler και Logo¹⁶⁴ μεταξύ της **5F-benzaldehyde (6)** και του πυρρολίου με θέρμανση reflux του προπιονικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης. Το οξύ χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση της βενζαλδεΐδης με την πρωτονίωση της ομάδας καρβονυλίου. Έτσι, σχηματίστηκε η **5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (8)**, η οποία με μετάλλωση υπό αναερόβιες συνθήκες με διβρωμιούχο σίδηρο σχηματίζει την **πορφυρίνη 9**. Εναλλακτικά, υπό αναερόβιες συνθήκες, πραγματοποιείται πυρηνόφιλη προσβολή από τη dimethyl-amine και στα τέσσερα *πάρα* φθόρια των φαινυλίων της **πορφυρίνης 8**, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του **παραγώγου 10**.¹⁶⁵ Ακολουθεί μετάλλωση με διβρωμιούχο σίδηρο υπό αναερόβιες συνθήκες, καταλήγοντας στην απομόνωση της **πορφυρίνης 11**. Τέλος, η επιπλέον μεθυλίωση διεξήχθη με trifluoromethanesulfonate σε trimethyl phosphate και στη συνέχεια προστέθηκε μεθανόλη για να εξουδετερώσει το trifluoromethanesulfonate που δεν αντέδρασε, δίνοντας τελικά την τελική **πορφυρίνη 12**, η οποία έχει ως αντισταθμιστικά ομάδες CF_3SO_3^- .¹⁶⁶

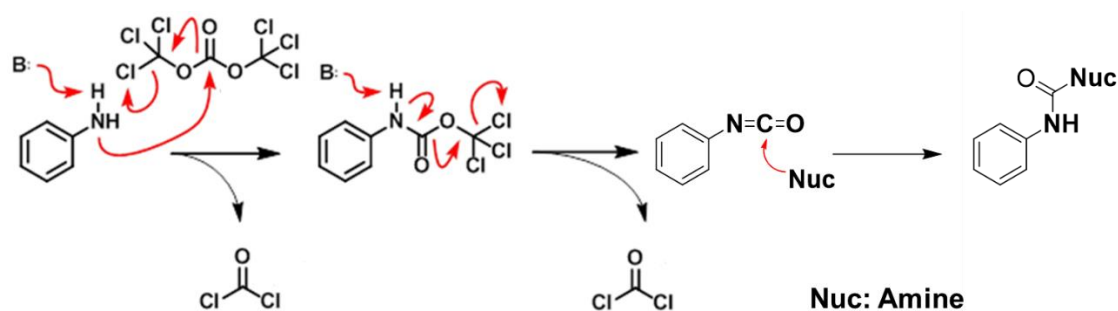
3.3 Σύνθεση των πορφυρινών 20 και 24



Εικόνα 3.3 Συνθετική πορεία των **πορφυρινών 20 και 24**. Πειραματικές συνθήκες και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν: **i)** HCl, RT, 24h, 2h **ii)** CH₂Cl₂, TFA, RT, 30min, **iii)** DDQ, RT, 1h, **iv)** SnCl₂, HCl, RT, 12h, **v)** Triphosgene, Et₃N, άνυδρο THF, RT, 1h, **vi)** **18**, RT, 12h, **vii)** FeBr₂, dry THF, 55°C, 12h, **viii)** SOCl₂, MeOH, RT, 12h, **ix)** **22**, RT, 12h

Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των **πορφυρινών 20 και 24** παρουσιάζεται στην **εικόνα 42**. Αρχικό βήμα αποτέλεσε η σύνθεση του meso-υποκατεστημένου διπυρρομεθανίου (παράγωγο 14) μέσω μιας όξινα καταλυόμενης αντίδρασης συμπύκνωσης ανάμεσα στην 2,4,6 trimethylbenzaldehyde και στο πυρρόλιο. Έπειτα πραγματοποιήθηκε αντίδραση όξινα καταλυόμενης συμπύκνωσης MacDonalld τύπου 2+2 ανάμεσα στο διπυρρομεθάνιο και στη 2-nitro-benzaldehyde (15) παρουσία TFA.¹⁶⁷ Σε επόμενο στάδιο, γίνεται προσθήκη οξειδωτικού DDQ για τη δημιουργία των διπλών δεσμών που καθιστούν το πλέον **πορφυρινικό παράγωγο 16** αρωματικό.¹⁶⁸ Όπως φαίνεται και στην

εικόνα 3.3, στην πορφυρίνη 16 είναι δυνατή η περιστροφή των φαινυλίων γύρω από τον απλό δεσμό που τα συνδέει στην πορφυρίνη. Παρ' όλ' αυτά, η παρουσία των νιτροομάδων στην *όρθο* θέση του φαινυλίου παρεμποδίζει την περιστροφή λόγω στερικής άπωσης με το επίπεδο του δακτυλίου της πορφυρίνης, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό ατροποϊσομερών. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατός ο διαχωρισμός των δυο ατροποϊσομερών μέσω χρωματογραφία στήλης.¹⁶⁹ Όταν τα ατροποϊσομερή αυτά θερμανθούν σε θερμοκρασία άνω των 50-55°C και ειδικότερα σε διαλύτη τολουόλιο, καθίσταται δυνατή η περιστροφή των φαινυλίων και κατ' επέκταση η αλληλομετατροπή των δυο ατροποϊσομερών. Μετά τον καθαρισμό των ισομερών, επομένως, κρίνεται απαραίτητη η διατήρηση της θερμοκρασίας κάτω των 50°C, για να αποφευχθεί οποιαδήποτε ανεπιθύμητη μετατροπή. Το επιθυμητό ατροποϊσομερές που απομονώθηκε ήταν το α,α, στο οποίο οι νιτρο-ομάδες βρίσκονται στη ίδια πλευρά του πορφυρινικού δακτυλίου. Ακολουθεί αναγωγή των νίτρο-ομάδων σε αμινο-ομάδες με τη χρήση περίσσειας SnCl₂ παρουσία υδροχλωρικού οξέος σε διαλύτη CH₂Cl₂. Στο σημείο αυτό, η **πορφυρίνη 17** αποτελεί πρόδρομη ένωση για την μετέπειτα σύνθεση των **πορφυρινών 20** και **24**. Χρησιμοποιώντας μια μέθοδο που εισήχθη από τον Collman και τους συνεργάτες του, οι αμινο-ομάδες της πορφυρίνης 17 μετατρέπονται σε ισοκύανο ομάδα, υπό ήπιες συνθήκες με τη χρήση τριφωσγενίου.¹⁷⁰

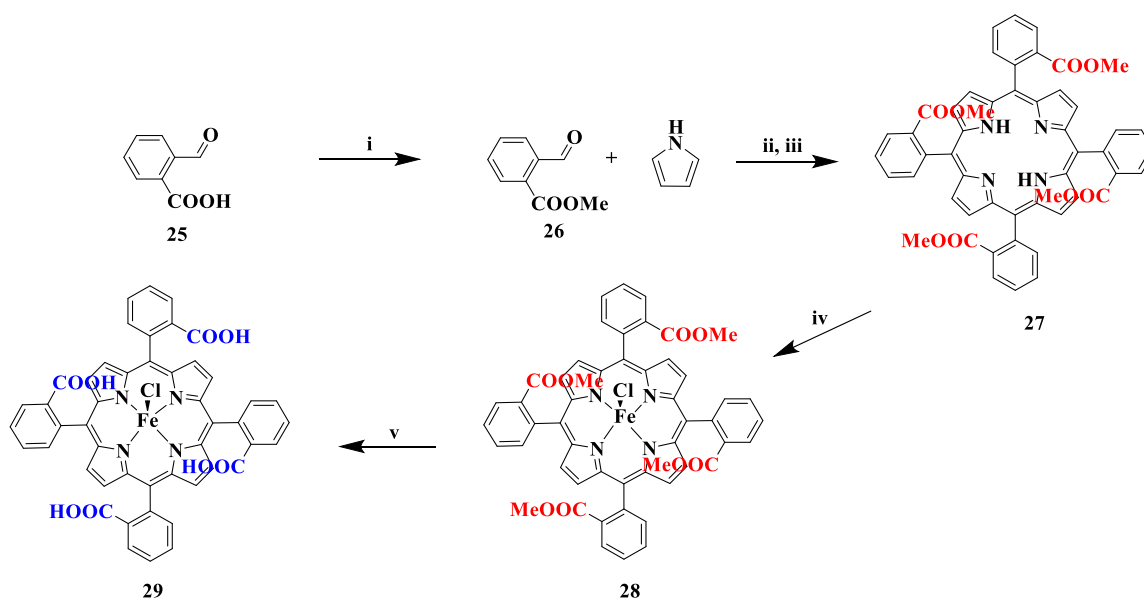


Εικόνα 3.4 Μηχανισμός σχηματισμού δεσμού ουρίας μεταξύ της αμινομάδας της **πορφυρίνης 17** και των αμινών **18** και **22** για τη σύνθεση των **πορφυρινών 20** και **24**.¹⁷¹

Το ενδιάμεσο ισοκύανο παράγωγο μπορεί να αντιδράσει με ένα πυρηνόφιλο, όπως μια αμίνη. Συνολικά, έγινε χρήση δυο αμινών για να προκύψουν εν τέλει τα παράγωγα **20** και **24**. Στη μία περίπτωση η αμίνη ήταν η 4-hexylaniline και στην άλλη η ιστιδίνη, με προστατευμένη την καρβοξυλομάδα με τη μορφή εστέρα (**παράγωγο 22**), για την προστασία της οποίας; ακολουθήθηκε η πιο αποτελεσματική μέθοδος κατά την οποία χρησιμοποιήθηκε θειονυλοχλωρίδιο (SOCl₂) και μεθανόλη (MeOH). Το ενδιάμεσο ισοκύανο παράγωγο είναι

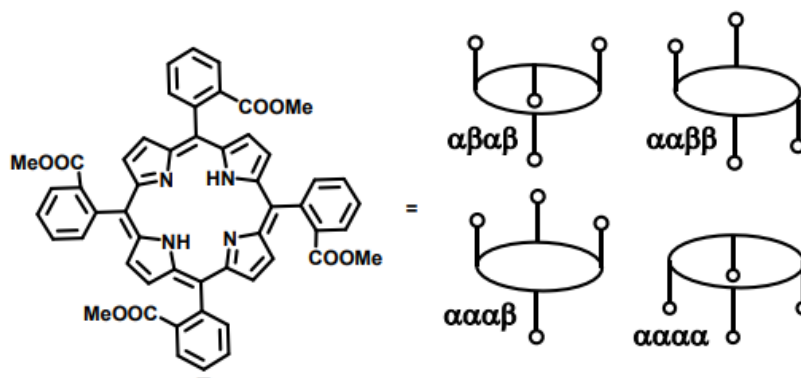
ευαίσθητο ως προς την υγρασία και γι' αυτό γίνεται χρήση άνυδρου διαλύτη. Αποτέλεσμα της παραπάνω αντίδρασης είναι σύζευξη της αμίνης με την πορφυρίνη μέσω δεσμού ουρίας, ενώ τελικό στάδιο αποτέλεσε η εισαγωγή μεταλλικού ιόντος του Fe^{II} υπό αναερόβιες συνθήκες, σχηματίζοντας τις τελικές ενώσεις **20** και **24** αντίστοιχα.

3.4 Σύνθεση των πορφυρινών 28 και 29



Εικόνα 3.5 Συνθετική πορεία των **πορφυρινών 28 και 29**. Πειραματικές συνθήκες και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν: **i)** Acetone, K₂CO₃, 55°C, 4h, **ii)** CH₂Cl₂, BF₃OEt₂, RT, 2h, **iii)** DDQ, RT, 1h **iv)** FeBr₂, dry THF, 55°C, 12h, **v)** THF/MeOH 2:1, KOH, RT, 24h

Προκειμένου να συντεθούν οι τελικές πορφυρίνες 5,10,15,20-Tetrakis(2-methoxycarbonylphenyl)-21H,23H-porphyrin-Fe chloride (**28**) και 5,10,15,20-Tetrakis(2-carboxylphenyl)-21H,23H-porphyrin-Fe chloride (**29**), ήταν αρχικά αναγκαία η καρβόξυ (-COOH) προστασία-εστεροποίηση της αλδεϋδης **25**.¹⁷² Ακολουθεί αντίδραση όξινα καταλύομενης συμπύκνωσης μεταξύ της αλδεϋδης **25** και του πυρρολίου κατά Lindsey¹⁷³ και μετά την προσθήκη οξειδωτικού DDQ για τη δημιουργία των διπλών δεσμών, προέκυψε η τετραυποκατεστημένη **πορφυρίνη 27**. Σχηματίστηκαν συνολικά τέσσερα ατροποϊσομερή με σειρά αυξανόμενης πολικότητας αβαβ, ααββ, αααβ και αααα, τα οποία παρουσιάζονται στην **εικόνα 3.6**.



Εικόνα 3.6 Τα τέσσερα διαφορετικά ατροποϊσομερή της **πορφυρίνης 27** που σχηματίζονται.
160

Το επιθυμητό ατροποϊσομερές που απομονώθηκε ήταν το αβαβ, στο οποίο πραγματοποιήθηκε μετάλλωση με δισθενή σίδηρο οδηγώντας στο σχηματισμό της **πορφυρίνης 28**. Έπειτα, με βασική υδρόλυση και των τεσσάρων ομάδων του μεθυλεστέρα, απομονώθηκε η **πορφυρίνη 29**.

Αντιδράσεις μετάλλωσης των πορφυρινών με σίδηρο.

Τα περισσότερα από τα τελικά στάδια που πραγματοποιήθηκαν ήταν εκείνα της μετάλλωσης των πορφυρινικών δακτυλίων με το μεταλλικό ιόν του σιδήρου. Στην πλειονότητα των αντιδράσεων, ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία, που περιλάμβανε τη χρήση δισθενούς σιδήρου (FeBr_2) υπό αναερόβιες συνθήκες.

Αρχικά, η ζύγιση της ποσότητας του σιδήρου για την εκάστοτε αντίδραση πραγματοποιείται μέσα σε glovebox, μιας και ο σίδηρος οξειδώνεται από την κατάσταση $2+$ στην $+3$ από τη στιγμή που έρθει σε επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Κατ' επέκταση η αντίδραση μετάλλωσης των πορφυρινών, κρίνεται απαραίτητο να πραγματοποιηθεί σε αδρανείς συνθήκες.¹⁷⁴ Έτσι, σε απαερωμένο και άνυδρο THF, γίνεται προσθήκη της πορφυρίνης και της περίσσειας του διβρωμιούχου σιδήρου και ακολούθως το διάλυμα θερμαίνεται ήπια στους $55-60^\circ\text{C}$ για 12 h.¹⁷⁵ Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παρατηρείται αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από ιώδες σε πορτοκαλί, χρώμα χαρακτηριστικό για την οξειδωτική κατάσταση $2+$ του σιδήρου στις σιδηροπορφυρίνες.

Μετά το πέρας των 12 h, το διάλυμα έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, όπου και οξειδώνεται ο σίδηρος. Κατά την οξείδωση αυτή, ο σίδηρος $2+$ έχει τη δυνατότητα να δεσμεύει οξυγόνο και να σχηματίζονται διάφορα οξυγονωμένα παράγωγα, όπως όξο- (Fe-OH) και υπερόξο- (Fe-O-O) ενώσεων, ή ακόμα και αντίστοιχα διμερή μ-όξο- (Fe-O-Fe) και μ-υπερόξο-

(Fe-O-O-Fe). Για την απομάκρυνση των συγκεκριμένων παραγώγων, πραγματοποιούνται εκχυλίσεις με αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος HCl, συνήθως 3N. Με τον τρόπο αυτό ο σίδηρος δεσμεύει ανιόντα Cl⁻ και αποδεσμεύει τα οξυγόνα, ενώ ταυτόχρονα είναι δυνατή η διάσπαση των διμερών ενώσεων. Έτσι, λαμβάνονται αποκλειστικά μονομερείς ενώσεις όπου ο πλέον πεντασυναρμοσμένος σίδηρος έχει Cl⁻ ως αξονικό υποκαταστάτη.¹⁷⁶

Η εισαγωγή του σιδήρου στον πορφυρινικό δακτύλιο μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί με τη χρήση ενός αλατιού του σιδήρου, γνωστό ως Mohr's salt, με συντακτικό τύπο (NH₄)₂Fe(SO₄)₂(H₂O)₆. Η διαδικασία που ακολουθείται δεν απαιτεί αδρανείς συνθήκες, είναι φθηνότερο από το FeBr₂ και η αντίδραση πραγματοποιείται με H₂O ως διαλύτη, ο οποίος επιτρέπει υψηλότερες θερμοκρασίες, όταν αυτό απαραίτητο.¹⁶³

Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος

Φάσματα NMR

Όλα τα φάσματα NMR λήφθηκαν μέσω των φασματομέτρων Bruker AVANCE III-500 MHz και Bruker DPX-300 MHz και κάνοντας χρήση δευτεριωμένων διαλυτών. Η σωστή απόδοση των κορυφών έγινε βάσει τον εκάστοτε χρησιμοποιούμενο διαλύτη που λειτούργησε και ως εσωτερικό πρότυπο.

Φάσματα Μάζας

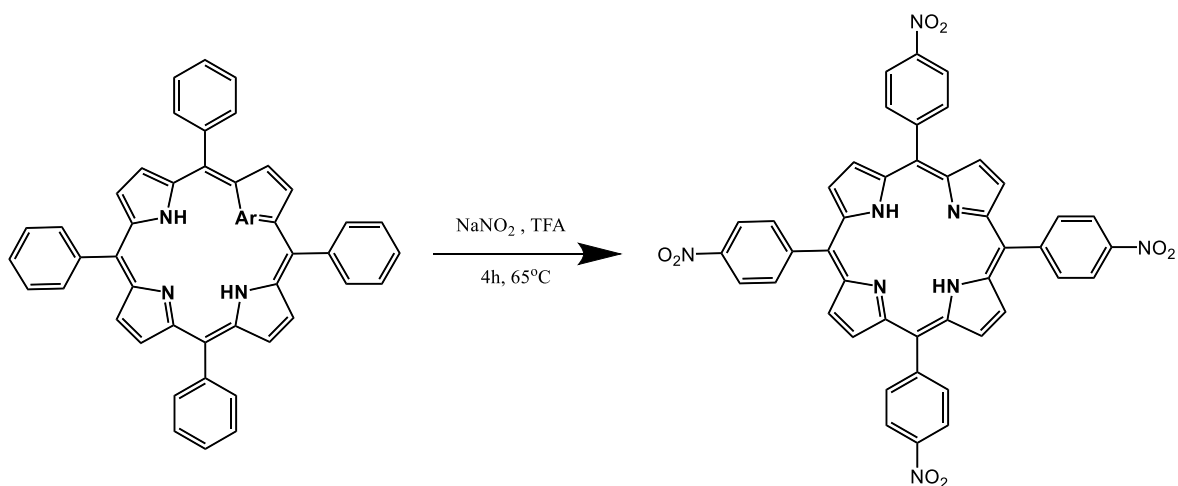
Τα φάσματα μάζας υψηλής ανάλυσης καταγράφηκαν σε φασματόμετρο Bruker UltrafleXtreme MALDI-TOF/TOF χρησιμοποιώντας ως προστατευτική μήτρα *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB).

Φάσματα UV-Vis

Τα φάσματα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-1700 PharmaSpec χρησιμοποιώντας κυψελίδες μήκους διαδρομής 1 cm.

4.1 Σύνθεση πορφυρίνης 5

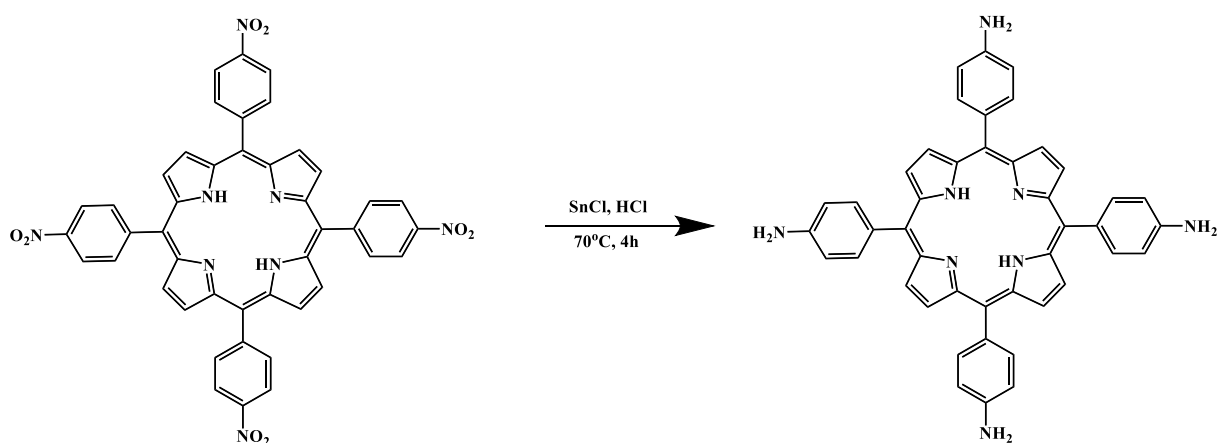
4.1.1 Σύνθεση της 5,10,15,20-tetra(4-nitrophenyl)porphyrin (πορφυρίνη 2)



Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml διαλύεται 1eq TPPH₂ (500mg, 0,813mmol) σε 25 ml TFA. Ακολουθεί προσθήκη 47eq NaNO₂ και εφαρμόζοντας ψυκτήρα, η αντίδραση θερμαίνεται

στους 65 °C υπό ανάδευση για 4 ώρες. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης απελευθερώνονται πορτοκαλί καπνοί λόγω έκλυσης αερίου NO₂. Μετά το πέρας των 4 ωρών γίνεται προσθήκη 100ml H₂O και πραγματοποιούνται εκχυλίσεις με DCM (3x100ml), έως ότου αποχρωματιστεί τελείως η υδατική φάση. Έπειτα, υπό ισχυρή ανάδευση, προστίθεται κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO₃ (2x100ml) με το χρώμα να μετατρέπεται από πράσινο σε κόκκινο με ταυτόχρονο σχηματισμό ιζήματος. Ακολουθεί διήθηση του στερεού και εκπλύσεις αυτού με 100 ml H₂O, 100ml MeOH και 100ml CH₂Cl₂. Η επιθυμητή πορφυρίνη λαμβάνεται ως στερεό μαύρου χρώματος (352mg, 0.44 mmol, 54 %).

4.1.2 Σύνθεση της 5,10,15,20-tetra(4-aminophenyl)porphyrin (πορφυρίνη 3)



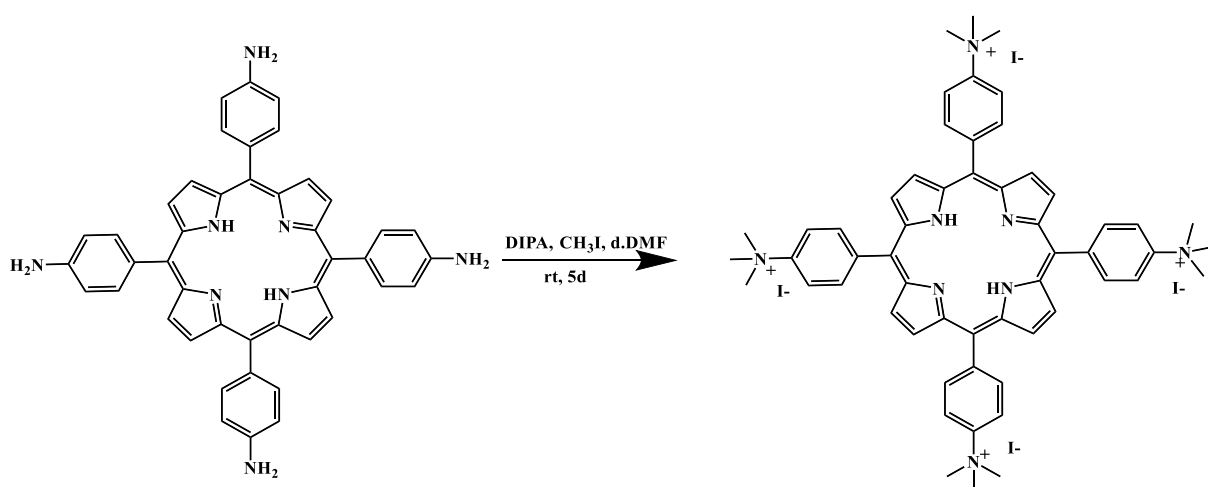
Σε μία σφαιρική των 500 mL διαλύεται το μίγμα που περιέχει 1eq 5,10,15,20-tetra(4-nitrophenyl)porphyrin (341mg, 0,429mmol) σε 136,4 ml HCl (12N) και στη συνέχεια προστίθενται 22 eq διχλωριούχου κασσίτερου SnCl₂ (1841.4 mg, 9.7 mmol), με το χρώμα του διαλύματος να γίνεται πράσινο. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση και θερμαίνεται στους 70°C για 4 ώρες, αφού έχει εξασφαλιστεί η προστασία του από το φως. Μετά το πέρας των 4 ωρών, και αφού έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση (έλεγχος με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας TLC και διαλύτη έκλυσης CH₂Cl₂) γίνεται εξουδετέρωση του HCl με πυκνή διάλυμα αμμωνίας (NH₃, 150mL) 20% κ.β. έως ότου το pH φτάσει στο 8. Ακολουθεί διήθηση του στερεού και στη συνέχεια γίνονται εκπλύσεις με H₂O (2x100ml), diethylether (2x100ml) και εξάνιο (2x100ml). Το στερεό ξηραίνεται υπό αντλία υψηλού κενού και έπειτα πραγματοποιείται εκχύλιση σε Soxhlet extractor με διαλύτη CHCl₃ (300ml) για 7 μέρες. Μετά το πέρας των 7 ημερών πραγματοποιείται καταβύθιση του στερεού με εξάνιο και το συλλογή αυτού μέσω

διήθησης. Το τελικό προϊόν λαμβάνεται ως στερεό μοβ χρώματος (214,7 mg, 0,318 mmol, 74,2 %)

¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 8.88 (s, 8H), 7.84 (m, 8H), 6.99 (m, 8H), 5.57 (s, 8H), -2.73 (s, 2H) ppm.

HRMS (MALDI-TOF): calcd for C₄₄H₃₄N₈: 674.81 [M]⁺, found 675.12 [M+H]⁺.

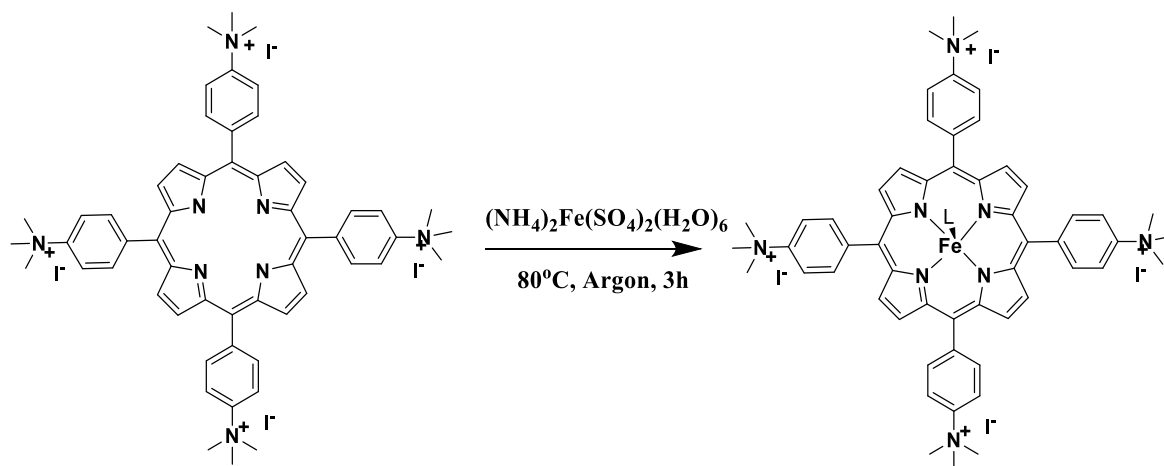
4.1.3 Σύνθεση της tetra(N,N,N-trimethyl-4-anilinium)porphyrin (πορφυρίνη 4)



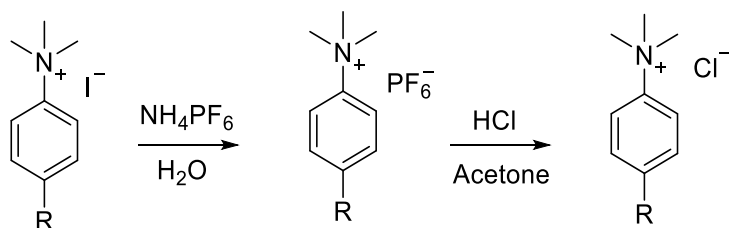
Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml και υπό αδρανείς συνθήκες γίνεται προσθήκη 1eq 5,10,15,20-tetra(4-aminophenyl)porphyrin (40mg, 0.0593 mmol) , 350eq CH₃I (1.3ml, 20.88 mmol) , καθώς και 30eq Diisopropylamine (0.2 ml, 1.957 mmol). Ακολουθεί προσθήκη dry DMF (3 ml) και το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 5 ημέρες. Μετά το πέρας αυτών, πραγματοποιείται καταβύθιση του στερεού με προσθήκη ακετόνης και το στερεό διηθείται και εκπλένεται με ακετόνη (2x15 ml) και CH₂Cl₂ (2x15ml). Λαμβάνεται στερεό μοβ χρώματος (41.4 mg, 0.3057 mmol, 51.5%)

¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 8.87 (s, 8H), 8.49 (m, 8H), 8.46 (m, 8H), 3.94 (s, 36H), -2.96 (s, 2H) ppm.

4.1.4 Σύνθεση της chloro-(tetra(N,N,N-trimethyl-4-anilinium)porphyrinato)iron(III) (πορφυρίνη 5)



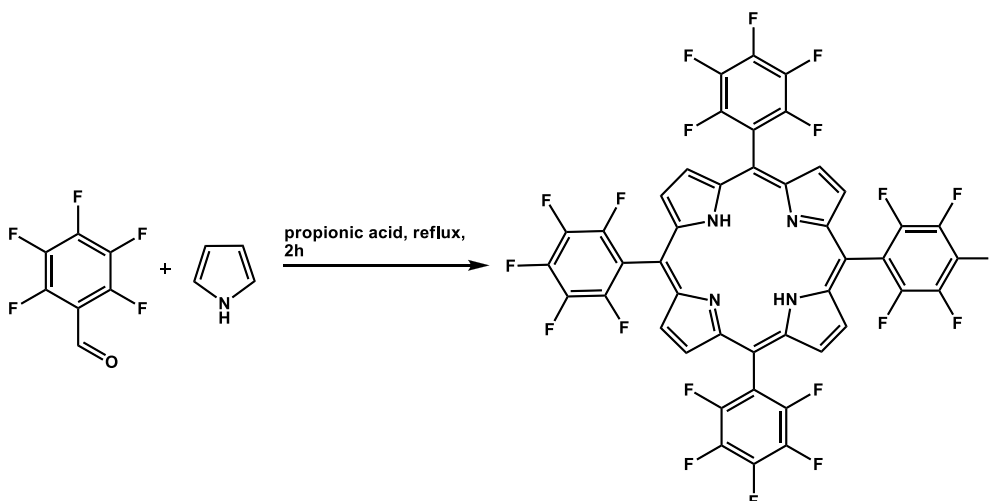
Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml γίνεται προσθήκη 1eq tetra(N,N,N-trimethyl-4-anilinium)porphyrin (50 mg, 0.0369 mmol), και 20eq αλατιού $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ή αλλιώς Mohr's salt, καθώς και 20ml υπερκάθαρου H_2O . Το διάλυμα απασερόνεται με sonication και υπό ροή αργού. Στη συνέχεια, αφήνεται υπό ανάδευση και σε συνθήκες Ar στους 85°C για 5h. Μετά το πέρας των 5 h, πραγματοποιείται καταβύθιση της πορφυρίνης, με αλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων I^- , με 10 eq NH_4PF_6 (77.5 mg, 0.475 mol). Το διάλυμα φυγοκεντρείται στις 10.000 rpm για 10min και η διαδικασία επαναλαμβάνεται με 12.5 ml υπερκάθαρου νερού και 10 eq NH_4PF_6 . Τα ίχνη της αμετάλλωτης πορφυρίνης απομακρύνονται με εκπλύσεις 15ml Acetone/ CH_2Cl_2 (1:1 v/v), 5ml CH_3OH και 5 x 5ml Acetone/ CH_2Cl_2 (1:1 v/v). Ακολουθεί κατεργασία με 11.25 ml Acetone και 1.25 πυκνού διαλύματος HCl 12N στάγδην, με σκοπό την αλλαγή των αντισταθμιστικών και αξονικών ιόντων PF_6^- με Cl^- . Έπειτα, στο διάλυμα πραγματοποιείται sonication και φυγοκέντριση στις 10.000 rpm για 10 min. Το εναπομείναν στερεό εκπλένεται με 11.5 ml Acetone και στη συνέχεια καταβυθίζεται με CH_3OH /Ethyl acetate (1:4 v/v). Τέλος, ξηραίνεται υπό κενό και λαμβάνεται ως στερεό μοβ χρώματος (9.5mg, 0.00881mmol, 23.8%).



UV-Vis (MeOH): λ_{\max} (ϵ , $\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 342 (18.5), 413 (66.5), 591 (3.6), 636 (2.8)

4.2 Σύνθεση των πορφυρινών 8,11 και 12

4.2.1 Σύνθεση της 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin ή $\text{H}_2\text{TF}_5\text{PP}$ (πορφυρίνη 8)



Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL μεταφέρονται 4 eq της 5F-βενζαλδεΐδης (1.6 mL, 12.9 mmol,) και 63 mL προπιονικού οξέος. Στη συνέχεια, η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης υπό ανάδευση θερμαίνεται στους 100°C. Κατόπιν, απουσία φωτός προστίθενται στάγδην 4 eq πυρρολίου (0.99 mL, 13 mmol) και η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση και υπό συνθήκες αναρροής (~140°C) για δύο ώρες. Μετά το πέρας των δύο ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του προπιονικού οξέος και λαμβάνεται στερεό καφέ χρώματος. Εν συνεχεία, γίνεται προσθήκη ποσότητας μεθανόλης (60 mL) και παρατηρείται καταβύθιση ιζήματος. Για περαιτέρω καταβύθιση, η σφαιρική τοποθετείται στους 0°C για 12 ώρες. Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις του στερεού με μεθανόλη. Λαμβάνεται στερεό ιώδους χρώματος, το οποίο καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης (SiO_2) και το επιθυμητό προϊόν εκλύεται με διαλύτη

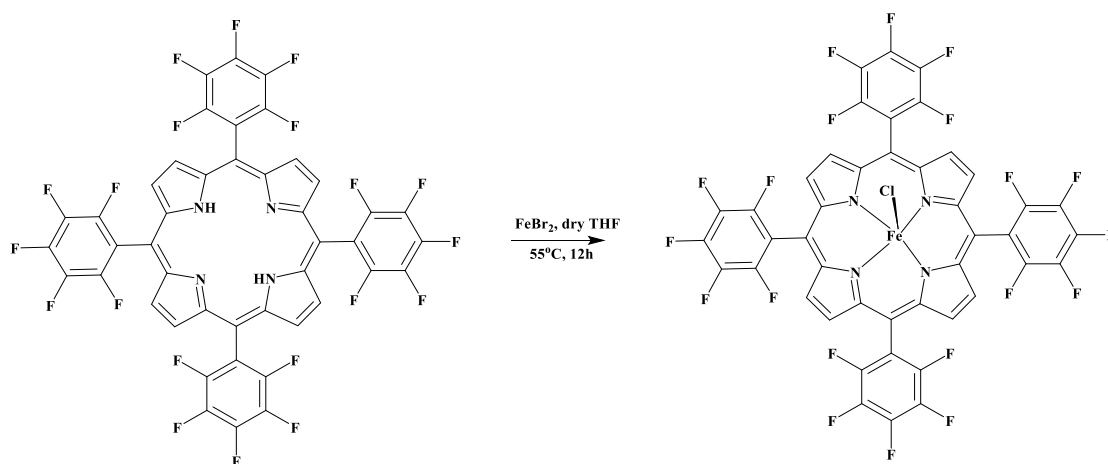
CH₂Cl₂/ Hexane (3:7 v/v) ως μίγμα προϊόντων. Πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και λαμβάνεται στερεό ιώδους χρώματος. Στη συνέχεια, η επιθυμητή πορφυρίνη καταβυθίζεται με CH₂Cl₂/EtOH (1:4 v/v) και πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις του στερεού με MeOH. Η Tetra_5F_PPH₂ λαμβάνεται ως στερεό ιώδους χρώματος (308 mg, 0.32 mmol, 9.7%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.930 (s, 8H), -2.919 (s, 2H) ppm.

¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -136.4 (m, 8F), -151.1 (m, 4F), -161.2 (m, 8F) ppm

HRMS (MALDI-TOF): calcd for C₄₄H₁₀F₂₀N₄: 974.06 [M]⁺, found 974.04 [M]⁺

4.2.1 Σύνθεση της chloro(5,10,15,20-Tetrakis-pentafluorophenyl-porphyrin)iron (III) (πορφυρίνη 9)

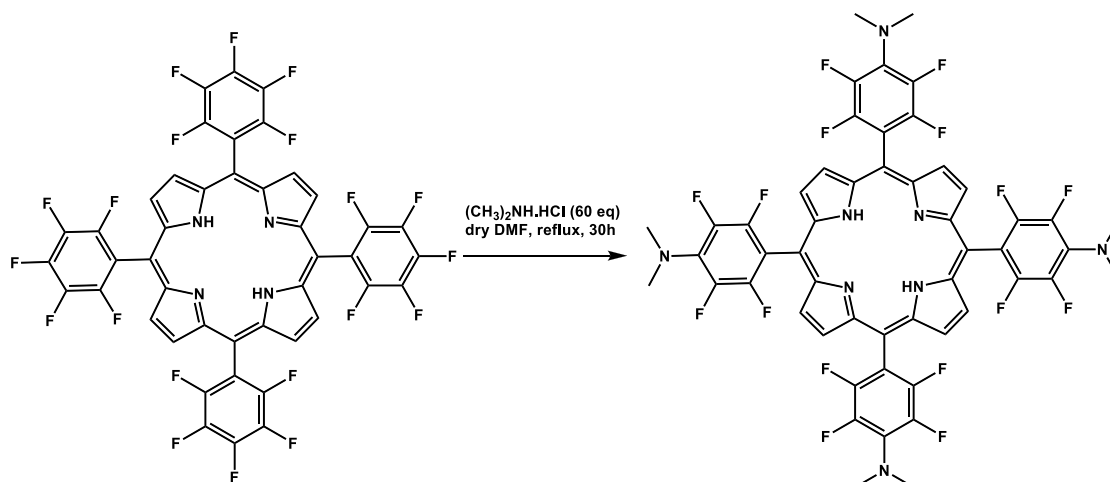


Σε φιάλη schlenk των 50 mL μεταφέρονται υπό αναερόβιες συνθήκες και ατμόσφαιρα Ar, 10 eq FeBr₂ (250 mg, 1.16 mmol), 1 eq της H₂TF₅PP (40 mg, 0.19 mmol) και 30 mL άνυδρου και απαερωμένου THF. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 60 °C για περίπου 96 ώρες. Μετά το πέρας των 96 ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και λαμβάνεται στερεό καφέ χρώματος. Στη συνέχεια, το στερεό διαλύεται σε 50 mL CH₂Cl₂ και πραγματοποιούνται εκχυλίσεις αρχικά με υδατικό διάλυμα 3N HCl (3 x 80 mL) και έπειτα με απιονισμένο H₂O (2 x 50 mL). Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται μέχρι ξηρού. Η τελική ένωση λαμβάνεται ως στερεό καφέ χρώματος (206 mg, 0.18 mmol, 93 %).

HRMS (MALDI-TOF): calcd for C₄₄H₈F₂₀FeN₄: 1028.39 [M]⁺, found 1027.56 [M-H]⁺

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε, mM⁻¹ cm⁻¹) = 323 (21.6), 396 (53.0), 558 (6.2), 590 (1.6)

4.2.2 Σύνθεση της tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N-dimethyl-4-aniliny)porphyrin ή TF₄DMAP (πορφυρίνη 10)



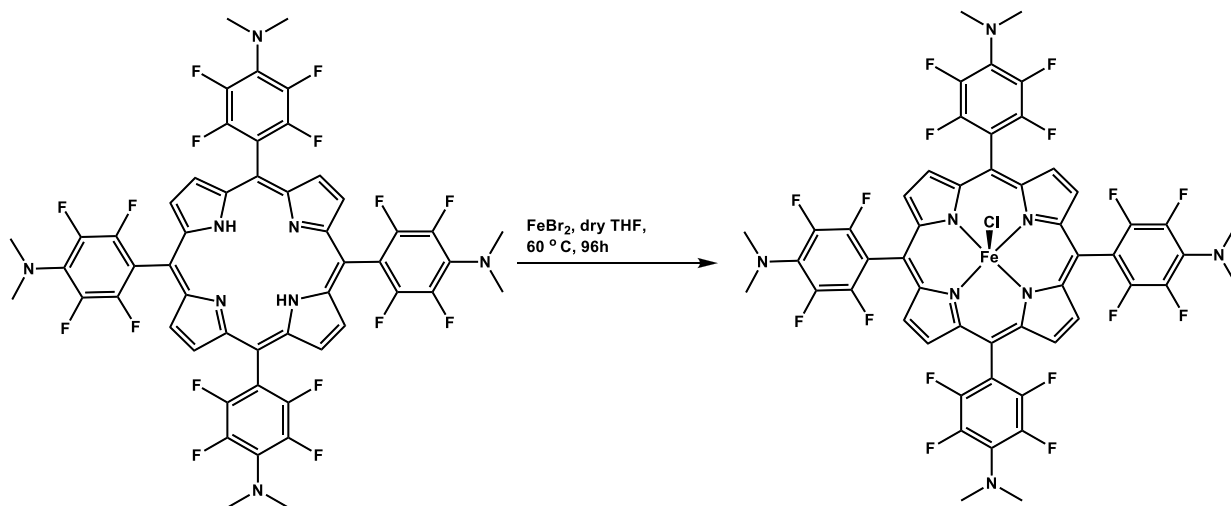
Για τη συγκεκριμένη σύνθεση εξασφαλίστηκαν αναερόβιες συνθήκες, ενώ υπό ροή αζώτου N₂ προστέθηκαν σε μία δίλιμη σφαιρική φιάλη (100mL) οι ενώσεις H₂TF₅PP (200 mg, 0.205 mmol, 1 eq) και dry DMF (65 mL). Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη (CH₃)₂NH.HCl (600mg, 7.35 mmol, 60 eq) με παράλληλη εφαρμογή ψυκτήρα, ο οποίος πωματίζεται. Η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση και υπό συνθήκες αναρροής (~145°C) για 30 ώρες. Μετά το πέρας των 30 ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και λαμβάνεται στερεό καφέ χρώματος. Για την απομάκρυνση της ποσότητας (CH₃)₂NH.HCl που δεν αντέδρασε γίνεται καταβύθιση αυτής με CH₂Cl₂/ διαιθυλαιθέρα. Ακολουθεί διήθηση, συλλογή του διηθήματος και απόσταξη αυτού μέχρι ξηρού. Τέλος, πραγματοποιείται καθαρισμός της TF₄DMAP με χρωματογραφία στήλης (SiO₂) και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂/ Hexane (3:7 v/v) και το προϊόν συλλέγεται ως στερεό ιώδους χρώματος (70 mg, 0.065 mmol, 32%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.954 (s, 8H), 3.86 (s, 24H), -2.844 (s, 2H) ppm.

¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -139.9 (m, 8F), -152.1 (m, 8F) ppm

HRMS (MALDI-TOF): calcd for C₃₂H₃₄F₁₆N₈: 1074.87 [M]⁺, found 1073.73 [M-H]⁺.

4.2.3 Σύνθεση του chloro(tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N-dimethyl-4-aniliny)porphyrinato)iron(III) ή $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{DMAP})](\text{Cl}^-)$ (πορφυρίνη 11)

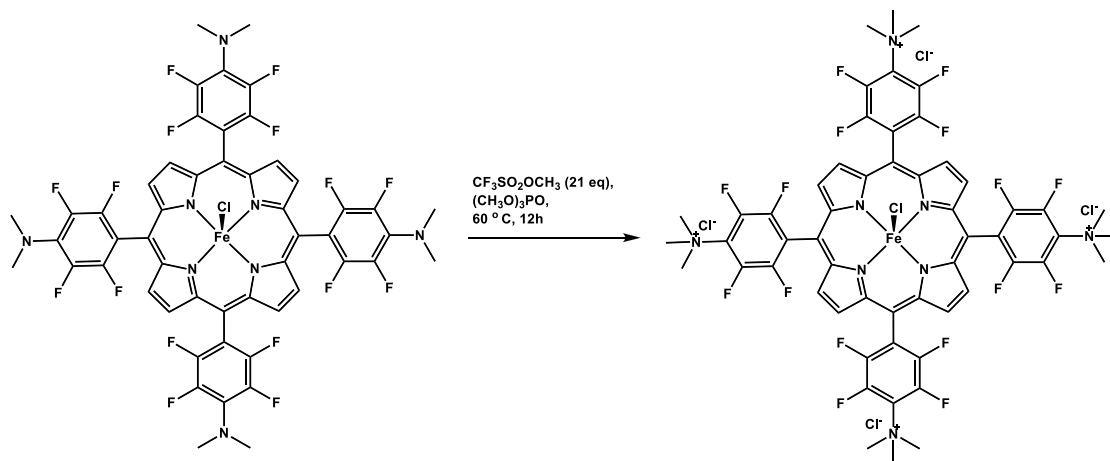


Σε φιάλη schlenk των 200 mL μεταφέρονται υπό αναερόβιες συνθήκες και ατμόσφαιρα Ar, 10 eq FeBr_2 (410 mg, 1.9 mmol), 1 eq της TF_4DMAP (200 mg, 0.19 mmol) και 30 mL άνυδρου και απαερωμένου THF. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 60°C για περίπου 96 ώρες. Μετά το πέρας των 96 ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και λαμβάνεται στερεό καφέ χρώματος. Στη συνέχεια, το στερεό διαλύεται σε 50 mL CH_2Cl_2 και πραγματοποιούνται εκχυλίσεις αρχικά με υδατικό διάλυμα 3N HCl (3 x 80 mL) και έπειτα με απιονισμένο H_2O (2 x 50 mL). Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται μέχρι ξηρού. Η τελική ένωση λαμβάνεται ως στερεό καφέ χρώματος (206 mg, 0.18 mmol, 93 %).

HRMS (MALDI-TOF): calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{F}_{16}\text{FeN}_8$: 1128.7 $[\text{M}]^+$, found 1127.84 $[\text{M}-\text{H}]^+$

UV-Vis (ACN): λ_{max} (ϵ , $\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 348 (49.7), 414 (89.0), 505 (12.5), 574 (3.7), 638 (4.0)

4.2.4 Σύνθεση του chloro(tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N-trimethyl-4-aniliny)porphyrinato)iron(III) ή $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{TMAP})](\text{Cl}^-)_5$ (πορφυρίνη 12)

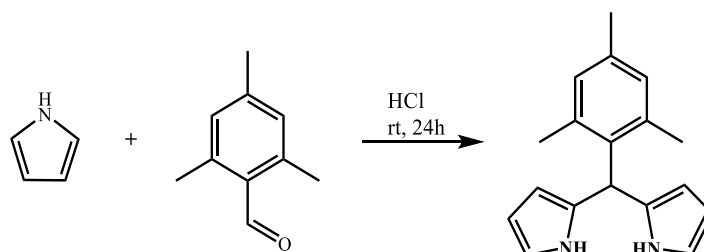


Σε δύλαμη σφαιρική φιάλη των 50 mL, υπό αναερόβιες συνθήκες και ατμόσφαιρα Ar, γίνεται προσθήκη 1 eq $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{DMAP})](\text{Cl}^-)$ (150 mg, 0.13 mmol), 21 eq $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$ (305 μL , 2.52 mmol) και 12 mL $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$. Η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες στους 60°C . Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται εξουδετέρωση της περίσσειας του $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$ με 4 mL MeOH. Έπειτα, γίνεται καταβύθιση της επιθυμητής πορφυρίνης με 50 mL διαιθυλαιθέρα. Ακολουθεί διήθηση του στερεού και εκπλύσεις αυτού με εξάνιο. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων της $-\text{NMe}_3$ με ιόντα Cl^- με τη χρήση ιοντοανταλλακτικής ρητίνης (DOWEX). Η επιθυμητή πορφυρίνη $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{TMAP})](\text{Cl}^-)_5$ λαμβάνεται ως στερεό καφέ χρώματος (159mg, 0.12 mmol, 92 %)

UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ , $\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 333 (4.9), 393 (79.37), 507 (5.7), 574 (2.1), 620 (2.7)

4.3 Σύνθεση των πορφυρίνων 20 και 24

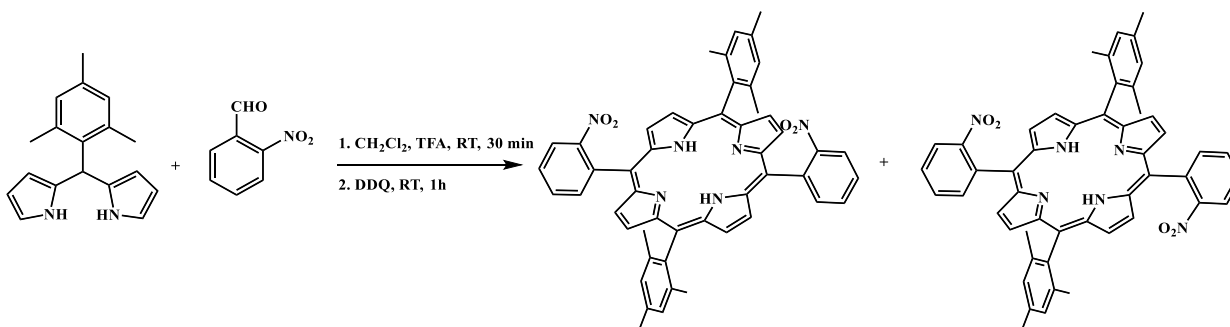
4.3.1 Σύνθεση του 2,2'-(mesitylmethylene)bis(1H-pyrrole) (παράγωγο 14)



Σε ξηρή σφαιρική φιάλη των 1000 ml γίνεται προσθήκη 200ml αραιού διαλύματος HCl 0,18N μαζί με 1eq 2,4,6-trimethylbenzaldehyde (4gr, 26.9 mmol) και 3eq πυρρολίου (5.6ml, 81mmol). Η φιάλη αφήνεται απουσία φωτός, υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, πραγματοποιείται εκχύλιση με 150 ml DCM και 150 ml απιονισμένου νερού, με σκοπό την απομάκρυνση της υδατικής φάσης. Ακολουθεί εξουδετέρωση του διαλύματος με 200 ml NaHCO₃ και ρύθμιση του pH περίπου στο 8. Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται μέχρι ξηρού. Τέλος, πραγματοποιείται καθαρισμός του Mesityl dipyrromethane με χρωματογραφία στήλης (SiO₂) και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂/Hexane (3:7 v/v). Το Mesityl dipyrromethane συλλέγεται ως στερεό ανοιχτού κίτρινου χρώματος (1,8g, 7.16mmol, 26.6%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =7.94 (s, 2H), 6.87 (s, 2H), 6.66 (m, 2H), 6.17 (m, 2H), 6.02 (s, 2H), 5.93 (s, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.06 (s, 6H) ppm.

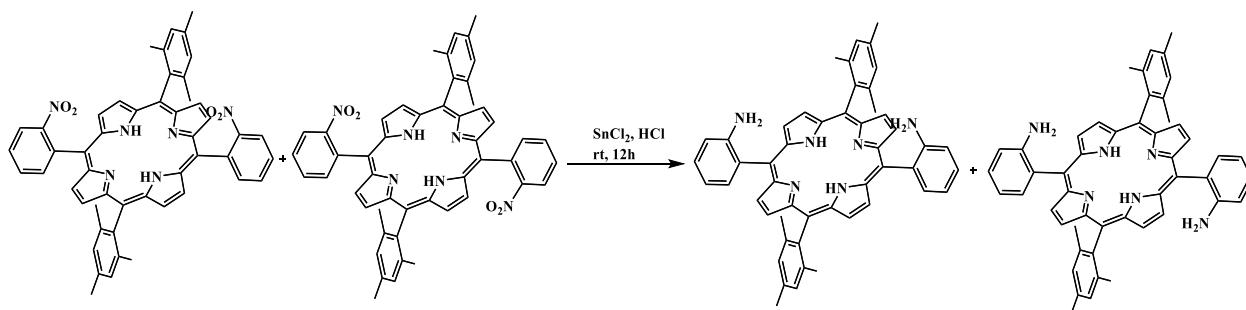
4.3.2 Σύνθεση της α-5,15-bis(2-nitro-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl) porphyrin (a) και της α-5-β-15-bis(2-nitro-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl) porphyrin (b) (πορφυρίνη 16)



Σε ξηρή δίλιαιμη σφαιρική φιάλη των 500 ml και υπό αδρανείς συνθήκες πραγματοποιείται διάλυση 1eq mesityl dipyrromethane (1000mg, 3.8 mmol) και 1 eq 2-nitroaldehyde (575mg, 3.8 mmol) σε 390 mL CH₂Cl₂, στην οποία γίνεται απαέρωση υπό ροή N₂ για 15 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθεται στάγδην 0,55 ml TFA υπό αργό ρυθμό και το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Μετά το πέρας των 30 λεπτών προστίθεται 1eq DDQ (950mg, 4.2 mmol) και η ανάδευση συνεχίζεται για ακόμα μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου, όπου το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται από κόκκινο σε πράσινο. Ακολουθεί ήπια εξουδετέρωση του TFA με 0,6 ml triethylamine και το μίγμα μεταφέρεται σε σφαιρική όπου και συμπυκνώνεται υπό κενό στους 40°C. Έπειτα πραγματοποιείται φιλτράρισμα του μίγματος σε κολώνα χρωματογραφίας SiO₂ με διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂. Το μίγμα των δυο ατροποϊσομερών συλλέγεται ως στερεό μοβ χρώματος.

HRMS (MALDI-TOF): calcd for C₅₀H₄₀N₆O₄: 788.91 [M]⁺, found 788.91 [M]⁺

4.3.3 Σύνθεση της α -5,15-bis(2-amino-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl)porphyrin και της α -5-β-15-bis(2-amino-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl)porphyrin (πορφυρίνη 17α και 17β)



Σε μία σφαιρική των 250 mL διαλύεται 1 eq από το μίγμα των δύο ατροποϊσομερών (550mg, 0.70mmol) σε 50 mL CH₂Cl₂ και ακολουθεί προσθήκη 50ml HCl 12N και 20eq διχλωριούχου κασσίτερου SnCl₂ (950mg, 5.0 mmol), όπου και το χρώμα γίνεται πράσινο. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες, αφού έχει εξασφαλιστεί η προστασία του από το φως. Μετά το πέρας των 12 ωρών, και αφού έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση (έλεγχος με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας TLC και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂-εξάνιο 8:2) γίνεται εξουδετέρωση του HCl με πυκνή διάλυμα αμμωνίας (NH₃, 3mL) 20% κ.β. Ακολουθούν εκπλύσεις με υδατικό διάλυμα NaHCO₃ (3x100 ml) καθώς και κορεσμένου διαλύματος NaCl (2x100ml). Η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο MgSO₄,

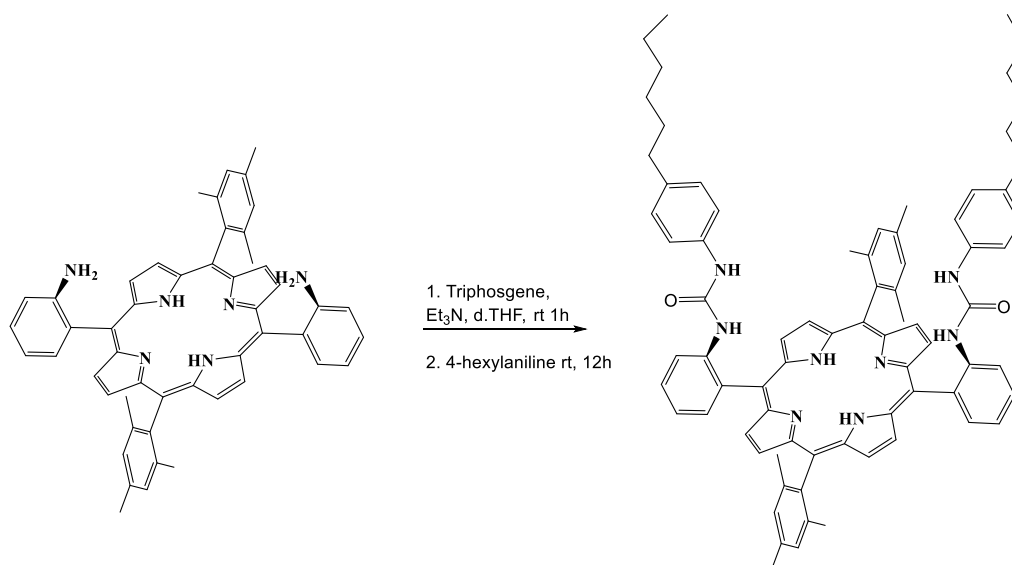
το οποίο στη συνέχεια φιλτράρεται και απομακρύνεται. Το προκύπτον διάλυμα συμπυκνώνεται και φορτώνεται σε κολώνα χρωματογραφίας SiO₂ με διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂- Εξάνιο (6:4 v/v) έως CH₂Cl₂-Αιθανόλη (99:1 v/v). Αρχικά εκλύεται το αβ ατροποϊσομερές (180mg, 0.247 mmol, 35.5 %), ενώ στο τελευταίο κλάσμα απομονώνεται το αα-ατροποϊσομερές (125mg, 0.171 mmol, 24.4%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 8.84 (d, J=4.63 Hz, 4H), 8.69 (d, J= 4.62 Hz, 4H), 7.92 (d, J= 7.39 Hz, 2H), 7.59 (t, J= 7.82 Hz, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.27 (s, 2H), 7.17 (t, J= 7.43 Hz, 2H), 7.10 (d, J= 8.15 Hz, 2H), 3.55 (s, 4H), 2.63 (s, 6H), 1.88 (s, 6H), 1.80 (s, 6H), -2.58 (s, 2H)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 8.83 (d, J=4.60 Hz, 4H), 8.68 (d, J= 4.62 Hz, 4H), 7.85 (d, J= 7.39 Hz, 2H), 7.59 (t, J= 7.82 Hz, 2H), 7.27 (s, 4H), 7.15 (t, J= 7.39 Hz, 2H), 7.11 (d, J= 8.20 Hz, 2H), 3.61 (s, 4H), 2.62 (s, 6H), 1.84 (s, 12H), -2.58 (s, 2H)

HRMS (MALDI-TOF): calcd for C₅₀H₄₄N₆: 728.94 [M]⁺, found 728.04 [M]⁺

4.3.3.1 Σύνθεση του πορφυρινικού παραγώγου 19



Σε ξηρή δίλιμη σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη των 100 ml και υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα Αργού) πραγματοποιείται διάλυση 1eq α-5-β-15-bis(2-amino-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl)porphyrin (60 mg, 0.0825 mmol) σε 60 ml dry THF και ακολουθεί προσθήκη 8eq τριεθυλαμίνης (Et₃N, 91.5 μl, 0.657mmol) και 0.67eq τριφωσγενίου (OC(OCCl₃)₂ (16.2 mg, 0.0549 mmol) με ανάδευση για 1h σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα προστίθεται 2.5 eq 4-hexylaniline (36.5 mg, 0.2058 mmol) και η ανάδευση σε θερμοκρασία συνεχίζεται για ακόμα 12ώρες. Η εξέλιξη της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας TLC

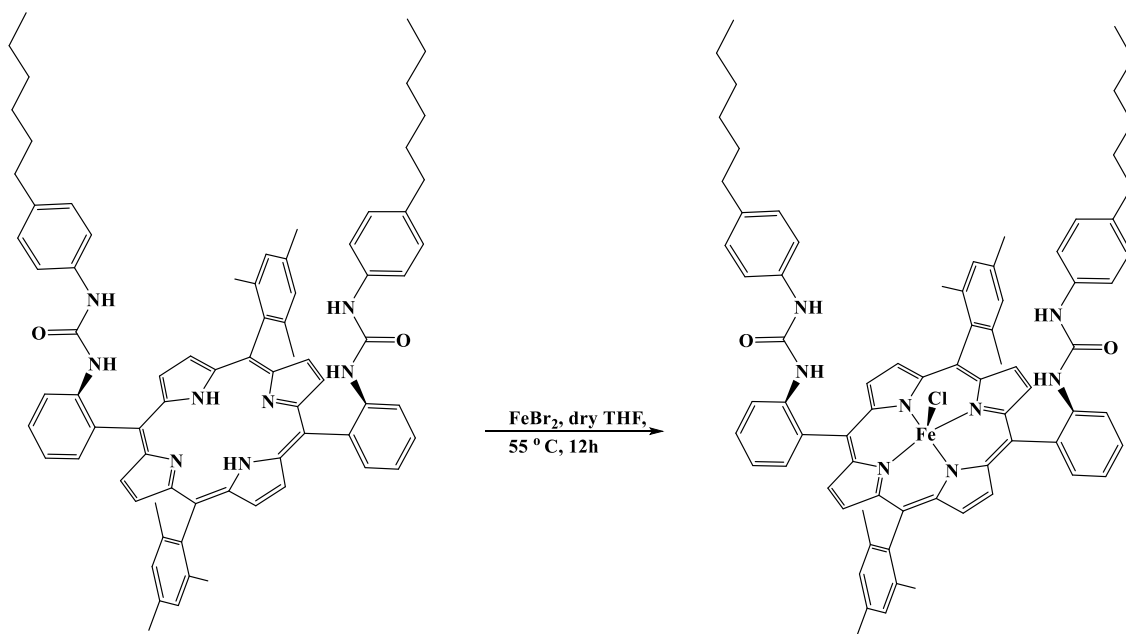
και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂. Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται συμπύκνωση τους διαλύματος της αντίδρασης υπό ελαττωμένη πίεση και ακολουθεί καθαρισμός με κολώνα χρωματογραφίας SiO₂ με διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂/Ethyl acetate (9:1 v/v) (76.4mg, 0.0673mmol, 81.6%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.76 (m, 8H), 8.51(d, J=8.36Hz, 2H), 8.07 (d, 7.42 Hz, 2H), 7.82 (m, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.27 (s, 4H), 6.57 (d, J=8.33 Hz, 4H), 6.50 (d, J=8.25Hz, 4H), 6.02 (s, 2H), 5.50 (s, 2H), 2.62 (s, 6H), 2.04 (t, J=7.48, 4H), 1.85 (s, 6H), 1.76 (s, 6H), 1.12 (m, 16H), 0.78 (t, J=7.10, 6H), -2.62 (s, 2H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.29, 139.43, 139.02, 138.25, 137.83, 137.50, 135.15, 134.60, 131.11, 129.94, 128.49, 128.04, 122.21, 120.87, 119.33, 113.85, 34.88, 31.65, 31.23, 28.77, 22.59, 21.89, 21.68, 21.54, 14.11 ppm.

HRMS (MALDI-TOF): calcd for C₇₆H₇₈N₈O₂: 1135.51 [M]⁺, found 1134.44 [M-H]⁺.

4.3.3.2 Σύνθεση της πορφωρίνης 20



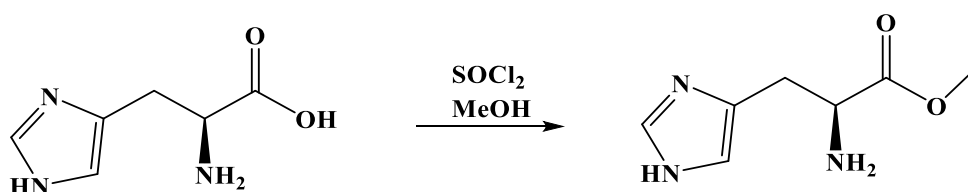
Σε φιάλη schlenk των 50 mL μεταφέρονται υπό αναερόβιες συνθήκες και ατμόσφαιρα Ar, 30 eq FeBr₂ (382 mg, 1.63 mmol), 1 eq του πορφυρινικού παραγώγου 5a (60 mg, 0.0528 mmol) και 9 mL άνυδρου και απαερωμένου THF. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 60 °C για περίπου 12 ώρες. Η εξέλιξη της αντίδρασης

παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας TLC και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂. Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και λαμβάνεται στερεό καφέ χρώματος. Στη συνέχεια, το στερεό διαλύεται σε 50 mL CH₂Cl₂ και πραγματοποιούνται εκχυλίσεις αρχικά με υδατικό διάλυμα 3N HCl (3 x 80 mL), για να εξασφαλιστεί ότι ο αζονικός υποκαταστάτης θα είναι γλώριο, και έπειτα υδατικό διάλυμα NaHCO₃ (2 x 50 mL). Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση. Τέλος, για το καθαρισμό του προϊόντος πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης (SiO₂) και διαλύτη έκλουσης CH₃Cl και CH₃Cl-Μεθανόλη (98:2 v/v). Το προϊόν συλλέγεται ως στερεό ιώδους χρώματος (35mg, 0.0294 mmol, 55.7 %).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε, mM⁻¹ cm⁻¹) = 344 (22.8), 413 (59.4), 502 (7.9), 577 (2.6)

HRMS (MALDI-TOF): _calcd for C₇₆H₇₆FeN₈O₂: 1189.32 [M]⁺, found 1188.07 [M-H]⁺.

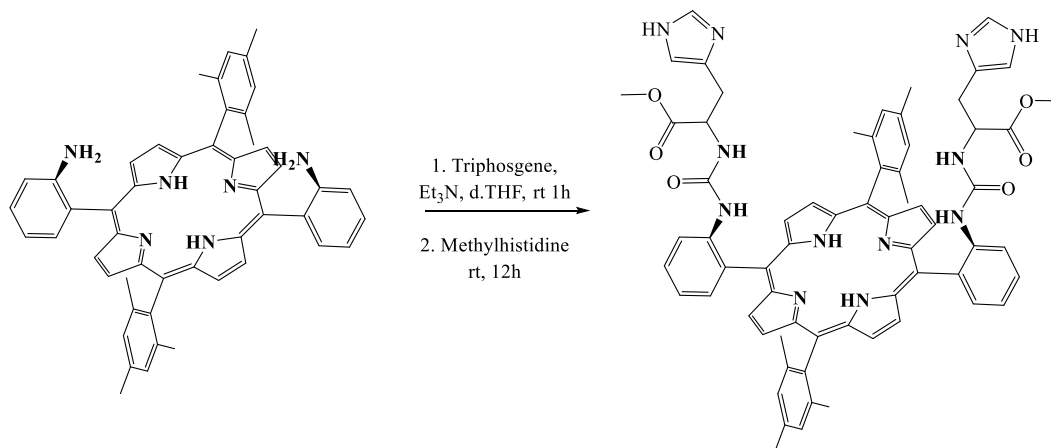
4.3.3.3 Σύνθεση του methylhistidine (παράγωγο 22)



Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL μεταφέρονται 1eq L-histidine (100mg, 0,64mmol) και 820eq μεθανόλη (21 ml, 528 mmol) υπό ανάδευση στους 0°C. Στο διάλυμα αυτό, στη συνέχεια, προστίθεται στάγδην 56eq thionyl chloride (2,62 ml, 36mmol) και η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες. Έπειτα πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύματος υπό ελαττωμένη πίεση και το προϊόν συλλέγεται ως στερεό λευκού χρώματος (81.8mg, 80.5%).

¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO): δ= 14.61 (s, 1H), 9.07 (s, 1H), 8.82 (s, 2H), 7.51 (s, 1H), 4.46 (t, J=6.9 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.28 (m, 2H) ppm.

4.3.3.4 Σύνθεση του πορφυρινικού παραγώγου 23



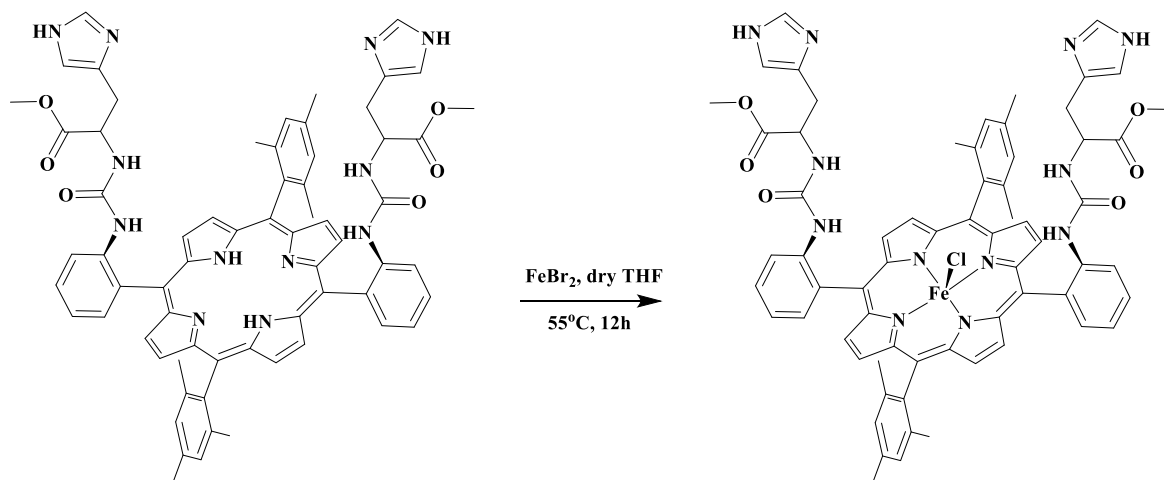
Σε φιάλη schlenk των 100 ml και υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα Αργού) πραγματοποιείται διάλυση 1eq του πορφυρινικού παραγώγου **6a** (50 mg, 0,0686 mmol) σε dry THF (51ml) και ακολουθεί προσθήκη 10eq της Et₃N (100μL, 0,686mmol) και 0.66 eq Triphosgene (OC(OCCl₃)₂, 14 mg, 0.047 mmol) με ανάδευση για 1h σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα προστίθενται 3 eq methylhistidine (50mg, 0.21 mmol) και η ανάδευση σε θερμοκρασία συνεχίζεται για ακόμα 12ώρες. Η εξέλιξη της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας TLC και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂-MeOH (95:5 v/v). Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύματος της αντίδρασης υπό ελαττωμένη πίεση και ακολουθούν εκπλύσεις με απιονισμένο H₂O (3x15ml), diethylether (2x15ml) και εξάνιο (3x15ml). Η τελική ένωση καταβυθίζεται με CHCl₃/Hexane (1:4 v/v) και λαμβάνεται ως στερεό μοβ χρώματος. (65 mg, 0,0581 mmol, 83 %)

¹H NMR (500 MHz, ((CD₃)₂SO): δ = 8.67 (m, 8H), 8.29 (d, J=8.41 Hz, 2H), 7.95 (d, J=6.66 Hz, 2H), 7.73 (m, 2H), 7.50 (s, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.34 (s, 2H), 7.22 (s, 2H), 6.39 (s, 2H), 6.08 (d, J=7.94 Hz, 2H), 4.23 (m, 2H), 3.35 (s, 6H), 2.58 (s, 6H), 2.45 (m, 2H), 2.36 (m, 2H), 1.84 (s, 6H), 1.70 (s, 6H), -2.60 (s, 2H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, ((CD₃)₂SO): δ = 52.58, 52.04, 34.66, 29.4, 21.81, 21.62, 21.51, 115.35, 116.64, 117.99, 121.62, 121.83, 128.35, 129.43, 131.26, 131.99, 132.56, 134.79, 135.37, 138.02, 138.87, 138.97, 140.33, 155.11, 172.62 ppm.

HRMS (MALDI-TOF): calcd for C₆₆H₆₂N₁₂O₆: 1119.3 [M]⁺, found 1120.18 [M+H]⁺

4.3.3.5 Σύνθεση της πορφουρίνης 24



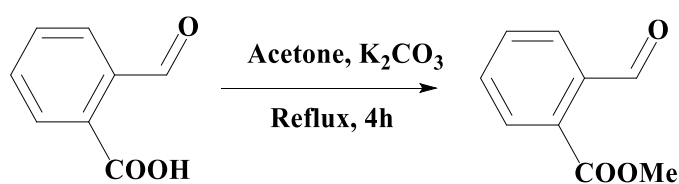
Σε φιάλη schlenk των 50 mL μεταφέρονται υπό αναερόβιες συνθήκες και ατμόσφαιρα Ar , 30 eq FeBr₂ (410 mg, 1.90 mmol) , 1 eq του πορφυρινικού παραγώγου 6a (35 mg, 0,0313 mmol) και 5 mL άνυδρου και απαερωμένου THF. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 50 °C για περίπου 12 ώρες. Η εξέλιξη της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας TLC και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂. Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και καταβύθιση του καφέ χρώματος στερεού με διάλυμα CHCl₃ (EtOH stabilized) : Hexane (1:4 v/v) (mg, mmol, %)

HRMS (MALDI-TOF): calcd for C₆₆H₆₀FeN₁₂O₆:1173.13[M]⁺, found 1171.73 [M-2H]⁺.

UV-Vis (MeOH): λ_{max} (ε, mM⁻¹ cm⁻¹): 331 (26,2), 415 (87.2), 532 (8.0), 645 (5.6)

4.4 Σύνθεση των πορφυρίνων 28 και 29

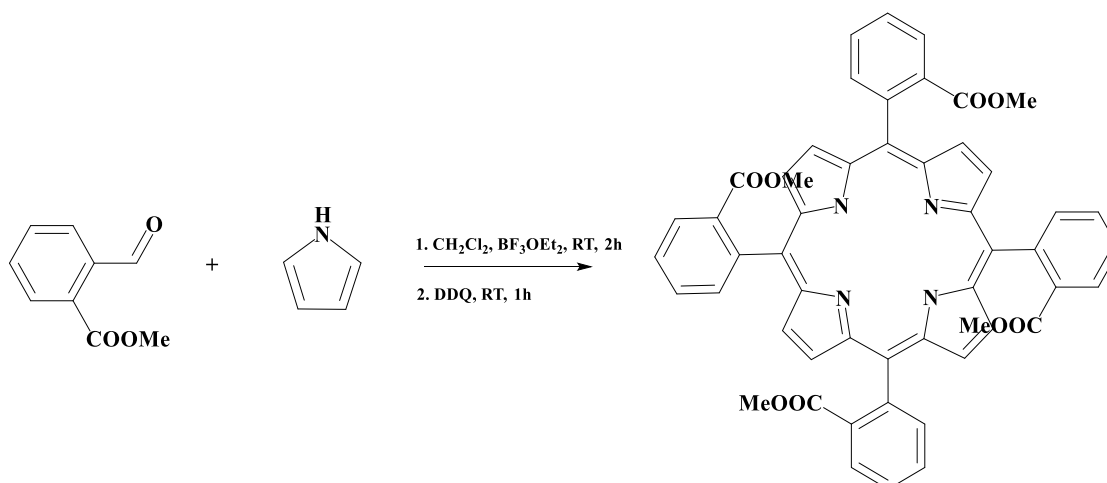
4.4.1 Σύνθεση του methyl 2-formylbenzoate (παράγωγο 26)



Σε μια δίλαιομη βιδωτή σφαιρική των 50 ml, υπό αδρανείς συνθήκες, γίνεται προσθήκη 1eq 2-carboxybenzaldehyde (1gr, 6.6mmol) και 2.5eq κονιοποιημένου K₂CO₃ (2.3gr, 16.6mmol) σε 16.6 ml dry Acetone. Στη συνέχεια προστίθεται στάγδην 1.2 eq CH₃I και το διάλυμα αναδεύεται για 4h σε συνθήκες reflux στους 55°C. Μετά το πέρας των 4h, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη υπό κενό. Ακολουθεί εκχύλιση με Diethylether (3x10ml) και υδατικό διάλυμα NaCl (2x30 ml). Στη συνέχεια, προστίθεται ξηραντικό MgSO₄ και το διάλυμα αποστάζεται υπό υψηλή πίεση. Τέλος, το προϊόν λαμβάνεται σε μορφή άχρωμου ελαίου (940 mg, 5.73mmol, 86%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.58 (s, 1H), 7.93 (m, 2H), 7.62 (m, 2H), 3.95 (s, 3H) ppm.

4.4.2 Σύνθεση της 5,10,15,20-Tetrakis(2-methoxycarbonylphenyl)-21H,23H-porphyrin (πορφυρίνη 27)



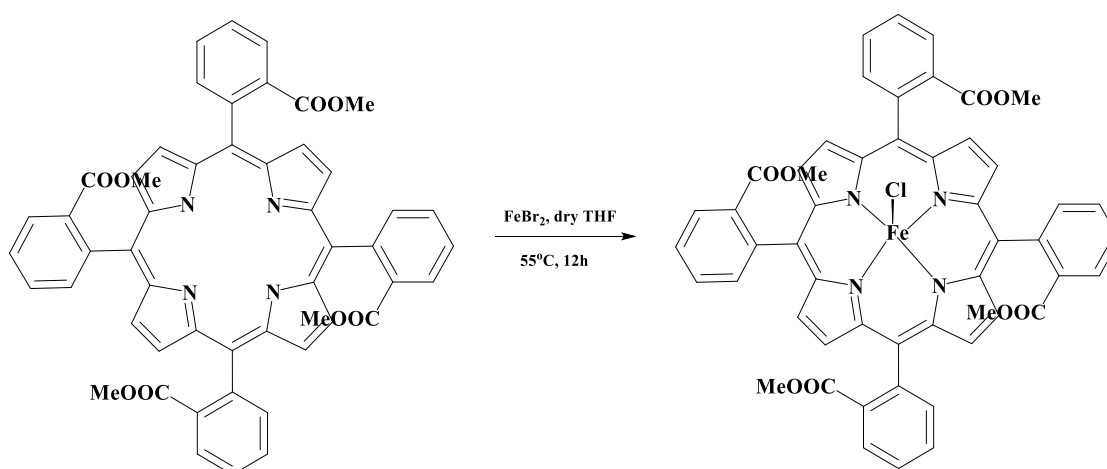
Σε ξηρή δίλαιομη σφαιρική φιάλη των 1000 ml και υπό αδρανείς συνθήκες πραγματοποιείται διάλυση 1eq methyl-2-formyl-benzoate (820mg, 5.0 mmol) και 1 eq pyrrole (0.35ml, 5.0 mmol) σε 500 mL CH₂Cl₂, στην οποία γίνεται απαέρωση υπό ροή N₂ για 15 λεπτά. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη 2.5 eq BF₃Et₂O και το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 2h. Μετά το πέρας των 2 h, προστίθεται 1eq DDQ (1130 mg, 5.0 mmol) και η ανάδευση συνεχίζεται για ακόμα μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου, όπου το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται από κόκκινο σε πράσινο. Ακολουθεί ήπια εξουδετέρωση του BF₃Et₂O με 0,5 ml triethylamine και το μίγμα μεταφέρεται σε σφαιρική όπου και συμπυκνώνεται υπό κενό. Έπειτα πραγματοποιείται φιλτράρισμα του μίγματος σε κολώνα χρωματογραφίας SiO₂ με διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂-Hexane 8:2 v/v έως και CH₂Cl₂-MeOH 99:1 v/v, όπου εκλούνται τα τέσσερα ατροποϊσομερή. Το επιθυμητό αβαβ-ατροποϊσομερές

απομονώθηκε με κολώνα χρωματογραφίας SiO₂ με διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂-Ethyl acetate 95:5 v/v.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 8.54 (s, 8H), 8.34 (m, 4H), 8.16 (m, 4H), 7.81 (m, 8H), 2.84 (s, 12H), -2.46 (s, 2H) ppm.

HRMS (MALDI-TOF): calcd for C₅₂H₃₈N₄O₈: 844.88 [M]⁺, found 845.76 [M+ H]⁺.

4.4.3 Σύνθεση της 5,10,15,20-Tetrakis(2-methoxycarbonylphenyl)-21H,23H-porphyrin-Fe chloride (πορφυρίνη 28)

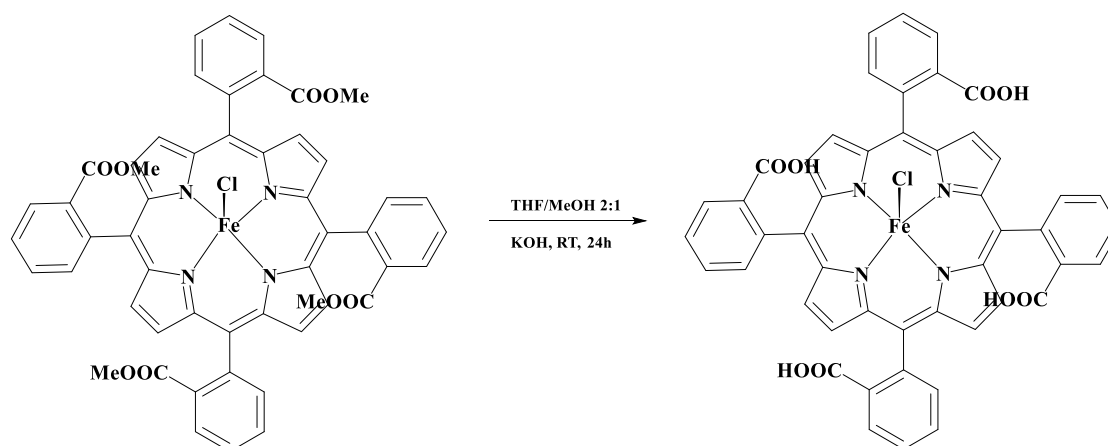


Σε φιάλη schlenk των 50 mL μεταφέρονται υπό αναερόβιες συνθήκες και ατμόσφαιρα Ar, 28 eq FeBr₂ (360 mg, 1.67 mmol), 1 eq του αβαβ ατροποϊσομερούς (50.4 mg, 0,0596 mmol) και 9 mL άνυδρου και απαερωμένου THF. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία των 55 °C για περίπου 12 ώρες. Η εξέλιξη της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας TLC και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂. Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και λαμβάνεται στερεό καφέ χρώματος. Στη συνέχεια, το στερεό διαλύεται σε 50 mL CH₂Cl₂ και πραγματοποιούνται εκχυλίσεις αρχικά με υδατικό διάλυμα 3N HCl (3 x 80 mL), για να εξασφαλιστεί ότι ο αζονικός υποκαταστάτης θα είναι γλώριο, και έπειτα υδατικό διάλυμα NaHCO₃ (2 x 50 mL). Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση. Τέλος, για το καθαρισμό του προϊόντος πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης (SiO₂) και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂-CH₃OH (99:1 v/v) και CH₂Cl₂-CH₃OH (95:5 v/v). Το προϊόν συλλέγεται ως στερεό ιώδους χρώματος (39.7 mg, 0.0424 mmol, 71,1 %).

HRMS (MALDI-TOF): calcd for $C_{52}H_{36}FeN_4O_8$: 900.73[M]⁺, found 899.72 [M-H]⁺.

UV-Vis (ACN): λ_{max} (ϵ , $mM^{-1} cm^{-1}$) = 337 (26.7), 419 (108.6), 578 (6.0), 620 (3.3)

4.4.4 Σύνθεση της 5,10,15,20-Tetrakis(2-carbonylphenyl)-21H,23H-porphyrin-Fe chloride (πορφυρίνη 29)



Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml γίνεται προσθήκη 1 eq του πορφυρινικού παραγώγου () (17.8 mg, 0.019 mmol) καθώς και 12.6 ml διαλύματος THF:MeOH 2:1 v/v. Έπειτα, προστίθενται 162eq υδατικού διαλύματος KOH (0.76M) και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Μετά το πέρας 24 ωρών, ακολουθεί απόσταξη των διαλυτών MeOH και THF. Κατόπιν, στο μίγμα προστίθενται περίπου 5 mL H₂O και στη συνέχεια διάλυμα 2N HCl έως ότου το pH του διαλύματος γίνει όξινο (pH~ 3). Ακολουθεί διήθηση του μίγματος και εκπλύσεις του ιζήματος με H₂O. Τέλος, το επιθυμητό προϊόν συλλέγεται ως μωβ στερεό (12.1mg, 0.0137 mmol, 73%).

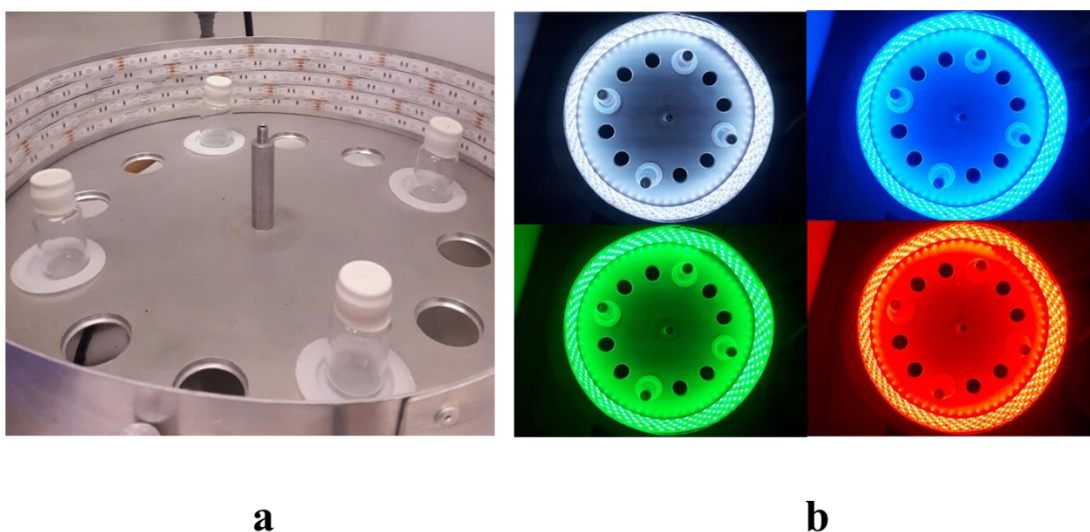
HRMS (MALDI-TOF): calcd for $C_{48}H_{28}FeN_4O_8$: 844.62 [M]⁺, found 843.64 [M-H]⁺.

UV-Vis (ACN): λ_{max} (ϵ , $mM^{-1} cm^{-1}$) = 311 (17.7), 398 (78.7), 499 (7.0), 535 (8.8)

4.5 Προετοιμασία δειγμάτων για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂

Η φωτοκαταλυτική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο των 11 mL και κάθε δείγμα σφραγίστηκε με septum. Ο διαλύτης (5 ml) ήταν ακετονιτρίλιο-H₂O 2% και στα φιαλίδια διοχετεύθηκε CO₂ για 6 λεπτά πριν ακτινοβοληθούν. Τα αέρια προϊόντα προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή TCD και στήλη μοριακού κόσκινου 5 Å (30 m έως 0.53 mm). Η διαδικασία αναγωγής μελετήθηκε σε ένα «στεφάνι» LED (με ισχύ 40W, θερμοκρασία χρώματος 6400 K και φωτεινή ροή (lumen) 3800

LM) ως πηγή φωτός με τη δυνατότητα αλλαγής χρωμάτων και αριθμών κύματος ακτινοβολίας (Εικόνα 4.1).



Εικόνα 4.1 α) Διάταξη του LED στεφανιού **β)** Διαθέσιμα χρώματα της LED ακτινοβολίας.

Κάθε δείγμα μετρήθηκε με λήψη της ποσότητας 100μL από τον άνω χώρο του φιαλιδίου και έπειτα έγχυση αυτού στον αέριο χρωματογράφο. Υπό την προϋπόθεση ότι το σύστημα βαθμονομήθηκε κατάλληλα για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση του CO, η καμπύλη βαθμονόμησης επέτρεψε τον προσδιορισμό γραμμομορίων (μmol) του παραγόμενου αερίου. Αυτό επιτεύχθηκε μετατρέποντας την περιοχή ολοκλήρωσης από τα δεδομένα GC, σε γραμμομόρια και αριθμούς κύκλου εργασιών (TONs), οι οποίοι υπολογίστηκαν με βάση τα γραμμομόρια του παραγόμενου CO έναντι των γραμμομορίων του καταλύτη ανά καταλυτικό κύκλο.

Κεφάλαιο 5 : Ανάλυση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

5.1 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού NMR

Η φασματοσκοπία Πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), είναι ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για την εξερεύνηση της μοριακής δομής, και δίνει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις αρωματικές δομές.

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός είναι μία μορφή φασματοσκοπίας απορρόφησης όπου το δείγμα ευρισκόμενο με τις προσανατολιζόμενες ιδιοπεριστροφές spin μέσα σε μαγνητικό πεδίο, απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε συχνότητες, που το χαρακτηρίζουν. Η απορρόφηση εξαρτάται από τον παρατηρούμενο πυρήνα. Ένα φάσμα NMR αποτελείται από μία πληθώρα κορυφών, η οποίες συντονίζονται σε διάφορες συχνότητες .

Η μέθοδος αρχίζει με τη λέξη Πυρηνικός γιατί βασίζεται στην ανίχνευση Πυρήνων με spin. Αυτοί έχουν περιττό ατομικό ή μαζικό αριθμό. Πυρήνες με ζυγό ατομικό και μαζικό αριθμό δεν ανιχνεύονται με αυτήν τη μέθοδο γιατί στερούνται αυτοστροφομής.

Η λήψη των φασμάτων γίνεται εντός μαγνητικού πεδίου. Ο φασματογράφος αποτελείται λοιπόν, από ένα μαγνήτη με μορφή σωληνοειδούς που περιέχει υπεραγωγίμο υλικό. Η ένταση του πεδίου προσδιορίζει και τη διακριτικότητα των φασμάτων που λαμβάνονται. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση, τόσο αυξάνεται η διακριτικότητα. Η μαγνήτιση των υπεραγωγίμων υλικών είναι μόνιμη και επιτυγχάνεται με τη διατήρησή τους σε περιβάλλον υγρού ηλίου (4 K) και υγρού αζώτου (195 K). Κάποια πηνία που υπάρχουν μέσα στο μαγνήτη έχουν ως σκοπό να διατηρήσουν την ομογενοποίηση του πεδίου. Η ομοιογένεια και η σταθερότητα του πεδίου αποτελούν βασικούς παράγοντες επιτυχή λήψη φάσματος. Αυτή εξετάζεται με την εκπομπή και λήψη μιας δεδομένης συχνότητας αναφοράς (πχ δευτερίου).

Στο κέντρο του συστήματος, που περιεγράφηκε, τοποθετείται ο αισθητήρας. Αυτός περιλαμβάνει τον απαραίτητο εξοπλισμό (συντονιζόμενα κυκλώματα) για την εκπομπή υψίσυχνων παλμών προς το δείγμα, ώστε να διεγερθούν οι παρατηρούμενοι πυρήνες και να γίνει λήψη της κυματομορφής αποδιέγερσης. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η παλμοσειρά περιλαμβάνει το πιθανό εύρος συχνοτήτων, που απαιτείται για τη διέγερση όλων των πυρήνων του παρατηρούμενου χημικού στοιχείου. Η αποδιέγερση των πυρήνων επάγει στο πηνίο παρατήρησης, ρεύμα το οποίο ενισχύεται και καταλήγει στο δέκτη , όπου και αποδιαμορφώνεται.

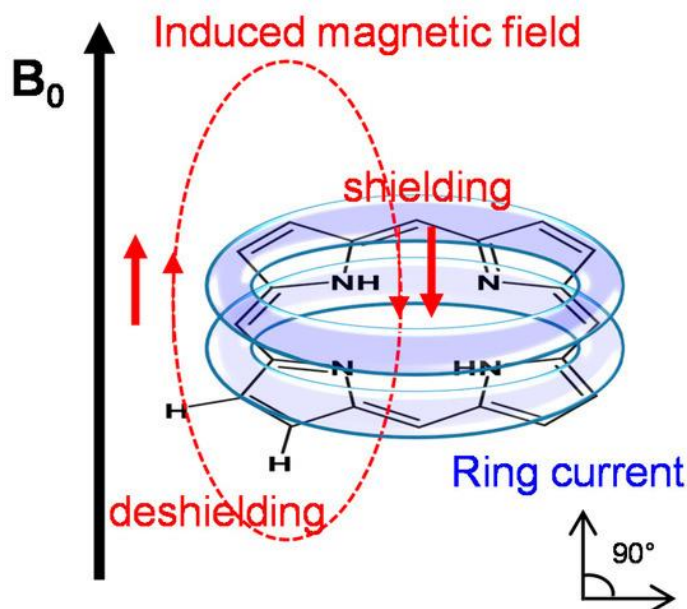
Στη συνέχεια αφού δειγματοληφθεί και ψηφιοποιηθεί, υπόκειται σε μετασχηματισμό κατά Fourier. Με τη μαθηματική αυτή επεξεργασία λαμβάνεται στο πεδίο συχνοτήτων το φασματικό περιεχόμενο του συστήματος που εξετάζεται. Τέλος, γίνεται βελτίωση του ληφθέντος φάσματος (διόρθωση φάσης, διόρθωση της βασικής γραμμής του φάσματος κλπ). Η ολοκλήρωση των κορυφών δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των πρωτονίων της εξεταζόμενης ένωσης σε φάσματα πρωτονίων. Η παρασκευή των δειγμάτων γίνεται με διάλυση τους σε δευτεριωμένο διαλύτη. Τα διαλυμένα δείγματα μεταφέρονται σε σωληνίσκο κατάλληλης διαμέτρου (πχ . 5 mm ή 10 mm) και τελικά στον αισθητήρα, όπου συνήθως περιστρέφονται με χρήση ξηρού αέρα.

Η φασματοσκοπία NMR αποτελεί μια ιδιαίτερα χρήσιμη τεχνική για τη μελέτη των πορφυρινών παραγώγων του σιδήρου καθώς παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και το χημικό περιβάλλον (αξονικός υποκαταστάτης) του μεταλλικού ιόντος του σιδήρου. Η πλήρης αποτίμηση των φασμάτων ^1H NMR των πορφυρινικών παραγώγων του σιδήρου είναι αρκετά δύσκολη καθώς το φάσμα NMR τους εμφανίζει ευρείες κορυφές.¹⁷⁷

Είναι γνωστό ότι οι πορφυρίνες διαθέτουν ένα εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα και αποτελούν αρωματικές ενώσεις. Τα αρωματικά συστήματα, γενικά, παρουσιάζουν το φαινόμενο του ρεύματος του δακτυλίου, που οφείλεται στην κίνηση των π-ηλεκτρονίων. Μάλιστα, στα πρωτονιακά φάσματα NMR των διαμαγνητικών πορφυρινών, το αρωματικό μακροκυκλικό σύστημα συμβάλει σε τεράστιο βαθμό στις χημικές μετατοπίσεις και αποτελεί ένας χαρακτηριστικός παράγοντας που διακρίνει τις πορφυρίνες από παρόμοιες μη αρωματικές δομές.

Επομένως, όταν σε ένα τέτοιο αρωματικό σύστημα υποβληθεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, η κίνηση των απεντοπισμένων π-ηλεκτρονίων (το ρεύμα δακτυλίου) δημιουργεί ένα δευτερεύον μαγνητικό πεδίο και το αποτέλεσμα είναι η ανισοτροπική επίδραση θωράκισης τόσο στα πρωτόνια εντός, όσο και στα πρωτόνια εκτός του ρεύματος δακτυλίου. Έτσι, το δεύτερο ανισοτροπικό μαγνητικό πεδίο, πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου έχει αντίθετη φορά σε σχέση με το εξωτερικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, ενώ είναι ομόρροπο στην περιφέρεια του δακτυλίου (Εικόνα 5.1). Ως αποτέλεσμα, τα πρωτόνια που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με αυτό του δακτυλίου της πορφυρίνης αποπροστατεύονται και η χημική του μετατόπιση εντοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες, σε αντίθεση με τα πρωτόνια που βρίσκονται εκατέρωθεν του δακτυλίου, τα οποία προστατεύονται και η συχνότητα

συντονισμού τους μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες. Παρατηρείται λοιπόν ότι ένα φάσμα πρωτονίου ελεύθερης βάσης της πορφυρίνης εκτείνεται σε μια περιοχή από 9-10 ppm έως και περίπου -2 ppm.^{178,179}



Εικόνα 5.1 Σχέδιο του ρεύματος δακτυλίου πορφυρίνης.

Όσον αφορά τις σίδηρο-πορφυρίνες, το μεγάλο εύρος των κορυφών αποδίδεται στην παραμαγνητική φύση του σιδήρου (εκτός του Fe^{II} , $S=1/2$). Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια του Fe^{III} αλληλοεπιδρούν με τους πυρήνες των πρωτονίων και ο τρόπος της αλληλεπίδρασης που αναπτύσσεται (μέσω δεσμών ή και μέσω χώρου) επηρεάζει τη χημική μετατόπιση των πρωτονίων. Οι αλληλεπιδράσεις μέσω δεσμών (contact contribution) παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά του μετάλλου, ενώ οι αλληλεπιδράσεις μέσω χώρου (dipolar contribution) παρέχουν πληροφορίες που αφορούν τον αριθμό συναρμογής του μεταλλικού κέντρου και τη διαμόρφωση του μορίου στο χώρο.

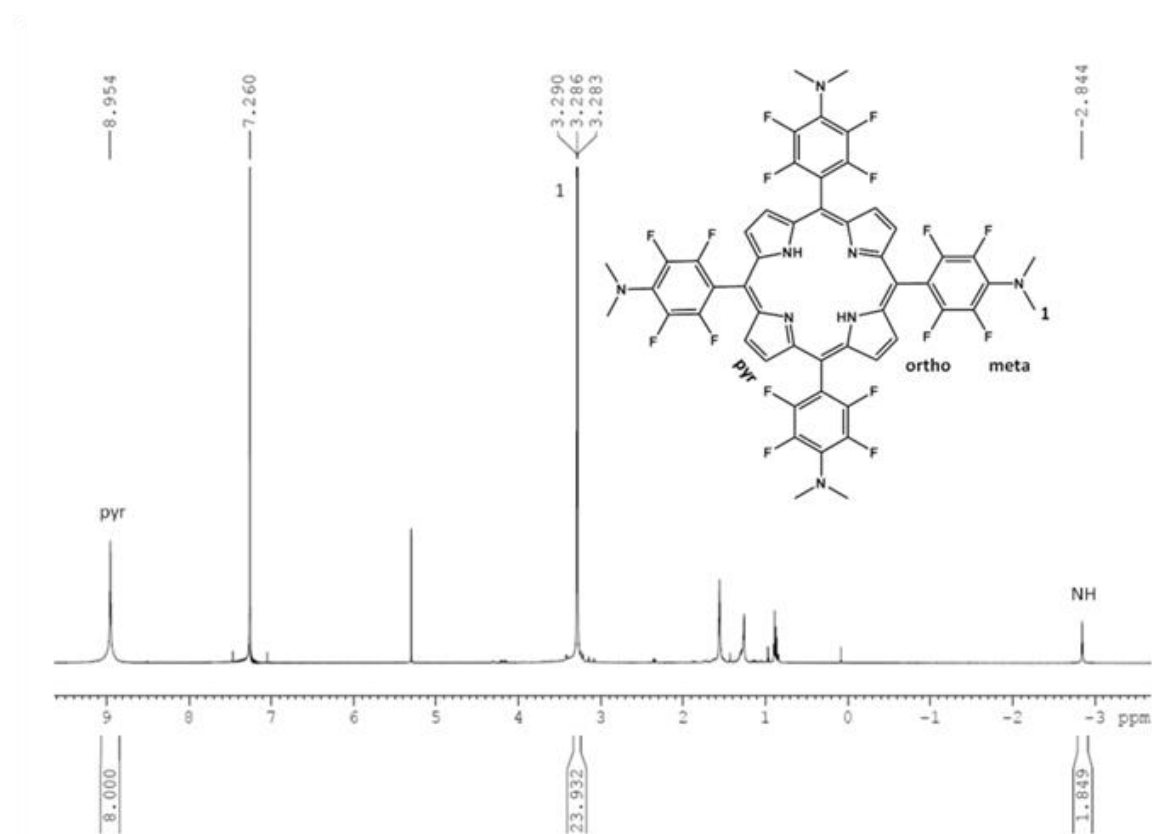
Το σήμα των πυρρολικών πρωτονίων του σιδήρου είναι χαρακτηριστικό και εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του σιδήρου, καθώς και από το συνολικό spin του. Οι πορφυρίνες του Fe^{III} μπορεί να είναι χαμηλού, ενδιάμεσου ή υψηλού spin ανάλογα με τον τρόπο που κατανέμονται τα ηλεκτρόνια στα d τροχιακά του. Στην περίπτωση σιδηροπορφυρινών χαμηλού spin, ο σίδηρος Fe^{III} διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο με συνολικό spin $S=1/2$ και η συχνότητα συντονισμού των πυρρολικών πρωτονίων του πορφυρινικού δακτυλίου παρατηρείται περίπου στα -20 ppm. Αντιθέτως, οι σιδηροπορφυρίνες

υψηλού spin εμφανίζουν συνολικό spin $S=5/2$ καθώς ο σίδηρος Fe^{III} διαθέτει πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια και η συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων των πυρρολίων βρίσκεται περίπου στα 80 ppm.^{180,181}

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία 1H , ^{13}C , ^{19}F NMR για την ταυτοποίηση των συντιθέμενων ενώσεων. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένα από τα φάσματα 1H και ^{19}F NMR των ενώσεων που παρασκευάστηκαν. Για την πλήρη αποτίμηση όλων των κορυφών των πιο σύνθετων ενώσεων πραγματοποιήθηκαν εξίσου πειράματα δύο διαστάσεων (COSY, HSQC, HMBC). Οι τελικές σιδηρο-πορφυρίνες δεν ήταν δυνατό να ταυτοποιηθούν λόγω της παραμαγνητικής φύσης τους, σε αντίθεση με τις αντίστοιχες ελεύθερες βάσεις τους, τα πρωτονιακά φάσματα των οποίων επιβεβαιώνουν την επιτυχή σύνθεσή τους.

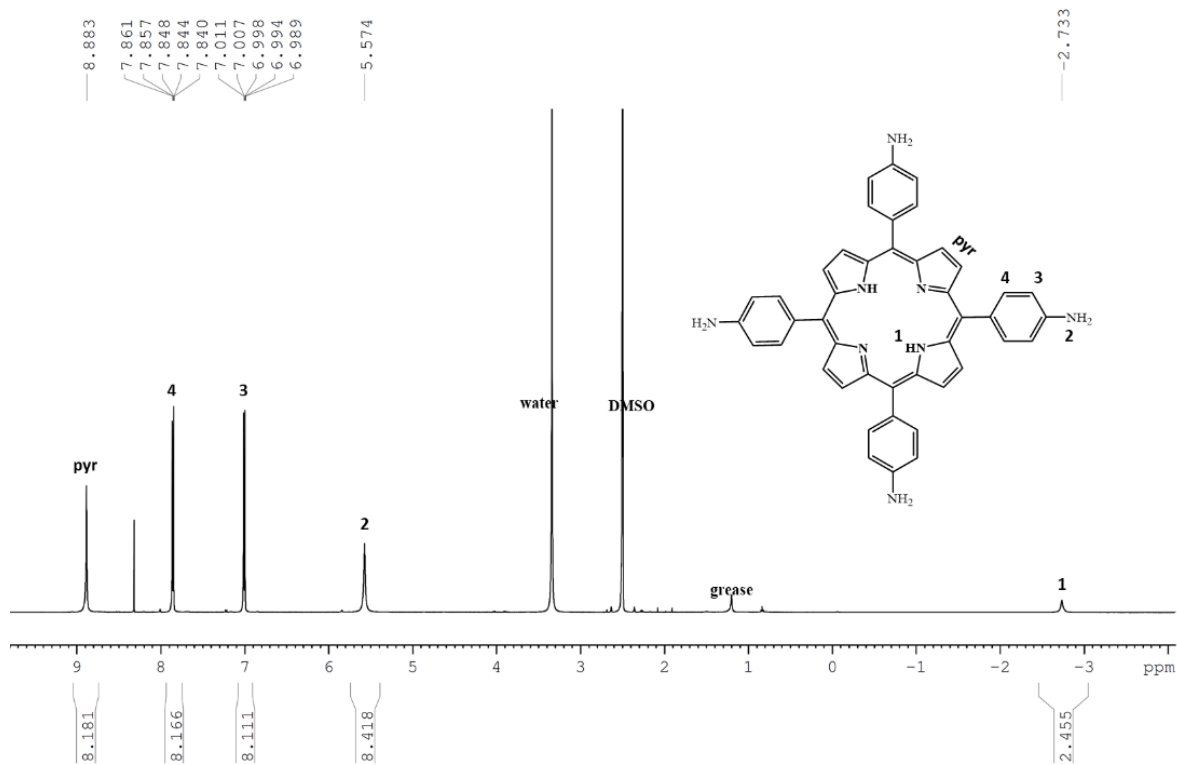
Διαμαγνητικά φάσματα 1H NMR

Το φάσμα 1H NMR της ένωσης 5,10,15,20-Tetrakis-pentafluorophenyl-porphyrin όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5.2** εμφανίζει μια ευρεία κορυφή στα 8.93 ppm, η οποία αποδίδεται στη συχνότητα συντονισμού των πυρρολικών πρωτονίων του πορφυρινικού δακτυλίου και μια χαρακτηριστική κορυφή στα -2.92 ppm, η οποία αντιστοιχεί στη συχνότητα συντονισμού των εσωτερικών πρωτονίων του δακτυλίου. Στο φάσμα 1H NMR της TF_4DMAP (Εικόνα 5.2) εμφανίζονται οι ίδιες κορυφές στα ίδια περίπου ppm, ωστόσο παρατηρείται μια επιπλέον κορυφή στα 3.27 ppm, η οποία αποδίδεται στη συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων των μεθυλίων της ομάδας $-NMe_2$. Επιπλέον, από τα φάσματα ^{19}F NMR των ενώσεων 5,10,15,20-Tetrakis-pentafluorophenyl-porphyrin (**Σχήμα S5**, Παράρτημα) και της TF_4DMAP (**Σχήμα S7**, Παράρτημα) διαπιστώθηκε η επιτυχής αντικατάσταση των τεσσάρων *para* φθορίων των φαινυλίων της πορφυρίνης με την $-NMe_2$ ομάδα.

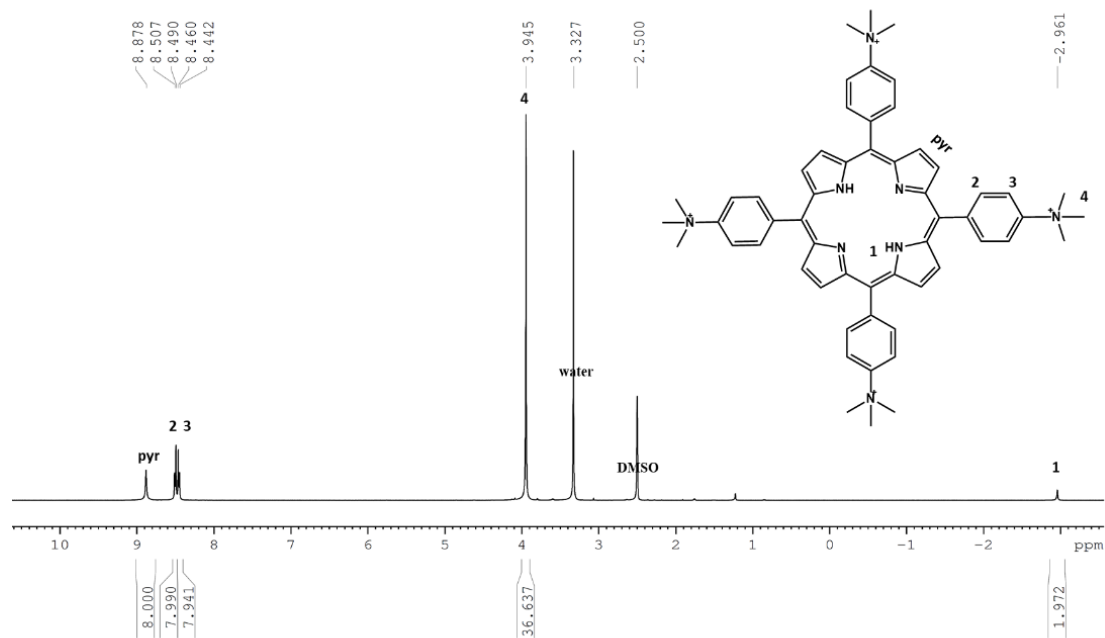


Εικόνα 5.2 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) της TF₄DMAP (πορφυρίνη 10).

Στο φάσμα ^1H NMR (Εικόνα 5.3) της **πορφυρίνης 3** παρατηρείται μια κορυφή στα 8.88 ppm, η οποία αποδίδεται στη συχνότητα συντονισμού των πυρρολικών πρωτονίων του πορφυρινικού δακτυλίου και μια χαρακτηριστική κορυφή στα -2.73 ppm, η οποία αντιστοιχεί στη συχνότητα συντονισμού των εσωτερικών πρωτονίων πυρρολίου του δακτυλίου. Επίσης παρατηρείται η κορυφή στα 5.57 ppm, που αποδίδεται στη συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων των άμινο ομάδων (-NH₂) της πορφυρίνης. Αντιθέτως, όπως παρουσιάζεται στο φάσμα ^1H NMR της **πορφυρίνης 4** (εικόνα 5.4) η κορυφή αυτή έχει εξαφανιστεί, όπως ήταν αναμενόμενο, ενώ έχει εμφανιστεί μία επιπλέον κορυφή στα 3.94ppm, που αποδίδεται στη συχνότητα συντονισμού των 36 πρωτονίων των μεθυλομάδων (-NMe₃).



Εικόνα 5.3 Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO) της 5,10,15,20-tetra(4-aminophenyl)porphyrin (**3**)



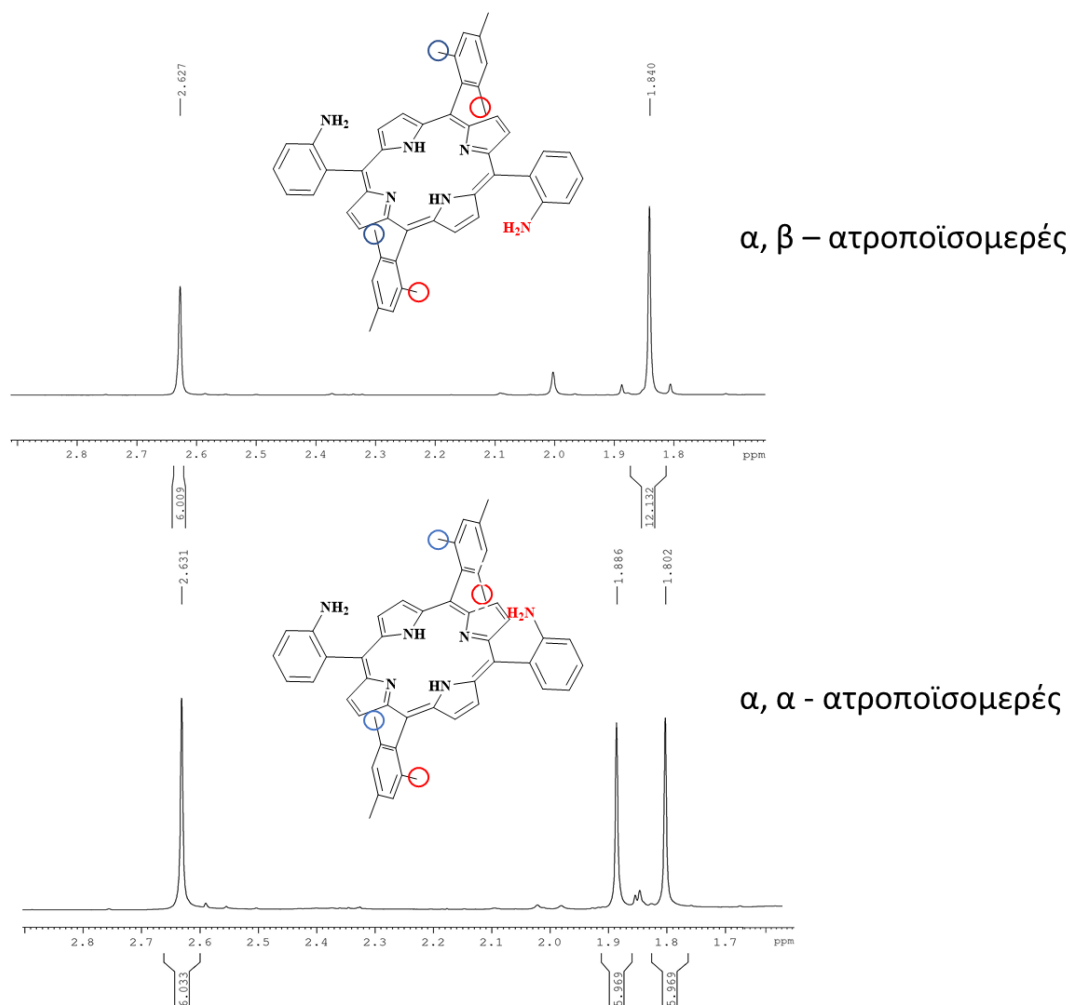
Εικόνα 5.4 Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO) της tetra(N,N,N-trimethyl-4-anilinium)porphyrin (**4**).

Διάκριση των ατροποϊσομερών μέσω της φασματοσκοπίας NMR.

Όπως έχει αναφερθεί ήδη στις ενότητες 3.3. και 3.4, κατά τη σύνθεση κάποιων των πορφυρινικών παραγώγων που διαθέτουν λειτουργικές ομάδες στην *όρθο* θέση του φαινυλίου, όπως τα **17** και **27**, προκύπτουν δύο και τέσσερα ατροποϊσομερή αντίστοιχα. Μέσω της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ είναι δυνατή η διάκριση αυτών και των παραγώγων τους.

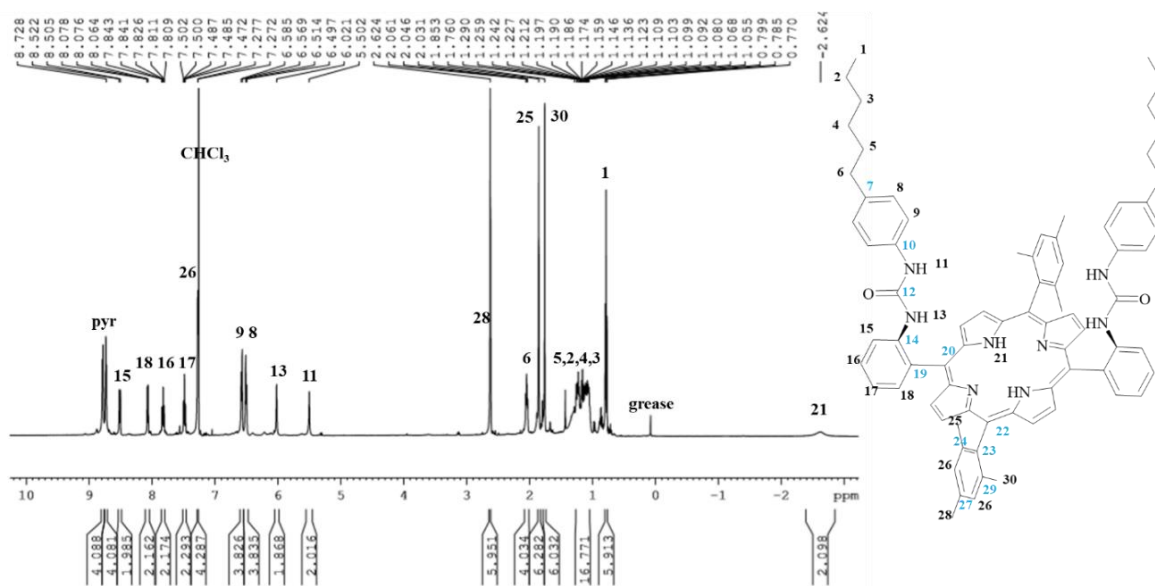
Στην περίπτωση της πορφυρίνης 17, η παρουσία των ομάδων μεθυλίου στις δύο μεσίτυλο- ομάδες καθιστούν δυνατό το διαχωρισμό των ατροποϊσομερών. Παρατηρείται ότι τα $^1\text{H-NMR}$ φάσματα αυτών των δύο είναι σχεδόν όμοια, με μοναδική διαφορά στη χημική μετατόπιση των *όρθο* μεθυλίων της μεσίτυλο-ομάδας.

Όπως παρουσιάζεται και στην **εικόνα 5.5** το NMR φάσμα του α , β ατροποϊσομερούς της **πορφυρίνης 17** εμφανίζει μια απλή κορυφή που αντιστοιχεί σε 12 πρωτόνια, ενώ το αντίστοιχο του α , α εμφανίζει δυο απλές κορυφές κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχεί σε έξι πρωτόνια. Στην περίπτωση του α , α ατροποϊσομερούς, οι δυο μεθυλομάδες που βρίσκονται στην ίδια πλευρά του πορφυρινικού δακτυλίου με τις αμινο-ομάδες (μπλε κύκλοι), επηρεάζονται από την παρουσία αυτών, με αποτέλεσμα να διαθέτουν διαφορετικό χημικό περιβάλλον από τις αντίστοιχες μεθυλικές ομάδες που βρίσκονται στην αντίθετη πλευρά (κόκκινοι κύκλοι).

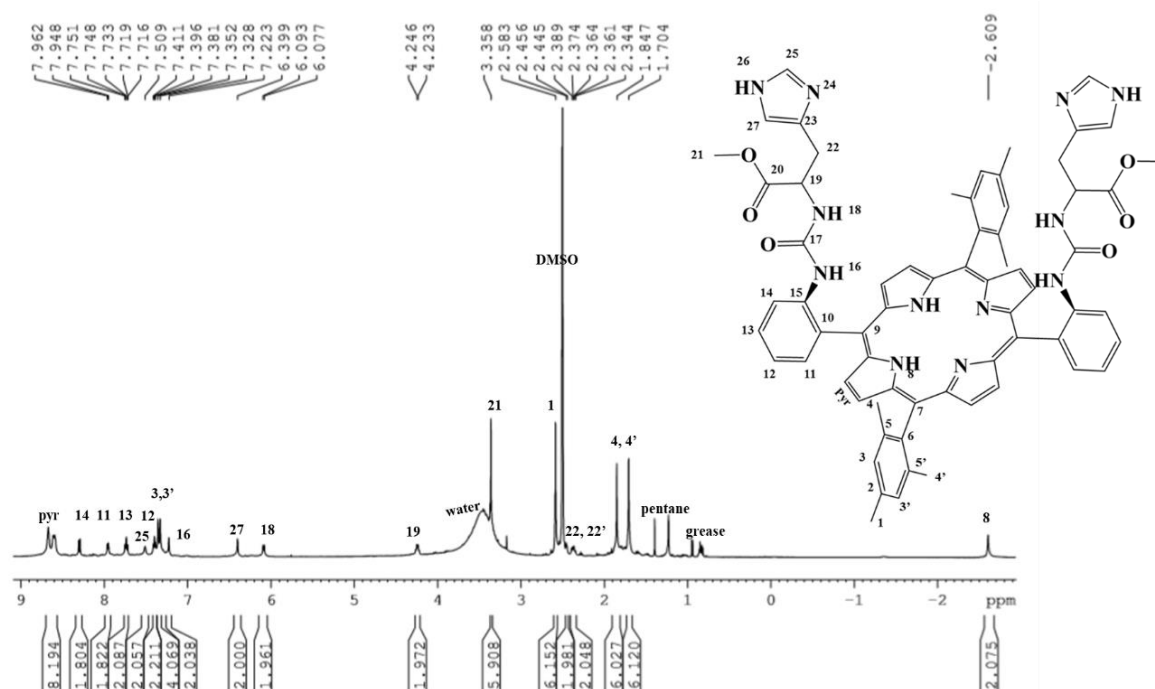


Εικόνα 5. 5 Φάσματα ^1H NMR της αλειφατικής περιοχής των δυο ατροποϊσομερών της πορφυρίνης 17 .

Γι' αυτό το λόγο, διαφοροποιούνται οι δυο ομάδες των όρθο- μεθυλίων εμφανίζοντας κατ' επέκταση δυο διαφορετικές κορυφές όσον αφορά τα πρωτόνια τους στα 1.86 και 1.80 ppm. Αντίθετα, στο α, β ατροποϊσομερές, τα πρωτόνια κάθε όρθο- μεθυλομάδας διαθέτουν σε κοντινή απόσταση μία άμινο- ομάδα. Έτσι, έχοντας όλα παρόμοιο χημικό περιβάλλον, θεωρούνται ισοδύναμα και τα συγκεκριμένα πρωτόνια αποτυπώνονται ως μία απλή κορυφή στα 1.84 ppm. Σε ό,τι αφορά τις υπόλοιπες χημικές μετατοπίσεις κάθε πρωτονίου, τα δυο ατροποϊσομερή είναι σχεδόν πανομοιότυπα. (Σχήμα S11 και S13 , Παράρτημα).



Εικόνα 5.6 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) πορφυρίνης 19



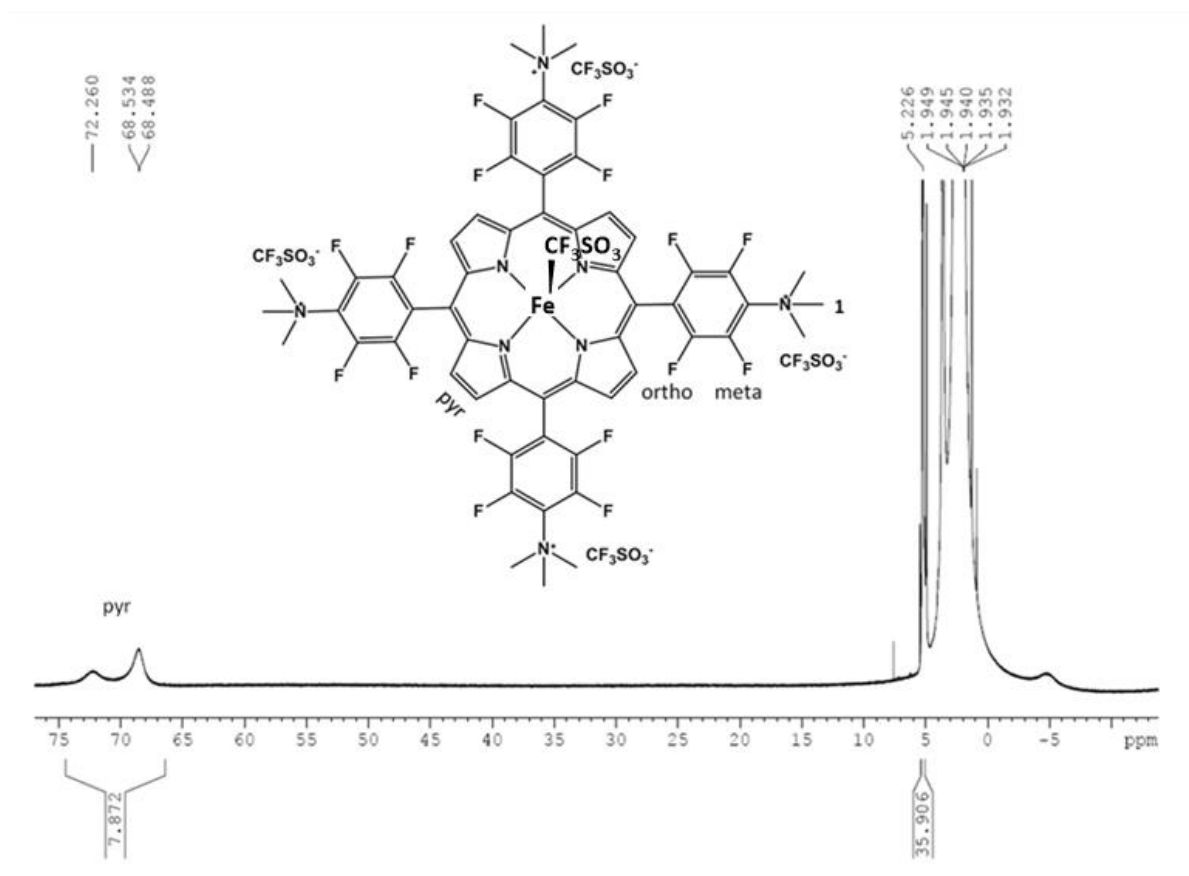
Εικόνα 5.7 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) πορφυρίνης 23

Στις εικόνες 5.6 και 5.7 παρουσιάζονται τα ^1H NMR φάσματα των πορφυρινών 19 και 23, όπου έχει γίνει πλήρη αποτίμηση των πρωτονίων. Καίριας σημασία κορυφές αποτέλεσαν οι 11 και 13 στα 5.50 και 6.02 ppm αντίστοιχα στην εικόνα 5.6 και οι κορυφές 16 και 18 στην εικόνα 5.7 στα 7.22 και 6.08 ppm αντίστοιχα, που αποδίδονται στη συχνότητα συντονισμού

των πρωτονίων του δεσμού ουρίας που έχει δημιουργηθεί. Εκτός από τις κορυφές αυτές, η παρουσία κορυφών (**εικόνα 5.6**) για τα πρωτόνια 1 έως 9 της που αντιστοιχούν στα πρωτόνια της 4-hexylaniline (**18**), επιβεβαιώνουν πλήρως την ταυτότητα της συντιθέμενης πορφυρίνης. Ομοίως ισχύει και για τις κορυφές 19-27 που αποδίδονται στη συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων της Methyl-histidine (**22**) (**εικόνα 5.7**). Αυτό δε θα μπορούσε να επιτευχθεί χωρίς τα διδιάστατα φάσματα COSY, HSQC, HMBC, βάσει των οποίων προσδιορίστηκαν τόσο οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων, αλλά και των ανθράκων των συγκεκριμένων πορφυρινών.

Παραμαγνητικά φάσματα ^1H NMR

Τα φάσματα ^1H NMR που λήφθηκαν για τη συντιθέμενη σιδηροπορφυρίνη $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{TMAP})](\text{Cl})_5$ (**πορφυρίνη 12**) παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5.8**. Μέσω της φασματοσκοπίας ^1H NMR επιβεβαιώθηκε η επιτυχής συναρμογή του σιδήρου στον πορφυρινικό δακτύλιο της ελεύθερης βάσης, ενώ προσδιορίστηκε η οξειδωτική κατάσταση, το συνολικό σπιν καθώς και ο αριθμός συναρμογής του σιδήρου. Βλέπουμε ότι στις περισσότερες σιδηροπορφυρίνες το μεταλλικό ιόν του σιδήρου βρίσκεται σε +3 οξειδωτική κατάσταση, έχει συνολικό σπιν $S=5/2$ και είναι πεντασυναρμοσμένος. Η διαπίστωση αυτή, προέκυψε από την περιοχή των ppm, στην οποία εμφανίζεται η συχνότητα συντονισμού των πυρρολικών πρωτονίων του πορφυρινικού δακτυλίου. Πιο συγκεκριμένα, η σιδηροπορφυρίνη εμφανίζει κορυφές περίπου στα 75 με 80 ppm, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για σιδηροπορφυρίνες, όπου ο σίδηρος του πορφυρινικού δακτυλίου είναι υψηλού σπιν, σε +3 οξειδωτική κατάσταση και είναι πεντασυναρμοσμένος. Ομοίως συμβαίνει και στα υπόλοιπα παραμαγνητικά φάσματα των σιδηροπορφυρινών, κάποια από τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα.



Εικόνα 5.8 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN) της $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{TMAP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_5$ (πορφυρίνη 12)

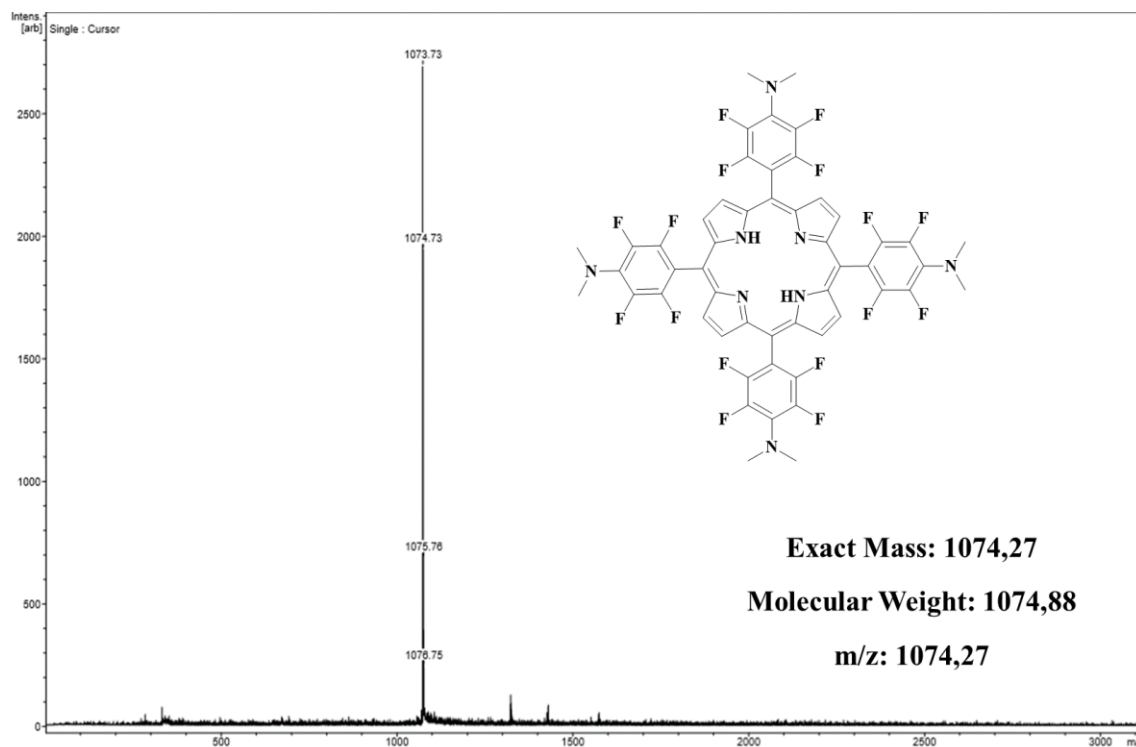
5.2 Ιοντισμός Εκρόφησης Υποβοηθημένος Από Μήτρα (MALDI)

Η τεχνική MALDI (matrix assisted laser ionization) είναι μια τεχνική ιοντισμού, που παρέχει δυνατότητα συλλογής πληροφοριών ως προς το μοριακό βάρος οργανικών και ανόργανων ενώσεων των οποίων οι μοριακές μάζες κυμαίνονται από μερικές εκατοντάδες έως αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες Dalton (Da) μέσω ιοντισμού αποφεύγοντας την αποικοδόμηση τους. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή διακρίνεται για τη μεγάλη ταχύτητα και ακρίβεια. Συνήθως, η τεχνική MALDI χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με φασματοόμετρο μάζας χρόνου πτήσεως (TOF). Στη τεχνική MALDI, μια χαμηλή συγκέντρωση του αναλύτη, διασπαρμένου ομοιόμορφα σε μια στερεά ή υγρή μήτρα, τοποθετείται στο άκρο ενός ανοξειδωτού σύρματος ή πάνω σε μεταλλική πλάκα. Στη συνέχεια, η πλάκα τοποθετείται σε θάλαμο κενού και εστιάζεται πάνω στο δείγμα μια δέσμη λέιζερ. Η μήτρα του δείγματος στη MALDI πρέπει να απορροφά έντονα την ακτινοβολία λέιζερ.

Η μήτρα εξατμίζεται στην αέρια φάση, μεταφέροντας μαζί της και τον αναλύτη. Ο μεγάλος λόγος μήτρας/δείγματος αποτρέπει την αλληλεπίδραση των μορίων του αναλύτη και

παρέχει πρωτιωμένα ή ιοντισμένα μόρια, τα οποία μεταφέρουν φορτία στον αναλύτη. Λίγο μετά την εξάπλωση των ιόντων μέσα στην πηγή, εφαρμόζεται ένας παλμός δυναμικού στην πίσω πλάκα, ο οποίος ωθεί τα ιόντα προς το φασματόμετρο. Αυτά ταξιδεύουν μέσω ενός σωλήνα και ανάλογα με την μάζα τους, φτάνουν στον ανιχνευτή σε διαφορετικούς χρόνους. Ο χρόνος πτήσης είναι η μέτρηση της μάζας του δείγματος, με τα ελαφρότερα σωματίδια να φθάνουν στον ανιχνευτή νωρίτερα σε σχέση με τα βαρύτερα.^{182,183}

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, η τεχνική MALDI χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των συντιθέμενων ενώσεων. Ενδεικτικά, παρακάτω (εικόνα 5.9) παρατίθεται το φάσμα μάζας της ένωσης όπου παρατηρείται η κορυφή που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν του επιθυμητού προϊόντος (m/z για $C_{52}H_{34}F_{16}N_8$: υπολογισμένο 1074,27, βρέθηκε 1073,73). Τα φάσματα μάζας λήφθηκαν για το μεγαλύτερο μέρος των ενώσεων και παρατίθενται στο Παράρτημα.



Εικόνα 5. 9 Φάσμα μάζας της ένωσης TF4DMAP (πορφυρίνη 10).

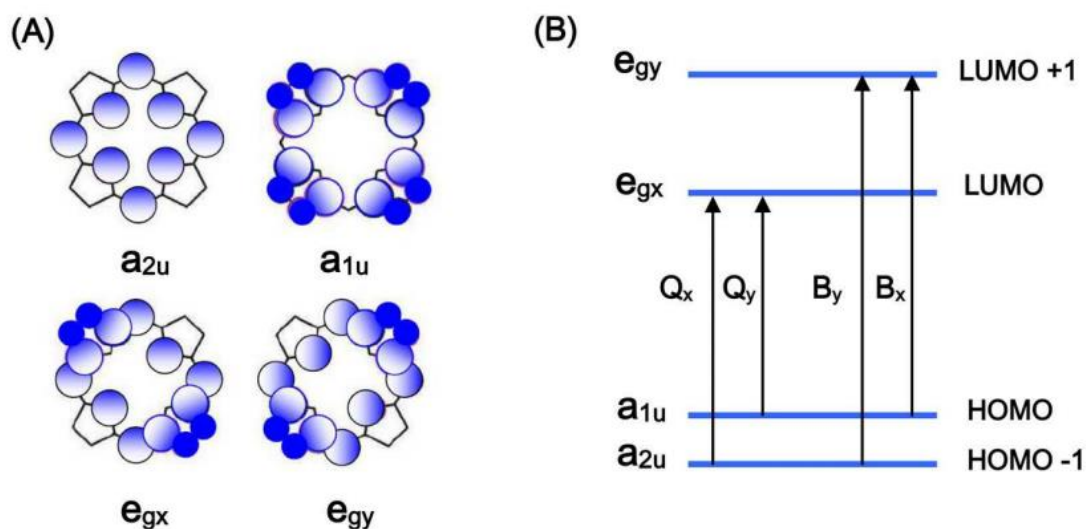
5.3 Φασματοσκοπία UV-Vis

Ένα από τα πιο συναρπαστικά χαρακτηριστικά που διαθέτουν οι πορφυρίνες, είναι η ένταση και το χρώμα τους, κάτι το οποίο οφείλεται στο συζευγμένο σύστημα π-ηλεκτρονίων. Επίσης, τα χαρακτηριστικά φάσματα UV-Vis αποτελούνται από δυο διακριτές περιοχές: το

εγγύς υπεριώδες και η ορατή περιοχή . Μάλιστα, ανάλογα τη συζυγία και τη συμμετρία της εκάστοτε πορφυρίνης, αλλάζει αντίστοιχα και το φάσμα απορρόφησης UV-Vis. ¹⁸⁴

Η απορρόφηση τους είναι ιδιαίτερα ασθενής στην ορατή περιοχή, όπου εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές Q ταινίες. Η πιο έντονη απορρόφηση παρατηρείται στην περιοχή κοντά στο υπεριώδες και αποδίδεται στην ταινία Soret ή B. Η ενέργεια, η ένταση και το δονητικό μοτίβο της ζώνης Q επηρεάζεται κυρίως από το κεντρικό μέταλλο της πορφυρίνης. Για παράδειγμα, όταν η πορφυρίνη δεν διαθέτει μεταλλικό κέντρο (ελεύθερη βάση), η παρουσία των δύο ατόμων υδρογόνου στο κέντρο, προκαλεί την απώλεια της τετραγωνικής συμμετρίας και κατ' επέκταση τη διάσπαση των ζωνών Q. ¹⁸⁵ Το φάσμα απορρόφησης των πορφυρινών μελετήθηκε βάσει του μοντέλου των «τεσσάρων τροχιακών» που εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1959 από τον Martin Gouterman και αφορούσε τα δυο υψηλότερα (HOMO) κατειλημμένα π τροχιακά και τα δυο χαμηλότερα π* μη κατειλημμένα τροχιακά (LUMO). Σύμφωνα με αυτήν τη θεωρία, όπως φαίνεται στο σχήμα στην **εικόνα 5.10** οι ζώνες απορρόφησης της πορφυρίνης προκύπτουν από μεταβάσεις μεταξύ δύο HOMO και δύο LUMOs, και είναι χαρακτηριστικές του εκάστοτε μεταλλικού κέντρου και των υποκαταστατών πάνω στον δακτύλιο, που επηρεάζουν τις σχετικές ενέργειες αυτών των μεταβάσεων.

Τα HOMO έχουν υπολογιστεί ως τροχιακά a_{1u} και a_{2u} , ενώ τα LUMO υπολογίστηκαν ως σύνολο εκφυλισμένων eg τροχιακών. Οι μεταβάσεις μεταξύ αυτών των τροχιακών οδήγησαν σε δύο διεγερμένες καταστάσεις. Η τροχιακή ανάμιξη διαχωρίζει αυτές τις δύο καταστάσεις σε ενέργεια, προσδίδοντας μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση με μεγαλύτερη ισχύ ταλαντωτού (μέτρο έντασης φασματικής ζώνης), δημιουργώντας τη ζώνη Soret και μια χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση με λιγότερη ισχύ ταλαντωτού, δημιουργώντας τις ζώνες Q.

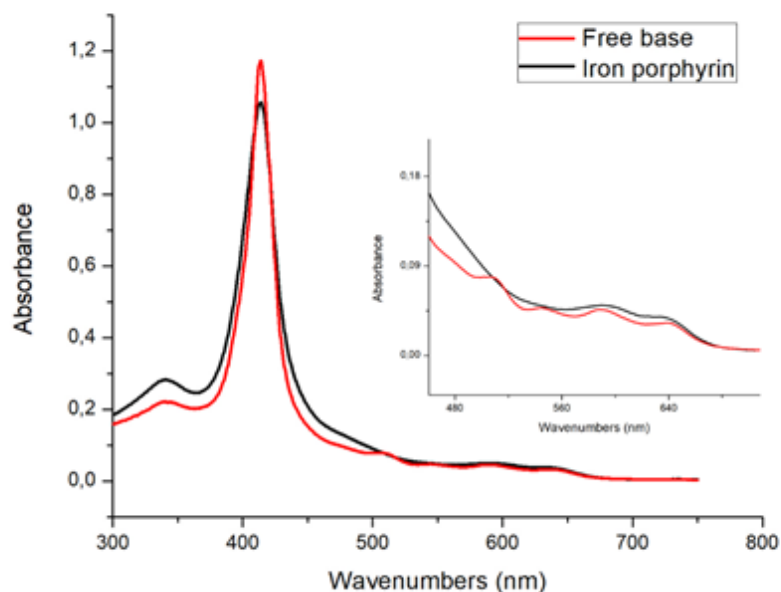


Εικόνα 5. 10 HOMO και LUMO πορφυρίνης. (A) Αναπαράσταση των τεσσάρων τροχιακών Gouterman σε πορφυρίνες. (B) Σχέδιο των ενεργειακών επιπέδων των τεσσάρων τροχιακών του Gouterman.

Το φάσμα ηλεκτρονικής απορρόφησης μιας τυπικής πορφυρίνης (Εικ.) αποτελείται επομένως από δύο διαφορετικές περιοχές. Το πρώτο περιλαμβάνει τη μετάβαση από την θεμελιώδη κατάσταση στη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση ($S_0 \rightarrow S_2$), δηλαδή $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$ μετάβαση, και η αντίστοιχη ζώνη είναι η Soret ή B. Το εύρος απορρόφησης κυμαίνεται μεταξύ 380-500 nm ανάλογα με το αν η πορφυρίνη είναι β - ή meso-υποκατεστημένη. Η δεύτερη περιοχή αποτελείται από μια ασθενής μετάβαση στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση ($S_0 \rightarrow S_1$), δηλαδή μετάβαση $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$, στην περιοχή μεταξύ 500-750 nm, που αντιστοιχεί στις ταινίες Q.¹⁸⁶

Σε γενικές γραμμές, στην περίπτωση των μεταλλοπορφυρινών, το κεντρικό τμήμα του δακτυλίου καταλαμβάνεται από ένα μεταλλικό ιόν συνδεδεμένο με δακτύλιο πυρρολίου. Το μέταλλο δέχεται τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων των ατόμων N των δακτυλίων πυρρολίου, ενώ τα ηλεκτρόνια του μεταλλικού ιόντος δίνονται στο μόριο της πορφυρίνης, σχηματίζοντας απεντοπισμένους p δεσμούς, οι οποίοι επιτρέπουν την εύκολη ροή ηλεκτρονίων εντός του συστήματος. Ωστόσο, στην περίπτωση των μεταλλωμένων πορφυρινών, η συμμετρία του μορίου αλλάζει από D_{2h} σε D_{4h} με αποτέλεσμα να παρατηρείται εκφυλισμός των τεσσάρων ταινιών σε δύο εξαιτίας μιας πιο συμμετρικής ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης. Έτσι, ο αριθμός των ταινιών Q μειώνεται, ενώ η Soret ταινία μετατοπίζεται σε μικρότερα ή μεγαλύτερα μήκη κύματος ανάλογα τη φύση του μετάλλου (**Εικόνα 5.11**) Για παράδειγμα, για πορφυρίνες Co, Ni και Cu, οι απεντοπισμένοι p δεσμοί μειώνουν τη μέση πυκνότητα ηλεκτρονίων των

μεταλλοπορφυρινών, κάτι που αυξάνει την διαθέσιμη ενέργεια για μετάβαση ηλεκτρονίων και έχει ως αποτέλεσμα, μια μετατόπιση προς χαμηλότερα μήκη κύματος στις ταινίες Soret. Ωστόσο, στις πορφυρίνες Mn (II) και Zn (II), οι p δεσμοί αυξάνουν τον μέσο όρο της πυκνότητας των ηλεκτρονίων της πορφυρίνης, μειώνοντας έτσι τη διαθέσιμη ενέργεια μετάβασης ηλεκτρονίων, που οδηγεί σε μια μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος στην ταινία Soret.¹⁸⁷



Εικόνα 5. 11 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis μιας ελεύθερης βάσης (μαύρη γραμμή) και μιας μεταλλωμένης πορφυρίνης σιδήρου (κόκκινη γραμμή) με μεγέθυνση στην περιοχή απορρόφησης των ταινιών Q.

5.4 Αέρια Χρωματογραφία GC

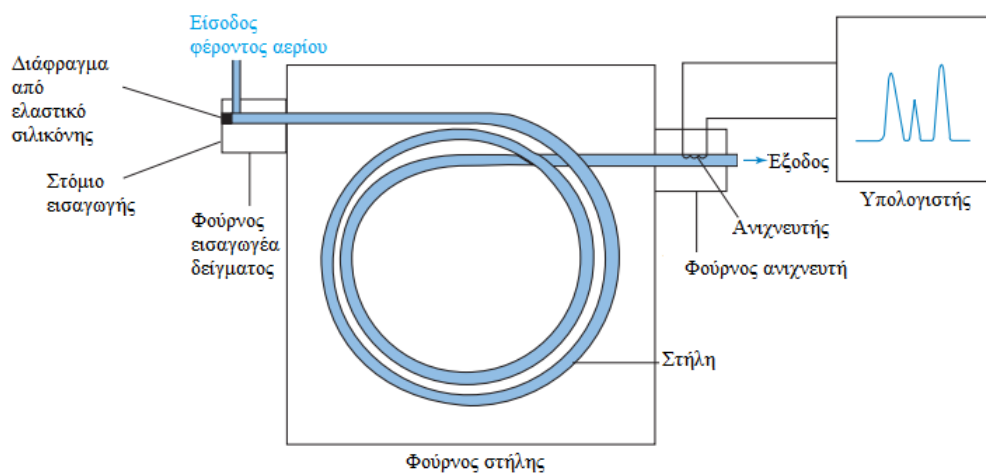
Αρχικά, ο όρος χρωματογραφία αναφέρεται σε μια ομάδα ποικίλων μεθόδων οι οποίες βοηθούν στο διαχωρισμό ουσιών με παραπλήσιες χημικές ιδιότητες από σύνθετα μίγματα. Ο διαχωρισμός τους βασίζεται στις φυσικές τους διαφορές (πχ πολικότητα, φορτίο, μέγεθος, σημείο ζέσεως).

Σε όλους τους χρωματογραφικούς διαχωρισμούς το δείγμα διαλύεται σε μια κινητή φάση, η οποία μπορεί να είναι ένα αέριο ή υγρό. Στη συνέχεια η κινητή φάση εξαναγκάζεται να διέλθει μέσω μιας στατικής φάσης η οποία βρίσκεται σταθερή μέσα στην κολώνα του χρωματογράφου και μπορεί να είναι σταθερή ή υγρή. Οι δύο φάσεις επιλέγονται έτσι ώστε οι ουσίες του δείγματος να κατανέμονται μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης σε

διαφορετικό βαθμό. Η φέρουσα φάση μετακινεί τα στοιχεία του δείγματος με διαφορετική ταχύτητα μέσα στη στήλη με βάση το βαθμό συγγένειας που εμφανίζουν με αυτήν, δηλαδή με το πόσο ισχυρά προσροφούνται από τη στατική φάση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα στοιχεία να εξάγονται από την στήλη σε διαφορετικές χρονικές στιγμές.

Στην περίπτωση της αέριας χρωματογραφίας (GC) η φέρουσα φάση είναι ένα αέριο, ενώ η στατική φάση είναι υγρή σταθεροποιημένη πάνω σε στερεό υποστήριγμα. Για την πραγματοποίηση ενός χρωματογραφικού προσδιορισμού, το δείγμα εξατμίζεται και εισάγεται στην κεφαλή μίας χρωματογραφικής στήλης. Η έκλυση πραγματοποιείται με ροή αδρανούς αερίου, που όπως προαναφέρθηκε αποτελεί την κινητή φάση. Σε αντίθεση με τους περισσότερους τύπους χρωματογραφίας η κινητή φάση δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια του αναλύτη και ο μόνος της ρόλος είναι η διακίνησή του κατά μήκος της στήλης.

Πιο συγκεκριμένα, το πτητικό υγρό ή αέριο μίγμα εισάγεται μέσω ενός ελαστικού διαφράγματος σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο, στον οποίον εξατμίζεται απότομα. Ο ατμός παρασύρεται από το φέρον αέριο και οι διαχωρισμένοι αναλύτες περνούν στον ανιχνευτή. Το σήμα του ανιχνευτή αφού ενισχυθεί παρακολουθείται από καταγραφέα, ο οποίος καταγράφει συναρτήσει του χρόνου. Για τα περισσότερα δείγματα το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη, που εμφανίζεται στο χρωματογράφημα, είναι ανάλογο της ποσότητας της ουσίας του δείγματος (Εικόνα 5.12).

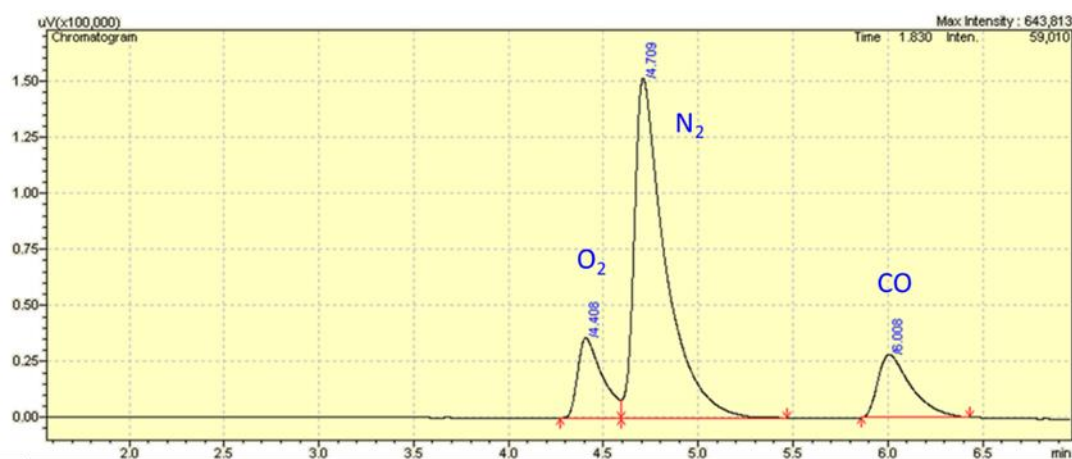


Εικόνα 5. 12 Σχηματικό διάγραμμα αεριοχρωματογράφου

Η θερμική αγωγιμότητα είναι το μέτρο της ικανότητας μίας ουσίας να μεταφέρει θερμότητα από μία θερμή περιοχή σε μία ψυχρότερη. Η αρχή λειτουργίας του ανιχνευτή TCD βασίζεται στη διαφοροποίηση της θερμικής αγωγιμότητας του αερίου, που περιβάλλει μία αντίσταση της οποίας η τιμή εξαρτάται σημαντικά από την θερμοκρασία. Συνήθως στους ανιχνευτές TCD χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο He, H₂ ή N₂, των οποίων οι τιμές θερμικής

αγωγιμότητας είναι περίπου 6-10 φορές υψηλότερες από τις περισσότερες οργανικές ενώσεις. Έτσι κάθε αναλύτης που αναμιγνύεται με αυτά μειώνει την αγωγιμότητα της ροής τους.

Το έκλουσμα από τη χρωματογραφική στήλη διέρχεται από θερμό νήμα (λεπτό σύρμα Pt, Au, W ή θερμίστορ), το οποίο αποτελεί το αισθητήριο στοιχείο. Όταν ο αναλύτης εξέρχεται από τη στήλη, η αγωγιμότητα της ροής του αερίου μειώνεται, το νήμα ψύχεται απότομα και λόγω της τάσης διατήρησης της θερμοκρασίας προσπαθεί να αυξήσει τη θερμοκρασία του, η ηλεκτρική του αντίσταση αυξάνεται και το δυναμικό διαμέσου του νήματος μεταβάλλεται. Αυτή η σχέση μεταξύ αντίστασης και δυναμικού εξηγείται από το νόμο του Ohm: $V=I \cdot R$, όπου V =τάση, I =ένταση ρεύματος και R =αντίσταση. Ο ανιχνευτής μετράει τη μεταβολή αυτού του δυναμικού.^{182,188}



Εικόνα 5. 13 Αέριο χρωματογράφημα έκλουσης των αερίων O₂, N₂ και CO.

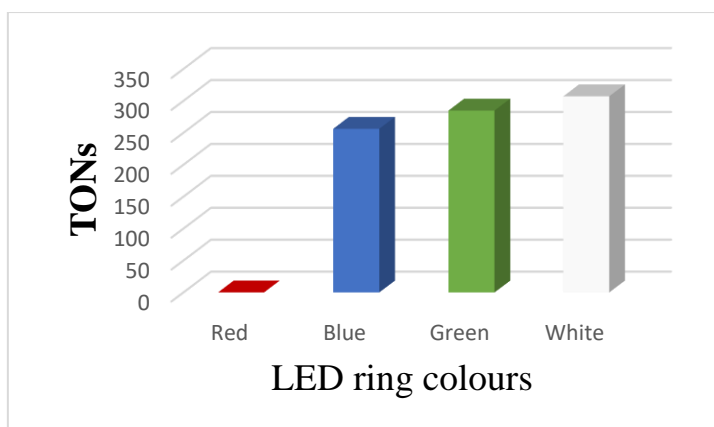
Όπως παρουσιάζεται στην **εικόνα 5.13**, η σειρά εμφάνισης των αερίων είναι O₂, N₂ και τέλος το CO. Πριν τις μετρήσεις έχει προηγηθεί σχηματισμός καμπύλης βαθμονόμησης και έτσι μέσω ολοκλήρωσης του εκάστοτε εμβαδού της συγκεκριμένης κορυφής, είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση των mol CO που παράγονται και κατ' επέκταση τον αριθμό των καταλυτικών κύκλων.

5.5 Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.3.1, ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα αποτελείται από τρία συστατικά: έναν φωτοευαισθητοποιητή (PS), ικανός να απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, έναν καταλύτη C για την αναγωγή του CO₂ και έναν θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SED), ο οποίος αναγεννά το σύστημα μέσω των ηλεκτρονίων που προσφέρει. Έτσι, Η φωτοκατάλυση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την πορφυρίνη σιδήρου ($[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TF}_4\text{TMAP}]^{5+}$) ως καταλύτη, το σύμπλοκο ιριδίου **Ir(ppy)₂bpy** ως χρωμοφόρο και την

Τριαθυλαμίνη (TEA) ως δότη ηλεκτρονίων. Βασιζόμενοι στη βιβλιογραφία, καθώς και για λόγους σύγκρισης, επιλέχθηκαν συγκεκριμένες συγκεντρώσεις καταλύτη, χρωμοφόρου και θυσιαστικού δότη ηλεκτρονίων¹⁸⁹, σε 2μM, 0,2 mM και 50 mM αντίστοιχα και σε συνδυασμό με τις κατάλληλες προσαρμογές, ώστε να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα.

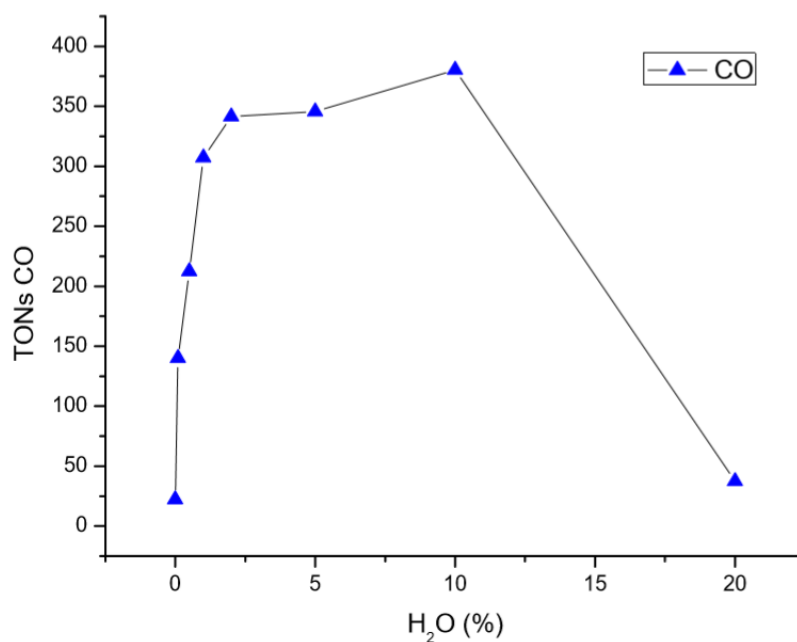
Η διαδικασία φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ πραγματοποιήθηκε σε μια πειραματική διάταξη με LED λάμπες, το «στεφάνι», το οποίο παρείχε καθορισμένες θέσεις ώστε να προσπίπτει ίση ένταση του εκπεμπόμενου φωτός σε όλα τα φιαλίδια ταυτόχρονα. Υπήρχε η δυνατότητα ακτινοβολήσης με διάφορα μήκη κύματος, καθώς το χρώμα στο LED στεφάνι αλλάζει, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα 4.5 (**Εικόνα 4.1**). Τα διαθέσιμα χρώματα LED ήταν λευκό, μπλε, πράσινο και κόκκινο. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα και στα τέσσερα διαθέσιμα χρώματα με την καλύτερη απόδοση, ως προς τα TONs και παραγόμενα CO μολ, να παρατηρείται στο λευκό. Στο **σχήμα 5.1** απεικονίζεται η απόδοση του εκάστοτε φωτός με την ακτινοβολήση κάτω από το κόκκινο φως να έχει μηδενική παραγωγή CO. Έτσι, μετά τη βελτιστοποίηση του μήκους κύματος ακτινοβολήσης, όλα τα επόμενα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε λευκό LED στεφάνι.



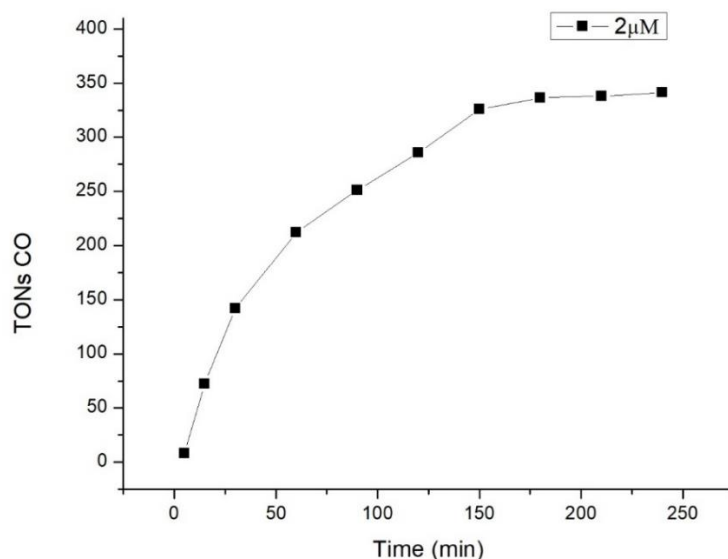
Σχήμα 5.1: Παραγωγή CO ανάλογα το χρώμα ακτινοβολήσης των δειγμάτων ως προς τον αριθμό καταλυτικών κύκλων TONs. Συνθήκες πειράματος: Διαλύτης: ACN-H₂O 1%, 2μM [Fe^{III}(TF₄TMAP)] (CF₃SO₃)₅, 0.2 mM Ir(ppy)₂bpy, 50mM TEA σε διάστημα 4h ακτινοβολήσης.

Επιπλέον, μια εξίσου σημαντική παράμετρος που λήφθηκε υπόψιν, ήταν το ποσοστό H₂O που απαιτούνταν στο διάλυμα, έτσι ώστε να λειτουργήσει ως δότης πρωτονίων και να ευνοηθεί η διαδικασία αναγωγής του CO₂. Τα ποσοστά που δοκιμάστηκαν ποικίλαν από 0,1% έως 20%. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.2, υψηλότερη παραγωγή CO εμφανίστηκε στα ποσοστά 2, 5 και 10% με ελαφρώς μεγαλύτερη παραγωγή στα 10%, ενώ τελικά επιλέχθηκε το

ποσοστό του 2% για τα ακόλουθα πειράματα, που συμφωνούσε και με αντίστοιχα πειράματα της βιβλιογραφίας.¹³⁸

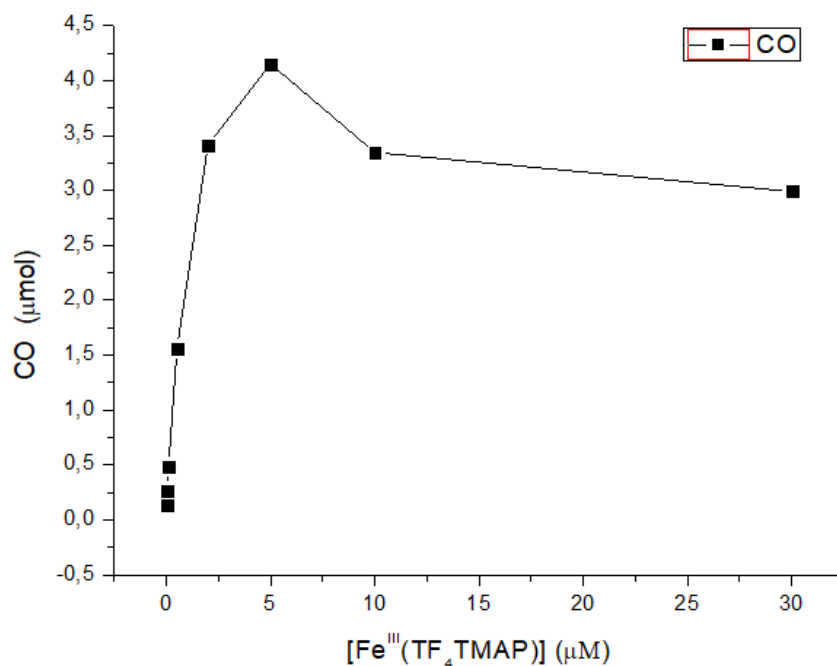


Σχήμα 5.2 : Παραγωγή CO σε TONs ανάλογα το ποσοστό H₂O που προστίθεται στο φιαλίδιο, όπου πραγματοποιείται η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂. Συνθήκες πειράματος: Διαλύτης: ACN-H₂O εκάστοτε ποσοστό %, 2μM [Fe^{III}(TF₄TMAP)] (CF₃SO₃)₅, 0.2 mM Ir(ppy)₂bpy, 50mM TEA σε διάστημα 4h ακτινοβολήσης.



Σχήμα 5.3: Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παραγωγής CO της $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{TMAP})]^{5+}$ ως προς το χρόνο ακτινοβολήσης των φιαλιδίων. Συνθήκες πειράματος: Διαλύτης: ACN-H₂O 2%, 2μM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{TMAP})]$ (CF_3SO_3)₅, 0.2 mM Ir(ppy)₂bpy, 50mM TEA.

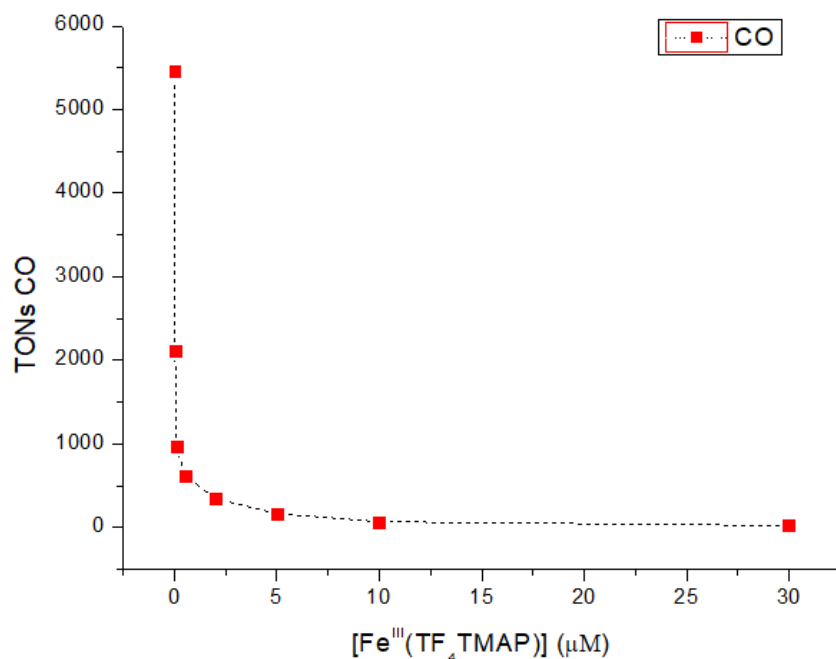
Μετά το πέρας τεσσάρων ωρών ακτινοβολήσης, το σύστημα έχει φτάσει στο μέγιστο παραγωγή CO (Σχήμα 5.3), γεγονός που αποδίδεται στην αποσύνθεση ή και κατανάλωση κάποιου «συστατικού» του συστήματος. Πράγματι, σε πειράματα αναγέννησης του συστήματος, βρέθηκε ότι καταστρέφονται τόσο ο καταλύτης, όσο και το χρωμοφόρο. Επομένως, απαιτείται ταυτόχρονη αποκατάσταση και των δύο ενώσεων για να ξεκινήσει και πάλι η διαδικασία. Αξίζει επίσης να αναφερθεί, ότι το σύστημα δεν ανακτά πλήρως τη δραστηριότητά του ως προς τη ποσότητα του CO που παράγεται, κάτι που ίσως οφείλεται στις ήδη αποσυντιθέμενες ενώσεις, που δημιουργούν ένα μη-ευνοϊκό περιβάλλον για την περαιτέρω αναγωγή του CO₂.



Σχήμα 5.4 Παραγωγή CO σε μmol μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη [Fe^{III}(TF₄TMAP)] (CF₃SO₃)₅. Συνθήκες πειράματος: Διαλύτης: ACN-H₂O 2%, 0.2 mM Ir(ppy)₃bpy, 50mM TEA σε διάστημα 4h ακτινοβολήσης

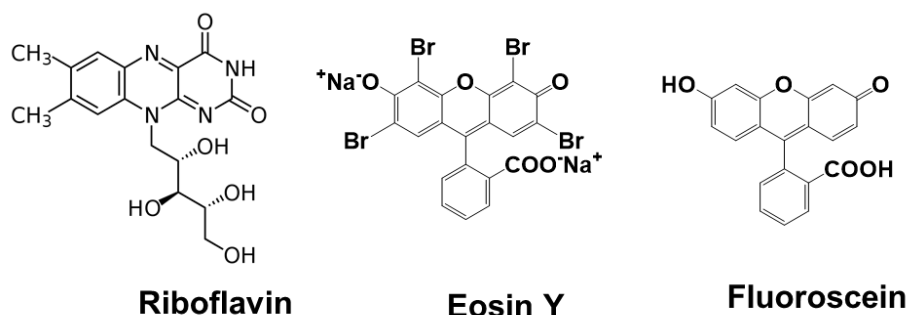
Μέσα από το συγκεκριμένο σύστημα μελετήθηκε επίσης η επίδραση της σχετικής αναλογίας του καταλύτη και του χρωμοφόρου. Έτσι, διατηρώντας σταθερή την ποσότητα του συμπλόκου του Ιριδίου, η σίδηρο-πορφυρίνη δοκιμάστηκε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, κυμαινόμενες από 0,005μM έως 30mM. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.4**, η μέγιστη ποσότητα του παραγόμενου CO παρατηρήθηκε όταν η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν σε 5μM (n_{CO} = 4.15 μmol, TON_{CO} = 166, TOF_{CO} = 41.5 h⁻¹) παράγοντας περισσότερα από 4 μmol CO. Παρατηρείται ότι ο σχηματισμός του CO μειώνεται όταν ο καταλύτης βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση όπως 30μM, το οποίο αποδίδεται, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στο γεγονός ότι σε υψηλή συγκέντρωση του καταλύτη, υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ της πορφυρίνης και του χρωμοφόρου στην απορρόφηση φωτός.¹⁹⁰

Ωστόσο, όπως διακρίνεται και στο **Σχήμα 5.5** τα TON_{CO} αυξάνονται εκθετικά με τη μείωση της συγκέντρωσης του καταλύτη. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες, που μεγιστοποιούν το TON_{CO} , με τιμές περίπου TON_{CO} =5500, ένας υψηλός αριθμός σε αντιδράσεις αναγωγής του CO₂, και TOF_{CO} =1100 h⁻¹ περίπου, επιτυγχάνονται σε [Fe^{III}(TF₄TMAP)⁵⁺] = 0,005 μM, αν και με ικανοποιητική επιλεκτικότητα για σχηματισμό CO (SeI_{CO_2} = 70%)

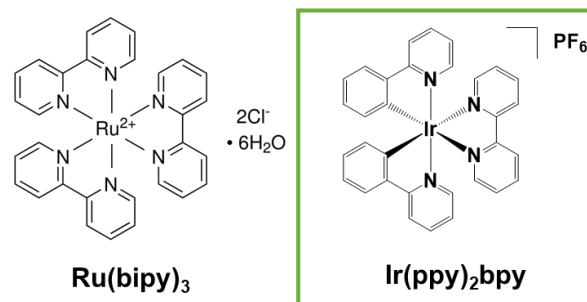


Σχήμα 5.5: Παραγωγή CO σε TONs μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη [Fe^{III}(TF₄TMAP)] (CF₃SO₃)₅. Συνθήκες πειράματος: Διαλύτης: ACN-H₂O 2%, 0.2 mM Ir(ppy)₂bpy, 50mM TEA σε διάστημα 4h ακτινοβολήσης

Επιπροσθέτως, διατηρώντας τις ίδιες συγκεντρώσεις δοκιμάστηκαν, εκτός του συμπλόκου του Ιριδίου, και άλλες ενώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί σε άλλα συστήματα ως χρωμοφόρα. Για παράδειγμα, κάποιες από αυτές ήταν η Eosin Y, η Riboflavin και η Fluoroscein, οι οποίες είναι οργανικές ενώσεις, χωρίς κάποιο μέταλλο στη δομή τους (**Εικόνα 5.17**). Για λόγους σύγκρισης, δοκιμάστηκε και ένα τριπυριδινικό σύμπλοκο του Ru, το οποίο έχει μελετηθεί ευρέως σε διάφορα φωτοκαταλυτικά συστήματα ως φωτοευαισθητοποιητής (**Εικόνα 5.18**).



Εικόνα 5. 14 Χημικές δομές των ενώσεων Riboflavin, Eosin Y και Fluoroscein.



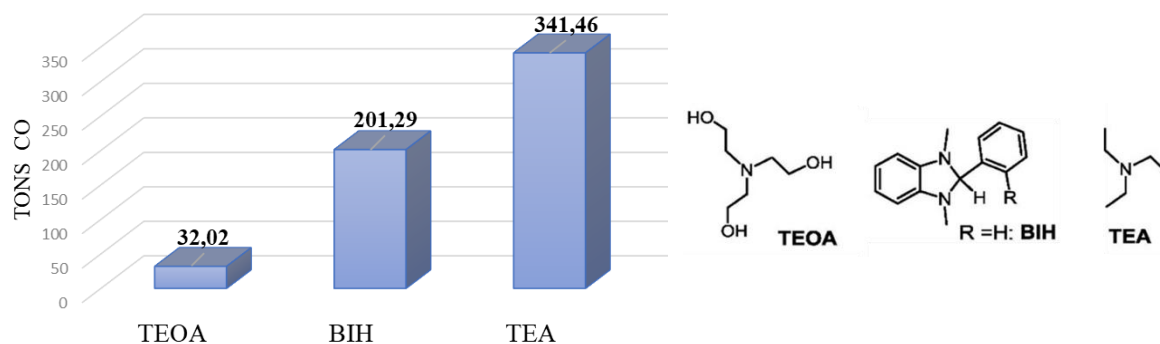
Εικόνα 5. 15 Χημικές δομές των συμπλόκων $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ και $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}$.

Η ικανότητα των ενώσεων αυτών να μεταβούν στη διεγερμένη κατάσταση και να είναι σε θέση να μεταφέρουν ηλεκτρόνια στο καταλυτικό σύστημα αξιολογήθηκε ως προς την παραγόμενη ποσότητα CO στις 4 ώρες ακτινοβολήσης των δειγμάτων. Πράγματι, όπως παρουσιάζεται και στον **Πίνακα 5.1**, μόνο το σύμπλοκο του Ρουθηνίου ήταν σε θέση να συμβάλλει στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO_2 , αν και η ποσότητα CO που ανιχνεύθηκε ήταν σχεδόν η μισή απ' ό,τι αυτή που παράγεται χρησιμοποιώντας το $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}$ ως χρωμοφόρο.

Πίνακας 5. 1 Παραγωγή CO σε TONs ανάλογα το εκάστοτε χρωμοφόρο που χρησιμοποιείται.

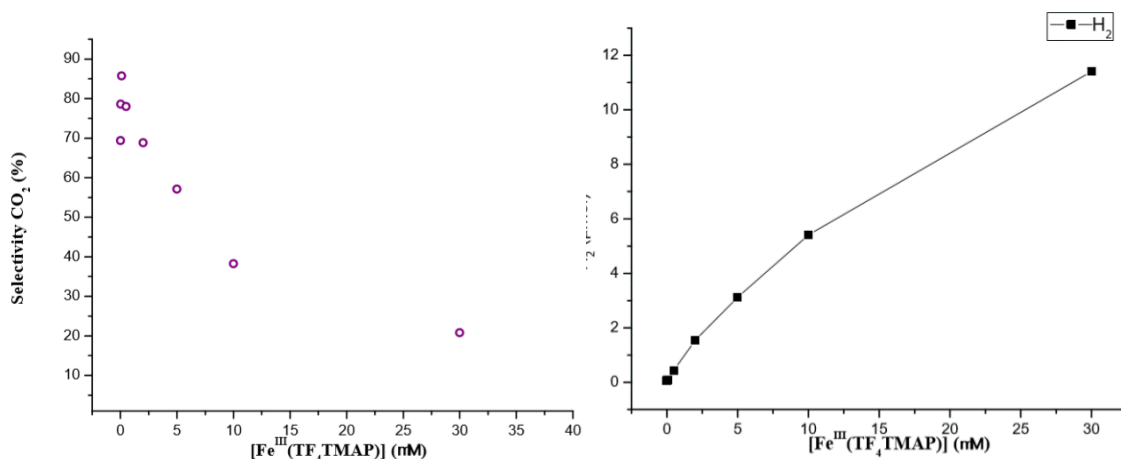
Χρωμοφόρα	TONs CO
$\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}$	341,46
$\text{Ru}(\text{bpy})_3$	202,36
Eosin Y	0
Fluorescein	0
Riboflavin	0

Επιπλέον, μια άλλη παράμετρος που εξετάστηκε στοχεύοντας σε βελτίωση της απόδοσης του συστήματος ήταν ο θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων. Πέρα από την τριαιθυλαμίνη (TEA), έχουν δοκιμαστεί διαφορετικά είδη SED όπως το BIH και το TEOA. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5.6**, το TEA συμβάλλει αποτελεσματικότερα στο σύστημα, παράγοντας περίπου 340 TON, συγκριτικά με TEOA ή BIH, τα οποία παράγουν λιγότερους TON στη διάρκεια των τεσσάρων ωρών.



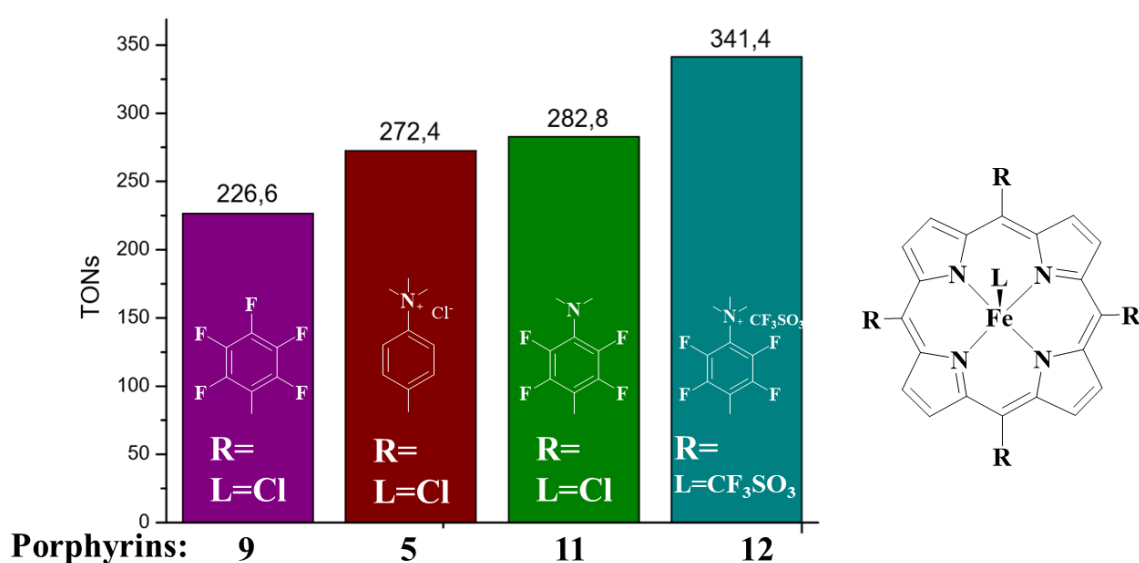
Σχήμα 5. 6 (Αριστερά) Παραγωγή CO σε TONs μεταβάλλοντας το θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων. Συνθήκες πειράματος: Διαλύτης: ACN-H₂O 2%, 2μM [Fe^{III}(TF₄TMAP)] (CF₃SO₃)₅, 0.2 mM Ir(ppy)₂bpy, 50mM TEA σε διάστημα 4h ακτινοβολήσης. **(Δεξιά)** Χημικές δομές των ενώσεων που δοκιμάστηκαν, TEOA, BIH και TEA.

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήσαμε πολυάριθμα πειράματα ελέγχου, είτε αφαιρώντας τον φωτοευαίσθητοποιητή είτε τον καταλύτη είτε το θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες προκειμένου να είμαστε πιο ακριβείς σχετικά με την αποτελεσματικότητα του φωτοκαταλύτη. Το κορεσμένο με CO₂ διάλυμα που δεν περιέχει καταλύτη αποδίδει ελάχιστη ποσότητα CO (0.0588 μmol, 0.06 TONs), ενώ απουσία είτε του χρωμοφόρου είτε του αναγωγικού SED, δεν σχηματίζεται CO. Επομένως, προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική ποσότητα παραγωγής CO και υψηλός αριθμός καταλυτικών κύκλων, όλα τα συστατικά θεωρούνται απαραίτητα. Πράγματι, η επιλεκτικότητα του συστήματος προς το CO φτάνει τον μέγιστο αριθμό 85% ανάλογα με τη συγκέντρωση της πορφυρίνης (0.1μM). Όσο η συγκέντρωση του καταλύτη αυξάνεται, η επιλεκτικότητα μειώνεται. **(Σχήμα 5.7)** Επιπλέον, υπό συνθήκες N₂, δεν παρατηρείται παραγωγή CO σε αντίθεση με το υδρογόνο, το οποίο φαίνεται να είναι το κύριο προϊόν.



Σχήμα 5. 7 (Αριστερά) Ποσοστά επιλεκτικότητας ως προς την αναγωγή του CO₂ σε σχέση με την ανταγωνιστική παραγωγή H₂, μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του καταλύτη. **(Δεξιά)** Παραγωγή H₂ σε μmol, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη. Συνθήκες πειραμάτων: Διαλύτης: ACN-H₂O 2%, 2μM [Fe^{III}(TF₄TMAP)] (CF₃SO₃)₅, 0.2 mM Ir(ppyr)₂bpy, 50mM TEA σε διάστημα 4h ακτινοβόλησης.

Επιπροσθέτως, όσον αφορά τη σύγκριση της πορφυρίνης [Fe^{III}(TF₄TMAP)] (CF₃SO₃)₅ (**πορφυρίνη 12**) με τις υπόλοιπες συντιθέμενες πορφυρίνες, πραγματοποιήθηκαν, κάτω από τις ίδιες συνθήκες διαλύτη, χρωμοφόρου και θυσιαστικού δότη, φωτοκαταλυτικά πειράματα με τις **πορφυρίνες 5, 9 και 11**. Πρόκειται για τις πορφυρίνες που έφεραν στη δεύτερη σφαίρα συναρμογής τους ομάδες -F, -NMe₂ και -NMe₃⁺ και οι οποίες ήταν ευδιάλυτες στο ακετονιτρίλιο. Η ευδιάλυτοτητα κρίθηκε απαραίτητη, ώστε η κατάλυση να είναι ομοιογενής και να είναι δυνατή η σύγκριση των πορφυρινών.



Σχήμα 5.8 Παραγωγή CO σε TONs μεταβάλλοντας τον καταλύτη (**Πορφυρίνες 9,5, 11 και 12**) Συνθήκες πειράματος: Διαλύτης: ACN-H₂O 2%, 2μM εκάστοτε καταλύτη, 0.2 mM Ir(ppy)₂bpy, 50mM TEA σε διάστημα 4h ακτινοβολήσης.

Όπως γίνεται φανερό και από το **Σχήμα 5.8**, η πορφυρίνη 12 που φέρει σε κάθε φαινύλιο τέσσερα -F και μία ομάδα -NMe₃⁺, παράγει αποτελεσματικότερα CO σε σύγκριση με τις υπόλοιπες. Ειδικότερα, τη χειρότερη απόδοση φαίνεται να έχει η πορφυρίνη 9, που φέρει πέντε ομάδες -F σε κάθε φαινύλιο, με τη μισή σχεδόν δραστηριότητα σε TONs σε σχέση με την πορφυρίνη 12. Επίσης, όσον αφορά τις πορφυρίνες 5 και 11, φαίνεται να έχουν παρόμοια αποτελεσματικότητα σε TONs, με την πορφυρίνη 11 να έχει ελαφρώς μεγαλύτερη δραστηριότητα ως προς την παραγωγή CO.

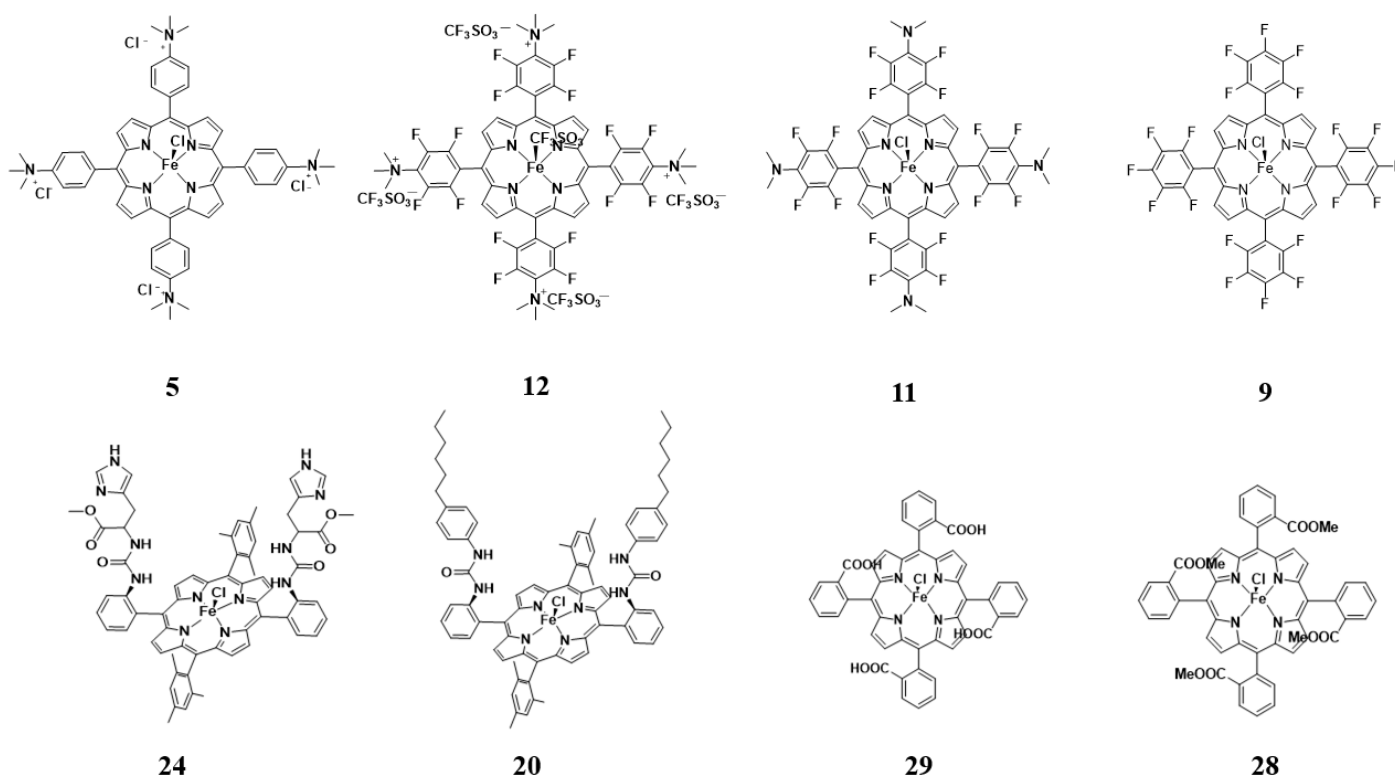
Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πρωταρχικά φωτοκαταλυτικά πειράματα αναγωγής CO₂ για τις πορφυρίνες που φέρουν δεσμούς ουρίας (**πορφυρίνες 20 και 24**). Τα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη DMF- H₂O 10%, αναλογία βάσει βιβλιογραφίας¹⁹¹, μιας και οι πορφυρίνες αυτές δεν ήταν διαλυτές σε ACN. Η πορφυρίνη 12, η οποία σε διαλύτη ACN/H₂O 2% εμφάνιζε αριθμό καταλυτικών κύκλων (TONs) 341, σε DMF/H₂O 9:1 εμφάνισε 103 TONs. Επομένως σε σύγκριση με αυτή την πορφυρίνη, η **πορφυρίνη 20**, οι οποία έφερε ομοιοπολικά συνδεδεμένα με δεσμό ουρίας με το μόριο 4-hexylaniline, εμφάνισε 61 TONs, ενώ εκείνη που έφερε προστατευμένα μόρια ιστιδίνης (**πορφυρίνη 24**) εμφάνισε μόλις 11 TONs. Αναμένονται περαιτέρω μελέτες πάνω στη βελτιστοποίηση των συνθηκών για τις συγκεκριμένες πορφυρίνες (**20 και 24**) για μια περισσότερο ολοκληρωμένη εικόνα της δραστηριότητας αυτών, να μετατρέπουν επιτυχώς το CO₂ σε CO.

Πίνακας 3: Σύγκριση δραστηριότητας πορφυρινών ως προς την αναγωγή του CO₂ σε TONs. Συνθήκες πειραμάτων: Διαλύτης: DMF-H₂O 10%, 2μM εκάστοτε καταλύτη, 0.2 mM Ir(ppy)₂bpy, 50mM TEA σε διάστημα 4h ακτινοβολήσης

Πορφυρίνες	TONs
12	103
20	61
24	11

Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε επιτυχώς η σύνθεση τεσσάρων κατάλληλα τροποποιημένων σίδηρο-πορφυρινών, (πορφυρίνες 5, 9, 11 και 12), οι οποίες διαθέτουν στα φαινυλίά τους διάφορους υποκαταστάτες, όπως ομάδες φθορίου (-F), $-^+N(Me)_3$ και $-NMe_2$. Βασιζόμενοι στην σημαντική συνεισφορά των δεσμών υδρογόνου συντέθηκαν επίσης τέσσερις σίδηρο-πορφυρίνες, εκ των οποίων οι δύο (πορφυρίνες 20 και 24) έφεραν στις *όρθο* θέσεις των δύο φαινυλίων τους, ομάδες ουρίας. Με την ίδια λογική, οι δύο ακόμα πορφυρίνες που συντέθηκαν επιτυχώς (πορφυρίνες 28 και 29), διέθεταν στις *όρθο* θέσεις και των τεσσάρων φαινυλίων καρβοξυλικές ομάδες και τις αντίστοιχες ομάδες εστέρα.



Εικόνα 2. 2 Απεικόνιση και αρίθμηση των δομών των συντιθέμενων πορφυρινών.

Βασικό χαρακτηριστικό όλων των ενώσεων ήταν η δημιουργία μίας «κοιλότητας» μεταξύ του σιδήρου και των περιφερειακών υποκαταστατών των πορφυρινών, με σκοπό την δέσμευση και σταθεροποίηση του CO_2 για την περαιτέρω αναγωγή του σε CO . Η σταθεροποίηση της δέσμευσης αυξάνει ή μειώνει, αντίστοιχα, την ποσότητα αναγωγής του CO_2 .

Η ταυτοποίηση όλων των ενώσεων σε όλα τα στάδια πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ καθώς και ^{19}F όπου ήταν απαραίτητο. Η φασματοσκοπία NMR ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη στον χαρακτηρισμό των πρωτονίων, ανθράκων και φθορίων που περιείχαν οι ενώσεις. Σε περίπλοκες περιπτώσεις, εκτός από τα φάσματα NMR μιας διάστασης (^1H , ^{13}C), λήφθηκαν επίσης φάσματα δυο διαστάσεων (COSY, HMBC, HSQC), με τα οποία έγινε πλήρη αποτίμηση όλων των πρωτονίων σε κάθε περίπτωση. Με την εισαγωγή του σιδήρου στο κέντρο των πορφυρινών, κατέστη δύσκολη η αποτίμηση των τελικών ενώσεων, λόγω της παραμαγνητικής φύσης του συγκεκριμένου μετάλλου. Εντούτοις, μέσω των παραμαγνητικών φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, προσδιορίστηκε η οξειδωτική κατάσταση, το συνολικό σπιν καθώς και ο αριθμός συναρμογής του σιδήρου. Η διαπίστωση αυτή, προέκυψε από την περιοχή των 65-80 ppm, στην οποία εμφανίζεται η συχνότητα συντονισμού των πυρρολικών πρωτονίων του πορφυρινικού δακτυλίου. Επιβεβαιώθηκε ότι στις συντιθέμενες σιδηροπορφυρίνες, το μεταλλικό ιόν του σιδήρου βρίσκεται σε +3 οξειδωτική κατάσταση, έχει συνολικό σπιν $S=5/2$ και είναι πεντασυναρμοσμένος με τον εκάστοτε αξονικό υποκαταστάτη.

Η επιβεβαίωση συναρμογής του σιδήρου στον πορφυρινικό δακτύλιο έγινε αρχικά δυνατή μέσω της φασματοσκοπίας απορρόφησης UV-Vis, μιας και οι μεταλλωμένες με σίδηρο πορφυρίνες εμφανίζουν χαρακτηριστικό μοτίβο απορροφήσεων, τόσο στη Soret ταινία και κυρίως στον αριθμό των Q ταινιών. Μάλιστα, όπως υπολογίστηκαν, οι συντελεστές γραμμομοριακής απορροφητικότητας (ϵ) είχαν σχετικά χαμηλές τιμές συγκριτικά με άλλες μεταλλο-πορφυρίνες, κάτι το οποίο αποτελεί γενικό χαρακτηριστικό των σίδηρο-πορφυρινών.

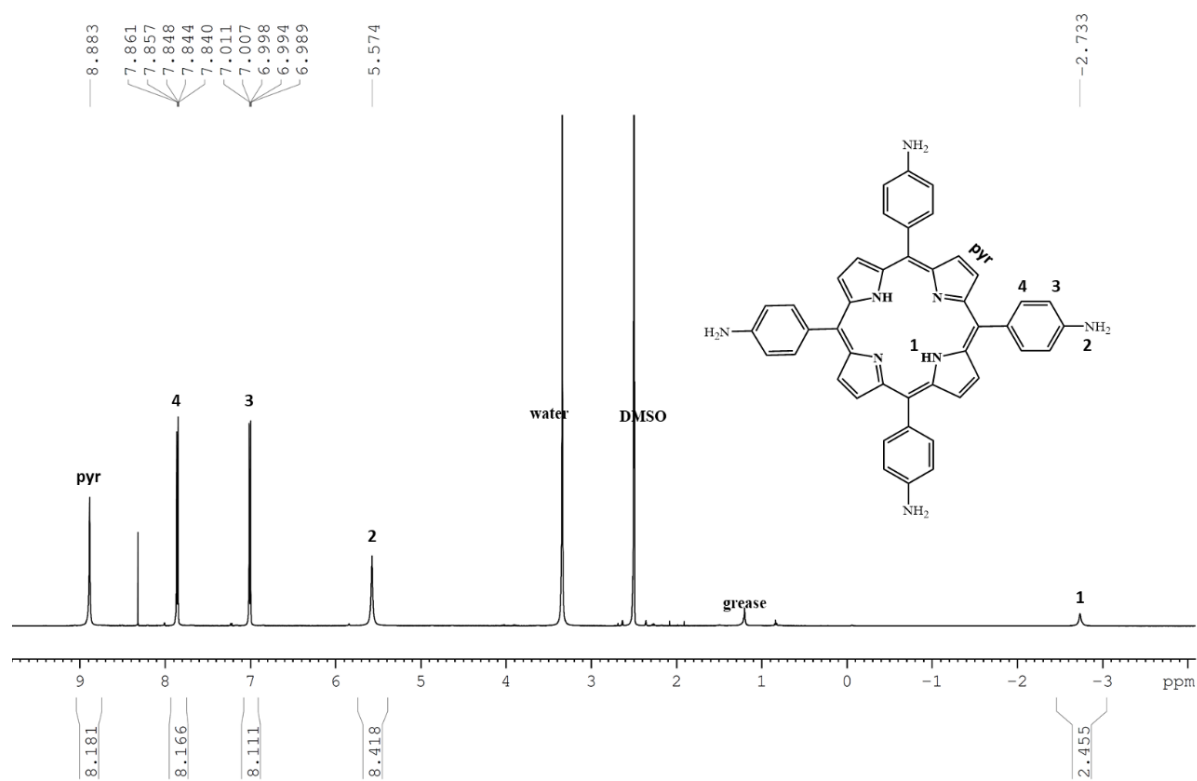
Τελικός στόχος της εργασίας αποτέλεσε επίσης η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης που έχουν οι συγκεκριμένες πορφυρίνες του σιδήρου ως προς την αναγωγή του CO_2 και κατ' επέκταση η παραγωγή CO ή και άλλων προϊόντων. Τα προϊόντα της αναγωγής του CO_2 ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν μέσω αέριας χρωματογραφίας. Μάλιστα, το μόνο προϊόν αναγωγής που ανιχνεύθηκε ήταν το CO. Η φωτοκατάλυση εστιάστηκε στην περισσότερο υποσχόμενη πορφυρίνη [$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{TMAP})$] (CF_3SO_3)₅ (**Πορφυρίνη 12**), η οποία έλαβε το ρόλο του καταλύτη. Επίσης βρέθηκαν οι βέλτιστες παράμετροι για την παραγωγή CO, τόσο σε επίπεδο χρωμοφόρου και θυσιαστικού δότη ηλεκτρονίων, όσο και σε συνθήκες διεξαγωγής της κατάλυσής. Με άλλα λόγια, βρέθηκε ότι ο καταλύτης έχει τη μέγιστη δραστηριότητα όταν σαν χρωμοφόρο χρησιμοποιείται το σύμπλοκο του Ιριδίου, $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}$, και σαν δότης ηλεκτρονίων η τριαιθυλαμίνη (TEA). Επιπλέον, βρέθηκε το κατάλληλο ποσοστό H_2O στο διαλύτη, που είναι απαραίτητο για την παροχή πρωτονίων στην αντίδραση, διατηρώντας ταυτόχρονα όσο το δυνατόν περισσότερο την επιλεκτικότητα ως προς το προϊόν.

Έτσι, μετά από ακτινοβόληση τεσσάρων ωρών, το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα ήταν σε θέση να ανάγει το CO₂ παράγοντας συνολικά 4.15 μmol CO που αντιστοιχούν σε 166 TONs, ενώ ο μέγιστος αριθμός καταλυτικών κύκλων επιτεύχθηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις του καταλύτη οδηγώντας σχεδόν σε 5500 TONs, μια ιδιαίτερα υψηλή τιμή συγκριτικά με τα έως τώρα φωτοκαταλυτικά συστήματα που περιλαμβάνουν πορφυρίνες του σιδήρου. Τέλος, βάσει προκαταρκτικών μελετών, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες συντιθέμενες πορφυρίνες που διέθεταν ομάδες όπως -F, -NMe₂, -⁺NMe₃, αποδείχθηκε ότι η **πορφυρίνη 12** είναι η πιο αποδοτική ως προς την αναγωγή του CO₂ σε CO.

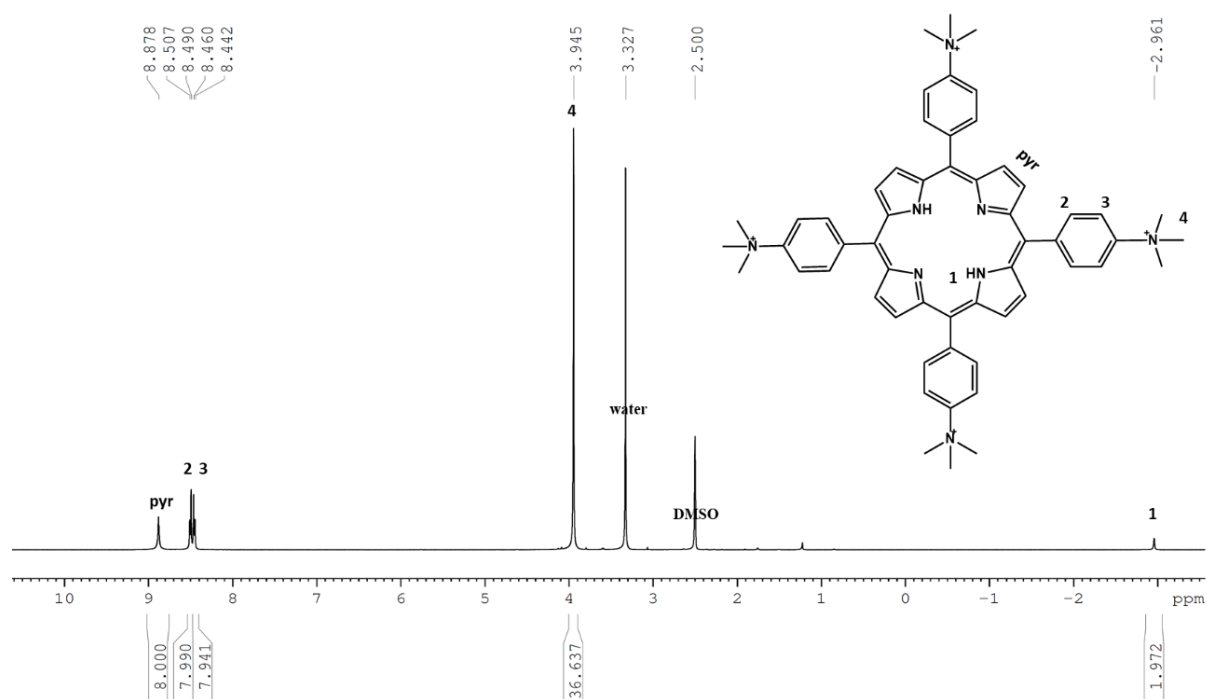
Τέλος, πραγματοποιήθηκε μια πρόδρομη μελέτη των πορφυρινών που φέρουν τους δεσμούς ουρίας (**πορφυρίνες 20 και 24**) σε αντίστοιχα πειράματα αναγωγής CO₂, οι οποίες εμφάνισαν χαμηλότερη δραστικότητα σε σύγκριση με την **πορφυρίνη 12**. Περαιτέρω μελλοντικές μελέτες πάνω σε αυτό το κομμάτι κρίνονται απαραίτητες, ενώ αρκετά αισιόδοξες αναμένονται οι μελέτες στις υπόλοιπες συντιθέμενες σίδηρο-πορφυρίνες, που διαθέτουν καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες είναι σε θέση να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου, σταθεροποιώντας το CO₂ πάνω στο μεταλλικό κέντρο της πορφυρίνης. Τα πειράματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων πάνω σε αυτές τις πορφυρίνες θα πραγματοποιηθούν στο άμεσο μέλλον, εξετάζοντας αντίστοιχα τις βέλτιστες συνθήκες για την χρήση αυτών ως αποτελεσματικού καταλύτη για φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂.

Κεφάλαιο 7 : Παράρτημα

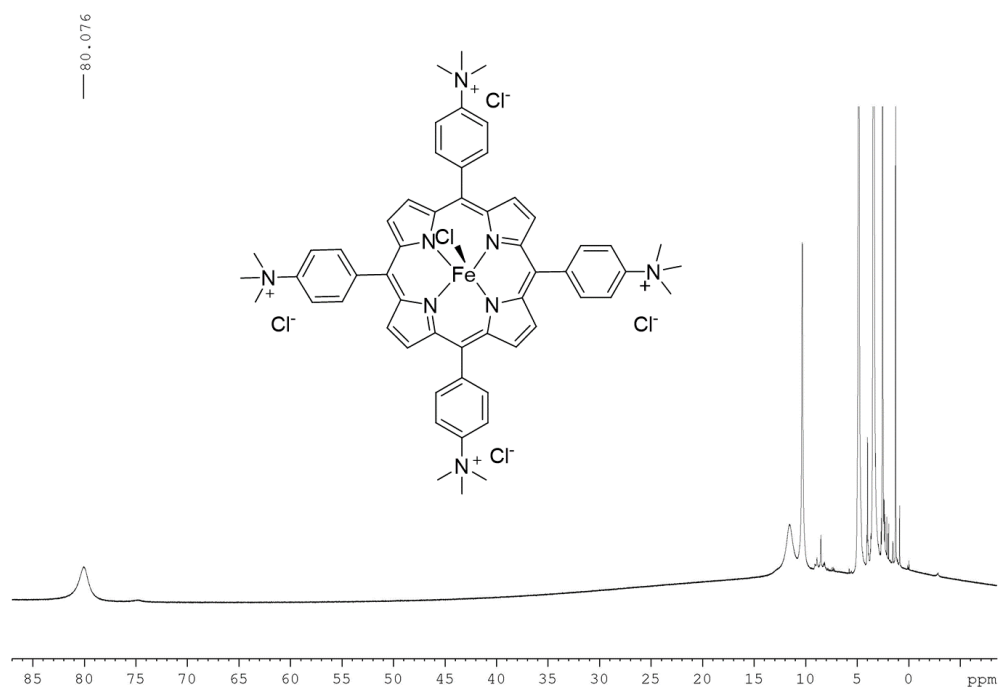
S.1 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού NMR



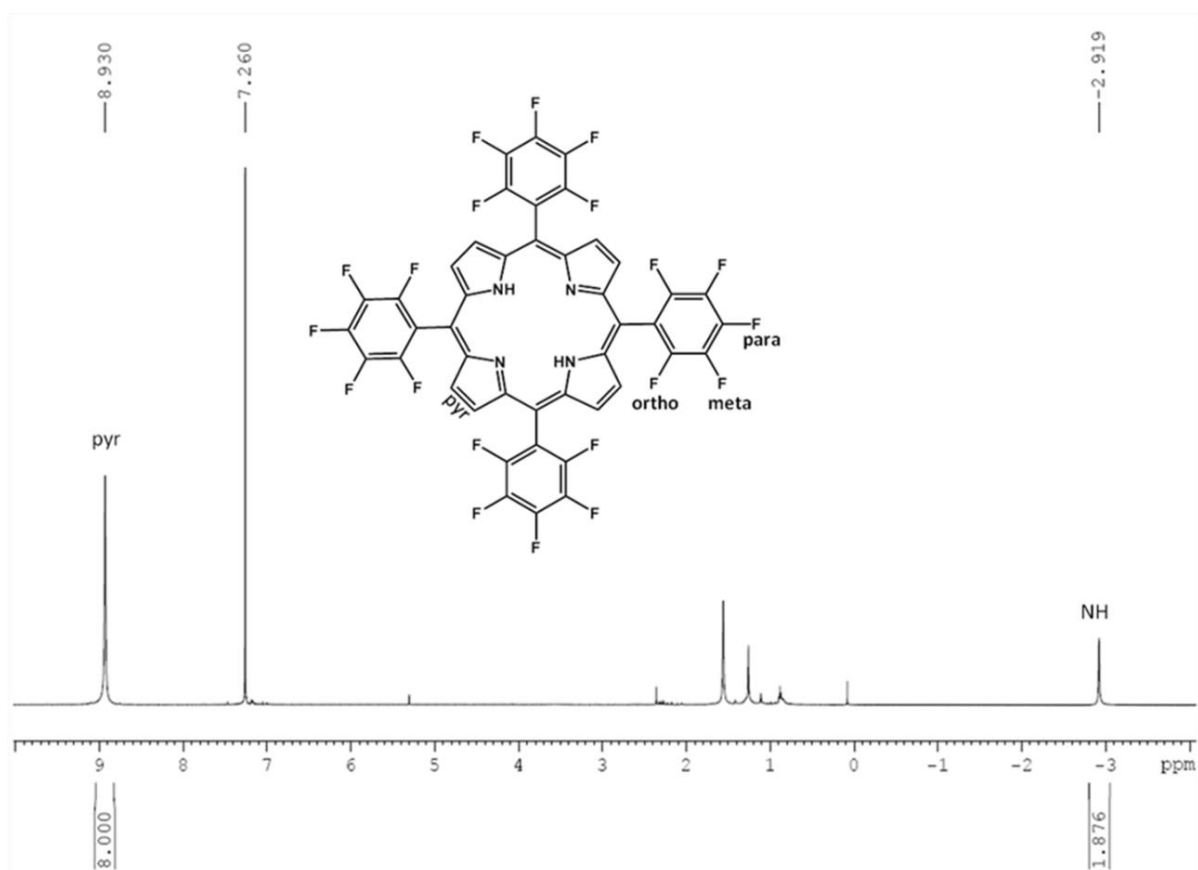
Σχήμα S1 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) της 5,10,15,20-tetra(4-aminophenyl)porphyrin (πορφυρίνη 3).



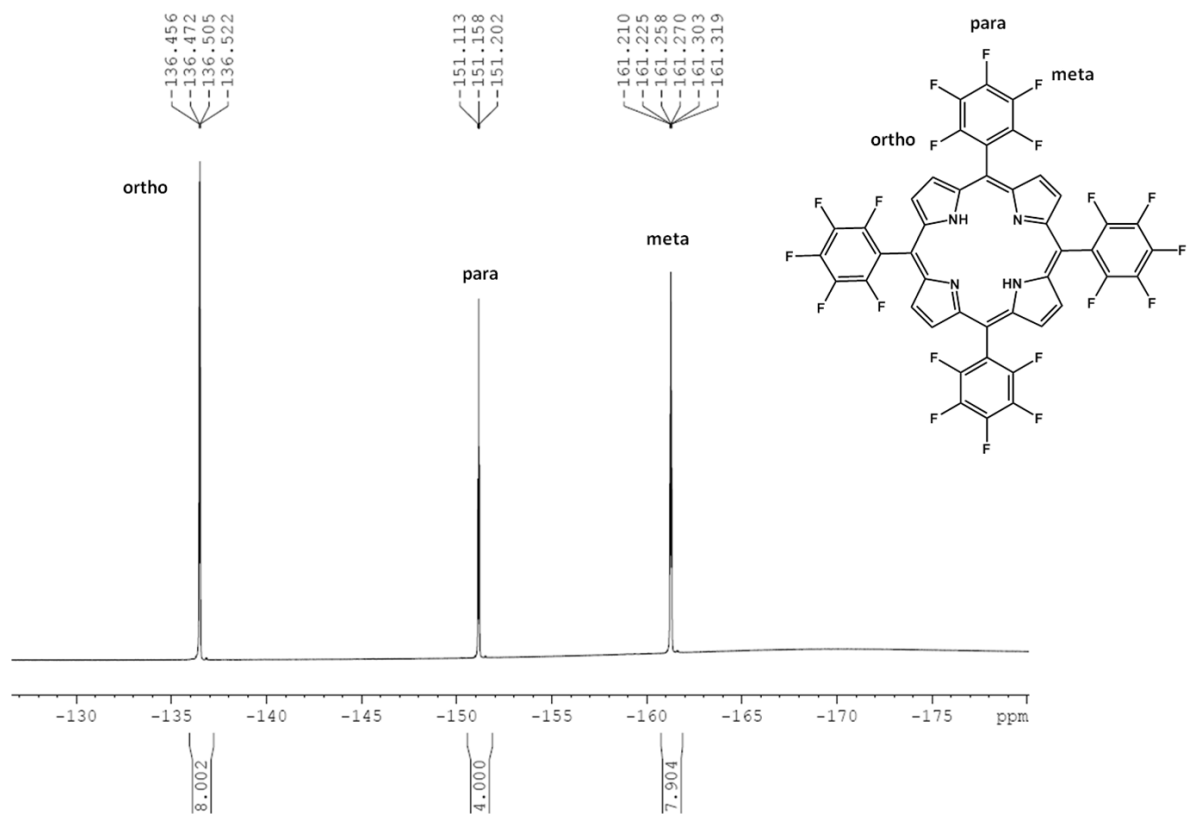
Σχήμα S2 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) της tetra(N,N,N-trimethyl-4-anilinium)porphyrin (πορφυρίνη 4).



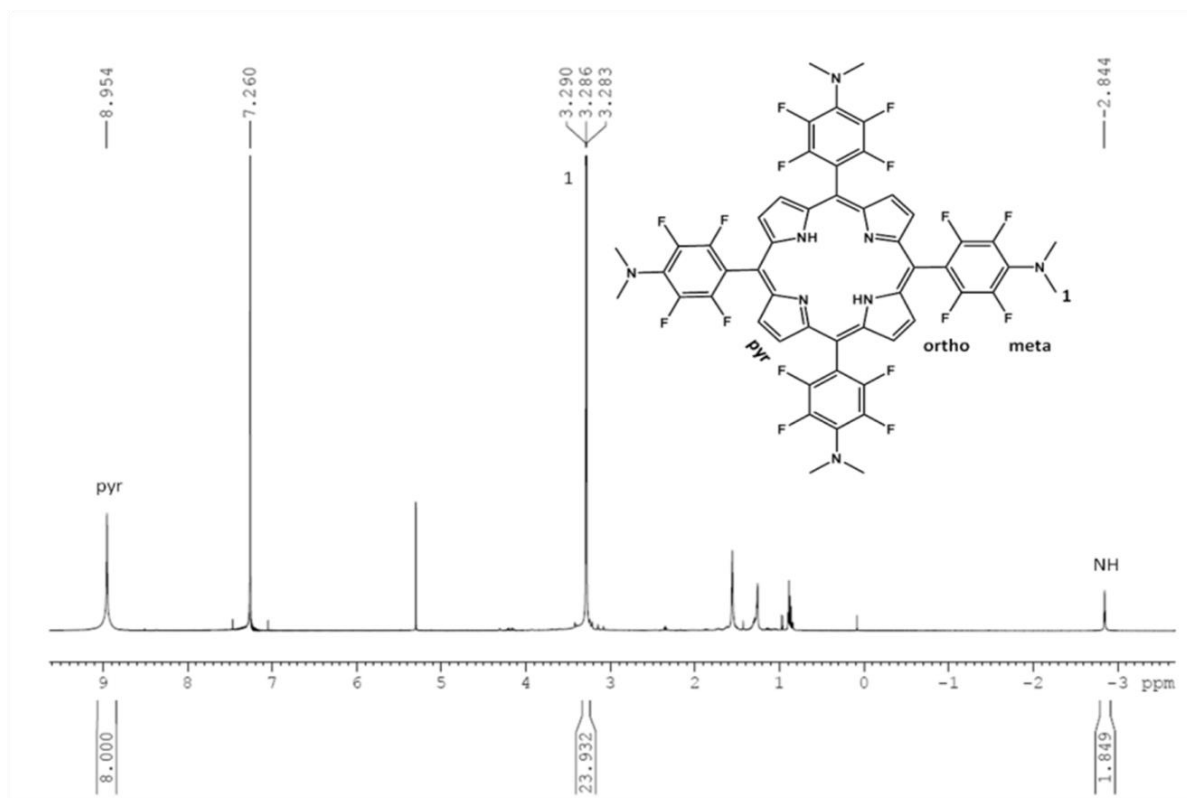
Σχήμα S3 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) της $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{TMAP})](\text{Cl}^-)_5$ (πορφυρίνη 5).



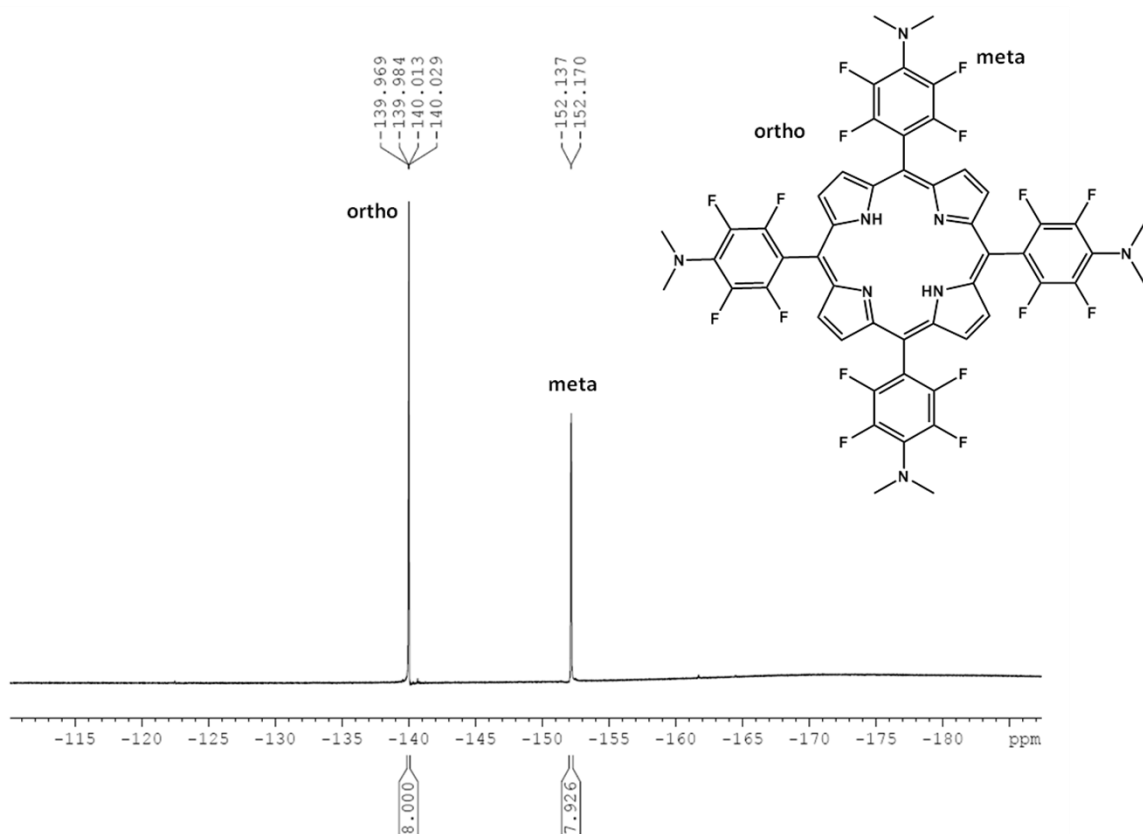
Σχήμα S4 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) της 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (**πορφυρίνη 8**).



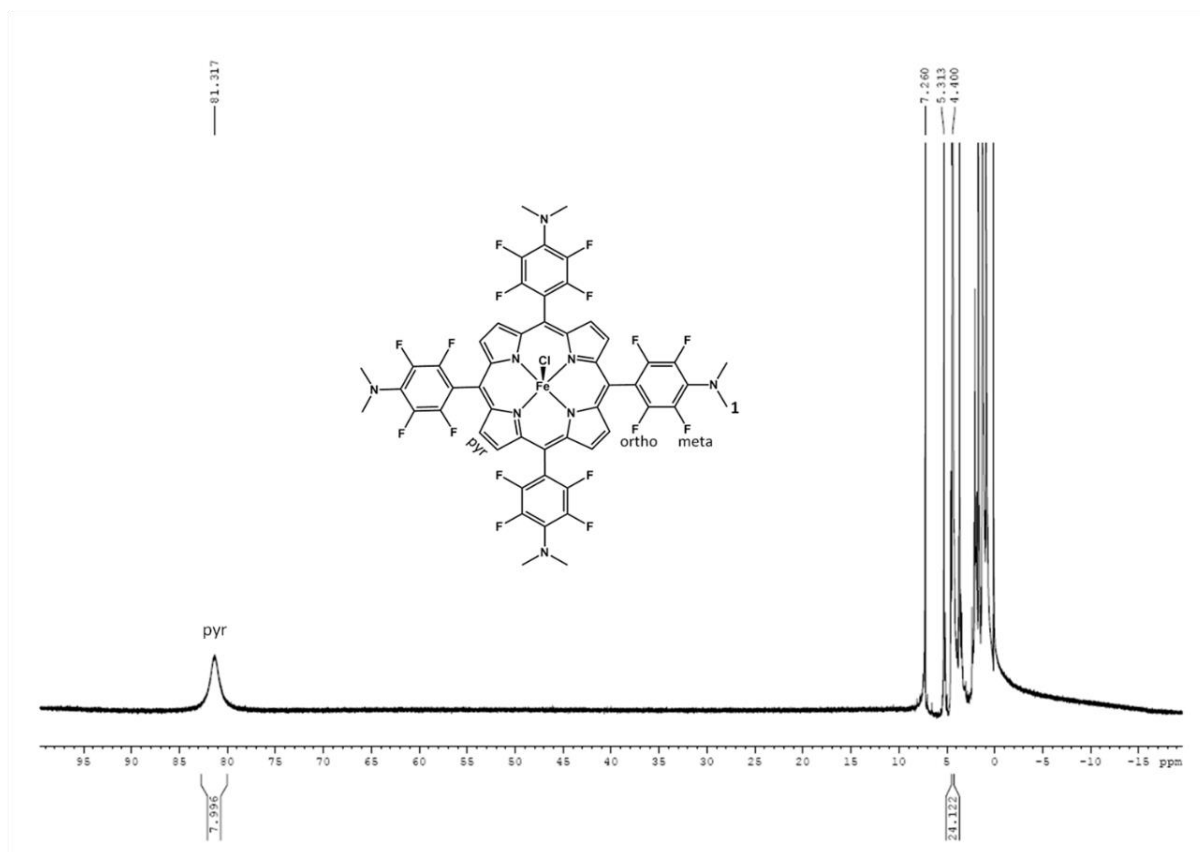
Σχήμα S5 Φάσμα ^{19}F NMR (470 MHz, CDCl_3) της 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (πορφυρίνη 8).



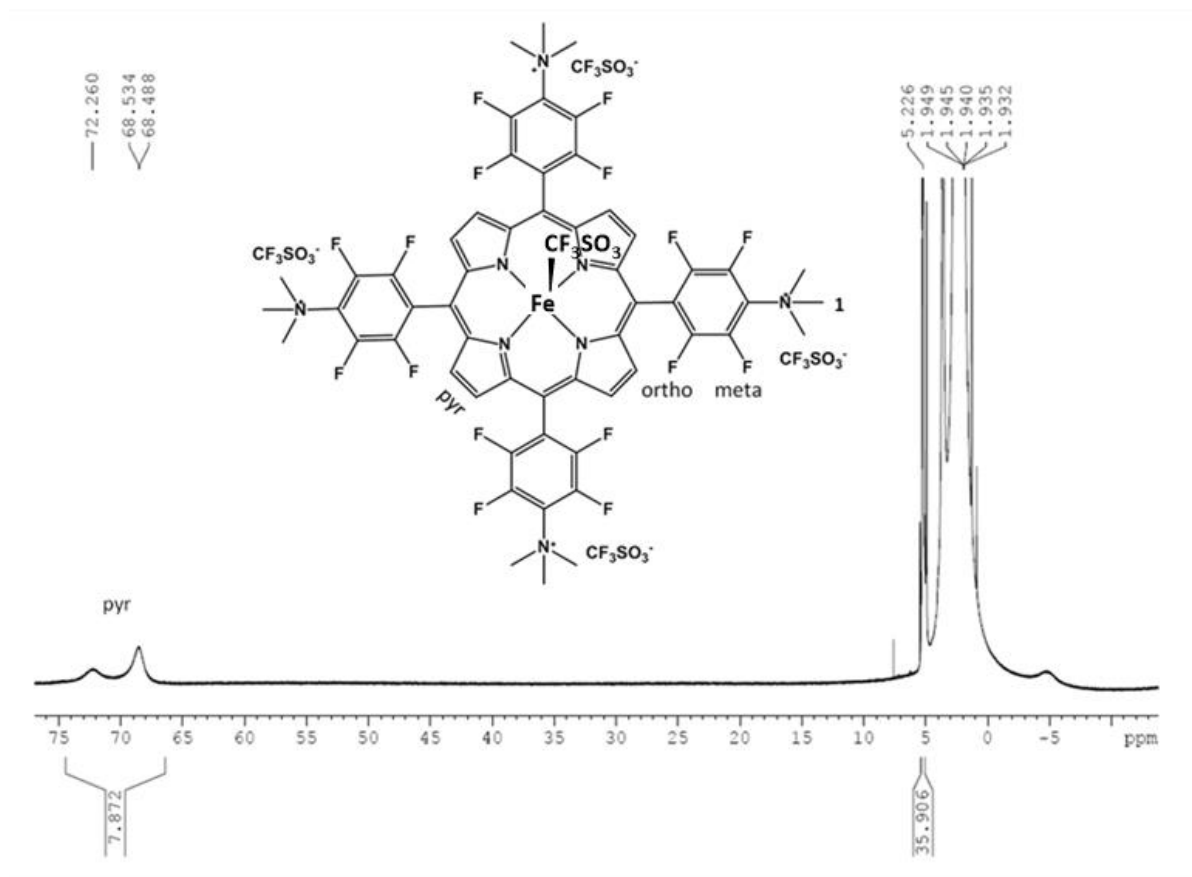
Σχήμα S6 Φάσμα ^1H NMR (500 Hz, CDCl_3) της tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N-dimethyl-4-aniliny)porphyrin (**πορφυρίνη 10**).



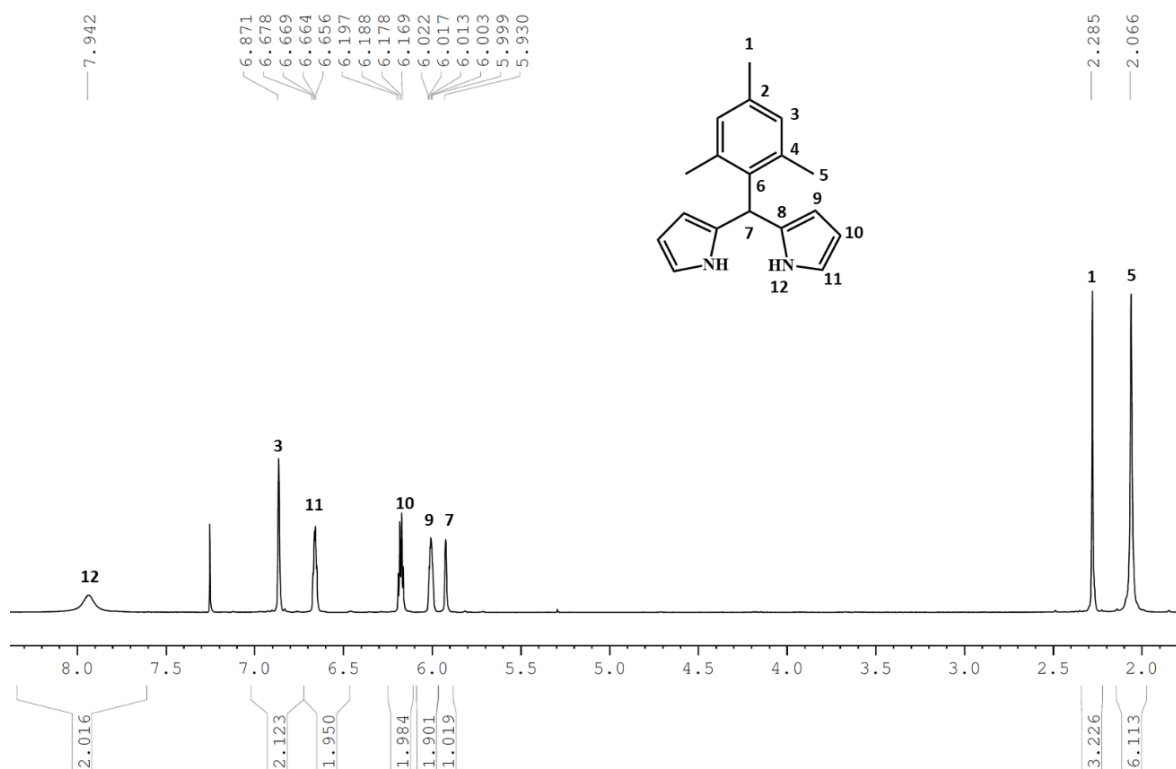
Σχήμα S7 Φάσμα ^{19}F (470 MHz, CDCl_3)NMR (tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N-dimethyl-4-aniliny)porphyrin (πορφυρίνη 10).



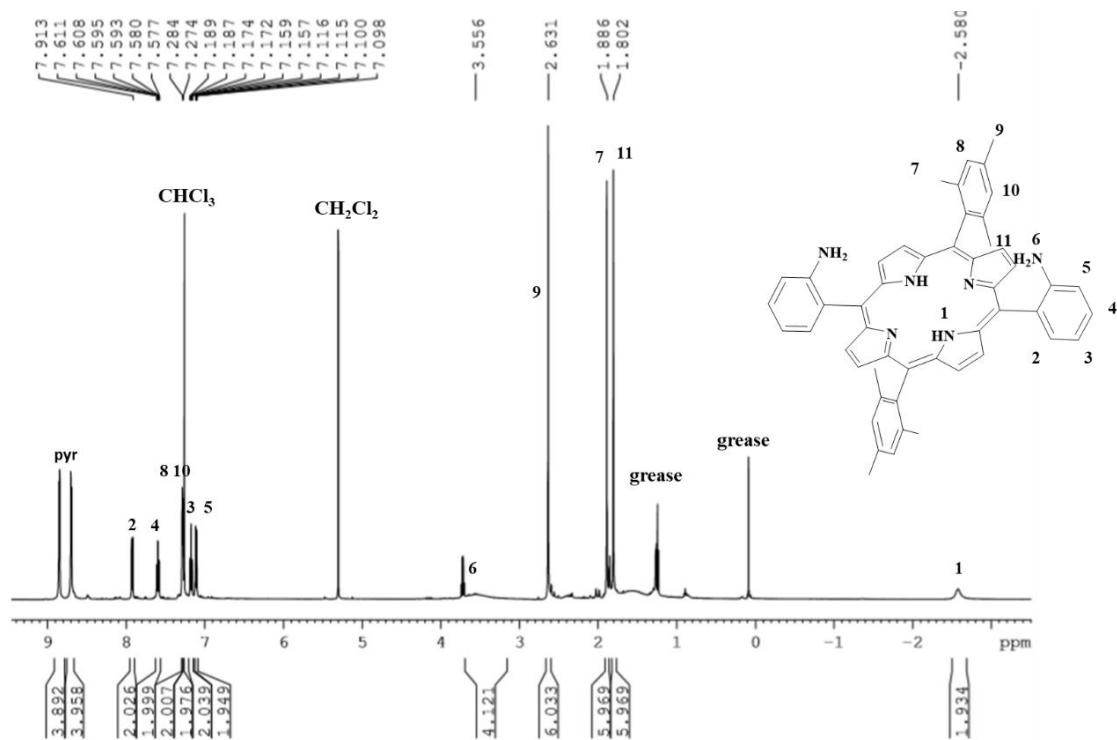
Σχήμα S8 Φάσμα ^1H NMR (500 Hz, CDCl_3) της chloro(tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N-dimethyl-4-anilinyl)porphyrinato)iron(III) (**πορφυρίνη 11**).



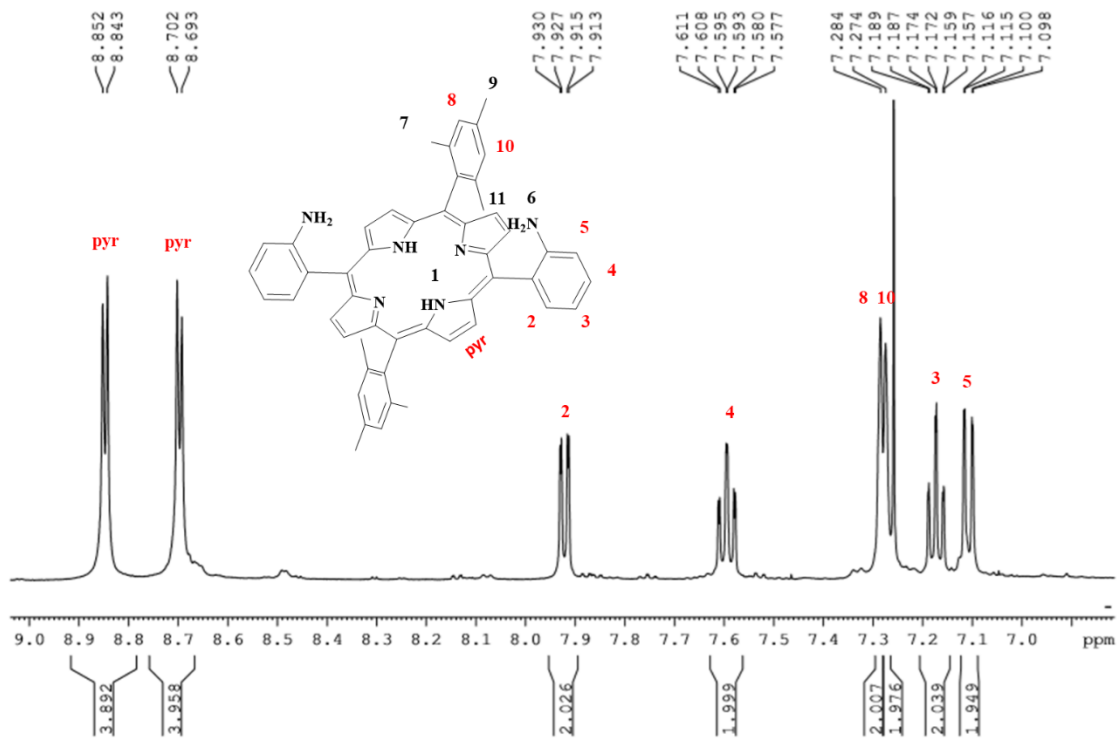
Σχήμα S9 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) της $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TF}_4\text{TMAP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_5$ (πορφυρίνη 12).



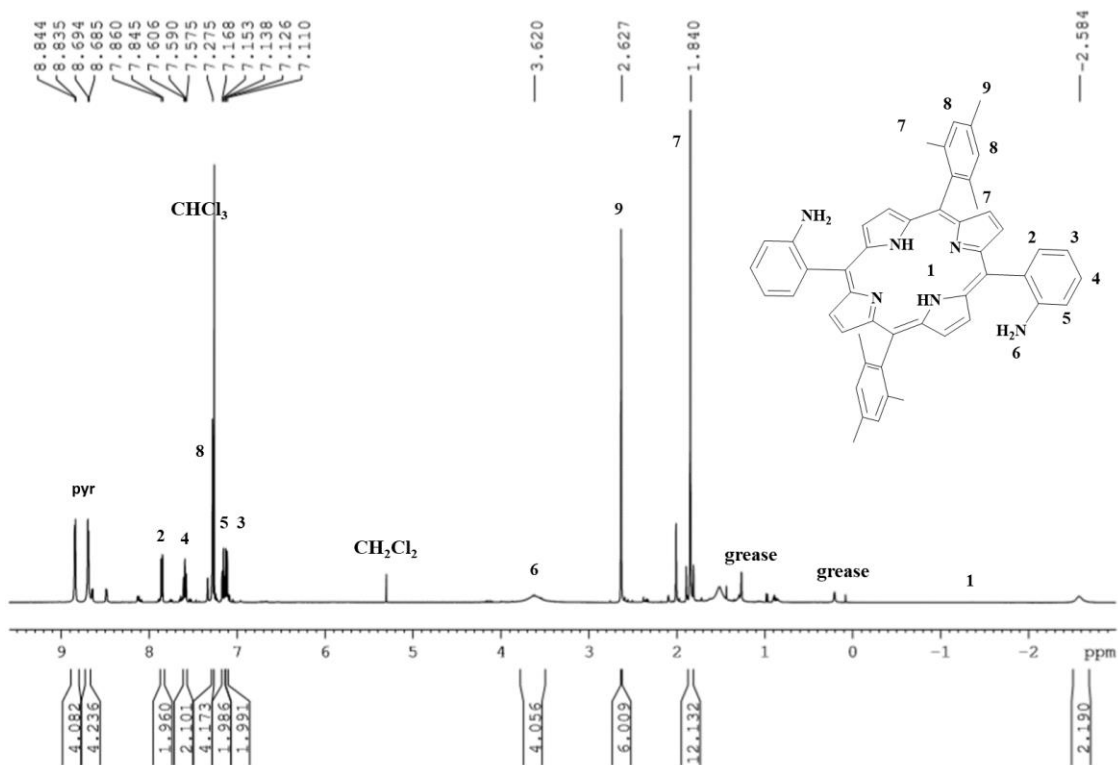
Σχήμα S10 Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) του 2,2'-(mesitylmethylene)bis(1H-pyrrole) (παράγωγο 14).



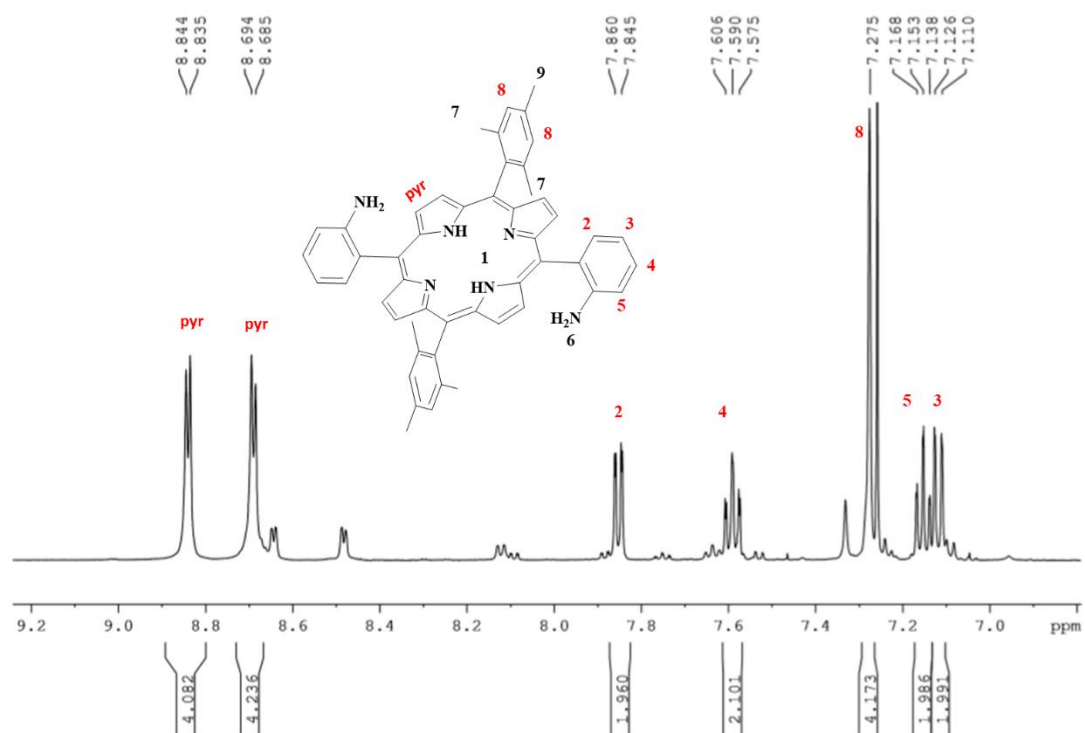
Σχήμα S11 Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) της α-5,15-bis(2-amino-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl) porphyrin (πορφυρίνη 17α).



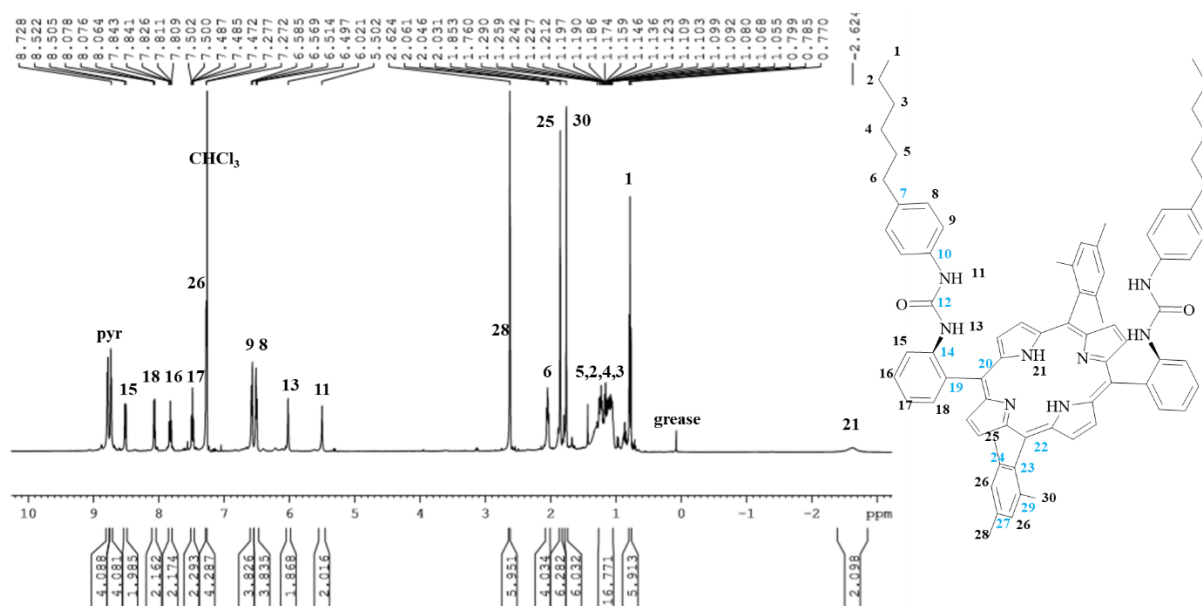
Σχήμα S12 Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) της αρωματικής περιοχής της α-5,15-bis(2-amino-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl) porphyrin (**πορφυρίνη 17α**).



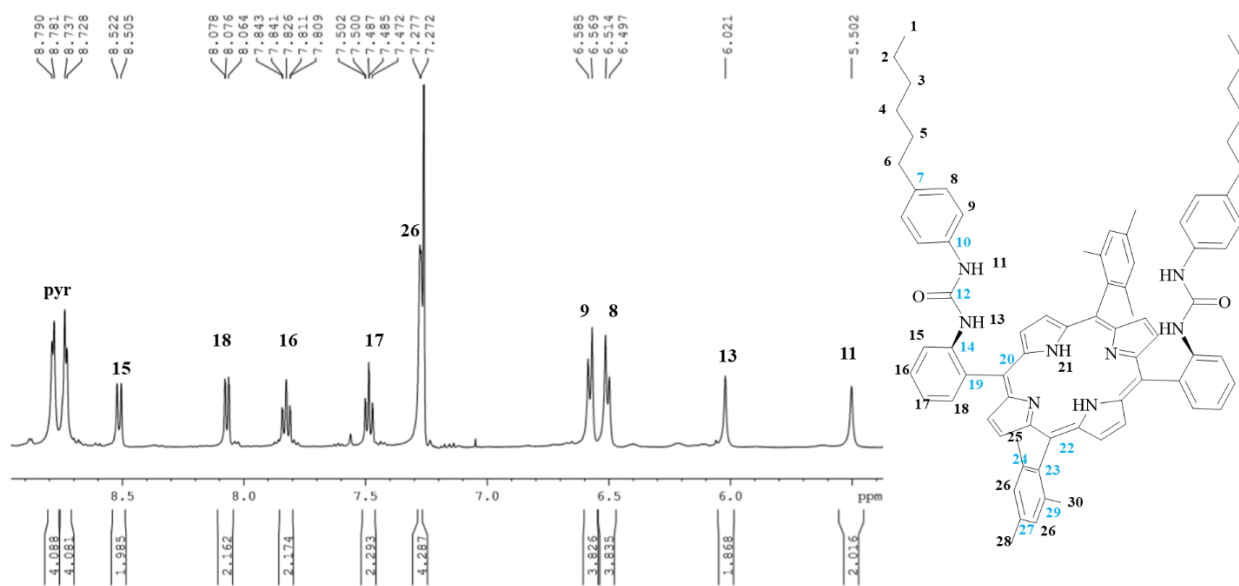
Σχήμα S13 Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) της α-5-β-15-bis(2-amino-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl) porphyrin (**πορφυρίνη 17β**).



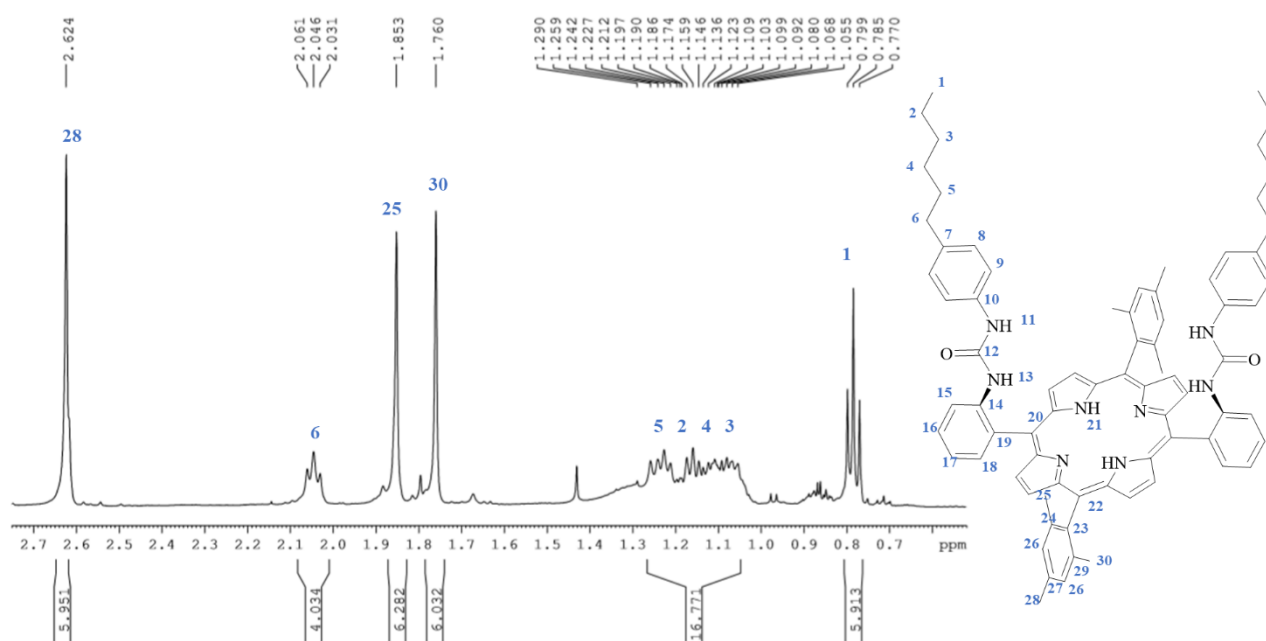
Σχήμα S14 Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) της αρωματικής περιοχής της α-5-β-15-bis(2-amino-phenyl)10,20-bis-(2,4,6-trimethyl) porphyrin (πορφυρίνη 17β).



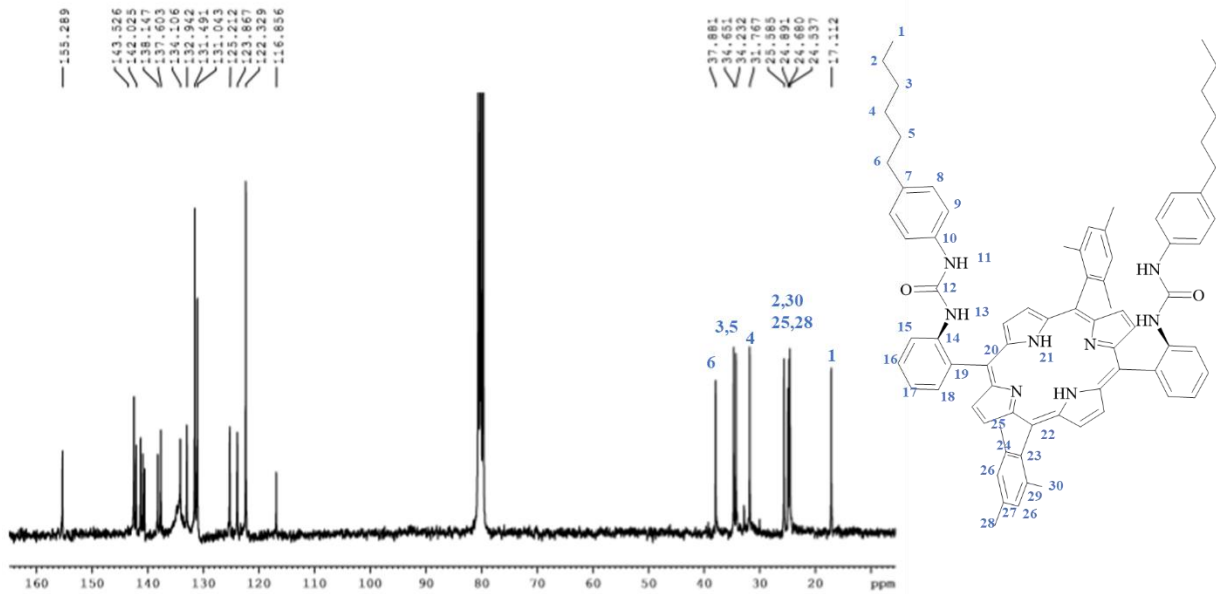
Σχήμα S15 Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) του πορφυρινικού παράγωγου 19.



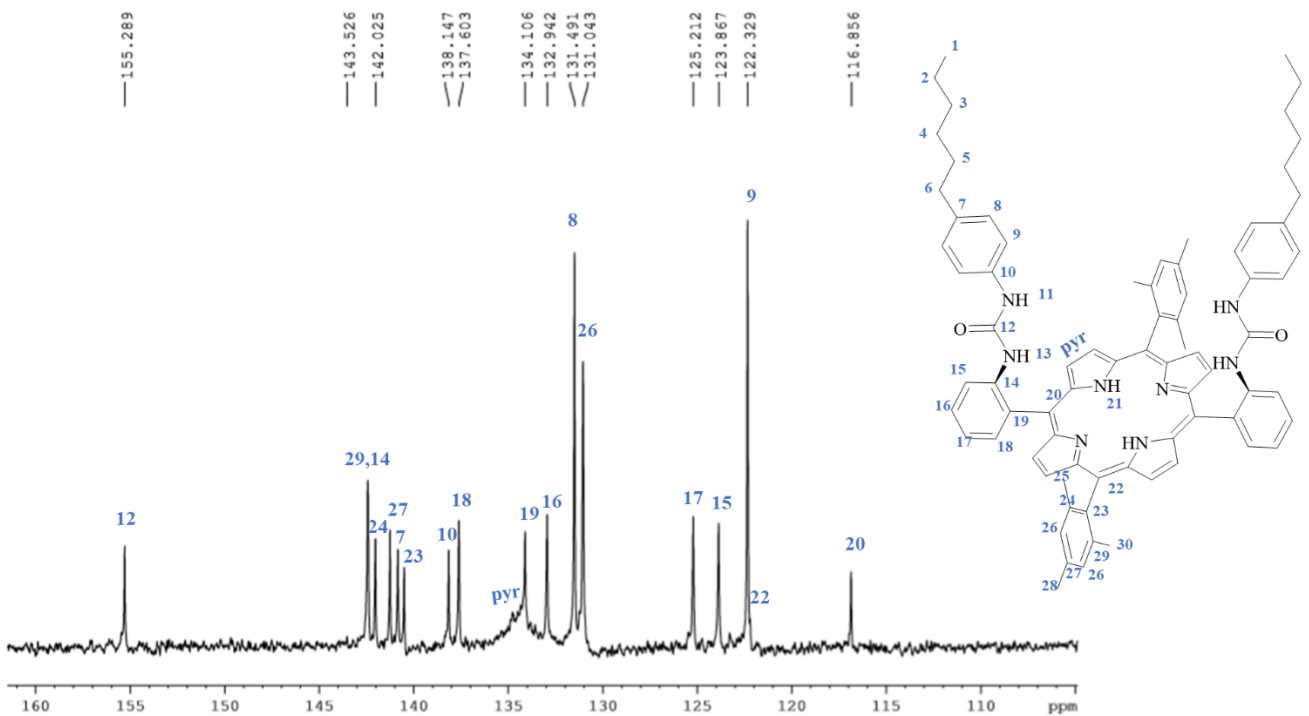
Σχήμα S16 Σχήμα S 17 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) της αρωματικής περιοχής του πορφυρινικού παράγωγου **19**.



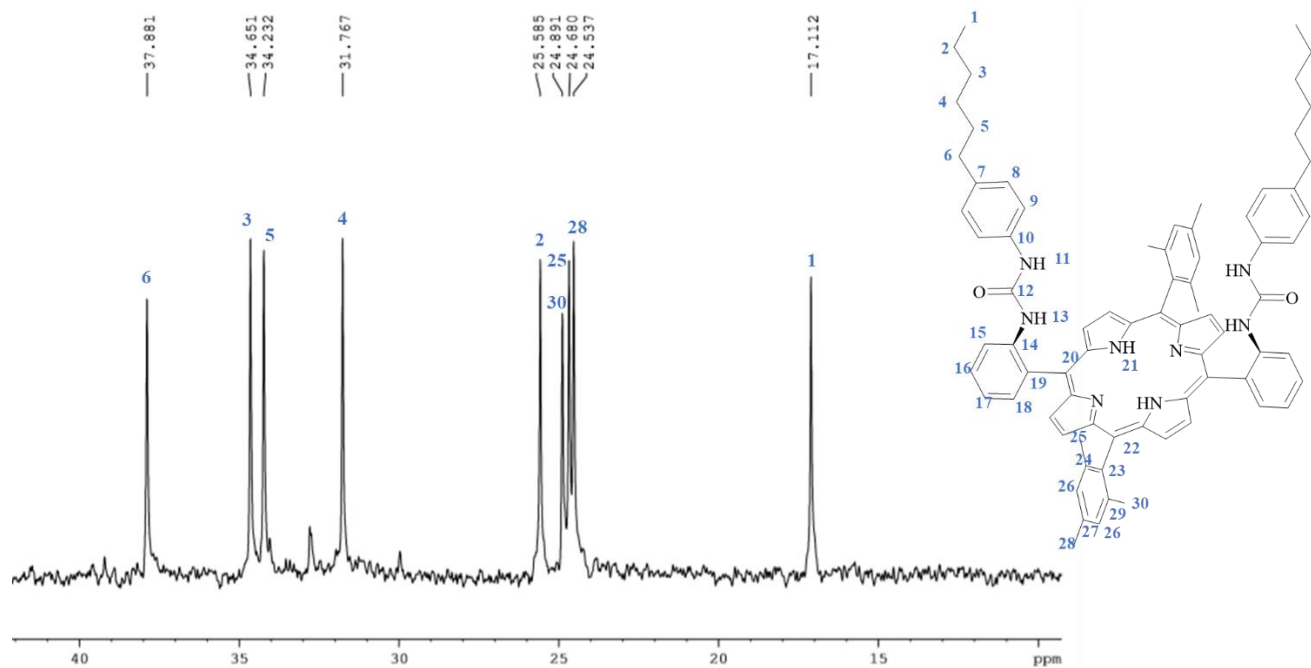
Σχήμα S18 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) της αλειφατικής περιοχής του πορφυρινικού παραώγου **19**.



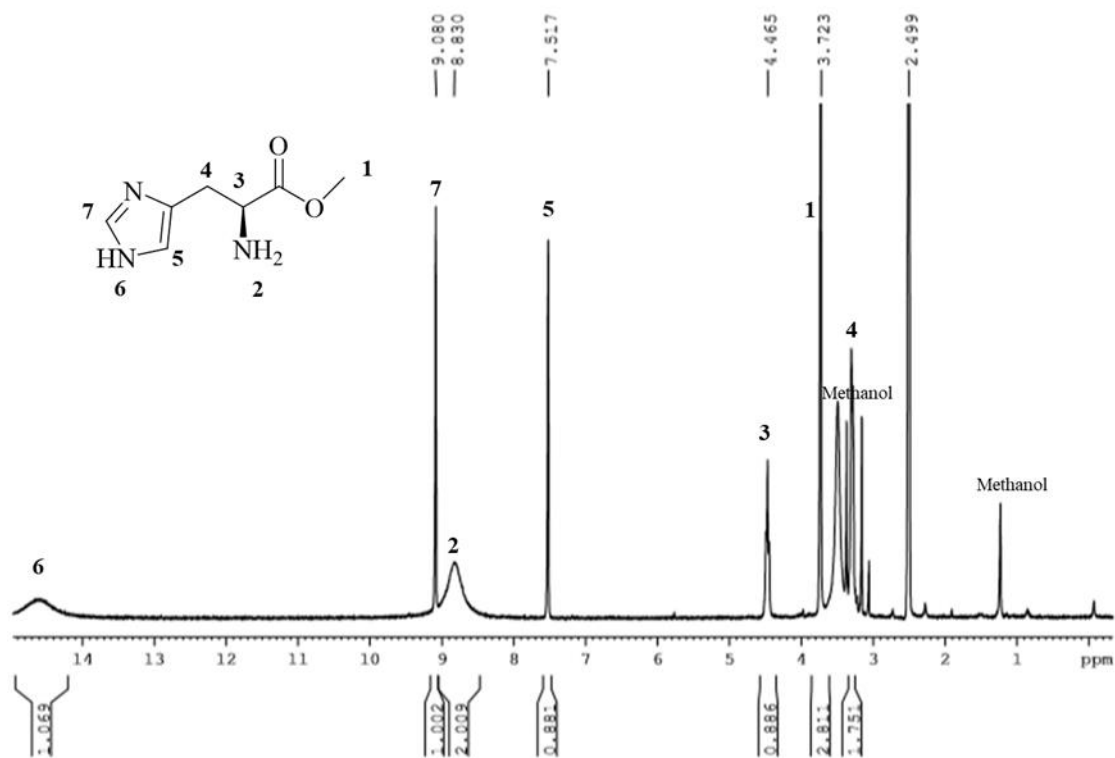
Σχήμα S19 Φάσμα ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) της πορφύρινης 19.



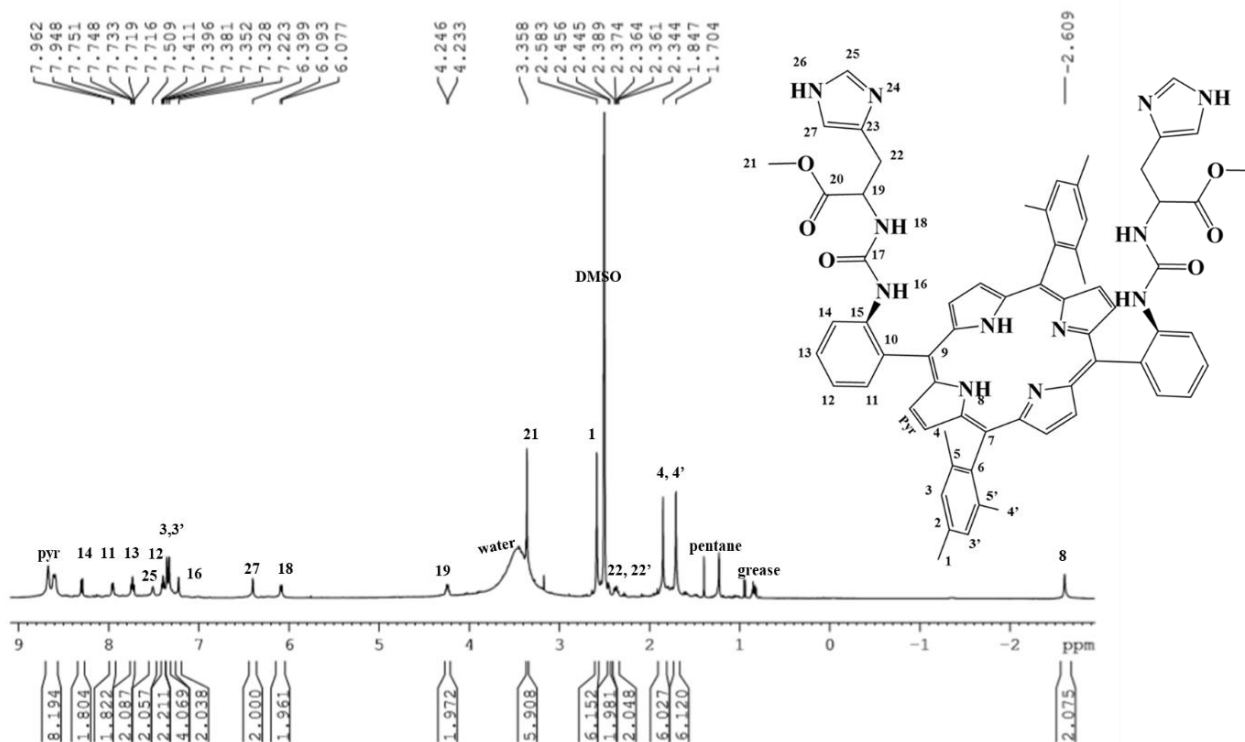
Σχήμα S20 Φάσμα ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) της αρωματικής περιοχής της πορφύρινης 19.



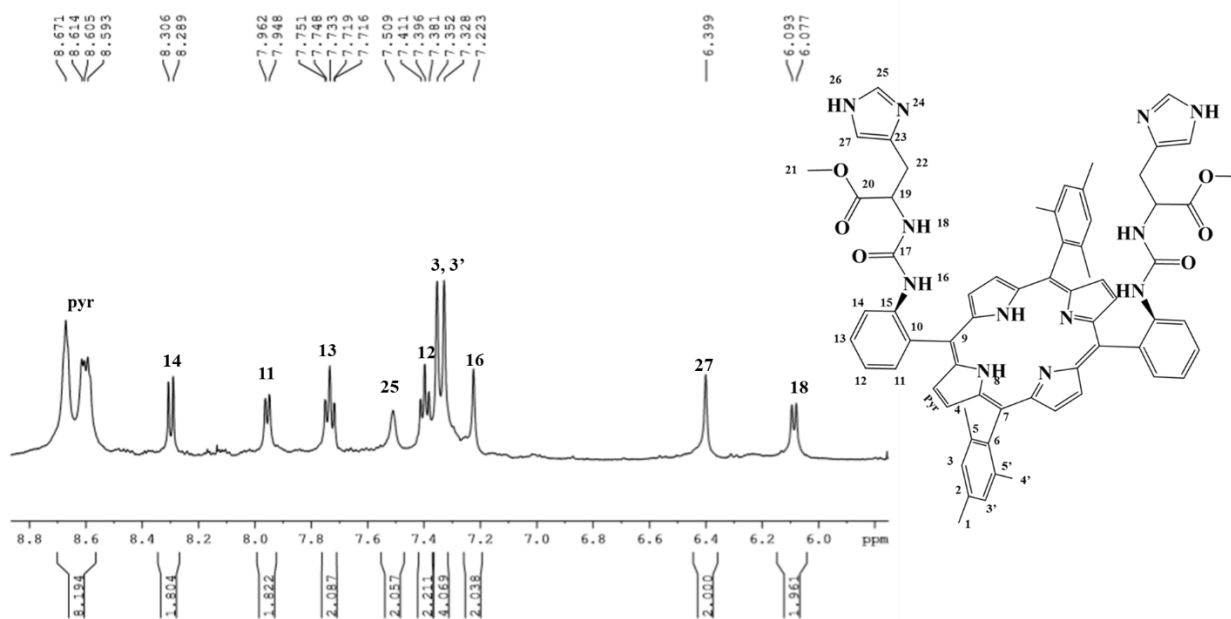
Σχήμα S21 Φάσμα ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) της αλειφατικής περιοχής της πορφυρίνης **19**.



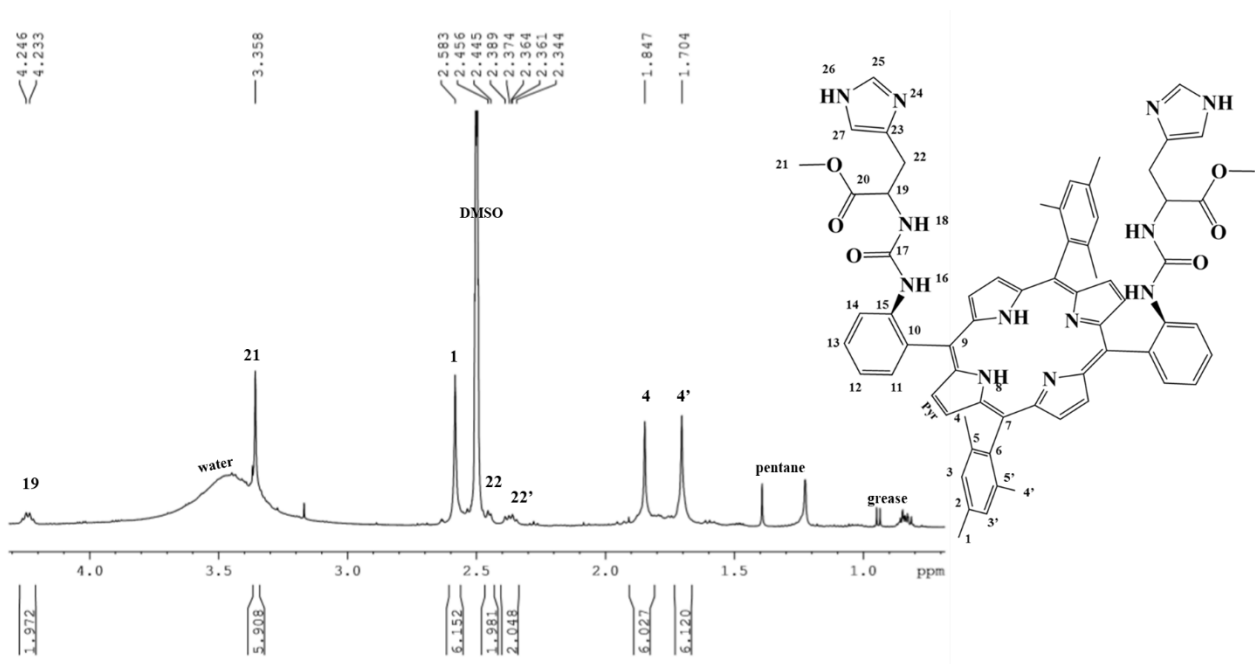
Σχήμα S22 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) του methylhistidine (παράγωγο **22**).



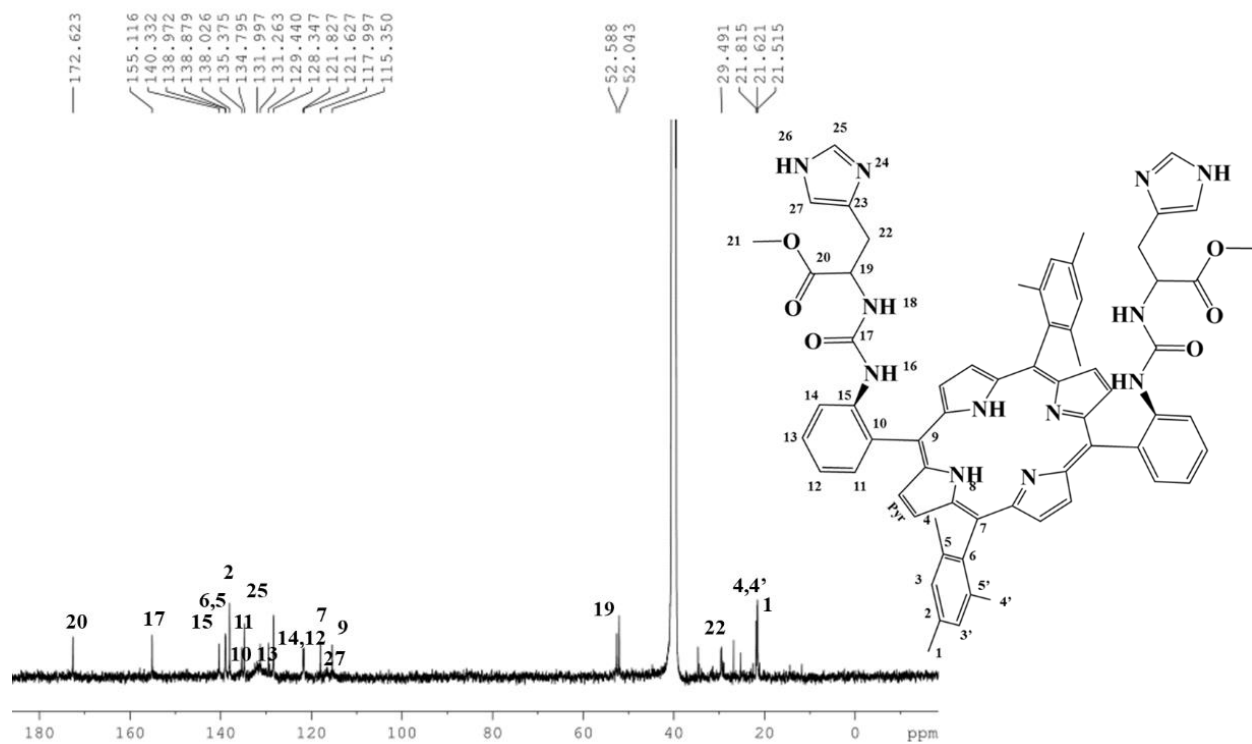
Σχήμα S23 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) της πορφυρίνης 23.



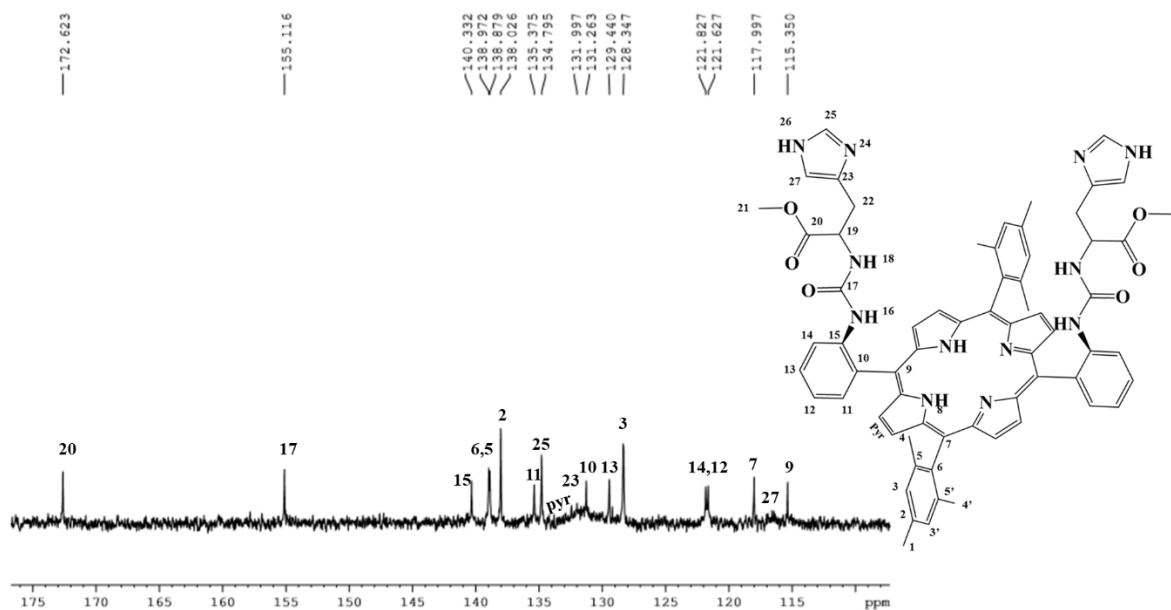
Σχήμα S24 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) της αρωματικής περιοχής της πορφυρίνης 23.



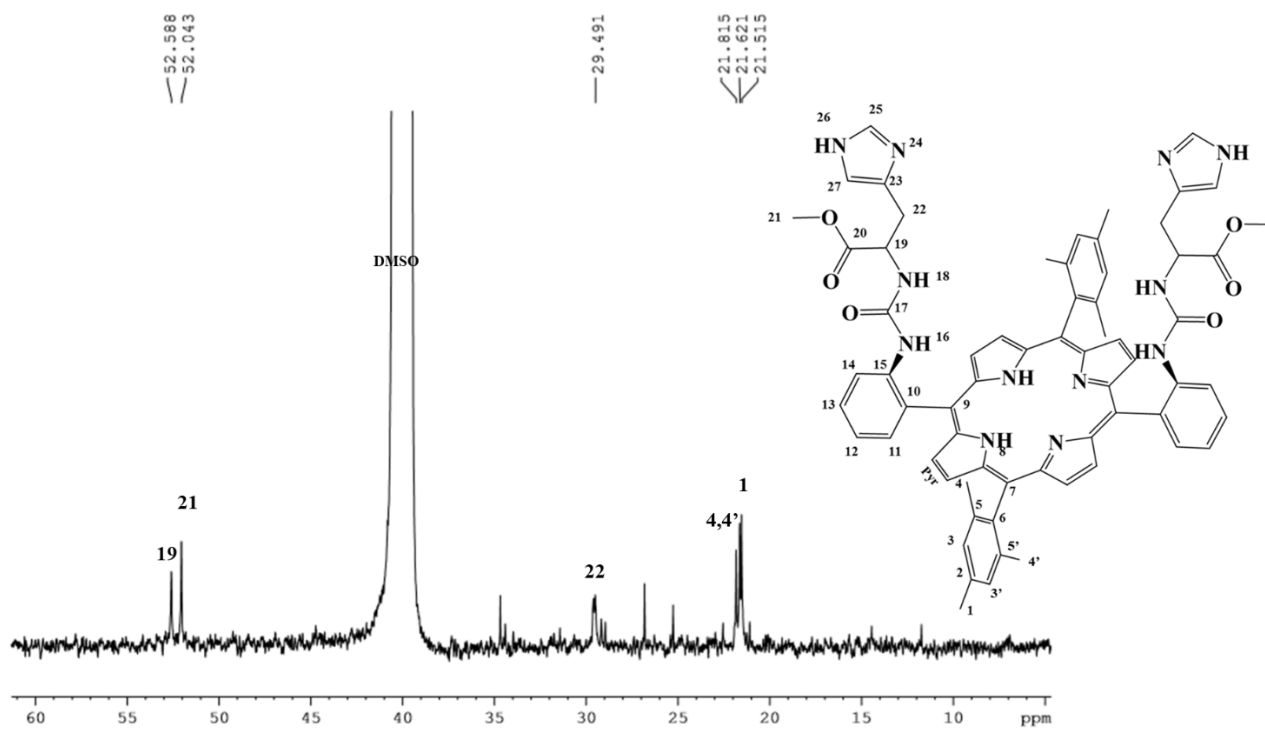
Σχήμα S25 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) της αλειφατικής περιοχής της **πορφυρίνης 23**.



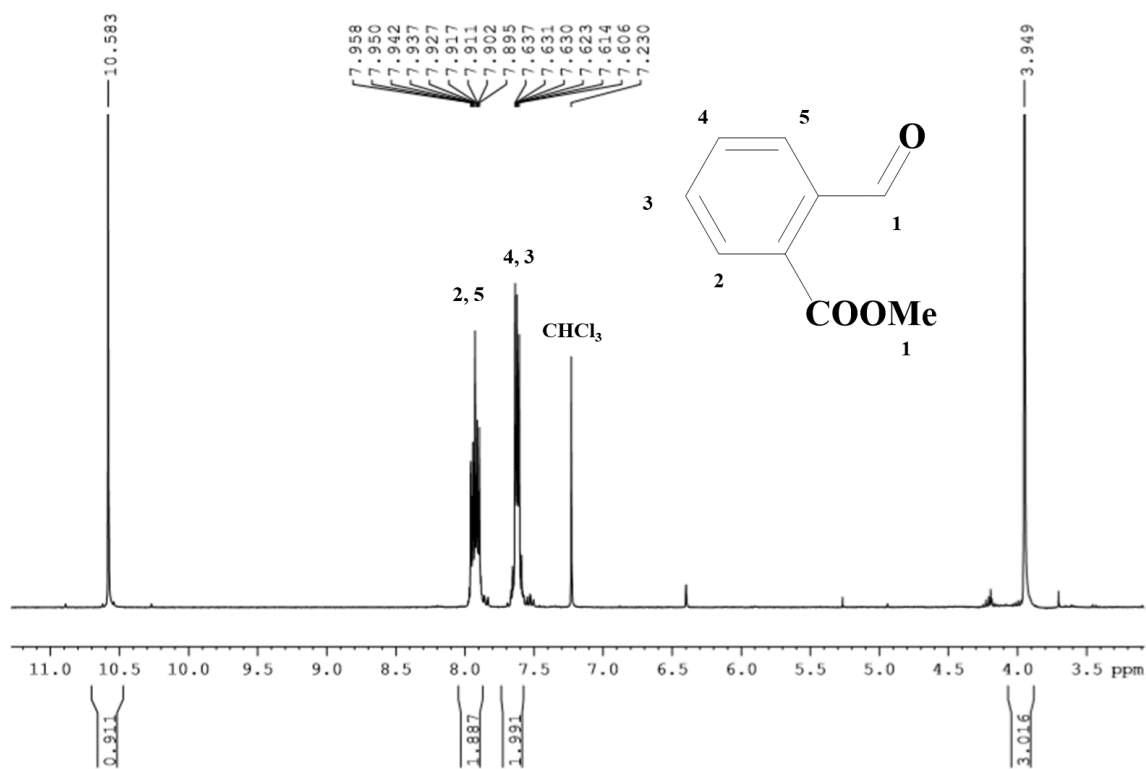
Σχήμα S26 Φάσμα ^{13}C NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) **πορφυρίνης 23**



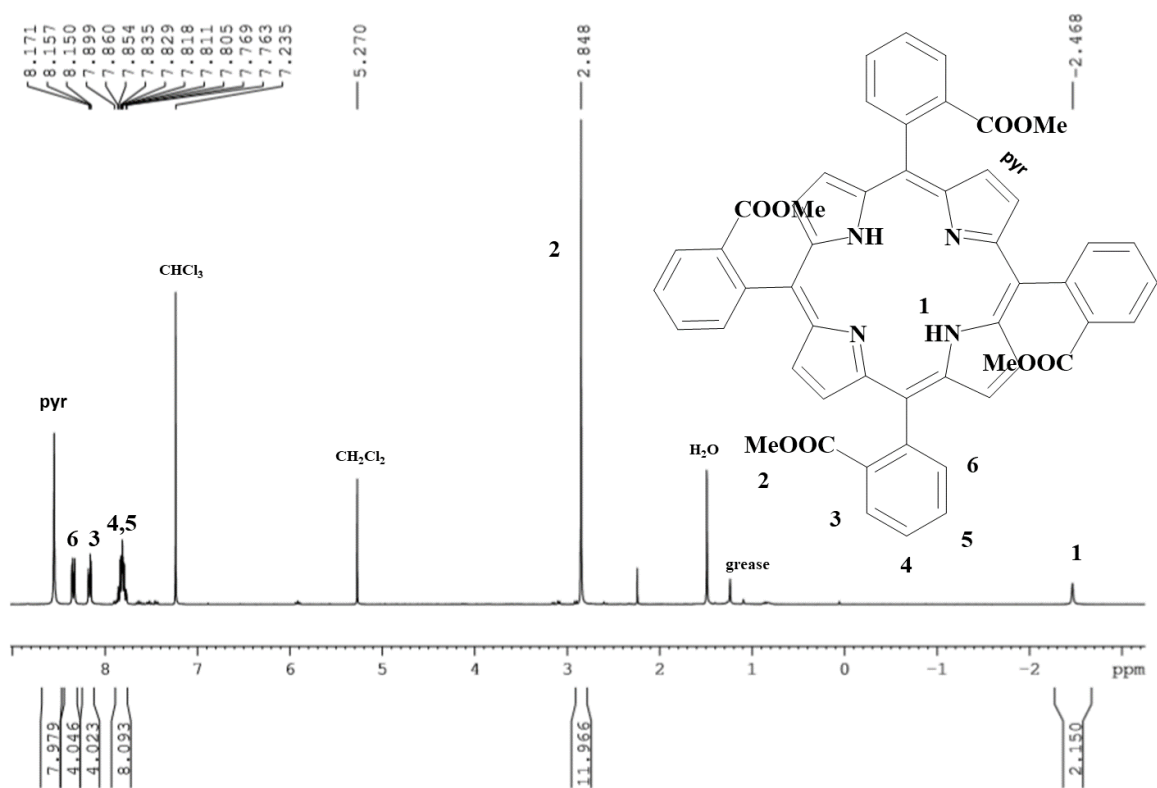
Σχήμα S27 Φάσμα ^{13}C NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) της αρωματικής περιοχής της **πορφυρίνης 23**.



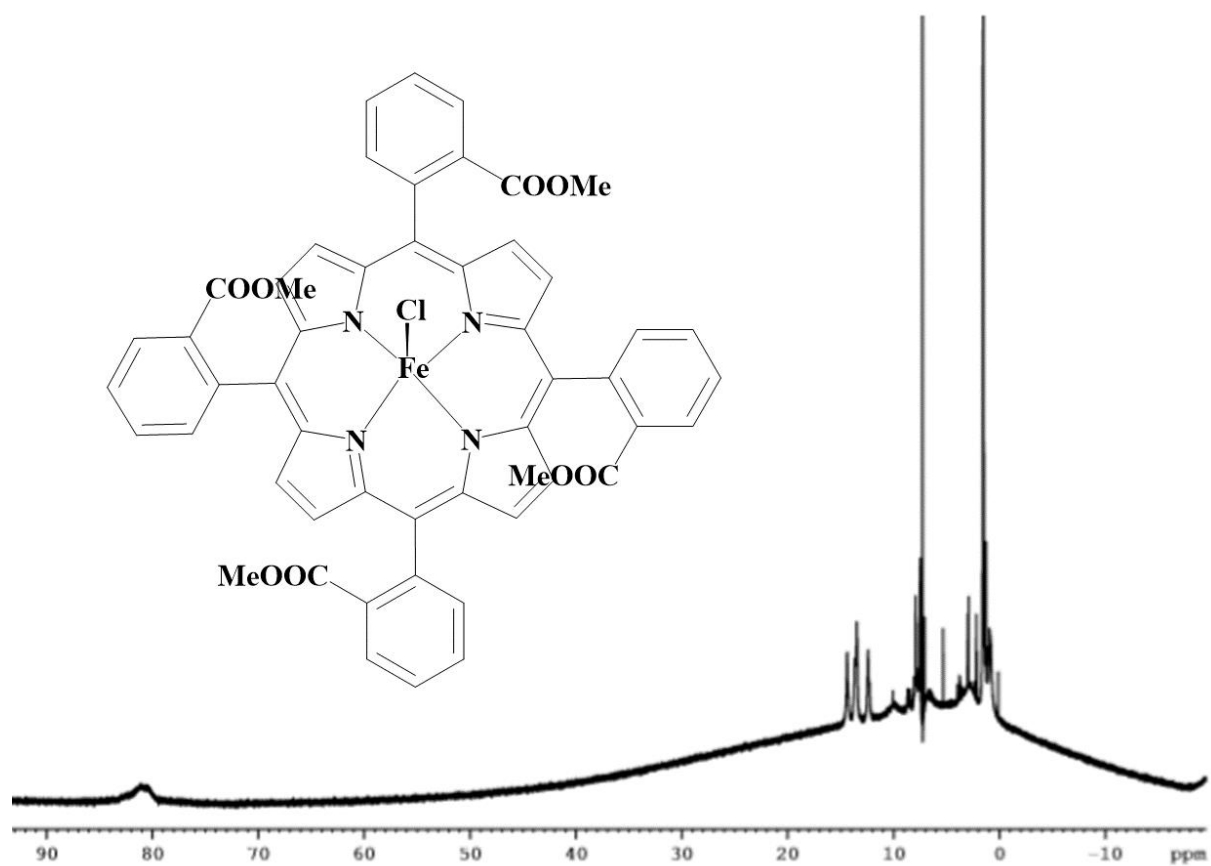
Σχήμα S28 Φάσμα ^{13}C NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) της αλειφατικής περιοχής της **πορφυρίνης 23**.



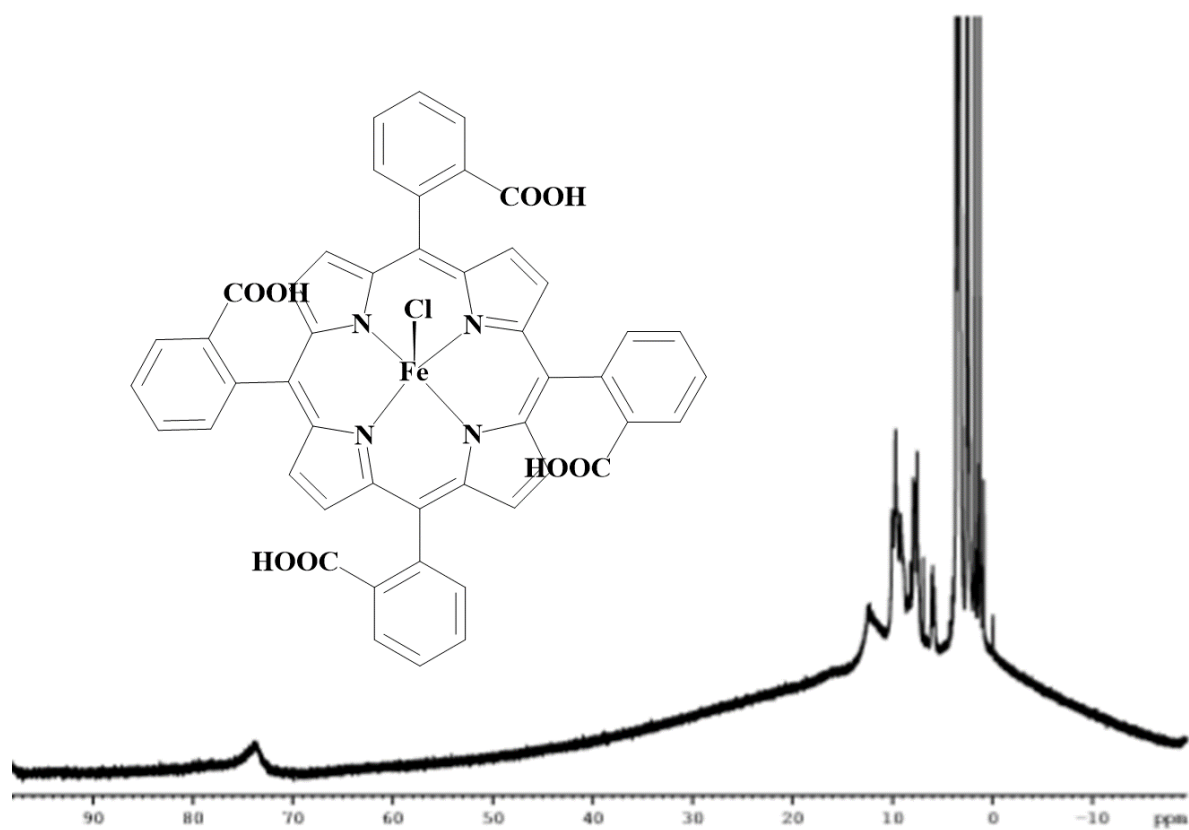
Σχήμα S29 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) του methyl 2-formylbenzoate (παράγωγο 26)



Σχήμα S30 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) της 5,10,15,20-Tetrakis(2-methoxycarbonylphenyl)-21H,23H-porphyrin (πορφυρίνη 17a).

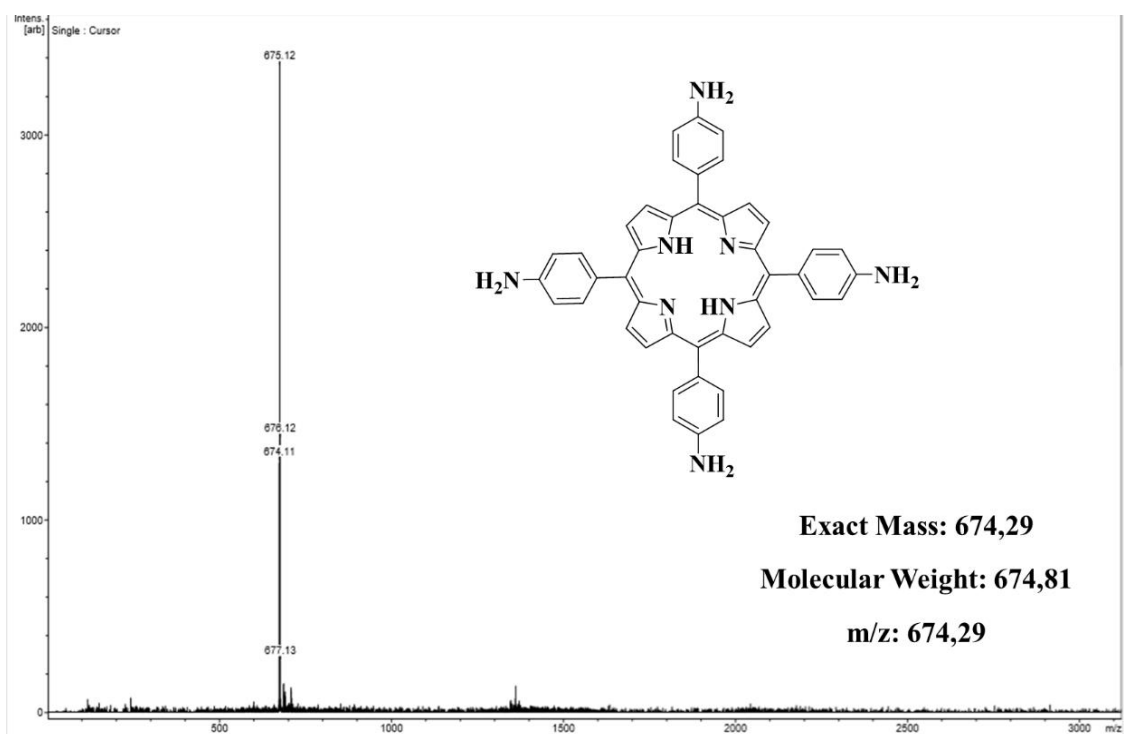


Σχήμα S31 Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) της 5,10,15,20-Tetrakis(2-methoxycarbonylphenyl)-21H,23H-porphyrin-Fe chloride (**πορφυρίνη 28**).

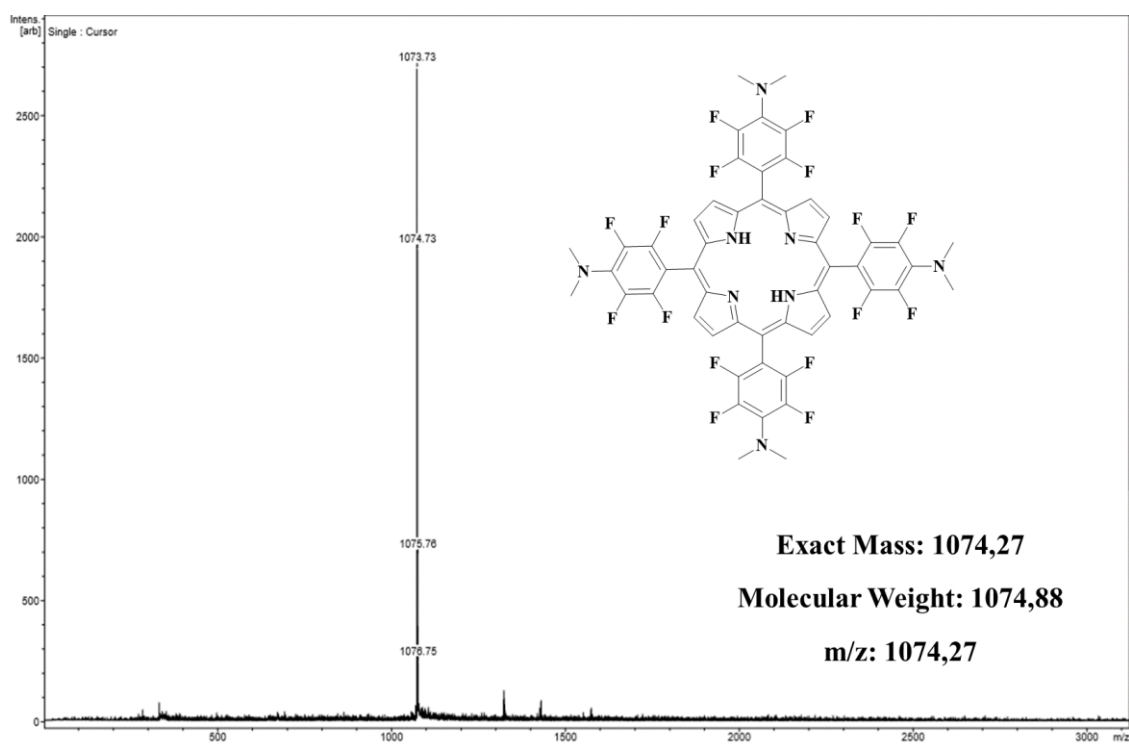


Σχήμα S32 Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) της 5,10,15,20-Tetrakis(2-carboxylphenyl)-21H,23H-porphyrin-Fe chloride (**πορφυρίνη 29**).

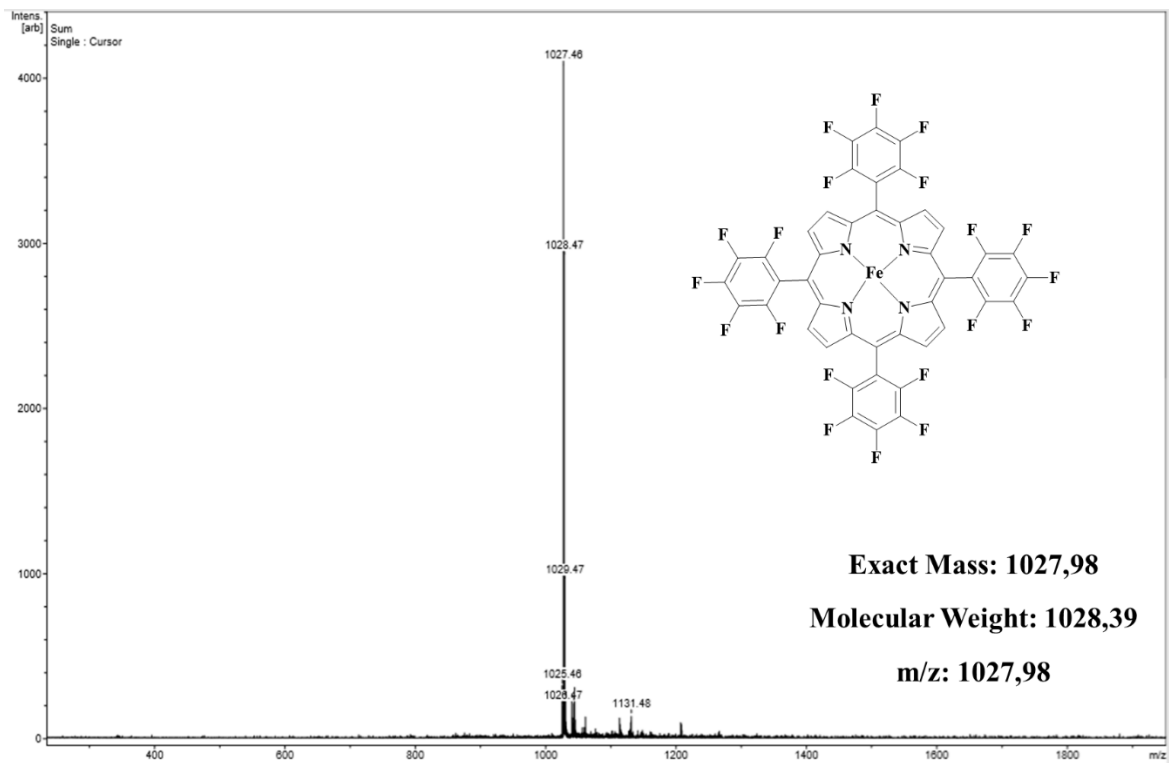
S.2 Ιοντισμός Εκρόφησης Υποβοηθούμενος Από Μήτρα (MALDI)



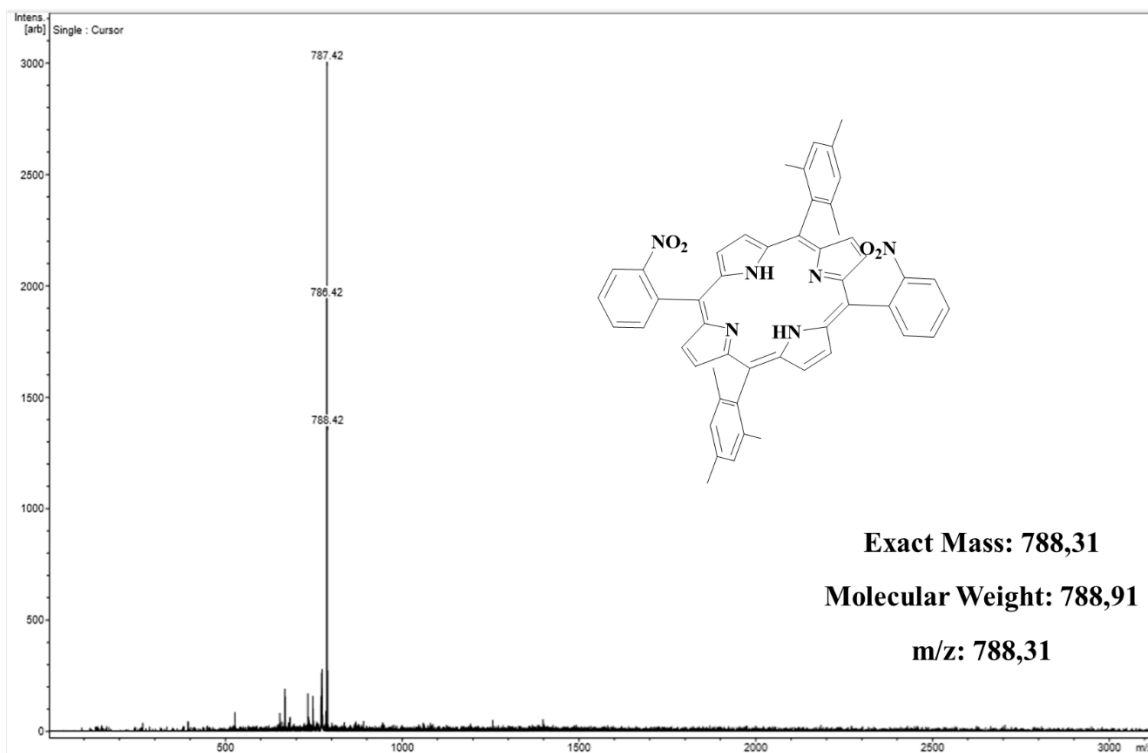
Σχήμα S 33 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 3.



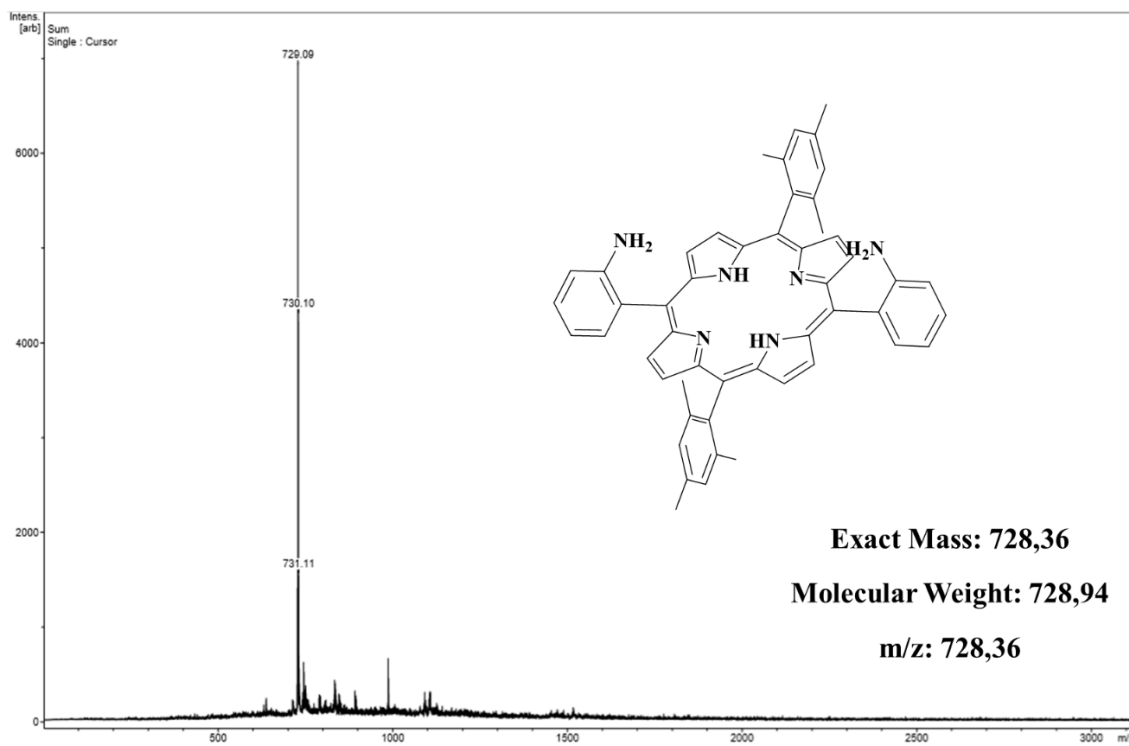
Σχήμα S 34 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 10.



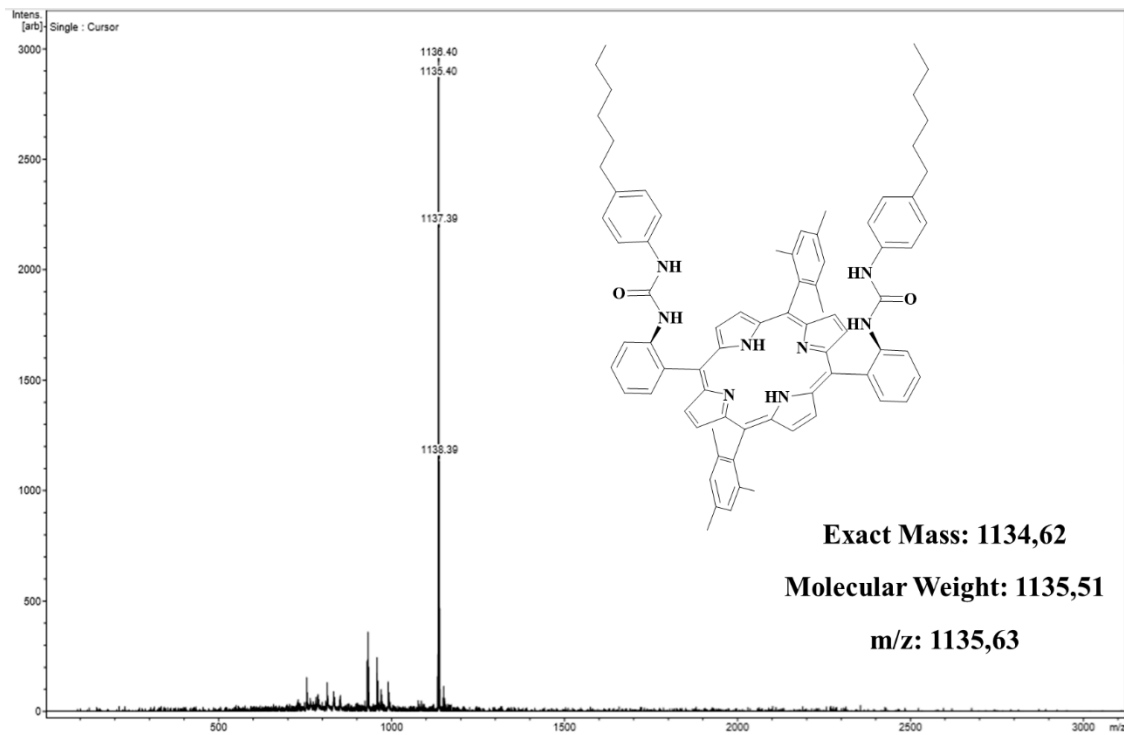
Σχήμα S 35 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 9.



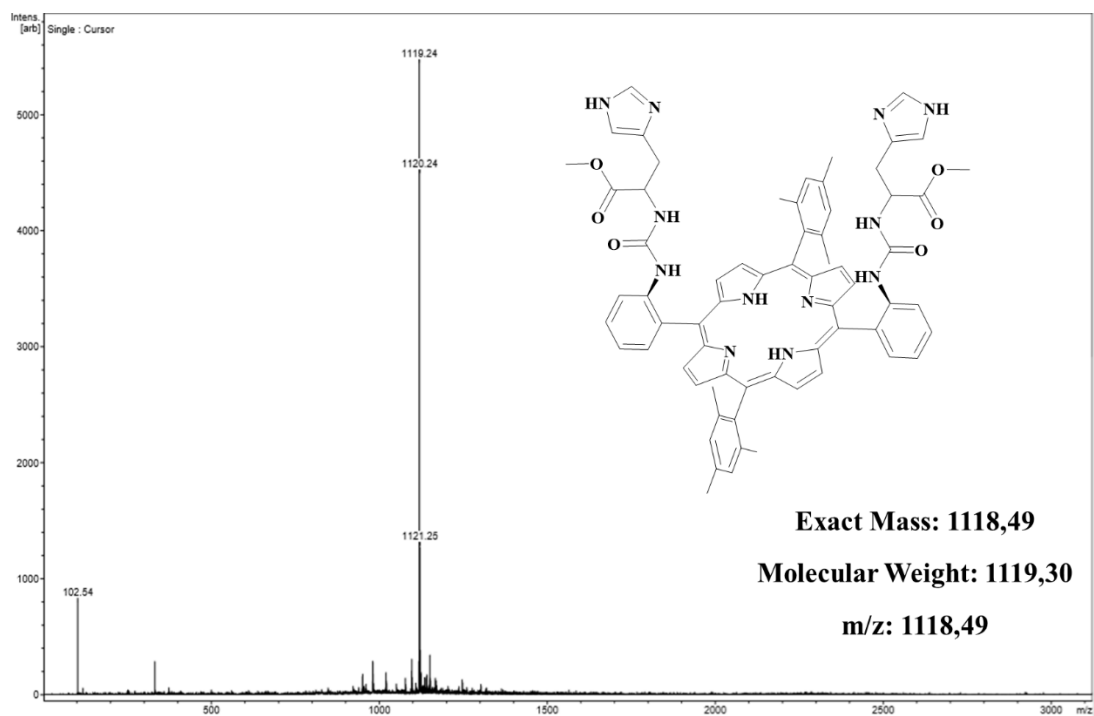
Σχήμα S 36 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 16.



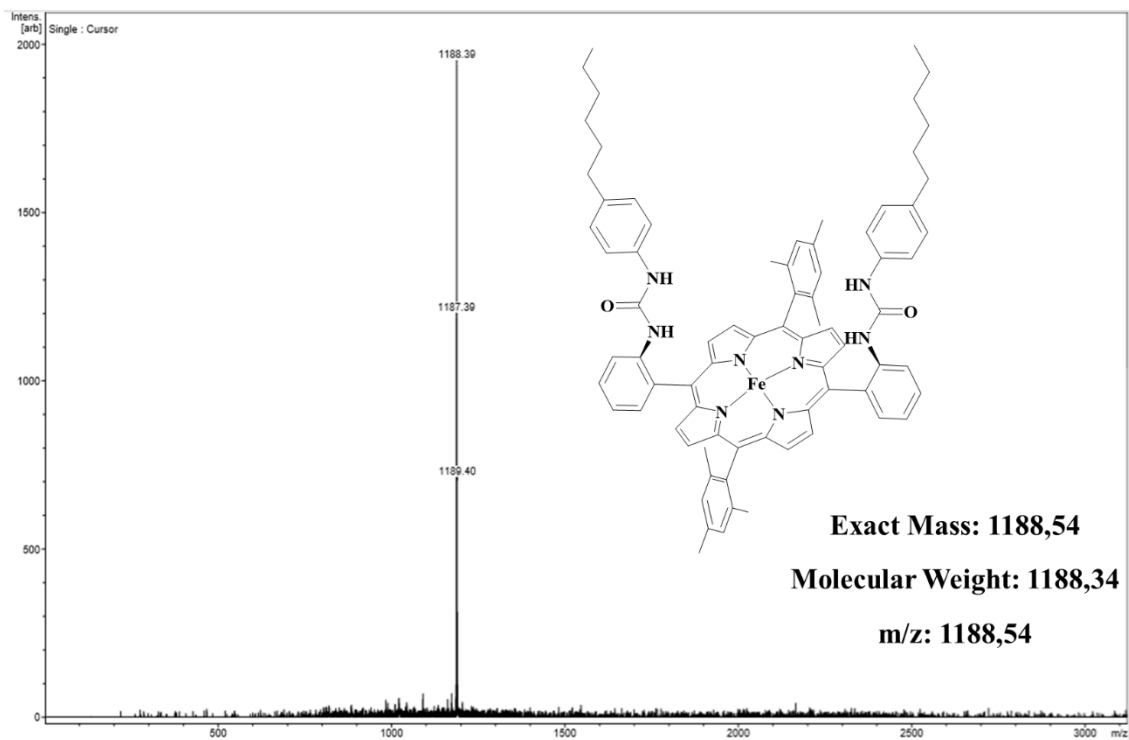
Σχήμα S 37 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 17.



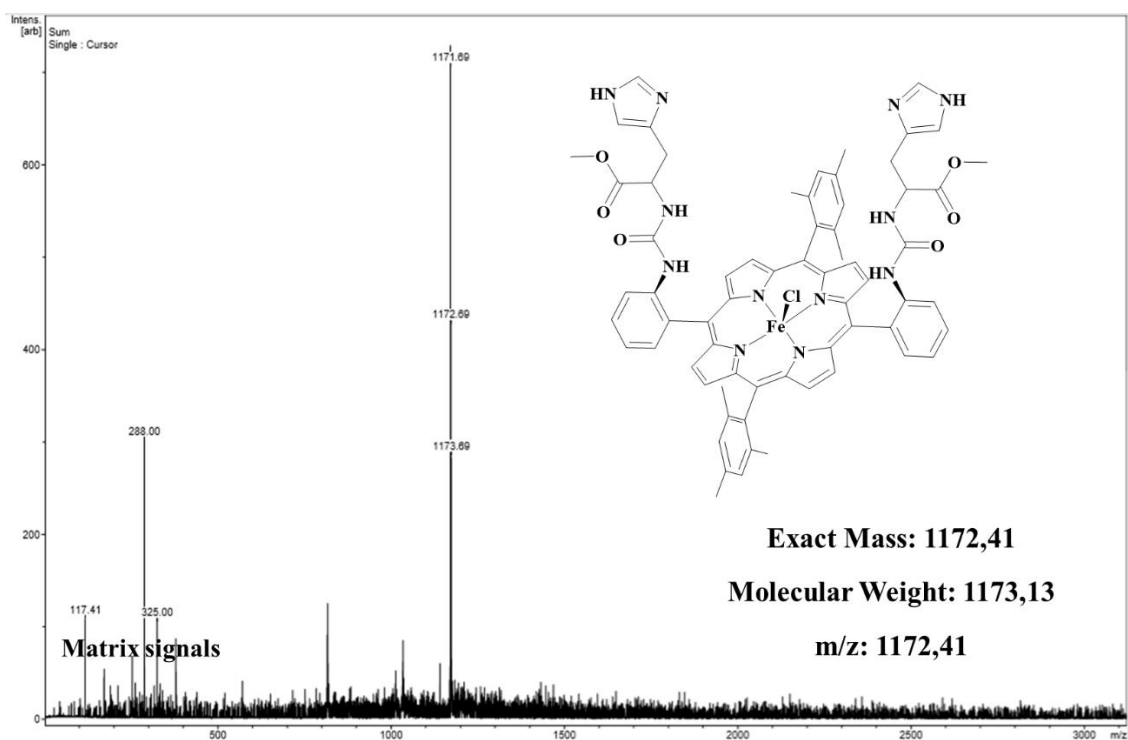
Σχήμα S 38 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 19.



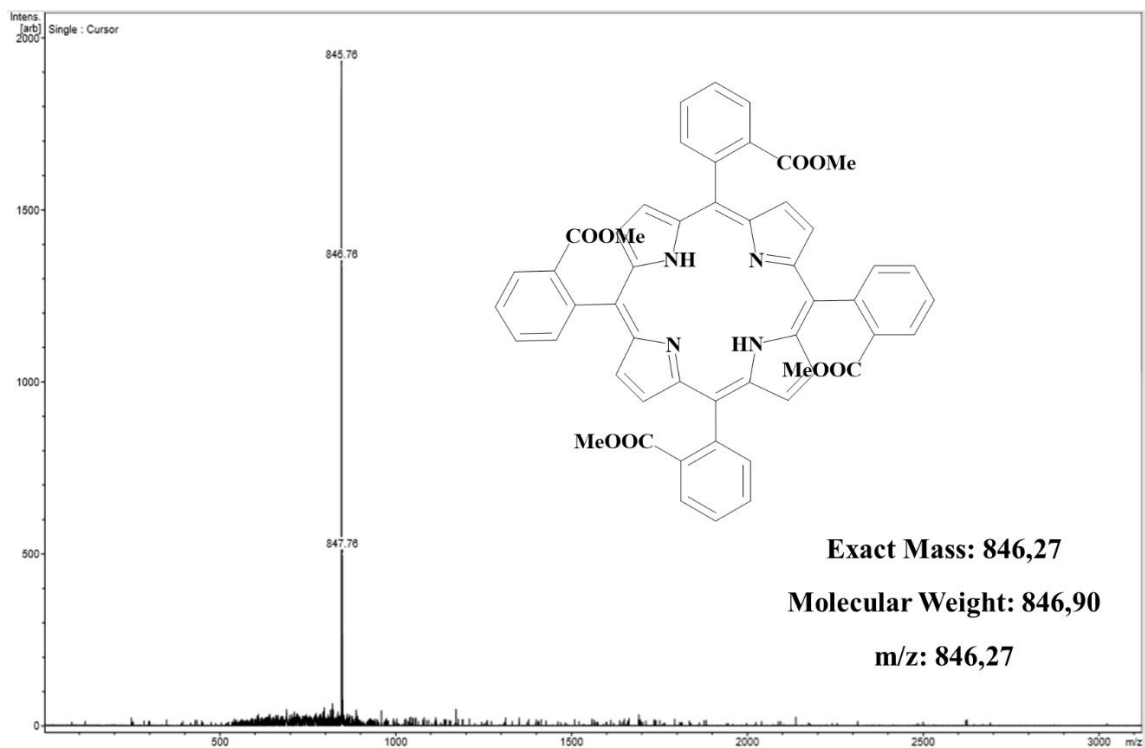
Σχήμα S39 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 23.



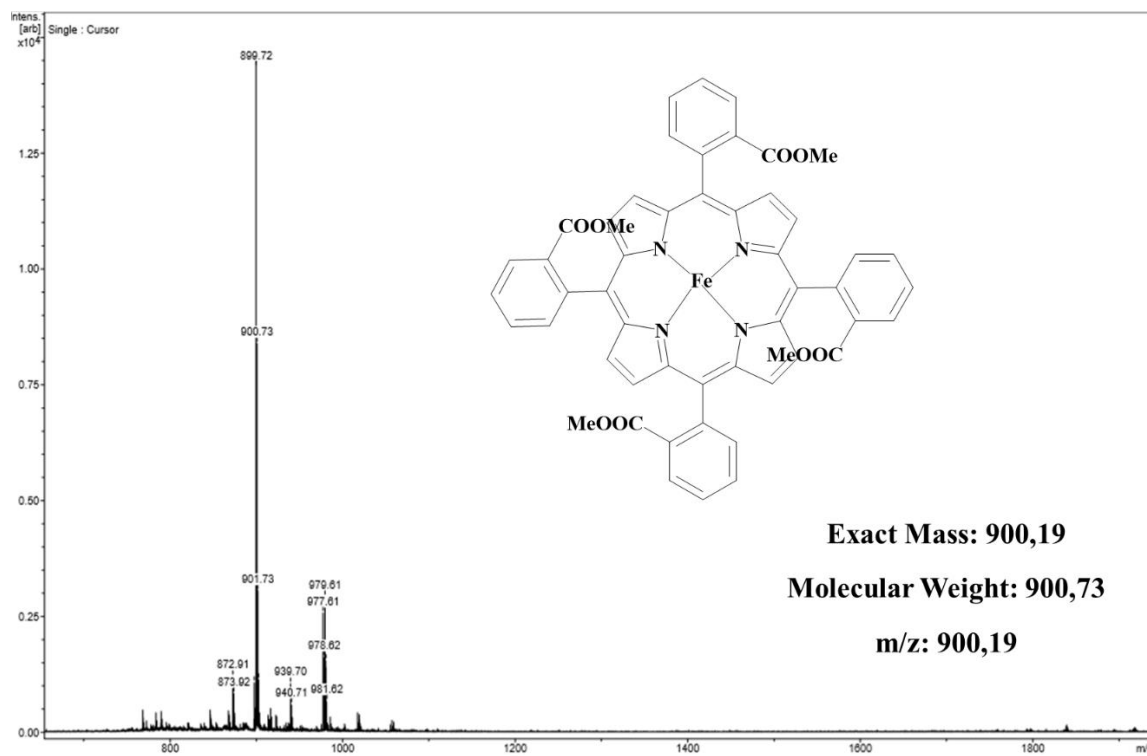
Σχήμα S40 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 20.



Σχήμα S41 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 24.



Σχήμα S42 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 27.



Σχήμα S43 Φάσμα μάζας της πορφυρίνης 28.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Das, S.; Wan Daud, W. M. A. *RSC Advances* **2014**, *4*, 20856.
- (2) Balat, H.; Kirtay, E. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7416.
- (3) Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. *Chem Rev* **2010**, *110*, 6474.
- (4) Li, C.; Zhang, X.; Wang, K.; Su, F.; Chen, C.-M.; Liu, F.; Wu, Z.-S.; Ma, Y. *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *54*, 352.
- (5) Kenarsari, S. D.; Yang, D.; Jiang, G.; Zhang, S.; Wang, J.; Russell, A. G.; Wei, Q.; Fan, M. *RSC Advances* **2013**, *3*, 22739.
- (6) von der Assen, N.; Voll, P.; Peters, M.; Bardow, A. *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 7982.
- (7) Larcher, D.; Tarascon, J. M. *Nat Chem* **2015**, *7*, 19.
- (8) Armaroli, N.; Balzani, V. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3193.
- (9) Wu, W.; Ma, X.; Zhang, Y.; Li, W.; Wang, Y. *Sci Total Environ* **2020**, *707*, 135447.
- (10) Princiotta, F. **1998**, *72*, 869.
- (11) Raupach, M. R.; Marland, G.; Ciais, P.; Le Quere, C.; Canadell, J. G.; Klepper, G.; Field, C. B. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2007**, *104*, 10288.
- (12) Song, C. *Catalysis Today* **2006**, *115*, 2.
- (13) Gulzar, A.; Gulzar, A.; Ansari, M. B.; He, F.; Gai, S.; Yang, P. *Chemical Engineering Journal Advances* **2020**, *3*, 100013.
- (14) Ebbing D., G. **2011**, 487.
- (15) Vuday Sankar, T.; Patel, D.; Sugaraj Samuel, R.; Amaranath, G. **2018**, 13.
- (16) Harley, C. D.; Randall Hughes, A.; Hultgren, K. M.; Miner, B. G.; Sorte, C. J.; Thornber, C. S.; Rodriguez, L. F.; Tomanek, L.; Williams, S. L. *Ecol Lett* **2006**, *9*, 228.
- (17) Meszáros, E. **1981**, *11*, 17.
- (18) Solomon, S.; Plattner, G. K.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2009**, *106*, 1704.
- (19) Armaroli, N.; Balzani, V. *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, *46*, 52.
- (20) Ladomenou, K.; Nikolaou, V.; Charalambidis, G.; Charisiadis, A.; Coutsoulelos, A. G. *Comptes Rendus Chimie* **2017**, *20*, 314.
- (21) Balat, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4013.
- (22) Dutta, S. *RSC Advances* **2012**, *2*, 12575.
- (23) Demirbas, M. F. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2007**, *29*, 563.
- (24) Sivula, K. *J Phys Chem Lett* **2015**, *6*, 975.
- (25) McConnell, I.; Li, G.; Brudvig, G. W. *Chem Biol* **2010**, *17*, 434.
- (26) Grattieri, M.; Beaver, K.; Gaffney, E. M.; Dong, F.; Minteer, S. D. *Chemical Communications* **2020**, *56*, 8553.
- (27) Li, Y.; Hui, D.; Sun, Y.; Wang, Y.; Wu, Z.; Wang, C.; Zhao, J. *Nature Communications* **2021**, *12*.
- (28) Kareya, M. S.; Mariam, I.; Arumugam Nesamma, A.; Jutur, P. P. *Materials Science for Energy Technologies* **2020**, *3*, 420.
- (29) Yang, X.; Zhang, S.; Li, P.; Gao, S.; Cao, R. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 20897.
- (30) Qin, D.; Zhou, Y.; Wang, W.; Zhang, C.; Zeng, G.; Huang, D.; Wang, L.; Wang, H.; Yang, Y.; Lei, L.; Chen, S.; He, D. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 19156.

- (31) Abas, N.; Kalair, E.; Kalair, A.; Hasan, Q. u.; Khan, N. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 20787.
- (32) Kumaravel, V.; Bartlett, J.; Pillai, S. C. *ACS Energy Letters* **2020**, *5*, 486.
- (33) Zahran, Z. N.; Tsubonouchi, Y.; Mohamed, E. A.; Yagi, M. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1775.
- (34) Ye, S.; Ding, C.; Li, C. **2019**, *74*, 3.
- (35) Wang, Y.; He, D.; Chen, H.; Wang, D. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2019**, *40*, 117.
- (36) Nguyen, H. L. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 2002091.
- (37) Park, G. D.; Lee, C. W.; Nam, K. T. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, *11*, 98.
- (38) Whang, D. R.; Apaydin, D. H. *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 148.
- (39) Nguyen, V.-H.; Wu, J. C. S. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *550*, 122.
- (40) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R. *Helvetica Chimica Acta* **1986**, *69*, 1990.
- (41) Galadima, A.; Muraza, O. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *115*, 109333.
- (42) Porosoff, M. D.; Yan, B.; Chen, J. G. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9*, 62.
- (43) Kho, E. T.; Tan, T. H.; Lovell, E.; Wong, R. J.; Scott, J.; Amal, R. *Green Energy & Environment* **2017**, *2*, 204.
- (44) Ma, J.; Gong, H.; Zhang, T.; Yu, H.; Zhang, R.; Liu, Z.; Yang, G.; Sun, H.; Tang, S.; Qiu, Y. *Applied Surface Science* **2019**, *488*, 1.
- (45) Rao, H.; Lim, C. H.; Bonin, J.; Miyake, G. M.; Robert, M. *J Am Chem Soc* **2018**, *140*, 17830.
- (46) Kuramochi, Y.; Fujisawa, Y.; Satake, A. *J Am Chem Soc* **2020**, *142*, 705.
- (47) Low, J.; Cheng, B.; Yu, J. *Applied Surface Science* **2017**, *392*, 658.
- (48) Kuehnel, M. F.; Orchard, K. L.; Dalle, K. E.; Reisner, E. *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 7217.
- (49) Pan, Y. X.; You, Y.; Xin, S.; Li, Y.; Fu, G.; Cui, Z.; Men, Y. L.; Cao, F. F.; Yu, S. H.; Goodenough, J. B. *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 4123.
- (50) Gu, S.; Marianov, A. N.; Zhu, Y.; Jiang, Y. *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *55*, 219.
- (51) Ma, W.; Xie, S.; Zhang, X. G.; Sun, F.; Kang, J.; Jiang, Z.; Zhang, Q.; Wu, D. Y.; Wang, Y. *Nat Commun* **2019**, *10*, 892.
- (52) Lu, Q.; Jiao, F. *Nano Energy* **2016**, *29*, 439.
- (53) Zhang, X.; Guo, S.-X.; Gandionco, K. A.; Bond, A. M.; Zhang, J. *Materials Today Advances* **2020**, *7*, 100074.
- (54) Liu, A.; Gao, M.; Ren, X.; Meng, F.; Yang, Y.; Gao, L.; Yang, Q.; Ma, T. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 3541.
- (55) Chen, G.; Wang, L.; Godfroid, T.; Snyders, R. **2018**.
- (56) Wang, W.; Snoeckx, R.; Zhang, X.; Cha, M. S.; Bogaerts, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 8704.
- (57) Wang, L.; Yi, Y.; Guo, H.; Tu, X. *ACS Catalysis* **2017**, *8*, 90.
- (58) Fried, S. D.; Boxer, S. G. *Annual Review of Biochemistry* **2017**, *86*, 387.
- (59) Shi, J.; Jiang, Y.; Jiang, Z.; Wang, X.; Wang, X.; Zhang, S.; Han, P.; Yang, C. *Chem Soc Rev* **2015**, *44*, 5981.
- (60) He, J.; Janaky, C. *ACS Energy Lett* **2020**, *5*, 1996.
- (61) Barber, J. *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 185.
- (62) Kondratenko, E. V.; Mul, G.; Baltrusaitis, J.; Larrazábal, G. O.; Pérez-Ramírez, J. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 3112.

- (63) Sangiorgi, N.; Tuci, G.; Sanson, A.; Peruzzini, M.; Giambastiani, G. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* **2019**, *30*, 497.
- (64) Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2015**, *25*, 106.
- (65) Wang, F. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4393.
- (66) Boutin, E.; Merakeb, L.; Ma, B.; Boudy, B.; Wang, M.; Bonin, J.; Anxolabehere-Mallart, E.; Robert, M. *Chem Soc Rev* **2020**.
- (67) Narra, S.; Nishimura, Y.; Witek, H. A.; Shigeto, S. *Chemphyschem* **2014**, *15*, 2945.
- (68) Koike, K.; Grills, D. C.; Tamaki, Y.; Fujita, E.; Okubo, K.; Yamazaki, Y.; Saigo, M.; Mukuta, T.; Onda, K.; Ishitani, O. *Chem Sci* **2018**, *9*, 2961.
- (69) Fong, J. F. Y.; Ng, Y. H.; Ng, S. M. **2018**, 227.
- (70) Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. *Chem Rev* **2010**, *110*, 6503.
- (71) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 5583.
- (72) Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *Organometallics* **2002**, *6*, 181.
- (73) Grant, J. L.; Goswami, K.; Spreer, L. O.; Otvos, J. W.; Calvin, M. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1987**, 2105.
- (74) Li, X.; He, X.; Liu, X.; He, L.-N. *Science China Chemistry* **2017**, *60*, 841.
- (75) Wong, W.-Y.; Ho, C.-L. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 1709.
- (76) Curtin, P. N.; Tinker, L. L.; Burgess, C. M.; Cline, E. D.; Bernhard, S. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 10498.
- (77) GÃrtner, F.; Sundararaju, B.; Surkus, A.-E.; Boddien, A.; Loges, B. r.; Junge, H.; Dixneuf, P. H.; Beller, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9962.
- (78) Mayo, E. I.; Kils, K.; Tirrell, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Thompson, M. E.; Lewis, N. S.; Gray, H. B. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2006**, *5*, 871.
- (79) Baranoff, E.; Yum, J.-H.; Jung, I.; Vulcano, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Chemistry - An Asian Journal* **2010**, *5*, 496.
- (80) Sato, S.; Morikawa, T.; Kajino, T.; Ishitani, O. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 988.
- (81) Genoni, A.; Chirdon, D. N.; Boniolo, M.; Sartorel, A.; Bernhard, S.; Bonchio, M. *ACS Catalysis* **2016**, *7*, 154.
- (82) Sato, S.; Morikawa, T. *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 207.
- (83) Rao, H.; Bonin, J.; Robert, M. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4447.
- (84) Takeda, H.; Cometto, C.; Ishitani, O.; Robert, M. *ACS Catalysis* **2016**, *7*, 70.
- (85) Hari, D. P.; Konig, B. *Chem Commun (Camb)* **2014**, *50*, 6688.
- (86) Zhang, J.-X.; Hu, C.-Y.; Wang, W.; Wang, H.; Bian, Z.-Y. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *522*, 145.
- (87) Pellegrin, Y.; Odobel, F. *Comptes Rendus Chimie* **2017**, *20*, 283.
- (88) Ostovan, A.; Papior, N.; Zahedi, M.; Moshfegh, A. Z. *Phys Chem Chem Phys* **2020**, *22*, 23128.
- (89) Ma, T.; Fan, Q.; Li, X.; Qiu, J.; Wu, T.; Sun, Z. *Journal of CO2 Utilization* **2019**, *30*, 168.
- (90) Asai, Y.; Katsuragi, H.; Kita, K.; Tsubomura, T.; Yamazaki, Y. *Dalton Trans* **2020**, *49*, 4277.
- (91) Schneider, J.; Jia, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2036.
- (92) Li, S.-Y.; Meng, S.; Zou, X.; El-Roz, M.; Telegeev, I.; Thili, O.; Liu, T. X.; Zhu, G. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *285*, 195.

- (93) Herrero, C.; Quaranta, A.; El Ghachtouli, S.; Vauzeilles, B.; Leibl, W.; Aukauloo, A. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 12067.
- (94) Kang, P.; Meyer, T. J.; Brookhart, M. *Chemical Science* **2013**, *4*, 3497.
- (95) Zhang, X.; Cibian, M.; Call, A.; Yamauchi, K.; Sakai, K. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 11263.
- (96) Steinlechner, C.; Roesel, A. F.; Oberem, E.; Pöpcke, A.; Rockstroh, N.; Gloaguen, F.; Lochbrunner, S.; Ludwig, R.; Spannenberg, A.; Junge, H.; Francke, R.; Beller, M. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 2091.
- (97) Chen, L.; Guo, Z.; Wei, X. G.; Gallenkamp, C.; Bonin, J.; Anxolabehere-Mallart, E.; Lau, K. C.; Lau, T. C.; Robert, M. *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 10918.
- (98) Ouyang, T.; Hou, C.; Wang, J. W.; Liu, W. J.; Zhong, D. C.; Ke, Z. F.; Lu, T. B. *Inorg Chem* **2017**, *56*, 7307.
- (99) Han, N.; Wang, Y.; Ma, L.; Wen, J.; Li, J.; Zheng, H.; Nie, K.; Wang, X.; Zhao, F.; Li, Y.; Fan, J.; Zhong, J.; Wu, T.; Miller, D. J.; Lu, J.; Lee, S.-T.; Li, Y. *Chem* **2017**, *3*, 652.
- (100) Nie, X.-C.; Hu, R.; Liu, R.; Zhu, A.-X.; Liu, F.-Y.; Xu, Q.-Q.; Yang, Z. *Catalysis Communications* **2020**, *134*, 105861.
- (101) He, Q.; Wu, B.; Hu, Y.; Huang, W.; Li, Y. *Science China Chemistry* **2020**, *63*, 1716.
- (102) Kuramochi, Y.; Ishitani, O.; Ishida, H. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *373*, 333.
- (103) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 536.
- (104) Haviv, E.; Azaiza-Dabbah, D.; Carmieli, R.; Avram, L.; Martin, J. M. L.; Neumann, R. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 12451.
- (105) Sung, S.; Kumar, D.; Gil-Sepulcre, M.; Nippe, M. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 13993.
- (106) Liang, Y.; Nguyen, M. T.; Holliday, B. J.; Jones, R. A. *Inorganic Chemistry Communications* **2017**, *84*, 113.
- (107) Wilting, A.; Siewert, I. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 4593.
- (108) Talukdar, K.; Sinha Roy, S.; Amatya, E.; Sleeper, E. A.; Le Magueres, P.; Jurss, J. W. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59*, 6087.
- (109) Eskelinen, E.; Haukka, M.; Venäläinen, T.; Pakkanen, T. A.; Wasberg, M.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 163.
- (110) Gabrielsson, A.; Zálíš, S.; Matousek, P.; Towrie, M.; Vlček, A. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 7380.
- (111) Appel, A. M.; Bercaw, J. E.; Bocarsly, A. B.; Dobbek, H.; DuBois, D. L.; Dupuis, M.; Ferry, J. G.; Fujita, E.; Hille, R.; Kenis, P. J. A.; Kerfeld, C. A.; Morris, R. H.; Peden, C. H. F.; Portis, A. R.; Ragsdale, S. W.; Rauchfuss, T. B.; Reek, J. N. H.; Seefeldt, L. C.; Thauer, R. K.; Waldrop, G. L. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 6621.
- (112) Jeoung, J. H.; Dobbek, H. *Science* **2007**, *318*, 1461.
- (113) Herrero, C.; Quaranta, A.; El Ghachtouli, S.; Vauzeilles, B.; Leibl, W.; Aukauloo, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 12067.
- (114) Komatsuzaki, N.; Himeda, Y.; Hirose, T.; Sugihara, H.; Kasuga, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1999**, *72*, 725.
- (115) Thoi, V. S.; Chang, C. J. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 6578.
- (116) Chen, Z.; Hu, Y.; Wang, J.; Shen, Q.; Zhang, Y.; Ding, C.; Bai, Y.; Jiang, G.; Li, Z.; Gaponik, N. *Chemistry of Materials* **2020**, *32*, 1517.
- (117) Rudolph, M.; Dautz, S.; Jäger, E.-G. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10821.

- (118) Fisher, B. J.; Eisenberg, R. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *102*, 7361.
- (119) Thoi, V. S.; Kornienko, N.; Margarit, C. G.; Yang, P.; Chang, C. J. *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 14413.
- (120) Liu, W. J.; Huang, H. H.; Ouyang, T.; Jiang, L.; Zhong, D. C.; Zhang, W.; Lu, T. B. *Chemistry* **2018**, *24*, 4503.
- (121) Angamuthu, R.; Byers, P.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Bouwman, E. *Science* **2010**, *327*, 313.
- (122) Weng, Z.; Jiang, J.; Wu, Y.; Wu, Z.; Guo, X.; Materna, K. L.; Liu, W.; Batista, V. S.; Brudvig, G. W.; Wang, H. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 8076.
- (123) Guo, Z.; Yu, F.; Yang, Y.; Leung, C. F.; Ng, S. M.; Ko, C. C.; Cometto, C.; Lau, T. C.; Robert, M. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4009.
- (124) Bourrez, M.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50*, 9903.
- (125) Grills, D. C.; Ertem, M. Z.; McKinnon, M.; Ngo, K. T.; Rochford, J. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *374*, 173.
- (126) Takeda, H.; Koizumi, H.; Okamoto, K.; Ishitani, O. *Chem Commun (Camb)* **2014**, *50*, 1491.
- (127) Franco, F.; Cometto, C.; Ferrero Vallana, F.; Sordello, F.; Priola, E.; Minero, C.; Nervi, C.; Gobetto, R. *Chem Commun (Camb)* **2014**, *50*, 14670.
- (128) Agarwal, J.; Shaw, T. W.; Schaefer, H. F., 3rd; Bocarsly, A. B. *Inorg Chem* **2015**, *54*, 5285.
- (129) Walsh, J. J.; Neri, G.; Smith, C. L.; Cowan, A. J. *Organometallics* **2018**, *38*, 1224.
- (130) Taheri, A.; Berben, L. A. *Chem Commun (Camb)* **2016**, *52*, 1768.
- (131) Lin, J.; Qin, B.; Zhao, G. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *354*, 181.
- (132) Zhang, L.; Li, S.; Liu, H.; Cheng, Y. S.; Wei, X. W.; Chai, X.; Yuan, G. *Inorg Chem* **2020**, *59*, 17464.
- (133) Zhu, C.-Y.; Huang, Y.-C.; Hu, J.-C.; Li, Q.-K.; Tan, H.; Gui, M.-X.; Deng, S.-F.; Wang, F. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *355*, 175.
- (134) Ogata, T.; Yanagida, S.; Brunschwig, B. S.; Fujita, E. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *117*, 6708.
- (135) Behar, D.; Dhanasekaran, T.; Neta, P.; Hosten, C. M.; Ejeh, D.; Hambright, P.; Fujita, E. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 2870.
- (136) Tinnemans, A. H. A.; Koster, T. P. M.; Thewissen, D. H. M. W.; Mackor, A. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **2010**, *103*, 288.
- (137) Bonetto, R.; Altieri, R.; Tagliapietra, M.; Barbon, A.; Bonchio, M.; Robert, M.; Sartorel, A. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 4111.
- (138) Grodkowski, J.; Behar, D.; Neta, P.; Hambright, P. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 248.
- (139) Khalil, M.; Gunlazuardi, J.; Ivandini, T. A.; Umar, A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *113*, 109246.
- (140) Hod, I.; Sampson, M. D.; Deria, P.; Kubiak, C. P.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 6302.
- (141) Wang, S.-S.; Huang, H.-H.; Liu, M.; Yao, S.; Guo, S.; Wang, J.-W.; Zhang, Z.-M.; Lu, T.-B. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59*, 6301.
- (142) Savéant, J.-M. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2348.
- (143) Battersby, A. R. *Nat Prod Rep* **2000**, *17*, 507.
- (144) Smith, R. A. *Journal of Chemical Education* **1998**, *75*, 420.

- (145) Dailey, H. A. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2013**, *110*, 14823.
- (146) Sun, C.; Hu, B.; Zhou, W.; Xu, S.; Liu, Z. *Ultrason Sonochem* **2011**, *18*, 501.
- (147) Garcia-Sanchez, M. A.; Rojas-Gonzalez, F.; Menchaca-Campos, E. C.; Tello-Solis, S. R.; Quiroz-Segoviano, R. I.; Diaz-Alejo, L. A.; Salas-Banales, E.; Campero, A. *Molecules* **2013**, *18*, 588.
- (148) Bonnett, R. **1978**, 1.
- (149) Li, L. L.; Diao, E. W. *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 291.
- (150) Fleischer, E. B. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *3*, 105.
- (151) Liang, S.; Zhong, X.; Zhong, Z.; Han, B.; Chen, W.; Song, K.; Deng, H.; Lin, Z. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *411*, 128414.
- (152) Κεσίσογλου Δημήτρης, Ψ. Γ. *Βιοανόργανη Χημεία*; Εκδόσεις Ζήτη, 2011.
- (153) Fujiwara, H.; Hosokawa, H.; Murakoshi, K.; Wada, Y.; Yanagida, S.; Okada, T.; Kobayashi, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 8270.
- (154) Gotico, P.; Roupnel, L.; Guillot, R.; Sircoglou, M.; Leibl, W.; Halime, Z.; Aukauloo, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 22451.
- (155) Bonin, J.; Robert, M.; Routier, M. *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 16768.
- (156) Bonetto, R.; Crisanti, F.; Sartorel, A. *ACS Omega* **2020**, *5*, 21309.
- (157) Davethu, P. A.; de Visser, S. P. *J Phys Chem A* **2019**, *123*, 6527.
- (158) Rao, H.; Bonin, J.; Robert, M. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4447.
- (159) Margarit, C. G.; Asimow, N. G.; Costentin, C.; Nocera, D. G. *ACS Energy Letters* **2019**, *5*, 72.
- (160) Ambre, R. B.; Daniel, Q.; Fan, T.; Chen, H.; Zhang, B.; Wang, L.; Ahlquist, M. S.; Duan, L.; Sun, L. *Chem Commun (Camb)* **2016**, *52*, 14478.
- (161) Luguay, R.; Jaquinod, L.; Fronczek, F. R.; Vicente, M. G. H.; Smith, K. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2757.
- (162) Ongarora, B. G.; Hu, X.; Li, H.; Fronczek, F. R.; Vicente, M. G. *Medchemcomm* **2012**, *3*, 179.
- (163) Kalilur Rahiman, A.; Shanmuga Bharathi, K.; Sreedaran, S.; Narayanan, V. *Catalysis Letters* **2008**, *127*, 175.
- (164) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *32*, 476.
- (165) Rebelo, S. L.; Silva, A. M.; Medforth, C. J.; Freire, C. *Molecules* **2016**, *21*, 481.
- (166) La, T.; Richards, R.; Miskelly, G. M. *Inorganic Chemistry* **2002**, *33*, 3159.
- (167) Littler, B. J.; Ciringh, Y.; Lindsey, J. S. *J Org Chem* **1999**, *64*, 2864.
- (168) Shy, H.; Mackin, P.; Orvieto, A. S.; Gharbharan, D.; Peterson, G. R.; Bampos, N.; Hamilton, T. D. *Faraday Discuss* **2014**, *170*, 59.
- (169) Reginato, G.; Bari, Lorenzo D.; Salvadori, P.; Guilard, R. *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, *2000*, 1165.
- (170) Collman, J. P.; Wang, Z.; Straumanis, A. *J Org Chem* **1998**, *63*, 2424.
- (171) Obach, R. S.; Kalgutkar, A. S. **2018**, 295.
- (172) Folgueiras-Amador, A. A.; Philipps, K.; Guilbaud, S.; Poelakker, J.; Wirth, T. *Angew Chem Int Ed Engl* **2017**, *56*, 15446.
- (173) Lindsey, J. S. **1994**, *17*, 49.
- (174) Herrmann, O.; Mehdi, S. H.; Corsini, A. *Canadian Journal of Chemistry* **1978**, *56*, 1084.
- (175) Ruzie, C.; Even, P.; Ricard, D.; Roisnel, T.; Boitrel, B. *Inorg Chem* **2006**, *45*, 1338.
- (176) Andrioletti, B.; Ricard, D.; Boitrel, B. *New Journal of Chemistry* **1999**, *23*, 1143.

- (177) Μαυρομούστακος Θ., Μ. Ι. *Αρχές και Εφαρμογές Φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στην ιατρική, φαρμακευτική χημεία, βιοχημεία, χημεία τροφίμων και ποτών*; Ιατρικές Εκδόσεις Γιάννης Β. Παρισιάνος: Αθήνα, 2006.
- (178) J. Falk, K. M. S. *Porphyrins and Metalloporphyrins: A New Edition Based on the Original Volume by J.E. Falk*; Elsevier Scientific Pub. Co.: Amsterdam, 1975.
- (179) Gjuroski, I.; Furrer, J.; Vermathen, M. *Molecules* **2021**, 26.
- (180) Jiménez, H. R.; Moratal, J. M.; Loock, B. *New Journal of Chemistry* **2002**, 26, 323.
- (181) Walker, F. A. *Inorg Chem* **2003**, 42, 4526.
- (182) Harris, D. C. *Ποσοτική χημική ανάλυση*; Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2009; Vol. 2.
- (183) Skoog, H., Nieman *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*; Εκδόσεις Κωσταράκης, 2005.
- (184) Gouterman, M. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, 6, 138.
- (185) Rubio, M.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L.; Merchán, M. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, 7202.
- (186) Giovannetti, R. *The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins*, 2012.
- (187) Zheng, W.; Shan, N.; Yu, L.; Wang, X. *Dyes and Pigments* **2008**, 77, 153.
- (188) Σαριδάκης Γ., Χ. Ν. *Αναλυτική Χημεία Ι και ΙΙ – Ασκήσεις Εργαστηρίων*; Πανεπιστήμιο Κρήτης: Ηράκλειο, 2008.
- (189) Rao, H.; Bonin, J.; Robert, M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 13834.
- (190) Call, A.; Cibian, M.; Yamamoto, K.; Nakazono, T.; Yamauchi, K.; Sakai, K. *ACS Catalysis* **2019**, 9, 4867.
- (191) Fukuzumi, S.; Lee, Y. M.; Ahn, H. S.; Nam, W. *Chem Sci* **2018**, 9, 6017.