

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας
«Βιοεμπνεόμενα υλικά για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂»

Ειρήνη Γεωργακάκη

Ιούνιος 2014

Στο σύζυγό μου Παναγιώτη
&
στους γονείς μου Παύλο και Γεωργία

Περιεχόμενα

Λίστα Εικόνων	5
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	6
Περίληψη.....	8
Abstract.....	11
Εισαγωγή	13
Α. Το H ₂ ως ηλιακό καύσιμο.....	13
Β. Φωτοσύνθεση και παραγωγή H ₂ στη φύση.....	14
Γ. Τεχνητή φωτοσύνθεση και παραγωγή H ₂	16
Δ. Καταλυτική παραγωγή H ₂	17
α. ηλεκτροκαταλυτικά συστήματα έκλυσης H ₂	17
β. φωτοκαταλυτικά συστήματα έκλυσης H ₂	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	
Φωτοκαταλυτική παραγωγή H ₂ σε ένα σύστημα τριών συστατικών υδατοδιαλυτή πορφυρίνη/Co(dmgH) ₂ Clpy/TEOA	26
Πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂	29
Φωτοκαταλυτική παραγωγή H ₂ χρησιμοποιώντας Zn- <i>meso</i> -tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin chloride	30
Συμπεράσματα	35
Φωτοκαταλυτική παραγωγή H ₂ χρησιμοποιώντας άλλες υδατοδιαλυτές πορφυρίνες	36
Παράρτημα	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	
Σύνθεση και χαρακτηρισμός μίας πενταπορφυρίνης με σχήμα αστεριού: <i>meso</i> -tetrakis-[5-(phenyl)-tris-10,15,20(4-pyridyl)porphyrinyl] porphyrin, ένα πολυπορφυρινικό ανάλογο της τετραπυρίδילו-πορφυρίνης	40
Συνθετική προσέγγιση	41
Φωτοφυσικές μελέτες	44
Θεωρητικοί υπολογισμοί.....	44

Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2	45
Συμπεράσματα	46
Παράρτημα	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	
Σύμπλοκες ενώσεις όπου η πορφυρίνη και το καταλυτικό κέντρο παραγωγής H_2 [Co(dmgH) ₂ Clpy] είναι ενωμένα μεταξύ τους	50
Προσέγγιση Α	51
Αντιδράσεις της πορφυρίνης Por-B-OH με Co(dmgH) ₂ Clpy	54
Προσέγγιση Β	54
Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2	55
Συμπεράσματα	56
Παράρτημα	57
Δημοσιεύσεις που σχετίζονται με την παρούσα εργασία.....	60
Αναφορές	61

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1 Απλουστευμένη απεικόνιση του βιολογικού συστήματος της φωτοσύνθεσης	15
Εικόνα 2 Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων της φωτοπροκαλούμενης οξείδωσης H_2O και αναγωγής H^+	16
Εικόνα 3 Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών oxidative quenching και reductive quenching του διεγερμένου φωτοευαισθητοποιητή	22
Εικόνα 4 Απλουστευμένη αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε ένα σύστημα 3 συστατικών	24
Εικόνα 5 Σχηματική αναπαράσταση μιας πενταπορφυρίνης σε σχήμα αστεριού	25
Εικόνα 6 Απλουστευμένη αναπαράσταση της πιθανής φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 όταν ο καταλύτης και η φωτοευαισθητοποιητής είναι ενωμένα μεταξύ τους	25
Εικόνα 7 Χρωματογράφημα πρότυπου H_2	27
Εικόνα 8 Διάταξη πειράματος φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2	29
Εικόνα 9 Γράφημα παραγωγής H_2 ακτινοβολώντας διάλυμα $CH_3CN/10$ TEOA (aq) pH=7 (1:1 v/v) της πορφυρίνης $[ZnTMPyP]^{4+}(Cl)_4$ ($4 \times 10^{-5}M$) και του καταλύτη $Co(dmgH)_2Cl(py)$ ($4,9 \times 10^{-4}M$) χρησιμοποιώντας φίλτρο $\lambda > 440nm$	31
Εικόνα 10 Γράφημα παραγωγής H_2 ακτινοβολώντας διάλυμα $CH_3CN/0,2M$ Sodium Ascorbate (aq) pH=4 (1:1 v/v) της πορφυρίνης $[ZnTMPyP]^{4+}(Cl)_4$ ($4 \times 10^{-5}M$) και του καταλύτη $Co(dmgH)_2Cl(py)$ ($4,9 \times 10^{-4}M$) χρησιμοποιώντας φίλτρο $\lambda > 440nm$	32
Εικόνα 11 Διάταξη πειράματος φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 χρησιμοποιώντας ένα narrow band filter για μήκος κύματος 572 nm	33
Εικόνα 12 Γράφημα παραγωγής H_2 ακτινοβολώντας διάλυμα $CH_3CN/10\%$ TEOA (aq) pH=7 (1:1 v/v) της πορφυρίνης $[ZnTMPyP]^{4+}(Cl)_4$ ($4 \times 10^{-5}M$) και του καταλύτη $Co(dmgH)_2Cl(py)$ ($4,9 \times 10^{-4}M$) χρησιμοποιώντας φίλτρο 572nm	33
Εικόνα 13 Πενταπορφυρίνη σε σχήμα αστεριού, 2- P_{star}	41
Εικόνα 14 Βελτιστοποιημένη γεωμετρία της πενταπορφυρίνης 2- P_{star} (θεωρητικοί υπολογισμοί AM1)	45
Εικόνα 15 Σύμπλοκα όπου η πορφυρίνη (φωτοευαισθητοποιητής) και ο καταλύτης Co είναι ενωμένα με δεσμούς συναρμογής	50
Εικόνα 16 Προτεινόμενη σύμπλοκη ένωση όπου η πορφυρίνη είναι συναρμοσμένη σε ισημερινές θέσεις του καταλύτη Co	51
Εικόνα 17 X-ray κρυσταλλική δομή της πορφυρίνης 5,10,15-Triphenyl-20-[4-hydroxyphenyl] porphyrin, Por-OH	53

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήταν μεγάλη παράλειψη της παρούσας εργασίας αν δεν υπήρχε αυτό το τμήμα όπου ευχαριστώ όλους εκείνους που με βοήθησαν και με τον τρόπο τους με παρότρυναν να συνεχίζω να δουλεύω και να προσπαθώ...

Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της έρευνας που παρουσιάζεται στις επόμενες σελίδες, Καθ. Αθανάσιο Κουτσολέλο για την βοήθεια και την καθοδήγησή του καθώς και για την αμέριστη κατανόησή του στο πρόγραμμα της παρουσίας μου στο εργαστήριο λόγω επαγγελματικών υποχρεώσεων. Θα πρέπει επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του κ. Κουτσολέλου, (Δρ. Γεώργιο Χαραλαμπίδη, Δρ. Δήμητρα Δαφνομήλη, Δρ. Θεόδωρο Λαζαρίδη, Δρ. Λευτέρη Φερεντίνο, Δρ. Παναγιώτη Αγγαρίδη, Γαλάτεια Ζερβάκη, Χριστίνα Στάγγελ, Κων/νο Καρίκη, Βασίλειο Νικολάου) για την άμεση ενσωμάτωσή μου στο εργαστήριο και για το γεγονός ότι σε συνδυασμό με τους τόσο εύθυμους και χαρούμενους προπτυχιακούς φοιτητές δημιουργούσαν πάντοτε ένα όμορφο και φιλικό περιβάλλον εργασίας. Ειδικά θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Γεώργιο Χαραλαμπίδη με τον οποίο συνεργαστήκαμε ερευνητικά και ο οποίος ήταν ένας εξαιρετικός δάσκαλος σε οτιδήποτε χρειαζόταν να μάθω και πάντα πρόθυμος παρόλο το φόρτο της δουλειάς του. Επίσης θαυμάσια συνεργασία βίωσα και με τον Δρ. Θεόδωρο Λαζαρίδη και την Δρ. Δήμητρα Δαφνομήλη και τους ευχαριστώ ιδιαίτερα για όλες τις συζητήσεις που είχαμε και που η βοήθειά τους ήταν καθοριστικής σημασίας για την διεξαγωγή της παρούσας έρευνας. Δε θα μπορούσα βέβαια να ξεχάσω να ευχαριστήσω τον χημικό Μανώλη Χρυσό ο οποίος επιστράτευε όλη την επινοητικότητά του προκειμένου να βρει λύση στα διάφορα τεχνικά προβλήματα που προέκυπταν κατά διαστήματα στο εργαστήριο το οποίο αγαπούσε με την καρδιά του και το έδειχνε συνεχώς.

Την ευγνωμοσύνη μου επίσης εκφράζω στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που με έκανε δεκτή στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών και που απλόχερα μου ενέκρινε παράταση του χρόνου ολοκλήρωσής του πέρα των τριών ετών. Ευχαριστώ επίσης την εξεταστική μου επιτροπή, τον επίκουρο καθηγητή του τμήματος χημείας κ. Κων/νο Μήλιο και τον αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος χημείας κ. Παντελή Τρικαλίτη. Δε θα ήταν σωστό βέβαια να μην ευχαριστήσω και την Υπηρεσία στην οποία εργάζομαι, το Γενικό Χημείο του

Κράτους που ενέκρινε με ευκολία την απόσπασή μου για δύο συνεχόμενα έτη από τη Χημική Υπηρεσία Καβάλας στη Χημική Υπηρεσία Ηρακλείου λόγω της εργασίας του συζύγου μου, στο εργαστήριο του Καθ. Αθανασίου Κουτσολέλου, κάνοντας με τον τρόπο αυτό δυνατή την μεταπτυχιακή επιμόρφωσή μου.

Τέλος θα ήθελα κλείνοντας να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο σύζυγό μου Παναγιώτη και στους γονείς μου Παύλο και Γεωργία στους οποίους αισθάνομαι το χρέος να αφιερώσω το παρόν εγχείρημα, οι οποίοι μου προσέφεραν τόσα πολλά σε προσωπικό επίπεδο και ανεχόταν όλη μου την ένταση και τον εκνευρισμό που εκτόνωννα σαν αποτέλεσμα της δυσκολίας που προκύπτει αδιαμφισβήτητα από τον συνδυασμό εργασίας και «μαθητείας».

Περίληψη

Η ολοένα και πιο απαιτητική ενεργειακά κοινωνία επιτάσσει τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως είναι η ηλιακή ενέργεια, ως μία βιώσιμη λύση στο πρόβλημα των περιορισμένων αποθεμάτων των ορυκτών ρυπογόνων καυσίμων, η οποία θα παίξει σημαντικό ρόλο στην αειφόρο ανάπτυξή της. Το γεγονός ότι το H_2 (το πιο καθαρό περιβαλλοντικά καύσιμο υλικό) παράγεται στη φύση μέσω της φωτοσύνθεσης διασπώντας το H_2O , έχει πυροδοτήσει ένα μεγάλο τομέα ερευνητικής δραστηριότητας στην προσπάθεια δημιουργίας κατάλληλων μοντέλων που μπορούν να μιμηθούν τις διαδικασίες αυτές. Προς την κατεύθυνση αυτή η χρήση περιβαλλοντικά φιλικών υδατοδιαλυτών μοριακών μοντέλων της φυσικής χλωροφύλλης –της κύριας φωτοδευσμειτικής ουσίας της φωτοσύνθεσης– αποτελεί μία πρόκληση τόσο για την συνθετική χημεία των πορφυρινών, που αποτελούν τα καλύτερα δομικά μοντέλα της, όσο και για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με βιοεμπνεόμενα υλικά - βασισμένα σε συνθετικά ανάλογα της χλωροφύλλης - και μελέτη τους ως προς την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας. Έτσι γίνεται μία μελέτη της παραγωγής H_2 από H_2O , ακτινοβολώντας στην περιοχή του ορατού φωτός ένα σύστημα αποτελούμενο από έναν υδατοδιαλυτό τεχνητό φωτοευαισθητοποιητή (πορφυρίνη) και έναν καταλύτη παραγωγής H_2 (μια σύμπλοκη ένωση του κοβαλτίου). Στην περίπτωση αυτή πρόκειται για συλλογή της ηλιακής ενέργειας και απευθείας μετατροπή της σε χημική. Η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την απορρόφηση ακτινοβολίας από την πορφυρίνη, που είναι η χρωμοφόρα ένωση/φωτοευαισθητοποιητής, προκαλώντας τη διέγερση των ηλεκτρονίων της, τα οποία στη συνέχεια συμμετέχουν σε μία σειρά από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τον καταλύτη προκειμένου να καταλήξουν στην αναγωγή των πρωτονίων του H_2O σε H_2 . Η όλη κατάλυση ολοκληρώνεται με την συνεχή παροχή ηλεκτρονίων από ένα ηλεκτρονιοδότη, μία αμίνη, που χρησιμοποιείται σε μεγάλη περίσσεια στην αντίδραση. Η παρακολούθηση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 γίνεται με αέρια χρωματογραφία.

Συγκεκριμένα η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 συνδυάζοντας μία υδατοδιαλυτή μεταλλοπορφυρίνη $[ZnTMPyP]^{4+}(Cl)_4$ (φωτοευαισθητοποιητής),

μία κοβαλοξίμη $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{py})]$ (καταλύτης) και μία αμίνη [TEOA, τριαιθανολαμίνη] (δότης e^-) βρέθηκε να είναι αρκετά αποδοτική με τη μέγιστη απόδοση να συμβαίνει σε ουδέτερο pH (Turn over number παραγωγής H_2 ως προς την πορφυρίνη ~ 300). Παρατηρείται παραγωγή H_2 ακόμα και όταν συμβαίνει επιλεκτική διέγερση της Q-band της πορφυρίνης επιβεβαιώνοντας το γεγονός ότι η πορφυρίνη είναι αυτή που δρα ως φωτοευαισθητοποιητής στην όλη διαδικασία. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η παραγωγή H_2 σταματάει μετά από παρατεταμένη ακτινοβολήση του μίγματος της αντίδρασης, λόγω σταδιακής αποσύνθεσης τόσο του καταλύτη όσο και της πορφυρίνης. Ανάλογα πειράματα με άλλες υδατοδιαλυτές πορφυρίνες έδειξαν ότι δεν παράγεται H_2 ακόμα και μετά από πολλές ώρες φωτόλυσης και ακόμα και αν η λάμπα με την οποία γίνεται η ακτινοβολήση “δουλέψει” σε υψηλότερη ενέργεια.

Προς την ίδια κατεύθυνση, και με σκοπό να χρησιμοποιηθεί για την φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 , συντέθηκε μία ένωση, πενταπορφυρινικό ανάλογο της $[\text{ZnTMPyP}]^{4+}(\text{Cl}^-)_4$, σε σχήμα αστεριού η οποία βρέθηκε με θεωρητικούς υπολογισμούς να υιοθετεί μια δομή που μοιάζει με έλικα με τις τέσσερις πορφυρίνες (λεπίδες) στην περιφέρεια να συστρέφονται προς την ίδια κατεύθυνση σε σχέση με την κεντρική πορφυρίνη. Η συνθετική προσέγγιση περιλαμβάνει μία αντίδραση συμπύκνωσης μιας φορμυλο-πορφυρίνης, [5,10,15-tris(4'-pyridyl)-20-(4'-formylphenyl)] porphyrin με πυρρόλιο σε προπιονικό οξύ. Το υδατοδιαλυτό και μεταλλωμένο με Zn παράγωγο της πενταπορφυρίνης αυτής δοκιμάστηκε κάτω από συνθήκες φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , ανάλογες με αυτές που προαναφέρθηκαν, χωρίς όμως δυστυχώς καμία επιτυχία ακόμα και μετά από αύξηση τόσο της ενέργειας της λάμπας και του χρόνου ακτινοβολήσης όσο και της συγκέντρωσης του καταλύτη.

Προσπάθειες επίσης έγιναν και προς την σύνθεση σύμπλοκων ενώσεων όπου ο φωτοευαισθητοποιητής (η πορφυρίνη) και το καταλυτικό κέντρο παραγωγής H_2 $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{py})]$ είναι ενωμένα μεταξύ τους με ένα υπερμοριακό τρόπο. Σε αυτήν την περίπτωση ωστόσο, παρόλο που η απόδοση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 θα περίμενε κανείς να είναι αυξημένη (καθότι δεν θα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από διαδικασίες διάχυσης αναγκαίες

να φέρουν κοντά όλα τα συστατικά που συμμετέχουν) δεν παρατηρήθηκε να παράγεται καμία ανιχνεύσιμη ποσότητα H_2 .

Abstract

The increasingly energy-demanding society requires the use of renewable energy sources, such as solar energy, as a viable solution to the problem of limited reserves of polluting fossil fuel, which will play an important role in sustainable development. The fact that H₂ (the most environmentally clean fuel material) is produced in nature by photosynthesis splitting H₂O, has triggered a large field of research activity attempting to synthesize appropriate models that can mimic these processes. Towards this direction the use of environmentally friendly water-soluble molecular models of natural chlorophyll (the main light-capturing compound of photosynthesis) is a challenge for both the synthetic chemistry of porphyrins and the study the photocatalytic activity.

This work deals with bio-inspired materials, based on synthetic analogues of chlorophyll, and their study on the conversion of solar energy. Thus we present a study of the production of H₂ from H₂O, irradiating in the visible light region a system composed of a water-soluble artificial photosensitizer (synthetic analogues of chlorophyll) and a catalyst of H₂ production (a complex compound of cobalt). In this case the direct conversion of solar energy to chemical energy takes place. The process initially involves the absorption of light by the porphyrin, which is the chromophore compound / photosensitizer, causing excitation of its electrons, which are then involved in a series of redox reactions with the catalyst to result in the reduction of protons of H₂O to H₂. The catalysis is completed with a continuous supply of electrons from an amine which acts as a sacrificial electron donor and it is used in large excess in the reaction. Gas Chromatography is used to monitor the H₂ production.

Specifically, the photocatalytic H₂ production by combining a water soluble metal porphyrin [ZnTMPyP]⁴⁺(Cl)₄ (photosensitizer), a cobaloxime complex [Co(dmgh)₂Cl(py)] (catalyst) and an amine [TEOA, triethanolamine] (sacrificial e⁻ donor) was found to be quite effective with maximum efficiency to occur at neutral pH (TON of H₂ production relative to porphyrin ~ 300). Production of H₂ is observed even when selective stimulation of Q-bands of the porphyrin takes place, confirming that the porphyrin is the moiety that acts as the photosensitizer of the overall process. It was also observed that the production of H₂ stops after prolonged irradiation of the reaction mixture, due to gradual decomposition of

both the Co-catalyst and the porphyrin. Similar experiments with other water-soluble porphyrins showed that H₂ is not produced even after many hours of photolysis, and even if the lamp used for the irradiation works at higher energy.

In the same direction, and in order to be used for photocatalytic H₂ production, it was synthesized a star-shaped pentaporphyrin analogue of [ZnTMPyP]⁴⁺(Cl⁻)₄ found in theoretical calculations to adopt a structure that resembles a propeller with the four porphyrins (blades) of the periphery to be twisted in the same direction relative to the central porphyrin. The synthetic approach involves a condensation reaction of a formyl-porphyrin, [5,10,15-tris(4-pyridyl)-20-(4-formylphenyl)] porphyrin with pyrrole in propionic acid. The water soluble and metallated with Zn derivative of this pentaporphyrin was tested for photocatalytic H₂ production under conditions analogous to the abovementioned, but unfortunately with no success even after increasing both the energy of the lamp and the irradiation time as well as the concentration of the catalyst.

Attempts were also made towards the synthesis of complex compounds wherein the photosensitizer (porphyrin) and the catalytic center of H₂ production [Co(dmgh)₂Cl(py)] are joined in a supramolecular way. In this case, although one would expect the performance of the photocatalytic H₂ production to be increased (as it would not depend on diffusion processes necessary to bring together all the components involved) surprisingly enough there was not produced any detectable amount of H₂.

Εισαγωγή

A. Το H₂ ως ηλιακό καύσιμο

Μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις στη σημερινή παγκόσμια ενεργειακή κρίση είναι η ανάπτυξη και χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με σκοπό την απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα.

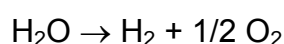
Η ιδανική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας θα πρέπει να είναι σε μεγάλη αφθονία, χαμηλού κόστους, περιβαλλοντικά καθαρή και ευρέως κατανοημένη γεωγραφικά. Το ηλιακό φως είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που ανταποκρίνεται πλήρως στα κριτήρια αυτά. Το ποσό ενέργειας που μπορεί να παρέχει ο ήλιος στη γη σε 1h είναι μεγαλύτερο από το ποσό ενέργειας που καταναλώνεται παγκοσμίως σε ένα έτος. Επίσης, η ηλιακή ενέργεια, μέσω της χρήσης φωτοβολταϊκών συστημάτων, είναι δυνατό να συλλέγεται, να μετατρέπεται σε ηλεκτρική και να καταναλώνεται απευθείας.

Όμως, η συλλογή της ηλιακής ενέργειας, καθώς και η ζήτηση της ηλεκτρικής ενέργειας, δεν είναι συνεχείς και ομοιόμορφες, λόγω των εναλλαγών ημέρας/νύχτας, των εποχών και των καιρικών φαινομένων σε διάφορα σημεία του πλανήτη. Για το λόγο αυτό, είναι επιβεβλημένη η εξεύρεση τρόπων αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από την ηλιακή, όπως επίσης και από άλλες ανανεώσιμες πηγές. Δυστυχώς, οι μέθοδοι αποθήκευσης ενέργειας που είναι διαθέσιμες σήμερα είναι ιδιαίτερα υψηλού κόστους και αναποτελεσματικές (π.χ. δεξαμενές αποθήκευσης υδροηλεκτρικής ενέργειας, μπαταρίες), γεγονός που καθιστά αδύνατη την ευρεία χρήση της ηλιακής ενέργειας, σε τέτοιο βαθμό ώστε να είναι ικανή να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα.

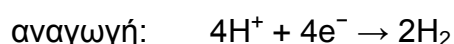
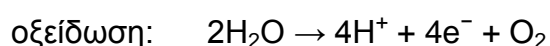
Ένας πολύ έξυπνος τρόπος αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας είναι με τη μορφή ηλιακών καυσίμων. Το ηλιακό φως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας για την παραγωγή ενώσεων όπως τα H₂, CH₄ και CO₂. Αυτές οι χημικές ενώσεις ονομάζονται ηλιακά καύσιμα διότι έχουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, καθώς κατά την παραγωγή τους η ηλιακή ενέργεια αποθηκεύεται στους δεσμούς τους με τη μορφή χημικής ενέργειας. Επίσης, μπορούν να αποθηκεύονται, να μεταφέρονται και να χρησιμοποιούνται αργότερα, ως εναλλακτική λύση των ορυκτών καυσίμων.

Από τα παραπάνω καύσιμα, το H₂ παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, λόγω του ότι η καύση του είναι ιδιαίτερα αποδοτική και περιβαλλοντικά καθαρή. Η οικονομία της χρήσης του H₂ ως καύσιμο εγγυάται τόσο την μείωση της εξάρτησης από τα ρυπογόνα ορυκτά καύσιμα, όσο και την ανεξάντλητη παραγωγή ενέργειας που θα προσφέρει στην ανθρωπότητα ένα είδος «ενεργειακού ελιξιρίου».

Ένας τρόπος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί το ηλιακό φως ως πηγή ενέργειας για την παραγωγή H₂ είναι μέσω της αντίδρασης διάσπασης του H₂O:



Όμως, η αντίδραση αυτή δεν ευνοείται θερμοδυναμικά ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$ και $\Delta G^\circ = 238 \text{ kJ/mol}$). Συγκεκριμένα, για τη διάσπαση 1 μορίου H₂O απαιτείται ενέργεια 2,46 eV. Αυτή θα μπορούσε να καλυφθεί από την ενέργεια 2 φωτονίων στην περιοχή της ορατής ακτινοβολίας (visible 800 nm/1,56 eV - 400 nm/3,12 eV) ή της υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR 1014 nm/1,23 eV). Επιπλέον, κινητικοί παράγοντες δυσκολεύουν πολύ τη διαδικασία. Η αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι είναι συνδυασμός 2 οξειδοαναγωγικών πολυηλεκτρονιακών ημιαντιδράσεων



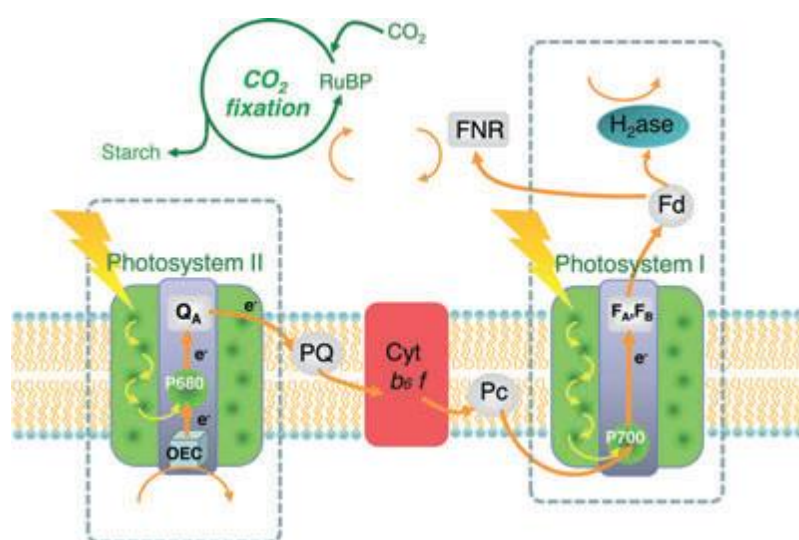
Για να συμβούν αυτές απαιτούνται έντονες συνθήκες ή χρήση καταλυτών που σταθεροποιούν τα ενδιάμεσα προϊόντα (ή αποτρέπουν το σχηματισμό τους) και χαμηλώνουν την ενέργεια διάσπασης του H₂O επιταχύνοντας τις επιμέρους διαδικασίες.

B. Φωτοσύνθεση και παραγωγή H₂ στη φύση

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 φύκια χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να αποσπούν ηλεκτρόνια από το H₂O το οποίο οξειδώνεται σε O₂. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για να ανάγουν το

ατμοσφαιρικό CO_2 και να παράγουν υδατάνθρακες $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, πρωτεΐνες ή λιπίδια (τα κύρια συστατικά της βιομάζας), ενώ κάποιοι μικροοργανισμοί (κυανοβακτήρια ή φύκια) τα χρησιμοποιούν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες για να παράγουν H_2 (που είναι το επίκεντρο της εργασίας αυτής).^{1,2,3,4}

Η φωτοσύνθεση συμβαίνει σε ένα πολύπλοκο βιολογικό σύστημα που αποτελείται από 2 μεγάλα πρωτεϊνικά σύμπλοκα, το φωτοσύστημα I (PSI) και το φωτοσύστημα II (PSII), τα οποία υποβοηθούνται από διάφορους οξειδοαναγωγικούς παράγοντες και ένα ένζυμο παραγωγής H_2 , την υδρογονάση.



Εικόνα 1 Απλουστευμένη απεικόνιση του βιολογικού συστήματος της φωτοσύνθεσης

Η συνολική διαδικασία μπορεί να διαχωριστεί σε 3 διαφορετικά στάδια τα οποία από ενεργειακής άποψης, είναι ιδιαίτερα αποδοτικά.^{5,6}

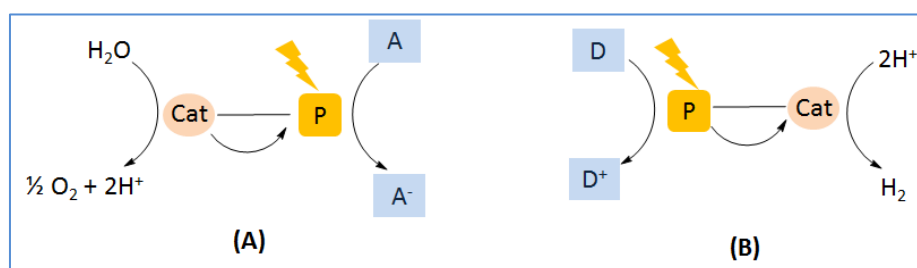
- α. μια πολύ καλά διατεταγμένη συστοιχία χρωστικών ουσιών (σύστημα κεραιών) απορροφά μεγάλο μέρος του ορατού φάσματος και μετατρέπει την ηλιακή ενέργεια σε χημική στο PSII,
- β. η αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων που οδηγεί τα ηλεκτρόνια προς το PSI προκαλεί περαιτέρω διαχωρισμό φορτίου εμποδίζοντας τον ανασυνδυασμό φορτίου,
- γ. πολυηλεκτρονιακές οξειδοαναγωγικές καταλυτικές διαδικασίες στα ενεργά κέντρα ενζύμων: παραγωγή O_2 στο κέντρο έκλυσης οξυγόνου CaMnO_4 του PSII και παραγωγή H_2 στα διμεταλλικά κέντρα $[\text{NiFe}]$ ή $[\text{FeFe}]$ της υδρογονάσης.

Γ. Τεχνητή φωτοσύνθεση και παραγωγή H₂

Οι κατανόηση των διαδικασιών της φωτοσύνθεσης και η χρήση αυτής της γνώσης για το σχεδιασμό συνθετικών μοριακών συστημάτων που μιμούνται τη φύση στην μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική είναι το αντικείμενο έρευνας της τεχνητής φωτοσύνθεσης.^{7,8}

Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί πολλά βιομιμητικά μοριακά συστήματα φωτοευαίσθητοποιητών που συλλέγουν την ηλιακή ενέργεια και διοχετεύουν ηλεκτρόνια σε ένα τελικό δέκτη, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται διαχωρισμός φορτίου. Επίσης, έχουν συντεθεί πολλές μοριακές δυάδες (ενός φωτοευαίσθητοποιητή και ενός δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων) και τριάδες (ενός φωτοευαίσθητοποιητή, ενός δότη και ενός δέκτη ηλεκτρονίων) με σκοπό τον φωτοπροκαλούμενο διαχωρισμό φορτίου, ο οποίος μπορεί να δημιουργεί καταστάσεις με μεγάλο χρόνο ζωής. Οι δύο αυτοί τομείς κατέχουν μία κεντρική θέση στον τομέα της τεχνητής φωτοσύνθεσης για πολλά χρόνια και αποτέλεσαν πηγή έμπνευσης και για τις φωτοβολταϊκές κυψέλες με φωτοευαίσθητοποιητές (δυάδες).

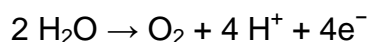
Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον στην τεχνητή φωτοσύνθεση επικεντρώνεται στην ανάπτυξη ανεξάρτητων μοριακών συστημάτων που μιμούνται τις πολυηλεκτρονιακές οξειδοαναγωγικές καταλυτικές διαδικασίες της φωτοπροκαλούμενης οξείδωσης H₂O και αναγωγής H⁺ (Εικόνα 2).



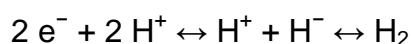
Εικόνα 2 Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων της φωτοπροκαλούμενης οξείδωσης H₂O και αναγωγής H⁺

Η οξείδωση του H₂O είναι μια πολύ πολύπλοκη και απαιτητική ενεργειακά διαδικασία η οποία περιλαμβάνει τη σύζευξη μεταφοράς 4e⁻ και 4H⁺ και το

σχηματισμό δεσμού O₂ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση και ο μηχανισμός της δεν είναι γνωστός:



Η αναγωγή του H⁺ (η οποία αποτελεί και αντικείμενο της παρούσας εργασίας) είναι μια σχετικά απλούστερη διαδικασία που περιλαμβάνει τη μεταφορά 2e⁻ σε 2H⁺ για την παραγωγή H₂ μία αντίδραση η οποία προχωράει μέσω σχηματισμού ενός υδριδίου σε ένα ενδιάμεσο στάδιο:



Η αντίδραση αυτή συμβαίνει καταλυτικά στη φύση από τις υδρογονάσες, οι οποίες είναι ένζυμα με ενεργά κέντρα τέτοια ώστε που είτε να ανάγουν τα H⁺ σε H₂ είτε να οξειδώνουν το H₂ σε H⁺.

Δ. Καταλυτική παραγωγή H₂

Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις στην καταλυτική παραγωγή H₂:

- α. χρήση ηλιακής ενέργειας για ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή H₂
- β. φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγής H₂.

α. ηλεκτροκαταλυτικά συστήματα έκλυσης H₂

Ο πιο απλός τρόπος χρήσης της ηλιακής ενέργειας για ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή H₂ είναι η ηλεκτρόλυση του H₂O. Στην περίπτωση αυτή, χρησιμοποιείται μια φωτοβολταϊκή κυψελίδα, όπου η ηλιακή ενέργεια συλλέγεται και μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια, η οποία στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση του H₂O και την παραγωγή H₂. Για να είναι αποδοτική η ηλεκτρόλυση απαιτείται η χρήση ηλεκτροδίων από Pt, η οποία δρα ως ηλεκτροκαταλύτης (επιταχύνοντας την εκ φύσεως αργή πολυηλεκτρονιακή ημιαντίδραση αναγωγής του H⁺) και λειτουργεί στο θερμοδυναμικό δυναμικό μετατροπής H⁺/H₂O (0,0 V vs SHE, σε pH = 0). Όμως, το υψηλό της κόστος περιορίζουν τη χρήση της για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές.⁹

Εναλλακτικά, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια από κάποιο άλλο υλικό χαμηλότερου κόστους σε συνδυασμό με ένα σύμπλοκο μεταβατικού

μετάλλου που καταλύει την αντίδραση παραγωγής H_2 σε όσο το δυνατόν χαμηλότερο δυναμικό μετατροπής H^+/H_2O .

β. φωτοκαταλυτικά συστήματα έκλυσης H_2

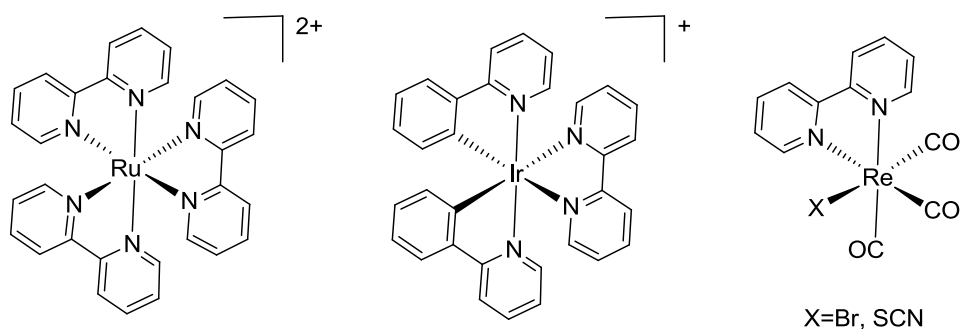
Ένας άλλος τρόπος παραγωγής H_2 περιλαμβάνει την απευθείας χρήση της ηλιακής ενέργειας για παραγωγή H_2 , δηλαδή την απευθείας μετατροπή της σε χημική (χωρίς την ενδιάμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας). Ο τρόπος αυτός είναι τα τελευταία χρόνια στο επίκεντρο της έρευνας που ασχολείται με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Μία προσέγγιση για την απευθείας μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική περιλαμβάνει τη χρήση μιας ουσίας που απορροφά το ηλιακό φως η οποία στη συνέχεια, αφού δημιουργηθεί ο προαπαιτούμενος διαχωρισμός φορτίου, προκαλεί αναγωγή σε ένα καταλυτικό κέντρο όπου συμβαίνει η αναγωγή πρωτονίων (H^+) του H_2O σε H_2 . Η διαδικασία συμβαίνει παρουσία ενός «θυσιαστικού» δότη e^- (συνήθως μία αμίνη, NR_3) ο οποίος παρέχει τα e^- που χρειάζονται για την αναγέννηση του φωτοευαισθητοποιητή. Τροποποιήσεις/μεταβολές του συστήματος τόσο του φωτοευαισθητοποιητή όσο και του καταλυτικού κέντρου επηρεάζουν την καταλυτική συμπεριφορά του. Συνήθως σ' αυτές τις μελέτες χρησιμοποιούνται μίγματα συστατικών που το ένα έχει την ιδιότητα να απορροφά το φως (φωτοευαισθητοποιητής) και το άλλο λειτουργεί ως το κέντρο της καταλυτικής αντίδρασης (καταλύτης παραγωγής H_2).

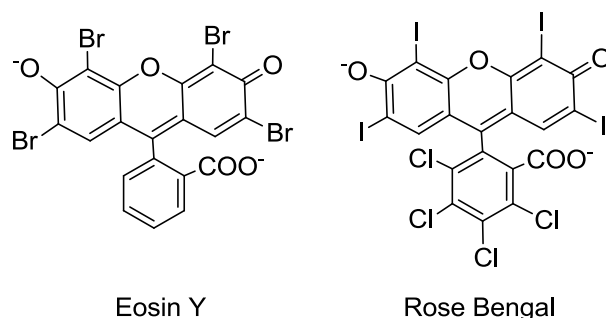
Σε αντίθεση με τα συστήματα που απαντούν στη φύση όπως είναι οι υδρογονάσες και το φωτοσύστημα, η προσέγγιση των συνθετικών χημικών επωφελείται από την ευελιξία της χημείας συναρμογής με σκοπό την δημιουργία αποδοτικών καταλυτών και φωτοευαισθητοποιητών. Πράγματι τα τελευταία χρόνια έχει γίνει σημαντική προσπάθεια με θεαματικά αποτελέσματα στον τομέα της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 . Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες καταλυτών παραγωγής H_2 , αυτοί που έχουν ως βάση τους ένα διμεταλλικό πυρήνα $FeFe$ (μοντέλα της Υδρογονάσης $FeFe$)¹⁰ και αυτοί που βασίζονται σε μονομεταλλικά σύμπλοκα του Co .¹¹ Επίσης σημαντικές προσπάθειες έγιναν και προς την κατεύθυνση της βελτιστοποίησης των συνθετικών φωτοκαταλυτικών

συστημάτων, οι οποίες είχαν σαν αποτέλεσμα την χρησιμοποίηση μίας μεγάλης γκάμας φωτοευαισθητοποιητών όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

Μοριακοί φωτοευαισθητοποιητές. Για πολλά χρόνια, οι περισσότεροι φωτοευαισθητοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν βασιζόταν σε ένα πολυπυριδιλικό σύμπλοκο του Ru^{2+} , $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, το οποίο είχε βρεθεί να είναι ιδανικό για αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 .¹² Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και άλλα φωτοδραστικά σύμπλοκα του Ir ή Re τα οποία αποδείχθηκαν πολύ αποδοτικά σε διάφορα φωτοκαταλυτικά συστήματα¹³.

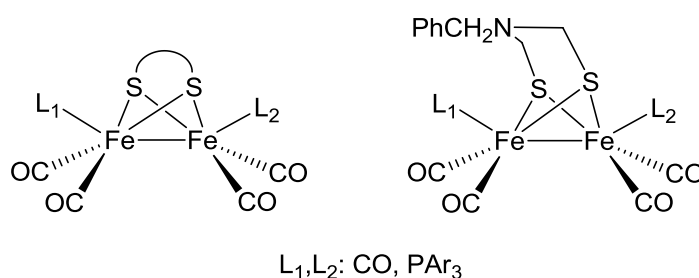


Μία σημαντική συνεισφορά στα ομογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγής H_2 αποτελεί η χρήση οργανικών και φθηνών χρωστικών, όπως Eosin Y και Rose Bengal που παρουσιάζονται παρακάτω, οι οποίες δημιούργησαν μία νέα προοπτική στη σύνθεση φωτοευαισθητοποιητών με διάφορες φωτοφυσικές ιδιότητες.¹⁴

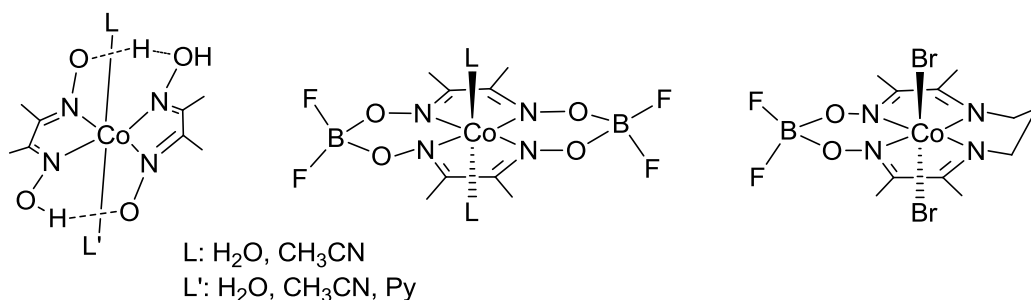


Καταλύτες. Ξεκινώντας από τα πρώτα συνθετικά μοντέλα της υδρογονάσης σιδήρου [FeFe] μία σειρά διμεταλλικών συμπλόκων Fe χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες παραγωγής H_2 με ακτινοβολήση στην περιοχή του ορατού σε

συνδυασμό με ένα φωτοευαισθητοποιητή Ru ή Ir και παρουσία ενός δότη e^- (συνήθως ασκορβικό οξύ ή τριαιθυλαμίνη) σε ένα πολυσυστατικό φωτοχημικό ομογενές σύστημα. Ωστόσο, ενώ αρχικά οι αριθμοί turnover (TON) παραγωγής H_2 που μετρήθηκαν ήταν σε μεσαία επίπεδα εξαιτίας της μικρής σταθερότητας των συμπλόκων FeFe όταν εκτεθούν σε ακτινοβολία λόγω της απελευθέρωσης CO, παρατηρήθηκαν και υψηλότερες τιμές όπως $TON_{Fe} = 466$ μετά από 8 ώρες ακτινοβολίας.¹⁵



Μονοπυρηνικά σύμπλοκα Co με υποκαταστάστες διίμνη-διοξίμη (κοβαλοξίμες) όπως το δι(αλκυλογλουξιμάτο)Co, $[Co(dmgH)_2L_2]$, αποτελούν πολύ καλούς ηλεκτροκαταλύτες παραγωγής H_2 όσον αφορά τόσο το δυναμικό όσο και την ταχύτητα της κατάλυσης.¹⁶ Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 παρουσία διαφόρων φωτοευαισθητοποιητών.¹⁷ Στις μέρες μας αυτά τα μη βιομιμητικά σύμπλοκα Co αποτελούν τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους καταλύτες παραγωγής H_2 με την φωτοκαταλυτική τους απόδοση να επηρεάζεται σημαντικά από τους υποκαταστάτες του μεταλλικού κέντρου του Co.

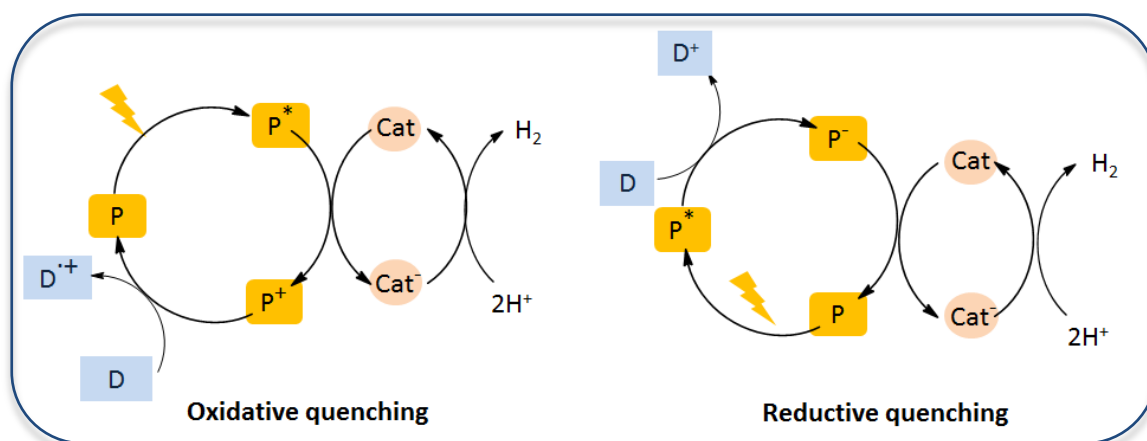


Από τους διάφορους συνδυασμούς συμπλόκων Co με φωτοευαισθητοποιητές σε συστήματα τριών ανεξάρτητων συστατικών (καταλύτης/φωτοευαισθητοποιητής/δότης e⁻) που έχουν δοκιμαστεί κάτω από συνθήκες ομογενούς φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, βρέθηκε ότι η σταθερότητα των συμπλόκων αυτών παίζει σημαντικό ρόλο στην δραστηριότητά τους. Τα σύμπλοκα Co με γέφυρες ομάδες BF₂ [Co(drgBF₂)₂L₂] έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα έναντι της υδρόλυσης και κατά συνέπεια παρουσιάζουν αυξημένη δραστηριότητα. Επίσης το είδος του φωτοευαισθητοποιητή επηρεάζει την παραγωγή H₂ τις τιμές TON: μία από τις υψηλότερες τιμές έχει παρατηρηθεί όταν χρησιμοποιείται σαν καταλύτης μία κοβαλοξίμη με συναρμοσμένη σε αξονική θέση μία πυριδίνη και σε συνδυασμό με την Eosin Y (φωτοευαισθητοποιητής) και τριαιθανολαμίνη (δότης e⁻) TON_{Co}=180 και TON ~ 3200 ως προς τον φωτοευαισθητοποιητή.¹⁸

Όμως, παρά τη δυναμική των καταλυτών κοβαλοξιμών στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂, η σταθερότητά τους χρειάζεται να βελτιωθεί προκειμένου για την ανάπτυξη μακροπρόθεσμα σταθερών συστημάτων που μπορούν να έχουν τις κατάλληλες εφαρμογές. Προς αυτήν την κατεύθυνση έχουν μελετηθεί καταλύτες σύμπλοκα Co [σύμπλοκα Co-διϊμίνη-διοξίμη, Co((DO)₂BF₂)₂Br₂] με έναν τετραδοντικό υποκαταστάτη αντί για δύο διδοντικούς υποκαταστάτες (κοβαλοξίμες) σε συνδυασμό με ένα φωτοευαισθητοποιητή Ir και παρουσία ενός δότη e⁻ κάτω από συνθήκες φωτόλυσης και οι τιμές TON ήταν σε αρκετά υψηλά επίπεδα 307 ως προς το Co.

Μηχανισμός. Για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή 2H⁺ σε H₂ σε συστήματα 3 συστατικών όπως τα παραπάνω, έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί. Στον ένα από αυτούς, αρχικά ο φωτοευαισθητοποιητής (P) ακτινοβολείται, απορροφά ένα

φωτόνιο και έτσι προκύπτει η διεγερμένη κατάσταση του (P^*) από την οποία λαμβάνει χώρα μια μεταφορά e^- προς το καταλυτικό κέντρο της αντίδρασης με μία διαδικασία **oxidative quenching** που δημιουργεί την ανηγμένη ενεργή μορφή του καταλύτη. Μία δεύτερη μεταφορά e^- από τον δότη e^- (αμίνη) προς τον οξειδωμένο φωτοευαισθητοποιητή (P^+) είναι απαραίτητη για την αναγέννηση του. Ένας εναλλακτικός μηχανισμός περιλαμβάνει αρχικά την διαδικασία **reductive quenching** του διεγερμένου ευαισθητοποιητή (P^*) από τον δότη e^- (αμίνη) και την δημιουργία P^- που στη συνέχεια μεταφέρει e^- στον καταλύτη προκειμένου να προκύψει η ενεργή ανηγμένη μορφή του. Οι δύο αυτοί διαφορετικοί μηχανισμοί μεταφοράς e^- από τον διεγερμένο φωτοευαισθητοποιητή στο καταλυτικό κέντρο της αντίδρασης παραγωγής H_2 απεικονίζονται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3):



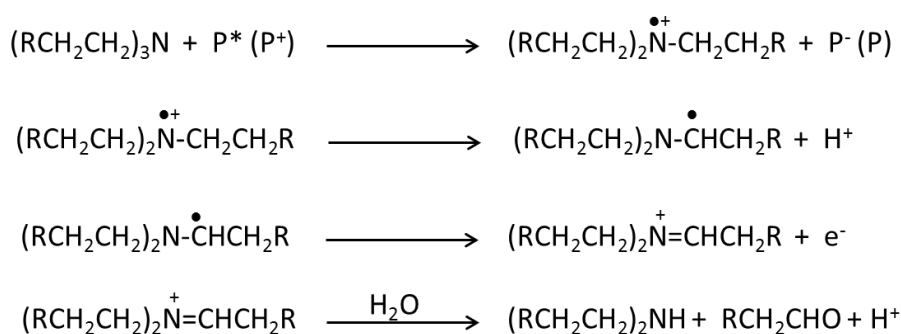
Εικόνα 3 Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών oxidative quenching και reductive quenching του διεγερμένου φωτοευαισθητοποιητή

Κάθε μία από αυτές τις διαδοχικές διαδικασίες πρέπει να επαναληφθεί δύο φορές σε περίπτωση που ο καταλύτης πρέπει να αναχθεί κατά δύο e^- προκειμένου να είναι σε θέση να παράγει H_2 από H^+ .

Η επικράτηση του ενός μηχανισμού έναντι του άλλου εξαρτάται από τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των διαφορετικών ζευγών (P^+/P^* , P^*/P^-), Cat/Cat^-), και D^{+}/D) και τις σχετικές τους συγκεντρώσεις. Για παράδειγμα, η μεταφορά e^- από τον διεγερμένο φωτοευαισθητοποιητή $[Ru(bpy)_3]^{(2+)*}$ προς ένα διμεταλλικό σύμπλοκο σιδήρου (όταν χρησιμοποιείται ως καταλύτης για παραγωγή H_2) δεν είναι θερμοδυναμικά δυνατή, διότι το δυναμικό αναγωγής του είναι πιο αρνητικό από το δυναμικό οξείδωσης του $[Ru(bpy)_3]^{(2+)*}$. Σ' αυτήν την περίπτωση η

φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ συμβαίνει μέσω reductive quenching του διεγερμένου φωτοευαισθητοποιητή.

Η φύση του δότη e⁻ πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη κατά τη μελέτη του μηχανισμού αντίδρασης παραγωγής H₂. Στα περισσότερα φωτοκαταλυτικά συστήματα χρησιμοποιείται μία αμίνη, τριαιθυλαμίνη (TEA) ή τριαιθανολαμίνη (TEOA). Η κατιονική ρίζα της αμίνης που προκύπτει από την πρώτη μεταφορά e⁻ στον φωτοευαισθητοποιητή είναι ισχυρός αναγωγικός παράγοντας ικανός να δώσει άλλο ένα ισοδύναμο e⁻ στο σύστημα σχηματίζοντας μία αλδεΐδη και μία δευτερογενή αμίνη ως παραπροϊόν σύμφωνα με την παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων αποσύνθεσης του δότη e⁻, μία διαδικασία σημαντική για την παραγωγή H₂ (Σχήμα 1).¹⁹



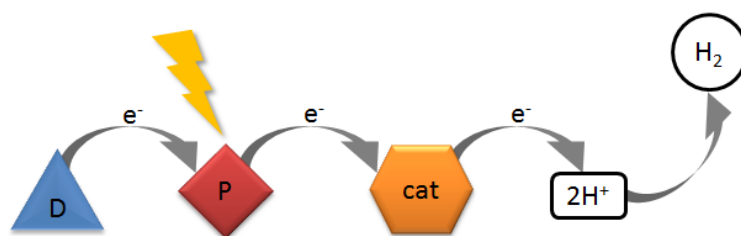
Σχήμα 1 Αντιδράσεις αποσύνθεσης της αμίνης ως δότη e⁻

Γίνεται λοιπόν εμφανές ότι στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ η βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών δεν είναι τετριμμένη διαδικασία. Η απόδοσή της βασίζεται σε πολλές παραμέτρους που δεν μπορούν να βελτιστοποιηθούν ανεξάρτητα. Η οξύτητα του διαλύματος που συμβαίνει η κατάλυση αποτελεί ενδεχομένως την πιο σημαντική παράμετρο, καθώς η τιμή του pH σχετίζεται πολύ στενά με την επιλογή του δότη e⁻. Γενικά, με τις αμίνες δεν παρατηρείται παραγωγή H₂ σε pH κάτω από 6-8 και πάνω από 12-13. Πράγματι σε χαμηλές τιμές pH (όξινα διαλύματα) συμβαίνει πρωτονίωση της αμίνης η οποία συνεπάγεται μείωση της βασικής μορφής της αμίνης που δρα ως e⁻ δότης για την αναγέννηση του φωτοευαισθητοποιητή, ενώ σε υψηλές τιμές pH (βασικά διαλύματα) δεν ευνοείται η πρωτονίωση του καταλύτη. Επίσης η φύση του διαλύτη έχει έντονη επίδραση στα φωτοκαταλυτικά συστήματα και συνήθως

στα περισσότερα συστήματα έχει βρεθεί ως ιδανική η χρήση μιγμάτων διαλυτών $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ή ακετόνη/ H_2O . Τέλος απενεργοποίηση του φωτοκαταλυτικού συστήματος έχει παρατηρηθεί μετά από κάποιες ώρες ακτινοβολήσης και αποδίδεται στην φωτοαποσύνθεση του φωτοευαισθητοποιητή, βάζοντας άλλη μία παράμετρο που λαμβάνεται υπόψη στην επιλογή των συνθηκών της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 και έχει να κάνει με την σταθερότητα του φωτοευαισθητοποιητή στις συνθήκες του πειράματος.

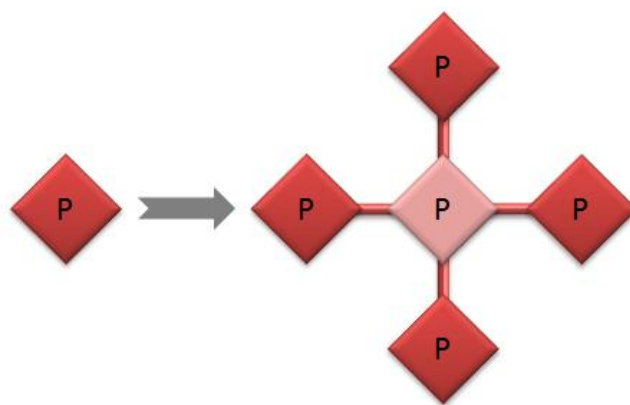
Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του H^+ του H_2O σε H_2 χρησιμοποιώντας ως φωτοευαισθητοποιητές βιοεμπνεόμενα υλικά και συγκεκριμένα **υδατοδιαλυτές πορφυρίνες** οι οποίες αποτελούν συνθετικά ανάλογα της χλωροφύλλης. Ως καταλύτης παραγωγής H_2 χρησιμοποιείται το σύμπλοκο $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{py})$ και δότης e^- τριαιθανολαμίνη (TEOA). Πιο συγκεκριμένα, η εργασία απαρτίζεται από τις παρακάτω τρεις θεματικές ενότητες:

1) Μελέτη φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε ένα σύστημα τριών συστατικών πορφυρίνη (**P**) / $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{py})$ (**Cat**) / TEOA (**D**), σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (Εικόνα 4).



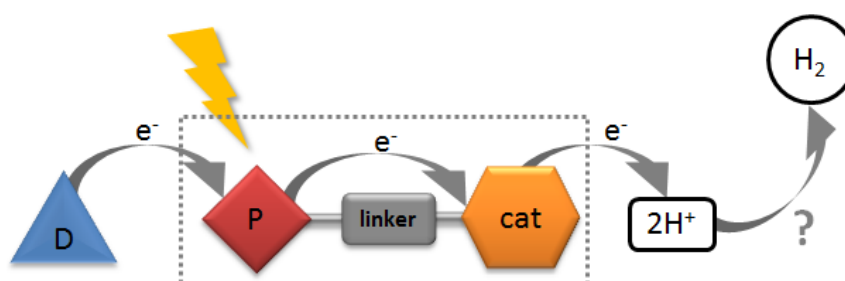
Εικόνα 4 Απλουστευμένη αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε ένα σύστημα 3 συστατικών

2) Σύνθεση μίας πενταπορφυρίνης με σκοπό την χρήση της ως φωτοευαισθητοποιητή στην παραγωγή H_2 (Εικόνα 5).



Εικόνα 5 Σχηματική αναπαράσταση μιας πενταπορφυρίνης σε σχήμα αστεριού

3) Σύνθεση συστημάτων όπου η πορφυρίνη (**P**) και το καταλυτικό κέντρο παραγωγής H_2 [$Co(dmgH)_2Cl(py)$] (**Cat**) είναι ενωμένα μεταξύ τους με ένα υπερμοριακό τρόπο με σκοπό τη χρήση τους στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 όπου η απόδοσή της δε θα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από διαδικασίες διάχυσης αναγκαίες να φέρουν κοντά όλα τα συστατικά που συμμετέχουν (Εικόνα 6).



Εικόνα 6 Απλουστευμένη αναπαράσταση της πιθανής φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 όταν ο καταλύτης και η φωτοευαισθητοποιητής είναι ενωμένα μεταξύ τους

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°

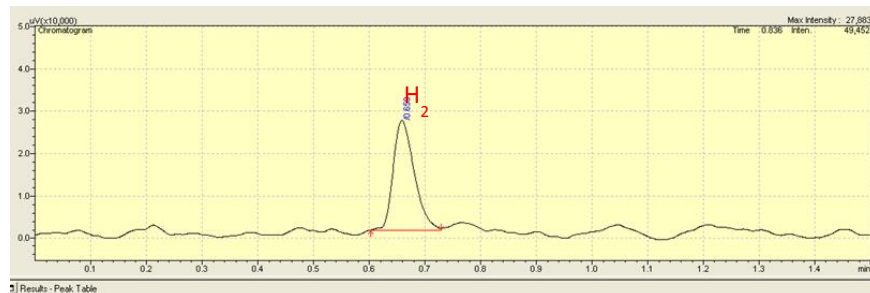
Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 σε ένα σύστημα τριών συστατικών υδατοδιαλυτή πορφυρίνη/ $Co(dmgh)_2Cl(py)/TEOA$

Παρακάτω περιγράφονται τα αποτελέσματα της παραγωγής H_2 από H_2O , ακτινοβολώντας στην περιοχή του ορατού φωτός ένα σύστημα αποτελούμενο από έναν υδατοδιαλυτό τεχνητό φωτοευαισθητοποιητή - συνθετικό ανάλογο της χλωροφύλλης (μία πορφυρίνη μεταλλωμένη με ψευδάργυρο) και έναν καταλύτη παραγωγής H_2 (μια σύμπλοκη ένωση του κοβαλτίου). Στην περίπτωση αυτή πρόκειται για συλλογή της ηλιακής ενέργειας και απευθείας μετατροπή της σε χημική. Η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την απορρόφηση ακτινοβολίας από την πορφυρίνη, που είναι η χρωμοφόρα ένωση/φωτοευαισθητοποιητής, η οποία προκαλεί τη διέγερση των ηλεκτρονίων της, τα οποία στην συνέχεια συμμετέχουν σε μία σειρά από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τον καταλύτη προκειμένου να καταλήξουν στην αναγωγή των πρωτονίων του H_2O σε H_2 . Η όλη κατάλυση ολοκληρώνεται με την συνεχή παροχή ηλεκτρονίων από ένα ηλεκτρονιοδότη, μία αμίνη, η οποία βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια στην αντίδραση.

Η παρακολούθηση της παραγωγής H_2 πραγματοποιείται με αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιώντας ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας και η ποσοτικοποίηση του συστήματος έγινε όπως περιγράφεται παρακάτω.

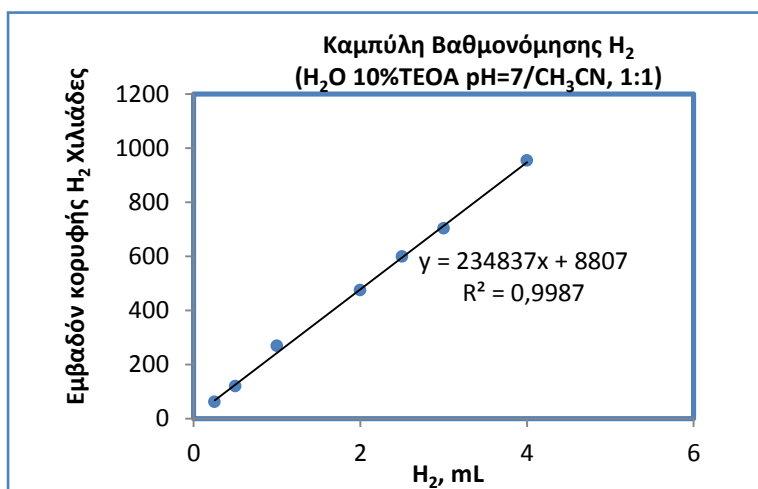
Καμπύλη βαθμονόμησης για H_2

Η ποσοτικοποίηση/βαθμονόμηση του συστήματος έγινε χρησιμοποιώντας τη γραμμική εξίσωση βαθμονόμησης $y=a+\beta x$, όπου y είναι το αναλυτικό σήμα (εμβαδό κορυφής του H_2 $t=0,656min$ στο χρωματογράφημα), x είναι η συγκέντρωση του H_2 , a είναι η τομή στο άξονα των y και β είναι η κλίση της ευθείας. Η κατασκευή της ευθείας έγινε χρησιμοποιώντας τη γραμμική μέθοδο προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων στο πρόγραμμα microsoft excel. Επιλέχθηκαν 6 επίπεδα συγκέντρωσης H_2 στην ίδια περιοχή συγκεντρώσεων με αυτές που προκύπτουν από την παραγωγή H_2 στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.



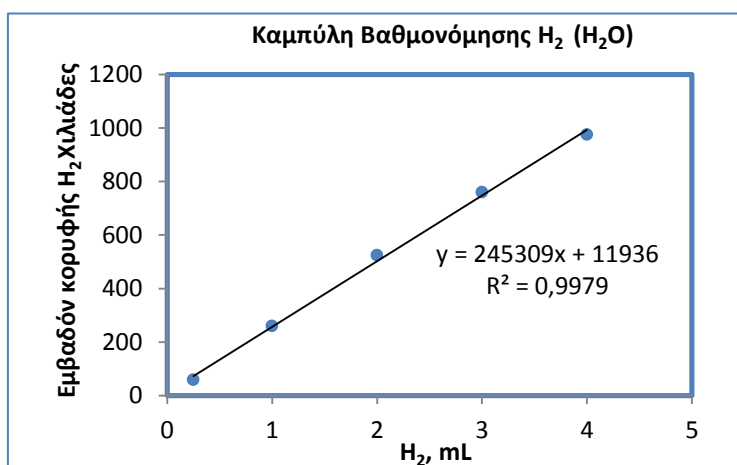
Εικόνα 7 Χρωματογράφημα πρότυπου H₂.

Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε. Σε ένα σωλήνα τύπου Schlenk των 20ml τοποθετούνται 5mL CH₃CN και 5mL υδατικού διαλύματος τριαιθανολαμίνης (TEOA) 10% pH=7, ποσότητες ίδιες με αυτές των πειραμάτων παραγωγής H₂. Στη συνέχεια αφού γίνει απαέρωση του διαλύματος με ροή N₂ για 3-5 λεπτά αφαιρείται με μία σύριγγα 0,25mL από το αέριο N₂ του σωλήνα και προστίθεται 0,25mL αέριο H₂. Αφού το διάλυμα αναδευτεί, λαμβάνονται 100μL από το αέριο μίγμα του σωλήνα και γίνεται ένεση στο GC (Shimadzu GC-2010 plus, TCD ανιχνευτή και στήλη molecular sieve 5Å). Στη συνέχεια γίνεται ξανά απαέρωση του διαλύματος και αφαιρείται 0,5mL N₂ για να προστεθεί 0,5mL H₂. Μετά από ανάδευση λαμβάνονται 100μL και γίνεται ένεση στο GC. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία και για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις. Τα δεδομένα μαζί με την καμπύλη βαθμονόμησης φαίνονται στο παρακάτω γράφημα.



Συγκέντρωση H ₂ (mL)	Εμβαδό κορυφής H ₂ στο χρωματογράφημα
0,25	60246
0,5	118637
1	267398
2	473915
2,5	597913
3	701992
4	953138

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία έγινε και η καμπύλη βαθμονόμησης χρησιμοποιώντας τον ίδιο σωλήνα με 10 mL nanopure H₂O αντί για μίγμα 5mL CH₃CN και 5mL υδατικού διαλύματος τριαιθανολαμίνης (TEOA) 10% pH=7 όπως παραπάνω. Όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα δεν υπήρξε ουσιαστική διαφορά στις δύο καμπύλες.



Συγκέντρωση H ₂ (mL)	Εμβαδό κορυφής H ₂ στο χρωματογράφημα
0,25	57727
1	258878
2	523745
3	758840
4	974905

Πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂

Τα πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ πραγματοποιήθηκαν ακτινοβολώντας κάθε φορά το εκάστοτε διάλυμα της αντίδρασης χρησιμοποιώντας μία λάμπα Xe 500W και ένα φίλτρο το οποίο άφηνε να φτάσει στο υπό μελέτη σύστημα μόνο το φως με $\lambda > 440\text{nm}$. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην παρακάτω εικόνα και οι αποστάσεις είναι: αυτή της λάμπας από το φίλτρο 4,5 cm και αυτή του φίλτρου από τον σωλήνα της αντίδρασης 8 cm.



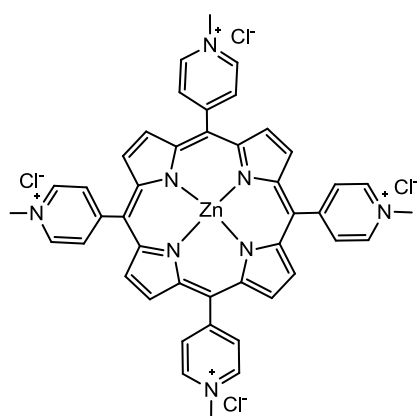
Εικόνα 8 Διάταξη πειράματος φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂.

Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα σωλήνα Schlenk 20mL ο οποίος φέρει rubber-septum, περιέχει 10mL διαλύματος της πορφυρίνης ($4 \times 10^{-5}\text{M}$) CH₃CN/10%TEOA(aq) pH=7 (1:1 v/v) [ή CH₃CN/0,2M sodium ascorbate (aq) pH=4 (1:1 v/v)] και του καταλύτη Co(dmgH)₂Cl(py) ($4,9 \times 10^{-4}\text{M}$) και απαερώνεται για ~5λεπτά χρησιμοποιώντας αέριο N₂ προτού τοποθετηθεί στη λάμπα. Κατόπιν, σε τακτά διαστήματα λαμβάνονται 100μL από το αέριο μίγμα του σωλήνα και γίνεται ένεση στον αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC-2010 plus, TCD ανιχνευτή και στήλη molecular sieve 5Å). Η ποσοτικοποίηση γίνεται με βάση το εμβαδόν της κορυφής του H₂ που εμφανίζεται σε χρόνο 0,656 min και την καμπύλη βαθμονόμησης του συστήματος.

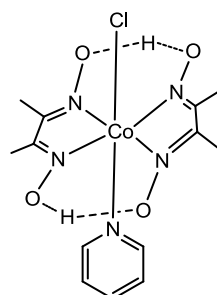
Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως **turnover numbers** του H₂ ως προς την πορφυρίνη (dye) δηλαδή ως το κλάσμα των moles H₂ που παράγονται προς τα moles της πορφυρίνης που χρησιμοποιήθηκαν. Γενικά δοκιμάστηκαν αρκετές υδατοδιαλυτές πορφυρίνες κάτω από αυτές τις συνθήκες για παραγωγή H₂ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ χρησιμοποιώντας Zn-*meso*-tetrakis(1-methyl-pyridinium-4-yl)porphyrin chloride

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ χρησιμοποιώντας την πορφυρίνη Zn-*meso*-tetrakis(1-methyl-pyridinium-4-yl)porphyrin chloride [ZnTMPyP]⁴⁺(Cl⁻)₄ και τη σύμπλοκη ένωση Co(dmgh)₂Cl(py) κάτω από διαφορετικές συνθήκες.²⁰



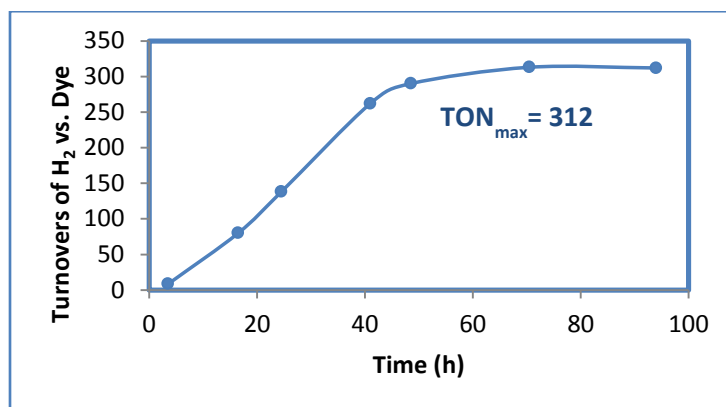
[ZnTMPyP]⁴⁺(Cl⁻)₄



Co(dmgh)₂Cl(py)

1. Μίγμα αντίδρασης: [ZnTMPyP]⁴⁺(Cl⁻)₄ και Co(dmgh)₂Cl(py) σε CH₃CN/10%TEOA(aq) pH=7 (1:1 v/v), φίλτρο λ > 440nm.

Time (h)	H ₂ (mL)	TON vs Dye
3,5	0,08	9
16,5	0,79	80
24,5	1,37	138
41,0	2,60	262
48,5	2,73	290
70,5	3,11	313
94,0	3,10	312

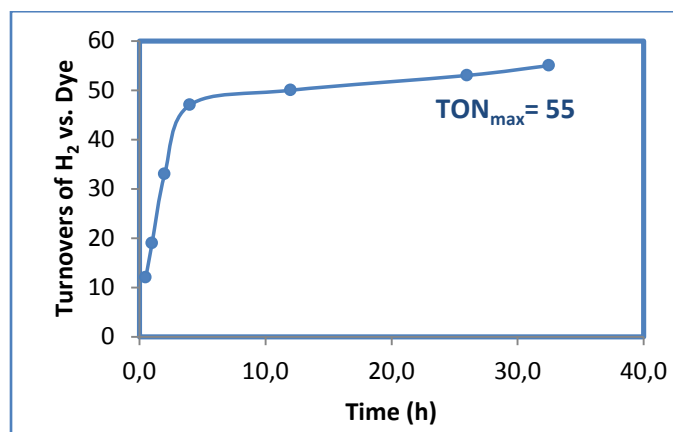


Εικόνα 9 Γράφημα παραγωγής H₂ ακτινοβολώντας διάλυμα CH₃CN/10% TEOA (aq) pH=7 (1:1 v/v) της πορφυρίνης [ZnTMPyP]⁴⁺(Cl)₄ (4×10⁻⁵M) και του καταλύτη Co(dmgH)₂Cl(py) (4,9×10⁻⁴M) χρησιμοποιώντας φίλτρο λ>440nm.

Η παύση της παραγωγής H₂ ταυτίζεται με την αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος της αντίδρασης σε ανοιχτόχρωμο η οποία συμβαίνει τμηματικά και σχετίζεται με την αποσύνθεση τόσο της πορφυρίνης όσο και του συμπλόκου Co(dmgH)₂Cl(py) όπως αποδεικνύεται από το γεγονός ότι για να ξεκινήσει εκ νέου η παραγωγή H₂ θα πρέπει να προστεθούν στο μίγμα της αντίδρασης και τα δύο αυτά συστατικά.

2. Μίγμα αντίδρασης: [ZnTMPyP]⁴⁺(Cl)₄ και Co(dmgH)₂Cl(py) σε CH₃CN / Sodium ascorbate 0,2M (aq) pH=4 (1:1 v/v), φίλτρο λ > 440nm.

Time (h)	H ₂ (mL)	TON vs Dye
0,5	0,12	12
1,0	0,19	19
2,0	0,32	33
4,0	0,47	47
12,0	0,50	50
26,0	0,53	53
32,5	0,55	55



Εικόνα 10 Γράφημα παραγωγής H₂ ακτινοβολώντας διάλυμα CH₃CN/0,2M Sodium Ascorbate (aq) pH=4 (1:1 v/v) της πορφυρίνης [ZnTMPyP]⁴⁺(Cl⁻)₄ (4×10⁻⁵M) και του καταλύτη Co(dmgH)₂Cl(py) (4,9×10⁻⁴M) χρησιμοποιώντας φίλτρο λ>440nm.

3. Μίγμα αντίδρασης: [ZnTMPyP]⁴⁺(Cl⁻)₄ και Co(dmgH)₂Cl(py) σε CH₃CN/10%TEOA(aq) pH=7 (1:1 v/v), φίλτρο λ=572nm.

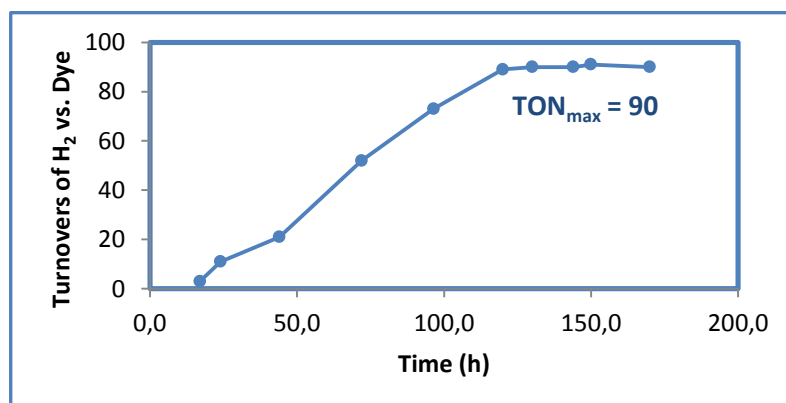
Σ' αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε ένα φίλτρο narrow band pass filter το οποίο επιτρέπει να φτάνει στο δείγμα μόνο φως με μήκος κύματος 572nm και επομένως μπορεί να συμβεί διέγερση μόνο της Q-band της πορφυρίνης. Στην πραγματικότητα το φίλτρο αυτό αποτελούνταν από δύο φίλτρα τοποθετημένα το ένα διαδοχικά του άλλου. Το πρώτο φίλτρο ήταν ένα colour glass φίλτρο το οποίο κόβει όλη την ακτινοβολία UV και IR και αφήνει να περάσει μόνο ακτινοβολία με μήκος κύματος 330-700nm και το δεύτερο ένα narrow band pass filter για 572 nm με Full-width at Half-Maximum 10nm από οποίο περνάει μόνο ακτινοβολία 572nm. Η διάταξη του πειράματος φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, όπου το μαύρο χαρτόνι χρησιμοποιήθηκε για να αποκλείσει οποιαδήποτε παράσιτη ακτινοβολία από αντανάκλαση εντός του απαγωγού μπορεί να φτάσει στο δείγμα.



Εικόνα 11 Διάταξη πειράματος φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 χρησιμοποιώντας ένα narrow band filter για μήκος κύματος 572 nm.

Τα αποτελέσματα του πειράματος παραγωγής H_2 με διέγερση στα 572nm παρουσιάζονται στο γράφημα που ακολουθεί και δείχνουν ξεκάθαρα ότι η πορφυρίνη δρα ως φωτοευαισθητοποιητής για την παραγωγή H_2 , η χαμηλότερη ποσότητα του οποίου οφείλεται ωστόσο στη μειωμένη ποσότητα του φωτός που φτάνει στο δείγμα.

Time (h)	H_2 (mL)	TON vs Dye
17,0	0,03	3
24,0	0,11	11
44,0	0,21	21
72,0	0,52	52
96,5	0,72	73
120,0	0,89	89
130,0	0,90	90
144,0	0,90	90
150,0	0,91	91



Εικόνα 12 Γράφημα παραγωγής H_2 ακτινοβολώντας διάλυμα $CH_3CN/10\%$ ΤΕΟΑ (αq) $pH=7$ (1:1 v/v) της πορφυρίνης $[ZnTMPyP]^{4+}(Cl^-)_4$ ($4 \times 10^{-5} M$) και του καταλύτη $Co(dmgH)_2Cl(py)$ ($4,9 \times 10^{-4} M$) χρησιμοποιώντας φίλτρο 572nm.

4. Control experiment: Μίγμα αντίδρασης: $[\text{ZnTMPyP}]^{4+}(\text{Cl}^-)_4$ και $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{py})$ σε $\text{CH}_3\text{CN}/10\%\text{TEOA}(\text{aq})$ $\text{pH}=7$ (1:1 v/v), φίλτρο $\lambda > 440\text{nm}$, παρουσία Hg.

Το πείραμα αυτό έγινε για να αποκλείσει το γεγονός ότι η παραγωγή H_2 οφείλεται σε νανοσωματίδια που τυχόν δημιουργούνται στο διάλυμα της αντίδρασης και να επιβεβαιώσει επομένως ότι πρόκειται για ομογενή κατάλυση.²¹ Η πειραματική διαδικασία είναι η ίδια όπως αυτή της παραγράφου 1 με τη διαφορά ότι προστέθηκαν ~2g Hg. Δεν παρατηρήθηκε καμία ουσιαστική διαφορά στην παραγωγή H_2 τόσο όσον αφορά τον ρυθμό παραγωγής H_2 όσο και τον αριθμό ΤΟΝ που έφτασε η καταλυτική αντίδραση.

5. Επιπλέον Control experiments:

i) Απουσία δότη e^- (αμίνης): Μίγμα αντίδρασης $[\text{ZnTMPyP}]^{4+}(\text{Cl}^-)_4$ και $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{py})$ σε $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v/v),

ii) Απουσία καταλύτη $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{py})]$: Μίγμα αντίδρασης $[\text{ZnTMPyP}]^{4+}(\text{Cl}^-)_4$ σε $\text{CH}_3\text{CN}/10\%\text{TEOA}(\text{aq})$ $\text{pH}=7$ (1:1 v/v), και

iii) Απουσία φωτοευαισθητοποιητή (πορφυρίνης): Μίγμα αντίδρασης $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{py})$ σε $\text{CH}_3\text{CN}/10\%\text{TEOA}(\text{aq})$ $\text{pH}=7$ (1:1 v/v).

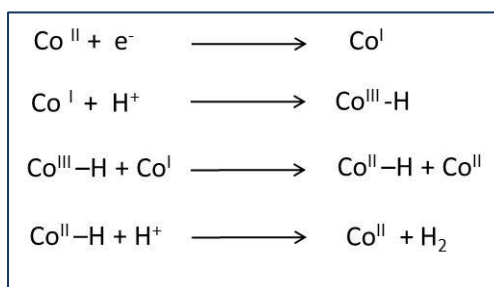
Όλα αυτά τα πειράματα έγιναν με την ίδια διάταξη όπως αυτή παρουσιάζεται παραπάνω και χρησιμοποιώντας το φίλτρο $\lambda > 440\text{nm}$. Σε καμία από αυτές τις περιπτώσεις δεν παρατηρήθηκε παραγωγή H_2 ακόμα και μετά από αρκετές ώρες φωτόλυσης. Το γεγονός αυτό αδιαμφισβήτητα αποδεικνύει ότι για την παραγωγή H_2 απαιτούνται και οι τρεις ενώσεις, η πορφυρίνη (φωτοευαισθητοποιητής), η σύμπλοκη ένωση του κοβαλτίου (καταλύτης παραγωγής H_2) και η τριαιθανολαμίνη (δότης ηλεκτρονίων).

Συμπεράσματα

Η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 συνδυάζοντας μία **υδατοδιαλυτή μεταλλοπορφυρίνη** $[ZnTMPyP]^{4+}(Cl^-)_4$ (φωτοευαισθητοποιητής), μία κοβαλοξίμη $[Co(dmgH)_2Cl(py)]$ (καταλύτης) και μία αμίνη ΤΕΟΑ (δότης e^-) είναι αρκετά αποδοτική με τη μέγιστη απόδοση να συμβαίνει σε ουδέτερο pH (TON παραγωγής H_2 ως προς την πορφυρίνη ~ 300). Η παραγωγή H_2 σταματάει λόγω σταδιακής αποσύνθεσης τόσο του καταλύτη όσο και της πορφυρίνης η οποία συμβαίνει με την παρατεταμένη ακτινοβόληση του μίγματος της αντίδρασης. Παρατηρείται παραγωγή H_2 ακόμα και όταν συμβαίνει επιλεκτική διέγερση της Q-band της πορφυρίνης επιβεβαιώνοντας το γεγονός ότι η πορφυρίνη δρα ως ευαισθητοποιητής. Κάποια control πειράματα που έγιναν απέδειξαν ότι για να παρατηρηθεί παραγωγή H_2 απαιτείται η παρουσία και των 3 συστατικών, πορφυρίνη/καταλύτης/δότης e^- , ενώ η παρουσία Hg δεν επηρεάζει καθόλου την καταλυτική αντίδραση επιβεβαιώνοντας ότι πρόκειται για ομογενή κατάλυση.

Στη προσπάθεια να βρεθεί ο μηχανισμός παραγωγής H_2 έγιναν και κάποια επιπλέον πειράματα/μετρήσεις, όπως αυτά παρουσιάζονται στην αναφορά 21, τα αποτελέσματα των οποίων αναφέρονται εδώ επιγραμματικά προκειμένου να παρουσιαστεί ο πιθανός μηχανισμός που προτείνουν. Έτσι από τα φάσματα απορρόφησης UV/vis σε pH 8 (στο οποίο παρατηρείται σημαντική παραγωγή H_2) του μίγματος της αντίδρασης πριν και μετά την ακτινοβόληση με ορατό φως $\lambda > 440\text{nm}$ προκύπτει ότι ενώ αρχικά το φάσμα είναι το άθροισμα των φασμάτων των συστατικών μέσα σε λίγα λεπτά ακτινοβόλησης η Soret band της πορφυρίνης αυξάνεται σε ένταση κάτι το οποίο αποδίδεται στον σχηματισμό Co^{II} το οποίο απορροφά στο 450 nm.^{11γ,18}

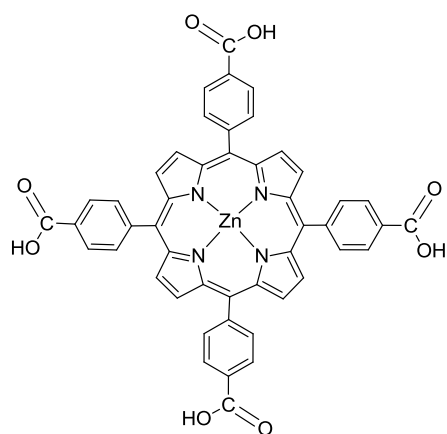
Αντιθέτως σε pH 11, στο οποίο η παραγωγή H_2 είναι σε καταστολή, εμφανίζεται μία νέα φαρδιά απορρόφηση γύρω στα 500-600 nm η οποία οφείλεται σε συσσώρευση Co^I . Αυτά τα δεδομένα σε συνδυασμό με αντίστοιχα πρόσφατα άρθρα της βιβλιογραφίας όπου χρησιμοποίησαν transient absorption studies σε όμοια φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγής H_2 ²² οδήγησαν στον παρακάτω προτεινόμενο μηχανισμό παραγωγής H_2 .



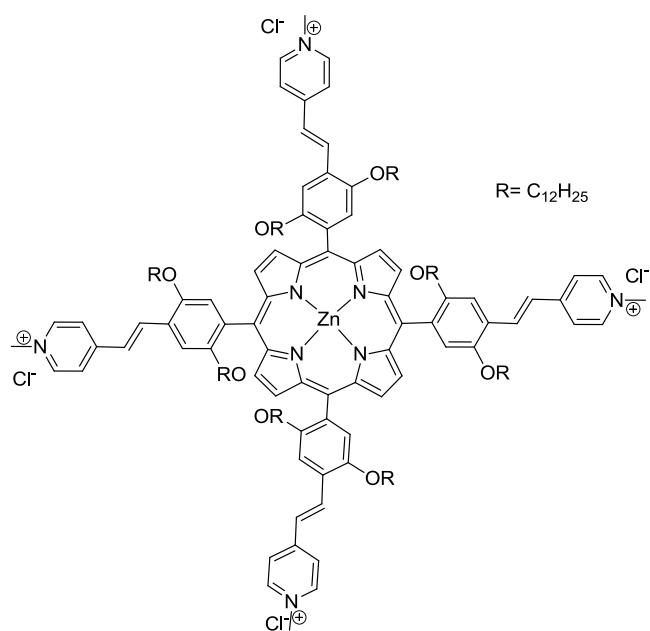
Σχήμα 2 Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2

Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 χρησιμοποιώντας άλλες υδατοδιαλυτές πορφυρίνες

Μεταλλωμένες πορφυρίνες

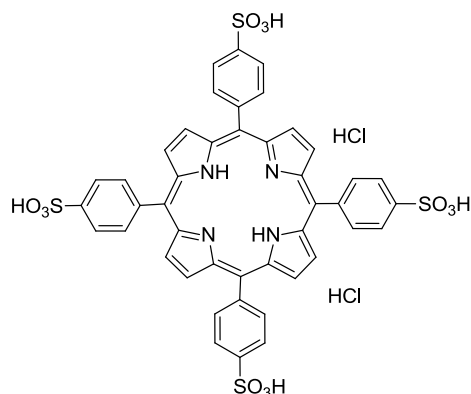


Zn-Por 1



Zn-Por 2

Μη-Μεταλλωμένη υδατοδιαλυτή πορφυρίνη



Por 3

Οι παραπάνω υδατοδιαλυτές πορφυρίνες δοκιμάστηκαν για φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ στην καθιερωμένη διάταξη με τη λάμπα Xe / φίλτρο λ >440nm της Εικόνας 8. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία προετοιμασίας του μίγματος της αντίδρασης όπως και σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, σε ένα σωλήνα Schlenk 20mL ο οποίος φέρει rubber-septum, προστέθηκαν 5mL CH₃CN, 5mL 10%TEOA(aq) pH=7, η ποσότητα του καταλύτη Co(dmgH)₂Cl(py) που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση στο τελικό διάλυμα 4,9×10⁻⁴M και η ποσότητα υδατικού διαλύματος της υπό μελέτη πορφυρίνης που αντιστοιχεί σε τελική συγκέντρωση στο διάλυμα της αντίδρασης 4×10⁻⁵M. Μετά από απαέρωση με αέριο N₂ για ~5λεπτά ο σωλήνας τοποθετήθηκε στη λάμπα. Σε τακτά διαστήματα (συνήθως κάθε μία ώρα για το πρώτο 4ωρο) γινόταν ένεση στον αέριο χρωματογράφο για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση του αερίου H₂ που ενδεχομένως παράγεται. Αυτό που παρατηρήθηκε με όλες τις παραπάνω υδατοδιαλυτές πορφυρίνες (**Zn-Por 1&2 και Por 3**) ήταν ότι δεν παράγεται H₂ ακόμα και μετά από πολλές ώρες φωτόλυσης και ακόμα και αν η λάμπα δουλέψει σε υψηλότερη ενέργεια.

Παράρτημα

Στο παρόν παράρτημα περιλαμβάνονται κάποια στοιχεία για τις συνθέσεις των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην ενότητα αυτήν καθώς και κάποια πειραματικά δεδομένα που δεν έχουν αναφερθεί παραπάνω.

Αντιδραστήρια και Οργανολογία: Όλα τα χημικά αντιδραστήρια προερχόταν από συνήθεις προμηθεύτριες / παρασκευάστριες εταιρείες και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμία κατεργασία. Το υπερκάρθρο νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν από τη συσκευή ELGA Option7 PURELAB Ultra του εργαστηρίου περιβαλλοντικής χημείας του Καθ. Ευριπίδη Στεφάνου (electrical resistivity 18MΩ cm). Η στοιχειακή ανάλυση έγινε σε ένα Perkin-Elmer 240B Elemental Analyzer.

Co(dmgh)₂Cl(py): Το σύμπλοκο αυτό παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.²³ Σε μία σφαιρική φιάλη των 100ml που περιείχει 40-50mL ζεστή απόλυτη EtOH, 1g CoCl₂·6H₂O (4,2mmol) και 1,1g dimethylglyoxime (9,5mmol) προστέθηκε πυριδίνη 0,7mL (8,7mmol) αργά, στάγδην. Το διάλυμα αναδεύτηκε για περίπου 30 λεπτά και κατόπιν αφού έφτασε σε θερμοκρασία δωματίου, διοχετεύτηκε αέρας μέσα στο διάλυμα υπό ανάδευση για άλλα ~ 30 λεπτά. Στο διάστημα αυτό στο διάλυμα σχηματίστηκε ένα ίζημα χρώματος μουσταρδί το οποίο αφέθηκε σε ηρεμία για ~30 λεπτά. Το ίζημα αυτό απομονώθηκε με διήθηση και αφού πλύθηκε διαδοχικά με 20 mL H₂O, 20mL EtOH και ~40mL Et₂O στέγνωσε υπό κενό για αρκετές ώρες.

Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για C₁₃H₁₉N₅O₄CoCl, %:C=38,68 H=4,74 και N=17,35. Πειραματικά βρέθηκε, %: C=38,48 H=4,79 και N=16,95.

Zn-meso-tetrakis(1-methyl-pyridinium-4-yl)porphyrin chloride: Η χημική ένωση αυτή παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία²⁴ ακολουθώντας τα εξής γενικά πειραματικά βήματα: i) σύνθεση της τετραπυριδύλο-πορφυρίνης, meso-tetrakis(4-pyridyl)porphyrin από πυρρόλιο (pyrrole) και την αντίστοιχη αλδεΐδη pyridine-4-aldehyde σε προπιονικό οξύ, ii) μετάλλωση της πορφυρίνης αυτής με Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, iii) μεθυλίωση με μεγάλη περίσσεια MeI σε DMF ακολουθούμενη από ανταλλαγή ιόντων Γ με Cl⁻ χρησιμοποιώντας την ρητίνη Dowex-1X8-200.

Zn-meso-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin, Zn-Por1: Η πορφυρίνη αυτή παρασκευάστηκε από την αντίστοιχη πορφυρίνη *meso-tetrakis(4-carboxymethylphenyl)porphyrin* η οποία απομονώθηκε ως το πρώτο κλάσμα της κολώνας από την αντίδραση παρασκευής της πορφυρίνης [5,10,15-tris(4'-pyridyl)-20-(4'-carboxymethyl phenyl)porphyrin από πυρρόλιο και μίγμα των δύο αλδεΐδων methyl-4-formyl-benzoate και pyridine-4-aldehyde (βλ. παράρτημα Ενότητας 2ης). Στη συνέχεια έγινε μετάλλωση με περίσσεια $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ σε THF ακολουθούμενη από υδρόλυση της ομάδας του μεθυλεστέρα σε καρβοξυλικό οξύ (αρχικά με προσθήκη KOH σε ένα διάλυμα THF/MeOH/H₂O 7:3:3,5 και στη συνέχεια προσεκτική προσθήκη HCl 1N ώστε pH>4).

Zn-Por2: Η πορφυρίνη αυτή συντέθηκε με τρόπο ανάλογο με αυτόν της Zn-*meso-tetrakis(1-methyl-pyridinium-4-yl)porphyrin chloride* από τη Χριστίνα Στάγγελ με τη βοήθεια της προπτυχιακής φοιτήτριας Ανθής Μπαγάκη στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας της τελευταίας.

meso-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin dihydrochloride, Por3: Η πορφυρίνη αυτή στάλθηκε στο εργαστήριο από έναν συνεργάτη, Prof. Teodor Silviu Balaban, University Aix-Marseille III, France.

Διάλυμα (CH₃CH₂O)₃N TEOA 10% pH=7: Το διάλυμα αυτό παρασκευαζόταν χρησιμοποιώντας TEOA αναλυτικής καθαρότητας και υπερκάθαρο νερό (ultrapure) ενώ η ρύθμιση του pH στο 7 γινόταν με πυκνό HCl. Το διάλυμα αυτό καταναλωνόταν μέσα σε 1 εβδομάδα.

Διάλυμα Na-ascorbate 0,2M pH=4: Το διάλυμα αυτό παρασκευαζόταν χρησιμοποιώντας ασκορβικό οξύ (ascorbic acid) και υπερκάθαρο νερό (ultrapure) ενώ η ρύθμιση του pH στο 4 γινόταν με διάλυμα NaOH 10M. Το διάλυμα αυτό καταναλωνόταν αυθημερόν.

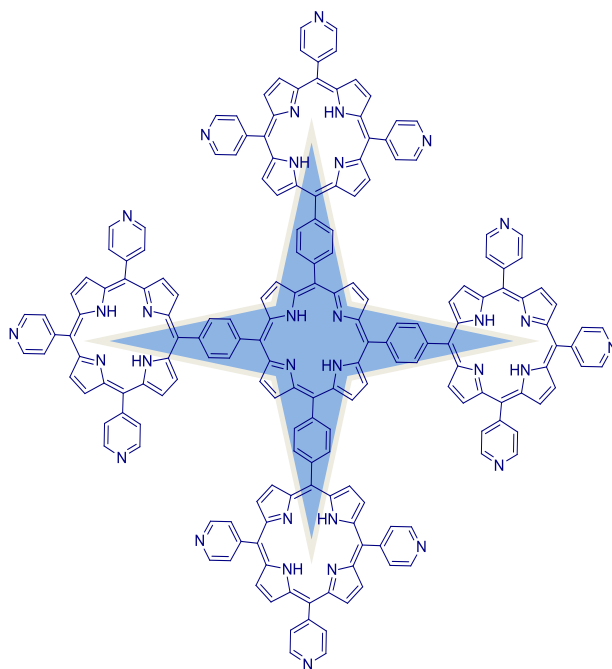
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°

Σύνθεση και χαρακτηρισμός μίας πενταπορφυρίνης με σχήμα αστεριού: *meso-tetrakis-[5-(phenyl)-tris-10,15,20(4-pyridyl)porphyrinyl]porphyrin*, ένα πολυπορφυρινικό ανάλογο της τετραπυρίδυλο-πορφυρίνης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στην εισαγωγή αυτής της εργασίας, η μελέτη πορφυρινικών συστημάτων τα οποία αποτελούν συνθετικά ανάλογα της χλωροφύλλης που χρησιμοποιείται στη φυσική φωτοσυνθετική διαδικασία, αποτελεί πηγή έμπνευσης για τους συνθετικούς χημικούς που θεωρούν μεγάλη πρόκληση την σύνθεση κατάλληλα «ενεργοποιημένων» ενώσεων.

Με την ίδια λογική πολυχρωμοφορικά συστήματα, όπως είναι οι πολυπορφυρίνες, έχουν επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον από την άποψη της σύνθεσης και της μελέτης των φωτοφυσικών τους ιδιοτήτων. Οι διαφορετικές αρχιτεκτονικές που μπορεί να σχηματιστούν από την οργάνωση διαφόρων πορφυρινών όταν συνδέονται ομοιοπολικά μεταξύ τους, μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με την προτίμησή τους ως προς την δομή τους καθώς και για τα φωτοφυσικά χαρακτηριστικά τους. Τα πολυπορφυρινικά μόρια που έχουν δομή σε σχήμα αστεριού έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των χημικών που μελετούν τέτοιες ιδιότητες και υπάρχουν λίγα μόνο χαρακτηριστικά παραδείγματα στη βιβλιογραφία.²⁵ Με δεδομένο το γεγονός ότι η πορφυρίνη *meso-tetrakis(4-pyridyl)porphyrin* καθώς και το μεθυλιωμένο και μεταλλωμένο με Zn παράγωγο αυτής *Zn-meso-tetrakis(1-methyl-pyridinium-4-yl)porphyrin chloride* έχουν μελετηθεί σε μια ποικιλία εφαρμογών ανάμεσά τους και η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 ,²⁶ μας οδήγησε στην σκέψη να προσπαθήσουμε να συνθέσουμε ένα πολυπορφυρινικό ανάλογο της ένωσης αυτής.

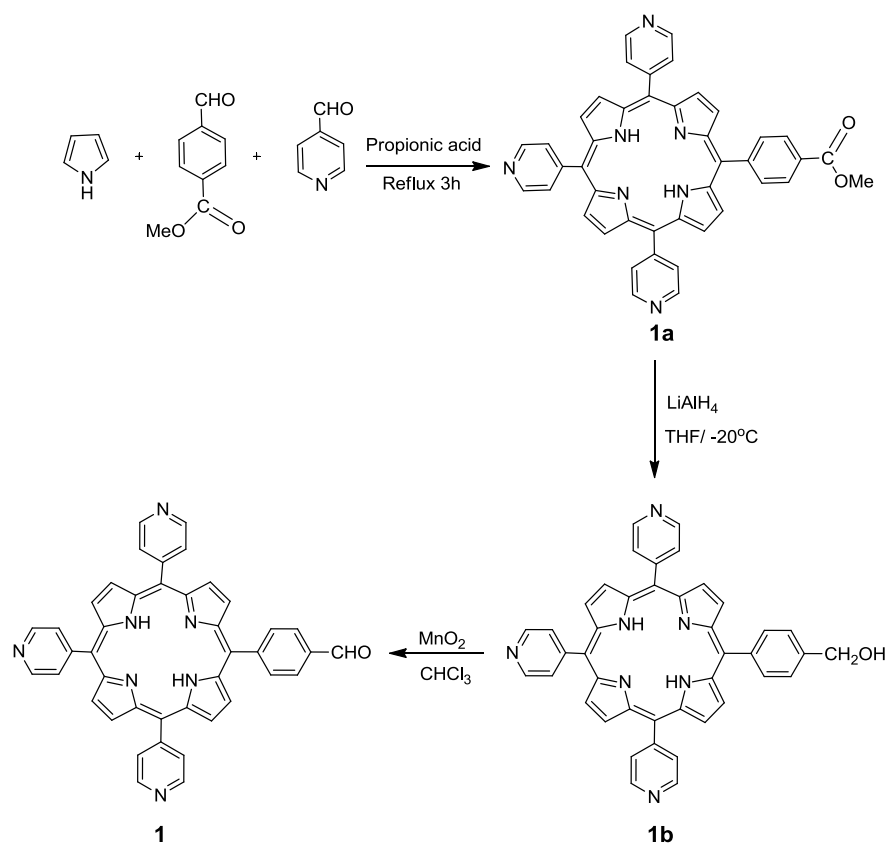
Στην παρούσα ενότητα αναφέρεται η σύνθεση μιας νέας πενταπορφυρίνης *meso-tetrakis-[5-(phenyl)-tris-10,15,20(4-pyridyl) porphyrinyl] porphyrin*, **2-P_{star}**, με 12 πυρίδυλο ομάδες, στην οποία η κεντρική πορφυρίνη συνδέεται ομοιοπολικά με τέσσερις τριπυρίδυλο-πορφυρίνες της περιφέρειας σε μία αρχιτεκτονική που έχει σχήμα αστεριού (Εικόνα 13).



Εικόνα 13 Πενταπορφυρίνη σε σχήμα αστεριού, **2-P_{star}**

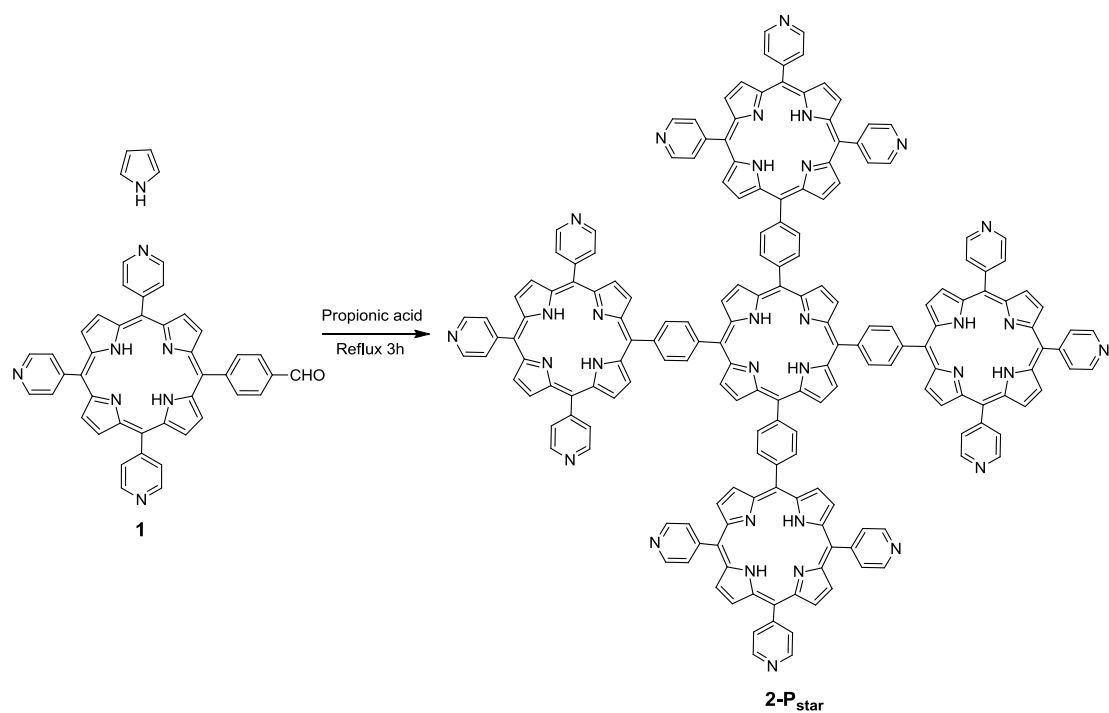
Συνθετική προσέγγιση

Η πρόδρομη ένωση της πενταπορφυρίνης **2-P_{star}** είναι η πορφυρίνη **1** της οποίας η σύνθεση έγινε με σταδιακό τρόπο όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3. Η πορφυρίνη **1a** [5,10,15-tris(4'-pyridyl)-20-(4'-carboxymethyl phenyl)]porphyrin συντέθηκε όπως περιγράφεται στην βιβλιογραφία από πυρρόλιο και ένα μίγμα των δύο αλδεϋδών 4-φόρμυλ-βενζοϊκού μεθυλεστέρα και 4-φόρμυλ-πυριδίνης.²⁷ Στο επόμενο βήμα, η ομάδα του μεθυλεστέρα ανάγεται με LiAlH₄ για να δώσει την αντίστοιχη αλκοόλη [5,10,15-tris(4'-pyridyl)-20-(4'-hydroxymethylphenyl)]porphyrin, **1b** ακολουθώντας μία διαδικασία λίγο τροποποιημένη από εκείνη που έχει δημοσιευτεί.²⁸ Η τελευταία αντίδραση για τη σύνθεση της πορφυρίνης [5,10,15-tris(4'-pyridyl)-20-(4'-formylphenyl)]porphyrin **1** είναι μία οξειδωση της ομάδας της αλκοόλης σε αλδεϋδομάδα η οποία λαμβάνει χώρα σε χλωροφόρμιο χρησιμοποιώντας μεγάλη περίσσεια ενεργοποιημένου MnO₂.



Σχήμα 3

Η σύνθεση της πορφυρίνης **2-P_{star}** βασίστηκε στη μέθοδο Alder-Longo και έγινε σε μία αντίδραση συμπύκνωσης της [5,10,15-tris(4'-pyridyl)-20-(4'-formylphenyl)]porphyrin (**1**) με πυρρόλιο (Σχήμα 4). Η πορφυρίνη **1** διαλύθηκε σε θερμό προπιονικό οξύ και στην συνέχεια το πυρρόλιο προστέθηκε στάγδην. Το μίγμα της αντίδρασης παρέμεινε υπό βρασμό για περίπου 3 ώρες οπότε και απομακρύνθηκε το προπιονικό οξύ υπό κενό και σε υψηλή θερμοκρασία. Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στο παράρτημα της παρούσας ενότητας, και χαρακτηρίζεται με φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF, φασματοσκοπία UV-vis και φασματοσκοπία ¹H NMR. Τα χαρακτηριστικά του φάσματος ¹H NMR παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί το Σχήμα 4.

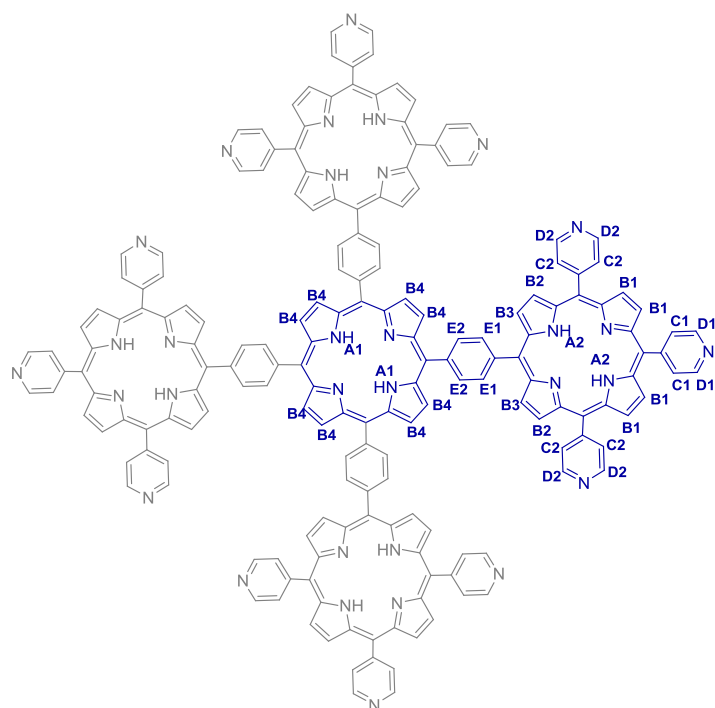


Σχήμα 4

Χαρακτηριστικά φάσματος ¹H NMR (500MHz, CDCl₃) της πορφυρίνης **2-P_{star}**.

Label	Chemical Shift (ppm)*
H(A1)	-2.12(s)
H(A2)	-2.63(s)
H(B1)	8.95(m)
H(B2)	9.19(d, 5Hz)
H(B3)	9.52(d, 4Hz)
H(B4)	9.67(s)
H(C1)	8.26(d, 5.5Hz)
H(C2)	8.33(d, 5.5Hz)
H(D1), H(D2)	9.11(m)
H(E1)	8.81(d, 7.5Hz)
H(E2)	8.91(d, 8Hz)

* πολλαπλότητα και σταθερές σύζευξης (Hz) στις παρενθέσεις.

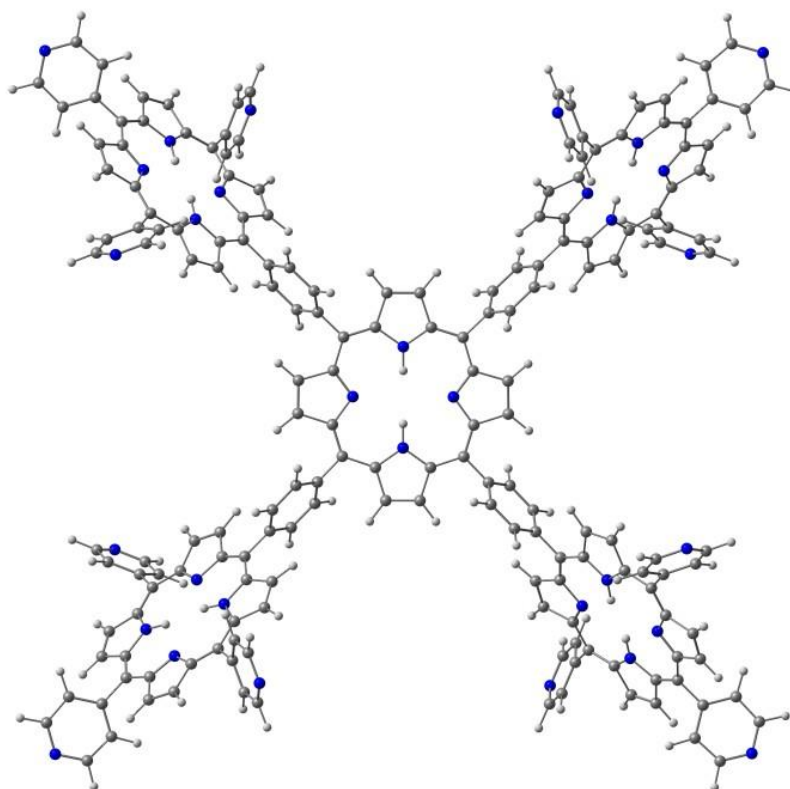


Φωτοφυσικές μελέτες

Το UV-vis φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης **2-P_{star}** παρουσιάζει τυπικές ταινίες απορρόφησης πορφυρίνης, με μια έντονη ταινία Soret στα 418 nm και τέσσερις μέτριες ταινίες Q στην περιοχή 510 - 650 nm, ενώ δεν εμφανίζονται άλλα πρόσθετα χαρακτηριστικά. Η ζώνη Soret δεν εμφανίζεται φαρδιά κορυφή ούτε παρουσιάζει την τυπική σχάση που παρατηρείται στα φάσματα των πολυπορφυρινών που ενώνονται μέσω της meso θέσης τους και η οποία προκύπτει από την σχάση των ενεργειακών επιπέδων τους λόγω point-dipole exciton coupling.²⁹ Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι υπάρχει μόνο αμελητέα ενδομοριακή ηλεκτρονική επικοινωνία μεταξύ των πέντε μονάδων πορφυρίνης στη βασική κατάσταση του μορίου **2-P_{star}**, όπως προτείνεται επίσης και από τη δομή που προέκυψε από τους θεωρητικούς υπολογισμούς βελτιστοποίησης της γεωμετρίας του (βλ. παρακάτω).

Θεωρητικοί υπολογισμοί

Βελτιστοποίηση της γεωμετρίας πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη σειρά του προγράμματος Gaussian 03³⁰, με τη χρήση της ημιεμπειρικής μεθόδου AM1 με το σύνολο των παραμέτρων που αναπτύχθηκε από Dewar και τους συνεργάτες του και που εφαρμόστηκαν στην Gaussian.³¹ Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της δομής της πορφυρίνης **2-P_{star}**, όπως αυτή βρέθηκε από τους θεωρητικούς υπολογισμούς στην αέρια φάση, φαίνεται στη Εικόνα 14. Το μόριο υιοθετεί μια δομή που μοιάζει με έλικα όπου οι τέσσερις μονάδες πορφυρίνης (λεπίδες) στην περιφέρεια συστρέφονται προς την ίδια κατεύθυνση σε σχέση με την κεντρική μονάδα πορφυρίνης. Ο μη-επίπεδος προσανατολισμός των πέντε μονάδων πορφυρίνης, και η σχετικά μεγάλη απόσταση μεταξύ τους μειώνει την άμεση ηλεκτρονική επικοινωνία μεταξύ των γειτονικών π-ηλεκτρονικών συστημάτων, η οποία αντικατοπτρίζεται στο UV-vis φάσμα απορρόφησης της **2-P_{star}**.



Εικόνα 14 Βελτιστοποιημένη γεωμετρία της πενταπορφυρίνης 2- P_{star} (θεωρητικοί υπολογισμοί AM1).

Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2

Η παραπάνω πορφυρίνη αφού πρώτα μεταλλώθηκε και μεθυλιώθηκε προκειμένου να γίνει υδατοδιαλυτή (με τρόπο ανάλογο με αυτόν που παρουσιάζεται στο παράρτημα της 1^{ης} ενότητας), δοκιμάστηκε για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 στην καθιερωμένη διάταξη με τη λάμπα Xe / φίλτρο $\lambda > 440\text{nm}$ της Εικόνας 8. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία προετοιμασίας του μίγματος της αντίδρασης όπως και σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, σε ένα σωλήνα Schlenk 20mL ο οποίος φέρει rubber-septum, προστέθηκαν 5mL CH_3CN , 5mL 10%TEOA(aq) pH=7, η ποσότητα του καταλύτη $Co(dmgH)_2Cl(py)$ (~2mg) που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση στο τελικό διάλυμα $4,9 \times 10^{-4}M$ και η ποσότητα υδατικού διαλύματος της υπό μελέτη πορφυρίνης που αντιστοιχεί σε τελική συγκέντρωση στο διάλυμα της αντίδρασης $\sim 4 \times 10^{-5}M$.

Μετά από απαέρωση με αέριο N₂ για ~5 λεπτά ο σωλήνας τοποθετήθηκε στη λάμπα. Σε τακτά διαστήματα (συνήθως κάθε μία ώρα για το πρώτο 4ωρο) γινόταν ένεση στον αέριο χρωματογράφο για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση του αερίου H₂ που ενδεχομένως παράγεται. Δυστυχώς όμως δεν παρατηρήθηκε παραγωγή H₂ ακόμα και όταν διπλασιάστηκε τόσο η ποσότητα του καταλύτη Co όσο και της πορφυρίνης που προστέθηκε και ακόμα και μετά από πολλές ώρες φωτόλυσης δουλεύοντας η λάμπα σε υψηλότερη ενέργεια.

Συμπεράσματα

Μια πενταπορφυρίνη συντέθηκε σε μία αντίδραση συμπύκνωσης μιας φορμυλο-πορφυρίνης, [5,10,15-tris(4'-pyridyl)-20-(4'-formylphenyl)]porphyrin (**1**) με πυρρόλιο σε προπιονικό οξύ υπό βρασμό. Αυτή η πολυπορφυρίνη συγκροτείται από μία κεντρική πορφυρίνη που ενώνεται ομοιοπολικά με τέσσερις περιφερειακές πορφυρίνες σε μια αρχιτεκτονική σε σχήμα αστεριού. Θεωρητικοί υπολογισμοί ελαχιστοποίησης της ενέργειας της ένωσης αυτής (energy optimization) έδειξαν ότι η ένωση αυτή υιοθετεί μια δομή που μοιάζει με έλικα με τις τέσσερις πορφυρίνες (λεπίδες) στην περιφέρεια να συστρέφονται προς την ίδια κατεύθυνση σε σχέση με την κεντρική πορφυρίνη.

Παρόλο που η πενταπορφυρίνη αυτή δομικά τουλάχιστον φαίνεται ανάλογη της τετραπυριδίλο-πορφυρίνης, η οποία παρουσιάζει φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, δεν φάνηκε να έχει την ίδια καταλυτική συμπεριφορά όσον αφορά την φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂.

Παράρτημα

Στο παρόν παράρτημα περιλαμβάνονται κάποια στοιχεία για τις συνθέσεις των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην ενότητα αυτήν καθώς και κάποια πειραματικά δεδομένα που δεν έχουν αναφερθεί παραπάνω.

Αντιδραστήρια: Όλα τα χημικά αντιδραστήρια προερχόταν από συνήθεις προμηθεύτριες / παρασκευάστριες εταιρείες και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμία κατεργασία. Τα ^1H NMR φάσματα τόσο των πρόδρομων ενώσεων όσο και της πενταπορφυρίνης του τίτλου πάρθηκαν σε ένα φασματογράφο Bruker 500MHz ενώ τα φάσματα UV/vis σε ένα φασματοφωτόμετρο Shimadzu 1700 διπλής δέσμης. Για τα υψηλής ανάλυσης φάσματα μάζας χρησιμοποιήθηκε ένα φασματόμετρο Bruker ultrafleXtreme MALDI-TOF/TOF.

[5,10,15-tris(4'-pyridyl)-20-(4'-carboxymethylphenyl)]porphyrin (1a): η πορφυρίνη αυτή συντέθηκε όπως περιγράφεται στην βιβλιογραφία από πυρρόλιο και ένα μίγμα των δύο αλδεϋδών 4-φόρμυλ-βενζοϊκού μεθυλεστέρα και 4-φόρμυλ-πυριδίνης. Συγκεκριμένα, σε 250mL προπιονικού οξέος στους 100 °C που περιείχε τις δύο αλδεϋδες [5,2g methyl-4formyl benzoate (31,7mmol), και 6,25g pyridine-4-aldehyde (66mmol)] προστέθηκαν 6,5mL pyrrrole (94mmol) στάγδην και κατόπιν το μίγμα της αντίδρασης υποβλήθηκε σε βρασμό για περίπου 2,5-3 ώρες. Στη συνέχεια αφού αποστάχθηκε το προπιονικό οξύ (σε υψηλή θερμοκρασία και υπό κενό), το ακατέργαστο μίγμα πλύθηκε 2 φορές με νερό και στέγνωσε καλά υπό κενό σε υψηλή θερμοκρασία. Τέλος, ο διαχωρισμός και η απομόνωση των διαφορετικών προϊόντων γίνεται σε κολώνα χρωματογραφίας silica gel με διαλύτη έκλουσης αρχικά CH_2Cl_2 του οποίου η πολικότητα αυξάνεται σταδιακά προσθέτοντας MeOH. Το επιθυμητό προϊόν εκλύεται με διαλύτη $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ 3,3% κ.ό. και ακολουθεί και δεύτερη κολώνα silica gel από την οποία εκλύεται σε $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$ 4,5% κ.ό. HRMS (MALDI-TOF): m/z 676,49 (το υπολογισθέν για $1\mathbf{a}+\text{H}^+$, $[\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{O}_2]+\text{H}^+$: 676,74).

[5,10,15-tris(4'-pyridyl)-20-(4'-hydroxymethylphenyl)]porphyrin (1b): η αναγωγή της ομάδας του εστέρα στην πορφυρίνη **1a** γίνεται με LiAlH_4 σε συνθήκες λίγο διαφορετικές από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αδρανή ατμόσφαιρα (κάτω από N_2) και χρησιμοποιώντας στεγνό διαλύτη THF (ο οποίος έχει αποστάξει αυθημερόν από

Na/benzophenone). Σε μία τυπική αντίδραση χρησιμοποιείται ένα διάλυμα 200mg **1a** (0,30mmol) σε ~ 100mL THF το οποίο προστίθεται σε ένα αιώρημα 80mg LiAlH₄ (2mmol) σε ~20 mL THF σε θερμοκρασία -20 °C (πάγος/NaCl). Αφού το μίγμα της αντίδρασης αναδευτεί για ~ 30 λεπτά προστίθεται ~40mL οξικός αιθυλεστέρας και στη συνέχεια οι διαλύτες εξατμίζονται. Από το ακατέργαστο μίγμα της αντίδρασης το επιθυμητό προϊόν απομονώνεται με κολώνα χρωματογραφίας silica gel· ο διαλύτης έκλουσης αρχικά είναι CH₂Cl₂ και σταδιακά αυξάνεται η περιεκτικότητά του σε MeOH μέχρι CH₂Cl₂:MeOH 4% κ.ό. οπότε και εκλύεται το επιθυμητό προϊόν. (MALDI-TOF): m/z 648,42 (υπολογισθέν για **1b+H⁺**, [C₄₂H₂₉N₇O+H⁺]: 648,25).

¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) δ: -2.86(s/2H, πυρρολικά εσωτερικά), 5.12 (s/2H CH₂OH), 7.82 (d/2H, J=7.5Hz, 3,5-phenyl), 8.19 (d/6H, J=6Hz, 3,5-pyridyl), 8.23 (d/2H, J=8Hz, 2,6-phenyl), 8.89 (m/8H, πυρρολικά), 9.08 (m/6H, 2,6-pyridyl).

[5,10,15-tris(4'-pyridyl)-20-(4'-formylphenyl)]porphyrin (1): η οξειδωση της ομάδας της αλκοόλης στην πορφυρίνη **1b** σε αλδεϋδομάδα πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας MnO₂. Σε μία τυπική αντίδραση χρησιμοποιείται ένα διάλυμα 200mg **1b** (0,31mmol) σε ~ 100mL CHCl₃ στο οποίο προστίθεται στερεό το MnO₂ σε μεγάλη περίσσεια (400mg, 4,60mmol). Μετά από ανάδευση ~24 ωρών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το μίγμα της αντίδρασης διηθείται μέσα από celite και το διήθημα εξατμίζεται. Το υλικό αυτό χρησιμοποιείται για την σύνθεση της πενταπορφυρίνης του τίτλου χωρίς καμία περαιτέρω κατεργασία καθαρισμού. (MALDI-TOF): m/z 646,49 (υπολογισθέν για **1+H⁺**, [C₄₂H₂₇N₇O+H⁺]: 646,71). ¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) δ: -2.85(s/2H, πυρρολικά εσωτερικά), 8.21 (d/6H, J=5.5Hz, 3,5-pyridyl), 8.34(d/2H, J=7.5Hz, 3,5-phenyl), 8.43 (d/2H, J=8Hz, 2,6-phenyl), 8.89 (m/8H, πυρρολικά), 9.10 (d/6H, J=4Hz, 2,6-pyridyl), 10.44 (s/1H, -CHO).

meso-tetrakis-[5-(phenyl)-tris-10,15,20(4-pyridyl) porphyrinyl] porphyrin, 2-P_{star}: η πορφυρίνη αυτή συντέθηκε σε μία αντίδραση πυρρολίου με την πορφυρίνη **1** (πρόδρομη ένωση) σε αναλογία ~1:1 σε διαλύτη προπιονικό οξύ. Σε μία τυπική αντίδραση χρησιμοποιούνται 200mg **1** (0,31mmol) διαλυμένα σε ~15mL προπιονικού οξέος στους 100 °C στο οποίο προστίθεται 23μL πυρρολίου (0,33mmol). Κατόπιν το μίγμα της αντίδρασης υποβάλλεται σε βρασμό για περίπου 2,5-3 ώρες και στη συνέχεια το προπιονικό οξύ

αποστάζεται σε υψηλή θερμοκρασία και υπό κενό. Το μίγμα της αντίδρασης πλένεται 2 φορές με νερό και στεγνώνει καλά υπό κενό σε υψηλή θερμοκρασία. Τελικά το επιθυμητό προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιώντας σαν υλικό προσρόφησης alumina και διαλύτη έκλουσης αρχικά CH₂Cl₂ του οποίου η πολικότητα αυξάνεται σταδιακά προσθέτοντας MeOH μέχρι ~2% κ.ό. όπου εκλύεται. Ακολουθεί και μία δεύτερη κολώνα alumina με διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂:EtOH μέχρι 4,5% κ.ό.

HRMS (MALDI-TOF): m/z 2774,10 (το υπολογισθέν για **2-P_{star}+H⁺**, [C₁₈₄H₁₁₄N₃₂+H]⁺: 2774,09). UV-vis[CH₂Cl₂: MeOH 10:1(v/v)]*: λ_{max}, nm (ε, M⁻¹·cm⁻¹) 644(9.630), 588(16.296), 548(18.796), 513(36.852), 418(465.741). ¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) δ: -2.12(s/2H), -2.63(s/8H), 8.95(m/16H), 9.19(d/8H, J=5Hz), 9.52(d/8H, J=4Hz), 9.67(s/8H), 8.26(d/8H, J=5.5Hz), 8.33(d/16H, J=5.5Hz), 9.11(m/24H), 8.81(d/8H, J=7.5Hz), 8.91(d/8H, J=8Hz).

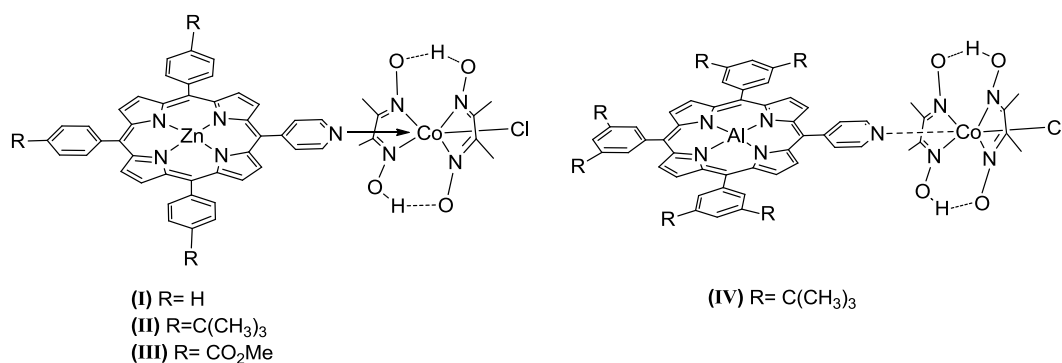
* Οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης για τις Q-ταινίες προσδιορίστηκαν σε ένα διάλυμα 3mg/100mL CH₂Cl₂:MeOH 10% ενώ αυτός της Soret-ταινίας σε ένα διάλυμα που προκύπτει από αραίωση 1:10 του παραπάνω διαλύματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°

Σύμπλοκες ενώσεις όπου η πορφυρίνη και το καταλυτικό κέντρο παραγωγής H_2 [$Co(dmgh)_2Cl(py)$] είναι ενωμένα μεταξύ τους

Στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται οι προσπάθειες που έγιναν με σκοπό την σύνθεση συμπλόκων όπου η πορφυρίνη (φωτοευαισθητοποιητής) και το καταλυτικό κέντρο παραγωγής H_2 [$Co(dmgh)_2Cl(py)$] είναι ενωμένα μεταξύ τους με ένα υπερμοριακό τρόπο με σκοπό να μελετηθούν ως προς την φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Η απόδοση της παραγωγής H_2 σε αυτήν την περίπτωση δε θα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από διαδικασίες διάχυσης προκειμένου να έρθουν κοντά όλα τα συστατικά που συμμετέχουν.

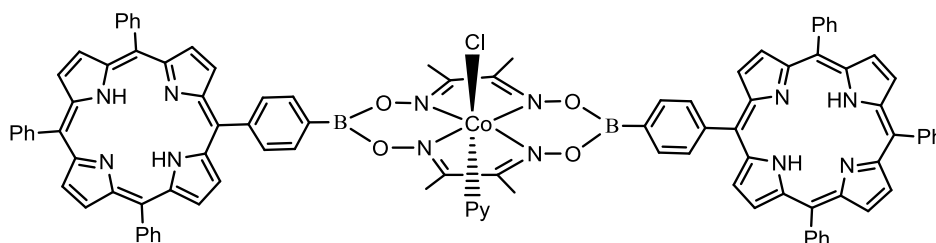
Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί κάποια τέτοια παραδείγματα συμπλόκων στα οποία η πορφυρίνη και ο καταλύτης-Co είναι ενωμένα μέσω της πυριδίλιο ομάδας που βρίσκεται στην περιφέρεια της πορφυρίνης και η οποία συναρμόζεται αξονικά στο κέντρο του Co .³² Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται κάποια από αυτά τα δημοσιευμένα παραδείγματα. Ωστόσο πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 έδειξαν ότι αυτά παράγουν H_2 με πολύ χαμηλούς αριθμούς TON που κυμαίνονται από πολύ μικρές τιμές στην περίπτωση του (III) μέχρι ~350 στην περίπτωση του (IV) σε συνθήκες (μίγμα οργανικού διαλύτη με H_2O) όπου τόσο ο δότης e^- όσο και ο καταλύτης Co είναι μερικώς συναρμωσμένα στο Al.



Εικόνα 15 Σύμπλοκα όπου η πορφυρίνη (φωτοευαισθητοποιητής) και ο καταλύτης Co είναι ενωμένα με δεσμούς Συναρμογής.

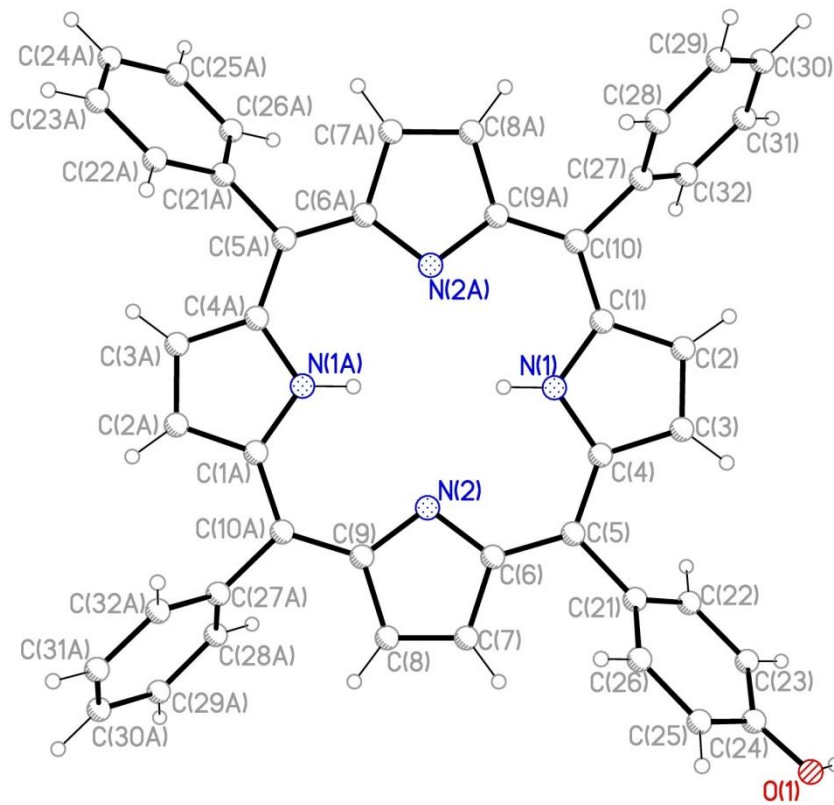
Προσέγγιση Α

Έχοντας ως σκοπό την διερεύνηση παρόμοιων περιπτώσεων, έγιναν προσπάθειες για τη σύνθεση μίας σύμπλοκης ένωσης όπου η πορφυρίνη θα συνδέεται σε ισημερινή θέση στον καταλύτη Co (Εικόνα 16).



Εικόνα 16 Προτεινόμενη σύμπλοκη ένωση όπου η πορφυρίνη είναι συναρμοσμένη σε ισημερινές θέσεις του καταλύτη Co.

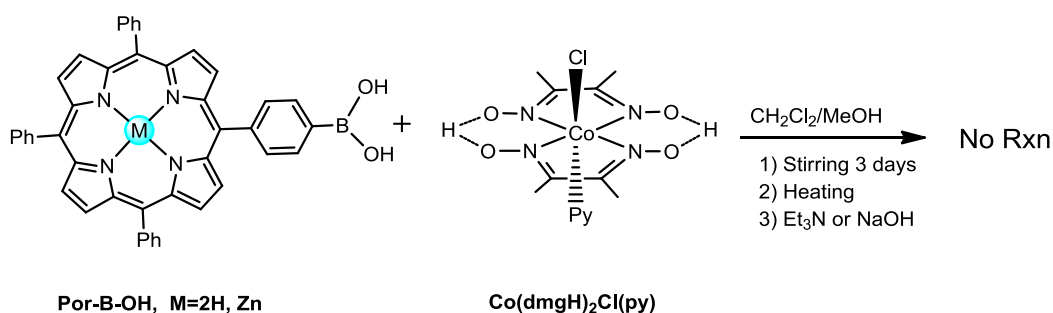
Η συνθετική προσέγγιση περιελάμβανε την σύνθεση της πορφυρίνης **Por-B-OH** (Σχήμα 5) η οποία στη συνέχεια σε αντίδραση με τον καταλύτη Co θα έδινε την επιθυμητή ένωση. Παρακάτω γίνεται μία συζήτηση σχετική με τα στάδια της σύνθεσης αυτής καθώς και κάποιες πειραματικές συνθήκες. Ωστόσο οι πειραματικές λεπτομέρειες περιγράφονται αναλυτικότερα στο παράρτημα του παρόντος κεφαλαίου. Έτσι, καταρχήν παρασκευάζεται η B-προστατευμένη αλδεΐδη από την αντίστοιχη αλδεΐδη 4-formylbenzeneboronic acid και στη συνέχεια παρασκευάζεται σε μία αντίδραση συμπύκνωσής της με benzaldehyde και πυρρόλιο (ή διπυρρομεθάνιο) η ασύμμετρη πορφυρίνη **Por-B-OR**. Αρκετά κουραστική σύνθεση η οποία απαίτησε πολύ χρόνο καθότι αφενός είχε πολύ μικρή απόδοση και αφετέρου είχε δύσκολο καθαρισμό με κολώνα silica gel. Αυτό που φάνηκε σχετικά νωρίς είναι ότι το υλικό δεν ήταν σταθερό πάνω στην κολώνα και πολλές φορές μαζί με την επιθυμητή ένωση στο φάσμα μάζας φαινόταν και κάποια άλλη πορφυρίνη/παραπροϊόν, της οποίας το μοριακό ιόν εμφανιζόταν στο $m/z=631$ [$R_f(\text{THF:Hexane } 3:7)=0,54$]. Πρόκειται για μια μωβ χρώματος κρυσταλλική ένωση που απομονωνόταν αναπόφευκτα σε κάθε σύνθεση. Η ένωση αυτή χαρακτηρίστηκε και με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, **Por-OH** (Εικόνα 17). Η «αποπροστασία» της πορφυρίνης **Por-B-OR** για να δώσει την αντίστοιχη **Por-BOH** γίνεται με HCl όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία.³⁸



Εικόνα 17 X-ray κρυσταλλική δομή της πορφυρίνης 5,10,15-Triphenyl-20-[4-hydroxyphenyl] porphyrin, **Por-OH**

Αντιδράσεις της πορφυρίνης **Por-B-OH** με **Co(dmgH)₂Cl(py)**

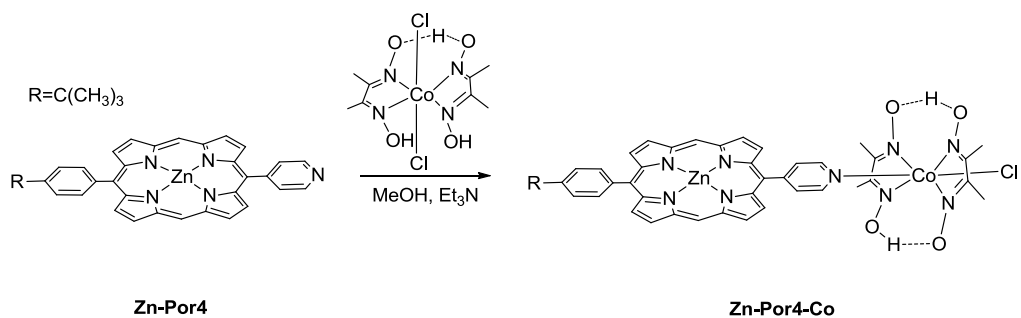
Αφού απομονώθηκε η πορφυρίνη **Por-B-OH** δοκιμάστηκαν διάφορες αντιδράσεις με τον καταλύτη **Co(dmgH)₂Cl(py)** προκειμένου να παρασκευαστεί η επιθυμητή σύμπλοκη ένωση της εικόνας 16. Οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν συνοψίζονται στο Σχήμα 6 που ακολουθεί ενώ περιγράφονται πιο αναλυτικά στο παράρτημα του παρόντος κεφαλαίου. Η πρόοδος της αντίδρασης ελεγχόταν κάθε φορά με φασματοσκοπία UVvis καθώς η όποια συναρμογή στην πορφυρίνη προκαλεί μικρή αλλά μετρήσιμη μετατόπιση τόσο στην ταινία Soret όσο και στις ταινίες Q. Δυστυχώς δεν παρατηρήθηκε να συμβαίνει κάποια αντίδραση παρόλο που χρησιμοποιήθηκαν συνθήκες παρόμοιες με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για αντιδράσεις phenylbisboronic acid και methylcobaloxime με σκοπό τη δημιουργία συγκροτημάτων μοριακών κουτιών.³³



Σχήμα 6 Συνθήκες αντίδρασης της πορφυρίνης **Por-B-OH** με τον καταλύτη **Co(dmgH)₂Cl(py)**

Προσέγγιση B

Επειδή όπως αναφέρθηκε παραπάνω (Εικόνα 15) έχει καταγραφεί στη βιβλιογραφία ότι μερικές σύμπλοκες ενώσεις όπου η πορφυρίνη και ο καταλύτης-Co είναι ενωμένα μέσω της πυριδιλο ομάδας που βρίσκεται στην περιφέρεια της πορφυρίνης, παρουσιάζουν παραγωγή H₂, για τον ίδιο σκοπό παρασκευάστηκε η σύμπλοκη ένωση του Σχήματος 7. Η σύνθεσή της περιλαμβάνει μία απλή αντίδραση της πορφυρίνης **Zn-[5(4-tert-butylphenyl)10,20(diphenyl),15-(4-pyridyl)]porphyrin **Zn-Por4**** με την σύμπλοκη ένωση **Co(dmgH)(dmgH₂)Cl₂** όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία³⁴ και περιγράφεται στο παράρτημα του παρόντος κεφαλαίου.



Σχήμα 7 Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης **Zn-Por4-Co**

Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2

Η παραπάνω πορφυρίνη, **Zn-Por4-Co**, δοκιμάστηκε για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 στην καθιερωμένη διάταξη με τη λάμπα Xe / φίλτρο $\lambda > 440\text{nm}$ της Εικόνας 8. Οι συνθήκες που δοκιμάστηκαν αρχικά ήταν αυτές της σχετικής αναφοράς που έχει δημοσιευτεί.³² Συγκεκριμένα, σε ένα σωλήνα Schlenk 20mL ο οποίος φέρει rubber-septum, προστέθηκαν 8mL THF, 2mL H_2O , 70μL τριαιθυλαμίνη TEA και 100μL διαλύματος **Zn-Por4-Co** (6mg/0,5mL) ώστε η τελική συγκέντρωση στο διάλυμα της αντίδρασης να είναι 0,13mM. Μετά από απαέρωση με αέριο N_2 για ~5λεπτά ο σωλήνας τοποθετήθηκε στη λάμπα. Σε τακτά διαστήματα (συνήθως κάθε μία ώρα για το πρώτο 4ωρο) γινόταν ένεση στον αέριο χρωματογράφο για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση του αερίου H_2 που ενδεχομένως παράγεται. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι δεν παράγεται H_2 ακόμα και μετά από πολλές ώρες φωτόλυσης και ακόμα και αν η λάμπα δουλέψει σε υψηλότερη ενέργεια.

Έγινε επίσης δοκιμή για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 της πορφυρίνης **Zn-Por4** (τελική συγκέντρωση $3,6 \times 10^{-5}\text{M}$) παρουσία του καταλύτη $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{py})$ ή $\text{Co}(\text{dmgH})(\text{dmgH}_2)\text{Cl}_2$ (τελική συγκέντρωση $4,9 \times 10^{-4}\text{M}$) σε συνθήκες όμοιες με αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω (THF/ H_2O /TEA). Και σ' αυτή την περίπτωση όμως δεν παρατηρήθηκε παραγωγή H_2 ακόμα και με παρατεταμένη ακτινοβολήση. Ακόμα και σε άλλο σύστημα διαλυτών ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEOA}$ 10% pH=7, 1:1) χρησιμοποιώντας τις ίδιες συγκεντρώσεις, δεν παρατηρήθηκε παραγωγή H_2 .

Συμπεράσματα

Έγιναν προσπάθειες με σκοπό την σύνθεση συμπλόκων όπου η πορφυρίνη (φωτοευαισθητοποιητής) και το καταλυτικό κέντρο παραγωγής H_2 [$Co(dmgH)_2Cl(py)$] είναι ενωμένα μεταξύ τους προκειμένου να μελετηθούν για την φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Αρχικά παρασκευάστηκε μία ασύμμετρη πορφυρίνη **Por-B-OH**, η σύνθεση της οποίας ήταν αρκετά δύσκολη και χρονοβόρα. Ωστόσο, όταν η πορφυρίνη αυτή χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση μιας σύμπλοκης ένωσης όπου η πορφυρίνη ενώνεται στην ισημερινή θέση της σφαίρας συναρμογής του καταλύτη Co, οι προσπάθειες δεν είχαν καμία επιτυχία. Έτσι δοκιμάστηκε ένα σύμπλοκο (**Zn-Por4-Co**) όπου η πορφυρίνη συνδέεται μέσω της πυρίδιλο ομάδας που βρίσκεται στην περιφέρειά της σε αξονική θέση του καταλύτη-Co. Παρόλο πάντως που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία κάποια παραδείγματα ανάλογων ενώσεων που έδειξαν ότι παράγουν H_2 φωτοκαταλυτικά (Εικόνα 15), στην περίπτωση του συμπλόκου **Zn-Por4-Co** δεν παρατηρήθηκε παραγωγή H_2 . Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με σχετική αναφορά στην πρόσφατη βιβλιογραφία^{32(y)} όπου και δίνεται η εξήγηση ότι η συναρμογή του καταλύτη στον φωτοευαισθητοποιητή δεν ευνοεί τόσο πολύ τον διαχωρισμό των φορτίων που πυροδοτεί την καταλυτική αναγωγή των H^+ του H_2O (συγκεκριμένα προτείνεται να ευνοείται ο ανταγωνιστικός επανασυνδυασμός των φορτίων).

Παράρτημα

Στο παρόν παράρτημα περιλαμβάνονται κάποια στοιχεία για τις συνθέσεις των ενώσεων που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στην ενότητα αυτήν καθώς και κάποια πειραματικά δεδομένα που δεν έχουν αναφερθεί παραπάνω.

Αντιδραστήρια και Οργανολογία: Όλα τα χημικά αντιδραστήρια προερχόταν από συνήθεις προμηθεύτριες / παρασκευάστριες εταιρείες και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμία κατεργασία.

***para*-Propane-1,3-dilyl-formylboronate:**³⁵ 4-formylbenzeneboronic acid 0,77g (5mmol) και 1,3propanediol 0,39mL (5mmol) σε 100mL τολουόλιο θερμάνθηκαν για ~12 ώρες χρησιμοποιώντας μία διάταξη Dean-Stark για την απομάκρυνση του νερού. Στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίστηκε υπό ελαττωμένη πίεση για να δώσει ένα ακατέργαστο προϊόν ως ένα λευκό στερεό το οποίο πλύθηκε 2-3 φορές με εξάνιο (~10mL κάθε φορά) και στέγνωσε σε υψηλό κενό για αρκετές ώρες. ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ: 10.02 (s, 1H), 7.92 (d/2H, J=7.2Hz), 7.83(d/2H, J=8.1Hz), 4.19 (t/4H, J = 5.7 Hz), 2,07 (t/2H, J = 5.4 Hz).

5-Phenyldipyrromethane:³⁶ 173mL πυρρολίου (2,5mol) και 2,65mL βενζαλδεΐδης (25mmol) απαερώθηκαν με ροή N₂ σε μία σφαιρική φιάλη για 10 λεπτά προτού προστεθούν 0,55g InCl₃ (2,5mmol) και το μίγμα της αντίδρασης αναδευτεί σε θερμοκρασία δωματίου για 2 ώρες. Η αντίδραση τερματίστηκε κατόπιν με την προσθήκη στο μίγμα ισχυρής βάσης NaOH, 3,0g (75mmol) ακολουθούμενη από ~40λεπτών ανάδευση οπότε και διηθείται. Το πυρρόλιο απομακρύνεται με εξάτμιση κάτω από κενό και με ταυτόχρονη θέρμανση. Το υποκίτρινου χρώματος λάδι κονιοποιείται με εξάνιο σε ένα υποκίτρινο στερεό το οποίο ανακρυσταλλώνεται από θερμό μίγμα διαλυτών EtOH/H₂O 4:1 σε ένα υποκίτρινο κρυσταλλικό στερεό.

5,10,15-Triphenyl-20-[4-([1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-porphyrin, Por-B-OR (A' μέθοδος χρησιμοποιώντας 5-Phenyldipyrromethane): Σε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη 250mL τοποθετήθηκαν 150mL CH₂Cl₂ τα οποία απαερώθηκαν με N₂ για ~30 λεπτά πριν προστεθούν οι δύο αλδεΐδες (benzaldehyde 0,1mL, 1mmol και η B-προστατευμένη benzaldehyde που παρασκευάστηκε παραπάνω 0,2g, 1mmol) και 5-phenyldipyrromethane (0,4g,

2mmol). Μετά από ανάδευση για 30-40 λεπτά η φιάλη καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο προτού προστεθεί το επόμενο αντιδραστήριο, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (boron trifluoride diethyl etherate 0,04mL, 0,33mmol) και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε όλη την νύχτα σε θερμοκρασία δωματίου οπότε το χρώμα του διαλύματος έγινε πολύ σκούρο καφέ. Κατόπιν, προστέθηκε DDQ (2,3-Dichloro-5,6-Dicyanobenzoquinone, 0,6g, 2,7mmol) και Et_3N (0,08mL, 0,6mmol) και μετά από περαιτέρω ανάδευση για 2 ώρες το διάλυμα διηθήθηκε μέσω silica gel. Το προϊόν εκλούεται μαζί με άλλες δύο πορφυρίνες από την πρώτη κολώνα χρωματογραφίας silica gel με διαλύτη $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} \sim 0,7\%$ κ.ό. Μία δεύτερη κολώνα silica gel απαιτείται για να καθαριστεί το προϊόν το οποίο εκλούεται με THF: hexane (3:7) ως το δεύτερο κλάσμα, $R_f = 0,25$ σε THF:hexane (3:7). (MALDI-TOF): m/z 699,66 (υπολογισθέν για **Por-B-OR+H⁺**, $[\text{C}_{47}\text{H}_{35}\text{BN}_4\text{O}_2+\text{H}^+]$: 699,62).

5,10,15-Triphenyl-20-[4-([1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-porphyrin, Por-B-OR (B' μέθοδος χρησιμοποιώντας pyrrole):³⁷ Με παρόμοιο τρόπο μπορεί να συντεθεί η ίδια πορφυρίνη χρησιμοποιώντας πυρρόλιο αντί για διπυρρομεθάνιο ακολουθώντας τη μέθοδο που αναφέρεται στην βιβλιογραφία με μικρές αλλαγές. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε μαζί με τις ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται παρακάτω. Σε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη 250mL τοποθετήθηκαν οι δύο αλδεΐδες (benzaldehyde 0,6mL, 6mmol και η B-προστατευμένη benzaldehyde που παρασκευάστηκε παραπάνω 0,4g, 2mmol), NaCl (0,24g, 4mmol) και ο διαλύτης (~120 mL CH_2Cl_2 το οποίο είχε διηθηθεί μέσα από alumina). Μετά από απαέρωση για ~20 λεπτά με N_2 προστέθηκε πυρρόλιο (0,6mL, 8mmol) και η φιάλη καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο. Στη συνέχεια προστέθηκε $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (boron trifluoride diethyl etherate 0,2mL, 1,6mmol) και μετά από ανάδευση για ~2 ώρες DDQ (1,6g, 7mmol). Την επόμενη ημέρα το μίγμα της αντίδρασης διηθήθηκε μέσα από silica gel. Ακολούθησε καθαρισμός της επιθυμητής πορφυρίνης με κολώνα χρωματογραφίας όπως στην προηγούμενη περίπτωση.

5,10,15-Triphenyl-20-[4-(dihydroxyboryl)phenyl]porphyrin, Por-B-OH:³⁸ Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την αποπροστασία της πορφυρίνης Por-B-OR είναι ανάλογη με αυτήν που αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα 40 mg (0,06 mmol) Por-B-OR διαλύθηκαν σε ~30 mL THF και προστέθηκαν ~10mL

HCl (pH=1). Μετά από ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου προστέθηκαν ~40mL CH₂Cl₂ και η οργανική φάση πλύθηκε 3 φορές (×70mL) με ένα διάλυμα NaHCO₃ 5% κ.β. και 3 φορές με H₂O (×70mL). Τέλος αφού στέγνωσε πάνω από Na₂SO₄ ο διαλύτης εξατμίστηκε υπό ελαττωμένη πίεση δίνοντας ένα σκούρο μωβ κρυσταλλικό στερεό. MALDI-TOF: m/z 659,55 (υπολογισθέν για **Por-B-OH+H⁺**, [C₄₄H₃₁BN₄O₂+H⁺]: 659,43).

Αντιδράσεις Por-B-OH με Co(dmgH)₂Cl(py): Σε όλες τις αντιδράσεις που δοκιμάστηκαν (Σχήμα 6) χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες αντιδραστηρίων. Συνήθως ένα μίγμα 7mg **Por-B-OH** (0,011mmol) και 7mg Co(dmgH)₂Clpy (0,017mmol) σε ~15mL διαλύτη CH₂Cl₂/MeOH 1:1 αναδεύονταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για αρκετές ώρες/ημέρες ή ακόμα και με θέρμανση.

Co(dmgH)(dmgH₂)Cl₂: Το σύμπλοκο αυτό παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.³⁹ Ποσότητα 2g CoCl₂·6H₂O (8,4mmol) διαλύθηκε σε ~60mL ακετόνη και προστέθηκαν 1,96g dimethylglyoxime (17mmol). Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για ~20 λεπτά και διηθήθηκε για την απομάκρυνση των αδιάλυτων συστατικών. Στη συνέχεια το διάλυμα έμεινε σε ηρεμία για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και οι πράσινοι κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν απομονώθηκαν και πλύθηκαν με ακετόνη.

Zn-[5(4-*tert*-butylphenyl)-15-(4-pyridyl)] porphyrin - Co(dmgH)₂Cl, Zn-Por4-Co:³⁴ Σε 7mL MeOH προστέθηκε Co(dmgH)(dmgH₂)Cl₂ (34mg, 0,095mmol) και αφού αναδεύτηκε για 1-2 λεπτά προστέθηκε Et₃N (13μL, 0,095mmol) και το διάλυμα έγινε από πράσινο εναιώρημα, διαυγές καφετί. Μετά από ανάδευση για ~10 λεπτά, προστέθηκε η πορφυρίνη **Zn-Por4** (50mg, 0,086mmol) και το διάλυμα αναδεύτηκε για ~3 ώρες. Κατόπιν ένα μωβ-κόκκινο ίζημα απομονώθηκε με διήθηση και πλύθηκε με H₂O, EtOH και τέλος με Et₂O. Το UVvis φάσμα της αρχικής πορφυρίνης (**Zn-Por4**) σε THF εμφανίζει 3-Q ταινίες 505, 543 και 580nm ενώ αυτό της σύμπλοκης ένωσης Zn-Por4-Co παρουσιάζει αυτές τις ταινίες μετατοπισμένες στα 508, 545, 585nm αντίστοιχα. MALDI-TOF: m/z 908,2 (υπολογισθέν για **Zn-Por4-Co+H⁺**, [C₄₃H₄₁ClCoN₉O₄Zn+H⁺]:908,6).

Δημοσιεύσεις που σχετίζονται με την παρούσα εργασία

1) «Photocatalytic hydrogen production from a noble metal free system based on a water soluble porphyrin derivative and a cobaloxime catalyst», Theodore Lazarides, Milan Delor, Igor V. Sazanovich, Theresa M. McCormick, Irene Georgakaki, Georgios Charalambidis, Julia A. Weinstein, Athanassios G. Coutsolelos, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 521. (Back cover *Chemical Communications*, Volume 50, Number 5, 18 Ιανουαρίου 2014, pages 489-628).

2) «*Meso-tetrakis*-[5-phenyl]-tris-10,15,20(4-pyridyl)porphyrinyl] porphyrin: a novel star-shape pentaporphyrin, a multichromophore analogue of *meso-tetrakis*(4-pyridyl)porphyrin», Dimitra Daphnomili, Irene P. Georgakaki, Georgios Charalambidis, Panagiotis A. Angaridis and Athanassios G. Coutsolelos (υπό προετοιμασία)

3) Συνέντευξη του καθ. Αθ. Κουτσολέλου στην εφημερίδα των συντακτών: άρθρο (έντυπη έκδοση της εφημερίδας στις 17-10-2013) με τίτλο «Παράξαμε στο εργαστήριο αέριο υδρογόνο όπως το κάνει η φύση». (<http://www.efsyn.gr/?p=134231>)

Αναφορές

- 1 A. Melis, L. P. Zhang, M. Forestier, M. L. Ghirardi, M. Seibert, *Plant Physiol.* **2000**, 122, 127.
- 2 A. Melis, T. Happe, *Plant Physiol.* **2001**, 127, 740.
- 3 M. L. Ghirardi, J. P. Zhang, J.W. Lee, T. Flynn, M. Seibert, E. Greenbaum, A. Melis, *Trends Biotechnol.* **2000**, 18, 506.
- 4 S. T. Stripp, T. Happe, *Dalton Trans.* **2009**, 9960.
- 5 I. McConnell, G. Li and G. W. Brudvig *Chem. Biol.* **2010**, 17, 434.
- 6 J.Barber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 185.
- 7 A.C. Benniston, A. Harriman *Mater. Today* **2008**, 11, 26.
- 8 D. Gust, D. Kramer, A. Moore, T. A. Moore, W. Vermaas *MRS Bull.* **2008**, 33, 383.
- 9 R. B. Gordon, M. Bertram, T. E. Graedel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 1209.
- 10 (α) J. F.Capon, F.Y. Gloaguen, P. Petillon, P. Schollhammer , J. Talarmin *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1476. (β) C. Tard, C. J. Pickett *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2245.
- 11 (α) S. Losse, J. G. Vos, S. Rau *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2492. (β) J.L. Dempsey, B. S. Brunshwig, J. R. Winkler, H. B. Gray *Acc. Chem. Res.* **2009** 42, 1995. (γ) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7238.
- 12 S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani *Top. Curr. Chem.* **2007** 280, 117.
- 13 (α) J.I.Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard *J. Am. Chem. Soc.* **2005** 127, 7502. (β) P. Zhang, M. Wang, Y. Na, X. Li, Y. Jiang and L. Sun *Dalton Trans.* **2010** 39, 1204. (γ) A. Fihri, V. Artero, A. Pereira and M. Fontecave *Dalton Trans.* **2008**, 5567. (δ) B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm and R.Alberto *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6453.
- 14 (α) T. Lazarides, T. McCormick, P. W. Du, G. G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9192. (β) P. Zhang, M. Wang, J. Dong, X. Li, F. Wang, L. Wu, L. Sun *J. Phys. Chem. C.* **2010** 114, 15868.
- 15 (α) Y. Na, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, B. Akermark, L. Sun *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2805. (β) W. Gao, J. Sun, T. Akermark, M. Li, L. Eriksson, L. Sun, B.Akermark *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2537.(γ) D. Streich, Y. Astuti, M. Orlandi, L. Schwartz, R. Lomoth, L. Hammarström, S. Ott *Chemistry A European Journal* **2010**, 16, 60.

- 16** (α) M. Razavet, V. Artero, M. Fontecave *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4786. (β) C. Baffert, V. Artero, M. Fontecave *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1817. (γ) X.L. Hu, B. M. Cossairt, B. S. Brunshwig, N. S. Lewis, J. C. Peters *Chem. Commun.*, **2005**, 4723. (δ) X. Hu, B. S. Brunshwig, J. C. Peters *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8988. (ε) O. Pantani, E. Anxolabehere-Mallart, A. Aukauloo, P. Millet *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 54.
- 17** (α) J. Hawecker, J. M. Lehn, R. Ziessel *New J.Chem.* **1983**, *7*, 271. (β) A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 564. (γ) A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave *Dalton Trans.* **2008**, 5567.
- 18** T. Lazarides, T. McCormick, P. W. Du, G. G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9192.
- 19** S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 369.
- 20** T. Lazarides, M. Delor, I. V. Sazanovich, T. M. McCormick, I. Georgakaki, G. Charalambidis, J. A. Weinstein, A. G. Coutsolelos *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 521.
- 21** (α) X. H. Wang, S. Goeb, Z. Q. Ji and N. A. Pogulaichenko and F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 705. (β) P. W. Du, J. Schneider, F. Li, W. Zhao, U. Patel, F. N. Castellano and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5056.
- 22** (α) J. R. Winkler, J. L. Dempsey and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1060. (β) J. R. Winkler, J. L. Dempsey and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 16774.
- 23** G. N. Schrauzer, *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 61.
- 24** (α) P. A. Christensen, A. Harriman, G. Porter, P. J. Neta, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2*, **1984**, *80*, 1451, (β) M. Sirish, V. A. Chertkov, H.-J. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, No. 5, 1181.
- 25** (α) O. Wennerström, H. Ericsson, I. Raston, S. Svensson, W. Primlott, *Tetrahedron Lett.* **1989**, Vol.9, No 9, 1129, (β) L. Flamigni, A.M. Talarico, B. Ventura, G. Marconi, C. Sooambar, N. Solladié, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2557, (γ) Y. P. Yaschuk, V. S. Tyurin, I.P. Beletskaya, *Macrocyclics* **2012**, 5(4-5) 302.
- 26** (α) D. Daphnomili, G. Landrou, S. P. Singh, A. Thomas, K. Yesudas, K. Bhanuprakash, G. D. Sharma A. G. Coutsolelos, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12899, (β) M. Vasilopoulou, D. G. Georgiadou, A. M. Douvas, A. Soultati, V. Constantoudis, D. Davazoglou, S. Gardelis, L. C. Palilis, M. Fakis, S. Kennou, T. Lazarides, A. G. Coutsolelos, P. Argitis, *J. Materials Chem. A*, **2013**, in press. (γ) M. Vasilopoulou, P. Dimitrakis, D. G. Georgiadou, D. Velessiotis, G.

Papadimitropoulos, D. Davazoglou, A. G. Coutsolelos, P. Argitis *Applied Phys. Lett.* **2013**, 103, in press.

27 T. Gianferrara, D. Giust, I. Bratsos, E. Alessio, *Tetrahedron* **2007**, 63, 5006.

28 K. Okuda, C. Abeta, T. Hirota, M. Mochizuki and T. Mashino, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, 50(7) 985.

29 (α) D. Kim, A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 735. (β) N. Aratani, A. Osuka, Y.H. Kim, D.H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1458. (γ) T.K. Ahn, Z.S. Yoon, I.-W. Hwang, J.K. Lim, H. Rhee, T. Joo, E. Sim, S.K. Kim, N. Aratani, A. Osuka, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11223.

30 Gaussian 03; M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Lyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Inc., G., Ed.; Wallingford CT: **2004**.

31 M. J. S. Dewar , E. G. Zoebisch , E. F. Healy , J. J. P. Stewart *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (13), 3902.

32 (α) P. Zhang, M. Wang, X. Li, H. Cui, J. Dong L. Sun *Sci. China Chem.* **2012**, 55 No.7, 1274, (β) P. Zhang, M. Wang, X. Li, X. Li, J. Dong L. Sun *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8806, (γ) K. Peuntinger, T. Lazarides, D. Dafnomili, G. Charalambidis, G. Landrou, A. Kahnt, R.P. Sabatini, D. W. McCamant, D. T. Gryco, A. G. Koutsolelos, D. M. Guldi *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 1647, (δ) M. Natali, R. Argazzi, C. Chiorboli, E. Iengo, F. Scandola *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9261.

33 R. Dreos, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, G. Tauzher *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 612.

34 P. Zhang, M. Wang, X.-Q. Li, H.-G. Cui, J.-F. Dong, L.-C. Sun *Sci. China Chem.* **2012**, 55, 1274.

35 M. Jamkratoke, V. Ruangpornvisuti, G. Tumcharern, T. Tuntulani, B. Tomapatnanaget, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3919.

-
- 36** J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Org. Proc. Research. & Development* **2003**, 7, 799.
- 37** A. E. Holmes, D. Das, J. W. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1506.
- 38** X. Feng, L. Chen, Y. Dong, D. Jiang *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1979.
- 39** W.C. Trogler, R.C. Stewart, L.A. Epps, L.G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1564.