

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΩΝ
ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΓΙΑ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ H₂ ΚΑΙ DSSCS**

Παναγιωτάκης Στυλιανός

Υπεύθυνος Καθηγητής: Α. Γ. Κουτσολέλος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2018

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME

LABORATORY OF BIOINORGANIC CHEMISTRY



Master Thesis

**SYNTHESIS AND STUDY OF PORPHYRIN
DERIVATIVES AND NICKEL COMPLEXES FOR
LIGHT-DRIVEN H₂ EVOLUTION AS WELL AS DSSCS**

Panagiotakis Stylianos

Master Thesis Supervisor: A. G. Coutsolelos

HERAKLION 2018

Στην οικογένεια μου...

Στη Μαίρη...

Εξεταστική Επιτροπή

ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ.

Καθηγητής (Επιβλέπων), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΚΙΤΣΟΠΟΥΛΟΣ ΘΕΟΦΑΝΗΣ Ν.

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΑΓΓΑΡΙΔΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Α.

**Επίκουρος καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο
Θεσσαλονίκης**

Βιογραφικό Σημείωμα

Προσωπικά Στοιχεία

Όνομα: **Παναγιωτάκης Στυλιανός**
Διεύθυνση: **Καποδιστρίου 33, Ρέθυμνο, Ελλάδα 74100**
Ημερομηνία Γέννησης: **16 Μαΐου 1994, Ρέθυμνο, Ελλάδα**
Φύλλο: **Άρρεν**
Εθνικότητα: **Ελληνική**
Κινητό τηλέφωνο: **6988755262**
Σταθερό τηλέφωνο: **2831026811**
Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο: stylpanagiotakis@gmail.com, chemp910@edu.chemistry.uoc.gr

Ακαδημαϊκό Υπόβαθρο

2016-2018 **Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία:**
Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Μεταπτυχιακή εργασία:

Τίτλος: “Σύνθεση και μελέτη πορφυρινικών παραγώγων και συμπλόκων Νικελίου για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 και DSSCs.” Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Μαθήματα κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος:

Υπολογιστική Μελέτη Μορίων και Νανοϋλικών, Σύγχρονη Χημεία Συμπλόκων: Σύνθεση & Εφαρμογές, Χημεία Μακροκυκλικών Συστημάτων, Περιβαλλοντική Μικροβιολογία και Εργαστήριο, Χημεία Φυσικών Προϊόντων, Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

2012-2016 **Πτυχίο Χημείας:**

Βαθμός Πτυχίου: **7,75 / 10**

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο.

Μαθήματα κατά τη διάρκεια του προπτυχιακού προγράμματος:

Γενική Χημεία, Φυσική I και II, Μαθηματικά I και II, Εισαγωγή στους υπολογιστές, Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, Οργανική Χημεία I και II, Ανόργανη Χημεία I και II, Αναλυτική Χημεία I και II, Φυσικοχημεία I και II, Βιοχημεία I και II, Εισαγωγή στη Βιολογία, Περιβαλλοντική Χημεία, Μεταλλικά Ιόντα στην Ιατρική, Βιοανόργανη Χημεία, Ανόργανα Βιοϋλικά, Αγγλικά I και II, Χημεία Βιομορίων, Η έμφυλη ιστορία της νεοελληνικής εκπαίδευσης, Τεχνικές Ανάλυσης Τροφίμων, Εισαγωγή στην Επιστήμη της Εκπέδευσης, Φαρμακευτική Χημεία, Ατμοσφαιρική Χημεία.

Εργαστήρια κατά τη διάρκεια του προπτυχιακού προγράμματος:

Γενικής Χημείας I και II, Ανόργανης Χημείας I και II, Οργανικής Χημείας I και II, Αναλυτικής Χημείας I και II, Φυσικοχημείας I και II, Βιοχημείας.

2015-2016 **Πτυχιακή εργασία:**
Τίτλος ' ' *Νέο πορφυρινικό παράγωγο με ομάδα πρόσδεσης για Dye Sensitized Solar Cell εφαρμογές και φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂.* ' '
Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

2009-2012 **2^ο Λύκειο (Παντελής Πρεβελάκης), Ρέθυμνο, Ελλάδα**

Εργασιακή Εμπειρία

- 2016- **Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης**
Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- 2015-2016 **Διπλωματική Εργασία**
Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- 2016-2017 Βοηθός στο προπτυχιακό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Υπεύθυνη καθηγήτρια: Βαρδαλαχάκη Ελευθερία.

Ικανότητες & Τεχνικές

- Σχεδιασμός, σύνθεση, απομόνωση και χαρακτηρισμός χρωμοφόρων. Σύνθεση ενώσεων κάτω από αναερόβιες συνθήκες.
- Φασματοσκοπία ¹H και ¹³C-NMR, φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Visible, φασματοσκοπία FT-IR, φασματομετρικές GC-MS και MALDI-TOF MS, Ηλεκτροχημεία και X-Ray.
- Word, Excel, PowerPoint, Access, Windows, και εφαρμογές του διαδικτύου.
- ChemBioOffice, Chem3D, EndNote, Origin και Avogadro.
- Βασικές γνώσεις της density functional theory (DFT), θεωρητικών υπολογισμών (Gaussian, Molden, Unix commands).

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά: Upper Intermediate Communication-Edexcel Tests of English Level 3(B2).

Χρηματοδότηση

Υποτροφία από το Βαρδινογιάννειο Ίδρυμα τις χρονικές περιόδους (2013-2014), (2014-2015) & (2015-2016).

Συνέδρια

Μάιος 2-4, 2017 ***Participation and Presentation in the 19th Postgraduate Conference of Chemistry***, University of Crete, Heraklion.
Παρουσίαση Poster: Photocatalytic hydrogen evolution based on Zinc porphyrins derivatives and cobaloximes with cyano-acetic acid anchoring groups. Panagiotakis S.; Giannoudis E.; Paravatou R; Lazaridi M.-E.; Coutsolelos G. A.

- Νοε. 3-4, 2016 *Participation in the Athens International Catalysis Symposium, National and Kapodistrian University of Athens, Athens Greece.*
- Οκτ. 25-28, 2016 *Participation in the 2nd Israel-Greece Joint Meeting on Nanotechnology & BioNanoscience held in Heraklion Greece.*
- Οκτ. 19-20, 2016 *Participation in the Organic & Perovskite solar cells conference and MC/WG meetings of cost action MP 1307, Heraklion Greece.*
- Μαρ. 26-27, 2016 *Participation in the 18th Postgraduate Conference, University of Crete, Heraklion.*

Δημοσιεύσεις

1. Panagiotakis S.;‡ Giannoudis E.;‡ Charisiadis A.; Paravatou R; Lazaridi M.-E.; Kandyli M; Ladomenou K; Angaridis A. P; Bertrand C. H.; Sharma D. G.; Coutsolelos G. A. *“Increased Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells by Incorporation of a π Spacer in Donor–Acceptor Zinc Porphyrins Bearing Cyanoacrylic Acid as an Anchoring Group.” Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 20-21, 2369-2379.

‡These authors have equally contributed.

Curriculum Vitae

Personal Information

Name: **Panagiotakis Stylianos**
Address: **33, St. Kapodistriou, Rethymno, Greece - GR 74100**
Date & Place of Birth: **May 16th1994, RETHYMNO, Greece**
Gender: **Male**
Nationality: **Greek**
Cell-Phone: **+ 30 6988755262**
Phone: **+ 30 2831026811**
Fax:
Email: stylpanagiotakis@gmail.com, chemp910@edu.chemistry.uoc.gr

Academic Background

2016-2018 Master thesis in Inorganic Chemistry

Department of Chemistry, Voutes Campus, 70013 Heraklion Crete, Greece.

Master Thesis

Title: “*Synthesis and study of porphyrin derivatives and Nickel complexes for light-driven H₂ evolution as well as DSSCs.*”

Laboratory of Bioinorganic Chemistry, Chemistry Department, University of Crete, www.chemistry.uoc.gr/coutsolelos

Courses passed during 1 year:

Computational Study of Molecules and Nanomaterials, Chemistry of Macrocyclic Systems, Environmental Microbiology and Laboratory, Chemistry of Natural Products, Nuclear Magnetic Resonance(NMR), Contemporary Chemistry of Complexes: Synthesis and applications.

2012-2016 Bachelor degree in Chemistry, University of Crete,

Greek Graduation certificate: **7,75 / 10**

Department of Chemistry, Voutes Campus, 70013 Heraklion Crete, Greece.

Courses passed during years 1 ,2, 3 & 4: Principles of Chemistry, Introduction to the Computers Science, Qualitative and Quantitative Analysis, Physics I &II, English for Chemistry Foundation I&II, Introduction to Biology, Mathematics I & II, Analytical Chemistry I&II, An Introduction to the Sciences of Education, Organic Chemistry I&II, Inorganic Chemistry I&II, Physical Chemistry I & II, Environmental Chemistry, Biochemistry I & II, Chemistry of Bio-molecules, The gendered history of Modern Greek Education, Bio-inorganic Chemistry, Inorganic Biomaterials, Food Analysis Techniques, An Introduction to the Sciences of Education, Metal Ions in Medicine, Medicinal Chemistry, Atmospheric Chemistry.

Lab Work: Conducted upon Professors' guidance (General Chemistry, Organic Chemistry I & II, Inorganic Chemistry I & II, Biochemistry I, Analytical Chemistry I&II and Physical Chemistry I & II)

2015-2016 **Undergraduate Thesis:**
Title " A new Zinc-porphyrin derivative with anchoring group for Dye Sensitized Solar Cell applications and photocatalytic H₂ production. "
Bioinorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, University of Crete, www.chemistry.uoc.gr/coutsolelos

2009-2012 **High School of 2 (Pantelis Prevelakis), Rethymno, Greece**

Work experience

2016- **Master thesis**
Department of Chemistry, Voutes Campus, 70013 Heraklion Crete, Greece.
Synthesis and Characterization of porphyrin and other complexes, for variety applications.

2015-2016 **Undergraduate Thesis:**
Department of Chemistry, Voutes Campus, 70013 Heraklion Crete, Greece.
Synthesis and Characterization of porphyrin and other complexes, for variety applications.

2016-2017 **Graduate Laboratory Assistant in Chemistry Department**
Student practice Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Crete, Department of Chemistry, Heraklion, Greece. *Supervisor: Vardalachaki Eleutheria.*

Technical skills

- Design, Synthesis, purification and characterization of chromophores. Synthesis under anaerobic conditions.
- ¹H and ¹³C-NMR, UV-Visible, FT-IR, spectroscopies, GC-MS, MALDI-TOF MS, Electrochemistry and X-Ray.
- Word, Excel, PowerPoint, Access, Windows, and Internet applications.
- ChemBioOffice, Chem3D, EndNote, Origin, Chemcraft and Avogadro.
- Basic knowledge of density functional theory (DFT) calculations (Gaussian, Unix commands)

Foreign Languages

English: Upper Intermediate Communication-Edexcel Tests of English Level 3(B2).

Honours and Awards

Scholarship of charitable foundation << Vardinoyianneio>> (2013-2014), (2014-2015) & (2015-2016)

Conferences

- May 2-4, 2017 *Participation and Presentation in the 19th Postgraduate Conference of Chemistry*, University of Crete, Heraklion.
Poster presentation: Photocatalytic hydrogen evolution based on Zinc porphyrins derivatives and cobaloximes with cyano-acetic acid anchoring groups.
- Nov. 3-4, 2016 *Participation in the Athens International Catalysis Symposium, National and Kapodistrian University of Athens, Athens Greece.*
- Oct. 25-28, 2016 *Participation in the 2nd Israel-Greece Joint Meeting on Nanotechnology & BioNanosceince held in Heraklion Greece.*
- Oct. 19-20, 2016 *Participation in the Organic & Perovskite solar cells conference and MC/WG meetings of cost action MP 1307, Heraklion Greece.*
- Mar. 26-27, 2016 *Participation in the 18th Postgraduate Conference*, University of Crete, Heraklion.

Publications

1. Panagiotakis S.;‡ Giannoudis E.;‡ Charisiadis A.; Paravatou R; Lazaridi M.-E.; Kandyli M; Ladomenou K; Angaridis A. P; Bertrand C. H.; Sharma D. G.; Coutsolelos G. A. *“Increased Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells by Incorporation of a π Spacer in Donor–Acceptor Zinc Porphyrins Bearing Cyanoacrylic Acid as an Anchoring Group.”* *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 20-21, 2369-2379.

‡These authors have equally contributed.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης το χρονικό διάστημα 2016-2018. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Κουτσολέλο Αθανάσιο που μου έδωσε την ευκαιρία να πραγματοποιήσω τη μεταπτυχιακή μου εργασία στο εργαστήριό του, καθώς και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αλλά και την αμέριστη συμπαράστασή του όλο αυτό το διάστημα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής, κ. Αγγαρίδη Παναγιώτη Α. Επίκουρο Καθηγητή τμήματος Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και κ. Κιτσόπουλο Θεοφάνη Ν., Καθηγητή τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης, που δέχτηκαν να βρίσκονται σ' αυτή τη θέση.

Η ολοκλήρωση της παρούσας Μεταπτυχιακής εργασίας δεν θα ήταν δυνατή χωρίς τις πολύτιμες προσπάθειες πολλών συνεργατών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνεργάτη Sharma D. Ganesh, Υπεύθυνο Καθηγητή του εργαστηρίου Molecular Electronics and Optoelectronic Research, του Τμήματος Φυσικής, του ινστιτούτου LNM for Information Technology, Jamdoli, της πόλης Τζαϊπούρ, στην Ινδία για τις φωτοβολταϊκές μελέτες που πραγματοποίησε στα πλαίσια της εργασίας σε DSSCs. Επίσης, για το ίδιο τμήμα της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω την Bertrand H  l  ne C. Καθηγήτρια του Πανεπιστημίου Sorbonne, μέλος εργαστηρίου Βιομορίων, του Τμήματος Χημείας I'ENS-UMR720, στη Γαλλία. Δε θα παρέλειπα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Guldi Dirk M. του Τμήματος Χημείας και Φαρμακευτικής, του Πανεπιστημίου ICMM του Erlangen, της Γερμανίας, όπου στα πλαίσια της συνεργασίας θα πραγματοποιηθεί η ηλεκτροχημική και φωτοφυσική μελέτη των ενώσεων, για διεξαγωγή του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ με τις μεταλλοπορφυρίνες Pt και Pd. Όσον αφορά τους καταλύτες Νικελίου συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και στάλθηκαν από την ομάδα του R  glie  r Marius, με υπεύθυνους συνεργασίας την Δρ. Orio Maylis, Δρ. Renaud Hardr   και τον Δρ. Massin Julien που ανήκουν στο Πανεπιστήμιο Aix Marseille και το CNRS, στη Μασσαλία της Γαλλίας.

Θα πρέπει επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου (LBIC) και κυρίως τον Δρ. Χαραλαμπίδη Γεώργιο για τις πολύτιμες συμβουλές τους και το ιδιαίτερα ευχάριστο κλίμα που δημιούργησαν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στην οικογένειά μου που πάντα

με ενθάρρυνε και με υποστήριζε είτε συναισθηματικά είτε οικονομικά, να ακολουθώ τα όνειρά μου. Η απεριόριστη αγάπη τους με έκανε να είμαι ισχυρός για να αντιμετωπίσω οποιαδήποτε δυσάρεστη και δύσκολη κατάσταση. Οι φίλοι μου είτε στο Ηράκλειο είτε στο Ρέθυμνο, έβαλαν το λιθαράκι τους με τη συναισθηματική τους υποστήριξη. Τέλος, η ιδιαίτερη εκτίμησή μου και η μεγαλύτερη ευγνωμοσύνη μου είναι αφιερωμένη στην Αγαπημένη μου Μαίρη για την ατελείωτη αγάπη, την ηθική υποστήριξη και την υπομονή της σε κάθε στιγμή της ζωής μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανθρωπότητα καλείται να αντιμετωπίσει μια εποχική μετάβαση από τα ορυκτά καύσιμα σε μια οικονομία με βάση τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, καθώς τα αποθέματα σε ορυκτά καύσιμα τήνουν να εξαφανιστούν. Σήμερα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα μπορούσαν να συλλεχθούν κατάλληλα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά και για την ανάπτυξη ενός μελλοντικού καυσίμου. Ένα πολλά υποσχόμενο μελλοντικό καύσιμο είναι το υδρογόνο, λόγω της καθαρής φύσης του καθώς το μόνο προϊόν καύσης του είναι το νερό. Το υδρογόνο επίσης είναι άφθονο στη φύση και μπορεί να ληφθεί από μια πλούσια πηγή, όπως το νερό των ωκεανών. Παράλληλα, τα DSSCs έχουν συγκεντρώσει σημαντική προσοχή ως υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις χαμηλού κόστους για τη φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Στην παρούσα Μεταπτυχιακή εργασία, αναφέρονται παράγωγα πορφυρινών και συμπλόκων Νικελίου με εφαρμογές σε συσκευές DSSCs και τη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Όλες οι ενώσεις που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία NMR, Uv-Vis και φασματομετρία μάζας.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας αυτής συντέθηκαν δύο πορφυρινικά σύμπλοκα ως φωτοευαίσθητοποιητές, που φέρουν Ψευδάργυρο (II) ως μεταλλικό κέντρο και κυανοξική ομάδα για αποτελεσματική πρόσδεση πάνω σε νανοσωματίδια TiO_2 . Τα πορφυρινικά παράγωγα αυτά ονομάζονται ZnPcNCOOH και ZnP(SP)CNCOOH , το δεύτερο παράγωγο περιείχε ένα *p*-spacer ανάμεσα στον πορφυρινικό δακτύλιο και την ομάδα πρόσδεσης. Τα δύο σύμπλοκα μελετήθηκαν με κυκλική βολταμετρία και με θεωρητικούς υπολογισμούς DFT. Παρασκευάστηκαν ηλιακές κυψελίδες που αποτελούνταν από τα δύο πορφυρινικά σύμπλοκα και διεξήχθη η φωτοβολταϊκή απόδοση που έφτασε τα 5.02 % και 7.61% αντίστοιχα.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας αυτής συντέθηκαν δύο πορφυρινικά σύμπλοκα το ένα φέρει Πλατίνα (II) ως μεταλλικό κέντρο (PtPCOOH) και το άλλο Παλλάδιο (II) (PdPCOOH). Κοινό τους χαρακτηριστικό η δικαρβοξυλική ομάδα για αποτελεσματική πρόσδεση πάνω σε νανοσωματίδια TiO_2 και η επέκταση της συζηγίας μεταξύ πορφυρινικού δακτυλίου και ομάδας πρόσδεσης. Τα σύμπλοκα αυτά συντέθηκαν για να μελετηθούν για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 .

Στο τρίτο μέρος, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δράση τέσσερα καταλυτών του Νικελίου για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Τα σύμπλοκα αυτά περιέχουν δύο άτομα

Αζώτου και δύο άτομα Θείου στην πρώτη σφαίρα συναρμογής (Ligand θειοσεμικαρβαζόνης). Η διαφορά τους είναι μια χαρακτηριστική ομάδα στη δεύτερη σφαίρα συναρμογής. Οι καταλύτες αυτοί μελετήθηκαν με πέντε διαφορετικά χρωμοφόρα και δύο διαφορετικούς θυσιαστές δότες ηλεκτρονίων. Τα καλύτερα αποτελέσματα δόθηκαν με τον καταλύτη που φέρει την Μεθοξύ (-OMe) ομάδα που ονομάζεται NiTSCOMe, ένα σύμπλοκο του Ιριδίου [Ir(ppy)₂(bipy)PF₆] ως φωτοευαίσθητοποιητή και TEA ως θυσιαστής δότης ηλεκτρονίων. Το φωτοκαταλυτικό σύστημα αυτό σε μίγμα οργανικού διαλύτη με νερό, έφτασε τα 11333 TONs κάτω από 2 h ακτινοβολίας. Παράλληλα, μελετήθηκε η φωτοχημική σταθερότητα των φωτοκαταλυτικών συστημάτων με φασματοσκοπία UV-Vis και με πειράματα Hg.

Λέξεις κλειδιά: Πορφυρίνες, π-spacer, κυανοξική ομάδα, δικαρβοξυλική ομάδα, Ψευδάργυρος, Πλατίνα, Παλλάδιο, DSSCs, σύμπλοκα νικελίου θειοσεμικαρβαζόνης, παραγωγή υδρογόνου, φωτοκατάλυση.

ABSTRACT

One world-concern is the transition from the fossil fuels to an economy based on renewable energy sources, because the fossil fuel reserves are getting lower and lower. Nowadays renewable energy sources could be exploited for electric energy production and for the production of a new, clean fuel. One very promising and clean future fuel is hydrogen because the only product from its combustion is water. In addition to that, hydrogen is abundant in nature since it can be received from the water of the oceans. DSSCs have attracted wide scientific attention due to their promising, alternative and low cost ability for photovoltaic transition of sun light into electricity. In this Master thesis porphyrin derivatives and nickel based complexes were synthesized and investigated for DSSCs applications and for photocatalytic hydrogen production. All compounds were characterized via NMR, Uv-Vis spectroscopies and via mass spectrometry.

In the first part of this thesis, two porphyrin derivatives bearing Zn (II) as metal centre and cyanoacrylic group as anchoring group to TiO₂ nanoparticles were synthesized and used as photosensitizers. The porphyrin derivatives are named ZnPCNCOOH and ZnP(SP)CNCOOH, the second derivative is bearing a π -spacer between the porphyrin ring and the anchoring group. The two compounds were studied with cyclic voltammetry and theoretical calculations DFT. Solar cells from these derivatives were constructed and reached 5.02% and 7.61% yield respectively.

In the second part of this thesis two porphyrins bearing Pt (II) (PtPCOOH) and Pd (II) (PdPCOOH) were synthesized. Common chemical characteristic is the di-carboxy group which could serve as an anchoring group for TiO₂ nanoparticles and the extended conjugation between the porphyrin ring and the anchoring group.

In the third part, the photocatalytic reactivity of four Ni based catalysts was examined for photocatalytic hydrogen evolution. The Ni complexes contain two nitrogen atoms and two sulfur atoms in the first coordination sphere (Ligand thiosemicarbazone). Their difference is the characteristic group on Thiosemicarbazone Ligand. These catalysts were tested with five different chromophores and two different sacrificial electron donors. The best results were obtained from the catalyst with the methoxy (-OMe) group which is named NiTSCOMe, an iridium complex [Ir(ppy)₂(bipy)PF₆] as photosensitizer and TEA as sacrificial electron donor. This photocatalytic system reached 11333 TONs under 2 h of radiation. The photochemical

stability and mechanism of these systems was also studied with UV-Vis and Fluorescence spectroscopy and Hg experiments.

Key words: Porphyrin, π -spacer, cyanoacrylic group, di-carboxy group, Zinc, Platinum, Paladium, DSSCs, thiosemicarbazone Ni complexes, hydrogen production, photocatalyst.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

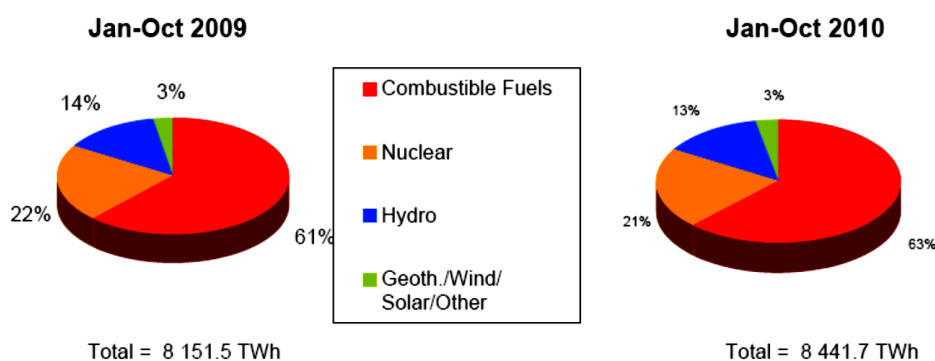
Περίληψη	13
Abstract	15
Κεφάλαιο 1-Εισαγωγή	19
<u>1.1 Το ενεργειακό πρόβλημα</u>	19
<u>1.2 Εισαγωγή στις Πορφυρίνες</u>	20
1.2.1 Πορφυρίνες στη φύση	21
1.2.2 Σύνθεση Πορφυρινών	23
1.2.3 Χαρακτηριστικές Ιδιότητες Πορφυρινών.....	25
<u>1.3 Σύμπλοκα θειοσεμικαρβαζονών</u>	28
1.3.1 Εισαγωγή στις θειοσεμικαρβαζόνες.....	28
1.3.2 Ενώσεις Δις-θειοσεμικαρβαζονών	30
1.3.3 Σύνθεση μεταλλικών συμπλόκων θειοσεμικαρβαζόνης	30
<u>1.4 Εισαγωγή στα νανοσωματίδια TiO₂</u>	32
1.4.1 Εισαγωγή	32
1.4.2 Τρόποι πρόσδεσης μορίων πάνω σε επιφάνειες.....	33
<u>1.5 Φωτοσύνθεση</u>	34
1.5.1 Φωτοσύνθεση στη φύση	35
1.5.2 Τεχνητή Φωτοσύνθεση.....	38
<u>1.6 Ηλιακά κελιά φωτοευαισθητοποιούμενης χρωστικής (DSSC's)</u>	39
1.6.1 Αρχή λειτουργίας.....	40
1.6.2 Ενεργειακή Απόδοση (IPCE)	43
1.6.3 Χρήση φωτοευαισθητοποιητών σε DSSCs	44
<u>1.7 Παραγωγή Υδρογόνου</u>	47
1.7.1 Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου.....	48
1.7.2 Παραδείγματα φωτοκαταλυτικών συστημάτων και μελέτη μηχανισμών... 57	
Κεφάλαιο 2-Στόχος Μεταπτυχιακής εργασίας	59
Κεφάλαιο 3-Ανάλυση και συζήτηση αποτελεσμάτων	62
<u>3.1 Αύξηση της απόδοσης σε DSSC συσκευές χρησιμοποιώντας π-spacer σε συστήματα πορφυρινών του Ψευδαργύρου με κυανοξική ομάδα ως ομάδα πρόσδεσης</u>	62
3.1.1 Συνθετικές προσεγγίσεις των ενώσεων ZnPCNCOOH και ZnP(SP)-CNCOOH	62
3.1.2 Φασματοσκοπικός και φασματομετρικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων	64

3.1.3 Μελέτη Μονοκρυστάλλου με περίθλαση Ακτίνων X	66
3.1.4 Κυκλική Βολταμετρία (Cyclic Voltammetry (CV))	67
3.1.5 Θεωρητικές Μελέτες Συναρτησιακού Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory (DFT)).....	68
3.1.6 Μελέτες χρωμοφόρων σε ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητοποιούμενης χρωστικής (DSSC).	70
<u>3.2 Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με σύμπλοκα Πορφυρινών Pt,Pd .</u>	<u>73</u>
3.2.1 PtTXP(CH) ₃ (COOH) ₂ , PdTXP(CH) ₃ (COOH) ₂ και H ₂ TXP(CH) ₃ -(COOH) ₂	74
3.2.2 Φασματοσκοπικός και φασματομετρικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων	76
<u>3.3 Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με σύμπλοκα καταλυτών Νικελίου-θειοσεμικαρβαζόνης</u>	<u>79</u>
3.3.1 Σύνθετική προσέγγιση των καταλυτών και των χρωμοφόρων.....	81
3.3.2 Φασματοσκοπικός και φασματομετρικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων	82
3.3.3 Φωτοκαταλυτική παραγωγή Υδρογόνου	83
Κεφάλαιο 4-Συμπεράσματα	99
Κεφάλαιο 5-Πειραματικό Μέρος.....	101
<u>5.1 Πειράματα παραγωγής Υδρογόνου</u>	101
<u>5.2 Σύνθεση των ενώσεων</u>	102
Βιβλιογραφία	125
Παράρτημα	139

Κεφάλαιο 1-Εισαγωγή

1.1 Το ενεργειακό πρόβλημα

Στις μέρες μας, η ανθρώπινη δραστηριότητα εξαρτάται άμεσα από χρήση ενέργειας σε διάφορες μορφές. Η ραγδαία αύξηση κατανάλωσης ενέργειας, καθώς και η αύξηση του πληθυσμού, έχουν σαν αποτέλεσμα την επιβάρυνση του περιβάλλοντος με σημαντικά ποσοστά ρύπων, έτσι ώστε σε μεγάλο αριθμό περιοχών του πλανήτη να ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια. Μέχρι σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιείται, προέρχεται από μη ανανεώσιμες πηγές, όπως είναι το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο άνθρακας, όπου τα αποθέματα τείνουν να εξαντληθούν σε σύντομο χρονικό διάστημα. Σύμφωνα με στατιστικές της Παγκόσμιας Εταιρείας Ενέργειας (International Energy Agency, IEA) μέσα σε διάστημα ενός έτους (2009-10) παρατηρήθηκε αύξηση στην παραγωγή ενέργειας με κυρίαρχες πηγές τα ορυκτά καύσιμα. [1]



Σχήμα 1.1: Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας ανά είδος καυσίμου σε διάστημα ενός έτους ¹

Η εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων οδηγεί σε εναλλακτική οδό πηγών φιλικότερες προς το περιβάλλον, δηλαδή τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Ανεξάντλητα ενεργειακά αποθέματα αποτελούν οι ενεργειακές πηγές, που είναι γνωστές από την αρχαιότητα. Η χρήση τους είναι φιλική προς το περιβάλλον. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογο το είδος ενέργειας που εκμεταλλεύονται.

Τα κύρια είδη είναι τα εξής:²

- Ηλιακή ενέργεια
- Αιολική ενέργεια
- Βιομάζα
- Υδροηλεκτρική ενέργεια
- Γεωθερμία

Ο Ήλιος αποτελεί ανεξάντλητη πηγή ενέργειας. Οι προσπάθειες για την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας έχουν ιστορία χιλιετιών. Η ηλιακή ενέργεια είναι πρωτογενής, ήπια, ανεξάντλητη πηγή και ως εκ τούτου η εκμετάλλευσή της δεν περιορίζεται ιδιαίτερα από την γεωγραφική της κατανομή.

Ωστόσο, παρά τις μεγάλες δυνατότητες αξιοποίησής τους, οι ΑΠΕ καλύπτουν μονάχα ένα μικρό μέρος από τις σύγχρονες ενεργειακές ανάγκες της ανθρωπότητας σε ηλεκτρική ενέργεια (Πίνακας 1.1)

Πίνακας 1.1: Παγκόσμια Εγκατεστημένη Ηλεκτροπαραγωγός Ισχύς²

Πηγή Εγκατεστημένη Ισχύς (MW)	Εγκατεστημένη Ισχύς (MW)	Ετήσια Παραγόμενη Ενέργεια (TWh/έτος)
Βιομάζα	35.000	185
Αιολική Ενέργεια	36.000	200
Γεωθερμία	8.200	44
Μικρά Υδροηλεκτρικά	3.000	15
Ηλιακά Φωτοβολταικά	1.200	1
Ηλιακά θερμικά	350	0.2
Συνολικά	83.750	445.2

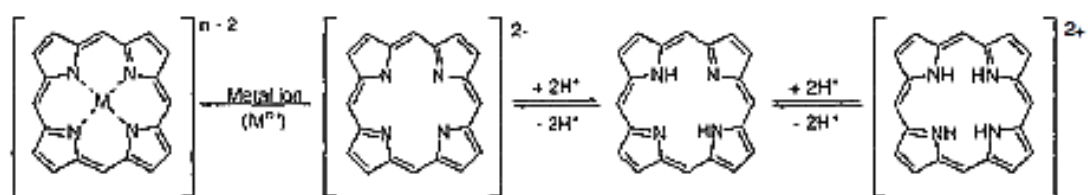
1.2 Εισαγωγή στις Πορφυρίνες

Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι ενώσεις μεταξύ μεταλλοϊόντων και πορφυρινικών υποκαταστατών και αποτελούν πιθανώς την πιο σπουδαία κατηγορία ενώσεων που περιέχουν μέταλλα σε βιολογικά συστήματα. Οι πορφυρινικοί υποκαταστάτες είναι μακροκυκλικά τετραπυρολλικά συστήματα με συζυγείς διπλούς δεσμούς και διάφορους περιφερειακούς υποκαταστάτες. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ικανότητα πρόσληψης – απόδοσης ηλεκτρονικού νέφους που παρουσιάζουν. Οι πορφυρίνες μπορούν να δεχτούν δυο ιόντα υδρογόνου και να σχηματίσουν διπρωτικά οξέα με φορτίο +2, ή να δώσουν δυο πρωτόνια και να γίνουν ανιόντα με φορτίο -2. Οι

πορφυρίνες με φορτίο -2 συναρμόζονται μέσω των 4 πυρρολικών αζώτων με μεταλλοϊόντα και σχηματίζουν μεταλλοπορφυρινικά σύμπλοκα.

Γενικά τα μεταλλοπορφυρινικά σύμπλοκα λαμβάνουν μέρος σε πολλές αντιδράσεις των ζωικών και φυτικών οργανισμών. Αρχικά έγιναν γνωστές αντιδράσεις μετάλλωσης πορφυρινικών δακτυλίων με Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Ni, Sn και Mg. Σήμερα η σύνθεση των μεταλλοπορφυρινών έχει εξελιχθεί τόσο, ώστε όλα σχεδόν τα μέταλλα και ορισμένα μεταλλοειδή έχουν εισαχθεί στον πορφυρινικό δακτύλιο. Η μελέτη των μεταλλοπορφυρινών έδειξε ότι οι χημικές και φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη φύση του πορφυρινικού δακτυλίου (ηλεκτρονιακά φαινόμενα και στερεοχημεία), που έμμεσα επηρεάζει το μεταλλικό κέντρο. Επίσης, οι χημικές και φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη στερεοχημεία της πορφυρίνης όπου είναι επίπεδη, λόγω sp^2 υβριδισμού, όμως ανάλογα το συναρμοσμένο μεταλλοϊόν κάπως διαφοροποιείται στο χώρο.

Επιπλέον η εισαγωγή ενός ή περισσότερων αζονικών ligands στη σφαίρα συναρμογής του κεντρικού μεταλλικού ιόντος, προσδίδει στο σύμπλοκο δραστικότητα που οφείλεται στη δυνατότητα αντίδρασης του δεσμού μετάλλου- ligand. Με βάση τα ηλεκτρονιακά φαινόμενα, η συζυγία των διπλών δεσμών, γίνονται μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονίων και έτσι προσδίδεται στην ένωση χρώμα. Εκτός από το συνθετικό ενδιαφέρον, τα παράγωγα των μεταλλοπορφυρινών λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων τους, αποτελούν μοντέλα για την προσέγγιση και κατανόηση των βιολογικών διεργασιών, αλλά βρίσκουν εφαρμογές και σε άλλους τομείς όπως η κατάλυση και η σύνθεση πορφυρινικών πολυμερών



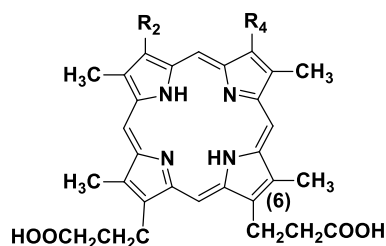
Σχήμα 1.2: Μεταλλοπορφυρίνη, όπου M όλα σχεδόν τα μέταλλα του περιοδικού πίνακα.

1.2.1 Πορφυρίνες στη φύση

Στις φυσικές μεταλλοπορφυρίνες και οι οκτώ θέσεις των πυρρολικών ατόμων άνθρακα είναι υποκατεστημένες. Η φύση αυτών των πλευρικών αλυσίδων είναι σημαντική, γιατί προκαλούν στις αιμοπρωτείνες επιπλέον σταθερότητα της

αλληλεπίδρασης μεταξύ πρωτεΐνης-αίμης. Σε μερικές αιμοπρωτεΐνες οι υποκαταστάτες της ομάδας της πορφυρίνης έχουν σχέση με τη δομή της πρωτεΐνης. Ένα σημαντικό παράδειγμα είναι το κυτόχρωμα c, όπου η αίμη και ομάδες της πρωτεΐνης συνδέονται μεταξύ τους με θειοαιθερικές ομάδες. Η παρουσία διαφορετικών υποκαταστατών δημιουργεί λεπτές διαφορές ανάμεσα στις ιδιότητες των φυσικών πορφυρινών. Φαίνεται όμως ότι, όταν απαιτούνται σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες, επιδρούν και άλλοι παράγοντες, όπως η φύση του πέμπτου και έκτου Ligand ή η επίδραση των ομάδων της πρωτεΐνης που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση από τον πορφυρινικό δακτύλιο. Έτσι η μυοσφαιρίνη, η αιμοσφαιρίνη, η υπεροξειδάση έχουν μεν τη δομή της πρωτοπορφυρίνης, οι φυσικές τους ιδιότητες όμως είναι πολύ διαφορετικές καθώς επίσης και τα δυναμικά οξειδοαναγωγής.

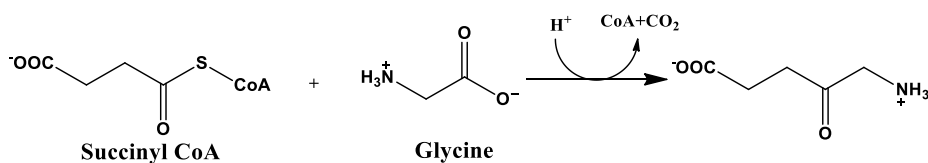
Το κυτόχρωμα c έχει τη δομή της πρωτοπορφυρίνης με επιπλέον το κυστεϊνικό μέρος της πρωτεΐνης κατά μήκος των βινυλο-διπλών δεσμών στις θέσεις 2 και 4. Η αιμοσφαιρίνη, η μυοσφαιρίνη, οι υπεροξειδάσες των φυτών και οι καταλάσες έχουν ως βασική ομάδα την πρωτοπορφυρίνη.



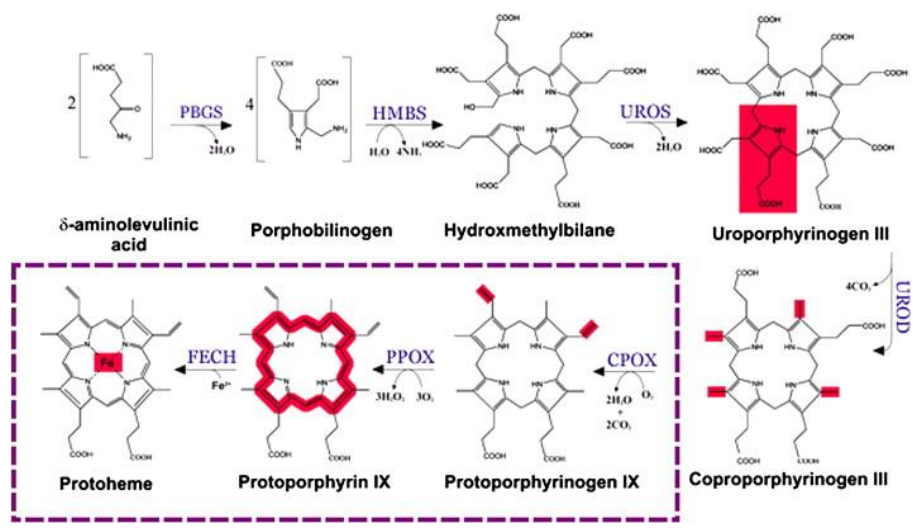
Πρωτοαίμη	R ₂ , R ₄ = -CH=CH ₂ = Πρωτοπορφυρίνη IX
Μεσοαίμη	R ₂ , R ₄ = -CH ₂ CH ₃
Δευτεροαίμη	R ₂ , R ₄ = -H
Πυροαίμη	R ₂ , R ₄ = C ₂ H ₅ και -H αντί CH ₂ CH ₂ COOH στο (6)
Αίμη α ₂	R ₂ = -CH=CH ₂ και R ₄ = -CHOH CH ₃
Αίμη C	R ₂ , R ₄ = -C(S-)-H CH ₃

Σχήμα 1.3: Οι κυριότερες αίμες και ο συντακτικός τους τύπος

Η σύνθεση της αίμης μέσα στον οργανισμό, είναι αρκετά πολύπλοκος μηχανισμός. Η βιοσύνθεση αυτή ξεκινάει από το Succinyl-CoA και τη γλυκίνη. Ουσιαστικά το πρώτο βήμα της βιοσύνθεσης των πορφυρινών είναι η συμπύκνωση της γλυκίνης με το ηλέκτρο-υλο-CoA προς σχηματισμό δ-αμινολεβουλινικού.



Η αντίδραση αυτή καταλύεται από την συνθάση του δ-αμινολεβουλινικού. Στη συνέχεια 2 μόρια δ-αμινολεβουλινικού συμπυκνώνονται για τον σχηματισμό πορφοχολινογόνου. Τέσσερα μόρια πορφοχολινογόνου συμπυκνώνονται με κατεύθυνση από την κεφαλή προς την ουρά για τον σχηματισμό ενός γραμμικού τετραπυρρόλιου. Το τετραπυρρόλιο στη συνέχεια κυκλοποιείται για τον σχηματισμό ουροπορφυρινογόνου III, το οποίο έχει μια ασύμμετρη διάταξη των πλευρικών αλυσίδων. Μετά τον σχηματισμό του πορφυρινικού δακτυλίου θα ακολουθήσει η είσοδος του μεταλλικού κατιόντος. Το κοπροπορφυρινογόνο III σχηματίζεται με αποκαρβοξυλίωση των πλευρικών αλυσίδων του οξικού. Στη συνέχεια, η δημιουργία διπλών δεσμών στον πορφυρινικό δακτύλιο και η μετατροπή των δυο από τις πλευρικές αλυσίδες προπιονικού σε βινυλικές ομάδες αποδίδουν πρωτοπορφυρίνη IX. Η χηλική συμπλοκοποίηση με σίδηρο αποδίδει τελικά την αίμη. Η σύνθεση φαίνεται και σχηματικά στο σχήμα 1.4. Το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης σύνθεσης της αίμης είναι η αρχική αντίδραση που αναφέρθηκε, δηλαδή η συμπύκνωση ηλεκτρυλο-CoA με την γλυκίνη για τον σχηματισμό δ-αμινολεβουλινικού. Αυτό το ένζυμο επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό της σύνθεση του πορφυρινικού δακτυλίου, και ως επί των πλείστων και την σύνθεση της αίμης.

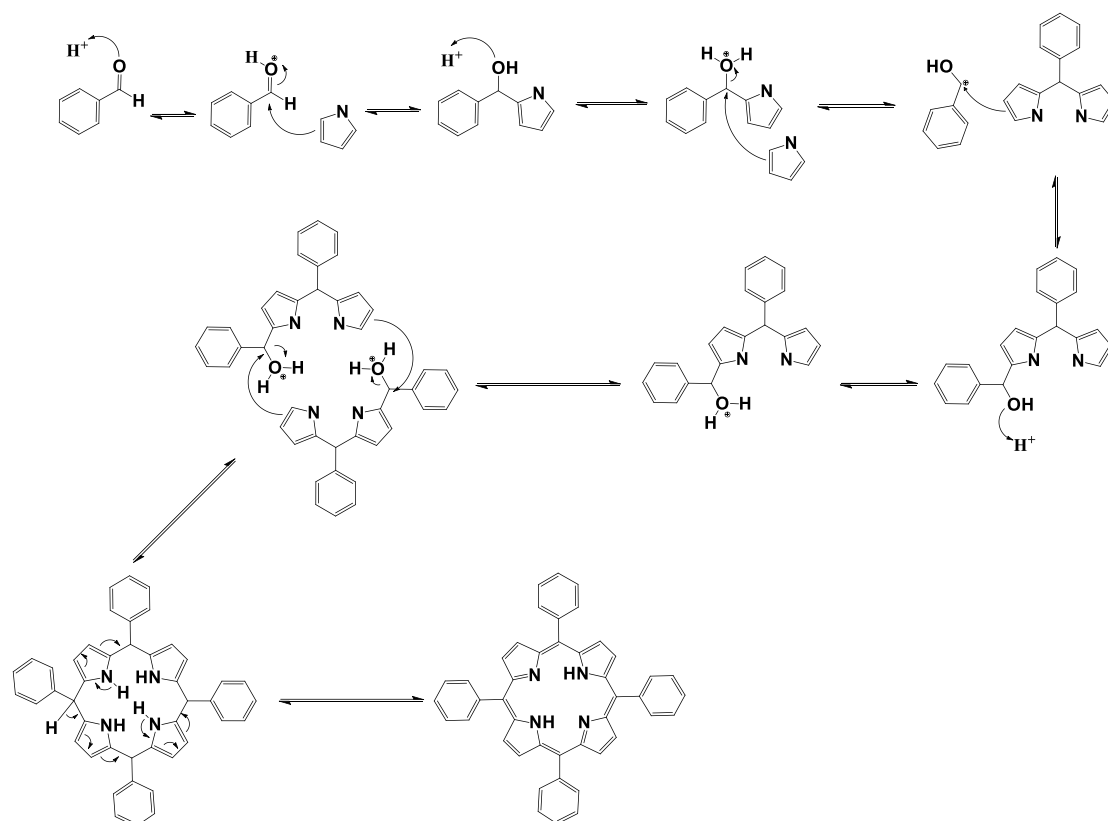


Σχήμα 1.4: Σχηματική απεικόνιση βιοσύνθεσης της αίμης.³

1.2.2 Σύνθεση Πορφυρινών

Τα τελευταία η σύνθεση πορφυρινών εξελίχτηκε δραματικά.²⁶ Σήμερα μπορούμε να συνθέσουμε οποιαδήποτε πορφυρίνη από γνωστές μεθοδολογίες. Ο μηχανισμός

σύνθεσης μιας Πορφυρίνης είναι αρκετά πολύπλοκος και αποτελείται από αρκετά βήματα. Το μηχανιστικό σχήμα δίδεται παρακάτω.



Σχήμα 1.5: Μηχανιστική απεικόνιση σύνθεσης Πορφυρίνης

Ιστορικά, η πρώτη σύνθεση μιας απλής πορφυρίνης διεξήχθη το 1936 από την Rothmund με συμπύκνωση πυρρολίου και φορμαλδεΐδης. Το 1967 οι Adler και Longo ήταν σε θέση να βελτιώσουν την απόδοση έως και 20%, ωστόσο με τον περιορισμό απλών τετραφαινυλοπορφυρινών, καθώς οι σκληρές συνθήκες αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν (σημείο βρασμού προπιονικού οξέος) δεν επέτρεψαν άλλες λειτουργικές αλδεΐδες [4]. Ο Lindsey και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν ένα διαφορετικό πρωτόκολλο και πέτυχαν την πρώτη σημαντική ανακάλυψη στη σύνθεση πορφυρίνης το 1987. Η σύνθεση έγινε με χρήση ήπιων συνθηκών αντίδρασης και θερμοκρασία δωματίου. Η καταλυόμενη με οξύ συμπύκνωση πυρρολίου και αλδεϊδών σε υψηλή αραιώση έδωσε ποικιλία *meso*-υποκατεστημένων πορφυρινών με αποδόσεις μέχρι 40%. Η εφαρμοζόμενη στρατηγική τους βασίζεται στον σχηματισμό πορφυρινογεννούς ενδιάμεσου, μέσω αρκετών σταδίων συμπύκνωσης που καταλύονται από TFA ή $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ και ακολουθείται από επακόλουθη οξείδωση με DDQ ή *p*-Chloranil.

1.2.3 Χαρακτηριστικές Ιδιότητες Πορφυρινών

Ιδιότητες Απορρόφησης

Για να λάβει χώρα μια διέγερση ηλεκτρονίων από μια βασική κατάσταση σε μία διεγερμένη απαιτείται ενέργεια η οποία αντιστοιχεί σε ακτινοβολία της εγγύς υπέρυθρης καθώς και της ορατής περιοχής του φάσματος. Οι ηλεκτρονιακές διεγέρσεις του κεντρικού ατόμου σε ένα σύμπλοκο ονομάζονται d-d διεγέρσεις και εξηγούνται με βάση τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.

Η ακτινοβολία $h\nu$ η οποία απορροφάται καταναλώνεται κατά την διάρκεια της διέγερσης του ηλεκτρονίου. Η ακτινοβολία αυτή έχει ενέργεια η οποία είναι ίση με την ενέργεια διαφοροποίησης των d τροχιακών. Με βάση τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου το χρώμα των ενώσεων συναρμογής θα είναι το αποτέλεσμα της διαφοροποίησης των d τροχιακών του κεντρικού ατόμου ή ιόντος. Στηριζόμενοι στην θεωρία αυτή, σύμπλοκα με ίδιους υποκαταστάστες θα πρέπει να παρουσιάζουν ηλεκτρονικά φάσματα, που να έχουν διαφορές μόνο ως προς τις ταινίες απορρόφησης η οποίες οφείλονται σε d-d διεγέρσεις του κεντρικού ατόμου ή ιόντος.

Γενικά οι τεχνικές οι οποίες βασίζονται στην αλληλεπίδραση ακτινοβολίας με την ύλη παρέχουν πληροφορίες τόσο για τον ποσοτικό όσο και για τον ποιοτικό προσδιορισμό ενώσεων συναρμογής. Η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) παρέχει πληροφορίες για την δομή των ενώσεων έπειτα από μελέτη των φασμάτων της βασικής αλλά και της διεγερμένης κατάστασης. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στις διεγέρσεις αυτές κυμαίνεται μεταξύ **200-800nm**. Στην φασματοσκοπία UV-Vis χρησιμοποιείται ο νόμος των Beer-Lambert σύμφωνα με τον οποίο η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα δείγμα είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του.²² Πιο συγκεκριμένα ισχύει:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \text{ όπου,}$$

A είναι η απορρόφηση,

b είναι το πάχος της κυψελίδας,

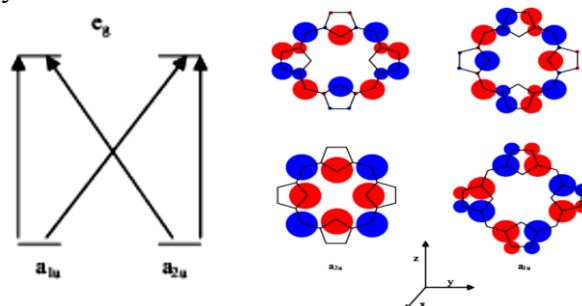
c είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο δείγμα και

ε είναι μοριακή απορροφητικότητα

Η τιμή του συντελεστή ε σχετίζεται με την συμμετρία του συμπλόκου. Μεγάλες τιμές του συντελεστή αυτού εκφράζουν τις σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Επιπλέον όταν αυξάνεται η τιμή του συντελεστή αυτού αυξάνεται η πιθανότητα μετάπτωσης που αντιστοιχεί σε μείωση της συμμετρίας. Σε ένα φάσμα UV-Vis το μέγιστο μήκος κύματος λ_{\max} απορρόφησης αντιστοιχεί σε

ενέργεια ίση με την ενέργεια διαφοροποίησης των d-τροχιακών ($10Dq$) για κάθε σύμπλοκο. Επιπλέον το διάγραμμα της απορρόφησης (A) ή της διαπερατότητας (T) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος λ βοηθά έτσι ώστε να διαπιστωθεί η παρουσία ή η απουσία χαρακτηριστικών ομάδων.

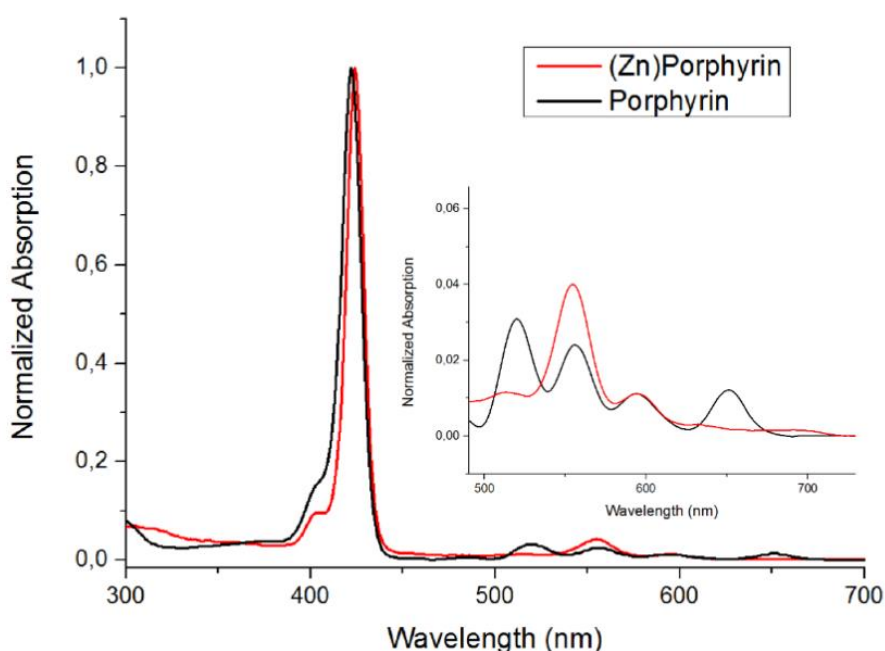
Οι πορφυρίνες εμφανίζουν έντονη απορρόφηση ακτινοβολίας μήκους κύματος που έγκειται στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην έντονη συζυγία 18π ηλεκτρονίων που εμφανίζουν. Τα ηλεκτρονικά φάσματα των πορφυρινών αποτελούνται από ένα αριθμό ταινιών οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε πορφυρίνη επειδή το φάσμα εξαρτάται από τη φύση των υποκαταστατών αλλά και από το μέταλλο των μορίων αυτών. Οι ταινίες απορρόφησης που εμφανίζουν τα πορφυρινικά παράγωγα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες. Στα φάσματα των πορφυρινών εμφανίζεται η ταινία Soret ή B και οι ταινίες Q. Η ταινία Soret ή B είναι μια ταινία με μεγάλη απορρόφηση και εμφανίζεται στην περιοχή **380-450nm**. Η ομάδα των Q ταινιών αποτελείται από 4 ταινίες μικρής απορρόφησης για την ελεύθερη πορφυρίνη, δηλαδή την πορφυρίνη η οποία δεν έχει συναρμοστεί με μέταλλο. Στο φάσμα των μεταλλοπορφυρινών εμφανίζονται μόνο δύο ταινίες Q διότι η συμμετρία των μεταλλοπορφυρινών είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συμμετρία της μη μεταλλωμένης πορφυρίνης. Οι ταινίες Q εμφανίζονται στην περιοχή **500-700nm**. Στην ομάδα των Q ταινιών η ταινία μικρότερης ενέργειας ονομάζεται α και προέρχεται από την ηλεκτρονική μετάβαση $Q(0,0)$ της χαμηλότερης ενεργειακά απλής (S) κατάστασης. Η υψηλότερης ενέργειας ταινία ονομάζεται β και προέρχεται από την ηλεκτρονική μετάβαση $Q(1,0)$. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ταινία B αναφέρεται σε ισχυρώς επιτρεπτή μετάβαση ενώ η ομάδα ταινιών Q σε λιγότερο επιτρεπτές μεταβάσεις. Η ύπαρξη υποκαταστατών οι οποίοι είναι ισχυροί σ και π δότες, αυξάνει την ένταση της ταινίας α .



Σχήμα 1.6: Αναπαράσταση μοντέλου 4-τροχιακών του Gouterman.

Πρέπει να σημειωθεί ότι στις μεταβάσεις που αντιστοιχούν στις ταινίες Q τα δίπολα αλληλοαναιρούνται και για τον λόγο αυτό οι απορροφήσεις είναι χαμηλές, αντίθετα στην μετάβαση που αντιστοιχεί στην ταινία B λαμβάνει χώρα γραμμικός συνδυασμός των δίπολων και έτσι πραγματοποιείται ισχυρή απορρόφηση. Εάν λάβει χώρα μετάλλωση της πορφυρίνης θα αυξηθεί η συμμετρία του μορίου από D_{2h} σε D_{4h} , διότι θα απομακρυνθούν τα δύο πρωτόνια. Στην περίπτωση αυτή οι ταινίες Q από 4 μειώνονται σε 2 λόγω του κανόνα Laporte σύμφωνα με τον οποίο καθώς αυξάνεται η συμμετρία μειώνονται οι επιτρεπτές μεταβάσεις ηλεκτρονίων. Επιπλέον θα υπήρχουν μετατοπίσεις των κορυφών αυτών αλλά και της κορυφής Soret λόγω της αλληλεπίδρασης του μετάλλου με τα τροχιακά συμμετρίας a_{1u} και a_{2u} .

Γενικά, τα μέταλλα αλληλεπιδρούν μέσω συζυγιακού ή επαγωγικού φαινομένου με τη συνεισφορά ενός τροχιακού στο συζυγιακό π σύστημα των πορφυρινών (αλληλεπίδραση κενών ή συμπληρωμένων d_{π} και p_{π} τροχιακών με τα κατάλληλης συμμετρίας a_{2u} και e_g τροχιακά). Πρέπει να σημειωθεί ότι στην μεταλλωμένη πορφυρίνη μπορούν να λάβουν χώρα μεταπτώσεις εκτός από $\pi \rightarrow \pi^*$, $d_M - d_M$ και $d_M \rightarrow \pi_{\Pi}^*$.

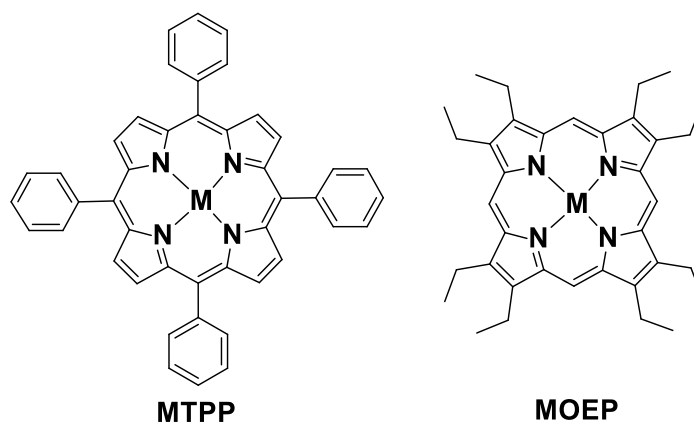


Σχήμα 1.7: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της ελεύθερης πορφυρίνης (μαύρη γραμμή) και της μεταλλωμένης με ψευδάργυρο (κόκκινη γραμμή).

Ηλεκτροχημικά δυναμικά

Τα ηλεκτροχημικά δυναμικά των μεταλλωμένων μακροκυκλικών συστημάτων εξαρτώνται από πληθώρα παραγόντων όπως η φύση του μακροκυκλικού δακτυλίου, το

κεντρικό μεταλλικό ιόν και τις ιδιότητες του διαλύματος. Οι πρώτες πορφυρίνες που μελετήθηκαν πλήρως ηλεκτροχημικά ήταν η τετραφαίνυλοπορφυρίνη (TPP) και η οκταέθυλοπορφυρίνη (OEP) (σχήμα 4.19).



Σχήμα 1.8: Οι πρώτες πορφυρίνες που μελετήθηκαν πλήρως ηλεκτροχημικά.

Σχεδόν όλα τα σύμπλοκα αυτού του είδους μπορούν να οξειδωθούν και να αναχθούν σταδιακά από δυο ηλεκτρόνια δίνοντας ρίζες π-κατιόντος και δικατιόντος, όπως και π-ανιόντος και διανιόντος αντίστοιχα (σχήμα 1.9). Ωστόσο οι πορφυρίνες που ανήκουν στην κατηγορία των OEP πορφυρινών ήταν ευκολότερο να οξειδωθούν και δυσκολότερο να αναχθούν συγκριτικά με τις αντίστοιχες TPP πορφυρίνες.

Οξείδωση

$\text{Por} \rightarrow \text{Por}^+$ π-κατιονική ρίζα

$\text{Por}^+ \rightarrow \text{Por}^{2+}$ δικατιόν

Αναγωγή

$\text{Por} \rightarrow \text{Por}^-$ π-ανιονική ρίζα

$\text{Por}^+ \rightarrow \text{Por}^{2-}$ διανιόν

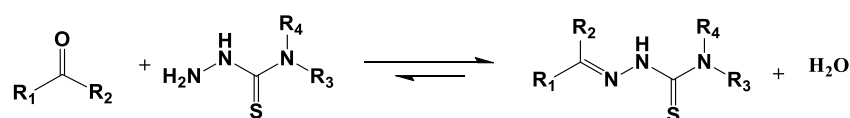
Σχήμα 1.9: Οι δυο οξειδώσεις και αναγωγές των πορφυρινών.

1.3 Σύμπλοκα θειοσεμικαρβαζονών

1.3.1 Εισαγωγή στις θειοσεμικαρβαζόνες

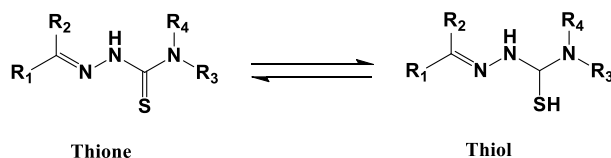
Η σύνθεση οργανικών ενώσεων που έχουν μεγάλο αριθμό ατόμων δότη ηλεκτρονίων, έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία τα τελευταία χρόνια,⁴⁻⁶ ιδίως από τη σχέση τους σε βιολογικά συστήματα και την ικανότητά τους να ανιχνεύουν και να απομακρύνουν τοξικά μέταλλα από τους ανθρώπους και το περιβάλλον. Μία σημαντική ομάδα τέτοιων μορίων είναι οι **βάσεις Schiff** οι οποίες περιέχουν μία ομάδα

μίνης. Αυτού του είδους ενώσεις σχηματίζονται από συμπύκνωση μεταξύ μίας αλδεΐδης ή κετόνης με μια πρωτοταγή ή δευτεροταγή αμίνη. Το όνομα τους αποδόθηκε από αυτόν που τις ανακάλυψε, τον Hugo Schiff. Μέσα σε αυτές τις ομάδες οι θειοσεμικαρβαζόνες, TSCs, είναι Ligands μεγάλου ενδιαφέροντος, λόγω της ευελιξίας τους ως συστήματα δότη, την ποικιλία των χημικών ειδών που σχηματίζουν,⁷ τον ευρύ και σημαντικό τύπο αντιδράσεων που μπορούν να οδηγήσουν και τις βιολογικές, δομικές και οπτικές τους ιδιότητες.⁸⁻¹² Οι TSCs λαμβάνονται με τη συμπύκνωση μεταξύ ενός θειοσεμικαρβαζιδίου και της ομάδας καρβονυλίου μιας αλδεΐδης ή κετόνης (Σχήμα 1.10).



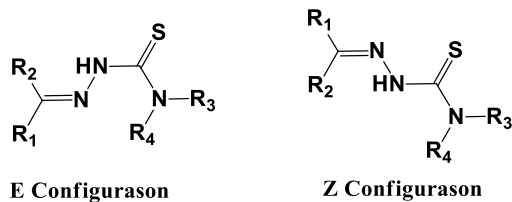
Σχήμα 1.10: Σύνθεση θειοσεμικαρβαζονών.

Σε διάλυμα οι Ligands που ονομάζονται θειοσεμικαρβαζόνες (TSCs) βρίσκονται σε ταυτομερική ισορροπία θειόλη-θειόνη η οποία εξαρτάται από το pH, αλλά στην στερεή κατάσταση η θειόνη είναι η πιο σταθερή μορφή (Σχήμα 1.11).^{13,14} Υπάρχει πάντα κάποια μετατόπιση φορτίου μέσω του σκελετού του Ligand,¹⁵ η οποία ευνοείται από τη συναρμογή των αρωματικών υποκαταστατών (R₁, R₂) με τον άνθρακα μίνης.



Σχήμα 1.11: Ταυτομερική ισορροπία μεταξύ θειόνης και θειόλης.^{12,13}

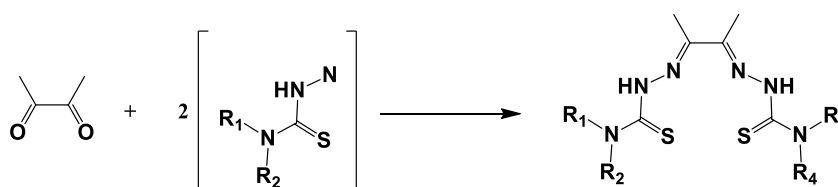
Στη στερεά κατάσταση το τμήμα του Ligand (CN-NH-CS-N) είναι σχεδόν επίπεδης διευθέτησης και συνήθως το άτομο θείου είναι trans ως προς το αζωμεθινικό (διαμόρφωση E, σχήμα 1.3) και συνήθως σχηματίζουν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου. Αντίθετα, τα TSCs με πλήρως υποκατεστημένη ομάδα αμίνης κρυσταλλώνονται με το άτομο θείου cis στο άζωτο της αζωμεθίνης (διαμόρφωση Z, σχήμα 1.12). Η αντικατάσταση του υδραζινικού υδρογόνου δεν φαίνεται να αποφεύγει τη διαμόρφωση E, ωστόσο, οι TSCs με υποκατάσταση του θείου υιοθετούν τη μορφή Z.



Σχήμα 1.12: Διαμορφώσεις E και Z των θειοσεμικαρβαζονών.

1.3.2 Ενώσεις Δις-θειοσεμικαρβαζονών

Οι διπλές βάσεις Schiff λαμβάνονται από τη συμπύκνωση μεταξύ ενός δικαρβονυλίου ως πρόδρομη ένωση και δύο αμίνες. Μία σημαντική ομάδα αυτών των μορίων είναι οι bis (thiosemicarbazones). Τέτοιου είδους ενώσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 1.13.



Σχήμα 1.13: Σύνθεση Δις-θειοσεμικαρβαζονών.

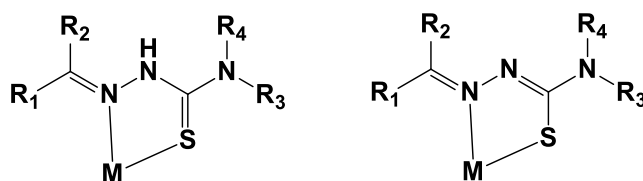
Ανάλογα με τα αρχικά μόρια, η αντίδραση είναι περισσότερο ή λιγότερο παρεμποδισμένη λόγω των διαδικασιών κυκλοποίησης που περιγράφηκαν προηγουμένως.¹⁶⁻¹⁸ Πολλές από τις ιδιότητες της κατηγορίας των ενώσεων αυτών, εξαρτώνται από τη φύση των υποκαταστατών R₁, R₂, R₃ και R₄.

Ο σχεδιασμός και η σύνθεση των ασύμμετρων Ligands διπλής βάσης Schiff που περιέχουν το τμήμα TSC ξεκίνησε την τελευταία δεκαετία, αλλά μόνο ένας μικρός αριθμός ερευνητικών ομάδων στον κόσμο έχουν αναπτύξει αποτελεσματικές στρατηγικές σύνθεσης. Συχνά, υπάρχουν αρκετά και μεγάλα προβλήματα στη σύνθεση τέτοιων ασύμμετρων ενώσεων και αυτός είναι ένας λόγος που δεν είναι τόσο ανεπτυγμένος αυτός ο τομέας.

1.3.3 Ενώσεις συναρμογής με θειοσεμικαρβαζόνες

Οι ενώσεις TSCs μπορούν να δράσουν ως ουδέτεροι Ligands που συναρμόζονται με μέταλλα είτε με τη μορφή θειόνης είτε ως ανιονικοί Ligands που συναρμόζονται στη θειολική μορφή. Αν και το πρωτόνιο τυπικά έχει απομακρυνθεί από την υδραζινική ομάδα (NH), το ανιόν αντιπροσωπεύει συνήθως την μορφή θειόλης σε διαμόρφωση Z (σχήμα 1.14). Ορισμένα σύμπλοκα Co (III) και Cu (II) μπορούν να παρουσιάσουν ένα μίγμα και των δύο ταυτομερών μορφών^{15,19-21} που μπορεί να εξηγηθεί με μια

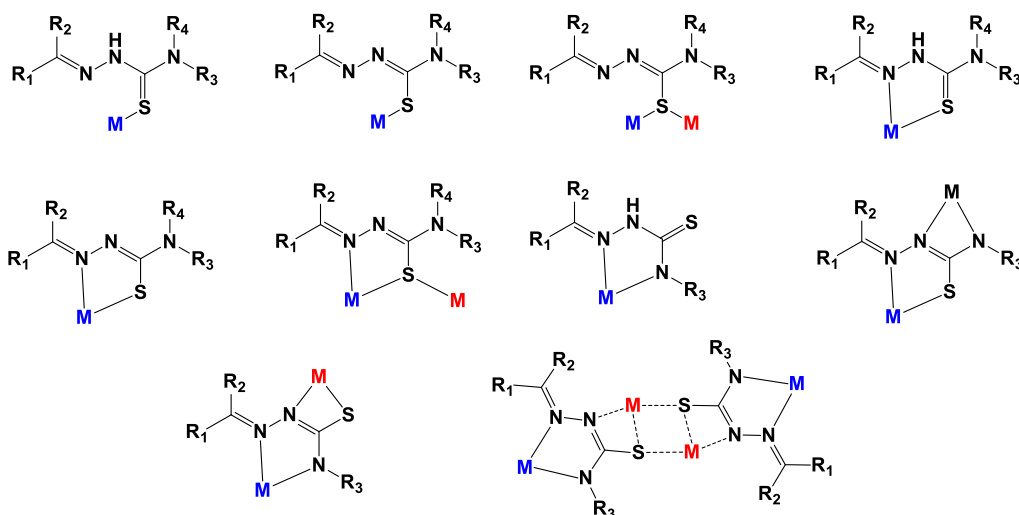
διαδικασία οξειδωσης των μεταλλικών ιόντων από δισθενούς (II) η μονοσθενούς (I) οξειδωτικής κατάστασης, αντίστοιχα.



Σχήμα 1.14: Ταυτομερή σύμπλοκα θειοσεμικαρβαζονών.

Κατά την αντίδρασή των TSCs με ιόντα μετάλλων, δείχνουν μια εξαιρετική ευελιξία: από μονοδοντική (S ή N) συναρμογή, να συναρμολύονται χηλικά (NS), υπάρχει περίπτωση συναρμογής γέφυρας (SS) αλλά και συνδυασμός κάποιων από τα παραπάνω, δίνοντας πληθώρα ενώσεων με ένα ή και παραπάνω από ένα μέταλλα.^{7,22}

Μια περίληψη αυτών των δυνατοτήτων συναρμογής παρουσιάζεται στο σχήμα 1.15.



Σχήμα 1.15: Τρόποι σύνδεσης μετάλλων σε Ligands θειοσεμικαρβαζονών.

Ο πιο κοινός τρόπος συναρμογής του μεταλλικού κέντρου με αυτού του είδους Ligand είναι μέσω του θείου και του αζώτου C=N αυτού του είδους.²³ Εάν το άτομο θείου είναι υποκατεστημένο, μια εναλλακτική συμπεριφορά συναρμογής μπορεί να γίνει μέσω του N-N²⁴ ή του θειοαμιδικού αζώτου N-C-S.^{25,26} Επιπλέον, η παρουσία ομάδων που έχουν δυνατότητα να δώσουν ηλεκτρόνια, στα R₁, R₂, R₃ και R₄ αυξάνει τη δυσκαμψία των Ligand, αφού συνεισφέρουν σε συζυγιακά φαινόμενα.²⁷⁻³²

Το μίγμα σκληρών βάσεων (άτομα αζώτου) και μαλακών βάσεων (άτομα θείου) παρέχει ένα υβριδικό σύστημα το οποίο είναι ικανό να σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με ένα ευρύ φάσμα μεταλλικών ιόντων. Η παρουσία ενός ασταθούς (**labile**) ατόμου

υδρογόνου επιτρέπει τον σχηματισμό ανιονικών ή ουδέτερων ενώσεων, γεγονός που συμβάλλει στην υψηλή ευελιξία τους. Με την ίδια προσέγγιση προκύπτουν τα μεταλλικά σύμπλοκα με bis(thiosemicarbazones).

1.4 Εισαγωγή στα νανοσωματίδια TiO_2

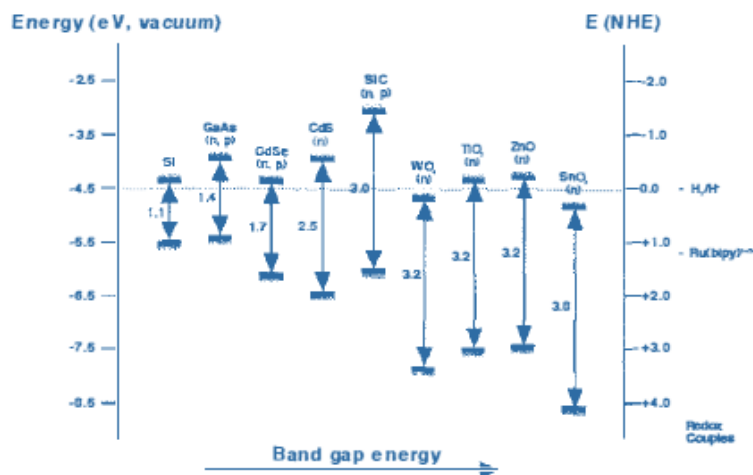
1.4.1 Εισαγωγή στις μεταλλικές επιφάνειες

Τα μοριακά συστήματα μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με επιφάνειες με διάφορους τρόπους. Η σύνδεση μορίων πάνω σε κάποια επιφάνεια πραγματοποιείται είτε με χημειορόφηση είτε με φυσιορόφηση. Ο τρόπος σύνδεσης επηρεάζεται ανάλογα με τις μικρές διαφορές που υπάρχουν σε κάθε επιφάνεια ή ακόμα και ανάλογα το μόριο. Παρολ' αυτά, τα ίδια τα μόρια που προσδένονται πάνω σε επιφάνειες προσδίδουν αλλαγές στη φύση τους με αποτέλεσμα τις αλλαγές στις ιδιότητες των επιφανειών αυτών. Εν ολίγης, οι φυσικές και οι χημικές ενδο/εξω-μοριακές ιδιότητες των προσδεμένων μοριακών συστημάτων πάνω σε επιφάνειες ή υποκατεστημένες επιφάνειες μπορεί να προσδώσουν νέες χημικές διεργασίες.

Πίνακας 1.2: Πίνακας με τις πιο γνωστές επιφάνειες μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών³³

Μονωτές	Ημιαγωγοί(SCs)	Μέταλλα
SiO_2	$\text{SnO}_2, \text{TiO}_2$	Au
Al_2O_3	Ge/GeO	Pt
	Si, InP	Ag
	CdSe, CdS	Cu
	GaAs	

Οι μοριακές επιφάνειες κατατάσσονται ως μονωτές, ημιαγωγοί και μέταλλα(αγωγοί) όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2³³. Όσον αφορά τις επιφάνειες νανοσωματιδίων τέτοιου τύπου όπως το TiO_2 με φωτοχημική ή οξειδοαναγωγική δράση, το bandgap τους είναι της τάξεως από 3.0 eV και πάνω, όπως φαίνεται στην σχήμα 1.16.³⁴ Σχετικά με την δράση του TiO_2 εκδηλώνουν διάφορες προοπτικές σε εφαρμογές φωτοηλεκτροχημικών ευαίσθητοποιούμενων χρωστικών (PECs, DSSCs η Grätzel Cell).³⁵ Επίσης, μεγάλο ενδιαφέρον για αυτού του είδους σωματίδια υπάρχει στον τομέα του ηλεκτρο-φωτο-χρωμισμού και στην οπτοηλεκτρονική. Σημαντική ανάπτυξη πέρα από τα Solar Cells , έχει δείξει στον τομέα της παραγωγής καυσίμου όπως το H_2 σε συνδυασμό με οργανικές ή ανόργανες χρωστικές αλλά και με διάφορους καταλύτες.³⁶⁻³⁸

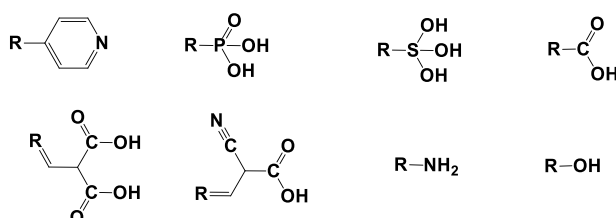


Σχήμα 1.16: Ενεργειακό διάγραμμα του TiO_2 και άλλων SCs σε pH 1, όπως διαμορφώθηκε από την ομάδα του Grätzel³⁴

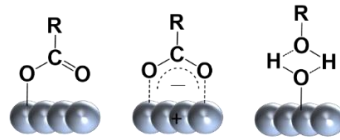
Σημαντικό να επισημανθεί είναι ότι η ικανότητα οργάνωσης, κατανομής, κινητικότητας μορίων πάνω στην επιφάνεια ημιαγωγών ελεγχόμενα, προσδίδουν φωτοφυσικές αλλά και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Οι πορφυρίνες ως χρωμοφόρα έχουν αρκετό ενδιαφέρον, αφού συνθετικά μπορούν να πραγματοποιηθούν αρκετές μετατροπές για την αύξηση της απόδοσης. Αυτό πραγματοποιείται είτε με βελτίωση στην πρόσδεση τους πάνω στις επιφάνειες, είτε βελτιώνοντας την επικοινωνία μεταξύ χρωμοφόρου-ημιαγωγού.

1.4.2 Χρωμοφόρα πάνω σε επιφάνεια

Η πρόσδεση ενός χρωμοφόρου πάνω σε μια επιφάνεια πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους. Ο πρώτος τρόπος πρόσδεσης είναι ομοιοπολικά, άλλος ένας τρόπος είναι με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δεσμοί υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις van der Waals. Στην εικόνα του σχήματος 1.17, παρατηρούνται διάφορα anchoring groups (ομάδες πρόσδεσης) και στο σχήμα 1.18 παραδείγματα τρόπων σύνδεσης αυτών πάνω σε επιφάνεια νανοσωματιδίων TiO_2 .

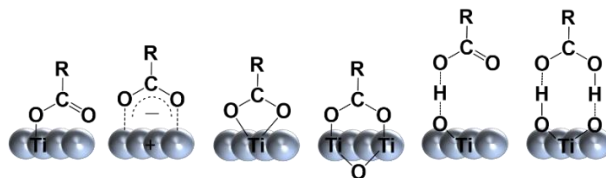


Σχήμα 1.17: Παραδείγματα ομάδων ικανών να προσδένονται πάνω σε επιφάνεια TiO_2 .



Σχήμα 1.18: Παρουσίαση τρόπων σύνδεσης ομάδων πάνω σε επιφάνεια TiO_2 .

Η πρόσδεση χρωμοφόρων πάνω σε επιφάνεια TiO_2 είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την μέγιστη επικοινωνία αυτών των δύο. Παραδείγματα τέτοιων ομάδων βρίσκονται στην εικόνα του σχήματος 1.17. Αδιαμφισβήτητα, η πυρίδιλο ομάδα είναι ευρέως διαδεδομένη ομάδα, το καρβοξυλικό οξύ, το φωσφορικό οξύ, το σουλφονικό οξύ. Επίσης, τα καλύτερα αποτελέσματα έχουν δοθεί και με συνδυασμό ομάδων, όπως το κυανοξικό οξύ και το διακρβοξυλικό οξύ. Η πιο χρησιμοποιούμενη ομάδα για πρόσδεση χρωμοφόρου πάνω σε ημιαγωγό είναι το καρβοξυλικό οξύ, οπότε στο σχήμα 1.19 παρουσιάζονται διάφοροι τρόποι πρόσδεσης αυτής πάνω στην επιφάνεια.



Σχήμα 1.19: Πιθανοί τρόποι πρόσδεσης καρβοξυλικής ομάδας πάνω σε επιφάνεια νανοσωματιδίων TiO_2 .

1.5 Φωτοσύνθεση

Φωτοσύνθεση είναι η φυσικοχημική διαδικασία μέσω της οποίας τα φυτά και τα φωτοσυνθετικά βακτήρια χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να συνθέσουν οργανικές ενώσεις. Στα φυτά και σε ορισμένα είδη βακτηρίων, η φωτοσυνθετική διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση οξυγόνου και τη δέσμευση από την ατμόσφαιρα CO_2 , το οποίο χρησιμοποιείται για τη σύνθεση υδατανθράκων (οξυγονική φωτοσύνθεση). Άλλα είδη βακτηρίων χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να συνθέσουν οργανικές ενώσεις, αλλά δεν παράγουν οξυγόνο (ανοξυγονική φωτοσύνθεση).^{39,40}

Η οξυγονική φωτοσύνθεση στα φυτά μπορεί να χωρισθεί σε δύο στάδια:

Τις “φωτεινές αντιδράσεις”, οι οποίες περιλαμβάνουν την απορρόφηση του φωτός, τη μεταφορά της ενέργειας στα φωτοσυνθετικά κέντρα αντίδρασης και τις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή NADPH, ATP και O_2 . Και τις “σκοτεινές αντιδράσεις” οι οποίες περιλαμβάνουν την αναγωγή

του CO₂ και τη σύνθεση υδατανθράκων, χρησιμοποιώντας το NADPH και το ATP τα οποία παράγονται κατά τις φωτεινές αντιδράσεις.⁴⁰

1.5.1 Φωτοσύνθεση στη φύση

Πριν περίπου 3 εκατομμύρια χρόνια κάποια βακτήρια, που ζούσαν μέχρι τότε ετερότροφα και σε αναερόβιες συνθήκες (η ατμόσφαιρα δεν περιείχε οξυγόνο), κατάφεραν να δεσμεύσουν και να εκμεταλευτούν την ηλιακή ενέργεια. Οι πρώτοι αυτοί φωτοσυνθετικοί οργανισμοί χρησιμοποίησαν, ως πρωτογενή ηλεκτρονιοδότη στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, το υδρόθειο

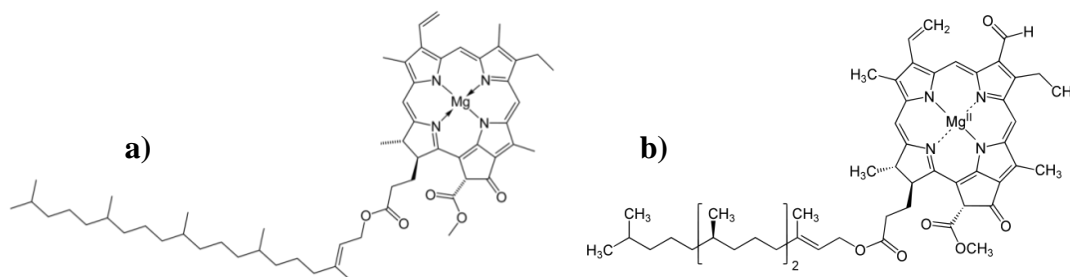


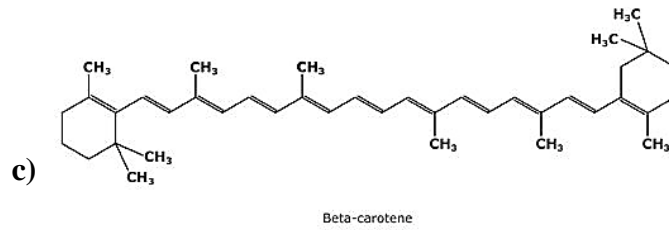
Πολύ αργότερα, εμφανίστηκαν φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, που χρησιμοποιούν τα μόρια του νερού ως πρωτογενείς ηλεκτρονιοδότες κατά τις “φωτεινές αντιδράσεις”, απελευθερώνοντας κατά την φωτοσυνθετική διαδικασία οξυγόνο ως παραπροϊόν



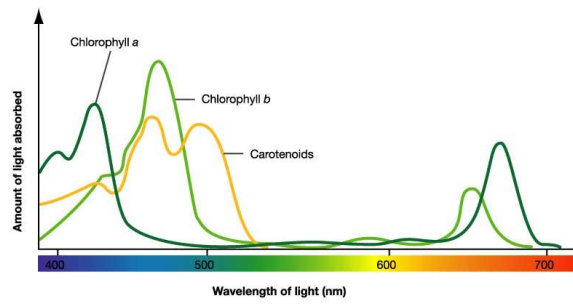
Έτσι, η ατμόσφαιρα εμπλουτίστηκε σε οξυγόνο, γεγονός, που συντέλεσε στη δημιουργία του στρατοσφαιρικού μανδύα όζοντος (O₃).⁴¹

Οι δυο κύριες κατηγορίες φωτοσυνθετικών χρωστικών που εδρεύουν στη φύση, που συναντώνται στα φυτά είναι οι χλωροφύλλες και τα καροτενοειδή. Οι χλωροφύλλες (**χλωροφύλλη a** και **b**) είναι οι χρωστικές, ή και σε κάποια βακτήρια (βακτηριοχλωροφύλλες), όπως φαίνονται στο σχήμα 1.20. Τα μόρια αυτά δίνουν στα φυτά το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα. Η χλωροφύλλη a είναι πράσινη ενώ η χλωροφύλλη b είναι κιτρινο-πράσινη. Τα μέγιστα απορρόφησης της χλωροφύλλης a και της χλωροφύλλης b σε ακετόνη είναι 663/430nm και 645/455nm, αντίστοιχα. Τα καροτενοειδή είναι κίτρινες και πορτοκαλί χρωστικές οι οποίες βρίσκονται σε όλα τα φωτοσυνθετικά κύτταρα. Τα καροτενοειδή περιέχουν συζυγιακά συστήματα διπλών δεσμών. Συνήθως, είναι είτε υδρογονάνθρακες (**καροτένια**) είτε οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες (**ξανθοφύλλες**), οι οποίοι περιέχουν αλυσίδες 40 ατόμων άνθρακα. Τα συζυγιακά αυτά μόρια παρουσιάζονται στο σχήμα 1.21.⁴²



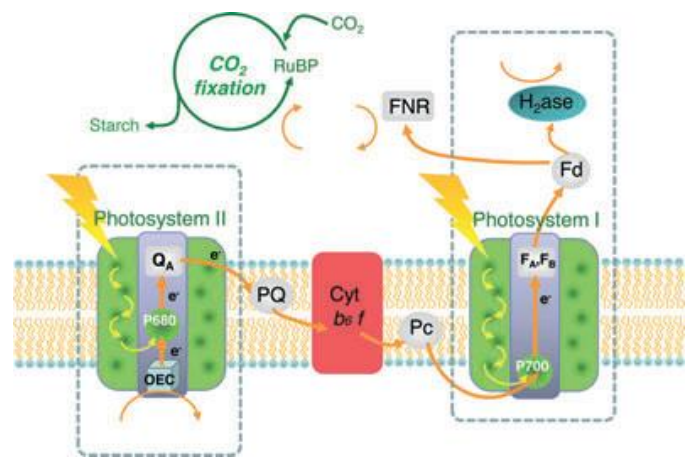


Σχήμα 1.20: α) Δομή της χλωροφύλλης α, β) Δομή της χλωροφύλλης β, γ) Δομή του β-καροτένιου.



Σχήμα 1.21: Φάσμα απορρόφησης στο ορατό των χλωροφυλλών α και β. Η σκούρα πράσινη καμπύλη αναφέρεται στην ταινία απορρόφησης της χλωροφύλλης α, η ανοιχτόχρωμη πράσινη στην ταινία απορρόφησης της χλωροφύλλης β και η πορτοκαλί των καροτενοειδών.⁴²

Φωτοσύστημα I και II



Σχήμα 1.22: Δομική περιγραφή του φωτοσυνθετικού μηχανισμού. Η φωτοσυνθετική μονάδα αποτελείται από τρία κύρια σύμπλοκα χρωστικών/πρωτεϊνών [Φωτοσύστημα II και το σύμπλοκο συλλογής φωτός (PS II / LHC II), το σύμπλοκο του κυτοχρώματος b6/f (Cytb6/f) και το φωτοσύστημα I με το αντίστοιχο το σύμπλοκο συλλογής φωτός (PS I / LHC I)] και από το σύμπλοκο της ATPάσης]. Τα βέλη υποδηλώνουν την μη κυκλική και κυκλική ροή ηλεκτρονίων και πρωτονίων κατά την φωτοσυνθετική διαδικασία.⁴³

Κατά τη διάρκεια της φωτοσυνθετικής μεταφοράς των ηλεκτρονίων μεταφέρονται H^+ από το στρώμα στο μικροχώρο και ως εκ τούτου δημιουργείται μια διαβάθμιση πρωτονίων μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης των θυλακοειδών (στρώματος και μικροχώρου). Η δύναμη κίνησης πρωτονίων (pmf), που δημιουργείται από τη διαβάθμιση των πρωτονίων ορίζεται από τον παράγοντα του δυναμικού της μεμβράνης ($\Delta\psi$) και τη διαβάθμιση της συγκέντρωσης των H^+ (ΔpH). Η σύνθεση του ATP από ADP, P_i και πρωτόνια καταλύεται από ένα πρωτεϊνικό σύμπλοκο, που είναι γνωστό ως ATP-συνθάση ή ATP-άση. Όταν η παραγωγή ATP γίνεται από τη διαβάθμιση πρωτονίων που προκύπτει από τη μη-κυκλική ροή ηλεκτρονίων τότε μιλάμε για μη-κυκλική φωτοφωσφορυλίωση, ενώ αντίστοιχα όταν προκύπτει από την κυκλική ροή ηλεκτρονίων τότε μιλάμε για κυκλική φωτοφωσφορυλίωση.

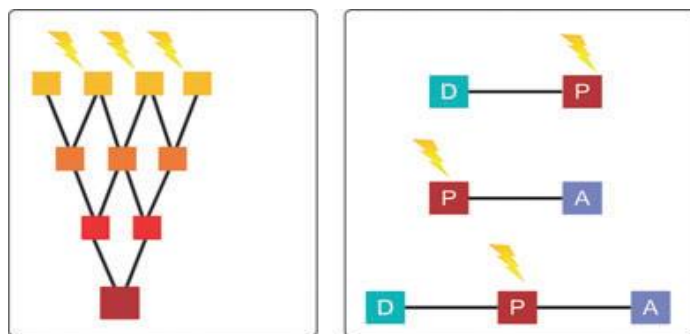
Στα πράσινα φυτά, η φωτοσύνθεση εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο μεμβρανοσύνδετων και φωτοευαίσθητων συμπλεγμάτων του φωτοσυστήματος I (*photosystem I, PSI*) και του φωτοσυστήματος II (*photosystem II, PSII*) όπως φαίνεται στο σχήμα 1.22. Υπάρχουν ομοιότητες στη φωτοσύνθεση μεταξύ των πράσινων φυτών και των φωτοσυνθετικών βακτηρίων. Τα δύο αυτά, χρειάζονται φώς για ενεργοποιήσουν ένα κέντρο αντίδρασης που αποτελείται από ειδικά ζεύγη, το P680 για το φωτοσύστημα I και το P700 για το φωτοσύστημα II, τα οποία μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια τους χρησιμοποιώντας αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Όμως, στα φυτά η ροή των ηλεκτρονίων δεν είναι κυκλική αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις προχωρεί από το φωτοσύστημα II προς το φωτοσύστημα I.

Το φωτοσύστημα I, το οποίο αποκρίνεται σε φως μήκους κύματος μικρότερου των 700 nm, χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας προερχόμενα από το φως για να δημιουργήσει βιοσυνθετική αναγωγική ισχύ υπό τη μορφή NADPH, ενός πολυσχιδούς αντιδραστηρίου για την ώθηση βιοσυνθετικών διεργασιών. Τα ηλεκτρόνια για την παραγωγή ενός μορίου NADPH προέρχονται από δύο μόρια ύδατος μέσω φωτοσυστήματος II, που αποκρίνεται σε μήκη κύματος μικρότερα των 680 nm. Ως παράπλευρο προϊόν των δράσεων του φωτοσυστήματος II προκύπτει ένα μόριο οξυγόνου. Τα ηλεκτρόνια ρέουν πρώτα δια μέσου του φωτοσυστήματος II προς το φωτοσύστημα I, μέσω του κυτοχρώματος b_6f όπως φαίνεται στην σχήμα 1.22.

1.5.2 Τεχνητή φωτοσύνθεση

Η εφαρμογές που προκύπτουν από τη φυσική φωτοσύνθεση είναι εξαιρετικά ελκυστικές για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου αλλά και φωτοβολταϊκών κελιών. Η κατανόηση αυτής της βιολογικής διαδικασίας και η εκμετάλλευση αυτής της γνώσης για το σχεδιασμό πρωτότυπων συνθετικών μοριακών συστημάτων (μοντέλα) που επιτυγχάνουν τη μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε χημική, αποτελεί τη βάση ενός μεγάλου πεδίου έρευνας που ονομάζεται «**τεχνητή φωτοσύνθεση**».⁴⁴⁻⁴⁶ Στις μέρες μας, έχουν αναπτυχθεί μοριακοί συλλέκτες φωτός οι οποίοι μιμούνται το λεγόμενο **antenna effect**. Η κύρια διεργασία του φαινομένου αυτού, είναι η συλλογή ενέργειας με τη μορφή φωτονίων και η κατευθυνόμενη μεταφορά σε έναν τελικό αποδέκτη που επιτυγχάνει το **διαχωρισμό του φορτίου (charge separation) (σχήμα 1.23 α)**.

Μοντέλα δυάδων και τριάδων με βάση τη σύζευξη ενός φωτοευαίσθητοποιητή με έναν δότη ηλεκτρονίων, ή με ένα δέκτη ηλεκτρονίων ή και οι δύο ενώσεις να έχουν σχεδιαστεί για να αναπαράγουν διαχωρισμό χωρικού φορτίου που προκαλείται από το φως (light induce spatial charge separation). (σχήμα 1.23 β)). Αυτά τα δύο πρώτα θέματα ήταν εδώ και πολλά χρόνια ο πυρήνας της τεχνητής φωτοσύνθεσης.⁴⁷⁻⁵⁷ Έχουν δημοσιευτεί σημαντικές στρατηγικές για να φτάσουν τα μόρια σε κατάσταση διαχωρισμένου φορτίου μακράς διάρκειας, κάτι που είναι σημαντικό και απαιτούμενο ενόψει εφαρμογών π.χ. στην κατάλυση. Επίσης, αυτές οι μελέτες ήταν εξαιρετική πηγή έμπνευσης στον τομέα των οργανικών φωτοβολταϊκών (Organic Cells) και στα φωτοβολταϊκά φωτοευαίσθητοποιούμενης χρωστικής (DSSC).⁵⁸ Τέτοιες συσκευές είναι η βασική πηγή έμπνευσης κατασκευής δυάδων μοντέλων (Σχήμα 1.23 β)).



Σχήμα 1.23: Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών προσεγγίσεων τεχνητής φωτοσύνθεσης: (α) συστοιχία συλλογής φωτός, που μιμείται τη συλλογή και μεταφορά ενέργειας σε ένα δραστικό κέντρο. (β) μοντέλα που μιμούνται την κατάσταση διαχωρισμού φορτίου.⁴³

1.6 Εισαγωγή στα ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητοποιούμενης χρωστικής (DSSCs)

Σε περιόδους έλλειψης ορυκτών καυσίμων, την αύξηση των τιμών του αργού πετρελαίου, καθώς και την απόρριψη των συμβατικών πηγών ενέργειας (π.χ. κάρβουνο ή πυρηνικά εργοστάσια), βιώσιμες μορφές ενέργειας γίνονται όλο και περισσότερο το επίκεντρο της προσοχής. Η υδροηλεκτρική ενέργεια, αιολική ενέργεια, γεωθερμική ενέργεια, ή επεξεργασία της βιομάζας είναι μόνο μερικά από αυτά βιώσιμων πόρων. Μια άλλη σημαντική πηγή για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι η ηλιακή ενέργεια. Τα φωτοβολταϊκά και ηλιακοί συλλέκτες χρησιμοποιούνται ευρέως. Φωτοευαίσθητα ηλιακά κελιά (DSSCs), είναι το επίκεντρο αρκετών μελετών.⁵⁹⁻⁶¹

Τα Dye Sensitized Solar Cells(DSSC) ,μερικές φορές προφέρονται και ως Dye Sensitized Cells(DSC), είναι η τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών κελιών(solar cells) ,τα οποία μετατρέπουν οποιαδήποτε ηλιακή δέσμη φωτός στην περιοχή του ορατού σε ηλεκτρική ενέργεια.⁶⁰ Αυτή η νέα κατηγορία του προηγμένου ηλιακού κελιού, μπορεί να παρομοιαστεί με τεχνητή φωτοσύνθεση, λόγω του τρόπου με τον οποίο μιμείται την φυσική απορρόφηση της ενέργειας του φωτός.

Τα Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) εφευρέθηκαν το 1991 από τον καθηγητή Michael Graetzel και ο Δρ Brian O'Regan στην Ομοσπονδιακή Πολυτεχνική Σχολή της Λωζάννης (EPFL) της Ελβετίας και συχνά αναφέρεται ως το κελί Grätzel, καλούμενο GCell.⁶² Τα DSSC είναι μια νέα τεχνολογία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών φωτισμού, εσωτερικού και εξωτερικού χώρου. Μετατρέπει τεχνητό και φυσικό φως σε ενέργεια, για να τροφοδοτήσει μεγάλο εύρος ηλεκτρονικών συσκευών. Τα DSSC είναι οι μόνες ηλιακές κυψέλες που μπορούν να συνδυάσουν τόσο την *ευελιξία* όσο και τη *διαφάνεια*.⁶³



Σχήμα 1.24: Απεικόνιση των DSSC για τη διασαφήνιση της ελαστικότητας και της διαφάνειας των συγκεκριμένων ηλιακών κυψελίδων.⁶³

Η αποτελεσματικότητά του είναι συγκρίσιμη με αυτή του άμορφου πυριτίου ηλιακά κελιά (amorphous silicon solar cell), αλλά με πολύ χαμηλότερο κόστος. Η αναθεώρηση

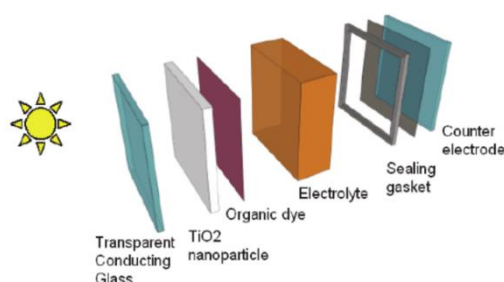
αυτή δεν καλύπτει μόνο τις βασικές αρχές των DSSC, αλλά και τη σχετική έρευνα αιχμής και την ανάπτυξη της για βιομηχανικές εφαρμογές. Τα πιο πρόσφατα θέματα έρευνας για DSSC, για παράδειγμα, οι εφαρμογές τους σε ηλεκτρόδια νανοσωματιδίων TiO_2 , ZnO , μέσα σε ιοντικό υγρό τους ηλεκτρολύτες δηλαδή, carbon nanotubes, σε φύλλα γραφενίου και στερεάς κατάστασης DSSC όλα έχουν ευρέως συζητηθεί.

Η κατασκευή των φωτοβολταϊκών DSSC είναι σχετικά απλή με χαμηλό κόστος και τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Η απόδοση όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως είναι συγκρίσιμη με αυτή των παλαιότερων φωτοβολταϊκών, της τάξης του 10-14% περίπου.⁶²

Ως εκ τούτου, πέρα από τα αρκετά πλεονεκτήματα που έχουν αναφερθεί, τα συστήματα DSSCs έχουν αρκετά μειονεκτήματα με τρανταχτό παράδειγμα την ευαισθησία του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σε υψηλές τιμές της θερμοκρασίας.

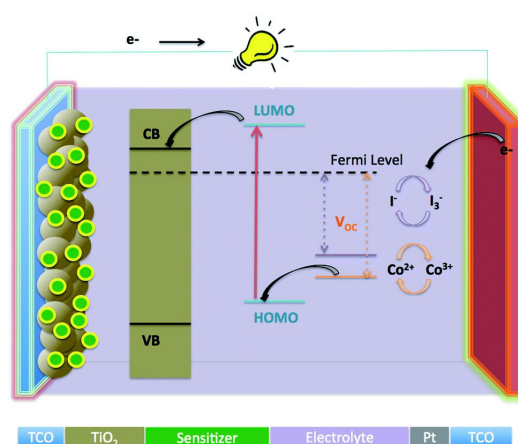
1.6.1 Αρχή λειτουργίας των DSSCs

Η ιστορία με τους φωτοευαισθητοποιητές σε ηλιακά κελια (DSSC) ξεκινά τη δεκαετία του 1970 με έρευνες που έδειξαν ότι η χλωροφύλλη δρά ως φωτοευαισθητοποιητής πάνω σε ηλεκτρόδιο με νανοσωματίδια ZnO (οξείδιο του ψευδαργύρου). Για πρώτη φορά, παρατηρήθηκε η μετατροπή φωτονίων σε ηλεκτρισμό με την εισαγωγή ενός διεγερμένου χρωμοφόρου μορίου μέσα σε ένα ευρύ χάσμα ενός ημιαγωγού. Με το πέρασμα των χρόνων, πολλές έρευνες είχαν ασχοληθεί με τους μονοκρυστάλλους ZnO , όμως η απόδοση αυτών των συσκευών ήταν πάρα πολύ μικρή. Το βασικότερο πρόβλημα ήταν ότι η μονοστρωμάτωση των χρωμοφόρων μορίων σε μια επίπεδη επιφάνεια μπορούσε να απορροφήσει μόνο το 1% της ηλιακής ακτινοβολίας. Έτσι, οι έρευνες προχώρησαν, η τεχνολογία και η τεχνογνωσία αναπτύχθηκε, οπότε τα νανοσωματίδια ZnO αντικαταστάθηκαν με νανοσωματίδια TiO_2 . Με την αλλαγή αυτή παρατηρήθηκε δραματική αλλαγή στην απόδοση των συσκευών. Οπότε τα ηλιακά κελιά έφτασαν τη δεκαετία του 1990 να έχουν απόδοση γύρω στο 7%. Οι έρευνες συνεχίζονται και η απόδοση έχει βρεθεί αρκετά υψηλότερη.⁶⁴



Σχήμα 1.25: Στην παραπάνω εικόνα περιγράφεται η κατασκευή ενός φωτοβολταϊκού συστήματος dye solar cell.⁶⁴

Για την κατασκευή μιας τέτοιας φωτοβολταϊκής συσκευής DSSC ,πρώτα από όλα τοποθετούνται 2 ηλεκτρόδια, ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt) (counter electrode), ένα άλλο ηλεκτρόδιο από γυαλί , έχει γίνει επάλειψη με τα gel νανοσωματιδίων TiO_2 (working electrode) . Στο δεύτερο ηλεκτρόδιο γίνεται η προσρόφηση του χρωμοφόρου πάνω στα νανοσωματίδια του TiO_2 και ακολουθεί ωρίμανση σε UV ακτινοβολία. Έπειτα , ενώνονται τα δύο ηλεκτρόδια και μέσω των οπών του counter electrode εισάγεται ο ηλεκτρολύτης όπου συνηθέστερα χρησιμοποιείται ο I^-/I_3^- .⁶⁴



Σχήμα 1.26: Στην παραπάνω εικόνα περιγράφεται ο ακριβής μηχανισμός λειτουργίας μιας συσκευής DSSC σκιαγραφώντας την πορεία που ακολουθεί η ηλιακή ακτινοβολία προς το χρωμοφόρο , αυτό με τη σειρά του δίνει τα ηλεκτρόνια στο TiO_2 και εν συνεχεία τα ηλεκτρόνια μετατρέπονται σε ηλεκτρισμό.⁶⁵

Το σχήμα 1.26 ουσιαστικά περιγράφει την πορεία μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω του πρωτοποριακού φωτοβολταϊκού συστήματος **DSSC (Dye-Sensitized-Solar-Cell)**. Ο φωτοευαισθητοποιητής, ο οποίος τυπικά είναι κάποια οργανομεταλλική ή οργανική ένωση, διεγείρεται ηλεκτρονικά από την απορρόφηση φωτονίων από τον ήλιο. Ουσιαστικά, η χρωμοφόρος ένωση απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, διεγείρεται και τα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από τη θεμελιώδη κατάσταση (HOMO τροχιακό της ένωσης) προς μια κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (στη συγκεκριμένη περίπτωση στο υψηλότερης ενέργειας μη κατηλλειμένο μοριακό τροχιακό LUMO). Ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή ανήκει σε ένα εύρος τιμών σε nanosecond .^{65,66} Η οπή, δηλαδή το ηλεκτρονικό κενό του HOMO τροχιακού του χρωμοφόρου θα πρέπει

κάπως να συμπληρωθεί . Το ρόλο του δότη ηλεκτρονίων για την αναγέννηση του φωτοευαισθητοποιητή τον έχει ο ηλεκτρολύτης όπου το I_3^- ανάγεται σε I^- ως εξής $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ $E^0=0,5$ Volt. Επίσης, άλλος ένας ηλεκτρολύτης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα DSSCs είναι ο Co^{3+}/Co^{2+} . Η λειτουργία του ηλεκτρολύτη για την αναγέννηση του χρωμοφόρου οφείλεται στο υψηλό δυναμικό αναγωγής, όπου σύμφωνα με την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια του Gibbs $\Delta G^0=-nFE^0$ και τη διαφορά του πρότυπου ηλεκτρικού δυναμικού. Όπου n ο αριθμός των moles και F η σταθερά Faraday . Άρα, λόγω του υψηλού δυναμικού βοηθάει στη γρήγορη και εύκολη αναγέννηση του χρωμοφόρου. Τα ηλεκτρόνια για την αναγωγή του ηλεκτρολύτη δίνονται από το counter electrode που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt) .Το ηλεκτρόδιο πλατίνας είναι η κάθοδος αφού εκεί γίνεται η αναγωγή του ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόνιο από τη διεγερμένη κατάσταση του χρωμοφόρου απομακρύνεται και κατευθύνεται προς το TiO_2 και πιο συγκεκριμένα, μεταπίπτει στη ζώνη αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων οξειδίου του Τιτανίου. Αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται με σχετική ευκολία αφού ο φωτοευαισθητοποιητής είναι προσροφημένος πάνω στα νανοσωματίδια του TiO_2 . Το 60 % των ηλεκτρονίων εισάγονται από τη singlet κατάσταση και το 40% από την triplet κατάσταση. Δεδομένου ότι το ενεργειακό επίπεδο της triplet state είναι ελαφρώς πιο πάνω από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , τόσο η ενέργεια που οδηγεί το ηλεκτρόνιο για να εισαχθεί στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου του τιτανίου, όσο για την χαμηλή πιθανότητα της μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Σε αυτό οφείλεται η μικρή ταχύτητα injection του ηλεκτρονίου. Το πίσω μέρος της αντίδρασης, δηλαδή η αναγωγή της οξειδωμένης μορφής του φωτοευαισθητοποιητή από τη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου, συμβαίνει σε διάστημα μs - ms που επομένως είναι αρκετές τάξεις μεγέθους βραδύτερη. Αυτή η τεράστια διαφορά είναι ο κύριος λόγος για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου στη συσκευή DSSC.

Τα σωματίδια του οξειδίου του Τιτανίου βρίσκονται στο front electrode και εφαρμόζεται δυναμικό ώστε να μετρηθεί η ροή ηλεκτρονίων, δηλαδή το δυναμικό ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια.^{65,66} Το σχήμα 1.26 περιγράφει πλήρως τα παραπάνω.

1.6.2 Ενεργειακή απόδοση μετατροπής (PCE) των συσκευών DSSCs.

Σημαντική είναι η γεφύρωση μεταξύ των γνώσεων της φυσικής διαδικασίας της φωτοσύνθεσης και του μέλλοντος της ηλιακής τεχνολογίας. Αυτό είναι ένα νέο πεδίο

έρευνας και ονομάζεται τεχνητή φωτοσύνθεση. Αντιλαμβάνεται κανείς ότι η αντίδραση της φωτοσύνθεσης είναι το μέσο για την επιβίωση, αφού κατά αυτή τη διαδικασία παράγεται μοριακό οξυγόνο. Φωτοσυνθετικοί οργανισμοί διεξάγουν αυτές τις αντιδράσεις ως μέθοδο για την αποθήκευση ενέργειας με μελλοντική χρήση στη γλυκόλυση και τον κύκλο του κιτρικού οξέος. Από χημικής άποψης, η φωτοσύνθεση χρησιμοποιεί την ορατή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή το φως του ήλιου για να ενισχύσει την κίνηση ηλεκτρονίων, που είναι εναρκτήριο έναυσμα της οξειδοαναγωγής με γνώμονα χημικούς μετασχηματισμούς. Κατά τη φωτοσύνθεση παράγονται με απλό τρόπο μόρια, όπου προέρχονται από άφθονες στη φύση πρώτες ύλες (πχ H₂O και CO₂) που είναι χαμηλής ενέργειας. Έτσι, αυτά τα πολύ απλά υλικά μετατρέπουν την άφθονη ηλιακή ενέργεια σε τέτοια μορφή που μπορεί να αποθηκευτεί. Αν και δεν είναι άμεσα προφανές, τα ηλιακά κελιά μιμούνται την απορρόφηση του φωτός και τη ροή ηλεκτρονίων, όπως στη φωτοσύνθεση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα βασικά συστατικά ενός τέτοιου κελιού έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο της αρχής λειτουργίας τους. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων καθορίζει την ηλεκτρικό δυναμικό της συσκευής (τάση ρεύματος).

Η απόδοση μετατροπής των φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα καθορίζει την τρέχουσα ένταση του ηλιακού κελιού. Το ποσοστό ενεργειακής μετατροπής της αποδοτικότητας των ηλιακών κελιών (PCE ή η). Ουσιαστικά είναι ο λόγος της ισχύος εξόδου (P_{out}) έναντι της ισχύος εισόδου (P_{in}), η τελευταία ποσότητα εξαρτάται από τη ροή των φωτονίων που προέρχονται από την ηλιακή ακτινοβολία (I_o), έτσι παρουσιάζεται η παρακάτω εξίσωση. Οπότε, το ρεύμα short-circuit (I_{sc}), η τάση open-circuit (V_{OC}) και ο fill-factor (FF). Το short-circuit πυκνότητας (J_{sc}), είναι συγκρίσιμο μέγεθος με το I_{sc} σε μια συγκεκριμένη περιοχή (J_{sc}= I_{sc}/area). Η FF καθορίζεται από την αναλογία "maximum obtainable power/theoretical obtainable power". Όπου theoretical obtainable power είναι αποτέλεσμα του I_{sc}* V_{OC} (I_{sc} και V_{OC} είναι μηδέν σε open-circuit και short-circuit συνθήκες) αντίστοιχα με βαθμό A τα ηλιακά κελιά έχουν τυπικά FF≥0,7. Η μαθηματική απεικόνιση των παραπάνω είναι ως εξής :

$$PCE = \eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} * 100 = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{I_o} * 100$$

Σύμφωνα με έρευνες η μεγαλύτερη απόδοση ενός DSSC έχει καταγραφεί σε η=13%,⁶² η οποία είναι μικρότερη από τα φωτοβολταϊκά άμορφου πυριτίου που έχουν

καταγράφει αποδόσεις της τάξεως του 25 % . Τα DSSC όμως εξυπηρετούν ,λόγω της ποικιλίας τους είτε με single είτε με multi-junction υλικά.⁶⁷⁻⁶⁹

1.6.3 Παραδείγματα χρωμοφόρων σε συσκευές DSSCs.

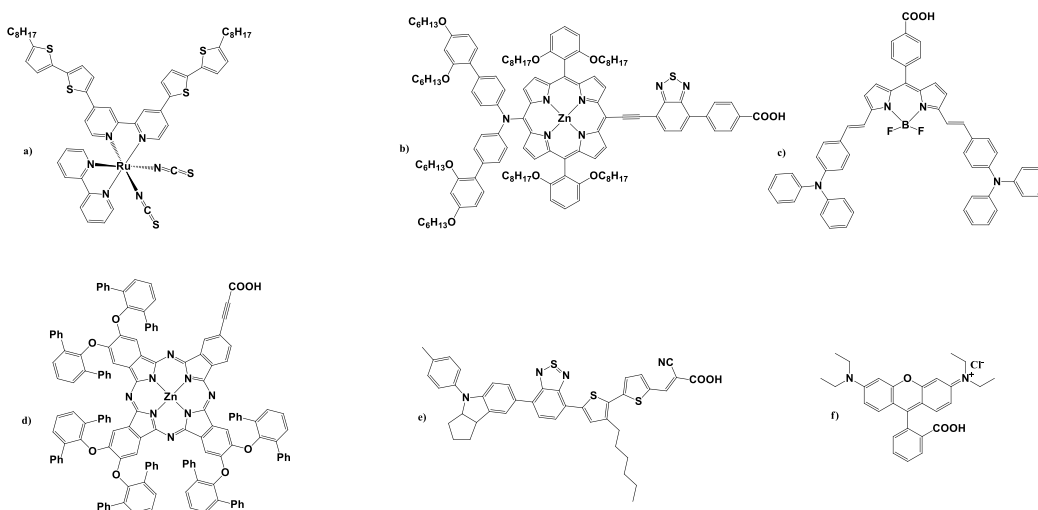
Τα χρωμοφόρα συμβάλουν σημαντικά στην απόδοση του ηλιακού κελιού. Τα ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO της χρωστικής πρέπει να είναι κατάλληλα για την εκτέλεση των δύο κρίσιμων διεργασιών για την επαρκή λειτουργία του κυττάρου. Η ικανότητα της χρωστικής να δεσμεύεται ισχυρά πάνω στην επιφάνεια ημιαγωγού, μαζί με τους υψηλούς αριθμούς συντελεστών απορρόφησης είναι δύο παράγοντες που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα του φωτοευαισθητοποιητή σε DSSCs. Ως εκ τούτου, αυτά τα επιθυμητά χαρακτηριστικά οδήγησαν πολλούς ερευνητές στην αναζήτηση νέων οικογενειών ευαισθητοποιητών.

Μέσα από έρευνες έχει δειχθεί ότι ο φωτοευαισθητοποιητής, για να λειτουργεί πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις. Αρχικά, δύναται να εμφανίζει ευρεία απορρόφηση στην περιοχή του ορατού και στο near IR ,στο οποίο είναι άψογα τα πορφυρινικά παράγωγα. Επίσης, να περιλαμβάνονται στα χρωμοφόρα που θα χρησιμοποιηθούν κάποιες ομάδες πρόσδεσης, για την αποτελεσματικότερη προσρόφηση του μορίου πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματίδιων του TiO₂ (-COOH, -H₂PO₃, -SO₃H, -CNCOOH, κλπ). Παράλληλα, τα LUMO μοριακά τροχιακά του φωτοευαισθητοποιητή , θα πρέπει να είναι υψηλότερης ενέργειας από τη ζώνη αγωγιμότητας (CB) του ημιαγωγού (n-type).

Έτσι, γίνεται αποδοτικότερη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του διεγερμένου χρωμοφόρου και της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του ημιαγωγού. Επίσης, ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής πρέπει να είναι μεγάλος , για την εύκολη μεταφορά του ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Για την αναγέννηση του χρωμοφόρου, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοευαισθητοποιητή πρέπει να είναι πιο θετικό από αυτό του ηλεκτρολύτη, για την εύκολη κάλυψη της οπής του στη θεμελιώδη κατάσταση. Πέραν τούτου, τα χρωμοφόρα που χρησιμοποιούνται δε θα πρέπει να σχηματίζουν συσσωματώματα, διότι θα υπάρχει αλληλομεταφορά ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης ενός ηλιακού κελιού DSSC. Τέλος, αναγκαία είναι η φωτο-ηλεκτροχημική και θερμική σταθερότητα του μορίου αυτού.

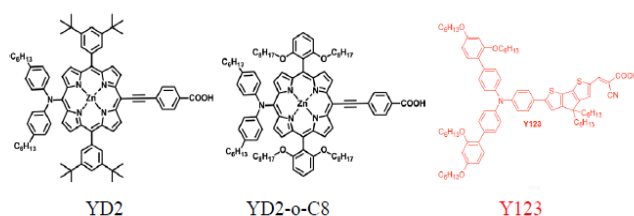
Παραδείγματα φωτοευαισθητοποιητών σε ηλιακά κελιά είναι ενώσεις οργανομεταλλικές, σύμπλοκα ρουθηνίου,⁷⁰ όπως πορφυρίνες⁶², φθαλοκυανίνες,⁷¹

bodipy (boron dipyrromethane)⁷² και άλλα πολλά. Πέρα από αυτά τα χρωμοφόρα ,μπορούν να χρησιμοποιηθούν οργανικές χρωστικές, χρωστικές Coumarine, όπως indoline, triaylamine, tetrahydroquinoline, carbazole, N,N dialkylaniline επίσης σύνηθες φαινόμενο είναι ο συνδυασμός χρωστικών.



Σχήμα 1.27: Δομές χρωμοφόρων μερικών ομάδων ενώσεων με τις μεγαλύτερες αποδόσεις. a) **CYC-B1**, b) **SM315**,⁶² c) **B2**,⁷² d) **TT40**,⁷¹ e) **WS-9**, f) **Rhodamine B**⁷³.

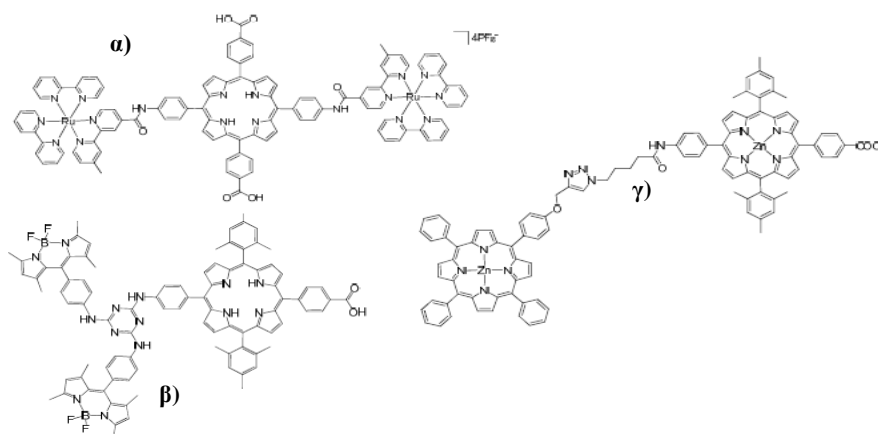
Παρακάτω, αναφέρονται ενδεικτικά πορφυρινικά και οργανικά παράγωγα που ο συνδυασμός τους αυξάνει την απόδοση ενός ηλιακού κελιού DSSC . Η πορφυρίνη YD2⁶² έχει λιγότερες παρεμποδίσεις με αποτέλεσμα την ενίσχυση των συσσωματωμάτων . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων όχι από πορφυρίνη σε νανοσωματίδια TiO₂ αλλά από πορφυρίνη σε πορφυρίνη. Αλλάζοντας τον παράγοντα αυτό, τοποθετούνται μακριές αλυσίδες ως υποκαταστάτες στον πορφυρινικό δακτύλιο , αποφεύγονται τα συσσωματώματα όσο γίνεται και η μεταφορά ηλεκτρονίων είναι αποτελεσματικότερη.



Dye	Electrolyte	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
YD2	Co (II/III)	14.9	825	69	8.4
YD2-o-C8	Co (II/III)	17.3	965	71	11.9
YD2-o-C8 and Y123	Co (II/III)	17.66	935	74	12.3

Σχήμα 1.28: Δομές χρωμοφώρων με τις μεγαλύτερες αποδόσεις ,πορφυρινικά και οργανικά παράγωγα. Ο συνδυασμός πορφυρινών και οργανικών ενώσεων με μικρότερη πιθανότητα συσσωματωμάτων επιφέρει αύξηση στην ενεργειακή απόδοση μετατροπής(PCE) σε συσκευές DSSC.⁶²

Αρκετές φορές ο συνδυασμός χρωμοφώρων επιφέρει μεγαλύτερη αποδοτικότητα στα συστήματα των φωτοβολταϊκών κελιών, αφού στο τελικό χρωμοφόρο- πλειάδα χρωμοφώρων έχει τις φωτοχημικές και οξειδωαναγωγικές ιδιότητες όλων μαζί ή κάποιο συνδυασμό αυτών. Παρακάτω παρουσιάζονται συνδυασμών χρωμοφώρων με ομοιοπολική σύζευξη, τα οποία έχουν μελετηθεί σε dye sensitized solar cell (DSSC). Αρκετά συνηθισμένος συνδυασμός είναι σύμπλοκα του ρουθηνίου με πορφυρίνες,⁷⁴ οργανικές χρωστικές με πορφυρίνες⁷⁵⁻⁷⁸ αλλά και μονάδες bodipy με πορφυρίνες,⁷⁹ που έχει δειχθεί ότι υπάρχει καλή μεταφορά ενέργειας από το μόριο bodipy προς την πορφυρίνη.⁸⁰⁻⁸² Ακόμα και πλειάδες πορφυρινών.⁸³



Σχήμα 1.29: Δομές χρωμοφώρων με τις μεγαλύτερες αποδόσεις, με συνδυασμό 2 ή και παραπάνω χρωμοφώρων. α) $\text{Por}(\text{COOH})_2[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$,⁷⁴ β) $(\text{PorCOOH})(\text{BDP})_2$,⁷⁹ γ) **9**⁸³

1.7 Παραγωγή Υδρογόνου

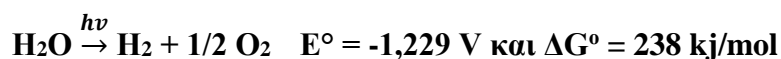
Η αντιμετώπιση της αυξανόμενης παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης με φιλικές προς το περιβάλλον και βιώσιμες λύσεις είναι μία από τις μείζονες προκλήσεις του 21ου αιώνα. Απαιτούνται συστήματα καθαρής ενέργειας για την κάλυψη της αυξανόμενης παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης με μείωση στην εξάρτηση από ορυκτά καύσιμα και συναφείς περιβαλλοντικές ρυπογόνες ουσίες. Τα οφέλη των συστημάτων καθαρής ενέργειας μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες, δηλαδή οικονομικά, περιβαλλοντικά και κοινωνικά πλεονεκτήματα. Υπάρχει απώτερος στόχος

να υπάρχουν καθαρά και βιώσιμα ενεργειακά συστήματα και εφαρμογές, οι οποίες αναμένεται να παρέχουν αυξημένη αποτελεσματικότητα, ποιότητα, μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και όλα αυτά με ελάχιστο κόστος. Αναμένεται επίσης να φέρουν λύσεις για την καλύτερη χρήση των πόρων για την κάλυψη των αναγκών των σημερινών κοινοτήτων χωρίς να διακυβεύεται το μέλλον των επόμενων γενεών.

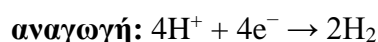
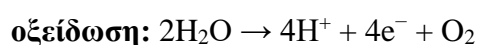
Συνολικά, τα συστήματα καθαρής ενέργειας αποσκοπούν στη μείωση των απαιτούμενων ποσών ενέργειας και των εκπομπών, αξιοποιώντας τις ανανεώσιμες πηγές οι οποίες έχουν λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η καλύτερη αιεφόρος ανάπτυξη μπορεί να επιτευχθεί αξιοποιώντας τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ο Dincer όρισε τα βασικά συστατικά των συστημάτων καθαρής ενέργειας, όπως:

- καλύτερη αποτελεσματικότητα,
- χαμηλότερο κόστος
- καλύτερη χρήση των πόρων
- καλύτερος σχεδιασμός και ανάλυση
- καλύτερη ενεργειακή ασφάλεια και
- καλύτερο περιβάλλον.

Ένας από τους καλύτερους τρόπους αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας είναι τα ηλιακά καύσιμα στα οποία η ηλιακή ενέργεια που συλλέγεται χρησιμοποιείται για παραγωγή μορίων όπως τα H_2 , CH_4 και CO . Τα μόρια αυτά ονομάζονται ηλιακά καύσιμα διότι έχουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο (καθώς κατά την παραγωγή αποθηκεύεται στους δεσμούς τους ηλιακή ενέργεια με τη μορφή χημικής ενέργειας) και μπορούν να αποθηκεύονται και να μεταφέρονται για μεταγενέστερη χρήση. Ανάμεσα στα παραπάνω καύσιμα το H_2 παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον λόγω του ότι η καύση του είναι ιδιαίτερα αποδοτική και περιβαλλοντικά καθαρή. Η οικονομία της χρήσης του H_2 ως καύσιμο εγγυάται τόσο την μείωση της εξάρτησης από τα ρυπογόνα ορυκτά καύσιμα, όσο και την κατανομημένη παραγωγή ενέργειας. Ένας απλός τρόπος παραγωγής του είναι από την αντίδραση διάσπασης του H_2O :



Η αντίδραση αυτή δεν ευνοείται θερμοδυναμικά αφού ($\Delta G^\circ = 238 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) και για τη διάσπαση 1 μορίου H_2O απαιτείται ενέργεια 2,46 eV. Επιπλέον, η αντίδραση είναι συνδυασμός 2 οξειδοαναγωγικών πολυηλεκτρονιακών ημιαντιδράσεων



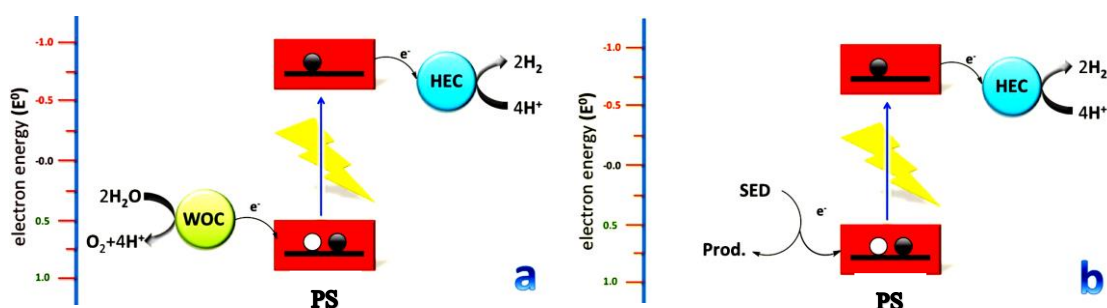
Για να συμβεί η συνολική αντίδραση απαιτούνται έντονες συνθήκες ή χρήση καταλυτών που σταθεροποιούν τα ενδιάμεσα προϊόντα (ή αποτρέπουν το σχηματισμό τους) και χαμηλώνουν την ενέργεια διάσπασης του H₂O επιταχύνοντας τις επιμέρους διαδικασίες. Η ενέργεια της αντίδρασης διάσπασης 1 μορίου H₂O και σχηματισμού H₂ μπορεί να καλυφθεί από 2 φωτόνια 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). Έτσι κατά την φωτοχημική αυτή διαδικασία η ηλιακή ενέργεια αποθηκεύεται με την μορφή χημικής ενέργειας στον δεσμό H₂ κατά την οξείδωση του οποίου ελευθερώνεται ενέργεια ίση με 2,46 eV ανά μόριο H₂.

Υπάρχουν τρεις κύριες προσεγγίσεις στην καταλυτική παραγωγή H₂:

- Ηλεκτροκαταλυτικά συστήματα παραγωγής H₂ (ηλεκτρολυτική διάσπαση H₂O σε H₂).
- Φωτοκαταλυτικά συστήματα έκλυσης H₂ (φωτοχημική διάσπαση H₂O σε H₂).
- Φωτοηλεκτροχημικά κελιά παραγωγής αερίου H₂.

1.7.1 Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου

Στα πρώτα παραδείγματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, το σύστημα κατασκευάστηκε από έναν **καταλύτη (HEC)**, έναν **φωτοευαισθητοποιητή (PS)**, έναν **sacrificial electron donor (SED)** και έναν **electron relay**. Οι πρώτοι ερευνητές εξέτασαν ένα σύμπλοκο του κοβαλτίου που ανήκει στην κατηγορία των κοβαλοξίμων, μαζί με ένα φωτοευαισθητοποιητή (PS) και έναν sacrificial electron donor (SED) αποφεύγοντας την ανάγκη για τον μεταφορέα ηλεκτρονίων. Η προσοχή θα επικεντρωθεί τώρα σε αυτά τα συστήματα που σχετίζονται με την προσέγγιση Lehn, επειδή η εξάλειψη του electron relay απλοποιεί τη μέθοδο.



Σχήμα 1.30: (a) Απλοποιημένο σχήμα για τα συστήματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης του H₂O: PS= Φωτοευαισθητοποιητής, WOC = Καταλύτης οξείδωσης του H₂O, HEC = Καταλύτης

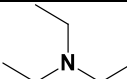
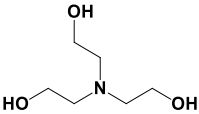
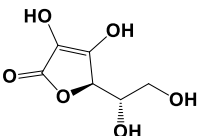
μετατροπής H^+ σε μοριακό H_2 , (b) Σχηματική απεικόνιση του κύκλου του Sacrificial electron donor στην φωτοχημική παραγωγή H_2 : SED = sacrificial electron donor, prod = irreversible oxidation products of SED.⁸⁴

Μια απλοποιημένη σκιαγράφιση⁸⁵ των ενώσεων που απαιτούνται για τη φωτοχημική διάσπαση του νερού φαίνεται στο σχήμα 1.30 (a). Το πρώτο βασικό στοιχείο είναι ένα χρωμοφόρο (**PS**) με κύριο στόχο του την απορρόφηση φωτός. Η διεγερμένη κατάσταση η οποία αποτελείται από ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας και τη χαμηλής ενέργειας οπή, μπορεί να επιτύχει τη διάσπαση του νερού (water splitting) με δύο τρόπους, ο πρώτος είναι η αναγωγή του νερού και δεύτερη έρχεται η οξείδωσή του ή αντίστροφα. Η διάσπαση του νερού είναι μια μη αυθόρμητη αντίδραση με ενέργεια 1,23 eV, πολλές χρωστικές που απορροφούν στο ορατό φως (1,5-3,1 eV) έχουν θερμοδυναμική ισχύ που επιτρέπει την εκτέλεση της φωτοχημικής αντίδρασης.⁸⁶ Τα βασικά προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν, είναι κινητικής φύσης και σχετίζονται με το γεγονός ότι τα βήματα διαχωρισμού φορτίου (charge separation) που ξεκινούν με απορρόφηση φωτός που είναι ταχεία διεργασία. Αντίθετα, η οξείδωση και η αναγωγή του νερού είναι αργές διεργασίες. Ένας μεγάλος όγκος ερευνητικής δραστηριότητας αφιερώνεται στην ανάπτυξη αποδοτικών καταλυτών οξείδωσης του νερού (**WOC**)⁸⁷ και καταλυτική παραγωγή υδρογόνου (**HEC**).⁸⁸⁻⁹¹

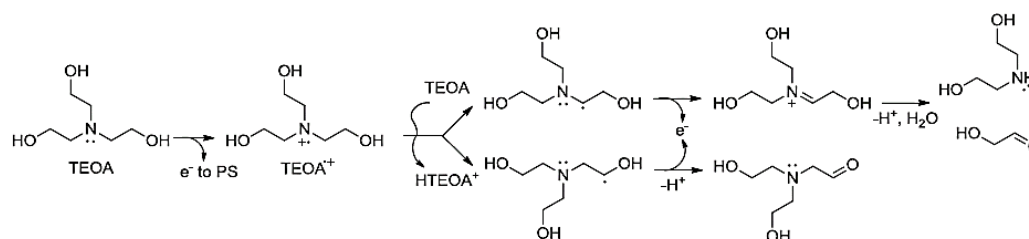
Sacrificial electron donor (SED)

Όσον αφορά τον SED, βασική προϋπόθεση είναι μια μη αναστρέψιμη διαδικασία αποσύνθεσης κατά την οξείδωση του, έτσι ώστε να παρεμποδίζεται η μεταφορά ηλεκτρονίων προς τα πίσω. Μια δεύτερη προϋπόθεση για σωστή ανάλυση των δεδομένων από τις δοκιμές είναι ότι ο ίδιος ο δότης ηλεκτρονίων δεν μπορεί να οδηγήσει την άμεση μεταφορά του ηλεκτρονίου στον καταλύτη, διαφορετικά η αντίδραση είναι μια απλή διαδικασία θερμικής οξειδοαναγωγής. Στον πίνακα 1.3⁹² παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι θυσιαστές δότες ηλεκτρονίων που έχουν βρεθεί να λειτουργούν σε φωτοκαταλυτικά συστήματα. Επίσης, δίδονται και τα αντίστοιχα δυναμικά οξείδωσης, μαζί με τις αντίστοιχες σταθερές pKa.

Πίνακας 1.3: Παρουσίαση δυναμικών και pKa τριων βασικών SED ⁹²

Δομή	Όνομα	E ^{ox} (V vs SCE)	pKa
	Triethylamine (TEA)	0.69	10.78
	Triethanolamine (TEOA)	0.57-0.82	7.76
	Ascorbic Acid (AA)	0.46(HA ⁻ /HA [•])	4.70

Σημαντικότεροι θυσιαστές δότες ηλεκτρονίων (SED) είναι το ασκορβικό οξύ (AA), η τριαίθανολαμίνη (TEOA), και η τριαίθυλαμίνη (TEA). Η TEOA και η TEA λειτουργούν με αρκετά παρόμοιο τρόπο. Οι περισσότεροι από αυτούς μπορούν να μεταφέρουν δύο ηλεκτρόνια, ενώ η δεύτερη αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσω μιας σκοτεινής διαδικασίας.⁹³ Ο τρόπος δράσης της TEOA δίδεται στο παρακάτω σχήμα.



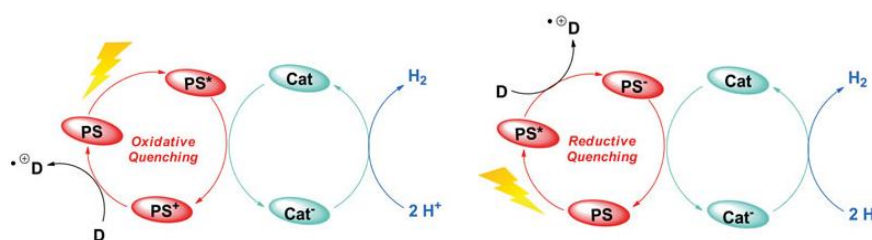
Σχήμα 1.31: Μηχανισμός αποικοδόμησης της TEOA. ⁹³

Το σχήμα 1.31 απεικονίζει το μονοπάτι αποσύνθεσης που προτείνεται από τους Alberto και τους συνεργάτες του για την TEOA.⁹³ Το κατιόν NR₃⁺, που σχηματίζεται μετά τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο χρωμοφόρο, είναι εξαιρετικά ασταθές και υφίσταται μια σειρά μεταθέσεων πρωτονίων και ηλεκτρονίων μέχρι τη θραύση του δεσμού CN ή / και τον σχηματισμό σταθερών ενδιάμεσων. Στο σχήμα 1.31 παρουσιάζονται δύο πιθανές οδοί.⁹⁴ Ένα από τα ενδιάμεσα αποσύνθεσης αποπρωτονιώνεται σε θέση α-άνθρακα, μια τέτοια ρίζα είναι πολύ δραστική και υπάρχει περίπτωση αναγωγής του καταλύτη, για αυτό το λόγο συνήθως για κάθε διεγερμένο ηλεκτρονιακά φωτοευαίσθητοποιητή PS, δημιουργούνται δύο ηλεκτρόνια στην περίπτωση της TEOA. Ωστόσο, αυτό δεν είναι πάντοτε αληθές και εξαρτάται από

το χρησιμοποιούμενο διαλύτη, για παράδειγμα είναι εξαιρετικά έντονο σε DMF αλλά λιγότερο εμφανές σε υδατικούς διαλύτες, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχουν διάφοροι τρόποι αποσύνθεσης.⁹³ Οι μη αναστρέψιμες οδοί αποσύνθεσης για τους κοινούς δότες ηλεκτρονίων είναι καθορισμένες.⁹⁵ Ανάλογα με τον δότη ηλεκτρονίων που επιλέγεται, πολλές άλλες παράμετροι έχουν κυρίαρχο ρόλο, για παράδειγμα το ασκορβικό οξύ συνήθως λειτουργεί σε μια περιοχή pH 4-5, ενώ η TEOA είναι πιο δραστική στην περιοχή 7-8 του pH και TEA σε περιοχή pH 10-11. Το εύρος του pH είναι σημαντικό επειδή η βασική μορφή αυτών των μορίων είναι κοντά στο pKa τους.

Φωτοευαισθητοποιητής (PS)

Όσον αφορά τους φωτοευαισθητοποιητές, υπάρχουν δύο πιθανά μονοπάτια για τη μεταφορά ηλεκτρονίων: **oxidative ή reductive quenching**. Το σχήμα 1.31 δείχνει αυτές τις δύο δυνατότητες, όπου και στις δύο περιπτώσεις ο PS απορροφά ένα φωτόνιο και μεταπίπτει στη διεγερμένη κατάσταση PS*, η οποία μπορεί να μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στον οξειδωμένο καταλύτη και να μετασχηματιστεί σε PS⁺ και στη συνέχεια ανάγεται από τον SED (**oxidative quenching**). Κατά το άλλο πιθανό μονοπάτι, ο PS ανάγεται πρώτα από τον δότη ηλεκτρονίων (SED) μετατρέποντας σε PS⁻ κι εν συνεχεία πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων προς καταλύτη (**reductive quenching**). Θα δοθεί τώρα μια σύντομη περιγραφή των φωτοευαισθητοποιητών που χρησιμοποιούνται στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές παρουσία καταλύτη.

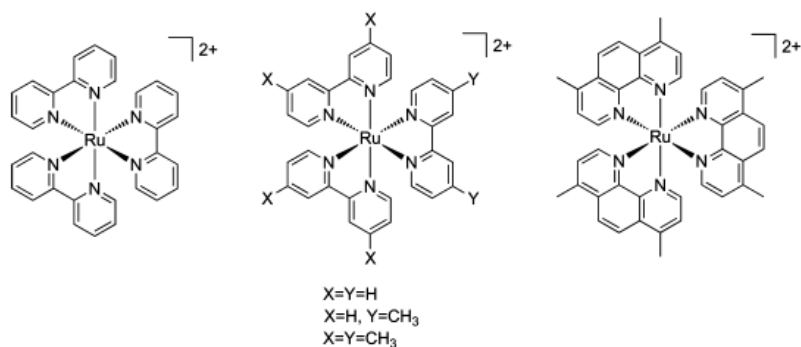


Σχήμα 1.31: Σχηματική απεικόνιση των δύο διαφορετικών ειδών μηχανισμού των φωτοευαισθητοποιητών PS. α) oxidative quenching και β) reductive quenching.⁴³

Η επικράτηση του ενός μηχανισμού έναντι του άλλου ουσιαστικά εξαρτάται από τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των διαφορετικών ζευγαριών (PS⁺/PS*, PS*/PS⁻), Cat/Cat⁻), και D⁺/D) και τις σχετικές τους συγκεντρώσεις. Έτσι για παράδειγμα δεν είναι θερμοδυναμικά δυνατή η μεταφορά e⁻ από τον διεγερμένο φωτοευαισθητοποιητή π.χ. το [Ru(bpy)₃]^{(2+)*} προς ένα καταλύτη για παραγωγή H₂ διότι το δυναμικό αναγωγής

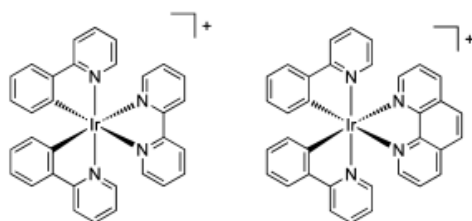
του είναι πιο αρνητικό από το δυναμικό οξειδώσεως του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{(2+)*}$. Σ' αυτήν την περίπτωση η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 συμβαίνει μέσω αναγωγικής απόσβεσης του διεγερμένου φωτοευαισθητοποιητή.

Για πολλά χρόνια, οι περισσότεροι φωτοευαισθητοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν βασιζόταν σε ένα πολυπυρίδιλο σύμπλοκο του Ru $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ το οποίο είχε βρεθεί να είναι ιδανικό για αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 .^{96,97}



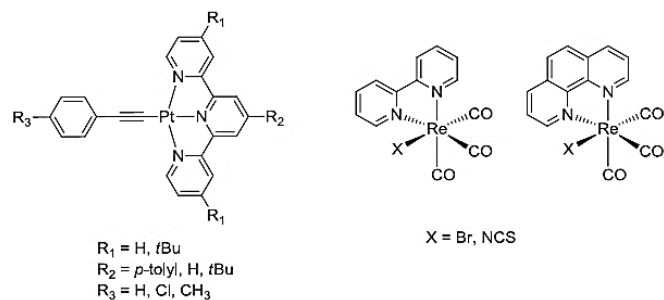
Σχήμα 1.32: Δομή φωτοευαισθητοποιητών βασισμένοι σε Ρουθήνιο ως μεταλλικό κέντρο.⁹⁶

Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και άλλα φωτοδραστικά σύμπλοκα του Ir τα οποία αποδείχθηκαν πολύ αποδοτικά σε διάφορα φωτοκαταλυτικά συστήματα.^{98,99}



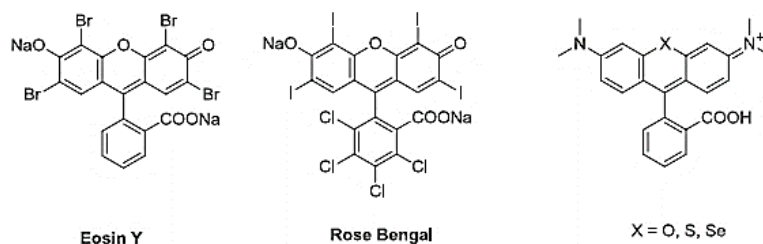
Σχήμα 1.33: Δομή φωτοευαισθητοποιητών βασισμένοι σε Ιρίδιο ως μεταλλικό κέντρο.^{98,99}

Μια τρίτη κατηγορία χρωμοφώρων είναι τα σύμπλοκα τερπυριδυλακετυλιδίου λευκοχρύσου για τα οποία είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν και τα δύο μονοπάτια απόσβεσης (quenching),^{100,101} ενώ μια τέταρτη τάξη συμπλόκων τρικαρβονυλδιϊμίνης ρηνίου^{93,102,103} με χρήση TEOA είναι πραγματοποιείται μονάχα reductive quenching. Παραδείγματα των φωτοευαισθητοποιητών Pt^{100,101,104} και Re απεικονίζονται στο σχήμα 1.34. Ο ανοιγμένος ligand διμίνης αυτών των φωτοευαισθητοποιητών έχει θεμελιώδη ρόλο στη σταθεροποίηση της triplet excited state του συμπλόκου.



Σχήμα 1.34: Σύμπλοκα Πλατίνας (Αριστερά) και χρωμοφόρα Ρηνίου (Δεξιά).^{93,100-104}

Μία σημαντική συνεισφορά στα ομογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγής H_2 αποτελεί η χρήση οργανικών και φθηνών χρωστικών, που ανήκουν στην οικογένεια των ξανθινών. Τέτοιοι φωτοευαισθητοποιητές είναι η Fluorescein, η Eosin Y και Rose Bengal που παρουσιάζονται παρακάτω, οι οποίες δημιούργησαν μία νέα προοπτική στη σύνθεση φωτοευαισθητοποιητών με διάφορες φωτοφυσικές ιδιότητες.^{105,106}

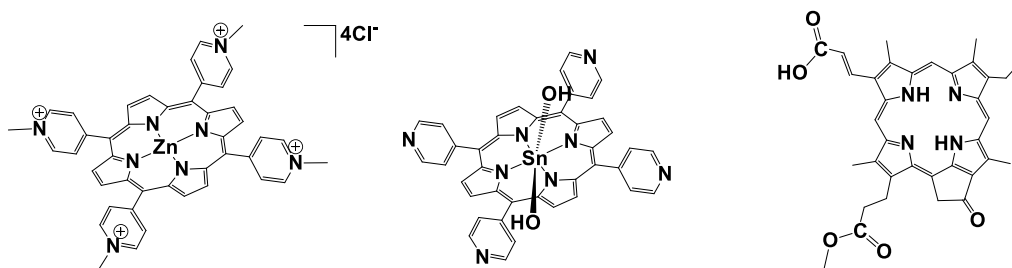


Σχήμα 1.35: Κατηγορία Ξανθινών ως φωτοευαισθητοποιητές.^{105,106}

Η χρήση του κατάλληλου φωτοευαισθητοποιητή είναι πολύ σημαντική για την παραγωγή αποδοτικών συστημάτων. Είναι απαραίτητο ο ευαισθητοποιητής να απορροφά ένα σημαντικό μέρος του προσπίπτοντος ηλιακού φωτός, σε όλη την περιοχή του ορατού και κατά προτίμηση στο near IR. Επιπλέον, ο φωτοευαισθητοποιητής θα πρέπει να έχει καλή σταθερότητα κατά την παρατεταμένη χρήση του σε υδατικό διάλυμα, χωρίς κάποια παράπλευρη αντίδραση κατά την ακτινοβολή και παρουσία ενός δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων.

Οι πορφυρίνες και οι μεταλλοπορφυρίνες διαδραματίζουν μείζονα ρόλο ως φωτοευαισθητοποιητές σε ένα μεγάλο αριθμό φωτοκαταλυτικών συστημάτων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.^{38,107-110} Η ομοιότητά τους με τις αναλογικές ενώσεις στη φυσική φωτοσύνθεση και η υψηλή τους σταθερότητα σε αρκετά ευρύ φάσμα συνθηκών, καθιστούν τις ουσίες αυτές πολύ σημαντικές για την τεχνητή φωτοσύνθεση. Το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας για τη χρήση τεχνητών ευαισθητοποιητών περιλαμβάνει τη σύνθεση των Zn (II)πορφυρινών, για τις οποίες το τμήμα του ηλιακού

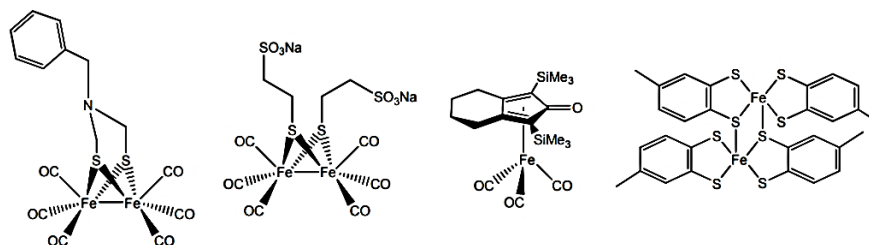
φάσματος που μπορεί να συλλεχθεί είναι της τάξεως του 30%.¹¹¹ Επίσης, έχουν συντεθεί διάφορες μεταλλοπορφυρίνες που περιέχουν μεταλλικό κέντρο μεταξύ των Mg (II), Zn (II), Pd (II), Cd (II), Pt (II), Al (III) ή Sn (IV), μεταβάλλοντας τις ιδιότητες και τη σταθερότητα του μακροκυκλικού δακτυλίου.¹⁰⁷ Επιπλέον, η κατάλληλη υποκατάσταση στην περιφέρεια του δακτυλίου της πορφυρίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την τελειοποίηση των δυναμικών οξειδοαναγωγής των πορφυρινών. Παραδείγματα πορφυρινών δίνονται στο σχήμα 1.36.



Σχήμα 1.36: Πορφυρίνες ως φωτοευαισθητοποιητές. α) **ZnTMPyP**Cl₄¹⁰⁸ β) **SnTMPyP**(OH)₂³⁸ γ) **Chl-2**¹¹⁰

Καταλύτες σε φωτοκαταλυτικά συστήματα (Cat)

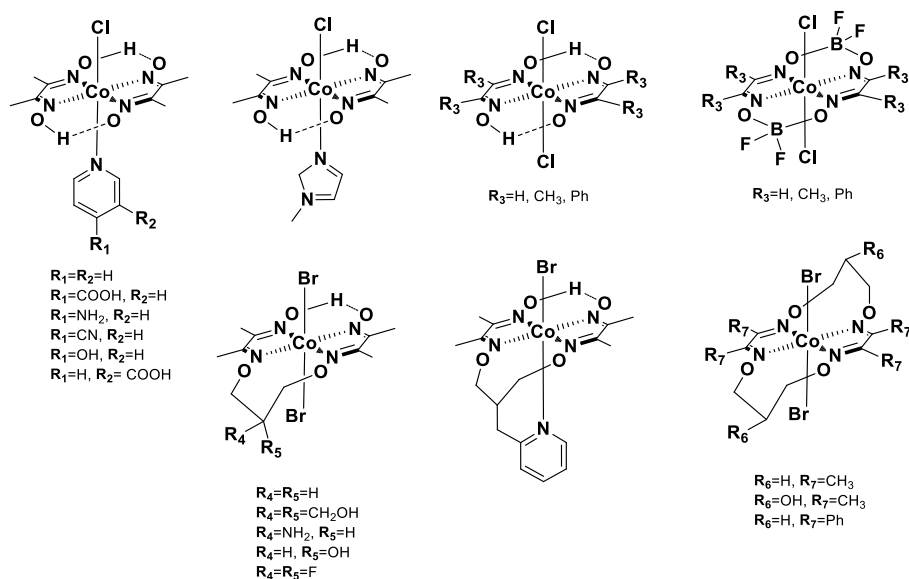
Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγής H₂ πέρα από τη σημαντική συνεισφορά του SED και του PS, κυρίαρχο ρόλο έχει το είδος και η φύση του καταλύτη. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες νανοσωματίδια Πλατίνας (Pt).¹¹² Εξαιτίας το μεγάλο κόστος των νανοσωματιδίων αυτών, η επιστήμη κατέφυγε σε βιομημικά μοντέλα με μοριακούς καταλύτες χωρίς πολύτιμα μέταλλα. Ξεκινώντας από τα πρώτα συνθετικά μοντέλα της υδρογενάσης σιδήρου [FeFe], μία σειρά διμεταλλικών συμπλόκων Fe χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες παραγωγής H₂ με ακτινοβόληση στην περιοχή του ορατού.^{113,114}



Σχήμα 1.37: Σύμπλοκα Σιδήρου, μοντέλα Υδρογενάσης.¹¹⁴

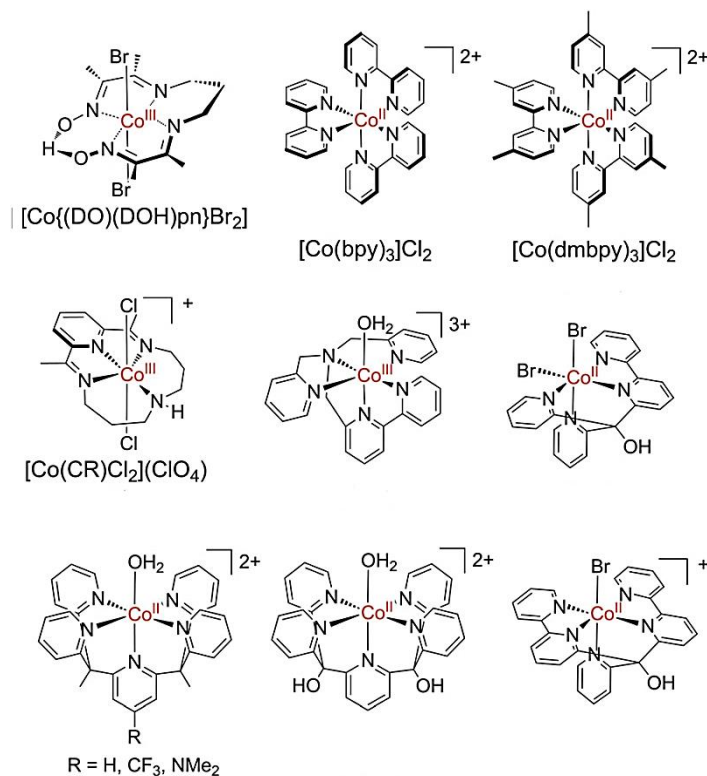
Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ παρουσία διαφόρων φωτοευαισθητοποιητών. Στις μέρες μας αυτά τα μη βιομημικά

σύμπλοκα Co αποτελούν τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους καταλύτες παραγωγής H₂ με την φωτοκαταλυτική τους απόδοση να επηρεάζεται σημαντικά από τους υποκαταστάτες του μεταλλικού κέντρου του Co. Ένα τεράστιο κεφάλαιο στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ έχουν αναπτύξει μια ομάδα ενώσεων διμεθυλογλυoxίμης συναρμοσμένες με Co, που ονομάζονται **κοβαλοξίμες**. Η ανάπτυξη αυτών των ενώσεων ξεκίνησε λόγω της ευκολίας σύνθεσής τους αλλά και της ευελιξίας μετατροπής τους με διάφορες υποκαταστάσεις είτε σε αξονική θέση πάνω στο μέταλλο, είτε πάνω στο Ligand διμέθυλογλυoxίμης. Αξίζει να σημειωθεί, ότι κύριο χαρακτηριστικό αυτού του ligand είναι οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζουν οι 2 όμοιοι Ligands μεταξύ τους, όπου προσδίδουν μεγάλη σταθερότητα στο σύμπλοκο. Παράλληλα, επηρεάζουν αρκετά τα δυναμικά αναγωγής ανάλογα τους υποκαταστάτες που δέχονται πάνω σε αυτές. Τέτοια παραδείγματα Κοβαλοξιμών δίδονται στο σχήμα 1.38.



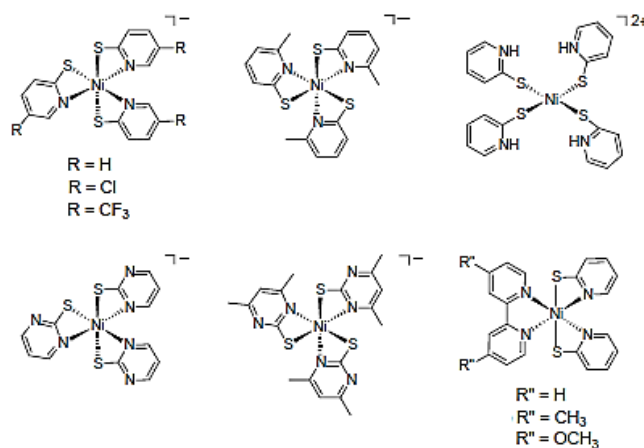
Σχήμα 1.38: Απεικόνιση διάφορων υποκατεστημένων κοβαλοξιμών.^{38,88,108,109}

Εκτός από τις κοβαλοξίμες, έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί ενώσεις πολυπυρίδιλο του κοβαλτίου, οι οποίες είναι αντάξιες και πλέον μεγαλύτερης απόδοσης.¹¹⁵ Οι πολυπυρίδιλο ομάδες ως Ligands είναι αρκετά σταθεροί και σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με κοβάλτιο ως κεντρικό μέταλλο.



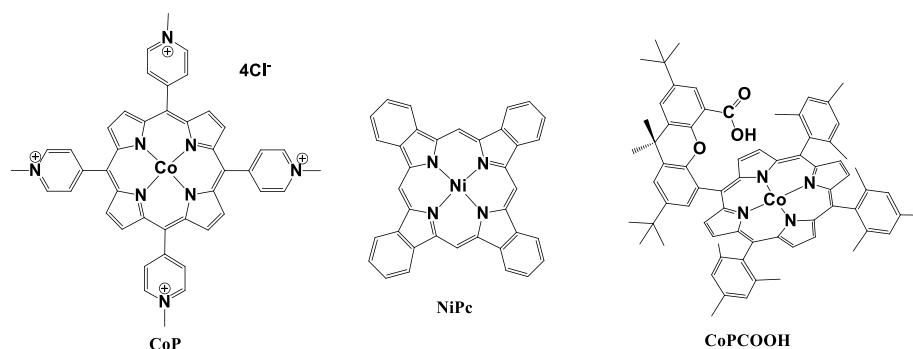
Σχήμα 1.39: Απεικόνιση διάφορων υποκατεστημένων πολυπυριδύλο συμπλόκων του κοβαλτίου.¹¹⁵

Τα σύμπλοκα του κοβαλτίου με τον καιρό έδειξαν αξιοπιστία και σταθερότητα στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Όμως, ερευνητικά αξιόλογο θα ήταν η αντικατάσταση του μετάλλου του Co με κάποιο πιο φιλικό προς το περιβάλλον, φθηνότερο και εξίσου ή ακόμα και καλύτερης απόδοσης στα συστήματα αυτά. Πλέον, το Co ως κεντρικό μέταλλο αντικαταστάθηκε με αυτό του Ni. Σύμπλοκα του Νικελίου με δεσμούς τόσο Ni-N όσο και Ni-S έχουν αναδειχθεί με τεράστια επιτυχία. Σύμπλοκα του Ni με πολυπυριδύλο ομάδες ως Ligands, πυριδύλο και θειόλο ομάδες, δίνονται στο σχήματα και 1.40, αντίστοιχα.



Σχήμα 1.40: Σύμπλοκα Νικελίου-θείου. Στα ανιοντικά σύμπλοκα, ως αντισταθμιστικά έχουν Et_4N^+ και τα κατιοντικά σύμπλοκα τα ως αντισταθμιστικά έχουν NO_3^- ¹¹⁶.

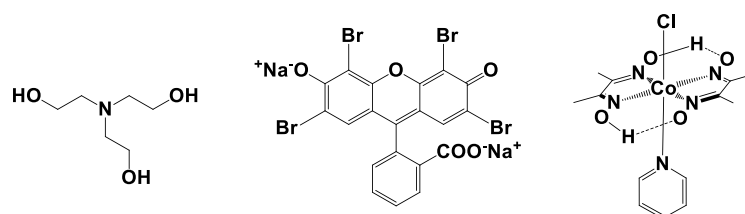
Τέλος, ως Ligand των δύο μετάλλων αυτών (Co και Ni) έχει αρκετό ενδιαφέρον η πορφυρίνη. Από βιβλιογραφία έχει βρεθεί τόσο υδατοδιαλυτά σύμπλοκα κοβαλτίου-πορφυρίνης όσο και σύμπλοκα Νικελίου-πορφυρίνης, έχουν δώσει αρκετά καλά αποτελέσματα με μεγάλες προοπτικές .



Σχήμα 1.41: Πορφυρινικά σύμπλοκα του Ni^{117} και του Co^{97} με φωτοκαταλυτική δράση. α) CoP, β) NiPc, γ) CoPCOOH

1.7.2 Παραδείγματα φωτοκαταλυτικών συστημάτων και μελέτη μηχανισμών

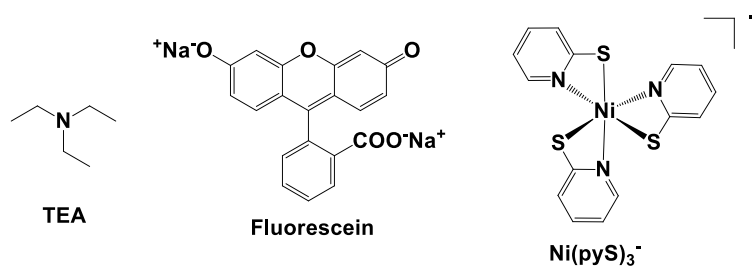
Από τα πρώτα και πιο αποδοτικά φωτοκαταλυτικά συστήματα ήταν αυτό μιας ξανθίνης και μια κοβαλοξίμης όπου αργότερα η ξανθίνη αντικαταστάθηκε από μια υδατοδιαλυτή πορφυρίνη του ψευδαργύρου. Το φωτοκαταλυτικό σύστημα με ξανθίνες, όπως Eosin Y χρησιμοποιώντας TEOA ως SED και την κοβαλοξίμη με πυριδίνη και χλωρίο σε αξονικές θέσεις, έδωσε μέγιστη απόδοση 360 TONs μετά από 5h ακτινοβολίας. Όμως, αλλάζοντας το φωτοευαισθητοποιητή με μια υδατοδιαλυτή πορφυρίνη του ψευδαργύρου η απόδοση έφτασε 280 TONs μετά από 20h ακτινοβολήσης.



Σχήμα 1.42: Φωτοκαταλυτικό σύστημα βασισμένο σε TEOA ως SED, Eosin Y ως PS και σύμπλοκο κοβαλοξίμης ως cat.¹⁰⁶

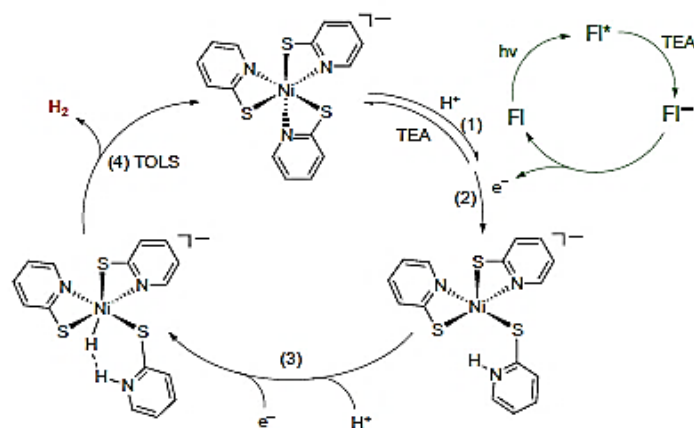
Σχετικά σύμπλοκα νικελίου (II) που περιέχουν πυριδιν-2-θειολικούς Ligands είναι γνωστά για τη φωτοκαταλυτική τους δράση στην αναγωγή πρωτονίων, σύμφωνα με

την ομάδα του Eisenberg. Στην παρούσα μελέτη, το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-$ βρέθηκε να έχει εντυπωσιακή καταλυτική δραστηριότητα για την φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 σε ένα ομοιογενές σύστημα με Fluorescein ως PS και τριαιθυλαμίνη (TEA) ως δότη ηλεκτρονίων SED. Η απόδοση αυτού του εξαιρετικού συστήματος, έφτασε τα 5500 TONs μετά από 40 h ακτινοβολίας.



Σχήμα 1.43: Φωτοκαταλυτικό σύστημα βασισμένο σε TEA ως SED, Fluorescein ως PS και σύμπλοκο Νικελίου ως cat.¹¹⁸

Αναλυτικά στοιχεία για το μηχανισμό δόθηκαν αργότερα για αυτό το σύμπλοκο. Από την ίδια ομάδα προτάθηκε ένας πιθανός μηχανισμός, όπου φαίνεται στο σχήμα 1.44.

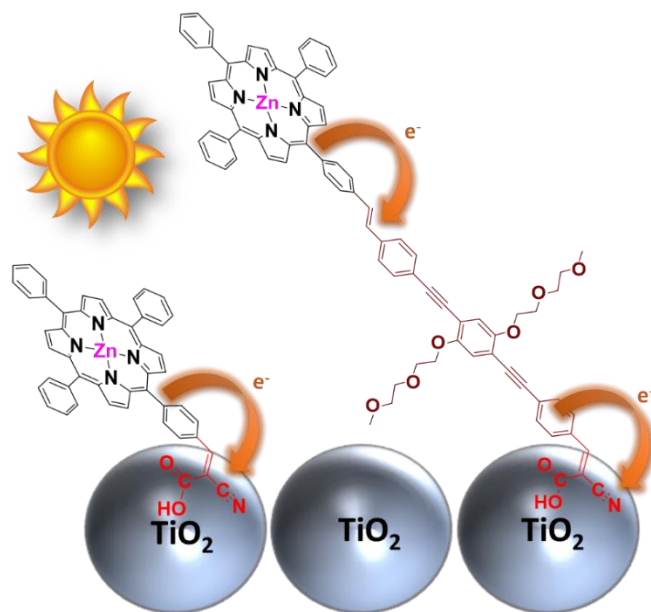


Σχήμα 1.44: Προτεινόμενος μηχανισμός δράσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος βασισμένο σε TEA ως SED, Fluorescein ως PS και σύμπλοκο Νικελίου ως cat.¹¹⁸

Κεφάλαιο 2-Στόχος Μεταπτυχιακής εργασίας

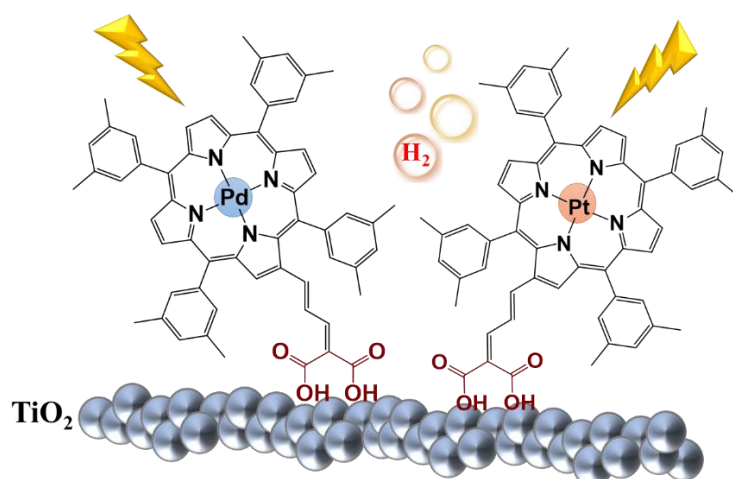
Με την ταχεία και συνεχή ανάπτυξη της βιομηχανίας, η παγκόσμια ενεργειακή κρίση έχει καταστεί μείζον πρόβλημα τα τελευταία χρόνια. Η ηλιακή ενέργεια είναι η πιο άφθονη βιώσιμη ενεργειακή πηγή ως τώρα και η αξιοποίησή της είναι μια πιθανή επιλογή για την επίλυση των σημερινών ενεργειακών προβλημάτων. Την τελευταία δεκαετία, παρατηρείται έντονη ερευνητική δραστηριότητα στη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου και στα ηλιακά κελιά ευαισθητοποιούμενης χρωστικής (DSSCs). Η παραγωγή υδρογόνου από το νερό κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία, θεωρείται ως ένα από τα θέματα της χημείας που έχουν βρεθεί σε έξαρση τον 21ο αιώνα. Η εφαρμογή αυτή είναι μία διαδρομή προς σχηματισμό καύσιμου και μια δυνητική πηγή καθαρών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Παράλληλα, τα DSSCs έχουν συγκεντρώσει σημαντική προσοχή ως υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις χαμηλού κόστους για τη φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Ένα κρίσιμο ζήτημα στο σχεδιασμό των συσκευών τεχνολογίας DSSC είναι η επιλογή των φωτοευαισθητοποιητών που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή της ηλιακής ενέργειας. Έτσι, πραγματοποιήθηκε σύνθεση δύο νέων πορφυρινικών παραγώγων του ψευδαργύρου που φέρουν κυανοξική ομάδα, με σκοπό τη μελέτη των φωτοβολταϊκών ιδιοτήτων τους σε συσκευές DSSCs. Το κυανοξικό οξύ ως ομάδα πρόσδεσης προσαρμόστηκε στα σύμπλοκα αυτά για την αποτελεσματική προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια ημιαγωγού. Παράλληλα, μελετήθηκε η επίδραση της εισαγωγής ενός π -spacer που φέρει δύο αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης, μεταξύ του μακροκυκλικού δακτυλίου και της ομάδας πρόσδεσης. Το π -spacer επιτρέπει καλύτερη ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ της πορφυρίνης και της ομάδας πρόσδεσης. Επίσης, αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης χρησιμοποιήθηκαν για την αποτροπή δημιουργίας συσσωματωμάτων των χρωμοφόρων. Τα πορφυρινικά σύμπλοκα παρουσιάζονται παραστατικά στο **σχήμα 2.1**.



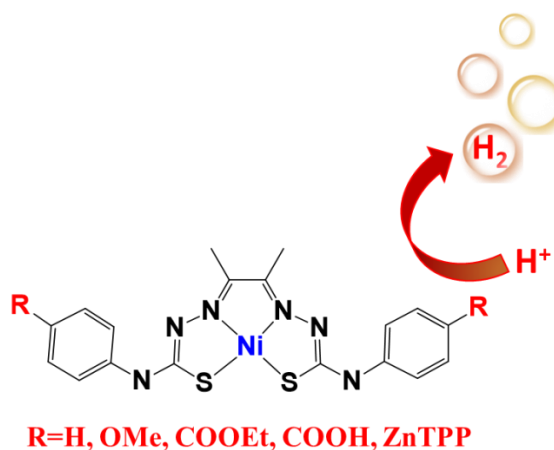
Σχήμα 2.1: Δομές των πορφυρινών **ZnPCNCOOH** (αριστερά) και **ZnP(SP)CNCOOH** (δεξιά).

Όσον αφορά τα φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγή H_2 , σημαντικό ρόλο έχει ο καταλύτης, ο φωτοευαισθητοποιητής και ο θυσιαστής δότης ηλεκτρονίων. Οι πορφύρινες έχουν καταφέρει να δώσουν ικανοποιητικά αποτελέσματα σε τέτοιου είδους συστήματα, είτε ως φωτοευαισθητοποιητές, είτε ως καταλύτες. Παράλληλα, εάν ο φωτοευαισθητοποιητής ή και ο καταλύτης βρίσκονται προσροφημένοι πάνω σε έναν ημιαγωγό στο σύστημα όπως το TiO_2 , μειώνεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ τους. Έτσι, πραγματοποιείται αποτελεσματικότερη μεταφορά ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Βασισμένοι σε αυτές τις έρευνες, σχεδιάστηκαν δύο πορφυρινικά σύμπλοκα που φέρουν Pt και Pd ως μεταλλικά κέντρα και μια διακαρβοξυλική ομάδα. Η ομάδα αυτή επιτυγχάνει αποτελεσματικά την προσρόφηση των πορφυρινών πάνω στην επιφάνεια νανοσωματιδίων (TiO_2). Ανάμεσα στον πορφυρινικό δακτύλιο και την ομάδα πρόσδεσης έχει προστεθεί μια αλυσίδα σε β θέση του μακροκυκλικού δακτυλίου, που φέρει διπλούς δεσμούς για την επέκταση της συζυγίας. Με την αλυσίδα αυτή επιτυγχάνεται μεγαλύτερος διαχωρισμός φορτίου (charge separation). Ο συνδυασμός των δύο τελευταίων προσδίδει καλύτερη ηλεκτρονιακή επικοινωνία ανάμεσα στον πορφυρινικό δακτύλιο και την δικαρβοξυλική ομάδα. Επίσης, οι ογκώδεις (bulky) υποκαταστάτες πάνω στα φαινύλια σε meso θέση του πορφυρινίου δακτυλίου, αποτρέπουν τα συσσωματώματα πορφυρινών. Στο σχήμα 2.2, παρουσιάζονται οι δομές των δύο πορφυρινών Pt και Pd.



Σχήμα 2.2: Δομές των πορφυρινών **PdPCOOH** (αριστερά) και **PtPCOOH** (δεξιά).

Πολλά υποσχόμενα συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 βασίζονται σε σύμπλοκα του Νικελίου ως καταλύτες με το συνδυασμό διαφόρων φωτοευαίσθητοποιητών και με διάφορους θυσιαστές δότες ηλεκτρονίων. Σύμπλοκα Νικελίου με άζωτο και θείο ομάδες στην πρώτη σφαίρα συναρμογής, έχουν δώσει τα καλύτερα αποτελέσματα ως καταλύτες. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού, είναι η μελέτη μιας σειράς συμπλόκων του Νικελίου, που αποτελούνται από διαφορετικούς υποκαταστάτες στη δεύτερη σφαίρα συναρμογής. Η μελέτη γίνεται με συνδυασμό ποικίλων φωτοευαίσθητοποιητών, για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών του συστήματος.



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση των καταλυτών Νικελίου(II).

Κεφάλαιο 3-Ανάλυση και συζήτηση αποτελεσμάτων.

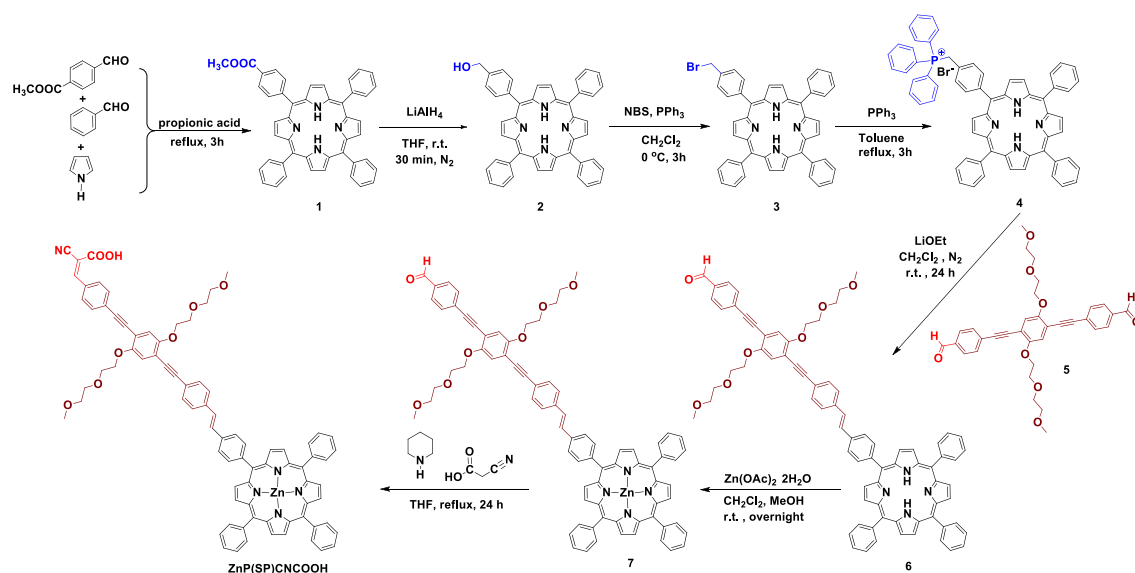
3.1 Αύξηση της απόδοσης σε DSSC συσκευές χρησιμοποιώντας π-spacer σε συστήματα πορφυρινών του Ψευδαργύρου με κυανοξική ομάδα ως ομάδα πρόσδεσης.

Συντέθηκαν και μελετήθηκαν δύο νέοι φωτοευαισθητοποιητές, συγκεκριμένα **ZnP(SP)CNCOOH** και **ZnP(CN)CNCOOH**, όπως παρουσιάζονται στα **σχήματα 3.1** και **3.2**, αντίστοιχα. Οι δύο πορφυρίνες αυτές, περιέχουν ένα κυανοξικό οξύ ως ομάδα πρόσδεσης για αποτελεσματική προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια ημιαγωγού (TiO_2). Στην περίπτωση του **ZnP(CN)CNCOOH**, η ομάδα πρόσδεσης βρίσκεται απευθείας πάνω σε έναν υποκαταστάτη φαινυλίου σε meso θέση του μακροκυκλικού δακτυλίου. Στο σύμπλοκο **ZnP(SP)CNCOOH** ένα π-spacer (SP) που φέρει δύο αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης, εισήχθη μεταξύ του μακροκυκλικού δακτυλίου και της ομάδας πρόσδεσης. Το π-spacer επιτρέπει καλύτερη ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ της πορφυρίνης και της ομάδας πρόσδεσης, ενώ οι αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης χρησιμοποιήθηκαν για την αποτροπή δημιουργίας συσσωματωμάτων των χρωμοφόρων. Αυτή η υπόθεση ισχυροποιήθηκε με τη βοήθεια θεωρητικών υπολογισμών DFT (Density Functional Theory) και μελέτης ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων, όπου έδειξαν ότι το σύμπλοκο **ZnP(SP)CNCOOH** αναμένεται να λειτουργήσει ως πιο αποτελεσματικός φωτοευαισθητοποιητής, λόγω μεγαλύτερης διπολικής ροπής (διεξαγωγή από DFTs) και λόγω των δυναμικών αναγωγής-οξειδωσης που προέκυψαν από τα πειράματα ηλεκτροχημείας. Κατασκευάστηκαν συσκευές DSSCs και από τα δύο πορφυρινικά σύμπλοκα, παρουσιάζοντας διπλάσια αύξηση το **ZnP(SP)CNCOOH** σε φωτοβολταϊκής απόδοσης (power conversion efficiency, PCE), σε σύγκριση με το ηλιακό κελί που κατασκευάστηκε από το **ZnP(CN)CNCOOH**.

3.1.1 Συνθετικές προσεγγίσεις των ενώσεων **ZnP(CN)CNCOOH** και **ZnP(SP)CNCOOH**.

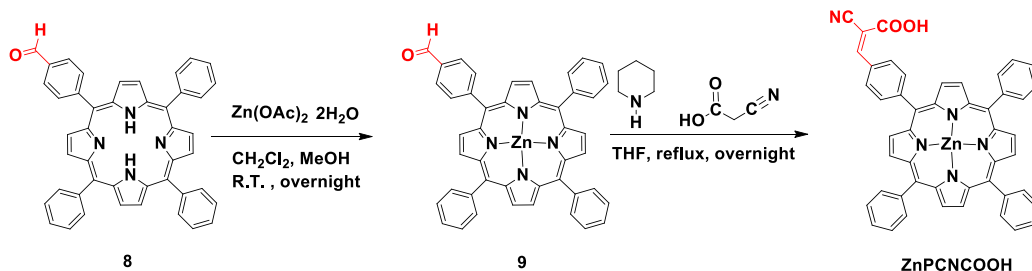
Για τη σύνθεση της ένωσης **ZnP(SP)CNCOOH** αρχικά πραγματοποιήθηκε αντίδραση κυκλοποίησης 4 ισοδυνάμων πυρρολίου με 3 ισοδύναμα βενζαλδεύδης και 1 ισοδύναμο με μεθυλεστέρα πάρα βενζαλδεύδη προς το σχηματισμό του πορφυρινικού παραγώγου **1**. Στη συνέχεια ακολούθησε αναγωγή της εστερομάδας του παραγώγου **1** σε αλκοόλη για το σχηματισμό του παραγώγου **2** με απόδοση 70%. Το

παράγωγο 2 μετατράπηκε σε -Br (παράγωγο 3) με τη βοήθεια του αντιδραστηρίου NBS(N-Bromo-Succinimide) με μεγάλη απόδοση. Έπειτα, η ένωση 3 αντέδρασε σε συνθήκες reflux με τριφαινυλοφωσφίνη και σχηματίστηκε το μη σταθεροποιημένο υλίδιο 4. Αργότερα, το υλίδιο χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση αντίδρασης Wittig με το μοριακό καλώδιο (SP) 5 που φέρει 2 αλδευδομάδες σχηματίζοντας το πορφυρινικό παράγωγο αλδεύδης 6. Ακολούθησε μετάλλωση του πορφυρινικού δακτυλίου 6 με μεθανολικό διάλυμα του άλατος οξικού Ψευδαργύρου για το σχηματισμό της μεταλλοπορφυρίνης 7 με απόδοση 96%. Η μεταλλοπορφυρίνη εισήχθη σε αντίδραση συμπύκνωσης Knoevenagel με κυανοξική ομάδα, καταλυόμενη από πιπεριδίνη. Έτσι, σχηματίζεται το πορφυρινικό παράγωγο 10 (ZnP(SP)CNCOOH), με απόδοση 43 %. Η συνθετική προσέγγιση της ένωσης 10 δίνεται στο **σχήμα 3.1**.



Σχήμα 3.1: Συνθετική προσέγγιση για τη σύνθεση της ένωσης **ZnP(SP)CNCOOH**.

Από το παράγωγο 8 ξεκινάει η συνθετική πορεία του προϊόντος **ZnP(CN)CNCOOH** όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.2**. Πρώτα από όλα πραγματοποιείται μετάλλωση με μεθανολικό διάλυμα οξικού ψευδαργύρου, προς το σχηματισμό της μεταλλωμένης τριφαινυλο πορφυρίνης που φέρει αλδευδομάδα. Η πορφυρίνη συμπυκνώθηκε με κυανοξική ομάδα καταλυόμενη από πιπεριδίνη με αντίδραση Knoevenagel για το σχηματισμό του προϊόντος που δε φέρει το μοριακό καλώδιο.



Σχήμα 3.2: Συνθετική προσέγγιση για τη σύνθεση της ένωσης **ZnPCNCOOH**.

3.1.2 Φασματοσκοπικός και φασματομετρικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων.

Φασματομετρία μάζας MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time OfFlight)

Φάσματα Μάζας υψηλής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του μηχανήματος Bruker ultrafleXtreme MALDI-TOF/TOF spectrometer και της ένωσης *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile ως μήτρα για την προστασία των ενώσεων κατά τη θραυσματοποίηση.

Το Μοριακό Βάρος της ένωσης **10 (ZnP(SP)CNCOOH)** είναι 1311.79 g/mol, ενώ το Μοριακό Ιόν [M^{2+}] όπου φαίνεται στη φασματομετρία μάζας Maldi-TOF σύμφωνα με το θεωρητικό υπολογισμό είναι 1309.40. Πειραματικά, βρέθηκε ως κύρια κορυφή στα 1309.80 άλλα και άλλα μοριακά ιόντα της ένωσης στα 1310.81 και 1311.80, που αντιστοιχούν στα ιόντα [M^{2+}], [M^+] και [M], αντίστοιχα. Αυτές οι κορυφές επιβεβαιώνουν το χαρακτηρισμό της ένωσης **10** στο σχήμα S17. Όμοια προκύπτει για το χαρακτηρισμό του άλλου πορφυρινικού προϊόντος ZnPCNCOOH και όλων των ενδιαμέσων σταδίων. Τα φάσματα Maldi-TOF δίδονται στο Παράρτημα.

Φασματοσκοπία Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

Τα φάσματα ^1H NMR και ^{13}C NMR πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των Bruker AMX-500 MHz and Bruker DPX-300 MHz spectrometers, Σε διάλυμα δευτεριομένων διαλυτών (CDCl_3 , DMSO). Τα φάσματα NMR βρίσκονται στο Παράρτημα (σχήματα S30-S48) και η πλήρη αποτίμηση των τελικών ενώσεων αλλά και όλων των ενδιαμέσων δίνεται στο πειραματικό μέρος. Σημαντικό να σχολιαστεί είναι οι βασικές κορυφές που ανήκουν στην κυανοξική ομάδα πάνω στο μοριακό καλώδιο, αλλά και στη σύζευξη αυτού στην πορφυρίνη. Για τις ενώσεις 6,7,10 που φέρουν τον π -spacer στο NMR ^1H , χαρακτηριστικές κορυφές 7.5-7.8 ppm όπου φαίνονται τα βινυλικά

πρωτόνια 11 και 12 (στο διπλό δεσμό πορφυρίνης-Μοριακό καλώδιο) έχουν σταθερά σύζευξης $J = 16.0-16.5$ Hz όπως παρουσιάζεται στο σχήμα S48, που υποδηλώνεται η θέση trans μεταξύ τους . Επίσης, στο ίδιο φάσμα υπάρχει η ένδειξη του πρωτονίου 34 στην ένωση ZnP(SP)CNCOOH της ένωσης στα 8.14 ppm, που ανήκει στο πρωτόνιο του διπλού δεσμού του κυανοακρυλικού οξέος.

Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους (UV-Visible)

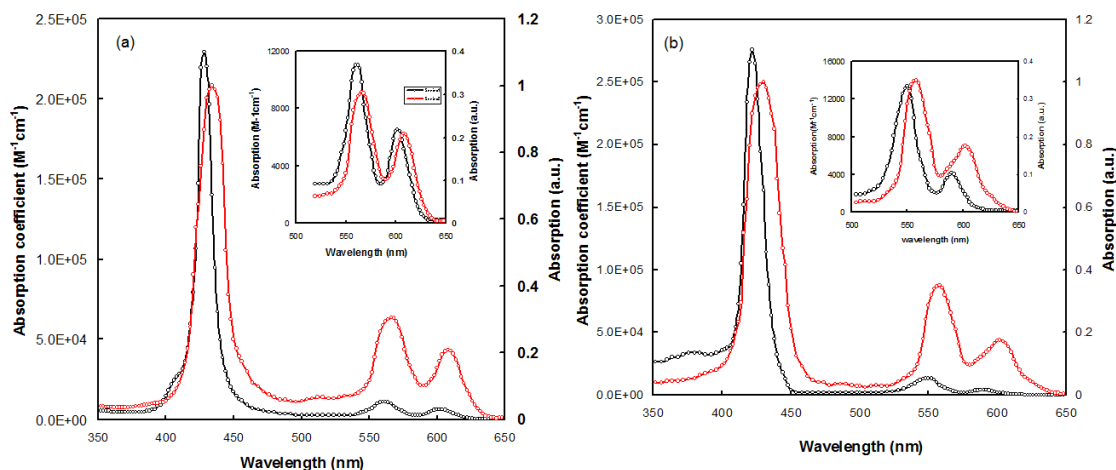
Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis έλαβαν χώρα από το Shimadzu UV-1700 spectrophotometer με τη χρήση κυψελίδας οπτικής διαδρομής 0.2 mm .

Οι μετρήσεις ϵ πραγματοποιήθηκαν με την εξίσωση Beer-Lambert $A=\epsilon*b*C$, όπου b η οπτική διαδρομή. Παρακάτω παρατίθενται πίνακας με τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις απορρόφησης UV-Vis των ενώσεων ZnP(SP)CNCOOH και ZnPCNCOOH σε διαλύτες διχλωρομεθάνιο και DMSO, αντίστοιχα. Στον παρακάτω πίνακα βρίσκονται οι μετρήσεις ϵ που προέκυψαν για τις 2 ενώσεις σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, που ανήκουν στη Soret band και στις 2 Q bands , αφού είναι μεταλλοπορφυρίνες του Ψευδαργύρου.

Πίνακας 3.1: Σύνοψη των φασματοσκοπικών δεδομένων για τις πορφυρίνες ZnP(SP)CNCOOH και ZnPCNCOOH.

Dye	Soret band λ_{\max}	Q bands λ_{\max} ($\epsilon/10^3 M^{-1} cm^{-1}$)	
	($\epsilon/10^3 M^{-1} cm^{-1}$)	Q_y	Q_x
ZnP(SP)CNCOOH	422.0 (275.0)	548.0 (13.1)	587.0 (3.7)
ZnPCNCOOH	428.5 (230.0)	561.0 (11.0)	601.5 (5.5)

Στο **σχήμα 3.3** παρατίθενται φάσματα UV-Vis με μαύρο χρώμα των πορφυρινών σε διάλυμα, ενώ με κόκκινο χρώμα των πορφυρινών προσροφημένες πάνω σε επιφάνεια νανοσωματιδίων TiO₂ .



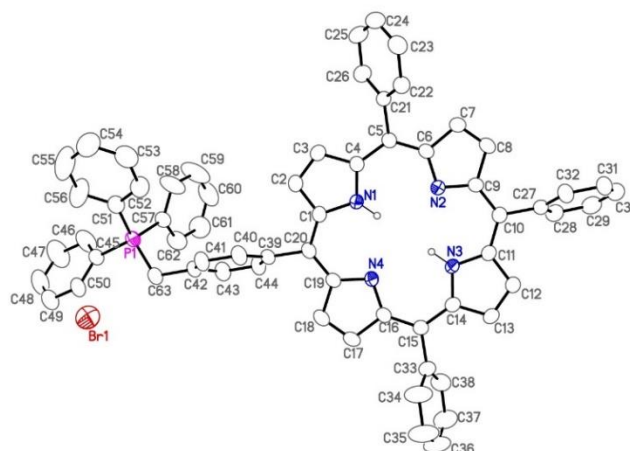
Σχήμα 3.3: Φάσματα απορρόφησης UV-visible των (a)ZnPCNCOOH (1) and (b) ZnP(SP)CNCOOH(2) σε διάλυμα (Μαύρο) και προσρροφημένες πάνω σε TiO₂ (Κόκκινο).

Στο **σχήμα 3.3**, παρατηρείται ότι υπάρχει μια μικρή μετατόπιση και διεύρυνση των κορυφών στο φάσμα των προσροφημένων χρωστικών. Αυτή η διεύρυνση οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ των πορφυρινικών συμπλόκων και των νανοσωματιδίων TiO₂.

3.1.3 Μελέτη Μονοκρυστάλλου με περίθλαση Ακτίνων Χ.

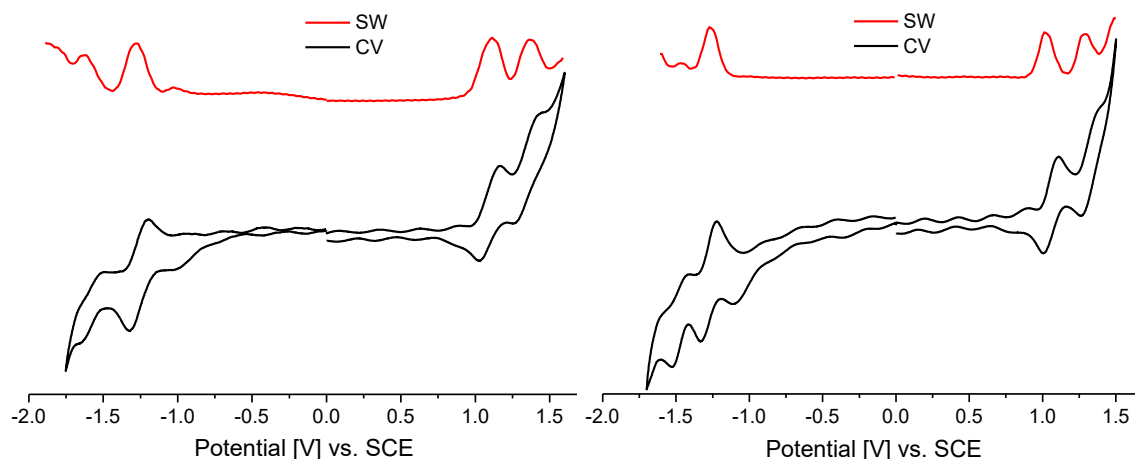
Ο μονοκρύσταλλος που ήταν ικανός να μελετηθεί με περίθλαση ακτίνων-Χ ήταν αυτός της ένωσης 4, πιο συγκεκριμένα ο κρύσταλλος του πορφυρινικού υλιδίου αυτού, παρατηρήθηκε με αργή εξάτμιση του μίγματος διαλυτών CH₂Cl₂/Hexane (1:1). Στο παράρτημα παρατίθενται ο πίνακας με τα κύρια κρυσταλλογραφικά δεδομένα, ενώ παρακάτω δίνεται η δομή του υλιδίου 4 **σχήμα 3.4**. Σημαντικό να επισημανθεί, είναι ότι οι αποστάσεις των δεσμών είναι κοντά στις συνηθισμένες για ένα πορφυρινικό παράγωγο.

Σχήμα 3.4: Κρυσταλλική δομή του πορφυρινικού υλιδίου 4. Επιλεκτικά ορισμένες αποστάσεις δεσμών (Å) και γωνιών (ο): N1–C1 1.392(4), N2–C9 1.385(4), C1–C20 1.411(5), C9–C10 1.392(5), C63–P1 1.800(4), C4–N1–C1 108.8(3), C6–N2–C9 105.9(3), C(4)–C(5)–C(6) 126.1(3), C(19)–C(20)–C(1) 125.2(3), C42–C63–P1 117.3(3), C57–P1–C63 109.75(19).



3.1.4 Κυκλική Βολταμετρία (Cyclic Voltammetry (CV))

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα φάσματα κυκλικής βολταμετρίας που αντιστοιχούν στα 2 τελικά σύμπλοκα **ZnPCNCOOH** και **ZnP(SP)CNCOOH**.



Σχήμα 3.5: Κυκλική βολταμετρία (Μαύρο) και Square Wave (Κόκκινο) των πορφυρινικών μορίων **ZnPCNCOOH** (Αριστερά) και **ZnP(SP)CNCOOH** (Δεξιά) σε ξηρό απαερωμένο THF.

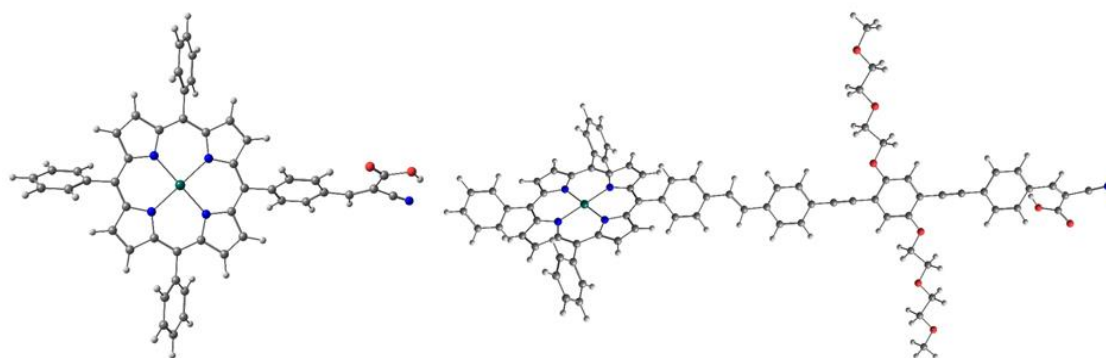
Για την μελέτη των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των 2 φωτοευαισθητοποιητών, χρησιμοποιήθηκε dry τετραϋδροφουράνιο (THF) σαν διαλύτη και επιλέχθηκε ως ένωση αναφοράς το φεροκένιο (Fc). Σε όλες τις περιπτώσεις ήταν δυνατό να παρατηρηθούν και για τις δύο ενώσεις δύο οξειδώσεις και δύο αναγωγές. Από τα δυναμικά προέκυψε πως οι διεργασίες όλες είναι αντιστρεπτές. Στον ακόλουθο πίνακα συνοψίζονται όλα τα δεδομένα που λήφθηκαν από τις ηλεκτροχημικές μελέτες των δύο πορφυρινικών συμπλόκων.

Πίνακας 3.2: Δεδομένα ηλεκτροχημείας για τις ενώσεις **ZnP(SP)CNCOOH** και **ZnPCNCOOH** σε διαλύτη THF. Όλα τα δεδομένα που παρουσιάζονται έχουν διεξαχθεί ως προς το SCE και ως αναφορική ένωση χρησιμοποιήθηκε το Fc/Fc⁺ ($E_{1/2}^{ox}$ is 0.60 V).

Dye	$E_{1/2}^{ox1}$ (V)	$E_{1/2}^{ox2}$ (V)	$E_{1/2}^{red1}$ (V)	$E_{1/2}^{red2}$ (V)	H-L gap (eV)
ZnP(SP)CNCOOH	1.06	1.32	-1.28	-1.46	2.34
ZnPCNCOOH	1.07	1.32	-1.29	-1.61	2.36

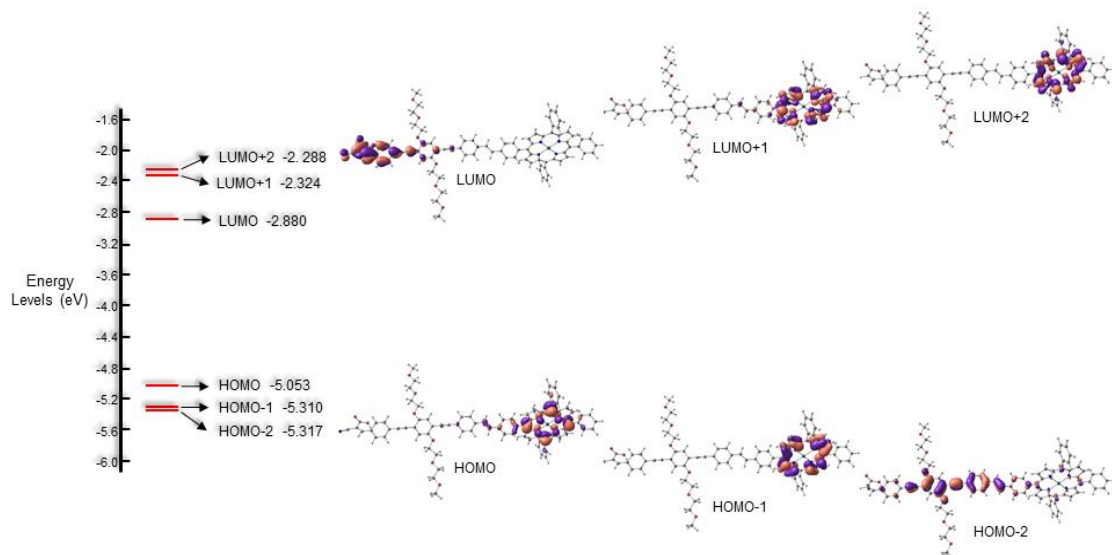
3.1.5 Θεωρητικές Μελέτες Συναρτησιακού Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory (DFT))

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί DFT πραγματοποιήθηκαν με σκοπό, τη μελέτη της μοριακής δομής αλλά και των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των δύο τελικών ενώσεων. Η προσομοίωση σε αέρια φάση των συμπλόκων **ZnP(SP)CNCOOH** και **ZnP(CNCOOH)** υπολογίστηκε στο παρακάτω σχήμα .

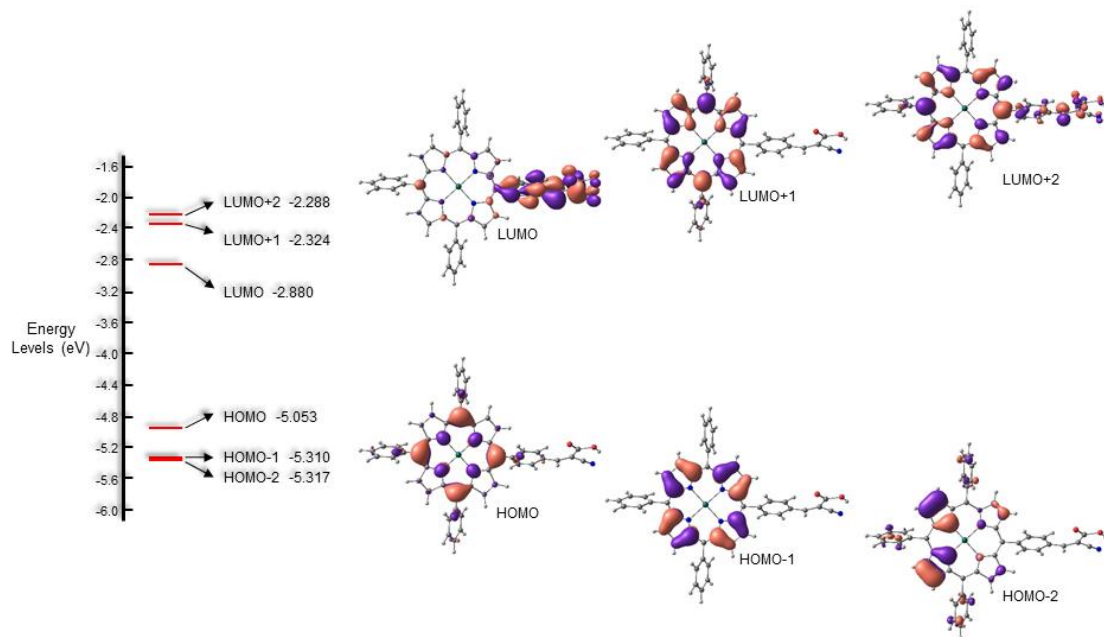


Σχήμα 3.6: Δομή των συμπλόκων **ZnP(CNCOOH)** (Αριστερά) και **ZnP(SP)CNCOOH** (Δεξιά). Άνθρακας, άζωτο, υδρογόνο, οξυγόνο και ψευδάργυρος, παρουσιάζονται με γκρι, μπλε, άσπρο, κόκκινο και πράσινο χρώμα, αντίστοιχα.

Και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να σημειωθεί ότι τα τέσσερα φαινύλια-meso υποκαταστάτες του μακροκυκλικού δακτυλίου είναι σχεδόν κάθετοι στον δακτύλιο της πορφυρίνης, ενώ το κεντρικό ιόν ψευδαργύρου είναι ομοεπίπεδο στον πυρρολικό μακροκυκλικό δακτύλιο του συμπλόκου. Επιπλέον, στη βέλτιστη γεωμετρία παρατηρούμε ότι οι φαινυλικές ομάδες του π-spacer, είναι σχεδόν κάθετοι προς τον πολυδοντικό δακτύλιο, ενώ συγχρόνως υιοθετούν ένα ομοεπίπεδο προσανατολισμό ο ένας ως προς τον άλλο. Οι αλκοξυ αλυσίδες στο δεύτερο φαινύλιο του π-spacer επεκτείνονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του φωτοευαισθητοποιητή **ZnP(SP)CNCOOH**, μειώνοντας έτσι την πιθανότητα δημιουργίας συσσωματωμάτων πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων TiO_2 . Τα εξωτερικά μοριακά τροχιακά, καθώς και οι ενεργιακές συνεισφορές που αντιστοιχούν στα σύμπλοκα **ZnP(SP)CNCOOH** και **ZnP(CNCOOH)** παρουσιάζονται στα **σχήματα 3.7** και **3.8** αντίστοιχα.



Σχήμα 3.7: Γραφική απεικόνιση των εξωτερικών μοριακών τροχιακών της ένωσης $ZnP(SP)CNCOOH$ με τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα.



Σχήμα 3.8: Γραφική απεικόνιση των εξωτερικών μοριακών τροχιακών της ένωσης $ZnPCNCOOH$ με τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα.

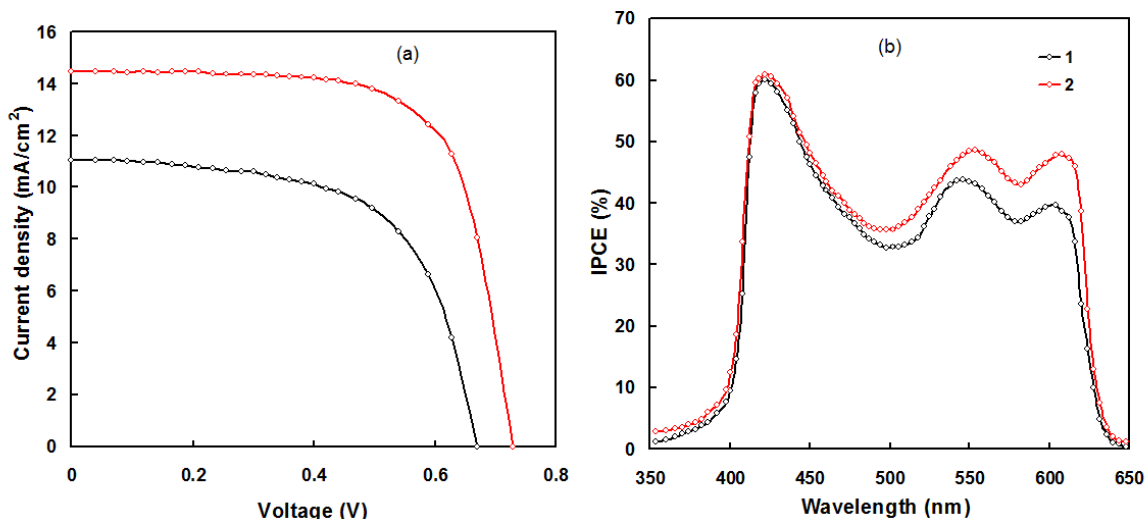
Συνοψίζοντας τα δεδομένα που προέκυψαν από τις θεωρητικές μελέτες, για τα HOMO και LUMO τροχιακά των δύο συμπλόκων παρατηρείται ότι βρίσκονται αρκετά κοντά με αυτά που προκύπτουν από τις πειραματικές τιμές. Στον **πίνακα 3.3:** φαίνονται οι τιμές των HOMO, LUMO και H-L(HOMO-LUMO band gap) σε eV και η διπολική ροπή μ σε D.

Πίνακας 3.3: Περίληψη των θεωρητικών υπολογισμών των HOMO και LUMO , του HOMO-LUMO gap (HL) και της dipole moment (μ) των ενώσεων **ZnPCNCOOH** και **ZnP(SP)CNCOOH**.

Ένωση	HOMO (eV)	LUMO (eV)	H-L gap (eV)	μ (D)
ZnPCNCOOH	-5.175	-2.831	2.344	7.40
ZnP(SP)CNCOOH	-5.053	-2.880	2.173	13.51

3.1.6 Μελέτες χρωμοφόρων σε ηλιακά κελιά φωτοευαισθητοποιούμενης χρωστικής (DSSC).

Τα φωτοβολταϊκά κελιά που αποτελούνταν από τις χρωστικές ZnP(SP)CNCOOH και ZnPCNCOOH επεξεργάστηκαν κάτω από ακτινοβολήση με λάμπα χαρακτηριστικών AM1.5G, 100 mW/cm^2 . Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από 0.3 MDMPH, 0.1M LiI, 0.05M I₂, και 0.5 M 4-TBP σε Ακετονιτρίλιο. Επίσης, προστέθηκε Chenodeoxycholic acid (CDCA) (2mM) ως co-adsorbent, δεδομένου ότι μπορεί να εμποδίσει τα συσσωματώματα των χρωμοφόρων πάνω στην επιφάνεια του TiO₂. Στο **σχήμα 3.9 (a)** παρουσιάζεται το διάγραμμα δυναμικού των ηλιακών κελιών DSSCs που αποτελούνται από τα δύο πορφυρινικά παράγωγα αντίστοιχα, ενώ οι σχετικοί παράμετροι των κελιών περιλαμβάνονται στον **πίνακα 3.4**. Το ηλιακό κελί που περιλαμβάνει το σύμπλοκο ZnPCNCOOH κατάφερε να φτάσει συνολική απόδοση PCE 5.02 %, ενώ το κελί αποτελούμενο από την ένωση ZnP(SP)CNCOOH έδωσε αρκετά υψηλότερη απόδοση PCE στο 7.61 %. Αυτό αποδεικνύει σαφώς, ότι η ενσωμάτωση του π spacer ανάμεσα από την πορφυρίνη (δότης) και της κυανοξικής ομάδας (δέκτης) αυξάνει αρκετά τις φωτοβολταϊκές ιδιότητες του συμπλόκου ZnP(SP)CNCOOH.



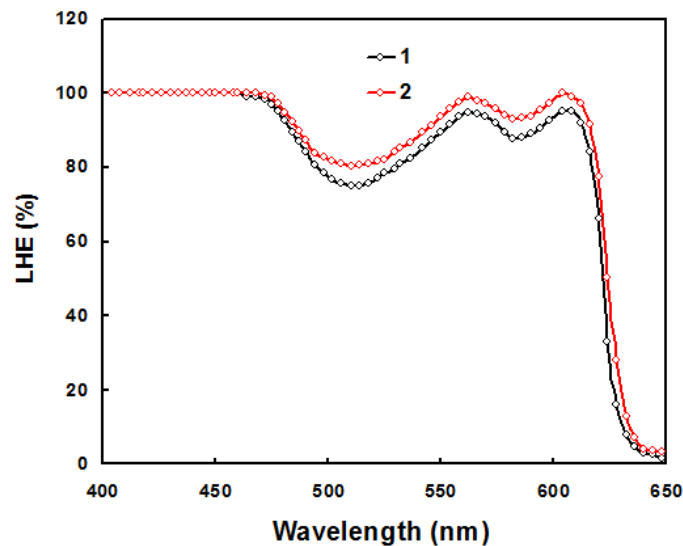
Σχήμα 3.9 (a) Τα χαρακτηριστικά του current-voltage (J-V) characteristics κάτω από φως and (b)φάσμα απόδοσης IPCE του DSSCs αποτελούμενο από **ZnP(SP)CNCOOH (2)** και **ZnPCNCOOH (1)**.

Η επίδραση της π-γέφυρας ομοιοπολικά στο μόριο στα DSSCs ερμηνεύεται περαιτέρω από μετρήσεις μετατροπής της ενέργειας των φωτονίων από την ηλιακή ακτινοβολία που εισάγεται στο κελί σε φάσμα ενεργειακής απόδοσης (IPCE). Όπως παρατηρείται στο **σχήμα 3.9 (b)**, τα δύο πορφυρινικά σύμπλοκα του ψευδαργύρου μπορούν αποδοτικά να μετατρέψουν το ηλιακό φως σε πηγή ενέργειας στην περιοχή του φάσματος UV-visible. Το φάσμα IPCE των δύο ηλιακών κελιών ταιριάζουν αρκετά με τα φάσματα απορρόφησης των δύο αντίστοιχων πορφυρινών.

Πίνακας 3.4: Φωτοβολταϊκές ιδιότητες των κελιών DSSCs ευαισθητοποιούμενο από τους φωτοευαισθητοποιητές **ZnP(SP)CNCOOH** και **ZnPCNCOOH**.

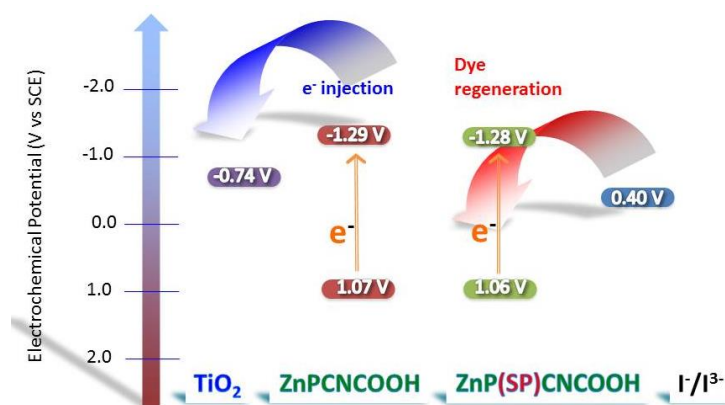
Φωτοευαισθητοποιητές	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
ZnP(SP)CNCOOH (2)	14.49	0.73	0.72	7.61
ZnPCNCOOH (1)	11.04	0.67	0.68	5.02

Για τη διεξαγωγή περισσότερων πληροφοριών όσον αφορά την τιμή J_{sc} και τις IPCE των δύο ηλιακών κελιών, εφαρμόστηκε η light harvesting efficiencies (LHE) Υπολογίστηκαν φάσματα διαπερατότητας των αντίστοιχων TiO₂ films με 8 μm πάχος, όταν χρησιμοποιήθηκε διάλυμα των χρωστικών συγκέντρωσης 0.2 mM. Όπως παρατηρείται στο **σχήμα 3.10**, στην περίπτωση της ένωσης **ZnP(SP)CNCOOH** υπάρχει υψηλότερο LHE.



Σχήμα 3.10. Φάσμα LHE των χρωμοφόρων πάνω σε TiO₂ films

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το κελί DSSC με την ένωση ZnP(SP)CNCOOH παρουσίασε υψηλότερο LHE. Το Φ_{inj} στα DSSCs, εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στο LUMO της χρωστικής και τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα του **σχήματος 3.11** αυτή η διαφορά είναι παρόμοια και στα δύο κελιά, επομένως η ροή ηλεκτρονίων είναι παρόμοια. Λόγω του υψηλότερου LHE για την πορφυρίνη ZnP(SP)CNCOOH (**σχήμα 3.10**), πιθανόν μεγαλύτερος αριθμός ηλεκτρονίων μπορεί να μεταπηδήσει από τη διεγερμένη κατάσταση του χρωμοφόρου ZnP(SP)CNCOOH προς τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂.

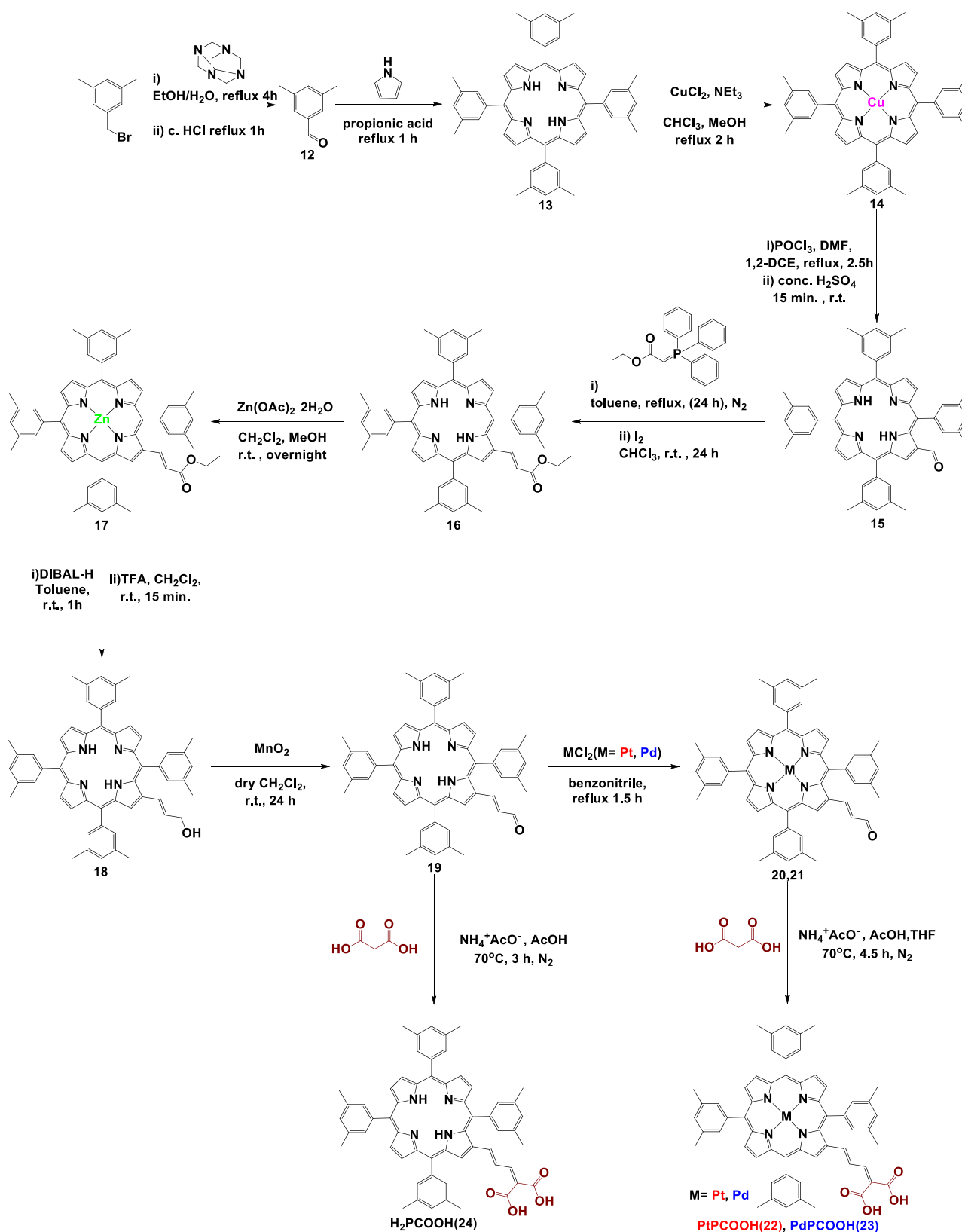


Σχήμα 3.11: Απεικόνιση ενεργειακού διαγράμματος (σε Volts) ροής ηλεκτρονίων από και προς το TiO₂ και της αναγέννησης των χρωμοφόρων ZnPCNCOOH, ZnP(SP)CNCOOH που απαρτίζουν τα ηλιακά κελιά.

3.2 Φωτοκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου με σύμπλοκα Πορφυρινών Pt,Pd

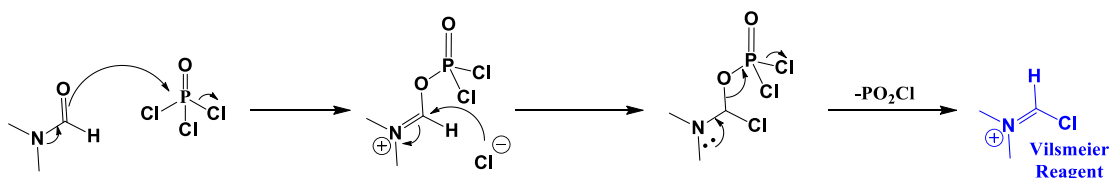
Συντέθηκαν και μελετήθηκαν νέα πορφυρινικά Παράγωγα της Πλατίνας και του Παλλαδίου, συγκεκριμένα τα **PtPCOOH**, **PdPCOOH** και η free base πορφυρίνη **H₂PCOOH**, όπως παρουσιάζονται στο **σχήμα 3.12**. Οι τρεις πορφυρίνες αυτές, περιέχουν δικαρβοξυλικό οξύ ως ομάδα πρόσδεσης για αποτελεσματική προσρόφιση πάνω στην επιφάνεια νανοσωματιδίων (TiO₂). Ανάμεσα στον πορφυρινικό δακτύλιο και την ομάδα πρόσδεσης έχει προστεθεί μια αλυσίδα που φέρει διπλούς δεσμούς για την επέκταση της συζυγίας. Με την αλυσίδα αυτή επιτυγχάνεται μεγαλύτερος διαχωρισμός φορτίου (charge separation) και ταυτόχρονα με τη συζυγία, προσδίδεται καλύτερη ηλεκτρονιακή επικοινωνία ανάμεσα στον πορφυρινικό δακτύλιο και την δικαρβοξυλική ομάδα πρόσδεσης. Επίσης, οι ογκώδεις (bulky) υποκαταστάτες πάνω στα φαινύλια σε meso θέση του πορφυρινικού δακτυλίου, αποτρέπουν τα συσσωματώματα πορφυρινών. Σύμφωνα με παλαιότερη εργασία του εργαστηρίου πορφυρίνες Πλατίνας και Παλλαδίου με καρβοξυλικές ομάδες προσδεσμένες πάνω σε νανοσωματίδια TiO₂ και παρουσία TEOA (τριεθανολαμίνης) ως θυσιαστή δότη ηλεκτρονίων (SED), είναι αρκετά αποδοτικό σύστημα φωτοκαταλυτικής παραγωγής Υδρογόνου. Οι παραπάνω πορφυρίνες συντέθηκαν για την πλήρη μελέτη του μηχανισμού αυτού του πολύπλοκου συστήματος, αφού η μεταλλωμένη με Zn(II) έδειξε αρκετά καλή μεταφορά ηλεκτρονίων προς το TiO₂.

3.2.1 Συνθετικές προσεγγίσεις των ενώσεων $\text{PtTXP}(\text{CH}_3)_3(\text{COOH})_2$, $\text{PdTXP}(\text{CH}_3)_3(\text{COOH})_2$ και $\text{H}_2\text{TXP}(\text{CH}_3)_3(\text{COOH})_2$.



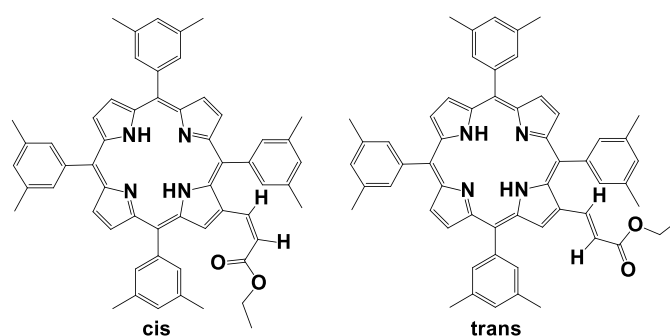
Σχήμα 3.12: Συνθετική προσέγγιση για τη σύνθεση των ενώσεων PtPCOOH , PdPCOOH , H_2PCOOH .

Αρχικά, μετατρέποντας το βρώμο παράγωγο σε αλδεΐδη **12** με οξείδωση του βενζυλικού άνθρακα, παράχθηκε η πρόδρομη ένωση για την κυκλοποίηση προς παραγωγή της τέτραζυλολ πορφυρίνης **13**. Η διαδικασία σύνθεσης της τέτραυποκατεστημένης πορφυρίνης είναι με τη μέθοδο συμπύκνωσης με προπιονικό οξύ. Έπειτα, ακολούθησε μετάλλωση του πορφυρινικού δακτυλίου με αλάς δισθενούς χαλκού (CuCl_2) παρουσία NEt_3 για τη δέσμευση των ιόντων Cl^- που δημιουργήθηκαν. Η συγκεκριμένη μετάλλωση έγινε με σκοπό να πραγματοποιηθεί αντίδραση φορμυλίωσης σε πυρρολική θέση. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιήθηκε καταλύομενη από τον καταλύτη vilsmeier (DMF , POCl_3), όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.13**. Σημαντικό ρόλο σε αυτή την αντίδραση έχει η χρήση του μετάλλου, από μελέτες έχει δειχθεί ότι σε αυτές τις αντιδράσεις καλύτερη απόδοση έχουν αυτές με Cu^{2+} . Μετά την επιτυχή προσθήκη μιας μόνο αλδεΐδης σε πυρρολική θέση το ιόν του μετάλλου Cu^{2+} απομακρύνεται παρουσία όξινων συνθηκών.



Σχήμα 3.13: Μηχανιστικό σχήμα σύνθεσης του καταλύτη Vilsmeier.

Έπειτα η αλδεΐδομάδα της πορφυρίνης υπόκεινται σε αντίδραση Wittig με ένα σταθεροποιημένο υλίδιο που φέρει εστερομάδα. Από την αντίδραση αυτή δύο είναι τα πιθανά προϊόντα το *cis* και το *trans* ως προς το διπλό δεσμό που δημιουργείται.



Σχήμα 3.14: Σχηματική απεικόνιση του πορφυρινικού παραγώγου **16** σε *cis* και *trans* διαμορφώσεις.

Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε Τολουόλιο με μεγάλη επιτυχία. Το επιθυμητό προϊόν είναι το *trans*, οπότε γίνεται περεταίρω διαδικασία του μίγματος (*cis* & *trans*) με I_2 για 24 h για την πλήρη μετατροπή του *cis* σε *trans*. Η συνολική απόδοση

έφτασε το 88%. Μετά από την αντίδραση Wittig ακολουθεί μετάλλωση του trans προϊόντος, με μεθανολικό διάλυμα ψευδαργύρου (Zn^{2+}). Το μεταλλομένο πορφυρινικό παράγωγο παράχθηκε με σκοπό την προστασία του πορφυρινικού δακτυλίου, αφού υπάρχει δυνατότητα συναρμογής του Al (Αλουμίνιο) από το αναγωγικό αντιδραστήριο DIBAL. Το αντιδραστήριο αυτό χρησιμοποιείται με σκοπό την αναγωγή του εθυλεστέρα σε αλκοόλη. Έτσι, παράγεται το προϊόν **19** αφότου έχει απομακρύνθει το μέταλλο σε όξινες συνθήκες και εν συνεχεία οξειδώνεται για τη σύνθεση της αλδεΐδης **20**.

Το αλδεΐδικό παράγωγο **20** θα αντιδράσει με τρεις διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα το επιθυμητό προϊόν. Πρώτα από όλα πραγματοποιείται αντίδραση μετάλλωσης με ενεργοποιημένο σύμπλοκο λευκοχρύσου σε Βενζονιτρίλιο, για το σχηματισμό του συμπλόκου **21**. Παρόμοια διαδικασία ακολουθεί για το σχηματισμό του συμπλόκου **22**, όπου η μετάλλωση πραγματοποιείται με σύμπλοκο του Παλλαδίου. Έπειτα, ακολουθούν αντιδράσεις συμπύκνωσης Knoevenagel για τη σύνθεση των 3 τελικών πορφυρινικών παραγώγων. Η αντίδραση Knoevenagel στο αμετάλλωτο παράγωγο πραγματοποιήθηκε με διαλύτη CH_3COOH με απόδοση 100% , προς παραγωγή του αμετάλλωτου πορφυρινικού παραγώγου **P1 24**. Λίγο διαφορετική πειραματική διαδικασία ακολούθησε για τη σύνθεση των 2 μεταλλοπορφυρινών **Pt-P1 (22)** και **Pd-P1(23)**, αφού για την αντίδραση χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών CH_3COOH/THF (2/1) και απαιτήθηκε παραπάνω χρόνος. Η αντίδραση έφτασε απόδοση στο 74%.

3.2.2 Φασματοσκοπικός και φασματομετρικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων.

Φασματομετρία μάζας MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight)

Φάσματα Μάζας υψηλής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του μηχανήματος Bruker ultrafleXtreme MALDI-TOF/TOF spectrometer και της ένωσης trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile ως μήτρα για την προστασία των ενώσεων κατά τη θραυσματοποίηση.

Στη φασματομετρία μάζας Maldi-Tof μελετήθηκαν όλα τα πορφυρινικά συστήματα, εκτός από το αλδεΐδικό παράγωγο 12, λόγω μικρού μεγέθους. Παράλληλα, όλα τα υπόλοιπα είναι ικανά να φανούν στα φάσματα μάζας, με τον ίδιο τρόπο όπως έχει προαναφερθεί. Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα 3 πορφυρινικά

ανάλογα με δικαυβοξυλική ομάδα , το αμετάλλωτο έχει καλή ανταπόκριση στη φασματομετρία μάζας Maldi-Tof. Όμως, τα 2 μεταλλωμένα προϊόντα φαίνονται ελάχιστα στο φασματογράφημα, αλλά αναγνωρίζει κανείς κάποια από τα θραύσματά τους αλλά και τη μήτρα .

Φασματοσκοπία Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

Τα φάσματα ^1H NMR και ^{13}C NMR πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των Bruker AMX-500 MHz and Bruker DPX-300 MHz spectrometers, Σε διάλυμα δευτεριομένων διαλυτών (CDCl_3 , DMSO).

Ξεκινώντας από την πορφυρίνη **14**, φάσμα NMR δε μπορούσε να διεξαχθεί εξαιτίας του μεταλλικού ιόντος Cu(II) στο κέντρο του δακτυλίου, το οποίο είναι παραμαγνητικό. Παράλληλα, η υποκατάσταση σε πυρρολική θέση (α -θέση) αποδεικνύεται μέσω της φασματοσκοπίας αυτής. Παρατηρείται μετατόπιση του πυρρολικού πρωτονίου που βρίσκεται κοντά στην υποκατάσταση, σε μεγαλύτερα ppm. Αυτό ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις, αφού η κορυφή αυτού του πρωτονίου είναι πάντα μια singlet, ενώ τα υπόλοιπα εμφανίζονται όλα μαζί. Επίσης, τα ολοκληρώματα των κορυφών αυτών είναι 1H το χαρακτηριστικό και 6 τα υπόλοιπα.

Την trans διευθέτηση στα παράγωγα **15-21** και στα 3 τελικά την αποδεικνύει η τιμή του J η οποία κυμαίνεται ανάμεσα στα 15 Hz . Η τιμή αυτή είναι διπλάσια από μία τυπικής διπλής κορυφής.

Στα τελικά προϊόντα χαρακτηριστικό αναγνώρισης της εισαγωγής της δικαυβοξυλικής ομάδας είναι το πρωτόνιο του διπλού δεσμού που εμφανίζει τριπλή κορυφή κοντά στα 8-8.5 ppm. Τα καυβοξυλικά πρωτόνια δεν φαίνονται στο φάσμα, σε κανένα παράγωγο, όμως αναγνωρίζονται 2 καυβοξυλικοί άνθρακες στα 170 περίπου ppm. Θα περίμενε κανείς να φαίνεται 1 κορυφή, όμως λόγω συμμετρίας του μορίου εμφανίζονται 2 διαφορετικοί άνθρακες.

Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους (Uv-Visible)

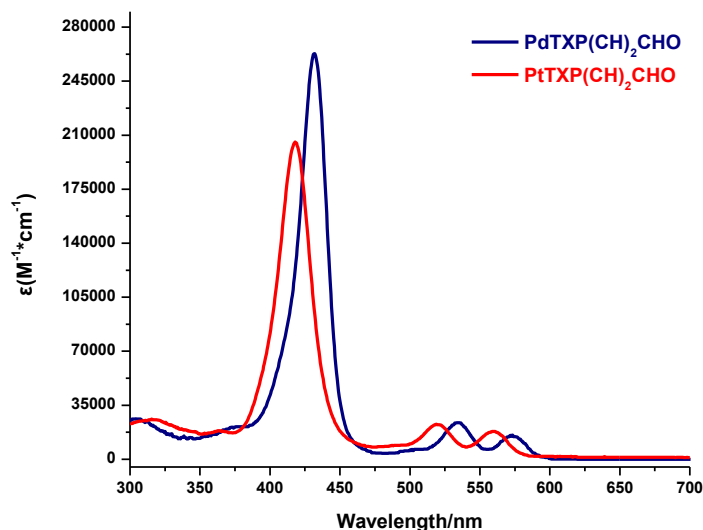
Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis έλαβαν χώρα από το Shimadzu UV-1700 spectrophotometer με τη χρήση κυψελίδας 0.2 mm . Οι μετρήσεις ε πραγματοποιήθηκαν με την εξίσωση Beer-Lambert $A=\epsilon*b*C$, όπου b το πλάτος της κυψελίδας. Παρακάτω παρατίθενται πίνακας με τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις

απορρόφησης Uv-Vis των ενώσεων **Pd**TXP(CH)₂CHO, **Pt**TXP(CH)₂CHO και **H₂**TXP(CH)₂CHO σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂). Στον παρακάτω πίνακα βρίσκονται οι μετρήσεις ε που προέκυψαν για τα 3 σύμπλοκα σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, που ανήκουν στη Soret band και στις 2 Q bands για τις μεταλλοπορφυρίνες Pt(II) και Pd(II) , ενώ για την free base πορφυρίνη στη Soret band και στις 4 Q.

Πίνακας 3.5: Σύνοψη των φασματοσκοπικών δεδομένων για τις πορφυρίνες **Pd**TXP(CH)₂CHO, **Pt**TXP(CH)₂CHO και **H₂**TXP(CH)₂CHO

Dye	Soret band λ_{\max} ($\epsilon/10^3$ $M^{-1} cm^{-1}$)	Q bands λ_{\max} ($\epsilon/10^3 M^{-1} cm^{-1}$)			
		Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
PdTXP(CH) ₂ CHO	432 (262.8)	543 (24.3)	574 (18.4)	-	-
PtTXP(CH) ₂ CHO	418 (205.8)	520 (21.9)	559 (17.8)	-	-
H ₂ TXP(CH) ₂ CHO	437 (225.0)	527 (18.0)	569 (7.5)	606 (6.1)	663 (5.5)

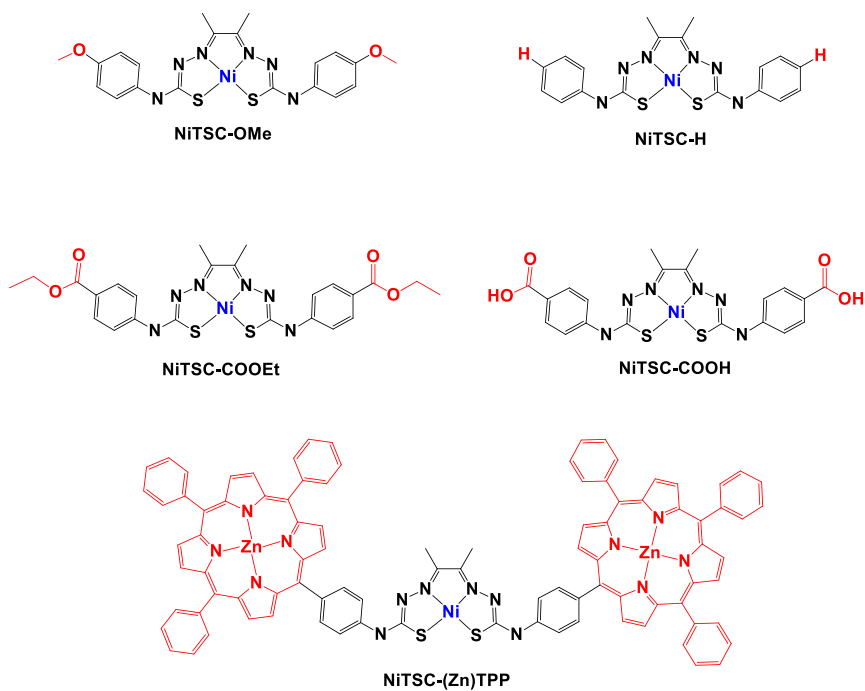
Στο **σχήμα 3.15** παρατίθενται φάσματα Uv-Vis (ϵ ως προς λ) με μπλε χρώμα του συμπλόκου του Παλλαδίου, ενώ με κόκκινο χρώμα αυτού της Πλατίνας. Στο σχήμα, αντιστοίχως και στον παραπάνω πίνακα παρατηρείται μετατόπιση σε μικρότερα μήκη κύματος όπως φαίνεται με τη σειρά από το αμετάλλωτο , μεταλλομένο με Pd(II) και με Pt(II). Πέρα από τα μήκη κύματος τα οποία διαφέρουν, οι τιμές του συντελεστή Απορροφητικότητας είναι αισθητά διαφορετικές, με το Pd(II) να αυξάνει την τιμή , ενώ με την Pt(II) ως μεταλλικό κέντρο να τη μειώνει. Παράλληλα, οι συντελεστές απορροφητικότητας των Q₁ και Q₂ στις μεταλλωμένες πορφυρίνες είναι αρκετά μεγαλύτεροι και πιο μεγάλη αλλαγή στις Q₂. Μέταλλα με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d⁸ όπως είναι η Pt(II) και το Pd(II) έχουν κατειλημμένα e_g τροχιακά και προκαλούν υψιχρωμική μετατόπιση στο φάσμα Uv-Vis. Αυτό σημαίνει ότι μετατοπίζουν το φάσμα σε μικρότερα μήκη κύματος (blue shifted) και άρα σε μεγαλύτερες συχνότητες. Η Pt επιφέρει μεγαλύτερη μεταβολή λόγω ότι έχει 5d και 4f τροχιακά σε σχέση με το Pd(II).



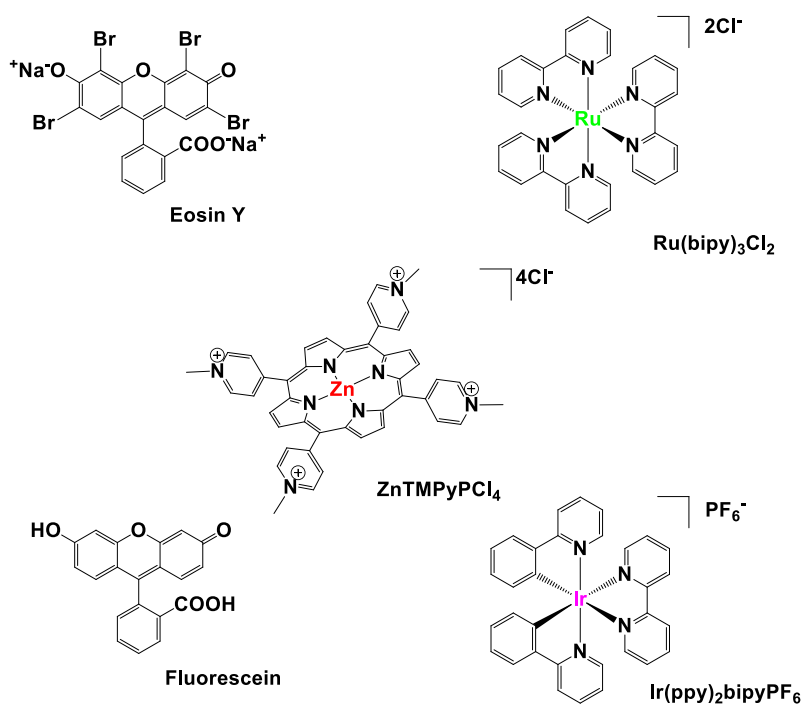
Σχήμα 3.15: Φάσματα Απορρόφησης UV-Vis των ενώσεων **20** και **21**.

3.3 Σύμπλοκα καταλυτών Νικελίου(II)-Θειοσεμικαρβαζόνης

Η παραγωγή μοριακού υδρογόνου από το νερό με τη χρήση ηλιακής ενέργειας είναι ένα πραγματικά δύσκολο έργο επειδή το υδρογόνο θα μπορούσε να γίνει ένα σημαντικό εναλλακτικό καύσιμο στο μέλλον. Τα μεταβατικά μεταλλικά σύμπλοκα με υποκαταστάτες bis(thiosemicarbazones) έχουν μελετηθεί για πολλά χρόνια και τώρα αναδύονται ως νέα τάξη ηλεκτροκαταλυτών για παραγωγή H₂. Αυτά τα σύμπλοκα παρουσιάζουν μερικά ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με την αναγωγή των πρωτονίων. Ο Ligand thiosemicarbazone έχει ήδη αποδειχθεί ότι είναι δραστήσιος σε οξειδοαναγωγικές διαδικασίες, ενώ η παρουσία S-δότην και αρκετών ατόμων N επιτρέπουν την πρωτονίωση του Ligand. Σε αυτό το πλαίσιο, παρατίθεται μια σειρά συμπλόκων του Νικελίου με διάφορους υποκαταστάτες στη δεύτερη σφαίρα συναρμογής. Τα σύμπλοκα αυτά στην παρούσα εργασία, έδειξαν ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση για την παραγωγή αερίου H₂. Πρώτα από όλα μελετήθηκαν με μια σειρά φωτοευαισθητοποιών, το Ru(bipy)₃Cl₂, το Ir(ppy)₂(bipy)PF₆, την Fluorescein, την Eosin Y και τέλος την μεταλλοπορφυρίνη ZnTMPyPCl₄. Ταυτόχρονα, ελέγχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες δράσης αυτής της κατηγορίας συμπλόκων του Νικελίου.



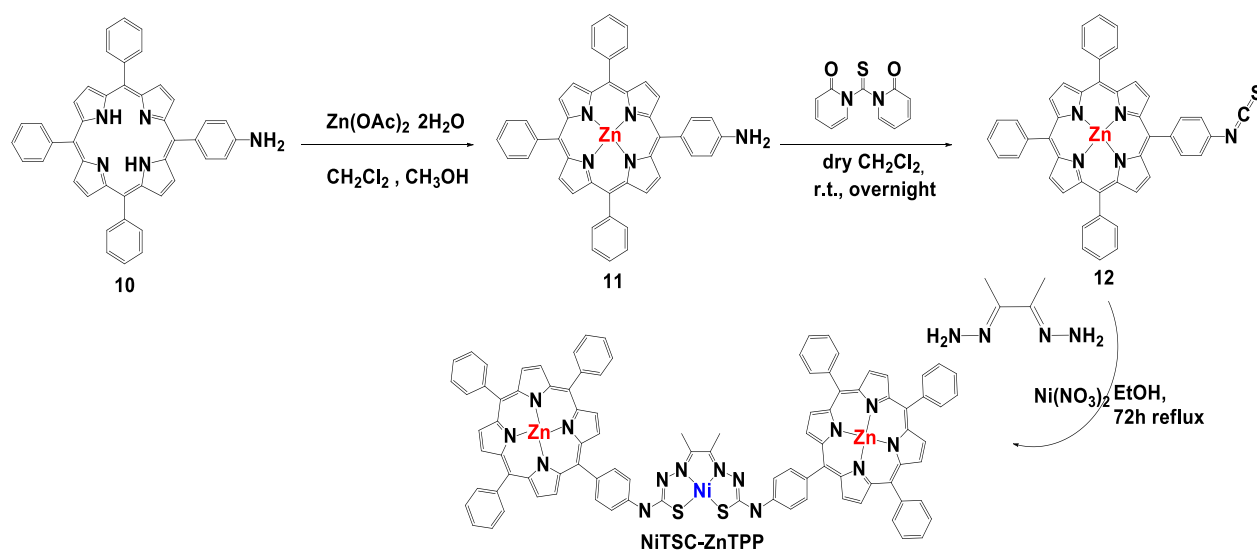
Σχήμα 3.16: Σχηματική απεικόνιση των καταλυτών Νικελίου(II), που φέρουν διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες.



Σχήμα 3.17: Σχηματική απεικόνιση των φωτοευαισθητοποιητών, που φέρουν διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες.

3.3.1 Σύνθετική προσέγγιση των καταλυτών και των χρωμοφώρων

Για την έναρξη της συνθετικής πορείας του καταλύτη Νικελίου που φέρει ως υποκαταστάτη 2 πορφυρινικά παράγωγα συντέθηκε μονοάμινο πορφυρίνη από το εργαστήριο. Στη συνέχεια, η πορφυρίνη αυτή μεταλλώθηκε με άλας το δισθενούς ψευδαργύρου [zinc(II)] για το σχηματισμό της ένωσης 5-[4-ammino-phenyl]-10,15,20-triphenyl porphyrinato zinc(II). Η μεταλλοπορφυρίνη του ψευδαργύρου κατά συνέπεια, αντέδρασε με το 1,1'-Thiocarbonyldi-2(1H)-pyridone για να αποδόσει με μεγάλη επιτυχία το ισοθειοκυάνατο παράγωγο 5-(4-Isothiocyanatophenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrinato zinc(II). Η σύζευξη του ισοθειοκυάνατο παραγώγου με το αντιδραστήριο 2,3-dihydrazide-butane για το σχηματισμό θειουρικού δεσμού, απέτυχε. Στο παρακάτω σχήμα δίνεται η συνθετική πορεία σχηματισμού του καταλύτη με υποκαταστάτες 2 πορφυρινικά παράγωγα **σχήμα 3.18**.



Σχήμα 3.18: Συνθετική προσέγγιση του καταλύτη Νικελίου, NiTSC-ZnTPP.

Οι υπόλοιποι καταλύτες έχουν συντεθεί από εξωτερικούς συνεργάτες, ενώ ο καταλύτης NiTSCOMe έχει δημοσιευτεί από τη συνεργασία των ομάδων του Vincent Artero και της Maylis Orio. Η Zinc μεθυλιωμένη τετραπυρίδιο πορφυρίνη ZnTMPyPCl₄ είχε συντεθεί από παλαιότερη εργασία στο εργαστήριο.

3.3.2 Φασματοσκοπικός και Φασματομετρικός χαρακτηρισμός

Φασματομετρία μάζας MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight)

Όλες οι ενώσεις που συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν με φασματομετρία μάζας MALDI-TOF όπως παραπάνω. Φάσμα μάζας της τελευταίας ένωσης που συντέθηκε δίνεται στο παράρτημα στο σχήμα S28.

Φασματοσκοπία Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

Τα φάσματα ^1H NMR και ^{13}C NMR πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των Bruker AMX-500 MHz and Bruker DPX-300 MHz spectrometers, Σε διάλυμα δευτεριομένων διαλυτών (CDCl_3). Το φάσμα NMR βρίσκεται στο Παράρτημα (σχήμα S75) και η πλήρη αποτίμηση της ένωσης 5-(4-Isothiocyanato phenyl)-10,15,20 -triphenylporphyrinato zinc(II) δίνεται στο πειραματικό μέρος.

Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους (Uv-Visible)

Η φασματοσκοπία Uv-Vis πραγματοποιήθηκε όπως τα παραπάνω. Φάσματα ηλεκτρονιακής απορρόφησης για χαρακτηρισμό των ενώσεων δίνονται στο παράρτημα.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Φάσματα Υπερύθρου-IR πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της κονιοποίησης σε χάπι KBr. Οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρούνται είναι αυτή της δόνησης του δεσμού N-C και αυτή του δεσμού C-S. Οι δονήσεις αυτές διαφέρουν ανάλογα με το που υπάρχει ο δεσμός στην ομάδα NCS. Στην περίπτωση αυτή ο δεσμός του άνθρακα του φαινυλίου της πορφυρίνης, είναι ενωμένος με το άζωτο της ομάδας αυτής (για αυτό και το όνομα ισοθειοκυάνατο). Η ένδειξη της ομάδας αυτής πάνω στον πορφυρινικό δακτύλιο διαπιστώθηκε από τη συχνότητα δόνησης του δεσμού N=C (2100 cm^{-1}) και η συχνότητα δόνησης του δεσμού C=S (754 cm^{-1}).

3.3.3 Φωτοκαταλυτική παραγωγή Υδρογόνου

Επίδραση χρωμοφόρου

Σημαντικό ρόλο σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα κατέχει ο φωτοευαισθητοποιητής, αφού εκείνο είναι ο συλλέκτης φωτός και ο μεταφορέας ηλεκτρονίων προς τον καταλύτη. Γενικότερα, πληθώρα χρωστικών έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαισθητοποιητές σε τέτοια συστήματα. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η αλλαγή που επιφέρει το κάθε χρωμοφόρο στις βέλτιστες συνθήκες pH και αντίστοιχους sacrificial electron donors. Τα χρωμοφόρα που μελετήθηκαν με το καταλύτη NiTSC-OMe ήταν αυτά του **σχήματος 3.17**.

Τα χρωμοφόρα Eosin Y και Fluorescein ανήκουν στην οικογένεια των οργανικών χρωστικών και από μελέτες το συμπέρασμα είναι ότι καλύτερη ηλεκτρονιακή επικοινωνία υπάρχει με την τριαίθυλαμίνη (TEA) και την τριαιθανολαμίνη (TEOA). Ο άλλος φωτοευαισθητοποιητής είναι η τετραμεθυλιομένη πυρίδιλο πορφυρίνη του ψευδαργύρου που ονομάζεται ZnTMPyPCl₄. Κατά καιρούς η πορφυρίνη αυτή έχει δείξει μεγάλη συνεισφορά σε συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. Σε πολλά συστήματα μετάλλου κοβαλτίου όπως οι κοβαλοξίμες παρατηρείται μεγάλη αποδοτικότητα στην επικοινωνία και την απόδοση στην παραγωγή αερίου Υδρογόνου. Οι βέλτιστες συνθήκες για τα συστήματα που φέρουν ως χρωμοφόρο την πορφυρίνη ZnTMPyPCl₄ είναι κυρίως με το θυσιαστή δότη ηλεκτρονίων TEOA αλλά μερικές φορές και το ασκορβικό οξύ. Παράλληλα, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοευαισθητοποιητές σύμπλοκα μετάλλων που φέρουν αρωματικούς Ligands. Το πρώτο είναι το Ru(bipy)₃Cl₂, όπου μέγιστη επικοινωνία υπάρχει με το Ασκορβικό οξύ. Το σύμπλοκο Ir(ppy)₂(bpy)PF₆ σε φωτοκαταλυτικά συστήματα έχει βρεθεί ότι είναι από τους αποδοτικότερους φωτοευαισθητοποιητές ειδικά με σύμπλοκα Κοβαλτίου και Νικελίου. Καλύτερη αναγέννηση του χρωμοφόρου έχει παρατηρηθεί παρουσία θυσιαστή δότη ηλεκτρονίων η TEA .

Δοκιμάστηκαν διάφοροι συνδυασμοί φωτοευαισθητοποιητών με Sacrificial electron donors, με τον καταλύτη του Νικελίου που φέρει τη Μεθόξυ ομάδα (-OMe). Οι συνδυασμοί έγιναν με σκοπό την εύρεση του καλύτερου χρωμοφόρου για την συνέχεια των πειραμάτων. Στον **πίνακα 3.6** παρατηρείται ότι μόνο το χρωμοφόρο Ir(ppy)₂(bpy)PF₆ κατάφερε να δώσει αρκετή απόδοση στο σύστημα και λίγο η Fluorescein. Τα υπόλοιπα 3 χρωμοφόρα σε διάφορες συνθήκες δε μπόρεσαν να είναι αποδοτικά στο συγκεκριμένο σύστημα.

Πίνακας 3.6: Πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ με τους καταλύτες Νικελίου και διάφορους φωτοευαίσθητοποιητές σε διαφορετικές συνθήκες.

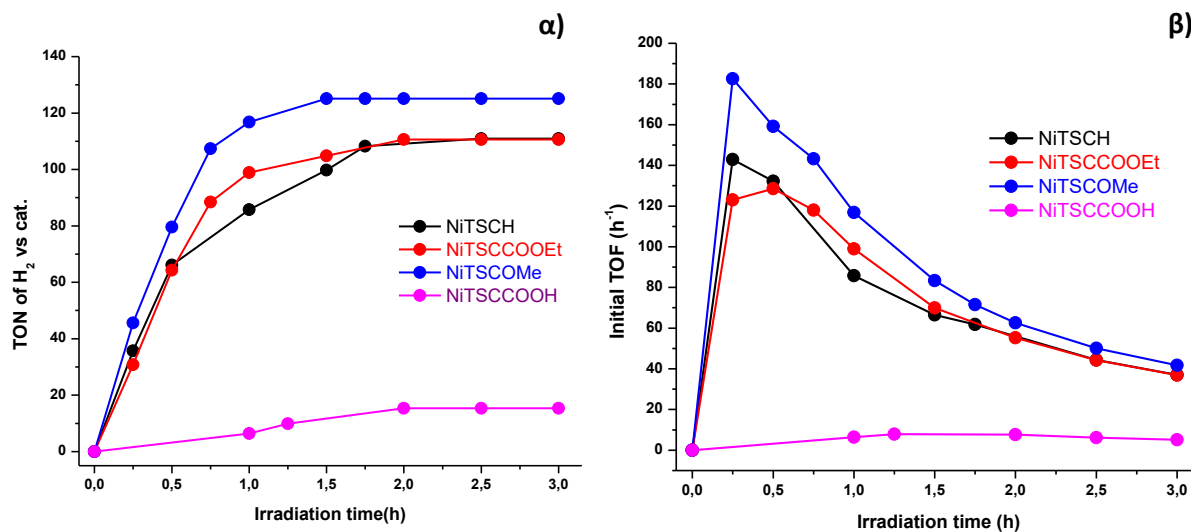
Cat	C Cat (M)	PS	C PS (M)	pH	SED	Solvents	TON
NiTSCOMe	10⁻⁵	Ir(ppy)₂(bipy)PF₆	5*10⁻⁴	10	TEA (5%)	H₂O/CH₃CN (1:4)	125
NiTSCOMe	10⁻⁵	Ir(ppy)₂(bipy)PF₆	5*10⁻⁴	10	TEA (5%)	EtOH/H₂O (1:1)	72
NiTSCOMe	10 ⁻⁴	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	5*10 ⁻⁴	4.5	Ascorbic Acid (0.2 M)	H ₂ O/CH ₃ CN (1:4)	0
NiTSCOMe	10 ⁻⁴	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	5*10 ⁻⁴	2.5	Ascorbic Acid (0.1 M)	H ₂ O/CH ₃ CN (1:4)	0
NiTSCOMe	10 ⁻⁴	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	5*10 ⁻⁴	8	TEA (5%)	H ₂ O/CH ₃ CN (1:4)	0
NiTSCOMe	10⁻⁵	Fluorescein	10⁻³	12.6	TEA (5%)	EtOH/H₂O (1:1)	129
NiTSCOMe	10⁻⁴	Fluorescein	10⁻³	10	TEA (5%)	H₂O/CH₃CN (1:4)	10
NiTSCOMe	10 ⁻⁶	Fluorescein	10 ⁻³	10	TEA (10%)	H ₂ O/CH ₃ CN (1:4)	0
NiTSCOMe	10 ⁻⁵	ZnTMPyPCL ₄	5*10 ⁻⁴	8	TEA (5%)	H ₂ O/CH ₃ CN (1:4)	0
NiTSCOMe	10 ⁻⁵	ZnTMPyPCL ₄	5*10 ⁻⁴	4.5	Ascorbic Acid (0.2 M)	H ₂ O/CH ₃ CN (1:4)	0
NiTSCOMe	10 ⁻⁶	Eosin Y	1,6*10 ⁻³	12.6	TEA(5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	0
NiTSCOMe	10 ⁻⁶	Eosin Y	1,6*10 ⁻³	10	TEA (5%)	H ₂ O/CH ₃ CN (1:4)	0
NiTSCOMe	10 ⁻⁶	Eosin Y	1,6*10 ⁻³	10	TEA (10%)	H ₂ O/CH ₃ CN (1:4)	0
NiTSCHE	10 ⁻⁴	Fluorescein	10 ⁻³	10	TEA(5%)	H ₂ O/CH ₃ CN (1:4)	0

Επίδραση χαρακτηριστικής ομάδας

Στην ενότητα αυτή εξετάζεται η επίδραση που έχει η αλλαγή της χαρακτηριστικής ομάδας του συμπλόκου. Η υψηλότερη παραγωγή H₂ σε TONs παρατηρείται στον καταλύτη NiTSCOMe που φθάνει τα 125, ενώ η χαμηλότερη στον καταλύτη NiTSCCOOH που δεν ξεπερνά τα 15 TONs. Όσον αφορά τους άλλους δύο καταλύτες η παραγωγή Υδρογόνου μετρώντας την σε αριθμούς καταλυτικών κύκλων (TONs) , είναι ίδια στα 111. Όμως, υπάρχει μια μεγάλη διαφορά στη συχνότητα των καταλυτικών κύκλων (TOF) όπου ο καταλύτης NiTSCH έχει την υψηλότερη τιμή 142.9 h⁻¹ TOF_{max} συγκριτικά με τον NiTSCCOOEt που έφτασε στα 123.1 h⁻¹. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.7**. Παρατηρείται ότι η δράση του καταλύτη έχει άμεση σχέση με την ομάδα στη δεύτερη σφαίρα συναρμογής, αφού όσο καλύτερος δότης ηλεκτρονίων είναι τόσο αυξάνεται η φωτοκαταλυτική δράση. Αυτό συμπεραίνεται ότι καλύτερος δότης ηλεκτρονίων (-OMe) σε σχέση με το (-COOH) δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Η συσχέτιση αυτή οφείλεται στο ότι ομάδες με καλύτερους δότες ηλεκτρονίων επιφέρουν ένα βασικότερο ενδιάμεσο υδριδίου του Νικελίου για το heterocoupling του Ni-H⁻ και N-H⁺ προς σχηματισμό H₂. Συμπερασματικά, οι υποκαταστάτες πάνω στον Ligand του συμπλόκου επηρεάζουν την βασικότητα του ατόμου N που βρίσκεται στην πρώτη σφαίρα συναρμογής και έχουν ισχυρότερη επίδραση στο μεταλλικό κέντρο του Ni. Η σύγκριση των καταλυτών σε TON ως προς χρόνο αλλά και TOF ως προς το χρόνο δίνονται στο **σχήμα 3.19**.

Πίνακα 3.7: Παραγωγή Υδρογόνου κάτω από ακτινοβολία σε διάλυμα (80:20 CH₃CN/H₂O) που περιέχει 5x10⁻⁴ M από το Ir(ppy)₂(bi-ry)PF₆ , 10⁻⁵ M NiL και TEA 5% v/v σε pH 10

Catalyst (NiL)	TON	TOF(h ⁻¹) (max)	μmol H ₂	μL H ₂
NiTSCH	111	44,4 (142,9)	5,548	124,289
NiTSCCOOEt	111	55,3 (123,1)	5,531	123,898
NiTSCOMe	125	83,4 (182,5)	6,256	140,124
NiTSCCOOH	15	5,1 (7,9)	0,767	17,172



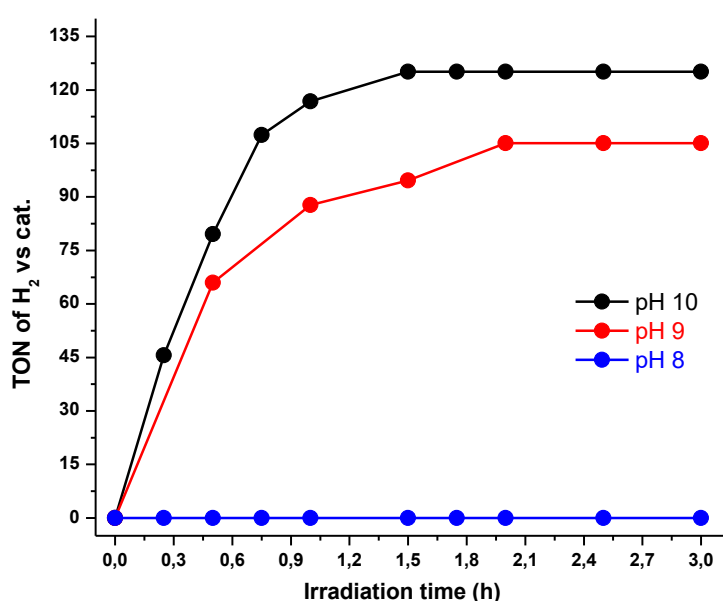
Σχήμα 3.19: Διαγράμματα Παραγωγής Υδρογόνου κάτω από ακτινοβολία σε διάλυμα (80:20 CH₃CN/H₂O) που περιέχει 5x10⁻⁴ M από το Ir(ppyr)₂(bipy)PF₆, 10⁻⁵ M NiL και TEA 5% v/v σε pH 10. α) TONs ως προς το χρόνο, β) TOF ως προς το χρόνο.

Επίδραση της συγκέντρωσης των πρωτονίων (pH)

Από όσο γνωρίζουμε, η τιμή του pH είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου, αφού η αποτελεσματικότητα του συστήματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση της πρωτονιωμένης και της μη πρωτονιωμένης μορφής του θυσιαζόμενου δότη (SED). Είναι γνωστό ότι η βέλτιστη τιμή pH είναι συχνά κοντά στην τιμή pK_a του δότη ηλεκτρονίων θυσίας (SED). Στην περίπτωση μας, στα φωτοκαταλυτικά συστήματα ως θυσιαστές δότες ηλεκτρονίων δοκιμάστηκαν το ασκορβικό οξύ (AA), η τριαιθανολαμίνη (TEOA) και η τριαιθυλαμίνη (TEA). Πρώτον, το pK_a του AA είναι 4,70, στη δεύτερη, η τιμή pK_a είναι 7,76 για την TEOA και η τιμή pK_a 10,78 για TEA.

Η τιμή του pH επηρεάζει την αλληλεπίδραση του φωτοευαισθητοποιητή (PS) και του καταλύτη. Επίσης, επηρεάζει την επικοινωνία των PS και της TEA στη συγκεκριμένη περίπτωση. Η συγκέντρωση των πρωτονίων είναι επακόλουθη κινητήρια δύναμη για τη φωτοκαταλυτική ανάπτυξη H₂ στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Το **σχήμα 3.20** απεικονίζει τη μεταβολή της τάσης της παραγωγής H₂ έναντι της τιμής pH στην περιοχή από ουδέτερο pH (8.0) και βασικό pH (9.0) και (10.0). Όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.20**, η μέγιστη τιμή TONs των 125 για τον καταλύτη NiTSC-OMe εμφανίστηκε σε pH 10. Όταν η τιμή pH στο μίγμα ήταν μικρότερη από 10.0, η έκλυση

H₂ μειώθηκε δραματικά. Για παράδειγμα, η παραγωγή H₂ σε TON σε pH 9 ήταν 105, ενώ σε ουδέτερο και όξινο pH ήταν μηδενική. Η μεγάλη μείωση στον αριθμό καταλυτικών κύκλων (TON) σε χαμηλότερες τιμές pH ήταν πιθανώς λόγω της πρωτονίωσης της TEA. Αυτό οδήγησε σε κακή ικανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων στον φωτοευαισθητοποιητή που στη συγκεκριμένη περίπτωση τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με χρωμοφόρο το Ir(ppy)₂(bpy)PF₆. Παράλληλα, η δραστηριότητα του καταλύτη παρεμποδίζεται σε χαμηλές τιμές pH κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον **πίνακα 3.8**.



Σχήμα 3.20: Διαγράμματα Παραγωγής Υδρογόνου κάτω από ακτινοβολία σε διάλυμα (4/1 AcCN/H₂O) που περιέχει 5x10⁻⁴ M από το Ir(ppy)₂(bipy)PF₆, 10⁻⁵ M NiTSC-OMe και TEA 5% v/v σε διάφορες τιμές pH.

Πίνακας 3.8: Φωτοκαταλυτική παραγωγή Υδρογόνου κάτω από ακτινοβολία σε διάλυμα (80:20 acetonitrile/water) που περιέχει 5x10⁻⁴ M από το Ir(ppy)₂(bipy)PF₆, 10⁻⁵ M NiTSCOMe και TEA 5% v/v σε διάφορες τιμές pH.

pH	TON	TOF(h ⁻¹) (max)	μmol H ₂	μL H ₂
10	125	83,4 (182,5)	6,256	140,124
9	105	52,5 (131,9)	5,255	117,704
8	0	0	0	0
4,6	0	0	0	0

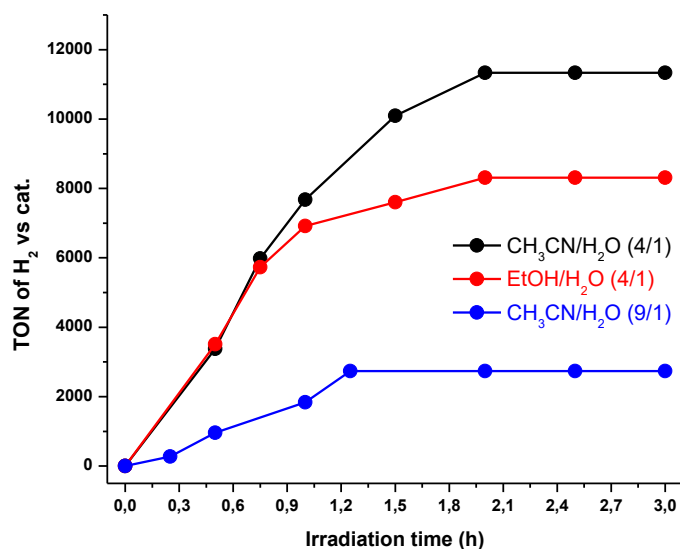
Επίδραση της αναλογίας των διαλυτών

Τόσο ο διαλύτης όσο και ο λόγος του οργανικού διαλύτη ως προς το νερό (v/v) επηρέασε σημαντικά την παραγωγή H₂ στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Το **σχήμα 3.21** απεικονίζει την επίδραση των διαλυτών στην παραγωγή H₂ σε σταθερές συνθήκες με καταλύτη NiTSC-OMe (5x10⁻⁸ M), Ir(ppy)₂(bpy)PF₆ (0.5 mM) και 5% TEA σε pH 10.0 υπό ακτινοβόληση ορατού φωτός πάνω από 3 ώρες. Όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.21**, η παραγωγή H₂ επηρεάζεται σημαντικά από τον διαλύτη στη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Η μέγιστη τιμή TON (11333) παρατηρήθηκε για τον διαλύτη αναλογίας CH₃CN / H₂O (4:1, v/v) μετά από 3 ώρες ακτινοβολίας.

Σε αντίθετη περίπτωση, σε συγκέντρωση 10⁻⁵ M του καταλύτη. Όταν η αναλογία EtOH: H₂O αποκλίνει από 4:1, η παραγωγή υδρογόνου μειώνεται δραματικά. Για παράδειγμα, η έκλυση υδρογόνου σε TONs των 125, 72 και 0 καταγράφηκαν όταν οι αναλογίες όγκου CH₃CN: H₂O ήταν 4:1 EtOH: H₂O 1:1, CH₃CN: H₂O 1:1 και DMF: H₂O 1:1 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο λόγος διαλυτών CH₃CN: H₂O αλλά και της EtOH:H₂O και DMF:H₂O επηρέασε σημαντικά τη παραγωγή H₂ στο φωτοκαταλυτικό σύστημα, λόγω των ιδιοτήτων των διαλυτών, όπως η πολικότητα, η διηλεκτρική σταθερά και ο συντελεστής διάχυσης. Τα παραπάνω δεδομένα φαίνονται συγκεντρωτικά στον **πίνακα 3.9**.

Πίνακας 3.9: Φωτοκαταλυτική παραγωγή Υδρογόνου κάτω από ακτινοβολία σε διάφορα μίγματα διαλυτών διάλυμα που περιέχουν 5x10⁻⁴ M από το Ir(ppy)₂(bipy)PF₆, 10⁻⁵ M NiTSC-OMe και TEA 5% v/v σε τιμή pH 10

Solvents	TON	TOF(h ⁻¹) (max)	μmol H ₂	μL H ₂
CH ₃ CN/H ₂ O (4/1)	125	83,4 (182,5)	6,256	140,124
CH ₃ CN/H ₂ O (1/1)	0	0	0	0
DMF/H ₂ O (1/1)	0	0	0	0
EtOH/H ₂ O (4/1)	272	109,0 (109,0)	13,638	305,459
EtOH/H ₂ O (1/1)	72	35,9 (80,71)	3,600	80,640

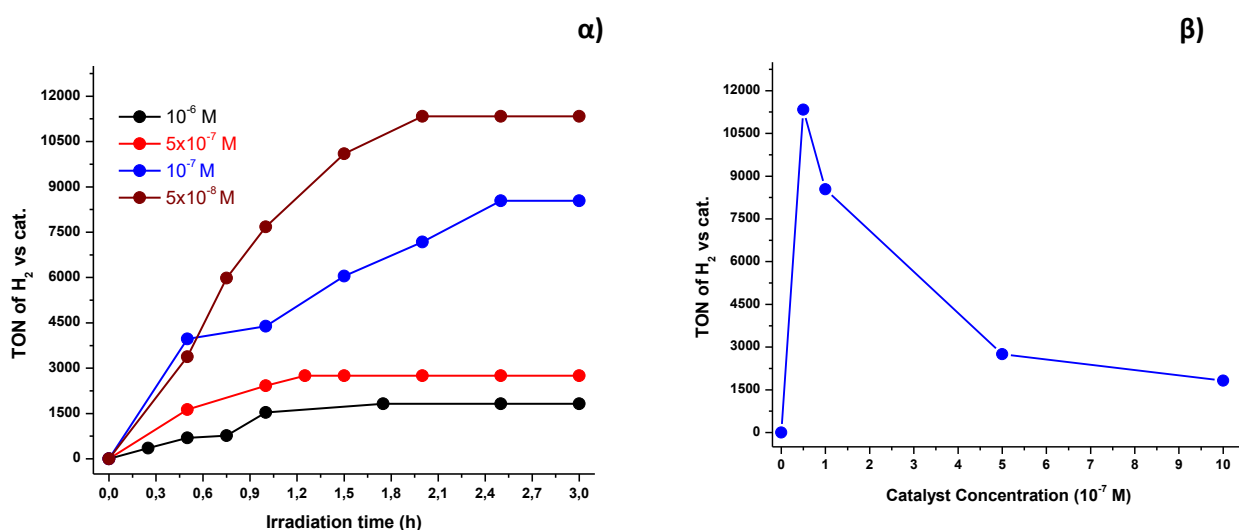


Σχήμα 3.21: Διαγράμματα Παραγωγής Υδρογόνου κάτω από ακτινοβολία σε διάφορα μίγματα διαλυτών διάλυμα που περιέχουν 5×10^{-4} M από το $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bipy})\text{PF}_6$, 5×10^{-8} M NiTSCOMe και TEA 5% v/v σε τιμή pH 10.

Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

Η μοριακή αναλογία του καταλύτη ως προς τον φωτοευαισθητοποιητή είναι άλλος ένας σημαντικός παράγοντας στην παραγωγή του υδρογόνου. Εδώ, επελέγη ο NiTSCOMe ως καταλύτης για να διερευνηθεί η επίδραση διαφορετικής γραμμομοριακής αναλογίας του φωτοευαισθητοποιητή ως προς τον καταλύτη όσον αφορά στην έκλυση υδρογόνου, τα αποτελέσματα παρατίθενται στον **σχήμα 3.22**. Όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.22**, η έκλυση H_2 αυξάνεται δραματικά μειώνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη, κατά συνέπεια αύξησης την αναλογίας φωτοευαισθητοποιητή/καταλύτη. Η φωτοκαταλυτική δράση του NiTSCOMe σε συγκέντρωση 5×10^{-8} M έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα που έχουν δοθεί σε μοριακό επίπεδο. Στη συγκέντρωση αυτή, 11333 TONs εμφανίστηκαν σε μοριακή αναλογία PS/Cat 10000. Όταν η γραμμομοριακή αναλογία PS/Cat αποκλίνει από αυτή την τιμή, η έκλυση H_2 μειώνεται δραματικά. Για παράδειγμα, όταν η συγκέντρωση του καταλύτη αυξήθηκε σε 10^{-7} M, 5×10^{-7} M και 10^{-6} M, η αντίστοιχη έκλυση υδρογόνου μειώθηκε 8542, 2748 και 1820 TONs, αντίστοιχα. Ωστόσο, η χαμηλότερη συγκέντρωση του NiTSCOMe θα ήταν δυσμενής για το φωτοκαταλυτικό σύστημα,

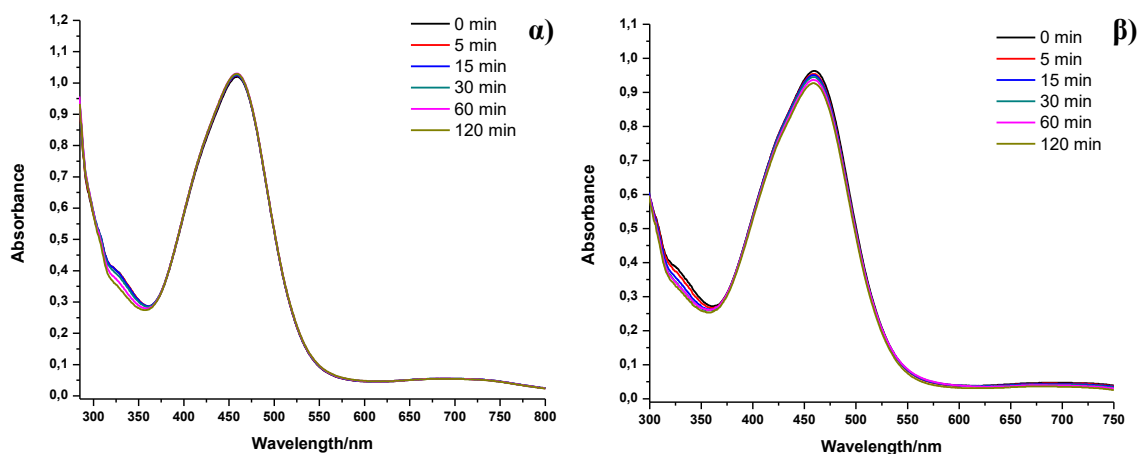
αφού μειώνει το δραστικό μόριο αρκετά με αποτέλεσμα τη μείωση της έκλυσης υδρογόνου.



Σχήμα 3.22: Διαγράμματα παραγωγής H₂, κάτω από ακτινοβολία διάφορων συγκεντρώσεων καταλύτη NiTSCOMe περιλαμβανομένου 5x10⁻⁴ M of Ir(ppy)₂(bipy)PF₆ και TEA 5% v/v σε pH 10. α) Διάγραμμα TON ως προς το χρόνο της παραγωγής H₂, β) Διάγραμμα TON ως προς τη συγκέντρωση του καταλύτη.

Σταθερότητα φωτοκαταλυτικού συστήματος

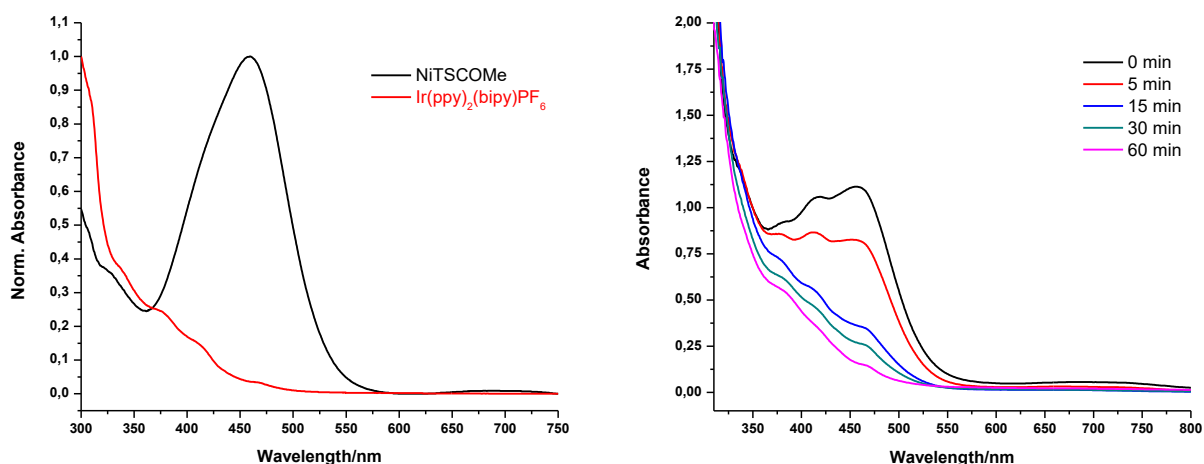
Βρέθηκε ότι η παραγωγή H₂ σταμάτησε μετά από 1 έως και 2 ώρες ακτινοβολίας. Για να διευκρινιστεί ο λόγος για την απενεργοποίηση του φωτοκαταλυτικού συστήματος, διεξήχθησαν τα ακόλουθα περαιτέρω πειράματα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η TEA ευρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια στο φωτοκαταλυτικό σύστημα, η απενεργοποίηση του συστήματος πιθανότατα σχετίζεται με την αποικοδόμηση του φωτοευαισθητοποιητή ή του καταλύτη. Αυτή η απενεργοποίηση επιβεβαιώθηκε περαιτέρω από την αλλαγή στα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας των χρωμοφόρων Ir(ppy)₂(bipy)PF₆, Fluorescein, Eosin Y, Ru(bipy)₃Cl₂ και του καταλύτη NiTSCOMe πριν και μετά την ακτινοβολήση. Πρώτα από όλα διερευνήθηκε αν ο καταλύτης διασπάται κατά τη διάρκεια της φωτολυτικής αντίδρασης αναγωγής των H⁺ σε H₂. Πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (Uv-Vis) του καταλύτη χωρίς κανένα χρωμοφόρο, παρουσία TEA 5% και 10% σε διάλυμα CH₃CN/H₂O αναλογίας 80:20 pH 10 (**Σχήμα 3.23**)



Σχήμα 3.23: Φασματοσκοπία Uv-Vis κάτω από ακτινοβόληση του συστήματος που περιλαμβάνει τον καταλύτη NiTSCOMe, χωρίς φωτοευαισθητοποιητή σε διάλυμα 80:20 CH₃CN/H₂O, όταν το pH ήταν 10 και α) TEA 5% v/v και β) TEA 10% v/v.

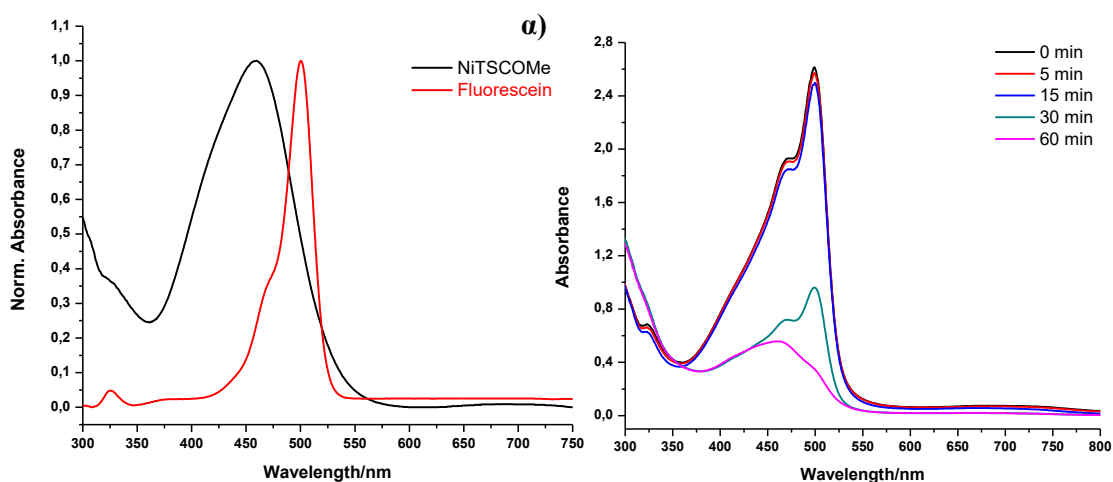
Όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.23**, η ισχυρή απορρόφηση του NiTSCOMe στα 470 nm πριν και μετά από ακτινοβολία 2 h, δεν άλλαξε καθόλου. Αυτό υποδηλώνει τη σταθερότητα του συμπλόκου του Νικελίου NiTSCOMe κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης.

Για περαιτέρω διερεύνηση του φωτοκαταλυτικού συστήματος εξετάζουμε τη συμπεριφορά καταλύτη-χρωμοφόρου μέσα στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Έτσι, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία Uv-Vis κατά τη διάρκεια όλων των φωτοκαταλυτικών συστημάτων και παρατηρήθηκε κάτι εξαιρετικά ιδιαίτερο. Πρώτα από όλα, η κορυφή στα 470 nm που ανήκει στον καταλύτη μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου κατά την ακτινοβόληση, παρουσία χρωμοφόρου. Στο **σχήμα 3.24** παρουσιάζεται η μείωση της κορυφής του καταλύτη στα 470 nm, παρουσία χρωμοφόρου Ir(ppy)₂(bipy)PF₆ και TEA 5% σε αναλογία διαλυτών CH₃CN:H₂O (4:1) και pH 10, κάτω από ακτινοβολία.



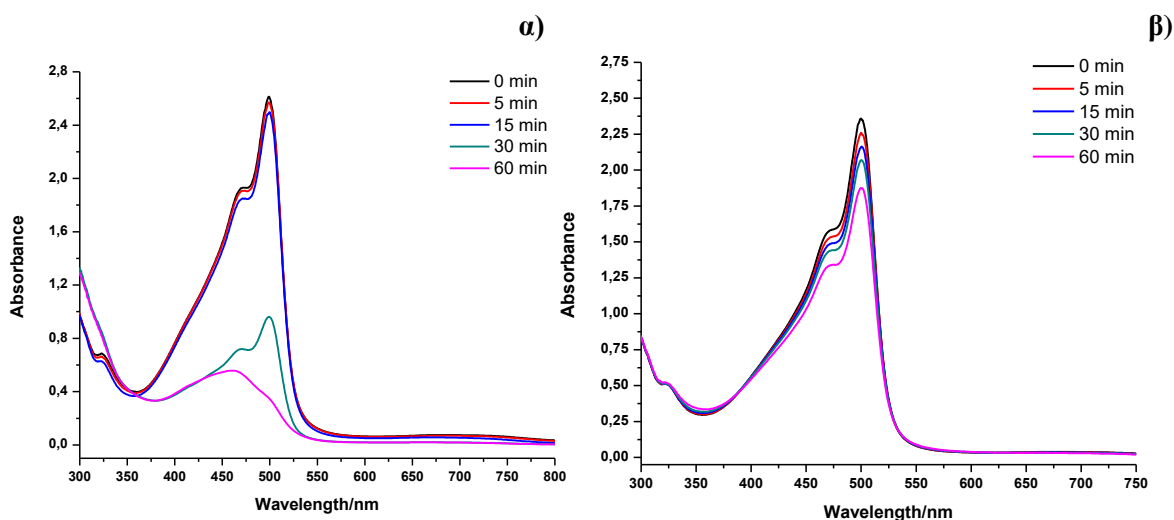
Σχήμα 3.24: Φασματοσκοπία UV-Vis. α) Κανονικοποιημένες απορροφήσεις των ενώσεων NiTSCOMe και Ir(ppy)₂(bipy)PF₆, σε CH₃CN:H₂O (4:1), όταν το pH ήταν 10 και TEA 5%, β) που περιλαμβάνει τον καταλύτη NiTSCOMe, ως φωτοευαίσθητοποιητή Ir(ppy)₂(bipy)PF₆, σε διάλυμα 80:20 CH₃CN/H₂O, όταν το pH ήταν 10 και TEA 5% v/v, κάτω από 60 min ακτινοβολίας.

Η ίδια περίπτωση εξετάστηκε όταν επιλέχθηκε η Fluorescein ως φωτοευαίσθητοποιητής αντί του Ir(ppy)₂(bipy)PF₆, κάτω από ίδιες συνθήκες. Παράλληλα, παρατηρήθηκαν τα ίδια φαινόμενα αποικοδόμησης του καταλύτη NiTSCOMe. Να σημειωθεί ότι η αποικοδόμηση του καταλύτη είναι πιο αργή στην περίπτωση της Fluorescein, όπως και η παραγωγή H₂. Επίσης, μείωση και μετατόπιση υπάρχει στην κορυφή του χρωμοφόρου στα 500 nm, κατά την ακτινοβολία, β) ενώ στην περίπτωση του Ir(ppy)₂(bipy)PF₆ δεν παρατηρείται κάτι αντίστοιχο. Τα φάσματα UV-Vis δίνονται στο **σχήμα 3.25**.



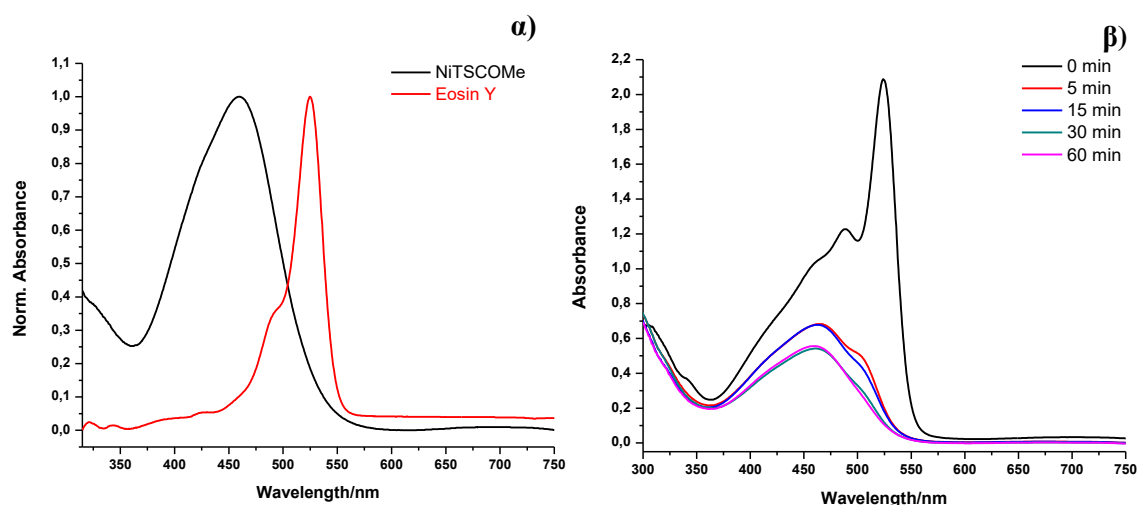
Σχήμα 3.25: Φασματοσκοπία Uv-Vis. α) Κανονικοποιημένες απορροφήσεις των ενώσεων NiTSCOMe και Fluorescein, σε CH₃CN:H₂O (4:1), όταν το pH ήταν 10 και TEA 5%, β) που περιλαμβάνει τον καταλύτη NiTSCOMe, ως φωτοευαίσθητοποιητή Fluorescein, σε CH₃CN:H₂O (4:1), όταν το pH ήταν 10 και TEA 5%, κάτω από 60 min ακτινοβολίας.

Με όμοιο τρόπο εξετάστηκαν τα φωτοκαταλυτικά συστήματα που δεν παρατηρήθηκε παραγωγή H₂, για να επιβεβαιωθεί ότι το χρωμοφόρο οδηγεί τον καταλύτη στην αποικοδόμηση του. Αυξάνοντας το ποσοστό της TEA από 5% σε 10% και κρατώντας σταθερά τα υπόλοιπα, δεν παρατηρείται παραγωγή H₂ στην περίπτωση της Fluorescein. Όμως, το σύστημα κατά τον ίδιο χρόνο ακτινοβολίας παρουσιάζεται λιγότερο ασταθές κατά τη φωτόλυση, αφού όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.26**, η μείωση των κορυφών απορρόφησης του καταλύτη και του φωτοευαίσθητοποιητή είναι αρκετά μικρότερη.

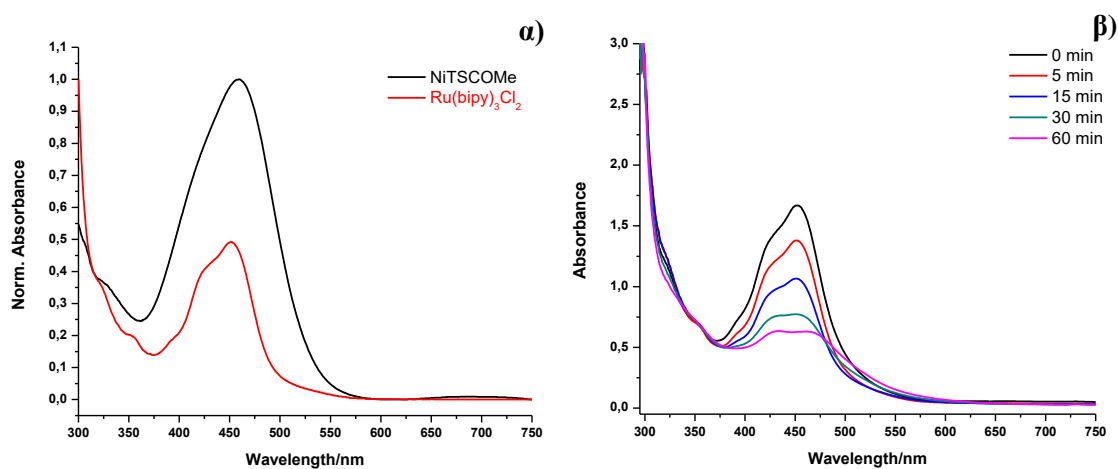


Σχήμα 3.26: Φασματοσκοπία Uv-Vis κάτω από ακτινοβολία του συστήματος που περιλαμβάνει τον καταλύτη NiTSCOMe, φωτοευαίσθητοποιητή Fluorescein, σε CH₃CN:H₂O (4:1), όταν το pH ήταν 10 και α) TEA 5% v/v και β) TEA 10% v/v

Ο καταλύτης παρουσιάζει παραπλήσια συμπεριφορά ακόμα και με χρωμοφόρα που δεν παρατηρείται παραγωγή H₂. Τα φάσμα Uv-Vis των συστημάτων με Eosin Y και Ru(bipy)₃Cl₂ ως φωτοευαίσθητοποιητές, δίνονται στα **σχήματα 3.27** και **3.28**, αντίστοιχα



Σχήμα 3.27: Φασματοσκοπία UV-Vis. α) Κανονικοποιημένες απορροφήσεις των ενώσεων NiTSCOMe και Fluorescein, σε CH₃CN:H₂O (4:1), όταν το pH ήταν 10 και TEA 5%, β) που περιλαμβάνει τον καταλύτη NiTSCOMe, ως φωτοευαίσθητοποιητή Eosin Y, σε CH₃CN:H₂O (4:1), όταν το pH ήταν 10 και TEA 10% v/v, κάτω από 60 min ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.28: Φασματοσκοπία UV-Vis. α) Κανονικοποιημένες απορροφήσεις των ενώσεων NiTSCOMe και Ru(bipy)₃Cl₂, σε CH₃CN:H₂O (4:1), όταν το pH ήταν 10 και TEA 5%, β) που περιλαμβάνει τον καταλύτη NiTSCOMe, ως φωτοευαίσθητοποιητή Ru(bipy)₃Cl₂, σε CH₃CN:H₂O (4:1), όταν το pH ήταν 10 και TEA 10% v/v, κάτω από 60 min ακτινοβολίας.

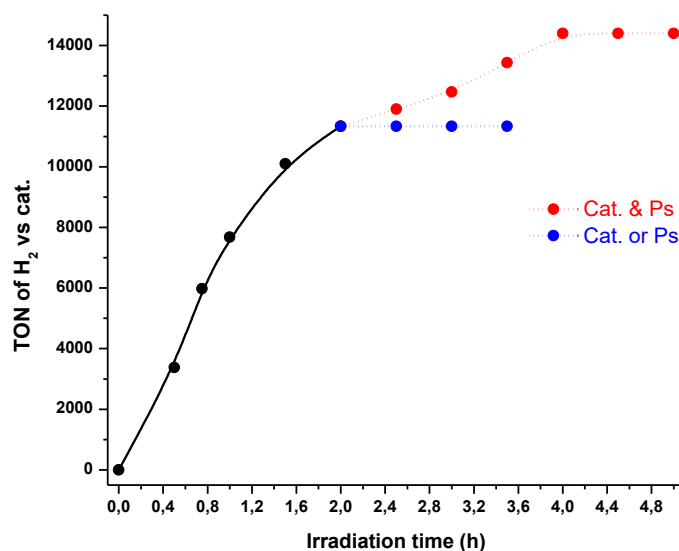
Παράλληλα, στον Πίνακα 3.10, παρουσιάζονται οι συχνότητες των καταλυτικών κύκλων (TOF) ανά ώρα και τα TONs παρουσία μεταλλικού Hg. Ο μεταλλικός Hg χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της σταθερότητας του συμπλόκου του καταλύτη ή του

χρωμοφόρου. Κατά τη φωτόλυση, αν κάποιο από τα δύο σύμπλοκα διασπάται και δίνει νανοσωματίδια Ni ή Ir αντίστοιχα, δεσμεύονται από το μεταλλικό Hg, σχηματίζοντας αμάγαλμα. Έτσι, διαπιστώθηκε η σταθερότητα του φωτοκαταλυτικού συστήματος, αφού σε συγκέντρωση 5×10^{-8} M του καταλύτη παρουσία 40 eq Hg η καταλυτική δράση έφτασε 11787 TONs. Όμως, μειώνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη παρουσία μεταλλικού Hg η καταλυτική δράση αποκλίνει αρκετά.

Πίνακας 3.10: Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ κάτω από ακτινοβολία διάφορων συγκεντρώσεων καταλύτη NiTSCOMe περιλαμβανομένου 5×10^{-4} M of Ir(ppy)₂(bipy)PF₆ και TEA 5% v/v σε pH 10.

Catalyst (M)	TON	TOF(h ⁻¹) (max)	TON+Hg
10^{-5}	125	83,4 (182,5)	125
10^{-6}	1820	1040,4 (1538,4)	150
5×10^{-7}	2748	2198,7 (2423,3)	1501
10^{-7}	8542	3417 (7937,6)	2137
5×10^{-8}	11333	5666,5 (7971,3)	11787
0	1,5		0

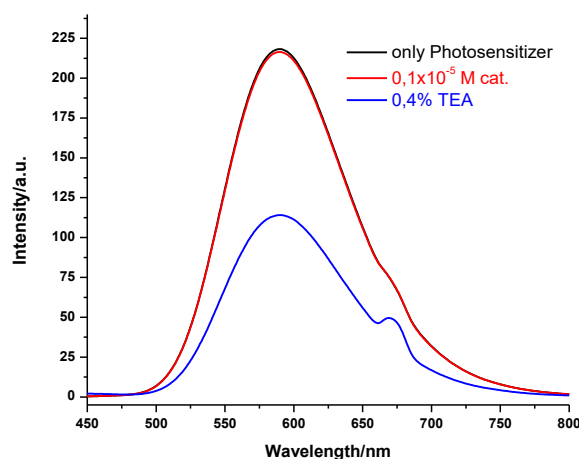
Ως επιπλέον πειράματα για τον έλεγχο της σταθερότητας του φωτοκαταλυτικού συστήματος και για την ερμηνεία του τερματισμού της φωτοκαταλυτικής δράσης του συστήματος, πραγματοποιήθηκε αναγέννηση. Η προσθήκη μόνο καταλύτη, μόνο φωτοευαισθητοποιητή αλλά και των δύο πραγματοποιήθηκε στο σημείο όπου παρατηρήθηκε το πλατώ, δηλαδή στις 2 ώρες, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.29. Από το πείραμα αυτό αποδείχτηκε ότι η αναγέννηση του συστήματος πραγματοποιείται μόνο όταν προστέθηκαν καταλύτης και φωτοευαισθητοποιητής μαζί όπου τα συνολικά TONs έφτασαν τα 14400. Κατά συνέπεια, ο τερματισμός οφείλεται στην καταστροφή και των δύο ενώσεων ταυτόχρονα. Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει τη δράση του καταλύτη είναι η μακρυπρόθεσμη έκθεσή του σε ατμόσφαιρα με O₂ και αυτό παρατηρήθηκε στη μείωση της καταλυτικής του ικανότητας μετά από αρκετό καιρό πειραμάτων.



Σχήμα 3.29: Διαγράμμα παραγωγής H₂ πειράματος αναγέννησης, κάτω από ακτινοβολία στις βέλτιστες συνθήκες (μαύρη γραμμή) με προσθήκη καταλύτη NiTSCOMe συγκέντρωσης 5x10⁻⁸ M ή φωτοευαισθητοποιητή Ir(ppy)₂(bi-ry)PF₆ συγκέντρωσης 5x10⁻⁴ M (μπλέ γραμμή) και προσθήκη και των δύο στις ίδιες συγκεντρώσεις (κόκκινη γραμμή).

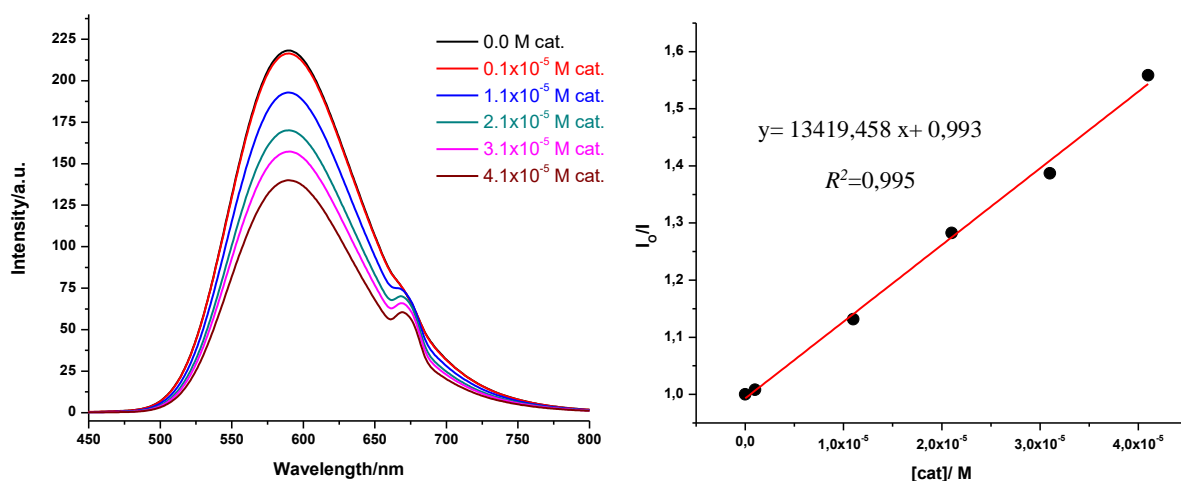
Μελέτη μηχανισμού φωτοκαταλυτικού συστήματος

Για την πλήρη μελέτη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία Φθορισμού. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φθορισμού όσον αφορά το φωτοευαισθητοποιητή Ir(ppy)₂(bi-ry)PF₆ (40 μM) κάνοντας διέγερση στα 337 nm σε διαλύτη AcCN, για να ελεγχθεί η μεταφορά ηλεκτρονίων από τον φωτοευαισθητοποιητή προς τον καταλύτη NiTSCOMe και από τον θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων TEA προς τον φωτοευαισθητοποιητή. Σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή H₂, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.30 η απόσβεση στο φθορισμό στα 590 nm του χρωμοφόρου είναι μεγαλύτερη αυτή που συμβαίνει με την TEA (απόσβεση 50%) σε σχέση με αυτή που προέρχεται λόγω καταλύτη (απόσβεση 1%). Οπότε, διαπιστώθηκε ότι ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι **Αναγωγικός (reductive quenching)**.



Σχήμα 3.30: Φασματοσκοπία Φθορισμού του συμπλόκου Ir(ppy)₂bpyPF₆ (40 μM) σε AcCN (μαύρο χρώμα), μετά την προσθήκη μόνο του καταλύτη NiTSCOMe (μπλέ χρώμα) και μετά την προσθήκη μόνο της TEA (κόκκινο χρώμα), διεγείροντας στα 337 nm.

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φθορισμού του χρωμοφόρου κάνοντας διέγερση στα 337 nm σε διαλύτη AcCN και η απόσβεση του συμπλόκου μειωνόταν τόσο με την αύξηση της TEA (0% → 5% v/v), όσο και με την αύξηση της συγκέντρωσης του NiTSCOMe (0 M → 4,1x10⁻⁵ M) (σχήμα 3.31). Όσον αφορά τη μεταφορά ηλεκτρονίων του χρωμοφόρου στον καταλύτη, από τις τιτλοδοτήσεις πήραμε πληροφορίες για τη διεξαγωγή ενός διαγράμματος Stern-Volmer για να μπορεί να βγει η τιμή για τη σταθερά απόσβεσης K_Q. Η σταθερά K_Q δίνεται από τους τύπους $K_{SV} = K_Q \cdot \tau$ και $I_0/I = K_{SV} \cdot [Q] + 1$, όπου [Q] η συγκέντρωση του μορίου που προκαλεί την απόσβεση, K_{SV} η σταθερά Stern-Volmer και τ ο χρόνος ημιζωής της διεγερμένης κατάστασης του χρωμοφόρου. Το διάγραμμα του σχήματος 3.31 παρουσιάζει λεπτομερώς τη γραμμική συσχέτιση της συγκέντρωσης [Q] και του λόγου των εντάσεων και άρα της απόσβεσης.



Σχήμα 3.31: Φασματοσκοπία Φθορισμού του συμπλόκου Ir(ppy)₂bpyPF₆ (40 μM) σε AcCN με την προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων του καταλύτη NiTSCOMe.(αριστερά). Διάγραμμα Stern–Volmer [I₀/I] σε συνάρτηση της συγκέντρωσης του NiTSCOMe (δεξιά), διεγείροντας στα 337 nm.

Από τον τύπο $I_0/I = K_{SV} \cdot [Q] + 1$ και το διάγραμμα Stern-Volmer όπου $[Q] = [cat]$, οπότε $K_{SV} = 13419,5 \text{ M}^{-1}$. Έπειτα, για τη διεξαγωγή της σταθεράς ταχύτητας μεταφοράς ηλεκτρονίων από το χρωμοφόρο στον καταλύτη, χρησιμοποιούμε τη σταθερά απόσβεσης αφού ταυτίζονται αυτά τα δύο. Από τη σχέση $K_{SV} = K_Q \cdot \tau$ με $\tau = 269 \text{ ns}$ σε διαλύτη AcCN, έχουμε ότι $K_Q = 4,99 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η σταθερά αυτή συμφωνεί με προηγούμενες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε άλλες έρευνες.

Κεφάλαιο 4-Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν τρία διαφορετικά συστήματα που έχουν στόχο την εκμετάλλευση και μετατροπή της ηλιακής ενέργειας. Το πρώτο σύστημα αφορά την μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενώ τα άλλα δύο συστήματα σχετίζονται με τη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου (H_2).

Στο πρώτο μέρος της εργασίας αυτής συντέθηκαν δύο πορφυρινικά σύμπλοκα του Ψευδαργύρου (II) ως φωτοευαίσθητοποιητές τα οποία φέρουν μια κυανοξική ομάδα μέσω της οποίας είναι δυνατή η αποτελεσματική πρόσδεση πάνω σε νανοσωματίδια TiO_2 . Τα πορφυρινικά παράγωγα $ZnPCNCOOH$ και $ZnP(SP)CNCOOH$ χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη ηλιακών κελιών φωτοευαίσθητοποιούμενης χρωστικής (DSSC's). Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο πορφυρινικών παραγώγων έγκειται στο ότι το δεύτερο παράγωγο περιείχε μία π-συζυγιακή γέφυρα ανάμεσα στον πορφυρινικό δακτύλιο και την ομάδα πρόσδεσης. Τα δύο σύμπλοκα μελετήθηκαν με κυκλική βολταμετρία και με θεωρητικούς υπολογισμούς DFT. Παρασκευάστηκαν ηλιακές κυψελίδες που αποτελούνταν από τα δύο πορφυρινικά σύμπλοκα και εξετάστηκε η φωτοβολταϊκή απόδοση των κελιών η οποία έφτασε τα 5.02 % και 7.61% αντίστοιχα. Επομένως, η παρουσία της π-συζυγιακής γέφυρας αυξάνει την απόδοση των φωτοβολταϊκών κελιών.

Στο δεύτερο μέρος της μεταπτυχιακής εργασίας συντέθηκαν δύο πορφυρινικά σύμπλοκα της Πλατίνας (II) ($PtPCOOH$) και του Παλλαδίου (II) ($PdPCOOH$). Κοινό τους χαρακτηριστικό είναι η παρουσία μιας γέφυρας στην β θέση του πορφυρινικού δακτυλίου η οποία διαθέτει μια δικαρβοξυλική ομάδα για αποτελεσματική πρόσδεση πάνω σε νανοσωματίδια TiO_2 . Η ύπαρξη της γέφυρας καθιστά δυνατή την επέκταση της συζυγίας μεταξύ του πορφυρινικού δακτυλίου και της ομάδας πρόσδεσης. Τα σύμπλοκα αυτά συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν πλήρως μέσω φασματοσκοπίας NMR (1H και ^{13}C) και απορρόφησης UV-Vis. Απώτερος σκοπός των δύο αυτών συντιθέμενων ενώσεων είναι η μελέτη τους σε φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγής H_2 και προσδιορισμός του καταλυτικού μηχανισμού.

Στο τρίτο και τελευταίο μέρος, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δράση τεσσάρων καταλυτών του Νικελίου (II) για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Τα σύμπλοκα αυτά ανήκουν στην γενική κατηγορία των θειοσεμικαρβαζονών και περιέχουν δύο άτομα Αζώτου και δύο άτομα Θείου στην πρώτη σφαίρα συναρμογής. Οι καταλύτες αυτοί

διαφέρουν στην περιφερειακή υποκατάστασή τους και φέρουν είτε ομάδες δότες (-OMe) είτε δέκτες ηλεκτρονίων (-COOEt, -COOH). Οι συντιθέμενοι καταλύτες μελετήθηκαν με πέντε διαφορετικά χρωμοφόρα και δύο διαφορετικούς θυσιαστές δότες ηλεκτρονίων. Τα καλύτερα αποτελέσματα δόθηκαν με τον καταλύτη που φέρει την Μεθόξυ (-OMe) ομάδα που ονομάζεται NiTSCOMe, ένα σύμπλοκο του Ιριδίου [Ir(ppy)₂(bipy)PF₆] ως φωτοευαισθητοποιητή και TEA ως θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων. Το φωτοκαταλυτικό σύστημα αυτό σε μίγμα οργανικού διαλύτη με νερό, έφτασε τα 11333 TONs μετά από δύο ώρες ακτινοβολίας. Παράλληλα, μελετήθηκε η φωτοχημική σταθερότητα των φωτοκαταλυτικών συστημάτων με φασματοσκοπία UV-Vis και με πειράματα Hg.

Κεφάλαιο 5- Πειραματικό Μέρος

5.1 Πειράματα Φωτοκαταλυτικής παραγωγής Υδρογόνου

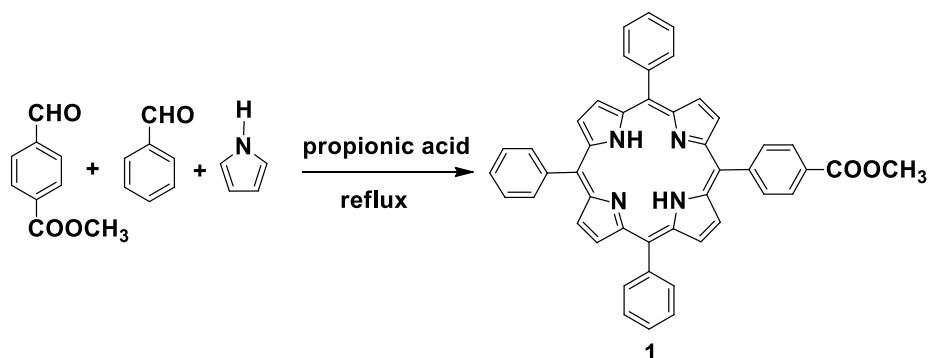
Η διαδικασία για ένα τυπικό φωτοκαταλυτικό πείραμα έχει ως εξής. Κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε vials. Οι ενώσεις (PS και Cat) ζυγίστηκαν και μεταφέρθηκαν στα vials. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις του καταλύτη ζυγίστηκαν και παρασκευάστηκαν σε διάλυμα ακετονιτριλίου. Πριν από την προετοιμασία του δείγματος, έγινε ένα υδατικό διάλυμα Sacrificial electron donor (TEA ή ασκορβικό οξύ) με μικρή ποσότητα ακετονιτριλίου (για την καλύτερη διαλυτότητα της TEA). Το pH προσδιορίστηκε με πεχάμετρο και ρυθμίστηκε στο απαιτούμενο pH με τη χρήση conc. NaOH ή HCl. Στη συνέχεια, προστέθηκε ακετονιτρίλιο για να ληφθεί η σωστή αναλογία. Όσον αφορά μετρήσεις υδρογόνου, το χρωμοφόρο προστέθηκε σε ένα vial με 5 ml buffer διαλύματος (AcCN, H₂O και TEA). Μετά από όλα, το δείγμα με καταλύτη σε ακετονιτρίλιο προστέθηκε στο αντίστοιχο vial. Τέλος, απαερώνονται για 5-10 λεπτά με άζωτο. Το δείγμα σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε σταθερή απόσταση από τα λευκά φώτα LED (χειροποίητο φωτοαντιδραστήρα). Το διάλυμα αναδεύτηκε και ακτινοβολήθηκε. Μετά την ακτινοβολία, ελήφθησαν 100 μl από τον άνω χώρο του δείγματος και εγχύθηκαν αμέσως στο GC. Οι ποσότητες της παραγωγής υδρογόνου μετρήθηκαν με αέρια χρωματογραφία (external standard technique) χρησιμοποιώντας χρωματογράφο Shimadzu GC-2010 με ανιχνευτή TCD και στήλη μοριακού κόσκινου 5 A (30 m - 0,53 mm).

Τα controls πειράματα διεξήχθησαν υπό τις ίδιες συνθήκες με τα πειράματα υδρογόνου με απομάκρυνση ενός από τις κύριες ενώσεις του συστήματος, του καταλύτη.

Τα πειράματα δηλητηρίασης με υδράργυρο πραγματοποιήθηκαν με την προσθήκη περισσειας υδραργύρου (περίπου 40 ισοδύναμα) στο διάλυμα προκειμένου να εξεταστεί η πιθανότητα σχηματισμού μεταλλικών νανοσωματιδίων ή κolloειδών κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.

5.2 Σύνθεση των ενώσεων

5.2.1 Σύνθεση της ένωσης 5-[4-(Methoxycarbonyl)phenyl]-10,15,20-triphenyl porphyrin (1).



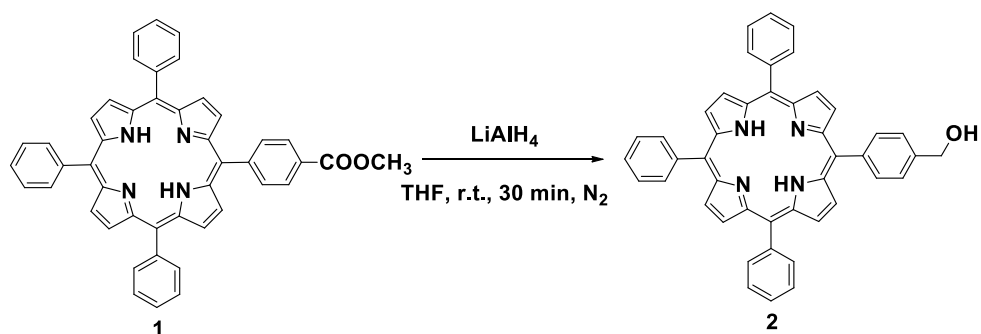
Βενζαλδεύδη (0.70 mL, 6.89 mmol), methyl 4-formylbenzoate (377 mg, 2.30 mmol) και προπιονικό οξύ (40 mL) τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη των 250 ml. Η αντίδραση θερμαίνεται στους 100 °C και πραγματοποιείται η προσθήκη του πυρρολίου (0.64 mL, 9.20 mmol) προσεκτικά στάγδην. Το μίγμα της αντίδρασης καλύπτεται από το φως με αλουμινόχαρτο και αφήνεται σε συνθήκες reflux για 3 h. Το διάλυμα ψύχεται εωςότου φτάσε σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα πραγματοποιείται κατεργασία με μεθανόλη και νερό. Το ίζημα καταβυθίζεται και ξεπλένεται με νερό σε χωνί διήθησης υπό κενό. Το μίγμα φιλτράρεται με τη χρήση χρωματογραφία στήλης με στατική φάση Silica gel και ως διαλύτης έκλουσης CH₂Cl₂:Hexane (4:6) για να παρατηρηθεί η ένωση **1** ως ένα σκούρο μωβ στερεό. Απόδοση 240 mg (16%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.87 (m, 6H), 8.80 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.23 (m, 6H), 7.76 (m, 9H), 4.12 (s, 3H), -2.76 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 167.5, 147.2, 142.18, 142.15, 134.72, 134.68, 131.4, 129.7, 128.0, 127.9, 126.86, 126.85, 120.7, 120.5, 118.7, 52.6.

HRMS (MALDI-TOF): calcd. for C₄₆H₃₂N₄O₂ 672.2525 [M]⁺; found 672.2532.

5.2.2 Σύνθεση της ένωσης 5-[4-(Hydroxymethyl)phenyl]-10,15,20-triphenylporphyrin (2).



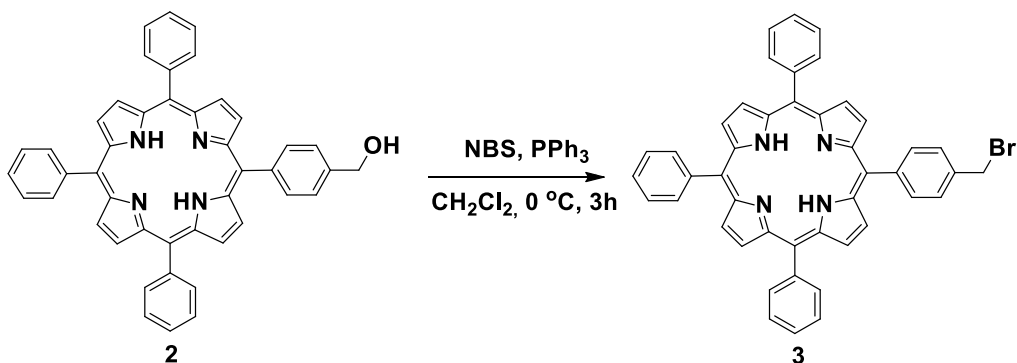
Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml διάλυμα της πορφυρίνης 5-[4-(Methoxycarbonyl)phenyl]-10,15,20-triphenyl porphyrin (1) (65 mgr, 0.096 mmol) σε dry THF (10 ml) βρίσκεται μαζί με το αναγωγικό LiAlH₄ (18 mg, 0.385 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετείται πάνω σε πλάκα ανάδευσης. Η αντίδραση αφέθηκε 30 min. υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (R.T.) κάτω από ροή Αζώτου (N₂). Μετά το πέρας μισής ώρας, υδατικό διάλυμα NaOH 15 % w/v προστίθενται προσεκτικά στη φιάλη αντίδρασης. Έπειτα, πραγματοποιούνται 3 εκχυλίσεις με την οργανική φάση να περιέχει CH₂Cl₂ και ως υδατική φάση κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ και 2 εκχυλίσεις με την οργανική φάση να περιέχει CH₂Cl₂ και απιονισμένο H₂O. Ο διαλύτης αποστάζεται και η ένωση υπόκεινται σε περαιτέρω καθαρισμό με υγρή χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται μωβ στερεό. Απόδοση 43 mgr (70 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.86 (s, 8H), 8.22 (m, 8H), 7.77 (m, 11H), 5.05 (s, 2H), -2.76 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 142.3, 141.6, 140.5, 134.9, 134.7, 131.2, 127.9, 126.8, 125.4, 120.3, 119.9, 65.4.

HRMS (MALDI-TOF): calcd. for C₄₅H₃₂N₄O 644.2576 [M]⁺; found 644.2568.

5.2.3 Σύνθεση της ένωσης 5-[4-(Bromomethyl)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (3).



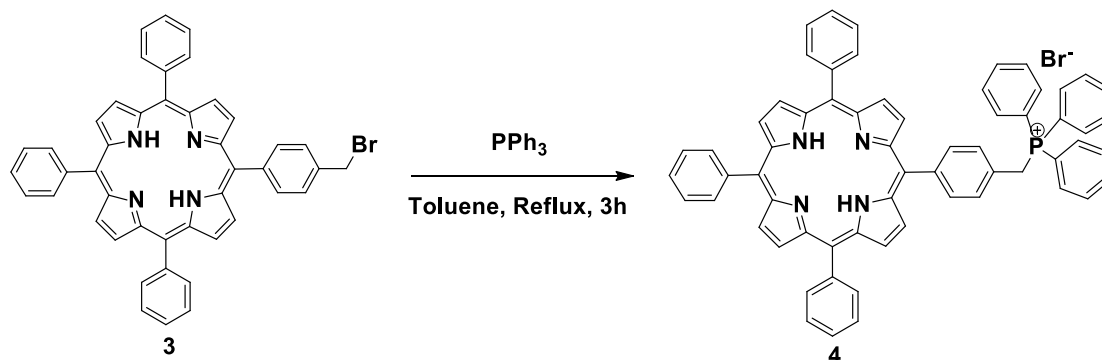
Διάλυμα πορφυρίνης 5-(4-methyl-hydroxy-phenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin (2) (32 mg, 0.050 mmol), σε 10 ml CH₂Cl₂ αναμιγνύεται με τριφαινυλο φωσφίνη PPh₃ (54 mg, 0.205 mmol), η φιάλη της αντίδρασης εισάγεται σε παγόλουτρο (0 °C). Έπειτα, πραγματοποιήθηκε εισαγωγή N-Βρωμοσουκινιμίδιο, NBS (36 mg, 0.200 mmol) και αφήνεται υπό ανάδευση για 3 h . Μετά το τέλος της αντίδρασης, το πράσινο διάλυμα εξουδετερώνεται με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ . Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται 3 εκχυλίσεις με την οργανική φάση να περιέχει CH₂Cl₂ και ως υδατική φάση κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ και 2 εκχυλίσεις απιονισμένο H₂O. Ο διαλύτης αποστάζεται και η ένωση υπόκειται σε περαιτέρω καθαρισμό με υγρή χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/Hex 60:40). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται μωβ στερεό. Απόδοση 30 mgr (85 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.86 (s, 8H), 8.22 (m, 8H), 7.77 (m, 11H), 4.85 (s, 2H), -2.78 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 142.5, 142.2, 137.4, 135.1, 134.1, 131.2, 127.9, 127.6, 126.8, 120.5, 120.4, 119.3, 33.7.

HRMS (MALDI-TOF): calcd. for C₄₅H₃₁BrN₄ 706.1732 [M]⁺; found 706.1741.

5.2.4 Σύνθεση της ένωσης 5-(4-benzyl-triphenylphosphonium bromide)-10,15,20-triphenyl- porphyrin (4).



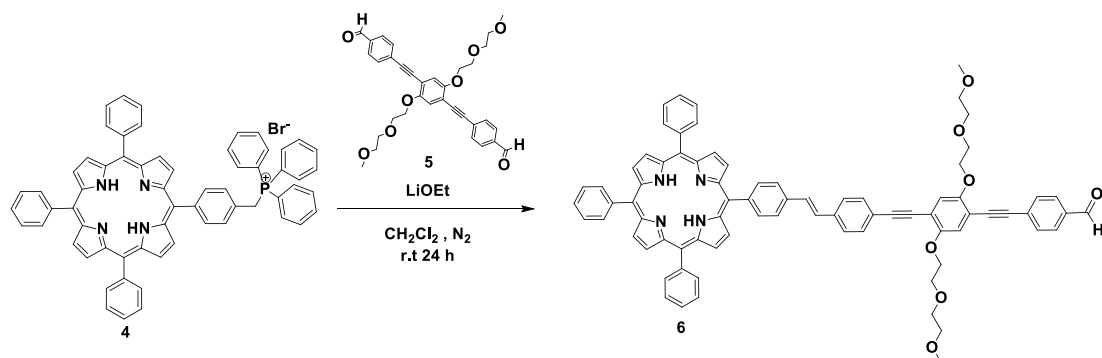
Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml τοποθετείται το στερεό της πορφυρίνης 5-(4-methyl-bromo-phenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin (3) (30 mg, 0.042 mmol), τριφαινύλο φωσφίνη, PPh₃ (33 mg, 0.126 mmol) και ως διαλύτης της αντίδρασης 10 mL Τολουόλιο. Η φιάλη τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα και εφαρμόζεται σε αυτήν κάθετος ψυκτήρας. Αφήνεται υπό ανάδευση σε συνθήκες αναρροής (reflux) για 3 h. Στη συνέχεια, αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου (R.T.) και έπειτα σε παγόλουτρο (0 °C), έτσι καταβυθίζεται το στερεό της ένωσης (4). Πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό. Έπειτα, το διήθημα συμπυκνώνεται σε 5 ml και ποσότητα τριφαινύλο φωσφίνη, PPh₃ (11 mg, 0.042 mmol) αναμιγνύονται σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη των 50 ml και αφήνεται υπό ανάδευση σε συνθήκες αναρροής (reflux) για ακόμη 3 h. Στη συνέχεια, αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου (R.T.) και έπειτα σε παγόλουτρο (0 °C), έτσι καταβυθίζεται το στερεό της ένωσης (4). Πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με 25 ml Τολουόλιο. Έτσι, παρατηρείται το σκούρο μωβ στερεό. Απόδοση 30 mgr (74 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.85 (m, 6H), 8.71 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 8.20 (m, 6H), 8.01 (m, 8H), 7.86 (m, 3H), 7.77 (m, 15H), 7.52 (dd, *J*₁ = 8.0 Hz, *J*₂ = 2.5 Hz, 2H), 5.91 (d, *J* = 14.0 Hz, 2H), -2.82 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 142.54, 142.48, 142.2, 135.31, 135.29, 135.01, 134.98, 134.8, 134.6, 131.5, 131.4, 131.3, 130.8, 130.6, 130.4, 130.0, 129.9, 127.9, 127.3, 127.2, 126.8, 120.6, 120.4, 118.8, 117.7, 31.3, 30.7.

HRMS (MALDI-TOF): calcd. for C₆₃H₄₆N₄P 889.3460 [M-Br]⁺; found 889.3468.

5.2.5 Σύνθεση της ένωσης 5-[(E)-4-(4-((4-((4-formylphenyl)ethynyl)-2,5-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenyl)ethynyl)styryl)phenyl]-10,15,20-triphenylporphyrin (6).



Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml υπό ροή αζώτου (N₂) πραγματοποιείται εισαγωγή της πορφυρίνης 5-(4-benzyl-triphenylphosphonium bromide)-10,15,20-triphenyl-porphyrin (4) (30 mg, 0.031 mmol) και η διαλδεύδη (5) (21 mg, 0.037 mmol). Στη συνέχεια, προστίθενται 40 ml dry CH₂Cl₂ και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για να ομοιογενοποιηθεί. Έπειτα, εισάγεται η βάση LiOEt (375 μl, 1 M in EtOH, 0.116 mmol, 3.75 eq) με προσοχή. Μετά το πέρας της προσθήκης της βάσης η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Έπειτα, η αντίδραση ελέγχεται με TLC και μετά σταματάει με τη βοήθεια νερού και μερικές σταγόνες HCl 1M για την εξουδετέρωση της βάσης (pH≈7). Μετά την εξουδετέρωση ακολουθεί εκχύλιση με H₂O και CH₂Cl₂. Συλλέγεται η οργανική φάση, στην οποία πραγματοποιείται ξήρανση με ξηραντικό Na₂SO₄, μεταφέρεται σε σφαιρική και αποστάζεται ο διαλύτης στο ρότορα μέχρι ξηρού. Τέλος, ακολουθεί καθαρισμός του επιθυμητού προϊόντος με τη βοήθεια χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃CH₂OH 98:2). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται μωβ στερεό. Απόδοση 12 mgr (32 %).

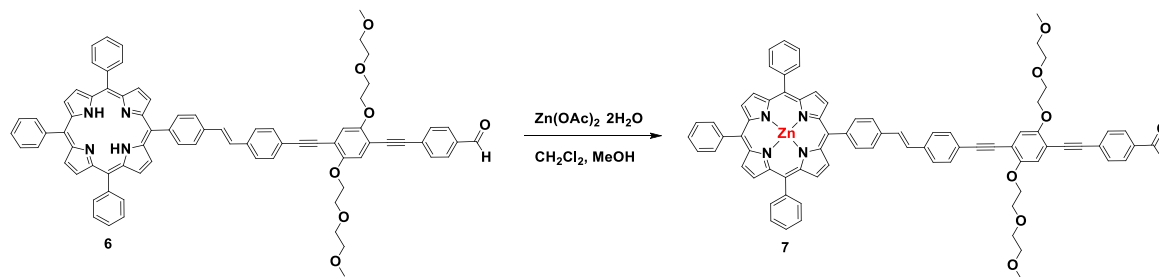
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 10.03 (s, 1H), 8.91 (d, *J* = 5 Hz, 2H), 8.87 (m, 6H), 8.23 (m, 8H), 7.92 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.77 (m, 9H), 7.69 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.67 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 16 Hz, 1H), 7.12 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 4.27 (m, 4H), 3.98 (m, 4H), 3.87 (m, 2H), 3.83 (m, 2H), 3.59 (m, 4H), 3.42 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), -2.74 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 191.6, 154.0, 153.7, 142.3, 142.0, 137.7, 136.5, 135.5, 135.3, 134.7, 132.2, 131.3, 129.7, 129.6, 128.8, 128.5, 127.9, 126.8, 125.1, 122.5, 120.4, 119.8, 117.6,

117.4, 117.3, 115.3, 113.4, 96.0, 94.3, 90.2, 86.9, 77.6, 77.2, 76.7, 72.2, 71.3, 71.2, 69.9, 69.8, 69.6, 59.2.

HRMS (MALDI-TOF): calcd. for $C_{79}H_{65}N_4O_7$ 1181.4853 $[M+H]^+$; found 1181.4859.

5.2.6 Σύνθεση της ένωσης {5-[(E)-4-(4-((4-((4-formylphenyl)ethynyl)-2,5-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenyl)ethynyl)styryl)phenyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato} zinc(II) (7).



Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml πραγματοποιείται εισαγωγή της πορφυρίνης 5-(4-phenyl-trans-4,4'-((2,5-bis(2-(2-methoxyethoxy) ethoxy) -1,4-phenylene)-bis(ethyne-2,1-diyl))-formyl-phenyl)-10,15,20 triphenyl-porphyrin (5) (20 mgr, 0.0169 mmol) και 50 ml διαλύτη CH_2Cl_2 . Παράλληλα, σε κωνική φιάλη των 100 ml εισήχθη το άλας οξικού ψευδαργύρου ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$) (38 mgr, 0.169 mmol) με 10 ml μεθανόλης. Στη συνέχεια, το αλκοολικό διάλυμα του Zn^{2+} προστίθενται στη σφαιρική φιάλη. Έπειτα, στη σφαιρική προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης, πωματίστηκε με γυάλινο πώμα και parafilm. Η φιάλη αφήνεται πάνω σε πλάκα ανάδευσης, υπό θερμοκρασία δωματίου (R.T.), αντίδραση συναρμογής έμεινε υπό ανάδευση overnight. Εν συνεχεία, ακολουθεί εκχύλιση με H_2O και CH_2Cl_2 . Συλλέγεται η οργανική φάση, στην οποία πραγματοποιείται ξήρανση με ξηραντικό Na_2SO_4 και μεταφέρεται σε σφαιρική και αποστάζεται ο διαλύτης στο ρότορα μέχρι ξηρού. Πραγματοποιείται φιλτράρισμα του επιθυμητού προϊόντος με τη βοήθεια χρωματογραφία στήλης (SiO_2 , CH_2Cl_2/CH_3CH_2OH 98:2). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται ανοικτό μωβ στερεό. Απόδοση 20 mgr (96 %).

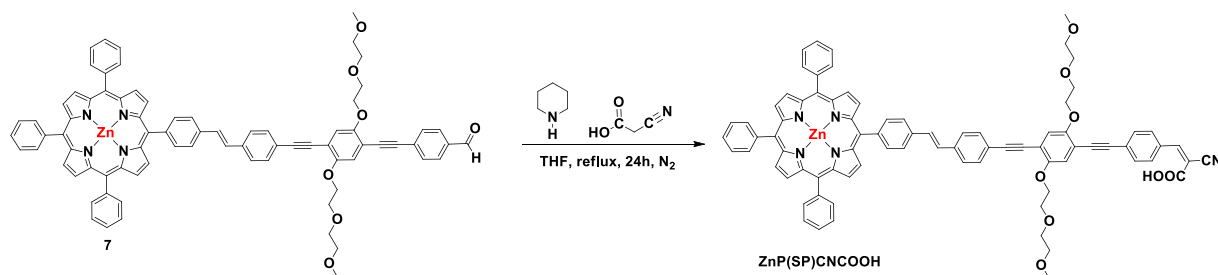
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 9.97 (s, 1H), 9.01 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H), 8.95 (m, 6H), 8.23 (m, 8H), 7.91 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.77 (m, 9H), 7.64 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 16.4$

Hz, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 4.12 (m, 2H), 4.00 (m, 2H), 3.82 (m, 2H), 3.67 (m, 4H), 3.51 (m, 2H), 3.40 (m, 2H), 3.28 (m, 2H), 3.26 (s, 3H), 3.21 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 191.6, 153.8, 153.5, 150.3, 150.2, 143.0, 142.8, 137.7, 136.2, 135.4, 135.1, 134.6, 132.1, 129.7, 128.6, 127.6, 126.7, 125.0, 122.4, 121.3, 120.7, 117.5, 117.2, 115.2, 113.2, 95.9, 94.2, 90.0, 86.8, 72.0, 71.9, 71.1, 70.8, 69.72, 69.67, 69.6, 69.4, 59.11, 59.06.

HRMS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{79}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_7\text{Zn}$ 1242.3910 $[\text{M}]^+$; found 1242.3918.

5.2.7 Σύνθεση της ένωσης 5-(-4-phenyl-trans-4,4'-((2,5-bis(2-(2-methoxyethoxy) ethoxy) -1,4-phenylene) -bis(ethyne-2,1-diyl))-Z-2-cyano-3-phenylacrylic acid) -10,15,20-triphenyl porphyrinato Zinc(II) (ZnP(SP)CNCOOH) (10)



Σε μια σφαιρική δίκλιμη φιάλη των 50 ml τοποθετήθηκε η πορφυρίνη Zinc-5-(-4-phenyl-trans-4,4'-((2,5-bis(2-(2-methoxyethoxy) ethoxy) -1,4-phenylene)-bis(ethyne-2,1-diyl))-formyl-phenyl)-10,15,20 triphenyl-porphyrin (6) (21 mg, 0.017 mmol) σε 1 ml THF και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Έπειτα, τοποθετήθηκε η ποσότητα του κυανοξικού οξέος (2-cyanoacetic acid) (6 mg, 0.068 mmol). Η φιάλη εγκαταστάθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα, στο ένα στόμιο εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας για συνθήκες reflux, ενώ στον πλάγιο λαιμό φυσητήρας για ροή αζώτου N_2 . Μετά από λίγο πραγματοποιήθηκε εισαγωγή της πιπεριδίνης (5 μl). Η φιάλη αφήνεται σε συνθήκες reflux στο σημείο βρασμού του διαλύτη THF, περίπου στους 60 $^\circ\text{C}$ για 24h. Σκεπάστηκε με αλουμινόχαρτο, μέσα σε ελαιόλουτρο. Έπειτα η αντίδραση ελέγχεται με TLC και εξατμίζεται ο διαλύτης με ροή αζώτου (N_2). Τέλος, ακολουθεί καθαρισμός του επιθυμητού προϊόντος με τη βοήθεια εκχυλίσεων. Υδατικό διάλυμα H_3PO_4 0.5 M προστίθεται στη σφαιρική φιάλη μαζί με CH_2Cl_2 , για εξουδετέρωση της πιπεριδίνης. Πραγματοποιούνται 2 εκχυλίσεις με H_3PO_4 0.5 M στην υδατική φάση και ως οργανική φάση CH_2Cl_2 . Τέλος, καθαρίζεται από χρωματογραφία στήλης (SiO_2 ,

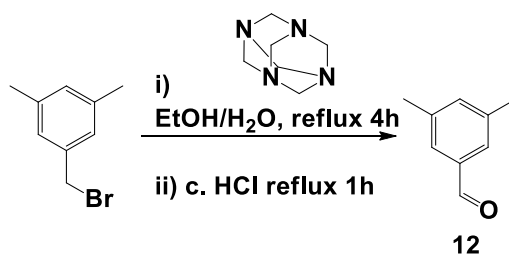
CH₂Cl₂/CH₃OH 90:10). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται μωβ στερεό. Απόδοση 10 mgr (43 %).

¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ 8.86 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H), 8.78 (m, 6H), 8.20 (m, 8H), 8.14 (s, 1H), 8.04 (m, 4H), 7.82 (m, 11H), 7.72 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.64 (m, 3H), 7.28 (s, 2H), 4.23 (m, 4H), 3.84 (m, 4H), 3.72 (m, 4H), 3.49 (m, 4H), 3.28 (s, 3H), 3.24 (s, 3H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}, nm (ε, mM⁻¹cm⁻¹): 422 (275.0), 548 (13.1), 587 (3.7).

HRMS (MALDI-TOF): calcd. for C₈₂H₆₃N₅O₈Zn 1309.3968 [M]⁺; found 1309.3961.

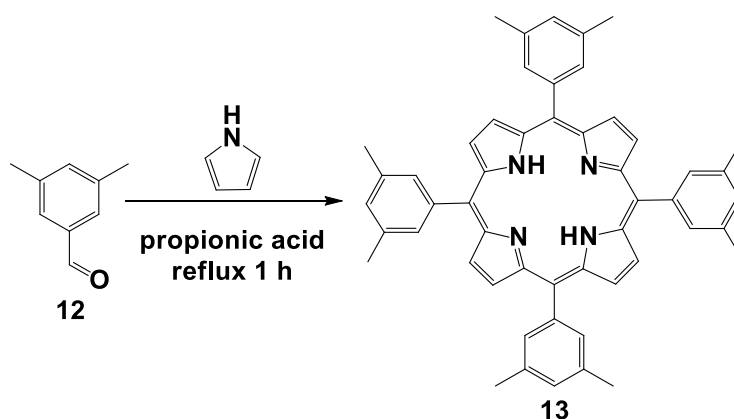
5.2.8 Σύνθεση της ένωσης 2,5-dimethylbenzaldehyde (12).



Προστέθηκε η ένωση 2,5-dimethylbenzylbromide (2 gr, 0.01 mol) σε 3.3 ml EtOH. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσθήκη μαγνητικού αναδευτήρα και υδατικού διαλύματος 1,3,5,7-tetraazaadamantane (4.11 gr, 0.0293 mol) σε 3.3 ml H₂O. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και αφήνετε η αντίδραση υπό συνθήκες reflux και έντονης ανάδευσης για 4 h. Μετά το πέρας 4 h, πραγματοποιήθηκε εισαγωγή στάγδην 1.65 ml πυκνού HCl (37 % w/w). Η αντίδραση αφέθηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες για ακόμη 1 h. Στο τέλος της αντίδρασης, ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθησαν με τη σειρά τους εκχυλίσσεις με διαιθυλαιθέρα. Στη συνέχεια, η οργανική φάση εκχυλίστηκε 2 φορές με υδατικό διάλυμα NaHCO₃ και μια φορά με απιονισμένο νερό. Ο διαλύτης αποστάχθηκε στο ρότορα και συλλέχθηκε κίτρινο ρευστό-υγρό. Απόδοση 1,1625 gr (87 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.94 (s, 1H), 7.48 (s, 2H), 7.25 (s, 1H), 2.38 (s, 6H).

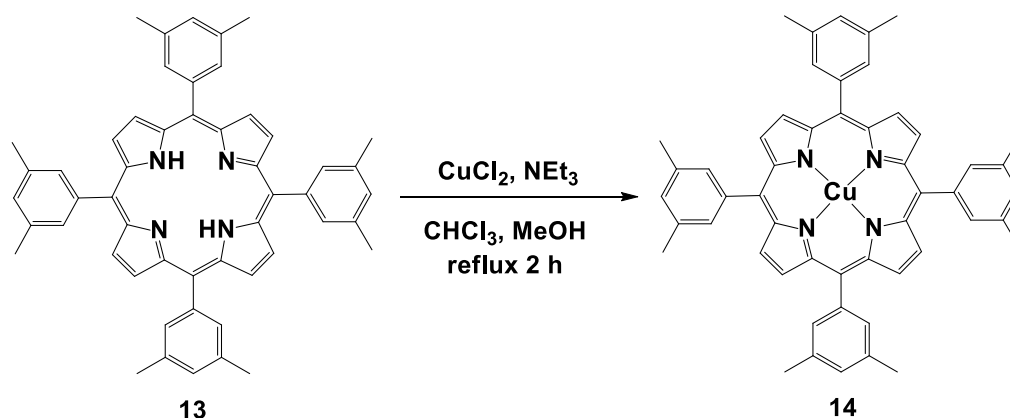
5.2.9 Σύνθεση της ένωσης 5,10,15,20-Tetra-(2,5-dimethylphenyl)porphyrin (13).



Με 32.55 ml προπιονικού οξέος και μαγνητάκι ανάδευσης, η σφαιρική τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα και εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας. Η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 130 °C και εκεί προστέθηκε η ένωση 3,5-dimethylbenzaldehyde (11) (1.1625 gr, 8.664 mmol) και μετά από μερικά λεπτά το πυρρόλιο (0.6 ml, 8.664 mmol) στάγδην. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία έφτασε στο σημείο βρασμού του διαλύτη (145 °C) για συνθήκες αναρροής (reflux) και μετά το πέρας 1h η αντίδραση ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η πορφυρίνη καταβυθίστηκε με απιονισμένο H₂O και πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό. Έγιναν εκπλύσεις με νερό και στη συνέχεια με αρκετή MeOH. Έτσι παρατηρήθηκε σκούρο μωβ στερεό. Απόδοση 358 mgr (21 %).

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for C₅₂H₄₆N₄: 726.37 [M]⁺. Found: 726.71

5.2.10 Σύνθεση της ένωσης 5,10,15,20-Tetra-(2,5-dimethylphenyl)porphyrinato Copper (II) (14).

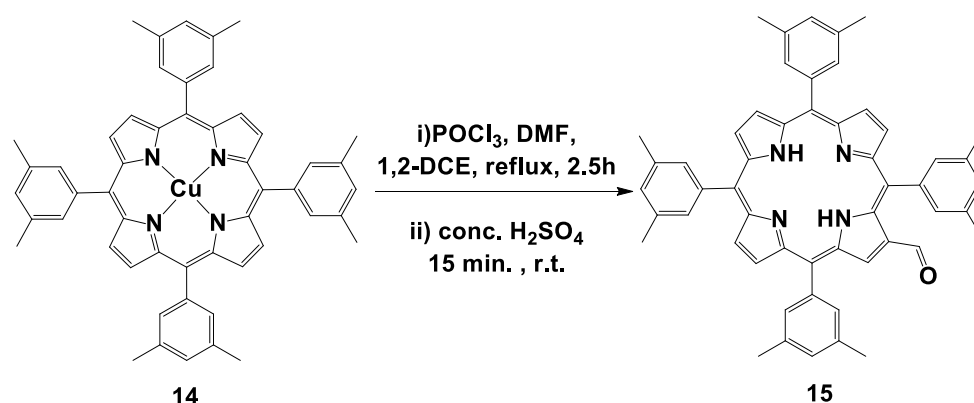


Η ένωση 5,10,15,20-Tetra-(2,5-dimethylphenyl)porphyrin (11) (300 mgr, 0.413 mmol) διαλύθηκε σε 108 ml CHCl_3 . Στη σφαιρική φιάλη εφαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας. Όταν το διάλυμα φτάσει σε συνθήκες αναρροής (reflux) προστίθενται 22 ml μεθανολικού διαλύματος χλωριούχου χαλκού (CuCl_2) (260 mgr, 1.53 mmol). Η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται με φασματοσκοπία απορρόφησης και χρωματογραφία TLC. Η πλήρη μετατροπή του αντιδρώντος σε προϊόν παρατηρείται μετά το πέρας 2 h. Τα ιόντα Cl^- που δημιουργούνται, εξουδετερώνονται με τριαιθυλαμίνη (NEt_3 , 213 μl , 1.53 mmol). Η ένωση φιλτράρεται με υγρή χρωματογραφία στήλης (SiO_2 , CH_2Cl_2). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται μωβ-κόκκινο στερεό. Απόδοση 325 mgr (100 %).

UV/vis (CH_2Cl_2) λ_{max} , nm: 416.0, 539.0, 573.0.

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Cu N}_4$: 787.29 $[\text{M}]^+$. Found: 787.66

5.2.11 Σύνθεση της ένωσης 2-Formyl-5,10,15,20-Tetra-(2,5-dimethylphenyl)porphyrin (15).



Σε Schlenk τοποθετήθηκε μαγνητάκι ανάδευσης και πραγματοποιήθηκαν dry συνθήκες με τη συσκευή κενού-αερίου (N₂). Το Schlenk τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο πάνω σε θερμαντική πλάκα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε εισαγωγή dry διμέθυλοφορμαμίδιο (DMF) (1.44 ml, 18.582 mmol) και αμέσως μετά το αντιδραστήριο φωσφορόξυ χλωρίδιο (POCl₃) (1.19 ml, 12.762 mmol). Μετά το πέρας 10 min σχηματίστηκε ένα κίτρινο-χρυσό παχύρευστο υγρό (Vilsmeier Catalyst). Ταυτόχρονα, σε ένα άλλο μεγαλύτερου μεγέθους Schlenk έγινε εισαγωγή της πορφυρίνης 5,10,15,20-Tetra-(2,5-dimethylphenyl)porphyrinato Copper (II) (13) (150 mgr, 0.190 mmol) και μαγνητικού αναδευτήρα. Πραγματοποιούνται dry συνθήκες με τη συσκευή κενού-αερίου (N₂), το Schlenk με την πορφυρίνη τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και 12.3 ml dry 1,2 διχλωροαιθάνιο (1,2-DCE) τοποθετήθηκε στην πορφυρίνη. Μετέπειτα το χρυσό παχύρευστο υγρό του καταλύτη Vilsmeier εισήχθη προσεκτικά μέσα στο διάλυμα της πορφυρίνης. Αργότερα, η αντίδραση ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου (R.T.) και εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας. Η αντίδραση έρχεται σε συνθήκες reflux κάτω από dry συνθήκες. Μετά το πέρας 2.5 h η αντίδραση ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου.

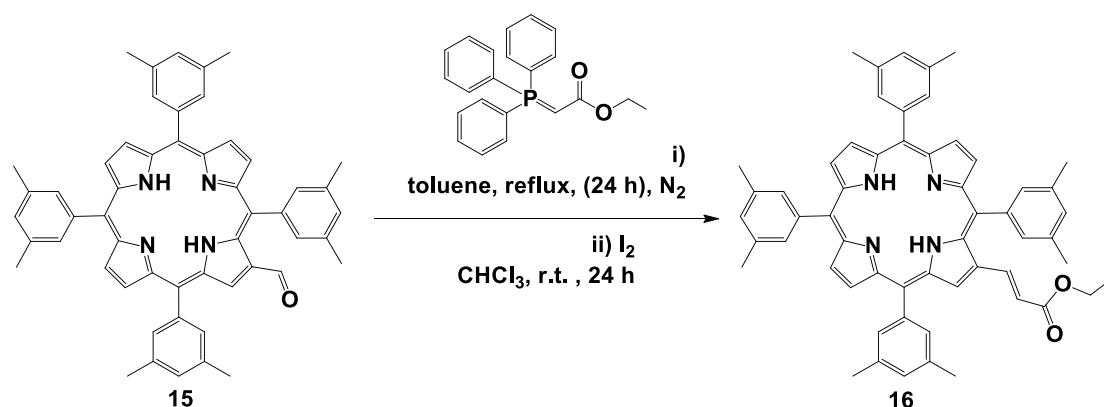
Απομετάλλωση: Στη συνέχεια ακολούθησε απομάκρυνση του μετάλλου από τον πορφυρινικό δακτύλιο με τη βοήθεια 2.5 ml πυκνού H₂SO₄ και η αντίδραση αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 15 min. Η αντίδραση μεταφέρθηκε από το Schlenk σε μία κωνική φιάλη και πραγματοποιήθηκε εξουδετέρωση του όξινου περιβάλλοντος με NaOH (4.49 gr σε 156 ml H₂O, ≈0,72 M). Μετά την εξουδετέρωση πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με υδατικό διάλυμα NaHCO₃ και CHCl₃ ως οργανική

φάση. Οι εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν μέχρι το διάλυμα από πράσινο να γίνει κόκκινο-καφέ. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν άλλες 2 εκχυλίσεις με τους ίδιους διαλύτες. Η υγρασία απομακρύνθηκε με τη βοήθεια Na_2SO_4 , ο διαλύτης αποστάχθηκε στο ρότορα. Τέλος, καθαρίζεται από χρωματογραφία στήλης (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$ 6:4). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται μωβ στερεό όπου αντιστοιχεί στην ένωση (**15**). Απόδοση 100 mgr (70 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.43 (s, 1H), 9.24 (s, 2H), 8.98 (d, $J=5.1$ Hz, 1H), 8.89 (m, 3H), 8.80 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.82 (s, 4H), 7.79 (s, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.42 (s, 3H), 2.61 (m, 24H), -2.56 (s, 2H).

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}$: 754.37 $[\text{M}]^+$. Found: 754.74

5.2.12 Σύνθεση της ένωσης 3-trans-(5',10',15',20'-tetrakis(3'',5''-dimethylphenyl)-porphyrin-2'-yl)acrylic acid ethyl ester (**16**).



Σε schlenk δοχείο προστέθηκε η 2-Formyl-5,10,15,20-Tetra-(2,5-dimethylphenyl) porphyrin (**14**) (150 mg, 0.1987 mmol), το υλίδιο ethyl (triphenylphosphoranylidene) acetate (280 mg, 0.7948 mmol) και μαγνητάκι ανάδευσης κάτω από άνυδρες συνθήκες αερίου N_2 . Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προσθήκη του διαλύτη της αντίδρασης dry Τολουόλιο 14 ml. Στη συσκευή εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας όπου στην πάνω μεριά έφερε πώμα για την εφαρμογή άνυδρων συνθηκών. Έπειτα, η συσκευή τοποθετήθηκε πάνω σε θερμοαντική πλάκα, μέσα σε ελαιόλουτρο και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε συνθήκες reflux. Μετά το πέρας 16h προστέθηκαν άλλα 2 ισοδύναμα από το αντιδραστήριο ethyl (triphenylphosphoranylidene) acetate (140 mg, 0.3974 mmol). Η αντίδραση συνεχίστηκε για άλλες 8h. Πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία λεπτής στιβάδος (TLC) και η αρχική ένωση είχε αντιδράσει πλήρως. Η θερμοκρασία της αντίδρασης έπεσε σε θερμοκρασία δωματίου R.T. και ο διαλύτης της αντίδρασης

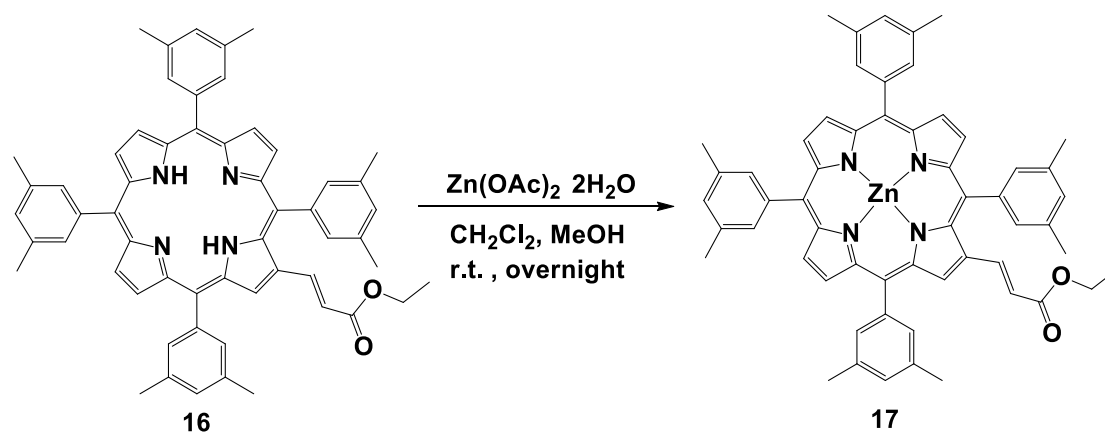
αποστάχθηκε στο ρότορα με τη βοήθεια κενού. Τέλος, φιλτράρεται με τη βοήθεια χρωματογραφία στήλης (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$ 6:4) για την απομάκρυνση πιο πολικών παραπροϊόντων της ένωσης ethyl (triphenyl phosphoranylidene) acetate . Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται μωβ στερεό, όπου είναι μίγμα cis και trans προϊόντων.

Ισομερίωση: Το μίγμα μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη των 100 ml και διαλύθηκε σε 10 ml CHCl_3 . Στη σφαιρική εισήχθη στερεό I_2 (50 mgr , 0.1987 mmol) και παρέμεινε για 24h υπό ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου και σκεπασμένο με αλουμινόχαρτο. Μετά το πέρας των 24h στο διάλυμα προστέθηκαν 10 ml κορεσμένου υδατικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, η ανάδευση παρέμεινε για 15 min ακόμα. Πραγματοποιήθηκαν 2 εκχυλίσεις με κορεσμένο υδατικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και CHCl_3 ως οργανική φάση. Η οργανική φάση πλύθηκε ακόμη μια φορά με απιονισμένο νερό. Τέλος, το διάλυμα φιλτράρεται με τη βοήθεια χρωματογραφία στήλης (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$ 6:4) για την απομάκρυνση πιο πολικών ενώσεων. Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται μωβ-καφέ στερεό, όπου είναι μόνο το trans προϊόν. Απόδοση 145 mgr (88 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.99 (s, 1H), 8.85 (m, 6H), 7.82 (m, 6H), 7.76 (s, 2H), 7.42 (m, 5H), 6.59 (d, $J=15.3$, 1H), 4.27 (q, $J=$, 2H), 2.61 (m, 24H), 1.40 (m, 3H), -2.64 (s, 2H).

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $\text{C}_{57}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_2$: 824.41 $[\text{M}]^+$. Found: 824.76.

5.2.13 Σύνθεση της ένωσης 3-trans-(5',10',15',20'-tetrakis(3'',5''-dimethylphenyl)-porphyrinato Zinc(II)-2'-yl)acrylic acid ethyl ester (17).



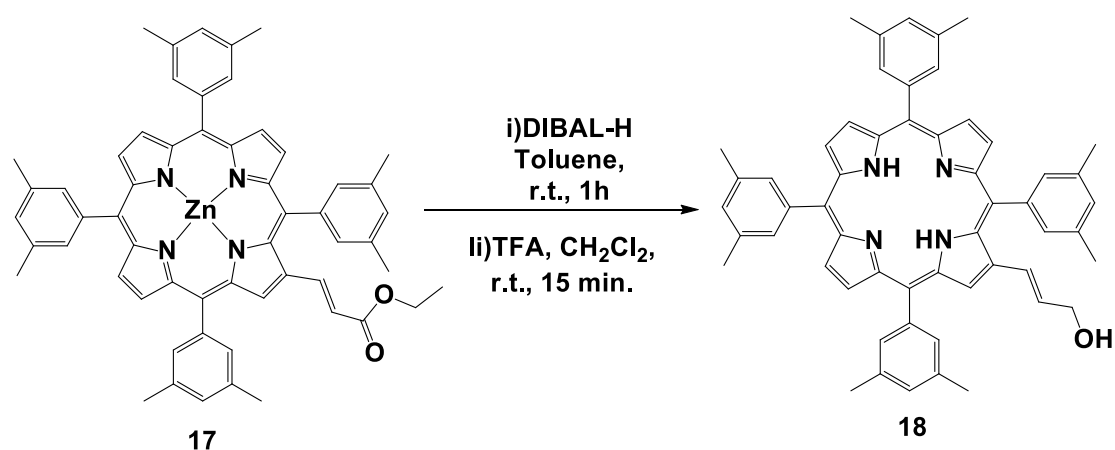
Στο διάλυμα πορφυρίνης 3-trans-(5',10',15',20'-tetrakis(3'',5''-dimethylphenyl)-porphyrin-2'-yl)acrylic acid ethyl ester (15). (28 mgr, 0.0338 mmol) σε 30 ml CH_2Cl_2 εισήχθησαν 6 ml μεθανολικού διαλύματος οξικού ψευδαργύρου ($\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (76

mgr, 0.338 mmol. Η φιάλη αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου (R.T.) και αντίδραση συναρμογής έμεινε υπό ανάδευση overnight. Εν συνεχεία, ακολουθεί εκχύλιση με H₂O και CH₂Cl₂. Συλλέγεται η οργανική φάση, στην οποία πραγματοποιείται ξήρανση με Na₂SO₄ και μεταφέρεται σε σφαιρική και αποστάζεται ο διαλύτης στο ρότορα μέχρι ξηρού. Πραγματοποιείται φιλτράρισμα του επιθυμητού προϊόντος με τη βοήθεια χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/ Hexane 6:4). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται ανοικτό μωβ στερεό. Απόδοση 29 mgr (98 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 9.11 (s, 1H), 8.94 (m, 6H), 7.82 (m, 6H), 7.73 (s, 2H), 7.43 (m, 5H), 6.52 (d, J=15.6, 1H), 4.23 (q, J=, 2H), 2.59 (m, 24H), 1.39 (m, 3H).

HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₅₇H₅₀ZnN₄O₂: 886.32 [M]⁺. Found: 886.86.

5.2.14 Σύνθεση της ένωσης 3-trans-(5',10',15',20'-tetrakis(3'',5''-dimethylphenyl) porphyrin-2'-yl)allyl hydroxide (18).



Το διάλυμα της ένωσης 3-trans-(5',10',15',20'-tetrakis(3'',5''-dimethylphenyl)-porphyrinato Zinc(II)-2'-yl)acrylic acid ethyl ester (16) (130 mgr, 0.1463 mmol) σε dry Τολουόλιο 3,2 ml τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα, μέσα σε παγόλουτρο και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 0 °C και ακολουθεί εισαγωγή του αντιδραστήριου Dibutylaluminum hydride (DIBAL-H) (310 μl, mmol) στάγδην . Στη συνέχεια, η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (R.T). Μετά το πέρας 1 h, έπεσε η θερμοκρασία της συσκευής στους 0 °C και εισήχθησαν 2 ml MeOH. Έπειτα από την προσθήκη της MeOH προστέθηκαν (615 mgr σε 20 ml) υδατικού διαλύματος potassium sodium l-tartrate tetrahydrate. Στο διαφανικό μίγμα πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσσεις με EtOAc και υδατικό διάλυμα NaHCO₃ . Η οργανική

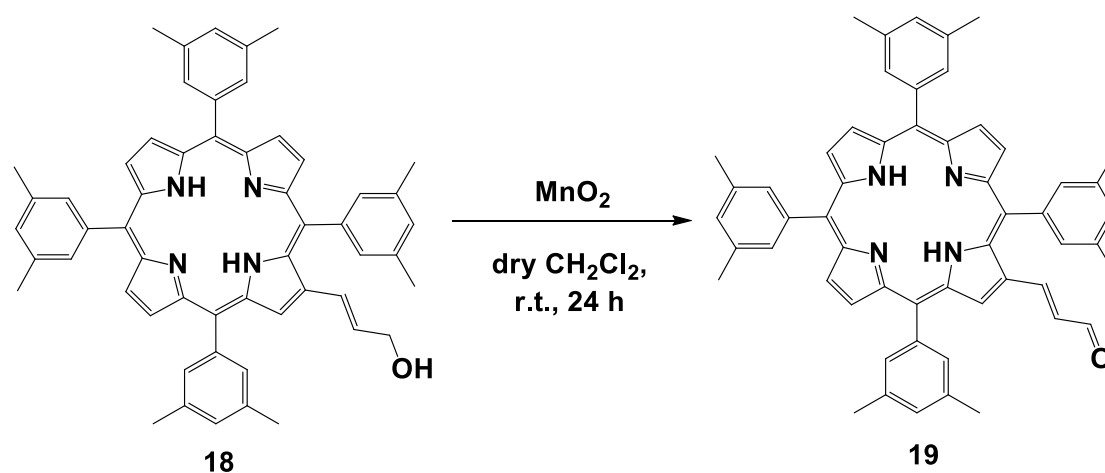
φάση συλλέχθηκε και ξηράνθηκε με Na₂SO₄. Μεταφέρεται σε σφαιρική και αποστάζεται ο διαλύτης στο ρότορα μέχρι ξηρού.

Απομετάλλωση: Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προσθήκη 40 ml CH₂Cl₂ και 4 ml τριφθοροξικό οξύ (TFA) και το πράσινο μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (R.T.) για 15 min, για την πλήρη απομετάλλωση του προϊόντος. Η αντίδραση ελέγχθηκε με τη βοήθεια φασματοσκοπίας Uv-Vis. Πραγματοποιήθηκε εξουδετέρωση του όξινου περιβάλλοντος με υδατικό διάλυμα NaHCO₃. Μετά την εξουδετέρωση πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με υδατικό διάλυμα NaHCO₃ και CH₂Cl₂ ως οργανική φάση. Οι εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν μέχρι το διάλυμα από πράσινο να γίνει κόκκινο-καφέ. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν άλλες 2 εκχυλίσεις με τους ίδιους διαλύτες. Η υγρασία απομακρύνθηκε με τη βοήθεια Na₂SO₄ και ο διαλύτης αποστάχθηκε στο ρότορα. Τέλος, καθαρίζεται με τη βοήθεια χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexane 7:3). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται σκούρο καφέ στερεό όπου αντιστοιχεί στην ένωση (17). Απόδοση 115 mgr (86 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.83 (m, 7H), 7.83 (m, 6H), 7.73 (s, 2H), 7.43 (m, 4H), 6.52 (dt, 1H, 3J=15.6 Hz, 3J=5.4 Hz), 6.31 (dd, 1H, 3J=15.6 Hz, 4J=0.8 Hz), 4. 4.18 (t, 2H, 3J=5.4 Hz), 2.59 (m, 24H), -2.74 (s, 2H).

HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₅₅H₅₀N₄O: 782.40 [M]⁺. Found: 783.40.

5.2.15 Σύνθεση της ένωσης 3-trans-(5',10',15',20'-tetra(3'',5''-dimethylphenyl) porphyrin-2'-yl)-allyl aldehyde (19).



Η ένωση 3-trans-(5',10',15',20'-tetrakis(3'',5''-dimethylphenyl) porphyrin-2'-yl)allyl hydroxide (17) (100 mgr, 0.1277 mmol) και μαγνητάκι ανάδευσης κάτω από

(έντονο reflux). Μετά το πέρας 1h το διάλυμα του λευκόχρυσου από ανοιχτο πορτοκαλί έγινε σκούρο πορτοκαλί-καφέ. Στο στάδιο αυτό, η αντίδραση ψύχθηκε περίπου για 3 min. και τοποθετήθηκε μέσα στη σφαιρική φιάλη το διάλυμα της πορφυρίνης 3-trans-(5',10',15',20'-tetra(3'',5''-dimethylphenyl) porphyrin-2'-yl)-allylaldehyde (18) (28 mgr, 0.0359 mmol) σε 2 ml βενζονιτρίλιο. Έπειτα, συνεχίστηκε η πορεία της αντίδρασης σε συνθήκες έντονου reflux για ακόμη 1.5 h . Το πέρας της αντίδρασης σηματοδοτήθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis που φάνηκε η μετάλλωση της πορφυρίνης. Στη συνέχεια, απομακρύνθηκε ο ψυκτήρας και τοποθετήθηκε 3-way στρόφυγγα. Ο διαλύτης αποστάχθηκε στη συσκευή κενού με τη βοήθεια παγίδας σε ξηρό πάγο. Μετά, το μίγμα διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και πραγματοποιήθηκαν 2 εκχυλίσεις με υδατικό διάλυμα NaCl και μία με H₂O. Η υγρασία απομακρύνθηκε με τη βοήθεια Na₂SO₄ και ο διαλύτης αποστάχθηκε στο ρότορα. Τέλος, καθαρίζεται με τη βοήθεια χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexane 6:4). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται ανοικτό κόκκινο στερεό όπου αντιστοιχεί στην ένωση (19). Απόδοση 23 mgr (66 %).

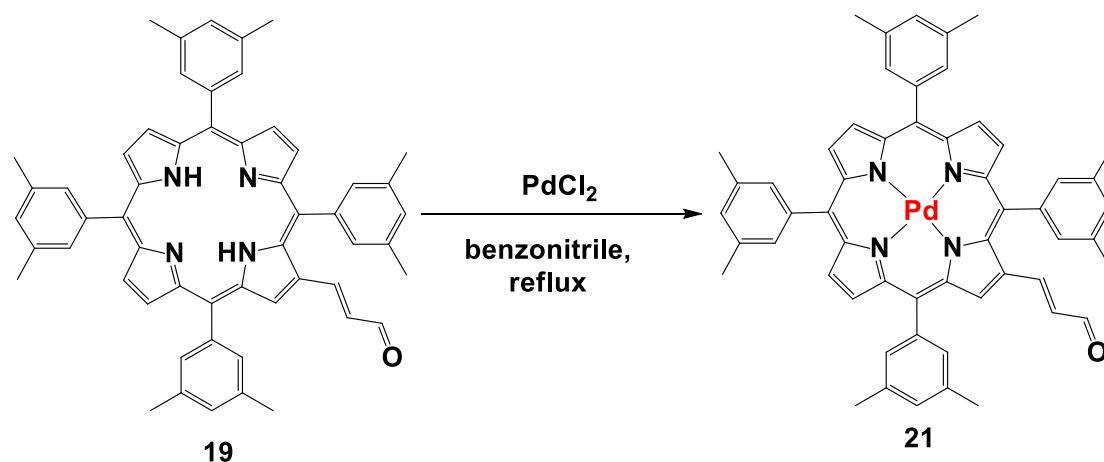
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 9.26 (d, J=8 Hz, 1H), 9.02 (s, 1H), 8.77 (m, 6H), 7.75 (m, 6H), 7.71 (s, 2H), 7.46 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.40 (s, 2H), 7.04 (d, J=15.5, 1H), 6.85 (m, 1H), 2.58 (m, 24H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 194.3, 150.2, 142.1, 141.8, 141.7, 141.6, 141.3, 141.03, 141.01, 140.98, 140.9, 138.6, 137.6, 137.1, 136.28, 136.27, 132.4, 132.3, 132.22, 132.18, 131.6, 131.5, 131.4, 131.22, 131.19, 131.1, 130.8, 130.1, 129.9, 129.6, 128.4, 123.7, 122.86, 122.85, 122.4, 21.66, 21.64, 21.5.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}, nm (ε, mM⁻¹cm⁻¹): 418 (205.8), 520 (21.9), 559 (17.8).

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for C₅₅H₄₆PtN₄O: 973.33 [M]⁺. Found: 973.63.

5.2.17 Σύνθεση της ένωσης 3-trans-(5',10',15',20'-tetra(3'',5''-dimethylphenyl)porphyrinato Palladium(II)-2'-yl)-allylaldehyde (21).



Χλωριούχο αλάτι του παλλαδίου PdCl₂ (14 mgr, 0.0768 mmol) και πορφυρίνη 3-trans-(5',10',15',20'-tetra(3'',5''-dimethylphenyl) porphyrin-2'-yl)-allylaldehyde (18) (30 mgr, 0.0384 mmol) προστέθηκαν σε 15 ml διαλύτη Βενζονιτρίλιο. Στη σφαιρική εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και εισήχθη μαγνήτης ανάδευσης. Τοποθετήθηκε μέσα σε θερμαντική φωλιά πάνω σε πλάκα ανάδευσης Έπειτα, συνεχίστηκε η πορεία της αντίδρασης σε συνθήκες έντονου reflux για 1.5 h . Πραγματοποιήθηκε έλεγχος με φασματοσκοπία UV-Vis που φάνηκε η μετάλλωση της πορφυρίνης. Στη συνέχεια, απομακρύνθηκε ο ψυκτήρας και τοποθετήθηκε 3-way στρόφυγγα. Το βενζονιτρίλιο αποστάχθηκε στη συσκευή κενού με τη βοήθεια παγίδας σε ξηρό πάγο. Μετά, το μίγμα διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και πραγματοποιήθηκαν 2 εκχυλίσσεις με υδατικό διάλυμα NaCl και μία με H₂O. Η υγρασία απομακρύνθηκε με τη βοήθεια Na₂SO₄ και ο διαλύτης αποστάχθηκε στο ρότορα. Τέλος, καθαρίζεται με τη βοήθεια χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexane 6:4). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται κόκκινο στερεό όπου αντιστοιχεί στην ένωση (20). Απόδοση 21 mgr (63 %).

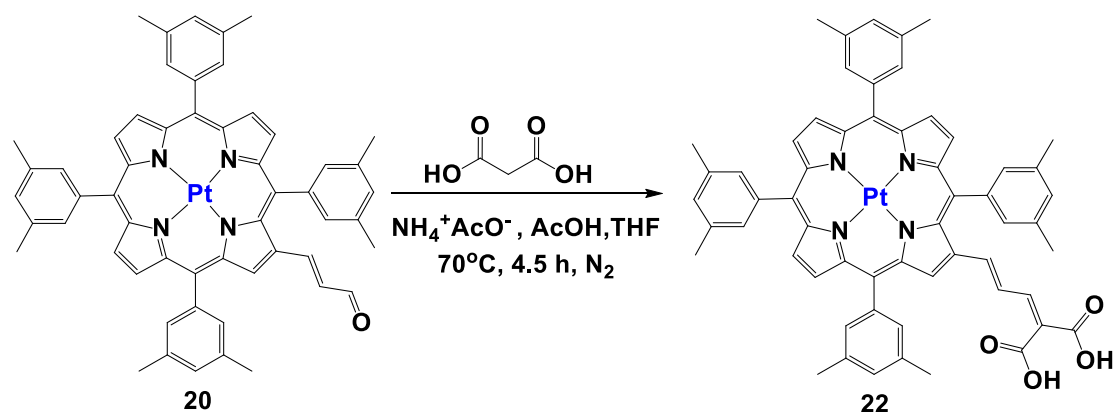
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 9.27 (d, J=8 Hz, 1H), 9.06 (s, 1H), 8.83 (m, 6H), 7.77 (m, 6H), 7.72 (s, 2H), 7.47 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.40 (s, 2H), 7.08 (d, J=15.5, 1H), 6.88 (m, 1H), 2.58 (m, 24H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 194.4, 150.4, 142.7, 142.6, 142.37, 142.36, 142.3, 141.73, 141.71, 141.4, 141.3, 138.1, 137.8, 137.0, 136.17, 136.16, 132.6, 132.52, 132.48, 132.4, 131.8, 131.68, 131.67, 131.52, 131.49, 131.4, 131.1, 130.0, 129.8, 129.5, 129.1, 123.0, 122.35, 122.34, 121.8, 21.67, 21.65, 21.5

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}, nm (ε, mM⁻¹cm⁻¹): 432 (262.8), 543 (24.3), 574 (18.4).

HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₅₅H₄₆PdN₄O: 884.27 [M]⁺. Found: 884.57.

5.2.18 Σύνθεση της ένωσης 2-Carboxy-5-(2'-(5',10',15',20'-tetrakis(3'',5''-dimethylphenyl)-porphyrinato Platinum (II))yl)penta-2,4-dienoic acid (22).

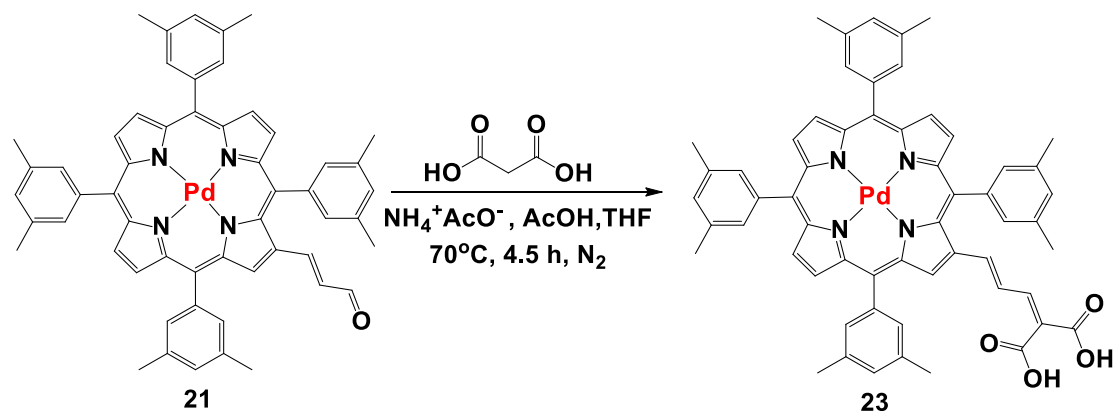


Η ένωση 3-trans-(5',10',15',20'-tetra (3'',5''-dimethylphenyl) porphyrinato Platinum (II)-2'-yl)-allylaldehyde (19) (20 mg, 0.021 mmol) προστέθηκε σε 3 ml διαλύματος CH₃COOH/THF σε αναλογία 2:1. Έπειτα, τοποθετήθηκε η ποσότητα του μαλονικού οξέος (malonic acid) (13 mg, 0.123 mmol). Η σφαιρική τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα, στο ένα στόμιο εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας, ενώ στον πλάγιο λαιμό πιπέτα για ροή άζωτου N₂. Αμέσως πραγματοποιήθηκε εισαγωγή του οξικού αμμωνίου (CH₃COONH₄) (10 mgr, 0.123mmol). Η φιάλη αφήνεται στους 70 °C για 4.5 h. Έπειτα η αντίδραση ελέγχθηκε με TLC και συμπυκνώθηκε ο διαλύτης με ροή αζώτου (N₂). Ακολούθησε καταβύθιση του επιθυμητού προϊόντος με τη χρήση απιονισμένου νερού, διηθήσεις υπό κενό και πολλές εκπλύσεις με H₂O. Τέλος, από τον ηθμό συλλέχθηκε ένα καφέ στερεό, διαλύθηκε και πραγματοποιήθηκε φιλτράρισμα με διαλύτη THF. Ο διαλύτης αποστάχθηκε στο κενό και συλλέχθηκε κόκκινο-καφέ στερεό. Απόδοση 18 mgr (74 %).

¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ 8.88 (s, 1H), 8.72 (m, 6H), 8.40 (m, 1H), 7.79 (s, 2H), 7.76 (s, 4H), 7.67 (s, 2H), 7.53 (s, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.44 (s, 2H), 7.27 (d, J=11.5, 1H), 6.37 (d, J=15, 1H), 2.58 (s, 6H), 2.55 (s, 12H), 2.52 (s, 6H)

¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ 169.2, 168.9, 145.7, 145.5, 145.1, 141.1, 140.6, 140.4, 140.32, 140.25, 138.7, 138.3, 136.9, 136.7, 136.1, 131.9, 131.3, 131.1, 130.6, 130.0, 129.7, 129.1, 128.3, 122.8, 122.6, 122.4, 21.1.

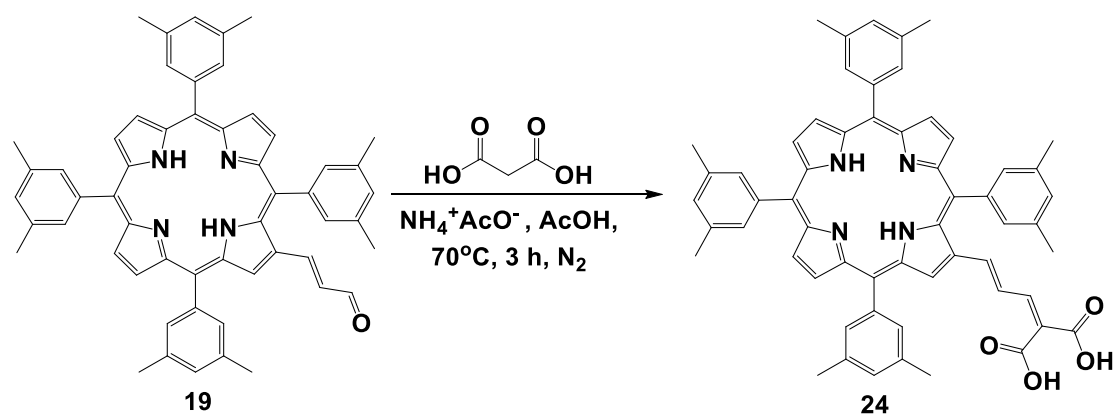
5.2.19 Σύνθεση της ένωσης 2-Carboxy-5-(2'-(5',10',15',20'-tetrakis(3'',5''-dimethylphenyl)-porphyrinato Palladium (II))yl)penta-2,4-dienoic acid (23).



Σε σφαιρική δόλιμη φιάλη των 50 ml τοποθετήθηκε η ένωση 3-trans-(5',10',15',20'-tetra(3'',5''-dimethylphenyl) porphyrinato Platinum(II)-2'-yl)-allylaldehyde (19). (17 mg, 0.019 mmol) και 2 ml CH₃COOH και 1 ml THF. Έπειτα, τοποθετήθηκε η ποσότητα του μαλονικού οξέος (malonic acid) (12 mg, 0.115 mmol). Η σφαιρική τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα, στο ένα στόμιο εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας, ενώ στον πλάγιο λαιμό πιπέτα για ροή άζωτου N₂. Αμέσως πραγματοποιήθηκε εισαγωγή του οξικού αμμωνίου (CH₃COONH₄) (9 mgr, 0.115 mmol). Η φιάλη αφήνεται στους 70 °C για 4.5 h. Έπειτα η αντίδραση ελέγχθηκε με TLC και παρατηρήθηκε η απώλεια μιας άπολης μάντας (αντιδρών 20). Ο διαλύτης συμπυκνώθηκε με ροή αζώτου (N₂). Ακολούθησε καταβύθιση του επιθυμητού προϊόντος με τη χρήση απιονισμένου νερού, διηθήσεις υπό κενό και πολλές εκπλύσεις με H₂O. Τέλος, από τον ηθμό συλλέχθηκε ένα καφέ στερεό, διαλύθηκε και πραγματοποιήθηκε φιλτράρισμα με διαλύτη THF. Ο διαλύτης αποστάχθηκε στο κενό και συλλέχθηκε καφέ στερεό. Απόδοση 15 mgr (74 %).

¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ 8.92 (s, 1H), 8.78 (m, 6H), 8.44 m, 1H), 7.81 (s, 2H), 7.78 (s, 4H), 7.69 (s, 2H), 7.54 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.45 (s, 2H), 7.28 (d, J=11.5, 1H), 6.42 (d, J=15.5 H), 2.59 (s, 6H), 2.56 (s, 12H), 2.52 (s, 6H)

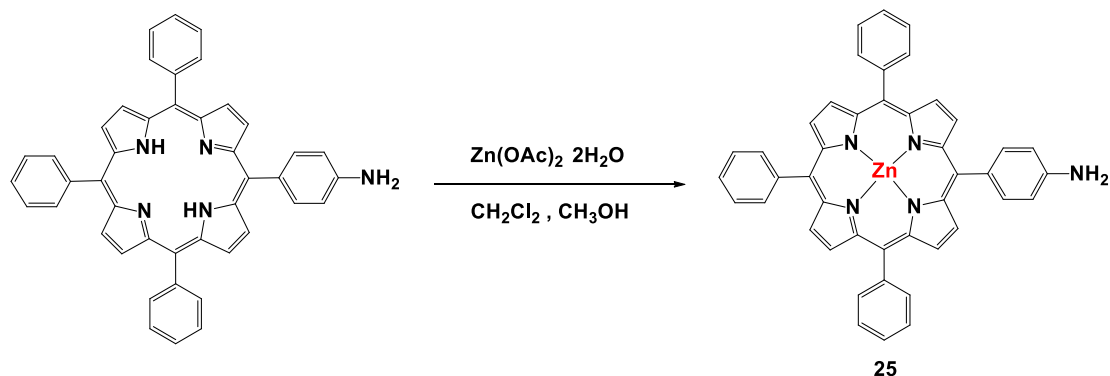
5.2.20 Σύνθεση της ένωσης 2-Carboxy-5-(2'-(5',10',15',20'-tetrakis(3'',5''-dimethylphenyl)-porphyrin)yl)penta-2,4-dienoic acid (24).



Σε σφαιρική δόλιμη φιάλη των 50 ml τοποθετήθηκε η ένωση 3-trans-(5',10',15',20'-tetra(3'',5''-dimethylphenyl) porphyrinato Platinum(II)-2'-yl)-allylaldehyde (19). (5 mg, 0.006 mmol) και 0.5 ml CH₃COOH. Έπειτα, τοποθετήθηκε η ποσότητα του μαλονικού οξέος (malonic acid) (4 mg, 0.036 mmol). Η σφαιρική τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα, στο ένα στόμιο εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας, ενώ στον πλάγιο λαιμό πιπέτα για ροή άζωτου N₂. Αμέσως πραγματοποιήθηκε εισαγωγή του οξικού αμμωνίου (CH₃COONH₄) (3 mgr, 0.036 mmol). Η φιάλη αφήνεται στους 70 °C για 3 h. Έπειτα η αντίδραση ελέγχθηκε με TLC και παρατηρήθηκε η κατανάλωση όλου του αντιδρόντος. Ο διαλύτης συμπυκνώθηκε με ροή αζώτου (N₂). Ακολούθησε καταβύθιση του επιθυμητού προϊόντος με τη χρήση απιονισμένου νερού, διηθήσεις υπό κενό και πολλές εκπλύσεις με H₂O. Τέλος, από τον ηθμό συλλέχθηκε ένα πράσινο-καφέ στερεό. Απόδοση 5 mgr (100 %).

HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₅₈H₅₀N₄O₄: 866.38 [M]⁺. **Found:** 867.55.

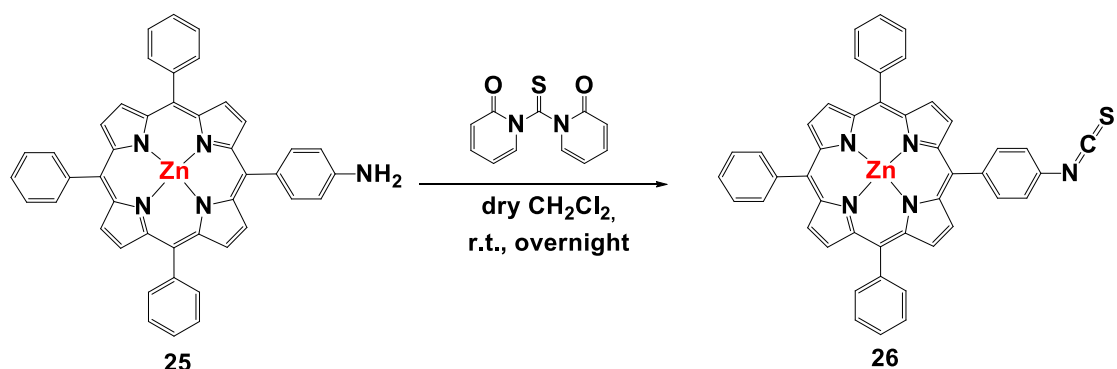
5.2.21 Σύνθεση της ένωσης 5-[4-amino-phenyl]-10,15,20-triphenyl porphyrinato Zinc(II) (25).



Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml πραγματοποιείται εισαγωγή της πορφυρίνης **5-[4-amino-phenyl]-10,15,20-triphenyl porphyrin**. (80 mgr, 0.127 mmol) και 125 ml διαλύτη CH_2Cl_2 . Παράλληλα, σε κωνική φιάλη των 100 ml εισήχθη το άλας οξικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (280 mgr, 1.270 mmol) με 25 ml μεθανόλης. Στη συνέχεια, το αλκοολικό διάλυμα του Zn^{2+} προστίθενται στη σφαιρική φιάλη. Έπειτα, στη σφαιρική προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης, πωματίστηκε με γυάλινο πόμα και parafilm. Η φιάλη αφήνεται πάνω σε πλάκα ανάδευσης, υπό θερμοκρασία δωματίου (R.T.), αντίδραση συναρμογής έμεινε υπό ανάδευση overnight. Εν συνεχεία, ακολουθεί εκχύλιση με H_2O και CH_2Cl_2 . Συλλέγεται η οργανική φάση, στην οποία πραγματοποιείται ξήρανση με ξηραντικό Na_2SO_4 και μεταφέρεται σε σφαιρική και αποστάζεται ο διαλύτης στο ρότορα μέχρι ξηρού. Πραγματοποιείται φιλτράρισμα του επιθυμητού προϊόντος με τη βοήθεια χρωματογραφία στήλης (SiO_2 , CH_2Cl_2). Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται ανοικτό μωβ στερεό. Απόδοση 85 mgr (97 %).

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{ZnN}_5$: 691.17 $[\text{M}]^+$. **Found:** 691.57.

5.2.22 Σύνθεση της ένωσης 5-[4-isithiocyanate-phenyl]-10,15,20-triphenyl porphyrinato Zinc(II) (26).



Σε δύλαμη σφαιρική των 100 ml προστέθηκε η 5-[4-ammino-phenyl]-10,15,20-triphenyl porphyrinato Zinc(II) (23). (50 mg, 0.072 mmol), το 1,1'-thiocarbonylbis (pyridin-2(1H)-one) (84 mg, 0.361 mmol), μαγνητάκι ανάδευσης. Στον κάθετο λαιμό εφαρμόστηκε 3-way στρόφυγγα, ενώ ο πλάγιος ποματίστηκε, για τη δημιουργία άνυδρων συνθηκών. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προσθήκη του διαλύτη της αντίδρασης dry CH_2Cl_2 18 ml. Έπειτα, η συσκευή τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα. Μετά το πέρας 12h, πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία λεπτής στιβάδος (TLC) και η αρχική ένωση είχε αντιδράσει πλήρως. Ο διαλύτης της αντίδρασης αποστάχθηκε στο ρότορα. Τέλος, φιλτράρεται με τη βοήθεια χρωματογραφία στήλης (SiO_2 , CH_2Cl_2) για την απομάκρυνση πιο πολικών παραπροϊόντων. Μετά από απόσταξη στο ρότορα παρατηρείται κόκκινο-καφε στερεό. Απόδοση 45 mgr (84 %).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.96 (m, 6H), 8.89 (d, $J=4.5$ Hz, 2H), 8.22 (m, 8H), 7.76 (m, 9H), 7.63 (d, $J=8.5$ Hz, 2H).

FT-IR: 2100 cm^{-1} ($\nu\text{ N}=\text{C}$), 754 cm^{-1} ($\nu\text{ C}=\text{S}$)

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{ZnN}_5\text{S}$: 733.13 $[\text{M}]^+$. Found: 733.58.

Βιβλιογραφία

- (1) International Energy Agency, <http://www.iea.org/publications/index.asp>
- (2) *Communication from the Commission: Energy for the Future: Renewable Sources of Energy. White Paper for a Community Strategy and Action Plan (COM(97)599).*
- (3) Hamza, I.; Dailey, H. A. *Biochimica Et Biophysica Acta-Molecular Cell Research* **2012**, *1823*, 1617.
- (4) Constable, E. C. *Metals and Ligands Reactivity* VCH, Weinheim, 1996.
- (5) Fenton, D. E.; Vigato, P. A. *Chem Soc Rev* **1988**, *17*, 69.
- (6) Wainwright, K. P. *Adv Inorg Chem* **2001**, *52*, 293.
- (7) Casas, J. S.; Garcia-Tasende, M. S.; Sordo, J. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *209*, 197.
- (8) Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 977.
- (9) West, D. X.; Liberta, A. E.; Padhye, S. B.; Chikate, R. C.; Sonawane, P. B.; Kumbhar, A. S.; Yerande, R. G. *Coordination Chemistry Reviews* **1993**, *123*, 49.
- (10) Noto, R.; LoMeo, P.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J Heterocyclic Chem* **1996**, *33*, 863.
- (11) Beraldo, H.; Gambino, D. *Mini-Rev Med Chem* **2004**, *4*, 31.
- (12) West, D. X.; Padhye, S. B.; Sonawane, P. B. *Struct Bond* **1991**, *76*, 1.
- (13) Beraldo, H.; Barreto, A. M.; Vieira, R. P.; Rebolledo, A. P.; Speziali, N. L.; Pinheiro, C. B.; Chapuis, G. *J Mol Struct* **2003**, *645*, 213.
- (14) Lovejoy, D. B.; Richardson, D. R.; Bernhardt, P. V. *Acta Crystallogr C* **2000**, *56*, 341.
- (15) Palenik, G. J.; Rendle, D. F.; Carter, W. S. *Acta Crystallogr B* **1974**, *30*, 2390.
- (16) Alsop, L.; Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Peach, J. M.; Rider, J. T. *Inorg Chim Acta* **2005**, *358*, 2770.
- (17) Christlieb, M.; Claughton, H. J.; Cowley, A. R.; Heslop, J. M.; Dilworth, J. R. *Transit Metal Chem* **2006**, *31*, 88.
- (18) Christlieb, M.; Dilworth, J. R. *Chem-Eur J* **2006**, *12*, 6194.
- (19) Padhye, S.; Kauffman, G. B. *Coordination Chemistry Reviews* **1985**, *63*, 127.
- (20) Ablov, A. V.; Petukhov, L. I.; Volodina, G. F.; Malinovskii, T. I.; Gerbeleu, N. V.; Bodi, V. G. *Dokl Akad Nauk Sssr+* **1977**, *237*, 94.
- (21) West, D. X.; Swearingen, J. K.; Romack, T. J.; Billeh, I. S.; Jasinski, J. P.; Li, Y.; Staples, R. J. *J Mol Struct* **2001**, *570*, 129.
- (22) Lobana, T. S.; Khanna, S.; Sharma, R.; Hundal, G.; Sultana, R.; Chaudhary, M.; Butcher, R. J.; Castineiras, A. *Cryst Growth Des* **2008**, *8*, 1203.
- (23) Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Macias, A.; Rodriguezarguelles, M. C.; Sanchez, A.; Sordo, J. *J Chem Soc Dalton* **1993**, 353.
- (24) Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Garcia-Tasende, M. S.; Sanchez, A.; Sordo, J.; Touceda-Varela, A. *Inorg Chem Commun* **2004**, *7*, 1109.
- (25) Leovac, V. M.; Cesljevic, V. I. *Transit Metal Chem* **1987**, *12*, 504.
- (26) Bogdanovic, G. A.; Spasojevic-de Bire, A.; Prelesnik, B. V.; Leovac, V. M. *Acta Crystallogr C* **1998**, *54*, 766.
- (27) West, D. X.; Ooms, C. E.; Saleda, J. S.; Gebremedhin, H.; Liberta, A. E. *Transit Metal Chem* **1994**, *19*, 553.
- (28) Ketcham, K. A.; Garcia, I.; Swearingen, J. K.; El-Sawaf, A. K.; Bermejo, E.; Castineiras, A.; West, D. X. *Polyhedron* **2002**, *21*, 859.
- (29) Bermejo, M. R.; Gonzalez-Noya, A. M.; Martinez-Calvo, M.; Pedrido, R.; Romero, M. J.; Fernandez, M. I.; Maneiro, M. *Z Anorg Allg Chem* **2007**, *633*, 807.

- (30) de Sousa, G. F.; West, D. X.; Brown, C. A.; Swearingen, J. K.; Valdes-Martinez, J.; Toscano, R. A.; Hernandez-Ortega, S.; Horner, M.; Bortoluzzi, A. J. *Polyhedron* **2000**, *19*, 841.
- (31) Jimenez-Pulido, S. B.; Linares-Ordóñez, F. M.; Moreno-Carretero, M. N.; Quiros-Olozabal, M. *Inorg Chem* **2008**, *47*, 1096.
- (32) Ali, M. A.; Mirza, A. H.; Bin Ejau, W.; Bernhardt, P. V. *Polyhedron* **2006**, *25*, 3337.
- (33) Ulman, A. *Chem Rev* **1996**, *96*, 1533.
- (34) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem Rev* **1995**, *95*, 49.
- (35) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Accounts Chem Res* **2000**, *33*, 269.
- (36) Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T. *Chem Rev* **1995**, *95*, 735.
- (37) Treadway, J. A.; Moss, J. A.; Meyer, T. J. *Inorg Chem* **1999**, *38*, 4386.
- (38) Landrou, G.; Panagiotopoulos, A. A.; Ladomenou, K.; Coutsolelos, A. G. *J Porphyr Phthalocya* **2016**, *20*, 534.
- (39) Blankenship *Blackwell Science* **2002**.
- (40) *American Association for the Advancement of Science* **2004**, *303*, 1782.
- (41) GOVINDJEE *Advances in Photosynthesis*; 9 ed.; Kluwer Academic Publishers: University of Illinois, Urbana, Illinois, U.S.A., 2000; Vol. 9.
- (42) John, D. M., B.A. Whitton and A.J. Brook In *Isles*. Cambridge Press 2011, p 878.
- (43) Eugen S. Andreiadis, M. C.-K., Marc Fontecave and Vincent Artero *Photochemistry and Photobiology* **2011**, *87*, 946.
- (44) Barber, J. *Natural and artificial*. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185.
- (45) Benniston, A. C. a. A. H. *Mater. Today* **2008**, *11*, 26.
- (46) Gust, D., D. Kramer, A. Moore, T. A. Moore and W. Vermaas *MRS Bull.* **2008**, *33*, 383.
- (47) Gust, D., T. A. Moore and A. L. Moore *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40.
- (48) Fukuzumi, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2283.
- (49) Aratani, N., D. Kim and A. Osuka *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922.
- (50) Wenger, O. S. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1439.
- (51) Albinsson, B. a. J. M. *J. Photochem. Photobiol. C* **2008**, *9*, 138.
- (52) Harriman, A. a. J. P. S. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 41.
- (53) Flamigni, L., J. P. Collin and J. P. Sauvage *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 857.
- (54) Durr, H. a. S. B. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 905.
- (55) Wasielewski, M. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051.
- (56) Wasielewski, M. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910.
- (57) Hasobe, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 44.
- (58) Durrant, J. R., S. A. Haque and E. Palomares *Chem. Commun.* **2006**, 3279.
- (59) Janani, M.; Srikrishnarka, P.; Nair, S. V.; Nair, A. S. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 17914.
- (60) Nikolaou, V.; Charisiadis, A.; Charalambidis, G.; Coutsolelos, A. G.; Odobel, F. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 21077.
- (61) Young, K. J.; Martini, L. A.; Milot, R. L.; Snoeberger, R. C.; Batista, V. S.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 2503.
- (62) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature Chemistry* **2014**, *6*, 242.
- (63) Wu, C.; Chen, B.; Zheng, X.; Priya, S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, *157*, 438.
- (64) Yang Jiao, F. Z. a. S. M. In *Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design* Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing

China, 2011.

(65) K. Ladomenou, T. N. K., G. D. Sharma and A. G. Coutsolelos *RSC Advances* **2014**, *4*, 21379.

(66) Ladomenou, K.; Nikolaou, V.; Charalambidis, G.; Coutsolelos, A. G. *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 1111.

(67) Ahmad, S.; Guillen, E.; Kavan, L.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 3439.

(68) Li, C.; Luo, L.; Wu, D.; Jiang, R.; Lan, J.; Wang, R.; Huang, L.; Yang, S.; You, J. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 11829.

(69) Wang, Y.; Chen, B.; Wu, W.; Li, X.; Zhu, W.; Tian, H.; Xie, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 10779.

(70) Chen, C. Y.; Wu, S. J.; Wu, C. G.; Chen, J. G.; Ho, K. C. *Angew Chem Int Edit* **2006**, *45*, 5822.

(71) Ragoussi, M. E.; Cid, J. J.; Yum, J. H.; de la Torre, G.; Di Censo, D.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. *Angew Chem Int Edit* **2012**, *51*, 4375.

(72) Kolemen, S.; Bozdemir, O. A.; Cakmak, Y.; Barin, G.; Erten-Ela, S.; Marszalek, M.; Yum, J. H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; Akkaya, E. U. *Chem Sci* **2011**, *2*, 949.

(73) Karstens, T.; Kobs, K. *J Phys Chem-Us* **1980**, *84*, 1871.

(74) Stangel, C.; Ladomenou, K.; Charalambidis, G.; Panda, M. K.; Lazarides, T.; Coutsolelos, A. G. *Eur J Inorg Chem* **2013**, 1275.

(75) Charisiadis, A.; Bagaki, A.; Fresta, E.; Weber, K. T.; Charalambidis, G.; Stangel, C.; Hatzidimitriou, A. G.; Angaridis, P. A.; Coutsolelos, A. G.; Costa, R. D. *Chempluschem* **2018**, *83*, 254.

(76) Charisiadis, A.; Nikolaou, V.; Karikis, K.; Giatagana, C.; Chalepli, K.; Ladomenou, K.; Biswas, S.; Sharma, G. D.; Coutsolelos, A. G. *New J Chem* **2016**, *40*, 5930.

(77) Charisiadis, A.; Stangel, C.; Nikolaou, V.; Roy, M. S.; Sharma, G. D.; Coutsolelos, A. G. *Rsc Advances* **2015**, *5*, 88508.

(78) Stangel, C.; Bagaki, A.; Angaridis, P. A.; Charalambidis, G.; Sharma, G. D.; Coutsolelos, A. G. *Inorg Chem* **2014**, *53*, 11871.

(79) Sharma, G. D.; Siddiqui, S. A.; Nikiforou, A.; Zervaki, G. E.; Georgakaki, I.; Ladomenou, K.; Coutsolelos, A. G. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 6209.

(80) Ladomenou, K.; Nikolaou, V.; Charalambidis, G.; Charisiadis, A.; Coutsolelos, A. G. *Cr Chim* **2017**, *20*, 314.

(81) Lazarides, T.; Charalambidis, G.; Vuillamy, A.; Reglier, M.; Klontzas, E.; Froudakis, G.; Kuhri, S.; Guldi, D. M.; Coutsolelos, A. G. *Inorg Chem* **2011**, *50*, 8926.

(82) Weber, M. D.; Nikolaou, V.; Wittmann, J. E.; Nikolaou, A.; Angaridis, P. A.; Charalambidis, G.; Stangel, C.; Kahnt, A.; Coutsolelos, A. G.; Costa, R. D. *Chem Commun* **2016**, *52*, 1602.

(83) Nikolaou, V.; Angaridis, P. A.; Charalambidis, G.; Sharma, G. D.; Coutsolelos, A. G. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 1734.

(84)

(85) In practical systems, additional components can be present, in particular electron relays connecting the catalysts with the photosensitizer (vide infra).

(86) In practice a considerable fraction of the available energy.

(87) Sartorel, A.; Bonchio, M.; Campagna, S.; Scandola, F. *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 2262.

(88) Tran, P. D.; Artero, V.; Fontecave, M. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 727.

(89) Wang, M.; Chen, L.; Sun, L. C. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6763.

- (90) Tran, P. D.; Wong, L. H.; Barber, J.; Loo, J. S. C. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 5902.
- (91) Du, P. W.; Eisenberg, R. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6012.
- (92) Pellegrin, Y.; Odobel, F. *Cr Chim* **2017**, *20*, 283.
- (93) Probst, B.; Rodenberg, A.; Guttentag, M.; Hamm, P.; Alberto, R. *Inorg Chem* **2010**, *49*, 6453.
- (94) Delaive, P. J.; Foreman, T. K.; Giannotti, C.; Whitten, D. G. *J Am Chem Soc* **1980**, *102*, 5627.
- (95) Chan, S. F.; Chou, M.; Creutz, C.; Matsubara, T.; Sutin, N. *J Am Chem Soc* **1981**, *103*, 369.
- (96) Deponti, E.; Natali, M. *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 9136.
- (97) Natali, M.; Luisa, A.; Lengo, E.; Scandola, F. *Chem Commun* **2014**, *50*, 1842.
- (98) Goldsmith, J. I.; Hudson, W. R.; Lowry, M. S.; Anderson, T. H.; Bernhard, S. *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 7502.
- (99) Inoue, S.; Mitsuhashi, M.; Ono, T.; Yan, Y. N.; Kataoka, Y.; Handa, M.; Kawamoto, T. *Inorg Chem* **2017**, *56*, 12129.
- (100) Du, P. W.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 7726.
- (101) Du, P. W.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Zhang, J.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *J Phys Chem B* **2007**, *111*, 6887.
- (102) Probst, B.; Kolano, C.; Hamm, P.; Alberto, R. *Inorg Chem* **2009**, *48*, 1836.
- (103) Probst, B.; Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Hamm, P.; Alberto, R. *Inorg Chem* **2011**, *50*, 3404.
- (104) Li, T. T.; Chen, Y.; Fu, W. F. *Catal Commun* **2014**, *45*, 91.
- (105) Wang, P.; Guan, Z. J.; Li, Q. Y.; Yang, J. J. *J Mater Sci* **2018**, *53*, 774.
- (106) Lazarides, T.; McCormick, T.; Du, P. W.; Luo, G. G.; Lindley, B.; Eisenberg, R. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 9192.
- (107) Ladomenou, K.; Natali, M.; Lengo, E.; Charalampidis, G.; Scandola, F.; Coutsolelos, A. G. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *304*, 38.
- (108) Lazarides, T.; Delor, M.; Sazanovich, I. V.; McCormick, T. M.; Georgakaki, I.; Charalampidis, G.; Weinstein, J. A.; Coutsolelos, A. G. *Chem Commun* **2014**, *50*, 521.
- (109) Panagiotopoulos, A.; Ladomenou, K.; Sun, D. Y.; Artero, V.; Coutsolelos, A. G. *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 6732.
- (110) Sun, Y.; Wang, X. F.; Chen, G.; Zhan, C. H.; Kitao, O.; Tamiaki, H.; Sasaki, S. *Int J Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 15731.
- (111) Sato, N.; Seki, K.; Inokuchi, H. *J Chem Soc Farad T 2* **1981**, *77*, 1621.
- (112) Ho, P. Y.; Zheng, B.; Mark, D.; Wong, W. Y.; McCamant, D. W.; Eisenberg, R. *Inorg Chem* **2016**, *55*, 8348.
- (113) Darwent, J. R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G.; Richoux, M. C. *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, *44*, 83.
- (114) Junge, H.; Rockstroh, N.; Fischer, S.; Bruckner, A.; Ludwig, R.; Lochbrunner, S.; Kuhn, O.; Beller, M. *Inorganics* **2017**, *5*.
- (115) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. *Phys Chem Chem Phys* **2013**, *15*, 17544.
- (116) Han, Z. J.; Shen, L. X.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 14659.
- (117) Yuan, Y. J.; Tu, J. R.; Lu, H. W.; Yu, Z. T.; Fan, X. X.; Zou, Z. G. *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 1359.
- (118) Han, Z. J.; McNamara, W. R.; Eum, M. S.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *Angew Chem Int Edit* **2012**, *51*, 1667.

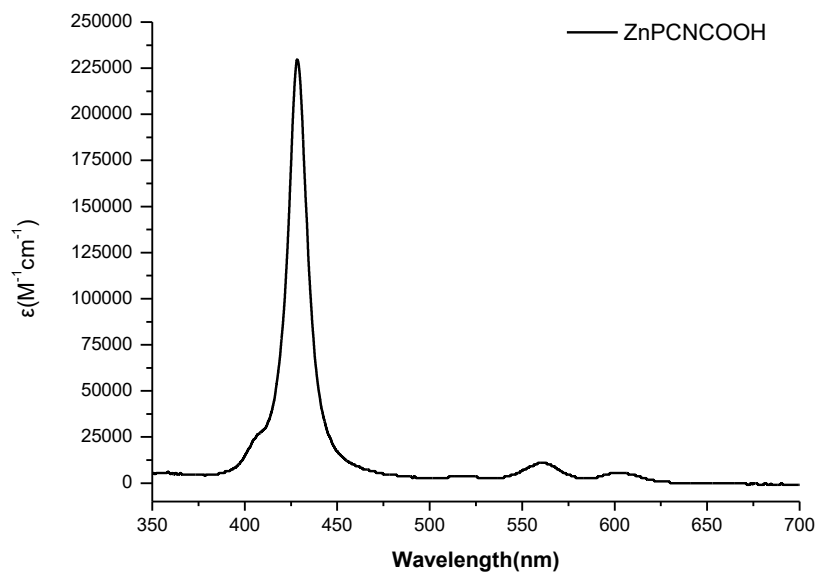
Παράρτημα

Κρυσταλλογραφία Περίθλασης ακτίνων X με μονοκρύσταλλο

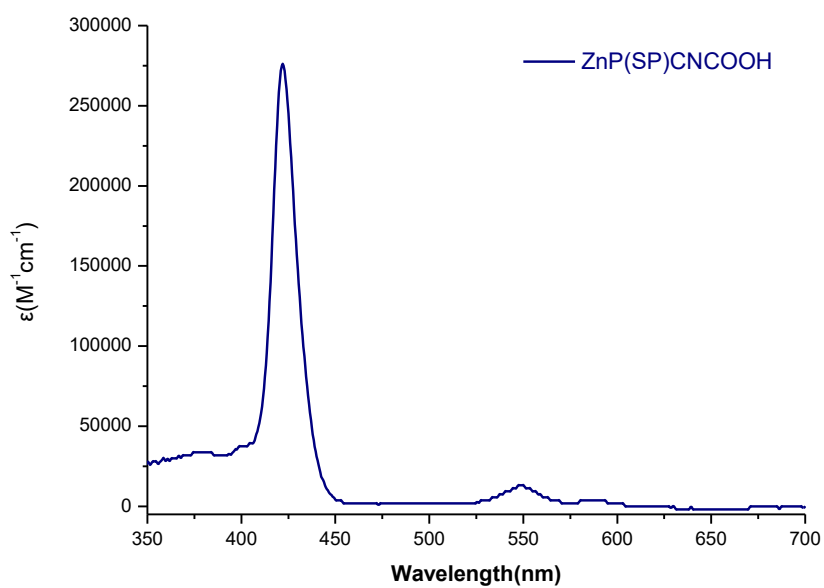
Πίνακας S1: Παράμετροι κρυσταλλικής δομής της ένωσης 4·1.5H₂O.

empirical formula	C ₆₃ H ₄₉ BrN ₄ O _{1.5} P	
formula weight	996.947	
crystal system	Monoclinic	
space group	P2 ₁ /n	
unit cell dimensions	a = 13.036(3) Å b = 10.330(2) Å c = 39.905(8) Å	α = 90° β = 90.25(3)° γ = 90°
volume	5373.7(19) Å ³	
Z	4	
density (calculated)	1.232 g/cm ³	
absorption coefficient	0.841 mm ⁻¹	
reflections collected	16047	
data / restraints / parameters	8637 / 24 / 617	
final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1115	
goodness-of-fit on F ²	0.762	

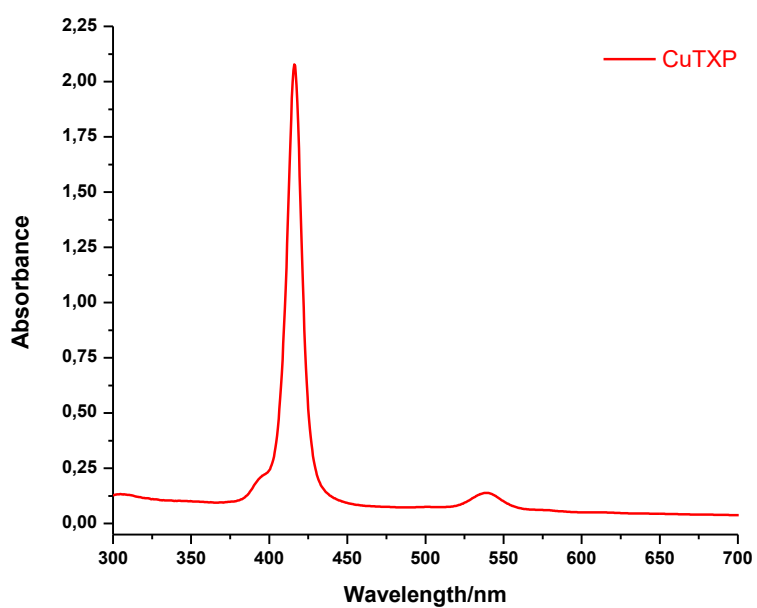
Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους (Uv-Visible)



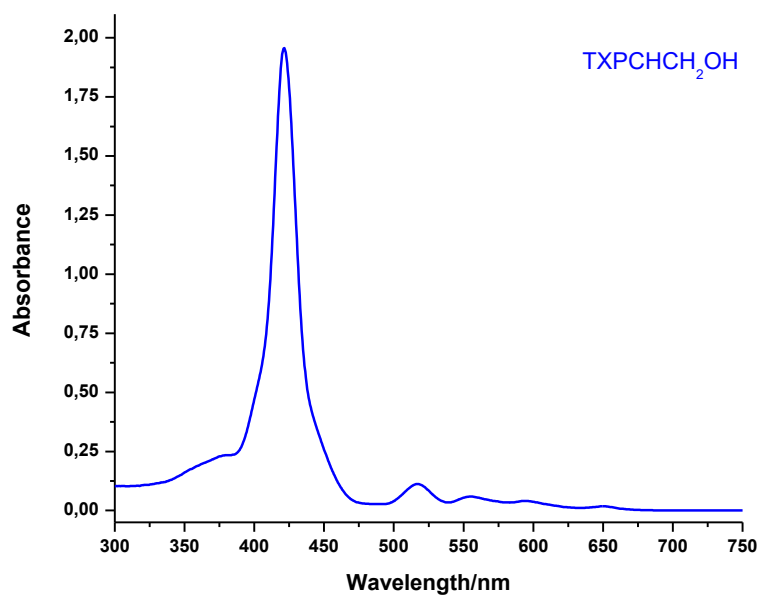
Σχήμα S1: Φασματοσκοπία Uv-Vis της ένωσης ZnPCNCOOH σε διαλύτη DMSO.



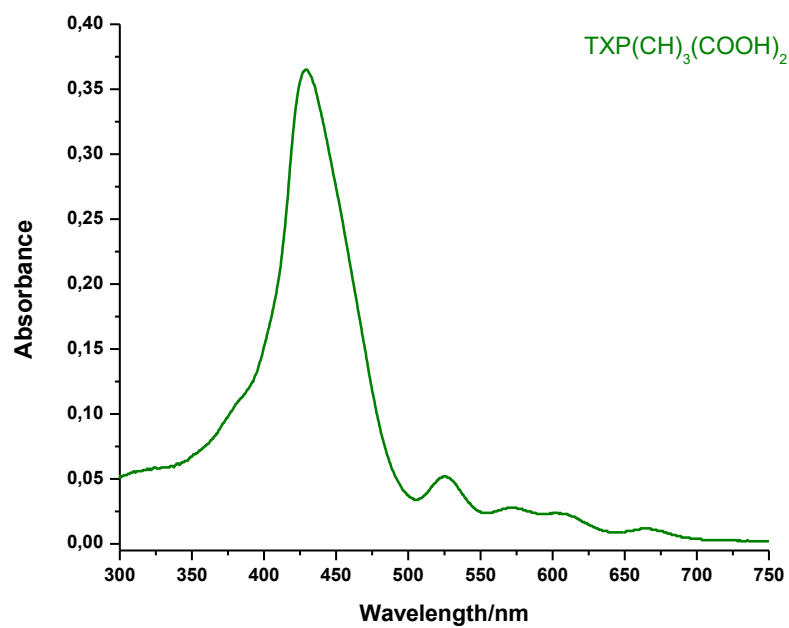
Σχήμα S2: Φασματοσκοπία Uv-Vis της ένωσης ZnP(SP)CNCOOH σε διαλύτη CH_2Cl_2 .



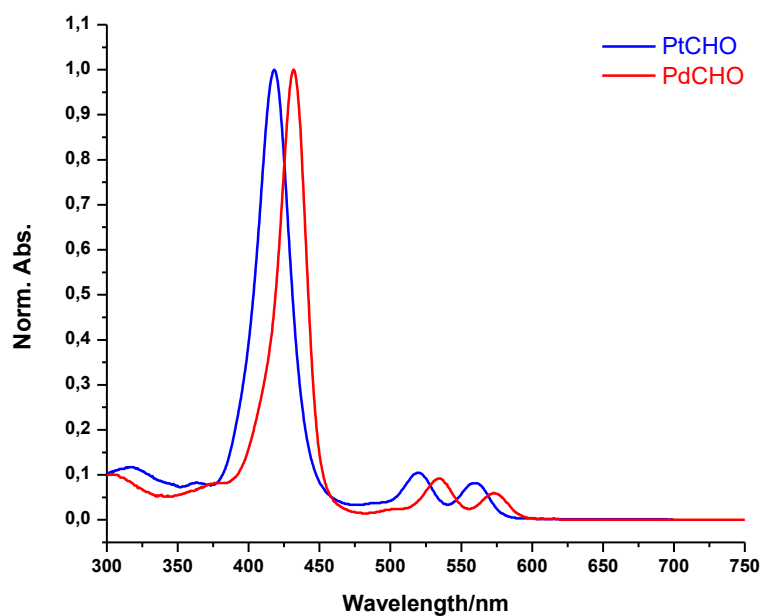
Σχήμα S3: Φασματοσκοπία UV-Vis της ένωσης **14** σε διαλύτη CH₂Cl₂.



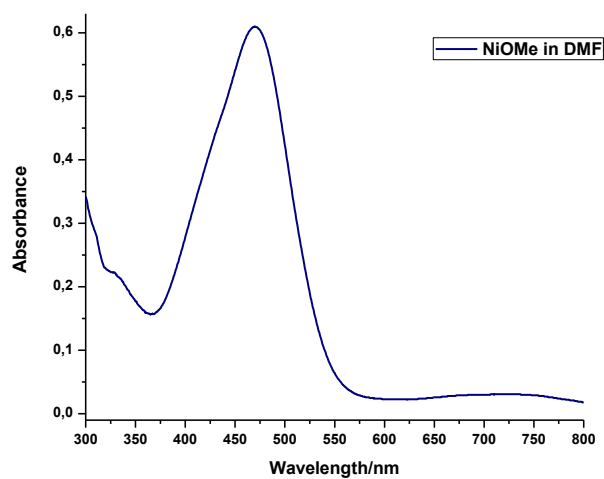
Σχήμα S4: Φασματοσκοπία UV-Vis της ένωσης **18** σε διαλύτη CH₂Cl₂.



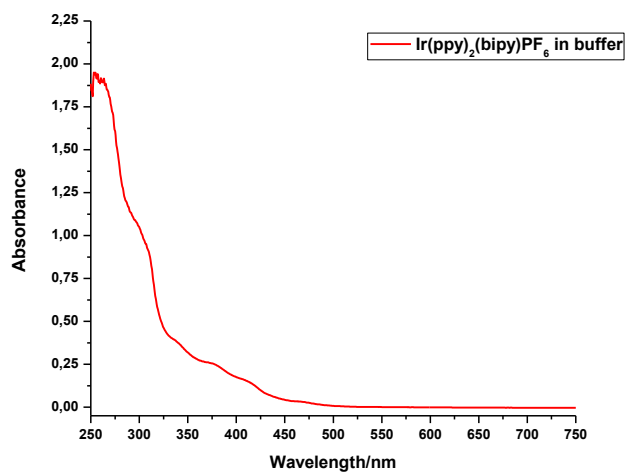
Σχήμα S5: Φασματοσκοπία UV-Vis της ένωσης **24** σε διαλύτη THF.



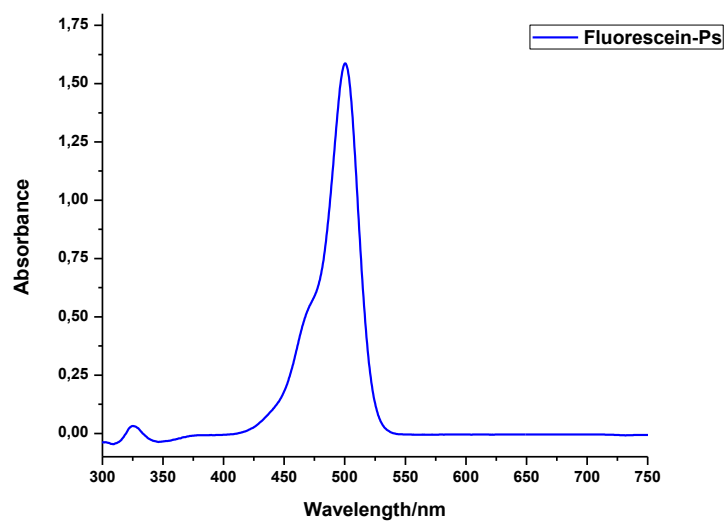
Σχήμα S6: Φασματοσκοπία UV-Vis των ενώσεων **20,21** σε διαλύτη CH₂Cl₂.



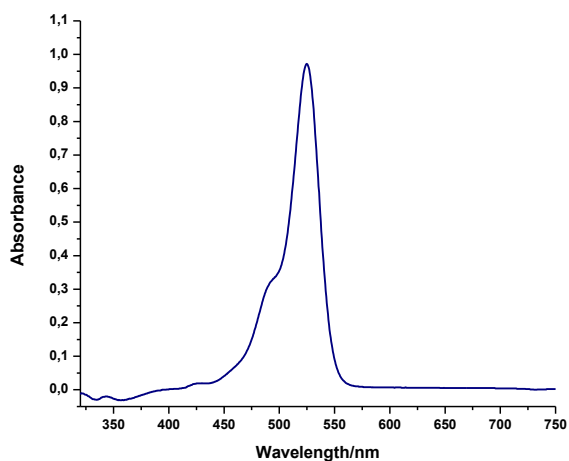
Σχήμα S7: Φασματοσκοπία UV-Vis της ένωσης NiTSCOMe σε διαλύτη DMF.



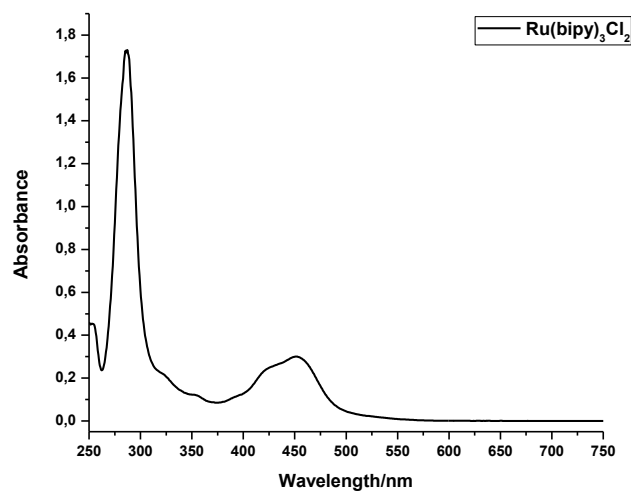
Σχήμα S8: Φασματοσκοπία UV-Vis της ένωσης Ir(ppy)₂(bipy)PF₆ σε διαλύτη CH₃CN/H₂O (80/20), TEA 5% και pH 10.



Σχήμα S9: Φασματοσκοπία UV-Vis της ένωσης **Fluorescein** σε διαλύτη CH₃CN/H₂O (80/20), TEA 5% και pH 10.

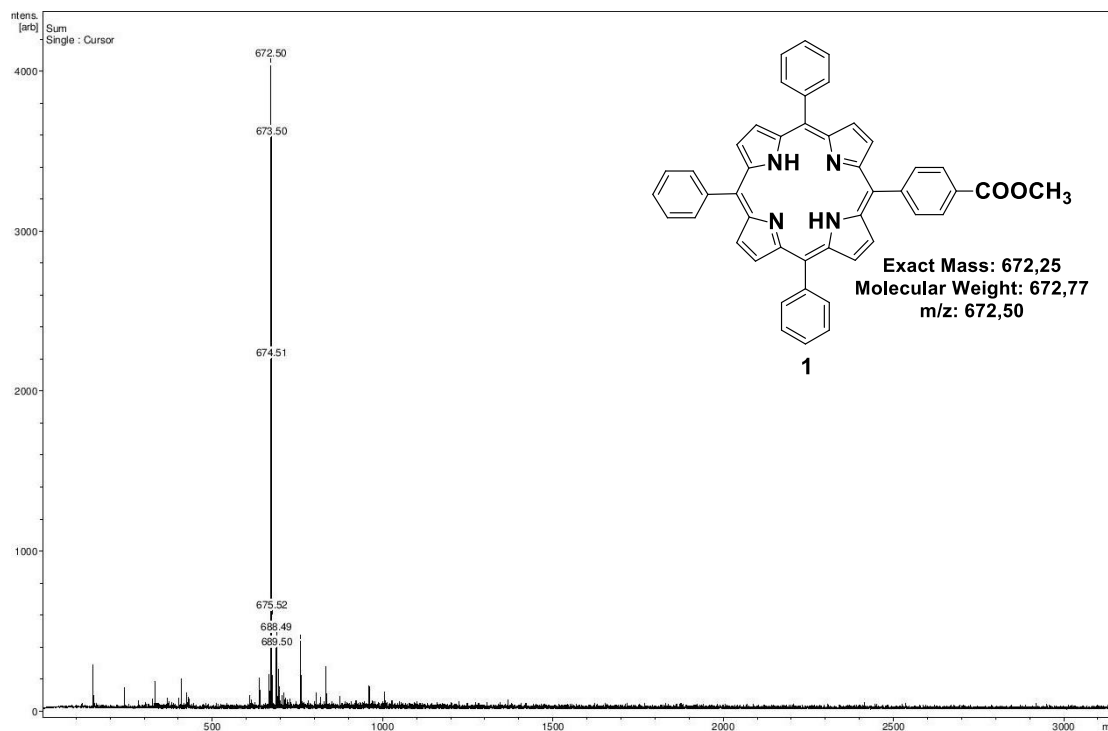


Σχήμα S10: Φασματοσκοπία UV-Vis της ένωσης **Eosin Y** σε διαλύτη CH₃CN/H₂O (80/20), TEA 10% και pH 10.

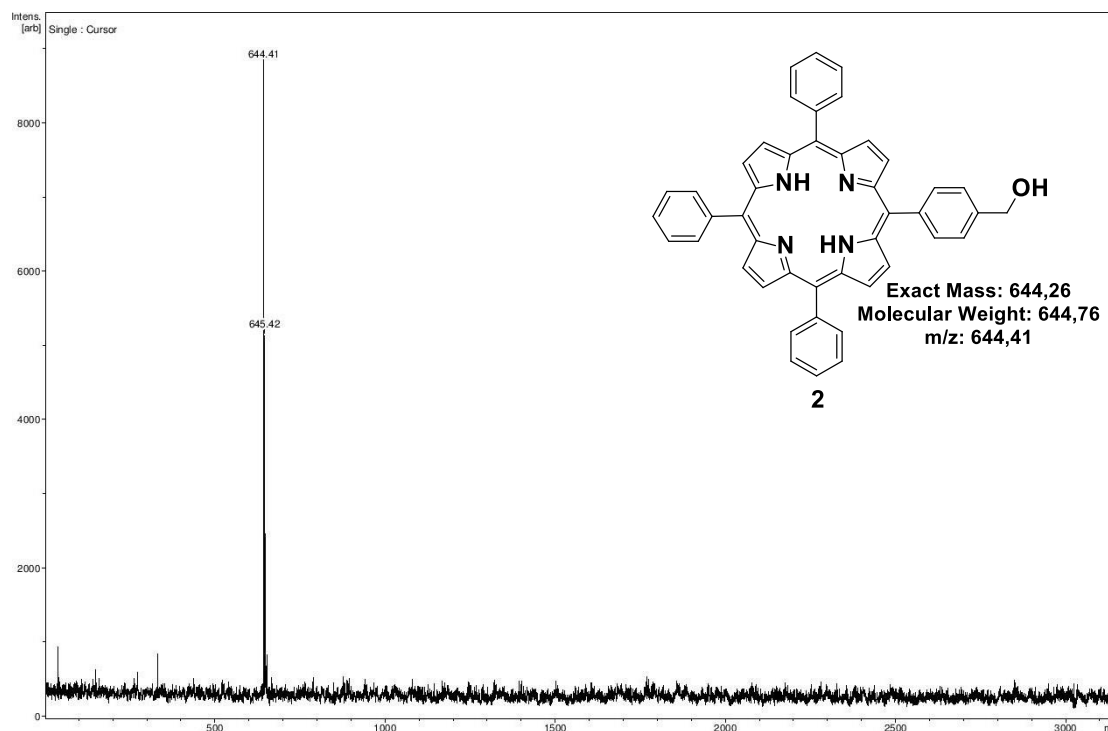


Σχήμα S11: Φασματοσκοπία UV-Vis της ένωσης **Ru(bipy)₃Cl₂** σε διαλύτη CH₃CN/H₂O (80/20), TEA 5% και pH 10.

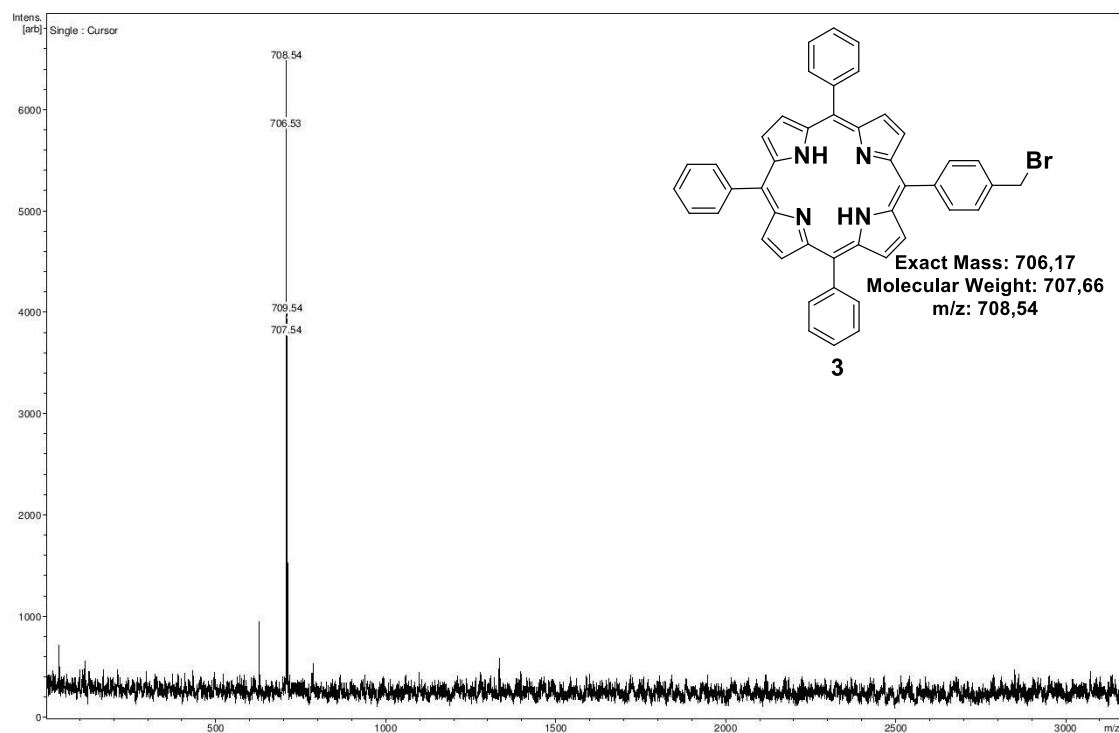
Φασματομετρία μάζας MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight)



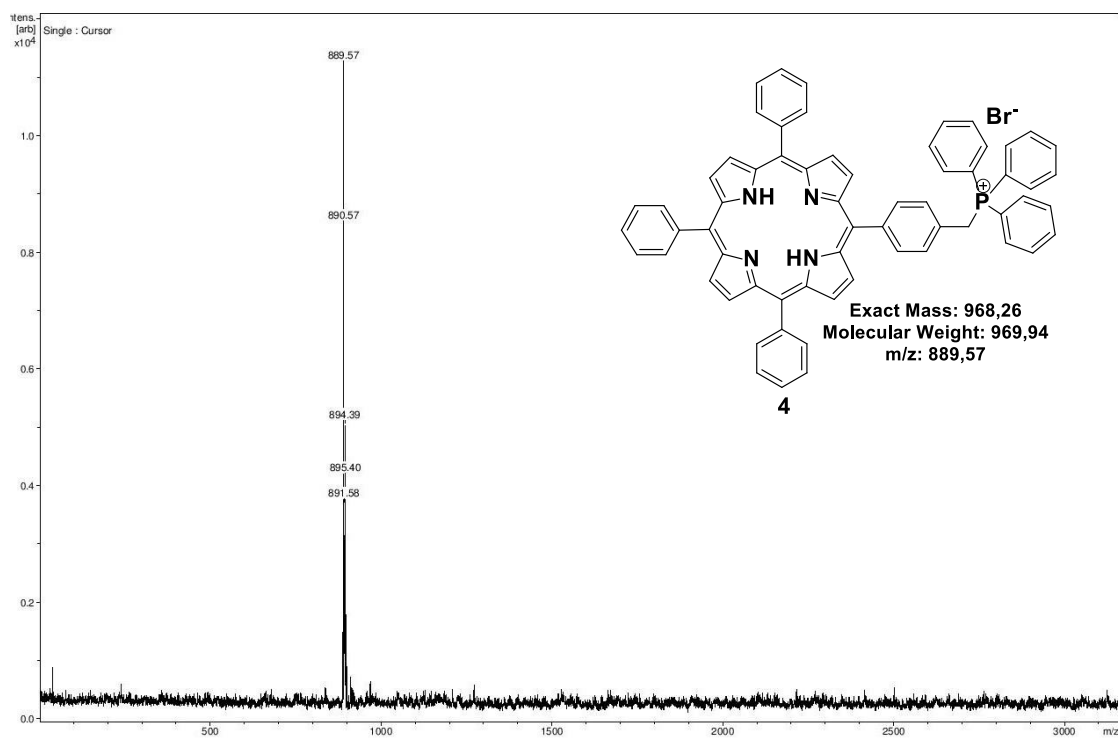
Σχήμα S12: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης 1.



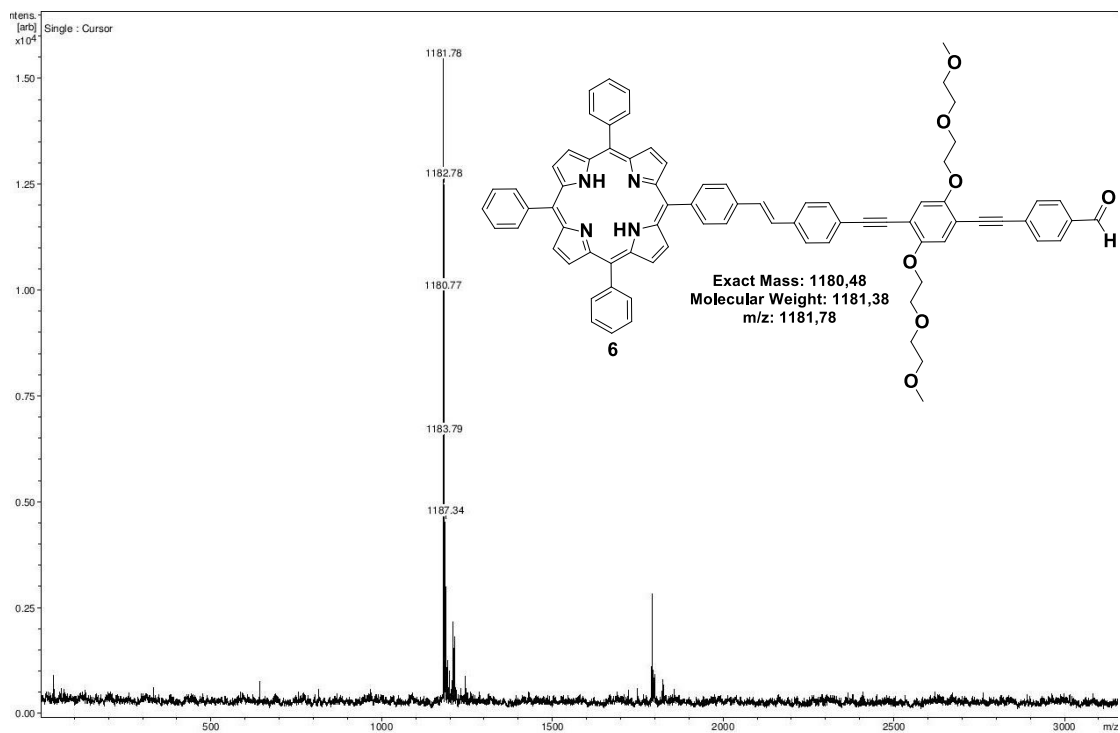
Σχήμα S13: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης 2.



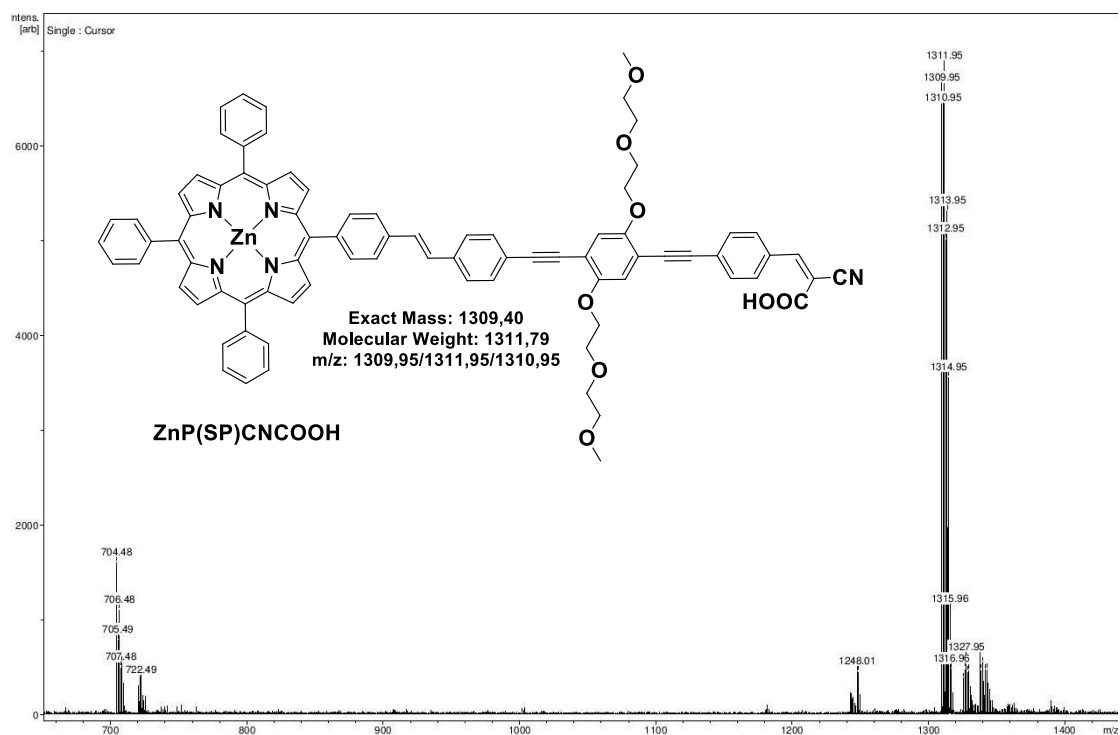
Σχήμα S14: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **3**.



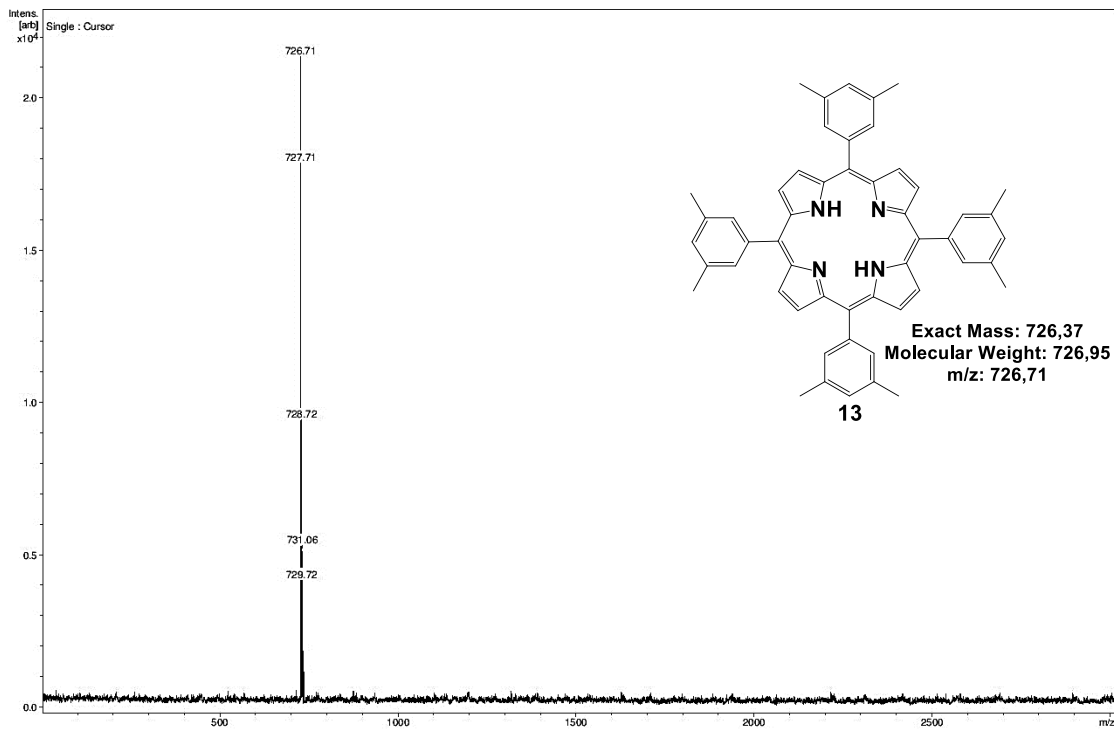
Σχήμα S15: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **4**.



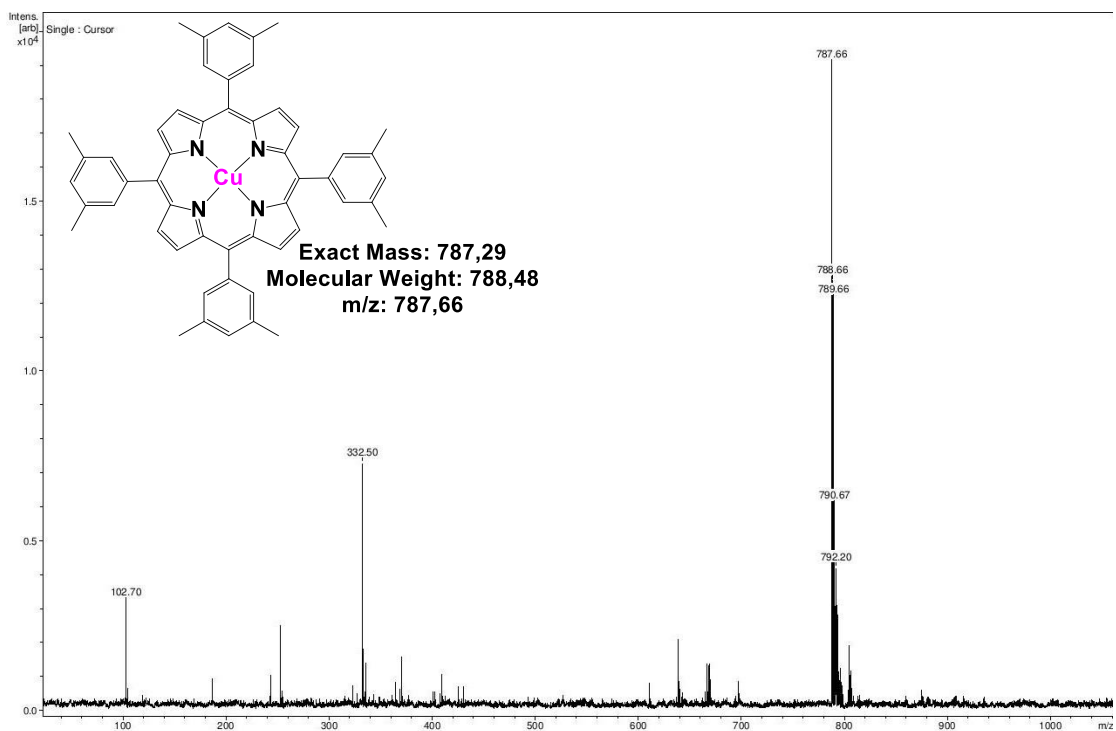
Σχήμα S16: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης 6.



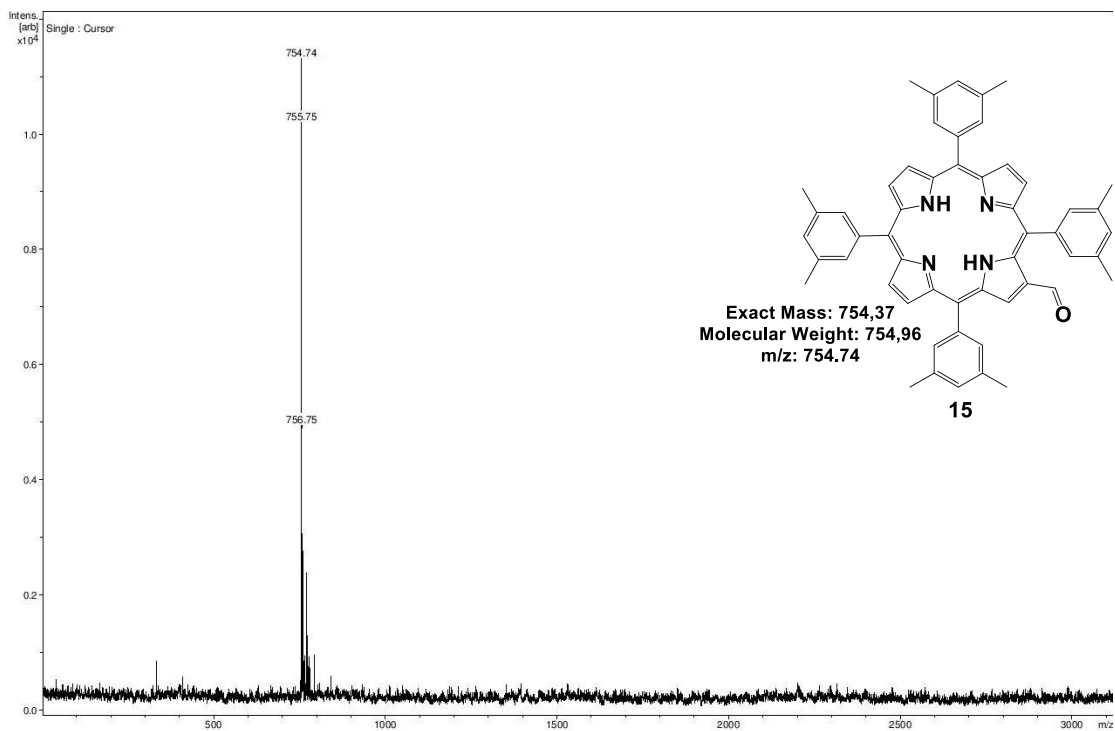
Σχήμα S17: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης ZnP(SP)CNCOOH.



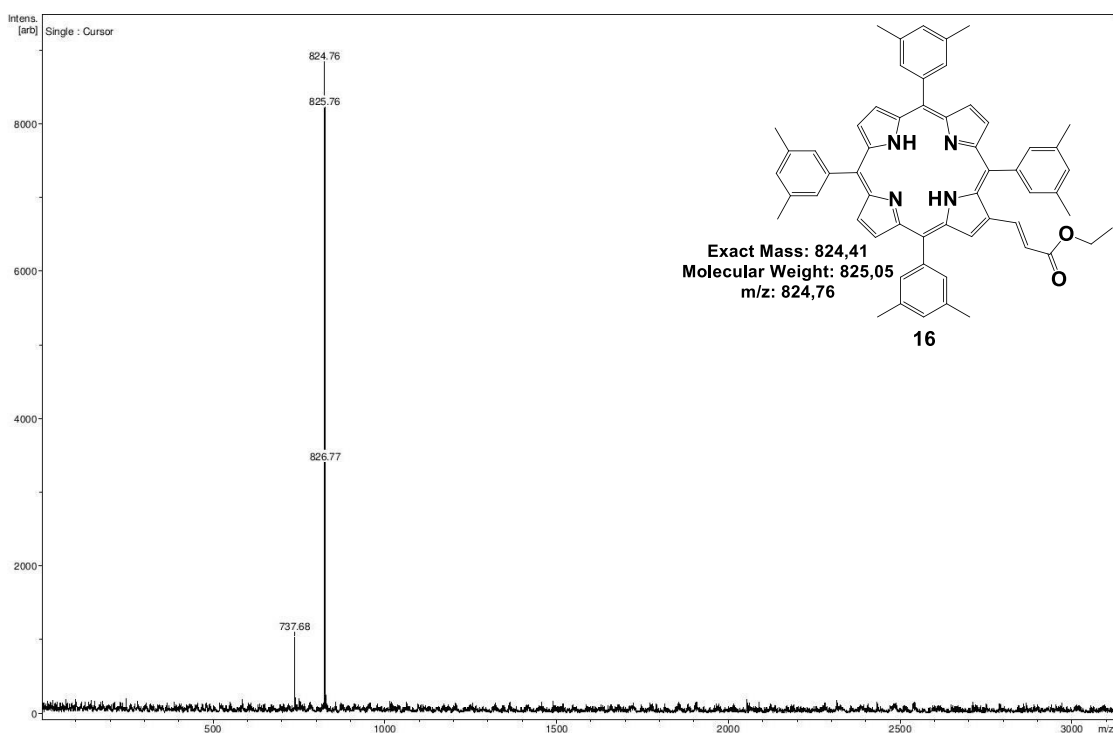
Σχήμα S18: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης 13.



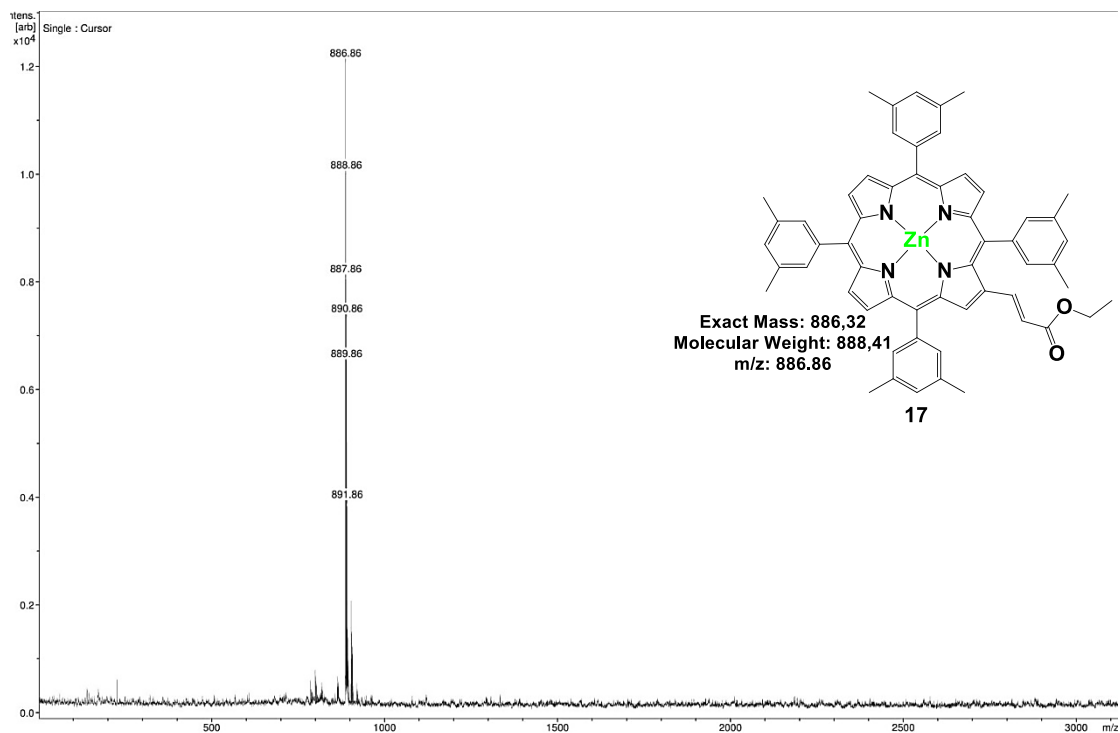
Σχήμα S19: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης 14.



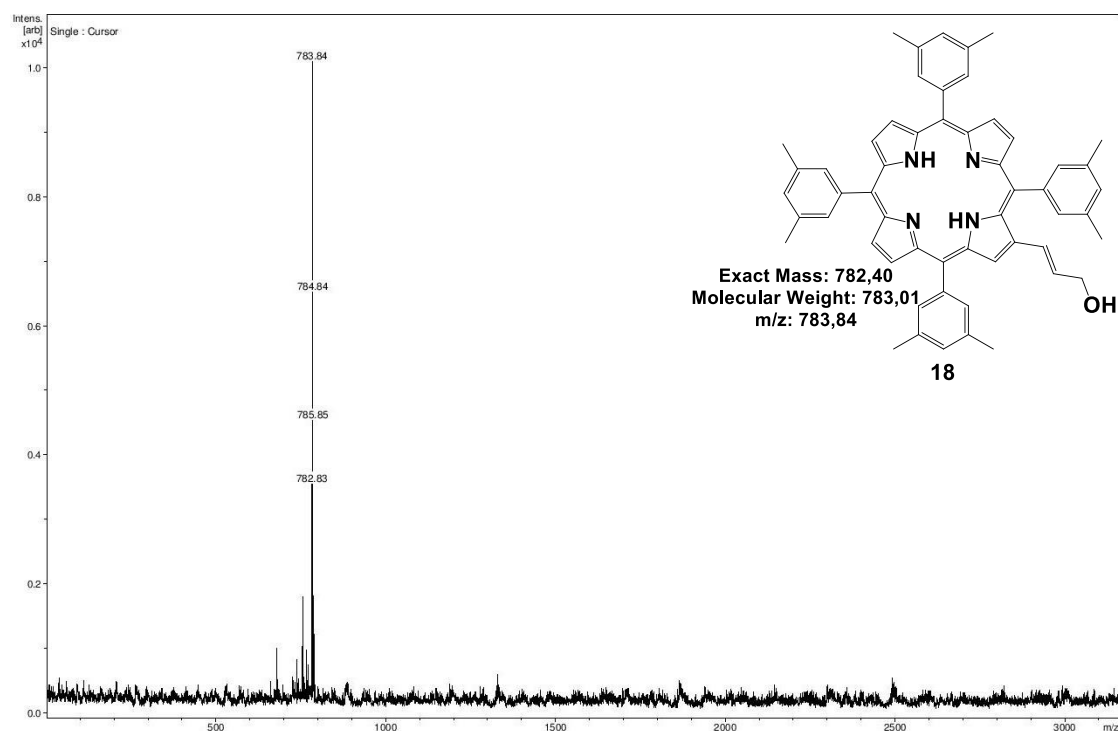
Σχήμα S20: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **15**.



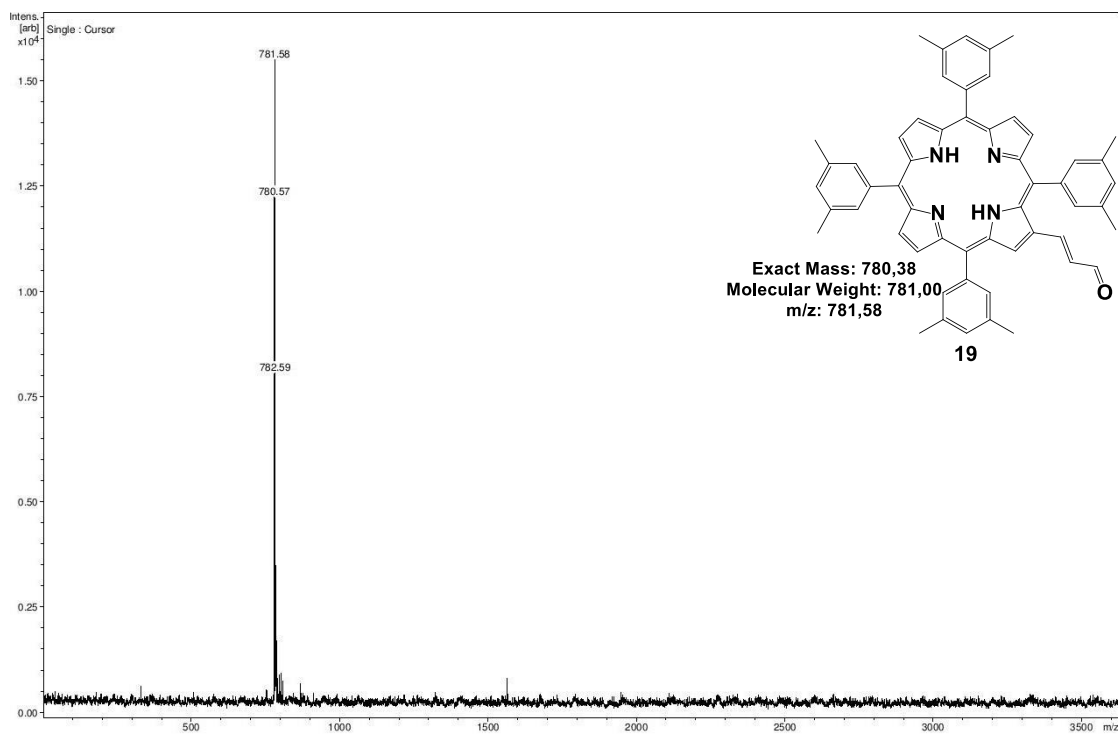
Σχήμα S21: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **16**.



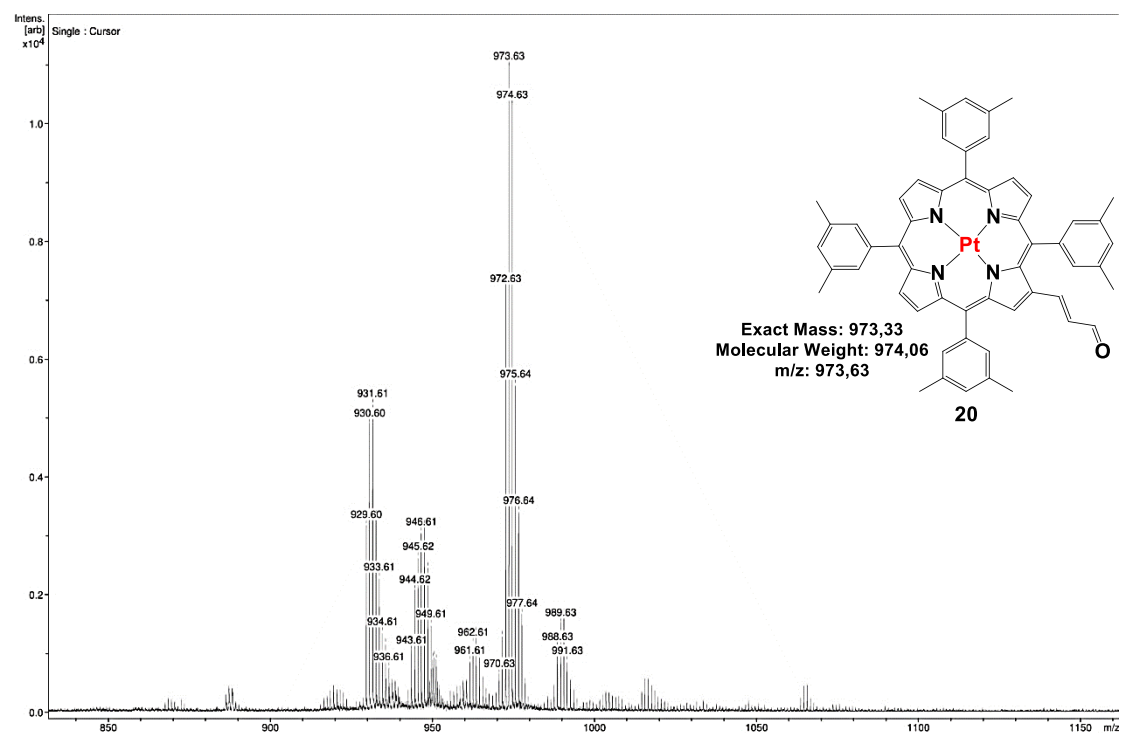
Σχήμα S22: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **17**.



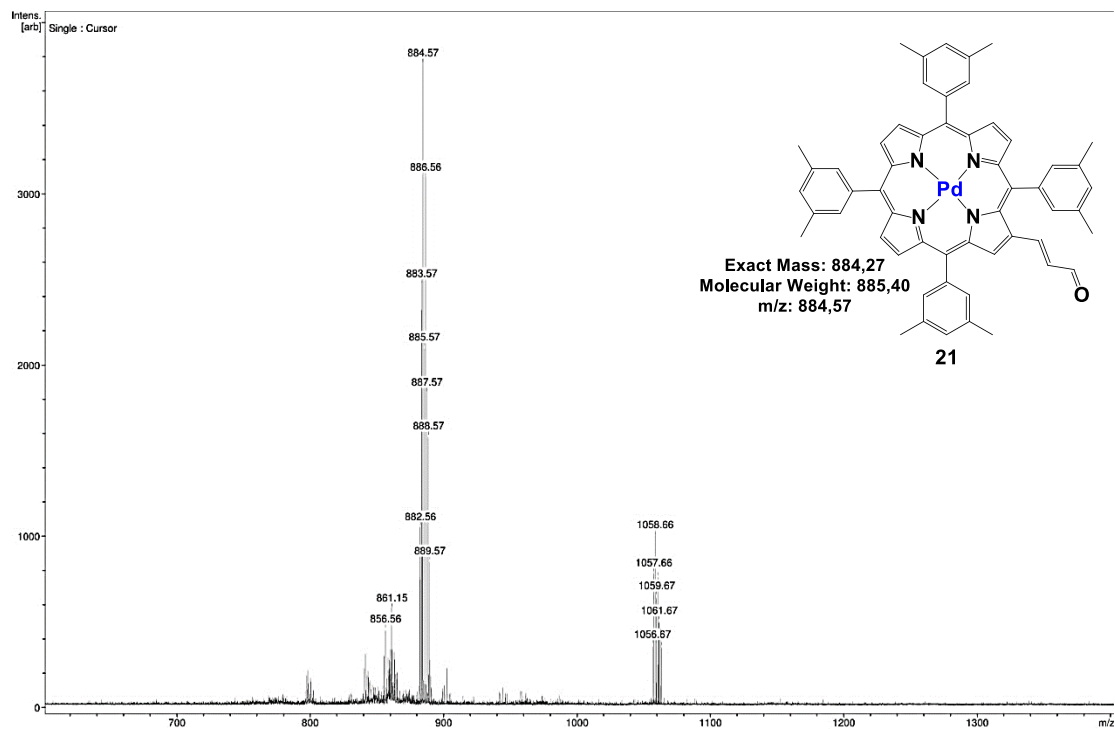
Σχήμα S23: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **18**.



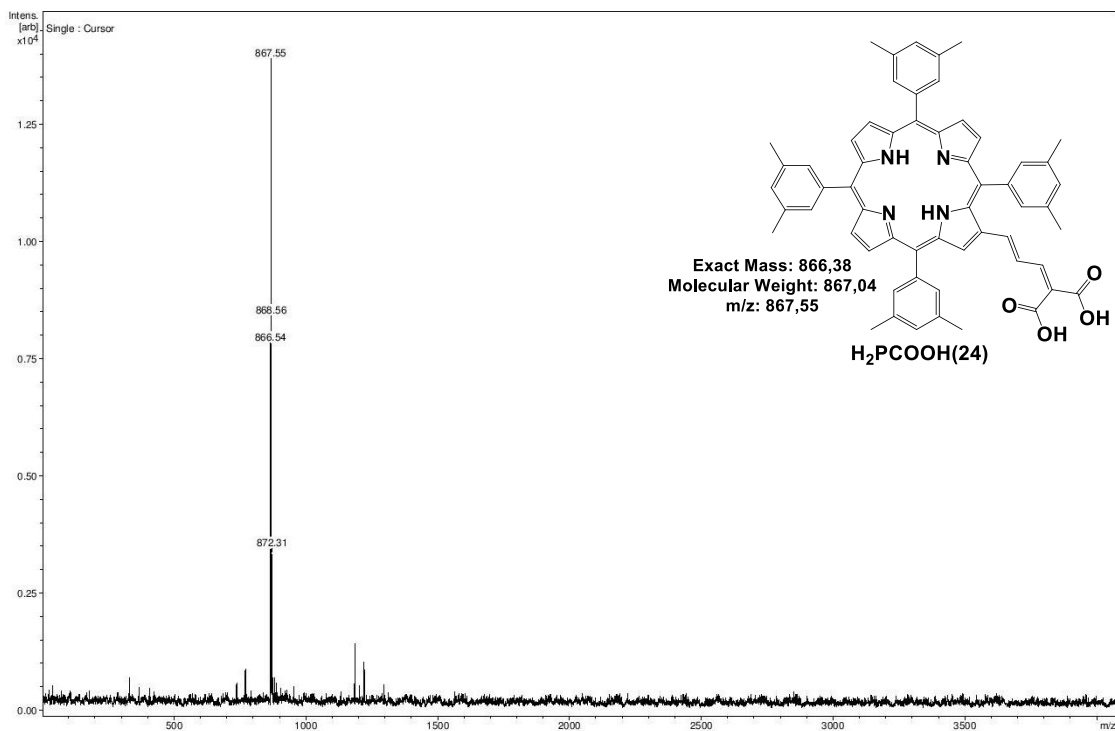
Σχήμα S24: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **19**.



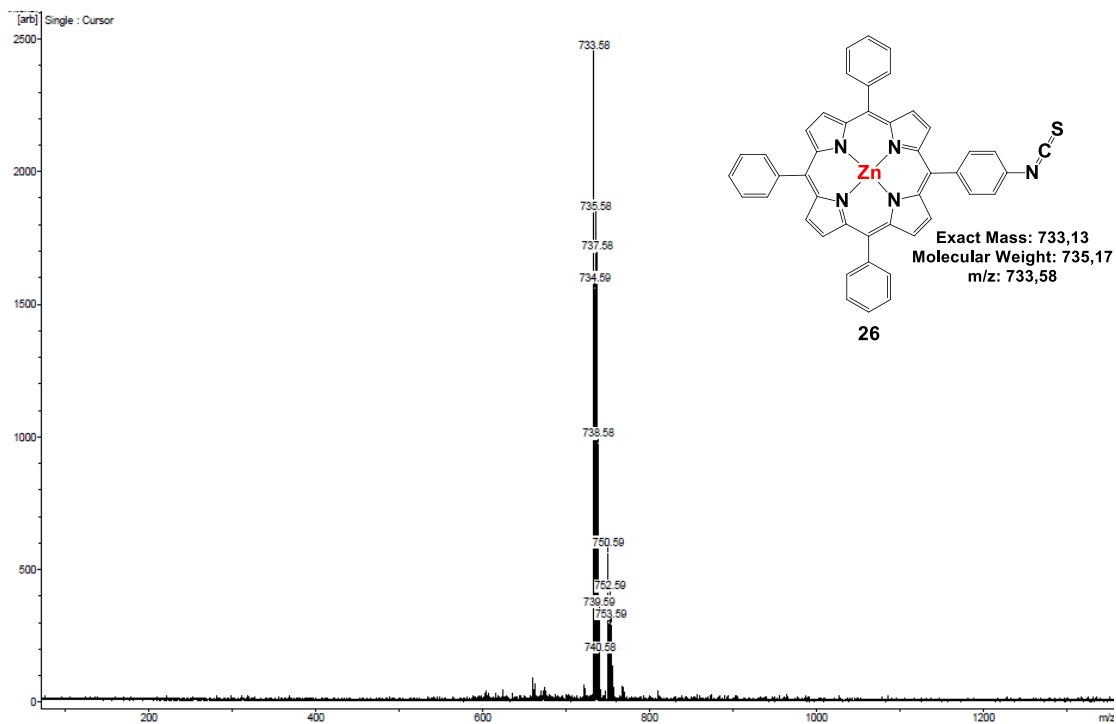
Σχήμα S25: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **20**.



Σχήμα S26: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **21**.

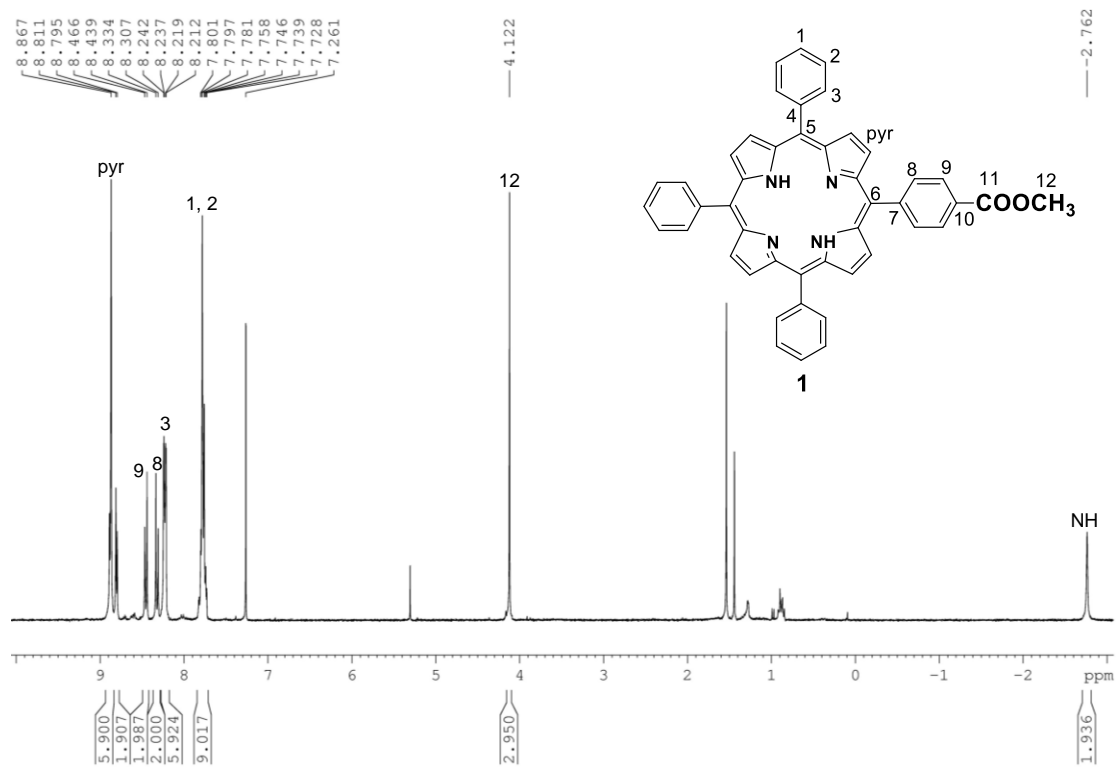


Σχήμα S27: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **24**.

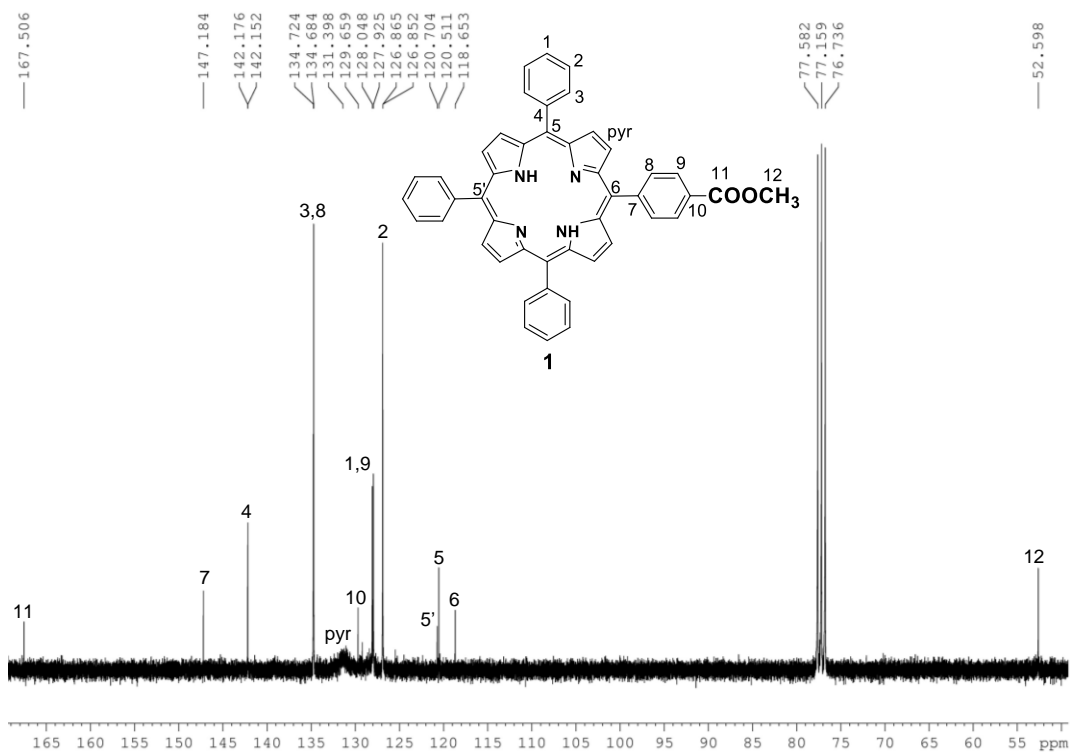


Σχήμα S28: Φάσμα μάζας MALDI-TOF της ένωσης **26**.

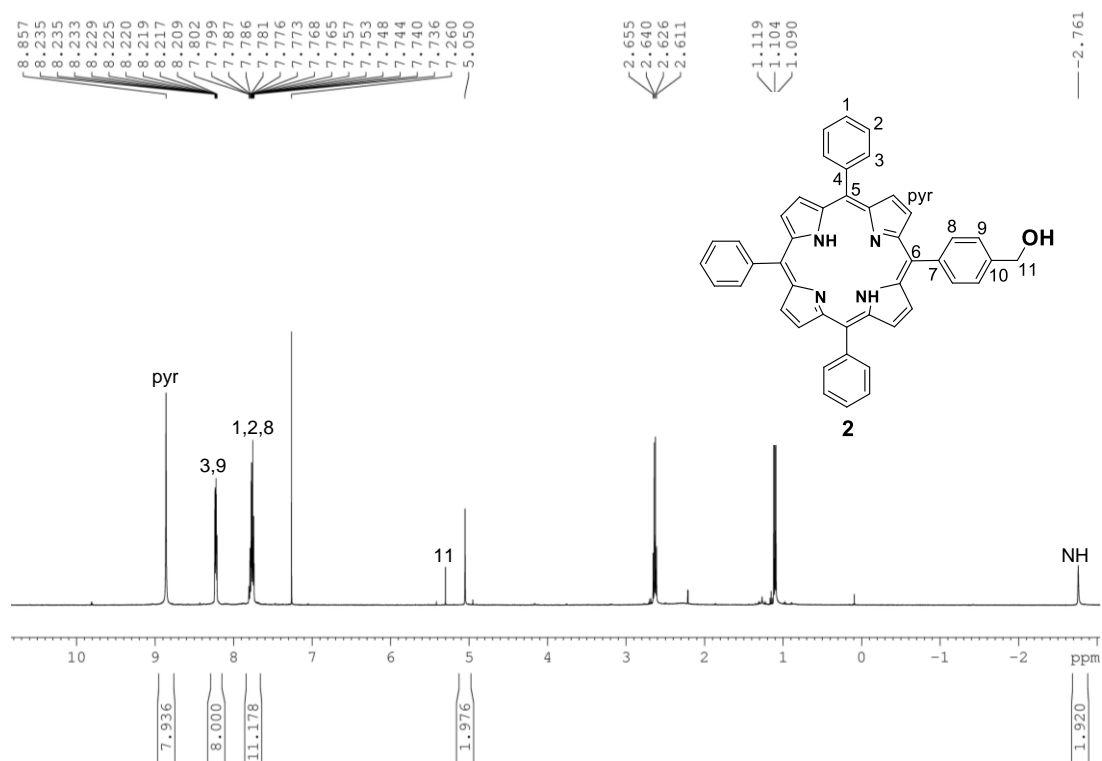
Φασματοσκοπία Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού NMR (Nuclear Magnetic Resonance)



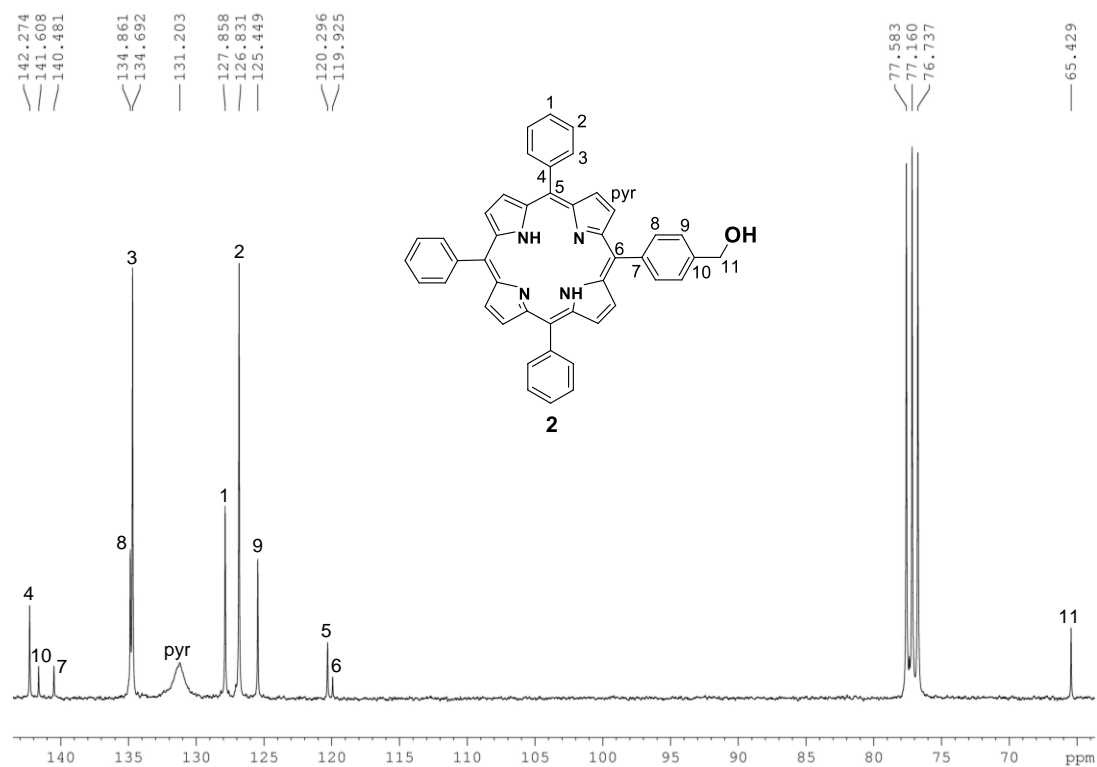
Σχήμα S29: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **1** (300 MHz, CDCl_3).



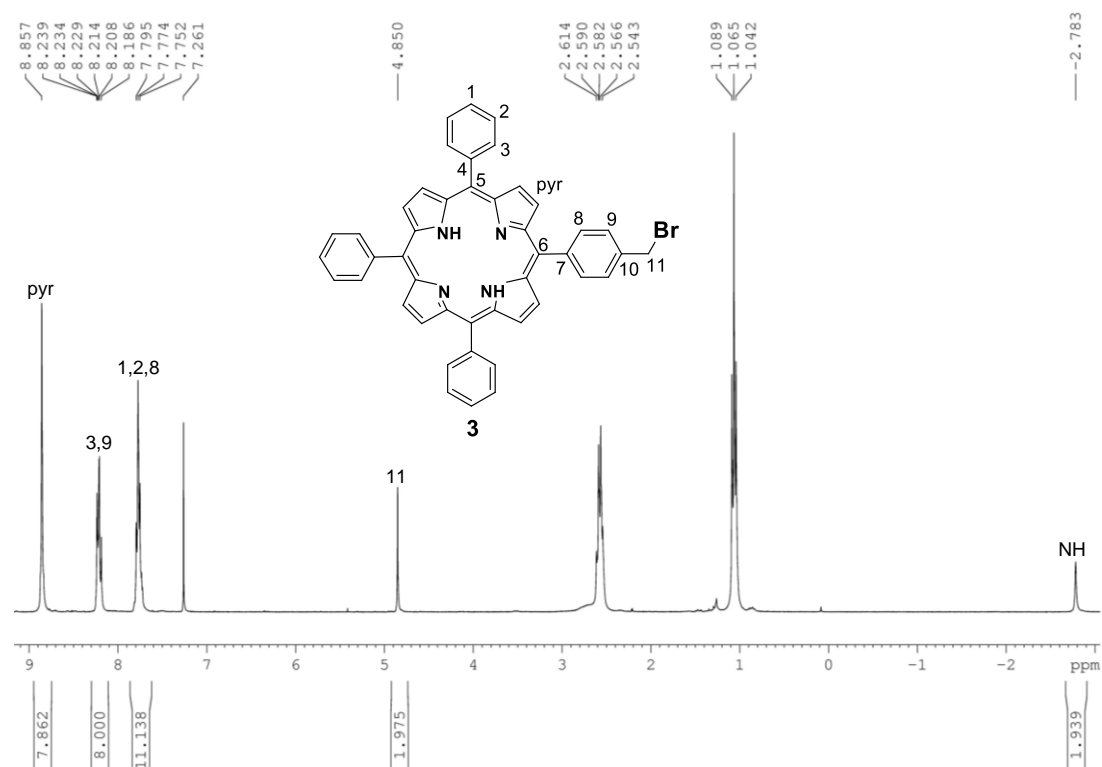
Σχήμα S30: Φάσμα ¹³C NMR της ένωσης **1** (75 MHz, CDCl₃).



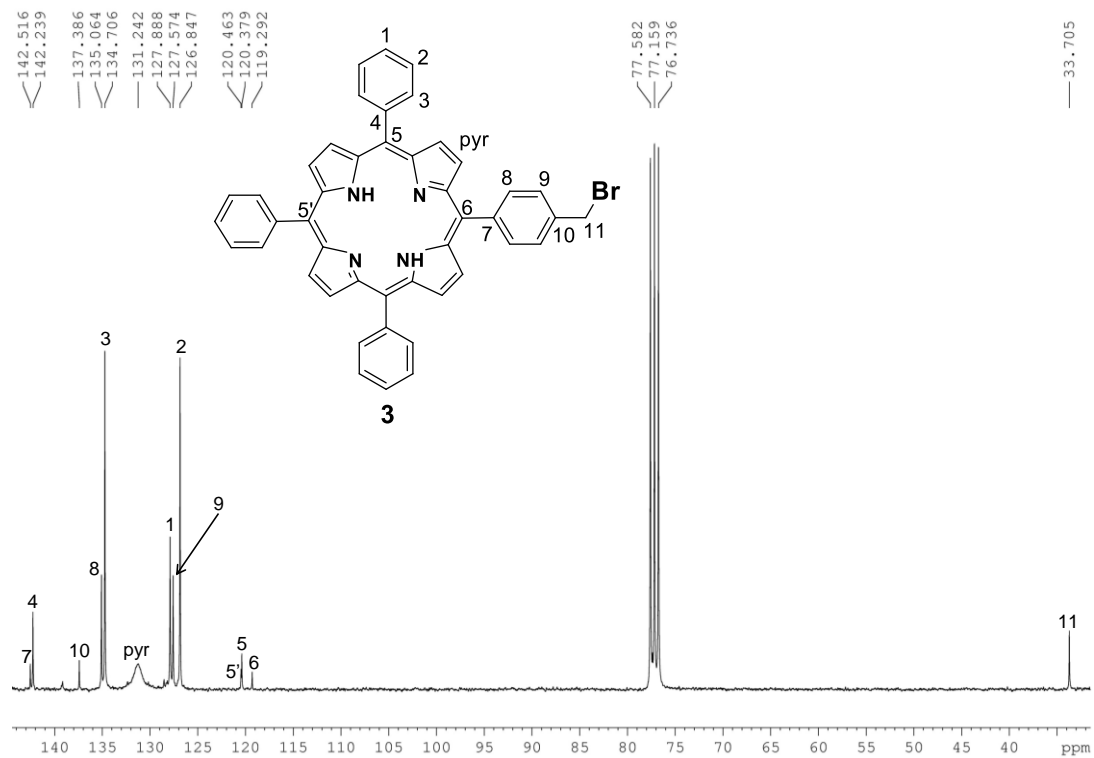
Σχήμα S31: Φάσμα ¹H NMR της ένωσης **2** (500 MHz, CDCl₃ + 0.1% Et₃N).



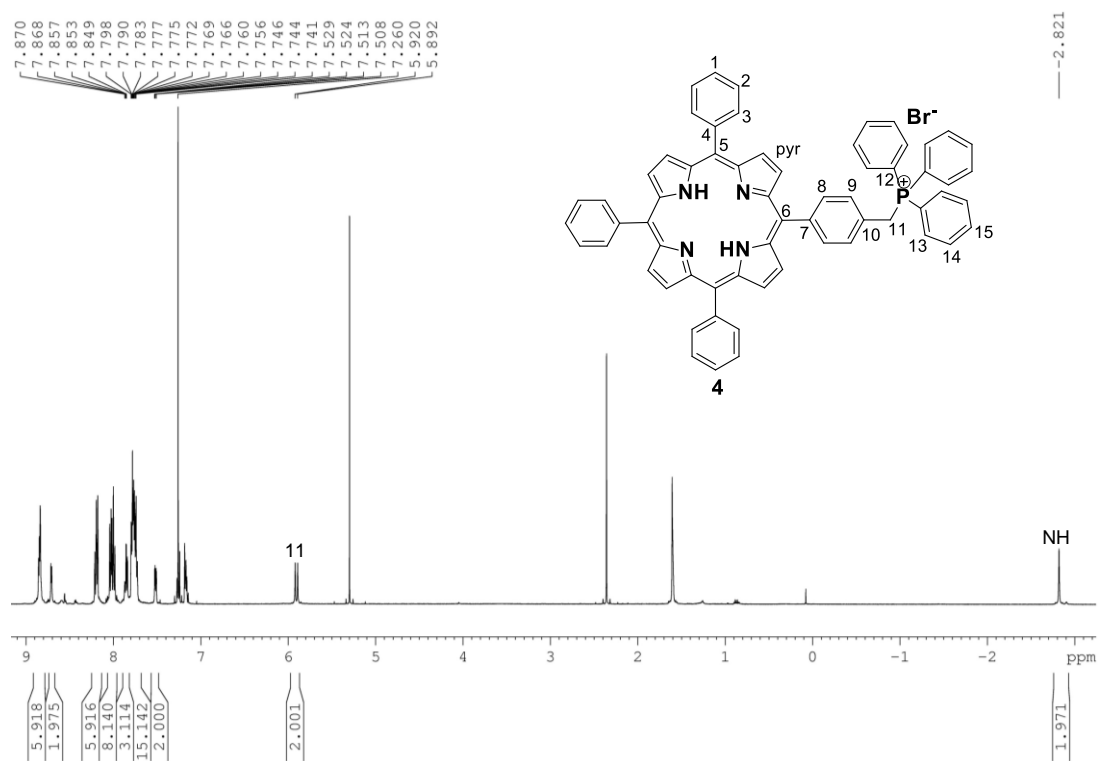
Σχήμα S32: Φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης **2** (75 MHz, CDCl_3 + 0.1% Et_3N).



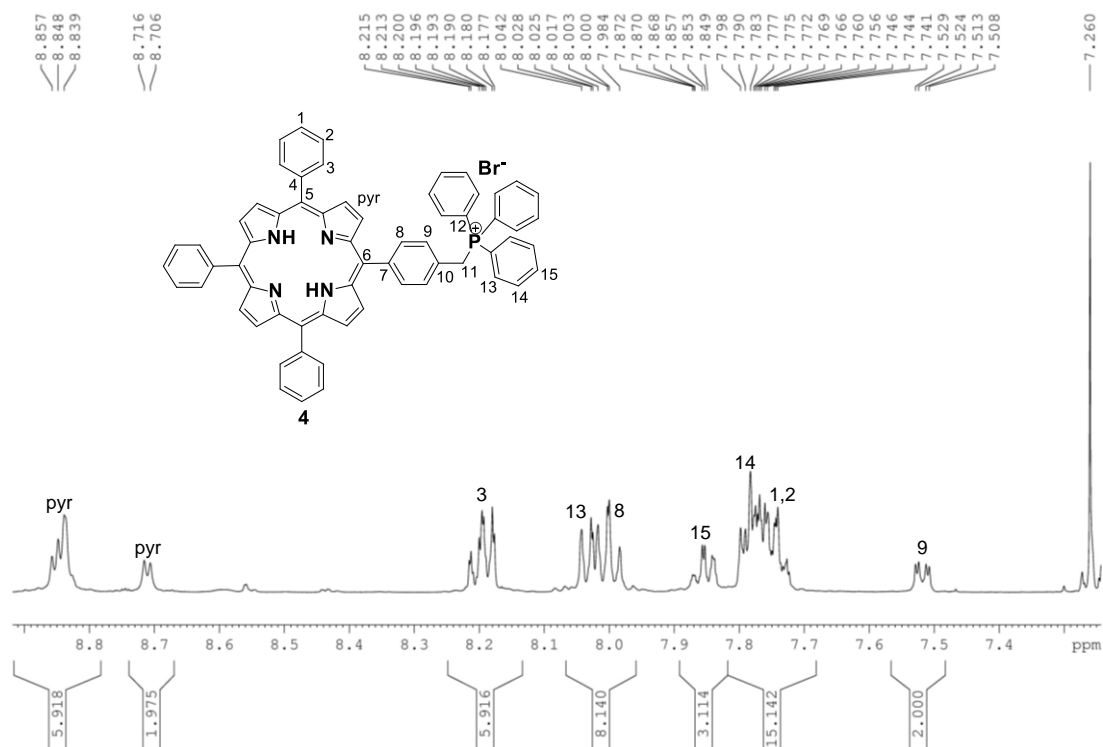
Σχήμα S33: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **3** (300 MHz, CDCl_3 + 0.1% Et_3N).



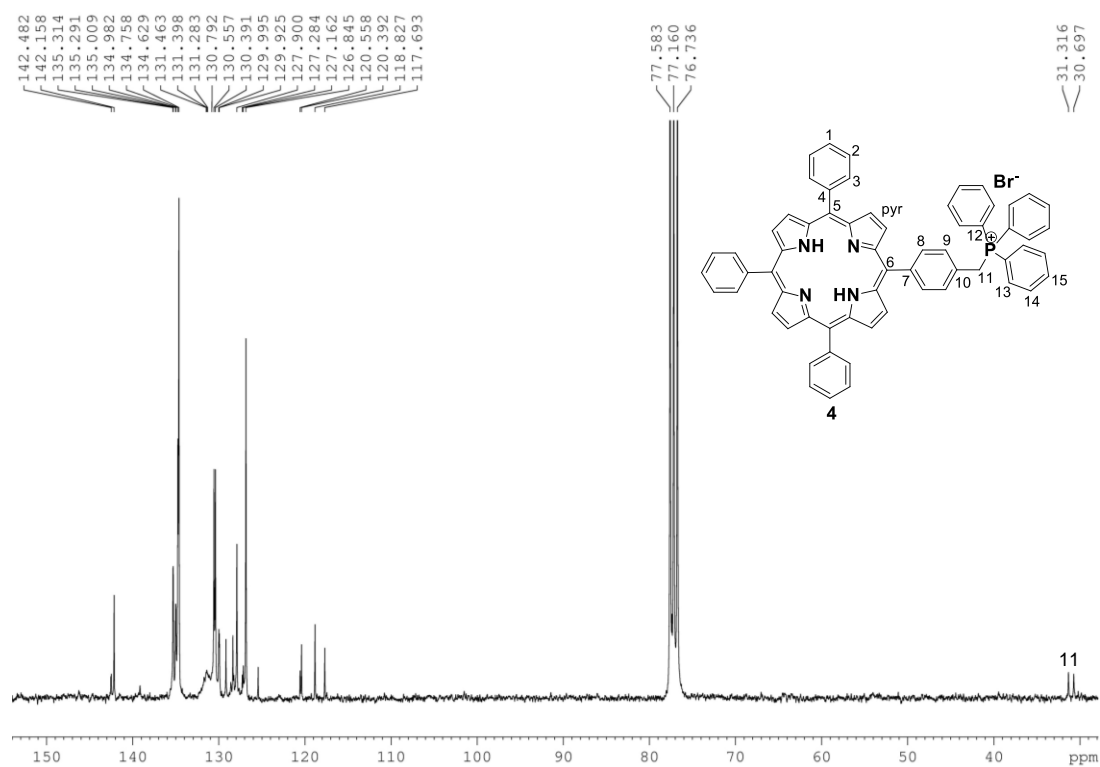
Σχήμα S34: Φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης **3** (75 MHz, CDCl_3).



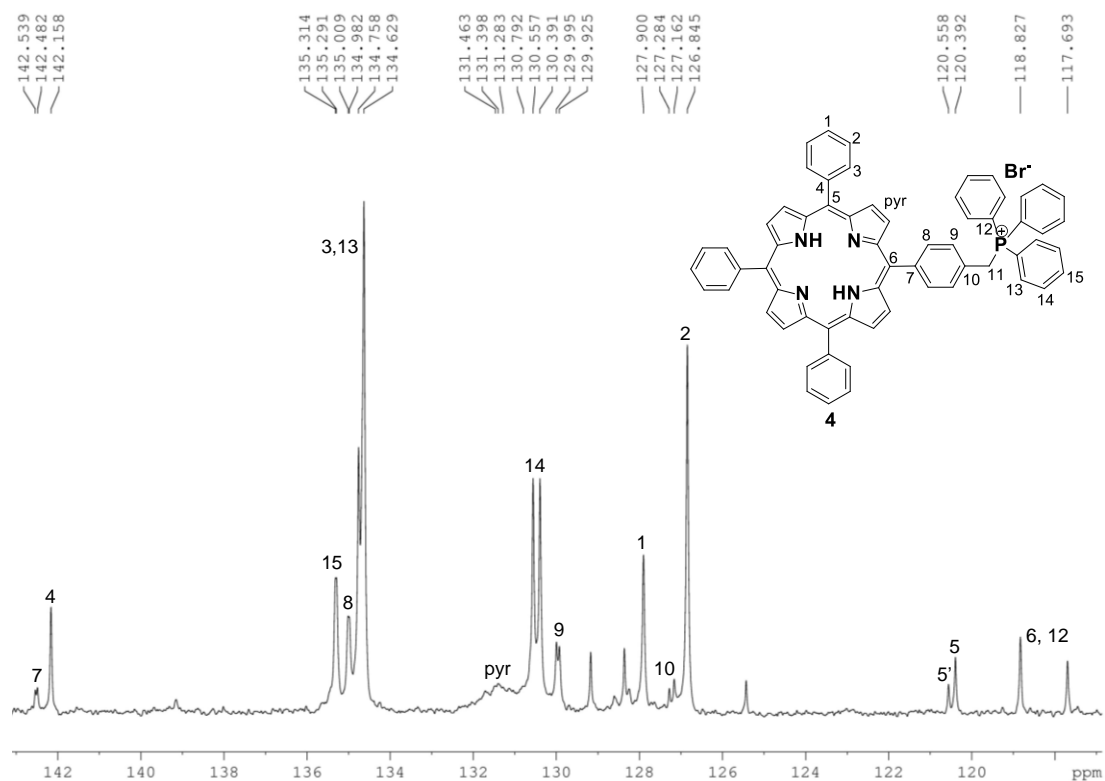
Σχήμα S35: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **4** (500 MHz, CDCl_3).



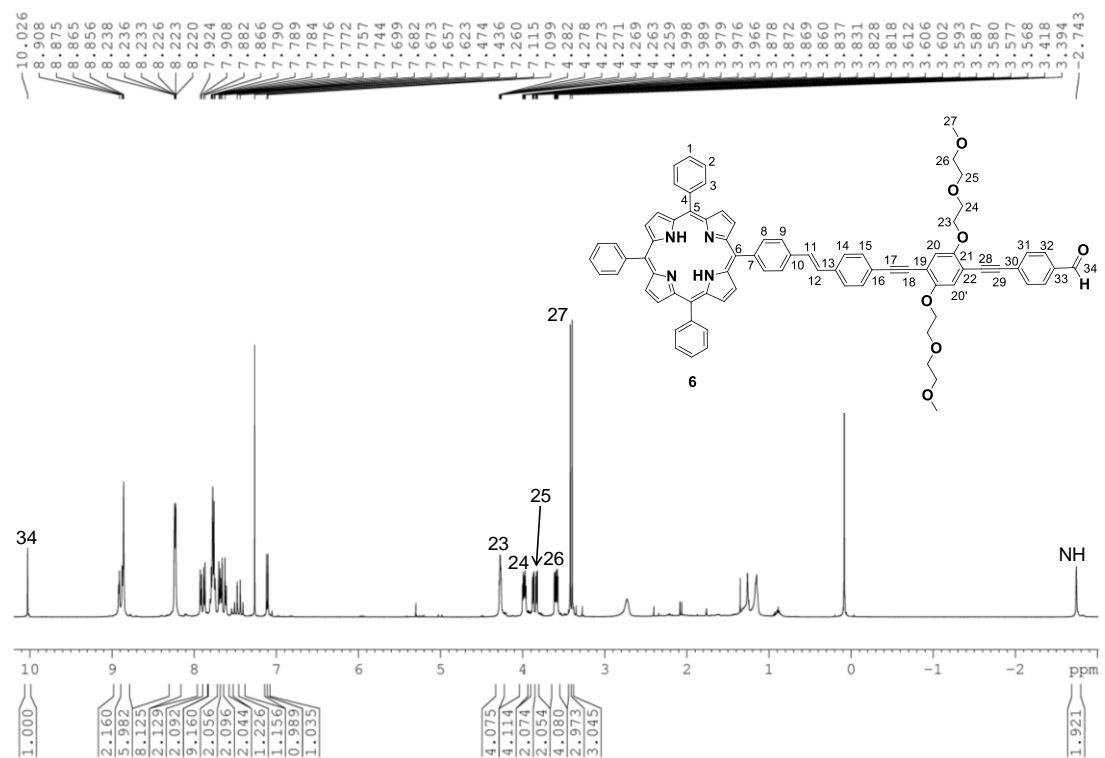
Σχήμα S36: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H NMR της ένωσης **4** (500 MHz, CDCl_3).



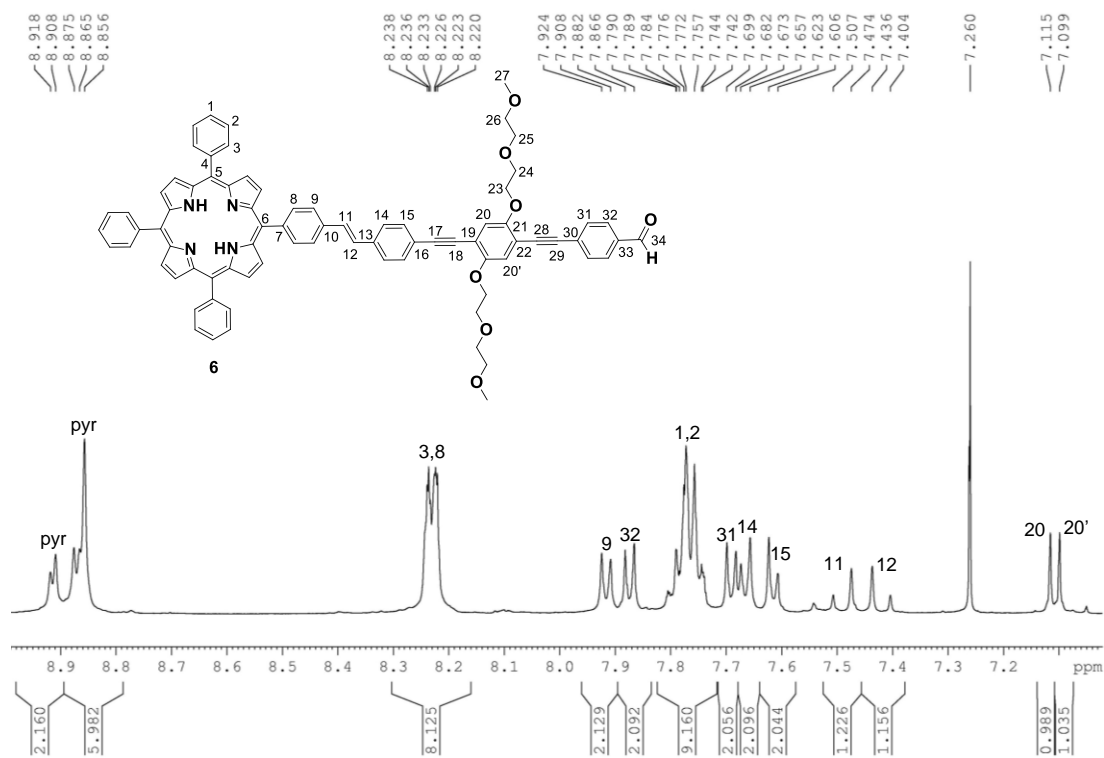
Σχήμα S37: Φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης **4** (75 MHz, CDCl_3).



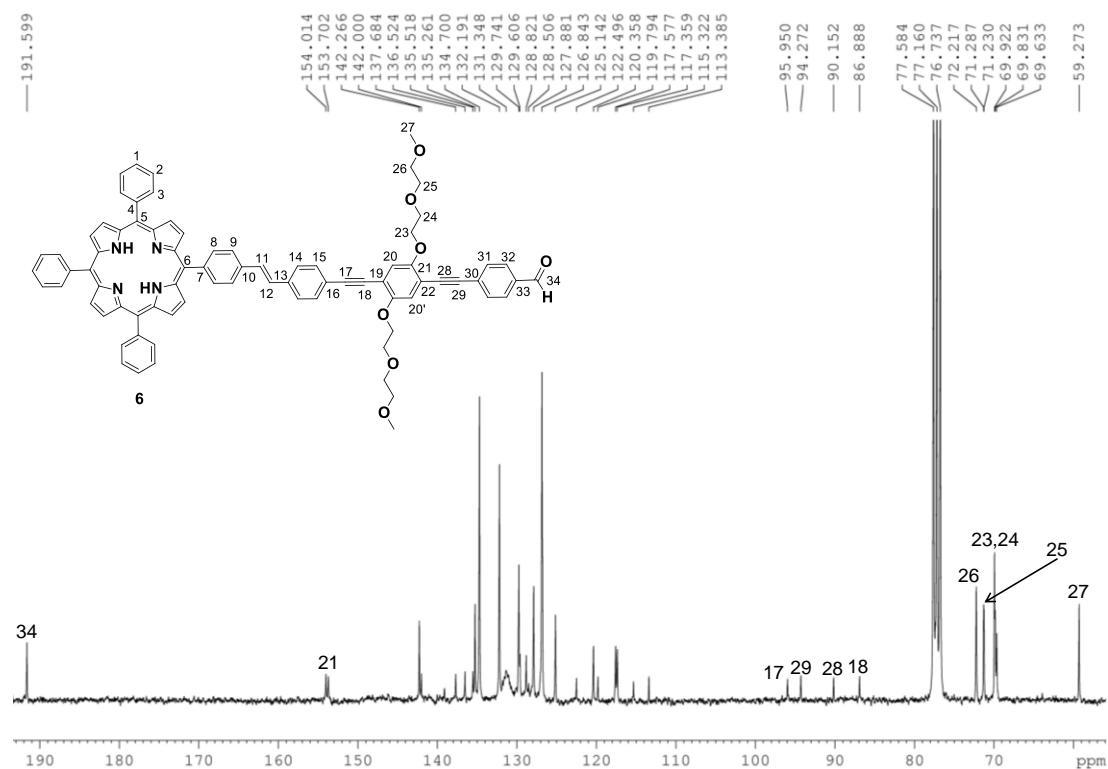
Σχήμα S38: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^{13}C NMR της ένωσης **4** (75 MHz, CDCl_3).



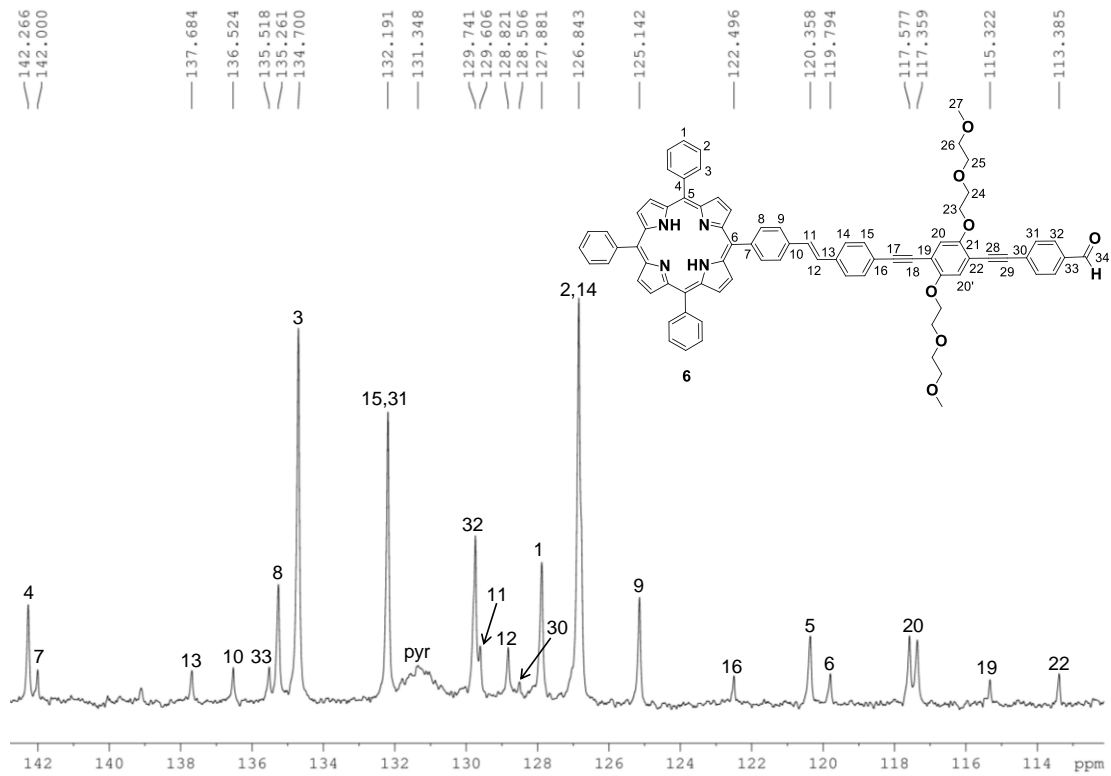
Σχήμα S39: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **6** (500 MHz, CDCl_3).



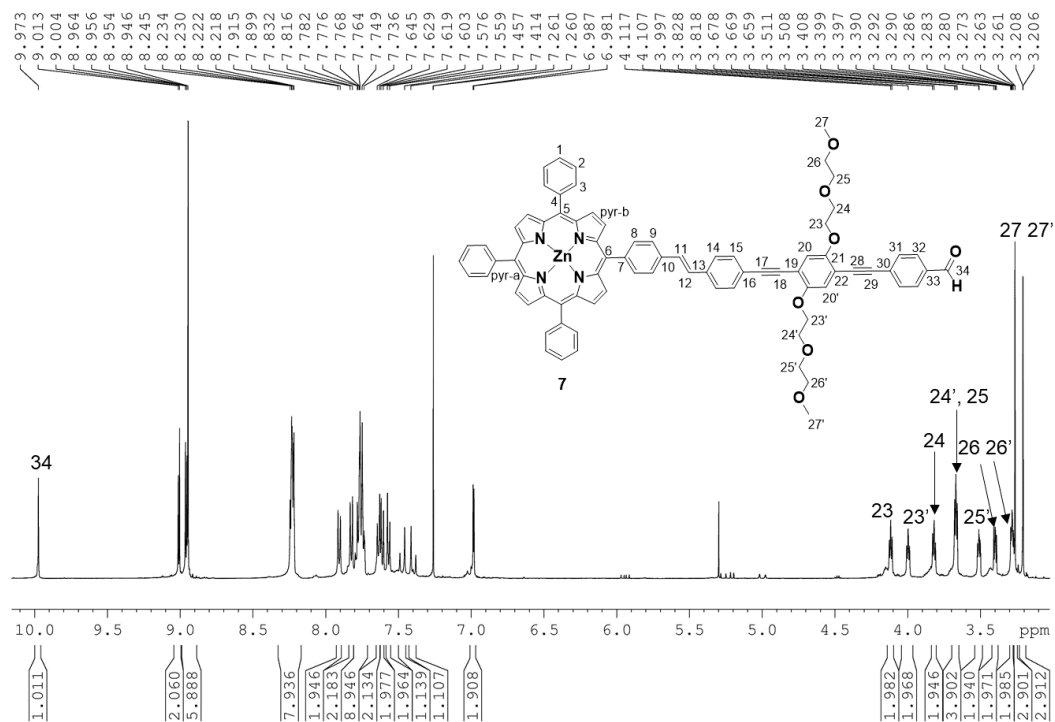
Σχήμα S40: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H NMR της ένωσης **6** (500 MHz, CDCl₃).



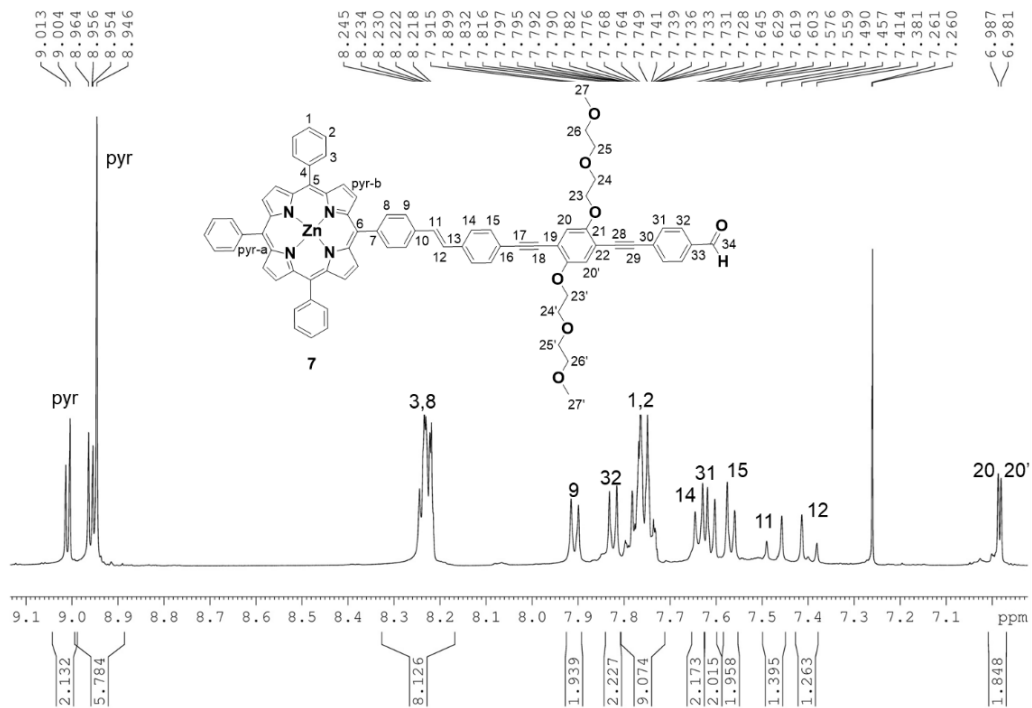
Σχήμα S41: Φάσμα ¹³C NMR της ένωσης **6** (75 MHz, CDCl₃).



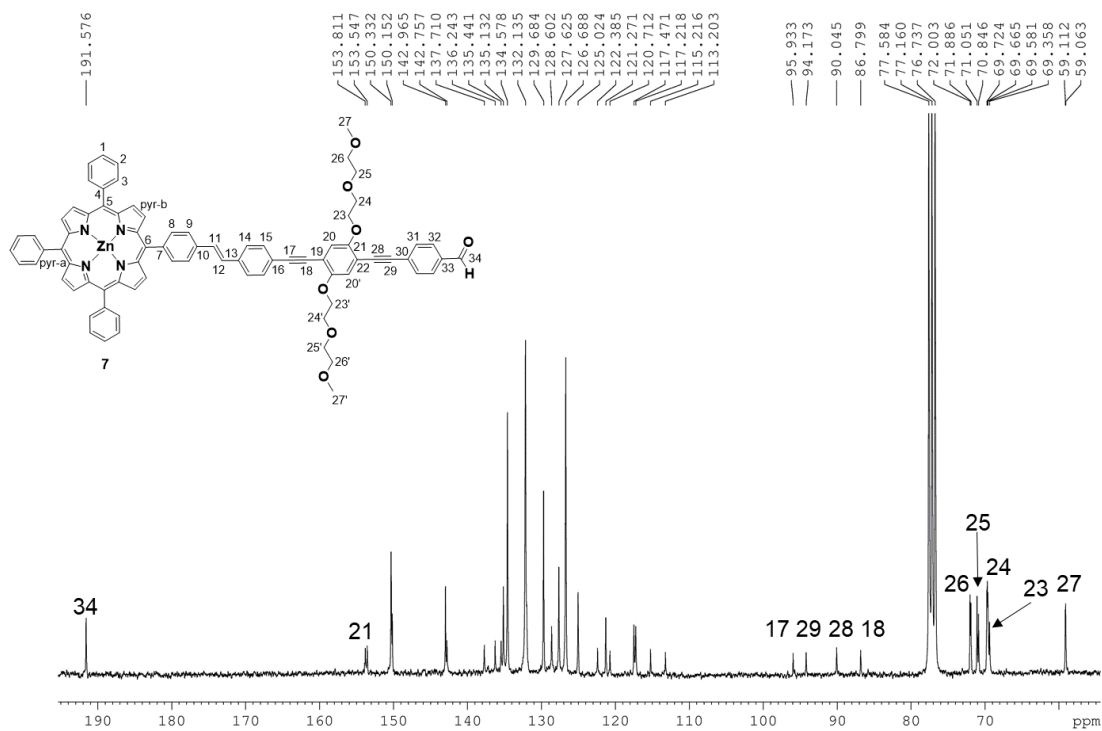
Σχήμα S42: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^{13}C NMR της ένωσης **6** (75 MHz, CDCl_3).



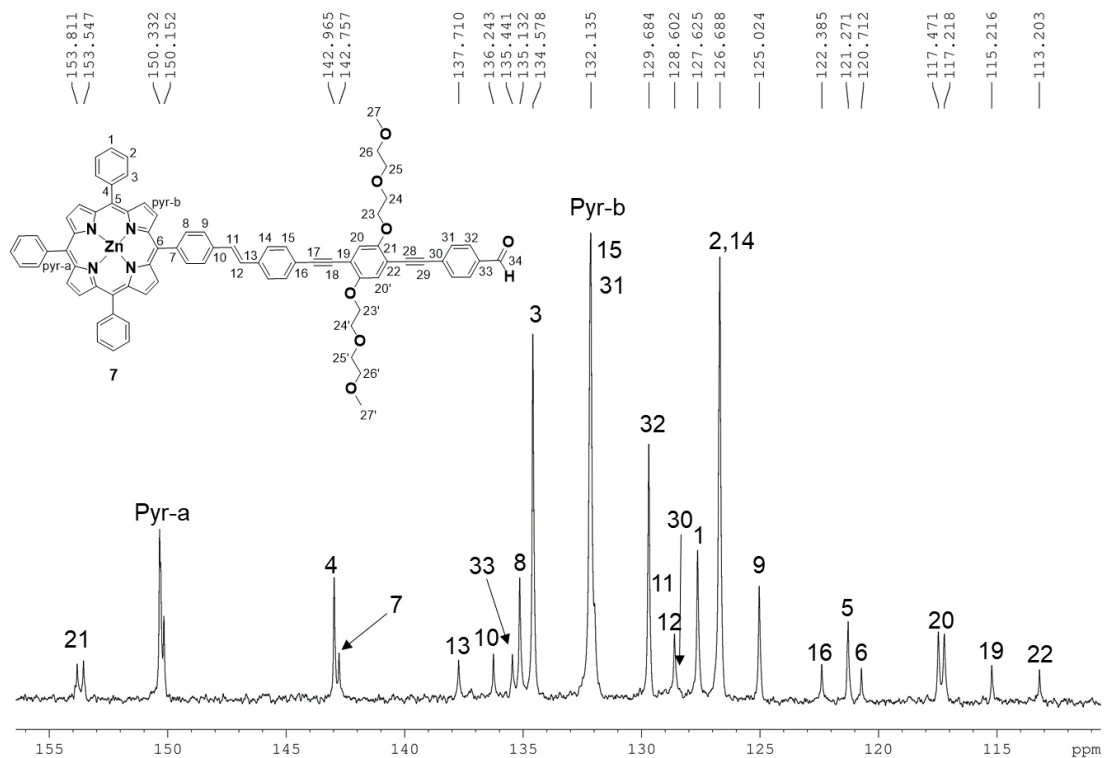
Σχήμα S43: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **7** (500 MHz, CDCl_3).



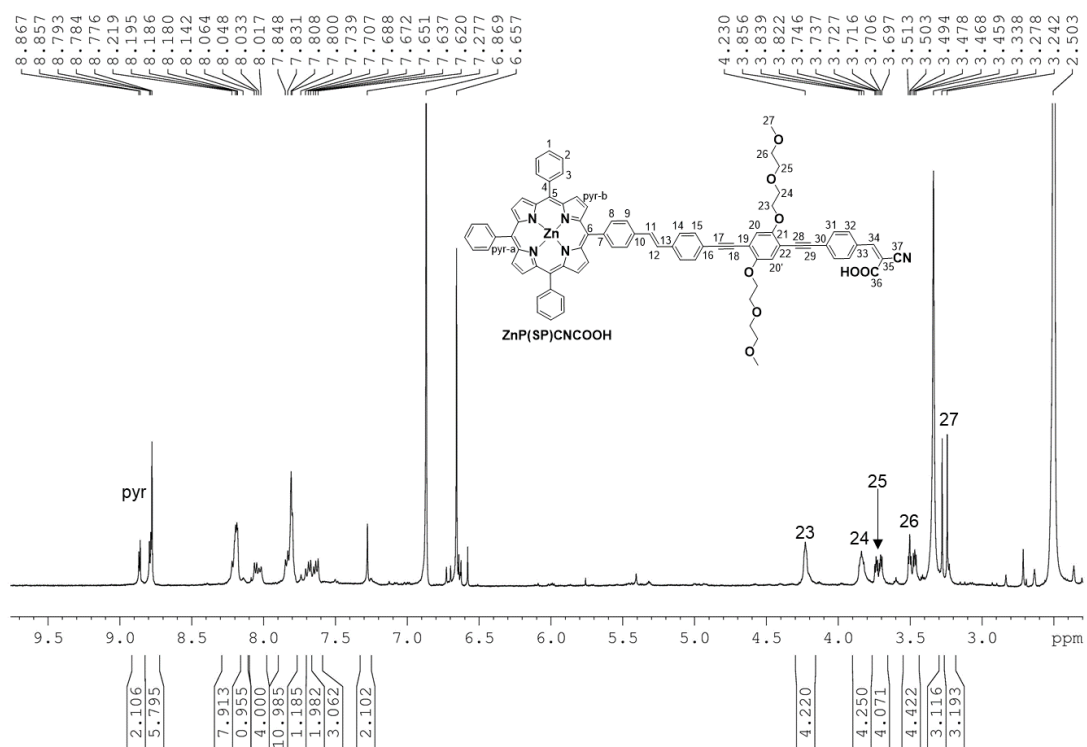
Σχήμα S44: Αρωματική περιοχή του φάσματος $^1\text{H NMR}$ της ένωσης **7** (500 MHz, CDCl_3).



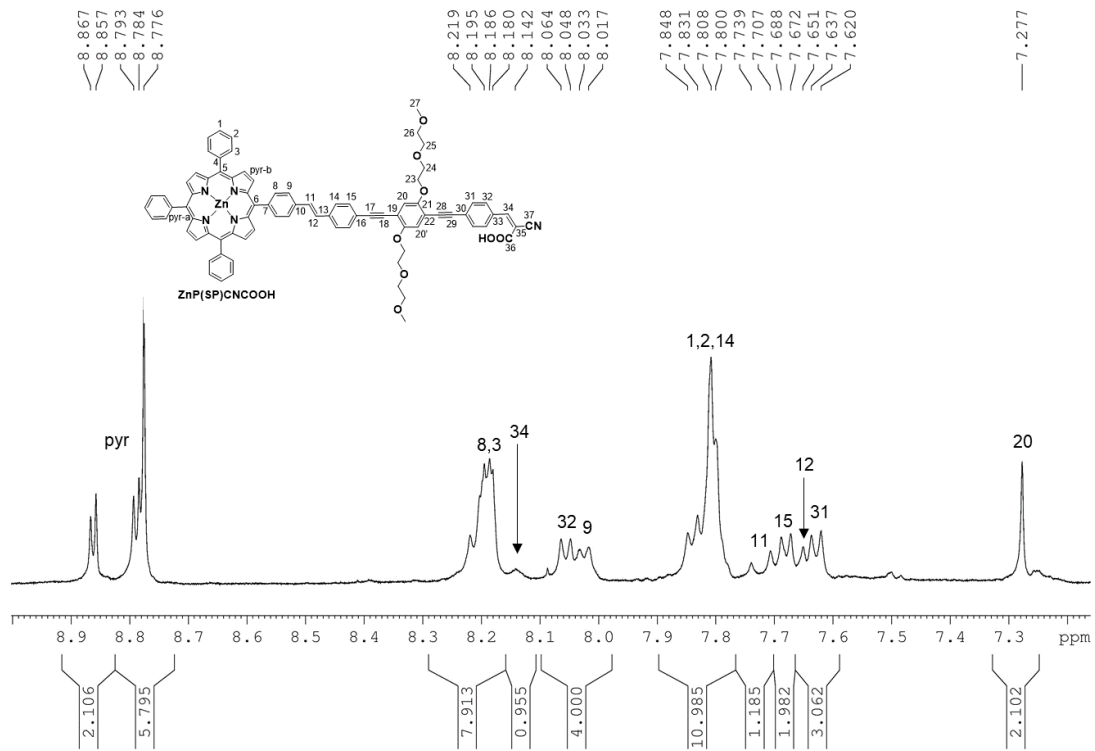
Σχήμα S45: Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ της ένωσης **7** (75 MHz, CDCl_3).



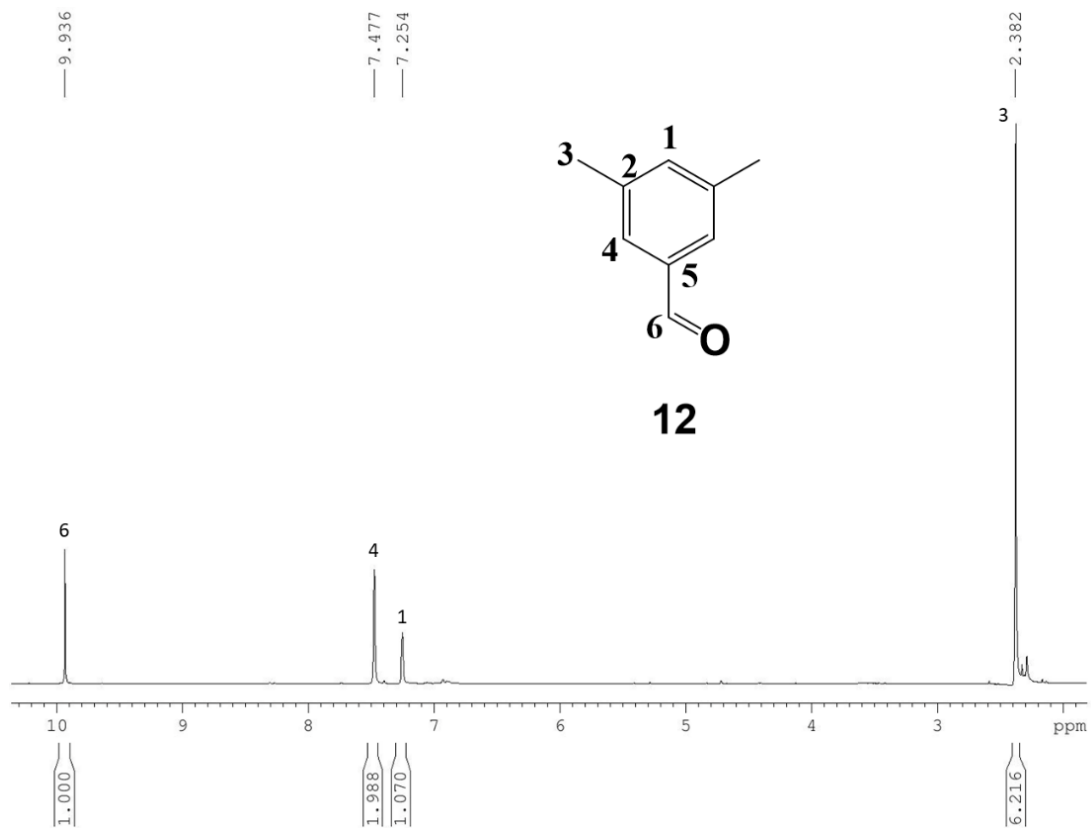
Σχήμα S46: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^{13}C NMR της ένωσης **7** (75 MHz, CDCl_3).



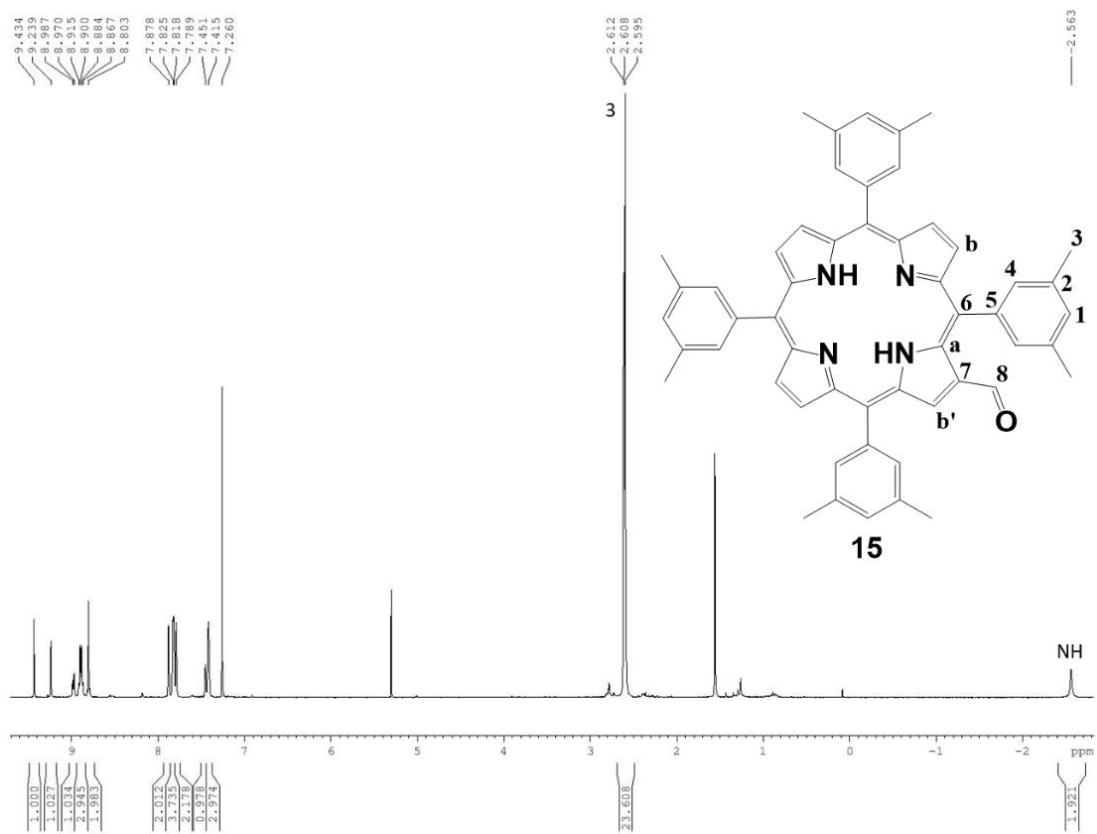
Σχήμα S47: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης $\text{ZnP}(\text{SP})\text{CNCOOH}$ (500 MHz, DMSO).



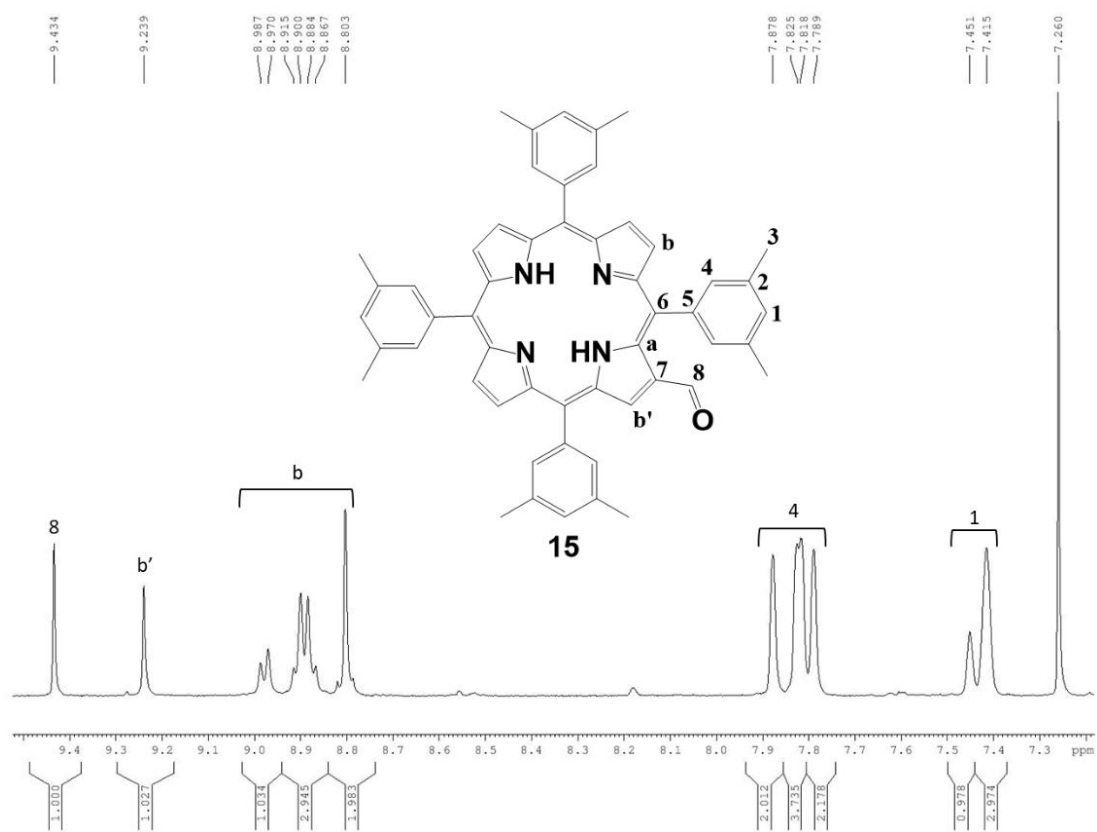
Σχήμα S48: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H NMR της ένωσης **ZnP(SP)CNCOOH** (500 MHz, DMSO).



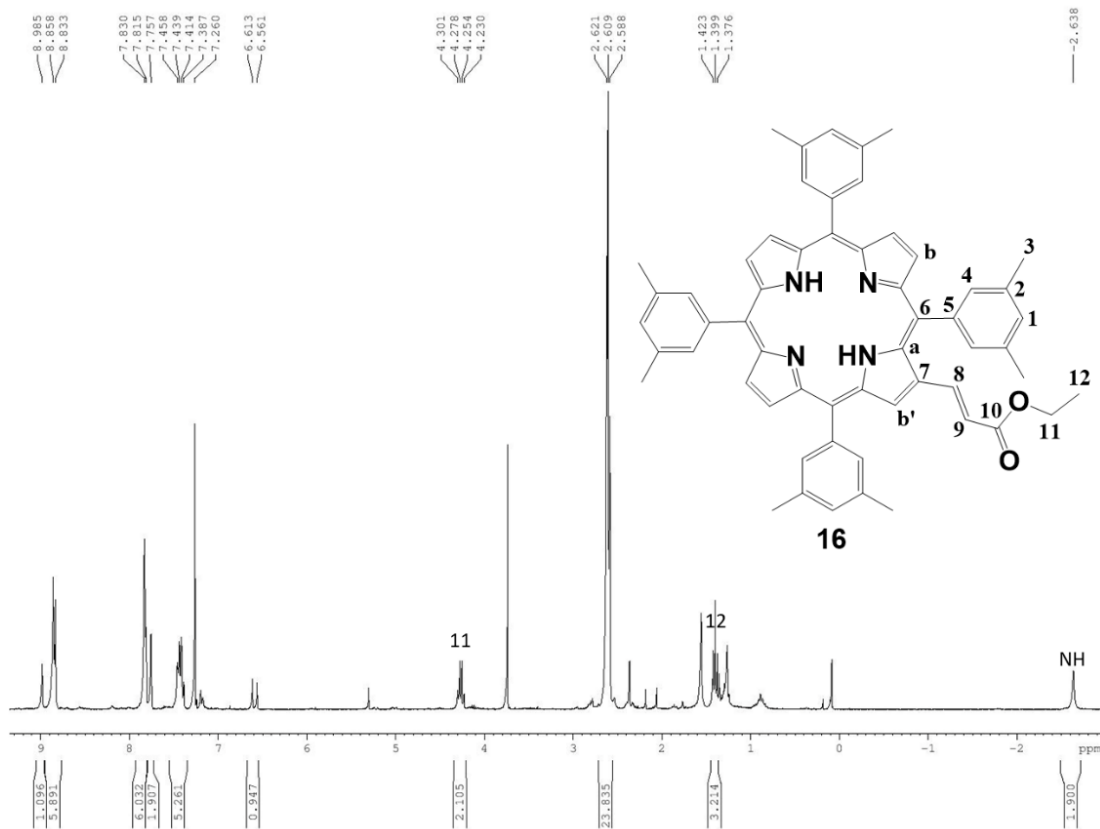
Σχήμα S49: Φάσμα ¹H NMR της ένωσης **12** (300 MHz, CDCl₃).



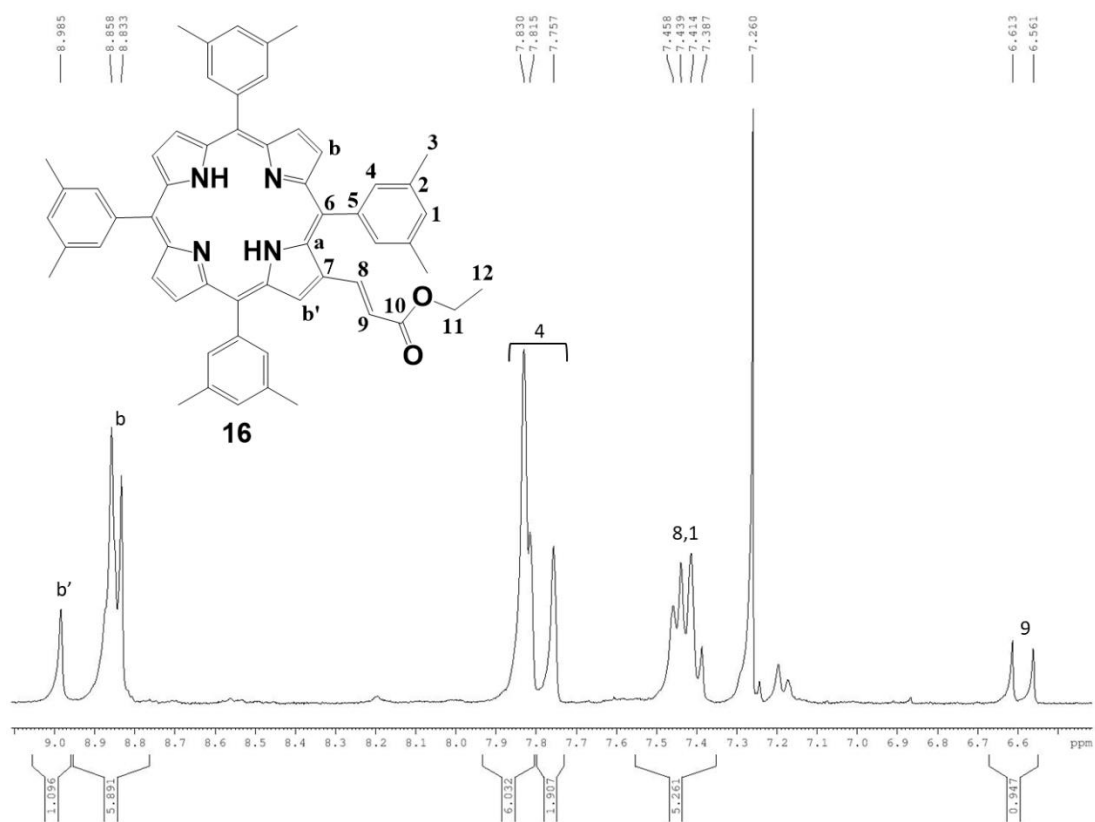
Σχήμα S50: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **15** (300 MHz, CDCl_3).



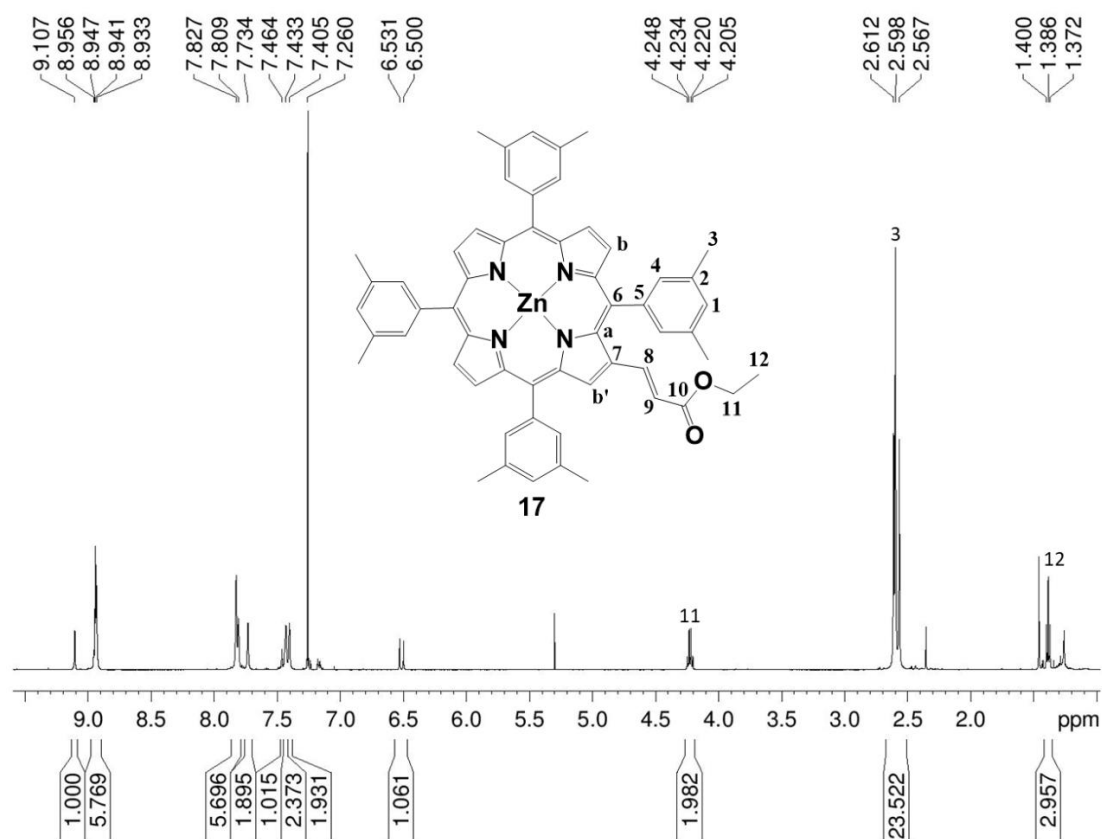
Σχήμα S51: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H NMR της ένωσης **15** (300 MHz, CDCl_3).



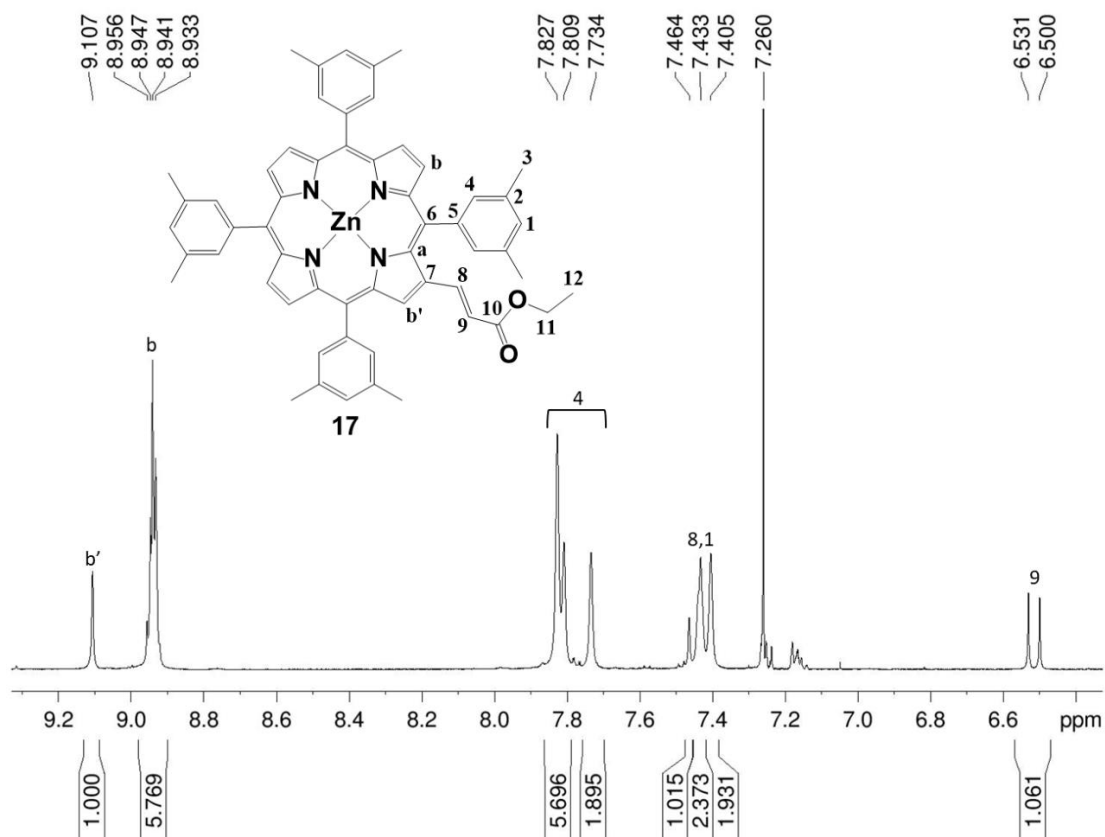
Σχήμα S52: Φάσμα $^1\text{H NMR}$ της ένωσης **16** (300 MHz, CDCl_3).



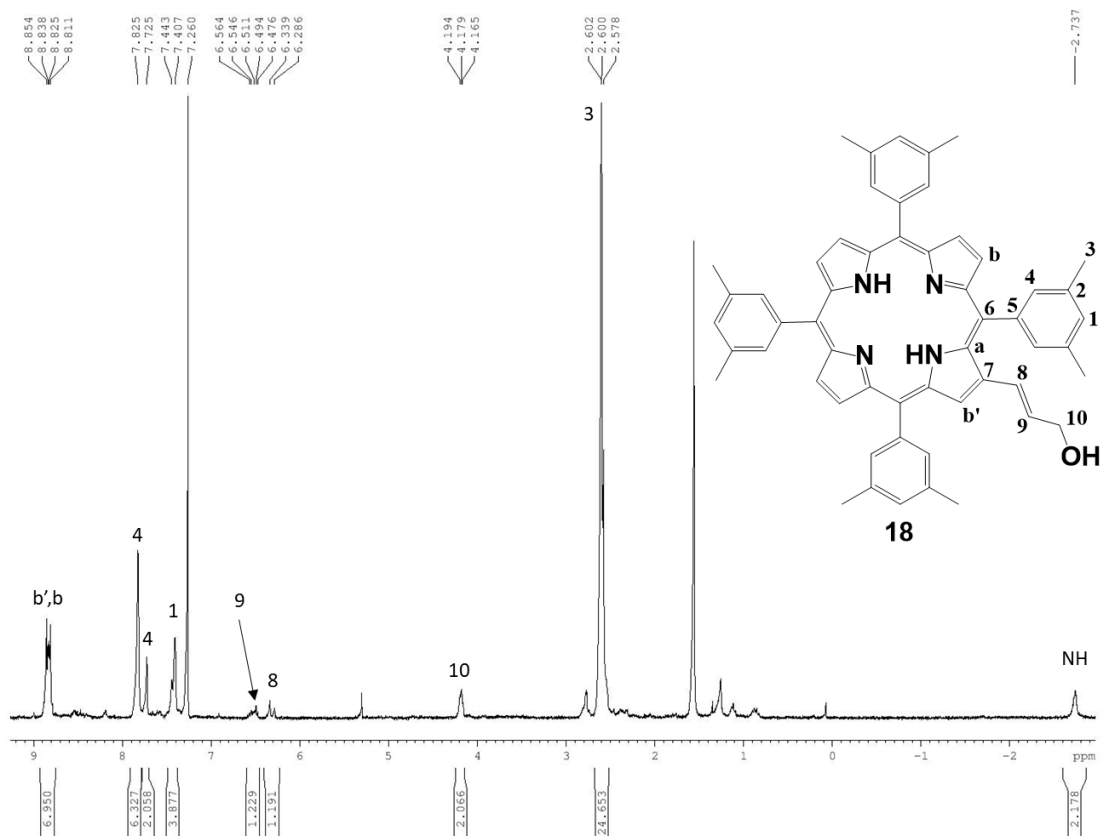
Σχήμα S53: Αρωματική περιοχή του φάσματος $^1\text{H NMR}$ της ένωσης **16** (300 MHz, CDCl_3).



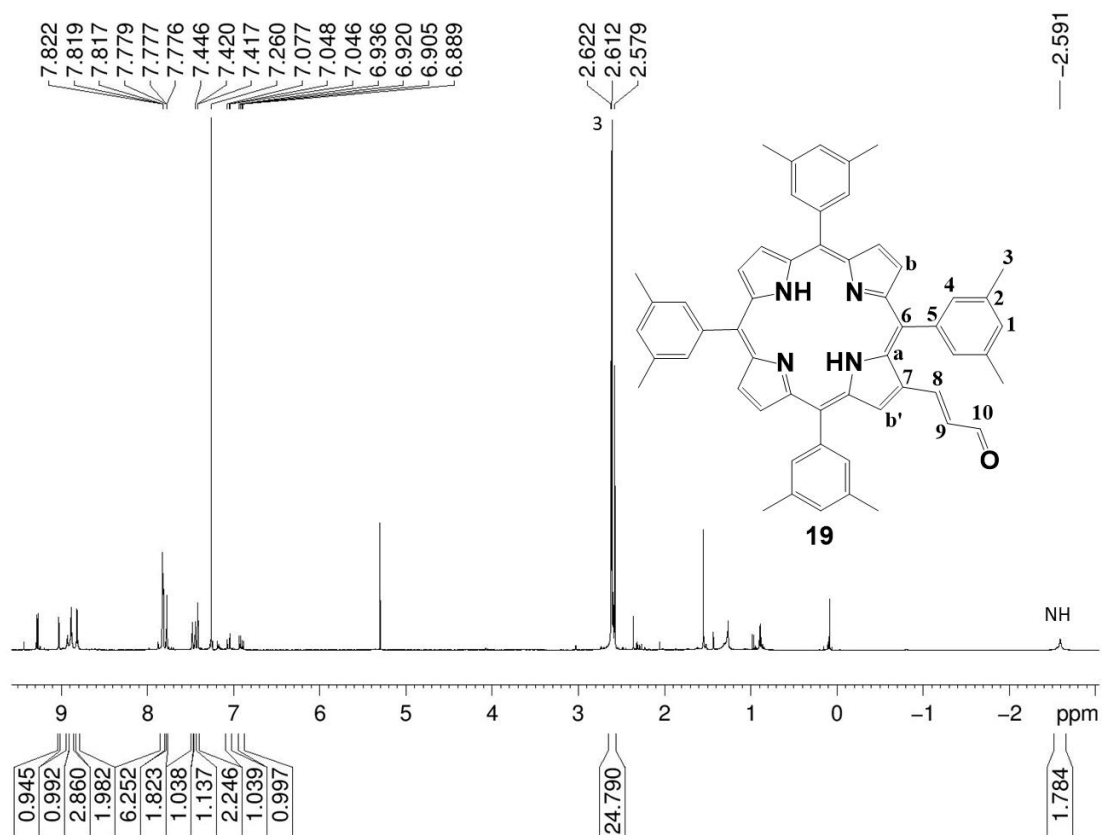
Σχήμα S54: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **17** (500 MHz, CDCl_3).



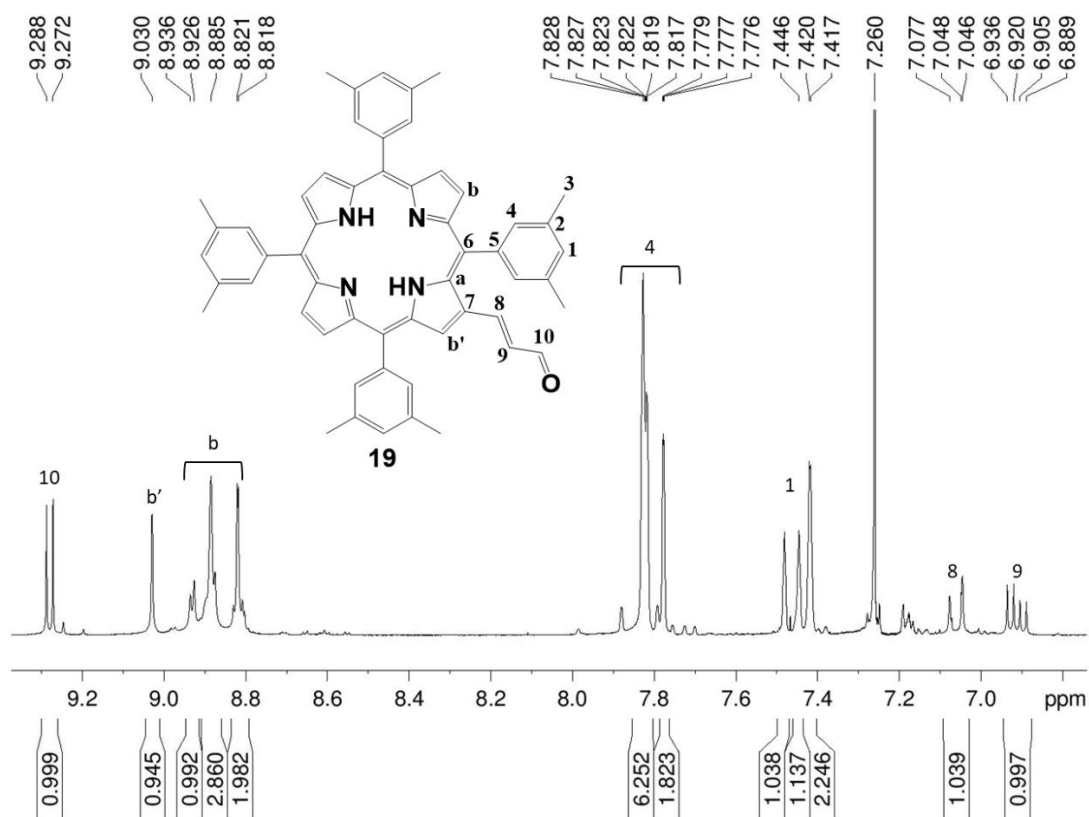
Σχήμα S55: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H NMR της ένωσης **17** (500 MHz, CDCl_3).



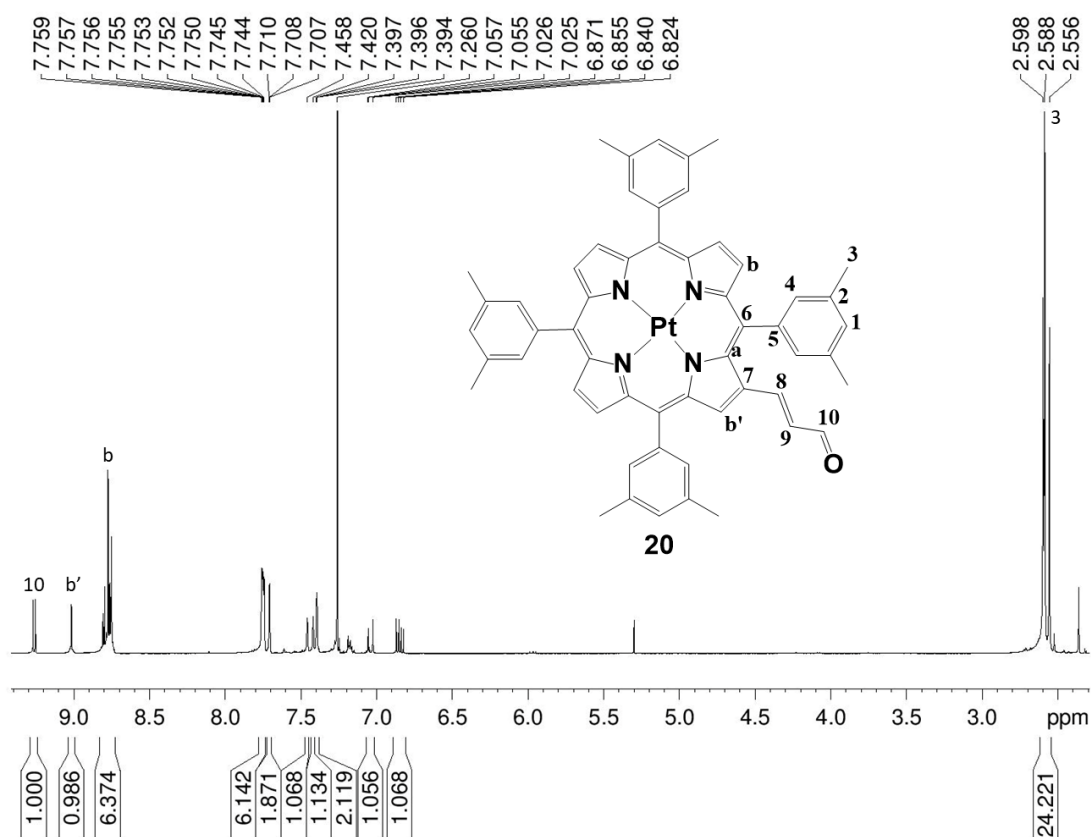
Σχήμα S56: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **18** (300 MHz, CDCl_3).



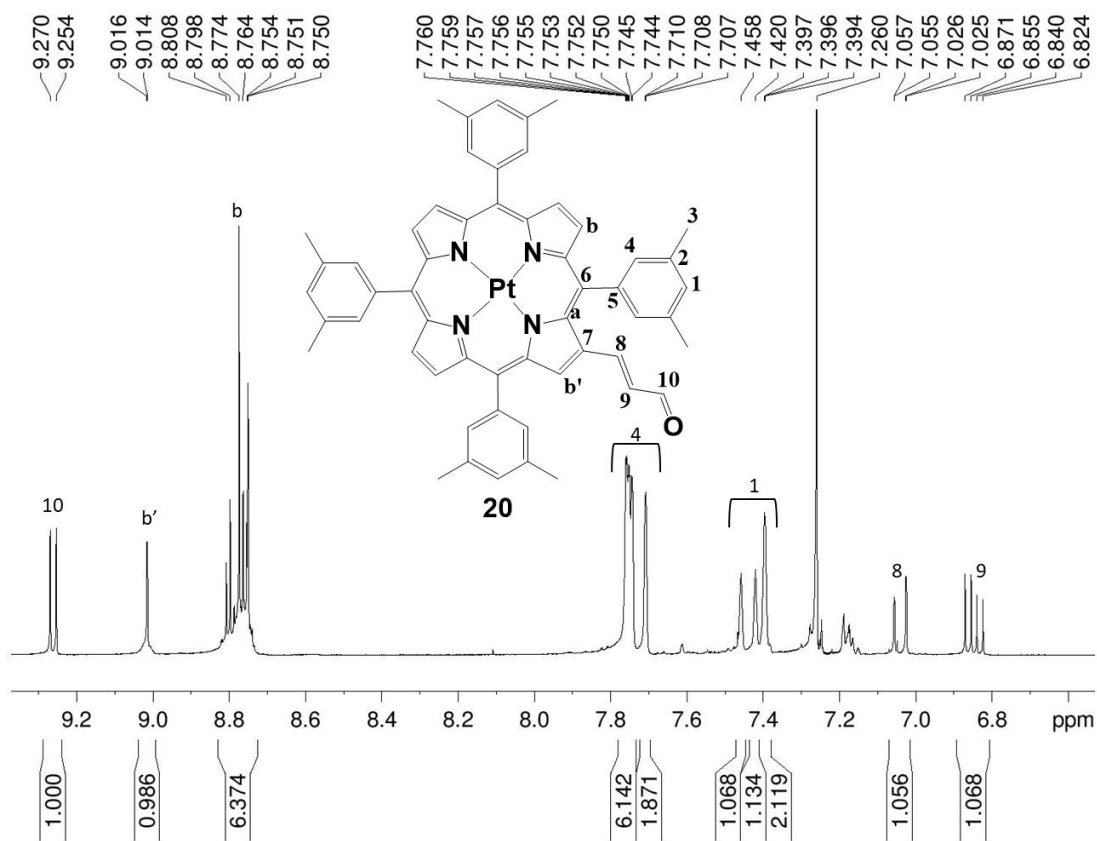
Σχήμα S57: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **19** (500 MHz, CDCl_3).



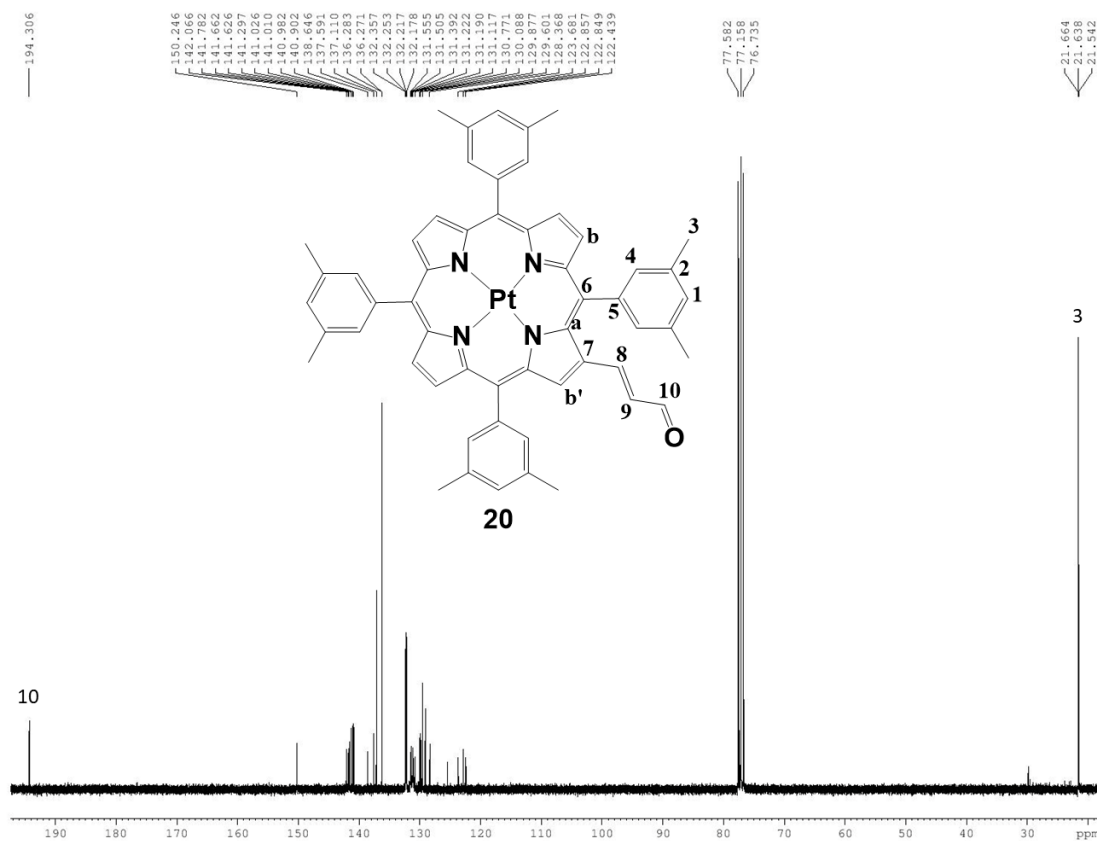
Σχήμα S58: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H NMR της ένωσης **19** (500 MHz, CDCl₃).



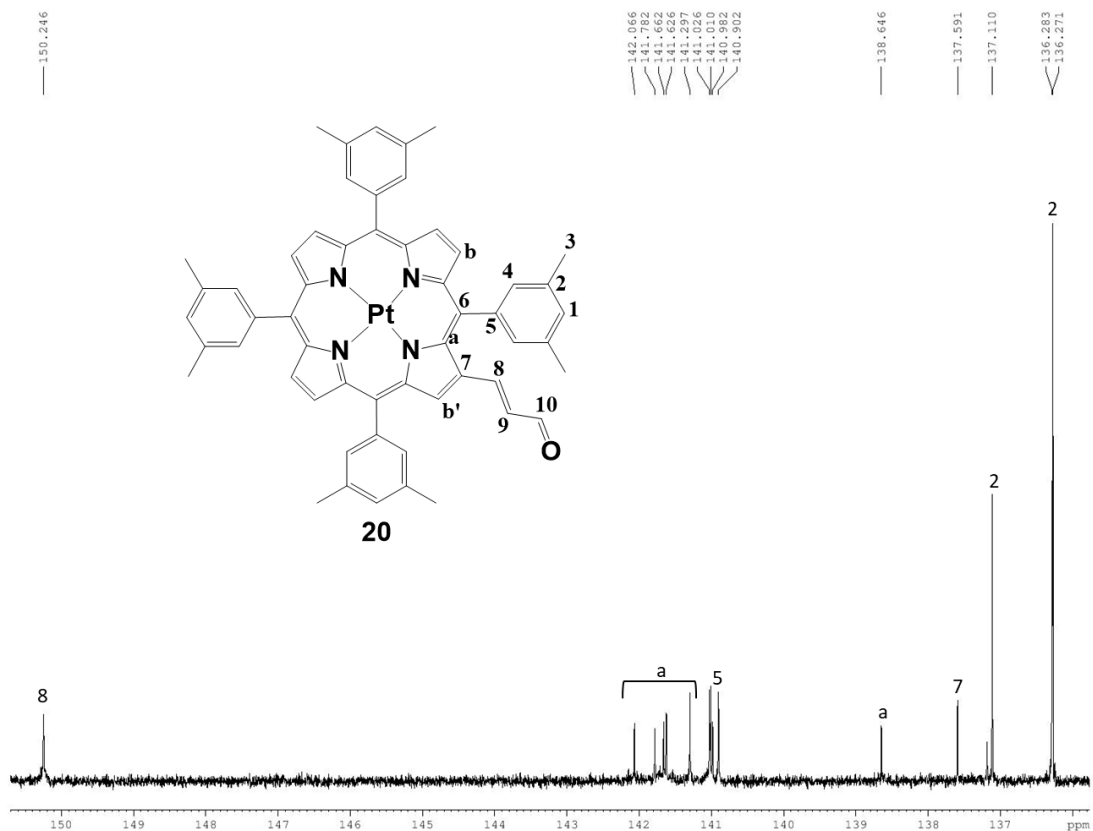
Σχήμα S59: Φάσμα ¹H NMR της ένωσης **20** (500 MHz, CDCl₃).



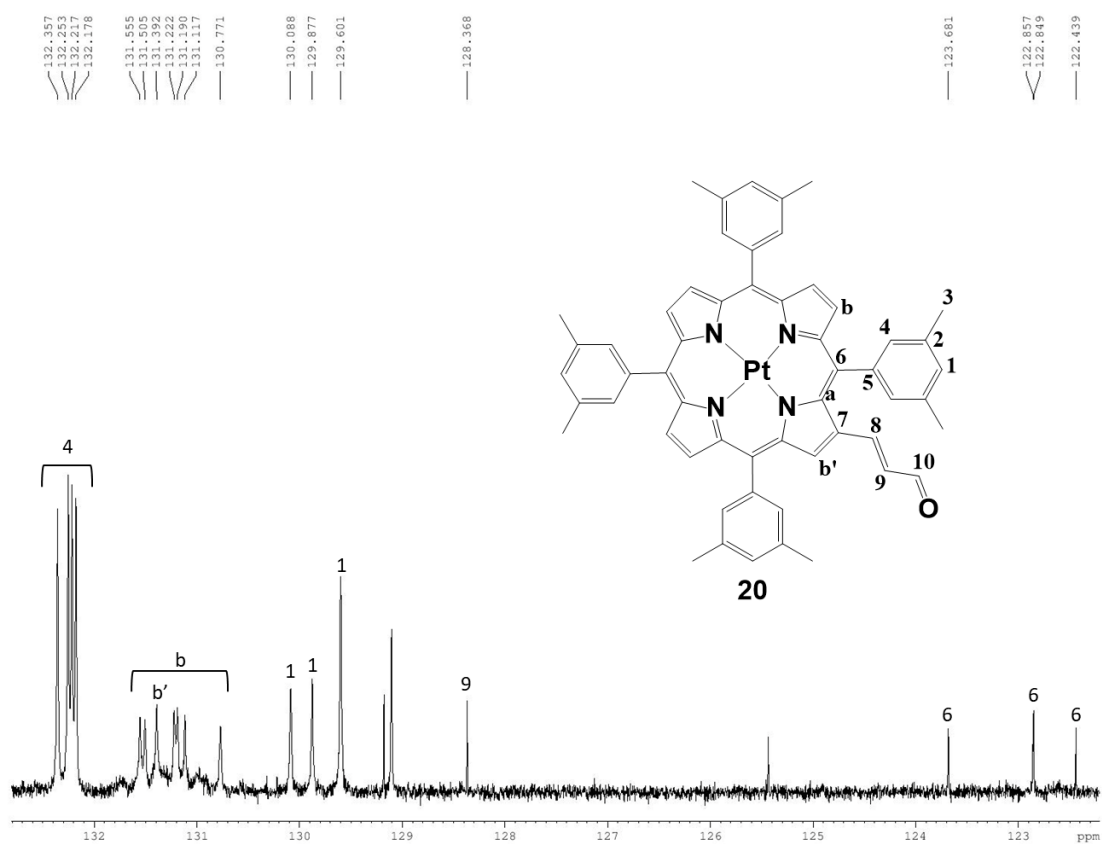
Σχήμα S60: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H NMR της ένωσης **20** (500 MHz, CDCl₃).



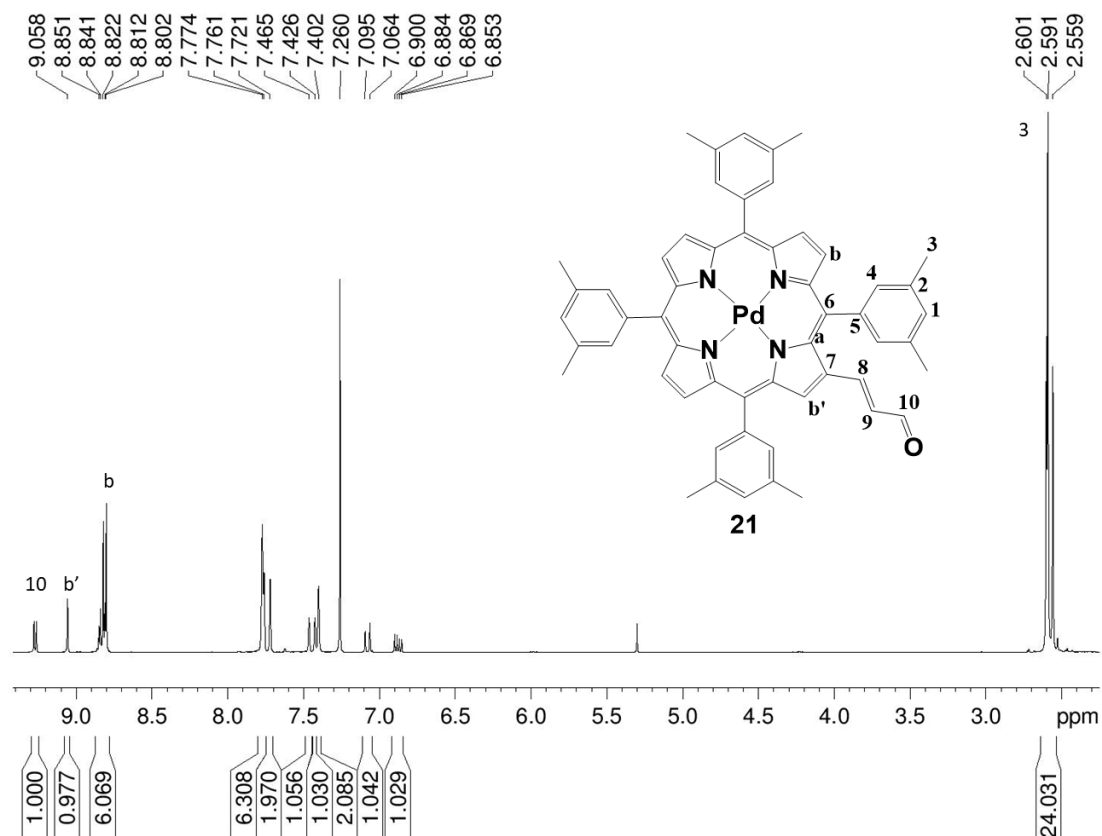
Σχήμα S61: Φάσμα ¹³C NMR της ένωσης **20** (75 MHz, CDCl₃).



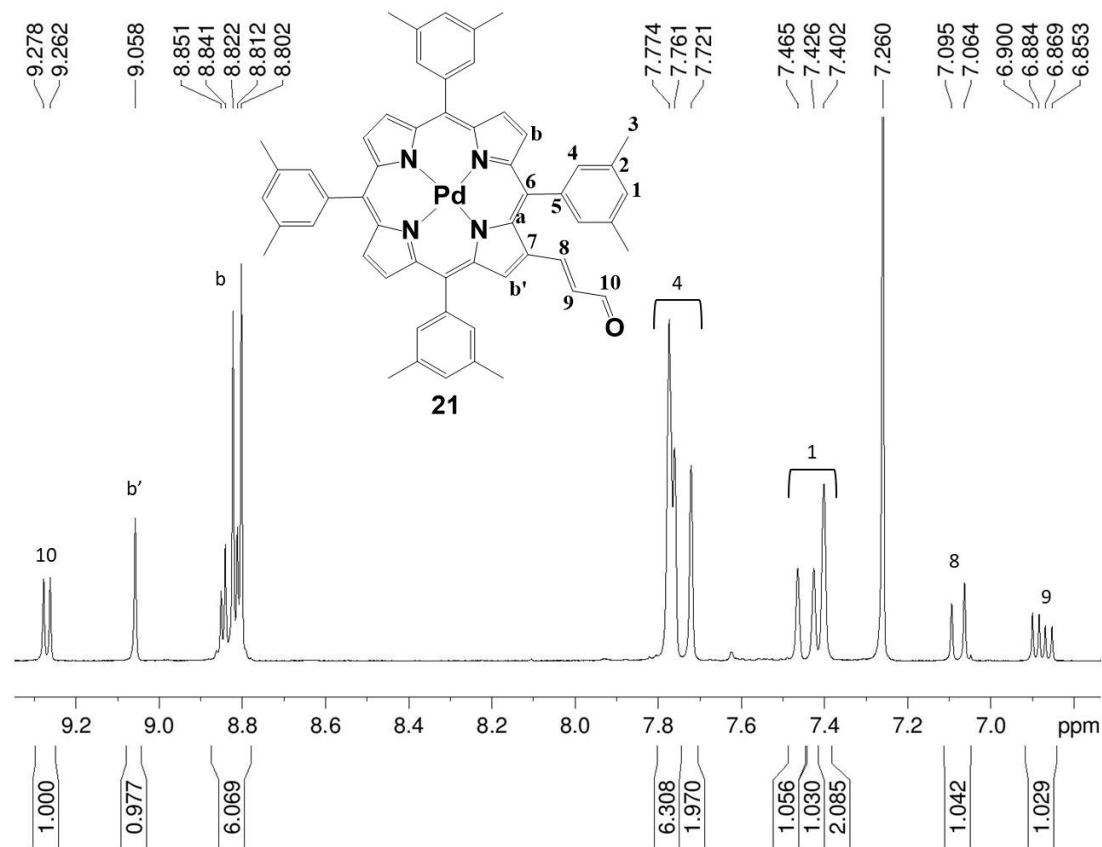
Σχήμα S62: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹³C NMR της ένωσης **20** (75 MHz, CDCl₃).



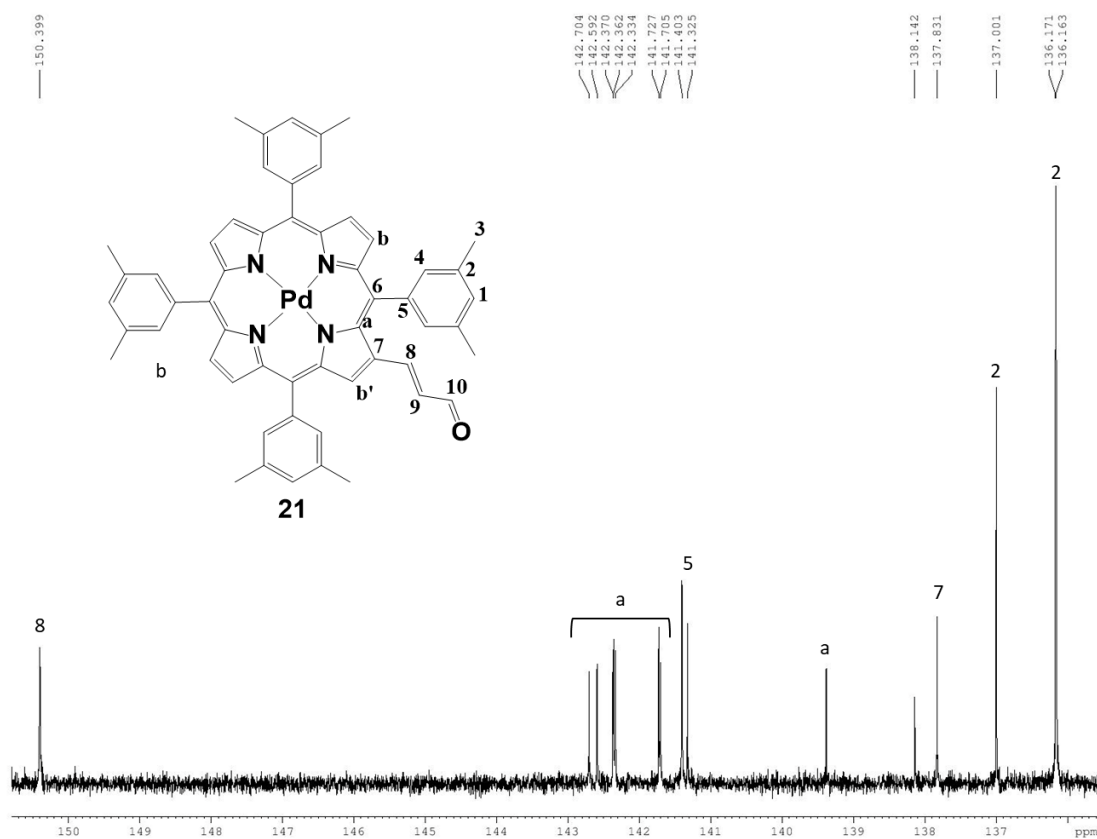
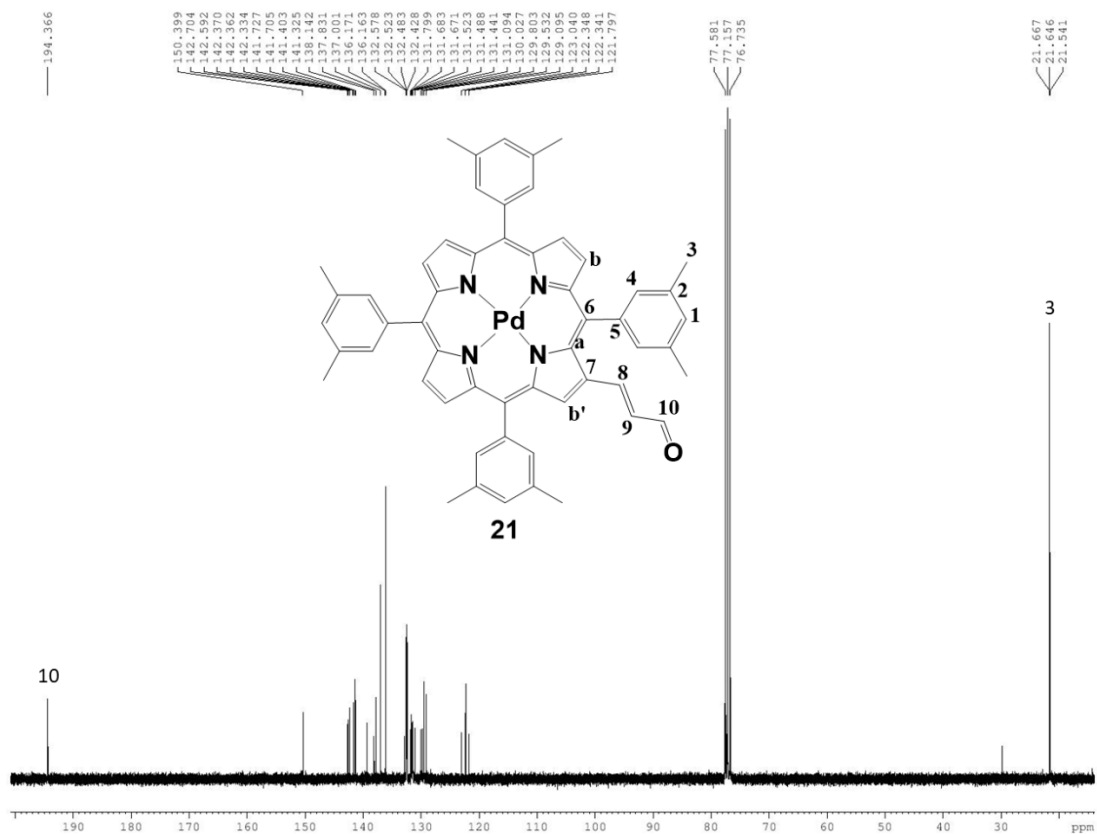
Σχήμα S63: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹³C NMR της ένωσης **20** (75 MHz, CDCl₃).



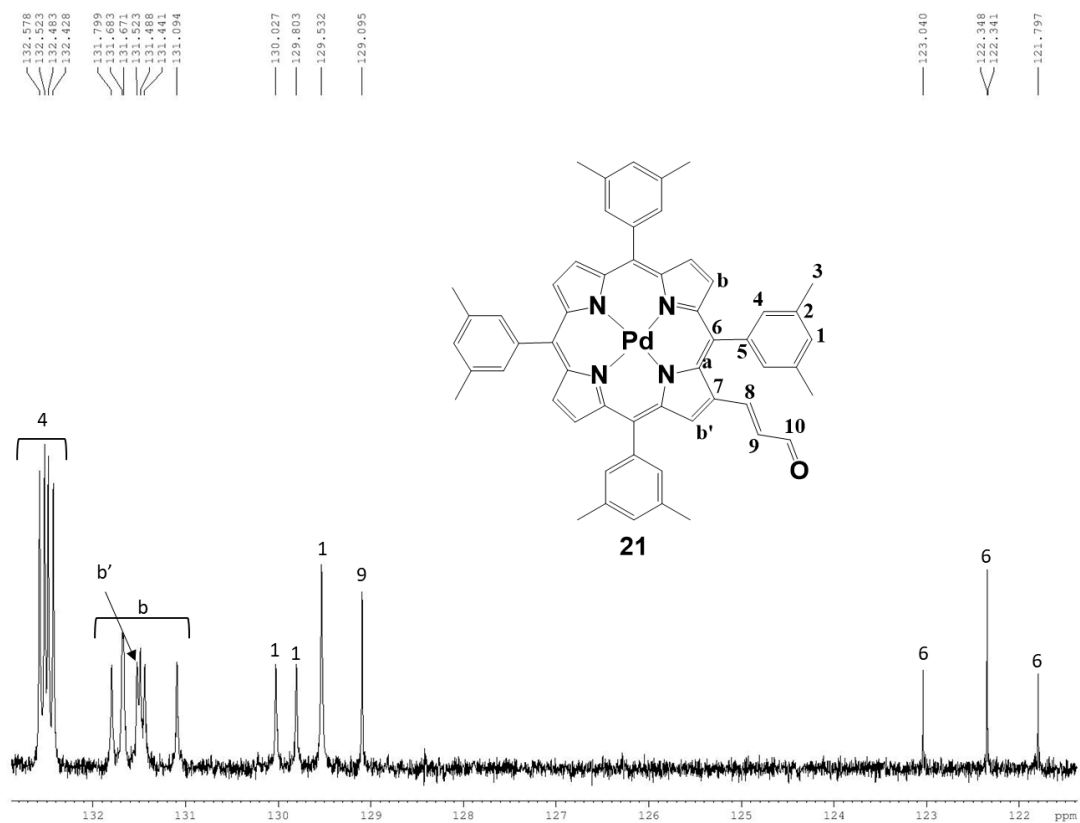
Σχήμα S64: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **21** (500 MHz, CDCl_3).



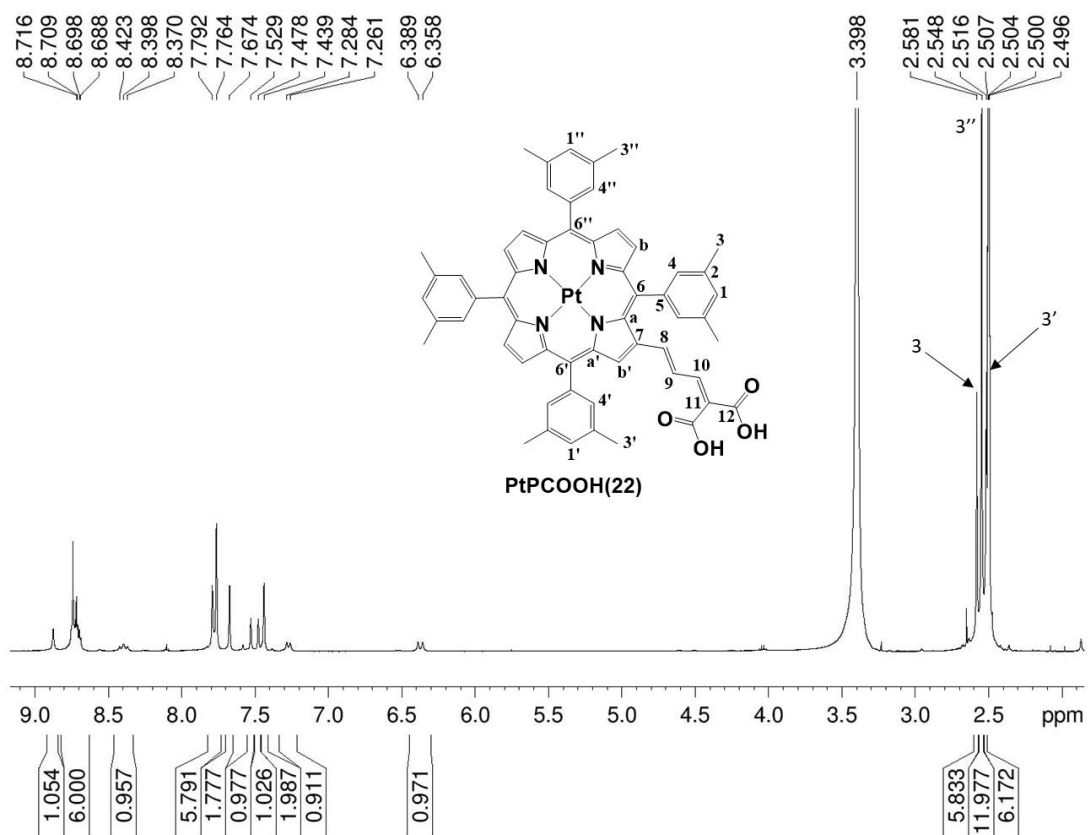
Σχήμα S65: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H NMR της ένωσης **21** (500 MHz, CDCl_3).



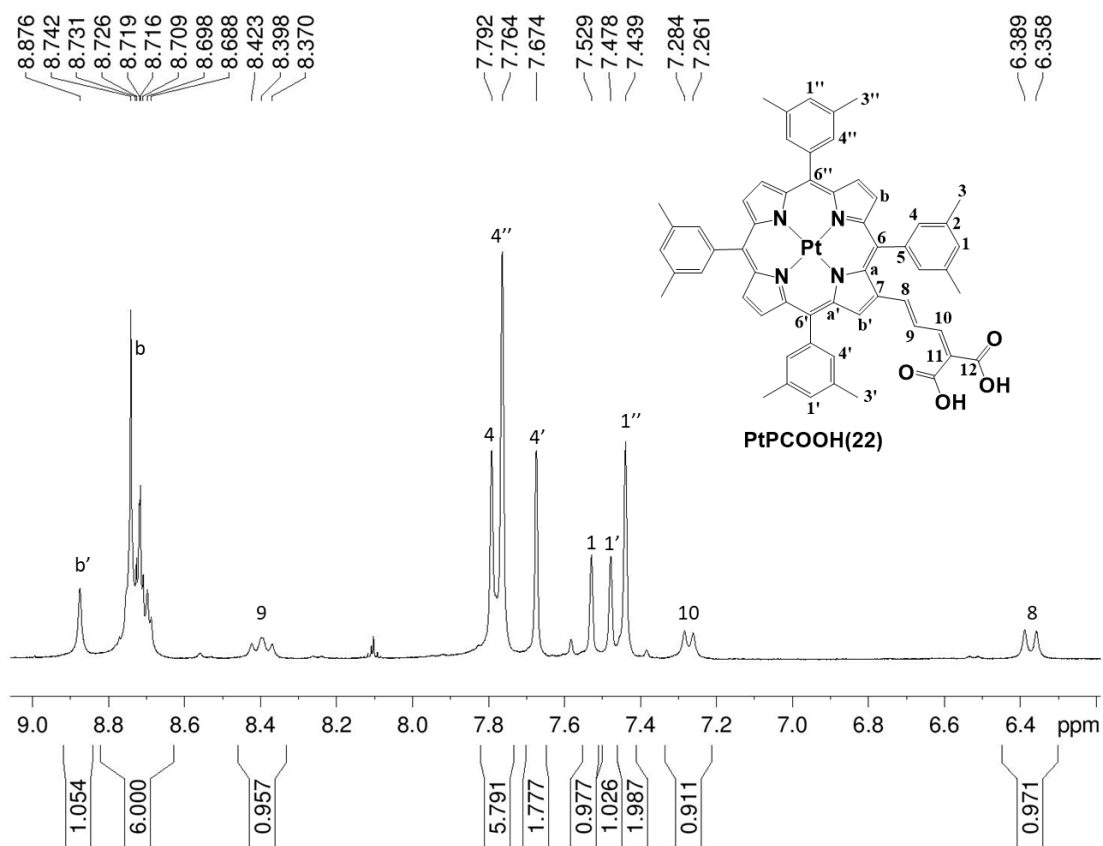
Σχήμα S67: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^{13}C NMR της ένωσης **21** (75 MHz, CDCl_3).



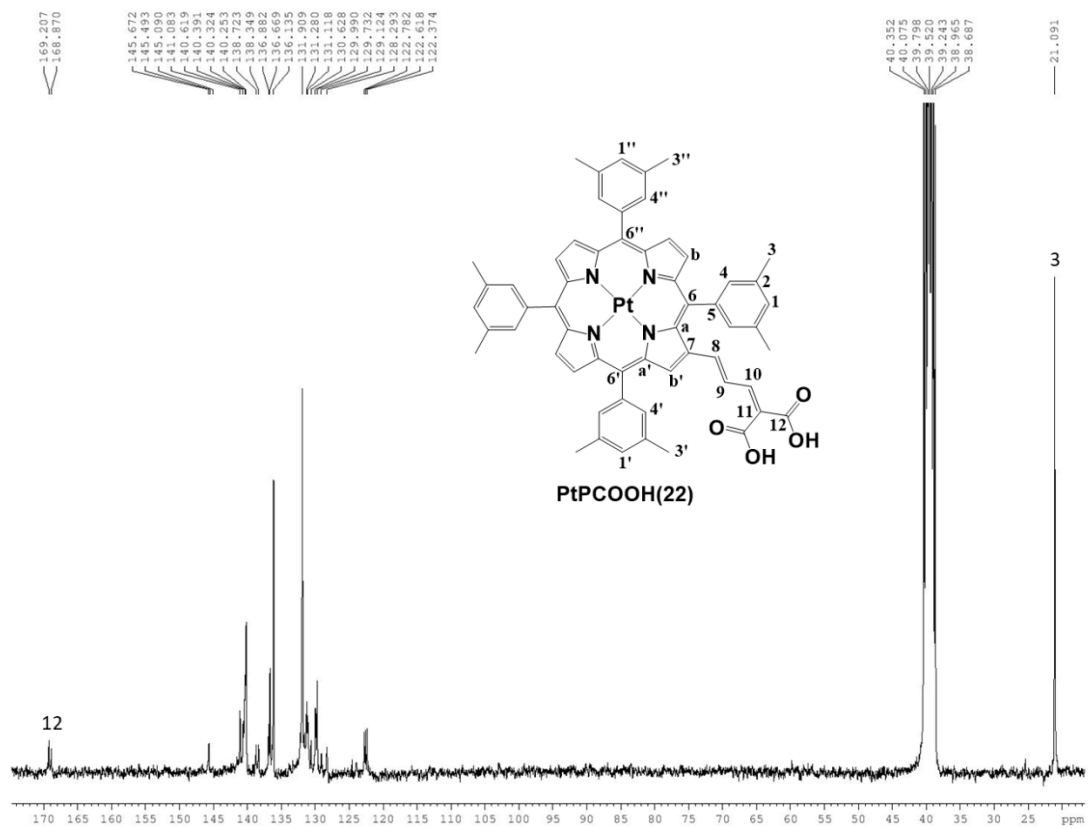
Σχήμα S68: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^{13}C NMR της ένωσης **21** (75 MHz, CDCl_3).



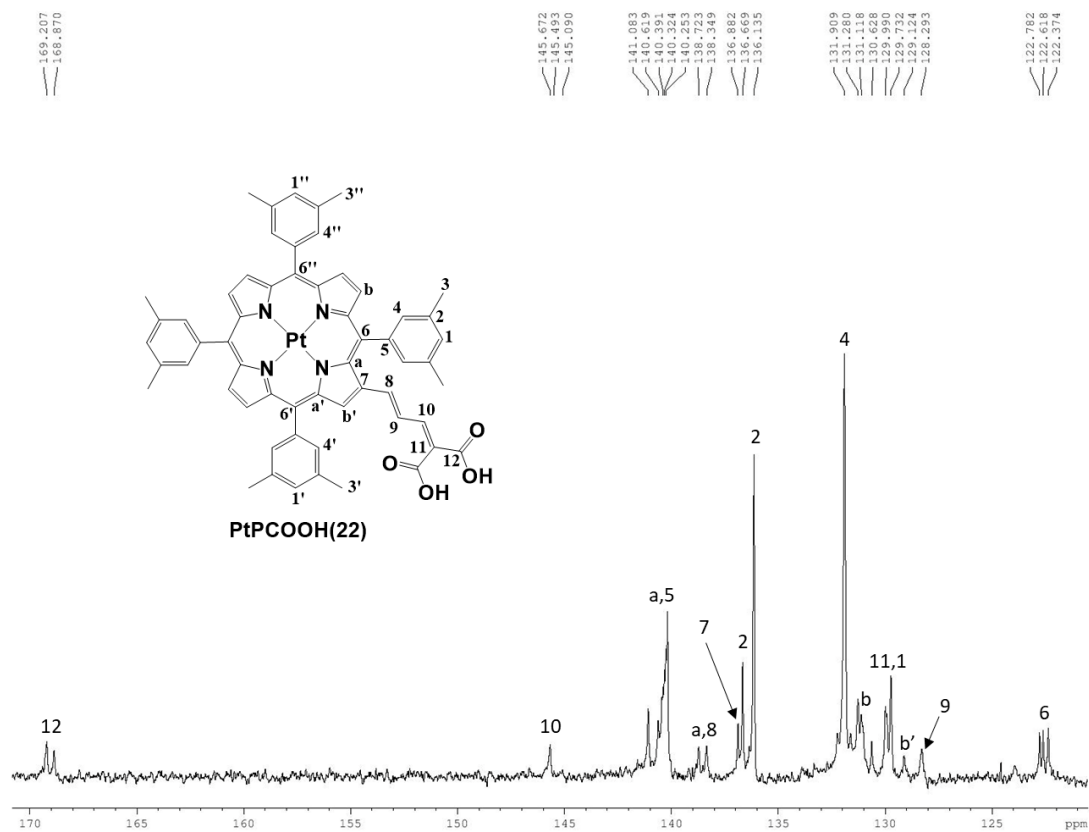
Σχήμα S69: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **PtPCOOH(22)** (500 MHz, CDCl_3).



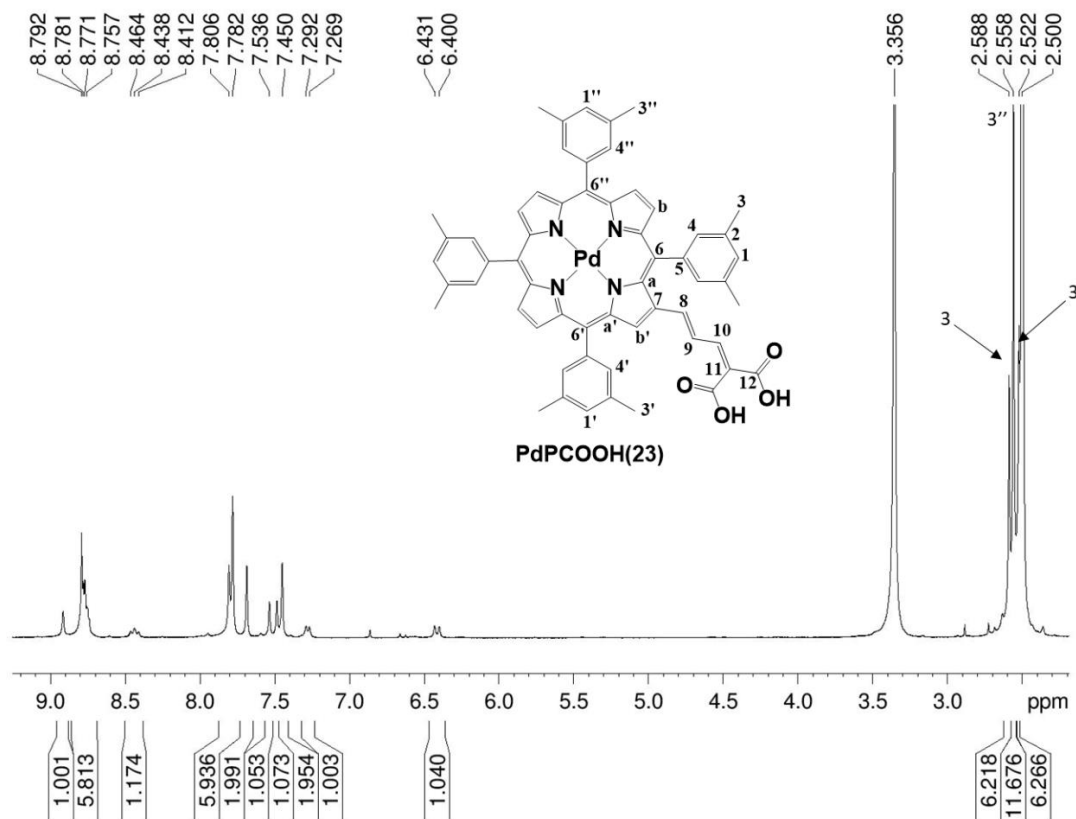
Σχήμα S70: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H NMR της ένωσης **PtPCOOH(22)** (500 MHz, CDCl_3).



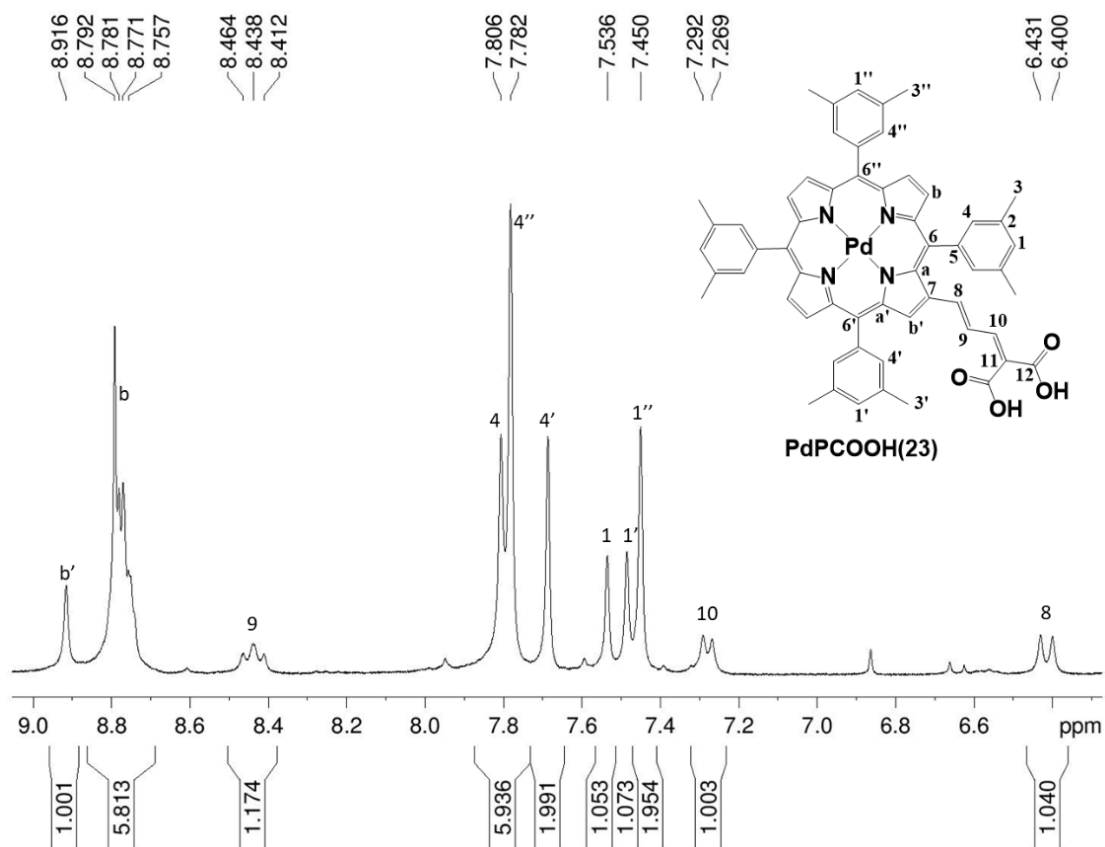
Σχήμα S71: Φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης **PtPCOOH(22)** (75 MHz, CDCl_3).



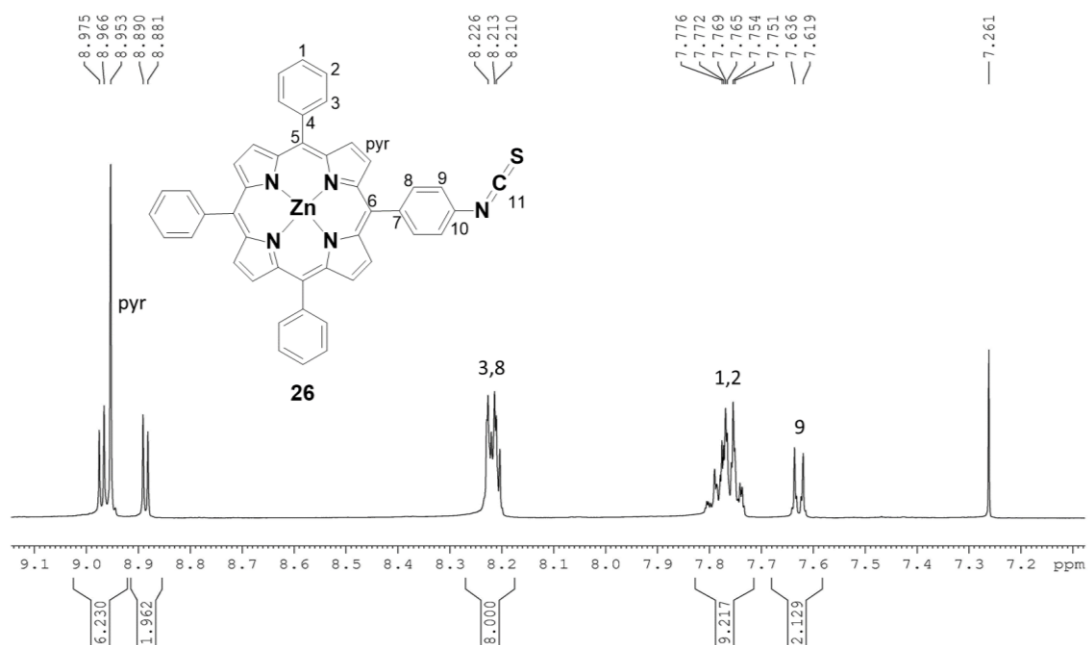
Σχήμα S72: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^{13}C NMR της ένωσης **PtPCOOH(22)** (75 MHz, CDCl_3).



Σχήμα S73: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **PdPCOOH(23)** (500 MHz, CDCl_3).



Σχήμα S74: Αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H NMR της ένωσης **PdPCOOH(23)** (500 MHz, CDCl_3).



Σχήμα S75: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **26** (500 MHz, CDCl_3).