

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας και Ενώσεων Συναρμογής
Τομέας Ανόργανης Χημείας
Διπλωματική Εργασία

Σύνθεση και χαρακτηρισμός πορφυρινικών
παραγώγων του Fe^{III} ως καταλύτες για την
αναγωγή του CO_2 .

Synthesis and characterization of iron
porphyrin derivatives as catalysts for CO_2
reduction

Στουμπίδα Ασπασία

Υπεύθυνος Καθηγητής : Κουτσολέλος Αθανάσιος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2019

Περιεχόμενα

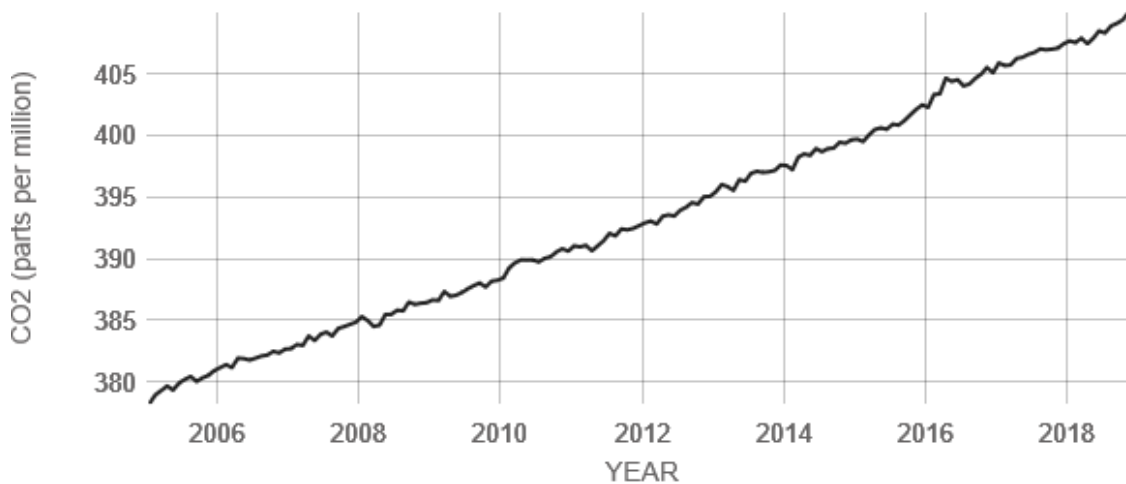
Ενότητα 1: Εισαγωγή	3
1.1 Η αυξημένη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα	3
1.2 CO₂ και φαινόμενο του θερμοκηπίου	4
1.3 Διαχείριση ηλιακής ενέργειας και μετατροπή του CO₂ σε χημικές πρώτες ύλες και καύσιμα	5
1.4 Αναγωγή του CO₂	6
Φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂	7
Καταλύτες για την αναγωγή του CO₂	8
1.5 Πορφυρίνες	10
1.6 Γενικά χαρακτηριστικά πορφυρινών	11
1.7 Μεταλλοπορφυρίνες	13
1.8 Πορφυρίνες στη φύση	13
Ενότητα 2: Σκοπός	15
Ενότητα 3: Πειραματικό μέρος	17
3.1 Σύνθεση της 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (Tetra_5F_PPH₂)	17
3.2 Σύνθεση της Tetra_p_NMe₂_4FPPH₂	18
3.3 Σύνθεση του Fe_Cl_p_NMe₂_4FPP	18
3.4 Σύνθεση του Fe_Cl_p_NMe₃_4FPP	19
3.5 Προετοιμασία δειγμάτων για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂	20
Ενότητα 4: Ανάλυση-Συζήτηση αποτελεσμάτων	21
4.1 Ιοντισμός Εκρόφησης Υποβοηθημένος Από Μήτρα (MALDI)	21
4.2 Φασματοσκοπία NMR	22
4.3 Αέρια Χρωματογραφία GC	29
Ενότητα 5: Βιβλιογραφία	33

Ενότητα 1: Εισαγωγή

1.1 Η αυξημένη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) είναι ένα άχρωμο αέριο, μη τοξικό σε συνηθισμένες συγκεντρώσεις. Βρίσκεται στη φύση ως συστατικό του ατμοσφαιρικού αέρα, παράγεται κατά την καύση και τη αποσύνθεση διαφόρων οργανικών ουσιών, ενώ απελευθερώνεται από το έδαφος σε ορισμένες ηφαιστιογενείς περιοχές. ^[1] Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες η μέση συνολική ατμοσφαιρική συγκέντρωση του CO₂ αυξάνεται με εκθετικό ρυθμό. Πράγματι, πριν από τη βιομηχανική επανάσταση, η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα ήταν περίπου 280 ppm ενώ τώρα είναι περίπου 360 ppm. ^[2]

Το ατμοσφαιρικό CO₂ συμβάλλει επί του παρόντος περίπου στο 63% των αέριων που ευθύνονται για την αλλαγή του κλίματος, που προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τέτοιες δραστηριότητες περιλαμβάνουν τόσο εκπομπές CO₂ από καύση ορυκτών καυσίμων και βιομηχανικές διεργασίες όσο και από τη ροή CO₂ κατά τη διάρκεια διαφόρων διεργασιών επεξεργασίας της γης. Κατά κύριο, όμως, λόγω το μεγαλύτερο ποσοστό του CO₂ της ατμόσφαιρας προέρχεται από την αλόγιστη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων παγκοσμίως, η οποία συνεχίζει να αυξάνεται κάθε χρόνο λόγω της μεγάλης ζήτησης των ανθρώπων σε ενέργεια.^[3]



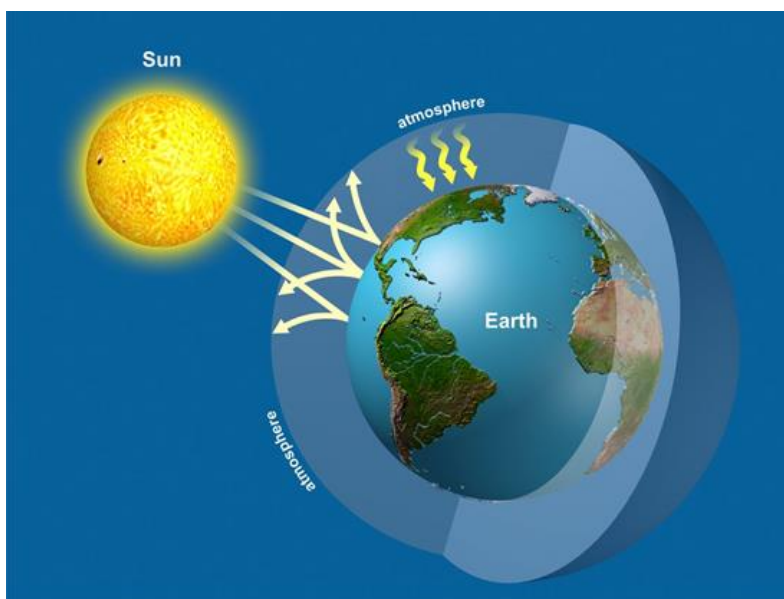
Source: climate.nasa.gov

Εικόνα 1 : Η ολοένα αυξανόμενη συγκέντρωση του CO₂, εκφρασμένη σε μέρη ανά εκατομμύριο την τελευταία δεκαετία. ^[4]

1.2 CO₂ και φαινόμενο του θερμοκηπίου

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

Περίπου το 70% της ηλιακής ακτινοβολίας που διέρχεται στη Γη, απορροφάται και επανεκπέμπεται από την επιφάνειά της υπό τη μορφή θερμικής ακτινοβολίας. Η θερμότητα αναγκάζει τα άτομα της ύλης στην επιφάνεια της γης να δονούνται και να εκπέμπουν θερμότητα υπό τη μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ένα ποσοστό αυτής της υπέρυθρης ακτινοβολίας παγιδεύεται από τα αέρια του θερμοκηπίου (CO₂, CH₄, N₂O κ.α.) την οποία στη συνέχεια εκπέμπουν ως θερμότητα, αυξάνοντας τη μέση θερμοκρασία της γης. Τα κύρια αέρια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, O₂ και N₂, επιτρέπουν το ορατό φως του ήλιου να διέρχεται, απορροφώντας μόνο ένα μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας. ^{[5] [6]}



Εικόνα: 2: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Τα τελευταία χρόνια, καταγράφεται μια ανησυχητική αύξηση στη συγκέντρωση των αερίων του θερμοκηπίου και ειδικότερα του CO₂, γεγονός το οποίο έχει επιστήσει την προσοχή πολλών επιστημόνων. Καθώς η συγκέντρωση των θερμοκηπικών αερίων αυξάνεται, η Γη συγκρατεί περισσότερη θερμότητα και η μέση θερμοκρασία της αυξάνεται. Η αύξηση αυτή, με τη σειρά της μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ανθρώπινη υγεία, τους θαλάσσιους οργανισμούς, τα φυτά και τα συνθετικά υλικά. Επιπλέον, η συσσώρευση του ατμοσφαιρικού CO₂ και η

απορρόφησή του από τους ωκεανούς αναμένεται να μειώσει το pH των ωκεανών στους επόμενους αιώνες, αλλάζοντας τον κορεσμό σε αραγωνίτη, ασβεστίτη και άλλων μεταλλικών στοιχείων, απαραίτητα για την ασβεστοποίηση κελυφών διαφόρων οργανισμών. Επομένως, σε συνδυασμό, το αυξημένο CO₂ και οι προκύπτουσες αυξήσεις της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας θα έχουν ως αποτέλεσμα ένα καταρράκτη φυσικών και χημικών μεταβολών ακόμα και στα θαλάσσια συστήματα ^[7], με ζημιές ή απώλειες παράκτιων περιοχών χαμηλού υψομέτρου, ενώ είναι πιθανό οι βροχοπτώσεις και τα άλλα πρότυπα καιρού να αλλάξουν με την πάροδο του χρόνου. ^{[2] [6] [7]}

Δυστυχώς, είναι επίσης το γεγονός ότι οι αυξήσεις της θερμοκρασίας στην ατμόσφαιρα που προκαλούνται από τις αυξανόμενες συγκεντρώσεις CO₂ δεν αναμένεται να μειωθούν σημαντικά ακόμη και αν οι εκπομπές μέσω καύσης του άνθρακα παύσουν τελείως. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η σωστή πρόβλεψη των μελλοντικών συγκεντρώσεων CO₂ είναι σήμερα ένα από τα πιο σημαντικά καθήκοντα της ατμοσφαιρικής επιστήμης. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι το CO₂, ως συστατικό της ατμόσφαιράς μας, ρυθμίζει μεταξύ άλλων, την ισορροπία της ακτινοβολίας μεταξύ του συστήματος Γης-ατμόσφαιρας, απορροφώντας την υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την επιφάνεια της. Επομένως, δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο, η αύξηση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα να προκαλέσει στον πλανήτη ακούσιες κλιματικές διακυμάνσεις στο μέλλον. ^[8]

Οι μελλοντικές εκπομπές CO₂ θα οδηγήσουν συνεπώς σε δυσμενείς κλιματικές αλλαγές, τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα, οι οποίες θα είναι ουσιαστικά μη αναστρέψιμες. ^[9]

1.3 Διαχείριση ηλιακής ενέργειας και μετατροπή του CO₂ σε χημικές πρώτες ύλες και καύσιμα

Ένα βασικό βήμα προς μια βιώσιμη ανάπτυξη της ανθρώπινης κοινωνίας είναι η ενίσχυση των ανανεώσιμων πηγών στην παγκόσμια ενεργειακή μήτρα. Η ιδανική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας θα πρέπει να είναι σε μεγάλη αφθονία, χαμηλού κόστους, περιβαλλοντικά καθαρή και ευρέως κατανομημένη γεωγραφικά. Μεταξύ των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η ηλιακή χρήζει ιδιαίτερης προσοχής λόγω της εκτεταμένης και τεράστιας ποσότητας ενέργειας που παραδίδεται καθημερινά στη Γη. Ωστόσο, η άμεση μετατροπή της ακτινοβολούμενης ενέργειας συμβάλλει ελάχιστα στη σημερινή παγκόσμια ενεργειακή μήτρα. ^[10]

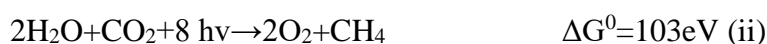
Η χρήση ηλιακής ενέργειας ως πηγής πρωτογενούς ενέργειας απαιτεί την ανάπτυξη υλικών και συσκευών ικανών να συλλέγουν το φως του ήλιου και να το μετατρέπουν σε καύσιμα ή ηλεκτρισμό με τρόπο που είναι εφικτός τόσο από περιβαλλοντική όσο και από οικονομική άποψη. ^[11]

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

από το H₂O το οποίο οξειδώνεται σε O₂. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για να ανάγουν το ατμοσφαιρικό CO₂ και να παράγουν υδατάνθρακες C₆H₁₂O₆, πρωτεΐνες ή λιπίδια κ.α. [12]

Το CO₂ είναι μια πλούσια πηγή πρώτης ύλης στη φύση. Κατά συνέπεια, έχει δοθεί μεγάλη προσοχή πρόσφατα σε συστήματα ικανά να ενεργοποιήσουν το CO₂ και να το μετατρέψουν σε άλλες χημικές ουσίες. [10][13] Μέχρι σήμερα, τα πιο διαδεδομένα συστήματα αναγωγής του CO₂ είναι η θερμοκαταλυτική υδρογόνωση, η ηλεκτροχημική αναγωγή και η φωτοκαταλυτική αναγωγή. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ θεωρείται πλέον η πιο υποσχόμενη και βιώσιμη μέθοδος.

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



Η πλειονότητα των τεχνητών φωτοσυνθετικών συστημάτων που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα, μελετά τη μία από τις δύο ημι-αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης, είτε την οξείδωση του H₂O είτε την αναγωγή του CO₂. Τα φωτοκαταλυτικά συστήματα αναγωγής του CO₂ εκμεταλλευόμενα την ηλιακή ενέργεια μιμούνται τις βασικές διεργασίες της φυσικής φωτοσύνθεσης και τη μετατρέπουν σε χημική. [14]

Η εξεύρεση καταλυτών για την φωτοχημική διεξαγωγή της προφανώς απλής αντίδρασης, είναι μια από τις μεγαλύτερες επιστημονικές προκλήσεις που πρέπει να ξεπεραστούν και έτσι η ηλιακή ενέργεια θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως η πρωτεύουσα πηγή ενέργειας για την παραγωγή καυσίμων. [15]

1.4 Αναγωγή του CO₂

Το CO₂ είναι ένα σταθερό μόριο, το οποίο δεν είναι θερμοδυναμικά εύκολο να μετατραπεί σε άλλες χημικές ουσίες, μιας και ο άνθρακας βρίσκεται στην πιο οξειδωμένη κατάσταση. Το άτομο του άνθρακα σχηματίζει δύο ομοιοπολικούς διπλούς δεσμούς με τα δύο άτομα του οξυγόνου, οι οποίοι έχουν μεγάλη ενέργεια δεσμού (804 kJ/mol [16]). Επομένως, απαιτείται μεγάλο ποσό ενέργειας για να διασπαστούν οι ισχυροί δεσμοί C=O, όπως επίσης και να προκύψει αναδιάταξη από μια γραμμική σε μια κεκαμμένη δομή. [17][18].

Εντούτοις, έχει βρεθεί ότι με τη μεταφορά πολλών ηλεκτρονίων σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη μεταφορά πρωτονίων, προκύπτει ένας πιο ευνοϊκός

τρόπος αναγωγής του CO₂ σε πιο σταθερά μόρια, όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μυρμηκικό οξύ, φορμαλδεΰδη, μεθανόλη ή μεθάνιο, σε σχετικά χαμηλότερα οξειδοαναγωγικά δυναμικά (εξισώσεις 1-7 στον πίνακα 1). Για να επιτευχθεί ακόμη πιο αποδοτική αναγωγή του CO₂, είναι απαραίτητοι καταλύτες είτε σε ηλεκτροχημικά είτε σε φωτοχημικά συστήματα. Η ανάπτυξη αποδοτικών καταλυτών αποτελεί επομένως μακροπρόθεσμο ερευνητικό στόχο στον τομέα αυτό.

CO₂ reduction

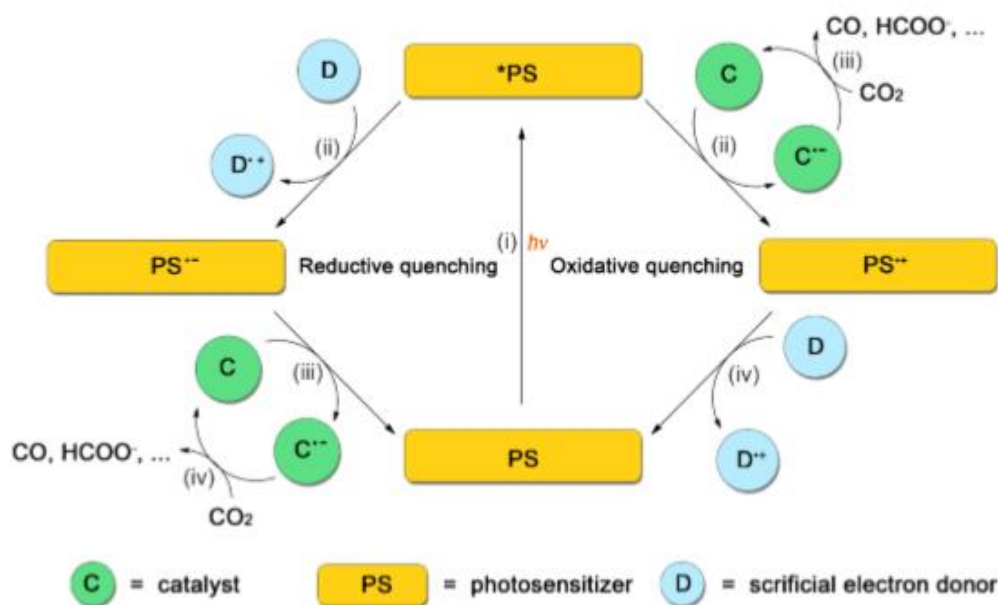
Reaction	$E^{0'}$	Eqn
$\text{CO}_2 + 1\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	-1.9	(1)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$	-0.61	(2)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53	(3)
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49	(4)
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48	(5)
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38	(6)
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24	(7)

Πίνακας 1: Εξισώσεις ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (όλα τα δυναμικά εναντίον NHE σε pH 7).^[18]

Φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂

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

Το πρώτο βήμα για ένα σύστημα φωτοκαταλυτικής αναγωγής CO₂ είναι η διέγερση του PS (στην διεγερμένη του κατάσταση (PS*)) υπό την ακτινοβολία φωτός (Εικόνα 3). Ο διεγερμένος PS μπορεί να αποσβέσει μέσω δύο τρόπων: την οξειδωτική απόσβεση και την αναγωγική απόσβεση. Στην οξειδωτική απόσβεση, η μεταφορά ηλεκτρονίων από το PS* στον καταλύτη (C) συμβαίνει για να δημιουργηθεί μία κατάσταση διαχωρισμένου φορτίου, ένα θετικό PS⁺ και ένα αρνητικό C⁻ είδος, λόγω της απομάκρυνσης και της μεταφοράς ηλεκτρονίου αντίστοιχα. Ο PS⁺ αντιδρά τότε με ένα SED για να αναγεννηθεί, να αποκτήσει δηλαδή ξανά το ηλεκτρόνιο που έχασε. Στην αναγωγική απόσβεση, η μεταφορά ηλεκτρονίων από SED σε PS* κυριαρχεί για να δημιουργήσει ένα αρνητικά φορτισμένο ισχυρό αναγωγικό είδος PS⁻ και ένα θετικό SED⁺. Ο αρνητικός πλέον PS⁻ δίνοντας ηλεκτρόνιο στον καταλύτη, θα τον αναγάγει περαιτέρω με σκοπό την παραγωγή του C⁻ είδους, ένα ενεργό ενδιάμεσο υπεύθυνο τόσο για τη δέσμευση όσο και για το μετασχηματισμό (αναγωγή) του CO₂.^[19,20]



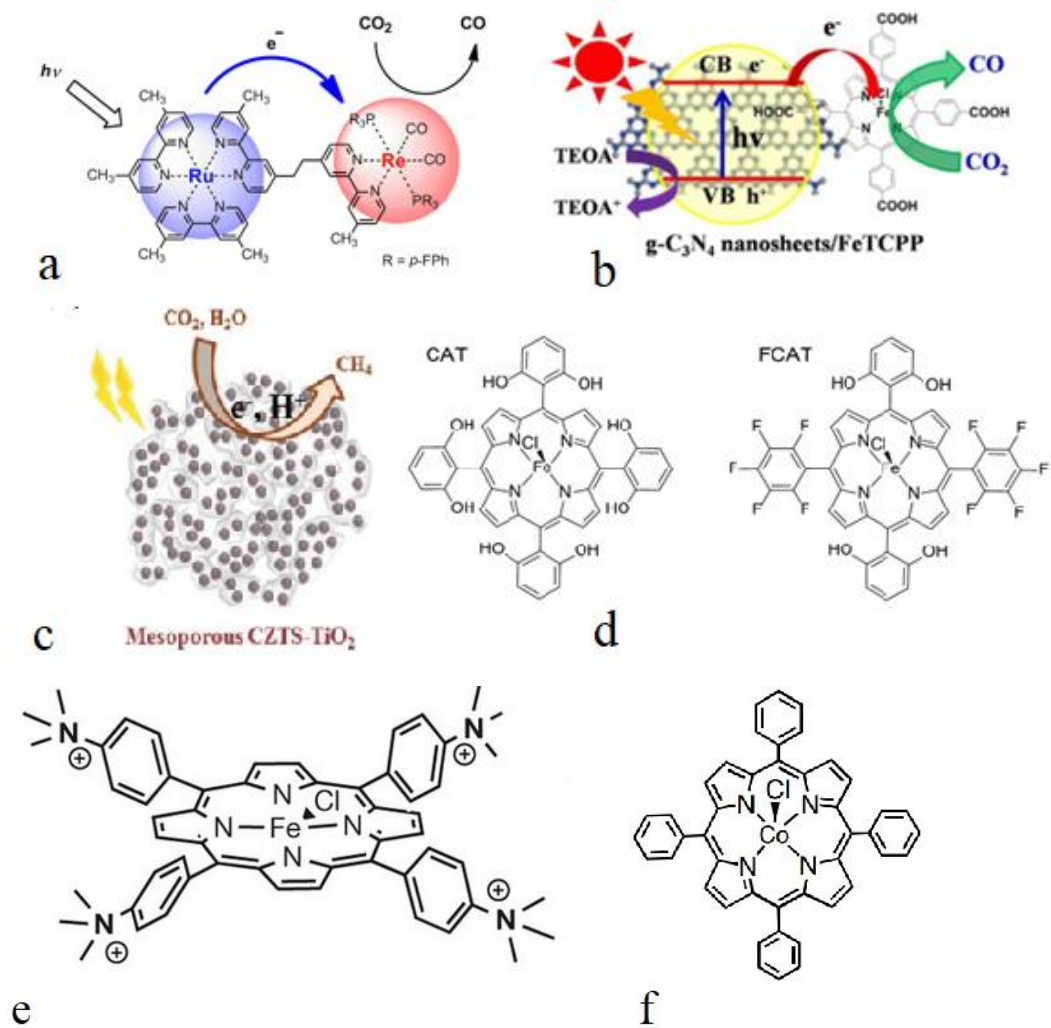
Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂.^[20]

Καταλύτες για την αναγωγή του CO₂

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την αναγωγή του CO₂, στις οποίες απαιτείται πάντοτε η χρήση καταλύτη προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός του ενδιάμεσου ανιόντος ριζών του CO₂ (εξίσωση 1, πίνακας 1) και να ελαχιστοποιηθεί το υπερβολικό δυναμικό για τη συνολική διαδικασία. Ωστόσο, προκειμένου να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα, έχει αναφερθεί επίσης η φωτοκατάλυση του CO₂ με τη χρήση θυσιαστικών δοτών ηλεκτρονίων όπως η τριμεθυλαμίνη και η τριαιθανολαμίνη.^[21]

Από τη μία πλευρά, η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ για την παραγωγή HCOOH, HCHO, CH₃OH και CH₄ μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους ημιαγωγούς όπως οι WO₃, TiO₂, ZnO, CdS, GaP και SiC σε κονιοποιημένη μορφή. Η εναπόθεση διαφόρων μεταβατικών μετάλλων όπως Ru, Rh, Pd, Pt και Cu πάνω στην επιφάνεια σκόνης TiO₂ φαίνεται επίσης να βελτιώνει τη φωτοκαταλυτική αναγωγή, όπως επίσης και η διασπορά φωτοκαταλυτών νανοσωματιδίων εντός ζεολίθων ή σε πλέγματα SiO₂.^[22,23]

Από την άλλη πλευρά, οι ενώσεις μεταβατικών μετάλλων βρίσκονται στην πρώτη γραμμή των ερευνών για χρήση ως καταλύτες, μιας και διαθέτουν πολλαπλές οξειδοαναγωγικές βαθμίδες. Για παράδειγμα, σύμπλοκα των Re (I), Ru (II), Ir (II), Cu (II), Mn (II), Fe (III), Co (II) έχουν μελετηθεί εκτεταμένα ως καταλύτες για την αναγωγή του CO₂ υπό φωτοχημικές συνθήκες.



Εικόνα 4: Χαρακτηριστικά παραδείγματα καταλυτών για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂. (a) Ru-Re υπερμοριακός καταλύτης, το σύμπλοκο του Re για την αναγωγή και το σύμπλοκο του Ru ως φωτοευαισθητοποιητής, ^[24] (b) Τροποποιημένη με καρβοξυλική ομάδα πορφυρίνη σιδήρου ως καταλύτης με g-C₃N₄ νανοφύλλα/FeTCPP ως φωτοευαισθητοποιητή. ^[25] (c) Cu₂ZnSnS₄/TiO₂ ετεροδομή ως καταλύτης ^[26], (d) και (e) παραδείγματα σιδηρο-πορφυρινών ως μοριακοί καταλύτες ^[27] (f) Πορφυρίνη κοβαλτίου ^[28]

Μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία καταλυτών για την αναγωγή του CO₂ αποτελούν οι πορφυρίνες του Co^{II/III} και του Fe^{III}, οι οποίες διαθέτουν μέταλλα που δεν είναι τόσο ακριβά, σπάνια ή και τοξικά, όπως είναι τα Ru, Re ή Ir. Αυτή η κατηγορία καταλυτών προσφέρει αυξημένη απόδοση στο φωτοκαταλυτικό σύστημα, καθώς και επιλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα αναγωγής του CO₂. Επίσης, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, για μια πιο επιτυχή αναγωγή του CO₂ απαιτείται ταυτόχρονη μεταφορά τόσο ηλεκτρονίων όσο και πρωτονίων. Ο σίδηρος (Fe) και το κοβάλτιο (Co) διαθέτουν υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες διευκολύνοντας κατά αυτόν τον τρόπο τη μεταφορά πολλών ηλεκτρονίων, ενώ τα δυναμικά οξειδοαναγωγής τους μπορούν να προσαρμοστούν κατάλληλα μέσω της τροποποίησης του πορφυρινικού δακτυλίου τόσο στις β όσο και στις meso θέσεις. ^[29]

Καταλύτες Σιδηροπορφυρινών

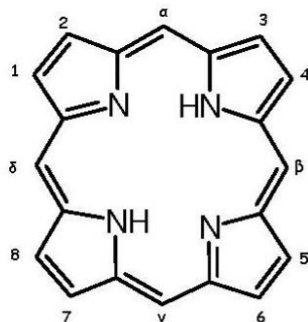
Οι πορφυρίνες του Fe^{III} έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον πολλών επιστημόνων τις τελευταίες δεκαετίες και έχουν μελετηθεί εκτενώς σε θέματα που αφορούν την αναγωγή του CO_2 κυρίως σε CO . Απαραίτητη προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί η μετατροπή του CO_2 είναι η αναγωγή του Fe^{III} σε Fe^0 προκειμένου να συναρμοστεί το CO_2 στο μεταλλικό κέντρο του Fe , σχηματίζοντας το ασταθές ενδιάμεσο $\{\text{Fe}-\text{CO}_2\}$. Επιπλέον, οι καταλυτικές μελέτες έδειξαν ότι η παρουσία ασθενών οξέων κατά Brønsted ή Lewis (τριφθοροαιθανόλη, φαινόλη, H_2O κ.α.) βελτιώνει την απόδοση του συστήματος, σταθεροποιώντας του σύμπλοκο $\{\text{Fe}-\text{CO}_2\}$. μέσω δεσμών υδρογόνου, και στη συνέχεια πρωτονιώνουν το CO_2 , ευνοώντας τη διάσπαση του δεσμού C-O [30,31]

Στο μακροκυκλικό δακτύλιο της πορφυρίνης του σιδήρου και ειδικότερα στα φαινυλιά της, μπορούν να εισαχθούν ομάδες όπως $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ και $-\text{F}$, οι οποίες αποτελούν δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Οι ομάδες αυτές προκαλούν αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο στο δακτύλιο, καθιστώντας ευκολότερη την αναγωγή του Fe^{I} σε Fe^0 . Επίσης, σαν υποκαταστάτες έχουν χρησιμοποιηθεί ομάδες όπως οι $-\text{OH}$, $-\text{NHR}$ και η $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$, οι οποίες μπορούν να σταθεροποιούν το CO_2 στο μεταλλικό κέντρο του Fe μέσω δεσμών υδρογόνου και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τα οξυγόνα του CO_2 . [32-34]

1.5 Πορφυρίνες

Οι πορφυρίνες είναι βιοχημικώς σημαντικές, ιατρικά χρήσιμες, και συνθετικά ενδιαφέρουσες ενώσεις, με έντονο κόκκινο (μοβ) χρώμα, στο οποίο οφείλουν και το όνομά τους. Λόγω του έντονου χρώματος και του γεγονότος ότι υπάρχουν σε κάθε είδους ζωντανά κύτταρα στον πλανήτη μας, τους έχει αποδοθεί το προσωνύμιο "Το Χρώμα της Ζωής". [35]

Πρόκειται για ετεροκυκλικές ενώσεις, που αποτελούνται από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους, οι οποίοι συνδέονται στα α άτομα άνθρακα, μέσω τεσσάρων μεθενικών γεφυρών ($=\text{CH}-$), δίνοντας ένα μακροκυκλικό μόριο. Η μητρική πορφυρίνη ονομάζεται πορφίνη (εικόνα 5) σύμφωνα με την κατά Fisher ονοματολογία, και οι υποκατεστημένες πορφίνες ονομάζονται πορφυρίνες, ονομασία που υιοθετήθηκε αργότερα από τον Corwin. [36-38]

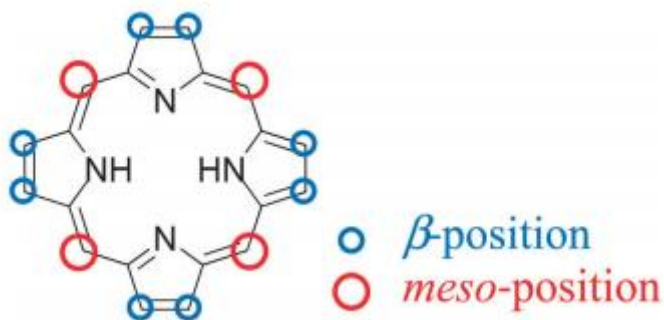


Εικόνα 5: Μη μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος.

Χαρακτηρίζονται από δύο είδη πρωτονίων, τα exo-υδρογόνα 1-8 και τα μεθινικά υδρογόνα α, β, γ, δ. Οι διάφορες πορφυρίνες που υπάρχουν, θεωρούνται παράγωγα της πορφίνης με αντικατάσταση των exo-υδρογόνων ή των μεθινικών. Οι πρώτες είναι γνωστές ως β-υποκατεστημένες πορφυρίνες ενώ οι δεύτερες ως α- ή meso-υποκατεστημένες πορφυρίνες.

Οι πορφυρίνες είναι αρωματικές ενώσεις που υπακούουν στον κανόνα του Hückel ($4n + 2$). Συνολικά διαθέτουν 18 π ηλεκτρόνια τα οποία είναι απεντοπισμένα σε όλη την περιφέρεια του μακροκυκλικού συστήματος. Επομένως, οι πορφυρίνες αποτελούν μόρια με υψηλή συζυγία, γεγονός στο οποίο οφείλεται το έντονο πορφυρό χρώμα που διαθέτουν.

Γενικά, οι πορφυρίνες συμμετέχουν σε ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις και αντιδράσεις ριζών, λόγω της αρωματικής φύσης του δακτυλίου. Οι θέσεις meso έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων, επομένως είναι πιο ενεργές.



Εικόνα 6: Τυπική δομή μιας πορφυρίνης που δείχνει τις τέσσερις meso-και τις οκτώ beta-θέσεις ^[39]

1.6 Γενικά χαρακτηριστικά πορφυρινών

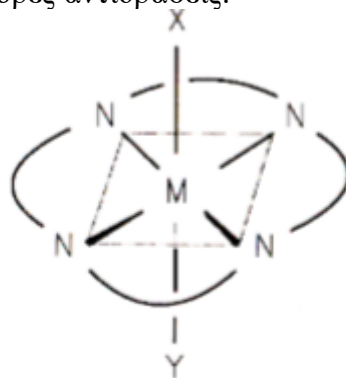
Τα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά που κάνουν τα τετραπυρρολικά αυτά μόρια τόσο μοναδικά και απαραίτητα για τους οργανισμούς είναι:

1. Η σταθερότητα του δακτυλίου σαν ένα σύστημα με δομή κεκλιμένη ή σχεδόν κεκλιμένη επιπεδότητα ^[40]. Τόσο τα άτομα των ανθράκων όσο και των αζώτων που «συμμετέχουν» στον σκελετό της πορφυρίνης έχουν sp^2 υβριδισμό με

αποτέλεσμα όλα τα μήκη δεσμών να κυμαίνονται από 134–145 pm και οι γωνίες από 107–126° (υπάρχει δηλαδή γωνία αναδίπλωσης μικρότερη από 10°). Σαν τετραδραστικοί χηλικοί υποκαταστάτες, οι τετραπυρρολικοί δακτύλιοι, μπορούν να συναρμόζονται, σταθεροποιώντας «ασταθή» μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικά ιόντα με μη σύνηθες οξειδωτικές καταστάσεις.

2. Οι πορφυρίνες όπως και τα περισσότερα ανάλογα τετραπυρρολικά συστήματα περιέχουν ένα εκτεταμένο π συζυγιακό σύστημα. Επιπλέον το γεγονός ότι υπακούουν στον κανόνα του Hückel ($18=4n+2$), προσδίδει στους δακτυλίους αυτούς μια ιδιαίτερη σταθερότητα. Ακόμη λόγω της «ετεροατομικότητας» των δακτυλίων υπάρχει μια επιπλέον συνεισφορά στη θερμική τους σταθερότητα. Είναι μόρια ικανά να «παίρνουν» και να «δίνουν» ηλεκτρόνια και έτσι οι διεργασίες της πρώτης οξείδωσης και της πρώτης αναγωγής γίνονται με μεγάλη ευκολία. Τα σχηματιζόμενα ανιόντα ή κατιόντα αντίστοιχα, είναι αρκετά σταθερά.^[41]

3. Οι πορφυρίνες είναι τετραδραστικοί υποκαταστάτες που προτιμούν μια σχεδόν επίπεδη διαμόρφωση, όταν συναρμόζονται με μεταλλικά ιόντα. Αυτή τους η ιδιότητα, υπό την προϋπόθεση ότι ο αριθμός συναρμογής είναι 6 σε κατά προσέγγιση οκταεδρική διαμόρφωση, αφήνει τις δύο κενές θέσεις συναρμογής X, Y σε αξονικές θέσεις. Αυτή η διαμόρφωση είναι επιθυμητή για στοιχειομετρικές ή καταλυτικές αντιδράσεις, όπως συμβαίνει σε διάφορα υποστρώματα. Ο λόγος είναι ότι με την παραπάνω διαμόρφωση «εκμεταλλεύονται» το trans-φαινόμενο των υποκαταστατών στις διάφορες αντιδράσεις.



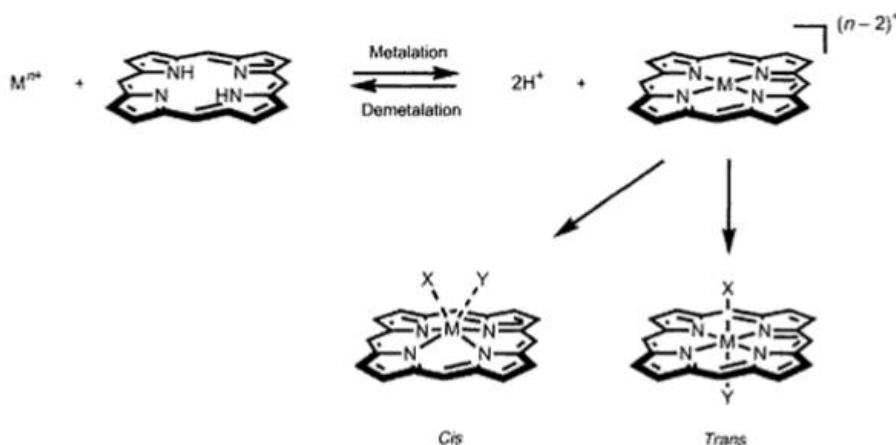
Εικόνα 7: Αξονικές θέσεις X,Y σε εξασυναρμοσμένο σύμπλοκο

4. Τα μακροκυκλικά ligand είναι συνήθως αρκετά επιλεκτικά σε σχέση με το μέγεθος του συναρμοζόμενου ιόντος. Αυτό ισχύει και για τους πορφυρινικούς δακτυλίους ενώ τους προσδίδει και μια ιδιαίτερη σταθερότητα, λόγω της συζυγίας των διπλών δεσμών. Δομικές μελέτες και υπολογιστικά μοντέλα έδειξαν ότι σφαιρικά ιόντα με ακτίνα από 60–70pm βρίσκονται ακριβώς στην κεντρική κοιλότητα των τετραπυρρολικών δακτυλίων. Όταν το μέγεθος του ιόντος είναι μεγαλύτερο από 70pm, όπως τα ιόντα των λανθανιδών (85–106pm), βρίσκεται έξω από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου.^[42,43]

1.7 Μεταλλοπορφυρίνες

Οι πορφυρίνες όπως και όλα τα τετραπυρρολικά συστήματα είναι ακόρεστα τετραδραστικά μακροκυκλικά ligands τα οποία στην αποπρωτονιομένη μορφή τους μπορούν να δράσουν σαν υποκαταστάτες σε μεταλλικά ιόντα. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται μετάλλωση και γίνεται εύκολα με την αποχώρηση των δύο όξινων πρωτονίων που είναι συνδεδεμένα στα δύο από τα τέσσερα άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου (εικόνα 8).

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



Εικόνα 8: Αντίδραση μετάλλωσης της πορφυρίνης.

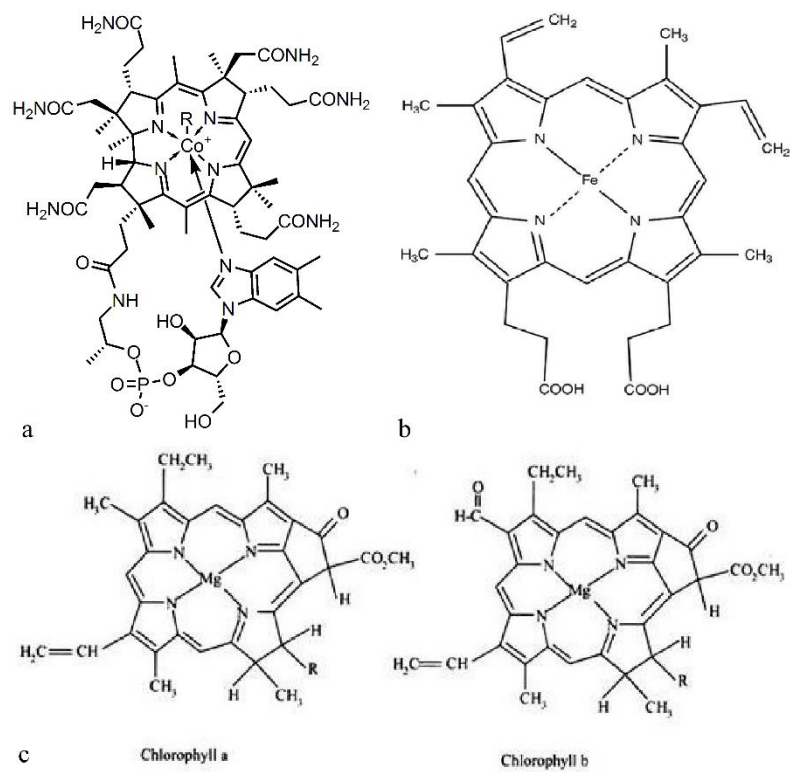
Οι περισσότερες μεταλλοπορφυρίνες έχουν το μεταλλικό ιόν με αριθμό συναρμογής 4. Μερικές έχουν δομή τετραγωνικής διπυραμίδας με αριθμό συναρμογής 5 ή παραμορφωμένου οκταέδρου με αριθμό συναρμογής 6. Τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται με την προσθήκη ενός ή δυο αξονικών υποκαταστατών στο μεταλλικό ιόν. [44]

1.8 Πορφυρίνες στη φύση

Οι πορφυρίνες είναι μια ομάδα ενώσεων που βρίσκονται σε πολλές βιολογικές και χημικές διεργασίες στη φύση. Σε φυσικές μεταλλικές πορφυρίνες, και τα οκτώ άτομα άνθρακα πυρρόλης υποκαθίστανται. Η κύρια λειτουργία των πορφυρινών στη φύση είναι ο συντονισμός τους με τα μέταλλα, τα οποία ενεργούν ως ενεργά κέντρα για πολλές βιοχημικές διεργασίες.

Οι φυσικές πορφυρίνες, όπως η χλωροφύλλη και η αίμη, είναι θεμελιώδεις για την ανάπτυξη ζωτικών λειτουργιών των οργανισμών. Ειδικότερα, η χλωροφύλλη, μία πορφυρίνη μαγνησίου Mg^{2+} (εικόνα 9c), επιτρέπει τη φωτοσύνθεση στα φυτά,

απορροφώντας φως, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε χημική ενέργεια που είναι απαραίτητη για το φυτό. Αντίστοιχα, η αίμη (εικόνα 9b) είναι ένα σύμπλοκο του Fe(II) με την πρωτοπορφυρίνη IX που αποτελεί μια προσθετική ομάδα, χάρη στην οποία η αιμοσφαιρίνη και η μυοσφαιρίνη έχουν την ικανότητα μεταφοράς και αποθήκευσης οξυγόνου στους ζωντανούς ενεργώντας ως φορέας οξυγόνου. Επίσης, ένα ακόμα παράδειγμα είναι η βιταμίνη B₁₂ και τα παράγωγά της, που είναι σύμπλοκα του Co³⁺ με οργανικό μόριο, που έχει και αυτό πορφυρινικό δακτύλιο (εικόνα 9a). [38,44]



Εικόνα 9: Χημικές δομές πορφυρινικών παραγώγων: (a) Βιταμίνη B₁₂, (b) αιμοσφαιρίνη, (c) χλωροφύλλη τύπου a και b

Ενότητα 2: Σκοπός

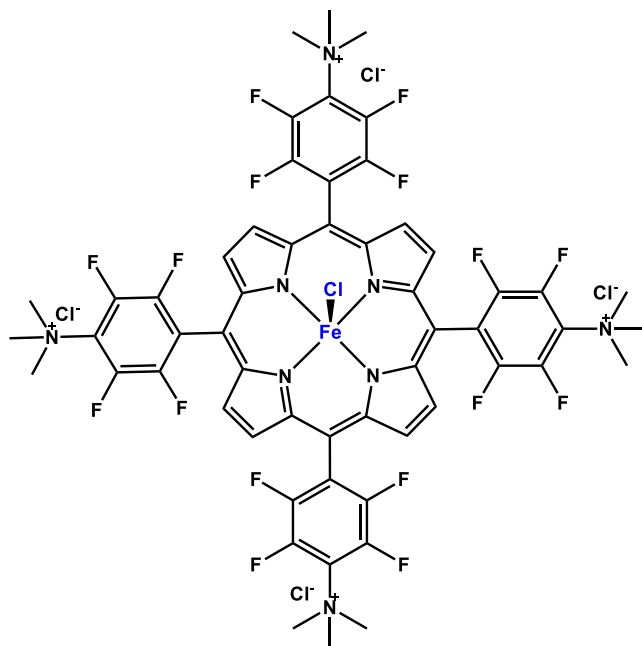
Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται μια ολοένα και αυξανόμενη ζήτηση των ανθρώπων για ενέργεια, καθώς οποιαδήποτε μορφή παραγωγικής δραστηριότητας εξαρτάται από την παραγωγή και την κατανάλωση ενέργειας. Προκειμένου να καλυφθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις του σύγχρονου κόσμου, πραγματοποιείται μια εκτεταμένη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

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

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση μιας κατάλληλα τροποποιημένης πορφυρίνης του Fe^{III} και η μελέτη της καταλυτικής της ικανότητας να ανάγει το CO₂ σε φωτοκαταλυτικά συστήματα αναγωγής του CO₂.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας συντέθηκε επιτυχώς μια πορφυρίνη του Fe^{III}, η οποία φέρει στις *όρθο* και *μέτα* θέσεις των τεσσάρων φαινυλίων της ομάδες -F ενώ στην *πάρα* θέση μία ομάδα -⁺N(Me)₃ (Fe_Cl_p_NMe₃_4FPP) (Εικόνα 10). Τα ενδιάμεσα προϊόντα καθώς και η τελική πορφυρίνη χαρακτηρίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) ¹H και ¹⁹F και φασματομετρίας μάζας MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight). Κατόπιν, μελετήθηκε η καταλυτική της δράση της Fe_Cl_p_NMe₃_4FPP σε φωτοκαταλυτικά συστήματα αναγωγής του CO₂. Στα συστήματα αυτά, ως φωτο-ευαισθητοποιητής επιλέχθηκε ένα πολύ-πυριδινικό

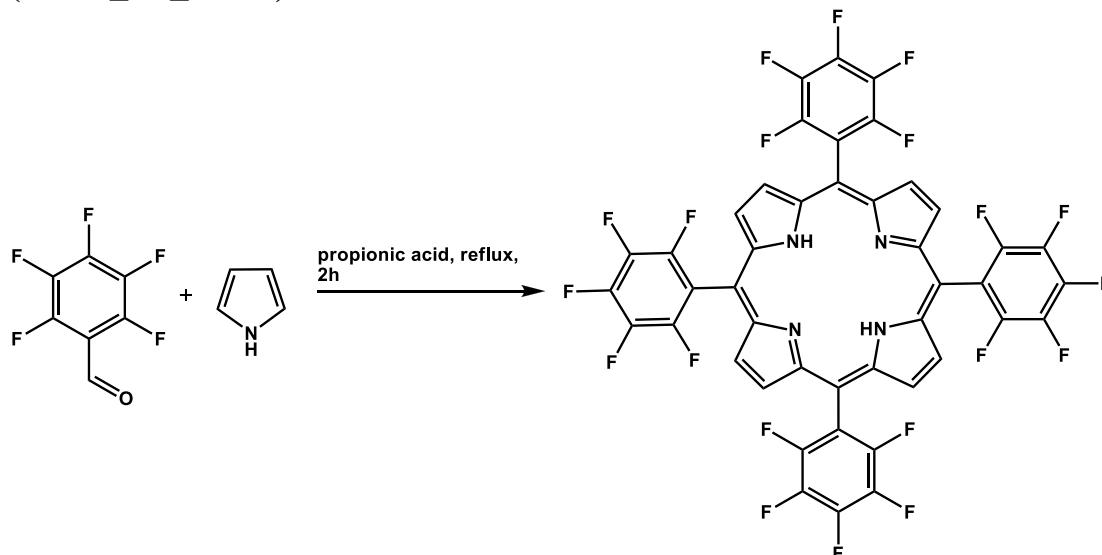
σύμπλοκο του ιριδίου ($\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}$) ενώ ως θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων η τριαμιθλαμίνη (TEA). Τα προϊόντα της κατάλυσης μελετήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με αέρια χρωματογραφία (GC). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η πορφυρίνη του Fe^{III} είναι σε θέση να ανάγει το CO_2 σε CO και CH_4 με ικανοποιητικό αριθμό φωτοκαταλυτικών κύκλων. Περαιτέρω μελέτες αναμένονται, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της καταλυτικής διαδικασίας.



Εικόνα 10: Η προτεινόμενη δομή της $\text{Fe_Cl_p_NMe}_3_4\text{FPP}$.

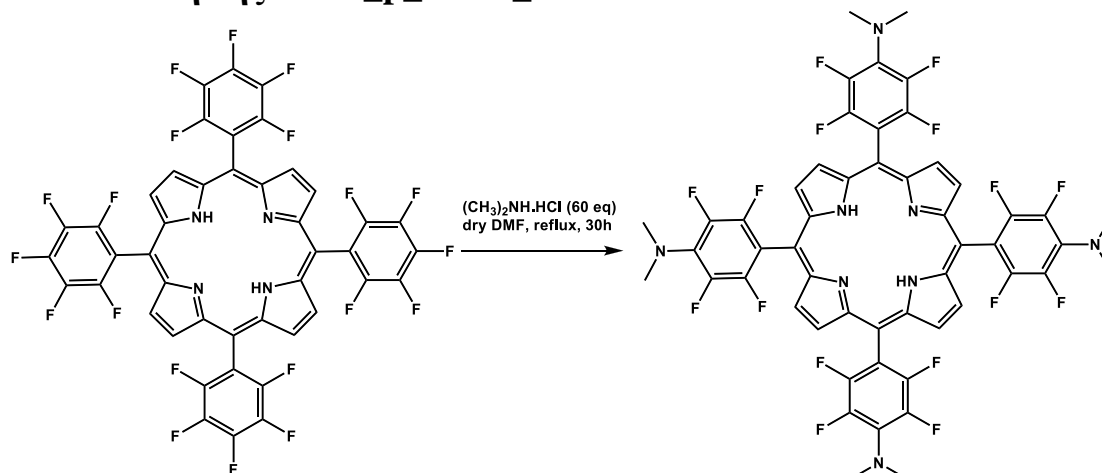
Ενότητα 3: Πειραματικό μέρος

3.1 Σύνθεση της 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (Tetra_5F_PPH₂)



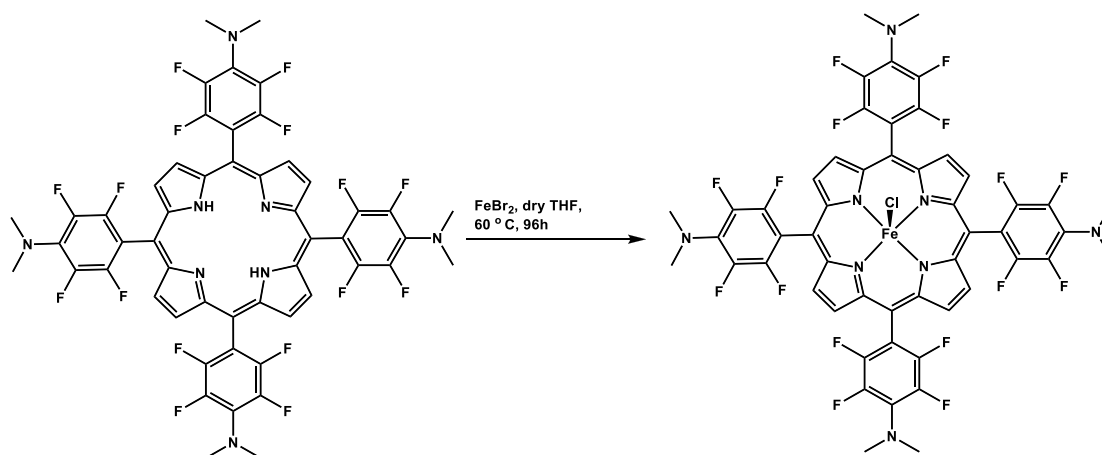
Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL μεταφέρονται 4 eq της 5F-βενζαλδεΐδης (1.6 mL, 12.9 mmol,) και 63 mL προπιονικού οξέος. Στη συνέχεια, η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης υπό ανάδευση θερμαίνεται στους 100°C. Κατόπιν, απουσία φωτός προστίθενται στάγδην 4 eq πυρρολίου (0.99 mL, 13 mmol) και η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση και υπό συνθήκες αναρροής (~140°C) για δύο ώρες. Μετά το πέρας των δύο ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του προπιονικού οξέος και λαμβάνεται στερεό καφέ χρώματος. Εν συνεχεία, γίνεται προσθήκη ποσότητας μεθανόλης (60 mL) και παρατηρείται καταβύθιση ιζήματος. Για περαιτέρω καταβύθιση, η σφαιρική τοποθετείται στους 0°C για 12 ώρες. Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις του στερεού με μεθανόλη. Λαμβάνεται στερεό ιώδους χρώματος, το οποίο καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης (SiO₂) και το επιθυμητό προϊόν εκλούεται με διαλύτη CH₂Cl₂/ Hexane (3:7 v/v) ως μίγμα προϊόντων. Πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και λαμβάνεται στερεό ιώδους χρώματος. Στη συνέχεια, η επιθυμητή πορφυρίνη καταβυθίζεται με CH₂Cl₂/EtOH (1:4 v/v) και πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις του στερεού με MeOH. Η Tetra_5F_PPH₂ λαμβάνεται ως στερεό ιώδους χρώματος (308 mg, 0.32 mmol, 9.7%).

3.2 Σύνθεση της Tetra_p_NMe₂_4FPPH₂



Για τη συγκεκριμένη σύνθεση εξασφαλίστηκαν αναερόβιες συνθήκες, ενώ υπό ροή αζώτου N₂ προστέθηκαν σε μία δίκλιμη σφαιρική φιάλη (100mL) οι ενώσεις 5FPPH₂ (200 mg, 0.205 mmol, 1 eq) και dry DMF (65 mL). Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη (CH₃)₂NH.HCL (600mg, 7.35 mmol, 60 eq) με παράλληλη εφαρμογή ψυκτήρα, ο οποίος παματίζεται.. Η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση και υπό συνθήκες αναρροής (~145°C) για 30 ώρες. Μετά το πέρας των 30 ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και λαμβάνεται στερεό καφέ χρώματος. Για την απομάκρυνση της ποσότητας (CH₃)₂NH.HCl που δεν αντέδρασε γίνεται καταβύθιση αυτής με CH₂Cl₂/ διαιθυλαιθέρα. Ακολουθεί διήθηση, συλλογή του διηθήματος και απόσταξη αυτού μέχρι ξηρού. Τέλος, πραγματοποιείται καθαρισμός της Tetra-p-NMe₂-4FPPH₂ με χρωματογραφία στήλης (SiO₂) και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂/ Hexane (3:7 v/v). Η Tetra Tetra_5F_PP₂ συλλέγεται ως στερεό ιώδους χρώματος (70 mg, 0.065 mmol, 32%).

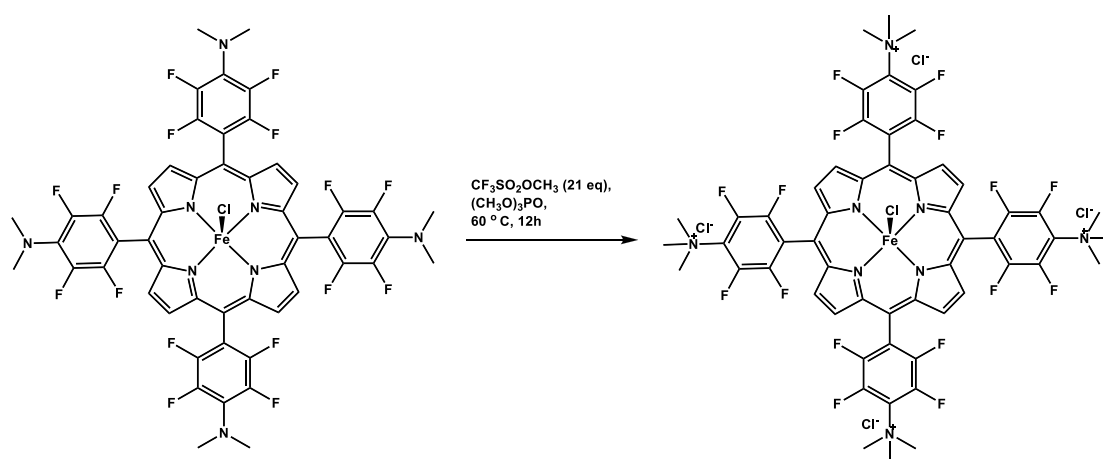
3.3 Σύνθεση του Fe_Cl_p_NMe₂_4FPP



Σε φιάλη schlenk των 200 mL μεταφέρονται υπό αναερόβιες συνθήκες και ατμόσφαιρα Ar , 10 eq FeBr₂ (410 mg, 1.9 mmol) , 1 eq της Tetra_p_NMe₂_4FPPH₂ (200 mg, 0.19 mmol) και 30 mL άνυδρου και απαερωμένου THF. Το μίγμα της

αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 60 °C για περίπου 96 ώρες. Μετά το πέρας των 96 ωρών, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και λαμβάνεται στερεό καφέ χρώματος. Στη συνέχεια, το στερεό διαλύεται σε 50 mL CH₂Cl₂ και πραγματοποιούνται εκχυλίσεις αρχικά με υδατικό διάλυμα 3N HCl (3 x 80 mL) και έπειτα με απιονισμένο H₂O (2 x 50 mL). Η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται μέχρι ξηρού. Η τελική ένωση λαμβάνεται ως στερεό καφέ χρώματος (206 mg, 0.18 mmol, 93 %).

3.4 Σύνθεση του Fe_Cl_p_NMe₃_4FPP



Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL, υπό αναερόβιες συνθήκες και ατμόσφαιρα Ar, γίνεται προσθήκη 1 eq FeCl₂-p-NMe₂-4FPP (150 mg, 0.13 mmol), 21 eq CF₃SO₂OCH₃ (305 μL, 2.52 mmol) και 12 mL (CH₃O)₃PO. Η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες στους 60°C. Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται εξουδετέρωση της περίσσειας του CF₃SO₂OCH₃ με 4 mL MeOH. Έπειτα, γίνεται καταβύθιση της Fe_Cl_p_NMe₃_4FPP με 50 mL διαιθυλαιθέρα. Ακολουθεί διήθηση του στερεού και εκπλύσεις αυτού με εξάνιο. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων της -⁺NMe₃ με ιόντα Cl⁻ με τη χρήση ιοντοανταλλακτικής ρητίνης (DOWEX). Η επιθυμητή πορφυρίνη Fe_Cl_p_NMe₃_4FPP λαμβάνεται ως στερεό καφέ χρώματος (159mg, 0.12 mmol, 92 %).

3.5 Προετοιμασία δειγμάτων για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂.

Με σκοπό την καλύτερη ακρίβεια κατά τη ζύγιση των ενώσεων, παρασκευάστηκαν διαλύματα Stock με διαλύτη το ακετονιτρίλιο (ACN), από τα οποία ήταν πιο εύκολη η λήψη των απαραίτητων ποσοτήτων. Ως καταλύτης (**Cat**) χρησιμοποιείται η τελική ένωση Fe_Cl_p_NMe₃_4FPP, ως φωτοευαίσθητοποιητής (**PS**) το σύμπλοκο Ir(ppy)₂bpy και ως θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων η τριαιθυλαμίνη N(CH₂CH₃)₃ (**TEA**).

Ζυγίσεις στον αναλυτικό ζυγό:

- Καταλύτης **Cat**: 6.28 mg
- Φωτοευαίσθητοποιητής **PS**: 7.45 mg

Stock διαλύματα σε διαλύτη ACN:

- **Cat**: Τελικός όγκος 25 ml, συγκέντρωση: 0.130 mM
- **PS**: Τελικός όγκος 5 ml, συγκέντρωση: 1.86 mM

Προετοιμασία τελικών διαλυμάτων:

Ένωση	Συγκέντρωση	Όγκος (ml)
Fe_Cl_p_NMe ₃ _4FPP	2μM	0.0769
Ir(ppy) ₂ bpy	0.2 mM	0.537
N(CH ₂ CH ₃) ₃	50 mM	0.0345

Ορισμένα πειράματα ελέγχουν έλαβαν χώρα κάτω από τις ίδιες συνθήκες ελλείψει ενός από τα συστατικά του διαλύματος, με σκοπό την απόδειξη της αναγκαιότητας χρήσης των συστατικών αυτών. Συνολικά προετοιμάστηκαν 3 Vials των 5ml, τα οποία φέρουν πλαστικό πώμα με septum.:

	Cat	PS	TEA	ACN
Vial 1	0.0769 ml	0.537 ml	0.0345 ml	4.3516 ml
Vial 2	0.0769 ml	-	0.0345 ml	4.8886 ml
Vial 3	-	0.537 ml	0.0345 ml	4.4285 ml

Αφού προστέθηκαν οι εκάστοτε ποσότητες στα vials, έγινε προσθήκη αέριου CO₂ για περίπου 5 λεπτά. Τα πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής CO πραγματοποιήθηκαν σε έναν απαγωγό απομονωμένο από το ηλιακό φως, ακτινοβολώντας κάθε φορά τα εκάστοτε διαλύματα με μία σειρά από λαμπτήρες led οι οποίοι εκπέμπουν στο ορατό φως (400- 700nm). Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από μία ταινία λαμπτήρων led τοποθετημένων μέσα σε μία κυκλική μεταλλική κατασκευή δίνοντας έτσι θέση στην ταυτόχρονη φωτοβόληση των vials, τα οποία βρίσκονται σε ανάδευση καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Τέλος, δείγμα αέρα (100 μL) από το σωλήνα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας λαμβάνεται με μικροσύριγγα και εισάγεται στο σύστημα του αέριου χρωματογράφου για την ανίχνευση CO.

Ενότητα 4: Ανάλυση-Συζήτηση αποτελεσμάτων

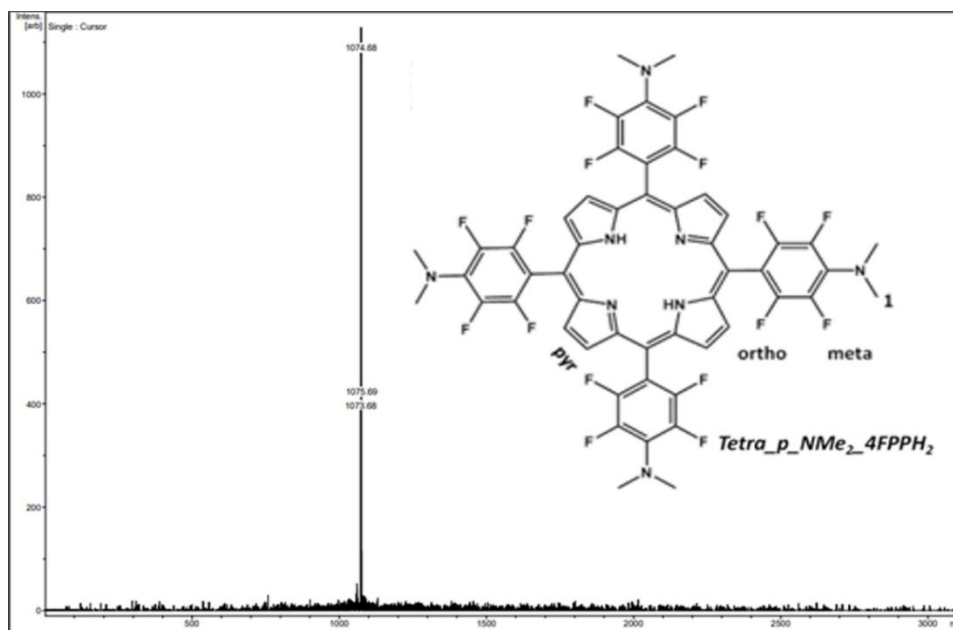
4.1 Ιοντισμός Εκρόφησης Υποβοηθούμενος Από Μήτρα (MALDI)

Η τεχνική MALDI (matrix assisted laser ionization) είναι μια τεχνική ιοντισμού, που παρέχει δυνατότητα συλλογής πληροφοριών ως προς το μοριακό βάρος οργανικών και ανόργανων ενώσεων των οποίων οι μοριακές μάζες κυμαίνονται από μερικές εκατοντάδες έως αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες Dalton (Da) μέσω ιοντισμού και ατομοποίησης αποφεύγοντας την αποικοδόμηση τους. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή διακρίνεται για τη μεγάλη ταχύτητα και ακρίβεια. Συνήθως, η τεχνική MALDI χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με φασματοόμετρο μάζας χρόνου πτήσεως (TOF).

Στη τεχνική MALDI, μια χαμηλή συγκέντρωση του αναλύτη, διασπαρμένου ομοιόμορφα σε μια στερεά ή υγρή μήτρα, τοποθετείται στο άκρο ενός ανοξείδωτου σύρματος ή πάνω σε μεταλλική πλάκα. Στη συνέχεια, η πλάκα τοποθετείται σε θάλαμο κενού και εστιάζεται πάνω στο δείγμα μια δέσμη λέιζερ. Η μήτρα του δείγματος στη MALDI πρέπει να απορροφά έντονα την ακτινοβολία λέιζερ.

Η μήτρα εξατμίζεται στην αέρια φάση, μεταφέροντας μαζί της και τον αναλύτη. Ο μεγάλος λόγος μήτρας/δείγματος αποτρέπει την αλληλεπίδραση των μορίων του αναλύτη και παρέχει πρωτονιωμένα ή ιοντισμένα μόρια, τα οποία μεταφέρουν φορτία στον αναλύτη. Λίγο μετά την εξάπλωση των ιόντων μέσα στην πηγή, εφαρμόζεται ένας παλμός δυναμικού στην πίσω πλάκα, ο οποίος ωθεί τα ιόντα προς το φασματοόμετρο. Αυτά ταξιδεύουν μέσω ενός σωλήνα και ανάλογα με την μάζα τους, φτάνουν στον ανιχνευτή σε διαφορετικούς χρόνους. Ο χρόνος πτήσης είναι η μέτρηση της μάζας του δείγματος, με τα ελαφρότερα σωματίδια να φθάνουν στον ανιχνευτή νωρίτερα σε σχέση με τα βαρύτερα.^[45,46]

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η τεχνική MALDI χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των συντιθέμενων ενώσεων. Ενδεικτικά, παρακάτω παρατίθεται το φάσμα μάζας της ένωσης Tetra_p_NMe₂_4FPPH₂ (Εικόνα 11) όπου παρατηρείται η κορυφή που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν του επιθυμητού προϊόντος (m/z για C₅₂H₃₄F₁₆N₈: υπολογισμένο 1074.27, βρέθηκε 1074.68).



Εικόνα 11: Φάσμα μάζας της ένωσης *Tetra_p_NMe₂_4FPPH₂*

4.2 Φασματοσκοπία NMR

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

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

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

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

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

Στη συνέχεια αφού δειγματοληφθεί και ψηφιοποιηθεί, υπόκειται σε μετασχηματισμό κατά Fourier. Με τη μαθηματική αυτή επεξεργασία λαμβάνεται στο πεδίο συχνοτήτων το φασματικό περιεχόμενο του συστήματος που εξετάζεται. Τέλος, γίνεται βελτίωση του ληφθέντος φάσματος (διόρθωση φάσης, διόρθωση της βασικής γραμμής του φάσματος κλπ). Η ολοκλήρωση των κορυφών δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των πρωτονίων της εξεταζόμενης ένωσης σε φάσματα πρωτονίων.

Η παρασκευή των δειγμάτων γίνεται με διάλυση τους σε δευτεριωμένο διαλύτη. Τα διαλυμένα δείγματα μεταφέρονται σε σωληνίσκο κατάλληλης διαμέτρου (πχ. 5 mm ή 10 mm) και τελικά στον αισθητήρα, όπου συνήθως περιστρέφονται με χρήση ξηρού αέρα.

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

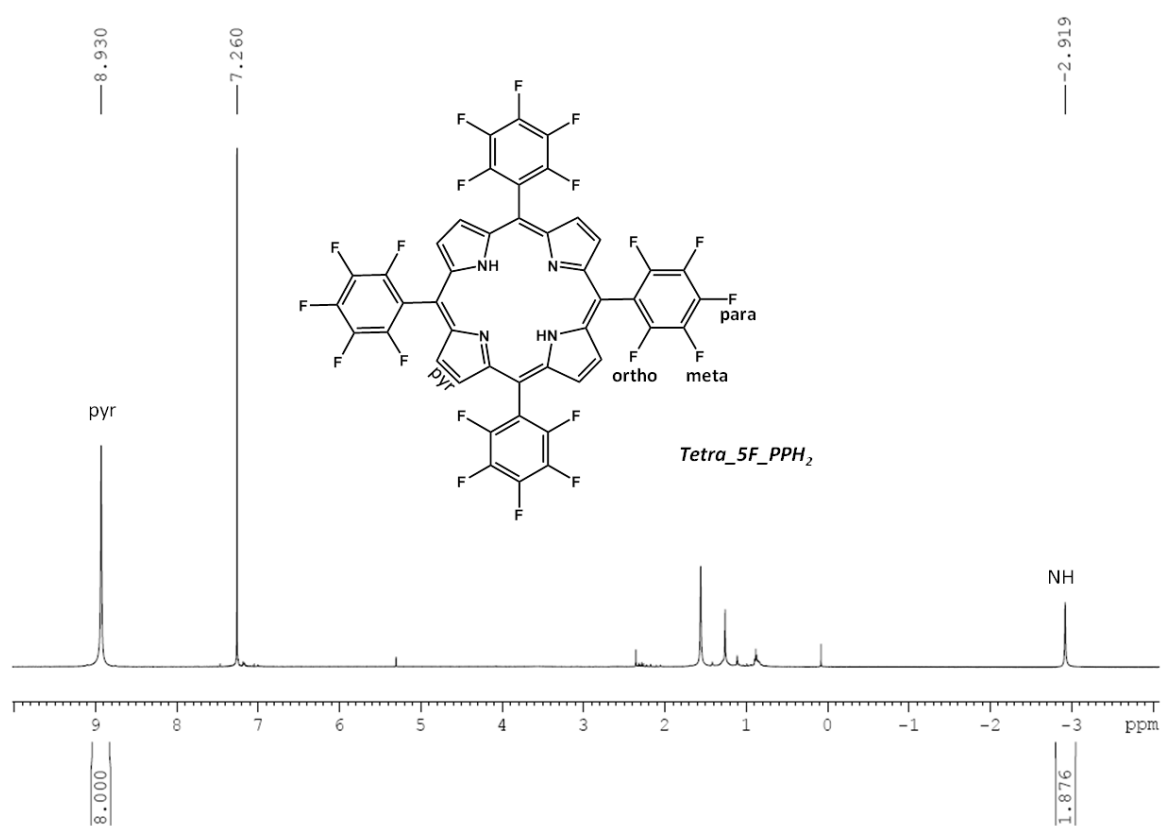
Το μεγάλο εύρος των κορυφών αποδίδεται στην παραμαγνητική φύση του σιδήρου (εκτός του Fe^{II} , $S=1/2$). Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια του Fe^{III} αλληλεπιδρούν με τους πυρήνες των πρωτονίων και ο τρόπος της αλληλεπίδρασης που αναπτύσσεται (μέσω δεσμών ή και μέσω χώρου) επηρεάζει τη χημική μετατόπιση των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

Το σήμα των πυρρολικών πρωτονίων του σιδήρου είναι χαρακτηριστικό και εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του σιδήρου, καθώς και από το συνολικό spin του. Οι πορφυρίνες του Fe^{III} μπορεί να είναι χαμηλού, ενδιάμεσου ή υψηλού spin ανάλογα με τον τρόπο που κατανέμονται τα ηλεκτρόνια στα d τροχιακά του. Στην περίπτωση σιδηροπορφυρινών χαμηλού spin, ο σίδηρος Fe^{III} διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο με συνολικό spin $S=1/2$ και η συχνότητα συντονισμού των πυρρολικών πρωτονίων του πορφυρινικού δακτυλίου παρατηρείται περίπου στα -20 ppm. Αντιθέτως, οι σιδηροπορφυρίνες υψηλού spin εμφανίζουν συνολικό spin $S=5/2$ καθώς ο σίδηρος Fe^{III} διαθέτει πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια και η συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων των πυρρολίων βρίσκεται περίπου στα 80 ppm.^[47,48]

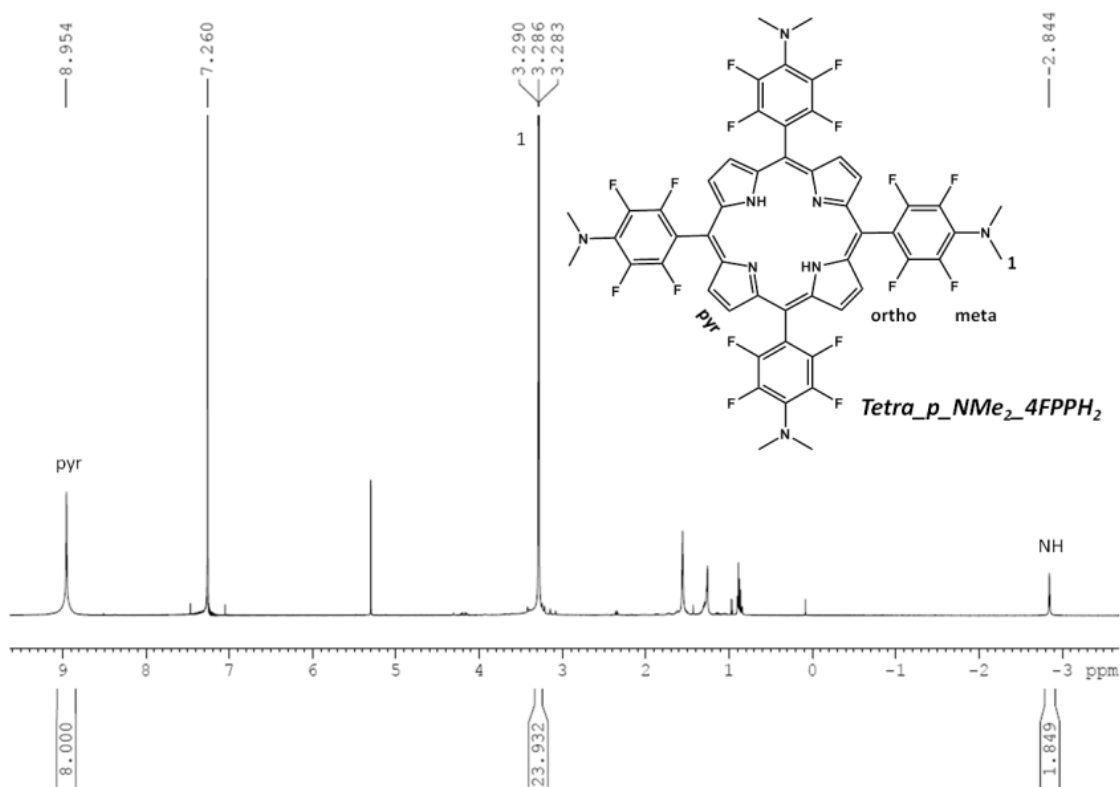
Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία ^1H και ^{19}F NMR για την ταυτοποίηση των συντιθέμενων ενώσεων. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένα από τα φάσματα ^1H και ^{19}F NMR των ενώσεων που παρασκευάστηκαν.

Διαμαγνητικά φάσματα ^1H και ^{19}F NMR

Το φάσμα ^1H NMR της ένωσης Tetra_5F_PPH₂ όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 12 εμφανίζει μια ευρεία κορυφή στα 8.93 ppm, η οποία αποδίδεται στη συχνότητα συντονισμού των πυρρολικών πρωτονίων του πορφυρινικού δακτυλίου και μια χαρακτηριστική κορυφή στα -2.92 ppm, η οποία αντιστοιχεί στη συχνότητα συντονισμού των εσωτερικών πρωτονίων του δακτυλίου. Στο φάσμα ^1H NMR της Tetra_p_NMe₂_4FPPH₂ (Εικόνα 13) εμφανίζονται οι ίδιες κορυφές στα ίδια περίπου ppm, ωστόσο παρατηρείται μια επιπλέον κορυφή στα 3.27 ppm, η οποία αποδίδεται στη συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων των μεθυλίων της ομάδας -NMe₂.

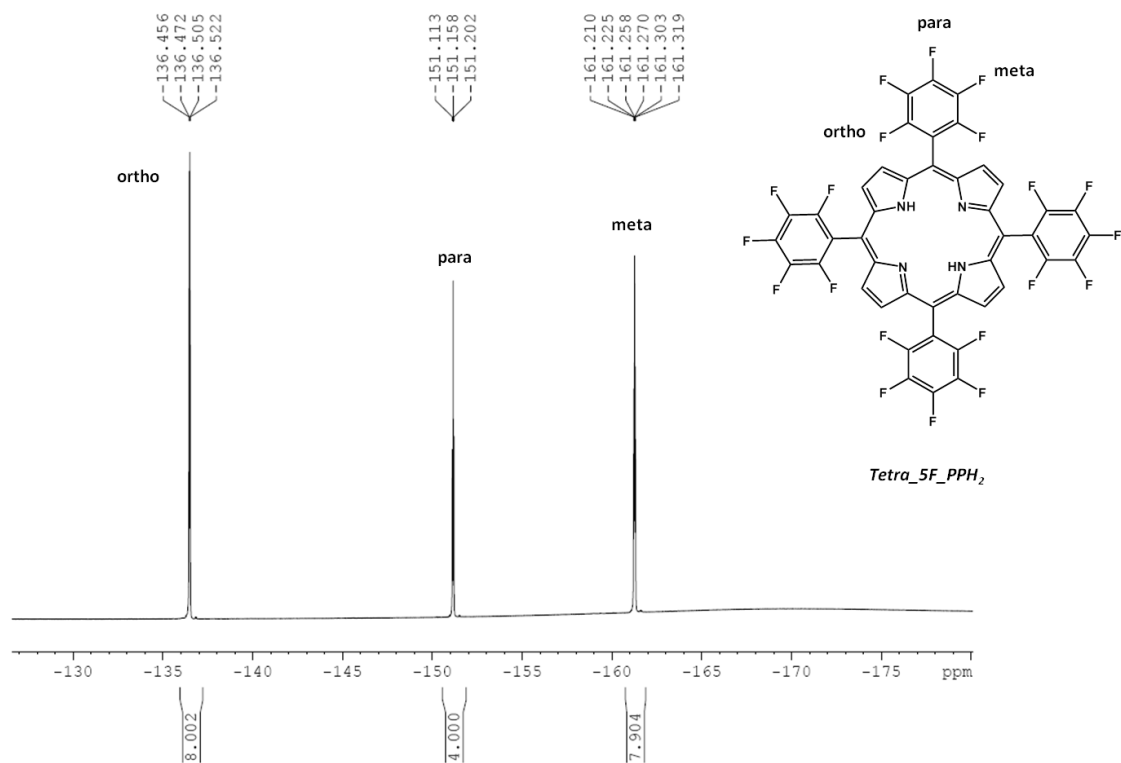


Εικόνα 12: Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) της Tetra_5F_PPH₂

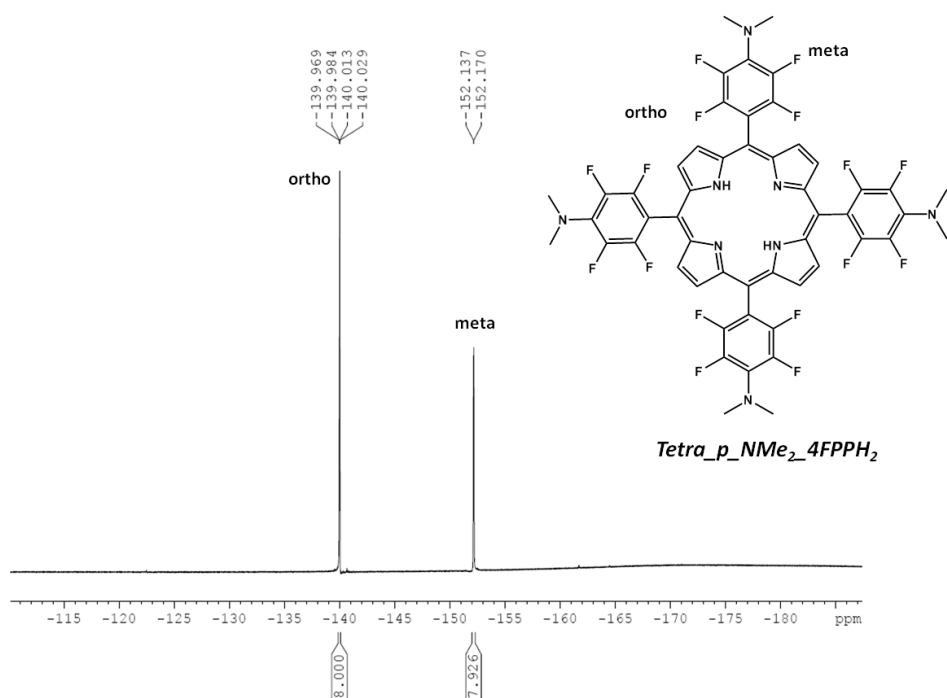


Εικόνα 13: Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) της $\text{Tetra}_p\text{-NMe}_2\text{-4FPPH}_2$

Επιπλέον, από τα φάσματα ^{19}F NMR των ενώσεων $\text{Tetra}_5\text{F-PPH}_2$ και της $\text{Tetra}_p\text{-NMe}_2\text{-4FPPH}_2$ (Εικόνα 13 και Εικόνα 14 αντίστοιχα) διαπιστώθηκε η επιτυχή αντικατάσταση των τεσσάρων para φθορίων των φαινυλίων της $\text{Tetra}_5\text{F-PPH}_2$ με την -NMe₂ ομάδα.



Εικόνα 14: Φάσμα ¹⁹F NMR (500 MHz, CDCl₃) της Tetra_5F_PPH₂

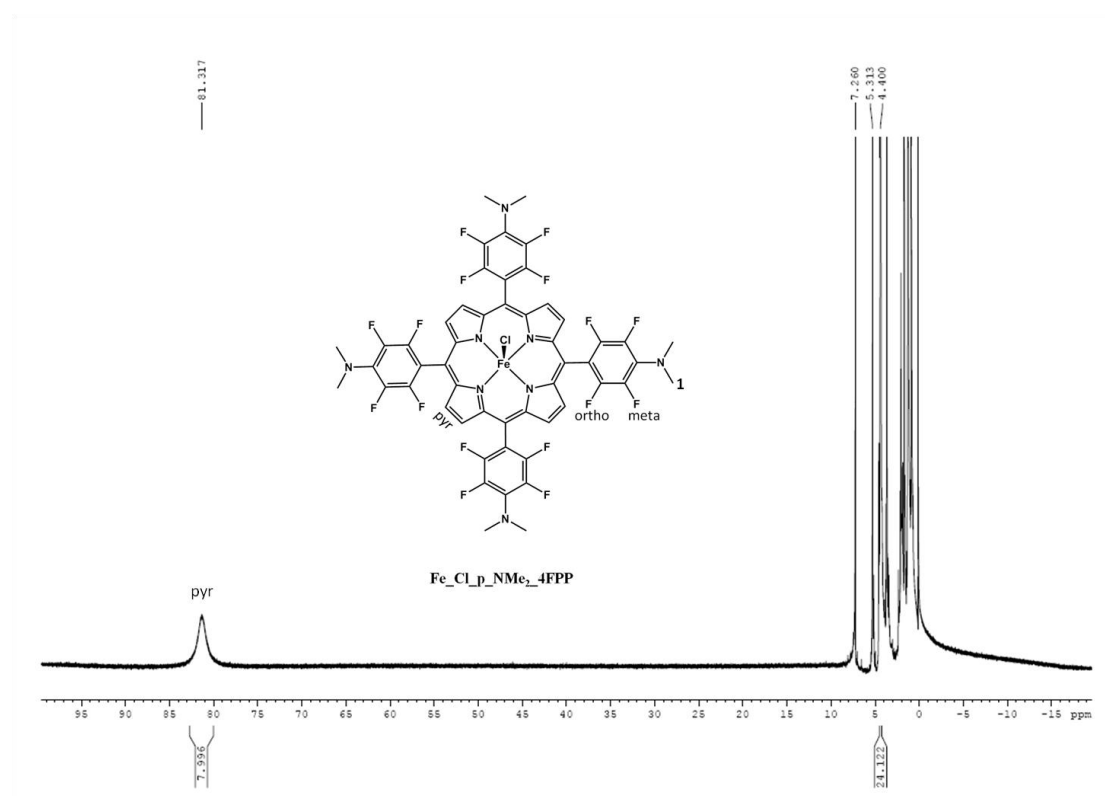


Εικόνα 15: Φάσμα ¹⁹F NMR (500 MHz, CDCl₃) της Tetra_p_NMe₂_4FPPH₂

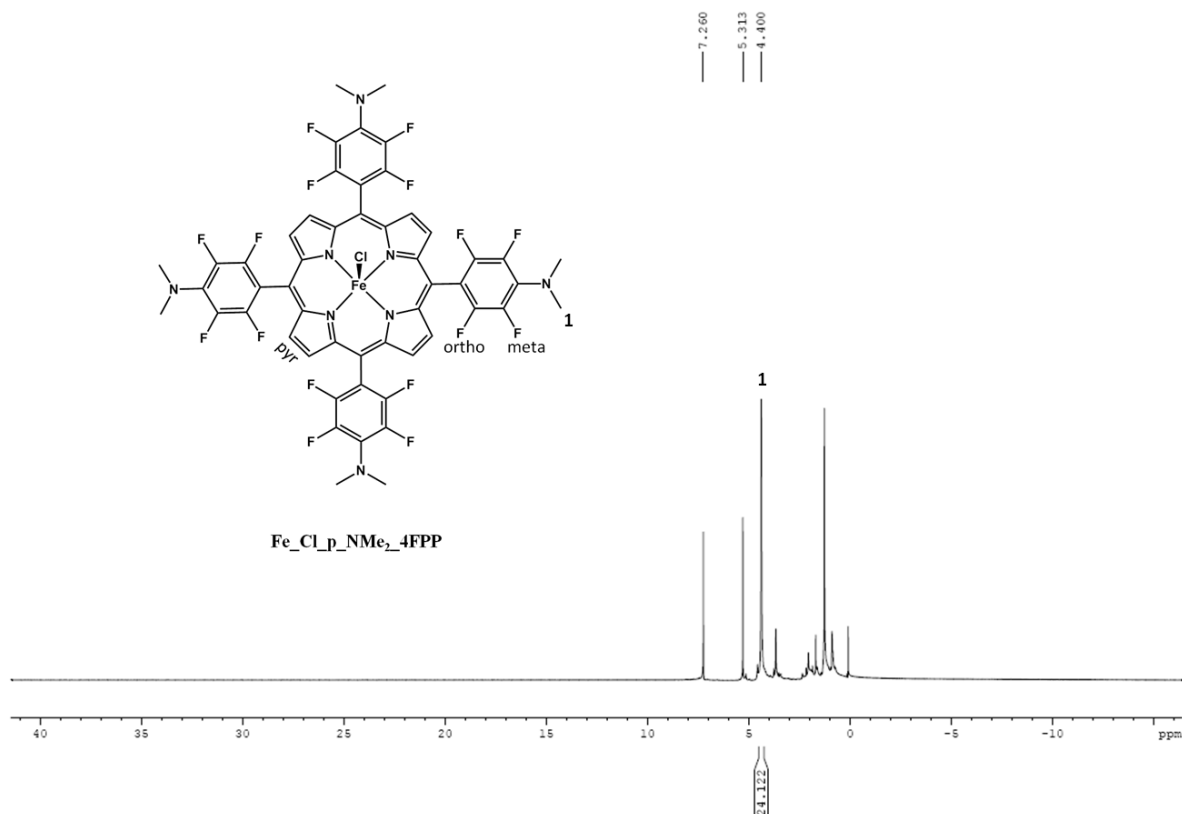
Παραμαγνητικά φάσματα ^1H NMR

Τα φάσματα ^1H NMR που λήφθηκαν για τις συντιθέμενες σιδηροπορφυρίνες $\text{Fe_Cl_p_NMe}_2\text{_4FPP}$ και $\text{Fe_Cl_p_NMe}_3\text{_4FPP}$ παρουσιάζονται στην Εικόνα 16^α, 16^β και Εικόνα 17^α, 17^β αντίστοιχα. Μέσω της φασματοσκοπίας ^1H NMR επιβεβαιώθηκε η επιτυχής συναρμογή του σιδήρου στον πορφυρινικό δακτύλιο της $\text{Tetra_p_NMe}_2\text{_4FPPH}_2$ καθώς επίσης και η επιτυχής προσθήκη του μεθυλίου στο άζωτο της $-\text{NMe}_2$ ομάδας. Επιπλέον, και στις δύο σιδηροπορφυρίνες προσδιορίστηκε η οξειδωτική κατάσταση, το συνολικό σπιν καθώς και ο αριθμός συναρμογής του σιδήρου.

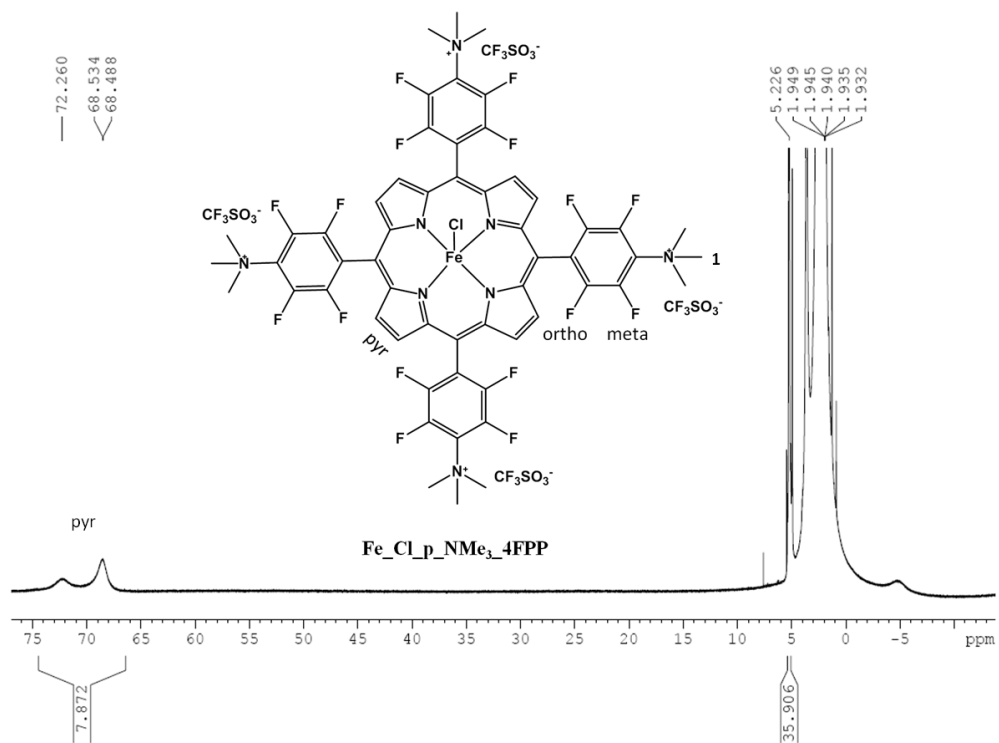
Βλέπουμε ότι και στις δύο σιδηροπορφυρίνες το μεταλλικό ιόν του σιδήρου βρίσκεται σε +3 οξειδωτική κατάσταση, έχει συνολικό σπιν $S=5/2$ και είναι πεντασυναρμοσμένος. Η διαπίστωση αυτή, προέκυψε από την περιοχή των ppm, στην οποία εμφανίζεται η συχνότητα συντονισμού των πυρρολικών πρωτονίων του πορφυρινικού δακτυλίου. Πιο συγκεκριμένα, και οι δύο σιδηροπορφυρίνες εμφανίζουν κορυφές περίπου στα 75 με 80 ppm, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για σιδηροπορφυρίνες, όπου ο σίδηρος του πορφυρινικού δακτυλίου είναι υψηλού σπιν, σε +3 οξειδωτική κατάσταση και είναι πεντασυναρμοσμένος.



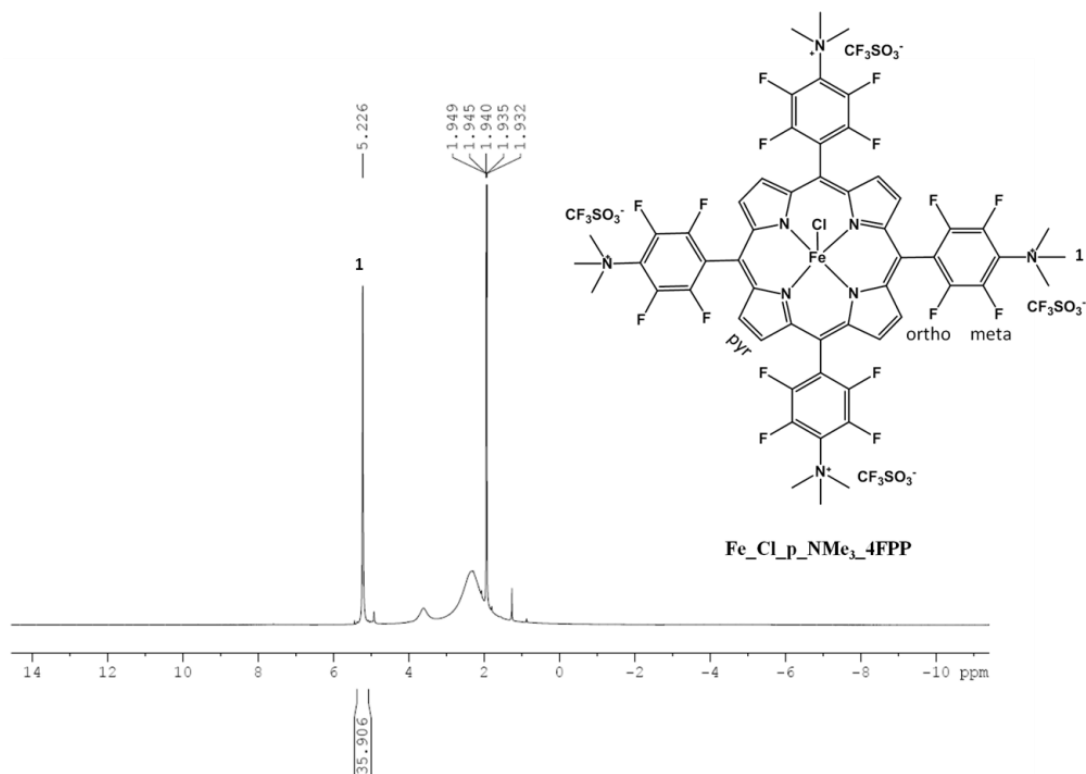
Εικόνα 16^α Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) της $\text{Fe_Cl_p_NMe}_2\text{_4FPP}$



Εικόνα 16^β: Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) της Fe_Cl_p_NMe₂_4FPP σε μεγέθυνση.



Εικόνα 17^α: Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) της Fe_Cl_p_NMe₃_4FPP



Εικόνα 17^β: Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN) της $\text{Fe_Cl_p_NMe}_3_4\text{FPP}$ σε μεγέθυνση

4.3 Αέρια Χρωματογραφία GC

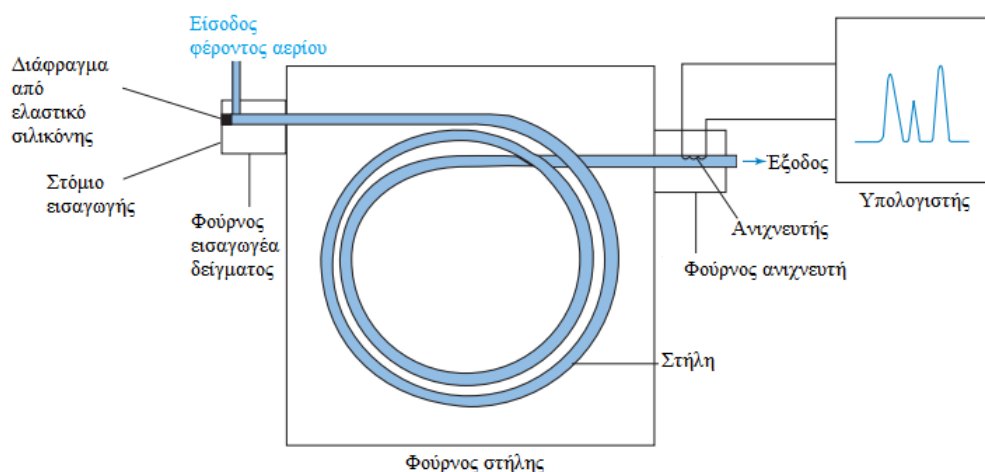
Αρχικά, ο όρος χρωματογραφία αναφέρεται σε μια ομάδα ποικίλων μεθόδων οι οποίες βοηθούν στο διαχωρισμό ουσιών με παραπλήσιες χημικές ιδιότητες από σύνθετα μίγματα. Ο διαχωρισμός τους βασίζεται στις φυσικές τους διαφορές (πχ πολικότητα, φορτίο, μέγεθος, σημείο ζέσεως).

Σε όλους τους χρωματογραφικούς διαχωρισμούς το δείγμα διαλύεται σε μια κινητή φάση, η οποία μπορεί να είναι ένα αέριο ή υγρό. Στη συνέχεια η κινητή φάση εξαναγκάζεται να διέλθει μέσω μίας στατικής φάσης η οποία βρίσκεται σταθερή μέσα στην κολώνα του χρωματογράφου και μπορεί να είναι σταθερή ή υγρή. Οι δύο φάσεις επιλέγονται έτσι ώστε οι ουσίες του δείγματος να κατανέμονται μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης σε διαφορετικό βαθμό. Η φέρουσα φάση μετακινεί τα στοιχεία του δείγματος με διαφορετική ταχύτητα μέσα στη στήλη με βάση το βαθμό συγγένειας που εμφανίζουν με αυτήν, δηλαδή με το πόσο ισχυρά προσροφούνται από τη στατική φάση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα στοιχεία να εξάγονται από την στήλη σε διαφορετικές χρονικές στιγμές.

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

μόνος της ρόλος είναι η διακίνησή του κατά μήκος της στήλης.

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



Εικόνα 18: Σχηματικό διάγραμμα αεριοχρωματογραφήματος

Η θερμική αγωγιμότητα είναι το μέτρο της ικανότητας μίας ουσίας να μεταφέρει θερμότητα από μία θερμή περιοχή σε μία ψυχρότερη. Η αρχή λειτουργίας του ανιχνευτή TCD βασίζεται στη διαφοροποίηση της θερμικής αγωγιμότητας του αερίου, που περιβάλλει μία αντίσταση της οποίας η τιμή εξαρτάται σημαντικά από την θερμοκρασία. Συνήθως στους ανιχνευτές TCD χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο He, H₂ ή N₂, των οποίων οι τιμές θερμικής αγωγιμότητας είναι περίπου 6-10 φορές υψηλότερες από τις περισσότερες οργανικές ενώσεις. Έτσι κάθε αναλύτης που αναμιγνύεται με αυτά μειώνει την αγωγιμότητα της ροής τους.

Το έκλουσμα από τη χρωματογραφική στήλη διέρχεται από θερμό νήμα (λεπτό σύρμα Pt, Au, W ή θερμίστορ), το οποίο αποτελεί το αισθητήριο στοιχείο. Όταν ο αναλύτης εξέρχεται από τη στήλη, η αγωγιμότητα της ροής του αερίου μειώνεται, το νήμα ψύχεται απότομα και λόγω της τάσης διατήρησης της θερμοκρασίας προσπαθεί να αυξήσει τη θερμοκρασία του, η ηλεκτρική του αντίσταση αυξάνεται και το δυναμικό διαμέσου του νήματος μεταβάλλεται. Αυτή η σχέση μεταξύ αντίστασης και δυναμικού εξηγείται από το νόμο του Ohm: $V=I \cdot R$, όπου V =τάση, I =ένταση ρεύματος και R =αντίσταση. Ο ανιχνευτής μετράει τη μεταβολή αυτού του δυναμικού. [46,49]

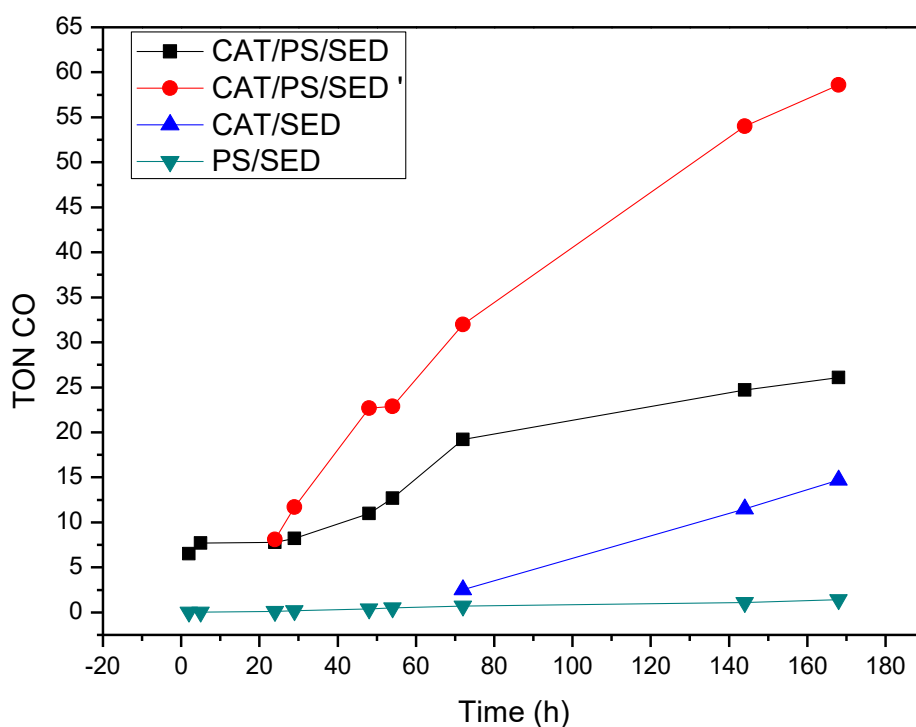
Φωτοκαταλυτικά πειράματα αναγωγής του CO₂

Τα κύρια αέρια προϊόντα της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO₂ είναι το μονοξείδιο του άνθρακα CO και το μεθάνιο CH₄. Η ποσότητα του CO και του CH₄ που παράγεται, ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται χρησιμοποιώντας την αναλυτική μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται ο χρωματογράφος Shimadzu GC-2010 εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής

αγωγιμότητας (TCD) και στήλη χρωματογραφίας (30 m - 0.53 mm) με μοριακά κόσκινα 5 Å.

Από το εμβαδόν της κορυφής που εμφανίζεται υπολογίζεται ο όγκος του εκάστοτε προϊόντος και ύστερα από την χρήση της εξίσωσης των ιδανικών αερίων υπολογίζονται τα mole του προϊόντος. Ο αριθμός των καταλυτικών κύκλων (TON) δίνεται από τον λόγο του παραγόμενου προϊόντος σε σχέση με την ποσότητα του φωτοευαισθητοποιητή ή του καταλύτη που χρησιμοποιείται.

Οι δοκιμές των συστημάτων που πραγματοποιήθηκαν μαζί με τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 19: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TON_{CO}) συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολήσεως των δειγμάτων.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι το σύστημα που περιείχε την τριάδα καταλύτη-φωτοευαισθητοποιητής-θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων, στο φιαλίδιο με τα λιγότερα “τρυπήματα” (κόκκινη καμπύλη), έχει την καλύτερη απόδοση στις δοκιμές αναγωγής του CO_2 , σε σύγκριση με το αντίστοιχο σύστημα με τα περισσότερα “τρυπήματα”. Η παρατήρηση αυτή, οδηγεί/καταλήγει στο συμπέρασμα ότι τα φιαλίδια μετά από κάποιο αριθμό τρυπημάτων παύουν να είναι αεροστεγώς κλειστά. Κατά συνέπεια, η απόδοση είναι χαμηλότερη, με λιγότερους φωτοκαταλυτικούς κύκλους (μαύρη καμπύλη). Στο σύστημα που περιείχε μόνο τον καταλύτη και τον θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (μπλε καμπύλη), παρατηρείται ότι μετά το πέρας περίπου 70 ωρών, αρχίζει να πραγματοποιείται αναγωγή του CO_2 σε

CO. Πιθανότητα η αναγωγή του CO₂ οφείλεται στο γεγονός ότι η τελική μας ένωση έχει μετατραπεί σε μία άλλη ένωση η οποία είναι σε θέση να πραγματοποιεί την αναγωγή. Τέλος, στο σύστημα του φωτοευαισθητοποιητή με τον θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (πράσινη καμπύλη), παρατηρείται ότι ναι μεν υπήρχε αναγωγή, αλλά δεν υπήρχε ικανοποιητικός αριθμός καταλυτικών κύκλων. Περαιτέρω μελέτες αναμένονται, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της καταλυτικής διαδικασίας.

Ενότητα 5: Βιβλιογραφία

- [1] Τοξικολογία, Κουτσελίνης Αντώνιος Σ., εκδόσεις Παρισιάνου Α.Ε, **2004**, σελ. 161
- [2] Princiotta F., *Studies in Environmental Science*, 72(C) 869-884, **1998**
- [3] Raupach M., Marland G., Ciais P. et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(24) 10288-10293, **2007**
- [4] <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>
- [5] Γενική Χημεία, EBBING D., GAMMON S., εκδόσεις ΤΡΑΥΛΟΣ, έκτη έκδοση, **2011**, σελ. 487-488
- [6] American Chemical Society, *Chemical & Engineering News* 64(47), 1-20, **1986**
- [7] Harley C., Randall H., Hultgren K. et al. *Ecol Lett.* 9(2) 228-41, **2006**
- [8] E. Meszáros, *Studies in Environmental Science* 11, 17-28, **1981**
- [9] Solomon S., Plattner G., Knutti R et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(6), 1704-1709, **2009**
- [10] Armaroli N, Balzani V., *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(1-2), 52-66, **2007**
- [11] Sivula K., *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 (6), pp 975–976, **2015**
- [12] McConnell I., Li G., Brudvig G., *Chemistry and Biology*, 17(5), 434-447, **2010**
- [13] Hawecker J, Lehn J, Ziessel R., *Helvetica Chimica Acta*, 69(8), 1990-2012, **1986**
- [14] James Barber, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (1), 185-196, **2009**
- [15] Sinval F. Sousa, Breno L. Souza C. et al., *International Journal of Photoenergy*, 2019, 23 pages, **2019**
- [16] George Glockler, *J. Phys. Chem.*, 62 (9), 1049–1054, **1958**
- [17] Sakakura T., Choi J, and Yasuda H., *Chem. Rev.*, 107, 2365–2387, **2007**
- [18] Berardi S., Drouet S., Francàs L. et al. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 7501-7519, **2014**
- [19] Yamazaki Y., Takeda H., Ishitan O., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 106-137, **2015**
- [20] Wang F., *ChemSusChem.*, 10(22), 4393-4402, **2017**
- [21] Guan G., Kida T., Yoshida A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(4) 387-396, **2003**
- [22] Liu, B., Torimoto, T., Yoneyama H., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113(1), 93–97, **1998**
- [23] Ikeue K. Yamashita H., Anpo M., *J. Phys. Chem. B*, 105, 8350-8355, **2001**
- [24] Tamaki Y., Watanabe K., Koike K., *Faraday Discuss*, 155, 115-117, **2012**
- [25] Lin L., Hou C., Zhang X. et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 312-319, **2018**
- [26] Wang B., Chen W., Song Y. et al., *Catalysis Today*, 311, 23-39, **2018**
- [27] Bonin, J., Chaussemier, M., Robert, M., Routier, M., *ChemCatChem*, 6, 3200–3207, **2014**

- [28] Yamazaki Y., Takeda H., Ishitani O., *J. Photochem. Photobiol. C*, 25, 106–137, **2015**
- [29] Liao M. and Scheiner S., *J. Chem. Phys.*, 117, 205, **2002**
- [30] Bhugun I., Lexa D., Savéant J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1769-1776, **1996**
- [31] Bhugun I., Lexa D. Savéant J.M., *J. Phys. Chem.*, 100, 19981-19985, **1996**
- [32] Costentin C., Passard G. et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111 (42), 14990-14994, **2014**
- [33] Zahran Z., Mohamed E., Naruta Y., *Scientific reports*, 6, 24533, **2016**
- [34] Nichols E., Derrick J. et al., *Chem. Sci.*, 9, 2952-2960, **2018**
- [35] Battersby R., *Natural product reports*, 17, 507, **2000**
- [36] Dolphin D., *The Porphyrins Academic Press*, 1, **1978**
- [37] Seyler F., *Phys. Chem.*, 1, 121, **1987-1988**
- [38] <http://physicsopenlab.org/2016/07/04/porphyrins-the-colors-of-life/>
- [39] Li L., Diao E., *Chem. Soc. Rev.*, 42(1), 291-304, **2013**
- [40] Schaeffer P., Callot J., Albrecht P., *Nature*, 364, 133, **1993**
- [41] Fuhrhop J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15, 321, **1974**
- [42] Wong W., Zhang L., Wong W. et al., *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions*, (4), 615-622, **1999**
- [43] Spyroulias G, Despotopoulos A, Raptopoulou C, Terzis A, Coutsolelos A., *Chemical Communications*, 8, 783-784, **1997**
- [44] Κεσίσογλου Δ., Ψωμάς Γ., Βιοανόργανη Χημεία, εκδόσεις ΖΗΤΗ, **2011**, σελ. 96
- [45] Skoog, Holler, Nieman, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Πέμπτη Έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκης, **2005** σελ. 634-635
- [46] Daniel C. Harris, Ποσοτική χημική ανάλυση, Τόμος Β, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, **2009**, σελ. 561, 599, 608-610
- [47] Lawrence J. Berliner and Jacques Reuben, *Springer Science and Business Media New York*, 12, **1993**
- [48] Μαυρομούστακος Θ., Ματσούκας Ι., Αρχές και εφαρμογές φασματοσκοπίας πυρηνικού Συντονισμού, εκδόσεις Παρισιάνος, **2005**, σελ. 18-20
- [49] Γ. Σαριδάκης, Ν.Χανιωτάκης, «Αναλυτική Χημεία Ι και ΙΙ – Ασκήσεις Εργαστηρίων», Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο **2008**.