



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.)

**ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ
ΧΑΛΚΟΥ (II) ΜΕ ΤΕΤΡΑΔΟΝΤΙΚΟΥΣ ΑΜΙΔΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ.
ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΑΠΟ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ
ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ.**

ΧΑΤΖΗΚΥΠΡΑΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2021

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β').

Εγκρίθηκε την 12/05/2021 από την εξεταστική επιτροπή:

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΒΑΘΜΙΑ

1. ΘΕΜΙΣΤΟΚΛΗΣ ΚΑΜΠΙΑΝΟΣ Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
2. ΑΧΙΛΛΕΑΣ ΓΑΡΟΥΦΗΣ Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων
3. ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΛΑΚΑΤΟΥΡΑΣ Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Θεμιστική Καμπανό για την ανάθεση και επίβλεψη του θέματος καθώς και την βοήθεια και το ενδιαφέρον που έδειξε για να με καθοδηγήσει για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Αχιλλέα Γαρούφη και τον καθηγητή Ιωάννη Πλακατούρα που δέχτηκαν να είναι μέλη της εξεταστικής επιστροπής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διαδακτορικό φοιτητή του τμήματος Χημείας κύριο Μιχαήλ Παπανικολάου και τον καθηγητή Αναστάσιο Κεραμιδά για τις πολύτιμες συμβουλές και την αμέριστη βοήθεια τους για την εκπόνηση της εργασίας μου.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Η σύνθεση των οργανικών αμιδικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των συμπλόκων κοβαλτίου.

Σχήμα 2. Κρυσταλλική δομή της παραπάνω ένωσης οκταεδρικής γεωμετρίας που προσδιορίστηκε με τη βοήθεια ενός περιθλασίμετρου Xcalibur Oxford εξοπλισμένο με ένα ανιχνευτή CCD Sapphire 3 και ένα γωνιόμετρο Kappa γεωμετρίας, χρησιμοποιώντας ενισχυμένη πηγή ακτίνων X από Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Η αναλυτική διόρθωση της απορρόφησης έγινε με τη χρήση του λογισμικού CRYCALIS RED. Τα άτομα υδρογόνου παραλείπονται για λόγους σαφήνειας.

Σχήμα 3. Υδατική αναγωγή του O₂ και τα ενδιάμεσα στάδια.

Σχήμα 4. Α) Η τεχνική “flash and trap” για την μέτρηση των επιπέδων δέσμευσης και απελευθέρωσης O₂ **Β)** Φωτόλυση ενός συμπλόκου του Cu(II) και επαναδέσμευση του O₂.

Σχήμα 5 . Σύνθεση οργανικών μορίων-υποκαταστατών.

Σχήμα 6. Σύνθεση συμπλόκων του χαλκού.

Σχήμα 7. Σύνθεση της διπυρηνικής ένωσης του χαλκού.

Σχήμα 8. Αντίδραση οξείδωσης ενταγμένου υποκαταστάτη.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Ηλεκτρολυτικά στοιχεία των συμπλόκων του χαλκού.

Πίνακας 2. Μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του Co(III) για την ένωση **Co(hyryb)py₂**.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας για τις ενώσεις του χαλκού(II) **1.2H₂O**, **2.CH₃OH** και **3.H₂O**.

Πίνακας 4. Οι σημαντικότερες κορυφές IR [cm^{-1}] των υποκαταστατών Hcarca, Hmcarca και H₂carcah και των αντίστοιχων ενώσεων του χαλκού(II).

Περιεχόμενα

A	ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
B	ABSTRACT.....	2
Γ	ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ.....	3
Δ	ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ-ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
	Δ.1.1. Φυσική φωτοσύνθεση	6
	Δ.1.2. Οξυγονική φωτοσύνθεση-Φωτοσυνθετική αποθήκευση ενέργειας.....	8
	Δ.1.3. Φωτοσυνθετική οξείδωση του νερού	13
	Δ.2. Οξείδωση του νερού στη φύση.....	17
	Δ.2.1. Άφθονα και μη τοξικά ιόντα.....	17
	Δ.2.2. Ετερογενείς καταλύτες.....	17
	Δ.2.3. Πολυπυρηνικές δομές του μαγγανίου	18
	Δ.2.4. Το pH στην αντίδραση οξείδωσης του νερού	18
	Δ.2.5. Μεταφορά πρωτονίων και ηλεκτρονίων στην βιολογική οξείδωση του νερού 19	
	Δ.3. Το σύμπλοκο $\text{CaMn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4$	19
	Δ.3.1. Η δομή του Mn_4CaO_5	23
	Δ.3.2. Η οξείδωση του Mn_4CaO_5	24
	Δ.4. Διάσπαση νερού σε τεχνητά συστήματα φωτοσύνθεσης	26
	Δ.4.1. Μέσα τεχνητής φωτοσύνθεσης.....	27
	Δ.5. Μηχανισμός οξείδωσης νερού.....	29
	Δ.6. Σύμπλοκα ως καταλύτες οξείδωσης του νερού	31
	Δ.6.1. Προϋποθέσεις για να λειτουργεί ένα σύμπλοκο ως καταλύτης.....	31
	Δ.6.2. Υπόστρωμα νερού που συνδέεται με WOC	32
	Δ.6.3. Τα όξινα αθρακικά που λειτουργούν ως συμπράγοντες στο WOC.....	32
	Δ.6.4. Μοριακοί καταλύτες για την τεχνητή διάσπαση νερού	34
	Δ.6.5. Οξείδια του κοβαλτίου και του μαγγανίου ως καταλύτες για την τεχνητή διάσπαση του νερού	35
	Δ.6.6. Σύμπλοκα χαλκού	37
	Δ.6.7. Σύμπλοκα σιδήρου.....	43
	Δ.6.8. Σύμπλοκα κοβαλτίου	45
	Δ.6.9. Σύμπλοκα νικελίου.....	47
	Δ.7. Ηλιακά κύτταρα για τη διάσπαση του νερού	48
	Δ.7.1. Φωτοηλεκτρόλυση.....	49
	Δ.7.2. Διατάξεις κυττάρων φωτοηλεκτρόλυσης.....	51

Δ.8.	In situ έκλυση οξυγόνου στο νερό με καταλύτη που περιέχει φωσφορικά ιόντα και Co^{2+}	54
E	Πειραματική διαδικασία σχηματισμού και προσδιορισμού συμπλόκων κοβαλτίου για την οξείδωση του νερού	62
E.1.	Σύνθεση υποκαταστατών.....	62
E.2.	Σύνθεση συμπλόκων κοβαλτίου	66
E.3.	Ηλεκτροχημεία	71
ΣΤ	Συμπεράσματα.....	74
Z	Ενεργοποίηση μοριακού οξυγόνου από ενώσεις του χαλκού(II)	75
Z.1.	Εισαγωγή.....	75
Z.2.	Ο ρόλος του χαλκού στη βιολογία.....	76
Z.3.	Cu/O_2	81
Z.3.1.	Δομικός χαρακτηρισμός ενώσεων $\text{Cu}-\text{O}_2$	81
Z.3.2.	Μελέτες δέσμωσης O_2	82
Z.3.3.	Αναστρέψιμη πρόσδεση του οξυγόνου: σύνδεση διπυρηνικών κέντρων χαλκού	84
Z.4.	Αναθέρωση συμπλόκων χαλκού-οξυγόνου	91
Z.4.1.	Μονοπυρηνικές ενώσεις του χαλκού	91
Z.4.2.	Διπυρηνικές ενώσεις του χαλκού	92
H	Πειραματική διαδικασία σχηματισμού και προσδιορισμού συμπλόκων του χαλκού ...	93
H.1.	Σύνθεση υποκαταστατών.....	93
H.2.	Σύνθεση συμπλόκων χαλκού	95
H.3.	Η σπουδαιότητα της σύνθεσης του υποκαταστάτη Hmcarsca	98
H.4.	Κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων του χαλκού	99
H.5.	Κυκλική βολταμετρία.....	100
H.6.	Φασματοσκοπία IR	102
Θ	Συμπεράσματα.....	108
I	Βιβλιογραφία	110

A ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν δύο έρευνες οι οποίες στηρίζονται στη σύνθεση συμπλόκων του χαλκού και του κοβαλτίου με τετραδοντικούς αμιδικούς υποκαταστάτες. Η πρώτη αναφορά αφορά τη σύνθεση συμπλόκων κοβαλτίου με τετραδοντικούς αμιδικούς υποκαταστάτες με σκοπό την ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του νερού. Αρχικά, παρουσιάζονται κάποια φυσικά συστήματα οξείδωσης του νερού τα οποία αποσκοπούν στην ανάπτυξη νέων πηγών ενέργειας και την προστασία του περιβάλλοντος λόγω της εξάντλησης των φυσικών πηγών καθώς και της αυξανόμενης ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Μετά από εκτενείς έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στον μηχανισμό της διάσπασης του νερού, προέκυψαν συμπεράσματα για τις ενώσεις που συμβάλλουν στη διεργασία αυτή. Στην εργασία αυτή γίνεται αναφορά των σημαντικότερων συμπλόκων που λαμβάνουν μέρος στην οξείδωση του νερού, τα οποία δρουν ως καταλύτες, καθώς και οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν για να είναι αποτελεσματικά. Με βάση τα παραπάνω, πραγματοποιήθηκε έρευνα για την τεχνητή διάσπαση του νερού με τη χρήση διάφορων μετάλλων, η οποία μελετήθηκε εκτενώς με διάφορες μεθόδους. Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω, στην παρούσα προσπάθεια μελετήθηκαν και συντέθηκαν ενώσεις του κοβαλτίου με σκοπό τη δράση τους ως καταλύτες οξείδωσης του νερού, που μετά από φυσικοχημικούς χαρακτηρισμούς προέκυψαν μη αποτελεσματικά για τη διεργασία αυτή καθώς απαιτείται περαιτέρω μελέτη.

Η δεύτερη μελέτη που πραγματοποιήθηκε αφορά την σύνθεση συμπλόκων χαλκού με τετραδοντικούς αμιδικούς υποκαταστάτες για την ενεργοποίηση μοριακού οξυγόνου. Αρχικά, αναφέρεται η σπουδαιότητα του χαλκού στα βιολογικά συστήματα καθώς αποτελεί τη βάση για ένα μεγάλο ποσοστό μεταλλοπρωτεϊνών. Οι πρωτεΐνες που περιέχουν χαλκό παίζουν πρωταρχικό ρόλο σε μια πληθώρα βιολογικών διαδικασιών, ενεργοποιώντας το μοριακό οξυγόνο για αντιδράσεις οξείδωσης, μεταφοράς ή αντιοξειδωτικής δράσης. Πραγματοποιήθηκαν διάφορες μελέτες που αποδεικνύουν τη δέσμευση του μοριακού οξυγόνου και την ένταξή του στο μεταλλικό κέντρο όπου και αναφέρονται διάφορα παραδείγματα μεταλλοπρωτεϊνών που προκύπτουν από αυτόν τον μηχανισμό. Με βάση τα παραπάνω, μελετήθηκαν και συντέθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία σύμπλοκα του χαλκού με τετραδοντικούς

αμιδικούς υποκαταστάτες, με σκοπό να μιμοούνται τη δράση των βιολογικών συστημάτων και να είναι ικανά να ενεργοποιούν το μοριακό οξυγόνο. Πραγματοποιήθηκε μεγάλος αριθμός φυσικοχημικών χαρακτηρισμών και μετρήσεων με αποτέλεσμα να προκύψει μια ένωση του χαλκού ικανή να μιμείται τη δράση αυτών των μεταλλοπρωτεϊνών.

B ABSTRACT

In the present work, two studies were performed which are based on the synthesis of copper and cobalt complexes with tetrandenate amidate ligands. The first reference concerns the synthesis of cobalt complexes with tetrandenate amidate ligands for the purpose of electrocatalytic oxidation of water. Initially, some natural water oxidation systems are introduced which aim at the development of new energy sources and the protection of the environment due to the depletion of natural resources as well as the increasing air pollution. After extensive research on the mechanism of water decomposition, many conclusions were obtained about the compounds that contribute to this process. This work reports the most important complexes that take part in the water oxidation process, which act as catalysts, as well as the conditions that must be met to be effective. Based on the above, research was carried out on the artificial decomposition of water using various metals, which was studied extensively by various methods. Taking into account all the above, in the present effort, cobalt compounds were studied and synthesized in order to act as water oxidation catalysts, which after physicochemical characterizations appeared ineffective for this process as further study is required.

The second study was performed on the synthesis of copper complexes with tetradenante amidate ligands for molecular dioxygen activation. Initially, the importance of copper in biological systems is mentioned as it is the basic metall for a large percentage of metalloproteins. Copper-containing proteins play a key role in a variety of biological processes, activating molecular dioxygen for oxidation, transport, or antioxidant reactions. Various studies have been performed that demonstrate the binding of molecular oxygen and its integration into the metal center, where various examples of metalloproteins resulting from this mechanism are reported. Based on the

above, copper complexes with tetradentate amidate ligands were studied and synthesized in this work, in order to mimic the action of biological systems and to be able to activate molecular dioxygen. A large number of physicochemical characterizations and measurements were performed, resulting in a copper compound capable of mimicking the action of these metalloproteins.

Γ ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ

Η οξείδωση του νερού είναι ένας βασικός χημικός μετασχηματισμός για τη μετατροπή του ηλιακής ενέργειας σε χημικά καύσιμα. Η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στην μελέτη και την σύνθεση ετερογενών καταλυτών, οι οποίοι συμβάλουν στην αντίδραση της οξείδωσης του νερού και της παραγωγής οξυγόνου. Στην εργασία αυτή αναφέρονται παραδείγματα καταλυτών που συμμετέχουν στην οξείδωση του νερού, καθώς και οι προϋποθέσεις και που πρέπει να πληρούν για να λειτουργούν στην μέγιστη απόδοση τους. Για το λόγο αυτό η εργασία στοχεύει στην κατανόηση των εμποδίων του μηχανισμού της αντίδρασης της διάσπασης του νερού. Οι ενώσεις του μαγγανίου και του ρουθηνίου ίσως αποτελούν τα πιο γνωστά μοριακά συστήματα για την οξείδωση του νερού, αλλά στόχος νέων ερευνών είναι η ανάπτυξη συστημάτων που περιέχουν σίδηρο, κοβάλτιο και χαλκό. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι είναι γνωστά ετερογενή μεταλλικά οξείδια με βάση αυτά τα στοιχεία τα οποία μελετώνται για την συμβολή τους στην αντίδραση της οξείδωσης του νερού, ως αποτελεσματικοί μοριακοί καταλύτες. Στόχος της μελέτης αυτής λοιπόν, είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ενώσεων ικανών να λειτουργήσουν ως καταλύτες στην αντίδραση της οξείδωσης του νερού, χρησιμοποιώντας ενώσεις κοβαλτίου με τετραδοντικούς αμιδικούς υποκαταστάτες. Φαίνεται ότι μελλοντικά με την εξέλιξη των επιστημονικών ερευνών, θα προκύψει ανάπτυξη νέων μεθόδων για τη σύνθεση ενώσεων και τον χαρακτηρισμό τους, παράλληλα με την μελέτη των μηχανισμών οξειδοαναγωγής σε καταλυτικά επιφάνειες.

Επιπρόσθετα, στην παρούσα διατριβή, συντέθηκαν νέα βιομιμητικά σύμπλοκα του χαλκού(II) με σκοπό την διερεύνηση του μηχανισμού ενεργοποίησης του O_2 από τα

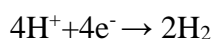
ένζυμα που περιέχουν ιόντα χαλκού στο ενεργό κέντρο τους. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρεται η σύνθεση, ο δομικός και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός, η θεωρητική μελέτη και η αλληλεπίδραση με το O₂ μίας σειράς ενώσεων του χαλκού(II) με τους τετραδοντικούς, αμιδικούς υποκαταστάτες. Οι υποκαταστάτες αυτοί επιλέχθηκαν επειδή περιέχουν άτομα δότες αζώτου, έτσι ώστε να μιμούνται το περιβάλλον του χαλκού στα ενεργά κέντρα των οξειδασών, των μονοοξυγενασών και των διοξυγενασών. Επιπλέον, η αποπρωτονίωση του αμιδικού αζώτου δίνει στην ενώσεις του χαλκού της παρούσας εργασίας ένα αρνητικό φορτίο, το οποίο απεντοπίζεται στον αρωματικό δακτύλιο της 1,2-φαινυλενοδιαμίνης, η οποία με αυτόν τον τρόπο δρά ως δότης ηλεκτρονίων και προσομοιώνει τα οργανικά υποστρώματα των οξειδασών, των μονοοξυγενασών και των διοξυγενασών του χαλκού.

Οι ενώσεις-μοντέλα της παρούσας εργασίας μιμούνται την δράση των οξειδασών και των οξυγενασών μέσω της οξείδωσης 2 ηλεκτρονίων της ενταγμένης αμίνης σε ιμίνη και της απαμίνωσης της αρωματικής ιμίνης, μέσω μίας οξείδωσης 4 ηλεκτρονίων της ιμινικής ομάδας σε αζινική. Οι ενώσεις του χαλκού(II) που συντέθηκαν αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα μοντέλων, όπου η ενεργοποίηση του O₂ γίνεται απευθείας πάνω στην, ενταγμένη στον χαλκό, -N=C- ομάδα, όπως αποδείχτηκε με θεωρητικές αλλά και πειραματικές μελέτες.

Όλα τα χημικά και οι διαλύτες αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich και την Merck, ήταν εργαστηριακής καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς επιπλέον καθαρισμό, εκτός από την 2-πυριδίνο-καρβοξαλδεϋδη, η οποία αποστάχθηκε υπό κενό πριν την χρήση της. Όλες οι ενώσεις του κοβαλτίου και του χαλκού συντέθηκαν στην ατμόσφαιρα, σε θερμοκρασία δωματίου (20°C). Οι στοιχειακές αναλύσεις C, H, N έγιναν στο εργαστήριο του School of Chemistry, University of Glasgow. Ο χαλκός προσδιορίστηκε με ατομική απορρόφηση και βαρυμετρικά σαν AgCl. Τα υπερχλωρικά είναι ισχυρά οξειδωτικές ενώσεις, είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα σε επαφή με αναγωγικές ενώσεις και μπορεί να εκραγούν όταν εκτεθούν σε υψηλές πιέσεις ή θερμοκρασίες.

Δ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ-ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό είναι η πιο κοινή ουσία στη γη. Με την εξάντληση των πηγών, όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, καθώς και την συνεχόμενη αύξηση την περιβαλλοντικής ρύπανσης, η παραγωγή του υδρογόνου από την οξείδωση του νερού και η παραγωγή οξυγόνου, αποτελεί πηγή έμπνευσης για την έρευνα ανανεωμένων πηγών ενέργειας που συνδέονται άμεσα με την ενεργειακή εξέλιξη και την προστασία του περιβάλλοντος (Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 13, 2018, 4601 – 4612). Ακόμα, λόγω της αυξημένης παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης, έντονη είναι η ανάγκη για την ανακάλυψη προσιτών, ανανεώσιμων και καθαρών πηγών ενέργειας. Η διάσπαση του νερού από το ηλιακό φως για την παραγωγή μοριακού υδρογόνου αποτελεί μια εναλλακτική λύση για τα ορυκτά καύσιμα. Η διαδικασία της διάσπασης του νερού αποτελείται από δυο ημιαντιδράσεις, την οξείδωση του οξυγόνου και την αναγωγή του πρωτονίου (Tolman).



Με δυναμικό αναγωγής 1,23 V(SHE), η οξείδωση του νερού είναι ενεργειακά πιο απαιτητική αντίδραση μεταξύ των δυο. Η υψηλή αυτή ενέργεια είναι απαραίτητη για την χημεία των τεσσάρων ηλεκτρονίων και τον σχηματισμό του δεσμού O-O. Ο μηχανισμός της οξείδωσης του νερού απαιτεί τον σχηματισμό υψηλού σθένους όξο-(M^{IV}=O ή M^V) ή υπερόξο-(M^{III}OOH) ομάδων. Προκειμένου να μειωθεί ο ενεργειακός φραγμός που απαιτείται για να επιτευχθεί η υψηλή οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου για την κατάλυση, χρησιμοποιούνται ενεργοί οξειδωτικοί υποκαταστάτες (Garrido-Barros, et al., 2015) (Nakazono, Parent, & Sakai, 2015). Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό βασικών ριζών αντί την αναμενόμενης υψηλού σθένους ταυτομέριας στη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά την αντίδραση $[\text{M}^{n-1}\text{L}] \rightarrow [\text{M}^{n-1}\text{L}]^+ \leftrightarrow [\text{M}^n\text{L}]^+$. Όταν το τελευταίο στάδιο ισορροπίας ευνοεί τον σχηματισμό προϊόντος $[\text{M}^{n-1}\text{L}]^+$, ο οξειδωμένος υποκαταστάτης αποτελεί σημαντικό απόθεμα ηλεκτρονίων ωστόσο, είναι επιρρεπής στην αποδυνάμωση (Habib Baydoun).

Η ηλεκτροκατάλυση για την οξείδωση του νερού είναι η κύρια λειτουργία για τα ανανεώσιμα συστήματα ενέργειας (N.-T. Suen, 2017) (Kaneko, 2001) (A. Singh and L. Spiccia, 2013) (Y. M. Chai, 2016; Liu, 2017). Στην ηλεκτροκατάλυση

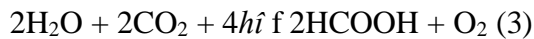
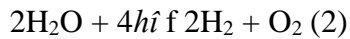
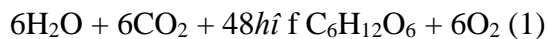
χρησιμοποιούνται μεταλλικά και μη- οξειδία (N.-T. Suen, 2017; Kaneko, 2001; A. Singh and L. Spiccia, 2013). Λόγω του χαμηλού τους κόστους και της αφθονίας του, χρησιμοποιούνται της πρώτης σειράς μέταλλα μετάπτωσης όπως Cu, Fe, Co και Ni (Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 13, 2018, 4601 – 4612).

Η εξέλιξη των τεχνολογιών για την παραγωγή χημικών καυσίμων ή χρήσιμων ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας από οικονομικές πρώτες ύλες, οφείλεται στην μεγάλη προσφορά των πρωτονίων και των ηλεκτρονίων για τη δημιουργία ανηγμένων προϊόντων (Bockris, 1975; Bard & Fox, 1995; Meyer, 1989; Lewis & Nocera, 2006; Gray, 2009). Στη φυσική φωτοσύνθεση του οξυγόνου, και σε ένα πιθανό σχέδιο για τεχνητή φωτοσύνθεση, η μόνη άφθονη και κατάλληλη πηγή για τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια είναι το νερό. Η οξείδωση του νερού απελευθερώνει πρωτόνια και ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να σχηματίζεται αέριο οξυγόνο. Παρόλα αυτά, η οξείδωση του νερού είναι θερμοδυναμικά αλλά και κινητικά απαιτητική αντίδραση, με αποτέλεσμα να γίνεται αργά χωρίς τη χρήση των κατάλληλων καταλυτών. Σε ένα ηλεκτρόδιο, η αργή μη καταλυόμενη κινητική της αντίδρασης εμφανίζεται σε χαμηλές τιμές δυναμικού. Ακόμα, η αργή κινητική της αντίδρασης οφείλεται στα πολλά ενδιάμεσα στάδια που σχηματίζονται για να γίνει η πλήρης μεταφορά των τεσσάρων ηλεκτρονίων και τεσσάρων πρωτονίων κατά την αντίδραση της οξείδωσης του νερού για την παραγωγή οξυγόνου. Όμως, με τη χρήση του κατάλληλου καταλύτη μπορούν να σταθεροποιηθούν αυτά τα ενδιάμεσα, με αποτέλεσμα να μειώνονται τα κινητικά όρια και να αυξάνεται η ταχύτητα παραγωγής οξυγόνου (James D. Blakemore).

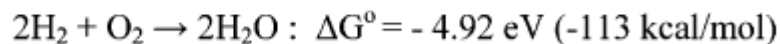
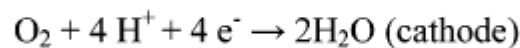
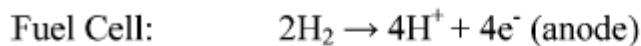
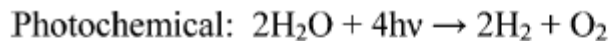
Δ.1.1. Φυσική φωτοσύνθεση

Στη φυσική φωτοσυνθετική οξείδωση του νερού, μια σύνθετη πορεία αντίδρασης χρησιμοποιεί την ηλιακή ενέργεια για να μετατρέψει το νερό σε οξυγόνο και σε άλλα ανηγμένα προϊόντα, τα οποία παρουσιάζονται ως NADPH. Στο φωτοσύστημα I, τα ανηγμένα προϊόντα στο NADPH χρησιμοποιούνται για να ανάγουν το CO₂ σε υδατάνθρακες(1) ή σε βακτήρια, τα οποία αποτελούν πηγή ενέργειας για την αναγωγή του. Στην τεχνητή φωτοσύνθεση, ο στόχος είναι να εκμεταλλευτεί την ηλιακή ενέργεια

η οποία οδηγεί σε αντιδράσεις με μικρά μόρια υψηλής ενέργειας, όπως η διάσπαση του νερού(2) ή στην αναγωγή του CO₂(3).



Τα υψηλής ενέργειας χημικά μόρια που παίρνουν μέρος σε αυτές τις αντιδράσεις, μπορούν να αλληλεπιδράσουν για να εξάγουν την αποθηκευμένη χημική ενέργεια. Σημαντικό επίτευγμα θα ήταν η διάσπαση του νερού με φωτοχημική παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου, τα οποία να αλληλεπιδρούν σε κυψέλες καυσίμου με υψηλή απόδοση με αποτέλεσμα να παράγεται ρεύμα (εικόνα 1)



Εικόνα 1.

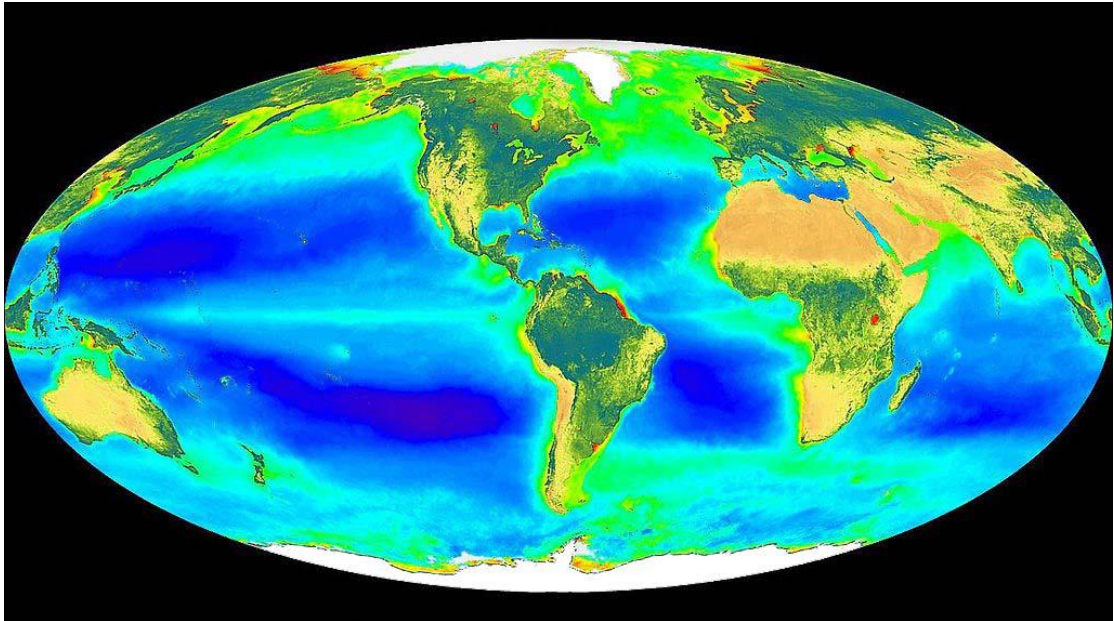
Άλλες αντιδράσεις μικρών μορίων αποτελούν στόχο με παραγωγή υψηλής απόδοσης προστιθέμενων ουσιών, που μπορεί να βρίσκουν εφαρμογή στην «πράσινη χημεία». Για να παράδειγμα, έχει σημειωθεί μια υψηλής απόδοσης φωτοηλεκτροχημική σύνθεση για την παραγωγή Br₂ και H₂O₂ (Otruba, et al., 1986).

Οι αντιδράσεις 1-3 που αποσκοπούν για την αποθήκευση ενέργειας, είναι όλες οξειδοαναγωγικής φύσης και μπορούν να διαχωριστούν σε ημιαντιδράσεις. Κάθε ημιαντίδραση περιλαμβάνει συνεισφορά ηλεκτρονίων. Με αυτό καθώς και με την δημιουργία υψηλής ενέργειας ενδιάμεσων όπως CO₂⁻ και OH⁻, αποδεικνύεται το γεγονός ότι και οι δυο φωτοχημικές αντιδράσεις για την παραγωγή των καυσίμων καθώς και η αλληλεπίδραση που υφίστανται μετά, είναι κινητικά αργές σε συνθήκες περιβάλλοντος. Και στις δυο ημιαντιδράσεις πρέπει να χρησιμοποιείται καταλύτης για να διεξαχθούν σε ικανοποιητικές συνθήκες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή κοντά σε αυτήν.

Οι ημιαντιδράσεις εξάγουν ένα πρότυπο για την τεχνητή φωτοσύνθεση. Όπως στην φυσική, η διαδικασία μπορεί να ξεκινήσει από δυο ημιαντιδράσεις που στην πορεία της αντίδρασης συνδυάζονται και προκύπτει μόνο μια. Η πολυπλοκότητα της διαδικασίας αυτής είναι αναπόφευκτη λόγω των συνθηκών που απαιτούνται (απορρόφηση φωτός, μεταφορά ενέργειας, μεταφορά ηλεκτρονίων, οξειδοαναγωγική κατάλυση) (2 James H. Alstrum-Acevedo).

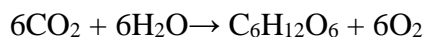
Δ.1.2. Οξυγονική φωτοσύνθεση-Φωτοσυνθετική αποθήκευση ενέργειας

Η ηλιακή ενέργεια διατηρεί τη ζωή στη γη μέσω της φωτοσύνθεσης. Το νερό ξεκίνησε να χρησιμοποιείται από μερικούς φωτοσυνθετικούς οργανισμούς σαν πηγή ηλεκτρονίων και πρωτονίων για την αναγωγή του CO₂. Με αυτή τη διεργασία, στα προϊόντα εμφανιζόταν και οξυγόνο, για το λόγο αυτό ονομάστηκε οξυγονική φωτοσύνθεση. Οι οργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την πρωτόγνωρη διαδικασία ήταν πρόγονοι κάποιων μη οξυγονούχων φωτοσυνθετικών βακτηρίων. Το οξυγόνο που εκλύονταν ήταν τοξικό για πολλούς οργανισμούς, και οι μόνοι οργανισμοί που κατάφεραν να επιβιώσουν ήταν αυτοί που ανέπτυξαν έναν μηχανισμό προστασίας καθώς και την ικανότητα να χρησιμοποιούν το οξυγόνο για την καύση οργανικής ύλης με μιτοχόνδρια. Η οξυγονική φωτοσύνθεση που έγινε από κυανοβακτήρια, φύκια και φυτά, είναι η βασικότερη διαδικασία για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας (εικόνα 2).



Εικόνα 2. Παγκόσμια κατανομή της φωτοσύνθεσης και της παραγωγής της οργανικής ύλης για τα φυτά, τα ωκεάνια φυτά και τα κυανοβακτήρια.

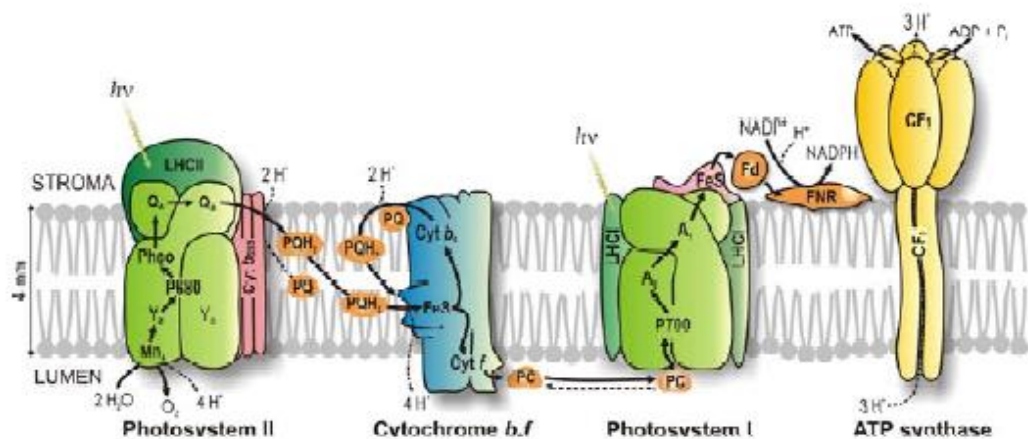
Η αντίδραση της οξυγονικής φωτοσύνθεσης είναι



Η φωτοχημική αντίδραση της φωτοσύνθεσης είναι μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, με το CO_2 (της ατμόσφαιρας) να δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων και το νερό ως δότης ηλεκτρονίων. Αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι η παραγωγή γλυκόζης, η οποία αποθηκεύει μέρος της ηλιακής ενέργειας στους δεσμούς της και στο οξυγόνο ως παραπροϊόν.

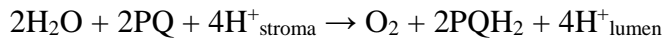
Σε υψηλότερα είδη φυτών, η φωτοσύνθεση απαιτεί οργανίδια, γνωστά ως χλωροπλάστες. Ο θυλακοειδής, ο οποίος ρυθμίζει το εσωτερικό των χλωροπλάστων, αποτελεί το δομική μονάδα για τις αρχικές αντιδράσεις μετατροπής του φωτός κατά τη φωτοσύνθεση. Η θυλακοειδής μεμβράνη είναι ένα κλειστό μεμβρανικό σύστημα, το οποίο διαχωρίζει την εσωτερική επιφάνεια του θυλακοειδή από το επίστρωμα(κυτόπλασμα) του χλωροπλάστη, όπου δημιουργείται το CO_2 . Η εικόνα 3 δείχνει τα πρωτεϊνικά σύμπλοκα που συμμετέχουν στην απορρόφηση φωτός, στη μετατροπή της ενέργειας και στη μεταφορά των ηλεκτρονίων της οξυγονικής φωτοσύνθεσης. Αυτά τα σύμπλοκα, τα οποία είναι ενσωματωμένα στη θυλακοειδή μεμβράνη, αποτελούν το φωτοσύστημα II (PS II) με ελαφριά συγκομιδή της ένωσης II(LHC-II), το Cyt b_6/f , το φωτοσύστημα I (PS I) με ελαφριά συγκομιδή της ένωσης

I(LHC-I), τους μεταφορείς ηλεκτρονίων της φεροδιοξίνης (Fd) και της αναγωγής φεροδιοξίνης-NADP (FNR) στο υπόστρωμα, και της πλαστοκυονίνης (PC) στο εσωτερικό μέρος, και τη συνθάση της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP).

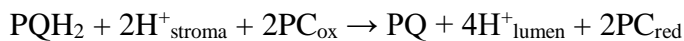


Εικόνα 3. Διάγραμμα των βασικών πρωτεϊνικών συμπλόκων που λαμβάνουν μέρος στην οξυγονική φωτοσύνθεση μέσα στη θυλακοειδή μεμβράνη των χλωροπλαστών στα υψηλότερα είδη φυτών.

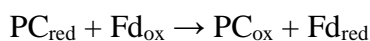
Οι αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης ξεκινούν με τη απορρόφηση φωτός των LHCs των PS II και I, όπου τα ηλεκτρόνια διεγείρονται σε υψηλότερα τροχιακά. Όταν η ενέργεια της διέγερσης που παράγεται φτάσει το κέντρο των φωτοσυστημάτων, γίνεται απευθείας ένας διαχωρισμός φορτίων, ο οποίος σταθεροποιείται από την επιπλέον μεταφορά ηλεκτρονίων όπου μεγαλώνει η απόσταση μεταξύ των φορτισμένων ιόντων και μειώνεται η διαφορά δυναμικού τους. Το PS II χρησιμοποιεί το φως για να πραγματοποιήσει τις δυο αντιδράσεις: την οξείδωση του νερού και την αναγωγή της πλαστοκυονίνης. Για το διαχωρισμό του νερού, είναι απαραίτητες τέσσερις φωτοχημικές αντιδράσεις για τη μεταφορά των τεσσάρων ηλεκτρονίων και των τεσσάρων πρωτονίων από δυο μόρια νερού. αυτό οδηγεί στο σχηματισμό μοριακού οξυγόνου. Τα πρωτόνια μεταφέρονται από το νερό προς το δότη του PS II στο εσωτερικό και τα ηλεκτρόνια μετακινούνται προς την πλαστοκυανίνη που δρα ως δέκτης (Q_B). Πραγματοποιείται πλήρη αναγωγή προς Q_B^{2-} , και η ανοιγμένη πλαστοκυανίνη παίρνει δυο πρωτόνια από το μεσαίο, παραμορφωμένο υπόστρωμα (δέκτης του PS II) της πλαστουδροκυονίνης (PQH_2) (εικόνα 3). Η PQH_2 στη συνέχεια φεύγει από το σύμπλοκο του PS II και μπαίνει μέσα στη μεμβράνη του συμπλόκου Cyt b_6/f . Το άδειο Q_B ξαναγεμίζει με ένα μόριο πλαστοκυανίνης.



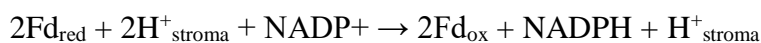
Το σύμπλοκο b_6f του κυτοχρώματος είναι ένα ένζυμο μεταφοράς ηλεκτρονίων και μετατόπισης πρωτονίων, που δρα σαν ένα οξειδοαναγωγικό μέσο μεταξύ του PS II και I. Η πλαστοκινόλη PQH_2 συνδέεται στην σίδηρο-θείο πρωτεΐνη (FeS), όπου οξειδώνεται και αποπρωτονιώνεται. Τα πρωτόνια μεταφέρονται στο εσωτερικό και ένα από τα δυο ηλεκτρόνια ενσωματώνεται μέσα στην αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων, μέσω του Cyt f, του μεταφορέα ηλεκτρονίων της πλαστοκυανίνης. Το άλλο ηλεκτρόνιο μεταφέρεται στο Cyt b_6 και συμμετέχει στην αναγωγή των μορίων PQ για τη δημιουργία της πλαστοουδροκινόνης (PQH_2). Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως κύκλος Q, και αυξάνει τη διαφορά της συγκέντρωσης των πρωτονίων στο υπόστρωμα και στο εσωτερικό του.



Το PS I είναι ένα μεγάλο πρωτεϊνικό σύμπλοκο, το οποίο ανάγει το NADP^+ σε NADPH στο υπόστρωμα, και οξειδώνει το PC στο εσωτερικό του. Αυτή η διαμεμβρανική μεταφορά ηλεκτρονίων, ενεργειακά καθοδηγείται από μικρή διέγερση που προκαλείται από τον πρώτο δότη ηλεκτρονίων το P700. Το P700^* μεταφέρει τα διεγερμένα ηλεκτρόνια του στο μόριο χλωροφύλλης A_0 , το οποίο το μεταφέρει στη φυλλοκινόλη A_1 . Από εκεί μεταφέρεται στο Fd μέσω συμπλόκων 4-Fe, 4-S [$\text{Fe}_4\text{-S}_4$], που είναι γνωστά ως F_x , F_a και F_b (εικόνα 4). Η ρίζα κατιόντος που δημιουργείται P700^+ ανάγεται κατευθείαν από την ανηγμένη μορφή του κινητού μεταφορέα των ηλεκτρονίων, της παστοκυανίνης PC_{red} .

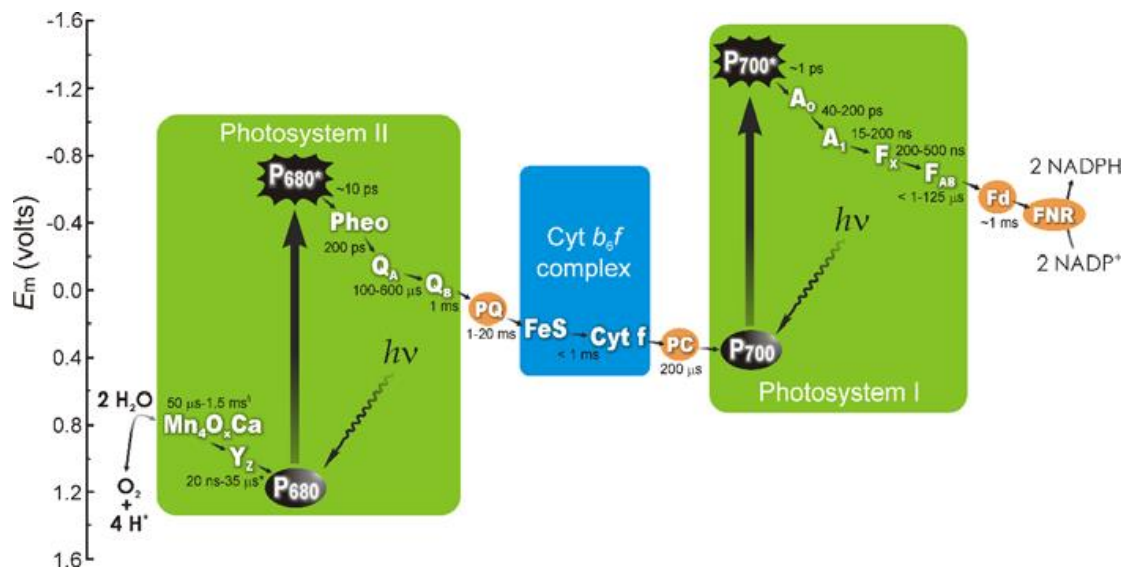
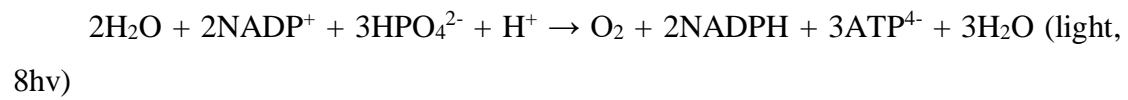


Η ανηγμένη μορφή του Fd, μεταφέρει τα ηλεκτρόνια της στην αναγωγή φεροδιοξιν-NADP (FNR), όπου γίνεται η παραγωγή του NADPH .



Η συνολική διαδικασία της γραμμικής μεταφοράς των ηλεκτρονίων από το νερό στο NADP^+ μέσω του PS II, Cyt b_6f και του PS I φαίνεται στην εικόνα 4. Ωστόσο, υπάρχει και άλλος ένας τρόπος όπου τα ηλεκτρόνια της ανηγμένης μορφής του Fd μπορούν να γυρίσουν στο σύμπλοκο Cyt b_6f . Αυτό συμβαίνει για να αυξηθεί ο αριθμός των πρωτονίων για τη σύνθεση του ATP.

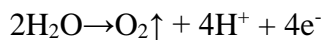
Το δυναμικό της trans-μεμβράνης υπολογίζεται από τις αντιδράσεις της μεταφοράς των ηλεκτρονίων της trans-μεμβράνης και μέσω της συσσώρευσης των πρωτονίων στο εσωτερικό της θυλακοειδούς που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση του ATP από ADP και Pi. Σε αυτή τη διαδικασία, τα πρωτόνια συσσωρεύονται στο εσωτερικό και μεταφέρονται μέσω της αναγωγής του ATP, και δημιουργείται ένα επαναλαμβανόμενο F₀F₁ μέρος το οποίο είναι απαραίτητο για τη σύνθεση του ATP. Το NADPH και το ATP που παράγονται κατά τη φωτοσύνθεση παρέχουν την ενέργεια που χρειάζεται για τη σύνθεση του CO₂ και του H₂O από σακχαρίτες, τα οποία αποτελούν την ατμόσφαιρα και τις ρίζες αντίστοιχα. Αυτές οι διαδικασίες μπορούν να διεξαχθούν μέσω φωτεινών είτε σκοτεινών αντιδράσεων (Messinger J, 2008).



Εικόνα 4. Αναπαράσταση της οξυγονικής φωτοσύνθεσης με άξονα δυναμικού οξειδοαναγωγής που δείχνει την ανταλλαγή των ηλεκτρονίων από το νερό στο NADPH.

Δ.1.3. Φωτοσυνθετική οξείδωση του νερού

Το PS II είναι το μοναδικό φυσικό πρωτεϊνικό σύμπλοκο που περιέχει χρωστική το οποίο μπορεί να οξειδώσει το νερό και να παραχθεί μοριακό οξυγόνο. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η αντίδραση χρειάζεται το ορατό φως(400-700nm). Παρόλα αυτά, έχει πιστοποιηθεί ότι στα 750nm η PS II μπορεί να μεταφέρει τα ηλεκτρόνια πιο αποτελεσματικά.

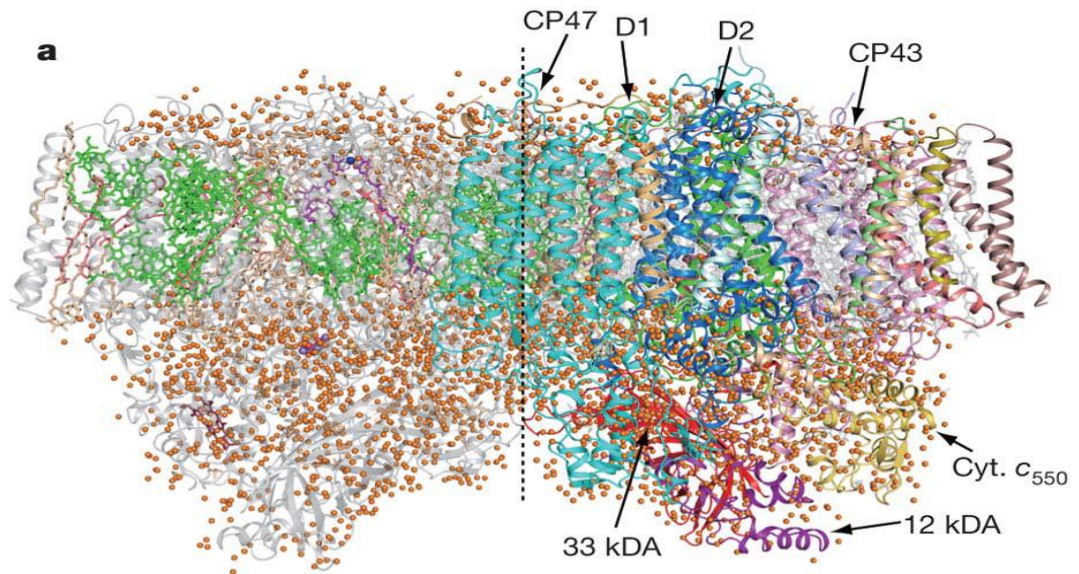
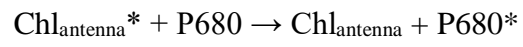


Το PS II βρίσκεται στη θυλακοειδή μεμβράνη και έχει συνολικά μοριακό βάρος 350 kDa. Η κρυσταλλική δομή που προέκυψε από τα θερμοφιλικά κυανοβακτήρια *Thermosynechococcus elongatus* και *Thermosynechococcus vulcanus*, αποκάλυψαν τη λειτουργία του PS II. Με βάση τις τελευταίες πληροφορίες της δομής (1,9Å), κάθε μόριο PS II αποτελείται από 20 πρωτεΐνες, 35 Chl, 11 καροτονοειδή, περισσότερα από 20 λιπίδια, 2 πλαστοκυανίνες, 2 αιμο-ομάδες σιδήρου, ή καμία αιμο-ομάδα σιδήρου, 4 άτομα μαγγανίου, 3 ή 4 άτομα ασβεστίου, 3 ιόντα χλωρίου και ένα διττανθρακικό ιόν (εικόνα 5). Όλοι οι παράγοντες που συμμετέχουν στην φωτοσυνθετική οξείδωση του νερού και οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στη κεντρική αντίδραση, συνδέονται μέσω του πυρήνα των πρωτεϊνών του PS II, των D₁ (PsbA) and D₂ (PsbD). Η ενέργεια διέγερσης που σχηματίζεται κατά την απορρόφηση φωτός στο LHClI μεταφέρεται στο RC μέσω των εσωτερικών πρωτεϊνικών χλωροφυλλικών δεσμών (Eaton-Rye J, 2005).

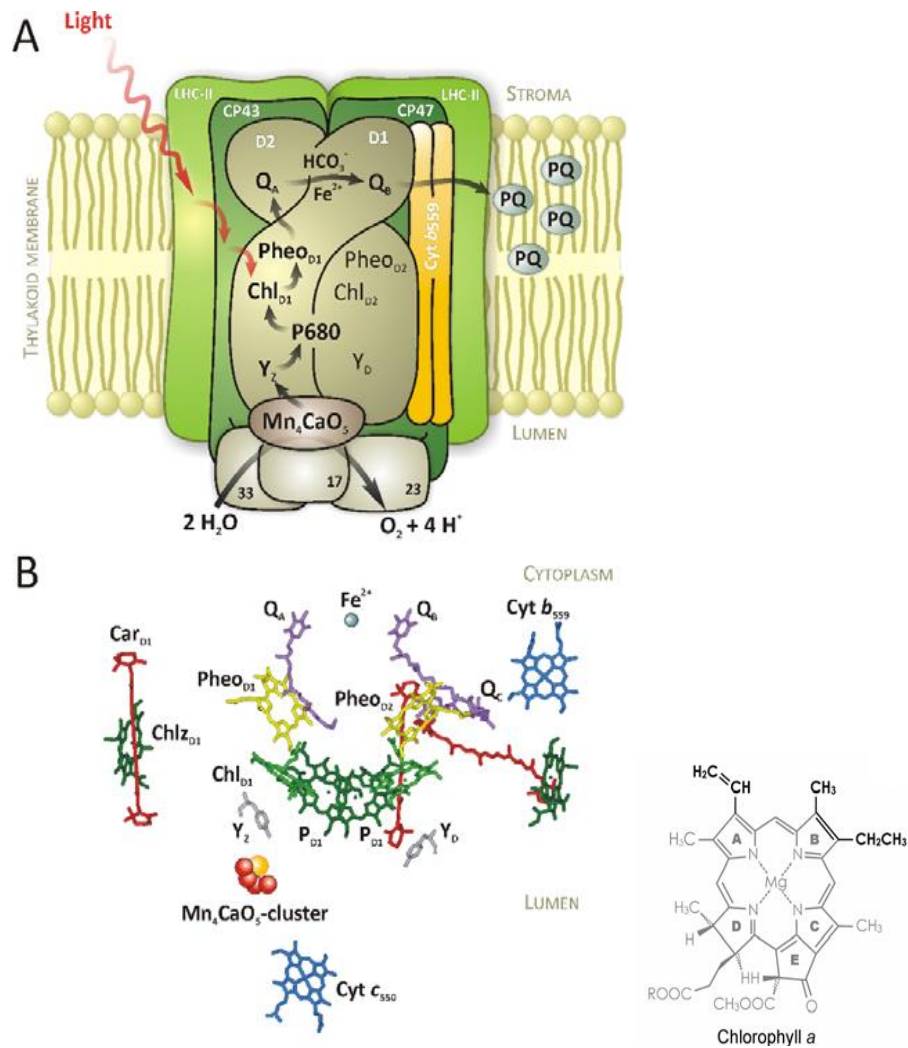
Στα φυτά η εξωτερική πρωτεΐνη PsbO (γνωστή ως μαγγάνιο-σταθεροποιητής πρωτεΐνη), η PsbQ και η PsbP βρίσκονται στο εσωτερικό και βελτιστοποιούν την ενεργότητα του PS II, καθώς δρουν ως ενισχυτές της παραγωγής οξυγόνου και προστατεύουν το σύμπλοκο Mn₄CaO₅ από εξωτερικά αναγωγικά και οξειδωτικά στην υδατική φάση. Το Mn₄CaO₅ μαζί με το λειτουργικό πρωτεϊνικό περιβάλλον και τους υποκαταστάτες, σχηματίζουν μια λειτουργική δομή μαζί με το PS II που είναι γνωστό ως καταλύτης οξείδωσης του νερού (WOC) ή καταλύτης παραγωγής οξυγόνου (OEC).

Η απορρόφηση του φωτός από το εσωτερικό ή το εξωτερικό δίκτυο της PSII, οδηγεί στη δημιουργία μιας διεγερμένης χλωροφυλλικής κατάστασης Chl*, όπου μεταφέρεται από το δίκτυο στο αρχικό δέκτη ηλεκτρονίων στο RC, P680, το οποίο με τη σειρά του διεγείρεται, P680*. Η P680 πήρε το όνομα της από το μέγιστο της

απορρόφησης. Το μοριακό ισοδύναμο χαρακτηρίζεται είτε από το ζεύγος $P_{D1}P_{D2}$ είτε αν συμπεριληφθεί και τα μονομερή Chl_{D1} και Chl_{D2} (εικόνα 6B).

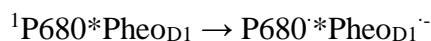


Εικόνα 5. Δομή του PS II στα 1.9 Å.



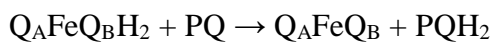
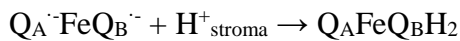
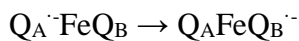
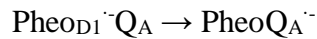
Εικόνα 6. Το μοντέλο της PSII. Τα κόκκινα βέλη δείχνουν την ενέργεια διέγερσης στο P680, τα μαύρα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση που ακολουθούν τα ηλεκτρόνια μέσω των αλυσίδων.

Μετά την δημιουργία της διεγερμένης κατάστασης του P680*, ο δέκτης ηλεκτρονίων φεοφυτίνη δέχεται μετά από λίγα κλάσματα δευτερολέπτου τα διεγερμένα ηλεκτρόνια από το P680*. Ο διαχωρισμός αυτός του φορτίου οδηγεί στον σχηματισμό μιας ρίζας του ζεύγους P680*PheoD1⁻.



Το P680⁺ έχει δυναμικό αναγωγής περίπου 1.2-1.3 V, το οποίο είναι το υψηλότερο στη φύση. Παρόλα αυτά, το PSII πρέπει να μην οξειδώνεται και να μην πηγαίνει σε τριπλές καταστάσεις ³P680*, που μπορούν να σχηματιστούν από την αλλαγή του φορτίου. Τα καρτονοειδή και η Cyt b559 (εικόνα 6) φαίνεται να συμμετέχουν στο μηχανισμό προστασίας.

Ο διαχωρισμός φορτίου σταθεροποιείται από την μεταφορά ηλεκτρονίων από το Pheo^{•-} στο αρχικό μόριο της πλαστοκυανίνης Q_A και σχηματίζεται το P680^{•+}Q_A^{•-}. Το Q_A^{•-} οξειδώνεται μέσω μια πιο βραδείας αντίδρασης από ένα δεύτερο μόριο πλαστοκυανίνης, Q_B, που μετά από έναν δεύτερο φωτοχημικό κύκλο ανάγεται πλήρως σε Q_B²⁻ και παίρνει δυο πρωτόνια από το υπόστρωμα, σχηματίζοντας το PQH₂. Η PQH₂ μετακινείται από τη θέση δέσμευσης μέσω διάλυσης με ένα μόριο πλαστοκυανίνης στη θυλακοειδή μεμβράνη, και ξανά οξειδώνεται από το Cyt b₆f (In T Wydrzynski, 2012).



Η μη αιμική ομάδα του σιδήρου μεταξύ των Q_A και Q_B, παίζει ρόλο στη δομή του και επίσης συνδέει ένα ανθρακικό ιόν (HCO₃⁻), το οποίο συμμετέχει στην πρωτονίωση του Q_B^{-/2-}.

Η τυροσίνη Z είναι μέλος του καταλύτη οξείδωσης και συμμετέχει στην φωτοεπαγωγή της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Είναι ένας ενδιάμεσος οξειδωτικά ενεργός μεταφορέας ηλεκτρονίων μεταξύ των P680 και του μορίου Mn₄CaO₅, το οποίο ανάγει το P680^{•+}. Ωστόσο, το Mn₄CaO₅ στο δέκτη ηλεκτρονίων του PS II, οξειδώνεται από το P680^{•+} μέσω του Y_Z, το οποίο μπορεί να δώσει ένα ηλεκτρόνιο πολύ πιο γρήγορα στο P680^{•+} από το Mn₄CaO₅. Η His190 από το D₁ είναι η βάση που δέχεται το πρωτόνιο που φεύγει από το Y_Z κατά την οξείδωση από το P680^{•+}. Το πρωτόνιο μπορεί να μετατοπιστεί στο His190 σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο [Y_Z-O[•].....H⁺-N-His190]. Τέσσερις διαδοχικές οξειδώσεις μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό ενός μορίου οξυγόνου. Η κβαντική απόδοση της χημείας του PSII περιγράφεται από την εξίσωση της αναγωγής της πλαστοκυανίνης και της οξείδωσης του νερού, η οποία μπορεί να φτάνει και 90% απόδοση κάτω από βέλτιστες συνθήκες φωτός (Dau H, 2009).

Δ.2. Οξείδωση του νερού στη φύση

Δ.2.1. Αφθονα και μη τοξικά ιόντα

Η μελέτη των καταλυτών οξείδωσης του νερού στο PS II, δείχνει ότι ένα σημαντικό σύστημα από πολλά και μη τοξικά ιόντα, όπως το μαγγάνιο και το ασβέστιο, μπορούν να σχηματίσουν σταθερούς καταλύτες για την οξείδωση του νερού. Επίσης, το μαγγάνιο και το ασβέστιο είναι οικονομικά και φιλικά προς το περιβάλλον ιόντα και στη τεχνητή φωτοσύνθεση της οξείδωσης του νερού. Και άλλα χρησιμοποιούνται για την οξείδωση του νερού. Ωστόσο, πολλά από αυτά είναι σπάνια, ακριβά και τοξικά. Όπως έχει αποδειχτεί, τα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς έχουν μικρά d-τροχιακά συγκριτικά με άλλα μέταλλα, και ως εκ τούτου μικρότερες ενέργειες ενεργοποίησης κρυσταλλικού πεδίου για την οξείδωση τους, κατά την παραγωγή οξυγόνου. Κατά την αντίδραση της οξείδωσης του νερού, η οξειδωτική βαθμίδα των μετάλλων πρέπει να αλλάζει, και τα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς έχουν μικρές ενέργειες ενεργοποίησης.

Τα οξείδια του μαγγανίου με ανοιχτές δομές έχουν παρουσιαστεί ως σταθεροί καταλύτες. Τα οξείδια του μαγγανίου συσχετίζονται αρκετά με τα σύμπλοκα της οξείδωσης του νερού στο PS II, και καθώς το μαγγάνιο είναι οικονομικό και φιλικό προς το περιβάλλον, αυτές οι ενώσεις ενδέχεται να είναι καλοί υποψήφιοι για τους καταλύτες οξείδωσης του νερού στη τεχνητή φωτοσύνθεση (M.M. Najafpour, 2012).

Δ.2.2. Ετερογενείς καταλύτες

Μια διαφορετική άποψη που συνδέεται άμεσα με τους καταλύτες οξείδωσης νερού στο PS II, είναι ότι μπορούν να δράσουν ως ετερογενείς αντί ως ομογενείς καταλύτες. Με άλλα λόγια, το PS I και II, καθώς και οι καταλύτες οξείδωσης νερού, παράγονται στη θυλακοειδή μεμβράνη, και αυτή η ετερογένεια μπορεί να αυξήσει την ανθεκτικότητα του καταλύτη. Έχει βρεθεί ότι όλες οι ενώσεις του μαγγανίου που δρουν ως καταλύτες της οξείδωσης του νερού είναι ετερογενείς (M.M. Najafpour, 2012).

Δ.2.3. Πολυπυρηνικές δομές του μαγγανίου

Μια ακόμα στρατηγική που χρησιμοποιεί η φύση είναι η χρήση τετραπυρηνικών συμπλόκων του μαγγανίου για να οξειδώσουν το νερό. Ο καταλύτης στο PS II είναι ένα τετραπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου, που εκτελεί τη χημεία των τεσσάρων ηλεκτρονίων. Γενικά, τα πολυπυρηνικά σύμπλοκα που χρησιμοποιούνται στα φυσικά συστήματα, ευνοούν την εμφάνιση διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων και σχηματισμού πολλών σταδίων. Υπάρχουν πολλά μονο-, δι- και τριπυρηνικά σύμπλοκα του μαγγανίου σαν μοντέλα για τους καταλύτες στο PS II. Ωστόσο, τετραπυρηνικά και πολυπυρηνικά σύμπλοκα που ακολουθούν τη χημεία των τεσσάρων ηλεκτρονίων, θα λειτουργούσαν καλύτερα ως καταλύτες στο PS II (M.M. Najafpour G. , 2011; M. Wiechen, 2011).

Δ.2.4. Το pH στην αντίδραση οξείδωσης του νερού

Οι καταλύτες στο φωτοσύστημα II πρέπει να είναι σε pH~5 στους θυλακοειδής. Η τιμή αυτή του pH επηρεάζει και ρυθμίζει τη δραστηριότητα του PS II. Επίσης, μπορεί να μειώσει και το δυναμικό αναγωγής της αντίδρασης της οξείδωσης του νερού. Αν μειωθεί ή αυξηθεί η τιμή του pH, επηρεάζονται τα σύμπλοκα του μαγγανίου. Σε χαμηλότερες τιμές pH, εμφανίζεται το μαγγάνιο με υψηλό σθένος. Σε pH~5-6, τα υψηλού σθένους σύμπλοκα του μαγγανίου αρχίζουν και σχηματίζουν μη διαλυτά οξείδια του μαγγανίου τα οποία μπορούν να οξειδώσουν το νερό. Από την άλλη, η επίδραση του pH στην απόδοση και τη συσσώρευση του μαγγανίου(III), θα ήταν σημαντική για τον σχηματισμό συμπλόκων που μπορούν να δράσουν ως καταλύτες για την οξείδωση νερού.

Δ.2.5. Μεταφορά πρωτονίων και ηλεκτρονίων στην βιολογική οξείδωση του νερού

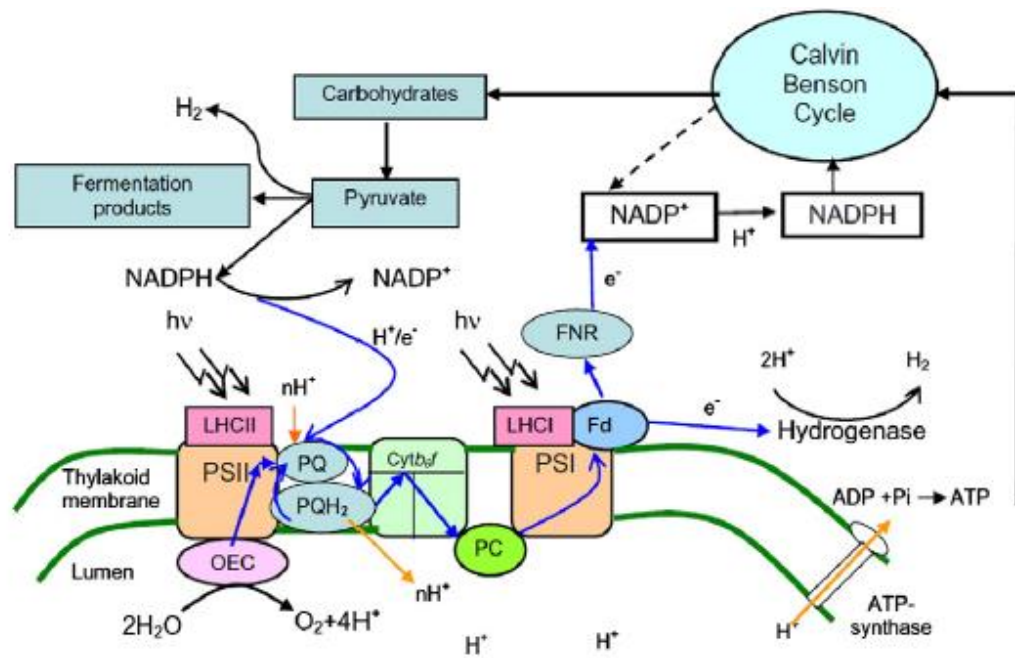
Όποια διαδικασία ακολουθείται στο φυσικό σύστημα, για τη μεταφορά ηλεκτρονίων χωρίς την απώλεια κανέναν πρωτονίου, οδηγεί στην αύξηση του φορτίου των καταλυτών της οξείδωσης του νερού. Το υψηλό φορτίο στους καταλύτες μπορεί να οδηγήσει σε μια σημαντική αύξηση του δυναμικού αναγωγής και να προκύψουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις με σύμπλοκα υψηλού σθένους. Ωστόσο, δεν μπορεί να συμβεί αυτό λόγω της μεταφοράς των ζευγών ηλεκτρονίων και πρωτονίων. Για να αποφευχθεί η δημιουργία ενδιάμεσων υψηλής ενέργειας, η φύση χρησιμοποιεί μηχανισμούς που συμπεριλαμβάνουν τη μεταφορά των ζευγών ηλεκτρονίων-πρωτονίων. Σε αυτούς τους μηχανισμούς, μια μεταφορά ηλεκτρονίου ακολουθείται από μια μεταφορά πρωτονίου και το αντίστροφο. Και στις δυο περιπτώσεις, τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια αλλάζουν στα αντιδρώντα και στα προϊόντα. Ο μηχανισμός αυτός αποτελεί μια βάση για τη μετάδοση ενέργειας μεταξύ της μεταφοράς των πρωτονίων και των ηλεκτρονίων. στη τεχνητή φωτοσύνθεση, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται παρόμοιες τεχνικές έτσι ώστε να μη δημιουργούνται ενδιάμεσα με υψηλή ενέργεια, τα οποία επηρεάζουν τον καταλύτη.

Δ.3. Το σύμπλοκο $\text{CaMn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4$

Η παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση νερού αποτελεί ιδανικό καύσιμο για το μέλλον. Το νερό είναι η πηγή και για το οξυγόνο αλλά και για το υδρογόνο, όμως κατά τη διάσπαση του νερού χρειάζεται ενέργεια για να παραχθεί το υδρογόνο. Η διάσπαση του νερού από την ηλιακή ενέργεια σε οξυγόνο και υδρογόνο είναι από τους πιο σημαντικούς στόχους για την έρευνα την τεχνητής φωτοσύνθεσης, και μπορεί να αποτελέσει λύση για μελλοντικές ενεργειακές ανάγκες. Η ανάπτυξη ενός καταλύτη στην οξείδωση του νερού για την εξέλιξη του οξυγόνου αποτελεί σημαντικό στόχο στην ανάπτυξη τεχνολογιών που βασίζονται στη διάσπαση του νερού, εφόσον η αντίδραση περιλαμβάνει την μεταφορά ηλεκτρονίων, και επίσης στο γεγονός ότι γίνεται πιο δύσκολα λόγω των θερμοδυναμικών και κινητικών ορίων που έχει η αντίδραση. Άλλες μέθοδοι περιλαμβάνουν προσπάθειες συνεισφοράς ενέργειας όχι

μόνο από τον ήλιο, αλλά από τον αέρα, από τα ρεύματα του ωκεανού, τις παλίρροιες ή τα κύματα για τη διάσπαση του νερού, ωστόσο μερικά από αυτά φαίνονται να μην είναι πρακτικά ή οικονομικά. Ένα σύστημα για την οξείδωση του νερού έχει χρησιμοποιηθεί σε κυανοβακτήρια, φύκια και φυτά. Η βιολογική οξείδωση του νερού σε φυσικά συστήματα, καταλύεται από ένα σύμπλοκο $\text{CaMn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4$, το οποίο βρίσκεται σε περιβαλλοντικές πρωτεΐνες στο PS II, το οποίο είναι υπεύθυνο για τις αντιδράσεις της κίνησης των πρωτονίων και της εισόδου του νερού. Το σύμπλοκο αυτό είναι ο μόνος βιολογικός καταλύτης, ο οποίος μπορεί να οξειδώσει το νερό σε μοριακό οξυγόνο. Για την παραγωγή υδρογόνου και τη διατήρησή του, είναι αναγκαίο να συντεθεί ένας σταθερός, οικονομικός, αξιόπιστος και φιλικός προς το περιβάλλον καταλύτης για την οξείδωση του νερού. Η ημιαντίδραση της οξείδωσης του νερού στη διάσπασή του είναι υπερβολικά αργή και περιβαλλοντικά μη αποδεκτή για την παραγωγή μεγάλης ποσότητας υδρογόνου, καθώς κάτω από αυτές τις συνθήκες οξειδώνονται και άλλες χημικές ενώσεις.

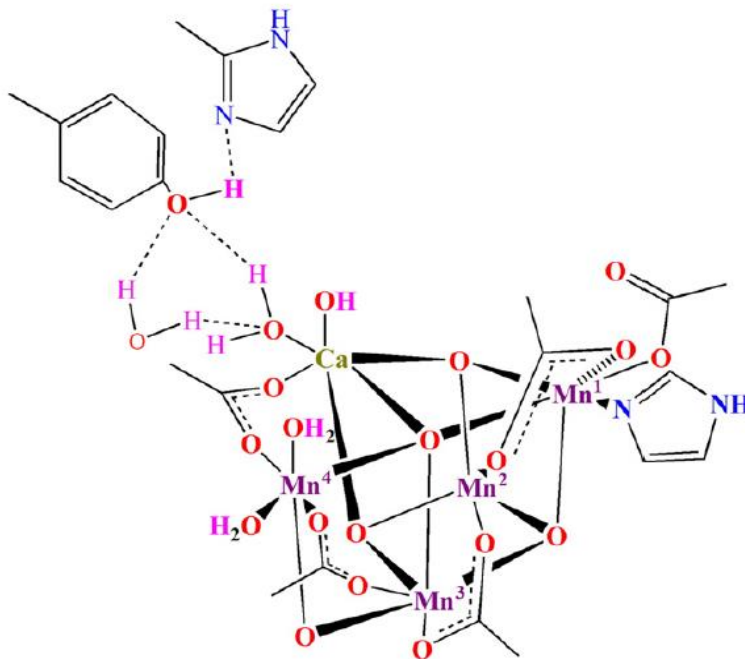
Υπάρχουν δυο στάδια κατά την φωτοσύνθεση (εικόνα 7). Στο πρώτο, οι αντιδράσεις που εξαρτώνται από μικρή εντροπία γίνονται σε συγκεκριμένα πρωτεϊνικά σύμπλοκα στη θυλακοειδή μεμβράνη. Σε αυτές τις αντιδράσεις, η φωτεινή ενέργεια της ακτινοβολίας μετατρέπεται σε χημική. Το τελικό προϊόν της αντίδρασης περιλαμβάνει και σκοτεινές αντιδράσεις, οι οποίες είναι η παραγωγή του οξυγόνου και η αναγωγή του NADPH και ATP. Το PS II οξειδώνει το νερό σε οξυγόνο και ανάγει την πλαστοκινίνη σε πλαστοκινόλη και το φωτοσύστημα I οξειδώνει την πλαστοκυανίνη και ανάγει το NADP^+ . Επιπρόσθετα, η πλαστοκινόλη ανάγει την οξειδωμένη πλαστοκυανίνη μέσω ενός συμπλόκου b_6/f του κυτοχρώματος. Η δεύτερη σκοτεινή αντίδραση που δεν εξαρτάται από το φως, συμβαίνει στην περιοχή του στρώματος. Σε αυτές τις αντιδράσεις, το CO_2 μετατρέπεται σε σάκχαρο. Οι σκοτεινές αντιδράσεις περιλαμβάνουν έναν κύκλο που λέγεται Calvin–Benson, στον οποίο το CO_2 και η ενέργεια από το NADPH και ATP χρησιμοποιούνται για να σχηματίσουν τα σάκχαρα. Στις φωτεινές αντιδράσεις του φωτοσυστήματος II, υπάρχει ένα σύμπλοκο του Mn-Ca, το οποίο είναι υπεύθυνο για την οξείδωση του νερού.



Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση ελαφράς παραγωγής υδρογόνου κατά την οξυγονική φωτοσύνθεση, καθώς και της σύνθεσης υδατανθράκων που ακολουθείται από παραγωγή υδρογόνου. Η διαδικασία ξεκινά με την δέσμευση της ηλιακής ενέργειας από τα σύμπλοκα LHCII και LHCI των PS II και PS I. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το νερό στους καταλύτες μέσω της οξείδωσης του νερού του PS II. Αυτά τα ηλεκτρόνια περνούν μέσω της φωτοσυνθετικής αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων, μέσω της πλαστοκυανίνης (PQ), του συμπλόκου κυτοχρώματος b_6/f (Cyt b_6/f), της πλαστοκυανίνης (PC), PS I και της φερεδοξίνης (Fd).

Η δομή του συμπλόκου $\text{CaMn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4$ βοηθά στην κατανόηση του μηχανισμού της οξείδωσης του νερού στο φυσικό σύστημα, και αποτελεί το πρώτο βήμα για τη σύνθεση της πλήρους ανόδου της οξείδωσης του νερού στο τεχνητό σύστημα. Βρέθηκε η ολοκληρωμένη δομή του PS II από το κυανοβακτήριο *Thermosynechococcus elongatus*. Προσδιορίστηκαν οι θέσεις των περισσότερων υπομονάδων. Για την ακρίβεια, δόθηκαν πρώτη φορά πληροφορίες για το ασβέστιο από τη δομή του. Με άλλα λόγια, παρουσιάστηκε ο καταλύτης οξείδωσης σαν κυβικό Mn_3Ca , με το μαγγάνιο να συνδέεται πιο μακριά. Παρόλα αυτά, η έρευνα αυτή δεν έδινε πολλές πληροφορίες για τη δομή του συμπλόκου, τη θέση των δεσμευμένων μορίων νερού, ή την ακριβή διάταξη των πλευρικών αλυσίδων των αμινοξέων και άλλους παράγοντες που μπορεί να επηρεάζουν τον μηχανισμό της οξείδωσης του νερού. Το 2011 όμως, βελτιώθηκε αρκετά η εικόνα των κρυστάλλων του PS II από το θερμόφιλο κυανοβακτήριο *Thermosynechococcus vulcanus* (T. vulcanus) σε $1,9\text{\AA}$ και αναλύθηκε η δομή τους λεπτομερώς. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να προκύψουν

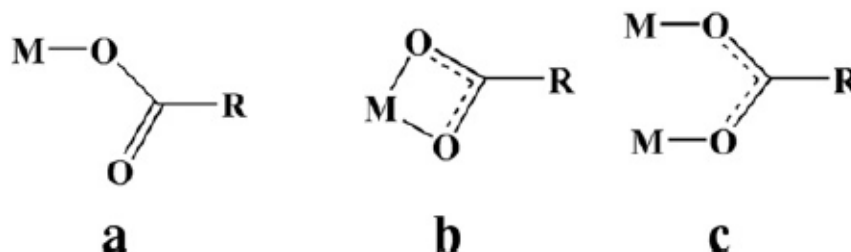
περισσότερες πληροφορίες για τη δομή του καταλύτη όπως γεφυρωμένα οξυγόνα, τη θέση των δεσμευμένων μορίων νερού καθώς και τη διάταξη των πλευρικών αλυσίδων των αμινοξέων. Στη δομή του καταλύτη βρέθηκαν τέσσερα ιόντα μαγγανίου, ένα ιόν ασβεστίου και πέντε άτομα οξυγόνου που λειτουργούν σαν γέφυρες μεταξύ των ιόντων (εικόνα 8).



Εικόνα 8. Η ολοκληρωμένη δομή του συμπλόκου $\text{CaMn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4$ το οποίο μοιάζει με παραμορφωμένη καρτέλα, με ασύμμετρο κύβο.

Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το σύμπλοκο Mn-Ca μπορεί να γραφεί ως $\text{CaMn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4$. Από τα πέντε μέταλλα και τα πέντε άτομα οξυγόνου, το ιόν ασβέστιο και τρία ιόντα μαγγανίου σχηματίζουν τέσσερις γωνίες και τα τέσσερα άτομα οξυγόνου σχηματίζουν τις άλλες τέσσερις, στη κυβική αυτή δομή. Μετρώντας το μήκος των δεσμών Ca-O και Mn-O, παρατηρείται ότι η κυβική δομή δεν είναι απόλυτα συμμετρική. Ένα ακόμα άτομο μαγγανίου βρίσκεται εκτός του κύβου, και συνδέεται με δυο ιόντα μαγγανίου τα οποία βρίσκονται εντός του κύβου μέσω ενός οξυγόνου του κύβου και μέσω μιας di-μ-οξο γέφυρα πέντε οξυγόνων. Η θέση των συνδεδεμένων μορίων νερού είναι σημαντική για την κατανόηση του μηχανισμού της οξειδωσης του νερού από τον καταλύτη. Τέσσερα μόρια νερού έχουν συνδεθεί στο $\text{CaMn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4$. Τα δύο είναι συνδεδεμένα στο ιόν μαγγανίου που βρίσκεται εκτός του κύβου και τα άλλα δύο μόρια νερού είναι συνδεδεμένα στο ιόν ασβεστίου. Μερικά αμινοξέα με καρβοξυλομάδες και ιμιδαζόλια είναι συνδεδεμένα στο $\text{CaMn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4$. Γενικά το

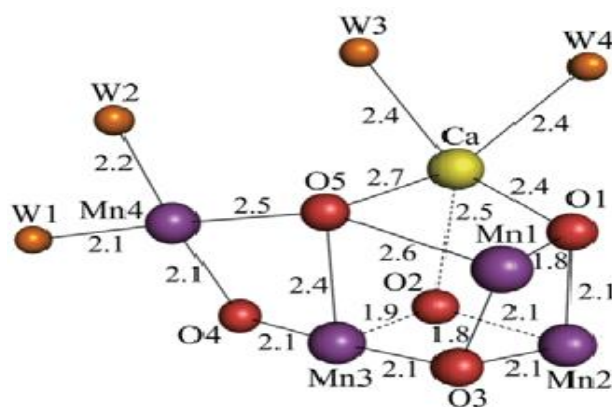
καρβοξύλιο μπορεί να συνδεθεί στο μέταλλο με διαφορετικούς τρόπους (εικόνα 9). Σε αυτή την περίπτωση, υπάρχει μόνο ένας μονοδοντικός τρόπος, ενώ άλλες φορές μπορεί να συνδεθεί διδοντικά. Κάθε ιόν μαγγανίου έχει έξι υποκαταστάτες ενώ το ασβέστιο επτά (J. Yano, 2006; K. Kawakami, 2011).



Εικόνα 9. Το σχήμα αυτό δείχνει α)τα μονοδοντικά, β)τα διδοντικά και γ)τα γεφυρωτικά καρβοξυλικά μοντέλα.

Δ.3.1. Η δομή του Mn_4CaO_5

Η δομή του μορίου Mn_4CaO_5 πρόσφατα βρέθηκε ότι είναι 1,9 Å. Βρέθηκε ότι πέντε άτομα οξυγόνου γεφυρώνουν τα πέντε μέταλλα της ένωσης αυτής. Στη δομή του Mn_4CaO_5 ένα άτομο ασβεστίου, τέσσερα άτομα οξυγόνου και τρία άτομα μαγγανίου σχηματίζουν μια ασύμμετρη δομή που μοιάζει σαν παραμορφωμένη καρέκλα. Το τέταρτο άτομο μαγγανίου, βρίσκεται εκτός του κύβου που σχηματίζουν τα άλλα, και συνδέεται με τα άτομα μαγγανίου 1 και 3 της κυβικής δομής μέσω δυο δι-μ-όξο γεφυρών των ατόμων οξυγόνου 5 και 4 (εικόνα 10).



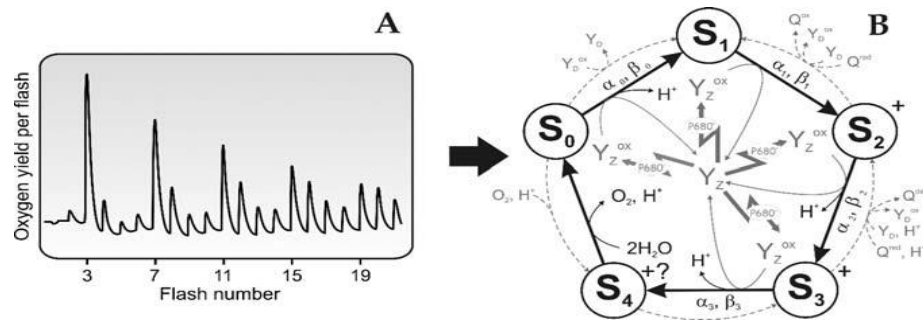
Εικόνα 10. Η δομή του Mn_4CaO_5 , όπου οι αριθμοί μεταξύ των δεσμών απεικονίζουν τις αποστάσεις σε ångströms.

Τα τέσσερα μόρια νερού που είναι συνδεδεμένα αποτελούν τους υποκαταστάτες του μορίου. Τα W1 και W2 συνδέονται στο άτομο Mn⁴ και τα άλλα δυο μόρια νερού συνδέονται με το ασβέστιο. Εφόσον δεν υπάρχει άλλο μόριο νερού που να δρα ως υποκαταστάτης, φαίνεται ότι ένα από τα τέσσερα μόρια νερού μπορεί να συμβάλλει ως υπόστρωμα για την οξειδωση του νερού. Η πολύ ασυνήθιστα μεγάλη απόσταση μεταξύ του ατόμου O5 και των μετάλλων, υποδηλώνει ότι ο δεσμός αυτός είναι ασθενής και ότι είναι πιθανό αυτό το οξυγόνο να συμμετέχει στο σχηματισμό του μοριακού οξυγόνου, O₂. Τα μόρια νερού 2 και 3 έχουν σχεδόν ίση απόσταση όπως το O5 και για αυτό μπορεί να δρουν ως το άλλο υπόστρωμα. Από την άλλη όμως, το W3 είναι πολύ κοντά στο Yz και μπορεί να θεωρηθεί ως υποψήφιος δότης πρωτονίου. Επομένως, το W3 μπορεί να σχηματίσει ιόν υδροξυλίου παρά το O5 στην κατάσταση S1, και για αυτό το λόγο μπορεί να υποτεθεί ότι το μοριακό οξυγόνο σχηματίζεται μεταξύ των μορίων νερού 2 και 3. Παρόλα αυτά, παρατηρείται αναγωγή του 25% από Mn^{III/IV} σε Mn^{II}, με αποτέλεσμα να αλλάζουν και οι αποστάσεις μεταξύ τους. Ακόμα και σε κρυογενής θερμοκρασίες SR-base XRD της δομής του Mn₄CaO₅ στο PSII, φαίνεται να είναι περιορισμένη λόγω της βλάβης από την ακτινοβολία στο οξειδοαναγωγικό ενεργό μεταλλικό κέντρο, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να απομονωθούν σταθερές δομές ή παροδικών ενδιάμεσων αντιδράσεων. (Umeha Y, 2011) (Yano J, 2005)

Δ.3.2. Η οξειδωση του Mn₄CaO₅

Η διάσπαση δυο μορίων νερού σε μοριακό οξυγόνο και σε τέσσερα πρωτόνια, απαιτεί την ύπαρξη τεσσάρων ισοδύναμων οξειδωσης πάνω στο Mn₄CaO₅ του καταλύτη. Έχει βρεθεί ότι η έκλυση του οξυγόνου σε χλωροπλάστες σκούρου χρώματος και σε κύτταρα φυκιών, εμφανίζεται με περιοδικότητα ίση με τέσσερα. Αναλυτικότερα, i)στις πρώτες δύο διεγέρσεις, δεν παρατηρήθηκε σχεδόν καθόλου οξυγόνο, ii)μετά την τρίτη διεγερση παρατηρείται μέγιστη έκλυση οξυγόνου iii)κάθε τέσσερις διεγέρσεις γίνεται για μέγιστη έκλυση οξυγόνου iv)η ταλάντωση αποσβένει και όλες οι διεγέρσεις εκλύουν την ίδια ποσότητα οξυγόνου (εικόνα 11 A). με αφορμή όλα τα παραπάνω, βρέθηκε ένα μοντέλο, το μοντέλο Kok (εικόνα 11 B). Με βάση αυτό το μοντέλο, οι διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις μέσω των οποίων οι κύκλοι των καταλυτών της οξειδωσης του νερού κατά την αντίδραση, αναφέρονται ως

καταστάσεις S_i , όπου το i αναφέρεται στον αριθμό των οξειδωτικών ισοδυνάμων ($i=1, 2, 3$ και 4).



Εικόνα 11. Α) FIOPs σκοτεινής προσαρμογής δειγμάτων PS II, Β) το μοντέλο Kok.

Η κατάσταση η οποία είναι σταθερή στο σκοτάδι είναι η μοναδική οξειδωτική κατάσταση S_1 $Mn^{III}_2Mn^{IV}_2$ (οι υπόλοιπες S καταστάσεις γυρνάνε στην S_1). Για το λόγο αυτό, η πρώτη μέγιστη έκλυση οξυγόνου γίνεται μετά από τρεις διεγέρσεις. Η κατάσταση S_0 ($Mn^{III}_3Mn^{IV}$) μετατρέπεται σε S_1 στο σκοτάδι, λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων της οξειδωμένης μορφής της τυροσίνης $D(Y_D^{OX})$. Η Y_D βρίσκεται στην πρωτεΐνη D_2 (D_2 Tyr 160) της PSII με συμμετρία ανάλογη της θέσης της YZ . Σε αντίθεση με την YZ , δεν συμμετέχει σε αντιδράσεις γρήγορης μεταφοράς ηλεκτρονίων. Παρόλα αυτά, η YZ μπορεί να οξειδωθεί από το $P680^{+}$ και μπορεί να δράσει ως αναγωγικό κατά τις μεταβάσεις από την S_2 στην S_1 και από την S_3 στην S_2 . Οι μετασταθής καταστάσεις S_2 ($Mn^{III}Mn^{IV}_3$) και S_3 (Mn^{IV}_4) μπορούν και αυτές να μεταβούν στην S_1 , μόνο σε περίπτωση που το ηλεκτρόνιο που δημιουργείται κατά το διαχωρισμό φορτίου δεν αφαιρείται γρήγορα από τον δέκτη (Q_A ή/και Q_B). Η S_4 κατάσταση είναι μια ενδιάμεση κατάσταση που μεταβαίνει στην S_0 με μια γρήγορη αυθόρμητη αντίδραση κατά την έκλυση του οξυγόνου. Παρόλο τις πολλές απόπειρες, η κατάσταση S_4 δεν είχε ανιχνευθεί. Ωστόσο, το ενδιάμεσο S_3YZ^{OX} , το οποίο είναι το μοναδικό που παραμένει σταθερό σε κλάσματα δευτερολέπτου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (πίεση O_2 και μικρότερο pH από τον αέρα), έχει προσδιορισθεί κινητικά.

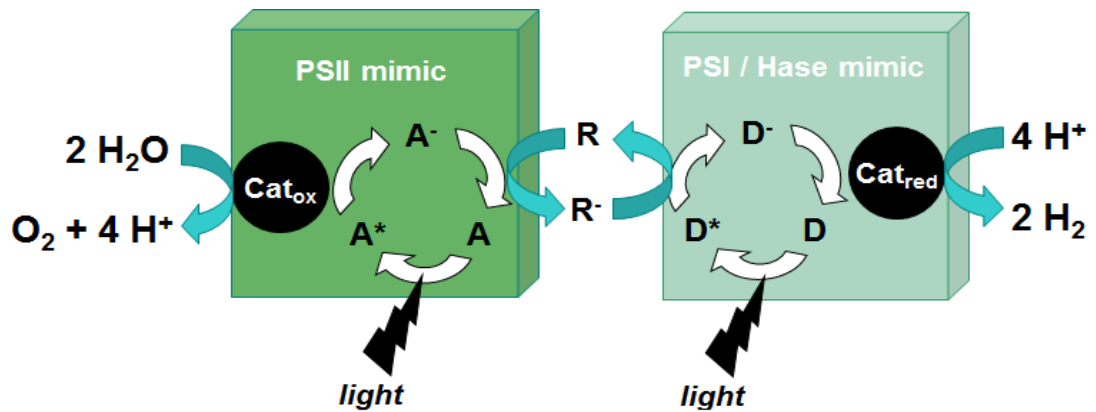
Η απόσβεση των διεγέρσεων των προτύπων εξέλιξης του οξυγόνου (FIOPs) που προκλήθηκαν πραγματοποιήθηκε λόγω πιθανών αδυναμιών και ενδεχόμενων διπλών χτυπημάτων. Η πιθανότητα εμφάνισης μιας αδυναμίας αντιπροσωπεύει το ποσοστό των καταλυτών οξείδωσης του νερού οι οποίοι διατηρούν την ίδια οξειδωτική κατάσταση πριν και μετά την διέγερση (Si-flash-Si). Η αδυναμία δεν αντανακλά σε ένα

σταθερό ποσοστό διαταραχής του κέντρου του PS II, αλλά σε μια στατιστική ολική κατανομή των κέντρων PS II κατά τις διεγέρσεις που πραγματοποιούνται. Η προέλευση της πιθανής αστοχίας είναι η οξειδοαναγωγική ισορροπία μεταξύ των δότη και του δέκτη, το οποίο οδηγεί σε μια προσωρινή διακοπή της σταθερής οξειδωτικής κατάστασης στο PS II. Επιπλέον, μια ακόμα παράμετρος της αστοχίας αυτής μπορεί να προέρχεται από τις κινητικές αναντιστοιχίες του ποσοστού της αναγωγής του P680⁺ από το Y_Z, λόγω του ότι ανταγωνίζεται με τον ανασυνδυασμό φορτίου μεταξύ του P680⁺ και της πρωτοταγούς κυονίνης, που δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων, Q_A⁻ (Christen G R. G., 1999; Christen G S. A., 1999).

Α.4. Διάσπαση νερού σε τεχνητά συστήματα φωτοσύνθεσης

Είναι σημαντικό γεγονός η ανάπτυξη μια τεχνολογίας η οποία θα μπορεί να αντλεί ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές. Η ιδέα για την παραγωγή ηλιακών καυσίμων από οικονομικά και άφθονα σε ποσότητα υλικά όπως το νερό, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε οξυγόνο και υδρογόνο, είναι πολύ ελκυστικό. Το υδρογόνο χαρακτηρίζεται ως το καύσιμο του μέλλοντος καθώς με την καύση του παράγεται καθαρό νερό. Μια υποσχόμενη αντίδραση για τον διαχωρισμό του νερού με νέες μεθόδους είναι η μίμηση των μοριακών και υπερμοριακών μεθόδων του φυσικού συστήματος φωτοσύνθεσης (τεχνητή φωτοσύνθεση). Η παρακάτω εικόνα δείχνει τη βασική πορεία της τεχνητής φωτοσύνθεσης. Η τεχνητή φωτοσύνθεση περιλαμβάνει και την αντίδραση της οξείδωσης καθώς και της αναγωγής του μορίου του νερού. Όπως και στο φυσικό σύστημα, η αντίδραση ξεκινά με την απορρόφηση φωτός από φωτοενεργά μόρια (A και D), τα οποία διεγείρονται (A* και D*). Η διεγερμένη κατάσταση A* δρα ως ισχυρό οξειδωτικό, απελευθερώνοντας ένα ηλεκτρόνιο και η D* δρα ως αναγωγικό. Το ηλεκτρόνιο που προκύπτει και η κενή θέση του μπορούν να μεταφερθούν στον καταλύτη οξείδωσης του νερού (Cat_{ox}) καθώς και στον καταλύτη που είναι υπεύθυνος για την παραγωγή υδρογόνου από την αναγωγή του πρωτονίου (Cat_{red}), αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις της οξείδωσης του νερού και της αναγωγής του πρωτονίου συνδέονται μέσω ενός μορίου R, το οποίο μεταφέρει το φορτίο μεταξύ των PSII και του PSI-υδρογενάση (εικόνα 12).





Εικόνα 12. Αναπαράσταση του τεχνητού συστήματος φωτοσύνθεσης.

Μιας και με το τεχνητό σύστημα φωτοσύνθεσης το ηλεκτρόνιο ακολουθεί τις ίδιες πορείες με το φυσικό σύστημα, τα ανηγμένα προϊόντα που προκύπτουν από το PSII κατά τη διάρκεια της οξειδωσης του νερού, μεταφέρονται μέσω των μέσων οξειδωσης στο PSI και στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για να παραχθεί “φυσικό καύσιμο”, NADPH.

Δ.4.1. Μέσα τεχνητής φωτοσύνθεσης

Ημιαγωγοί

Τα αποτελέσματα της απορρόφησης φωτός είναι ο σχηματισμός διαφορετικών ενεργειακά καταστάσεων και στα δυο μοριακά συστήματα δότη και δέκτη και ημιαγωγία υλικά. Οι ημιαγωγοί μπορούν να διεγείρουν τα ηλεκτρόνια σε υψηλότερες ενεργειακά καταστάσεις έτσι ώστε να καλυφθεί το κενό. Τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και οι κενές θέσεις ηλεκτρονίων που προκύπτουν στη ζώνη σθένους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάσπαση του νερού. Το ενεργειακό κενό του καταλύτη πρέπει να είναι ανάλογο με την απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας και τα δυναμικά αναγωγής πρέπει να είναι ανάλογα με την αντίδραση της οξειδωσης του νερού. Έχουν βρεθεί δυο πορείες για τη φωτοδιάσπαση του νερού από ημιαγωγούς: α) διάσπαση νερού από έναν ημιαγωγό (φωτοδιέγερση σε ένα στάδιο), όπου ο καταλύτης δρα ως Cat_{ox} Cat_{red} και δεν χρειάζεται να ξανά μεταφερθεί το ηλεκτρόνιο και β) δύο είδη ημιαγωγών (σύστημα φωτοδιέγερσης δύο σταδίων) για τη διάσπαση του νερού και την αναγωγή του πρωτονίου, αντίστοιχα. Απόδοση 6,5% έχει επιτευχθεί με το σύστημα φωτοδιέγερσης σε δύο στάδια χρησιμοποιώντας WO_3/Pt (Cat_{ox}) και $ZrO_2/TaON$ (Cat_{red}) και IO_3^-/I^- ως ενδιάμεσα για

την μεταφορά του ηλεκτρονίου. Τα συστήματα φωτοδιέγερσης ενός σταδίου έχουν πραγματοποιηθεί από το GaZ/ZnO με Mn_3O_4 για το O_2 και με Rh/Cr₂O₃ πυρήνα/επιφάνεια νανοσωματιδίων για το H_2 (Maeda K, 2010).

Ηλεκτρολύτες

Οι σύγχρονοι ηλεκτρολύτες, στην ηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του νερού, μεταφέρονται μέσω των καταλυτών, οι οποίοι εναποτίθενται στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Στους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες νερού, με βάση τις διαστάσεις των ανόδων χρησιμοποιούνται λεπτά φιλμ οξειδίων του ρουθινίου ή του ιριδίου πάνω σε μεταλλικό τιτάνιο. Στην περίπτωση των πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών των ηλεκτρολυτών, τα πορώδη ανθρακικά ηλεκτρόδια επιστρωμένα με πλατίνα λειτουργούν ως κάθοδος, ενώ τα οξείδια των ευγενών αερίων, όπως το ιρίδιο ή το ρουθίνιο, λειτουργούν ως άνοδος, και είναι και τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα. Σήμερα, οι εμπορικοί διαθέσιμοι ηλεκτρολύτες έχουν απόδοση μέχρι και 80%. Παρόλα αυτά, το μεγάλο μειονέκτημα των ηλεκτροκαταλυτών για τη διάσπαση του νερού είναι η χρήση ακριβών μετάλλων όπως το ιρίδιο και το ρουθίνιο, καθώς και η σύνθεση των αντίστοιχων συμπλόκων. Η παραγωγή υδρογόνου με τη ηλεκτροκατάλυση του νερού είναι ακριβή μέθοδος και χρησιμοποιείται μόνο για την παραγωγή μεγάλης καθαρότητας υδρογόνου. Για να γίνουν οι ηλεκτρολύτες πιο προσιτοί και ελκυστικοί την εναλλακτική παραγωγή ενέργειας, πρέπει να βρεθούν πιο οικονομικές λύσεις. Μια μέθοδος για τη βελτιστοποίηση της χρήση των ηλεκτρολυτών είναι η σύζευξή τους με φωτοβολταϊκά (PVs). Με αυτό τον τρόπο, η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική μέσω του φωτοβολταϊκού έτσι ώστε να αναπτυχθεί το απαιτούμενο δυναμικό αναγωγής για την οξείδωση του νερού και την αναγωγή του πρωτονίου.

Το τεχνητό φύλλο

Το τεχνητό φύλλο είναι ένα δίκτυο ηλιακής διάσπασης του νερού το οποίο συμπεριλαμβάνει στοιχεία της γης τα οποία μπορούν και λειτουργούν σε ουδέτερο pH. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη τριπλή σύνδεση άμορφου πυριτικού φωτοβολταϊκού συνδεδεμένο με έναν καταλύτη κοβαλτίου (Cat_{ox} ως καταλύτη παραγωγής οξυγόνου) και έναν καταλύτη NiMoZn (Cat_{red} ως καταλύτη παραγωγής υδρογόνου).

Ηλιακά κύτταρα με ευαισθησία στη βαφή

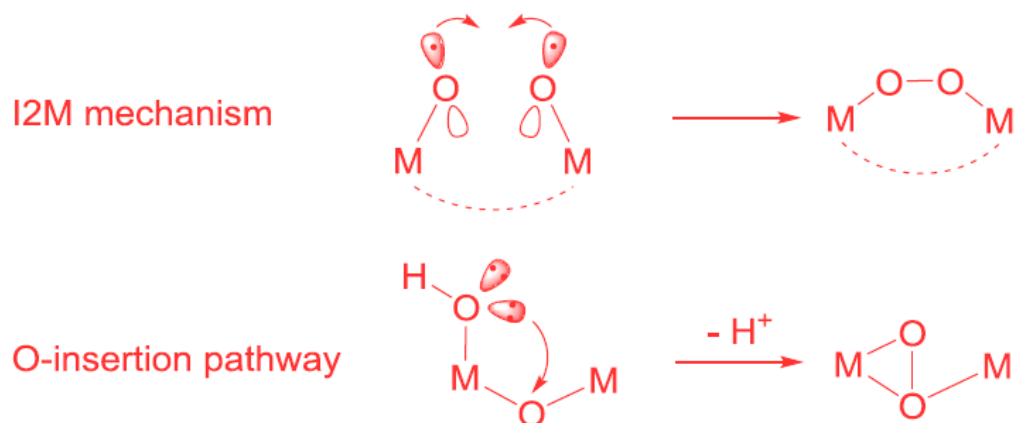
Η αποδοτικότητα της συλλογής φωτός μπορεί να αυξηθεί εμβαπτίζοντας μοριακές βαφές στις επιφάνειες των ημιαγωγών. Όταν η βαφή απορροφά φως, μεταφέρεται στη διεγερμένη κατάσταση. Από τη διεγερμένη κατάσταση, καθώς η βαφή μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, δημιουργεί φορτίο στην βαμμένη επιφάνεια του ημιαγωγού. Στα ηλιακά κύτταρα που είναι ευαίσθητα στη βαφή, τα μέρη του ημιαγωγού που είναι ευαίσθητα, εμβολιάζονται στην αγωγίμη επιφάνεια με οξείδιο του κασσιτέρου ενισχυμένο με ίνδιο ή με φθόριο και λειτουργούν ως άνοδος. Σήμερα, τα οξείδια των τιτανίου, νιοβίου και βολφραμίου χρησιμοποιούνται ως ημιαγωγοί, μαζί με οργανικά μόρια ή μόρια του ρουθινίου σαν βαφές. Εδώ το ιρίδιο (Cat_{ox}) χρησιμοποιείται ως καταλύτης για τη διάσπαση του νερού και το κοβάλτιο (Cat_{red}) ως καταλύτης για την παραγωγή υδρογόνου. Παρόλο που η διαδικασία αυτή βρήκε εφαρμογή στο τεχνητό σύστημα φωτοσύνθεσης, υπάρχουν ακόμα κάποια προβλήματα. Μεγάλη πρόκληση αποτελεί η εύρεση αποτελεσματικών υλικών που μπορούν να δράσουν ως Cat_{ox} και Cat_{red} βασισμένα σε στοιχεία που είναι άφθονα και μπορούν να παραμένουν σταθερά κάτω από συνθήκες εργασίας.

Δ.5. Μηχανισμός οξειδωσης νερού

Υπάρχουν δυο μηχανισμοί για τη δημιουργία O-O δεσμού

- 1) Πυρηνόφιλη προσβολή νερού, όπου ένα μόριο νερού από τον διαλύτη προσβάλλει την όξο- ομάδα του τμήματος M-O. Ο μηχανισμός αυτός λαμβάνει χώρα όταν η ομάδα M-O είναι τόσο ηλεκτρονιόφιλη ώστε να προσβληθεί από το πυρηνόφιλο μόριο του νερού του διαλύτη. Ο σχηματισμός O-O δεσμού είναι το αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ του HOMO τροχιακού του μορίου του νερού και του LUMO τροχιακού από το μεταλλικό όξο-σύμπλοκο. Από τη διάσπαση του M-O δεσμού, δημιουργείται O₂ και το ανηγμένο μεταλλικό κέντρο.
- 2) Αλληλεπίδραση μεταξύ των μετάλλων και του οξυγόνου το οποίο μπορεί να είναι είτε σύζευξη μέσω ριζών είτε αναγωγή. Το δεύτερο εξαρτάται από την οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου των αριθμό των

οξυγόνων. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση δυο μεταλ-όξο τμημάτων, και όπως προηγουμένως μπορεί να λάβει χώρα και εντός και μεταξύ τους με μοριακό τρόπο. Τα δυο πυρηνικά WOC υφλίστανται οξείδωση μέσω αυτού του μηχανισμού με εσωτερική αλληλεπίδραση δυο τμημάτων Ru=O. Από την άλλη, στο υψηλά ενεργοποιημένο σύμπλοκο με ρουθίνιο, ο δεσμός O-O δημιουργείται με μοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ δυο τμημάτων.



Εικόνα 13.

Το πολύ υψηλό χημικό δυναμικό που χρειάζεται για την οξείδωση του νερού (1,23 V vs NH_3 , $\text{pH}=0$) δείχνει ότι είναι απαραίτητη η χρήση συμπλόκων με μέταλλα μετάπτωσης και ανθεκτικούς υποκαταστάτες για να δημιουργηθούν μακράς διάρκειας συστήματα για ενδεχόμενη χρήση. Επιπρόσθετα, αυτές οι ενώσεις πρέπει να διαλύονται στο νερό, καθώς και ο υποκαταστάτης να είναι αδρανής στο pH που γίνεται η αντίδραση, αλλιώς θα σχηματιστεί υδατικό σύμπλοκο και ο υποκαταστάτης θα δρα ανεξάρτητα. Αυτό αφορά κυρίως τα μέταλλα μετάπτωσης που ανήκουν στην πρώτη σειρά, διότι με αυτά σε συγκεκριμένο pH το σύμπλοκο που σχηματίζεται μπορεί να σταθεροποιηθεί. Επιπλέον η ανεξαρτητοποίηση του υποκαταστάτη αποτελεί κινητήρια δύναμη για τον σχηματισμό οξειδίων και οξειδίων-υπεροξειδίων των μετάλλων τα οποία εξαρτώνται από το pH . Από την άλλη, μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση της οξείδωσης του νερού είναι η δημιουργία και η χρήση οξειδοαναγωγικών υποκαταστατών οι οποίοι βοηθούν στην δύσκολη διαδικασία της διαχείρισης των πρωτονίων και των ηλεκτρονίων που χρειάζεται να μεταφερθούν για να επιτευχθεί η αντίδραση της οξείδωσης του νερού. Το στοιχείο αυτό θα ήταν χρήσιμο, εφόσον οι οξειδοαναγωγικές διεργασίες που βασίζονται στον υποκαταστάτη, είναι ανάλογες του ποσοτικού προσδιορισμού της καταλυτικής διεργασίας και όχι σε μη επιθυμητές αντιδράσεις που οδηγούν σε αποσύνθεσή τους ((a) Zhou, et al., 2011).

Δ.6. Σύμπλοκα ως καταλύτες οξείδωσης του νερού

Δ.6.1. Προϋποθέσεις για να λειτουργεί ένα σύμπλοκο ως καταλύτης

Το πεδίο της ικανότητας των καταλυτών οξείδωσης του νερού να λειτουργήσουν ως μοριακά εργαλεία οφείλεται

1. Στο σχεδιασμό τους με βάση τις τροποποιήσεις που μπορεί να υποστεί ο υποκαταστάτης
2. Την επιλογή του μετάλλου μετάπτωσης
3. Την οξειδωτική κατάσταση και τη γεωμετρία του
4. Τις ηλεκτρονιακές συζεύξεις
5. Την παρεμπόδιση της ενεργούς θέσης
6. Την αύξηση της διαλυτότητας με προσθήκη επιπλέον λειτουργικών ομάδων
7. Να επιτρέπουν την αλληλεπίδραση του καταλύτη με τα ηλεκτρόδια

Έχει σημειωθεί μεγάλος αριθμός των καταλυτών που έχουν συντεθεί, οι οποίοι είναι μονοπυρηνικά καθώς και πολυπυρηνικά μεταλλικά σύμπλοκα. Υπάρχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά στη δομή πολλών καταλυτών, τα οποία επιτρέπουν τον γρήγορο σχεδιασμό και τη μεγάλη αποδοτικότητα τους με διαρκή σταθερότητα. Αρχικά το μεταλλικό κέντρο πρέπει να έχει μεγάλη οξειδωτική βαθμίδα έτσι ώστε να σταθεροποιείται από τη δομή του υποκαταστάτη. Η σταθεροποίηση των υψηλών οξειδωτικών βαθμίδων συνήθως επιτυγχάνεται από τη μεταφορά του ζεύγους H^+-e^- , αποφεύγοντας έτσι ενδιάμεσες καταστάσεις που φέρουν υψηλό φορτίο. Για το λόγο αυτό ένας υδατικός υποκαταστάτης ή όταν υπάρχει μια διαθέσιμη κενή θέση στον υποκαταστάτη που να μπορεί να δεσμεύσει νερό είναι απαραίτητη. Αυτό είναι επίσης σημαντικό για τον σχηματισμό δεσμού M-O, ο οποίος είναι υπεύθυνος για τη δημιουργία του δεσμού O-O. Δεύτερον, λόγω της υψηλής θερμοδυναμικής ενέργειας που καταναλώνεται για την οξείδωση του νερού, είναι αναγκαίο οι υποκαταστάτες που παίρνουν μέρος στην αντίδραση να αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Επιπλέον, οι υποκαταστάτες δεν πρέπει να υφίστανται τροποποιήσεις από τα μόρια του νερού κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

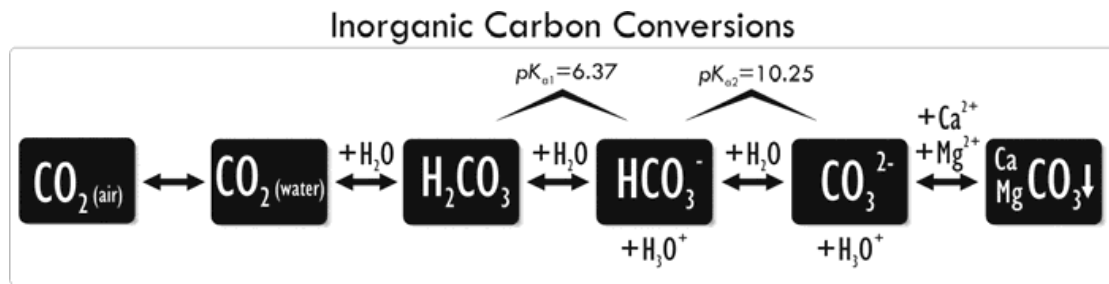
Δ.6.2. Υπόστρωμα νερού που συνδέεται με WOC

Έχει αναλυθεί η ενσωμάτωση των ατόμων οξυγόνου από πολλά μόρια νερού στο διοξείδιο που πραγματοποιείται από το WOC του PS II. Λόγω των πειραματικών συνθηκών, το ποσοστό της ενσωμάτωσης αντανακλά το ποσοστό το οποίο τα μεγάλα μόρια νερού ενσωματώνονται στις θέσεις δέσμευσης νερού του WOC σε κατάσταση S.

Προτάθηκαν κάποια σημεία: α) τα δυο υποστρώματα των μορίων νερού συνδέονται σε διαφορετικές θέσεις μέσω του κύκλου της κατάστασης S, β) οι δυο καταστάσεις χαρακτηρίζονται από διαφορετικούς συντελεστές ανταλλαγής. Ο αργός ρυθμός ανταλλαγής των θέσεων, περίπου 20 φορές πιο αργά από τη γρήγορη ανταλλαγή της S₃ κατάστασης, 60 φορές πιο αργά από την S₂ κατάσταση και 6000 φορές πιο αργά από την S₁ κατάσταση, γ) τα δύο υποστρώματα νερού είναι ήδη συνδεδεμένα στο WOC στην κατάσταση S₂, δ) τα ιόντα ασβεστίου Ca²⁺ συμπεριλαμβάνονται στο υπόστρωμα νερού στην αργή κατάσταση ανταλλαγής, ε) οι σταθερές ταχύτητας που μετρούνται στους 10⁰C στην κατάσταση της αργής ανταλλαγής έχουν υπολογιστεί από 2x10⁻² s⁻¹ στην S₁ κατάσταση έως 10⁻¹ s⁻¹ στην S₀ κατάσταση, και για την γρήγορη ανταλλαγή υπολογίστηκαν από 40 s⁻¹ στην S₃ κατάσταση έως ≥120 s⁻¹ στην S₁ και S₂ κατάσταση.

Δ.6.3. Τα όξινα αθρακικά που λειτουργούν ως συμπράγοντες στο WOC

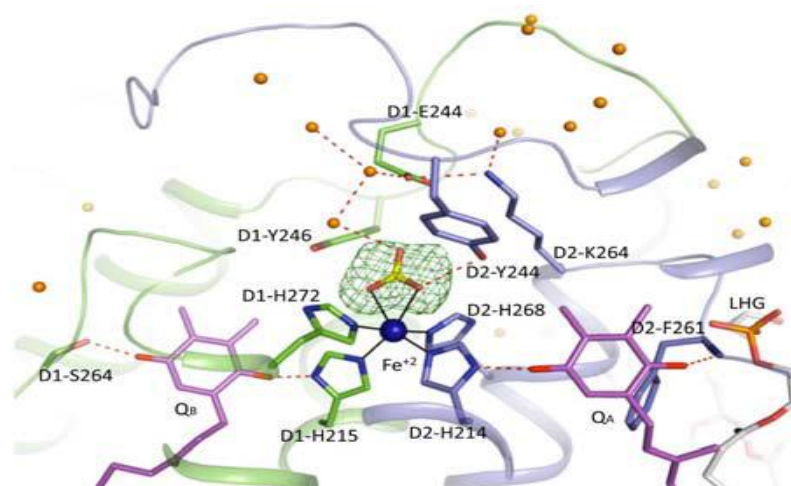
Τα φυτά δεν μπορούν να φωτοσυνθέσουν χωρίς το διοξείδιο του άνθρακα. Το CO₂ παρασκευάζεται από το Rubisco(ribulose-1.5 bisphosphate carboxylase/oxygenase) και με επιπλέον αναγωγή σε υδρογονάνθρακες με τον κύκλο Calvin-Benson-Bassham. Ακόμα, το CO₂ στη μορφή του όξινου ανθρακικού (HCO₃⁻) (εικόνα 14), έχει καθοριστικό ρόλο στις φωτοχημικές αντιδράσεις μέσω ενός διαθρωτικού και ρυθμιστικού ρόλου στο PSII. Πολλά δεδομένα δείχνουν ότι το HCO₃⁻ έχει επίδραση και στον δότη αλλά και στον δέκτη του PSII.



Εικόνα 14. Διαφορετικές μορφές του άνθρακα.

Με βάση τις τελευταίες δομές του HCO_3^- , φαίνεται να είναι ένας άμεσος υποκαταστάτης στον μη αιμικό σίδηρο και σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου σε πολλές άμινο θέσεις των D1 και D2 πρωτεϊνών (εικόνα 15). Η δέσμευση στη θέση του δέκτη του PSII είχε ήδη προσδιοριστεί με EPR και FTIR. Όλα τα δεδομένα έρχονται σε συμφωνία με το γεγονός ότι το HCO_3^- μπορεί να σταθεροποιεί τη δομή $\text{Q}_A\text{-Fe-Q}_B$, καθώς επιτρέπει και την αποδοτική μεταφορά ηλεκτρονίων και την πρωτονίωση του $\text{Q}_B^{-/2-}$. Μιας και το HCO_3^- γίνεται καρβοξυλικό ιόν CO_3^{2-} μετά την πρωτονίωση του Q_B^{2-} , μπορεί να πάρει το πρωτόνιο πίσω μέσω του D1-E244.

Στη θέση δότη του PSII έχει προταθεί το HCO_3^- να παίζει ρόλο στο σχηματισμό του συμπλόκου του μαγγανίου κατά τη διάρκεια τη φωτοενεργοποίησης. Επιπλέον, το HCO_3^- έχει προταθεί να παίζει το ρόλο της βάσης ή του μεταφορέα πρωτονίων.

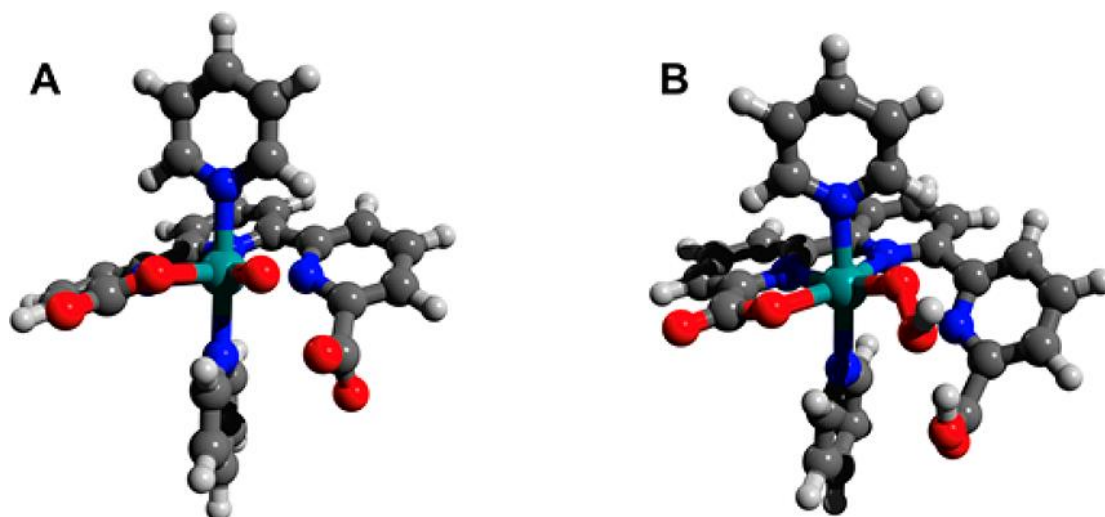


Εικόνα 15. Περιβάλλον υποκαταστάτη των Fe και HCO_3^- του κέντρου σιδήρου-κίνησης του PSII. Οι δεσμοί μεταξύ του μη αιμικού σιδήρου και των υποκαταστατών του είναι οι έντονες γραμμές και οι δεσμοί υδρογόνου διακεκομμένες γραμμές.

Δ.6.4. Μοριακοί καταλύτες για την τεχνητή διάσπαση νερού

Σήμερα οι μοριακοί καταλύτες για τη διάσπαση νερού είναι άξιοι προσοχής. Αυτοί οι καταλύτες προσφέρουν δυνατότητα για τη δομή και τον συντονισμό των WOC με μεγάλη ακρίβεια. Ωστόσο, σχετικά μικρός αριθμός καταλυτών, που λειτουργούν με χαμηλό υπερδυναμικό, είναι γνωστοί. Το πρώτο πολυπυρηνικό μόριο με ρουθίνιο που λειτούργησε σαν καταλύτης για την οξείδωση του νερού, ανακαλύφθηκε στις αρχές του 1980. Αργότερα, η ανακάλυψη νέων διπυρηνικών μορίων ρουθηνίου φάνηκαν να είναι είτε πιο δραστικοί είτε λιγότερο δραστικοί καταλύτες για την οξείδωση του νερού. Ως αποτέλεσμα αυτού, φάνηκε ότι για να είναι ένα μόριο δραστικό και κατάλληλο ως καταλύτης για την οξείδωση του νερού, χρειάζονται δυο μεταλλικά κέντρα. Αργότερα όμως, η θεωρία αυτή καταρρίφθηκε καθώς αποδείχθηκε ότι η διάσπαση του νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί και με μονοπυρηνικές ενώσεις ρουθηνίου.

Δυο μηχανισμοί έχουν βρεθεί για το σχηματισμό του δεσμού O-O μέσω αυτών των καταλυτών. Στη μια περίπτωση, ο μηχανισμός περιλαμβάνει τον σχηματισμό του δεσμού O-O μέσω δυο ριζών οξο-ρουθηνίου. Ο άλλος μηχανισμός περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσβολή από ένα μόριο νερού σε υψηλού σθένους μόρια οξο-ρουθηνίου. Στην δεύτερη περίπτωση, με το μηχανισμό της πυρηνόφιλης προσβολής, έχουν βρεθεί πολλοί τύποι καταλυτών όπως το $[\text{Ru}(\text{tda})(\text{py})_2]^{m+}$ καθώς και το $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{tda}-\kappa-\text{N}^3\text{O})(\text{py})_2]^+$, το οποίο πλαισιώνει μεγάλο εύρος συχνοτήτων στα 8000s^{-1} σε pH 7 (εικόνα 16). Η αποτελεσματικότητα αυτών των καταλυτών οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχουν πολλές οξειδωτικές βαθμίδες λόγω του υποκαταστάτη tda^{2-} και την παρουσία των καρβοξυλικών ομάδων, οι οποίες βοηθούν στη ενδομοριακή μεταφορά των πρωτονίων κατά την πυρηνόφιλη αντίδραση.



Εικόνα 16. Δομή των (A) $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{tda-}\kappa\text{-N}^3\text{O})(\text{py})_2]^+$ και (B) $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OOH})(\text{Htda-}\kappa\text{-N}^3\text{O})(\text{py})_2]^+$ κατά την αντίδραση της πυρηνόφιλης προσβολής.

Για να γίνει πιο κατανοητός ο μηχανισμός της πυρηνόφιλης προσβολής, είναι απαραίτητο να σημειωθεί η σχέση μεταξύ της δομής και της δραστηριότητας των καταλυτών, έτσι ώστε να σχηματιστούν καταλύτες για την οξείδωση του νερού με μεγάλη αποτελεσματικότητα. Ακόμα, έχουν βρεθεί κάποια μοντέλα για μοριακούς καταλύτες με βάση το κοβαλτίου και τον σίδηρο ως μεταλλικά κέντρα για την οξείδωση του νερού, τα οποία βοηθούν στην πιο σαφή κατανόηση του μηχανισμού.

Σε αντιδιαστολή με τη ραγδαία ανάπτυξη των καταλυτών της διάσπασης του νερού με ρουθίνιο, βρέθηκαν και άλλα παραδείγματα καταλυτών οι οποίοι περιέχουν άλλα μεταλλικά κέντρα, μονοπυρηνικά αλλά και διπυρηνικά. Βρέθηκε ότι ενώσεις του ιριδίου, είναι αποτελεσματικές ως καταλύτες για τα διάσπαση του νερού διότι περιέχουν ένα πυρήνα Co_4^+ και οργανικούς υποκαταστάτες μη βασισμένοι σε άνθρακα. (Zong R, 2005)

Δ.6.5. Οξείδια του κοβαλτίου και του μαγγανίου ως καταλύτες για την τεχνητή διάσπαση του νερού

Η οξείδωση του νερού σε μοριακό οξυγόνο είναι μια αντίδραση τεσσάρων ηλεκτρονίων και τεσσάρων πρωτονίων που απαιτεί μια διαφορά δυναμικού 1,23. Για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί αυτή η αντίδραση στο ορατό φως είναι απαραίτητο

να αποφευχθούν υψηλής ενέργειας μόρια όπως $\text{OH}\cdot$ τα οποία θα σχηματιστούν από τη οξειδωση του νερού με ένα ηλεκτρόνιο. Έτσι λοιπόν, τα μέταλλα μετάπτωσης ή μόρια που μπορούν να υποστηρίξουν την αναγωγή πολλών ηλεκτρονίων, είναι καταλληλότερα ως καταλύτες για την οξειδωση του νερού. Είναι επίσης σημαντικό οι καταλύτες να λειτουργούν με χαμηλά υπερδυναμικά. Η σύγκριση μεταξύ 20 διαφορετικών μεταλλικών οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης έδειξε ότι τα IrO_2 , Co_3O_4 , RuO_2 και Mn_2O_3 λειτουργούν πιο αποτελεσματικά σαν καταλύτες για την έκλυση του O_2 . Μέχρι σήμερα, τα δεδομένα δεν έχουν αλλάξει και τα παραπάνω λειτουργούν ως καταλύτες για την οξειδωση του νερού. Τα οξειδία των ευγενών μετάλλων φαίνεται να είναι οι πιο αποτελεσματικοί καταλύτες για την οξειδωση του νερού, ωστόσο, αυτά τα οξειδία δεν ενδείκνυνται για την συσκευή της τεχνητής φωτοσύνθεσης διότι αναπαράγουν μεγάλο ποσοστό καυσίμων λόγω της χαμηλής αφθονίας τους καθώς το Ru και το Ir έχουν πολύ μεγάλο κόστος. Το Mn και το Co είναι τα πιο δημοφιλή καθώς χρησιμοποιούνται περισσότερο για την σύνθεση του τεχνητού φωτοσυνθετικού συστήματος PSII για την διάσπαση του νερού λόγω της μεγάλης αφθονίας τους. Το Mn μπορεί να βρεθεί ελεύθερο στη φύση, όπως σε λίμνες και σε πολλά ορυκτά. Ακόμα, το Mn έχει την ικανότητα να αποκτά πολλές οξειδωτικές βαθμίδες. Λόγω των δύο αυτών παραγόντων, το Mn έχει επιλεγεί από τη φύση ως ενεργό καταλυτικό κέντρο για την διάσπαση του νερού. Η δομή του υπάρχει σε φυτά, φύκια και κυανοβακτήρια. Τα τεχνητά μόρια που προσομοιάζουν τους καταλύτες της οξειδωσης του νερού, πολυπυρηνικά μόρια του Mn που συνδέονται με μ -οξο γέφυρες, φαίνονται να λειτουργούν ως πολύ ενεργοί καταλύτες για την οξειδωση του νερού. Τα μεταλλικά κέντρα των τεχνητών μορίων με Mn αποτελούνται από εναλλασσόμενα Mn^{III} και Mn^{IV} κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της οξειδωσης του νερού, και για αυτό χρειάζονται τουλάχιστον τέσσερα μόρια Mn. Μια ενδιαφέρουσα ομοιότητα βρέθηκε μεταξύ των τεχνητών μορίων του Mn και των συμπλόκων του Mn των καταλυτών: αν προστεθεί Ca στον τεχνητό καταλύτη, η δραστηριότητα της δημιουργίας του οξυγόνου αυξάνεται με τον καταλύτη Ca-Mn κατά δέκα φορές σε σύγκριση με τους καταλύτες χωρίς ασβέστιο. Επιπλέον, μελέτες που έγιναν για το σύμπλοκο Mn_3X , όπου $\text{X}=\text{Na}^+$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} ή Y^{3+} , έδειξαν ότι το δυναμικό αναγωγής εξαρτάται από το φορτίο των μη ενεργών οξειδωτικών μεταλλοίωντων. Τα οξειδοαναγωγικά μεταλλικά ιόντα κατά Lewis με υψηλό φορτίο έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από το Mn_3X με αποτέλεσμα να ανάγεται πιο εύκολα. Το σύμπλοκο Mn_3X το οποίο περιέχει Ca^{2+} ή Sr^{2+} έχουν το ίδιο δυναμικό αναγωγής. Παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός ότι οι καταλύτες οξειδωσης

του νερού του PSII παραμένουν ενεργοί χωρίς κάποια αλλαγή στη δομή και με ενζυματική λειτουργία μόνο όταν το Sr^{2+} αντικατασταθεί με Ca^{2+} . Ο πιθανός ρόλος του Ca^{2+} στους καταλύτες είναι να διαμορφώνουν το δυναμικό οξειδοαναγωγής του συμπλόκου. Ο συντονισμός αυτός του συμπλόκου των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων αφορά την μεταφορά των τεσσάρων ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στη διάσπαση του νερού. Το οξείδιο του κοβαλτίου είναι γνωστό ότι είναι κατάλληλο ως καταλύτης για την οξείδωση του νερού εδώ και πολύ καιρό. Τα πλεονεκτήματα είναι η αποτελεσματικότητά του σε ουδέτερο pH, η σταθερότητα που έχει κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και το γεγονός ότι υπάρχει σε αφθονία. Επιπλέον, οι καταλύτες του οξειδίου του κοβαλτίου εναλλάσσονται μεταξύ Co^{2+} και Co^{3+} σε υδατικά διαλύματα και έχουν δομή παρόμοια με αυτή του συμπλόκου Mn_4CaO_5 στο PSII. Μέσω μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με φασματοσκοπία X-ray, φάνηκε ότι η δομή του καταλύτη με Co περιέχει πολλά οκτάεδρα Co(III)O_6 σε ατελής και τέλειους κύβους. Στην περίπτωση του καταλύτη με Ca και Co, καμία αλλαγή δεν παρατηρήθηκε στην δραστηριότητα για την οξείδωση του νερού. Ο έλεγχος για το τεχνητό φωτοσυνθετικό σύστημα για την ικανότητα του να δρα ως καταλύτης στην οξείδωση του νερού, γίνεται είτε ηλεκτροχημικά είτε άλλους οξειδωτικούς παράγοντες. Στη δεύτερη περίπτωση, πρέπει το δυναμικό τους να είναι υψηλό αρκετά έτσι ώστε να οξειδώσουν τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται. Ωστόσο, οξειδωτικοί παράγοντες όπως το Ce(IV) σχηματίζουν αδιάλυτα οξείδια του δημητρίου καθώς ανάγεται σε Ce(III) . Το σχηματιζόμενο οξείδιο του δημητρίου μπορεί να περιέχεται μέσα στο καταλυτικό ενεργό μέταλλο.

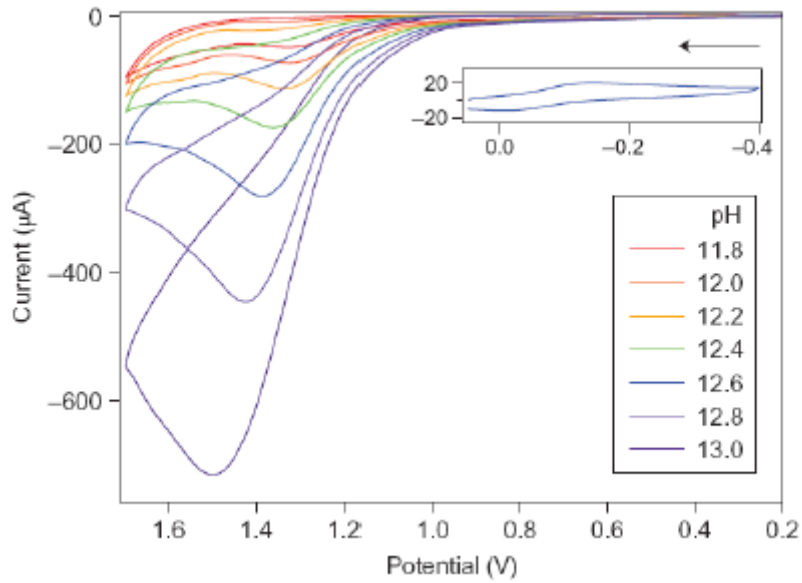
Συμπερασματικά, και τα δυο οξείδια του Co και του Mn, φαίνονται να είναι πολλά υποσχόμενα για μεγάλου εύρους εφαρμογές στην τεχνητή οξείδωση του νερού, εφόσον είναι σε αφθονία, οικονομικά και μη τοξικά. Η μοναδική ένσταση είναι ότι η δραστηριότητά τους μπορεί να βελτιωθεί. (Risch M, 2009) (Parent AR, 2013)

Δ.6.6. Σύμπλοκα χαλκού

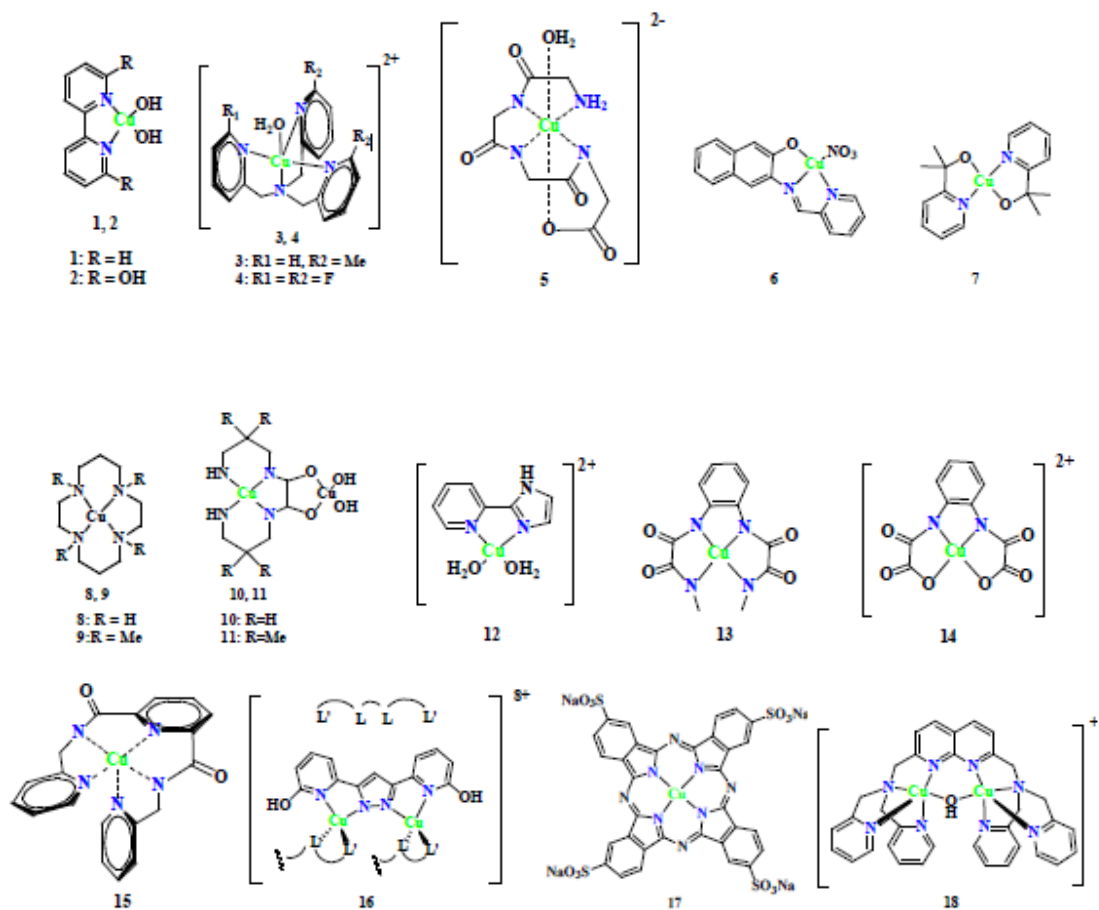
Ο χαλκός είναι ένα οξειδοαναγωγικό μέταλλο το οποίο υπάρχει σε αφθονία και είναι βιοπροσδιορίσιμο. Σε κάποια οξειδοαναγωγικά μεταλλοένζυμα, ο χαλκός συνδέεται με διάφορους υποκαταστάτες που περιέχουν άζωτο για να σχηματίσουν μονομερή η^1 και η^2 περόξο-σύμπλοκα και διμερή bis(μ-οξο) και η^+ και η^2 περόξο-

σύμπλοκα. Ο πρώτος καταλύτης για την οξείδωση του νερού που συντέθηκε ονομάστηκε copper-bipyridine-hydroxo . Ο ηλεκτροκαταλύτης σχηματίστηκε από την ανάμειξη άλατος χαλκού με διπυριδίνη και κατά τη λειτουργία του για την οξείδωση του νερού σε pH 11,8-13,3 η τιμή του υπερδυναμικού βρέθηκε 0,75 V με συχνότητα 100 s^{-1} (εικόνα 17). Σχηματίστηκαν και άλλα σύμπλοκα χαλκού με παράγωγα πυριδίνης ως υποκαταστάτες (εικόνα 18) , στα οποία το pH ή/και το υπερδυναμικό αυξήθηκαν κατά τη λειτουργία τους με αποτέλεσμα τη μεταβολή της συχνότητας (πίνακας 1). Για παράδειγμα, σχηματίστηκε ένας καταλύτης με βάση τον χαλκό με υποκαταστάτη το 6,6'-διυδροξυ-2,2'-διπυριδίνη . Λόγω της επίδρασης του σχηματισμού του δεσμού των υδρογόνων μεταξύ των υδροξυ- και των υδροξο/υδατικών υποκαταστατών (εικόνα 19), το σύμπλοκο αυτό έχει χαμηλότερο υπερδυναμικό για την οξείδωση του νερού από το copper-bipyridine-hydroxo. Την ίδια στιγμή, προτάθηκε και ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού, το N,N-bis(2-(2-pyridyl)ethyl)pyridine-2,6-dicarboxamidate, σε συντομία ως Py₃P. Σε αντίθεση με τα δυο προηγούμενα σύμπλοκα, αυτός ο ηλεκτροκαταλύτης μπορεί να λειτουργήσει σε χαμηλότερο pH (~8) με το HPO₄²⁻ ως δέκτη ηλεκτρονίων. Επιπλέον, τα διπυρηνικά σύμπλοκα του χαλκού έχουν διερευνηθεί ως ηλεκτροκαταλύτες. Ένα παράδειγμα είναι ένα 1,8-naphthyridine διπυρηνικό σύμπλοκο του χαλκού με 2,7-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]-1,8-naphthyridine. Το σύμπλοκο αυτό λειτούργησε ως καταλύτης για την οξείδωση του νερού σε pH 7 χωρίς να διασπαστεί κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι ο σχηματισμός του δεσμού O-O γίνεται μέσω ενός ενδομοριακού μηχανισμού σύζευξης χωρίς την πυρηνόφιλη προσβολή του νερού του ενδιάμεσου Cu^{IV}=O υψηλής οξειδωτικής βαθμίδας. Ακόμα ένα διπυρηνικό σύμπλοκο προτάθηκε ως καταλύτης για την οξείδωση του νερού, το [(L)Cu(II)]₂-(μ-OH)₂(OTf)₂, όπου L = bis((6-methyl-2-pyridyl)methyl)(2-pyridylmethyl)-amine. Η συχνότητα υπολογίστηκε 33 s^{-1} σε υπερδυναμικό 1 V και pH 12,5. Οι πειραματικοί υπολογισμοί έδειξαν ότι και τα μονοπυρηνικά και διπυρηνικά σύμπλοκα οδηγούσαν σε κοινά ενδιάμεσα διπυρηνικών μορίων, χωρίς τον σχηματισμό ενδιάμεσων τερματικών Cu(IV)=O/Cu(III)-O[•]. Εκτός από τα παράγωγα της πυριδίνης, ο χαλκός μπορεί να συνδεθεί και με άλλους αζωτούχους υποκαταστάτες όπως παράγωγα πεπτιδίων και ιμιδαζολίων. Πιο συγκεκριμένα, σχηματίστηκε ένα σύμπλοκο του χαλκού με την τριγλυκυλογλυκίνη το οποίο φάνηκε να έχει καλή ηλεκτρολυτική ικανότητα για την οξείδωση του νερού στα 1,32 V (vs. NH₃), με συχνότητα 33 s^{-1} . Να σημειωθεί ότι η αποπρωτονίωση του τρίτου πεπτιδίου απαιτεί σε πολύ υψηλές τιμές

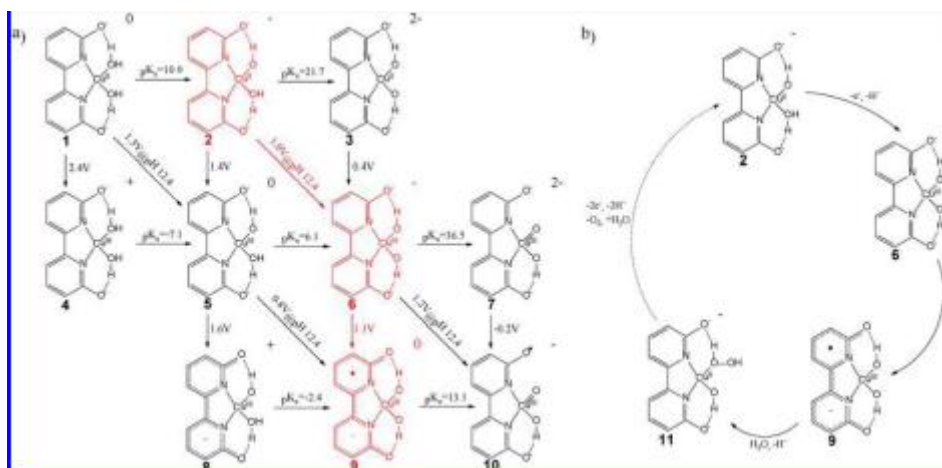
pH (>11) για τον σχηματισμό του ηλεκτροκαταλύτη. Το ιμιδαζόλιο αποτελεί καλό υποκαταστάτη για το δεσμό μεταξύ μετάλλων. Έχει προταθεί ότι η αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη σε σύμπλοκα του χαλκού, χαμηλώνει το υπερδυναμικό της οξείδωσης του νερού. Πιο συγκεκριμένα, η επέκταση της ιστιδίνης από τον τερματικό άνθρακα με δυο γλυκίνες αντί τριών στα σύμπλοκα του χαλκού, μειώνει το υπερδυναμικό και βελτιώνει την συχνότητα. Το μοντέλο του αμινο-τερματικού δεσμού των Cu(II) και Ni(II) (ATCUN) περιέχεται σε πρωτεΐνη ή σε πεπτίδιο με αλβουμίνες, νευρομεδίνες C και K, στο ανθρώπινο σπέρμα προταμίνη P2a και σε ιστατίνες. Χαρακτηρίζεται από τα ελεύθερα αμινοτελικά άκρα, μια ιστιδίνη που βρίσκεται στην τρίτη θέση και δυο παρεμβάλοντα αζωτούχα πεπτίδια (NH₂-X-X-His). Τα μεταλλοπεπτίδια ATCUN-Cu(II) έχουν μεγάλη σταθερότητα σε μεγάλο εύρος pH και έχουν ικανοποιητική ηλεκτρολυτική ικανότητα για την οξείδωση του νερού σε ουδέτερο pH. Το ATCUN-Cu(II) μπορεί να οξειδωθεί σε ATCUN-Cu(III) *in vivo* μέσω χημικής ή φωτοχημικής καταλυτικής αντίδρασης. Πέρα από τα παραπάνω, υπάρχουν και άλλα μακροκυκλικά N₄-Cu σύμπλοκα που μπορούν να λειτουργήσουν ως καταλύτες. Για παράδειγμα, προτάθηκε ένα σύμπλοκο με χαλκό και υποκαταστάτες τετρα-ανιονικούς τετραεντατ-αμιδικούς H₄LY, L= N1, N1'-(1,2-phenylene)bis(N2-methyloxalamide). Σε pH 11,5, τα σύμπλοκα πραγματοποιούν την ηλεκτρολυτική οξείδωση του νερού στα 1,25 V με υπερδυναμικό στα 0,7 V. Το εύρος των συχνοτήτων βρέθηκε να είναι 3,6 s⁻¹ σε pH 11,5 και 12 s⁻¹ σε pH 12,5. Το υπερδυναμικό μειώνεται δραματικά λόγω την αύξησης της ικανότητας προσφοράς ηλεκτρονίων στον αρωματικό δακτύλιο. Με βάση αυτά, η καταλυτική ικανότητα αυτών των συμπλόκων μπορεί να μεταβληθεί από την διάταξη των π-στοιβάδων του υποκαταστάτη σε επιφάνειες ηλεκτροδίων γραφίτη (εικόνα 20). Το σύμπλοκο 4-pyrenyl-1,2-phenylenebis-(oxamidate) που έχει εκτεταμένη π-σύζευξη μέσω ενός πυρενίου ομοιοπολικά συνδεδεμένου με έναν φενυλικό δακτύλιο, μπορεί να συνδεθεί σε μια επιφάνεια ηλεκτροδίου γραφίτη μέσω της αλληλεπίδρασης των π-στοιβάδων.



Εικόνα 17. CVs των διαλυμάτων που περιέχουν 1,0 mM του συνολικού Cu και bry. Το διάγραμμα δείχνει ανεντιστρεπτές pH-εξαρτημένες γραμμές που αναπαριστούν την ηλεκτρόλυση



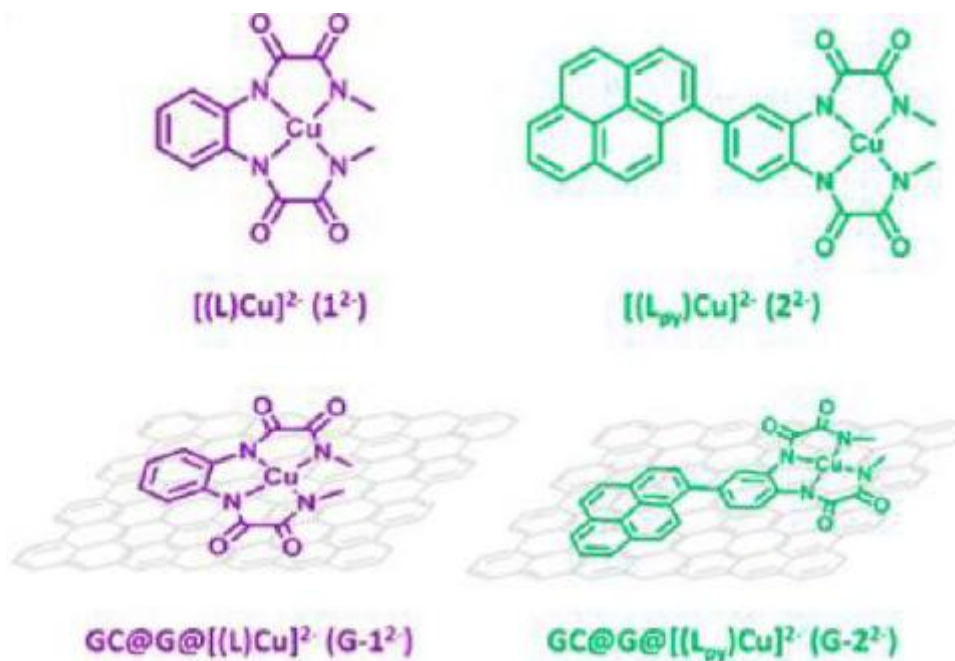
Εικόνα 18. Οι δομές των καταλύτων του χαλκού.



Εικόνα 19. α) υπολογισμένες θερμοδυναμικές τιμές για την πρώτη και δεύτερη οξείδωση του συμπλόκου Cu-L β) προτεινόμενος μηχανισμός για την οξείδωση του νερού.

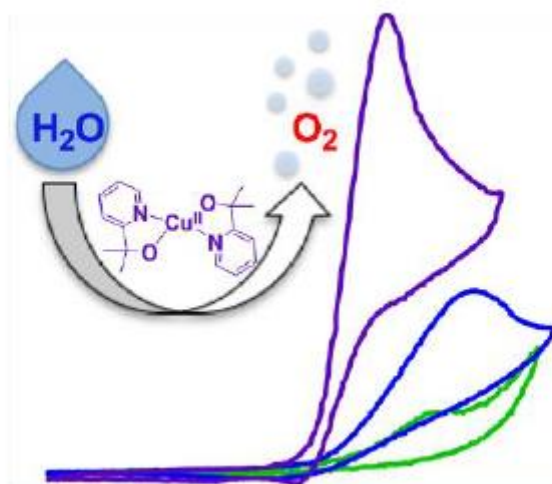
Πίνακας 1. Ηλεκτρολυτικά στοιχεία των συμπλόκων του χαλκού.

Complex	Overpotential/V vs. NHE	Turnover frequency/s ⁻¹	pH	Refs.
1	0.75	100	11.8	[8]
2	0.64	0.4	12	[11]
3	1.0	33	12.5	[14]
4	0.61	0.158	9.5	[10]
5	0.52	33	11	[21]
7	0.52	0.7	10.4	[29]
11	0.689	6.7	7	[24]
12	0.85	35	12	[20]
13	0.7	3.6	11.5	[34]
14	0.639	1.13	7	[35]
15	0.76	0.38	8	[12]
16	0.5	100	7	[9]
17	0.57	0.063	9.5	[36]
18	0.8	–	7	[13]



Εικόνα 20.

Επιπλέον, ανακαλύφθηκε ένας ομογενής ηλεκτροκαταλύτης N_2O_2 -χαλκού για την οξειδωση του νερού ($\text{Cu}(\text{pyalk})_2$, $\text{pyalk}=2\text{-pyridyl-2-propanoate}$) (εικόνα 21), ο οποίος λειτούργησε σε $\text{pH}>10,4$ με συχνότητα $0,7\text{s}^{-1}$ και είχε χαμηλό υπερδυναμικό ($520\sim 580\text{ mV}$). Πραγματοποιήθηκε ένα ηλεκτρολυτικό πείραμα σε συγκεκριμένο δυναμικό (>12 ώρες) στα $1,1\text{ V vs NH}_3$, το οποίο οδήγησε στον σχηματισμό περισσότερων από 30 καταλυτικών κύκλων του οξυγόνου με μόνο ένα 20 % αποσύνθεση του καταλύτη. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, τα απλά ιόντα χαλκού(II) είναι εξίσου πολύ ενεργά για την ηλεκτρολυτική οξειδωση του νερού σε ελαφρώς βασικά ή ουδέτερα ρυθμιστικά διαλύματα. Ωστόσο, τα ιόντα χαλκού(II) έχουν την τάση να εναποτίθενται στο ηλεκτρόδιο. Σε αυτό το σύστημα το βορικό ανιόν αποτελεί τον δότη ενός οξυγόνου, το οποίο παίζει καθοριστικό ρόλο για της διαδικασία σχηματισμού του δεσμού O-O. Οι ενώσεις χαλκού ως πρόδρομες ενώσεις, $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ μπορούν να σχηματιστούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως ετερογενείς καταλύτες. Για παράδειγμα πραγματοποιήθηκε απεικόνιση της ηλεκτρόλυσης της ένωσης του $\text{Cu}(\text{II})$ -γλυκίνη η οποία οδήγησε στον σχηματισμό του $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$, το οποίο μπορεί να λειτουργήσει ως ηλεκτρολύτης για την οξειδωση του νερού με υπερδυναμικό $0,45\text{V}$ με πυκνότητα ρεύματος $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

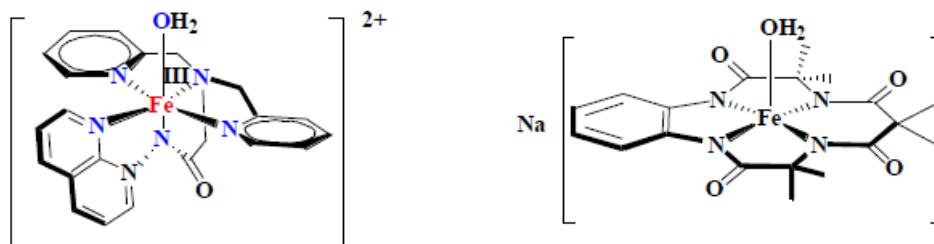


Εικόνα 21.

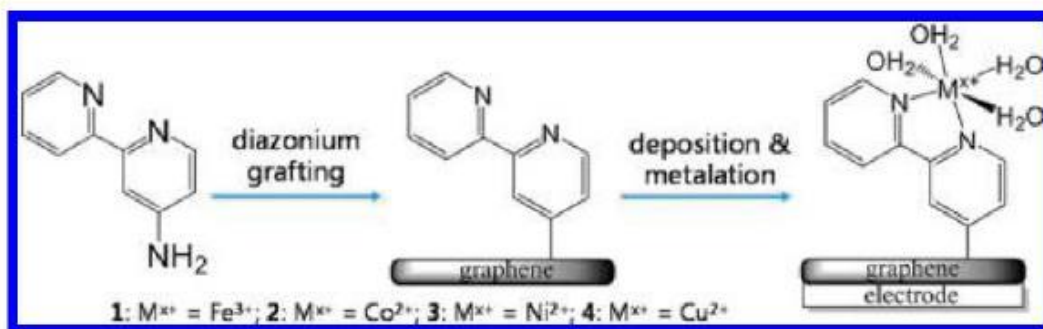
Δ.6.7. Σύμπλοκα σιδήρου

Για τους ηλεκτροκαταλύτες που βασίζονται σε σίδηρο πραγματοποιήθηκαν μελέτες όπου ο σίδηρος(III) αλληλεπιδρά με τετραάμιδο-μακροκυκλικούς υποκαταστάτες (TAMLs). Ωστόσο, η καταλυτική ικανότητα του Fe-TAMLs εξαφανίζεται μετά από λίγα δευτερόλεπτα. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, σχηματίστηκαν και άλλα σύμπλοκα σιδήρου ως ομογενείς καταλύτες για την οξείδωση του νερού έτσι ώστε να απελευθερωθεί το οξυγόνο με μεγάλη αποτελεσματικότητα κατά το πέρασμα του χρόνου. Για την ηλεκτρολυτική οξείδωση του νερού, βρέθηκε ότι μονοπυρηνικά σύμπλοκα του σιδήρου, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dpag}(\text{H}_2\text{O}))\text{ClO}_4]$ ($\text{dpag}=2\text{-[bis(pyridine-2-ylmethyl)]amino-N-quinolin-8-yl-acetamido}$) (εικόνα 22). Ο ηλεκτροκαταλύτης λειτουργεί σε μίγματα προπυλενίου ανθρακικού-νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου έτσι ώστε να απελευθερώσει το οξυγόνο σε περισσότερους από 29 κύκλους εργασιών σε 15 ώρες περιόδου ηλεκτρόλυσης. Η απόδοση του φαρανταϊκού ρεύματος είναι 45% και δεν παρατητήρηκε καμία αποδόμηση. Ο ενεργοποιητής TAML είναι ένα γρήγορος ομογενής καταλύτης για την οξείδωση του νερού παρουσία των χημικών οξειδωτικών. Παρόλα αυτά, το ομογενές αυτό σύστημα παρουσιάζει χαμηλό αριθμό κύκλου εργασιών. Ο ενεργοποιητής TAML που είναι ακινητοποιημένος στο ηλεκτρόδιο εμφανίζει υψηλές ηλεκτροκαταλυτικές ικανότητες για την οξείδωση του νερού. Αυτό το σύστημα διευκολύνει την παραγωγή οξυγόνου με μεγαλύτερο αριθμό

κύκλου εργασιών από ότι τα ομογενή. Επιπλέον, η ομοιοπολική ακινητοποίηση της 2,2'-διπυρηδίνης σε ένα γραφητικό ηλεκτρόδιο και η επώαση του ηλεκτροδίου με ένα διάλυμα άλατος του μετάλλου (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ή Cu^{2+}), οδήγησε στον σχηματισμό επιφανειακών ηλεκτροκαταλυτών (εικόνα 23). Το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο έδειξε μεγάλη οξειδοαναγωγική ικανότητα σε ουδέτερο νερό. (E. L. Demeter, 2014; X. Zhou, 2014)



Εικόνα 22. Δομή του $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dpaq})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (αριστερά) και του ενεργοποιητή TAML (δεξιά).



Εικόνα 23. Μέθοδος ομοιοπολικής σύνδεσης μετάλλων μετάπτωσης της 1^{ης} σειράς (WOCs) σε τροποποιημένο ηλεκτρόδιο γραφίτη ITO.

Δ.6.8. Σύμπλοκα κοβαλτίου

Για ένα συγκεκριμένο δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους M^{3+}/M^{2+} για τα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς, το κοβάλτιο είναι το πιο οξειδωτικό σύστημα ($E^0=1,84$ V vs NHE), και είναι υψηλότερο από αυτό του μαγγανίου και του σιδήρου. Ακόμα, είναι αδύνατο να οξειδωθεί το Co^{II} αν δεν υπάρχει κάποιος υποκαταστάτης που να σταθεροποιεί το Co^{III} . Ένας καταλύτης κοβαλτίου μπορεί να σχηματιστεί από την οξειδωτική πόλωση ενός ITO ηλεκτροδίου σε κοβάλτιο(II), το οποίο περιέχει ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών σε αναλογία 1:2 (φωσφορικό/κοβάλτιο). Το φωσφορικό ιόν λειτουργεί σαν δέκτης πρωτονίου κατά την αντίδραση παραγωγής οξυγόνου. Ως εκ τούτου, η ένωση ενός ιόντος κοβαλτίου με έναν υποκαταστάτη μπορεί να συνεισφέρει στην οξείδωση του νερού. Χρησιμοποιήθηκε ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο κοβαλτίου-πενταπυριδίνης. Αρχικά βρέθηκε ότι το $[Co^{IV}O]^{2+}$ αποτελεί ένα ενδιάμεσο για τον σχηματισμό του δεσμού O-O κατά την ηλεκτρολυτική οξείδωση του νερού. Το σύμπλοκο του κοβαλτίου με τροποποιημένη διουρία και τετραμιδομακροκυκλικό υποκαταστάτη ($[Co^{III}-bTAML]$) φαίνεται έχει ηλεκτροκυτική ικανότητα για την οξείδωση του νερού σε βασικές συνθήκες. Τα ηλεκτροχημικά και φασματοσκοπικά δεδομένα επιβεβαίωσαν ότι το $Co^V(O)$ είναι το καθοριστικό ενδιάμεσο υπεύθυνο για τον σχηματισμό του δεσμού O-O. Ένας καταλύτης για την οξείδωση του νερού είναι το $[Co^{II}(TCA)_2(H_2O)_2]$ (TCA= 1-mesityl-1,2,3-1H-triazole-4-carboxylate). Ο καταλύτης που προκύπτει από τη σύνδεση του υποκαταστάτη με ένα ιόν κοβαλτίου μπορεί να σχηματιστεί μέσα σε ένα φιλμ κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Το καταλυτικό φιλμ λειτουργεί σε χαμηλά δυναμικά έναντι της ηλεκτροκαταλυτικής οξείδωσης του νερού (0,36V) και του υψηλού ρεύματος κορυφής της παραγωγής οξυγόνου σε ουδέτερο pH. Δεν παρουσιάζεται αποσύνθεση ή σχηματισμός νανοσωματιδίων κατά τη διαδικασία. Το κορεσμένο σύμπλοκο του κοβαλτίου μπορεί να λειτουργήσει ως πρόδρομη ένωση για την αποδόμηση μικροδομών άμορφωνκαταλυτικών φιλμ για την ηλεκτροχημική οξείδωση του νερού, και χαρακτηρίζεται με τις τεχνικές SEM, EDX και XPS (εικόνα 24). Το ηλεκτρόδιο βασιζόμενο σε φιλμ κοβαλτίου λειτουργεί σε υψηλά καταλυτικά ρεύματα, σε 0,1M KBi διαλύματα σε pH 9,2. Το αρχικό δυναμικό του είναι 0,85V (vs Ag/AgCl). Το καταλυτικό ρεύμα ξεκινά από $\eta=0.29$ V με πυκνότητα ρεύματος 0,01 mA/cm².

Αυτό συνοδεύεται από φαρανταική αποτελεσματικότητα μεγαλύτερη από 93% στα 1,2 V.

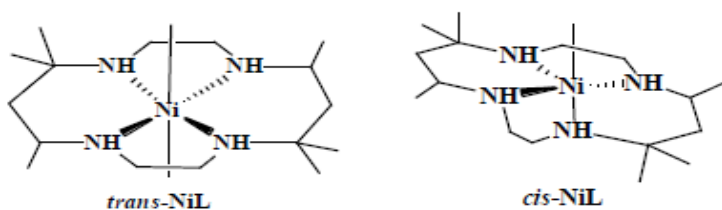


Εικόνα 24. Γραφική απεικόνιση του κορεσμένου συμπλόκου κοβαλτίου και του φιλμ κοβαλτίου για την οξείδωση του νερού.

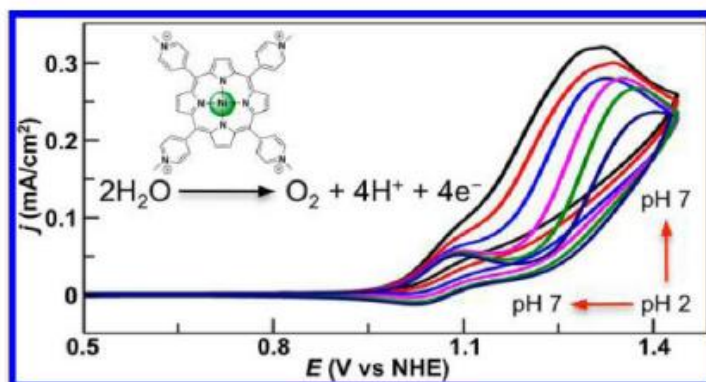
Η μετατροπή ενός πυρενίου που περιέχει ενώσεις βασισμένες σε Schiff κοβάλτιο, πάνω σε επιφάνειες πολυεπίπεδων ανθρακικών νανοσωλήνων (MWCNTs) μέσω αλληλεπίδρασης π στοιβάδων, οδήγησε σε ένα υβριδικό ηλεκτρόδιο για ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του νερού. το ηλεκτρόδιο εμφάνισε εξαιρετική ηλεκτρολυτική ικανότητα και ανθεκτικότητα σε ουδέτερες συνθήκες με ένα υπερδυναμικό 0,33 V. Η καταλυτική πυκνότητα ρεύματος στα 1,15 V vs NHE βρέθηκε να είναι 1,0 mA/cm². Τα MOFs μπορούν να εγκλωβίσουν ενεργούς επισκέπτες. Το MOF με κοβάλτιο που βρέθηκε [Co₃(m³-OH)(BTB)₂(dpe)₂Co(H₂O)₄(DMF)₂0.5]n·nH₂O [H₃BTB = 1,3,5-benzenetricarboxylic acid, dpe = 1,2-di(4-pyridyl)ethylene], λειτουργεί αποτελεσματικά ως καταλύτης για την οξείδωση του νερού. Καθώς επικαλύπτεται η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, το MOF φαίνεται να έχει ηλεκτρολυτική ικανότητα έναντι της οξείδωσης του νερού σε 0,1M KOH με συχνότητα 0,05 s⁻¹ και υπερδυναμικό 0,39 mV(NHE).

Δ.6.9. Σύμπλοκα νικελίου

Με την ανακάλυψη των ομογενών καταλυτών οξείδωσης του νερού της πρώτης σειράς των μετάλλων μετάπτωσης, συμπεριλαμβανομένων των Cu, Fe και Co, έχουν βρεθεί και μερικά σύμπλοκα βασιζόμενα σε νικέλια που δρουν ως ηλεκτροκαταλύτες. Βρέθηκε ότι το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{meso-L})](\text{ClO}_4)_2$ (L=5,5,7,12,12,14- hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) το οποίο μπορεί να ηλεκτρολύσει την παραγωγή υδρογόνου από το νερό, μπορεί επίσης να καταλύσει την οξείδωση του νερού σε ουδέτερο pH (εικόνα 25). Το Cis-Ni-3o, που δημιουργήθηκε από τον ισομερισμό του trans-Ni-3o, είναι ένα ενεργό ενδιάμεσο. Είναι υπεύθυνο για τον σχηματισμό του δεσμού O-O κατά τη διάρκεια της οξείδωσης του νερού. Την ίδια στιγμή, βρέθηκε ότι το σύμπλοκο νικελίου με υποκαταστάτες γλυκίνης έχουν ηλεκτρολυτική ικανότητα έναντι της οξείδωσης του νερού με υπερδυναμικό 0.475V και πυκνότητα ρεύματος $1\text{mA}/\text{cm}^2$ σε pH 11. Το Ni(II) συνδέεται με τις άμινο ομάδες της γλυκίνης με μοριακή αναλογία 1:4. Η παραγωγή του οξυγόνου φτάνει σε φαρανταική αποτελεσματικότητα 60%. Ο καταλυτικός μηχανισμός είναι μια διαδικασία ηλεκτρονίου-πρωτονίου, ρυθμίζοντας το pH που εξαρτάται από το πλάτος ρεύματος και την οξειδοαναγωγική κορυφή. Οι μεταλλοπορφυρίνες έχουν μελετηθεί για την καταλυτική του ικανότητα στην οξείδωση του νερού. τα υδατοδιαλυτά κατιονικά σύμπλοκα του νικελίου με μεσο-τετράκις(4-N-μεθυλοπυριδιν)πορφυρίνη μπορούν να λειτουργήσουν ως ηλεκτρολύτες στην οξείδωση του νερού για την παραγωγή οξυγόνου σε ουδέτερο pH (εικόνα 26). Ο μηχανισμός βρέθηκε να είναι μια αντίδραση δυο ηλεκτρονίων. η έναρξη του καταλυτικού κύματος ($\sim 1\text{V}$ vs NHE) είναι 0,2 V χαμηλότερο συγκριτικά με αυτό του κοβαλτίου-πορφυρίνης.



Εικόνα 25. Δομή του trans-NiL και cis-NiL συμπλόκων.



Εικόνα 26. Γραφική απεικόνιση του συμπλόκου νικελίου με το μεσο-τετρακίς(4-N-μεθυλοπυριδίν)πορφυρίνη.

Δ.7. Ηλιακά κύτταρα για τη διάσπαση του νερού

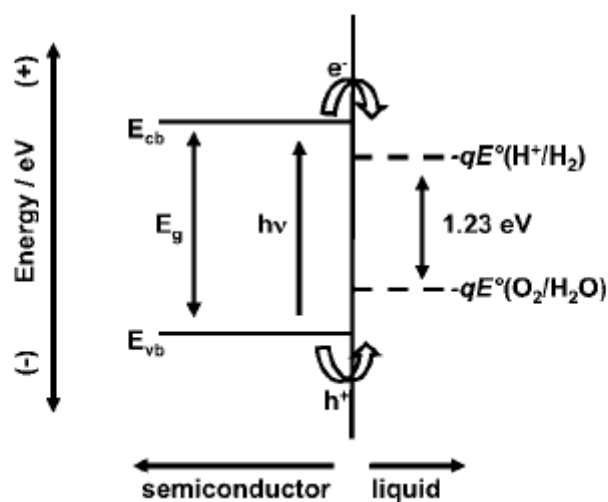
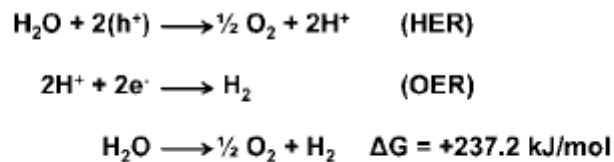
Η ενέργεια που συλλέγεται κατευθείαν από το ηλιακό φως προσφέρει μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση για την εκπλήρωση, με μικρό ενεργειακό κόστος, της ανάγκης για καθαρή ενέργεια. Πολλές και σημαντικές ενέργειες πρέπει να ληφθούν έτσι ώστε η ηλιακή ενέργεια να είναι πλήρως κατάλληλη για τις ενεργειακές απαιτήσεις παγκοσμίως. Αρχικά, την μετατροπή, η αποθήκευση και η κατανομή της ηλιακής ενέργειας πρέπει να είναι περιβαλλοντικά αποδεκτή, να προστατεύει τα οικοσυστήματα και να μην τα αποδυναμώνει. Ο επόμενος στόχος είναι να παρέχει ένα σταθερό σύστημα ροής της ενέργειας. Λόγω των διαφορετικών φαινομένων που παρατηρούνται εποχικά αλλά και καθημερινά στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή, η ενέργεια που προκύπτει από τον ήλιο είναι απαραίτητο να μετατραπεί σε χημικά καύσιμα για να αποθηκευτεί, να μεταφερθεί και να χρησιμοποιηθεί. Το γεγονός αυτό πρέπει να γίνεται με χαμηλό κόστος στην κλίμακα των terawatt. Η συλλογή και η αποθήκευση της ενέργειας σε χημικούς δεσμούς, όπως συμβαίνει στη φύση μέσω της φωτοσύνθεσης, είναι μια πολύ επιθυμητή προσέγγιση για τη λύση της ενεργειακής πρόκλησης. Το σημαντικότερο όμως είναι να γίνει μετατροπή και αποθήκευση της ενέργειας μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, χρησιμοποιώντας ημιαγωγούς τόσο για την απορρόφηση του φωτός όσο και για την μετατροπή την ενέργειας, έτσι ώστε να αποθηκευτεί η ενέργεια στον πιο απλό χημικό δεσμό, το H₂. Η αποτελεσματικότητα της διάσπασης του νερού σε υδρογόνο, αποτελεί μια νέα τεχνική τεχνητής φωτοσύνθεσης, η οποία μπορεί να παρέχει καθαρά καύσιμα με μοναδικό απόβλητο

μόνο το νερό. Για τη διαδικασία αυτή της τεχνητής φωτοσύνθεσης, προτάθηκαν οικονομικά βιώσιμα κύτταρα διάσπασης νερού, που αποτελούνται σταθερούς ημιαγωγούς κατασκευασμένους να διασπών το νερό στις επιφάνειες τους. Η φωτοηλεκτρόλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί και με φωτοβολταϊκά συνδεδεμένα άμεσα με ηλεκτρολύτες και/ή με καταλυτικά ηλεκτρόδια. Τα κύτταρα διάσπασης νερού με επαφές ημιαγωγών/υγρών είναι πιο επιθυμητά διότι αποφεύγονται κόστοι βιομηχανικών κατεργασιών και συστημάτων που περιέχουν τη χρήση χωριστών καλωδιωμένων ηλεκτρολυτών στις p-n συνδέσεις των ηλιακών κυττάρων. Ακόμα ένα πλεονέκτημα είναι η ευκολία χρήσης του διότι σε μια σύνδεση ημιαγωγού/υγρού μπορεί να δημιουργηθεί ηλεκτρικό πεδίο. Έχουν γίνει μελέτες για νέα υλικά για ανοδικές/καθοδικές διεργασίες και διαμορφώσεις χρήσης των συνδέσεων των φωτοβολταϊκών κυττάρων, για την αύξηση των εφικτών ρευμάτων σε συσκευές απλής ή διπλής ζώνης. Στόχος αυτών των διαδικασιών είναι να δημιουργηθεί ένα αποτελεσματικό φωτοηλεκτρολυτικό κύτταρο, το οποίο θα μπορεί ταυτόχρονα, χωρίς επιπλέον βοήθεια, να οδηγεί στον σχηματισμό υδρογόνου και των αντιδράσεων της οξειδωσης του νερού. Τα κύτταρα διάσπασης νερού απαιτούν ημιαγωγό υλικά τα οποία να είναι ικανά να υποστηρίξουν τη μεταφορά φορτίου στις επιφάνειες ημιαγωγών/υγρών και να προσφέρουν μια μακράς διάρκειας σταθερότητα, και να μπορούν με αποτελεσματικότητα να συλλέγουν μεγάλο μέρος του ηλιακού φάσματος. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν πολυσύνθετες διαμορφώσεις με ημιαγωγούς τύπου p- και n-, με διαφορετικά κενά ζωνών και επιφάνειες ηλεκτροκαταλυτών (Turner, 1999).

Δ.7.1. Φωτοηλεκτρόλυση

Η ελεύθερη ενέργεια που χρειάζεται για την μετατροπή ενός μορίου νερού σε υδρογόνο και $\frac{1}{2}$ οξυγόνο κάτω υπό συγκεκριμένες συνθήκες είναι $\Delta G=237,2$ kJ/mol, η οποία με βάση την εξίσωση του Nerst αντιστοιχεί στην ενέργεια $\Delta E=1,23$ V για κάθε ηλεκτρόνιο που μεταφέρεται. Για να χρησιμοποιηθεί ένας ημιαγωγός πρέπει να απορροφηθεί ακτινοβολία φωτός με ενέργειες πρωτονίων $>1,23$ eV (για μήκη κύματος ~ 1000 nm και λιγότερο) και να μετατρέψει την ενέργεια σε υδρογόνο και οξυγόνο. Μέσω αυτής της διεργασίας πρέπει να δημιουργηθούν δυο κενές θέσεις ηλεκτρονίων ανά μόριο υδρογόνου ($2 \times 1,23$ eV = $2,46$ eV). Στην ιδανική περίπτωση όπου ένας ημιαγωγός έχει ενεργειακό κενό (E_g) τόσο μεγάλο ώστε να διασπάσει το νερό, και

ενέργεια αγωγιμότητας (E_{cb}) και ζώνης σθένους (E_{vb}) τόσο ώστε να σταθεροποιούν τα ηλεκτροχημικά δυναμικά E° (H^+/H_2) και E° (O_2/H_2O), μπορεί να διεξάγει τις αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου (HER) και οξυγόνου (OER) χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνια/τρύπες ηλεκτρονίων που δημιουργήθηκαν λόγω του φωτός (Εικόνα 27).



Εικόνα 27. Αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (OER) και υδρογόνου (HER) για πολλαπλές διασπάσεις νερού (κάτω από όξινες συνθήκες). Ιδανικό υλικό ημιαγωγού για τη διάσπαση του νερού στην επιφάνειά του υπό το φως σε απόλυτη ενεργειακή κλίμακα.

Για να πραγματοποιηθούν και οι δυο αντιδράσεις χωρίς επανασύνδεση, υπάρχουν φωτοεπαγόμενοι μεταφορείς ελεύθερου φορτίου (ηλεκτρόνια και τρύπες) μέσα στους ημιαγωγούς και μεταφέρονται στην υγρή σύνδεση, και αντιδρούν μόνο με υγρές φάσεις στην επιφάνεια των ημιαγωγών. Η διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων στις συνδέσεις ημιαγωγού/υγρού προκαλεί απώλειες λόγω της συγκέντρωσης και των κινητικών υπερδυναμικών που χρειάζονται για να διεξαχθούν οι OER και η HER. Η ενέργεια που απαιτείται για την φωτοηλεκτρόλυση σε ένα ημιαγωγίμο φωτοηλεκτρόδιο βρέθηκε να κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 1,6-2,4 eV ανά ζεύγος ηλεκτρόνιο-τρύπα που δημιουργείται, έτσι ώστε να καλυφθούν αυτές οι απώλειες.

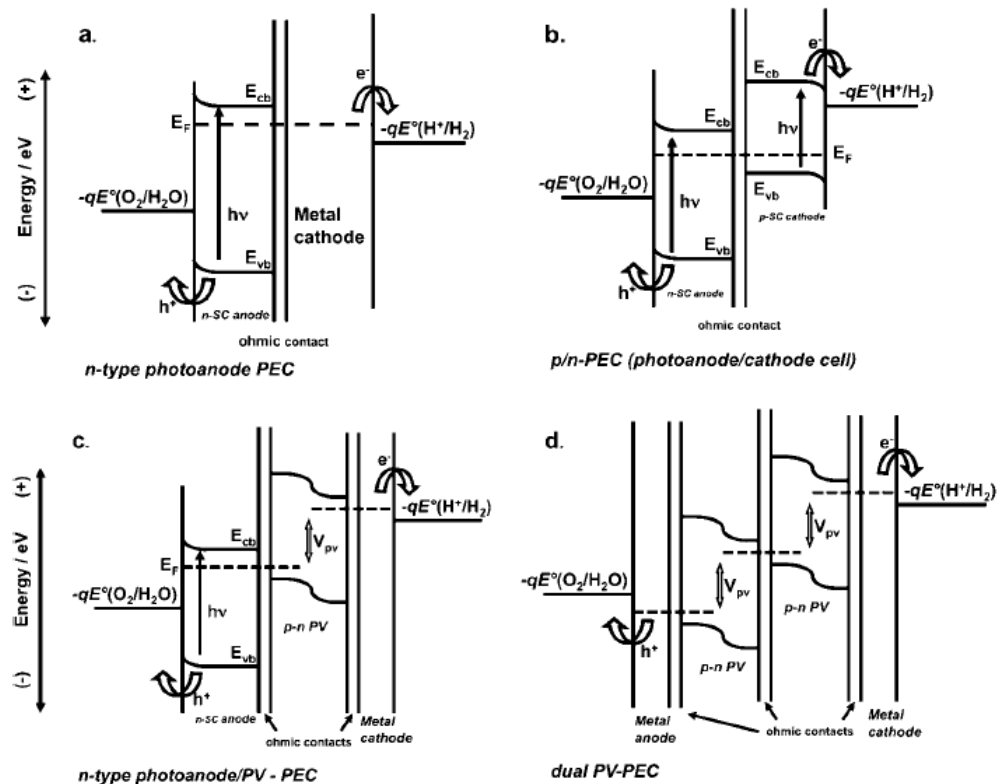
Δ.7.2. Διατάξεις κυττάρων φωτοηλεκτρόλυσης

Μια κλασική συσκευή φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού μπορεί να κατασκευαστεί από ένα p-τύπου και ένα n-τύπου ημιαγωγό, δηλαδή σαν μια μονή συσκευή κενών ζωνών (S2) ή από δυο ημιαγωγούς που είναι συνδεδεμένοι σε σειρά, δηλαδή μια διπλή συσκευή κενών ζωνών p/n-PEC (D4). Η απλή συσκευή απαιτεί τουλάχιστον έναν ημιαγωγό με κενό ζώνης 1,6-1,7 eV έτσι ώστε να αναπτύξει το δυναμικό (V_{oc}) που απαιτείται για να διασπαστεί το νερό, αν και παρατηρούνται μηχανισμοί απώλειας ρεύματος (πχ κατάλυση) με κενό ζωνών πάνω από 2 eV, που είναι απαραίτητοι. Για να γίνουν αποτελεσματικές συσκευές διάσπασης νερού χρησιμοποιώντας διαθέσιμα ημιαγωγικά υλικά, μια διάταξη ενός κυττάρου φωτοηλεκτρόλυσης D4 είναι πιο αποτελεσματικό, λόγω της ικανότητας του δημιουργεί συνδυασμούς με μικρότερα κενά ζωνών στα ημιαγωγικά υλικά, τα οποία έχουν επιπλέον απορροφητικά χαρακτηριστικά και σταθερότητα. Η διάταξη μιας διπλής κενής ζώνης φωτοανόδου/καθόδου επιτρέπει επίσης να επιτευχθεί μια υψηλότερη φωτοβολταϊκή τάση, ενώ διαχωρίζονται οι ημιαντιδράσεις της διάσπασης του νερού μεταξύ της διεπιφάνειας ημιαγωγού/υγρού. Μια άλλη προσέγγιση για τη διπλή ζώνη είναι η χρήση μονής φωτοκαθόδου/ανόδου σε σειρά με ένα PV στρώμα, το οποίο παρέχει την πρόσθετη πόλωση που χρειάζεται για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις της διάσπασης του νερού. Ανεξαρτήτως της διάταξης, οι σύνδεσμοι ημιαγωγών/υγρών σε αυτές τις συσκευές παρουσιάζουν μοναδικές προκλήσεις για να διατηρηθεί η απαραίτητη φωτοβολταϊκή τάση έτσι ώστε να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις στην φωτοάνοδο και φωτοκάθοδο. Επίσης, πολλά ημιαγωγικά στρώματα εντός του κελιού μπορεί να υποστούν ζημιές λόγω των αντανακλώμενων ή σκεδαζόμενων πρωτονίων στους συνδέσμους, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση του συστήματος. Στην εικόνα 28, φαίνεται η δομή της βασικής διάταξης με μονό (28a) ή διπλό κενό (28b-d) ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού, που χρησιμοποιεί μια διπλή, «ασύρματη» διάταξη αντίθετων κατευθύνσεων. Αυτές οι διατάξεις συνιστούνται και σε διαφορετικά ηλεκτροχημικά κελιά, όπου επιτρέπεται ο έλεγχος και ο χαρακτηρισμός ξεχωριστών φωτοηλεκτροδίων. Αυτή η ασύρματη, αντίθετης κατεύθυνσης διάταξη μπορεί να συμπεριληφθεί σε μια χαμηλού κόστους, κατασκευάσιμη συσκευή. Το μονό κενό ζώνης που παρουσιάζεται στην εικόνα 28a, μπορεί να κατασκευαστεί χρησιμοποιώντας μια φωτοκάθοδο p-τύπου για την παραγωγή υδρογόνου, το οποίο

είναι ηλεκτρικά συνδεδεμένο με ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο για την παραγωγή οξυγόνου. Πολλοί ημιαγωγοί p-τύπου με μεγάλη απορρόφηση στην περιοχή του ορατού φάσματος, δεν έχουν αποτελεσματικό δυναμικό της ζώνης σθένους έτσι ώστε να είναι ικανοί να πραγματοποιήσουν την οξείδωση του νερού. Επιπλέον, τα φωτοηλεκτρικά κελιά που χρησιμοποιούν ενός τύπου φωτοηλεκτρόδιο (φωτοανόδου ή φωτοκαθόδου), μπορούν να συμπεριλάβουν και ένα PV κελί, συνδεδεμένο σε σειρά, το οποίο θα αποδίδει το απαραίτητο επιπλέον ρεύμα που απαιτείται. Η εικόνα 28c παρουσιάζει ένα φωτοανοδικό ηλεκτρολυτικό κελί n-τύπου καλυμμένο με ένα στρώμα PV και συνδεδεμένο απευθείας στο φωτοηλεκτρόδιο, μαζί με τα αντίστοιχα ενεργειακά κενά αυτών των στοιχείων, όσον αφορά τις αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου. Στις διατάξεις των κελιών στην εικόνα 28a-c, μικροί φορείς φωτρίου που δημιουργούνται υπό φωτισμό (κενά σε ημιαγωγούς φωτοανόδου n-τύπου και ηλεκτρόνια σε ημιαγωγούς φωτοκαθόδου p-τύπου) μεταφέρονται στην διεπιφάνεια του διαλύματος ημιαγωγού/υγρού, σαν αποτέλεσμα του ηλεκτρικού πεδίου που σχηματίζεται μεταξύ του ημιαγωγού και του υγρού. Μεγαλύτεροι φορείς ανασυνδέονται σε ωμικούς αντιστάτες, οι οποίοι συνδέουν τα φωτοηλεκτρόδια, ή μεταφέρονται σε μια μεταλλική κάθοδο/άνοδο και διεξάγουν το συμπληρωματικό φωτοηλεκτρολυτικό βήμα. Στο n-τύπου φωτοάνοδο/PV κελί (εικόνα 28c), οι μεγαλύτεροι φορείς που παράγονται στο PV ανάγουν τα πρωτόνια στο διάλυμα πάνω σε μια μεταλλική κάθοδο και τα μικρά κενά που δημιουργούνται στα n-τύπου φωτοηλεκτρόδια, οξειδώνουν το νερό στην επιφάνειά του.

Ένα διπλό κενό p/n-PEC (εικόνα 28b) χρησιμοποιεί και το ηλεκτρόνιο και το κενό μικρών φορέων φορτίου για τις αντιδράσεις της διάσπασης του νερού, στις αντίστοιχες διεπιφάνειες ημιαγωγού/υγρού. Αυτό έρχεται σε αντιδιαστολή με την εικόνα 28d, η οποία δείχνει δυο p-n PV κελιά συνδεδεμένα σε σειρά και επικαλυμμένα με μια μεταλλική άνοδο και κάθοδο. Σε αυτή τη διάταξη, οι μεγαλύτεροι φορείς εγχέονται από το PV κελί στην μεταλλική άνοδο και κάθοδο έτσι ώστε να πραγματοποιήσουν την αναγωγή και την οξείδωση του νερού, αντίστοιχα. Τα PV κελιά εντάσσονται κατευθείαν στις καθόδους της διάσπασης του νερού και οι άνοδοι αποκαλούνται «θαμμένοι» φωτοηλεκτροχημικοί σύνδεσμοι, διότι δεν σχηματίζεται απευθείας κανένας σύνδεσμος υγρού/ημιαγωγού. Οι συσκευές που περιέχουν επικαλυπτόμενους συνδέσμους, μπορούν να χαρακτηριστούν ως φωτοβολταικά φωτοηλεκτρολυτικά κελιά (PV-PEC), και είναι ουσιαστικά παρόμοια με τη

διαμόρφωση πολλαπλών PV κελιών συνδεδεμένων απευθείας με έναν ηλεκτρολύτη. Οι επιφάνειες των ημιαγωγών σε αυτές τις διατάξεις, είναι απόλυτα προστατευμένες από το υγρό διάλυμα, χρησιμοποιώντας επεξεργασμένα μεταλλικά ηλεκτρόδια ή μικρά στρώματα οξειδίων. Οι σύνδεσμοι που προκαλούν την δύναμη για την οξείδωση του νερού, στη συνέχεια επικαλύπτονται και δεν είναι απευθείας συνυφασμένοι με την διαφορά του δυναμικού οξειδοαναγωγής των ζευγών H^+/H_2 ή O_2/H_2O ή της αγωγιμότητας/σθένους των θέσεων των ζωνών αντίστοιχα του ηλεκτροδίου του ημιαγωγού (Solar Water Splitting Cells Michael G. Walter).



Εικόνα 28. Ενεργειακά διαγράμματα για (a) μονό κενό φωτοανόδου (n-SC=n-τύπου ημιαγωγός) PEC με μεταλλική καθοδική επικοινωνία, (b) διάταξη με διπλό κενό p/n-PEC με n-τύπου και p-τύπου φωτοηλεκτρόδια συνδεδεμένα ηλεκτρικά και σε σειρά, (c) φωτοηλεκτρόδια n-τύπου σε σειρά με ενσωματωμένο p-n PV κελί για επιπλέον πόλωση και συνδεδεμένο με μεταλλική κάθοδο για την παραγωγή υδρογόνου, (d) δυο p-n PV κελιά συνδεδεμένα σε σειρά και ενσωματωμένο σε μεταλλική κάθοδο και άνοδο για την οξείδωση και αναγωγή του νερού.

Δ.8. In situ έκλυση οξυγόνου στο νερό με καταλύτη που περιέχει φωσφορικά ιόντα και Co^{2+}

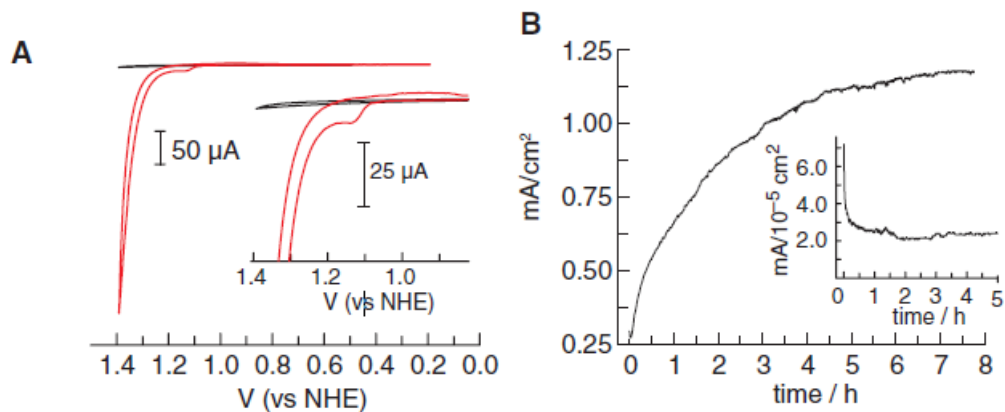
Η ηλιακή ενέργεια είναι η μόνη ανανεώσιμη και απαλλαγμένη από άνθρακα, πηγή ενέργειας με σαφή κλίμακα για να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα και να ανταποκριθεί στην παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση. Η ημερήσια μεταβολή της τοπικής ακτινοβολίας ωστόσο, απαιτεί μια αποδοτική αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας για την χρήση της σε αυτή την μεγάλη κλίμακα. Η φύση προβλέπει μια πιθανή μέθοδο αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας σε χημικά καύσιμα. Τα πρώτα στάδια της φυσικής φωτοσύνθεσης περιλαμβάνουν την απορρόφηση του ηλιακού φωτός και τη μετατροπή του σε ξεχωριστά ζεύγη ηλεκτρονίων/τρυπών. Οι τρύπες της ασύρματης αυτής κατάστασης, στη συνέχεια αιχμαλωτίζονται από το σύμπλοκο (OEC) που εκλύει οξυγόνο έτσι ώστε να οξειδωθεί το νερό και τα ηλεκτρόνια αιχμαλωτίζονται από το PS I για να ανάγουν το NADP^+ σε NADPH , η φυσική μορφή του υδρογόνου. Συνεπώς, αυτά είναι τα συνολικά στάδια της φωτοσύνθεσης για την αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας στα καύσιμα, με ανασχηματισμό των χημικών δεσμών του νερού και το σχηματισμό υδρογόνου και οξυγόνου.

Μια προσέγγιση για μια φωτοσυνθετική διαδικασία εκτός της φωτοσυνθετικής μεμβράνης είναι η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ξεχωριστά ζεύγη ηλεκτρονίων/τρυπών μέσω ενός φωτοβολταϊκού κελιού και την αιχμαλώτιση των φορτίων με καταλύτες οι οποίοι μεσολαβούν στην διάσπαση του νερού. Οι τέσσερις τρύπες αιχμαλωτίζονται από τον καταλύτη στην άνοδο έτσι ώστε να παραχθεί υδρογόνο. Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι η αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας στους χημικούς δεσμούς του υδρογόνου και του οξυγόνου. Ένας καθοριστικός παράγοντας της αποθήκευσης ενέργειας σε τεχνητά συστήματα φωτοσύνθεσης, είναι η αποδοτικότητα των καταλυτών διάσπασης του νερού. οι ηλεκτροκαταλύτες που είναι αποτελεσματικοί για την μετατροπή της ηλιακής σε καύσιμα, πρέπει να λειτουργούν σε δυναμικά κοντά στον Nernst έτσι ώστε να πραγματοποιηθούν οι ημιαντιδράσεις $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ και $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Το ρεύμα που απαιτείται αναλογικά με το δυναμικό έτσι ώστε να υπάρχει καταλυτική δραστηριότητα (υπερδυναμικό), περιορίζει την αποτελεσματικότητα της μετατροπής του φωτός σε καταλυτικό ρεύμα. Από τις δυο ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνται, η ημιαντίδραση $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ είναι πιο πολύπλοκη. Η ημιαντίδραση αυτή απαιτεί την οξείδωση τεσσάρων ηλεκτρονίων από

δυο μόρια νερού που είναι συζευγμένα με τα τέσσερα πρωτόνια που απομακρύνονται, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένας ασθενής δεσμός O-O. Επιπλέον, για να ελέγχεται η μεταφορά πρωτονίου-ζεύγους ηλεκτρονίων (PCET), είναι απαραίτητος ένας καταλύτης ο οποίος θα επιτρέπει την παρατεταμένη έκθεση στις οξειδωμένες συνθήκες. Ακόμα και στο θερμοδυναμικό όριο, η οξείδωση του νερού απαιτεί μια οξειδωτική «δύναμη» που να προκαλεί την διάσπαση των χημικών λειτουργικών ομάδων. Οι λεπτώς συντονισμένοι μοριακοί μηχανισμοί των OEC, οξειδώνουν το νερό σε χαμηλά υπερδυναμικά χρησιμοποιώντας το μόριο Mn_4O_4Ca . Εκτός των OEC, άλλοι καταλύτες οξείδωσης του νερού περιλαμβάνουν μεταλλικά οξείδια της πρώτης σειράς σπινελίου και περοβσκιτών, τα οποία απαιτούν αλκαλικά διαλύματα ($pH > 13$) και μέτρια υπερδυναμικά (< 400 mV), και πολύτιμα μέταλλα και τα οξειδιά τους, τα οποία έχουν παρόμοια απόδοση κάτω από όξινες συνθήκες ($pH < 1$). Παρόλα αυτά, μερικοί καταλύτες λειτουργούν σε ουδέτερο νερό σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το ουδέτερο νερό οξειδώνεται σε ηλεκτρόδια Pt, και μερικά οξείδια των πολύτιμων μετάλλων έχουν βρεθεί να λειτουργούν ηλεκτροκαταλυτικά σε ουδέτερα ή ασθενώς όξινα διαλύματα.

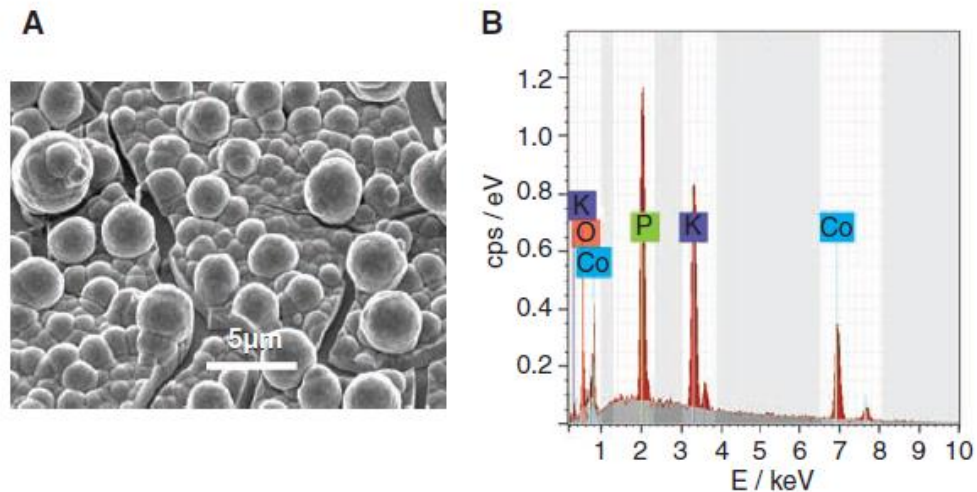
Τα ιόντα κοβαλτίου παρουσία χημικών οξειδωτικών, όπως το $Ru(bpy)_3^{3+}$, καταλύουν την οξείδωση του νερού σε οξυγόνο σε ουδέτερα φωσφορικά διαλύματα. Η απόδοση του οξυγόνου μειώνεται σε αυτές τις αντιδράσεις, όταν το οξειδωμένο κοβάλτιο καταβυθίζεται από το διάλυμα, διότι τα καταλυτικά ενεργά στοιχεία απομακρύνονται από το διάλυμα-φάση της αντίδρασης. Ωστόσο, ένα οξειδωμένο-επαγόμενο κατακρήμνισμα μπορεί να εκμεταλλευτεί για την προετοιμασία *in situ* ηλεκτροκαταλυτών, εφόσον το ίζημα είναι καταλυτικά ενεργό και μπορεί να οξειδωθεί σε μια επιφάνεια ηλεκτροδίου. Για την εξακρίβωση της πιθανότητας ότι οι καταλύτες κοβαλτίου οξειδώνουν το νερό, πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημικός έλεγχος οξείδωσης υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν φωσφορικά και Co^{2+} . Με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας μετρήθηκε ένα δείγμα διαλύματος 0,5 mM $Co(NO_3)_2$ σε 0,1 M φωσφορικό κάλιο, pH 7, και βρέθηκε ένα οξειδωτικό κύμα με μέγιστο δυναμικό $E_p = 1,13$ V, σε αντίθεση με το τυπικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NH_3) το οποίο εμφανίζει ένα έντονο καταλυτικό κύμα στα 1,23 V (εικόνα 29 A). Ένα ευρύ, σχετικά ασθενές αναγωγικό κύμα παρατηρείται στην καθοδική σάρωση. Λόγω της παρουσίας του καταλυτικού κύματος, εξετάστηκε και η δραστηριότητα του ηλεκτροδίου κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης με ελεγχόμενο δυναμικό. Ως ηλεκτρόδιο της ηλεκτρόλυσης για τη διασφάλιση μιας μικρής δραστηριότητας παραγωγής οξυγόνου,

χρησιμοποιήθηκε ένα οξειδίο ινδίου-κασσιτέρου (ITO). Η ηλεκτρόλυση στα 1,29 V χωρίς ανάδευση σε ουδέτερο ηλεκτρολύτη KPi που περιέχει 0,5 mM Co^{2+} εμφανίζει μια αυξανόμενη πυκνότητα ρεύματος που φτάνει στο μέγιστο $>1 \text{ mA/cm}^2$ μετά από 7-8 ώρες (εικόνα 29 B). Κατά τη διάρκεια αυτή, σχηματίζεται ένα μαύρο στρώμα πάω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και προκαλείται από το στρώμα αναβρασμός ο οποίος αυξάνεται έντονα. Τα ίδια αποτελέσματα παρατηρούνται και με CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ή $\text{Co}(\text{OTf})_2$ (OTf=triflate) με πηγή το Co^{2+} , γεγονός που αποδεικνύει ότι και το Co^{2+} είναι ασήμαντο και η δραστηριότητα δεν εξαρτάται από μια ακαθαρσία που βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένη πηγή. Το ποσό του φορτίου που μεταφέρεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σε μια ηλεκτρόλυση 8 ωρών, υπερβαίνει το ποσό που μπορεί να υπολογιστεί για μια στοιχειομετρική οξείδωση του Co^{2+} στο διάλυμα. Αυτές οι παρατηρήσεις είναι ενδεικτικές για τον σχηματισμό *in situ* ενός καταλύτη παραγωγής οξυγόνου. Ο σχηματισμός του καταλύτη μπορεί να συνεχιστεί πάνω σε ένα ηλεκτρόδιο οξειδίου φθορίου κασσιτέρου αν ο ηλεκτρολύτης αντικατασταθεί από KPi σε NaPi. Σε ένα ελεγχόμενο πείραμα που πραγματοποιήθηκε, η πυκνότητα ρεύματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, κάτω από τις ίδιες συνθήκες για το Co^{2+} , μειώνεται απότομα στο αρχικό επίπεδο στα $\sim 25 \text{ nA/cm}^2$ (εικόνα 29 B). (M. Yagi, 2005)



Εικόνα 29. (A) Κυκλικό βολτόγραμμα με ηλεκτρολύτη 0,1 M KPi σε pH 7 χωρίς ιόν Co^{2+} (μαύρη γραμμή), και με 0,5 mM Co^{2+} (κόκκινη γραμμή). Το δυναμικό μετρήθηκε με Ag/AgCl αναφοράς και με μετατροπή του σε NH_3 δυναμικά χρησιμοποιώντας τη σχέση $E(\text{NH}_3) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.197 \text{ V}$. (B) Πυκνότητα ρεύματος για ηλεκτρόλυση στα 1,29 V (vs NH_3) σε ηλεκτρολύτη 0,1 M KPi και pH 7 και 0,5 mM Co^{2+} . (Εσωτερικό διάγραμμα) προφίλ απουσία Co^{2+} .

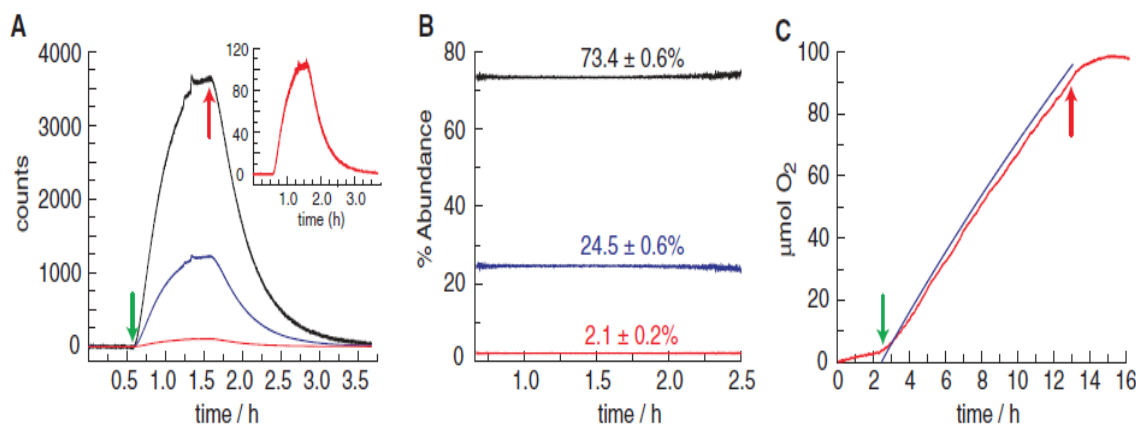
Η μορφολογία της επίστρωσης του ηλεκτροδίου σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης παρουσία του Co^{2+} , το οποίο παρατηρήθηκε με μικροσκόπιο ηλεκτρονιικής σάρωσης (SEM). Το υλικό που εναποτίθεται αποτελείται από σωματίδια τα οποία συσσωματώνονται μέσα σε ένα φιλμ και ανεξάρτητα σωματίδια μικρο-μεγέθους πάνω στο φιλμ (εικόνα 30A). Το υπόστρωμα ITO μπορεί να διακριθεί μέσω ρωγμών μέσα στο φιλμ, οι οποίες σχηματίζονται μετά από ξήρανση, όπως αποδεικνύεται από τα σωματίδια που διασπώνται σε επιμέρους κομμάτια. Το πάχος του φιλμ αυξάνεται κατά τη διαδικασία της ηλεκτροεναπόθεσης. Όταν η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται στο μέγιστο και κάτω από αυτές τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, το φιλμ έχει πάχος $>2\mu\text{m}$. Η σκόνη περίθλασης ακτινών X ενός ηλεκτροεναποτιθέμενου καταλύτη έχει ευρείς και άμορφες κορυφές χωρίς κορυφές που να αντιστοιχούν σε κρυσταλλικές φάσεις εκτός αυτών που αντιστοιχούν στα επιστρώματα ITO. Με την απουσία των κρυσταλλινών, η σύσταση του εναποτεθέντος υλικού αναλύθηκε με τρεις τεχνικές. Με την φασματοσκοπία ανάλυσης ενέργειας-διασποράς ακτινών X (EDX), όπου εξετάστηκαν από πολλές περιοχές $100\text{-}300\text{m}^2$ πολλά δείγματα παρασκευασμένα ανεξάρτητα μεταξύ τους. Με την τεχνική αυτή πιστοποιήθηκε το Co, P, K και το O ως τα κύρια συστατικά του υλικού (εικόνα 30B). Αν και η μορφολογία του υλικού δεν είναι απόλυτα κατάλληλη για την ποσοτική ανάλυση EDX, βρέθηκε ένα λόγος μεταξύ των Co:P:K που κυμαίνεται $\sim 2:1:1$ και $3:1:1$. Για να επιτευχθεί ένας ανεξάρτητος προσδιορισμός της σύστασης των στοιχείων, πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση με μεγαλύτερα ηλεκτρόδια ITO. Το εναποτιθέμενο υλικό αποξύθηκε και μετρήθηκε $\sim 3\text{mg}$. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μικρο-στοιχειακή ανάλυση και βρέθηκε ότι το υλικό αποτελείται από 31,1% Co, 7,70% P και 7,71% K, από το οποίο προκύπτει η αναλογία 2:1:1:0,8 Co:P:K. Τελικά, η επιφάνεια του ηλεκτροεναποτιθέμενου καταλύτη στο υπόστρωμα του ITO αναλύθηκε με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτινών X (XPS). Όλες οι κορυφές στην φασματοσκοπία XPS αναφέρονται στα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν παραπάνω, επιπρόσθετα με τα In και Sn από το επίστρωμα του ITO. Η μεγάλη απορρόφηση της κορυφής P 2p στα 133,1 eV αφορά τα φωσφορικά. Οι κορυφές 2p του Co^{2+} στα 780,7 και 795,7 eV είναι στη σειρά και είναι τυπικές των Co^{2+} ή Co^{3+} συνδεδεμένων με οξυγόνο. Ο συνδυασμός της περίθλασης των ακτινών X και των αναλυτικών αποτελεσμάτων αποδεικνύει ότι η ηλεκτρόλυση του διαλύματος Co^{2+} σε ουδέτερο ηλεκτρολύτη KPi συνεπάγεται την ηλεκτροεναπόθεση ενός άμορφου οξειδίου του κοβαλτίου ή υπεροξειδίου συνδεδεμένο με μια σημαντική ποσότητα φωσφορικού ανιόντος σε στοιχειομετρική αναλογία 2:1:1 για το Co:P:K.



Εικόνα 30. (A) Εικόνα από SEM του ηλεκτροεναποτιθέμενου καταλύτη μετά από 30 C/cm^2 σε ηλεκτρολύτη $0,1 \text{ M KPi}$ σε $\text{pH } 7$ με $0,5 \text{ Mm Co}^{2+}$. Το υπόστρωμα ITO μπορεί να διακριθεί μέσω των ραβγών σε ξηρό φιλμ. (B) τυπικό EDX ιστόγραμμα στα 12 kV , μετρήσεις στο δευτερόλεπτο.

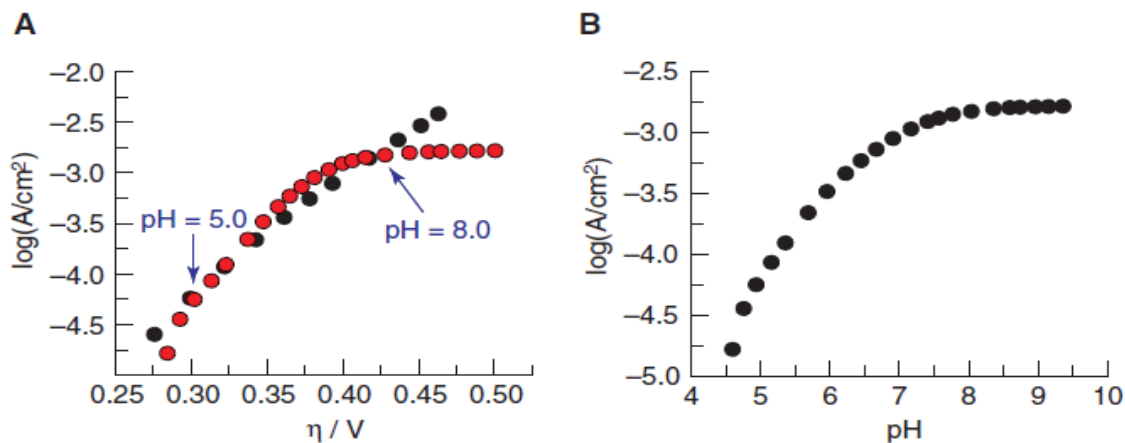
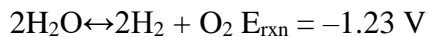
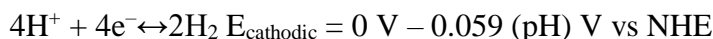
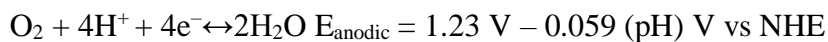
Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί η καταλυτική ικανότητα με αυτά τα υλικά για την οξείδωση του νερού. Και τα τρία αυτά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ουδέτερο ηλεκτρολύτη KPi και απουσία του Co^{2+} . Τα επιστρώματα των καταλυτών ($\sim 1,3 \text{ cm}^2$) προπαρασκευάστηκαν όπως αναφέρεται παραπάνω και αποθηκεύτηκαν σε συγκεκριμένες εργαστηριακές συνθήκες πριν την χρήση τους. Για να επιβεβαιωθεί ότι το νερό είναι η πηγή του παραγόμενου οξυγόνου, η ηλεκτρόλυση έγινε σε ηλίου κορεσμένο ηλεκτρολύτη που περιείχε $14,6\% \text{ OH}_2$, και σε αεροστεγώς κλειστό ηλεκτροχημικό κελί σε σειρά με ένα φασματόμετρο μάζας. Το φέρον αέριο ηλίου διαχεόταν συνεχώς από το κέντρο του ανοδικού θαλάμου στο φασματόμετρο μάζας, και το αντίστοιχο ποσοστό των $^{32} \text{ O}_2$, $^{34} \text{ O}_2$ και $^{36} \text{ O}_2$ ρυθμίστηκαν σε διαστήματα 2-s. Μέσα σε λίγα λεπτά από την έναρξη της ηλεκτρόλυσης στα $1,29 \text{ V}$, τα σήματα για τα τρία ισότοπα άρχισαν να αυξάνονται, πάνω από τα γενικά τους επίπεδα, καθώς το οξυγόνο παραγόταν από τον καταλύτη που εγχεόταν. Μετά την λήξη της ηλεκτρόλυσης, μία ώρα μετά, τα σήματα επέστρεψαν στα αρχικά τους επίπεδα (εικόνα 31A). Τα ισότοπα $^{32} \text{ O}_2$, $^{34} \text{ O}_2$ και $^{36} \text{ O}_2$ εντοπίστηκαν σε αναλογία ($72,9$, $24,9$ και $2,1\%$ ανάλογα ποσοστά, αντιστοίχως)(εικόνα 31B). Η απόδοση του φαρανταϊκού ρεύματος του καταλύτη μετρήθηκε με σένσορες φθορισμού οξυγόνου. Η ηλεκτρόλυση έγινε σε ηλεκτρολύτη KPi, σε αεροστεγώς κλεισμένο ηλεκτροχημικό κελί υπό αδρανείς συνθήκες (N_2) με ένα σένσορα στο κεντρικό χώρο. Μετά την έναρξη της ηλεκτρόλυσης στα $1,29 \text{ V}$, το ποσοστό του οξυγόνου που

βρέθηκε στον κεντρικό χώρο αυξήθηκε σύμφωνα με το αναμενόμενο, υποθέτοντας ότι το ρεύμα προκλήθηκε από την οξείδωση των τεσσάρων ηλεκτρονίων του νερού για την παραγωγή οξυγόνου(εικόνα 31C). Το ποσό του οξυγόνου που παράχθηκε (95 μmol , 3 mg) υπερβαίνει κατά πολύ το ποσό του καταλύτη (~0,2 mg), γεγονός το οποίο δεν δείχνει αισθητή διάσπαση του κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η σταθερότητα των φωσφορικών κάτω από τις καταλυτικές συνθήκες προσδιορίστηκε με ^{31}P φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού (NMR). Η ηλεκτρόλυση σε ένα κελί δυο θαλάμων με 10ml ηλεκτρολύτη KPi (1mmol φωσφορικό) σε κάθε θάλαμο, μπορούσε να πραγματοποιείται μέχρι τα 45C να περάσουν μέσω του κελιού (0,46 mmol ηλεκτρόνια). Το διάλυμα της ηλεκτρόλυσης και από τους δύο θαλάμους φαινόταν μονό, με καθαρούς ^{31}P συντονισμούς, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο ηλεκτρολύτης είναι ισχυρός κάτω από αυτές τις συνθήκες. Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας μάζας, της απόδοσης του φαρανταϊκού ρεύματος και του ^{31}P NMR επιδεικνύουν ότι ο ηλεκτροεναποτιθέμενος καταλύτης οξειδώνει επιτυχώς το νερό σε οξυγόνο σε ουδέτερα διαλύματα KPi.



Εικόνα 31. (Α)Φασματοσκοπικός προσδιορισμός μάζας των ισοτοπικά επισημασμένων $^{16,16}\text{O}_2$ (μαύρη γραμμή), $^{16,18}\text{O}_2$ (μπλε γραμμή) και $^{18,18}\text{O}_2$ (κόκκινη γραμμή) κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης του καταλυτικού φιλμ ITO σε ηλεκτρολύτη KPi που περιέχει 14,6% $^{18}\text{OH}_2$. Το πράσινο βέλος προσδιορίζει την έναρξη της ηλεκτρόλυσης στα 1,29 V (NH_3), και το κόκκινο βέλος τον τερματισμό της ηλεκτρόλυσης. (Εσωτερικό διάγραμμα) επέκταση του σήματος $^{18,18}\text{O}_2$. (Β) Το ποσοστό της περίσσειας των ισοτόπων κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Ο μέσος όρος της περίσσειας παρατηρείται με $\pm 2\sigma$ και φαίνεται πάω από κάθε γραμμή. Στατιστικά είναι 72,9, 249 και 2,1%. (C) Η παραγωγή οξυγόνου που μετρήθηκε από σένσορα φθορισμού (κόκκινη γραμμή) και το θεωρητικό ποσό του οξυγόνου που παράχθηκε (μπλε γραμμή), υποθέτοντας απόδοση φαρανταϊκού ρεύματος 100%. Το πράσινο βέλος δείχνει την έναρξη της ηλεκτρόλυσης στα 1,29 V και το κόκκινο τον τερματισμό της.

Η πυκνότητα ρεύματος ενός καταλύτη σε ένα ITO ηλεκτρόδιο μετρήθηκε σαν υπερδυναμικό (η) σε ηλεκτρολύτη KPi χωρίς Co^{2+} (μαύρες βούλες, εικόνα 32 A). Σε pH 7, παρατηρήθηκε υπολογίσιμο καταλυτικό ρεύμα που ξεκινά στα $\eta=0,28$ V, και η πυκνότητα ρεύματος 1 mA/cm^2 (που αντιστοιχεί σε $9 \mu\text{mol O}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) απαιτεί $\eta=0,41$ V. Η συνάρτηση αποκλίνει ελαφρώς από την γραμμικότητα, ενδεχομένως αντικατοπτρίζοντας μια μη αντισταθμισμένη σταγόνα iR που προκαλείται από την επιφανειακή αντίσταση της επιφάνειας του ITO (8 με 12 ohms/square). Ουσιαστική βελτίωση της δραστηριότητας του καταλύτη μπορεί να συμβεί χωρίς να αλλάξει η σύσταση του καταλύτη, μέσω εναπόθεσης του σε διαφορετικά υποστρώματα ή βελτιώνοντας την ωμική επαφή με το ITO. Ο καταλύτης που συνήθως μετριόνταν στη συνάρτηση σε pH 7, στη συνέχεια μεταφερόταν στον ηλεκτρολύτη KPi σε pH 4,6 και η πυκνότητα ρεύματος μετριόνταν σε ένα σταθερό εφαρμοζόμενο δυναμικό ($1,24$ V) καθώς το pH αυξανόταν σταδιακά στο 9,4 με την σταδιακή προσθήκη πυκνού KOH. Η συνάρτηση του λογαρίθμου της πυκνότητας του ρεύματος έναντι του pH παρουσιάζει μια απότομη άνοδο η οποία ξεπερνά τα επίπεδα του υψηλότερου pH τέτοιο ώστε η αύξηση του pH από το 8 στο 9,4 να επηρεάζει λίγο το δυναμικό (εικόνα 32 B). Αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να επεξεργαστούν και στην συνάρτηση χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις της εικόνα 1 μαζί με την iR σταγόνα (εικόνα 32). Η σύγκριση με την συνάρτηση σε pH 7 υποδεικνύει ότι ο καταλύτης παρουσιάζει μια παρόμοια συμπεριφορά με του Nerst από pH 5 έως 8: αυξάνοντας το pH κατά μια μονάδα σε σταθερό δυναμικό ($1,24$ V) έχει σχεδόν την ίδια επίδραση με την αύξηση του δυναμικού κατά $0,059$ V σε pH 7 (εικόνα 32, κόκκινες βούλες). Με αυτό το αποτέλεσμα συνεπάγεται η αντιστρέψιμη ne^- , pH^+ αφαίρεση πριν τον βήμα του ποσοτικού προσδιορισμού της παραγωγής οξυγόνου σε αυτό το pH. Συνεπώς, ένα σημαντικό στοιχείο για την ενεργοποίηση σε pH 7 με αυτό τον καταλύτη είναι η ύπαρξη του ενός ή περισσότερων ενδιάμεσων σταδίων που υπάρχουν πριν την παραγωγή του οξυγόνου, τα οποία αποπρωτονιώνονται αντιστρεπτά από το HPO_4^{2-} σε ένα PCET. Η εξάρτηση της συμπεριφοράς από το pH πάνω από το 8 στο εφαρμοζόμενο δυναμικό μπορεί να προκαλέσει μια αλλαγή στον μηχανισμό, όπως μια αποπρωτονίωση ενός ενδιάμεσου.



Εικόνα 32. (Α) Μαύρες βούλες, $\eta = (V_{\text{appl}} - iR) - E$ (pH 7) (όπου το V_{appl} είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό), ενός φιλμ καταλύτη σε ITO, 0,1 M KPi ηλεκτρολύτη pH 7, διορθωμένο για την iR σταγόνα του διαλύματος. Τα δεδομένα του pH έχουν μετατραπεί σε συνάρτηση (κόκκινες βούλες), $\eta = (V_{\text{appl}} + 0,059 \Delta\text{pH} - iR) - E(\text{pH } 7)$, λαμβάνοντας υπόψη την συμπεριφορά Nernst και τη διόρθωση της iR σταγόνα του διαλύματος. Τα σημεία με pH 5 και 8 φαίνονται με τη βοήθεια των βελών. (Β) η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το pH σε 0,1 M KPi ηλεκτρολύτη. Το δυναμικό έχει εφαρμοστεί στα 1,24 V (vs NH_3) χωρίς αντιστάθμιση iR .

Εκτός του ενδιαμέσου της αποπρωτονίωσης που απαιτείται για την κατάλυση, ο ηλεκτρολύτης KPi παρέχει ένα μέσο για *in situ* σχηματισμό καταλύτη. Με βάση αυτό, τα φωσφορικά είναι ένα δομικό στοιχείο και δεδομένου ότι ο καταλύτης σχηματίζεται κάτω από οξειδωμένες συνθήκες, είναι εύλογο η εναπόθεση να καταλύεται από την από την αντίδραση των φωσφορικών και του Co^{3+} . Με συνετή επιλογή άλλων ζευγών μεταλλικών ανιόντων ή συνδυασμό διάφορων μετάλλων και ανιόντων, είναι πιθανό να επιτευχθεί ένας άλλος καταλύτης για την παραγωγή οξυγόνου ο οποίος σχηματίζεται *in situ* και λειτουργεί σε ουδέτερα διαλύματα. Η *in situ* διαδικασία έχει πλεονεκτήματα διότι, θεωρητικά επιτρέπει την εναπόθεση του καταλύτη σε πολλά υποστρώματα, συμπεριλαμβανομένων αυτών που είναι ευαίσθητα στην αντοχή των κλασικών τεχνικών σχηματισμού καταλυτών. Αυτή η ιδιότητα είναι σημαντική για την σύνδεση καταλυτών με πολλών ειδών σχέδια ηλεκτροχημικών ή φωτοηλεκτροχημικών κελιών.

Ο σχηματισμός *in situ* επίσης προϋποθέτει ένα μηχανισμό αυτοεπιδιόρθωσης. Προτεινόμενοι μοριακοί μηχανισμοί που περιέχουν κύκλους O_2/H_2O σε κέντρα Co φαίνονται με καταλυτικές αντιδράσεις όπου το κοβάλτιο είναι στις οξειδωτικές βαθμίδες 2+, 3+ και 4+. Η ροπή της διάλυσης του μεταλλικού ιόντος φαίνεται να συσχετίζεται με την αντικατάσταση του υποκαταστάτη. Εφόσον το Co^{3+} είναι αδρανές ως προς το Co^{2+} , σχηματίζεται ένα δυναμικό ισοζύγιο μεταξύ του $Co^{2+}-HPO_4^{2-}$ στο διάλυμα και του $Co^{3+}-HPO_4^{2-}$ στο ηλεκτρόδιο ανόδου. Πιο γενικά, αν ένας καταλυτικό κύκλος περιλαμβάνει ένα στάδιο οξείδωσης που είναι επιρρεπές στη διάλυση, αυτή η διαδικασία μπορεί να αφορά τον συνεχή σχηματισμό καταλύτη με τη δημιουργία ισορροπίας και την επιλογή του σωστού ανιόντος. (K. D. Bomben, 1999)

Ε Πειραματική διαδικασία σχηματισμού και προσδιορισμού συμπλόκων κοβαλτίου για την οξείδωση του νερού

Ε.1. Σύνθεση υποκαταστατών

N-(2-Νιτροφαινυλο)πυριδινο-2-καρβοξαμίδιο (Hrscan).

Σε ένα μίγμα από πικολινικό οξύ (71.48 g, 580.6mmol) και 2-νιτροανιλίνη (80.12 g, 580.6 mmol) προστέθηκε πυριδίνη (25mL) και triphenylphosphite (76.25 mL, 89.98g, 290.3 mmol). Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι το σημείο βρασμού για 12 ώρες υπό μαγνητική ανάδευση. Το διάλυμα που προκύπτει αφήνεται στο ψυγείο overnight στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ όπου και καθιζάνει ένα σκούρο κίτρινο ίζημα. Το ίζημα διηθείται, πλένεται με αιθανόλη (2 x 50 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 50 mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Στη συνέχεια το ίζημα αναδεύεται σε ψυχρή αιθανόλη ($\approx 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) (50 mL), διηθείται, πλένεται ξανά με διαιθυλαιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό, ώστε τελικά να προκύψουν 61.13g κίτρινου ιζήματος. Απόδοση, 43% (με βάση το πικολινικό οξύ). Mp $167\text{ }^{\circ}\text{C}$. Anal. Calcd for $C_{12}H_9N_3O_3$ ($M_r = 243.10$): C, 59.24; H, 3.73; N, 17.29. Found: C, 59.31; H, 3.76; N, 17.25. Rf= 0.55 (4:1 χλωροφόρμιο / *n*-εξάνιο). [HR-ESI(+)-MS]: calcd for $(C_{12}H_{10}N_3O_3)\{[M+H]^+\}$ m/z 244.0717, 244.0714 found.

**N-{2-[(2-πυριδυλομεθυλενο)αμινο]φαινυλο}πυριδινο-2-καρβοξαμίδιο
(Hcarca).**

Σε ένα αιώρημα του Hpycan (10.00g, 41.14 mmol) και 1.500 g καταλύτη υδρογόνωσης (10% Pd σε ενεργό άνθρακα) σε ακετόνη (350 mL), διαβιβάζεται καθαρό υδρογόνο απο φιάλη για 24 ώρες υπό μαγνητική ανάδευση. Το μίγμα διηθείται και το διήθημα εξατμίζεται μέχρι ξηρού, δίνοντας ένα χρυσοκίτρινο λάδι, το οποίο είναι η ένωση N-(2-αμινοφαινυλο)πυριδινο-2-καρβοξαμίδιο (Hpyca, Σχήμα 1). Το λάδι αυτό επαναδιαλύεται σε μεθανόλη (70 mL), προστίθενται 3.91 mL από την 2-πυριδινο-καρβοξαλδεύδη (4.410 g, 41.14 mmol) και το μίγμα θερμαίνεται στο σημείο βρασμού overnight υπό αργό. Στη συνέχεια το διάλυμα ψύχεται στους -20°C για 5 ώρες και το κίτρινο ίζημα που προκύπτει διηθείται, πλένεται με διαιθυλαιθέρα (3x20mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Το προϊόν καθαρίστηκε με συσκευή Soxhlet με n-εξάνιο (200 mL) overnight. Ο όγκος του εξανίου μειώθηκε στα 50 mL και στη συνέχεια ψύχθηκε στους 0°C για 1 ώρα, δίνοντας έτσι ένα έντονο κίτρινο ίζημα, το οποίο διηθείται, πλένεται με παγωμένο εξάνιο (2 x 10 mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Το τελικό προϊόν είναι 9.95g. Απόδοση, 80% (με βάση το Hpycan) Mp: 116-117 °C. Anal. Calcd for C₁₈H₁₄N₄O (Mr = 302.16): C, 71.49; H, 4.67; N, 18.54. Found: C, 71.53; H, 4.67; N, 18.49. Rf = 0.16 (4:1 χλωροφόρμιο / n-εξάνιο, v/v). [HR-ESI(+)- MS]: calcd for (C₁₈H₁₅N₄O){[M+H]}⁺ m/z 303.1241, 303.1235 found.

**N-{2-[(2-πυριδυλοαιθυλενο)αμινο]φαινυλο}πυριδινο-2-καρβοξαμίδιο
(Hmcarca).**

Η σύνθεση του οργανικού αμιδικού υποκαταστάτη Hmcarca συντέθηκε με βάση τη σύνθεση του υποκαταστάτη Hcarca όπου γίνεται προσθήκη 2-ακετυλο-πυριδίνης αντί της ένωσης 2-πυριδινο-καρβοξαλδεύδης. Το τελικό προϊόν είναι 50g. Απόδοση . Mp: 94-95 °C. Anal. Calcd for C₁₉H₁₆N₄O (Mr = 316.15): C, 72.13; H, 5.1; N, 17.71. Found: C, 71.9; H, 5.05; N, 17.65. Rf = 0.12 (4:1 χλωροφόρμιο / n-εξάνιο, v/v). [HR-ESI(+)- MS]: calcd for (C₁₉H₁₆N₄O){[M+H]}⁺ m/z 339.1216, 339.1211 found.

**N-{2-((2-φαινυλομεθυλεν)αμινο)φαινυλοπυριδίνη-2-καρβοξάμιδιο
(H₂pherca)**

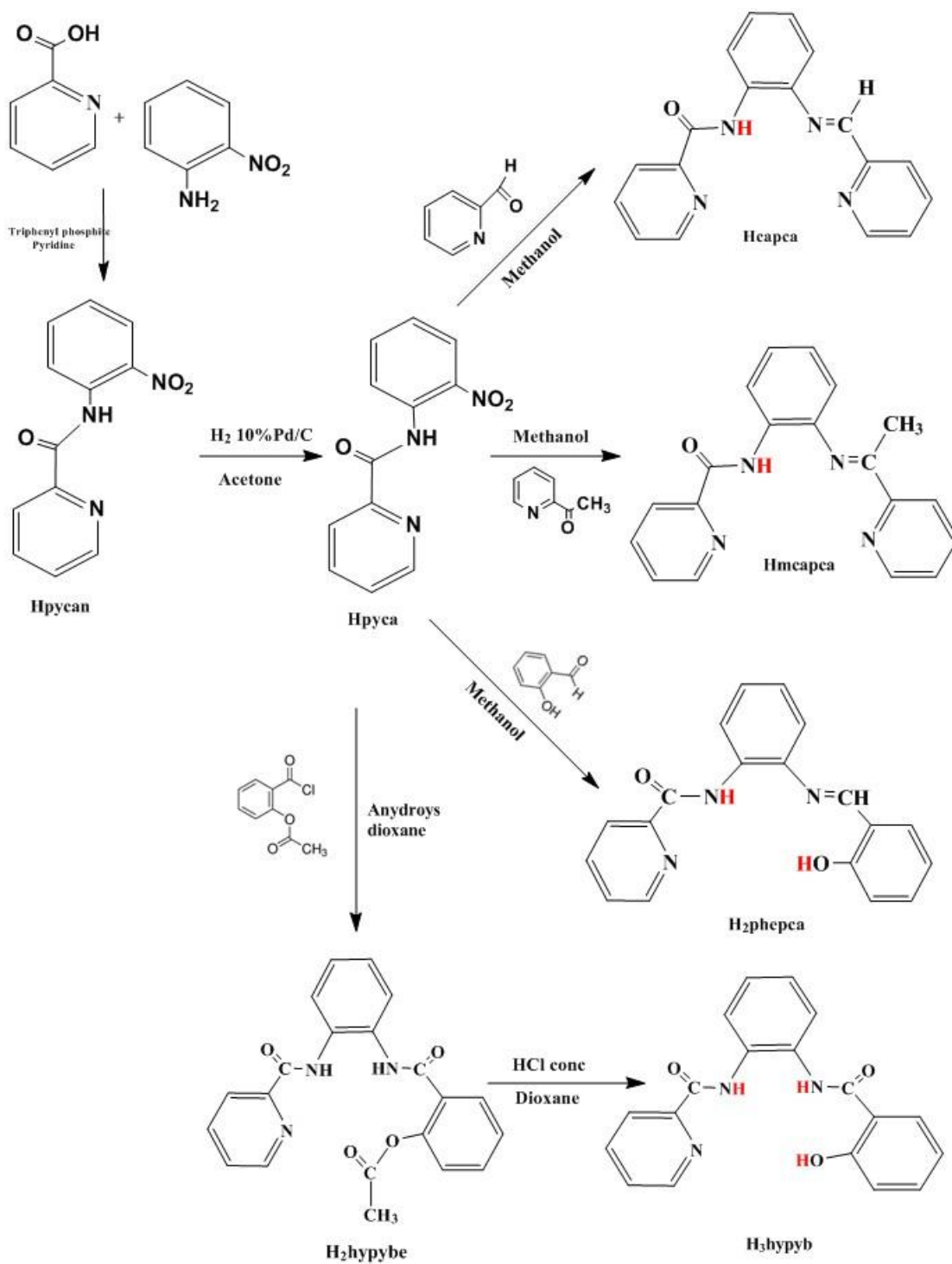
Μίγμα που περιέχει μεθανόλη (100ml), Hpyca (3,5 g, 16,41 mmol) και σαλικυλ-αλδεΰδη (2,2 g, 18,02 mmol), θερμαίνεται με ψυκτήρα για μια ώρα. Το κίτρινο ίζημα που σχηματίζεται φιλτράρεται, πλένεται με διαιθυλαιθέρα (2x20 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Το τελικό προϊόν είναι 4,75 g. Απόδοση, 91%. Mp: 178-179 °C. Anal. Calcd for C₁₉H₁₅N₃O₂ (Mr=317.15632): C, 71.91; H, 4.76; N, 13.24; Found: C, 71.88; H, 4.75; N, 13.20. *Rf*) 0.32 (4:1 χλωροφόρμιο/*n*-εξάνιο).

1-(2-ακετοξυβενζάμιδο)-2-(2-πυριδινοκαρβοξάμιδο)βενζόλιο (H₂hyrybe)

Σε διάλυμα άνυδρου διοξάνιου (60 ml) με Hpyca (10.000 g, 46.90 mmol), προστίθεται σιγά σιγά ακετυλοσαλικυλικό χλωρίδιο (9.310 g, 46.90 mmol). Αφού το μίγμα αναδευτεί για 18 ώρες προστίθεται στάγδην απιονισμένο νερό (300 ml) και καταβυθίζεται λευκό ίζημα, το οποίο φιλτράρεται και πλένεται με απιονισμένο νερό (3x50 ml). Το προϊόν ανακρυσταλλώνεται με μεθανόλη. Το τελικό προϊόν είναι 13,38 g. Απόδοση, 76%. Anal. Calcd for C₂₁H₁₇N₃O₄ (Mr=375.36268): C, 67.19; H, 4.56; N, 11.19. Found: C, 67.20; H, 4.60; N, 11.07. MS: *m/e* 375 [M]. *Rf*) 0.15 (4:1 χλωροφόρμιο/*n*-εξάνιο).

1-(2-υδροξυβενζαμίδο)-2-(2-πυριδινοκαρβοξάμιδο)βενζόλιο (H₃hyryb)

H₂hyrybe (10.000 g, 26.64 mmol) διαλύεται σε διοξάνιο (50 ml) και στη συνέχεια προστίθεται στο μίγμα πυκνό υδροχλωρικό οξύ (15 ml). Προκύπτει κίτρινο διάλυμα το οποίο αναδεύεται overnight. Προστίθεται στάγδην απιονισμένο νερό (200 ml) και το λευκό ίζημα που προκύπτει φιλτράρεται και πλένεται με απιονισμένο νερό (2x50 ml). Το προϊόν ανακρυσταλλώνεται με τολουόλιο. Το τελικό προϊόν είναι 7,50 g. Απόδοση, 85%. Mp: 138 °C. Anal. Calcd for C₁₉H₁₅N₃O₃ (Mr=333.15532): C, 68.46; H, 4.54; N, 12.61. Found: C, 68.35; H, 4.60; N, 12.52. MS: *m/e* 333 [M]. *Rf*) 0.08 (4:1 χλωροφόρμιο/*n*-εξάνιο).

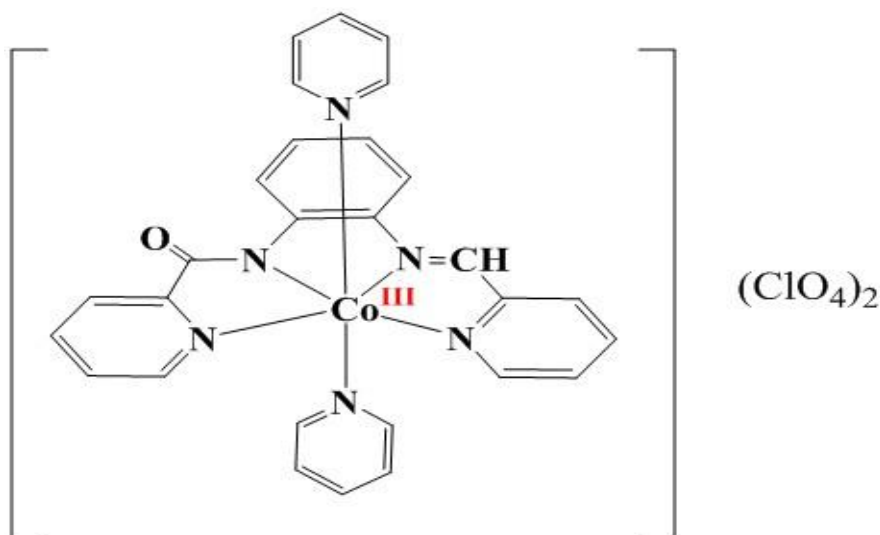


Σχήμα 1. Η σύνθεση των οργανικών αμιδικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των συμπλόκων κοβαλτίου.

E.2. Σύνθεση συμπλόκων κοβαλτίου

Σύνθεση συμπλόκου $[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{ClO}_4)_2$ $[\text{Co}(\text{carca})(\text{pyridine})_2](\text{ClO}_4)_2$

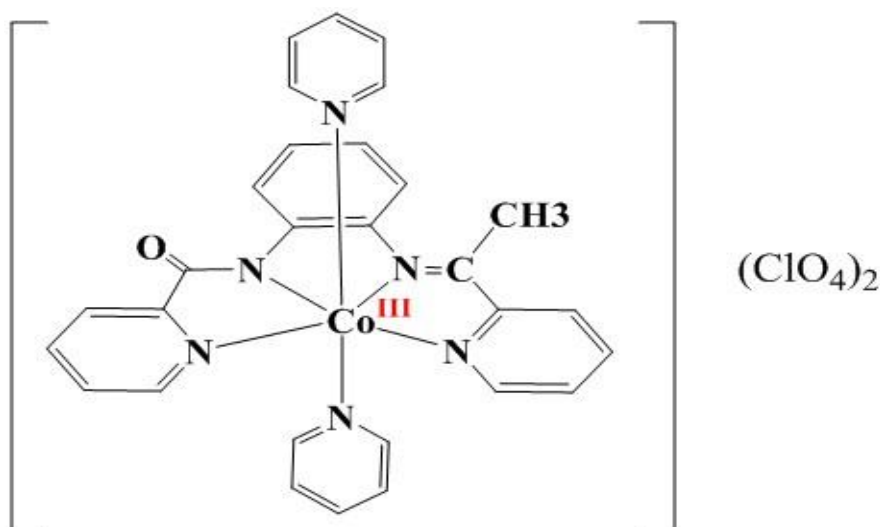
Σε σφαιρική των 100 ml τοποθετούνται $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.029gr, 0.165 mmol) και 5ml MeOH, έως ότου διαλυθεί το στερεό. Στη συνέχεια τοποθετείται στο διάλυμα $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (0.05 gr, 0.165 mmol) και δυο ισοδύναμα πυριδίνης (0,053ml), και αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες. Διαβιβάζεται οξυγόνο στο διάλυμα για 10 λεπτά και στη συνέχεια προστίθενται δυο ισοδύναμα NaClO_4 (0.04 gr, 0.331 mmol) όπου και καταβυθίζεται καφέ ίζημα (0.0258 gr, 0.0358 mmol). Anal calcd for $\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{ClO}_4)_2$ (Mr=716.02): C,46.88; H,3.23; N,11.72; found C,45.07; H,3.85; N,10.65;



Σύνθεση συμπλόκου $[\text{Co}(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{ClO}_4)_2$ $[\text{Co}(\text{Hmcarca})(\text{pyridine})_2](\text{ClO}_4)_2$

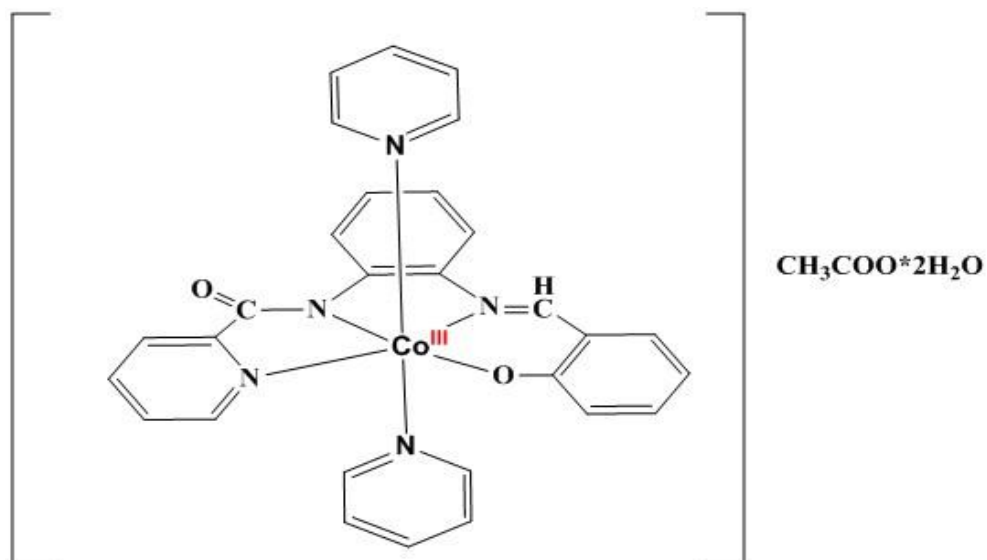
Σε σφαιρική των 100 ml τοποθετούνται $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.028gr, 0,158 mmol) και 5ml MeOH, έως ότου διαλυθεί το στερεό. Στη συνέχεια τοποθετείται στο διάλυμα $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ (0.05 gr, 0.158 mmol) και δυο ισοδύναμα πυριδίνης (0,053ml), και αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες. Διαβιβάζεται οξυγόνο στο διάλυμα για 10 λεπτά και στη συνέχεια προστίθενται δυο ισοδύναμα NaClO_4 (0.039 gr) όπου και καταβυθίζεται καφέ ίζημα (0.0555gr, 0,076 mmol). Anal calcd for

$\text{Co}(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{ClO}_4)_2$ ($M_r=730,39$): C,47.62; H,3.45; N,11.49; found C,46.62; H,3.37; N,11.56;



**Σύνθεση συμπλόκου $[\text{Co}(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Co}(\text{phecpc})(\text{pyridine})_2]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

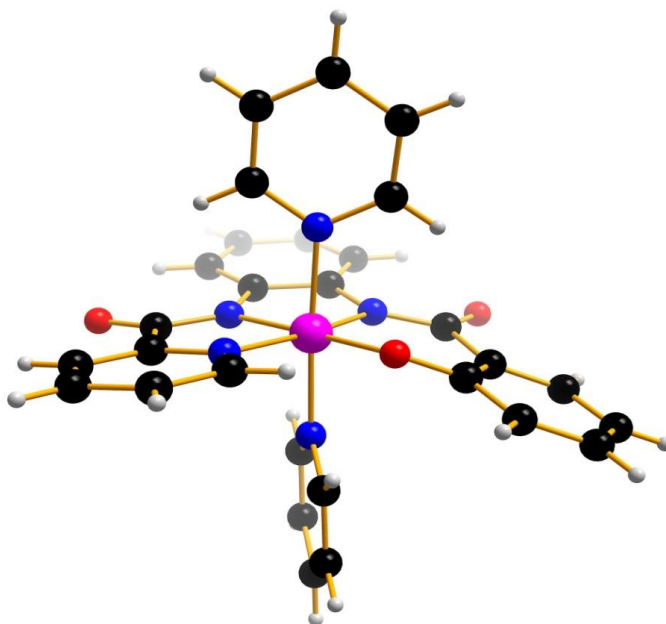
Σε σφαιρική των 100 ml τοποθετούνται $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.028gr, 0.157 mmol) και 5ml MeOH, εώς ότου διαλυθεί το στερεό. Στη συνέχεια τοποθετείται στο διάλυμα $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (0.05 gr, 0.157 mmol) και τρία ισοδύναμα πυριδίνης (0,038ml), και αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες. Διαβιβάζεται οξυγόνο στο διάλυμα για 10 λεπτά και τοποθετείται στη γραμμή κενού και εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Καταβυθίζεται καφέ ίζημα. $[\text{Co}(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r=609.52528$): C,59.32; H,4.81; N,11.16; found C,58.52; H,4.06; N,11.45;



Σύνθεση συμπλόκου $[\text{Co}(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] [\text{Co}(\text{hpyrb})(\text{pyridine})_2]$

Σε σφαιρική των 100 ml τοποθετούνται $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.028gr, 0.150 mmol) και 5ml MeOH, εώς ότου διαλυθεί το στερεό. Στη συνέχεια τοποθετείται στο διάλυμα $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$ (0.05 gr, 0.150 mmol) και τρία ισοδύναμα πυριδίνης (0,036ml), και αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες. Διαβιβάζεται οξυγόνο στο διάλυμα για 10 λεπτά. Καταβυθίζεται καφέ ίζημα. $[\text{Co}(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ($M_r=547.46$): C,63.57; H,4.23; N,12.79; found C,63.39; H,3.99; N,12.72;

Κρύσταλλοι της παραπάνω ένωσης, κατάλληλοι για την επίλυση της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, προέκυψαν διαλύοντας την ένωση $[\text{Co}(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ σε χλωροφόρμιο και κάνοντας layering με διαιθυλαιθέρα (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Κρυσταλλική δομή της παραπάνω ένωσης οκταεδρικής γεωμετρίας που προσδιορίστηκε με τη βοήθεια ενός περιθλασίμετρου Xcalibur Oxford εξοπλισμένο με ένα ανιχνευτή CCD Sapphire 3 και ένα γωνιόμετρο Kappa γεωμετρίας, χρησιμοποιώντας ενισχυμένη πηγή ακτίνων X από Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Η αναλυτική διόρθωση της απορρόφησης έγινε με τη χρήση του λογισμικού CRYSALIS RED. Τα άτομα υδρογόνου παραλείπονται για λόγους σαφήνειας.

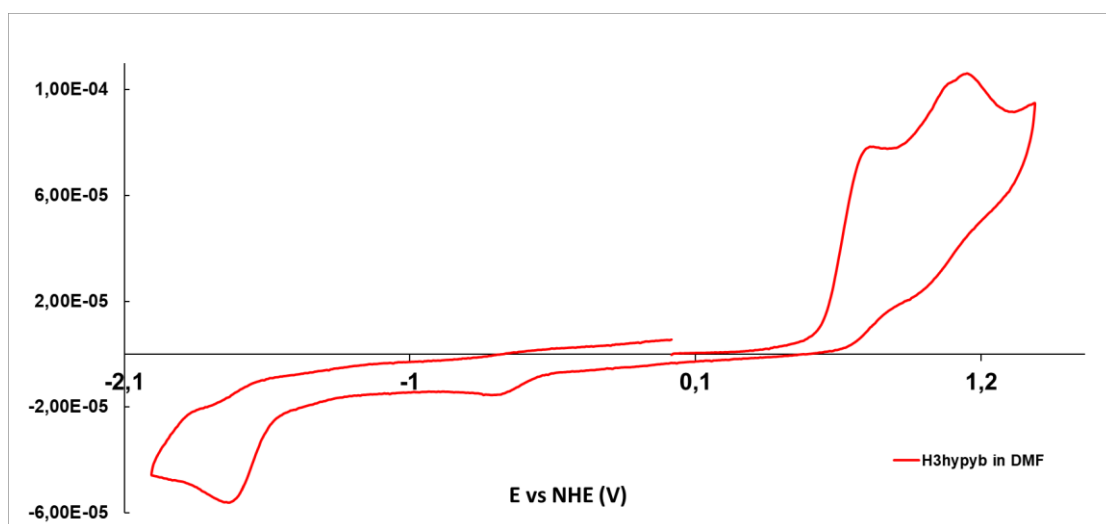
Πίνακας 2. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του Co(III) για την ένωση **Co(hypyb)py₂**

Parameter	Co(hypyb)py₂
Co(1) – O(3)	1.867(3)
Co(1) – N(1)	1.970(3)
Co(1) – N(2)	1.982(3)
Co(1) – N(3)	1.949(3)
Co(1) – N(4)	1.874(4)
Co(1) – N(5)	1.902(4)
O(3) – Co(1) – N(1)	88.7(1)
O(3) – Co(1) – N(2)	88.1(1)
O(3) – Co(1) – N(3)	92.5(1)
O(3) – Co(1) – N(4)	176.0(1)
O(3) – Co(1) – N(5)	98.1(1)
N(1) – Co(1) – N(2)	176.7(1)
N(1) – Co(1) – N(3)	89.7(1)
N(1) – Co(1) – N(4)	91.7(1)
N(1) – Co(1) – N(5)	90.8(1)
N(2) – Co(1) – N(3)	91.2(1)
N(2) – Co(1) – N(4)	91.6(1)
N(2) – Co(1) – N(5)	88.9(1)
N(3) – Co(1) – N(4)	83.5(1)
N(3) – Co(1) – N(5)	169.4(1)
N(4) – Co(1) – N(5)	85.9(1)

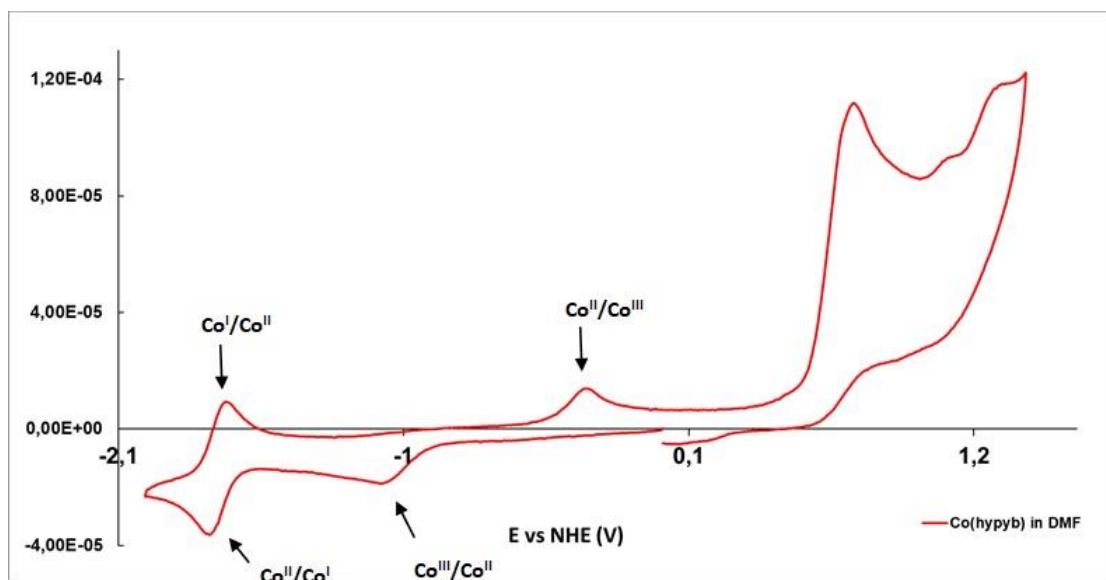
E.3. Ηλεκτροχημεία

Πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε άνυδρο διάλυμα διμεθυλοφορμαλεϋδης (DMF), μετά από ζέση με υδρίδιο του ασβεστίου και απόσταξη. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι το tetrabutyl ammonium perchlorate. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε υαλώδης άνθρακας (glassy carbon), και για ηλεκτρόδιο αναφοράς καθώς και βοηθητικό χρησιμοποιήθηκε σύρμα λευκοχρύσου. Ο υποκαταστάτης H_3hyrb καθώς και το σύμπλοκο $[Co(hyrb)(pyridine)_2]$ μετά από ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό με κυκλική βολταμμετρία, φάνηκε ότι υφίστανται τρεις οξειδοαναγωγικές αλλαγές. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα κυκλικής βολταμμετρίας (διάγραμμα 1), ο υποκαταστάτης παρουσιάζει μια καθοδική και δυο ανοδικές μη αντιστρεπτές κορυφές στις τιμές $-1,687\text{ V}$ και $0,764\text{ V}$ και $1,15\text{ V}$ vs NHE αντίστοιχα. Το σύμπλοκο $[Co(hyrb)(pyridine)_2]$, όπως φαίνεται στο διάγραμμα κυκλικής βολταμμετρίας (διάγραμμα 2), παρουσιάζει μια σχεδόν αντιστρέψιμη κορυφή οξειδοαναγωγής ενός ηλεκτρονίου στην τιμή $-1,626\text{ V}$ (vs NHE) η οποία προκύπτει είτε από την αναγωγή του υποκαταστάτη είτε από την αναγωγή του μετάλλου (Co^{II}/Co^I). Αυτή η σχεδόν αντιστρέψιμη κορυφή του συμπλόκου εξετάστηκε σε διάφορα μήκη κύματος (διάγραμμα 3). Λόγω του γεγονότος ότι το δυναμικό αναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους της σχεδόν αντιστρέψιμης κορυφής του συμπλόκου ($-1,626\text{ V}$) βρίσκεται πλησίον της καθοδικής κορυφής του υποκαταστάτη ($-1,687\text{ V}$), το εύλογο συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η αναγωγή πραγματοποιείται στο κέντρο του υποκαταστάτη. Ωστόσο, το σύμπλοκο συγκριτικά με τον υποκαταστάτη παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά λόγω των αντιστρέψιμων κορυφών, με αποτέλεσμα να προκύπτει ότι η αναγωγή συμβαίνει στο μεταλλικό ιόν. Επίσης, συνήθως οι αναγωγές των οργανικών μορίων δεν είναι αντιστρεπτές καθώς οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται είναι πολύ ασταθή είδη για να δώσουν αντιστρεπτή συμπεριφορά. Οι οξειδώσεις στις τιμές δυναμικού κοντά στα $1,20\text{ V}$ οφείλονται στον υποκαταστάτη. Ακόμα, το σύμπλοκο έχει δυο κορυφές οξειδοαναγωγής ενός ηλεκτρονίου στις τιμές $-0,187\text{ V}$ και $-1,06\text{ V}$ (vs NHE) οι οποίες αντιστοιχούν στην οξείδωση Co^{II}/Co^{III} και στην αναγωγή Co^{III}/Co^{II} του μετάλλου αντίστοιχα. Η μεγάλη διαφορά δυναμικού μεταξύ των κορυφών οφείλεται στον μεγάλο ενεργειακό φραγμό λόγω της αλλαγής των δομών του που υφίστανται το σύμπλοκο κατά την οξείδωση και την αναγωγή του.

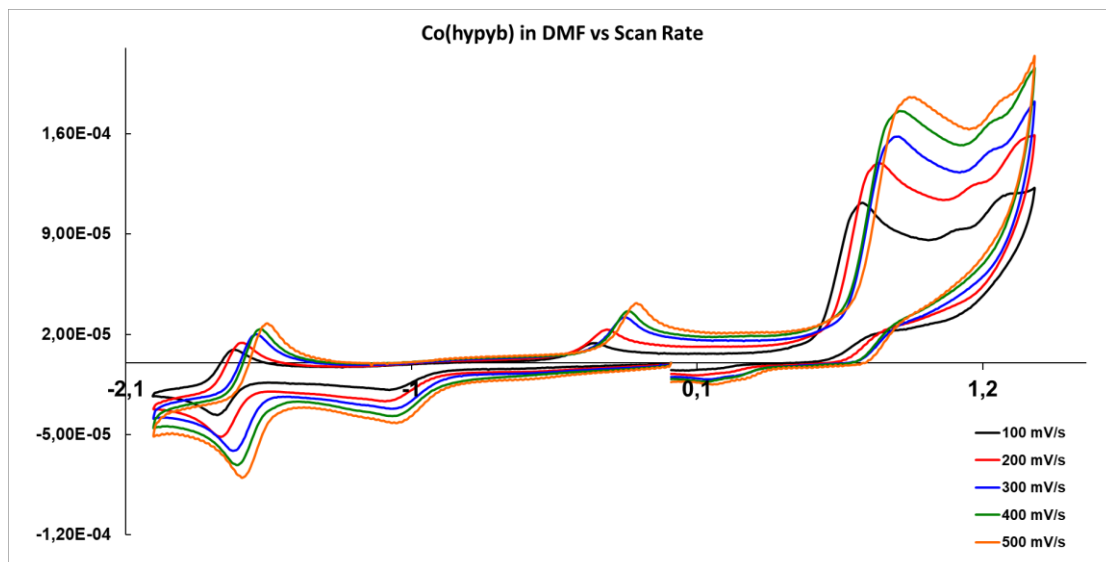
Πραγματοποιήθηκαν οι ίδιες μετρήσεις για την οξείδωση του νερού από την ένωση του κοβαλτίου χρησιμοποιώντας διάλυμα DMF με 5% νερό. Δεν παρατηρήθηκε καμιά οξείδωση του νερού. Πιθανά θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί άλλος ή άλλοι διαλύτες για τη μελέτη μας. (διάγραμμα 4).



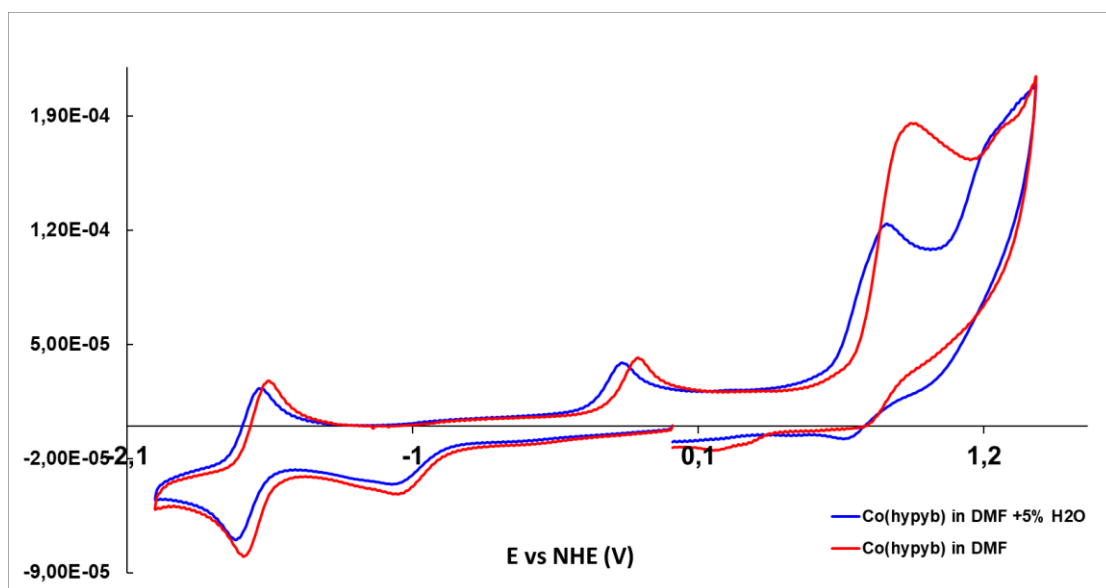
Διάγραμμα 1. Διάγραμμα κυκλικής βολτιμετρίας σε διάλυμα DMF για τον υποκαταστάτη H₃hyrb.



Διάγραμμα 2. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα DMF για το σύμπλοκο [Co(hyrb)(pyridine)₂].



Διάγραμμα 3. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα DMF του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{hyryb})(\text{pyridine})_2]$ σε διάφορα μήκη κύματος.



Διάγραμμα 4. Σύγκριση των διαγραμμάτων κυκλικής βολταμετρίας του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{hyryb})(\text{pyridine})_2]$ σε διάλυμα DMF(κόκκινο) και DMF + 5% H₂O (μπλε).

ΣΤ Συμπεράσματα

Η οξειδοαναγωγική ευελιξία και η μεγάλη δυνατότητα έλξης των ατόμων οξυγόνου από τα μεταλλικά ιόντα της πρώτης σειράς μετάπτωσης, υποδεικνύει ότι μπορούν να λειτουργήσουν ως καταλύτες για την οξείδωση του νερού. Ωστόσο, οι μεταλλικές ενώσεις βασιζόμενες σε αυτά τα μέταλα έχουν μειωμένη σταθερότητα σε σύγκριση με αυτές του ρουθινίου. Η μειωμένη σταθερότητα αυτών των μετάλλων αποτελεί μειονέκτημα για την δημιουργία καταλυτών για την αντίδραση της οξείδωσης του νερού, γεγονός το οποίο απαιτεί τη δημιουργία πολύ δραστικών, υψηλού σθένους μεταλλικών μορίων. Στον καταλυτικό κύκλο των μεταλλικών ιόντων της πρώτης σειράς μετάπτωσης, φαίνεται να δημιουργούνται μεταλλικά ιόντα υψηλού σθένους, τα οποία είναι πολύ ενεργά και έχουν υψηλή οξειδοαναγωγική ευελιξία. Αυτά συμβάλλουν στον σχηματισμό του δεσμού O-O με αποτέλεσμα να δημιουργείται O₂. Συνεπώς, αυτές οι ενώσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως καταλύτες για την οξείδωση του νερού.

Ακόμα, μετά την ηλεκτροχημική μελέτη που πραγματοποιήθηκε για το σύμπλοκο [Co(hyrb)(pyridine)₂] που συντέθηκε σε αυτή την εργασία, συμπαιραίνει κανείς ότι η αναγωγή που φαίνεται στο παραπάνω κυκλικό βολταμογράφημα οφείλεται στο κοβάλτιο καθώς οι αναγωγές των οργανικών μορίων δεν είναι αντιστρεπτές λόγω της αστάθειας των ελεύθερων ριζών που σχηματίζουν. Ωστόσο, οι οξειδώσεις που πραγματοποιούνται οφείλονται στον υποκαταστάτη. Επίσης, μετά από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με την προσθήκη 5% νερό και κάτω από τις ίδιες συνθήκες, δεν παρατηρήθηκε οξείδωση του νερού, συμπεραίνοντας ότι το σύμπλοκο [Co(hyrb)(pyridine)₂] δεν μπορεί να δράσει ως καταλύτης οξείδωσης του νερού.

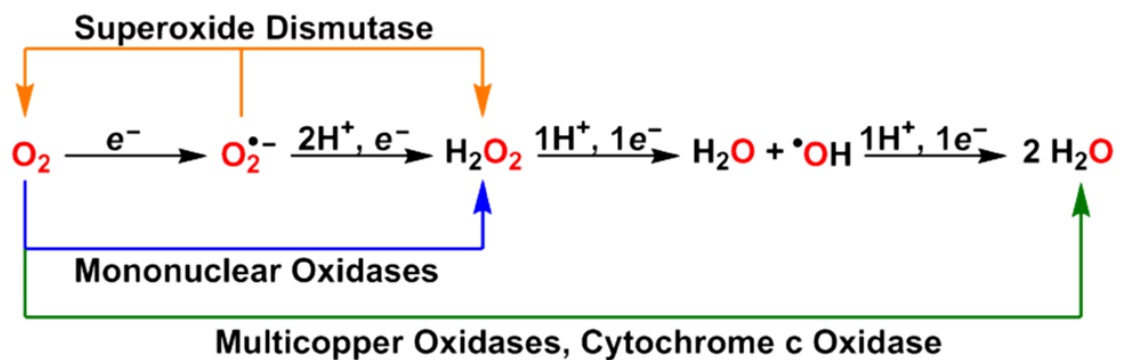
Z Ενεργοποίηση μοριακού οξυγόνου από ενώσεις του χαλκού(II)

Z.1. Εισαγωγή

Η αντίδραση των συμπλόκων του Cu(I) με το O₂ και οι οξειδωτικές ιδιότητες που προκύπτουν από τις ενώσεις χαλκού-οξυγόνου είναι πολύ ελκυστικές τα τελευταία χρόνια καθώς φαίνεται να συμβάλλουν σε βιοχημικά συστήματα (Klinman, 1996; Solomon, Chen, Metz, Lee, & Palmer, 2001) και στη σύνθεση καταλυτών. Η οξείδωση του Cu(I) από το O₂ σε ομογενή διαλύματα, είναι μια πολύ απλή αντίδραση. Σχηματίζονται πολλές ενώσεις με διαφορετική δομή, οι περισσότερες από τις οποίες είναι θερμικά ασταθείς ακόμα και κάτω από τις ιδανικές συνθήκες της αντίδρασης. Η αστάθεια αυτή των ιόντων Cu(I) και Cu(II) έχει τον πρωταρχικό ρόλο για το είδος της υποκατάστασης και τον έλεγχο για το ποια μόρια θα σχηματιστούν και για το πόσο σταθερά είναι. Φαινομενικά μικρές αλλαγές των υποκαταστατών μπορούν να επηρεάσουν δραματικά τις αντιδράσεις οξυγόνωσης, παρέχοντας έναν άμεσο μηχανισμό εφόσον οι αλλαγές αυτές των υποκαταστατών είναι συστηματικές (Ito, Fujisawa, Kitajima, & Moro-Oka, 1997; Karlin, Zuberbu^h hler, & Dekke, 1999; Zhang, Liang, Humphreys, & Karlin, 2003; Liviu M. Mirica, 2004).

Η αναγωγική ενεργοποίηση του O₂ είναι κεντρική διαδικασία σε βιολογικά, συνθετικά και βιομηχανικά συστήματα. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή σε υδατικά συστήματα και προκύπτει μέσω πολλών ενδιάμεσων που συμπεριλαμβάνουν υπεροξειδία (O₂^{·-}), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) και ρίζες υδροξυλίου (OH^{·-}). Δύο ισοδύναμα νερού προκύπτουν από αυτή την αντίδραση (σχήμα 3). Ωστόσο, είναι σημαντικό να είναι γνωστή η διαδικασία που ακολουθείται παρουσία των μεταλλικών ιόντων, καθώς έχουν παρατηρηθεί πολλές οξειδωτικές μετατροπές σε διάφορα μόρια μετάλλων-οξυγόνου. Οι μεταλλοπρωτεΐνες που περιέχουν χαλκό ενεργοποιούν το οξυγόνο (ή σχηματίζεται η ανηγμένη μορφή του) για πολλές βιολογικές λειτουργίες. Οι μονοοξυγενάσες οξειδώνουν τα υποστρώματα μέσω αλληλεπίδρασης ενός ατόμου οξυγόνου από το O₂. Το δεύτερο άτομο συμμετέχει στον σχηματισμό ενός μορίου νερού, μια διαδικασία συνδυασμού τεσσάρων ηλεκτρονίων. Οι μονοοξυγενάσες που περιέχουν χαλκό έχουν ένα ή δύο (συζευγμένα ή μη) ιόντα χαλκού στα ενεργά τους κέντρα. Οι διοξυγενάσες, όπου έχει βρεθεί μόνο μια που να περιέχει χαλκό, οξειδώνει

το υπόστρωμα μέσω αλληλεπίδρασης και των δυο ατόμων χαλκού. Οι οξειδάσες είναι υπεύθυνες για την αναγωγή του οξυγόνου, με μεταφορά πρωτονίου, μέσω δυο ηλεκτρονίων (δημιουργία υπεροξειδίου του υδρογόνου) ή μέσω τεσσάρων ηλεκτρονίων (δημιουργία δυο ισοδύναμων νερού). Αυτό συνήθως συνδέεται με τον συμπαράγοντα της οξείδωσης (οργανικό ή μεταλλικό ιόν) ή άλλες βιολογικές λειτουργίες (άντληση πρωτονίου στο κυτόχρωμα c της οξειδάσης). Τα μονοπυρηνικά, τα όμο-πολυπυρηνικά και τα έτερο-πολυπυρηνικά ενεργά κέντρα του χαλκού έχουν βρεθεί σε οξειδάσες που περιέχουν χαλκό. Η πηγή των πρωτονίων στα ανηγμένα μόρια οξυγόνου είναι ακόμα άγνωστη. Μια δομή του υπεροξειδίου της δισμουτάσης, η οποία είναι υπεύθυνη για την μετατροπή του O_2^- σε O_2 και H_2O_2 , περιέχει ένα ιόν χαλκού και ένα ιόν ψευδαργύρου στο ενεργό της κέντρο. Στα μαλάκια και στα αρθρόποδα, το διπυρηνικό ένζυμο χαλκού αιμοκυανίνη είναι υπεύθυνο για την μεταφορά του O_2 . Κάθε μια μεταλλοπρωτεΐνη χαλκού πρέπει να υποστεί οξειδοαναγωγική αντίδραση έτσι ώστε να ενεργοποιηθεί το οξυγόνο για την οξείδωση του υποστρώματος ή του συμπαράγοντα, τη μεταφορά ή την μείωση της ποσότητας του επιβλαβούς υπεροξειδίου (σχήμα 3) (Gubelmann MH, 1983; DT, 1991; A, 2010; Karlin D. A.; Solomon EI, 2014).



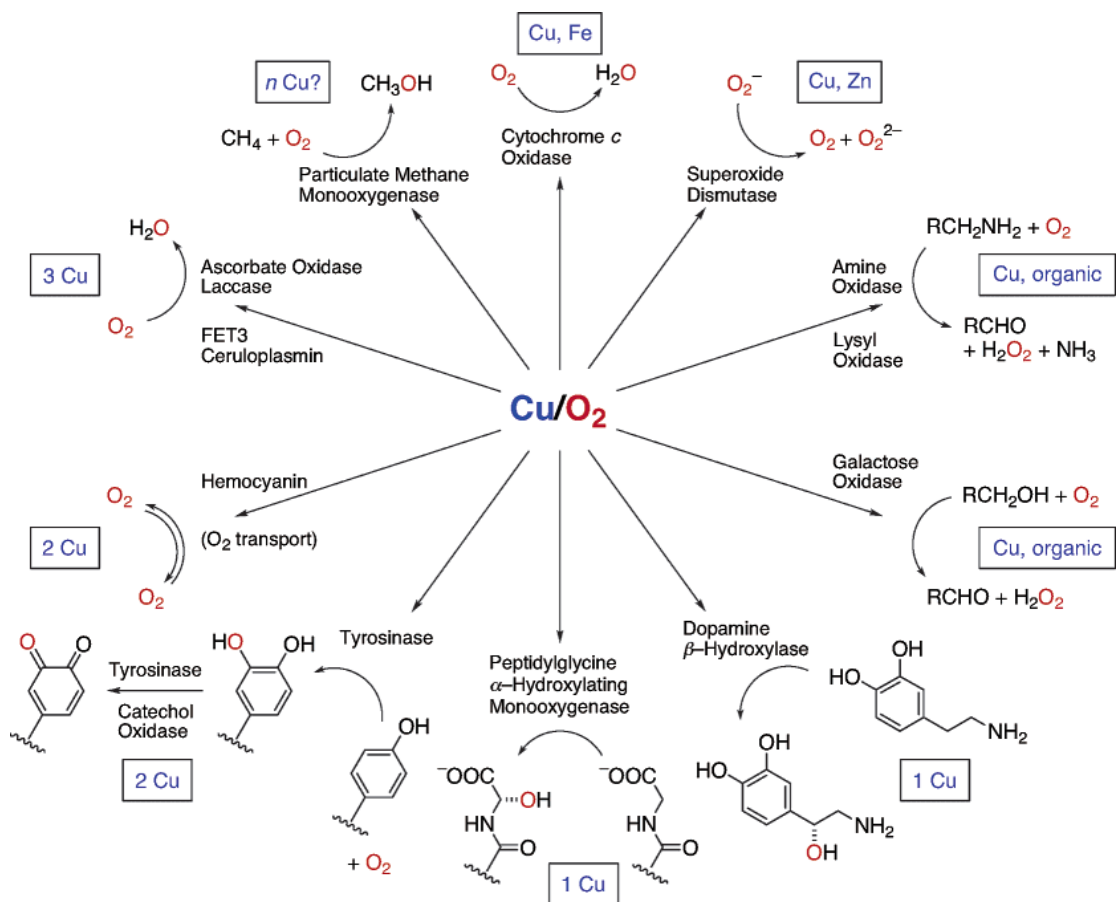
Σχήμα 3. Υδατική αναγωγή του O_2 και τα ενδιάμεσα στάδια.

Z.2. Ο ρόλος του χαλκού στη βιολογία

Στα μεταλλοένζυμα ο χαλκός περιλαμβάνεται σε μονοπυρηνικές και συζευγμένες πολυπυρηνικές διατάξεις οι οποίες λαμβάνουν χωρά σε οξειδοαναγωγικές διαδικασίες. Οι κυριάρχοι ρόλοι των περισσότερων ενζύμων χαλκού είναι η ενεργοποίηση του οξυγόνου και η οξείδωση των υποστρωμάτων που προκύπτουν. Ο χαλκός στα

βιολογικά συστήματα εξυπηρετεί αποκλειστικά την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου, το οποίο εναλλάσσεται μεταξύ των Cu(I) και Cu(II). Η οξειδωτική κατάσταση Cu(III) γενικά φαίνεται να μην δημιουργείται καθώς τα δυναμικά οξειδοαναγωγής Cu(III)/Cu(II) είναι θετικά και πολύ υψηλά, το οποίο είναι αποτέλεσμα της πρόσδεσης όξινων πλευρικών αλυσίδων αμινών όπως ιμιδαζόλες και τα φαινολικά ιόντα. Τα ένζυμα που περιέχουν χαλκό και ενεργοποιούν το οξυγόνο λειτουργούν ως διοξυγενάσες, μονοοξυγενάσες και οξειδάσες (εικόνα 33), αν και ο πυρήνας του ενεργού κέντρου δεν σχετίζεται άμεσα με τον τύπο της αντίδρασης, για παράδειγμα τα μονοπυρηνικά ένζυμα χαλκού πραγματοποιούν και τους τρεις τύπους των αντιδράσεων. Η κουερσετίνη 2,3-διοξυγενάση είναι η μόνη τεκμηριωμένη μονοπυρηνική διοξυγενάση, και μπορεί να ενεργοποιεί το οξυγόνο μόνο μετά την αναγωγή του υποστρώματος του σταθερού σθένους κέντρου του χαλκού(II). Η ντοπαμίνη β-υδροξυλάση και η πεπτιδυλγλυκίνη α-υδροξυλιωμένη μονοοξυγενάση είναι μονοπυρηνικές μονοοξυγενάσες του χαλκού ικανές να υδροξυλιώνουν τους ασθενείς δεσμούς C-H (88 kcal mol^{-1}) χρησιμοποιώντας ένα δεύτερο αναγωγικό ισοδύναμο από ένα γειτονικό κέντρο χαλκού (Cu-Cu $\approx 10 \text{ \AA}$). Όλες οι μονοπυρηνικές οξειδάσες του χαλκού έχουν παρόμοιους οργανικούς παράγοντες, οι οποίοι προκύπτουν από οξειδωτικές τροποποιήσεις ανεξάρτητων μετατοπισμένων στοιχείων χαλκού μιας ενδογενούς όξινης πλευρικής αλυσίδας (οξειδάση της αμίνης, οξειδάση της γαλακτόζης, οξειδάση της γλυοξάλης, οξειδάση της λυσίλης). Ενώ δεν ενεργοποιείται το οξυγόνο, το ένζυμο υπεροξειδίου Cu/Zn δισμουτάση είναι αυτό που πραγματοποιεί την μικροσκοπική αναστροφή αυτής της αντίδρασης συνδέοντας το υπεροξειδίου στον Cu(II) έτσι ώστε να προκύψει O_2 και Cu(I). Η διπυρηνική πρωτεΐνη του χαλκού αιμοκυανίνη (HC)² και τα διπυρηνικά ένζυμα τυροσινάση (TY)² και οξειδάση της κατεχόλης (CO)², συνδέουν το οξυγόνο αναστρέψιμα μέσω σχηματισμού πεκτοσκοπικά παρόμοιων υπεροξειδίων. Ακόμα, η οξυγονωμένη μορφή της αιμοκυανίνης που σχηματίζεται από τη μεταφορά οξυγόνου (oxyHc), δεν οξειδώνει τις κατεχόλες σε κυανίνες όπως oxyTY, oxyCO αλλά ακόμα ούτε και η oxyCO μπορεί να αντιγράψει την ενεργότητα της μονοοξυγενάσης oxyTY. Η προσβασιμότητα αυτών των υποστρωμάτων στα οξυγονωμένα ενεργά κέντρα μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για τις διαφοροποιήσεις μεταξύ των αντιδράσεων. Τα πολυπυρηνικά μπλε ένζυμα οξειδάσεων-λακκάση, οξειδάση του ασκορβικού (AO), σεροπλασμίνη, FET3-δεσμεύουν τα τέσσερα ηλεκτρόνια από την αναγωγή του οξυγόνου σε νερό, μαζί με την οξείδωση πολλών υποστρωμάτων τα οποία είναι πλούσια σε ηλεκτρόνια (Klinman,

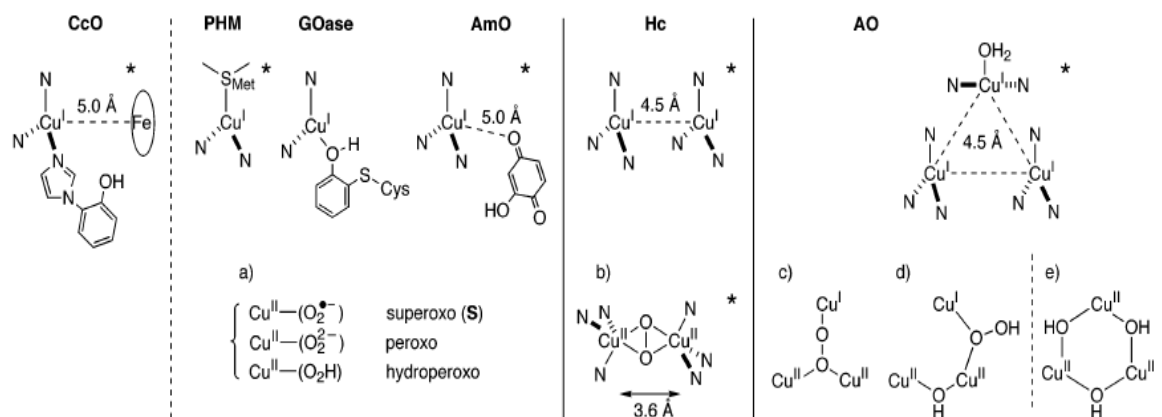
1996) (Solomon, Chen, Metz, Lee, & Palmer, 2001; Karlin1; Steiner, Kalk, & Dijkstra, 2002; Decker & Tuzcek, 2000). Ένα μονοπυρηνικό κέντρο χαλκού, το οποίο το αποκολούν μπλε χαλκό καθώς δίνει το χαρακτηριστικό χρώμα στα ένζυμα, είναι τοποθετημένη περίπου στα 12 Å από το τριπυρηνικό κέντρο Cu συνδεδεμένο με O₂ και το οποίο ορίζει την τέταρτη αναγωγή των ισοδύναμων της αντίδρασης[296-300]. Το άλλο ένζυμο που είναι διαθέσιμο για να συμβάλει στην αναγωγή των τεσσάρων ηλεκτρονίων του οξυγόνου σε νερό είναι η οξειδάση του κυτοχρώματος c, το οποίο περιέχει ένα μονοπυρηνικό κέντρο χαλκού συνδεδεμένο με ένα κέντρο αιμικού Fe. Άλλες πολυπυρηνικές διατάξεις των ενεργών κέντρων του χαλκού φαίνεται να υπάρχουν σε συγκεκριμένες μεθανικές μονοοξυγενάσες (pMMO) και αμμωνιακές μονοοξυγενάσες, δύο ένζυμα τα οποία είναι ικανά να ενεργοποιούν ισχυρούς δεσμούς C-H και N-H (>93 kcal mol⁻¹) αντίστοιχα. (Ducros, και συν., 1998)



Εικόνα 33. Ένζυμα και πρωτεΐνες του χαλκού που ενεργοποιούν το οξυγόνο.

Ο συνδυασμός των διάφορων μορφών του χαλκού σε αυτά τα ένζυμα και τις πρωτεΐνες παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τα δομικά τους χαρακτηριστικά που απαιτούνται για τη λειτουργία τους. Περισσότερες είναι οι πληροφορίες που προκύπτουν από τις ανηγμένες μορφές αυτών των ενζύμων και πρωτεϊνών παρά από τις οξυγονωμένες, αν και ο συνδυασμός των δυο μορφών παρέχει περισσότερες πληροφορίες. Η τριγωνική υποκατάσταση του χαλκού(I) με ουδέτερους υποκαταστάτες είναι η πιο συνηθισμένη για τα ένζυμα και τις πρωτεΐνες στην ανηγμένη τους μορφή (εικόνα 34). Οι υποκαταστάτες είναι κυρίως ιμιδαζόλες από υπολείμματα ιστιδινών, αλλά άλλοι υποκαταστάτες όπως τα μόρια νερού, ένας μεθονικός θειοεθαίρας ή μια φαινολική τυροσίνη μπορεί να καταλάβουν μια μεμονωμένη θέση. Για τα μονοπυρηνικά ένζυμα Cu/O₂, κανένα από τα προτεινόμενα ενδιάμεσα δεν έχει χαρακτηριστεί φασματοσκοπικά (εικόνα 34a). Η αιμοκυανίνη είναι η μόνη πρωτεΐνη που έχει χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά και στην ανηγμένη (redHc) αλλά και στην οξυγονωμένη (oxyHc) της μορφή. Και στις δυο μορφές της, βρέθηκε η υποκατάσταση στο κέντρο του χαλκού να είναι τρι-ιμιδαζόλη. Στην ανηγμένη μορφή, η τριγωνική διάταξη των ιόντων του χαλκού(I) απέχουν μεταξύ του 4,5 Å, ενώ στην οξυγονωμένη, το οξυγόνο ανάγεται από δυο ηλεκτρόνια έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα ιόν υπεροξειδίου, το οποίο βρίσκεται με διλατάξη μ-η²:η² (εικόνα 34b). Και τα πέντε συντονισμένα κέντρα χαλκού(II) έχουν μια παραμορφωμένη τετραγωνική-πυραμιδική γεωμετρία με ένα ιστιδινικό άτομο αζώτου να είναι ασθενώς συνδεδεμένο (εικόνα 35). Το μήκος του δεσμού Cu-Cu στα περίπου 3,6 Å έχει μειωθεί σημαντικά όπως συμβαίνει στην ανηγμένη μορφή της αιμοκυανίνης. Η φασματοσκοπικές πληροφορίες των oxyTy και oxyCO συγκριτικά με την oxyHc δείχνει να έχουν παρόμοια διάταξη σε όλες τις τρεις οξυγονωμένες τους μορφές. Το τριπυρηνικό κέντρο του χαλκού στις μπλε οξειδάσες από τα θυλαστικά, τα φυτά και τα βακτήρια, δημιουργούν έναν αποτελεσματικό καταλύτη ο οποίος ανάγει το οξυγόνο σε νερό. Στην ανηγμένη οξειδάση του ασκορβικού (redAO), κάθε κέντρο χαλκού του πυρήνα μπορεί να υποστηρίξει τρεις από τους οχτώ ιμιδαζολικούς υποκαταστάτες και ένα μόριο νερού. Το μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων χαλκού είναι 4,5 Å. Επιπλέον δομικές, φασματοσκοπικές και κινητικές αναλύσεις έδειξαν ότι προκύπτει ένας μηχανισμός των τεσσάρων ηλεκτρονίων για την αναγωγή του οξυγόνου σε νερό ο οποίος περιλαμβάνει δυο διαδοχικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν δυο ηλεκτρόνια στην κάθε μια. Ο ρυθμός με τον οποίο σχηματίζεται το ενδιάμεσο επίπεδο του υπεροξειδίου (εικόνα 34 c ή d), ακολουθείται από μια συντονισμένη μεταφορά δυο ηλεκτρονίων, ένα από τον

ίον χαλκού(I) του τριπυρηνικού κέντρου και ένα από το απομακρυσμένο μπλε κέντρο του χαλκού. Το δεύτερο στάδιο, το οποίο είναι πιο γρήγορο, σχηματίζει τρις-υδροξυ τριπυρηνικά μόρια (εικόνα 34e). Στα βιοχημικά συστήματα, η τριπυρηνική κατάσταση του χαλκού είναι πολύ αποτελεσματική για την δραστηριότητα του οξυγόνου. Τρία συντονισμένα σύμπλοκα χαλκού(I), με υποκαταστάτες ουδέτερου φορτίου, θεωρούνται αδύναμοι αναγωγικοί παράγοντες, γεγονός το οποίο αποκλείει την γρήγορη αναγωγή του οξυγόνου σε ιόν υπεροξειδίου στο εξωτερική του σφαίρα, με αποτέλεσμα ένας εσωτερικός μηχανισμός για την ενεργοποίηση του οξυγόνου να είναι πιο επιθυμητός. Επιπλέον, ένα κέντρο χαλκού τρι-συντονισμένο, παρέχει απεριόριστη πρόσβαση στο οξυγόνο, τη σύνδεση ενός αδύναμου υποκαταστάτη καθώς και την ευελιξία συντονισμού που απαιτείται για να δεχθεί τους νέους ανηγμένους υποκαταστάτες του οξυγόνου. Η οξείδωση του χαλκού ενεργοποιεί σημαντικές αλλαγές στο δομικό του σύστημα, όπως αυτές που παρατηρούνται στην Hc. Στην περίπτωση της Hc, η επίδραση των κέντρων χαλκού δημιουργεί τη δυνατότητα της ταυτόχρονης δυο ηλεκτρονίων αναγωγής του οξυγόνου. (Prigge, Kolhekar, Eipper, Mains, & Amzel, 1997; Lee, και συν., 2002; Roberts, και συν., 2002)

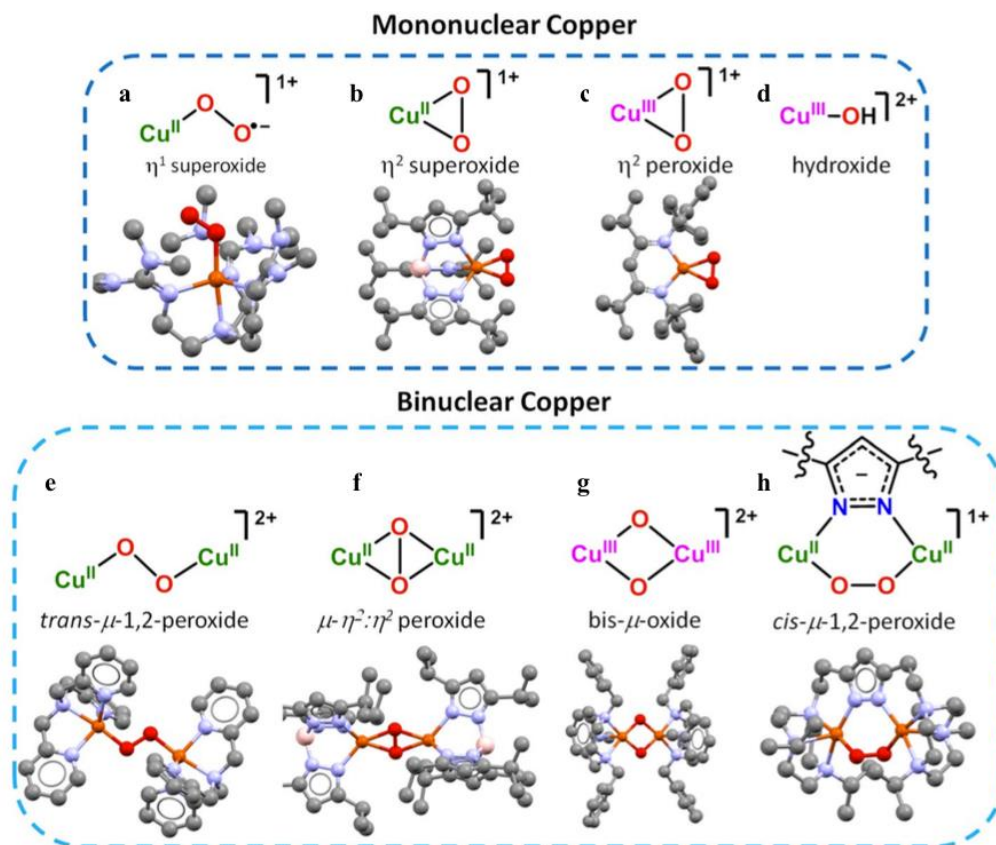


Εικόνα 34. Τα ενεργά κέντρα ενζύμων και πρωτεϊνών του χαλκού στην ανηγμένη τους κατάσταση (πάνω μέρος) και οι προτεινόμενες οξυγονωμένες τους μορφές που προκύπτουν από την αντίδρασή τους με το οξυγόνο (κάτω μέρος, a-e).

Z.3. Cu/O₂

Z.3.1. Δομικός χαρακτηρισμός ενώσεων Cu-O₂

Η ενεργοποίηση του O₂ από σύμπλοκα του χαλκού και η δραστηριότητα των ενδιάμεσων που σχηματίζονται έχουν μελετηθεί ευρέως. Τα διάφορα ενδιάμεσα του τύπου Cu_nO₂ που μπορούν να σχηματιστούν, έχουν μελετηθεί εκτενώς ως προς την δραστηριότητά τους και ως προς τα φασματοσκοπικά τους χαρακτηριστικά (Εικόνα 35). Η πρώτη σημαντική ανακάλυψη στον τομέα αυτό έγινε από τον Karlin το 1988, όπου χαρακτήρισε δομικά για πρώτη φορά μία ένωση Cu-O₂. Η ένωση αυτή είχε ένα υπεροξείδιο ενταγμένο σε δύο μεταλλικά κέντρα Cu(II) με *trans-μ-1,2* τρόπο (Εικόνα 35 e). Ακολούθησε η κρυσταλλική δομή ενός άλλου διπυρηνικού μορίου του χαλκού όπου το υπεροξείδιο ήταν ενταγμένο με *μ-η²:η²* τρόπο σε δύο μεταλλικά κέντρα Cu(II) (Εικόνα 35 f). Το 1996 και 1997, οι Tolman και Stack δημοσίευσαν τα φασματοσκοπικά και δομικά χαρακτηριστικά ενός διπυρηνικού *bis-μ-oxide* συμπλόκου του Cu(III), όπου το μοριακό οξυγόνο ήταν πλήρως ανηγμένο κατά 4 ηλεκτρόνια και ο δεσμός O-O είχε κοπεί (Εικόνα 35 g). Ο πρώτος φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός μονοπυρηνικής ένωσης του χαλκού με O₂ σε αναλογία 1:1 έγινε το 1991 από τον Karlin. Από τότε έχουν αναφερθεί δύο ενώσεις του χαλκού όπου το οξυγόνο εντάσσεται με *η²* ή *η¹* τρόπο στον Cu(II) (Εικόνα 35 a και b). Οι ενώσεις αυτές βρέθηκαν ότι είναι πολύ δραστικές και παίζουν σημαντικό ρόλο στη βιολογία. Τέλος, βρέθηκαν και άλλες μονοπυρηνικές ενώσεις του χαλκού με υψηλού σθένους μεταλλικά κέντρα χαλκού, όπως είναι το ενδιάμεσο του Cu(III) με το O₂ ενταγμένο με *η²* τρόπο και το υδροξείδιο του Cu(III), το οποίο είναι πολύ δραστικό και είναι ικανό να οξειδώσει ισχυρούς δεσμούς όπως είναι ο δεσμός C – H (Εικόνα 35 c και d). Αξιοσημείωτο είναι ότι σε βιολογικά συστήματα έχουν παρατηρηθεί μόνο δύο διαφορετικοί τρόποι ένταξης του O₂ στον χαλκό (ο *η¹* και ο *μ-η²:η²* τρόπος). (Mirica, 2004; Lewis E. a., 2004; Hatcher, 2004; Liu J. e., 2016; Halfen, 1996; Solomon E. e., 2007; Himes, 2009)



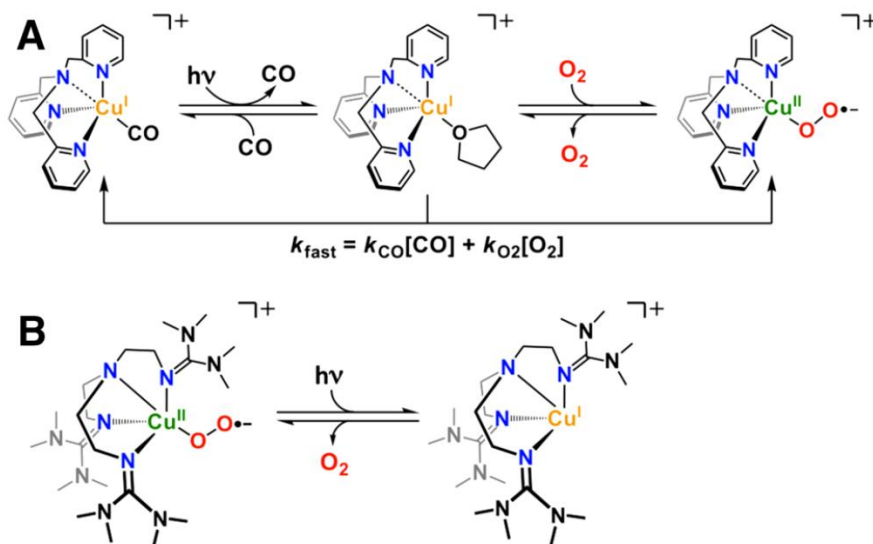
Εικόνα 35. Οι κρυσταλλογραφικές δομές των μονοπυρηνικών και διπυρηνικών ενώσεων του χαλκού. Μόνο οι τρόποι ένταξης a και f έχουν βρεθεί σε βιολογικά συστήματα.

Z.3.2. Μελέτες δέσμησης O₂

Πριν την ανάπτυξη εξειδικευμένων τεχνικών για την μελέτη της δέσμησης του O₂ σε μεταλλικά κέντρα, η αντιστρεπτή δέσμηση και απελευθέρωση του O₂ από σύμπλοκα αποδεικνυόταν με απλούστερους τρόπους. Το ενεργό ενδιάμεσο Cu-O₂ διαλύοταν σε κατάλληλο διαλύτη, στον οποίο διαβιβαζόταν ένα αδρανές αέριο, και με τον τρόπο αυτό απελευθερώνοταν το O₂ και προέκυπτε το σύμπλοκο του Cu(I). Στη συνέχεια, με την προσθήκη O₂ στο διάλυμα το σύμπλοκο του Cu(I) μετατρέποταν και πάλι στο αρχικό ενδιάμεσο Cu-O₂. Η διαδικασία αυτή μπορούσε να επαναληφθεί αρκετές φορές χωρίς να διασπαστεί το σύμπλοκο του Cu.

Για την μελέτη της δυναμικής της δέσμησης του O₂ από μέταλλα, μια χρήσιμη τεχνική που αναπτύχθηκε είναι το ‘‘flash and trap’’. Η ερευνητική ομάδα του Karlin χρησιμοποίησε την τεχνική αυτή για να μελετήσει τις κινητικές και θερμοδυναμικές

ιδιότητες του O_2 κατά την δέσμευση του από ένα σύμπλοκο Cu (I). Όταν το σύμπλοκο Cu^I (TMPA)(CO) φωτολύεται παρουσία O_2 , λαμβάνονται οι κινητικές παράμετροι για την δέσμευση του O_2 από το σύμπλοκο (Σχήμα 4A). Από τα πειράματα αυτά βρέθηκε ότι τα επίπεδα δέσμευσης και απελευθέρωσης του O_2 για το συγκεκριμένο σύμπλοκο είναι $1.3 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ και $1.5 \times 10^8 s^{-1}$ αντίστοιχα. Τα επίπεδα δέσμευσης που προέκυψαν είναι 10 με 100 φορές μεγαλύτερα από αυτά της μυογλοβίνης και της αιμογλοβίνης. Ωστόσο τα επίπεδα απελευθέρωσης είναι 107 φορές μεγαλύτερα, πράγμα που δείχνει ότι το O_2 δεσμεύεται πολύ ισχυρότερα στην μυογλοβίνη και την αιμογλοβίνη από ότι στο συγκεκριμένο μοντέλο του Cu(I). Για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων δέσμευσης και απελευθέρωσης του O_2 από ένα σύμπλοκο μοντέλο με τον υποκαταστάτη TMG_3Tren , χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία απορρόφησης. Κατά την φωτοδιέγερση του συμπλόκου $[Cu^{II}(TMG_3Tren)(O_2^{\cdot-})]$ απελευθερώνεται O_2 το οποίο επαναδεσμεύεται στον Cu(I) και σχηματίζει και πάλι το αρχικό σύμπλοκο (Σχήμα 4B). Η ανάλυση των κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων έδειξε ότι τα επίπεδα δέσμευσης του O_2 στο συγκεκριμένο σύμπλοκο είναι κατά πολύ μικρότερα από αυτό με τον υποκαταστάτη TMPA. Η χαμηλότερη δραστηριότητα αυτή οφείλεται στις ογκώδεις τετραμέθυλγουανιδινικές ομάδες του υποκαταστάτη που εμποδίζουν την δέσμευση του μοριακού οξυγόνου. (Chiang, 2016) (Fukuzumi, 2013)

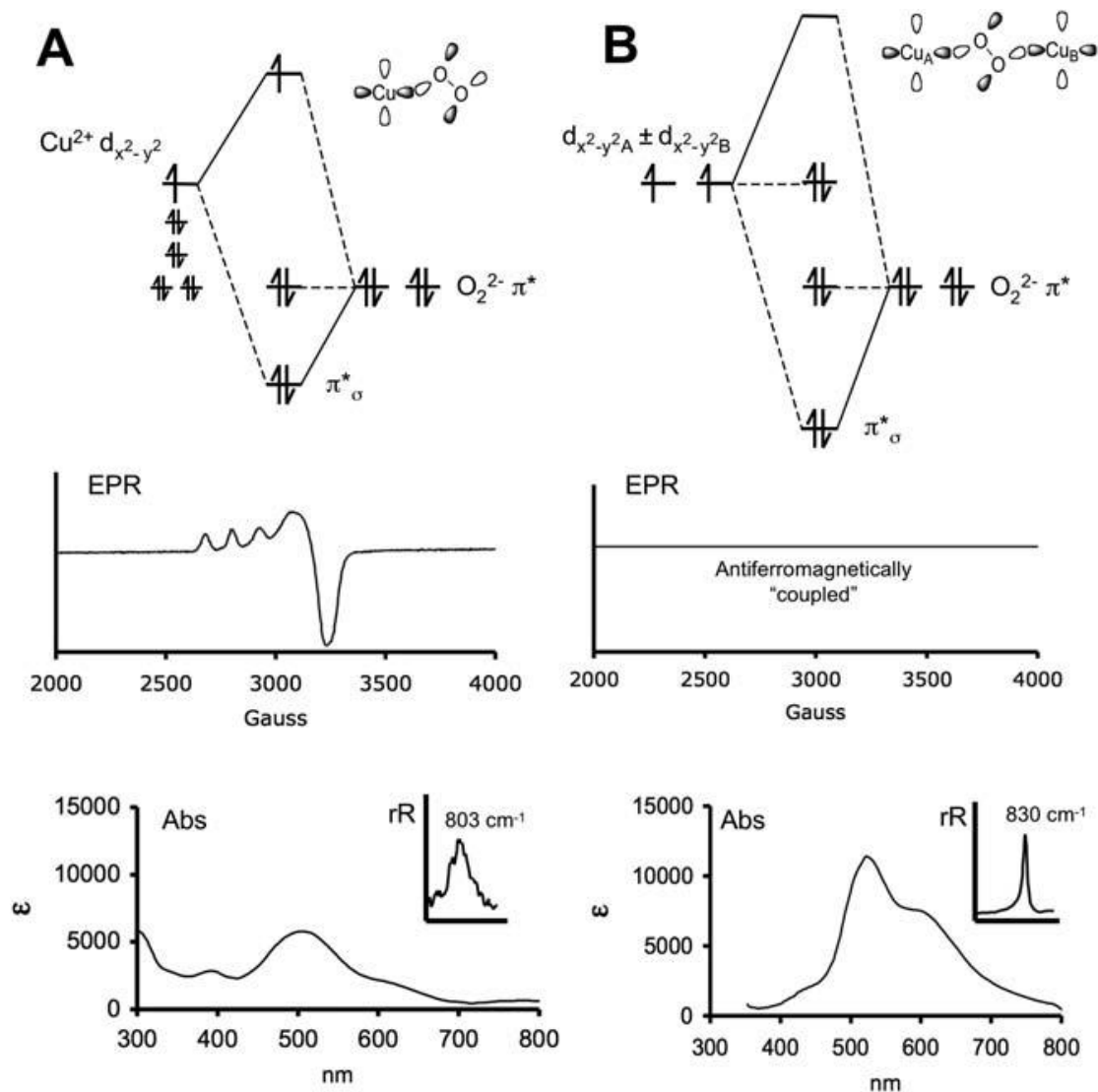


Σχήμα 4. **A)** Η τεχνική “flash and trap” για την μέτρηση των επιπέδων δέσμευσης και απελευθέρωσης O_2 **B)** Φωτόλυση ενός συμπλόκου του Cu(II) και επαναδέσμευση του O_2 .

Z.3.3. Αναστρέψιμη πρόσδεση του οξυγόνου: σύνδεση διπυρηνικών κέντρων χαλκού

Η αιμοκυανίνη λειτουργεί ως ένας εξωκυτταρικός μεταφορέας πρωτεϊνών στα αρθρόποδα και στα μαλάκια. Η δεοξυ-αιμοκυανίνη περιέχει δυο ιόντα χαλκού(I) τα οποία συνδέουν αντιστρεπτά το οξυγόνο έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα διπυρηνικό σύστημα στην οξυ-αιμοκυανίνη. Επιπλέον, δυο ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο οξυγόνο με αποτέλεσμα να το ανάγουν σε υπεροξειδίο. Το οξυγόνο αποτελεί μια τριπλέτα, όπου έχει δυο ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα διπλά εκφυλισμένα π^* τροχιακά. Η αναγωγή του οξυγόνου σε υπεροξειδίο οδηγεί σε ένα πλήρως κατειλημμένο π^* HOMO τροχιακό. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 36 A, μετά την πρόσδεση του O_2^{2-} με το χαλκό(II), ένα π^* τροχιακό σταθεροποιείται λόγω του σ δεσμού που σχηματίζεται με το d^9 του χαλκού, το οποίο είναι μισό κατειλημμένο τροχιακό και στη συνέχεια αποσταθεροποιείται. Αυτό οδηγεί σε ένα χαρακτηριστικό φάσμα ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου στο d τροχιακό του χαλκού ($d_{x^2-y^2}$)(εικόνα 36 A). Η πρόσδεση αυτή επίσης οδηγεί σε μια χαρακτηριστική μετάπτωσης μεταφοράς φορτίου του οξυγόνου π^*_o στον χαλκό(II) στα $\sim 500\text{nm}$ με έναν συντελεστή μοριακής απόσβεσης (ϵ) $\sim 5000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Η ένταση της μετάπτωσης της μεταφοράς φορτίου ποσοτικοποιεί τη δύναμη της αλληλεπίδρασης του δότη του υπεροξειδίου με τον χαλκό(II). Με το συντονισμό ενός λέιζερ στη μετάπτωση της μεταφοράς φορτίου παρατηρείται μια απορρόφηση του δεσμού O-O στα 803 cm^{-1} (εικόνα 36 A, εσωτερικό διάγραμμα) στο φάσμα Raman, γεγονός που είναι χαρακτηριστικό του υπεροξειδίου που δεσμεύεται σε ένα χαλκό(II). Ακόμα, πρέπει να συνυπολογιστούν και κάποιοι επιπλέον παράγοντες οι οποίοι λαμβάνουν μέρος στην γεφύρωση του υπεροξειδίου και τω δυο χαλκών(II) (εικόνα 36 B). Εφόσον τα δυο ιόντα χαλκού είναι συμμετρικά ανάλογα, πραγματοποιούνται συμμετρικοί και αντισυμμετρικοί συνδυασμοί των d τροχιακών τους που συνδέονται με το υπεροξειδίο. Από την εικόνα 36 B, φαίνεται ότι το HOMO π^* τροχιακό του O_2^{2-} συμμετέχει στην αλληλεπίδραση του σ δεσμού του συμμετρικού συνδυασμού των d τροχιακών το οποίο διαχωρίζει τους δυο χαλκούς βασιζόμενους στο MOs της ενέργειας. Αυτός ο διαχωρισμός είναι αρκετά μεγάλος έτσι ώστε να υπερβεί την άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου με αποτέλεσμα να προκύψει ένας ζεύγος ηλεκτρονίων στην βασική

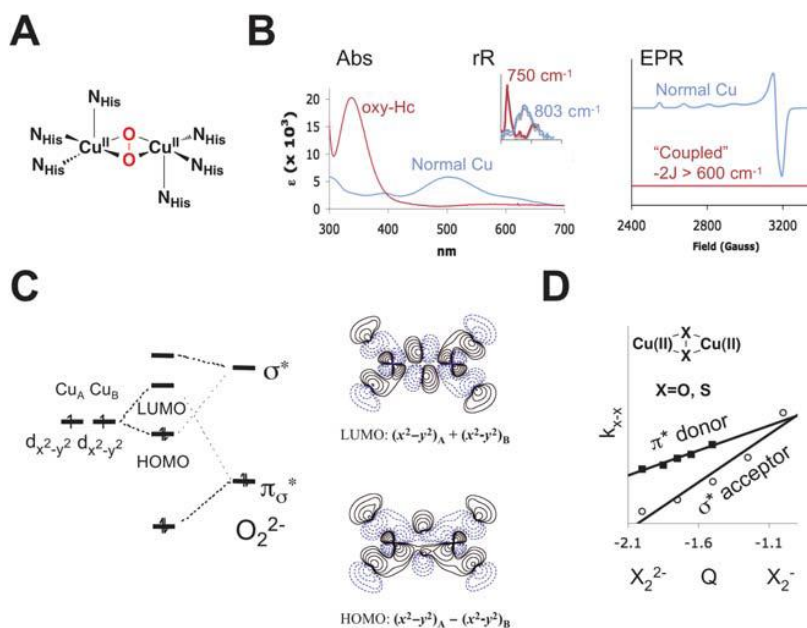
κατάσταση. Επίσης, αυτός ο διαχωρισμός είναι ο λόγος της προέλευσης της αντιφερομαγνητικής σύζευξης, εξ ου και η ονομασία "σύζευξη" διπυρηνικών κέντρων χαλκού(II) για τις πρωτεΐνες με δυο γεφυρωμένα ιόντα χαλκού(II). Στην εικόνα 36 B, το γεφυρωμένο π_{σ}^* τροχιακό του υπεροξειδίου είναι το μέσο για την αντιφερομαγνητική σύζευξη. Η απλή θεμελιώδης κατάσταση αυτού δεν εμφανίζει σήμα στο EPR, γεγονός το οποίο είναι φασματοσκοπικό χαρακτηριστικό των συζευγμένων διπυρηνικών κέντρων του χαλκού. Η σύζευξη του τροχιακού δότη του $O_2^{2-} \pi_{\sigma}^*$ που συμβαίνει ξανά δημιουργεί μια μετάβαση μεταφοράς φορτίου από το π_{σ}^* στον Cu(II), αλλά αυτή τη φορά με τη διπλάσια ένταση ($\epsilon \sim 10000 M^{-1} cm^{-1}$), λόγω της γεφύρωσης του υπερόξο το οποίο αλληλεπιδρά με δύο ιόντα χαλκού(II). Με εφαρμογή laser σε αυτή τη μετάβαση μεταφοράς φορτίου δημιουργείται δεσμός O-O με μήκος $830 cm^{-1}$ (εικόνα 36 B, κάτω μέρος, εσωτερικό διάγραμμα), το οποίο είναι μεγαλύτερο από το μονοπυρηνικό $cCu(II)-O_2^{2-}$ που φαίνεται στην εικόνα 36 A. Η ισχυρότερη αλληλεπίδραση του σ δότη της γεφύρωσης του υπερόξο, αφαιρεί μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το μη δεσμικό π_{σ}^* τροχιακό του O_2^{2-} , με αποτέλεσμα να δημιουργείται ισχυρότερος δεσμός O-O.



Εικόνα 36. Μοριακά διαγράμματα τροχιακών για το μονοπυρηνικό υπεροξείδιο του χαλκού(A) και το διουρηνικό(B) με τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά αντίστοιχα.

Στην εικόνα 37B, συγκρίνονται τα κανονικά φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά του O_2^{2-} συνδεδεμένο με ένα ιόν $Cu(II)$ στο oxy-Hc. Το oxy-Hc έχει ένα O_2^{2-} συνδεδεμένο στη γεφυρωμένη διπυρηνική δομή του χαλκού (εικόνα 37 A). Η μετάβαση της μεταφοράς του φορτίου του είναι τέσσερις φορές πιο έντονη από ότι στο μονοπυρηνικό σύμπλοκο του χαλκού-υπεροξειδίου και η ενέργειά του είναι κατά 10000 cm^{-1} υψηλότερη. Η συχνότητα στο φάσμα Raman δείχνει ότι η ταλάντωση του μήκους δεσμού του O-O έχει μειωθεί στα 750 cm^{-1} (εσωτερικό διάγραμμα). Δεδομένου ότι συμπεριλαμβάνεται ένα συζευγμένο διπυρηνικό κέντρο χαλκού, δεν εμφανίζει σήμα στο EPR. Η ευαισθησία του μαγνητικού SQUID δείχνει ότι είναι μια αντι-φερρομαγνητική σύζευξη με μονή/τριπλή διάσπαση $>600\text{ cm}^{-1}$. Η περιγραφή της ηλεκτρονιακής δομής που προσδιορίστηκε για τη γεφυρωμένη $Cu_2(O_2)$ δομή, έχει

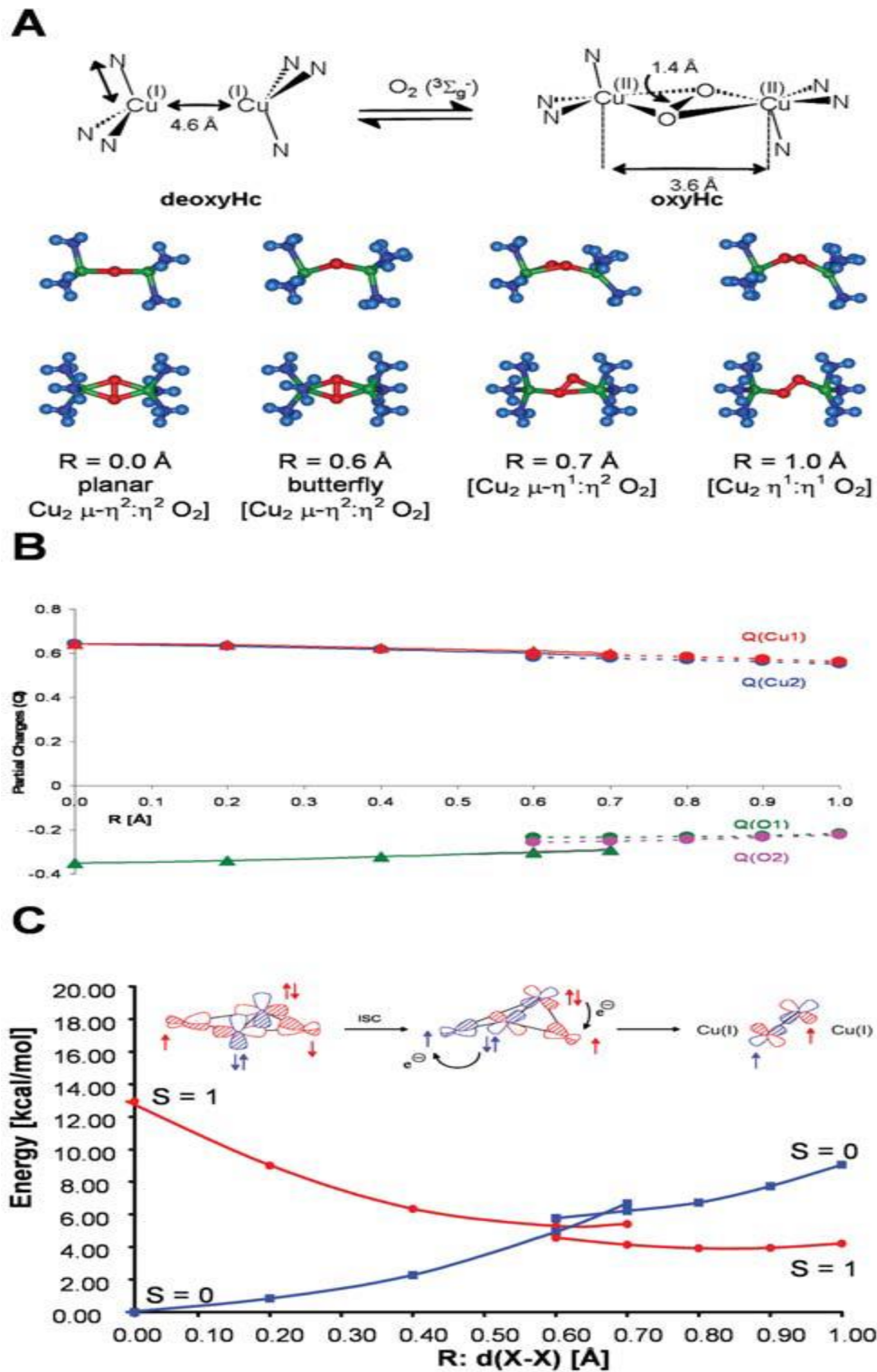
κάποια ξεχωριστά χαρακτηριστικά (εικόνα 37 C). Λαμβάνονται υπόψη οι συμμετρικές και αντισυμμετρικές συνεισφορές των d τροχιακών κάθε χαλκού. Η συμμετρική συνεισφορά αλληλεπιδρά ισχυρά με το τροχιακό π_{σ}^* του O_2^{2-} . Από το διάγραμμα του αντίστοιχου αντιδεσμικού τροχιακού LUMO, το υπεροξείδιο έχει τέσσερις δότες που αλληλεπιδρούν με τα δυο ιόντα χαλκού, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ένταση και η ενέργειας ($\epsilon \sim 20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) για κάθε μετάβαση που πραγματοποιείται στα π_{σ}^* τροχιακά κάθε χαλκού. Η αλληλεπίδραση του δότη του O_2^{2-} παίρνει ακόμα περισσότερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το π_{σ}^* τροχιακό. Ακόμα, η ενέργεια της ταλάντωσης του δεσμού O-O θα περίμενε κανείς να αυξανόταν, ωστόσο μειώνεται στο 750 cm^{-1} . Αυτό είναι αποτέλεσμα από την αλληλεπίδραση της επιπλέον σύζευξης που πραγματοποιείται στο πλευρικό γεφυρωμένο υπεροξείδιο. Το υπεροξείδιο αυτό έχει ένα μη κατειλημμένο σ^* τροχιακό με μεγαλύτερη ενέργεια το οποίο πλέον αλληλεπιδρά με το κατειλημμένο HOMO τροχιακό του χαλκού. Αυτή η αλληλεπίδραση μετατοπίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το $Cu(II)_2$ στο σ^* τροχιακό του O_2^{2-} (εικόνα 37C). Η μετατόπιση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας αδυνατεί τον δεσμό O-O (εικόνα 37D), με αποτέλεσμα να οδηγείται σε χαμηλή συχνότητα. Ακόμα, ο μεγάλος διαχωρισμός του HOMO/LUMO οδηγεί σε μια ισχυρή αντιφερρομαγνητική σύζευξη απλής θεμελιώδους κατάστασης όπου η κυρίαρχη συμβολή της σύζευξης αυτής είναι η αλληλεπίδραση του $Cu(II)$ με το π_{σ}^* τροχιακό του O_2^{2-} . Αυτή η ηλεκτρονιακή δομή αποτελεί μια βάση η οποία δείχνει ότι η σύνδεση του οξυγόνου στην Hc μπορεί να πραγματοποιηθεί παρά την σπιν-απαγόρευση που προβλέπει η φύση του.



Εικόνα 37. Η δομή του ενεργού κέντρου (A) και τα χαρακτηριστικά του oxy-Hc (κόκκινο) συγκριτικά με αυτά ενός κανονικού χαλκού (μπλε) (B). Σχηματικό διάγραμμα μοριακών τροχιακών και τα αντίστοιχα HOMO και LUMO τροχιακά όπου απεικονίζεται η σπουδαιότητα της επανασύνδεσης των σ^* τροχιακών στην oxy-Hc (C).

Μια τριπλέτα O_2 συνδέεται με μια δεοξυ-Hc και σχηματίζεται μια οξυ-Hc, η οποία έχει μια θεμελιώδη κατάσταση (vide supra). Η πορεία της αντίδρασης της σύνδεσης του οξυγόνου, φαίνεται στην εικόνα 38 A. Ξεκινώντας από την οξυ-Hc, καθώς το υπεροξείδιο διεγείρεται στο μοριακό επίπεδο, η δομή στην αρχή αποκτά ένα σχήμα πεταλούδας, στη συνέχεια αποκτά ασύμμετρη γεφυρωτική δομή μεταξύ του ενός άκρου με το πλευρικό, μετά γεφυρώνεται μεταξύ των δυο άκρων και τέλος απομακρύνεται το οξυγόνο. Αυτές οι δομές είναι αποτέλεσμα της μεγιστοποίησης της αλληλοεπικάλυψης του μετάλλου-υποκαταστάτη καθώς διεξάγεται η αντίδραση. Στην εικόνα 38 B φαίνεται η μεταφορά του φορτίου που πραγματοποιείται κατά την αντίδραση. Το υπεροξείδιο έχει λιγότερο αρνητικό φορτίο ενώ το ιόν του χαλκού λιγότερο θετικό, σε ενδιάμεσες αποστάσεις του οξυγόνου από το μοριακό επίπεδο του χαλκού γεγονός που δείχνει ότι πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου από το υπεροξείδιο προς τα δύο ιόντα του χαλκού (II). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το φορτίο των δυο ιόντων του χαλκού (κόκκινη και μπλε γραμμή), αλλάζουν με τον ίδιο ρυθμό, ακόμα και στην ασύμμετρη γεφυρωμένη δομή (διακεκομμένη γραμμή). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει μια ταυτόχρονη μεταφορά δυο ηλεκτρονίων για την σύνδεση του οξυγόνου στο διπυρηνικό κέντρο των δυο χαλκών. Η συνεισφορά αυτής της σύζευξης στην άρση της σπιν-απαγόρευσης της φύσης σε αυτή την αντίδραση, φαίνεται

από το δυναμικό στην εικόνα 38 C. Αριστερά, στην πλευρικά γεφυρωμένη δομή, τα δυο ημικατελιημμένα d τροχιακά του χαλκού αλληλεπικαλύπτονται με τα π* τροχιακά, αποδεικνύοντας την αντιφερρομαγνητική σύζευξη, η οποία σταθεροποιεί ισχυρά την μονή θεμελιώδη κατάσταση. Η δομή της "πεταλούδας" και η εξέλιξη της αντίδρασης οδηγεί στην αλληλοεπικάλυψη κάθε ιόντος χαλκού με διαφορετικά π* τροχιακά υπεροξειδίου. Τα ορθογώνια μαγνητικά τροχιακά σταθεροποιούν την τριπλή θεμελιώδη κατάσταση (η κόκκινη PES στην εικόνα 38 C). Δυο ηλεκτρόνια με το ίδιο σπιν μπορούν να μεταφερθούν από το κάθε π* τροχιακό σε κάθε ένα χαλκό, με αποτέλεσμα τρία μόρια οξυγόνου να ελευθερώνονται. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η σύζευξη του οξυγόνου οδηγεί στην ανακατανομή των σπιν των απομακρυσμένων κέντρων χαλκού, αποτρέποντας την σταθεροποίηση της ανταλλαγής των δυο ηλεκτρονίων της τριπλέτας των οξυγόνων. Η ισχυρή ανταλλαγή στα π* τροχιακά του O_2^{2-} πραγματοποιείται κατά την πορεία της αντίδρασης, και σταθεροποιεί την απλή κατάσταση. Τέλος, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η ενέργεια για την σύζευξη του O_2 από το διπυρηνικό κέντρο των δυο χαλκών, που είναι εξώθερμη αντίδραση, είναι $\sim 4 \text{ kcal mol}^{-1}$. (Edward I. Solomon) (Solomon M. M., 2001)



Εικόνα 38. Οι δομές που προκύπτουν κατά την πορεία της αντίδρασης της τριπλέτας O_2 που συνδέονται με την δεοξυ-Hc (A). Τα φορτία των ατόμων κατά την πορεία της αντίδρασης (B) (τα τρίγωνα αντιπροσωπεύουν τις απλές καταστάσεις, οι κύκλοι τις τριπλές καταστάσεις και οι διακεκομμένες γραμμές την ασύμμετρη σύζευξη). Το δυναμικό της ενέργειας της επιφάνειας της τριπλής κατάστασης και του διαχωρισμού σπιν της απλής καθώς και μια σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης που υποδεικνύει τον μηχανισμό άρσης της απαγόρευσης σπιν (C).

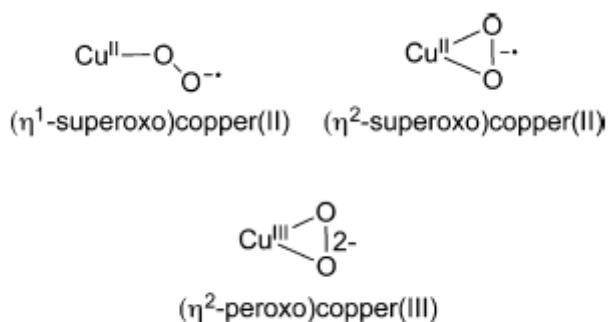
Z.4. Αναθεώρηση συμπλόκων χαλκού-οξυγόνου

Απαραίτητη είναι η κατανόηση της λειτουργίας της οξυγόνωσης και της οξειδωσης των οργανικών μορίων και η εξέλιξη νέων επιλεκτικών, περιβαλλοντικών και αποτελεσματικών μεθόδων για την πραγματοποίηση αυτών των μετασχηματισμών. Αυτές οι αντιδράσεις είναι πολύ σημαντικές σε πολλές διαδικασίες, όπως ο μεταβολισμός, τη σύνθεση χρήσιμων οργανικών μορίων και σε ενεργειακές μετατροπές. Τα μεταλλικά ιόντα έχουν προνομιακό ρόλο ως οξυγονωμένα και οξειδωμένα αντιδραστήρια και καταλύτες, λόγω της ικανότητάς τους να ενεργοποιούν το οξυγόνο και να δημιουργούν μόρια μετάλλων-οξυγόνου με ενδιαφέρουσες δομές οι οποίες έχουν την ικανότητα να προσβάλλουν ακόμα και τους ισχυρούς δεσμούς C-H. Τα ιόντα χαλκού συναντώνται ιδιαίτερα σε ένζυμα, ετερογενείς καταλύτες και υδατικά αντιδραστήρια τα οποία οξειδώνουν οργανικά μόρια, και επίσης συμμετέχουν σε διαδικασίες τεσσάρων ηλεκτρονίων οι οποίες αλληλομετατρέπουν το οξυγόνο και το νερό. Έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί για αυτά τα συστήματα, οι οποίοι περιλαμβάνουν ένα η περισσότερα ιόντα χαλκού τα οποία δημιουργούν ενδιάμεσα με διαφορετικές δομές. (Courtney E. Elwell)

Z.4.1. Μονοπυρηνικές ενώσεις του χαλκού

Σύμπλοκα Cu:O₂

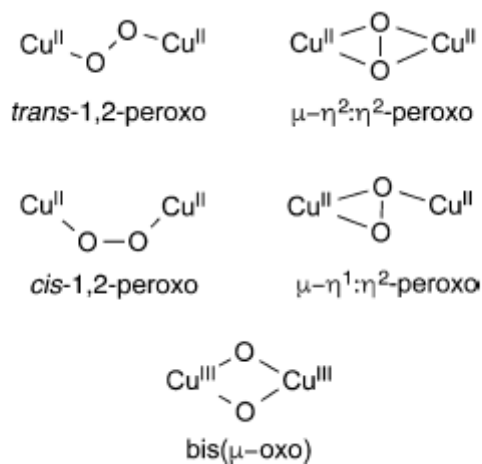
Τα σύμπλοκα που περιλαμβάνουν ένα ιόν χαλκού συνδεδεμένο με O₂ⁿ⁻ (n=1 ή 2) δείχνουν το αρχικό προϊόν που σχηματίζεται από την αντίδραση του χαλκού (I) με το οξυγόνο (εικόνα 39). Αυτά τα μόρια έχουν προκύψει από την προσβολή του οξυγόνου σε διαλύματα που περιλαμβάνουν χαλκό (I) ή από την αντίδραση ενός άλατος υπεροξειδίου με ένα πρόδρομο μόριο χαλκού (II). Και οι δύο τύποι αυτών των διαδικασιών πραγματοποιούνται σε χαμηλή θερμοκρασία και σε οργανικούς διαλύτες. Τα σύμπλοκα ποικίλουν ανάλογα με τον τρόπο που προσδένεται το μόριο του οξυγόνου και τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται από το ιόν χαλκού στο οξυγόνο (υπερόξο-χαλκός (II) και υπερόξο-χαλκός (III)). Σε πολλές περιπτώσεις τα σύμπλοκα 1:1 Cu:O₂ παρατηρούνται μόνο ως μεταβατικά ενδιάμεσα για την μετατροπή ή την αλληλομετατροπή με τα μόρια που περιέχουν δυο ιόντα χαλκού. (Courtney E. Elwell)



Εικόνα 39. Δομές πυρήνων Cu:O₂

Z.4.2. Διπυρηνικές ενώσεις του χαλκού

Οι διπυρηνικές ενώσεις του χαλκού έχουν πιστοποιηθεί ως ενδιάμεσα σε ένζυμα όπως στην οξειδάση της τυροσινάσης και την οξειδάση της κατεχόλης. Συνήθως, τα σύμπλοκα 2:1 Cu:O₂ προκύπτουν από την αντίδραση μορίων χαλκού (I) με το οξυγόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, αρχικά μέσω σχηματισμού ενός 1:1 Cu:O₂ προϊόντος και στη συνέχεια με ένα επιπρόσθετο κέντρο χαλκού. Διάφορες ισομερικές δομές συμπλόκων 2:1 Cu:O₂ φαίνονται στην εικόνα 40.



Εικόνα 40. Ισομερικοί πυρήνες συμπλόκων 2:1 Cu:O₂.

Η Πειραματική διαδικασία σχηματισμού και προσδιορισμού συμπλόκων του χαλκού

H.1. Σύνθεση υποκαταστατών

N-(2-Νιτροφαινυλο)πυριδινο-2-καρβοξαμίδιο (Hrscan).

Σε ένα μίγμα από πικολινικό οξύ (71.48 g, 580.6mmol) και 2-νιτροανιλίνη (80.12 g, 580.6 mmol) προστέθηκε πυριδίνη (25mL) και triphenylphosphite (76.25 mL, 89.98g, 290.3 mmol). Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι το σημείο βρασμού για 12 ώρες υπό μαγνητική ανάδευση. Το διάλυμα που προκύπτει αφήνεται στο ψυγείο overnight στους -20 0C όπου και καθιζάνει ένα σκούρο κίτρινο ίζημα. Το ίζημα διηθείται, πλένεται με αιθανόλη (2 x 50 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 50 mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Στη συνέχεια το ίζημα αναδεύεται σε ψυχρή αιθανόλη (≈ 10 0C) (50 mL), διηθείται, πλένεται ξανά με διαιθυλαιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό, ώστε τελικά να προκύψουν 61.13g κίτρινου ιζήματος. Απόδοση, 43% (με βάση το 42 πικολινικό οξύ). Mp 167 0C. Anal. Calcd for C₁₂H₉N₃O₃ (Mr = 243.10): C, 59.24; H, 3.73; N, 17.29. Found: C, 59.31; H, 3.76; N, 17.25. Rf= 0.55 (4:1 χλωροφόρμιο / *n*-εξάνιο). [HR-ESI(+)-MS]: calcd for (C₁₂H₁₀N₃O₃){[M+H]⁺} *m/z* 244.0717, 244.0714 found.

N-{2-[(2-πυριδυλομεθυλενο)αμινο]φαινυλο}πυριδινο-2-καρβοξαμίδιο (Hcarca).

Σε ένα αιώρημα του Hrscan (10.00g, 41.14 mmol) και 1.500 g καταλύτη υδρογόνωσης (10% Pd σε ενεργό άνθρακα) σε ακετόνη (350 mL), διαβιβάζεται καθαρό υδρογόνο απο φιάλη για 24 ώρες υπό μαγνητική ανάδευση. Το μίγμα διηθείται και το διήθημα εξατμίζεται μέχρι ξηρού, δίνοντας ένα χρυσοκίτρινο λάδι, το οποίο είναι η ένωση N-(2-αμινοφαινυλο)πυριδινο-2-καρβοξαμίδιο (Hrca, Σχήμα 5). Το λάδι αυτό επαναδιαλύεται σε μεθανόλη (70 mL), προστίθενται 3.91 mL από την 2-πυριδινο-καρβοξαλδεΰδη (4.410 g, 41.14 mmol) και το μίγμα θερμαίνεται στο σημείο βρασμού overnight υπό αργό. Στη συνέχεια το διάλυμα ψύχεται στους -20°C για 5 ώρες και το κίτρινο ίζημα που προκύπτει διηθείται, πλένεται με διαιθυλαιθέρα (3x20mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Το προϊόν καθαρίστηκε με συσκευή Soxhlet με *n*-εξάνιο (200

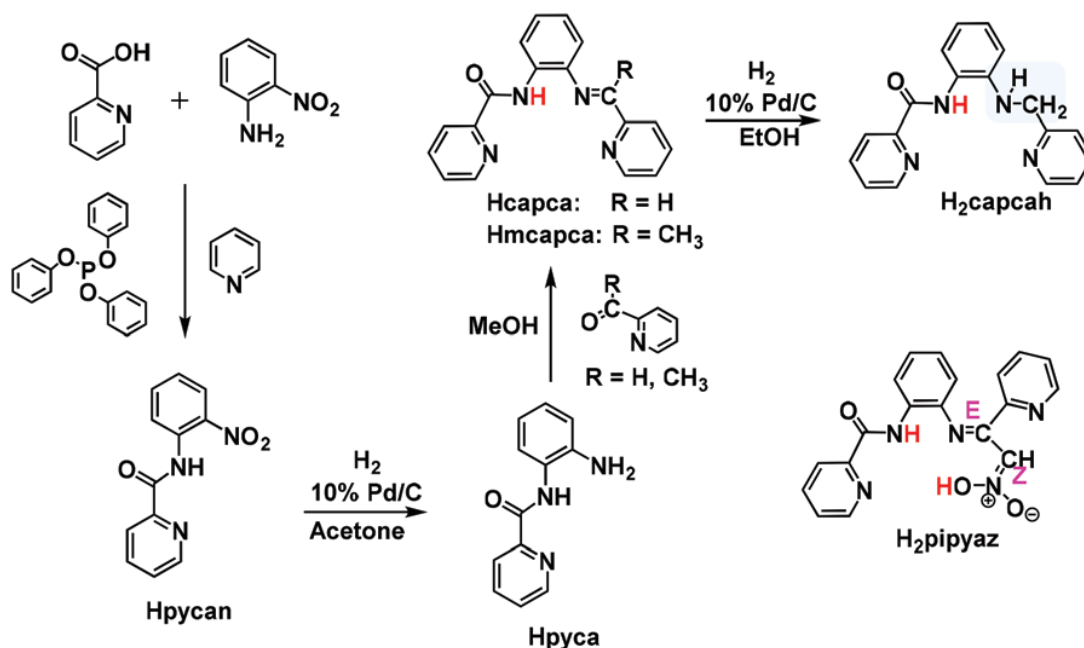
mL) overnight. Ο όγκος του εξανίου μειώθηκε στα 50 mL και στη συνέχεια ψύχθηκε στους 0°C για 1 ώρα, δίνοντας έτσι ένα έντονο κίτρινο ίζημα, το οποίο διηθείται, πλένεται με παγωμένο εξάνιο (2 x 10 mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Το τελικό προϊόν είναι 9.95g. Απόδοση, 80% (με βάση το Hpycan) Mp: 116-117 °C. Anal. Calcd for C₁₈H₁₄N₄O (*M_r* = 302.16): C, 71.49; H, 4.67; N, 18.54. Found: C, 71.53; H, 4.67; N, 18.49. Rf = 0.16 (4:1 χλωροφόρμιο / n-εξάνιο, v/v). [HR-ESI(+)- MS]: calcd for (C₁₈H₁₅N₄O){[M+H]⁺} *m/z* 303.1241, 303.1235 found.

**N-{2-[(2-πυριδυλοαιθυλενο)αμινο]φαινυλο}πυριдино-2-καρβοξαμίδιο
(Hmcarca).**

Η σύνθεση του οργανικού αμιδικού υποκαταστάτη Hmcarca συντέθηκε με βάση τη σύνθεση του υποκαταστάτη Hcarca όπου γίνεται προσθήκη 2-ακετυλο-πυριδίνης αντί της ένωσης 2-πυριдино-καρβοξαλδεϋδης. Το τελικό προϊόν είναι 50g. Απόδοση . Mp: 94-95 °C. Anal. Calcd for C₁₉H₁₆N₄O (*M_r* = 316.15): C, 72.13; H, 5.1; N, 17.71. Found: C, 71.9; H, 5.05; N, 17.65. Rf = 0.12 (4:1 χλωροφόρμιο / n-εξάνιο, v/v). [HR-ESI(+)- MS]: calcd for (C₁₉H₁₆N₄O){[M+H]⁺} *m/z* 339.1216, 339.1211 found.

**N-{2-[(2-πυριδυλομεθυλ)αμινο]φαινυλο}πυριдино-2-καρβοξαμίδιο
(H₂carcah).**

Η ένωση αυτή συντέθηκε σύμφωνα με την βιβλιογραφία[336] και η καθαρότητά της ελέγχθηκε με positive HR-ESI-MS, φάσματα ¹H και ¹³C NMR και στοιχειακές αναλύσεις C, H και N. Anal. Calcd for C₁₈H₁₆N₄O (*M_r* = 304.18): C, 71.02; H, 5.30; N, 18.41. Found: C, 71.05; H, 5.31; N, 18.39. Mp: 104-105°C. Rf= 0.07 (4:1 43 χλωροφόρμιο/n-εξάνιο, v/v). [HR-ESI(+)-MS]: calcd for (C₁₈H₁₇N₄O){[M+H]⁺} *m/z* 305.1397, 305.1392 found.



Σχήμα 5. Σύνθεση οργανικών μορίων-υποκαταστατών.

H.2. Σύνθεση συμπλόκων χαλκού

N-{2-[(2-πυριδυλομεθυλ)αμινο]φαινυλο}πυριдино-2-καρβοξαμιδο-χλωριδο-χαλκός(II). $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hcarcah})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1.2\text{H}_2\text{O}$).

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.112 g, 0.657mmol) διαλύθηκε σε μεθανόλη (5 mL) υπό μαγνητική ανάδευση και στη συνέχεια, στο διάλυμα προστέθηκε στερεό H_2carcah (0.200 g, 0.657 mmol). Με την προσθήκη του οργανικού μορίου το μπλε χρώμα του διαλύματος άλλαξε σε πράσινο και σχηματίστηκε πράσινο ίζημα. Το μίγμα αναδεύτηκε για 3 ώρες, έγινε διήθηση του ιζήματος, το οποίο πλύθηκε με ψυχρή μεθανόλη (2 x 3 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 mL) και ξηράθηκε υπό κενό δίνοντας 0.275g πράσινου ιζήματος. Απόδοση 95% (με βάση τον $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Anal. Calcd for $1.2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClCuN}_4\text{O}_3]$ ($M_r = 438.19$): C, 49.30; H, 4.37; Cl, 8.09; Cu, 14.50; N, 12.79. Found: C, 49.26; H, 3.68; Cl, 8.18; Cu, 14.67; N, 12.77. [HR-ESI(+)-MS]: calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{OCu} \{[\text{M}-\text{Cl}-2\text{H}_2\text{O}]\}^+$ m/z 366.0536, 366.0531 (100%) found.

Πράσινοι κρύσταλλοι της ένωσης **1** κατάλληλοι για την επίλυση της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, προέκυψαν κάνοντας layering ένα μεθανολικό διάλυμα του H_2carcah πάνω σε ένα μεθανολικό διάλυμα του $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

N-{2-[(2-πυριδυλομεθυλενο)αμινο]φαινυλο}πυριδινο-2-καρβοξαμιδο-χλωριδο-χαλκός(II), [Cu^{II}(carca)Cl].CH₃OH (2.CH₃OH).

Η ένωση 2.CH₃OH συντέθηκε όπως η ένωση 1.2H₂O με την διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε το οργανικό μοριο Hcarca αντί του H₂carcah. Το χρώμα της ένωσης 2.2H₂O είναι κόκκινο-κεραμιδί. Απόδοση 88% (με βάση τον CuCl₂·2H₂O) Anal. Calcd for 2.CH₃OH, [C₁₉H₁₇ClCuN₄O₂ (Mr = 432.18)]: C, 52.76; H, 3.96; Cl, 8.20; Cu, 14.70; N, 12.96. Found: C, 52.66; H, 3.89; Cl, 8.18; Cu, 14.67; N, 12.88. [HR-ESI(+)-MS]: calcd for C₁₈H₁₃CuN₄O {[M-Cl-CH₃OH]}⁺ m/z 364.0380, 364.0374 (100%) found.

Κρύσταλλοι της ένωσης 2.CH₃OH, κατάλληλοι για την επίλυση της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, προέκυψαν κάνοντας layering ένα μεθανολικό διάλυμα του Hcarca πάνω σε ένα μεθανολικό διάλυμα του CuCl₂·2H₂O.

N-{2-[(2-πυριδυλομεθυλενο)αμινο]φαινυλο}πυριδινο-2-καρβοξαμιδο-η1-οξικός-χαλκός(II), [Cu^{II}(carca)(CH₃COO)].H₂O (3.H₂O).

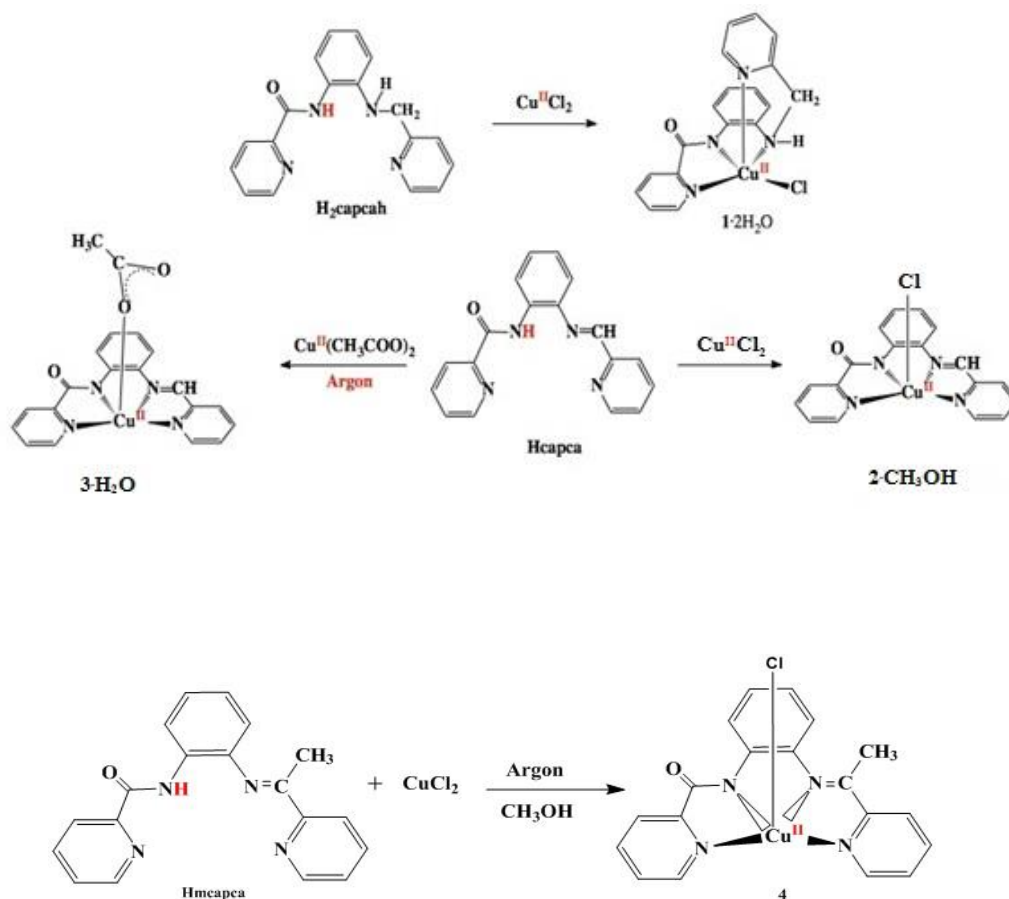
Cu(CH₃COO)₂·H₂O (0.0660 g, 0.331mmol) διαλύθηκε σε ακετονιτρίλιο (15 mL) υπό αργό και στη συνέχεια προστέθηκε στερεό Hcarca υπό ανάδευση. Με την προσθήκη του Hcarca το χρώμα του διαλύματος άλλαξε από μπλε σε καφέ και σχηματίστηκε ίζημα. Το μίγμα αναδεύτηκε για 30 λεπτά, το ίζημα διηθήθηκε, πλύθηκε με διαιθυλαιθέρα (2 x 5 mL) και ξηράθηκε υπό κενό, δίνοντας 0.103g τελικού προϊόντος. Απόδοση 71% (με βάση τον Cu(CH₃COO)₂·H₂O). Anal. Calcd for [C₂₀H₁₈CuN₄O₄] (Mr = 441.72): C, 54.33; H, 4.11; Cu, 14.30; N, 12.68. Found: C, 54.49; H, 3.95; Cu, 14.29; N, 12.51.

Κρύσταλλοι της ένωσης 3.H₂O, κατάλληλοι για την επίλυση της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, προέκυψαν διαλύοντας την ένωση 3.H₂O σε μεθανόλη και κάνοντας layering με διαιθυλαιθέρα.

{N-(2(1-(πυριδυλομεθυλενο)αιθυλενοαμινο)φαινυλο)πικολιναμίδιο-χλωριούχος-χαλκός(II), [Cu^{II}(Hmcarca)Cl] (4).

Η ένωση 4 συντέθηκε όπως η ένωση 2·CH₃OH όπου χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης Hmcarca αντί του Hcarca. Απόδοση 91% (βάση του CuCl₂·2H₂O). [C₁₉H₁₇ClCuN₄O₂ (Mr = 432.16)]: C, 52.70; H, 3.96; Cl, 8.20; Cu, 14.70; N, 12.96. Found: C, 52.67; H, 3.84; Cl, 8.18; Cu, 14.67; N, 13.18. [HR-ESI(+)-MS]: calcd for (C₁₉H₁₅CuN₄O) {[M - Cl]}⁺ m/z 378.0536, found 378.0532 (100%).

Κρύσταλλοι της ένωσης **4**, κατάλληλοι για την επίλυση της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, προέκυψαν διαλύοντας την ένωση **4** σε μεθανόλη και κάνοντας layering με διαιθυλαιθέρα.

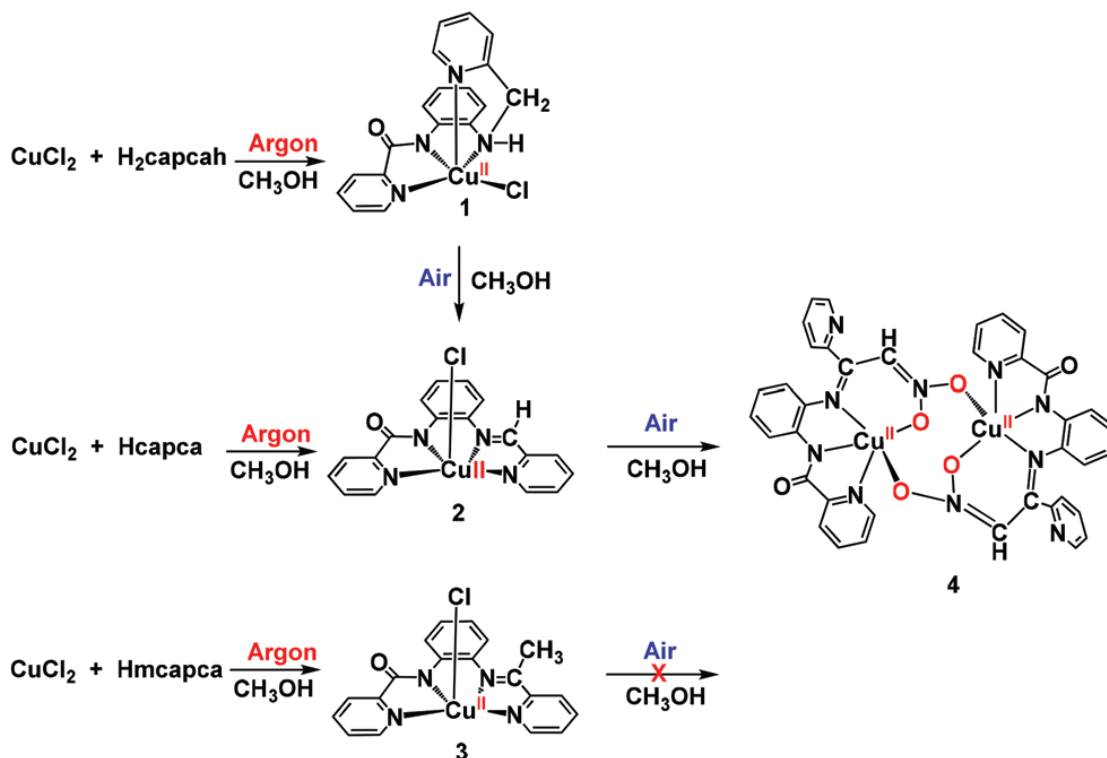


Σχήμα 6. Σύνθεση συμπλόκων του χαλκού.

Σύνθεση συμπλόκου μ -δισ{(Z)-[(E)-2-(2(πικολινοαμιδο)φενυλοιμινο)-2-(πυριδιν-2-υλ)εθυλενιδο]αζινο}δισ-χαλκό(II), $[Cu^{II}_2(\mu-\eta^1, \eta^1-piryaz-O, O')_2]$ (**5**).

Η σύνθεση του παραπάνω συμπλόου προέκυψε από την διάλυση της ένωσης $1.2H_2O$ ή της $2.CH_3OH$ σε μεθανόλη (~ 4 mg/ml) σε θερμοκρασία $30^\circ C$., υπό ανάδευση για 5 ώρες στον ατμοσφαιρικό αέρα (σχήμα 7).

Κρύσταλλοι της ένωσης **5**, κατάλληλοι για την επίλυση της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, προέκυψαν κάνοντας layering με διαιθυλαιθέρα.



Σχήμα 7. Σύνθεση της διπυρηνικής ένωσης του χαλκού.

Η.3. Η σπουδαιότητα της σύνθεσης του υποκαταστάτη Hmcarca

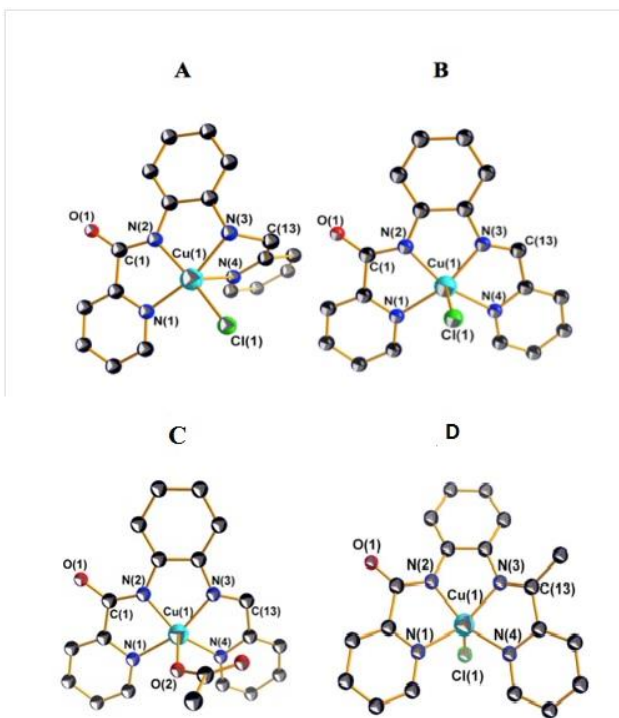
Η σύνθεση των τριών υποκαταστατών Hcarca και των μεθυλιωμένων H_2carpca και Hmcarca , χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό των συμπλόκων του χαλκού(II) καθώς και η δομή του αζινικού οργανικού μορίου H_2ripaz η οποία προκύπτει από την αντίδραση του συμπλόκου $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{carca})]^+$ με το οξυγόνο.

Για να αποδειχθεί ότι το οξυγόνο αλληλεπιδρά με την ομάδα $>\text{C}=\text{N}-$ του συμπλόκου $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{carca})]^+$ και όχι με το άτομο του χαλκού, συντέθηκε ο υποκαταστάτης Hmcarca , στον οποίο υπάρχει αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου με μια μεθυλομάδα στην άμινο ομάδα της ένωσης. Ο σχεδιασμός του συγκεκριμένου υποκαταστάτη βασίστηκε σε δυο γεγονότα: (i) στην στερική παρεμπόδιση της μεθυλομάδας που είναι μεγαλύτερη από αυτή του ατόμου του υδρογόνου και (ii) στη μικρότερη ηλεκτροφιλικότητα του ατόμου άνθρακα της ίμινο ομάδας λόγω του μηχανισμού απαλευθέρωσης ηλεκτρονίου της μεθυλομάδας. Το σύμπλοκο $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mcarca})]^+$ παρέμεινε σταθερό συγκριτικά με $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{carca})]^+$ κάτω από συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα, το οποίο μελετήθηκε με τις τεχνηκές φασματοσκοπίες UV-Vis,

EPR και ESI-MS. Συνεπώς, αναμφίβολα αποδεικνύεται ότι η ενεργοποίηση του οξυγόνου προέρχεται από τον υποκαταστάτη και όχι από το άτομο του χαλκού(II). (339).

H.4. Κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων του χαλκού

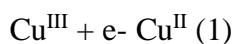
Το άτομο του χαλκού(II) είναι μετατοπισμένο κατά $0.254(2)\text{\AA}$ μακριά από το επίπεδο N_3Cl , προς το πυριδινικό άτομο αζώτου $N(4)$, το οποίο καταλαμβάνει την αξονική θέση. Ο δεσμός μεταξύ χαλκού(II) και χλωρίου είναι ο μεγαλύτερος, με μήκος $2.2684(6)\text{\AA}$, ενώ οι δύο δεσμοί με τα πυριδινικά άτομα αζώτου ($1.994(2)$ και $2.273(1)\text{\AA}$) είναι μεγαλύτεροι από αυτόν με το αμιδικό άζωτο ($1.942(2)\text{\AA}$). Ο δεσμός μεταξύ χαλκού(II) και αμινικού αζώτου είναι $2.046(2)\text{\AA}$. Η Εικόνα 14B δείχνει την δομή της ένωσης **2**. CH_3OH . Η βασική διαφορά μεταξύ των δομών των ενώσεων **1** και **2**. CH_3OH , είναι ότι στην ένωση **1** ο υποκαταστάτης *carca*- παίρνει μια επίπεδη διαμόρφωση, σε αντίθεση με την μη επίπεδη διαμόρφωση του *Hcarcah*- λόγω του sp^3 υβριδισμού του $C(13)$ (Εικόνα 41A). Η γεωμετρία της ένωσης **2**. CH_3OH χαρακτηρίζεται ως τετραγωνική πυραμίδα. Το άτομο του χαλκού(II) είναι μετατοπισμένο κατά 0.261\AA μακριά από το επίπεδο N_4 , προς το ιόν του χλωρίου $Cl(1)$ το οποίο καταλαμβάνει την κορυφή της τετραγωνικής πυραμίδας. Ο δεσμός μεταξύ χαλκού(II) και χλωρίου είναι ο μεγαλύτερος ($2.527(1)\text{\AA}$), ενώ οι δύο δεσμοί με τα πυριδινικά άτομα αζώτου ($2.041(3)$ και $2.060(4)\text{\AA}$) είναι μεγαλύτεροι από αυτόν με το αμιδικό άζωτο ($1.939(4)\text{\AA}$) και αυτόν μεταξύ χαλκού(II) και ιμινικού αζώτου ($1.942(3)\text{\AA}$). Τα σχεδόν ταυτόσημα μήκη δεσμών των $Cu^{II}-N_{amide}$ και $Cu^{II}-N_{imine}$ προδίδουν μια σημαντική κατανομή π-ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε όλο το σκελετό του υποκαταστάτη *carca*-. Τα μήκη δεσμών $Cu^{II}-N_{amide}$ και $Cu^{II}-N_{pyridine}$ είναι εντός των αναμενομένων ορίων.

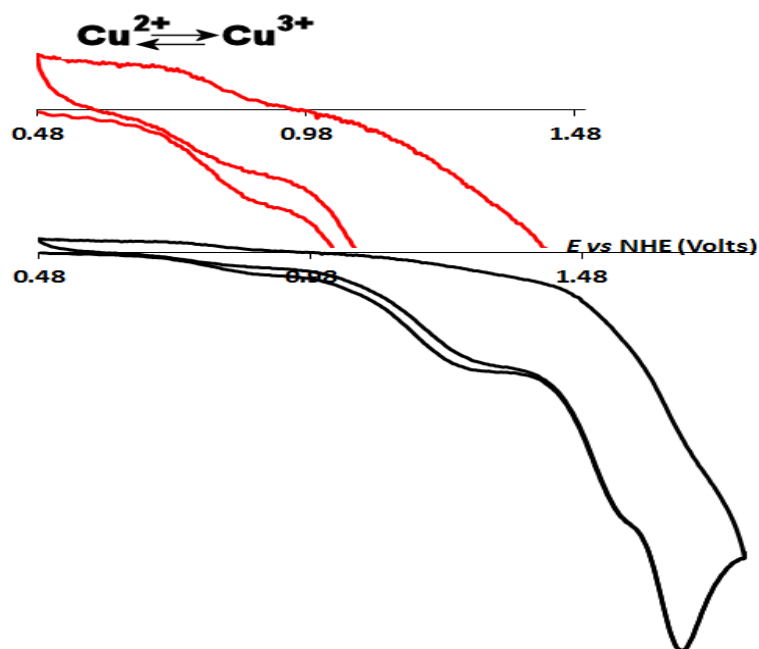


Εικόνα 41. Οι δομές των ενώσεων **1** (A), **2**.CH₃OH (B), **3**.H₂O (C) και **4** (D). Τα άτομα υδρογόνου και τα μόρια των διαλυτών παραλείπονται για λόγους σαφήνειας.

H.5. Κυκλική βολταμετρία

Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας για τις ενώσεις του χαλκού(II) **1**.2H₂O, **2**.CH₃OH, **3**.H₂O (Εικόνα 43) σε CH₃CN φαίνονται στον Πίνακα 3. Οι ενώσεις **1**.2H₂O και **3**.H₂O έδωσαν τρία μη-αντιστρεπτά σήματα, μία καθοδική κορυφή στα ~-0.7 V και δύο ανοδικές κορυφές στα ~1.3 και ~1.7 V (vs NHE), ενώ η ένωση **2**.CH₃OH έδωσε δύο μη-αντιστρεπτά σήματα στα -0.65 and 1.42 V (vs. NHE). Οι ενώσεις **2**.CH₃OH και **3**.H₂O έδωσαν επίσης μία σχεδόν αναστρέψιμη κορυφή με $E_{1/2} = 0.82$ V (vs NHE), η οποία αποδίδεται σε μία αναγωγή του μεταλλικού κέντρου χαλκού(II). Η οξείδωση ή η αναγωγή του μετάλλου με ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον υποκαταστάτη έχει βρεθεί ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην ενεργοποίηση του μοριακού οξυγόνου





Εικόνα 43. Μέρος του κυκλικού βολταμογραφήματος της ένωσης **3.H₂O** σε CH₃CN (0.2 mM). Scan rate 100 mV/sec. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Pt.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας για τις ενώσεις του χαλκού(II) **1.2H₂O**, **2.CH₃OH** και **3.H₂O**.

Compound	Irreversible Anodic Waves		Cu ²⁺ /Cu ³⁺ (V)	Irreversible Cathodic Waves Ligand Centered (V)
	Ligand Centered (V)			
H ₂ capcah	1.10	1.43		-0.90
Hcapca				-0.67
1·2H₂O	1.33	1.70		-0.57
2·CH₃OH		1.42	0.82 (qs)	-0.65
3·H₂O	1.24	1.60	0.83 (qs)	-0.7, -0.97

H.6. Φασματοσκοπία IR

Στον Πίνακα 4 φαίνονται κάποιες από τις χαρακτηριστικές κορυφές για τους οργανικούς υποκαταστάτες και για τις ενώσεις τους με τον χαλκό(II). Οι διαφορές μεταξύ των οργανικών μορίων και των αντίστοιχων συμπλόκων τους είναι εμφανείς. Η μεσαίας έντασης κορυφή στα 3283 cm^{-1} στο φάσμα του Hcarca αποδίδεται στην δόνηση του δεσμού N-H, $\nu(\text{NH})$, από το αμίδιο. Το φάσμα IR του H₂carcah εμφανίζει δύο $\nu(\text{NH})$ κορυφές στα 3333 και 3055 cm^{-1} , λόγω της παρουσίας δύο διαφορετικών δεσμών N-H στη δομή του (του αμιδίου και της δευτεροταγούς αμίνης). Η κορυφή $\nu(\text{NH})_{\text{amide}}$ απουσιάζει από τα φάσματα των συμπλόκων, όπως είναι αναμενόμενο, λόγω της αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη. Η αποπρωτονίωση του αμιδικού υδρογόνου στην ένωση 1 έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας μόνο κορυφής $\nu(\text{NH})$ στα 3205 cm^{-1} στο φάσμα IR που αποδίδεται στον δεσμό της δευτεροταγούς αμίνης. Στα φάσματα IR όλων των συμπλόκων, οι κορυφές amide II και III (οι οποίες υπάρχουν στους ελεύθερους υποκαταστάτες και οφείλονται στην σύζευξη των $\nu(\text{CN})_{\text{amide}}$ και $\delta(\text{NH})_{\text{amide}}$ αντικαθίστανται από μια ισχυρή σε ένταση κορυφή στην περιοχή των $1383\text{-}1402\text{ cm}^{-1}$. Η αντικατάσταση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς η αποπρωτονίωση του αμιδικού υδρογόνου παράγει μία καθαρή δόνηση C – N. Η κορυφή amide I [$\nu(\text{C}=\text{O})$] εμφανίζεται σαν μία πολύ ισχυρή κορυφή στα 1663 και στα 1686 cm^{-1} στα φάσματα του H₂carcah και του Hcarca, αντίστοιχα. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται χαμηλότερα στα φάσματα των συμπλόκων ($1614\text{-}1637\text{ cm}^{-1}$). Η αλλαγή αυτή εξηγείται από την μείωση του "χαρακτήρα" του διπλού δεσμού του καρβονυλίου, λόγω του απεντοπισμού του φορτίου από την αποπρωτονίωση του αμιδίου και της ένταξης του αζώτου. Η κορυφή στα $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ στα φάσματα IR των ελεύθερων υποκαταστατών, που οφείλεται στην παραμόρφωση στο επίπεδο του πυριδινικού δακτυλίου, μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες στα σύμπλοκα του χαλκού(II). Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στην ένταξη του πυριδινικού αζώτου στον χαλκό(II). Η οξεία κορυφή στα $1590\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ στα φάσματα των συμπλόκων οφείλεται στην δόνηση του αρωματικού δακτυλίου. Στα φάσματα των ενώσεων 2·CH₃OH και 3·H₂O, η κορυφή αυτή έχει και έναν χαρακτήρα $\nu(\text{C}=\text{N})$ από την ένταξη του ιμινικού αζώτου. Στο φάσμα της ένωσης 3·H₂O, μία από τις δύο κορυφές στα 1595 ή στα 1590 cm^{-1} αποδίδεται στην μορφή $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ του οξικού υποκαταστάτη, ενώ η κορυφή στα 1389 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$, η οποία επίσης περιέχει έναν χαρακτήρα $\nu(\text{C}-\text{N})$ (*vide supra*). Η

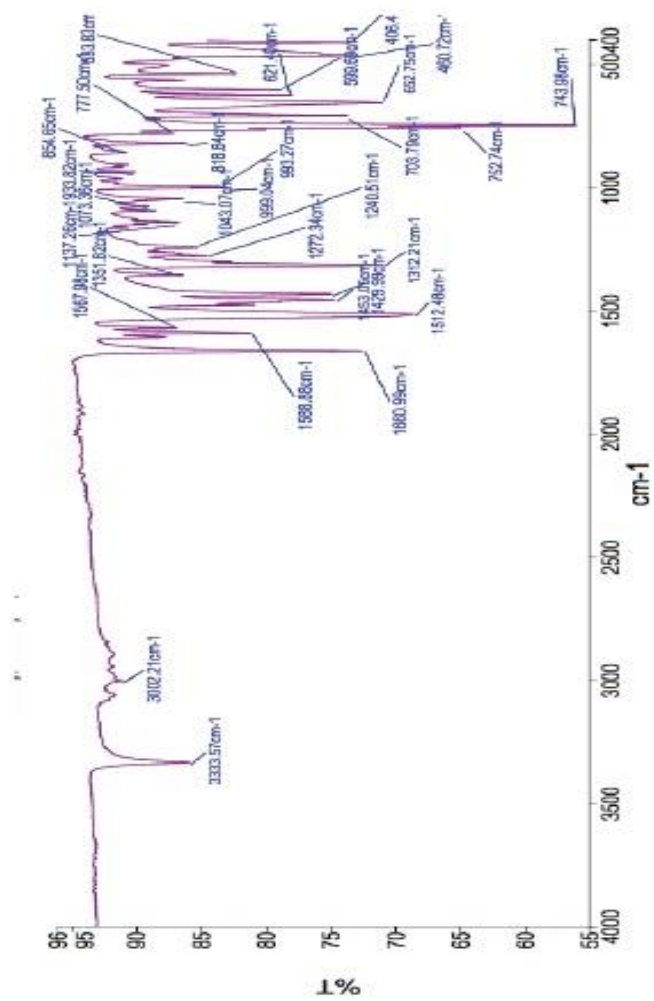
τιμή της φασματοσκοπικής παραμέτρου Δ (~200 cm^{-1}) είναι μεγαλύτερη από αυτήν του NaO_2CCH_3 (164 cm^{-1}), όπως είναι αναμενόμενο από την μονοδοντική ένταξη του οξικού υποκαταστάτη.

Όλες οι ενώσεις του χαλκού έχουν κορυφές στα ~1630 cm^{-1} και ~1600 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στα amide I και amide II αντίστοιχα. Αυτές οι κορυφές είναι μετατοπισμένες ~30 cm^{-1} σε χαμηλότερες ενέργειες από τις αναμενόμενες του ελεύθερου υποκαταστάτη, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην σύνδεση του μεταλλικού ιόντος από το αποπρωτονιωμένο αμιδικό άζωτο. Οι κορυφές των υποκατεστημένων ιμινών στο μέταλλο αναμένονται μεταξύ των 1650 και 1600 cm^{-1} , ωστόσο επικαλύπτονται από τις κορυφές των αμιδίων. (Michael G. Papanikolaou, 2018)

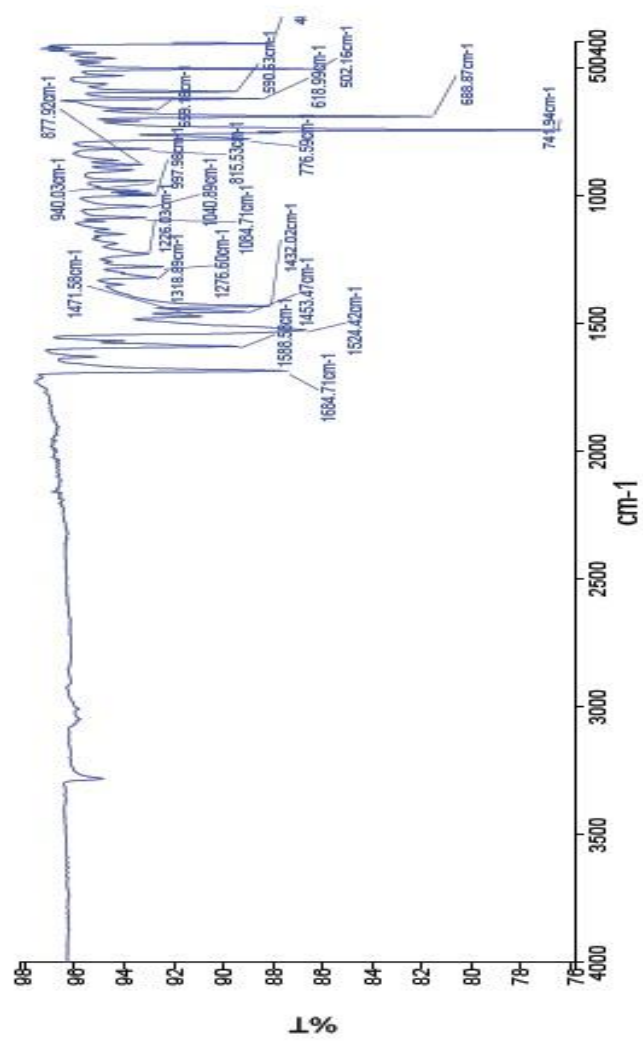
Πίνακας 4. Οι σημαντικότερες κορυφές IR [cm^{-1}] των υποκαταστατων H_2carca , Hmcarca και H_2carcaH και των αντίστοιχων ενώσεων του χαλκού(II).

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})^{\text{a}}$	Amide II ^b	$\nu(\text{CN})_{\text{amide}}$ III ^b	Amide
H_2carcaH	3333(s),3055(w)	1663(vs)	1520(vs)		1272(w)
1 - H_2O	3205(w) ^d	1622(s)		1393(s)	
Hcarca	3283(m)	1686(vs)	1533(vs)		1277(m)
2 - CH_3OH		1630(vs)		1389(vs)	
3 - H_2O		1614(s)		1387(s) ^e	
Hmcarca	3285(w)	1686(vs)	1529(vs)		1299(m)
4		1628(s)		1387(s)	

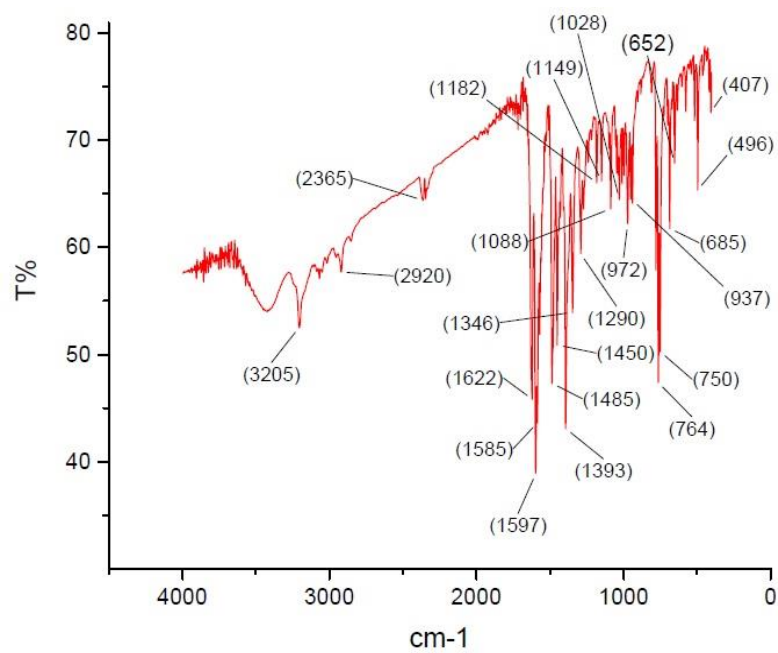
^aΣτις δευτεροταγείς αμίνες το $\nu(\text{C}=\text{O})$ ονομάζεται amide I. ^bΣτις δευτεροταγείς αμίνες, οι κορυφές αυτές προκύπτουν από τον συνδιασμό των $\nu(\text{CN})$ and $\delta(\text{NH})$. ^cΠαραμόρφωση επιπέδου του πυριδινικού δακτυλίου. ^dΗ κορυφή αυτή θα πρέπει να έχει και ένα $\nu(\text{OH})$ στοιχείο. ^eΕπικαλυπτόμενες κορυφές.



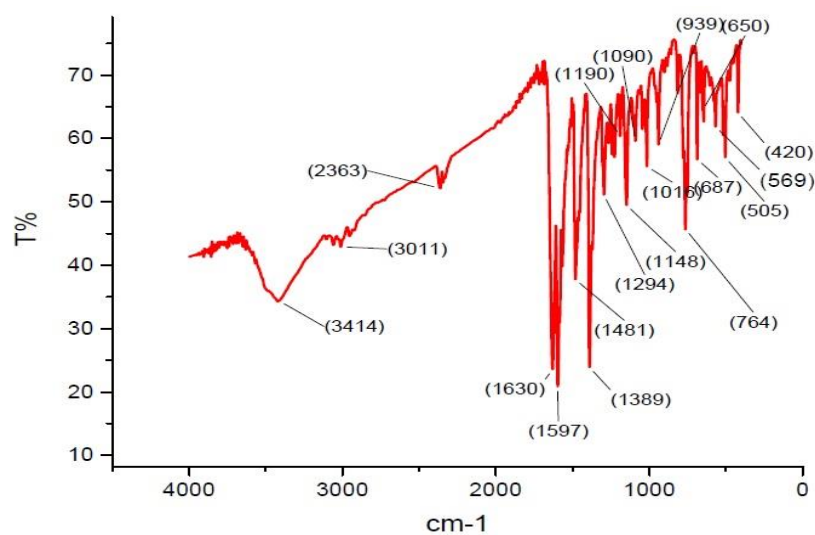
Φάσμα 1. Φάσμα IR της ένωσης H₂carbah.



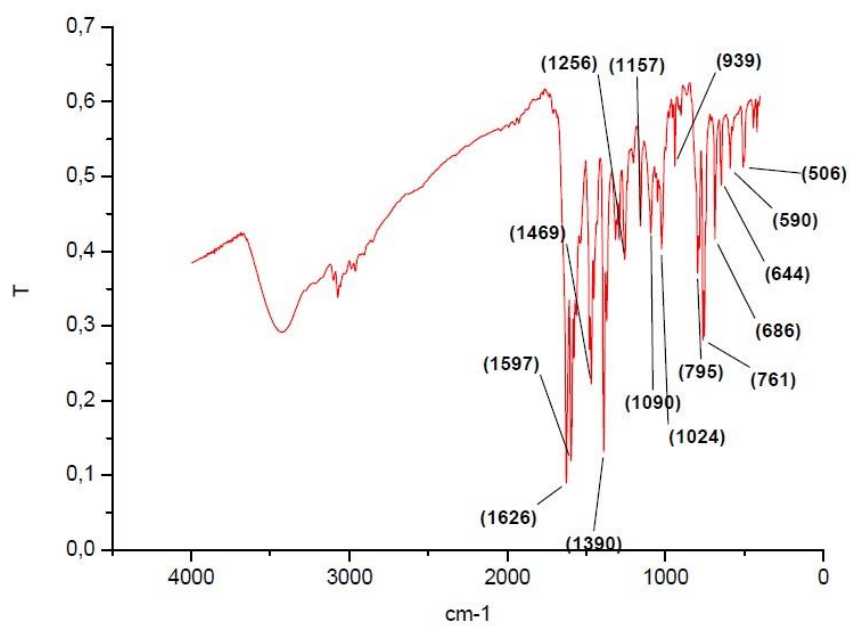
Φάσμα 2. Φάσμα IR της ένωσης Heparin



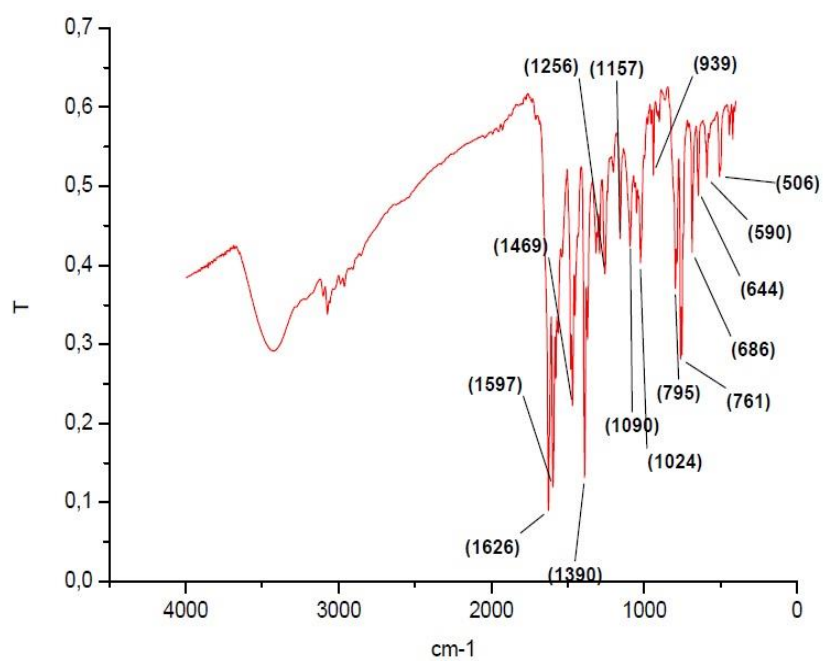
Φάσμα 3. Φάσμα IR της ένωσης $1.2\text{H}_2\text{O}$.



Φάσμα 4. Φάσμα IR της ένωσης $2.\text{CH}_3\text{OH}$.



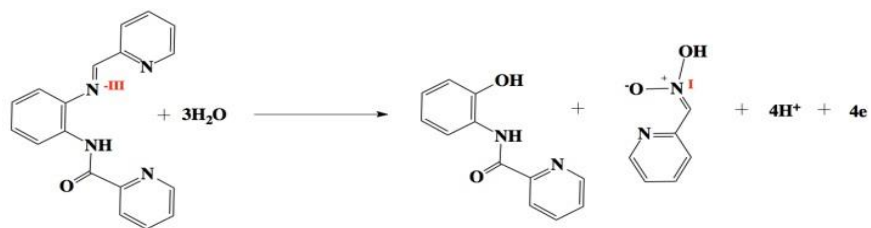
Φάσμα 5. Φάσμα IR της ένωσης **3.H₂O**.



Φάσμα 6. Φάσμα IR της ένωσης **4**.

Θ Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, συντέθηκε μια σειρά από μονοπυρηνικές ενώσεις του χαλκού(II) με βιολογικώς σχετικούς αμιδικούς οργανικούς υποκαταστάτες, οι οποίες χαρακτηρίστηκαν δομικά και φυσικοχημικά. Οι υποκαταστάτες που επιλέχθηκαν όταν αντιδρούν με τον χαλκό, επιτυγχάνεται απαμίνωση του οργανικού μορίου με αποτέλεσμα να προκύπτουν ιμινικά σύμπλοκα χαλκού ικανά να ενεργοποιούν το μοριακό οξυγόνο. Η αμινική ομάδα που είναι ενταγμένη στο χαλκό της ένωσης $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hcarcah})]^+$, όταν βρεθεί σε διάλυμα μεθανόλης και εκτεθειμένο στο ατμοσφαιρικό O_2 , οξειδώνεται σε ιμίνη δίνοντας την ένωση $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{carca})]^+$. Τα σύμπλοκα του χαλκού(II) της παρούσας μελέτης μιμούνται την δράση των ενζύμων των οξειδασών και οξυγενασών του χαλκού, προκαλώντας μία οξείδωση δύο ηλεκτρονίων της αμίνης σε ιμίνη και την απαμίνωση της ιμίνης από τον υποκαταστάτη και μία οξείδωση τεσσάρων ηλεκτρονίων της ιμινικής ομάδας σε αζινική (Σχήμα 7). Οι θεωρητικοί υπολογισμοί απέδειξαν ότι τα ιμινικά σύμπλοκα του χαλκού(II) είναι ικανά να ενεργοποιούν το μοριακό οξυγόνο μέσω της απευθείας αλληλεπίδρασής του με το οργανικό υπόστρωμα που είναι ενταγμένο στον χαλκό. Επίσης, το γεγονός αυτό αποδεικνύεται και με τη σύνθεση του υποκαταστάτη Hmcarca , όπου κάτω από συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα φαίνεται ότι δεν αντιδρά με το οξυγόνο λόγω της μεγαλύτερης στερικής παρεμπόδισης της μέθυλο ομάδας που έχει έναντι του ατόμου H του υποκαταστάτη Hcarca , καθώς και της μικρότερης ηλεκτροφιλικότητας του ατόμου άνθρακα της ίμινο ομάδας λόγω απελευθέρωσης ενό ηλεκτρονίου από τη μέθυλο ομάδα. Έτσι, αναμφισβήτητα συμπεραίνει κανείς ότι το οξυγόνο αντιδρά με την ίμινο ομάδα και όχι με το άτομο του χαλκού και έτσι προκύπτει και η διπυρηνική ένωση του χαλκού. Οι ενώσεις του τύπου $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{carca})]^+$ που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία αποτελούν το πρώτο παράδειγμα μοντέλων που ενεργοποιούν το O_2 απευθείας πάνω στην ιμινική ομάδα του υποκαταστάτη και όχι πάνω στο μεταλλικό κέντρο του Cu.



Σχήμα 8. Αντίδραση οξείδωσης ενταγμένου υποκαταστάτη.

I Βιβλιογραφία

- (a) Zhou, J., Xi, W., Hurst, J. K., Ivie, J. A., Singh, W. M., Grudzien, R. M., . . . Zhao, X. (2011). *Inorg. Chem.* 2011, 50, 10564. (c) Hong, D.; Mandal, S.; Yamada, Y.; Lee, Y.-M.; N. 2 James H. Alstrum-Acevedo, M. K. (n.d.). *Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis*. . A, B. (2010). *Inorg Chem* 49:3584–3593.
- A. Singh and L. Spiccia. (2013). A. Singh and L. Spiccia, *Coordin. Chem. Rev.*, 257 (2013) 2607.
- Bard, A. J., & Fox, M. A. (1995). *Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen*.
- Bockris, J. O. (1975). *Energy: The Solar-Hydrogen Alternative*; Hogbin.
- Chiang, L. e. (2016). Simplest Monodentate Imidazole Stabilization of the oxy-Tyrosinase Cu(2)O(2) Core: Phenolate Hydroxylation through a Cu(III) Intermediate. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2016. 55(35): p. 10453-10457.
- Christen G, R. G. (1999). The role of hydrogen bonds for the multiphasic P680⁺ reduction by YZ in photosystem II with intact oxygen evolution capacity. Analysis of kinetic H/D isotope exchange effects. *Biochemistry* 38: 2068-2077.
- Christen G, S. A. (1999). P680⁺ reduction kinetics and redox transition probability of the water oxidizing complex as a function of pH and H/D isotope exchange in spinach thylakoids. *Biochemistry* 38: 6082-6092.
- Courtney E. Elwell, N. L. (n.d.). *Copper–Oxygen Complexes Revisited: Structures, Spectroscopy, and Reactivity*.
- Dau H, Z. I. (2009). Principles, efficiency, and blueprint character of solar energy conversion in photosynthetic water oxidation.
- Decker, H., & Tuzcek, F. (2000). *Trends Biochem. Sci.* 2000, 25, 392.
- DT, S. (1991). *Oxygen chemistry*. Oxford University Press, New York.
- Ducros, V., Brzozowski, A. M., Wilson, K. S., Brown, S. H., Ostergaard, P., Schneider, P., . . . Davies, G. J. (1998). *Biol.* 1998, 5, 310.
- E. L. Demeter, S. L. (2014). *Chem. Soc.*, 136 (2014) 5603. .
- Eaton-Rye J, P.-E. C. (2005). The CP47 and CP43 core antenna components. In T Wydrzynski, K Satoh, J Freeman, eds, *Photosystem II*, Vol 22. Springer Netherlands, pp 45-70.
- Edward I. Solomon, *. J.-E. (n.d.). *Copper dioxygen (bio)inorganic chemistry*.

- Fukuzumi, S. a. (2013). Kinetics and thermodynamics of formation and electrontransfer reactions of Cu-O(2) and Cu(2)-O(2) complexes. *Coordination chemistry reviews*, 2013. 257(1): p. 187-195.
- Garrido-Barros, P., Funes-Ardoiz, I., Drouet, S., Benet-Buchholz, J., Maseras, F., & Llobet, A. (2015). Redox Non-innocent Ligand Controls Water Oxidation Overpotential in a New Family of Mononuclear Cu-Based Efficient Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 675.
- Gray, H. B. (2009). Powering the Planet with Solar Fuel. *Nat. Chem.*
- Gubelmann MH, W. A. (1983). *Struct Bonding*, vol 55. Berlin, pp 1–65.
- Habib Baydoun, J. B. (n.d.). Immobilization of an Amphiphilic Molecular Cobalt Catalyst on Carbon Black for Ligand-Assisted Water Oxidation. .
- Halfen, J. e. (1996). Reversible cleavage and formation of the dioxygen O-O bond within a dicopper complex. *Science*, 1996. 271(5254): p. 1397-400.
- Hatcher, L. a. (2004). Oxidant types in copper–dioxygen chemistry: the ligand coordination defines the Cu n -O2 structure and subsequent reactivity. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2004. 9(6): p. 669-683.
- Himes, R. a. (2009). Copper-Dioxygen Complex Mediated C-H Bond Oxygenation: Relevance for Particulate Methane Monooxygenase (pMMO). *Current opinion in chemical biology*, 2009. 13(1): p. 119-131.
- In T Wydrzynski, W. H. (2012). Photosynthetic O2 Evolution. eds, *Molecular Solar Fuels*. RSC Publishing, Cambridge, pp 163-207.
- Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 13, 2018, 4601 – 4612. (n.d.).
- Ito, M., Fujisawa, K., Kitajima, N., & Moro-Oka, Y. (1997). In *Oxygenases and Model Systems*; Funabiki, T., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1997.
- J. Yano, J. K. (2006). 77. Where water is oxidized to dioxygen: structure of the photosynthetic Mn4Ca cluster, *Science* 314 (2006) 821–825.
- James D. Blakemore, †. R. (n.d.). *Chemical Reviews, Molecular Catalysts for Water Oxidation*.
- K. D. Bomben, J. F. (1999). In a typical experiment, >40 C are passed over 8 hours, whereas oxidation of all the Co2+ in solution requires 1.9 C per oxidation-state change. in *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectra: A R*.
- K. Kawakami, Y. U.-R. (2011). K. Kawakami, Y. Umena, N. Kamiya, J.-R. Shen, Structure of the catalytic, inorganic core of oxygen-evolving Photosystem II at 1.9 Å resolution, *J. Photochem. Photobiol. B* 104 (2011) 9–18.
- Kaneko, M. Y. (2001). M. Yagi and M. Kaneko, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 21. .

- Karlin, D. A. (n.d.). Activation of dioxygen by copper metalloproteins and insights from model complexes, *J Biol Inorg Chem*.
- Karlin, K. D., Zuberbu" hler, A. D., & Dekke, M. (1999). In *Bioinorganic Catalysis*;r: New York, 1999.
- Karlin1, D. A. (n.d.). Activation of dioxygen by copper metalloproteins and insights from model complexes, *J Biol Inorg Chem*.
- Klinman, J. P. (1996). *Chem. Rev.* 1996, 96, 2541.
- Lee, S.-K., Debeer George, S., Antholine, W. E., Hedman, B., Hodgson, K. O., & Solomon, E. I. (2002). *Chem. Soc.* 2002, 124, 6180.
- Lewis, E. a. (2004). , Reactivity of Dioxygen–Copper Systems. *Chemical Reviews*, 2004. 104(2): p. 1047-1076.
- Lewis, N. S., & Nocera, D. G. (2006). *Powering the Planet: Chemical*.
- Liu, J. e. (2016). Copper(I)-Dioxygen Adducts and Copper Enzyme Mechanisms. *Isr J Chem*, 2016. 56: p. 9-10.
- Liu, J. J. (2017). J. J. Xuan and Z. W. Liu, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 10471.
- Liviu M. Mirica, X. O. (2004). Stack Structure and Spectroscopy of Copper-Dioxygen Complexes, *Chem. Rev.* 2004, 104, 1013-1045.
- M. Wiechen, H. B. (2011). Water oxidation catalysed by manganese compounds: from complexes 'biomimetic rocks', *Dalton Trans.* 41 (2012) 21–31.
- M. Yagi, E. T. (2005). *Chem. B* 109, 21489 (2005).
- M.M. Najafpour. (2012). Hollandite as a functional and structural model for the biological water oxidizing complex: manganese–calcium oxide minerals as a possible evolutionary origin for the CaMn₄ cluster of the biological water oxidizing complex, *Geomicrobio*.
- M.M. Najafpour, G. (2011). Oxygen evolving complex in Photosystem II: better than excellent, *Dalton Trans.* 40 (36) (2011) 9076–9084.
- Maeda K, D. K. (2010). Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1: 2655-2661.
- Messinger J, R. G. (2008). *Photosynthetic Water Splitting*. In G.
- Meyer, T. J. (1989). *Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis*.
- Michael G. Papanikolaou, ‡. S. (2018). Investigation of dioxygen activation by copper(II)- iminate/aminato complexes. *Dalton's Trans.*, 47, 16242.

- Mirica, L. X. (2004). Structure and Spectroscopy of Copper–Dioxygen Complexes. *Chemical Reviews*, 2004. 104(2): p. 1013-1046.
- N.-T. Suen, S.-F. H.-J. (2017). N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu and H. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 46 (2017) 337. .
- Nakazono, T., Parent, A. R., & Sakai, K. (2015). Improving Singlet Oxygen.
- Otruba, J. P., Neyhart, G. A., Dressick, W. J., Marshall, J. L., P., S. B., Watkins, P. A., & Meyer, T. J. (1986). *Photochem*, 1986.
- Parent AR, C. R. (2013). Comparison of primary oxidants for water-oxidation catalysis. *Chemical Society Reviews* 42: 2247-2252.
- Prigge, S. T., Kolhekar, A. S., Eipper, B. A., Mains, R. E., & Amzel. (1997). , *L. M. Science* 1997, 278, 1300.
- Risch M, K. V. (2009). Cobalt-oxo core of a water-oxidizing catalyst film. *Journal of the American Chemical Society* 131: 6936.
- Roberts, S. A., Weichsel, A., Grass, G., Thakali, K., Hazzard, J. T., Tollin, G., . . . Montfort, W. R. (2002). . *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2002, 99, 2766.
- Solar Water Splitting Cells Michael G. Walter, E. L. (n.d.). Division of Chemistry and Chemical Engineering, 210 Noyes Laboratory, 127-72 California Instit.
- Solomon EI, H. D.-E. (2014). *Chem Rev* 114:3659–3853.
- Solomon, E. e. (2007). O(2) and N(2)O Activation by Binuclear, Trinuclear, and Tetranuclear Cu Clusters in Biology. *Accounts of chemical research*, 2007. 40(7): p. 581-591.
- Solomon, E. I., Chen, P., Metz, M., Lee, S.-K., & Palmer, A. E. (2001). *Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 4570.
- Solomon, M. M. (2001). *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4938–4950.
- Steiner, R. A., Kalk, K. H., & Dijkstra, B. W. (2002). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2002, 99, 16625.
- Tolman, W. B. (n.d.). Impact of the Ligand Flexibility and Solvent on the O–O Bond. Formation Step in a Highly Active Ruthenium Water Oxidation Catalyst Nitish Govindarajan, Ambuj Tiwari, Bernd Ensing, and Evert Jan Meijer. *Inorganic Chemistry*.
- Turner, J. A. (1999). Turner, J. A. *Science* 1999, 285, 1493.
- Umena Y, K. K.-R. (2011). Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature* 473: 55-60.
- X. Zhou, T. Z. (2014). *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014) 18475. .

- Y. M. Chai, X. S. (2016). Y. M. Chai, X. Shang, G. Q. Han, B. Dong, W. H. Hu, Y. R. Liu, X. Li and C. G. Liu, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 3050. .
- Yano J, K. J. (2005). X-ray damage to the Mn₄Ca complex in single crystals of photosystem II: A case study for metalloprotein .
- Zhang, C. X., Liang, H.-C., Humphreys, K. J., & Karlin, K. D. (2003). In *Advances in Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*; Simá'ndi, L. I., Ed.; Kluwer: Dordrecht, Boston, London, 2003; Vol. 26.
- Zong R, T. R. (2005). A new family of Ru complexes for water oxidation. *Journal of the American Chemical Society* 127: 12802- 12803.