

### ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

#### ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

# ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Παπανικολάου Μιχαήλ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ιωάννινα, 2022

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας,

[Παπανικολάου Μιχαήλ]

© [2022] – Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος



### SCHOOL OF NATURAL SCIENCES

### DEPARTMENT OF CHEMISTRY

# SYNTHESIS OF TRANSITION METAL COMPLEXES FOR THE CATALYTIC CARBON DIOXIDE REDUCTION AND THE CATALYTIC HYDROGEN AND OXYGEN PRODUCTION

Papanikolaou Michael



PhD THESIS

Ioannina, 2022

University of Ioannina, Department of Chemistry,

[Papanikolaou Michael]

© [2022] - All rights reserved

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2» Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Συνέλευση: 960/ 01-12-2017

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Θεμιστοκλής Καμπανός

Μέλη:

Πλακατούρας Ιωάννης

Τσίπης Αθανάσιος

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 960/ 01-12-2017

Ημερομηνία Τροποποίησης του θέματος: 1038/ 28-05-2021

Θέμα: «ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΟΞΥΓΟΝΟΥ »

#### ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Συνέλευση: 1055/11-03-2022

- 1. Πλακατούρας Ιωάννης
- 2. Τσίπης Αθανάσιος
- 3. Λουλούδη Μαρία
- 4. Γαρούφης Αχιλλέας
- 5. Μαλανδρίνος Γεράσιμος
- 6. Μάνος Εμμανουήλ
- 7. Καλαμπούνιας Άγγελος

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 05-05-2022

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας	Η Γραμματέας του Τμήματος
Λουλούδη Μαρία, Καθηγήτρια	Ξανθή Τουτουνζόγλου

Στην οικογένεια και τους φίλους μου

# Πρόλογος

Η πρώτη μου επαφή με την Ανόργανη Χημεία ήταν στο 4° έτος των προπτυχιακών μου σπουδών, όπου επέλεξα να εκπονήσω την πτυχιακή μου εργασία στο εργαστήριο του κ. Θεμιστοκλή Καμπανού. Από τις πρώτες κιόλας μέρες ήξερα ότι θέλω να συνεχίσω τις σπουδές μου ως μεταπτυχιακός και διδακτορικός φοιτητής στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας και με επιβλέπων τον κ. Καμπανό, όπως και ακριβώς έγινε. Μετά την λήψη του μεταπτυχιακού μου διπλώματος, ήμουν βέβαιος ότι ήθελα να συνεχίσω το ερευνητικό μου έργο πλέον ως υποψήφιος διδάκτορας.

Ξεκινώντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Καμπανό για την άψογη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια και για την τεράστια εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου. Η καθοδήγησή και η στήριξή του με βοήθησαν να ανταπεξέλθω σε όλες τις δυσκολίες που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της Διδακτορικής Διατριβής. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αναστάσιο Κεραμιδά που με φιλοξένησε στο εργαστήριο του στην Κύπρο, για τις γνώσεις που μου μετέδωσε και την βοήθειά του σε ολόκληρη την ερευνητική μου πορεία. Επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Χαράλαμπο Μοίρα για την άριστη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια και για την βοήθειά του στην επίλυση των κρυσταλλικών δομών και στην μελέτη φασματομετρίας μάζας.

Ευχαριστίες οφείλω και στον κ. Αθανάσιο Τσίπη, ο οποίος με την θεωρητική μελέτη των ενώσεων αναβάθμισε την ποιότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων της Διδακτορικής Διατριβής. Τέλος, να ευχαριστήσω και τον κ. Ιωάννη Πλακατούρα που ήταν πάντα εκεί όποτε χρειάστηκα κάτι και για την βοήθειά του στην επίλυση των κρυσταλλικών δομών.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω όλους τους Καθηγητές αλλά και τους Μεταπτυχιακούς και Διδακτορικούς φοιτητές του Τομέα της Ανόργανης Χημείας για το ευχάριστο κλίμα και την άψογη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, από τις ευχαριστίες δεν μπορεί να λείπει η οικογένειά μου, που χωρίς την στήριξή τους δεν θα ήταν δυνατή η εκπόνηση αυτής της διδακτορικής διατριβής.

Παπανικολάου Μιχάλης, Μάϊος 2022

## Περίληψη

Η αύξηση της ανθρωπογενούς εκπομπής CO<sub>2</sub> λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας είναι η βασική αιτία της κλιματικής αλλαγής που έχει ως αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη, το λιώσιμο των πάγων, την αύξηση της στάθμης των υδάτων και την αύξηση του pH των ωκεανών. Τα μόρια του CO<sub>2</sub> έχουν την ικανότητα να παραμένουν στην ατμόσφαιρα για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, συνεπώς ακόμα και αν μειωθεί η ετήσια εκπομπή CO<sub>2</sub> από ανθρωπογενείς παράγοντες, η ατμοσφαιρική του συγκέντρωση θα συνεχίζει να αυξάνεται από την στιγμή που εκπέμπεται μεγαλύτερη ποσότητα CO<sub>2</sub> από ότι απορροφάται. Με βάση τα παραπάνω, για την επίλυση του περιβαλλοντικού προβλήματος, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί σε δύο βασικούς τομείς, την παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και την μείωση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> που υπάρχει ήδη στην ατμόσφαιρα.

Συγκεκριμένα, η παραγωγή υδρογόνου μέσω της οξείδωσης του νερού και της αναγωγής των πρωτονίων αποτελεί ένα εξαιρετικό, εναλλακτικό και βιώσιμο τρόπο παραγωγής ενέργειας αντί για την καύση ορυκτών καυσίμων. Το υδρογόνο θεωρείται παγκοσμίως ως μία ανανεώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, καθώς η ενεργειακή του περιεκτικότητα ανά βάρος είναι πολύ μεγαλύτερη από τα ορυκτά καύσιμα και είναι ανεξάρτητη από την πηγή από την οποία παράγεται. Τα παραπάνω πλεονεκτήματα επιτρέπουν την χρήση του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας με την βοήθεια συσκευών όπως είναι οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου. Οι κυψέλες υδρογόνου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που καταναλώνουν υδρογόνο και οξυγόνο και παράγουν ηλεκτροχημικές συσκευές που καταναλώνουν υδρογόνο και οξυγόνο και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατόν να εκμεταλλευτεί κανείς το υδρογόνο ως προς το περιβάλλον, όπως το διοξείδιο του άνθρακα.

Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος μείωσης της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα είναι η μετατροπή του σε χρήσιμες πρώτες ύλες όπως είναι η μεθανόλη, οι υδρογονάνθρακες και το μεθάνιο. Οι τρεις τρόποι αναγωγής του CO<sub>2</sub> είναι η χημειοκαταλυτική αναγωγή, η φωτοκαταλυτική αναγωγή και η ηλεκτροχημική αναγωγή. Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub> αποτελεί την πιο αποτελεσματική μέθοδο σε σύγκριση με τις παραπάνω. Με την χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών, οι συνθήκες της αντίδρασης μπορούν να ελεγχθούν ευκολότερα, οδηγώντας στον σχηματισμό προϊόντων υψηλής καθαρότητας με την ταυτόχρονη παραγωγή ελάχιστων παραπροϊόντων. Η αξία της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO<sub>2</sub>

αυξάνεται ακόμα περισσότερα αν η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται, προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές όπως είναι η ηλιακή ή η αιολική ενέργεια.

Ωστόσο, οι αντιδράσεις οξείδωσης του νερού, αναγωγής των πρωτονίων και αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα είναι ενεργειακά απαιτητικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις καθώς απαιτείται η μεταφορά πολλαπλών πρωτονίων και ηλεκτρονίων. . Για τον λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί πολλοί ομογενείς ή ετερογενείς καταλύτες, οι οποίοι στοχεύουν στην μείωση του ενεργειακού φράγματος των παραπάνω αντιδράσεων. Οι ετερογενείς καταλύτες παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως είναι η μακροχρόνια σταθερότητα και η αντοχή τους στην οξείδωση. Ωστόσο, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στους ομογενείς καταλύτες λόγω των χαρακτηριστικών που έχουν έναντι των ετερογενών. Πιο συγκεκριμένα, 1) τα ομογενή διαλύματα επιτρέπουν την μελέτη και την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού οξείδωσης του νερού με την χρήση πολύτιμων φασματοσκοπικών μεθόδων και συνεπώς συμβάλλουν στην ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών καταλυτών. 2) Οι ομογενείς καταλύτες αποτελούνται από συγκεκριμένες μοριακές δομές, οι οποίες μπορούν να τροποποιηθούν για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση. Οι τροποποιήσεις των οργανικών υποκαταστατών με βάση την μελέτη του μηχανισμού είναι ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία στην σύνθεση καταλυτών υψηλής απόδοσης. 3) Οι ομογενείς καταλύτες οξείδωσης του νερού παρουσιάζουν υψηλό αριθμό TOF σε σύγκριση με του ετερογενείς. Γενικά ένας αποτελεσματικός καταλύτης θα πρέπει να έχει υψηλή απόδοση, υψηλή σταθερότητα, χαμηλό υπερδυναμικό και να αποτελείται από υλικά που είναι φτηνά και σε αφθονία.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή παρουσιάζεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η ηλεκτροχημική συμπεριφορά συμπλόκων με μέταλλα μετάπτωσης στην καταλυτική οξείδωση του νερού, στην καταλυτική παραγωγή υδρογόνου και στην καταλυτική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα.

Η Διδακτορική Διατριβή χωρίζεται σε τρία (3) κύρια Μέρη. Κάθε Μέρος μπορεί να διαβαστεί ανεξάρτητα. Αυτό σημαίνει ότι το καθένα έχει τη δική του Εισαγωγή, Πειραματικό Μέρος, Συμπεράσματα και Παράρτημα, με ξεχωριστή λίστα παραπομπών. Η αρίθμηση των κεφαλαίων, εικόνων και πινάκων, αρχίζει από την αρχή σε κάθε Μέρος.

Το Μέρος Α σχετίζεται με την ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του νερού. Η εισαγωγή του Μέρους Α αναλύει αρχικά τα θερμοδυναμικά και κινητικά χαρακτηριστικά της οξείδωσης του νερού. Στη συνέχεια αναλύεται ο καταλυτικός μηχανισμός και τα δομικά χαρακτηριστικά των ενζύμων, τα οποία καταλύουν αποτελεσματικά την οξείδωση του νερού στην φύση. Έπειτα,

γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση των αποτελεσματικότερων καταλυτών οξείδωσης του νερού που έχουν συντεθεί μέχρι σήμερα και τέλος αναφέρονται οι μελλοντικοί στόχοι της επιστημονικής κοινότητας.

Στο Πειραματικό Μέρος, περιγράφεται η σύνθεση ενός καινοτόμου, τριποδικού οργανικού υποκαταστάτη και χρήση του για την σύνθεση συμπλόκων του μαγγανίου(ΙΙ) (Εικόνα 1).



Εικόνα 1. Ο τριποδικός οργανικός υποκαταστάτης και τα σύμπλοκα του μαγγανίου(ΙΙ) που συντέθηκαν και μελετήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του νερού.

Η κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ έδειξε ότι το άτομο του μαγγανίου καταλαμβάνει το κέντρο ενός παραμορφωμένου οκταέδρου όπου η σφαίρα ένταξης αποτελείται από δύο πυριδινικά, ένα πικολινικό και ένα αμινικό άτομο αζώτου στο ισημερινό επίπεδο, ενώ οι αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται από ένα αμιδικό άζωτο και ένα ιόν αλογόνου. Τα σύμπλοκα του μαγγανίου(ΙΙ) αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα μονοπυρηνικών συμπλόκων του μαγγανίου του τύπου [Mn<sup>II</sup>(N<sub>5</sub>trip)X]. Η ηλεκτροκαταλυτική μελέτη των συμπλόκων του μαγγανίου(ΙΙ) έδειξε ότι η οξειδωμένη μορφή του υποκαταστάτη είναι υπεύθυνη για την οξείδωση του νερού σε οξυγόνο.

Το Μέρος Β σχετίζεται με την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Η εισαγωγή του Μέρους Β περιγράφει τα πλεονεκτήματα της χρήσης του υδρογόνου ως καύσιμο και αναλύει την αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου υδρογόνου. Στην συνέχεια γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση των αποτελεσματικότερων καταλυτών παραγωγής υδρογόνου που έχουν

συντεθεί μέχρι σήμερα, γίνεται η σύγκρισή τους με τα ένζυμα που παράγουν υδρογόνο στην φύση και τέλος αναφέρονται οι μελλοντικοί στόχοι της επιστημονικής κοινότητας.

Στο Πειραματικό Μέρος, περιγράφεται η σύνθεση δύο πενταδοντικών, διαμιδικών οργανικών υποκαταστάτών και χρήση τους για την σύνθεση συμπλόκων του κοβαλτίου(ΙΙ) (Εικόνα 2).



Εικόνα 2. Οι διαμιδικοί οργανικοί υποκαταστάτες και τα σύμπλοκα του κοβαλτίου(ΙΙ) που χρησιμοποιήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Τα σύμπλοκα του κοβαλτίου έδειξαν καταλυτική δράση στην αναγωγή πρωτονίων παρουσία οξικού οξέος, με καλή σταθερότητα στο διάλυμα και TOF 10 και 34.6 h<sup>-1</sup>. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί DFT έδειξα την αναγωγή ενός ηλεκτρονίου του υποκαταστάτη, επιτρέποντας την πρωτονίωση της κινολινικής ομάδας. Η πρωτονίωση οδηγεί σε μία κενή θέση ένταξης στο μεταλλικό κέντρο και τον σχηματισμό του υδριδίου του Co(III) που είναι και το καταλυτικά ενεργό ενδιάμεσο.

Το Μέρος Γ σχετίζεται με την καταλυτική αναγωγή του διοξειδίου το άνθρακα. Η εισαγωγή του Μέρους Γ αναλύει αρχικά τα θερμοδυναμικά και κινητικά χαρακτηριστικά της αναγωγής

του διοξειδίου του άνθρακα. Στη συνέχεια αναλύεται ο καταλυτικός μηχανισμός της αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα και τα διαφορετικά προϊόντα αναγωγής που παράγονται. Έπειτα, γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση των αποτελεσματικότερων καταλυτών αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα που έχουν συντεθεί μέχρι σήμερα και τέλος αναφέρονται οι μελλοντικοί στόχοι της επιστημονικής κοινότητας.

Στο Πειραματικό Μέρος, περιγράφεται η σύνθεση όλων των οργανικών υποκαταστάτών και χρήση τους για την σύνθεση συμπλόκων με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης (Ni(II), Co(II), Cu(II)) (Εικόνα 3). Τα σύμπλοκα συντέθηκαν με σκοπό να μιμούνται τα ενεργά κέντρα των ενζύμων που καταλύουν την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα στη φύση αλλά και με βάση τα δομικά και ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά των αποτελεσματικότερων καταλυτών που έχουν συντεθεί μέχρι σήμερα. Η ηλεκτροχημική μελέτη των συμπλόκων έδειξε μία ποικιλία καταλυτικής δράσης των συμπλόκων στην αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, με τα σύμπλοκα του κοβαλτίου να έχουν τα καλύτερα αποτελέσματα. Η ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων των συμπλόκων του κοβαλτίου έδειξε ότι είναι ικανά να καταλύουν την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα σε μονοξείδιο του άνθρακα σε ικανοποιητικό δυναμικό και με μεγάλη απόδοση.





Συμπερασματικά, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή περιλαμβάνει μία ολοκληρωμένη λύση στο πρόβλημα της κλιματικής αλλαγής, με την καταλυτική οξείδωση του νερού και την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου ως εναλλακτικές πηγές ενέργειας και την καταλυτική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα ως μία μέθοδο μείωσης της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Τα αποτελέσματα της Διδακτορικής Διατριβής μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον μέλλον για τον σχεδιασμό και την σύνθεση νέων, αποτελεσματικότερων καταλυτών.

# Λέξεις-Κλειδιά

- Κατάλυση
- Υδρογόνο
- Διάσπαση νερού
- Διοξείδιο του άνθρακα
- Οργανομεταλλικές ενώσεις
- Συνθετική χημεία
- Ηλεκτροχημεία
- Μέταλλα Μετάπτωσης

### Abstract

The increase in the anthropogenic  $CO_2$  emissions by using fossil fuels as an energy source is the main cause of the climate change which results in the rise of the planet's temperature, ice melting and rise of the sea level.  $CO_2$  molecules have the ability to remain in Earth's atmosphere for an extended period of time. This means that even if the annual rates of  $CO_2$ emissions are reduced, its atmospheric concentration will continue to rise, considering that more  $CO_2$  is emitted than consumed. To solve this problem, the scientific interest has been focused on two main solutions, the development of renewable energy sources and the reduction of the already existing concentration of  $CO_2$  in the atmosphere.

In particular, hydrogen production through water splitting or proton reduction proves to be an excellent and sustainable source of energy and aims to replace the burning of fossil fuels. Hydrogen gas is considered globally as a valuable and environmentally friendly source of energy since its energy content per mass is higher than fossil fuels. These characteristics allow the use of hydrogen as an energy source by utilizing hydrogen fuel cells. Hydrogen fuel cells are devices that consume hydrogen and oxygen and produce electrical energy, water and heat. This way, hydrogen is used to produce energy without the emission of harmful and toxic by-products like carbon dioxide.

The best way to reduce atmospheric  $CO_2$  concentration levels is by converting it into useful carbon-based materials, like methanol, hydrocarbons or methane. The main ways of doing this are chemical catalytic reduction, photocatalytic reduction and the electrocatalytic reduction of  $CO_2$ . In comparison the electrocatalytic reduction of  $CO_2$  is more efficient, since the environment of the reaction is more controlled in terms of purity, electrode potential and reaction temperature, leading to the formation of high purity products. The value of the electrochemical  $CO_2$  is even higher if the energy used to achieve it, comes from renewable sources, like solar or wind energy.

However, the reactions of water oxidation, proton reduction and carbon dioxide reduction are considered to be energy demanding chemical reactions since they require the transfer of multiple electrons and protons. To counter this issue, many heterogeneous and homogeneous catalysts have been developed with the aim to lower the required energy barriers of these reactions. Heterogeneous catalysts present many advantages, including high stability and oxidation resistance. On the other hand, homogeneous molecular catalysts are more attractive due to their characteristics. Mainly, 1) homogeneous solutions allow the

use of valuable spectroscopic methods to study and explore the catalytic mechanism, 2) homogeneous molecular catalysts have clear and definite molecular structures, which can be modified to increase the catalytic activity. Ligand framework modifications are one of the most commonly used tool to achieve higher catalytic turnovers. 3) Homogeneous molecular catalysts can reach higher TOF numbers than the corresponding heterogeneous ones. In general, an efficient catalyst should operate at a mild overpotential, with high catalytic activity and stability. Moreover, catalysts should consist of cheap and abundant materials, in order to allow their use in industrial applications.

In this Doctoral Thesis we present, the synthesis, characterization and electrochemical studies of transition metal complexes in the catalytic oxidation of water, the catalytic hydrogen production and the catalytic carbon dioxide reduction.

The Doctoral Thesis consists of three (3) main Sections. Every Section can be read independently. This means that it has its own Introduction, Experimental Part, Conclusion and Appendix, with separate references list. The numbering of chapters, chapters, figures and tables starts from the beginning in each Section.

The topic of Section A is the electrochemical oxidation of water. The introduction provides the reader with general information about the thermodynamics and kinetics of water oxidation, followed by the catalytic mechanism and structural characteristics of the enzymes, which catalyse water oxidation efficiently in nature. Finally, the recent advances in the synthesis of molecular catalysts for the electrochemical oxidation of water are reviewed, highlighting the future goals of the scientific community in the field of water oxidation catalysis.

The Experimental Part details the synthesis of a novel tripodal ligand and a series of manganese(II) complexes (Figure 1). Single crystal X-ray structure analysis of the manganese(II) revealed that the manganese(II) atom in the three manganese compounds occupies the centre of a distorted octahedral coordination sphere consisting of two pyridine, one picoline and one amino nitrogen atoms on the equatorial plane, while the axial positions are occupied by one amido nitrogen atom and the halogen anion. The manganese(II) complexes constitute the first examples of mononuclear [Mn<sup>II</sup>(N5trip)X] species to be reported.



**Figure 1.** Schematic representation of the novel, tripodal ligand and the manganese(II) complexes used in the electrochemical water oxidation studies.

The topic of Section B is the catalytic hydrogen production. The introduction details the advantages of hydrogen as an energy source and describes the way hydrogen fuel cells operate. Subsequently, the recent advances in the synthesis of molecular catalysts for the electrochemical hydrogen production are reviewed and the structural characteristics of the catalysts are compared to the characteristics of the enzymes that catalyse hydrogen production in nature. Finally, we discuss the future goals of the scientific community in the field of hydrogen production and the development of modern fuel cells.

The Experimental Part details the synthesis of two diamidate organic ligands and a series cobalt(II) complexes (Figure 2). The cobalt(II) complexes exhibited catalytic activity towards proton reduction in the presence of acetic acid (AcOH) as the substrate. The complexes are stable in solution while their catalytic turnover frequency is estimated at 10 and 34.6 h-1 respectively. Calculations reveal that the one-electron reduction is ligand based, preserving the dicobalt(II) core and activating the ligand toward protonation at the quinoline group. This creates a vacant coordination site that is subsequently protonated to generate the catalytically ubiquitous Co(III) hydride.



**Figure 2.** Schematic representation of the diamidate ligands and the cobalt(II) complexes used in the electrochemical hydrogen production studies.

The topic of Section C is the electrochemical reduction of carbon dioxide. The introduction provides the reader with general information about the thermodynamics and kinetics of carbon dioxide reduction, followed by the catalytic mechanism and the various reduction products that are formed. Finally, the recent advances in the synthesis of molecular catalysts for the electrochemical reduction of carbon dioxide are reviewed, highlighting the future goals in the field of carbon dioxide catalysis.

The Experimental Part details the synthesis of various ligands with nitrogen donor atoms and a series of complexes with transition metals (Ni(II), Co(II), Cu(II)) (Figure 3). The metal complexes were designed, aiming to mimic the active sites of the enzymes that efficiently catalyse the carbon dioxide reduction in nature, but also according to the structural characteristics of the most efficient catalysts to date. Cyclic voltammetry and coulometric experiments revealed that most of the complexes were able to catalyse the reduction of  $CO_2$  to CO with high turnover rate and at a moderate overpotential.



**Figure 3.** Schematic representation of the complexes used in the electrochemical carbon dioxide reduction studies.

In conclusion, this Doctoral Thesis provides a complete solution to the climate change issue, through the utilization of water splitting and proton reduction as a renewable energy source and the utilization of the electrochemical carbon dioxide reduction as a method to reduce the already existing CO<sub>2</sub> concentration levels in the atmosphere. The results of this Doctoral Thesis can be used in the future to lead to the design and synthesis of novel, highly efficient molecular catalysts.

## Keywords

- Catalysis
- Hydrogen
- Water splitting
- Carbon dioxide
- Organometallic compounds
- Synthetic chemistry
- Electrochemistry
- Transition metals chemistry

# Περιεχόμενα

ΜΕΡΟΣ Α: Καταλυτική οξείδωση του νερού	45
Ι. Εισαγωγή	47
1. Διάσπαση του νερού	47
2. Θερμοδυναμική και κινητική της οξείδωσης του νερού	48
3. Οξείδωση του νερού στη φύση	49
4. Καταλυτική Ηλεκτρόλυση του νερού (τεχνητή φωτοσύνθεση)	53
5. Διαφοροποίηση μεταξύ ομογενών και ετερογενών καταλυτών	55
6. Ομογενείς καταλύτες του Σιδήρου (Fe)	55
6.1 Καταλύτες του Σιδήρου (Fe) σε οργανικούς διαλύτες	56
6.2 Υδατοδιαλυτοί καταλύτες του Σιδήρου (Fe)	59
7. Ομογενείς καταλύτες του Χαλκού (Cu)	62
7.1 Καταλύτες του Χαλκού (Cu) σε αλκαλικά διαλύματα	62
7.2 Καταλύτες του Χαλκού (Cu) σε ουδέτερα διαλύματα	69
8. Ομογενείς καταλύτες του Νικελίου (Ni)	71
8.1 Καταλύτες του Νικελίου (Νi) σε ουδέτερα διαλύματα	71
8.2 Καταλύτες του Νικελίου σε αλκαλικά διαλύματα	76
9. Ομογενείς καταλύτες του Κοβαλτίου (Co)	78
10. Ομογενείς καταλύτες του Μαγγανίου (Mn)	83
11. Ανακεφαλαίωση και μελλοντικοί στόχοι	85
12. Παραπομπές	87
ΙΙ. Πειραματικό Μέρος	95
1. Γενική μεθοδολογία και αντιδραστήρια	95
2. Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών συμπλόκων	95
2.1 Σύνθεση του οργανικού μορίου N-(2-((bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)methyl) phenyl)picolinamide, (Htrip)	) 95
2.2 Σύνθεση του (Chlorido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino) methyl]phenyl}picolinamido-N <sub>py</sub> ,N <sub>py</sub> ,N <sub>am</sub> ,N <sub>ami</sub> ,N <sub>pic</sub> }manganese(II), [Mn <sup>II</sup> (trip)Cl] (1	)96
2.3 Σύνθεση του (Bromido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino) methyl]phenyl}picolinamido-N <sub>py</sub> ,N <sub>py</sub> ,N <sub>am</sub> ,N <sub>ami</sub> ,N <sub>pic</sub> }manganese(II), [Mn <sup>II</sup> (trip)Br] (2	2)97
2.4 Σύνθεση του (Iodido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino) methyl]phenyl}picolinamido-N <sub>py</sub> ,N <sub>py</sub> ,N <sub>am</sub> ,N <sub>ami</sub> ,N <sub>pic</sub> }manganese(II), [Mn <sup>II</sup> (trip)I] (3)	98
3. Συλλογή κρυσταλλογραφικών δεδομένων και επίλυση δομής	98
4. Ηλεκτροχημεία	99
III. Αποτελέσματα – Συζήτηση	101
1. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη Htrip	101

2. Σύνθεση των ενώσεων του μαγγανίου(ΙΙ)103
3. Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ104
4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου108
5. Ηλεκτροχημεία110
6. Καταλυτική οξείδωση του Η₂Ο115
7. Φασματοσκοπία UV-Vis122
8. Συμπεράσματα124
9. Παράρτημα125
10. Παραπομπές
ΜΕΡΟΣ Β: Καταλυτική παραγωγη υδρογόνου131
Ι. Εισαγωγή133
1. Το υδρογόνο ως κάυσιμο133
2. Αποθήκευση του υδρογόνου135
3. Κυψέλες καυσίμου υδρογόνου140
4. Παραγωγή Υδρογόνου143
5. Ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου σε οργανικούς διαλύτες146
5.1 Καταλύτες νικελίου με ισχυρά οξέα146
5.2 Καταλύτες κοβαλτίου με ισχυρά οξέα149
5.3 Βιομιμητικοί καταλύτες της υδρογενάσης Ni-Fe154
6. Ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα156
6.1 Βιομιμητικοί καταλύτες της υδρογενάσης Fe-Fe σε όξινα διαλύματα156
6.2 Καταλύτες κοβαλτίου σε όξινα υδατικά διαλύματα
7. Καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα161
8. Ανακεφαλαίωση και μελλοντικοί στόχοι164
9. Παραπομπές165
ΙΙ. Πειραματικό Μέρος171
1. Γενική μεθοδολογία και αντιδραστήρια171
2. Σύνθεση υποκαταστατών και συμπλόκων171
2.1 Σύνθεση του N <sup>2</sup> ,N <sup>6</sup> -di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamide (H <sub>2</sub> L)171
2.2 Συνθεση του 4-τερτ-βουτυλ-πικολινικού οξέος172
2.3 Σύνθεση του 4-(tert-Butyl)-N <sup>2</sup> ,N <sup>6</sup> -di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamide (H <sub>2</sub> L <sup>Bu</sup> )172
2.4 Σύνθεση του bis[μ₂-N²,N <sup>6</sup> -di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamido] dicobalt(II), [Co₂(μ₂-L)₂] (1)173
2.5 Σύνθεση του bis[μ <sub>2</sub> -4-(tert-butyl)-N <sup>2</sup> ,N <sup>6</sup> -di(quinolin-8-yl)pyridine- 2,6- dicarboxamido]di-cobalt(II), [Co <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -L <sup>Bu</sup> ) <sub>2</sub> ] (2)173

2.6 Σύνθεση του bis[μ₂-N²,N <sup>6</sup> -di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamido] dicobalt(III/II) hexafluoroantimonate, [Co <sup>III</sup> Co <sup>II</sup> (μ₂- L)₂]SbF <sub>6</sub> (3)	173
2.7 Σύνθεση του bis[μ₂-4-(tert-butyl)-N²,N <sup>6</sup> -di(quinolin-8-yl)pyridine- 2,6- dicarboxamido]-dicobalt(III/II) hexafluoroantimonate, [Co <sup>III</sup> Co <sup>II</sup> (μ₂-L <sup>Bu</sup> )₂]SbF <sub>6</sub> (4	)174
3. Συλλογή κρυσταλλογραφικών δεδομένων και επίλυση δομής	174
4. Ηλεκτροχημεία	174
5. Αέρια χρωματογραφία (GC)	175
ΙΙΙ. Αποτελέσματα – Συζήτηση	177
1. Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών συμπλόκων	177
2. Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ	180
3. Φασματοσκοπία NMR	184
4. Φασματοσκοπία UV-vis	184
5. Κυκλική βολταμετρία	186
6. Ηλεκτροκαταλυτική μελέτη των διπυρηνικών συμπλόκων	188
7. Προσδιορισμός του δυναμικού κατάλυσης	192
8. Θεωρητική μελέτη DFT	192
9. Συμπεράσματα	197
10. Παράρτημα	198
11. Παραπομπές	208
ΜΕΡΟΣ Γ: Καταλυτική αναγωγή διοξειδίου του άνθρακα	215
Ι. Εισαγωγή	217
1. Διοξείδιο του άνθρακα	217
2. Χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO₂	221
2.1 Θερμοδυναμική και κινητική της αναγωγής του CO₂	221
2.2 Μηχανισμός της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO₂	223
2.3 Αξιολόγηση των καταλυτών της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO₂	226
3. Ηλεκτροκαταλύτες για την αναγωγή του CO₂	227
3.1 Ομογενείς καταλύτες σιδήρου (Fe) με πορφυρίνες	228
3.2 Καταλύτες κοβαλτίου (Co) με πορφυρίνες	235
3.3 Σύμπλοκα άλλων μετάλλων με πορφυρίνες	237
3.4 Καταλύτες Νικελίου (Νi) με Ν₄ μακροκυκλικούς υποκαταστάτες	239
3.5 Σύμπλοκα μετάλλων με πυριδινικούς μακροκυκλικούς υποκαταστάτες	244
3.6 Σύμπλοκα μετάλλων με τετραδοντικούς υποκαταστάτες αζώτου	248
4. Ανακεφαλαίωση και μελλοντικοί στόχοι	252
ΙΙ. Πειραματικό Μέρος	253
1. Γενική μεθοδολογία και αντιδραστήρια	253

2. Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών συμπλόκων	53
2.1 Σύνθεση του οργανικού μορίου N-(2-((bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)methyl) phenyl)picolinamide, (Htrip)25	53
2.2 Σύνθεση του (Chlorido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino) methyl]phenyl}picolinamido-N <sub>py</sub> ,N <sub>py</sub> ,N <sub>am</sub> ,N <sub>ami</sub> ,N <sub>pic</sub> }copper(II), [Cu(trip)Cl]25	53
2.3 Σύνθεση του (Chlorido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino) methyl]phenyl}picolinamido-N <sub>py</sub> ,N <sub>py</sub> ,N <sub>am</sub> ,N <sub>ami</sub> ,N <sub>pic</sub> }nickel(II), [Ni(trip)Cl]25	54
2.4 Σύνθεση του (Chlorido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino) methyl]phenyl}picolinamido-N <sub>py</sub> ,N <sub>py</sub> ,N <sub>am</sub> ,N <sub>ami</sub> ,N <sub>pic</sub> }cobalt(II), [Co(trip)Cl]25	54
2.5 Σύνθεση του οργανικού μορίου C <sub>19</sub> H <sub>33</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2+</sup> )25	5
2.6 Σύνθεση του Cu <sub>2</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SbF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> [Cu <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> ]25	5
2.7 Σύνθεση του Ni <sub>2</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> [Ni <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> ]25	6
2.8 Σύνθεση του Co(C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> (SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> [Co(L <sup>2+</sup> )]25	6
2.9 Σύνθεση του Ν²,Ν <sup>6</sup> -di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamide (H <sub>2</sub> L)25	57
2.10 Σύνθεση του bis[μ2-N <sup>2</sup> ,N <sup>6</sup> -di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamido] dicopper(II), [Cu2(L)2]25	57
2.11 Σύνθεση του bis[μ2-N2,N6-di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamido] dinickel(II), [Ni2(L)2]25	57
2.12 Σύνθεση του bis[μ₂-N²,N <sup>6</sup> -di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamido] dicobalt(II), [Co₂(L)₂]25	58
3. Συλλογή κρυσταλλογραφικών δεδομένων και επίλυση δομής	58
4. Ηλεκτροχημεία25	58
III. Αποτελέσματα – Συζήτηση26	51
1. Επιλογή και σύνθεση οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών συμπλόκων26	51
2. Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ26	57
3. Ηλεκτροχημεία27	'3
4. Συμπεράσματα28	32
5. Παραπομπές	33
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	ЭЗ

# Κατάλογος κυριότερων συντομογραφιών

Σύντμηση	Επεξήγηση
H <sub>2</sub>	Υδρογόνο
CO <sub>2</sub>	Διοξείδιο του άνθρακα
H2O	Νερό
Со	Κοβάλτιο
Ni	Νικέλιο
Cu	Χαλκός
Fe	Σίδηρος
Mn	Μαγγάνιο
Zn	Ψευδάργυρος
IR	Φασματοσκοπία υπερύθρου
<sup>1</sup> H NMR	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου
UV-Vis	Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

### Κατάλογος εικόνων

#### ΜΕΡΟΣ Α - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση της διάσπασης του νερού.

Εικόνα 2. Ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων στο ένζυμο PSII

**Εικόνα 3.** Το σύμπλοκο παραγωγής οξυγόνου (OEC) στο ένζυμο PSII, όπου λαμβάνει χώρα η καταλυτική οξείδωση του νερού. Χρώματα: μωβ = μαγγάνιο, κίτρινο = ασβέστιο, κόκκινα = γεφυρωτικό οξυγόνο, πορτοκαλί = μόρια νερού<sup>23</sup>. Το σημείο όπου γίνεται ο σχηματισμός του δεσμού Ο – Ο πιθανώς είναι μεταξύ του μορίου νερού W3 το οποίο είναι ενταγμένο στο Ca και του μαγγανίου Mn1 και του οξυγόνου O5 ή του μαγγανίου Mn1 και του οξυγόνου O5.

**Εικόνα 4.** Ο κύκλος του Kok, όπου το OEC μετατρέπεται διαδοχικά σε πέντε ενδιάμεσες οξειδοαναγωγικές καταστάσεις έτσι ώστε να επιτευχθεί η διάσπαση του νερού.

**Εικόνα 5.** Ο προτεινόμενος μηχανισμός της οξείδωσης του νερού από την ένωση **Fe-1** (η = 700 mV, TOF = 0.15 s<sup>-1</sup>).

**Εικόνα 6.** Δομή της ένωσης **Fe-2** (αριστερά), η κεντρική δομική μονάδα Fe₅O του συμπλόκου και η δομή του οργανικού μορίου LH.

**Εικόνα 7.** Ο προτεινόμενος μηχανισμός της οξείδωσης του νερού από την ένωση **Fe-2** (η > 500 mV, TOF > 1000 s<sup>-1</sup>).

Εικόνα 8. Δομές των υδατοδιαλυτών καταλυτών του σιδήρου Fe-3, Fe-4 και Fe-5.

Εικόνα 9. Δομές των υδατοδιαλυτών καταλυτών του σιδήρου Fe-6, Fe-7 και Fe-8.

Εικόνα 10. Δομές των καταλυτών του χαλκού Cu-1, Cu-2, Cu-3, Cu-4 και Cu-5, οι οποίοι λειτουργούν σε αλκαλικά διαλύματα (pH 12 – 14).

Εικόνα 11. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του νερού από την ένωση Cu-2.

Εικόνα 12. Δομές των καταλυτών του χαλκού Cu-6, Cu-7, Cu-8, Cu-9 και Cu-10, οι οποίοι λειτουργούν σε αλκαλικά διαλύματα (pH 11.5).

Εικόνα 13. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του νερού από την οικογένεια ενώσεων Cu-7 – Cu-10.

Εικόνα 14. Δομές των καταλυτών του χαλκού Cu-11, Cu-12, Cu-13, οι οποίοι λειτουργούν σε αλκαλικά διαλύματα (pH 11).

Εικόνα 15. Αλληλεπίδραση του πρωτονίου του ενταγμένου νερού με το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων της αμινο-ομάδας της γλυκίνης στην ένωση **Cu-13**.

Εικόνα 16. Δομή του καταλύτη του χαλκού Cu-14, ο οποίος λειτουργεί σε αλκαλικά διαλύματα (pH 8).

Εικόνα 17. Δομές της διπυρηνικής ένωσης Cu-15 και της μονοπυρηνικής ένωσης Cu-16, οι οποίες καταλύουν την οξείδωση του νερού σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7).

Εικόνα 18. Δομές των καταλυτών του χαλκού Cu-17, Cu-18, Cu-19, οι οποίοι λειτουργούν σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7) με εξαιρετικές τιμές υπερδυναμικού.

Εικόνα 19. Δομές των καταλυτών του νικελίου Ni-1, Ni-2, Ni-3 και Ni-4 οι οποίοι λειτουργούν σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7).

Εικόνα 20. Προτεινόμενος μηχανισμός της οξείδωσης του νερού από τους καταλύτες νικελίου Ni-1, Ni-2, Ni-3 και Ni-4 σε pH 7.

Εικόνα 21. Δομές των καταλυτών του νικελίου Ni-5, Ni-6, Ni-7 οι οποίοι λειτουργούν σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7).

Εικόνα 22. Δομές των καταλυτών του νικελίου Ni-8, Ni-9 και Ni-10 οι οποίοι λειτουργούν σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7)

Εικόνα 23. Δομές των καταλυτών του νικελίου Ni-11, Ni-12 και Ni-13 οι οποίοι λειτουργούν σε αλκαλικά διαλύματα (pH 11).

Εικόνα 24. a) Το δραστικό ενδιάμεσο του καταλυτικού κύκλου της οξειδάσης της γαλακτόζης. b) Η δομή και ο καταλυτικός μηχανισμός οξείδωσης του νερού της ένωσης Ni-14 σε αλκαλικό διάλυμα (pH 11).

Εικόνα 25. Δομές των καταλυτών του κοβαλτίου Co-1 και Co-2 με τα οργανικά μόρια τύπου hangman corroles.

Εικόνα 26. Δομές των καταλυτών του κοβαλτίου Co-3, Co-4, Co-5 και Co-6 με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες hangman Εικόνα 27. Αλληλεπίδραση της λειτουργική ομάδας hangman (αριστερά) και της βάσης (δεξιά) διευκολύνοντας τον σχηματισμό του δεσμού Ο – Ο και συνεπώς αυξάνοντας την καταλυτική δράση των ενώσεων Co-2 και Co-7 αντίστοιχα.

Εικόνα 28. Δομές των καταλυτών του κοβαλτίου Co-8, Co-9 και Co-10 οι οποίοι λειτουργούν σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7).

Εικόνα 29. Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός της οξείδωσης του νερού από την ένωση Co-8.

Εικόνα 30. Δομές των πολυπυρηνικών καταλυτών του μαγγανίου Mn-1 και Mn-2 και του μονοπυρηνικού καταλύτη του μαγγανίου Mn-3.

#### ΜΕΡΟΣ Α – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εικόνα 1. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης 1.

Εικόνα 2. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης 2.

Εικόνα 3.Η κρυσταλλική δομή της ένωσης 3.

Εικόνα 4. Σύγκριση των φασμάτων IR του οργανικού υποκαταστάτη Htrip και της ένωσης του μαγγανίου(II) 1.

Εικόνα 5. Κυκλικό βολταμογράφημα του υποκαταστάτη Htrip (1 mM), σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με σάρωση ανοδική προς το ανοδικό δυναμικό και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.

**Εικόνα 6.** Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **1** (1 mM), σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF (μαύρη γραμμή) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (κόκκινη γραμμή) + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με σάρωση ανοδική προς το ανοδικό δυναμικό και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.

Εικόνα 7. Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης 2 (1 mM), σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF (μαύρη γραμμή) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (κόκκινη γραμμή) + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με σάρωση ανοδική προς το ανοδικό δυναμικό και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>. Εικόνα 8. Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης 3 (1 mM), σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με σάρωση ανοδική προς το ανοδικό δυναμικό και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.

Εικόνα 9. Κυκλικά βολταμογραφήματα της ένωσης 2 σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1mM), + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με σάρωση ανοδική προς το ανοδικό δυναμικό και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα πριν, κατά την διάρκεια και στο τέλος της ηλεκτρόλυσης στα 0.70 V. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.

Εικόνα 10. Φάσμα UV-Vis της ένωσης 2 σε διάλυμα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1mM) μετά από την ηλεκτρόλυση στα 0.70 V.

Εικόνα 11. Κυκλικό βολταμογράφημα του οργανικού υποκαταστάτη Htrip (1 mM) σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με ανοδική σάρωση και με την σταδιακή προσθήκη H<sub>2</sub>O. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.

Εικόνα 12. Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης του μαγγανίου 1 (1 mM) σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με ανοδική σάρωση και με την σταδιακή προσθήκη H<sub>2</sub>O. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.

Εικόνα 13. Κανονικοποίηση των κυκλικών βολταμογραφημάτων της ένωσης 1 σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF που περιέχει H<sub>2</sub>O (10 και 20 mM) + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με ανοδική σάρωση σε δύο διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης (25 και 100 mV/s) και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα.

Εικόνα 14. Κυκλικά βολταμογραφήματα της ένωσης του μαγγανίου(II) 1 σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF που περιέχει H<sub>2</sub>O (20 mM) + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με ανοδική σάρωση σε διαφορετικά δυναμικά αναστροφής. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα.

**Εικόνα 15.** Προσομοίωση κυκλικών βολταμογραφημάτων όπου λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις: s2 + 1e<sup>-</sup> -> s1 E = 1.326 V, s1 + 1e<sup>-</sup> -> s3 E = 1.155 V, s4 + 1e<sup>-</sup> -> s5 E = 1.75 V, s1 + s5 -> s4 k = 500 s<sup>-1</sup>, s2 + s5 -> s4 k = 500 s<sup>-1</sup>, s4 -> s6 k = 0.5 s<sup>-1</sup>. Η συγκέντρωση του s1 ήταν 0.001 M και η συγκέντρωση του s5 ήταν από 0.0005 μέχρι 0.010 M.

Εικόνα 16. Φάσματα UV-Vis των ενώσεων 1 και 2 σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Εικόνα 17. Φάσματα UV-Vis της ένωσης 1 σε DMF (0.0024 mM) και σε DMF μετά την προσθήκη H<sub>2</sub>O.

#### ΜΕΡΟΣ Α - ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Εικόνα Π1. Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR της ενδιάμεσης νίτρο-ένωσης του οργανικού υποκαταστάτη σε CDCI<sub>3</sub>.

Εικόνα Π2. Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR της ενδιάμεσης άμινο-ένωσης του οργανικού υποκαταστάτη σε DMSO.

Εικόνα Π3. Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR του οργανικού υποκαταστάτη Htrip σε CDCl<sub>3</sub>.

Εικόνα Π4. Φάσμα <sup>13</sup>C NMR του οργανικού υποκαταστάτη Htrip σε CDCl<sub>3</sub>.

Εικόνα Π5. Φάσμα UV-Vis διαλύματος 0.20mM του υποκαταστάτη Htrip σε CHCl<sub>3</sub>.

Εικόνα Π6. Φασματοσκοπία ESI-MS του οργανικού υποκαταστάτη Htrip.

Εικόνα Π7. Φάσμα IR της ένωσης του μαγγανίου(II) 2.

Εικόνα Π8. Φάσμα ΙR της ένωσης του μαγγανίου(ΙΙ) 3.

#### ΜΕΡΟΣ Β - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εικόνα 1. Νανοσωλήνες από νιτρίδιο του βορίου (BNNTs, Boron Nitride Nanotubes) για την αποθήκευση υδρογόνου

Εικόνα 2. Απεικόνιση των δομών του MIL-53 και MIL-101.

**Εικόνα 3.** Η ενσωμάτωση ΤiO<sub>2</sub> στο πολυμερές της φαινυλενοδιαμίνης δημιουργεί κενό χώρο ανάμεσα στα στρώματα του πολυμερούς, όπου μπορεί να γίνει η αποθήκευση υδρογόνου.

Εικόνα 4. Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου.

Εικόνα 5. Φωτοηλεκτρική διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο με την χρήση της ηλιακής ενέργειας

Εικόνα 6. Τα ενεργά κέντρα διαφορετικών τύπων του ενζύμου της υδρογενάσης.

**Εικόνα 7.** Οι δομές των συμπλόκων του νικελίου με διφωσφονικούς οργανικούς υποκαταστάτες που μελετήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.
Εικόνα 8. Οι διπλά πρωτονιωμένες ενδιάμεσες ενώσεις του Νi<sup>0</sup> που σχηματίζονται κατά την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου από τις ενώσεις 3 και 4.

Εικόνα 9. Α) Δομή του ενεργού κέντρου της υδρογενάσης Fe-Fe. Β) Δομή της ένωσης 5 για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου

**Εικόνα 10.** Οι δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου με υποκατεστημένες γλυοξίμες που μελετήθηκαν για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Εικόνα 11. Οι δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου με πολυπυριδινικούς υποκαταστάτες (10) και με φωσφονικούς υποκαταστάτες (11) που μελετήθηκαν για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου

**Εικόνα 12.** Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου από σύμπλοκα του κοβαλτίου μέσω του σχηματισμού του δραστικού ενδιαμέσου Co<sup>III</sup>H.

**Εικόνα 13.** Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου από σύμπλοκα του κοβαλτίου μέσω του σχηματισμού του δραστικού ενδιαμέσου Co<sup>ll</sup>H.

**Εικόνα 14.** Οι δομές των βιομιμητικών συμπλόκων Ni-Fe που μελετήθηκαν για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Εικόνα 15. Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου από τις ενώσεις 12a-d.

Εικόνα 16. Οι υδρόφιλοι οργανικοί υποκαταστάτες ΡΤΑ και DAPTA που χρησιμοποιήθηκαν για την αύξηση της υδατοδιαλυτότητας των βιομιμητικών καταλυτών Fe-Fe.

**Εικόνα 17.** Οι δομές των βιομιμητικών συμπλόκων Fe-Fe που μελετήθηκαν για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα.

**Εικόνα 18.** Η υπερμοριακή δομή [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]-2CD που συντέθηκε με σκοπό την αύξηση της υδατοδιαλυτότητας και την μίμηση του πρωτεϊνικού περιβάλλοντος της υδρογενάσης Fe-Fe.

Εικόνα 19. Δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου με τον μακροκυκλικό υποκαταστάτη για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε υδατικό διάλυμα.

Εικόνα 20. Οι δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου 17, 18 και 19 που μελετήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα (pH = 5).

**Εικόνα 21**. a) Η δομή του συμπλόκου του κοβαλτίου **20** που μελετήθηκε για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα. b) Ο προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου μέσω του οργανικού υποκαταστάτη της ένωσης **20**.

**Εικόνα 22.** Οι δομές των συμπλόκων του μολυβδαινίου και του κοβαλτίου με τον πενταπυριδινικό υποκαταστάτη Py<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>, τα οποία αποτελούν τους πιο αποτελεσματικούς καταλύτες της ηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα.

Εικόνα 23. Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου από την ένωση 21 σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα.

Εικόνα 24. Οι δομές των συμπλόκων του νικελίου και του κοβαλτίου 23, 24 και 25 που μελετήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα.

#### ΜΕΡΟΣ Β – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εικόνα 1. Κρυσταλλική δομή του ουδέτερου συμπλόκου 1 (Α), του συμπλόκου μικτού σθένους 3 (Β), του ουδέτερου συμπλόκου 2 (C) και του συμπλόκου μικτού σθένους 4 (D). Τα άτομα του υδρογόνου έχουν παραλειφθεί. Co: κυανό, C: μαύρο, N: μπλε, O: κόκκινο.

Εικόνα 2. Απεικόνιση της δομής διπλής έλικας της ένωσης 1.

Εικόνα 3. Σύγκριση των φασμάτων UV-vis των ενώσεων 1 και 3 (πάνω) και 2 και 4 (κάτω). Η λήψη των φασμάτων έγινε σε διάλυμα DMF σε θερμοκρασία δωματίου.

Εικόνα 4. Σύγκριση των βολταμογραφημάτων των ενώσεων 1, 2, 5 και H<sub>2</sub>L σε διάλυμα 95:5 (v/v) DMF/H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 M ηλεκτρολύτη [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> με ταχύτητα σάρωσης 100 mV s<sup>-1</sup>.

Εικόνα 5. Σύγκριση των βολταμογραφημάτων της ένωσης 3 με την 1 και της 4 με την 2 σε διάλυμα 95:5 (v/v) DMF/H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 M ηλεκτρολύτη [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> με ταχύτητα σάρωσης 100 mV s<sup>-1</sup>.

Εικόνα 6. Η ηλεκτροχημική απόκριση των ενώσεων 1 (αριστερά) και 2 (δεξιά) στην προσθήκη οξικού οξέος (0 – 25 ισοδύναμα) σε διάλυμα 95:5 (v/v) DMF/H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 Μ ηλεκτρολύτη [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> με ταχύτητα σάρωσης 100 mV s<sup>-1</sup>.

Εικόνα 7. Σύγκριση των φασμάτων της ένωσης 1 σε DMF μετά από σταδιακή προσθήκη (Α) οξικού οξέος και (Β) p-τολουολοσουλφονικού οξέος

Εικόνα 8. Σύγκριση των φασμάτων της ένωσης 1 σε DMF μετά από την διάσπασή της σε μονοπυρηνική ένωση με την προσθήκη 8 ισοδυνάμων p-τολουολοσουλφονικού οξέος και τον επανασχηματισμό της διπυρηνικής ένωσης 1 μετά την προσθήκη 8 ισοδυνάμων τριαιθυλαμινής.

Εικόνα 9. Γραφική παράσταση της καταλυτικής ενίσχυσης του ρεύματος για τις ενώσεις 1 και 2.

Εικόνα 10. Προσδιορισμός της ποσότητας του H<sub>2</sub> που παράγεται κατά την ηλεκτρόλυση των ενώσεων 1 και 2 με χρήση της αέριας χρωματογραφίας.

Εικόνα 11. Ανάλυση πληθυσμού φορτίου Mulliken για την ενδιάμεση ένωση [1].

Εικόνα 12. Α) Σχηματική απεικόνιση της ενδιάμεσης ένωσης [1-Η]. Β) Ανάλυση πληθυσμού φορτίου Mulliken για την ενδιάμεση ένωση [1-Η].

Εικόνα 13. Σχηματική απεικόνιση των ενδιάμεσων ενώσεων (A) [H-1-H]<sup>+</sup> και (B) [1-H<sup>...</sup> H]<sup>+</sup>.

## ΜΕΡΟΣ Β - ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Εικόνα Π1. Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR του H<sub>2</sub>L σε CDCl<sub>3</sub>.

**Εικόνα Π2.** Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR του τερτ-βουτυλο πικολινικού οξέος σε D<sub>2</sub>O.

Εικόνα Π3. Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR του Η<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup> οξέος σε CDCl<sub>3</sub>.

Εικόνα Π4. Φάσμα παραμανγητικού <sup>1</sup>Η NMR της ένωσης 1 σε CDCl<sub>3</sub>.

Εικόνα Π5. Φάσμα παραμανγητικού <sup>1</sup>Η NMR της ένωσης 2 σε CDCl<sub>3</sub>.

Εικόνα Π6. Φάσμα παραμανγητικού <sup>1</sup>Η NMR της ένωσης **3** σε CDCl<sub>3</sub>. Η ένωση **3** δεν δίνει σήμα NMR.

Εικόνα Π7. Φάσμα παραμανγητικού <sup>1</sup>Η NMR της ένωσης 4 σε CDCl<sub>3</sub>. Η ένωση 4 δεν δίνει σήμα NMR.

Εικόνα Π8. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS του H<sub>2</sub>L σε μεθανόλη που περιέχει οξικό οξύ.

Εικόνα Π9. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS του H<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup> σε μεθανόλη που περιέχει οξικό οξύ.

Εικόνα Π10. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS της ένωσης 1 σε μεθανόλη.

Εικόνα Π11. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS της ένωσης 2 σε μεθανόλη.

Εικόνα Π12. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS της ένωσης 3 σε μεθανόλη.

Εικόνα Π13. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS της ένωσης 4 σε μεθανόλη.

Εικόνα Π14. (Α) Σύγκριση των βολταμογραφημάτων της ένωσης 1 σε διάλυμα 95:5 (v/v) DMF/H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 M ηλεκτρολύτη [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> με ταχύτητα σάρωσης 100-500 mV s<sup>-1</sup>. (B) Οι αντίστοιχες προσομοιώσεις των αναγωγικών διαδικασιών σε ταχύτητα σάρωσης 100-500 mV s<sup>-1</sup>.

Εικόνα Π15. Κυκλική βολταμετρία παρουσία οξικού οξέος και απουσία του καταλύτη σε διάλυμα 95:5 (v/v) DMF/H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 M ηλεκτρολύτη [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> με ταχύτητα σάρωσης 100 mV s<sup>-1</sup>.

# ΜΕΡΟΣ Γ - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εικόνα 1. Ο κύκλος του άνθρακα

Εικόνα 2. Δομές των συνηθέστερων χημικών καταλυτών για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

Εικόνα 3. Ο γενικός μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO2.

Εικόνα 4. Ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> ανάλογα με το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται.

Εικόνα 5. Αντιστρεπτές αντιδράσεις μεταξύ του CO<sub>2</sub> και του H<sub>2</sub>O.

Εικόνα 6. Ο γενικός καταλυτικός μηχανισμός αναγωγής του CO<sub>2</sub> για τους ετερογενείς και τους ομογενείς καταλύτες.

Εικόνα 7. Δομή του καταλύτη σιδήρου με την τετραφαίνυλοπορφυρίνη, [Fe(TPP)Cl] (1).

Εικόνα 8. Ο προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αναγωγής του CO<sub>2</sub> σε CO από την ένωση [Fe(TPP)Cl] (1) σε οργανικούς διαλύτες παρουσία οξέος.

Εικόνα 9. Δομές των καταλυτών σιδήρου με υποκατεστημένες πορφυρίνες 1 – 5

Εικόνα 10. Δομές των καταλυτών σιδήρου με υποκατεστημένες πορφυρίνες 6 - 9.

Εικόνα 11. Δομές των καταλυτών σιδήρου με υποκατεστημένες πορφυρίνες 10 - 12.

Εικόνα 12. Δομές των καταλυτών κοβαλτίου με υποκατεστημένες πορφυρίνες 13 - 20.

Εικονα 13. Ακινητοποίηση του συμπλόκου του Co με πορφυρίνη σε ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα μέσω του συνδετικού κρίκου της 4-αμινο-πυριδίνης.

Εικόνα 14. Δομή του συμπλόκου του νικελίου με τον οργανικό υποκαταστάτη cyclam.

Εικόνα 15. Ο προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αναγωγής του CO<sub>2</sub> σε CO από την ένωση του νικελίου 21.

Εικόνα 16. Δομές των ενώσεων του νικελίου με τροποποιημένα οργανικά μόρια τύπου cyclam.

**Εικόνα 17.** Σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος Ni – CO<sub>2</sub> μέσω δεσμών υδρογόνου από ένα παράγωγο ουρίας, με σκοπό την αύξηση της καταλυτικής απόδοσης.

Εικόνα 18. Δομή του συμπλόκου του κοβαλτίου (26) με τον οργανικό υποκαταστάτη Ν<sub>4</sub>Η.

Εικόνα 19. Δομές των συμπλόκων του νικελίου και του κοβαλτίου με τους διπυριδινικούς ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες καρβενίου

**Εικόνα 20.** Η δομή του συμπλόκου το νικελίου με τον τριποδικό υποκαταστάτη φαινυλιμιδαζολίου.

Εικόνα 21. Οι δομές των ενώσεων του σιδήρου με τον τριποδικό πυριδινικό υποκαταστάτη (30) και με τον διαμιδικό, επίπεδο υποκαταστάτη (31).

Εικόνα 22. Οι δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου με πολυπυριδινικούς υποκαταστάτες.

**Εικόνα 23.** Οι δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου με τον δι-ιμινικό υποκαταστάτη με διαφορετικούς βαθμούς ευκαμψίας

## ΜΕΡΟΣ Γ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση της ένταξης του υποστρώματος στο ''ενεργό κέντρο'' των μεταλλικών συμπλόκων του τύπου Μ(trip)Χ.

Εικόνα 2. Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων Cu(trip)Ι και Ni(trip)CI.

Εικόνα 3. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης Cu<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>.

Εικόνα 4. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης Ni<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>.

Εικόνα 5. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης Co(L<sup>2+</sup>).

Εικόνα 6. Κυκλική βολταμετρία διαλυμάτων του υποκαταστάτη Htrip και των συμπλόκων του τύπου M(trip)CI σε ακετονιτρίλιο (1 mM) που περιέχει Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη (0.1 M) παρουσία και απουσία CO<sub>2</sub>.

**Εικόνα 7.** Κυκλική βολταμετρία διαλυμάτων του υποκαταστάτη  $H_2L^{2+}$  και των συμπλόκων του τύπου  $M(L^{2+}) / M_2(L^{2+})_2$  σε ακετονιτρίλιο (1 mM) που περιέχει Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη (0.1 M) παρουσία και απουσία CO<sub>2</sub>.

Εικόνα 8. Κυκλική βολταμετρία διαλυμάτων του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L και των συμπλόκων του τύπου M<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> σε ακετονιτρίλιο (1 mM) που περιέχει Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη (0.1 M) παρουσία και απουσία CO<sub>2</sub>.

Εικόνα 9. Φάσμα ΙR διαλύματος της ένωσης Co<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> μετά την ηλεκτρόλυση στα -2.2 V παρουσία CO<sub>2</sub>.

# Κατάλογος Πινάκων

# ΜΕΡΟΣ Α

Πίνακας 1. Επιλεγμένα κρυσταλλικά δεδομένα και παράμετροι βελτιστοποίησης για τις ενώσεις 1-3.

Πίνακας 2. Μήκη δεσμών και γωνίες που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του μαγγανίου(ΙΙ) στις ενώσεις 1-3.

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές κορυφές (cm<sup>-1</sup>) των φασμάτων IR του οργανικού μορίου Htrip και των ενώσεων του μαγγανίου(II) 1-3.

Πίνακας 4. Κορυφές και συντελεστές απορρόφησης των ενώσεων 1, 2 και 3.

# ΜΕΡΟΣ Β - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πίνακας 1. Ενεργειακή περιεκτικότητα διαφόρων καυσίμων.

Πίνακας 2. Συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου.

Πίνακας 3. Κατηγορίες και χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα της ηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου των ενώσεων 12a-d σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και με την χρήση CF<sub>3</sub>COOH ως δότη πρωτονίων.

# ΜΕΡΟΣ Β – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

**Πίνακας 1.** Επιλεγμένα κρυσταλλικά δεδομένα και παράμετροι βελτιστοποίησης των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων 1-4

Πίνακας 2. Μήκη δεσμών των συμπλόκων του τύπου [M<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-L)<sub>2</sub>].

Πίνακας Π1. Μήκη δεσμών (Å) που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του Co(II) για τις ενώσεις 1-4.

Πίνακας Π2. Γωνίες (°) που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του Co(II) για τις

# ΜΕΡΟΣ Γ

**Πίνακας 1.** Επιλεγμένα κρυσταλλικά δεδομένα και παράμετροι βελτιστοποίησης των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων.

**Πίνακας 2.** Μήκη δεσμών και γωνίες που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης των συμπλόκων της ομάδας **Α**.

**Πίνακας 3.** Μήκη δεσμών και γωνίες που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης των συμπλόκων της ομάδας **B**.

**Πίνακας 4.** Ένταση του καταλυτικού ρεύματος για κάθε ένωση που μελετήθηκε στην περιοχή E = -2.50 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> (–1.89 V vs NHE).

Πίνακας 5. Δυναμικό εκκίνησης της αναγωγής του CO<sub>2</sub> για κάθε ένωση που μελετήθηκε.

# ΜΕΡΟΣ Α: Καταλυτική οξείδωση του νερού



# Ι. Εισαγωγή

# 1. Διάσπαση του νερού

Η ανάπτυξη του μοντέρνου πολιτισμού τις τελευταίες δεκαετίες έχει οδηγήσει σε αυξημένη ζήτηση ενέργειας. Τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων μειώνονται ολοένα και γρηγορότερα και η εξάντλησή τους είναι αναπόφευκτη. Επιπλέον, η καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας, αυξάνει την συγκέντρωση των αερίων του θερμοκηπίου (διοξείδιο του άνθρακα), επιβαρύνει το περιβαλλοντικό πρόβλημα και έχει αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία<sup>1</sup>. Συνεπώς, η ανάγκη για την ανάπτυξη ανανεώσιμων και φιλικών προς το περιβάλλον, πηγών ενέργειας είναι επιτακτική, έτσι ώστε να ανακουφιστεί η παγκόσμια ενεργειακή κρίση και το αυξανόμενο περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Κάθε μία ώρα, ο ήλιος προσφέρει στον πλανήτη ποσότητες ενέργειας παραπάνω από ότι καταναλώνεται σε έναν χρόνο. Το γεγονός αυτό έχει προκαλέσει τεράστιο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα και έχει θέσει την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρισμό και καύσιμα ένα από τα κυρίαρχα αντικείμενα μελέτης<sup>2-11</sup>. Το υδρογόνο είναι μία εξαιρετική εναλλακτική των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας, καθώς έχει μεγάλη ενεργειακή περιεκτικότητα και μηδενική παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα<sup>12</sup>. Ωστόσο, προς το παρόν, το μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνου παράγεται ακόμα με την καύση ορυκτών καυσίμων, γεγονός το οποίο εξακολουθεί να επιβαρύνει το περιβάλλον. Αντίθετα, παραγωγή υδρογόνου από την διάσπαση του νερού έχει τραβήξει το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω της απλότητάς της αντίδρασης και της φιλικότητάς της προς το περιβάλλον<sup>13</sup> (Εικόνα 1). Η οξείδωση του νερού αποτελεί το βασικό στάδιο της αντίδρασης διάσπασης του νερού και απαιτεί την μεταφορά 4 ηλεκτρονίων και 4 πρωτονίων και τον επακόλουθο σχηματισμό του δεσμού Ο – Ο. Το γεγονός αυτό την καθιστά μία αντίδραση με υψηλό ενεργειακό φράγμα και χαμηλή κινητική<sup>14</sup>. Συνεπώς, τις τελευταίες δεκαετίες έχει γίνει μεγάλη ερευνητική προσπάθεια για την ανάπτυξη αποτελεσματικών, ομογενών, ετερογενών και βιομιμητικών καταλυτών της οξείδωσης του νερού<sup>15</sup>.



Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση της διάσπασης του νερού.

## 2. Θερμοδυναμική και κινητική της οξείδωσης του νερού.

Η αντίδραση οξείδωσης του νερού περιλαμβάνει την μεταφορά 4 ηλεκτρονίων και 4 πρωτονίων με τον ταυτόχρονο σχηματισμό του δεσμού Ο – Ο με αργή κινητική. Το δυναμικό στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξείδωση είναι +1.23 V (vs NHE), όπως φαίνεται και στην Εξίσωση (1). Μαζί με την αντίδραση αναγωγής πρωτονίων (Εξίσωση 2), η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση του νερού είναι 1.23 eV<sup>16</sup>. Επιπλέον, η μεταβολή της ελεύθερη ενέργειας Gibbs είναι 237 kJ mol<sup>-1</sup> για την συνολική διάσπαση του νερού, πράγμα που υποδεικνύει ότι είναι μία ενεργειακά απαιτητική χημική αντίδραση. Η συνολική αντίδραση διάσπασης του νερού αποτελείται από δύο ημίαντιδράσεις: την οξείδωση του νερού για την παραγωγή ηλεκτρονίων, πρωτονίων και Ο<sub>2</sub> και την αναγωγή των πρωτονίων για την την

- Aντίδραση οξείδωσης του νερού:  $2 H_2 O \longrightarrow 4 H^+ + 4 e^- + O_2$   $E^0 = 1.23 V$  (1)
- Aντίδραση αναγωγής πρωτονίων:  $4 H^+ + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2$   $E^0 = 0 V$  (2)

Αντίδραση διάσπασης του νερού: 2 H<sub>2</sub>O → 2 H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> *E*<sup>o</sup> = 1.23 V (3)

Το υψηλό υπερδυναμικό που απαιτείται για την αντίδραση οξείδωσης του νερού αποτελεί το ενεργειακό φράγμα και για την συνολική αντίδραση διάσπασης του νερού. Στις ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες, το υπερδυναμικό είναι η διαφορά μεταξύ στο δυναμικό που απαιτείται σε συγκεκριμένες τιμές της έντασης του ρεύματος και του θερμοδυναμικού δυναμικού της διάσπασης του νερού. Το υπερδυναμικό μπορεί να περιγραφεί και ως ένα

κινητικό φράγμα της αντίδρασης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των καταλυτικών διεργασιών. Η κινητική του συστήματος και το υπερδυναμικό μπορούν να συσχετιστούν με την εξίσωση Tafel (4) η οποία περιγράφει το υπερδυναμικό ως συνάρτηση της έντασης του ρεύματος<sup>17</sup>.

#### $\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\alpha} + \mathbf{b} \log i \qquad \textbf{(4)}$

όπου **α** είναι η σταθερά Tafel και **b** είναι η κλίση. Η τιμές της κλίσης Tafel για οξειδοαναγωγικές διεργασίες ενός και δύο ηλεκτρονίων είναι 120 και 60 mV Δ<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Συνεπώς από τις τιμές αυτές μπορούμε να αντλήσουμε χρήσιμα δεδομένα για τον μηχανισμό οξείδωσης του νερού. Μικρότερες τιμές για την κλίση Tafel οδηγούν σε ταχύτερη αύξηση του ρεύματος με μικρές αλλαγές στο υπερδυναμικό, πράγμα το οποίο είναι ενδεικτικό της καλής καταλυτικής δράσης. Για να μειωθεί το υπερδυναμικό και να αυξηθεί η κινητική της αντίδρασης απαιτείται η χρήση αποτελεσματικών καταλυτών της οξείδωσης του νερού, οι οποίοι είναι ικανοί να μειώσουν το ενεργειακό φράγμα και να επιταχύνουν την αντίδραση.

## 3. Οξείδωση του νερού στη φύση

Η οξείδωση του νερού είναι η βασική αντίδραση της φυσική φωτοσύνθεσης, η οποία χρησιμοποιεί την ηλιακή ενέργεια για την οξείδωση του νερού στο καταλυτικό κέντρο του ενζύμου του φωτοσυστήματος ΙΙ (PSII) στα φυτά, στα κυανοβακτήρια και στα φύκη.<sup>18</sup> Το ένζυμο PSII είναι υπεύθυνο για την οξείδωση του νερού σε οξυγόνο και την ταυτόχρονη απελευθέρωση 4 πρωτονίων και 4 ηλεκτρονίων τα οποία σε παρακάτω βήματα χρησιμοποιούνται για την αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε υδρογονάνθρακες σύμφωνα με την Εξίσωση 4.<sup>19</sup>

 $6 \text{ CO}_2 + 12 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$  (4)

Ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων στο PSII φαίνεται στην Εικόνα 2. Το ενεργό κέντρο της χλωροφύλλης P680 μπορεί να παγιδεύει την ηλιακή ενέργεια είτε από τις γειτονικές πρωτεΐνες που λειτουργούν ως δέκτες είτε από απευθείας διέγερσή υπό την ακτινοβολία του ήλιου. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός φορτίου στο P680 και παράγεται μία θετικώς φορτισμένη ρίζα με δυναμικό οξειδοαναγωγής 1.25 V<sub>NHE</sub><sup>20</sup>. Η γειτονική χρωστική φαιοφυτίνης (Phe<sup>-</sup>) δέχεται τα ηλεκτρόνια και τα μεταφέρει στις πλαστοκινόνες Q<sub>A</sub> και Q<sub>B</sub>. Στην αντίθετη πλευρά του κύκλου, γίνεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα ενεργό

κατάλοιπο τυροσίνης (Tyr<sub>z</sub>) στο P680<sup>+</sup> καλύπτοντας την ανάγκη του για ηλεκτρόνια και σχηματίζοντας μία ουδέτερη ρίζα Tyrz<sup>+</sup>. Η ρίζα αυτή οξειδώνει το σύμπλεγμα CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, το οποίο καταλύει την οξείδωση του νερού προς την παραγωγή οξυγόνου<sup>21</sup>.



Εικόνα 2. Ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων στο ένζυμο PSII<sup>22</sup>

Το σύμπλοκο παραγωγής οξυγόνου (OEC, oxygen evolving complex) έχει μία μη συμμετρική δομή που αποτελείται από την κεντρική μονάδα CaMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, με το Ca και τα τρία Mn να καταλαμβάνουν τις τέσσερεις γωνίες και τα άτομα του οξυγόνου να καταλαμβάνουν τις υπόλοιπες γωνίες του κύβου. Ένα επιπλέον άτομο Mn ενώνεται με τα υπόλοιπα μέσω γεφυρωτικών δεσμών οξυγόνου. Συνεπώς το ενεργό κέντρο περιγράφεται πλήρως με τον τύπο CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (Εικόνα 3). Επιπλέον υπάρχουν έξι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες από τα κατάλοιπα των αμινοξέων (γλουταμικό και ασπαρτικό), ενταγμένοι στο ενεργό κέντρο CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, όπως επίσης και ένα υποκαταστάτης ιμιδαζολίου από το κατάλοιπο της ιστιδίνης. Τέλος την σφαίρα ένταξης συμπληρώνουν τέσσερα μόρια νερού, από τα οποία δύο είναι

πλήρως ενταγμένα, με έξι υποκαταστάτες το καθένα και το ιόν ασβεστίου με τέσσερεις υποκαταστάτες.



Εικόνα 3. Το σύμπλοκο παραγωγής οξυγόνου (OEC) στο ένζυμο PSII, όπου λαμβάνει χώρα η καταλυτική οξείδωση του νερού. Χρώματα: μωβ = μαγγάνιο, κίτρινο = ασβέστιο, κόκκινα = γεφυρωτικό οξυγόνο, πορτοκαλί = μόρια νερού<sup>23</sup>. Το σημείο όπου γίνεται ο σχηματισμός του δεσμού Ο – Ο πιθανώς είναι μεταξύ του μορίου νερού W3 το οποίο είναι ενταγμένο στο Ca και του μαγγανίου Mn1 και του οξυγόνου O5 ή του μαγγανίου Mn1 και του οξυγόνου O5.

Ο μηχανισμός οξείδωσης του νερού στο ενεργό κέντρο του CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> δεν είναι πλήρως κατανοητός μέχρι σήμερα, καθώς οι δομές κάποιων από τον ενδιάμεσων καταστάσεων δεν έχουν απομονωθεί. Σύμφωνα με την ευρέως αποδεκτή θεωρία που προτάθηκε από τον Kok το 1970 (Εικόνα 4), ο μηχανισμός οξείδωσης του νερού αποτελείται από πέντε διαδοχικές ενδιάμεσες καταστάσεις (S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> και S<sub>4</sub>)<sup>24</sup> οι οποίες αντιστοιχούν στον αριθμό των

οξειδωτικών ισοδύναμων που περιέχονται στον καταλύτη CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> και σε τέσσερεις διαδοχικές απορροφήσεις φωτονίων από το ένζυμο PSII.



Εικόνα 4. Ο κύκλος του Kok, όπου το OEC μετατρέπεται διαδοχικά σε πέντε ενδιάμεσες οξειδοαναγωγικές καταστάσεις έτσι ώστε να επιτευχθεί η διάσπαση του νερού.

Τα βασικά χαρακτηριστικά των ενδιάμεσων καταστάσεων έχουν εξακριβωθεί με την βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών και υπολογιστικών μεθόδων<sup>25</sup>. Η ενδιάμεση κατάσταση S<sub>0</sub> έχει χαμηλό δυναμικό έτσι ώστε να μπορεί να οξειδωθεί από την τυροσίνη. Οι καταστάσεις S<sub>1</sub> (Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>Mn<sub>2</sub><sup>IV</sup>) και S<sub>2</sub> (Mn<sup>III</sup>Mn<sub>3</sub><sup>IV</sup>) έχουν χαρακτηριστεί με την βοήθεια της φασματοσκοπίας XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy)<sup>26</sup>. Για την κατάσταση S<sub>3</sub> έχουν προταθεί δύο πιθανές δομές του ενεργού κέντρο, μία όπου τα ιόντα Mn(IV) είναι πεντα-ενταγμένα και μία όπου είναι έξα-ενταγμένα. Η κατάσταση S<sub>4</sub> είναι εξαιρετικά ασταθής και διασπάται ταχύτατα στην κατάσταση S<sub>0</sub>, με την ταυτόχρονη παραγωγή O<sub>2</sub>. Δυστυχώς η κατάσταση S4 δεν έχει χαρακτηριστεί με καμία φασματοσκοπική τεχνική. Κατά τον κύκλο του Kok το

σύμπλοκο CaMn₄O₅ παίζει τον ρόλο του οξειδοαναγωγικού ρυθμιστή της αντίδρασης της οξείδωσης του νερού, η οποία περιλαμβάνει τέσσερα ηλεκτρόνια. Επιπλέον, τα κατάλοιπα αμινοξέων που είναι ενταγμένα στο σύμπλοκο CaMn₄O₅, παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ρύθμιση των δυναμικών οξειδοαναγωγής και στην μεταφορά ηλεκτρονίων/πρωτονίων.

Μετά από εκατομμύρια χρόνια εξέλιξης, η φύση φαίνεται ότι έχει αναπτύξει ένα σύστημα που έχει την ικανότητα να δεσμεύει την ηλιακή ενέργεια και να καταλύει αποτελεσματικά την οξείδωση του νερού. Το πολυπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> παρουσιάζει εντυπωσιακά αποτελέσματα στην οξείδωση του νερού με τον αριθμό TOF να κυμαίνεται από 100 μέχρι και 400 s<sup>-1</sup>. Το ενεργό κέντρο CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> του ενζύμου PSII αποτελεί πηγή έμπνευσης για τον σχεδιασμό και την σύνθεση καταλυτών της οξείδωσης του νερού με μεγάλη αποτελεσματικότητα.

# 4. Καταλυτική Ηλεκτρόλυση του νερού (τεχνητή φωτοσύνθεση)

Η διαδικασία διάσπασης του νερού από βιολογικά συστήματα είναι σχεδόν παρόμοια με την ηλεκτρόλυση του νερού, όπου η διάσπαση του νερού γίνεται με την εφαρμογή διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, όπως φαίνεται παρακάτω:

Άνοδος: 2 Η<sub>2</sub>Ο 4 H<sup>+</sup> + 4 e<sup>-</sup> + O<sub>2</sub>

Κάθοδος: 4 H⁺ <u>+ 4 e</u><sup>-</sup> → 2 H<sub>2</sub>

Συνολική Αντίδραση: 2 Η<sub>2</sub>Ο --- 2 Η<sub>2</sub> + Ο<sub>2</sub>

Το υδρογόνο που παράγεται μπορεί να συλλεχθεί, να αποθηκευτεί και να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας. Η αντίδραση διάσπασης του νερού επιτεύχθηκε για πρώτη φορά το 1789 από τους van Troojstwijk και Deiman<sup>27</sup> και το 1800 από τους Nicholson και Carlisle<sup>28</sup>.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η αντίδραση διάσπασης του νερού περιορίζεται από το θερμοδυναμικά και κινητικά απαιτητικό στάδιο της οξείδωσης του νερού, αντίδραση η οποία χρειάζεται υψηλό υπερδυναμικό έτσι ώστε να επιτευχθεί η δημιουργία του δεσμού Ο – Ο με την ταυτόχρονη απελευθέρωση τεσσάρων πρωτονίων και τεσσάρων ηλεκτρονίων. Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς την ανάπτυξη αποτελεσματικών, ομογενών αλλά και ετερογενών καταλυτών για την οξείδωση του νερού. Οι ετερογενείς καταλύτες παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως

είναι η μακροχρόνια σταθερότητα και η αντοχή τους στην οξείδωση<sup>29</sup>. Ωστόσο, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στους ομογενείς καταλύτες λόγω των χαρακτηριστικών που έχουν έναντι των ετερογενών<sup>30,31</sup>. Πιο συγκεκριμένα, 1) τα ομογενή διαλύματα επιτρέπουν την μελέτη και την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού οξείδωσης του νερού με την χρήση πολύτιμων φασματοσκοπικών μεθόδων και συνεπώς συμβάλλουν στην ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών καταλυτών<sup>32</sup>. 2) Οι ομογενείς καταλύτες αποτελούνται από συγκεκριμένες μοριακές δομές, οι οποίες μπορούν να τροποποιηθούν για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση. Οι τροποποιήσεις των οργανικών υποκαταστατών με βάση την μελέτη του μηχανισμού είναι ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία στην σύνθεση καταλυτών υψηλής απόδοσης<sup>33</sup>. 3) Οι ομογενείς καταλύτες οξείδωσης του νερού παρουσιάζουν υψηλό αριθμό TOF σε σύγκριση με του ετερογενείς. Για παράδειγμα, ο αριθμός TOF για έναν πενταπυρηνικό καταλύτη σιδήρου<sup>34</sup> που μελετήθηκε πρόσφατα, βρέθηκε 1000 s<sup>-1</sup>, το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από τον αριθμό TOF αρκετών ετερογενών οξειδίων μετάλλων (10-4 -10 s<sup>-1</sup>) αλλά και μεγαλύτερο ακόμα και από αυτό του ενζύμου PSII (100 – 300 s<sup>-1</sup>). Ωστόσο, απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη αποτελεσματικών καταλυτών της οξείδωσης του νερού, είναι η χρήση μετάλλων τα οποία είναι φτηνά και σε αφθονία.

Μερικοί από του αποτελεσματικότερους καταλύτες μέχρι στιγμής, είναι σύμπλοκα του ρουθηνίου και του ιριδίου, τα οποία καταλύουν την οξείδωση του νερού σε χαμηλό υπερδυναμικό με υψηλή απόδοση και σταθερότητα (TOF = 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>)<sup>35</sup>. Ωστόσο, τα μέταλλα αυτά δεν βρίσκονται σε αφθονία στην φύση και συνεπώς έχουν υψηλό κόστος, πράγμα το οποίο περιορίζει την χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα. Για αυτόν τον λόγο, η ζήτηση καταλυτών που βασίζονται στα άφθονα και φτηνά μέταλλα μετάπτωσης της 1<sup>ης</sup> σειράς είναι το υψηλό υπερδυναμικό που απαιτείται για την οξείδωση του νερού, το οποίο μειώνει την συνολική απόδοση των καταλυτών.

## 5. Διαφοροποίηση μεταξύ ομογενών και ετερογενών καταλυτών

Σε πολλές περιπτώσεις, κατά την διάρκεια των πειραμάτων ηλεκτροκατάλυσης, οι οργανικοί υποκαταστάτες απομακρύνονται από τα μεταλλικά κέντρα. Οι ελεύθεροι υποκαταστάτες είναι ευάλωτοι στην οξείδωση, ενώ τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να σχηματίσουν μεταλλικά νανοσωματίδια.<sup>36</sup> Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων αποτρέπει την επαναφορά του μεταλλικού ιόντος στην μορφή του αρχικού συμπλόκου, ενώ ταυτόχρονα τα νανοσωματίδια είναι πιθανό να καταλύουν την οξείδωση του νερού. Συνεπώς για να γίνει σωστά η διαφοροποίηση μεταξύ ομογενών και ετερογενών καταλυτών, είναι απαραίτητη η πλήρης ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός του καταλυτικά ενεργού μορίου.

Οι τεχνικές ανίχνευσης νανοσωματιδίων περιλαμβάνουν κυρίως την ανάλυση των ηλεκτροδίων μετά την ηλεκτρόλυση. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε, επαναχρησιμοποιείται σε φρέσκο διάλυμα ηλεκτρολύτη και αξιολογείται η καταλυτική του δράση. Αν η κυκλική βολταμετρία με το χρησιμοποιημένο ηλεκτρόδιο παρουσιάζει μεγάλη ένταση του ρεύματος, τότε επιβεβαιώνεται η παρουσία νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του. Τα νανοσωματίδια αυτά προέρχονται από την διάσπαση του ομογενούς καταλύτη. Η ανίχνευση των νανοσωματιδίων μπορεί να γίνει επίσης και με τις φασματοσκοπίες EDX (energy-dispersive X-ray) και XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).<sup>37</sup>

Τα νανοσωματίδια μπορεί επίσης να βρίσκονται και ως αιώρημα στο διάλυμα της ηλεκτροκατάλυσης.<sup>38</sup> Για την ανίχνευσή του σχηματισμού νανοσωματιδίων σε διάλυμα χρησιμοποιείται η τεχνική DLS (Dynamic Light Scattering).<sup>39</sup> Εναλλακτικά, μπορεί να γίνει ποσοτική σύγκριση της συγκέντρωσης του ομογενούς καταλύτη πριν και μετά τα πειράματα οξείδωσης του νερού, με χρήση της φασματοσκοπίας UV-vis. Αν η συγκέντρωση παραμένει σταθερή, συμπεραίνεται ότι ο ομογενής καταλύτης είναι σταθερός και δεν διασπάται<sup>40</sup>. Σε διαφορετική περίπτωση, απαιτείται επιπλέον μελέτη για την ταυτοποίηση της καταλυτικά ενεργής μορφής του μορίου.

## 6. Ομογενείς καταλύτες του Σιδήρου (Fe)

Ο σίδηρος είναι το δεύτερο σε αφθονία μέταλλο στον φλοιό του πλανήτη, είναι απαραίτητο στοιχείο για την λειτουργία πολλών ενζύμων και διαθέτει πλούσια χημεία λόγω των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του.<sup>41</sup> Ο σίδηρος έχει τραβήξει το επιστημονικό ενδιαφέρον κυρίως στο πεδίο της ενεργοποίησης του οξυγόνου μέσω του σχηματισμού ενδιαμέσων υψηλής οξειδωτική βαθμίδας.<sup>42</sup> Αυτό είναι που ενέπνευσε και την χρήση του στην αντίθετη

αντίδραση, την οξείδωση του νερού. Την τελευταία δεκαετία, η ικανότητα μοριακών συστημάτων με βάση τον σίδηρο να καταλύουν την οξείδωση του νερού, έχει αποδειχτεί με αρκετά παραδείγματα. Αξιοσημείωτο είναι το παράδειγμα μίας σειράς ενώσεων του σιδήρου με δύο ελεύθερες cis θέσεις ένταξης, οι οποίες αποδείχθηκε ότι καταλύουν την οξείδωση του νερού με TOF έως και 1000 s<sup>-1 43,44</sup>.

#### 6.1 Καταλύτες του Σιδήρου (Fe) σε οργανικούς διαλύτες

Η μελέτη των καταλυτών με βάση των σίδηρο, ξεκίνησε πολύ αργότερα σε σχέση με τα άλλα μέταλλα, με ένα από τα πρώτα παραδείγματα να είναι η οκταεδρική ένωση  $[Fe^{III}(dpaq)(H_2O)]^{2+}$ (Fe-1, dpaq = 2-[bis(pyridin-2-ylmethyl)]amino-N-quinolin-8-ylacetamido) που δημοσιεύτηκε το 2014<sup>45</sup>. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της οξείδωσης του νερού από την ένωση Fe-1 φαίνεται στην Εικόνα 5. Στο πρώτο στάδιο, σχηματίζεται η καταλυτικά ενεργή μορφή του συμπλόκου, Fe<sup>V</sup>O<sup>2+</sup>, μέσω μίας οξειδωτική μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων (PCET, proton coupled electron transfer). Στην συνέχεια σχηματίζεται το ενδιάμεσο Fe<sup>III</sup>(OOH<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>, μέσω της πυρηνόφιλης προσβολής του νερού στο Fe<sup>V</sup>O<sup>2+</sup>. Η αναγέννηση της αρχικής μορφής του καταλύτη Fe-1 επιτυγχάνεται με την απελευθέρωση οξυγόνου και την επακόλουθη ένταξη ενός μορίου νερού. Παρόλο που η φαρανταϊκή απόδοση του συστήματος βρέθηκε μόνο 45% μετά από 15 ώρες ηλεκτρόλυσης, η ένωση Fe-1 παρουσιάζει εντυπωσιακή σταθερότητα. Η παραπάνω εργασία άνοιξε τον δρόμο για την σύνθεση ακόμα πιο αποτελεσματικών και σταθερών καταλυτών της οξείδωσης του νερού με βάση τον σίδηρο.



**Εικόνα 5.** Ο προτεινόμενος μηχανισμός της οξείδωσης του νερού από την ένωση **Fe-1** (η = 700 mV, TOF =  $0.15 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>45</sup>

Σημαντική πρόοδος στην σύνθεση των καταλυτών με βάση τον σίδηρο, έγινε το 2016 με την σύνθεση του πενταπυρηνικού συμπλόκου του σιδήρου  $[Fe^{II}_4Fe^{III}(\mu_3-O)(\mu-L)_6]^{3+}$  (Fe-2, LH = 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole) (Εικόνα 6)<sup>46</sup>. Η κυκλική βολταμετρία της ένωσης Fe-2 έδειξε πέντε αντιστρεπτές κορυφές (E<sub>1/2</sub> = -0.55, 0.13, 0.30, 0.68 και 1.08 V), οι οποίες αποδόθηκαν στις οξειδοαναγωγές ενός ηλεκτρονίου του κάθε ζεύγους Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>, πράγμα που υποδεικνύει την ικανότητα του συμπλόκου να υιοθετεί πολλαπλές διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις. Παρουσία νερού, παρατηρείται μία μη αντιστρεπτή κορυφή ανοδικού ρεύματος στα 1.08 V, η οποία οφείλεται στην οξείδωση του νερού. Η φαρανταϊκή απόδοση υπολογίστηκε στο 96% με βάση την μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων, ενώ ο αριθμός TOF βρέθηκε 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.



**Εικόνα 6.** Δομή της ένωσης **Fe-2** (αριστερά), η κεντρική δομική μονάδα Fe<sub>5</sub>O του συμπλόκου και η δομή του οργανικού μορίου LH<sup>46</sup>.

Ο καταλυτικός κύκλος (Εικόνα 7) ξεκινάει με τον σχηματισμό της ενδιάμεσης ένωσης  $Fe^{III_5}$ (A) με τις τέσσερεις σταδιακές οξειδώσεις ενός ηλεκτρονίου του  $Fe^{II}_4Fe^{III}$ . Ακολουθούν δύο διαδοχικές προσθήκες νερού και η αποπρωτονίωσή τους για τον σχηματισμό της ένωσης  $Fe^{II}_2Fe^{III}(Fe^{IV}=O)_2$  (C). Το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός του δεσμού Ο – Ο στην ένωση C για την δημιουργία του υπερόξο-παραγώγου (D). Η απελευθέρωση O<sub>2</sub> από το ενδιάμεσο D οδηγεί στην αναγέννηση της αρχικής μορφής του καταλύτη **Fe-2**.<sup>47</sup> Παρόλο που η δράση του καταλύτη **Fe-2** περιορίζεται στους οργανικούς διαλύτες, αποτελεί πηγή έμπνευσης για την σύνθεση καταλυτών της οξείδωσης του νερού με απόδοση που πλησιάζει σε αυτήν των καταλυτών που βασίζονται σε πολύτιμα μέταλλα όπως το ρουθήνιο.<sup>48</sup>



**Εικόνα 7.** Ο προτεινόμενος μηχανισμός της οξείδωσης του νερού από την ένωση **Fe-2** (η > 500 mV, TOF > 1000 s<sup>-1</sup>).<sup>46</sup>

#### 6.2 Υδατοδιαλυτοί καταλύτες του Σιδήρου (Fe)

Οι καταλύτες Fe-1 και Fe-2 που εξετάστηκαν παραπάνω, έχουν υψηλή απόδοση και σταθερότητα στην οξείδωση του νερού (TOF > 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> και TON 10<sup>6</sup> - 10<sup>7</sup>), αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζουν και μειονεκτήματα όπως το υψηλό υπερδυναμικό (η > 500 mV) και την απαραίτητη χρήση οργανικών διαλυτών, οι οποίοι επιφέρουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Για αυτόν τον λόγο, αναπτύχθηκαν παράλληλα και πολλοί υδατοδιαλυτοί καταλύτες με βάση τον σίδηρο. Τρία υδατοδιαλυτά σύμπλοκα του σιδήρου (Fe-3, Fe-4, Fe-5, Εικόνα 8) αξιολογήθηκαν πρόσφατα για την ικανότητά τους να καταλύουν την ηλεκτροχημική οξείδωση του νερού. Τα πειράματα ηλεκτροχημείας έγιναν παράλληλα με φασματοσκοπικές μετρήσεις με την χρήση της φασματοσκοπίας μάζας, έτσι ώστε να ταυτοποιηθούν ευκολότερα τα δραστικά ενδιάμεσα του καταλυτικού κύκλου<sup>49</sup>. Η ανίχνευση οξυγόνου στα 1.7 V επιβεβαίωσε την ηλεκτροχημική οξείδωση του νερού από την ένωση Fe-3, η οποία έχει cis-διαμόρφωση. Παράλληλα ανιχνεύθηκε και μικρή ποσότητα CO<sub>2</sub> πιθανώς από την οξειδωτική διάσπαση του οργανικού μορίου, φαινόμενο το οποίο

παρατηρείται συχνά σε υδατοδιαλυτούς καταλύτες με βάση τον σίδηρο<sup>50</sup>. Η εισαγωγή μίας καρβοξυλικής ομάδας στην αξονική θέση της δομής της ένωσης **Fe-4** αύξησε το υπερδυναμικό που απαιτείται για την οξείδωση του νερού, αποδεικνύοντας ότι η συγκεκριμένη τροποποίηση του υποκαταστάτη δεν επιφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Αντίθετα, η ένωση **Fe-5** δεν έδειξε καμία δραστικότητα, πράγμα που τονίζει την επιρροή που έχει η δομή των οργανικών υποκαταστατών στην καταλυτική δράση των μορίων. Επίσης, η παραπάνω μελέτη ανέδειξε την χρησιμότητα της χρήσης της φασματοσκοπίας μάζας παράλληλα με τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις για την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων και του δυναμικού εκκίνησης της οξείδωσης του νερού.



Εικόνα 8. Δομές των υδατοδιαλυτών καταλυτών του σιδήρου Fe-3, Fe-4 και Fe-5.

Άλλοι δύο υδατοδιαλυτοί ηλεκτροκαταλύτες με βάση τον σίδηρο και άτομα δότες αζώτου που μελετήθηκαν (**Fe-6**, **Fe-7**) φαίνονται στην Εικόνα 9. Και οι δύο ενώσεις έδειξαν παρόμοια ηλεκτροκαταλυτική δράση στην οξείδωση του νερού σε δυναμικό γύρω στο 1.25  $V^{51}$ . Σε pH 1 όμως το καταλυτικό ρεύμα στην κυκλική βολταμετρία της διπυρηνικής ένωσης **Fe-7** βρέθηκε περίπου 6 φορές μεγαλύτερο από αυτό της μονοπυρηνικής ένωσης **Fe-7**. Η διαφορά στην δραστικότητα μεταξύ των δύο ενώσεων πιθανώς οφείλεται στον σχηματισμό ενός ενδιαμέσου Fe<sup>III</sup>Fe<sup>V</sup>=O στην ένωση **Fe-7**. Η απευθείας οξείδωση δύο ηλεκτρονίων της ένωσης **Fe-7** σχηματίζει το ενδιάμεσο προϊόν Fe<sup>IV</sup>-OH<sub>2</sub> το οποίο διασπάται στο Fe<sup>III</sup>Fe<sup>V</sup>=O. Η μονοπυρηνική ένωση **Fe-6** απαιτεί υψηλότερο δυναμικό για τον σχηματισμό του Fe<sup>V</sup>=O μέσω της οξείδωσης ενός ηλεκτρονίου του Fe<sup>IV</sup>-OH<sub>2</sub>. Αυτό το πλεονέκτημα των διπυρηνικών ενώσεων έχει μελετηθεί εκτενώς και έχει χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση για

την σύνθεση αρκετών πολυπηρηνικών καταλυτών<sup>52</sup>. Ένα παράδειγμα είναι η ένωση ([(MeOH)Fe(Hbbpya)-μ-O-(Hbbpya)Fe(MeOH)](OTf)<sub>4</sub> (**Fe-8**, Hbbpya=*N*,*N*-bis(2,2'-bipyrid-6-yl)amine, Εικόνα 9). Η ένωση **Fe-8** παρουσιάζει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα στην καταλυτική οξείδωση του νερού, όπως επιβεβαιώθηκε και με την χρήση της φασματοσκοπίας μάζας<sup>53</sup>. Αξιοσημείωτη είναι η επίδραση που παρατηρήθηκε η χρήση διαφορετικών ηλεκτροδίων στην καταλυτική ικανότητα της ένωσης **Fe-8**. Με την χρήση ηλεκτροδίου γραφίτη, το υπερδυναμικό μετρήθηκε 300-400 mV ενώ με ηλεκτρόδιο χρυσού 600 mV.



Εικόνα 9. Δομές των υδατοδιαλυτών καταλυτών του σιδήρου Fe-6, Fe-7 και Fe-8.

# 7. Ομογενείς καταλύτες του Χαλκού (Cu)

Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο που υπάρχει σε αφθονία στην φύση και εμπλέκεται σε πολλές βιολογικές διεργασίες. Λόγω των υψηλών οξειδωτικών καταστάσεών του, όπως ο Cu<sup>III</sup> ή ακόμα και Cu<sup>IV</sup>, έχει την ικανότητα να οξειδώνει φαινόλες, αλκοόλες και υδρογονάνθρακες<sup>54</sup>. Η οξειδωτική βαθμίδα του χαλκού 3+ έχει βρεθεί ως ενδιάμεσο προϊόν σε πολλές αντιδράσεις μεταξύ χαλκού και οργανικών μορίων, καθώς και σε σύμπλοκα με γέφυρες οξυγόνου<sup>55</sup>. Σύμπλοκα του Cu<sup>IV</sup> τα οποία σταθεροποιούνται από υποκαταστάτες φθορίου ή ως γραμμικά μόρια O=Cu=O έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί φασματοσκοπικά<sup>56</sup>. Επιπλέον, έχει γίνει εκτενής μελέτη των ενζύμων που περιέχουν χαλκό, τα οποία διαθέτουν την ικανότητα σχηματισμού αλλά και διάσπασης του δεσμού Ο – O<sup>54</sup>.

#### 7.1 Καταλύτες του Χαλκού (Cu) σε αλκαλικά διαλύματα

Ο πρώτος ηλεκτροκαταλύτης χαλκού για την οξείδωση του νερού, (2,2'-bipyridine)Cu<sup>II</sup>(OH)<sub>2</sub> (**Cu-1**, Εικόνα 10) αναφέρθηκε για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία το 2012 και η δράση του μελετήθηκε σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1 M NaOAc / NaOH (pH 11.8 – 13.3)<sup>57</sup>. Η μη αντιστρεπτή κορυφή στα 1.3 – 1.5 V αποδόθηκε στην οξείδωση του νερού, το οποίο επιβεβαιώνεται και από την μη αντιστρεπτή κορυφή στα -0.3 V που οφείλεται στην αναγωγή του οξυγόνου. Το TOF υπολογίστηκε στα 100 s<sup>-1</sup> και το υπερδυναμικό που απαιτείται βρέθηκε μεγαλύτερο των 750 mV. Παρόλο που τα αποτελέσματα δεν ήταν εντυπωσιακά, η συγκεκριμένη μελέτη άνοιξε τον δρόμο για την ανάπτυξη αποδοτικότερων καταλυτών με

Με σκοπό την αύξηση της καταλυτικής απόδοσης του παραπάνω μορίου, συντέθηκε ο καταλύτης **Cu-2** (Εικόνα 10) ο οποίος διαθέτει πυριδινικού δακτυλίους υποκατεστημένους με υδροξυλ-ομάδες<sup>58</sup>. Η υποκατάσταση αυτή είχε σκοπό την διευκόλυνση της μεταφοράς πρωτονίων και την σταθεροποίηση των υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων του χαλκού, με πηγή έμπνευσης το ένζυμο PSII. Η ένωση **Cu-2** καταλύτι την οξείδωση του νερού με σχετικά χαμηλό υπερδυναμικό (510 - 560 mV) σε pH 12-14, περίπου 200 mV χαμηλότερα από την ένωση **Cu-1** υπό τις ίδιες συνθήκες. Η μείωση του υπερδυναμικού πιθανώς οφείλεται στην οξείδοαναγωγική δράση του υποκαταστάτη, ο οποίος οξειδωτικά ισοδύναμα που απαιτούνται για την οξείδωση του νερού, μέσω ενός Cu<sup>III</sup>-ενδιαμέσου αντίθετα με την ένωση **Cu-1** (Εικόνα 11). Η

εργασία αυτή αναδεικνύει μία βιομιμητική μέθοδο σύνθεσης καταλυτών χαλκού, κατά την οποία, με την βοήθεια των οξειδοαναγωγικών υποκαταστατών επιτυγχάνεται η αύξηση της καταλυτικής απόδοσης. Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε περαιτέρω με την σύνθεση της ένωσης **Cu-3**, με αναλογία υποκαταστάτη / χαλκού 2:1 (Εικόνα 10)<sup>59</sup>. Επιπλέον συντέθηκαν και οι ενώσεις **Cu-4** και **Cu-5**, με την ένωση **Cu-4** να φέρει τις υδροξυλ-ομάδες σε εξωτερικές θέσεις και την ένωση **Cu-5** να φέρει μέθοξυ-ομάδες αντί για υδρόξυλ-ομάδες (Εικόνα 10). Η ένωση **Cu-3** παρουσιάζει καταλυτική δράση για την οξείδωση του νερού με υπερδυναμικό 477 mV, ενώ οι ενώσεις **Cu-4** και **Cu-5** να είναι από την ένωση **Cu-2** υπό τις ίδιες συνθήκες. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην μείωση του σχηματισμού Cu(OH)<sub>2</sub> (ή άλλων αδιάλυτων αλάτων) με την ένωση **Cu-3**, η οποία έχει αναλογία υποκαταστάτη / χαλκού 1:1.





Εικόνα 10. Δομές των καταλυτών του χαλκού Cu-1, Cu-2, Cu-3, Cu-4 και Cu-5, οι οποίοι λειτουργούν σε αλκαλικά διαλύματα (pH 12 – 14).



Εικόνα 11. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του νερού από την ένωση Cu-2<sup>58</sup>.

Η χρήση οξειδοαναγωγικών υποκαταστατών μελετήθηκε ακόμα περισσότερο με την σύνθεση της ένωσης **Cu-6**, βασισμένη στον οργανικό υποκαταστάτη 2-(2'-pyridyl)imidazole, ο οποίος μπορεί να αποπρωτονιωθεί (Εικόνα 12)<sup>60</sup>. Η ένταξη του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη επιτρέπει την ευκολότερη οξείδωση του χαλκού, το οποίο οδήγησε στην αύξηση της καταλυτικής απόδοσης και στην μείωση του υπερδυναμικού στα 300 mV για την ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του νερού. Η χρησιμότητα των υποκαταστατών οι οποίοι μπορούν να συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές διεργασίες αναδεικνύεται ακόμα περισσότερο με την σύνθεση μίας ομάδας ομογενών καταλυτών του χαλκού με τους τετρα-ανιονικούς αμιδικούς υποκαταστάτες *N*1,*N*1'-(1,2-phenylene)bis(*N*<sub>2</sub>-methyloxalamide) (**Cu-7** – **Cu-10**, Εικόνα 12). Οι θεωρητικοί υπολογισμοί DFT και οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν ότι το καθοριστικό στάδιο της καταλυτικής οξείδωσης του νερού περιλαμβάνει τον σχηματισμό της κατιονικής ρίζας [(L1·)Cu<sup>III</sup>(OH)], η οποία αντιδράει με το ΟΗ σχηματίζοντας τον δεσμό Ο – Ο και απελευθερώνοντας ένα μόριο οξυγόνου (Εικόνα 13). Η δραστικότητα της ρίζας εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την υποκατάσταση του αρωματικού δακτυλίου του οργανικού μορίου. Βρέθηκε ότι η υποκατάσταση του βενζολικού δακτυλίου με ομάδες δότες ηλεκτρονίων, μειώνει το υπερδυναμικό που απαιτείται για την οξείδωση του νερού. Συγκεκριμένα, η προσθήκη δύο μέθοξυ-ομάδων στον αρωματικό δακτύλιο, μείωσε το υπερδυναμικό της ένωσης Cu-10 στα 170 mV. Αντίθετα η ένωση Cu-7, η οποία δεν είχε καμία υποκατάσταση έδειξε σχετικά υψηλό υπερδυναμικό της τάξης των 700 mV. Ωστόσο, ο αριθμός TOF των ενώσεων μειώθηκε σταδιακά από 3.56 s<sup>-1</sup> για την ένωση **Cu-7** στα 0.16 s<sup>-1</sup> για την ένωση **Cu-10.** Η μείωση αυτή πιθανώς οφείλεται στην αυξημένη δραστικότητα της ενδιάμεσης ρίζας που σχηματίζεται και πιθανώς η δραστικότητα αυτή οδηγεί στην διάσπαση των καταλυτών κατά την διάρκεια του καταλυτικού κύκλου. Συνεπώς, είναι ξεκάθαρο, ότι πρέπει να υπάρχει μία ισορροπία μεταξύ δραστικότητας και σταθερότητας στον μελλοντικό σχεδιασμό και στην σύνθεση νέων υποκαταστατών.



Δομές των καταλυτών του χαλκού **Cu-6**, **Cu-7**, **Cu-8**, **Cu-9** και **Cu-10**, οι οποίοι λειτουργούν σε αλκαλικά διαλύματα (pH 11.5)<sup>60,61</sup>.



Εικόνα 13. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του νερού από την οικογένεια ενώσεων Cu-7 – Cu-10<sup>60,61</sup>.

Το 2013 δημοσιεύτηκε το σύμπλοκο του Cu<sup>ll</sup> με τον μακροκυκλικό, πεπτιδικό υποκαταστάτη tri(glycyl)glycine, ([(TGG<sup>4-</sup>)Cu-OH<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, (**Cu-11**, Eikóva 14) και μελετήθηκε για την καταλυτική του δράση στην οξείδωση του νερού σε pH 1162. Η κυκλική βολταμετρία έδειξε μια αντιστρεπτή κορυφή στα 0.58 V η οποία αποδίδεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Cu<sup>III</sup> / Cu<sup>II</sup>. Σε υψηλότερο δυναμικό (1.32 V), παρατηρείται μία μη αντιστρεπτή κορυφή η οποία είναι χαρακτηριστική της οξείδωσης του νερού. Η ηλεκτρόλυση διαλύματος της ένωσης Cu-11 έδειξε μία σταθερή αύξηση του ρεύματος > 0.8 mA cm<sup>-2</sup>για 5 ώρες σε δυναμικό 1.3 V και με φαρανταϊκή απόδοση 99%. Ο συνδυασμός της υψηλής σταθερότητας, της μεγάλης απόδοσης και της εύκολης σύνθεσης της ένωσης Cu-11, την καθιστούν έναν από τους καλύτερους ηλεκτροκαταλύτες της οξείδωσης του νερού. Με βάση την παραπάνω εργασία, συντέθηκαν και μελετήθηκαν δύο ακόμα σύμπλοκα του χαλκού με πεπτιδικούς υποκαταστάτες (Cu-12, Cu-13, Εικόνα 14) με τις πεπτιδικές σειρές Η – Gly – Dap(H-Gly) – Gly – NH<sub>2</sub> και H – Gly – Dap(H-Gly) – His – NH<sub>2</sub> αντίστοιχα<sup>63</sup>. Η αντικατάσταση της γλυκίνης στην ένωση Cu-12 με την ιστιδίνη στην ένωση Cu-13, η οποία δρά ως δέκτης πρωτονίων, οδηγεί στην αύξηση της καταλυτικής απόδοσης (TOF = 24 s<sup>-1</sup> vs TOF = 53 s<sup>-1</sup> σε παρόμοιες τιμές υπερδυναμικού, η = 620 mV). Η αύξηση αυτή πιθανώς οφείλεται στην αλληλεπίδραση του πρωτονίου του ενταγμένου νερού με το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων της αμινοομάδας της γλυκίνης, πράγμα που διευκολύνει την οξείδωση του νερού (Εικόνα 15). Με την μελέτη των παραπάνω ενώσεων, αποδείχθηκε ότι η χρήση πεπτιδίων στην σύνθεση των υποκαταστατών αποτελεί μία υποσχόμενη στρατηγική για την αύξηση της καταλυτικής απόδοσης και την μείωση του υπερδυναμικού των καταλυτών της οξείδωσης του νερού.



Εικόνα 14. Δομές των καταλυτών του χαλκού Cu-11, Cu-12, Cu-13, οι οποίοι λειτουργούν σε αλκαλικά διαλύματα (pH 11)<sup>62,63</sup>.



Εικόνα 15. Αλληλεπίδραση του πρωτονίου του ενταγμένου νερού με το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων της αμινο-ομάδας της γλυκίνης στην ένωση **Cu-13**.<sup>63</sup>

Όπως αποδείχθηκε, πολλές από τις ιδιότητες των ηλεκτροκαταλυτών οξείδωσης του νερού μπορούν να ελεγχθούν μέσω τις τροποποίησης των οργανικών υποκαταστατών. Ιδανικά, οι οργανικοί υποκαταστάτες θα πρέπει να συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και να λειτουργούν σε ουδέτερο pH. Λαμβάνοντας υπόψιν αυτά τα κριτήρια, έγινε η σύνθεση μονοπυρυνικής ένωσης του Cu<sup>II</sup> με τον πολυπυριδινικό υποκαταστάτη Py<sub>3</sub>P (**Cu-14**, Εικόνα 16) καθώς και η ηλεκτροκαταλυτική μελέτη της για την οξείδωση του νερού σε ρυθμιστικό διάλυμα  $H_2PO_4^{-7}$  /  $HPO_4^{2-}$  (pH 8)<sup>64</sup>. Η κυκλική βολταμετρία της ένωσης **Cu-14**, έδειξε δύο μη αντιστρεπτές κορυφές στα 1.29 και 1.5 V που οφείλονται στην οξείδωση του νερού. Με υπερδυναμικό 640 mV και TOF 30 s<sup>-1</sup>, η ένωση **Cu-14** αποτελεί έναν εξαιρετικό καταλύτη της οξείδωσης του νερού με βάση τον χαλκό, κυρίως επειδή λειτουργεί σε πολύ χαμηλότερο pH (pH 8) σε σχέση με του υπόλοιπους καταλύτες.



Εικόνα 16. Δομή του καταλύτη του χαλκού Cu-14, ο οποίος λειτουργεί σε αλκαλικά διαλύματα (pH 8)<sup>64</sup>.

#### 7.2 Καταλύτες του Χαλκού (Cu) σε ουδέτερα διαλύματα

Το πρώτο παράδειγμα ομογενούς καταλύτη του χαλκού για την οξείδωση του νερού ήταν η σύνθεση του διπυρηνικού συμπλόκου [Cu<sub>2</sub>(BPMAN)(μ-OH)]<sup>3+</sup> (**Cu-15**, Εικόνα 17)<sup>65</sup>. Η μελέτη της καταλυτικής δράσης της ένωσης **Cu-15** έγινε σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού οξέος με pH 7. Η κυκλική βολταμετρία έδειξε μία ημι-αντιστρεπτή κορυφή σχεδόν στα 0 V που αποδίδεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>. Το E<sub>1/2</sub> της κορυφής έδειξε μία εξάρτηση προς το pH (59 mV ανά μονάδα pH), πράγμα που υποδεικνύει μία διεργασία ενός πρωτονίου και ενός ηλεκτρονίου. Σε δυναμικό 1.6 V παρατηρείται μία μη αντιστρεπτή κορυφή, η οποία οφείλεται στην καταλυτική οξείδωση του νερού. Η ηλεκτρόλυση διαλύματος της ένωσης **Cu-15** (4 ώρες στα 1.87 V) σε pH 7 δεν έδειξε κάποια σημάδια που να υποδηλώνουν ότι η ένωση διασπάται, συνεπώς η καταλυτική δράση οφείλεται στον ομογενή καταλύτη **Cu-15**. Με βάση τα ηλεκτροχημικά δεδομένα αλλά και με την βοήθεια των θεωρητικών υπολογισμών DFT, βρέθηκε ότι ο σχηματισμός του δεσμού Ο – Ο γίνεται μέσω της συνεργασίας των δύο μεταλλικών κέντρων Cu<sup>III</sup> και όχι από τις υψηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες Cu<sup>IV</sup>=Ο ή μέσω ριζών Cu<sup>III</sup>/Ο<sup>·</sup> όπως έχει βρεθεί στις μονοπυρηνικές ενώσεις του χαλκού.

Το διπυρηνικό καταλυτικό κέντρο διευκολύνει τις οξειδοαναγωγικές διεργασίες που απαιτούνται μέσω της συνεργασίας των δύο μεταλλικών ιόντων, αποκλείοντας την ανάγκη υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων όπως ο Cu<sup>IV</sup>. Αυτό οδηγεί στον ευκολότερο σχηματισμό του δεσμού Ο – Ο και συνεπώς στην εξαιρετική απόδοση της ένωσης Cu-15 στην ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του νερού σε ουδέτερα διαλύματα (TOF = 0.6 s<sup>-1</sup>). Για την παραπάνω υπόθεσης συντέθηκε απόδειξη της то μονοπυρηνικό ανάλογο [Cu<sup>II</sup>(TPA)(OH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> (**Cu-16**, TPA=tris-(pyridylmethyl)amine, Εικόνα 17) και μελετήθηκε η ηλεκτροκαταλυτική του δράση για την οξείδωση του νερού. Η ένωση Cu-16 έδειξε ότι καταλύει την οξείδωση του νερού με υπερδυναμικό 970 mV και TOF 0.1 s<sup>-1</sup> μέσω του σχηματισμού της ενδιάμεσης ένωσης Cu<sup>IV</sup>=O<sup>66</sup>. Συγκριτικά με την διπυρηνική ένωση Cu-15, η μονοπυρηνική ένωση Cu-16 απαιτεί υπερδυναμικό μεγαλύτερο κατά 190 mV και 6 φορές μικρότερη απόδοση.



Εικόνα 17. Δομές της διπυρηνικής ένωσης **Cu-15** και της μονοπυρηνικής ένωσης **Cu-16**, οι οποίες καταλύουν την οξείδωση του νερού σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7)<sup>65,67</sup>.

Акóµа каλύτερα аποτελέσµата έδειξε το µоνοπυρηνικό σύµπλοκο του χαλκού  $[Cu^{II}(TMC)(H_2O)](NO_3)_2$  (**Cu-17**, MC = 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11 tetraazacyclotetradecane, Εικόνα 18)<sup>68</sup>. Ο µακροκυκλικός υποκαταστάτης µε άτοµα δότες аζώτου σταθεροποιεί ευκολότερα τις ενδιάµεσες ενώσεις µετάλλου – οξυγόνου, µε αποτέλεσµα την µείωση του υπερδυναµικού κατά 200 mV σε ουδέτερο διάλυµα (pH 7), συγκριτικά µε την ένωση **Cu-15**<sup>69</sup>.

Εξαιρετικά αποτελέσματα έδωσε και η υδατοδιαλυτή ένωση του Cu<sup>II</sup> με τον υποκαταστάτη tetrakis(4-*N*-methylpyridinium)porphyrine (**Cu-18**, Εικόνα 18)<sup>70</sup>. Σε pH 7, το υπερδυναμικό που απαιτείται για την καταλυτική οξείδωση του νερού ήταν μόλις 313 mV και η παραγωγή οξυγόνου επιβεβαιώθηκε από τον σχηματισμό φυσαλίδων πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Αξιοσημείωτο είναι ότι σε pH 3, το προϊόν της οξείδωσης του νερού αλλάζει από O<sub>2</sub> σε H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, φαινόμενο το οποίο είναι σπάνιο για τέτοιου είδους καταλύτες, καθώς ο σχηματισμός του υπεροξειδίου απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια από αυτόν του οξυγόνου. Ένα ακόμα παράδειγμα είναι η ένωση [(RPY<sub>2</sub>)Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**Cu-19**, RPY2=*N*-substituted bis[2-pyridyl(ethylamine)], Εικόνα 18). Ο συγκεκριμένος καταλύτες οξείδωσης του νερού απαιτεί υπερδυναμικό 280 mV σε pH 7, το οποίο είναι το μικρότερο που έχει βρεθεί για ομογενείς καταλύτες του χαλκού σε ουδέτερα διαλύματα<sup>71</sup>. Η ανάλυση του καταλυτικού μηχανισμού έδειξε ότι η οξείδωση του νερού γίνεται από το μονοπυρηνικό μεταλλικό κέντρο μέσω της μεταφοράς ενός πρωτονίου και δύο ηλεκτρονίων.



Εικόνα 18. Δομές των καταλυτών του χαλκού Cu-17, Cu-18, Cu-19, οι οποίοι λειτουργούν σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7) με εξαιρετικές τιμές υπερδυναμικού<sup>68,70,71</sup>

## 8. Ομογενείς καταλύτες του Νικελίου (Ni)

Το νικέλιο ανήκει στην πρώτη σειρά των μετάλλων μετάπτωσης, βρίσκεται σε αφθονία στην φύση, έχει χαμηλό κόστος και μπορεί να βρεθεί σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις όπως Ni<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Ni<sup>IV</sup>. Η επίλυση της δομής του μονοπυρηνικού συμπλόκου του Ni<sup>III</sup> με υπεροξείδιο, επιβεβαίωσε την ικανότητά του να δεσμεύει και να ενεργοποιεί το μοριακό οξυγόνο<sup>72</sup>. Μέχρι σήμερα, έχουν βρεθεί πολλοί ετερογενείς καταλύτες του τύπου NiO<sub>x</sub> με υψηλή απόδοση στην οξείδωση του νερού μέσω του σχηματισμού ενδιαμέσων Ni<sup>IV73</sup>. Λόγω της μεγάλης αφθονίας, του χαμηλού κόστους και το εύρος των οξειδωτικών καταστάσεων που μπορεί να υιοθετήσει, το νικέλιο αποτελεί μία εξαιρετική εναλλακτική για τους καταλύτες των πολύτιμων μετάλλων όπως το ρουθήνιο και το ιρίδιο.

#### 8.1 Καταλύτες του Νικελίου (Ni) σε ουδέτερα διαλύματα

Ο πρώτος ομογενής καταλύτης νικελίου για την οξείδωση του νερού δημοσιεύτηκε το 2014, βασίζεται στον μακροκυκλικό υποκαταστάτη cyclam ([Ni(*meso*Me<sub>6</sub>L)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,**Ni-**1, L=5,5,7,12,12,14-hexamethyl1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, Εικόνα 19) και καταλύει την οξείδωση του νερού σε υπερδυναμικό 170 mV σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού οξέος (pH 7)<sup>74</sup>. Η μελέτη του μηχανισμού με θεωρητικούς υπολογισμού DFT, έδειξε ότι ο σχηματισμός του δεσμού Ο – Ο γίνεται μέσω του ενός ενδομοριακού μηχανισμού. Για την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού συντέθηκαν και άλλα δύο ανάλογα του ίδιου συμπλόκου με διαφορετικό βαθμό μεθυλίωσης του οργανικού μορίου (Ni-2 και Ni-3, Εικόνα 19)<sup>75</sup>. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί έδειξαν ότι σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο μόριο υπεροξειδίου μέσω της σύζευξης Ο – Ο των δύο υδροξυλομάδων που είναι ενταγμένες στο μεταλλικό κέντρο του νικελίου, ενώ τα φωσφορικά ανιόντα δρουν ως δέκτες πρωτονίων (Εικόνα 20). Η υψηλή καταλυτική δράση (η = 170 mV για την ένωση Ni-1) αποδόθηκε στην στερεοχημική παρεμπόδιση των αξονικών μεθυλομάδων, οι οποίες εμποδίζουν τον σχηματισμό της καταλυτικά ανενεργής ένωσης του Ni<sup>ll</sup> με τα φωσφορικά ανιόντα. Ωστόσο αργότερα βρέθηκε ότι η αντικατάσταση των φωσφορικών ιόντων του ρυθμιστικού διαλύματος με ανθρακικά μειώνει το δυναμικό αναγωγής των οξειδοαναγωγικών ζεύγων Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> και Ni<sup>IV</sup>/Ni<sup>III</sup> και συνεπώς μειώνει το υπερδυναμικό που απαιτείται για την οξείδωση του νερού<sup>76</sup>. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην ένταξη του ανθρακικού ανιόντος στις αξονικές θέσεις του νικελίου και στην συμμετοχή του στις οξειδοαναγωγικές διεργασίες του καταλυτικού κύκλου. Επιπλέον, πρόσφατα βρέθηκε ότι οι καταλύτες Ni-1, Ni-2 και Ni-3 διασπώνται ανάλογα με το περιβάλλον της ηλεκτροκατάλυσης (pH, φύση του ρυθμιστικού διαλύματος). Σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών με pH 7 παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός λεπτού στρώματος NiOx στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αντίθετα, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός NiO<sub>x</sub> σε pH 6.5 του ίδιου ρυθμιστικού διαλύματος, αλλά ούτε και σε ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος με pH 777. Μία παρόμοια ένωση του νικελίου με τον οργανικό υποκαταστάτη TMC (TMC=1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, Ni-4, Εικόνα 19) έδειξε καταλυτική δράση στην οξείδωση του νερού με μέτριο υπερδυναμικό της τάξης των 500 mV αλλά με το μεγαλύτερο αριθμό TOF (9.95 s<sup>-1</sup>) που έχει βρεθεί για ηλεκτροκαταλύτη νικελίου<sup>78</sup>. Η αύξηση της καταλυτικής απόδοσης αποδόθηκε στις μεθυλομάδες του οργανικού μορίου, που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων και σταθεροποιούν τις υψηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες του νικελίου που σχηματίζονται κατά τον καταλυτικό κύκλο.


Εικόνα 19. Δομές των καταλυτών του νικελίου Ni-1, Ni-2, Ni-3 και Ni-4 οι οποίοι λειτουργούν σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7)<sup>74-76,78</sup>



Εικόνα 20. Προτεινόμενος μηχανισμός της οξείδωσης του νερού από τους καταλύτες νικελίου Ni-1, Ni-2, Ni-3 και Ni-4 σε pH 7.

Aκόμα δύο σύμπλοκα του Ni<sup>II</sup> (NiL(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sup>2</sup>, L=N,N-dimethyl-N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,2-diaminoethane, **Ni-5** και Ni(mcp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mcp=(1R,2R)-N1,N2-

dimethyl-*N*1,*N*2-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexane, **Ni-6**, Εικόνα 21) μελετήθηκαν για την καταλυτική τους δράση σε ουδέτερο pH<sup>79</sup>. Οι ενώσεις αυτές έχουν δύο cis κενές θέσεις ένταξης όπου μπορούν να ενταχθούν εύκολα δύο μόρια νερού. Ο καταλυτικός μηχανισμός και των δύο ενώσεων περιλαμβάνει την απευθείας οξείδωση του Ni<sup>II</sup> σε Ni<sup>IV</sup> και η οξείδωση του νερού λαμβάνει χώρα με υπερδυναμικό από 480 μέχρι 530 mV σε ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος (pH 6.5). Οι θεωρητικοί υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι και πάλι τα ανιόντα του ρυθμιστικού διαλύματος παίζουν σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του νερού. Συγκεκριμένα, η καταλυτική απόδοση αυξάνεται όταν χρησιμοποιείται ρυθμιστικό διάλυμα του σχηματισμού του δεσμού Ο – Ο.



Εικόνα 21. Δομές των καταλυτών του νικελίου Ni-5, Ni-6, Ni-7 οι οποίοι λειτουργούν σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7)<sup>79,80,81</sup>

Οι πορφυρίνες αποτελούν εξαιρετικούς οργανικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να σταθεροποιούν τις υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες των μετάλλων και συνεπώς η δράση τους έχει μελετηθεί για πολλές οξειδοαναγωγικές διεργασίες<sup>80</sup>. Ένα παράδειγμα είναι το υδατοδιαλυτό σύμπλοκο του νικελίου με την πορφυρίνη Por-Hpy<sub>4</sub> ([Ni(PorHpy<sub>4</sub>)]<sup>4+</sup>, Por-Hpy<sub>4</sub>=*meso*-tetrakis(4-*N*-methylpyridinium)porphyrin, **Ni-7**, Εικόνα 21), το οποίο καταλύει την οξείδωση του νερού σε μεγάλο εύρος pH (2-8) με εξαιρετικά χαμηλό υπερδυναμικό (180 mV)<sup>81</sup>. Η σταθερότητα του καταλύτη **Ni-7** μελετήθηκε με την φασματοσκοπία UV-vis του διαλύματος πριν και μετά από 10 ώρες ηλεκτρόλυσης, όπου δεν παρατηρήθηκε σχεδόν καμία διαφορά. Η μελέτη του μηχανισμού με θεωρητικούς υπολογισμούς DFT έδειξε ότι η καταλυτική δράση της ένωσης **Ni-7** οφείλεται κυρίως στον σχηματισμό της ενδιάμεσης ένωσης [Por<sup>.+</sup>-Ni<sup>III</sup>-OH]<sup>5+</sup>.

Εξίσου σημαντική για την πρόοδο της σύνθεσης ηλεκτροκαταλυτών για την οξείδωση του νερού, ήταν και η σύνθεση των πεντα-ενταγμένων συμπλόκων του νικελίου με πολυπυριδινικούς υποκαταστάτες (Ni-8 και Ni-9, Εικόνα 22)<sup>82</sup>. Και οι δύο ενώσεις έδειξαν ηλεκτροκαταλυτική δράση με παρόμοιο υπερδυναμικό κοντά στα 860 mV και εξαιρετική σταθερότητα σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού οξέος (pH 7) με την ένωση Ni-8 να παρουσιάζει μεγαλύτερη καταλυτική απόδοση (4.62 s<sup>-1</sup> έναντι 3.01 s<sup>-1</sup>). Παρόλο που και οι δύο ενώσεις εντάσσονται από παρόμοιους πενταδοντικούς υποκαταστάτες με άτομα δότες αζώτου, η διαφορά στην καταλυτική τους δράση πιθανώς οφείλεται στην διαφορά στην ευλυγισία που έχουν τα δύο οργανικά μόρια λόγω της αλειφατικής αμινο-ομάδας στην ένωση Ni-8 να παρλημένου συμπλόκου του νικελίου είναι η ένωση Ni-9. Ένα ακόμα παράδειγμα πενταενταγμένου συμπλόκου του νικελίου είναι η ένωση Ni-9 το άμινο-κυκλοεξάνιο στην ένωση Ni-9. Ένα ακόμα παραδειγμα πενταενταγμένου συμπλόκου του νικελίου είναι η ένωση Ni-10, η οποία παρουσιάζει εντυπωσιακή καταλυτική απόδοση του νερού (TOF = 145 s<sup>-1</sup>) σε pH 7, αλλά απαιτεί υψηλό υπερδυναμικό (η = 800 mV).<sup>83</sup>



Εικόνα 22. Δομές των καταλυτών του νικελίου Ni-8, Ni-9 και Ni-10 οι οποίοι λειτουργούν σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7)<sup>82,83</sup>

#### 8.2 Καταλύτες του Νικελίου σε αλκαλικά διαλύματα

Μία ομάδα συμπλόκων του νικελίου με τετραδοντικούς υποκαταστάτες (Ni-11, Ni-12, Ni-13, Εικόνα 23) συντέθηκαν και μελετήθηκαν ως ηλεκτροκαταλύτες της οξείδωσης του νερού σε αλκαλικά διαλύματα φωσφορικού (pH 11)<sup>84</sup>. Η ένωση Ni-11 έδειξε καταλυτική δράση, ενώ οι ενώσεις Ni-12 και Ni-13 διασπώνται λόγω της χαμηλής σταθερότητάς του και δρουν ως πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή του ετερογενούς καταλύτη NiO<sub>x</sub>. Η ποσότητα NiO<sub>x</sub> που παράγεται από την ένωση Ni-12 είναι λιγότερη από την ένωση Ni-13, πράγμα που συμβαδίζει με την σειρά σταθερότητας Ni-12 > Ni-13. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η παρουσία του αμιδίου αντί του καρβοξυλίου αυξάνει την σταθερότητα των καταλυτών νικελίου.



Εικόνα 23. Δομές των καταλυτών του νικελίου Ni-11, Ni-12 και Ni-13 οι οποίοι λειτουργούν σε αλκαλικά διαλύματα (pH 11).

Το ένζυμο της οξειδάσης της γαλακτόζης είναι ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του χαλκού που απαντάται στην φύση και καταλύει την οξείδωση δύο ηλεκτρονίων των αλκοολών σε αλδεΰδες μέσω του δραστικού ενδιαμέσου του Cu<sup>II</sup> με μία τυροσινική ελεύθερη ρίζα (Εικόνα 23a)<sup>85</sup>. Το ένζυμο αυτό αποτέλεσε πηγή έμπνευσης για την σύνθεση του συμπλόκου του Ni με έναν οξειδοαναγωγικά ενεργό υποκαταστάτη (**Ni-14**, Εικόνα 23b). Η ένωση **Ni-14** έδειξε καταλυτική δράση στην οξείδωση του νερού σε αλκαλικό διάλυμα (pH 11) με υπερδυναμικό 400 mV, μέσω το σχηματισμού μίας ελεύθερης ρίζας οξυγόνου<sup>86</sup>. Όπως φαίνεται και στην φαινολική ομάδα του υποκαταστάτη να είναι υπεύθυνη για την μεταφορά των οξειδωτικών

ισοδυνάμων που απαιτούνται για τον καταλυτικό κύκλο. Όπως αποδείχθηκε και παραπάνω, η συνεργασία μεταξύ του μεταλλικού κέντρο και των ελεύθερων ριζών του υποκαταστάτη αποτελεί μία εξαιρετική τεχνική για την μείωση του υπερδυναμικού, την αύξηση της καταλυτικής δράσης και την αύξηση της σταθερότητας των ενώσεων για την οξείδωση του νερού.



Εικόνα 24. a) Το δραστικό ενδιάμεσο του καταλυτικού κύκλου της οξειδάσης της γαλακτόζης<sup>85</sup>. b) Η δομή και ο καταλυτικός μηχανισμός οξείδωσης του νερού της ένωσης Ni-14 σε αλκαλικό διάλυμα (pH 11)<sup>86</sup>.

# 9. Ομογενείς καταλύτες του Κοβαλτίου (Co)

Τα σύμπλοκα κοβαλτίου έχουν μελετηθεί ως καταλύτες της οξείδωσης του νερού από το 1960<sup>87</sup>. Παρόλο που οι πρώτοι καταλύτες κοβαλτίου έδειξαν μειωμένη δραστικότητα, έγινε ξεκάθαρο ότι η οξειδωτική κατάσταση Co<sup>IV</sup> παίζει σημαντικό ρόλο κατά την διάρκεια του καταλυτικού κύκλου<sup>88</sup>. Σημαντική πρόοδος στον τομέα των καταλυτών κοβαλτίου για την οξείδωση του νερού έγινε με την μελέτη των ενώσεων του τύπου CoO<sub>x</sub> που σχηματίζονται *in situ* στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και παρουσιάζουν καταλυτική δράση με υπερδυναμικό 400 mV και εξαιρετική σταθερότητα σε διαλύματα με pH 7.<sup>89</sup> Αξιοσημείωτο είναι ότι η ετερογενής στιβάδα CoO<sub>x</sub> που σχηματίζεται, επαναδιαλύεται κατά την διάρκεια του καταλυτικού κύκλου. Πολλοί ομογενείς καταλύτες κοβαλτίου που αναφέρονται στην βιβλιογραφία, λειτουργούν ως πρόδρομες ενώσεις κατά την διάρκεια της ηλεκτροκατάλυσης για τον σχηματισμό των ετερογενών καταλυτών CoO<sub>x</sub>, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα στην καταλυτική οξείδωση του νερού. Για τον λόγο αυτό, στο συγκεκριμένο μέρος, θα γίνει η αναφορά μόνο σε παραδείγματα ενώσεων του κοβαλτίου που νερού, χωρίς να διασπώνται και έχουν ηλεκτροκαταλυτική δράση στην οξείδωση του νερού.

Δύο σύμπλοκα του κοβαλτίου με μακροκυκλικά οργανικά μόρια (τύπου hangman scaffold corroles) με διαφορετική υποκατάσταση (**Co-1**, β-οκταφλουορο υποκατάσταση, **Co-2**, μεσοπενταφλουοροφαίνυλ υποκατάσταση, Εικόνα 24) βρέθηκαν ότι καταλύουν την οξείδωση του νερού με υπερδυναμικό 580 mV και TOF 0.81 s<sup>-1</sup> σε pH 7<sup>90</sup>. Η κυκλική βολταμετρία των ενώσεων **Co-1** και **Co-2** έδειξε ότι η κορυφή που οφείλεται στην οξείδωση του νερού, εμφανίζεται σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού από ότι στα ανάλογα σύμπλοκα του κοβαλτίου χωρίς την λειτουργική ομάδα hangman. Η παρατήρηση αυτή αποδεικνύει τις θετικές επιπτώσεις που έχει στην ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του νερού, η προσθήκη λειτουργικών ομάδων που διευκολύνουν τις μεταφορές ηλεκτρονίων και πρωτονίων. Επιπλέον μηχανιστικές μελέτες για τις ενώσεις **Co-1** και **Co-2** έδειξαν ότι η αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης οφείλεται στην αλληλεπίδραση της λειτουργικής ομάδας hangman με τα μόρια του νερού, πράγμα το οποίο διευκολύνει τον σχηματισμό του δεσμού Ο – O<sup>91</sup>.



Εικόνα 25. Δομές των καταλυτών του κοβαλτίου Co-1 και Co-2 με τα οργανικά μόρια τύπου hangman corroles<sup>90,91</sup>.

Το φαινόμενο hangman μελετήθηκε ακόμα παραπάνω, με την σύνθεση των ενώσεων **Co-3** έως **Co-6** (Εικόνα 26) οι οποίες είχαν διαφορετική λειτουργική ομάδα hangman (-Br, -COOH, -PO(OH)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>PO(OH)<sub>2</sub>) στον δακτύλιό τους<sup>92</sup>. Η σειρά της καταλυτικής δράσης των παραπάνω συμπλόκων ήταν **Co-6** > **Co-5** > **Co-4** > **Co-3**, από το οποίο συμπεραίνεται ότι η καταλυτική δράση αυξάνεται με την υποκατάσταση του δακτυλίου με βασικές λειτουργικές ομάδες που μπορούν να διευκολύνουν την μεταφορά πρωτονίων.



Co-3: R = Br, Co-4: R = COOH, Co-5: R = PO(OH)<sub>2</sub>, Co-6: R = CH<sub>2</sub>PO(OH)<sub>2</sub>,

Εικόνα 26. Δομές των καταλυτών του κοβαλτίου Co-3, Co-4, Co-5 και Co-6 με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες hangman.

Παρόμοια συμπεριφορά στην καταλυτική οξείδωση του νερού, έδειξε και η ένωση του κοβαλτίου Co<sup>II</sup>TDMImP (TDMImP = 5,10,15,20-tetrakis-(1,3-dimethylimidazolium-2-yl) porphyrin, **Co-7**, Εικόνα 26) με διαφορετικά ρυθμιστικά διαλύματα<sup>93</sup>. Σε pH 7, το υπερδυναμικό και η απόδοση της καταλυτικής δράσης ήταν ανάλογα της βασικότητας των ανιόντων του ρυθμιστικού διαλύματος, με τα καλύτερα αποτελέσματα να εμφανίζονται όταν χρησιμοποιείται ρυθμιστικό διάλυμα ανιόντων με μεγαλύτερη βασικότητα. Η μελέτη του μηχανισμού έδειξε ότι το δραστικό ενδιάμεσο είναι η ένωση Co<sup>IV</sup>-O· η οποία αλληλεπιδράει με το H<sub>2</sub>O. Με τρόπο ανάλογο με το φαινόμενο hangman που αναλύθηκε παραπάνω, η παρουσία βάσης αλληλεπιδράει με τα πρωτόνια του ενταγμένου μορίου H<sub>2</sub>O διευκολύνοντας την διάσπαση του δεσμού O – Η και τον σχηματισμό του δεσμού O – O (Εικόνα 26). Τα φαινόμενα αυτά τονίζουν την ιδιαίτερη σημασία που έχει ο στρατηγικός σχεδιασμός των οργανικών μορίων αλλά και του καταλυτικού περιβάλλοντος (pH, φύση του ρυθμιστικού διαλύματος)



Εικόνα 27. Αλληλεπίδραση της λειτουργική ομάδας hangman (αριστερά) και της βάσης (δεξιά) διευκολύνοντας τον σχηματισμό του δεσμού Ο – Ο και συνεπώς αυξάνοντας την καταλυτική δράση των ενώσεων Co-2 και Co-7 αντίστοιχα.

Μια ομάδα συμπλόκων του Co<sup>III</sup> (Co-8, Co-9, Co-10, Εικόνα 27) ενταγμένα με τον οξειδοαναγωγικά ενεργό, τετρα-αμιδικό υποκαταστάτη TAML μελετήθηκαν πρόσφατα για την καταλυτική τους δράση σε pH 7<sup>94</sup>. Ο οργανικός υποκαταστάτης TAML είναι ιδιαίτερα χρήσιμο καθώς σταθεροποιεί τις υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες των μετάλλων, όπως Co<sup>IV</sup> και Fe<sup>IV</sup> οι οποίες είναι σημαντικά ενδιάμεσα του καταλυτικού κύκλου της οξείδωσης του νερού. Η κυκλική βολταμετρία των ενώσεων Co-8, Co-9 και Co-10 σε pH 7, έδειξε δύο μη αντιστρεπτές κορυφές στα 1.00 V και στα 1.47 V. Η πρώτη κορυφή αποδόθηκε στην οξείδωση του οργανικού μορίου μέσω του μηχανισμού PCET με τα πρωτόνια να προέρχονται από το νερό του διαλύματος. Η δεύτερη κορυφή αποδόθηκε στην οξείδωση του νερού και η ένταση του καταλυτικού ρεύματος ήταν ανάλογη της συγκέντρωσης του καταλύτη. Με τον συνδυασμό των ηλεκτροχημικών δεδομένων και των θεωρητικών υπολογισμών DFT προτάθηκε ο καταλυτικός μηχανισμός για την ένωση Co-8 (Εικόνα 28). Ο καταλυτικός κύκλος ξεκινάει με την οξείδωση του οργανικού μορίου και τον σχηματισμό της ένωσης Co<sup>III</sup>-OH και συνεχίζεται με την επακόλουθη οξείδωση σε Co<sup>IV</sup>=O. Η ενδιάμεση δραστική ένωση Co<sup>IV</sup>=O αλληλεπιδράει με το νερό, σχηματίζει ένα ενδιάμεσο υπεροξειδίου και τελικά απελευθερώνει μοριακό οξυγόνο και αναγεννάται η αρχική μορφή του καταλύτη.



 $\eta$  = 380 mV TOF = 7.53-8.81 s<sup>-1</sup>

# Co-8: R=H; Co-9: R=Me; Co-10: R=Cl

Εικόνα 28. Δομές των καταλυτών του κοβαλτίου Co-8, Co-9 και Co-10 οι οποίοι λειτουργούν σε ουδέτερα διαλύματα (pH 7).



Εικόνα 29. Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός της οξείδωσης του νερού από την ένωση Co-8.

# 10. Ομογενείς καταλύτες του Μαγγανίου (Mn)

Το μαγγάνιο είναι ένα από τα μέταλλα της πρώτης σειράς με το χαμηλότερο κόστος και την μεγαλύτερη αφθονία στη φύση και παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλά βιολογικά συστήματα, όπως για παράδειγμα στο ενεργό κέντρο της δισμουτάσης του υπεροξειδίου<sup>95</sup>, της καταλάσης μαγγανίου<sup>96</sup> και φυσικά στο ενεργό κέντρο του ενζύμου που είναι υπεύθυνο για την παραγωγή οξυγόνου, PSII. Οι καταλύτες μαγγανίου έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, καθώς το μαγγάνιο μπορεί να υιοθετήσει μία ποικιλία οξειδωτικών καταστάσεων όπως Mn<sup>II</sup>, Mn<sup>III</sup>, Mn<sup>IV</sup> αλλά και τις λιγότερο σταθερές Mn<sup>V</sup> και Mn<sup>VI</sup>. Έχει βρεθεί ότι με την χρήση κατάλληλων οργανικών υποκαταστατών (κυρίως υποκαταστατών που μπορούν να αποπρωτονιωθούν και φέρουν αρνητικό φορτίου) είναι δυνατή η σύνθεση και η απομόνωση συμπλόκων του μαγγανίου με υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες, μέσω της σταθεροποίησης που προσφέρει το αρνητικό φορτίο του οργανικού υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο<sup>97</sup>.

Στον τομέα της ηλεκτροκαταλυτικής οξείδωσης του νερού, το ένζυμο του PSII αποτελεί πηγή έμπνευσης για την σύνθεση ομογενών καταλυτών του μαγγανίου, καθώς το ενεργό κέντρο του, το οποίο αποτελείται από το πολυπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, αποτελεί έναν από τους καλύτερους καταλύτες της οξείδωσης του νερού στη φύση με TOF 400 s<sup>-1</sup> (Εικόνα 3). Αρκετά πολυπυρηνικά σύμπλοκα του μαγγανίου έχουν συντεθεί και έχουν μελετηθεί για την καταλυτική τους δράση στην οξείδωση του νερού, με τα κυριότερα παραδείγματα να είναι οι πολυπυρηνικές ενώσεις [OH<sub>2</sub>(terpy)Mn(O)<sub>2</sub>Mn(terpy)OH<sub>2</sub>]<sup>98</sup> και [Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]<sup>99</sup> καθώς και η μονοπυρηνική ένωση του μαγγανίου [(Py<sub>2</sub>N(tBu)<sub>2</sub>)Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>100</sup> (**Mn-1, Mn-2** και **Mn-3** αντίστοιχα, Εικόνα 29). Είναι εμφανές ότι το μαγγάνιο αποτελεί μία εξαιρετική επιλογή για την σύνθεση ομογενών καταλυτών της οξείδωσης του νερού καθώς αποτελεί που απαντάται στη φύση. Συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς, οι καταλύτες μαγγανίου δεν έχουν μελετηθεί τόσο αναλυτικά. Συνεπώς, τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας επικεντρώνεται όλο και περισσότερο στους καταλύτες με βάση το μαγγάνιο.



Mn-1





Mn-3

Εικόνα 30. Δομές των πολυπυρηνικών καταλυτών του μαγγανίου Mn-1 και Mn-2 και του μονοπυρηνικού καταλύτη του μαγγανίου Mn-3.

## 11. Ανακεφαλαίωση και μελλοντικοί στόχοι

Η τεχνητή φωτοσύνθεση αποτελεί μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας χωρίς την χρήση των βλαβερών για το περιβάλλον, ορυκτών καυσίμων. Μέσω της διάσπασης του νερού, η ηλιακή ενέργεια αποθηκεύεται στους χημικούς δεσμούς και στην συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί με την μορφή του υδρογόνου ως καύσιμη ύλη. Οι καταλύτες οξείδωσης του νερού παίζουν βασικό ρόλο στην παραπάνω διαδικασία και αποτελούν το βασικό αντικείμενο έρευνας τις τελευταίας δεκαετίας. Συγκεκριμένα, καταλύτες βασισμένοι στα μέταλλα της πρώτης σειράς μετάπτωσης έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον λόγω του χαμηλού κόστους και της μεγάλης αφθονίας τους, πράγμα που επιτρέπει την εύκολη χρήση τους σε ευρεία κλίμακα. Για την αποτελεσματική οξείδωση του νερού, απαιτούνται καταλύτες που απαιτούν χαμηλό υπερδυναμικό (η), υψηλή απόδοση (TOF) και υψηλή σταθερότητα. Διάφορες στρατηγικές έχουν αναπτυχθεί για την βελτιστοποίηση των παραπάνω χαρακτηριστικών: 1) Οι τροποποιήσεις στην σφαίρα ένταξης των συμπλόκων με σκοπό την σταθεροποίηση των δραστικών ενδιαμέσων και την μείωση του ενεργειακού φράγματος κατά την διάρκεια του καταλυτικού κύκλου. 2) Η χρήση οξειδοαναγωγικά ενεργών οργανικών υποκαταστατών, οι οποίοι συμμετέχουν και διευκολύνουν την μεταφορά ηλεκτρονίων και πρωτονίων, αυξάνοντας έτσι την συνολική καταλυτική δράση των ενώσεων. 3) Η σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων, τα οποία δουν συνεργατικά και μειώνουν τα ενεργειακά φράγματα των οξειδοαναγωγικών διεργασιών που απαιτούνται. 4) Η βελτιστοποίηση του καταλυτικού περιβάλλοντος με την προσθήκη βάσης, η οποία μειώνει το ενεργειακό φράγμα και διευκολύνει τον σχηματισμό του δεσμού Ο – Ο, βήμα το οποίο είναι το κρίσιμο στάδιο που καθορίζει την καταλυτική δράση.

Με την χρήση των παραπάνω τεχνικών είναι δυνατή η σύνθεση καταλυτών με βάση τα μέταλλα της πρώτης σειράς μετάπτωσης, οι οποίοι θα έχουν παρόμοια ή και καλύτερα αποτελέσματα στην καταλυτική οξείδωση του νερού από τους καταλύτες με βάση τα πολύτιμα μέταλλα όπως το ρουθήνιο και το ιρίδιο. Ωστόσο πολλές προκλήσεις πρέπει ακόμα να αντιμετωπιστούν για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος. Η σύνθεση καταλυτών με όλα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (χαμηλό υπερδυναμικό, υψηλή απόδοση, υψηλή σταθερότητα) είναι εξαιρετικά σπάνια. Για αυτόν τον λόγο, απαιτείται ακόμα περισσότερη μελέτη και έρευνα πάνω στο αντικείμενο της ομογενούς κατάλυσης της οξείδωσης του νερού, με την χρήση των μεθόδων που αναπτύχθηκαν παραπάνω. Επίσης, εξίσου σημαντική είναι και η χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών και αναλύσεων για την πλήρη κατανόηση του καταλυτικού μηχανισμού και την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων ενώσεων

85

που σχηματίζονται κατά την διάρκεια του καταλυτικού κύκλου. Ο συνδυασμός όλων αυτών των δεδομένων μπορεί να οδηγήσει μελλοντικά στην πλήρη κατανόηση του καταλυτικού μηχανισμού και στον εντοπισμό των δομικών χαρακτηριστικών των ενώσεων που αυξάνουν την καταλυτική δράση των μεταλλικών συμπλόκων.

#### 12. Παραπομπές

- a) M. D. Karkas, O. Verho, E. V. Johnston and B. Akermark, *Chem. Rev.*114 (2014) 11863; b) D. Kim, K. K. Sakimoto, D. C. Hong, P. D. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 54 (2015) 3259;
- 2. J. Chow, R. J. Kopp and P. R. Portney, Science 302 (2003) 1528
- 3. N. S. Lewis, D. G. Nocera, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 103 (2006) 15729.
- 4. L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark and S. Styring, Chem. Soc. Rev. 30 (2001) 36
- 5. Y. Tachibana, L. Vayssieres and J. R. Durrant, Nat. Photonics 6 (2012) 511
- 6. M. D. Karkas, E. V. Johnston, O. Verho, B. Åkermark, Acc. Chem. Res. 47 (2014) 100.
- 7. T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets and D. G. Nocera, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6474
- 8. J. Tollefson, Nature 473 (2011) 134
- 9. R. F. Service, Science 334 (2011) 925
- 10. S. Dasgupta, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler and H. B. Gray, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2213.
- 11. O. Morton, Nature 443 (2006) 19
- a) A. J. Esswein and D. G. Nocera, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4022. b) A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253
- 13. a) M. Grätzel, Acc. Chem. Res. 14 (1981) 376 b) A. J. Bard and M. A. Fox, Acc. Chem. Res. 28 (1995) 141 c) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1890 d) F. E. Osterloh, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 2294 e) Y. Q. Qu and X. F. Duan, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 2568
- a) L. L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov, A. Llobet, L. C. Sun, *Nat. Chem.* 4 (2012) 418 b) M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. W. Zhang, L. Wang, J. J. Zou, Z. L. Wang, *Nano Energy* 37 (2017) 136.
- a) M. Yagi and M. Kaneko, *Chem. Rev.* 101 (2001) 21 b) G. C. Dismukes, R. Brimblecombe, G. A. N. Felton, R. S. Pryadun, J. E. Sheats, L. Spiccia and G. F. Swiegers, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1935 c) B. Zhang and L. Sun, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2216
- 16. A. J. Cowan and J. R. Durrant, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 2281
- 17. E. Gileadi, Capstone, North Mankato, MN 1993
- a) J. P. McEvoy and G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4455 b) H. Dau, I. Zaharieva, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1861

- a) J. Barber, *Biochem. Soc. Trans.* 34 (2006) 619 b) J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 185
- 20. F. Rappaport, M. Guergova-Kuras, P. J. Nixon, B. A. Diner and J. Lavergne, *Biochemistry* 41 (2002) 8518
- 21. J. M. Keough, A. N. Zuniga, D. L. Jenson, B. A. Barry, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 1296
- 22. S. Ye, C. Ding, M. Liu, A. Wang, Q. Huang, C. Li, Adv. Mater. (2019) 1902069
- 23. a) A. Zouni, H. T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger, P. Orth, *Nature* 409 (2001) 739 b) Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, *Nature* 473 (2011) 55
- a) B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* 11 (1970) 457 b) J. Yano,
   J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J.
   Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* 314 (2006) 821
- 25. N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D. A. Pantazis, A. Boussac, W. Lubitz, *Science* 345 (2014) 804
- 26. V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, Chem. Rev. 96 (1996) 2927
- 27. R. de Levie, J. Electroanal. Chem. 476 (1999) 92
- 28. a) S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 460 (1999) 1 b) W. Nicholson, A. Carlisle, *Nicholson's J.* 4 (1800) 179
- 29. L. Han, S. Dong, E. Wang, Adv. Mater. 28 (2016) 9266
- 30. D. G. H. Hetterscheid, J. N. H. Reek, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 9740
- 31. L. Zhang, S. Mathew, J. Hessels, J. Reek and F. Yu, ChemSusChem 14 (2021) 234
- 32. a) L. Duan, A. Fischer, Y. Xu, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 10397 b) X.
   Sala, S. Maji, R. Bofill, J. García-Antóln, L. Escriche, A. Llobet, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 504
- 33. a) K. L. Materna, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 6099
  b) Z. N. Zahran, Y. Tsubonouchi, E. A. Mohamed, M. Yagi, *ChemSusChem* 12 (2019) 1775 c) C. D. Windle, H. Kumagai, M. Higashi, R. Brisse, S. Bold, B. Jousselme, M. Chavarot-Kerlidou, K. Maeda, R. Abe, O. Ishitani, V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 9593
- 34. M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature* 530 (2016) 465
- 35. a) L. Duan, L. Wang, F. Li, F. Li, L. Sun, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 2084 b) S. W. Sheehan, J. M. Thomsen, U. Hintermair, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, C. A.

Schmuttenmaer, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6469; c) R. Matheu, P. Garrido-Barros, M.
Gil-Sepulcre, M. Z. Ertem, X. Sala, C. Gimbert-Suriñach, A. Llobet, *Nat. Rev. Chem.*3 (2019) 331 d) A. Macchioni, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2019) 7

- 36. J.-W. Wang, P. Sahoo, T.-B. Lu, ACS Catal. 6 (2016) 5062
- 37. X. Liu, H. Jia, Z. Sun, H. Chen, P. Xu, P. Du, Electrochem. Commun. 2014, 46, 1–6.
- 38. C.-F. Leung, S.-M. Ng, C.-C. Ko, W.-L. Man, J. Wu, L. Chen, T.-C. Lau, Energy Environ. Sci. 2012, 5, 7903–7907.
- 39. J. W. Vickers, H. Lv, J. M. Sumliner, G. Zhu, Z. Luo, D. G. Musaev, Y. V. Geletii, C. L. Hill, J. Am. Chem. Soc. 2013, 38, 14110–14118.
- 40. J. Shen, M. Wang, P. Zhang, J. Jiang, L. Sun, Chem. Commun. 2017, 53, 4374– 4377.
- 41. a) K. Riener, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Högerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, Chem. Rev. 2014, 114, 5215–5272; b) C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, Chem. Rev. 2004, 104, 6217–6254.
- 42. S. Bang, Y.-M. Lee, S. Hong, K.-B. Cho, Y. Nishida, M. S. Seo, R. Sarangi, S. Fukuzumi, W. Nam, Nat. Chem. 2014, 6, 934–940.
- 43. J. L. Fillol, Z. Codola, I. Garcia-Bosch, L. Gomez, J. J. Pla, M. Costas, Nat. Chem. 2011, 3, 807–813.
- 44. T. Liu, B. Zhang, L. Sun, Chem. Asian J. 2019, 14, 31–43.
- 45. M. K. Coggins, M.-T. Zhang, A. K. Vannucci, C. J. Dares, T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 5531–5534.
- 46. M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, Nature 2016, 530, 465.
- 47. R.-Z. Liao, S. Masaoka, P. E. M. Siegbahn, ACS Catal. 2018, 8, 11671–11678.
- A. A. Liobet, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 15382–15386; Angew. Chem. 2016, 12608–15612; d) L. Duan, L. Duan, Y. Uang, J. García-Antón, X. Sala, C. Godard, A. Liobet, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 15382–15386; Angew. Chem. 2016, 128, 15608–15612; d) L. Duan, L. Wang, F. Li, F. Li, L. Sun, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 2084–2096; e) S. W. Sheehan, J. M. Thomsen, U. Hintermair, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, C. A. Schmuttenmaer, Nat. Commun. 2015, 6, 6469; f) R. Matheu, P. Garrido-Barros, M. Gil-Sepulcre, M. Z. Ertem, X. Sala, C. Gimbert-Suriñach, A.

Llobet, Nat. Rev. Chem. 2019, 3, 331–341; g) A. Macchioni, Eur. J. Inorg. Chem. 2019, 7–17.

- 49. K. G. Kottrup, D. G. H. Hetterscheid, Chem. Commun. 2016, 52, 2643–2646.
- a) J. L. Fillol, Z. Codolà, I. Garcia-Bosch, L. Gómez, J. J. Pla, M. Costas, Nat. Chem.
   2011, 3, 807; b) W. C. Ellis, N. D. McDaniel, S. Bernhard, T. J. Collins, J. Am. Chem.
   Soc. 2010, 132, 10990–10991.
- 51. L. D. Wickramasinghe, R. Zhou, R. Zong, P. Vo, K. J. Gagnon, R. P. Thummel, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13260–13263.
- 52. S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 4029– 4030.
- 53. K. G. Kottrup, S. D'Agostini, P. H. van Langevelde, M. A. Siegler, D. G. H. Hetterscheid, ACS Catal. 2018, 8, 1052–1061.
- 54. a) E. A. Lewis, W. B. Tolman, Chem. Rev. 2004, 104, 1047–1076; b) C. J. Cramer, W. B. Tolman, Acc. Chem. Res. 2007, 40, 601–608; c) M. Taki, S. Itoh, S. Fukuzumi, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6203–6204; d) P. Kang, E. Bobyr, J. Dustman, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, Inorg. Chem. 2010, 49, 11030–11038.
- 55. L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, Chem. Rev. 2004, 104, 1013–1046.
- 56. V. E. Bondybey, J. H. English, J. Phys. Chem. 1984, 88, 2247–2250.
- 57. S. M. Barnett, K. I. Goldberg, J. M. Mayer, Nat. Chem. 2012, 4, 498.
- 58. T. Zhang, C. Wang, S. Liu, J.-L. Wang, W. Lin, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 273– 281.
- D. L. Gerlach, S. Bhagan, A. A. Cruce, D. B. Burks, I. Nieto, H. T. Truong, S. P. Kelley, C. J. Herbst-Gervasoni, K. L. Jernigan, M. K. Bowman, S. Pan, M. Zeller, E. T. Papish, Inorg. Chem. 2014, 53, 12689–12698.
- 60. P. Garrido-Barros, I. Funes-Ardoiz, S. Drouet, J. Benet-Buchholz, F. Maseras, A. Llobet, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 6758–6761.
- 61. L. A. Stott, K. E. Prosser, E. K. Berdichevsky, C. J. Walsby, J. J. Warren, Chem. Commun. 2017, 53, 651–654.
- M.-T. Zhang, Z. Chen, P. Kang, T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 2048– 2051.
- 63. J. S. Pap, Ł. Szyrwiel, D. Srankó, Z. Kerner, B. Setner, Z. Szewczuk, W. Malinka, Chem. Commun. 2015, 51, 6322–6324.

- 64. M. K. Coggins, M.-T. Zhang, Z. Chen, N. Song, T. J. Meyer, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 12226–12230; Angew. Chem. 2014, 126, 12422–12426.
- 65. X.-J. Su, M. Gao, L. Jiao, R.-Z. Liao, P. E. M. Siegbahn, J.-P. Cheng, M.-T. Zhang, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 4909–4914; Angew. Chem. 2015, 127, 4991–4996.
- M.-C. Kafentzi, R. Papadakis, F. Gennarini, A. Kochem, O. Iranzo, Y. Le Mest, N. Le Poul, T. Tron, B. Faure, A. J. Simaan, M. Réglier, Chem. Eur. J. 2018, 24, 5213– 5224.
- 67. X.-J. Su, C. Zheng, Q.-Q. Hu, H.-Y. Du, R.-Z. Liao, M.-T. Zhang, Dalton Trans. 2018, 47, 8670–8675.
- 68. F. Yu, F. Li, J. Hu, L. Bai, Y. Zhu, L. Sun, Chem. Commun. 2016, 52, 10377–10380.
- M. T. Kieber-Emmons, J. Annaraj, M. S. Seo, K. M. Van Heuvelen, T. Tosha, T. Kitagawa, T. C. Brunold, W. Nam, C. G. Riordan, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14230–14231.
- 70. Y. Liu, Y. Han, Z. Zhang, W. Zhang, W. Lai, Y. Wang, R. Cao, Chem. Sci. 2019, 10, 2613–2622.
- M.-C. Kafentzi, R. Papadakis, F. Gennarini, A. Kochem, O. Iranzo, Y. Le Mest, N. Le Poul, T. Tron, B. Faure, A. J. Simaan, M. Réglier, Chem. Eur. J. 2018, 24, 5213– 5224.
- 72. J. Cho, R. Sarangi, J. Annaraj, S. Y. Kim, M. Kubo, T. Ogura, E. I. Solomon, W. Nam, Nat. Chem. 2009, 1, 568–572.
- 73. a) M. Dincă, Y. Surendranath, D. G. Nocera, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2010, 107, 10337; b) D. K. Bediako, B. Lassalle-Kaiser, Y. Surendranath, J. Yano, V. K. Yachandra, D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 6801–6809.
- 74. M. Zhang, M.-T. Zhang, C. Hou, Z.-F. Ke, T.-B. Lu, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 13042–13048; Angew. Chem. 2014, 126, 13258–13264.
- 75. J.-W. Wang, C. Hou, H.-H. Huang, W.-J. Liu, Z.-F. Ke, T.-B. Lu, Catal. Sci. Technol. 2017, 7, 5585–5593.
- 76. B. Ariela, W. Yaniv, S. Dror, K. Haya, A. Yael, M. Eric, M. Dan, Dalton Trans. 2017, 46, 10774–10779.
- 77. J. Hessels, F. Yu, R. J. Detz, J. N. H. Reek, ChemSusChem 2020, DOI: 10.1002/cssc.202001428.
- 78. L.-H. Zhang, F. Yu, Y. Shi, F. Li, H. Li, Chem. Commun. 2019, 55, 6122–6125.

- 79. a) G.-Y. Luo, H.-H. Huang, J.-W. Wang, T.-B. Lu, ChemSusChem 2016, 9, 485–491;
  b) J.-W. Wang, X.-Q. Zhang, H.-H. Huang, T.-B. Lu, ChemCatChem 2016, 8, 3287–3293.
- 80. a) S. Fukuzumi, T. Kishi, H. Kotani, Y.-M. Lee, W. Nam, Nat. Chem. 2010, 3, 38; b)
  J. Bonin, A. Maurin, M. Robert, Coord. Chem. Rev. 2017, 334, 184–198; c) C.
  Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 2996–3006.
- 81. Y. Han, Y. Wu, W. Lai, R. Cao, Inorg. Chem. 2015, 54, 5604–5613.
- 82. J. Shen, M. Wang, T. He, J. Jiang, M. Hu, Chem. Commun. 2018, 54, 9019–9022.
- K. B. Ambre, Q. Daniel, H. Chen, J. Sun, B. Das, A. Thapper, J. Uhlig, P. Dinér, L. Sun, J. Catal. 2016, 335, 72–78.
- 84. J. Lin, P. Kang, X. Liang, B. Ma, Y. Ding, Electrochim. Acta 2017, 258, 353–359.
- 85. F. Thomas, Eur. J. Inorg. Chem. 2007, 2379–2404.
- 86. D. Wang, C. O. Bruner, Inorg. Chem. 2017, 56, 13638–13641.
- 87. M. Anbar, I. Pecht, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 2553–2556.
- B. S. Brunschwig, M. H. Chou, C. Creutz, P. Ghosh, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 4832–4833.
- 89. a) Y. Surendranath, M. Dinca<sup>\*</sup>, D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 2615–2620; b) M. W. Kanan, D. G. Nocera, Science 2008, 321, 1072; c) D. A. Lutterman, Y. Surendranath, D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 3838–3839.
- 90. D. K. Dogutan, R. McGuire, D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 9178–9180.
- 91. a) M. Z. Ertem, C. J. Cramer, Dalton Trans. 2012, 41, 12213–12219; b) W. Lai, R. Cao, G. Dong, S. Shaik, J. Yao, H. Chen, J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 2315–2319.
- 92. H. Sun, Y. Han, H. Lei, M. Chen, R. Cao, Chem. Commun. 2017, 53, 6195–6198.
- 93. D. Wang, J. T. Groves, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2013, 110, 15579.
- 94. H.-Y. Du, S.-C. Chen, X.-J. Su, L. Jiao, M.-T. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 1557–1565.
- 95. S. Signorella, C. Palopoli, G. Ledesma, Coord. Chem. Rev. 365 (2018) 75.
- 96. (a) H. B. Lee, A. A. Shiau, P. H. Oyala, D. A. Marchiori, S. Gul, R. Chatterjee, J. Yano, R. D. Britt, T. Agapie, Tetranuclear [MnIIIMn3IVO4], J. Am. Chem. Soc. 140 (2018) 17175; (b) V. Krewald, M. Retegan, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz, S. DeBeer, F. Neese, D. A. Pantazis, Chem. Sci. 6 (2015) 1676; (c) L. Rapatskiy, N. Cox, A. Savitsky, W. M. Ames, J. Sander, M. M. Nowaczyk, M. Rogner, A. Boussac, F. Neese, J. Messinger, W. Lubitz, J. Am. Chem. Soc.134 (2012) 16619; (d) B. Gerey, E. Goure, J. Fortage, J. Pecaut and M.-N. Collomb, Coord. Chem. Rev. 319 (2016)

1; (e) S. Mukherjee, J. A. Stull, J. Yano, T. C. Stamatatos, K. Pringouri, T. A. Stich, K. A. Abboud, R. D. Britt, V. K. Yachandra and G. Christou, PNAS, 109 (2012) 2257-2262.

- 97. (a) D.S Marlin, P.K. Mascharak, Chem. Soc. Rev. 29 (2000) 69; (b) D.S. Marlin, M.M.Olmstead, P.K. Mascharak, Inorg. Chem. 38 (1999) 3258.
- 98. M. Yagi and K. Narita, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 8084-8085
- 99. W. F. Ruettinger, C. Campana and G. C. Dismukes, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 6670-6671
- 100. W.-T. Lee, S. B. Munoz, D. A. Dickie and J. M. Smith, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 9856–9859.

# ΙΙ. Πειραματικό Μέρος

# 1. Γενική μεθοδολογία και αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν διαθέσιμα στο εμπόριο και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς κάποιον επιπλέον καθαρισμό. Οι στοιχειακές αναλύσεις των μορίων έγιναν από το κέντρο μικροαναλύσεων του School of Chemistry της Γλασκώβης με την χρήση ενός στοιχειακού αναλυτή EA 1110 CHNS, CE-440 Elemental Analyzer. Για την καταγραφή των φασμάτων FT-IR των ενώσεων, χρησιμοποιήθηκαν δισκία KBr και ο φασματογράφος JASCO Model 460 στο εύρος 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>. Η αιθανόλη και το διχλωρομεθάνιο έγιναν άνυδρα με την χρήση αιθοξείδιου του μαγνησίου και υδριδίου του ασβεστίου αντίστοιχα και αποστάχθηκαν κάτω από ατμόσφαιρα αργού ακριβώς πριν τη χρησιμοποίησή τους. Το τετραὒδροφουράνιο έγινε άνυδρο με την χρήση μεταλλικού νατρίου και αποστάχθηκε κάτω από ατμόσφαιρα αργού ακριβώς πριν τη χρησιμοποίησή του. Για την χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας χρησιμοποιήθηκαν πλάκες TLC silica gel 60 F<sub>254</sub> της εταιρείας Merck. Τα φάσματα UV-Vis καταγράφηκαν σε φασματογράφο SHIMADZU UV-Vis 2600. . Τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR των ενώσεων καταγράφηκαν με την χρήση του οργάνου Bruker Αναnce 300 στα 300 MHz

# 2. Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών συμπλόκων 2.1 Σύνθεση του οργανικού μορίου N-(2-((bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)methyl) phenyl)picolinamide, (Htrip)

Η σύνθεση του υποκαταστάτη **Htrip** έγινε σε τρία στάδια, συγκεκριμένα:

1)Σύνθεση του οργανικού μορίου N-(2-nitrobenzyl)-1-(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2ylmethyl)methanamine, (nppa)

Σε ένα διάλυμα δι(2-πυριδινομεθυλ)αμίνης (1.31 g, 6.6 mmol) σε άνυδρο διχλωρομεθάνιο (20 ml) προστίθεται υπό ανάδευση 2-νιτροβενζαλδεϋδη (1 g, 6.6 mmol) και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθεται τριακετόξυ-βοροϋδρίδιο του νατρίου (2.23 g, 10.5 mmol) και η ανάδευση συνεχίζεται για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, προστίθεται υδατικό διάλυμα NaHCO<sub>3</sub> 5% και το μίγμα εκχυλίζεται με διχλωρομεθάνιο (2 x 15 ml). Η οργανική φάση διαχωρίζεται, ξηραίνεται με θειικό μαγνήσιο και ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό (Σχήμα 1). Το κίτρινο υπόλειμμα που προέκυψε, καθαρίστηκε με χρωματογραφία στήλης με οξικό αιθυλεστέρα και μεθανόλη. Για να εξακριβωθεί η καθαρότητα της ενδιάμεσης νίτρο-ένωσης, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία <sup>1</sup>Η NMR Εικόνα Π1.

 Σύνθεση του οργανικού μορίου N-(2-aminobenzyl)-1-(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2ylmethyl)methanamine, (appa)

Η νιτρο-ενώση που συντέθηκε παραπάνω διαλύεται σε 50 ml μεθανόλης, προστίθενται 0.35 g καταλύτη υδρογόνωσης (10% παλλάδιο σε ενεργό άνθρακα) και διαβιβάζεται καθαρό υδρογόνο μέσα στο μίγμα για 24 ώρες υπό ανάδευση. Στη συνέχεια το μίγμα διηθείται και το διήθημα εξατμίζεται μέχρι ξηρού δίνοντας την αντίστοιχη αμινο-ένωση (Σχήμα 2). Για να εξακριβωθεί η καθαρότητα της ενδιάμεσης αμινο-ένωσης, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία <sup>1</sup>Η NMR Εικόνα Π2.

#### 3) Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη Htrip

Η παραπάνω άμινο-ένωση διαλύεται σε άνυδρο THF και προστίθεται πυριδινο-2-καρβόνυλ χλωρίδιο (1.25 g, 7 mmol) και τριαιθυλαμίνη (2.1 ml, 15 mmol). Το μίγμα αναδεύεται για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό. Στο υπόλειμμα προστίθεται υδατικό διάλυμα NaHCO<sub>3</sub> 5% (20 ml) και το συνολικό μίγμα εκχυλίζεται με διχλωρομεθάνιο (2 x 15 ml). Η οργανική φάση συλλέγεται και ξηραίνεται με θειικό μαγνήσιο και ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό δίνοντας ένα ελαιώδες στερεό. Το στερεό αυτό καθαρίζεται με ανακρυστάλλωση με διαιθυλαιθέρα. Προκύπτει το τελικό προϊόν, Htrip, ως λευκή σκόνη (Σχήμα 3). Η συνολική απόδοση σύνθεσης του υποκαταστάτη είναι 43% με βάση την αρχική ένωση της 2-νιτρο-βενζαλδεϋδης. Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O. Θεωρ. C: 73.33, H: 5.66, N: 17.10. Πειρ. C: 73.26, H: 5.74, N: 17.04. ESI(+) HRMS: calcd for [M + H]+: m/z 410.1975. Found: 410.1958 (100%).

### 2.2 Σύνθεση του (Chlorido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)

#### methyl]phenyl}picolinamido-N<sub>py</sub>,N<sub>py</sub>,N<sub>am</sub>,N<sub>ami</sub>,N<sub>pic</sub>}manganese(II), [Mn<sup>II</sup>(trip)CI] (1)

Χλωριούχο μαγγάνιο (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 73 mg, 0.37 mmol) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο οργανικός υποκαταστάτης Htrip (150 mg, 0.37 mmol) και το χρώμα το διαλύματος μετατρέπεται από άχρωμο σε ανοιχτό κίτρινο. Στη συνέχεια προστίθεται

αιθοξείδιο του νατρίου (30 mg, 0.44 mmol) και συνεχίζεται η ανάδευση για 24 ώρες. Το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται σε κίτρινο και ταυτόχρονα σχηματίζεται μικρή ποσότητα λευκού στερεού (χλωριούχο νάτριο). Ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό και το υπόλειμμα εκχυλίζεται με χλωροφόρμιο (25 ml) και διηθείται για να απομακρυνθούν τα αδιάλυτα άλατα. Ο όγκος του διαλύματος μειώνεται στα 5 ml και προστίθεται στάγδην διαιθυλαιθέρας (30 ml) υπό συνεχή ανάδευση. Το τελικό προϊόν έχει την μορφή κίτρινου στερεού. Απόδοση: (0.135 g, 73% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη Htrip). Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>5</sub>OMn: Θεωρ. C: 60.19, H: 4.45, N: 14.04. Πειρ. C: 60.23, H: 4.59, N: 13.94.  $\mu_{eff}$  = 5.81 BM

Κρύσταλλοι της ένωσης **1** κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν με την αργή διάχυση διαιθυλαιθέρα σε κορεσμένο διάλυμά της σε διχλωρομεθάνιο.

#### 2.3 Σύνθεση του (Bromido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)

#### methyl]phenyl}picolinamido-N<sub>py</sub>,N<sub>py</sub>,N<sub>am</sub>,N<sub>ami</sub>,N<sub>pic</sub>}manganese(II), [Mn<sup>II</sup>(trip)Br] (2)

Bρωμιούχο μαγγάνιο (MnBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 105 mg, 0.37 mmol) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο οργανικός υποκαταστάτης Htrip (150 mg, 0.37 mmol) και το χρώμα το διαλύματος μετατρέπεται από άχρωμο σε ανοιχτό κίτρινο. Στη συνέχεια προστίθεται αιθοξείδιο του νατρίου (30 mg, 0.44 mmol) και συνεχίζεται η ανάδευση για 24 ώρες. Το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται σε κίτρινο και ταυτόχρονα σχηματίζεται μικρή ποσότητα λευκού στερεού (χλωριούχο νάτριο). Ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό και το υπόλειμμα εκχυλίζεται με χλωροφόρμιο (25 ml) και διηθείται για να απομακρυνθούν τα αδιάλυτα άλατα. Ο όγκος του διαλύματος μειώνεται στα 5 ml και προστίθεται στάγδην διαιθυλαιθέρας (30 ml) υπό συνεχή ανάδευση. Το τελικό προϊόν έχει την μορφή κίτρινου στερεού. Απόδοση: (0.165 g, 69% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη Htrip). Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>BrN<sub>5</sub>OMn: Θεωρ. C: 55.27, H: 4.08, N: 12.89. Πειρ. C: 55.33, H: 4.09, N: 12.81. μ<sub>eff</sub> = 5.97 BM

Κρύσταλλοι της ένωσης **2** κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν με την αργή διάχυση διαιθυλαιθέρα σε κορεσμένο διάλυμά της σε διχλωρομεθάνιο.

#### 2.4 Σύνθεση του (lodido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)

### methyl]phenyl}picolinamido-N<sub>py</sub>,N<sub>py</sub>,N<sub>am</sub>,N<sub>ami</sub>,N<sub>pic</sub>}manganese(II), [Mn<sup>II</sup>(trip)I] (3)

Ιωδιούχο μαγγάνιο (Mnl<sub>2</sub>, 113 mg, 0.37 mmol) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο οργανικός υποκαταστάτης Htrip (150 mg, 0.37 mmol) και το χρώμα το διαλύματος μετατρέπεται σε πορτοκαλί. Στη συνέχεια προστίθεται αιθοξείδιο του νατρίου (30 mg, 0.44 mmol) και συνεχίζεται η ανάδευση για 24 ώρες. Το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται σε ανοιχτό κίτρινο. Το μίγμα διηθείται, γίνεται αργή διάχυση με διαιθυλαιθερα και προκύπτουν 0.042g πορτοκαλί κρυστάλλων, κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Απόδοση: (19% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη Htrip). Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση  $C_{25}H_{22}IN_5OMn$ : Θεωρ. C: 50.79, H: 3.84, N: 11.94. Πειρ. C: 50.79, H: 3.84, N: 11.94. μ<sub>eff</sub> = 5.81 BM.

## 3. Συλλογή κρυσταλλογραφικών δεδομένων και επίλυση δομής

Κρύσταλλοι των ενώσεων **1-3**, κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Х, σταθεροποιήθηκαν στην άκρη τριχοειδούς υάλινου σωλήνα και τοποθετήθηκαν στο γωνιόμετρο. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν με την χρήση του περιθλασίμετρου Bruker D8 Quest Eco με ανιχνευτή Photon II και μονοχρωμάτορα γραφίτη TRIUMPH με ακτινοβολία Mo Ka (λ = 0.71073 Å) και με την βοήθεια του λογισμικού ΑΡΕΧ 3<sup>1</sup>. Η διόρθωση των δεδομένων για τα φαινόμενα απορρόφησης έγινε με την μέθοδο Multi-Scan (SADABS)<sup>2</sup>. Η επίλυση των δομών έγινε με το λογισμικό Bruker SHELXT Software Package και η βελτιστοποίησή τους έγινε με τεχνικές ελαχίστων τετραγώνων F2 (SHELXL 2018/3)<sup>3,4</sup>. Όλα τα άτομα, εκτός των υδρογόνων, βελτιστοποιήθηκαν ανισοτρόπως, ενώ τα άτομα υδρογόνου τοποθετήθηκαν στις ιδανικές, υπολογισμένες θέσεις και οι θέσεις τους βελτιστοποιήθηκαν έτσι ώστα να βρίσκονται πάνω στα αντίστοιχα άτομα άνθρακα. Τα λογισμικά PLATON<sup>5</sup> και Diamond<sup>6</sup> χρησιμοποιήθηκαν για τους γεωμετρικούς υπολογισμούς και τα μοριακά γραφικά αντίστοιχα. Επιλεγμένα κρυσταλλικά δεδομένα και παράμετροι βελτιστοποίησης φαίνονται στον Πίνακα 1.

# 4. Ηλεκτροχημεία

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν υπό ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και σε διαλύματα διχλωρομεθανίου (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ή διμεθυλοφορμαμιδίου (DMF) που περιείχαν 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη και 1 mM του συμπλόκου του μαγγανίου ή του οργανικού υποκαταστάτη. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένας ποτενσιοστάτης CHI650E με κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν σύρμα πλατίνας. Το δυναμικό μετρήθηκε έχοντας ως αναφορά το Ag/AgNO<sub>3</sub> και έγινε η μετατροπή του με βάση το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) καταγράφοντας τα κυκλικά βολταμογραφήματα διαλυμάτων του φεροκενίου σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και DMF (0.65 V vs NHE). Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV s<sup>-1</sup> σε όλες τις μετρήσεις εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Η ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgNO<sub>3</sub> και σύρμα πλατίνας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Οι διαλύτες CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και DMF ξηράθηκαν με υδρίδιο του ασβεστίου και αποστάχθηκαν πριν να χρησιμοποιηθούν. Οι προσομοιώσεις των βολταμογραφημάτων των ενώσεων έγιναν με το λογισμικό CVSim.

Compound	1		2	3	
Empirical formula	$C_{25}H_{22}CIMnN_5O$		C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> BrMnN <sub>5</sub> O	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> IMnN <sub>5</sub> O	
Formula weight	498.86		543.32	590.31	
Temperature	296(2) K				
Crystal system	Monoclinic				
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>				
Unit cell dimensions <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å), $\beta$	8.6669(7),	15.6858(13),	8.6950(4), 15.6878(7), 9.2885(4),	8.7948(3), 15.7519(6), 9.3991(4),	
(°)	9.2712(7), 113.570(3	3)	113.388(2)	112.746(1)	
Volume (Å <sup>3</sup> )	1155.24(16)		1162.90(9)	1200.84(8)	
Z	2				
Density (calculated) (g/cm <sup>3</sup> )	1.434		1.552	1.633	
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.715		2.313	1.862	
F(000)	514		550	586	
θ range for data collection	2.721 to 26.369°		2.552 to 26.993°	2.586 to 24.999°	
Reflections collected	15867		41346	24729	
Independent reflections	4720 [R <sub>int</sub> = 0.0824]		5059 [R <sub>int</sub> = 0.1076]	4212 [R <sub>int</sub> = 0.0308]	
Completeness to $\theta$ =	(25.242°) 99.8%		(25.242°) 99.8%	(24.999°) 99.8%	
Refinement method	Full-matrix least-squ	ares on F <sup>2</sup>			
Data / restraints / parameters	4720 / 1 / 299		5059 / 1 / 299	4212 / 1 / 298	
Goodness-of-fit	1.076		1.051	1.114	

Πίνακας 1.	Επιλεγμένα κ	κρυσταλλικά δεδο	ρμένα και παράμε	τροι βελτιστοποίη	σης για τις ενώσεις <b>1-3</b> .
------------	--------------	------------------	------------------	-------------------	----------------------------------

 $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|, wR = \{\Sigma ||w| - |F_c|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma ||w| - |F_c|^2 - |F_c$ 

# III. Αποτελέσματα – Συζήτηση

# 1. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη Htrip

Ο οργανικός υποκαταστάτης **Htrip** συντέθηκε σε τρία στάδια, πιο συγκεκριμένα:

Σύνθεση του οργανικού μορίου N-(2-nitrobenzyl)-1-(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2-yl)methanamine, (nppa)

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την συμπύκνωση της 2-νίτρο-βενζαλδεϋδης με ισομοριακή ποσότητα δι(2-πυριδινομεθυλ)αμίνης σε άνυδρο διχλωρομεθάνιο και την επακόλουθη αναγωγή της ίμινο ομάδας σε άμινο ομάδα με την χρήση του αναγωγικού μέσου, NaBH(OAc)<sub>3.</sub> Η νίτρο-ένωση που προέκυψε, καθαρίστηκε με χρωματογραφία στήλης και ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>Η NMR.

Σχήμα 1. Η σύνθεση της ενδιάμεσης νιτρο-ένωσης που αποτελεί το πρώτο στάδιο της



σύνθεσης του υποκαταστάτη Htrip.

Σύνθεση του οργανικού μορίου 2-((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)aniline, (appa)

Στο επόμενο στάδιο, η νίτρο-ομάδα ανάγεται σε άμινο-ομάδα με την διαβίβαση αέριο υδρογόνου παρουσία καταλύτη υδρογόνωσης (10% παλλάδιο σε ενεργό άνθρακα) σε μεθανόλη. Η χρήση αέριου υδρογόνου παρουσία καταλύτη υδρογόνωσης για την αναγωγή της νίτρο-ομάδας, προτιμήθηκε έναντι άλλων μεθόδων, όπως είναι η χρήση μεταλλικού σιδήρου και υδροχλωρικού οξέος, καθώς έχει υψηλή απόδοση και δεν οδηγεί στην σύνθεση ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Η αμινο-ένωση που προέκυψε, ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>Η NMR και χρησιμοποιήθηκε για το επόμενο στάδιο χωρίς κάποιον επιπλέον καθαρισμό.



**Σχήμα 2.** Η αναγωγή της ενδιάμεσης νίτρο-ένωσης στην αντίστοιχη άμινο-ένωση που αποτελεί το δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του υποκαταστάτη Htrip.

Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη Htrip

Το τελικό στάδιο της σύνθεσης του υποκαταστάτη **Htrip** περιλαμβάνει την αντίδραση της άμινο-ένωσης με ισομοριακή ποσότητα χλωριδίου του πικολινικού οξέος, παρουσία τριαιθυλαμίνης σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο. Η ίδια αντίδραση μπορεί να γίνει και με την χρήση πικολινικού οξέος σε πυριδίνη παρουσία triphenylphosphite, αλλά όπως αποδείχθηκε από δοκιμαστικά πειράματα που έγιναν, η χρήση του χλωριδίου οδηγεί σε υψηλότερη απόδοση και σε τελικό προϊόν υψηλής καθαρότητας χωρίς προσμίξεις. Το τελικό προϊόν ανακρυσταλλώθηκε από διαιθυλαιθέρα και ταυτοποιήθηκε με την φασματοσκοπία <sup>1</sup>Η NMR, <sup>13</sup>C NMR, UV-vis και ESI(+) HRMS (Εικόνα Π3, Π4, Π5 και Π6 αντίστοιχα). Παρόλο που η σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη Htrip περιλαμβάνει τρία στάδια, η συνολική απόδοση σύνθεσης ήταν αρκετά υψηλή.



Σχήμα 3. Το τελικό στάδιο της σύνθεσης του οργανικού υποκαταστάτη Htrip.

## 2. Σύνθεση των ενώσεων του μαγγανίου(II)

Οι ενώσεις του μαγγανίου(ΙΙ) **1-3** συντέθηκαν, με προσθήκη ισομοριακής ποσότητας του υποκαταστάτη **Htrip** σε διάλυμα που περιείχε ισομοριακή ποσότητα χλωριούχου, βρωμιούχου και ιωδιούχου μαγγανίου(ΙΙ) αντίστοιχα. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε άνυδρη αιθανόλη και χρησιμοποιώντας αιθοξείδιο του νατρίου ως βάση για την αποπρωτονίωση της αμιδικής ομάδας σύμφωνα με την εξίσωση 1.

 $Mn^{II}X_2 (X = CI, Br, I) + Htrip + EtONa [Mn^{II}X(trip)] + NaX (1)$ 

Η χρήση της άνυδρης αιθανόλης ως διαλύτη της αντίδρασης, είναι απαραίτητη για την αποφυγή της υδρόλυσης της βάσης (EtONa) και επιπρόσθετα βοήθησε στην καταβύθιση και στην εύκολη απομάκρυνση των αδιάλυτων αλάτων νατρίου που σχηματίζονται. Για την καταβύθιση των ενώσεων στην αιθανόλη, έγινε αργή διάχυση διαιθυλαιθέρα μέσα στο διάλυμα της αντίδρασης. Στην περίπτωση του χλώρο- και του βρώμο-παραγώγου (ενώσεις 1 και 2) η συνολική απόδοση της αντίδρασης ήταν υψηλή. Αντίθετα, η απόδοση σύνθεσης του ίωδο-παραγώγου (ένωση 3) ήταν αρκετά μικρότερη. Η πειραματική πορεία για την σύνθεση των ενώσεων του μαγγανίου(ΙΙ) 1-3 φαίνεται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4. Απεικόνιση της συνθετικής πορείας των ενώσεων του μαγγανίου(ΙΙ) 1-3.

## 3. Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ

Ο Πίνακας 2 δείχνει τα μήκη δεσμών και τις γωνίες που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του μαγγανίου(ΙΙ). Η κρυσταλλική δομή της ένωσης **1** φαίνεται στην Εικόνα 1, ενώ οι δομές των ενώσεων **2** και **3** φαίνονται στην Εικόνα 2 και 3 αντίστοιχα. Τα σύμπλοκα του μαγγανίου(ΙΙ) κρυσταλλώνουν στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα  $P_{21}$ . Η χειρικότητα που εμφανίζουν οι ενώσεις προέρχεται από την 2-μεθυλ-φαίνυλ- ομάδα, η οποία συνδέει τα αμινικά και το αμιδικό κομμάτι του οργανικού υποκαταστάτη. Η χειρικότητα των ενώσεων **2** και **3** φαίνονται στην Σικόνες 2 και 3. Οι δομές τους είναι σχεδόν ταυτόσημες, με τις μικρές διαφορές που υπάρχουν να προκύπτουν από την παρουσία διαφορετικού αλογόνου σε κάθε ένωση. Οι διαστάσεις του πλέγματος και ο όγκος της κυψελίδας αυξάνεται με βάση το μέγεθος του αλογόνου, Cl<sup>-</sup> (**1**) < Br<sup>-</sup> (**2**) < l<sup>-</sup> (**3**).

Parameter	1	2	3
$Mn(1) - X^{a}$	2.436(3)	2.551(2)	2.8404(7)
Mn(1) - N(1)	2.231(9)	2.238(8)	2.236(3)
Mn(1) - N(2)	2.205(9)	2.199(7)	2.193(3)
Mn(1) - N(3)	2.294(8)	2.298(7)	2.290(3)
Mn(1) - N(4)	2.325(6)	2.269(7)	2.323(2)
Mn(1) - N(5)	2.265(8)	2.325(5)	2.278(3)
X - Mn(1) - N(1)	96.2(2)	95.4(2)	95.52(8)
X - Mn(1) - N(2)	165.3(2)	165.2(2)	165.53(7)
X - Mn(1) - N(3)	104.9(2)	104.3(2)	102.75(7)
X - Mn(1) - N(4)	93.1(2)	92.4(2)	91.60(7)
X - Mn(1) - N(5)	93.1(2)	93.0(2)	90.89(7)
N(1) - Mn(1) - N(2)	73.6(3)	74.1(3)	74.8(1)
N(1) - Mn(1) - N(3)	151.7(3)	152.8(3)	154.1(1)
N(1) - Mn(1) - N(4)	88.1(3)	124.5(3)	89.1(1)
N(1) - Mn(1) - N(5)	124.3(3)	88.2(3)	124.0(1)
N(2) - Mn(1) - N(3)	88.4(3)	89.2(3)	90.03(9)
N(2) - Mn(1) - N(4)	97.1(3)	85.5(3)	98.8(1)
N(2) - Mn(1) - N(5)	85.3(3)	96.8(3)	85.91(9)
N(3) - Mn(1) - N(4)	72.4(3)	73.9(3)	72.42(9)
N(3) - Mn(1) - N(5)	74.1(3)	72.4(3)	74.32(9)
N(4) - Mn(1) - N(5)	146.3(3)	146.2(3)	146.4(1)

Πίνακας 2. Μήκη δεσμών και γωνίες που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του μαγγανίου(ΙΙ) στις ενώσεις 1-3.

<sup>a</sup>To X αντιστοιχεί σε Cl(1), Br(1) και l(1) για τις ενώσεις 1, 2 και 3 αντίστοιχα.



Εικόνα 1. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης 1.



Εικόνα 2. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης 2.



Εικόνα 3.Η κρυσταλλική δομή της ένωσης 3.

Στην ένωση **1**, το άτομο του μαγγανίου(ΙΙ) καταλαμβάνει το κέντρο μίας παραμορφωμένης οκταεδρικής δομής η οποία αποτελείται από ένα πικολινικό, ένα αμινικό και δύο πυριδινικά άτομα αζώτου στο ισημερινό επίπεδο, ενώ το αξονικό επίπεδο καταλαμβάνεται από ένα αμιδικό άτομο αζώτου και ένα ανιόν αλογόνου. Η ένωση **1** ανήκει σε μία μικρή ομάδα συμπλόκων του μαγγανίου(ΙΙ) ενταγμένα με τριποδικούς, αμιδικούς υποκαταστατές, οι οποίοι περιέχουν πέντε άτομα δότες: ένα αμιδικό, ένα αμινικό και τρία ετεροκυκλικά άτομα αζώτου<sup>7</sup>. Τα ελάχιστα, παρόμοια σύμπλοκα μαγγανίου(ΙΙ) που υπάρχουν μπορούν να διαχωριστούν σε δύο ομάδες: 1) είναι γνωστά έξι σύμπλοκα του μαγγανίου(ΙΙ), όπου το έκτο άτομο δότης είναι ένα ενταγμένο μόριο NO και έτσι προκύπτουν διαμαγνητικές ενώσεις χαμηλού spin<sup>8-10</sup> που περιγράφονται από τον τύπο [Mn<sup>I</sup>(N5<sub>trip</sub>)NO]<sup>+</sup> και 2) υπάρχει μόνο μία ένωση του μαγγανίου(ΙΙ) όπου το έκτο άτομο δότης του οκταέδρου είναι ένα άτομο οξυγόνου το οποίο ανήκει στην ενταγμένη αμιδική ομάδα ενός γειτονικού μορίου του συμπλόκου<sup>11</sup>. Οι ενώσεις **1-3** ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία και τα δομικά τους χαρακτηριστικά μπορούν να συγκριθούν μόνο με αυτά του 1D-polymer- [Mn<sup>II</sup>(dpaq<sup>2Me</sup>)](OTf)<sup>11</sup> (όπου dpaq<sup>2Me</sup> = 2-[bis(pyridin-2-ylmethyl)] amino-N-2-methyl-quinolin-8-yl-acetamidate (Σχήμα 5) και OTf

τριθφορο-μεθανοσουλφονικό ανιόν). Συνεπώς, οι ενώσεις **1-3** είναι τα πρώτα παραδείγματα μονοπυρηνικών ενώσεων του τύπου [Mn<sup>II</sup>(N5<sub>trip</sub>)X] στην βιβλιογραφία.



**Σχήμα 5.** Ο οργανικός υποκαταστάτης Hdpaq<sup>2Me</sup>.

Τα μήκη δεσμών Mn<sup>II</sup> – N στην ένωση **1** είναι μεταξύ 2.205 και 2.325 Å, τα οποία συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Το μικρότερο μήκος ανήκει στον δεσμό Mn<sup>II</sup> – N<sub>amido</sub>, ο οποίο μικραίνει ακόμα περισσότερο καθώς το αλογόνο το οποίο είναι ενταγμένο στην trans θέση αλλάζει από CI<sup>-</sup> σε Br<sup>-</sup> σε I<sup>-</sup>. Έτσι τα αντίστοιχα μήκη των δεσμών Mn<sup>II</sup> – N<sub>amido</sub> και Mn<sup>II</sup> – X είναι 2.205(8) και 2.436(3) Å για την ένωση **1**, 2.199(7) και 2.552(2) Å για την ένωση **2** και 2.192(3) και 2.838(1) για την ένωση **3**, τα οποία συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα

Η απόκλιση της ένωσης **1** από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία φαίνεται ξεκάθαρα από τις *ciς* και τις *trans* γωνίες της σφαίρας ένταξης οι οποίες είναι στο εύρος 72.37° – 124.32° και 146.30° – 165.30° αντίστοιχα. Η παραμόρφωση αυτή φαίνεται να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ένωση με τον οργανικό υποκαταστάτη Hdpaq<sup>2Me</sup> της βιβλιογραφίας και αυτό πιθανώς οφείλεται στην παρουσία ενός εξαμελούς χηλικού δακτυλίου στην ένωση **1** σε αντίθεση με τον πενταμελή χηλικό δακτύλιο στην ένωση με τον υποκαταστάτη Hdpaq<sup>2Me</sup> τον υποκαταστάτη Hdpaq<sup>2Me</sup>. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην "συνδετικό κρίκο" του οργανικού υποκαταστάτη ο οποίος συνδέει το αμινικό με το αμιδικό άζωτο. Στην περίπτωση της ένωσης **1** ο "συνδετικός κρίκος είναι η 2-μεθυλ-φαίνυλ ομάδα ενώ στην περίπτωση της ένωσης με το Hdpaq<sup>2Me</sup> είναι μία μεθυλενο-καρβονυλική ομάδα<sup>11</sup>. Επίσης ο φαινολικός δακτύλιος δακτυλίους του οργανικού

υποκαταστατάτη Htrip, το οποίο οδηγεί στην μετατόπισή του και συμβάλλει σημαντικά στην απόκλιση της ένωσης **1** από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία.

Για την ποσοτικοποίηση των παραμορφώσεων της ένωσης του μαγγανίου(II) **1** από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OctaDist<sup>12</sup>, το οποίο υπολογίζει τις παραμέτρους ζ, Σ και Θ. Η παράμετρος ζ είναι ο μέσος όρος του αθροίσματος των αποκλίσεων των μηκών των έξι δεσμών Mn<sup>II</sup> – N από την μέση τιμή. Η παράμετρος Σ είναι το άθροισμα των αποκλίσεων των 12 *cis* γωνιών N – Mn<sup>II</sup> – N από τις 90°. Η παράμετρος Θ ορίζεται ως ο βαθμός της παραμόρφωσης της γεωμετρίας ένταξης από οκταεδρική σε γεωμετρία τριγωνικού πρίσματος. Στην περίπτωση της ιδανικής οκταεδρικής γεωμετρία τριγωνικού πρίσματος. Στην περίπτωση της ιδανικής οκταεδρικής γεωμετρίας, οι παραπάνω παράμετροι θα πρέπει να ισούνται με το μηδέν. Στην περίπτωση της ένωσης **1**, οι τιμές βρέθηκαν ζ = 0.354 Å, Σ = 125.8° και Θ = 482.7°, πράγμα που δείχνει σημαντική παραμόρφωση της γεωμετρίας ένταξης της ένωσης **1** από αυτήν της ιδανικής οκταεδρικής οκταεδρικής γεωμετρίας. Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων **2** και **3** παρουσιάζουν ακριβώς τα ίδια δομικά χαρακτηριστικά με αυτά της ένωσης **1** και για αυτό τον λόγο δεν να αναλυθούν περαιτέρω.

## 4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Στον Πίνακα 3 φαίνονται κάποιες από τις χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων IR του οργανικού υποκαταστάτη Ηtrip και των συμπλόκων του με το μαγγάνιο(II) **1-3**. Οι ενώσεις **1-3** εμφανίζουν πανομοιότυπα φάσματα IR, συνεπώς θα αναλυθεί μόνο το φάσμα IR της ένωσης **1** (Εικόνα 4, Π7, Π8). Η μέτριας έντασης κορυφή στα 3332 cm<sup>-1</sup> στο φάσμα του υποκαταστάτη Ηtrip αποδόθηκε στην δόνηση τάσης του δεσμού (N – H)<sub>amide</sub>. Στην ένωση **1**, η κορυφή αυτή δεν υπάρχει λόγω της αποπρωτονίωσης του αμιδίου. Οι κορυφές στα 1533 και 1291 cm<sup>-1</sup> στο φάσμα του υποκαταστάτη αποδόθηκε στην δόνηση τάσης του αμιδίου. Οι κορυφές στα 1533 και 1291 cm<sup>-1</sup> στο φάσμα του υποκαταστάτη αποδόθηκαν στην χαρακτηριστικές κορυφές των αμιδίων, amide II και amide III, οι οποίες οφείλονται στην σύζευξη των *ν*(CN)<sub>amide</sub> και δ(NH)<sub>amide</sub>. Στα φάσματα των συμπλόκων, οι δύο αυτές κορυφές αντικαθίστανται από μία κορυφή υψηλής έντασης στα 1367 cm<sup>-1</sup>. Η αντικατάσταση αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς η αποπρωτονίωση του αμιδίου προκαλεί μόνο μία "καθαρή" δόνηση τάσης του δεσμού C – N<sup>13</sup>. Η κορυφή που οφείλεται στον δεσμό C = Ο του αμιδίου εμφανίζεται σε χαμηλότερο μήκος κύματος (Εικόνα 4). Η μετατόπιση αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς η αποπρωτονίωση
του αμιδίου και η ένταξη του ατόμου του αζώτου στο μεταλλικό κέντρο μειώνουν τον χαρακτήρα διπλού δεσμού της καρβονυλικής ομάδας.



Εικόνα 4. Σύγκριση των φασμάτων IR του οργανικού υποκαταστάτη Htrip και της ένωσης του μαγγανίου(II) 1

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές κορυφές (cm <sup>-1</sup> ) τ	ων φασμάτων IR του οργανικού μορίου Htrip
και των ενώσεων του μαγγανίου(ΙΙ) <b>1-3</b> .	

	<i>v</i> (NH)	v(CO) <sup>a</sup>	amide II <sup>b</sup>	<i>v</i> (CN)am	amide III <sup>b</sup>
Htrip	3332	1670	1533	-	1291
1	-	1605	-	1367	-
2	-	1605	-	1366	-
3	-	1603	-	1368	-

<sup>a</sup> Στα δευτεροταγή αμίδια η δόνηση τάσης ν(C=O) ονομάζεται amide I.
 <sup>b</sup> Στα δευτεροταγή αμίδια, οι κορυφές αυτές προκύπτουν από την σύζευξη των ν(CN) και δ(NH).

### 5. Ηλεκτροχημεία

Τα κυκλικά βολταμογραφήματα του οργανικού υποκαταστάτη Ηtrip και των ενώσεων του μαγγανίου(ΙΙ) **1** και **2** φαίνονται στις Εικόνες 5, 6 και 7 αντίστοιχα. Το κυκλικό βολταμογράφημα του οργανικού μορίου Htrip, φανερώνει δύο ισχυρές, μή-αντιστρεπτές κορυφές πολλαπλών ηλεκτρονίων στα 1.157 και 1.318 V (Εικόνα 5). Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **1** (Εικόνα 6) σε διχλωρομεθάνιο εκτός από τις δύο αναγωγικές κορυφές που σχετίζονται με τον υποκαταστάτη, δείχνει και ένα επιπλέον οξειδοαναγωγικό ζεύγος στα 0.645 V (ΔΕ = 76 mV). Συνεπώς, η οξειδοαναγωγική διεργασία στα 0.645 V, αποδόθηκε στην οξείδωση του μαγγανίου(ΙΙ). Η ίδια οξειδοαναγωγική διεργασία φαίνεται και στο κυκλικά βολταμογράφημα της ένωσης **1** σε διαλύτη DMF στα 0.598 V (ΔΕ = 73 mV). Τα κυκλικά βολταμογραφήματα των ενώσεων **2** (Εικόνα 7) και **3** (Εικόνα 8) σε διαλύματα διχλωρομεθανίου και DMF (η ένωση **3** είναι διαλυτή μόνο σε DMF), έδειξαν το ίδιο οξειδοαναγωγικό ζεύγος που οφείλεται στην οξείδωση του μαγγανίου(ΙΙ) και ήταν παρόμοια με το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **1**.



**Εικόνα 5**. Κυκλικό βολταμογράφημα του υποκαταστάτη **Htrip** (1 mM), σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με σάρωση ανοδική προς

το ανοδικό δυναμικό και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.



Εικόνα 6. Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης 1 (1 mM), σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF (μαύρη γραμμή) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (κόκκινη γραμμή) + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με σάρωση ανοδική προς το ανοδικό δυναμικό και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.



Εικόνα 7. Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης 2 (1 mM), σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF (μαύρη γραμμή) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (κόκκινη γραμμή) + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με σάρωση ανοδική προς το ανοδικό δυναμικό και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.



Εικόνα 8. Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης 3 (1 mM), σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με σάρωση ανοδική προς το ανοδικό δυναμικό και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων της οξειδοαναγωγικής διεργασίας στα 0.6 V, η οποία σχετίζεται με την οξείδωση του μαγγανίου(II), υπολογίστηκε με την ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων των ενώσεων στα 0.70 V και βρέθηκε 1.85. Τα κυκλικά βολταμογραφήματα της ένωσης 2 σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> πριν και μετά την ηλεκτρόλυση ήταν πανομοιότυπα, πράγμα που υποδεικνύει ότι η οξειδοαναγωγική διεργασία είναι πλήρως αντιστρεπτή (Εικόνα 9). Το καφέ χρώμα του διαλύματος της ένωσης 2 σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> μετά την ηλεκτρόλυση, μετατρέπεται από καφέ σε πράσινο. Το φάσμα UV-Vis του διαλύματος μετά την ηλεκτρόλυση (Εικόνα 10), δείχνει δύο κορυφές στα 727 nm (ε = 610  $M^{-1}$  cm<sup>-1</sup>) και στα 374nm ( $M^{-1}$  cm<sup>-1</sup>) και ταυτίζεται με το φάσμα της ένωσης [Mn<sup>IV</sup>Clsalen]<sup>14</sup>. Συνεπώς, η οξειδοαναγωγική διεργασία που λαμβάνει χώρα στα 0.60 V περιλαμβάνει 2 ηλεκτρόνια και αποδίδεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Mn<sup>II</sup>-Mn<sup>IV</sup>. Είναι γνωστό ότι οι μονοπυρηνικές ή πολυπυρηνικές ενώσεις του μαγγανίου(IV) σταθεροποιούνται από υποκαταστατάτες με άτομα δότες αζώτου<sup>15-18</sup> ή υποκαταστάτες με άτομα δότες οξυγόνου και αζώτου<sup>19</sup>. Σύμφωνα με την θεωρία σκληρών – μαλακών οξέων και βάσεων (Hard-Soft Acid-Base, HSAB) θα περίμενε κανείς ότι τα σκληρότερα άτομα δότες όπως το οξυγόνο να σταθεροποιεί περισσότερο το ιόν του μαγγανίου(IV) από ότι τα άτομα δότες αζώτου. Αντίθετα, τα άτομα δότες αζώτου προκαλούν μεγαλύτερη σχάση των d τροχιακών από ότι τα άτομα δότες οξυγόνου και έτσι σταθεροποιούν καλύτερα το ιόν του μαγγανίου(IV) μέσω της ενέργειας σταθεροποίησης του κρυσταλλικού πεδίου (crystal field stabilization energy, CFSE). Η σταθεροποίηση αυτή είναι ιδιαίτερα υψηλή για μεταλλικά ιόντα με ηλεκτρονιακή δομή d<sup>3</sup> όπως το μαγγάνιο(IV). Συνεπώς, είναι ξεκάθαρο ότι η σταθεροποίηση του μαγγανίου(IV) γίνεται με την ένταξη του υποκαταστάτη trip<sup>-</sup> στο μεταλλικό κέντρο, μέσω της CFSE και της ισχυρής ένταξης του αποπρωτονιωμένου αμιδίου, το οποίο ικανοποιεί της ηλεκτρονιακές ανάγκες του ιόντος του μαγγανίου(IV).



Σχήμα 6. Σχάση των d τροχιακών για το οκταεδρικό σύστημα d<sup>3</sup>.



Εικόνα 9. Κυκλικά βολταμογραφήματα της ένωσης 2 σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1mM), + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με σάρωση ανοδική προς το ανοδικό δυναμικό και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα πριν, κατά την διάρκεια και στο τέλος της ηλεκτρόλυσης στα 0.70 V. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.



Εικόνα 10. Φάσμα UV-Vis της ένωσης 2 σε διάλυμα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1mM) μετά από την ηλεκτρόλυση στα 0.70 V.

# 6. Καταλυτική οξείδωση του H<sub>2</sub>O

Αρχικά μελετήθηκε η καταλυτική ικανότητα του ελεύθερου οργανικού υποκαταστάτη Htrip, ως προς την αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (oxygen evolution reaction, OER) σε διάλυμα DMF (1mM) (Εικόνα 11). Με την σταδιακή προσθήκη νερού στα διαλύματα DMF του Htrip, παρατηρείται μία μείωση της έντασης του ανοδικού ρεύματος των κορυφών που αποδίδονται στην οξείδωση του υποκαταστάτη. Η μείωση αυτή οφείλεται είτε στην στην αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο, είτε και στα δύο παραπάνω φαινόμενα. Η κορυφή που εμφανίζεται με την σταδιακή προσθήκη H<sub>2</sub>O στα -0.50 V, αποδίδεται στην αναγωγή το O<sub>2</sub> σε H<sub>2</sub>O. Η ένταση του ρεύματος της κορυφής αυτής αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της ποσότητας του H<sub>2</sub>O που προστίθεται στο διάλυμα. Για να αποδειχθεί ότι η κορυφή στα -0.50 V οφείλεται στη αναγωγή του O<sub>2</sub>, έγιναν πειράματα εμπλουτισμού προσθέτοντας O<sub>2</sub> ή H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε διαλύματα DMF του υποκαταστάτη.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η καταλυτική ικανότητα του συμπλόκου του μαγγανίου(II) 1, ως προς την αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (oxygen evolution reaction, OER) σε διάλυμα DMF (1mM) (Εικόνα 12). ). Με την σταδιακή προσθήκη νερού στα διαλύματα DMF της ένωσης 1, παρατηρείται παρόμοια μείωση της έντασης του ανοδικού ρεύματος των κορυφών οξείδωσης του υποκαταστάτη στα 1.155 και 1.326 V. Στην περίπτωση της ένωσης 1, η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη από αυτήν που παρατηρείται στα διαλύματα του οργανικού υποκαταστάτη κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και την ίδια ποσότητα H<sub>2</sub>O. Επίσης, με την σταδιακή προσθήκη νερού στα διαλύματα της ένωσης 1 παρατηρείται μία μετατόπιση της κορυφής οξείδωσης του υποκαταστάτη στα 1.155 V προς αρνητικότερα δυναμικά, ενώ η κορυφή στα 1.326 V μετατοπίζεται σε θετικότερα δυναμικά (Εικόνα 12). Όταν η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O φτάνει στα 10 mM, η ένταση των δύο κορυφών που αντιστοιχούν στην οξείδωση του υποκαταστάτη μειώνεται σημαντικά. Επίσης, το ζεύγος κορυφών στα 0.60 V που οφείλεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Mn<sup>II</sup> – Mn<sup>IV</sup> παραμένει αναλλοίωτο κατά την διάρκεια των ηλεκτροχημικών μετρήσεων και συνεπώς συμπεραίνεται ότι η ένωση του μαγγανίου(ΙΙ) 1 δεν διασπάται και διατηρεί την δομή της κατά την διάρκεια των πειραμάτων.



Εικόνα 11. Κυκλικό βολταμογράφημα του οργανικού υποκαταστάτη Htrip (1 mM) σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με ανοδική σάρωση και με την σταδιακή προσθήκη H<sub>2</sub>O. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.



Εικόνα 12. Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης του μαγγανίου 1 (1 mM) σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με ανοδική σάρωση και με την σταδιακή προσθήκη H<sub>2</sub>O. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>.

Στην περιοχή δυναμικού πάνω από τα 1.369 V, η ένταση του ρεύματος αυξάνεται όσο προστίθεται μεγαλύτερη ποσότητα H<sub>2</sub>O. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην καταλυτική οξείδωση του νερού σε O<sub>2</sub>. Η θεωρία αυτή επιβεβαιώνεται από την κανονικοποίησης του καταλυτικού ρεύματος, όπου η ένταση του καταλυτικού ρεύματος μειώνεται καθώς η ταχύτητα σάρωσης αυξάνεται (Εικόνα 13). (i<sub>cat</sub> / u<sup>1/2</sup>, icat = ένταση του καταλυτικού ρεύματος, u = ταχύτητα σάρωσης).



Εικόνα 13. Κανονικοποίηση των κυκλικών βολταμογραφημάτων της ένωσης 1 σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF που περιέχει H<sub>2</sub>O (10 και 20 mM) + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με ανοδική σάρωση σε δύο διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης (25 και 100 mV/s) και ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα.

Οι δύο ανοδικές κορυφές που αντιστοιχούν στη οξείδωση του υποκαταστάτη στα 1.155 και 1.326 V σχετίζονται με την καθοδική κορυφή στα -0.50 V που αποδίδεται στην αναγωγή του O<sub>2</sub> σε H<sub>2</sub>O. Η παραπάνω θεωρία αποδεικνύεται με την καταγραφή των κυκλικών βολταμογραφημάτων σε διαφορετικά δυναμικά αναστροφής. Η οποία φανερώνει ότι η καθοδική κορυφή στα -0.50 V εμφανίζεται μόνο σε δυναμικό αναστροφής από 1.2 V μέχρι 1.8 V (Εικόνα 14). Συνεπώς, τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η οξειδωμένη μορφή του υποκαταστάτη είναι αυτή που αντιδράει με το H<sub>2</sub>O και προκαλεί την οξείδωση του. Η φωτοκαταλυτική ή η ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του νερού από οργανικά μόρια ή οργανικούς υποκαταστάτες ενταγμένους σε μεταλλικά κέντρα έχουν ερευνηθεί εκτενώς από την επιστημονική κοινότητα<sup>20,21</sup>. Ένα από τα κοινά χαρακτηριστικά αυτών των μορίων είναι

η παρουσία απεντοπισμένων *π* συστημάτων. Συνεπώς, η ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του νερού από τις ενώσεις **1-3**, οφείλεται στον ενταγμένο οργανικό υποκαταστάτη και πιο συγκεκριμένα στην παρουσία των απεντοπισμένων *π* συστημάτων του, λόγω της παρουσίας των πυριδινικών δακτυλίων.



Εικόνα 14. Κυκλικά βολταμογραφήματα της ένωσης του μαγγανίου(II) 1 σε ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας αργού, σε διάλυμα DMF που περιέχει H<sub>2</sub>O (20 mM) + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> με ανοδική σάρωση σε διαφορετικά δυναμικά αναστροφής. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec<sup>-1</sup>. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα.

Για την διερεύνηση του μηχανισμού οξείδωσης του νερού, έγινε η θεωρητική προσομοίωση των κυκλικών βολταμογραφημάτων ενός απλοποιημένου συστήματος όπου λαμβάνουν χώρα τρεις οξειδοαναγωγικές και τρεις χημικές αντιδράσεις μεταξύ των παρακάτω μορίων:

s1	Οξειδωμένη μορφή του υποκαταστάτη στα 1.15 V
s2	Οξειδωμένη μορφή του υποκαταστάτη στα 1.33 V
s3	Htrip
s4	Προϊόν οξείδωσης του Η₂Ο
s5	H <sub>2</sub> O
s6	O <sub>2</sub>

Οι οξειδοαναγωγικές και χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο θεωρητικό μοντέλο προσομοίωσης είναι οι παρακάτω:

1) s2 + 1e<sup>-</sup> -> s1 E = 1.326 V

2)  $s1 + 1e^{-} \rightarrow s3$  E = 1.155 V

3) s4 + 1e<sup>-</sup> -> s5 E = 1.75 V

4) s1 + s5 -> s4 k = 500 s<sup>-1</sup>

5) s2 + s5 -> s4 k = 500 s<sup>-1</sup>

6) s4 -> s6 k = 0.5 s<sup>-1</sup>

Για να προσομοιωθεί πιστά η μεγάλη μείωση της έντασης του ρεύματος των κορυφών που αντιστοιχούν στην οξείδωση του υποκαταστάτη κατά την προσθήκη αυξανόμενης ποσότητας H<sub>2</sub>O στα διαλύματα DMF της ένωσης **1**, η προσομοίωση έγινε θεωρώντας ότι η αντίδραση των οξειδωμένων μορφών του υποκαταστάτη s2 και s3 με το H<sub>2</sub>O (s5) γίνεται με μεγάλη ταχύτητα (k = 500 s<sup>-1</sup>). Με τα παραπάνω δεδομένα, τα προσομοιωμένα βολταμογραφήματα ταυτίζονται με τα πειραματικά και δείχνουν παρόμοια μείωση της έντασης του ρεύματος των κορυφών στα 1.155 V και στα 1.326 V καθώς προστίθεται αυξανόμενη ποσότητα (H<sub>2</sub>O) (Εικόνα 15).



**Εικόνα 15.** Προσομοίωση κυκλικών βολταμογραφημάτων όπου λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις: s2 + 1e<sup>-</sup> -> s1 E = 1.326 V, s1 + 1e<sup>-</sup> -> s3 E = 1.155 V, s4 + 1e<sup>-</sup> -> s5 E = 1.75 V, s1 + s5 -> s4 k = 500 s<sup>-1</sup>, s2 + s5 -> s4 k = 500 s<sup>-1</sup>, s4 -> s6 k = 0.5 s<sup>-1</sup>. Η συγκέντρωση του s1 ήταν 0.001 M και η συγκέντρωση του s5 ήταν από 0.0005 μέχρι 0.010 M.

Συμπερασματικά, τα πειραματικά και τα θεωρητικά δεδομένα δείχνουν ξεκάθαρα ότι ο ελεύθερος υποκαταστάτης Htrip αλλά και τα σύμπλοκά του με το μαγγάνιο(II) είναι ικανά να οξειδώσουν το H<sub>2</sub>O σε O<sub>2</sub>. Τα σύμπλοκα του μαγγανίου(II) έχουν καλύτερη απόδοση στην οξείδωση του νερού, από ότι ο ελεύθερος υποκαταστάτης και αυτό πιθανώς οφείλεται στην αυξημένη θερμοδυναμική σταθερότητα του ενταγμένου υποκαταστάτη trip σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη.

### 7. Φασματοσκοπία UV-Vis

Στην Εικόνα 16 απεικονίζονται τα φάσματα UV-Vis των ενώσεων 1 και 2 σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και στον Πίνακα 4 φαίνονται οι κορυφές και οι συντελεστές απορρόφησης των ενώσεων 1, 2 και 3 σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και DMF. Οι μεταλλικές ενώσεις του μαγγανίου(II) εμφανίζουν μία κορυφή στην υπεριώδης περιοχή, η οποία οφείλεται στις ενδομοριακές μεταπτώσεις του υποκαταστάτη και στην ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο. Τα φαινόμενα απορρόφησης υπακούν στον νόμο του Lambert – Beer για διάφορες συγκεντρώσεις των συμπλόκων του μαγγανίου(II), το οποίο δείχνει ότι παραμένουν σταθερά σε διαλύματα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και DMF.



Εικόνα 16. Φάσματα UV-Vis των ενώσεων 1 και 2 σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Πίνακας 4. Κορυφές και συντελεστές απορρόφησης των ενώσεων 1, 2 και 3.

Compound	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> $\lambda$ /nm ( $\epsilon$ /M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	<b>DMF</b> $\lambda$ /nm ( $\epsilon$ /M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
1	327 (4290)	344 (3010)
2	333 (4580)	347 (3100)
3	-	401(124), 287(3812)

Με την φασματοσκοπία UV-Vis μελετήθηκε επίσης και η σταθερότητα των συμπλόκων σε διαλύματα DMF μετά την προσθήκη H<sub>2</sub>O (Εικόνα 17). Τα φάσματα UV-Vis ήταν πανομοιότυπα σε συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O 0% και 10%, πράγμα που αποδεικνύει ότι τα σύμπλοκα παραμένουν αναλλοίωτα και διατηρούν την δομή τους κάτω από τις πειραματικές συνθήκες που έγιναν τα πειράματα της ηλεκτροκαταλυτικής οξείδωσης του H<sub>2</sub>O.



Εικόνα 17. Φάσματα UV-Vis της ένωσης 1 σε DMF (0.0024 mM) και σε DMF μετά την προσθήκη H<sub>2</sub>O.

### 8. Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε δομικά και φυσικοχημικά ο νέος τριποδικός, οργανικός υποκαταστάτης **Htrip**, καθώς και τρία νέα σύμπλοκα του μαγγανίου(ΙΙ) βασισμένα σε αυτόν. Η συνολική συνθετική πορεία τριών σταδίων του οργανικού μορίου, αναπτύχθηκε και βελτιστοποιήθηκε μετά από αρκετά δοκιμαστικά πειράματα, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση και καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Επιπλέον, η παραπάνω συνθετική πορεία ανοίγει τον δρόμο για τον σχεδιασμό και την σύνθεση νέων οργανικών μορίων και συμπλόκων με αντίστοιχα ή και καλύτερα αποτελέσματα στην καταλυτική οξείδωση του νερού. Τα σύμπλοκα του μαγγανίου(II) που συντέθηκαν, αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα μονοπυρηνικών συμπλόκων high spin του μαγγανίου(ΙΙ) του τύπου [Mn<sup>II</sup>(N5trip)X] στην βιβλιογραφία. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X, έδειξε ότι το ιόν μαγγανίου(ΙΙ) στις ενώσεις 1-3 καταλαμβάνει το κέντρο ενός έντονα παραμορφωμένου οκταέδρου. Η ηλεκτροχημική μελέτη των ενώσεων 1-3 με την χρήση της κυκλικής βολταμετρίας, έδειξε μία ασυνήθιστη οξείδωση δύο ηλεκτρονίων του Mn<sup>II</sup> σε Mn<sup>IV</sup>. Η ηλεκτροχημική μελέτη διαλυμάτων των ενώσεων 1-3 με σταδιακή προσθήκη H<sub>2</sub>O, δείχνει την θερμοδυναμική σταθεροποίηση του οργανικού υποκαταστάτη και την προστασία του από την οξείδωση. Τα πειραματικά και τα θεωρητικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι αυτή η σταθεροποίηση και η προστασία του οργανικού μορίου από την οξείδωση γίνεται εις βάρος του H<sub>2</sub>O, το οποίο οξειδώνεται. Αυτή η έμμεση οξείδωση του νερού από την οξειδωμένη μορφή του υποκαταστάτη που είναι ενταγμένος στα σύμπλοκα του μαγγανίου(II) αποτελεί μία νέα στρατηγική σύνθεσης μοριακών καταλυτών για την οξείδωση του νερού, η οποία αντιμετωπίζει τα τυχόν προβλήματα σταθερότητας των οργανικών μορίων.

# 9. Παράρτημα



CDCl₃.



**Εικόνα Π2.** Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR της ενδιάμεσης άμινο-ένωσης του οργανικού υποκαταστάτη σε DMSO.



Εικόνα Π3. Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR του οργανικού υποκαταστάτη Htrip σε CDCl<sub>3</sub>.







Εικόνα Π5. Φάσμα UV-Vis διαλύματος 0.20mM του υποκαταστάτη Htrip σε CHCl3.



Εικόνα Π6. Φασματοσκοπία ESI-MS του οργανικού υποκαταστάτη Htrip.



Εικόνα Π7. Φάσμα ΙR της ένωσης του μαγγανίου(ΙΙ) 2.



Εικόνα Π8. Φάσμα ΙR της ένωσης του μαγγανίου(ΙΙ) 3.

#### 10. Παραπομπές

- 1. Bruker, APEX 3; SAINT, SHELXT. (2016) Bruker AXS Inc., 5465 East Cheryl Parkway, Madison, WI 53711.
- 2. G.M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Germany, 1996.
- 3. G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, Acta Cryst. C71 (2015) 3.
- 4. C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich, ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL, *J. Appl. Cryst.* 44 (2011) 1281.
- 5. A.L. Spek, Structure validation in chemical crystallography, *Acta Cryst.* D65 (2009) 148.
- Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <u>http://www.crystalimpact.com/diamond</u>.
- 7. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, The Cambridge Structural Database, *Acta Cryst.* B72 (2016) 171. CSD codes: AFEWOA, BIVDAN, BIVDER, BIVDIV, BIVDOB, BIWJUP, BIWKAW, BIWKEA, BIWKIE, CAZNEX, CAZNIB, CAZNOH, CAZNUN, ETEFAM, ETEFEQ, FIZQEL, FIZQIP, HOCREX, HOCRIB, IHEBOP, WIZXOE, WOZFAE, WOVXUC.
- Y. Hitomi, Y. Iwamoto, M. Kodera, Electronic tuning of nitric oxide release from manganese nitrosyl complexes by visible light irradiation: enhancement of nitric oxide release efficiency by the nitro-substituted quinoline ligand, *Dalton Trans.* 43 (2014) 2161.
- K. Ghosh, A.A. Eroy-Reveles, B. Avila, T.R. Holman, M.M. Olmstead, P.K. Mascharak, Reactions of NO with Mn(II) and Mn(III) centers coordinated to carboxamido nitrogen: synthesis of a manganese nitrosyl with photolabile NO, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2988.
- A.A. Eroy-Reveles, Y. Leung, C.M. Beavers, M.M. Olmstead, P.K. Mascharak, Nearinfrared light activated release of nitric oxide from designed photoactive manganese nitrosyls: strategy, design, and potential as NO donors, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 4447.
- D.B. Rice, G.B. Wijeratne, A.D. Burr, J.D. Parham, V.W. Day, T.A. Jackson, Steric and electronic influence on proton-coupled electron-transfer reactivity of a mononuclear Mn(III)-hydroxo complex, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 8110.
- 12. R. Ketkaew, Y. Tantirungrotechai, P. Harding, G. Chastanet, P. Guionneau, M. Marchivie, D.J. Harding, OctaDist: a tool for calculating distortion parameters in spin

crossover and coordination complexes, *Dalton Trans*. 50 (2021), 1086 and references cited therein.

- D.J. Barnes, R.L. Chapman, F.S. Stephens, R.S. Vagg, Studies on the metal-amide bond. VII. Metal complexes of the flexible N4 ligand N, N₀-bis(20pyridinecarboxamide)1,2-ethane, *Inorg. Chim. Acta* 51 (1981) 155–162.
- T. Kurahashi, A. Kikuchi, T. Tosha, Y. Shiro, T. Kitagawa, H. Fujii, Transient Intermediates from Mn(salen) with Sterically Hindered Mesityl Groups: Interconversion between Mn<sup>IV</sup>-Phenolate and Mn<sup>III</sup>-Phenoxyl Radicals as an Origin for Unique Reactivity, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 1674–1686.
- M.K. Coggins, A.N. Downing, W. Kaminsky, J.A. Kovacs, Comparison of two Mn<sup>IV</sup>Mn<sup>IV</sup>-bis-μ-oxo complexes {[Mn<sup>IV</sup>(N<sub>4</sub>(6-Me-DPEN))]<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> and {[Mn<sup>IV</sup>(N<sub>4</sub>(6-Me-DPPN))]<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>}<sup>2+,</sup> Acta Crystallogr, Sect. Sect. E Struct. Commun. 76 (2020) 1042–1046.
- C. Herrero, A. Quaranta, S. Protti, W. Leibl, A.W. Rutherford, D.R. Fallahpour, M. F. Charlot, A. Aukauloo, Light-driven activation of the [H<sub>2</sub>O(terpy)Mn<sup>III</sup>-μ-(O2)-Mn<sup>IV</sup>(terpy)OH<sub>2</sub>] unit in a chromophore-catalyst complex, *Chemistry An Asian J.* 6 (2011) 1335–1339.
- D.B. Rice, A.A. Massie, T.A. Jackson, Experimental and multireference ab initio investigations of hydrogen-atom-transfer reactivity of a mononuclear Mn<sup>IV</sup>oxo complex, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 13902–13916.
- S. Romain, C. Baffert, C. Duboc, J.C. Leprêtre, A. Deronzier, M.N. Collomb, Mononuclear Mn<sup>III</sup> and Mn<sup>IV</sup> bis-terpyridine complexes: Electrochemical formation and spectroscopic characterizations, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3125–3131.
- T. Kurahashi, A. Kikuchi, T. Tosha, Y. Shiro, T. Kitagawa, H. Fujii, Transient intermediates from Mn(salen) with sterically hindered mesityl groups: Interconversion between Mn<sup>IV</sup>-phenolate and Mn<sup>III</sup>-phenoxyl radicals as an origin for unique reactivity, *Inorg. Chem.* 47 (5) (2008) 1674–1686.
- M. Stylianou, I. Hadjiadamou, C. Drouza, S.C. Hayes, E. Lariou, I. Tantis, P. Lianos, A.C. Tsipis, A.D. Keramidas, Synthesis of new photosensitive H2BBQ<sup>2+</sup>[ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> /[(ZnCl)<sub>2</sub>(μ-BBH)] complexes, through selective oxidation of H<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Dalton Trans.* 46 (2017) 3688–3699.
- S. Mavrikis, S.C. Perry, P.K. Leung, L. Wang, C. Ponce De León, Recent advances in electrochemical water oxidation to produce hydrogen peroxide: a mechanistic perspective, ACS Sustain. Chem. Eng. 9 (2021) 76–91.

# ΜΕΡΟΣ Β: Καταλυτική παραγωγή υδρογόνου



# Ι. Εισαγωγή

# 1. Το υδρογόνο ως κάυσιμο

Η παραγωγή και η κατανάλωση ενέργειας είναι βασική προϋπόθεση για την ανάπτυξη του μοντέρνου πολιτισμού. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέγειας όπως η ηλιακή, η αιολική και η μετατροπή αποβλήτων σε χρήσιμες μορφές ενέργειας (υδρογόνο, βιοκαύσιμα)<sup>1</sup> είναι ένα επίκαιρο θέμα συζήτησης και έρευνας. Με την πάροδο του χρόνου, η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο αποκτάει όλο και μεγαλύτερη αξία, καθώς η εκτεταμένη χρήση των ορυκτών καυσίμων έχει οδηγήσει στην εξάλειψή τους και στην υπερθέρμανση του πλανήτη, λόγω των ρύπων που παράγει η κάυση τους<sup>2</sup>. Το υδρογόνο αποτελεί μία εξαιρετική εναλλακτική των ορυκτών καυσίμων ως πηγή ενέργειας, καθώς μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές, φιλικές προς το περιβάλλον. Επιπλέον, η καύση του παράγει μόνο νερό ως παραπροϊόν. Ωστόσο, μέχρι σήμερα, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό από το υδρογόνο που χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας, παράγεται από ανανεώσιμες πηγές, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων<sup>3,4</sup>.

Το υδρογόνο θεωρείται παγκοσμίως ως μία ανανεώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, καθώς η ενεργειακή του περιεκτικότητα ανά βάρος είναι πολύ μεγαλύτερη από τα ορυκτά καύσιμα και είναι ανεξάρτητη από την πηγή από την οποία παράγεται<sup>5,6</sup> (Πίνακας 1). Τα παραπάνω πλεονεκτήματα επιτρέπουν την χρήση του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας με την βοήθεια συσκευών όπως είναι οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου. Οι κυψέλες υδρογόνου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που καταναλώνουν υδρογόνο και οξυγόνο και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατόν να εκμεταλλευτεί κανείς το υδρογόνο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, χωρίς την έκκριση ρύπων, οι οποίοι είναι βλαβεροί ως προς το περιβάλλον, όπως το διοξείδιο του άνθρακα. Πίνακας 1. Ενεργειακή περιεκτικότητα διαφόρων καυσίμων.

Ενεργειακή περιεκτικότητα (MJ/kg)		
120		
54.4		
49.6		
46.8		
46.4		
45.6		
29.6		
19.7		
16.2		

Μελέτες<sup>7-24</sup> έδειξαν ότι ο αριθμός των εργοστάσιων που παράγουν υδρογόνο ως πηγή ενέργειας από βιώσιμες πηγές αυξάνεται σταθερά με την πάροδο του χρόνου. Πολλές ευρωπαϊκές χώρες, όπως η Γερμανία έχουν αναπτύξει συστήματα που επιτρέπουν την παραγωγή ηλεκτρικής ηλιακής ή αιολικής ενέργειας. Καθώς αυτές οι πηγές ενέργειας δεν είναι πάντα διαθέσιμες και η απόδοση τους μπορεί να ποικίλλει, η αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας είναι ιδιαίτερα σημαντική. Αυτό επιτυγχάνεται με τον "εγκλωβισμό" της ενέργειας σε μορφή υδρογόνου, το οποίο στην συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους για την απελευθέρωσή της.

Για την αποτελεσματική χρήση του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας, οι παράγοντες οι οποίοι θα πρέπει να μελετηθούν και να βελτιστοποιηθούν είναι: η παραγωγή του υδρογόνου από οικονομικές και βιώσιμες πηγές, η ασφαλής αποθήκευσή του και η ανάπτυξη αποδοτικών κυψελών υδρογόνου για την μετατροπή του σε ηλεκτρική ενέργεια.

## 2. Αποθήκευση του υδρογόνου

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για την χρήση του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας σε ευρεία κλίμακα είναι η αποθήκευση και η μεταφορά του, καθώς έχει αποδειχτεί ότι αυτό είναι ιδιαίτερα δύσκολο με την τωρινή τεχνογνωσία. Παρόλο που το υδρογόνο έχει υψηλή ενεργειακή περιεκτικότητα ανά βάρος, η περιεκτικότητά του σε ενέργεια ανα όγκο είναι αρκετά μικρότερη από αυτήν των υδρογοναθράκων<sup>25</sup>. Συνεπώς, η ανάπτυξη νέων συστημάτων αποθήκευσης και μεταφοράς του υδρογόνου, είναι ζωτικής σημασίας για την επιτυχημένη χρήση του ως πηγή ενέργειας<sup>26</sup>. Τα απαραίτητα χαρακτηριστικά αυτών των συστημάτων είναι το μικρό βάρος, το χαμηλό κόστος, η υψηλή ικανότητα προσρόφησης και εκρόφησης και η ανακυκλωσιμότητα. Οι στόχοι του Υπουργείου Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής έχει θέσει ως στόχο την ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων με χωρητικότητα

Κάποια από τα συστήματα αποθήκευσης καύσιμου υδρογόνου που έχουν μελετηθεί, φαίνονται στον Πίνακα 2. Διάφορα μέταλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσο αποθήκευσης του υδρογόνου με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Το μαγνήσιο, θεωρείται ένα από τα καλύτερα υλικά αποθήκευσης υδρογόνου, καθώς διαθέτει υψηλή χωρητικότητα (5.5% ανά βάρος)<sup>28</sup>, χαμηλό κόστος και μικρό βάρος. Ωστόσο, τα κύρια μειονεκτήματά του συμπεριλαμβάνουν τον χαμηλό δείκτη προσρόφησης και τον αργό ρυθμό διάχυσής του<sup>29</sup>. Καλύτερα αποτελέσμα έδωσε η χρήση λεπτών μεμβρανών (20 nm) μαγνησίου, όπου η προσρόφηση υδρογόνου φτάνει στο 7.6% ανά βάρος<sup>30</sup>. Εκτός από το μαγνήσιο, καταλύτες νικελίου ακινητοποιημένοι σε ενεργό άνθρακα έδειξαν επίσης ικανοποιητικά αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου και υψηλή πίεση (0.53% ανά βάρος σε πίεση 30 bar)<sup>31</sup>.

Πίνακας 2. Συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου.

Κατηγορία	Είδος
Αποθήκευση αερίου	Συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο
Αποθήκευση υγρού	Υδρογόνο σε υγρή μορφή
Χημική αποθήκευση (Υδρίδια μετάλλων)	Υδρίδιο μαγνησίου (MgH₂), Υδρίδιο ασβεστίου (CaH₂), Υδρίδιο νατρίου (NaH)
Φυσικοχημική αποθήκευση (MOFs)	PCN-6, PCN, πορώδη υλικά

Διάφορα κράματα μετάλλων έχουν μελετηθεί για την ικανότητά τους να δεσμεύουν αντιστρεπτά το υδρογόνο, αλλά η μειωμένη τους ικανότητα προσρόφησης ανά βάρος δεν επιτρέπει την χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα<sup>32,33-35</sup>. Ωστόσο πολλές ερευνητικές προσπάθειες έχουν οδηγήσει στην βελτιστοποίηση της κινητικής των κραμάτων στην αποθήκευση υδρογόνου, με κάποια από τα παραδείγματα να είναι η ένωση Mg<sub>12</sub>YNi και Mg<sub>8</sub>YNi. Οι ενώσεις αυτές, μετά την υδρογόνωσή τους, σχηματίζουν υδρίδιου του υττρίου, το οποίο στην συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποτελεσματική αποθήκευση του υδρογόνου<sup>36-39</sup>. Η χρήση κραμάτων μετάλλων είναι μία νέα και αποτελεσματική τεχνική για την βελτιστοποίηση της κινητικής της αποθήκευσης υδρογόνου από ενώσεις με βάση το μαγνήσιο και ανοίγει τον δρόμο για την εύρεση νέων, αποτελεσματικότερων ενώσεων.

Ένα άλλο μέσο αποθήκευσης υδρογόνου είναι οι ενώσεις με βάση το βόριο ή το άζωτο, όπως τα LiNH<sub>2</sub>-LiH, Li/NaBH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> και άλλα, τα οποία έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε υδρογόνο<sup>40,41</sup>. Πιο συγκεκριμένα, οι νανοσωλήνες από νιτρίδιο του βορίου (BNNTs, Boron Nitride Nanotubes) αποτελούν μία εξαιρετική επιλογή για την αποθήκευση υδρογόνου (Εικόνα 1), καθώς έχουν μικρό βάρος, μεγάλη δραστική επιφάνεια και υψηλή ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου ανά βάρος (2.5 – 3 %). Επιπλέον η διπολική φύση των δεσμών B – N οδηγεί στην ισχυρότερη δέσμευση του υδρογόνου και οι νανοσωλήνες διαθέτουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα<sup>42</sup>.

borane, AB) με περιεκτικότητα υδρογόνου 19.6 % ανά βάρος. Η υδρόλυση της ένωσης AB έχει απόδοση 7.8 % σε υδρογόνο ανά βάρος των αρχικών αντιδρώντων και συνεπώς αποτελεί μία πολύ αποτελεσματική μέθοδο αποθήκευσης υδρογόνου<sup>43</sup>.



Εικόνα 1. Νανοσωλήνες από νιτρίδιο του βορίου (BNNTs, Boron Nitride Nanotubes) για την αποθήκευση υδρογόνου.

Τα υδρίδια των μετάλλων, όπως τα CaH<sub>2</sub>, LiH, NaBH4, MgH2, LiAlH4 και H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub> έχουν μελετηθεί εκτενώς για την ικανότητά τους να αποθηκεύουν και να μεταφέρουν υδρογόνο. Συγκεκριμένα, το NaBH<sub>4</sub> αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό αποθήκευσης υδρογόνου, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε υδρογόνου, της υψηλής του σταθερότητας και της ασφάλειας που παρέχει στην χρήση του<sup>44</sup>. Το NaBH<sub>4</sub> είναι ασταθές στον ατμοσφαιρικό αέρα και αντιδράει αργά με το νερό παράγοντας υδρογόνο σύμφωνα με τις αντιδράσεις υδρόλυσης **(1)** και **(2)**:

 $NaBH_4 + 4 H_2O \longrightarrow 4 H_2 + NaB(OH)_4$  (1)

 $NaBH_4 + 2 H_2O \longrightarrow 4 H_2 + NaBO_2$  (2)

Η υδρόλυση του NaBH<sub>4</sub> χωρίς καταλύτη είναι μία πολύ αργή αντίδραση<sup>45</sup>. Παρουσία καταλύτη, η υδρόλυση είναι εξώθερμη και παράγει δύο φορές περισσότερο υδρογόνο σύμφωνα με την εξίσωση **(3)**:

### $NaBH_4 + 2 H_2O \qquad catalyst \qquad 4 H_2 + NaBO_2 \qquad (3)$

Πολλά μέταλλα όπως τα Pt, Pd, Rh, Ru, Co, Ni έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες για την παραπάνω υδρόλυση, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση υδρογόνου υψηλής καθαρότητας από υδατικά διαλύματα NaBH4. Τα διαλύματα NaBH4 αποτελούν μία αποτελεσματική μέθοδο αποθήκευσης και απελευθέρωσης υδρογόνου με πολλά πλεονεκτήματα, καθώς έχουν υψηλή σταθερότητα, δεν είναι τοξικά και εύφλεκτα και απελευθερώνουν ικανοποιητική ποσότητα υδρογόνου ανά βάρος. Το κύριο μειονέκτημα των καταλυτών της υδρόλυσης του NaBH4 είναι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων του μετάλλου με αποτέλεσμα την μείωση της καταλυτικής τους δράσης. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, τα νανοσωματίδια μετάλλων μπορούν να ακινητοποιηθούν πάνω σε υλικά υποστήριξης όπως είναι διάφορα πολυμερή και υδροτζέλ<sup>46-49</sup>. Η χρήση τέτοιων υλικών επιτρέπει την υδρόλυση των υδατικών διαλυμάτων μέσα στους υδρόφιλους πόρους και κρατάει τα νανοσωματίδια μετάλλων σε απόσταση μεταξύ τους, αποτρέποντας την συσσωμάτωσή τους. Η χρήση αυτής της τεχνικής οδηγεί στην αύξηση της καταλυτικής τους δράσης έως και 20%<sup>50</sup>.

Πολλά μεταλλοργανικά πλέγματα (metal-organic framework, MOF) παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου. Ωστόσο, τα περισσότερα απαιτούν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες για να επιτύχουν ικανοποιητικά ποσοστά προσρόφησης υδρογόνου. Η μεγάλη δραστική τους επιφάνεια και το μικρό τους βάρος τα καθιστά εξαιρετική επιλογή για την αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου σε χαμηλή θερμοκρασία (73 K)<sup>51,52</sup>. Κάποια από τα παραδείγματα είναι τα τροποποιημένα με Pt (20%) και C MIL-101 και MIL-53 (Εικόνα 2), τα οποία έχουν ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου 1.14% και 0.63% ανά βάρος σε θερμοκρασία 293K<sup>53</sup>. Ένα άλλο παράδειγμα είναι το MOF του σιδήρου με βάση το τερεφθαλικό οξύ, το οποίο έχει μεγάλη δραστική επιφάνεια και είναι ικανό να προσροφάει υδρογόνο αλλά και μεθάνιο<sup>54</sup>.



Εικόνα 2. Απεικόνιση των δομών του MIL-53 και MIL-101.

Τέλος, κάποια οργανικά πολυμερή έχουν βρεθεί ότι είναι ικανά να αποθηκεύσουν υδρογόνο και η δράση τους αυξάνεται ακόμα περισσότερο με την ενσωμάτωση μορίων όπως το οξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>). Συγκεκριμένα, η προσθήκη TiO<sub>2</sub> στο πολυμερές της φαινυλενοδιαμίνης αυξάνει την ικανότητα του πολυμερούς να αποθηκεύει υδρογόνο σε σημαντικό βαθμό. Τα πολυμερή φαινυλενοδιαμίνης που μελετήθηκαν είχαν ενσωματωμένο TiO<sub>2</sub> σε ποσοστά 1%, 2% και 4% ανα βάρος και παρουσίασαν ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου 2.7%, 2.9% και 3% ανά βάρος αντίστοιχα<sup>55</sup>. Ο λόγος της αύξησης της ικανότητας προσρόφησης υδρογόνου αποδίδεται στο ότι η προσθήκη TiO<sub>2</sub> στο πολυμερές, δημιουργεί στρώματα πολυμερούς, όπου το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί ανάμεσά τους (Εικόνα 3.)



**Εικόνα 3.** Η ενσωμάτωση ΤiO<sub>2</sub> στο πολυμερές της φαινυλενοδιαμίνης δημιουργεί κενό χώρο ανάμεσα στα στρώματα του πολυμερούς, όπου μπορεί να γίνει η αποθήκευση υδρογόνου.

## 3. Κυψέλες καυσίμου υδρογόνου

Για την αξιοποίηση και την ουσιαστική χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, χρησιμοποιούνται οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου. Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν συσκευές μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρισμό, καταναλώνοντας κάποιο καύσιμο (H<sub>2</sub>) και κάποιο οξειδωτικό μέσο (O<sub>2</sub>). Οι κυψέλες καυσίμου έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνικές παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, όπως είναι η απόδοση μετατροπής ενέργειας, η οποία αγγίζει το 60% και η μειωμένη παραγωγή ρύπων. Το μοναδικό παραπροϊόν από την διαδικασία παραγωγής ενέργειας με την χρήση των κυψελών καυσίμου είναι το νερό και συνεπώς δεν παράγεται διοξείδιο του άνθρακα το οποίο είναι βλαβερό για το περιβάλλον και την υγεία. Επιπλέον οι κυψέλες καυσίμου προκαλούν λιγότερη ηχορύπανση καθώς υπάρχουν πολύ λιγότερα κινούμενα μέρη.

Παρόλο που υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη κυψελών καυσίμου, η αρχή λειτουργίας είναι παρόμοια για όλα. Όλοι οι τύποι κυψελών καυσίμου συνδυάζουν το H<sub>2</sub> και το O<sub>2</sub> για να παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα (Εικόνα 4). Η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από το ηλεκτρόδιο της ανόδου, το ηλεκτρόδιο της καθόδου και την μεμβράνη του ηλεκτρολύτη που διαχωρίζει τα δύο ηλεκτρόδια. Το καύσιμο (υδρογόνο) τροφοδοτείται στην άνοδο όπου και οξειδώνεται σύμφωνα με την εξίσωση **4** σε e<sup>-</sup> και H<sup>+</sup>.

 $2 H_2 \longrightarrow 4 H^+ + 4 e^-$  (4)

Τα ηλεκτρόνια που παράγονται, μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο και συνεπώς παράγεται ηλεκτρισμός. Η μεμβράνη του ηλεκτρολύτη δεν επιτρέπει την διέλευση των ηλεκτρονίων μέσω αυτής. Αντίθετα, τα Η<sup>+</sup> διαπερνούν την μεμβράνη του ηλεκτρολύτη και μεταφέρονται στην κάθοδο, στην οποία τροφοδοτείται οξυγόνο. Τα Η<sup>+</sup> αντιδρούν με το οξυγόνο και μαζί με τα ηλεκτρόνια που μεταφέρθηκαν στην κάθοδο μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος, παράγεται νερό σύμφωνα με την εξίσωση **5**.

 $O2 + 4 H^+ + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O$  (5)

Η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στις κυψέλες καυσίμου είναι:

 $2 H_2 + O_2 \longrightarrow 2 H_2O$  (6)

Η άνοδος και η κάθοδος έχουν ενσωματωμένο ένα στρώμα καταλύτη για την διάσπαση του Η<sub>2</sub> και για τον σχηματισμό Η<sub>2</sub>Ο αντίστοιχα. Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται ένα λεπτό στρώμα λευκοχρύσου (Pt) πάνω σε ενεργό άνθρακα<sup>56</sup>.





Ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη, οι κυψέλες καυσίμου χωρίζονται σε διαφορετικές κατηγορίες (Πίνακας 3). Συγκεκριμένα στις:

1) Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs), όπου ο ηλεκτρολύτης είναι μία πολυμερική μεμβράνη-αγωγός ιόντων H<sup>+</sup>. Η μεμβράνη αυτή, επιτρέπει την διέλευση των πρωτονίων μέσω αυτής, προς την κάθοδο η οποία είναι εκτεθειμένη στον ατμοσφαιρικό αέρα. Στην κάθοδο, τα πρωτόνια μαζί με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια, σχηματίζουν H<sub>2</sub>O. Οι κυψέλες αυτές λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (-40 – 90 °C) και παράγουν ισχύ αρκετή για την κάλυψη καθημερινών ενεργειακών αναγκών, όπως για παράδειγμα η κίνηση ενός οχήματος ή η φόρτιση ενός φορητού υπολογιστή<sup>57</sup>.

2) Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (solid oxide fuel cell, SOFC), οι οποίες χρησιμοποιούν κεραμικά υλικά όπως το Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ως ηλεκτρολύτες. Στην κάθοδο γίνεται η αναγωγή του οξυγόνου σε υψηλή θερμοκρασία (600 – 1000°C). Τα ιόντα O<sup>2-</sup> στην συνέχεια, οξειδώνουν το υδρογόνο στην άνοδο<sup>58</sup>.

3) Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (molten carbonate fuel cells, MCFCs), οι οποίες χρησιμοποιούν τηγμένα ανθρακικά άλατα ως ηλεκτρολύτη, ο οποίος άγει τα ιόντα CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> που παράγονται στην κάθοδο η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγμα CO<sub>2</sub> / O<sub>2</sub>. Στη συνέχεια τα ανίοντα CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> οξειδώνουν το H<sub>2</sub> στην άνοδο σε υψηλή θερμοκρασία (650 – 700°C)<sup>58</sup>.

4) Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (alkaline fuel cells, AFCs), με κορεσμένο διάλυμα ΚΟΗ ως ηλεκτρολύτη, ο οποίος άγει τα ιόντα ΟΗ<sup>-</sup> που παράγονται στην κάθοδο η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγμα H<sub>2</sub>O / O<sub>2</sub>. Στη συνέχεια τα ανιόντα OH<sup>-</sup> οξειδώνουν το H<sub>2</sub> στην άνοδο σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (65 – 220°C)<sup>59</sup>.

5) Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (phosphoric acid fuel cells, PAFCs), με κορεσμένο διάλυμα H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει τα κατιόντα H<sup>+</sup> που παράγονται στην άνοδο από την οξείδωση του υδρογόνου. Τα πρωτόνια μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη, στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα, όπου αντιδρούν με το οξυγόνο και παράγουν νερό σε μέτρια θερμοκρασία (150 – 200°C)<sup>59</sup>.

Τύπος	PEMFC	SOFC	MCFC	AFC	PAFC
Ηλεκτρολύτης	Πολυμερική μεμβράνη	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	КОН	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Αγώγιμα Ιόντα	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	CO3 <sup>2-</sup>	OH	H⁺
Καύσιμο	H <sub>2</sub> , CH3OH	CH <sub>4</sub> , CO	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO
Οξειδωτικό μέσο	Ατμοσφαιρικός αέρας	Ατμοσφαιρικός αέρας	Ατμοσφαιρικός αέρας	O <sub>2</sub>	Ατμοσφαιρικός αέρας
Θερμοκρασία	-40 – 90 °C	600 – 1000 °C	650 – 700 °C	65 – 220 °C	150 – 200 °C
Θεωρητική τάση ρεύματος	1.18 V	1.13 V	1.12 V	1.18 V	1.00 V

Πίνακας 3. Κατηγορίες και χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου<sup>60</sup>.

## 4. Παραγωγή Υδρογόνου

Η παραγωγή υδρογόνου με υψηλή απόδοση, χαμηλό κόστος και μειωμένη παραγωγή περιβαλλοντικών ρύπων αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις της δεκαετίας, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μετάβαση από την καύση ορυκτών καυσίμων στην χρήση του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας. Στις μέρες μας το μεγαλύτερο ποσοστό του υδρογόνου παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα από υδρογονάνθρακες. Συγκεκριμένα, η μέθοδος που χρησιμοποιείται, είναι η αναμόρφωση ατμού σε φυσικό αέριο, όπου το μεθάνιο αντιδράει με το νερό σε υψηλή θερμοκρασία και παράγει μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο, σύμφωνα με την αντίδραση 7<sup>61</sup>.

 $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3 H_2$  (7)

Η αναμόρφωση ατμού μπορεί να γίνει και στο παραγόμενο CO της παραπάνω αντίδρασης με χρήση των κατάλληλων καταλυτών, για την παραγωγή επιπλέον ποσότητας υδρογόνου (Εξίσωση 8). Επίσης, η αναμόρφωση ατμού γίνεται και απευθείας σε γαιάνθρακα (Εξίσωση 9)<sup>62</sup>

 $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$   $catalyst CO + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ (8)
(9)

Άλλοι τρόποι παραγωγής υδρογόνου είναι η πυρόλυση μεθανόλης, η αναμόρφωση ατμού βιομάζας, η οξείδωση υδρογονανθράκων και η ηλεκτρόλυση του νερού. Συγκεκριμένα, η διάσπαση του νερού με ηλεκτρόλυση αποτελεί την πιο ελπιδοφόρα και ανανεώσιμη πηγή υδρογόνου, καθώς είναι φιλική προς το περιβάλλον, έχει χαμηλό κόστος και το νερό υπάρχει σε τεράστια αφθονία. Η ιδανική στρατηγική για την βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου είναι η φωτοηλεκτρική διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο με την χρήση της ηλιακής ενέργειας (Εικόνα 5).





Η ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών για την διάσπαση του νερού και συγκεκριμένα για την ημιαντίδραση της αναγωγής των πρωτονίων σε υδρογόνο είναι απαραίτητη προϋπόθεση για να επιτευχθεί ο παραπάνω στόχος. Τα βασικά χαρακτηριστικά των ιδανικών ηλεκτροκαταλυτών της παραγωγής υδρογόνου είναι η υψηλή απόδοση, το χαμηλό κόστος, το χαμηλό υπερδυναμικό και η υψηλή σταθερότητα.

Μέχρι σήμερα, οι καλύτεροι καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου βασίζονται στο μέταλλο της πλατίνας. Έχει βρεθεί ότι ενώσεις του πλατίνας παρουσιάζουν υψηλή απόδοση και σταθερότητα στην ηλεκτροχημική παραγωγή του υδρογόνου, ενώ καταλύτες με βάση άλλα μέταλλα παρουσιάζουν πολλούς περιορισμούς στην δραστικότητά τους. Ωστόσο, η πλατίνα αποτελεί ένα εξαιρετικά ακριβό και σπάνιο μέταλλο στη φύση και συνεπώς η χρήση της σε βιομηχανική κλίμακα δεν είναι εφικτή. Για αυτόν το λόγο, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς τα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς, καθώς έχουν χαμηλό κόστος και βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στη φύση. Τα τελευταία χρόνια, έχουν δημοσιευτεί πολλές
μελέτες ηλεκτροκαταλυτών για την παραγωγή υδρογόνου με βάση τον σίδηρο<sup>63-65</sup>, το κοβάλτιο<sup>66,67</sup> το νικέλιο<sup>68-70</sup> και άλλα μέταλλα μετάπτωσης με οργανικούς υποκαταστάτες. Έμπνευση για την σύνθεση πολλών από αυτών των ενώσεων, αποτελούν τα ένζυμα των υδρογενασών που αποτελούν ένζυμα στη φύση και έχουν την ικανότητα να καταλύουν την αναγωγή πρωτονίων σε υδρογόνο. Τα ενεργά κέντρα των υδρογενασών αποτελούνται από μεταλλικά ιόντα όπως ο σίδηρος και το νικέλιο (Εικόνα 6).



Εικόνα 6. Τα ενεργά κέντρα διαφορετικών τύπων του ενζύμου της υδρογενάσης.

Για την χρήση των ηλεκτροκαταλυτών σε βιομηχανική κλίμακα, εκτός από την υψηλή απόδοση, την σταθερότητα και το χαμηλό υπερδυναμικό, σημαντικό ρόλο παίζει το μέσο στο οποίο γίνεται η κατάλυση (οργανικός ή υδατικός διαλύτης) καθώς και η πηγή πρωτονίων που χρησιμοποιείται. Παρακάτω, θα γίνει αναφορά σε κάποιους από τους αποτελεσματικότερους ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου και θα γίνει η κατηγοριοποίησή τους ανάλογα με το περιβάλλον της κατάλυσης, την πηγή πρωτονίων που χρησιμοποιείται και το μεταλλικό κέντρο.

# 5. Ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου σε οργανικούς

# διαλύτες

#### 5.1 Καταλύτες νικελίου με ισχυρά οξέα

Τα σύμπλοκα νικελίου με διφωσφινικούς οργανικούς υποκαταστάτες αποτελούν μερικούς από τους αποτελεσματικότερους και σταθερότερους καταλύτες της ηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου σε οργανικούς διαλύτες με την χρήση ισχυρών οξέων ως δότες πρωτονίων. Οι παραπάνω καταλύτες νικελίου παρουσιάζουν υπερδυναμικό από 200 εώς 700 mV, παρουσία ισχυρών οξέων όπως το HOTf και το [(DMF)H]OTf). Σε αντίθεση με το νικέλιο, τα αντίστοιχα σύμπλοκα του κοβαλτίου και του σιδήρου είναι ευαίσθητα στην παρουσία ισχυρών οξέων και διασπώνται.

To 2002, έγινε για πρώτη φορά η αναφορά στο σύμπλοκο του νικελίου **1** με τον χηλικό υποκαταστάτη depp (1,3-diethylphospapropane) (Εικόνα 7) και στην ικανότητά του να διασπά το H<sub>2</sub> και να σχηματίζει υδρίδιο του νικελίου<sup>71</sup>. Η προσθήκη μίας άμινο-ομάδας στο οργανικό μόριο οδήγησε στην σύνθεση της ένωσης του νικελίου **2** με δύο υποκαστάτες PNP (Et<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>N(Me)CH<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>) (Εικόνα 7) και στην σημαντική μείωση του υπερδυναμικού της ηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου σε σχέση με την ένωση **1**<sup>72</sup>. Για την περαιτέρω αύξηση της καταλυτικής δράσης των μορίων, έγιναν ακόμα περισσότερες τροποποιήσεις στο οργανικό μόριο, με σκοπό την μετατόπιση της αμινικής ομάδας πιο κοντά στο μεταλλικό κέντρο του νικελίου. Από τις τροποποιήσεις αυτές προέκυψαν οι ενώσεις του νικελίου με τον υποκαταστάτη P<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane) **3** και **4a-e** (Εικόνα 7), οι οποίες έδειξαν ακόμα καλύτερα αποτελέσματα στην καταλυτική παραγωγή υδρογόνου<sup>73-76</sup>.



**Εικόνα 7.** Οι δομές των συμπλόκων του νικελίου με διφωσφονικούς οργανικούς υποκαταστάτες που μελετήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Το ιδανικό ισχυρό οξύ για την παραγωγή υδρογόνου με τους παραπάνω καταλύτες βρέθηκε ότι είναι το πρωτονιωμένο διμεθυλφορμαμίδιο [(DMF)H]OTf), καθώς τα σύμπλοκα του νικελίου παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα και δεν υπάρχει ο κίνδυνος διάσπασής τους. Η ένωση **3** αποτελεί έναν εξαιρετικό καταλύτη παραγωγής υδρογόνου με υπερδυναμικό 300 mV και TOF 590 s<sup>-1</sup>. Η αυξημένη καταλυτική δράση των παραπάνω ενώσεων αποδόθηκε στον κατάλληλο προσανατολισμό της αμινο-ομάδας, η οποία βρίσκεται κοντά στο μεταλλικό κέντρο του νικελίου και συμμετέχει ενεργά στον σχηματισμό του δεσμού Η – Η.

Η μελέτη της ομάδας συμπλόκων του νικελίου **4a-e**, έδειξε ότι η υποκατάσταση X στον αρωματικό δακτύλιο του οργανικού μορίου επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική δράση των ενώσεων<sup>76</sup>. Ο καταλυτική δράση των ενώσεων αυξάνεται (TOF από 310 σε 740 s<sup>-1</sup>) καθώς αυξάνεται η ικανότητα της λειτουργικής ομάδας X να έλκει ηλεκτρόνια (OMe – Br), με εξαίρεση την ισχυρά ηλεκτραρνητική λειτουργική ομάδα CF<sub>3</sub>, η οποία οδήγησε σε χαμηλό αριθμό TOF για την ένωση **4a**. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας H<sub>2</sub>O αυξάνει σημαντικά την καταλυτική δράση των ενώσεαν ενώσεων. Συγκεκριμένα οι ενώσεις **4c** (X

= CH<sub>2</sub>P(O)(OEt)<sub>2</sub>) και 4b (X = Br) έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα με την προσθήκη
 H<sub>2</sub>O, με TOF 1850 s-1 και 1040 s-1 και υπερδυναμικό 370 mV και 290 mV αντίστοιχα.

Η μελέτη του καταλυτικού μηχανισμού παραγωγής υδρογόνου από τις παραπάνω ενώσεις, έδειξε την παρουσία τριών ενδιαμέσων ενώσεων (Α, Β, C) που σχηματίζονται από την αναγωγή δύο ηλεκτρονίων (Ni<sup>0</sup>/Ni<sup>II</sup>) και την διπλή πρωτονίωση των υποκαταστατών (Εικόνα 8)<sup>77</sup>. Από τις τρεις ενδιάμεσες ενώσεις που σχηματίζονται, μόνο η ένωση Α είναι καταλυτικά ενεργή. Για την αποφυγή του σχηματισμού των ενώσεων Β και C και συνεπώς την αύξηση της καταλυτικής δράσης, αφαιρέθηκε ένα από τα άτομα αζώτου του οργανικού μορίου για τον σχηματισμό ενός επταμελούς δακτυλίου  $P_2N$  (1-aza-3,6-diphosphacycloheptane). Αυτή η μικρή αλλά εξαιρετικά σημαντική τροποποίηση του οργανικού υποκαταστάτη, οδήγησε στον σχηματισμό της ένωσης 5 (Εικόνα 7), η οποία παρουσιάζει εξαιρετικά αυξημένη δραστικότητα στην καταλυτική παραγωγή υδρογόνου<sup>78</sup>. Το TOF στην ένωση **5** αυξάνεται σε 33000 s<sup>-1</sup> με υπερδυναμικό 630 mV με την χρήση του [(DMF)H]OTf) ως δότη πρωτονίων, σε σχέση με την ένωση **3** (TOF = 590 s<sup>-1</sup>, η = 300 mV). Η προσθήκη νερού αυξάνει την καταλυτική δράση της ένωσης **5** ακόμα περισσότερο (TOF = 106000 s<sup>-1</sup>). Παρόλο που η ένωση 5 έχει εξαιρετικά υψηλή καταλυτική απόδοση παραγωγής υδρογόνου και ικανοποιητική σταθερότητα, έχει τα μειονεκτήματα του υψηλότερου υπερδυναμικού (600 mV) και της χρήσης οργανικών διαλυτών και ισχυρών οξέων.



Εικόνα 8. Οι διπλά πρωτονιωμένες ενδιάμεσες ενώσεις του Νi<sup>0</sup> που σχηματίζονται κατά την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου από τις ενώσεις 3 και 4.

Τα παραπάνω σύμπλοκα του νικελίου αποδείχθηκαν ότι είναι ικανά καταλύουν την ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου και μιμούνται αποτελεσματικά τα δομικά χαρακτηριστικά των ενζύμων της υδρογενάσης μέσω του προσανατολισμού μίας αμινικής ομάδας κοντά στο μεταλλικό κέντρο (Εικόνα 9). Η μελέτη του καταλυτικού μηχανισμού φανερώνει τον σημαντικό ρόλο που παίζει η αμινική ομάδα ως μεταφορέας πρωτονίων, πράγμα που αυξάνει την συνολική καταλυτική δράση των ενώσεων. Η πλήρης κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροχημικής παραγωγής του υδρογόνου αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για τους ερευνητές και μπορεί να οδηγήσει στην σύνθεση καταλυτών με ακόμα μεγαλύτερη απόδοση και σταθερότητα.



Εικόνα 9. Α) Δομή του ενεργού κέντρου της υδρογενάσης Fe-Fe. Β) Δομή της ένωσης 5 για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

#### 5.2 Καταλύτες κοβαλτίου με ισχυρά οξέα

Τα τελευταία χρόνια, το κοβάλτιο, λόγω της πλούσιας οξειδοαναγωγικής χημείας που διαθέτει, έχει μελετηθεί εκτενώς στην ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Για την σύνθεση συμπλόκων του κοβαλτίου έχουν χρησιμοποιηθεί πολλοί οργανικοί υποκαταστάτες, όπως Ν4-μακροκυκλικά μόρια<sup>79,80</sup>, εξα-άμινο μόρια<sup>81</sup>, πορφυρίνες<sup>82,83</sup>, φθαλοκυανίνες<sup>84</sup>, κυκλοπενταδιενύλια<sup>85,86</sup>, γλυοξίμες<sup>66,67</sup>, πολυπυριδινικά μόρια<sup>87</sup> και διφωσφίνες<sup>88</sup>. Παρακάτω, θα αναλυθούν κάποια από τα σημαντικότερα και αποτελεσματικότερα σύμπλοκα του κοβαλτίου στην ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου.

Η ομάδα συμπλόκων του κοβαλτίου με υποκατεστημένες γλυοξίμες έχει μελετηθεί αρκετά στην ηλεκτροχημική παραγωγή του υδρογόνου, λόγω της ευκολίας στην σύνθεση των ενώσεων και της ικανοποιητικής καταλυτικής δράσης. Οι μελέτες της ηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου των ενώσεων 6-9 (Εικόνα 10) έγιναν σε οργανικούς διαλύτες, όπως DMF και CH<sub>3</sub>CN και παρουσία ισχυρών αλλά και μέτριας ισχύος οξέων<sup>89-93</sup>. Τα σύμπλοκα αυτά αποτελούν μερικούς από τους αποτελεσματικότερους καταλύτες για την αναγωγή

πρωτονίων από ισχυρά οξέα σε οργανικούς διαλύτες, παρουσιάζοντας χαμηλό υπερδυναμικό και υψηλή απόδοση.



Εικόνα 10. Οι δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου με υποκατεστημένες γλυοξίμες που μελετήθηκαν για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Η ένωση **6a** καταλύει την αναγωγή των πρωτονίων σε πολύ χαμηλό υπερδυναμικό (50 mV) αλλά και με χαμηλή απόδοση παρουσία CF<sub>3</sub>COOH ως δότη πρωτονίων. Η ηλεκτρόλυση του διαλύματος ακετονιτριλίου της ένωσης **6a** στα -1.11 V έδειξε αριθμό TON 20 h<sup>-1</sup>. Η αντικατάσταση του CF<sub>3</sub>COOH με το οξύ C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>) ως δότη πρωτονίων οδήγησε στην αύξηση της απόδοσης κατά 3.7 φορές αλλά και στην αύξηση του υπερδυναμικού στα 200 mV<sup>89</sup>. Η ένωση **6b**, στην οποία η γλυοξίμη είναι υποκατεστημένη με φαινολικούς δακτυλίους παρουσίασε μικρή απόδοση καταλυτικής αναγωγής πρωτονίων με χαμηλό υπερδυναμικό<sup>90</sup>.

Τα σύμπλοκα του κοβαλτίου(III) με γλυοξίμες, **7a-d**, έδειξαν παρόμοια καταλυτική δράση στην αναγωγή πρωτονίων σε διαλύματα DMF με χρήση του Et<sub>3</sub>NHCI ως δότη πρωτονίων<sup>91</sup>. Η παρόμοια συμπεριφορά και των 5 ενώσεων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η υποκατάσταση της αξονικής, ενταγμένης πυριδίνης δεν επηρεάζει την καταλυτική δραστικότητα των ενώσεων. Η ηλεκτρόλυση του διαλύματος της ένωσης **7a** στα -1.34 V με χρήση Et<sub>3</sub>NH(BF<sub>4</sub>) ως δότη πρωτονίων, έδωσε φαρανταϊκή απόδοση ρεύματος 85-100% και TON 100 σε 2.5 ώρες.

Η σταθερότητα των καταλυτών είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστεί, έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανική κλίμακα. Η ένωση 6a είναι σταθερή παρουσία ασθενών οξέων όπως τα Et<sub>3</sub>NH(BF<sub>4</sub>) και Et<sub>3</sub>NHCl σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, αλλά παρουσία ισχυρότερων οξέων όπως το CF<sub>3</sub>COOH διασπάται σταδιακά. Με σκοπό την αύξηση της σταθερότητας των συμπλόκων του κοβαλτίου με γλυοξίμες συντέθηκαν οι ενώσεις 8 και 9, όπου μία από τις δύο ομάδες Ο – BF<sub>2</sub> ···Ο αντικαταστάθηκε από μία αλειφατική αλυσίδα CH2CH2CH2 προσφέροντας επιπλέον σταθερότητα στο οργανικό μόριο. Οι ενώσεις 8 και 9 έδειξαν καταλυτική δράση στην παραγωγή υδρογόνου με υπερδυναμικό παρόμοιο με την ένωση 6a (240 mV και 200mV αντίστοιχα). Η ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων ακετονιτριλίου των ενώσεων 8 και 9 στα -0.8 V και με την χρήση του C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>) ως δότη πρωτονίων, έδειξε φαρανταϊκή απόδοση του ρεύματος 92-100% και ΤΟΝ 20 και 40 αντίστοιχα για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου<sup>92</sup>. Παρόλο που η καταλυτική απόδοση των ενώσεων **8** και **9** είναι παρόμοια με την ανάλογη ένωση 6a, η σταθερότητά τους στις όξινες, ηλεκτροκαταλυτικές συνθήκες είναι πολύ μεγαλύτερη, λόγω της αλειφατικής αλυσίδας που διαθέτουν. Η παραπάνω θεωρία αποδείχθηκε με φασματοσκοπικές τεχνικές. Συγκεκριμένα, δεν παρατηρήθηκε κανένα προϊόν διάσπασης της ένωσης 8 σε διάλυμα ακετονιτριλίου με 30 ισοδύναμα οξέος για 2 εβδομάδες, ενώ η ένωση 6a υπό τις ίδιες συνθήκες διασπάται μετά από 15 ώρες.

Άλλες κατηγορίες συμπλόκων του κοβαλτίου που μελετήθηκαν για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου είναι τα σύμπλοκα κοβαλτίου με πολυπυριδινικούς οργανικού υποκαταστάτες και με διφωσφονικούς υποκαταστάτες που περιέχουν αμινο-ομάδες<sup>87</sup>. Δύο παραδείγματα τέτοιων καταλυτών είναι οι ενώσεις **10** και **11** (Εικόνα 11).

151



Εικόνα 11. Οι δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου με πολυπυριδινικούς υποκαταστάτες (10) και με φωσφονικούς υποκαταστάτες (11) που μελετήθηκαν για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Η ένωση **10** παρουσιάζει καταλυτική δράση στην παραγωγή υδρογόνου με την χρήση CF<sub>3</sub>COOH σε υπερδυναμικό 410 mV και η ηλεκτρόλυση διαλύματος ακετονιτριλίου σε δυναμικό -1.4 V επιβεβαιώνει την παραγωγή υδρογόνου με 99% απόδοση φαρανταϊκού ρεύματος και καταλυτική απόδοση περίπου 40 mol H<sub>2</sub> ανά mol καταλύτη ανά ώρα. Η ένωση του κοβαλτίου **11**, η οποία έχει παρόμοια δομή με τους καταλύτες του νικελίου που αναλύθηκαν παραπάνω. Η ένωση **11** έδειξε μέτρια καταλυτική δράση με TOF 90 s<sup>-1</sup> και υπερδυναμικό 290 mV με την χρήση 4-bromoanilinium tetrafluoroborate ως δότη πρωτονίων σε διαλύτη ακετονιτρίλιο. Η καταλυτική απόδοση του συμπλόκου του κοβαλτίου **11** είναι μικρότερη από το αντίστοιχο σύμπλοκο του νικελίου, λόγω της μειωμένης σταθερότητάς του<sup>88</sup>.

Ο μηχανισμός της καταλυτικής παραγωγής υδρογόνου από τα σύμπλοκα του κοβαλτίου έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια. Δύο διαφορετικοί μηχανισμοί έχουν προταθεί, όπου τα δραστικά ενδιάμεσα είναι το Co<sup>III</sup>Η και το Co<sup>III</sup>Η αντίστοιχα<sup>94-97</sup>. Στην Εικόνα 12 φαίνεται ο προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός της αναγωγής πρωτονίων από το δραστικό ενδιάμεσο του Co<sup>III</sup>Η, το οποίο σχηματίζεται από την πρωτονίωση της ανηγμένης μορφής του Co<sup>III</sup>Η απελευθερώνει υδρογόνο είτε μέσω του μηχανισμού πρωτονόλυσης είτε μέσω ενός διμοριακού μηχανισμού.



Εικόνα 12. Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου από σύμπλοκα του κοβαλτίου μέσω του σχηματισμού του δραστικού ενδιαμέσου Co<sup>III</sup>H.

Ο δεύτερος προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός της αναγωγής πρωτονίων από το δραστικό ενδιάμεσο του Co<sup>II</sup>H, το οποίο σχηματίζεται από την αναγωγή του Co<sup>III</sup>H ή από την πρωτονίωση του Co<sup>0</sup>, φαίνεται στην Εικόνα 13. Η παραγωγή υδρογόνου επιτυγχάνεται είτε μέσω του μηχανισμού EECC είτε μέσω του μηχανισμού ECEC (E = electrochemical, C = chemical).



**Εικόνα 13.** Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου από σύμπλοκα του κοβαλτίου μέσω του σχηματισμού του δραστικού ενδιαμέσου Co<sup>ll</sup>H.

#### 5.3 Βιομιμητικοί καταλύτες της υδρογενάσης Ni-Fe

Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός της δομής του ενεργού κέντρου των υδρογενασών Ni-Fe και Fe-Fe αποτέλεσε πηγή έμπνευσης για την σύνθεση πολλών διπυρηνικών συμπλόκων με οργανικούς υποκαταστάτες με λειτουργικές ομάδες θείου. Τα ένζυμα των υδρογενασών αποτελούν τους αποτελεσματικότερους καταλύτες παραγωγής υδρογόνου με απόδοση να φτάνει τα 9000 s<sup>-1</sup> και με υπερδυναμικό μόλις 100 mV σε υδατικά διαλύματα με pH 7<sup>98</sup>. Παρόλο που οι υδρογενάσες παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλότερη απόδοση παραγωγής υδρογόνου σε σχέση με όλους του ετερογενείς και ομογενείς καταλύτες που έχουν συντεθεί, η χρήση τους σε ευρεία κλίμακα και σε βάθος χρόνου δεν είναι δυνατή, καθώς η λειτουργία τους περιορίζεται σε πολύ συγκεκριμένες συνθήκες και έχουν πολύ χαμηλή σταθερότητα σε αερόβιο περιβάλλον. Με βάση τα δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υδρογενασών, συντέθηκαν πολλοί καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου βασισμένοι σε διπυρηνικά μεταλλικά κέντρα<sup>99,100</sup>. Με την πάροδο του χρόνου και με την καλύτερη κατανόηση του καταλυτικού μηχανισμού αλλά και των δομικών χαρακτηριστικών των υδρογενασών, αναμένεται ο σχεδιασμός και σύνθεση αποτελεσματικότερων βιομιμητικών καταλυτών για την παραγωγή υδρογόνου οι οποίοι θα έχουν υψηλή απόδοση σε χαμηλό υπερδυναμικό και υψηλή σταθερότητα έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανική κλίμακα.

Τα πρώτα βιομιμητικά σύμπλοκα Ni-Fe που μελετήθηκαν ήταν οι ενώσεις **12a-d**, οι οποίες ήταν διπυρηνικά σύμπλοκα του νικελίου και του σιδήρου με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες θείου και ένα γεφυρωτικά ενταγμένο υδρίδιο (Εικόνα 14). Τα σύμπλοκα αυτά βρέθηκε ότι έχουν καταλυτική δράση στην ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου σε οργανικούς διαλύτες με την χρήση CF<sub>3</sub>COOH ως δότη πρωτονίων<sup>101,102</sup>. Τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών πειραμάτων φαίνονται στον Πίνακα 4.



Εικόνα 14. Οι δομές των βιομιμητικών συμπλόκων Ni-Fe που μελετήθηκαν για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα της ηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου των ενώσεων 12a-d σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και με την χρήση CF<sub>3</sub>COOH ως δότη πρωτονίων.

Ένωση	Υπερδυναμικό	TOF
12a	310 mV	20 s <sup>-1</sup>
12b	430 mV	50 s⁻¹
12c	410 mV	50 s <sup>-1</sup>
12d	400 mV	50 s⁻¹

Οι ενώσεις **12b-d**, οι οποίες περιέχουν έναν φωσφονικό υποκαταστάτη ενταγμένο στο μεταλλικό κέντρο του σιδήρου, παρουσιάζουν παρόμοια καταλυτική δράση με TOF 50 s<sup>-1</sup> και υπερδυναμικό 400 – 430 mV. Η ένωση **12a**, στην οποία ο σίδηρος είναι ενταγμένος με 3 μονοξείδια του αζώτου, καταλύει την παραγωγή του υδρογόνου σε υπερδυναμικό χαμηλότερο κατά 100 mV και με TOF 20 s<sup>-1</sup>. Ο προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός της ηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου από τις ενώσεις **12a-d** φαίνεται στην Εικόνα 15.



Εικόνα 15. Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου από τις ενώσεις 12a-d.

# 6. Ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά

#### διαλύματα

#### 6.1 Βιομιμητικοί καταλύτες της υδρογενάσης Fe-Fe σε όξινα διαλύματα

Ένα από τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των καταλυτών παραγωγής υδρογόνου, είναι η διαλυτότητά τους στο νερό, καθώς ο απώτερος σκοπός είναι ο συνδυασμός των συστημάτων αναγωγής πρωτονίων με αυτά της οξείδωσης του νερού για την κατασκευή ολοκληρωμένων συστημάτων της διάσπασης του νερού. Οι περισσότεροι καταλύτες με βάση τον σίδηρο είναι διαλυτοί μόνο σε οργανικούς διαλύτες και συνεπώς η μελέτη της καταλυτικής τους δράσης έγινε σε διαλύτες όπως CH<sub>3</sub>CN, DMF και THF με την χρήση διάφορων οξέων ως δότες πρωτονίων. Με σκοπό την αύξηση της υδατοδιαλυτότητας των διπυρηνικών συμπλόκων του σιδήρου, έγιναν διάφορες τροποποιήσεις στην σφαίρα ένταξης των συμπλόκων με την προσθήκη υδρόφιλων οργανικών υποκαταστατών με βάση τις φωσφίνες όπως είναι το PTA<sup>103</sup> (1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) και το DAPTA<sup>104,105</sup> (3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5 phosphabicyclo-3,3,1-nonane) (Εικόνα 16).



Εικόνα 16. Οι υδρόφιλοι οργανικοί υποκαταστάτες ΡΤΑ και DAPTA που χρησιμοποιήθηκαν για την αύξηση της υδατοδιαλυτότητας των βιομιμητικών καταλυτών Fe-Fe.

Τα σύμπλοκα [(m-pdt)Fe(CO)<sub>3</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>PTA] (**13**) και [(m-pdt)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>PTA<sub>2</sub>] (**14**) (Εικόνα 17) παρουσιάζουν ικανοποιητική διαλυτότητα σε μίγματα CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (1:1) και καταλύουν την αναγωγή πρωτονίων από οξικό οξύ σε υπερδυναμικό 480 mV και 720 mV αντίστοιχα. Τα ανάλογα διπυρηνικά σύμπλοκα του σιδήρου με τον υδρόφιλο υποκαταστάτη DAPTA ([(m-pdt)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>PTA<sub>2</sub>], **15**, Εικόνα 17) έχουν πολύ καλύτερη διαλυτότητα στο νερό και καταλύουν την αναγωγή πρωτονίων σε διαλύτη H<sub>2</sub>O και με την χρήση οξικού οξέος ως δότη πρωτονίων σε υπερδυναμικό 350 mV.



Εικόνα 17. Οι δομές των βιομιμητικών συμπλόκων Fe-Fe που μελετήθηκαν για την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα.

Η προσπάθεια για την αύξηση της υδατοδιαλυτότητας των διπυρηνικών συμπλόκων του σιδήρου συνεχίστηκε με την σύνθεση ενός βιομιμητικού συμπλόκου Fe-Fe ενσωματωμένο στους πόρους της β-κυκλοδεξτρίνης (β-CD). Η υπερμοριακή δομή [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]-2CD (Εικόνα 18) συντέθηκε με σκοπό την μίμηση του πρωτεϊνικού περιβάλλοντος των ενζύμων της υδρογενάσης Fe-Fe και την αύξηση της διαλυτότητας των μορίων στο νερό<sup>106</sup>. Η ένωση [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]-2CD έδειξε ικανοποιητική καταλυτική δράση σε υπερδυναμικό 450 mV παρουσία οξικού οξέος ως δότη πρωτονίων σε υδατικό διάλυμα NaCl. Παρόλο που το διπυρηνικό σύμπλοκο Fe-Fe φαίνεται να βρίσκεται σε μία ισορροπία μεταξύ εντός και εκτός της κυκλοδεξτρίνης, η παραπάνω ένωση αποτελεί το πρώτο παράδειγμα μίμησης του πρωτεϊνικού περιβάλλοντος της υδρογενάσης και ανοίγει τον δρόμο για τον σχεδιασμό και την σύνθεση νέων μορίων που πιθανόν να έχουν ακόμα καλύτερα αποτελέσματα στο μέλλον.



[Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]-2CD

**Εικόνα 18.** Η υπερμοριακή δομή [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]-2CD που συντέθηκε με σκοπό την αύξηση της υδατοδιαλυτότητας και την μίμηση του πρωτεϊνικού περιβάλλοντος της υδρογενάσης Fe-Fe.

Παρά την σύνθεση και την μελέτη παραπάνω από εκατό βιομιμητικών συμπλόκων της υδρογενάσης Fe – Fe, τα περισσότερα παρουσιάζουν χαμηλή απόδοση, υψηλό υπερδυναμικό, χαμηλή σταθερότητα και απαιτούν την χρήση οργανικών διαλυτών. Όλα τα παραπάνω περιορίζουν σημαντικά την χρήση τέτοιων μορίων στην καταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε βιομηχανική κλίμακα. Τα παραδείγματα διπυρηνικών ενώσεων του σιδήρου που παρουσιάζουν ικανοποιητική καταλυτική απόδοση σε σχετικά χαμηλό υπερδυναμικό είναι ελάχιστα, ενώ μέχρι στιγμής δεν έχει βρεθεί κανένα σύμπλοκο του σιδήρου ικανό για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με την χρήση του νερού αντί για οξέα ως δότη πρωτονίων. Για την αντιμετώπιση όλων των παραπάνω προβλημάτων, η μελέτη της δομής και του καταλυτικού μηχανισμού των ενζύμων της υδρογενάσης είναι απαραίτητη.

#### 6.2 Καταλύτες κοβαλτίου σε όξινα υδατικά διαλύματα

Τα πρώτα παραδείγματα ηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου από σύμπλοκα του κοβαλτίου σε υδατικά διαλύματα δημοσιεύτηκαν το 1980<sup>79</sup>. Τα σύμπλοκα του κοβαλτίου με μακροκυκλικούς οργανικούς υποκαταστάτες με άτομα δότες αζώτου **16a** και **16b** (Εικόνα 19) βρέθηκαν ικανά να καταλύουν την παραγωγή υδρογόνου σε υπερδυναμικό 860 και 720 mV αντίστοιχα. Η ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων των ενώσεων **16a** και **16b** έδειξε φαρανταϊκή απόδοση 80% και TON 140-164 για 18 ώρες.



Εικόνα 19. Δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου με τον μακροκυκλικό υποκαταστάτη για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε υδατικό διάλυμα.

Με την πάροδο του χρόνου, συντέθηκαν περισσότεροι καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα με βάση το μέταλλο του κοβαλτίου. Μερικά παραδείγματα είναι οι ενώσεις **17**, **18** και **19** (Εικόνα 20). Οι ενώσεις **17** και **18** έδειξαν ηλεκτροκαταλυτική δράση σε ελαφρώς όξινα διαλύματα σε υπερδυναμικό 220 και 280 mV αντίστοιχα και ικανοποιητική απόδοση<sup>85</sup>. Η ένωση **19** είναι ικανή να καταλύει την παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα (pH = 5) σε υπερδυναμικό 620 mV και η ηλεκτρόλυση των υδατικών διαλυμάτων της έδειξε TON 20 για διάρκεια 18 ωρών<sup>86</sup>.



Εικόνα 20. Οι δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου 17, 18 και 19 που μελετήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα (pH = 5).

Πρόσφατα, συντέθηκε το σύμπλοκο του κοβαλτίου με τον υποκαταστάτη bis(iminopyridine) (**20**, Εικόνα 21a), το οποίο παρουσιάζει εξαιρετική καταλυτική απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα με 75% φαρανταϊκή απόδοση και λειτουργεί σε μεγάλο εύρος pH. Ωστόσο, η ηλεκτροχημική μελέτη της ένωσης **20** έδειξε ότι απαιτείται αρκετά μεγάλο υπερδυναμικό (870-1000 mV) για να επιτευχθεί υψηλή καταλυτική απόδοση στην παραγωγή σοραγωγή υδρογόνου. Ο οξειδοαναγωγικά ενεργός υποκαταστάτης της ένωσης 20 βρέθηκε ότι συμμετέχει στον καταλυτικό κύκλο παραγωγή του οργανικού υποκαταστάτη (Εικόνα αυξημένη καταλυτική απόδοση. Μετά την αναγωγή του οργανικού υποκαταστάτη (Εικόνα

21b), ακολουθεί η πρωτονίωσή του και στη συνέχεια ο ανασχηματισμός δύο μορίων για την παραγωγή υδρογόνου.



a)



Εικόνα 21. a) Η δομή του συμπλόκου του κοβαλτίου 20 που μελετήθηκε για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα. b) Ο προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου μέσω του οργανικού υποκαταστάτη της ένωσης 20.



# 7. Καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου σε ουδέτερα υδατικά

# διαλύματα

Παρά την σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού καταλυτών για την ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου, οι περισσότεροι από αυτούς λειτουργούν μόνο σε οργανικούς διαλύτες ή σε μίγματα οργανικών διαλυτών με νερό και μόνο με την χρήση οξέων ως δότες πρωτονίων. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστα παραδείγματα καταλυτών με βάση τα μέταλλα της πρώτης σειράς μετάπτωσης, τα οποία είναι ικανά να καταλύουν την παραγωγή υδρογόνου σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα<sup>81,107-109</sup>.

Τα σύμπλοκα του κοβαλτίου και του μολυβδαινίου με τον πενταπυριδινικό υποκαταστάτη PY<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>, [(PY<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>)MoO]<sup>2+</sup> (21) και [(PY<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>)Co(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (22) (Εικόνα 22) είναι οι πιο αποτελεσματικοί καταλύτες της ηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα με υψηλή σταθερότητα αλλά και υψηλό υπερδυναμικό. Η ένωση 21 καταλύει την παραγωγή υδρογόνου σε υπερδυναμικό 520 mV σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού με pH 7. Η ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων της ένωσης 21 έδειξε αριθμό TON 6.1 x 10<sup>5</sup> mol υδρογόνου ανά mol καταλύτη και TOF 2.4 s<sup>-1</sup> σε υπερδυναμικό 1.0 V, χωρίς να διασπάται για 71 ώρες. Μετά τις 71 ώρες η καταλυτική δράση της ένωσης 21 μειώνεται λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης ΟΗ<sup>-</sup> στο διάλυμα. Η ένωση του μολυβδαινίου αποτελεί έναν από τους αποτελεσματικότερους καταλύτες της παραγωγής υδρογόνου σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα χωρίς να απαιτείται η προσθήκη οξέων ή η χρήση οργανικών διαλυτών. Ένα από τα μειονεκτήματα της ένωσης 21 παραμένει το υψηλό υπερδυναμικό και συνεπώς γίνονται προσπάθειες για την μείωσή του<sup>108</sup>. Παρόμοια αποτελέσματα δείχνει και η ένωση του κοβαλτίου 22 με τον αντίστοιχο πενταπυριδινικό οργανικό υποκαταστάτη. Η ένωση 22 καταλύει την παραγωγή υδρογόνου σε υπερδυναμικό 660 mV σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού με pH 7. Η ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων της ένωσης 22 έδειξε μέγιστο αριθμό TOF 0.33 s<sup>-1</sup>, ενώ δεν παρατηρήθηκε η διάσπαση του καταλύτη σε διάρκεια 60 ωρών. Αντίστοιχα με το σύμπλοκο του μολυβδαινίου, η καταλυτική δράση της ένωσης 22 σταματάει λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης ΟΗ<sup>-</sup> στο διάλυμα. Επιπλέον βρέθηκε ότι η υποκατάσταση του πυριδινικού δακτυλίου επηρεάζει το δυναμικό όπου γίνεται η παραγωγή υδρογόνου<sup>109</sup>. Συγκεκριμένα το υπερδυναμικό βρέθηκε 0.66, 0.43 και 0.71 mV για τις λειτουργικές ομάδες -Η, -CF<sub>3</sub> και -NMe<sub>2</sub> αντίστοιχα.



Εικόνα 22. Οι δομές των συμπλόκων του μολυβδαινίου και του κοβαλτίου με τον πενταπυριδινικό υποκαταστάτη Py₅Me₂, τα οποία αποτελούν τους πιο αποτελεσματικούς καταλύτες της ηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα.

Ο προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός της ένωσης **21** για την παραγωγή υδρογόνου φαίνεται στην Εικόνα 23. Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται μέσω ενός μηχανισμού μεταξύ των Moll και MolV, όπου το δραστικό ενδιάμεσο βρέθηκε ότι είναι η ένωση [(PY<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>)Mo(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> η οποία είναι ικανή να διασπάσει τους δεσμούς στο μόριο του νερού και να απελευθερώσει υδρογόνο και ιόντα OH<sup>-</sup>.



Εικόνα 23. Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου από την ένωση 21 σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα.

Άλλα παραδείγματα καταλυτών για την παραγωγή υδρογόνου σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα είναι οι ενώσεις του νικελίου και του κοβαλτίου **23**, **24** και **25** (Εικόνα 24), οι οποίες παρουσιάζουν χαμηλότερη καταλυτική δράση από τις ενώσεις **21** και **22**. Συγκεκριμένα, η ένωση **23** έδειξε ηλεκτροκαταλυτική δράση σε υπερδυναμικό 850 mV με TON 100 mol υδρογόνου ανά mol καταλύτη και TOF 0.04 s<sup>-1</sup>. Οι ενώσεις **24** και **25** έδειξαν παρόμοια καταλυτική δράση στην παραγωγή υδρογόνου, με TON 5 mol υδρογόνου ανά mol καταλύτη και TOF 0.04 s<sup>-1</sup>.



Εικόνα 24. Οι δομές των συμπλόκων του νικελίου και του κοβαλτίου 23, 24 και 25 που μελετήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα.

#### 8. Ανακεφαλαίωση και μελλοντικοί στόχοι

Παρά την ραγδαία πρόοδο των τελευταίων χρόνων στην σύνθεση καταλυτών που βασίζονται στα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς για την ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου, πολλά προβλήματα παραμένουν άλυτα. Ένα από τα κυριότερα προβλήματα είναι ότι τα περισσότερα σύμπλοκα μετάλλων που έχουν μελετηθεί καταλύουν την παραγωγή υδρογόνου μόνο σε οργανικούς διαλύτες ή σε μίγματα οργανικών διαλυτών με νερό και απαιτούν την χρήση οξέων ως δότες πρωτονίων. Η χρήση οργανικών διαλυτών για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου περιορίζει την μελλοντική χρήση τέτοιων συστημάτων σε ευρεία κλίμακα, καθώς οι οργανικοί διαλύτες είναι ιδιαίτερα ασταθείς και βλαβεροί προς το περιβάλλον. Άλλα προβλήματα των μέχρι τώρα καταλυτών είναι η χαμηλή απόδοση και το υψηλό υπερδυναμικό ανεξάρτητα από την ισχύ του οξέος που χρησιμοποιείται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η κατηγορία των διπυρηνικών ενώσεων Fe-Fe που συντέθηκαν με σκοπό την μίμηση της δράσης των υδρογενασών. Παρόλο που έχουν συντεθεί και μελετηθεί παραπάνω από εκατό σύμπλοκα αυτού του τύπου, τα περισσότερα από αυτά παρουσιάζουν χαμηλή δραστικότητα και απαιτούν υψηλό υπερδυναμικό<sup>110</sup>. Αντίθετα, τα σύμπλοκα του κοβαλτίου με οξίμες παρουσιάζουν χαμηλό υπερδυναμικό αλλά και χαμηλή καταλυτική δράση<sup>66,67</sup>. Ένα επιπλέον πρόβλημα είναι και η μειωμένη σταθερότητα πολλών καταλυτών κάτω από τις συνθήκες όπου γίνεται η ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου. Οι ενώσεις του μολυβδαινίου και του κοβαλτίου 21 και 22 αποτελούν εξαιρέσεις καθώς είναι από τους ελάχιστους καταλύτες που λειτουργούν σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα και χωρίς την προσθήκη οξέων ως δότες πρωτονίων.

Η ανάγκη για νέους καταλύτες παραγωγής υδρογόνου με βάση τα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς με υψηλή απόδοση, χαμηλό υπερδυναμικό και υψηλή σταθερότητα είναι ιδιαίτερα υψηλή. Η μελέτη του καταλυτικού μηχανισμού των ενώσεων που έχει μελετηθεί εώς τώρα αλλά και των ενζύμων της υδρογενάσης μπορεί να οδηγήσει μελλοντικά στον σχεδιασμό και στην σύνθεση νέων ενώσεων, ικανές να καταλύουν την παραγωγή υδρογόνου χωρίς την χρήση οξέων ή οργανικών διαλυτών, σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα. Η επιτυχημένη σύνθεση αποτελεσματικών καταλυτών μπορεί να οδηγήσει στην κατασκευή ολοκληρωμένων φωτοηλεκτρικών συστημάτων που θα συνδυάζουν την οξείδωση του νερού με την αναγωγή των πρωτονίων. Η κατασκευή τέτοιων συστημάτων επιτρέπει την παραγωγή υδρογόνου με την χρήση της ηλιακής ενέργειας, πράγμα που αποτελεί έναν ανανεώσιμο τρόπο παραγωγής ενέργειας, ο οποίος είναι φιλικός προς το περιβάλλον και μπορεί να αντικαταστήσει την καύση ορυκτών καυσίμων.

#### 9. Παραπομπές

- 1. R. Kothari, V.V. Tyagi, A. Pathak, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 3164.
- T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, Sensors and Actuators B 157 (2011) 329.
- M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, Proceedings of the International Hydrogen Energy 1 (2004) 475
- 4. K. Zeng, D. Zhang, Progress in Energy and Combustion Science 36 (3) (2010) 307.
- 5. S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, Catalysis Today 120 (2007) 246.
- M. Ni, M.K.H. Leung, K. Sumathy, D.Y.C. Leung, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1401.
- 7. G. Gahleitner, International Journal of Hydrogen Energy 38 (5) (2013) 2039.
- 8. J. Dunn, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 235.
- 9. G.M. Stefanoni, International Journal of Hydrogen Energy 22 (1997) 453.
- 10. K. Urbaniec, R. Grabarczyk, Journal of Cleaner Production 17 (2009) 959.
- 11. N. Lufti, T. Veziroglu, International Journal of Hydrogen Energy 17 (1992) 339.
- 12. J. Leaver, K. Gillingham, Journal of Cleaner Production 18 (2010) 908.
- 13. A. Dutton, M. Page, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1638.
- 14. K. Karlsson, P. Meibom, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 1777.
- B. Sørensena, A. Petersen, C. Juhl, H. Ravnc, C. Søndergrenc, P. Simonsen, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 23.
- G. Mulder, J. Hetland, G. Lenaers, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2007) 1324.
- 17. M. Wietschel, U. Hasenauer, A. Groot, Energy Policy 34 (2006) 1284.
- C. Stiller, P. Seydel, U. B?nger, M. Wietschel, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 4193.
- 19. M. Contaldi, F. Gracceva, A. Mattucci, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 1630.
- 20. D.H. Lee, D.J. Lee, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 1607.
- 21. T. Schulz, S. Kypreos, L. Barreto, A. Wokaun, Energy Policy 36 (2008) 1303.
- 22. A. Ajanovic, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 4223.
- 23. M. Fischedick, J. Nitsch, S. Ramesohl, Solar Energy 78 (2005) 678.

- 24. I. MacIntyre, A.V. Tchouvelev, D.R. Hay, J. Wong, J. Grant, P. Benard, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2134.
- 25. A.L. Roes, M.K. Patel, Journal of Cleaner Production 19 (14) (2011) 1659.
- A.L.M. Reddy, A.E. Tanur, G.C. Walker, International Journal of Hydrogen Energy 35 (9) (2010) 4138.
- 27. S. Ma, H.C. Zhou, Chemical Communications 46 (1) (2010) 44.
- 28. L. Schlapbach, A. Zuttel, Nature 414 (6861) (2001) 353.
- 29. S.A. Jin, J.H. Shim, J.P. Ahn, Y.W. Cho, K.W. Yi, Acta Materialia 55 (15) (2007) 5073.
- J. Qua, B. Sunb, R. Yanga, W. Zhaoa, Y. Wanga, X. Li, Scripta Materialia 62 (5) (2010) 317.
- M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, Catalysis Communications 6 (12) (2005) 777.
- 32. N. Wrana, R. Sparling, N. Cicek, D.B. Levin, Journal of Cleaner Production 18 (Suppl. 1) (2010) S105.
- V.N. Verbetsky, S.N. Klyamkin, A.Y. Kovriga, A.P. Bespalov, International Journal of Hydrogen Energy 21 (1996) 997.
- A.L.M. Reddy, S. Ramaprabhu, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 867.
- A.L.M. Reddy, S. Ramaprabhu, Journal of Physics: Condensed Matter 17 (2005) 7531.
- Q.A. Zhang, D.D. Liu, Q.Q. Wang, F. Fang, D.L. Sun, L.Z. Ouyang, M. Zhu, Scripta Materialia 65 (2011) 233.
- 37. S. Kalinichenka, L. Rontzsch, C. Baehtz, B. Kieback, Journal of Alloys and Compounds 496 (2010) 608.
- G. Garces, P. Perez, S. Gonzalez, P. Adeva, International Journal of Materials Research 97 (2006) 404.
- 39. T. Itoi, K. Takahashi, H. Moriyama, M. Hirohashi, Scripta Mater 59 (2008) 1155.
- 40. K.J. Gross, G.J. Thomas, C.M. Jensen, Journal of Alloys and Compounds 330–332 (2002) 683.
- 41. R.C. Bowman Jr., B. Fultz, MRS Bulletin 27 (9) (2002) 688.
- 42. A.L.M. Reddy, A.E. Tanur, G.C. Walker, International Journal of Hydrogen Energy 35 (9) (2010) 4138.
- 43. H.L. Jiang, Q. Xu, Catalysis Today 170 (1) (2011) 56.

- 44. T. Turhan, Y.G. Avcıbası, N. Sahiner, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19 (4) (2013) 1218.
- 45. G.Y. Moon, S.S. Lee, K.Y. Lee, S.H. Kim, K.H. Song, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14 (1) (2008) 94.
- N. Sahiner, O. Ozay, E. Inger, N. Aktas, Journal of Power Sources 196 (23) (2011) 10105.
- 47. N. Sahiner, O. Ozay, E. Inger, N. Aktas, Applied Catalysis B: Environmental 102 (2011) 201.
- 48. S. Sagbas, N. Sahiner, Fuel Processing Technology 104 (2012) 31.
- 49. T. Turhan, Y.A. Guvenilir, N. Sahiner, Energy 55 (2013) 511.
- 50. W. Liu, H. Cai, P. Lu, Q. Xu, Y. Zhongfu, J. Dong, International Journal of Hydrogen Energy 38 (22) (2013) 9206.
- 51. A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, Journal of the American Chemical Society 128 (11) (2006) 3494.
- 52. N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, Science 300 (5622) (2003) 1127.
- 53. Y.Y. Liu, J.L. Zeng, J. Zhang, F. Xu, L.X. Sun, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 4005.
- 54. M. Anbia, V. Hoseini, S. Sheykhi, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18 (2012) 1149.
- 55. M.H.A. Rehim, N. Ismail, A. Badawy, A.A. El-Rahman, G. Turky, Materials Chemistry and Physics 128 (3) (2011) 507.
- Ralph T.R., Hards G.A., Keating J.E., Campbell S.A., Wilkinson D.P., Davis M., St-Pierre J. and Johnson M.C. ChemInform, 29 (1998)
- 57. Kusoglu A. and Weber A.Z. Chem. Rev., 117 (2017), pp. 987-1104
- 58. Orhan M.F. and Babu B.S. Energy, 88 (2015), pp. 801-820
- 59. Qiang M.Z. Chemical Industry Press, Beijing (2005)
- 60. L. Fan, Z. Tu and S.H. Chan Energy Reports 7 (2021) 8421-8446
- Oxtoby, D. W. (2002). Principles of Modern Chemistry (5th ed.). Thomson Brooks/Cole. <u>ISBN 0-03-035373-4</u>.
- Hydrogen Properties, Uses, Applications". Universal Industrial Gases, Inc. 2007. Retrieved 2008-03-11.3
- 63. V. Artero and M. Fontecave, Coord. Chem. Rev., 2005, 249, 1518–1535.

- 64. J.-F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer and J. Talarmin, Coord. Chem. Rev., 2005, 249, 1664–1676.
- J.-F. Capon, F. Gloaguen, F. Y. Petillon, P. Schollhammer and J. Talarmin, Coord. Chem. Rev., 2009, 253, 1476–1494.
- 66. S. Losse, J. G. Vos and S. Rau, Coord. Chem. Rev., 2010, 254, 2492–2504
- V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, Angew. Chem., Int. Ed., 2011, 50, 7238–7266.
- 68. S. Canaguier, V. Artero and M. Fontecave, Dalton Trans., 2008, 315–325.
- 69. M. R. DuBois and D. L. DuBois, Acc. Chem. Res., 2009, 42, 1974–1982.
- 70. D. L. DuBois and R. M. Bullock, Eur. J. Inorg. Chem., 2011, 1017–1027.
- C. J. Curtis, A. Miedaner, W. W. Ellis and D. L. DuBois, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 1918–1925.
- C. J. Curtis, A. Miedancer, R. Ciancanelli, W. W. Ellis, B. C. Noll, M. R. DuBois and D. L. DuBois, Inorg. Chem., 2003, 42, 216–227.
- 73. A. D. Wilson, R. H. Newell, M. J. McNevin, J. T. Muckerman, M. R. DuBois and D. L. DuBois, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 358–366.
- K. Fraze, A. D. Wilson, A. M. Appel, M. R. DuBois and D. L. DuBois, Organometallics, 2007, 26, 3918–3924.
- A. D. Wilson, R. K. Shoemaker, A. Miedaner, J. T. Muckerman, D. L. DuBois and M. R. DuBois, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2007, 104, 6951–6956.
- U. J. Kilgore, J. A. S. Roberts, D. H. Pool, A. M. Appel, M. P. Stewart, M. R. DuBois, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, R. M. Bullock and D. L. DuBois, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 5861–5872.
- 77. M. R. DuBois and D. L. DuBois, Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 62–72.
- M. L. Helm, M. P. Stewart, R. M. Bullock, M. R. DuBois and D. L. DuBois, Science, 2011, 333, 863–866.
- 79. B. Fisher and R. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 7361–7363.
- 80. X. Hu, B. S. Brunschwig and J. C. Peters, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 8988–8998.
- 81. P. V. Bernhardt and L. A. Jones, Inorg. Chem., 1999, 38, 5086–5090.
- 82. R. M. Kellett and T. G. Spiro, Inorg. Chem., 1985, 24, 2373–2377.
- 83. R. M. Kellett and T. G. Spiro, Inorg. Chem., 1985, 24, 2378–2382.
- F. Zhao, J. Zhang, T. Abe, D.Wohrle and M. Kaneko, J. Mol. Catal. A: Chem., 1999, 145, 245–256.

- V. Houlding, T. Geiger, U. K€olle and M. Gratzel, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 681–683.
- 86. U. Koelle and S. Ohst, Inorg. Chem., 1986, 25, 2689–2694.
- J. P. Bigi, T. E. Hanna, W. H. Harman, A. Chang and C. J. Chang, Chem. Commun., 2010, 46, 958–960.
- G. M. Jacobsen, J. Y. Yang, B. Twamely, A. D. Wilson, R. M. Bullock, M. R. DuBois and D. L. DuBois, Energy Environ. Sci., 2008, 1, 167–174.
- 89. X. Hu, B. M. Cossairt, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis and J. C. Peters, Chem. Commun., 2005, 4723–4725.
- 90. C. Baffert, V. Artero and M. Fontecave, Inorg. Chem., 2007, 46, 1817–1824.
- 91. M. Razavet, V. Artero and M. Fontecave, Inorg. Chem., 2005, 44, 4786–4795.
- P.-A. Jacques, V. Artero, J. Pecaut and M. Fontecave, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2009, 106, 20627–20632.
- 93. N. K. Szymczak, L. A. Berben and J. C. Peters, Chem. Commun., 2009, 6729–6731.
- 94. J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Sinkler and H. B. Gray, Acc. Chem. Res., 2009, 42, 1995–2004.
- 95. C. H. Lee, D. K. Dogutan and D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 8775– 8777.
- 96. J. T. Muckerman and E. Fujita, Chem. Commun., 2011, 47, 12456–12458.
- 97. B. H. Solis and S. Hammes-Schiffer, Inorg. Chem., 2011, 50, 11252–11262.
- 98. M. Frey, ChemBioChem, 2002, 3, 153–160.
- V. Fourmond, S. Canaguier, B. Golly, M. Field, M. Fontecave and V. Artero, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 2417–2427.
- 100. M. Wang, L. Chen, X. Li and L. Sun, Dalton Trans., 2011, 40, 12793–12800.
- 101. B. E. Barton, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss and D. L. Gray, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6942–6943.
- 102. B. E. Barton and T. B. Rauchfuss, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 14877–14885.
- 103. R. Mejia-Rodriguez, D. Chong, J. H. Reibenspies, M. P. Soriaga and M. Y. Darensbourg, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 12004–12014.
- 104. Y. Na, M. Wang, K. Jin, R. Zhang and L. Sun, J. Organomet. Chem., 2006, 691, 5045–5051.
- 105. Z. Wang, J. Liu, C. He, S. Jiang, B. Akermark and L. Sun, Inorg. Chim. Acta, 2007, 360, 2411–2419.

- 106. M. L. Singleton, J. H. Reibenspies and M. Y. Darensbourg, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 8870–8871.
- 107. J.-P. Collin, A. Jouaiti and J.-P. Sauvage, Inorg. Chem., 1988, 27, 1986–1990.
- 108. H. I. Karunadasa, C. J. Chang and J. R. Long, Nature, 2010, 464, 1329–1333.
- 109. Y. Sun, J. P. Bigi, N. A. Piro, M. L. Tang, J. R. Long and C. J. Chang, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 9212–9215.
- 110. G. A. N. Felton, C. A. Mebi, B. J. Petro, A. K. Vannucci, D. H. Evans, R. S. Glass and D. L. Lichtenberger, J. Organomet. Chem., 2009, 694, 2681–2699.

# ΙΙ. Πειραματικό Μέρος

# 1. Γενική μεθοδολογία και αντιδραστήρια

Η σύνθεση όλων των συμπλόκων έγινε κάτω από αδρανείς συνθήκες για την αποφυγή οξειδώσεων, χρησιμοποιώντας τις κλασικές τεχνικές τύπου Schlenk. Ο υποκαταστάτης H<sub>2</sub>L και η ένωση [Zn<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-L)<sub>2</sub>] (**5**) συντέθηκαν με βάση την βιβλιογραφία<sup>1-3</sup> εφαρμόζοντας τροποποιήσεις με σκοπό την αύξηση της απόδοσης. Το διχλωρομεθάνιο και το n-επτάνιο ξηράθηκαν με την χρήση υδριδίου του ασβεστίου και μεταλλικού νατρίου αντίστοιχα και αποστάχθηκαν με την χρήση υδριδίου του ασβεστίου και μεταλλικού νατρίου αντίστοιχα και αποστάχθηκαν με την χρήση υδριδίου του ασβεστίου και μεταλλικού νατρίου αντίστοιχα και αποστάχθηκαν πριν να χρησιμοποιηθούν. Τα υπόλοιπα αντιδραστήρια ήταν διαθέσιμα στο εμπόριο και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς κάποιον επιπλέον καθαρισμό. Τα φάσματα <sup>1</sup>Η NMR των ενώσεων καταγράφηκαν με την χρήση του οργάνου Bruker Avance 300 στα 300 MHz. Η μαγνητική ροπή των ενώσεων μετρήθηκε με την χρήση μαγνητικού ζυγού σύμφωνα με την μέθοδο Gouy και η επεξεργασία των δεδομένων για τις διαμαγνητικός διορθώσεις έγινε με την χρήση των σταθερών Pascal<sup>4</sup>. Για την χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας χρησιμοποιήθηκαν πλάκες TLC silica gel 60 F<sub>254</sub> της εταιρείας Merck. Οι στοιχειακές αναλύσεις των μορίων έγιναν από το κέντρο μικροαναλύσεων του School of Chemistry της Γλασκώβης με την χρήση ενός στοιχειακού αναλυτή ΕΑ 1110 CHNS, CE-440 Elemental Analyzer.

## 2. Σύνθεση υποκαταστατών και συμπλόκων

#### 2.1 Σύνθεση του N<sup>2</sup>, N<sup>6</sup>-di(quinolin-8-yl)pyridine-2, 6-dicarboxamide (H<sub>2</sub>L)

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με μικρές τροποποιήσεις της συνθετικής πορείας από την βιβλιογραφία (*Acta Cryst. (2011). C67, m93–m95*), με σκοπό την αύξηση της απόδοσης. Σε διάλυμα διπικολινικού οξέος (1.67 g, 0.01 mmol) σε πυριδίνη (20 ml), προστίθεται 8αμινοκινολίνη (2.88 g, 0.02 mmol) και το μίγμα αναδεύεται στους 50°C για 30 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθεται στάγδην triphenyl phosphite (6.2 g, 0.02 mmol) και το μίγμα αφήνεται στους 120°C υπό ανάδευση για 12 ώρες. Καθώς το μίγμα ψύχεται αργά σε θερμοκρασία δωματίου, καταβυθίζεται λευκό, κρυσταλλικό ίζημα, το οποίο διηθείται σε ηθμό Büchner, πλένεται με κρύα αιθανόλη (3 x 10 ml) και αιθέρα (2 x 10 ml) και ξηραίνεται για 3 ώρες υπό κενό. Απόδοση: 89%. Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Θεωρ. C: 71.59, H: 4.09, N: 16.70. Πειρ. C: 71.44, H: 4.06, N: 16.58. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 12.35 (s, 2H), 9.02 (dd, 2H), 8.59–8.56 (d, 2H), 8.26 (dd, 2H), 8.18 (m, 3H), 7.66–7.62 (m, 4H), 7.33 (q, 2H). ESI(+) HRMS: calcd for [M + H]+: m/z 420.1443. Found: 420.1455 (100%).

#### 2.2 Σύνθεση του 4-τερτ-βουτυλ-πικολινικού οξέος

Σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk των 250 ml που περιέχει 2,6-διμεθυλ-πυριδινη (2.00 ml, 17.3 mmol) διαλυμένη σε n-heptane (50 ml) ψύχεται στους -80°C με την βοήθεια λουτρού που περιέχει οξικό αιθυλεστέρα και υγρό άζωτο. Στο ψυχρό διάλυμα προστίθεται στάγδην tert-butyllithium (1.6 M in hexanes, 27.0 mL, 43.2 mmol) υπό έντονη ανάδευση. Αφού το μίγμα έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, εξατμίζεται το εξάνιο με την βοήθεια αντλίας κενού και γίνεται ζέση για 3 ώρες. Στη συνέχεια, το μίγμα ψύχεται ξανά στους 0°C και γίνεται quenching της περίσσειας του tert-butyllithium με την προσθήκη 2-προπανόλης (20 ml) και νερού (40 ml). Το μίγμα εκχυλίζεται με εξάνιο (3 × 30 ml) και η οργανική φάση ξηραίνεται με MgSO4 και ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό. Το υπόλειμμα επαναδιαλύεται σε νερό (100 ml), προστίθεται KMnO4 (11.1 g, 70.2 mmol) και γίνεται ζέση για 24 ώρες. Ακολουθεί διήθηση εν θερμώ για την απομάκρυνση του αδιάλυτου MnO<sub>2</sub>. Ο όγκος του διηθήματος μειώνεται στα 10 ml και το pH ρυθμίζεται στο 4 με την προσθήκη HCl (4M). Το λευκό ίζημα που προκύπτει, διηθείται, γίνεται έκπλυση με παγωμένο νερό (5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 55%. Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>. Θεωρ. C: 59.19, H: 5.87, N: 6.27. Πειρ. C: 59.23, H: 5.80, N: 6.32. Mp: 290°C. Rf = 0.22 (4:1 CHCl<sub>3</sub>/hexanes). <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O, 300 MHz): 8.45 (s, 2H), 1.43 (s, 9H).

# 2.3 Σύνθεση του 4-(tert-Butyl)-N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>-di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamide $(H_2L^{Bu})$

Σε διάλυμα 4-τερτ-βουτυλ-πικολινικό οξύ (1.00 g, 4.48 mmol) σε πυριδίνη (20 ml) προστίθεται 8-αμινοκινολίνη (1.29 g, 8.96 mmol) και το μίγμα αναδεύεται στους 50°C για 30 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθεται στάγδην triphenyl phosphite (2.36 mL, 8.96 mmol) και το μίγμα αφήνεται στους 120°C υπό ανάδευση για 12 ώρες. Το μίγμα ψύχεται αργά σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό. Στο υπόλειμμα προστίθεται κρύα αιθανόλη και το ίζημα που σχηματίζεται διηθείται σε ηθμό Büchner, πλένεται με ψυχρή αιθανόλη (3 x 10 ml) και αιθέρα (2 x 10 ml) και ξηραίνεται για 3 ώρες υπό κενό. Απόδοση: 80%. Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Θεωρ. C: 73.25, H: 5.30, N: 14.73. Πειρ. C: 73.32, H: 5.28, N: 14.84. Mp = 272 °C. Rf = 0.20 (4:1 CHCl<sub>3</sub>/hexanes). <sup>1</sup>H NMR (D2O, 300 MHz): 12.38 (s, 2H), 9.04–9.01 (dd, 2H), 8.59 (s, 2H), 8.28 (dd, 2H), 8.20 (dd, 2H), 7.67–7.70 (m, 4H), 7.35–7.31 (m, 2H), 1.48 (s, 9H). ESI(+) HRMS: calcd for [M + H]+: m/z 476.2081. Found: 476.2065 (100%).

172

# 2.4 Σύνθεση του bis[μ<sub>2</sub>-N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>-di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamido] dicobalt(II), [Co<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-L)<sub>2</sub>] (1)

Σε διάλυμα αιθανόλης (20 ml) οξικού κοβαλτίου (Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0.149 g, 0.6 mmol) προστίθεται ο υποκαταστάτης H<sub>2</sub>L (0.25 g, 0.6 mmol) και το μίγμα αναδεύεται υπό ζέση overnight. Κατά την διάρκεια αυτή, το ροζ χρώμα του διαλύματος, μετατρέπεται σε καφέ και καταβυθίζεται καφέ ίζημα. Το μίγμα ψύχεται αρχικά στη θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια στους 2 °C. Το ίζημα διηθείται, πλένεται με ψυχρή αιθανόλη (2 x 3 ml) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση = 0.225 g (79%). Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση Co<sub>2</sub>C<sub>50</sub>H<sub>30</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Θεωρ. C: 61.86, H: 3.32, N: 14.43. Πειρ. C: 61.42, H: 3.47, N: 14.24. ESI(+) HRMS: calcd for [M]<sup>+</sup>: m/z 952.1110. Found: 952.1104 (100%). UV-vis (DMF): λ/nm (ε/10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 305 (sh, 19.3), 388 (18.5), 498 (sh, 4.88).

# 2.5 Σύνθεση του bis[ $\mu_2$ -4-(tert-butyl)-N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>-di(quinolin-8-yl)pyridine- 2,6dicarboxamido]di-cobalt(II), [Co<sub>2</sub>( $\mu_2$ -L<sup>Bu</sup>)<sub>2</sub>] (2)

H ένωση **2** συντέθηκε ακολουθώντας την ίδια πειραματική πορεία για την σύνθεση της ένωσης **1**, χρησιμοποιώντας τον υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup> (0.173 g, 0.6 mmol) Απόδοση = 0.173 g (62%). Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση Co<sub>2</sub>C<sub>58</sub>H<sub>46</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Θεωρ. C: 65.42, H: 4.35, N: 13.15. Πειρ. C: 65.45, H: 4.47, N: 13.21. ESI(+) HRMS: calcd for [M]<sup>+</sup>: m/z 1064.2396. Found: 1064.2345 (100%). UV-vis (DMF):  $\lambda$ /nm (ε/10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 308 (sh, 16.6), 381 (17.2), 494 (sh, 2.54).

# 2.6 Σύνθεση του bis[ $\mu_2$ -N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>-di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamido] dicobalt(III/II) hexafluoroantimonate, [Co<sup>III</sup>Co<sup>III</sup>( $\mu_2$ -L)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub>(3)

Σε διάλυμα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) της ένωσης **1** (100 mg, 0.11 mmol) προστίθεται AgSbF<sub>6</sub> (36 mg, 0.11 mmol) και το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου overnight, διηθείται και μειώνεται ο όγκος του διηθήματος υπό κενό. Στη συνέχεια προστίθεται στάγδην και υπό ανάδευση, διαιθυλαιθέρας (15 ml) και προκύπτει ένα σκούρο καφέ ίζημα, το οποίο διηθείται, πλένεται με διαθυλαιθέρα (2 x 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση = 62 mg (50%). Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση Co<sub>2</sub>C<sub>50</sub>H<sub>30</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>SbF<sub>6</sub>. Θεωρ. C: 50.53, H: 2.54, N: 11.79. Πειρ. C: 50.43, H: 2.89, N: 11.21. ESI(+) HRMS: calcd for [M]<sup>+</sup>: m/z 952.1110. Found: 952.1111 (100%). UV-vis (DMF): λ/nm (ε/10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 322 (sh, 15.3), 387 (17.9), 493 (sh, 2.11), 608 (sh, 0.66).

# 2.7 Σύνθεση του bis[ $\mu_2$ -4-(tert-butyl)-N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>-di(quinolin-8-yl)pyridine- 2,6dicarboxamido]-dicobalt(III/II) hexafluoroantimonate, [Co<sup>III</sup>Co<sup>III</sup>( $\mu_2$ -L<sup>Bu</sup>)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> (4)

H ένωση **4** συντέθηκε ακολουθώντας τήν ίδια πειραματική πορεία για την σύνθεση της ένωσης **3**, ξεκινώντας από την ένωση **2.** Απόδοση = 64 mg (52%). Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση  $Co_2C_{58}H_{46}N_{10}O_4SbF_6$ . Θεωρ. C: 53.56, H: 3.56, N: 10.77. Πειρ. C: 53.15, H: 3.73, N: 11.21. ESI(+) HRMS: calcd for [M]<sup>+</sup>: m/z 1064.2396. Found: 1064.2345 (100%). UV-vis (DMF): λ/nm (ε/10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 317 (sh, 12.7), 384 (17.4), 515 (sh, 1.29), 610 (sh, 0.87).

# 3. Συλλογή κρυσταλλογραφικών δεδομένων και επίλυση δομής

Η επίλυση της δομής των μονοκρυστάλλων των συμπλόκων **1 – 4** πραγματοποιήθηκε σε περιθλασίμετρο Bruker Apex με ανιχνευτή CCD και μονοχρωμάτορα γραφίτη με ακτινοβολία MoKa (λ = 0.71073 A) στους 150 K. Η επίλυση και η βελτιστοποίηση της κρυσταλλικής δομής έγιναν χρησιμοποιώντας τα λογισμικά SHELXS-97<sup>5</sup>, SHELXL-97<sup>6</sup> και WinGX<sup>7</sup>. Οι διορθώσεις για τα φαινόμενα απορρόφησης της προσπίπτουσας και διαθλασμένης δέσμης, έγιναν χρησιμοποιώντας εμπειρικές διορθώσεις απορρόφησης<sup>8</sup>. Όλα τα άτομα, εκτός των υδρογόνων, βελτιστοποιήθηκαν ανισοτρόπως. Οι θέσεις των ατόμων υδρογόνου υπολογίστηκαν με βάση την στερεοχημεία. Επιλεγμένα κρυσταλλικά δεδομένα και παράμετροι βελτιστοποίησης φαίνονται στον πίνακα 1.

## 4. Ηλεκτροχημεία

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν υπό αργό, σε θερμοκρασία δωματίου, σε διαλύτη DMF με 5% H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 M [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη και 1 mM μεταλλικού συμπλόκου. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV s<sup>-1</sup>, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν σύρμα πλατίνας και το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (SCE, E = +0.244 V). Υπό αυτές τις συνθήκες το δυναμικό αναγωγής του ηλεκτροχημικού ζεύγους Cp<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup>/Cp<sub>2</sub>Fe ήταν στα +0.470 V. Οι τιμές δυναμικού αναφέρονται με βάση το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE)<sup>9</sup>. Η κυψελίδα περιείχε 25 ml του μίγματος προς ανάλυση και γινόταν απαέρωση με αργό για 10 λεπτά πριν κάθε μέτρηση. Το διάλυμα αναφοράς (blank) περιείχε μόνο 0.1 M του ηλεκτρολύτη σε απαερωμένο διαλύτη. Ο υπολογισμός της ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης των συμπλόκων έγινε βάση της

μεθοδολογίας που έχει εδραιωθεί ήδη<sup>10</sup>. Οι ηλεκτροχημικές προσομοιώσεις έγιναν με το λογισμικό CVsim<sup>11</sup>.

# 5. Αέρια χρωματογραφία (GC)

Για την επιβεβαίωση ότι οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις αντιστοιχούν στην αναγωγή πρωτονίων και τον σχηματισμό υδρογόνου, χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος Agilent GC 7890 A με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Το σύστημα της αέριας χρωματογραφίας βαθμονομήθηκε με την χρήση πιστοποιημένων προτύπων υδρογόνου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (vol %) σε αργό (CK gas Limited, UK). Αρχικά έγινε ηλεκτρόλυση του δείγματος στα -1.8 V (vs SCE) και στην συνέχεια πάρθηκε δείγμα το οποίο τοποθετήθηκε στην αέρια χρωματογραφία. Η φαρανταϊκή απόδοση υπολογίστηκε από την αναλογία της προς την ποσότητα που ανιχνεύτηκε στην αέρια χρωματογραφία.

	1.2CHCl <sub>3</sub>	2	$3.3CH_2CI_2$	4.1.75CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
formula	$C_{52}H_{32}CI_6Co_2N_{10}O_4$	$C_{58}H_{46}Co_2N_{10}O_4$	$C_{53}H_{36}CI_6Co_2F_6N_{10}O_4Sb$	$C_{127.61}H_{117.06}CI_{7.06}Co_4F_{12}N_{20}O_{11}Sb_2$
M <sub>r</sub> / g mol <sup>-1</sup>	1191.44	1064.91	1443.24	3063.85
Т/К	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
symmetry	hexagonal	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 64	P21/c	P21/c	<i>P</i> -1
a / Å	18.412(3)	21.807(7)	14.5650(5)	14.7291(3)
b / Å	18.412(3)	12.592(4)	13.4841(5)	17.3069(5)
c / Å	13.362(3)	18.006(5)	27.7621(9)	28.5952(5)
α / °	90	90	90	94.357(2)
β/°	90	103.952(4)	103.074(3)	98.039(2)
γ / °	120	90	90	115.043(2)
$ ho_{calcd}$ / $\mu g~m^{-3}$	1.513		1.805	1.574
V / Å <sup>3</sup>	3923(2)	4799(3)	5311.0(3)	6464.5(3)
Z	3	4	4	2
µ / mm <sup>-1</sup>	0.997	0.754	1.504	1.144
F (000)	1806.0	2200	2868.0	3093.0
R1 <sup>a</sup>	0.048	0.060	0.036	0.076
wR2 <sup>b</sup>	0.171	0.162	0.090	0.201
GoF, S <sup>c</sup>	0.971	1.039	1.059	1.060

Πίνακας 1. Επιλεγμένα κρυσταλλικά δεδομένα και παράμετροι βελτιστοποίησης των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων 1-4

# III. Αποτελέσματα – Συζήτηση

## 1. Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών συμπλόκων.

Τα οργανικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν απεικονίζονται στο Σχήμα 1. Η σύνθεση του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L, έγινε με την συμπύκνωση 8-άμινοκινολίνης και 2,6πυριδινοκαρβοξυλικό οξύ παρουσία πυριδίνης και triphenylphosphite (Σχήμα 2). Η ίδια μέθοδος εφαρμόστηκε και στην σύνθεση του τερτ-βουτυλο παραγώγου, H<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>, αφού πρώτα έγινε η αλκυλίωση της 2,6-διμεθυλ-πυριδίνης με τερτ-βουτυλολίθιο<sup>12</sup> και στη συνέχεια η οξείδωση του προϊόντος για την παραλαβή του 4-τερτ-βουτυλ-πικολινικού οξέος (Σχήμα 3).



**Σχήμα 1.** Τα οργανικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν.

Οι διπυρηνικές ενώσεις του κοβαλτίου συντέθηκαν με ικανοποιητική απόδοση, αναμιγνύοντας τους διαμιδικούς υποκαταστάτες με ισομοριακή ποσότητα οξικού κοβαλτίου σε διαλύτη αιθανόλης (Σχήμα 4). Τα διπυρηνικά σύμπλοκα του κοβαλτίου **1** και **2** οξειδώθηκαν με ισομοριακή ποσότητα άλατος αργύρου, δίνοντας τα μικτού σθένους (Co<sup>III</sup>Co<sup>II</sup>) διπυρηνικά σύμπλοκα **3** και **4** (Σχήμα 5). Τα νεοσυντιθέμενα σύμπλοκα του κοβαλτίου **1** – **4** χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά με στοιχειακές αναλύσεις, φασματοσκοπία μάζας (HRMS), φασματοσκοπία UV-vis και κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.



**Σχήμα 2.** Σύνθεση του οργανικού μορίου H<sub>2</sub>L.



**Σχήμα 3**. Σύνθεση του οργανικού μορίου H<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>.



Σχήμα 4. Σύνθεση των διπυρηνικών ενώσεων 1 και 2.



Σχήμα 5. Σύνθεση των ενώσεων μικτού σθένους 3 και 4.

# 2. Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ

Κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν με αργή διάχυση διαιθυλαιθέρα μέσα σε κορεσμένα διαλύματα των συμπλόκων 1-4 σε διαλύτη διχλωρομεθανίου ή χλωροφορμίου. Στους πίνακες Π1 και Π2 παραθέτονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες. Η δομή της διπυρηνικής ένωσης 1 φαίνεται στην Εικόνα 1. Στα μεταλλικά κέντρα Co<sup>ll</sup> εντάσσονται δύο αμιδικά άτομα N με μήκη δεσμών 2.021(8) και 2.009(1) Å, δύο κινολινικά άτομα Ν με μήκη 2.110(8) και 2.012(1) Å και δύο πυριδινικά άτομα Ν με μήκη δεσμών 2.401(8) και 2.420(1) Å από δύο διπλά αποπρωτονιωμένα οργανικά μόρια L<sup>2-</sup>. Το κάθε μεταλλικό κέντρο Co<sup>ll</sup> έχει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και η απόκλιση των ατόμων από το ισημερινό επίπεδο είναι 0.015 Å. Η συνολική γεωμετρία του μορίου 1 είναι παρόμοια με δύο οκτάεδρα με κοινές κορυφές, οι οποίες βρίσκονται στα πυριδινικά άτομα αζώτου που γεφυρώνουν τα δύο μεταλλικά κέντρα. Η απόσταση των δύο ιόντων Co<sup>ll</sup> είναι 3.183(1) Å και τα δύο επίπεδα CoN<sub>4</sub> βρίσκονται σε γωνία 26.3(2)° μεταξύ τους. Από την διαμόρφωση αυτή προκύπτει μία δομή διπλής έλικας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Οι αξονικές θέσεις του Co1 καταλαμβάνονται από τα άτομα N1<sub>pv</sub> και N3<sub>an</sub>, ενώ το άτομο του Co1 αποκλίνει από το ισημερινό επίπεδο κατά 0.154(8) Å προς το αξονικό άτομο N3<sub>qn</sub>.

Όλα τα διπυρηνικά μεταλλικά σύμπλοκα της οικογένειας [M<sup>II</sup><sub>2</sub>(µ<sub>2</sub>-L)<sub>2</sub>] (M = Ni, Cu, Zn) έχουν την ίδια δομή διπλής έλικας με την ένωση  $1^{13}$ . Συγκρίνοντας τα μήκη δεσμών M – N των ενώσεων, φαίνεται ότι η ένωση του Ni(II) έχει τα μικρότερα μήκη δεσμών και συνεπώς την μικρότερη απόσταση μετάλλου – μετάλλου στα 3,058(1) Å (Πίνακας 2). Παρόλο που η απόσταση των δύο μεταλλικών κέντρων αυξάνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού των μετάλλων, η κατάσταση υψηλού spin των ιόντων Co στην ένωση **1** αυξάνει ακόμα παραπάνω την απόσταση αυτή. Η απόσταση Co – Co στην ένωση **1** είναι 3.183(2) Å και είναι η δεύτερη μικρότερη ανάμεσα στις ενώσεις αυτού του τύπου. Η μικρή διαμεταλλική απόσταση προκαλεί μία συμπαγής δομή και συμβάλλει στην σταθερότητά του μορίου σε διάλυμα, όπως αποδεικνύεται και παρακάτω από την φασματοσκοπία μάζας και UV-vis.
	Co <sup>a</sup>	Ni <sup>b</sup>	Cu <sup>b</sup>	Cu <sup>c</sup>	Zn <sup>d</sup>
M–N <sub>am</sub>	2.010(9)	1.976(2)	1.953(2)	1.929(3)	1.987(3)
	2.021(8)	1.979(2)	1.956(2)	1.941(3)	2.003(3)
M–N <sub>qn</sub>	2.110(8)	2.049(2)	2.081(3)	2.075(3)	2.097(3)
	2.130(2)	2.049(2)	2.121(2)	2.161(5)	2.134(4)
M–N <sub>py</sub>	2.402(8)	2.284(2)	2.460(2)	2.307(3)	2.449(3)
	2.430(1)	2.285(2)	2.522(2)	2.611(4)	2.560(3)
М⋯М	3.183(2)	3.058(1)	3.432(1)	3.364(8)	3.445(2)

Πίνακας 2. Μήκη δεσμών των συμπλόκων του τύπου [M<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-L)<sub>2</sub>].

<sup>a</sup> am = αμιδικό, qn = κινολινικό, py = πυριδινικό. <sup>b</sup> Δεδομένα από την παραπομπή 13. <sup>c</sup> Δεδομένα από την παραπομπή 1. <sup>d</sup> Δεδομένα από την παραπομπή 3.





Εικόνα 1. Κρυσταλλική δομή του ουδέτερου συμπλόκου 1 (Α), του συμπλόκου μικτού σθένους 3 (Β), του ουδέτερου συμπλόκου 2 (C) και του συμπλόκου μικτού σθένους 4 (D). Τα άτομα του υδρογόνου έχουν παραλειφθεί. Co: κυανό, C: μαύρο, N: μπλε, O: κόκκινο.



Εικόνα 2. Απεικόνιση της δομής διπλής έλικας της ένωσης 1.

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης μικτού σθένους Co<sup>II</sup>-Co<sup>III</sup> **3** (Εικόνα 1.) φανερώνει διαφορετικές γεωμετρίες ένταξης για το κάθε άτομο κοβαλτίου. Το ιόν Co(II) είναι τέτραενταγμένο και έχει γεωμετρία παραμορφωμένου τετράεδρου (τ<sub>δ</sub> = 0.681, με τ<sub>δ</sub> = 1 για το ιδανικό τετράεδρο και τ<sub>δ</sub> = 0 για επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία). Αντίθετα, το ιόν Co(III) είναι εξα-ενταγμένο με γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου<sup>14</sup>. Οι ενώσεις **3** και **4** είναι δύο από τα λίγα παραδείγματα ενώσεων μικτού σθένους Co(II) – Co(III) που έχουν χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά<sup>15</sup> και περιέχουν ένα τετρα-ενταγμένο και ένα εξαενταγμένο μεταλλικό κέντρο.

Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων **2** και **4** απεικονίζονται στην Εικόνα 3. Σε αντίθεση με την ένωση **1**, το κάθε άτομο Co στην ένωση **2** είναι πέντα-ενταγμένο καθώς το πυριδινικό άζωτο είναι μετατοπισμένο κατά 0.12 Å προς το αντίστοιχο μεταλλικό κέντρο Co(II) και συνεπώς η απόστασή του από το άλλο Co(II) είναι 0.26 Å και δεν θεωρείται δεσμός Co – N. Η διαφορά αυτή πιθανώς οφείλεται στην στην παρουσία της τερτ-βουτυλ ομάδας, η οποία μειώνει την ευλυγισία του οργανικού μορίου. Τα δομικά χαρακτηριστικά και η γεωμετρία της ένωσης **4** είναι ταυτόσημα με αυτά της ένωσης **3**.

#### 3. Φασματοσκοπία NMR

Τα φάσματα <sup>1</sup>Η NMR των ενώσεων **1** και **2** παρουσιάζουν πλατιές κορυφές στην περιοχή των -20 με 110 ppm (Εικόνες Π4, Π5). Οι διαμαγνητικές κορυφές <sup>1</sup>Η NMR του ελεύθερου υποκαταστάτη κυμαίνονται από τα 7 μέχρι τα 12.5 ppm, όπως αναμένεται για παραμαγνητικά σύμπλοκα Co(II) υψηλού spin. Σε αντίθεση με τις διπυρηνικές ενώσεις Co(II) **1** και **2**, οι ενώσεις μικτού σθένους Co<sup>II</sup>Co<sup>III</sup> **3** και **4** είναι ανενεργές στο NMR και δεν δίνουν καμία κορυφή (Εικόνες Π6, Π7). Είναι πιθανό ότι η μαγνητική σύζευξη μεταξύ των δύο πυρήνων Co(II) στις ενώσεις **1** και **2**, οδηγεί μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης (relaxation time) των πρωτονίων του υποκαταστάτη. Αντίθετα, τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια του Co(II) στις ενώσεις **3** και **4** προκαλούν πολύ μικρούς χρόνους χαλάρωσης και γίνεται απόσβεση των κορυφών στο <sup>1</sup>Η NMR. Η μαγνητική ροπή των ενώσεων **1-4** μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου με την μέθοδο Gouy. Για τις ενώσεις **1** και **2**, βρέθηκε 4.80 και 4.85 μ<sub>B</sub> αντίστοιχα, πράγμα που υποδεικνύει decoupling των γειτονικών ιόντων Co(II) S = 3/2 d<sup>7</sup>. Για τις ενώσεις **3** και **4** η μαγνητική ροπή βρέθηκε 3.90 και 3.85 μ<sub>B</sub> αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας ότι η θεμελιώδης κατάσταση S = 3/2 προέρχεται από το τετραεδρικό κέντρο Co(II).

## 4. Φασματοσκοπία UV-vis

Τα φάσματα UV-vis των ενώσεων **1-4** εμφανίζουν μία πλατιά κορυφή στα 400 nm η οποία είναι χαρακτηριστική για μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (Ligand-tometal charge transfer, LMCT) και ενδομοριακά στον υποκαταστάτη (Εικόνα 3). Το παραπάνω επιβεβαιώνεται και από την υψηλή τιμή για τον συντελεστή απόσβεσης που παρουσιάζει η κορυφή αυτή σε όλες τις ενώσεις. Στις ενώσεις 1 και 2 η κορυφή στα 500 nm αποδίδεται στην μετάπτωση πεδίου του υποκαταστάτη (Ligand Field, LF) για τα υψηλού spin ιόντα Co(II). Οι μικτού σθένους ενώσεις 3 και 4 παρουσιάζουν 2 κορυφές χαμηλής έντασης στα 500 και 600 nm, οι οποίες επίσης οφείλονται σε μεταπτώσεις του πεδίου του υποκαταστάτη για το ιόν Co(III).



Εικόνα 3. Σύγκριση των φασμάτων UV-vis των ενώσεων 1 και 3 (πάνω) και 2 και 4 (κάτω). Η λήψη των φασμάτων έγινε σε διάλυμα DMF σε θερμοκρασία δωματίου.

## 5. Κυκλική βολταμετρία

Οι ενώσεις 1 και 2 παρουσιάζουν τρεις οξειδοαναγωγικές διεργασίες στην κυκλική βολταμετρία (Εικόνα 4). Η ένωση 1 εμφανίζει μία ημι-αντιστρεπτή οξείδωση στα +0.18 V (vs NHE) με  $\Delta E_p$  = 130 mV, η οποία αποδίδεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Co(III)/Co(II), όπως αποδεικνύεται και από την απομόνωση και τον χαρακτηρισμό της ένωσης μικτού σθένους [Co<sup>III</sup>Co<sup>II</sup>(μ-L)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> **3**. Στην κρυσταλλική δομή της ένωσης **3** φαίνεται η μεταβολή του αριθμού ένταξης του Co(II) από 6 (ένωση 1) σε 4, πράγμα που καθιστά την οξειδωτική διαδικασία στα 0.18 V ημι-αντιστρεπτή. Επιπλέον, η ένωση 1 παρουσιάζει δύο αντιστρεπτές αναγωγές ενός ηλεκτρονίου στα -1.66 V ( $\Delta E_p = 80$  mv) και στα -1.28 V ( $\Delta E_p = 70$  mV). Τα κυκλικά βολταμογραφήματα του ελεύθερου υποκαταστάτη και του αναλόγου με ψευδάργυρο [Zn<sub>2</sub>(μ-L)<sub>2</sub>] 5 έδειξαν τις ίδιες αναγωγικές διεργασίες σε παρόμοιο δυναμικό, συνεπώς οι αναγωγές της ένωσης 1 αποδόθηκαν στην αναγωγή του οργανικού υποκαταστάτη (Εικόνα 4). Η απόδοση αυτή επιβεβαιώνεται και από την θεωρητική μελέτη με υπολογισμούς DFT, οι οποίοι δείχνουν τα ηλεκτρόνια να εντοπίζεται στα π τροχιακά του υποκαταστάτη. Η διαφορά δυναμικού αναγωγής (300 mV) μεταξύ της ένωσης 1 και του υποκαταστάτη και της ένωσης 5 στην μεγαλύτερη συγγένεια των d τροχιακών του κοβαλτίου και των π τροχιακών του υποκαταστάτη. Η αναγωγική δράση των οργανικών υποκαταστατών με βάση την πυριδίνη και τα αντίστοιχα σύμπλοκα τους, έχουν μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν<sup>16,17</sup>.

Τα κυκλικά βολταμογραφήματα των ενώσεων **3** και **4** είναι σχεδόν πανομοιότυπα με αυτά των αντίστοιχων ουδέτερων ενώσεων (Εικόνα 5). Οι αναγωγές που οφείλονται στον υποκαταστάτη εμφανίζονται ακριβώς στα ίδια δυναμικά με τις ενώσεις 1 και 2. Η κύρια διαφορά τους είναι η μορφολογία της κορυφής στα 0.18 V που οφείλεται στην οξείδωση της ένωσης **1** στην ένωση **2** και της ένωσης **3** στην ένωση **4** αντίστοιχα. Το Δ*E*<sub>p</sub> διαφέρει για κάθε ένωση: 140 mV για την 1, 387 mV για την 2, 313 mV για την 3 και 409 mV για την 4. Οι διαφορές αυτές οφείλονται στην μεταβολή της γεωμετρίας του ιόντος Co(II), το οποίο από εξα-ενταγμένο μετατρέπεται σε τετρα-ενταγμένο. Η διαφορά δυναμικού της κορυφής, Δ*E*<sub>p</sub> είναι μεγαλύτερα στις ενώσεις 2 και 4 με το τερτ-βουτυλο παράγωγο του υποκαταστάτη, το οποίο έχει μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση.



Εικόνα 4. Σύγκριση των βολταμογραφημάτων των ενώσεων 1, 2, 5 και H<sub>2</sub>L σε διάλυμα 95:5 (v/v) DMF/H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 M ηλεκτρολύτη [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> με ταχύτητα σάρωσης 100 mV s<sup>-1</sup>.



Εικόνα 5. Σύγκριση των βολταμογραφημάτων της ένωσης 3 με την 1 και της 4 με την 2 σε διάλυμα 95:5 (v/v) DMF/H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 M ηλεκτρολύτη [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> με ταχύτητα σάρωσης 100 mV s<sup>-1</sup>.

#### 6. Ηλεκτροκαταλυτική μελέτη των διπυρηνικών συμπλόκων

Οι ενώσεις **1** και **2** αξιολογήθηκαν ως πιθανοί καταλύτες για την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή πρωτονίων σε υδρογόνο με την χρήση της κυκλικής βολταμετρίας. Ως δότης πρωτονίων επιλέχθηκε το οξικό οξύ, καθώς έχει υψηλό δυναμικό αναγωγής (E<sub>DMF</sub> = -2.00 V) και έτσι δεν επηρεάζει τις μετρήσεις. Με την σταδιακή προσθήκη οξικού οξέος παρατηρείται μία αύξηση καθοδικού ρεύματος σε σχέση με τις μετρήσεις που έγιναν χωρίς την παρουσία του καταλύτη. Η αύξηση αυτή είναι ενδεικτική της ηλεκτροκαταλυτικής δραστικότητας των ενώσεων κάτω από τις συνθήκες που έγιναν οι μετρήσεις. Η καταλυτική αύξηση του ρεύματος σε σχέση με το έγιναν οι μετρήσεις.



Εικόνα 6. Η ηλεκτροχημική απόκριση των ενώσεων 1 (αριστερά) και 2 (δεξιά) στην προσθήκη οξικού οξέος (0 – 25 ισοδύναμα) σε διάλυμα 95:5 (v/v) DMF/H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 Μ ηλεκτρολύτη [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> με ταχύτητα σάρωσης 100 mV s<sup>-1</sup>.

Για να εξακριβωθεί ότι το οξικό οξύ, που χρησιμοποιήθηκε ως δότης πρωτονίων, δεν είναι ικανό να διασπάσει τις διπυρηνικές ενώσεις, μελετήθηκε η σταθερότητα της ένωσης **1** με την χρήση της φασματοσκοπίας UV-vis. Ακόμα και με την προσθήκη μεγάλης περίσσειας οξικού οξέος (p $K_a$  = 13.5)<sup>18</sup>, το φάσμα της ένωσης **1** παραμένει αναλλοίωτο (Εικόνα 7). Αντίθετα, το πιο ισχυρό p-τολουολοσουλφονικό οξύ (p $K_a$  = 2.3)<sup>18</sup> διασπά την διπυρηνική ένωση **1** μετά από προσθήκη 4 ισοδυνάμων, μέσω της πρωτονίωσης των κινολινικών ομάδων του υποκαταστάτη και τον σχηματισμό του κινολινικού κατιόντος. Η αντίδραση αυτή είναι αντιστρεπτή καθώς η διπυρηνική ένωση του Co(II) επανασχηματίζεται μετά από την προσθήκη βάσης (Εικόνα 8). Το ίδιο φαινόμενο έχει αναφερθεί και για την αντίστοιχη ένωση με τον χαλκό, όπου η διπυρηνική ένωση διασπάται μετά από την προσθήκη 2 ισοδυνάμων p-τολουολοσουλφονικού οξέος<sup>1</sup>. Η ένωση του κοβαλτίου είναι σταθερότερη από αυτήν του χαλκού και παραμένει αναλλοίωτη κατά την διάρκεια του καταλυτικού κύκλου.



Εικόνα 7. Σύγκριση των φασμάτων της ένωσης 1 σε DMF μετά από σταδιακή προσθήκη (Α) οξικού οξέος και (Β) p-τολουολοσουλφονικού οξέος



Εικόνα 8. Σύγκριση των φασμάτων της ένωσης 1 σε DMF μετά από την διάσπασή της σε μονοπυρηνική ένωση με την προσθήκη 8 ισοδυνάμων p-τολουολοσουλφονικού οξέος και τον επανασχηματισμό της διπυρηνικής ένωσης 1 μετά την προσθήκη 8 ισοδυνάμων τριαιθυλαμινής.

Καθώς το οξικό οξύ προστίθεται στο διάλυμα σχηματίζεται μια μη αναστρέψιμη κορυφή με το μέγιστο της κορυφής να κινείται σε πιο αρνητικό δυναμικό όσο προστίθεται μεγαλύτερη ποσότητα οξικού οξέος. Η κορυφή αυτή οφείλεται στην αναγωγή πρωτονίων και είναι ενδεικτική της καταλυτικής παραγωγής υδρογόνου από τις ενώσεις **1** και **2** (Εικόνα 6). Από τα κυκλικά βολταμογραφήματα είναι φανερό ότι η ένωση 2 που περιέχει την τερτ-βουτυλο ομάδα στον οργανικό υποκαταστάτη, έχει μεγαλύτερη καταλυτική δράση. Η παράμετρος της καταλυτικής ενίσχυσης της έντασης του ρεύματος *i*<sub>c</sub>/*i*<sub>p</sub> ορίζεται ως ο λόγος της έντασης του καταλυτικού ρεύματος προς την ένταση του ρεύματος που παρατηρείται απουσία πρωτονίων (και οφείλεται στην αναγωγή της ένωσης **1** σε **1**<sup>-</sup>). Συνεπώς η παράμετρος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο σύγκρισης της καταλυτικής απόδοσης των ενώσεων.

Η γραφική παράσταση της καταλυτικής ενίσχυσης του ρεύματος προς τα ισοδύναμα του οξικού οξέος που προστίθενται είναι μία ευθεία γραμμή, πράγμα που σημαίνει ότι η καταλυτική δράση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των πρωτονίων. Για τις ενώσεις **1** και **2**, η παραπάνω γραφική παράσταση είναι γραμμική, συνεπώς κάτω από τις συνθήκες που έγινε η μελέτη, ο μοναδικός παράγοντας που επηρεάζει την καταλυτική απόδοση είναι η συγκέντρωση των πρωτονίων στο διάλυμα (Εικόνα 9).



Εικόνα 9. Γραφική παράσταση της καταλυτικής ενίσχυσης του ρεύματος για τις ενώσεις 1 και 2.

Η απόδοση της κατάλυσης μπορεί επίσης να αξιολογηθεί και με την χρήση της συχνότητας επανάληψης του καταλυτικού κύκλου (turnover frequency, TOF). Ο αριθμός TOF δηλώνει πόσες φορές πραγματοποιείται η καταλυτική αντίδραση ανά ενεργό κέντρο καταλύτη στη μονάδα χρόνου υπό συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης. Ο αριθμός TOF των ενώσεων **1** και **2** υπολογίστηκε με βάση την ποσότητα H<sub>2</sub> που σχηματίζεται κατά την διάρκεια των μετρήσεων (1 ώρα). Οι τιμές TOF<sub>max</sub> για τις ενώσεις **1** και **2** βρέθηκαν 10 και 34.6 h-1 mol<sub>cat</sub> -1 αντίστοιχα. Η ποσότητα του H<sub>2</sub> που παράχθηκε, υπολογίστηκε με την βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας (Εικόνα 10).



Εικόνα 10. Προσδιορισμός της ποσότητας του H<sub>2</sub> που παράγεται κατά την ηλεκτρόλυση των ενώσεων 1 και 2 με χρήση της αέριας χρωματογραφίας.

# 7. Προσδιορισμός του δυναμικού κατάλυσης

Από τα βολταμογραφήματα υπολογίστηκε το δυναμικό κατάλυσης της ένωσης **1** στο οποίο η ένταση είναι στη μέγιστη τιμή (-1.72 V), στο ήμισυ του μεγίστου (-1.47 V) και στην έναρξη (-1.09 V). Για την ένωση **2** οι παραπάνω τιμές βρέθηκαν -1.70, -1.60 και -1.23 V αντίστοιχα. Το υπερδυναμικό που απαιτείται για την ένωση **1** βρέθηκε ότι είναι 630 mV. Η τιμή αυτή είναι παρόμοια το υπερδυναμικό των αντίστοιχων συμπλόκων του Cu(II) και του Ni(II) (440 mV και 560 mV αντίστοιχα) με τον ίδιο υποκαταστάτη. Επίσης το υπερδυναμικό της ένωσης **1** είναι πολύ κοντά σε αυτό άλλων γνωστών ηλεκτροκαταλυτών Co(II) όπως το  $[Co<sup>III</sup>_2(bpy)_2(L^1)]^+$  (660 mV), το  $[Co<sup>III</sup>(R_3tpy)_2]^{2+}$  (690 mV) και το  $[Co<sup>III</sup>CI(L^{1C=O})]$  (700 mV)<sup>19,20</sup>.

# 8. Θεωρητική μελέτη DFT

Για την διερεύνηση του πιθανού μηχανισμού της καταλυτικής παραγωγής υδρογόνου από την ένωση **1**, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Density Functional Theory (DFT) της Υπολογιστικής Χημείας. Η βελτιστοποίηση της δομής της ένωσης **1** έγινε με την χρήση της μεθόδου BP86, η οποία έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα σχετικά με την ελικοειδή δομή της ένωσης και τα μήκη δεσμών των ατόμων. Το μήκος δεσμού Co-N<sub>py</sub> βρέθηκε ελάχιστα μειωμένο στα 2.37 Å, όπως και η απόσταση μετάλλουμετάλλου (2.770 Å). Η ηλεκτρονιακή κατανομή της ένωσης **1** υπολογίστηκε με την μέθοδο BS(3,3) με βάση την θεωρία B3LYP και αντιστοιχεί σε δύο ιόντα Co(II) υψηλού spin, πράγμα που συμπίπτει με τις πειραματικές μετρήσεις την μαγνητικής ροπής.

Η διερεύνηση του μηχανισμού κατάλυσης έγινε βασισμένη σε δύο κριτήρια: 1) η κινολινική λειτουργική ομάδα του υποκαταστάτη L<sup>2-</sup> μπορεί να προτονιωθεί και να συμμετάσχει στην μεταφορά πρωτονίων<sup>21</sup> και 2) η διπυρηνική ένωση του κοβαλτίου παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια του καταλυτικού κύκλου, με το ένα μεταλλικό κέντρο να συμμετέχει σε αντιδράσεις οξέος-βάσης και το άλλο να συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις οι οποίες ρυθμίζουν την δραστικότητα του πρώτου<sup>22-25</sup>. Τα δύο αυτά κριτήρια ισχύουν και στα ένζυμα της υδρογενάσης που υπάρχουν στην<sup>26</sup> φύση και αποτελούν πηγή έμπνευσης και τον σχεδιασμό και την σύνθεση πολλών καταλυτών<sup>27-29</sup>.

Η καταλυτική παραγωγή υδρογόνου ξεκινάει με την αναγωγή της ένωσης 1 στην ανιονική της μορφή [1]<sup>-</sup>. Στην βελτιστοποιημένη δομή της [1]<sup>-</sup> παρατηρείται μία αύξηση της απόστασης μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρο στα 2.944 Å. Η γεωμετρία του κάθε ιόντος κοβαλτίου είναι τετραγωνική πυραμίδα, με το ισημερινό επίπεδο να καταλαμβάνεται από ένα

πυριδινικό, ένα κινολινικό και δύο αμιδικά άτομα αζώτου με μήκη δεσμών από 1.904 μέχρι 1.995 Å, ενώ το ισημερινό επίπεδο καταλαμβάνεται από το δεύτερο κινολινκό άζωτο με μήκος δεσμού 2.117 Å. Οι βάσεις των δύο πυραμίδων έχουν κλίση 15° μεταξύ τους. Οι υπολογισμοί με την ανάλυση Mulliken για την κατανομή του φορτίου έδειξαν ότι ο τόπος που εντοπίζεται το φορτίο είναι οι πυριδινικοί δακτύλιοι που γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα (Εικόνα 11), τα οποία μεταβάλλονται από υψηλό spin στην ένωση **1** σε χαμηλό spin στην ένωση **[1]**<sup>-</sup>. Το επιπλέον ηλεκτρόνιο εντοπίζεται μοιρασμένο ισάξια μεταξύ των δύο μορίων του υποκαταστάτη, πράγμα που δεν επηρεάζει σημαντικά την συνολική δομή του μορίου. Συνεπώς η ηλεκτρονιακή δομή της ένωσης **[1]**<sup>-</sup> περιγράφεται καλύτερα από την παρακάτω δομή συντονισμού:  $[Co_2^{II}(\mu-L^{3-*})(\mu-L^{2-})]^- \leftrightarrow [Co_2^{II}(\mu-L^{2-})(\mu-L^{3-*})]^-$ 



Εικόνα 11. Ανάλυση πληθυσμού φορτίου Mulliken για την ενδιάμεση ένωση [1].

Το βασικό χαρακτηριστικό της ένωσης **[1]**<sup>-</sup> είναι η επιμήκυνση του δεσμού Co-N<sub>qn</sub> επιτρέποντας έτσι την διάσπαση του δεσμού σε χαμηλό pH με την πρωτονίωση του κινολινικού αζώτου. Η διαδικασία αυτή είναι παρόμοια και στα αντίστοιχα σύμπλοκα του Cu(II) και του Ni(II) με τον υποκαταστάτη L<sup>2-</sup> και δημιουργεί μία κενή θέση ένταξης, η οποία τα καθιστά ενεργά στην κατάλυση. Το φαινόμενο αυτό απαντάται αρκετά συχνά και σε άλλα σύμπλοκα με πυριδινικούς υποκαταστάτες. Στην βελτιστοποιημένη δομή της πρωτονιωμένης ένωσης **[1-H]**, το πρωτονιωμένο άζωτο της κινολινικής ομάδας περιστρέφεται μακριά από το μεταλλικό κέντρο και σταθεροποιείται από έναν ενδομοριακό

δεσμό υδρογόνου με την καρβονυλική ομάδα του αμιδίου. Ο προσανατολισμός αυτός είναι σταθερότερος κατά 6.6 kcal mol<sup>-1</sup>, από τον αντίστοιχο όπου το πρωτονιωμένο κινολινικό άζωτο βρίσκεται ακριβώς από πάνω από το μεταλλικό κέντρο του Co(II). Η ισορροπία που υπήρχε προηγουμένως μεταξύ των δύο υποκαταστατών διαταράσσεται και το πυριδινικό άζωτο του μη-πρωτονιωμένου υποκαταστάτη επανέρχεται σε γεφυρωτική ένταξη έτσι ώστε και τα δύο ιόντα Co(II) να είναι πεντα-ενταγμένα. Το ηλεκτρονιακό φορτίο εντοπίζεται τώρα αποκλειστικά στον πρωτονιωμένο υποκαταστάτη, ενώ τα ιόντα κοβαλτίου διατηρούν την οξειδωτική κατάσταση +2 και η συνολική δομή της ένωσης **[1-H]** περιγράφεται ως : [Co<sub>2</sub><sup>II</sup>(μ-L<sup>2-</sup>)(μ-HL<sup>2-</sup>)] (Εικόνα 12).



Εικόνα 12. Α) Σχηματική απεικόνιση της ενδιάμεσης ένωσης [1-Η]. Β) Ανάλυση πληθυσμού φορτίου Mulliken για την ενδιάμεση ένωση [1-Η].

Τα δύο πρώτα βήματα του μηχανισμού που φαίνεται στο Σχήμα 6 περιγράφουν μία μεταφορά ηλεκτρονίου και πρωτονίου σε ακολουθία (proton-coupled electron transfer, PCET), η οποία ξεκινάει με την μεταφορά ηλεκτρονίου (ET) στην ένωση **1** και ακολουθείται από την πρωτονίωση της ένωσης **1** από το οξικό οξύ. Η PCET είναι μία διαδικασία δύο σταδίων, καθώς το οξικό οξύ δεν είναι ικανό να πρωτονιώσει απευθείας την ένωση **1**. Ο ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου στην ένωση **[1-H]** την καθιστά σταθερότερη κατά 6.3 kcal mol<sup>-1</sup> σε σχέση με την **1**. Το επόμενα στάδια του μηχανισμού για την παραγωγή υδρογόνου είναι η προσθήκη ενός ακόμα πρωτονίου στην κενή θέση ένταξης του Co(II), η οποία οδηγεί

στον σχηματισμό ενός υδριδίου του Co(III), την ένωση [H-1-H]\* όπου το δεύτερο ηλεκτρόνιο παρέχεται από την ανηγμένη μορφή του υποκαταστάτη (Εικόνα 13). Ο συγκεκριμένος μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου είναι παρόμοιος με αυτόν που έχει προταθεί και για άλλα σύμπλοκα του κοβαλτίου<sup>22,24,30,31</sup>. Στην δομή της ένωσης [H-1-H]<sup>+</sup> τα πυριδινικά άζωτα εντάσσονται γεφυρωτικά και το κάθε κοβάλτιο είναι εξα-ενταγμένο. Το μήκος δεσμού Co<sup>III</sup>-Η είναι 1.437 Å, όπως αναμένεται για τα υδρίδια του Co(III)<sup>31,32</sup>. Η ένωση [H-1-H]<sup>+</sup> περιγράφεται από τον τύπο:  $[Co^{II}(\mu-L^{2-})Co^{III}(H)(\mu-HL^{-})]^+$  έτσι ώστε να γίνει ξεκάθαρο ότι το υδρίδιο βρίσκεται στο Co(III) και έχει κοντά του την πρωτονιωμένη κινολινική ομάδα του υποκαταστάτη. Το τελικό στάδιο του μηχανισμού είναι ο σχηματισμός του δεσμού Η-Η, όπως ακριβώς και στα σύμπλοκα του Ni(II) και του Cu(II)<sup>1,2</sup>. Για να επιτευχθεί αυτό, το οργανικό μόριο επαναπροσανατολίζεται, έτσι ώστε το πρωτονιωμένο κινολινικό άτομο αζώτου να βρεθεί κοντά στο υδρίδιο του Co(III) και σχηματίζει την ένωση [1-H<sup>...</sup> H]<sup>+</sup>. Με το σύστημα να βρίσκεται υπό εφαρμοσμένο δυναμικό ανακτάται η ένωση 1 με την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου μετά την απελευθέρωση του H<sub>2</sub>. Εναλλακτικά, η αναγωγή της ένωσης [H-1-H]\* είναι δυνατόν να συμβεί πριν τον σχηματισμό της ενδιάμεσης ένωσης [1-H<sup>...</sup> H]\*. Η αναγωγή του υποκαταστάτη αποτελεί έναν τρόπο ρύθμισης της δραστικότητας των υδριδίων των μετάλλων ως προς την ικανότητα παραγωγής υδρογόνου. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το ιόν κοβαλτίου παραμένει στην οξειδωτική κατάσταση 3+ με τον οργανικό υποκαταστάτη να δέχεται το επιπλέον ηλεκτρόνιο και στην συνέχεια να προκαλεί την αναγωγή σε Co(II), μετά από την απελευθέρωση του H<sub>2.</sub>







**Σχήμα 6.** Ο προτεινόμενος μηχανισμός της ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής πρωτονίων για την παραγωγή Η<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας την ένωση **1** ως καταλύτη. Οι ενέργειες απεικονίζονται σε kcal mol<sup>-1</sup>.

## 9. Συμπεράσματα

Στην συγκεκριμένη εργασία, συντέθηκαν επιτυχώς και χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά και δομικά δύο νέες διπυρηνικές ενώσεις του κοβαλτίου(II) (1, 2) καθώς και τα αντίστοιχα οξειδωμένα, μικτού σθένους ανάλογά (3, 4) τους. Οι ενώσεις 3 και 4 αποτελούν σπάνια παραδείγματα ενώσεων μικτού σθένους, όπου συνυπάρχει παράλληλα η οκταεδρική δομή  $(N_6)$  για το ιόν του Co(III) και η τετραεδρική δομή  $(N_4)$  για το ιόν του Co(II)<sup>33</sup>. Οι ουδέτερες ενώσεις 1 και 2 μελετήθηκαν ως προς την ηλεκτροκαταλυτική τους ικανότητα για την παραγωγή H<sub>2</sub> σε διαλύτη DMF, χρησιμοποιώντας δότη πρωτονίων το οξικό οξύ. Η ένωση 2, η οποία περιέχει την τερτ-βουτυλο ομάδα που λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων, παρουσίασε μεγαλύτερη δραστικότητα από την μη υποκατεστημένη ένωση 1 και συνεπώς συμπεραίνεται ότι η υποκατάσταση των μορίων με λειτουργικές ομάδες που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων επηρεάζει θετικά την συνολική τους απόδοση ως προς την καταλυτική παραγωγή Η<sub>2</sub> κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Η ποσότητα Η<sub>2</sub> που παράγεται περιορίζεται αποκλειστικά από την συγκέντρωση των πρωτονίων στο διάλυμα και οι διπυρηνικές ενώσεις παραμένουν σταθερές και δεν διασπώνται κατά την διάρκεια του καταλυτικού κύκλου. Σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς και τα πειραματικά δεδομένα της κυκλικής βολταμετρίας, το πρώτο στάδιο του καταλυτικού μηχανισμού συμπεριλαμβάνει την αναγωγή του υποκαταστάτη έτσι ώστε να σχηματιστεί η ένωση [1]. Στη συνέχεια, το κινολινικό άζωτο ενός μορίου του υποκαταστάτη πρωτονιώνεται από το οξικό οξύ, διασπάται ο δεσμός Co(II) - Nan, και δημιουργείται μία κενή θέση ένταξης στο μεταλλικό κέντρο του Co(II). Ακολουθεί ο σχηματισμός του καταλυτικά ενεργού υδριδίου του Co(III), το οποίο μετά από επαναπροσανατολισμό του μορίου και μία σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων απελευθερώνει Η2 και η ένωση επανέρχεται στην αρχική της μορφή.

Η παραπάνω ερευνητική προσπάθεια τονίζει την τεράστια σημασία που έχει η ανάπτυξη νέων μοριακών καταλυτών για την παραγωγή υδρογόνου, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Επιπλέον, η μελέτη που έγινε ανοίγει νέους διαδρόμους για την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού της καταλυτικής παραγωγής H<sub>2</sub> με την χρήση μεταλλικών συμπλόκων, πράγμα που είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη νέων καταλυτών υψηλής απόδοσης και την χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα.

197

# 10. Παράρτημα

	1	2	3	4
Co(1)-N(1)	2.430(1)	2.266(3)	-	-
Co(1)-N(2)	2.010(9)	2.029(3)	1.977(2)	1.982(5)
Co(1)-N(3)	2.126(1)	2.150(3)	2.009(3)	2.016(5)
Co(1)-N(4)	2.021(8)	2.038(3)	1.975(2)	1.979(4)
Co(1)-N(5)	2.110(8)	2.101(3)	2.001(3)	2.024(5)
Co(1)-N(6)	2.402(8)	-	-	-
Co(2)–N(1)	2.402(8)	-	1.975(2)	1.989(5)
Co(2)–N(6)	2.430(1)	2.301(3)	1.981(2)	1.991(5)
Co(2)–N(7)	2.010(9)	1.994(3)	1.890(2)	1.895(4)
Co(2)–N(8)	2.126(1)	2.137(3)	1.941(2)	1.953(6)
Co(2)–N(9)	2.021(8)	2.025(3)	1.882(2)	1.907(4)
Co(2)-N(10)	2.110(8)	2.088(4)	1.940(2)	1.950(5)

Πίνακας Π1. Μήκη δεσμών (Å) που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του Co(II) για τις ενώσεις 1-4.

	1	2	3	4
N(1)-Co(1)-N(2)	74.5(3)	75.2(1)	-	-
N(1)-Co(1)-N(3)	152.5(3)	151.5(1)	-	-
N(1)-Co(1)-N(4)	96.8(3)	117.1(1)	-	-
N(1)-Co(1)-N(5)	81.8(3)	85.5(1)	-	-
N(1)-Co(1)-N(6)	97.2(3)	-	-	-
N(2)–Co(1)–N(3)	79.2(3)	77.8(1)	83.10(9)	89.9(2)
N(2)–Co(1)–N(4)	171.2(4)	157.3(1)	133.01(9)	131.6(2)
N(2)–Co(1)–N(5)	100.5(4)	121.9(1)	120.14(9)	122.9(2)
N(2)–Co(1)–N(6)	103.8(3)	-	-	-
N(3)–Co(1)–N(4)	109.3(4)	91.4(1)	123.71(9)	120.1(2)
N(3)-Co(1)-N(5)	111.0(3)	101.2(1)	117.67(9)	121.9(2)
N(3)-Co(1)-N(6)	81.5(3)	-	-	-
N(4)-Co(1)-N(5)	79.1(4)	79.5(1)	83.50(9)	82.8(2)
N(4)-Co(1)-N(6)	75.6(3)	-	-	-
N(5)–Co(1)–N(6)	154.4(3)	-	-	-
N(6)–Co(2)–N(7)	74.5(3)	76.4(1)	82.79(9)	82.2(1)
N(6)–Co(2)–N(8)	152.5(3)	154.2(1)	166.4(1)	164.9(2)
N(6)–Co(2)–N(9)	96.8(3)	111.4(1)	96.64(9)	100.8(2)
N(6)–Co(2)–N(10)	81.8(3)	87.3(1)	88.62(9)	86.9(2)
N(6)–Co(2)–N(1)	97.2(3)	-	98.29(9)	99.7(2)
N(7)–Co(2)–N(8)	79.2(3)	78.9(1)	83.6(1)	83.6(2)
N(7)–Co(2)–N(9)	171.2(4)	157.0(1)	175.7(1)	176.1(2)
N(7)–Co(2)–N(10)	100.5(4)	123.3(1)	92.05(9)	94.3(2)
N(7)–Co(2)–N(1)	103.8(3)	-	102.06(9)	99.2(2)
N(8)–Co(2)–N(9)	109.3(4)	94.4(1)	96.8(1)	93.1(2)
N(8)–Co(2)–N(10)	111.0(3)	100.2(1)	90.3(1)	88.8(2)
N(8)–Co(2)–N(1)	81.5(3)	-	86.04(9)	87.8(2)
N(9)–Co(2)–N(10)	79.1(4)	79.4(1)	83.6(1)	83.5(2)
N(9)–Co(2)–N(1)	75.6(3)	-	82.27(9)	82.8(2)
N(10)–Co(2)–N(1)	154.4(3)	-	164.93(9)	165.7(2)

Πίνακας Π2. Γωνίες (°) που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του Co(II) για τις ενώσεις 1-4.



Εικόνα Π1. Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR του H<sub>2</sub>L σε CDCl<sub>3</sub>.



Εικόνα Π2. Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR του τερτ-βουτυλο πικολινικού οξέος σε D<sub>2</sub>O.



**Εικόνα Π3.** Φάσμα <sup>1</sup>Η NMR του  $H_2L^{Bu}$  οξέος σε CDCl<sub>3</sub>.



Εικόνα Π4. Φάσμα παραμανγητικού <sup>1</sup>Η NMR της ένωσης 1 σε CDCl<sub>3</sub>.



Εικόνα Π5. Φάσμα παραμανγητικού <sup>1</sup>Η NMR της ένωσης 2 σε CDCl<sub>3</sub>.



Εικόνα Π6. Φάσμα παραμανγητικού <sup>1</sup>Η NMR της ένωσης **3** σε CDCl<sub>3</sub>. Η ένωση **3** δεν δίνει σήμα NMR.



Εικόνα Π7. Φάσμα παραμανγητικού <sup>1</sup>Η NMR της ένωσης **4** σε CDCl<sub>3</sub>. Η ένωση **4** δεν δίνει σήμα NMR.



Εικόνα Π8. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS του H<sub>2</sub>L σε μεθανόλη που περιέχει οξικό οξύ.



Εικόνα Π9. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS του H<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup> σε μεθανόλη που περιέχει οξικό οξύ.



Εικόνα Π10. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS της ένωσης 1 σε μεθανόλη.



Εικόνα Π11. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS της ένωσης 2 σε μεθανόλη.



Εικόνα Π12. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS της ένωσης 3 σε μεθανόλη.



Εικόνα Π13. Φασματοσκοπία ESI(+) HRMS της ένωσης 4 σε μεθανόλη.



Εικόνα Π14. (Α) Σύγκριση των βολταμογραφημάτων της ένωσης 1 σε διάλυμα 95:5 (ν/ν) DMF/H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 M ηλεκτρολύτη [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> με ταχύτητα σάρωσης 100-500 mV s<sup>-1</sup>. Σε ταχύτητες σάρωσης πάνω από 100 mV s<sup>-1</sup> αυξάνεται ο λόγος της έντασης του ρεύματος (i<sub>c</sub>/i<sub>a</sub>) για την κορυφή στα -1.28 V και η κορυφή στα -1.72 V διαχωρίζεται σε 2 κορυφές. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει ότι οι κορυφές αυτές σχετίζονται μεταξύ τους. (B) Οι αντίστοιχες προσομοιώσεις των αναγωγικών διαδικασιών σε ταχύτητα σάρωσης 100-500 mV s<sup>-1</sup>. Η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση ακολουθεί τις παρακάτω εξισώσεις:

- 1.  $[Co^{II}_{2}(\mu L^{2-})_{2}]^{0}(1) + e^{-} \rightarrow [Co^{II}Co^{I}(\mu L^{2-})_{2}]^{1-}(2)$
- 2.  $[Co^{II}Co^{I}(\mu-L^{2-})_2]^{1-}(2) \rightarrow [Co^{II}_2(\mu-L^{3-\bullet})(\mu-L^{2-})]^{1-}(3)$
- 3.  $[Co^{II}_{2}(\mu L^{3-\bullet})(\mu L^{2-})]^{1-}(3) + e^{-} \rightarrow [Co^{II}Co^{I}(\mu L^{3-\bullet})(\mu L^{2-})]^{2-}(4)$

Η πρώτη και η τρίτη αντίδραση αντιστοιχούν στην μεταφορά ηλεκτρονίου στην εξωτερική σφαίρα (αναγωγή ενός ηλεκτρονίου), ενώ η δεύτερη αντίδραση περιγράφει την ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου από το μεταλλικό ιόν στον υποκαταστάτη.



Εικόνα Π15. Κυκλική βολταμετρία παρουσία οξικού οξέος και απουσία του καταλύτη σε διάλυμα 95:5 (v/v) DMF/H<sub>2</sub>O που περιέχει 0.1 M ηλεκτρολύτη [N(n-Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> με ταχύτητα σάρωσης 100 mV s<sup>-1</sup>. Δεν παρατηρείται κάποια καταλυτική δράση, πράγμα που επιβεβαιώνει την καταλυτική ικανότητα των συμπλόκων που μελετήθηκαν.

#### 11. Παραπομπές

- 1. K. Majee, J. Patel, B. Das and S. K. Padhi, μ-Pyridine-bridged copper complex with robust proton-reducing ability, *Dalton Trans*. 46 (2017) 14869.
- K. Majee, J. Patel, S. Rai, B. Das, B. Panda and S. K. Padhi, Proton reduction by a nickel complex with an internal quinoline moiety for proton relay, *Phys. Chem. Chem. Phys.*18 (2016) 21640.
- H.-H. Xu, X. Tao, Y.-Q. Li, Y.-Z. Shen and Y.-H. Wei, Bis[µ-N,N'-bis-(quinolin-8yl)pyridine-2,6-dicarboxamido]-dizinc(II) di-chloro-methane disolvate, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 67 (2011) m93.
- 4. G. A. Bain and J. F. Berry, Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants, *J. Chem. Educ.* 85 (2008) 532.
- 5. G. M. Sheldrick, Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 46 (1990) 467.
- 6. G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr., 64 (2008) 112.
- J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, J. Appl. Crystallogr., 32 (1999) 837.
- 8. R. C. Clark and J. S. Reid, The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 51 (1995) 887.
- 9. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- (a) C. Costention and J.-M. Savéant, Multielectron, Multistep Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions: Benchmarking of Homogeneous Catalysts, *ChemElectroChem*, 1 (2014) 1226; (b) E. S. Rountree, B. D. McCarthy, T. T. Eisenhart and J. L. Dempsey, Evaluation of Homogeneous Electrocatalysts by Cyclic Voltammetry, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 9983.
- 11. T. Heldt, R. Mukkamala, G. B. Moody and R. G. Mark, *Open Pacing, Electrophysiol. Ther. J.* 3 (2010) 45.

- J. Zhang, E. Khaskin, N. P. Anderson, P. Y. Zavalij and A. N. Vedernikov, Catalytic aerobic oxidation of substituted 8-methylquinolines in Pd<sup>II</sup>-2,6-pyridinedicarboxylic acid systems, *Chem. Commun.* 31 (2008) 3625.
- R. A. Begum, V. W. Day, M. Kumar, J. Gonzalez, T. A. Jackson and K. Bowman-James, M…H–C interaction – Agostic or not: A comparison of phenyl- versus pyridylbridged transition metal dimers, *Inorg. Chim. Acta* 417 (2014) 287.
- M. H. Reineke, M. D. Sampson, A. L. Rheingold and C. P. Kubiak, Synthesis and structural studies of nickel(0) Tetracarbene complexes with the introduction of a new four-coordinate geometric index, τδ, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 3211.
- 15. (a) D. F. Back, G. M. de Oliveira, C. M. Canabarro and B. A. Iglesias, Synthesis and Structural Features of New Schiff Base Complexes of Mononuclear Mn<sup>IV</sup>, Dinuclear Co<sup>II</sup>Co<sup>III</sup>, and Tetranuclear Cu<sup>II</sup>, Z. Anorg. Allg. Chem. 641 (2015) 941; (b) V. Chandrasekhar, A. Dey, A. J. Mota and E. Colacio, Slow magnetic relaxation in Co(III)-Co(II) mixed-valence dinuclear complexes with a  $Co(II)O_5X$  (X = CI, Br, NO<sub>3</sub>) distorted-octahedral coordination sphere, Inorg. Chem.52 (2013) 4554; (c) B. Chiari, A. Cinti, O. Crispu, F. Demartin, A. Pasini and O. Piovesana, Binuclear Co(ii)Co(ii), Co(ii)Co(iii) and Co(iii)Co(iii) complexes of "short" salen homologues derived from the condensation of salicylaldehyde and methanediamine or phenylmethanediamines. Synthesis, structures and magnetism, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 24 (2001) 3611; (d) S. K. Dey and A. Mukherjee, The synthesis, characterization and catecholase activity of dinuclear cobalt(ii/iii) complexes of an O-donor rich Schiff base ligand, New J. Chem. 10 (2014) 4985; (e) A. Panja and D. M. Eichhorn, Synthesis and characterization of tetrahedrally and octahedrally coordinated mixed-valence Co(II)/Co(III) complex with thiosemicarbazone-based ligand, J. Coord. Chem. 62 (2009) 2600.
- 16. (*a*) C. C. Scarborough, S. Sproules, T. Weyhermüller, S. DeBeer and K. Wieghardt, Electronic and Molecular Structures of the Members of the Electron Transfer Series [Cr(tbpy)<sub>3</sub>]n (n = 3+, 2+, 1+, 0): An X-ray Absorption Spectroscopic and Density Functional Theoretical Study, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 12446; (*b*) J. England, C. C. Scarborough, T. Weyhermüller, S. Sproules and K. Wieghardt, An electron transfer series of octahedral chromium complexes containing a redox non-innocent α-diimine ligand, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 50 (2012) 4605; (*c*) C. C. Scarborough, K. M. Lancaster,

S. DeBeer, T. Weyhermüller, S. Sproules and K. Wieghardt, Experimental Fingerprints for Redox-Active Terpyridine in  $[Cr(tpy)_2](PF_6)_n$  (n = 3–0), and the Remarkable Electronic Structure of  $[Cr(tpy)_2]^{1-}$ , *Inorg. Chem.* 51 (2012) 3718.

17. (a) A. C. Bowman, S. Sproules and K. Wieghardt, Electronic structures of the  $[V(tbpy)_3]_z$  (z = 3+, 2+, 0, 1–) electron transfer series, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 3707; (b) A. C. Bowman, J. England, S. Sproules, T. Weyhermüller and K. Wieghardt, lectronic structures of homoleptic [Tris(2,2'-bipyridine)M]ncomplexes of the early transition metals (M = Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta;n=1+, 0, 1–, 2–, 3–): an experimental and density functional theoretical study, Inorg. Chem. 52 (2013) 2242; (c) S. C. Bart, E. Lobkovsky, E. Bill and P. J. Chirik, Synthesis and Hydrogenation of Bis(imino)pyridine Iron Imides, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 5302; (d) A. C. Bowman, A. M. Tondreau, E. Lobkovsky, G. W. Margulieux and P. J. Chirik, Synthesis and Electronic Structure Diversity of Pyridine(diimine)iron Tetrazene Complexes, Inorg. Chem. 57 (2018) 9634; (e) B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller and K. Wieghardt, Molecular and Electronic Structures of Bis(pyridine-2,6-diimine)metal Complexes [ML<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (n = 0, 1, 2, 3; M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2936; (f) T. D. Manuel and J.-U. Rohde, Reaction of a Redox-Active Ligand Complex of Nickel with Dioxygen Probes Ligand-Radical Character, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 15582; (g) C. C. Lu, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe and K. Wieghardt, Neutral Bis( $\alpha$ -iminopyridine)metal Complexes of the First-Row Transition lons (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) and Their Monocationic Analogues: Mixed Valency Involving a Redox Noninnocent Ligand System, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3181; (h) C. C. Lu, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe and K. Wieghardt, Neutral Bis(αiminopyridine)metal Complexes of the First-Row Transition Ions (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) and Their Monocationic Analogues: Mixed Valency Involving a Redox Noninnocent Ligand System, Inorg. Chem. 46 (2007) 7880; (i) D. Zhu, I. Thapa, I. Korobkov, S. Gambarotta and P. H. M. Budzelaar, Redox-Active Ligands and Organic Radical Chemistry, Inorg. Chem. 50 (2011) 9879; (j) E. E. Benson, K. A. Grice, J. M. Smieja and C. P. Kubiak Structural and spectroscopic studies of reduced [Re (bpy-R)(CO)<sub>3</sub>]<sup>-1</sup> species relevant to CO<sub>2</sub> reduction, *Polyhedron* 58 (2013) 229; (k) J. M. Smieja and C. P. Kubiak, Re(bipy-tBu)(CO)<sub>3</sub>Cl-improved catalytic activity for reduction of carbon dioxide: IR-spectroelectrochemical and mechanistic studies, Inorg. Chem. 49 (2010) 9283; (I) G. D. Jones, J. L. Martin, C. McFarland, O. R. Allen,

R. E. Hall, A. D. Haley, R. J. Brandon, T. Konovalona, P. J. Desrochers, P. Pulay and
D. A. Vicic, Ligand redox effects in the synthesis, electronic structure, and reactivity
of an alkyl-alkyl cross-coupling catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13175. (m) A.
C. Bowman, C. Milsmann, C. C. Hojilla Atienza, E. Lobkovsky, K. Wieghardt and P.
J. Chirik, Synthesis and Molecular and Electronic Structures of Reduced
Bis(imino)pyridine Cobalt Dinitrogen Complexes: Ligand versus Metal Reduction, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1676.

- (a) M. L. Pegis, D. J. Martin, C. F. Wise, A. C. Brezny, S. I. Johnson, L. E. Johnson, N. Kumar, S. Raugei and J. M. Mayer, Mechanism of Catalytic O<sub>2</sub> Reduction by Iron Tetraphenylporphyrin, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 8315–8326; (b) F. Maran, D. Celadon, M. G. Severin and E. Vianello, Electrochemical determination of the pKa of weak acids in N,N-dimethylformamide, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 9320–9329; (c) G. A. N. Felton, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger and D. H. Evans, Iron-only hydrogenase mimics. Thermodynamic aspects of the use of electrochemistry to evaluate catalytic efficiency for hydrogen generation, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9181– 9184.
- D. Basu, S. Mazumder, X. Shi, H. Baydoun, J. Niklas, O. Poluektov, H. B. Schlegel and C. N. Verani, Ligand transformations and efficient proton/water reduction with cobalt catalysts based on pentadentate pyridine-rich environments, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 2105.
- S. Kal, A. S. Filatov and P. H. Dinolfo, Electrocatalytic Proton Reduction by a Dicobalt Tetrakis-Schiff Base Macrocycle in Nonaqueous Electrolyte, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 7137.
- 21. (a) J. Wang, C. Li, Q. Zhou, W. Wang, Y. Hou, B. Zhang and X. Wang, A polypyridyl Co(II) complex-based water reduction catalyst with double H<sub>2</sub> evolution sites, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 8482; (b) P. Zhang, M. Wang, Y. Yang, T. Yao and L. Sun, A molecular copper catalyst for electrochemical water reduction with a large hydrogengeneration rate constant in aqueous solution, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 13803; (c) Z. Han, L. Shen, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R. Eisenberg, Nickel Pyridinethiolate Complexes as Catalysts for the Light-Driven Production of Hydrogen from Aqueous Solutions in Noble-Metal-Free Systems, *J. Am. Chem. Soc.*135 (2013) 14659; (d) W. R. McNamara, Z. Han, C.-J. Yin, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R.

R. Eisenberg, Cobalt-dithiolene complexes for the photocatalytic and electrocatalytic reduction of protons in aqueous solutions *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109 (2012) 15594; (e) R.-Z. Liao, M. Wang, L. Sun and P. E. M. Siegbahn, The mechanism of hydrogen evolution in Cu(bztpen)-catalysed water reduction: a DFT study, *Dalton Trans.* 44 (2015) 9736.

- 22. V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, Splitting Water with Cobalt Angew. Chem., Int. Ed. 50 (2011) 7238.
- 23. W. T. Eckenhoff, Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems, *Coord. Chem. Rev.* 373 (2018) 295.
- W. T. Eckenhoff, W. R. McNamara, P. Du and R. Eisenberg, Cobalt complexes as artificial hydrogenases for the reductive side of water splitting, *Biochim. Biophys. Acta*1827 (2013) 958.
- 25. J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler and H. B. Gray, Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobaloximes, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1995
- 26. (*a*) J. A. Birrell, O. Rüdiger, E. Reijerse and W. Lubitz, Semisynthetic Hydrogenases Propel Biological Energy Research into a New Era, *Joule*, 1 (2017) 61; (*b*) W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger and E. Reijerse, Hydrogenases, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 4081.
- 27. A. Barrozo and M. Orio, Molecular Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction: Input from Quantum Chemistry, *ChemSusChem*, 12 (2019) 4905.
- (a) S. J. Connelly Robinson and D. M. Heinekey, Hydride & dihydrogen complexes of earth abundant metals: structure, reactivity, and applications to catalysis, *Chem. Commun.*, 53 (2017) 669; (b) J. McAllister, N. A. G. Bandeira, J. C. McGlynn, A. Y. Ganin, Y.-F. Song, C. Bo and H. N. Miras, Tuning and mechanistic insights of metal chalcogenide molecular catalysts for the hydrogen-evolution reaction, *Nat. Commun.* 10 (2019) 370.
- M. Rakowski DuBois and D. L. DuBois, The roles of the first and second coordination spheres in the design of molecular catalysts for H2 production and oxidation, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 62.
- (a) B. H. Solis and S. Hammes-Schiffer, Substituent Effects on Cobalt Diglyoxime Catalysts for Hydrogen Evolution, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 19036; (b) B. H.

Solis and S. Hammes-Schiffer, Theoretical Analysis of Mechanistic Pathways for Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobaloximes, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 11252.

- A. Bhattacharjee, M. Chavarot-Kerlidou, E. S. Andreiadis, M. Fontecave, M. J. Field and V. Artero, Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobalt Diimine-Dioxime Complexes, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 7087.
- E. S. Wiedner, J. A. S. Roberts, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, D. L. DuBois and R. M. Bullock, Synthesis and Electrochemical Studies of Cobalt(III) Monohydride Complexes Containing Pendant Amines, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9975.
- S. K. Padhi, S. Rai and Sk S. Akhter, Redox-Induced Structural Switching through Sporadic Pyridine-Bridged Co<sup>II</sup>Co<sup>II</sup> Dimer and Electrocatalytic Proton Reduction, *Inorg. Chem.*, 59 (2020) 7810–7821.

# ΜΕΡΟΣ Γ: Καταλυτική αναγωγή διοξειδίου του άνθρακα


# Ι. Εισαγωγή

# 1. Διοξείδιο του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα άχρωμο, μη εύφλεκτο αέριο σε φυσιολογική θερμοκρασία και πίεση. Παρόλο που βρίσκεται σε μικρότερη αφθονία από το άζωτο και το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί ένα από τα βασικά αέρια της ατμόσφαιρας της Γης, καθώς ανήκει στα αέρια του θερμοκηπίου και παγιδεύει θερμότητα στην ατμόσφαιρα. Χωρίς το διοξείδιο του άνθρακα η θερμοκρασία του πλανήτη θα ήταν πολύ χαμηλή και η Γη δεν θα ήταν κατοικήσιμη. Το διοξείδιο του άνθρακα θεωρείται ως η βασική πηγή άνθρακα για τους ζωντανούς οργανισμούς στον πλανήτη και παίζει σημαντικό ρόλο στον κύκλο του άνθρακα. Ετησίως, περίπου 400 γιγατόνοι διοξειδίου του άνθρακα απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης προς τον σχηματισμό οξυγόνου και σακχάρων, ενώ μία παρόμοια ποσότητα επιστρέφει στην ατμόσφαιρα μέσω της αναπνοής των φυτών και των ζώων. Στους ωκεανούς, περίπου 300 γιγατόνοι CO2 ανταλλάσσονται μεταξύ της ατμόσφαιρας και των υδάτων. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες των προηγούμενων αιώνων δεν είχαν καμία επίδραση στον κύκλο του άνθρακα, παρά μόνο σε μικρό βαθμό μέσω των πυρκαγιών. Ωστόσο μετά την βιομηχανική επανάσταση, οι ανθρωπογενείς εκπομπές CO<sub>2</sub> άρχισαν να διαταράσσουν σημαντικά την ισορροπία του κύκλου του άνθρακα<sup>1,2</sup> (Εικόνα 1). Η αύξηση της ανθρωπογενής εκπομπής CO<sub>2</sub> είναι η βασική αιτία της κλιματικής αλλαγής που έχει ως αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη, το λιώσιμο των πάγων, την αύξηση της στάθμης των υδάτων και την αύξηση του pH των οκεανών<sup>3,4</sup>. Τα μόρια του CO<sub>2</sub> έχουν την ικανότητα να παραμένουν στην ατμόσφαιρα για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, συνεπώς ακόμα και αν μειωθεί η ετήσια εκπομπή CO2 από ανθρωπογενείς παράγοντες, η ατμοσφαιρική του συγκέντρωση θα συνεχίζει να αυξάνεται από την στιγμή που εκπέμπεται μεγαλύτερη ποσότητα CO<sub>2</sub> από ότι απορροφάται<sup>5</sup>.



#### Εικόνα 1. Ο κύκλος του άνθρακα

Με βάση τα παραπάνω, για την επίλυση του περιβαλλοντικού προβλήματος, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην μείωση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> που υπάρχει ήδη στην ατμόσφαιρα. Πρόσφατα έχουν γίνει πολλές αναφορές σε αποτελεσματικούς τρόπους δέσμευσης και αποθήκευσης του CO<sub>2</sub><sup>6-8</sup>. Ωστόσο, ο πιο αποτελεσματικός τρόπος μείωσης της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα είναι η μετατροπή του σε χρήσιμες πρώτες ύλες όπως είναι η μεθανόλη, οι υδρογονάνθρακες και το μεθάνιο. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι μία θερμοδυναμικά σταθερή ένωση και συνεπώς η ενεργοποίηση και η αναγωγή του σε άλλες χημικές ενώσεις είναι μία ενεργειακά απαιτητική διεργασία. Για τον λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί πολλοί καταλύτες, οι οποίοι στοχεύουν στην μείωση του ενεργειακού φράγματος και στην αποτελεσματική αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

Οι τρεις τρόποι αναγωγής του CO<sub>2</sub> είναι η χημειοκαταλυτική αναγωγή, η φωτοκαταλυτική αναγωγή και η ηλεκτροχημική αναγωγή. Η χημειοκαταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub> είναι ένας επιστημονικό κλάδος που αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια. Η βασική αρχή λειτουργίας της είναι η χρήση πυρηνόφιλων καταλυτών όπως είναι οι οργανομεταλλικές ενώσεις με μέταλλα πλούσια σε ηλεκτρόνια, υδρίδια οργανικών μορίων και υδροσιλάνια<sup>9-14</sup>. Οι πιο συνηθισμένοι καταλύτες για την χημειοκαταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub> είναι Γ (Εικόνα 2).



Εικόνα 2. Δομές των συνηθέστερων χημικών καταλυτών για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

Ο γενικός μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> αποτελείται από έναν φωτοευαισθητοποιητή (Φ), ο οποίος είναι ικανός να απορροφάει ακτινοβολία και να μεταβαίνει στην διεγερμένη κατάσταση (Φ\*). Η διεγερμένη κατάσταση ανάγεται από έναν θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων (Δ) και παράγει την ανηγμένη μορφή του φωτοευαισθητοποιητή (Φ<sup>-</sup>) και την οξειδωμένη μορφή του δότη ηλεκτρονίων (Δ<sup>+</sup>). Η επιλογή του φωτοευαισθητοποιητή θα πρέπει να είναι κατάλληλη έτσι ώστε να είναι ικανός για την μεταφορά ηλεκτρονίων αποτελεσματικά στον καταλύτη (cat) για τον σχηματισμό της ανηγμένης μορφής του (cat<sup>-</sup>). Στην συνέχεια, η ανηγμένη μορφή του καταλύτη δεσμεύει και ανάγει το CO<sub>2</sub> στα επιθυμητά προϊόντα<sup>15</sup> (Εικόνα 3).

cat⁻	+	$CO_2 \longrightarrow c$	at	+	products
Φ-	+	cat ——	Φ	+	cat⁻
$\Phi^*$	+	$\Delta \longrightarrow$	Φ-	+	$\Delta^+$
Φ	+	$hv \longrightarrow$	$\Phi^*$		

Εικόνα 3. Ο γενικός μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO<sub>2</sub>.

Οι πιο συνηθισμένοι φωτοευαισθητοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι σύμπλοκα μετάλλων με αρωματικά οργανικά μόρια, όπως το σύμπλοκο του Ru(II) με τρία μόρια διπυριδίνης, το οποίο έχει υψηλή φωτοσταθερότητα και ισχυρή απορρόφηση ορατής

ακτινοβολίας. Οι συνηθέστεροι καταλύτες της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> είναι μακροκυκλικά σύμπλοκα του νικελίου, του κοβαλτίου, του ρουθηνίου και του ρηνίου με οργανικά μόρια όπως οι πορφυρίνες και οι φθαλοκυανίνες<sup>16-18</sup>.

Τέλος, η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub> αποτελεί την πιο αποτελεσματική μέθοδο σε σύγκριση με τις παραπάνω. Με την χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών, οι συνθήκες της αντίδρασης μπορούν να ελεγχθούν ευκολότερα, οδηγώντας στον σχηματισμό προϊόντων υψηλής καθαρότητας με την ταυτόχρονη παραγωγή ελάχιστων παραπροϊόντων. Η αξία της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> αυξάνεται ακόμα περισσότερα αν η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται, προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές όπως είναι η ηλιακή ή η αιολική ενέργεια. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ακόμα πολλές δυσκολίες που πρέπει να υπερνικηθούν, όπως είναι η σταθερότητα των ηλεκτροκαταλυτών στις καταλυτικές συνθήκες, η εκλεκτικότητα των προϊόντων αναγωγής και το υψηλό υπερδυναμικό. Η μελέτη του μηχανισμού της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> μπορεί να οδηγήσει μελλοντικά στην σύνθεση νέων και αποτελεσματικότερων καταλυτών με σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία, βιομηχανική κλίμακα.

# 2. Χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO2

#### 2.1 Θερμοδυναμική και κινητική της αναγωγής του CO2

Η άμεση αναγωγή του CO<sub>2</sub> περιλαμβάνει την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου για τον σχηματισμό της ανιονικής ρίζας (CO<sub>2</sub><sup>--</sup>). Ωστόσο, η μετατροπή αυτή δεν ευνοείται θερμοδυναμικά, καθώς έχει υψηλά αρνητικό δυναμικό αναγωγής (-1.97 V σε απρωτικούς διαλύτες και -1.90 V σε νερό με pH 7). Για τον λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί στρατηγικές καταλυτικής αναγωγής που περιλαμβάνουν μεταφορά πολλαπλών ηλεκτρονίων και πρωτονίων, έτσι ώστε να παρακάμπτεται ο σχηματισμός της ρίζας CO<sub>2</sub><sup>--</sup> και να επιτυγχάνεται η αναγωγή του CO<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας χαμηλότερη ενέργεια. Ανάλογα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων που μεταφέρονται, το CO<sub>2</sub> μπορεί να αναχθεί στε 16 διαφορετικά προϊόντα, όπως μονοξείδιο του άνθρακα, οξαλικό οξύ, φορμικό οξύ, φορμαλδεϋδη, μεθανόλη, μεθάνιο, αιθυλένιο, αιθανόλη, αιθάνιο και προπανόλη (Εξισώσεις **1-20**)<sup>19</sup>. Τα δυναμικά αναγωγής είναι με βάση το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) σε pH 7.

$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -0.610 V ( <b>1</b> )
$CO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow HCOOH^- + OH^-$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -1.491 V ( <b>2</b> )
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -0.530 V ( <b>3</b> )
$CO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow CO + 2OH^-$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -1.347 V ( <b>4</b> )
$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2C_2O_4$	<i>E</i> <sup>o</sup> redox = -0.913 V ( <b>5</b> )
$2CO_2 + 2e^- \rightarrow C_2O_4^{2-}$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -1.003 V ( <b>6</b> )
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	$E^{0}$ redox = -0.480 V (7)
$CO_2 + 3H_2O + 4e^- \rightarrow HCHO + 4OH^-$	$E^{0}$ redox = -1.311 V (8)
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C + 2H_2O$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -0.200 V ( <b>9</b> )
$CO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow C + 4OH^-$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -1.040 V ( <b>10</b> )
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -0.380 V ( <b>11</b> )
$CO_2 + 5H_2O + 6e^- \rightarrow CH_3OH + 6OH^-$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -1.225 V ( <b>12</b> )
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -0.240 V ( <b>13</b> )

$CO_2 + 6H_2O + 8e^- \rightarrow CH_4 + 8OH^-$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -1.072 V ( <b>14</b> )
$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H^4 + 4H_2O$	<i>E</i> <sup>o</sup> redox = -0.349 V ( <b>15</b> )
$2CO_2 + 8H_2O + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + 12OH^-$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -1.177 V ( <b>16</b> )
$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -0.329 V ( <b>17</b> )
$2CO_2 + 9H_2O + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH + 12OH^-$	<i>E</i> <sup>o</sup> redox = -1.157 V ( <b>18</b> )
$2CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow C_2H_6 + 4H_2O$	<i>E</i> <sup>o</sup> redox = -0.270 V ( <b>19</b> )
$3CO_2 + 18H^+ + 18e^- \rightarrow C_3H_7OH + H_2O$	<i>E</i> <sup>0</sup> redox = -0.310 V ( <b>20</b> )

Τα προϊόντα αναγωγής του CO<sub>2</sub> εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό και από τις συνθήκες της καταλυτικής αναγωγής, όπως είναι η φύση του καταλύτη, ο ηλεκτρολύτης, η θερμοκρασία, η πίεση και το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Γενικά μία αντίδραση αναγωγής ευνοείται θερμοδυναμικά όσο πιο θετικό είναι το δυναμικό αναγωγής  $E_0$ , σύμφωνα με την σχέση  $\Delta G$ = *-nFE0*, όπου το *n* είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται κατά την ηλεκτροχημική διεργασία και *F* είναι η σταθερά Faraday. Σύμφωνα με τα δυναμικά αναγωγής  $E_0$ , η αναγωγή του CO<sub>2</sub> προς υδρογονάνθρακες και αλκοόλες θα έπρεπε να γίνεται ευκολότερα σε σχέση με την αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε μονοξείδιο του άνθρακα και οξέα. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει επειδή εκτός από το θερμοδυναμικό φράγμα, η αναγωγή του CO<sub>2</sub> έχει και ένα κινητικό φράγμα που εξαρτάται από την συγκέντρωση των πρωτονίων στο διάλυμα. Η υδρογόνωση ενός προϊόντος της αναγωγής του CO<sub>2</sub> με έναν άνθρακα (C<sub>1</sub> ενδιάμεσο προϊόν) ευνοείται κινητικά από τον σχηματισμό του δεσμού C – C και συνεπώς η απόδοση και η εκλεκτικότητα των προϊόντων με 2 άτομα άνθρακα (C<sub>2</sub>) μειώνεται σημαντικά. Η μεγαλύτερη φαρανταϊκή απόδοση που έχει αναφερθεί για το απλούστερο C<sub>2</sub> προϊόν, το C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, είναι 60%<sup>20</sup> ενώ για τα C<sub>3</sub> προϊόντα (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) είναι 30%<sup>21</sup>.

# 2.2 Μηχανισμός της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO2

Ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> έχει μελετηθεί εκτενώς για πολλά χρόνια, με βασικό σκοπό την απάντηση στην ερώτηση, γιατί η χρήση διαφορετικών μετάλλων οδηγεί στον σχηματισμό διαφορετικών προϊόντων αναγωγής<sup>22,23</sup>. Μέχρι και σήμερα, δημοσιεύονται καθημερινά νέες μελέτες που αποσκοπούν στην κατανόηση του μηχανισμού της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> ανάλογα με το μέταλλο που χρησιμοποιείται<sup>24</sup>. Στην Εικόνα 4 φαίνονται τα διαφορετικά μονοπάτια που μπορεί να ακολουθήσει ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής αναγωγής CO<sub>2</sub>, ανάλογα με το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται.



Εικόνα 4. Ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> ανάλογα με το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται.

Το πρώτο στάδιο, περιλαμβάνει τον σχηματισμό της ανιονικής ρίζας CO2<sup>.-</sup> και αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο καθώς είναι αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Η ένταξη ή μη της ανιονικής ρίζας καθορίζει αν το προϊόν αναγωγής θα είναι το μονοξείδιο του άνθρακα ή το φορμικό οξύ<sup>24</sup>. Το ενδιάμεσο προϊόν CO<sub>2</sub>-είναι πολύ δραστικό και αντιδράει ταχύτατα με το νερό (είτε προς μονοξείδιο του άνθρακα είτε προς φορμικό οξύ) ή με οτιδήποτε άλλο υπάρχει στο διάλυμα, ακόμα και με ένα επιπλέον μόριο CO2<sup>25</sup>. Τα επακόλουθα στάδια αναγωγής λαμβάνουν χώρα πολύ γρήγορα σε σχέση με το πρώτο στάδιο. Συνεπώς, η σταθεροποίηση του πολύ δραστικού ενδιαμέσου, CO2<sup>--</sup>, είναι πάρα πολύ σημαντική έτσι ώστε να επιτευχθεί η αναγωγή του CO2 με υψηλή απόδοση και αποτελεσματικότητα. Τα μεταλλικά ηλεκτρόδια μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την ικανότητά τους να δεσμεύουν το CO2<sup>-</sup> και την ικανότητά τους να ανάγουν το μονοξείδιο του άνθρακα. Το Group 1 αποτελείται από μέταλλα τα οποία δεν δεσμεύουν το CO2<sup>--</sup> και δεν ανάγουν το CO. Τα μέταλλα του Group 2 δεσμεύουν το CO2<sup>--</sup> αλλά δεν ανάγουν το CO, ενώ τα μέταλλα του Group 3 δεσμεύουν το CO2<sup>-</sup> και είναι ικανά να ανάγουν το CO. Υπάρχει και μία τέταρτη κατηγορία μετάλλων, τα οποία δεσμεύουν ισχυρά το υδρογόνο και συνεπώς δεν αποτελεσματικά στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Το Group 1 περιλαμβάνει μέταλλα όπως τα Pb, Hg, In, Sn, Cd και Tl, τα οποία δεν δεσμεύουν το CO<sub>2</sub>και η αναγωγή του CO2 πιθανώς γίνεται μέσω της εξωτερικής σφαίρας ένταξης, δίνοντας φορμικό οξύ ως το προϊόν αναγωγής. Το Group 2 αποτελείται από μέταλλα όπως τα Au, Ag, Zn και Ga, τα οποία δεσμεύουν την ενδιάμεση ρίζα CO<sub>2</sub>- αλλά δεν έχουν την ικανότητα να ανάγουν το CO<sup>26</sup>, συνεπώς οδηγούν την αναγωγή του CO<sub>2</sub> προς τον σχηματισμό του μονοξειδίου του άνθρακα. Ο χαλκός είναι το μέταλλο που έχει μελετηθεί περισσότερο από όλα για την αναγωγή του CO<sub>2</sub> και ανήκει στο Group 3, δεσμεύοντας το CO<sub>2</sub>- και ανάγοντας προϊόντα μεγαλύτερου βαθμού αναγωγής, όπως αλκοόλες то CO σε και υδρογονάνθρακες<sup>27</sup>. Παραδείγματα μετάλλων που έχουν χαμηλότερη δραστικότητα στην καταλυτική αναγωγή του CO2 είναι τα Fe, Ni, Pt και Ti, τα οποία δεσμεύουν ισχυρά το υδρογόνο, μειώνοντας έτσι την ικανότητά τους να ανάγουν το CO2 σε υδατικά διαλύματα. Η μελέτη αυτών των μετάλλων σε διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης CO<sub>2</sub>, έδειξε κάποια καταλυτική δράση αλλά με μειωμένη απόδοση<sup>28</sup>. Παρόλο που η φύση των μετάλλων μπορεί να δώσει κάποιες γενικές κατευθύνσεις στον σχηματισμό των προϊόντων της αναγωγής του CO2, οι πειραματικές συνθήκες όπου λαμβάνει χώρα η καταλυτική αναγωγή του CO2 μπορούν να μεταβάλλουν σημαντικά τα σχηματιζόμενα προϊόντα αναγωγής.

Καθώς η καταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub> γίνεται συνήθως σε υδατικά διαλύματα, πρέπει να ληφθεί υπόψιν η καταλυτική παραγωγή του υδρογόνου, η οποία ανταγωνίζεται την αντίδραση της καταλυτικής αναγωγής του CO<sub>2</sub>. Πολλοί καταλύτες για την αναγωγή του CO<sub>2</sub> επιλέγονται συνήθως για το υψηλό υπερδυναμικό που παρουσιάζουν στην καταλυτική παραγωγή υδρογόνου και όχι για την ικανότητά τους να καταλύουν την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Μερικοί από τους συνηθέστερους καταλύτες της αναγωγής του CO<sub>2</sub> παρουσιάζουν υψηλά υπερδυναμικά στην καταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στην ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε υδατικά διαλύματα, είναι η αλληλεπίδραση του CO<sub>2</sub> με το νερό. Καθώς εισάγεται το CO<sub>2</sub> στο νερό, μία σειρά από αντιστρεπτές αντιδράσεις λαμβάνει χώρα (Εικόνα 5). Η ισορροπία μεταξύ των προϊόντων μπορεί να ρυθμιστεί με την μεταβολή του pH, με την αύξησή του να οδηγεί στην αύξηση της ποσότητα του ανθρακικού ανιόντος το οποίο υπάρχει διαλυμένο στο διάλυμα. Παρόλο που αυτό φαίνεται να είναι μία εύκολη λύση για την αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στο διάλυμα, έχει βρεθεί ότι μόνο το διαλυμένο CO<sub>2</sub> μπορεί να αναχθεί ηλεκτροχημικά και όχι το ανθρακικό ανιόν<sup>22,29</sup>. Ωστόσο, πρόσφατες έρευνες με την χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών, έδειξαν ότι το όξινο ανθρακικό ανιόν μπορεί επίσης να αναχθεί κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και με την χρήση κατάλληλων καταλυτών. Η θεωρία αυτή υποστηρίζεται από τα πειραματικά δεδομένα της φασματοσκοπίας υπερύθρου, τα οποία δείχνουν την απουσία διαλυμένου CO<sub>2</sub> κατά τον σχηματισμό φορμικού οξέος<sup>24</sup>. Ωστόσο δεν είναι ξεκάθαρο αν το παράδειγμα αυτό αποτελεί εξαίρεση ή όχι, καθώς πολλά πειραματικά δεδομένα προηγούμενων χρόνων υποστηρίζουν το αντίθετο<sup>22,29</sup>.

$$CO_{2(g)} \xrightarrow{H_2O} CO_{2(aq)} \xrightarrow{H_2O} H_2CO_{3(aq)} \xrightarrow{H_2O} HCO_{3^-(aq)} + H_3O^+$$
$$HCO_{3^-(aq)} \xrightarrow{H_2O} CO_{3^2^-(aq)} + H_3O^+$$



Συμπερασματικά, η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub> πρόκειται για μία λεπτή ισορροπία μεταξύ την επιλογή των κατάλληλων καταλυτών, οι οποίοι είναι αρκετά δραστικοί έτσι ώστε να ανάγουν αποτελεσματικά το CO<sub>2</sub> αλλά και ταυτόχρονα να είναι ανενεργοί στην καταλυτική

παραγωγή του υδρογόνου, η οποία είναι μία ανταγωνιστική αντίδραση. Επίσης, το pH του διαλύματος παίζει σημαντικό ρόλο εφόσον η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub> γίνεται σε υδατικό διάλυμα, καθώς το pH επηρεάζει την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου αλλά και την διαλυτότητα του CO<sub>2</sub>. Η λεπτομερής μελέτη του καταλυτικού μηχανισμού αναγωγής του CO<sub>2</sub> είναι πρωταρχικής σημασίας καθώς επιτρέπει τον σχεδιασμό και την σύνθεση νέων, αποτελεσματικότερων καταλυτών.

#### 2.3 Αξιολόγηση των καταλυτών της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO2.

Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται συνήθως για την αξιολόγηση των καταλυτών της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> είναι: 1) το δυναμικό εκκίνησης ή το υπερδυναμικό, το οποίο είναι η διαφορά μεταξύ του θερμοδυναμικού δυναμικού αναγωγής και του δυναμικού αναγωγής που παρατηρείται πειραματικά, 2) η πυκνότητα του καταλυτικού ρεύματος, η οποία υπολογίζεται από την ένταση του καταλυτικού ρεύματος προς την γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, 3) η φαρανταϊκή απόδοση, η οποία υπολογίζεται από τον τύπο  $E_{\rm F} = \alpha n F / Q$ , όπου α είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται, *n* είναι ο αριθμός των mol των προϊόντων, *F* είναι η σταθερά Faraday και Q είναι το φορτίο, 4) η ενεργειακή απόδοση, η οποία υπολογίζεται από τον τύπο  $E_e = (E^0 / E^0 + \eta) \times E_F$ , όπου  $E^0$  είναι το δυναμικό αναγωγής, 5) τον αριθμό TOF, ο οποίος δείχνει τον αριθμό mol προϊόντος που παράγονται προς τον αριθμό mol του καταλύτη ανά μονάδα χρόνου και 6) την κλίση Tafel, η οποία συσχετίζει το υπερδυναμικό με την ένταση του ρεύματος για τον σχηματισμό ενός συγκεκριμένου προϊόντος. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι για να γίνει η σύγκριση μεταξύ δύο καταλυτών, τα πειραματικά δεδομένα θα πρέπει να έχουν προέλθει από παρόμοιες πειραματικές συνθήκες όπου γίνεται η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO2. Ένας αποτελεσματικός καταλύτης θα πρέπει να μειώνει ικανοποιητικά την ενέργεια ενεργοποίησης της αναγωγής του CO2 σε σχέση με την ανταγωνιστική αντίδραση της καταλυτικής παραγωγής υδρογόνου, οδηγώντας στην αναγωγή του CO2 σε χαμηλό υπερδυναμικό (υψηλή ενεργειακή απόδοση) και με υψηλή απόδοση (υψηλό αριθμό TOF).

## 3. Ηλεκτροκαταλύτες για την αναγωγή του CO2

Οι καταλύτες με βάση τα μέταλλα μετάπτωσης για την ηλεκτροχημική αναγωγή του CO2 χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τους ομογενείς και τους ετερογενείς καταλύτες (Εικόνα 6). Οι ομογενείς καταλύτες χαρακτηρίζονται από ένα ευδιάκριτο ενεργό κέντρο, όπου το μεταλλικό ιόν περιβάλλεται από έναν οργανικό υποκαταστάτη. Το περιβάλλον ένταξης του μεταλλικού κέντρου καθορίζει τις ηλεκτρονιακές και τις δομικές ιδιότητες του καταλύτη και ευθύνεται για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του καταλύτη και του υποστρώματος, κάτω από τις πειραματικές συνθήκες της κατάλυσης (pH, διαλύτης, ηλεκτρολύτης). Οι ομογενείς καταλύτες προσφέρουν μεγαλύτερο έλεγχο της δραστικότητας και της εκλεκτικότητας στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>, μέσω της τροποποίησης των οργανικών υποκαταστατών<sup>30-33</sup>. Επίσης, οι ομογενείς καταλύτες επιτρέπουν την ευκολότερη μελέτη του καταλυτικού μηχανισμού με την ταυτόχρονη χρήση ηλεκτροχημικών και φασματοσκοπικών τεχνικών στο διάλυμα της καταλυτικής αντίδρασης. Οι περισσότεροι ομογενείς καταλύτες που έχει μελετηθεί, είναι ικανοί να καταλύουν την αναγωγή δύο ηλεκτρονίων του CO2 σε CO ή σε φορμικό οξύ (ΗCOOH) με υψηλή εκλεκτικότητα και απόδοση. Τα παραδείγματα ομογενών καταλυτών που οδηγούν στην παραγωγή προϊόντων με υψηλότερο βαθμό αναγωγής είναι αρκετά σπάνια<sup>34-36</sup>. Το κύριο μειονέκτημα των ομογενών καταλυτών είναι η χαμηλή πυκνότητα του καταλυτικού ρεύματος, πράγμα που περιορίζει την χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα.

Αντίθετα, οι ετερογενείς καταλύτες αποτελούνται από έναν μεγάλο αριθμό ενεργών κέντρων, τα οποία μπορεί να διαφέρουν μεταξύ τους και οι δομές τους δεν είναι πλήρως χαρακτηρισμένες. Το χαρακτηριστικό αυτό οδηγεί σε αυξημένη πυκνότητα του καταλυτικού ρεύματος, θυσιάζοντας όμως την εκλεκτικότητα και την πλήρη κατανόηση του καταλυτικού μηχανισμού. Παρόλο που σε αρκετά μεταλλικά ηλεκτρόδια (πχ. Ni, Fe, Ti, Pt) ευνοείται η καταλυτική παραγωγή υδρογόνου, αρκετά μέταλλα μετάπτωσης έχουν την ικανότητα να ανάγουν αποτελεσματικά το CO<sub>2</sub> σε CO (πχ. Au, Ag, Zn)<sup>37</sup> ή σε HCOOH (πχ. In, Sn, Cd)<sup>38</sup>. Η φύση των προϊόντων αναγωγής του CO<sub>2</sub> εξαρτάται κυρίως από την ικανότητα προσρόφησης του CO, HCOOH και του H<sub>2</sub> των μετάλλων<sup>39-41</sup>. Η χαμηλή ικανότητα προσρόφησης του CO στην επιφάνεια του μετάλλου, οδηγεί στην απελευθέρωσή του (πχ. Au), ενώ αντίθετα, η ισχυρή προσρόφησή του οδηγεί στην δηλητηρίαση του καταλύτη και στην μείωση της καταλυτικής του δράσης. Τα μέταλλα που παρουσιάζουν μέτρια ικανότητα προσρόφησης του CO, οδηγούν στην παραγωγή προϊόντων με μεγαλύτερο βαθμό αναγωγής (>2 e<sup>-</sup>) όπως υδρογονάνθρακες και αλκοόλες, καθώς το CO δεν απομακρύνεται

227

εύκολα και μπορεί να υποστεί περαιτέρω αναγωγικές ή χημικές διεργασίες (πρωτονίωση, σύζευξη)<sup>42-48</sup>.



Εικόνα 6. Ο γενικός καταλυτικός μηχανισμός αναγωγής του CO<sub>2</sub> για τους ετερογενείς και τους ομογενείς καταλύτες.

## 3.1 Ομογενείς καταλύτες σιδήρου (Fe) με πορφυρίνες

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub> από καταλύτες σιδήρου με πορφυρίνες έχει μελετηθεί για παραπάνω από 30 χρόνια, με έναν μεγάλο αριθμό δημοσιεύσεων που επικεντρώνονται στις κινητικές και μηχανιστικές μελέτες της καταλυτικής αναγωγής, οι οποίες συνέβαλαν σημαντικά στην πλήρη κατανόηση του τρόπου δράσης των ομογενών καταλυτών<sup>49-51</sup>. Οι πρώτες μελέτες της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου [Fe(TPP)CI] (Εικόνα 7, 1) σε διάλυμα DMF ξεκίνησαν το 1980 και έδειξαν ότι το ενδιάμεσο προϊόν [Fe(TPP)]<sup>2-</sup> που σχηματίζεται ηλεκτροχημικά, είναι καταλυτικά ενεργό στην αναγωγή του CO<sub>2</sub><sup>52</sup>. Η αρχική υπόθεση ήταν ότι το ενδιάμεσο προϊόν [Fe(TPP)]<sup>2-</sup>, με τον σίδηρο να βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση Fe<sup>0</sup>, παίζει σημαντικό ρόλο στην δραστικότητα του καταλύτη<sup>53</sup>. Ωστόσο, πρόσφατες μελέτες, με την χρήση φασματοσκοπικών και υπολογιστικών μεθόδων, έδειξαν ότι η ηλεκτρονιακή δομή του ενδιάμεσου, δραστικού προϊόντος χαρακτηρίζεται ακριβέστερα από τον τύπο [Fe<sup>II</sup>(TPP<sup>-</sup>)]<sup>2-</sup>, με την πορφυρίνη να συμμετέχει ενεργά στον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων<sup>54-56</sup>. Σε απρωτικές συνθήκες, παρατηρείται μία μικρή καταλυτική δραστηριότητα στην περιοχή δυναμικού του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fe<sup>I</sup>/Fe<sup>0</sup>,

που αντιστοιχεί σε χαμηλή φαρανταϊκή απόδοση για την παραγωγή CO και χαμηλή σταθερότητα του καταλύτη. Αντίθετα, η προσθήκη οξέος κατά Lewis ή Brønsted αυξάνει δραματικά την καταλυτική δράση της ένωσης **1**, αυξάνοντας την απόδοση, την εκλεκτικότητα και την σταθερότητα του καταλύτη. Παρουσία κατιόντων όπως τα Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> και Ca<sup>2+</sup> το κύριο προϊόν αναγωγής του CO<sub>2</sub> ήταν το CO, με την ταυτόχρονη παραγωγή HCOOH ως παραπροϊόν<sup>57</sup>. Με την προσθήκη ασθενών, οργανικών οξέων (PhOH, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), η καταλυτική απόδοση αυξάνεται ακόμα περισσότερο, με το CO να είναι το μοναδικό προϊόν αναγωγής, χωρίς την παραγωγή υδρογόνου ή HCOOH. Επιπλέον, η ένταση του καταλυτικού ρεύματος και η σταθερότητα του καταλύτη αυξάνονται ανάλογα με την συγκέντρωση πρωτονίων στο διάλυμα<sup>58,59</sup>.



Εικόνα 7. Δομή του καταλύτη σιδήρου με την τετραφαίνυλοπορφυρίνη, [Fe(TPP)CI] (1).

Ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> από την ένωση **1** παρουσία οξέος έχει μελετηθεί εκτενώς<sup>59</sup>. Στο πρώτο στάδιο, το δραστικό ενδιάμεσο [Fe(TPP)]<sup>2-</sup> που σχηματίζεται ηλεκτροχημικά, αλληλεπιδρά με το CO<sub>2</sub> προς τον σχηματισμό του [Fe(CO<sub>2</sub>)(TPP)]<sup>2-</sup>, όπου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μετατοπίζεται από το πυρηνόφιλο μεταλλικό κέντρο προς το ηλεκτρονιόφιλο μόριο του CO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, η παρουσία του οξέος σταθεροποιεί το ενδιάμεσο προϊόν μέσω δεσμού υδρογόνου και έλκει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το μόριο του CO<sub>2</sub>, διευκολύνοντας την σχάση του δεσμού C – Ο. Με την βοήθεια ενός επιπλέον μορίου οξέος και την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το ματαλλικό κέντρο στο μόριο του CO<sub>2</sub>, γίνεται η σχάση του δεσμού C – Ο με την ταυτόχρονη παραγωγή H<sub>2</sub>O, στάδιο το οποίο είναι και το καθοριστικό για την απόδοση της

κατάλυσης<sup>60,61,62</sup>. Το ενδιάμεσο προϊόν, [Fe<sup>II</sup>(CO)(TPP)] απελευθερώνει ταχύτατα CO, και ο καταλύτης επιστρέφει στην αρχική κατάσταση, ολοκληρώνοντας τον καταλυτικό κύκλο (Εικόνα 8). Η οξύτητα του διαλύματος επηρεάζει άμεσα την εκλεκτικότητα και το υπερδυναμικό της ένωσης **1**. Η χρήση ισχυρών οξέων οδηγεί στη πρωτονίωση του μεταλλικού κέντρου και επικρατεί η ανταγωνιστική αντίδραση καταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. Αντίθετα, η χρήση ασθενών οξέων οδηγεί σε χαμηλή κινητική της αναγωγής του CO<sub>2</sub> και χαμηλή εκλεκτικότητα στην παραγωγή CO (60%).



Εικόνα 8. Ο προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αναγωγής του CO<sub>2</sub> σε CO από την ένωση [Fe(TPP)CI] (1) σε οργανικούς διαλύτες παρουσία οξέος.

Η πλήρης κατανόηση του καταλυτικού μηχανισμού αναγωγής του CO<sub>2</sub> σε CO από την ένωση **1** οδήγησε στον σχεδιασμό και την σύνθεση νέων καταλυτών με βάση τον σίδηρο και την πορφυρίνη, με σκοπό την αύξηση της καταλυτικής απόδοσης. Συγκεκριμένα, το επιστημονικό ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην υποκατάσταση της πορφυρίνης με λειτουργικές ομάδες που έχουν την ιδιότητα να μεταβάλλουν τα ηλεκτρονιακά ή τα δομικά χαρακτηριστικά των καταλυτών. Για την αξιολόγηση της επίδρασης που έχει η υποκατάσταση της πορφυρίνης στην δραστικότητα του καταλύτη, χρησιμοποιείται η συσχέτιση της καταλυτική απόδοσης (TOF<sub>max</sub>) με το δυναμικό αναγωγής της κατάλυσης<sup>63-</sup>

Για την διερεύνηση της επίδρασης των λειτουργικών ομάδων που δρουν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων, έγινε η σύγκριση της καταλυτικής δράσης της ένωσης **1** με μία σειρά ενώσεων (**2-5)**, οι οποίες παρουσιάζουν αυξανόμενο βαθμό υποκατάστασης με φθόρο- ή μέθοξυομάδες (Εικόνα 9)<sup>66-68</sup>. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε μία γραμμική συσχέτιση. Με την αύξηση των ομάδων που έλκουν ηλεκτρόνια, το δυναμικό αναγωγής μετατοπίζεται προς θετικότερες τιμές, ενώ η καταλυτική απόδοση μειώνεται ως αποτέλεσμα της μείωσης του πυρηνόφιλου χαρακτήρα του μεταλλικού κέντρου Fe<sup>0</sup>. Αντίθετα, με την εισαγωγή των μέθοξυ-ομάδων που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων, η καταλυτική απόδοση αυξάνεται ενώ το δυναμικό αναγωγής του CO<sub>2</sub> μετατοπίζεται σε πιο αρνητικές τιμές και συνεπώς απαιτείται υψηλότερη ενέργεια. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η υποκατάσταση της πορφυρίνης που επικεντρώνονται αποκλειστικά στην μεταβολή των ηλεκτρονιακών χαρακτηριστικών των καταλυτών, δεν αρκούν για την βελτιστοποίησή τους καθώς παρουσιάζουν ταυτόχρονα θετικά, αλλά και αρνητικά αποτελέσματα.



Εικόνα 9. Δομές των καταλυτών σιδήρου με υποκατεστημένες πορφυρίνες 1 - 5.

Μία εναλλακτική μέθοδος υποκατάστασης του μορίου της πορφυρίνης, είναι η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στην εξωτερική σφαίρα ένταξης του καταλύτη, οι οποίες έχουν την ικανότητα να αλληλεπιδρούν με το μεταλλικό κέντρο και πιθανώς να οδηγούν σε διαφορετικούς καταλυτικούς μηχανισμούς με αυξημένη απόδοση. Η στρατηγική αυτή αποτελεί έναν βασικό τρόπο βελτιστοποίησης των καταλυτών και έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλούς τομείς της κατάλυσης<sup>69,70</sup>. Η πιο συνηθισμένη τεχνική είναι η υποκατάσταση του πορφυρινικού δακτυλίου με ομάδες που δρουν ως δότες πρωτονίων ή έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου. Ανάλογα με τον προσανατολισμό του δακτυλίου, οι ομάδες αυτές μπορούν να σταθεροποιούν το ενδιάμεσο προϊόν Fe - CO<sub>2</sub> και συνεπώς να αυξάνουν την καταλυτική απόδοση της αναγωγής του CO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, η υποκατάσταση της πορφυρίνης με φαινολικές ομάδες (6) (Εικόνα 10) οδήγησε σε δραματική αύξηση της καταλυτικής δράσης και της εκλεκτικότητας στην παραγωγής CO (94%) στα -1.16 V ( $\eta$  = 0.466 V) σε διαλύτη DMF<sup>71</sup>. Οι φαινολικές ομάδες συμμετέχουν στην πρωτονίωση και διευκολύνουν την σχάση του δεσμού C – Ο και ταυτόχρονα σταθεροποιούν στο ενδιάμεσο

προϊόν Fe - CO<sub>2</sub> μέσω δεσμών υδρογόνου. Η υποκατάσταση της πορφυρίνης με λειτουργικές ομάδες που δρουν ως δότες πρωτονίων μελετήθηκε ακόμα περισσότερο με την σύνθεση των ενώσεων 7-9, στις οποίες το μόριο τις πορφυρίνης είναι υποκατεστημένο με διαφορετικές ομάδες δότες πρωτονίων οι οποίες στοχεύουν στην μίμηση των αμινοξέων που περιβάλλουν το ενεργό κέντρο των ενζύμων(φαινόλη 7, γουανιδίνη 8, σουλφονικό οξύ 9)<sup>72</sup>. Και οι τρεις ενώσεις έδειξαν εξαιρετική εκλεκτικότητα στον σχηματισμό CO ως προϊόν αναγωγής και η καταλυτική τους απόδοση ακολουθεί την σειρά 7 > 8 > 9. Η ένωση με την σουλφονική λειτουργική ομάδα 9 παρουσιάζει την χαμηλότερη απόδοση, πιθανώς λόγω των μη ευνοϊκών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Το μόριο της γουανιδίνης στην ένωση 8, παρόλο που θα μπορούσε να μιμείται το αμινοξύ της αργινίνης, η οποία βρίσκεται σε πολλές πρωτεΐνες που δεσμεύουν το CO<sub>2</sub>, βρέθηκε ότι αλληλεπιδρά ευκολότερα με το οργανικό μόριο αντί με το CO<sub>2</sub> με αποτέλεσμα την μειωμένη καταλυτική απόδοση της ένωσης 8 σε σχέση με την ένωση 7.



Εικόνα 10. Δομές των καταλυτών σιδήρου με υποκατεστημένες πορφυρίνες 6 - 9.

Τέλος, μελετήθηκε και η επίδραση στην καταλυτική δραστικότητα των μορίων με την υποκατάσταση θετικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων στον δακτύλιο της πορφυρίνης, με σκοπό την σταθεροποίηση του αρνητικά φορτισμένου ενδιάμεσου προϊόντος Fe - CO2 μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Το φαινόμενο αυτό αρχικά μελετήθηκε με την σύνθεση της ένωσης 10, η οποία φέρει τέσσερεις θετικά φορτισμένες ομάδες τριμέθυλαμμωνίου στους δακτυλίους της πορφυρίνης (Εικόνα 11). Η υποκατάσταση αυτή οδήγησε στην αύξηση της καταλυτικής απόδοσης και στην ταυτόχρονη μείωση του υπερδυναμικού. Για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων μελετήθηκε και η καταλυτική δράση της ένωσης 11, στην οποία η πορφυρίνη είναι υποκατεστημένη με αρνητικά φορτισμένα σουλφονικά ανιόντα. Η μελέτη της ένωσης 11 έδειξε μείωση της καταλυτικής απόδοσης και αύξηση του υπερδυναμικού, επιβεβαιώνοντας ότι η υποκατάσταση με θετικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες αυξάνει την συνολική καταλυτική δράση των ενώσεων<sup>68</sup>. Επιπλέον, η ένωση 12, στην οποία οι θετικά φορτισμένες ομάδες τριμέθυλ-αμμωνίου βρίσκονται στην όρθο θέση, παρουσιάζει σημαντική μείωση του υπερδυναμικού και εντυπωσιακή αύξηση της καταλυτικής απόδοσης. Συγκεκριμένα, η ένωση 12 αποτελεί τον πιο αποτελεσματικό ηλεκτροκαταλύτη αναγωγής του CO<sub>2</sub> σε CO, με το TOF<sub>max</sub> να φτάνει στα  $10^6$  s<sup>-1</sup> σε υπερδυναμικό 220 mV. Η μετατροπή του CO2 σε CO με πολύ υψηλή εκλεκτικότητα, σχεδόν ποσοτικά. Επιπλέον, η ένωση 12 έχει εξαιρετική σταθερότητα, καθώς ακόμα και μετά από 84 ώρες ηλεκτρόλυσης υπό CO2 δεν παρατηρείται κάποιο προϊόν διάσπασης.



Εικόνα 11. Δομές των καταλυτών σιδήρου με υποκατεστημένες πορφυρίνες 10 - 12.

#### 3.2 Καταλύτες κοβαλτίου (Co) με πορφυρίνες

Τα σύμπλοκα του κοβαλτίου με πορφυρίνες έχουν μελετηθεί πολύ λιγότερο ως ομογενείς καταλύτες της αναγωγής του CO<sub>2</sub> σε σχέση με τα αντίστοιχα σύμπλοκα του σιδήρου<sup>73-75</sup>. Ωστόσο, έχει βρεθεί ότι παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική δράση όταν ακινητοποιούνται στην επιφάνεια ηλεκτροδίων ως ετερογενείς καταλύτες. Το παραπάνω συμπέρασμα προέκυψε από την συγκριτική μελέτη της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου του κοβαλτίου με πορφυρίνη (Εικόνα 12, 13) ως ομογενής καταλύτης σε διάλυμα DMF και ως ετερογενής καταλύτης ακινητοποιημένος πάνω σε ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα σε υδατικό διάλυμα<sup>76</sup>. Ως ομογενής καταλύτης σε οργανικό διάλυμα, το σύμπλοκο του κοβαλτίου **13** έδειξε χαμηλή καταλυτική δράση με αρκετά υψηλό υπερδυναμικό (η = 1120 mV). Η ηλεκτρόλυση του διαλύματος της ένωσης 13 στα -2.05 V για 4 ώρες, οδήγησε στην παραγωγή μικρής ποσότητας CO που αντιστοιχεί σε φαρανταϊκή απόδοση 50%. Εκτός από υδρογόνο (2%), ως παραπροϊόντα ανιχνεύθηκαν επίσης φορμικό οξύ (4%), οξαλικό οξύ (0.4%) και οξικό οξύ (2%). Η χρήση της κυκλικής βολταμετρίας και η φασματοσκοπία UV-Vis έδειξε την διάσπαση του συμπλόκου κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης (TON 3.8). Αντίθετα, η χρήση της ένωσης 13 ως ετερογενής καταλύτης παρουσίασε εξαιρετική εκλεκτικότητα στην αναγωγή του CO2 σε CO (91%) σε αρκετά χαμηλό υπερδυναμικό (η = 550 mV). Επιπλέον η σταθερότητα του καταλύτη παρουσιάζει σημαντική αύξηση εώς και 300 φορές παραπάνω με ΤΟΝ 118. Τα δεδομένα αυτά αποδεικνύουν ξεκάθαρα την αξία που έχει η ακινητοποίηση των καταλυτών σε υλικά υποστήριξης στην αύξηση της καταλυτικής απόδοσης<sup>77</sup>. Τα πιο συνηθισμένα υλικά υποστήριξης που χρησιμοποιούνται για αυτόν τον σκοπό είναι ηλεκτρόδια με βάση τον άνθρακα, πυρολυτικός γραφίτης και οξείδια του γραφενίου<sup>78,79</sup>.



**X** = Br (17), CI (18), OCH<sub>3</sub> (19), N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (20)



Οι τροποποιήσεις στα ηλεκτρονιακά και τα δομικά χαρακτηριστικά των υποκαταστατών αποτελεί έναν από τους βασικούς τρόπους βελτιστοποίησης της δραστικότητας των καταλυτών για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Η σύνθεση και η μελέτη των ενώσεων **13 – 20** (Εικόνα 12) έδειξαν ότι η καταλυτική δράση των συμπλόκων επηρεάζεται από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις αλλά και από τις αλληλεπιδράσεις που προέρχονται από άτομα δότες ηλεκτρονίων. Η καταλυτική απόδοση, TOF, βρέθηκε να αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση του χαρακτήρα δότη ηλεκτρονίων των ομάδων που προστίθενται. Η παρατήρηση αυτή είναι σύμφωνη και με τον καταλυτικό μηχανισμό, όπου το στάδιο που καθορίζει την απόδοση της κατάλυσης είναι η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το Co στο CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, οι ενώσεις **14** – **16** οι οποίες έχουν θετικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες, παρουσίασαν μία αυξημένη καταλυτική δράση, η οποία πιθανώς οφείλεται στην σταθεροποίηση του αρνητικά φορτισμένου ενδιαμέσου μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, παρόμοια με τους καταλύτες σιδήρου με πορφυρίνες.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα σύμπλοκα το κοβαλτίου που είναι ακινητοποιημένα σε ηλεκτρόδια ή σε άλλα υλικά υποστήριξης, παρουσιάζουν αυξημένη καταλυτική δραστικότητα στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Πολλές τεχνικές έχουν να αναπτυχθεί έτσι ώστε να γίνεται η προσκόλληση του συμπλόκου του κοβαλτίου στα ηλεκτρόδια. Στις περισσότερες περιπτώσεις, στο μεταλλικό κέντρο του συμπλόκου εντάσσεται μία λειτουργική ομάδα ή κάποιο οργανικό μόριο που υπάρχει πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Για παράδειγμα, η χρήση της 4-αμινο-πυριδίνη ως συνδετικός κρίκος, μπορεί να οδηγήσει στην απευθείας σύνδεση του συμπλόκου στο ηλεκτρόδιο μέσω οξείδωσης της αμινομάδας ή μέσω σχηματισμού ενός αμιδικού δεσμού (Εικόνα 13)<sup>80</sup>. Η αξονική ένταξη της πυριδίνης στο σύμπλοκο του κοβαλτίου με την πορφυρίνη εξασφαλίζει την σταθερή ακινητοποίηση του καταλύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η μελέτη του ακινητοποιημένου συμπλόκου του Co ως ετερογενής καταλύτης της αναγωγής του CO<sub>2</sub> οδήγησε στην παραγωγή CO (>50%) σε υδατικά διαλύματα φωσφορικού οξέος στην περιοχή των -1.2 V<sup>81</sup>.



Εικονα 13. Ακινητοποίηση του συμπλόκου του Co με πορφυρίνη σε ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα μέσω του συνδετικού κρίκου της 4-αμινο-πυριδίνης.

# 3.3 Σύμπλοκα άλλων μετάλλων με πορφυρίνες

Τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης με τις πορφυρίνες, εκτός από το Co και τον Fe, έχουν μελετηθεί ελάχιστα ως προς την ικανότητα τους να καταλύουν την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Κάποιες αρχικές μελέτες είχαν δείξει ότι σύμπλοκα του Pd και του Ag με πορφυρίνες είχαν την ικανότητα να οδηγήσουν την αναγωγή του CO<sub>2</sub> στην παραγωγή οξαλικού οξέος σε απρωτικά διαλύματα, αλλά με ελάχιστη απόδοση και πολύ χαμηλή σταθερότητα.<sup>82</sup> Ιδιαίτερη αξία είχε μία συγκριτική μελέτη που έγινε σχετικά με την καταλυτική δραστικότητα στην μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε HCOOH, μιας σειράς μεταλλικών συμπλόκων με πορφυρίνες

ακινητοποιημένα πάνω σε πυρολυτικό γραφίτη και σε υδατικά διαλύματα<sup>83</sup>. Τα αποτελέσματα έδειξαν δύο ξεκάθαρες τάσεις ανάμεσα στα μέταλλα που μελετήθηκαν. Πρώτον, τα μέταλλα όπως το Cr, Mn, Co, Fe δεν οδηγούσαν στον σχηματισμό ανιχνεύσιμης ποσότητας HCOOH σε pH 3. Αντίθετα, τα μέταλλα Ni, Pd, Ga, Cu, Sn, In και Rh οδήγησαν στον σχηματισμό μεταβαλλόμενης ποσότητας ΗCOOH, ανάλογα το pH και το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Η μέγιστη φαρανταϊκή απόδοση που παρατηρήθηκε ήταν 70% για το HCOOH, και προήλθε από το σύμπλοκο του In σε pH 9.6 και σε δυναμικό -1.9 V. Μία μεταγενέστερη έρευνα προτείνει ότι η φύση της ενδιάμεσης, πυρηνόφιλης ένωσης που σχηματίζεται ηλεκτροχημικά, αλληλεπιδρά με το CO<sub>2</sub> και είναι καθοριστική για την ρύθμιση της εκλεκτικότητας προς CO ή HCOOH<sup>84</sup>. Σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο, το CO μπορεί να σχηματιστεί μόνο από ενεργά μεταλλικά σύμπλοκα με πορφυρίνες, όπου το πυρηνόφιλο μεταλλικό κέντρο δεσμεύει το CO2 και σχηματίζει το M-CO2 δραστικό ενδιάμεσο. Αντίθετα, το ΗCOOH προκύπτει από τον σχηματισμό υδριδίου, συνήθως υδρίδιο του μετάλλου. Στην συγκεκριμένη περίπτωση όμως, οι μέταλλο-πορφυρίνες είναι αποτελεσματική καταλύτες τις αναγωγής του CO2 είτε σε CO είτε σε HCOOH, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες. Είναι αξιοσημείωτο ότι η ένωση του σιδήρου με την πορφυρίνη (1) βρέθηκε ότι καταλύει την αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε HCOOH σε υψηλή απόδοση παρουσία περίσσειας τεταρτοταγών αμινών (υψηλό pH), μέσω ενός εναλλακτικού μηχανισμού που δεν περιλαμβάνει τον σχηματισμό υδριδίου<sup>85</sup>.Τα σύμπλοκα των μετάλλων όπως Ni, Zn, Cu, Pd, Ag, Cd, Ga με πορφυρίνες, συχνά οδηγούν στην παραγωγή HCOOH, μέσω του σχηματισμού υδριδίων. Ωστόσο υπάρχουν πολλές αναφορές για συστήματα του Cu και του Zn με πορφυρίνες, τα οποία καταλύουν την αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO με υψηλή καταλυτική και φαρανταϊκή απόδοση<sup>86,87</sup>. Πρόσφατα μελετήθηκε ένα σύμπλοκο του Zn το οποίο καταλύει την αναγωγή του CO2 σε CO με πολύ υψηλή εκλεκτικότητα σε μίγματα DMF / H2O χωρίς να διασπάται για μεγάλο χρονικό διάστημα.<sup>88</sup> Γενικά, ένας αριθμός εξωτερικών παραγόντων, όπως είναι η φύση του υλικού υποστήριξης, η προετοιμασία του και ο τρόπος ακινητοποίησης του καταλύτη, επηρεάζει σημαντικά την εκλεκτικότητα, την σταθερότητα και την δραστικότητα των μεταλλοπορφυρινών στην καταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub><sup>89</sup>.

#### 3.4 Καταλύτες Νικελίου (Ni) με N<sub>4</sub> μακροκυκλικούς υποκαταστάτες

Η μελέτη της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων του νικελίου με Ν4 μακροκυκλικούς υποκαταστάτες στην αναγωγή του CO<sub>2</sub> μελετήθηκε για πρώτη φορά το 1980<sup>90</sup>. Λίγα χρόνια αργότερα, δημοσιεύτηκε η σύνθεση και η μελέτη της καταλυτικής δράσης του [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> (Εικόνα 14, **21**, cyclam = 1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane)<sup>91</sup>. Η ένωση του νικελίου **21** παρουσιάζει εξαιρετική καταλυτική δράση στην αναγωγή του CO<sub>2</sub> και υψηλή εκλεκτικότητα για τον σχηματισμό CO<sup>92</sup>. Παρόλο που ο ακριβής μηχανισμός ηλεκτροκατάλυσης δεν έχει κατανοηθεί πλήρως, το σύστημα του [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> έχει μελετηθεί για παραπάνω από 30 χρόνια και αποτελεί ορόσημο στον τομέα της καταλυτικής αναγωγής του CO2. Παρουσιάζει υψηλή δραστικότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα σε υδατικά διαλύματα και σε μεγάλο εύρος pH, με υψηλό αριθμό TON στην περιοχή δυναμικού -1.0 V. Κατά την κυκλική βολταμετρία παρατηρείται μία μεγάλη αύξηση του ρεύματος στην περιοχή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>I</sup> πράγμα που αποδεικνύει τον ενεργό ρόλο της ενδιάμεσης ένωσης του Ni<sup>l</sup> στον καταλυτικό μηχανισμό. Παρόλα αυτά, η καταλυτική δράση της ένωσης 21 είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τους εξωτερικούς παράγοντες της αντίδρασης, όπως για παράδειγμα το είδος του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται. Το ηλεκτρόδιο υδραργύρου βρέθηκε ότι είναι το καταλληλότερο για την μελέτη των συστημάτων [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup>, καθώς προσροφά ισχυρά την ενδιάμεση ένωση του Νί<sup>ι</sup> που σχηματίζεται ηλεκτροχημικά. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη, το καταλυτικό ρεύμα φτάνει σε ένα μέγιστο, πράγμα που υποδεικνύει τον κορεσμό της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Με την χρήση ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα, παρόλο που η κινητική της κατάλυσης είναι μικρότερη, τα αποτελέσματα της ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής του CO<sub>2</sub> από την ένωση 21 παραμένουν σε πολύ ικανοποιητικά επίπεδα, με την εκλεκτική παραγωγή CO να φτάνει στο 90% σε δυναμικό -1.30 V σε υδατικά διαλύματα KCI ή σε μίγματα διαλυτών CH<sub>3</sub>CN / H<sub>2</sub>O<sup>93</sup>.



Εικόνα 14. Δομή του συμπλόκου του νικελίου με τον οργανικό υποκαταστάτη cyclam.

Η υψηλή εκλεκτικότητα της ένωσης 21 προς τον σχηματισμό του CO, οφείλεται στον μη ευνοϊκό σχηματισμό του υδριδίου [Ni(H)(cyclam)]<sup>2+</sup> (pKa = 1.8) στο pH της καταλυτικής αντίδρασης (pH = 4)<sup>94</sup>. Κατά τον προτεινόμενο καταλυτικό μηχανισμό (Εικόνα 15), το ηλεκτροχημικά σχηματιζόμενο [Ni(cyclam)]\* προσροφάται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και δεσμεύει το CO<sub>2</sub> προς τον σχηματισμό της ενδιάμεσης ένωσης [Ni(CO<sub>2</sub>)(cyclam)]<sup>+</sup> όπου το CO<sub>2</sub> είναι ενταγμένο με η<sup>1</sup> τρόπο<sup>95</sup>. Η ανάλυση των μοριακών τροχιακών της παραπάνω ενδιάμεσης ένωσης, έδειξε ότι η ηλεκτρονιακή της κατανομή περιγράφεται από τις δομές συντονισμού Ni<sup>I</sup> – CO<sub>2</sub>  $\leftarrow$  Ni<sup>II</sup> – CO<sub>2</sub><sup>-,</sup>, όπου υπάρχει μέτρια μεταφορά φορτίου από το πυρηνόφιλο μεταλλικό κέντρο στο CO<sub>2</sub>. Στο επόμενο στάδιο, η παρουσία οξέος ως δότης πρωτονίων, διευκολύνει την σχάση του δεσμού C – Ο και οδηγεί στον σχηματισμό του [Ni(CO)(cyclam)]<sup>2+</sup>, με έναν μηχανισμό παρόμοιο με αυτόν στα συστήματα των καταλυτών σιδήρου με τις πορφυρίνες. Κατά το τελευταίο στάδιο, η ένωση [Ni(CO)(cyclam)]<sup>2+</sup> αποβάλλει ένα μόριο CO και ολοκληρώνει τον καταλυτικό κύκλο. Ωστόσο, κάτω από τις συγκεκριμένες καταλυτικές συνθήκες, είναι δυνατόν να γίνει η αναγωγή ενός ηλεκτρονίων της ένωσης [Ni(CO)(cyclam)]<sup>2+</sup> στην ένωση [Ni(CO)(cyclam)]<sup>+</sup> το οποίο συσσωρεύεται κατά την διάρκεια της κατάλυσης. Επίσης, το παραγόμενο CO μπορεί να αλληλεπιδράσει με το [Ni(cyclam)]\* δηλητηριάζοντας τον καταλύτη και μειώνοντας την συνολική του καταλυτική απόδοση. Σε αρνητικότερα δυναμικά, η ένωση [Ni(CO)(cyclam)]\* μπορεί να αναχθεί περαιτέρω σε [Ni(CO)(cyclam)]<sup>0</sup> το οποίο είναι εξαιρετικά ασταθές και διασπάται σε Ni(CO)<sub>4</sub>. Ο σχηματισμός των δύο αυτών παραπροϊόντων, το [Ni(CO)(cyclam)]<sup>+</sup> και το Ni(CO)<sub>4</sub> ανιχνεύθηκε in situ με την χρήση της φασματοσκοπίας FTIR και επιβεβαιώθηκε ότι η αύξηση των συγκεντρώσεών του οδηγεί στην αδρανοποίηση του καταλύτη<sup>96</sup>. Για την αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος χρησιμοποιήθηκε η προσθήκη μίας ένωσης, η οποία λειτουργεί ως συλλέκτης του CO και "θυσιάζεται" στην θέση του καταλύτη. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε η ένωση του [Ni(TMC)]<sup>2+</sup> η οποία έχει υψηλή ικανότητα δέσμευσης του CO. Η προσθήκη του [Ni(TMC)]<sup>2+</sup> οδήγησε στην σημαντική αύξηση της έντασης του καταλυτικού ρεύματος και η φασματοσκοπία IR επιβεβαίωσε τον σχηματισμό [Ni(CO)(TMC)]<sup>+</sup>, επιβεβαιώνοντας ταυτόχρονα και τον παραπάνω καταλυτικό μηχανισμό.



Εικόνα 15. Ο προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αναγωγής του CO<sub>2</sub> σε CO από την ένωση του νικελίου 21.

Παρά τις συνθετικές προσπάθειες που έχουν γίνει για παραπάνω από 30 χρόνια, οι περισσότερες δομικές τροποποιήσεις που έγιναν στο οργανικό μόριο cyclam, δεν οδήγησαν σε κάποια αύξηση της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου το Ni<sup>II</sup>. Διάφορες ενώσεις του Ni<sup>II</sup> με υποκατεστημένα οργανικά μόρια cyclam, οργανικά N<sub>4</sub> μόρια ανοιχτής αλυσίδας ή ανάλογα του cyclam έδειξαν χαμηλότερη απόδοση, εκλεκτικότητα και σταθερότητα σε σχέση με την μητρική ένωση **21**<sup>90,92</sup>. Η εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δράση του [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> παρουσία CO<sub>2</sub> αποδίδεται σε έναν συνδυασμό δομικών χαρακτηριστικών και πειραματικών παραγόντων, όπως η φύση του ηλεκτροδίου εργασίας, ο διαλύτης και ο ηλεκτρολύτης. Η κινητική αδράνεια του [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> ακόμα και σε όξινα διαλύματα εξηγεί την εξαιρετική σταθερότητα του μορίου σε σχέση με τα τροποποιημένα ανάλογά του. Επίσης, η ηλεκτροχημική αδράνεια του οργανικού μορίου cyclam, ενισχύει τον πυρηνόφιλο χαρακτήρα του μεταλλικού κέντρου και συνεπώς την δραστικότητά του προς το CO<sub>2</sub>. Ενώσεις του Ni<sup>II</sup> με ακόρεστα Ν<sub>4</sub> μακροκυκλικά οργανικά μόρια, τύπου cyclam, έδειξαν χαμηλότερη ικανότητα δέσμευσης του CO<sub>2</sub> και συνεπώς χαμηλότερη συνολική καταλυτική απόδοση<sup>97</sup>. Η αλκυλίωση των αμινο-ομάδων του οργανικού μορίου οδήγησε επίσης στην μείωση της καταλυτικής δραστικότητας. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν μία μείωση της καταλυτικής δράσης των ενώσεων ανάλογη με τον βαθμό αλκυλίωσης του οργανικού μορίου. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από την στερική παρεμπόδιση των αλκυλο-ομάδων, που πιθανώς δυσκολεύουν την δέσμευση του CO<sub>2</sub> αλλά και την προσρόφηση του καταλύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου<sup>38</sup>.

Ελάχιστα είναι τα παραδείγματα ενώσεων που προέκυψαν με την τροποποίηση του  $[Ni(cyclam)]^{2+}$  και παρουσίασαν αυξημένη καταλυτική δράση στην αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO. Ανάμεσά τους, οι ενώσεις [Ni(HTIM)]<sup>2+</sup> (HTIM =2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8, 11tetraazacyclotetradecane) και [Ni(MTC)]<sup>2+</sup> (MTC = 2,3-trans-cyclohexano-1,4,8,11tetraazacyclotetradecane) (Εικόνα 16, 22, 23) αποτελούν εξαιρετικούς ηλεκτροκαταλύτες της αναγωγής του CO<sub>2</sub> σε CO σε pH = 5 και σε δυναμικό -0.96 V<sup>99</sup>. Σε χαμηλό pH (<2), παράγονται μίγματα CO / Η2 ως προϊόντα αναγωγής του CO2. Η εξαιρετική καταλυτική δράση των ενώσεων 22 και 23 οφείλεται στην γεωμετρία και την στερεοχημεία τους. Συγκεκριμένα, η ένωση 22 έχει επίπεδη γεωμετρία, παρόμοια με αυτή της ένωσης 21, πράγμα που διευκολύνει την δέσμευση του CO2 αλλά και την προσρόφηση του καταλύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου Hg. Η τροποποίηση της μητρικής ένωσης 21 με καρβοξυλικό οξύ, οδήγησε στον σχηματισμό της ένωσης 24, η οποία αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική στην καταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO σε υδατικά διαλύματα<sup>100</sup>. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της ένωσης 24 είναι η εκλεκτική παραγωγή CO σε πολύ χαμηλό pH (CO = 66%, H<sub>2</sub> = 15%), σε αντίθεση με την μητρική ένωση **21** (CO = 13%, H<sub>2</sub> = 73%). Τέλος, ένας μεγάλος αριθμός διπυρηνικών ενώσεων του Ni<sup>ll</sup> με το οργανικό μόριο cyclam έχει μελετηθεί για την καταλυτική τους ικανότητα στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>, με τα περισσότερα να έχουν παρόμοια ή χειρότερη καταλυτική δράση σε σχέση με την ένωση **21**<sup>101</sup>. Ωστόσο, η διπυρηνκή ένωση **25** παρουσιάζει εξαιρετική καταλυτική δράση, με πολύ υψηλή εκλεκτικότητα προς τον σχηματισμό CO σε μίγμα διαλυτών CH<sub>3</sub>CN / H<sub>2</sub>O αλλά και σε H<sub>2</sub>O<sup>102</sup>. Η αύξηση της καταλυτικής δράσης της ένωσης **25** οφείλεται στην συνεργασία των δύο μεταλλικών κέντρων Ni<sup>II</sup> μέσω ενός μηχανισμού παρόμοιο με αυτόν των διπυρηνικών συμπλόκων του σιδήρου με τις πορφυρίνες<sup>103</sup>.



Εικόνα 16. Δομές των ενώσεων του νικελίου με τροποποιημένα οργανικά μόρια τύπου cyclam.

Η καταλυτική δράση των συστημάτων Ni<sup>II</sup> – cyclam εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέσο της κατάλυσης. Συγκεκριμένα, για την ένωση **21** απαιτείται η κατάλληλη επιλογή διαλύτη και ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να επιτευχθεί η αποτελεσματική και εκλεκτική αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO. Το νερό έχει βρεθεί ότι είναι ο ιδανικός διαλύτης για την ένωση **21**, καθώς η σταθερότητα του [Ni(CO)(cyclam)]<sup>+</sup>, του παραπροϊόντος που επηρεάζει αρνητικά την καταλυτική απόδοση, έχει βρεθεί ότι είναι πολύ χαμηλότερη σε υδατικά διαλύματα από ότι σε οργανικούς διαλύτες. Επιπλέον, τα μόρια του νερού παίζουν σημαντικό ρόλο στην σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος Ni – CO<sub>2</sub> μέσω δεσμών υδρογόνου. Πρόσφατα μελετήθηκε η επίδραση που έχει η ένωση bis(3,5-trifluoromethyl)-phenylurea στην καταλυτική δράση της ένωσης **21**. Το παράγωγο ουρίας δρά ως συν-καταλύτης και σταθεροποιεί το ενδιάμεσο προϊόν Ni – CO<sub>2</sub> με πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου, αυξάνοντας έτσι την ηλεκτροκαταλυτική δράση της ένωσης **21** (Εικόνα 17)<sup>104</sup>.



Εικόνα 17. Σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος Ni – CO<sub>2</sub> μέσω δεσμών υδρογόνου από ένα παράγωγο ουρίας, με σκοπό την αύξηση της καταλυτικής απόδοσης.

#### 3.5 Σύμπλοκα μετάλλων με πυριδινικούς μακροκυκλικούς υποκαταστάτες

Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι η ένωση του Co<sup>II</sup> με τον υποκαταστάτη N<sub>4</sub>H (N<sub>4</sub>H = 2,12-dimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo- [11.3.1]-heptadeca-1(7),2,11,13,15-pentaene), ο οποίος περιέχει την οξειδοαναγωγικά ενεργή ομάδα της πυριδινο-δι-ιμίνης (Εικόνα 18, **26**). Οι αρχικές μελέτες των συμπλόκων του νικελίου και του κοβαλτίου με τον υποκαταστάτη N<sub>4</sub>H έδειξαν χαμηλή καταλυτική δράση στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>, με πολύ χαμηλή εκλεκτικότητα στην παραγωγή CO και ταυτόχρονη παραγωγή H<sub>2</sub><sup>105,106</sup>. Αρκετά χρόνια μετά, μελετήθηκε η καταλυτική δράση του συμπλόκου [Co<sup>III</sup>(N<sub>4</sub>H)(Br)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**26**) και τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας έδειξαν μία ικανοποιητική αύξηση του ρεύματος στην περιοχή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Co<sup>I</sup>/Co<sup>0,107</sup> H ηλεκτρόλυση του διαλύματος CH<sub>3</sub>CN της ένωσης **26** παρουσία CO<sub>2</sub> είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή CO σε μέτρια απόδοση (45%) με ταυτόχρονη παραγωγή H<sub>2</sub> (30%). Παρά την χαμηλή εκλεκτικότητα της ένωσης **26**, τα αποτελέσματα ήταν εντυπωσιακά καθώς η ένωση **26** είναι γνωστή για την καταλυτική της δράση στην παραγωγή υδρογόνου, απουσία του CO<sub>2</sub><sup>108,109</sup>. Το πενταενταγμένο σύμπλοκο του κοβαλτίου [Co<sup>I</sup>(N<sub>4</sub>H)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> απομονώθηκε και βρέθηκε ότι παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην καταλυτικό μηχανισμό, καθώς αποτελεί την πρόδρομη ένωση του δραστικού ενδιαμέσου που καταλύει την αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO. Επιπλέον, με την βοήθεια της φασματοσκοπίας FTIR ανιχνεύθηκε *in situ* το δραστικό ενδιάμεσο [Co<sup>I</sup>(N<sub>4</sub>H)(CO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, το οποίο σχηματίζεται από την ακτινοβόληση της αρχικής ένωσης [Co<sup>II</sup>(N<sub>4</sub>H)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> παρουσία ενός φωτοευαισθητοποιητή, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+110</sup>. Ο ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου που σχηματίζεται μεταξύ της ομάδας -N-H του υποκαταστάτη και του οξυγόνου του δεσμευμένου CO<sub>2</sub>, συμβάλλει σημαντικά στην σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος M – CO<sub>2</sub> και ενισχύει ακόμα περισσότερο την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Η μελέτη της ένωσης **26** ανέδειξε την ιδιαίτερη σημασία που έχει η συνεργασία μεταξύ μετάλλου και υποκαταστάτη για την ενεργοποίηση και την καταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub>.



26

Εικόνα 18. Δομή του συμπλόκου του κοβαλτίου (26) με τον οργανικό υποκαταστάτη Ν<sub>4</sub>Η.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για τα οργανικά μόρια των πορφυρινών και των Ν<sub>4</sub> μακροκυκλικών υποκαταστατών, η επίπεδη άκαμπτη γεωμετρία του οργανικού μορίου παίζει σημαντικό ρόλο στην καταλυτική δράση των συμπλόκων, διευκολύνοντας την δέσμευση του CO<sub>2</sub> και αυξάνοντας την συνολική καταλυτική απόδοση και την σταθερότητα του καταλύτη. Η επίδραση της επίπεδης γεωμετρίας των συμπλόκων στην καταλυτική τους δράση, μελετήθηκε ακόμα περισσότερο με την σύνθεση μίας σειράς ενώσεων του νικελίου και του κοβαλτίου με τους διπυριδινικούς ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες καρβενίου (NHC) (Εικόνα 19, **27-M**, **28-M**)<sup>111,112</sup>. Τα σύμπλοκα του Ni και του Co, **27-M** και **28-M**, τα οποία

διαθέτουν διαφορετικούς βαθμούς ακαμψίας, μελετήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική τους δράση στην αναγωγή του CO<sub>2</sub> και έγινε η σύγκριση με το μη-μακροκυκλικό ανάλογό τους (bpy-NHC-M).



 $\mathbf{D}\mathbf{p}\mathbf{y} \cdot \mathbf{N}\mathbf{H}\mathbf{C} \cdot \mathbf{M} \ (\mathbf{M} = \mathbf{M}, \mathbf{C}\mathbf{O})$ 

Εικόνα 19. Δομές των συμπλόκων του νικελίου και του κοβαλτίου με τους διπυριδινικούς ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες καρβενίου.

Από τα σύμπλοκα του Ni, το **bpy-NHC-Ni** έχει την πιο εύκαμπτη γεωμετρία, ενώ τα σύμπλοκα **27-Ni** και **28-Ni** έχουν παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, με το **28-Ni** να έχει την πιο επίπεδη γεωμετρία<sup>111</sup>. Η ηλεκτροκαταλυτική απόδοση των ενώσεων του νικελίου στην αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO ακολουθεί την σειρά **bpy-NHC-Ni < 27-Ni < 28-Ni**, δηλαδή η πιο άκαμπτη και επίπεδη ένωση, **28-Ni** έχει και την μεγαλύτερη καταλυτική απόδοση, με τον σχηματισμό του CO να φτάνει στο 87%. Αντίθετα, η πιο εύκαμπτη ένωση **bpy-NHC-Ni**, οδήγησε στον σχηματισμό υδρογόνου ως κύριο προϊόν. Αυτή η διαφορά στην δραστικότητα αποδίδεται στην φύση του ανηγμένου κατά 1 e<sup>-</sup> ενδιάμεσου προϊόντος. Στην εύκαμπτη ένωση **bpy-NHC-Ni**, το ηλεκτρόνιο εντοπίζεται στον μεταλλικό κέντρο, ενώ στο επίπεδο άκαμπτο σύμπλοκο **28-Ni** το ηλεκτρόνιο εντοπίζεται στον υποκαταστάτη.

Συμπερασματικά, τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι οι πιο εύκαμπτοι οργανικοί υποκαταστάτες οδηγούν στην αύξηση του πυρηνόφιλου χαρακτήρα του μεταλλικού κέντρου μετά την αναγωγή ενός ηλεκτρονίου και συνεπώς οδηγούν ευκολότερα στον σχηματισμό του υδριδίου του νικελίου και την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου αντί για την καταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

Παρόμοια αποτελέσματα έδειξε και η μελέτη των συμπλόκων του Co, όπου παρατηρήθηκε μεγαλύτερη απόδοση και εκλεκτικότητα στην παραγωγή CO για τα σύμπλοκα με την πιο επίπεδη και άκαμπτη γεωμετρία<sup>112</sup>. Η ηλεκτροκαταλυτική μελέτη των συμπλόκων του κοβαλτίου έγινε σε υδατικό διάλυμα με pH = 4.2 και με την χρήση ηλεκτροδίου Hg. Το πιο επίπεδο μόριο, 28-Co, παρουσιάζει εξαιρετική εκλεκτικότητα στην παραγωγή CO, σε αντίθεση με το εύκαμπτο σύμπλοκο, bpy-NHC-Co, το οποίο οδηγεί στον σχηματισμό μίγματος 1:1 CO : H<sub>2</sub>. Όπως και στα σύμπλοκα του νικελίου, οι διαφορές στην γεωμετρία των συμπλόκων του κοβαλτίου οδήγησαν και σε διαφορές στην δραστικότητα των συμπλόκων στην καταλυτική αναγωγή του CO2 σε CO. Ωστόσο, αντίθετα με τα σύμπλοκα του νικελίου, στα σύμπλοκα του κοβαλτίου η αναγωγή ενός ηλεκτρονίου εντοπίζεται στον οργανικό υποκαταστάτη και στις τρεις ενώσεις που μελετήθηκαν. Η δεύτερη αναγωγή όμως διαφέρει μεταξύ των συμπλόκων του κοβαλτίου. Στην ένωση bpy-NHC-Co το ηλεκτρόνιο της δεύτερης αναγωγής εντοπίζεται στο υποκαταστάτη, ενώ στα επίπεδα σύμπλοκα 27-Co και 28-Co εντοπίζεται στο μεταλλικό κέντρο. Συνεπώς, οι επίπεδες ενώσεις του κοβαλτίου, οδηγούν στην αύξηση του πυρηνόφιλου χαρακτήρα του μεταλλικού κέντρου της ανηγμένης κατά 2 e<sup>-</sup>ενδιάμεσης ένωσης και διευκολύνουν την ένταξη του CO<sub>2</sub> στο Co, αυξάνοντας έτσι την εκλεκτικότητα των ενώσεων στην καταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub> έναντι της καταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. Επιπλέον, τα σύμπλοκα του κοβαλτίου με τον εύκαμπτο υποκαταστάτη bpy-NHC αποδείχτηκαν αποτελεσματικότεροι καταλύτες της ηλεκτροχημικής αναγωγής του CO2 σε σχέση με τα αντίστοιχα σύμπλοκα του νικελίου, με μεγαλύτερη εκλεκτικότητα, μεγαλύτερη απόδοση και χαμηλότερο υπερδυναμικό. Η παραπάνω μελέτη έχει ιδιαίτερη αξία, καθώς αναδεικνύει την επίδραση που έχουν τα δομικά χαρακτηριστικά των οργανικών υποκαταστατών στην καταλυτική δράση των συμπλόκων. Επιπλέον, οι διαφορές στην ηλεκτρονιακή κατανομή και στην καταλυτική δράση μεταξύ των συμπλόκων του κοβαλτίου και του νικελίου με τους ίδιους υποκαταστάτες οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η φύση του μετάλλου παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην καταλυτική δράση των συμπλόκων στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

#### 3.6 Σύμπλοκα μετάλλων με τετραδοντικούς υποκαταστάτες αζώτου.

Εκτός από τις ενώσεις με πορφυρίνες και μακροκυκλικά οργανικά μόρια, πολλά οργανομεταλλικά σύμπλοκα με τετραδοντικούς οργανικούς υποκαταστάτες με άτομα δότες αζώτου συντέθηκαν και μελετήθηκαν για την καταλυτική τους δράση στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ένωση του νικελίου, **29** με τον τριποδικό, τετραδοντικό υποκαταστάτη (Εικόνα 20), η οποία παρουσιάζει εξαιρετική εκλεκτικότητα στην παραγωγή CO σε μίγμα διαλυτών DMF / H<sub>2</sub>O<sup>113</sup>. Η υψηλή ικανότητα δέσμευσης του CO<sub>2</sub> της ένωσης **29**, οφείλεται στην ισχυρή βασικότητα του οργανικού μορίου το οποίο φέρει τις λειτουργικές ομάδες του φαινυλιμιδαζολίου. Η οξειδοαναγωγική δραστικότητα του οργανικού μορίου αυξάνει τον πυρηνόφιλο χαρακτήρα του μεταλλικού κέντρου του Ni<sup>1</sup> το οποίο δεσμεύει ισχυρά το CO<sub>2</sub>, όπως αποδεικνύεται και από τα πειραματικά δεδομένα της κυκλικής βολταμετρίας παρουσία CO<sub>2</sub>. Η κατανομή των προϊόντων αναγωγής του CO<sub>2</sub> μπορεί να ρυθμιστεί, μεταβάλλοντας το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Η αναλογία CO : H<sub>2</sub> μεταβάλλεται από 1:1 σε 1:2 καθώς το δυναμικό μεταβαίνει σε αρνητικότερες τιμές. Η μεταβολή αυτή πιθανώς οφείλεται στην συμμετοχή του Ni<sup>0</sup>, το οποίο έχει μικρότερη εκλεκτικότητα στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>.



**Εικόνα 20.** Η δομή του συμπλόκου το νικελίου με τον τριποδικό υποκαταστάτη φαινυλιμιδαζολίου.

Η πλειοψηφία των συμπλόκων σιδήρου που μελετήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub> παρουσιάζουν μέτρια ή υψηλή απόδοση στον σχηματισμό φορμικού οξέος ως προϊόν αναγωγής. Τα σύμπλοκα σιδήρου που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν οργανομεταλλικές ενώσεις του σιδήρου με διπυριδινικούς υποκαταστάτες με βάσεις του

Schiff<sup>114,115</sup>, με φαινανθρολίνες<sup>116</sup> και με τετραδοντικούς υποκαταστάτες αζώτου<sup>117</sup>. Πρόσφατα συντέθηκε και μελετήθηκε μία σειρά συμπλόκων του σιδήρου με διπυριδινικούς υποκαταστάτες που φέρουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες στην εξωτερική σφαίρα ένταξης<sup>118</sup>. Από τις ενώσεις που μελετήθηκαν, η μοναδική που είχε υψηλή εκλεκτικότητα στον σχηματισμό CO σε διαλύτη CH3CN ήταν το παράγωγο με την δευτεροταγής αμινοομάδα (Εικόνα 21, 30). Αντίθετα, το παράγωγο με την φαινολική ομάδα που δρα ως δότης πρωτονίων βρέθηκε ότι ευνοεί την ανταγωνιστική αντίδραση της καταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. Η μεταβολή στην εκλεκτικότητα των καταλυτών ως προς την αναγωγή του CO2 ανάλογα με τις λειτουργικές ομάδες της εξωτερικής σφαίρας ένταξης, μελετήθηκε πρόσφατα και για τους καταλύτες του μαγγανίου με παρόμοια αποτελέσματα<sup>119-122</sup>. Μία ακόμα ένωση του σιδήρου με έναν διαμιδικό, επίπεδο υποκαταστάτη (Εικόνα 21, 31) έδειξε υψηλή εκλεκτικότητα στην καταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO σε διάλυμα DMF (2% H<sub>2</sub>O)<sup>123</sup>. Επιπλέον, η ακινητοποίηση της ένωσης **31** σε φύλλα γραφενίου μέσω *π-π* αλληλεπιδράσεων μεταξύ του επίπεδου οργανικού μορίου και τα φύλλα γραφενίου, οδήγησε σε σημαντική αύξηση της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου. Ο ετερογενής καταλύτης της ένωσης 31 σε γραφένιο καταλύει την αναγωγή του CO₂ σε CO με υψηλή απόδοση (90%) σε υδατικά διαλύματα (pH = 7.3) και σε δυναμικό -0.58 V.



Εικόνα 21. Οι δομές των ενώσεων του σιδήρου με τον τριποδικό πυριδινικό υποκαταστάτη (30) και με τον διαμιδικό, επίπεδο υποκαταστάτη (31).

Ανάμεσα στις οργανομεταλλικές ενώσεις των μετάλλων μετάπτωσης με πολυπυριδινικούς, αμινοπυριδινικούς ή τριποδικούς υποκαταστάτες, τα σύμπλοκα του κοβαλτίου έχουν μελετηθεί περισσότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα. Η δραστικότητα και η εκλεκτικότητα των καταλυτών αυτών ποικίλλει ανάλογα με τα δομικά χαρακτηριστικά και τις πειραματικές συνθήκες. Πρόσφατα μελετήθηκε μία σειρά συμπλόκων του κοβαλτίου με τετραδοντικούς υποκαταστάτες αζώτου για την καταλυτική του δράση στην αναγωγή του CO<sub>2</sub><sup>124</sup>. Η ένωση *cis*-[Co(PDP)Cl<sub>2</sub>] (Εικόνα 22, **32**) ήταν η μοναδική που έδειξε εκλεκτική αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO σε διάλυμα CH<sub>3</sub>CN. Αντίθετα, οι υπόλοιπες ενώσεις του κοβαλτίου με παρόμοιους οργανικούς υποκαταστάτες παρουσίασαν σχεδόν μηδαμινή καταλυτική δράση στην αναγωγή του CO<sub>2</sub> και οδήγησαν στον σχηματισμό ελάχιστης ποσότητας CO. Σε μία άλλη συγκριτική μελέτη, συντέθηκαν και μελετήθηκαν τα σύμπλοκα του Co<sup>II</sup> με πυριδινικούς ή κινολινικούς υποκαταστάτες<sup>125</sup>. Οι ενώσεις **33** και **34** έδειξαν τα καλύτερα αποτελέσματα στην καταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO (58-72% και 84% αντίστοιχα). Αντίθετα, τα υπόλοιπα σύμπλοκα που μελετήθηκαν είχαν χαμηλή απόδοση στην εκλεκτική παραγωγή CO, χωρίς όμως να οδηγούν στον σχηματισμό υδρογόνου. Η παρατήρηση αυτή, σε συνδυασμό με την χαμηλή σταθερότητα των περισσότερων συμπλόκων, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι λαμβάνει χώρα κάποιος μηχανισμός απενεργοποίησης του καταλύτη, πιθανώς από την συσσώρευση του CO<sup>70</sup>.



Εικόνα 22. Οι δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου με πολυπυριδινικούς υποκαταστάτες.

Τα δομικά και τα ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά των καταλυτών παίζουν σημαντικό ρόλο στην αναστολή της καταλυτικής τους δράσης από το CO. Τα μόρια με την περισσότερο εύκαμπτη γεωμετρία και με μεταλλικά κέντρα πλουσιότερα σε ηλεκτρόνια, σταθεροποιούν περισσότερο τις ενδιάμεσες ενώσεις M - CO<sub>2</sub>. Για την διερεύνηση της συσχέτισης μεταξύ της δομικής ευκαμψίας και την καταλυτική δραστικότητα των καταλυτών, έγινε μία συγκριτική μελέτη σε σύμπλοκα του κοβαλτίου με έναν δι-ιμινικό υποκαταστάτη με διαφορετικούς βαθμούς ευκαμψίας (Εικόνα 23, **34 – 37**). Συγκεκριμένα, η άκαμπτη και επίπεδη ένωση **34,** έχει την μεγαλύτερη καταλυτική δραστικότητα στην αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO, παρουσία οξέος, αλλά και το μεγαλύτερο υπερδυναμικό. Αντίθετα, τα παράγωγα με τις πιο εύκαμπτες γεωμετρίες, **35-37**, παρουσιάζουν χαμηλότερο υπερδυναμικό αλλά μειωμένη καταλυτική απόδοση στην ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO. Όπως αποδεικνύεται από τα πειραματικά δεδομένα, οι καταλύτες με πιο εύκαμπτη δομή είναι πιο ευαίσθητη στην "δηλητηρίαση" από το CO, μέσω το σχηματισμού του σταθερού ενδιάμεσου προϊόντος Co<sup>1</sup>-CO, το οποίο ευθύνεται για την μείωση της καταλυτικής απόδοσης.



36 37

Β̈́r

Вr

Εικόνα 23. Οι δομές των συμπλόκων του κοβαλτίου με τον δι-ιμινικό υποκαταστάτη με διαφορετικούς βαθμούς ευκαμψίας

## 4. Ανακεφαλαίωση και μελλοντικοί στόχοι

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub> με χρήση ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές αποτελεί μία εξαιρετική και βιώσιμη μέθοδο μείωσης της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα και έναν αποτελεσματικό τρόπο παραγωγής καυσίμων ή χρήσιμων χημικών ενώσεων. Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO2 είναι μία πολύ ενεργειακά απαιτητική αντίδραση και για αυτόν τον λόγο έχουν αναπτυχθεί πολλοί καταλύτες βασισμένοι στα μέταλλα μετάπτωσης. Οι ιδανικοί καταλύτες θα πρέπει να λειτουργούν σε χαμηλό υπερδυναμικό, να έχουν υψηλή απόδοση και εκλεκτικότητα και να είναι σταθεροί σε βάθος χρόνου. Επίσης, προτιμώνται τα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς, καθώς είναι φτηνά και σε αφθονία, γεγονός που επιτρέπει την χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα. Παρά την εκτεταμένη μελέτη που έχει γίνει στον σχεδιασμό και στην σύνθεση νέων μεταλλικών συμπλόκων και οργανικών μορίων για την αποτελεσματική ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub>, λίγα είναι τα παραδείγματα ενώσεων που πληρούν όλα τα επιθυμητά κριτήρια. Η μελέτη του καταλυτικού μηχανισμού έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για την πλήρη κατανόηση των δομικών και των ηλεκτρονιακών χαρακτηριστικών των ενδιάμεσων προϊόντων που σχηματίζονται. Η ανάπτυξη νέων ηλεκτροχημικών και φασματοσκοπικών μεθόδων μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην παραπάνω προσπάθεια. Όπως αναλύθηκε και παραπάνω, οι τροποποιήσεις των οργανικών μορίων μπορεί να οδηγήσουν στην αύξηση της συνολικής καταλυτικής απόδοσης των συμπλόκων. Οι λειτουργικές ομάδες που προστίθενται αλληλεπιδρούν συνήθως με τα ενδιάμεσα προϊόντα που σχηματίζονται και διευκολύνουν συγκεκριμένα στάδια του μηχανισμού, αυξάνοντας έτσι την καταλυτική απόδοση και την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι ηλεκτρονιακές (δότες – δέκτες ηλεκτρονίων), ηλεκτροστατικές (θετικά – αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες), δεσμοί υδρογόνου ή να μεταβάλλουν την γεωμετρία του μορίου (ευκαμψία – ακαμψία). Τέλος, πολλές μελέτες έδειξαν ότι η ακινητοποίηση των μεταλλικών συμπλόκων σε υλικά υποστήριξης και η χρήση τους ως ετερογενείς καταλύτες, αυξάνει δραματικά την απόδοσή τους. Ο συνδυασμός της ομογενής με την ετερογενής κατάλυσης αποτελεί έναν εξαιρετικό τρόπο βελτιστοποίησης της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων και είναι αναγκαίο να μελετηθεί περαιτέρω στο μέλλον. Ο μελλοντικός στόχος της επιστημονικής κοινότητας είναι η ανάπτυξη νέων, αποτελεσματικών ομογενών ή ετερογενών καταλυτών για την ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub> και χρήση τους σε ολοκληρωμένες συσκευές που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία κλίμακα.

252
## ΙΙ. Πειραματικό Μέρος

### 1. Γενική μεθοδολογία και αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν διαθέσιμα στο εμπόριο και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς κάποιον επιπλέον καθαρισμό. Οι στοιχειακές αναλύσεις των μορίων έγιναν από το κέντρο μικροαναλύσεων του School of Chemistry της Γλασκώβης με την χρήση ενός στοιχειακού αναλυτή ΕΑ 1110 CHNS, CE-440 Elemental Analyzer. Η αιθανόλη, το διχλωρομεθάνιο και το ακετονιτρίλιο ξηράθηκαν με την χρήση αιθοξείδιου του μαγνησίου και υδριδίου του ασβεστίου και αποστάχθηκαν πριν να χρησιμοποιηθούν. Το τετραΰδροφουράνιο ξηράθηκε με μεταλλικό νάτριο και αποστάχθηκε πριν την χρήση του. Για την χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας χρησιμοποιήθηκαν πλάκες TLC silica gel 60 F<sub>254</sub> της εταιρείας Merck.

### 2. Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών συμπλόκων

## 2.1 Σύνθεση του οργανικού μορίου N-(2-((bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)methyl) phenyl)picolinamide, (Htrip)

Ο οργανικός υποκαταστάτης **Htrip** συντέθηκε σύμφωνα με την πειραματική πορεία που αναγράφεται στο Μέρος Α.

## 2.2 Σύνθεση του (Chlorido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino) methyl]phenyl}picolinamido-N<sub>py</sub>,N<sub>py</sub>,N<sub>am</sub>,N<sub>ami</sub>,N<sub>pic</sub>}copper(II), [Cu(trip)CI]

Χλωριούχος χαλκός (CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 43 mg, 0.25 mmol) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο οργανικός υποκαταστάτης Htrip (100 mg, 0.25 mmol) και το χρώμα το διαλύματος μετατρέπεται από μπλε σε πράσινο. Η μαγνητική ανάδευση συνεχίζεται για 3 ώρες και στην συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό. Το πράσινο στερεό συλλέγεται, πλένεται με διαιθυλαιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: (0.110 g, 87% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη Htrip). Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση  $C_{25}H_{22}ClN_5OCu$ : Θεωρ. C: 59.17, H: 4.37, N: 13.80. Πειρ. C: 59.44, H: 4.49, N: 13.64.

Για την ανάπτυξη κρυστάλλων, η ένωση **[Cu(trip)Cl]** διαλύεται σε θερμό H<sub>2</sub>O και προστίθεται ισομοριακή ποσότητα ιωδιούχου καλίου. Αφού το διάλυμα ψυχθεί αργά σε

θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζονται κρύσταλλοι της ένωσης [Cu(trip)] κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

## 2.3 Σύνθεση του (Chlorido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino) methyl]phenyl}picolinamido-N<sub>py</sub>,N<sub>py</sub>,N<sub>am</sub>,N<sub>ami</sub>,N<sub>pic</sub>}nickel(II), [Ni(trip)CI]

Χλωριούχο νικέλιο (NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O, 59 mg, 0.25 mmol) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο οργανικός υποκαταστάτης Htrip (100 mg, 0.25 mmol) και το χρώμα το διαλύματος μετατρέπεται από πράσινο σε ανοιχτό κίτρινο. Στη συνέχεια προστίθεται αιθοξείδιο του νατρίου (20 mg, 0.3 mmol) και συνεχίζεται η ανάδευση για 3 ώρες. Το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται σε πορτοκαλί και ταυτόχρονα σχηματίζεται μικρή ποσότητα λευκού στερεού (χλωριούχο νάτριο). Ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό και το υπόλειμμα εκχυλίζεται με χλωροφόρμιο (15 ml) και διηθείται για να απομακρυνθούν τα αδιάλυτα άλατα. Ο όγκος του διαλύματος μειώνεται στα 5 ml και προστίθεται στάγδην διαιθυλαιθέρας (20 ml) υπό συνεχή ανάδευση. Το τελικό προϊόν έχει την μορφή κίτρινου στερεού. Απόδοση: (0.087 g, 69% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη Htrip). Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση  $C_{25}H_{22}CIN_5ONi: Θεωρ. C: 59.74, H: 4.41, N: 13.93. Πειρ. C: 59.33, H: 4.49, N: 13.74.$ 

Κρύσταλλοι της ένωσης **[Ni(trip)Cl]** κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν με την αργή διάχυση διαιθυλαιθέρα σε κορεσμένο διάλυμά της σε διχλωρομεθάνιο.

## 2.4 Σύνθεση του (Chlorido) {N-{2-[(bis(pyridine-2-ylmethyl)amino) methyl]phenyl}picolinamido-N<sub>py</sub>,N<sub>py</sub>,N<sub>am</sub>,N<sub>ami</sub>,N<sub>pic</sub>}cobalt(II), [Co(trip)CI]

Χλωριούχο κοβάλτιο (CoCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O, 59 mg, 0.25 mmol) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο οργανικός υποκαταστάτης Htrip (100 mg, 0.25 mmol) και το χρώμα το διαλύματος μετατρέπεται από μπλε σε πράσινο. Στη συνέχεια προστίθεται αιθοξείδιο του νατρίου (20 mg, 0.3 mmol) και συνεχίζεται η ανάδευση για 3 ώρες. Το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται σε καφέ και ταυτόχρονα σχηματίζεται μικρή ποσότητα λευκού στερεού (χλωριούχο νάτριο). Ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό και το υπόλειμμα εκχυλίζεται με χλωροφόρμιο (15 ml) και διηθείται για να απομακρυνθούν τα αδιάλυτα άλατα. Ο όγκος του διαλύματος μειώνεται στα 5 ml και προστίθεται στάγδην διαιθυλαιθέρας (20 ml) υπό συνεχή

ανάδευση. Το τελικό προϊόν έχει την μορφή καφέ στερεού. Απόδοση: (0.090 g, 72% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη Htrip). Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>ClN₅ONi: Θεωρ. C: 59.71, H: 4.41, N: 13.93. Πειρ. C: 59.36, H: 4.54, N: 13.66.

### 2.5 Σύνθεση του οργανικού μορίου $C_{19}H_{33}N_7O_2CI_2$ ( $H_2L^{2+}$ )

Ο οργανικός υποκαταστάτης  $H_2L^{2+}$  συντέθηκε σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Ένα θερμό διάλυμα του αντιδραστηρίου Girard-T (0.17 g, 1 mmol) σε μεθανόλη (5 ml) αναμιγνύεται με ένα θερμό διάλυμα 2,6 διακετυλοπυριδίνης (0.08 g, 0.5 mmol) σε μεθανόλη. Στο μίγμα προστίθενται μερικές σταγόνες οξικού οξέος και αφήνεται υπό ανάδευση για 1 ώρα στους 50°C. Το λευκό, κρυσταλλικό στερεό που σχηματίζεται, διηθείται, πλένεται με ψυχρή μεθανόλη (10 ml) και διαιθυλαιθέρα (10 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 0.23g, 87%. Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Θεωρ. C: 49.35, H: 7.19, N: 21.20. Πειρ. C: 49.44, H: 7.40, N: 21.12. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): 8.20 (m, 2H), 8.05 (m, 1H), 4.10 (s, 4H), 3.30 (s, 18H), 2.70 (s, 6H).

### 2.6 Σύνθεση του Cu<sub>2</sub>(C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> [Cu<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>]

Οξικός χαλκός (Cu(OAc)<sub>2</sub> ·H<sub>2</sub>O, 38 mg, 0.19 mmol) διαλύεται σε μεθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο οργανικός υποκαταστάτης H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> (100 mg, 0.19 mmol) και το χρώμα το διαλύματος μετατρέπεται από μπλε σε πράσινο. Το διάλυμα αφήνεται για 3 ώρες υπό ανάδευση και ζέση και στη συνέχεια προστίθεται στερεό NaSbF<sub>6</sub> (103 mg, 0.4 mmol) και σχηματίζεται πράσινο στερεό. Το μίγμα ψύχεται αργά σε θερμοκρασία δωματίου και το πράσινο στερεό διηθείται, πλένεται με ψυχρή μεθανόλη (5 ml) και διαιθυλαιθέρα (5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 0.124g, 65% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup>. Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση Cu<sub>2</sub>(C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>: Θεωρ. C: 24.68, H: 3.38, N: 10.60. Πειρ. C: 25.01, H: 3.52, N: 10.49.

Κρύσταλλοι της ένωσης [ $Cu_2(L^{2+})_2$ ) κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν με την αργή διάχυση ενός αραιού διαλύματος NaSbF<sub>6</sub> σε μεθανόλη μέσα σε ένα κορεσμένο διάλυμα οξικού χαλκού και του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> σε μεθανόλη.

### 2.7 Σύνθεση του Ni<sub>2</sub>(C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> [Ni<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>]

Οξικό νικέλιο (Ni(OAc)<sub>2</sub> ·4H<sub>2</sub>O, 47 mg, 0.19 mmol) διαλύεται σε μεθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο οργανικός υποκαταστάτης  $H_2L^{2+}$  (100 mg, 0.19 mmol) και το χρώμα το διαλύματος μετατρέπεται από πράσινο σε κίτρινο. Το διάλυμα αφήνεται για 3 ώρες υπό ανάδευση και ζέση και στη συνέχεια προστίθεται στερεό NaSbF<sub>6</sub> (103 mg, 0.4 mmol) και σχηματίζεται κίτρινο στερεό. Το μίγμα ψύχεται αργά σε θερμοκρασία δωματίου και το κίτρινο στερεό διηθείται, πλένεται με ψυχρή μεθανόλη (5 ml) και διαιθυλαιθέρα (5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 0.137g, 72% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη  $H_2L^{2+}$ . Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση Ni<sub>2</sub>(C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: Θεωρ. C: 33.60, H: 4.79, N: 13.71. Πειρ. C: 33.79, H: 4.88, N: 13.54.

Κρύσταλλοι της ένωσης **[Ni<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>)** κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν με την αργή διάχυση ενός αραιού διαλύματος NaSbF<sub>6</sub> σε μεθανόλη μέσα σε ένα κορεσμένο διάλυμα οξικού νικελίου και του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> σε μεθανόλη.

### 2.8 Σύνθεση του Co(C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> [Co(L<sup>2+</sup>)]

Οξικό κοβάλτιο (Co(OAc)<sub>2</sub> ·4H<sub>2</sub>O, 47 mg, 0.19 mmol) διαλύεται σε μεθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο οργανικός υποκαταστάτης  $H_2L^{2+}$  (100 mg, 0.19 mmol) και το χρώμα το διαλύματος μετατρέπεται σε πορτοκαλί. Το διάλυμα αφήνεται για 3 ώρες υπό ανάδευση και ζέση και στη συνέχεια προστίθεται στερεό NaSbF<sub>6</sub> (103 mg, 0.4 mmol) και σχηματίζεται πορτοκαλί στερεό διηθείται, πλένεται με ψυχρή μεθανόλη (5 ml) και διαιθυλαιθέρα (5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 0.125g, 67% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη  $H_2L^{2+}$ . Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση Co(C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: Θεωρ. C: 25.63, H: 3.99, N: 9.96. Πειρ. C: 25.44, H: 4.09, N: 10.10.

Κρύσταλλοι της ένωσης **[Co(L<sup>2+</sup>)]** κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν με την αργή διάχυση ενός αραιού διαλύματος NaClO₄ σε μεθανόλη μέσα σε ένα κορεσμένο διάλυμα οξικού κοβαλτίου και του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> σε μεθανόλη.

### 2.9 Σύνθεση του N<sup>2</sup>, N<sup>6</sup>-di(quinolin-8-yl)pyridine-2, 6-dicarboxamide (H<sub>2</sub>L)

Ο οργανικός υποκαταστάτης **H₂L** συντέθηκε σύμφωνα με την πειραματική πορεία που αναγράφεται στο Μέρος Β

# 2.10 Σύνθεση του bis[ $\mu_2$ -N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>-di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamido] dicopper(II), [Cu<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]

Οξικός χαλκός (Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 0.120 g, 0.6 mmol) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο υποκαταστάτης H<sub>2</sub>L (0.25 g, 0.6 mmol) και το μίγμα αναδεύεται υπό ζέση για 24 ώρες. Κατά την διάρκεια αυτή, το μπλε χρώμα του διαλύματος, μετατρέπεται σε πράσινο και καταβυθίζεται πράσινο ίζημα. Το μίγμα ψύχεται αρχικά στη θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια στους 2 °C. Το ίζημα διηθείται, πλένεται με ψυχρή αιθανόλη (2 x 3 ml) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 0.251 g, 87% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L. Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση Cu<sub>2</sub>C<sub>50</sub>H<sub>30</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>: Θεωρ. C: 62.43, H: 3.14, N: 14.56. Πειρ. C: 62.56, H: 3.37, N: 14.24.

Κρύσταλλοι της ένωσης **[Cu<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]** κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν με την αργή διάχυση διαιθυλαιθέρα σε κορεσμένο διάλυμά της σε χλωροφόρμιο.

## 2.11 Σύνθεση του bis[μ<sub>2</sub>-N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>-di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamido] dinickel(II), [Ni<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]

Οξικό νικέλιο (Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0.149 g, 0.6 mmol) διαλύεται σε άνυδρη αιθανόλη (10 ml) υπό μαγνητική ανάδευση και ατμόσφαιρα αργού υψηλής καθαρότητας. Στο διάλυμα προστίθεται ο υποκαταστάτης H<sub>2</sub>L (0.25 g, 0.6 mmol) και το μίγμα αναδεύεται υπό ζέση για 24 ώρες. Κατά την διάρκεια αυτή, το πράσινο χρώμα του διαλύματος, μετατρέπεται σε σκούρο κίτρινο και καταβυθίζεται πορτοκαλί ίζημα. Το μίγμα ψύχεται αρχικά στη θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια στους 2 °C. Το ίζημα διηθείται, πλένεται με ψυχρή αιθανόλη (2 x 3 ml) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 0.237 g, 83% με βάση τον οργανικό υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L. Στοιχειακές αναλύσεις για την ένωση Ni<sub>2</sub>C<sub>50</sub>H<sub>30</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>: Θεωρ. C: 63.07, H: 3.18, N: 14.71. Πειρ. C: 62.96, H: 3.25, N: 14.84.

Κρύσταλλοι της ένωσης **[Ni<sub>2</sub>(L)**<sub>2</sub>] κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν με την αργή διάχυση διαιθυλαιθέρα σε κορεσμένο διάλυμά της σε χλωροφόρμιο.

## 2.12 Σύνθεση του bis[µ<sub>2</sub>-N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>-di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamido] dicobalt(II), [Co<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]

Η ένωση **Co<sub>2</sub>(L)**<sub>2</sub> συντέθηκε σύμφωνα με την πειραματική πορεία που αναγράφεται στο Μέρος Β.

### 3. Συλλογή κρυσταλλογραφικών δεδομένων και επίλυση δομής

Η επίλυση της δομής των μονοκρυστάλλων των συμπλόκων πραγματοποιήθηκε σε περιθλασίμετρο Bruker Apex με ανιχνευτή CCD και μονοχρωμάτορα γραφίτη με ακτινοβολία MoKa (λ = 0.71073 A) στους 150 K. Η επίλυση και η βελτιστοποίηση της κρυσταλλικής δομής έγιναν χρησιμοποιώντας τα λογισμικά SHELXS-97<sup>5</sup>, SHELXL-97<sup>6</sup> και WinGX<sup>7</sup>. Οι διορθώσεις για τα φαινόμενα απορρόφησης της προσπίπτουσας και διαθλασμένης δέσμης, έγιναν χρησιμοποιώντας εμπειρικές διορθώσεις απορρόφησης<sup>8</sup>. Όλα τα άτομα, εκτός των υδρογόνων, βελτιστοποιήθηκαν ανισοτρόπως. Οι θέσεις των ατόμων υδρογόνου υπολογίστηκαν με βάση την στερεοχημεία. Επιλεγμένα κρυσταλλικά δεδομένα και παράμετροι βελτιστοποίησης φαίνονται στον Πίνακα 1.

### 4. Ηλεκτροχημεία

Τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας έγιναν με την χρήση ενός ποτενσιοστάτη CHI760D με σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο του υαλώδους άνθρακα, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο Ag/AgNO<sub>3</sub> και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε σύρμα πλατίνας. Οι τιμές δυναμικού αναφέρονται με βάση το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) και το ηλεκτρόδιο Ag/AgNO<sub>3</sub> (0 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> = 0.600 V vs NHE). Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν σε διαλύματα ακετονιτριλίου που περιείχε Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (0.1M) ως ηλεκτρολύτη, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα διαλύματα απαερώθηκαν με N<sub>2</sub> ή CO<sub>2</sub> πριν τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV s<sup>-1</sup> κατά την διάρκεια των ηλεκτροχημικών πειραμάτων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας καθαριζόταν μετά από κάθε ηλεκτροχημική μέτρηση για την απομάκρυνση προσμίξεων που σχηματίζονται στην επιφάνειά του και παρεμποδίζουν την λήψη σωστών δεδομένων. Στα πειράματα ηλεκτρόλυσης, το ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα αντικαταστάθηκε με ηλεκτρόδιο γραφίτη και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο διαχωρίστηκε από το διάλυμα.

	Cu(trip)l	Ni(trip)Cl	Cu <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	Co(L <sup>2+</sup> )
Formula	$C_{25}H_{26}CuN_5O_3I$	$C_{25}H_{22}CIN_5NiO$	$C_{38}H_{62}Cu_2F_{24}N_{14}O_4Sb_4\\$	$C_{40}H_{68}F_{24}N_{14}Ni_2O_6Sb_4$	$C_{21}H_{39}CI_2CoN_7O_{12}$
M <sub>r</sub> / g mol <sup>-1</sup>	634.96	502.62	1849.16	1913.92	711.42
Т/К	150	150	150	150	150
space group	<i>P</i> 21/c	С	P21/c	l 2/a	<i>P</i> -1
a / Å	13.0385(3)	8.5985(3)	22.4709(5)	18.8228(3)	6.2657(2)
b / Å	11.0486(2)	16.5210(8)	15.1301(3)	14.1371(2)	12.2771(7)
c / Å	17.9825(3)	16.2466(9)	20.0968(5)	25.7224(4)	20.2274(10)
α/°	90	90	90	90	86.335(4)
β/°	107.002(2)	105.264(5)	112.445(3)	104.789(2)	83.363(3)
γ / °	90	90	90	90	85.768(4)
$ ho_{calcd}$ / $\mu g \ m^{-3}$	1.702	1.499	1.945	1.921	1.535
V / Å <sup>3</sup>	2477.29(9)	2226.51(19)	6315.2(3)	6617.98(19)	1538.93(13)
Z	4	4	4	4	2
µ / mm <sup>_1</sup>	2.165	1.020	2.467	2.287	0.800
F (000)	1268.0	1040.0	3592.0	3747.2	742.0
R1 <sup>a</sup>	0.0373	0.0364	0.1758	0.0312	0.1066
wR2 <sup>b</sup>	0.0802	0.0813	0.5538	0.0958	0.2970
GoF, S℃	0.994	0.971	1.097	1.133	1.023

Πίνακας 1. Επιλεγμένα κρυσταλλικά δεδομένα και παράμετροι βελτιστοποίησης των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων.

## III. Αποτελέσματα – Συζήτηση

# 1. Επιλογή και σύνθεση οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών συμπλόκων.

Τα μόρια που συντέθηκαν και μελετήθηκαν ως ηλεκτροχημικοί καταλύτες για την αναγωγή του CO<sub>2</sub> χωρίζονται σε 3 κύριες ομάδες και φαίνονται στο Σχήμα 1. Τα οργανικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν ως υποκαταστάτες, επιλέχθηκαν λόγω της οξειδοαναγωγικής τους σταθερότητας και της ικανότητάς τους να λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων, πράγμα που φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της πρώτης σειράς των μετάλλων μετάπτωσης, λόγω του χαμηλού κόστους και της αφθονίας τους, πράγμα που συμβάλλει στην σύνθεση αποτελεσματικών καταλυτών σε βιομηχανική κλίμακα.

Τα σύμπλοκα της ομάδας **A** περιλαμβάνουν μέταλλα μετάπτωσης (Co<sup>ll</sup>, Ni<sup>ll</sup>, Cu<sup>ll</sup>) ενταγμένα με τον τριποδικό, αμιδικό, οργανικό υποκαταστάτη **Htrip**. Ο υποκαταστάτης Htrip, συντέθηκε με σκοπό να μιμείται το ενεργό κέντρο ενζύμων, όπως είναι η δισμουτάση υπεροξειδίου (SOD) και χρησιμοποιήθηκε και στο Μέρος A για την καταλυτική οξείδωση του H<sub>2</sub>O σε O<sub>2</sub>. Ο τριποδικός υποκαταστάτης Htrip καταλαμβάνει τις περισσότερες θέσεις ένταξης του μεταλλικού κέντρο, αφήνοντας μόνο μία διαθέσιμη αξονική θέση για την ένταξη του υποστρώματος (Εικόνα 1). Με τον τρόπο αυτό, τα μεταλλικά σύμπλοκα της ομάδας **A** μιμούνται τα ενεργά κέντρα των ενζύμων και είναι πιθανό να δεσμεύουν και να ενεργοποιούν το CO<sub>2</sub> εκλεκτικά.



**Σχήμα 1.** Οι ενώσεις που συντέθηκαν και μελετήθηκαν για την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub>.



Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση της ένταξης του υποστρώματος στο "ενεργό κέντρο" των μεταλλικών συμπλόκων του τύπου Μ(trip)Χ.

Τα σύμπλοκα της ομάδας **A** συντέθηκαν με ικανοποιητική απόδοση, αναμιγνύοντας τον τριποδικό υποκαταστάτη **Htrip** με ισομοριακή ποσότητα των χλωριούχων αλάτων των μετάλλων σε άνυδρη αιθανόλη και χρησιμοποιώντας αιθοξείδιο του νατρίου ως βάση για την αποπρωτονίωση του αμιδίου (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Σύνθεση των μεταλλικών συμπλόκων της ομάδας A του τύπου M(trip)Cl.

Τα σύμπλοκα της ομάδας **B** περιλαμβάνουν μέταλλα μετάπτωσης (Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>) ενταγμένα με τον επίπεδο, οργανικό υποκαταστάτη  $H_2L^{2+}$ . Τα μεταλλικά σύμπλοκα που προκύπτουν είναι είτε μονοπυρηνικές (Co) είτε διπυρηνικές (Cu, Ni) ενώσεις. Οι μονοπυρηνικές ενώσεις αυτού του τύπου έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν σε πειράματα καταλυτικής μετατροπής ελεύθερων ριζών οξυγόνου σε υπεροξείδιο με υψηλή απόδοση και με μηχανισμό που μιμείται την δράση του ενζύμου της δισμουτάσης του υπεροξειδίου<sup>76</sup>.

μιμούνται το ένζυμο της υδρογενάσης του μονοξειδίου του άνθρακα. Τα δύο μεταλλικά κέντρα λειτουργούν συνεργατικά με σκοπό να ενεργοποιήσουν το CO<sub>2</sub> και να σταθεροποιήσουν τα ενδιάμεσα προϊόντα M – CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, μελέτες έχουν δείξει ότι η προσθήκη κατιονικών λειτουργικών ομάδων στον οργανικό υποκαταστάτη, αυξάνει την καταλυτική δράση των μορίων προς την αναγωγή του CO<sub>2</sub>.<sup>70</sup> H αύξηση αυτή πιθανώς οφείλεται στην σταθεροποίηση του αρνητικά φορτισμένου ενδιάμεσου προϊόντος M – CO<sub>2</sub> από τις θετικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες. Συνεπώς, τα κατιόντα αμμωνίου που διαθέτει ο οργανικός υποκαταστάτης H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> συμβάλλουν στην αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των παραπάνω μορίων. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά των μορίων της ομάδας B, τα καθιστά πιθανούς αποτελεσματικούς καταλύτες για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

Ο οργανικός υποκαταστάτης συντέθηκε σε ένα στάδιο, με την αντίδραση συμπύκνωσης της 2,6-διακέτυλοπυριδίνης και του αντιδραστηρίου Girard-T (Σχήμα 3). Τα σύμπλοκα της ομάδας **B** συντέθηκαν με ικανοποιητική απόδοση, αναμιγνύοντας τον οργανικό υποκαταστάτη **H**<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> με ισομοριακή ποσότητα των οξικών αλάτων των μετάλλων σε μεθανόλη και χρησιμοποιώντας NaSbF<sub>6</sub> για την καταβύθισή τους. (Σχήμα 4).



Σχήμα 3. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup>.



Σχήμα 4. Σύνθεση των μεταλλικών συμπλόκων της ομάδας Β του τύπου M<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> και M(L<sup>2+</sup>).

Τα σύμπλοκα της ομάδας **C** περιλαμβάνουν μέταλλα μετάπτωσης (Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>) ενταγμένα με τον διαμιδικό, οργανικό υποκαταστάτη **H**<sub>2</sub>**L**. Τα μεταλλικά σύμπλοκα που προκύπτουν είναι διπυρηνικές ενώσεις οι οποίες έχουν μελετηθεί πρόσφατα για ως πιθανοί καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου. Το επίπεδο, αρωματικό, συζυγιακό σύστημα του υποκαταστάτη συμβάλλει στον απεντοπισμό ηλεκτρονίων και καθιστά τα παραπάνω μόρια αποτελεσματικούς καταλύτες της αναγωγής του CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, τα δύο μεταλλικά κέντρα σε κοντινή απόσταση, ενεργοποιούν το CO<sub>2</sub> και σταθεροποιούν τα ενδιάμεσα προϊόντα του καταλυτικός κύκλου, αυξάνοντας ακόμα παραπάνω την απόδοση της καταλυτικής αναγωγής του CO<sub>2</sub>.

Τα σύμπλοκα της ομάδας **C** συντέθηκαν με ικανοποιητική απόδοση, αναμιγνύοντας τον οργανικό υποκαταστάτη **H**<sub>2</sub>**L** με ισομοριακή ποσότητα των οξικών αλάτων των μετάλλων σε άνυδρη αιθανόλη (Σχήμα 5).



M: Cu, Co, Ni
Σχήμα 5. Σύνθεση των μεταλλικών συμπλόκων της ομάδας C του τύπου M<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>.

## 2. Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

*Ομάδα* **A.** Ο Πίνακας 2 δείχνει τα μήκη δεσμών και τις γωνίες που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης των συμπλόκων της ομάδας **A**. Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων **Cu(trip)I** και **Ni(trip)CI** φαίνονται στην Εικόνα 2. Η ένωση **Cu(trip)I** είναι πένταενταγμένη, με το άτομο του ιωδίου να λειτουργεί ως αντισταθμιστικό ιόν χωρίς να συμμετέχει στην σφαίρα ένταξης. Αντίθετα, η ένωση **Ni(trip)CI** είναι εξαενταγμένη, με το ιόν του χλωρίου να είναι ενταγμένο στο μεταλλικό κέντρο του Ni(II). Οι διαστάσεις του πλέγματος και ο όγκος της κυψελίδας στην ένωση **Cu(trip)I** είναι μεγαλύτερες από ότι στην ένωση **Ni(trip)CI**.



Εικόνα 2. Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων Cu(trip)Ι και Ni(trip)CI.

Parameter	Cu(trip)I	Ni(trip)Cl
M(1) – X	-	2.448(8)
M(1) – N(1)	1.972	2.061(2)
M(1) – N(2)	2.012	2.071(2)
M(1) – N(3)	2.007	2.110(2)
M(1) – N(4)	2.075	2.101(2)
M(1) – N(5)	2.094	2.067(2)
X - M(1) - N(1)	-	94.35(5)
X – M(1) – N(2)	-	171.06(5)
X – M(1) – N(3)	-	94.56(5)
X - M(1) - N(4)	-	89.19(5)
X – M(1) – N(5)	-	87.60(5)
N(1) - M(1) - N(2)	83.20	79.19(7)
N(1) – M(1) – N(3)	175.43	167.57(7)
N(1) - M(1) - N(4)	101.47	91.57(7)
N(1) - M(1) - N(5)	94.11	107.66(7)
N(2) – M(1) – N(3)	96.60	92.80(7)
N(2) - M(1) - N(4)	124.00	97.10(7)
N(2) – M(1) – N(5)	114.86	88.49(7)
N(3) - M(1) - N(4)	82.45	79.91(7)
N(3) – M(1) – N(5)	81.81	81.36(7)
N(4) - M(1) - N(5)	120.27	160.68(7)

Πίνακας 2. Μήκη δεσμών και γωνίες που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης των συμπλόκων της ομάδας **A**.

Στην ένωση **Cu(trip)I**, το άτομο του χαλκού(II) καταλαμβάνει το κέντρο μίας παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας. Η σφαίρα ένταξης αποτελείται από ένα πικολινικό άτομο αζώτου, ένα αμινικό άτομο αζώτου και δύο πυριδινικα άτομα αζώτου στο ισημερινό επίπεδο, ενώ το αξονικό επίπεδο καταλαμβάνεται από ένα αποπρωτονιωμένο αμιδικό άτομο αζώτου. Τα μήκη δεσμών Cu(II) – N στην ένωση **Cu(trip)I** κυμαίνονται από 1.972 μέχρι 2.094 Å, τα οποία συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Το μικρότερο μήκος ανήκει στον δεσμό μεταξύ του χαλκού και του κινολινικού αζώτου (1.972 Å), ενώ το μεγαλύτερο ανήκει στους δεσμού μεταξύ του χαλκού και των πυριδινικών αζώτων (2.075 και 2.094 Å). Το άτομο του ιωδίου δεν συμμετέχει στην σφαίρα ένταξης και λειτουργεί ως αντισταθμιστικό ιόν.

Στην ένωση **Ni(trip)Cl**, το άτομο του νικελίου(II) καταλαμβάνει το κέντρο ενός οκταέδρου με ελάχιστη παραμόρφωση. Η σφαίρα ένταξης αποτελείται από ένα πικολινικό, ένα αμινικό και δύο πυριδινικά άτομα αζώτου στο ισημερινό επίπεδο, ενώ το αξονικό επίπεδο καταλαμβάνεται από ένα αποπρωτονιωμένο αμιδικό άτομο αζώτου και ένα ανιόν χλωρίου. Τα μήκη δεσμών Ni(II) – N στην ένωση **Ni(trip)Cl** κυμαίνονται από 2.061 μέχρι 2.448 Å, τα οποία συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Το μικρότερο μήκος ανήκει στον δεσμό μεταξύ του χαλκού και του κινολινικού αζώτου (2.061 Å), ενώ το μεγαλύτερο ανήκει στους δεσμού μεταξύ του χαλκού και του χλωρίου (2.075 και 2.448 Å).

Ομάδα **B**. Ο Πίνακας 3 δείχνει τα μήκη δεσμών και τις γωνίες που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης των συμπλόκων της ομάδας **B**. Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων  $Cu_2(L^{2+})_2$ ,  $Ni_2(L^{2+})_2$  και  $Co(L^{2+})$  φαίνονται στις Εικόνες 3 - 5. Οι δομές των ενώσεων  $Cu_2(L^{2+})_2$  και  $Ni_2(L^{2+})_2$  είναι διπυρηνικές ενώσεις που αποτελούνται από δύο οργανικά μόρια και δύο άτομα μετάλλου, ενώ η ένωση  $Co(L^{2+})$  είναι μονοπυρηνική. Οι διαστάσεις του πλέγματος και ο όγκος της κυψελίδας στις ενώσεις  $Cu_2(L^{2+})_2$  και  $Ni_2(L^{2+})_2$  είναι μεγαλύτερες από ότι στην ένωση  $Co(L^{2+})$ .

269

Parameter	Cu <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	Co(L <sup>2+</sup> )
M(1) – O(1)	2.030(9)	2.057(9)	2.156(3)
M(1) – O(2)	2.065(9)	2.024(9)	2.160(2)
M(1) – N(1)	2.394(9)	2.317(9)	2.196(3)
M(1) – N(2)	2.293(1)	2.259(1)	-
M(1) – N(3)	1.945(1)	2.007(1)	2.183(2)
M(1) – N(4)	1.944(1)	2.011(1)	2.167(3)
O(1)- M(1) - O(2)	111.04(4)	107.33(4)	77.24
O(1)- M(1) - N(1)	154.80(4)	158.26(5)	141.17
O(1)- M(1) - N(2)	82.65(4)	87.13(5)	-
O(1)- M(1) - N(3)	100.91(3)	99.29(5)	71.43
O(1)- M(1) - N(4)	78.76(4)	81.68(5)	147.94
O(2) - M(1) - N(1)	78.73(3)	74.31(7)	141.58
O(2) - M(1) - N(2)	153.28(3)	162.11(7)	-
O(2) - M(1) - N(3)	79.24(3)	83.24(7)	147.81
O(2) - M(1) - N(4)	103.47(3)	108.39(7)	71.44
N(1) - M(1) - N(2)	98.66(4)	92.77(7)	-
N(1) - M(1) - N(3)	103.79(4)	108.44(7)	69.94
N(1) - M(1) - N(4)	76.34(3)	81.72(7)	70.52
N(2) – M(1) – N(3)	75.57(4)	78.68(7)	-
N(2) - M(1) - N(4)	101.65(3)	109.67(7)	-
N(3) - M(1) - N(4)	177.22(3)	169.23(7)	140.46

Πίνακας 3. Μήκη δεσμών και γωνίες που σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης των συμπλόκων της ομάδας **B**.



Εικόνα 3. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης Cu<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>.



Εικόνα 4. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης Ni<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>.



Εικόνα 5. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης Co(L<sup>2+</sup>).

Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων  $Cu_2(L^{2+})_2$  και  $Ni_2(L^{2+})_2$  είναι παρόμοιες. Το κάθε μεταλλικό κέντρο χαλκού ή νικελίου καταλαμβάνει το κέντρο μίας παραμορφωμένης οκταεδρικής γεωμετρίας. Η σφαίρα ένταξης του κάθε μεταλλικού κέντρο Cu(II) ή Ni(II) αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου και δύο πυριδινικά άτομα αζώτου στο ισημερινό επίπεδο και από δύο ιμινικά άτομα αζώτου στο αξονικό επίπεδο. Τα μήκη δεσμών M(II) – N και M(II) – Ο στις ενώσεις  $Cu_2(L^{2+})_2$  και  $Ni_2(L^{2+})_2$  κυμαίνονται από 1.944 μέχρι 2.394 Å, τα οποία συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Το μικρότερο μήκος ανήκει στου δεσμό μεταξύ του μετάλλου και του πυριδινικού αζώτου (2.394 Å). Η συνολική γεωμετρία των μορίων είναι παρόμοια με δύο οκτάεδρα με κοινές κορυφές, οι οποίες βρίσκονται στα πυριδινικά άτομα αζώτου τα δύο μεταλλικό κέντρα. Η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων των μετάλλων είναι 3.308 Å.

Στην ένωση **Co(L<sup>2+</sup>)**, το άτομο του κοβαλτίου(II) καταλαμβάνει το κέντρο μίας πενταγωνικής δι-πυραμίδας. Η σφαίρα ένταξης αποτελείται από ένα πυριδινικό άτομο αζώτου, δύο ιμινικά άτομα αζώτου και δύο άτομα οξυγόνου στο ισημερινό επίπεδο, ενώ το αξονικό επίπεδο καταλαμβάνεται από μόρια διαλυτών όπως η μεθανόλη. Τα μήκη δεσμών Co(II) – N και Co(II) – Ο στην ένωση **Co(L<sup>2+</sup>)** κυμαίνονται από 2.156 μέχρι 2.196 Å, τα οποία συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Το μικρότερο μήκος ανήκει στους δεσμούς μεταξύ του κοβαλτίου και των ατόμων οξυγόνου (2.156 και 2.160 Å), ενώ το μεγαλύτερο ανήκει στους δεσμού μεταξύ του κοβαλτίου και του πυριδινικού αζώτου (2.196 Å).

### 3. Ηλεκτροχημεία

Ομάδα A. Τα κυκλικά βολταμογραφήματα του οργανικού υποκαταστάτη Htrip και των μεταλλικών συμπλόκων του τύπου M(trip)CI της ομάδας A φαίνονται στην Εικόνα 6. Η κυκλική βολταμετρία του οργανικού μορίου Htrip έδειξε μία αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική διεργασία στα -1.19 V και μία μη αντιστρεπτή κορυφή στα -2.37 V. Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης του Co(II), Co(trip)CI, εκτός από τις κορυφές που οφείλονται στο οργανικό μόριο, έδειξε μία επιπλέον ημιαντιστρεπτή κορυφή στα -0.862 V και μία μη αντιστρεπτή κορυφή στα -1.86 V. Συνεπώς οι δύο αυτές οξειδοαναγωγικές διεργασίες αποδόθηκαν στην οξείδωση και την αναγωγή του μεταλλικού κέντρου του Co<sup>ll</sup> σε Co<sup>lll</sup> και Co<sup>1</sup> αντίστοιχα. Παρουσία περίσσειας CO<sub>2</sub> στο διάλυμα, παρατηρήθηκε μία σημαντική αύξηση της έντασης του ρεύματος στην αρνητική περιοχή του φάσματος (-1.86 V και χαμηλότερα), πράγμα που υποδεικνύει την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Επιπρόσθετα, η κορυφή που αντιστοιχεί στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Co<sup>l</sup>/Co<sup>ll</sup> αυξάνεται σε ένταση και μετατρέπεται από μη αντιστρεπτή σε αντιστρεπτή. Στο κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης του Cu(II), Cu(trip)Cl, η αντιστρεπτή κορυφή που οφείλεται στο οργανικό μόριο Htrip, βρέθηκε μετατοπισμένη από τα -1.19 V στα -0.94 V. Επίσης, η κυκλική βολταμετρία της ένωσης Cu(trip)Cl έδειξε πολλαπλές κορυφές σε υψηλότερο δυναμικό (-0.6 V), οι οποίες αποδόθηκαν στην οξειδοαναγωγική δράση του μεταλλικού κέντρου του Cu(II). Παρουσία περίσσειας CO<sub>2</sub> στο διάλυμα, παρατηρήθηκε και πάλι σημαντική αύξηση της έντασης του ρεύματος στην αρνητική περιοχή του φάσματος, ενδεικτική της ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής του CO<sub>2</sub>, καθώς και μία αύξηση της έντασης του ρεύματος των κορυφών που αντιστοιχούν στις οξειδοαναγωγικές διεργασίες του μεταλλικού κέντρου.



Εικόνα 6. Κυκλική βολταμετρία διαλυμάτων του υποκαταστάτη Htrip και των συμπλόκων του τύπου M(trip)CI σε ακετονιτρίλιο (1 mM) που περιέχει Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη (0.1 M) παρουσία και απουσία CO<sub>2</sub>.

Είναι γνωστό, ότι η κυκλική βολταμετρία ενώσεων που έχουν καταλυτική δράση προς την αναγωγή του CO<sub>2</sub> δείχνει μεγάλη αύξηση της έντασης του ρεύματος σε αρνητικές τιμές δυναμικού, όταν η μέτρηση γίνεται παρουσία CO<sub>2</sub>. Με βάση το παραπάνω, είναι εμφανές ότι οι ενώσεις **Co(trip)Cl** και **Cu(trip)Cl** παρουσιάζουν ηλεκτροκαταλυτική δράση για την αναγωγή του CO<sub>2</sub> καθώς τα κυκλικά βολταμογραφήματά τους παρουσιάζουν αυξημένη ένταση του ρεύματος σε τιμές δυναμικού περίπου στα -2 V. Επίσης, εκτός από την κορυφή που οφείλεται στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>, δεν παρατηρείται κάποια άλλη μεταβολή μεταξύ των κυκλικών βολταμογραφημάτων παρουσία ή απουσία CO<sub>2</sub>, πράγμα που υποδεικνύει ότι οι ενώσεις **Co(trip)Cl** και **Cu(trip)Cl** παραμένουν σταθερές και δεν διασπώνται κατά την διάρκεια του καταλυτικού κύκλου.

*Ομάδα* **B**. Τα κυκλικά βολταμογραφήματα του οργανικού υποκαταστάτη  $H_2L^{2+}$  και των μεταλλικών συμπλόκων του τύπου  $M_2(L^{2+})_2 / M(L^{2+})$  της ομάδας **B** φαίνονται στην Εικόνα 7. Η κυκλική βολταμετρία του οργανικού μορίου  $H_2L^{2+}$  έδειξε μία αντιστρεπτή κορυφή στα - 1.30 V και μία κορυφή μικρότερης έντασης στα -1.98 V. Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης του Co(II), **Co(L<sup>2+</sup>)**, εκτός από τις κορυφές που οφείλεται στο οργανικό μόριο (-1.30 V και -1.98 V), έδειξε μία επιπλέον μη αντιστρεπτή κορυφή στα -2.15 V και μία ημιαντιστρεπτή κορυφή στα -2.29 V. Οι κορυφές αυτές αποδόθηκαν στην οξειδοαναγωγικές καταστάσεις του μεταλλικού κέντρου του κοβαλτίου, Co<sup>II</sup>/Co<sup>I</sup> και Co<sup>I</sup>/Co<sup>0</sup> αντίστοιχα. Παρουσία CO<sub>2</sub>, η κορυφή στα -1.30 V που οφείλεται στον οργανικό υποκαταστάτη  $H_2L^{2+}$ δεν έδειξε καμία μεταβολή. Αντίθετα, οι κορυφές που οφείλονται στην αναγωγή του μεταλλικού κέντρου του Co<sup>II</sup>, παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση της έντασης του ρεύματος, πράγμα που είναι ενδεικτικό της αναγωγής του CO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, η αύξηση της έντασης του οξειδωτικές καταστάσεις Co<sup>I</sup> και Co<sup>0</sup> παίζουν στην αναγωγή του Lo<sup>II</sup> υποδεικνύουν ότι οι οξειδωτικές καταστάσεις Co<sup>I</sup> και Co<sup>0</sup> παίζουν στην αναγωγή του Co<sup>II</sup> του Co<sup>II</sup> στι οι οξειδωτικές καταστάσεις Co<sup>I</sup> και Co<sup>0</sup> παίζουν στην αναγωγή του Co<sup>II</sup> στι οι οξειδωτικές καταστάσεις Co<sup>I</sup> και Co<sup>0</sup> παίζουν στην αναγωγή του Co<sup>II</sup> στι οι οξειδωτικές καταστάσεις Co<sup>I</sup> και Co<sup>0</sup> παίζουν στην αναγωγή του Co<sup>II</sup> στι οι οξειδωτικές καταστάσεις Co<sup>I</sup> και Co<sup>0</sup> παίζουν στην αναγωγή του Co<sup>II</sup> στι οι οξειδωτικές καταστάσεις Co<sup>I</sup> και Co<sup>0</sup> παίζουν στην αναγωγή του CO<sup>II</sup> στι οι οξειδωτικές καταστάσεις Co<sup>I</sup> και Co<sup>0</sup> παίζουν στην αναγωγή του Co<sup>II</sup> στι CO<sup>I</sup> συ Ος.

Το κυκλικό βολταμογράφημα της διπυρηνικής ένωσης του Cu(II), Cu<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>, εκτός από τις κορυφές που οφείλεται στο οργανικό μόριο (-1.30 V και -1.98 V), έδειξε μία επιπλέον ημιαντιστρεπτή κορυφή στα -0.85 V, η οποία αποδόθηκε στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>. Παρουσία CO<sub>2</sub>, η κυκλική βολταμετρία της ένωσης Cu<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> δεν έδειξε σχεδόν καμία μεταβολή, εκτός από την μετατροπή της κορυφής στα -0.85 V που οφείλεται στην αναγωγή του Cu<sup>II</sup> από ημιαντιστρεπτή σε μή αντιστρεπτή και την εξαφάνιση της αντιστρεπτής κορυφής του οργανικού υποκαταστάτη στα -1.30 V.

Στο κυκλικό βολταμογράφημα της διπυρηνικής ένωσης του Ni(II), Ni<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>, η κορυφή που οφείλεται στον οργανικό υποκαταστάτη, εμφανίζει μία μετατόπιση από τα -1.30 V στα -1.16 V. Επίσης εμφανίζεται και μία επιπλέον μη αντιστρεπτή κορυφή στα -2.0 V η οποία αποδόθηκε στην αναγωγή του Ni<sup>II</sup>. Παρουσία CO<sub>2</sub>, η κυκλική βολταμετρία της ένωσης Ni<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> δεν έδειξε σχεδόν καμία μεταβολή, εκτός από την εξαφάνιση της κορυφής που οφείλεται στο μεταλλικό κέντρο στα -2.0 V.

Η ηλεκτροχημική μελέτη των ενώσεων της ομάδας Β, έδειξε πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα που αποδεικνύουν ότι η καταλυτική ικανότητα των συμπλόκων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα δομικά χαρακτηριστικά τους. Παρόλο που και οι τρεις ενώσεις αποτελούν σύμπλοκα μετάλλων με τον οργανικό υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup>, η διάκρισή τους μεταξύ μονοπυρηνικών και διπυρηνικών ενώσεων παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητά

275

τους να καταλύουν την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, οι διπυρηνικές ενώσεις  $Cu_2(L^{2+})_2$ και Ni<sub>2</sub>(L<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> δεν παρουσιάζουν καταλυτική δράση ως προς την αναγωγή του CO<sub>2</sub>, καθώς δεν παρατηρείται καμία αύξηση της έντασης του ρεύματος στα κυκλικά βολταμογραφήματα παρουσία CO<sub>2</sub>. Αντίθετα, η μονοπυρηνική ένωση Co(L<sup>2+</sup>) φαίνεται να έχει ιδιαίτερα υψηλή απόδοση στην ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub>, καθώς η κυκλική βολταμετρία παρουσία CO<sub>2</sub> έδειξε μία σημαντική αύξηση της έντασης του ρεύματος σε αρνητικό δυναμικό.



**Εικόνα 7.** Κυκλική βολταμετρία διαλυμάτων του υποκαταστάτη  $H_2L^{2+}$  και των συμπλόκων του τύπου  $M(L^{2+}) / M_2(L^{2+})_2$  σε ακετονιτρίλιο (1 mM) που περιέχει Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη (0.1 M) παρουσία και απουσία CO<sub>2</sub>.

Ομάδα **C**. Τα κυκλικά βολταμογραφήματα του οργανικού υποκαταστάτη **H**<sub>2</sub>**L** και των μεταλλικών συμπλόκων του τύπου M<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> της ομάδας **C** φαίνονται στην Εικόνα 8. Η κυκλική

βολταμετρία του οργανικού μορίου **H**<sub>2</sub>**L** έδειξε μία ημιαντιστρεπτή μεταβολή στα -1.21 V. Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης του Co(II), **Co**<sub>2</sub>(**L**)<sub>2</sub>, εκτός από την κορυφή που οφείλεται στο οργανικό μόριο (-1.21 V), έδειξε και μία επιπλέον ημιαντιστρεπτή κορυφή στα -2.15 V η οποία αποδόθηκε στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Co<sup>I</sup>/Co<sup>II</sup>. Παρουσία CO<sub>2</sub>, οι παραπάνω κορυφές παρουσιάζουν μία μικρή μετατόπιση προς θετικότερα δυναμικά (από - 1.21 V στα -1.18 και από -2.15 V στα -2.06 V). Παράλληλα παρατηρείται και μεγάλη αύξηση της έντασης του ρεύματος στα -2.20 V, η οποία οφείλεται στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

Παρόμοια αποτελέσματα έδειξε και η κυκλική βολταμετρία της ένωσης του Cu(II), **Cu<sub>2</sub>(L)**<sub>2</sub>, με την κορυφή στα -2.07 να αποδίδεται στη αναγωγή του Cu<sup>II</sup> σε Cu<sup>I</sup>. Παρουσία CO<sub>2</sub>, παρατηρείται και πάλι μεγάλη αύξηση της έντασης του ρεύματος σε αρνητικό δυναμικό (-2.1 V), η οποία οφείλεται στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>, ενώ ταυτόχρονα δεν παρατηρείται κάποια άλλη μεταβολή στην υπόλοιπη περιοχή του βολταμογραφήματος.

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης του Ni(II), **Ni<sub>2</sub>(L)**<sub>2</sub>, εκτός από την κορυφή που οφείλεται στο οργανικό μόριο (-1.21 V), παρουσιάζει και δύο επιπλέον κορυφές στα -1.82 και στα -2.13 V, οι οποίες οφείλονται πιθανώς στα οξειδοαναγωγικά ζεύγη Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>I</sup> και Ni<sup>I</sup>/Ni<sup>0</sup>. Παρουσία CO<sub>2</sub>, η ένταση του ρεύματος των παραπάνω κορυφών αυξάνεται αλλά δεν παρατηρείται η χαρακτηριστική αύξηση της έντασης του ρεύματος που οφείλεται από την αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

Η κυκλική βολταμετρία παρουσία CO<sub>2</sub> των ενώσεων Co<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> και Cu<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> έδειξαν σημαντική αύξηση της έντασης του ρεύματος εώς και 252 μΑ στην περιοχή -2.20 V, πράγμα που τις καθιστά πιθανούς καταλύτες της αναγωγής του CO<sub>2</sub> με υψηλή απόδοση. Αντίθετα η ένωση Ni<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> δεν έδειξε να έχει δράση ως προς την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub>.



Εικόνα 8. Κυκλική βολταμετρία διαλυμάτων του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L και των συμπλόκων του τύπου M<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> σε ακετονιτρίλιο (1 mM) που περιέχει Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη (0.1 M) παρουσία και απουσία CO<sub>2</sub>.

Σε γενικές γραμμές και οι τρεις ομάδες ενώσεων που μελετήθηκαν έδειξαν ικανοποιητικά αποτελέσματα στην καταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Ωστόσο, παρατηρήθηκαν διαφορές στην δραστικότητα των ενώσεων, οι οποίες εξαρτώνται από τα διαφορετικά μεταλλικά κέντρα και τους οργανικούς υποκαταστάτες που μελετήθηκαν. Για την καλύτερη σύγκριση των ενώσεων ως προς την καταλυτική τους ικανότητα, οι ενώσεις ταξινομήθηκαν στον Πίνακα 4, σύμφωνα με την ένταση του καταλυτικού ρεύματος που παρατηρήθηκε στην περιοχή δυναμικού των -2.5 V. Οι ενώσεις Cu<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>, Cu(trip)Cl, Co(L<sup>2+</sup>) και Co<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> έδειξαν την μεγαλύτερη αύξηση της έντασης του ρεύματος κατά την προσθήκη CO<sub>2</sub>.

Co(trip)Cl       -53.4       -96.1       42.7         Cu(trip)Cl       -39.1       -140.2       101.1         Co <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> -28.7       -280.7       252         Cu <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> -20.9       -175.4       154.5         Ni <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> -8.2       -21.8       13.6         Co(L <sup>2+</sup> )       -68.2       -143.9       81.6         Ni <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> -68.2       -24.4       -43.8	Ένωση	Υπό Ν₂ (μΑ)	Υπό CO <sub>2</sub> (μΑ)	Διαφορά (μΑ)
Cu(trip)Cl       -39.1       -140.2       101.1         Co <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> -28.7       -280.7       252         Cu <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> -20.9       -175.4       154.5         Ni <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> -8.2       -21.8       13.6         Co(L <sup>2+</sup> )       -62.3       -143.9       81.6         Ni <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> -50.7       -34.4       -16.3	Co(trip)Cl	-53.4	-96.1	42.7
Co2(L)2       -28.7       -280.7       252         Cu2(L)2       -20.9       -175.4       154.5         Ni2(L)2       -8.2       -21.8       13.6         Co(L <sup>2+</sup> )       -62.3       -143.9       81.6         Cu2(L <sup>2+</sup> )2       -68.2       -24.4       -43.8         Ni2(L <sup>2+</sup> )2       -50.7       -34.4       -16.3	Cu(trip)Cl	-39.1	-140.2	101.1
Cu <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> -20.9       -175.4       154.5         Ni <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> -8.2       -21.8       13.6         Co(L <sup>2+</sup> )       -62.3       -143.9       81.6         Cu <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> -68.2       -24.4       -43.8         Ni <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> -50.7       -34.4       -16.3	Co <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub>	-28.7	-280.7	252
Ni <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> -8.2       -21.8       13.6         Co(L <sup>2+</sup> )       -62.3       -143.9       81.6         Cu2(L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> -68.2       -24.4       -43.8         Ni <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> -50.7       -34.4       -16.3	Cu <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub>	-20.9	-175.4	154.5
Co(L2+)-62.3-143.981.6Cu2(L2+)2-68.2-24.4-43.8Ni2(L2+)2-50.7-34.4-16.3	Ni <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub>	-8.2	-21.8	13.6
Cu2(L2+)2-68.2-24.4-43.8Ni2(L2+)2-50.7-34.4-16.3	Co(L <sup>2+</sup> )	-62.3	-143.9	81.6
Ni₂(L <sup>2+</sup> )₂ -50.7 -34.4 -16.3	Cu2(L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	-68.2	-24.4	-43.8
	Ni <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	-50.7	-34.4	-16.3

**Πίνακας 4.** Ένταση του καταλυτικού ρεύματος για κάθε ένωση που μελετήθηκε στην περιοχή E = -2.50 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> (–1.89 V vs NHE).

Στην συνέχεια, οι ενώσεις ταξινομήθηκαν με βάση την απόδοση τους ως προς την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Στον Πίνακα 5 αναγράφεται το δυναμικό εκκίνησης την αναγωγής του CO<sub>2</sub> για κάθε μία από τις ενώσεις που μελετήθηκαν. Γενικά, οι ενώσεις όπου το δυναμικό εκκίνησης της αναγωγής του CO<sub>2</sub> είναι μεγαλύτερο, παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση στην καταλυτική αναγωγή του CO<sub>2</sub>, καθώς απαιτείται χαμηλότερο υπερδυναμικό και έτσι η αντίδραση λαμβάνει χώρα ευκολότερα. Με βάση τα παραπάνω και σύμφωνα με τον Πίνακα 5, η ένωση **Co(L<sup>2+</sup>)** φαίνεται να έχει την μεγαλύτερη αποδοτικότητα, με τις ενώσεις **Cu(trip)Cl**, **Cu<sub>2</sub>(L)**<sup>2</sup> και **Co<sub>2</sub>(L)**<sup>2</sup> να ακολουθούν.

Ένωση	vs Ag/AgNO <sub>3</sub>	vs NHE
Co(trip)Cl	-2.04	-1.43
Cu(trip)Cl	-2.03	-1.42
Co <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub>	-2.21	-1.59
Cu <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub>	-2.01	-1.39
Ni <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub>	-2.37	-1.76
Co(L <sup>2+</sup> )	-1.72	-1.11
Cu2(L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	-	-
Ni <sub>2</sub> (L <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	-	-

Πίνακας 5. Δυναμικό εκκίνησης της αναγωγής του CO<sub>2</sub> για κάθε ένωση που μελετήθηκε.

Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα δεδομένα από την ηλεκτροχημική μελέτη των ενώσεων, φαίνεται ότι η ένωση  $Co(L^{2+})$  αποτελεί τον καλύτερο καταλύτη για την ηλεκτροχημική αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Παρόλο που η ένωση  $Co(L^{2+})$  παρουσίασε μικρότερη αύξηση της έντασης του ρεύματος από τις άλλες ενώσεις που μελετήθηκαν, το δυναμικό εκκίνησης της αναγωγής του CO<sub>2</sub> είναι πολύ μικρότερο συγκριτικά με τις υπόλοιπες ενώσεις, πράγμα που επιτρέπει την αναγωγή του CO<sub>2</sub> να λαμβάνει χώρα πολύ ευκολότερα και πιο αποδοτικά. Η αυξημένη αποδοτικότητα της ένωσης  $Co(L^{2+})$  πιθανώς οφείλεται στην παρουσία των θετικά φορτισμένων ατόμων αζώτου στον υποκαταστάτη  $H_2L^{2+}$ , οι οποίες δεν υπάρχουν στον υποκαταστάτη  $H_2L$ . Η προσθήκη θετικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων κοντά στο καταλυτικό κέντρο είναι μια γνωστή μέθοδος για την αύξηση της δράσης των ενδιάμεσων καταστάσεων  $M - CO_2$  και έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την σύνθεση αποτελεσματικών καταλυτών<sup>71</sup>.

Αξιοσημείωτα είναι και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα δεδομένα για τις ενώσεις του τύπου M(trip)Cl της ομάδας **A**. Η ένωση **Co(trip)Cl** δεν έδειξε κάποια καταλυτική δράση ως προς την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Αντίθετα, η ένωση **Cu(trip)Cl** έδειξε μία σημαντική αύξηση της έντασης του ρεύματος παρουσία CO<sub>2</sub> και πολύ ικανοποιητικό δυναμικό εκκίνησης της αναγωγής του CO<sub>2</sub>. Συνεπώς, είναι ξεκάθαρο ότι το μεταλλικό κέντρο του χαλκού(II) παίζει σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό της αναγωγής του CO<sub>2</sub> από τις ενώσεις του τύπου M(trip)Cl.

Για να ταυτοποιηθεί το προϊόν της καταλυτικής αναγωγής του CO<sub>2</sub>, έγινε ηλεκτρόλυση ενός κορεσμένου σε CO<sub>2</sub> διαλύματος της ένωσης **Co<sub>2</sub>(L)**<sub>2</sub> στα -2.2 V για 1 ώρα. Στη συνέχεια έγινε η λήψη του φάσματος IR του διαλύματος, το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 9. Το φάσμα IR έδειξε μία ισχυρή κορυφή στα 2250 cm<sup>-1</sup>, η οποία αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C-O του μονοξειδίου του άνθρακα. Με αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώθηκε περαιτέρω η καταλυτική ικανότητα της ένωσης **Co<sub>2</sub>(L)**<sub>2</sub> ως προς την αναγωγή του CO<sub>2</sub> και ταυτοποιέιται ότι το προϊόν της αναγωγής είναι το CO.



Εικόνα 9. Φάσμα IR διαλύματος της ένωσης Co<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> μετά την ηλεκτρόλυση στα -2.2 V παρουσία CO<sub>2</sub>.

## 4. Συμπεράσματα

Οι τρεις ομάδες ενώσεων που μελετήθηκαν ως προς την καταλυτική τους δράση στην αναγωγή του CO<sub>2</sub> έδειξαν ικανοποιητικά αποτελέσματα και φαίνεται ότι μιμούνται τα ενεργά κέντρα ενζύμων που απαντώνται στην φύση και καταλύουν την αναγωγή του CO2. Σύμφωνα με τα ηλεκτροχημικά δεδομένα, είναι ξεκάθαρο ότι οι ενώσεις οι οποίες βασίζονται στα μεταλλικά κέντρα του χαλκού και του κοβαλτίου, παρουσιάζουν μεγαλύτερη καταλυτική δράση από αυτές του νικελίου. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το μεταλλικό κέντρο παίζει σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό κατάλυσης και ότι ο μηχανισμός περιλαμβάνει την ένταξη του CO2 στο μεταλλικό κέντρο. Στην περίπτωση που η αναγωγή του CO<sub>2</sub> οφειλόταν αποκλειστικά στο οργανικό μόριο, τα κυκλικά βολταμογραφήματα των ενώσεων με διαφορετικά μεταλλικά κέντρα δεν θα παρουσίαζαν καμία διαφορά μεταξύ τους. Ο καταλυτικός μηχανισμός της αναγωγής του CO2 από τις ενώσεις που μελετήθηκαν είναι πιθανώς παρόμοιος με αυτόν των ενώσεων  $[Ni(cyclam)]^{41-43}$  και Fe(porphyrin)]<sup>20,54,56-58</sup> όπου το CO2 εντάσσεται, ενεργοποιείται και ανάγεται πάνω στο μεταλλικό κέντρο. Τα δεδομένα από την ηλεκτρόλυση διαλυμάτων των ενώσεων, έδειξαν ότι το κύριο προϊόν αναγωγής του CO<sub>2</sub> είναι το CO. Ωστόσο, απαιτούνται παραπάνω φασματοσκοπικές μετρήσεις για την πλήρη ταυτοποίηση οποιονδήποτε παραπροϊόντων που πιθανώς προκύπτουν.

Ανάμεσα στις ενώσεις που μελετήθηκαν, η ένωση  $Co(L^{2+})$  είχε την μεγαλύτερη καταλυτική δράση στην αναγωγή του CO<sub>2</sub>, παρουσιάζοντας μεγάλη αύξηση της έντασης του ρεύματος σε σχετικά χαμηλό δυναμικό εκκίνησης. Όπως συζητήθηκε και παραπάνω, η παρουσία θετικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων στον υποκαταστάτη  $H_2L^{2+}$  συμβάλλει στην σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος M – CO<sub>2</sub> και αυξάνει συνολικά την καταλυτική δράση ενώσεων αυτού του τύπου. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί μία πολύτιμη πληροφορία για τον μελλοντικό σχεδιασμό και την σύνθεση νέων, δραστικών καταλυτών για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

#### 5. Παραπομπές

- «The carbon cycle: Better understanding carbon-climate feedbacks and reducing future risks». The Royal Society.
- Lüthi, Dieter; Le Floch, Martine; Bereiter, Bernhard; Blunier, Thomas; Barnola, Jean-Marc; Siegenthaler, Urs; Raynaud, Dominique; Jouzel, Jean. (2008-05). *Nature* 453 (7193): 379–382.
- Friedlingstein, Pierre; O'Sullivan, Michael; Jones, Matthew W.; Andrew, Robbie M.; Hauck, Judith; Olsen, Are; Peters, Glen P.; Peters. (2020-12-11). *Earth System Science Data* 12 (4): 3269–3340.
- 4. «The Carbon Cycle and Atmospheric Carbon Dioxide». www.ipcc.ch.
- Gruber, Nicolas; Clement, Dominic; Carter, Brendan R.; Feely, Richard A.; Heuven, Steven van; Hoppema, Mario; Ishii, Masao; Key, (2019-03-15). Science 363 (6432): 1193–1199.
- 6. J. Kothandaraman, A. Goeppert, M. Czaun, G. A. Olah and G. K. Surya Prakash, *Green Chem.*, 2016, **18**, 5831–5838.
- 7. A. W. Kleij, M. North and A. Urakawa, ChemSusChem, 2017, 10, 1036–1038.
- A. Modak and S. Jana, in Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery, ed.
   I. Karamé, J. Shaya and H. Srour, IntechOpen, London, UK, 2018, ch. 9, pp. 165– 183.
- S. Ogo, R. Kabe, H. Hayashi, R. Harada and S. Fukuzumi, J. Chem. Soc. Dalt. Trans., 2006, 4657–4663.
- C. H. Lim, A. M. Holder, J. T. Hynes and C. B. Musgrave, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 16081–16095.
- 11. J. T. Hynes, K. D. Glusac and C. B. Musgrave, , DOI:10.1021/jacs.8b09653.
- A. Modak, P. Bhanja, S. Dutta, B. Chowdhury and A. Bhaumik, Green Chem., 2020, 22, 4002–4033.
- 13. F. J. Fernández–Alvarez, A. M. Aitani and L. A. Oro, Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 611–624.

- Y. B. Wang, Y. M. Wang, W. Z. Zhang and X. B. Lu, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 11996–12003.
- 15. Bhupendra Kumar, Mark Llorente, Jesse Froehlich, Tram Dang, Aaron Sathrum, and Clifford P. Kubiak, Annu. Rev. Phys. Chem. 2012. 63:541–69
- 16. Grodkowski J,Neta P. 2000. J. Phys. Chem. A 104:1848–53
- Grodkowski J, Neta P, Fujita E, Mahammed A, Simkhovich L, Gross Z. 2002. J. Phys. Chem. A 106:4772–78
- Grodkowski J, Dhanasekaran T, Neta P, Hambright P, Brunschwig BS, et al. 2000.
   J. Phys. Chem. A 104:11332–39
- 19. Zhenyu Sun, Tao Ma, Hengcong Tao, Qun Fan, and Buxing Han, Chem 3, 560–587, October 12, 2017.
- Habisreutinger, S.N., Schmidt-Mende, L., and Stolarczyk, J.K. (2013). Angew. Chem. Int. Ed 52, 7372–7408.
- 21. Lee, S., Kim, D., and Lee, J. (2015). Angew. Chem. Int. Ed 54, 14701–14705.
- 22. T. E. Teeter, P. Van Rysselberghe, J. Chem. Phys. 1954, 22, 759.
- 23. K. Hara, T. Sakata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997, 70, 571.
- a) B. Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, F. Hahn, J. M. Leger, K. B. Kokoh, Appl. Catal. B 2010, 94, 219; b) B. Innocent, D. Liaigre, D. Pasquier, F. Ropital, J. M. Leger, K. B. Kokoh, J. Appl. Electrochem. 2009, 39, 227; c) B. Eneau-Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, J. M. Leger, K. B. Kokoh, Appl. Catal. B 2010, 98, 65; d) C. Delacourt, J. Newman, J. Electrochem. Soc. 2010, 157, B1911; e) C. Delacourt, P. L. Ridgway, J. Newman, J. Electrochem. Soc. 2010, 157, B1902; f) Y. Chen, M. W. Kanan, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1986; g) W. Zhu, R. Michalsky, O. Metin, H. Lv, S. Guo, C. J. Wright, X. Sun, A. A. Peterson, S. Sun, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 16833.
- 25. E. Lamy, L. Nadjo, J. M. Saveant, J. Electroanal. Chem. 1977, 78, 403.
- 26. Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi, S. Suzuki, Chem. Lett. 1987, 16, 1665.
- 27. Y. Hori, R. Takahashi, Y. Yoshinami, A. Murata, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 7075.

- a) K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, J. Electroanal. Chem. 1995, 391, 141; b) K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, M. Watanabe, J. Electrochem. Soc. 1995, 142, L57; c) O. Koga, T. Matsuo, H. Yamazaki, Y. Hori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998, 71, 315; d) Y. Ougitani, T. Aizawa, N. Sonoyama, T. Sakata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2001, 74, 2119; e) P. A. Christensen, S. J. Higgins, J. Electroanal. Chem. 1995, 387, 127; f) H. Yoshitake, K. Takahashi, K.-i. Ota, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994, 90, 155; g) J. Giner, Electrochim. Acta 1963, 8, 857; h) G. Lu, H. Wang, Z. Bian, X. Liu, ScientificWorldJournal 2013, 2013, 8.
- 29. a) W. Paik, T. N. Andersen, H. Eyring, Electrochim. Acta 1969, 14, 1217; b) S. Ikeda,
  T. Takagi, K. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987, 60, 2517; c) Y. Hori, A. Murata, K.
  Kikuchi, S. Suzuki, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 728.
- 30. C. Costentin and J.-M. Save´ant, Nat. Rev. Chem., 2017, 1, 0087.
- 31. A. W. Nichols and C. W. Machan, Front. Chem., 2019, 7, 397.
- 32. Y. Matsubara, ACS Energy Lett., 2019, 4, 1999–2004.
- B. Das, A. Thapper, S. Ott and S. B. Colbran, Sustainable Energy Fuels, 2019, 3, 2159–2175.
- 34. J. Shen, R. Kortlever, R. Kas, Y. Y. Birdja, O. Diaz-Morales, Y. Kwon, I. Ledezma-Yanez, K. J. P. Schouten, G. Mul and M. T. M. Koper, Nat. Commun., 2015, 6, 8177.
- E. Boutin, M. Wang, J. C. Lin, M. Mesnage, D. Mendoza, B. Lassalle-Kaiser, C. Hahn,
   T. F. Jaramillo and M. Robert, Angew. Chem., Int. Ed., 2019, 58, 16172–16176.
- 36. Y. Wu, Z. Jiang, X. Lu, Y. Liang and H. Wang, Nature, 2019, 575, 639–642.
- 37. S. Mezzavilla, S. Horch, I. E. L. Stephens, B. Seger and I. Chorkendorff, Angew. Chem., 2019, 131, 3814–3818.
- Y. Hori, in Modern Aspects of Electrochemistry, ed. C. Vayenas, R. White and M. Gamboa-Aldeco, Springer New York, 2008, ch. 3, vol. 42, pp. 89–189.
- Y.-J. Zhang, V. Sethuraman, R. Michalsky and A. A. Peterson, ACS Catal., 2014, 4, 3742–3748.
- 40. A. Bagger, W. Ju, A. S. Varela, P. Strasser and J. Rossmeisl, ChemPhysChem, 2017, 18, 3266–3273.

- X. Liu, J. Xiao, H. Peng, X. Hong, K. Chan and J. K. Nørskov, Nat. Commun., 2017, 8, 15438.
- 42. Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi and S. Suzuki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988, 17–19, DOI: 10.1039/C39880000017.
- 43. K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram and T. F. Jaramillo, Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7050–7059.
- 44. Y. Liu, Y. Zhang, K. Cheng, X. Quan, X. Fan, Y. Su, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhang, H. Yu and M. R. Hoffmann, Angew. Chem., Int. Ed., 2017, 56, 15607–15611.
- 45. Q. H. Low, N. W. X. Loo, F. Calle-Vallejo and B. S. Yeo, Angew. Chem., Int. Ed., 2019, 58, 2256–2260.
- 46. Y. Huang, A. D. Handoko, P. Hirunsit and B. S. Yeo, ACS Catal., 2017, 7, 1749– 1756.
- C. Reller, R. Krause, E. Volkova, B. Schmid, S. Neubauer, A. Rucki, M. Schuster and G. Schmid, Adv. Energy Mater., 2017, 7, 1602114.
- 48. C. S. Le Duff, M. J. Lawrence and P. Rodriguez, Angew. Chem., Int. Ed., 2017, 56, 12919–12924.
- C. Costentin, S. Drouet, M. Robert and J.-M. Saveant, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 11235–11242.
- 50. C. Costentin, S. Drouet, G. Passard, M. Robert and J.-M. Saveant, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 9023–9031.
- 51. C. Costentin, G. Passard, M. Robert and J.-M. Save´ant, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 11821–11829.
- 52. M. Hammouche, D. Lexa, J. M. Save´ant andM.Momenteau, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1988, 249, 347–351.
- 53. C. Costentin, J.-M. Save´ant and C. Tard, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2018, 115, 9104–9109.
- 54. C. Romelt, J. Song, M. Tarrago, J. A. Rees, M. van Gastel, T. Weyhermu<sup>"</sup>ller, S. DeBeer, E. Bill, F. Neese and S. Ye, Inorg. Chem., 2017, 56, 4745–4750.

- 55. C. Romelt, S. Ye, E. Bill, T. Weyhermuller, M. van Gastel and F. Neese, Inorg. Chem., 2018, 57, 2141–2148.
- 56. P. A. Davethu and S. P. de Visser, J. Phys. Chem. A, 2019, 123, 6527–6535.
- 57. I. Bhugun, D. Lexa and J.-M. Save ´ant, J. Phys. Chem., 1996, 100, 19981–19985.
- 58. I. Bhugun, D. Lexa and J.-M. Saveant, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 5015–5016.
- 59. I. Bhugun, D. Lexa and J.-M. Save ant, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 1769–1776.
- 60. C. Costentin, M. Robert and J.-M. Save ant, Acc. Chem. Res., 2015, 48, 2996–3006.
- 61. J. Bonin, A. Maurin and M. Robert, Coord. Chem. Rev., 2017, 334, 184–198.
- 62. C. Costentin, M. Robert, J.-M. Save´ant and C. Tard, Acc. Chem. Res., 2014, 47, 271–280.
- 63. M. L. Pegis, B. A. McKeown, N. Kumar, K. Lang, D. J. Wasylenko, X. P. Zhang, S. Raugei and J. M. Mayer, ACS Cent. Sci., 2016, 2, 850–856.
- Y.-H. Wang, M. L. Pegis, J. M. Mayer and S. S. Stahl, J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 16458–16461.
- 65. C. M. Klug, A. J. P. Cardenas, R. M. Bullock, M. O'Hagan and E. S. Wiedner, ACS Catal., 2018, 8, 3286–3296.
- 66. I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert and J.-M. Saveant, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 28951–28960.
- 67. J. D. B. Koenig, J. Willkomm, R. Roesler, W. E. Piers and G. C. Welch, ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2, 4022–4026.
- Azcarate, C. Costentin, M. Robert and J.-M. Saveant, J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 16639–16644.
- W. J. Shaw, M. L. Helm and D. L. DuBois, Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg., 2013, 1827, 1123–1139.
- 70. A. Chapovetsky, T. H. Do, R. Haiges, M. K. Takase and S. C. Marinescu, J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 5765–5768.
- 71. C. Costentin, S. Drouet, M. Robert and J.-M. Saveant, Science, 2012, 338, 90–94.

- 72. C. G. Margarit, C. Schnedermann, N. G. Asimow and D. G. Nocera, Organometallics, 2019, 38, 1219–1223.
- 73. H. Kazuya, T. Katsuhiro, S. Hideo and T. Shinobu, Chem. Lett., 1977, 1137–1140.
- 74. T. Katsuhiro, H. Kazuya, S. Hideo and T. Shinobu, Chem. Lett., 1979, 305–308.
- D. Behar, T. Dhanasekaran, P. Neta, C. M. Hosten, D. Ejeh, P. Hambright and E. Fujita, J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 2870–2877.
- 76. X.-M. Hu, M. H. Rønne, S. U. Pedersen, T. Skrydstrup and K. Daasbjerg, Angew. Chem., Int. Ed., 2017, 56, 6468–6472.
- 77. G. Zhu, Y. Li, H. Zhu, H. Su, S. H. Chan and Q. Sun, ACS Catal., 2016, 6, 6294–6301.
- 78. N. Sonoyama, M. Kirii and T. Sakata, Electrochem. Commun., 1999, 1, 213–216.
- Y. Bochlin, E. Korin and A. Bettelheim, ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2(12), 8434– 8440.
- 80. H. Tanaka and A. Aramata, J. Electroanal. Chem., 1997, 437, 29–35.
- T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazusaka and M. Enyo, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 156–157, DOI: 10.1039/ C39910000156.
- J. Y. Becker, B. Vainas, R. Eger and L. Kaufman, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, 1471–1472, DOI: 10.1039/C39850001471.
- 83. Y. Y. Birdja, J. Shen and M. T. M. Koper, Catal. Today, 2017, 288, 37–47.
- 84. A. J. Gottle and M. T. M. Koper, J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 4826–4834.
- 85. C. G. Margarit, N. G. Asimow, C. Costentin and D. G. Nocera, ACS Energy Lett., 2019, 72–78, DOI: 10.1021/ acsenergylett.9b02093.
- Z. Weng, J. Jiang, Y. Wu, Z. Wu, X. Guo, K. L. Materna, W. Liu, V. S. Batista, G. W. Brudvig and H. Wang, J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 8076–8079.
- 87. Y. Wu, J. Jiang, Z. Weng, M. Wang, D. L. J. Broere, Y. Zhong, G. W. Brudvig, Z. Feng and H. Wang, ACS Cent. Sci., 2017, 3, 847–852.
- J. Jiang, A. J. Matula, J. R. Swierk, N. Romano, Y. Wu, V. S. Batista, R. H. Crabtree,
  J. S. Lindsey, H. Wang and G. W. Brudvig, ACS Catal., 2018, 8, 10131–10136.
- 89. Y. Y. Birdja, R. E. Vos, T. A. Wezendonk, L. Jiang, F. Kapteijn and M. T. M. Koper, ACS Catal., 2018, 8, 4420–4428.
- 90. B. J. Fisher and R. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 7361–7363.
- 91. M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert and J.-P. Sauvage, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 1315–1316, DOI: 10.1039/C39840001315.
- M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert and J. P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 7461–7467.
- 93. J. D. Froehlich and C. P. Kubiak, Inorg. Chem., 2012, 51, 3932–3934.
- 94. C. A. Kelly, Q. G. Mulazzani, M. Venturi, E. L. Blinn and M. A. J. Rodgers, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 4911–4919.
- 95. J. Song, E. L. Klein, F. Neese and S. Ye, Inorg. Chem., 2014, 53, 7500–7507.
- 96. J. D. Froehlich and C. P. Kubiak, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 3565–3573.
- 97. D. A. Gangi and R. R. Durand, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 697–699
- 98. E. Kimura, M. Haruta, T. Koike, M. Shionoya, K. Takenouchi and Y. litaka, Inorg. Chem., 1993, 32, 2779–2784.
- J. Schneider, H. Jia, K. Kobiro, D. E. Cabelli, J. T. Muckerman and E. Fujita, Energy Environ. Sci., 2012, 5, 9502–9510.
- G. Neri, I. M. Aldous, J. J. Walsh, L. J. Hardwick and A. J. Cowan, Chem. Sci., 2016, 7, 1521–1526.
- 101. C. de Alwis, J. A. Crayston, T. Cromie, T. Eisenblatter, R. W. Hay, Y. D. Lampeka and L. V. Tsymbal, Electrochim. Acta, 2000, 45, 2061–2074.
- 102. L.-M. Cao, H.-H. Huang, J.-W. Wang, D.-C. Zhong and T.- B. Lu, Green Chem., 2018, 20, 798–803.
- 103. E. A. Mohamed, Z. N. Zahran and Y. Naruta, Chem. Mater., 2017, 29, 7140–7150.
- 104. E. M. Nichols and C. J. Chang, Organometallics, 2019, 38, 1213–1218.

- 105. A. H. A. Tinnemans, T. P. M. Koster, D. H. M. W. Thewissen and A. Mackor, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1984, 103, 288–295.
- 106. C.-M. Che, S.-T. Mak, W.-O. Lee, K.-W. Fung and T. C. W. Mak, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1988, 2153–2159
- 107. D. C. Lacy, C. C. L. McCrory and J. C. Peters, Inorg. Chem., 2014, 53, 4980–4988.
- 108. C. C. L. McCrory, C. Uyeda and J. C. Peters, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 3164– 3170.
- 109. S. Varma, C. E. Castillo, T. Stoll, J. Fortage, A. G. Blackman, F. Molton, A. Deronzier and M.-N. Collomb, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 17544–17552.
- 110. M. Zhang, M. El-Roz, H. Frei, J. L. Mendoza-Cortes, M. Head-Gordon, D. C. Lacy and J. C. Peters, J. Phys. Chem. C, 2015, 119, 4645–4654.
- 111. X. Su, K. M. McCardle, J. A. Panetier and J. W. Jurss, Chem. Commun., 2018, 54, 3351–3354.
- 112. X. Su, K. M. McCardle, L. Chen, J. A. Panetier and J. W. Jurss, ACS Catal., 2019, 9, 7398–7408.
- 113. J.-W. Wang, H.-H. Huang, J.-K. Sun, D.-C. Zhong and T.-B. Lu, ACS Catal., 2018, 8, 7612–7620.
- 114. A. W. Nichols, S. Chatterjee, M. Sabat and C. W. Machan, Inorg. Chem., 2018, 57, 2111–2121.
- 115. A. W. Nichols, S. L. Hooe, J. S. Kuehner, D. A. Dickie and C. W. Machan, Inorg. Chem., 2020, 59, 5854–5864.
- 116. S.-N. Pun, W.-H. Chung, K.-M. Lam, P. Guo, P.-H. Chan, K.-Y. Wong, C.-M. Che, T.-Y. Chen and S.-M. Peng, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002, 575–583
- 117. L. Chen, Z. Guo, X.-G. Wei, C. Gallenkamp, J. Bonin, E. Anxolabehere-Mallart, K.-C. Lau, T.-C. Lau and M. Robert, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 10918–10921.
- 118. D. Z. Zee, M. Nippe, A. E. King, C. J. Chang and J. R. Long, Inorg. Chem., 2020, 59, 5206–5217.

- 119. F. Franco, C. Cometto, F. Ferrero Vallana, F. Sordello, E. Priola, C. Minero, C. Nervi and R. Gobetto, Chem. Commun., 2014, 50, 14670–14673.
- 120. F. Franco, C. Cometto, L. Nencini, C. Barolo, F. Sordello, C. Minero, J. Fiedler, M. Robert, R. Gobetto and C. Nervi, Chem. Eur. J., 2017, 23, 4782–4793.
- 121. I. Fokin, A. Denisiuk, C. Wurtele and I. Siewert, Inorg. Chem., 2019, 58, 10444– 10453.
- M. H. Rønne, D. Cho, M. R. Madsen, J. B. Jakobsen, S. Eom, E´. Escoude´, H. C.
  D. Hammershøj, D. U. Nielsen, S. U. Pedersen, M.-H. Baik, T. Skrydstrup and K.
  Daasbjerg, J. Am. Chem. Soc., 2020, 142, 4265–4275.
- 123. E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, Y. Tsubonouchi, K. Saito, T. Yui and M. Yagi, ACS Appl. Energy Mater., 2020, 3, 4114–4120.
- 124. F. Wang, B. Cao, W.-P. To, C.-W. Tse, K. Li, X.-Y. Chang, C. Zang, S. L.-F. Chan and C.-M. Che, Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 7408–7420.
- 125. J.-W. Wang, H.-H. Huang, J.-K. Sun, T. Ouyang, D.-C. Zhong and T.-B. Lu, ChemSusChem, 2018, 11, 1025–1031.

### ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ – ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ ΜΙΧΑΗΛ, ΧΗΜΙΚΟΣ

#### ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΕΠΩΝΥΜΟ	Παπανικολάου
ONOMA	Μιχαήλ
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ	03.06.1992
ΤΟΠΟΣ ΚΑΤΟΙΚΙΑΣ	Ιωάννινα
Email	pap.mike@hotmail.com
ΤΗΛ.	6973516863

#### ΤΙΤΛΟΙ ΣΠΟΥΔΩΝ

12.2017 – παρόν Υποψήφιος Διδάκτωρ, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα, Σχολή Θετικών Επιστημών / Τμήμα Χημείας

08.2015 – 10.2017 Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στη ''Χημεία Προηγμένων Υλικών και Κατάλυση, Τεχνολογικές Εφαρμογές'', Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα, Σχολή Θετικών Επιστημών / Τμήμα Χημείας, Βαθμός: 9.94

**10.2010 – 07.2015** Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα, Σχολή Θετικών Επιστημών / Τμήμα Χημείας, Βαθμός: 6.86

#### ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ / ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

**03.2019 - 06.2019** Εκπαίδευση στη φασματοσκοπία EPR, NMR και στην ηλεκτροχημική μελέτη της αναγωγής του CO<sub>2</sub> στο Πανεπιστήμιο Λευκωσίας, Κύπρος

03.2018 – 06.2018 Έμμισθο επικουρικό έργο, Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας ΙΙ Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα

**12.2017 – παρόν** Υποψήφιος Διδάκτωρ, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα, Σχολή Θετικών Επιστημών / Τμήμα Χημείας

03.2017 – 06.2017 Έμμισθο επικουρικό έργο, Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας Ι Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα 10.2015 – 10.2017 Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στη ''Χημεία Προηγμένων Υλικών και Κατάλυση, Τεχνολογικές Εφαρμογές'', Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα, Σχολή Θετικών Επιστημών / Τμήμα Χημείας, Βαθμός: 9.94

**07.2013 – 08.2013** Πρακτική Άσκηση, ΆΜΠΕΛΟΟΙΝΙΚΗ Ε.Π.Ε. – ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΑΜΠΕΛΟΟΙΝΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ Ε.Π.Ε.

#### ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ / ΗΜΕΡΙΔΕΣ

10ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ελληνικής Εταιρείας Βασικής και Κλινικής Φαρμακολογίας,
 Συμμετοχή στην ομιλία ''A critical re-evaluation of first-generation vanadium based PTEN inhibitors in vivo", 25 – 27 Μάΐου, 2018, Ιωάννινα, Ελλάδα

68ο Πανελλήνιο Συνέδριο της Ελληνικής εταιρείας Βιοχημείας και Μοριακής Βιολογίας,
 Poster "A critical re-evaluation of PTEN inhibitors in vivo", 10-12 Νοεμβρίου 2017, Αθήνα,
 Ελλάδα

5ο Συνέδριο Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Ομιλία, "Βιομιμητικές αντιδράσεις
 Νίτρωσης και Απαμίνωσης μέσω Ενεργοποίησης του μοριακού Οξυγόνου από Σύμπλοκα
 του Χαλκού(ΙΙ)", 29 - 30 Σεπτεμβρίου 2017, Ιωάννινα, Ελλάδα

22ου Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Poster, "Σύνθεση και χαρακτηρισμός ενός σπάνιου παραδείγματος σύμπλοκης ένωσης του χαλκού με νιτρόνες.", 2 – 4 Δεκεμβρίου 2016,
 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

#### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

# 1) Acid/base responsive assembly/dis-assembly of a family of zirconium(iv) clusters with a cyclic imide-dioxime ligand

Passadis, S.S., Hadjithoma, S., Papanikolaou, M.G., ...Miras, H.N., Kabanos, T.A. Dalton Transactions, 2022, 51(5), pp. 1806–1818

# 2) Structure and dynamics of aqueous norspermidine solutions: An in situ ultrasonic relaxation spectroscopic study.

Tsigoias, S., Papanikolaou, M.G., Kabanos, T.A., Kalampounias, A.G., Journal of Physics Condensed Matter, 2021, 33(49), 495104

Cited by:

a) Risva, M., Siafarika, P., Kalampounias, A.G., (2022) Physica B: Condensed Matter, 2022, 630, 413697

# 3) Probing the equilibrium between mono- and di-nuclear nickel(II)-diamidate ${[Ni^{II}(DQPD)]x, x = 1,2}$ complexes in chloroform solutions by combining acoustic and vibrational spectroscopies and molecular orbital calculations

Siafarika, P., Papanikolaou, M.G., Kabanos, T.A., Kalampounias, A.G., Chemical Physics, 2021, 549, 111279

4) Synthesis, structural and physicochemical properties of a series of manganese(II) complexes with a novel N5 tripodal-amidate ligand and their potential use as water oxidation catalysts

Papanikolaou, M.G., Hadjithoma, S., Gallos, J.K., ...Keramidas, A.D., Kabanos, T.A., Polyhedron, 2021, 204, 115260

# 5) Synthesis, characterization and pharmacological evaluation of quinoline derivatives and their complexes with copper(II) in in vitro cell models of Alzheimer's disease

Pavlidis, N., Kofinas, A., Papanikolaou, M.G., ...Konstandi, M., Leondaritis, G., Journal of Inorganic Biochemistry, 2021, 217, 111393

Cited by: a) Espinosa, R., Robledo, S., Guzmán, C., ...Santafé, G., Sáez, A., Heliyon, 2021, 7(5), e07024

b) Liu, L., Guo, C., Zhang, Q., ...Fang, M., Li, C., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022, 423, 113593

c) Puckowska, A., Gawel, M., Komorowska, M., ...Brzezinski, K., Plonska-brzezinska, M.E., Molecules, 2022, 27(6), 1819

d) Mao, H., Chen, W., Chen, L., Li, L., Biochemical Pharmacology, 2022, 199, 115011

### 6) Synthesis, Structural, and Physicochemical Characterization of a Ti6and a Unique Type of Zr6Oxo Clusters Bearing an Electron-Rich Unsymmetrical {OON} Catecholate/Oxime Ligand and Exhibiting Metalloaromaticity

Passadis, S.S., Papanikolaou, M.G., Elliott, A., ...Miras, H.N., Kabanos, T.A., Inorganic Chemistry, 2020, 59(24), pp. 18345–18357

Cited by:

a) Zhang, Y., de Azambuja, F., Parac-Vogt, T.N., Coordination Chemistry Reviews, 2021, 438, 213886

b) Passadis, S.S., Hadjithoma, S., Siafarika, P., ...Miras, H.N., Kabanos, T.A., Molecules, 2021, 26(18), 5588

c) Ge, C.-Y., Hou, J.-L., Zhou, Z.-Y., Zhu, Q.-Y., Dai, J., Inorganic Chemistry, 2022, 61(1), pp. 486–495

d) Passadis, S.S., Hadjithoma, S., Papanikolaou, M.G., ...Miras, H.N., Kabanos, T.A., Dalton Transactions, 2022, 51(5), pp. 1806–1818

### 7) Electrocatalytic hydrogen production by dinuclear cobalt(ii) compounds containing redox-active diamidate ligands: A combined experimental and theoretical study

Papanikolaou, M.G., Elliott, A., McAllister, J., ...Sproules, S., Miras, H.N., Dalton Transactions, 2020, 49(44), pp. 15718–15730

Cited by:

a) Tok, G.C., Reiter, S., Freiberg, A.T.S., ...De Vivie-Riedle, R., Hess, C.R., Inorganic Chemistry, 2021, 60(18), pp. 13888–13902

b) Morgan, F., Schaugaard, R., Anderson, D., Schlegel, H.B., Verani, C.N.

Chemistry - A European Journal, 2022, in press

c) Raj, M., Padhi, S.K., New Journal of Chemistry, 2022, in press

## 8) Cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) coordination chemistry of the N,N'-disubstituted hydroxylamine-(diamido) ligand, 3,3'-(hydroxyazanediyl)dipropanamide

Papanikolaou, M.G., Hadjithoma, S., Miras, H.N., Keramidas, A.D., Kabanos, T.A.. Polyhedron, 2018, 151, pp. 417–425

#### 9) Bis(hydroxylamino)triazines: High Selectivity and Hydrolytic Stability of Hydroxylamine-Based Ligands for Uranyl Compared to Vanadium(V) and Iron(III)

Hadjithoma, S., Papanikolaou, M.G., Leontidis, E., Kabanos, T.A., Keramidas, A.D., Inorganic Chemistry, 2018, 57(13), pp. 7631–7643

a) Ghosh, S., Srivastava, A.K., Pal, S, New Journal of Chemistry, 2019, 43(2), pp. 970-978

b) Ghosh, S., Srivastava, A.K., Govu, R., Pal, U., Pal, S., Inorganic Chemistry, 2019,

58(21), pp. 14410-14419

c) Ivanov, A.S., Parker, B.F., Zhang, Z., (...), Rao, L., Popovs, I., Nature Communications, 2019, 10(1),819

d) Hiebel, M.-A., Suzenet, F., Progress in Heterocyclic Chemistry, 2020, 31, pp. 505-531

e) Azam, M., Al-Resayes, S.I., Trzesowska-Kruszynska, A., (...), Mohapatra, R.K., Rizwan Khan, M., Polyhedron, 2020, 189,114745

f) Bullock, C.X., Jamieson, C.S., Moënne-Loccoz, P., (...), Draves, E.A., Kuo, L.Y., Inorganic Chemistry, 2021, 60(11), pp. 7762-7772

g) Loizou, M., Hadjiadamou, I., Drouza, C., (...), Simos, Y.V., Peschos, D., Inorganics, 2021, 9(10),73

#### 10) Design and Assembly of Covalently Functionalised Polyoxofluorovanadate Molecular Hybrids

Nicolaou, M., Papanikolaou, M.G., Tsipis, A.C., ...Sproules, S., Miras, H.N., Chemistry - A European Journal, 2018, 24(15), pp. 3836–3845

Cited by:

a) Nicolaou, M., Drouza, C., Keramidas, A.D., New Journal of Chemistry, 2019

43(45), pp. 17595-17602

b) Bugnola, M., Schreiber, R.E., Kaufman, Y., (...), Shimon, L.J.W., Neumann, R., European Journal of Inorganic Chemistry, 2019, (3), pp. 482-485

c) Levason, W., Monzittu, F.M., Reid, G., Coordination Chemistry Reviews, 2019, 391, pp. 90-130

d) Sproules, Ss, Angewandte Chemie - International Edition, 2019, 58(30), pp. 10043-10047 e) Huang, B., Xiao, Z., Wang, Y., (...), H u, X., Wu, Journal of Molecular Structure, 2019, 1195, pp. 10-16

#### 11) Investigation of dioxygen activation by copper(ii)-iminate/aminate complexes

Papanikolaou, M.G., Hadjithoma, S., Chatzikypraiou, D.S., ...Keramidas, A.D., Kabanos, T.A., Dalton Transactions, 2018, 47(45), pp. 16242–16254

Cited by:

a) Khan, F.F., Sobottka, S., Sarkar, B., Lahiri, G.K., Chemistry - A European Journal, 2019, 25(41), pp. 9737-9746

b) Panda, S., Bera, S.K., Lahiri, G.K., Polyhedron, 2019,172, pp. 45-57

c) Chen, H., Xu, L.-X., Yan, L.-J., (...), Wu, Q.-A., Luo, S.-P., Dyes and Pigments, 2020, 173,108000

d) Khatua, M., Goswami, B., Samanta, S., Dalton Transactions, 2020, 49(20), pp. 6816-6831

e) Drouza, C., Keramidas, A., RSC Catalysis Series, 2021, January(41), pp. 514-534

f) Pavlidis, N., Kofinas, A., Papanikolaou, M.G., (...), Konstandi, M., Leondaritis, G., Journal of Inorganic Biochemistry, 2021, 217,111393

g) Wu, P., Zhang, J., Chen, Q., Peng, W., Wang, B., Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(4), pp. 913-927

#### ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ

- Υποτροφία ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. (2<sup>η</sup> Προκήρυξη Υποτροφιών ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για Υποψήφιους Διδάκτορες), **2019-2022**
- Υποτροφία από την Επιτροπή Ερευνών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2018

#### <u>ΓΛΩΣΣΕΣ</u>

- Ελληνικά: Μητρική
- Αγγλικά: Επίπεδο C2, Proficiency Michigan (ECPE), Cambridge Proficiency (CPE)
- Γερμανικά: Επίπεδο C2, Abitur

### CV – PAPANIKOLAOU MICHAEL, CHEMIST

#### **CONTACT INFORMATION**

SURNAME	Papanikolaou
NAME	Michael
DATE OF BIRTH	03.06.1992
LOCATION	Ioannina
Email	pap.mike@hotmail.com
TEL.	6973516863

#### **EDUCATION**

**12.2017 – present** PhD Candidate, University of Ioannina, Ioannina, Greece, Department of Chemistry

**08.2015 – 10.2017** Master of Science, University of Ioannina, Ioannina, Greece, Department of Chemistry, Grade: 9.94

**10.2010 – 07.2015** Bachelor's Degree in Chemistry, University of Ioannina, Ioannina, Greece, Department of Chemistry, Grade: 6.86

#### **RESEARCH / WORK EXPERIENCE**

**03.2019 - 06.2019** Training in EPR, NMR and electrochemical methods in University of Cyprus, Nicosia, Cyprus

**03.2018 – 06.2018** Paid Ancillary Work, Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Ioannina, Ioannina, Greece

**12.2017** – PhD Candidate, University of Ioannina, Ioannina, Greece, Department of Chemistry

**03.2017 – 06.2017** Paid Ancillary Work, Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Ioannina, Ioannina, Greece

**10.2015 – 10.2017** Master of Science, University of Ioannina, Ioannina, Greece, Department of Chemistry, Grade: 9.94

**07.2013 – 08.2013** Internship in "ΑΜΠΕΛΟΟΙΝΙΚΗ Ε.Π.Ε. – ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΑΜΠΕΛΟΟΙΝΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ Ε.Π.Ε."

#### **CONFERENCES**

 Participation in the oral presentation in the 10th Panhellenic Conference of Clinical Pharmacology, titled "A critical re-evaluation of first-generation vanadium based PTEN inhibitors in vivo", 25 – 27 May, 2018, Ioannina, Greece

 Poster presentation in the 68th Panhellenic Conference of Biochemistry and Molecular Biology titled, "A critical re-evaluation of PTEN inhibitors in vivo", 10-12 November 2017, Athens, Greece

• Oral Presentation at the 5th Conference of Chemistry of University of Ioannina titled "Biomimetic reactions of through the activation of molecular oxygen by copper(II)", 29 - 30 September 2017, Ioannina Greece

• Poster presentation in the 22th Panhellenic Conference of Chemistry, "Synthsis and characterisation of a rare example of a copper(II) compound with nitrones", 2 - 4 December 2016, Thessaloniki, Greece

#### **PUBLICATIONS**

# 1) Acid/base responsive assembly/dis-assembly of a family of zirconium(iv) clusters with a cyclic imide-dioxime ligand

Passadis, S.S., Hadjithoma, S., Papanikolaou, M.G., ...Miras, H.N., Kabanos, T.A. Dalton Transactions, 2022, 51(5), pp. 1806–1818

# 2) Structure and dynamics of aqueous norspermidine solutions: An in situ ultrasonic relaxation spectroscopic study.

Tsigoias, S., Papanikolaou, M.G., Kabanos, T.A., Kalampounias, A.G., Journal of Physics Condensed Matter, 2021, 33(49), 495104

Cited by:

a) Risva, M., Siafarika, P., Kalampounias, A.G., (2022) Physica B: Condensed Matter, 2022, 630, 413697

3) Probing the equilibrium between mono- and di-nuclear nickel(II)-diamidate  $\{[Ni^{II}(DQPD)]x, x = 1,2\}$  complexes in chloroform solutions by combining acoustic and vibrational spectroscopies and molecular orbital calculations

Siafarika, P., Papanikolaou, M.G., Kabanos, T.A., Kalampounias, A.G., Chemical Physics, 2021, 549, 111279

4) Synthesis, structural and physicochemical properties of a series of manganese(II) complexes with a novel N5 tripodal-amidate ligand and their potential use as water oxidation catalysts

Papanikolaou, M.G., Hadjithoma, S., Gallos, J.K., ...Keramidas, A.D., Kabanos, T.A., Polyhedron, 2021, 204, 115260

# 5) Synthesis, characterization and pharmacological evaluation of quinoline derivatives and their complexes with copper(II) in in vitro cell models of Alzheimer's disease

Pavlidis, N., Kofinas, A., Papanikolaou, M.G., ...Konstandi, M., Leondaritis, G., Journal of Inorganic Biochemistry, 2021, 217, 111393

Cited by:

a) Espinosa, R., Robledo, S., Guzmán, C., ...Santafé, G., Sáez, A., Heliyon, 2021, 7(5), e07024

b) Liu, L., Guo, C., Zhang, Q., ...Fang, M., Li, C., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022, 423, 113593

c) Puckowska, A., Gawel, M., Komorowska, M., ...Brzezinski, K., Plonska-brzezinska, M.E., Molecules, 2022, 27(6), 1819

d) Mao, H., Chen, W., Chen, L., Li, L., Biochemical Pharmacology, 2022, 199, 115011

### 6) Synthesis, Structural, and Physicochemical Characterization of a Ti6and a Unique Type of Zr6Oxo Clusters Bearing an Electron-Rich Unsymmetrical {OON} Catecholate/Oxime Ligand and Exhibiting Metalloaromaticity

Passadis, S.S., Papanikolaou, M.G., Elliott, A., ...Miras, H.N., Kabanos, T.A., Inorganic Chemistry, 2020, 59(24), pp. 18345–18357

Cited by:

a) Zhang, Y., de Azambuja, F., Parac-Vogt, T.N., Coordination Chemistry Reviews, 2021, 438, 213886

b) Passadis, S.S., Hadjithoma, S., Siafarika, P., ...Miras, H.N., Kabanos, T.A., Molecules, 2021, 26(18), 5588

c) Ge, C.-Y., Hou, J.-L., Zhou, Z.-Y., Zhu, Q.-Y., Dai, J., Inorganic Chemistry, 2022, 61(1), pp. 486–495

d) Passadis, S.S., Hadjithoma, S., Papanikolaou, M.G., ...Miras, H.N., Kabanos, T.A., Dalton Transactions, 2022, 51(5), pp. 1806–1818

e) Sommers, J.A., Palys, L., Martin, N.P., ...Amiri, M., Nyman, M., Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(6), pp. 2816–2824

### 7) Electrocatalytic hydrogen production by dinuclear cobalt(ii) compounds containing redox-active diamidate ligands: A combined experimental and theoretical study

Papanikolaou, M.G., Elliott, A., McAllister, J., ...Sproules, S., Miras, H.N., Dalton Transactions, 2020, 49(44), pp. 15718–15730

Cited by:

a) Tok, G.C., Reiter, S., Freiberg, A.T.S., ...De Vivie-Riedle, R., Hess, C.R., Inorganic Chemistry, 2021, 60(18), pp. 13888–13902

b) Morgan, F., Schaugaard, R., Anderson, D., Schlegel, H.B., Verani, C.N.

Chemistry - A European Journal, 2022, in press

c) Raj, M., Padhi, S.K., New Journal of Chemistry, 2022, in press

## 8) Cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) coordination chemistry of the N,N'-disubstituted hydroxylamine-(diamido) ligand, 3,3'-(hydroxyazanediyl)dipropanamide

Papanikolaou, M.G., Hadjithoma, S., Miras, H.N., Keramidas, A.D., Kabanos, T.A.. Polyhedron, 2018, 151, pp. 417–425

Cited by: -

#### 9) Bis(hydroxylamino)triazines: High Selectivity and Hydrolytic Stability of Hydroxylamine-Based Ligands for Uranyl Compared to Vanadium(V) and Iron(III)

Hadjithoma, S., Papanikolaou, M.G., Leontidis, E., Kabanos, T.A., Keramidas, A.D., Inorganic Chemistry, 2018, 57(13), pp. 7631–7643

Cited by:

a) Ghosh, S., Srivastava, A.K., Pal, S, New Journal of Chemistry, 2019, 43(2), pp. 970-978

b) Ghosh, S., Srivastava, A.K., Govu, R., Pal, U., Pal, S., Inorganic Chemistry, 2019,

58(21), pp. 14410-14419

c) Ivanov, A.S., Parker, B.F., Zhang, Z., (...), Rao, L., Popovs, I., Nature Communications, 2019, 10(1),819

d) Hiebel, M.-A., Suzenet, F., Progress in Heterocyclic Chemistry, 2020, 31, pp. 505-531

e) Azam, M., Al-Resayes, S.I., Trzesowska-Kruszynska, A., (...), Mohapatra, R.K., Rizwan Khan, M., Polyhedron, 2020, 189,114745

f) Bullock, C.X., Jamieson, C.S., Moënne-Loccoz, P., (...), Draves, E.A., Kuo, L.Y., Inorganic Chemistry, 2021, 60(11), pp. 7762-7772

g) Loizou, M., Hadjiadamou, I., Drouza, C., (...), Simos, Y.V., Peschos, D., Inorganics, 2021, 9(10),73

#### 10) Design and Assembly of Covalently Functionalised Polyoxofluorovanadate Molecular Hybrids

Nicolaou, M., Papanikolaou, M.G., Tsipis, A.C., ...Sproules, S., Miras, H.N., Chemistry - A European Journal, 2018, 24(15), pp. 3836–3845

Cited by:

a) Nicolaou, M., Drouza, C., Keramidas, A.D., New Journal of Chemistry, 2019

43(45), pp. 17595-17602

b) Bugnola, M., Schreiber, R.E., Kaufman, Y., (...), Shimon, L.J.W., Neumann, R., European Journal of Inorganic Chemistry, 2019, (3), pp. 482-485

c) Levason, W., Monzittu, F.M., Reid, G., Coordination Chemistry Reviews, 2019, 391, pp. 90-130

d) Sproules, Ss, Angewandte Chemie - International Edition, 2019, 58(30), pp. 10043-10047

e) Huang, B., Xiao, Z., Wang, Y., (...), H u, X., Wu, Journal of Molecular Structure, 2019, 1195, pp. 10-16

#### 11) Investigation of dioxygen activation by copper(ii)-iminate/aminate complexes

Papanikolaou, M.G., Hadjithoma, S., Chatzikypraiou, D.S., ...Keramidas, A.D., Kabanos, T.A., Dalton Transactions, 2018, 47(45), pp. 16242–16254

Cited by: -

a) Khan, F.F., Sobottka, S., Sarkar, B., Lahiri, G.K., Chemistry - A European Journal, 2019, 25(41), pp. 9737-9746

b) Panda, S., Bera, S.K., Lahiri, G.K., Polyhedron, 2019,172, pp. 45-57

c) Chen, H., Xu, L.-X., Yan, L.-J., (...), Wu, Q.-A., Luo, S.-P., Dyes and Pigments, 2020, 173,108000

d) Khatua, M., Goswami, B., Samanta, S., Dalton Transactions, 2020, 49(20), pp. 6816-6831

e) Drouza, C., Keramidas, A., RSC Catalysis Series, 2021, January(41), pp. 514-534

f) Pavlidis, N., Kofinas, A., Papanikolaou, M.G., (...), Konstandi, M., Leondaritis, G., Journal of Inorganic Biochemistry, 2021, 217,111393

g) Wu, P., Zhang, J., Chen, Q., Peng, W., Wang, B., Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(4), pp. 913-927

#### AWARDS

- Scholarship from EL.ID.E.K., 2019-2022
- Scholarship from University of Ioannina, 2018

#### **LANGUAGES**

- Greek: Native
- English: Proficiency Michigan (ECPE), Cambridge Proficiency (CPE)
- German: Abitur (C2)