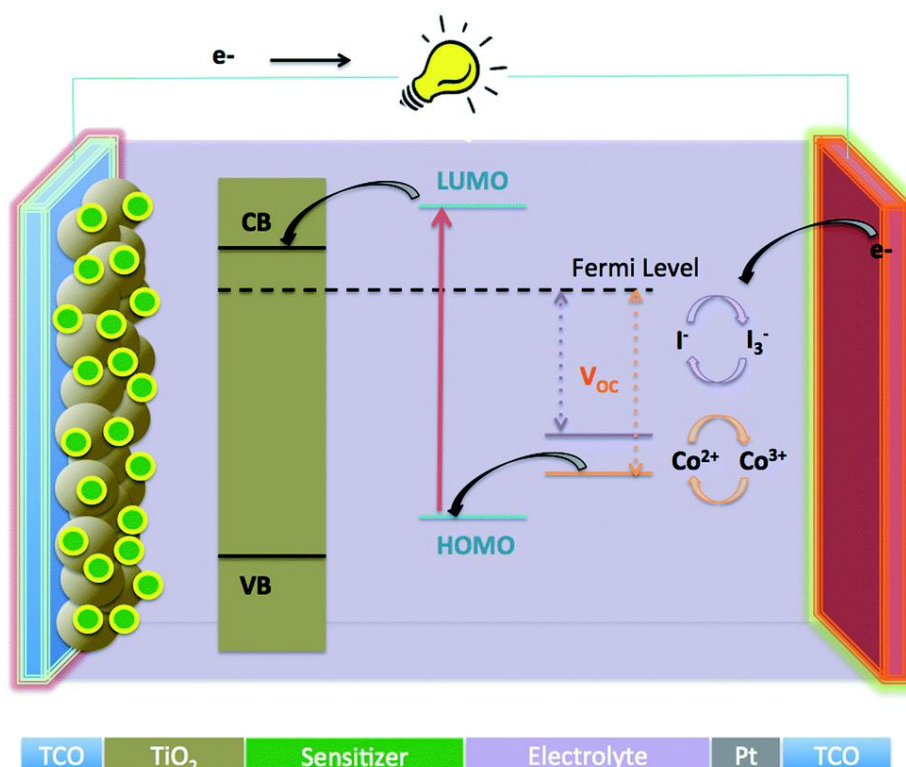




Πανεπιστήμιο Κρήτης  
Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών  
Τμήμα Χημείας  
Υπ. Καθ: Αθ. Γ. Κουτσολέλος

## Διπλωματική Εργασία

# Σύνθεση και χαρακτηρισμός μεταλλοπορφυρινών με κυανοξικό τελικό άκρο για Dye Sensitized Solar Cell εφαρμογές



Κανδύλη Μαρία (Α.Μ. 1823)  
Ηράκλειο 2017

# Ευχαριστίες

---

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και τον Υπεύθυνο Καθηγητή κύριο Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο για την ευκαιρία που μου δόθηκε να πραγματοποιήσω την Διπλωματική Εργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους Παναγιωτάκη Στυλιανό και Γιαννούδη Εμμανουήλ για την πολύτιμη βοήθεια που μου έδωσαν καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στα μέλη του εργαστηρίου δρ. Γεώργιο Χαραλαμπίδη, Κωσταντίνο Καρίκη, Βασίλειο Νικολάου, τον Στέλιο Χαρισιάδη, την Ελένη Γλυμενάκη, την Αδελαΐδα Τράπαλη, το Μιχάλη Παπαδάκη και τον Εμμανουήλ Νικολουδάκη.

# Περιεχόμενα

---

- **Περίληψη.....σελ.5**
- **Abstract.....σελ.6**
- **Ενότητα 1: Εισαγωγή.....σελ.7**
  - 1.1 Γενικά στοιχεία για τις πορφυρίνες.....σελ.7
  - 1.2 Μεταλλοπορφυρίνες.....σελ.8
  - 1.3 Ο ρόλος των πορφυρινών στη φύση.....σελ.9
  - 1.4 Η βιοσύνθεση της πορφυρίνης.....σελ.10
  - 1.5 Ο ρόλος των πορφυρινών στη μεταφορά και αποθήκευση  $O_2$ .....σελ.12
  - 1.6 Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των μεταλλοπορφυρινών.....σελ.14
  - 1.7 Εισαγωγή στη φωτοσύνθεση.....σελ.19
  - 1.8 Φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης.....σελ.21
  - 1.9 Ο ρόλος των φωτοευαισθητοποιητών στη φωτοσύνθεση.....σελ.24
- **Ενότητα 2: Βασικές αρχές λειτουργίας μεθόδων χαρακτηρισμού.....σελ.28**
  - 2.1 Φασματομετρία μάζας (MALDI-TOF).....σελ.28
  - 2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού (NMR).....σελ.34
  - 2.3 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).....σελ.43
- **Ενότητα 3: Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας.....σελ.47**
- **Ενότητα 4: Συνθετικό Σχήμα.....σελ.48**
- **Ενότητα 5: Πειραματικό Μέρος.....σελ.49**
  - 5.1 Σύνθεση του μονοεστέρα TPP-COOCH<sub>3</sub>.....σελ.49
  - 5.2 Αναγωγή του μονοεστέρα TPP-COOCH<sub>3</sub> σε TPP-CH<sub>2</sub>OH.....σελ.51
  - 5.3 Βρωμίωση της TPP-CH<sub>2</sub>OH.....σελ.54
  - 5.4 Σύνθεση της TPP-CH<sub>2</sub> P<sup>+</sup>(Ph)<sub>3</sub> Br<sup>-</sup>.....σελ.57
  - 5.5 Εισαγωγή της διαλδεΰδης (SP) στον πορφυρινικό δακτύλιο (Αντίδραση WITTIG).....σελ.59
  - 5.6 Μετάλλωση της TPP-SP-CHO με ψευδάργυρο (Zn).....σελ.63

- 5.7 Προσθήκη κυανοξικής ομάδας για το σχηματισμό του πορφυρινικού τριμερούς  $ZnP(SP)CNCOOH$  (Αντίδραση ΚΝΟΕVENAGEL).....σελ.66
- **Ενότητα 6:Εφαρμογή σε DSSCs.....σελ.70**
- 6.1 Εισαγωγή στους φωτοευαίσθητοποιητές σε ηλιακά κελιά (DSSCs).....σελ.70
- 6.2 Αρχή λειτουργίας των DSSCs.....σελ.72
- 6.3 Ενεργειακή απόδοση μετατροπής (PCE) των συσκευών DSSC.....σελ.75
- 6.4 Πορφυρίνες ως χρωμοφόρα σε DSSCs.....σελ.77
- **Ενότητα 7: Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....σελ.80**
- 7.1 Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της  $TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH)$ .....σελ.80
- 7.2 Φάσμα μάζας MALDI-TOF της  $TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH)$ .....σελ.81
- **Ενότητα 8: Βιβλιογραφία.....σελ.82**

## Περίληψη

---

Οι πορφυρινικές ενώσεις παρουσιάζουν έντονο συνθετικό ενδιαφέρον χάρη στο ευρύ φάσμα χρήσης τους. Με γνώμονα τα παραπάνω, στην παρούσα διπλωματική εργασία, λαμβάνει χώρα η συνθετική προσέγγιση του τριμερούς  $ZnP(SP)CNCOOH$ . Το τριμερές αυτό αποτελείται από μια μεταλλωμένη πορφυρίνη με ψευδάργυρο (Zn) η οποία χρησιμοποιείται για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ακόμη, το  $ZnP(SP)CNCOOH$  περιλαμβάνει ένα μοριακό καλώδιο (SP) ώστε να επιτυγχάνεται γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων από την πορφυρίνη προς μια ομάδα πρόσδεσης με το διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ). Το μοριακό καλώδιο διαθέτει επίσης συζυγία διπλών και τριπλών δεσμών, ευνοώντας ακόμα περισσότερο τη γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων. Παράλληλα, οι μακριές αιθερικές αλυσίδες χρησιμεύουν στην αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων, έτσι ώστε να μην αλληλομεταφέρονται ηλεκτρόνια μεταξύ των πορφυρινών. Επιπλέον, το πορφυρινικό τριμερές αποτελείται από μια τρίτη ομάδα, που είναι ο δότης ηλεκτρονίων στο  $TiO_2$  και προσροφάται ισχυρά στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων αυτών. Εκτός από τη συνθετική προσέγγιση του πορφυρινικού παραγώγου, αναλύονται οι μέθοδοι μελέτης και χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών. Για την πλήρη περιγραφή και ταυτοποίηση του τριμερούς αλλά και των ενδιάμεσων παραγώγων, ελήφθησαν φάσματα μάζας (MALDI-TOF), απορρόφησης ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) και μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (NMR)  $^1H$  και  $^{13}C$ . Με την κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων X (X-rays diffraction) αποκτήθηκαν τα απαραίτητα στοιχεία, για τους δεσμούς, τη διευθέτηση των ατόμων στο χώρο και της αλληλεπίδρασης αυτών, του μορίου από ένα ενδιάμεσο στάδιο. Τέλος, η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του πορφυρινικού παραγώγου επιτεύχθηκε με κύριο σκοπό τη χρήση του ως φωτοευαισθητοποιητής σε Dye Sensitized Solar Cell (DSSC).

## ABSTRACT

---

Porphyrin derivatives present intense synthetic interest, thanks to the wide range of their uses. According to the fact above, this thesis includes the synthesis of a trimeric system ZnP(SP)CNCOOH. This trimeric system consists of a Zinc porphyrin which is used in solar radiation absorption. Also, ZnP(SP)CNCOOH contains a molecular wire (SP), in order to achieve the rapid transfer of electrons from the porphyrin to an anchoring group, which is absorbed over the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The molecular wire also contains conjugation of double and triple bonds. Furthermore, long chains with ether groups are used to avoid the aggregations' creation, so that not transferring electrons from one porphyrin to another. The trimeric system has also a third group which is the electron donor to TiO<sub>2</sub>, with strong absorption on nanoparticles surface. Apart from the synthesis of a porphyrin derivative, in this thesis the study and characterization methods used during the experimental procedure are analyzed. For a full description and identification of the trimer and the intermediates, mass spectra (Maldi-TOF), ultraviolet-visible absorption (UV-Vis) and nuclear magnetic resonance (NMR) <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C were obtained. The necessary elements for the links were acquired by X-ray diffraction crystallography as well as the arrangement and interaction of atoms in space which in essence comprise the molecule at an intermediate stage. Finally, the synthesis and characterization of porphyrin derivative was achieved with the primary purpose of being used as a photosensitizer in Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) applications.

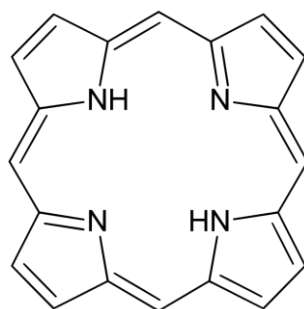
# Ενότητα 1:

## Εισαγωγή

---

### 1.1 Γενικά στοιχεία για τις πορφυρίνες

Οι πορφυρίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις και αποτελούν παράγωγα της πορφίνης, του απλούστερου μορίου πορφυρίνης που υπάρχει στη φύση. Επιπλέον, αποτελούν πρόδρομα μόρια της αιμοσφαιρίνης, της χλωροφύλλης και των κυτοχρωμάτων ενώ παράλληλα έχουν ενεργό ρόλο στο σύστημα της αναπνοής που λαμβάνει χώρα στα μιτοχόνδρια κατά τη φωτοσύνθεση.



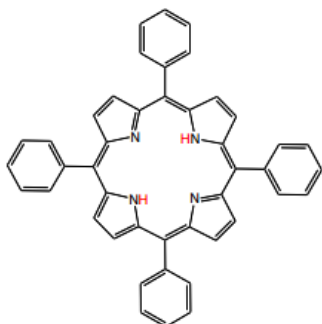
*Εικόνα 1:* Η δομή της πορφίνης

Χάρη σε αυτές προκύπτουν οι φυσικές χρωστικές ενώσεις που απαντώνται σε πληθώρα φυτών και ζώων. Το όνομά τους έχει τις ρίζες του στην ελληνική λέξη πορφύρα καθώς σε αυτές οφείλεται το κόκκινο χρώμα του αίματος (αίμη). Τόσο οι πορφυρίνες όσο και πολλά από τα παράγωγά τους είναι ενώσεις πολύ σημαντικές για την επιστήμη, βρίσκοντας αμέτρητες εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως είναι η χημεία, η φυσική, η επιστήμη των υλικών, η βιολογία και η ιατρική. Ακόμη, οι πορφυρίνες μπορούν να συνδεθούν σχεδόν με οποιοδήποτε μέταλλο του Περιοδικού Πίνακα και λόγω της ευελιξίας τους να υπόκεινται σε πολλές τροποποιήσεις.

## 1.2 Μεταλλοπορφυρίνες

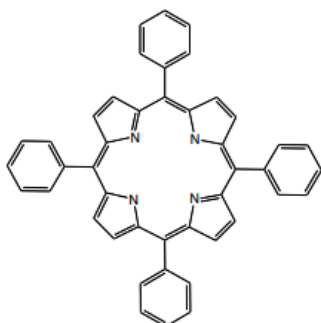
Οι μεταλλοπορφυρίνες αποτελούν ενώσεις που προκύπτουν από τη συναρμογή μεταλλικών ιόντων με πορφυρινικούς υποκαταστάτες και θεωρούνται μια από τις σπουδαιότερες κατηγορίες ενώσεων που περιέχουν μέταλλα στα βιολογικά συστήματα. Οι πορφυρινικοί υποκαταστάτες είναι μακροκυκλικά τετραπυρρολικά συστήματα με συζυγείς διπλούς δεσμούς και διάφορους περιφερειακούς υποκαταστάτες, ενώ αξιοσημείωτη είναι η ικανότητα που έχουν να παίρνουν και να δίνουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Για να συνδεθεί το κάθε πυρρόλιο με το γειτονικό του μεσολαβεί μια μεθινική γέφυρα.

Οι πορφυρινικές ενώσεις μπορούν να προσλάβουν δύο υδρογονοκατιόντα σχηματίζοντας διπρωτικά οξέα με φορτίο +2 ή να δώσουν δύο πρωτόνια σχηματίζοντας ανιόντα με φορτίο -2.



**Εικόνα 2:** Οι πορφυρίνες μπορούν να δεχτούν δύο ιόντα υδρογόνου και να σχηματίσουν οξέα με οξειδωτική βαθμίδα +2.

Οι ανιοντικές πορφυρίνες με φορτίο -2 έχουν τη δυνατότητα να συναρμόζονται μέσω των τεσσάρων πυρρολικών αζώτων με ιόντα μετάλλων δημιουργώντας σύμπλοκα μεταλλοπορφυρινών.



**Εικόνα 3:** Οι πορφυρίνες μπορούν να δώσουν δύο ιόντα υδρογόνου και να γίνουν ανιόντα με φορτίο -2.

Όπως έχει αναφερθεί και νωρίτερα, τα σύμπλοκα των μεταλλοπορφυρινών συμμετέχουν σε μεγάλο αριθμό αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό των φυτικών αλλά και ζωικών οργανισμών. Ενώ οι αρχικές αντιδράσεις μετάλλωσης πορφυρινών περιλάμβαναν μέταλλα όπως Fe, Co,



Mn, Cu, Zn, Ni, Sn και Mg, πλέον η σύνθεση των μεταλλοπορφυρινικών συμπλόκων έχει αναπτυχθεί σε τέτοιο βαθμό που σχεδόν όλα τα μέταλλα και ορισμένα μεταλλοειδή έχουν καταφέρει να εισαχθούν στον πορφυρινικό δακτύλιο.

Μέσα από τη μελέτη των μεταλλοπορφυρινικών συμπλόκων έχει διαπιστωθεί ότι ο πορφυρινικός δακτύλιος είναι εκείνος που καθορίζει τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες καθώς επηρεάζει έμμεσα το μεταλλικό κέντρο. Επιπλέον, οι πορφυρίνες λόγω  $sp^2$  υβριδισμού έχουν επίπεδη στερεοχημεία η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις φυσικοχημικές ιδιότητες των συμπλόκων που σχηματίζουν. Όμως παρόλο που η στερεοχημεία τους είναι επίπεδη, διαφοροποιούνται στο χώρο ανάλογα με το μεταλλοϊόν που συναρμόζεται στο κέντρο του δακτυλίου τους. Ακόμη, εισάγοντας στη σφαίρα συναρμογής του κεντρικού μεταλλικού ιόντος έναν ή και περισσότερους αξονικούς υποκαταστάτες (ligands), το σύμπλοκο αποκτά επιπλέον δραστηριότητα λόγω της δυνατότητας αντίδρασης του δεσμού μετάλλου-ligand.

Χάρη στον πορφυρινικό δακτύλιο, οι πορφυρίνες ανήκουν στην κατηγορία των αρωματικών ενώσεων, υπακούουν δηλαδή στον κανόνα του Hückel για την αρωματικότητα, κατέχοντας  $(4n+2)$  π ηλεκτρόνια. Επίσης, εμφανίζουν υψηλή συζυγία διπλών δεσμών γεγονός που εξηγεί το έντονο χρώμα τους. Τα ηλεκτρονικά τους φάσματα παρουσιάζουν μεγάλο αριθμό ταινιών, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε πορφυρίνη καθώς το φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) εξαρτάται από τη φύση των υποκαταστατών του πυρρολικού δακτυλίου. Οι ταινίες αυτές οφείλονται σε  $\pi \rightarrow \pi^*$  μεταπτώσεις.

Επομένως, τα παράγωγα των μεταλλοπορφυρινών εξαιτίας των παραπάνω ιδιοτήτων τους παρουσιάζουν έντονο συνθετικό ενδιαφέρον και αποτελούν μοντέλα για την προσέγγιση και κατανόηση των βιολογικών διεργασιών, βρίσκοντας παράλληλα εφαρμογές και σε άλλους τομείς όπως η κατάλυση και η σύνθεση πορφυρινικών πολυμερών.

### 1.3 Ο ρόλος των πορφυρινών στη φύση

Οι πορφυρίνες απαντώνται σε πληθώρα ενώσεων που συναντάμε στη φύση αφού η δομή τους φαίνεται να είναι ιδανική για τις διάφορες διεργασίες που συντελούνται στο εσωτερικό των φυτών και των ζώων. Παραδείγματα αποτελούν οι πρωτεΐνες της αίμης που περιέχουν μυογλοβίνη και αιμογλοβίνη και είναι υπεύθυνες για τη μεταφορά και αποθήκευση του  $O_2$ , τα κυτοχρώματα b και c που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια κατά τη διαδικασία

της φωτοσύνθεσης, το κυτόχρωμα P<sub>450</sub> και της οξειδάσης που ενεργοποιούν και αξιοποιούν το O<sub>2</sub>. Αυτή η λειτουργικότητά τους οφείλεται στην ικανότητα που έχουν να συναρμολογούνται μέσω του πορφυρινικού δακτυλίου τους με ιόντα μετάλλων.

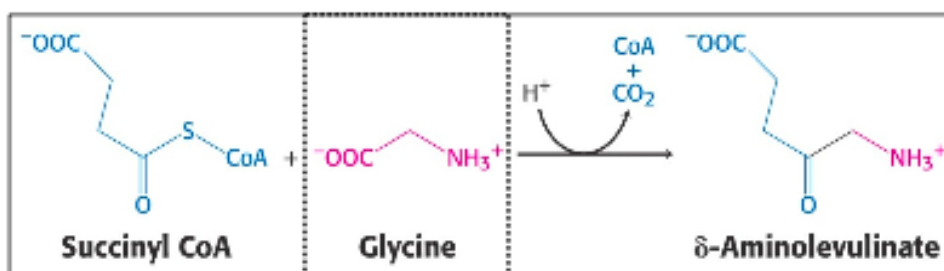
Τα μεταλλοπορφυρινικά σύμπλοκα που υπάρχουν στη φύση έχουν υποκατεστημένες και τις οκτώ θέσεις των πυρρολικών ατόμων άνθρακα. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η φύση αυτών των πλευρικών ομάδων αφού προσδίδουν επιπλέον σταθερότητα στις αιμοπρωτεΐνες κατά την αλληλεπίδραση πρωτεΐνης και αίμης.

Έχει παρατηρηθεί ότι σε ορισμένες αιμοπρωτεΐνες οι υποκαταστάτες της πορφυρίνης σχετίζονται με τη δομή της πρωτεΐνης, όπως για παράδειγμα στο κυτόχρωμα c όπου η αίμη συνδέεται με θειοαιθερικές ομάδες με την πρωτεΐνη. Είναι γεγονός ότι οι διαφορετικοί υποκαταστάτες διαφοροποιούν ελάχιστα τις ιδιότητες των φυσικών πορφυρινικών συστημάτων οπότε για σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες τους συμμετέχουν και άλλοι παράγοντες. Παραδείγματα τέτοιων παραγόντων αποτελούν η φύση του πέμπτου και έκτου ligand καθώς και οι ομάδες της πρωτεΐνης που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση από τον πορφυρινικό δακτύλιο. Έτσι, ενώ η μυοσφαιρίνη, η αιμοσφαιρίνη και η υπεροξειδάση έχουν τη δομή πρωτοπορφυρίνης, οι φυσικές τους ιδιότητες διαφέρουν κατά πολύ όπως επίσης και τα δυναμικά οξειδοαναγωγής τους.

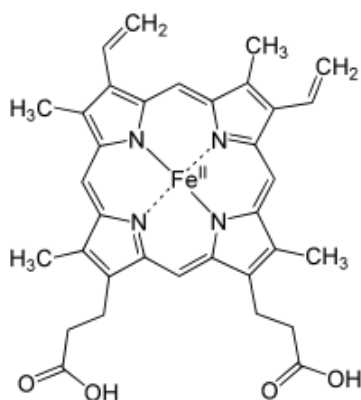
#### 1.4 Η βιοσύνθεση της πορφυρίνης

Η βιοσύνθεση της πορφυρίνης είναι μια πολύπλοκη διαδικασία η οποία καταλήγει στη σύνθεση της αίμης. Ο μηχανισμός αυτός ξεκινάει από το Succinyl-CoA και τη γλυκίνη και περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Συμπύκνωση της γλυκίνης με το ηλεκτρυλο-CoA προς σχηματισμό δ-αμινολεβουλινικού με καταλύτη τη συνθάση του δ-αμινολεβουλινικού.

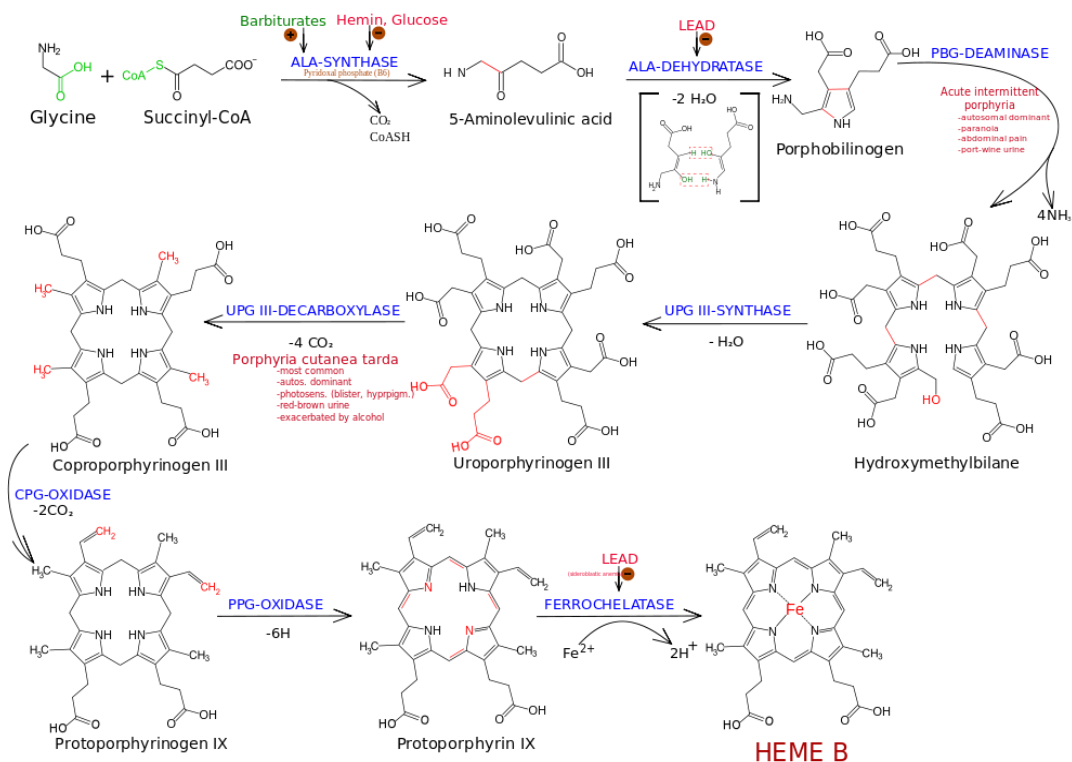


2. Συμπύκνωση δύο μορίων δ-αμινολεβουλινικού οδηγώντας στο σχηματισμό πορφοχολινογόνου.
3. Σχηματισμός ενός γραμμικού τετραπυρρολίου από τη συμπύκνωση τεσσάρων μορίων πορφοχολινογόνου με κατεύθυνση από την κεφαλή προς την ουρά.
4. Κυκλοποίηση του γραμμικού τετραπυρρολίου ώστε να σχηματιστεί το ουροπορφυρινογόνο III, του οποίου οι πλευρικές αλυσίδες έχουν ασύμμετρη διάταξη.
5. Σχηματισμός του πορφυρινικού δακτυλίου και εισαγωγή του μεταλλοκατιόντος.
6. Αποκαρβοξυλίωση των πλευρικών αλυσίδων του οξικού για το σχηματισμό του κοπροπορφυρινογόνου III και έπειτα σχηματισμός των διπλών δεσμών του πορφυρινικού δακτυλίου.
7. Δημιουργία της πρωτοπορφυρίνης IX όταν οι δύο από τις πλευρικές αλυσίδες προπιονικού της πορφυρίνης έχουν μετατραπεί σε βινυλικές ομάδες.
8. Σχηματισμός της αίμης μετά τη χηλική συμπλοκοποίηση της πρωτοπορφυρίνη IX με σίδηρο.



**Εικόνα 4:** η δομή της μεταλλωμένης με σίδηρο πρωτοπορφυρίνης IX

Η βιοσύνθεση της αίμης παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα που ακολουθεί:



Στη βιοσυνθετική πορεία της αίμης το καθοριστικό βήμα είναι το πρώτο, δηλαδή η συμπύκνωση της γλυκίνης με το ηλεκτρυλο-CoA για το σχηματισμό του δ-αμινολεβουλικού. Το ένζυμο συνθάση του δ-αμινολεβουλικού ασκεί μεγάλη επιρροή στη σύνθεση του πορφυρινικού δακτυλίου και κατ'επέκταση στη σύνθεση της αίμης.

### 1.5 Ο ρόλος των πορφυρινών στη μεταφορά και αποθήκευση O<sub>2</sub>

Ένα από τα σημαντικότερα βήματα για την εξέλιξη αποτέλεσε η μετάβαση από την αναερόβια στην αερόβια ζωή μέσω της οποίας αποκαλύφθηκε μια πλούσια δεξαμενή ενέργειας. Έχει παρατηρηθεί ότι παρουσία οξυγόνου εξάγεται 15 φορές περισσότερη ενέργεια απ' ό,τι απουσία του. Οι μονοκύτταροι και άλλοι μικροοργανισμοί, μπορούν να απορροφήσουν οξυγόνο, μέσα σε κύτταρα τα οποία μεταβολίζουν, είτε απευθείας από τον αέρα είτε από το νερό που τους περιβάλλει. Σε αντίθεση με αυτούς τους οργανισμούς, τα σπονδυλωτά παρουσιάζουν δύο βασικούς μηχανισμούς για να εφοδιάσουν τα κύτταρά τους με επαρκείς ποσότητες οξυγόνου.

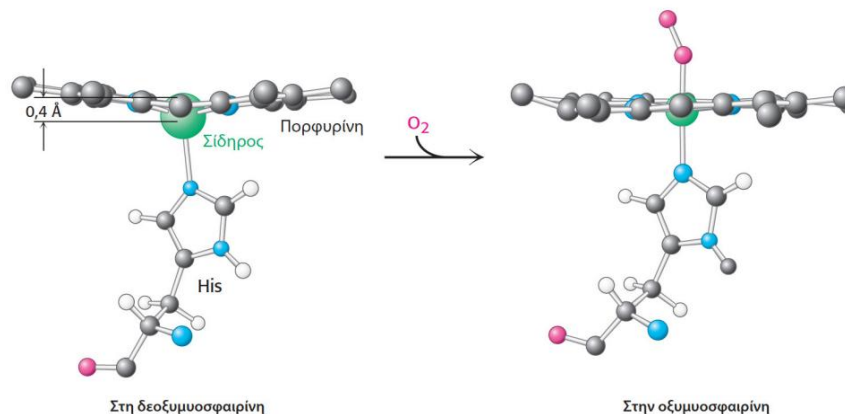
## 1<sup>ος</sup> Μηχανισμός

Αποτελεί ένα κυκλοφορικό σύστημα το οποίο καταναλώνει ενέργεια ώστε να διοχετεύει οξυγόνο στο εσωτερικό των κυττάρων σε κάθε μέρος του σώματος.

## 2<sup>ος</sup> Μηχανισμός

Περιλαμβάνει τη χρησιμοποίηση πρωτεϊνών που μεταφέρουν και αποθηκεύουν οξυγόνο, όπως είναι για παράδειγμα η αιμοσφαιρίνη και η μυοσφαιρίνη, αντίστοιχα.

Η αιμοσφαιρίνη περιέχεται στα ερυθροκύτταρα και αποτελεί μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα πρωτεΐνη που μεταφέρει αποτελεσματικά το οξυγόνο από τους πνεύμονες στους ιστούς. Από την άλλη πλευρά, η μυοσφαιρίνη εντοπίζεται στους μυς και λειτουργεί ως εφεδρική αποθήκη οξυγόνου η οποία είναι διαθέσιμη όποτε χρειάζεται. Η μυοσφαιρίνη μπορεί να υπάρχει σε μια μορφή χωρίς οξυγόνο που ονομάζεται *δεοξυμυοσφαιρίνη* ή σε μια μορφή με δεσμευμένο ένα μόριο οξυγόνου που ονομάζεται *οξυμυοσφαιρίνη*.



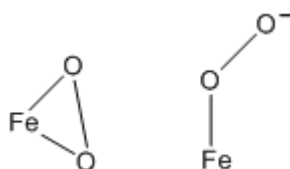
**Εικόνα 5:** Η δέσμευση οξυγόνου αλλάζει τη θέση του ιόντος σιδήρου. Στη δεοξυμυοσφαιρίνη, το ιόν σιδήρου βρίσκεται ελαφρώς έξω από το επίπεδο της πορφυρίνης (αριστερά), αλλά με την οξυγόνωση μετακινείται επάνω στο επίπεδο της πορφυρίνης (δεξιά).

Η ικανότητα της αιμοσφαιρίνης και της μυοσφαιρίνης να δεσμεύουν οξυγόνο καθορίζεται από την παρουσία μιας δεσμευμένης προσθετικής ομάδας, της αίμης. Η αίμη όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελείται από ένα οργανικό συστατικό, την πρωτοπορφυρίνη και ένα κεντρικό άτομο σιδήρου. Αυτό το άτομο του σιδήρου βρίσκεται στο κέντρο της πρωτοπορφυρίνης και συναρμόζεται με τα τέσσερα πυρρολικά άτομα αζώτου. Αν και ο σίδηρος που είναι δεσμευμένος στην αίμη μπορεί να είναι στη δισθενή ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ή στην τρισθενή ( $\text{Fe}^{3+}$ ) οξειδωτική κατάσταση, μόνο η κατάσταση  $\text{Fe}^{2+}$  έχει την ικανότητα δέσμευσης οξυγόνου. Το ιόν σιδήρου μπορεί να σχηματίσει δύο

επιπρόσθετους δεσμούς, έναν σε κάθε πλευρά του επιπέδου της αίμης. Αυτές οι θέσεις δέσμευσης ονομάζονται πέμπτη και έκτη θέση συναρμογής. Στη μυοσφαιρίνη, η πέμπτη θέση συναρμογής καταλαμβάνεται από τον ιμιδαζολικό δακτύλιο ενός καταλοίπου ιστιδίνης της πρωτεΐνης.

Το οξυγόνο δεσμεύεται στην έκτη θέση συναρμογής, η οποία στο μόριο της μυοσφαιρίνης παραμένει άδεια. Το ιόν σιδήρου όντας ελαφρώς μεγαλύτερο από ό,τι απαιτείται δεν μπορεί να εισχωρήσει μέσα στην καλά καθορισμένη οπή του πυρρολικού δακτυλίου. Όμως, η δέσμευση ενός μορίου οξυγόνου στην έκτη θέση συναρμογής ανακατανέμει τα ηλεκτρόνια μέσα στον σίδηρο έτσι ώστε ο σίδηρος να γίνεται μικρότερος και να μπορεί να κινηθεί προς το επίπεδο της πορφυρίνης.

Οι επικρατέστερες δομές για τον τρόπο με τον οποίο δεσμεύεται το οξυγόνο στα μόρια της αιμοσφαιρίνης και της μυοσφαιρίνης παρουσιάζονται σχηματικά ακολούθως.



**Εικόνα 6:** Πιθανοί τρόποι δέσμευσης του  $O_2$  με την Hb και Mb.

Η πρώτη δομή δεν είναι τόσο πιθανή, καθώς σε αυτές τις ενώσεις ο σίδηρος ( $Fe^{2+}$ ) θα πρέπει να έχει αριθμό συναρμογής 7. Μέσω της μελέτης σύμπλοκων μοντέλων αποδείχτηκε ότι το οξυγόνο ενώνεται με το σίδηρο με βάση τη δεύτερη δομή. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε τη δημιουργία δεσμού επαναφοράς από τον  $Fe^{2+}$  προς το οξυγόνο. Επομένως, λαμβάνει χώρα η συναρμογή του  $Fe^{2+}$  Low Spin με το οξυγόνο σε ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $(\pi^*)^2(\pi^*)^0$ . Έχοντας αυτό ως δεδομένο, το  $\pi^*$  ζεύγος ηλεκτρονίων δρα ως σ-δότης, ενώ το κενό τροχιακό  $\pi^*$  έχει το ρόλο του τροχιακού  $\pi$ -δέκτη.

## 1.6 Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των μεταλλοπορφυρινών

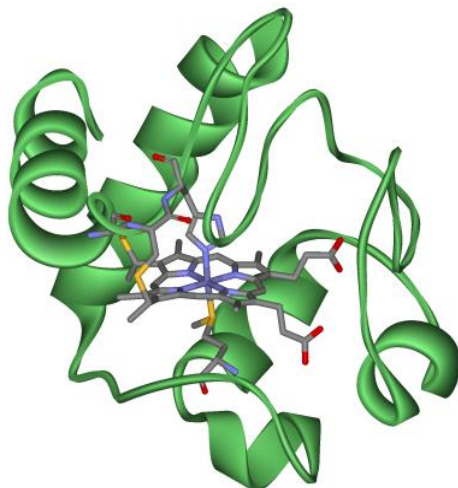
Η μελέτη των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων των μεταλλοπορφυρινών θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική, καθώς βοηθάει στην κατανόηση των δυναμικών οξειδοαναγωγής των κυτοχρωμάτων και άλλων καταλυτών μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Τα κυτοχρώματα αποτελούν ενώσεις της αιματίνης που συμμετέχουν σε αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια. Η μεταφορά

ηλεκτρονίων σχετίζεται με την παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$ . Τα ακραία μέλη του κυτοχρώματος πρέπει να έχουν την ικανότητα να αντιδρούν απευθείας με το οξυγόνο. Ακόμη, τα κυτοχρώματα συμμετέχουν στον κύκλο του αζώτου και σε ενζυμικές αντιδράσεις που έχουν σχέση με τη φωτοσύνθεση.

Έχουν χαρακτηριστεί περίπου 50 κυτοχρώματα, από τα οποία τα περισσότερα μελετημένα είναι το κυτόχρωμα *c*, το κυτόχρωμα *b* και το κυτόχρωμα *P-450*.

### Κυτόχρωμα *c*



**Εικόνα 7:** Η κρυσταλλική δομή του κυτοχρώματος *c* όπου φαίνεται ο τρόπος συναρμογής της πρωτεΐνης με τον πορφυρινικό δακτύλιο.

Τα κυτοχρώματα τύπου *c* περιλαμβάνουν μια ομάδα αίμης ομοιοπολικά συναρμοσμένη με την πρωτεΐνη μέσω θειοαιθερικής γέφυρας. Έχει διαπιστωθεί ότι τα περισσότερα κυτοχρώματα *c* είναι Low Spin, ενώ οι αξονικοί υποκαταστάτες είναι ιστιδίνη (His-18) και μεθειονίνη (Met-80) (κυτόχρωμα *c* και *c*<sub>2</sub>) ή ιστιδίνες (κυτόχρωμα *c*<sub>3</sub>). Συγκεκριμένα, το κυτόχρωμα *c* εμφανίζει πολύ μεγάλη σταθερότητα σε διακυμάνσεις τόσο της θερμοκρασίας όσο και στο pH. Επιπλέον, μπορεί εύκολα να αναχθεί από υποθειώδες και ασκορβικό οξύ, δηλαδή μπορεί να δέχεται με ευκολία ηλεκτρόνια από αυτά τα μόρια. Το κυτόχρωμα *c* είναι μέλος της αλυσίδας του αναπνευτικού συστήματος του μιτοχονδρίου. Ακόμη, αποτελεί δέκτη ενός ηλεκτρονίου από το κυτόχρωμα *c*<sub>1</sub> και το μεταφέρει στο σύμπλοκο της κυτοχρωμικής οξειδάσης.

Ένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά της παραπάνω διαδικασίας είναι ο τρόπος σύμφωνα με τον οποίο το ηλεκτρόνιο κινείται από την επιφάνεια του ενζύμου προς την αίμη και στη συνέχεια απομακρύνεται. Μέσα από τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής τόσο της οξειδωμένης όσο και της ανηγμένης

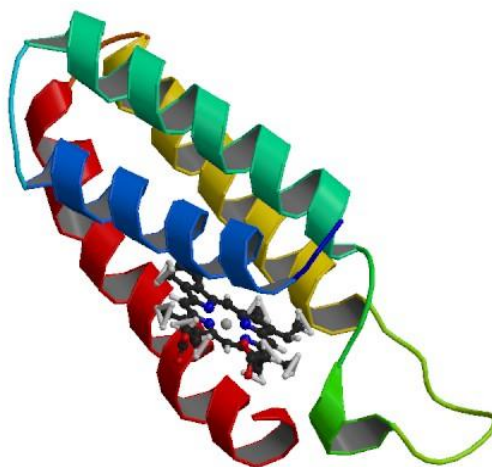


μορφής δεν παρατηρήθηκε καμία δομική αλλαγή κατά τη μεταφορά του ηλεκτρονίου. Η πεπτιδική αλυσίδα του κυτοχρώματος c είναι περιελιγμένη γύρω από την αίμη δημιουργώντας μια «σχισμή» που περιέχει την αίμη.

Η αίμη περιβάλλεται από αλυσίδες με τα υδρόφοβα μέρη τους στραμμένα προς την αίμη, ενώ τα πολικά μέρη των αλυσίδων είναι διευθετημένα προς το εξωτερικό μέρος του μορίου. Η δομή του κυτοχρώματος δείχνει την παρουσία δύο καναλιών που οδηγούν από την εξωτερική επιφάνεια του μορίου στην ομάδα της αίμης. Το βασικό κανάλι επικαλύπτεται με τις υδρόφοβες ομάδες των αμινοξέων που αποτελούν τις αλυσίδες, ενώ το μικρότερο κανάλι δεν έχει επαφή με το διαλύτη. Πιστεύεται ότι αυτά τα κανάλια δρουν ως μονοπάτια εξόδου και εισόδου ενός ηλεκτρονίου, αντίστοιχα. Η είσοδος του ηλεκτρονίου γίνεται μέσω του καναλιού Tyr-74, Tyr-59, Tyr-67, αίμη και Fe.

Η παρουσία του αξονικού ligand Met-80 στο κυτόχρωμα c είναι πιθανόν ένας παράγοντας που διαμορφώνει τις ιδιότητες του μεταφορέα ηλεκτρονίων. Η άποψη αυτή έχει ισχυροποιηθεί και μέσω της μελέτης μοντέλων. Από τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής του κυτοχρώματος c έχει παρατηρηθεί ότι η αίμη c ενώνεται με ομοιοπολικούς δεσμούς με την πολυπεπτιδική αλυσίδα μέσω των Cys-17 και Cys-14, ενώ ως αξονικούς υποκαταστάτες έχει ένα μόριο ιμιδαζολίου από την ιστιδίνη και ένα άτομο θείου από τη μεθειονίνη.

### Κυτόχρωμα b



**Εικόνα 8:** Η κρυσταλλική δομή του κυτοχρώματος  $b_{562}$  όπου φαίνεται ο τρόπος συναρμογής της πρωτεΐνης με τον πορφυρινικό δακτύλιο. Οι αξονικοί ligands είναι ιστιδίνη και μεθειονίνη.

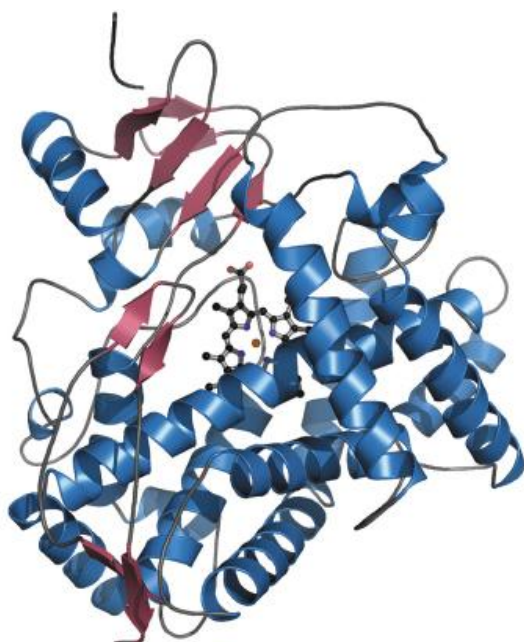
Τα κυτοχρώματα της ομάδας αυτής περιέχουν πρωτοαίμη, η οποία όμως δεν συναρμόζεται ομοιοπολικά μέσω υποκαταστατών της αίμης με την πρωτεΐνη όπως στα κυτοχρώματα τύπου c. Τα κυτοχρώματα  $b_5$ ,  $b_6$ ,  $b_{559}$  απαντώνται



στους χλωροπλάστες και συμμετέχουν σε φωτολυτικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, έχοντας κυρίαρχο ρόλο στη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση.

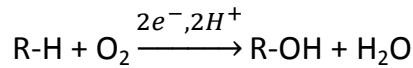
Στα κυτοχρώματα τύπου b εμφανίζεται ισορροπία ανάμεσα στις δομές High Spin και Low Spin ανάλογα με το pH. Αυτή η δυνατότητα ισορροπίας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι δυνατόν να αλλάζει το μήκος του δεσμού μετάλλου-ligand γρήγορα, διευκολύνοντας έτσι τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Η δομή του κυτοχρώματος  $b_{562}$  που έχει προσδιοριστεί με ακτίνες X δείχνει ότι τα αξονικά ligands είναι ιστιδίνη και μεθειονίνη, ενώ στο κυτόχρωμα  $b_5$  είναι δύο ιστιδίνες.

### Κυτόχρωμα P-450



**Εικόνα 9:** Η κρυσταλλική δομή του κυτοχρώματος P-450 όπου φαίνεται ο τρόπος συναρμογής της πρωτεΐνης με τον πορφυρινικό δακτύλιο.

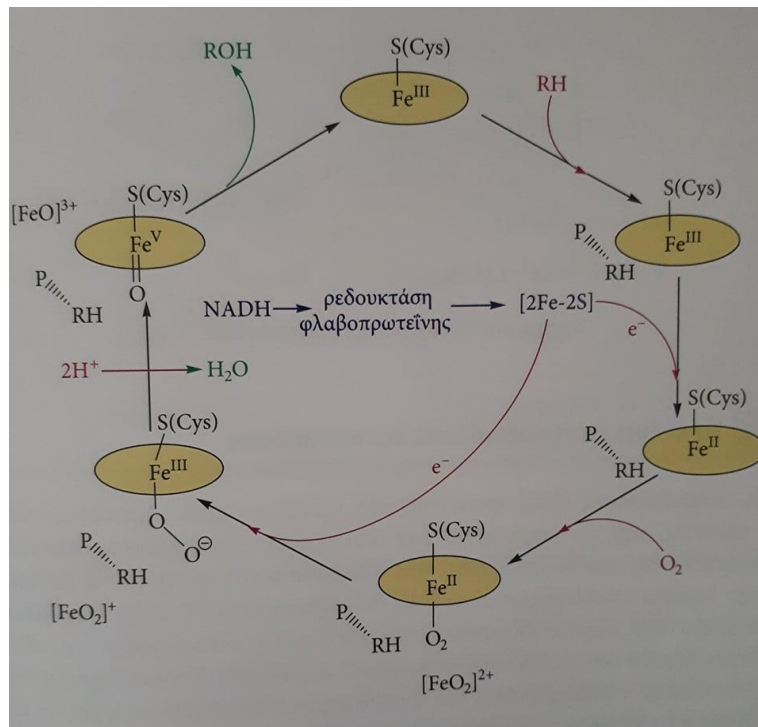
Το κυτόχρωμα P-450 ανήκει στην ομάδα ενζύμων που καταλύουν την προσθήκη μοριακού οξυγόνου στο υπόστρωμα με ενεργοποίηση του μοριακού οξυγόνου. Αυτές οι πρωτεΐνες της αίμης είναι μονοξυγενάσες που σημαίνει ότι καταλύουν την υδροξυλίωση του υποστρώματος RH με μοριακό οξυγόνο με αναγωγική διάσπαση του δεσμού O-O. Οι δυοξυγενάσες εισάγουν και τα δύο άτομα του μοριακού οξυγόνου στο υπόστρωμα.



Το κυτόχρωμα P-450 έχει βρεθεί σε φυτά, ζώα και βακτηρίδια και συμμετέχει σε αρκετές διαδικασίες μεταβολισμού. Στον άνθρωπο για παράδειγμα καταλύει την υδροξυλίωση των φαρμάκων, των ζιζανιοκτόνων και άλλων υδρογονανθράκων που εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό κυρίως με τις τροφές. Αποτελεί δηλαδή μέρος του συστήματος αποτοξίνωσης του σώματος υδροξυλιώνοντας ενώσεις που τις κάνει περισσότερο διαλυτές στο νερό. Με αυτό τον τρόπο οι ενώσεις αυτές αποβάλλονται με τα ούρα και παρεμποδίζεται η αποθήκευσή τους στα λίπη.

Γενικώς τα περισσότερα ένζυμα P-450 φαίνεται να ακολουθούν τον καταλυτικό κύκλο του παρακάτω σχήματος, στον οποίο το R παριστά το υπόστρωμα και το R-OH το υδροξυλιωμένο υπόστρωμα.

Στο 1<sup>ο</sup> στάδιο του καταλυτικού κύκλου με βάση το ακόλουθο σχήμα, το υπόστρωμα πλησιάζει ή συναρμόζεται με το άτομο του Fe<sup>3+</sup>. Στο 2<sup>ο</sup> στάδιο πραγματοποιείται αναγωγή από ένα άλλο ένζυμο. Στο 3<sup>ο</sup> στάδιο η ομάδα (RH)Fe<sup>2+</sup> συναρμόζεται με ένα μόριο οξυγόνου. Στο 4<sup>ο</sup> στάδιο λαμβάνει χώρα αναγωγή ενός ηλεκτρονίου με σχηματισμό υπερόξυ-συμπλόκου του Fe<sup>3+</sup> ενώ στο 5<sup>ο</sup> στάδιο παρατηρείται απελευθέρωση H<sub>2</sub>O με σχηματισμό του ενδιάμεσου προϊόντος (RH)Fe<sup>5+</sup>=O. Στο 6<sup>ο</sup> στάδιο, αυτό το ενδιάμεσο διασπάται δίνοντας υδροξυλιωμένο προϊόν R-OH και το αρχικό ένζυμο.

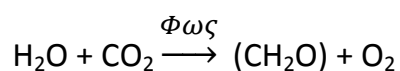


**Εικόνα 10:** Σχηματική αναπαράσταση του καταλυτικού κύκλου του ενζύμου P-450.

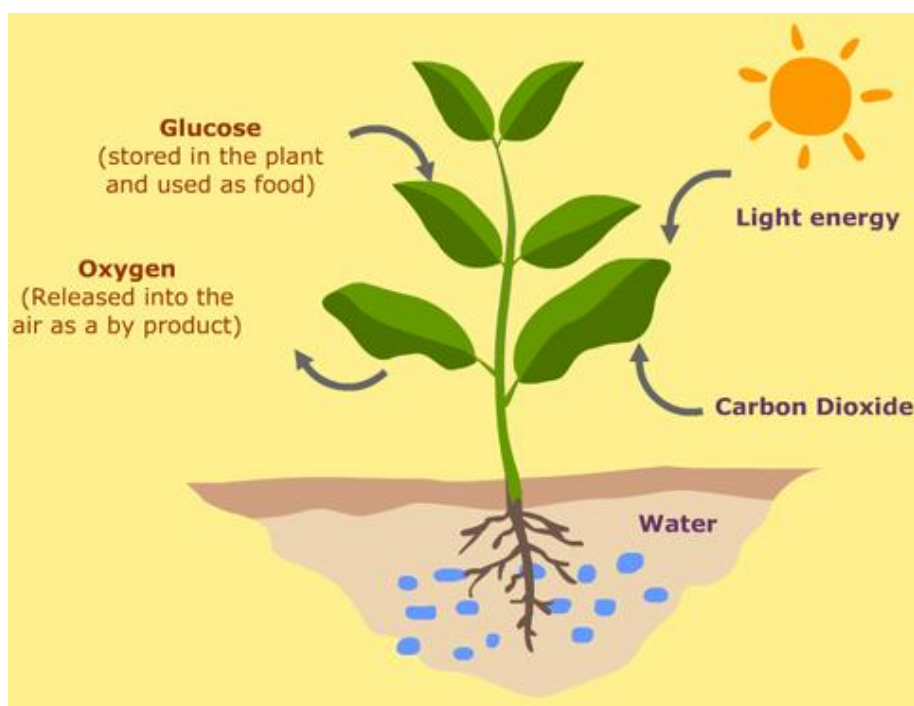
## 1.7 Εισαγωγή στη φωτοσύνθεση

Στον πλανήτη μας διάφοροι οργανισμοί είναι σε θέση να συλλέγουν την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια του ορατού φωτός και να τη μετατρέπουν σε χημική ενέργεια. Οι πιο προφανείς από αυτούς τους οργανισμούς είναι τα πράσινα φυτά, αν και περίπου το 60% αυτής της μετατροπής επιτελείται από φύκη και βακτήρια. Αυτός ο μετασχηματισμός είναι ίσως ο πιο σημαντικός από όλους τους μετασχηματισμούς ενέργειας καθώς χωρίς αυτόν, η ζωή όπως τη γνωρίζουμε στη Γη, απλά δεν θα υπήρχε.

Η διεργασία μετατροπής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε χημική ενέργεια, η οποία ονομάζεται *φωτοσύνθεση*, χρησιμοποιεί τη φωτεινή ενέργεια για να μετατρέψει το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό σε υδατάνθρακες και μοριακό οξυγόνο.



Στην εξίσωση αυτή, η ένωση  $\text{CH}_2\text{O}$  αντιπροσωπεύει τους υδατάνθρακες, κυρίως σακχαρόζη και άμυλο. Αυτοί οι υδατάνθρακες παρέχουν όχι μόνο την ενέργεια για να κινηθεί ο βιολογικός κόσμος, αλλά και τα ανθρακούχα μόρια από τα οποία μπορούν να προκύψουν όλα τα βιομόρια.

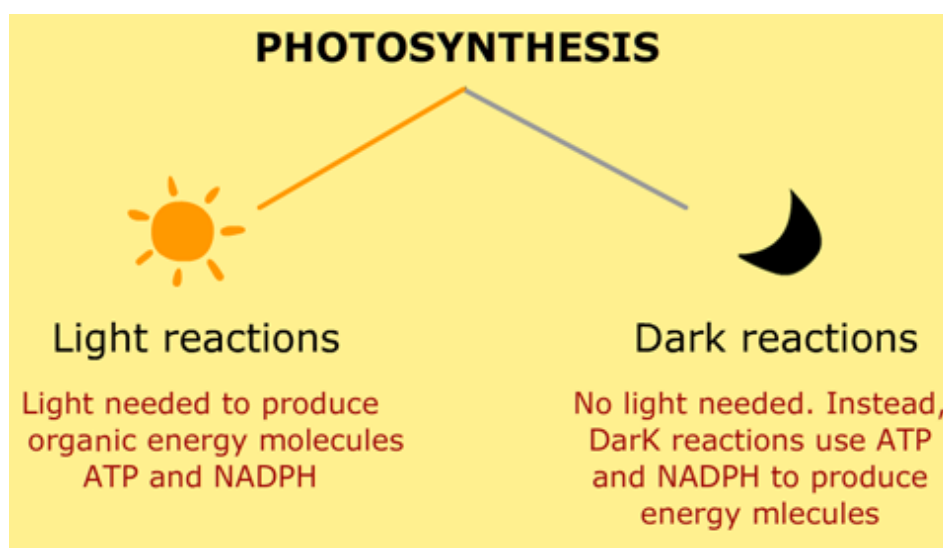


Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση της φωτοσύνθεσης.

Οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί διακρίνονται στους *αυτότροφους* και στους *ετερότροφους*.

- *Αυτότροφοι* καλούνται οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, οι οποίοι σύμφωνα με το όνομά τους, έχουν την ικανότητα να συνθέτουν καύσιμα (π.χ γλυκόζη) από διοξείδιο του άνθρακα και νερό με τη χρήση του ηλιακού φωτός ως πηγής ενέργειας. Έτσι, στη συνέχεια ανακτούν μέρος αυτής της ενέργειας μέσω της γλυκολυτικής πορείας και του αερόβιου μεταβολισμού.
- *Ετερότροφοι* καλούνται οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, οι οποίοι προμηθεύονται ενέργεια μόνο από καύσιμα μόρια και τελικά εξαρτώνται από τους αυτότροφους για τα καύσιμά τους.

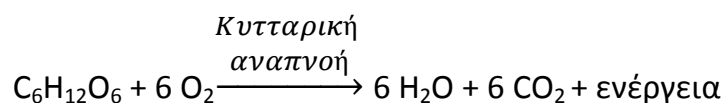
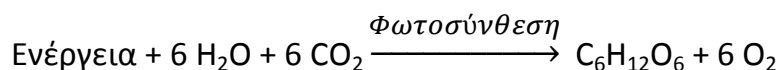
Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης αποτελείται από δύο μέρη: τις *φωτεινές αντιδράσεις* και τις *σκοτεινές αντιδράσεις*. Στις *φωτεινές αντιδράσεις*, η φωτεινή ενέργεια μετασχηματίζεται σε δύο μορφές βιοχημικής ενέργειας, την αναγωγική ισχύ και την ATP. Κατόπιν, τα προϊόντα των φωτεινών αντιδράσεων χρησιμοποιούνται στις *σκοτεινές αντιδράσεις* για να ωθήσουν την αναγωγή του CO<sub>2</sub> και τη μετατροπή του σε γλυκόζη και άλλα σάκχαρα. Οι *σκοτεινές αντιδράσεις* ονομάζονται επίσης και *κύκλος του Calvin* ή *φωτοανεξάρτητες αντιδράσεις*.



**Εικόνα 12:** Στη φωτοσύνθεση λαμβάνουν χώρα δύο είδη αντιδράσεων. Οι φωτεινές (αριστερά) και οι σκοτεινές (δεξιά).

## 1.8 ΦΩΤΕΙΝΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗΣ

Είναι γνωστό ότι η κυτταρική αναπνοή περιλαμβάνει την οξείδωση της γλυκόζης σε διοξείδιο του άνθρακα με την αναγωγή του μοριακού οξυγόνου σε νερό παράγοντας ATP. Στη φωτοσύνθεση αυτή η διεργασία πρέπει να αντιστραφεί, με την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα και την οξείδωση του νερού να λαμβάνουν χώρα για τη σύνθεση της γλυκόζης.

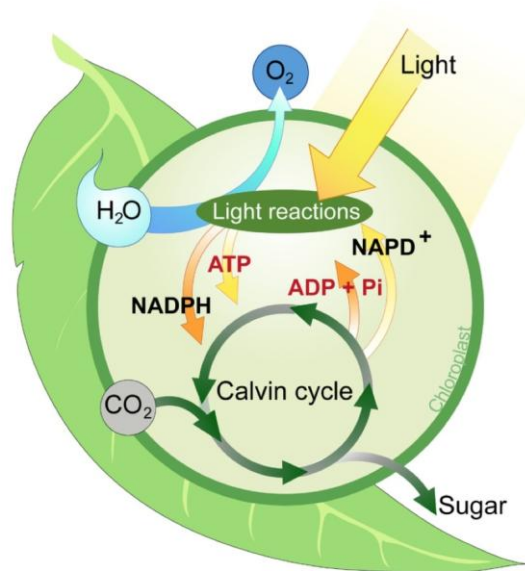


Παρόλο που οι διεργασίες της αναπνοής και της φωτοσύνθεσης είναι χημικά αντίθετες η μια με την άλλη, οι βιοχημικές αρχές που διέπουν τις δύο διεργασίες είναι σχεδόν ταυτόσημες. Μια επιπλέον ομοιότητα μεταξύ των δύο διεργασιών είναι ότι και οι δύο λαμβάνουν χώρα σε οργανίδια με διπλές μεμβράνες, στα μιτοχόνδρια η κυτταρική αναπνοή και στους χλωροπλάστες η φωτοσύνθεση. Το κλειδί και στις δύο διεργασίες είναι η παραγωγή ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας.

Τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας απαιτούνται για δύο λόγους ώστε να συντεθεί γλυκόζη από  $\text{CO}_2$ :

1. Να παράσχουν αναγωγική ισχύ υπό τη μορφή NADPH ώστε να αναγάγουν το  $\text{CO}_2$ .
2. Να παραγάγουν ATP η οποία θα ωθήσει την αναγωγή.

Η φωτοσύνθεση χρησιμοποιεί τη φωτεινή ενέργεια ώστε να ωθήσει τα ηλεκτρόνια από την κατάσταση χαμηλής ενέργειας στην κατάσταση υψηλής ενέργειας. Στην τελευταία, ασταθή κατάσταση, γειτονικά μόρια μπορούν να αναχθούν από τα διεγερμένα ηλεκτρόνια. Αυτά τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αναγωγικής ισχύος, και χρησιμοποιούνται έμμεσα μέσω μιας αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων και μιας πρωτονιοκίνητης δύναμης μεταξύ των δύο πλευρών μιας μεμβράνης, η οποία δύναμη στη συνέχεια ωθεί τη σύνθεση της ATP. Οι αντιδράσεις οι οποίες παίρνουν ενέργεια από το ηλιακό φως ονομάζονται *φωτεινές αντιδράσεις*.



**Εικόνα 13:** Στο σχήμα αυτό απεικονίζεται συνοπτικά ο κύκλος που ακολουθούν οι φωτεινές και σκοτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης.

Κατά τη διάρκεια της φωτοσυνθετικής μεταφοράς ηλεκτρονίων στο εσωτερικό των χλωροπλαστών, μεταφέρονται και  $H^+$  από το στρώμα στο μικροχώρο και ως εκ τούτου δημιουργείται μια διαβάθμιση πρωτονίων μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης των θυλακοειδών (στρώματος και μικροχώρου).

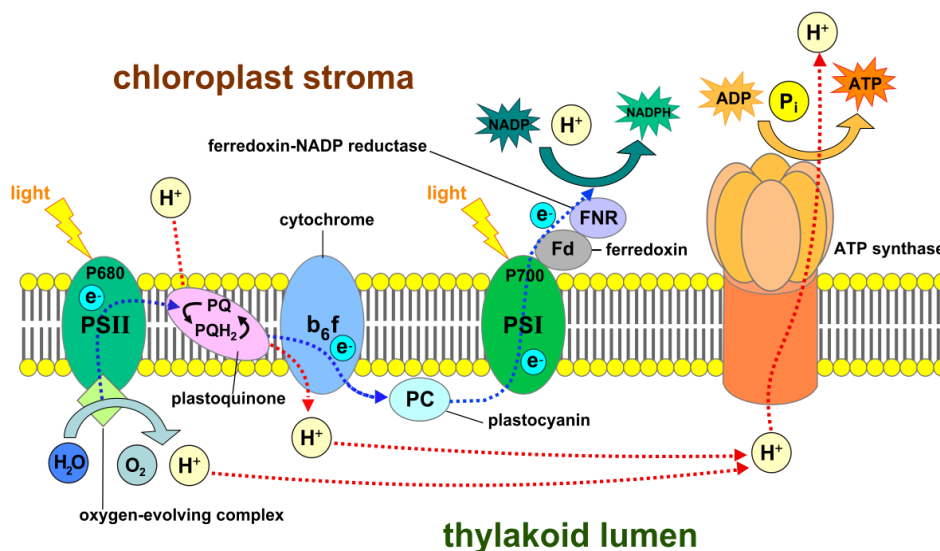
Η δύναμη κίνησης πρωτονίων ( $pmf$ ), που δημιουργείται από τη διαβάθμιση των πρωτονίων ορίζεται από τον παράγοντα του δυναμικού της μεμβράνης ( $\Delta\psi$ ) και τη διαβάθμιση της συγκέντρωσης των  $H^+$  ( $\Delta pH$ ). Η σύνθεση του ATP από ADP,  $P_i$  και πρωτόνια καταλύεται από ένα πρωτεϊνικό σύμπλοκο, που είναι γνωστό ως ATP-συνθάση ή ATP-άση. Όταν η παραγωγή ATP γίνεται από τη διαβάθμιση πρωτονίων που προκύπτει από τη μη-κυκλική ροή ηλεκτρονίων τότε μιλάμε για μη-κυκλική φωτοφωσφορυλίωση, ενώ αντίστοιχα όταν προκύπτει από την κυκλική ροή ηλεκτρονίων τότε μιλάμε για κυκλική φωτοφωσφορυλίωση.

Η φωτοσύνθεση στα πράσινα φυτά εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο μεμβρανοσύνδετων και φωτοευαίσθητων συμπλεγμάτων, του φωτοσυστήματος I (photosystem I, PS I) και του φωτοσυστήματος II (photosystem II, PS II). Υπάρχουν ομοιότητες στη φωτοσύνθεση μεταξύ των πράσινων φυτών και των φωτοσυνθετικών βακτηρίων. Τα δύο αυτά, χρειάζονται φως για ενεργοποιήσουν ένα κέντρο αντίδρασης που αποτελείται από ειδικά ζεύγη, το P680 για το φωτοσύστημα I και το P700 για το φωτοσύστημα II, τα οποία μεταφέρουν τα ηλεκτρόνιά τους χρησιμοποιώντας αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Όμως, στα φυτά η ροή



των ηλεκτρονίων δεν είναι κυκλική αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις προχωρεί από το φωτοσύστημα II προς το φωτοσύστημα I.

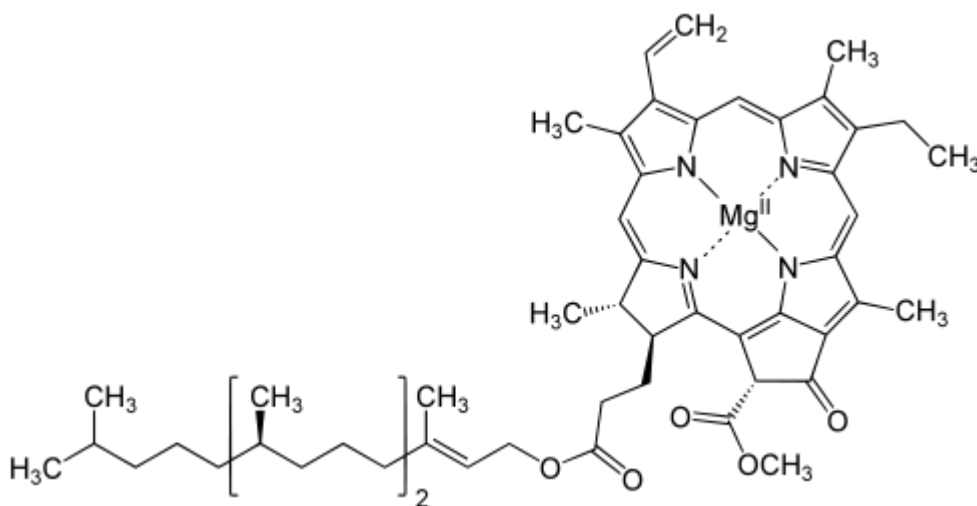
Το φωτοσύστημα I, το οποίο αποκρίνεται σε φως μήκους κύματος μικρότερου των 700 nm, χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας προερχόμενα από το φως για να δημιουργήσει βιοσυνθετική αναγωγική ισχύ υπό τη μορφή NADPH, ενός πολυσχιδούς αντιδραστηρίου για την ώθηση βιοσυνθετικών διεργασιών. Τα ηλεκτρόνια για την παραγωγή ενός μορίου NADPH προέρχονται από δύο μόρια ύδατος μέσω φωτοσυστήματος II, που αποκρίνεται σε μήκη κύματος μικρότερα των 680 nm. Ως παράπλευρο προϊόν των δράσεων του φωτοσυστήματος II προκύπτει ένα μόριο οξυγόνου. Τα ηλεκτρόνια ρέουν πρώτα δια μέσου του φωτοσυστήματος II προς το φωτοσύστημα I, μέσω του κυτοχρώματος  $b_6f$ , ενός μεμβρανοσύνδετου συμπλόκου. Το κυτόχρωμα  $b_6f$  παράγει μια βαθμίδωση συγκέντρωσης πρωτονίων μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης του θυλακοειδούς η οποία ωθεί τον σχηματισμό ATP. Συνεπώς, τα δύο φωτοσυστήματα συνεργάζονται για την παραγωγή NADPH και ATP.



**Εικόνα 14:** Δομική περιγραφή του φωτοσυνθετικού μηχανισμού. Η φωτοσυνθετική μονάδα αποτελείται από τρία κύρια σύμπλοκα χρωστικών/πρωτεϊνών [Φωτοσύστημα II και το σύμπλοκο συλλογής φωτός (PS II / LHC II), το σύμπλοκο του κυτοχρώματος  $b_6/f$  (Cyt $b_6/f$ ) και το φωτοσύστημα I με το αντίστοιχο το σύμπλοκο συλλογής φωτός (PS I / LHC I)] και από το σύμπλοκο της ATPάσης]. Τα βέλη υποδηλώνουν την μη κυκλική και κυκλική ροή ηλεκτρονίων και πρωτονίων κατά την φωτοσυνθετική διαδικασία.

## 1.9 Ο ρόλος των φωτοευαισθητοποιητών στη φωτοσύνθεση

Η δέσμευση της ενέργειας του φωτός είναι το κλειδί για τη φωτοσύνθεση. Το πρώτο βήμα είναι η απορρόφηση του φωτός από ένα φωτοδεκτικό μόριο. Ο κύριος φωτοϋποδοχέας στους χλωροπλάστες των περισσότερων πράσινων φυτών είναι η χρωστική *χλωροφύλλη α*, ένα υποκατεστημένο τετραπυρρόλιο. Τα τέσσερα άτομα αζώτου των πυρρολίων σχηματίζουν ένα σύμπλοκο συναρμογής με ένα κεντρικό ιόν μαγνησίου. Σε αντίθεση με τις πορφυρίνες, όπως η αίμη, η χλωροφύλλη έχει έναν ανηγμένο δακτύλιο πυρρολίου και έναν επιπλέον πεντανθρακικό δακτύλιο συντηγμένο με έναν από τους δακτυλίους πυρρολίου. Άλλο ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της χλωροφύλλης είναι η παρουσία φυτολίου, μιας πολύ υδρόφοβης αλκοόλης 20 ατόμων άνθρακα εστεροποιημένης σε μια πλευρική αλυσίδα οξέος.



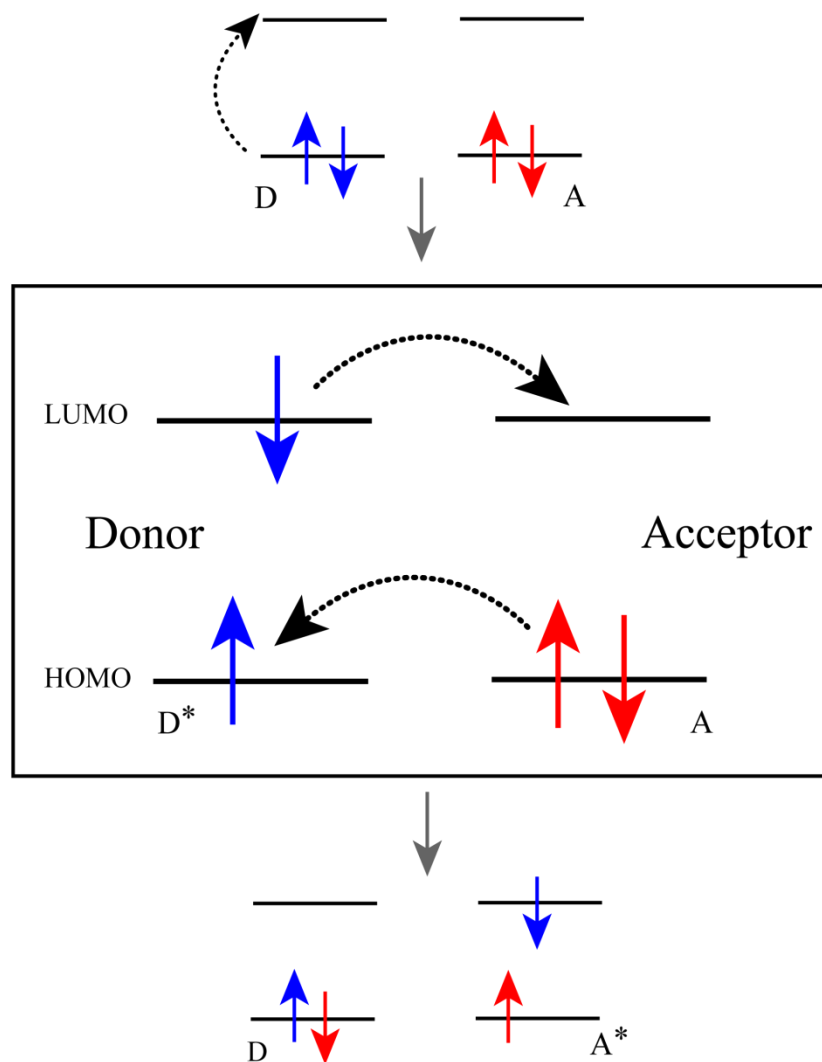
Εικόνα 15: Η δομή της χλωροφύλλης α

Οι χλωροφύλλες είναι πολύ αποτελεσματικοί φωτοϋποδοχείς διότι έχουν συζευγμένους διπλούς δεσμούς –εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς. Τέτοιες ενώσεις ονομάζονται συζευγμένα πολυένια. Στα πολυένια, τα ηλεκτρόνια των δεσμών π δεν εντοπίζονται μεταξύ δύο διαδοχικών πυρήνων ατόμων, και συνεπώς μπορούν πολύ πιο εύκολα να απορροφούν τη φωτεινή ενέργεια. Οι χλωροφύλλες έχουν πολύ ισχυρές ζώνες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φάσματος, όπου υπάρχει το μέγιστο ποσοστό της ηλιακής ενέργειας η οποία φτάνει στη Γη.

Όταν απορροφάται φως από ένα τέτοιο μόριο χρωστικής όπως η χλωροφύλλη, η ενέργεια του φωτός διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη θεμελιώδη κατάσταση του σε μια κατάσταση διεγερσης.



Αυτό το ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας μπορεί να καταλήξει σε μια από τις δύο καταστάσεις. Στις περισσότερες ενώσεις που απορροφούν φως, το ηλεκτρόνιο απλώς επιστρέφει στη θεμελιώδη κατάσταση και η απορροφηθείσα ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα. Ωστόσο, αν υπάρχει δίπλα ο κατάλληλος δέκτης ηλεκτρονίων, το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να μετακινηθεί από το αρχικό μόριο στη μόριο-δέκτη. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικού φορτίου στο αρχικό μόριο και αρνητικού φορτίου στο μόριο-δέκτη, λόγω πρόσληψης ενός ηλεκτρονίου. Συνεπώς, η διεργασία αυτή ονομάζεται *φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτιών*.

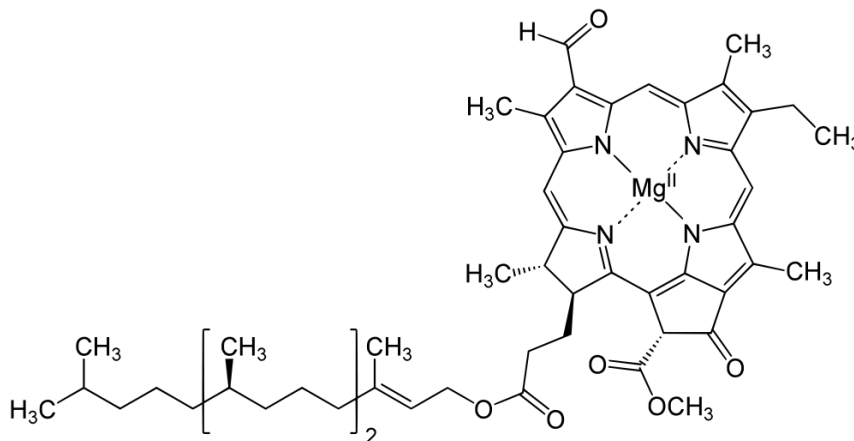


**Εικόνα 16:** Ο φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτιών.

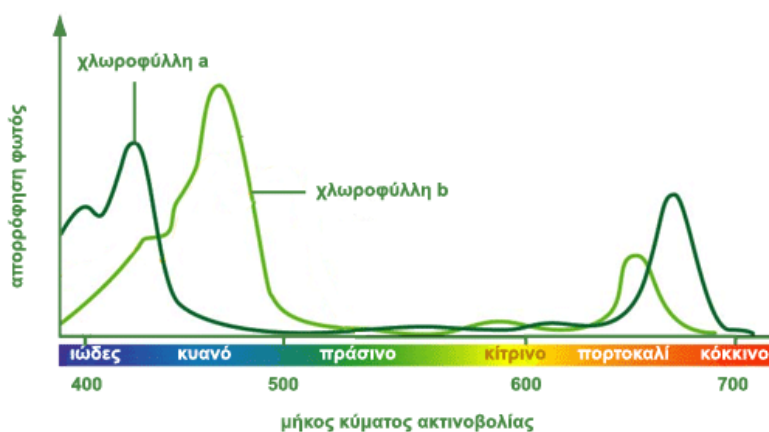
Στους χλωροπλάστες, η θέση όπου συμβαίνει ο διαχωρισμός των φορτίων σε κάθε φωτοσύστημα, ονομάζεται *κέντρο αντίδρασης*. Οι συνιστώσες της

φωτοσύνθεσης είναι διαρρυθμισμένες έτσι ώστε να προκύψει μεγιστοποίηση του φωτοεπαγόμενου διαχωρισμού φορτίων, καθώς και ελαχιστοποίηση της μη παραγωγικής επιστροφής του ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη κατάσταση. Το ηλεκτρόνιο, έχοντας αφαιρεθεί από την αρχική θέση του με την απορρόφηση του φωτός, μπορεί να ανάγει άλλες χημικές ενώσεις, αποθηκεύοντας έτσι την ενέργεια του φωτός ως χημική ενέργεια.

Εκτός από τη χλωροφύλλη *a*, η χλωροφύλλη *b* και τα καροτενοειδή είναι εξίσου σημαντικά φωτοσυλλεκτικά μόρια τα οποία διοχετεύουν ενέργεια στο κέντρο αντίδρασης. Η χλωροφύλλη *b* διαφέρει από τη χλωροφύλλη *a* στο ότι έχει μια φορμυλομάδα εκεί που η τελευταία έχει μεθυλική ομάδα. Αυτή η μικρή διαφορά μετατοπίζει τις δύο κύριες κορυφές απορρόφησής της προς το κέντρο του ορατού φάσματος. Συγκεκριμένα, η χλωροφύλλη *b* απορροφά αποτελεσματικά φως σε μήκη κύματος μεταξύ 450 και 500 nm.

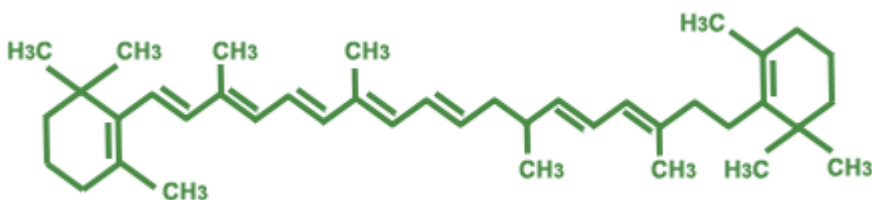


Εικόνα 17: Η δομή της χλωροφύλλης *b*

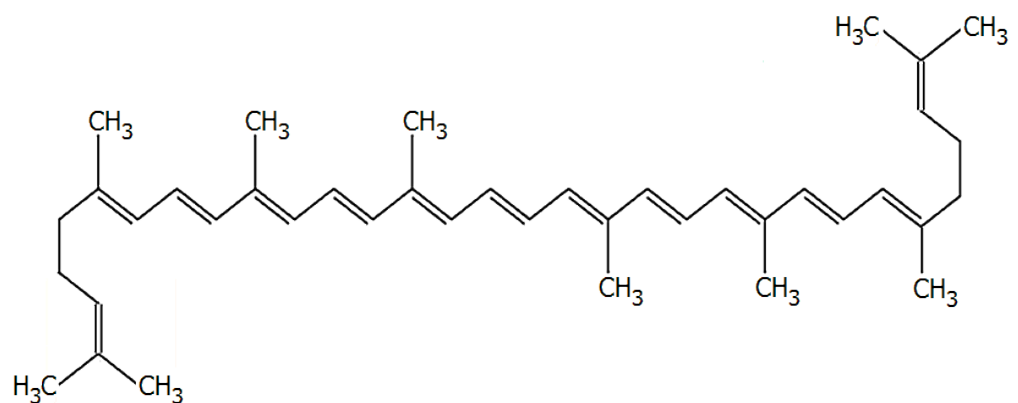


Εικόνα 18: Φάσμα απορρόφησης στο ορατό των χλωροφυλλών *a* και *b*. Η σκούρα πράσινη καμπύλη αναφέρεται στην ταινία απορρόφησης της χλωροφύλλης *a*, ενώ η ανοιχτόχρωμη πράσινη στην ταινία απορρόφησης της χλωροφύλλης *b*.

Τα *καροτενοειδή* είναι εκτεταμένα πολυένια τα οποία επίσης απορροφούν φως, μεταξύ 400 και 500 nm. Τα καροτενοειδή είναι υπεύθυνα για τα κόκκινα και κίτρινα χρώματα στα περισσότερα φρούτα και άνθη και παρέχουν τη λαμπρότητα του φθινοπώρου, όταν τα μόρια χλωροφύλλης αποικοδομούνται για να αποκαλυφθούν τα καροτενοειδή. Εκτός από το ρόλο τους στη μεταφορά ενέργειας στα κέντρα αντίδρασης, τα καροτενοειδή λειτουργούν και ως μόρια προφύλαξης. Συγκεκριμένα, είναι σε θέση να καταστείλουν καταστρεπτικές φωτοχημικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα εκείνες στις οποίες συμμετέχει οξυγόνο και οι οποίες μπορεί να επαχθούν από έντονο ηλιακό φως. Αυτή η προστασία μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντική κατά το φθινόπωρο όταν αποικοδομείται η χλωροφύλλη, πρωταρχική χρωστική των φυτών και συνεπώς η ίδια δεν μπορεί να απορροφήσει φως.



Εικόνα 19: Η δομή του β-καροτενίου



Εικόνα 20: Η δομή του λυκοπενίου

## Ενότητα 2:

# Βασικές αρχές λειτουργίας μεθόδων χαρκτηρισμού

---

### *2.1 Φασματομετρία μάζας (MALDI-TOF)*

Η φασματομετρία μάζας αποτελεί μια ευαίσθητη τεχνική χάρη στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στον διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων (κυρίως κατιόντων) με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης (μαγνητική, τετραπόλου, χρόνου πτήσης) και την εύρεση της αντιστοιχίας των μαζών των λαμβανομένων ιόντων με την δομή της πρόδρομης ένωσης. Η αντιστοιχία αυτή προϋποθέτει την γνώση των διαδικασιών ιονισμού και ακόμη του μηχανισμού της πιθανής θραυσματοποίησης των ιόντων.

Ο ιονισμός των μορίων μπορεί να συμβεί με διάφορες τεχνικές, με συνηθέστερες τις εξής:

- Ηλεκτρονιακή πρόσκρουση με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο (Electron Impact Ionization, EI).
- Φωτοϊονισμός με την βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (Photoionization, PI).
- Χημικός ιονισμός μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα (Chemical Ionization, CI).

Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας πραγματοποιείται πιο εύκολα από τη λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης που ονομάζεται μητρικό ιόν, και που προϋποθέτει την επιβιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η θραυσματοποίηση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, παρέχει πληροφορίες σχετικά με την δομή των χημικών ενώσεων.

Η θραυσματοποίηση (fragmentation) του μητρικού ιόντος είναι αναπόφευκτη για την πληθώρα των χημικών ενώσεων που ιονίζονται με την απλούστερη και συχνότερα απαντούμενη τεχνική της πρόσκρουσης ηλεκτρονίων με κινητική ενέργεια στην περιοχή 40-70 eV. Οι ενέργειες ιονισμού των χημικών

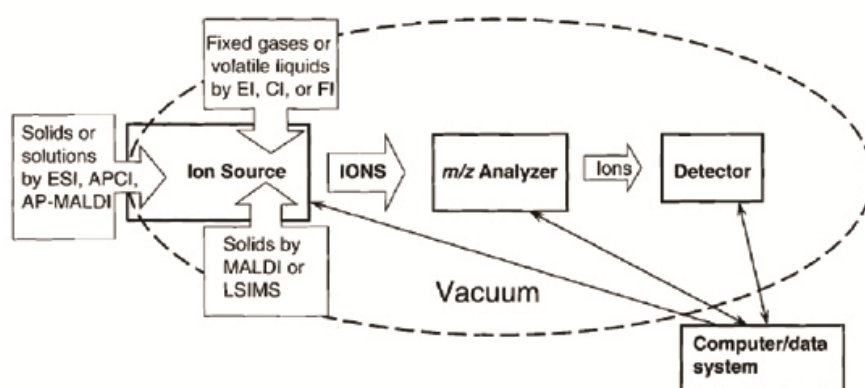
ενώσεων είναι τις περισσότερες φορές μικρότερες από 15 eV και εξαρτώνται από την δομή της χημικής ένωσης. Το παραπάνω γεγονός έχει ως αποτέλεσμα, το μητρικό ιόν να βρίσκεται διεγερμένο έχοντας ένα μεγάλο ποσοστό της αρχικής κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων (>25 eV) και να ακολουθεί πορείες μονομοριακής διάσπασης σε μικρότερα σωματίδια (θραύσματα), και αυτά με την σειρά τους σε άλλα μικρότερα, μέχρι είτε ιονισμένα άτομα, ή ιδιαίτερα σταθερά θετικά ιόντα.

Οι πορείες διάσπασης εξαρτώνται από την χημική δομή κάθε ιόντος και μπορούν να είναι δύο.

1. Ισομερείωση ιόντος
2. Διάσπαση ιόντος σε άλλο μικρότερο ιόν και ουδέτερο σωματίδιο

Οι παράμετροι που καθορίζουν την συνεισφορά κάθε πορείας είναι: α) η σταθερότητα προδρόμου ιόντος και προϊόντων, β) το αντίστοιχο ενεργειακό φράγμα της θραύσης του ιόντος και γ) η εσωτερική ενέργεια του προδρόμου ιόντος.

Η φασματομετρία μάζας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελεί μια οικογένεια τεχνικών για τον προσδιορισμό ενώσεων και στοιχείων, οι οποίες βασίζονται στον ιοντισμό ατόμων ή μορίων ή την παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων μορίων και την καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ).



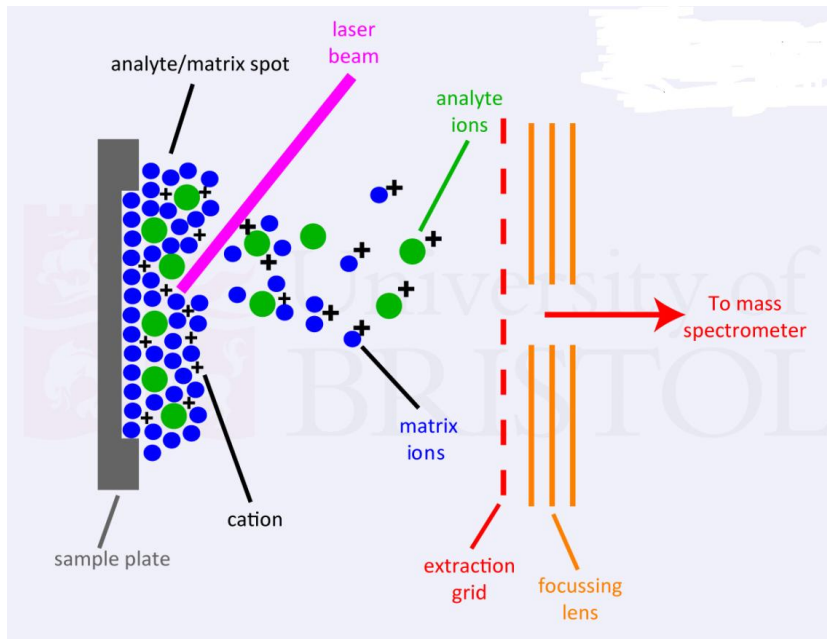
**Εικόνα 21:** Η γενική αρχή λειτουργίας ενός φασματόμετρου μάζας.

Ο λόγος μάζα προς φορτίο ( $m/z$ ) λαμβάνεται με την διαίρεση της ατομικής ή μοριακής μάζας ενός ιόντος ( $m$ ) με τον αριθμό ( $z$ ) των φορτίων που φέρει. Η *διακριτική ικανότητα* του φασματομέτρου μαζών ορίζεται ως η ικανότητα του οργάνου να διακρίνει δύο μόλις διαχωριζόμενες κορυφές,  $m+\Delta m$ . Η σχέση από την οποία λαμβάνεται η παραπάνω παράμετρος είναι η εξής:  $R=m/\Delta m$ .

Αναφορικά με την οργανολογία, ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα: α) περιοχή ιονισμού β) φίλτρο μαζών και γ) ανιχνευτής ιόντων.

Η περιοχή ιονισμού είναι ο χώρος στον οποίο ένα μέρος του δείγματος (στις περισσότερες τεχνικές ιονισμού απαιτείται να βρίσκεται στην αέρια φάση) ιονίζεται και τα παραγόμενα ιόντα οδηγούνται στο φίλτρο μαζών. Ο σκοπός του φίλτρου μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με την μοριακή τους μάζα και την επιλογή των ιόντων με μάζα σε συγκεκριμένη περιοχή τα οποία συνεχίζουν την πορεία τους στον ανιχνευτή ιόντων. Ο ανιχνευτής στην συνέχεια, συλλαμβάνει τα προσπίπτοντα ιόντα, ενισχύει το λαμβανόμενο ασθενές σήμα και το οδηγεί στην κεντρική συσκευή ελέγχου και μέτρησης. Η φασματογραφία μάζας αποτελεί μια ποσοτική αναλυτική τεχνική με μια συνεχώς ανανεώμενη ποικιλία μεθόδων ιονισμού, διαχωρισμού μαζών και ανίχνευσης ιόντων.

Οι κυριότερες μέθοδοι εισαγωγής των πρωτεϊνών και άλλων μακρομορίων στο φασματομέτρο μάζας είναι ο *ηλεκτροψεκασμός και ο ιοντισμός εκρόφησης με λέιζερ υποβοηθούμενος από μήτρα (MALDI)*. Η τεχνική MALDI χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε συνδυασμό με *φασματομέτρο μάζας χρόνου πτήσεως (TOF)* το οποίο μπορεί να μετρά  $m/z$  έως και  $10^6$ . Συνήθως, 1μL διαλύματος 10μM αναμειγνύεται με 1μL διαλύματος 1-100mM που περιέχει μια ένωση που απορροφά στο υπεριώδες, όπως είναι το 2,5 διυδροξυβενζοϊκό οξύ (η μήτρα), κατευθείαν σε μία ακίδα η οποία χωρά μέσα στην πηγή του φασματοφωτομέτρου. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, ένα λεπτόκοκκο μείγμα της μήτρας και του αναλύτη παραμένει στην ακίδα.



Εικόνα 22: Η διαδικασία ιοντισμού με την μέθοδο MALDI-TOF.

Για την εισαγωγή των ιόντων στην αέρια φάση του φασματομέτρου, κατευθύνεται στο δείγμα ένας σύντομος παλμός (600ps) υπέρυθρης ή υπεριώδους ακτινοβολίας λέιζερ. Η μήτρα εξατμίζεται και εξαπλώνεται στην αέρια φάση, μεταφέροντας μαζί της και τον αναλύτη. Ο αρκετά μεγάλος λόγος μήτρας/δείγματος εμποδίζει την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του αναλύτη και παρέχει πρωτονιωμένα ή ιοντισμένα μόρια τα οποία μεταφέρουν φορτία στον αναλύτη, τα περισσότερα από τα οποία είναι μονοσθενή.

Έπειτα, πραγματοποιείται εξάπλωση των ιόντων μέσα στην πηγή και εφαρμόζεται ένας παλμός δυναμικού στην πίσω πλάκα, ο οποίος ωθεί τα ιόντα προς το φασματόμετρο. Η διαχωριστική ισχύς είναι  $10^3$ - $10^4$  και η ακρίβεια μάζας μπορεί να είναι 0,005-0,05%.

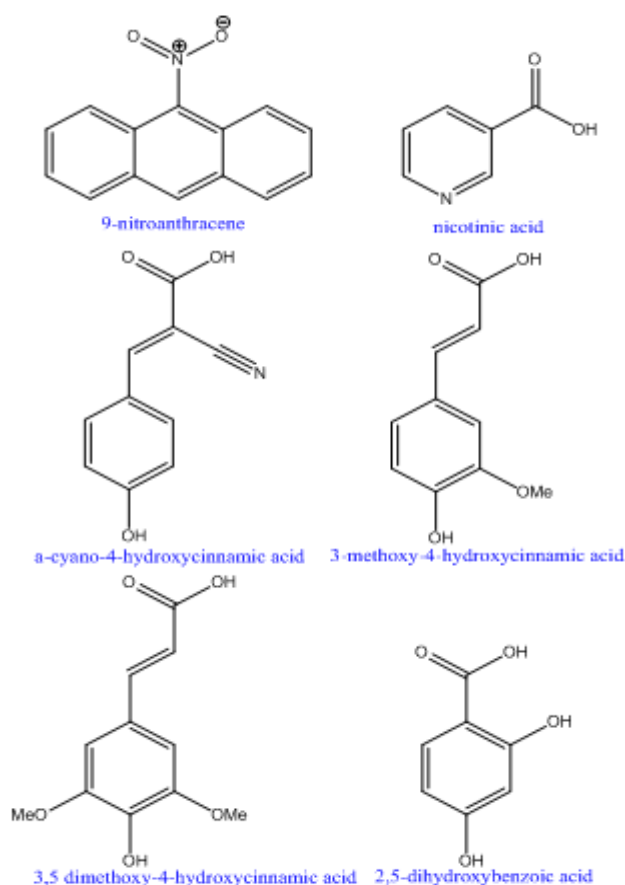
Στην τεχνική αυτή η χρήση της μήτρας πραγματοποιείται με σκοπό την απορρόφηση της ενέργειας της ακτίνας του laser και επομένως αποφυγή αποικοδόμησης του πολυμερούς. Επίσης, γίνεται ισχυρή απορρόφηση στο μήκος κύματος λειτουργίας του laser, στο οποίο ο αναλύτης δεν απορροφά σημαντικά.

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι η απομόνωση του ενός μορίου του πολυμερούς από τα άλλα και η ελαχιστοποίηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων πέρα από αυτές μήτρας-αναλύτη, άρα λαμβάνει χώρα η μείωση της ενέργειας εξαέρωσης. Η μήτρα συμμετέχει στην δημιουργία των

ιόντων είτε ως μέσο πρωτονίωσης (ανίχνευση κατιόντων) είτε ως μέσο αποπρωτονίωσης (ανίχνευση ανιόντων). Τέλος, με την χρήση μήτρας πραγματοποιείται ανίχνευση συγκεντρώσεων της τάξης των picomoles ή και μικρότερες.

Οι ιδιότητες που θα πρέπει να έχει η μήτρα που χρησιμοποιείται είναι οι ακόλουθες:

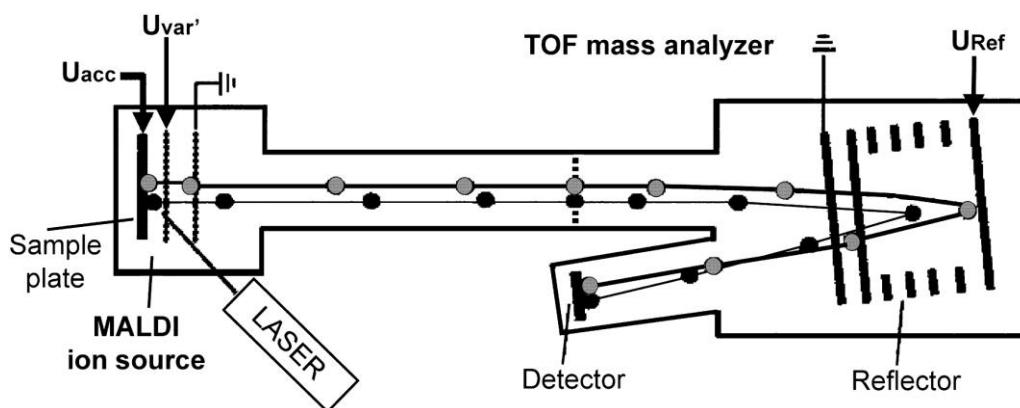
1. Θα πρέπει να είναι διαλυτή σε διάλυμα με τον αναλύτη.
2. Θα πρέπει να έχει μεγάλο συντελεστή απορρόφησης στο συγκεκριμένο μήκος κύματος λειτουργίας του laser.
3. Θα πρέπει να μην εμφανίζει χημική δραστηριότητα με τον αναλύτη.
4. Θα πρέπει να έχει μικρή τάση εξάχνωσης.



**Εικόνα 23:** Αρωματικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως ως μήτρες στην φασματομετρία μάζας MALDI.



Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στην τεχνική MALDI, συνήθως χρησιμοποιείται ως μέθοδος διαχωρισμού των ιόντων, η φασματομετρία μάζας χρόνου πτήσης (TOF). Ειδικότερα, η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην τεχνική αυτή στηρίζει την λειτουργία της στη σχέση μεταξύ λόγου μάζας προς φορτίο ενός φορτισμένου σωματιδίου και του χρόνου που απαιτείται για να διανύσει μια συγκεκριμένη απόσταση όταν επιταχυνθεί δια μέσου σταθερού ομογενούς πεδίου.



**Εικόνα 24:** Η αρχή λειτουργίας του φασματόμετρου μάζας χρόνου πτήσης (TOF).

Η σχέση που εκφράζει τον χρόνο πτήσης ενός ιόντος σε συνάρτηση με την

μάζα του είναι η εξής: 
$$t = \sqrt{\left(\frac{2md}{eE}\right)} + L\sqrt{\left(\frac{m}{2eV_0}\right)},$$

όπου  $m$  είναι η μάζα του σωματιδίου,  $e$  είναι το ηλεκτρικό φορτίο,  $E$  είναι η ένταση του ασκούμενου ηλεκτροστατικό πεδίο,  $d$  είναι το μήκος περιοχής επιτάχυνσης,  $L$  είναι το μήκος περιοχής ελεύθερης ηλεκτρικού πεδίου και  $V_0$  είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό.

Επομένως, ο απαιτούμενος χρόνος εξαρτάται από την μάζα του ιόντος και ως εκ τούτου επιτυγχάνεται η διάκριση των ιόντων ανάλογα με τη μάζα τους. Η τεχνική προαπαιτεί τον ακριβή καθορισμό του χρόνου εκκίνησης του ιόντος από την πηγή ιονισμού. Είναι σαφές ότι η δημιουργία ιόντων και η τελική ανίχνευση τους δεν είναι δυνατόν να γίνεται με συνεχή τρόπο, αλλά μόνο με την μορφή παλμών. Άρα, η τεχνική συνιστάται στην χημική ανάλυση διαδικασιών που εκτελούνται παλμικά (φωτοδιάσπαση και απόξεση επιφανειών με παλμικό laser).

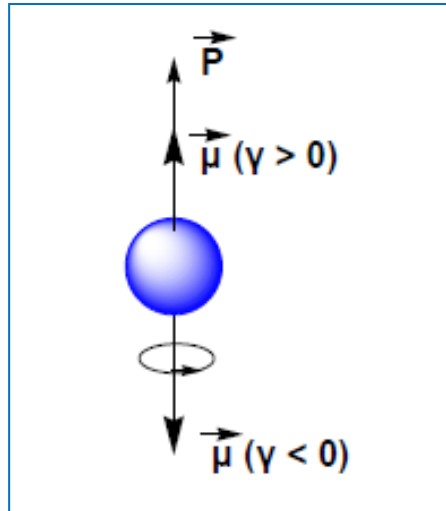
Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής απαριθμούνται παρακάτω.

- Θεωρητικά έχει άπειρο εύρος τιμών ανιχνευόμενων μαζών.
- Είναι ιδανική όπου έχουμε ιονισμό προκαλούμενο από παλμό ή αυτός είναι χωροταξικά περιορισμένος.
- Λαμβάνεται ολοκληρωμένο φάσμα μαζών για κάθε περίπτωση ιονισμού.
- Παρέχεται υψηλή ακρίβεια λόγω υψηλής ταχύτητας μετάβασης ιόντων προς τον ανιχνευτή και δεν υπάρχει ανάγκη σάρωσης της ακτίνας ιόντων.
- Το φάσμα λαμβάνεται και με εξαιρετικά μικρές ποσότητες δείγματος (<10-18 moles στα πιο σύγχρονα όργανα).
- Το κόστος της μεθόδου είναι σχετικά χαμηλό.

## 2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Ο πυρήνας των ατόμων εμφανίζει δύο φαινόμενα, το πυρηνικό spin (nuclear spin) και τη στροφορμή (angular momentum) που είναι το αποτέλεσμα της περιστροφής του γύρω από τον άξονα. Το πυρηνικό spin είναι η συνιστώσα των spin των πρωτονίων και των νετρονίων του πυρήνα. Αποτέλεσμα του πυρηνικού spin είναι η μαγνητική ροπή ( $\mu$ ) του πυρήνα, διότι ένα περιστρεφόμενο σωματίδιο αποτελεί ένα κυκλικό ηλεκτρικό ρεύμα που δημιουργεί ένα μαγνητικό δίπολο, δηλαδή το φορτισμένο σωματίδιο συμπεριφέρεται σαν ένας μικροσκοπικός μαγνήτης που είναι τοποθετημένος κατά τον άξονα του spin.

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, το spin ενός φορτισμένου σωματιδίου, όπως είναι ο πυρήνας των ατόμων, είναι η εσωτερική στροφορμή του, δηλαδή το τμήμα εκείνο της στροφορμής που υφίσταται ακόμη και όταν το σωματίδιο αδρανεί, διαχωρίζεται έτσι από το άλλο τμήμα της στροφορμής, την τροχιακή στροφορμή, που οφείλεται στην περιφορά του σωματιδίου σε μια τροχιά. Η ολική στροφορμή ενός σωματιδίου είναι το άθροισμα του spin και της τροχιακής στροφορμής.



**Εικόνα 25:** Φορτίο περιστρεφόμενο σε κυκλική τροχιά και άνυσμα μαγνητικής ροπής ( $\mu$ ). Το  $\mu$  είναι συγγραμμικό με το άνυσμα της ιδιοστροφορμής,  $P$ , ενώ η φορά του εξαρτάται από τον γυρομαγνητικό λόγο.

Οι πυρήνες είναι θετικά φορτισμένα σωματίδια (+) και εξαιτίας της περιστροφής τους γύρω από τον εαυτό τους συμπεριφέρονται ως μαγνητικά δίπολα. Η πυρηνική μαγνητική ροπή τους ( $\mu$ ) (nuclear magnetic moment) δίνεται από την εξίσωση:

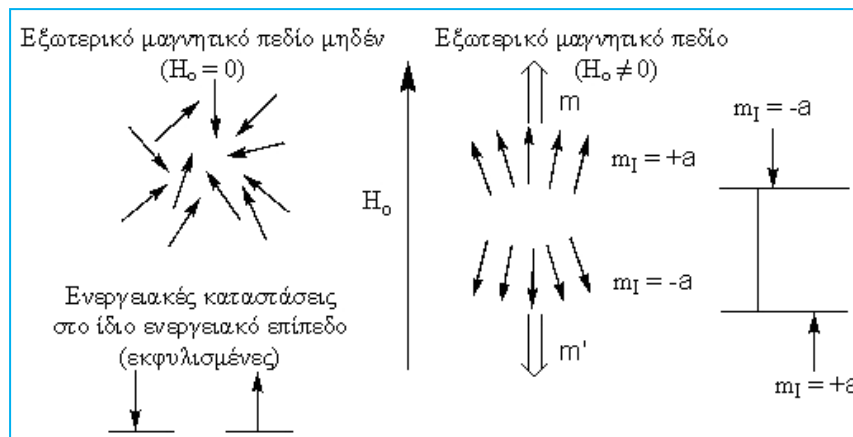
$$\mu = \frac{\gamma \cdot \hbar}{2\pi} = \gamma \cdot p ,$$

όπου  $p$  είναι η στροφορμή.

Εκτός μαγνητικού πεδίου η συμπεριφορά του πυρήνα από ενεργειακή πλευρά είναι εντελώς διαφορετική από ότι όταν βρεθεί μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Όταν βρεθούν μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο οι πυρήνες συμπεριφέρονται ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και προσανατολίζονται ανάλογα με το άνυσμα των μαγνητικών γραμμών. Σύμφωνα με τους κανόνες της κβαντομηχανικής το άνυσμα της πυρηνικής μαγνητικής ροπής ( $\mu$ ) επιτρέπει να πάρει μόνο ορισμένες κατευθύνσεις σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ανάλογα με το spin του, ένας πυρήνας μπορεί να πάρει μόνο  $2I+1$  επιτρεπόμενους προσανατολισμούς. Οι τιμές αυτές εκφράζονται με τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό του spin ( $m_I$ ) (magnetic quantum number of spin). Ο  $m_I$  μπορεί να έχει τιμές  $-I, -I+1, \dots, I-2, I-1, I$ .

Όταν οι πυρήνες βρεθούν μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο τα ανύσματα της μαγνητικής τους ροπής προσανατολίζονται, αν και δεν ευθυγραμμίζονται απόλυτα με τις γραμμές του μαγνητικού πεδίου, όσο ισχυρό και αν είναι. Οι πυρήνες με θετικό  $m_I$  προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και κατά συνέπεια βρίσκονται σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση (ή στάθμη), ενώ οι

πυρήνες με αρνητικό  $m_I$  προσανατολίζονται προς αντίθετη κατεύθυνση των μαγνητικών γραμμών και βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση.



**Εικόνα 26:** Τα ενεργειακά επίπεδα spin χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και μέσα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Ο κβαντομηχανικός κανόνας επιλογής στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό είναι ότι, οι μεταβάσεις από τη μια ενεργειακή στάθμη σε μια άλλη πρέπει να συνοδεύονται με μεταβολή του  $m_I$  κατά μια ολόκληρη μονάδα, δηλαδή  $\Delta m_I = \pm 1$ . Η μεταβολή ενέργειας είναι:

$$\Delta E = -\frac{\gamma \cdot h}{2\pi} \cdot H_0,$$

όπου  $m_I = 1$ ,  $H_0$  είναι η ένταση του μαγνητικού πεδίου,  $\mu$  είναι η πυρηνική μαγνητική ροπή και  $\gamma$  είναι ο μαγνητογυρικός λόγος.

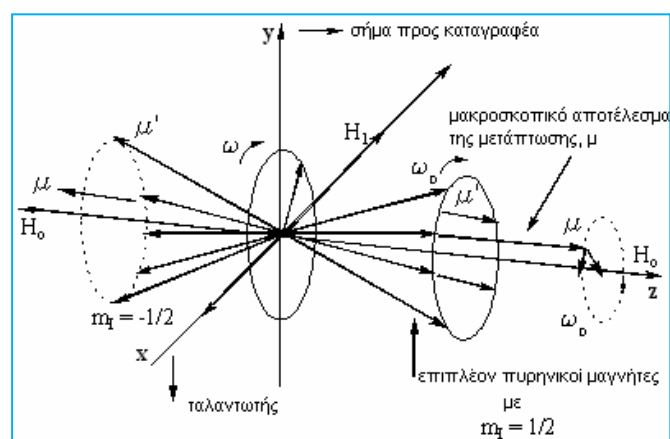
Για μια ενεργειακή μετάβαση από μια στάθμη σε μια γειτονική απαιτείται ενέργεια (από χαμηλότερη σε υψηλότερη στάθμη) που μπορεί να απορροφηθεί από μία δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία εκπέμπεται για πτώση από υψηλή ενεργειακή στάθμη σε χαμηλότερη. Η συχνότητα της ακτινοβολίας δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{\gamma \cdot h}{2\pi} \cdot H_0 \rightarrow \nu = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0$$

Από την εξίσωση φαίνεται ότι η συχνότητα της ακτινοβολίας (εκπεμπόμενη ή απορροφούμενη) είναι ανάλογη του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η σχέση αυτή είναι βασική για τη φασματοσκοπία NMR. Σημαίνει ότι μπορούν να ληφθούν φάσματα πυρήνων με διαφορετικό μαγνητογυρικό λόγο ( $\gamma$ ), αλλάζοντας την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ( $H_0$ ) ή τη συχνότητα ( $\nu$ ) της ακτινοβολίας με την οποία βομβαρδίζεται το δείγμα.

Για τη μελέτη της μαγνητικής ροπής ενός πυρήνα, που προκύπτει από την ιδιοπεριστροφή του μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κλασική περιγραφή των μεταβατικών φαινομένων και των διεργασιών ανταλλαγής.

Με την κβαντική περιγραφή μπορούν να εξηγηθούν η χημική μετατόπιση (chemical shift) και η σύζευξη spin (spin couplings), στα οποία υπεισέρχονται οι έννοιες των κβαντικών ενεργειακών καταστάσεων. Εάν υπάρχει μαγνητικό πεδίο  $H_0$  (τυπικό παράδειγμα 10000–25000 Gauss) και ένας πυρήνας με μαγνητική ροπή  $\mu$ , του οποίου το spin και το πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας  $H_1$ , προκαλεί τις μεταβάσεις μεταξύ των κβαντικών ενεργειακών σταθμών.



**Εικόνα 27:** Εφαρμογή του μαγνητικού  $H_0$  και ηλεκτρομαγνητικού  $H_1$  πεδίου σε ένα πυρήνα με  $I=1/2$ .

Η μαγνητική ροπή  $\mu$ , του πυρήνα βρίσκεται κατά μια γωνία  $\theta$  σε σχέση με την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου  $H_0$ . Η επίδραση του  $H_0$  στη  $\mu$ , παράγει ροπή στρέψης που τείνει να δώσει κλίση στο άνυσμα της  $\mu$  προς την κατεύθυνση του  $H_0$ . Επειδή ο πυρήνας περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του δε μπορεί να μεταβάλλει τη γωνία  $\theta$ , αλλά το άνυσμα της μαγνητικής ροπής υπόκειται σε μετάπτωση (precess) γύρω από το μαγνητικό πεδίο, όπως φαίνεται από το διακεκομμένο κύκλο που διαγράφει το βέλος  $\mu$  στο προηγούμενο σχήμα. Μαθηματικά, η ροπή στρέψης,  $L$ , προκύπτει από την κλασική μαγνητική θεωρία:  $L = \mu \cdot H_0$ .

Εάν θέσουμε όπου  $\mu = \gamma \cdot p$  και  $L = dp/dt$ , τότε καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma \cdot \mu \cdot H_0$$

που είναι η εξίσωση περιγραφής της διεργασίας της μετάπτωσης (δηλαδή κυκλικής περφοράς γύρω από το  $H_0$ ). Μία άλλη εξίσωση που περιγράφει την κίνηση της μετάπτωσης είναι:

$$\frac{d\mu}{dt} = \mu \cdot \omega_0,$$

όπου  $\omega_0$  είναι η γωνιακή ταχύτητα της μετάπτωσης σε  $\text{radians}\cdot\text{s}^{-1}$ . Συγκρίνοντας τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει  $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ . Από όλα αυτά προκύπτει ότι η πυρηνική μαγνητική ροπή υπόκειται σε μετάπτωση γύρω από το  $H_0$  με συχνότητα:

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi}$$

Η εξίσωση αυτή καλείται εξίσωση Larmor. Η συχνότητα περιφοράς κατά τη μετάπτωση καλείται συχνότητα μετάπτωσης Larmor, και είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  $H_0$  και του γυρομαγνητικού λόγου  $\gamma$  του πυρήνα. Εάν εφαρμοσθεί ένα δεύτερο, μικρότερο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο  $H_1$ , κάθετο προς το  $H_0$ , με συχνότητα  $\nu_0$ , τότε το άνυσμα της μαγνητικής ροπής  $\mu$  που βρίσκεται μεταξύ των δύο επιπέδων θα αλλάζει γωνία  $\theta$  κατά  $\Delta\theta$ . Η αλλαγή της γωνίας  $\theta$  προκαλεί την απορρόφηση ενέργειας από το πεδίο  $H_1$  του συστήματος των πυρηνικών spin. Η ενέργεια του συστήματος spin εξαρτάται από τη γωνία  $\theta$ .

Εάν το  $H_1$  έχει συχνότητα διαφορετική της  $\nu_0$  τότε βρίσκεται σε διαφορετική φάση με τη συχνότητα περιφοράς της  $\mu$ , δηλαδή της συχνότητας Larmor, και το σύστημα δεν απορροφά ενέργεια. Φαίνεται λοιπόν ότι η απορρόφηση ενέργειας είναι ένα φαινόμενο συντονισμού, που συνδυάζεται κβαντικά με τη φυσική πυρηνική συχνότητα της μετάπτωσης  $\nu_0$ .

Στην πράξη, με την τεχνική NMR βαπτίζεται το δείγμα, που έχει ήδη προσανατολισμένα μερικώς τα spin των πυρήνων από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, σε ένα γραμμικά πολωμένο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (που παράγεται με το πέρασμα του ηλεκτρικού ρεύματος συχνότητας  $\nu$  μέσα από ένα πηνίο).

Όταν η συχνότητα  $H_1$  συντονίζεται με τη συχνότητα μετάπτωσης Larmor του συγκεκριμένου πυρήνα, τότε συμβαίνει απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και εμφάνιση των φασματικών γραμμών NMR. Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι συνήθως 10-25 KGauss. Οι συχνότητες Larmor σε τέτοια πεδία είναι, για τους περισσότερους πυρήνες, στην περιοχή

ραδιοσυχνοτήτων, μερικά Megahertz ( $1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ Hz}$ , όπου  $1 \text{ Hz} = \text{cps}$  :ένας κύκλος ανά δευτερόλεπτο).

Η μελέτη των πυρήνων NMR είναι δυνατή από μια χαρακτηριστική παράμετρο των χημικών ουσιών που εκφράζει απόλυτα τη δομή του μορίου του δείγματος και καλείται χημική μετατόπιση (chemical shift). Όταν ένα μόριο που περιέχει τον παρατηρούμενο πυρήνα τοποθετηθεί μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια του μορίου “θωρακίζουν” τους πυρήνες από το εξωτερικό πεδίο. Έτσι, το προκαλούμενο μαγνητικό πεδίο στον πυρήνα, είναι η διαφορά του εφαρμοζόμενου πεδίου και του πεδίου του δείγματος, που καλείται πυρηνική θωράκιση (nuclear shielding). Η διαφορά αυτή είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η χημική μετατόπιση λοιπόν ορίζεται ως πυρηνική θωράκιση διαιρεμένη από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο:

$$\delta = \frac{H_{\text{εφαρ}} - H_{\text{δείγμ}}}{H_{\text{εφαρ}}} \cdot 10^6 \text{ ppm},$$

όπου  $H_{\text{εφαρμ}}$  ονομάζεται και μαγνητικό πεδίο αναφοράς (reference) και  $H_{\text{δείγμ}}$  είναι το μαγνητικό πεδίο που προκαλείται γύρω από τον πυρήνα λόγω της θωράκισης (sample or induced field). Αξίζει να σημειωθεί ότι το πεδίο γύρω από τον πυρήνα είναι ανάλογο του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου και δίνεται από την εξίσωση:  $H_{\text{δείγμ}} = \sigma \cdot H_{\text{εφαρμ}}$ , όπου  $\sigma$  είναι ο συντελεστής θωράκισης (shielding or screening factor). Έτσι, το αποτελεσματικό μαγνητικό πεδίο (effective) στον πυρήνα είναι η διαφορά  $H_{\text{εφαρμ}} - H_{\text{δείγμ}}$ .

Είναι γνωστό ότι πυρήνες με s ηλεκτρόνια παρουσιάζουν σφαιρική ηλεκτρονική συμμετρία. Ηλεκτρόνια λοιπόν που περιστρέφονται γύρω από ένα πυρήνα δημιουργούν ηλεκτρικό ρεύμα που παράγει μαγνητικό πεδίο, αντιτιθέμενο στο εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Για να δημιουργηθούν συνθήκες συντονισμού πρέπει να αυξήσουμε ελαφρά το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Πυρήνες με s ηλεκτρόνια δείχνουν μετατόπιση προς υψηλά μαγνητικά πεδία, που καλείται διαμαγνητική μετατόπιση (diamagnetic shift) και το φαινόμενο διαμαγνητισμός (diamagnetism).

Αντίθετα, πυρήνες με p ηλεκτρόνια σε p τροχιακά και για μη σφαιρικά μόρια που τα περιέχουν δεν υπάρχει σφαιρική συμμετρία. Τα ηλεκτρόνια αυτά παράγουν μεγάλα μαγνητικά πεδία γύρω από τον πυρήνα, που όταν κατανεμηθούν σε όλη την έκταση των μοριακών κινήσεων δίνουν μετατόπιση προς χαμηλά μαγνητικά πεδία. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί αποθωράκιση του πυρήνα και καλείται παραμαγνητική μετατόπιση (paramagnetic shift).

Παλαιότερα, οι μετρήσεις της χημικής μετατόπισης γίνονταν σε μονάδες συχνότητας, κύκλοι ανά δευτερόλεπτο ( $\text{Hz} = \text{cps}$ ) από την ουσία αναφοράς και σε σχέση με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Είναι λοιπόν

πρακτικά επιθυμητό, οι τιμές της χημικής μετατόπισης να εκφραστούν σε μονάδες χωρίς διαστάσεις, όπως μέρη ανά εκατομμύριο (ppm), που είναι ανεξάρτητες της ραδιοσυχνότητας και της ισχύος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η εξίσωση της συχνότητας Larmor, όταν συμπεριληφθεί η σταθερά θωράκισης, αντικαθιστώντας το  $H_0$  με το αποτελεσματικό μαγνητικό πεδίο  $H_{\text{αποτελ}}$ , γίνεται:

$$V_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 - \sigma)$$

Ανάλογα με το ποιος παράγοντας ( $H_0$  ή RF) μεταβάλλεται έχουμε:

- a. Εάν το  $H_0$  είναι σταθερό και η ραδιοσυχνότητα RF μεταβάλλεται κατά τη σάρωση του δείγματος, τότε  $\nu_\delta = (\gamma/2\pi)H_0(1-\sigma_\delta)$  και  $\nu_\alpha = (\gamma/2\pi)H_0(1-\sigma_\alpha)$ , συχνότητες συντονισμού δείγματος και αναφοράς αντίστοιχα. Η χημική μετατόπιση σε κλίμακα χωρίς διαστάσεις συμβολίζεται με το  $\delta$  και καθορίζεται ως:

$$\delta = \frac{V_\alpha - V_\delta}{V_\alpha} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

- b. Στην περίπτωση που η ραδιοσυχνότητα  $\nu_0$  είναι σταθερή και το μαγνητικό πεδίο μεταβάλλεται, τότε οι συχνότητες συντονισμού είναι:  $\nu_\delta = (\gamma/2\pi)H_\delta(1-\sigma_\delta)$  και  $\nu_\alpha = (\gamma/2\pi)H_\alpha(1-\sigma_\alpha)$  και η χημική μετατόπιση:

$$\delta = \frac{H_\alpha - H_\delta}{H_\alpha} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

Από τις δύο εξισώσεις προκύπτουν:

- a. Όσο πιο θωρακισμένος είναι ο πυρήνας από ηλεκτρονικό νέφος (δηλαδή μεγάλη τιμή του  $\sigma$ ), τόσο η συχνότητα συντονισμού θα βρίσκεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία όταν σαρώσουμε το μαγνητικό πεδίο, αλλά σε χαμηλότερη συχνότητα, όταν μεταβάλλεται η ραδιοσυχνότητα.
- b. Όσο λιγότερο θωρακισμένος είναι ένας πυρήνας σε σχέση με την ουσία αναφοράς τόσο μεγαλύτερη η τιμή της χημικής μετατόπισης σε μονάδες  $\delta$ .

Είναι φανερό λοιπόν ότι οι εξισώσεις για το  $\delta$  αλλάζουν, ώστε η τιμή του να αυξάνει με αυξανόμενη θωράκιση του πυρήνα. Ως ουσία αναφοράς για φάσματα  $^1\text{H}$  NMR χρησιμοποιείται το τετραμεθυλοπυρίτιο (ή τετραμέθυλοσιλάνιο), TMS, γιατί παρουσιάζει τα πιο θωρακισμένα πρωτόνια από οποιαδήποτε άλλη οργανική ένωση ( $\delta=0$ ). Οι τιμές  $\delta$  των διαφόρων ουσιών μετρούνται με βάση το TMS σε μια κλίμακα από 1-12 και είναι πάντοτε θετικοί αριθμοί. Επειδή όμως στην κλίμακα τιμών  $\delta$  έχουμε αυξανόμενη



χημική μετατόπιση προς μικρές τιμές  $\delta$ , δημιουργήθηκε μια εναλλακτική λύση με την κλίμακα  $\tau$ , που είναι αρκετά διαδεδομένη στα φάσματα NMR.

Η σχέση που συνδέει τις δύο παραμέτρους είναι η εξής:  $\tau=10-\delta$ .

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθούμε ειδικότερα στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων στο φάσμα NMR. Το πρωτόνιο είναι ειδική περίπτωση πυρήνα, διότι χωρίς  $p$  ηλεκτρόνια στερείται παραμαγνητικών ιδιοτήτων. Αυτός είναι και ο λόγος που η χημική μετατόπιση του  $^1\text{H}$  στις διάφορες οργανικές ενώσεις περιορίζεται στην περιοχή των 10 ppm, ενώ οι άλλοι πυρήνες παρουσιάζουν χημικές μετατοπίσεις μέχρι 200ppm.

Ο βαθμός θωράκισης εξαρτάται από την ηλεκτρονική πυκνότητα, έτσι οι χημικές μετατοπίσεις της  $\text{CH}_3\text{X}$ , όπου  $\text{X}$  είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο, μετατοπίζονται προς χαμηλά μαγνητικά πεδία καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα (οι τιμές της  $\delta_{\text{H}}$  αυξάνονται).

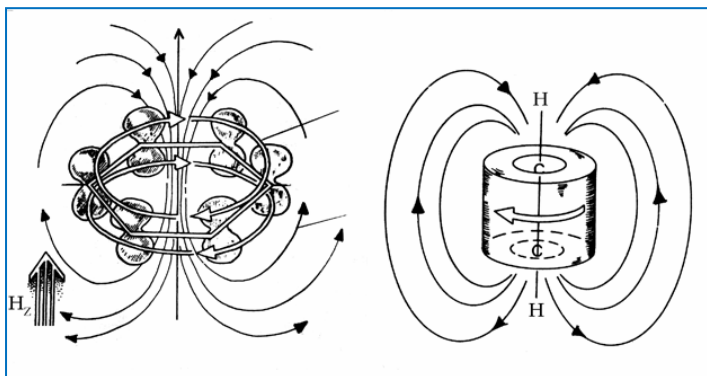
Επίσης, η χημική μετατόπιση του  $^1\text{H}$  εξαρτάται άμεσα από τη μορφή του μορίου και ειδικά από το άτομο του άνθρακα με το οποίο είναι ενωμένο και από άλλα άτομα που το περιβάλλουν. Για μια γενική εκτίμηση της χημικής μετατόπισης υπάρχουν οι κανόνες Shoolery που βοηθούν, με διάφορες εμπειρικές παραμέτρους, να προβλέψουμε τη χημική μετατόπιση ενώσεων της μορφής:  $\text{CH}_2\text{XY}$  και  $\text{CHXYZ}$ , όπου  $\text{X}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Z}$  είναι διαφορετικοί υποκαταστάτες. Με αυτό τον τρόπο έχουν υπολογιστεί οι χημικές μετατοπίσεις ολεφινών και αρωματικών ενώσεων με ένα βενζολικό δακτύλιο.

Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων, είναι φανερό ότι η χημική μετατόπιση του φαινυλίου ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -) επηρεάζεται από την ηλεκτραρνητικότητα των υποκαταστατών. Οι πιο ηλεκτραρνητικοί αποθωρακίζουν τα πρωτόνια και στην περίπτωση που βρίσκονται σε ορθο- και παρα- θέσεις το φαινόμενο αποθωράκισης γίνεται μεγαλύτερο λόγω συντονισμού. Το αντίθετο λαμβάνει χώρα με υποκαταστάτες ηλεκτροδότες ή μικρής ηλεκτραρνητικότητας.

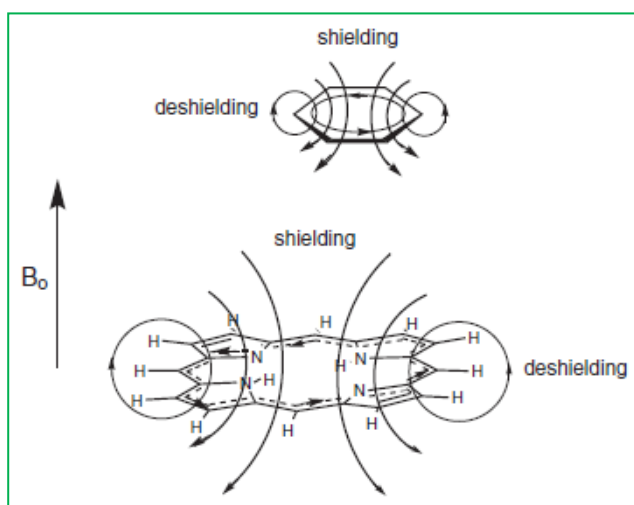
Ωστόσο, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες και φαινόμενα που επιδρούν πάνω στη χημική μετατόπιση με αποτέλεσμα να μην έχουμε ακριβή ποσοτική εξήγηση της επίδρασης των υποκαταστατών. Ένα σημαντικό μέρος της χημικής μετατόπισης στις αρωματικές ενώσεις οφείλεται στην εσωατομική κυκλοφορία των  $\pi$  ηλεκτρονίων μέσα από το επίπεδο του βενζολικού δακτυλίου, που σχηματίζει ένα μικρό μαγνητικό πεδίο αντίθετης κατεύθυνσης σε σχέση με το εφαρμοζόμενο, δημιουργώντας έτσι μεγάλη χημική μετατόπιση προς υψηλά μαγνητικά πεδία.

Αντίθετα, η κυκλική κίνηση των  $s$  ηλεκτρονίων γύρω από τα πρωτόνια του βενζολικού δακτυλίου δημιουργεί ηλεκτρικό ρεύμα που παράγει μαγνητικό πεδίο κατά την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου, προκαλώντας χημική μετατόπιση σε χαμηλά μαγνητικά πεδία. Στην πράξη, τα μόρια

περιστρέφονται ταχύτατα μέσα στο διάλυμα και η χημική μετατόπιση του NMR είναι ο μέσος όρος των διαφόρων κατευθύνσεων του μορίου ως προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο (εξωτερικό). Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στον πορφυρινικό δακτύλιο, διότι το π αρωματικό σύστημα του δακτυλίου είναι εντονότερο λόγω της ύπαρξης των 22π ηλεκτρονίων.

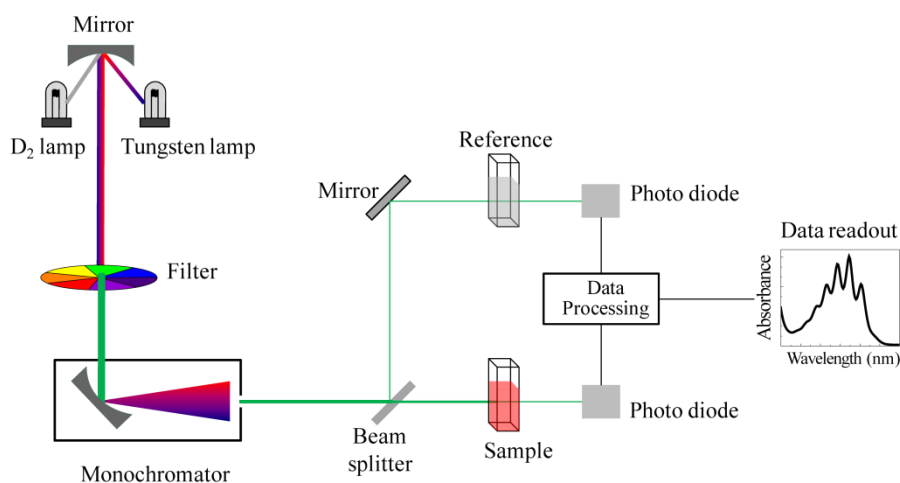


**Εικόνα 28:** Αποθωράκιση λόγω του δευτερεύοντος μαγνητικού πεδίου ακετυλενίου και βενζολίου (διαφορετική αναπαράσταση ηλεκτρονιακού νέφους). Το φαινόμενο καλείται διαμαγνητική ανισοτροπία.



**Εικόνα 29:** Η κίνηση του π-ηλεκτρονιακού νέφους στον πορφυρινικό δακτύλιο προσφέρει ισχυρή θωράκιση στα εσωτερικά πρωτόνια του δακτυλίου και παράλληλα ισχυρή αποπροστασία στα πρωτόνια του εξωτερικού σκελετού του δακτυλίου.

## 2.3 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)



**Εικόνα 30:** Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).

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

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

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) παρέχει πληροφορίες για την δομή των ενώσεων έπειτα από μελέτη των φασμάτων της βασικής αλλά και της διεγερμένης κατάστασης.

Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στις διεγέρσεις αυτές κυμαίνεται μεταξύ 200-800 nm.

Στην φασματοσκοπία UV-Vis χρησιμοποιείται ο νόμος των Beer-Lambert σύμφωνα με τον οποίο η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα δείγμα είναι ανάλογη με την συγκέντρωσή του. Πιο συγκεκριμένα ισχύει:

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

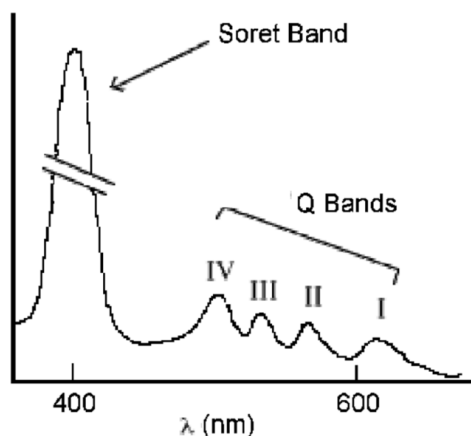
$A$  είναι η απορρόφηση,  $b$  είναι το πάχος της κυψελίδας,  $c$  είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο δείγμα και  $\epsilon$  είναι μοριακή απορροφητικότητα.

Η τιμή του συντελεστή  $\epsilon$  σχετίζεται με την συμμετρία του συμπλόκου. Μεγάλες τιμές του συντελεστή αυτού εκφράζουν τις σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Επιπλέον όταν αυξάνεται η τιμή του συντελεστή αυτού αυξάνεται η πιθανότητα μετάπτωσης που αντιστοιχεί σε μείωση της συμμετρίας.

Σε ένα φάσμα UV-Vis το μέγιστο μήκος κύματος  $\lambda_{\max}$  απορρόφησης αντιστοιχεί σε ενέργεια ίση με την ενέργεια διαφοροποίησης των d-τροχιακών (10Dq) για κάθε σύμπλοκο. Επιπλέον το διάγραμμα της απορρόφησης ( $A$ ) ή της διαπερατότητας ( $T$ ) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος  $\lambda$  βοηθά έτσι ώστε να διαπιστωθεί η παρουσία ή η απουσία χαρακτηριστικών ομάδων.

Οι πορφυρίνες εμφανίζουν έντονη απορρόφηση ακτινοβολίας μήκους κύματος που έγκειται στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην έντονη συζυγία 18π ηλεκτρονίων που εμφανίζουν. Τα ηλεκτρονικά φάσματα των πορφυρινών αποτελούνται από ένα αριθμό ταινιών οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε πορφυρίνη επειδή το φάσμα εξαρτάται από τη φύση των υποκαταστατών αλλά και από το μέταλλο των μορίων αυτών. Οι ταινίες απορρόφησης που εμφανίζουν τα πορφυρινικά παράγωγα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες.

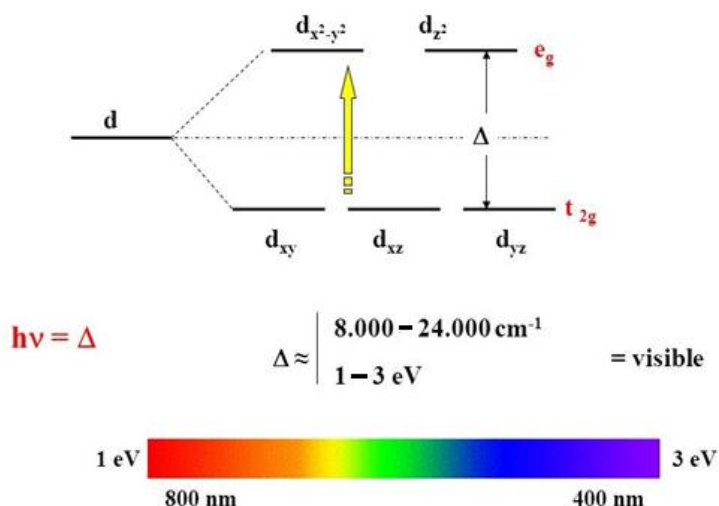
Στα φάσματα των πορφυρινών εμφανίζεται η ταινία Soret ή B και οι ταινίες Q. Η ταινία Soret ή B είναι μια ταινία με μεγάλη απορρόφηση και εμφανίζεται στην περιοχή 380-420nm.



**Εικόνα 30:** Ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης μιας αμετάλλωτης πορφυρίνης.

Η ομάδα των Q ταινιών αποτελείται από 4 ταινίες μικρής απορρόφησης για την ελεύθερη πορφυρίνη, δηλαδή την πορφυρίνη η οποία δεν έχει συναρμοστεί με μέταλλο. Στο φάσμα των μεταλλοπορφυρινών εμφανίζονται μόνο δύο ταινίες Q διότι η συμμετρία των μεταλλοπορφυρινών είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συμμετρία της μη μεταλλωμένης πορφυρίνης. Οι ταινίες Q εμφανίζονται στην περιοχή 500-700nm. Στην ομάδα των Q ταινιών η ταινία μικρότερης ενέργειας ονομάζεται α και προέρχεται από την ηλεκτρονιακή μετάβαση Q(0,0) της χαμηλότερης ενεργειακά απλής (S) κατάστασης. Η υψηλότερης ενέργειας ταινία ονομάζεται β και προέρχεται από την ηλεκτρονιακή μετάβαση Q(1,0).

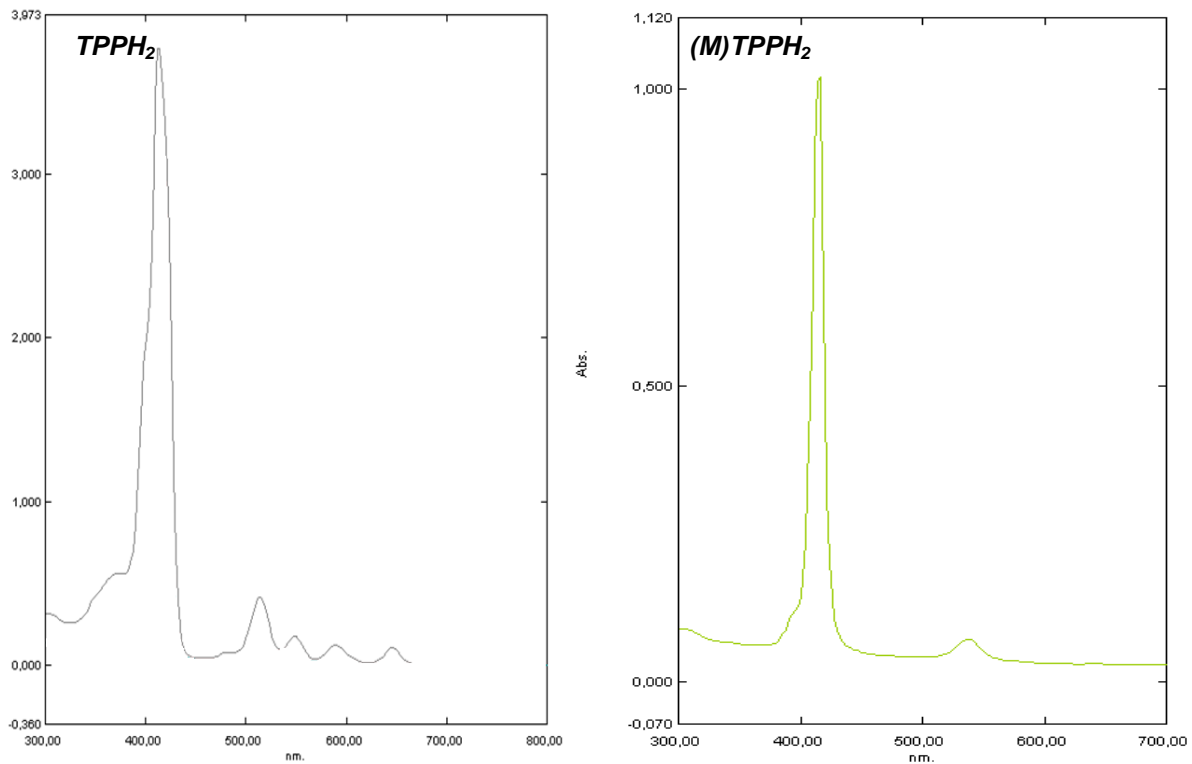
Πρέπει να σημειωθεί ότι η ταινία B αναφέρεται σε ισχυρώς επιτρεπτή μετάβαση ενώ η ομάδα ταινιών Q σε λιγότερο επιτρεπτές μεταβάσεις. Η ύπαρξη υποκαταστατών οι οποίοι είναι ισχυροί σ και π δότες, αυξάνει την ένταση της ταινίας α.



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

Γενικά, τα μέταλλα αλληλεπιδρούν μέσω συζυγιακού ή επαγωγικού φαινομένου με τη συνεισφορά ενός τροχιακού στο συζυγιακό π σύστημα των πορφυρινών (αλληλεπίδραση κενών ή συμπληρωμένων  $d_\pi$  και  $p_\pi$  τροχιακών

με τα κατάλληλης συμμετρίας  $a_{2u}$  και  $e_g$  τροχιακά). Πρέπει να σημειωθεί ότι στην μεταλλωμένη πορφυρίνη μπορούν να λάβουν χώρα μεταπτώσεις εκτός από  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $d_M-d_M$  και  $d_M \rightarrow \pi_{\pi^*}$ .

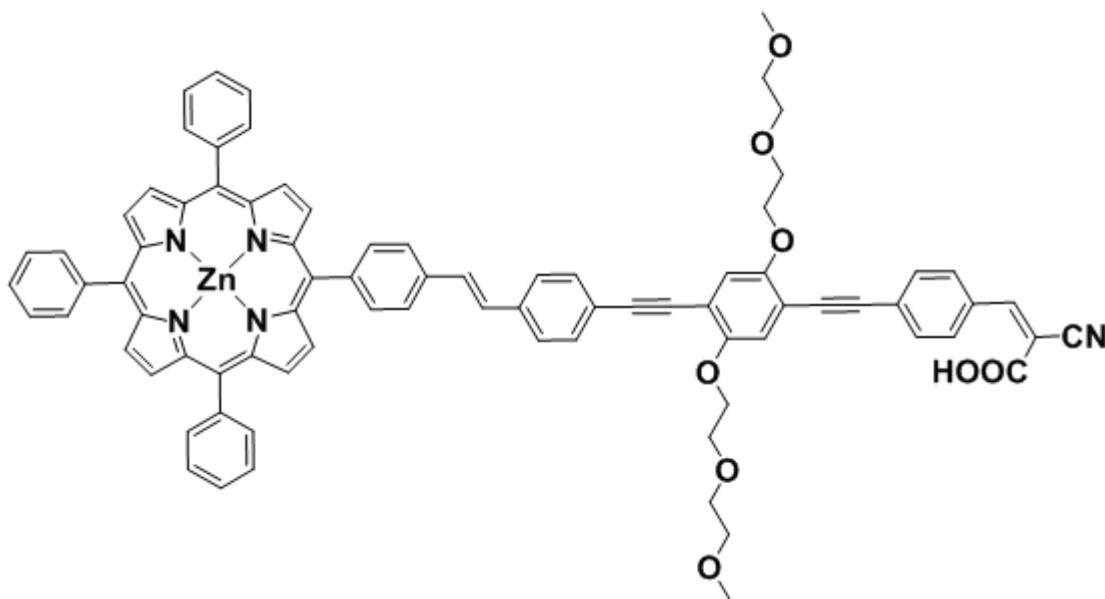


**Εικόνα 31:** Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται το ηλεκτρονικό φάσμα μιας μη μεταλλωμένης πορφυρίνης (TPPH<sub>2</sub>) και μιας μεταλλωμένης (M)TPP.

## Ενότητα 3:

### Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

Η διπλωματική αυτή εργασία έχει ως σκοπό τη σύνθεση και το χαρακτηρισμός της τριμερούς μεταλλοπορφυρίνης ZnP(SP)CNCOOH που δρα ως φωτοευαίσθητοποιητής σε Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs).



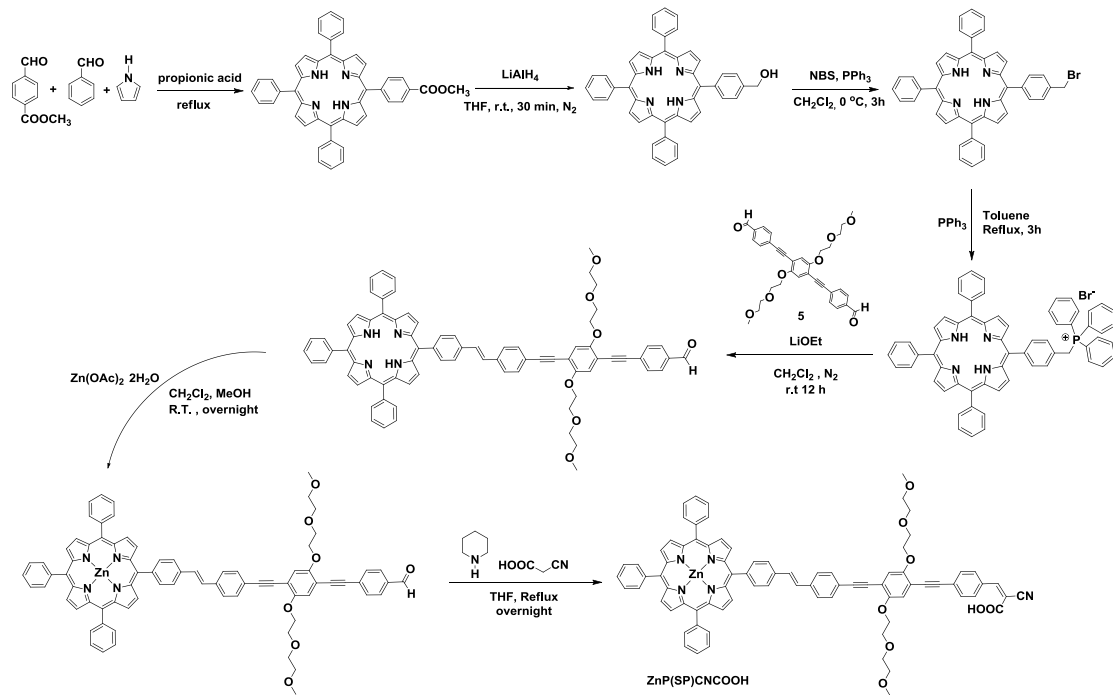
Η ένωση είναι αποτελούμενη από τις εξής τρεις χαρακτηριστικές ομάδες ενώσεων:

- Τη μεταλλωμένη πορφυρίνη με ψευδάργυρο, για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας.
- Το μοριακό καλώδιο, για την γρήγορη μεταφορά των ηλεκτρονίων από την πορφυρίνη προς μια ομάδα πρόσδεσης με TiO<sub>2</sub>.
- Το δότη ηλεκτρονίων στο TiO<sub>2</sub>, ο οποίος προσροφάται ισχυρά στην επιφάνεια αυτών των νανοσωματιδίων.

Για να μπορέσει η μεταφορά των ηλεκτρονίων να είναι ταχεία, το μοριακό καλώδιο περιλαμβάνει συζυγείς διπλούς και τριπλούς δεσμούς, ενώ για την αποφυγή συσσωματωμάτων συνιστάται η χρήση μακρών αλυσίδων. Με αυτό τον τρόπο αποτρέπεται και η αλληλομεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των πορφυρινών. Επιπλέον, ο ρόλος των οξυγόνων στο μοριακό καλώδιο είναι η αύξηση της πολικότητας της ένωσης.

# Ενότητα 4:

## Συνθετικό σχήμα

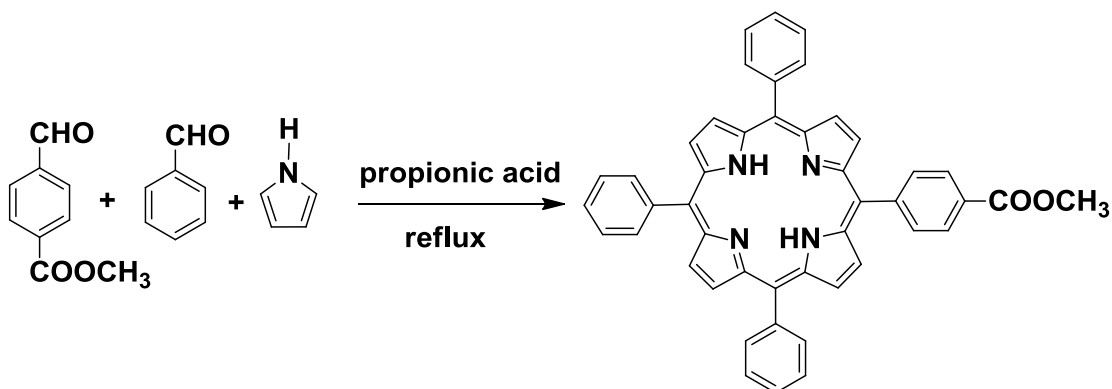




## Ενότητα 5:

### Πειραματικό Μέρος

#### 5.1 Σύνθεση του μονοεστέρα TPP-COOCH<sub>3</sub>



Ενώσεις	n(mmol)	m(mgr)	V(ml)	Mr(gr/mol)	d(gr/ml)	Ισοδύναμα(eq)
Methyl 4-formylbenzoate	2,30	377	-	164,16	-	1
Benzaldehyde	6,89	-	0,70	106,12	-	3
Pyrrole	9,20	-	0,64	67,09	-	4
Propionic acid		-	40	-	-	-

#### Πειραματική διαδικασία σύνθεσης προϊόντος

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml εισήχθη η βενζαλδεΐδη, το methyl 4-formylbenzoate και στη συνέχεια ο διαλύτης που είναι το προπιονικό οξύ. Κατόπιν, στη φιάλη προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης και ακολούθησε η τοποθέτηση της φιάλης πάνω σε πλάκα θέρμανσης-ανάδευσης. Έπειτα, έλαβε χώρα θέρμανση υπό ανάδευση ως τους 100°C και πραγματοποιήθηκε προσεκτική προσθήκη του πυρρολίου στάγδην. Ακολούθως, η θερμοκρασία αυξήθηκε μέχρι το σημείο βρασμού του διαλύτη (T<sub>b</sub>=145°C). Η σφαιρική φιάλη της αντίδρασης προστατεύθηκε από το φως με αλουμινόχαρτο και αφέθηκε σε συνθήκες reflux για τρεις ώρες.

Αφού πέρασε αυτό το χρονικό διάστημα, η φιάλη απομακρύνθηκε από το σύστημα, πωματίστηκε και αφέθηκε για μερικά λεπτά σε ηρεμία ώστε να ισορροπήσει η θερμοκρασία στο εσωτερικό της με τη θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε κατεργασία με μεθανόλη και νερό ενώ άρχισε η καταβύθιση κρυστάλλων.

### Διαδικασία απομόνωσης της ένωσης

Κατά τη διαδικασία της απομόνωσης του προϊόντος TPP-COOCH<sub>3</sub>, πραγματοποιήθηκε διήθηση του μίγματος υπό κενό σε ηθμό. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν αρκετές εκπλύσεις του ιζήματος με νερό ώστε να επιτευχθεί απομάκρυνση του διαλύτη. Τέλος, το μαύρο ίζημα συλλέχθηκε από τον ηθμό και εισήχθη σε χρωματογραφία στήλης.

### Υγρή χρωματογραφία στήλης

Μετά την ολοκλήρωση της διήθησης έγινε διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material, με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας στήλης. Αρχικά, στήθηκε η κολώνα υγρής χρωματογραφίας και επιλέχθηκε η silica gel (SiO<sub>2</sub>) ως χρωματογραφικό υλικό και το CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ως αρχικός διαλύτης έκλουσης. Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκε ότι ήταν 10cm x 4cm. Ακολούθως, στο εσωτερικό της στήλης τοποθετήθηκε βαμβάκι και μικρή ποσότητα άμμου, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε διαλύτης για επιβεβαίωση. Η silica gel διαλύθηκε στο CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και έπειτα προστέθηκε και αυτή μέσα στην κολώνα. Αφού άρχισε να γίνεται το πακετάρισμα πάνω από τη silica gel τοποθετήθηκε και πάλι ένα στρώμα άμμου ώστε να κατακρατά τυχών άλατα και να προστατεύει τη silica από ενδεχόμενη καταστροφή κατά τη φόρτωση του δείγματος. Ακολούθησε η φόρτωση της ένωσης με τη χρήση πιπέτας Pasteur και αφέθηκε για να κατέβει.

Κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού με αυτή τη μέθοδο παρατηρήθηκαν έξι κλάσματα. Τα κλάσματα αυτά κατέβηκαν από την κολώνα με μίγμα διαλυτών CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexane αλλάζοντας σταδιακά την αναλογία των διαλυτών μέχρι 4:6. Η σειρά σύμφωνα με την οποία οι ενώσεις κατέβηκαν από τη χρωματογραφική στήλη είναι η ακόλουθη:

TPRH<sub>2</sub>, TPP-COOCH<sub>3</sub>, cis TPP-(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, trans TPP-(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, TPP-(COOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TPP-(COOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Τα έξι κλάσματα συλλέχθηκαν και αποστάχθηκαν με τη χρήση αποστατικής μηχανής με ρότορα σε ξεχωριστές σφαιρικές φιάλες.

## Απόδοση

Το τελικό προϊόν που συλλέχθηκε, ζύγιζε 230 mg. Η απόδοση της αντίδρασης έπειτα από κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε να είναι η εξής:  $\alpha_1 = 16\%$

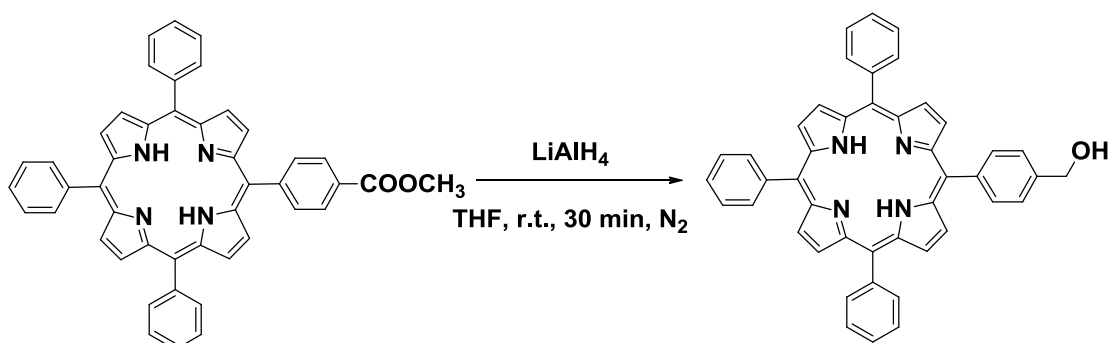
## Φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF

Αρχικά, το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης TPP-COOCH<sub>3</sub> διαλύθηκε σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και με τη χρήση πιπέτας Gilson πραγματοποιήθηκε ένα spot των 20 μl επάνω στην ειδική πλάκα για το MALDI-TOF. Έπειτα από το πρώτο spot πραγματοποιήθηκε και ένα δεύτερο με matrix αυτή τη φορά. Ο λόγος που έγινε spot της ένωσης με μήτρα (matrix) είναι για να προστατέψει την ένωση, η οποία μπορεί να επηρεαστεί από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος.

## Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Για τη λήψη φάσματος NMR είναι απαραίτητη η προετοιμασία του δείγματος. Επομένως, το  $(1/100) \cdot 10^{-3}$  του μοριακού βάρους της ένωσης θα πρέπει να διαλυθεί σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl<sub>3</sub>). Έτσι, για την TPP-COOCH<sub>3</sub> χρειάστηκαν 6,7 mgr, τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδικό NMR tube όπου διαλύθηκαν σε CDCl<sub>3</sub>.

## 5.2 Αναγωγή του μονοεστέρα TPP-COOCH<sub>3</sub> σε TPP-CH<sub>2</sub>OH



Ενώσεις	n(mmol)	m(mgr)	V(ml)	Mr(gr/mol)	d(gr/ml)	Ισοδύναμα(eq)
TPP-COOCH <sub>3</sub>	0,096	65		672,77	-	1
LiAlH <sub>4</sub>	0,385	18		37,95	-	4
THF	-	-	10	-	-	-

### Πειραματική διαδικασία σύνθεσης προϊόντος

Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε εισαγωγή του TPP-COOCH<sub>3</sub> στο κενό για να απομακρυνθεί πλήρως ο διαλύτης. Κατόπιν, η ποσότητα του αναγωγικού αντιδραστηρίου LiAlH<sub>4</sub> ζυγίστηκε σε ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Ο στεγνός πλέον TPP-COOCH<sub>3</sub> και το αναγωγικό τοποθετήθηκαν σε δίκλιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml με στρόφιγγα, αφού πρώτα είχε εισαχθεί σε αυτή μαγνητάκι ανάδευσης.

Στη συνέχεια, η φιάλη μεταφέρθηκε στον πάγκο αντίδρασης πάνω σε πλάκα θέρμανσης-ανάδευσης για να συνδεθεί με την αντλία κενού-αερίου Αζώτου (N<sub>2</sub>). Η διαδικασία που ακολούθησε περιλαμβάνει άνοιγμα της αντλίας για τη δημιουργία κενού στην πάνω μεριά του συστήματος και μετά από λίγα λεπτά άνοιγμα της στρόφιγγας της φιάλης αντίδρασης ώστε να δημιουργηθεί κενό στο εσωτερικό της. Μόλις πραγματοποιήθηκε η επιβεβαίωση ότι το σύστημα ήρθε σε ισορροπία, έκλεισε η στρόφιγγα της φιάλης και η κεντρική παροχή του κενού και άνοιξε η παροχή του αερίου. Όταν άρχισαν να παράγονται φυσαλίδες στην παγίδα λαδιού του αερίου σηματοδοτώντας την ισορροπία του συστήματος, έγινε άνοιγμα της στρόφιγγας και είσοδος του αερίου μέσα στη φιάλη της αντίδρασης.

Έπειτα, με ταυτόχρονη ροή αερίου πραγματοποιήθηκε η προσθήκη της ποσότητας του dry διαλύτη μέσω του septum χρησιμοποιώντας μια γυάλινη σύριγγα των 10ml. Το septum σφραγίστηκε με parafilm για καλύτερη προστασία από τον ατμοσφαιρικό αέρα επιτυγχάνοντας ιδανικότερες συνθήκες κενού. Τέλος, η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (R.T.) για 30 λεπτά. Μετά το πέρας μισής ώρας, 50 ml υδατικού διαλύματος NaOH 15 % w/v προστέθηκε προσεκτικά στη φιάλη αντίδρασης ώστε να γίνει εξουδετέρωση του αναγωγικού LiAlH<sub>4</sub>.

### Εκχυλίσσεις με διαλύτη

Αρχικά, το διάλυμα μεταφέρθηκε σε μια εκχυλιστική χωάνη στην οποία μετέπειτα προστέθηκε υδατικό διάλυμα NaHCO<sub>3</sub> 5 % w/v.

Με την μέθοδο της εκχύλισης, δηλαδή της μεταφοράς μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη επιτυγχάνεται απομόνωση της καθαρής οργανικής φάσης στην οποία βρισκόταν το προϊόν αλλά και μικρή ποσότητα αντιδρώντος. Ακόμη, με την εκχύλιση απομακρύνονται ουσίες που

ενδεχομένως να παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό όπως για παράδειγμα, το αναγωγικό αντιδραστήριο  $\text{LiAlH}_4$ . Έτσι, στην περίπτωση αυτή αρχικά πραγματοποιήθηκε εκχύλιση διαλύματος  $\text{NaHCO}_3$  με οργανικό διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Η διαδικασία ξεκίνησε με τη μεταφορά του διαλύματος από τη φιάλη της αντίδρασης σε μια εκχυλιστική χωάνη των 500 ml. Αμέσως, οι δύο φάσεις οργανική και υδατική άρχισαν να διαχωρίζονται και το σύστημα αφέθηκε σε ισορροπία. Έπειτα, στην εκχυλιστική χωάνη τοποθετήθηκε γυάλινο πώμα και ακολούθησε ισχυρή ανακίνηση αναδεύοντας το διάλυμα στο εσωτερικό της. Μετά από κάθε ανακίνηση γινόταν άνοιγμα της στρόφιγγας ώστε να μειωθεί η πίεση μέσα στη χωάνη και τοποθέτηση της σε στεφάνη μέχρι οι δύο φάσεις να έρθουν σε ισορροπία και να γίνει καλός διαχωρισμός. Κατόπιν, η οργανική φάση συλλέχθηκε και ακολούθησαν δύο επιπλέον εκχυλίσεις για να απομακρυνθούν πλήρως το  $\text{LiAlH}_4$ . Ακολούθησαν άλλες δύο εκχυλίσεις με την οργανική φάση να περιέχει  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και απιονισμένο  $\text{H}_2\text{O}$ . Για την πλήρη απομάκρυνση του νερού, προστέθηκε στην κωνική φιάλη όπου είχε συλλεχθεί η ένωση μερική ποσότητα ξηραντικού ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Στη συνέχεια, το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης διηθήθηκε με γυάλινο χωνί και βαμβάκι στοχεύοντας στον καθαρισμό του διαλύματος από το ξηραντικό. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη και τοποθετήθηκε στην αποστακτική μηχανή με ρότορα για την εξάτμιση του διαλύτη.

### Υγρή χρωματογραφία στήλης

Μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης του διαλύτη έγινε διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material, με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας στήλης. Αρχικά, στήθηκε η κολώνα υγρής χρωματογραφίας και επιλέχθηκε η silica gel ( $\text{SiO}_2$ ) ως χρωματογραφικό υλικό και το  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ως διαλύτης έκλουσης. Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκε ότι ήταν 7cm x 2cm. Ακολούθως, στο εσωτερικό της στήλης τοποθετήθηκε βαμβάκι και μικρή ποσότητα άμμου, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε διαλύτης για επιβεβαίωση. Η silica gel διαλύθηκε στο  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και έπειτα προστέθηκε και αυτή μέσα στην κολώνα. Αφού άρχισε να γίνεται το πακετάρισμα πάνω από τη silica gel τοποθετήθηκε και πάλι ένα στρώμα άμμου ώστε να κατακρατά τυχών άλατα και να προστατεύει τη silica από ενδεχόμενη καταστροφή κατά τη φόρτωση του δείγματος. Ακολούθησε η φόρτωση της ένωσης με τη χρήση πιπέτας Pasteur και αφέθηκε για να κατέβει.

Κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού με αυτή τη μέθοδο παρατηρήθηκαν δύο κλάσματα. Το πρώτο κλάσμα περιείχε το αντιδρών  $\text{TPP-COOCH}_3$  και το δεύτερο το προϊόν  $\text{TPP-CH}_2\text{OH}$ . Τα δύο αυτά κλάσματα συλλέχθηκαν και

αποστάχθηκαν με τη χρήση αποστατικής μηχανής με ρότορα σε ξεχωριστές σφαιρικές φιάλες.

### Απόδοση

Το τελικό προϊόν που συλλέχθηκε, ζύγιζε 43 mg. Η απόδοση της αντίδρασης έπειτα από κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε να είναι η εξής:  $\alpha_2 = 70\%$

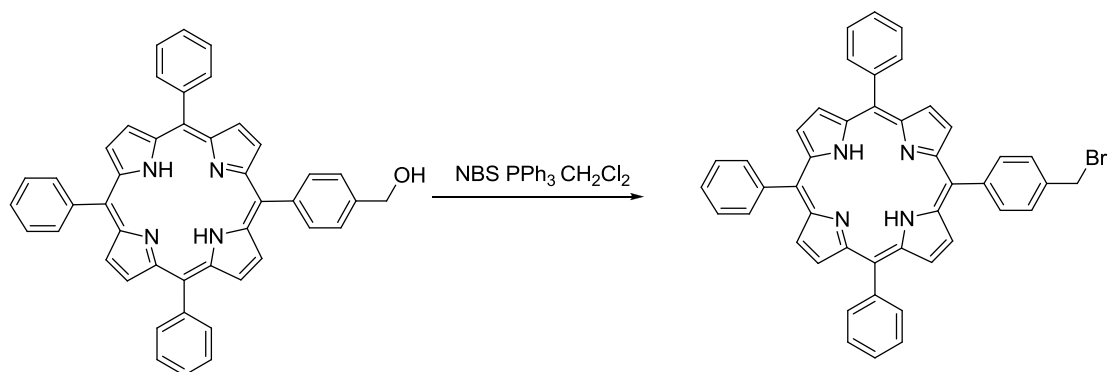
### Φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF

Αρχικά, το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης TPP-CH<sub>2</sub>OH διαλύθηκε σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και με τη χρήση πιπέτας Gilson πραγματοποιήθηκε ένα spot των 20 μl επάνω στην ειδική πλάκα για το MALDI-TOF. Έπειτα από το πρώτο spot πραγματοποιήθηκε και ένα δεύτερο με matrix αυτή τη φορά. Ο λόγος που έγινε spot της ένωσης με μήτρα (matrix) είναι για να προστατέψει την ένωση, η οποία μπορεί να επηρεαστεί από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος.

### Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Για τη λήψη φάσματος NMR είναι απαραίτητη η προετοιμασία του δείγματος. Επομένως, το  $(1/100) \cdot 10^{-3}$  του μοριακού βάρους της ένωσης θα πρέπει να διαλυθεί σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl<sub>3</sub>). Έτσι, για την TPP-CH<sub>2</sub>OH χρειάστηκαν 6,4 mgr, τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδικό NMR tube όπου διαλύθηκαν σε CDCl<sub>3</sub>.

### 5.3 Βρωμίωση της TPP-CH<sub>2</sub>OH



Ενώσεις	n(mmol)	m(mgr)	V(ml)	Mr(gr/mol)	d(gr/ml)	Ισοδύναμα(eq)
TPP-CH <sub>2</sub> OH	0,1086	70	-	644,76	-	1
NBS	0,4326	77	-	177,99	-	4
PPh <sub>3</sub>	0,4451	116,75	-	262,29	-	4,1
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	-	21,7	-	-	-

### Πειραματική διαδικασία σύνθεσης προϊόντος

Σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν οι κατάλληλες ποσότητες TPP-CH<sub>2</sub>OH, τριφαινυλοφωσφίνης (PPh<sub>3</sub>) και NBS. Το μίγμα αυτό ψύχθηκε προστατευμένο από το φως λόγω φωτοευαισθησίας στους 0°C. Έπειτα, στη φιάλη της αντίδρασης προστέθηκε ο διαλύτης CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> καθώς και μαγνητάκι ανάδευσης. Στη συνέχεια, η σφαιρική φιάλη με το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε πάνω σε πλάκα θέρμανσης-ανάδευσης και σε παγόλουτρο όπου αφέθηκε υπό ανάδευση για 3 ώρες στους 0°C.

### Εκχυλίσσεις με διαλύτη

Μετά το τέλος της αντίδρασης, το σκούρο πράσινο διάλυμα τοποθετήθηκε στο εσωτερικό μιας κωνικής φιάλης. Έπειτα στη φιάλη εισήχθει NaHCO<sub>3</sub>, με σκοπό την εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος που είχε δημιουργήσει το NBS, πρωτονιώνοντάς το. Το διάλυμα εξουδετερώθηκε πλήρως με σταδιακές εκχυλίσσεις με NaHCO<sub>3</sub>, ενώ η αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος επιβεβαίωσε την εξουδετέρωσή του. Έτσι, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση υδατικού διαλύματος NaHCO<sub>3</sub> με οργανικό διαλύτη CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> για την απομόνωση της καθαρής οργανικής φάσης που περιείχε τόσο το προϊόν όσο και μικρή ποσότητα του αντιδρώντος που δεν αντέδρασε. Παράλληλα, με την εκχύλιση επετεύχθη και η απομάκρυνση ουσιών που παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό, όπως είναι η PPh<sub>3</sub> και το NBS.

Το διάλυμα μεταφέρθηκε από την κωνική φιάλη σε εκχυλιστική χωάνη των 250 ml και οι δύο φάσεις (οργανική και υδατική) διαχωρίστηκαν μεταξύ τους. Στη συνέχεια, το σύστημα αφέθηκε σε ηρεμία για να πραγματοποιηθεί η πρωτονίωση του NBS. Η εκχυλιστική χωάνη ποματίστηκε με γυάλινο καπάκι και ακολούθησε ανακίνηση της χωάνης προκαλώντας ανάδευση του διαλύματος. Έπειτα από κάθε ανακίνηση η στρόφιγγα άνοιγε ώστε να απομακρύνεται το παραγόμενο αέριο CO<sub>2</sub> και η χωάνη στερεωνόταν σε στεφάνη για να έρθουν σε ισορροπία οι δύο φάσεις και να μπορέσουν να διαχωριστούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Η οργανική φάση συλλέχθηκε, ενώ ακολούθησαν τρεις επιπλέον εκχυλίσσεις με NaHCO<sub>3</sub> για την



πλήρη απομάκρυνση των παραπροϊόντων (NBS, PPh<sub>3</sub>) μέσω της μεταφοράς τους στην υδατική φάση.

Αφού πραγματοποιήθηκαν και οι τέσσερις εκχυλίσεις με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO<sub>3</sub>, το χρώμα του διαλύματος από σκούρο πράσινο που ήταν πριν τις εκχυλίσεις μετατράπηκε σε σκούρο κόκκινο. Ακολουθή μια εκχύλιση με νερό για την απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών NBS και PPh<sub>3</sub>. Για την πλήρη απομάκρυνση του νερού, προστέθηκε στην κωνική φιάλη όπου είχε συλλεχθεί η ένωση μερική ποσότητα ξηραντικού (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Στη συνέχεια, το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης διηθήθηκε με γυάλινο χωνί και βαμβάκι στοχεύοντας στον καθαρισμό του διαλύματος από το ξηραντικό. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη και τοποθετήθηκε στην αποστακτική μηχανή με ρότορα για την εξάτμιση του διαλύτη CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Υγρή χρωματογραφία στήλης

Μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης του διαλύτη έγινε διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material, με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας στήλης. Αρχικά, στήθηκε η κολώνα υγρής χρωματογραφίας και επιλέχθηκε η silica gel (SiO<sub>2</sub>) ως χρωματογραφικό υλικό και το CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexane (60:40) ως διαλύτης έκλουσης. Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκε ότι ήταν 7cm x 2cm. Ακολουθως, στο εσωτερικό της στήλης τοποθετήθηκε βαμβάκι και μικρή ποσότητα άμμου, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε διαλύτης για επιβεβαίωση. Η silica gel διαλύθηκε στο CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και έπειτα προστέθηκε και αυτή μέσα στην κολώνα. Αφού άρχισε να γίνεται το πακετάρισμα πάνω από τη silica gel τοποθετήθηκε και πάλι ένα στρώμα άμμου ώστε να κατακρατά τυχών άλατα και να προστατεύει τη silica από ενδεχόμενη καταστροφή κατά τη φόρτωση του δείγματος. Ακολούθησε η φόρτωση της ένωσης με τη χρήση πιπέτας Pasteur και αφέθηκε για να κατέβει.

Κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού με αυτή τη μέθοδο παρατηρήθηκαν δύο κλάσματα. Το πρώτο κλάσμα περιείχε το προϊόν TPP-CH<sub>2</sub>Br και το δεύτερο το αντιδρών TPP-CH<sub>2</sub>OH. Τα δύο αυτά κλάσματα συλλέχθηκαν και αποστάχθηκαν με τη χρήση αποστακτικής μηχανής με ρότορα σε ξεχωριστές σφαιρικές φιάλες.

### Απόδοση

Το τελικό προϊόν που συλλέχθηκε, ζύγιζε 67 mg. Η απόδοση της αντίδρασης έπειτα από κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε να είναι η εξής:  $\alpha_3 = 85 \%$



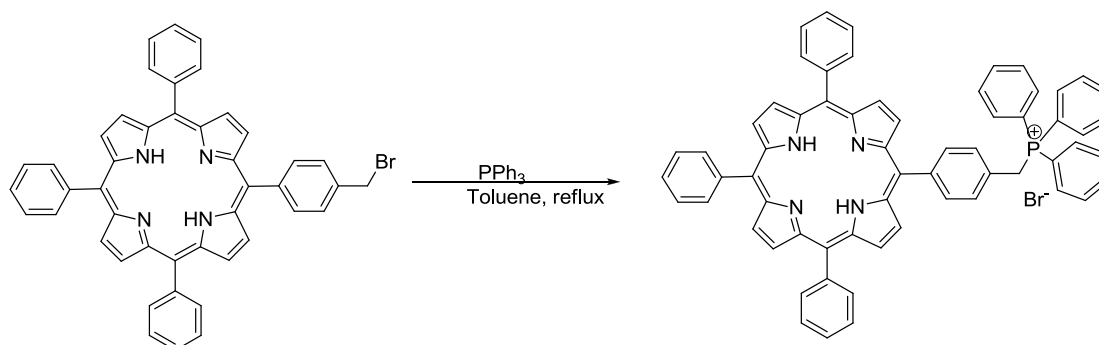
### Φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF

Αρχικά, το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης TPP-CH<sub>2</sub>Br διαλύθηκε σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και με τη χρήση πιπέτας Gilson πραγματοποιήθηκε ένα spot των 20 μl επάνω στην ειδική πλάκα για το MALDI-TOF. Έπειτα από το πρώτο spot πραγματοποιήθηκε και ένα δεύτερο με matrix αυτή τη φορά. Ο λόγος που έγινε spot της ένωσης με μήτρα (matrix) είναι για να προστατέψει την ένωση, η οποία μπορεί να επηρεαστεί από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος.

### Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Για τη λήψη φάσματος NMR είναι απαραίτητη η προετοιμασία του δείγματος. Επομένως, το (1/100)\*10<sup>-3</sup> του μοριακού βάρους της ένωσης θα πρέπει να διαλυθεί σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl<sub>3</sub>). Έτσι, για την TPP-CH<sub>2</sub>Br χρειάστηκαν 7 mgr, τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδικό NMR tube όπου διαλύθηκαν σε CDCl<sub>3</sub>.

#### 5.4 Σύνθεση της TPP-CH<sub>2</sub> P<sup>+</sup>(Ph)<sub>3</sub> Br<sup>-</sup>



Ενώσεις	n(mmol)	m(mgr)	V(ml)	Mr(gr/mol)	d(gr/ml)	Ισοδύναμα(eq)
TPP-CH <sub>2</sub> Br	0,0424	30	-	707,66	-	1
PPh <sub>3</sub>	0,1272	33,3	-	262,29	-	3
Toluene	-	-	10	-	-	-

### Πειραματική διαδικασία σύνθεσης προϊόντος

Η πορφυρίνη TPP-CH<sub>2</sub>Br μαζί με την PPh<sub>3</sub> και το τολουόλιο (διαλύτης) τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη των 50 ml που περιείχε μαγνητάκι ανάδευσης. Ακολουθώντας, η φιάλη μεταφέρθηκε σε πάγκο κάτω από τον απαγωγό όπου έγινε εφαρμογή κάθετου ψυκτήρα και τοποθέτησή της σε

ελαιόλουτρο πάνω σε πλάκα θέρμανσης-ανάδευσης. Για να επιτευχθούν συνθήκες reflux, η θερμοκρασία έπρεπε να παραμένει σταθερή στο σημείο βρασμού του διαλύτη που είναι οι 110 °C. Το σύστημα της αντίδρασης αφέθηκε 3 h σε συνθήκες reflux.

Αφού πέρασε αυτό το χρονικό διάστημα, η φιάλη απομακρύνθηκε από το σύστημα, πωματίστηκε και αφέθηκε για μερικά λεπτά σε ηρεμία ώστε να ισορροπήσει η θερμοκρασία στο εσωτερικό της με τη θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, το μίγμα ψύχθηκε για μια ώρα περίπου με παγόλουτρο για να πραγματοποιηθεί καταβύθιση κρυστάλλων του προϊόντος TPP-CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>.

### Διαδικασία απομόνωσης της ένωσης

Για την απομόνωση της TPP-CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup> πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό με τη χρήση μικρού ηθμού. Κατά τη διάρκεια της διήθησης, το προϊόν ως πορφυρινικό άλας δεν διαλύεται στο τολουόλιο και συγκρατείται στον ηθμό σε αντίθεση με το starting material που είναι διαλυτό σε αυτό.

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν αρκετές εκπλύσεις με περίπου 50 ml τολουολίου ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα της PPh<sub>3</sub> που δεν είχε αντιδράσει. Επομένως, πάνω στον ηθμό είχε παραμείνει το πορφυρινικό άλας TPP-CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, ενώ στο διήθημα είχε περάσει η αρχική βρωμιωμένη πορφυρίνη (TPP-CH<sub>2</sub>Br), η PPh<sub>3</sub> και το τολουόλιο. Τέλος, το ίζημα συλλέχθηκε από τον ηθμό και αποθηκεύτηκε σε ένα vial.

### Απόδοση

Το τελικό προϊόν που συλλέχθηκε, ζύγιζε 18 mg. Η απόδοση της αντίδρασης έπειτα από κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε να είναι η εξής:  $\alpha_4 = 45 \%$

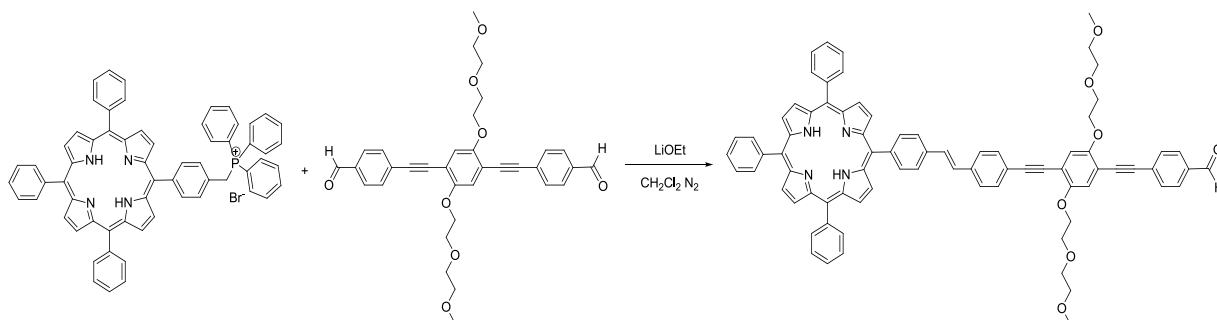
### Φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF

Αρχικά, το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης TPP-CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup> διαλύθηκε σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και με τη χρήση πιπέτας Gilson πραγματοποιήθηκε ένα spot των 20 μl επάνω στην ειδική πλάκα για το MALDI-TOF. Έπειτα από το πρώτο spot πραγματοποιήθηκε και ένα δεύτερο με matrix αυτή τη φορά. Ο λόγος που έγινε spot της ένωσης με μήτρα (matrix) είναι για να προστατέψει την ένωση, η οποία μπορεί να επηρεαστεί από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος.

### Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Για τη λήψη φάσματος NMR είναι απαραίτητη η προετοιμασία του δείγματος. Επομένως, το  $(1/100) \cdot 10^{-3}$  του μοριακού βάρους της ένωσης θα πρέπει να διαλυθεί σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl<sub>3</sub>). Έτσι, για την TPP-CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup> χρειάστηκαν 8 mgr, τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδικό NMR tube όπου διαλύθηκαν σε CDCl<sub>3</sub>.

## 5.5 Εισαγωγή της διαλδεΰδης (SP) στον πορφυρινικό δακτύλιο (Αντίδραση WITTIG)



Ενώσεις	n(mmol)	m(mgr)	V(ml)	Mr(gr/mol)	d(gr/ml)	Ισοδύναμα(eq)
TPP- CH <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	0,0309	30	-	969,9	-	1,2
Διαλδεΰδη (SP)	0,0371	21	-	570,6	-	1
LiOEt	0,0927		200μl+ 100μl	52,0	-	3
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	-	40	-	-	-

### Πειραματική διαδικασία σύνθεσης προϊόντος

Αρχικά, η ποσότητα της TPP-CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup> και της διαλδεΰδης εισήχθησαν μαζί με μαγνητάκι ανάδευσης σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml. Κατόπιν, η φιάλη μεταφέρθηκε στον πάγκο εργασίας πάνω σε πλάκα θέρμανσης-ανάδευσης και πωματίστηκε στον πλάγιο λαιμό με τη χρήση βιδωτού πλαστικού παξιμαδιού. Ακολούθησε εφαρμογή προσθετικού σωλήνα κενού με στρόφιγγα στον κάθετο λαιμό της σφαιρικής φιάλης.

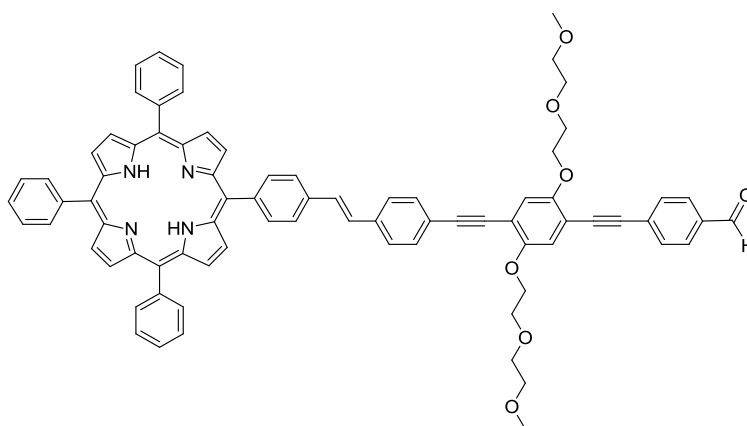
Έπειτα, πραγματοποιήθηκε άνοιγμα της αντλίας για τη δημιουργία κενού στο επάνω μέρος και στη συνέχεια άνοιγμα της στρόφιγγας του φιαλιδίου έτσι ώστε να δημιουργηθούν συνθήκες κενού στο εσωτερικό της. Αφού επιβεβαιώθηκε ότι το σύστημα ήρθε σε ισορροπία, η κεντρική παροχή του κενού και η στρόφιγγα της φιάλης έκλεισαν ενώ ακολούθησε άνοιγμα της παροχής του αερίου. Τη στιγμή που άρχισαν να σχηματίζονται φυσαλίδες στην παγίδα λαδιού του αερίου, το σύστημα ήρθε σε ισορροπία και η

στρόφιγγα της φιάλης άνοιξε ώστε να εισέλθει στο εσωτερικό της αέριο N<sub>2</sub>. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε αρκετές φορές για να απομακρυνθεί πλήρως ο ατμοσφαιρικός αέρας και να επικρατούν μόνο συνθήκες αερίου N<sub>2</sub>.

Στη συνέχεια, έγινε προσθήκη του διαλύτη dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και της βάσης LiOEt στάγδην. Η βάση προστέθηκε στο σύστημα της αντίδρασης ώστε να αποπρωτονιώσει τον άνθρακα που συνδέεται με το φώσφορο και να επιτευχθεί η αντίδραση Wittig. Κατόπιν, η φιάλη της αντίδρασης πωματίστηκε, η στρόφιγγα του προσθετικού σωλήνα που επικοινωνεί με το αέριο έκλεισε και το σύστημα αφέθηκε overnight σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση. Η σφαιρική φιάλη σκεπάστηκε με αλουμινόχαρτο λόγω φωτοευαισθησίας της πορφυρίνης.

Η αντίδραση Wittig έδωσε το εξής προϊόν:

- Την TPP-SP-CHO (επιθυμητό προϊόν)



Αφού πέρασε το χρονικό διάστημα που απαιτούνταν για να ολοκληρωθεί η αντίδραση, έγινε τερματισμός της με την προσθήκη μερικών σταγόνων πυκνού HCl. Έτσι, το EtO<sup>-</sup> πρωτονιώθηκε και ο μηχανισμός Wittig σταμάτησε να λαμβάνει χώρα. Έπειτα, ακολούθησε προσθήκη αρκετής ποσότητας νερού στη σφαιρική φιάλη με σκοπό το πέρασμα της EtOH και των κατιόντων Li<sup>+</sup> στην υδατική φάση.

### Εκχυλίσεις με διαλύτη

Αρχικά, το διάλυμα μεταφέρθηκε σε μια εκχυλιστική χωάνη στην οποία μετέπειτα προστέθηκε νερό πρωτονιώνοντας το EtO<sup>-</sup> που δεν μπόρεσε να

πρωτονιωθεί νωρίτερα από το HCl. Έτσι, πραγματοποιήθηκε εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος.

Με την μέθοδο της εκχύλισης, δηλαδή της μεταφοράς μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη επιτυγχάνεται απομόνωση της καθαρής οργανικής φάσης στην οποία βρισκόταν το προϊόν αλλά και μικρή ποσότητα αντιδρώντος. Ακόμη, με την εκχύλιση απομακρύνονται ουσίες που ενδεχομένως να παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό όπως για παράδειγμα, η EtOH και τα ιόντα  $\text{Li}^+$  και  $\text{Cl}^-$ . Έτσι, στην περίπτωση αυτή πραγματοποιήθηκε εκχύλιση υδατικού διαλύματος  $\text{H}_2\text{O}$  με οργανικό διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Η διαδικασία ξεκίνησε με τη μεταφορά του διαλύματος από τη φιάλη της αντίδρασης σε μια εκχυλιστική χωάνη των 250 ml. Αμέσως, οι δύο φάσεις οργανική και υδατική άρχισαν να διαχωρίζονται και το σύστημα αφέθηκε σε ισορροπία για να πρωτονιωθεί το  $\text{EtO}^-$ . Έπειτα, στην εκχυλιστική χωάνη τοποθετήθηκε γυάλινο πώμα και ακολούθησε ισχυρή ανακίνηση αναδεύοντας το διάλυμα στο εσωτερικό της. Μετά από κάθε ανακίνηση γινόταν άνοιγμα της στρόφιγγας ώστε να μειωθεί η πίεση μέσα στη χωάνη και τοποθέτηση της σε στεφάνη μέχρι οι δύο φάσεις να έρθουν σε ισορροπία και να γίνει καλός διαχωρισμός. Κατόπιν, η οργανική φάση συλλέχθηκε και ακολούθησαν μερικές επιπλέον εκχυλίσεις για να απομακρυνθούν πλήρως η EtOH και τα ιόντα  $\text{Li}^+$  και  $\text{Cl}^-$ . Για την πλήρη απομάκρυνση του νερού, προστέθηκε στην κωνική φιάλη όπου είχε συλλεχθεί η ένωση μερική ποσότητα ξηραντικού ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Στη συνέχεια, το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης διηθήθηκε με γυάλινο χωνί και βαμβάκι στοχεύοντας στον καθαρισμό του διαλύματος από το ξηραντικό. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη και τοποθετήθηκε στην αποστακτική μηχανή με ρότορα για την εξάτμιση του διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### Υγρή χρωματογραφία στήλης

Μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης του διαλύτη έγινε διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material, με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας στήλης. Αρχικά, στήθηκε η κολώνα υγρής χρωματογραφίας και επιλέχθηκε η silica gel ( $\text{SiO}_2$ ) ως χρωματογραφικό υλικό και το  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ως διαλύτης έκλουσης. Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκε ότι ήταν 7cm x 2cm. Ακολούθως, στο εσωτερικό της στήλης τοποθετήθηκε βαμβάκι και μικρή ποσότητα άμμου, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε διαλύτης για επιβεβαίωση. Η silica gel διαλύθηκε στο  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και έπειτα προστέθηκε και αυτή μέσα στην

κολώνα. Αφού άρχισε να γίνεται το πακετάρισμα πάνω από τη silica gel τοποθετήθηκε και πάλι ένα στρώμα άμμου ώστε να κατακρατά τυχών άλατα και να προστατεύει τη silica από ενδεχόμενη καταστροφή κατά τη φόρτωση του δείγματος. Ακολούθησε η φόρτωση της ένωσης με τη χρήση πιπέτας Pasteur και αφέθηκε για να κατέβει.

Κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού με αυτή τη μέθοδο παρατηρήθηκαν τέσσερα κλάσματα. Το πρώτο κλάσμα κατέβηκε από την κολώνα με διαλύτη έκλουσης  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και περιείχε μικρή ποσότητα της TPP- $\text{CH}_2\text{OH}$  και TPP- $\text{CH}_2\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$ . Το δεύτερο κλάσμα κατέβηκε χρησιμοποιώντας λίγο πιο πολικό διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$  (σε αναλογία 99:1) και περιείχε το επιθυμητό προϊόν TPP-SP-CHO καθώς και TPP- $\text{CH}_2\text{OH}$  σε πολύ μικρή ποσότητα. Το τρίτο κλάσμα περιείχε την  $\text{PPh}_3$ . Όλα τα κλάσματα συλλέχθηκαν σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες και ακολούθησε απόσταξή τους για την απομάκρυνση του διαλύτη. Η διάρκεια της συγκεκριμένης στήλης χρωματογραφίας ήταν δύο ημέρες.

Αφού συλλέχθηκε το δεύτερο κλάσμα που περιείχε το προϊόν, ακολούθησε σποτάρισμά του στην πλάκα του MALDI. Με δεδομένο ότι το κλάσμα αυτό ήταν ακάθαρμο καθώς περιείχε εκτός από το προϊόν TPP-SP-CHO και μικρή ποσότητα TPP- $\text{CH}_2\text{OH}$  κρίθηκε αναγκαίος ο διαχωρισμός τους με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας στήλης.

Αρχικά, στήθηκε η κολώνα υγρής χρωματογραφίας και επιλέχθηκε η silica gel ( $\text{SiO}_2$ ) ως χρωματογραφικό υλικό και το  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ως διαλύτης έκλουσης. Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκε ότι ήταν 4 cm x 2 cm. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για το στήσιμο αυτή της κολώνας περιλάμβανε τα ίδια ακριβώς βήματα με την προηγούμενη.

Σε πρώτο στάδιο ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε όπως και προηγουμένως το  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , οπότε αρχικά κατέβηκε και συλλέχθηκε η TPP- $\text{CH}_2\text{OH}$ . Κατόπιν, στην κολώνα προστέθηκε ως διαλύτης το  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$  (σε αναλογία 99:1), κατεβάζοντας καθαρό πια το πορφυρινικό προϊόν TPP-SP-CHO το οποίο με τη σειρά του συλλέχθηκε και αποστάχθηκε. Στη συνέχεια, έγινε χρήση μίγματος πολύ πολικών διαλυτών αναγκάζοντας πολλές ακαθαρσίες να κατέβουν από τη στήλη. Αυτές συλλέχθηκαν σε διάφορες σφαιρικές φιάλες και αποστάχθηκαν για την απομάκρυνση του μίγματος διαλυτών. Η διάκριση αυτής της κολώνας ήταν περίπου μια ημέρα.

## Απόδοση

Το τελικό προϊόν που συλλέχθηκε, ζύγιζε 12 mg. Η απόδοση της αντίδρασης έπειτα από κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε να είναι η εξής:  $\alpha_5=32\%$

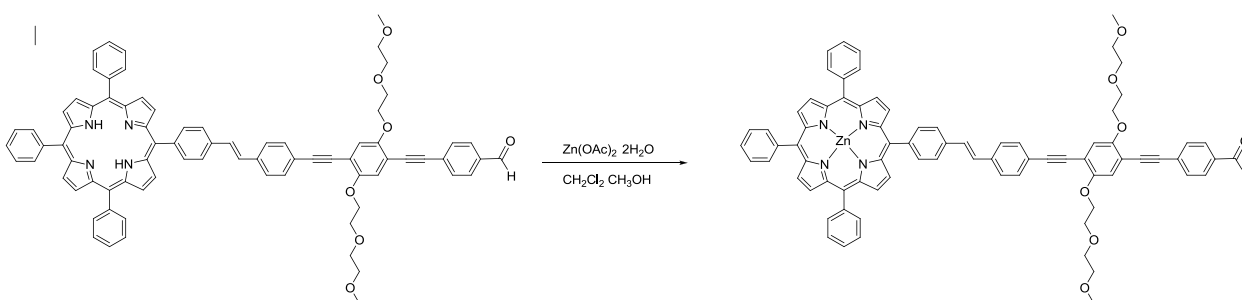
## Φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF

Αρχικά, το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης TPP-SP-CHO διαλύθηκε σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και με τη χρήση πιπέτας Gilson πραγματοποιήθηκε ένα spot των 20  $\mu\text{l}$  επάνω στην ειδική πλάκα για το MALDI-TOF. Έπειτα από το πρώτο spot πραγματοποιήθηκε και ένα δεύτερο με matrix αυτή τη φορά. Ο λόγος που έγινε spot της ένωσης με μήτρα (matrix) είναι για να προστατέψει την ένωση, η οποία μπορεί να επηρεαστεί από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος.

## Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Για τη λήψη φάσματος NMR είναι απαραίτητη η προετοιμασία του δείγματος. Επομένως, το  $(1/100) \cdot 10^{-3}$  του μοριακού βάρους της ένωσης θα πρέπει να διαλυθεί σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ). Έτσι, για την TPP-SP-CHO χρειάστηκαν 11,8 mgr, τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδικό NMR tube όπου διαλύθηκαν σε  $\text{CDCl}_3$ .

## 5.6 Μετάλλωση της TPP-SP-CHO με ψευδάργυρο (Zn)



Ενώσεις	n(mmol)	m(mgr)	V(ml)	Mr(gr/mol)	d(gr/ml)	Ισοδύναμα(eq)
TPP-SP-CHO	0,0169	20	-	1180,48	-	1
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,1694	37,19	-	219,52	-	10
MeOH	-	-	1,1	-	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	-	5,7	-	-	-

### Πειραματική διαδικασία σύνθεσης προϊόντος

Αρχικά, σε σφαιρική φιάλη των 100 ml εισήχθη η TPP-SP-CHO και κατόπιν προστέθηκε ο οργανικός διαλύτης  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Την ίδια στιγμή, έγινε εισαγωγή του  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  σε κωνική φιάλη των 100 ml μαζί με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας μεθανόλης ώστε να προκύψει το υδατικό σύμπλοκο του  $\text{Zn}^{2+}$ . Έπειτα, ακολούθησε προσθήκη του αλκοολικού διαλύματος του  $\text{Zn}^{2+}$  στη σφαιρική φιάλη που περιείχε την TPP-SP-CHO με τον διαλύτη. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε μαγνητάκι ανάδευσης στο εσωτερικό της σφαιρικής φιάλης και ακολούθησε κλείσιμο της φιάλης με πώμα και parafilm για μεγαλύτερη ασφάλεια. Τέλος, η φιάλη της αντίδρασης τοποθετήθηκε επάνω σε πλάκα θέρμανσης-ανάδευσης και αφέθηκε υπό ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου overnight.

### Εκχυλίσσεις με διαλύτη

Αρχικά, το διάλυμα μεταφέρθηκε σε μια εκχυλιστική χωάνη στην οποία μετέπειτα προστέθηκε νερό πρωτονιώνοντας το  $\text{AcO}^-$ . Έτσι, πραγματοποιήθηκε εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος.

Με την μέθοδο της εκχύλισης, δηλαδή της μεταφοράς μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη επιτυγχάνεται απομόνωση της καθαρής οργανικής φάσης στην οποία βρισκόταν το προϊόν αλλά και μικρή ποσότητα αντιδρώντος. Ακόμη, με την εκχύλιση απομακρύνονται ουσίες που ενδεχομένως να παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό όπως για παράδειγμα, η  $\text{MeOH}$ , το  $\text{AcOH}$  και η περίσσεια των κατιόντων  $\text{Zn}^{2+}$ . Έτσι, στην περίπτωση αυτή πραγματοποιήθηκε εκχύλιση υδατικού διαλύματος  $\text{H}_2\text{O}$  με οργανικό διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Η διαδικασία ξεκίνησε με τη μεταφορά του διαλύματος από τη φιάλη της αντίδρασης σε μια εκχυλιστική χωάνη των 250 ml. Αμέσως, οι δύο φάσεις οργανική και υδατική άρχισαν να διαχωρίζονται και το σύστημα αφέθηκε σε ισορροπία για να πρωτονιωθεί το  $\text{AcO}^-$ . Έπειτα, στην εκχυλιστική χωάνη τοποθετήθηκε γυάλινο πώμα και ακολούθησε ισχυρή ανακίνηση αναδεύοντας το διάλυμα στο εσωτερικό της. Μετά από κάθε ανακίνηση γινόταν άνοιγμα της στρόφιγγας ώστε να μειωθεί η πίεση μέσα στη χωάνη και τοποθέτηση της σε στεφάνη μέχρι οι δύο φάσεις να έρθουν σε ισορροπία και να γίνει καλός διαχωρισμός. Κατόπιν, η οργανική φάση συλλέχθηκε και ακολούθησαν μερικές επιπλέον εκχυλίσσεις για να απομακρυνθούν πλήρως η περίσσεια των  $\text{Zn}^{2+}$  και το οξικό οξύ που σχηματίστηκε. Για την πλήρη απομάκρυνση του νερού, προστέθηκε στην κωνική φιάλη όπου είχε συλλεχθεί η ένωση μερική ποσότητα ξηραντικού ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Στη συνέχεια, το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης διηθήθηκε με γυάλινο χωνί και βαμβάκι στοχεύοντας στον καθαρισμό του διαλύματος από το ξηραντικό. Το διάλυμα



μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη και τοποθετήθηκε στην αποστακτική μηχανή με ρότορα για την εξάτμιση του διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### Υγρή χρωματογραφία στήλης

Μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης του διαλύτη έγινε φιλτράρισμα του προϊόντος με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας στήλης. Αρχικά, στήθηκε η κολώνα υγρής χρωματογραφίας και επιλέχθηκε η silica gel ( $\text{SiO}_2$ ) ως χρωματογραφικό υλικό και το  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ως αρχικός διαλύτης έκλουσης για να πακεταριστεί η silica. Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκε ότι ήταν 5cm x 2cm. Ακολούθως, στο εσωτερικό της στήλης τοποθετήθηκε βαμβάκι και μικρή ποσότητα άμμου, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε διαλύτης για επιβεβαίωση. Η silica gel διαλύθηκε στο  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και έπειτα προστέθηκε και αυτή μέσα στην κολώνα. Αφού άρχισε να γίνεται το πακετάρισμα πάνω από τη silica gel τοποθετήθηκε και πάλι ένα στρώμα άμμου ώστε να κατακρατά τυχών άλατα και να προστατεύει τη silica από ενδεχόμενη καταστροφή κατά τη φόρτωση του δείγματος. Ακολούθησε η φόρτωση της ένωσης με τη χρήση πιπέτας Pasteur και αφέθηκε για να κατέβει.

Κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού με αυτή τη μέθοδο παρατηρήθηκε ένα κλάσμα. Σε αυτό το κλάσμα περιεχόταν το πορφυρινικό προϊόν  $\text{ZnP}(\text{SP})\text{CNCHO}$  και για να κατέβει από τη στήλη χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$  (99,8:0,2). Κατόπιν, η ένωση συλλέχθηκε και εισήχθη σε σφαιρική φιάλη για να γίνει απόσταξη του διαλύτη σε ρότορα. Η διάρκεια της κολώνας ήταν μερικές ώρες.

### Απόδοση

Το τελικό προϊόν που συλλέχθηκε, ζύγιζε 20 mg. Η απόδοση της αντίδρασης έπειτα από κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε να είναι η εξής:  $\alpha_6 = 96 \%$

### Φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF

Αρχικά, το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης  $\text{ZnP}(\text{SP})\text{CNCHO}$  διαλύθηκε σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και με τη χρήση πιπέτας Gilson πραγματοποιήθηκε ένα spot των 20  $\mu\text{l}$  επάνω στην ειδική πλάκα για το MALDI-TOF. Έπειτα από το πρώτο spot πραγματοποιήθηκε και ένα δεύτερο με matrix αυτή τη φορά. Ο λόγος που έγινε spot της ένωσης με μήτρα (matrix) είναι για να προστατέψει την ένωση, η οποία μπορεί να επηρεαστεί από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος.

### Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Για τη λήψη φάσματος NMR είναι απαραίτητη η προετοιμασία του δείγματος. Επομένως, το  $(1/100) \cdot 10^{-3}$  του μοριακού βάρους της ένωσης θα πρέπει να διαλυθεί σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ). Έτσι, για την

ZnP(SP)CNCHO χρειάστηκαν 12,4 mgr, τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδικό NMR tube όπου διαλύθηκαν σε CDCl<sub>3</sub>.

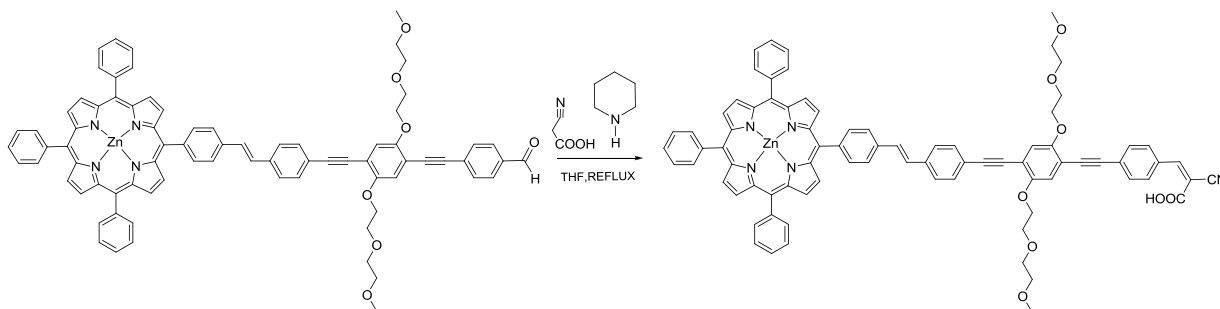
### Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

#### (Zn)TPP-SP-CHO

Ποσότητα 1,2 mgr ZnP(SP)CNCHO τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml, η οποία συμπληρώθηκε με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> για να πραγματοποιηθεί διάλυση της ZnP(SP)CNCHO. Έπειτα, ακολούθησε μεταφορά 0,2 ml διαλύματος σε κυψελίδα υπεριώδους-ορατού και αραιώσή του με 2,8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λόγω του ότι η κυψελίδα δέχεται διάλυμα συνολικού όγκου 3 ml.

Στη συνέχεια, λήφθηκε φάσμα της baseline από το τυφλό δείγμα που περιλάμβανε μόνο το διαλύτη (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) και ακολούθησε η εισαγωγή της κυψελίδας του δείγματος στο φασματοφωτόμετρο.

### 5.7 Προσθήκη κυανοξικής ομάδας για το σχηματισμό του πορφυρινικού τριμερούς ZnP(SP)CNCOOH (Αντίδραση KNOEVENAGEL)



Ενώσεις	n(mmol)	m(mgr)	V(ml)	Mr(gr/mol)	d(gr/ml)	Ισοδύναμα(eq)
ZnP(SP)CNCHO	0,012	15	-	1244,74	-	1
Cyanoacetic acid	0,048	4,1	-	85,06	-	4
Piperidine	-	-	3,66μl	-	-	-
THF	-	-	1,5	-	-	-

### Πειραματική διαδικασία σύνθεσης προϊόντος

Αρχικά, η πορφυρίνη ZnP(SP)CNCHO ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 10 ml. Έπειτα, στο εσωτερικό της σφαιρικής φιάλης προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης και οι ποσότητες οργανικού διαλύτη THF και κυανοξικού οξέος όπως σημειώνονται στον παραπάνω πίνακα. Ακολούθησε τοποθέτηση της σφαιρικής φιάλης σε ελαιόλουτρο πάνω σε πλάκα θέρμανσης-ανάδευσης και εφαρμογή κάθετου ψυκτήρα στον κατακόρυφο λαιμό της για να επιτευχθούν συνθήκες reflux. Στον πλάγιο λαιμό της σφαιρικής φιάλης εφαρμόστηκε φυσητήρας με αέριο άζωτο N<sub>2</sub> για να προκύψει bubbling. Στη συνέχεια, προστέθηκε στη φιάλη της αντίδρασης η πυπεριδίνη που αποτελεί τον καταλύτη του συστήματος και η φιάλη αφέθηκε καλυμμένη με αλουμινόχαρτο overnight υπό συνθήκες reflux στο σημείο ζέσεως του διαλύτη (~65 °C). Αφού πέρασε το χρονικό διάστημα που απαιτούνταν για να ολοκληρωθεί η αντίδραση, η φιάλη αφέθηκε υπό ροή αερίου N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να εξατμιστεί το THF.

### Εκχυλίσσεις με διαλύτη

Μετά την εξάτμιση του THF, το στερεό που προέκυψε διαλύθηκε σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και τοποθετήθηκε στο εσωτερικό κωνικής φιάλης. Για να πρωτονιωθεί η πυπεριδίνη, εισήχθη στην κωνική φιάλη H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2M εξουδετερώνοντας το βασικό περιβάλλον.

Με την μέθοδο της εκχύλισης, δηλαδή της μεταφοράς μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη επιτυγχάνεται απομόνωση της καθαρής οργανικής φάσης στην οποία βρισκόταν το προϊόν αλλά και μικρή ποσότητα αντιδρώντος. Ακόμη, με την εκχύλιση απομακρύνονται ουσίες που ενδεχομένως να παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό όπως για παράδειγμα, η πυπεριδίνη και το κυανοξικό οξύ. Έτσι, στην περίπτωση αυτή πραγματοποιήθηκε εκχύλιση υδατικού διαλύματος H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> με οργανικό διαλύτη CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Η διαδικασία ξεκίνησε με τη μεταφορά του διαλύματος από την κωνική φιάλη σε μια εκχυλιστική χωάνη των 250 ml. Αμέσως, οι δύο φάσεις οργανική και υδατική άρχισαν να διαχωρίζονται και το σύστημα αφέθηκε σε ισορροπία για να πρωτονιωθεί ο καταλύτης πυπεριδίνης. Έπειτα, στην εκχυλιστική χωάνη τοποθετήθηκε γυάλινο πώμα και ακολούθησε ισχυρή ανακίνηση αναδεύοντας το διάλυμα στο εσωτερικό της. Μετά από κάθε ανακίνηση γινόταν άνοιγμα της στρόφιγγας ώστε να απομακρυνθεί το παραγόμενο αέριο CO<sub>2</sub> και τοποθέτηση της σε στεφάνη μέχρι οι δύο φάσεις να έρθουν σε ισορροπία και να γίνει καλός διαχωρισμός. Αφού ολοκληρώθηκαν οι εκχυλίσσεις με κορεσμένο H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσσεις με νερό για να απομακρυνθούν πλήρως οι υδατοδιαλυτές ενώσεις (πυπεριδίνη, κυανοξικό οξύ). Για την πλήρη απομάκρυνση του νερού, προστέθηκε στην

κωνική φιάλη όπου είχε συλλεχθεί η ένωση μερική ποσότητα ξηραντικού ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Στη συνέχεια, το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης διηθήθηκε με γυάλινο χωνί και βαμβάκι στοχεύοντας στον καθαρισμό του διαλύματος από το ξηραντικό. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη και τοποθετήθηκε στην αποστακτική μηχανή με ρότορα για την εξάτμιση του διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### Υγρή χρωματογραφία στήλης

Μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης του διαλύτη έγινε διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material, με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας στήλης. Αρχικά, στήθηκε η κολώνα υγρής χρωματογραφίας και επιλέχθηκε η silica gel ( $\text{SiO}_2$ ) ως χρωματογραφικό υλικό και το  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH με αναλογία 98:2 ως αρχικός διαλύτης έκλουσης. Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκε ότι ήταν 10cm x 2cm. Ακολούθως, στο εσωτερικό της στήλης τοποθετήθηκε βαμβάκι και μικρή ποσότητα άμμου, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε διαλύτης για επιβεβαίωση. Η silica gel διαλύθηκε στο  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH (98:2) και έπειτα προστέθηκε και αυτή μέσα στην κολώνα. Αφού άρχισε να γίνεται το πακετάρισμα πάνω από τη silica gel τοποθετήθηκε και πάλι ένα στρώμα άμμου ώστε να κατακρατά τυχών άλατα και να προστατεύει τη silica από ενδεχόμενη καταστροφή κατά τη φόρτωση του δείγματος. Ακολούθησε η φόρτωση της ένωσης με τη χρήση πιπέτας Pasteur και αφέθηκε για να κατέβει.

Κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού με αυτή τη μέθοδο παρατηρήθηκαν δύο κλάσματα. Το πρώτο κλάσμα κατέβηκε από την κολώνα με διαλύτη έκλουσης  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH (98:2) και περιείχε το αντιδρών  $\text{ZnP}(\text{SP})\text{CNCHO}$ . Το δεύτερο κλάσμα περιείχε το προϊόν που ήταν το πορφυρινικό τριμερές και κατέβηκε χρησιμοποιώντας το ίδιο μίγμα διαλυτών  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH (σε αναλογία 90:10). Αφού το προϊόν συλλέχθηκε, μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη και αποστάχθηκε για την απομάκρυνση του μίγματος διαλυτών.

### Απόδοση

Το τελικό προϊόν που συλλέχθηκε, ζύγιζε 7,6 mg. Η απόδοση της αντίδρασης έπειτα από κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε να είναι η εξής:  $\alpha_7=48\%$

### Φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF

Αρχικά, το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης  $\text{ZnP}(\text{SP})\text{CNCOOH}$  διαλύθηκε σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και με τη χρήση πιπέτας Gilson πραγματοποιήθηκε ένα spot των 20  $\mu\text{l}$  επάνω στην ειδική πλάκα για το MALDI-TOF. Έπειτα από το πρώτο spot πραγματοποιήθηκε και ένα δεύτερο με matrix αυτή τη φορά. Ο λόγος που έγινε spot της ένωσης με μήτρα (matrix) είναι για να προστατέψει την ένωση, η οποία μπορεί να επηρεαστεί από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος.

### Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Για τη λήψη φάσματος NMR είναι απαραίτητη η προετοιμασία του δείγματος. Επομένως, το  $(1/100) \cdot 10^{-3}$  του μοριακού βάρους της ένωσης θα πρέπει να διαλυθεί σε δευτεριωμένο διμέθυλοσουλφοξείδιο (DMSO). Έτσι, για την ZnP(SP)CNCOOH χρειάστηκαν 13 mgr, τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδικό NMR tube όπου διαλύθηκαν σε DMSO.

### Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

#### ZnP(SP)CNCOOH

Ποσότητες 0,42, 0,67, 0,80 mgr ZnP(SP)CNCOOH τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml, οι οποίες συμπληρώθηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> για να πραγματοποιηθεί διάλυση της ZnP(SP)CNCOOH. Έπειτα, ακολούθησε μεταφορά 0,2 ml διαλύματος σε κυψελίδα (χωριτικότητα 0,2 ml) υπεριώδους-ορατού, αυτό επαναλήφθηκε και από τις 3 ογκομετρικές.

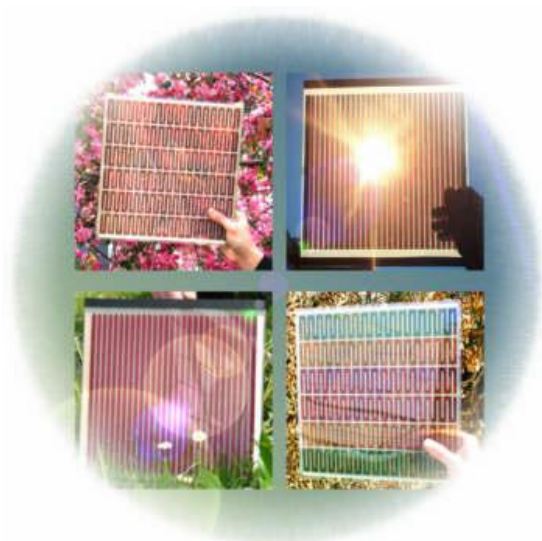
Στη συνέχεια, λήφθηκε φάσμα της baseline από το τυφλό δείγμα που περιλάμβανε μόνο το διαλύτη (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) και ακολούθησε η εισαγωγή της κυψελίδας του δείγματος στο φασματοφωτόμετρο. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε 3 φορές για στατιστικούς λόγους, για τη διεξαγωγή του συντελεστή  $\epsilon$ .

## Ενότητα 6:

### Εφαρμογή σε DSSCs

---

#### 6.1 Εισαγωγή στους φωτοευαίσθητοποιητές σε ηλιακά κελιά (DSSCs)



**Εικόνα 32:** Εξωτερική εμφάνιση ενός φωτοβολταϊκού τεχνολογίας DSSC.

Στην εποχή της έλλειψης ορυκτών καυσίμων, της αύξησης των τιμών του αργού πετρελαίου καθώς και της απόρριψης των συμβατικών πηγών ενέργειας, βιώσιμες μορφές ενέργειας έρχονται όλο και περισσότερο στο προσκήνιο. Η υδροηλεκτρική ενέργεια, η αιολική ενέργεια, η γεωθερμική ενέργεια όπως και η επεξεργασία της βιομάζας αποτελούν μερικά παραδείγματα βιώσιμων πόρων. Μια πολύ σημαντική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας είναι η ηλιακή ενέργεια. Τα φωτοβολταϊκά και οι ηλιακοί συλλέκτες χρησιμοποιούνται πλέον ευρέως με τα φωτοευαίσθητα ηλιακά κελιά (DSSCs) να είναι στο επίκεντρο των μελετών σε αρκετά εργαστήρια.

Τα Dye Sensitized Solar Cells (DSSC), μερικές φορές αναφέρονται και ως Dye Sensitized Cells(DSC), αποτελούν την τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών κελιών (solar cells) και μετατρέπουν οποιαδήποτε ηλιακή δέσμη φωτός στην περιοχή του ορατού σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτή η νέα κατηγορία του προηγμένου ηλιακού κελιού, μπορεί να παρομοιαστεί με τεχνητή φωτοσύνθεση, εξαιτίας



του τρόπου με τον οποίο μιμείται την φυσική απορρόφηση της ενέργειας του φωτός.

Τα Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) εφευρέθηκαν το 1991 από τον καθηγητή Michael Graetzel και τον Dr. Brian O'Regan στην Ομοσπονδιακή Πολυτεχνική Σχολή της Λωζάννης (EPFL) στην Ελβετία, για αυτό το λόγο αναφέρονται συχνά και ως κελία Graetzel (GCells). Τα DSSC είναι μια αποδιοργανωτική τεχνολογία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών φωτισμού, εσωτερικού και εξωτερικού χώρου, επιτρέποντας στο χρήστη να μετατρέψει τεχνητό και φυσικό φως σε ενέργεια, για να τροφοδοτήσει ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρονικών συσκευών.

Τα DSSC είναι οι μόνες ηλιακές κυψέλες που μπορούν να συνδυάσουν τόσο την ευελιξία όσο και τη διαφάνεια.



Η αποτελεσματικότητά τους είναι συγκρίσιμη με εκείνη των ηλιακών κελίων άμορφου πυριτίου (amorphous silicon solar cell), αλλά με πολύ χαμηλότερο κόστος. Η αναθεώρηση αυτή δεν καλύπτει μόνο τις βασικές αρχές των DSSC, αλλά και τη σχετική έρευνα αιχμής και την ανάπτυξή της για βιομηχανικές εφαρμογές. Τα πιο πρόσφατα θέματα έρευνας που αφορούν τα DSSC είναι οι εφαρμογές τους σε ηλεκτρόδια νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , μέσα σε ιοντικό

υγρό (ηλεκτρολύτης), carbon nanotubes, σε φύλλα γραφενίου και στερεάς κατάστασης DSSC.

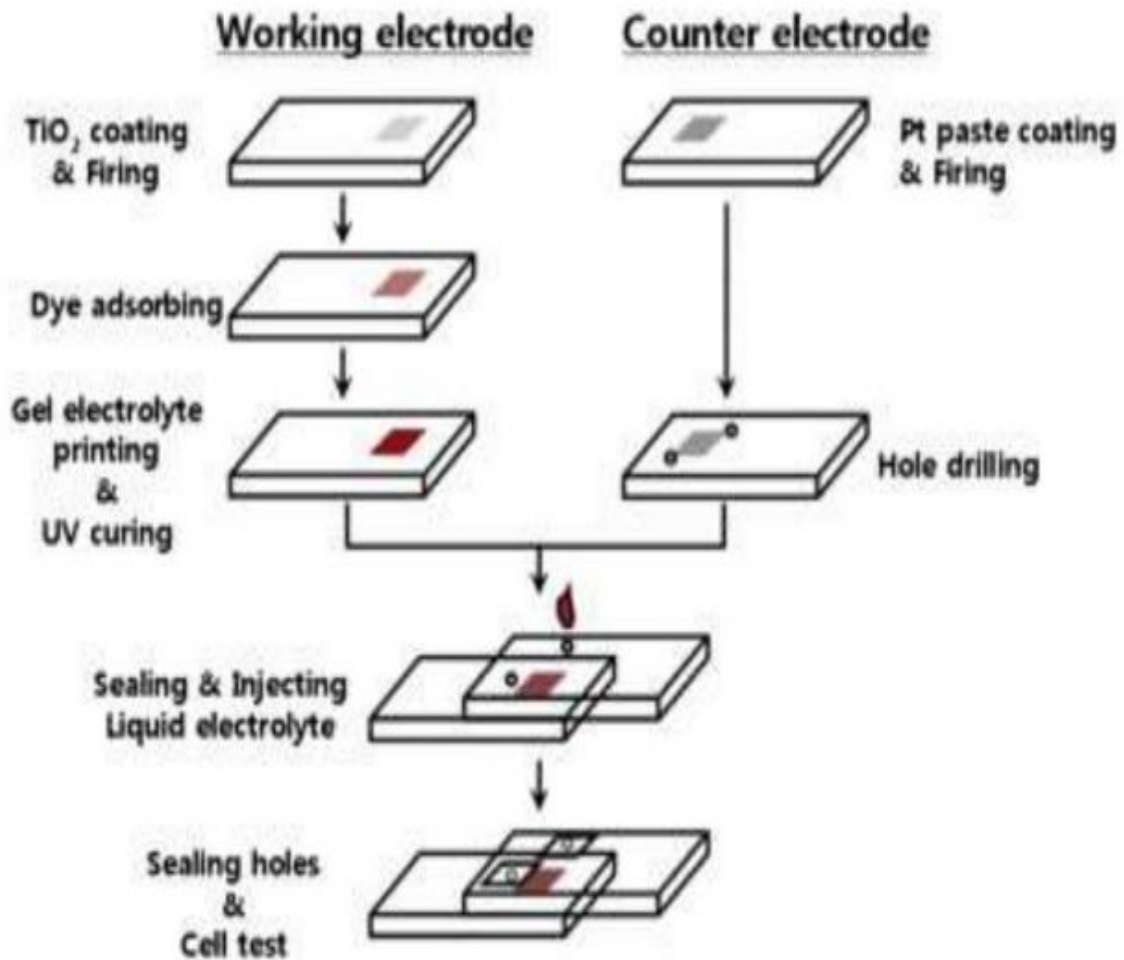
Η κατασκευή των φωτοβολταϊκών DSSC είναι σχετικά απλή με χαμηλό κόστος ενώ τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Η απόδοση όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως είναι συγκρίσιμη με αυτή των παλαιότερων φωτοβολταϊκών, της τάξης του 10-14% περίπου.

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

## 6.2 Αρχή λειτουργίας των DSSCs

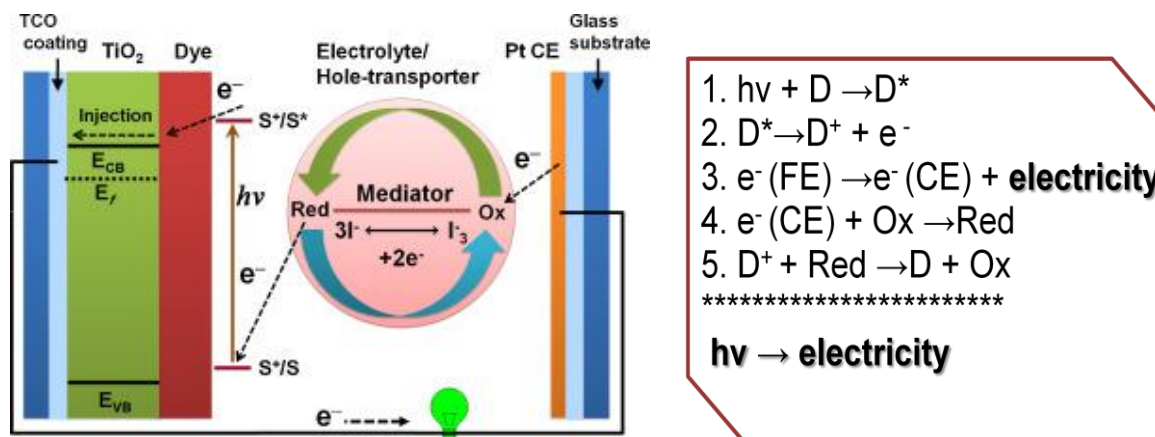
Η ιστορία με τους φωτοευαισθητοποιητές σε ηλιακά κελιά (DSSC) ξεκινά τη δεκαετία του 1970 με έρευνες που έδειξαν ότι η χλωροφύλλη δρά ως φωτοευαισθητοποιητής πάνω σε ηλεκτρόδιο με νανοσωματίδια ZnO. Για πρώτη φορά, παρατηρήθηκε η μετατροπή φωτονίων σε ηλεκτρισμό με την εισαγωγή ενός διεγερμένου χρωμοφόρου μορίου μέσα σε ένα ευρύ χάσμα ενός ημιαγωγού. Με το πέρασμα των χρόνων, πολλές έρευνες είχαν ασχοληθεί με τους μονοκρυστάλλους ZnO, όμως η απόδοση αυτών των συσκευών ήταν πάρα πολύ μικρή. Το βασικότερο πρόβλημα ήταν ότι η μονοστρωμάτωση των χρωμοφόρων μορίων σε μια επίπεδη επιφάνεια μπορούσε να απορροφήσει μόνο το 1% της ηλιακής ακτινοβολίας. Έτσι, οι έρευνες προχώρησαν, η τεχνολογία και η τεχνογνωσία αναπτύχθηκε, οπότε τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) αντικαταστάθηκαν με νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>). Με την αλλαγή αυτή παρατηρήθηκε δραματική αλλαγή στην απόδοση των συσκευών. Οπότε τα ηλιακά κελιά έφτασαν τη δεκαετία του 1990 να έχουν απόδοση γύρω στο 7%. Οι έρευνες συνεχίζονται και η απόδοση έχει βρεθεί αρκετά υψηλότερη.





**Εικόνα 33:** Στην παραπάνω εικόνα περιγράφεται η πορεία κατασκευής ενός φωτοβολταϊκού συστήματος dye solar cell.

Για την κατασκευή μιας φωτοβολταϊκής συσκευής DSSC, πρώτα από όλα τοποθετούνται δύο ηλεκτρόδια, στο ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt) ανοίγονται 2 τρύπες (counter electrode), στο άλλο ηλεκτρόδιο από γυαλί, έχει γίνει επάλειψη με τα gel νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> (working electrode). Στο δεύτερο ηλεκτρόδιο γίνεται η προσρόφηση του χρωμοφόρου πάνω στα νανοσωματίδια του TiO<sub>2</sub> και ακολουθεί ωρίμανση σε UV ακτινοβολία. Στη συνέχεια, ενώνονται τα δύο ηλεκτρόδια και μέσω των οπών του counter electrode εισάγεται ο ηλεκτρολύτης όπου συνηθέστερα χρησιμοποιείται ο I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Τέλος, σκεπάζονται οι οπές και το ηλιακό κελί δοκιμάζεται.



**Εικόνα 34:** Στην παραπάνω εικόνα περιγράφεται ο ακριβής μηχανισμός λειτουργίας μιας συσκευής DSSC σκιαγραφώντας την πορεία που ακολουθεί η ηλιακή ακτινοβολία προς το χρωμοφόρο, αυτό με τη σειρά του δίνει τα ηλεκτρόνια στο  $\text{TiO}_2$  και εν συνεχεία τα ηλεκτρόνια μετατρέπονται σε ηλεκτρισμό. Στη διπλανή εικόνα δείχνει με τη μορφή αντιδράσεων αυτή την πορεία μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρισμό  $h\nu \rightarrow \text{electricity}$ .

Το σχήμα της παραπάνω εικόνας περιγράφει την πορεία μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω του πρωτοποριακού φωτοβολταϊκού συστήματος **DSSC (Dye-Sensitized-Solar-Cell)**. Ο φωτοευαισθητοποιητής, ο οποίος τυπικά είναι κάποια οργανομεταλλική ένωση, διεγείρεται ηλεκτρονικά από την απορρόφηση φωτονίων από τον ήλιο. Ουσιαστικά, η χρωμοφόρος ένωση απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία διεγείρεται και τα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από τη θεμελιώδη κατάσταση (HOMO τροχιακό της ένωσης) προς μια κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (στη συγκεκριμένη περίπτωση στο υψηλότερης ενέργειας μη κατηλειμένο μοριακό τροχιακό LUMO). Ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή ανήκει σε ένα εύρος τιμών σε nanoseconds.

Το σχήμα του μηχανισμού που συμβαίνει σύμφωνα με τα παραπάνω είναι το εξής:



Η οπή, δηλαδή το ηλεκτρονικό κενό του HOMO τροχιακού του χρωμοφόρου θα πρέπει με κάποιον τρόπο να συμπληρωθεί. Το ρόλο του δότη ηλεκτρονίων για την αναγέννηση του φωτοευαισθητοποιητή τον έχει ο ηλεκτρολύτης όπου το  $\text{I}_3^-$  ανάγεται σε  $\text{I}^-$  ως εξής  $\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$   $E^0=0,535 \text{ Volt}$ . Η λειτουργία του ιωδίου ως ηλεκτρολύτης για την αναγέννηση του χρωμοφόρου οφείλεται στο υψηλό δυναμικό αναγωγής, σύμφωνα με την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $\Delta G^0 = -nFE^0$  και τη διαφορά του πρότυπου ηλεκτρικού δυναμικού. Όπου

η ο αριθμός των moles και F η σταθερά Faraday. Άρα, λόγω του υψηλού δυναμικού βοηθάει στη γρήγορη και εύκολη αναγέννηση του χρωμοφόρου.

Τα ηλεκτρόνια για την αναγωγή του ηλεκτρολύτη δίνονται από το counter electrode που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt). Το ηλεκτρόδιο πλατίνας είναι η κάθοδος αφού εκεί γίνεται η αναγωγή του ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόνιο από τη διεγερμένη κατάσταση του χρωμοφόρου απομακρύνεται και κατευθύνεται προς το TiO<sub>2</sub> και πιο συγκεκριμένα, μεταπίπτει στη ζώνη αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου. Αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται με σχετική ευκολία αφού ο φωτοευαισθητοποιητής είναι προσροφημένος πάνω στα νανοσωματίδια του TiO<sub>2</sub>. Το 60 % των ηλεκτρονίων εισάγονται από τη singlet κατάσταση και το 40% από την triplet κατάσταση. Δεδομένου ότι το ενεργειακό επίπεδο της triplet κατάστασης είναι ελαφρώς πιο πάνω από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO<sub>2</sub>, τόσο η ενέργεια που οδηγεί το ηλεκτρόνιο για να εισαχθεί στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου του τιτανίου, όσο για την χαμηλή πιθανότητα της μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Σε αυτό οφείλεται η μικρή ταχύτητα injection του ηλεκτρονίου.

Το πίσω μέρος της αντίδρασης, δηλαδή η αναγωγή της οξειδωμένης μορφής του φωτοευαισθητοποιητή από τη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου, συμβαίνει σε διάστημα *μs-ms* που επομένως είναι αρκετές τάξεις μεγέθους βραδύτερη. Αυτή η τεράστια διαφορά είναι ο κύριος λόγος για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου στη συσκευή DSSC.

Τα σωματίδια του οξειδίου του τιτανίου βρίσκονται στο front electrode και εφαρμόζεται δυναμικό ώστε να μετρηθεί η ροή ηλεκτρονίων, δηλαδή το δυναμικό ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια.

### 6.3 Ενεργειακή απόδοση μετατροπής (PCE) των συσκευών DSSC

Σημαντική είναι η γεφύρωση μεταξύ των γνώσεων της φυσικής διαδικασίας της φωτοσύνθεσης και του μέλλοντος της ηλιακής τεχνολογίας. Αυτό είναι ένα νέο πεδίο έρευνας και ονομάζεται τεχνητή φωτοσύνθεση. Αντιλαμβάνεται κανείς ότι η αντίδραση της φωτοσύνθεσης είναι το μέσο για την επιβίωση, αφού κατά αυτή τη διαδικασία παράγεται μοριακό οξυγόνο. Φωτοσυνθετικοί οργανισμοί διεξάγουν αυτές τις αντιδράσεις ως μέθοδο για

την αποθήκευση ενέργειας με μελλοντική χρήση στη γλυκόλυση και τον κύκλο του κιτρικού οξέος. Από χημικής άποψης, η φωτοσύνθεση χρησιμοποιεί την ορατή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή το φως του ήλιου για να ενισχύσει την κίνηση ηλεκτρονίων, που είναι εναρκτήριο έναυσμα της οξειδοαναγωγής με γνώμονα χημικούς μετασχηματισμούς. Κατά τη φωτοσύνθεση παράγονται με απλό τρόπο μόρια, όπου προέρχονται από άφθονες στη φύση πρώτες ύλες (π.χ H<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub>) που είναι χαμηλής ενέργειας. Έτσι, αυτά τα πολύ απλά υλικά μετατρέπουν την άφθονη ηλιακή ενέργεια σε τέτοια μορφή ικανή να αποθηκευτεί.

Αν και δεν είναι άμεσα προφανές, τα ηλιακά κελιά μιμούνται την απορρόφηση του φωτός και τη ροή ηλεκτρονίων, όπως στη φωτοσύνθεση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα βασικά συστατικά ενός τέτοιου κελιού έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο της αρχής λειτουργίας τους. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων καθορίζει την ηλεκτρικό δυναμικό της συσκευής (τάση ρεύματος).

Η απόδοση μετατροπής των φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα καθορίζει την τρέχουσα ένταση του ηλιακού κελιού. Το ποσοστό ενεργειακής μετατροπής της αποδοτικότητας των ηλιακών κελιών (*PCE* ή  $\eta$ ).

Ουσιαστικά είναι ο λόγος της ισχύος εξόδου ( $P_{out}$ ) έναντι της ισχύος εισόδου ( $P_{in}$ ), η τελευταία ποσότητα εξαρτάται από τη ροή των φωτονίων που προέρχονται από την ηλιακή ακτινοβολία ( $I_o$ ). Οπότε στην παρακάτω εξίσωση, το ρεύμα short-circuit ( $I_{sc}$ ), η τάση open-circuit ( $V_{oc}$ ) και ο fill-factor (*FF*). Το short-circuit πυκνότητας ( $J_{sc}$ ), είναι συγκρίσιμο μέγεθος με το  $I_{sc}$  σε μια συγκεκριμένη περιοχή ( $J_{sc} = I_{sc}/area$ ). Η *FF* καθορίζεται από την αναλογία «maximum obtainable power/theoretical obtainable power». Όπου theoretical obtainable power είναι αποτέλεσμα του  $I_{sc} * V_{oc}$  ( $I_{sc}$  και  $V_{oc}$  είναι μηδέν σε open-circuit και short-circuit συνθήκες αντίστοιχα με βαθμό A), τα ηλιακά κελιά έχουν τυπικά  $FF \geq 0,7$ .

Η μαθηματική απεικόνιση των παραπάνω είναι ως εξής:

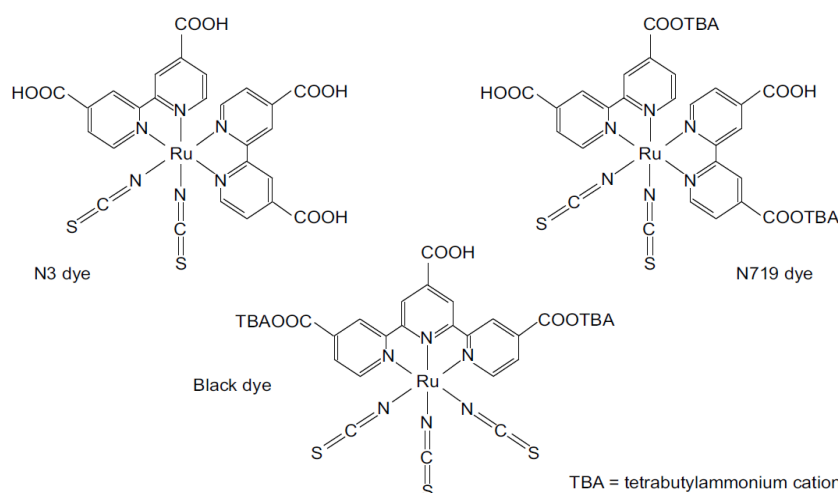
$$PCE = \eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} * 100 = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{I_o} * 100$$

Σύμφωνα με έρευνες η μεγαλύτερη απόδοση ενός DSSC έχει καταγραφεί σε  $\eta=11,9\%$ , η οποία είναι μικρότερη από τα φωτοβολταϊκά άμορφου πυριτίου που έχουν καταγράψει αποδόσεις της τάξεως του 25%. Τα DSSC όμως

εξυπηρετούν λόγω της ποικιλίας τους είτε με single είτε με multi-junction υλικά.

#### 6.4 Πορφυρίνες ως χρωμοφόρα σε DSSCs

Χαρακτηριστικά παραδείγματα φωτοευαίσθητοποιητών σε ηλιακά κελιά είναι οργανομεταλλικές ενώσεις, σύμπλοκα του ρουθηνίου, όπως πορφυρίνες, φθαλοκυανίνες και άλλα πολλά. Πέρα από αυτά τα χρωμοφόρα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οργανικές χρωστικές, ή χρωστικές Coumarine, όπως indoline, triaylamine, tetrahydroquinoline, carbazole, N,N dialkylaniline ενώ σύνηθες φαινόμενο αποτελεί ο συνδιασμός χρωστικών.



**Εικόνα 35:** Στην παραπάνω εικόνα παρατίθεται η δομή των χρωμοφόρων με τις μεγαλύτερες αποδόσεις η σε σύμπλοκα του ρουθηνίου. Οι χρωστικές αυτές είναι από τις πρώτες που χρησιμοποιήθηκαν για συσκευές DSSC.

Στη συνέχεια, αναφέρονται ενδεικτικά πορφυρινικά και οργανικά παράγωγα των οποίων ο συνδιασμός αυξάνει την απόδοση ενός ηλιακού κελιού DSSC. Η πορφυρίνη YD2 έχει λιγότερες παρεμποδίσεις με αποτέλεσμα την ενίσχυση των συσσωματωμάτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων όχι από πορφυρίνη σε νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  αλλά από πορφυρίνη σε πορφυρίνη. Αλλάζοντας τον παράγοντα αυτό, βάζοντας μακριές αλυσίδες σαν επιπρόσθετους υποκαταστάτες πανω στον πορφυρινικό δακτύλιο, αποφεύγονται όσο είναι δυνατό τα συσσωματώματα και η μεταφορά ηλεκτρονίων είναι αποτελεσματικότερη.

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

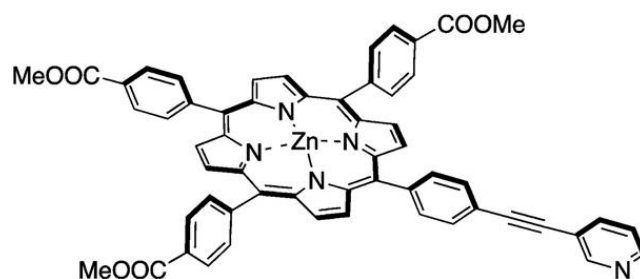
**Εικόνα 36:** Στην εικόνα αυτή παραθέεται η δομή των χρωμοφόρων με τις μεγαλύτερες αποδόσεις, πορφυρινικά και οργανικά παράγωγα. Ο συνδιασμός πορφυρινών και οργανικών ενώσεων με μικρότερη πιθανότητα συσσωματωμάτων επιφέρει αύξηση στην ενεργειακή απόδοση μετατροπής ( $\eta$ ) σε συσκευές DSSC.

Μέσα από έρευνες έχει δειχθεί ότι ο φωτοευαισθητοποιητής, για να λειτουργήσει πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις. Αρχικά, δύναται να εμφανίζει ευρεία απορρόφηση στην περιοχή του ορατού και στο near IR, στο οποίο είναι άψογα τα πορφυρινικά παράγωγα. Επίσης, να περιλαμβάνονται στα χρωμοφόρα που θα χρησιμοποιηθούν κάποιες ομάδες πρόσδεσης, για την αποτελεσματικότερη προσρόφηση του μορίου πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματίδιων του  $TiO_2$  που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ο ημιαγωγός για παράδειγμα (-COOH,  $-H_2PO_3$ ,  $-SO_3H \cdot C(CN)(COOH)$ , κλπ) Παράλληλα, τα LUMO μοριακά τροχιακά του φωτοευαισθητοποιητή, θα πρέπει να είναι υψηλότερης ενέργειας από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (n-type).

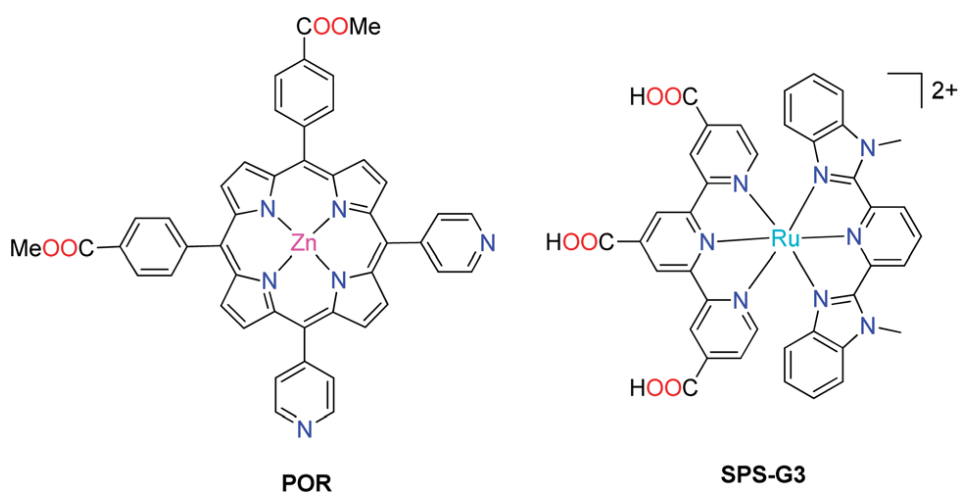
Έτσι, γίνεται αποδοτικότερη η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του διεγερμένου χρωμοφόρου και της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του ημιαγωγού. Επίσης, ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής πρέπει να είναι μεγάλος, για την εύκολη διοχέτευση του ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

Για την αναγέννηση του χρωμοφόρου, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοευαισθητοποιητή πρέπει να είναι πιο θετικό από αυτό του ηλεκτρολύτη, για την εύκολη κάλυψη της οπής του στη θεμελιώδη κατάσταση. Εκτός αυτού, τα χρωμοφόρα που χρησιμοποιούνται δε θα πρέπει να σχηματίζουν συσσωματώματα, διότι θα υπάρχει αλληλομεταφορά ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης ενός ηλιακού κελιού DSSC. Τέλος, αναγκαία είναι η φωτοηλεκτροχημική και θερμική σταθερότητα του μωρίου αυτού.

Παρακάτω παρουσιάζονται πορφυρινικά παράγωγα τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως σε dye sensitized solar cells.



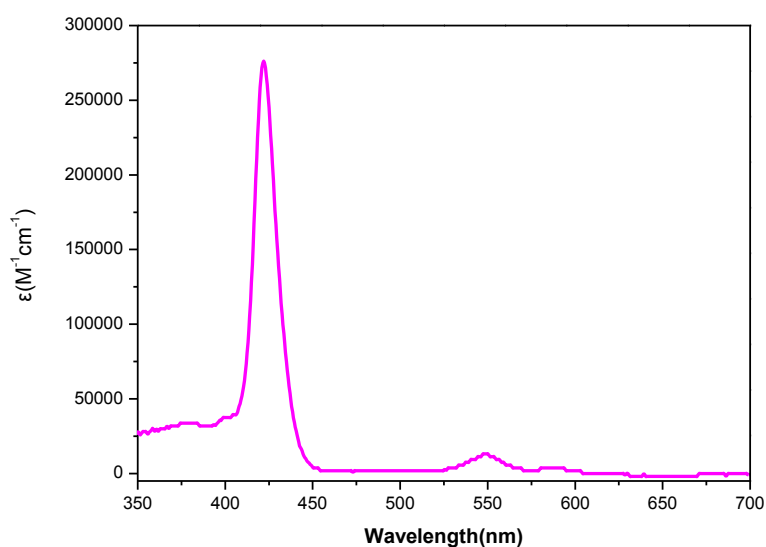
Επιπλέον, υπάρχει δυνατότητα συνδιασμού χρωστικών, πορφυρινών με οργανομεταλλικά σύμπλοκα του ρουθενίου (Ru).



## Ενότητα 7:

### Ανάλυση αποτελεσμάτων

#### 7.1 Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της ZnP(SP)CNCOOH



Dye	Soret band $\lambda_{\max}$ ( $\epsilon/10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Q bands $\lambda_{\max}$ ( $\epsilon/10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	
		$Q_y$	$Q_x$
<b>ZnP(SP)CNCOOH</b>	422 (275)	548 (13,1)	587 (3,7)

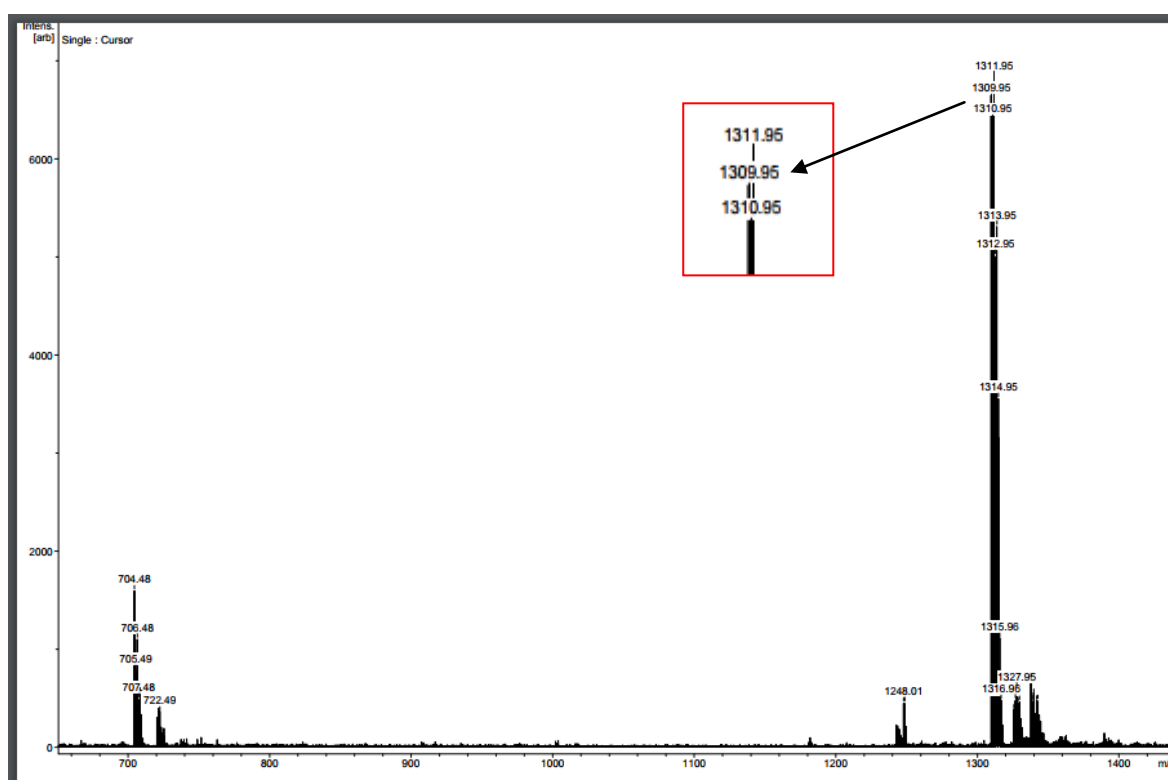
Στα φάσματα των πορφυρινών εμφανίζεται η ταινία Soret και οι ταινίες Q. Η ταινία Soret είναι μια ταινία με μεγάλη απορρόφηση ( $\lambda_{\max}$ ) και εμφανίζεται στο συγκεκριμένο φάσμα στα 422 nm.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα που περιγράφει τις αρχές λειτουργίας των μεθόδων χαρακτηρισμού, η ομάδα των Q ταινιών αποτελείται από 4 ταινίες μικρής απορρόφησης για την ελεύθερη πορφυρίνη, δηλαδή την πορφυρίνη η οποία δεν έχει συναρμοστεί με μέταλλο. Στο φάσμα



των μεταλλοπορφυρινών εμφανίζονται μόνο δύο ταινίες Q διότι η συμμετρία των μεταλλοπορφυρινών είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συμμετρία της μη μεταλλωμένης πορφυρίνης. Οι ταινίες Q εμφανίζονται στην περιοχή 500-700nm. Παρατηρούμε λοιπόν, ότι στο συγκεκριμένο φάσμα έχουμε 2 ταινίες Q, την υψηλότερης ενέργειας  $Q_y$  στα 548 nm και την χαμηλότερης ενέργειας  $Q_x$  στα 587 nm.

## 7.2 Φάσμα μάζας MALDI-TOF της $ZnP(SP)CNCOOH$



Σύμφωνα με το παραπάνω φάσμα μάζας MALDI-TOF αρχικά παρατηρούμε δύο ισοϋψείς κορυφές. Η μια έχει λόγο μάζα προς φορτίο ( $m/z$ ) ίσο με 1311,95 που αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος ( $M_r$ ) του τελικού προϊόντος  $ZnP(SP)CNCOOH$ . Η δεύτερη έχει λόγο μάζα προς φορτίο ίσο με 1309,95 που είναι ίσο με το exact mass της  $ZnP(SP)CNCOOH$ . Ακόμη, στο φάσμα αυτό παρατηρούμε κάποιες κορυφές μικρότερης έντασης οι οποίες πιθανόν να οφείλονται σε θραύσματα που έχουν προκύψει από την απομάκρυνση του μοριακού καλωδίου καθώς και από τις αιθερικές αλυσίδες.

## Ενότητα 8:

### Βιβλιογραφία

---

1. Βιοχημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Jeremy M. Berg; John L. Tymoczko; Lubert Stryer
2. Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, John Mc Murry
3. Γενική Χημεία 6<sup>η</sup> έκδοση, εκδοτικός οίκος Τραύλος, Ebbing ;Gammon
4. Χημεία Ενώσεων Συναρμογής, εκδόσεις Ζήτη, Ιωάννης Τοσσίδης
5. Βιοανόργανη Χημεία, εκδόσεις Ζήτη, Δημήτρης Κεσίσογλου; Γεώργιος Ψωμάς
6. Ανόργανη Χημεία (Αρχές Δομής και Δραστικότητας) 4<sup>η</sup> έκδοση, Ιων Μακεδονικές εκδόσεις, James E. Huheey, Ellen A. Keiter , Richard L. Keiter
7. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης 6<sup>η</sup> έκδοση, εκδόσεις Κωσταράκη, Skoog; Holler;Crouch
8. Biomimetic Dye Aggregate Sollar Cells, Springer Theses (Recognizing Outstanding Ph.D. Research), Peter L. Marek
9. Ποσοτική Χημική Ανάλυση τόμος Β', Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Daniel C. Harris
10. NMR αρχές και εφαρμογές φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, εκδόσεις Γιάννη Β. Παρασιανός, Θ. Μαυρομούστακος; Ι. Ματσούκας
11. Kolozsvari, L., et al., UV absorbance of the human cornea in the 240-to 400-nm range. *Invest Ophthalmol Vis Sci*, 2002. **43**(7): p. 2165-8.
12. Vlachopoulos, N.; Liska, P.; Augustynski, J.; Gratzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 1216-1220.

13. Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., *Science* **2011**, 334, 629-634.
14. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D., *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2011**, 19, 565-572.
15. Gratzel, M., *Nature* **2001**, 414, 338-344.
16. Blankenship, R. E., *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Blackwell Science: 2002.
17. Barber, J., *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 185-196.
18. Di Wei, *Int J Mol Sci.* **2010**, 11(3), 1103-1113
19. Gratzel M., *Solar Energy Conversion by Dye Sensitized Photovoltaic Cells. Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6841-6851
20. Lewis, N.S. , *Toward Cost-Effective Solar Energy Use, Science*, **2007**, 315, 798-801
21. Gratzel, M., *Dye-Sensitized solar cells, J. of Photochemistry and photobiology*, **2003**, 145-153
22. Hardin; B.e. ; Snaith ; H.J. ; McGehee; M.D. , *The renaissance of dye-sensitized solar cells , The nature photonics* , **2012** , 162-171
23. Nagata T.; Murakami H.; *Development of Dye-sensitized Solar Cells, ULVAC Technical Journal*, **2009** , 70E
24. [http://community.nsee.us/concepts\\_apps/dssc/DSSC.html](http://community.nsee.us/concepts_apps/dssc/DSSC.html)
25. <http://qcell.com/dye-sensitized-solar-cells>
26. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorophyll-a-2Dskeletal.png>
27. <http://sciencelearn.org.nz/Contexts/Food-Function-and-Structure/Science-Ideas-and-Concepts/Phytochemicals>
28. <http://kpe-kastor.kas.sch.gr/leaf/texts/pigments.htm>
29. Ιστοσελίδα: [chemistry.uoc.gr/courses/ax2](http://chemistry.uoc.gr/courses/ax2)

30. Ιστοσελίδα: [chemistry.uoc.gr/courses/suprachem/topics/20\\_Uv-Vis](http://chemistry.uoc.gr/courses/suprachem/topics/20_Uv-Vis).
31. Huber, R., *A structural basis of light energy and electron transfer in biology*. *EMBO J.*, **1989**, 8, 2125-2147.
32. Beratan, D., and Skourtis, S., *Electron transfer mechanisms*. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **1998**, 2, 235-243.
33. Biemann, K., *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, **1962**.
34. McLafferty, F.W., *Interpretation of Mass Spectra*, Benjamin, **1973**.
35. R.J. Cotter, *Time-of-Flight Mass Spectrometry* (Washington, DC: American Chemical Society, **1997**).
36. R.J. Cotter, "The New Time-of-Flight Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 445A.
37. C. Fenselau, "MALDI MS and Strategies for Protein Analysis," *Anal. Chem.* **1997**, 69, 661A.
38. Claridge TDW. *High Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Vol.19, Pergamon Press, Oxford, **1999**.
39. Hore PJ, Jones JA, Wimperis A, Wimperis S. *NMR: The Toolkit*. Oxford University Press, Oxford, 2000.
40. Levitt MH. *Spin Dynamics-Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, New York, 2001.
41. Berger S, Braun S. *200 and More NMR Experiments: A Practical Course*. Wiley-VCH, New York, 2004.
42. Duer M. *Introduction to Solid-state NMR Spectroscopy*. Blackwell Publishing Ltd, London, 2004.
43. Frebolin H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, 2005.
44. Balci M. *Basic <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, 2005.

45. Skoog (2007). Principles of Instrumental Analysis (6th ed.). Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole.
46. R.W. Nelson, D. Nedelkov, & K.A. Tubbs, "Biomolecular Interaction Analysis Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 405A.
47. S.C. Moyer & R.J. Cotter, "Atmospheric Pressure MALDI," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 469A.
48. Misra, Prabhakar, Dubinskii, Mark, (2002). Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers. New York: Marcel Dekker.
49. Pochapsky T, Pochapsky S. *NMR for Physical and Biological Scientists*. Taylor & Francis, New York, 2005.
50. J.A. Mikroyiannidis; G. Charalambidis; A.G. Coutsolelos; P. Balraju; G.D. Sharma, *Journal of Power Sources* 196, **2011**, 6622-6628
51. Manas K. Panda; G. D. Sharma; K. R. Justin Thomas and A. G. Coutsolelos, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 8092
52. Dimitra Daphnomili, Giorgos Landrou, Surya Prakash Singh, Anup Thomas, Kada Yesudas, Bhanuprakash K., G. D. Sharma and A. G. Coutsolelos, *RSC Advances*, **2012**, 2, 12899-12908
53. K. Ladomenou; T. N. Kitsopoulos; G. D. Sharma and A. G. Coutsolelos, *RSC Advances*, **2014**, 4, 21379
54. Armaroli, N.; Balzani, V. *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, **2010**.