



Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

Υπ. Καθ: Αθ. Γ. Κουτσολέλος



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νέο πορφυρινικό παράγωγο με ομάδα πρόσδεσης για Dye Sensitized Solar Cell εφαρμογές και φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 .



Παναγιωτάκης Στυλιανός (Α.Μ. 1708)

Ηράκλειο 2015-2016

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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 τον Παναγιωτόπουλο Αθανάσιο για την πολύτιμη βοήθεια που μου έδωσε καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στα μέλη του εργαστηρίου δρ. Γεώργιο Χαραλαμπίδη, τη δρ. Χριστίνα Επιστημη Στάγγελ, Κωσταντίνο Καρίκη , Βασίλειο Νικολάου, την Αθανασία Πέτρου, τον Γεώργιο Λάνδρου , τη Σοφία Μαριώλα, τον Στέλιο Χαριασιάδη, τον Εμμανουήλ Γιαννούδη , την Ελένη Γλυμενάκη και ιδιαίτερα την Ανθή Μπαγάκη.

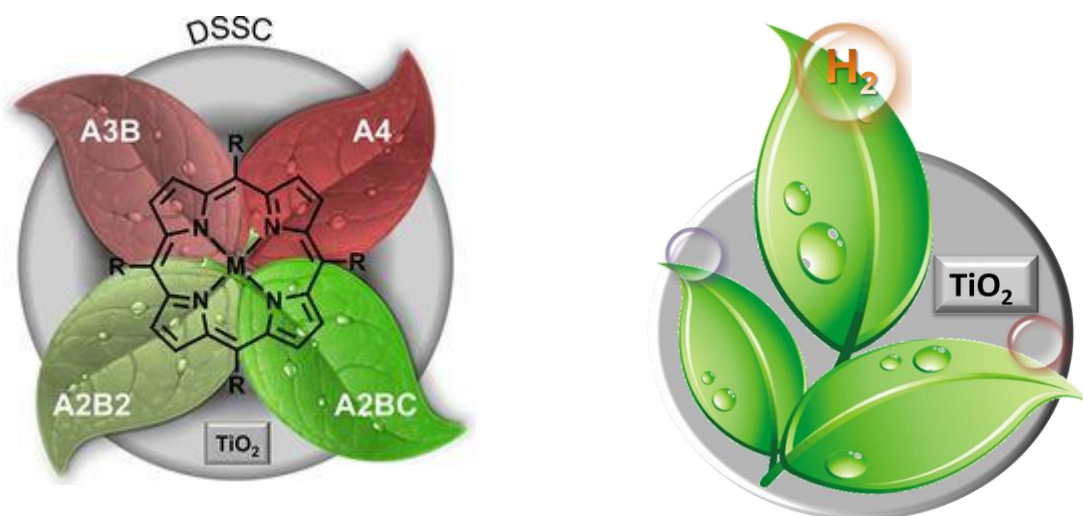
Με μεγάλη μου τιμή, ζητώ ευγνωμοσύνη από τους Γονείς μου Μιχάλη και Ειρήνη , τις δύο μου Αδελφές Χρύσα και Μαρία με τους συζύγους τους Αντώνη και Δημήτρη αντίστοιχα, που με στήριξαν όσο μπορούσαν όλα αυτά τα χρόνια . Πέρα από την οικογένεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους στο Ρέθυμνο όπου παρόλο που βρίσκονται μακριά με στήριξαν και ακόμα με στηρίζουν σε όλα. Δε θα μπορούσα να ξεχάσω την έμπρακτη βοήθεια των φίλων εδώ στο ηράκλειο καθ' όλη την διάρκεια της φοίτησής μου στο τμήμα Χημείας.

Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω για το Βαρδινογιάννειο Ίδρυμα που μου πρόσφερε την υποτροφία με την οικονομική ενίσχυση και με στήριξε οικονομικά όλα αυτά τα χρόνια ως προπτυχιακό φοιτητή.

Στις τρεις ανιψιές μου
Ευαγγελία, Στέλλα και Ειρήνη

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το όνομα πορφυρίνη προέρχεται από την ελληνική λέξη πορφύρα. Οι πορφυρίνες είναι μακροκυκλικά τετραπυρολλικά συστήματα με συζηγείς διπλούς δεσμούς και διαφόρους περιφερειακούς υποκαταστάτες. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ικανότητα πρόσληψης-απόδοσης ηλεκτρονικού νέφους που παρουσιάζουν. Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη φύση του μακροκυκλικού δακτυλίου. Ταυτοχρόνως, εξαρτώνται από τη στερεοχημεία της πορφυρίνης όπου είναι επίπεδη, λόγω sp^2 υβριδισμού, όμως ανάλογα το συναρμοσμένο μεταλλοϊόν κάπως διαφοροποιείται στο χώρο. Συνήθως, στη φύση εύρος χρωστικών αποτελούνται από αυτές. Επίσης, αποτελούν πρόδρομα μόρια διαφόρων βιολογικών μορίων, ανάλογα τις λειτουργίες που υπόκεινται, όπως στην αιμοσφαιρίνη, όπου χάρις τη μεταλλοπορφυρίνη(αίμη) καταφέρει τη μεταφορά μορίων οξυγόνου. Παράλληλα, πορφυρίνη περιέχει και η χλωροφύλλη, όπου λόγω της πορφυρίνης συλλέγεται το ηλιακό φως, απαραίτητο για τη φωτοσύνθεση. Πέρα από αυτές τις λειτουργίες, πορφυρινικά συστήματα εμπεριέχονται στα κυτοχρώματα, όπου επιτυγχάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και σε διάφορα ένζυμα όπως την υπεροξειδάση. Πορφυρίνες χρησιμοποιούνται σε κλάδους όπως είναι η ιατρική, η μοριακή ηλεκτρονική, η υπερμοριακή χημεία, η οργανική γεωχημεία καθώς και η βιοχημεία. Σημαντική είναι η κατάλυση οργανικών υποστρωμάτων, όπως και η **συνεισφορά τους σε φωτοκαταλυτικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου.** Στον τομέα των φωτοβολταϊκών χρησιμοποιούνται μεταλλοπορφυρίνες με σκοπό την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και την μετατροπή της σε αξιοποιήσιμη μορφή ενέργειας από τον άνθρωπο. **Νέα γενιά φωτοβολταϊκών συστημάτων έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, αυτή του Dye-Sensitized-Sollar-Cell(DSSC).**



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

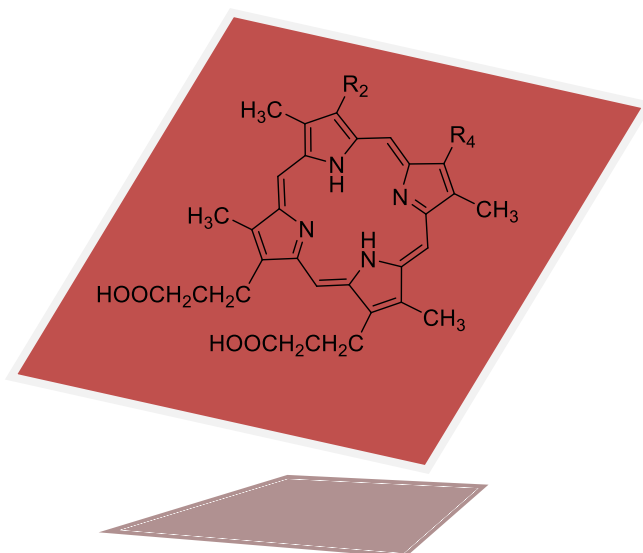
| | |
|---|---------|
| ➤ ΠΕΡΙΛΗΨΗ | ΣΕΛ.6 |
| ➤ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΕΙΣΑΓΩΓΗ | ΣΕΛ.8 |
| • 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ..... | ΣΕΛ.8 |
| • 1.2 ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΗ ΦΥΣΗ..... | ΣΕΛ.11 |
| ○ 1.2.1 ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ..... | ΣΕΛ.14 |
| ○ 1.2.2 ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ..... | ΣΕΛ.15 |
| ○ 1.2.3 ΟΙ ΦΩΤΕΙΝΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗΣ..... | ΣΕΛ.19 |
| ➤ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ | ΣΕΛ.23 |
| • 2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (MALDI TOF)..... | ΣΕΛ.23 |
| • 2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR)..... | ΣΕΛ.29 |
| • 2.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-VIS)..... | ΣΕΛ.40 |
| • 2.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ..... | ΣΕΛ.43 |
| • 2.5 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ (CV) | ΣΕΛ.50 |
| • 2.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR) | ΣΕΛ.56 |
| ➤ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΣΤΟΧΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ..... | ΣΕΛ.61 |
| ➤ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ..... | ΣΕΛ.63 |
| • 4.1 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΣΧΗΜΑ..... | ΣΕΛ.63 |
| ○ 4.1.1 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΠΟΡΕΙΑΣ 1 | ΣΕΛ.63 |
| ○ 4.1.2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΠΟΡΕΙΑΣ 2 | ΣΕΛ.64 |
| • 4.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΤΑΔΙΩΝ | ΣΕΛ.65 |
| • 4.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΥΔΡΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ (DRY)..... | ΣΕΛ.74 |
| ○ 4.3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΥΔΡΟΥ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ(DRY CH ₂ Cl ₂)..... | ΣΕΛ.74 |
| ○ 4.3.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΥΔΡΟΥ ΤΕΤΡΑΥΔΡΟΦΟΥΡΑΝΙΟΥ(DRY THF)..... | ΣΕΛ.75 |
| • 4.4 ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ 1 | ΣΕΛ.77 |
| ○ 4.4.1 ΒΡΩΜΙΩΣΗ ΤΗΣ TPP-CH ₂ OH | ΣΕΛ.77 |
| ○ 4.4.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ TPP-CH ₂ P ⁺ (Ph) ₃ Br | ΣΕΛ.82 |
| ○ 4.4.3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΔΕΥΔΗΣ(DZ) ΣΤΟΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΟ ΔΑΚΤΥΛΙΟ (WITTIG REACTION)..... | ΣΕΛ.85 |
| ○ 4.4.4 ΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΤΗΣ TPP-DZ-CHO ΜΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ(Zn)..... | ΣΕΛ.91 |
| ○ 4.4.5 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΥΑΝΟΞΙΚΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΠΡΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥ ΤΡΙΜΕΡΟΥΣ TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH)(ΚΝΟΕVENAGEL REACTION)..... | ΣΕΛ.95 |
| • 4.5 ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ 2 | ΣΕΛ.100 |
| ○ 4.5.1 ΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟ-ESTER TPP-COOCH ₃ ΜΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ(Zn) | ΣΕΛ.100 |
| ○ 4.5.2 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟ-ESTER TPP(Zn)-COOCH ₃ | ΣΕΛ.104 |
| ○ 4.5.3 ΒΡΩΜΙΩΣΗ ΤΗΣ TPP(Zn)-CH ₂ OH..... | ΣΕΛ.108 |
| ○ 4.5.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ TPP(Zn)-CH ₂ P ⁺ (Ph) ₃ Br | ΣΕΛ.113 |
| ○ 4.5.5 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΔΕΥΔΗΣ(DZ) ΣΤΟΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΟ ΔΑΚΤΥΛΙΟ (WITTING REACTION)..... | ΣΕΛ.116 |
| ○ 4.5.6 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΥΑΝΟΞΙΚΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΠΡΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥ ΤΡΙΜΕΡΟΥΣ TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH)(ΚΝΟΕVENAGEL REACTION) | ΣΕΛ.122 |

- **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΟΥ ΣΕ DSSCs**ΣΕΛ.127
 - 5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΕΣ ΣΕ ΗΛΙΑΚΑ ΚΕΛΙΑ(DSSCs).....ΣΕΛ. 127
 - 5.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ DSSCsΣΕΛ. 129
 - 5.3 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ(PCE) ΤΩΝ ΣΥΣΚΕΥΩΝ DSSCs.....ΣΕΛ. 132
 - 5.4 ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ ΩΣ ΧΡΩΜΟΦΟΡΑ ΣΕ DSSCs.....ΣΕΛ. 133

- **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΤΡΙΜΕΡΟΥΣ ΣΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**ΣΕΛ.136
 - 6.1 ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ ΤΟΥ ΜΕΛΛΟΝΤΟΣ.....ΣΕΛ. 136
 - 6.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....ΣΕΛ.138
 - 6.3 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΤΡΙΜΕΡΟΥΣ TRP(Zn)-DZ-(COOH)(CN) ΣΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΗΣ-ΚΟΒΑΛΟΞΙΜΗΣ.....ΣΕΛ. 139

- **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**.....ΣΕΛ.141

- **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**.....ΣΕΛ.146



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πορφυρίνες κατέχουν συνθετικό ενδιαφέρον , λόγω του ευρύ φάσματος χρήσης αυτών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιείται συνθετική προσέγγιση ενός τριμερούς TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH), αποτελούμενο από μία μεταλλωμένη πορφυρίνη με ψευδάργυρο, για την απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας. Το μοριακό καλώδιο, για την γρήγορη μεταφορά των ηλεκτρονίων από την πορφυρίνη προς μια ομάδα πρόσδεσης με το TiO₂ . Επίσης, για τη γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων , το μοριακό καλώδιο περιέχει συζυγία διπλών αλλά και τριπλών δεσμών. Παράλληλα, οι μακριές αλυσίδες με τα οξυγόνα είναι χρήσιμες για την αποφυγή συσσωματωμάτων, έτσι ώστε να μην αλληλομεταφέρουν ηλεκτρόνια οι πορφυρίνες. Τα οξυγόνα χρησιμεύουν για την αύξηση της πολικότητας της ένωσης. Η τρίτη ομάδα, είναι ο δότης ηλεκτρονίων στο TiO₂ , ο οποίος προσροφάται ισχυρά στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων αυτών. Πέρα 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) και μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (NMR) ¹H και ¹³C . Επίσης, πραγματοποιήθηκε χρήση φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους(UV-Vis), υπερύθρου(IR) και φθορισμού. Ταυτόχρονα, για επιπλέον ταυτοποίηση των ιδιοτήτων του τριμερούς, ελήφθη φάσμα κυκλικής βολταμετρίας (CV) . Με την κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων Χ(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 φωτοευαίσθητοποιητής σε dye sensitized solar cell (DSSC) εφαρμογές και φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ .

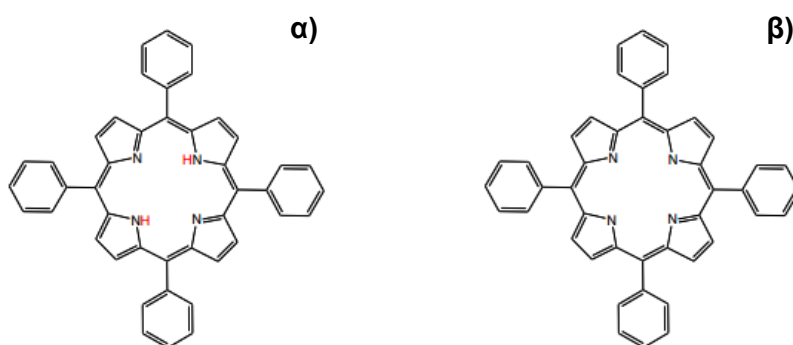
ABSTRACT

Porphyrin derivatives possess synthetic interest, because of the wide range of their uses. In this thesis, conduct a synthesis of a trimeric system TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH), consisting of Zinc porphyrin for solar radiation absorption. Molecular wire is used for the rapid transfer of electrons from the porphyrin to an anchoring group, which is adsorbed over the surface of TiO₂ nanoparticles. Also, for the rapid electron transfer, molecular wire contains conjugation double and triple bonds. Furthermore, long chains with oxygen atoms are useful to avoidance aggregations, so that not transferring electrons from porphyrin to another. Oxygen atoms using to increase compound's polarity. The third group is electron donor to TiO₂, with strong adsorption on nanoparticles surface. Apart from a synthesis of porphyrin derivative, analyzed the study and characterization methods. For a full description and identification of the trimer, and the intermediates were obtained mass spectra (Maldi-TOF) and nuclear magnetic resonance (NMR) ¹H and ¹³C. Also performed using ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Infrared (IR) and fluorescence. Simultaneously, additional identification of the tripartite properties obtained spectrum of cyclic voltammetry (CV). By diffraction ray crystallography X (X-rays diffraction) acquired the necessary elements for the links, the arrangement of atoms in space and their interaction, the molecule of an intermediate stage. Finally, the synthesis and characterization of porphyrin derivative was achieved with the primary purpose of use as a photosensitizer in dye sensitized solar cell (DSSC) applications and photocatalytic H₂ production.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ

Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι ενώσεις μεταξύ μεταλλοϊόντων και πορφυρινικών υποκαταστατών και αποτελούν πιθανώς την πιο σπουδαία κατηγορία ενώσεων που περιέχουν μέταλλα σε βιολογικά συστήματα. Οι πορφυρινικοί υποκαταστάτες είναι μακροκυκλικά τετραπυρολλικά συστήματα με συζυγείς διπλούς δεσμούς και διάφορους περιφερειακούς υποκαταστάτες. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ικανότητα πρόσληψης – απόδοσης ηλεκτρονικού νέφους που παρουσιάζουν. Οι πορφυρίνες μπορούν να δεχτούν δυο ιόντα υδρογόνου και να σχηματίσουν διπρωτικά οξέα με φορτίο +2, ή να δώσουν δυο πρωτόνια και να γίνουν ανιόντα με φορτίο -2. Οι πορφυρίνες με φορτίο -2 συναρμόζονται μέσω των 4 πυρρολικών αζώτων με μεταλλοϊόντα και σχηματίζουν μεταλλοπορφυρινικά σύμπλοκα.

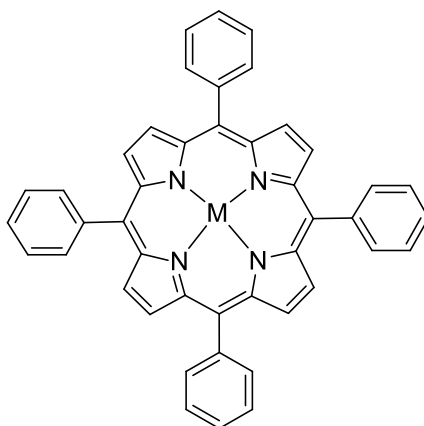


Εικόνα 1.1.1: α) Οι πορφυρίνες μπορούν να δεχτούν δύο ιόντα υδρογόνου και να σχηματίσουν οξέα με οξειδωτική βαθμίδα +2. β) Οι πορφυρίνες μπορούν να δώσουν δύο ιόντα υδρογόνου και να γίνουν ανιόντα με φορτίο -2.

Γενικά τα μεταλλοπορφυρινικά σύμπλοκα λαμβάνουν μέρος σε πολλές αντιδράσεις των ζωικών και φυτικών οργανισμών. Αρχικά έγιναν γνωστές αντιδράσεις μετάλλωσης πορφυρινικών δακτυλίων με Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Ni, Sn και Mg. Σήμερα η σύνθεση των μεταλλοπορφυρινών έχει εξελιχθεί τόσο, ώστε όλα σχεδόν τα μέταλλα και ορισμένα μεταλλοειδή έχουν εισαχθεί στον πορφυρινικό δακτύλιο. Η μελέτη των μεταλλοπορφυρινών έδειξε ότι οι χημικές και φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη φύση του πορφυρινικού δακτυλίου (ηλεκτρονικά φαινόμενα και στερεοχημεία), που έμμεσα επηρεάζει το μεταλλικό κέντρο. Επίσης, οι χημικές και φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη

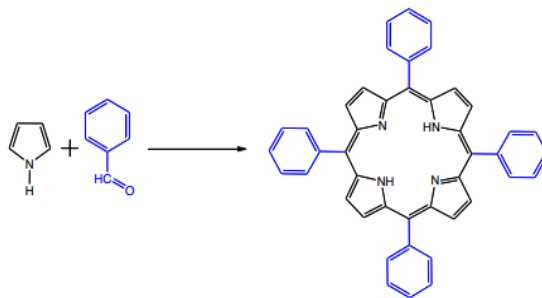
στεreoχημεία της πορφυρίνης όπου είναι επίπεδη, λόγω sp^2 υβριδισμού, όμως ανάλογα το συναρμοσμένο μεταλλοϊόν κάπως διαφοροποιείται στο χώρο.

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

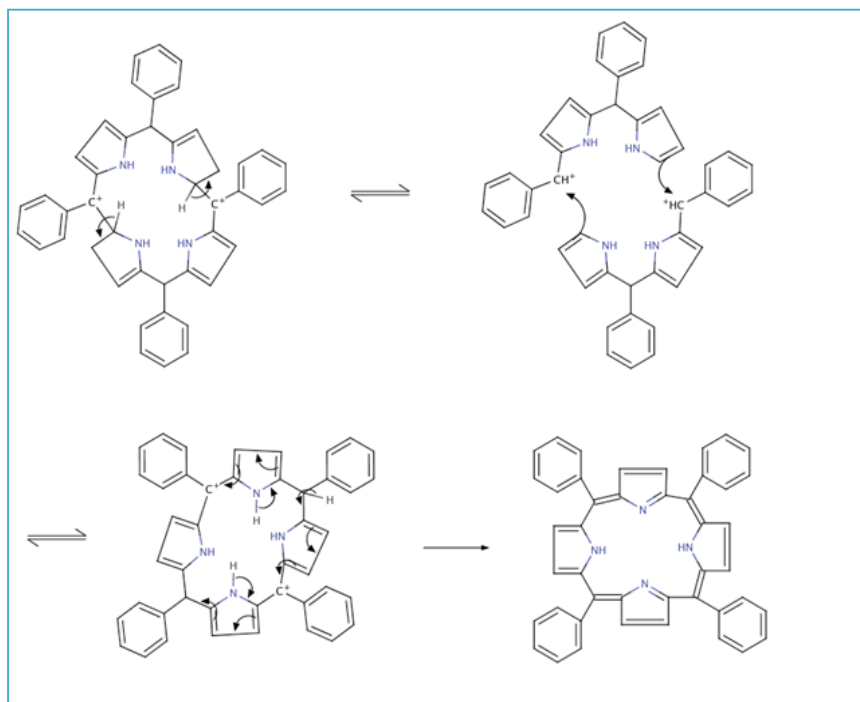
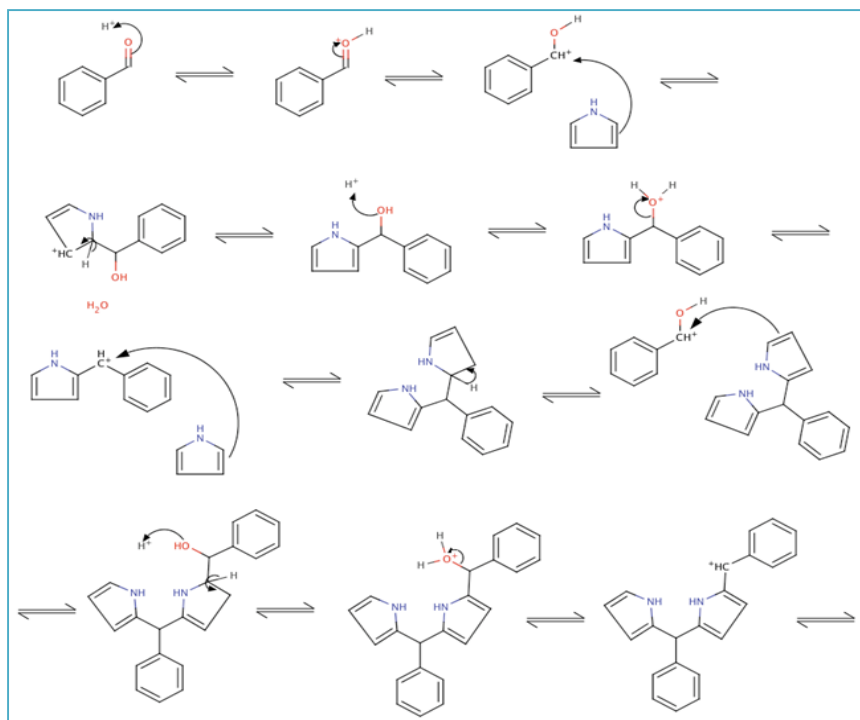


Εικόνα 1.1.2: Μεταλλοπορφυρίνη, όπου M όλα σχεδόν τα μέταλλα του περιοδικού πίνακα

Η κύρια συνθετική προσέγγιση μοντέλων πορφυρινών όπως η εικόνα 1.1.1 είναι η εξής:

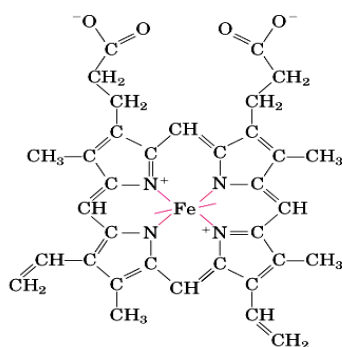


Το μηχανιστικό σχήμα της συμπύκνωσης της βενζαλδεύδης με το πυρρόλιο δίνεται παρακάτω



1.2 ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΤΗ ΦΥΣΗ

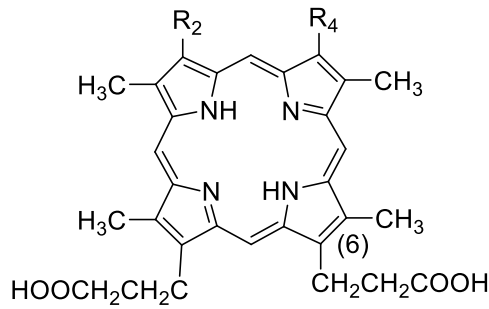
Στις φυσικές μεταλλοπορφυρίνες και οι οκτώ θέσεις των πυρρολικών ατόμων άνθρακα είναι υποκατεστημένες. Η φύση αυτών των πλευρικών αλυσίδων είναι σημαντική, γιατί προκαλούν στις αιμοπρωτεΐνες επιπλέον σταθερότητα της αλληλεπίδρασης μεταξύ πρωτεΐνης-αίμης. Σε μερικές αιμοπρωτεΐνες οι υποκαταστάτες της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



Εικόνα 1.2.1: Μεταλλωμένη πρωτοπορφυρίνη IX η οποία βρίσκεται σαν προσθετική ομάδα στο ένζυμο της αιμοσφαιρίνης.

Οι πορφυρίνες παρουσιάζουν υψηλής τάξεως συζυγία. Τα ηλεκτρονικά τους φάσματα δείχνουν 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 π→π* μεταπτώσεις. Τα ηλεκτρονικά φάσματα των πορφυρινών θα αναλυθούν με ακρίβεια στο κεφάλαιο 2.

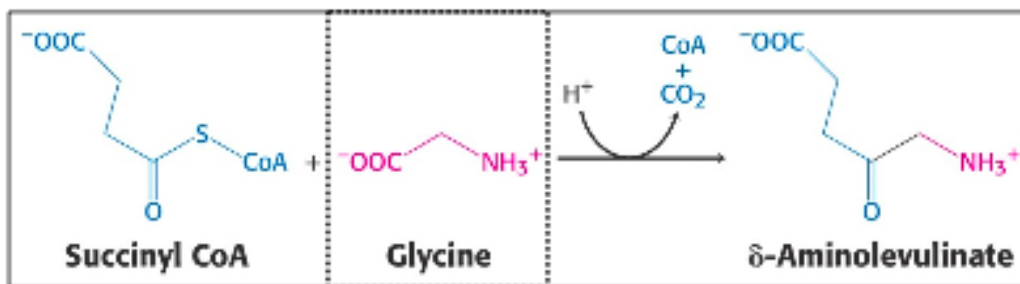
Το κυτόχρωμα c έχει τη δομή της πρωτοπορφυρίνης με επιπλέον το κυστεϊνικό μέρος της πρωτεΐνης κατά μήκος των βινυλο-διπλών δεσμών στις θέσεις 2 και 4. Η αιμοσφαιρίνη, η μυσσφαιρίνη, οι υπεροξειδάσες των φυτών και οι καταλάσες έχουν ως βασική ομάδα την πρωτοπορφυρίνη.



| | |
|-----------------|--|
| Πρωτοαίμη | $R_2, R_4 = -CH=CH_2$ = Πρωτοπορφυρίνη IX |
| Μεσοαίμη | $R_2, R_4 = -CH_2 CH_3$ |
| Δευτεροαίμη | $R_2, R_4 = -H$ |
| Πυροαίμη | $R_2, R_4 = C_2H_5$ και $-H$ αντί CH_2CH_2COOH στο (6) |
| Αίμη α_2 | $R_2 = -CH=CH_2$ και $R_4 = -CHOH CH_3$ |
| Αίμη C | $R_2, R_4 = -C(S-)H CH_3$ |

Εικόνα 1.2.2: Οι κυριότερες αίμες και ο συντακτικός τους τύπος

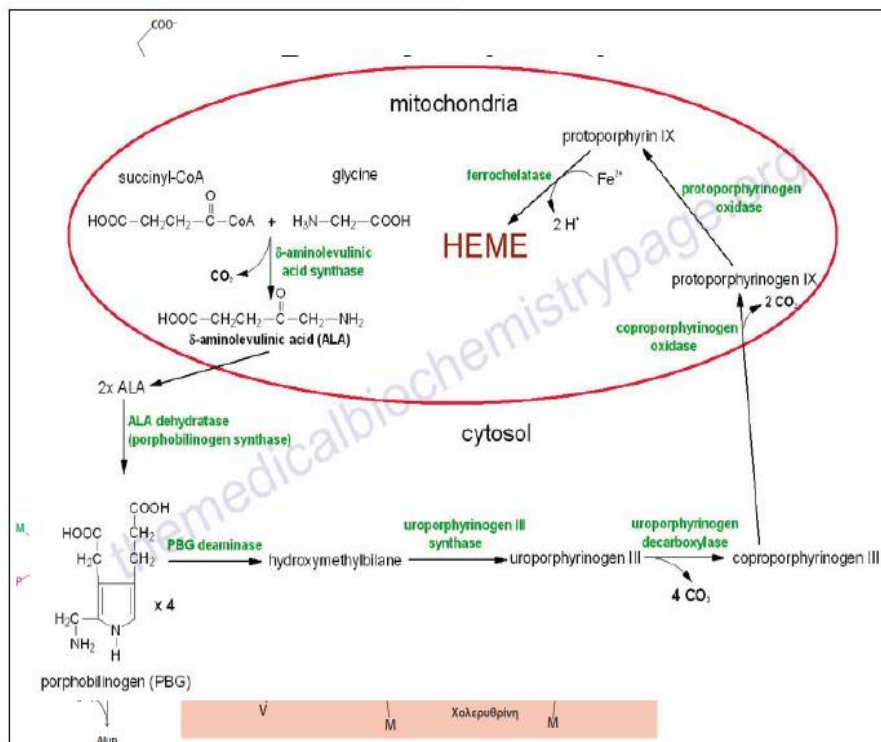
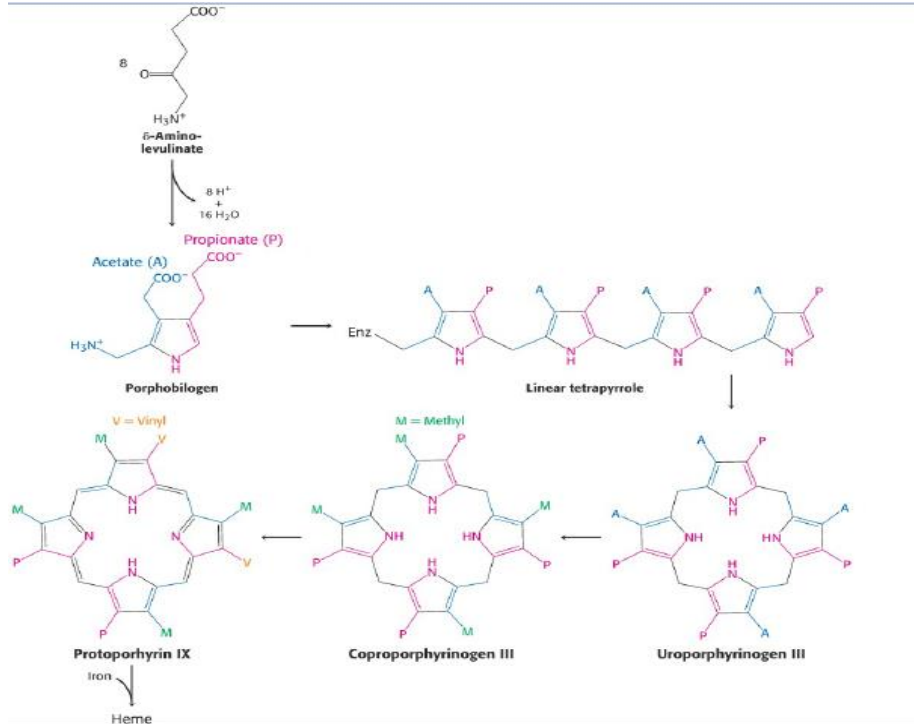
Η σύνθεση της αίμης μέσα στον οργανισμό, είναι αρκετά πολύπλοκος μηχανισμός. Η βιοσύνθεση αυτή ξεκινάει από το Succinyl-CoA και τη γλυκίνη. Ουσιαστικά το πρώτο βήμα της βιοσύνθεσης των πορφυρινών είναι η συμπύκνωση της γλυκίνης με το ηλεκτρυλο-CoA προς σχηματισμό δ-αμινολεβουλινικού.



Η αντίδραση αυτή καταλύεται από την συνθάση του δ-αμινολεβουλινικού. Στη συνέχεια 2 μόρια δ-αμινολεβουλινικού συμπυκνώνονται για τον σχηματισμό πορφοχολινογόνου. Τέσσερα μόρια πορφοχολινογόνου συμπυκνώνονται με κατεύθυνση από την κεφαλή προς την ουρά για τον σχηματισμό ενός γραμμικού τετραπυρρολίου. Το τετραπυρρόλιο στη συνέχεια κυκλοποιείται για τον σχηματισμό ουροπορφυνογόνου III, το οποίο έχει μια ασύμμετρη διάταξη των πλευρικών αλυσίδων. Μετά τον σχηματισμό του πορφυρινικού δακτυλίου θα ακολουθήσει η είσοδος του μεταλλικού κατιόντος. Το κοπροπορφυρινογόνο III σχηματίζεται με αποκαρβοξυλίωση των πλευρικών αλυσίδων του οξικού. Στη συνέχεια, η δημιουργία διπλών δεσμών στον

πορφυρινικό δακτύλιο και η μετατροπή των δυο από τις πλευρικές αλυσίδες προπιονικού σε βινυλικές ομάδες αποδίδουν πρωτοπορφυρίνη IX.

Η χηλική συμπλοκοποίηση με σίδηρο αποδίδει τελικά την αίμη. Η σύνθεση φαίνεται και σχηματικά στις παρακάτω εικόνες:



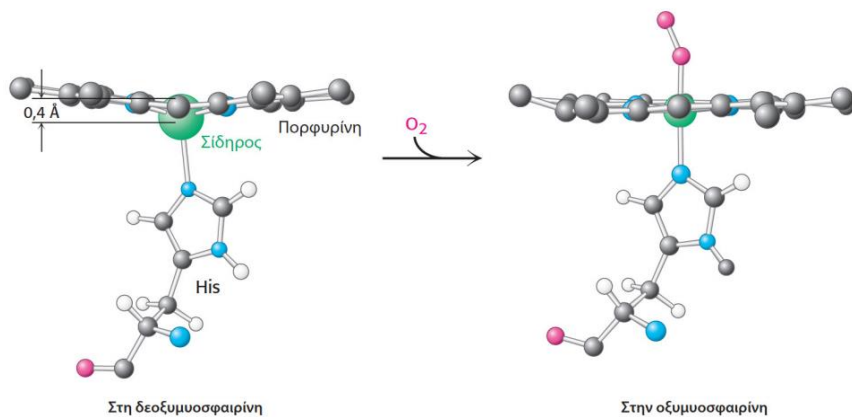
Το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης σύνθεσης της αίμης είναι η αρχική αντίδραση που αναφέρθηκε, δηλαδή η συμπύκνωση ηλεκτρυλο-CoA με την γλυκίνη για τον σχηματισμό δ-αμινολεβουλινικού. Αυτό το ένζυμο επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό της σύνθεσης του πορφυρινικού δακτυλίου, και ως επί των πλείστων και την σύνθεση της αίμης.

1.2.1 ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Η μετάβαση από την αναερόβια στην αερόβια ζωή ήταν ένα βασικό βήμα στην εξέλιξη διότι αποκάλυψε μια πλούσια δεξαμενή ενέργειας. Παρουσία οξυγόνου εξάγεται 15 φορές περισσότερη ενέργεια απ' ό,τι απουσία του. Στα σπονδυλωτά εξελίχθηκαν δύο κύριου μηχανισμοί για την προμήθεια των κυττάρων τους με επαρκείς ποσότητες οξυγόνου.

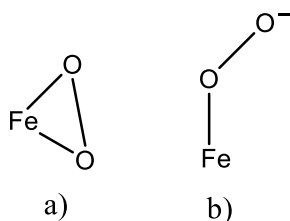
Ο πρώτος μηχανισμός είναι ένα κυκλοφορικό σύστημα το οποίο δαπανά ενέργεια για να παραδίδει οξυγόνο στα κύτταρα σε όλο το σώμα. Ο δεύτερος μηχανισμός και αυτός που μας ενδιαφέρει περισσότερο στην παρούσα διπλωματική, είναι η χρησιμοποίηση πρωτεϊνών που μεταφέρουν οξυγόνο(αιμοσφαιρίνη) και πρωτεϊνών που το αποθηκεύουν(μυοσφαιρίνη).

Η ικανότητα των δύο ενζύμων να προσδένουν οξυγόνο εξαρτάται από την προσθετική ομάδα της αίμης (εικόνα 1.2.2 η πρωτοπορφυρίνη IX) . Η ομάδα της αίμης δίνει στους μυς και στο αίμα το χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα τους. Αποτελείται από ένα οργανικό συστατικό(πορφυρινικός δακτύλιος) και ένα κεντρικό άτομο σιδήρου. Ο σίδηρος είναι συναρμοσμένος με τα τέσσερα πυρρολικά άτομα αζώτου, ενώ οι αξονικές θέσεις, ονομάζονται πέμπτη και έκτη θέση συναρμογής. Στη μυοσφαιρίνη η Πέμπτη θέση συναρμογής καταλαμβάνεται από τον ιμιδαζολικό δακτύλιο ενός καταλοίπου ιστιδίνης.



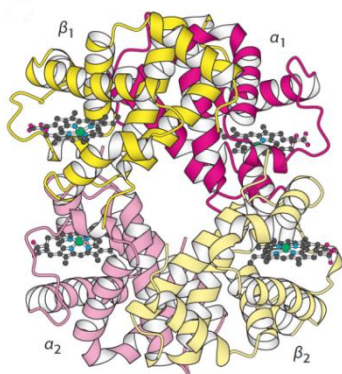
Εικόνα 1.2.3: Η δέσμευση οξυγόνου αλλάζει τη θέση του ιόντος σιδήρου. Στη δεοξυμυοσφαιρίνη, το ιόν σιδήρου βρίσκεται ελαφρώς έξω από το επίπεδο της πορφυρίνης(αριστερά), αλλά με την οξυγόνωση μετακινείται επάνω στο επίπεδο της πορφυρίνης (δεξιά).

Οι δομές που έχουν προταθεί για τον τρόπο δέσμευσης του οξυγόνου στα μόρια μυσφαιρίνης-οξυγόνου(Mb-O₂) και αιμοσφαιρίνη-οξυγόνου(Hb-O₂) δίνονται στην παρακάτω εικόνα



Εικόνα 1.2.4: Πιθανοί τρόποι δέσμευσης του O₂ με την Hb και Mb.

Η δομή a) δε φαίνεται τόσο πιθανή, γιατί στις ενώσεις αυτές ο σίδηρος[Fe(II)] θα πρέπει να έχει αριθμό συναρμογής 7. Με σύμπλοκα μοντέλα αποδείχτηκε ότι το O₂ συνδέεται σύμφωνα με τη δομή b) . Μπορούμε να δεχτούμε επομένως τη δημιουργία δεσμού επαναφοράς από το Fe(II) προς το O₂ . Έχουμε δηλαδή συναρμογή του Fe(II) Low Spin με το O₂ να έχει ηλεκτρονική διαμόρφωση (π*)²(π*)⁰ , με αποτέλεσμα το π* ζεύγος ηλεκτρονίων να δρα ως σ-donor , ενώ το κενό τροχιακό π* να δρα ως π-acceptor orbital .

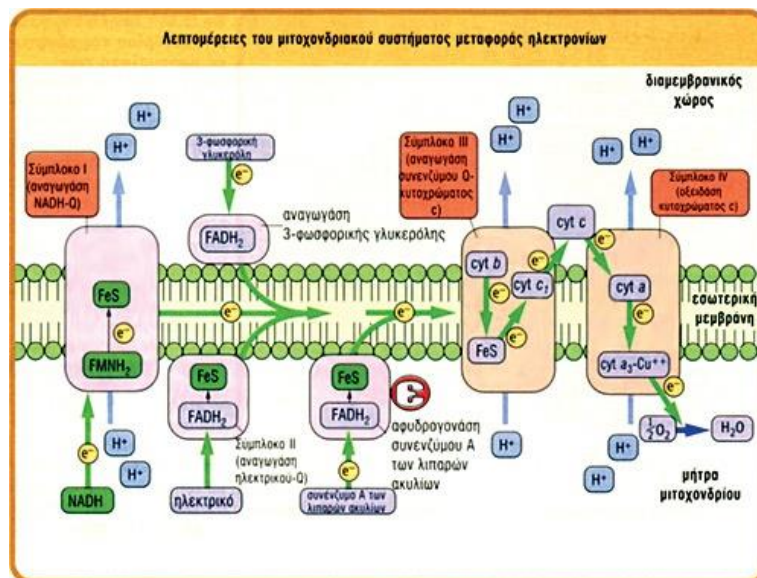


Εικόνα 1.2.5: Τεταρτοταγής δομή της δεόξυαιμοσφαιρίνης. Η αιμοσφαιρίνη, η οποία απαρτίζεται από δύο αλυσίδες α και δύο β, λειτουργεί ως ένα ζεύγος διμερών

1.2.2 ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΡΦΙΡΙΝΩΝ

Γίνεται αντιληπτή η σημασία των δυναμικών οξειδοαναγωγής στα βιολογικά συστήματα, για την πλήρη μελέτη καταλυτών μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τα κυριότερα ένζυμα που συμβάλουν στη μεταφορά ηλεκτρονίων είναι τα κυτοχρώματα. Οι πρωτεΐνες αυτές είναι ενώσεις της αιματίνης που συμμετέχουν σε αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια. Η παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγος Fe(III)-Fe(II) στα κυτοχρώματα

κατέχει σημαντικό ρόλο. Τα ακραία μέλη του κυτοχρώματος πρέπει να αντιδρούν απευθείας με το οξυγόνο. Επίσης, συμμετέχουν στον κύκλο του αζώτου και σε ενζυμικές αντιδράσεις που συνδέονται με τη φωτοσύνθεση.



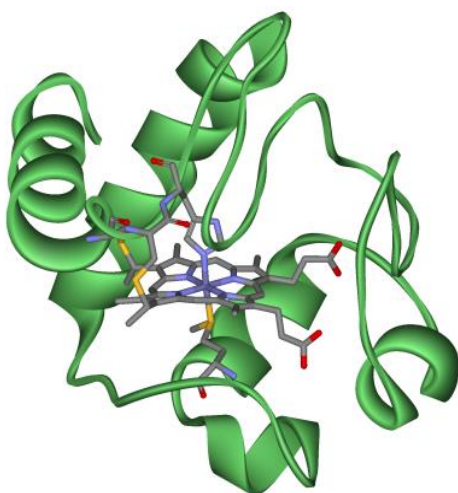
Εικόνα 1.2.6: Το μονοπάτι διεργασίας των κυτοχρωμάτων, για τη μεταφορά ηλεκτρονίων και παραγωγή ενέργειας μέσα στα μιτοχόνδρια.

Τα πιο μελετημένα είδη κυτοχρωμάτων είναι το κυτόχρωμα τύπου c , το κυτόχρωμα τύπου b και το κυτόχρωμα τύπου P-450.

Το κυτόχρωμα τύπου c περιέχει μια ομάδα αίμης συναρμοσμένη ομοιοπολικά με την πρωτεΐνη μέσω θειοαιθερικής γέφυρας. Τα περισσότερα από αυτά είναι χαμηλού spin , ενώ τα αξονικά ligands είναι ιστιδίνη και μεθειονίνη. Το κυτόχρωμα c είναι ένα πάρα πολύ σταθερό ένζυμο τόσο ως προς τη θερμοκρασία όσο και ως προς αλλαγές του pH. Ανάγεται εύκολα από υποθειώδες και ασκορβικό οξύ. Αυτό σημαίνει ότι εύκολα δέχεται ηλεκτρόνια από τα μόρια αυτά. Αυτού του τύπου κυτοχρώματος είναι ένα μέλος της αλυσίδας του αναπνευστικού συστήματος του μιτοχονδρίου. Δέχεται ένα ηλεκτρόνιο από το κυτόχρωμα c₁ και το μεταφέρει στο σύμπλοκο της κυτοχρωμικής ανυδράσης, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2.6 .

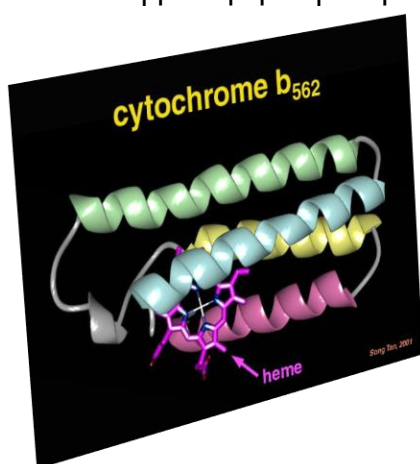
Το βασικό χαρακτηριστικό της μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του κυτοχρώματος είναι ο τρόπος με τον οποίο το ηλεκτρόνιο κινείται από την επιφάνεια του ενζύμου προς την αίμη και κατόπιν απομακρύνεται. Κατά τη

μεταφορά ηλεκτρονίων δεν παρατηρείται κάποια δομική αλλαγή ανάμεσα στην οξειδομένη και στην ανηγμένη μορφή του . Η παρουσία του αξονικού ligand μεθειονίνη είναι πιθανόν ένας παράγοντας που διαμορφώνει τις ιδιότητες του μεταφορέα ηλεκτρονίων. Η κρυσταλλική δομή του κυτοχρώματος c δείχνει ότι η αίμη c συνδέεται με την πολυπετιδική αλυσίδα με ομοιοπολικούς δεσμούς μέσω των Cys-17 και Cys-14 , ενώ ως αξονικά ligands έχει ένα μόριο ιμιδαζολίου από την His-18 και ένα άτομο S από την Met-80 .



Εικόνα 1.2.7: Η κρυσταλλική δομή του κυτοχρώματος c όπου φαίνεται ο τρόπος συναρμογής της πρωτεΐνης με τον πορφυρινικό δακτύλιο.

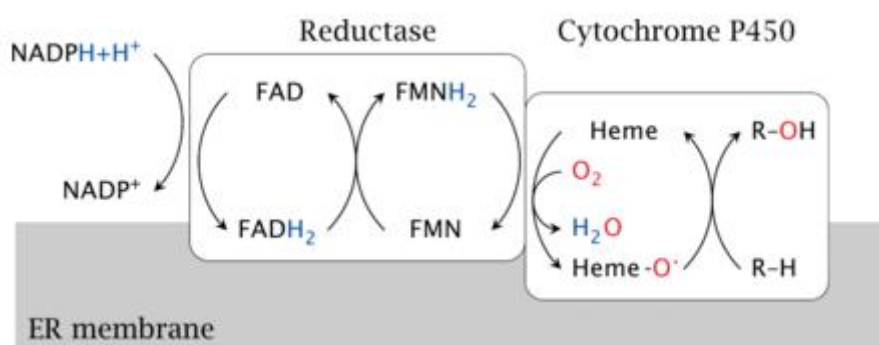
Τα κυτοχρώματα τύπου b περιέχουν πρωτοαίμη(εικόνα 1.2.2) , η οποία δεν είναι ομοιοπολικά συναρμοσμένη με την πρωτεΐνη μέσω υποκαταστατών της αίμης. Τα κυτοχρώματα τύπου b έχουν βρεθεί στους χλωροπλάστες και υφίστανται φωτολυτικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, με αποτέλεσμα να παίζουν ρόλο στη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση. Στο κυτόχρωμα αυτού του τύπου υπάρχει ισορροπία μεταξύ δομών υψηλού σπιν(High Spin) και χαμηλού spin (Low Spin) . Η ισορροπία αυτή μεταβάλλεται ανάλογα το pH . Αυτή η αλλαγή του spin έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του μήκους δεσμού μετάλλου-ligand γρήγορα, γεγονός που διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων.



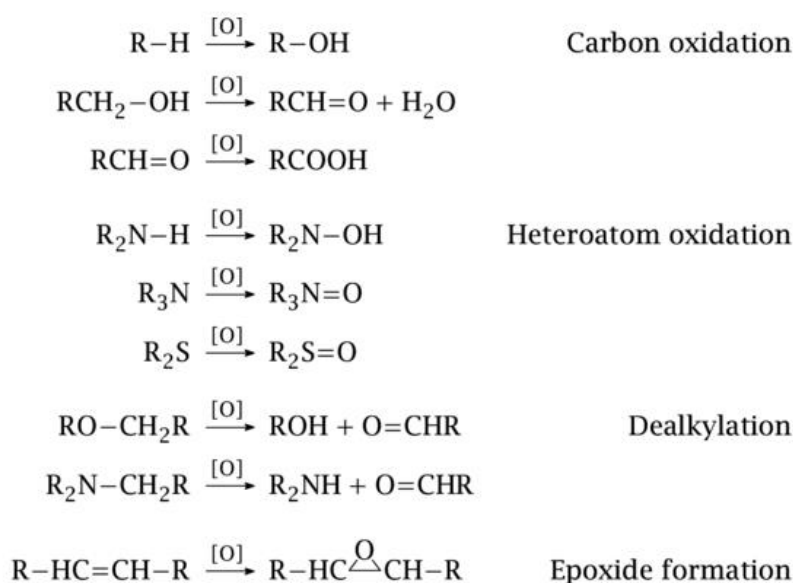
Εικόνα 1.2.8: Η κρυσταλλική δομή του κυτοχρώματος b₅₆₂ όπου φαίνεται ο τρόπος συναρμογής της πρωτεΐνης με τον πορφυρινικό δακτύλιο. Οι αξονικοί ligands είναι ιστιδίνη και μεθειονίνη.

Τα κυτοχρώματα τύπου P-450, είναι μια μεγάλη οικογένεια ενζύμων που βρίσκεται τόσο σε προκαρυωτικούς όσο και ευκαρυωτικούς οργανισμούς. Συνηθέστερα, στα κύτταρα των θηλαστικών συναντώνται στα μιτοχόνδρια και λειτουργούν σε διάφορες συνθετικές οδούς, όπως της χοληστερόλης και στη σύνθεση στεροειδών ορμονών. Αρκετές δεκάδες τέτοιων κυτοχρωμάτων εμπλέκονται στον μεταβολισμό των φαρμάκων.

Οι αντιδράσεις που καταλύονται από τα ένζυμα αυτά, ξεκινούν με την αφαίρεση υδρογόνου από το NADPH από την αναγωγή του κυτοχρώματος P-450. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται από το κυτόχρωμα P-450 για τη μείωση ενός από τα δύο άτομα του μοριακού οξυγόνου στο νερό. Το άλλο άτομο οξυγόνου διατηρείται σε μια εξαιρετικά δραστική μορφή, η οποία στη συνέχεια χρησιμοποιείται για να αναγκάσει το ένα ή το άλλο είδος αντίδρασης επί ενός υποστρώματος. Οι διαδικασίες αυτές περιγράφονται στην παρακάτω εικόνα.



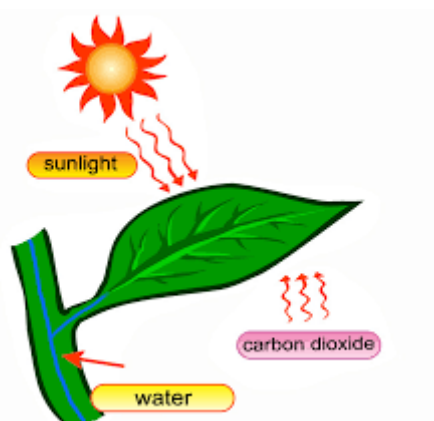
Εικόνα 1.2.9: Περιγραφή της δράσης της αναγωγής του κυτοχρώματος και του ίδιου του κυτοχρώματος P-450.



Εικόνα 1.2.10: Αντιδράσεις οι οποίες καταλύονται από το κυτόχρωμα P-450.

Εκτός από την υδροξυλίωση αρωματικών και αλειφατικών ενώσεων, τα ένζυμα αυτά εμπλέκονται και σε άλλα είδη αντιδράσεων. Η οξείδωση μπορεί να συνεχιστεί περαιτέρω, όπου οι ομάδες υδροξυλίου μετατρέπονται σε αλδεΐδες ή σε καρβοξυλικά οξέα. Η οξείδωση δεν περιορίζεται στους άνθρακες, αλλά μπορεί επίσης να επηρεάσει ετεροάτομα. Η αλκυλίωση είναι ένας ισχυρός τρόπος για να σπάσει και να αδρανοποιήσει τα μόρια ορισμένων φαρμάκων. Η οξείδωση αμινο-ομάδων προς σχηματισμό υδροξυλομάδας ή αλδεϋδών και η οξείδωση αμινών σε εποξειδία τα οποία είναι εξαιρετικά δραστικά και συνεχώς προκαλούν τοξικές επιδράσεις.

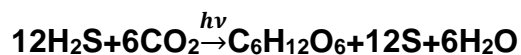
1.2.3 ΟΙ ΦΩΤΕΙΝΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗΣ



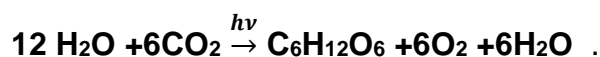
Φωτοσύνθεση είναι η φυσικοχημική διαδικασία μέσω της οποίας τα φυτά και τα φωτοσυνθετικά βακτήρια χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να συνθέσουν οργανικές ενώσεις. Στα φυτά και σε ορισμένα είδη βακτηρίων, η φωτοσυνθετική διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση οξυγόνου και τη δέσμευση από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

Η οξυγονική φωτοσύνθεση στα φυτά μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια: Τις “φωτεινές αντιδράσεις”, οι οποίες περιλαμβάνουν την απορρόφηση του φωτός, τη μεταφορά της ενέργειας στα φωτοσυνθετικά κέντρα αντίδρασης και τις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή NADPH, ATP και O_2 . Και τις “σκοτεινές αντιδράσεις” οι οποίες περιλαμβάνουν την αναγωγή του CO_2 και τη σύνθεση υδατανθράκων, χρησιμοποιώντας το NADPH και το ATP τα οποία παράγονται κατά τις φωτεινές αντιδράσεις.

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



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

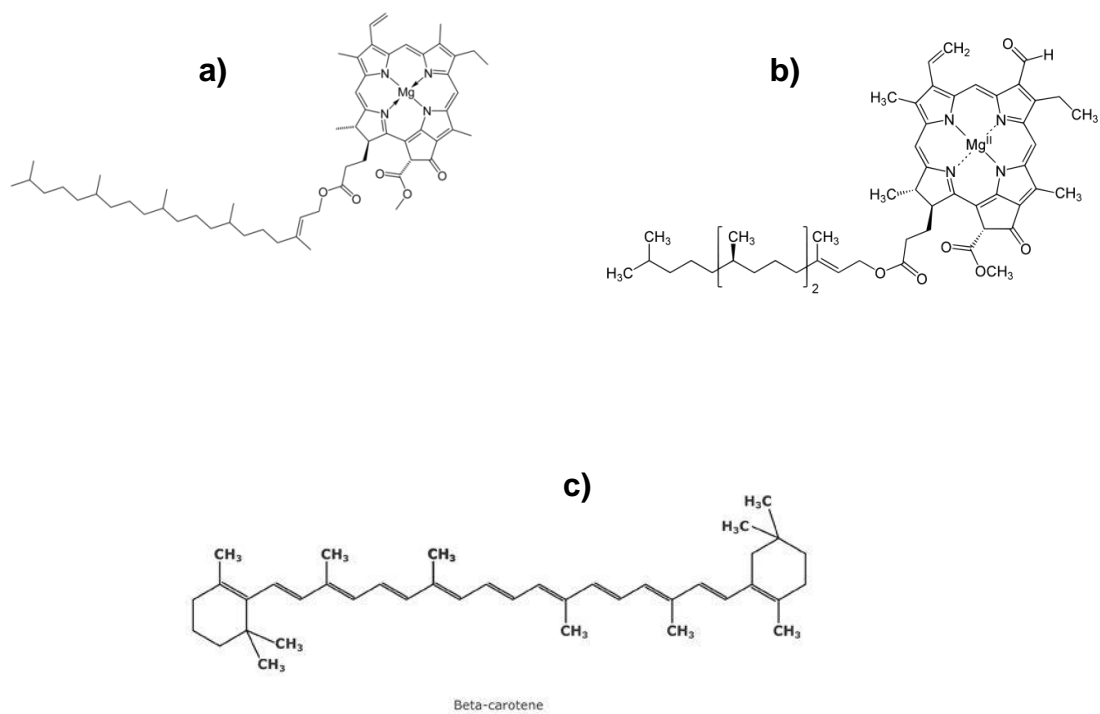


Έτσι, η ατμόσφαιρα εμπλουτίστηκε σε οξυγόνο, γεγονός, που συντέλεσε στη δημιουργία του στρατοσφαιρικού μανδύα όζοντος (O₃).

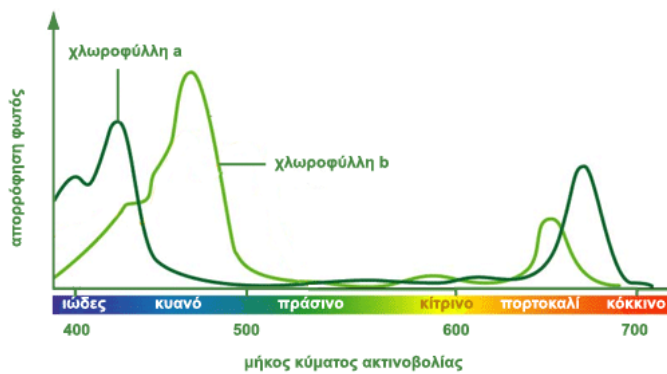
Στην παρούσα διπλωματική μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχουν οι φωτοσυνθετικές χρωστικές και ο τρόπος δράσης αυτών. Όλοι οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί περιέχουν οργανικές ενώσεις, τις χρωστικές, οι οποίες έχουν την ικανότητα να απορροφούν την ορατή ακτινοβολία.

Οι δυο κύριες κατηγορίες φωτοσυνθετικών χρωστικών, που συναντώνται στα ανώτερα φυτά είναι οι χλωροφύλλες και τα καροτενοειδή. Οι χλωροφύλλες (**χλωροφύλλη a** και **b**) είναι οι χρωστικές, οι οποίες δίνουν στα φυτά το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα. Η χλωροφύλλη a είναι πράσινη ενώ η χλωροφύλλη b είναι κιτρινο-πράσινη. Τα μέγιστα απορρόφησης της χλωροφύλλης a και της χλωροφύλλης b σε ακετόνη είναι 663/430nm και 645/455nm, αντίστοιχα.

Τα καροτενοειδή είναι κίτρινες και πορτοκαλί χρωστικές οι οποίες βρίσκονται σε όλα τα φωτοσυνθετικά κύτταρα. Τα καροτενοειδή περιέχουν συζυγικά συστήματα διπλών δεσμών. Είναι συνήθως είτε υδρογονάνθρακες (**καροτένια**) ή οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες (**ξανθοφύλλες**), οι οποίοι περιέχουν αλυσίδες 40 ατόμων άνθρακα.

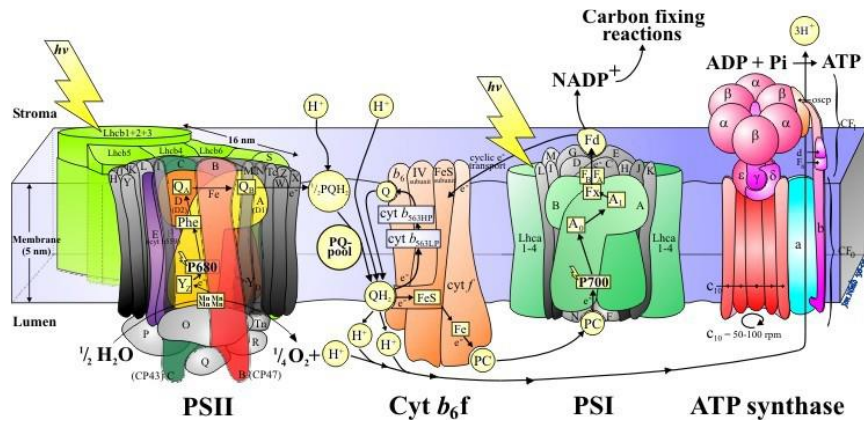


Εικόνα 1.2.11: *a)* Δομή της χλωροφύλλης *a*, *b)* Δομή της χλωροφύλλης *b*, *c)* Δομή του β-καροτίνιου



Εικόνα 1.2.12: 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*.

Φωτοσύστημα I και II



Εικόνα 1.2.13: Δομική περιγραφή του φωτοσυνθετικού μηχανισμού. Η φωτοσυνθετική μονάδα αποτελείται από τρία κύρια σύμπλοκα χρωστικών/πρωτεϊνών [Φωτοσύστημα II και το σύμπλοκο συλλογής φωτός (PS II / LHC II), το σύμπλοκο του κυτοχρώματος b₆/f (Cytb₆/f) και το φωτοσύστημα I με το αντίστοιχο το σύμπλοκο συλλογής φωτός (PS I / LHC I)] και από το σύμπλοκο της ATPάσης]. Τα βέλη υποδηλώνουν την μη κυκλική και κυκλική ροή ηλεκτρονίων και πρωτονίων κατά την φωτοσυνθετική διαδικασία.

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

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

Στα πράσινα φυτά, η φωτοσύνθεση εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο μεμβρανοσύνδετων και φωτοευαίσθητων συμπλεγμάτων-του φωτοσυστήματος I (*photosystem I, PS I*) και του φωτοσυστήματος II (*photosystem II, PS II*) όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2.13. Υπάρχουν ομοιότητες στη φωτοσύνθεση μεταξύ των πράσινων φυτών και των φωτοσυνθετικών βακτηρίων. Τα δύο αυτά, χρειάζονται φώς για

ενεργοποιήσουν ένα κέντρο αντίδρασης που αποτελείται από ειδικά ζεύγη , το P680 για το φωτοσύστημα I και το P700 για το φωτοσύστημα II , τα οποία μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια τους χρησιμοποιώντας αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Όμως, στα φυτά η ροή των ηλεκτρονίων δεν είναι κυκλική αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις προχωρεί από το φωτοσύστημα II προς το φωτοσύστημα I .

Το φωτοσύστημα I, το οποίο αποκρίνεται σε φως μήκους κύματος μικρότερου των 700 nm, χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας προερχόμενα από το φως για να δημιουργήσει βιοσυνθετική αναγωγική ισχύ υπό τη μορφή NADPH , ενός πολυσχιδούς αντιδραστηρίου για την ώθηση βιοσυνθετικών διεργασιών. Τα ηλεκτρόνια για την παραγωγή ενός μορίου NADPH προέρχονται από δύο μόρια ύδατος μέσω φωτοσυστήματος II , που αποκρίνεται σε μήκη κύματος μικρότερα των 680 nm . Ως παράπλευρο προϊόν των δράσεων του φωτοσυστήματος II προκύπτει ένα μόριο οξυγόνου. Τα ηλεκτρόνια ρέουν πρώτα δια μέσου του φωτοσυστήματος II προς το φωτοσύστημα I , μέσω του κυτοχρώματος b₆f όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2.13.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (MALDI TOF)

Η φασματομετρία μάζας χαρακτηρίζεται ως μία ευαίσθητη τεχνική για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Η φασματομετρία μάζας 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 επιπλέον του μηχανισμού της πιθανής θραυσματο-ποίησης των ιόντων.

Ο ιονισμός των μορίων μπορεί να λάβει χώρα με διάφορες τεχνικές, με συνηθέστερες τις α) ηλεκτρονιακή πρόσκρουση (Electron impact ionization, EI) με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο, β) φωτοϊονισμός (Photoionization, PI), με την βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γ) χημικός ιονισμός (Chemical ionization, CI), μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα.

Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας πραγματοποιείται πιο εύκολα από της λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης που ονομάζεται μητρικό ιόν, και που προϋποθέτει την επιβιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι 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.

Ως αποτέλεσμα του παραπάνω γεγονότος είναι ότι το μητρικό ιόν βρίσκεται διεγερμένο έχοντας ένα μεγάλο ποσοστό της αρχικής κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων (>25 eV) και 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 είτε α) ισομερείωση ιόντος ή β) διάσπαση ιόντος σε άλλο μικρότερο ιόν και ουδέτερο σωματίδιο. Οι παράμετροι, οι οποίοι καθορίζουν την συνεισφορά κάθε πορείας είναι: α) η σταθερότητα προδρόμου ιόντος και προϊόντων (ισομερές ή θραύσματα) β) το αντίστοιχο ενεργειακό φράγμα της θραύσης του ιόντος και γ) η εσωτερική ενέργεια του προδρόμου ιόντος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, η άμεση πρόβλεψη όλων των διαδικασιών θραυσματοποίησης ενός ιόντος δεν είναι απλή, ιδιαίτερα μάλιστα αν το ποσοστό θραυσματοποίησης σε κάθε πορεία είναι το κυρίως ζητούμενο. Μία απλή ποιοτική πρόβλεψη των κυριοτέρων πορειών είναι δυνατόν να επιτευχθεί με γνώμονα την χημική δομή του ιόντος καθώς και των προϊόντων θραυσματοποίησης χρησιμοποιώ-ντας επιχειρήματα γενικής και οργανικής χημείας.

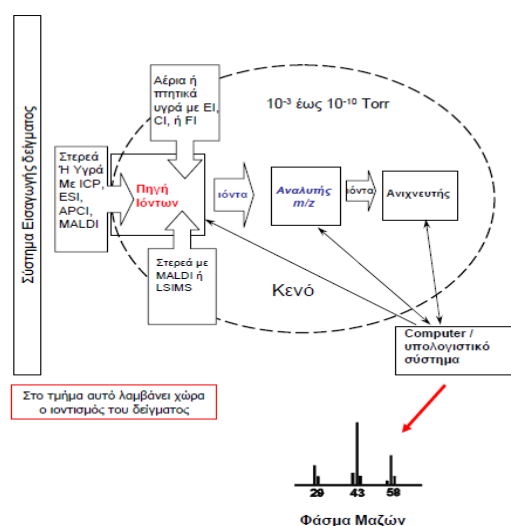
Η σταθερότητα ενός θετικά φορτισμένου ιόντος εξαρτάται από την ευκολία εξάπλωσης του φορτίου σε περισσότερα από ένα άτομα του μορίου (απεντόπιση φορτίου, όπως για παράδειγμα η σταθερότητα κατιόντων σε συζυγικά ή αρωματικά συστήματα) και την ύπαρξη ομάδων που ευνοούν ή απωθούν το θετικό φορτίο (π.χ. άτομα F απωθούν το θετικό φορτίο λόγω

έντονης ηλεκτραρνητικό-τητας, ενώ άτομα N, O ευνοούν την ύπαρξη θετικού φορτίου λόγω των ζευγών ηλεκτρονίων που διαθέτουν σε αρκετά υψηλές ενεργειακές στάθμες- μακριά από τους πυρήνες, εύκολα ιοντιζόμενα).

Στην περίπτωση ύπαρξης θετικού φορτίου σε άτομο που ενώνεται με άλλες ομάδες, η ευκολία απεντοπισμού του θετικού φορτίου στις ομάδες μέσω υπερσυζυγιακού φαινομένου (π.χ. σταθερότητες καρβοκατιόντων $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ > \text{CH}_3\text{CH}_2^+$) είναι σταθεροποιητικός παράγοντας του κατιόντος και οδηγεί σε εκλεκτική διάσπαση παράγοντας το σταθερότερο κατιόν ή οδηγεί σε ισομερίωση σε σταθερότερο κατιόν.

Επιπλέον, η διάσπαση ενός κατιόντος με παραγωγή μικρού σταθερού ουδέτερου μορίου (π.χ. H_2O , CO_2 , CO , HCN) ευνοείται εξαιτίας της συνολικής μείωσης της ενέργειας του συστήματος με την αποβολή του σταθερού μορίου.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε ορισμένες βασικές παραμέτρους οι οποίες λαμβάνονται υπόψη στην φασματομετρία μάζας. Όπως αναπτύχθηκε και προηγουμένως, η φασματομετρία μάζας 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 2.1.1: 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. Για παράδειγμα, στο ιόν

$^{12}\text{C}^1\text{H}_4^+$, ο λόγος m/z είναι ίσος με $m/z=16,035/1=16,035$. Επίσης, στο ιόν $^{12}\text{C}^1\text{H}_4^{2+}$ ο λόγος m/z είναι ίσος με $m/z=16,035/2=8,018$.

Η *διακριτική ικανότητα* (*Resolving Power, R*)²⁷ 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: $R=m/\Delta m$.

Ως προς 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 (με εύρος συνήθως 1 amu, διακριτική ικανότητα 1 amu) 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 μία ποσοτική αναλυτική τεχνική με μία συνεχώς ανανεώμενη ποικιλία μεθόδων ιονισμού, διαχωρισμού μαζών και ανίχνευσης ιόντων.

Οι κυριότερες μέθοδοι εισαγωγής των πρωτεϊνών και άλλων μακρομορίων στο φασματομέτρο μάζας είναι ο ηλεκτροψεκάσμος και ο *ιοντισμός εκρόφησης με λέιζερ υποβοηθούμενος από μήτρα* (MALDI). Η τεχνική MALDI συνήθως χρησιμοποιείται 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.

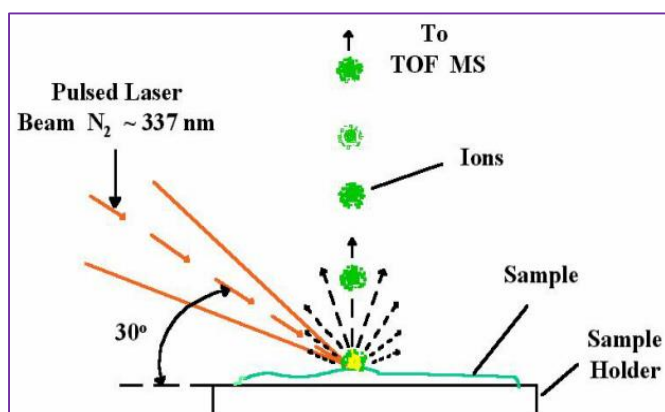
Για την εισαγωγή των ιόντων στην αέρια φάση του φασματομέτρου, κατευθύνεται στο δείγμα ένας σύντομος παλμός (600ps) υπέρυθρης ή υπεριώδους ακτινοβολίας λέιζερ. Η μήτρα εξατμίζεται και εξαπλώνεται στην αέρια φάση, μεταφέροντας μαζί της και τον αναλύτη. Ο αρκετά μεγάλος λόγος μήτρας/δείγματος εμποδίζει 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 φασματόμετρο³². Η διαχωριστική ισχύς είναι 10^3 - 10^4 και η ακρίβεια μάζας μπορεί να είναι 0,005-0,05%.

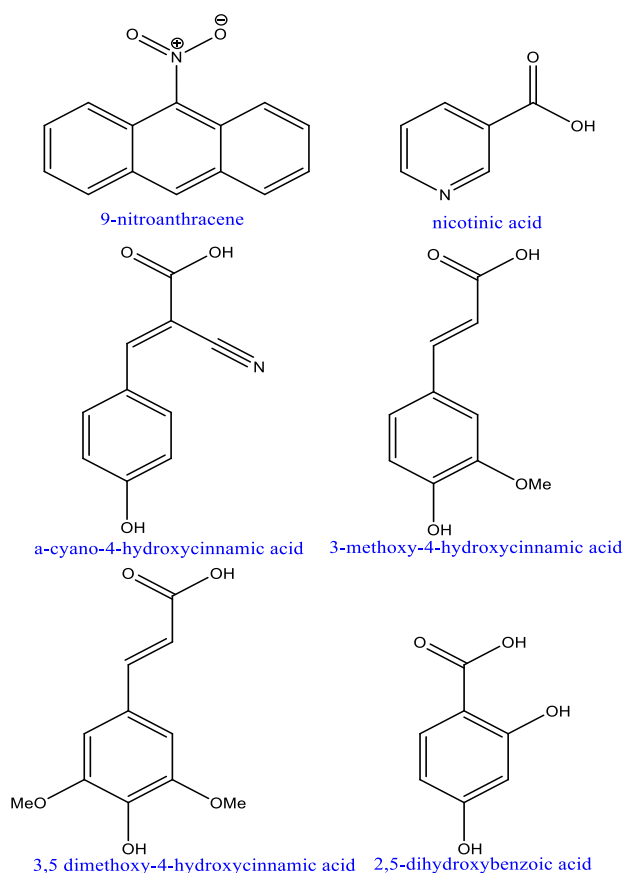
Στην τεχνική αυτή η χρήση της μήτρας πραγματοποιείται με σκοπό την απορρόφηση της ενέργειας της ακτίνας του laser, και επομένως αποφυγή αποικοδόμησης του πολυμερούς. Επίσης, γίνεται ισχυρή απορρόφηση στο μήκος κύματος λειτουργίας του laser, στο οποίο ο αναλύτης δεν απορροφά σημαντικά.

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.



Εικόνα 2.1.2: Η διαδικασία ιοντισμού με την μέθοδο MALDI TOF.

Όσον αφορά τις ιδιότητες που θα πρέπει να έχει η μήτρα που χρησιμοποιείται είναι οι ακόλουθες. Πρώτον, θα πρέπει να είναι διαλυτή σε διάλυμα με τον αναλύτη. Δεύτερον, θα πρέπει να έχει μεγάλο συντελεστή απορρόφησης στο συγκεκριμένο μήκος κύματος λειτουργίας του laser. Τρίτον, θα πρέπει να μην εμφανίζει χημική δραστηριότητα με τον αναλύτη και τέταρτον, θα πρέπει να έχει μικρή τάση εξάχνωσης.



Εικόνα 2.1.3: 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 φασματο-μετρία 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.

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

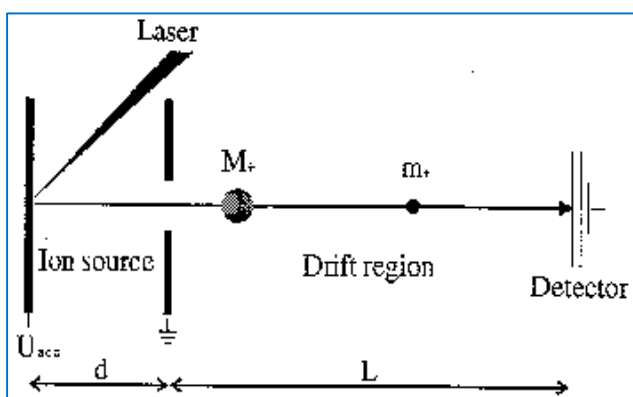
μάζα του είναι η εξής: $t = \sqrt{\left(\frac{2md}{eE}\right)} + L\sqrt{\left(\frac{m}{2eV_0}\right)}$, όπου

m είναι η μάζα του σωματιδίου, e είναι το ηλεκτρικό φορτίο, E είναι η ένταση 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 της μάζας 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 είναι τα ακόλουθα. Πρώτον, θεωρητικά έχει άπειρο εύρος τιμών ανιχνευόμενων μαζών. Δεύτερον, είναι ιδανική όπου έχουμε ιονισμό προκαλού-μενο από παλμό ή αυτός είναι χωροταξικά περιορισμένος. Τρίτον, λαμβάνουμε ολοκληρωμένο φάσμα μαζών για κάθε περίπτωση ιονισμού. Τέταρτον, παρέχεται υψηλή ακρί-βεια λόγω υψηλής ταχύτητας μετάβασης ιόντων προς τον ανιχνευτή και δεν υπάρχει ανά-γκη σάρωσης της ακτίνας ιόντων. Πέμπτον, το φάσμα λαμβάνεται και με εξαιρετικά μικρές ποσότητες δείγματος (<10⁻¹⁸ mole στα πιο σύγχρονα όργανα) και έκτον η μέθοδος έχει σχετικά χαμηλό κόστος.



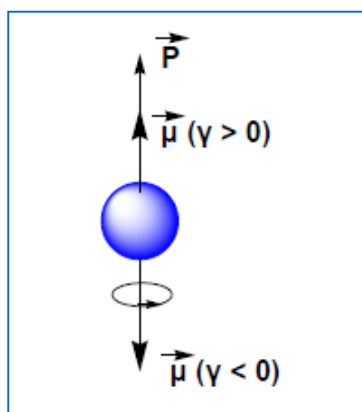
Εικόνα 2.1.4: Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου μάζας χρόνου πτήσης (TOF).

2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ(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 (μ) 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 αδρανεύει, 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 2.2.1: Φορτίο περιστρεφόμενο σε κυκλική τροχιά και άνυσμα μαγνητικής ροπής (μ). Το μ είναι συγγραμμικό με το άνυσμα της ιδιοστροφορμής, P , ενώ η φορά του εξαρτάται από τον γυρομαγνητικό λόγο.

Σύμφωνα με τις γενικές αρχές της κβαντο-μηχανικής, το μέγιστο της τιμής της στροφορμής ενός σωματιδίου πρέπει να είναι ένας ακέραιος αριθμός ή το $\frac{1}{2}$ ακέραιου αριθμού της τροποποιημένης σταθεράς του Planck \hbar ($h/2\pi$). Έτσι, το πυρηνικό spin μπορεί να πάρει τις τιμές 0, $\frac{1}{2}$, 1, $1 + \frac{1}{2}$, 2, ... κ.λπ, σε μονάδες $\hbar = h/2\pi$. Η τιμή του spin ενός πυρήνα εξαρτάται από το μαζικό και ατομικό του αριθμό.

Όταν ο μαζικός του αριθμός είναι περιττός (1, 3, 5, κλπ) και ο ατομικός αριθμός περιττός ή άρτιος τότε το spin (I) έχει τιμές $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ Όταν είναι και οι δύο αριθμοί άρτιοι τότε το spin είναι μηδέν. Όταν ο μαζικός αριθμός είναι άρτιος και ο ατομικός περιττός τότε το spin έχει τιμές 1, 2, 3, ... Έτσι, οι πυρήνες ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{15}N , κ.λπ έχουν $I=1/2$, ενώ οι πυρήνες ^1H , ^{12}C , ^{16}O , και ^{32}S με άρτιο μαζικό αριθμό και περιττό ατομικό αριθμό έχουν spin (I) μηδέν. Οι πυρήνες είναι θετικά φορτισμένα σωματίδια (+) και εξαιτίας της περιστροφής τους γύρω από τον εαυτό τους συμπεριφέρονται ως μαγνητικά δίπολα. Η

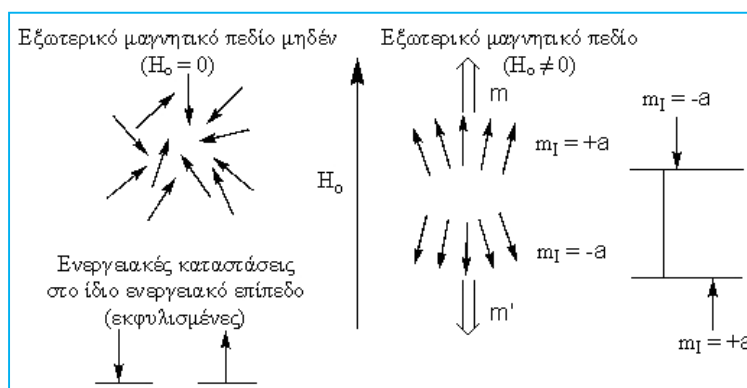
πυρηνική μαγνητική ροπή τους (μ) (nuclear magnetic moment) δίνεται από την εξίσωση:

$$\mu = \frac{\gamma \cdot \hbar}{2\pi} = \gamma \cdot \rho \quad \text{όπου, } \rho \text{ είναι η στροφορμή.}$$

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 (μ) 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 $-I, -I+1, \dots, I-2, I-1, I$. Δηλαδή, ένας πυρήνας με spin $I=3/2$ έχει τέσσερις τιμές ($2 \times 3/2 + 1 = 4$): $m_I = -3/2, -1/2, +1/2$ και $+3/2$, ενώ, για παράδειγμα, πυρήνας με spin $I=1/2$ έχει μόνο δύο τιμές $m_I = -1/2, +1/2$.

Όταν οι πυρήνες βρεθούν μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο τα άνυσματά 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.

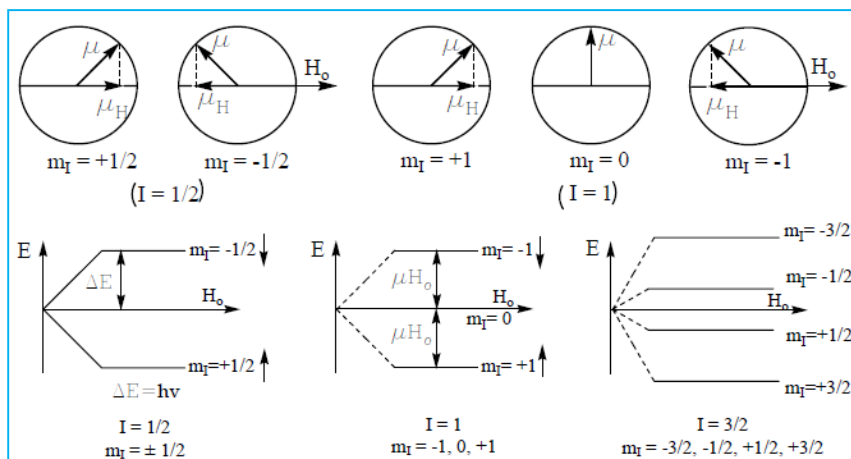


Εικόνα 2.2.2: Τα ενεργειακά επίπεδα spin χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και μέσα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Η ενέργεια των πυρήνων μετά την επίδραση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου είναι ανάλογη της μαγνητικής ροπής (μ) και της ισχύος του μαγνητικού πεδίου (H_0), δηλαδή $E \propto \mu \cdot H_0$. Αντικαθιστώντας $\mu = \frac{\gamma \cdot I \cdot h}{2\pi}$ και I με m_I η εξίσωση γίνεται:

$$E = -\frac{\gamma \cdot I \cdot h}{2\pi} \cdot m_I \cdot H_0 = -\mu \cdot H_0.$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι το αρνητικό πρόσημο προκύπτει από την διαφορά $E_{H_0=0} - E_{H_0}$. Ο διαχωρισμός των κβαντικών ενεργειακών επιπέδων για πυρήνες με spin $I=1/2$, $I=1$ και $I=3/2$ παρουσιάζονται στο επόμενο σχήμα.



Εικόνα 2.2.3: Κβαντικές ενεργειακές στάθμες για πυρήνες με $I=1/2$, 1 και $3/2$. Γραφική παράσταση (μ είναι η μαγνητική ροπή, μH τα ανύσματα της μαγνητικής ροπής).

Ο κβαντομηχανικός κανόνας επιλογής στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό είναι ότι, οι μεταβάσεις από τη μία ενεργειακή στάθμη σε μία άλλη πρέπει να συνοδεύονται με μεταβολή του m_I κατά μία 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 (με μονάδες στο CGS Gauss και στο SI Tesla όπου $1\text{Tesla}=104\text{G}$), μ είναι η πυρηνική μαγνητική ροπή (με μονάδες στο CGS erg/Gauss και στο SI Ampere/m²) και γ είναι ο μαγνητογυρικός λόγος (με μονάδες στο CGS Gauss/s και στο SI radian/Tesla x s).

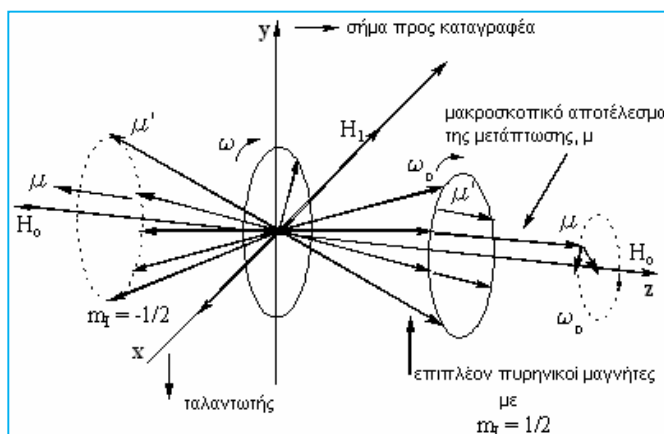
Για μία ενεργειακή μετάβαση από μία στάθμη σε μία γειτονική απαιτείται ενέργεια (από χαμηλότερη σε υψηλότερη στάθμη) που μπορεί να απορροφηθεί από μία δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία εκπέμπεται για πτώση από υψηλή ενεργειακή στάθμη σε χαμηλότερη. Η συχνότητα της ακτινοβολίας δίνεται 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 (γ), αλλάζοντας την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (H_0) ή τη συχνότητα (ν) της ακτινοβολίας με την οποία βομβαρδίζεται το δείγμα. Στα σημερινά φασματοφωτόμετρα NMR χρησιμοποιούνται μαγνήτες έντασης 10-100 K Gauss που απαιτούν συχνότητες διέγερσης, για τους περισσότερους πυρήνες ατόμων που εξετάζονται, στην περιοχή 5-400 Hz.

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 μ , του οποίου το spin και το πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, H_1 , προκαλεί τις μεταβάσεις μεταξύ των κβαντικών ενεργειακών σταθμών.



Εικόνα 2.2.4: Εφαρμογή του μαγνητικού H_0 και ηλεκτρομαγνητικού H_1 πεδίου σε ένα πυρήνα με $I=1/2$.

Η μαγνητική ροπή μ , του πυρήνα βρίσκεται κατά μία γωνία θ σε σχέση με την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου H_0 . Η επίδραση του H_0 στη μ , παράγει ροπή στρέψης που τείνει να δώσει κλίση στο άνυσμα της μ προς την κατεύθυνση του H_0 . Επειδή ο πυρήνας περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του δε μπορεί να μεταβάλει τη γωνία θ , 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 μ 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 περιφοράς γύρω από το H_0). Μία άλλη εξίσωση που περιγράφει την κίνηση της μετάπτωσης είναι:

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

όπου ω_0 είναι η γωνιακή ταχύτητα της μετάπτωσης σε $\text{radians} \cdot \text{s}^{-1}$ (ακτίνια ανά δευτερόλεπτο). 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:

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

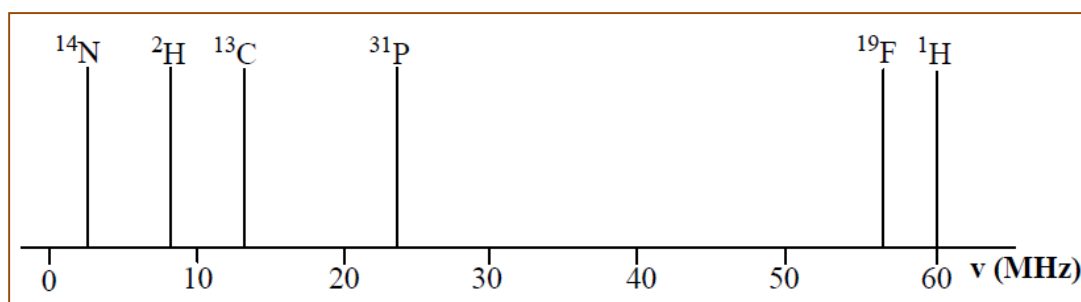
Η εξίσωση αυτή καλείται εξίσωση Larmor. Η συχνότητα περιφοράς κατά τη μετάπτωση καλείται συχνότητα μετάπτωσης Larmor, και είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H_0 και του γυρομαγνητικού λόγου γ του πυρήνα. Εάν εφαρμοσθεί ένα δεύτερο, μικρότερο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο H_1 , κάθετο προς το H_0 , με συχνότητα ν_0 , τότε το άνυσμα της μαγνητικής ροπής μ που βρίσκεται μεταξύ των δύο επιπέδων θα αλλάζει γωνία θ κατά $\Delta\theta$. Η αλλαγή της γωνίας θ προκαλεί την απορρόφηση ενέργειας από το πεδίο H_1 του συστήματος των πυρηνικών spin. Η ενέργεια του συστήματος spin εξαρτάται από τη γωνία θ .

Εάν το H_1 έχει συχνότητα διαφορετική της ν_0 τότε βρίσκεται σε διαφορετική φάση με τη συχνότητα περιφοράς της μ , 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 ν_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 ν 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 MHz = 10^6 Hz, όπου 1 Hz = cps :ένας κύκλος ανά δευτερόλεπτο).

Οι τιμές της ν_0 για $H_0=14100$ G των πιο σημαντικών πυρήνων στην χημεία φαίνονται στο επόμενο σχήμα.

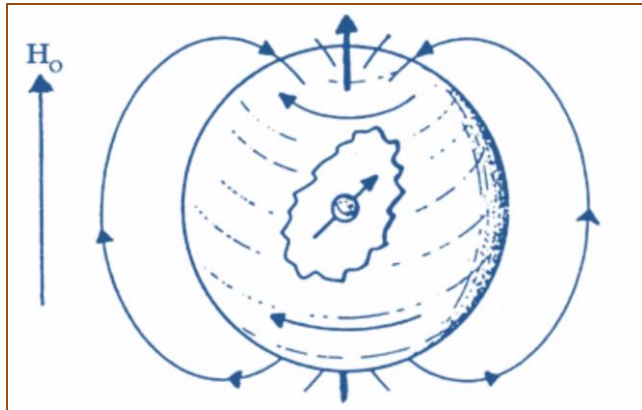


Εικόνα 2.2.5: Συχνότητες συντονισμού Larmor σε 14100 G.

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 θωράκιση⁴¹ (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:

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

,όπου $H_{\text{εφαρμ}}$ ονομάζεται και μαγνητικό πεδίο αναφοράς (reference) και $H_{\text{δειγμ}}$ είναι το μαγνητικό πεδίο που προκαλείται γύρω από τον πυρήνα λόγω της θωράκισης (sample or induced field).



Εικόνα 2.2.6: Μαγνητικό πεδίο που προκύπτει από τη διαμαγνητική κυκλοφορία ηλεκτρονικού νέφους γύρω από τον πυρήνα και που αντιτίθεται στο εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο H_0 .

Αξίζει να σημειωθεί ότι το πεδίο γύρω από τον πυρήνα είναι ανάλογο του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου και δίνεται από την εξίσωση: $H_{\text{δειγμ}} = \sigma \cdot H_{\text{εφαρμ}}$, όπου σ είναι ο συντελεστής θωράκισης (shielding or screening factor). Έτσι, το αποτελεσματικό μαγνητικό πεδίο (effective) στον πυρήνα είναι η διαφορά $H_{\text{εφαρμ}} - H_{\text{δειγμ}}$. Εάν αντικαταστήσουμε τη σχέση της εξίσωσης για το $H_{\text{αποτελ}}$ έχουμε: $H_{\text{αποτελ}} = H_{\text{εφαρμ}} - H_{\text{δειγμ}} = H_{\text{εφαρμ}} (1 - \sigma)$.

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 (όπως εκφράζεται με την παραπάνω εξίσωση).

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 (para-magnetic 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 ποιός παράγοντας (H_0 ή RF) μεταβάλλεται έχουμε:

(α) 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 δ και καθορίζεται ως:

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

(β) Στην περίπτωση που η ραδιοσυχνότητα ν_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: (α) όσο πιο θωρακισμένος είναι ο πυρήνας από ηλεκτρονικό νέφος (δηλαδή μεγάλη τιμή του σ), τόσο η συχνότητα συντονισμού θα βρίσκεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία όταν σαρώνουμε το μαγνητικό πεδίο, αλλά σε χαμηλότερη συχνότητα, όταν μεταβάλλεται η ραδιοσυχνότητα και (β) όσο λιγότερο θωρακισμένος είναι ένας πυρήνας σε σχέση με την ουσία αναφοράς τόσο μεγαλύτερη η τιμή της χημικής μετατόπισης σε μονάδες δ .

Είναι φανερό λοιπόν ότι οι εξισώσεις για το δ αλλάζουν, ώστε η τιμή του να αυξάνει με αυξανόμενη θωράκιση του πυρήνα. Ως ουσία αναφοράς για φάσματα ^1H NMR χρησιμοποιείται το τετραμεθυλοπυρίτιο (ή τετραμέθυλοσιλάνιο), TMS, γιατί παρουσιάζει τα πιο θωρακισμένα πρωτόνια από οποιαδήποτε άλλη οργανική ένωση ($\delta=0$). Οι τιμές δ των διαφόρων ουσιών μετρούνται με βάση το TMS σε μια κλίμακα από 1-12 και είναι πάντοτε θετικοί αριθμοί. Επειδή όμως στην κλίμακα τιμών δ έχουμε αυξανόμενη χημική μετατόπιση προς μικρές τιμές δ , δημιουργήθηκε μια εναλλακτική λύση με την κλίμακα τ , 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 ^1H στις διάφορες οργανικές ενώσεις περιορίζεται στην περιοχή των 10 ppm, ενώ οι άλλοι πυρήνες παρουσιάζουν χημικές μετατοπίσεις μέχρι 200ppm.

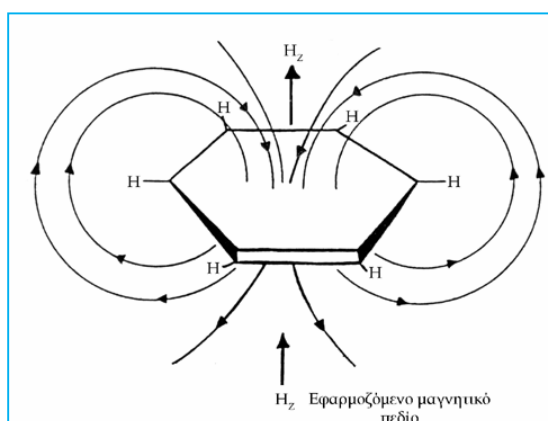
Ο βαθμός θωράκισης εξαρτάται από την ηλεκτρονική πυκνότητα, έτσι οι χημικές μετατοπίσεις της CH_3X , όπου X είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο, μετατοπίζονται προς χαμηλά μαγνητικά πεδία καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα (οι τιμές της δ αυξάνονται).

Επίσης, η χημική μετατόπιση του ^1H 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 Shooley που βοηθούν, με διάφορες εμπειρικές παραμέτρους, να προβλέψουμε τη χημική μετατόπιση ενώσεων της μορφής: CH_2XY και CHXYZ , όπου X, Y, Z είναι διαφορετικοί υποκαταστάτες. Με αυτό τον τρόπο έχουν υπολογιστεί οι χημικές μετατοπίσεις ολεφινών και αρωματικών ενώσεων με ένα βενζολικό δακτύλιο.

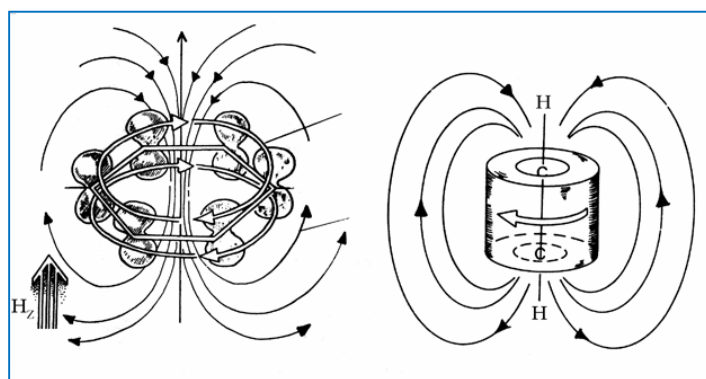
Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων, είναι φανερό ότι η χημική μετατόπιση του φαινυλίου (C_6H_5-) επηρεάζεται από την ηλεκτραρνητικότητα των υποκαταστατών. Οι πιο ηλεκτραρνητικοί αποθωρακίζουν τα πρωτόνια και στην περίπτωση που βρίσκονται σε ορθο- και παρα- θέσεις το φαινόμενο αποθωράκισης γίνεται 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 π 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 (εξωτε-ρικό).

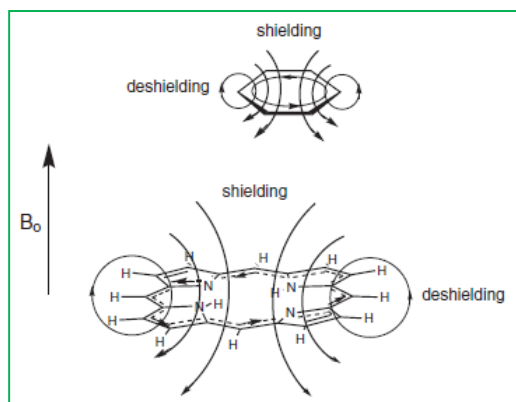


Εικόνα 2.2.7: Προστασία του βενζολικού δακτυλίου εξαιτίας του δευτερεύοντος μαγνητικού πεδίου, το οποίο σχηματίζεται από το φαινόμενο του “ρεύματος-πεδίου”, σε σχέση με το εξωτερικά εφαρμοζόμενο H_z .



Εικόνα 2.2.8: Αποθωράκιση λόγω του δευτε-ρεύοντος μαγνητικού πεδίου ακετυλενίου και βενζολίου (διαφορετική αναπαράσταση ηλε-κρονιακού νέφους). Το φαινόμενο καλείται διαμαγνητική ανισοτροπία.

Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στον πορφυρινικό δακτύλιο, διότι το πρωματικό σύστημα του δακτυλίου είναι εντονότερο λόγω της ύπαρξης των 22π ηλεκτρονίων.



Εικόνα 2.2.9: 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 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΑΤΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ(UV-Vis)

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

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

Γενικά οι τεχνικές οι οποίες βασίζονται στην αλληλεπίδραση ακτινοβολίας με την ύλη παρέχουν πληροφορίες τόσο για τον ποσοτικό όσο και για τον ποιοτικό προσδιορισμό ενώσεων συναρμογής.

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

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

Στην φασματοσκοπία UV-Vis χρησιμοποιείται ο νόμος των Beer-Lambert σύμφωνα με τον οποίο η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα δείγμα είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του.²² Πιο συγκεκριμένα ισχύει:

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

A είναι η απορρόφηση,

b είναι το πάχος της κυψελίδας,

c είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο δείγμα και ϵ είναι μοριακή απορροφητικότητα

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

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

Οι πορφυρίνες εμφανίζουν έντονη απορρόφηση ακτινοβολίας μήκους κύματος που έγκειται στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην έντονη συζυγία 18π ηλεκτρονίων που εμφανίζουν.

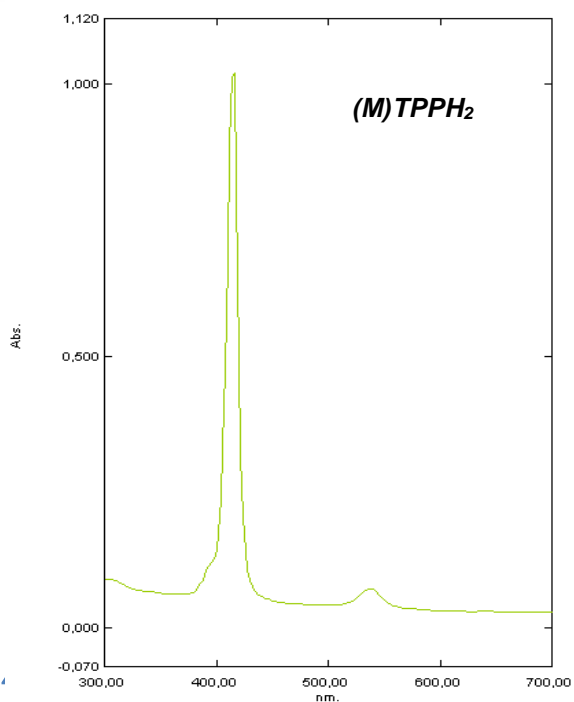
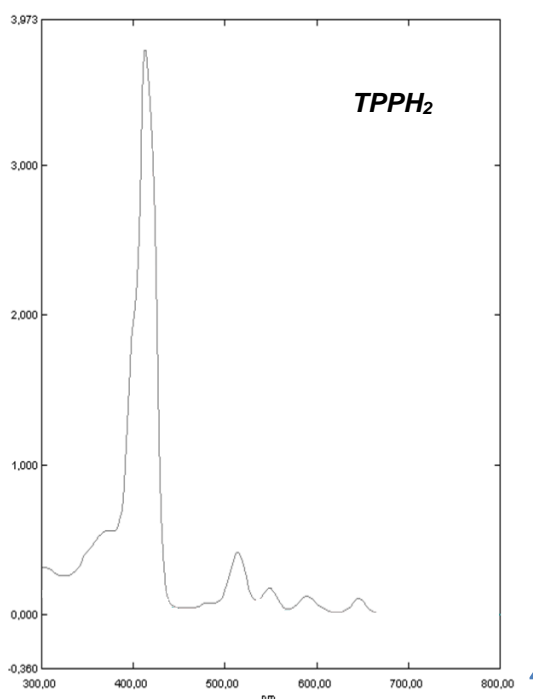
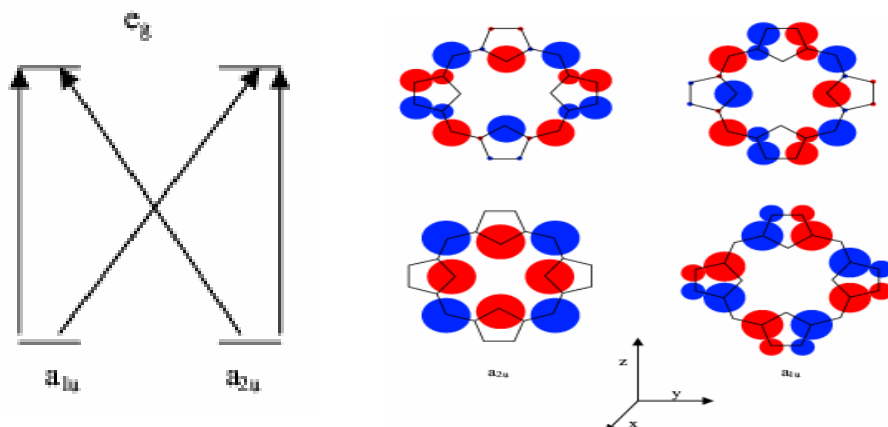
Τα ηλεκτρονικά φάσματα των πορφυρινών αποτελούνται από ένα αριθμό ταινιών οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε πορφυρίνη επειδή το φάσμα εξαρτάται από τη φύση των υποκαταστατών αλλά και από το μέταλλο των μορίων αυτών. Οι ταινίες απορρόφησης που εμφανίζουν τα πορφυρινικά παράγωγα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες.

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

Η ομάδα των Q ταινιών αποτελείται από 4 ταινίες μικρής απορρόφησης για την ελεύθερη πορφυρίνη, δηλαδή την πορφυρίνη η οποία δεν έχει συναρμοστεί με μέταλλο. Στο φάσμα των μεταλλοπορφυρινών εμφανίζονται μόνο δύο ταινίες Q διότι η συμμετρία των μεταλλοπορφυρινών είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συμμετρία της μη μεταλλωμένης πορφυρίνης.

Οι ταινίες Q εμφανίζονται στην περιοχή 500-700nm. Στην ομάδα των Q ταινιών η ταινία μικρότερης ενέργειας ονομάζεται α και προέρχεται από την ηλεκτρονική μετάβαση Q(0,0) της χαμηλότερης ενεργειακά απλής (S) κατάστασης. Η υψηλότερης ενέργειας ταινία ονομάζεται β και προέρχεται από την ηλεκτρονική μετάβαση Q(1,0).

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



Εικόνα 2.3.1 Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται το ηλεκτρονικό φάσμα μιας μη μεταλλωμένης πορφυρίνης (TPPH₂) και μιας μεταλλωμένης (M)TPP

Πρέπει να σημειωθεί ότι στις μεταβάσεις που αντιστοιχούν στις ταινίες Q τα δίπολα αλληλοαναιρούνται και για τον λόγο αυτό οι απορροφήσεις είναι χαμηλές, αντίθετα στην μετάβαση που αντιστοιχεί στην ταινία B λαμβάνει χώρα γραμμικός συνδυασμός των δίπολων και έτσι πραγματοποιείται ισχυρή απορρόφηση.

Εάν λάβει χώρα μετάλλωση της πορφυρίνης θα αυξηθεί η συμμετρία του μορίου από D_{2h} σε D_{4h}, διότι θα απομακρυνθούν τα δύο πρωτόνια. Στην περίπτωση αυτή οι ταινίες Q από 4 μειώνονται σε 2 λόγω του κανόνα Laporte σύμφωνα με τον οποίο καθώς αυξάνεται η συμμετρία μειώνονται οι επιτρεπτές μεταβάσεις ηλεκτρονίων. Επιπλέον θα υπήρχουν μετατοπίσεις των κορυφών αυτών αλλά και της κορυφής Soret λόγω της αλληλεπίδρασης του μετάλλου με τα τροχιακά συμμετρίας a_{1u} και a_{2u}.

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

2.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Με τον γενικότερο όρο **φωταύγεια** περιγράφεται το φαινόμενο κατά το οποίο ένα σώμα εκπέμπει ακτινοβολία χωρίς να θερμαίνεται ισχυρά. Κατά το φαινόμενο της φωταύγειας ένα μόριο ανεβαίνει σε μία ηλεκτρονικά διεγερμένη στάθμη με την απορρόφηση υπεριώδους, ορατής ή κοντινής υπέρυθρης ακτινοβολίας. Το διεγερμένο μόριο στην συνέχεια αποδιαγείρεται στην θεμελιώδη του κατάσταση ή σε μία χαμηλότερη ηλεκτρονικά διεγερμένη στάθμη, με την εκπομπή φωτός. Υπάρχουν διάφορα είδη φωταύγειας όπως ο φθορισμός, ο φωσφορισμός, χημιφωταύγεια, βιοφωταύγεια, ηλεκτροφωταύγεια κλπ.

Ο **φθορισμός** και ο φωσφορισμός μοιάζουν κατά το ότι η διέγερση προκαλείται με απορρόφηση φωτονίων. Για τον λόγο αυτό τα δύο φαινόμενα αναφέρονται συχνά με τον όρο φωτοφωταύγεια (photoluminescence). Όπως θα δειχθεί αργότερα, ο φθορισμός διαφέρει από το φωσφορισμό ως προς το

ότι η υπεύθυνη για τον φθορισμό ηλεκτρονική ενεργειακή μετάπτωση, δεν περιλαμβάνει μεταβολή του ηλεκτρονικού spin . Συνεπώς ο φθορισμός είναι βραχύβιο φαινόμενο και η παραγόμενη φωταύγεια εξαφανίζεται αμέσως ($<10^{-5}$ s) . Στις περισσότερες περιπτώσεις η εκπεμπόμενη ακτινοβολία φωτοφωταύγειας περιέχει μήκη κύματος μεγαλύτερα από εκείνα της ακτινοβολίας διέγερσης.

Η μέτρηση της έντασης της φωταύγειας επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό μιας σειράς σημαντικών ανόργανων και οργανικών ουσιών σε ιχνοποσότητες. Προς το παρόν, οι φθορισμομετρικές μέθοδοι είναι κατά πολύ περισσότερες από τις μεθόδους φωσφορισμού και χημειοφωταύγειας.

Η εμφάνιση του είναι συνηθέστερη τόσο σε απλά όσο και σε σύνθετα χημικά συστήματα αερίων, υγρών και στερεών. Το απλούστερο είδος φθορισμού εμφανίζεται σε αραιούς ατομικούς ατμούς. Για παράδειγμα, τα ηλεκτρόνια $3s$ ατμών νατρίου μπορούν να διεγερθούν στην κατάσταση $3p$ με απορρόφηση ακτινοβολίας μήκους κύματος $589,6$ και $589,0$ nm. Μετά από 10^{-8} s , τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στη βασική κατάσταση, οπότε εκπέμπουν ακτινοβολία ίδιου μήκους κύματος προς όλες τις κατευθύνσεις.

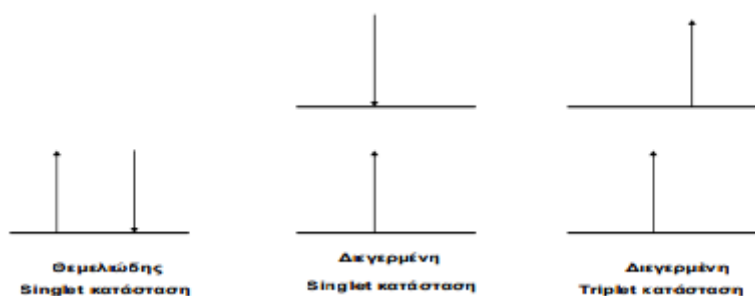
Αυτός ο τύπος φθορισμού , κατά τον οποίο η ακτινοβολία απορροφάται και επανεκπέμπεται χωρίς μεταβολή της συχνότητας, είναι γνωστός ως ακτινοβολία συντονισμού ή φθορισμός συντονισμού.

Ειδικότερα ως φθορισμός, ορίζεται η εκπομπή φωτός, η οποία προκαλείται από την ακτινοβόληση ενός δείγματος με φως. Το φως που προσπίπτει στο δείγμα προωθεί τα άτομα, τα ιόντα ή τα μόρια του δείγματος σε διεγερμένες στάθμες (λόγω της απορρόφησης των φωτονίων) , από τις οποίες επανέρχονται στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις με την αυθόρμητη εκπομπή φωτονίων φθορισμού. Επομένως, κατά το φαινόμενο του φθορισμού , ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο υψηλής ενέργειας και το επανεκπέμπει ως ένα φωτόνιο χαμηλότερης ενέργειας αλλά μεγαλύτερου μήκους κύματος.

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των απορροφόμενων και των εκπεμπόμενων φωτονίων αποδίδεται ως μοριακή διέγερση ή θέρμανση. Συνήθως το απορροφόμενο φωτόνιο είναι στο υπεριώδες και το εκπεμπόμενο φωτόνιο είναι στο ορατό, αλλά το μήκος κύματος εκπομπής εξαρτάται από την καμπύλη απορρόφησης και την μετατόπιση Stokes της κάθε χρωμοφόρας. Ο φθορισμός πήρε την ονομασία του από το ορυκτό fluorite το οποίο παρουσιάζει το φαινόμενο του φθορισμού.

Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις των περισσότερων οργανικών μορίων διαχωρίζονται σε singlet και σε triplet καταστάσεις . Στις singlet καταστάσεις

όλα τα ηλεκτρόνια του μορίου βρίσκονται ως ζεύγη με συζευγμένο spin , ενώ σε μία triplet κατάσταση ένα ζεύγος ηλεκτρονίων έχει ασύζευκτο spin.



Εδώ διαφέρονται οι καταστάσεις ηλεκτρονιακής στροφορμής των μορίων. Στα αριστερά δείχνεται η βασική ηλεκτρονιακή στιβάδα. Στην κατώτατη ενέργεια ή βασική κατάσταση, οι στροφορμές είναι πάντα συζευγμένες και η κατάσταση ονομάζεται singlet . Στα άλλα δύο δείχνονται οι διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Αν οι στροφορμές σε αυτές παραμένουν συζευγμένες, το μόριο παραμένει σε singlet κατάσταση όπως τη μεσαία. Αν οι στροφορμές αποσυζευχθούν , τα μόριο βρίσκεται σε triplet διεγερμένη κατάσταση, δεξιά εικόνα.

Κατά την παραγωγή διεγερμένων καταστάσεων με τον προβιβασμό ενός ηλεκτρονίου σε με μια υψηλότερη τροχιά ,η κατεύθυνση του spin του ηλεκτρονίου διατηρείται. Από την στιγμή που τα περισσότερα μόρια έχουν άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων και είναι διατεταγμένα σε ζεύγη με αντίθετο spin η προβίβαση ενός ηλεκτρονίου δεν διαταράζει αυτή την ισότητα. Όμως είναι δυνατό να αντιστραφεί το spin του διεγερμένου ηλεκτρονίου έτσι ώστε να μην είναι πλέον ζευγαρωμένο, με αποτέλεσμα το μόριο να έχει 2 ανεξάρτητα ηλεκτρόνια του ίδιου spin σε διαφορετικές τροχιές. Η κβαντική θεωρία προβλέπει ότι ένα τέτοιο μόριο μπορεί να υπάρξει σε 3 ελαφρώς διαφορετικές καταστάσεις.

Έτσι το μόριο μπορεί να υπάρξει σε μία triplet κατάσταση, ενώ το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται κυρίως σε πολλές ουσίες όπου το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της διεγερμένης singlet κατάστασης S1 έχει την ίδια ενέργεια με μια ανώτερη δονητική στάθμη της triplet κατάστασης. Διαφορετικές μεταβάσεις από την θεμελιώδη κατάσταση , συνήθως από μια singlet κατάσταση για ένα μόριο με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων , σε μία διεγερμένη triplet κατάσταση είναι θεωρητικά απαγορευμένη , το οποίο σημαίνει ότι η ανάστροφη μετάβαση από την triplet κατάσταση στην θεμελιώδη είναι δύσκολη. Έτσι , ενώ η μετάβαση

από μία διεγερμένη singlet κατάσταση ,πχ την S1, στην θεμελιώδη με την εκπομπή φθορισμού επιτυγχάνεται εύκολα μέσα σε 10^{-9} - 10^{-6} seconds, η μετάβαση από μία διεγερμένη triplet κατάσταση στην θεμελιώδη με την εκπομπή φωσφορισμού απαιτεί το λιγότερο 10^{-4} seconds και μπορεί να χρειαστεί μέχρι και 102 seconds.

Αυτή η καθυστέρηση αρχικά χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό του φωσφορισμού αλλά με μία πιο ακριβή περιγραφή έχουμε ότι ο φωσφορισμός απορρέει από την απευθείας μετάβαση από την triplet κατάσταση στην θεμελιώδη.

Η triplet κατάσταση ενός μορίου έχει χαμηλότερη ενέργεια από τη συσχετιζόμενη singlet κατάσταση, με αποτέλεσμα μεταβάσεις στην θεμελιώδη κατάσταση να συνοδεύονται με την εκπομπή ακτινοβολίας χαμηλότερης ενέργειας από αυτής της singlet κατάστασης. Για αυτό περιμένουμε ότι ο φωσφορισμός επιτελείται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από τον φθορισμό. Από τη στιγμή που τα μόρια καταλαμβάνουν triplet καταστάσεις για σχετικά μεγαλύτερους χρόνους, μπορούν εύκολα να χάσουν την ενέργειά τους με διαφορετικούς τρόπους παρά τον φωσφορισμό.

Μοριακός Φθορισμός

Η διαδικασία εκπομπής φθορισμού εξαρτάται από 3 σημαντικά γεγονότα, όπου όλα πραγματοποιούνται σε χρονικές κλίμακες, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους πολλές τάξεις μεγέθους. Η διέγερση ενός ευαίσθητου μορίου από ένα εισερχόμενο φωτόνιο πραγματοποιείται σε χρόνο της τάξης των femtoseconds (10^{-15} seconds), ενώ η αποδιέγερση μορίων από μία διεγερμένη κατάσταση σε μία χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, είναι πολύ πιο αργή διαδικασία και μετρείται σε picoseconds (10^{-12} seconds).

Η τελική διαδικασία, δηλαδή η εκπομπή ενός φωτονίου μεγαλύτερο μήκους κύματος και η επιστροφή του μορίου στην θεμελιώδη κατάσταση, πραγματοποιείται σε σχετικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα της τάξης των nanosecond (10^{-9}).

| ΜΕΤΑΒΑΣΗ | ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ | ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ (SEC) |
|----------------------------------|--|---------------------------|
| $S(0) \Rightarrow S(1)$ ή $S(n)$ | Απορρόφηση (διέγερση) | 10^{-15} |
| $S(n) \Rightarrow S(1)$ | Εσωτερική μετατροπή (Internal Conversion) | 10^{-14} to 10^{-10} |
| $S(1)^* \Rightarrow S(1)$ | Δονητική αποδιέγερση (Vibrational Relaxation) | 10^{-12} to 10^{-10} |
| $S(1) \Rightarrow S(0)$ | Φθορισμός | 10^{-9} to 10^{-7} |
| $S(1) \Rightarrow T(1)$ | Intersystem Crossing | 10^{-10} to 10^{-8} |
| $S(1) \Rightarrow S(0)$ | Εσωτερική μετατροπή (Internal Conversion) | 10^{-7} to 10^{-5} |
| $S(1) + M \Rightarrow S(0)$ | Quenching | ----- |
| $T(1) \Rightarrow S(0)$ | Φωσφορισμός | 10^{-4} to 100 |
| $T(1) + M \Rightarrow S(0)$ | Quenching | ----- |

Πίνακας 2.4.1 Χρονική διάρκεια διαδικασιών φθορισμό

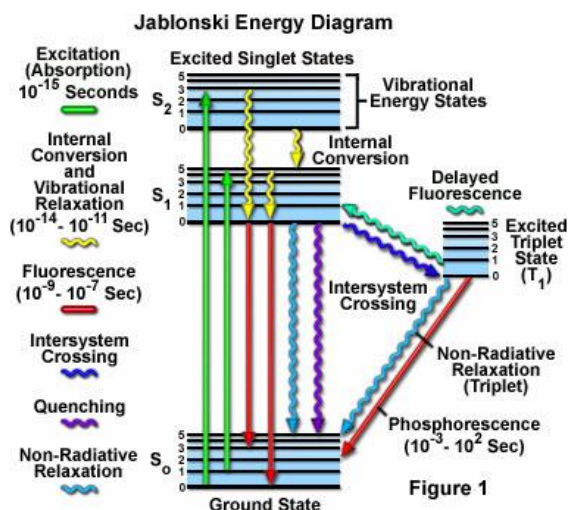
Ο φθορισμός γενικά μελετάται με ισχυρά συζευγμένα πολυκυκλικά αρωματικά μόρια τα οποία υπάρχουν σε μία από τα πολλά ενεργειακά επίπεδα της θεμελιώδους κατάστασης, κάθε ένα από τα οποία σχετίζεται με μία καθορισμένη διάταξη των μοριακών ηλεκτρονικών τροχιών. Η ηλεκτρονική κατάσταση ενός μορίου καθορίζει την κατανομή του αρνητικού φορτίου και την συνολική του μοριακή γεωμετρία.

Για οποιοδήποτε συγκεκριμένο μόριο, υπάρχουν πολλές διαφορετικές ηλεκτρονικές καταστάσεις $S(0)$, $S(1)$, $S(2)$ κλπ., ανάλογα με την συνολική ηλεκτρονική ενέργεια και την συμμετρία των διαφόρων καταστάσεων ηλεκτρονιακού spin. Κάθε ηλεκτρονική κατάσταση διαχωρίζεται περαιτέρω σε δονητικά και περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα. Η θεμελιώδης κατάσταση για τα περισσότερα οργανικά μόρια είναι η singlet κατάσταση, στην οποία όλα τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε ζεύγη (με αντίθετα spin).

Σε θερμοκρασία δωματίου, πολύ λίγα μόρια έχουν αρκετή εσωτερική ενέργεια για να υπάρξουν σε οποιαδήποτε άλλη κατάσταση από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους κατάστασης και επομένως οι διαδικασίες διέγερσης συνήθως προκαλούνται από αυτό το ενεργειακό επίπεδο. Η κατηγορία των μορίων που είναι ικανά να υφίστανται ηλεκτρονικές μεταβάσεις

που οδηγούν σε φθορισμό είναι γνωστή ως φθορίζουσες χρωμοφόρες.

Η απορρόφηση ενέργειας από τις φθορίζουσες χρωμοφόρες πραγματοποιείται μεταξύ των κοντινών δονητικών και περιστροφικών ενεργειακών επιπέδων των διεγερμένων καταστάσεων σε διαφορετικές μοριακές τροχιές. Τα διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα που συμμετέχουν στην απορρόφηση και εκπομπή φωτός από τις φθορίζουσες χρωμοφόρες παριστάνονται από τα ενεργειακά διαγράμματα Jablonski:



Εικόνα 2.4.1 Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski

Τα διαγράμματα αυτά, πήραν το όνομα τους από τον Πολωνό φυσικό Alexander Jablonski. Ένα τυπικό διάγραμμα Jablonski παρουσιάζει την singlet $S(0)$ θεμελιώδη κατάσταση, όπως επίσης και την πρώτη ($S(1)$) και την δεύτερη ($S(2)$) διεγερμένες singlet καταστάσεις, ως μία δέσμη οριζόντιων γραμμών.

Όπως φαίνεται και από την εικόνα 2.4.1, οι παχύτερες γραμμές αναπαριστούν τα ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα, ενώ οι λεπτότερες γραμμές δηλώνουν τις διαφορετικές δονητικές ενεργειακές καταστάσεις (οι περιστροφικές ενεργειακές καταστάσεις αγνοούνται). Μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων αναπαρίστανται με ευθύγραμμο ή κυματιστά βέλη, ανάλογα με το αν οι μεταβάσεις σχετίζονται με την απορρόφηση ή την εκπομπή ενός φωτονίου (ευθύγραμμο βέλος) ή με το αποτέλεσμα από την μοριακή εσωτερική εκτόνωση ή μη- ακτινοβολίζουσες διαδικασίες εκτόνωσης (παχύτερα βέλη).

Τα κατακόρυφα προς τα πάνω βέλη χρησιμοποιούνται για να δηλώσουν την στιγμιαία φύση της διαδικασίας διέγερσης, ενώ τα κυματιστά βέλη

υποδεικνύουν για φαινόμενα που πραγματοποιούνται σε πολύ μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

Φάσμα Φθορισμού

Όλη η διαδικασία φθορισμού είναι κυκλική. Εκτός και αν η φθορίζουσα χρωμοφόρα έχει καταστραφεί ανεπανόρθωτα στην διεγερμένη κατάσταση (photo bleaching) η ίδια φθορίζουσα χρωμοφόρα μπορεί να διεγερθεί συνεχόμενα και να ανιχνευθεί.

Το γεγονός ότι μία μόνο φθορίζουσα χρωμοφόρα μπορεί να παράγει πολλές εκατοντάδες ανιχνεύσιμων φωτονίων είναι θεμελιώδης στη υψηλή ευαισθησία της ανίχνευσης των τεχνικών ανίχνευσης φθορισμού. Για πολυατομικά μόρια σε διαλύματα οι ξεχωριστές ηλεκτρονικές μεταβάσεις που αναπαριστούνται από το $h\nu_{ex}$ και $h\nu_{em}$ αντικαθίστανται από ένα μεγάλο ενεργειακό φάσμα το οποίο ονομάζεται φάσμα διέγερσης φθορισμού και φάσμα εκπομπής φθορισμού.

Το εύρος του φάσματος αυτών των φασμάτων είναι παράμετροι ιδιαίτερης σημασίας για εφαρμογές κατά τις οποίες 2 ή περισσότερες φθορίζουσες χρωμοφόρες ανιχνεύονται ταυτόχρονα.

Εκτός από μερικές εξαιρέσεις, το φάσμα διέγερσης φθορισμού μιας φθορίζουσας χρωμοφόρας σε αραιό διάλυμα είναι όμοιο με το φάσμα απορρόφησης. Κάτω από τις ίδιες συνθήκες, το φάσμα εκπομπής φθορισμού είναι ανεξάρτητο από το μήκος κύματος διέγερσης λόγω της μερικής απώλειας της ενέργειας διέγερσης κατά τον χρόνο παραμονής στην διεγερμένη κατάσταση. Η ένταση της εκπομπής είναι ανάλογη του πλάτους του φάσματος διέγερσης στο μήκος κύματος διέγερσης.

Σήματα Φθορισμού

Η ένταση φθορισμού εξαρτάται ποσοτικά από τις ίδιες παραμέτρους, από τις οποίες εξαρτάται η απορρόφηση, και οι οποίες καθορίζονται από τον νόμο του Beer- Lambert ως το γινόμενο της μοριακής extinction coefficient, οπτικού μήκους διείσδυσης και της συγκέντρωσης του διαλύματος, όπως επίσης και από την κβαντική απόδοση του φθορισμού της χρωστικής, την ένταση της πηγής διέγερσης και την αποδοτικότητα συλλογής φθορισμού του μηχανήματος.

Σε αραιά διαλύματα ή αιωρήματα, η ένταση φθορισμού είναι γραμμικά ανάλογη με αυτές τις παραμέτρους. Όταν η απορρόφηση του δείγματος υπερβαίνει το 0,05 για μήκος δειξιδυσης 1 cm, η σχέση γίνεται μη γραμμική και οι μετρήσεις μπορεί να επηρεαστούν από φαινόμενα όπως η αυτό-απορρόφηση. Επειδή η μέτρηση του φθορισμού εξαρτάται από το μηχάνημα ανίχνευσης, standar αναφορές φθορισμού είναι απαραίτητες για την πραγματοποίηση βαθμονομημένων μετρήσεων σε διαφορετικούς χρόνους.

Φθορισμός και background

Η ευαισθησία της ανίχνευσης φθορισμού είναι πολλαπλά εκτεθειμένη από τα σήματα του background τα οποία μπορεί να προέχονται από ενδογενείς συνιστώσες του δείγματος (αυτοφθορισμός). Η ανίχνευση του αυτοφθορισμού μπορεί να μειωθεί είτε με την χρήση φίλτρων που μειώνουν την σχετική μετάβαση από την E_2 στην E_1 ή με την επιλογή δειγμάτων που απορροφούν και εκπέμπουν σε διαφορετικά μήκη κύματος.

2.4 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ (CV)

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται στην ηλεκτροχημεία. Η μέθοδος αυτή παρέχει πληροφορίες για την οξειδωτική ή την αναγωγική διαδικασία. Επιτρέπει την κατανόηση περίπλοκων δράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων στη βιοχημεία και στη χημεία μακρομορίων.

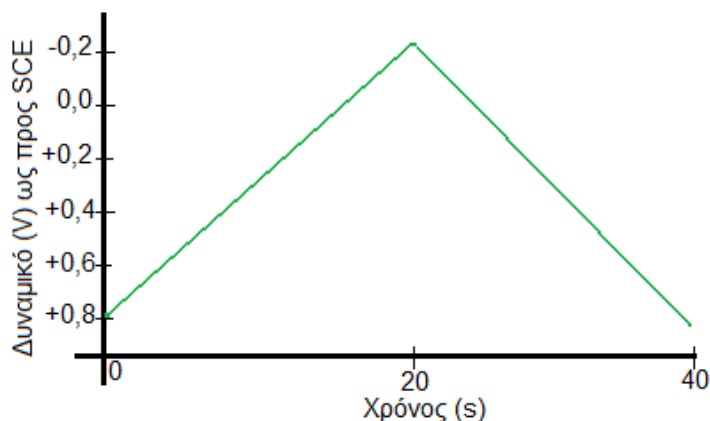
Η κυκλική βολταμετρία αποτελείται από τη κεντρική μονάδα και την ηλεκτροχημική κυψελίδα. Η ηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) το οποίο μπορεί να είναι από Pt, Au, Ag, το counter electrode το οποίο κλείνει το κύκλωμα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το σύστημα ξεκινάει με ένα αρχικό δυναμικό στο οποίο δεν λαμβάνει χώρα καμία διαδικασία οξειδοαναγωγής. Σε μία τιμή δυναμικού στη διάρκεια της σάρωσης το ηλεκτροενεργό συστατικό αρχίζει να ανάγεται, ενώ κατά την αντίστροφη διαδικασία οξειδώνεται.

Το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας αυξάνει από μια αρχική τιμή δυναμικού σε μια ανώτατη επιθυμητή και στη συνέχεια ελαττώνεται γραμμικά στην αρχική του τιμή. Σε κάθε ηλεκτροχημική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στο σημείο επαφής των δύο φάσεων, η μεταφορά μάζας των ηλεκτροενεργών ειδών στη κοινή επιφάνεια πραγματοποιείται με διάχυση ή μετανάστευση. Η

μετανάστευση εμποδίζεται από τη χρήση “φέρων ηλεκτρολύτη” ο οποίος μετατρέπει το διάλυμα σε καλό ιονικό αγωγό.

Στην κυκλική βολταμετρία (cyclic voltammetry, CV) καταγράφεται το ρεύμα το οποίο διαρρέει ένα μικρό στατικό ηλεκτρόδιο σε ακίνητο διάλυμα, όταν στο ηλεκτρόδιο επιβάλλεται μια τριγωνική κυματομορφή δυναμικού. Ένα τέτοιο δυναμικό φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



Εικόνα 2.5.1 Παράδειγμα σήματος διέγερσης που χρησιμοποιείται με σκοπό να ληφθεί το αντίστοιχο βολταμογράφημα.

Στο παράδειγμα αυτό αρχικά το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά από +0,8V σε -0,15V (ως προς το SCE) και στην συνέχεια η φορά σάρωσης αλλάζει και έτσι το δυναμικό επιστρέφει στην αρχική του τιμή. Η ταχύτητα σάρωσης και προς τις δύο κατευθύνσεις είναι 50mV/s. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτός ο κύκλος διέγερσης μπορεί να επαναλαμβάνεται πολλές φορές. Τα δυναμικά στα οποία πραγματοποιείται η αναστροφή ονομάζονται *δυναμικά αναστροφής (switching potentials)*. Στο παραπάνω παράδειγμα τα δυναμικά αυτά είναι το -0,15V και το +0,8V.

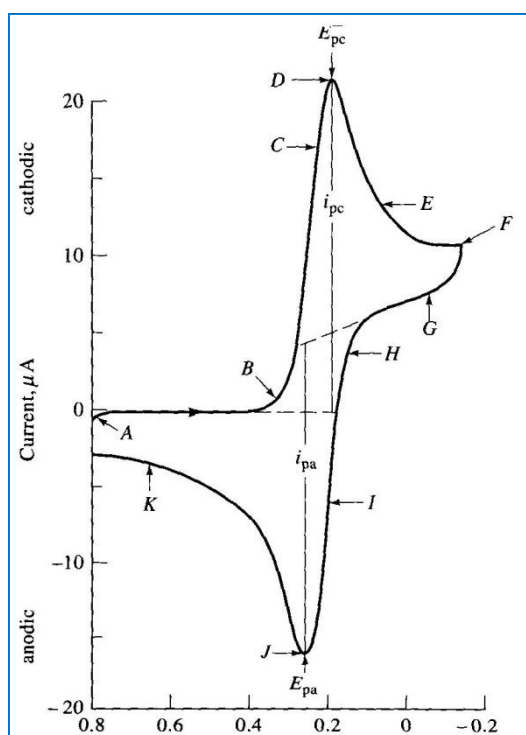
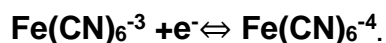
Η επιλεγόμενη για ένα πείραμα περιοχή μεταξύ των δυναμικών αναστροφής είναι εκείνη στην οποία λαμβάνει χώρα μια ελεγχόμενη από διάχυση οξειδωση ή αναγωγή μίας ή και περισσότερων ουσιών. Επιπλέον η κατεύθυνση της αρχικής σάρωσης μπορεί να είναι είτε προς τις αρνητικές τιμές, είτε προς τις θετικές, ανάλογα με τη σύσταση του δείγματος.

Σάρωση προς την κατεύθυνση περισσότερο αρνητικών δυναμικών ονομάζεται *σάρωση ορθής φοράς (forward scan)*, ενώ σάρωση προς την αντίθετη κατεύθυνση ονομάζεται *σάρωση ανάστροφης φοράς (reverse scan)*.

Γενικά, ο χρόνος που απαιτείται για ένα πλήρη κύκλο σαρώσεων βρίσκεται στην περιοχή από 1ms ή λιγότερο έως 100s ή περισσότερο. Στο προηγούμενο παράδειγμα ο χρόνος του κύκλου είναι 40s.

Στο σημείο αυτό ας δούμε ένα παράδειγμα κυκλικής βολταμετρίας. Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η απόκριση ρεύματος όταν διάλυμα $K_3Fe(CN)_6$ 6mM και KNO_3 1M υπόκειται στο σήμα κυκλικής διέγερσης του προηγούμενου σχήματος. Το ηλεκτρόδιο εργασίας μπορεί να είναι ένα μικροηλεκτρόδιο λευκοχρύσου και το ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα.

Στο αρχικό δυναμικό των +0,8 V (σημείο A) παρατηρείται ένα ελάχιστο ανοδικό ρεύμα, το οποίο αμέσως μειώνεται σε μηδέν καθώς συνεχίζεται η σάρωση. Αυτό το αρνητικό ρεύμα είναι αποτέλεσμα της οξειδωσης του ύδατος προς οξυγόνο σε περισσότερο θετικά δυναμικά, αυτό το ρεύμα αυξάνει γρήγορα και γίνεται αρκετά μεγάλο στα +0,9 V. Επιπλέον δεν παρατηρείται ρεύμα μεταξύ των +0,7 και +0,4V διότι δεν υπάρχει ουσία που ανάγεται ή οξειδώνεται στην περιοχή αυτή των δυναμικών. Στην συνέχεια όταν το δυναμικό μειωθεί εμφανίζεται ένα καθοδικό ρεύμα (σημείο B), που οφείλεται στην αναγωγή:



Εικόνα 2.5.2 Το κυκλικό βολταμογράφημα του παραδείγματος.

Στην περιοχή ανάμεσα στο σημείο B και D λαμβάνει χώρα μια ταχεία αύξηση στο ρεύμα, διότι η επιφανειακή συγκέντρωση του $Fe(CN)_6^{-3}$ γίνεται συνεχώς και μικρότερη. Το ρεύμα που καταγράφεται στην κορυφή αποτελείται από δύο συστατικά. Το πρώτο είναι η αρχική άνοδος του ρεύματος το οποίο χρειάζεται για να τροποποιήσει την επιφανειακή συγκέντρωση του αντιδρώντος

σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst. Το δεύτερο είναι το κανονικό ρεύμα το οποίο περιορίζεται από την διάχυση.

Το πρώτο ρεύμα καταρρέει γρήγορα (σημεία D και F), διότι η στιβάδα διάχυσης επεκτείνεται ολοένα και μακρύτερα από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Στο σημείο -0,15V (F) γίνεται αναστροφή της φοράς σάρωσης. Ωστόσο το ρεύμα εξακολουθεί να είναι καθοδικό αν και η σάρωση πραγματοποιείται προς περισσότερο θετικά δυναμικά, διότι τα δυναμικά αυτά είναι ακόμα αρκετά αρνητικά και επομένως ανάγουν τα ιόντα $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Από την στιγμή που το δυναμικό γίνεται αρκετά θετικό έτσι ώστε να σταματήσει η αναγωγή των ιόντων $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, το ρεύμα γίνεται μηδέν και έπειτα γίνεται ανοδικό. Πρέπει να σημειωθεί ότι το ανοδικό ρεύμα είναι αποτέλεσμα της οξειδωσης των ιόντων $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

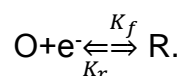
Τα ιόντα αυτά έχουν συσσωρευτεί κοντά στην επιφάνεια όταν έλαβε χώρα η ορθή σάρωση. Επιπλέον το ανοδικό ρεύμα στην διαδικασία αυτή κορυφώνεται και έπειτα μειώνεται διότι το συσσωρευμένο $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ καταναλώνεται από την ανοδική αντίδραση.

Σε ένα διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας σημαντικές παράμετροι είναι το δυναμικό καθοδικής κορυφής E_{pc} , το δυναμικό ανοδικής κορυφής E_{pa} , το ρεύμα καθοδικής κορυφής i_{pc} , το ρεύμα ανοδικής κορυφής i_{pa} . Για αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις, τα ρεύματα των ανοδικών και καθοδικών κορυφών είναι ίσα σε απόλυτη τιμή και με αντίθετο πρόσημο, ενώ η διαφορά στα δυναμικά των κορυφών είναι 0,0592/n, όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ημιαντίδραση.

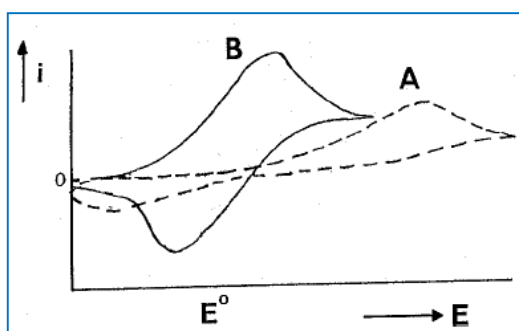
Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται κυρίως ως ένα εργαλείο για θεμελιώδεις και διαγνωστικές μελέτες. Η μέθοδος αυτή παρέχει ποιοτικές πληροφορίες σχετικά με τις ηλεκτροχημικές διεργασίες κάτω από διάφορες συνθήκες. Αν και η κυκλική βολταμετρία δεν χρησιμοποιείται για ποσοτικές αναλύσεις εντούτοις είναι ένα σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη μηχανισμών και ταχυτήτων οξειδοαναγωγικών διεργασιών, ειδικά σε οργανικά και οργανο-μεταλλικά συστήματα όπως είναι οι πορφυρίνες.

Αποτελεί την πρώτη τεχνική που επιλέγεται για την ηλεκτροχημική διερεύνηση ενός συστήματος. Συχνά, με την κυκλική βολταμετρία αποκαλύπτεται η παρουσία ενδιάμεσων ενώσεων σε διάφορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Στο σημείο αυτό αξίζει να προσθέσουμε ορισμένες έννοιες οι οποίες χρησιμοποιούνται στην μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας. Έστω η αντίδραση οξειδοαναγωγής:



Η αντίδραση μπορεί να είναι αντιστρεπτή (B) ή ημιαντιστρεπτή (A). Το κυκλικό βολταμο-γράφημα μιας αντιστρεπτής αντίδρασης και μιας ημιαντιστρεπτής αντίδρασης φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



Εικόνα 2.5.3 Το κυκλικό βολταμογράφημα μιας αντιστρεπτής (B) και μιας ημιαντιστρεπτής αντίδρασης (A).

Στην μη αντιστρεπτή διεργασία, η μεταφορά φορτίου στο ηλεκτρόδιο είναι αργή και εξαρτάται από το δυναμικό, έτσι παρατηρείται μόνο μία κορυφή. Το ρεύμα καθορίζεται από την ταχύτητα της διεργασίας μεταφοράς φορτίου (charge transfer control), έτσι εάν $K_f \gg K_r$ παρατηρούμε μία ανοδική κορυφή, εάν $K_f \ll K_r$ παρατηρούμε μία καθοδική κορυφή. Στην διεργασία αυτή το E_p θα είναι ίσο με:

$$E_p = E^o - \frac{RT}{an_a F} \left[0,78 - \ln \frac{k^o}{\sqrt{D}} + \ln \sqrt{\left(\frac{an_a F v}{RT} \right)} \right]$$

όπου, α είναι ο συντελεστής διάχυσης,

n_a είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην μεταφορά φορτίου,

k^o είναι η ετερογενής σταθερά ταχύτητας,

F είναι η σταθερά Faraday (96,485 sA/mol),

v είναι η ταχύτητα σάρωσης,

T είναι η θερμοκρασία σε Kelvin,

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 JK⁻¹mol⁻¹) και

D είναι ο συντελεστής διάχυσης σε cm²s⁻¹.

Στην ημιαντιστρεπτή διεργασία, η ένταση του ρεύματος επηρεάζεται τόσο από μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης όσο και από μεταφορά φορτίου. Το σχήμα του κυκλικού βολταμογραφήματος είναι ανάλογο του παράγοντα $k^0/\sqrt{(\pi aD)}$ (όπου $a=nFv/RT$). Με αύξηση του η συνολική διαδικασία προσεγγίζει αυτήν της αντιστρεπτής. Για μικρές τιμές $k^0/\sqrt{(\pi aD)}$ (δηλαδή μεγάλες ταχύτητες σάρωσης) το σύστημα παρουσιάζει συμπεριφορά μίας μη αντιστρεπτής δράσης.

Ως προς τις πορφυρίνες, ο δακτύλιος τους οξειδώνεται αντιστρεπτά σε δύο στάδια σε μη υδατικά διαλύματα: $P \rightarrow P^+$ (π-κατιονική ρίζα), $P^+ \rightarrow P^{+2}$ (δικατιόν).

Επιπλέον ανάγεται σε δύο στάδια: $P \rightarrow P^-$ (π-ανιονική ρίζα), $P^- \rightarrow P^{-2}$ (διανιόν). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι πορφυρίνες υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας οξειδώνονται εύκολα και ανάγονται δύσκολα. Από την άλλη, η εισαγωγή υποκαταστατών που διαταράσσουν το επίπεδο των μορίων αυτών τείνουν να ευνοήσουν την αναγωγή και να εμποδίσουν την οξείδωση.

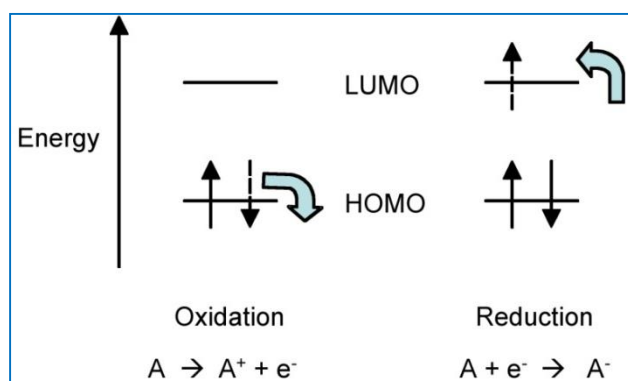
Στις μεταλλοπορφυρίνες οξειδώνονται και ανάγονται τόσο το μέταλλο όσο και ο πορφυρινικός δακτύλιος. Η ΔE_{redox} για την πρώτη οξείδωση και την πρώτη αναγωγή είναι ενός ηλεκτρονίου είναι $2,25 \pm 0,15V$ (θεωρητική τιμή $2,17V$) ανεξάρτητα από τις ενδιάμεσες αλλαγές στις οξειδωτικές καταστάσεις του κεντρικού ιόντος. Επιπλέον η διαφορά μεταξύ του πρώτου ηλεκτρονίου και της προσθήκης ή αφαίρεσης του δεύτερου ακολουθεί σε ένα διάστημα της τάξης των $0,3 V$.

Η κύρια επίδραση του δακτυλίου στο κεντρικό μεταλλικό ιόν είναι να σταθεροποιεί σχετικά υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις όταν περιέχουν υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων. Επίσης οι μεταλλοπορφυρίνες οξειδώνονται ή ανάγονται σε στάδια ενός ηλεκτρονίου που διαχωρίζονται περισσότερο από $100 mV$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην οξείδωση μεταλλοπορφυρινών με μέταλλο δισθενούς φορτίου συνήθως σχηματίζεται π-κατιονική ρίζα (οξείδωση στο δακτύλιο) ή στο κεντρικό μέταλλο (+2 σε +3). Τέλος όταν οι ηλεκτρο-χημικές δράσεις είναι αντιστρεπτές εμφανίζονται ισοσβεστικά σημεία στα φάσματα UV-Vis σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις

Η κυκλική βολταμετρία είναι ένα μέσο ελέγχου της μετακίνησης των HOMO τροχιακών των πορφυρινών. Οι μη επίπεδες πορφυρίνες οξειδώνονται πιο εύκολα αντανακλώντας την αποσταθεροποίηση των HOMO, ενώ η αναγωγή επηρεάζεται λιγότερο σε συμφωνία με θεωρητικές μελέτες ότι τα LUMO δεν είναι τόσο ευαίσθητα σε παραμορφώσεις του δακτυλίου.

Η σύνθεση πορφυρινών με “προσχεδιασμένη” μη επίπεδη διαμόρφωση αποτελεί ένα νέο πεδίο, λόγω των αλλαγών σε δυναμικά οξειδοαναγωγής όπως επίσης και σε οπτικές, μαγνητικές και σε ιδιότητες των διεγερμένων καταστάσεων. Επιπλέον είναι ένα εργαλείο μελέτης in vitro των σκελετικών διαμορφώσεων που παρατηρούνται σε κρυσταλλικές δομές πρωτεϊνικών συμπλόκων που αποτελούνται από πορφυρινικά χρωμοφόρα αλλά και προσθετικές ομάδες.



Εικόνα 2.5.4 Διάγραμμα HOMO και LUMO τροχιακών κατά την διάρκεια της οξείδωσης και της αναγωγής τους.

2.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR)

Διευκρίνιση ισομέρειας – συναρμογής - συμμετρίας:

Η φασματοσκοπία IR μας βοηθάει στα εξής: α) προσδιορισμός της ακριβούς δομής των συμπλόκων, β) εύρεση χαρακτηριστικών απορροφήσεων από δεσμούς και ομάδες, γ) προσδιορισμός των ισομερών μίας ένωσης, δ) επισήμανση μεταβολών στη δομή των ενώσεων ύστερα από συναρμογή και ε) εξέταση επιπτώσεων από την αλλαγή της συμμετρίας, στ) τέλος γίνεται ικανός ο προσδιορισμός φασματοσκοπικών παραμέτρων, σταθερών ισορροπίας και ισχύος δεσμών.

Τα φάσματα της υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) προκύπτουν από διεγέρσεις των σταθμών δόνησης και περιστροφής των μορίων. Οι ταινίες που παρουσιάζουν είναι μικρού εύρους.

Η δόνηση ενός διατομικού μορίου μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή. Η εξίσωση του περιγράφει την κίνηση του μορίου παρομοιάζεται με αυτή του ελατηρίου σύμφωνα με το νόμο του Hook:

$$F = -kx$$

Όπου F η δύναμη επαναφοράς k η σταθερά δεσμού και x η ενδοατομική απόσταση.

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

όπου μ , η ανηγμένη μάζα, $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ ή $\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2) 6,023 \cdot 10^{23}}$ όπου M_1, M_2

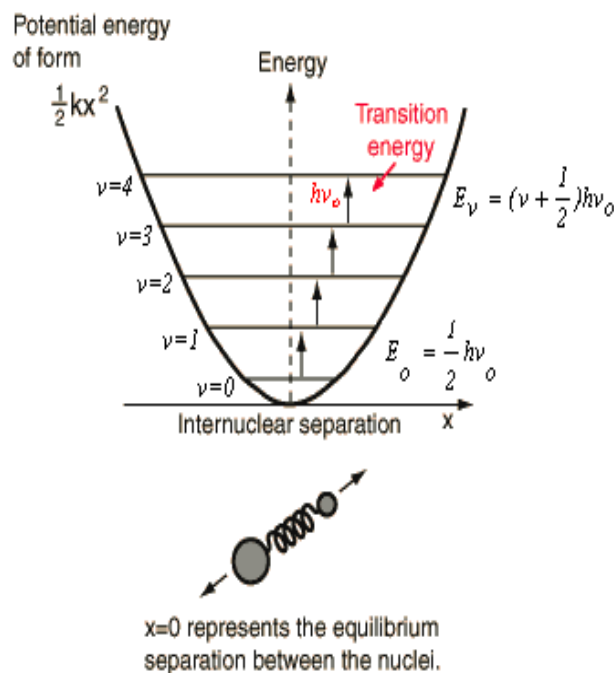
οι μάζες των ατόμων σε amu. Η σταθερά k εκφράζεται σε millidynes/ Αή 10^5dynes/cm . Η εξίσωση εκφράζει τη δυναμική ενέργεια ενός διατομικού μορίου. Η γραφική παράσταση της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των δύο ατόμων είναι παραβολή.

Από την τελευταία σχέση προκύπτει ότι ο κυματάρηθος είναι ανάλογος του k και αντιστρόφως ανάλογος του μ . μάλιστα όσο πιο ισχυρός είναι ο δεσμός τόσο μεγαλύτερο είναι το ν . Επίσης μεγάλες μάζες αντιστοιχούν σε μικρούς κυματάρηθους. Έτσι εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

✓ **Ομάδες με ελαφριά στοιχεία (π.χ Η)** => εμφανίζονται σε υψηλές συχνότητες στο φάσμα IR

✓ **Ομάδες με βαριά στοιχεία (π.χ μέταλλα)** => εμφανίζονται σε χαμηλές συχνότητες στο φάσμα IR

Η τιμή του κυματάρηθου έχει σχέση με το περιβάλλον του δεσμού, επομένως αλλαγή στο χημικό περιβάλλον του κάθε δεσμού εμφανίζεται ως μετατόπιση κορυφής στο φάσμα IR.



Εικόνα 2.6.1 Αναπαράσταση πηγαδιού ενός αρμονικού ταλαντωτή.

Στην εξίσωση της συχνότητας παρατηρείται ότι αυτή εξαρτάται από τις παραμέτρους k και μ , δηλαδή από τη σταθερά δεσμού και την ανηγμένη μάζα των μορίων. Αυτό σημαίνει ότι όσο πιο ισχυρός είναι ο δεσμός τόσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα ενώ όσο μεγαλύτερη είναι η ανηγμένη μάζα η συχνότητα μικραίνει (άτομα με μεγάλες ατομικές μάζες). Στην κβαντομηχανική όμως, οι ενέργειες του διατομικού μορίου δεν είναι συνεχείς αλλά κβαντισμένες και υπολογίζονται από τη σχέση :

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu_0$$

$$E_v = \frac{h}{2c\pi} = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = (v + 1/2)h\nu$$

όπου $v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ και $\nu = (1/2\pi) \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση δόνησης ($v=0$) η ενέργεια του μορίου δεν είναι 0 αλλά ίση προς $\frac{1}{2}h\nu_0$. Παρατηρείται δηλαδή ότι στη δόνηση η ενέργεια δεν είναι ίση με μηδέν σε αντίθεση με την περιστροφική ενέργεια που στη μηδενική στάθμη είναι μηδέν.

Στα φάσματα δόνησης υπάρχουν μόνο οι μεταπτώσεις εκείνες που αντιστοιχούν σε $\Delta v = \pm 1$, δηλαδή αν $E_{v=2} = h\nu_0(2+1/2)=5/2 h\nu_0$

$$E_{v=1} = h\nu_0(1+1/2)=3/2 h\nu_0$$

$$\text{Τότε} \quad \Delta E = E_{v=2} - E_{v=1} = h\nu_0$$

Οι μεταπτώσεις αυτές σε διατομικά μόρια μπορούν να παρατηρηθούν στα φάσματα υπερέυθρου ή στα φάσματα Raman.

Μη Αρμονικός Ταλαντωτής

Στην πράξη το δυναμικό ενέργειας ενός διατομικού μορίου δεν ακολουθεί την παρβολή του αρμονικού ταλαντωτή, αλλά αποκλίνει από αυτόν. Καθώς η απόσταση r_e των δύο ατόμων μειώνεται, η δύναμη επαναφοράς αυξάνει έντονα. Η απωστική αυτή δύναμη αποκτά τη μεγαλύτερη τιμή της όταν η

απόσταση των ατόμων γίνει μικρότερη. Αντίθετα, όταν η απόσταση των μορίων γίνει πολύ μεγάλη, τότε το μόριο διασπάται. Η θεωρητική τιμή της ενέργειας διάσπασης D_e (dissociation) στη θέση ισορροπίας του μορίου r_e είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ενέργεια D_0 η οποία υπολογίζεται πειραματικά.

Οι κβαντικές στάθμες ενέργειας των ταλαντώσεων αριθμούνται με τον κβαντικό αριθμό v . Οι ενέργειες αυτές κυμαίνονται μεταξύ των ορίων 400 και 4000 cm^{-1} . Τα μόρια διεγείρονται από τη θεμελιώδη στάθμη $v=0$ στη στάθμη με $v=1$ με απορρόφηση ενέργειας ίση με $h\nu_0$. Η μετάβαση αυτή παρατηρείται στα φάσματα υπερύθρου απορρόφησης

Οι μεταπτώσεις από $v=0$ σε $v=1$ ή για όσες γενικά ισχύει $\Delta v = \pm 1$ είναι μικρότερης συχνότητας και ονομάζονται θεμελιώδεις. Οι μεταπτώσεις αυτές είναι πολύ έντονες στο φάσμα.

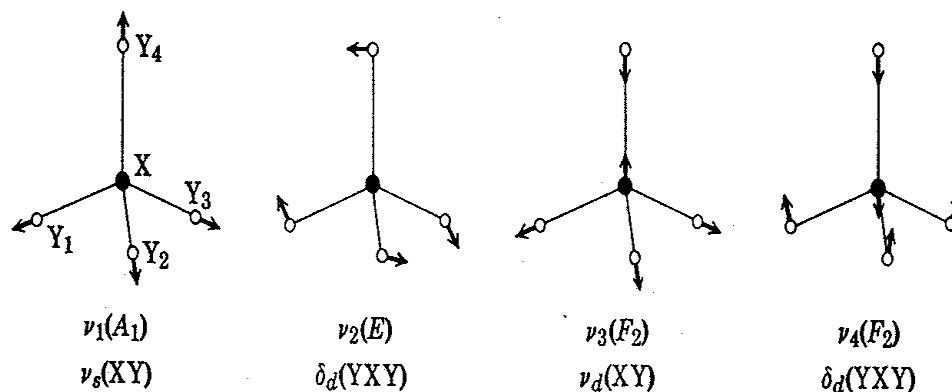
Φάσματα Δόνησης Πολυατομικών Μορίων –Αριθμός Δονήσεων

Κατά τη φασματοσκοπική μελέτη των δονήσεων ενός διατομικού ατόμου στηρίζεται κανείς στο πρότυπο του αρμονικού ταλαντωτή. Με βάση την θεώρηση αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι συχνότητες δόνησης για τον υπολογισμό των σταθερών των δεσμών των διατομικών μορίων. Στα πολυατομικά μόρια, έχει υπολογιστεί ότι η εσωτερική κίνηση μπορεί να χαρακτηριστεί από ένα σύνολο σταθερών, που με βάση τον αρμονικό ταλαντωτή, περιέχει μία σταθερά για κάθε ζεύγος ατόμων που αλληλεπιδρούν μέσα στο μόριο. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν πολλές δυνατότητες δόνησης.

Για την περιγραφή τους απαιτείται ο καθορισμός της θέσης κάθε ατόμου ως προς τα υπόλοιπα. Η θέση κάθε ατόμου καθορίζεται από τρεις συντεταγμένες και επομένως n άτομα απαιτούν 3^n συντεταγμένες ή *βαθμούς ελευθερίας*. Η θέση του κέντρου βάρους του μορίου και επομένως η μεταφορική του κίνηση καθορίζεται με τρεις βαθμούς ελευθερίας.

Επίσης, ο προσανατολισμός στο χώρο απαιτεί άλλους τρεις βαθμούς ελευθερίας. Επομένως για την περιγραφή ενός μη γραμμικού μορίου απαιτούνται $3n-6$ βαθμοί ελευθερίας. Στην περίπτωση γραμμικών μορίων ο αριθμός μειώνεται σε $3n-5$, επειδή η περιστροφή περί τον άξονα του γραμμικού μορίου δεν είναι ορατή και δεν προκαλεί μεταβολή της ενέργειας στο μόριο.

Για να δώσει ένα μόριο υπέρυθρο φάσμα, πέραν από τους κανόνες επιλογής, θα πρέπει να εμφανίζει ηλεκτρική διπολική ροπή.



Εικ. 4. Normal modes of vibration of tetrahedral XY_4 molecules.

Διαπιστώθηκε ότι η δόνηση των δεσμών ενός ζεύγους ατόμων απορροφά σε παραπλήσια πάντα περιοχή και ότι η συχνότητα απορρόφησης πολλές φορές είναι ανεξάρτητη από το υπόλοιπο μόριο.

Μόνο οι κανονικές δονήσεις που μεταβολή της διπολικής ροπής είναι ενεργές στο υπέρυθρο, ενώ στην αντίθετη περίπτωση είναι ανενεργές και επομένως δεν υπάρχει υπέρυθρο φάσμα. Δηλαδή για να δώσει μία ένωση φάσμα στο υπέρυθρο είναι απαραίτητο κατά τη δόνηση να μεταβάλλεται η διπολική ροπή, $\Delta\mu \neq 0$. Η μεταβολή της διπολικής ροπής επιτρέπει τη σύζευξη της ενέργειας της προσπίπτουσας υπέρυθρης ακτινοβολίας και της δόνησης του μορίου.

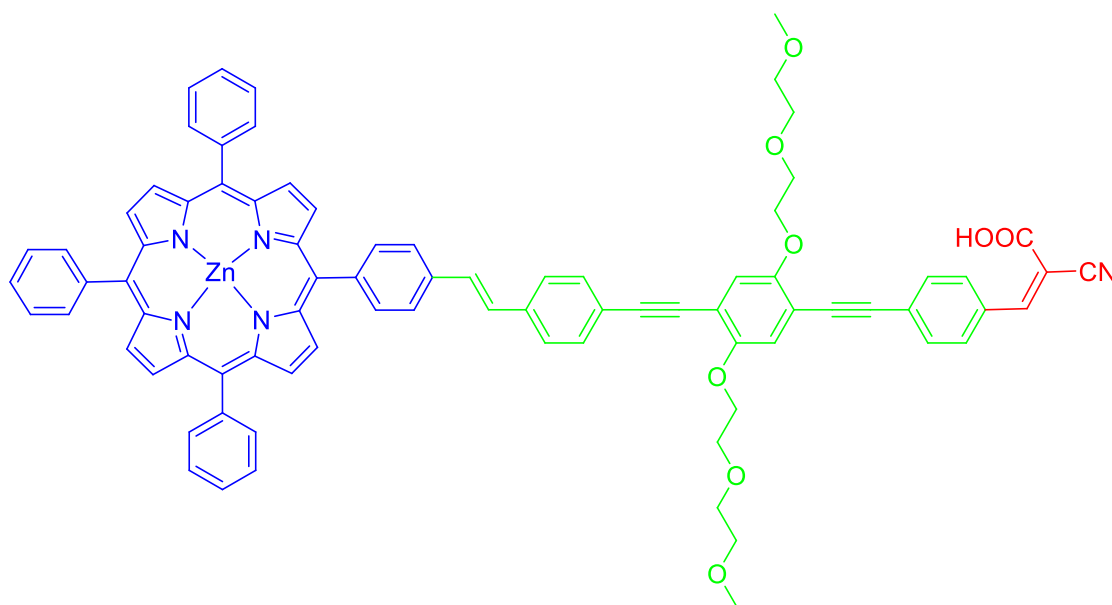
Γενικά, συγκεκριμένες ομάδες απορροφούν σε συγκεκριμένη περιοχή του υπέρυθρου, εφόσον δεν αλλάζει το χημικό περιβάλλον. Αν το χημικό περιβάλλον αλλάξει, τότε υπάρχει μετατόπιση. Συνεπώς, βάσει των μετατοπίσεων σε διαφορετικές συχνότητες μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το χημικό περιβάλλον μίας ομάδας.

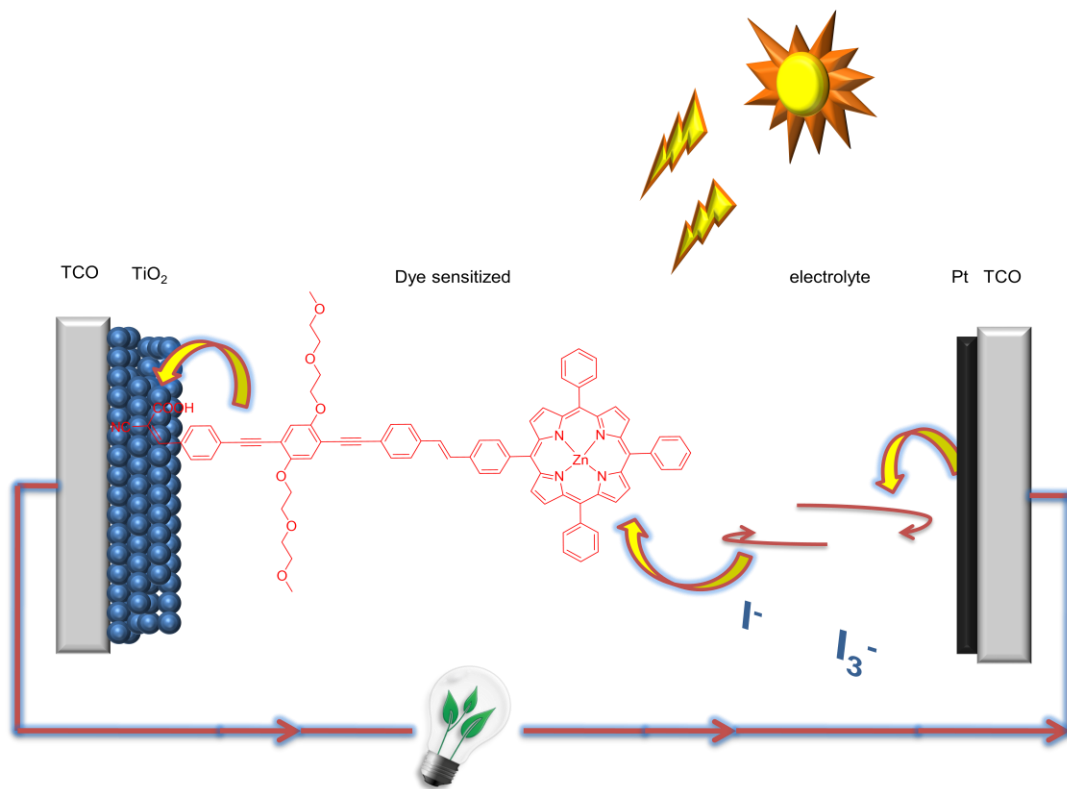
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΣΤΟΧΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του τριμερούς **TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH)** , με εφαρμογές σε dye sensitized solar cell(DSSC) και φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Το οποίο αποτελείται από τρεις χαρακτηριστικές ομάδες ενώσεων.

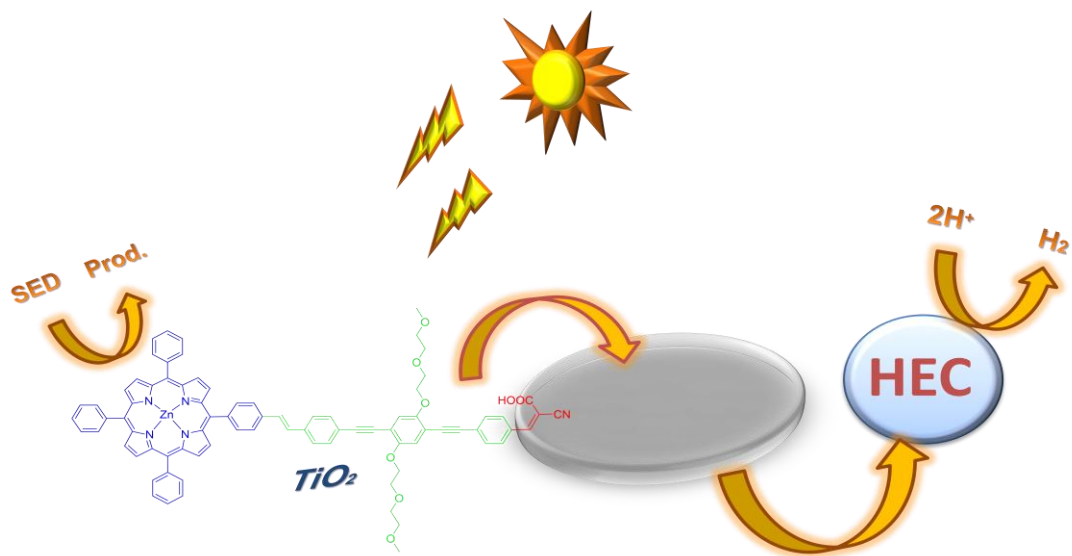
Τη μεταλλωμένη πορφυρίνη με ψευδάργυρο , για την απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας. Το μοριακό καλώδιο, για την γρήγορη μεταφορά των ηλεκτρονίων από την πορφυρίνη προς μια ομάδα πρόσδεσης με το TiO_2 . Επίσης, για τη γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων , το μοριακό καλώδιο περιέχει συζυγία διπλών αλλά και τριπλών δεσμών.

Παράλληλα, οι μακριές αλυσίδες με τα οξυγόνα είναι χρήσιμες για την αποφυγή συσσωματωμάτων, έτσι ώστε να μην αλληλομεταφέρουν ηλεκτρόνια οι πορφυρίνες. Τα οξυγόνα χρησιμεύουν για την αύξηση της πολικότητας της ένωσης. Τέλος, η Τρίτη ομάδα, είναι ο δότης ηλεκτρονίων στο TiO_2 , ο οποίος προσροφάται ισχυρά στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων αυτών.





Εικόνα 3.1: Εφαρμογή του Zn πορφυρινικού παραγώγου σε συσκευές Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)

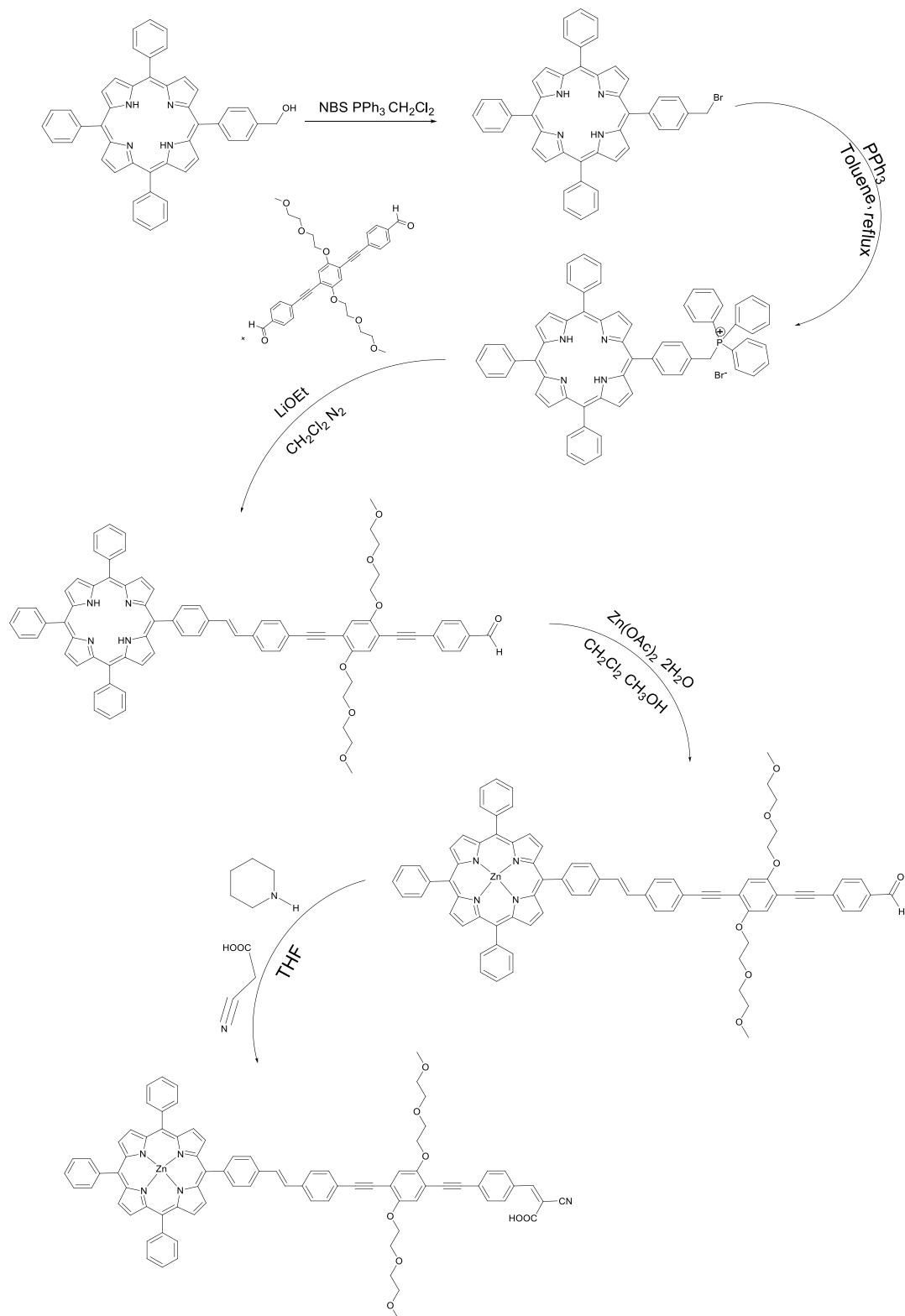


Εικόνα 3.2: Εφαρμογή του Zn πορφυρινικού παραγώγου σε φωτοκαταλυτικό σύστημα παραγωγής H₂.

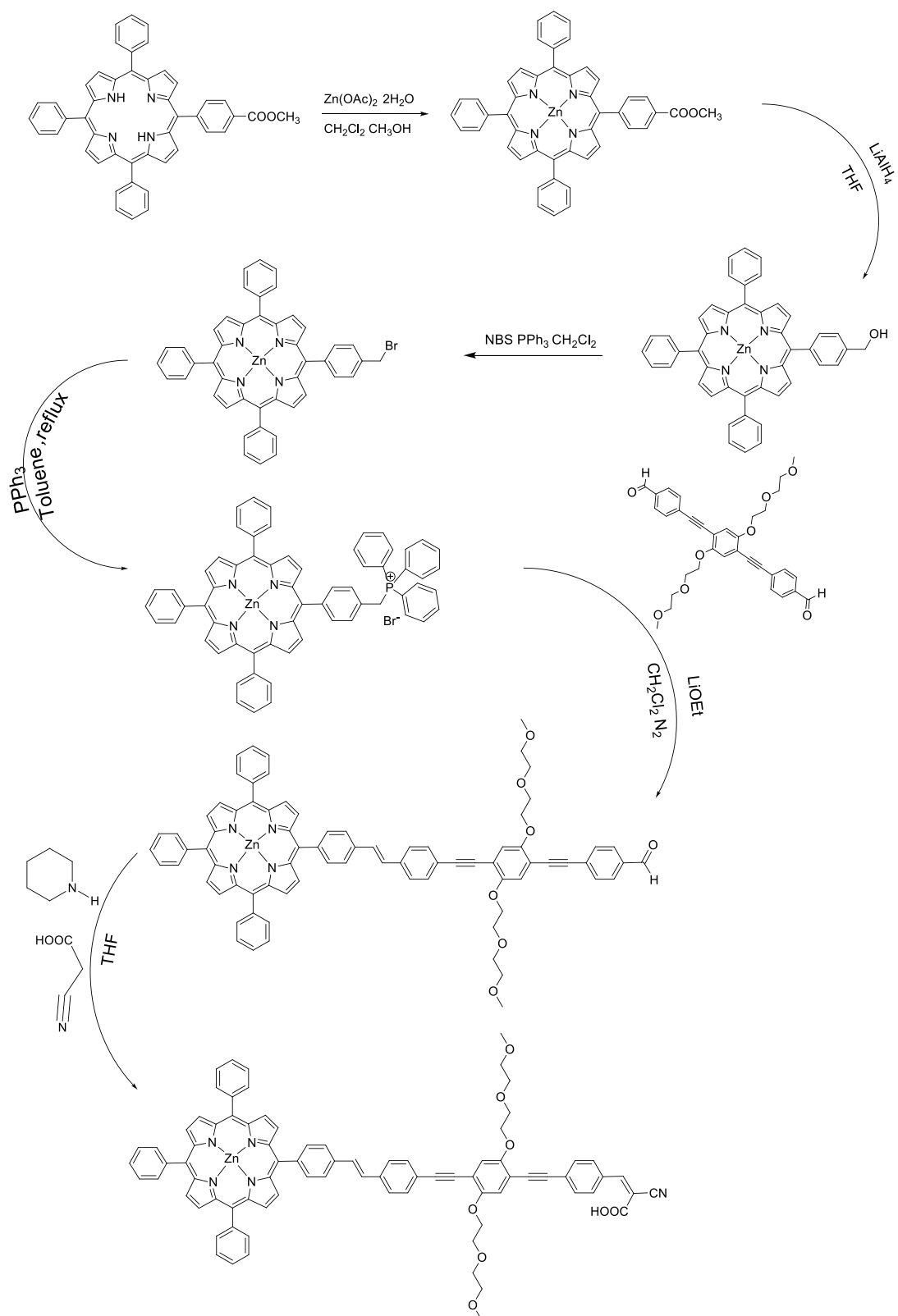
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

4.1 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΣΧΗΜΑ

4.1.1 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΠΟΡΕΙΑΣ 1

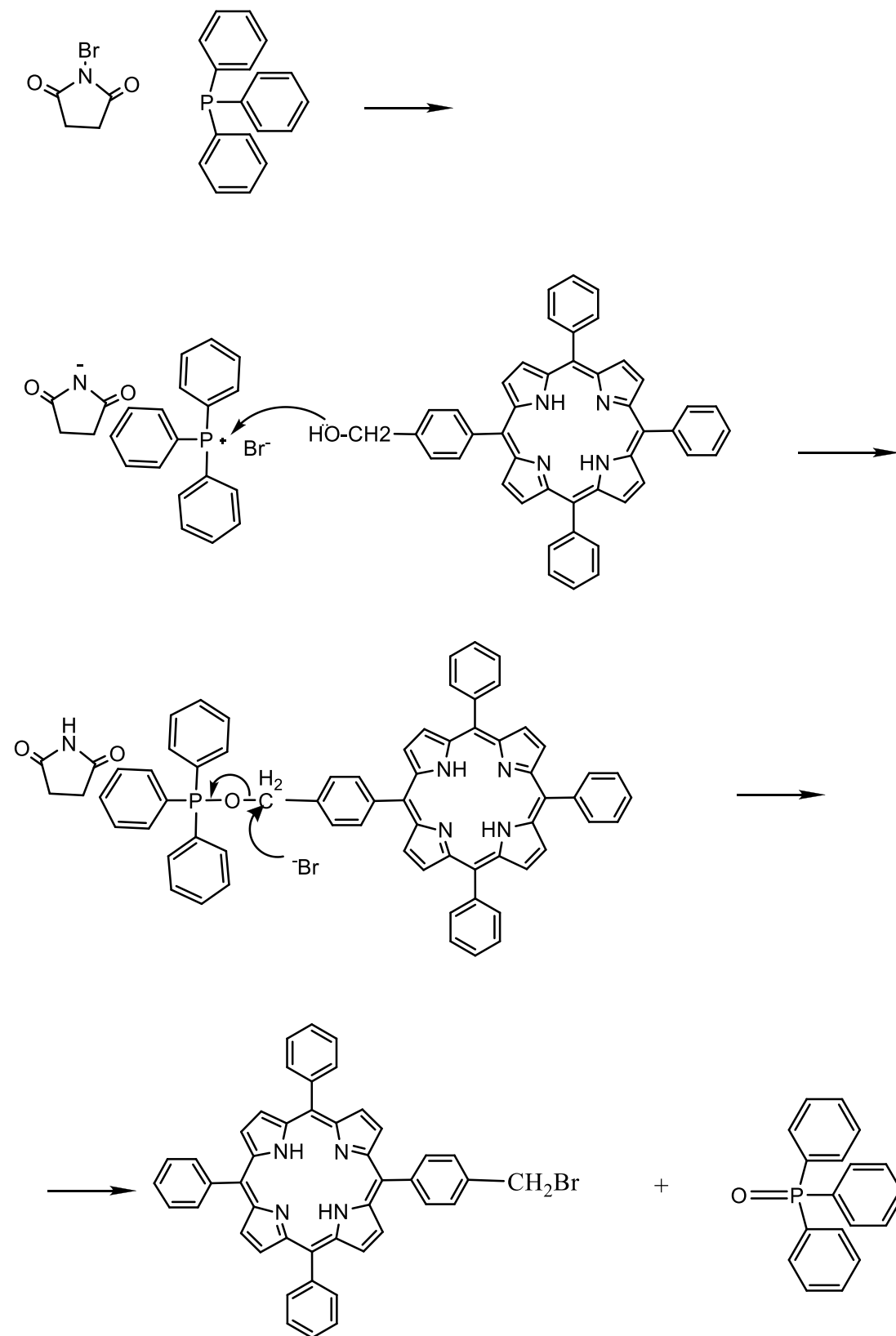


4.1.2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΠΟΡΕΙΑΣ 2

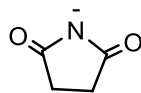


4.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΤΑΔΙΩΝ

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΒΡΩΜΙΩΣΗΣ ΤΗΣ TRP-CH₂OH ΜΕ Ν-ΒΡΩΜΟΣΟΥΚΙΝΙΜΙΔΙΟ (NBS)

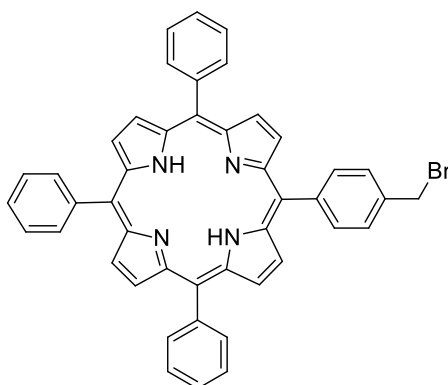


Όταν το αντιδραστήριο NBS εισαχθεί στο διαλύτη έχει τη δυνατότητα να χάσει εύκολα το Br⁻ με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί το ανιόν

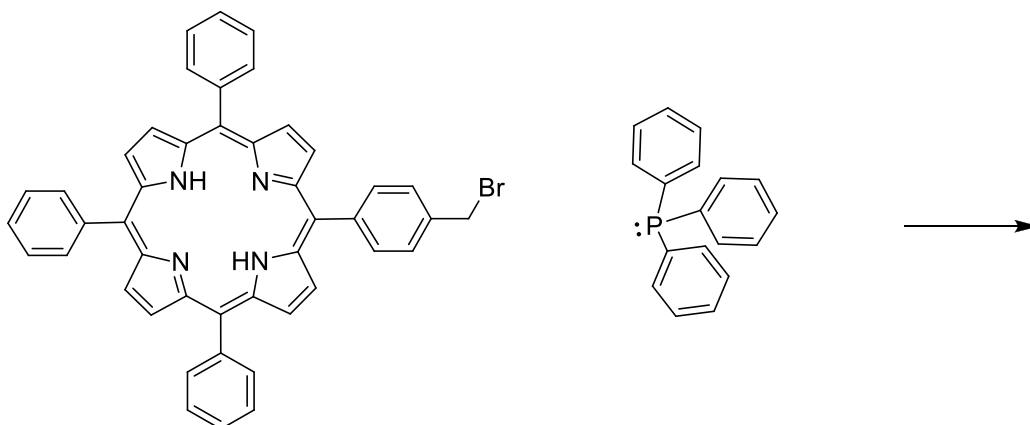


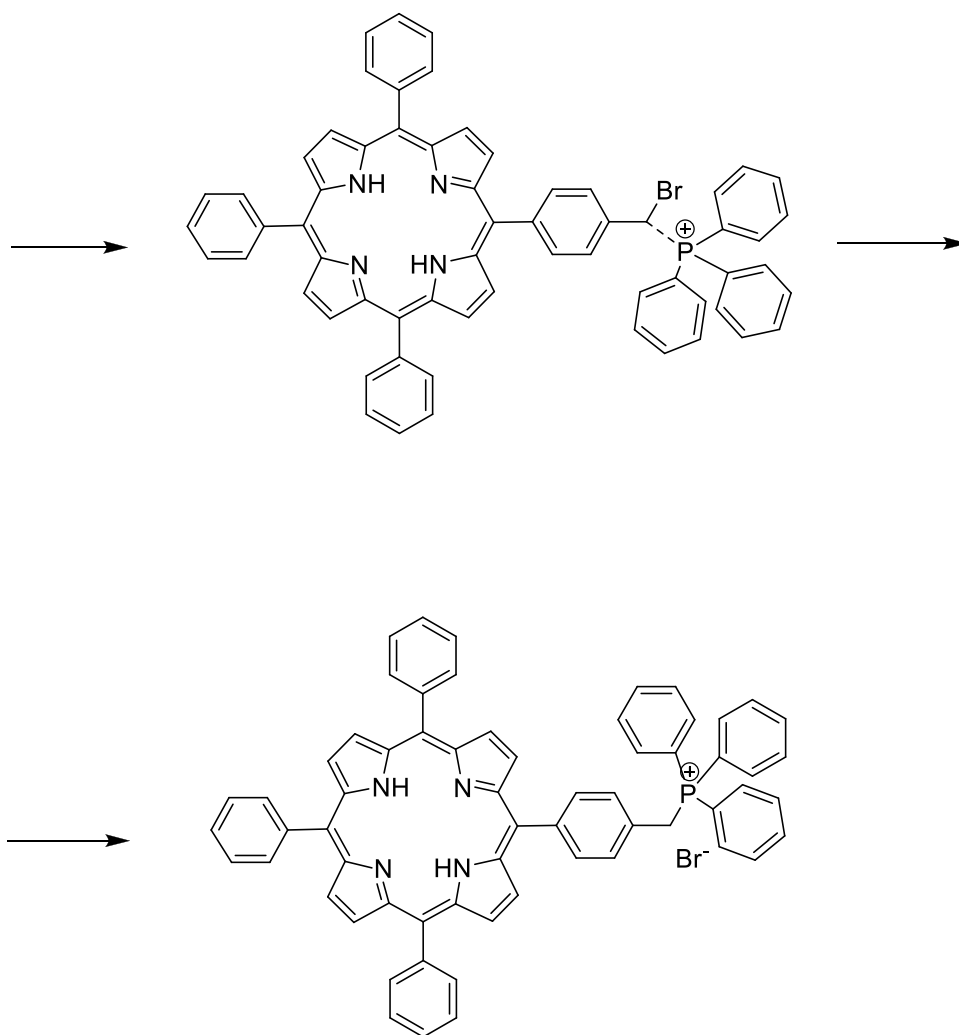
Έχοντας στο ίδιο διάλυμα την τριφαίνυλο φωσφίνη, δημιουργείται στο φώσφορο μερικό θετικό φορτίο, όταν πλησιάζει το Br⁻. Έτσι το ηλεκτρονιακό ζεύγος του οξυγόνου της μέθυλο-υδρόξυ- ομάδας στη meso- θέση της πορφυρίνης, προσβάλλει το φώσφορο με τη δημιουργία μια φωσφονικής ομάδας (ph)₃P-O⁻. Η ομάδα αυτή είναι καλή αποχωρούσα ομάδα όταν το Br⁻ προσβάλλει τον άνθρακα του πορφυρινικού δακτυλίου στη meso- θέση, με μηχανισμό S_N2 πυρηνόφιλης υποκατάστασης.

Έπειτα από την προσβολή του βρωμιούχου ανιόντος, δημιουργείται το μέθυλο-βρώμο παράγωγο της πορφυρίνης στη meso- θέση.



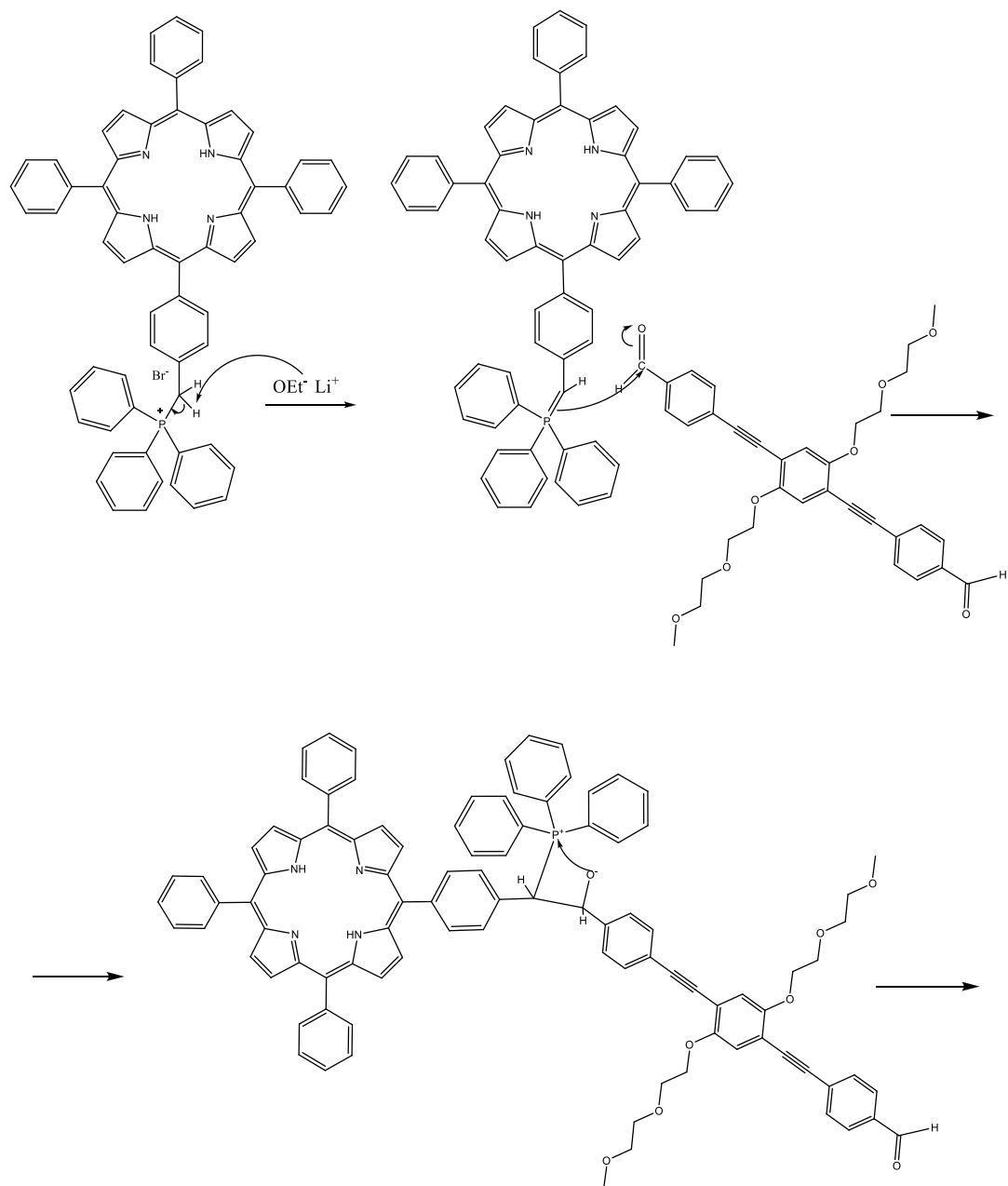
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΟΝΟ -ΦΩΣΦΟ-ΠΟΡΦΥΡΙΝΗΣ ΣΤΗ ΜΕΣΟ- ΘΕΣΗ

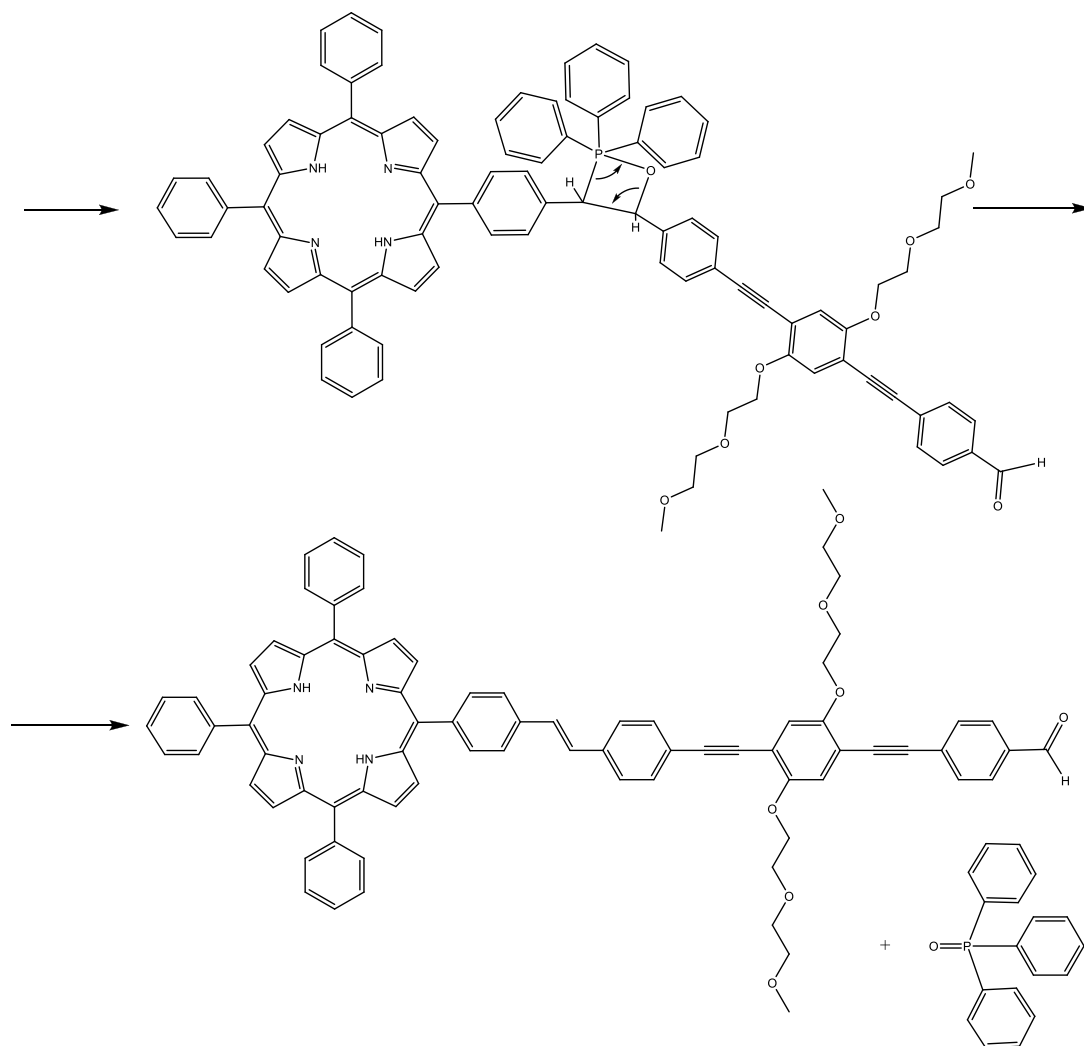




Η τριφαίνυλο φωσφίνη πλησιάζει τον άνθρακα σε βενζυλική θέση του αρωματικού δακτυλίου που είναι ενωμένη με το βρώμιο. Το ηλεκτρονιακό νέφος του φωσφόρου προσφέρεται για δεσμό με τον άνθρακα. Ο άνθρακας που βρίσκεται σε βενζυλική θέση είναι πιο πολωμένος με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός δ^+ φορτίου. Έτσι, δέχεται ηλεκτρονιακή πυκνότητα από την φωσφίνη. Το ενδιάμεσο που προκύπτει έχει δεσμό του άνθρακα, με τη φωσφίνη και με το βρώμιο, αλλά δεν είναι απομωνώσιμο. Έπειτα, απομακρύνεται το βρώμιο και παραμένει ο δεσμός φωσφόρου –άνθρακα. Ο μηχανισμός γίνεται με πυρηνόφιλη υποκατάσταση σε βενζυλική θέση. Οπότε, το ιόν του βρωμίου που απομακρύνθηκε παραμένει ως αντισταθμιστικό του θετικού φορτίου του φωσφόρου. Τέλος, δημιουργείται το φωσφο-πορφυρινικό άλας.

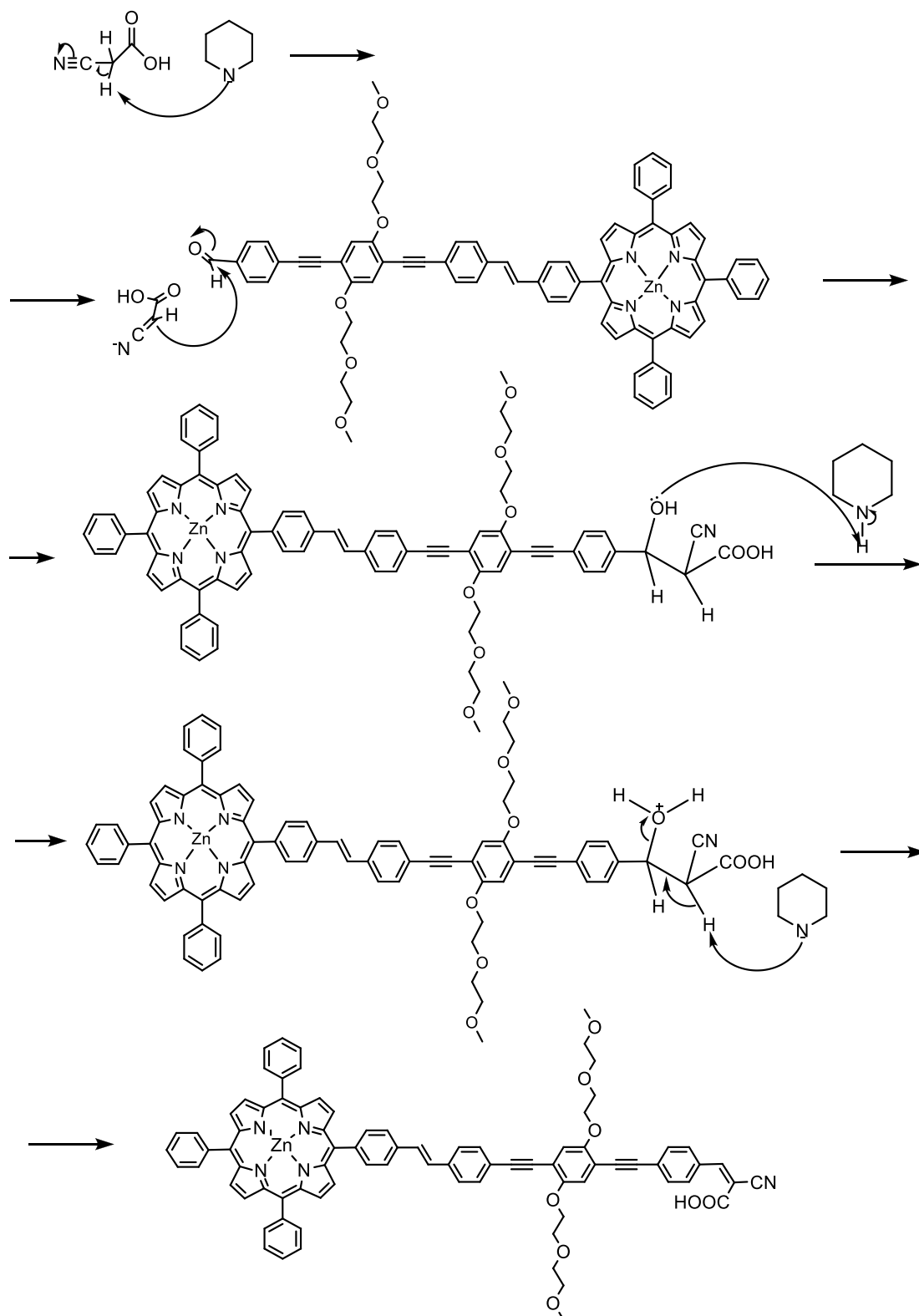
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ WITTIG





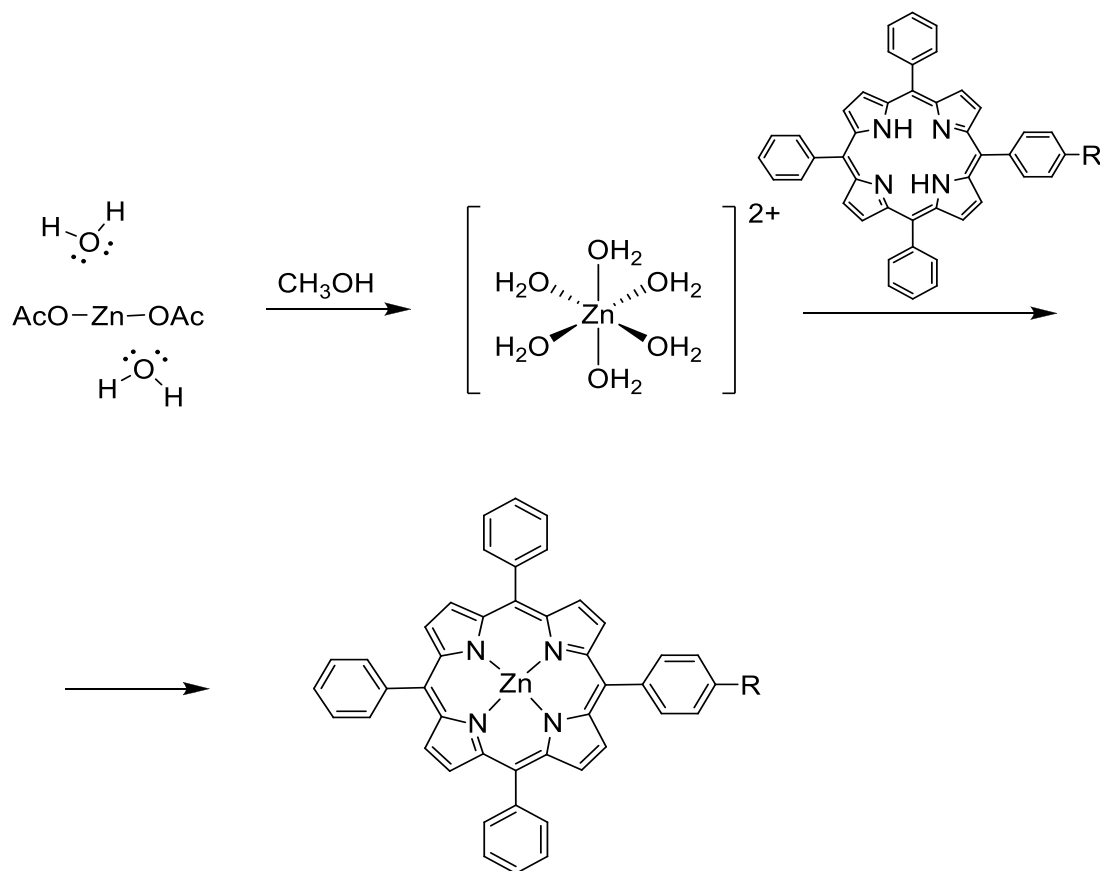
Το ανιόν του EtO^- αποσπά το πρωτόνιο του άνθρακα που είναι ενωμένος με τη φωσφορική ομάδα, σχηματίζεται διπλός δεσμός, με αποτέλεσμα να διαθέτει ηλεκτρονιακή πυκνότητα τέτοια ώστε να μπορεί να προσβάλει το καρβονύλιο της αλδεΐδης. Το όξο-ανιόν ισορροπεί το φορτίο του δίπλα στο θετικό φορτίο του φωσφόρου και στη συνέχεια πραγματοποιείται δεσμός. Όμως η φωσφορική ομάδα με το οξυγόνο είναι καλή αποχωρούσα ομάδα, με αποτέλεσμα την απομάκρυνσή της και τη δημιουργία ενός διπλού δεσμού.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΝΟΕΒΕΝΑΓΕΛ



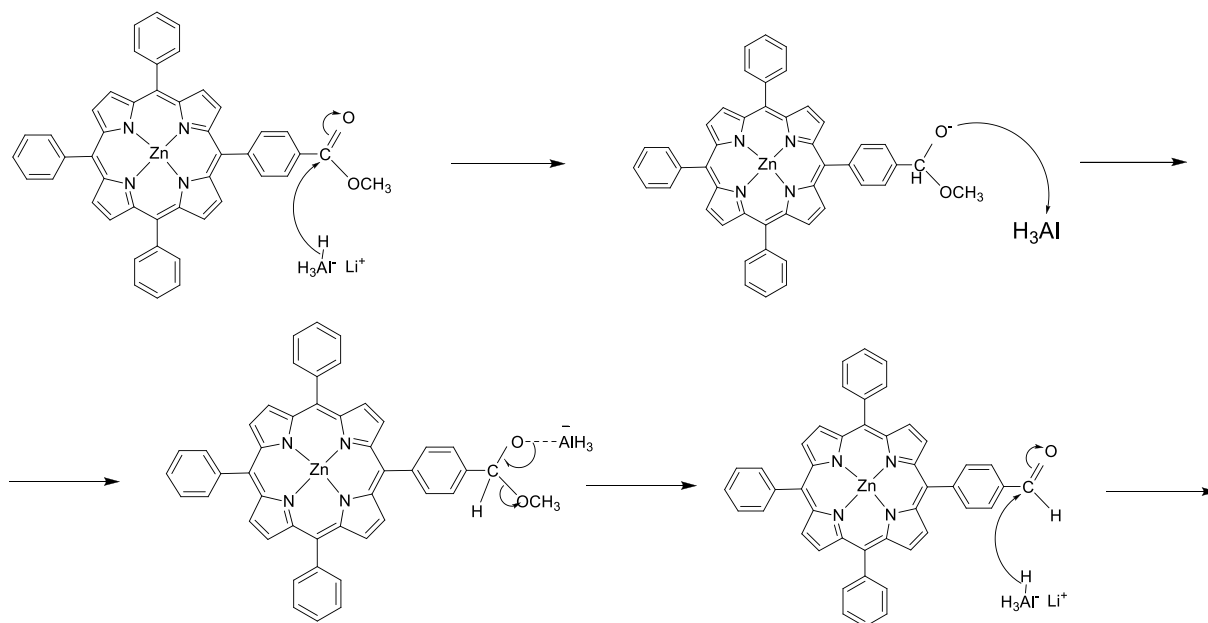
Η πιπεριδίνη δρα καταλυτικά μέσα στο σύστημα. Η αποπρωτονιωμένη πιπεριδίνη αποσπά ένα α-υδρογόνο από το κυανοξικό οξύ, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διπλού δεσμού. Το ηλεκτρονικό νέφος μεταφέρεται στον α-άνθρακα, ο οποίος προσβάλλει το καρβονύλιο της αλδεύδομάδας του πορφυρινικού παραγώγου. Έτσι, πραγματοποιείται μια αλδολική συμπύκνωση. Το υδροξύλιο που έχει δημιουργηθεί μετά τη συμπύκνωση ξανά αποκτά το πρωτόνιο που χάθηκε από το σύστημα, πιο συγκεκριμένα το αποκτά από τον καταλύτη (την πιπεριδίνη). Εν συνεχεία, ο καταλύτης πρωτονιώνεται από την απόσπαση υδρογόνου από τον άνθρακα με τις χαρακτηριστικές ομάδες του -CN και του -COOH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το διπλό δεσμό και την απομάκρυνση του πρωτονιωμένου υδροξυλίου ως μόριο νερού.

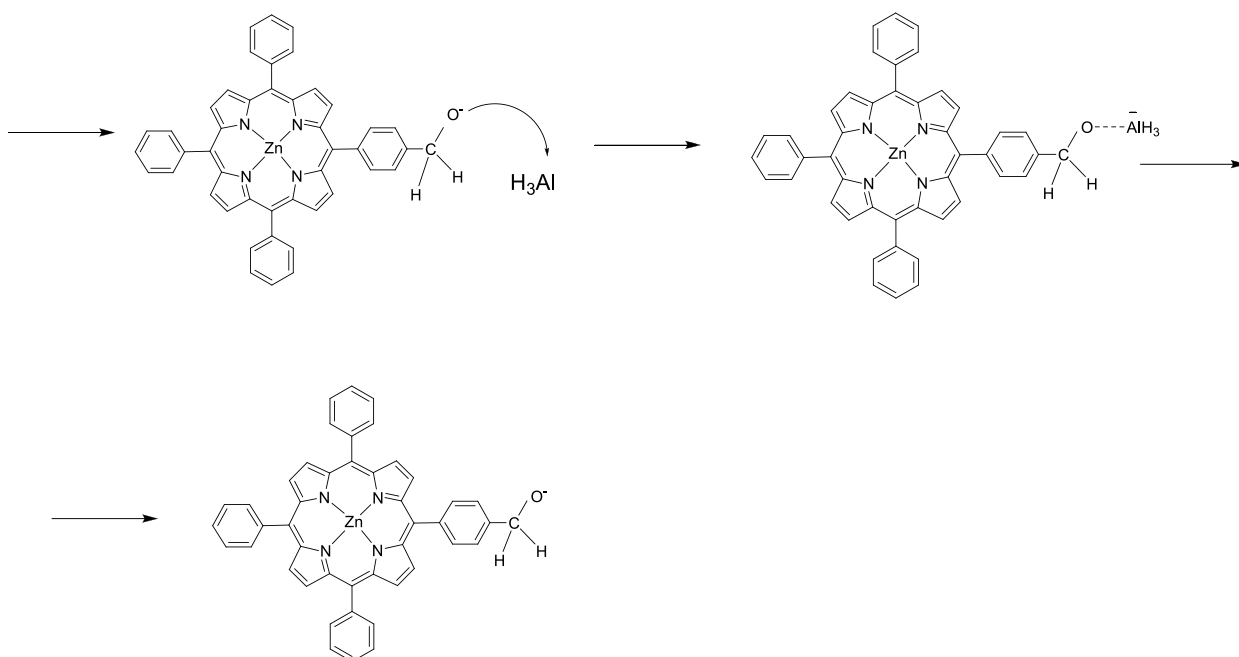
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΟΥ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ



Κατά τη διάλυση του οξικού άλατος του ψευδαργύρου σε CH_3OH , σχηματίζεται το οκταεδρικής γεωμετρίας υδατοσύμπλοκο του δισθενούς ψευδαργύρου. Ο Zn^{2+} έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d^{10} . Έπειτα, ο ψευδάργυρος συναρμόζεται με τον πορφυρινικό δακτύλιο. Θερμοδυναμικά η διαδικασία είναι αρκετά ευνοϊκή, αφού εισάγεται στο σύστημα ένας πολυδοντικός Ligand, ο οποίος αυξάνει τη σταθερότητα του συμπλόκου. Αυτό συμβαίνει, αφού η εντροπία του συστήματος αυξάνεται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ελεύθερη ενέργεια να γίνεται όλο και αρνητικότερη, η υποκατάσταση πραγματοποιείται πιο ελεύθερα. Επομένως, η σταθερά σχηματισμού της μεταλλωμένης πορφυρίνης αυξάνεται. Πέρα από το θερμοδυναμικό παράγοντα, εξετάζεται και ο κινητικός παράγοντας. Το υδατοσύμπλοκο του ψευδαργύρου είναι οκταεδρικής διευθέτησης, επομένως ο μηχανισμός της υποκατάστασης των μορίων νερού από τον πορφυρινικό δακτύλιο θα έχει μηχανισμό Interchange(Σύγχρονος) I. Το επιμέρους στάδιο αφού ο ψευδάργυρος μόνο μέχρι 6 Ligands μπορεί να δεχτεί και επίσης η συνεισφορά του πολυδοντικού Ligand δε θα πρέπει να παραλειφθεί, τότε θα έχει μηχανισμό dissociative(διάστασης) d. Αυτό συμβαίνει αφού η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από την αποχωρούσα ομάδα(τα μόρια νερού), αφού πρώτα γίνεται η αποχώρηση των μορίων νερού και στη συνέχεια πραγματοποιείται η συναρμογή με τον πορφυρινικό δακτύλιο, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Άρα, ο μηχανισμός θα είναι I_d .

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΜΟΝΟ ΕΣΤΕΡ





Πρώτα από όλα, το υδρίδιο (H^-) που ενώνεται με το Αργίλιο, προσβάλλει τον καρβοξυλικό άνθρακα με αποτέλεσμα τη διάσπαση του διπλού δεσμού άνθρακα-οξυγόνου. Εν συνεχεία δημιουργείται σύμπλοκο του Αργιλίου, η διάσπαση του δεσμού συναρμογής συντελεί στη δημιουργία του δεσμού $\text{C}=\text{O}$ και στην απομάκρυνση της καλής αποχωρούσας ομάδας CH_3O^- , για παραγωγή CH_3OH . Έπειτα πραγματοποιείται η ίδια διαδικασία προσβολής του υδριδίου, δημιουργίας συμπλόκου Αργιλίου. Όμως, δεν υπάρχει κάποια καλή αποχωρούσα ομάδα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αλκοολικού ιόντος και σε όξινο περιβάλλον δημιουργία αλκοολικού παραγώγου. Ουσιαστικά το υδρίδιο προσφέρει ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον καρβοξυλικό άνθρακα, για την αναγωγή του.

4.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΥΔΡΩΝ (DRY) ΔΙΑΛΥΤΩΝ

4.3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΥΔΡΟΥ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ(DRY CH₂Cl₂)

Αρκετές αντιδράσεις απαιτούν άνυδρες συνθήκες, διότι τα μόρια νερού μπορεί να αντιδρούν με κάποιο αντιδραστήριο είτε βίαια είτε απλώς να το καταστρέφουν. Έτσι, απαιτείται η παρασκευή dry CH₂Cl₂.

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε συσκευή κάθετης απόσταξης. Στο κάτω μέρος υπήρχε μια δίλιαιμη φιάλη των 1000 ml, ο πλάγιος λαιμός της σφαιρικής φιάλης ήταν κλειστός με γυάλινο πώμα και πλαστικό σφυγκτιράκι. Ο όρθιος λαιμός ήταν συνδεδεμένος με μια φιάλη των 1000 ml με 2 λαιμούς πάνω και κάτω και άλλους 2 πλάγιους λαιμούς κλειστούς με πώμα, όπου χρησίμευσαν για τη συλλογή του dry διαλύτη με μια σύριγγα.

Στον πάνω λαιμό είχε εφαρμοστεί κάθετος ψυκτήρας. Ο κάτω λαιμός περιείχε μια στρόφιγγα που επικοινωνούσαν ανά 2 είσοδοι κάθε φορά. Η φιάλη με την έξοδο, για τη συλλογή του dry διαλύτη, η φιάλη με τον λαιμό για να γυρίζει πίσω ο διαλύτης και η φιάλη όταν είναι κλειστή. Η πάνω φιάλη περιείχε μια ειδική παγίδα για τη συλλογή του dry CH₂Cl₂ και όχι υγρασίας. Η κάτω φιάλη βρισκόταν πάνω σε φωλιά θέρμανσης, έτσι ώστε να επιτευχθεί ομαλή θέρμανση γύρω από τη φιάλη. Ο κάθετος ψυκτήρας ήταν συνδεδεμένος με την αντλία κενού-αερίου, για την απομάκρυνση της υγρασίας της ατμόσφαιρας και γενικά μορίων της ατμόσφαιρας.

Έπειτα, διοχετεύτηκε αέριο αργώ για την πλήρη απομάκρυνση του αέρα. Η αντλία κενού-αερίου δούλεψε ως εξής: Αρχικά, έκλεισαν οι βαλβίδες του αερίου που στην περίπτωση αυτή είναι το Αργό (Ar) και του κενού και ανοίξε το σύστημα του κενού. Όταν το σύστημα έρθει σε ισορροπία, δηλαδή όταν σταματήσει ο θόρυβος της συσκευής του κενού, ανοίξε η στρόφιγγα της φιάλης.

Όταν πραγματοποιήθηκε η επιβεβαίωση ότι το σύστημα ήρθε σε ισορροπία έκλεισε η κεντρική παροχή του κενού και άνοιξε η παροχή του αερίου αφού έχει κλείσει η στρόφιγγα στην συσκευή της φιάλης. Όταν το σύστημα ήρθε σε ισορροπία, δηλαδή όταν άρχισαν να παράγονται φουσαλίδες στην παγίδα λαδιού του αερίου, άνοιξε η στρόφιγγα και το αέριο έρχεται στο εσωτερικό του συστήματος απόσταξης.

Στην συνέχεια, τέθηκε σε λειτουργία η θερμαντική συσκευή και ρυθμίστηκε η ροή του νερού στον κάθετο ψυκτήρα έτσι ώστε, η είσοδος του νερού να γινόταν από το κάτω ακροφύσιο και η έξοδος του από το επάνω. Με τον

τρόπο αυτό δεν μπορεί να λάβει χώρα η απόσταξη του διαλύτη, διότι αυτός ψύχεται στην άκρη του ψυκτήρα.

Μετά το πέρας 1 ώρας βρασμού συλλέχθηκε ο dry διαλύτης.

4.3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΥΔΡΟΥ ΤΕΤΡΑΪΔΡΟΦΟΥΡΑΝΙΟΥ (DRY THF)

Ορισμένες αντιδράσεις και μελέτες που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων θα πρέπει να πραγματοποιηθούν χρησιμοποιώντας άνυδρο τετραϋδροφουράνιο (THF), για τον λόγο αυτό αρχικά παράγουμε άνυδρο THF. Σε μία δίλαιομη εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη των 500 ml εισήχθη διάλυμα THF στο οποίο τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα στερεού νατρίου $\text{Na}_{(s)}$ με σκοπό την απορρόφηση της υγρασίας, αφού αντιδρούν και παράγονται ρίζες.

Επίσης έγινε προσθήκη μικρής ποσότητας βενζοφαινόνης, διότι η ένωση αυτή δημιουργεί ρίζες και χρωματίζει το διάλυμα του THF. Έτσι ανάλογα με το χρώμα που πήρε το διάλυμα κρίθηκε η απόσταξη ή μη του THF.

Η φιάλη που περιείχε το διάλυμα τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα και στερεώθηκε σε αυτήν κάθετος ψυκτήρας. Ο πλευρικός λαιμός της φιάλης έκλεισε προσεκτικά με ειδικό γυάλινο πώμα και σφυγκτίρα. Στην συνέχεια ,συνδέθηκε με γυάλινο πλάγιο επίθεμα ο κάθετος ψυκτήρας με έναν δεύτερο ψυκτήρα.

Ο δεύτερος ψυκτήρας συνδέθηκε με τον πλευρικό λαιμό μιας δίλαιομης εσφυρισμένης φιάλης. Μέσα στην φιάλη αυτή τοποθετήθηκε αρχικά ένα στρώμα μοριακών κόσκινων τα οποία ενεργοποιήθηκαν σε ειδική συσκευή για 24 ώρες. Ο κύριος λαιμός της φιάλης συνδέθηκε προσεκτικά με μικρή γυάλινη είσοδο που εφέρε στρόφιγγα και επίσης συνδέθηκε μέσω λάστιχου με την αντλία αερίου-κενού.

Έπειτα έκλεισαν οι βαλβίδες του αερίου που στην περίπτωση αυτή είναι το Αργό (Ar) και του κενού και ανοίξε το σύστημα του κενού. Όταν το σύστημα έρθει σε ισορροπία, δηλαδή όταν σταματήσει ο θόρυβος της συσκευής του κενού, ανοίξε η στρόφιγγα της φιάλης.

Όταν πραγματοποιήθηκε η επιβεβαίωση ότι το σύστημα ήρθε σε ισορροπία έκλεισε η κεντρική παροχή του κενού και άνοιξε η παροχή του αερίου αφού έχει κλείσει η στρόφιγγα στην συσκευή της φιάλης. Όταν το σύστημα ήρθε σε ισορροπία, δηλαδή όταν άρχισαν να παράγονται φυσαλίδες στην παγίδα λαδιού του αερίου, άνοιξε η στρόφιγγα και το αέριο διέλευσε στο εσωτερικό του συστήματος απόσταξης.

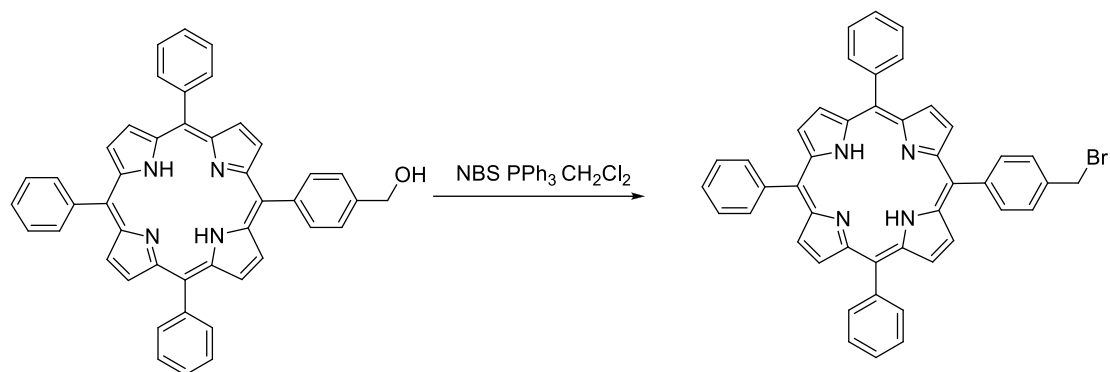
Στην συνέχεια, τέθηκε σε λειτουργία η θερμαντική συσκευή και ρυθμίστηκε η ροή του νερού στον κάθετο ψυκτήρα έτσι ώστε, η είσοδος του νερού να γινόταν από το κάτω ακροφύσιο και η έξοδος του από το επάνω. Με τον τρόπο αυτό δεν μπορεί να λάβει χώρα η απόσταξη του διαλύτη, διότι αυτός ψύχεται στην άκρη του ψυκτήρα.

Όταν το χρώμα το διαλύματος έγινε πράσινο-μωβ, τότε ήταν κατάλληλο για απόσταξη. Αυτό συνέβαινε συνήθως μετά από μία ώρα βρασμού. Αργότερα, σταμάτησε η ροή του νερού από τον κάθετο ψυκτήρα και ρυθμίστηκε η ροή του νερού στον δεύτερο ψυκτήρα έτσι ώστε, η είσοδος του νερού να γίνεται από το επάνω ακροφύσιο και η έξοδος από το κάτω. Έτσι ο διαλύτης ψύχθηκε στο επάνω μέρος του ψυκτήρα και εισήλθε ομοιόμορφα στην φιάλη. Τέλος όταν συγκεντρώθηκε αρκετή ποσότητα THF στην φιάλη σταμάτησε ο βρασμός και έκλεισε η παροχή του αερίου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το αέριο εκτόνωσης που χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή το Αργό είναι αδρανές και επιπλέον δεν έχει υγρασία η οποία θα μπορούσε να μολύνει το διαλύτη. Το αέριο Αργό είναι βαρύτερο του αέρα οπότε δημιούργησε ένα “πέπλο προστασίας” , έτσι ώστε να μην περάσει καθόλου αέρας μέσα στη φιάλη.

4.4 ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ 1

4.4.1 ΒΡΩΜΙΩΣΗ ΤΗΣ TPP-CH₂OH



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|---------------------------------|---------|--------------|------------|----------|-----------|
| TPP-CH ₂ OH | 0,05 | 32,2 mgr | 644,76 | - | 1 |
| NBS | 0,35 | 62,2 mgr | 177,99 | - | 6 |
| PPh ₃ | 0,37 | 97,0 mgr | 262,29 | - | 6,1 |
| CH ₂ Cl ₂ | - | 10 ml | - | - | - |

Διαδικασία σύνθεσης του προϊόντος

Πρώτα από όλα εισήχθη η TPP-CH₂OH στο κενό για την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη. Στη συνέχεια, σε φιάλη αντίδρασης με στρόφιγγα προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης, η ποσότητα της στεγνής πορφυρίνης TPP-CH₂OH, η PPh₃ και το NBS. Οι ποσότητες των στερεών αντιδραστηρίων ζυγίστηκαν σε ζυγό 4 δεκαδικών ψηφίων. Η φιάλη σφραγίστηκε με septum και καλύφτηκε με αλουμινόχαρτο, διότι η πορφυρίνες συνήθως είναι φωτοευαίσθητες.

Έπειτα, η φιάλη εισήχθη στον πάγκο αντίδρασης για να συνδεθεί με την αντλία κενού-αερίου Αργού(Ar), όντας πάνω σε πλάκα ανάδευσης. Αρχικά, ανοίχτηκε η αντλία έτσι ώστε στον πάνω μεριά να δημιουργηθεί κενό. Λίγο αργότερα, ανοίχτηκε η στρόφιγγα του φιαλιδίου, για να δημιουργηθεί κενό μέσα σε αυτή. Όταν πραγματοποιήθηκε η επιβεβαίωση ότι το σύστημα ήρθε σε ισορροπία έκλεισε η κεντρική παροχή του κενού και άνοιξε η παροχή του αερίου αφού έχει κλείσει η στρόφιγγα στην συσκευή της φιάλης.

Όταν το σύστημα ήρθε σε ισορροπία, δηλαδή όταν άρχισαν να παράγονται φυσαλίδες στην παγίδα λαδιού του αερίου, άνοιξε η στρόφιγγα και το αέριο διέλευσε στο εσωτερικό του συστήματος της αντίδρασης.

Τοποθετήθηκε η φιάλη σε παγόλουτρο το οποίο ήταν σκεπασμένο με αλουμινόχαρτο, η θερμοκρασία της αντίδρασης θα πρέπει να είναι κοντά στο 0 °C. Μετά από αυτό το βήμα και έχοντας στη φιάλη ροή αερίου, προστέθηκε η ποσότητα του διαλύτη με τη βοήθεια μιας γυάλινης σύριγγας των 10 ml .Η εισαγωγή του διαλύτη γίνεται από το septum το οποίο τρυπήθηκε αλλά θεραπεύτηκε μόνο του.

Εν συνεχεία, σφραγίστηκε το septum με parafilm , για επιπλέον στεγανοποίηση από τον αέρα, διότι χρειάζεται πλήρες συνθήκες κενού για να πραγματοποιηθεί με επιτυχία. Τέλος, την πρώτη φορά που πραγματοποιήθηκε η αντίδραση αφέθηκε για 3 h όπως έλεγαν παλαιότερα paper. Όμως, βρέθηκε ότι είχε μεγαλύτερη απόδοση η αντίδραση με overnight, αφού υπήρχε η βεβαίωση ότι με την πάροδο του χρόνου δεν καταστρέφεται το κύριο προϊόν .

Εκχυλίσεις με διαλύτη

Το διάλυμα είχε πράσινο σκούρο χρώμα και προστέθηκε μέσα σε μια κωνική φιάλη. Στην κωνική φιάλη έγινε εισαγωγή NaHCO_3 , για την πρωτονίωση του NBS ,δηλαδή για την εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος. Το διάλυμα σιγά σιγά με σταδιακές εκχυλίσεις με NaHCO_3 άλλαζε χρώμα. Αυτό ήταν η απόδειξη της πλήρους εξουδετέρωσης.

Εκχύλιση είναι η μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν εκχύλιση υδατικού διαλύματος(NaHCO_3 (aq)) με οργανικό διαλύτη(CH_2Cl_2). Οι λόγοι που πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις, είναι για την απομόνωση καθαρής οργανικής φάσης που περιείχε το προϊόν και το αντιδρών σε μικρή ποσότητα. Επίσης, για την απομάκρυνση ουσιών που παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό, όπως το NBS και η PPh_3 .

Σε εκχυλιστική χωάνη των 250 ml έγινε η μεταφορά του διαλύματος από την κωνική φιάλη . Παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ του οργανικού διαλύτη (CH_2Cl_2) και της υδατικής φάσης . Αφέθηκε σε ηρεμία το σύστημα έτσι ώστε να γίνει η πρωτονίωση του NBS .

Εν συνεχεία, η εκχυλιστική πωματίστηκε με γυάλινο καπάκι. Συνεχώς, γινόταν ισχυρή ανάδευση του διαλύματος μέσα στη διαχωριστική χωάνη, αλλά μετά από κάθε ανάδευση άνοιγε η στρόφιγγα για την απομάκρυνση του παραγόμενου αερίου($\text{CO}_2\uparrow$).

Έπειτα, στερεωνόταν η διαχωριστική χωάνη σε στεφάνη έως ότου έρθουν οι δύο φάσεις σε ισορροπία και διαχωριστούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Στη συνέχεια, συλλέχθηκε η οργανική και πραγματοποιήθηκαν 3 ακόμα εκχυλίσεις με NaHCO_3 για την πλήρη απομάκρυνση κυρίων του NBS και της PPh_3 . Η διαδικασία που ακολούθησε για τις 4 εκχυλίσεις ήταν ακριβώς η ίδια. Μετά τις εκχυλίσεις με κορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 το διάλυμα άλλαξε τελείως χρώμα και έγινε κόκκινο σκούρο. Εν συνεχεία ακολούθησαν εκχυλίσεις με νερό για την απομάκρυνση του NBS και της PPh_3 που είναι υδατοδιαλυτά.

Στην κωνική φιάλη που περιείχε την ένωση, προστέθηκε μερική ποσότητα Na_2SO_4 ως ξηραντικό για την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Επίσης, πραγματοποιήθηκε διήθηση με γυάλινο χωνί το οποίο είχε στο εσωτερικό του, βαμβάκι.

Μετά τις εκχυλίσεις ακολούθησε απόσταξη με το ρότορα, για την απομάκρυνση του διαλύτη CH_2Cl_2 από εκχυλίσεις.

Υγρή χρωματογραφία στήλης

Έπειτα, ακολούθησε ο διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material, με κολώνα υγρής χρωματογραφίας. Στήθηκε η χρωματογραφική στήλη, ως χρωματογραφικό υλικό εισήχθη η silica gel (SiO_2), ενώ ως διαλύτης έκλουσης συνεχώς ήταν το CH_2Cl_2 . Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκαν 7 cm x 2 cm. Πρώτα από όλα, στην κολώνα μπήκε το βαμβάκι και μετέπειτα η άμμος. Για επιβεβαίωση προστέθηκε διαλύτης στην κολώνα. Η silica gel διαλύθηκε στον διαλύτη και σιγά σιγά προστέθηκε στην κολώνα χρωματογραφίας.

Το πακετάρισμα έγινε και έπεσε από πάνω άμμος για να μπορεί να συγκρατεί τυχών άλατα και για να μην χαλάσει η silica κατά τη φόρτωση του δείγματος. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η φόρτωση της ένωσης με τη βοήθεια μιας πιπέτας και αφήνετε ώστε να κατέβει.

Παρατηρήθηκαν 2 κλάσματα, στο πρώτο κλάσμα υπήρχε το πορφυρινικό παράγωγο της TPP- CH_2Br και στο δεύτερο κλάσμα το starting υλικό TPP- CH_2OH . Συλλέχθηκαν και αποστάχθηκαν σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες. Η κολώνα διήρησε μερικές ώρες.

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 30 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,05$ moles. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_{\text{r προ.}} = 30 \text{ mgr} / 708,17 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = 0,0424$ mmoles. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = (0,0424 \text{ mmoles} / 0,05 \text{ mmoles}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = 84,73\%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση TPP-CH₂Br διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots , ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης TPP-CH₂Br δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το (1/200)*10⁻³ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο(CDCl₃) . Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 3,54 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ¹H και ¹³C της ένωσης TPP-CH₂Br δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 1,1 mgr της TPP-CH₂OH . Η ένωση διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,5 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,5 ml διαλύτη CH₂Cl₂ , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο ,αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα(μόνο διαλύτης

CH₂Cl₂). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης TPP-CH₂OH δίνονται στο παράρτημα.

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 1,2 mgr της TPP-CH₂Br . Η ένωση διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 1 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2 ml διαλύτη CH₂Cl₂ , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο ,αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα(μόνο διαλύτης CH₂Cl₂). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης TPP-CH₂Br δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος Φθορισμού

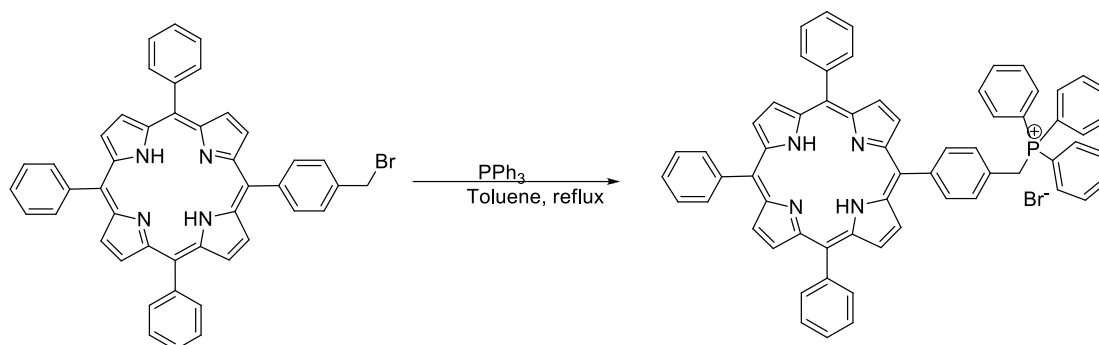
Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού , η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1 . Σε απορρόφηση 0,1 με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω στις Q ταινίες και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Στις πορφυρίνες παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band . Έτσι , έγινε λήψη του φάσματος από το μηχάνημα φθορισμού. Τα δεδομένα των φασμάτων των ενώσεων TPP-CH₂OH και TPP-CH₂Br δίνονται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας . Η ένωση TPP-CH₂Br διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραρισθεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial. Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε ένας διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση , αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του vial όχι όμως τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο vial μονοκρύσταλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X .

4.4.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ TPP-CH₂ P⁺(Ph)₃ Br⁻



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|------------------------|---------|--------------|------------|----------|-----------|
| TPP-CH ₂ Br | 0,0424 | 30 mgr | 708,17 | - | 1 |
| PPh ₃ | 0,1272 | 33,3 mgr | 262,29 | - | 3 |
| toluene | - | 10 ml | - | - | - |

Διαδικασία σύνθεσης του προϊόντος

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml τοποθετήθηκαν η πορφυρίνη TPP-CH₂Br , η PPh₃ , ως διαλύτης το τολουόλιο και μαγνητάκι ανάδευσης . Στη συνέχεια, κάτω από τον απαγωγό εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και η φιάλη τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο πάνω σε θερμαντική πλάκα . Ωστόσο, η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή στο σημείο βρασμού του διαλύτη (110 °C) για συνθήκες reflux .

Μετά το πέρας 3 ωρών στη θέρμανση, αφαιρείται η φιάλη από το σύστημα για συνθήκες reflux , πωματίστηκε και αφέθηκε ώστε να έρθει σε ισορροπία η θερμοκρασία στο εσωτερικό, με τη θερμοκρασία δωματίου , για μερικά λεπτά. Έπειτα, έγινε ψύξη του μίγματος μέσα σε παγόλουτρο για 1 ώρα περίπου, έτσι ώστε να καταβυθιστούν κρύσταλλοι TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻ . Παρατηρήθηκε ότι όταν αφέθηκε σε συνθήκες reflux overnight η απόδοση αυξήθηκε δραματικά.

Διαδικασία απομόνωσης της ένωσης

Η απομόνωση του προϊόντος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της διήθησης. Η ένωση μεταφέρθηκε σε μικρό ηθμό και έγινε η μικροδιήθηση υπό κενό. Κατά τη διήθηση στον ηθμό παραμένει η ένωση TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻ η οποία δεν διαλύεται στο τολουόλιο, ενώ το starting material διαλύεται, αυτό συμβαίνει διότι η TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻ είναι πορφυρινικό άλας.

Έπειτα, ακολούθησαν αρκετές εκπλύσεις με τολουόλιο, χρησιμοποιήθηκαν περίπου 50 ml και τέλος ακολούθησε έκπλυση με πετρελαϊκό αιθέρα, περίπου στα 1-2 ml. Οι εκπλύσεις πραγματοποιήθηκαν για την απομάκρυνση της περίσσειας της PPh₃, ενώ η τελευταία έκπλυση με αιθέρα, για την απομάκρυνση του τολουολίου που είχε παραμείνει πάνω στον ηθμό. Οπότε, στον ηθμό υπήρχε η ένωση TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻, ενώ στο διήθημα υπήρχε η αρχική πορφυρίνη, η φωσφίνη που δεν αντέδρασαν και το τολουόλιο.

Τέλος, συλλέχθηκε το ίζημα από τον ηθμό μέσα σε ένα vial.

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 18 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,0424 \text{ moles}$. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_r \text{ προ.} = 18 \text{ mgr} / 969,9 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = 0,0186 \text{ mmoles}$. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha_2 = (0,0186 \text{ mmoles} / 0,0424 \text{ mmoles}) * 100\% \Rightarrow \alpha_2 = 43,77\%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻ διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots, ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻ δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το $(1/200) \cdot 10^{-3}$ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο (CDCl_3) . Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 4,85 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ^1H και ^{13}C της ένωσης $\text{TPP-CH}_2\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$ δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 1,2 mgr της $\text{TPP-CH}_2\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$. Η ένωση διαλύθηκε σε CH_2Cl_2 και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,2 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,8 ml διαλύτη CH_2Cl_2 , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο ,αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα(μόνο διαλύτης CH_2Cl_2). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης $\text{TPP-CH}_2\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$ δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος Φθορισμού

Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού , η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1 . Σε απορρόφηση 0,1 με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω στις Q ταινίες και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Στις πορφυρίνες παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band .

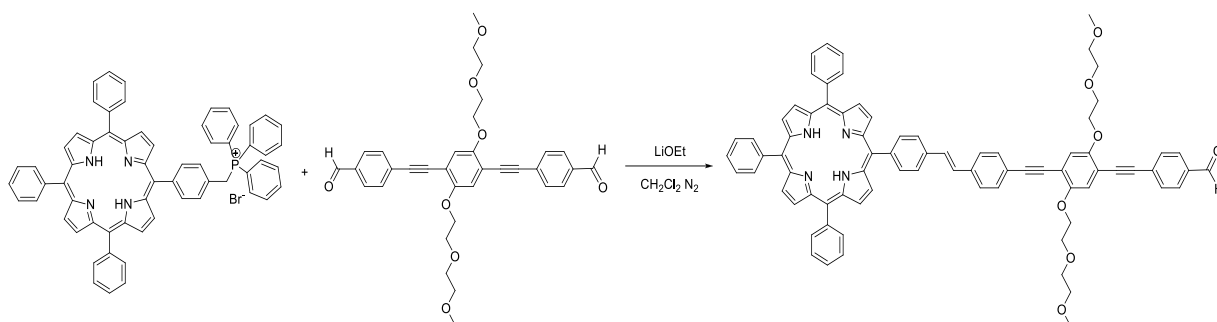
Έτσι , έγινε λήψη του φάσματος από το μηχάνημα φθορισμού. Τα δεδομένα του φάσματος της ένωσης $\text{TPP-CH}_2\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$ δίνονται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας . Η ένωση $\text{TPP-CH}_2\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$ διαλύθηκε σε CH_2Cl_2 και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραρισθεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial. Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε ένας διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση , αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον

διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του βial όχι όμως τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο βial μονοκρυστάλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρυστάλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X και λύθηκε η δομή. Η δομή της ένωσης TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻ από την κρυσταλλογραφία περιθλασης ακτινών X δίνεται στο παράρτημα.

4.4.3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΔΕΪΔΗΣ(DZ) ΣΤΟΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΟ ΔΑΚΤΥΛΙΟ (WITTIG REACTION)



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|--|---------|------------------|------------|----------|-----------|
| TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻ | 0,0309 | 30 mgr | 969,9 | - | 1 |
| ΑΛΔΕΪΔΗ(DZ) | 0,0309 | 17,6 mgr | 570,6 | - | 1 |
| LiOEt | 0,0309 | 1,6 mgr/80 μl | 52,0 | - | 1 |
| CH₂Cl₂ | - | 40 ml | - | - | - |

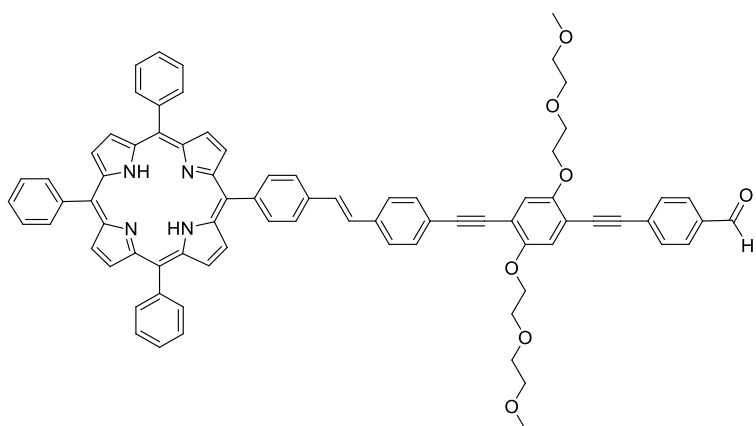
Διαδικασία σύνθεσης του προϊόντος

Σε δίλαιο φιάλη των 100 ml προστέθηκαν , ένα μαγνητάκι ανάδευσης, η ποσότητα της αλδεΐδης και της πορφυρίνης. Έπειτα, προσαρμόστηκε η σφαιρική φιάλη πάνω σε πλάκα ανάδευσης. Στη φιάλη προστέθηκε ένα πώμα με βιδωτό πλαστικό παξιμάδι , στον πλάγιο λαιμό, ενώ στον κάθετο εφαρμόστηκε προσθετικός σωλήνας κενού με στρόφιγγα .

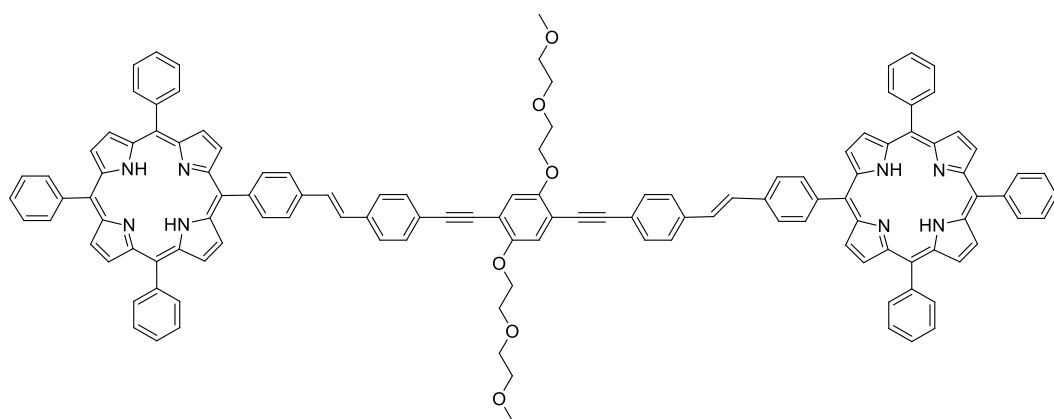
Αρχικά, ανοίχτηκε η αντλία έτσι ώστε στον πάνω μεριά να δημιουργηθεί κενό. Λίγο αργότερα, ανοίχθηκε η στρόφιγγα του φιαλιδίου, για να δημιουργηθεί κενό μέσα σε αυτή. Όταν πραγματοποιήθηκε η επιβεβαίωση ότι το σύστημα ήρθε σε ισορροπία έκλεισε η κεντρική παροχή του κενού και άνοιξε η παροχή του αερίου αφού έχει κλείσει η στρόφιγγα στην συσκευή της φιάλης. Όταν το σύστημα ήρθε σε ισορροπία, δηλαδή όταν άρχισαν να παράγονται φυσαλίδες στην παγίδα λαδιού του αερίου, άνοιξε η στρόφιγγα και το αέριο N_2 διέλευσε στο εσωτερικό του συστήματος της αντίδρασης.

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε αρκετές φορές, για την πλήρη απομάκρυνση του αέρα και την εισαγωγή μόνο αερίου N_2 . Μετά από αυτή τη διαδικασία, όπου μέσα στη φιάλη έρεε για λίγη ώρα μόνο N_2 προστέθηκαν ο διαλύτης dry CH_2Cl_2 (η παρασκευή του περιγράφεται στην ενότητα 4.3.1) και το LiOEt στάγδην η βάση. Το LiOEt εισήχθη στο σύστημα της αντίδρασης για να αποπρωτονιώσει τον άθρακα που ενώνεται με το φώσφορο και για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση Wittig. Κλείνεται η φιάλη με πώμα, κλείνεται η στρόφιγγα του προσθετικού σωλήνα που επικοινωνεί με το αέριο και αφέθηκε υπό ανάδευση ,κάτω από θερμοκρασία δωματίου , overnight .Η σφαιρική φιάλη τυλίγεται με αλουμινόχαρτο. Σε περίπτωση που δεν διαλυόταν η αλδεΐδη (κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα, η οποία φθορίζει) , γίνεται χρήση υπερήχων με ήπια θέρμανση, έτσι οι αλυσίδες της αλδεΐδης μπορούν να περιστραφούν και να σπάσουν τα συσσωματώματα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν συνέβη κάτι αντίστοιχο , αλλά σε άλλες περιπτώσεις συμβαίνει.

Από τη συγκεκριμένη αντίδραση παράχθηκαν 2 προϊόντα είναι η TPP- CH_2DZ -CHO



Και το διμερές TPP-DZ-TTP, αφού η Wittig μπορούσε να πραγματοποιηθεί και στις 2 πλευρές της διαλδεΐδης. Το πορφυρινικό διμερές είναι το εξής



Την επόμενη μέρα, αφού η αντίδραση πραγματοποιούνταν overnight έγινε η παύση της , διότι προστέθηκαν στην ογκομετρική φιάλη μερικές σταγόνες πυκνού HCl , για να πρωτονιώσει το EtO⁻ ώστε να σταματήσει να πραγματοποιείται ο μηχανισμός Wittig. Στη συνέχεια , τοποθετήθηκε μέσα στη σφαιρική αρκετή ποσότητα νερού, όπου σκοπός του ήταν να περάσουν τα Li⁺ και EtOH στην υδατική φάση.

Εκχυλίσεις με διαλύτη

Το διάλυμα προστέθηκε μέσα σε μια χωάνη εκχύλισης. Το νερό προστέθηκε , για την πρωτονίωση του EtO⁻ που δεν κατάφερε να πρωτονιώσει το HCl ,δηλαδή για την εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος.

Εκχύλιση είναι η μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν εκχύλιση υδατικού διαλύματος ($\text{H}_2\text{O}_{(aq)}$) με οργανικό διαλύτη (CH_2Cl_2). Οι λόγοι που πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις, είναι για την απομόνωση καθαρής οργανικής φάσης που περιείχε το προϊόν και το αντιδρών σε μικρή ποσότητα. Επίσης, για την απομάκρυνση ουσιών που παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό, όπως το EtOH και η Li^+ και ιόντων Cl^- από την εξουδετέρωση του EtO^- .

Σε εκχυλιστική χωάνη των 250 ml έγινε η μεταφορά του διαλύματος από την δίκλιμη σφαιρική φιάλη. Παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ του οργανικού διαλύτη (CH_2Cl_2) και της υδατικής φάσης. Αφέθηκε σε ηρεμία το σύστημα έτσι ώστε να γίνει η πρωτονίωση του EtO^- . Εν συνεχεία, η εκχυλιστική πωματίστηκε με γυάλινο καπάκι. Συνεχώς, γινόταν ισχυρή ανάδευση του διαλύματος μέσα στη διαχωριστική χωάνη, αλλά μετά από κάθε ανάδευση άνοιγε η στρόφιγγα για τη μείωση της πίεσης μέσα στην εκχυλιστική χωάνη. Έπειτα, στερεωνόταν η διαχωριστική χωάνη σε στεφάνη έως ότου έρθουν οι δύο φάσεις σε ισορροπία και διαχωριστούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Στη συνέχεια, συλλέχθηκε η οργανική και πραγματοποιήθηκαν αρκετές ακόμα εκχυλίσεις για την πλήρη απομάκρυνση κυρίως του EtOH , Li^+ και ιόντων Cl^- . Η διαδικασία που ακολούθησε για τις εκχυλίσεις ήταν ακριβώς η ίδια.

Στην κωνική φιάλη που περιείχε την ένωση, προστέθηκε μερική ποσότητα Na_2SO_4 ως ξηραντικό για την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Επίσης, πραγματοποιήθηκε διήθηση με γυάλινο χωνί το οποίο είχε στο εσωτερικό του, βαμβάκι.

Μετά τις εκχυλίσεις ακολούθησε απόσταξη με το ρότορα, για την απομάκρυνση του διαλύτη CH_2Cl_2 από εκχυλίσεις.

Με τη διαδικασία των εκχυλίσεων απομακρύνθηκαν ενώσεις που παρεμπόδιζαν την περαιτέρω επεξεργασία απομόνωσης του προϊόντος.

Υγρή χρωματογραφία στήλης

Έπειτα, ακολούθησε ο διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material, με κολώνα υγρής χρωματογραφίας. Στήθηκε η χρωματογραφική στήλη, ως χρωματογραφικό υλικό εισήχθη η silica gel (SiO_2), ενώ ως διαλύτης έκλουσης αρχικά ήταν το CH_2Cl_2 . Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκαν 7cm x 2 cm. Πρώτα από όλα, στην κολώνα μπήκε το βαμβάκι και μετέπειτα η άμμος. Για επιβεβαίωση προστέθηκε διαλύτης στην κολώνα. Η silica gel διαλύθηκε στον

διαλύτη και σιγά σιγά προστέθηκε στην κολώνα χρωματογραφίας. Το πακετάρισμα έγινε και έπεσε από πάνω άμμος για να μπορεί να συγκρατεί τυχών άλατα και για να μην χαλάσει η silica κατά τη φόρτωση του δείγματος. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η φόρτωση της ένωσης με τη βοήθεια μιας πιπέτας και αφήνετε ώστε να κατέβει.

Παρατηρήθηκαν 4 κλάσματα, στο πρώτο κλάσμα υπήρχε το πορφυρινικό παράγωγο της TPP-CH₂OH λίγη σε ποσότητα και της TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻ το οποίο κατέβηκε με διαλύτη CH₂Cl₂. Στο δεύτερο κλάσμα το βασικό προϊόν της αντίδρασης, TPP-CH₂DZ-CHO και ελάχιστη ποσότητα TPP-CH₂OH, τα οποία κατέβηκαν με διαλύτη CH₂Cl₂:EtOH(99:1). Τα άλλα δύο περιείχαν το διμερές και τη φωσφίνη αντίστοιχα, με τη μόνη διαφορά ότι υπήρχε και ελάχιστη φωσφίνη μαζί με το διμερές. Συλλέχθηκαν και αποστάχθηκαν σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες. Η κολώνα διήρκησε 2 μέρες περίπου.

Το δεύτερο κλάσμα συλλέχθηκε και έγινε σποτάρισμα στο Maldi, το οποίο δεν ήταν καθαρό, οπότε στήθηκε και πάλι κολώνα χρωματογραφίας για τον διαχωρισμό της πορφυρίνης TPP-CH₂DZ-CHO από την TPP-CH₂OH.

Στήθηκε η χρωματογραφική στήλη, ως χρωματογραφικό υλικό εισήχθη η silica gel (SiO₂), ενώ ως διαλύτης έκλουσης αρχικά ήταν το CH₂Cl₂. Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκαν 4cm x 2 cm. Η κολώνα στήθηκε ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως παραπάνω. Στην αρχή η στήλη έτρεχε με CH₂Cl₂ οπότε πρώτο κατέβηκε η TPP-CH₂OH. Εν συνεχεία, ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε το CH₂Cl₂:EtOH(99:1), οπότε κατέβηκε καθαρό το προϊόν TPP-CH₂DZ-CHO. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε μίγμα πολύ πολικών διαλυτών, με αποτέλεσμα να κατέβουν πολλές βρωμιές. Συλλέχθηκαν και αποστάχθηκαν σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες. Η κολώνα διήρκησε 1 μέρα περίπου.

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 12 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,0309 \text{ moles}$. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_r \text{ προ.} = 12 \text{ mgr} / 1180,48 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = 0,0010 \text{ mmoles}$. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = (0,0010 \text{ mmoles} / 0,0309 \text{ mmoles}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = 32,36\%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση TPP-CH₂DZ-CHO διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots , ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης TPP-CH₂DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το $(1/200) \cdot 10^{-3}$ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο (CDCl₃) . Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 5,91 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ¹H και ¹³C της ένωσης TPP-CH₂DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 1 mgr της TPP-CH₂DZ-CHO. Η ένωση διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,2 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,8 ml διαλύτη CH₂Cl₂ , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο ,αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα(μόνο διαλύτης CH₂Cl₂). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης TPP-CH₂DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος Φθορισμού

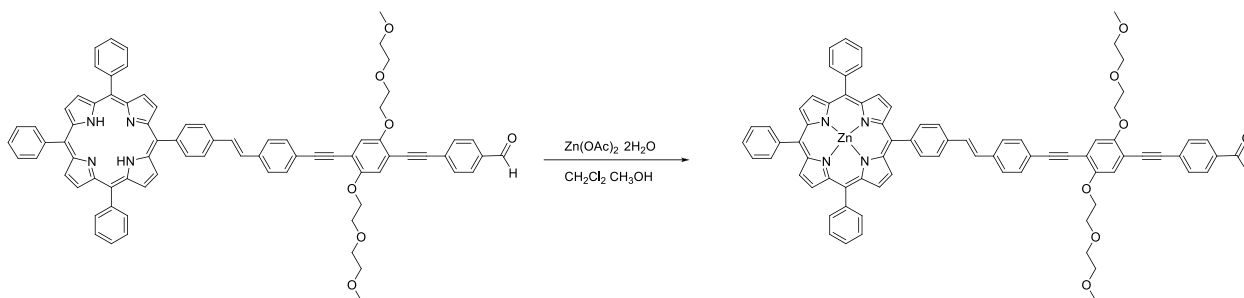
Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού , η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1 . Σε απορρόφηση 0,1 με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω στις Q ταινίες και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Στις πορφυρίνες παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band . Έτσι , έγινε λήψη του φάσματος από το

μηχάνημα φθορισμού. Τα δεδομένα του φάσματος της ένωσης TPP(Zn)-CH₂DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας . Η ένωση TPP-CH₂DZ-CHO διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραρισθεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial. Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε ένας διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση , αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του vial όχι όμως τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο vial μονοκρύσταλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X και λύθηκε η δομή. Η δομή της ένωσης TPP-CH₂DZ-CHO από την κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων X δίνεται στο παράρτημα.

4.4.4 ΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΤΗΣ TPP-DZ-CHO ΜΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ(Zn)



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|---|---------|--------------|------------|----------|-----------|
| TPP-DZ-CHO | 0,0169 | 20 mgr | 1180,48 | - | 1 |
| Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O | 0,1694 | 38 mgr | 219,52 | - | 10 |
| MeOH | - | 10 ml | - | - | - |
| CH ₂ Cl ₂ | - | 50 ml | - | - | - |

Διαδικασία σύνθεσης του προϊόντος

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml πραγματοποιήθηκε εισαγωγή της πορφυρίνης TPP-DZ-CHO και του διαλύτη CH_2Cl_2 . Παράλληλα, σε κωνική φιάλη των 100 ml εισήχθη το άλας $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με την ποσότητα της μεθανόλης, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το υδατοσύμπλοκο του Zn^{2+} . Στη συνέχεια, το αλκοολικό διάλυμα του Zn^{2+} προστίθενται στη σφαιρική φιάλη. Έπειτα, στη σφαιρική προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης, πωματίστηκε με γυάλινο πώμα και parafilm. Η φιάλη εφαρμόστηκε πάνω σε πλάκα ανάδευσης, υπό θερμοκρασία δωματίου, παρατηρήθηκε αμέσως η συναρμογή, αλλά η αντίδραση συναρμογής έμεινε υπό ανάδευση overnight.

Εκχυλίσεις με διαλύτη

Εκχύλιση είναι η μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν εκχύλιση υδατικού διαλύματος ($\text{H}_2\text{O}_{(aq)}$) με οργανικό διαλύτη (CH_2Cl_2). Οι λόγοι που πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις, είναι για την απομόνωση καθαρής οργανικής φάσης που περιείχε το προϊόν και το αντιδρών σε μικρή ποσότητα. Επίσης, για την απομάκρυνση ουσιών που παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό, όπως το AcOH ή περίσσεια Zn^{2+} και η μεθανόλη.

Σε εκχυλιστική χωάνη των 250 ml έγινε η μεταφορά του διαλύματος από την σφαιρική φιάλη. Παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ του οργανικού διαλύτη (CH_2Cl_2) και της υδατικής φάσης. Αφέθηκε σε ηρεμία το σύστημα έτσι ώστε να γίνει η πρωτονίωση του AcO^- . Εν συνεχεία, η εκχυλιστική πωματίστηκε με γυάλινο καπάκι. Συνεχώς, γινόταν ισχυρή ανάδευση του διαλύματος μέσα στη διαχωριστική χωάνη, αλλά μετά από κάθε ανάδευση άνοιγε η στρόφιγγα για τη μείωση της πίεσης μέσα στην εκχυλιστική χωάνη. Έπειτα, στερεωνόταν η διαχωριστική χωάνη σε στεφάνη έως ότου έρθουν οι δύο φάσεις σε ισορροπία και διαχωριστούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Στη συνέχεια, συλλέχθηκε η οργανική και πραγματοποιήθηκαν αρκετές ακόμα εκχυλίσεις για την πλήρη απομάκρυνση κυρίως της περίσσειας Zn^{2+} και του οξικού οξέος που σχηματίστηκε. Η διαδικασία που ακολούθησε για τις υπόλοιπες εκχυλίσεις ήταν ακριβώς η ίδια.

Στην κωνική φιάλη που περιείχε την ένωση, προστέθηκε μερική ποσότητα Na_2SO_4 ως ξηραντικό για την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Επίσης, πραγματοποιήθηκε διήθηση με γυάλινο χωνί το οποίο είχε στο εσωτερικό του, βαμβάκι.

Μετά τις εκχυλίσεις ακολούθησε απόσταξη με το ρότορα ,για την απομάκρυνση του διαλύτη CH_2Cl_2 από εκχυλίσεις.

Με τη διαδικασία των εκχυλίσεων απομακρύνθηκαν ενώσεις που παρεμπόδιζαν την περαιτέρω επεξεργασία απομόνωσης του προϊόντος.

Υγρή χρωματογραφία στήλης

Έπειτα, ακολούθησε το φιλτράρισμα του προϊόντος, με κολώνα υγρής χρωματογραφίας. Στήθηκε η χρωματογραφική στήλη, ως χρωματογραφικό υλικό εισήχθη η silica gel (SiO_2) , ενώ ως διαλύτης έκλουσης αρχικά ήταν το CH_2Cl_2 για το πακετάρισμα . Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκαν 5 cm x 2 cm . Πρώτα από όλα , στην κολώνα μπήκε το βαμβάκι και μετέπειτα η άμμος. Για επιβεβαίωση προστέθηκε διαλύτης στην κολώνα . Η silica gel διαλύθηκε στον διαλύτη και σιγά σιγά προστέθηκε στην κολώνα χρωματογραφίας. Το πακετάρισμα έγινε και έπεσε από πάνω άμμος για να μπορεί να συγκρατεί τυχών άλατα και για να μην χαλάσει η silica κατά τη φόρτωση του δείγματος. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η φόρτωση της ένωσης με τη βοήθεια μιας πιπέτας και αφήνετε ώστε να κατέβει. Παρατηρήθηκε 1 κλάσμα, που υπήρχε το πορφυρινικό παράγωγο της (Zn)TPP-DZ-CHO. Το προϊόν κατέβηκε από την κολώνα με μίγμα διαλυτών $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}(99,8:0,2)$. Συλλέχθηκε η ένωση και αποστάχθηκε στο ρότορα .Η κολώνα διήρκτησε μερικές ώρες.

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 20,5 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,0169 \text{ moles}$. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_r \text{ προ.} = 20,5 \text{ mgr} / 1244,77 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = 0,0161 \text{ mmoles}$. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = (0,0161 \text{ mmoles} / 0,0169 \text{ mmoles}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = 95,27\%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση (Zn)TPP-DZ-CHO διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots , ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης (Zn)TPP-DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το (1/200)*10⁻³ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο(CDCl₃) . Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 6,22 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ¹H και ¹³C της ένωσης (Zn)TPP-DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 1,2 mgr της (Zn)TPP-DZ-CHO .Η ένωση διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,2 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,8 ml διαλύτη CH₂Cl₂ , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο ,αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα(μόνο διαλύτης CH₂Cl₂). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης (Zn)TPP-DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος Φθορισμού

Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού , η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1 . Σε απορρόφηση 0,1 με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω στις Q ταινίες και

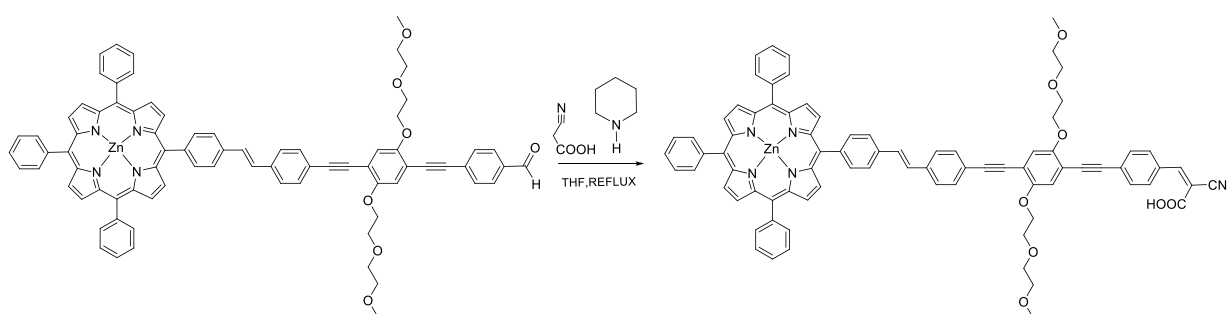
πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Στις πορφυρίνες παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band . Έτσι , έγινε λήψη του φάσματος από το μηχάνημα φθορισμού. Τα δεδομένα του φάσματος της ένωσης (Zn)TPP-DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας . Η ένωση (Zn)TPP-DZ-CHO διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραριστεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial.

Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε ένας διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση , αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του vial όχι όμως τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο vial μονοκρύσταλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X και λύθηκε η δομή.

4.4.5 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΥΑΝΟΞΙΚΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΠΡΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥ ΤΡΙΜΕΡΟΥΣ TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH)(ΚΝΟΕVENAGEL REACTION)



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|------------------|---------|--------------|------------|----------|-----------|
| TPP(Zn)-DZ-CHO | 0,0321 | 40 mgr | 1244,74 | - | 1 |
| cyanoacetic acid | 0,1928 | 16,4 mgr | 85,06 | - | 6 |
| pyperidine | - | 1,5 μl | - | - | - |
| THF | - | 2 ml | - | - | - |

Διαδικασία σύνθεσης του προϊόντος

Σε μια σφαιρική δίκαιμη φιάλη των 10 ml τοποθετήθηκε η πορφυρίνη TPP(Zn)-DZ-CHO ,η οποία είχε ζυγιστεί σε ζυγό. Στη συνέχεια, εισήχθη η ποσότητα του διαλύτη THF και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Έπειτα, τοποθετήθηκε η ποσότητα του κυανοξικού οξέος . Η φιάλη εγκαταστάθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα , στο ένα στόμιο εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας για συνθήκες reflux , ενώ στον πλάγιο λαιμό φυσητήρας για bubbling με άεριο άζωτο N₂ . Μετά από λίγο πραγματοποιήθηκε εισαγωγή του καταλύτη της αντίδρασης, δηλαδή της πυπεριδίνης . Η φιάλη αφήνεται σε συνθήκες reflux στο σημείο βρασμού του διαλύτη THF , περίπου στους 60 °C για όλη τη νύχτα(overnight) . Σκεπάστηκε με αλουμινόχαρτο, μέσα σε ελαιόλουτρο.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, αφέθηκε η σφαιρική φιάλη σε θερμοκρασία δωματίου υπό ροή αερίου αζώτου. Έτσι, εξατμίστηκε ο διαλύτης THF .

Εκχυλίσεις με διαλύτη

Το στερεό από την δίκαιμη σφαιρική φιάλη διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και προστέθηκε μέσα σε μια κωνική φιάλη. Στην κωνική φιάλη έγινε εισαγωγή NaHCO₃ , για την πρωτονίωση του καταλύτη πυπεριδίνης ,δηλαδή για την εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος.

Εκχύλιση είναι η μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν εκχύλιση υδατικού διαλύματος(NaHCO₃ (aq)) με οργανικό διαλύτη(CH₂Cl₂). Οι λόγοι που πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις, είναι για την απομόνωση καθαρής οργανικής φάσης που περιείχε το προϊόν και το αντιδρών σε μικρή ποσότητα. Επίσης, για την απομάκρυνση ουσιών που παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό, όπως το κυανοξικό οξύ και η πυπεριδίνη .

Σε εκχυλιστική χωάνη των 250 ml έγινε η μεταφορά του διαλύματος από την κωνική φιάλη . Παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ του οργανικού διαλύτη (CH_2Cl_2) και της υδατικής φάσης . Αφέθηκε σε ηρεμία το σύστημα έτσι ώστε να γίνει η πρωτονίωση του καταλύτη πυπεριδίνης . Εν συνεχεία, η εκχυλιστική πωματίστηκε με γυάλινο καπάκι.

Συνεχώς, γινόταν ισχυρή ανάδευση του διαλύματος μέσα στη διαχωριστική χωάνη, αλλά μετά από κάθε ανάδευση άνοιγε η στρόφιγγα για την απομάκρυνση του παραγόμενου αερίου($\text{CO}_2\uparrow$) . Έπειτα, στερεωνόταν η διαχωριστική χωάνη σε στεφάνη έως ότου έρθουν οι δύο φάσεις σε ισορροπία και διαχωριστούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα.

Η διαδικασία που ακολούθησε για τις εκχυλίσεις ήταν ακριβώς η ίδια. Μετά τις εκχυλίσεις με κορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 , ακολούθησαν εκχυλίσεις με νερό για την πλήρη απομάκρυνση του κυανοξικού οξέος και της πυπεριδίνης που είναι υδατοδιαλυτά.

Στην κωνική φιάλη που περιείχε την ένωση , προστέθηκε μερική ποσότητα Na_2SO_4 ως ξηραντικό για την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Επίσης , πραγματοποιήθηκε διήθηση με γυάλινο χωνί το οποίο είχε στο εσωτερικό του ,βαμβάκι.

Μετά τις εκχυλίσεις ακολούθησε απόσταξη με το ρότορα ,για την απομάκρυνση του διαλύτη CH_2Cl_2 από εκχυλίσεις.

Υγρή χρωματογραφία στήλης

Έπειτα, ακολούθησε ο διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material , με κολώνα υγρής χρωματογραφίας. Στήθηκε η χρωματογραφική στήλη, ως χρωματογραφικό υλικό εισήχθη η silica gel (SiO_2) , ενώ ως διαλύτης έκλουσης αρχικά ήταν το CH_2Cl_2 . Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκαν 8 cm x 2 cm . Πρώτα από όλα , στην κολώνα μπήκε το βαμβάκι και μετέπειτα η άμμος. Για επιβεβαίωση προστέθηκε διαλύτης στην κολώνα . Η silica gel διαλύθηκε στον διαλύτη και σιγά σιγά προστέθηκε στην κολώνα χρωματογραφίας. Το πακετάρισμα έγινε και έπεσε από πάνω άμμος για να μπορεί να συγκρατεί τυχών άλατα και για να μην χαλάσει η silica κατά τη φόρτωση του δείγματος. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η φόρτωση της ένωσης με τη βοήθεια μιας πιπέτας και αφήνετε ώστε να κατέβει.

Παρατηρήθηκαν 3 κλάσματα, στο πρώτο κλάσμα υπήρχε το πορφυρινικό παράγωγο της TPP- CH_2OH λίγη σε ποσότητα και της TPP- $\text{CH}_2\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$ το οποίο κατέβηκε με διαλύτη CH_2Cl_2 . Στο δεύτερο κλάσμα υπήρχε το αρχικό

αντιδρών της αντίδρασης, TPP(Zn)-CH₂DZ-CHO, το οποίο κατέβηκε με διαλύτη CH₂Cl₂:EtOH(99:2) . Το άλλο κλάσμα περιείχε το τριμερές , το οποίο κατέβαινε αργά με τη σταδιακή αύξηση της πολικότητας.

Η πολικότητα αυξήθηκε από CH₂Cl₂:EtOH(98:2) σε διαλύτη CH₂Cl₂:EtOH(97:3) και έφτασε σε διαλύτη CH₂Cl₂:EtOH(90:10) και τέλος το τριμερές συλλέχθηκε με μίγμα πολύ πολικών διαλυτών ,CH₂Cl₂ , EtOH ,MeOH, CH₃CH₂CH₂OH κ.α. . Συλλέχθηκαν και αποστάχθηκαν σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες .

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 28 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,0321 \text{ moles}$. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_r \text{ προ.} = 28 \text{ mgr} / 1311,82 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = 0,0211 \text{ mmoles}$. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = (0,0211 \text{ mmoles} / 0,0321 \text{ mmoles}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = 65,6\%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots , ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το $(1/200) * 10^{-3}$ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο(CDCl₃) . Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 6,56 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ¹H και ¹³C της ένωσης TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 1 mgr της TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) .Η ένωση διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,2 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,8 ml διαλύτη CH₂Cl₂ , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο ,αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα(μόνο διαλύτης CH₂Cl₂). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος Φθορισμού

Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού , η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1 . Σε απορρόφηση 0,1 με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω στις Q ταινίες και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Στις πορφυρίνες παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band . Έτσι , έγινε λήψη του φάσματος από το μηχάνημα φθορισμού. Τα δεδομένα του φάσματος της ένωσης TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) δίνονται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

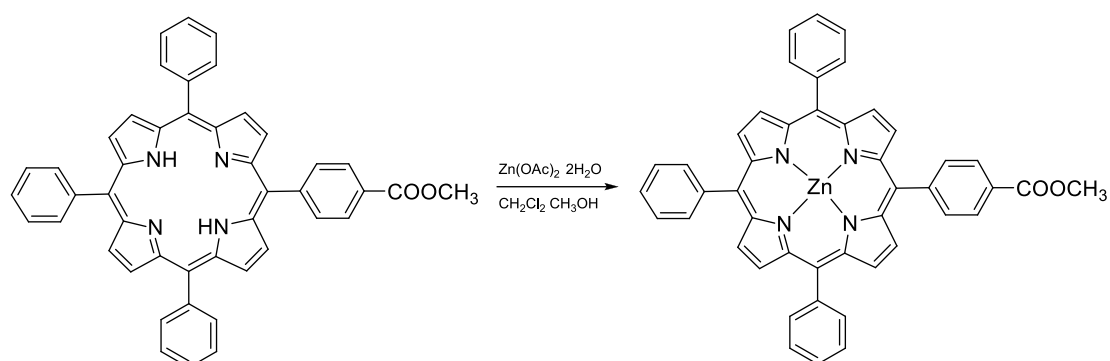
Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας . Η ένωση TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραριστεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial. Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε ένας διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση , αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του vial όχι όμως τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο vial μονοκρύσταλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X .

Λήψη κυκλικού βολταρογραφήματος (CV)

Αφού παρασκευάστηκε το dry THF , άνοιξε το μηχάνημα της κυκλικής βολταμετρίας (CV) και αμέσως μετά ο ηλεκτρονικός υπολογιστής που επικοινωνεί με αυτό. Εφαρμόστηκε δυναμικό σε ένα γυάλινο σκεύος τρίλαιμο, οι 2 λαιμοί χρησιμοποιούνταν για την εφαρμογή δυναμικού, για τη ροή ηλεκτρονίων, ενώ ο τρίτος λαιμός διοχετεύονταν με αέριο Αργό . Στο γυάλινο αυτό σκεύος τοποθετήθηκαν 20 mgr ηλεκτρολύτη, στη συγκεκριμένη περίπτωση tetrabutylammonium tetrafluoroborate 99% , τα οποία διαλύθηκαν σε dry THF και εν συνεχεία έγινε εισαγωγή 5 mgr της ένωσης. Έτσι , έγινε λήψη του κυκλικού βολταρογραφήματος του τριμερούς .

4.5 ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ 2

4.5.1 ΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟ ESTER TPP-COOCH₃ ΜΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ(Zn)



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|---|---------|--------------|------------|----------|-----------|
| TPP-COOCH ₃ | 0,1486 | 100 mgr | 672,77 | - | 1 |
| Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O | 1,486 | 326 mgr | 219,52 | - | 10 |
| MeOH | - | 20 ml | - | - | - |
| CH ₂ Cl ₂ | - | 100 ml | - | - | - |

Διαδικασία σύνθεσης του προϊόντος

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml πραγματοποιήθηκε εισαγωγή της πορφυρίνης TPP-COOCH₃ και του διαλύτη CH₂Cl₂ . Παράλληλα, σε κωνική φιάλη των 100 ml εισήχθη το άλας Zn(OAc)₂·2H₂O με την ποσότητα της μεθανόλης, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το υδατοσύμπλοκο του Zn²⁺ . Στη συνέχεια, το

αλκοολικό διάλυμα του Zn^{2+} προστίθενται στη σφαιρική φιάλη. Έπειτα, στη σφαιρική προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης, πωματίστηκε με γυάλινο πώμα και parafilm. Η φιάλη εφαρμόστηκε πάνω σε πλάκα ανάδευσης, υπό θερμοκρασία δωματίου, παρατηρήθηκε αμέσως η συναρμογή, αλλά η αντίδραση συναρμογής έμεινε υπό ανάδευση overnight.

Εκχυλίσεις με διαλύτη

Εκχύλιση είναι η μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν εκχύλιση υδατικού διαλύματος ($H_2O_{(aq)}$) με οργανικό διαλύτη (CH_2Cl_2). Οι λόγοι που πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις, είναι για την απομόνωση καθαρής οργανικής φάσης που περιείχε το προϊόν και το αντιδρών σε μικρή ποσότητα. Επίσης, για την απομάκρυνση ουσιών που παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό, όπως το $AcOH$ ή περίσσεια Zn^{2+} και η μεθανόλη.

Σε εκχυλιστική χωάνη των 250 ml έγινε η μεταφορά του διαλύματος από την σφαιρική φιάλη. Παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ του οργανικού διαλύτη (CH_2Cl_2) και της υδατικής φάσης. Αφέθηκε σε ηρεμία το σύστημα έτσι ώστε να γίνει η πρωτονίωση του AcO^- . Εν συνεχεία, η εκχυλιστική πωματίστηκε με γυάλινο καπάκι. Συνεχώς, γινόταν ισχυρή ανάδευση του διαλύματος μέσα στη διαχωριστική χωάνη, αλλά μετά από κάθε ανάδευση άνοιγε η στρόφιγγα για τη μείωση της πίεσης μέσα στην εκχυλιστική χωάνη.

Έπειτα, στερεωνόταν η διαχωριστική χωάνη σε στεφάνη έως ότου έρθουν οι δύο φάσεις σε ισορροπία και διαχωριστούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Στη συνέχεια, συλλέχθηκε η οργανική και πραγματοποιήθηκαν αρκετές ακόμα εκχυλίσεις για την πλήρη απομάκρυνση κυρίως της περισσειας Zn^{2+} και του οξικού οξέος που σχηματίστηκε. Η διαδικασία που ακολούθησε για τις υπόλοιπες εκχυλίσεις ήταν ακριβώς η ίδια.

Μετά τις εκχυλίσεις ακολούθησε απόσταξη με το ρότορα, για την απομάκρυνση του διαλύτη CH_2Cl_2 από εκχυλίσεις.

Στην κωνική φιάλη που περιείχε την ένωση, προστέθηκε μερική ποσότητα Na_2SO_4 ως ξηραντικό για την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Επίσης, πραγματοποιήθηκε διήθηση με γυάλινο χωνί το οποίο είχε στο εσωτερικό του, βαμβάκι.

Με τη διαδικασία των εκχυλίσεων απομακρύνθηκαν ενώσεις που παρεμπόδιζαν την περαιτέρω επεξεργασία απομόνωσης του προϊόντος.

Υγρή χρωματογραφία στήλης

Έπειτα, ακολούθησε το φιλτράρισμα του προϊόντος, με κολώνα υγρής χρωματογραφίας. Στήθηκε η χρωματογραφική στήλη, ως χρωματογραφικό υλικό εισήχθη η silica gel (SiO_2), ενώ ως διαλύτης έκλουσης αρχικά ήταν το CH_2Cl_2 για το πακετάρισμα. Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκαν $5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$. Πρώτα από όλα, στην κολώνα μπήκε το βαμβάκι και μετέπειτα η άμμος. Για επιβεβαίωση προστέθηκε διαλύτης στην κολώνα. Η silica gel διαλύθηκε στον διαλύτη και σιγά σιγά προστέθηκε στην κολώνα χρωματογραφίας. Το πακετάρισμα έγινε και έπεσε από πάνω άμμος για να μπορεί να συγκρατεί τυχών άλατα και για να μην χαλάσει η silica κατά τη φόρτωση του δείγματος. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η φόρτωση της ένωσης με τη βοήθεια μιας πιπέτας και αφήνεται ώστε να κατέβει. Παρατηρήθηκε 1 κλάσμα, που υπήρχε το πορφυρινικό παράγωγο της TPP(Zn)- COOCH_3 . Το προϊόν κατέβηκε από την κολώνα με διαλύτη $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$. Συλλέχθηκε η ένωση και αποστάχθηκε στο ρότορα. Η κολώνα διήρκησε μερικές ώρες.

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 107,2 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,0169 \text{ moles}$. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_r_{\text{προ.}} = 107,2 \text{ mgr} / 736,17 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = 0,1456 \text{ mmoles}$. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha'_1 = (0,1456 \text{ mmoles} / 0,1486 \text{ mmoles}) * 100\% \Rightarrow \alpha'_1 = 98\%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση TPP(Zn)- COOCH_3 διαλύθηκε σε CH_2Cl_2 και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots, ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη

από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης TPP(Zn)-COOCH₃. δίνονται στο παράρτημα

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το $(1/200) \cdot 10^{-3}$ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο(CDCl₃) . Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 3,68 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ¹H και ¹³C της ένωσης TPP(Zn)-COOCH₃. δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 2 mgr της TPP-COOCH₃ .Η ένωση διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,1 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,9 ml διαλύτη CH₂Cl₂ , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο ,αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα(μόνο διαλύτης CH₂Cl₂). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης TPP(Zn)-COOCH₃ δίνονται στο παράρτημα.

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 0,4 mgr της TPP(Zn)-COOCH₃ .Η ένωση διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,2 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,8 ml διαλύτη CH₂Cl₂ , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο ,αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα(μόνο διαλύτης CH₂Cl₂). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης TPP(Zn)-COOCH₃ δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος Φθορισμού

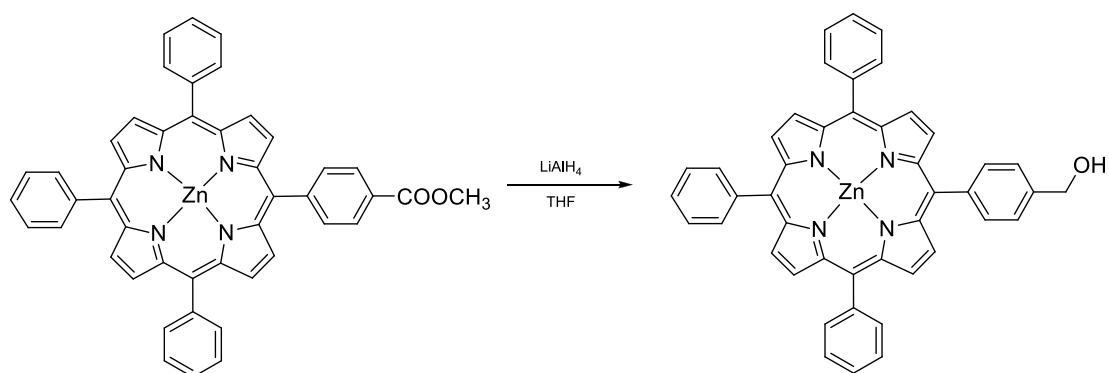
Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού , η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1 . Σε απορρόφηση 0,1 με

τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω στις Q ταινίες και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Στις πορφυρίνες παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band . Έτσι , έγινε λήψη του φάσματος από το μηχάνημα φθορισμού. Τα δεδομένα του φάσματος των ενώσεων TPP-COOCH₃ και TPP(Zn)-COOCH₃ δίνονται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας . Η ένωση TPP(Zn)-COOCH₃ διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραρισθεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial. Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε ένας διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση , αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του vial όχι όμως τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο vial μονοκρύσταλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X .

4.5.2 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟ ΕΣΤΕΡ TPP(Zn)-COOCH₃



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|----------------------------|---------|--------------|------------|----------|-----------|
| TPP(Zn)-COOCH ₃ | 0,096 | 71 mgr | 736,16 | - | 1 |
| LiAlH ₄ | 1,486 | 18,4 mgr | 37,95 | - | 4 |
| THF | - | 10 ml | - | - | - |

Σε μια δίλαιομη σφαιρική φιάλη συνδεδεμένη με αντλία κενού-αργού στήθηκε πάνω σε πλάκα ανάδευσης . Αρχικά, ανοίχτηκε η αντλία έτσι ώστε στον πάνω μεριά να δημιουργηθεί κενό. Λίγο αργότερα, ανοίχθηκε η στρόφιγγα του φιαλιδίου, για να δημιουργηθεί κενό μέσα σε αυτή. Όταν πραγματοποιήθηκε η επιβεβαίωση ότι το σύστημα ήρθε σε ισορροπία έκλεισε η κεντρική παροχή του κενού και άνοιξε η παροχή του αερίου αφού έχει κλείσει η στρόφιγγα στην συσκευή της φιάλης. Όταν το σύστημα ήρθε σε ισορροπία, δηλαδή όταν άρχισαν να παράγονται φυσαλίδες στην παγίδα λαδιού του αερίου, άνοιξε η στρόφιγγα και το αέριο διέλευσε στο εσωτερικό του συστήματος της αντίδρασης. Στη φιάλη πραγματοποιήθηκε θέρμανση με φλόγιστρο για πλήρη ξήρανση της φιάλης, αφού αλλιώς υπήρχε περίπτωση δηλητηρίασης του αναγωγικού. Έπειτα, τοποθετήθηκε μαγνητάκι ανάδευσης και πραγματοποιήθηκε για άλλη μια φορά αφαίρεση αέρα και διοχέτευση αερίου (Ar) , με την αντλία κενού-αργού . Προστέθηκε το dry THF και αφέθηκε το σύστημα υπό ανάδευση για 30 min .

Εν συνεχεία, τοποθετήθηκε στη φιάλη η TPP(Zn)-COOMe , υπό ανάδευση 2 h. Μετά το πέρας 2 h πραγματοποιήθηκε έλεγχος με TLC , διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση δεν είχε πραγματοποιηθεί για αυτό αφέθηκε υπό ανάδευση overnight .

Την επόμενη μέρα, όπου είχε πραγματοποιηθεί η αντίδραση, έγινε εξουδετέρωση του αναγωγικού με νερό και 50 ml διαλύματος NaOH 15% w/v.

Εκχυλίσσεις με διαλύτη

Το στερεό από την δίλαιομη σφαιρική φιάλη διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και προστέθηκε μέσα σε μια κωνική φιάλη. Στην κωνική φιάλη έγινε εισαγωγή NaHCO₃ 5 % w/v , για την εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος.

Εκχύλιση είναι η μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν εκχύλιση υδατικού διαλύματος (NaHCO_3 (aq)) με οργανικό διαλύτη (CH_2Cl_2). Οι λόγοι που πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις, είναι για την απομόνωση καθαρής οργανικής φάσης που περιείχε το προϊόν και το αντιδρών σε μικρή ποσότητα. Επίσης, για την απομάκρυνση ουσιών που παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό, όπως το αναγωγικό (LiAlH_4) και ο διαλύτης THF.

Σε εκχυλιστική χωάνη των 250 ml έγινε η μεταφορά του διαλύματος από την κωνική φιάλη. Παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ του οργανικού διαλύτη (CH_2Cl_2) και της υδατικής φάσης. Αφέθηκε σε ηρεμία το σύστημα έτσι ώστε να γίνει η πρωτονίωση του OH^- από το NaOH που είχε προστεθεί. Εν συνεχεία, η εκχυλιστική πωματίστηκε με γυάλινο καπάκι.

Συνεχώς, γινόταν ισχυρή ανάδευση του διαλύματος μέσα στη διαχωριστική χωάνη, αλλά μετά από κάθε ανάδευση άνοιγε η στρόφιγγα για την απομάκρυνση του παραγόμενου αερίου ($\text{CO}_2\uparrow$). Έπειτα, στερεωνόταν η διαχωριστική χωάνη σε στεφάνη έως ότου έρθουν οι δύο φάσεις σε ισορροπία και διαχωριστούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Η διαδικασία που ακολούθησε για τις εκχυλίσεις ήταν ακριβώς η ίδια. Μετά τις εκχυλίσεις με κορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 , ακολούθησαν εκχυλίσεις με νερό για την πλήρη απομάκρυνση του αναγωγικού (LiAlH_4) και του διαλύτη THF που είναι υδατοδιαλυτά.

Στην κωνική φιάλη που περιείχε την ένωση, προστέθηκε μερική ποσότητα Na_2SO_4 ως ξηραντικό για την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Επίσης, πραγματοποιήθηκε διήθηση με γυάλινο χωνί το οποίο είχε στο εσωτερικό του, βαμβάκι.

Μετά τις εκχυλίσεις ακολούθησε απόσταξη με το ρότορα, για την απομάκρυνση του διαλύτη CH_2Cl_2 από εκχυλίσεις.

Υγρή χρωματογραφία στήλης

Έπειτα, ακολούθησε ο διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material, με κολώνα υγρής χρωματογραφίας. Στήθηκε η χρωματογραφική στήλη, ως χρωματογραφικό υλικό εισήχθη η silica gel (SiO_2), ενώ ως διαλύτης έκλουσης συνεχώς ήταν το CH_2Cl_2 . Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκαν 7 cm x 2 cm. Πρώτα από όλα, στην κολώνα μπήκε το βαμβάκι και μετέπειτα η άμμος. Για επιβεβαίωση προστέθηκε διαλύτης στην κολώνα. Η silica gel διαλύθηκε στον διαλύτη και σιγά σιγά προστέθηκε στην κολώνα χρωματογραφίας. Το

πακετάρισμα έγινε και έπεσε από πάνω άμμος για να μπορεί να συγκρατεί τυχών άλατα και για να μην χαλάσει η silica κατά τη φόρτωση του δείγματος. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η φόρτωση της ένωσης με τη βοήθεια μιας πιπέτας και αφήνετε ώστε να κατέβει. Παρατηρήθηκαν 2 κλάσματα, στο πρώτο κλάσμα υπήρχε το πορφυρινικό παράγωγο του TPP(Zn)-COOMe και στο δεύτερο κλάσμα η πορφυρίνη TPP(Zn)-CH₂OH. Συλλέχθηκαν και αποστάχθηκαν σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες .Η κολώνα διήρκησε μερικές ώρες.

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 48 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,096 \text{ moles}$. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_r \text{ προ.} = 48 \text{ mgr} / 708,16 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = \text{mmoles}$. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = (0,0672 \text{ mmoles} / 0,096 \text{ mmoles}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = 70\%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση TPP(Zn)-CH₂OH. διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots , ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης TPP(Zn)-CH₂OH. δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το (1/200)*10⁻³ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο(CDCl₃)

. Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 3,54 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ^1H και ^{13}C της ένωσης TPP(Zn)- CH_2OH δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 3,9 mgr της TPP(Zn)- CH_2OH . Η ένωση διαλύθηκε σε CH_2Cl_2 και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,2 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,8 ml διαλύτη CH_2Cl_2 , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο, αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα (μόνο διαλύτης CH_2Cl_2). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης TPP(Zn)- CH_2OH δίνονται στο παράρτημα.

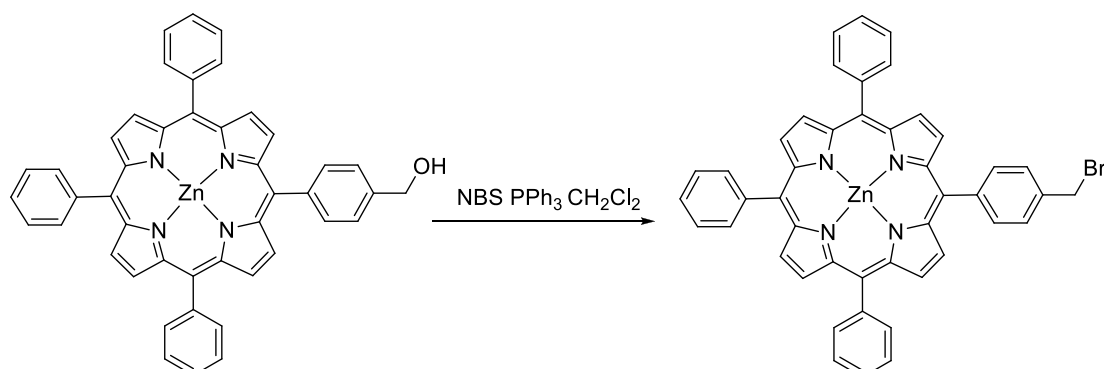
Λήψη φάσματος Φθορισμού

Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού, η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1. Σε απορρόφηση 0,1 με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω στις Q ταινίες και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Στις πορφυρίνες παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band. Έτσι, έγινε λήψη του φάσματος από το μηχάνημα φθορισμού. Τα δεδομένα του φάσματος της ένωσης TPP(Zn)- CH_2OH δίνονται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας. Η ένωση TPP(Zn)- CH_2OH διαλύθηκε σε CH_2Cl_2 και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραρισθεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial. Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε ένας διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση, αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του vial όχι όμως τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο vial μονοκρύσταλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X..

4.5.3 ΒΡΩΜΙΩΣΗ ΤΗΣ TPP(Zn)-CH₂OH



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|---------------------------------|---------|--------------|------------|----------|-----------|
| TPP(Zn)-CH ₂ OH | 0,096 | 68 mgr | 708,16 | - | 1 |
| NBS | 0,576 | 102,5 mgr | 177,99 | - | 6 |
| PPh ₃ | 0,5856 | 153 mgr | 262,29 | - | 6,1 |
| CH ₂ Cl ₂ | - | 18 ml | - | - | - |

Διαδικασία σύνθεσης του προϊόντος

Πρώτα από όλα εισήχθη η TPP(Zn)-CH₂OH στο κενό για την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη. Στη συνέχεια, σε φιάλη αντίδρασης με στρόφιγγα προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης, η ποσότητα της στεγνής πορφυρίνης TPP(Zn)-CH₂OH, η PPh₃ και το NBS. Οι ποσότητες των στερεών αντιδραστηρίων ζυγίστηκαν σε ζυγό 4 δεκαδικών ψηφίων. Η φιάλη σφραγίστηκε με septum και καλύφτηκε με αλουμινόχαρτο, διότι η πορφυρίνες συνήθως είναι φωτοευαίσθητες. Έπειτα, η φιάλη εισήχθη στον πάγκο αντίδρασης για να συνδεθεί με την αντλία κενού-αερίου Αργού(Ar), όντας πάνω σε πλάκα ανάδευσης. Αρχικά, ανοίχτηκε η αντλία έτσι ώστε στον πάνω μεριά να δημιουργηθεί κενό. Λίγο αργότερα, ανοίχτηκε η στρόφιγγα του φιαλιδίου, για να δημιουργηθεί κενό μέσα σε αυτή. Όταν πραγματοποιήθηκε η επιβεβαίωση ότι το σύστημα ήρθε σε ισορροπία έκλεισε η κεντρική παροχή του κενού και άνοιξε η παροχή του αερίου αφού έχει κλείσει η στρόφιγγα στην συσκευή της φιάλης.

Όταν το σύστημα ήρθε σε ισορροπία, δηλαδή όταν άρχισαν να παράγονται φυσαλίδες στην παγίδα λαδιού του αερίου, άνοιξε η στρόφιγγα και το αέριο διέλευσε στο εσωτερικό του συστήματος της αντίδρασης. Τοποθετήθηκε η φιάλη σε παγόλουτρο το οποίο ήταν σκεπασμένο με αλουμινόχαρτο, η θερμοκρασία της αντίδρασης θα πρέπει να είναι κοντά στους 0 °C. Μετά από αυτό το βήμα και έχοντας στη φιάλη ροή αερίου, προστέθηκε η ποσότητα του διαλύτη με τη βοήθεια μιας γυάλινης σύριγγας των 10 ml .Η εισαγωγή του διαλύτη γίνεται από το septum το οποίο τρυπήθηκε αλλά θεραπεύτηκε μόνο του. Εν συνεχεία, σφραγίστηκε το septum με parafilm , για επιπλέον στεγανοποίηση από τον αέρα, διότι χρειάζεται πλήρες συνθήκες κενού για να πραγματοποιηθεί με επιτυχία. Τέλος, βρέθηκε ότι είχε μεγαλύτερη απόδοση η αντίδραση με overnight, αφού υπήρχε η βεβαίωση ότι με την πάροδο του χρόνου δεν καταστρέφεται το κύριο προϊόν, οπότε αφέθηκε overnight .

Εκχυλίσεις με διαλύτη

Το διάλυμα είχε πράσινο σκούρο χρώμα και προστέθηκε μέσα σε μια κωνική φιάλη. Στην κωνική φιάλη έγινε εισαγωγή NaHCO_3 , για την πρωτονίωση του NBS ,δηλαδή για την εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος. Το διάλυμα σιγά σιγά με σταδιακές εκχυλίσεις με NaHCO_3 άλλαζε χρώμα. Αυτό ήταν η απόδειξη της πλήρους εξουδετέρωσης.

Εκχύλιση είναι η μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν εκχύλιση υδατικού διαλύματος(NaHCO_3 (aq)) με οργανικό διαλύτη(CH_2Cl_2). Οι λόγοι που πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις, είναι για την απομόνωση καθαρής οργανικής φάσης που περιείχε το προϊόν και το αντιδρών σε μικρή ποσότητα. Επίσης, για την απομάκρυνση ουσιών που παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό, όπως το NBS και η PPh_3 .

Σε εκχυλιστική χωάνη των 250 ml έγινε η μεταφορά του διαλύματος από την κωνική φιάλη . Παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ του οργανικού διαλύτη (CH_2Cl_2) και της υδατικής φάσης . Αφέθηκε σε ηρεμία το σύστημα έτσι ώστε να γίνει η πρωτονίωση του NBS .

Εν συνεχεία, η εκχυλιστική πωματίστηκε με γυάλινο καπάκι. Συνεχώς, γινόταν ισχυρή ανάδευση του διαλύματος μέσα στη διαχωριστική χωάνη, αλλά μετά από κάθε ανάδευση άνοιγε η στρόφιγγα για την απομάκρυνση του παραγόμενου αερίου($\text{CO}_2\uparrow$) .

Έπειτα, στερεωνόταν η διαχωριστική χωάνη σε στεφάνη έως ότου έρθουν οι δύο φάσεις σε ισορροπία και διαχωριστούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Στη συνέχεια, συλλέχθηκε η οργανική και πραγματοποιήθηκαν 3 ακόμα εκχυλίσσεις με NaHCO_3 για την πλήρη απομάκρυνση κυρίων του NBS και της PPh_3 . Η διαδικασία που ακολούθησε για τις 4 εκχυλίσσεις ήταν ακριβώς η ίδια. Μετά τις εκχυλίσσεις με κορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 το διάλυμα άλλαξε τελείως χρώμα και έγινε κόκκινο σκούρο. Εν συνεχεία ακολούθησαν εκχυλίσσεις με νερό για την απομάκρυνση του NBS και της PPh_3 που είναι υδατοδιαλυτά.

Στην κωνική φιάλη που περιείχε την ένωση, προστέθηκε μερική ποσότητα Na_2SO_4 ως ξηραντικό για την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Επίσης, πραγματοποιήθηκε διήθηση με γυάλινο χωνί το οποίο είχε στο εσωτερικό του, βαμβάκι.

Μετά τις εκχυλίσσεις ακολούθησε απόσταξη με το ρότορα, για την απομάκρυνση του διαλύτη CH_2Cl_2 από εκχυλίσσεις.

Υγρή χρωματογραφία στήλης

Έπειτα, ακολούθησε ο διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material, με κολώνα υγρής χρωματογραφίας. Στήθηκε η χρωματογραφική στήλη, ως χρωματογραφικό υλικό εισήχθη η silica gel (SiO_2), ενώ ως διαλύτης έκλουσης συνεχώς ήταν το CH_2Cl_2 . Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκαν $7\text{ cm} \times 2\text{ cm}$. Πρώτα από όλα, στην κολώνα μπήκε το βαμβάκι και μετέπειτα η άμμος. Για επιβεβαίωση προστέθηκε διαλύτης στην κολώνα. Η silica gel διαλύθηκε στον διαλύτη και σιγά σιγά προστέθηκε στην κολώνα χρωματογραφίας. Το πακετάρισμα έγινε και έπεσε από πάνω άμμος για να μπορεί να συγκρατεί τυχών άλατα και για να μην χαλάσει η silica κατά τη φόρτωση του δείγματος. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η φόρτωση της ένωσης με τη βοήθεια μιας πιπέτας και αφήνετε ώστε να κατέβει.

Παρατηρήθηκαν 2 κλάσματα, στο πρώτο κλάσμα υπήρχε το πορφυρινικό παράγωγο της $\text{TPP}(\text{Zn})\text{-CH}_2\text{Br}$ και στο δεύτερο κλάσμα το starting υλικό $\text{TPP}(\text{Zn})\text{-CH}_2\text{OH}$. Συλλέχθηκαν και αποστάχθηκαν σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες. Η κολώνα διήρκησε μερικές ώρες.

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 62,7 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,096 \text{ moles}$. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_r \text{ προ.} = 62,7 \text{ mgr} / 771,06 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = 0,0813 \text{ mmoles}$. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha'_3 = (0,0813 \text{ mmoles} / 0,096 \text{ mmoles}) * 100\% \Rightarrow \alpha'_3 = 84,73\%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση TPP(Zn)-CH₂Br διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots, ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης TPP(Zn)-CH₂Br δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το $(1/200) * 10^{-3}$ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο (CDCl₃). Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 3,86 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ¹H και ¹³C της ένωσης TPP(Zn)-CH₂Br δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 1,2 mgr της TPP-CH₂Br. Η ένωση διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 1 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυπελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2 ml διαλύτη CH₂Cl₂, αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυπελίδα. Η κυπελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο, αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα (μόνο διαλύτης

CH₂Cl₂). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης TPP-CH₂Br δίνονται στο παράρτημα.

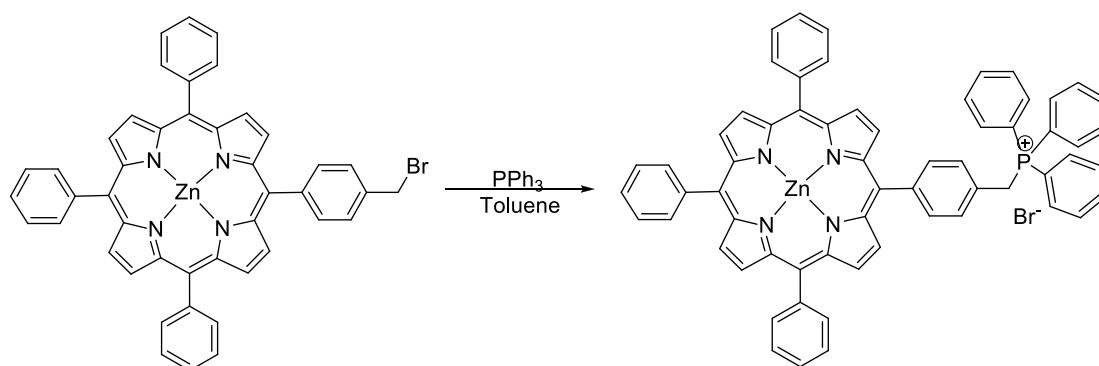
Λήψη φάσματος Φθορισμού

Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού, η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1. Σε απορρόφηση 0,1 με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω στις Q ταινίες και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Στις πορφυρίνες παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band. Έτσι, έγινε λήψη του φάσματος από το μηχάνημα φθορισμού. Τα δεδομένα του φάσματος της ένωσης TPP(Zn)-CH₂Br δίνονται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας. Η ένωση TPP(Zn)-CH₂Br διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραριστεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial. Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε ένας διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση, αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του vial όχι όμως τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο vial μονοκρύσταλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X.

4.5.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ TPP(Zn)-CH₂ P⁺(Ph)₃ Br



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|----------------------------|---------|--------------|------------|----------|-----------|
| TPP(Zn)-CH ₂ Br | 0,0734 | 56,6 mgr | 771,06 | - | 1 |
| PPh ₃ | 0,2202 | 57,76 mgr | 262,29 | - | 3 |
| toluene | - | 19 ml | - | - | - |

Διαδικασία σύνθεσης του προϊόντος

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml τοποθετήθηκαν η πορφυρίνη TPP(Zn)-CH₂Br , η PPh₃ , ως διαλύτης το τολουόλιο και μαγνητάκι ανάδευσης . Στη συνέχεια, κάτω από τον απαγωγό εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και η φιάλη τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο πάνω σε θερμαντική πλάκα . Ωστόσο, η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή λίγο πάνω από το σημείο βρασμού του διαλύτη (120 °C) για συνθήκες έντονου reflux . Μετά το πέρας 24 ωρών στη θέρμανση, αφαιρείται η φιάλη από το σύστημα για συνθήκες reflux , πωματίστηκε και αφέθηκε ώστε να έρθει σε ισορροπία η θερμοκρασία στο εσωτερικό, με τη θερμοκρασία δωματίου , για μερικά λεπτά. Έπειτα, έγινε ψύξη του μίγματος μέσα σε παγόλουτρο για 1 ώρα περίπου, έτσι ώστε να καταβυθιστούν κρύσταλλοι TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻ . Παρατηρήθηκε ότι όταν αφέθηκε σε συνθήκες reflux overnight η απόδοση αυξήθηκε δραματικά.

Διαδικασία απομόνωσης της ένωσης

Η απομόνωση του προϊόντος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της διήθησης. Η ένωση μεταφέρθηκε σε μικρό ηθμό και έγινε η μικροδιήθηση υπό κενό. Κατά τη διήθηση στον ηθμό παραμένει η ένωση TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻ η οποία δεν διαλύεται στο τολουόλιο , ενώ το starting material διαλύεται, αυτό συμβαίνει διότι η TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻ είναι πορφυρινικό άλας. Έπειτα, ακολούθησαν αρκετές εκπλύσεις με τολουόλιο , χρησιμοποιήθηκαν περίπου 50 ml και τέλος ακολούθησε έκπλυση με πετρελαϊκό αιθέρα ,περίπου στα 1-2 ml. Οι εκπλύσεις πραγματοποιήθηκαν για την απομάκρυνση της περίσσειας της PPh₃ , ενώ η τελευταία έκπλυση με αιθέρα, για την απομάκρυνση του τολουολίου που είχε παραμείνει πάνω στον ηθμό. Οπότε, στον ηθμό υπήρχε η ένωση TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻ , ενώ στο διήθημα υπήρχε η αρχική πορφυρίνη, η φωσφίνη που δεν αντέδρασαν και το τολουόλιο. Τέλος, συλλέχθηκε το ίζημα από τον ηθμό μέσα σε ένα vial .

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 34 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,0734$ moles. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_r_{\text{προ.}} = 34 \text{ mgr} / 1033,34 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = 0,0328$ mmoles. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = (0,0328 \text{ mmoles} / 0,0734 \text{ mmoles}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = 44,69\%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻ διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots, ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻ δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το (1/200)*10⁻³ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο (CDCl₃). Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 5,18 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ¹H και ¹³C της ένωσης TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻ δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 5 mgr της TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻. Η ένωση διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,3 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,7 ml διαλύτη CH₂Cl₂, αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο, αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό

δείγμα(μόνο διαλύτης CH₂Cl₂). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻ δίνονται στο παράρτημα.

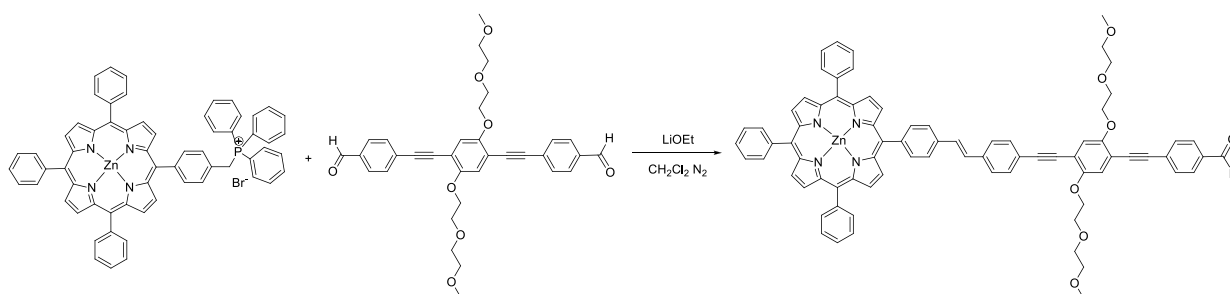
Λήψη φάσματος Φθορισμού

Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού, η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1. Σε απορρόφηση 0,1 με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω στις Q ταινίες και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Στις πορφυρίνες παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band. Έτσι, έγινε λήψη του φάσματος από το μηχάνημα φθορισμού. Το φάσμα της ένωσης TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻ δίνεται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας. Η ένωση TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻ διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραρισθεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial. Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε ένας διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση, αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του vial όχι όμως τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο vial μονοκρύσταλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X και λύθηκε η δομή. Η δομή της ένωσης TPP-CH₂PPh₃⁺Br⁻ από την κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων X δίνεται στο παράρτημα.

4.5.5 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΔΕΪΔΗΣ(DZ) ΣΤΟΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΟ ΔΑΚΤΥΛΙΟ (WITTIG REACTION)



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|---|---------|-------------------|------------|----------|-----------|
| TPP(Zn)- CH ₂ PPh ₃ ⁺ Br ⁻ | 0,0619 | 64 mgr | 1033,34 | - | 1 |
| ΑΛΔΕΪΔΗ(DZ) | 0,0619 | 52,8 mgr | 570,6 | - | 1 |
| LiOEt | 0,0619 | 3,4 mgr/170 μl | 52,0 | - | 1 |
| Ch ₂ Cl ₂ | - | 50 ml | - | - | - |

Διαδικασία σύνθεσης του προϊόντος

Σε δίκλιμη φιάλη των 100 ml προστέθηκαν , ένα μαγνητάκι ανάδευσης, η ποσότητα της διαλδεΐδης και της πορφυρίνης. Έπειτα, προσαρμόστηκε η σφαιρική φιάλη πάνω σε πλάκα ανάδευσης. Στη φιάλη προστέθηκε ένα πώμα με βιδωτό πλαστικό παξιμάδι , στον πλάγιο λαιμό, ενώ στον κάθετο εφαρμόστηκε προσθετικός σωλήνας κενού με στρόφιγγα .

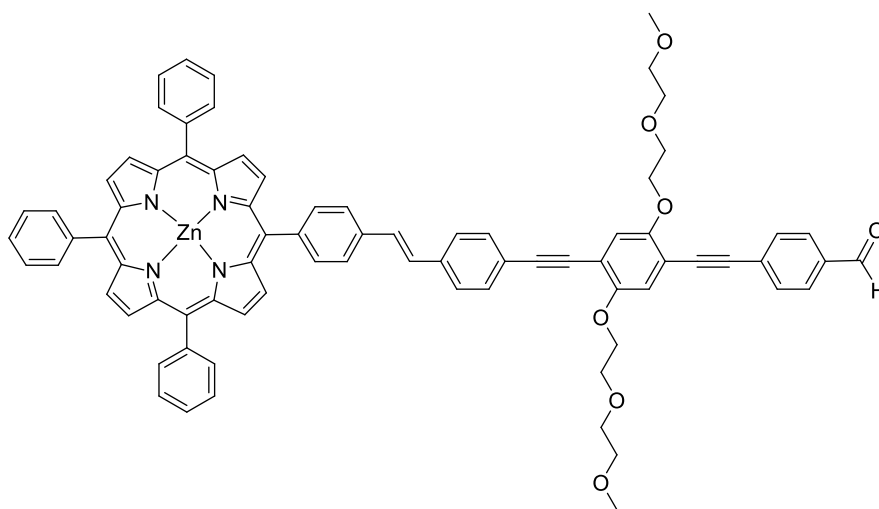
Αρχικά, ανοίχτηκε η αντλία έτσι ώστε στον πάνω μεριά να δημιουργηθεί κενό. Λίγο αργότερα, ανοίχθηκε η στρόφιγγα του φιαλιδίου, για να δημιουργηθεί κενό μέσα σε αυτή. Όταν πραγματοποιήθηκε η επιβεβαίωση ότι το σύστημα ήρθε σε ισορροπία έκλεισε η κεντρική παροχή του κενού και άνοιξε η παροχή του αερίου αφού έχει κλείσει η στρόφιγγα στην συσκευή της φιάλης. Όταν το σύστημα ήρθε σε ισορροπία, δηλαδή όταν άρχισαν να παράγονται φυσαλίδες στην παγίδα λαδιού του αερίου, άνοιξε η στρόφιγγα και το αέριο N₂ διέλευσε στο εσωτερικό του συστήματος της αντίδρασης. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε αρκετές φορές, για την πλήρη απομάκρυνση του αέρα και την εισαγωγή μόνο αερίου N₂ .

Μετά από αυτή τη διαδικασία, όπου μέσα στη φιάλη έρεε για λίγη ώρα μόνο N₂ προστέθηκαν ο διαλύτης dry CH₂Cl₂ (η παρασκευή του περιγράφεται στην ενότητα 4.3.1) και το LiOEt στάγδην η βάση. Το LiOEt εισήχθη στο σύστημα της αντίδρασης για να αποπρωτονιώσει τον άθρακα που ενώνεται με το φώσφορο και για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση Wittig.

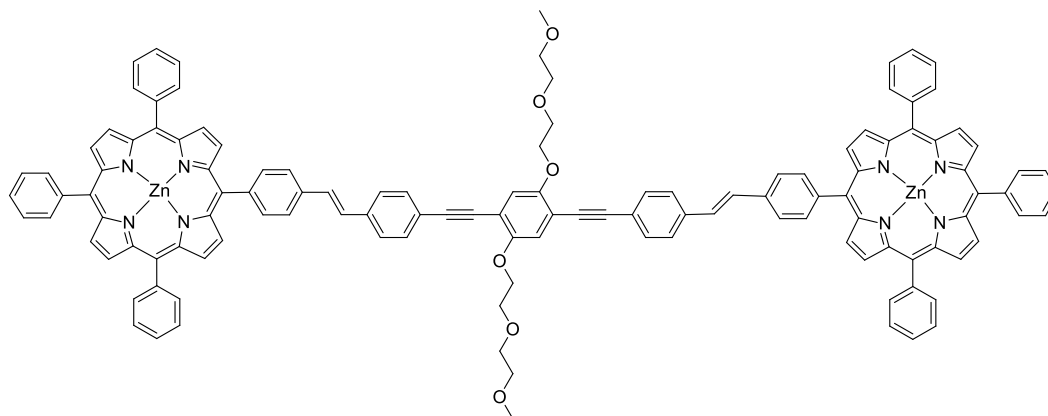
Κλείνεται η φιάλη με πώμα, κλείνεται η στρόφιγγα του προσθετικού σωλήνα που επικοινωνεί με το αέριο και αφέθηκε υπό ανάδευση ,κάτω από θερμοκρασία δωματίου , overnight .

Η σφαιρική φιάλη τυλίγεται με αλουμινόχαρτο. Σε περίπτωση που δεν διαλυόταν η αλδεΐδη (κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα, η οποία φθορίζει) , γίνεται χρήση υπερήχων με ήπια θέρμανση, έτσι οι αλυσίδες της αλδεΐδης μπορούν να περιστραφούν και να σπάσουν τα συσσωματώματα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν συνέβη κάτι αντίστοιχο , αλλά σε άλλες περιπτώσεις συμβαίνει.

Από τη συγκεκριμένη αντίδραση παράχθηκαν 2 προϊόντα είναι η TPP(Zn)-CH₂DZ-CHO



Και το διμερές TPP(Zn)-DZ-TTP(Zn), αφού η Wittig μπορούσε να πραγματοποιηθεί και στις 2 πλευρές της διαλδεΐδης. Το πορφυρινικό διμερές είναι το εξής



Την επόμενη μέρα, αφού η αντίδραση πραγματοποιούταν overnight έγινε η παύση της , διότι προστέθηκαν στην ογκομετρική φιάλη μερικές σταγόνες πυκνού HCl , για να πρωτονιώσει το EtO⁻ ώστε να σταματήσει να πραγματοποιείται ο μηχανισμός Wittig. Στη συνέχεια , τοποθετήθηκε μέσα στη σφαιρική αρκετή ποσότητα νερού, όπου σκοπός του ήταν να περάσουν τα Li⁺ και EtOH στην υδατική φάση.

Εκχυλίσσεις με διαλύτη

Το διάλυμα προστέθηκε μέσα σε μια χωάνη εκχύλισης. Το νερό προστέθηκε , για την πρωτονίωση του EtO⁻ που δεν κατάφερε να πρωτονιώσει το HCl ,δηλαδή για την εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος.

Εκχύλιση είναι η μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν εκχύλιση υδατικού διαλύματος (H₂O_(aq)) με οργανικό διαλύτη(CH₂Cl₂). Οι λόγοι που πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσσεις, είναι για την απομόνωση καθαρής οργανικής φάσης που περιείχε το προϊόν και το αντιδρών σε μικρή ποσότητα. Επίσης, για την απομάκρυνση ουσιών που παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό, όπως το EtOH και η Li⁺ και ιόντων Cl⁻ από την εξουδετέρωση του EtO⁻ .

Σε εκχυλιστική χωάνη των 250 ml έγινε η μεταφορά του διαλύματος από την δίλιμη σφαιρική φιάλη . Παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ του οργανικού διαλύτη (CH₂Cl₂) και της υδατικής φάσης . Αφέθηκε σε ηρεμία το σύστημα έτσι ώστε να γίνει η πρωτονίωση του EtO⁻ . Εν συνεχεία, η εκχυλιστική πωματίστηκε με γυάλινο καπάκι. Συνεχώς, γινόταν ισχυρή ανάδευση του διαλύματος μέσα στη διαχωριστική χωάνη, αλλά μετά από κάθε ανάδευση άνοιγε η στρόφιγγα για τη μείωση της πίεσης μέσα στην εκχυλιστική χωάνη. Έπειτα, στερεωνόταν η διαχωριστική χωάνη σε στεφάνη έως ότου έρθουν οι δύο φάσεις σε ισορροπία και διαχωριστούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Στη συνέχεια, συλλέχθηκε η οργανική και πραγματοποιήθηκαν αρκετές ακόμα εκχυλίσσεις για την πλήρη απομάκρυνση κυρίως του EtOH , Li⁺ και ιόντων Cl⁻. Η διαδικασία που ακολούθησε για τις εκχυλίσσεις ήταν ακριβώς η ίδια.

Στην κωνική φιάλη που περιείχε την ένωση , προστέθηκε μερική ποσότητα Na₂SO₄ ως ξηραντικό για την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Επίσης , πραγματοποιήθηκε διήθηση με γυάλινο χωνί το οποίο είχε στο εσωτερικό του ,βαμβάκι.

Μετά τις εκχυλίσεις ακολούθησε απόσταξη με το ρότορα ,για την απομάκρυνση του διαλύτη CH₂Cl₂ από εκχυλίσεις.

Με τη διαδικασία των εκχυλίσεων απομακρύνθηκαν ενώσεις που παρεμπόδιζαν την περαιτέρω επεξεργασία απομόνωσης του προϊόντος.

Υγρή χρωματογραφία στήλης

Έπειτα, ακολούθησε ο διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material , με κολώνα υγρής χρωματογραφίας. Στήθηκε η χρωματογραφική στήλη, ως χρωματογραφικό υλικό εισήχθη η silica gel (SiO₂) , ενώ ως διαλύτης έκλουσης αρχικά ήταν το CH₂Cl₂ . Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκαν 7cm x 2 cm . Πρώτα από όλα , στην κολώνα μπήκε το βαμβάκι και μετέπειτα η άμμος. Για επιβεβαίωση προστέθηκε διαλύτης στην κολώνα . Η silica gel διαλύθηκε στον διαλύτη και σιγά σιγά προστέθηκε στην κολώνα χρωματογραφίας. Το πακετάρισμα έγινε και έπεσε από πάνω άμμος για να μπορεί να συγκρατεί τυχών άλατα και για να μην χαλάσει η silica κατά τη φόρτωση του δείγματος. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η φόρτωση της ένωσης με τη βοήθεια μιας πιπέτας και αφήνετε ώστε να κατέβει.

Παρατηρήθηκαν 4 κλάσματα, στο πρώτο κλάσμα υπήρχε το πορφυρινικό παράγωγο της TPP(Zn)-CH₂OH λίγη σε ποσότητα και της TPP(Zn)-CH₂PPh₃⁺Br⁻ το οποίο κατέβηκε με διαλύτη CH₂Cl₂ . Στο δεύτερο κλάσμα το βασικό προϊόν της αντίδρασης, TPP(Zn)-CH₂DZ-CHO, το οποίο κατέβηκε με διαλύτη CH₂Cl₂:EtOH(98:2) . Τα άλλα δύο περιείχαν το διμερές και τη φωσφίνη αντίστοιχα, με τη μόνη διαφορά ότι υπήρχε και ελάχιστη φωσφίνη μαζί με το διμερές. Συλλέχθηκαν και αποστάχθηκαν σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες .Η κολώνα διήρκησε 2 μέρες περίπου.

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 25 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,0309 \text{ moles}$. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_r \text{ προ.} = 25 \text{ mgr} / 1244,77 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = 0,0010 \text{ mmoles}$. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = (0,020 \text{ mmoles} / 0,0619 \text{ mmoles}) * 100 \% \Rightarrow \alpha_1 = 32,36 \%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση TPP(Zn)-CH₂DZ-CHO διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots , ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης TPP(Zn)-CH₂DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το (1/200)*10⁻³ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο(CDCl₃) . Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 5,91 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ¹H και ¹³C της ένωσης TPP(Zn)-CH₂DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 1,2 mgr της (Zn)TPP-DZ-CHO .Η ένωση διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,2 ml διαλύματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,8 ml διαλύτη CH₂Cl₂ , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο ,αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα(μόνο διαλύτης CH₂Cl₂). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης (Zn)TPP-DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος Φθορισμού

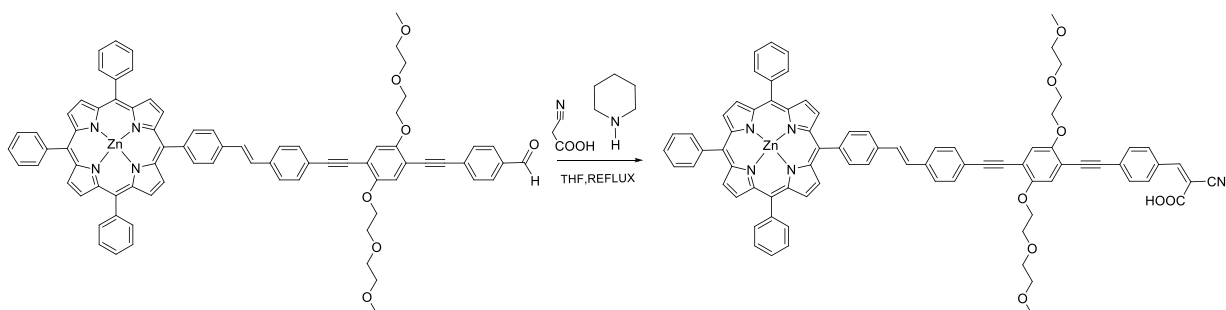
Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού , η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1 . Σε απορρόφηση 0,1 με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω στις Q ταινίες και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Στις πορφυρίνες παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band . Έτσι , έγινε λήψη του φάσματος από το

μηχάνημα φθορισμού. Τα δεδομένα του φάσματος της ένωσης TPP(Zn)-CH₂DZ-CHO δίνονται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας . Η ένωση TPP(Zn)-CH₂DZ-CHO διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραρισθεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial. Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε ένας διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση , αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του vial όχι όμως τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο vial μονοκρύσταλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X και λύθηκε η δομή.

4.5.6 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΥΑΝΟΞΙΚΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΠΡΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥ ΤΡΙΜΕΡΟΥΣ TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH)(ΚΝΟΕVENAGEL REACTION)



| ΕΝΩΣΕΙΣ | n(mmol) | m(mgr)/V(ml) | Mr(gr/mol) | d(gr/ml) | ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ |
|------------------|---------|--------------|------------|----------|-----------|
| TPP(Zn)-DZ-CHO | 0,0161 | 20 mgr | 1244,74 | - | 1 |
| cyanoacetic acid | 0,0964 | 8,2 mgr | 85,06 | - | 6 |
| Pyperidine | - | 1 µl | - | - | - |
| THF | - | 1 ml | - | - | - |

Διαδικασία σύνθεσης του προϊόντος

Σε μια σφαιρική δίκαιμη φιάλη των 10 ml τοποθετήθηκε η πορφυρίνη TPP(Zn)-DZ-CHO ,η οποία είχε ζυγιστεί σε ζυγό. Στη συνέχεια, εισήχθη η ποσότητα του διαλύτη THF και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Έπειτα, τοποθετήθηκε η ποσότητα του κυανοξικού οξέος . Η φιάλη εγκαταστάθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα , στο ένα στόμιο εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας για συνθήκες reflux , ενώ στον πλάγιο λαιμό φυσητήρας για bubbling με άεριο άζωτο N₂ . Μετά από λίγο πραγματοποιήθηκε εισαγωγή του καταλύτη της αντίδρασης, δηλαδή της πυπεριδίνης . Η φιάλη αφήνεται σε συνθήκες reflux στο σημείο βρασμού του διαλύτη THF , περίπου στους 60 °C για όλη τη νύχτα(overnight) . Σκεπάστηκε με αλουμινόχαρτο, μέσα σε ελαιόλουτρο.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, αφέθηκε η σφαιρική φιάλη σε θερμοκρασία δωματίου υπό ροή αερίου αζώτου. Έτσι, εξατμίστηκε ο διαλύτης THF .

Εκχυλίσεις με διαλύτη

Το στερεό από την δίκαιμη σφαιρική φιάλη διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και προστέθηκε μέσα σε μια κωνική φιάλη. Στην κωνική φιάλη έγινε εισαγωγή NaHCO₃ , για την πρωτονίωση του καταλύτη πυπεριδίνης ,δηλαδή για την εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος.

Εκχύλιση είναι η μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν εκχύλιση υδατικού διαλύματος(NaHCO₃ (aq)) με οργανικό διαλύτη(CH₂Cl₂). Οι λόγοι που πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις, είναι για την απομόνωση καθαρής οργανικής φάσης που περιείχε το προϊόν και το αντιδρών σε μικρή ποσότητα. Επίσης, για την απομάκρυνση ουσιών που παρεμπόδιζαν τον περαιτέρω διαχωρισμό, όπως το κυανοξικό οξύ και η πυπεριδίνη .

Σε εκχυλιστική χωάνη των 250 ml έγινε η μεταφορά του διαλύματος από την κωνική φιάλη . Παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ του οργανικού διαλύτη (CH₂Cl₂) και της υδατικής φάσης . Αφέθηκε σε ηρεμία το σύστημα έτσι ώστε να γίνει η πρωτονίωση του καταλύτη πυπεριδίνης . Εν συνεχεία, η εκχυλιστική πωματίστηκε με γυάλινο καπάκι.

Συνεχώς, γινόταν ισχυρή ανάδευση του διαλύματος μέσα στη διαχωριστική χωάνη, αλλά μετά από κάθε ανάδευση άνοιγε η στρόφιγγα για την απομάκρυνση του παραγόμενου αερίου(CO₂↑) . Έπειτα, στερεωνόταν η διαχωριστική χωάνη σε στεφάνη έως ότου έρθουν οι δύο φάσεις σε ισορροπία και διαχωριστούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα.. Η διαδικασία που

ακολούθησε για τις εκχυλίσεις ήταν ακριβώς η ίδια. Μετά τις εκχυλίσεις με κορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 , ακολούθησαν εκχυλίσεις με νερό για την πλήρη απομάκρυνση του κυανοξικού οξέος και της πυπεριδίνης που είναι υδατοδιαλυτά.

Στην κωνική φιάλη που περιείχε την ένωση , προστέθηκε μερική ποσότητα Na_2SO_4 ως ξηραντικό για την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Επίσης , πραγματοποιήθηκε διήθηση με γυάλινο χωνί το οποίο είχε στο εσωτερικό του ,βαμβάκι.

Μετά τις εκχυλίσεις ακολούθησε απόσταξη με το ρότορα ,για την απομάκρυνση του διαλύτη CH_2Cl_2 από εκχυλίσεις.

Υγρή χρωματογραφία στήλης

Έπειτα, ακολούθησε ο διαχωρισμός του προϊόντος από το starting material , με κολώνα υγρής χρωματογραφίας. Στήθηκε η χρωματογραφική στήλη, ως χρωματογραφικό υλικό εισήχθη η silica gel (SiO_2) , ενώ ως διαλύτης έκλουσης αρχικά ήταν το CH_2Cl_2 . Οι διαστάσεις της κολώνας βρέθηκαν 8 cm x 2 cm . Πρώτα από όλα , στην κολώνα μπήκε το βαμβάκι και μετέπειτα η άμμος. Για επιβεβαίωση προστέθηκε διαλύτης στην κολώνα . Η silica gel διαλύθηκε στον διαλύτη και σιγά σιγά προστέθηκε στην κολώνα χρωματογραφίας. Το πακετάρισμα έγινε και έπεσε από πάνω άμμος για να μπορεί να συγκρατεί τυχών άλατα και για να μην χαλάσει η silica κατά τη φόρτωση του δείγματος. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η φόρτωση της ένωσης με τη βοήθεια μιας πιπέτας και αφήνετε ώστε να κατέβει.

Παρατηρήθηκαν 3 κλάσματα, στο πρώτο κλάσμα υπήρχε το πορφυρινικό παράγωγο της TPP- CH_2OH λίγη σε ποσότητα και της TPP- $\text{CH}_2\text{PPH}_3^+\text{Br}^-$ το οποίο κατέβηκε με διαλύτη CH_2Cl_2 . Στο δεύτερο κλάσμα υπήρχε το αρχικό αντιδρών της αντίδρασης, TPP(Zn)- $\text{CH}_2\text{DZ-CHO}$, το οποίο κατέβηκε με διαλύτη $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}(99:2)$. Το άλλο κλάσμα περιείχε το τριμερές , το οποίο κατέβαινε αργά με τη σταδιακή αύξηση της πολικότητας. Η πολικότητα αυξήθηκε από $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}(98:2)$ σε διαλύτη $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}(97:3)$ και έφτασε σε διαλύτη $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}(90:10)$ και τέλος το τριμερές συλλέχθηκε με μίγμα πολύ πολικών διαλυτών , CH_2Cl_2 , EtOH , MeOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ κ.α. . Συλλέχθηκαν και αποστάχθηκαν σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες .

Απόδοση της αντίδρασης

Η μάζα του τελικού προϊόντος που συλλέχθηκε ανερχόταν στα 14 mgr. Οπότε η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής. Τα mol της αρχικής ένωσης που θεωρητικά θα αντιδρούσαν όλα, αφού η αντίδραση είναι 1:1 $n_{\text{θεωρ.}} = 0,0161$ moles. Όμως, τα πραγματικά moles που παράχθηκαν κατά την αντίδραση είναι $n_{\text{πραγμ.}} = m_{\text{προ.}} / M_r \text{ προ.} = 14 \text{ mgr} / 1311,82 \text{ gr/mol} \Rightarrow n_{\text{πραγμ.}} = 0,0106$ mmoles. Οπότε, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha_1 = (n_{\text{πραγμ.}} / n_{\text{θεωρ.}}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = (0,0106 \text{ mmoles} / 0,0161 \text{ mmoles}) * 100\% \Rightarrow \alpha_1 = 65,6\%$

Λήψη φάσματος μάζας (Maldi-Tof)

Η ένωση TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) διαλύθηκε σε CH_2Cl_2 και με πιπέτα Gilson έγινε σποτάρισμα 20 μl πάνω στην πλάκα για το Maldi Tof. Έγιναν 2 spots, ένα χωρίς matrix δείγμα και ένα με αυτό. Το matrix χρησιμοποιήθηκε για προστασία της ένωσης, αλλά εξετάστηκε πόσο επηρεάζεται μια πορφυρίνη από την ακτινοβολία laser του μηχανήματος. Τα δεδομένα του φάσματος μάζας της ένωσης TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος NMR

Πρώτα από όλα για τη λήψη του φάσματος NMR προαπαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Το $(1/200) * 10^{-3}$ του Μοριακού Βάρους είναι η μάζα που έπρεπε να διαλυθεί σε διαλύτη δευτεριομένο χλωροφόρμιο (CDCl_3). Οπότε για τη συγκεκριμένη ένωση χρειάστηκαν 6,56 mgr, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικό tube για NMR και διαλύθηκαν με το δευτεριομένο διαλύτη. Τα δεδομένα του φάσματος NMR ^1H και ^{13}C της ένωσης TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος UV-Vis

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml έγινε εισαγωγή 1,2 mgr της TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH). Η ένωση διαλύθηκε σε CH_2Cl_2 και συμπληρώθηκε η ογκομετρική φιάλη. Εν συνεχεία, 0,2 ml διαλύματος

μεταφέρθηκε σε κυψελίδα ορατού-υπεριώδους και αραιώθηκαν με 2,8 ml διαλύτη CH_2Cl_2 , αφού τελικό όγκο 3 ml δέχεται η κυψελίδα. Η κυψελίδα εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο ,αφού πρώτα είχε γίνει λήψη φάσματος της baseline από το τυφλό δείγμα(μόνο διαλύτης CH_2Cl_2). Τα δεδομένα του φάσματος UV-Vis της ένωσης TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) δίνονται στο παράρτημα.

Λήψη φάσματος Φθορισμού

Αρχικά, για τη λήψη του φάσματος φθορισμού , η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis πρέπει να είναι στο 0,1 . Σε απορρόφηση 0,1 με τη συγκεκριμένη συγκέντρωση η ακτινοβολία έπεφτε πάνω της Q ταινίες και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη. Της πορφυρίνης παρατηρείται έντονος φθορισμός στην πρώτη Q band . Έτσι , έγινε λήψη του φάσματος από το μηχάνημα φθορισμού. Τα δεδομένα του φάσματος της ένωσης TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) δίνονται στο παράρτημα.

Δημιουργία μονοκρυστάλλων για X-ray(XRD)

Τοποθετήθηκε βαμβάκι στο εσωτερικό μιας πιπέτας . Η ένωση TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) διαλύθηκε σε CH_2Cl_2 και πέρασε μέσα από την πιπέτα με το βαμβάκι για να φιλτραρισθεί από τυχούσες ακαθαρσίες. Η ένωση φιλτραρίστηκε και εισήχθη σε vial. Έπειτα, στο ίδιο vial τοποθετήθηκε της διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει την ένωση , αλλά αναμιγνύεται ελάχιστα με τον διαλύτη που διαλυτοποιεί την ένωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως τέτοιος διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Τοποθετήθηκε το καπάκι του vial όχι της τελείως κλειστό, αυτό διότι απαιτείται αργή εξάτμιση των δύο διαλυτών, έτσι ώστε να παραμείνουν στο vial μονοκρύσταλλοι της ένωσης. Τέλος, ο μονοκρύσταλλος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X και λύθηκε η δομή. Η δομή της ένωσης TPP(Zn)-DZ-C(CN)(COOH) από την κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτινών X δίνεται στο παράρτημα.

Λήψη κυκλικού βολταρογραφήματος (CV)

Αφού παρασκευάστηκε το dry THF , άνοιξε το μηχάνημα της κυκλικής βολταμετρίας (CV) και αμέσως μετά ο ηλεκτρονικός υπολογιστής που επικοινωνεί με αυτό. Εφαρμόστηκε δυναμικό σε ένα γυάλινο σκεύος τρίλαιμο, οι 2 λαιμοί χρησιμοποιούνταν για την εφαρμογή δυναμικού, για τη ροή

ηλεκτρονίων, ενώ ο τρίτος λαιμός διοχετεύονταν με αέριο Αργό . Στο γυάλινο αυτό σκεύος τοποθετήθηκαν 20 mgr ηλεκτρολύτη, στη συγκεκριμένη περίπτωση tetrabutylammonium tetrafluoroborate 99% , τα οποία διαλύθηκαν σε dry THF και εν συνεχεία έγινε εισαγωγή 5 mgr της ένωσης. Έτσι , έγινε λήψη του κυκλικού βολταρογραφήματος του τριμερούς .

Αποδόσεις των δύο συνθετικών πορειών

Όπου α η απόδοση της πρώτης συνθετικής πορείας και α' της δεύτερης.

$$\alpha = \alpha_1 * \alpha_2 * \alpha_3 * \alpha_4 * \alpha_5 \Rightarrow \alpha \% = 7,69\% \text{ και}$$

$$\alpha' = \alpha'_1 * \alpha'_2 * \alpha'_3 * \alpha'_4 * \alpha'_5 * \alpha'_6 \Rightarrow \alpha \% = 5,51$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΟΥ ΣΕ DSSCs

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΕΣ ΣΕ ΗΛΙΑΚΑ ΚΕΛΙΑ(DSSCs)



Εικόνα 5.1.1: Εξωτερική εμφάνιση ενός φωτοβολταϊκού τεχνολογίας DSSC

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

ηλιακοί συλλέκτες χρησιμοποιούνται ευρέως. Φωτοευαίσθητα ηλιακά κελιά (DSSCs), είναι το επίκεντρο αρκετών εργασιών.

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

Τα Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) εφευρέθηκαν το 1991 από τον καθηγητή Michael Graetzel και ο Δρ Brian O'Regan στην Ομοσπονδιακή Πολυτεχνική Σχολή της Λωζάνης (EPFL), την Ελβετία και συχνά αναφέρεται ως το κελί Graetzel, καλούμενο GCell. 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.



Εικόνα 5.1.2: Απεικόνιση των DSSC για τη διασαφήνιση της ελαστικότητας και της διαφάνειας των συγκεκριμένων ηλιακών κυψελίδων.

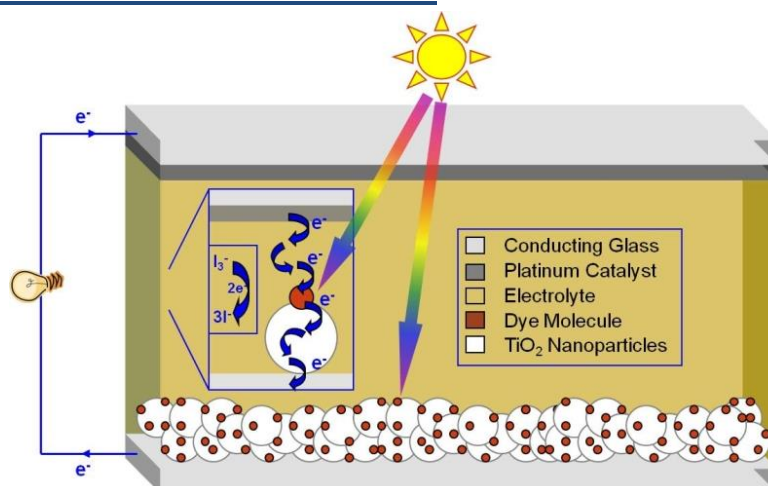
Η αποτελεσματικότητά του είναι συγκρίσιμη με αυτή του άμορφου πυριτίου ηλιακά κελιά (amorphous silicon solar cell), αλλά με πολύ χαμηλότερο κόστος. Η αναθεώρηση αυτή δεν καλύπτει μόνο τις βασικές αρχές των DSSC, αλλά και τη σχετική έρευνα αιχμής και την ανάπτυξή της για βιομηχανικές εφαρμογές. Τα πιο πρόσφατα θέματα έρευνας για DSSC, για παράδειγμα, οι

εφαρμογές τους σε ηλεκτρόδια νανοσωματιδίων TiO_2 , ZnO , μέσα σε ιοντικό υγρό τους ηλεκτρολύτες δηλαδή, carbon nanotubes, σε φύλλα γραφενίου και στερεάς κατάστασης DSSC όλα έχουν ευρέως συζητηθεί.

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

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.

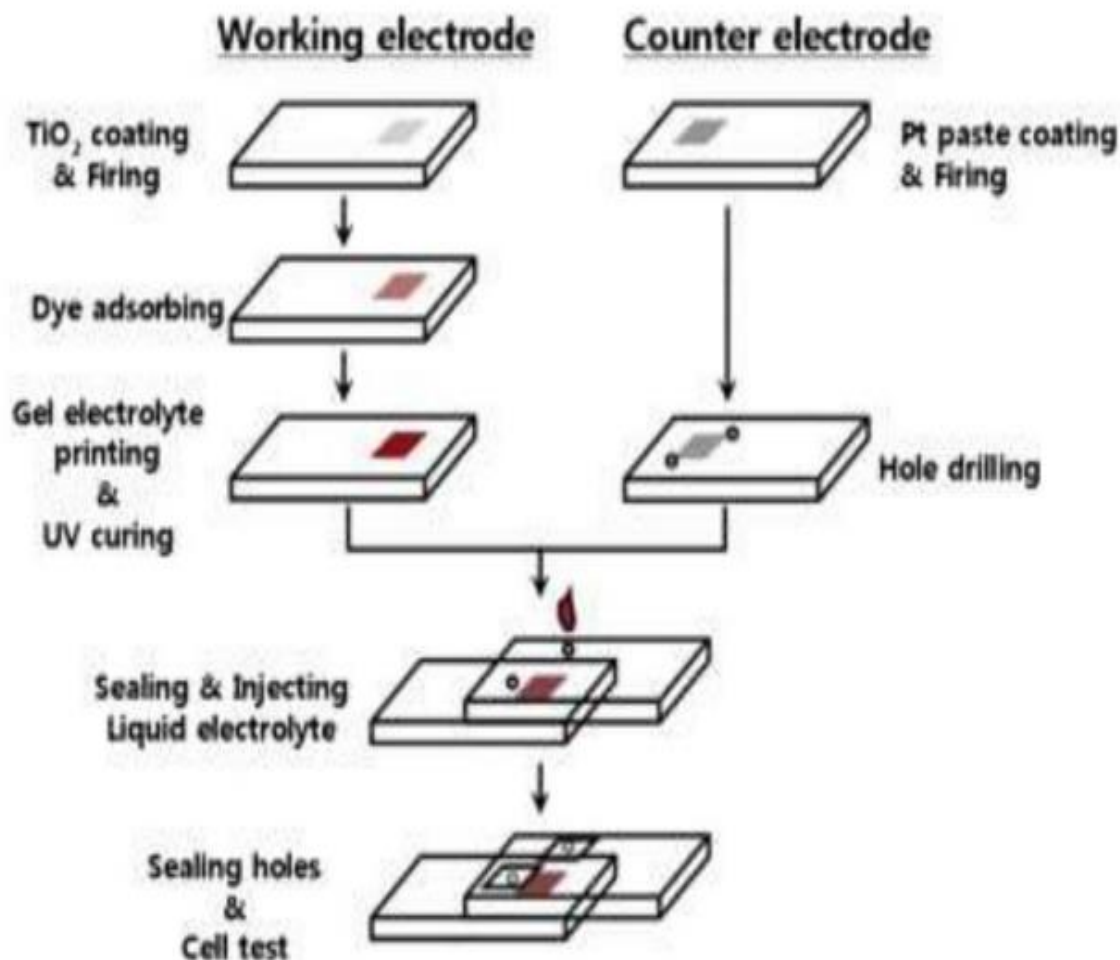
5.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ DSSCs



Εικόνα 5.2.1: Σκιαγράφιση της ροής των ηλεκτρονίων μέσα σε μια συσκευή DSSC.

Η ιστορία με τους φωτοευαισθητοποιητές σε ηλιακά κελια (DSSC) ξεκινά τη δεκατιά του 1970 με έρευνες που έδειξαν ότι η χλωροφύλλη δρά ως φωτοευαισθητοποιητής πάνω σε ηλεκτρόδιο με νανοσωματίδια ZnO (οξειδίο του ψευαργύρου). 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

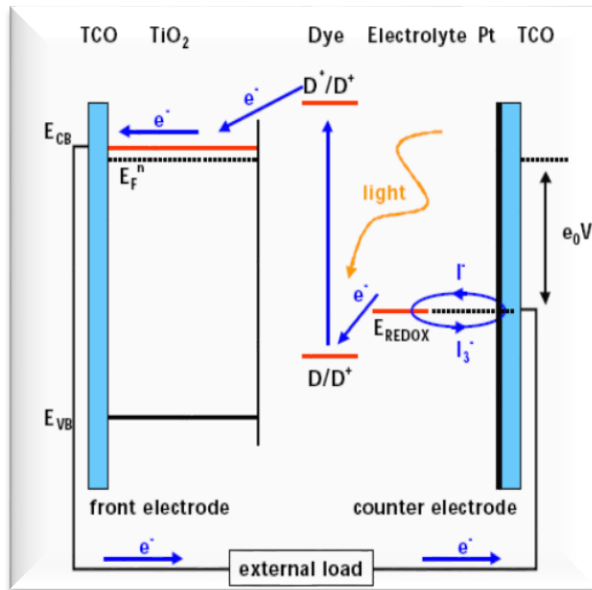
τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου(ZnO) αντικαταστάθηκαν με νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου(TiO₂) . Με την αλλαγή αυτή παρατηρήθηκε δραματική αλλαγή στην απόδοση των συσκευών. Οπότε τα ηλιακά κελιά έφτασαν τη δεκαετία του 1990 να έχουν απόδοση γύρω στο 7%. Οι έρευνες συνεχίζονται και η απόδοση έχει βρεθεί αρκετά υψηλότερη .



Εικόνα 5.2.2: Στην παραπάνω εικόνα περιγράφεται η πορεία κατασκευής ενός φωτοβολταϊκού συστήματος dye solar cell

Για την κατασκευή μιας τέτοιας φωτοβολταϊκής συσκευής εν ονόματι DSSC ,πρώτα από όλα τοποθετούνται 2 ηλεκτρόδια, στο ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας(Pt) ανοίγονται 2 τρύπες(counter electrode), στο άλλο ηλεκτρόδιο από γυαλί , έχει γίνει επάλειψη με τα gel νανοσωματιδίων TiO₂(working electrode) . Στο δεύτερο ηλεκτρόδιο γίνεται η προσρόφηση του χρωμοφόρου πάνω στα νανοσωματίδια του TiO₂ και ακολουθεί ωρίμανση σε UV ακτινοβολία. Έπειτα , ενώνονται τα δύο ηλεκτρόδια και μέσω των οπών του counter electrode εισάγεται ο ηλεκτρολύτης όπου συνηθέστερα

χρησιμοποιείται ο I^-/I_3^- . Τέλος, σκεπάζονται οι οπές και το ηλιακό κελί δοκιμάζεται.



1. $h\nu + D \rightarrow D^*$
 2. $D^* \rightarrow D^+ + e^-$
 3. $e^- (FE) \rightarrow e^- (CE) + \text{electricity}$
 4. $e^- (CE) + Ox \rightarrow Red$
 5. $D^+ + Red \rightarrow D + Ox$
- *****
- $h\nu \rightarrow \text{electricity}$**

Εικόνα 5.2.3: Στην παραπάνω εικόνα περιγράφεται ο ακριβής μηχανισμός λειτουργίας μιας συσκευής DSSC σκιαγραφώντας την πορεία που ακολουθεί η ηλιακή ακτινοβολία προς το χρωμοφόρο, αυτό με τη σειρά του δίνει τα ηλεκτρόνια στο TiO_2 και εν συνεχεία τα ηλεκτρόνια μετατρέπονται σε ηλεκτρισμό. 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 εικόνας 1.4.3 ουσιαστικά περιγράφει την πορεία μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω του πρωτοποριακού φωτοβολταϊκού συστήματος **DSSC** (Dye-Sensitized-Solar-Cell). Ο φωτοευαίσθητοποιητής, 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 κατηλλειμένο μοριακό τροχιακό LUMO). Ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαίσθητοποιητή ανήκει σε ένα εύρος τιμών σε nanosecond. Το σχήμα του μηχανισμού που συμβαίνει σύμφωνα με τα παραπάνω είναι το **1. $h\nu + D_{ye} \rightarrow D_{ye}^*$** .

Η οπή, δηλαδή το ηλεκτρονικό κενό του HOMO τροχιακού του χρωμοφόρου θα πρέπει κάπως να συμπληρωθεί. Το ρόλο του δότη ηλεκτρονίων για την αναγέννηση του φωτοευαίσθητοποιητή τον έχει ο ηλεκτρολύτης όπου το I_3^- ανάγεται σε I^- ως εξής $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ $E^0 = 0,535 \text{ Volt}$. Η λειτουργία του ιωδίου ως

ηλεκτρολύτης για την αναγέννηση του χρωμοφόρου οφείλεται στο υψηλό δυναμικό αναγωγής, όπου σύμφωνα με την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια του Gibbs $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ και τη διαφορά του πρότυπου ηλεκτρικού δυναμικού. Όπου n ο αριθμός των moles και F η σταθερά Faraday. Άρα, λόγω του υψηλού δυναμικού βοηθάει στη γρήγορη και εύκολη αναγέννηση του χρωμοφόρου.

Τα ηλεκτρόνια για την αναγωγή του ηλεκτρολύτη δίνονται από το counter electrode που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt). Το ηλεκτρόδιο πλατίνας είναι η κάθοδος αφού εκεί γίνεται η αναγωγή του ηλεκτρολύτη.

Το ηλεκτρόνιο από τη διεγερμένη κατάσταση του χρωμοφόρου απομακρύνεται και κατευθύνεται προς το TiO_2 και πιο συγκεκριμένα, μεταπίπτει στη ζώνη αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων οξειδίου του Τιτανίου. Αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται με σχετική ευκολία αφού ο φωτοευαισθητοποιητής είναι προσροφημένος πάνω στα νανοσωματίδια του TiO_2 . Το 60 % των ηλεκτρονίων εισάγονται από τη singlet κατάσταση και το 40% από την triplet κατάσταση. Δεδομένου ότι το ενεργειακό επίπεδο της triplet state είναι ελαφρώς πιο πάνω από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , τόσο η ενέργεια που οδηγεί το ηλεκτρόνιο για να εισαχθεί στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου του τιτανίου, όσο για την χαμηλή πιθανότητα της μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Σε αυτό οφείλεται η μικρή ταχύτητα injection του ηλεκτρονίου.

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

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

Η εικόνα 1.4.3 περιγράφει πλήρως τα παραπάνω.

5.3 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ (PCE) ΤΩΝ ΣΥΣΚΕΥΩΝ DSSCs.

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

Αντιλαμβάνεται κανείς ότι η αντίδραση της φωτοσύνθεσης είναι το μέσο για την επιβίωση, αφού κατά αυτή τη διαδικασία παράγεται μοριακό οξυγόνο. Φωτοσυνθετικοί οργανισμοί διεξάγουν αυτές τις αντιδράσεις ως μέθοδο για την αποθήκευση ενέργειας με μελλοντική χρήση στη γλυκόλυση και τον κύκλο του κιτρικού οξέος.

Από χημικής άποψης, η φωτοσύνθεση χρησιμοποιεί την ορατή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή το φως του ήλιου για να ενισχύσει την κίνηση ηλεκτρονίων, που είναι εναρκτήριο έναυσμα της οξειδοαναγωγής με γνώμονα χημικούς μετασχηματισμούς. Κατά τη φωτοσύνθεση παράγονται με απλό τρόπο μόρια, όπου προέρχονται από άφθονες στη φύση πρώτες ύλες (πχ H₂O και CO₂) που είναι χαμηλής ενέργειας. Έτσι, αυτά τα πολύ απλά υλικά μετατρέπουν την άφθονη ηλιακή ενέργεια σε τέτοια μορφή που μπορεί να αποθηκευτεί.

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

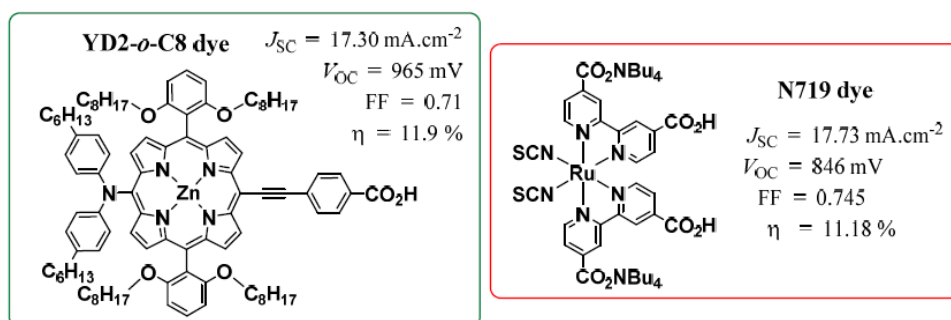
Η απόδοση μετατροπής των φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα καθορίζει την τρέχουσα ένταση του ηλιακού κελιού. Το ποσοστό ενεργειακής μετατροπής της αποδοτικότητας των ηλιακών κελιών (PCE ή η).

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

Η μαθηματική απεικόνιση των παραπάνω είναι ως εξής :

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

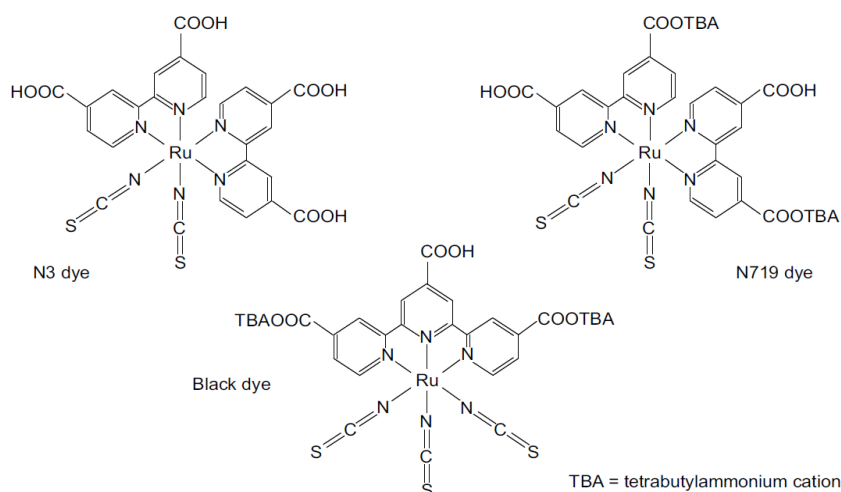
Σύμφωνα με έρευνες η μεγαλύτερη απόδοση ενός DSSC έχει καταγραφεί σε $\eta=11,9\%$, η οποία είναι μικρότερη από τα φωτοβολταϊκά άμορφου πυριτίου που έχουν καταγράψει αποδόσεις της τάξεως του 25 % . Τα DSSC όμως εξυπηρετούν ,λόγω της ποικιλίας τους είτε με single είτε με multi-junction υλικά(εικόνα 1.5.1)



Εικόνα 5.3.1: Στην παραπάνω εικόνα παραθέεται η δομή των χρωμοφόρων με τις μεγαλύτερες αποδόσεις η .Αριστερά εμφανίζεται η ένωση YD2-o-C8 ,πορφυρινικό σύμπλοκο του ψευδαργύρου. Δεξιά η ένωση N719 που είναι σύμπλοκο Ru.

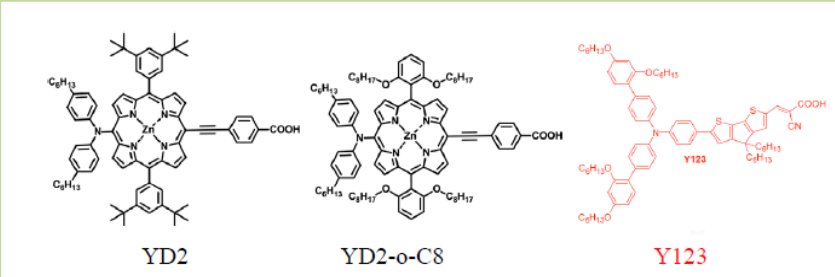
5.4 ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ ΩΣ ΧΡΩΜΟΦΟΡΑ ΣΕ DSSCs.

Παραδείγματα φωτοευαισθητοποιητών σε ηλιακά κελιά είναι ενώσεις οργανομεταλλικές, σύμπλοκα 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 επίσης σύνηθες φαινόμενο ο συνδιασμός χρωστικών,



Εικόνα 5.4.1: Στην παραπάνω εικόνα παραθέεται 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.

Παρακάτω, αναφέρονται ενδεικτικά πορφυρινικά και οργανικά παράγωγα που 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 TiO_2 αλλά από πορφυρίνη σε πορφυρίνη. Αλλάζοντας τον παράγοντα αυτό, βάζοντας μακριές αλυσίδες σαν επιπρόσθετους υποκαταστάτες πανω στον πορφυρινικό δακτύλιο , αποφεύγονται τα συσσωματώματα όσο γίνεται και η μεταφορά ηλεκτρονίων είναι αποτελεσματικότερη.



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

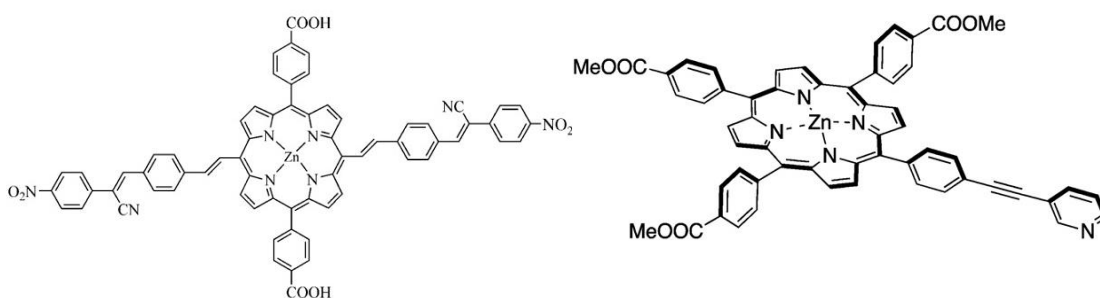
Εικόνα 5.4.2: Στην διπλανή εικόνα παραθέεται η δομή των χρωμοφόρων με τις μεγαλύτερες αποδόσεις ,πορφυρινικά και οργανικά παράγωγα. Ο συνδιασμός πορφυρινών και οργανικών ενώσεων με μικρότερη πιθανότητα συσσωματωμάτων επιφέρει αύξηση στην ενεργειακή απόδοση μετατροπής(η) σε συσκευές DSSC.

Μέσα από έρευνες έχει δείχθει ότι ο φωτοευαισθητοποιητής, για να λειτουργεί πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις. Αρχικά, δύναται να εμφανίζει ευρεία απορρόφηση στην περιοχή του ορατού και στο near IR ,στο οποίο είναι άψογα τα πορφυρινικά παράγωγα. Επίσης, να περιλαμβάνονται στα χρωμοφόρα που θα χρησιμοποιηθούν κάποιες ομάδες πρόσδεσης, για την αποτελεσματικότερη προσρρόφηση του μορίου πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματίδιων του TiO_2 που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ο ημιαγωγός για παράδειγμα (-COOH, -H₂PO₃, -SO₃H.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) .

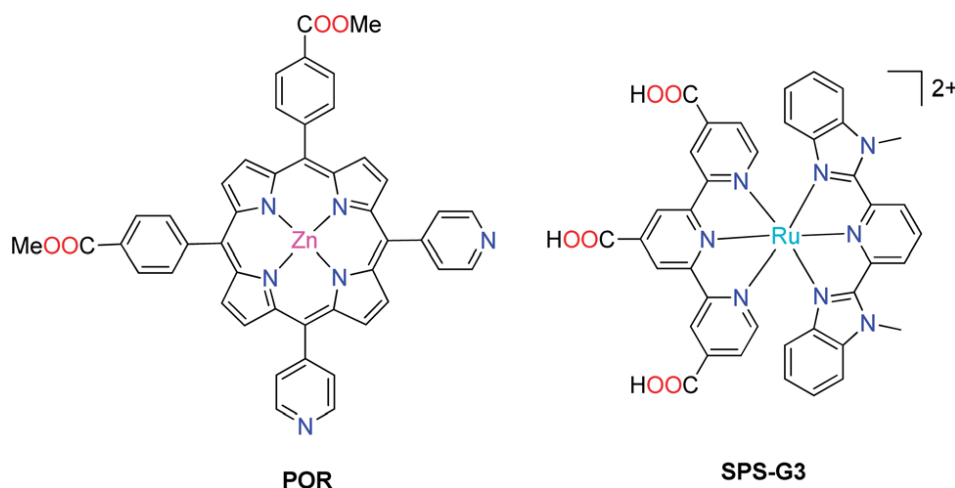
Έτσι, γίνεται αποδοτικότερη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του διεγερμένου χρωμοφόρου και της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του ημιαγωγού. Επίσης, ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής πρέπει να είναι μεγάλος, για την εύκολη διοχέτευση του ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

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. Πέραν τούτου, τα χρωμοφόρα που χρησιμοποιούνται δε θα πρέπει να σχηματίζουν συσσωματώματα, διότι θα υπάρχει αλληλομεταφορά ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης ενός ηλιακού κελιού DSSC. Τέλος, αναγκαία είναι η φωτο-ηλεκτροχημική και θερμική σταθερότητα του μωρίου αυτού.

Παρακάτω παρουσιάζονται πορφυρινικά παράγωγα τα οποία χρησιμοποιούνται σε dye sensitized solar cell



Υπάρχει δυνατότητα συνδιασμού χρωστικών, πορφυρινών με οργανο-μεταλλικά σύμπλοκα του ρουθηνίου.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΤΡΙΜΕΡΟΥΣ ΣΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

6.1 ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ ΤΟΥ ΜΕΛΛΟΝΤΟΣ



Στις μέρες μας , η κύρια πηγή ενέργειας είναι τα ορυκτά καύσιμα. Όμως, η εξάντλησή τους είναι αναπόφευκτη . Παράλληλα , η χρήση τους εξακολουθεί να προκαλεί σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Έτσι, θα πρέπει να υπάρξει περιορισμός στη χρήση αυτών, αφού η πλήρη διακοπή θα φέρει σημαντικά προβλήματα και συγκρούσεις στον οικονομικό τομέα.

Η πρόοδος της τεχνολογίας των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στη σημερινή εποχή, εξελίσσεται ραγδαία, παρόλα αυτά η ενεργειακή κρίση παραμένει. Πρέπει κανείς να βασιστεί σε αυτήν την κρίση και να γίνει στροφή σε άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, φιλικότερες προς το περιβάλλον, από πρώτες ύλες άφθονες στη γη και κυρίως από άποψη οικονομίας.

Το υδρογόνο μπορεί να αποτελέσει μια εξαιρετική λύση για τις ενεργειακές ανάγκες της εποχής. Σήμερα το υδρογόνο παράγεται κυρίως από φυσικό αέριο με την επίδραση υδρατμών, αλλά η πιο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος είναι η παραγωγή του από ηλεκτρόλυση του νερού. Ιδιαίτερη δε σημασία έχει το γεγονός ότι, εκτός από τη δυνατότητα καύσης του σε ηλεκτρογεννήτριες, το υδρογόνο μπορεί να "τροφοδοτήσει" τις κυψέλες καυσίμου, μια από τις σημαντικότερες ενεργειακές πηγές του μέλλοντος.

Το υδρογόνο δεν είναι περισσότερο ή λιγότερο επικίνδυνο από ό, τι άλλα εύφλεκτα καύσιμα, συμπεριλαμβανομένης της βενζίνης, υγραερίου και φυσικού αερίου.

Στην πραγματικότητα, κάποιες από τις ιδιότητες του υδρογόνου παρέχουν οφέλη για την ασφάλεια σε σύγκριση με τη βενζίνη ή άλλα καύσιμα. Για παράδειγμα, διαλύεται πολύ γρήγορα και είναι πολύ λιγότερο πιθανό να εκραγεί σε ανοικτό χώρο, λόγω της υψηλής πλευστότητας και ικανότητα διάχυσης του.

Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα πολύ βαρύτερα αέρια όπως το φυσικό αέριο και οι ατμοί βενζίνης που ενέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο έκρηξης, επειδή αιωρούνται κοντά στο έδαφος και δεν διασπείρονται αρκετά γρήγορα. Ωστόσο, όλα τα εύφλεκτα καύσιμα πρέπει να αντιμετωπίζονται με υπευθυνότητα. Όπως η βενζίνη και το φυσικό αέριο, το υδρογόνο είναι εύφλεκτο και μπορεί να συμπεριφέρεται επικίνδυνα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Το υδρογόνο μπορεί να αντιμετωπιστεί με ασφάλεια όταν παρατηρούνται κατευθυντήριες γραμμές και ο χρήστης έχει την κατανόηση της συμπεριφοράς του.

Η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο έχει αρκετά πλεονεκτήματα. Αρχικά, ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι η αφθονία του στη γη και το σύμπαν. Έπειτα, έχουν παρασκευαστεί μηχανές εσωτερικής καύσης, οι οποίες λειτουργούν με υδρογόνο. Η καύση μοριακού υδρογόνου με οξυγόνο παράγει θερμότητα, εάν όμως η καύση πραγματοποιείται σε μια κυψελίδα καυσίμου, αυτή μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα. Τέλος, το μόνο προϊόν της καύσης του μοριακού υδρογόνου είναι το νερό.

Το δυσάρεστο είναι ότι δεν υπάρχει άφθονο μοριακό υδρογόνο στον πλανήτη, οπότε θα πρέπει να παραχθεί από τη διάσπαση του νερού. Όμως, για τη διάσπαση αυτή απαιτούνται ποσά ενέργειας. Έτσι, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι το υδρογόνο είναι αποτελεσματικό μέσο μεταφοράς ενέργειας και όχι ως εναλλακτικό καύσιμο.

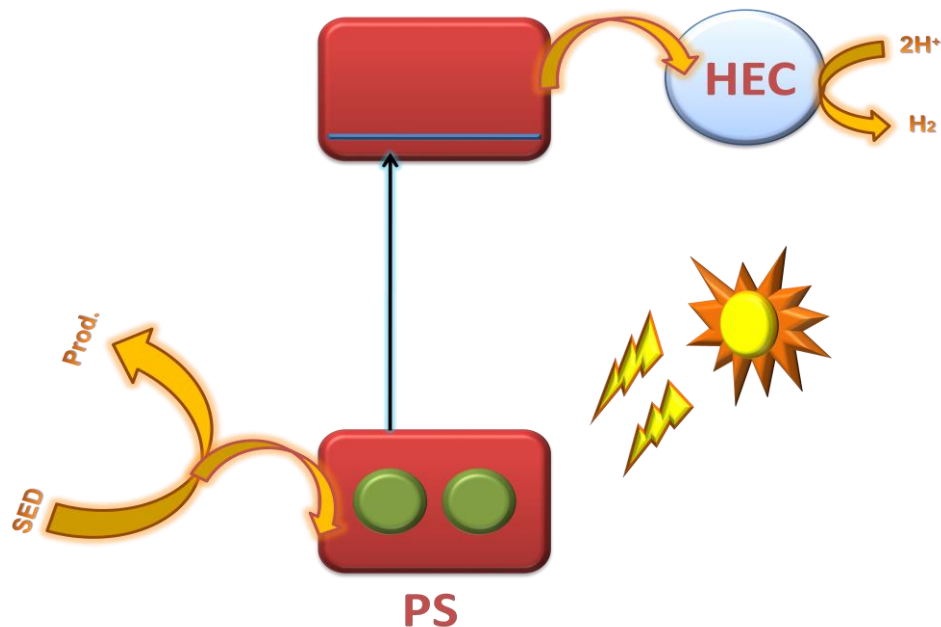
Το γενικό πρόβλημα είναι η αποθήκευση του υδρογόνου. Η λύση του προβλήματος αυτού αποτελεί βασικό παράγοντα για την επιτυχή εισαγωγή του ως καύσιμο για τις μεταφορές. Σε ένα όχημα, το κυριότερο είναι η ασφαλής μεταφορά των καυσίμων και η ύπαρξη ενός κατάλληλου συστήματος χειρισμού, ως εκ τούτου για την εξασφάλιση ενεργειακής αυτονομίας. Όμως, η αυτονομία αυτή θα πρέπει να επιτευχθεί με το χαμηλό κόστος αλλά και χωρίς την επιβάρυνση του σκάφους του οχήματος.

Ευτυχώς έχουν κατασκευαστεί ελπιδοφόρα υλικά για την αποθήκευση. Σημαντικό ρόλο παίζουν τα metal-organic frameworks (MOFs), δηλαδή μεταλλο-οργανικά πορώδη υλικά όπου η δομή και το μέγεθος των πόρων μπορούν να ελεγχθούν με χημικό τρόπο.

6.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Τα συστήματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου, τα οποία βασίζονται σε πορφυρινικά παράγωγα, στα οποία μπορούν να λειτουργήσουν τόσο ως φωτοευαισθητοποιητές όσο και ως καταλύτες. Οι τρομερές ιδιότητες αυτές των πορφυρινών τις καθιστούν ως πολλά υποσχόμενες ενώσεις. Η παραγωγή του υδρογόνου γίνεται τεχνητά, αφού τείνει να μειωθεί η αφθονία του στη γη. Έτσι, υπάρχει δυνατότητα παραγωγής από φωτοβολταϊκά συστήματα σε συνδυασμό με την ηλεκτρόλυση του νερού, αλλά και πιο άμεσα από τη φωτοηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας του ήλιου σε υδρογόνο από τη διάσπαση του νερού. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται τεχνητή φωτοσύνθεση.

Παρακάτω παρουσιάζεται με απλά λόγια ένα σύστημα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου(εικόνα 5.2.1), που περιλαμβάνει έναν φωτοευαισθητοποιητή ως χρωμοφόρα ένωση, η οποία απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία. Κατά την ακτινοβολία, τα ηλεκτρόνια από το τροχιακό υψηλής ενέργειας(HOMO) της χρωστικής διεγείρονται στα χαμηλότερης ενέργεια μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (LUMO), δημιουργώντας μια οπή(ηλεκτρικιακό έλλειμμα). Τα ηλεκτρόνια της LUMO κατάστασης δίνονται στον καταλύτη, που μπορεί να είναι είτε μια προφυρίνη είτε μια κοβαλοξίμη. Έπειτα, ο καταλύτης με την περίσσεια ηλεκτρονίου προκαλεί την αναγωγή των πρωτονίων του νερού, προς σχηματισμό αερίου υδρογόνου. Η οπή του φωτοευαισθητοποιητή, καλύπτεται από ηλεκτρόνια ενός μορίου "sacrificial donor", όπου ουσιαστικά είναι το μόριο "θυσιαστής" για την αναγέννηση του χρωμοφόρου.

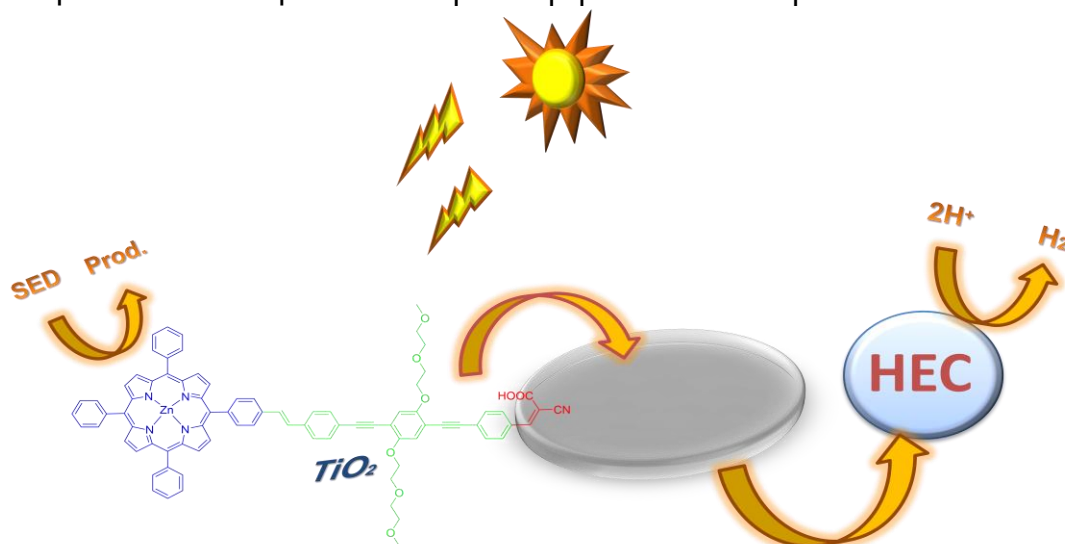


Εικόνα 6.2.1: Σκαρίφημα ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος παραγωγής υδρογόνου. Όπου SED η ένωση που θυσιάζεται για την αναγέννηση του φωτοευαισθητοποιητή (PS), όπου Prod. Το προϊόν μετά την οξείδωση του SED και όπου HEC είναι ο καταλύτης φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.

6.3 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΤΡΙΜΕΡΟΥΣ TRP(Zn)-DZ-(COOH)(CN) ΣΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΗΣ-ΚΟΒΑΛΟΞΙΜΗΣ

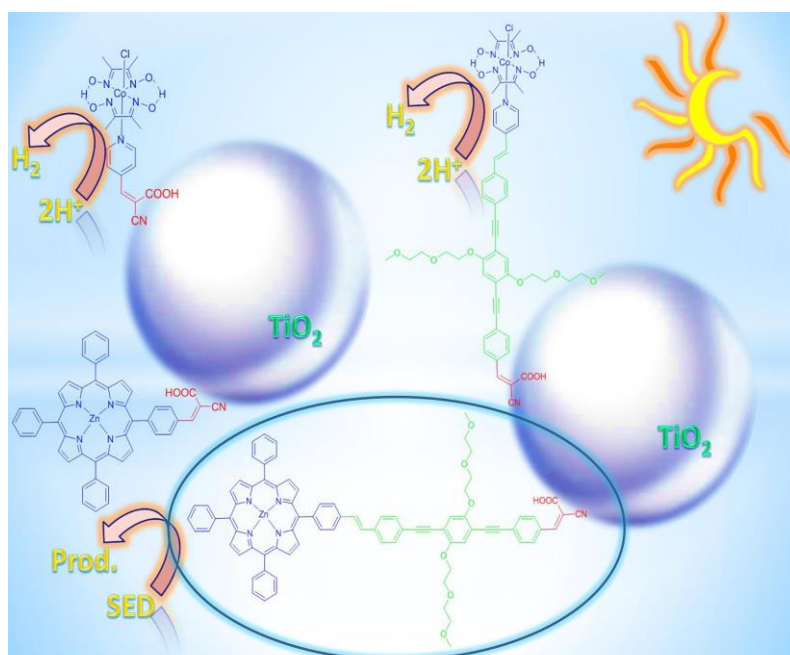
Η χρήση κατάλληλων φωτοευαισθητοποιητών είναι πολύ σημαντική για την ανάπτυξη και το σχεδιασμό νέων φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Απαραίτητη προϋπόθεση, ο φωτοευαισθητοποιητής, όπως και στις εφαρμογές DSSC, να απορροφά μεγάλο εύρος του ηλιακού φωτός, στην περιοχή του visible καθώς και στην περιοχή του near IR. Ένα άλλο χαρακτηριστικό που πρέπει να πληροί τις προϋποθέσεις ένας φωτοευαισθητοποιητής, είναι η σταθερότητά του σε συνθήκες συνεχούς ακτινοβολίας και παρατεταμένης έκθεσής του σε υδατικό περιβάλλον. Επίσης, για την καλύτερη ομοιογένεια του συστήματος, αρκεί ο φωτοευαισθητοποιητής να είναι αναμίξιμος με το υπόστρωμα (H_2O), δηλαδή να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο υδατοδιαλυτός. Παράλληλα, ο αποτελεσματικός διαχωρισμός φορτίων στο χρωμοφόρο κατά την έκθεση του σε ακτινοβολία και υπό την παρουσία ενός δότη ηλεκτρονίων (SED) και ενός δέκτη ηλεκτρονίων (HEC). Ουσιαστικά ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης θα πρέπει να είναι αρκετός, έτσι ώστε να μεταπηδούν εύκολα στον καταλύτη.

Μετά από έρευνες έχει παρατηρηθεί ότι η εισαγωγή νανοσωματιδίων TiO_2 στο διάλυμα παραγωγής υδρογόνου, αυξάνει την ικανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων από το φωτοευαισθητοποιητή στον καταλύτη.



Εικόνα 6.3.1: Σκαρίφημα ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος παραγωγής υδρογόνου υπό την παρουσία TiO_2 . Όπου SED η ένωση που θυσιάζεται για την αναγέννηση του φωτοευαισθητοποιητή, όπου Prod. Το προϊόν μετά την οξείδωση του SED και όπου HEC είναι ο καταλύτης φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.

Σύμφωνα με αυτά που έχουν αναφερθεί για την επίδραση των νανοσωματιδίων TiO_2 για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου, μελετήθηκαν νέα συστήματα παραγωγής υδρογόνου, με ομάδα πρόσδεσης αυτή του κυανοξικού οξέος. Η ομάδα αυτή βρίσκεται στο φωτοευαίσθητοποιητή και τον καταλύτη. Επίσης, το σημαντικό αυτό του συστήματος είναι η εισαγωγή μιας αλυσίδας-μοριακού καλωδίου, για τη μεταφορά του φορτίου. Έτσι, μελετήθηκε η απόδοση αυτού του συστήματος.



Εικόνα 6.3.2: Φωτοκαταλυτικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου που περιλαμβάνει πορφυρίνες και κοβαλοξίμες με anchoring group το κυανοξικό οξύ, το οποίο προσροφάται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων TiO_2 .

BIBΛIOΓPAΦIA

- [1] Βιοχημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Jeremy M. Berg; John L. Tymoczko; Lubert Stryer
- [2] Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, John Mc Murry
- [3] Οργανική Χημεία Τόμος 1, εκδόσεις Utopia, David Klein
- [4] Γενική Χημεία 6^η έκδοση, εκδοτικός οίκος Τραύλος, Ebbing; Gammon
- [5] Χημεία Ενώσεων Συναρμογής, εκδόσεις Ζήτη, Ιωάννης Τοσσιδής
- [6] Βιοανόργανη Χημεία, εκδόσεις Ζήτη, Δημήτρης Κεσίσογλου; Γεώργιος Ψωμάς
- [7] Ανόργανη Χημεία (Αρχές Δομής και Δραστικότητας) 4^η έκδοση, Ιων Μακεδονικές εκδόσεις, James E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter
- [8] Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης 6^η έκδοση, εκδόσεις Κωσταράκη, Skoog; Holler; Crouch
- [9] Biomimetic Dye Aggregate Sollar Cells, Springer Theses (Recognizing Outstanding Ph.D. Research), Peter L. Marek
- [10] Ποσοτική Χημική Ανάλυση τόμος Β', Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Daniel C. Harris
- [11] NMR αρχές και εφαρμογές φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, εκδόσεις Γιάννη Β. Παρασιανός, Θ. Μαυρομούστακος; Ι. Ματσούκας
- [12] Elmer, P., *An Introduction to Fluorescence Spectroscopy* 2000.
- [13] Chuck, R.S., et al., *Fluorescence-guided laser removal of chemically damaged cornea. J Cataract Refract Surg*, 2002. **28**(10): p. 1847-52.
- [14] chuck, R.S., et al., *193-nm excimer laser-induced fluorescence detection of fluoroquinolones in rabbit corneas. Arch Ophthalmol*, 2004. **122**(11): p. 1693-9.
- [15] Kessel, L., et al., *Corneal fluorescence in relation to genetic and environmental factors: a twin study. Acta Ophthalmol Scand*, 2003. **81**(5): p. 508-13.
- [16] 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.
- [17] Vlachopoulos, N.; Liska, P.; Augustynski, J.; Gratzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 1216-1220.

- [18] 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.
- [19] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D., *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2011**, *19*, 565-572.
- [20] Gratzel, M., *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- [21] Blankenship, R. E., *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Blackwell Science: 2002.
- [22] Barber, J., *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 185-196.
- [23] Di Wei , *Int J Mol Sci.* **2010**, *11*(3), 1103-1113
- [24] Gratzel M., *Solar Energy Conversion by Dye Sensitized Photovoltaic Cells. Inorg. Chem.*, **2005** , *44* , 6841-6851
- [25] Lewis, N.S. , *Toward Cost-Effective Solar Energy Use*, *Science*, **2007**, *315*, 798-801
- [26] Gratzel , M. , *Dye-Sensitized solar cells*, *J. of Photochemistry and photobiology*, **2003**, 145-153
- [27] Hardin; B.e. ; Snaith ; H.J. ; McGehee; M.D. , *The renaissance of dye-sensitized solar cells* , *The nature photonics* , **2012** , 162-171
- [28] Nagata T. ; Murakami H. ; *Development of Dye-sensitized Solar Cells* , *ULVAC Technical Journal*, **2009** , 70E
- [29] http://community.nsee.us/concepts_apps/dssc/DSSC.html
- [30] <http://gcell.com/dye-sensitized-solar-cells>
- [31] http://www.iatrikionline.gr/Deltio_52c/04.htm
- [32] <http://watcut.uwaterloo.ca/webnotes/Metabolism/drugsCypActionMode.html>
- [33] <http://macromol.sbcs.qmul.ac.uk/oldsite/psllimages/oxygenicphotosynthmodel.html>
- [34] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorophyll-a-2D-skeletal.png>
- [35] <http://sciencelearn.org.nz/Contexts/Food-Function-and-Structure/Science-Ideas-and-Concepts/Phytochemicals>
- [36] <http://kpe-kastor.kas.sch.gr/leaf/texts/pigments.htm>
- [37] Ιστοσελίδα: chemistry.uoc.gr/courses/ax2
- [38] Ιστοσελίδα: chemistry.uoc.gr/courses/suprachem/topics/20_Uv-Vis.

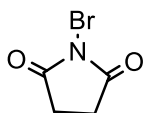
- [39] Huber, R., *A structural basis of light energy and electron transfer in biology. EMBO J.*, **1989**, 8, 2125-2147.
- [40] Beratan, D., and Skourtis, S.,. *Electron transfer mechanisms. Curr. Opin. Chem. Biol.*, **1998**, 2, 235-243.
- [41] Biemann, K., *Mass Spectrometry, McGraw-Hill*, **1962**.
- [42] McLafferty, F.W., *Interpretation of Mass Spectra, Benjamin*, **1973**.
- [43] R.J. Cotter, *Time-of-Flight Mass Spectrometry (Washington, DC: American Chemical Society*, **1997**).
- [44] R.J. Cotter, "The New Time-of-Flight Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **1999**, 71, 445A.
- [45] C. Fenselau, "MALDI MS and Strategies for Protein Analysis," *Anal. Chem.* **1997**, 69, 661A.
- [46] Claridge TDW. *High Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. Tetrahedron Organic Chemistry Series, Vol.19, Pergammon Press, Oxford*, **1999**.
- [47] Hore PJ, Jones JA, Wimperis A, Wimperis S. *NMR: The Toolkit. Oxford University Press, Oxford*, 2000.
- [48] Levitt MH. *Spin Dynamics-Basics of Nuclear Magnetic Resonance. John Wiley & Sons, New York*, 2001.
- [49] Berger S, Braun S. *200 and More NMR Experiments: A Practical Course. Wiley-VCH, New York*, 2004.
- [50] Duer M. *Introduction to Solid-state NMR Spectroscopy. Blackwell Publishing Ltd, London*, 2004.
- [51] Frebolin H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy. John Wiley & Sons, New York*, 2005.
- [52] Balci M. *Basic 1H-13C-NMR Spectroscopy. Elsevier, Amsterdam*, 2005.
- [53] Skoog (2007). *Principles of Instrumental Analysis (6th ed.)*. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole.
- [54] R.W. Nelson, D. Nedelkov, & K.A. Tubbs, "Biomolecular Interaction Analysis Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 405A.
- [55] S.C. Moyer & R.J. Cotter, "Atmospheric Pressure MALDI," *Anal. Chem.* **2002**, 74, 469A.
- [56] Misra, Prabhakar, Dubinskii, Mark, (2002). *Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers*. New York: Marcel Dekker.

- [57] Pochapsky T, Pochapsky S. *NMR for Physical and Biological Scientists*. Taylor & Francis, New York, 2005.
- [58] J.A.Mikroyiannidis; G.Charalambidis; A.G.Coutsolelos; P.Balraju; G.D.Sharma , *Journal of Power Sources* 196 , **2011** , 6622-6628
- [59] Manas K. Panda; G. D. Sharma;, K. R. Justin Thomasd and A. G. Coutsolelos , *J. Mater. Chem. ,* **2012** , 22, 8092
- [60] 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
- [61] K. Ladomenou; T. N. Kitsopoulos; G. D. Sharma and A. G. Coutsolelos, *RSC Advances*, **2014**, 4, 21379
- [62] Armaroli, N.; Balzani, V. *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, **2010**.
- [63] Rand, D. A. J.; Dell, R. M. *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects* **2008**.
- [64] Murray, L. J.; Dinc, M.; Long, J. R. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1294.
- [64] Hammond, A.L. *Science* **1972**, 177, 1088.
- [65] Dawson, J.K. *Nature* **1974**, 249, 724.
- [66] Balzani, V.; Moggi L.; Manfrin, M.F.; Bolletta, F.; Gleria, M. *Science* **1975**, 189, 852.

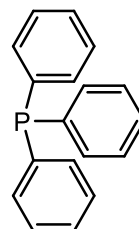
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

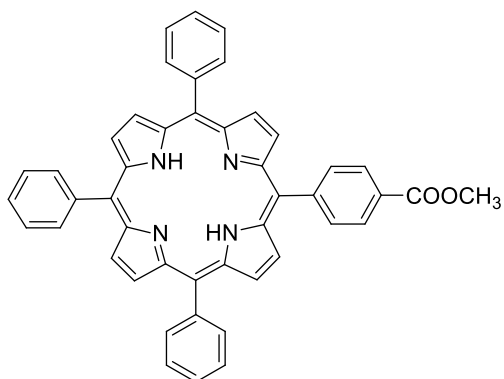
NBS : N-βρωμοσουκινιμίδιο



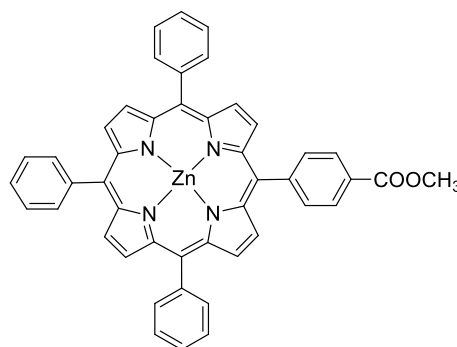
PPh₃ : Τριφαινύλο φωσφίνη



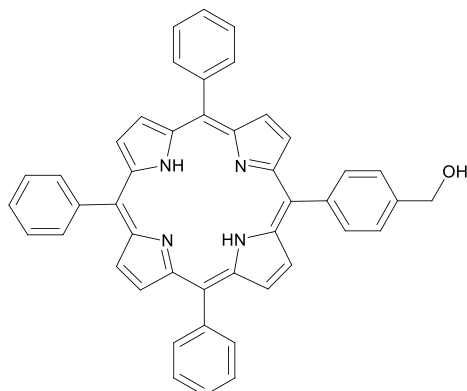
TPP-COOCH₃:



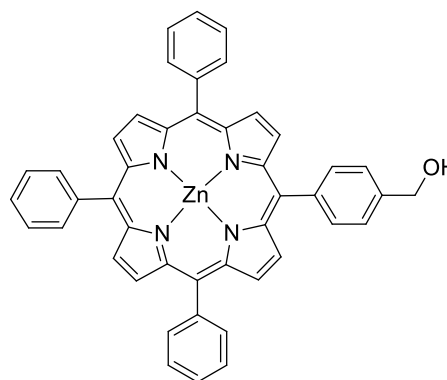
TPP(Zn)-COOCH₃:



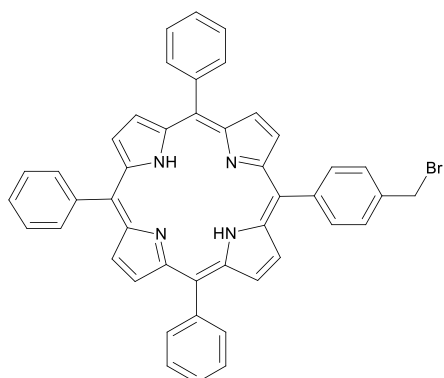
TPP-CH₂OH:



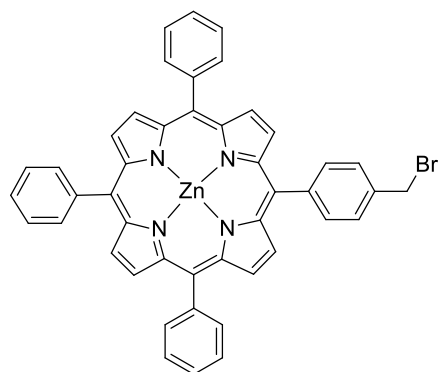
TPP(Zn)-CH₂OH:



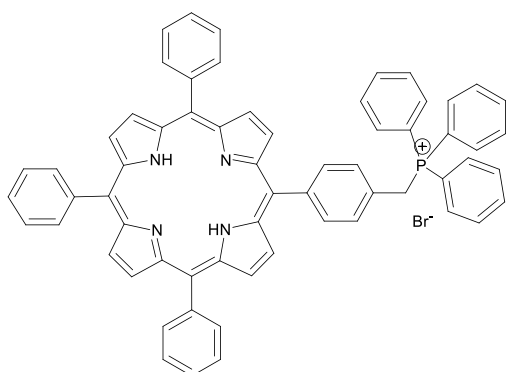
TPP-CH₂Br:



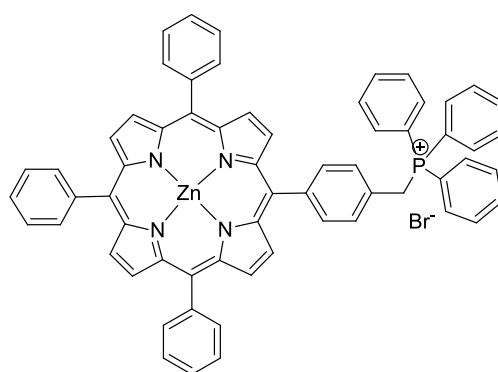
TPP(Zn)-CH₂Br:



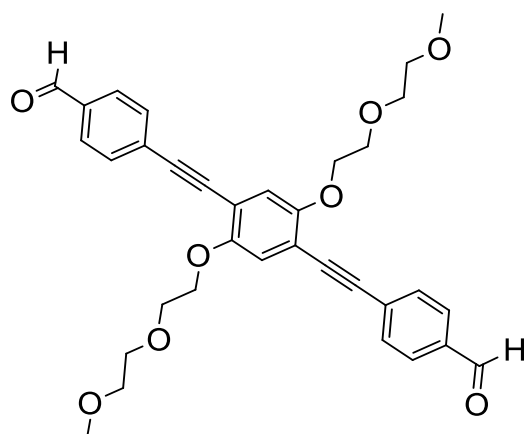
TPP-CH₂ P⁺(Ph)₃ Br⁻:



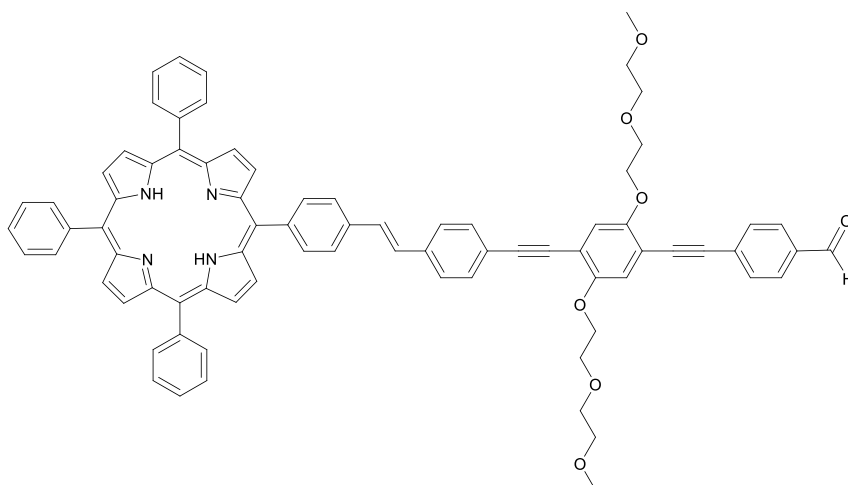
TPP(Zn)-CH₂ P⁺(Ph)₃ Br⁻:



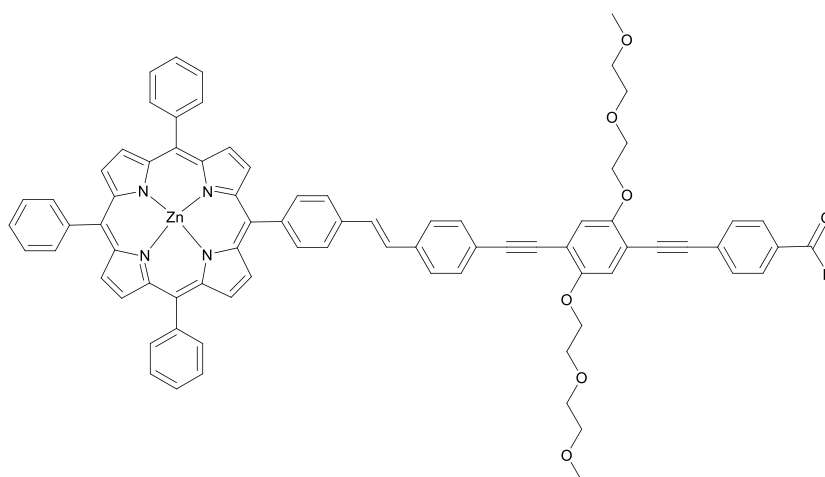
DZ: διαλδεΰδη



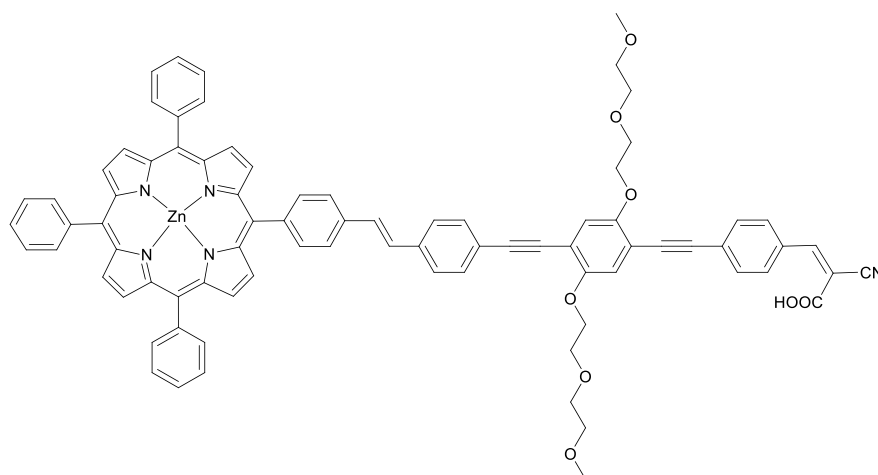
TPP-CH₂DZ-CHO:



TPP(Zn)-CH₂DZ-CHO:



TPP(Zn)-CH₂DZ-(COOH)(CN):



Co(dmgh)₂Cl-Pyridine-aldehyde-CN(COOH)

Co(dmgh)₂Cl-Pyridine-CN(COOH)

Dialdehyde

Pyridine-aldehyde

Pyridine-dialdehyde-CN(COOH)

TPP(Zn)-aldehyde-TPP(Zn)

TPP-CH₂-Br

TPP-CH₂-OH

TPP-CHO

TPP-COOCH₃

TPP-CH₂-P(Ph)₃Br

Zn-TPP-CH₂-Br

Zn-TPP-CH₂-OH

Zn-TPP-CHO

Zn-TPP-CN(COOH)

Zn-TPP-COOCH₃

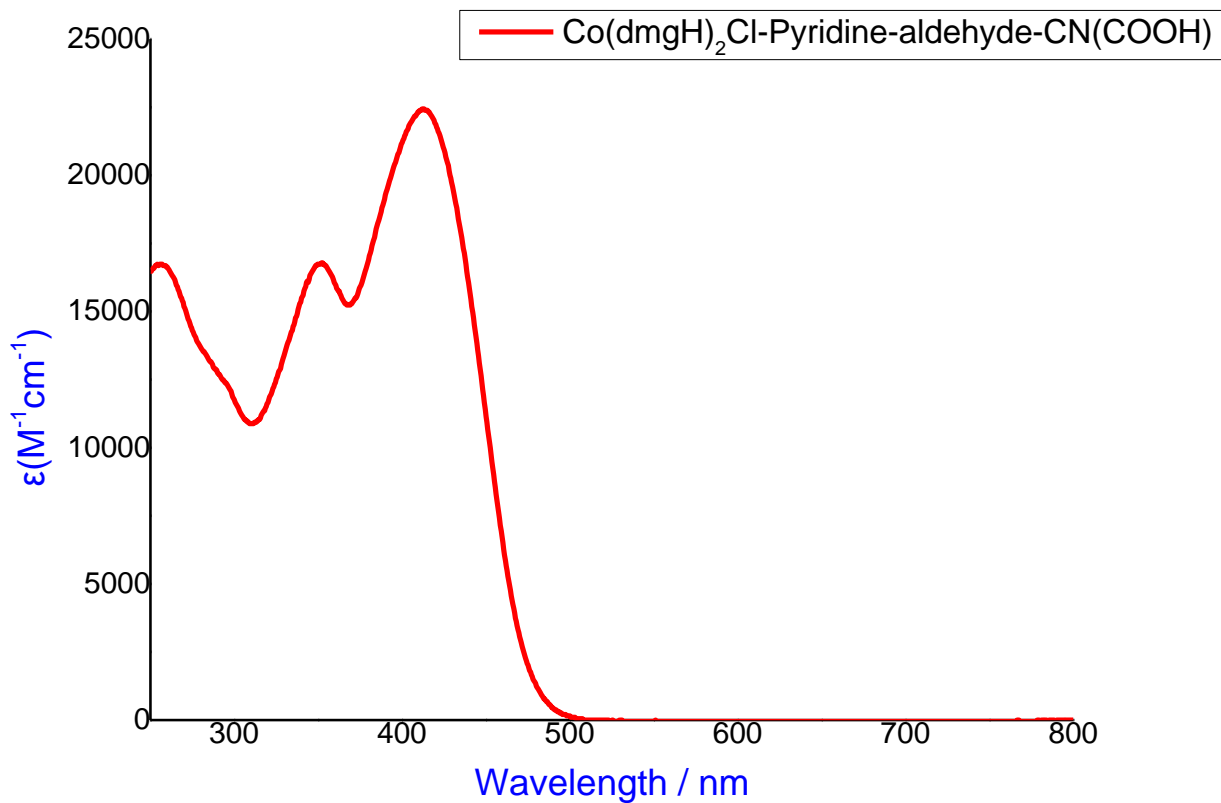
Zn-TPP-CH₂-P(Ph)₃Br

Zn-TPP-aldehyde-CN(COOH)

Zn-TPP-aldehyde-CHO

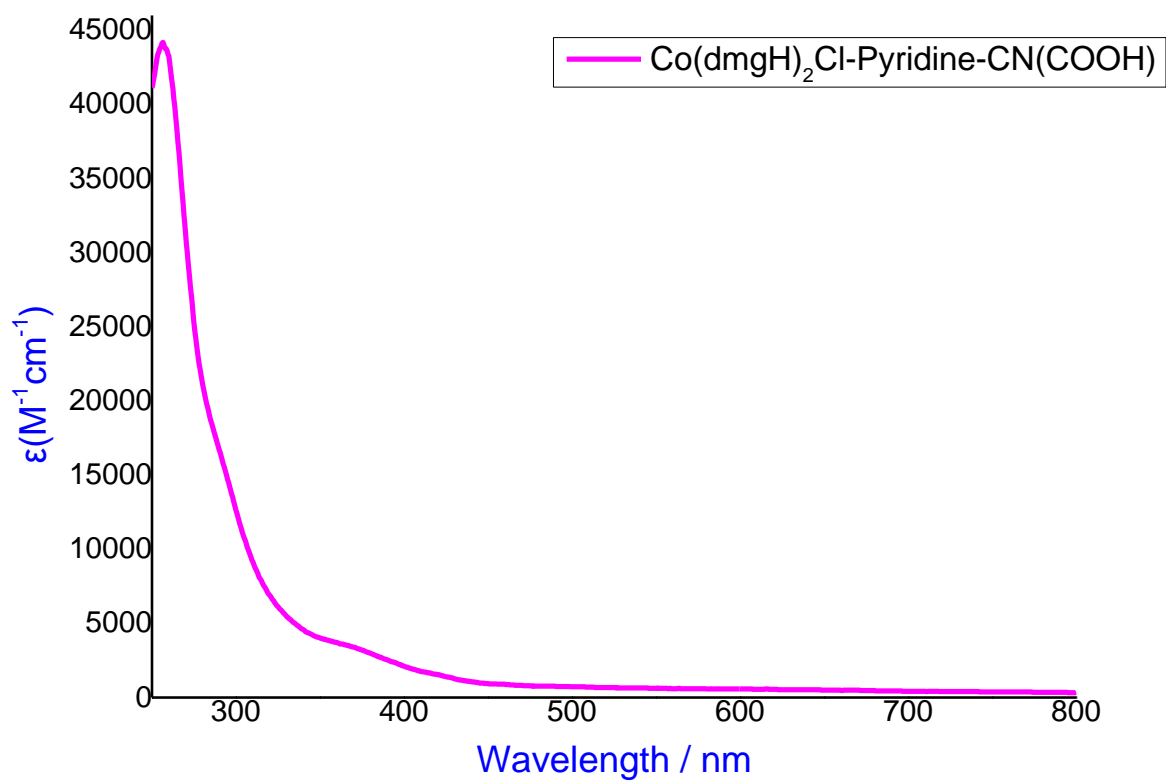
Φάσματα UV-Vis-Μετρήσεις

Co(dm_gH)₂Cl-Pyridine-aldehyde-CN(COOH)



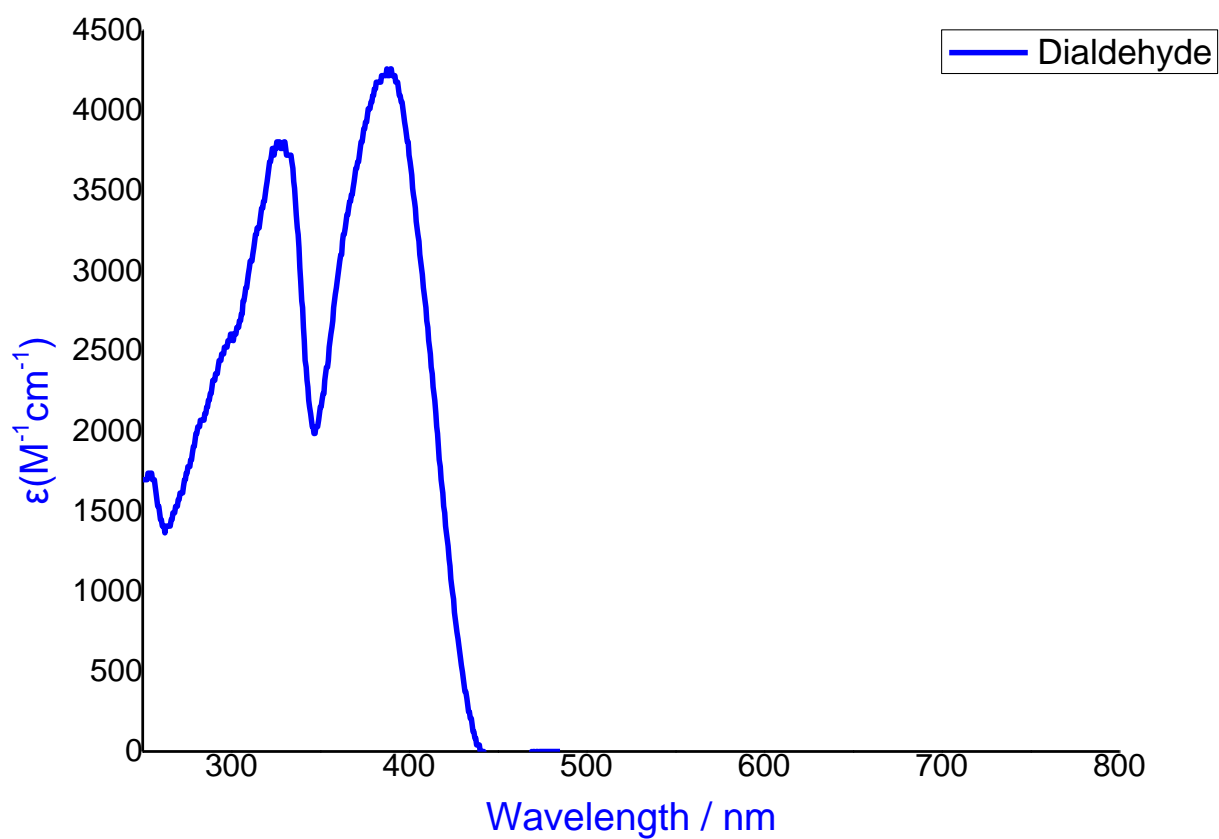
Διάγραμμα-01: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Co(dm_gH)₂Cl-Pyridine-aldehyde-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Co(dmgh)₂Cl-Pyridine-CN(COOH)



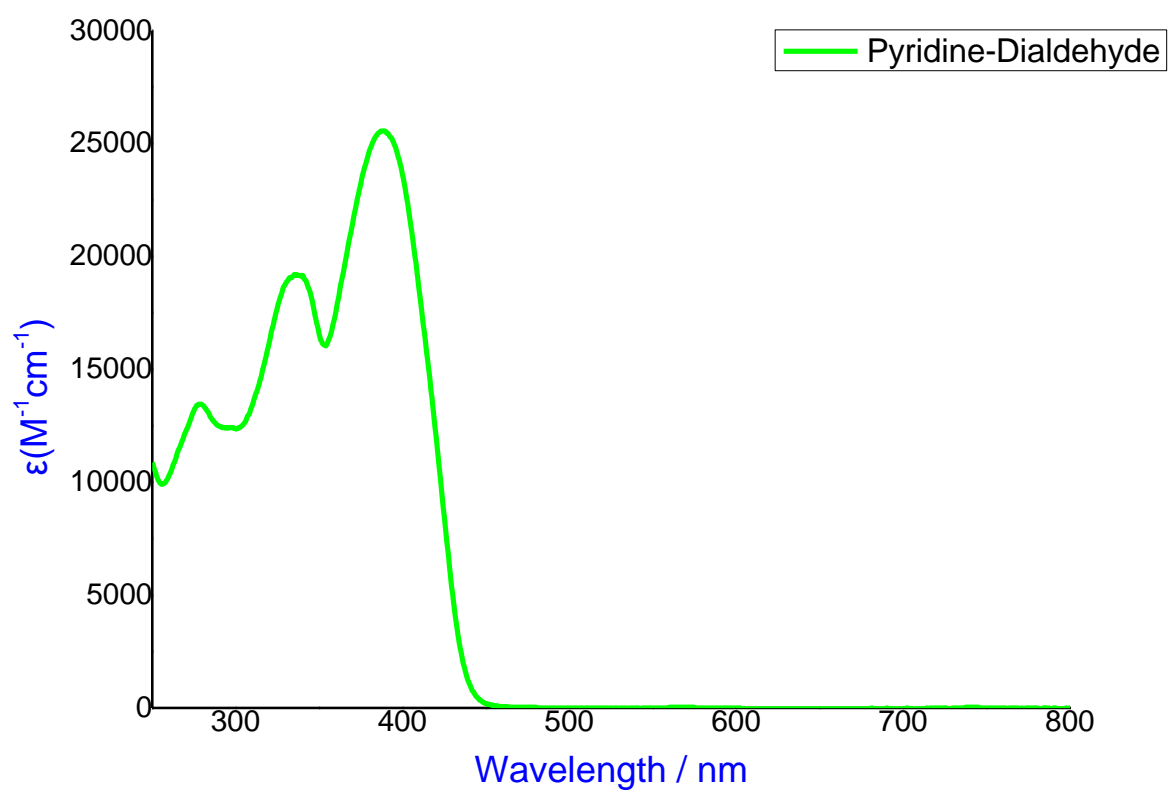
Διάγραμμα-02: UV-Vis φάσματος ένωσης **Co(dmgh)₂Cl-Pyridine-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Dialdehyde



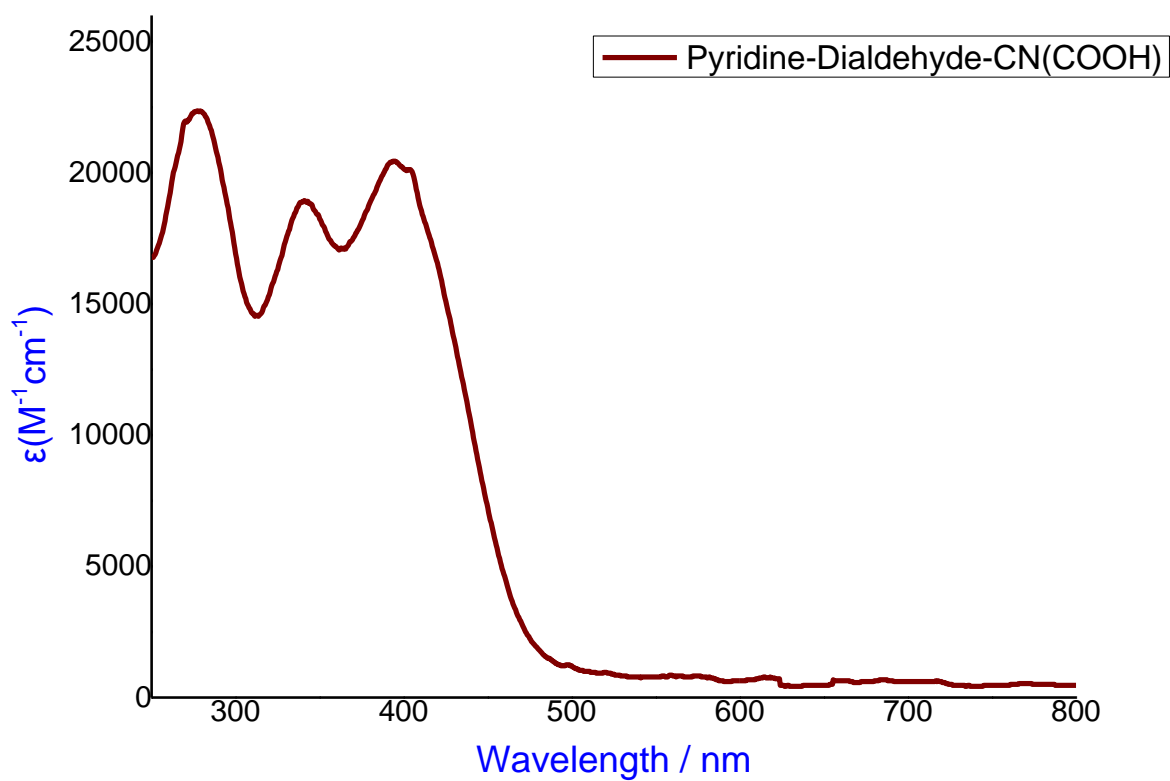
Διάγραμμα-03: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Dialdehyde** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

Pyridine-Dialdehyde



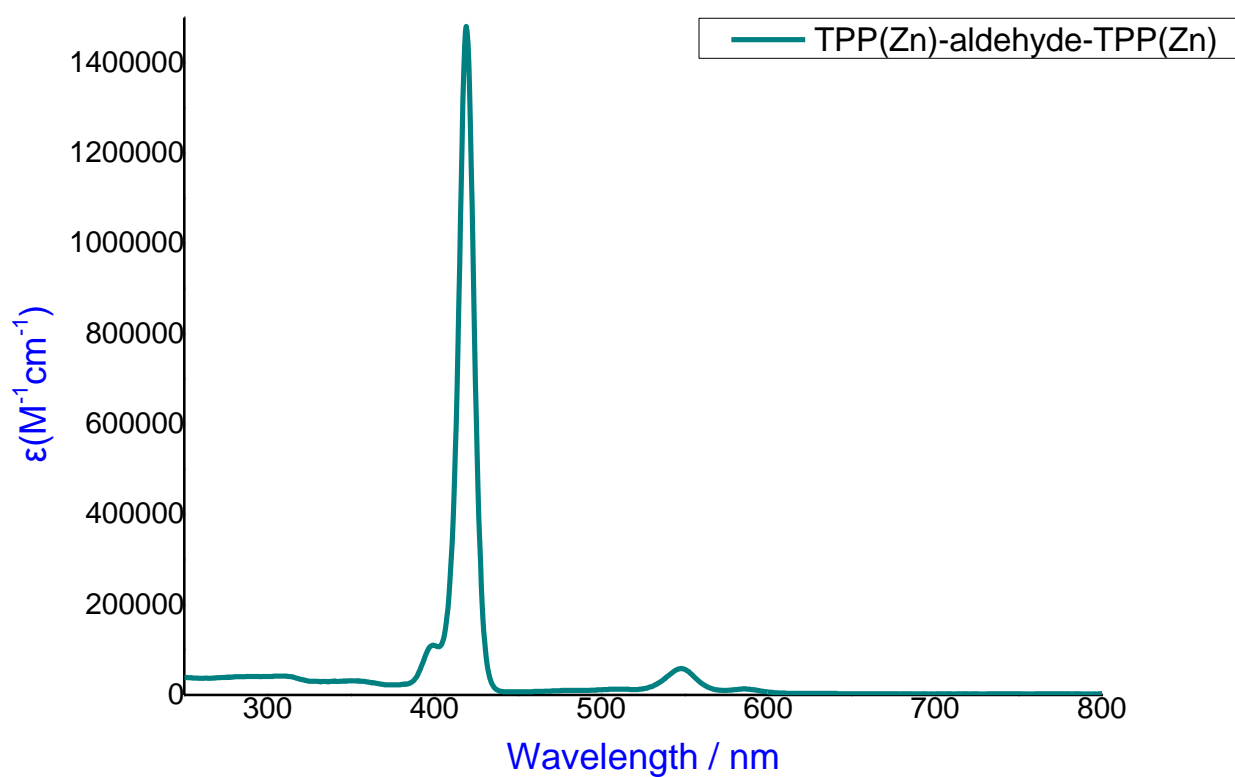
Διάγραμμα-04: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Pyridine-Dialdehyde** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

Pyridine-Dialdehyde-CN(COOH)



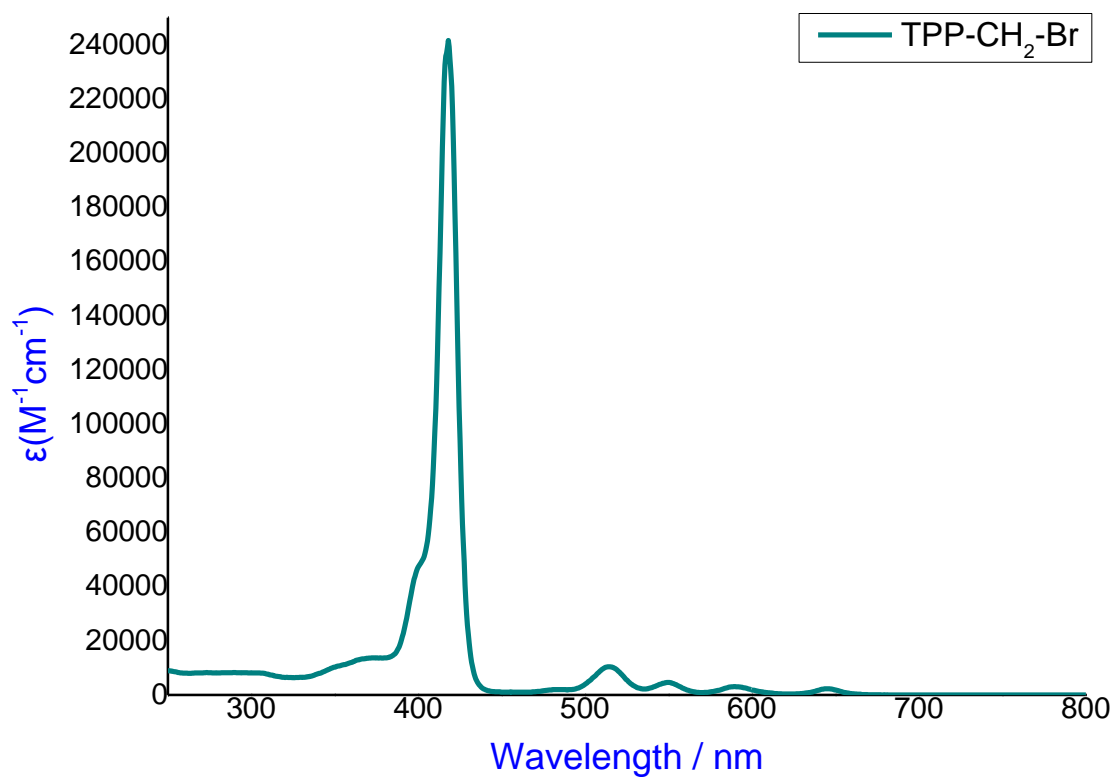
Διάγραμμα-05: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Pyridine-Dialdehyde-CN(COOH)** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

TPP(Zn)-aldehyde-TPP(Zn)



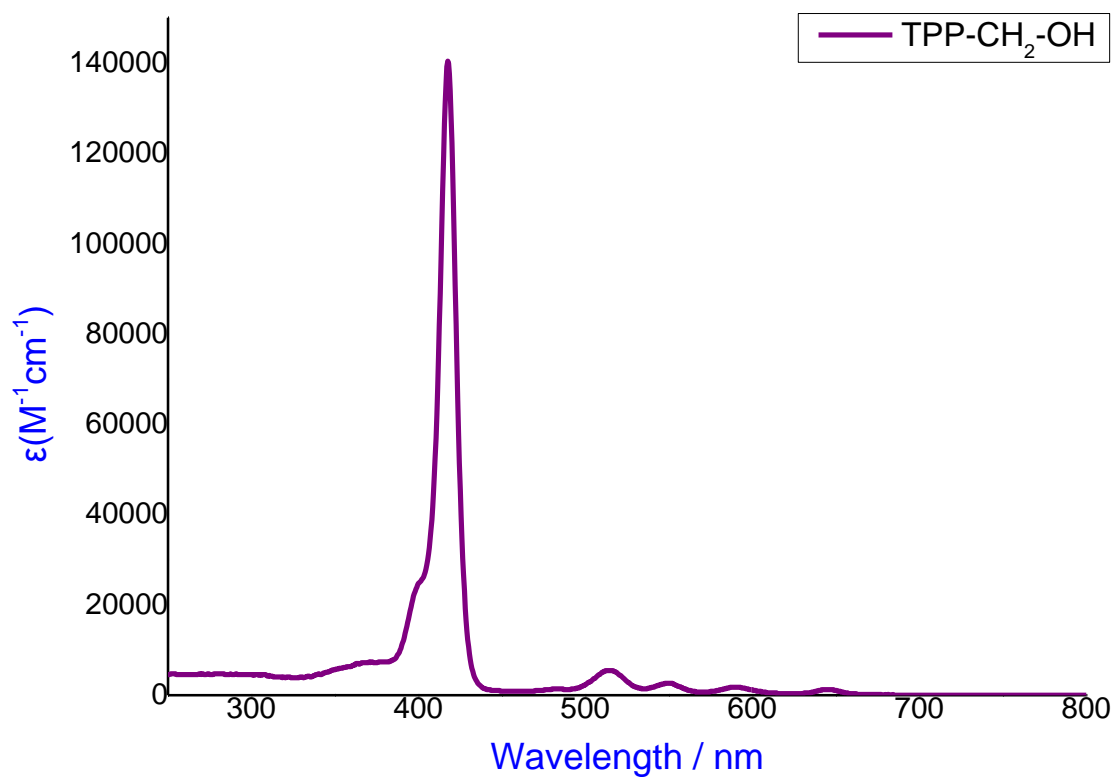
Διάγραμμα-06: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP(Zn)-aldehyde-TPP(Zn)** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

TPP-CH₂-Br



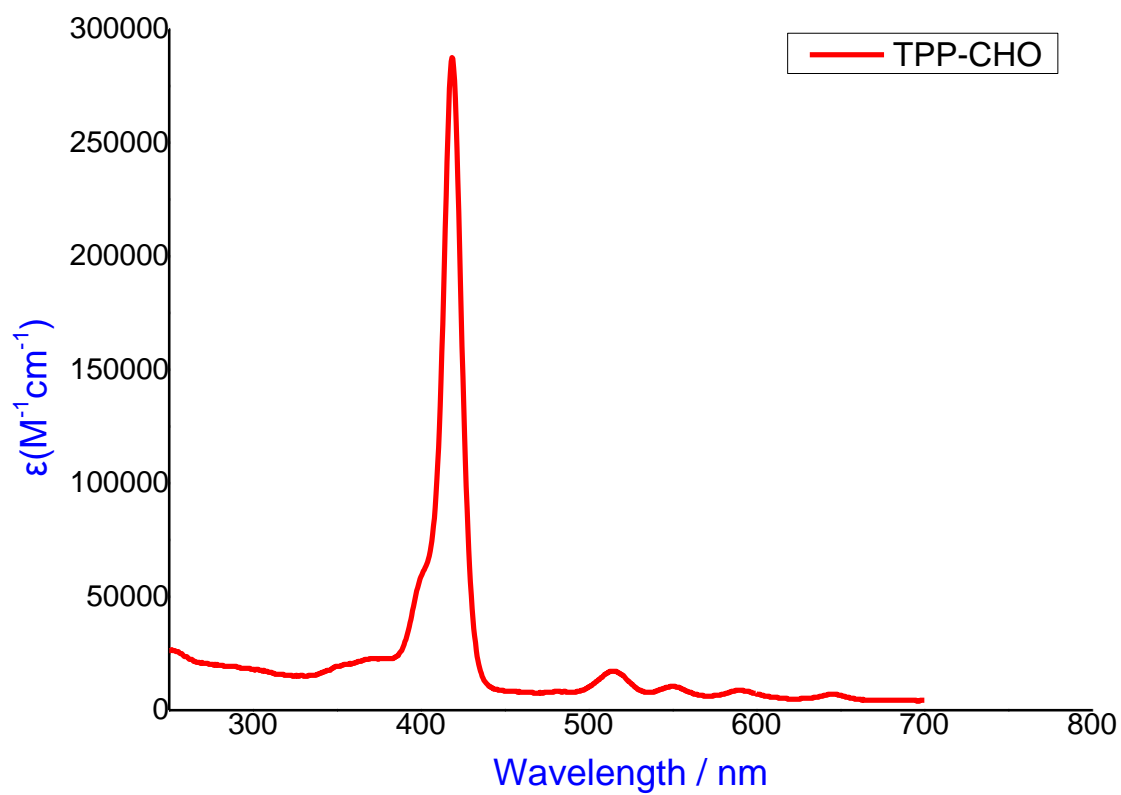
Διάγραμμα-07: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP-CH₂-Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

TPP-CH₂-OH



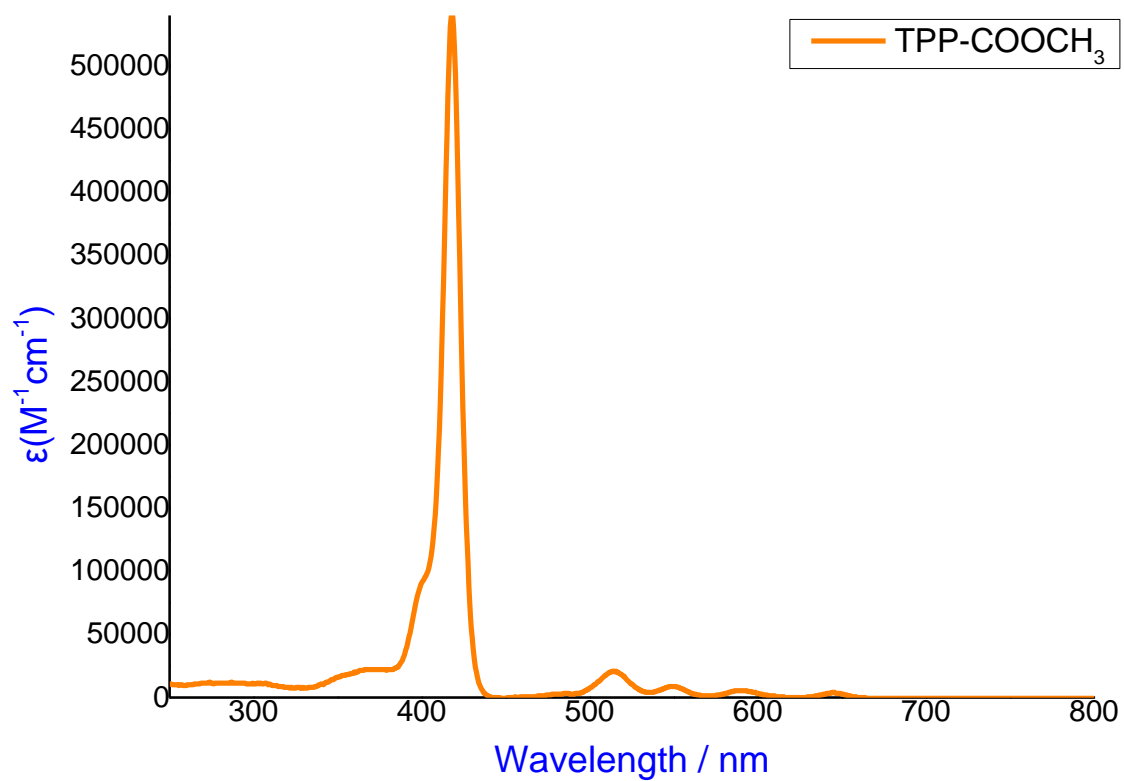
Διάγραμμα-08: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP-CH₂-OH** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

TPP-CHO



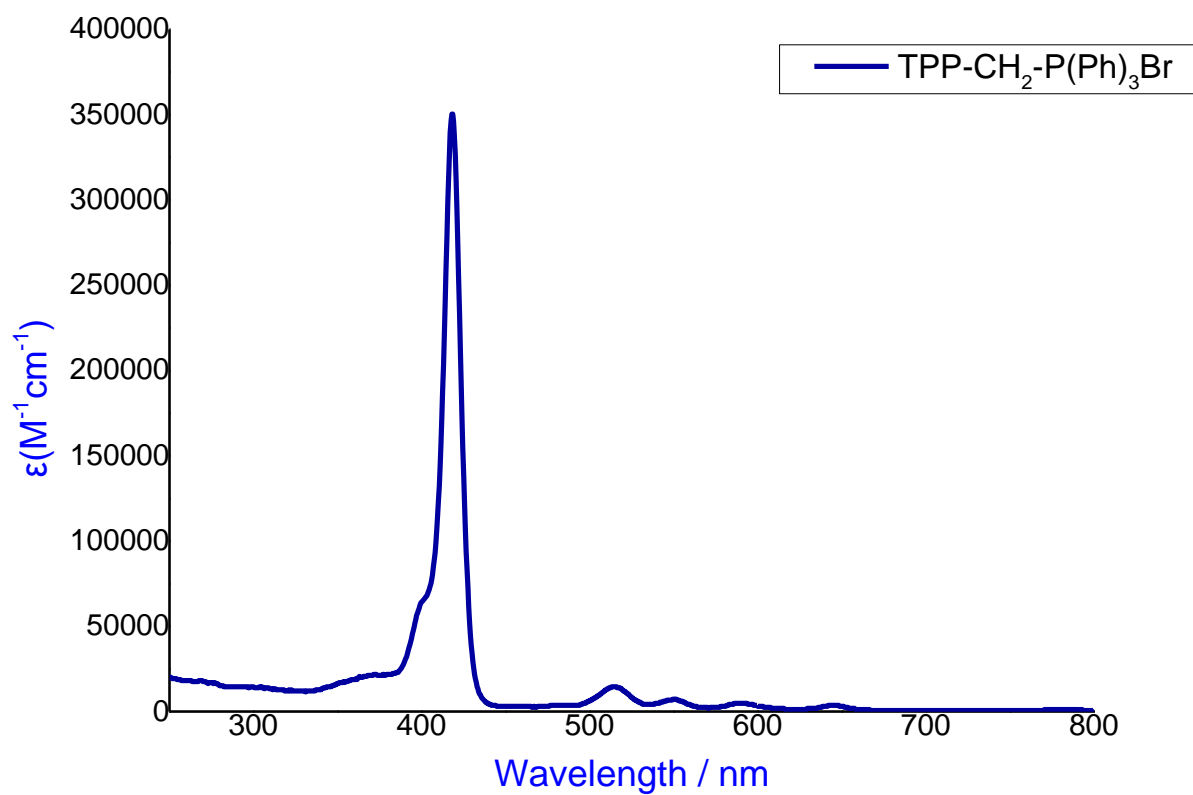
Διάγραμμα-09: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP-CHO** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

TPP-COOCH₃



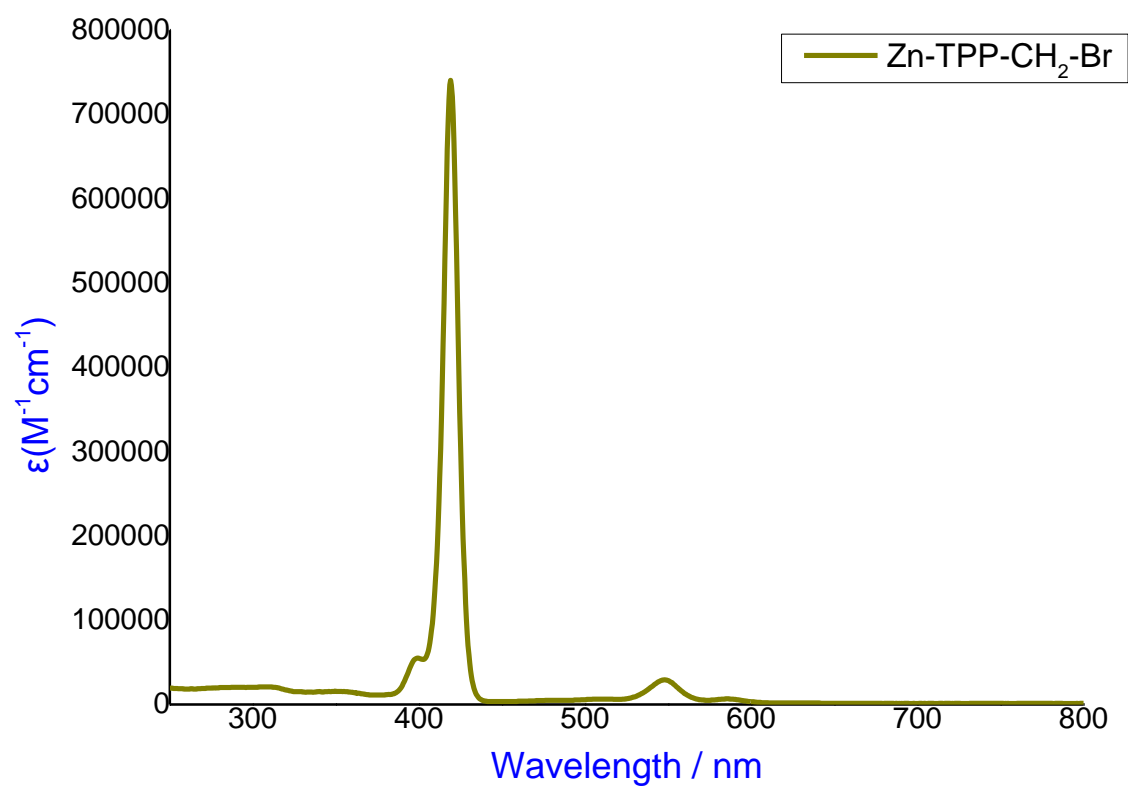
Διάγραμμα-10: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP-COOCH₃** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

TPP-CH₂-P(Ph)₃Br



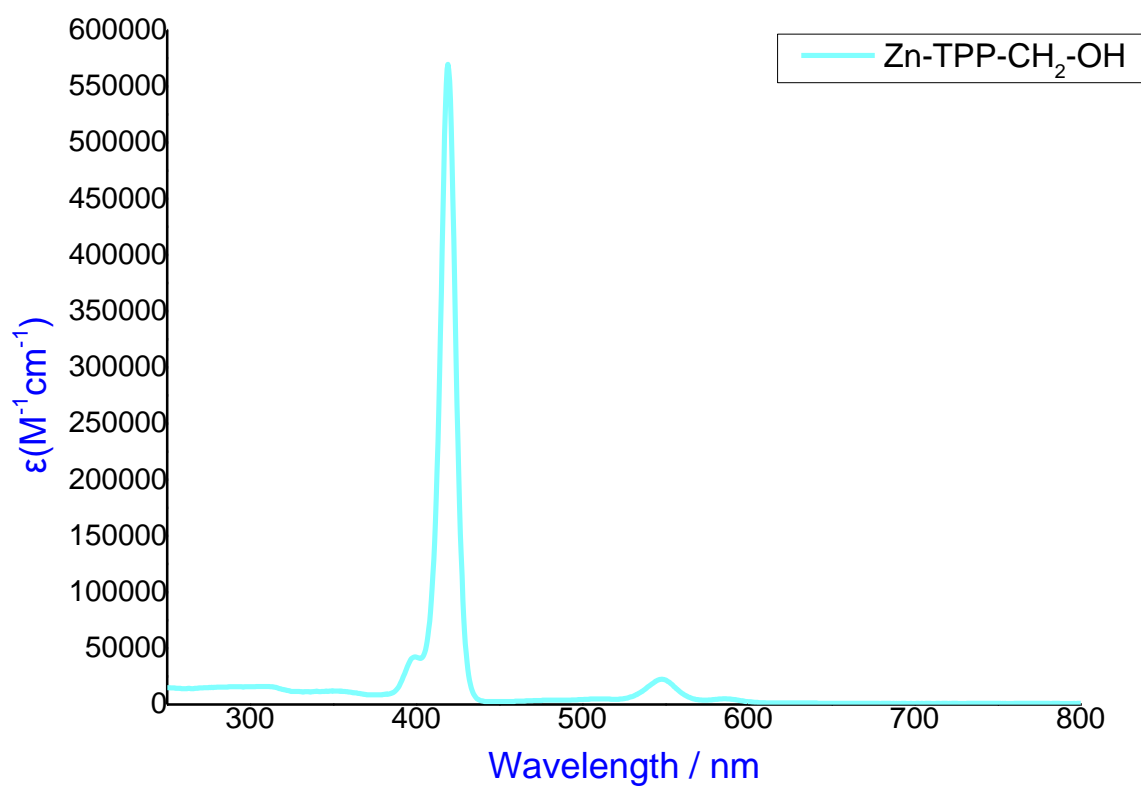
Διάγραμμα-11: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP-CH₂-P(Ph)₃Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-CH₂-Br



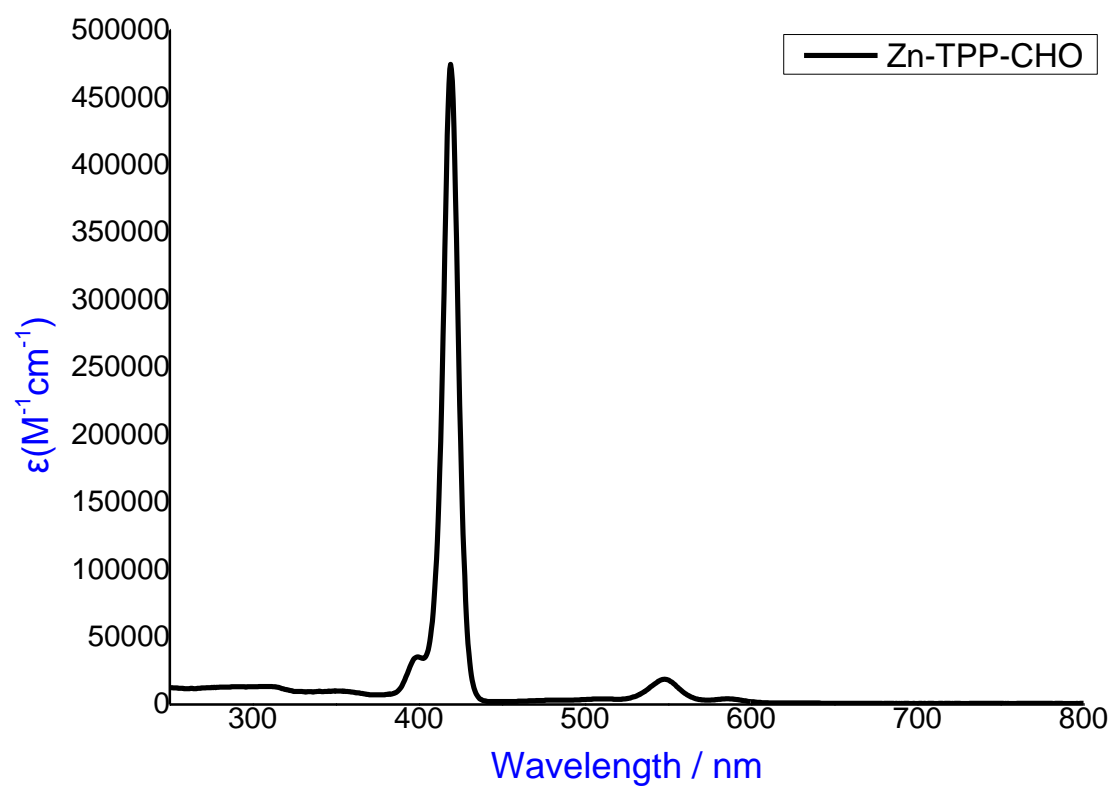
Διάγραμμα-12: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-CH₂-Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-CH₂-OH



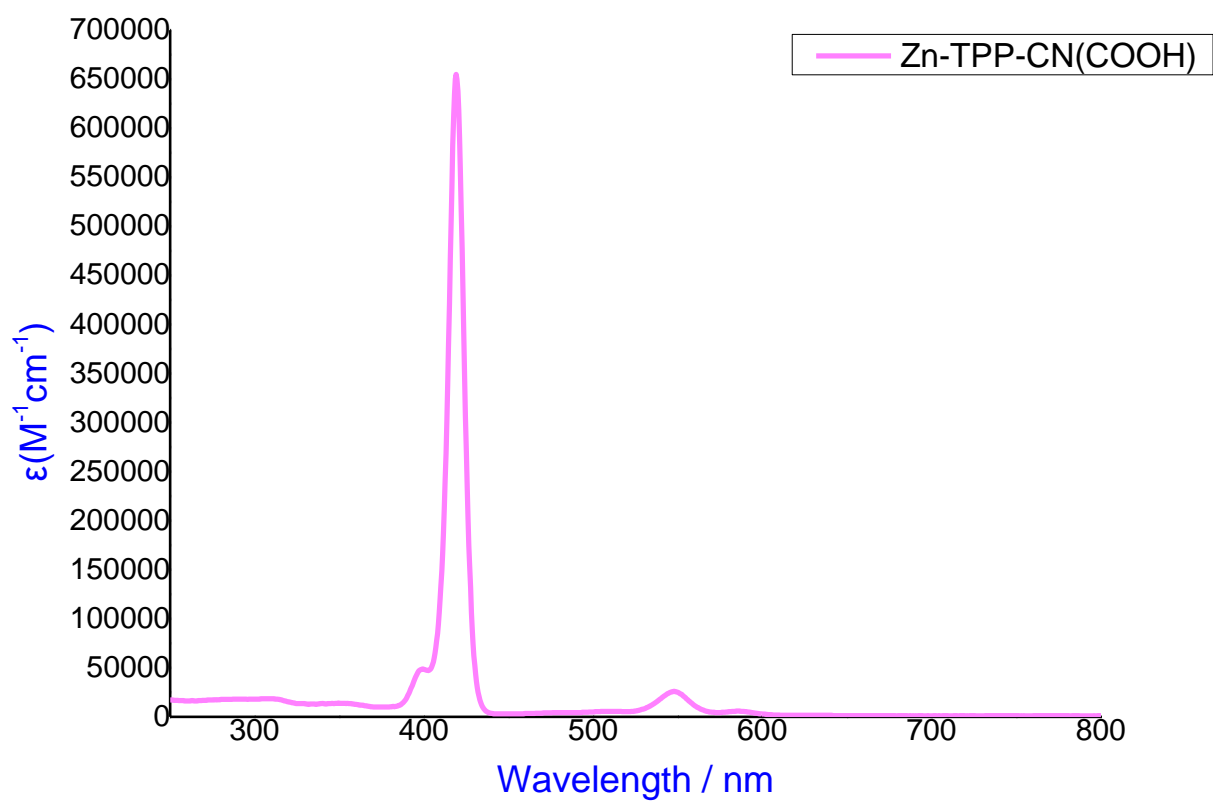
Διάγραμμα-13: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-CH₂-OH** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-CHO



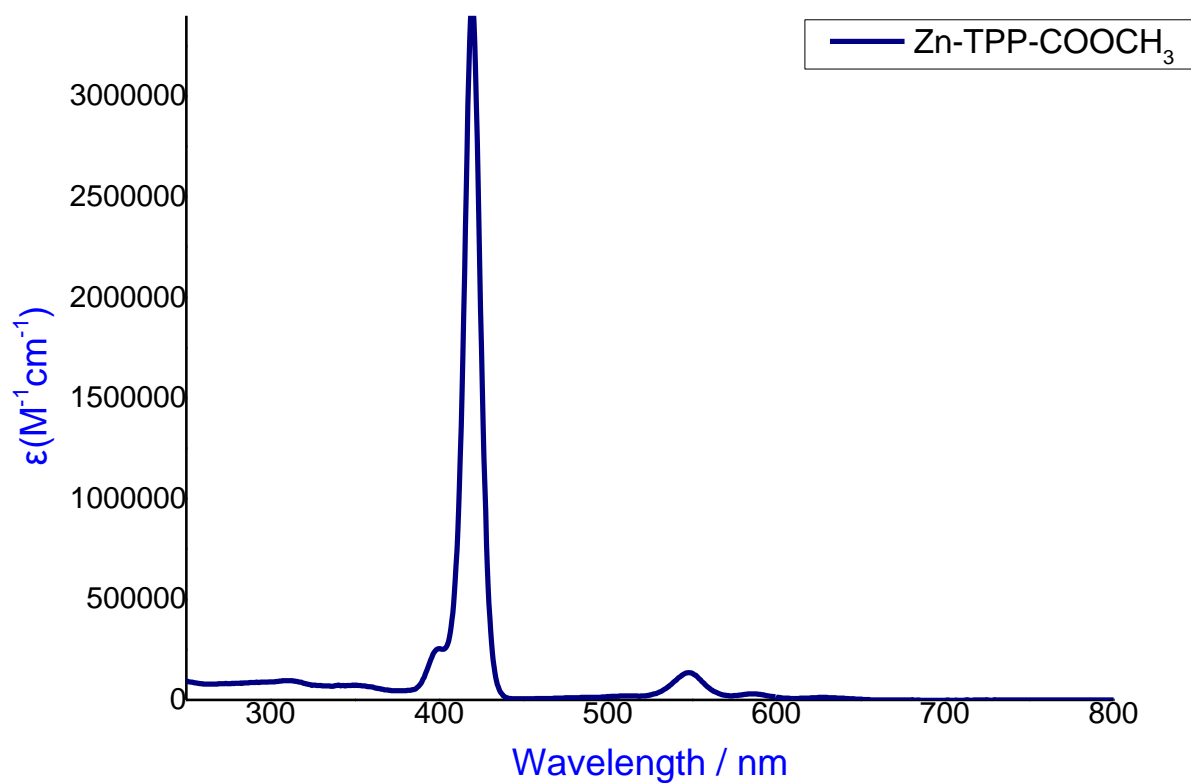
Διάγραμμα-14: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-CHO** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

Zn-TPP-CN(COOH)



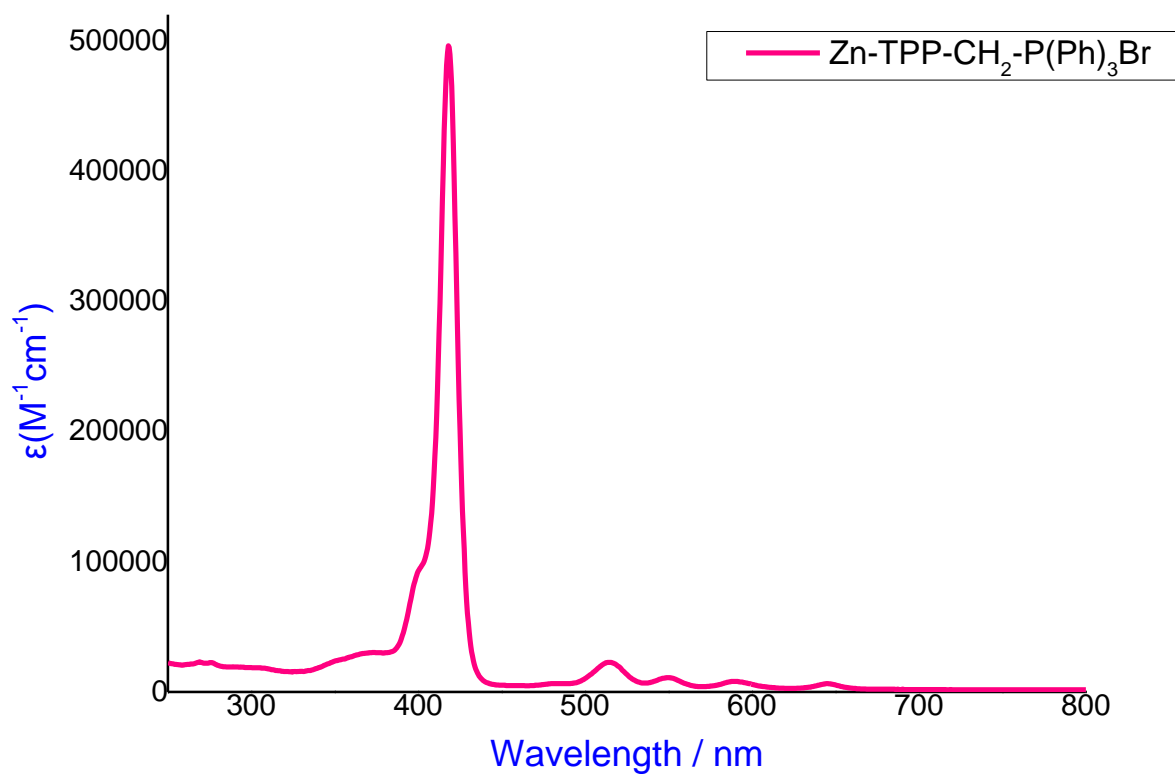
Διάγραμμα-15: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-COOCH₃



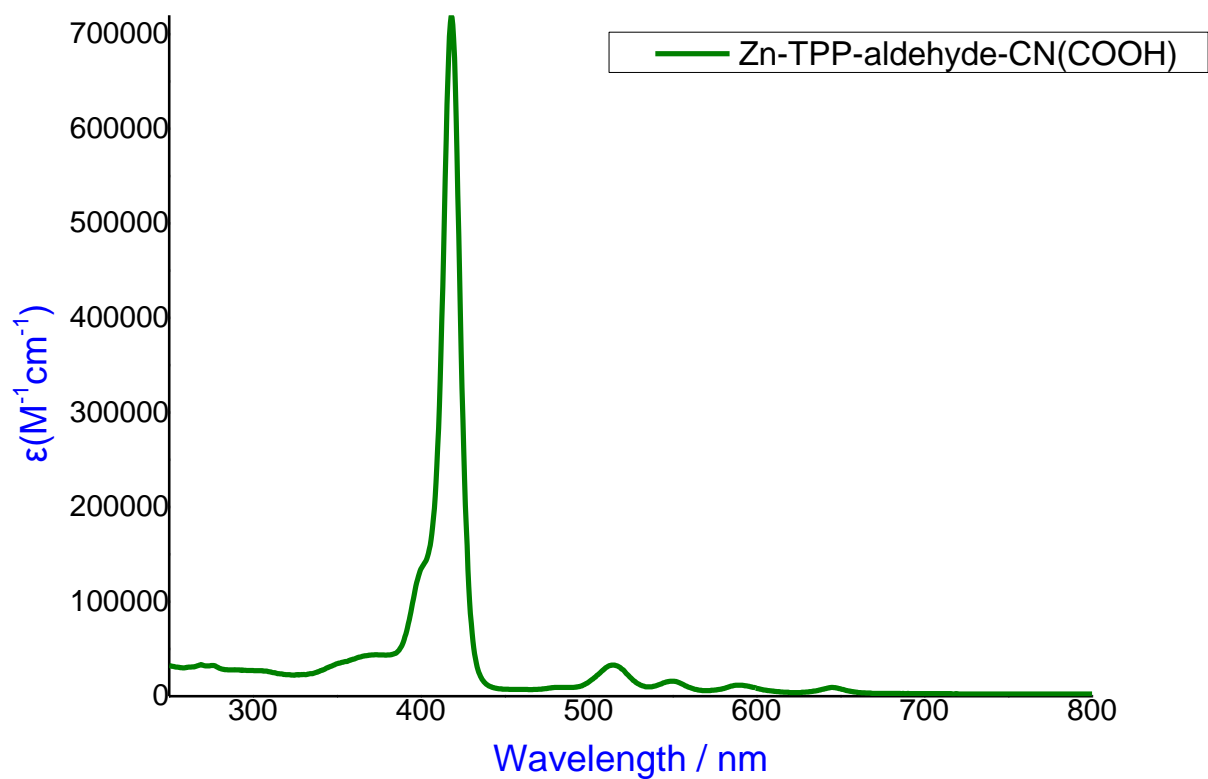
Διάγραμμα-16: UV-Vis φάσμα της ένωσης Zn-TPP-COOCH₃ σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-CH₂-P(Ph)₃Br



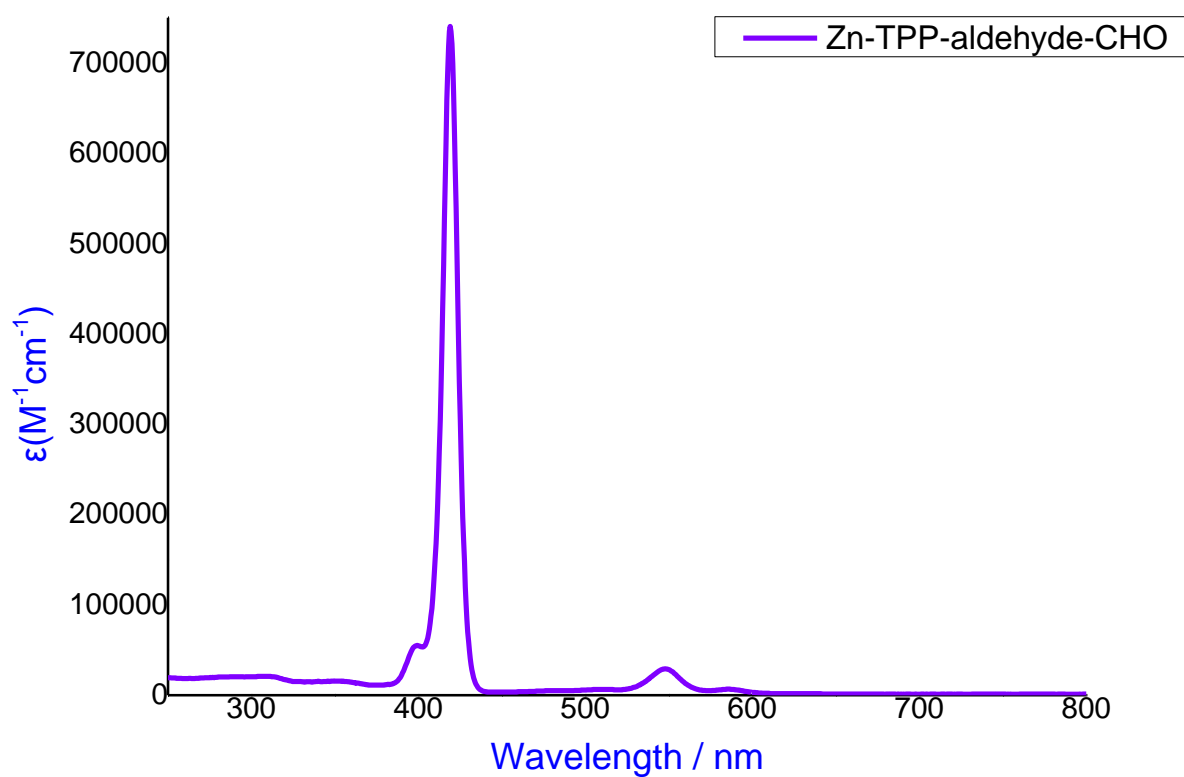
Διάγραμμα-17: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-CH₂-P(Ph)₃Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-aldehyde-CN(COOH)



Διάγραμμα-18: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-aldehyde-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

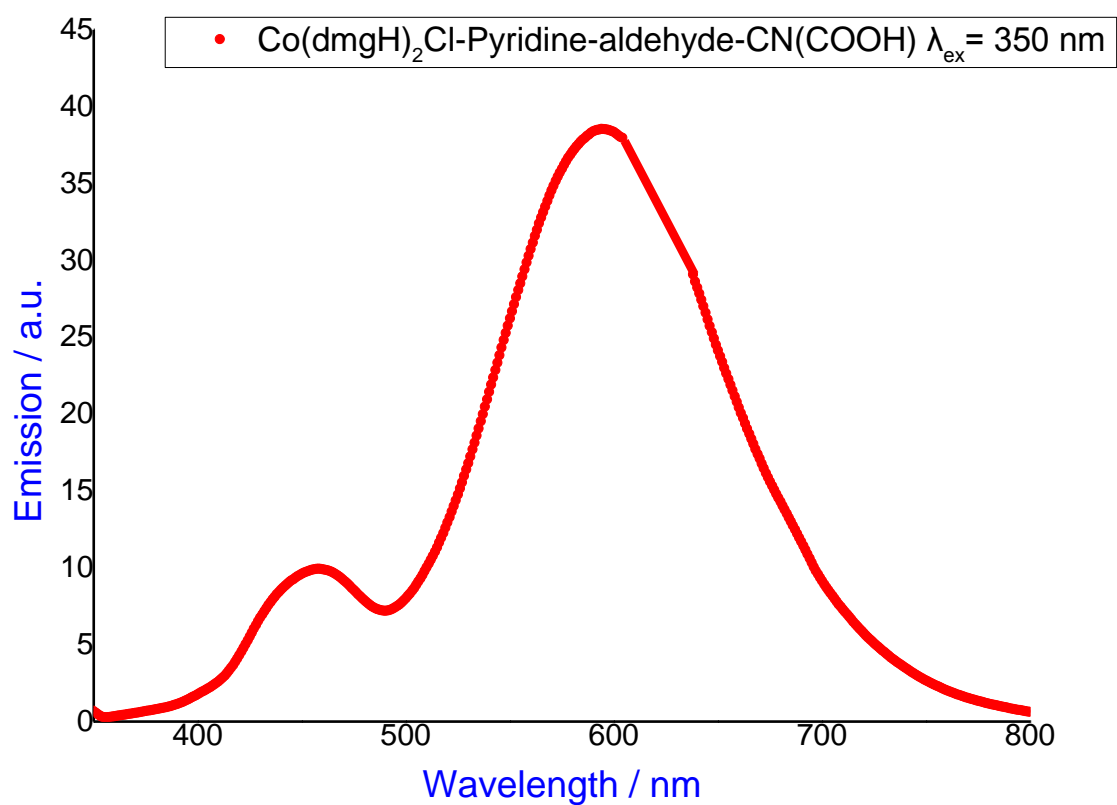
Zn-TPP-aldehyde-CHO



Διάγραμμα-19: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-aldehyde-CHO** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

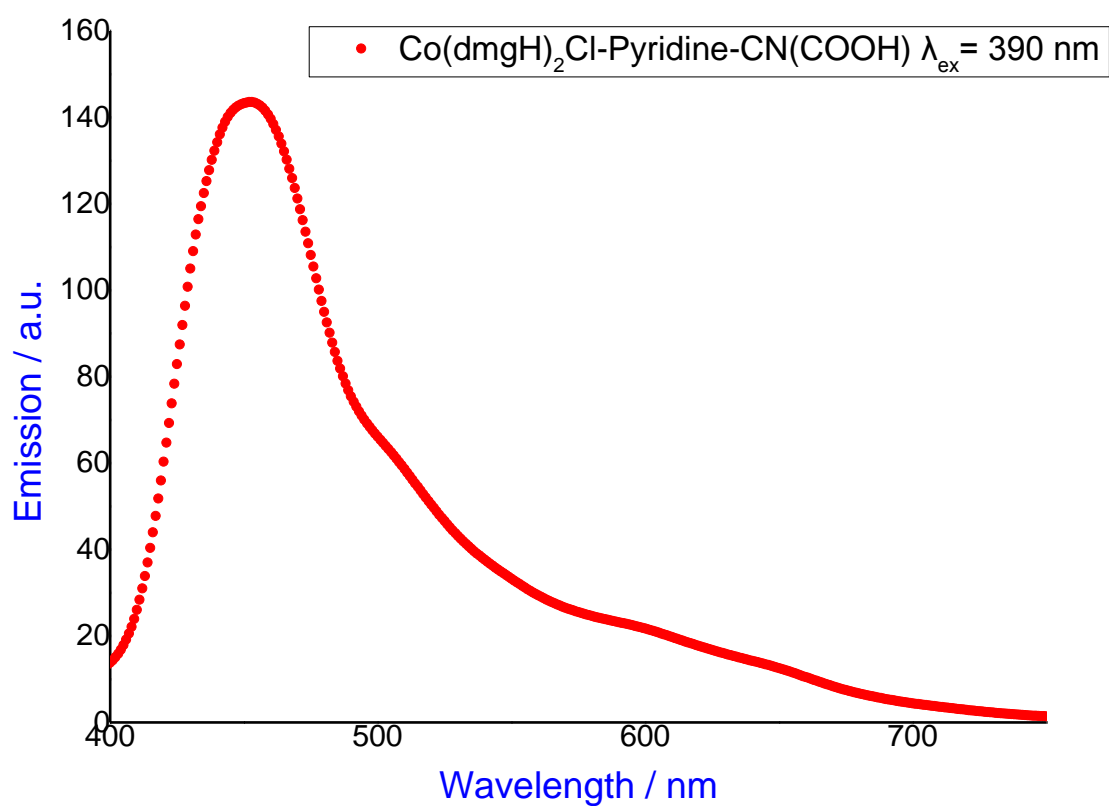
Φάσματα Φθορισμού

Co(dm_gH)₂Cl-Pyridine-aldehyde-CN(COOH)



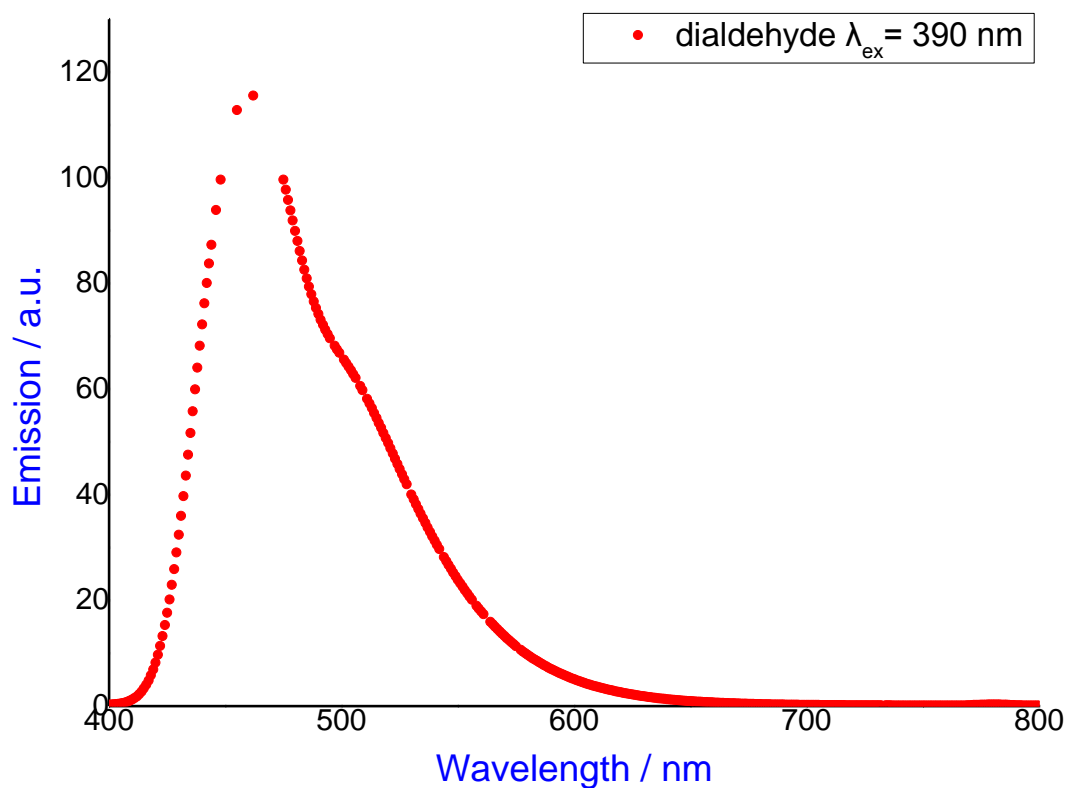
Διάγραμμα-20: Φάσμα εκπομπής της **Co(dm_gH)₂Cl-Pyridine-aldehyde-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 350 nm).

Co(dm_gH)₂Cl-Pyridine-CN(COOH)



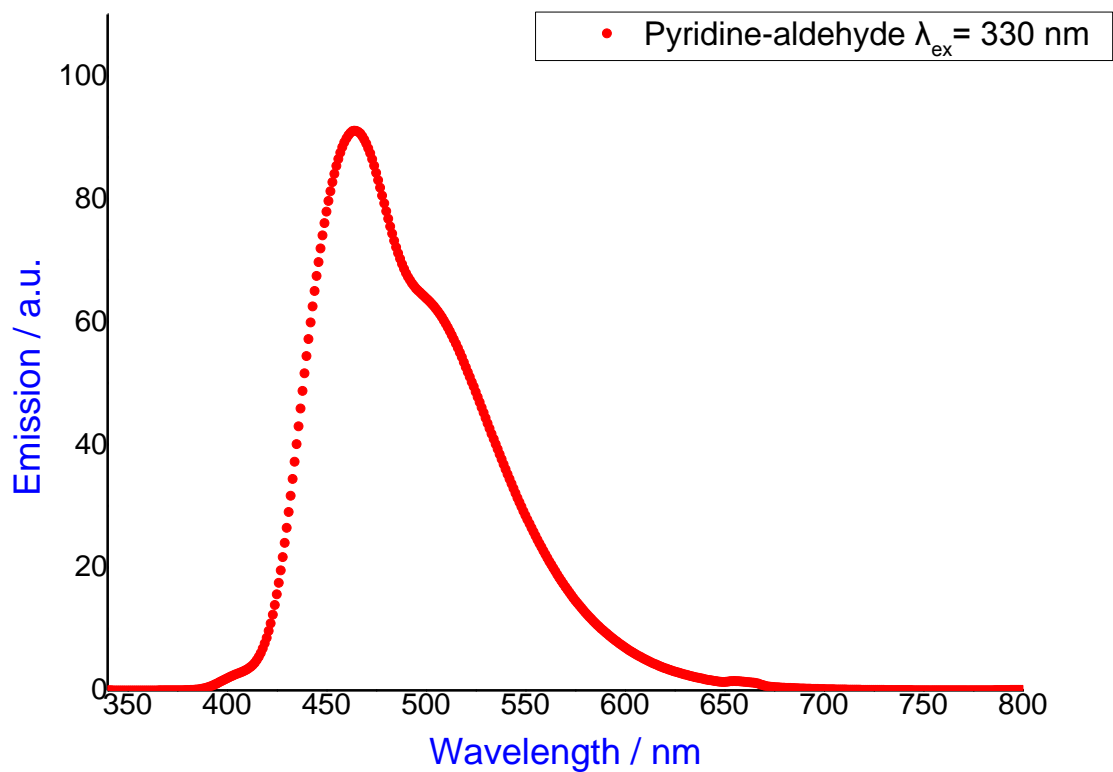
Διάγραμμα-21: Φάσμα εκπομπής της **Co(dm_gH)₂Cl-Pyridine-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 390 nm).

Dialdehyde



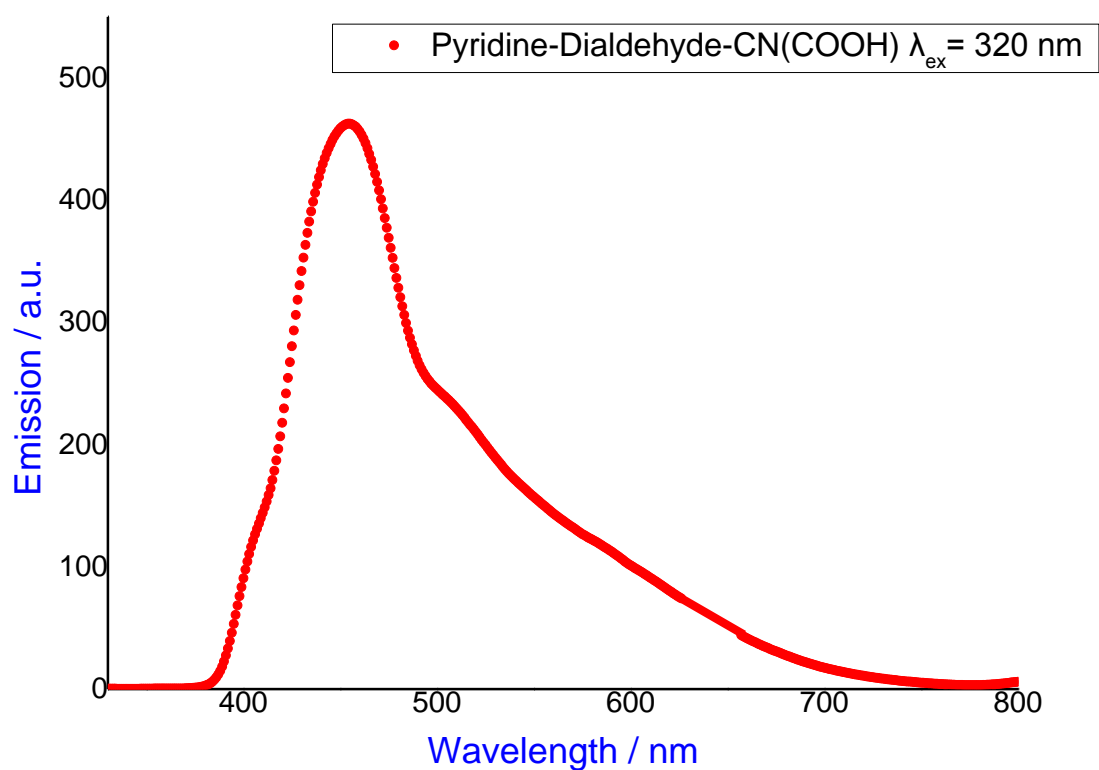
Διάγραμμα-22: Φάσμα εκπομπής της **Dialdehyde** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 390 \text{ nm}$).

Pyridine-aldehyde



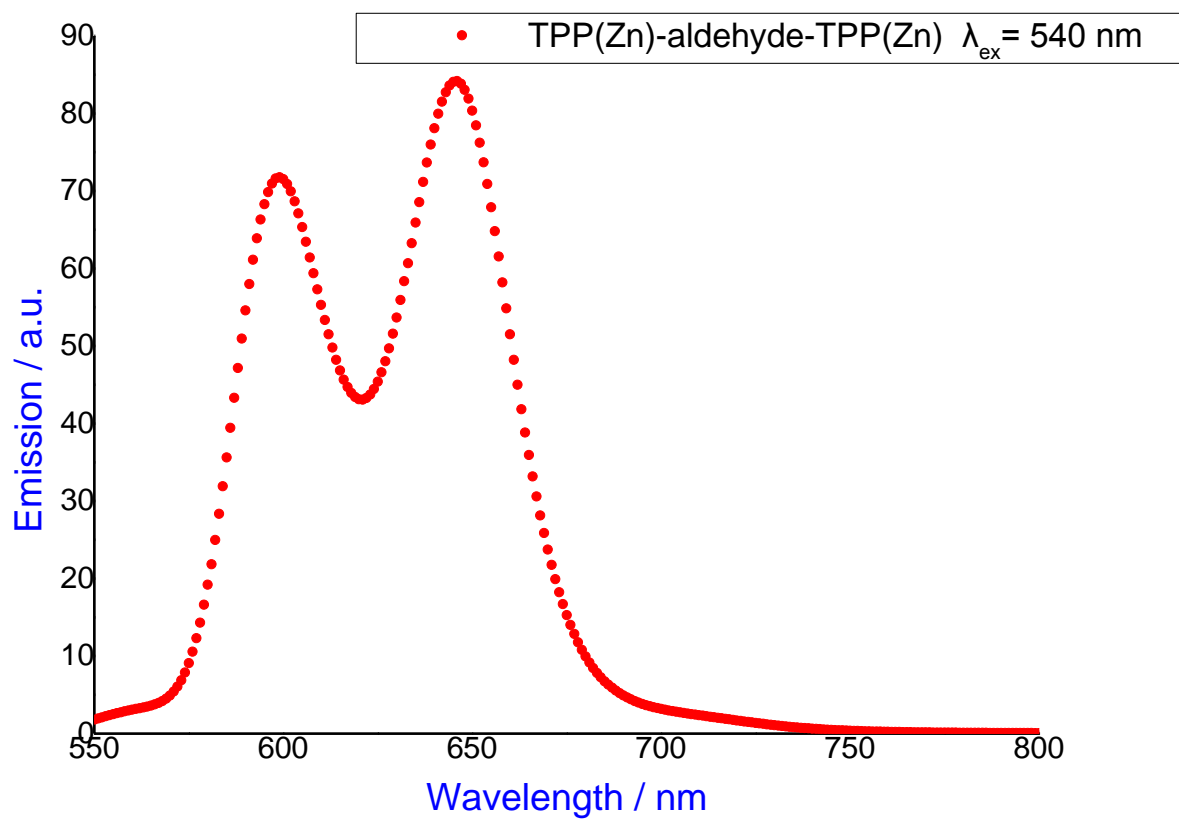
Διάγραμμα-23: Φάσμα εκπομπής της **Pyridine-aldehyde** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 330$ nm).

Pyridine-Dialdehyde-CN(COOH)



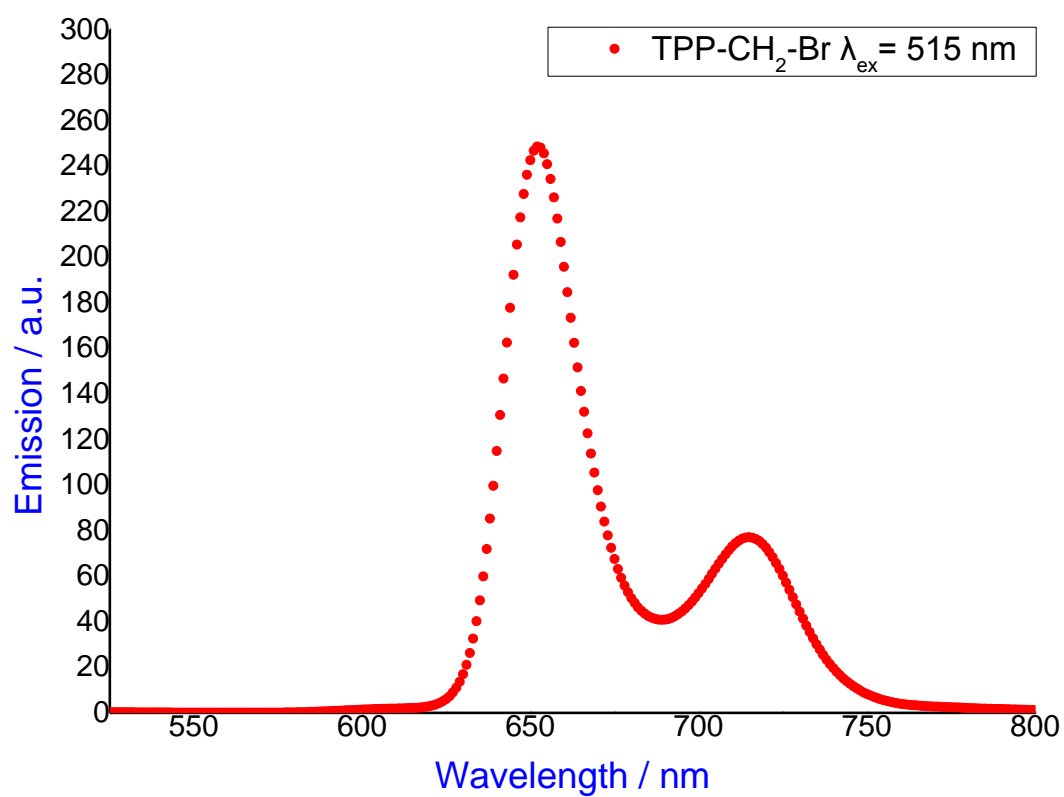
Διάγραμμα-24: Φάσμα εκπομπής της **Pyridine-Dialdehyde-CN(COOH)** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 320$ nm).

TPP(Zn)-aldehyde-TPP(Zn)



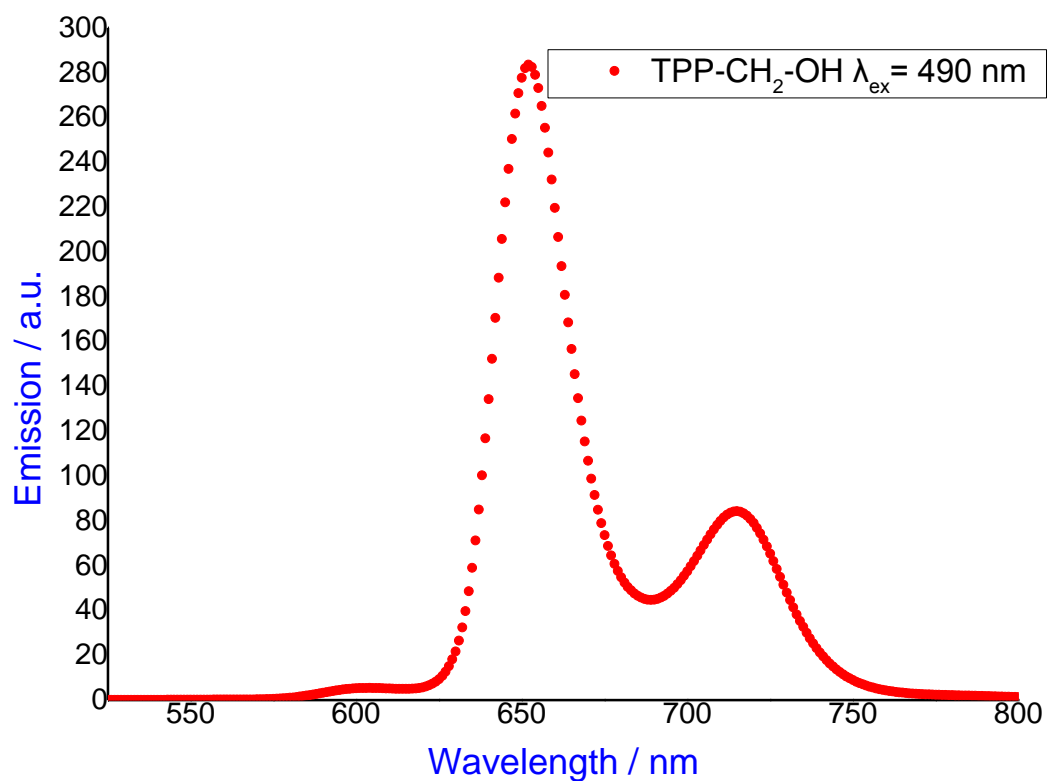
Διάγραμμα-25: Φάσμα εκπομπής της **TPP(Zn)-aldehyde-TPP(Zn)** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 540\text{nm}$).

TPP-CH₂-Br



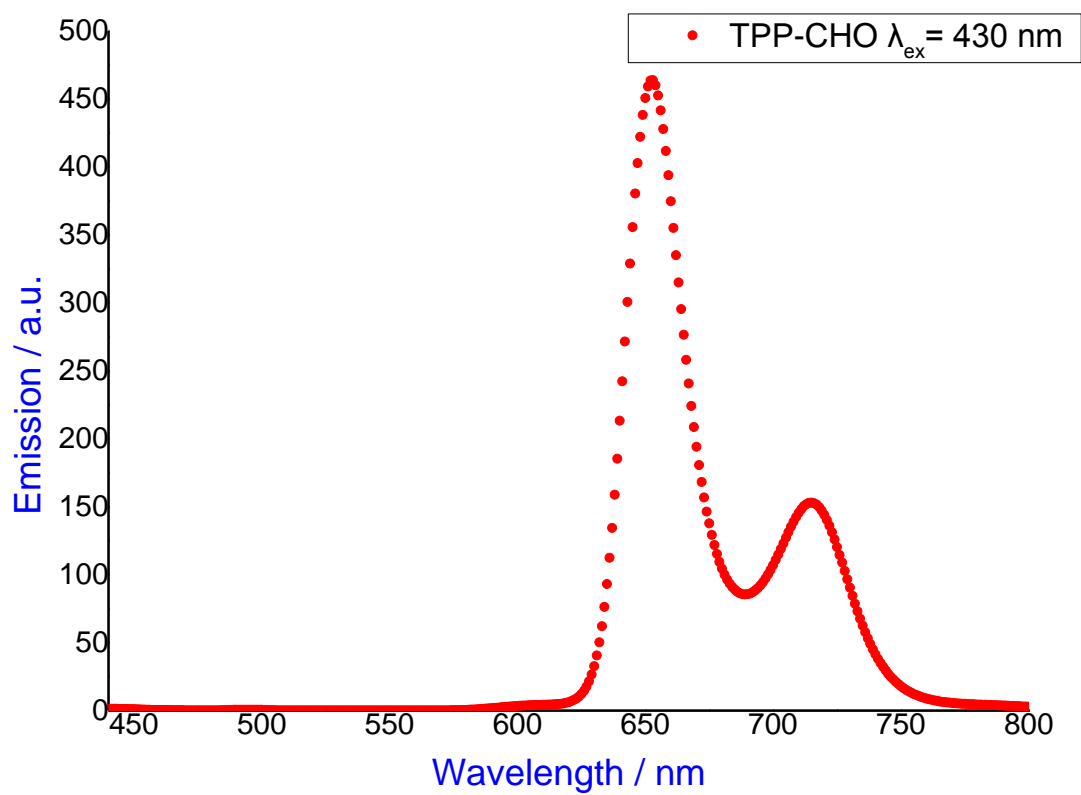
Διάγραμμα-26: Φάσμα εκπομπής της **TPP-CH₂-Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂, ($\lambda_{\text{ex}} = 515\text{nm}$).

TPP-CH₂-OH



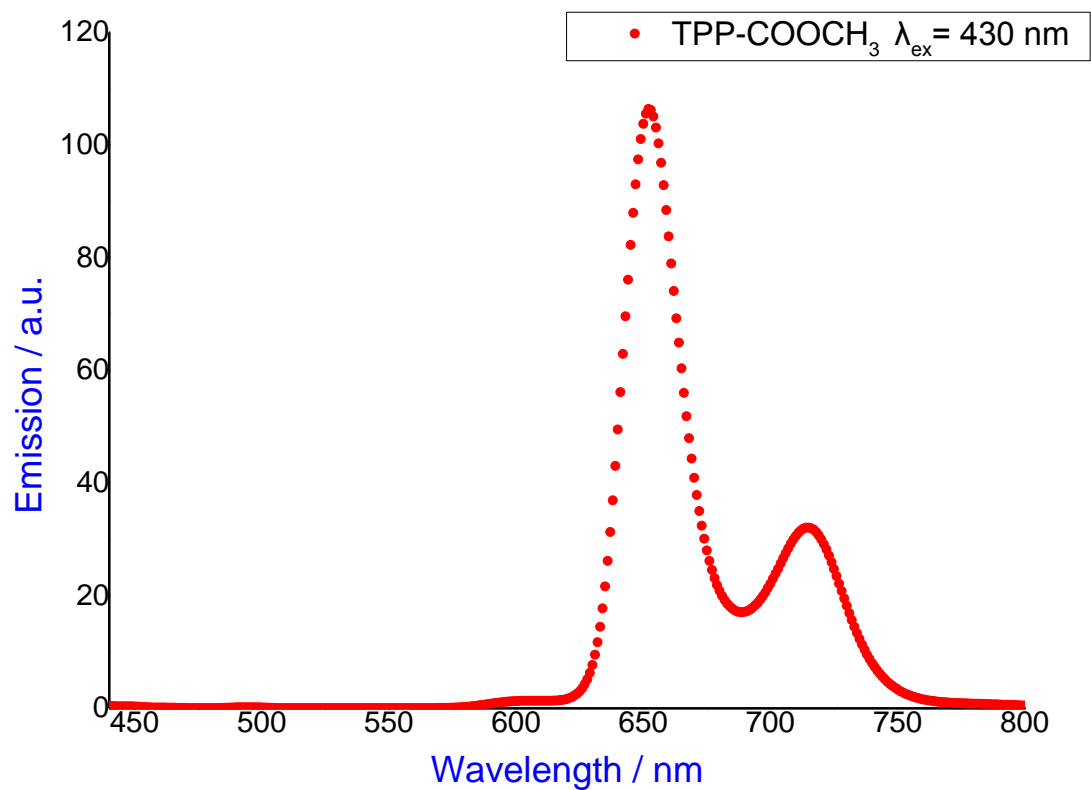
Διάγραμμα-27: Φάσμα εκπομπής της **TPP-CH₂-OH** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 490nm).

TPP-CHO



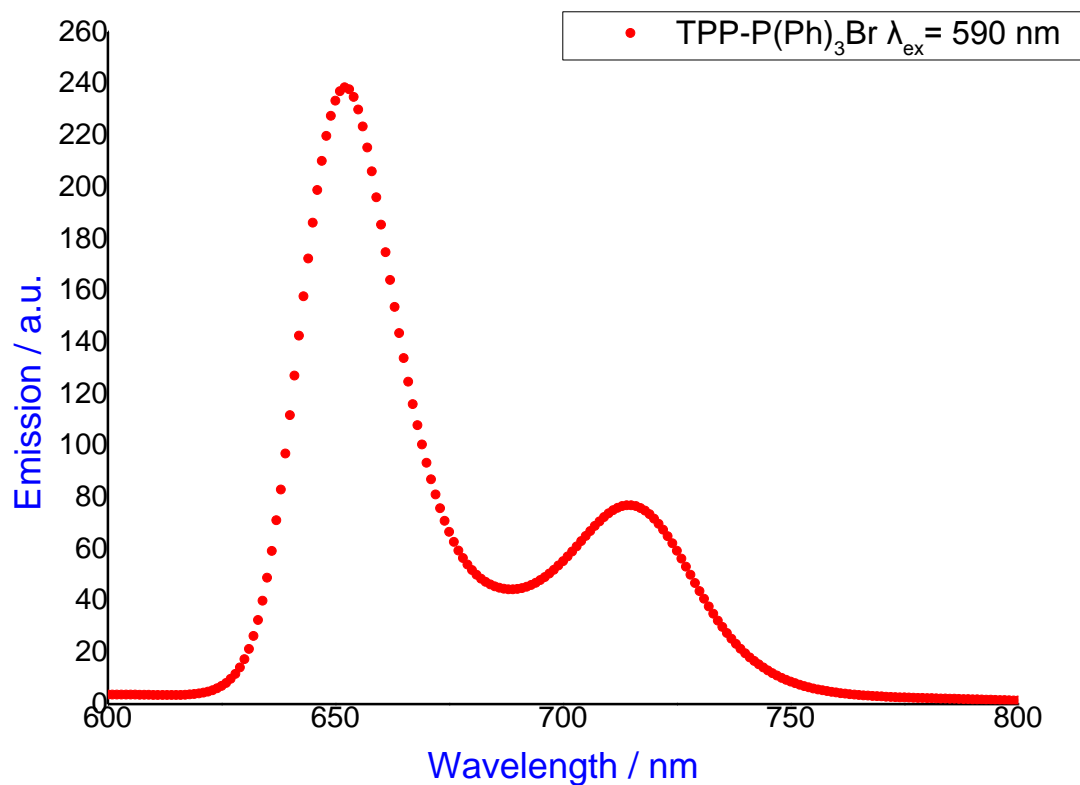
Διάγραμμα-28: Φάσμα εκπομπής της **TPP-CHO** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 430 \text{ nm}$).

TPP-COOCH₃



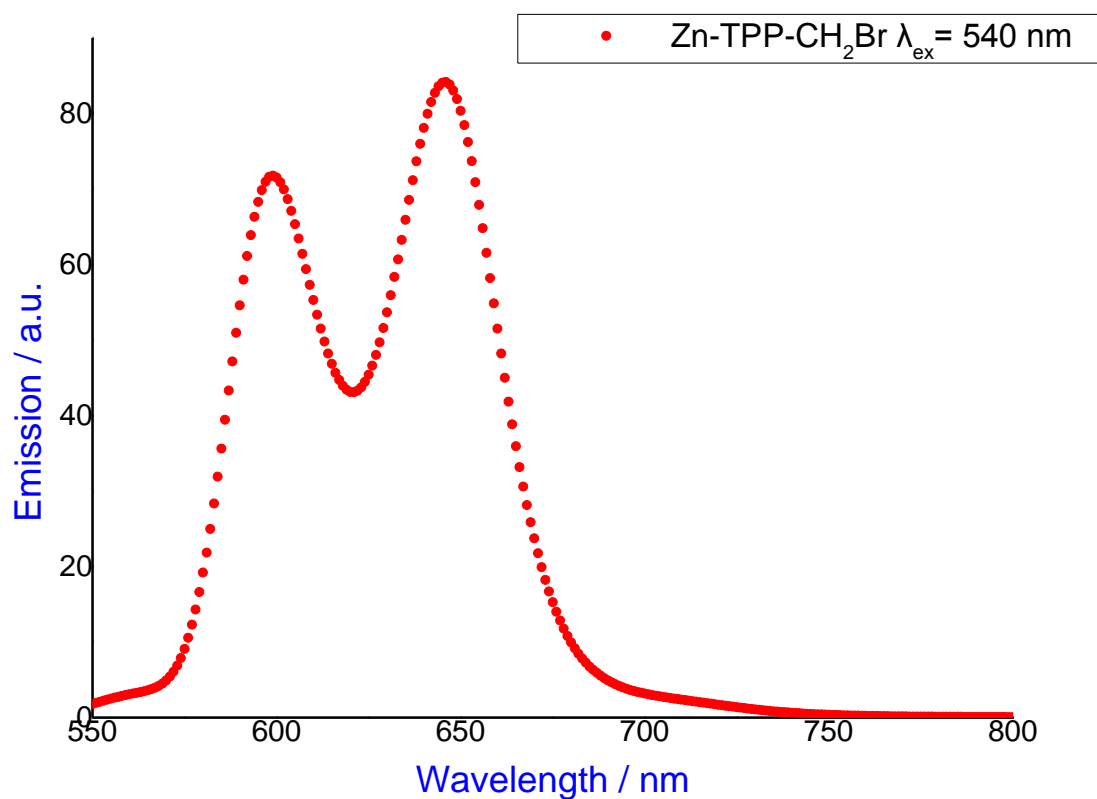
Διάγραμμα-29: Φάσμα εκπομπής της **TPP-COOCH₃** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 430 nm).

TPP-CH₂-P(Ph)₃Br



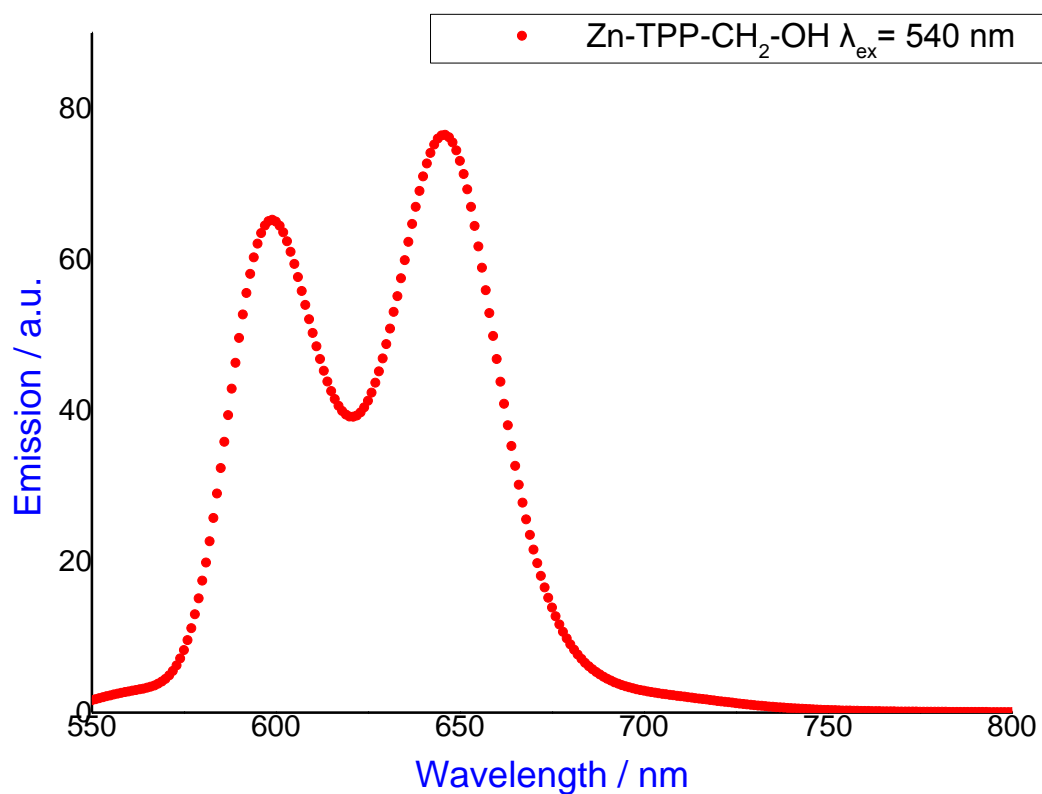
Διάγραμμα-30: Φάσμα εκπομπής της **TPP-CH₂-P(Ph)₃Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 590nm).

Zn-TPP-CH₂-Br



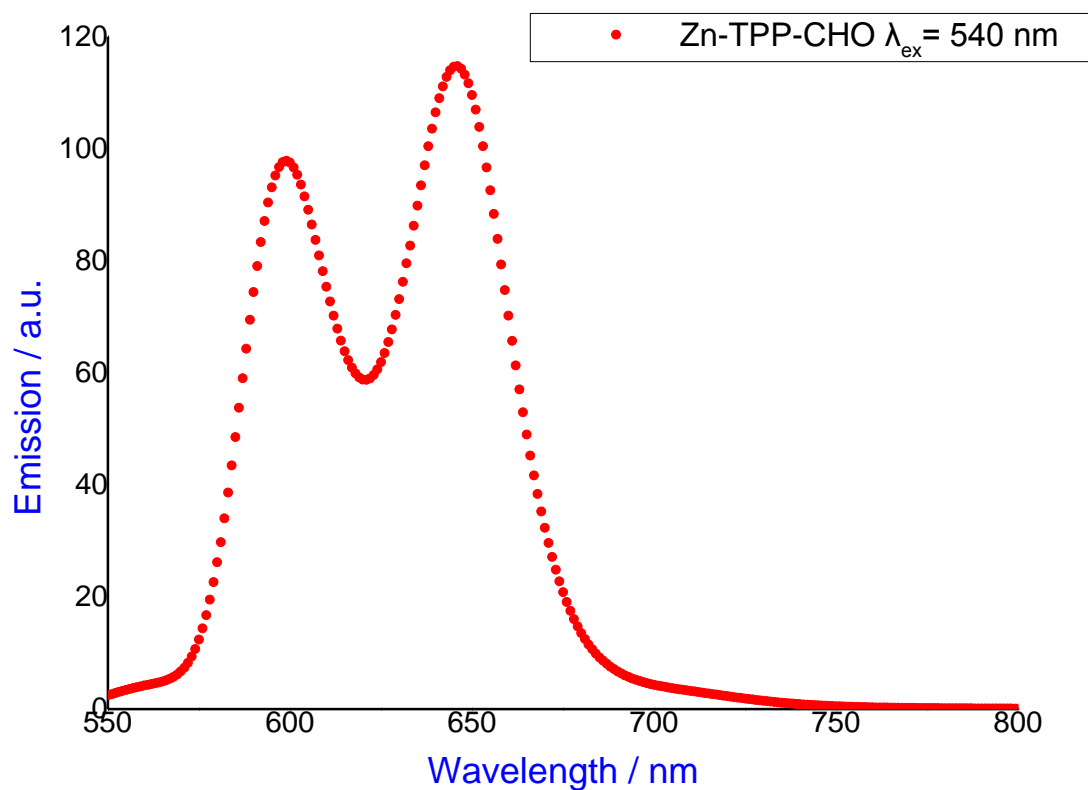
Διάγραμμα-31: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-CH₂-Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 540 nm).

Zn-TPP-CH₂-OH



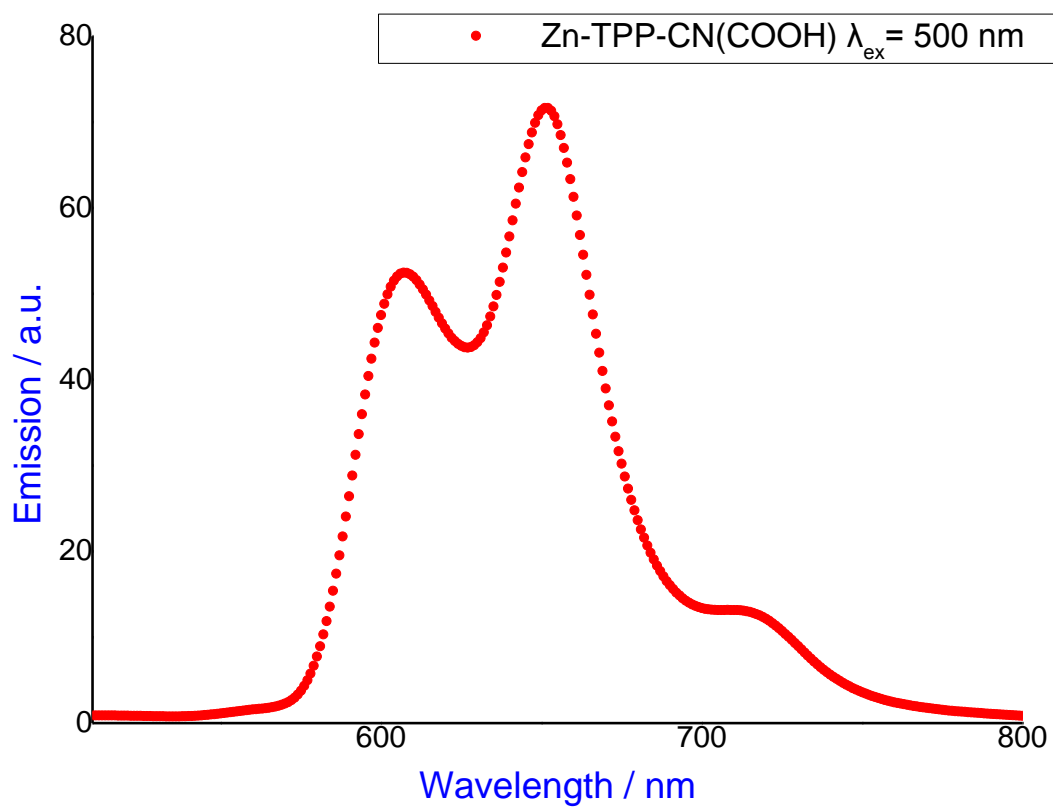
Διάγραμμα-32: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-CH₂-OH** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 540 nm).

Zn-TPP-CHO



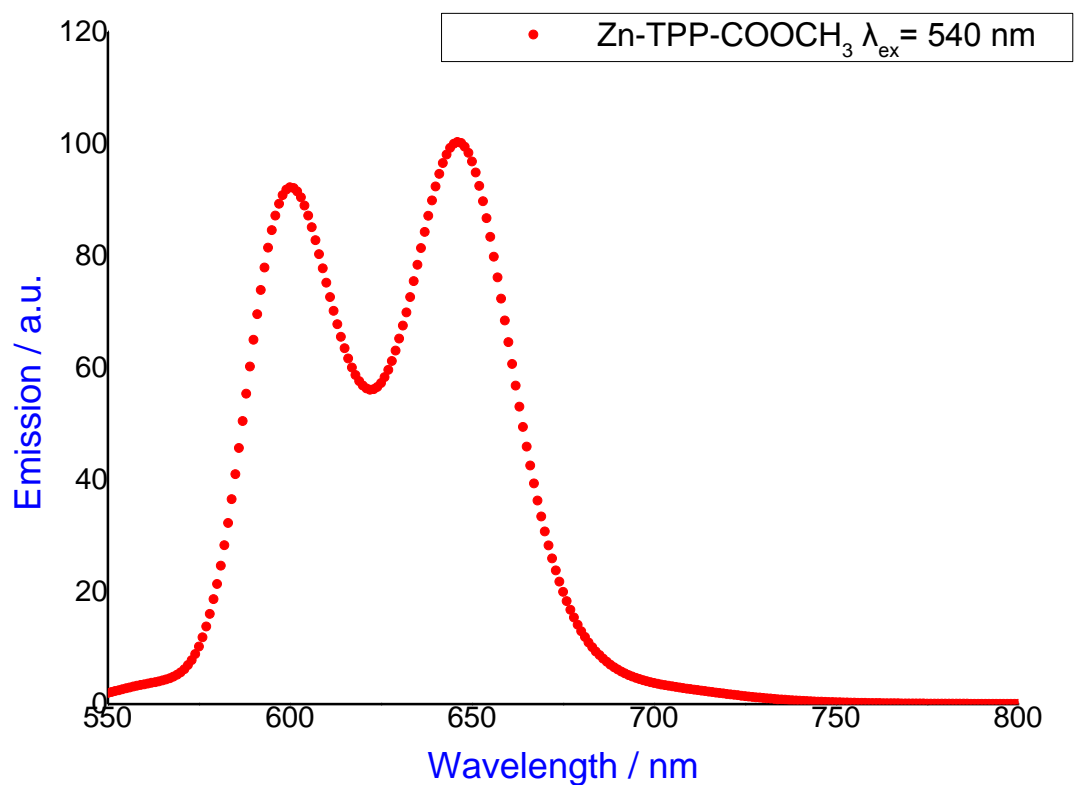
Διάγραμμα-33: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-CHO** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 540$ nm).

Zn-TPP-CN(COOH)



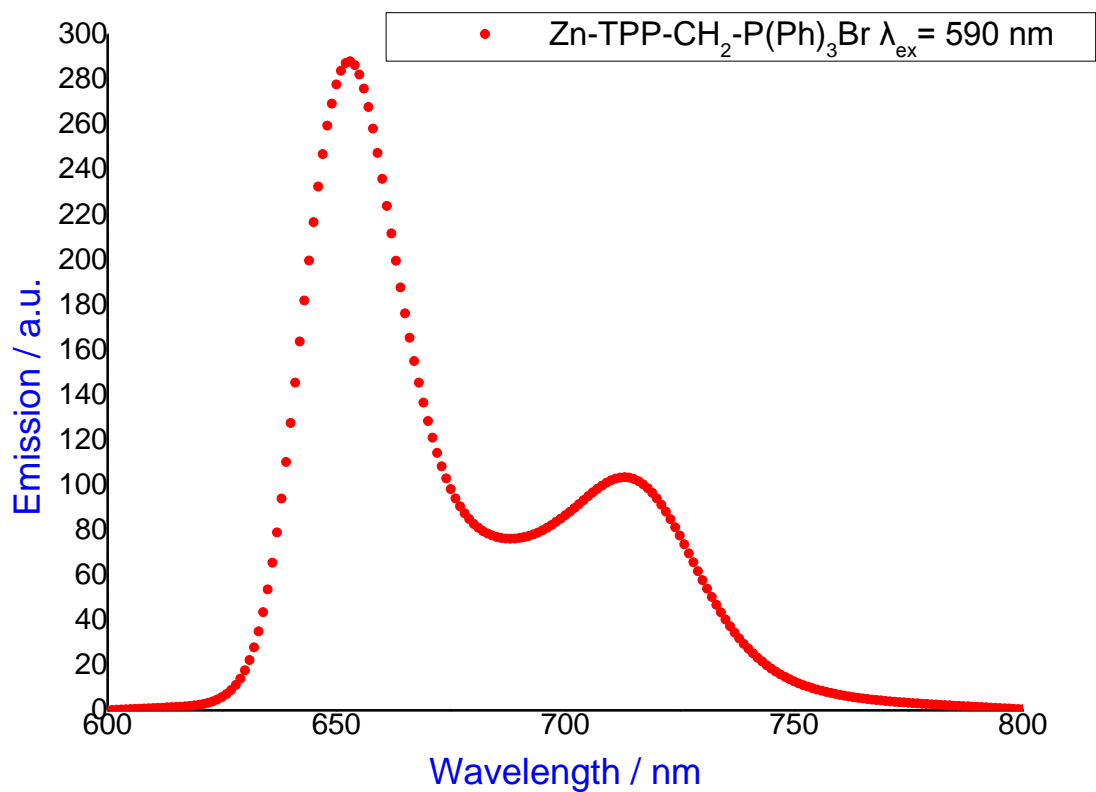
Διάγραμμα-34: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 500 nm).

Zn-TPP-COOCH₃



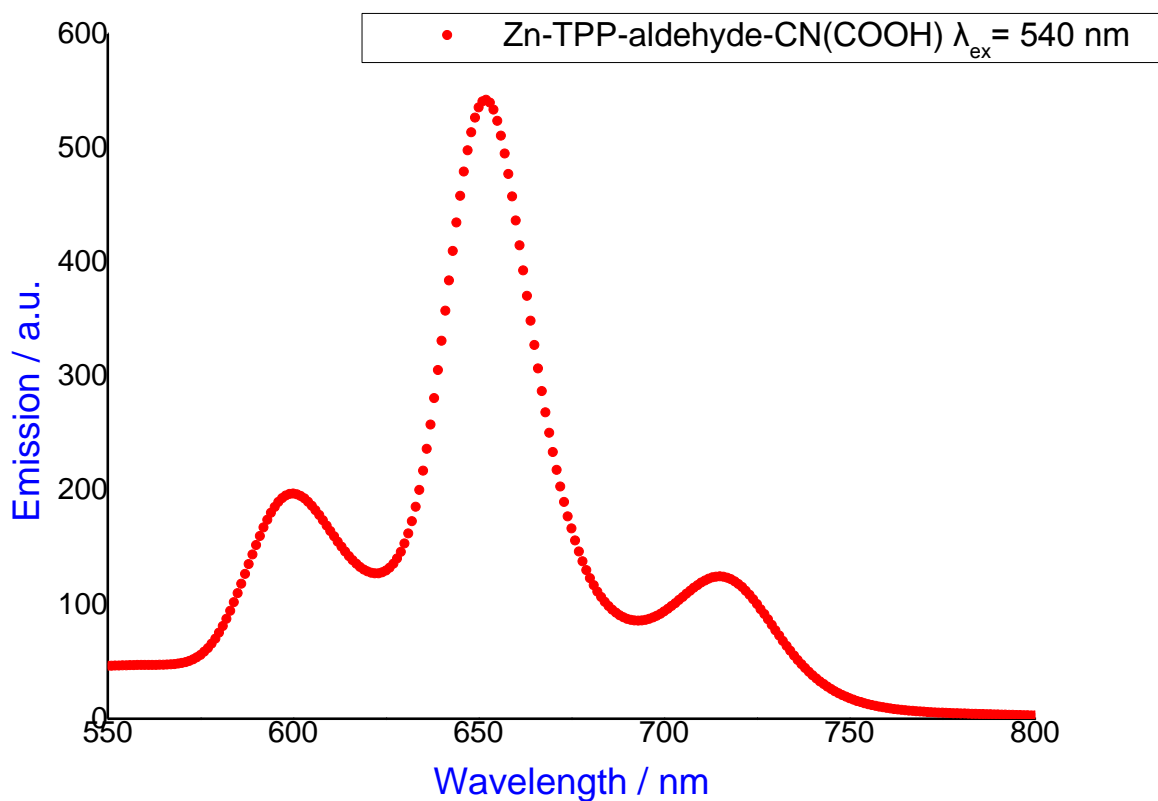
Διάγραμμα-35: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-COOCH₃** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 540 nm).

Zn-TPP-CH₂-P(Ph)₃Br



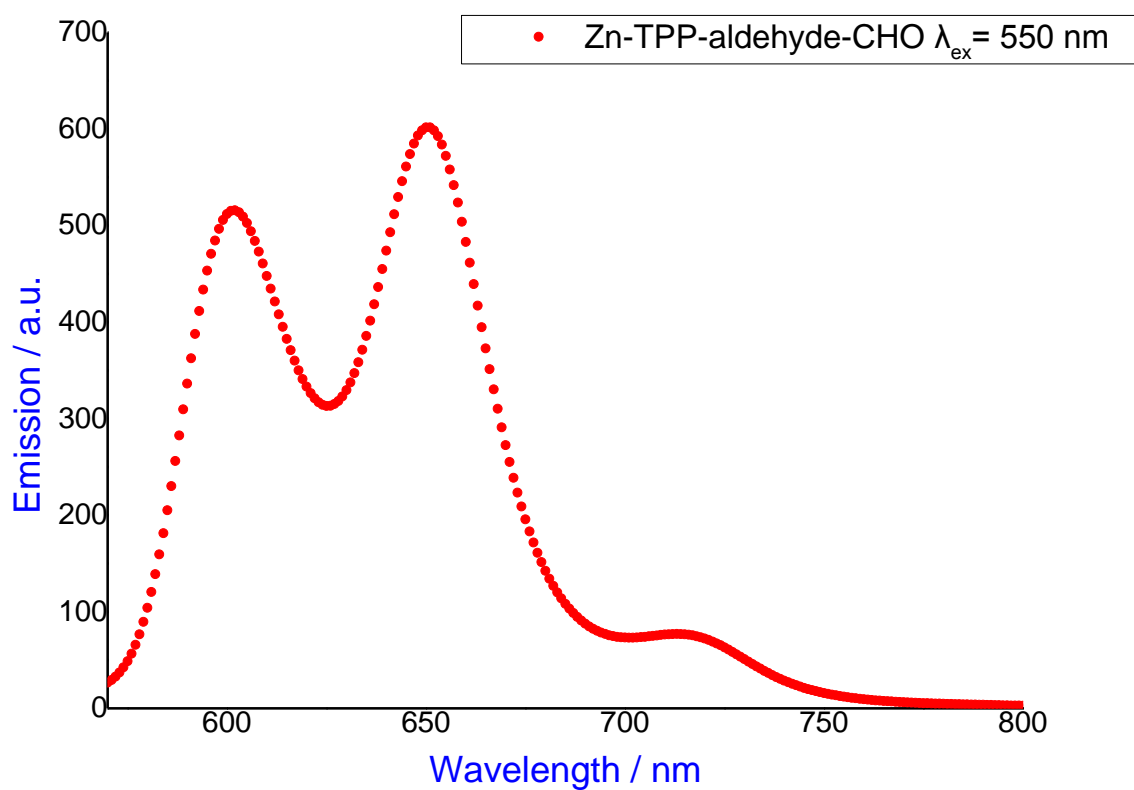
Διάγραμμα-36: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-CH₂-P(Ph)₃Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 590 nm).

Zn-TPP-aldehyde-CN(COOH)



Διάγραμμα-37: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-aldehyde-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂, ($\lambda_{ex} = 540 \text{ nm}$).

Zn-TPP-aldehyde-CHO



Διάγραμμα-38: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-aldehyde-CHO** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{\text{ex}} = 550 \text{ nm}$).