

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ Zn ΓΙΑ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗ ΜΕ  
ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ**

**Πετμεζά Παναγιώτα Α.Μ. 2687**

**Επόπτης Καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος**

**Ηράκλειο Κρήτης, 2024**

**UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**BIOINORGANIC CHEMISTRY LAB**



**BACHELOR THESIS**

**SYNTHESIS OF METALLOPORPHYRIN Zn FOR BONDING WITH  
CATALYSTS FOR ALCOHOL OXIDATION**

**Petmeza Panagiota A.M. 2687**

**BSc Thesis Supervisor: Athanasios G. Coutsolelos**

**Heraklion Crete, 2024**

## **Εξεταστική Επιτροπή**

*Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος*

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ελλάδα

*Νεοχωρίτης Κωνσταντίνος*

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ελλάδα

## Δήλωση

Δια του παρόντος ότι αυτή η εργασία έχει πραγματοποιηθεί από εμένα προσωπικά στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κατά τις προπτυχιακές μου σπουδές. Επίσης δηλώνω πως έχω γράψει αυτή τη θέση ανεξάρτητα χωρίς να χρησιμοποιήσω βοηθήματα ή άλλα εργαλεία πέραν των όσων αναφέρονται και πως δεν αντέγραψα κείμενα τρίτων χωρίς να τα έχω επισημάνει.

Ηράκλειο,

Πετμεζά Παναγιώτα

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο, ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να πραγματοποιήσω την πτυχιακή μου εργασία στο εργαστήριο της Βιοανόργανης Χημείας, καθώς και για την βοήθεια που μου παρείχε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή ου Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Νεοχωρίτη Κωνσταντίνο, ο οποίος δέχτηκε να αξιολογήσει την πτυχιακή μου εργασία. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου και ιδιαίτερα την μεταπτυχιακό Χατζηπετρή Φωτεινή για την υποστήριξη και την καθοδήγησή της κατά την εκπόνηση της πτυχιακής μου. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για όλη την στήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ολοένα αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες της κοινωνίας καθώς και η συνεχής κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων έχουν προκαλέσει αρκετές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Για τον λόγο αυτό οι ερευνητές έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στην αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με την ηλιακή ενέργεια να ξεχωρίζει λόγω της αφθονίας της. Στη φύση υπάρχουν αυτότροφοι οργανισμοί, οι οποίοι μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε χημική. Μέσω της τεχνητής φωτοσύνθεσης είναι εφικτό να παραχθούν ενώσεις πλούσιες σε ενέργεια, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία συντέθηκαν οι μεταλλοπορφυρίνες  $Zn-NH_2-COOH-DMP$  και  $Zn-di-COOH-DMP$  με σκοπό να συναρμοστούν με καταλύτες και να χρησιμοποιηθούν ως δυάδα φωτοευαισθητοποιητή-οργανοκαταλύτη για την οξείδωση αλκοολών σε αλδεΐδες σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα που στόχο θα έχει την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα. Ο χαρακτηρισμός των μεταλλοπορφυρινών πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), φασματομετρία μάζας με τη μέθοδο ιοντισμού εκρόφησης υποβοηθούμενου από μήτρα (MALDI-TOF) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

## ABSTRACT

The ever-increasing energy needs of society as well as the continuous consumption of fossil fuels have caused several impacts on both the environment and human health. For this reason, researchers have turned their attention to the utilization of renewable energy sources, with solar energy standing out due to its abundance. In nature there are autotrophic organisms, which through the process of photosynthesis convert solar energy into chemical energy. Through artificial photosynthesis it is possible to produce energy-rich compounds that can be used as fuel. In this thesis, the metalloporphyrins Zn-NH<sub>2</sub>-COOH-DMP and Zn-di-COOH-DMP were synthesized with the aim of combining them with catalysts and using them as a photosensitizer-organocatalyst dyad for the oxidation of alcohols to aldehydes in a photocatalytic system aimed at the reduction of carbon dioxide. Characterization of the metalloporphyrins was performed by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, matrix-assisted laser desorption ionization time of flight mass spectrometry (MALDI-TOF), and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή .....	8
1.1 Ενεργειακή κρίση.....	8
1.2 Φυσική και Τεχνητή φωτοσύνθεση .....	9
1.3 Πορφυρίνες .....	11
1.3.1 Πορφυρίνες στη φύση.....	12
1.3.2: Εφαρμογές πορφυρινών.....	16
1.3.3: Σύνθεση πορφυρινών.....	17
1.4: Σύνθεση διπυρρομεθανίου.....	18
1.5: Φωτοκαταλυτικά συστήματα και αλκοόλες .....	19
Βιβλιογραφία 1 <sup>ου</sup> κεφαλαίου.....	20
Κεφάλαιο 2: Τεχνικές Ανάλυσης.....	21
2.1: Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού(UV-Vis).....	21
2.2: Φασματομετρία μάζας με ιοντισμό εκρόφησης υποβοηθούμενο από μήτρα (MALDI-TOF MS).....	23
2.3: Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	23
Βιβλιογραφία 2 <sup>ου</sup> κεφαλαίου.....	26
Κεφάλαιο 3: Σκοπός .....	27
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος .....	28
4.1 Σύνθεση του 5-Mesityldipyrromethane .....	28
4.2 Σύνθεση 5-(4-Nitro)-15-(4-COOCH <sub>3</sub> )-Dimesityl porphyrin (NO <sub>2</sub> - COOCH <sub>3</sub> -DMP) ..	29
4.3 Σύνθεση της 5-(4-aminophenyl)-15-(4-COOCH <sub>3</sub> )-Dimesityl porphyrin (NH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub> -DMP).....	30
4.4 Σύνθεση της Zinc (II) 5-(4-aminophenyl)-15-(4-COOCH <sub>3</sub> )-Dimesityl porphyrin (Zn-NH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub> -DMP).....	31
4.5 Σύνθεση της Zinc (II) 5-(4-aminophenyl)-15-(4-carboxyphenyl)-Dimesityl porphyrin (Zn-NH <sub>2</sub> -COOH-DMP).....	32
4.6 Σύνθεση της di-COOCH <sub>3</sub> -DMP .....	33
4.7 Σύνθεση της Zinc (II)-di-COOCH <sub>3</sub> -DMP .....	34
4.8 Σύνθεση της Zinc (II)-di-COOH-DMP .....	35
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα .....	36
5.1: Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).....	36
5.2: Φάσματα φασματομετρίας μάζας (MALDI-TOF) .....	39



5.3: Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) .....	43
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα .....	51

## Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

### 1.1 Ενεργειακή κρίση

Η ενέργεια είναι θεμελιώδης για την καθημερινή ζωή των ανθρώπων και την ανάπτυξη των κοινωνιών. Από την εποχή της βιομηχανικής ανάπτυξης και έπειτα έχει παρατηρηθεί μία ραγδαία αύξηση των ενεργειακών αναγκών. Η ενέργεια που χρησιμοποιείται για να καλύψει αυτές τις ανάγκες προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα και το φυσικό αέριο. Οι πηγές αυτές όμως δεν είναι απεριόριστες. Επιπλέον η χρήση αυτών των καυσίμων έχει σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως για παράδειγμα την υπερθέρμανση του πλανήτη και την κλιματική αλλαγή.

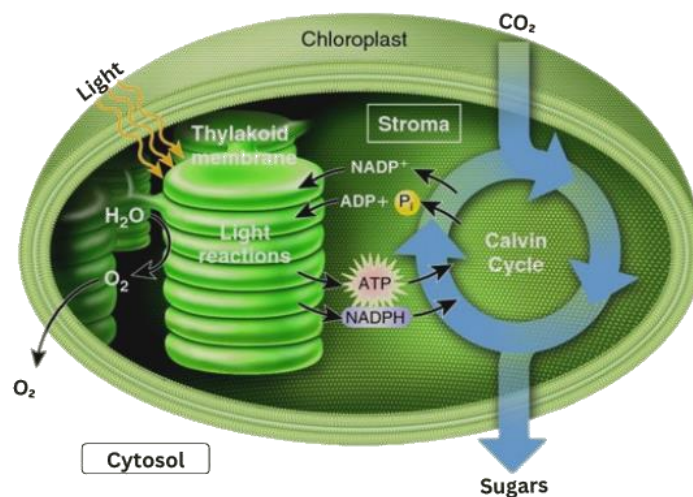
Η ενεργειακή κρίση μπορεί να έχει ευρύτατες επιπτώσεις, επηρεάζοντας την οικονομία, την κοινωνία και την ποιότητα ζωής των πολιτών. Η αυξημένη χρήση των ορυκτών καυσίμων έχει επιφέρει και την αύξηση των τιμών ενέργειας. Οι υψηλότερες τιμές στην ενέργεια συμβάλλουν στην κοινωνική ανισότητα καθώς ολόένα και μικρότερο ποσοστό του πλανήτη έχει πρόσβαση στην κατανάλωση ενέργειας. Επιπλέον ατμοσφαιρικοί ρύποι όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>), πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), το όζον (O<sub>3</sub>) και βαρέα μέταλλα διαφέρουν ως προς τον χρόνο αποσύνθεσης τους καθώς και ως προς την ικανότητα διάχυσής τους σε μικρές ή μεγάλες αποστάσεις. Οι ρύποι αυτοί έχουν τόσο οξείες όσο και χρόνιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Είναι λοιπόν αναγκαίο να στραφεί το ενδιαφέρον σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι οποίες είναι και πιο φιλικές προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον.<sup>1,2</sup>

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προέρχονται από φυσικές πηγές και αναπληρώνονται με υψηλότερο βαθμό από ότι καταναλώνονται. Οι κυριότερες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική και η βιομάζα. Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί την πιο προσιτή και πιο άφθονη μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας. Η συλλογή της γίνεται μέσω ενεργών και παθητικών συστημάτων για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας. Η αιολική ενέργεια αξιοποιεί την κινητική ενέργεια του κινούμενου αέρα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η γεωθερμική ενέργεια από την άλλη βασίζεται στην εξαγωγή θερμότητας από τη Γη. Η βιομάζα είναι ενέργεια φυτικής ή ζωικής προέλευσης και θεωρείται ουδέτερο καύσιμο. Αυτό συμβαίνει διότι η ποσότητα εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα, CO<sub>2</sub> κατά την καύση είναι ίση με την ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσλαμβάνει το φυτό κατά την ανάπτυξή του. Τέλος η υδροηλεκτρική ενέργεια έχει παρατηρηθεί πως διαθέτει το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής ενέργειας από όλες τις ανανεώσιμες πηγές.<sup>3</sup>

## 1.2 Φυσική και Τεχνητή φωτοσύνθεση

### Φυσική Φωτοσύνθεση

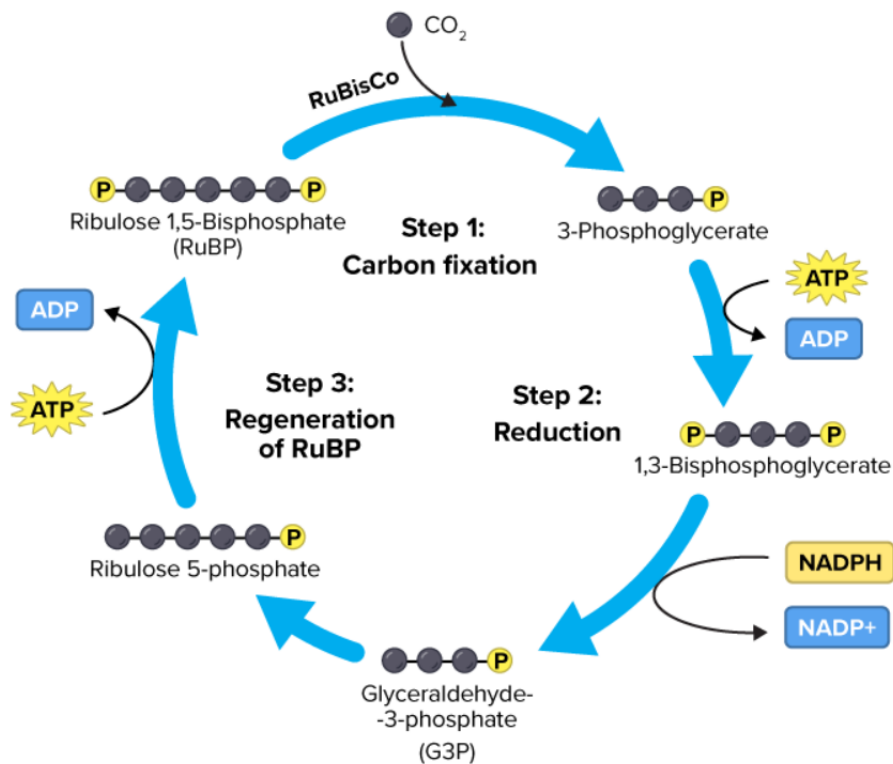
Η φωτοσύνθεση αποτελεί ίσως την πιο σημαντική μεταβολική πορεία από όσες λαμβάνουν χώρα στη βιόσφαιρα. Κατά τη φωτοσύνθεση η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε χημική. Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης στην απλούστερη μορφή της περιλαμβάνει την αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) με νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ) προς παραγωγή υδατανθράκων και μοριακού οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ). Οι αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις φωτεινές αντιδράσεις και τις σκοτεινές.



Εικόνα 1.1: Φωτοσυνθετική πορεία

Η φωτοσύνθεση στα φυτά λαμβάνει χώρα στους χλωροπλάστες και πιο συγκεκριμένα στη χλωροφύλλη. Κατά τις φωτεινές αντιδράσεις, η ηλιακή ενέργεια απορροφάται από τη χλωροφύλλη με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια να διεγείρονται και να μεταβαίνουν από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη κατάσταση. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται σε έναν δέκτη ηλεκτρονίων, το  $\text{NADP}^+$  και μετατρέπεται σε  $\text{NADPH}$ . Επιπλέον η μετακίνηση αυτή των ηλεκτρονίων δημιουργεί μία διαμβεμβρανική βαθμίδωση συγκέντρωσης πρωτονίων η οποία με τη σειρά της ενεργοποιεί την  $\text{ATP}$  συνθάση για την παραγωγή  $\text{ATP}$ . Το τελικό στάδιο των φωτεινών αντιδράσεων είναι η παραγωγή μοριακού οξυγόνου. Οι φωτεινές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στις μεμβράνες των θυλακοειδών των χλωροπλάστων.

Οι σκοτεινές αντιδράσεις γνωστές και ως κύκλος του Calvin, χρησιμοποιούν τα προϊόντα των φωτεινών αντιδράσεων,  $\text{NADPH}$  και  $\text{ATP}$ , για την αναγωγή του  $\text{CO}_2$  σε εξόζη. Ο κύκλος του Calvin αποτελείται από τρία στάδια και οι αντιδράσεις συμβαίνουν στο στρώμα των χλωροπλάστων. Συνολικά καταναλώνονται 3 μόρια  $\text{ATP}$  και 2 μόρια  $\text{NADPH}$  για την ενσωμάτωση ενός μορίου  $\text{CO}_2$  σε μία εξόζη.<sup>8</sup>



Εικόνα 1.2: Ο κύκλος του Calvin

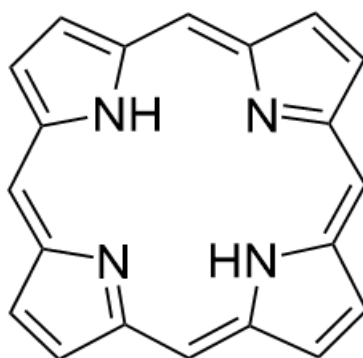
## Τεχνητή Φωτοσύνθεση

Η τεχνητή φωτοσύνθεση έχει ως στόχο να μιμηθεί τους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς για την παραγωγή καθαρής ενέργειας σε υψηλότερες αποδόσεις. Μέσω της τεχνητής φωτοσύνθεσης μπορεί να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός του οξυγόνου και του υδρογόνου από το μόριο του νερού και χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο. Ένας ακόμα λόγος που καθιστά σημαντική την τεχνητή φωτοσύνθεση είναι πως μέσω αυτής μπορεί να καταπολεμηθεί η υπερθέρμανση του πλανήτη. Το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα μπορεί να δεσμευθεί από συστήματα τεχνητής φωτοσύνθεσης και να αναχθεί σε σημαντικούς υδατάνθρακες.

Τα περισσότερα συστήματα στην τεχνητή φωτοσύνθεση αποτελούνται από ένα χρωμοφόρο όπως είναι η πορφυρίνη. Τα χρωμοφόρα συνδέονται ομοιοπολικά με έναν ή περισσότερους ηλεκτρονιοδέκτες, όπως τα φουλερένια ή οι κινόνες, και με έναν δευτερογενή ηλεκτρονιοδότη. Όταν το χρωμοφόρο υποστεί διέγερση από κάποια πηγή ακτινοβολίας προκαλείται μία φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων και δημιουργείται μία κατάσταση διαχωρισμού φορτίων.<sup>4,5</sup>

### 1.3 Πορφυρίνες

Οι πορφυρίνες είναι φυσικές χρωστικές οι οποίες μπορούν να συνδεθούν με πρωτεΐνες όπως τα κυτοχρώματα και οι αιμοσφαιρίνες και βρίσκονται σε πολλούς οργανισμούς. Είναι ετεροκυκλικές μακροκυκλικές ενώσεις που αποτελούνται από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους με γέφυρες μεθινίου (=CH). Οι πορφυρίνες παρουσιάζουν υψηλής τάξεως συζυγία. Ο πορφυρινικός δακτύλιος είναι ένα εκτεταμένο αρωματικό σύστημα το οποίο αποτελείται από 22π ηλεκτρόνια εκ των οποίων τα 18 συμμετέχουν στην αρωματικότητα. Εξαιτίας αυτού του συζυγιακού συστήματος οι πορφυρίνες έχουν έντονα χρώματα και διαθέτουν έντονες ζώνες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους.



Εικόνα 1.3: Ο πορφυρινικός δακτύλιος

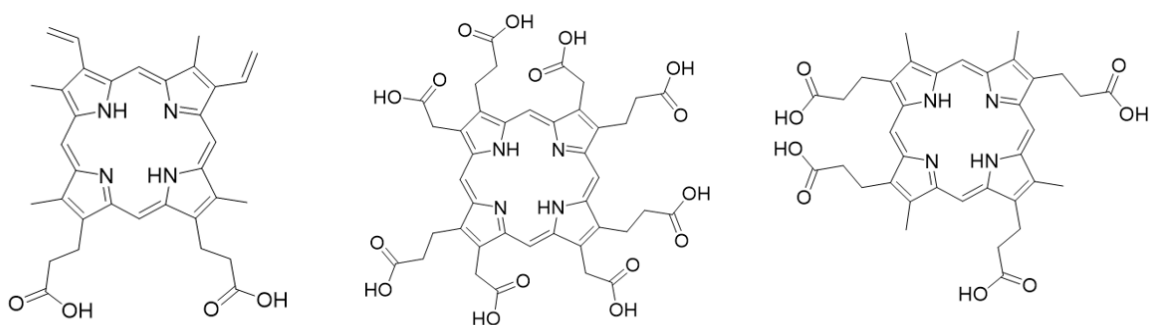
Ο πορφυρινικός δακτύλιος είναι επίπεδος με  $sp^2$  υβριδισμό. Στην πραγματικότητα όμως δύο από τους πυρρολικούς δακτυλίους είναι ελαφρώς στραμμένοι προς τα κάτω και δύο ελαφρώς στραμμένοι προς τα πάνω. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα άτομα αζώτου να είναι ελαφρώς εκτός του επιπέδου των δακτυλίων. Οι υποκαταστάτες του πορφυρινικού δακτυλίου έχουν μεγάλη σημασία καθώς επηρεάζουν τις ιδιότητες των πορφυρινών με τις οποίες συναρμόζονται. Η παρουσία υποκαταστατών δεκτών ηλεκτρονίων ελαττώνει τη βασικότητα των ατόμων δοτών της πορφυρίνης και αντίθετα η παρουσία δοτών ηλεκτρονίων αυξάνει τη βασικότητα των ατόμων δεκτών ηλεκτρονίων. Οι υποκαταστάτες μπορούν να συνδεθούν σε meso ή β-θέση. Επίσης η παρουσία υποκαταστατών δεκτών ηλεκτρονίων αυξάνει την οξύτητα των ομάδων NH της πορφυρίνης. Τέλος τα άζωτα του δακτυλίου μπορούν να συναρμοστούν με μεταλλικά ιόντα σχηματίζοντας έτσι μεταλλοπορφυρίνες.<sup>6</sup>

Οι πορφυρίνες επιλέγονται πάρα πολύ συχνά με σκοπό να μελετηθούν συστήματα μεταφοράς ηλεκτρονίων, ενέργειας ή οξυγόνου, φωτοσυνθετικά συστήματα και για πολλές ακόμα εφαρμογές.

### 1.3.1 Πορφυρίνες στη φύση

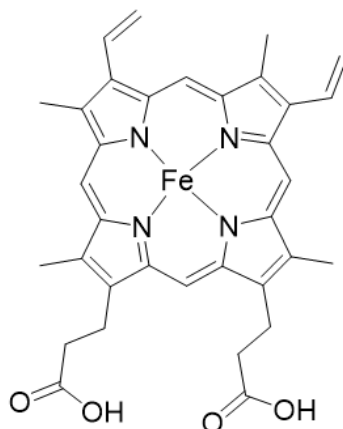
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι πορφυρίνες αποτελούν φυσικές χρωστικές για πολλούς οργανισμούς. Το πράσινο χρώμα των φυτών οφείλεται στη χλωροφύλλη η οποία βρίσκεται στους χλωροπλάστες ενώ το κόκκινο χρώμα στο αίμα οφείλεται στην αίμη μια πρωτοπορφυρίνη που βρίσκεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια. Στον άνθρωπο υπάρχουν τρεις μορφές πορφυρίνης:<sup>7</sup>

- η πρωτοπορφυρίνη
- η ουροπορφυρίνη
- η κοπροπορφυρίνη



**Εικόνα 1.4:** Από αριστερά προς τα δεξιά η δομή της πρωτοπορφυρίνης, η δομή της ουροπορφυρίνης III και η δομή της κοπροπορφυρίνης III.

Η αίμη είναι μία πρωτοπορφυρίνη σιδήρου και βρίσκεται σε τρεις ισομερές μορφές την αίμη a, b και c. Η αίμη b βρίσκεται στο κυτόχρωμα b, στην αιμοσφαιρίνη και την μυοσφαιρίνη, στις καταλάσες και στις υπεροξειδάσες. Η αίμη c υπάρχει στο κυτόχρωμα c και στις οξειδοαναγωγάσες ενώ η αίμη a υπάρχει μόνο στο κυτόχρωμα a. Στη φύση πιο συχνά συναντάται η αίμη b και c. Η κυριότερη λειτουργία της αίμης είναι η μεταφορά οξυγόνου. Για να μπορέσει να δεσμευθεί το οξυγόνο στον σίδηρο πρέπει ο σίδηρος να βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +3. Με τη δέσμευση του οξυγόνου προκαλούνται αλλαγές στο χρώμα της αίμης από ιώδες (χρώμα αίμης πριν τη δέσμευση οξυγόνου) σε κόκκινο (χρώμα αίμης μετά τη δέσμευση οξυγόνου).<sup>10</sup>



Εικόνα 1.5: Η δομή της αίμης τύπου b.

### Κυτοχρώματα

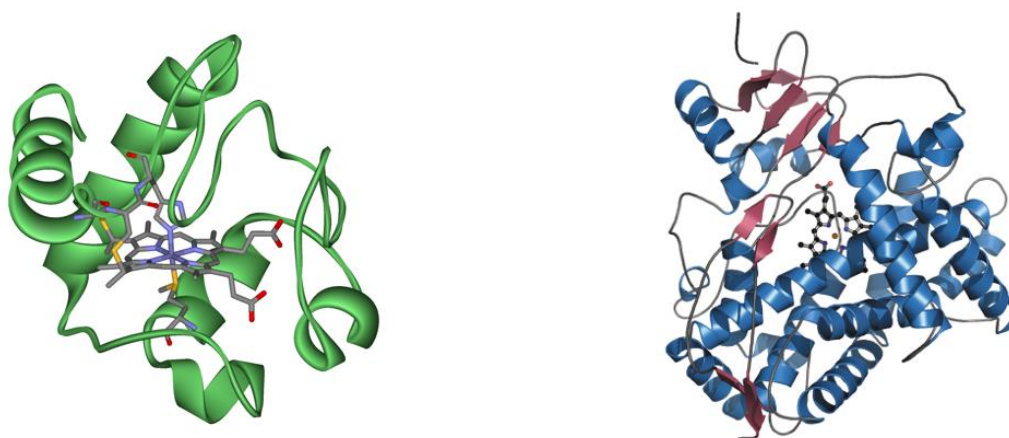
Τα κυτοχρώματα ανήκουν στην κατηγορία των οξειδοαναγωγικών ενζύμων και περιέχουν ένα μόριο αιματίνης (αίμης) συνδεδεμένο με ένα άτομο σιδήρου. Κύρια λειτουργία των κυτοχρωμάτων είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων, η οποία επιτυγχάνεται λόγω της παρουσίας του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fe(III)-Fe(II). Οι ενώσεις αυτές έχει παρατηρηθεί πως συμμετέχουν επίσης στον κύκλο του αζώτου και σε ενζυμικές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης. Έχουν χαρακτηριστεί περίπου 50 κυτοχρώματα από τα οποία τα περισσότερα μελετημένα είναι το κυτόχρωμα τύπου c, b και P-450. Η κατάταξη των κυτοχρωμάτων γίνεται με βάση δύο παράγοντες, τον πορφυρινικό δακτύλιο και τα φασματοσκοπικά δεδομένα των φασματοσκοπικών δεδομένων των πυριδινικών παραγώγων.

Τα κυτοχρώματα τύπου c αποτελούνται από μία ομάδα αίμης η οποία συνδέεται ομοιοπολικά μέσω μίας θειοαιθερικής γέφυρας με την πρωτεΐνη. Οι περισσότερες ενώσεις αυτής της κατηγορίας είναι ενώσεις χαμηλού spin και διαθέτουν μία ιστιδίνη και μία μεθειονίνη ή δύο ιστιδίνες ως αξονικούς υποκαταστάτες. Τα κυτοχρώματα c είναι πολύ σταθερά ένζυμα και δεν επηρεάζονται από μεταβολές της θερμοκρασίας ή του pH. Το κυτόχρωμα c συμμετέχει στη μεταφορά ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια. Αξίζει να σημειωθεί πως κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στη δομή του ενζύμου. Μελέτες τις κρυσταλλική δομής των κυτοχρωμάτων c έδειξαν την ύπαρξη δύο καναλιών. Το βασικό κανάλι επικαλύπτεται από τις υδρόφοβες ομάδες των αμινοξέων της πρωτεΐνης. Αντίθετα το μικρό κανάλι δεν έχει καμία επαφή με τον διαλύτη. Τα δύο αυτά κανάλια δρουν ως διάυλοι για την είσοδο και την έξοδο των ηλεκτρονίων.

Τα κυτοχρώματα τύπου b έχουν βρεθεί στους χλωροπλάστες και συμμετέχουν στη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση. Οι ενώσεις αυτές διαφέρουν από τα c στη συναρμογή της πρωτεΐνης με την αίμη, στα κυτοχρώματα b η αίμη δεν είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένη με την πρωτεΐνη. Μία ακόμα διαφορά μεταξύ των κυτοχρωμάτων b και c είναι πως στα κυτοχρώματα b υπάρχει ισορροπία μεταξύ των δομών υψηλού και χαμηλού spin. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα

το μήκος του δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη να μεταβάλλεται ταχύτατα και να διευκολύνεται έτσι η μεταφορά ηλεκτρονίων.

Τα κυτοχρώματα P-450 ανήκουν στην κατηγορία των μονοξυγενασών. Οι ενώσεις αυτές καταλύουν την προσθήκη μοριακού οξυγόνου στο υπόστρωμα με την ενεργοποίηση του μοριακού οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα καταλύουν την υδροξυλίωση του υποστρώματος RH με μοριακό οξυγόνο μέσω αναγωγικής διάσπασης του δεσμού O-O. Ο όρος 450 αναφέρεται στην έντονη ταινία Soret στη περιοχή του υπεριώδους. Το κυτόχρωμα P-450 έχει βρεθεί σε φυτά, ζώα και βακτηρίδια και συμμετέχει σε διαδικασίες του μεταβολισμού. Στον άνθρωπο καταλύει την υδροξυλίωση των φαρμάκων, των ζιζανιοκτόνων και άλλων υδατανθράκων που προσλαμβάνονται από τις τροφές, καθιστώντας έτσι αυτές τις ενώσεις περισσότερο διαλύτες στο νερό.<sup>9</sup>

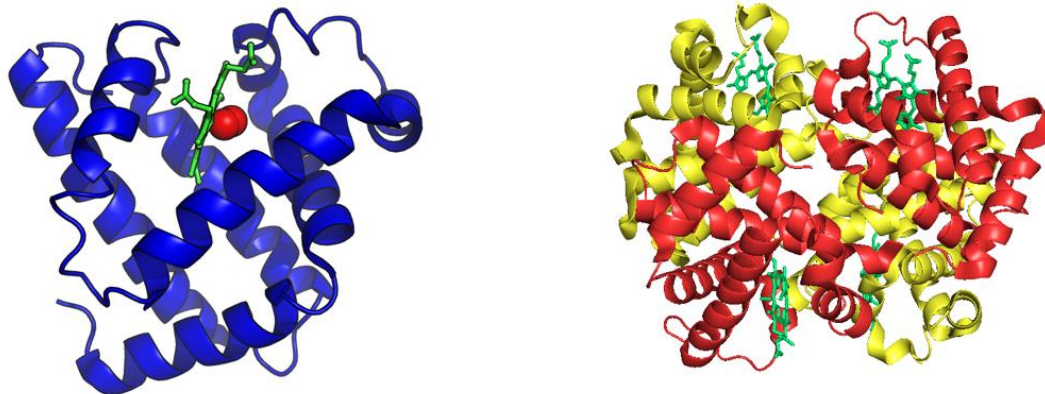


**Εικόνα 1.6:** Η δομή του κυτοχρώματος c(αριστερά) και η δομή του κυτοχρώματος P-450(δεξιά).

### Αιμοσφαιρίνη και Μυοσφαιρίνη

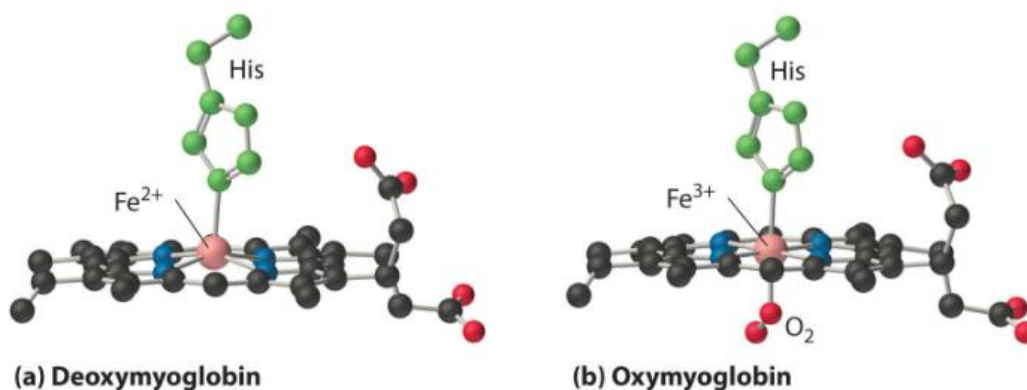
Η αιμοσφαιρίνη όπως και η μυοσφαιρίνη αποτελούνται από αίμη συναρμοσμένη με πρωτεΐνες που ονομάζονται σφαιρίνες. Η αιμοσφαιρίνη εντοπίζεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια και είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά οξυγόνου από τους πνεύμονες στους ιστούς. Αντίθετα η μυοσφαιρίνη βρίσκεται στους μύες και συγκρατεί και μεταφέρει το οξυγόνο στις μεμβράνες. Η μυοσφαιρίνη αποτελείται από μία πολυπεπτιδική αλυσίδα 153 αμινοξέων και Fe-πρωτοπορφυρίνη IX. Το μόριο αυτό αίμης είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο με ένα μόριο ιμιδαζολίου μίας ιστιδίνης της πρωτεΐνης μέσω του ατόμου του σιδήρου. Η αιμοσφαιρίνη αποτελείται από τέσσερις πανομοιότυπες πολυπεπτιδικές αλυσίδες, οι οποίες έχουν παρόμοια δομή με αυτήν της μυοσφαιρίνης. Η μυοσφαιρίνη εμφανίζει πολύ μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης του οξυγόνου υπό χαμηλή πίεση σε αντίθεση με την αιμοσφαιρίνη. Η ικανότητα δέσμευσης του οξυγόνου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος. Επίσης στην αιμοσφαιρίνη η ικανότητα δέσμευσης του οξυγόνου εξαρτάται και από τη δέσμευση οργανικών φωσφορικών από την ίδια την αιμοσφαιρίνη.<sup>9</sup>





Εικόνα 1.7: Η τεταρτοταγής δομή της μυοσφαιρίνης(αριστερά) και της αιμοσφαιρίνης(δεξιά).

Όταν η μυοσφαιρίνη δεν έχει δεσμευμένο οξυγόνο τότε ο αριθμός συναρμογής του σιδήρου είναι πέντε και είναι υψηλού spin, με αποτέλεσμα ο σίδηρος να βρίσκεται πάνω από το επίπεδο των τεσσάρων πορφυρινικών αζώτων. Όταν δεσμευτεί το οξυγόνο τότε ο σίδηρος γίνεται χαμηλού spin και μετακινείται προς το επίπεδο της πορφυρίνης. Όπως η δομή της μυοσφαιρίνης έτσι και η δομή της αιμοσφαιρίνης μεταβάλλεται όταν δεσμευθεί σε αυτή οξυγόνο.<sup>9</sup>

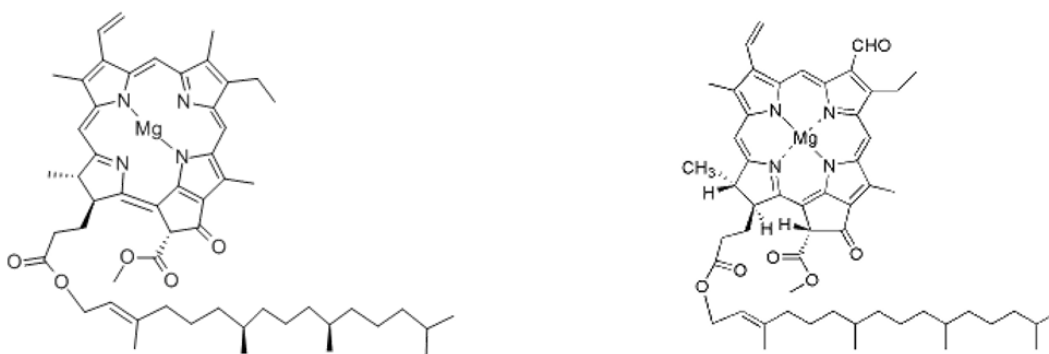


Εικόνα 1.8: Δομή της αίμης πριν και μετά τη δέσμευση οξυγόνου.

## Χλωροφύλλη

Οι χλωροφύλλες αποτελούν φωτοδεκτικά μόρια των φυτών καθώς η κύρια λειτουργία τους είναι η απορρόφηση φωτός για την μεταφορά ηλεκτρονίων στα φωτοσυστήματα των φυτών. Η ικανότητα της χλωροφύλλης να απορροφά τόσο έντονα το φως βασίζεται στην ύπαρξη συζευγμένων διπλών δεσμών. Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους, τα άζωτα των οποίων συναρμολογούνται με ένα ιόν μαγνησίου. Χαρακτηριστικό γνώρισμα της χλωροφύλλης είναι η ύπαρξη μίας υδρόφοβης αλκοόλης, της φυτόλης, η οποία είναι εστεροποιημένη σε μία πλευρική αλυσίδα οξέος. Οι χλωροφύλλες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στη χλωροφύλλη α και στη χλωροφύλλη β. Η μόνη διαφορά τους είναι πως η

χλωροφύλλη α διαθέτει μία μεθυλομάδα στη θέση 3 του δακτυλίου 3 ενώ η χλωροφύλλη β σε αυτή τη θέση έχει μία αλδεϋδομάδα. Οι χλωροφύλλες απορροφούν φωτόνια στην περιοχή του ορατού και κυρίως στο κυανό και ερυθρό τμήμα της. Κατά την απορρόφηση του φωτός διεγείρεται ένα ηλεκτρόνιο στο μόριο της χλωροφύλλης, παρέχοντας έτσι την απαιτούμενη ενέργεια για την έναρξη της φωτοσύνθεσης.<sup>8</sup>



Εικόνα 1.9: Χλωροφύλλη α (αριστερά) και χλωροφύλλη β (δεξιά).

### 1.3.2: Εφαρμογές πορφυρινών

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι πορφυρίνες υπάρχουν σε πολλά βιολογικά συστήματα και είναι ενώσεις θεμελιώδους σημασίας για τη ζωή. Οι τεχνητές πορφυρίνες και μεταλλοπορφυρίνες παρέχουν μία πληθώρα εφαρμογών και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ιατρική, στην κατάλυση οργανικών αντιδράσεων, σε φωτοκαταλυτικά συστήματα και στη μοριακή ηλεκτρονική.

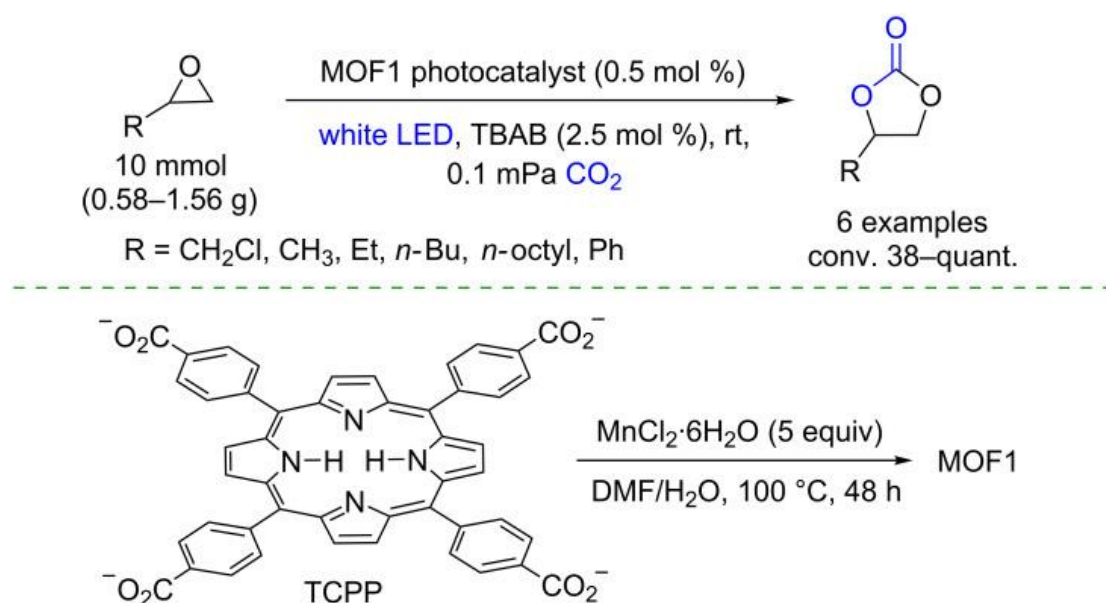
Ο καρκίνος αποτελεί μία από τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες θανατηφόρες ασθένειες. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μορφές θεραπείας, όπως η χημειοθεραπεία ή η ραδιενέργεια, που όμως σχετίζονται με σοβαρές παρενέργειες. Αντίθετα η φωτοδυναμική θεραπεία είναι λιγότερο τοξική και επεμβατική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μέρη όπου δεν είναι δυνατή η επέμβαση. Η φωτοδυναμική θεραπεία χρησιμοποιεί πορφυρινικά συστήματα για την καταπολέμηση του καρκίνου. Αρχικά χορηγείται στον ασθενή μία δόση φωτοευαισθητοποιητή ο οποίος συγκεντρώνεται στα καρκινικά κύτταρα. Στη συνέχεια ο φωτοευαισθητοποιητής ακτινοβολείται με ακτινοβολία μήκους κύματος στη περιοχή των 550-800nm. Κατά την ακτινοβολήση, ο φωτοευαισθητοποιητής διεγείρεται και αντιδρά με το οξυγόνο που υπάρχει στα κύτταρα παράγοντας αντιδραστικά είδη οξυγόνου (ROS). Οι ενώσεις αυτές αντιδρούν με τα καρκινικά κύτταρα και προκαλούν την κυτταρική νέκρωση.<sup>11</sup>

Λόγω της ενεργειακής κρίσης είναι αναγκαία η αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Μία από αυτές τις ανανεώσιμες πηγές είναι η ηλιακή ενέργεια. Για τον λόγο αυτόν έχουν σχεδιαστεί τεχνητά φωτοσυνθετικά συστήματα. Τα συστήματα αυτά περιέχουν φωτοκαταλύτες οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση απλών μοριακών ενώσεων οι οποίες στη συνέχεια μπορούν να αποθηκευτούν ως χημική ενέργεια. Στα φυσικά συστήματα φωτοσύνθεσης ο φωτοευαισθητοποιητής είναι μία πορφυρίνη η οποία απορροφά

σε μεγάλο ποσοστό την ηλιακή ακτινοβολία και τη μετατρέπει σε ενέργεια. Έτσι στα τεχνητά φωτοσυνθετικά συστήματα ως φωτοευαίσθητοποιητής χρησιμοποιείται μία πορφυρίνη ή μεταλλοπορφυρίνη. Οι πορφυρίνες μπορούν να λάβουν μέρος σε φωτοκαταλυτικά συστήματα για την παραγωγή υδρογόνου ή για την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα.<sup>12</sup>

Πορφυρίνες χρησιμοποιούνται επίσης στη μοριακή ηλεκτρονική για την κατασκευή ηλιακών κυψελίδων οι οποίες θα αξιοποιηθούν στα φωτοβολταϊκά συστήματα. Η πορφυρίνη απορροφά ηλιακή ενέργεια και διεγείρεται με αποτέλεσμα να παρέχει ένα ηλεκτρόνιο στο ηλεκτρόδιο του κυκλώματος. Το ηλεκτρόνιο κινείται μέσα στο κύκλωμα και καταλήγει σε ένα άλλο ηλεκτρόδιο προκαλώντας την αναγωγή κάποιου μετάλλου. Το μέταλλο με την σειρά του οξειδώνεται προσφέροντας ένα ηλεκτρόνιο στην πορφυρίνη.<sup>12</sup>

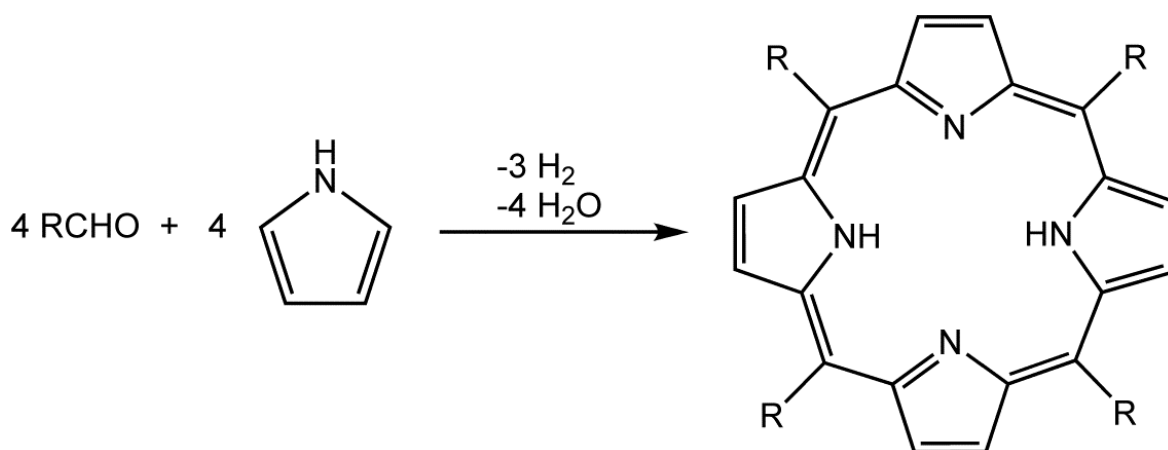
Μία άλλη εφαρμογή των πορφυρινών είναι η χρήση τους ως καταλύτες σε οργανικές αντιδράσεις. Αυτού του είδους κατάλυση συγκαταλέγεται στη πράσινη χημεία καθώς ο καταλύτης ανακτάται εύκολα και το περιβάλλον δεν επιβαρύνεται με απόβλητα. Ένα παράδειγμα τέτοιου καταλύτη είναι η τετρακαρβόξυπορφυρίνη (TCPP) η οποία χρησιμοποιείται στην αντίδραση αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα.<sup>13</sup>



Εικόνα 1.10: Χρήση της TCPP ως καταλύτης σε αντιδράσεις αναγωγής CO<sub>2</sub>.

### 1.3.3: Σύνθεση πορφυρινών

Η πιο απλή και συχνή μέθοδος για την παρασκευή πορφυρινών είναι η μέθοδος Rothmund. Η αντίδραση Rothmund περιλαμβάνει μία σειρά από αντιδράσεις συμπύκνωσης και οξείδωσης κατά τις οποίες τέσσερα μόρια πυρρολίου και τέσσερα μόρια αλδεϋδης μετατρέπονται σε μία πορφυρίνη. Για την αντίδραση αυτή απαιτούνται όξινες συνθήκες και για τον λόγο αυτό προστίθεται κάποιο οξύ κατά Lewis.

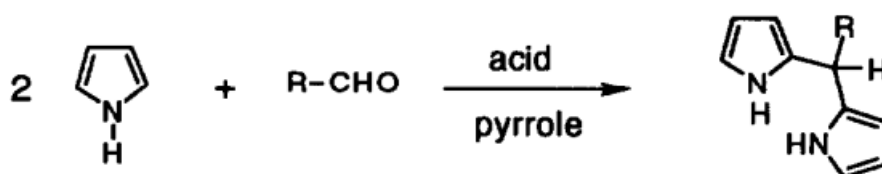


Εικόνα 1.11: Γενική αντίδραση σύνθεσης πορφυρινών κατά Rothemund.

#### 1.4: Σύνθεση διπυρρομεθανίου

Πολύ συχνά είναι αναγκαίο να συντεθούν τρανς-υποκατεστημένες πορφυρίνες. Οι τρανς-υποκατεστημένες πορφυρίνες μπορούν να παρασκευασθούν με συμπύκνωση μείγματος αλδεϋδών. Το πρόβλημα με αυτή τη μέθοδο σύνθεσης είναι πως το επιθυμητό προϊόν είναι δύσκολο να διαχωριστεί. Για τον λόγο αυτό έχει αναπτυχθεί μία μέθοδος σύνθεσης τρανς-υποκατεστημένων πορφυρινών από την συμπύκνωση διπυρρομεθανίου με μία αλδεϋδη.

Οι αλδεΐδες σε θερμοκρασία δωματίου αντιδρούν εύκολα με το πυρρόλιο σε μία αντίδραση συμπύκνωσης, η οποία καταλύεται από έναν όξινο καταλύτη. Ο καταλύτης αυτός είναι συνήθως το τριφθοροξικό οξύ ή το  $\text{BF}_3\text{O}(\text{Et})_2$ . Με σκοπό να αποφευχθεί ο ολιγομερισμός χρειάζεται το πυρρόλιο να βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια. Επίσης το πυρρόλιο χρησιμοποιείται και ως διαλύτης της αντίδρασης. Τέλος ανάλογα με το μέσο-υποκατεστημένο διπυρρομεθάνιο που χρειάζεται να παραχθεί χρησιμοποιείται και η αντίστοιχη υποκατεστημένη αλδεϋδη. Στη συνέχεια το διπυρρομεθάνιο μπορεί να απομονωθεί εύκολα είτε με κρυστάλλωση είτε με χρωματογραφία.<sup>16</sup>



Εικόνα 1.12: Αντίδραση σύνθεσης διπυρρομεθανίου.

### **1.5: Φωτοκαταλυτικά συστήματα και αλκοόλες**

Είναι γνωστό πως τα τελευταία χρόνια ο πλανήτης αντιμετωπίζει μία ενεργειακή κρίση και τις επιπτώσεις που αυτή επιφέρει. Η δέσμευση και η αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από τις ανθρώπινες εκπομπές είναι πολύ σημαντική για την αποκατάσταση του κύκλου του άνθρακα. Γι αυτό το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και κυρίως της ηλιακής, η οποία είναι άφθονη. Η φωτοχημική αναγωγή μέσω τεχνητής φωτοσύνθεσης είναι μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική και τη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Για τον σκοπό αυτόν οι ερευνητές έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στη δημιουργία φωτοκαταλυτικών συστημάτων τα οποία θα λαμβάνουν τα απαιτούμενα ηλεκτρόνια από τη οξείδωση αλκοολών.<sup>14,15</sup>

Οι αλκοόλες είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες διαθέτουν μία ομάδα υδροξυλίου ενωμένη με ένα αλειφατικό άτομο άνθρακα. Μία από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις των αλκοολών είναι η οξείδωση τους. Πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται παράγοντας χρήσιμα οργανικά παράγωγα, όπως αλδεΐδες, κετόνες και καρβονυλικά οξέα. Οι αλκοόλες χρησιμοποιούνται σε φωτοκαταλυτικά συστήματα καθώς είναι φθηνότερες, ασφαλέστερες και περιβαλλοντικά λιγότερο τοξικές από τις συνήθεις χημικές προσεγγίσεις που χρησιμοποιούν τοξικά οξειδωτικά. Επίσης οι αλκοόλες στα φωτοκαταλυτικά συστήματα προέρχονται από την βιομάζα.

Ένα προτεινόμενο σύστημα φωτοκατάλυσης για την ταυτόχρονη αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα και την οξείδωση αλκοολών αποτελείται από νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) στην επιφάνεια των οποίων προστίθενται ομοιοπολικά μία δυάδα φωτοευαισθητοποιητή-οργανοκαταλύτη καθώς και ένας καταλύτης αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα. Η δυάδα φωτοευαισθητοποιητή-οργανοκαταλύτη είναι υπεύθυνη για την οξείδωση των αλκοολών. Ο φωτοευαισθητοποιητής απορροφά ακτινοβολία και διεγείρεται με αποτέλεσμα να μεταφέρει ηλεκτρόνια στον καταλύτη. Στο συγκεκριμένο φωτοκαταλυτικό σύστημα τα ηλεκτρόνια παρέχονται από την οξείδωση αλκοολών. Δηλαδή το σύστημα λειτουργεί χωρίς θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SED), ο οποίος πολύ συχνά παράγει τοξικά παραπροϊόντα. Στα περισσότερα φωτοκαταλυτικά συστήματα ως φωτοευαισθητοποιητής χρησιμοποιείται μία πορφυρίνη. Ο καταλύτης με τη σειρά του ανάγει την προς αναγωγή ένωση.

## Βιβλιογραφία 1<sup>ου</sup> κεφαλαίου

1. N. Armaroli, V. Balzani, “Energy for Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-Powered Future”, 2010.
2. Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. In *Environmental Pollution* (Vol. 151, Issue 2, pp. 362–367).
3. Ιστοσελίδα:[https://psk.sk/files/dokumenty-odborov/O\\_RR/robinwood/ObnovitelneZdrojeEnergie\\_Aj.Pdf](https://psk.sk/files/dokumenty-odborov/O_RR/robinwood/ObnovitelneZdrojeEnergie_Aj.Pdf).
4. Jia-Wei Wang, Di-Chang Zhong, Tong-Bu Lu, Artificial photosynthesis: Catalytic water oxidation and CO<sub>2</sub> reduction by dinuclear non-noble-metal molecular catalysts, *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 225-236.
5. Siglinda Perathoner, Gabriele Centi, Chapter 21 - Artificial leaves using sunlight to produce fuels, 2020, 415-430.
6. Nguyen T.Q., Escano M.C.S, Kasai H. Porphyrins: Chemistry, properties and applications, 2012
7. Tahoun, M., Gee, C. T., McCoy, V. E., Sander, P. M., & Müller, C. E. (2021). Chemistry of porphyrins in fossil plants and animals. In *RSC Advances* (Vol. 11, Issue 13, pp. 7552–7563). Royal Society of Chemistry.
8. J.M. BERG, J. L. TYMOCZKO, G. J. GATTO, L. STRYER, “BIOXHMEIA”, 8<sup>ης</sup> αμερικανικής έκδοσης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 2018.
9. Κεσσίλογλου Δ., Ψωμάς Γ., “BIOANOPTANH XHMEIA”, εκδόσεις Ζήτη, 2011.
10. Voltarelli VA, Alves de Souza RW, Miyauchi K, Hauser CJ, Otterbein LE. Heme: The Lord of the Iron Ring. *Antioxidants*, 2023.
11. Imran M, Ramzan M, Qureshi AK, Khan MA, Tariq M. Emerging Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins in Biomedicine and Diagnostic Magnetic Resonance Imaging. *Biosensors* 2018, 8, 95.
12. Jong Min Park, Jeong Heon Lee, Woo-Dong Jang, Applications of porphyrins in emerging energy conversion technologies, 2020.
13. Costa E Silva R, Oliveira da Silva L, de Andrade Bartolomeu A, Brocksom TJ, de Oliveira KT. Recent applications of porphyrins as photocatalysts in organic synthesis: batch and continuous flow approaches. *Beilstein J Org Chem*, 2020, 6, 917-955.
14. Ming-Yu Qi, Qiong Lin, Zi-Rong Tang, Yi-Jun Xu, Photoredox coupling of benzyl alcohol oxidation with CO<sub>2</sub> reduction over CdS/TiO<sub>2</sub> heterostructure under visible light irradiation, 2022.
15. Qiu, C.; Wang, S.; Zuo, J.; Zhang, B. Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Coupled with Alcohol Oxidation over Porous Carbon Nitride. *Catalysts* 2022, 12, 672
16. Lee', C.-H., & Lindsey, J. S. (1994). One-Flask Synthesis of Meso-Substituted Dipyrromethanes and Their Application in the Synthesis of Trans-Substituted Porphyrin Building Blocks (Vol. 50, Issue 39).

## Κεφάλαιο 2: Τεχνικές Ανάλυσης

### 2.1: Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού(UV-Vis)

Η φασματοσκοπία είναι μία τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την μελέτη του τρόπου αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Η βασική αρχή στην φασματοσκοπία είναι η ακτινοβόληση του δείγματος με ακτίνες συγκεκριμένης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, καθώς τα επίπεδα ενέργειας των ηλεκτρονίων είναι κβαντισμένα. Όταν μία ακτίνα UV-Vis απορροφάται από ένα μόριο, τότε τα ηλεκτρόνια στο υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό HOMO, υφίστανται μετάπτωση στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό LUMO. Η απαιτούμενη ενέργεια για μία συγκεκριμένη μετάβαση εξαρτάται από τους δεσμούς των ατόμων στο μόριο και συνδέεται με την ενεργειακή διαφορά των μοριακών τροχιακών επιπέδων που συμμετέχουν στους δεσμούς. Επομένως η χημική δομή καθορίζει την απαιτούμενη ενέργεια. Ένα ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης προκύπτει όταν καταγράφεται η ενέργεια που απορροφάται σε συνάρτηση με το μήκος κύματος.

Σύμφωνα με τον νόμο του Beer-Lambert όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα που περιέχει ουσία που απορροφά, η ισχύς της ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής λόγω της απορρόφησής της από την ουσία. Δηλαδή η απορρόφηση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος είναι ανάλογη τη συγκέντρωσης σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$A = \epsilon b C$$

Όπου:

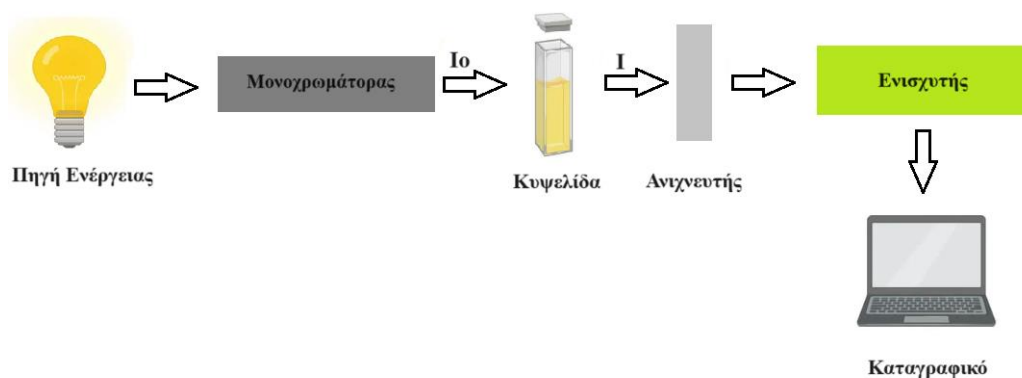
A= η απορρόφηση

$\epsilon$ = συντελεστής απορροφητικότητας σε  $M^{-1}cm^{-1}$  (εξαρτάται από το μήκος κύματος και είναι χαρακτηριστικό κάθε ουσίας)

b= το μήκος της οπτικής διαδρομής σε cm

C= η συγκέντρωση της ουσίας σε mol/L (M).

Ένα φασματοφωτόμετρο αποτελείται από μία πηγή ενέργειας, τον μονοχρωμάτορα, την κυψελίδα για το δείγμα, τον ανιχνευτή, τον ενισχυτή και το καταγραφικό



**Εικόνα 2.1:** Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας φασματοφωτομέτρου UV-Vis.

Το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού έχει μία πηγή ενέργειας για την περιοχή του ορατού (400-700 nm), που συνήθως είναι μία λάμπα πυράκτωσης βολφραμίου, και μία πηγή ενέργειας για την περιοχή του υπεριώδους (200-400 nm), που είναι κυρίως μία λυχνία δευτερίου. Στη συνέχεια της διάταξης βρίσκεται ο μονοχρωμάτορας, ο οποίος μετατρέπει την ενέργεια που εκπέμπεται σε μονοχρωματική και την κατευθύνει προς την κυψελίδα που βρίσκεται η προς ανάλυση ουσία. Τέλος η εξερχόμενη ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα από τον ανιχνευτή και καταγράφεται από το καταγραφικό.<sup>1</sup>

Οι πορφυρίνες είναι αρωματικές ενώσεις με ένα εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα 18π ηλεκτρονίων και γι' αυτό απορροφούν ισχυρά στην ορατή περιοχή. Τα φάσματα των πορφυρινών αποτελούνται από δύο διακριτές περιοχές, στο κοντινό υπεριώδες και στην ορατή περιοχή. Οι ταινία απορρόφησης στις πορφυρίνες προκύπτουν από μεταβάσεις δύο HOMO και δύο LUMO μοριακών τροχιακών. Η συμμετρία των HOMO τροχιακών είναι  $a_{1u}$  και  $a_{2u}$  ενώ η συμμετρία των LUMO τροχιακών αποτελείται από ένα σύνολο εκφυλισμένων  $e_g$  τροχιακών.

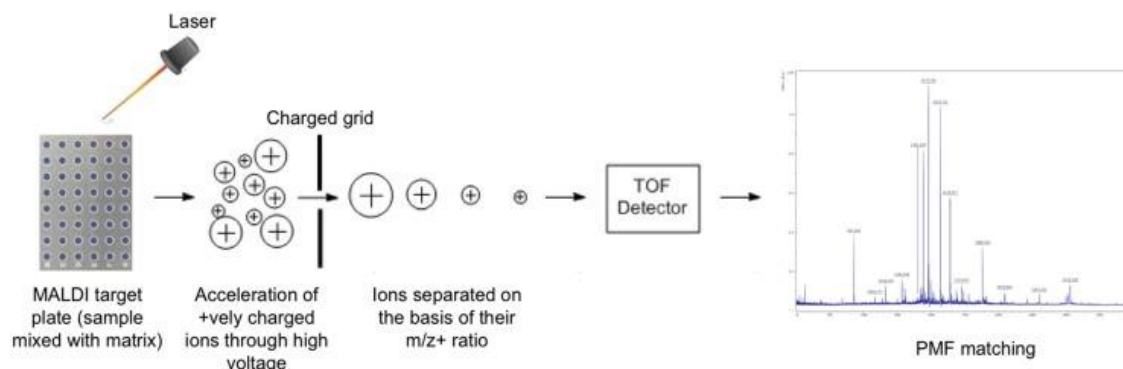
Το φάσμα απορρόφησης μίας τυπικής πορφυρίνης αποτελείται από δύο διακριτές περιοχές. Η μία περιοχή περιλαμβάνει την ηλεκτρονιακή μετάβαση από τη βασική κατάσταση στη δεύτερη διεγερμένη ( $S_0-S_2$ ) και ονομάζεται Soret. Η ταινία Soret βρίσκεται ανάμεσα στα 380-500 nm και εξαρτάται από το εάν η πορφυρίνη είναι β- ή μεσουποκατεστημένη. Η δεύτερη περιοχή περιλαμβάνει μία ασθενέστερη ηλεκτρονιακή μετάβαση από τη βασική κατάσταση στην πρώτη διεγερμένη ( $S_0-S_1$ ). Οι ταινίες που εμφανίζονται σε αυτήν την περιοχή βρίσκονται ανάμεσα στα 500-750 nm και ονομάζονται Q bands. Η σχετική ένταση των Q bands βασίζεται στο είδος και τη θέση των υποκαταστατών πάνω στον πορφυρινικό δακτύλιο. Σε περίπτωση που η πορφυρίνη συναρμολογείται με κάποιο μεταλλικό ιόν, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στο φάσμα. Πιο συγκεκριμένα μία μεταλλωμένη πορφυρίνη εμφανίζει 2 Q bands έναντι των 4 Q bands που εμφανίζονται στο ηλεκτρονικό φάσμα της μη μεταλλωμένης πορφυρίνης. Αυτό



οφείλεται στην αύξηση της συμμετρίας κατά την συναρμογή της πορφυρίνης με το μεταλλικό ιόν.<sup>2</sup>

## 2.2: Φασματομετρία μάζας με ιοντισμό εκρόφησης υποβοηθούμενο από μήτρα (MALDI-TOF MS)

Η φασματομετρία μάζας είναι μία αναλυτική τεχνική κατά την οποία προσδιορίζεται η μάζα ατόμων ή μορίων. Η τεχνική MALDI είναι μία τεχνική ήπιου ιοντισμού που χρησιμοποιεί μήτρα απορρόφησης ενέργειας. Η αναλυόμενη ουσία αναμειγνύεται με μήτρα, η οποία επιτρέπει την ευκολία μεταφοράς ενέργειας κατά την ακτινοβολία με λέιζερ. Οι περισσότερες μήτρες απορροφούν στην περιοχή του υπεριώδους UV. Αρχικά το δείγμα με την μήτρα τοποθετούνται στη περιοχή του ιοντισμού στην οποία επικρατούν συνθήκες υψηλού κενού. Στη συνέχεια το δείγμα ακτινοβολείται από ένα παλμικό λέιζερ και εξατμίζεται στην αέρια φάση. Η εκρόφηση και ο ιοντισμός παράγουν πρωτονιωμένα ιόντα τα οποία επιταχύνονται σε ένα σταθερό δυναμικό και διαχωρίζονται με βάση τον λόγο μάζας/φορτίο ( $m/z$ ). Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται συνήθως είναι ένας αναλυτής χρόνου πτήσης (TOF). Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης MALDI-TOF ο λόγος  $m/z$  ενός ιόντος μετράται προσδιορίζοντας τον χρόνο που απαιτείται για το συγκεκριμένο ιόν ώστε να φτάσει στον ανιχνευτή διανύοντας μία σταθερή απόσταση. Ιόντα με μικρότερο λόγο μάζας/φορτίο ( $m/z$ ) φτάνουν πιο γρήγορα στον ανιχνευτή σε σχέση με ιόντα με μεγαλύτερο λόγο  $m/z$ . Καθώς τα ιόντα προσκρούουν στον ανιχνευτή προκαλούν εκπομπή ηλεκτρονίων από αυτόν με αποτέλεσμα να παράγεται ηλεκτρικό σήμα. Το ηλεκτρικό σήμα ενισχύεται και καταγράφεται από το καταγραφικό δίνοντας το φάσμα μαζών.<sup>3</sup>



Εικόνα 2.2: Αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας MALDI-TOF.

## 2.3: Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Ο μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός λαμβάνει χώρα όταν πυρήνες ορισμένων ατόμων τοποθετηθούν σε ένα ομογενές μαγνητικό πεδίο και διεγερθούν από ένα δεύτερο ταλαντούμενο μαγνητικό πεδίο. Για να εμφανίσει ένας πυρήνας το φαινόμενο NMR πρέπει να διαθέτει μαγνητικές ιδιότητες, δηλαδή το σπιν του να είναι διάφορο του μηδενός. Το NMR χρησιμοποιείται για τη μελέτη φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων τη ύλης. Στη

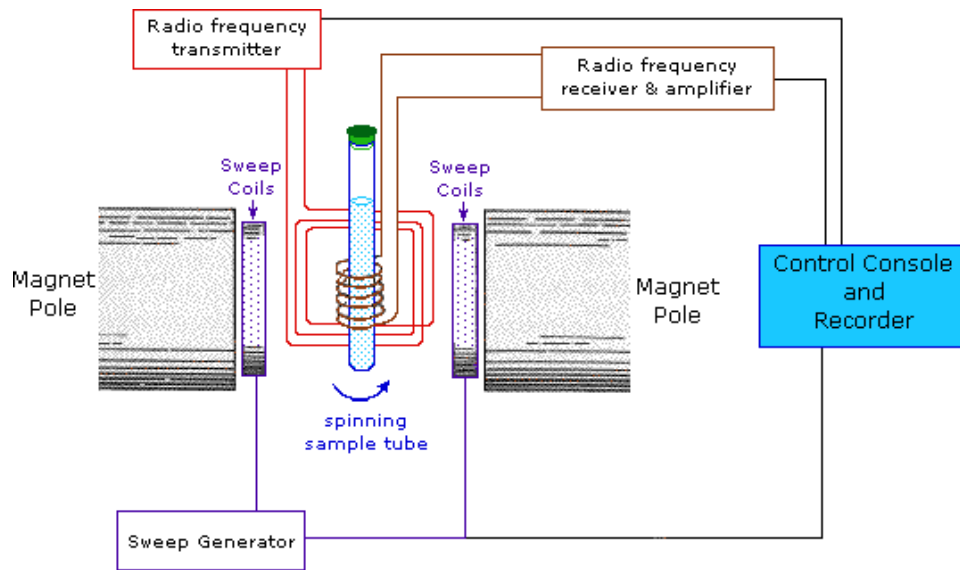
χημεία χρησιμοποιείται πιο συχνά η φασματοσκοπία NMR μίας διάστασης για την ανάλυση της χημικής δομής διαφόρων ενώσεων. Η φασματοσκοπία NMR θεωρείται ποσοτική μέθοδος, καθώς η ένταση του σήματος είναι ανάλογη των πυρήνων στους οποίους παρατηρείται η αναστροφή σπιν.

Κατά τη φασματοσκοπία NMR ερευνάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται στο εσωτερικό ενός ομογενούς μαγνητικού πεδίου και οι πυρήνες του αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς. Κάθε πυρήνας που βρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο μπορεί να πάρει  $2I+1$  διαφορετικούς προσανατολισμούς. Στη συνέχεια το μαγνητικό πεδίο αλληλεπιδρά με τη μαγνητική ροπή των πυρήνων δημιουργώντας μία τάση στρέψης, η οποία ευθυγραμμίζει τη μαγνητική ροπή με τον προσανατολισμό του πεδίου. Η ευθυγράμμιση αυτή μπορεί να είναι είτε παράλληλη είτε αντιπαράλληλη με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ο παράλληλος προσανατολισμός έχει χαμηλότερη ενέργεια από τον αντιπαράλληλο. Έπειτα οι πυρήνες ακτινοβολούνται με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφούν ενέργεια και μεταβαίνουν από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως αναστροφή σπιν. Όταν διακοπεί η ακτινοβολία, οι πυρήνες αποδιεγείρονται και επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση εκπέμποντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία από την οποία λαμβάνεται το φάσμα NMR. Υπάρχουν δύο κατηγορίες αποδιέγερσης, η αποδιέγερση σπιν-πλέγματος και η αποδιέγερση σπιν-σπιν.<sup>4,5</sup>

Τα ηλεκτρόνια είναι αρνητικά φορτισμένα σωματίδια τα οποία αντιδρούν στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και βάζονται σε κίνηση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα δευτερεύον μαγνητικό πεδίο που προστατεύει τον πυρήνα από το εφαρμοζόμενο πεδίο. Οι πυρήνες λοιπόν ανάλογα με την προάσπιση των ηλεκτρονίων αλλά και το χημικό τους περιβάλλον δέχονται σε διαφορετικό την ενέργεια του μαγνητικού πεδίου.

Η κίνηση των ηλεκτρονίων δημιουργεί μικρά μαγνητικά πεδία και προκαλείται η χημική μετατόπιση. Ισοδύναμοι πυρήνες δεν αντιδρούν μεταξύ τους για να δώσουν πολλαπλές κορυφές απορρόφησης. Η πολλαπλότητα μίας κορυφής καθορίζεται από τον αριθμό των μαγνητικώς ισοδύναμων πρωτονίων γειτονικών ατόμων στο μόριο. Η χημική μετατόπιση μπορεί να επηρεαστεί από την ύπαρξη στο μόριο ηλεκτραρνητικών ή ηλεκτροθετικών ομάδων. Ομάδες δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας προκαλούν αποπροστασία του πυρήνα και οι κορυφές στο φάσμα μετατοπίζονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Με βάση τη χημική μετατόπιση είναι δυνατόν να παρθούν χρήσιμες πληροφορίες για τη μοριακή δομή μίας χημικής ένωσης.

Το μαγνητικό πεδίο, το οποίο είναι κάθετο στο επίπεδο του δακτυλίου, προκαλεί την κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον δακτύλιο δημιουργώντας ένα ρεύμα δακτυλίου (ring current). Οι πορφυρίνες αποτελούνται από ένα εκτενή αρωματικό σύστημα. Τα πρωτόνια που βρίσκονται εντός του αρωματικού δακτυλίου λόγω της χημικής μετατόπισης που συμβαίνει μετατοπίζονται σε υψηλότερα πεδία. Αντίθετα τα πρωτόνια εκτός ή στο επίπεδο του αρωματικού δακτυλίου μετατοπίζονται σε χαμηλότερα πεδία. Αυτό συμβαίνει διότι εντός του αρωματικού δακτυλίου το ρεύμα δακτυλίου είναι αντίθετο του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.<sup>6</sup>



Εικόνα 2.3: οργανολογία φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

## Βιβλιογραφία 2<sup>ο</sup> κεφαλαίου

1. Απ. Γαλάνη Χημικός, Α., & Διδακτικό Προσωπικό, Ε. *ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ*.
2. Giovannetti, R. *The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins*. 2012, 87-102
3. Singhal N, Kumar M, Kanaujia PK, Viridi JS. MALDI-TOF mass spectrometry: an emerging technology for microbial identification and diagnosis. 2015
4. Νταής Φ., *Βασικές αρχές της Φασματοσκοπίας Βασικές αρχές της Φασματοσκοπίας NMR*. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
5. Σπυρούλιας Γ. *ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)*. Τμήμα Φαρμακευτικής, Πανεπιστήμιο Πάτρας.
6. L.D. Field, S. Sternhell, Kalman J. R., Li H. L., Magil “Προσδιορισμός της δομής οργανικών ενώσεων με φασματοσκοπικές μεθόδους”, Utopia, 2017.

### Κεφάλαιο 3: Σκοπός

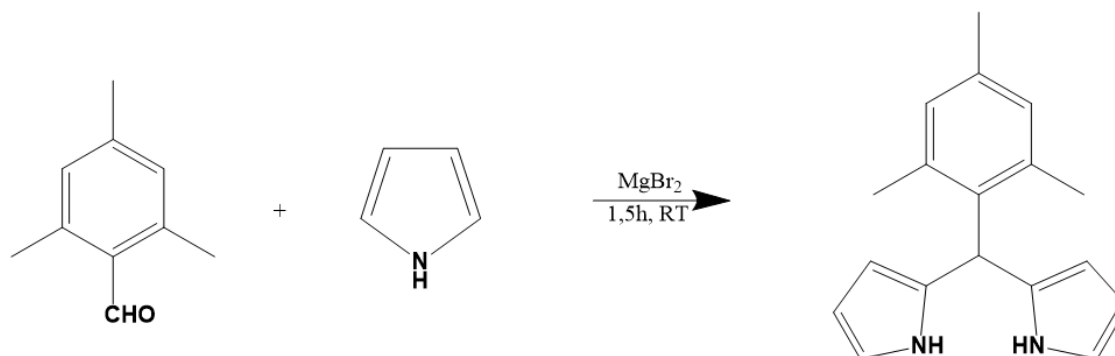
Από τη βιομηχανική επανάσταση και έπειτα έχει παρατηρηθεί μία ραγδαία αύξηση στην κατανάλωση ορυκτών καυσίμων προκειμένου να καλυφθούν οι υπέρογκες ενεργειακές ανάγκες. Για τον λόγο αυτό ολοένα και περισσότερες έρευνες επικεντρώνουν το ενδιαφέρον τους στην ανακάλυψη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η τεχνητή φωτοσύνθεση είναι μία χημική διεργασία κατά την οποία παράγονται ενώσεις πλούσιες σε ενέργεια, αξιοποιώντας άφθονες και χαμηλού κόστους πρώτες ύλες όπως το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα και χρησιμοποιώντας ως πηγή ενέργειας την ηλιακή ακτινοβολία.

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η σύνθεση της Zn-NH<sub>2</sub>-COOH-DMP και της Zn-di-COOH-DMP, ο χαρακτηρισμός τους και η χρήση τους στην οξείδωση αλκοολών. Τελικό στάδιο είναι η συναρμογή αυτών των πορφυρινών με οργανοκαταλύτες και η χρήση τους σε φωτοκαταλυτικά συστήματα στα οποία θα επιτελούν την οξείδωση των αλκοολών. Αξίζει να σημειωθεί πως το σύμπλοκο φωτοευαισθητοποιητή-οργανοκαταλύτη θα αντικαταστήσει τον θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων που υπάρχει στα συμβατικά συστήματα φωτοκατάλυσης και παράγει τοξικά για τον άνθρωπο και το περιβάλλον προϊόντα. Στην παρούσα όμως πτυχιακή θα συντεθούν μόνο οι πορφυρίνες. Αφού πραγματοποιηθεί η σύνθεση των παραπάνω πορφυρινών πρέπει να χαρακτηριστούν με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), φασματομετρία μάζας με ιοντισμό εκρόφησης υποβοηθούμενο από μήτρα (MALDI) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

## Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος

### 4.1 Σύνθεση του 5-Mesityldipyrromethane

#### Αντίδραση:

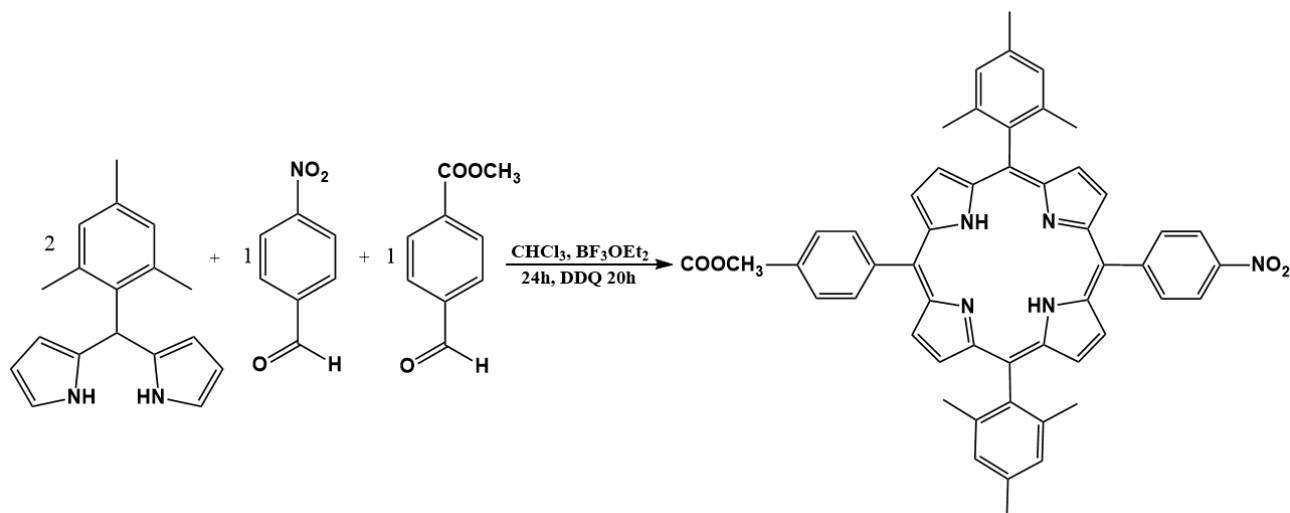


#### Πειραματική διαδικασία:

Σε δίλιαιμη σφαιρική 500 ml προσαρμόζεται ένα επίθεμα και μία πιπέτα συνδεδεμένη με την ροή αζώτου. Η ροή αζώτου ανοίγεται και προστίθενται 175 ml πυρρολίου (2,522,3 mmol). Στη συνέχεια προστίθενται 3,7 ml 2,4,6-τριμεθυλοβενζαλδεύδη (25,1 mmol) και το μείγμα απαερώνεται με  $\text{N}_2$  για 15 λεπτά. Έπειτα προστίθενται 2,3075 gr βρωμιούχου μαγνησίου ( $\text{MgBr}_2$ , 12,53 mmol), αφαιρείται η πιπέτα, η δίλιαιμη σφαιρική κλείνεται με δύο πόματα και το σύστημα αφήνεται για 1,5 ώρα υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Η σφαιρική καλύπτεται με αλουμινόχαρτο για προστασία από το φως. Αφού περάσει 1,5 ώρα προστίθενται 4,0041 gr υδροξειδίου του νατρίου ( $\text{NaOH}$ , 100,1 mmol) και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 1 ώρα. Μετά το πέρας της μίας ώρας πραγματοποιείται διήθηση και συλλέγεται το διήθημα το οποίο φυλάσσεται σε μία σφαιρική στην κατάψυξη. Στο διήθημα πραγματοποιείται απόσταξη υπό κενό με συλλέκτη για το πυρρόλιο και με παγίδα. Η θέρμανση δεν πρέπει να ξεπερνά τους 60 βαθμούς Κελσίου. Παράλληλα φτιάχνεται διάλυμα οξικού αιθυλεστέρα/εξανίου 1:4. Αφού αποστάξει το πυρρόλιο προστίθενται 100 ml του διαλύματος οξικού αιθυλεστέρα/εξανίου 1:4 στη σφαιρική, το στερεό διαλύεται στους υπερήχους και μεταφέρεται σε μία κωνική. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες 2 φορές. Έπειτα πραγματοποιείται φιλτράρισμα με χρωματογραφία στήλης ( $\text{SiO}_2$ ) και διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα/εξάνιο 1:4. Συλλέγεται το κλάσμα κίτρινου χρώματος που περιέχει το επιθυμητό προϊόν και αφού γίνει απόσταξη των διαλυτών προστίθενται 60 ml αιθανόλης/νερού 4:1 και το μείγμα θερμαίνεται για 2 λεπτά στους 100 βαθμού Κελσίου. Αφήνεται για 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου και μετά πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις με διάλυμα αιθανόλης/νερού 4:1. Το προϊόν τοποθετείται στον φούρνο για ξήρανση και συλλέγεται ως λευκό στερεό (2,2051 gr). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 31,4%.

## 4.2 Σύνθεση 5-(4-Nitro)-15-(4-COOCH<sub>3</sub>)-Dimesityl porphyrin (NO<sub>2</sub>- COOCH<sub>3</sub>-DMP)

### Αντίδραση:

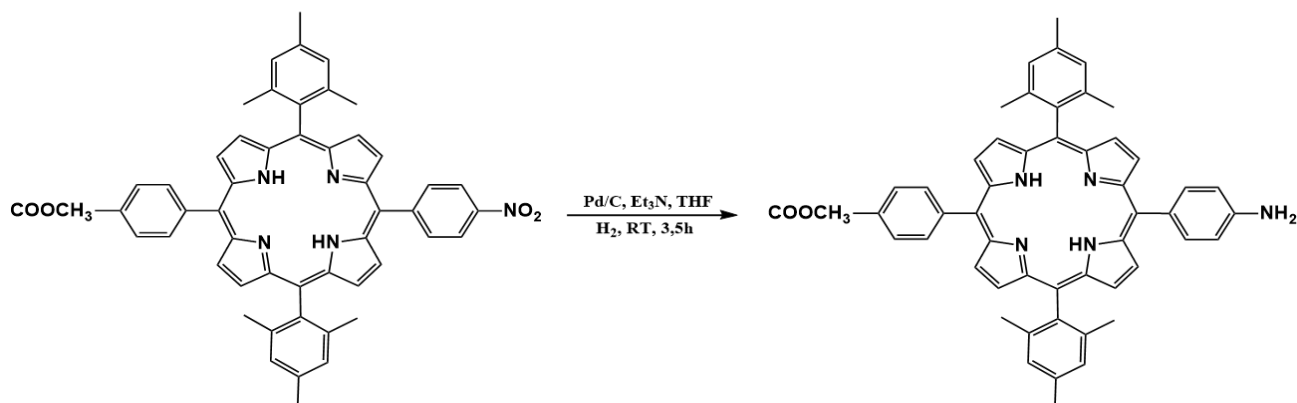


### Πειραματική διαδικασία:

Αρχικά στη δίλαιμη σφαιρική προσαρμόζεται ένα επίθεμα με μία πιπέτα και ανοίγεται η ροή αζώτου. Προστίθενται 380 ml διαλύματος CHCl<sub>3</sub> (διαλύτης), 0,2876 gr 4-νιτροβενζαλδεύδη (1,90 mmol), 0,3015 gr 4-φορμυλοβενζονικού μεθυλεστέρα (1,84 mmol), 1,0005 gr διπυρρομεθάνιο (3,78 mmol) και το μείγμα απαερώνεται για 15 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθενται 200 μL αιθερικού τριφθοριούχου βορίου (BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>) και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών προστίθενται 0,6157 gr 2,3-δίχλωρο-5,6-διάκυνο-1,4-βενζοκινόνη (DDQ, 2,76 mmol) και αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για άλλες 20 ώρες. Για τον καθαρισμό της NO<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>-DMP γίνεται φιλτράρισμα με χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub>) και διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο για απομάκρυνση των παραπροϊόντων. Το κλάσμα που λαμβάνεται δεν είναι πλήρως καθαρό οπότε πραγματοποιείται χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub>) και διαλύτη έκλουσης CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/εξάνιο 6:4. Στο κλάσμα με το επιθυμητό προϊόν γίνεται απόσταξη των διαλυτών και το στερεό (χρώματος μωβ) ξηραίνεται και συλλέγεται ( 0,232 gr). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 15,2%.

### 4.3 Σύνθεση της 5-(4-aminophenyl)-15-(4-COOCH<sub>3</sub>)-Dimesityl porphyrin (NH<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>.DMP)

#### Αντίδραση:



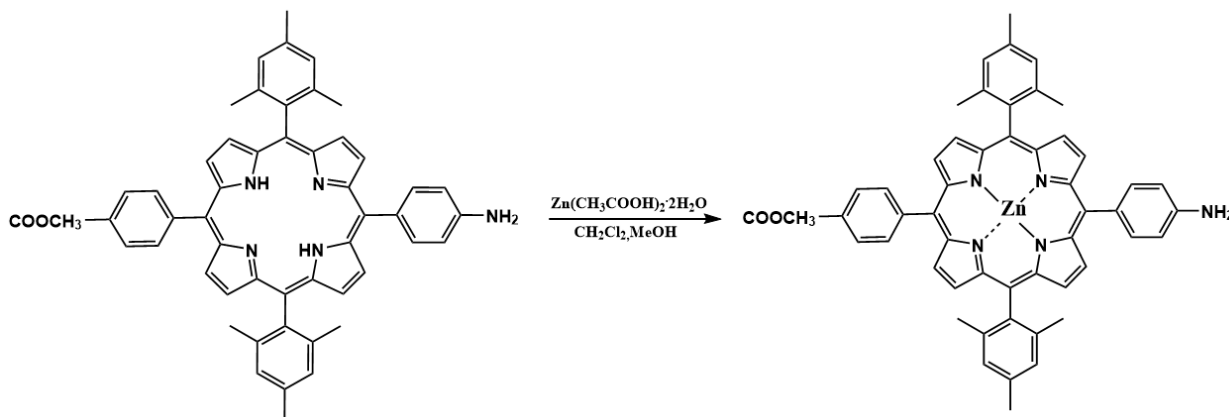
#### Πειραματική διαδικασία:

Η δίλιμη βιδωτή σφαιρική 50 ml κλείνεται από το ένα στόμιο με επίθεμα και από το άλλο με τη στρόφιγγα που είναι συνδεδεμένη με το λάστιχο κενού/αζώτου. Με ένα πιστολάκι καίγεται η σφαιρική με σκοπό να απομακρυνθεί όλη η υγρασία. Όταν η σφαιρική επιστρέψει σε θερμοκρασία δωματίου ανοίγεται το κενό. Έπειτα κλείνεται η στρόφιγγα του κενού και ανοίγει αυτή του αζώτου. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται ακόμα 2 φορές. Στο τέλος αφήνεται ανοιχτή η ροή αζώτου στη σφαιρική. Στη συνέχεια προστίθενται 0,1001 gr πορφυρίνης (0,125 mmol), 70μL τριαιθυλαμίνης και 30ml ξηρού THF. Τέλος προστίθενται 0,0223 gr Pd/C 10% και στο σύστημα εφαρμόζεται μπαλόνι με αέριο H<sub>2</sub> και αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3,5 ώρες. Ύστερα από 3,5 ώρες γίνεται διήθηση με celite και έκπλυση με THF. Τέλος πραγματοποιείται χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub>) και διαλύτη έκλυσης CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Το στερεό (χρώματος μωβ) ξηραίνεται και συλλέγεται ( 0,0799 gr). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 82,9%.



#### 4.4 Σύνθεση της Zinc (II) 5-(4-aminophenyl)-15-(4-COOCH<sub>3</sub>)-Dimesityl porphyrin (Zn-NH<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>-DMP)

##### Αντίδραση:

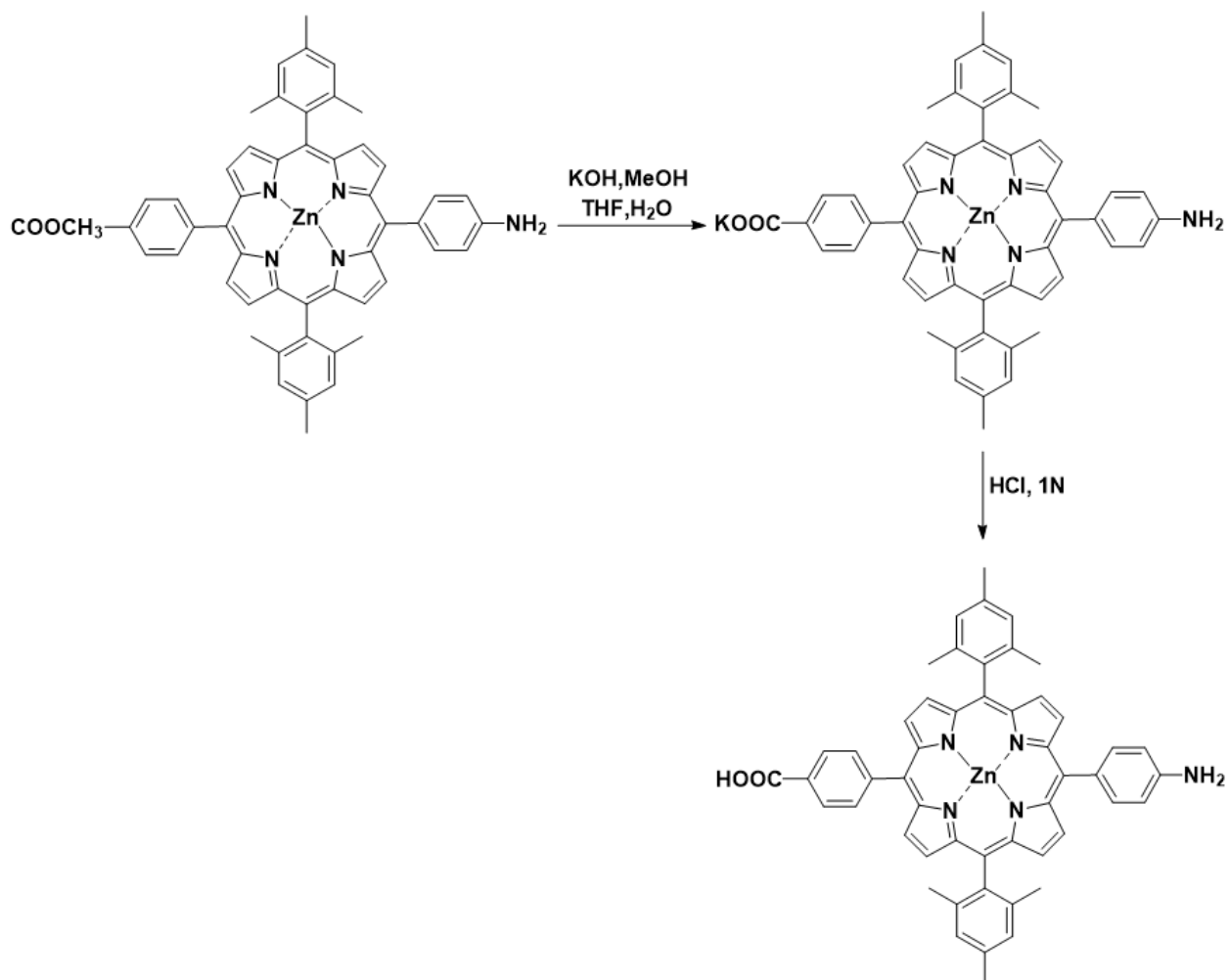


##### Πειραματική διαδικασία:

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη 100 ml μεταφέρονται 0,050 gr της NH<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>-DMP (0,06mmol) και διαλύθηκαν σε 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Στη συνέχεια προστίθονται 0,2199 gr Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,99mmol) τα οποία πρώτα είχαν διαλυθεί σε 3ml μεθανόλης. Το μείγμα της αντίδρασης αφήνεται για ανάδευση για 1 ημέρα. Μόλις ολοκληρωθεί η αντίδραση, πραγματοποιείται απόσταξη των διαλυτών και έπειτα γίνεται χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub>) και διαλύτη έκλουσης CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Το προϊόν ξηραίνεται και συλλέγεται ως μωβ στερεό(0,0519 gr). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 95,4%.

#### 4.5 Σύνθεση της Zinc (II) 5-(4-aminophenyl)-15-(4-carboxyphenyl)-Dimesityl porphyrin (Zn-NH<sub>2</sub>-COOH-DMP)

##### Αντίδραση:

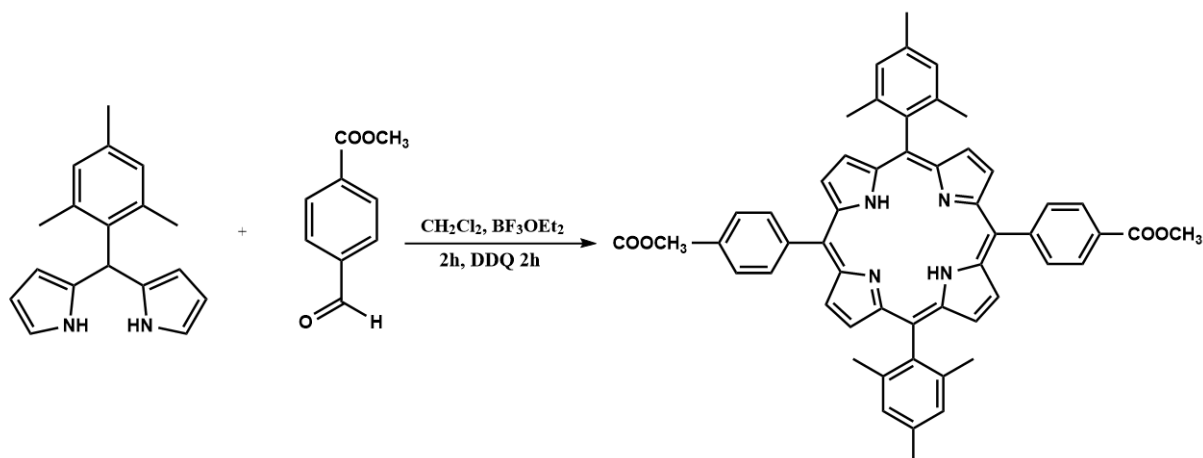


##### Πειραματική διαδικασία:

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml γίνεται προσθήκη 0,048 gr της Zn-NH<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>-DMP (0,057 mmol) και διαλύεται σε 15 ml THF και 7,5 ml MeOH. Στη συνέχεια προστίθεται υδατικό διάλυμα KOH (0,3390 gr σε 7,5 ml απιονισμένου νερού). Το μείγμα της αντίδρασης αφήνεται σε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες. Όταν περάσουν οι 48 ώρες πραγματοποιείται απόσταξη των διαλυτών. Προστίθεται απιονισμένο νερό και μετά στάγδην διάλυμα HCl 1N προκειμένου να πραγματοποιηθεί εξουδετέρωση (pH~3). Το ίζημα που καταβυθίζεται διηθείται και εκπλένεται με απιονισμένο νερό για απομάκρυνση των αλάτων. Τέλος το προϊόν ξηραίνεται και λαμβάνεται ως μωβ στερεό (0,0797 gr).

## 4.6 Σύνθεση της di-COOCH<sub>3</sub>-DMP

### Αντίδραση:

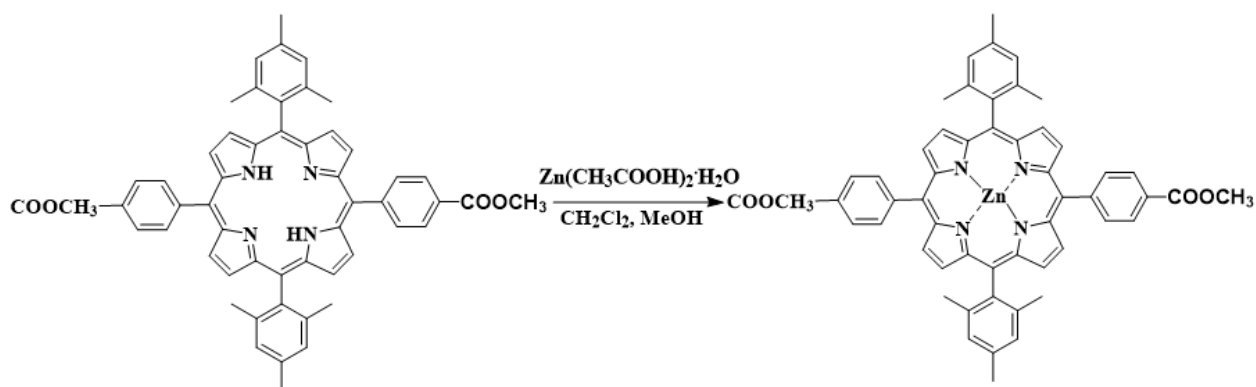


### Πειραματική διαδικασία:

Σε δίλιμη σφαιρική του 1L προστίθονται 200ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (διαλύτης) και απεαerώνονται με N<sub>2</sub> για 10 λεπτά. Έπειτα προστίθονται 0,5009 gr διπυρρομεθανίου (1,89 mmol) και το μείγμα απεαerώνεται με N<sub>2</sub> για ακόμα 10 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθονται 0,1 ml αιθερικού τριφθοριούχου βορίου (BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>) και η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 2 ώρες. Μετά το πέρας των 2 ωρών προστίθονται 0,6442 gr 2,3-δίχλωρο-5,6-διάκυνο-1,4-βενζοκινόνη (DDQ, 2,89 mmol) και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για άλλες 2 ώρες. Όταν περάσουν οι 2 ώρες προστίθεται 1ml τριαιθυλαμίνης και αφήνεται για 15 λεπτά υπό ανάδευση. Για τον καθαρισμό της di-COOCH<sub>3</sub>-DMP πραγματοποιείται αρχικά φιλτράρισμα με χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub>) και διαλύτη έκλουσης CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> με σκοπό την απομάκρυνση των παραπροϊόντων. Το κλάσμα που λαμβάνεται αποτελείται από το επιθυμητό προϊόν αλλά και μείγμα των ισομερών του. Για τον λόγο αυτό γίνεται με χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub>) και διαλύτη έκλουσης CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/εξάνιο 6:4 v/v. Το προϊόν ξηραίνεται και λαμβάνεται ως μωβ στερεό(0,0318 gr). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 2,06%.

## 4.7 Σύνθεση της Zinc (II)-di-COOCH<sub>3</sub>-DMP

### Αντίδραση:

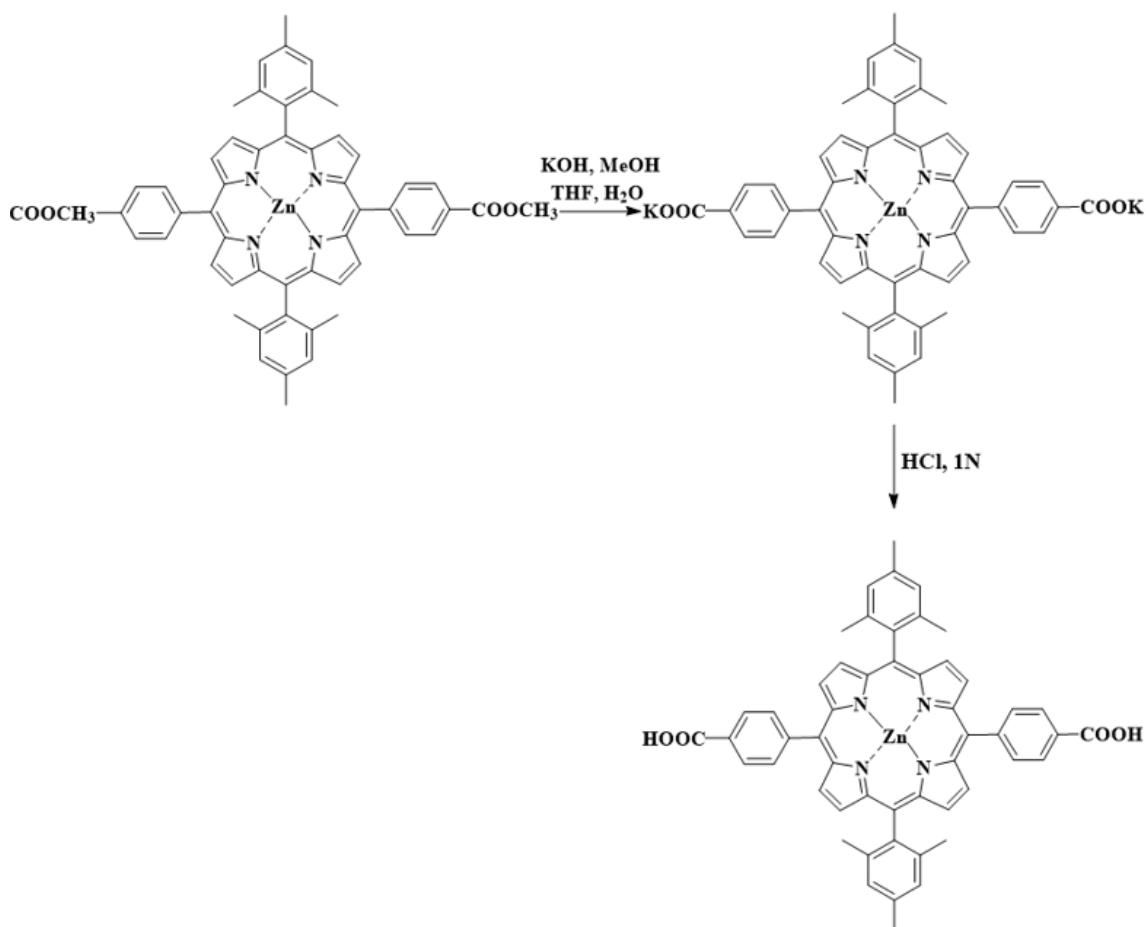


### Πειραματική διαδικασία:

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη 100 ml μεταφέρονται 0,0501 gr της di-COOCH<sub>3</sub>-DMP (0,06mmol) και διαλύθηκαν σε 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Στη συνέχεια προστίθονται 0,2043 gr Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,92mmol) τα οποία πρώτα είχαν διαλυθεί σε 3ml μεθανόλης. Το μείγμα της αντίδρασης αφήνεται για ανάδευση για 1 ημέρα. Μόλις ολοκληρωθεί η αντίδραση, πραγματοποιείται απόσταξη των διαλυτών και έπειτα γίνεται χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub>) και διαλύτη έκλουσης CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Το προϊόν ξηραίνεται και συλλέγεται ως μωβ στερεό(0,0433 gr). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 82%.

## 4.8 Σύνθεση της Zinc (II)-di-COOH-DMP

### Αντίδραση:

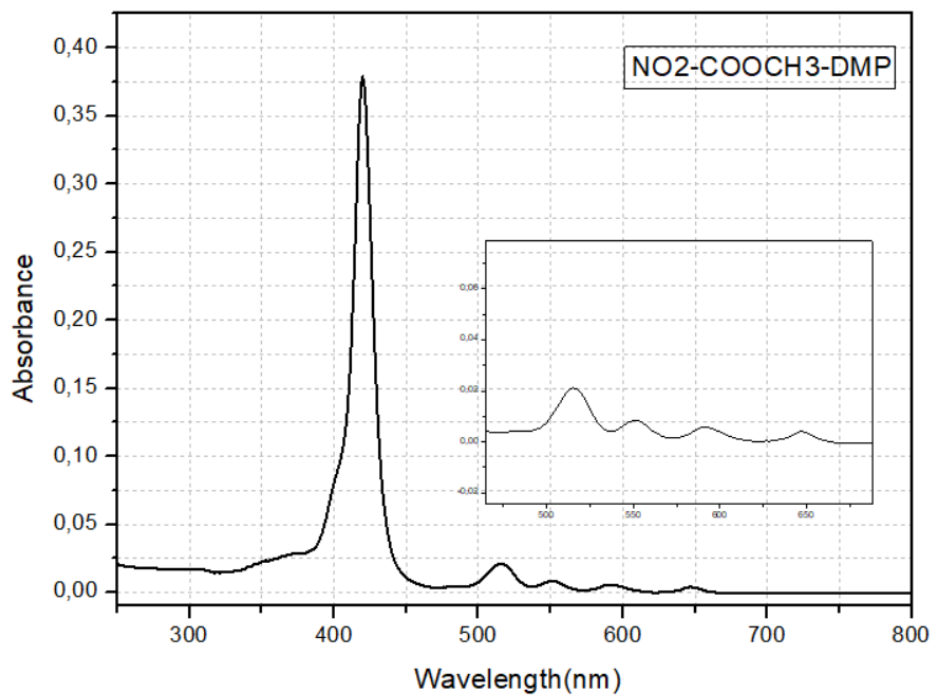


### Πειραματική διαδικασία:

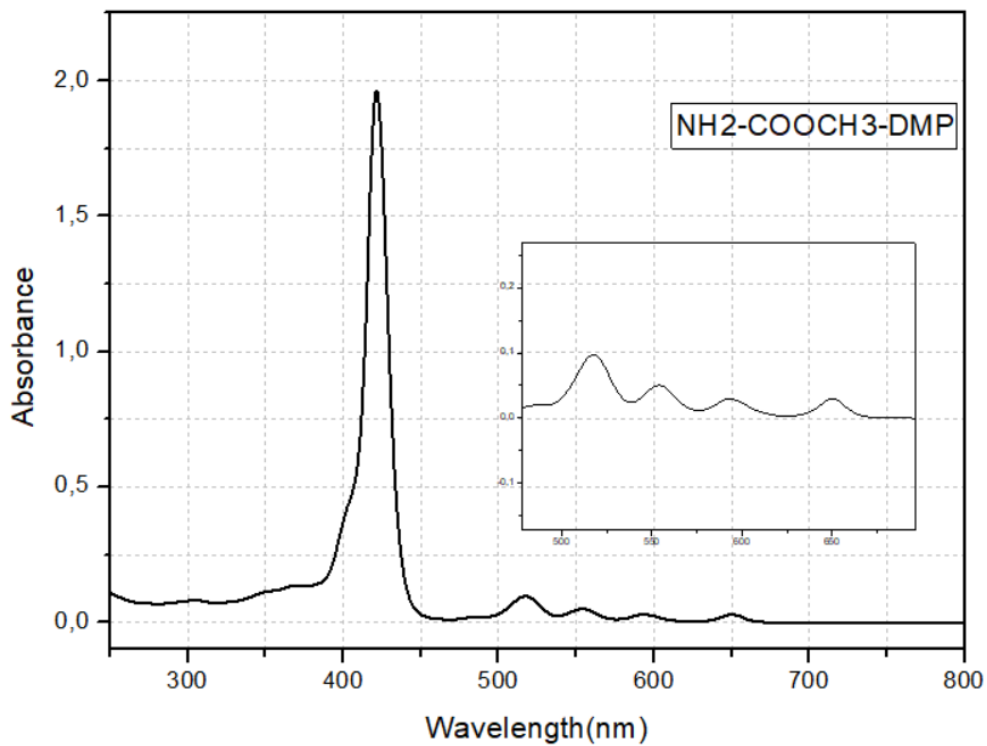
Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml γίνεται προσθήκη 0,050 gr της Zn-di-COOCH<sub>3</sub>-DMP (0,057 mmol) και διαλύεται σε 15 ml THF και 7,5 ml MeOH. Στη συνέχεια προστίθεται υδατικό διάλυμα KOH (0,5835 gr σε 7,5 ml απιονισμένου νερού). Το μείγμα της αντίδρασης αφήνεται σε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες. Όταν περάσουν οι 48 ώρες πραγματοποιείται απόσταξη των διαλυτών. Προστίθεται απιονισμένο νερό και μετά στάγδην διάλυμα HCl 1N προκειμένου να πραγματοποιηθεί εξουδετέρωση (pH~3). Το ίζημα που καταβυθίζεται διηθείται και εκπλένεται με απιονισμένο νερό για απομάκρυνση των αλάτων. Τέλος το προϊόν ξηραίνεται και λαμβάνεται ως μωβ στερεό (0,0624 gr).

## Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα

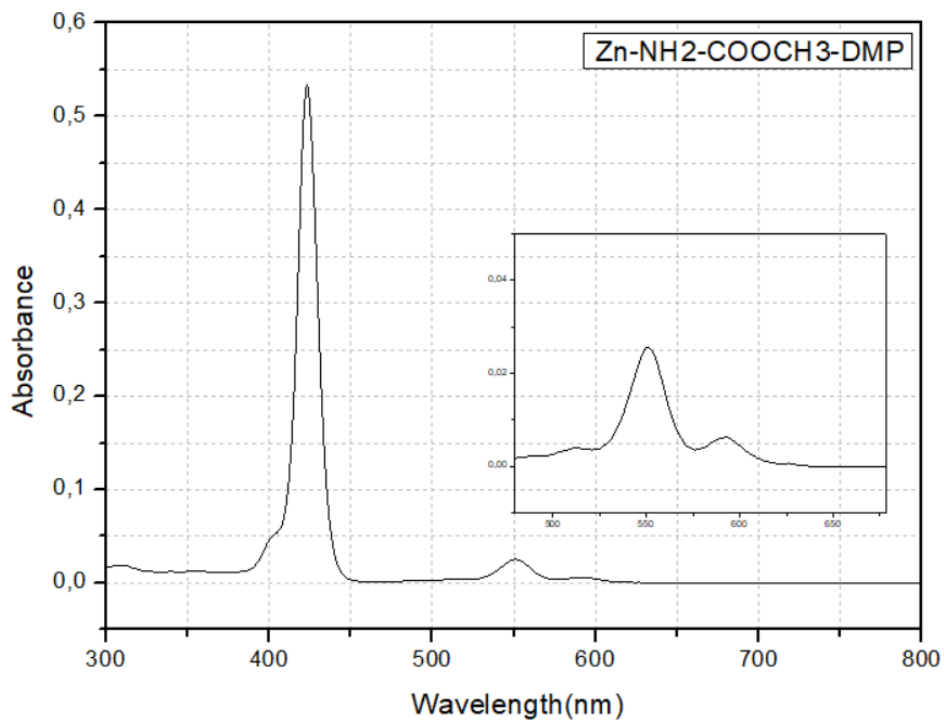
### 5.1: Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)



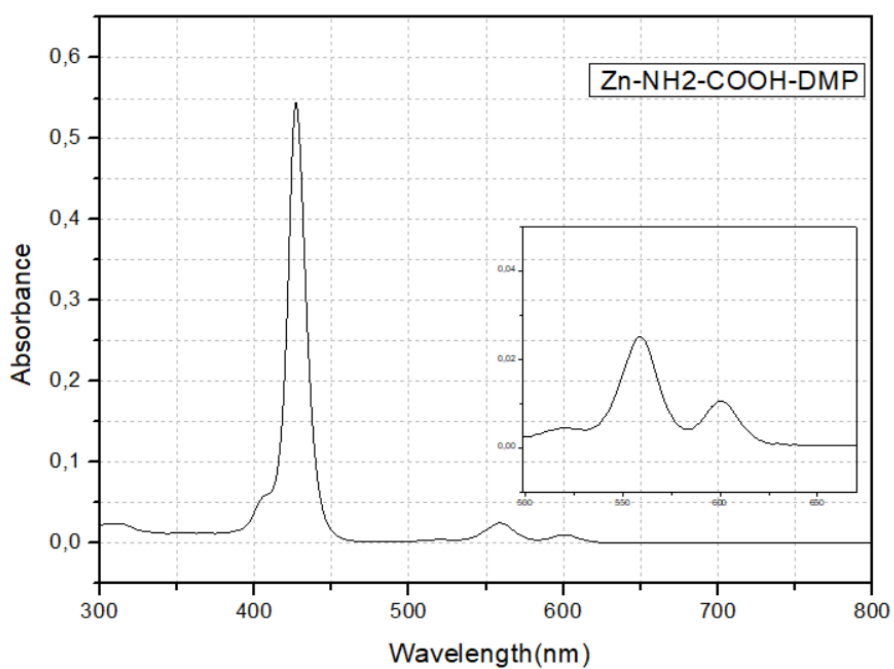
Εικόνα 5.1: Φάσμα UV-Vis της  $\text{NO}_2\text{-COOCH}_3\text{-DMP}$



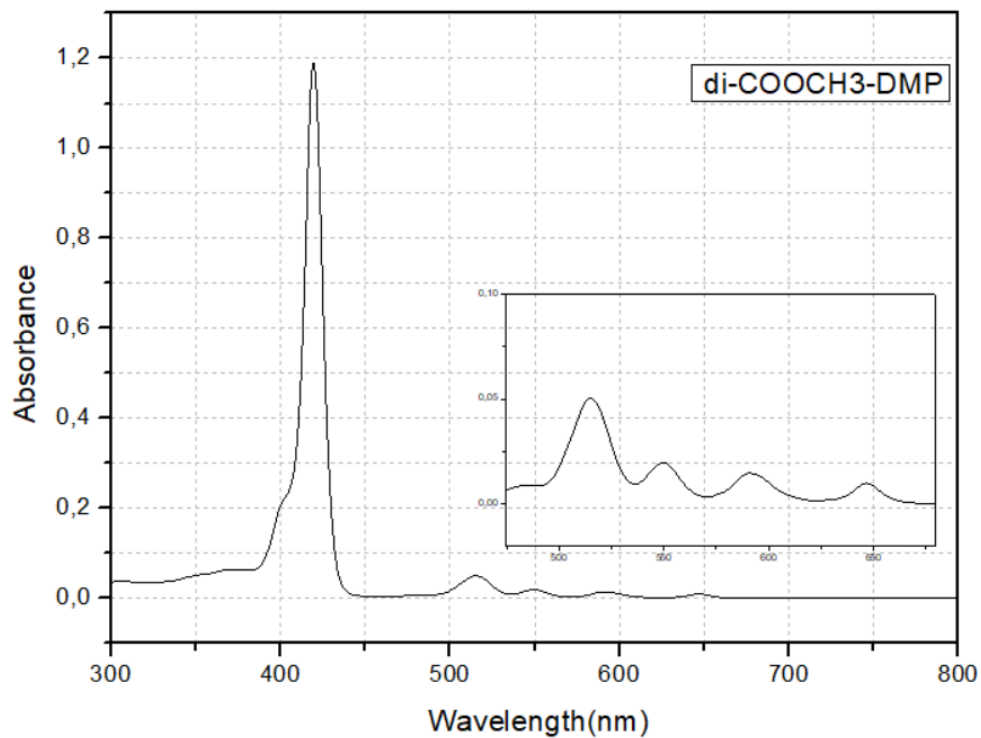
Εικόνα 5.2: Φάσμα UV-Vis της  $\text{NH}_2\text{-COOCH}_3\text{-DMP}$



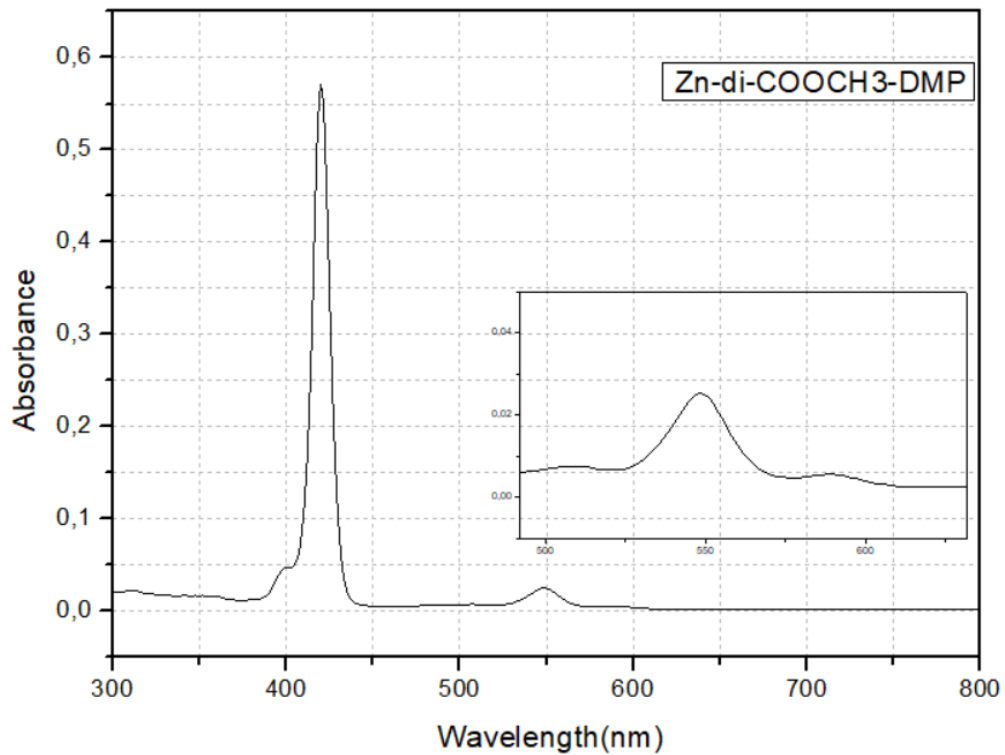
Εικόνα 5.3: Φάσμα UV-Vis της  $Zn-NH_2-COOCH_3-DMP$



Εικόνα 5.4: Φάσμα UV-Vis της  $Zn-NH_2-COOH-DMP$

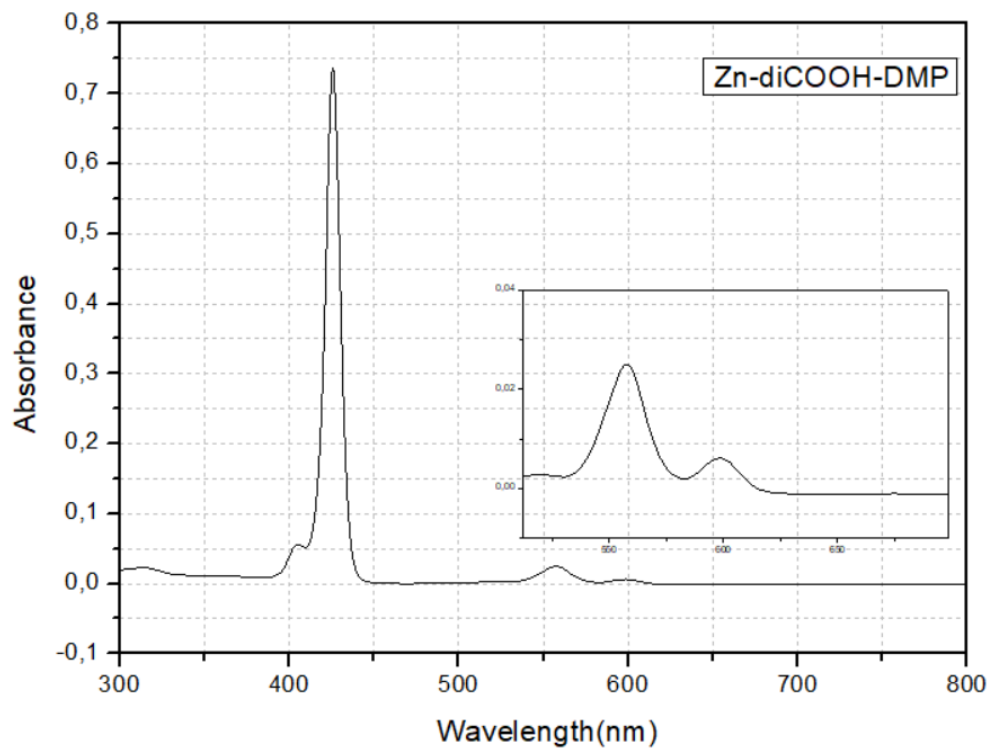


Εικόνα 5.5: Φάσμα UV-Vis της di-COOCH<sub>3</sub>-DMP



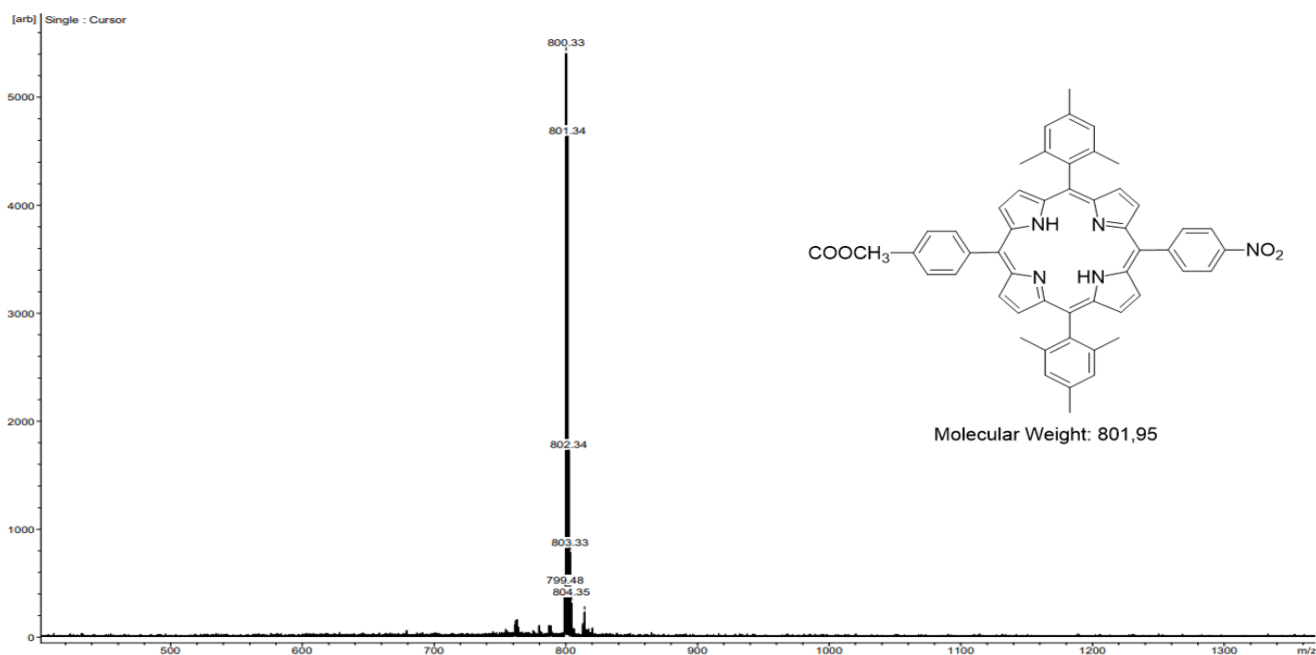
Εικόνα 5.6: Φάσμα UV-Vis της Zn-di-COOCH<sub>3</sub>-DMP





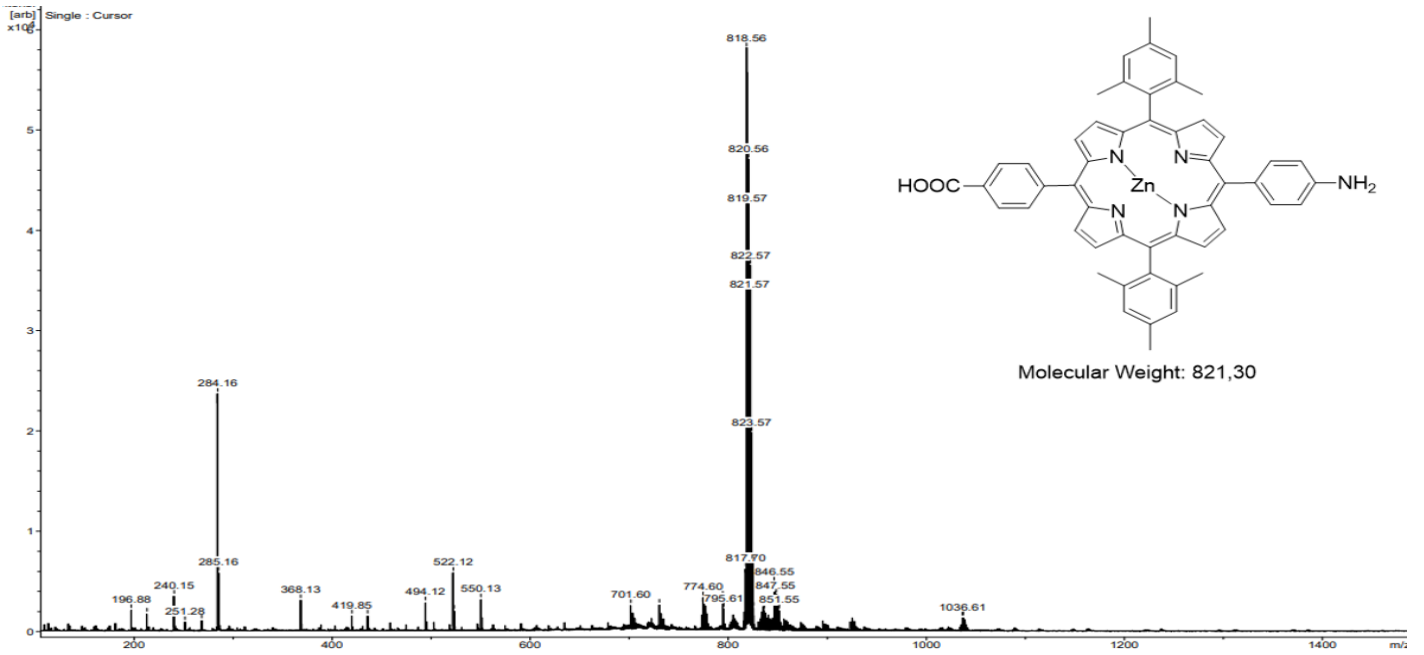
Εικόνα 5.7: Φάσμα UV-Vis της Zn-di-COOH-DMP

## 5.2: Φάσματα φασματομετρίας μάζας (MALDI-TOF)

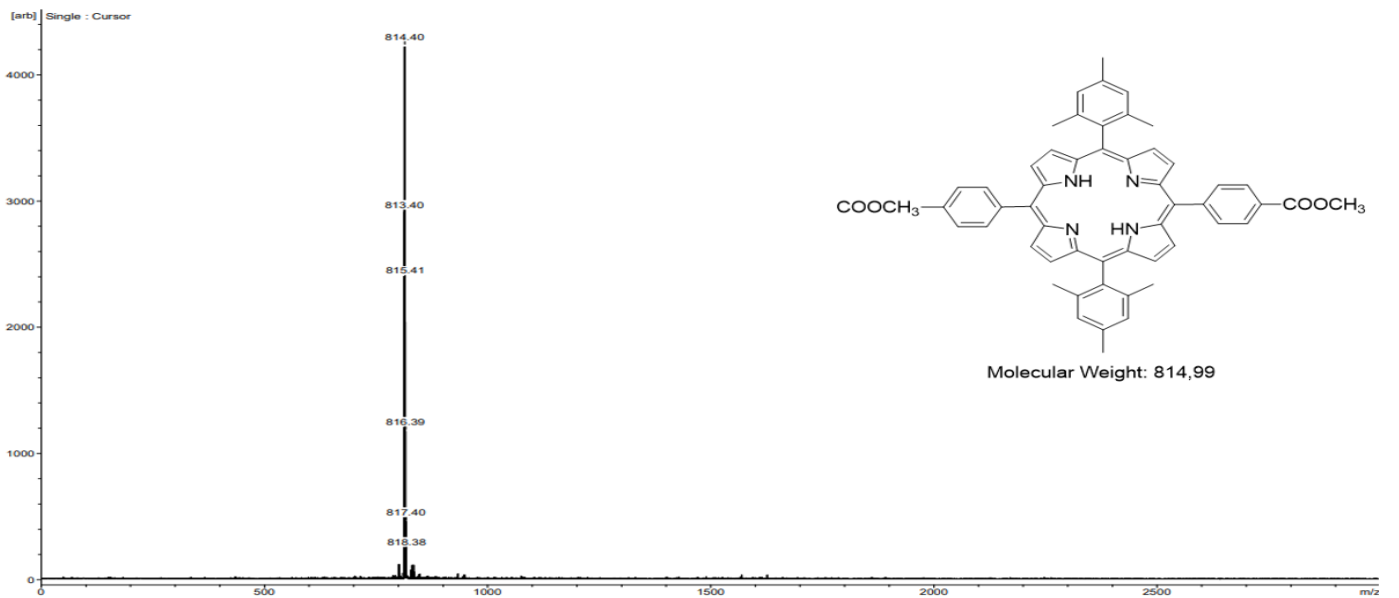


Εικόνα 5.8: MALDI-TOF-MS της NO<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>-DMP

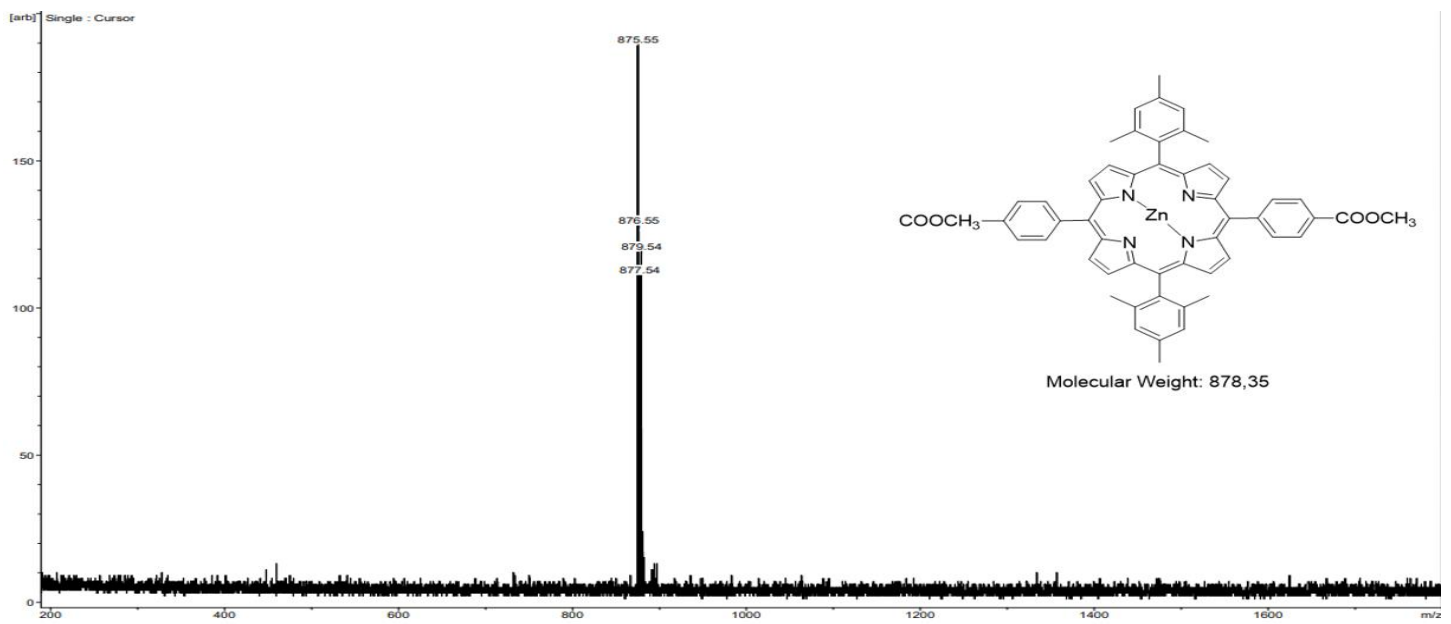




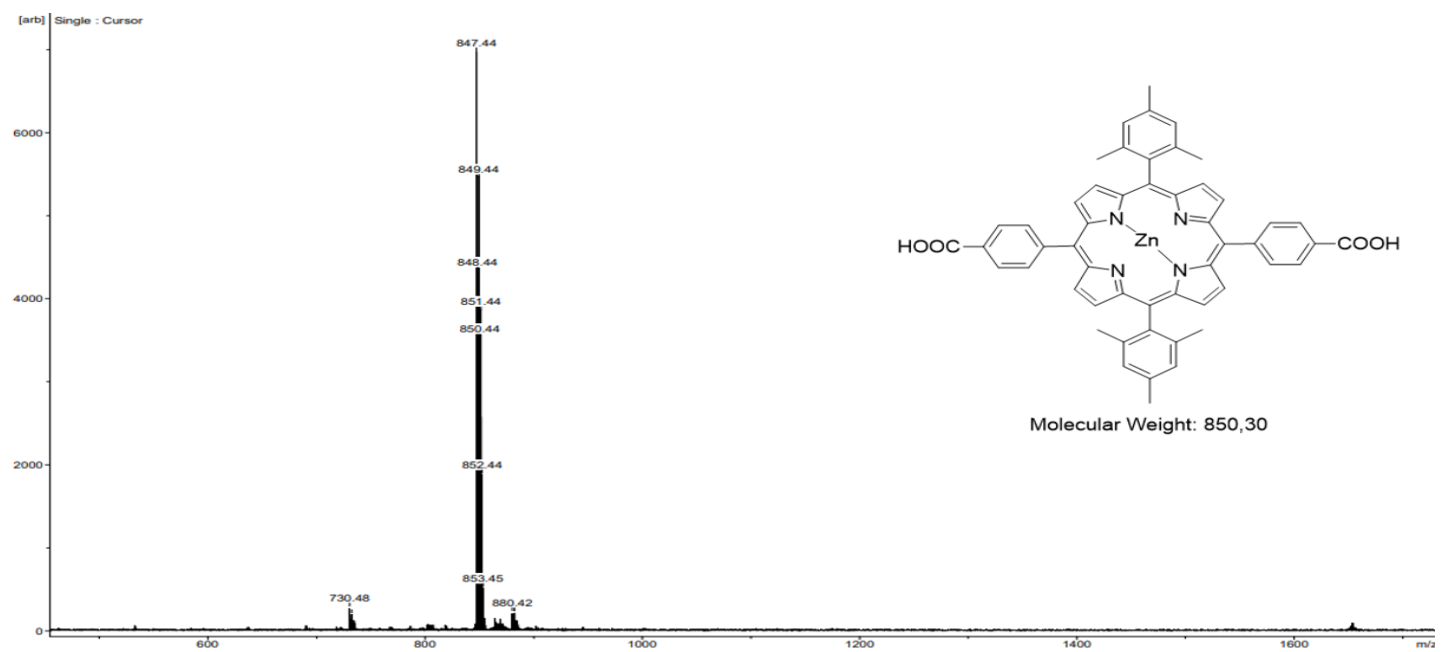
Εικόνα 5.11: MALDI-TOF-MS της Zn-NH<sub>2</sub>-COOH-DMP



Εικόνα 5.12: MALDI-TOF-MS της di-COOCH<sub>3</sub>-DMP

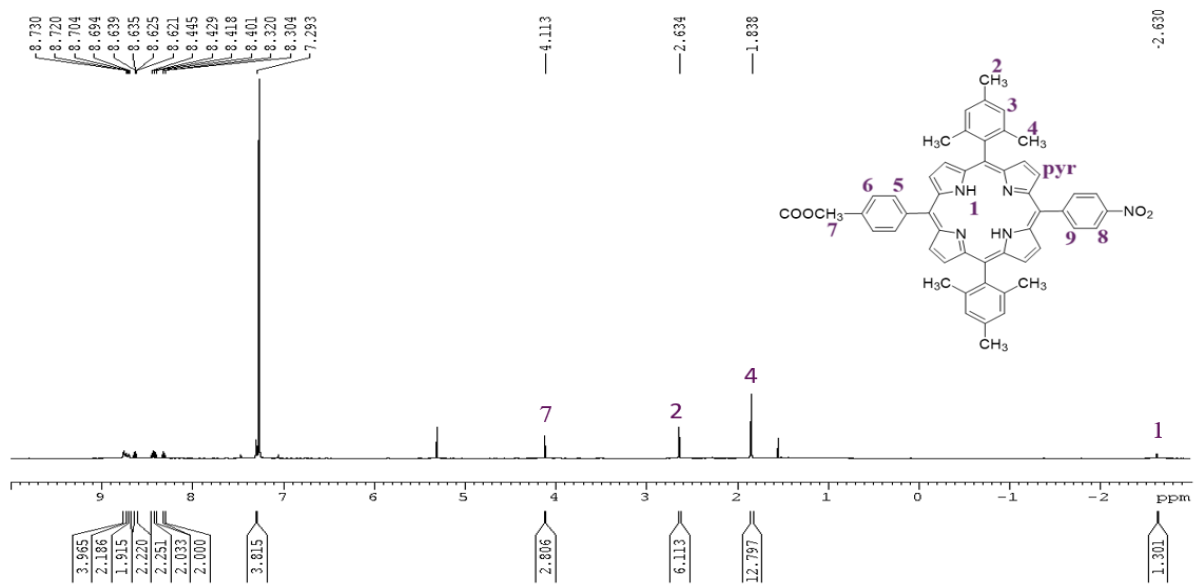


Εικόνα 5.13: MALDI-TOF-MS της Zn-di-COOCH<sub>3</sub>-DMP

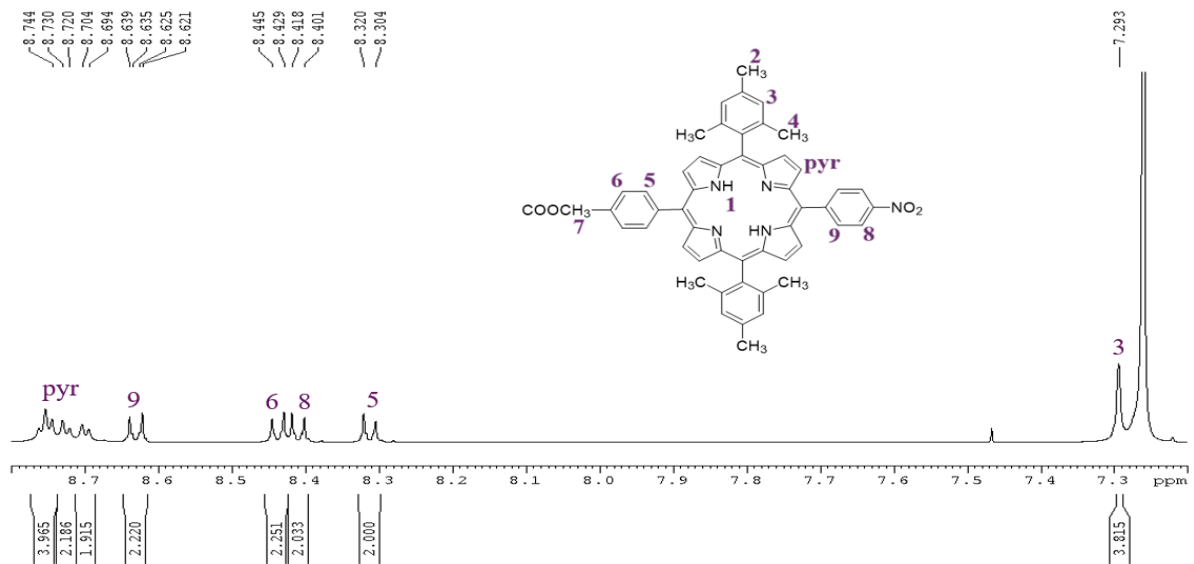


Εικόνα 5.14: MALDI-TOF-MS της Zn-di-COOH-DMP

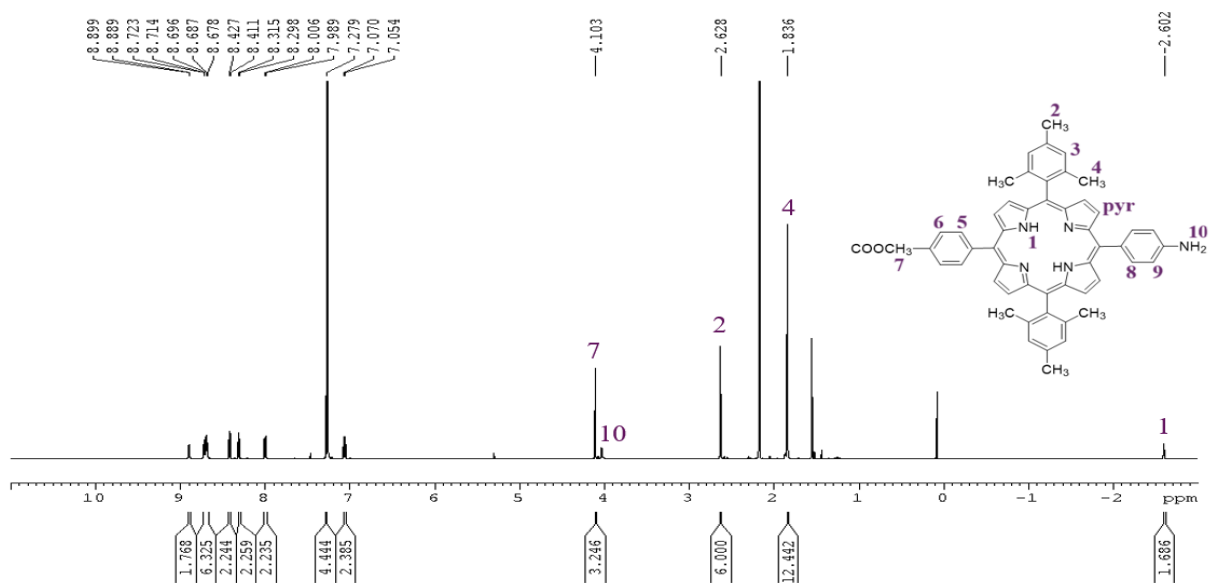
### 5.3: Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)



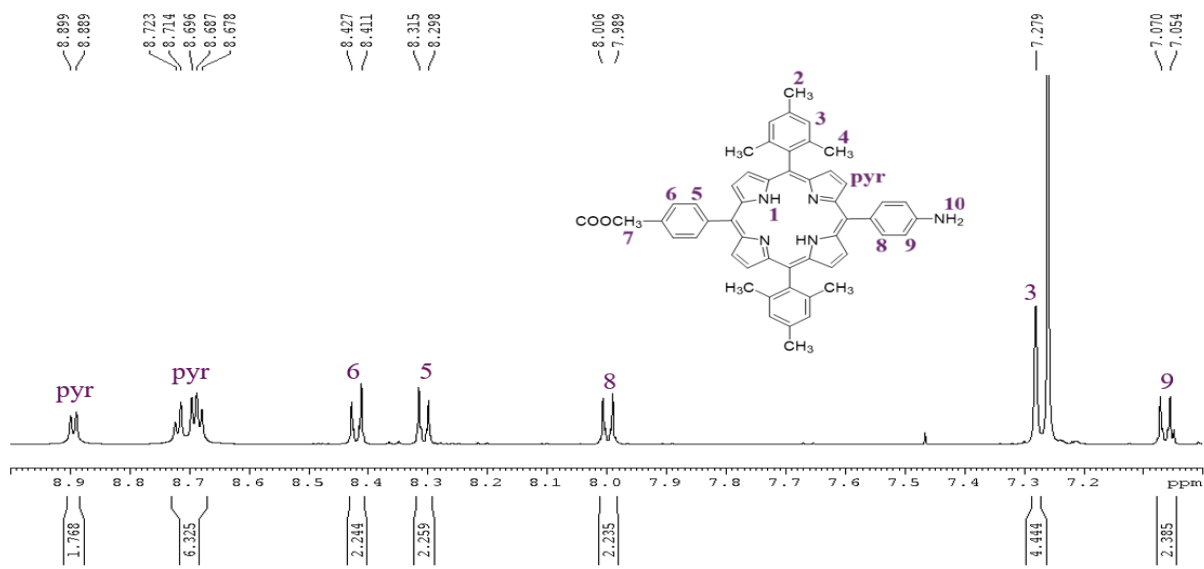
Εικόνα 5.15: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της  $\text{NO}_2\text{-COOCH}_3\text{-DMP}$



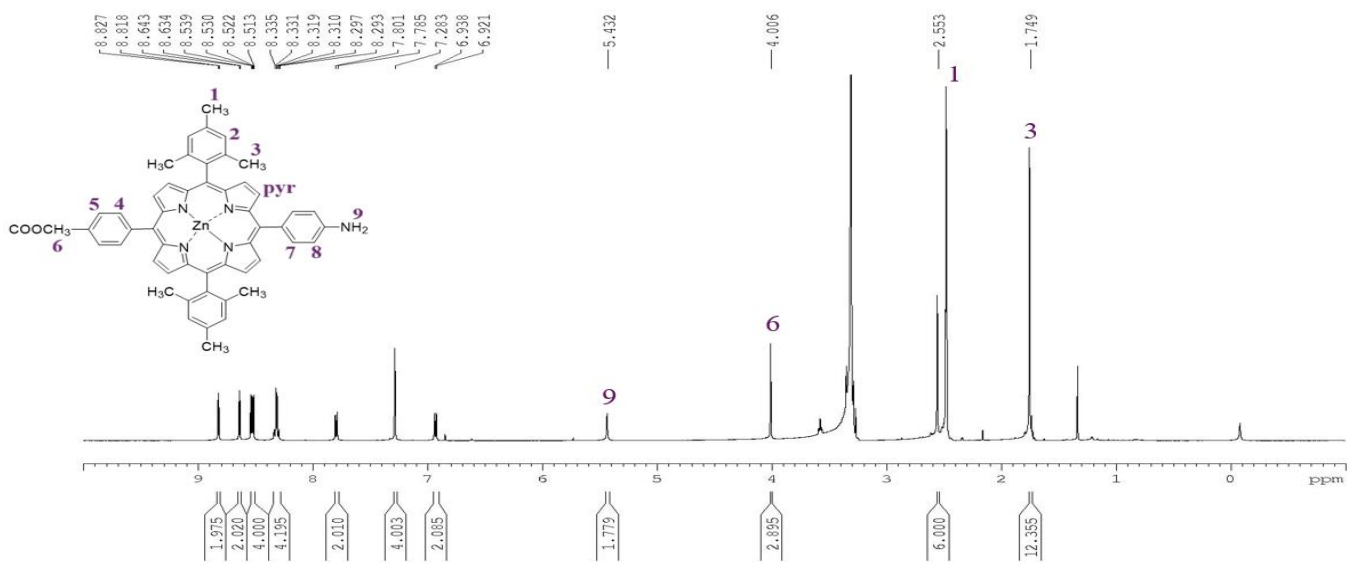
Εικόνα 5.16: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της  $\text{NO}_2\text{-COOCH}_3\text{-DMP}$



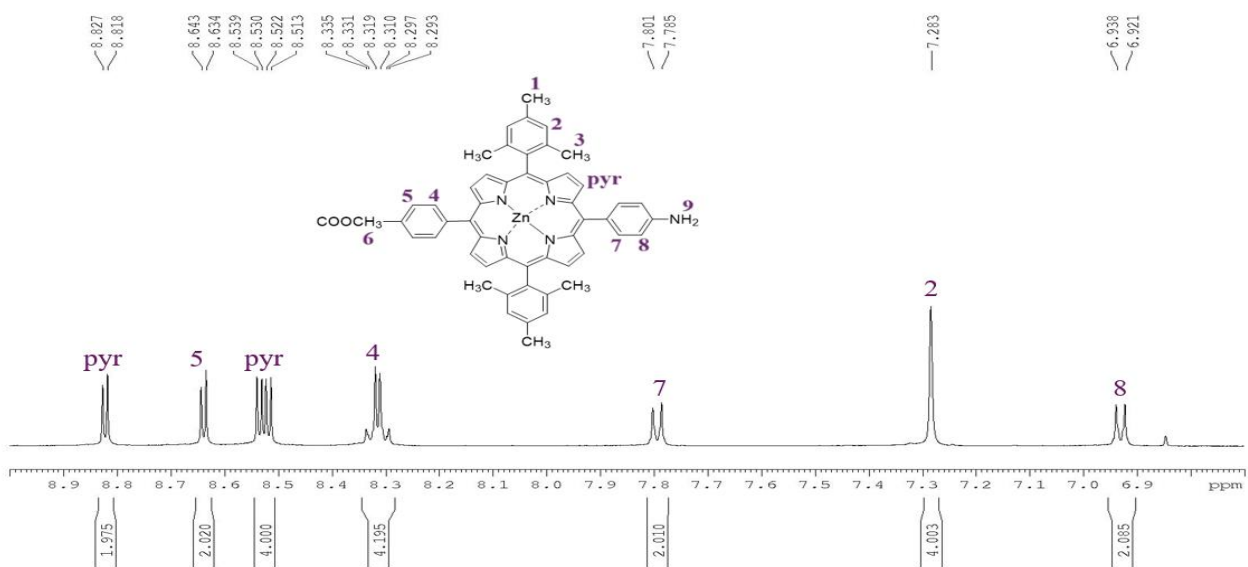
Εικόνα 5.17: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της  $\text{NH}_2\text{-COOCH}_3\text{-DMP}$



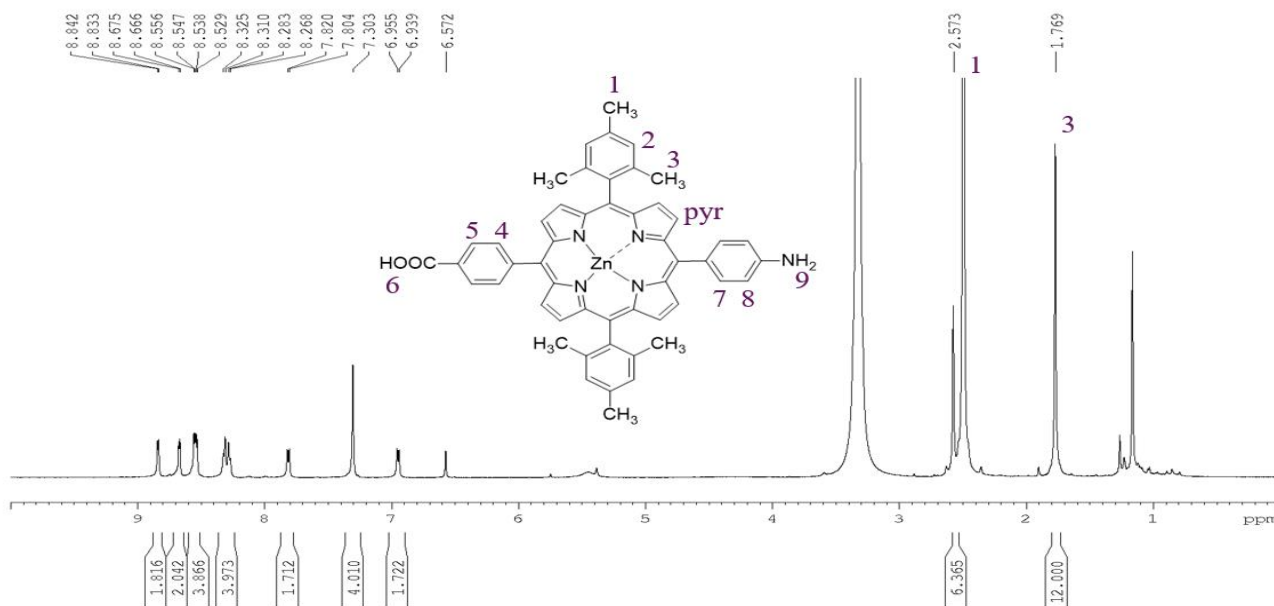
Εικόνα 5.18: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της  $\text{NH}_2\text{-COOCH}_3\text{-DMP}$



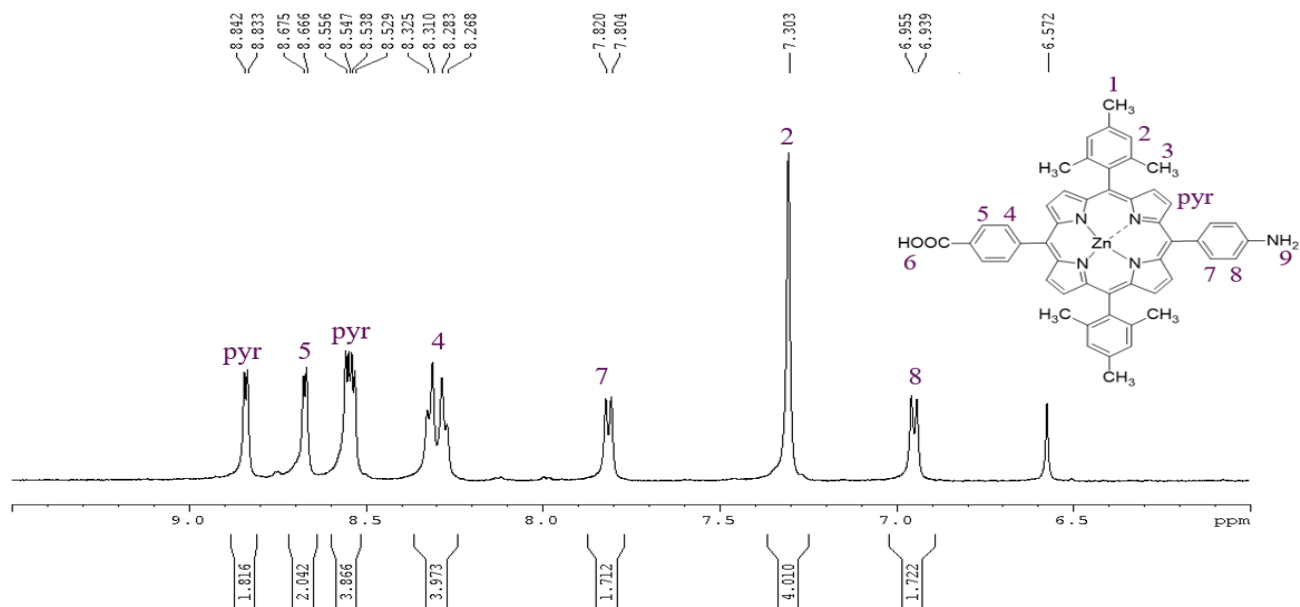
Εικόνα 5.19: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της Zn-NH<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>-DMP



Εικόνα 5.20: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της Zn-NH<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>-DMP

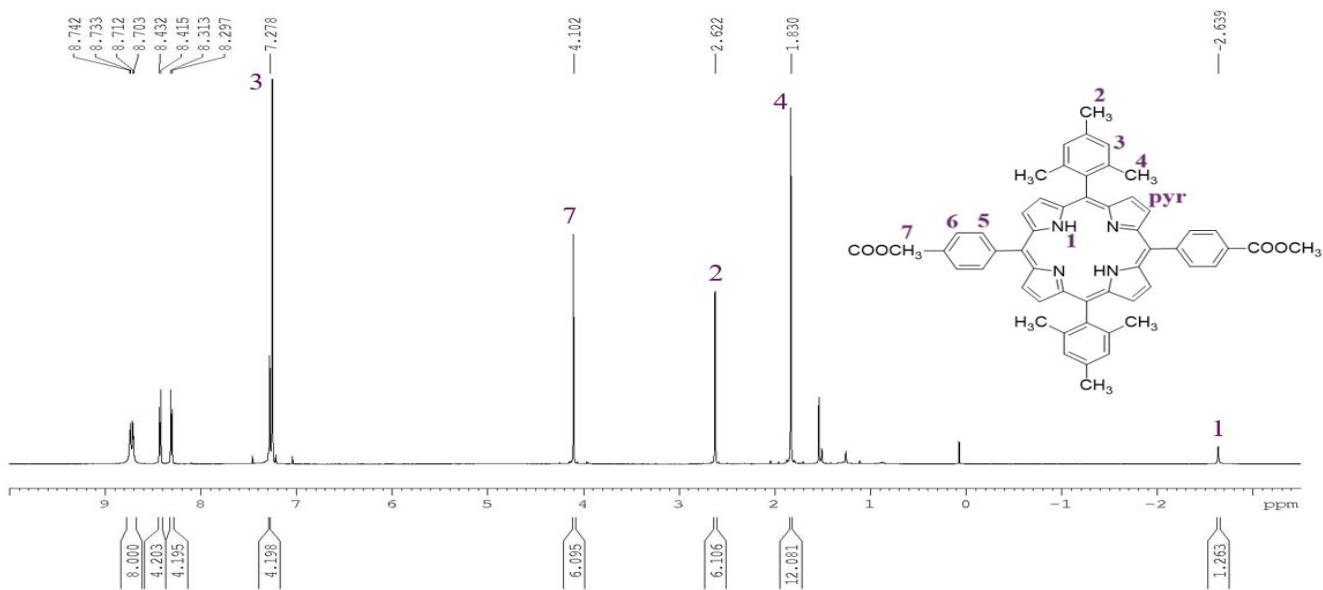


Εικόνα 5.21: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της Zn-NH<sub>2</sub>-COOH-DMP

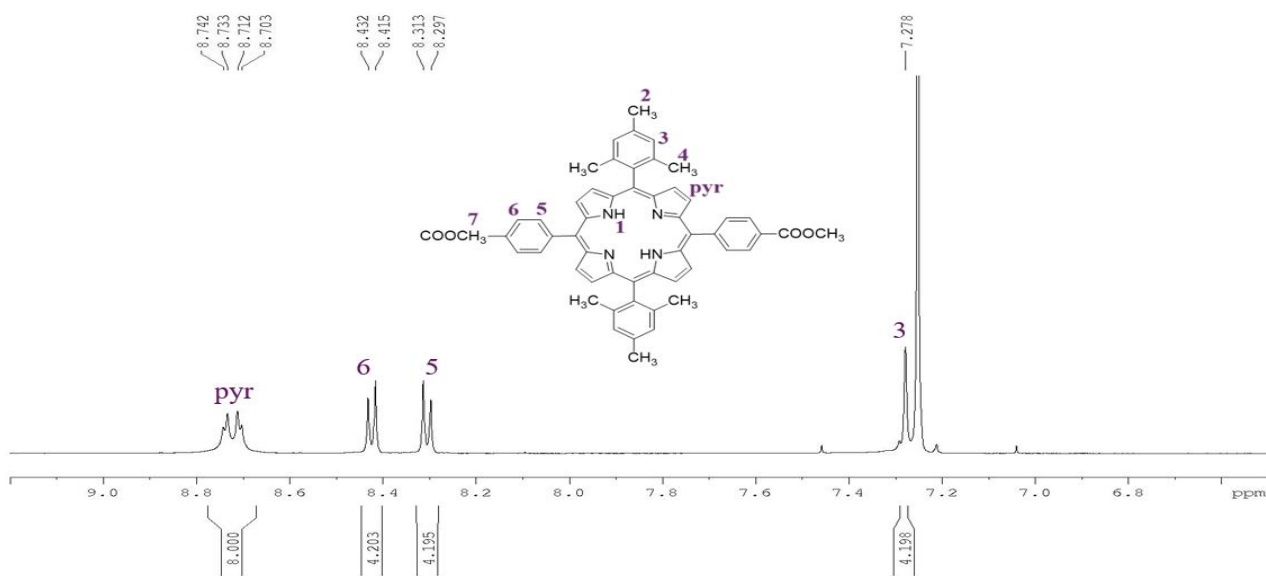


Εικόνα 5.22: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της Zn-NH<sub>2</sub>-COOH-DMP

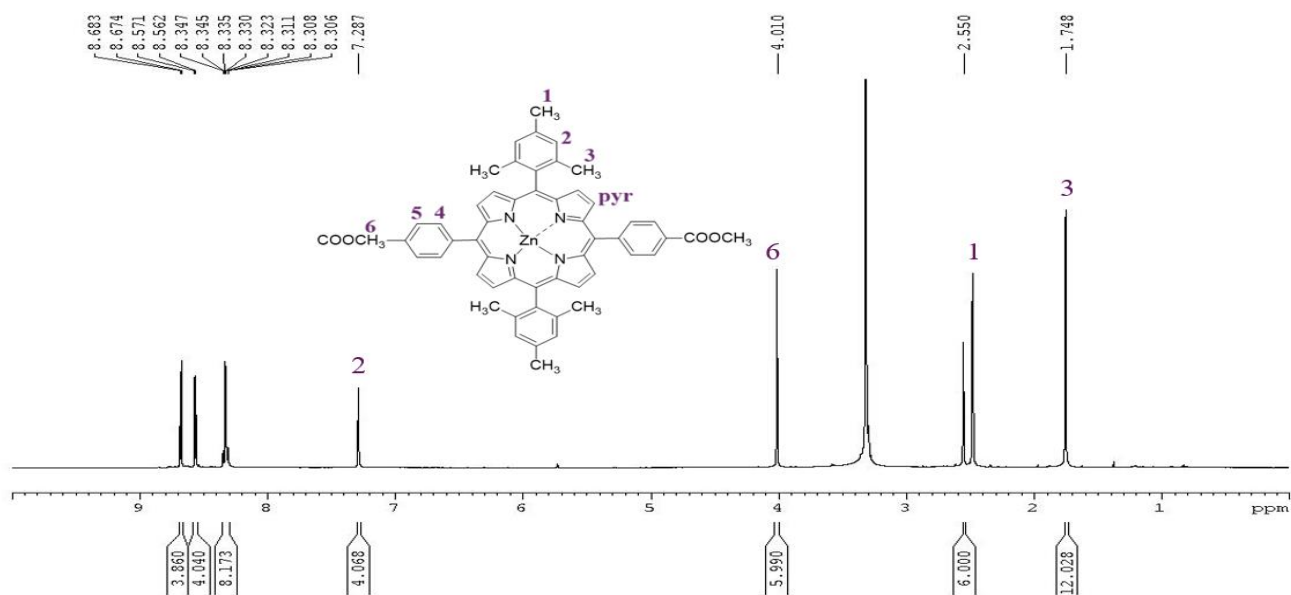




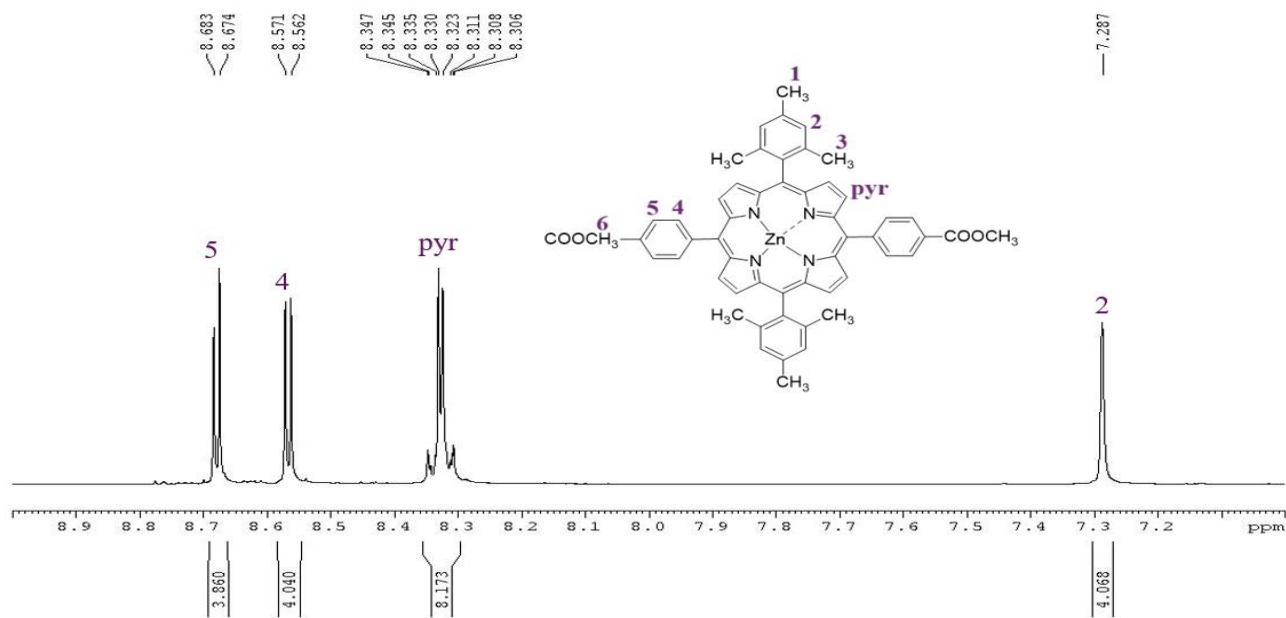
Εικόνα 5.23: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της di-COOCH<sub>3</sub>-DMP



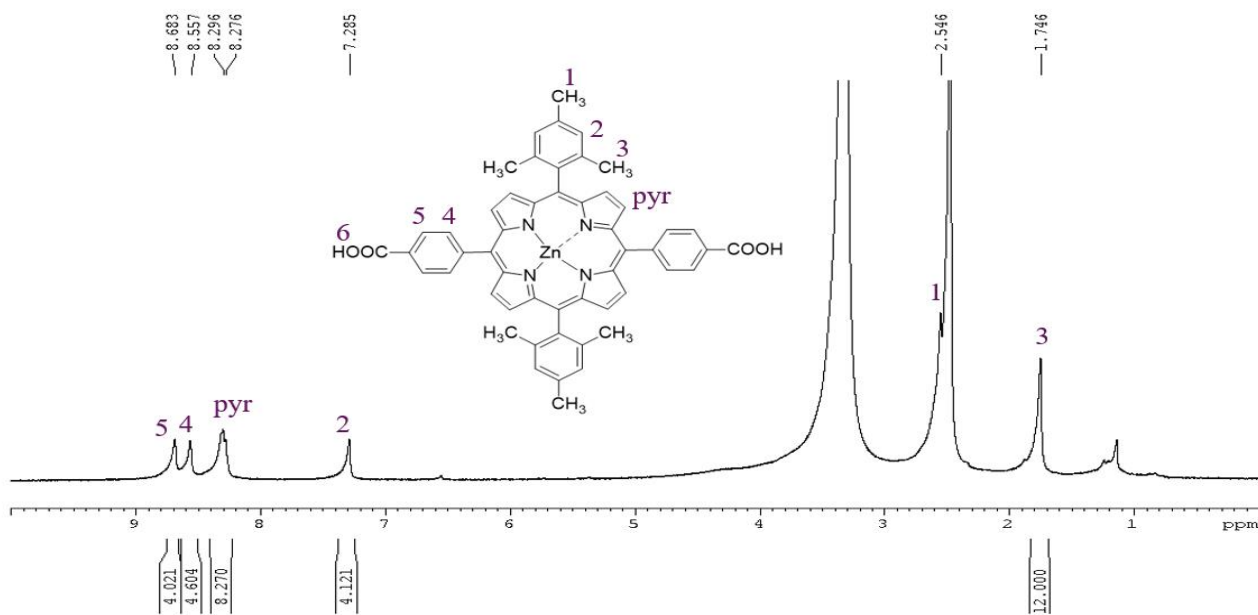
Εικόνα 5.24: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της di-COOCH<sub>3</sub>-DMP



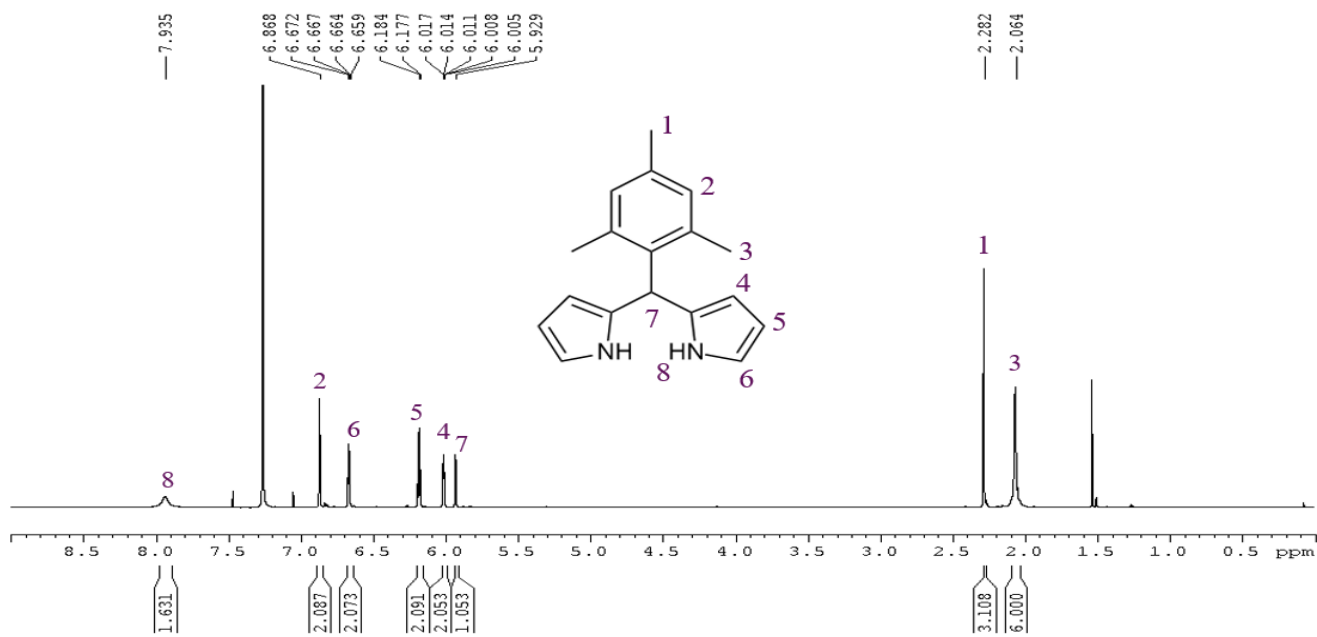
Εικόνα 5.25: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της Zn-di-COOCH<sub>3</sub>-DMP



Εικόνα 5.26: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της Zn-di-COOCH<sub>3</sub>-DMP



Εικόνα 5.27: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της Zn-di-COOH-DMP



εικόνα 5.28: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του 5-Mesityldipyrromethane

## **Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα**

Για την παρούσα πτυχιακή συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν οι πορφυρίνες  $\text{NO}_2\text{-COOCH}_3\text{-DMP}$  και  $\text{di-COOCH}_3\text{-DMP}$ . Στη συνέχεια η πορφυρίνη  $\text{NO}_2\text{-COOCH}_3\text{-DMP}$  ανάχθηκε σε  $\text{NH}_2\text{-COOCH}_3\text{-DMP}$ . Έπειτα οι δύο πορφυρίνες,  $\text{NH}_2\text{-COOCH}_3\text{-DMP}$  και  $\text{di-COOCH}_3\text{-DMP}$ , μεταλλώθηκαν με ψευδάργυρο και υδρολύθηκαν με σκοπό να παραχθούν οι πορφυρίνες  $\text{Zn-NH}_2\text{-COOH-DMP}$  και  $\text{Zn-di-COOH-DMP}$ . Ο χαρακτηρισμός τους έγινε με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), φασματομετρία μάζας με τη μέθοδο ιοντισμού εκρόφησης υποβοηθούμενου από μήτρα (MALDI-TOF) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (NMR). Οι ενώσεις αυτές ( $\text{Zn-NH}_2\text{-COOH-DMP}$ ,  $\text{Zn-di-COOH-DMP}$ ) συντέθηκαν με σκοπό να συζευχθούν με καταλύτες KABNO ή TEMPO και να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα φωτοκατάλυσης αντικαθιστώντας τον θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SED). Οι παραπάνω ενώσεις θα προσφέρουν ηλεκτρόνια στο σύστημα μέσω επιλεκτικής οξείδωσης αλκοολών.