

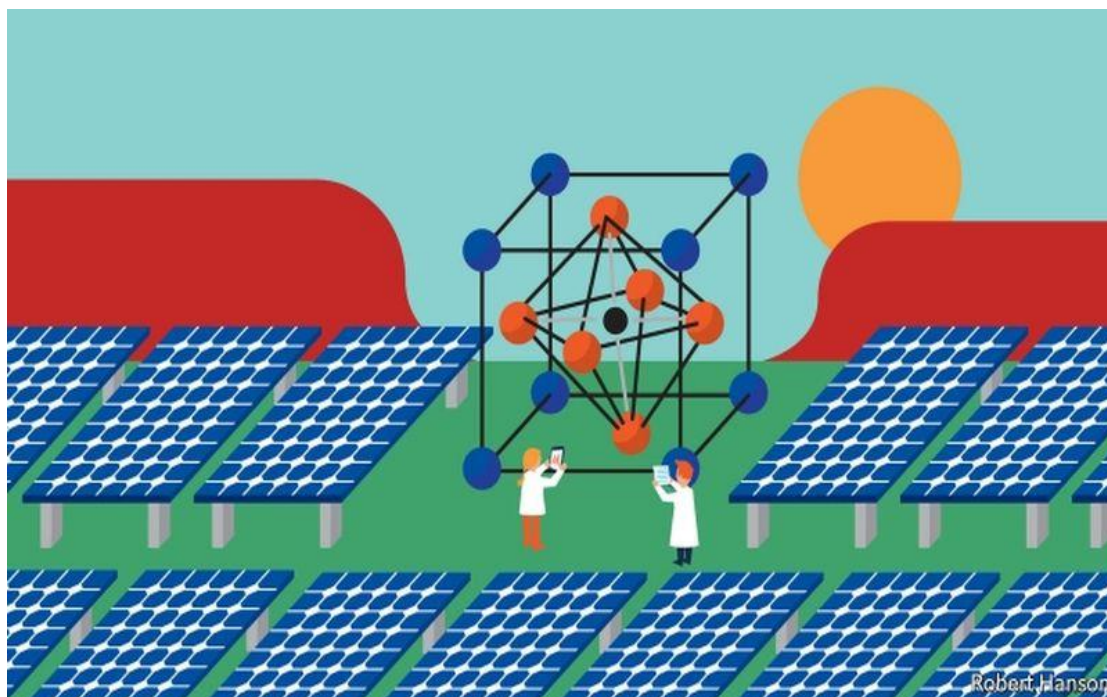


ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΟΥ ΠΟΡΦΥΡΙΝΗΣ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗ***

***SYNTHESIS OF PORPHYRINE HYBRID FOR USE IN
PEROVSKITE SOLAR CELLS***



ΤΣΟΥΤΣΑ ΜΑΡΙΑ ΕΛΕΝΗ Α.Μ. 2025

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ. ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2018

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή κύριο Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την διπλωματική μου εργασία στο Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και για την άριστη συνεργασία μας κατά την διεκπεραίωση της διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μιχάλη Παπαδάκη για την πολύτιμη βοήθεια του, την καθοδήγηση και την άψογη συνεργασία μας καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το εξαιρετικό περιβάλλον του εργαστηρίου και τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Περίληψη

Στις μέρες μας, η έλλειψη ορυκτών καυσίμων, η αύξηση των επιπέδων CO₂ στην ατμόσφαιρα και οι αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις του πλανήτη μας καθιστούν την εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας επιτακτική και αναγκαία. Για το λόγο αυτό, η έρευνα και η ανάπτυξη τεχνολογιών που μπορούν να εκμεταλλευτούν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ηλιακή, αιολική, γεωθερμική κτλ.) έχουν προσελκύσει τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον. Ένα βασικό χαρακτηριστικό των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, εκτός του ότι είναι άφθονες, είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας χωρίς να επιβαρύνουν το περιβάλλον. Μία συνηθισμένη και πολύ αποδοτική πηγή ενέργειας είναι η ηλιακή, την οποία εκμεταλλευόμαστε μέσω φωτοβολταϊκών κελιών. Τα καλύτερα εμπορικά διαθέσιμα κελιά, μέχρι σήμερα, έχουν ως βάση το πυρίτιο, όμως η παραγωγή τους είναι αρκετά δύσκολη και ακριβή. Τα φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκιτών είναι μία νέα και παράλληλα πολλά υποσχόμενη τεχνολογία φωτοβολταϊκών. Η συνεχής έρευνα για την ανάπτυξη και τη βελτίωσή τους έχει οδηγήσει στην κατασκευή συσκευών με αποδόσεις που προσεγγίζουν κατά πολύ αυτές των εμπορικά διαθέσιμων κελιών πυριτίου, σε διάστημα λιγότερο από μια δεκαετία. Έτσι, σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση μιας ένωσης, που αποτελεί δυάδα πορφυρίνης με κυστεΐνη που ενώνονται μέσω μιας γέφυρας τριαζίνης. Σε τελικό στάδιο, η ένωση αυτή θα ενσωματωθεί μεταξύ του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων και του στρώματος περοβσκίτη έτσι, ώστε να εξεταστεί η τυχόν μηχανική σταθερότητα που προσδίδεται στη συσκευή.

Abstract

Nowadays, the lack of fossil fuels, the rise of CO₂ in the atmosphere and the increasing energy demands make the exploitation of renewable energies imperative and necessary. For this reason, the research and development of technologies that give us the opportunity to exploit renewable energy sources (solar, wind, geothermal, etc.) have attracted enormous scientific interest. A key feature of renewable energy sources, in addition to being abundant, is that they can be used to produce energy without burdening the environment. An ordinary and very efficient source of energy is solar, which can be collected and stored through photovoltaic cells. To date, the best commercially available cells are silicon based, but it is quite difficult and expensive to produce them. Perovskite solar cells are a new technology of photovoltaics. In less than a decade, continuous research to develop and improve perovskite solar cells has led to the construction of devices with yields that are much closer to those of commercially available silicon cells. Thus, the aim of this work is the synthesis of a compound, which is a pair of porphyrin with cysteine, that are linked by a triazine. In the final step, this compound will be incorporated between the electron transport layer and the perovskite layer, so as to examine the mechanical stability that, maybe, is attached to the device.

Περιεχόμενα

Ενότητα 1^η: Εισαγωγή

1.1 Πορφυρίνες.....	6
1.1.1 Ο Πορφυρινικός δακτύλιος.....	6
1.1.2 Χαρακτηριστικά πορφυρινών.....	8
1.1.3 Ονοματολογία πορφυρινών.....	10
1.1.4 Μεταλλοπορφυρίνες.....	12
1.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα.....	13
1.3 Φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκίτη.....	14

Ενότητα 2^η: Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....18

Ενότητα 3^η: Πειραματική διαδικασία

3.1 Σύνθεση της trityl-cysteine-OMe.....	19
3.2 Σύνθεση της 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenyl porphyrin.....	19
3.3 Σύνθεση της 5-[4-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin.....	21
3.4 Σύνθεση 5-[4-(4-chloro,6-methylester trityl-cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin.....	21
3.5 Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester trityl-cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin.....	22
3.6 Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin.....	23
3.7 Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin.....	23

Ενότητα 4^η: Χαρακτηρισμός

4.1 Φασματομετρία μάζας MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight).....	25
4.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR).....	30

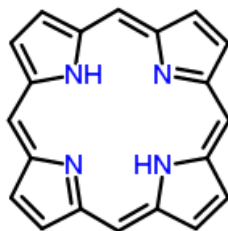
Ενότητα 5^η: Βιβλιογραφία.....34

Ενότητα 1^η: Εισαγωγή

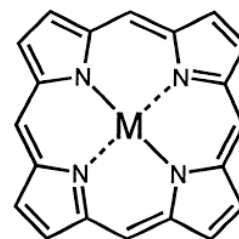
1.1 Πορφυρίνες

1.1.1 Ο Πορφυρινικός δακτύλιος

Ο πορφυρινικός δακτύλιος είναι ένα εκτεταμένο μακροκυκλικό τετραπυρρολικό σύστημα με συζυγείς διπλούς δεσμούς και διάφορους περιφερειακούς υποκαταστάτες. Έχει τέσσερα πυρρόλια, καθένα από τα οποία συνδέεται με τα γειτονικά του με μεθυνικές γέφυρες. Ο δακτύλιος είναι άκαμπτος με επίπεδη τετραγωνική δομή ($C:sp^2$, $N:sp^2$). Είναι αρωματική ένωση, καθώς υπακούει στον κανόνα του Hückel για την αρωματικότητα, διαθέτοντας $(4n+2) \pi = 18 \pi$ ηλεκτρόνια ($n=4$ για τον μικρότερο δακτύλιο) απεντοπισμένα πάνω από το δακτύλιο. Έτσι, οι πορφυρινικοί μακροκυκλικοί δακτύλιοι εμφανίζουν εκτεταμένη συζυγία. Η δομή του μη υποκαταστημένου μακροκυκλικού δακτυλίου ονομάζεται πορφίνη (Εικόνα 1.1). Στις ουδέτερες πορφυρίνες, δηλαδή χωρίς παρουσία μετάλλου, δύο πρωτόνια συνδέονται στα δυο από τα τέσσερα άζωτα. Όμως, στην ελεύθερη περιοχή στο εσωτερικό του δακτυλίου μπορεί να συνδεθεί ένας τεράστιος αριθμός μεταλλικών ιόντων, συνεπώς σε αυτήν την περίπτωση τα δύο άζωτα χάνουν τα υδρογόνα τους και πλέον όλα τα άζωτα είναι συνδεδεμένα με το μέταλλο.

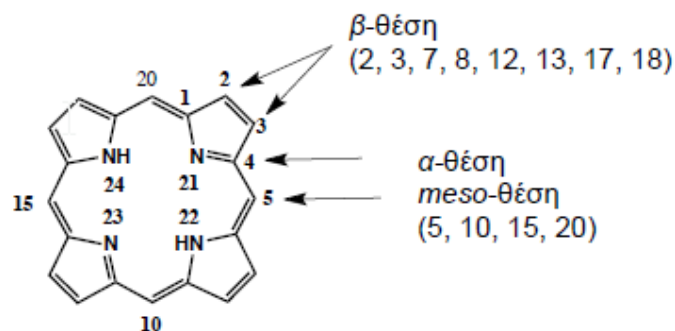


Εικόνα 1.1: Μη μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος



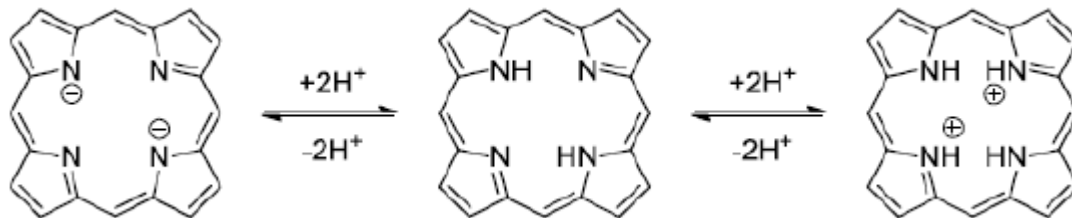
Εικόνα 1.2: Μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος

Ο δακτύλιος μπορεί να υποστεί τροποποιήσεις (π.χ ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση) με κατάλληλες λειτουργικές ομάδες στις β και meso θέσεις (Εικόνα 1.3) για την απόκτηση επιθυμητών ιδιοτήτων.



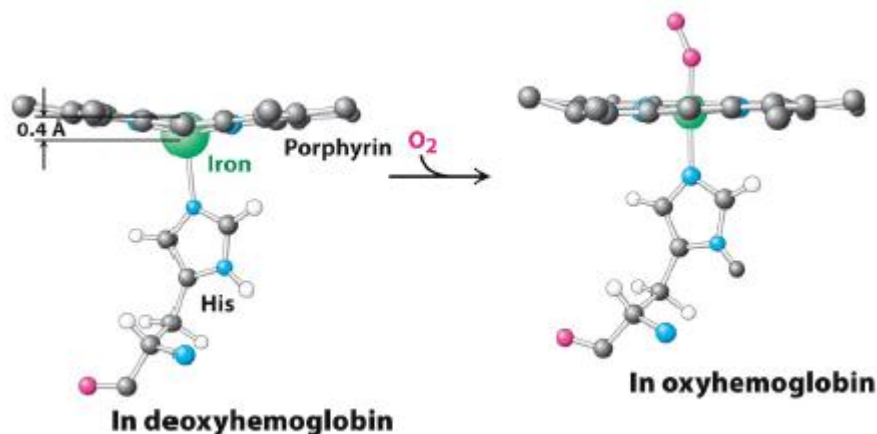
Εικόνα 1.3: α,β και meso θέση στον δακτύλιο της πορφυρίνης

Ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο διάλυμα μπορεί να απαντάται σε διάφορες μορφές. Σε όξινες συνθήκες μπορεί να αποκτήσει 2 εσωτερικά πυρρολικά πρωτόνια, NH (δικατιόν), ενώ παρουσία ισχυρών βάσεων να αποπρωτονιωθεί (διανιόν, Εικόνα 1.4).



Εικόνα 1.4: Πρωτονίωση και αποπρωτονίωση του δακτυλίου της πορφυρίνης

Το διανιόν μπορεί να δράσει ως χηλικός υποκαταστάτης (ligand) για συναρμογή με πληθώρα μετάλλων (το σύνολο σχεδόν του περιοδικού πίνακα). Χαρακτηριστικό του πορφυρινικού δακτυλίου είναι ότι έχει ιδανικό μέγεθος (οπή, διάμετρος 4.2 Å) για να δεσμεύσει ένα δισθενές μέταλλο της πρώτης σειράς μετάπτωσης. Το μεταλλικό σύμπλοκο που προκύπτει δύναται να συναρμόσει και επιπλέον υποκαταστάτες πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου, αποκτώντας οκταεδρική γεωμετρία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν η δεοξυαιμοσφαιρίνη και η οξυαιμοσφαιρίνη. Η δεοξυαιμοσφαιρίνη είναι μια σίδηρο-πορφυρίνη που φέρει ένα κατάλοιπο ιστιδίνης, συνδεδεμένο με το σίδηρο από την κάτω πλευρά του μορίου, ενώ όταν στο μόριο προσδεθεί και ένα μόριο οξυγόνου από την πάνω πλευρά σχηματίζεται οξυαιμοσφαιρίνη.



Εικόνα 1.5: Δεοξυαιμοσφαιρίνη(αριστερά) και οξυαιμοσφαιρίνη (δεξιά)

Οι πορφυρινικοί δακτύλιοι είναι αρωματικές ενώσεις με εκτεταμένη συζυγία. Ο αρωματικός χαρακτήρας, ο οποίος σταθεροποιεί το μόριο, είναι υπεύθυνος για τη μαγνητική ανισοτροπία στα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Χαρακτηριστικές είναι οι απορροφήσεις των εσωτερικών NH πρωτονίων σε περιοχή υψηλού πεδίου (περίπου -2 ppm) έναντι των απορροφήσεων των περιφερειακών πρωτονίων (β και meso θέσεων) του δακτυλίου στην περιοχή αποπροστασίας (περίπου 6-9 ppm).

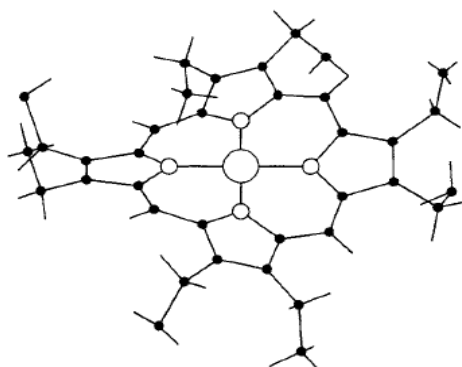
Επίσης, οι πορφυρίνες παρουσιάζουν έντονες ταινίες απορρόφησης στην περιοχή υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), που οφείλονται στην εκτεταμένη συζυγία και στις π→π* μεταπτώσεις. Οι ελεύθερες πορφυρίνες διακρίνονται από μία πολύ έντονη ταινία απορρόφησης στην περιοχή των 400 nm περίπου, η οποία καλείται Soret ή B ταινία, και από 4 ασθενέστερες ταινίες απορρόφησης στην περιοχή 450-700 nm περίπου, ονομαζόμενες Q ταινίες. Οι ταινίες αυτές παρουσιάζονται και στα φάσματα μεταλλωμένων πορφυρινών με μόνη διαφορά στον αριθμό των Q ταινιών (1 ή 2) λόγω μεγαλύτερης συμμετρίας (D4h). Έντονος είναι επίσης και ο φθορισμός των πορφυρινών στην περιοχή 600-800 nm.

1.1.2 Χαρακτηριστικά πορφυρινών

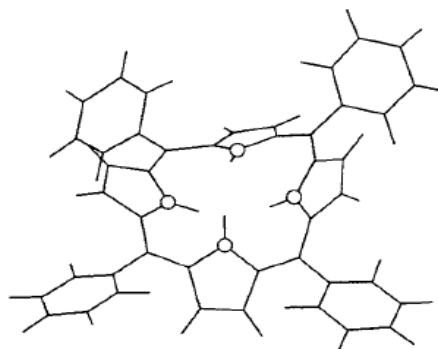
Τα κυριότερα χαρακτηριστικά που κάνουν τα τετραπυρρολικά μόρια μοναδικά και απαραίτητα για τους οργανισμούς είναι τα εξής:

1. Είναι χρωμοφόρες ενώσεις με χαρακτηριστικό χρώμα το έντονο μωβ.
2. Λόγω της εκτεταμένης συζυγίας τους, οι πορφυρίνες καθώς και τα σύμπλοκά τους απορροφούν ισχυρά στην ορατή περιοχή και χαρακτηρίζονται ως «χρωστικές της ζωής».
3. Η ιδιαίτερη σταθερότητα τους, που είναι αποτέλεσμα της αρωματικότητας του δακτυλίου της πορφυρίνης. Ακόμη, λόγω της «ετεροατομικότητας» των δακτυλίων υπάρχει μια επιπλέον συνεισφορά στη θερμική τους σταθερότητα.
4. Σαν τετραδραστικοί χηλικοί υποκαταστάτες, μπορούν να σταθεροποιούν «ασταθή» μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικά ιόντα με μη σύνηθες οξειδωτικές καταστάσεις.
5. Τόσο τα άτομα των ανθράκων όσο και των αζώτων στον σκελετό της πορφυρίνης έχουν sp^2 υβριδισμό, με αποτέλεσμα όλα τα μήκη δεσμών να κυμαίνονται από 134–145 pm και οι γωνίες από 107–126°.
6. Παρόλο που το μόριο της πορφυρίνης θεωρείται επίπεδο, δύο από τους πυρρολικούς δακτυλίους είναι ελαφρώς στραμμένοι προς τα πάνω και δύο ελαφρώς στραμμένοι προς τα κάτω, ούτως ώστε τα τέσσερα άτομα αζώτου να βρίσκονται ελαφρώς εκτός επιπέδου.

7. Ο δακτύλιος μετά από τη μετάλλωση (ειδικά για μικρά μέταλλα, όπως το Ni^{2+}) στρέφεται ώστε να μεγιστοποιήσει το δεσμό του με το μέταλλο χάνοντας το χαρακτηριστικό του επίπεδου μορίου (Εικόνα 1.6). Κάτι παρόμοιο συμβαίνει όταν στις meso θέσεις του δακτυλίου συνδεθούν ογκώδεις υποκαταστάτες (Εικόνα 1.7).

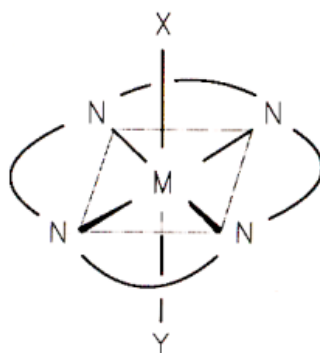


Εικόνα 1.6: Μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος με νικέλιο



Εικόνα 1.7: Πορφυρινικός δακτύλιος με ογκώδεις υποκαταστάτες

8. Εμφανίζουν επιλεκτικότητα ως προς το μέγεθος του συναρμοζόμενου ιόντος. Σφαιρικά ιόντα με ακτίνα από 60–70 pm βρίσκονται ακριβώς στην κεντρική κοιλότητα των τετραπυρρολικών δακτυλίων. Όταν το μέγεθος του ιόντος είναι μεγαλύτερο από 70pm, όπως τα ιόντα των λανθανιδών (85–106pm), βρίσκεται έξω από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου.
9. Οι πορφυρίνες προτιμούν μια σχεδόν επίπεδη διαμόρφωση, όταν συναρμόζονται με μεταλλικά ιόντα. Εφόσον ο αριθμός συναρμογής είναι 6 (οκταεδρική διαμόρφωση), υπάρχουν δύο κενές θέσεις συναρμογής X, Y σε αξονικές θέσεις (Εικόνα 1.8). Αυτή η διαμόρφωση είναι επιθυμητή για στοιχειομετρικές ή καταλυτικές αντιδράσεις.

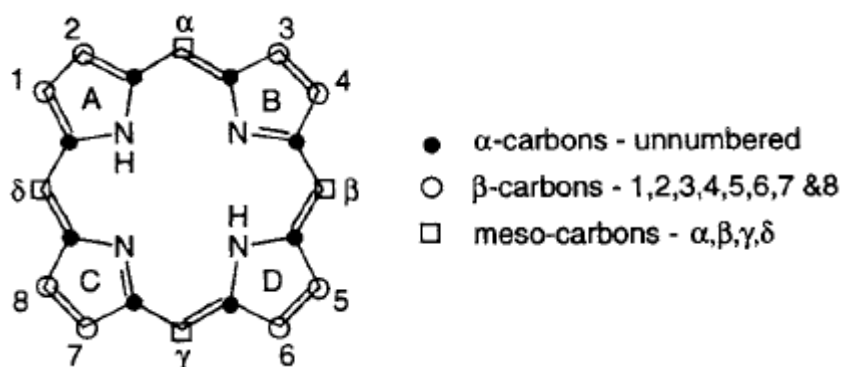


Εικόνα 1.8: Αξονικές θέσεις X, Y σε εξασυναρμοσμένο σύμπλοκο.

10. Οι πορφυρίνες δρουν ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων. Η ιδιότητα των τετραπυρρολικών μορίων να απορροφούν φως και η εύκολη οξειδοαναγωγή τους, τα καθιστά ιδανικά για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική στα βιολογικά συστήματα. Η λειτουργία σημαντικών πρωτεϊνικών συστημάτων όπως της αιμοσφαιρίνης, των κυτοχρωμάτων και των φωτοσυνθετικών κέντρων εντοπίζεται κυρίως στις προσθετικές τους ομάδες, όπως η αίμη και οι χλωροφύλλες που είναι παράγωγα της πορφυρίνης.

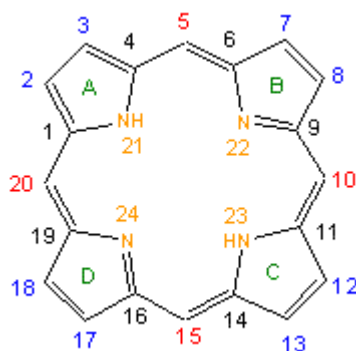
1.1.3 Ονοματολογία πορφυρινών

Ο πρώτος που εφεύρε το σύστημα ονοματολογίας για τις πορφυρίνες ήταν ο Hans Fischer. Οι ονομασίες των ενώσεων αυτών δίνουν πληροφορίες για τις οργανικές πλευρικές ομάδες που είναι συνδεδεμένες στα διάφορα άτομα άνθρακα του πορφυρινικού δακτυλίου. Σύμφωνα με τον Fischer, οι β-υποκατεστημένες θέσεις του δακτυλίου αριθμούνται από το 1 έως 8, οι meso-υποκατεστημένες θέσεις από το α έως δ, ενώ οι α-υποκατεστημένες θέσεις παραμένουν αναρίθμητες (Εικόνα 1.7). Συνήθως οι πορφυρίνες συμμετέχουν σε ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις ή σε αντιδράσεις ριζών λόγω της αρωματικής φύσης του δακτυλίου. Οι meso θέσεις είναι περισσότερο δραστικές λόγω του ότι είναι ηλεκτρονικά πυκνότερες, αλλά σε περίπτωση που είναι κατελιημένες συμμετέχουν οι β θέσεις.



Εικόνα 1.9: Επισήμανση των α-, β- και meso- ανθράκων του πορφυρινικού δακτυλίου.

Σύμφωνα με το σύστημα IUPAC, αριθμούνται όλα τα άτομα άνθρακα του δακτυλίου καθώς και τα άτομα του αζώτου (Εικόνα 1.6). Ο αριθμός των όμοιων υποκαταστατών υποδηλώνεται με τα αριθμητικά προθέματα δι-, τρι-, τέτρα-, κτλ. Πριν από την ονομασία του συμπλόκου μπορούμε να θέσουμε τα προθέματα cis, trans, fac, mer προκειμένου να υποδηλώσουμε την μορφή της πορφυρίνης.



Εικόνα 1.10: Αρίθμηση των ατόμων άνθρακα και αζώτου σύμφωνα το σύστημα ονοματολογίας IUPAC.

Όταν είναι γνωστή η διάταξη των αξονικών υποκαταστατών, υποδηλώνεται χρησιμοποιώντας τα α και β πριν από το όνομα κάθε αξονικού υποκαταστάτη. Το α δείχνει ότι ο υποκαταστάτης, βρίσκεται κάτω απ' το επίπεδο, ενώ το β ότι βρίσκεται πάνω απ' αυτό. Όταν το μόριο είναι παρόν ως ανιονικός υποκαταστάτης, τότε παίρνει την κατάληξη -άτο. Οπότε η πορφυρίνη ονομάζεται πορφυρινάτο.

Βέβαια, υπάρχουν πορφυρίνες οι οποίες έχουν κοινή ονομασία και αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

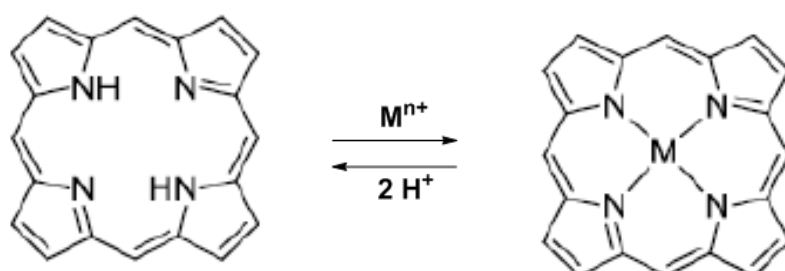
Trivial Name	Rank	Substituents and locants									
		2	3	7	8	12	13	15	17	18	
Coproporphyrin I	9	Me	Cet*	Me	Cet	Me	Cet	H	Me	Cet	
Cytoporphyrin	11	Me	-CH(OH)CH ₂ R'	Me	Vn	Me	Cet	H	Cet	-CHO	
Deuteroporphyrin	1	Me	H	Me	H	Me	Cet	H	Cet	Me	
Etioporphyrin I	3	Me	Et	Me	Et	Me	Et	H	Me	Et	
Hematoporphyrin	8	Me	-CH(OH)CH ₃	Me	-CH(OH)CH ₃	Me	Cet	H	Cet	Me	
Mesoporphyrin	7	Me	Et	Me	Et	Me	Cet	H	Cet	Me	
Phylloporphyrin	4	Me	Et	Me	Et	Me	H	Me	Cet	Me	
Protoporphyrin	6	Me	Vn	Me	Vn	Me	Cet	H	Cet	Me	
Pyrroporphyrin	2	Me	Et	Me	Et	Me	H	H	Cet	Me	
Rhodoporphyrin	5	Me	Et	Me	Et	Me	-CO ₂ H	H	Cet	Me	
Tropoporphyrin I	10	Cm	Cet	Cm	Cet	Cm	Cet	H	Cm	Cet	
Phytoporphyrin	12	Me	Et	Me	Et	Me	-C(O)-CH ₂ -	Cet	Cet	Me	

* Cet = -CH₂.CH₂.CO₂H.

Εικόνα 1.11: Κοινή ονομασία πορφυρινών και αναλυτική παρουσίαση των υποκαταστατών του πορφυρινικού δακτυλίου.

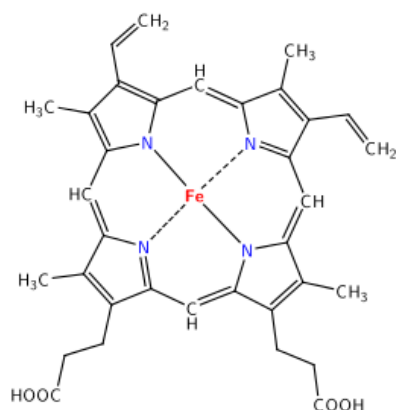
1.1.4 Μεταλλοπορφυρίνες

Οι πορφυρίνες μπορούν να δράσουν ως τετραδοντικοί μακροκυκλικοί υποκαταστάτες, περικλείοντας κυρίως δισθενή μεταλλικά ιόντα που συμπεριφέρονται ως οξέα κατά Lewis. Κατά την μετάλλωση της πορφυρίνης αποχωρούν τα δύο όξινα πρωτόνια που είναι συνδεδεμένα στα δύο από τα τέσσερα άζωτα. Η αντίστροφη διαδικασία ονομάζεται απο-μετάλλωση. Πολλά είδη μετάλλων (π.χ. Zn, Cu, Ni, Fe) μπορούν να εισαχθούν στην πορφυρινική κοιλότητα χρησιμοποιώντας διάφορα άλατα μετάλλων. Η μετάλλωση των πορφυρινών μπορεί να επιτευχθεί μέσω της κατεργασίας τους με οξέα.



Εικόνα 1.12: Μετάλλωση πορφυρινικού δακτυλίου

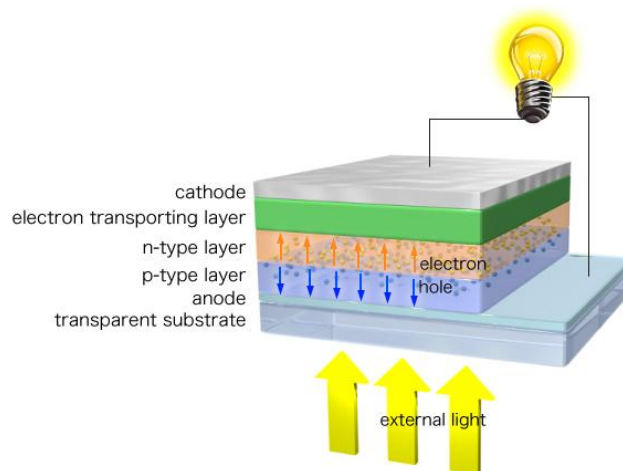
Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι ενώσεις μεταξύ μέταλλο-ιόντων και πορφυρινικών δακτυλίων και αποτελούν μια σπουδαία κατηγορία ενώσεων που περιέχουν μέταλλα σε βιολογικά συστήματα. Η προσθήκη μετάλλου στο δακτύλιο μπορεί να γίνει άμεσα από τους ζωντανούς οργανισμούς (βιοσύνθεση). Στο εργαστήριο, η σύνθεση γίνεται μέσω μιας αντίδρασης της πορφυρίνης με μεταλλικά άλατα. Οι περισσότερες μεταλλοπορφυρίνες ενώνονται με μεταλλικά ιόντα με αριθμό συναρμογής 4. Ωστόσο, μερικές έχουν δομή τετραγωνικής διπυραμίδας με αριθμό συναρμογής 5 ή παραμορφωμένου τετράεδρου με αριθμό συναρμογής 6. Τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται με την προσθήκη ενός ή δυο υποκαταστατών στο μεταλλικό ιόν. Παράδειγμα αποτελεί το σύμπλοκο υψηλού σπίν Fe(III)-πρωτοπορφυρίνη IX (αίμη).



Εικόνα 1.13: Σύμπλοκο Fe- πρωτοπορφυρίνη IX (αίμη)

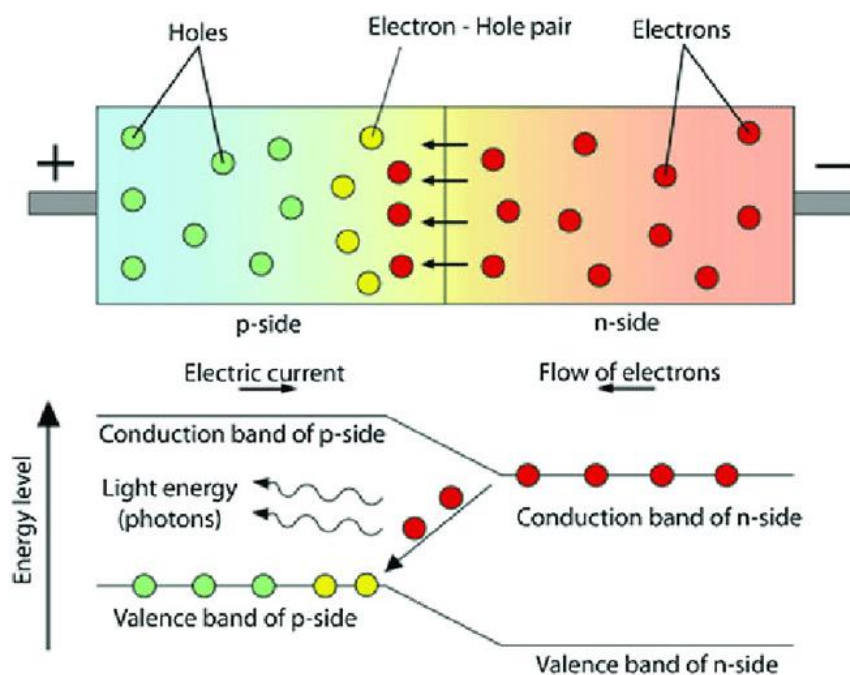
1.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα αποτελούν έναν έξυπνο τρόπο εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας, αφού μπορούν να την απορροφούν και να την αποθηκεύουν. Πρόκειται για διατάξεις που αξιοποιούν τα φωτόνια που προσπίπτουν σε ημιαγωγούς, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Στην περίπτωση ύπαρξης εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου εμφανίζεται ηλεκτρικό δυναμικό στη διεπιφάνεια τους. Ημιαγωγός καλείται το υλικό που έχει την ιδιότητα να μετατρέπει την ενέργεια των φωτονίων που προσπίπτουν πάνω του σε ηλεκτρική. Κύριο χαρακτηριστικό των ημιαγωγών είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη στοιβάδα σθένους των ατόμων. Όταν συνυπάρχουν πολλά άτομα, διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε άτομο να έχει συμπληρωμένη την εξωτερική του στοιβάδα, σύμφωνα με τον κανόνα της οκτάδας, συνήθως συνεισφέροντας ηλεκτρόνια με τα γειτονικά τους άτομα, με σκοπό να δημιουργηθεί μια καλά οργανωμένη κρυσταλλική δομή. Το πυρίτιο (Si) είναι ένας από τους πιο γνωστούς ημιαγωγούς. Τις ημιαγωγίμες ιδιότητές του το πυρίτιο τις αποκτά μέσω πρόσμιξης με άλλα στοιχεία τα οποία έχουν είτε ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο είτε ένα λιγότερο στη στοιβάδα σθένους τους. Αυτή η πρόσμιξη κάνει τον κρύσταλλο δεκτικό είτε σε θετικά φορτία (υλικό τύπου p) είτε σε αρνητικά φορτία (υλικό τύπου n). Έτσι, για να παραχθεί ένας ημιαγωγός τύπου n ή αλλιώς ένας αρνητικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου θα πρέπει να γίνει πρόσμιξη με ένα υλικό το οποίο θα έχει 5e- στην εξωτερική του στοιβάδα, όπως για παράδειγμα το Αρσενικό (As). Αντίστοιχα, για να παραχθεί ένας ημιαγωγός τύπου p ή αλλιώς ένας θετικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου πρέπει να γίνει πρόσμιξη με κάποιο υλικό που να έχει 3e- στην εξωτερική του στοιβάδα, όπως είναι για παράδειγμα το βόριο (B). Με την επαφή ενός κομματιού πυριτίου τύπου n και ενός τύπου p δημιουργείται μία δίοδος ή αλλιώς ένα ηλεκτρικό πεδίο στην διεπιφάνεια των δύο υλικών, η οποία επιτρέπει την κίνηση των ηλεκτρονίων προς μια μόνο κατεύθυνση.



Εικόνα 14: Η διεπιφάνεια της p-type μπάντας με την n-type μπάντα των ημιαγωγών

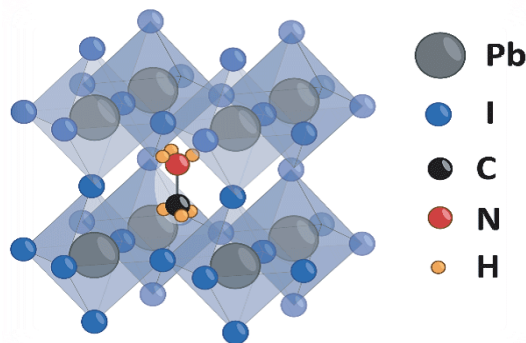
Η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει στη γη με τη μορφή πακέτων ενέργειας ή αλλιώς φωτονίων. Κάθε φωτόνιο έχοντας κβαντισμένη ενέργεια μπορεί να απορροφηθεί από έναν χημικό δεσμό και αυτή η διαδικασία απελευθερώνει ένα ηλεκτρόνιο. Όσο διαρκεί η ακτινοβολία, δημιουργείται περίσσεια φορέων (ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών). Οι φορείς αυτοί, που κυκλοφορούν στο στερεό, δέχονται την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου της ένωσης p-n. Εξαιτίας αυτού, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Αν στους ακροδέκτες αυτούς συνδεθεί κατάλληλο ηλεκτρικό φορτίο παρατηρείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Συμπερασματικά, ολόκληρη η διάταξη αποτελεί κλειστό κύκλωμα παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος που διατηρείται για όσο χρονικό διάστημα διαρκεί η πρόσπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της φωτοβολταϊκής κυψελίδας.



Εικόνα 15: Αναπαράσταση της κατεύθυνσης των ηλεκτρονίων στις n και p μπάντες

1.3 Φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκίτη

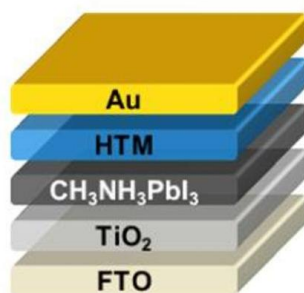
Ο περοβσκίτης έχει γενικό μοριακό τύπο ABX_3 (όπου X = οξυγόνο, άνθρακας, άζωτο ή αλογόνο). Ο περοβσκίτης με μοναδιαία κυψελίδα $CH_3NH_3PbI_3$ χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Miyasaka και την ομάδα του το 2009 και μια τέτοια κυψελίδα είχε απόδοση μόλις 3,81%. Σήμερα, μόλις μία δεκαετία μετά, η απόδοση των καλύτερων κελίων περοβσκίτη έχει φτάσει το 23,7%. Αυτή η ραγδαία αύξηση της απόδοσής τους, σε τόσο μικρό χρονικό διάστημα, είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Πολλές ερευνητικές ομάδες εργάζονται πάνω σε αυτή την τεχνολογία, ενώ δεκάδες δημοσιεύσεις κάθε χρόνο έχουν ως θέμα τους αυτά τα κελιά καθώς, επίσης, προτείνονται και τρόποι που μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση και το χρόνο ζωής τους.



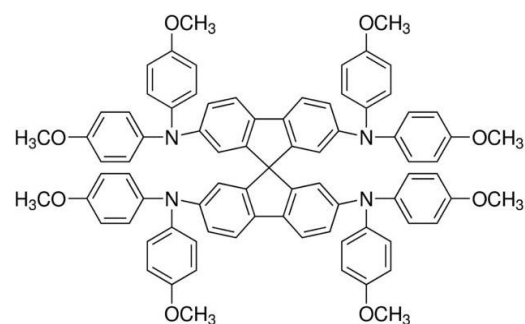
Εικόνα 16: Δομή του περοβσκίτη

Ένα φωτοβολταϊκό κελί περοβσκίτη περιλαμβάνει τα εξής στρώματα:

1. Μία κάθοδο FTO (Fluorine doped Tin Oxide) ή ITO (Indium doped Oxide)
2. Το υπόστρωμα διέλευσης e^- (ETL) (Συνήθως, χρησιμοποιείται το TiO_2)
3. Ένα λεπτό στρώμα περοβσκίτη, συνηθέστερα τον $CH_3NH_3PbI_3$ (ή αλλιώς MAPBI₃)
4. Το υπόστρωμα διέλευσης σπών, (hole transporting material-HTM) το οποίο είναι συνήθως το 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-*p*-dimethoxy-phenylamino)- 9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD)
5. Μία μεταλλική άνοδο αποτελούμενη άργυρο (Ag), χρυσό (Au) ή αλουμίνιο (Al)



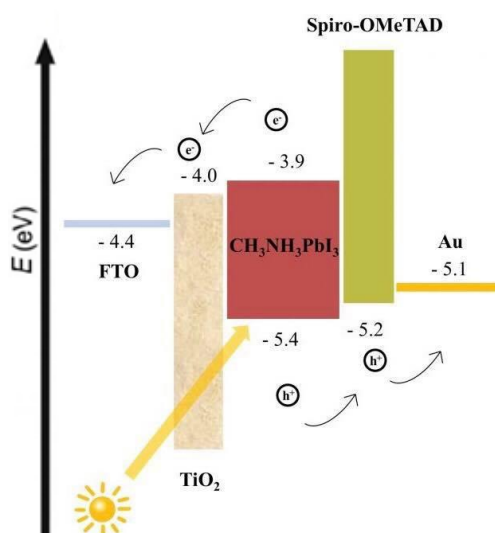
Εικόνα 17: Διάταξη της κυψελίδας περοβσκίτη



Εικόνα 18: Χημικός τύπος του Spiro-OMeTAD

Περιγραφή του τρόπου δράσης ενός φωτοβολταϊκού κελιού περοβσκίτη:

Κατά την ακτινοβολήση ενός κελιού, ο περοβσκίτης είναι αυτός που απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία. Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους του (valence band) διεγείρετε στην ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Από εκεί το ηλεκτρόνιο αυτό μεταπηδά στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 και στη συνέχεια μεταφέρεται στο FTO. Αυτή η μεταφορά δημιουργεί ένα σημειακά θετικό φορτίο (οπή ή hole) στον περοβσκίτη. Το HTM δίνει ένα ηλεκτρόνιο στον περοβσκίτη για να ικανοποιήσει το θετικό του φορτίο και έτσι αποκτά το HTM πλέον το θετικό φορτίο. Με τη σειρά του, το ηλεκτρόδιο του αργύρου δίνει ένα ηλεκτρόνιο στο HTM παίρνοντας αυτό την οπή και κλείνοντας έτσι το κύκλωμα. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επέλθει αποσύνθεση του κελιού.



Εικόνα 19: Απεικόνιση ροής ηλεκτρονίων-οπών σε μία φωτοβολταϊκή κυψελίδα περοβσκίτη

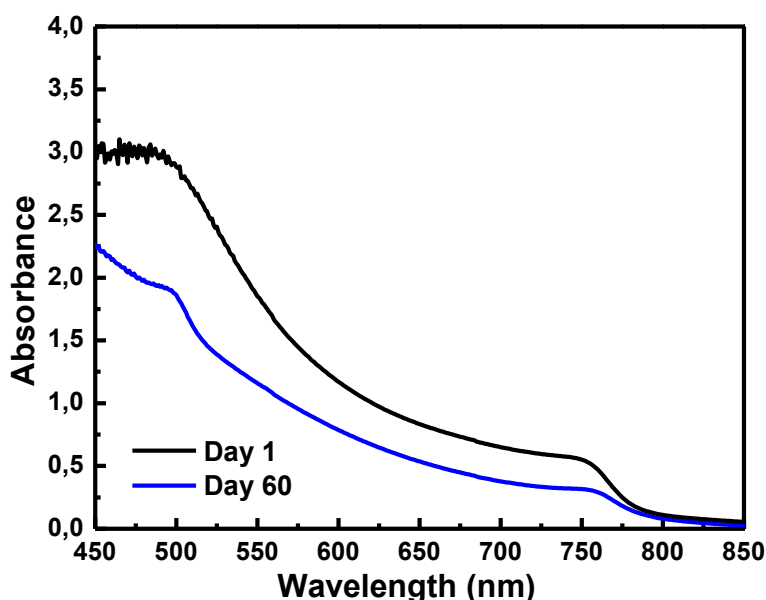
Διοξείδιο του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) θεωρείται κυρίαρχο υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων σε κυψελίδες περοβσκίτη λόγω της εξαιρετικής διαπερατότητάς του, της υψηλής χημικής σταθερότητας που παρουσιάζει, καθώς, και της κατάλληλης ζώνης αγωγιμότητάς του, που είναι χαμηλότερη ενεργειακά από εκείνη του περοβσκίτη ώστε να μπορεί να μεταπηδήσει σε αυτή το ηλεκτρόνιο. Είναι γνωστό ότι οι παγίδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του TiO_2 (συμπεριλαμβανομένων των αρνητικά φορτισμένων ειδών οξυγόνου) μπορούν να προκαλέσουν υγρασία, η οποία είναι επιζήμια για τη διάρκεια ζωής της συσκευής διότι προκαλεί την οξειδωτική

αποδόμηση του στρώματος του περοβσκίτη. Τέλος, το πάχος του φιλμ του TiO_2 είναι αντιστρόφως ανάλογο του συντελεστή απορρόφησης και επομένως όσο υψηλότερος είναι ο συντελεστής απορρόφησης, τόσο λεπτότερο το πάχος του φιλμ TiO_2 .

Σταθερότητα των ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη:

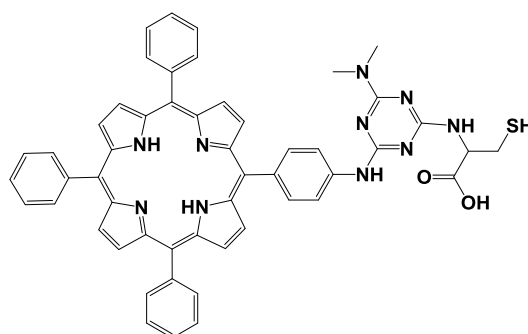
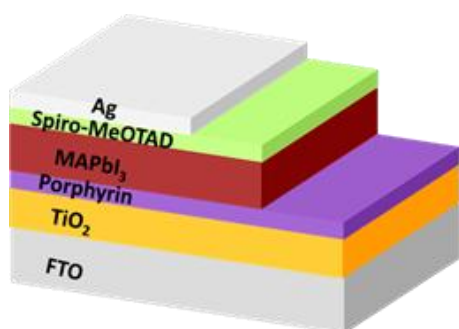
Ένα σημαντικό μειονεκτήματα των συσκευών αυτών είναι ο πολύ μικρός χρόνος ζωής τους. Οι περισσότερες κυψελίδες έχουν χρόνο ζωής 100 ώρες συνεχούς ακτινοβολίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το στρώμα του περοβσκίτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ αποδομείται σε $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ και PbI_2 με τη συνεχή ακτινοβολία. Η υγρασία της ατμόσφαιρας παίζει, επίσης, καταλυτικό ρόλο στο χρόνο ζωής της κυψελίδας καθώς και αυτή επιταχύνει την αποδόμηση του στρώματος του περοβσκίτη. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, και τα υπόλοιπα στρώματα της συσκευής επηρεάζουν τη σταθερότητά της με διάφορους τρόπους, επιδρώντας έτσι στο χρόνο σωστής λειτουργίας της συσκευής. Για αυτούς τους λόγους, μια πληθώρα επιστημονικών δημοσιεύσεων αφοσιώνεται στην ανάπτυξη νέων υλικών και ενώσεων για την βελτίωση όχι μόνο την απόδοσης την ηλιακής κυψελίδας περοβσκίτη αλλά και του χρόνου ζωής της. Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες, με ορισμένες από αυτές να πετυχαίνουν δεκαπλασιασμό (περίπου 1000 ώρες) του χρόνου ζωής της συσκευής. Τέλος, υπάρχουν ενδείξεις πως υλικά όπως οι πορφυρίνες μπορούν να σταθεροποιήσουν κατά πολύ το σύστημα.



Εικόνα 20: Φάσμα απορρόφησης περοβσκίτη την 1η ημέρα ακτινοβολίας (μαύρη γραμμή) και μετά από 60 ημέρες ακτινοβολίας της κυψελίδας (μπλε γραμμή).

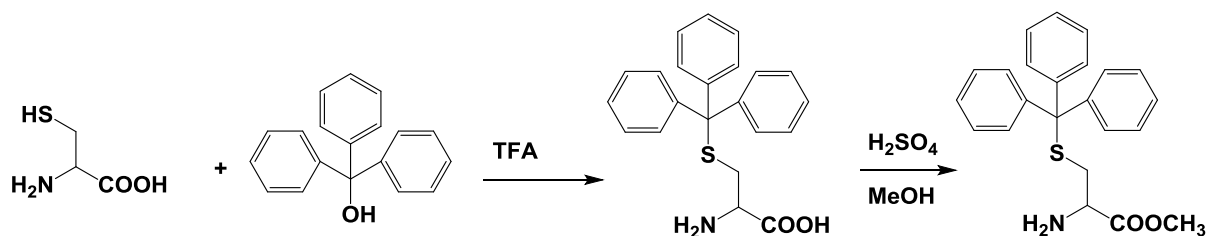
Ενότητα 2^η: Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Όπως είναι γνωστό, ένα σοβαρό θέμα που μαστίζει την επιστημονική κοινότητα είναι το ενεργειακό πρόβλημα που αντιμετωπίζει ο πλανήτης, το οποίο ολοένα και επιδεινώνεται. Το πρόβλημα του ενεργειακού ελλείμματος έγκειται στο γεγονός ότι τα ενεργειακά αποθέματα διαρκώς μειώνονται, ενώ παράλληλα οι απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας αυξάνονται. Δεδομένου ότι η ενέργεια που φτάνει ετησίως στη γη από τον ήλιο είναι 89,000 TW περίπου, η ανάπτυξη νέων υλικών, κατάλληλα σχεδιασμένων ώστε να μπορούν να αποθηκεύουν και να εκμεταλλεύονται την ηλιακή ενέργεια, είναι μια πολλά υποσχόμενη ιδέα. Ακόμη, οι μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας είτε εξαντλούνται, είτε δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον, ή ακόμα, χρήζουν άμεσης βελτίωσης, καθιστώντας έτσι την εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας μια πολλά υποσχόμενη ιδέα. Για το λόγο αυτό, η ανάπτυξη φωτοβολταϊκών συστημάτων έχει προσελκύσει τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς ολοένα και περισσότερες ερευνητικές ομάδες στοχεύουν στη βελτίωση των συσκευών αυτών και στην αύξηση της απόδοσης τους ερευνώντας το σχεδιασμό νέων υλικών. Έτσι, σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση ενός υβριδίου πορφυρίνης με κυστεΐνη, που ενώνονται μέσω μιας γέφυρας τριαζίνης, με απώτερο σκοπό να τοποθετηθεί μεταξύ του στρώματος του TiO_2 και της ταινίας του περοβσκίτη και να βελτιώσει την απόδοση και την σταθερότητα της συσκευής.



Ενότητα 3^η: Πειραματική διαδικασία

3.1 Σύνθεση της trityl-cysteine-OMe



Σε μια σφαιρική των 100ml προστέθηκαν 0,5 gr (4,125 mmol) cysteine , 1,073 gr (4,125mmol) triphenyl methanol , 6,25ml διαλύτη TFA και μαγνητικός αναδευτήρας. Αφήνεται σε ανάδευση για δύο ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας των δύο ωρών, προστίθενται 10ml diethyl ether και η σφαιρική τοποθετείται σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια, παρασκευάζονται 50ml KOH 4N και 50ml CH₃COOK 10% w/v. Από το διάλυμα KOH 4N που παρασκευάστηκε, προστίθεται μια μικρή ποσότητα μέσα στη σφαιρική σταγόνα-σταγόνα μέχρι pH≈4-5. Ο έλεγχος του pH γίνεται με πεχαμετρικό χαρτί. Ακολούθως, προστίθενται μερικές σταγόνες από το διάλυμα CH₃COOK 10% w/v μέχρι pH≈5-6. Γίνεται διήθηση του διαλύματος και το ίζημα ξεπλένεται με diethyl ether και μικρή ποσότητα hexane. Το ίζημα που σχηματίζεται είναι η ενδιάμεση ένωση trityl-cysteine.

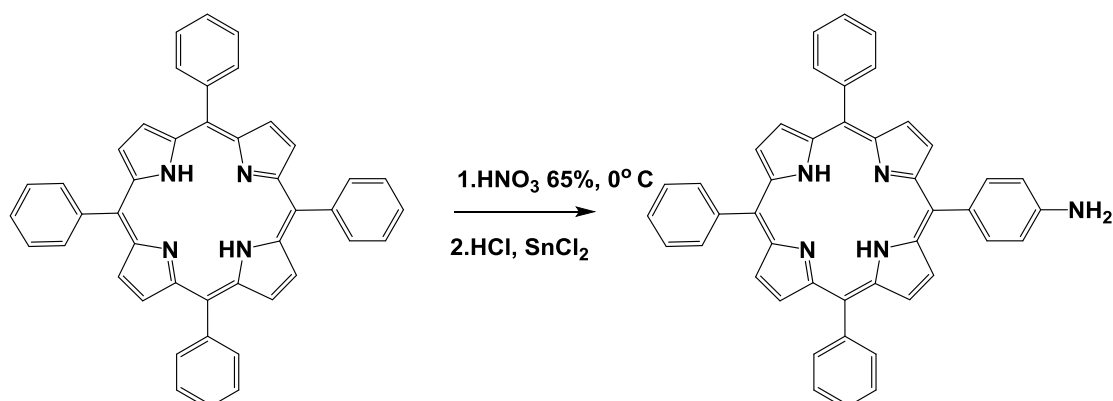
Ακολούθως, σε μια σφαιρική φιάλη των 25ml προστίθενται 0,285 gr (0,78 mmol) trityl-cysteine, 100 μl πυκνό H₂SO₄ 37% (1,88 mmol) και 2,5 ml διαλύτη MeOH, μαζί με μαγνητικό αναδευτήρα. Το διάλυμα αφήνεται σε συνθήκες αναρροής για δώδεκα ώρες. Στη συνέχεια, ο διαλύτης αποστάζεται και το ίζημα επαναδιαλύεται σε νερό και εκχυλίζεται με ethyl acetate (3 x 50 mL), ενώ η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται.

Καθαρισμός του προϊόντος

Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂. Ο διαλύτης έκλουσης είναι DCM/MeOH 3%.

Απόδοση αντίδρασης: 37,4%

3.2 Σύνθεση της 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenyl porphyrin (1)



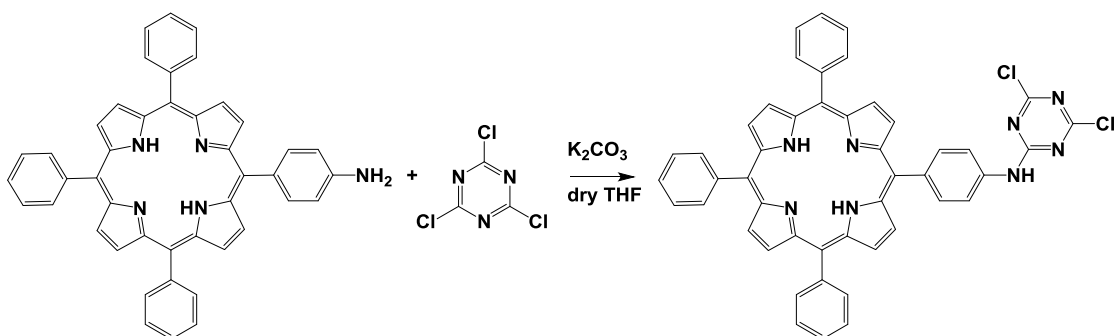
Σε μια δίλιμη σφαιρική φιάλη του 1 lt, η οποία έχει τοποθετηθεί μέσα σε παγόλουτρο, προστίθενται 2 gr tetraphenyl porphyrin (3.25 mmol) και 300ml διαλύτη CH₂CL₂. Με τη βοήθεια προσθετικής φιάλης προστίθενται στη σφαιρική υπό ανάδευση και στάγδην 8,2 ml (123,5 mmol) HNO₃ (65%) σε διάστημα περίπου 2 ωρών. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC), χρησιμοποιώντας διαλύτη DCM/Hexane 6:4. Όταν τελειώσει η προσθήκη, αφαιρείται το παγόλουτρο. Μετά το πέρας των δύο ωρών, προστίθεται για εξουδετέρωση. Εν συνεχεία, γίνονται εκχυλίσσεις πρώτα με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ και στη συνέχεια με απιονισμένο νερό. Η οργανική φάση συλλέγεται σε σφαιρική φιάλη και αποστάζεται μέχρι ξηρού. Έπειτα, στη φιάλη προστίθενται 65 mL υδατικού διαλύματος HCl (37% w/w) και 2 gr SnCl₂ (10.5 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση και σε συνθήκες αναρροής για 12 ώρες. Μετά το πέρας των 12 ωρών, πραγματοποιείται εξουδετέρωση του οξέος με υδατικό διάλυμα αμμωνίας (25%) (έως ότου το pH να γίνει περίπου 7) και στη συνέχεια γίνεται εκχύλιση με 150ml ethyl acetate. Τέλος, η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται.

Καθαρισμός προϊόντος

Το επιθυμητό προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂. Ο διαλύτης έκλουσης της ένωσης είναι DCM/Hexane 6:4.

Απόδοση αντίδρασης: 42,4%

3.3 Σύνθεση της 5-[4-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (2)



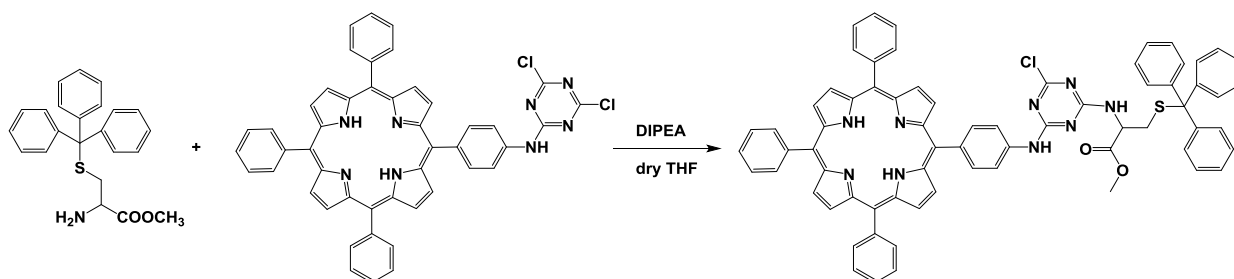
Σε μία φιάλη schlenk προστίθενται 0,07gr (0,111 mmol) της πορφυρίνης (1), 0,076gr (0,55mmol) dry K_2CO_3 , 0,024 gr (0,130 mmol) 2,4,6-τριχλώρο-1,3,5-τριαζίνη και 10 ml διαλύτη dry THF , υπό ατμόσφαιρα N_2 . Το διάλυμα αφήνεται σε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 2,5 ώρες. Τέλος, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη.

Καθαρισμός του προϊόντος

Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 . Ο διαλύτης έκλουσης της επιθυμητής ένωσης είναι DCM/Hexane 6:4.

Απόδοση αντίδρασης: 99%.

3.4 Σύνθεση 5-[4-(4-chloro,6-methylester trityl-cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (3)



Σε μια δίλιμη σφαιρική φιάλη των 50ml προστίθενται 0,06gr (0,077mmol) της πορφυρίνης (2), 0,052gr (0,138mmol) trityl-cysteine methyl ester, 40ml (0,232mmol) DIPEA (N-Diisopropylethylamine) και 10ml διαλύτη dry THF. Η προσθήκη γίνεται

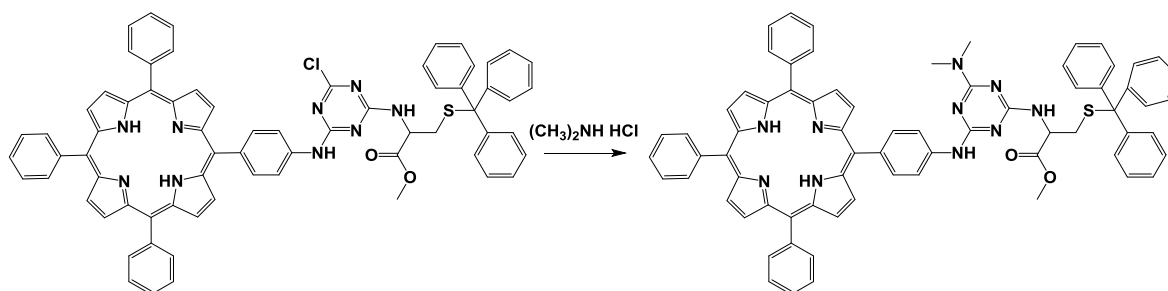
υπό ροή N_2 και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, γίνεται έλεγχος με TLC για να διαπιστωθεί το τέλος της αντίδρασης και αφού αυτό επέλθει ο διαλύτης αποστάζεται.

Καθαρισμός του προϊόντος

Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 . Ο διαλύτης έκλουσης της επιθυμητής ένωσης είναι το DCM/EtOH 98:2.

Απόδοση αντίδρασης: 92%

3.5 Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester trityl-cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (4)



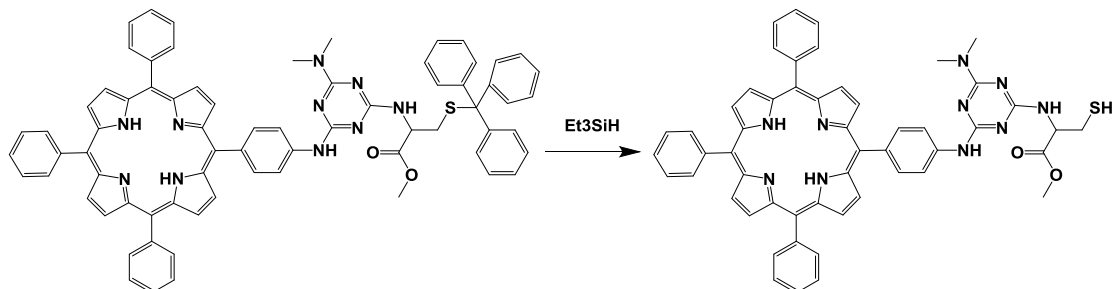
Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 50 ml προστίθενται 0,030 gr της πορφυρίνης (3) (0,027 mmol), 71 μ L DIPEA (0,405 mmol), 0,022 gr dimethylamine hydrochloride (0,27 mmol) και 10 ml dry THF, υπό ατμόσφαιρα N_2 . Το διάλυμα υπόκειται σε συνθήκες αναρροής για 48 ώρες και μετά το πέρας αυτού του διαστήματος ο διαλύτης αποστάζεται.

Καθαρισμός του προϊόντος

Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 . Ο διαλύτης έκλουσης της επιθυμητής ένωσης είναι DCM/MeOH 98:2.

Απόδοση αντίδρασης: 95%

3.6 Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin (5)



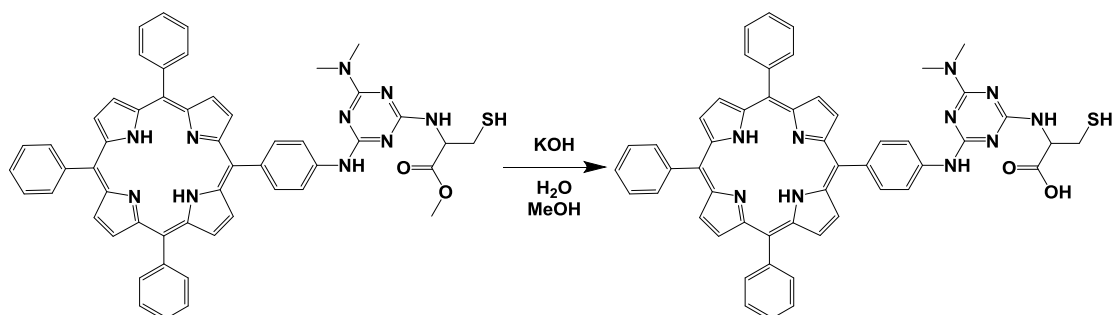
Σε σφαιρική των 100 mL προστίθενται 0,030 gr της πορφυρίνης (4) και 10 ml διαλύματος διχλωρομεθανίου/triethylsilane/TFA 92/4/4 v/v %. Το διάλυμα αναδεύεται για 6 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθεται κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃. Τέλος, γίνονται εκχυλίσεις με CH₂Cl₂ (3 x 50 ml) και η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται.

Καθαρισμός του προϊόντος

Το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO₂. Ο διαλύτης έκλουσης της επιθυμητής ένωσης είναι DCM/MeOH 96:4.

Απόδοση αντίδρασης: 98%

3.7 Σύνθεση της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin



Σε μια σφαιρική φιάλη των 50ml προστίθενται 0,040gr (0,045mmol) της πορφυρίνης (5), 4ml MeOH , 5ml απιονισμένο νερό, 0,15 gr (2,67mmol) KOH και 10ml διαλύτη

THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Στη συνέχεια, γίνεται εξουδετέρωση με HCl μέχρι να πέσει ίζημα και ακολουθεί διήθηση με ηθμό. Μετά το πέρας των 24 ωρών, οι οργανικοί διαλύτες αποστάζονται και στο μίγμα της αντίδρασης προστίθεται υδατικό διάλυμα 1N HCl μέχρι το pH να είναι κοντά στο 6. Κατά την εξουδετέρωση παρατηρείται καταβύθιση του επιθυμητού προϊόντος. Τέλος, πραγματοποιείται διήθηση και το στερεό ξεπλένεται αρχικά με 50 ml CH₂Cl₂, 100 ml απιονισμένο νερό και 20 ml Hexane.

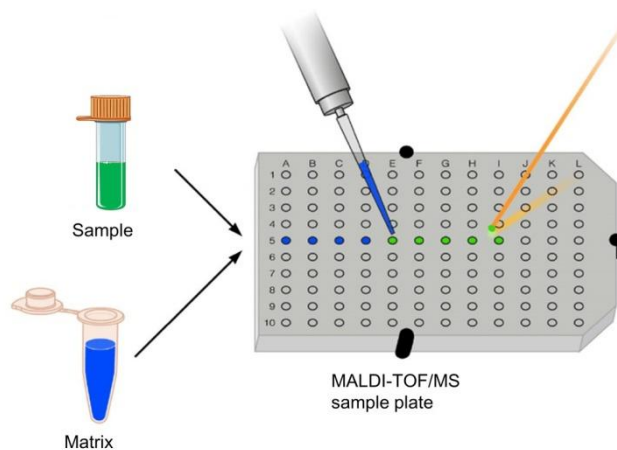
Απόδοση αντίδρασης: 84%

Ενότητα 4^η: Χαρακτηρισμός

4.1 Φασματομετρία μάζας MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight)

Η τεχνική MALDI είναι μια νέα τεχνική ιοντισμού, η οποία παρέχει τη δυνατότητα συλλογής πληροφοριών για το μοριακό βάρος πολικών πολυμερών, των οποίων οι μοριακές μάζες κυμαίνονται από μερικές χιλιάδες έως αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες Dalton (Da). Η πρώτη περιγραφή της τεχνικής έγινε σχεδόν ταυτόχρονα το 1988 από μία ιαπωνική και μία γερμανική ερευνητική ομάδα. Ο συνηθέστερος τύπος αναλυτή μάζας, που χρησιμοποιείται στη MALDI, είναι ο αναλυτής χρόνου πτήσης (time-of-flight, TOF). Η μέθοδος αυτή διακρίνεται για τη μεγάλη ταχύτητα και ακρίβεια.

Κατά την προετοιμασία του δείγματος για την λήψη φάσματος MALDI-TOF, μια χαμηλή συγκέντρωση του αναλύτη, διασπαρμένου ομοιόμορφα σε μια στερεά ή υγρή μήτρα, τοποθετείται στο άκρο ενός ανοξειδωτού σύρματος ή πάνω σε μεταλλική πλάκα. Στη συνέχεια, η πλάκα τοποθετείται σε θάλαμο κενού και εστιάζεται πάνω στο δείγμα μια δέσμη λέιζερ. Η μήτρα του δείγματος πρέπει να απορροφά έντονα την ακτινοβολία λέιζερ. Η μήτρα και ο αναλύτης εκροφούνται και ιοντίζονται, δημιουργώντας έναν θύσανο ιόντων. Αν και ο μηχανισμός του σχηματισμού του θυσάνου ιόντων δεν είναι εντελώς κατανοητός, εικάζεται ότι μεσολαβεί απορρόφηση της δέσμης του λέιζερ από τη μήτρα και στη συνέχεια μεταφορά ενέργειας από την μήτρα στον αναλύτη. Ακολουθώς, συμβαίνει εκρόφηση του αναλύτη και της μήτρας. Θεωρείται ότι ο αναλύτης εκροφείται στη μορφή ουδέτερων μορίων και στη συνέχεια ιοντίζεται μέσω αντιδράσεων μεταφοράς πρωτονίου με πρωτονιωμένα ιόντα μήτρας στην πυκνή φάση πάνω στην επιφάνεια που περιέχει τη μήτρα. Μια σειρά φωτοχημικών αντιδράσεων μπορεί να οδηγήσουν στην παραγωγή πρωτονιωμένων ιόντων της μήτρας.

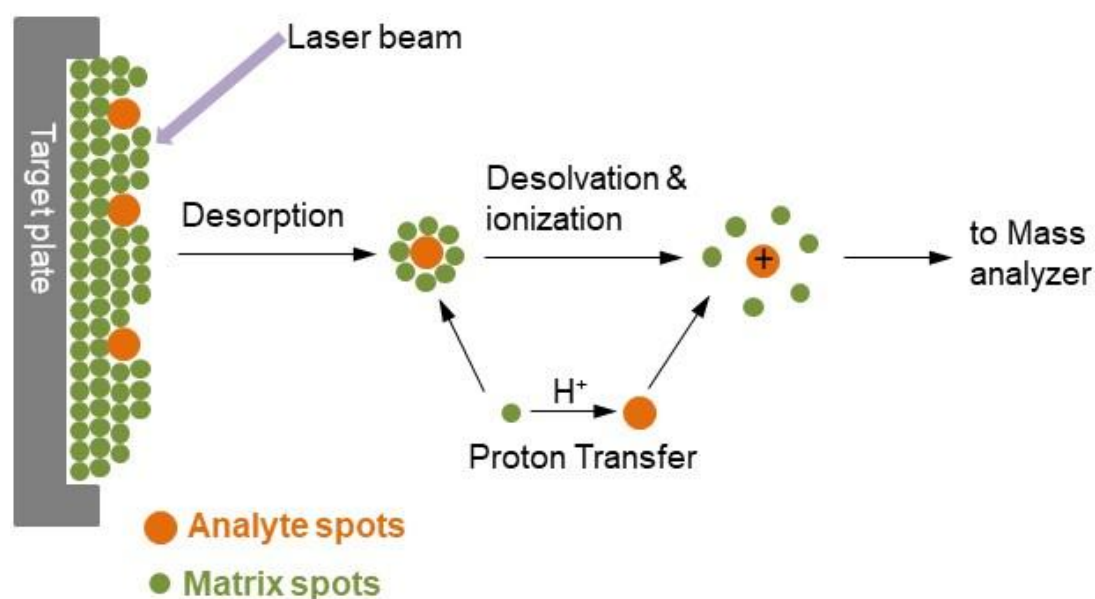


Εικόνα 21: Προετοιμασία δείγματος για λήψη φάσματος MALDI-TOF

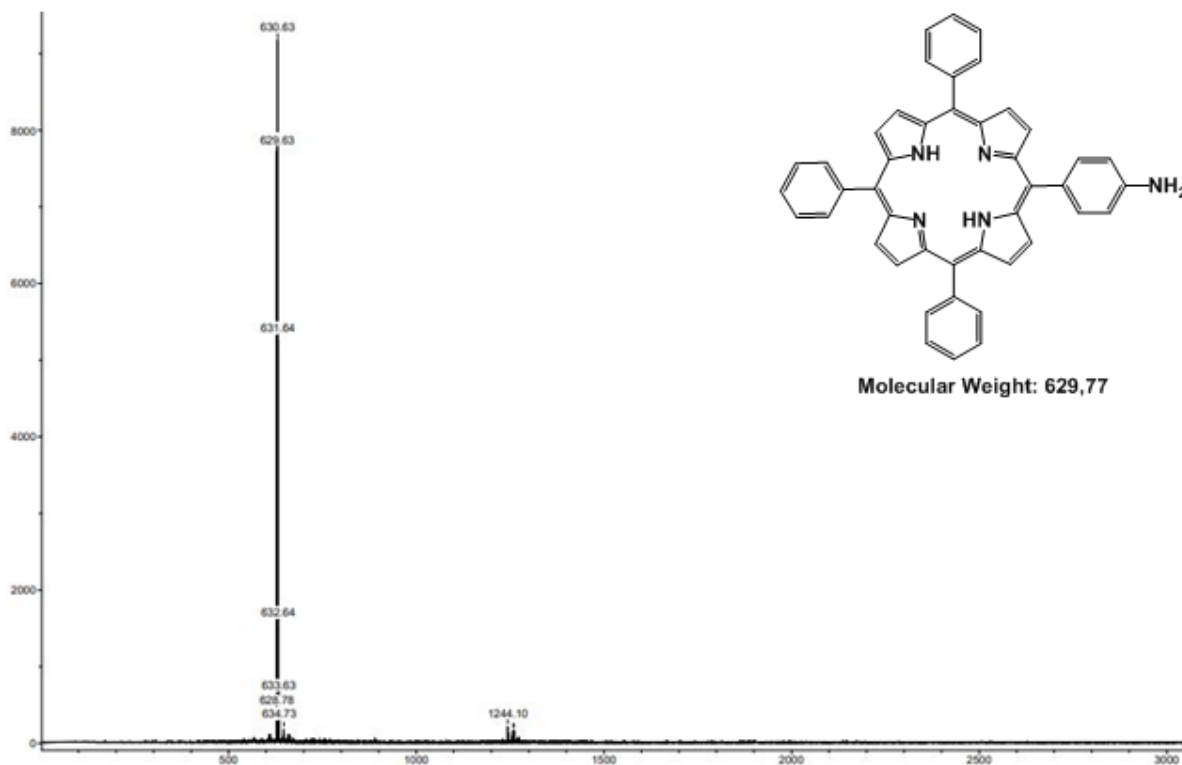
Σκοπός της χρήσης της μήτρας είναι:

- ✓ η αποφυγή της αποικοδόμησης του πολυμερούς μέσω της απορρόφησης της ενέργειας της ακτίνας του λέιζερ από τη μήτρα
- ✓ η απορρόφηση στο μήκος κύματος λειτουργίας του laser, στο οποίο ο αναλύτης δεν απορροφά σημαντικά
- ✓ η ελαχιστοποίηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων πέρα από αυτές μεταξύ μήτρας-αναλύτη
- ✓ η συμμετοχή στη δημιουργία των ιόντων είτε σαν μέσο πρωτονίωσης (ανίχνευση κατιόντων) είτε σαν μέσο αποπρωτονίωσης (ανίχνευση ανιόντων)
- ✓ η ανίχνευση συγκεντρώσεων της τάξης των picomoles ή και μικρότερων.

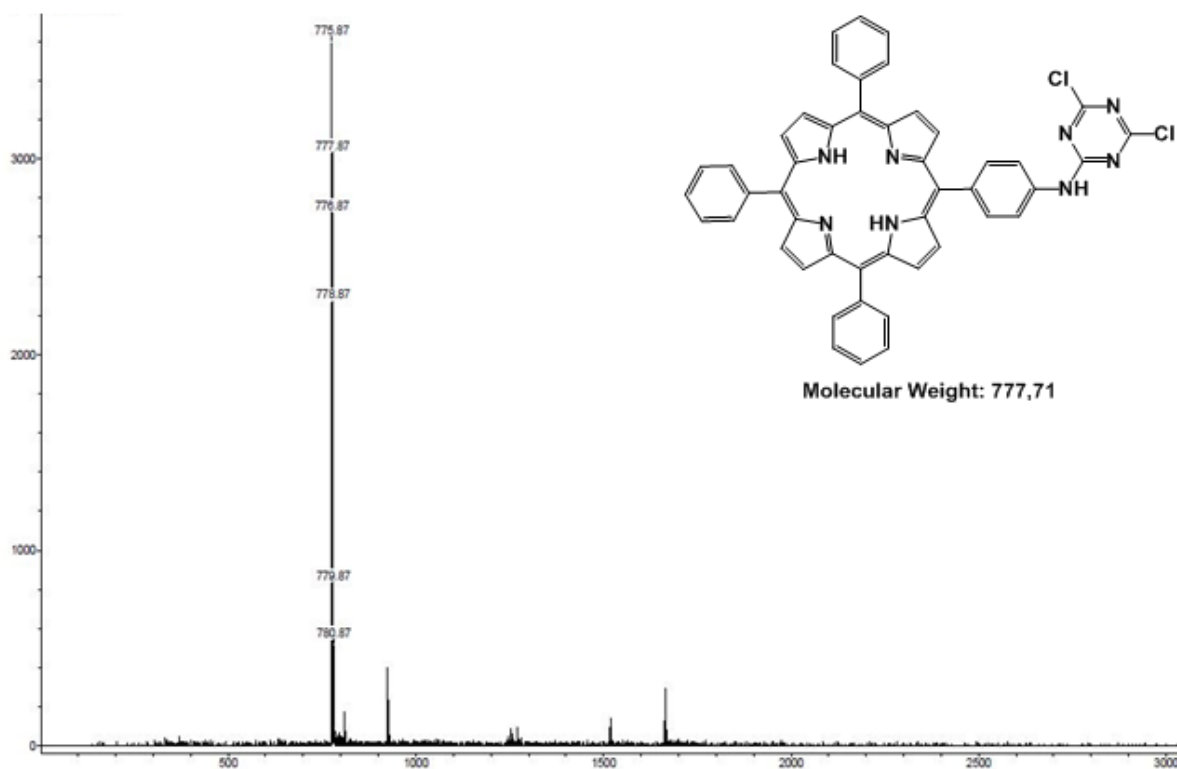
Για την εισαγωγή των ιόντων στην αέρια φάση του φασματομέτρου, κατευθύνεται στο δείγμα ένας σύντομος παλμός υπέρυθρης ή υπεριώδους ακτινοβολίας λέιζερ. Η μήτρα εξατμίζεται και εξαπλώνεται στην αέρια φάση, μεταφέροντας μαζί της και τον αναλύτη. Ο μεγάλος λόγος μήτρας/δείγματος αποτρέπει την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του αναλύτη και παρέχει πρωτονιωμένα ή ιοντισμένα μόρια τα οποία μεταφέρουν φορτία στον αναλύτη, τα περισσότερα από τα οποία είναι μονοσθενή. Τα ιόντα που παράγονται επιταχύνονται και κατόπιν διέρχονται μέσω ενός σωλήνα πορείας. Λίγο μετά την εξάπλωση των ιόντων μέσα στην πηγή, εφαρμόζεται ένας παλμός δυναμικού στην πίσω πλάκα, ο οποίος ωθεί τα ιόντα προς το φασματομέτρο. Τέλος, τα ελαφρύτερα σωματίδια φθάνουν στον ανιχνευτή νωρίτερα σε σχέση με τα βαρύτερα.



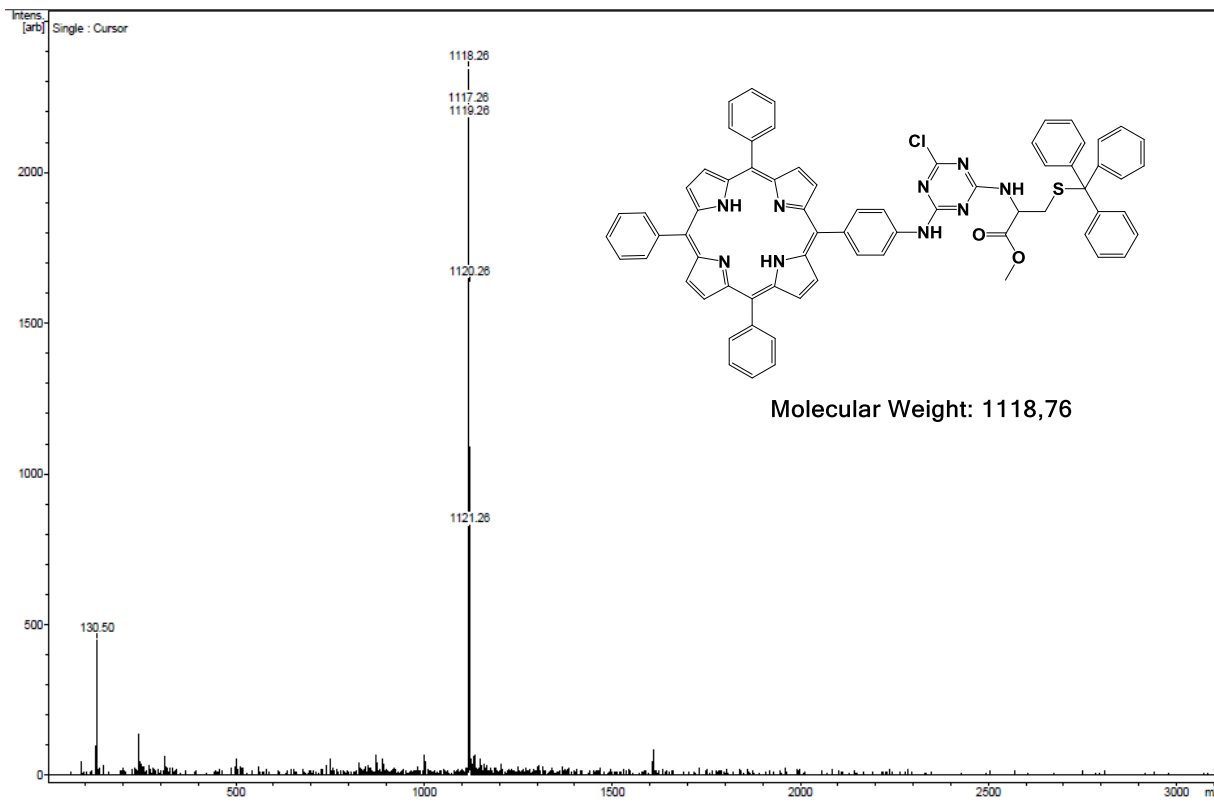
Εικόνα 22: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου MALDI-TOF.



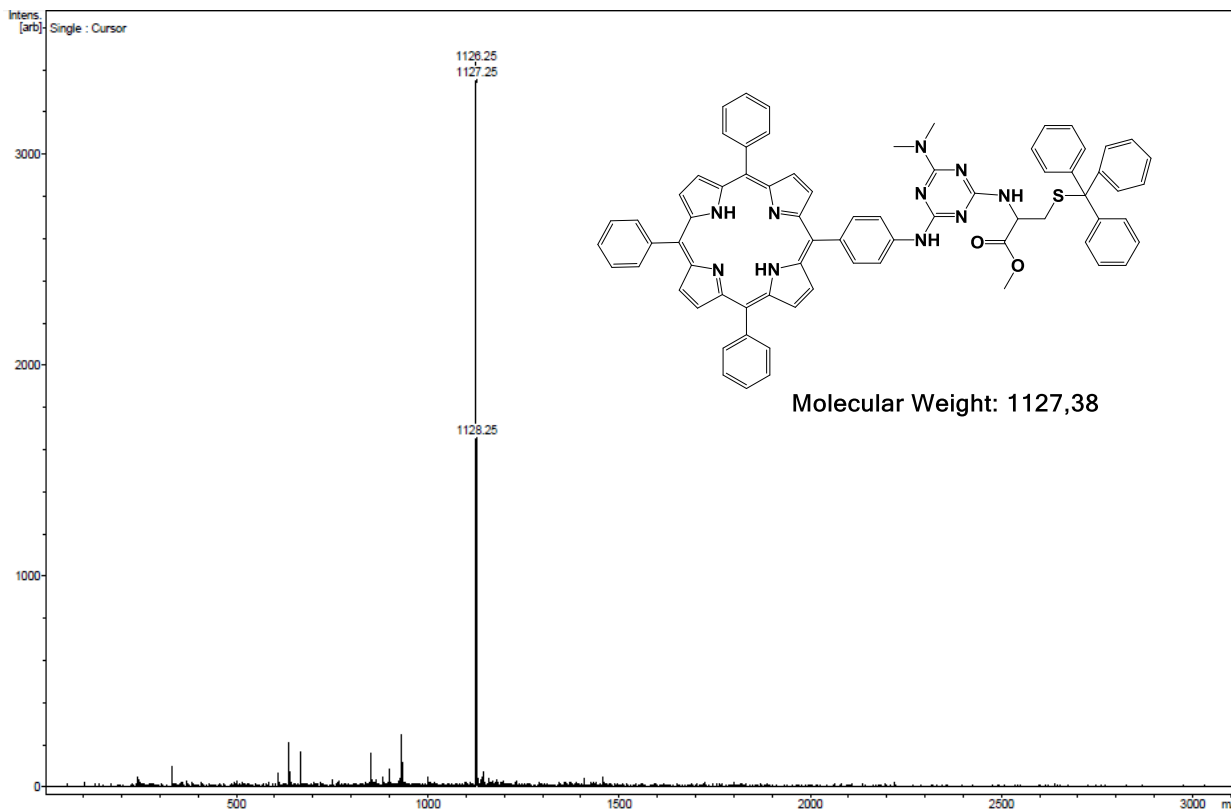
Φάσμα 1: MALDI-TOF της 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenyl porphyrin



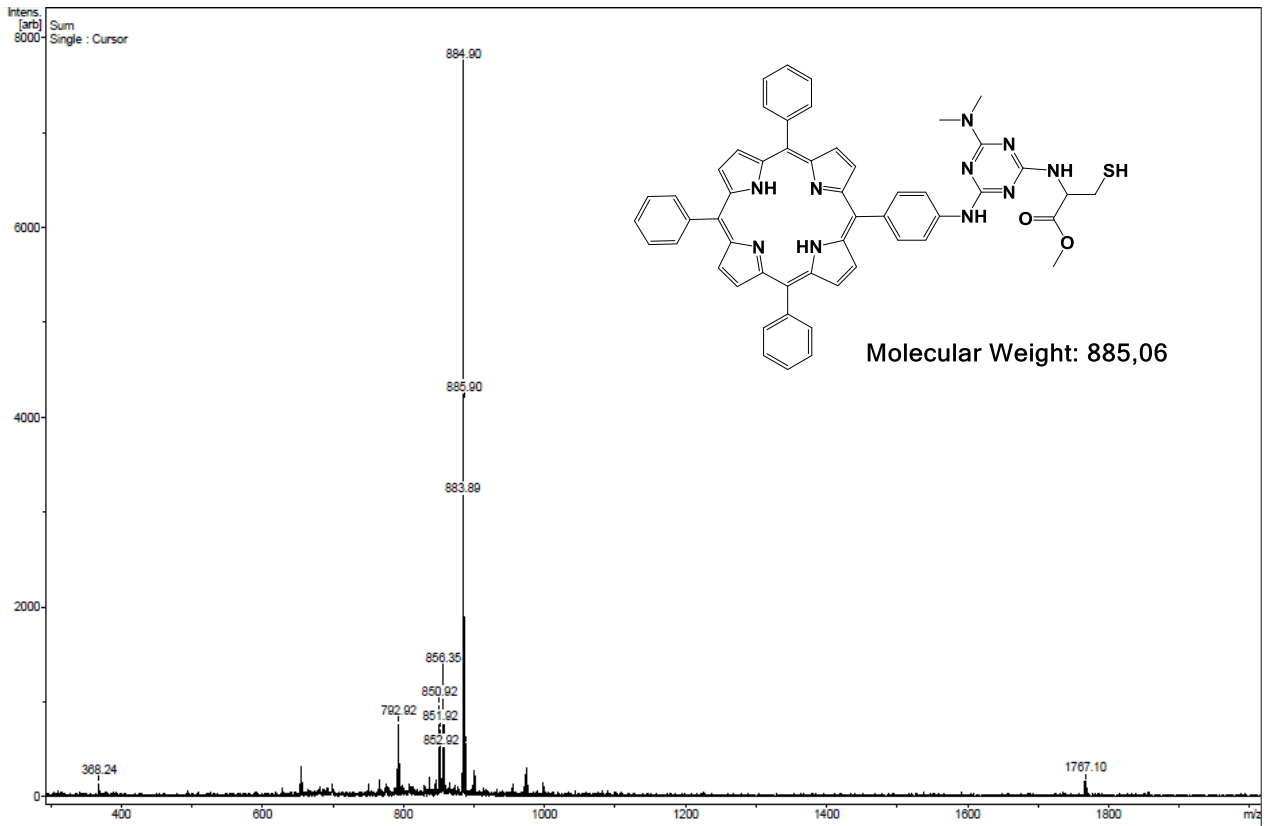
Φάσμα 2: MALDI-TOF της 5-[4-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin



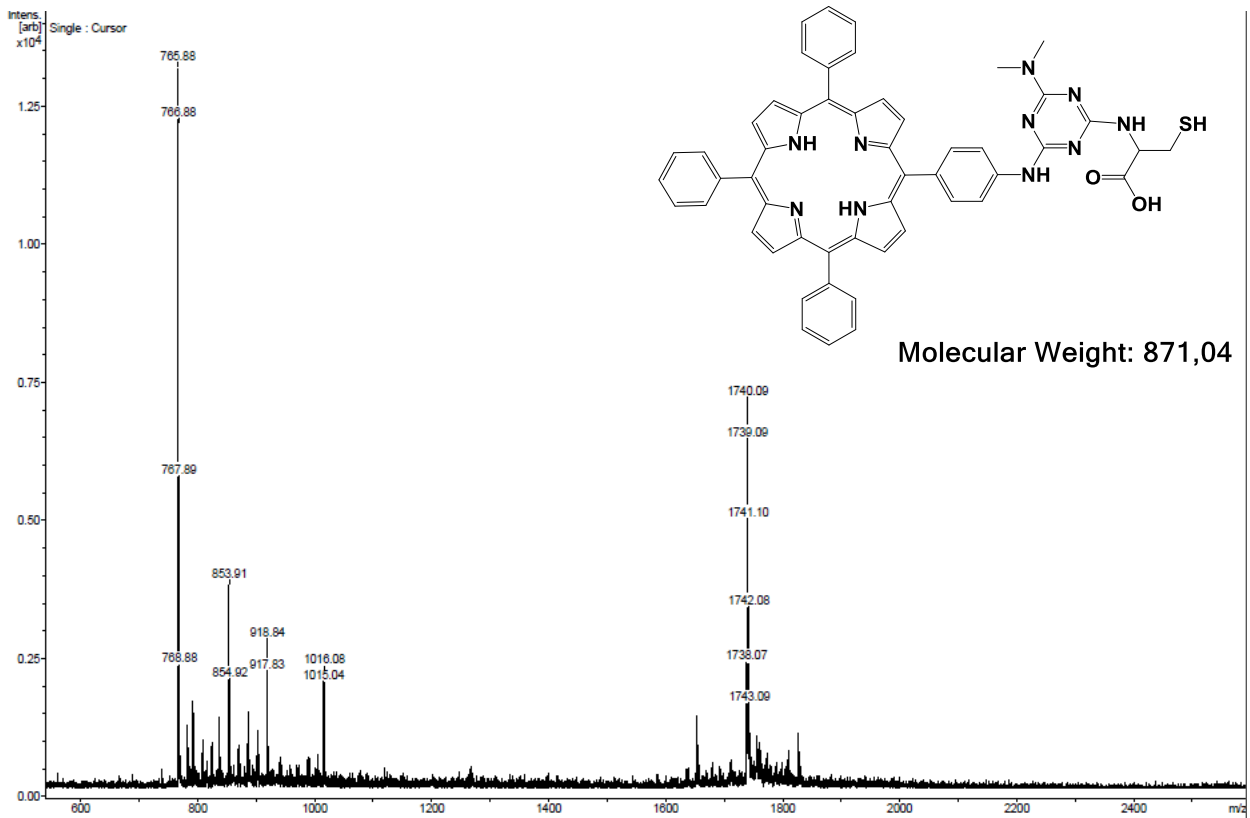
Φάσμα 3: MALDI-TOF της 5-[4-(4-chloro,6-methylester trityl-cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin



Φάσμα 4: MALDI-TOF της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester trityl-cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin



Φάσμα 5: MALDI-TOF της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin



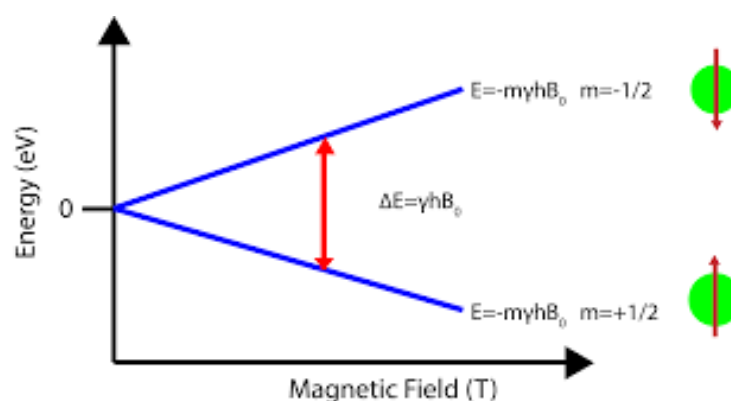
Φάσμα 6: MALDI-TOF της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin

Στο φάσμα MALDI-TOF της 5-[4-(4-dimethylamino,6-methylester cysteine-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenyl]-10,15,20-triphenyl-porphyrin παρατηρείται μία κορυφή στα 1740,09 η οποία οφείλεται στο διμερές που σχηματίζει η ένωση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα θείου της κυστεΐνης μπορούν να σχηματίσουν δισουλφιδικούς δεσμούς, σχηματίζοντας έτσι ένα διμερές πορφυρινών.

4.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

Η θεωρητική βάση για τη φασματοσκοπία NMR παρουσιάστηκε από τον W. Pauli το 1924, ο οποίος πρότεινε ότι ορισμένοι ατομικοί πυρήνες θα πρέπει να έχουν ιδιότητες αυτοστροφορμής (spin) και μαγνητικής ροπής και συνεπώς η έκθεσή τους σε μαγνητικό πεδίο θα οδηγούσε σε διαχωρισμό των ενεργειακών τους επιπέδων. Κατά την διάρκεια της επόμενης δεκαετίας οι υποθέσεις αυτές επιβεβαιώθηκαν πειραματικά. Το 1946, ο Felix Bloch και ο Edward Purcell έδειξαν ότι οι πυρήνες απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όταν βρίσκονται εντός ισχυρού μαγνητικού πεδίου ως συνέπεια του μαγνητικώς επαγόμενου διαχωρισμού των ενεργειακών επιπέδων. Στα επόμενα πέντε χρόνια που ακολούθησαν, οι χημικοί κατάλαβαν ότι όταν ένας πυρήνας βρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο, το μοριακό περιβάλλον επηρεάζει την απορρόφηση της ακτινοβολίας στην περιοχή ραδιοσυχνότητας (RF).

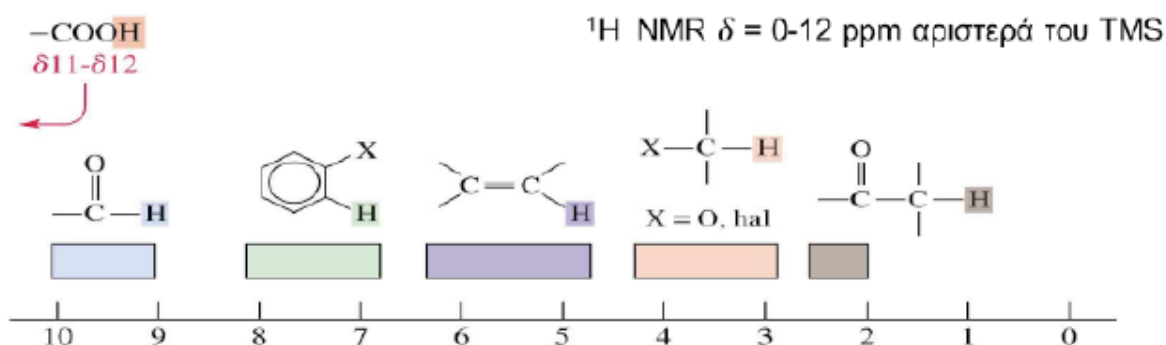
Όταν μαγνητικοί πυρήνες όπως των: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , ^{35}Cl κ.ά. τεθούν υπό την επίδραση ενός ισχυρού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τα spin τους προσανατολίζονται ομόρροπα ή αντίρροπα προς το πεδίο αυτό.



Εικόνα 23: Προσανατολισμός πυρηνικού spin παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου

Στα φασματομέτρα NMR, το δείγμα ακτινοβολείται με περιοδικούς παλμούς ενέργειας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (RF), οι οποίοι κατευθύνονται μέσα στο δείγμα, σε διεύθυνση κάθετη προς το μαγνητικό πεδίο. Η ενέργεια της ακτινοβολίας απορροφάται και οι πυρήνες εκδηλώνουν αναστροφή του σπιν τους από τη χαμηλότερη προς την υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η απορρόφηση της ενέργειας της ραδιοσυχνότητας ανιχνεύεται, ενισχύεται και απεικονίζεται ως φάσμα NMR. Κάθε χημικά διακριτός πυρήνας συντονίζεται σε διαφορετική τιμή του εφαρμοζόμενου πεδίου, με αποτέλεσμα να εμφανίζει το δικό του σήμα απορρόφησης.

Μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο έντασης B_0 οι ενεργοί πυρήνες ενός μορίου θα έπρεπε να εμφανίζονται στην ίδια συχνότητα. Στην πραγματικότητα όμως αυτό δε συμβαίνει γιατί η επίδραση, και επομένως η τιμή της έντασης του μαγνητικού πεδίου, φθάνει σε κάθε πυρήνα διαφοροποιημένη, λόγω του διαφορετικού χημικού περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται. Οι χημικές μετατοπίσεις εξαρτώνται από τη διαμαγνητική θωράκιση (ηλεκτρόνια δημιουργούν τα δικά τους τοπικά μαγνητικά πεδία τα οποία προστατεύουν τους πυρήνες από το εφαρμοζόμενο πεδίο) και τη μαγνητική ανισοτροπία (π.χ. ρεύμα δακτυλίου).

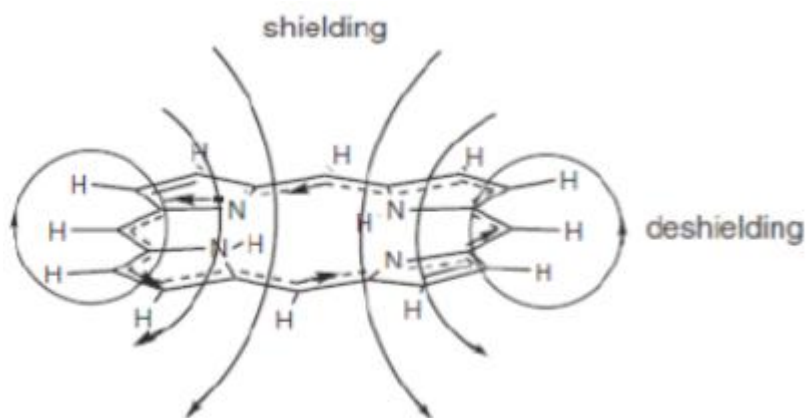


Εικόνα 24: Χημικές μετατοπίσεις χαρακτηριστικών ομάδων

Πορφυρινικά συστήματα

Στις αρωματικές ενώσεις ($4n+2$ π ηλεκτρόνια, Hückel), στις οποίες περιλαμβάνονται και οι πορφυρίνες, τα π ηλεκτρόνια είναι απεντοπισμένα και κινούνται κυκλικά πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου. Αυτή τους η κίνηση καλείται ρεύμα δακτυλίου (ring current) και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός τοπικού μαγνητικού πεδίου κάθετο στο επίπεδο του δακτυλίου. Το δευτερογενές τοπικό μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται παρουσιάζει ανισοτροπία στο χώρο, καθότι είναι ίδιας φοράς προς την ένταση B_0 του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στην περιφέρεια του δακτυλίου (περιοχή αποπροστασίας), και αντίθετης

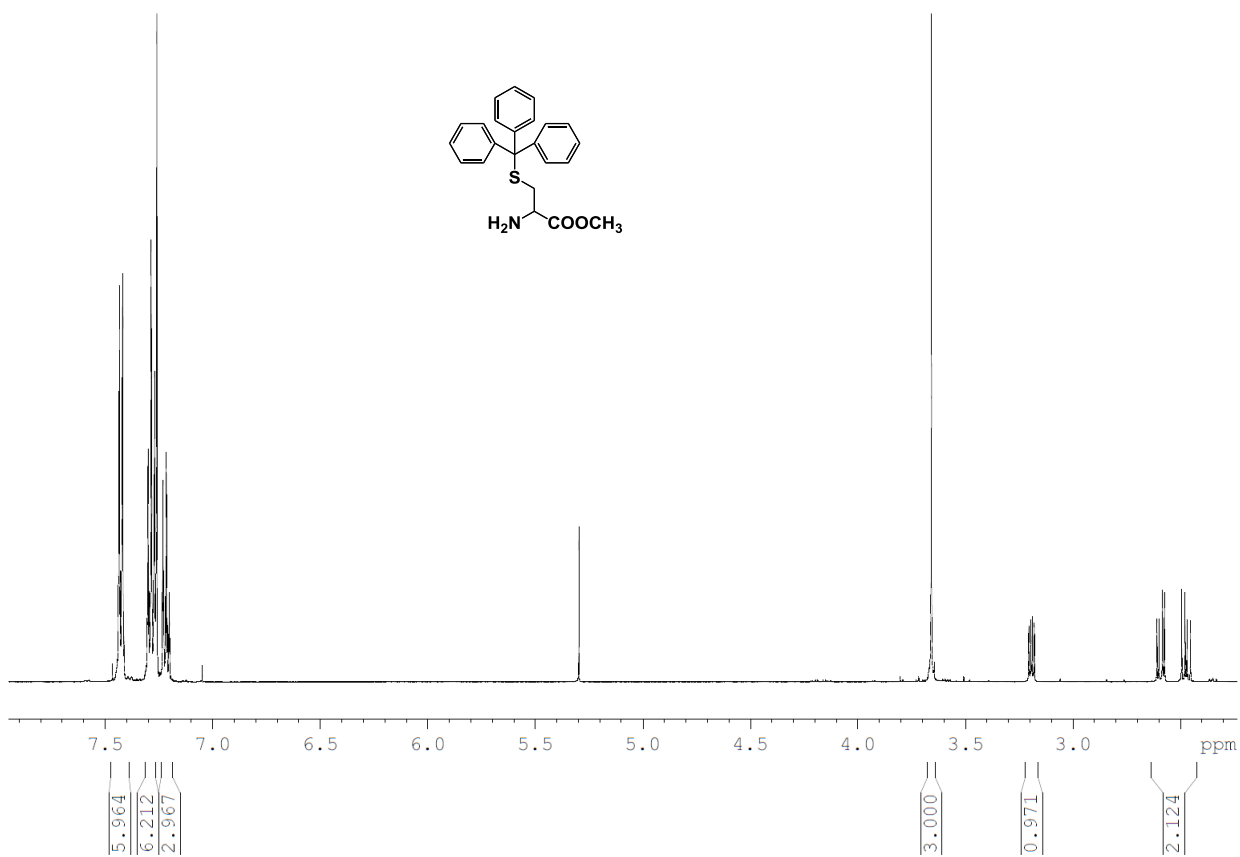
φοράς προς το εσωτερικό του δακτυλίου (περιοχή προστασίας). Πρωτόνια τα οποία βρίσκονται στο χώρο έξω από τον αρωματικό δακτύλιο αποπροστατεύονται και απορροφούν σε ασθενές πεδίο. Αντίθετα, πρωτόνια στο εσωτερικό του δακτυλίου προστατεύονται από την επίδραση του εξωτερικού πεδίου και απορροφούν σε ισχυρό πεδίο.



Εικόνα 25: Μαγνητική ανισοτροπία λόγω ρεύματος δακτυλίου στην πορφυρίνη

Το πορφυρινικό φάσμα εκτείνεται σε μια περιοχή 15 ppm περίπου. Για τους παραπάνω λόγους, τα εσωτερικά πρωτόνια των δυο αζώτων στο φάσμα της πορφυρίνης, εμφανίζονται στην περιοχή των -2 ppm περίπου, (περιοχή ισχυρού πεδίου λόγω προστασίας) ενώ τα πυρρολικά πρωτόνια του δακτυλίου, στην περιοχή των 9 ppm περίπου (περιοχή ασθενούς πεδίου λόγω αποπροστασίας).

Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα ^1H NMR της trityl-cysteine-OMe. Η επιτυχής σύνθεση της ένωσης trityl-cysteine-OMe επιβεβαιώθηκε με ^1H NMR. Πιο συγκεκριμένα, η πολλαπλή κορυφή στα 7,2-7,5 ppm οφείλεται στα 15 H της trityl-ομάδας, επομένως καταλαβαίνουμε ότι η σύζευξη της κυστεΐνης με την τριφαίνυλο μεθανόλη έχει επιτευχθεί. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 3,7 ppm περίπου αντιστοιχεί στα 3 H της μεθυλομάδας, επομένως έχει πραγματοποιηθεί επιτυχώς και το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, η εστεροποίηση της καρβοξυλομάδας. Η κορυφή στα 3,2 ppm οφείλεται στο 1 H του άνθρακα της κυστεΐνης που ενώνεται με το θείο, ενώ οι κορυφές στα 2,4 και 2,6 ppm οφείλονται στα 2 H του άνθρακα που ενώνεται με την αμινομάδα.



Φάσμα 7: ¹H NMR της trityl-cysteine-OMe

Ενότητα 5^η: Βιβλιογραφία

1. Hiroto, S., Miyake, Y., & Shinokubo, H., "**Synthesis and Functionalization of Porphyrins through Organometallic Methodologies**", *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 2910–3043
2. Niu, G., Guo, X., & Wang, L., "**Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells**", *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 8970–8980
3. Azmi, R., Lee, C., Jung, I. H., & Jang, S., "**Simultaneous Improvement in Efficiency and Stability of Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells by Interfacial Control**", *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8, 1702934
4. Li, B., Zheng, C., Liu, H., Zhu, J., Zhang, H., Gao, D., & Huang, W., "**Large Planar π -Conjugated Porphyrin for Interfacial Engineering in p-i-n Perovskite Solar Cells**", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 27438–27443
5. Sharma, G. D., Angaridis, P. A., Pipou, S., Zervaki, G. E., Nikolaou, V., Misra, R., & Coutsolelos, A. G., "**Efficient co-sensitization of dye-sensitized solar cells by novel porphyrin/triazine dye and tertiary aryl-amine organic dye**", *Organic Electronics*, **2015**, 25, 295–307
6. Silvia, V., Baldisserotto, A., Scalambra, E., Malisardi, G., Durini, E., & Manfredini, S., "**Novel molecular combination deriving from natural aminoacids and polyphenols : Design , synthesis and free-radical scavenging activities**", *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2012**, 50, 383-392
7. Singh, T., Öz, S., Sasinska, A., Frohnhoven, R., & Mathur, S., "**Sulfate-Assisted Interfacial Engineering for High Yield and Efficiency of Triple Cation Perovskite Solar Cells with Alkali-Doped TiO₂ Electron-Transporting Layers**", *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28, 1706287
8. Balis, N., Verykios, A., Soultati, A., Constantoudis, V., Papadakis, M., Kournoutas, F., ... Vasilopoulou, M., "**Triazine-Substituted Zinc Porphyrin as an Electron Transport Interfacial Material for Efficiency Enhancement and Degradation Retardation in Planar Perovskite Solar Cells**", *ACS Applied Energy Materials*, **2018**, 1, 3216–3229

9. *Skoog, Holler, Nieman, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Πέμπτη Έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκης, 2005*

10. *Daniel C. Harris, Ποσοτική χημική ανάλυση, Τόμος Β, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2009*