

# Σύνθεση και χαρακτηρισμός πορφυρινικών παραγώγων για παραγωγή υδρογόνου

Αντωνίου Μυροφόρα

Σεπτέμβριος 2021



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ -ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ. ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε αρχικά βιβλιογραφικά και στην συνέχεια ολοκληρώθηκε στο εργαστήριο Βιοανόργανης χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο για την γενική εποπτεία ,τις πολύτιμες συμβουλές του, την καθοδήγηση, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εκπόνηση αυτής της εργασίας και κυρίως για την άψογη συνεργασία όλο αυτό το διάστημα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καλλιόπη Λαδωμένου και τον Γεώργιο Λάνδρου για την βοήθεια, την καθοδήγηση σε όλα τα πειράματα, την συνεισφορά τους στην αποπεράτωση της διπλωματικής μου εργασίας, την εμπύχωση και το ευχάριστο περιβάλλον που μου δημιούργησαν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοανόργανης χημείας και συγκεκριμένα τον Γεώργιο Χαραλαμπίδη, τον Εμμανουήλ Νικολουδάκη, την Έλενα Αγαπάκη, την Ασπασία Στουμπίδη, τον Εμμανουήλ Ορφανό και την Μαγδαληνή Τοπούζα για το ευχάριστο και εξαιρετικό περιβάλλον που δημιούργησαν στον εργαστήριο, τις πολύτιμες συμβουλές τους και για την βοήθεια που μου παρείχαν οποιαδήποτε στιγμή.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιγράφει την σύνθεση και την μελέτη πορφυρινικών παραγώγων, τα οποία μπορούν να δράσουν ως φωτοευαίσθητοποιητές σε διάφορες εφαρμογές όπως στην παραγωγή αέριου υδρογόνου. Σε αρχικό στάδιο, η διπλωματική εργασία διεξάχθηκε βιβλιογραφικά μελετώντας επιστημονικά άρθρα σχετιζόμενα με την παραγωγή υδρογόνου από πορφυρινικά παράγωγα αλλά και πιο γενικευμένα άρθρα σχετικά με τα πορφυρινικά μόρια. Πιο συγκεκριμένα, λήφθηκαν πληροφορίες σχετικά με την δομή των πορφυρινών, την ονοματολογία, την γεωμετρία, τις αναλυτικές μεθόδους που εφαρμόζονται σε αυτές και τις διάφορες εφαρμογές τους, στην φύση και σε βιολογικά συστήματα. Ακόμη, σε βιβλιογραφικό πλαίσιο μελετήθηκε η σύνθεση της ένωσης Sn (IV)TPyP (OH)<sub>2</sub> και έπειτα το φάσμα απορρόφησης UV-Vis και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) αυτής.

Το δεύτερο μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Βιοανόργανης του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Οι ενώσεις που συντέθηκαν κατατάσσονται στην κατηγορία των χρωμοφόρων ενώσεων και μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά ως φωτοευαίσθητοποιητές στην παραγωγή υδρογόνου. Αναλυτικότερα, συντέθηκαν οι ενώσεις Cu-TPP-tetra-ester, TPP-NH<sub>2</sub>, Zn-TPP-NH<sub>2</sub> και DPyP. Μετά από κάθε σύνθεση, για την διαπίστωση της επίτευξης της αντίδρασης η λήψη φασμάτων απορρόφησης UV-Vis, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και MALDI-TOF ήταν απαραίτητη για την μετάβαση στο μετέπειτα στάδιο. Οι τέσσερις αυτές ενώσεις συντέθηκαν επιτυχώς και απομονώθηκαν με σκοπό την χρήση τους για παραγωγή υδρογόνου. Στην περίπτωση της ένωσης Cu-TPP-tetra-ester έγινε προσπάθεια καθίζησης κρυστάλλων κάτι το οποίο τελικά δεν πέτυχε λόγω μη ευνοϊκών συνθηκών. Τέλος, μελετήθηκε η ένωση Pt-TPP-tetraester ως καταλύτης για παραγωγή υδρογόνου. Η ένωση αυτή ήταν ήδη συντεθειμένη και το μόνο που χρειάστηκε ήταν η κατάλληλη επεξεργασία αυτής, η μεταφορά της σε ειδικά φιαλίδια και έπειτα η λήψη αποτελεσμάτων από τον αέριο χρωματογράφο GC-TCD.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.0 Εισαγωγή .....	5
1.1 Το Υδρογόνο ως καύσιμο .....	5
1.2 Παραγωγή υδρογόνου-Φωτοκαταλυτική διάσπαση.....	6
1.3 Γενικά για τις πορφυρίνες.....	8
1.4 Μεταλλοπορφυρίνες .....	9
1.5 Παράγωγα πορφυρινών στην παραγωγή H <sub>2</sub> .....	10
1.6 Φάσμα απορρόφησης UV-Vis πορφυρινών.....	11
1.7 Φασματομετρία μάζας MALDI-TOF.....	13
1.8 Φασματομετρία NMR.....	14
1.9 Αέρια χρωματογραφία GC-TCD.....	18
2.0 Σκοπός διπλωματικής εργασίας .....	20
3.0 Πειραματικό μέρος .....	21
3.1 Σύνθεση H <sub>2</sub> TPyP.....	21
3.2 Σύνθεση Sn (IV)TPyP (OH) <sub>2</sub> .....	23
3.3 Σύνθεση Cu-TPP-tetra-ester .....	24
3.4 Σύνθεση TPP-NH <sub>2</sub> .....	25
3.5 Σύνθεση Zn-TPP-NH <sub>2</sub> .....	29
3.6 Σύνθεση DPyP .....	31
3.7 Προετοιμασία παραγωγής Pt-TPP-tetraester .....	32
4.0 Χαρακτηρισμός ενώσεων .....	34
4.1 TPP-NH <sub>2</sub> .....	34
4.2 Zn-TPP-NH <sub>2</sub> .....	37
4.3 Sn (IV)TPyP (OH) <sub>2</sub> .....	38
4.4 Cu-TPP-tetra-ester .....	41
4.5 DPyP.....	42
5.0 Βιβλιογραφία .....	43

## 1.0 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Το Υδρογόνο ως καύσιμο

Η ενέργεια αποτελεί μια από τις πιο κύριες οικονομικές δραστηριότητες οι οποίες επιφέρουν άμεσες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Ως κύριες πηγές ενέργειας θεωρούνται τα ορυκτά καύσιμα και συγκεκριμένα το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο άνθρακας. Βέβαια, με την πάροδο των χρόνων οι ενεργειακές απαιτήσεις όλο και αυξάνονται εξαιτίας της ραγδαίας αύξησης του πληθυσμού, της οικονομικής ανάπτυξης των ασιατικών χωρών και της ζήτησης ενέργειας από χώρες του τρίτου κόσμου. Όχι μόνο αυτό αλλά, υπάρχουν και ορισμένα θέματα που καθιστούν μη ιδανική την χρήση ορυκτών καυσίμων ως πηγή ενέργειας. Αναλυτικότερα, η ασφάλεια τροφοδοσίας και διάφορες περιβαλλοντικές επιπτώσεις όπως η αέρια ρύπανση ( εκπομπή CO,NOx ), το φαινόμενο του θερμοκηπίου (εκπομπή CO<sub>2</sub>), η μόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα, το υψηλό κόστος , το φωτοχημικό νέφος, η όξινη βροχή και το υψηλό κόστος τεχνολογιών απορρύπανσης καθιστούν την χρήση των ορυκτών καυσίμων ακατάλληλη. Για το λόγο αυτόν, η εύρεση εναλλακτικών πηγών ενέργειας οι οποίες μπορούν να αντικαταστήσουν τα κοινά καύσιμα καθίσταται απαραίτητη. Το αέριο υδρογόνο έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και μπορεί να θεωρηθεί το καύσιμο του μέλλοντος ακριβώς γιατί διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Καθαρό και αποδοτικό.
- Ιδανικό καύσιμο των κυψελίδων καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με μεγάλη απόδοση και μηδενική εκπομπή ρύπων.
- Δυνατή η παραγωγή του από διάφορες εγχώριες πηγές (π.χ. βιομάζα, ήλιος, νερό), οδηγώντας σε ενεργειακή ανεξαρτησία.
- Οι βιομηχανίες πετρελαίου και φυσικού αερίου μπορούν να αποτελέσουν παραγωγούς υδρογόνου σε ένα μεταβατικό στάδιο.
- Αποτελεί μια ήπια μορφή ενέργειας καθώς, η παραγωγή, η αποθήκευση, η μεταφορά και η χρήση του δεν επιβαρύνουν με εκπομπές αερίων το περιβάλλον.
- Μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις μέσω αγωγών και βυτιοφόρων.
- Το ίδιο ακίνδυνο με την βενζίνη, το diesel και το φυσικό αέριο.

Επίσης, το Υδρογόνο σε θερμοκρασία 0 °C έχει πυκνότητα 0,0899 kg/m<sup>3</sup> η οποία είναι δέκα φορές μικρότερη από αυτήν του αέρα. Έτσι, δεν βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα, επειδή σε συνδυασμό με τη μικρή του μάζα μπορεί να διαφύγει από τις βαρυτικές δυνάμεις της γης. Ακόμη, σημαντικό να αναφερθεί αποτελεί το γεγονός ότι υπάρχει σε αφθονία καθώς, αποτελεί το 90% των ατόμων

του σύμπαντος και το 75% της μάζας του και στη γη θεωρείται το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο. Επιπρόσθετα, το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους συγκριτικά με οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο και συγκεκριμένα, 120.7 KJ/Kg. Αναλυτικότερα, το ενεργειακό του περιεχόμενο είναι περίπου 3 φορές μεγαλύτερο από αυτό της βενζίνης και 2 φορές από αυτό του φυσικού αερίου. Όπως όλες οι υπόλοιπες γνωστές πηγές καυσίμων έτσι και το Υδρογόνο δεν διαθέτει μόνο πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα. Κάποια από τα μειονεκτήματα της συγκεκριμένης πηγής ενέργειας είναι τα εξής:

- Είναι άχρωμο και άοσμο και έτσι υπάρχει δυσκολία στην ανίχνευση σε περίπτωση διαρροής.
- Έχει σημείο ζέσεως στους  $-257\text{ }^{\circ}\text{C}$  και έτσι προκύπτει δυσκολία στην υγροποίηση.
- Είναι πολύ ελαφρύ και συγκεκριμένα έχει 14.5 φορές μικρότερη πυκνότητα – (0.09 g/l) από τον αέρα με αποτέλεσμα, να καθίσταται δύσκολη η αποθήκευση του.
- Ακριβή τεχνολογία ιδιαίτερα όσον αφορά το κόστος παραγωγής και κόστος κατασκευής κυψελών.
- Εκτοπίζει το οξυγόνο ενός χώρου κάτι που το καθιστά υπό προϋποθέσεις επικίνδυνο.
- Υπάρχει έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής.

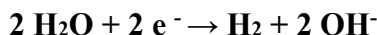
## 1.2 Παραγωγή Υδρογόνου- Φωτοκαταλυτική διάσπαση

Στις μέρες μας η παραγωγή υδρογόνου επιτυγχάνεται σε μεγάλες ποσότητες για δύο κύριους λόγους. Αρχικά, το 50% της παγκόσμιας παραγωγής αποσκοπεί στην παραγωγή καυσίμων για αυτοκίνηση και το 40% για την παραγωγή αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) η οποία, χρησιμοποιείται ως λίπασμα και μέσω μιας βιομηχανικής διεργασίας δεσμεύει το μοριακό άζωτο ( $\text{N}_2$ ) της ατμόσφαιρας. Το υπόλοιπο 10% της παραγωγής υδρογόνου βρίσκει εφαρμογή στις βιομηχανίες και συγκεκριμένα στην παραγωγή χημικών προϊόντων, συσκευών και στην υδρογόνωση λιπών και ελαίων.

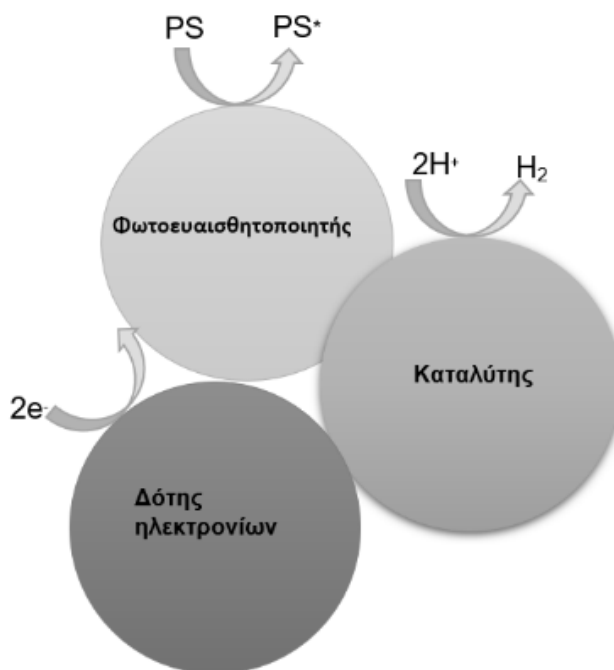
Το αέριο Υδρογόνο  $\text{H}_2$  μπορεί να παραχθεί μέσω της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του  $\text{H}_2\text{O}$  το οποίο υπάρχει σε αφθονία στην φύση. Η διάσπαση του νερού μπορεί να επιτευχθεί απευθείας με χρήση φωτονίων των οποίων, η ενέργεια πρέπει να κυμαίνεται ανάμεσα στα 4-6.5 eV. Πρόκειται για μια ενέργεια η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της ηλιακής ενέργειας που καταφθάνει στην επιφάνεια της γης. Βέβαια, όσον αφορά τον ηλεκτροχημικό δυναμικό της αντίδρασης ανάμεσα στα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης ισούται με 1.23 Volts. Λαμβάνοντας υπόψη την τιμή αυτή η αντίδραση, θεωρητικά μπορεί να πραγματοποιηθεί με την κατάλληλη χρήση ηλιακής ενέργειας. Παρόλα αυτά, η ηλιακή ακτινοβολία που απορροφά το νερό και συγκεκριμένα η ενέργεια των φωτονίων της είναι χαμηλή και δεν επαρκεί ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί η φωτοχημική διάσπαση του νερού. Έτσι, καθίσταται απαραίτητη η χρήση διαφόρων φωτοκαταλυτικών συστημάτων για την επίτευξη και την επιτάχυνση της συγκεκριμένης αντίδρασης. Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά αυτών των καταλυτών πρέπει να είναι τα εξής:

- Ο φωτοκαταλύτης να απορροφά στο ορατό και εγγύς υπεριώδες τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (δηλαδή το τμήμα του φάσματος που καταφθάνει στην επιφάνεια της γης).
- Πρέπει να είναι ικανός να παράγει φορτία ( $e^-$ ) τα οποία στην συνέχεια θα μεταφέρει στο νερό και θα βοηθάει στην διάσπαση του.

Η αντίδραση διάσπασης του νερού απαιτεί 2 ηλεκτρόνια και η ημιαντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



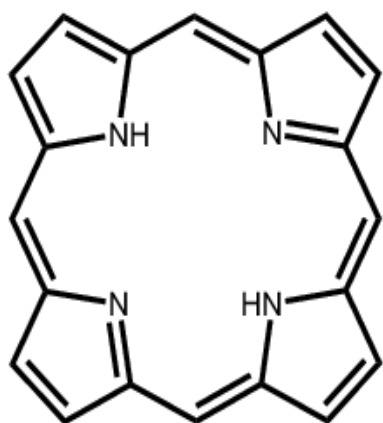
Διαδικαστικά, η αντίδραση παραγωγής μοριακού υδρογόνου αποτελείται από μια σειρά βημάτων. Αρχικά, μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας προσπίπτει στον φωτοευαισθητοποιητή (PS) ο οποίος διεγείρεται ηλεκτρονιακά. Ακολούθως, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω πραγματοποίησης διαφόρων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στον καταλύτη και έτσι, επιτυγχάνεται αναγωγή του νερού σε υδρογόνο. Ο καταλύτης της αντίδρασης τροφοδοτείται συνεχώς με ηλεκτρόνια από τον δότη ηλεκτρονίων ο οποίος είναι λογικό πως για να το πετύχει αυτό βρίσκεται σε περίσσεια. Τα μόρια τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν και να λειτουργήσουν ως φωτοευαισθητοποιήτες είναι διάφορες μεταλλωμένες πορφυρίνες. Μόρια για τα οποία έγινε συγκεκριμένη μελέτη στην παρούσα πτυχιακή εργασία.



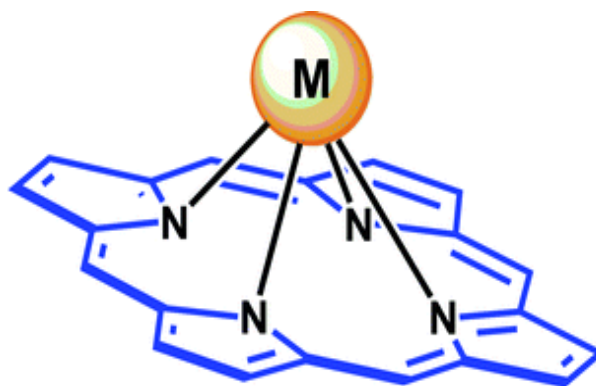
**Εικόνα 1:** Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού με σκοπό την παραγωγή μοριακού υδρογόνου.

### 1.3 Γενικά για τις πορφυρίνες

Οι πορφυρίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από ένα κυκλικό συζυγιακό τετραπυρρολικό σύστημα. Το κάθε πυρρόλιο με το γειτονικό του συνδέονται με βίνυλο-ομάδες οι οποίες μπορούν να φέρουν διάφορους υποκαταστάτες όπως αλκυλομάδες, και φαινυλομάδες. Ο μη υποκατεστημένος μακροκυκλικός δακτύλιος ονομάζεται πορφίνη και περιέχει δυο εσωτερικά πυρρολικά πρωτόνια τα οποία είναι ενωμένα στα αντιδιαμετρικά άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου, είναι όξινα, και μπορούν να συναρμοστούν σε μεταλλικά κέντρα έτσι, σχηματίζεται η μεταλλοπορφίνη. Στην συγκεκριμένη αντίδραση, ο πορφυρινικός δακτύλιος δρα ως χηλικός υποκαταστάτης μέσω των τεσσάρων ατόμων αζώτου που διαθέτει.



**Εικόνα 2:** Μη υποκατεστημένος μακροκυκλικός δακτύλιος-Πορφίνη



**Εικόνα 3:** Μετάλλωση πορφυρινικού δακτυλίου μέσω των τεσσάρων ατόμων αζώτου.

Όπως προαναφέρθηκε οι πορφυρίνες είναι αρωματικές ενώσεις επομένως, υπακούν στον κανόνα για αρωματικότητα του Hückel δηλαδή, διαθέτουν  $4n+2$  αριθμό ηλεκτρονίων. Επιπρόσθετα το έντονο χρώμα τους οφείλεται στην υψηλή συζυγία που εμφανίζουν επομένως, εμφανίζουν και έντονες ζώνες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Ακόμη, Οι πορφυρίνες μπορούν να δεχτούν δυο κατιόντα υδρογόνου και να αποκτήσουν θετικό φορτίο ίσο (+2) ή να δώσουν δύο υδρογόνα και να αποκτήσουν αρνητικό φορτίο ίσο με (-2). Αυτές με φορτίο (-2) συναρμολογούνται μέσω των πυρρολικών αζώτων με τα ιόντα των μετάλλων.

Γενικότερα, οι πορφυρίνες διαθέτουν μια πληθώρα χαρακτηριστικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων και τα κύρια από αυτά είναι τα εξής:

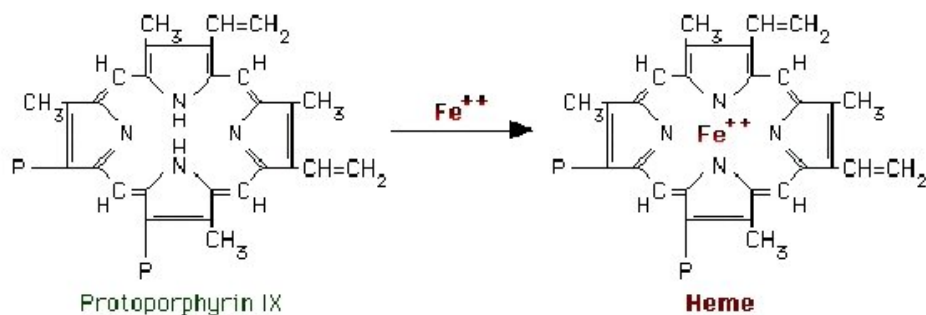
- Είναι χρωμοφόρες ενώσεις με χαρακτηριστικό έντονο κόκκινο χρώμα.



- Είναι αρωματικές ενώσεις και διαθέτουν στο σύνολο 18π ηλεκτρόνια τα οποία είναι απεντοπισμένα σε όλο το μήκος του πορφυρινικού δακτυλίου γεγονός που σε συνδυασμό με την συζυγία τους, τους προσδίδει μεγάλη σταθερότητα.
- Είναι φθορίζουσες κρυσταλλικές ενώσεις.
- Ο υβριδισμός των ατόμων του άνθρακα και του αζώτου είναι  $sp^2$ .
- Οι γωνίες είναι κυμαίνονται περίπου στις  $107-169^\circ$  και τα μήκη των δεσμών στα 134-145 pm.
- Ο πορφυρινικός δακτύλιος είναι επίπεδος στον χώρο και έχει διαστάσεις 9 Å και διάμετρο 4,2 Å. Βέβαια, κατά την συναρμογή του δακτυλίου με μέταλλο δεν θεωρείται πια επίπεδος καθώς, στρέφεται ούτως ώστε να μεγιστοποιήσει το δεσμό του με αυτό.
- Όταν στις meso θέσεις του πορφυρινικού δακτυλίου συνδεθούν υποκαταστάτες οι οποίοι είναι ογκώδεις συμβαίνει κάτι παρεμφερές με αυτό στην περίπτωση της σύνδεσης του μετάλλου.
- Ως μόρια θεωρούνται δότες και δέκτες ηλεκτρονίων οι οποίοι είναι κατάλληλοι για τη μεταφορά ηλεκτρονίων που είναι το κλειδί για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρονιακή.

#### 1.4 Μεταλλοπορφυρίνες

Όπως προαναφέρθηκε, μέσω των τεσσάρων πυρρολικών αζώτων των πορφυρινικών δακτυλίων μπορεί να επιτευχθεί η προσαρμογή μεταλλικών ιόντων σε αυτά. Η προσαρμογή ενός μετάλλου στον πορφυρινικό δακτύλιο μπορεί να γίνει αρκετά εύκολα και συγκεκριμένα με την αποχώρηση των δύο όξινων πρωτονίων τα οποία είναι συνδεδεμένα με τα πυρρολικά άζωτα του πορφυρινικού συστήματος. Στην πιο κάτω αντίδραση παρουσιάζεται μια αντίδραση μετάλλωσης μιας πορφυρίνης με σίδηρο. Το προϊόν που σχηματίζεται είναι ευρέως γνωστό ως το μόριο το αίμη. Η αίμη είναι η πρωτεΐνη των ερυθρών αιμοσφαιρίων βρίσκεται στο αίμα και βασικός της ρόλος είναι να μεταφέρει το οξυγόνο από το αίμα στα μιτοχόνδρια το οποίο έπειτα θα αξιοποιηθεί στην αναπνευστική αλυσίδα. Πρόκειται για ένα είδος πρωτεϊνών οι οποίες είναι απαραίτητες για τον οργανισμό και κατατάσσονται στις σπουδαιότερες ενώσεις με μέταλλα. Το μόριο αυτό σε περίπτωση επιπλοκής στην σύνθεση του μπορεί να οδηγήσει σε δυσμενείς επιπτώσεις. Αναλυτικότερα, προκαλούνται διαταραχές στον μεταβολισμό και εκδήλωση διαφόρων ασθενειών όπως είναι η θαλασσαιμία και η πορφυρία. Η παραπάνω αντίδραση αποτελεί ένα είδος αντίδρασης το οποίο πραγματοποιείται σε ζωντανούς οργανισμούς όπως είναι ο άνθρωπος. Η προσθήκη αυτή του μετάλλου μπορεί να γίνει άμεσα από τους ζωντανούς οργανισμούς ή σε άλλες περιπτώσεις μέσω κάποιων χημικών διεργασιών.



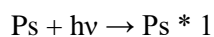
**Εικόνα 4:** Εισαγωγή μεταλλικού ιόντος  $Fe^{2+}$  στην protoporphyrin IX με σκοπό τον σχηματισμός προϊόντος Αίμης ( $Fe(III)$ -πρωτοπορφυρίνη IX).

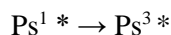
### 1.5 Παράγωγα πορφυρινών στην παραγωγή $H_2$

Οι μεταλλοπορφυρίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοευαισθητοποιητές στην αντίδραση διάσπασης του νερού για παραγωγή υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, παραδείγματα τέτοιων πορφυρινών αποτελούν αυτές οι οποίες είναι συναρμοζόμενες με μέταλλα όπως  $Sn(IV)$ ,  $Zn(II)$  και  $Mg(II)$ . Ακόμη, και σύμπλοκα Pt μπορούν να δράσουν ως φωτοευαισθητοποιητές. Κάθε ευαισθητοποιητής, ουσιαστικά λειτουργεί ως γέφυρα ανάμεσα στον δότη και των δέκτη ηλεκτρονίων, που είναι ο καταλύτης. Η απορρόφηση μεγάλου εύρους του ορατού φωτός καθιστά απαραίτητη την εισαγωγή μεγαλύτερων συζυγιακών δομών στον πορφυρινικό δακτύλιο. Ακριβώς γιατί, η πορφυρίνη δεν μπορεί να απορροφήσει μεγάλο εύρος λόγω, της σχετικά χαμηλής έκτασης της συζυγίας του πορφυρινικού δακτυλίου.

Η αντίδραση διάσπασης του νερού αποτελείται από μια σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων κατά την οποία επιτυγχάνεται οξείδωση του νερού και έπειτα αναγωγή του πρωτονίου σε υδρογόνο. Για την επίτευξη των συγκεκριμένων ημιαντιδράσεων είναι απαραίτητη η παρουσία μεταλλοπορφυρινών, των οποίων το οξειδοαναγωγικό τους κέντρο αποτελεί ο πορφυρινικός δακτύλιος. Βέβαια, το ηλεκτροχημικό δυναμικό αυτού επηρεάζεται αισθητά από το είδος του κεντρικού μεταλλικού ιόντος. Ακόμη, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι καθίσταται απαραίτητη η παρουσία όχι μόνο ευαισθητοποιητή αλλά και καταλύτη και δότη ηλεκτρονίων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ένας από τους φωτοευαισθητοποιητές που μελετήθηκαν ήταν η ένωση  $Sn(IV)TPyP(Cl)_2$ . Ακριβώς γιατί, τα παράγωγα πορφυρινών με μεταλλικό κέντρο το  $Sn(IV)$  διαθέτουν το ιδανικό για την διάσπαση του νερού, οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Επιπλέον, θεωρούνται ιδιαίτερα σταθερά καθώς, το υψηλό θετικό φορτίο του  $Sn^{4+}$  ταιριάζει απόλυτα στο εσωτερικό του πορφυρινικού δακτυλίου. Ο μεγάλος χρόνος ζωής της triplet μεταβατικής κατάστασης αποτελεί προαπαιτούμενο για μια αποτελεσματική παραγωγή υδρογόνου.





Η ένωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο φωτοκαταλυτικό σύστημα παρουσία ενός καταλύτη με βάση το κοβάλτιο (Co) όπως ( $[Co^{III}Cl(dmgH)_2(py)]$ ) και ενός δότη ηλεκτρονίων όπως η triethanolamine. Στο σύστημα αυτό, μπορούν να γίνουν διάφορες μεταβολές στην συγκέντρωση του καταλύτη, του ευαισθητοποιητή και του δότη ηλεκτρονίων με σκοπό την αύξηση των καταλυτικών κύκλων. Αναλυτικότερα, στην περίπτωση της μεταβολής της συγκέντρωσης του καταλύτη κρατούνται σταθερή οι παράγοντες του pH και της συγκέντρωσης του ευαισθητοποιητή και παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη αυξάνεται ο αριθμός των καταλυτικών κύκλων. Στην περίπτωση μεταβολής της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή κρατούνται σταθερή οι παράγοντες του pH και της συγκέντρωσης του καταλύτη και παρατηρείται ότι οποιαδήποτε αλλαγή προκαλεί μείωση των καταλυτικών κύκλων. Η συγκέντρωση του ευαισθητοποιητή πρέπει να είναι συγκεκριμένη. Τέλος, με σταθερούς τους παράγοντες των συγκεντρώσεων του καταλύτη και του φωτοευαισθητοποιητή παρατηρείται ότι για να υπάρχει αύξηση των καταλυτικών κύκλων απαιτείται το pH να είναι κοντά στο pKa του δότη ηλεκτρονίων της triethanolamine.

## 1.6 Φάσμα απορρόφησης UV-Vis πορφυρινών

Η απορρόφηση ακτινοβολίας από μία ουσία υπακούει στον νόμο του Lambert-Beer, ο οποίος ορίζει ότι η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα μίας ουσίας σχετίζεται με την ένταση της προσπίπτουσας σε αυτό ακτινοβολίας, με σχέση εκθετική. Γενικά, η τιμή της εξερχόμενης ακτινοβολίας είναι μικρότερη, από την προσπίπτουσα και εξαρτάται από την οπτική διαδρομή (το πάχος  $d$  της στοιβάδας της ουσίας από την οποία διέρχεται η δέσμη της ακτινοβολίας, μετρημένο σε cm), από τη συγκέντρωση  $C$  της ουσίας (μετρημένη σε mol/L) και από τον συντελεστή μοριακής απόσβεσης  $\epsilon$  ( $L \times mol^{-1} \times cm^{-1}$ ). Ο συντελεστής αυτός εξαρτάται από τις ιδιότητες του μορίου και εκφράζει την εξάρτηση της έντασης εξερχόμενης ακτινοβολίας από το μήκος κύματος ακτινοβολίας. Η εξάρτηση της έντασης εξερχόμενης ακτινοβολίας από τους παραπάνω παράγοντες, συνοψίζεται στην σχέση:

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon \times C \times d} \quad [1]$$

Όπου,  $I$ : ένταση προσπίπτουσας και ακτινοβολίας  $I_0$ : ένταση εξερχόμενης ακτινοβολίας.

Το πηλίκο  $I / I_0$  ορίζεται ως διαπερατότητα ( $T$ ) και μπορεί να λάβει τιμές από 0 έως 1.

$$I / I_0 = 10^{-\epsilon \times C \times d}$$

Η λογαρίθμιση του ηλίκου  $T$  με βάση το 10, οδηγεί στην σχέση:

$$\log T = -\epsilon \times C \times d \Rightarrow -\log T = \epsilon \times C \times d$$

Ο αρνητικός λογάριθμος της διαπερατότητας  $T$  καλείται απορρόφηση ( $A$ ), και εκφράζεται μέσω της σχέσης:

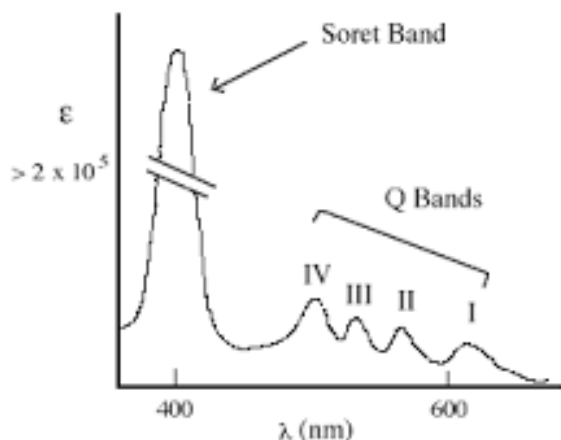
$$A = \epsilon \times C \times d \quad [2]$$

Η σχέση αυτή αποτελεί μαθηματική απεικόνιση του νόμου Beer- Lambert.

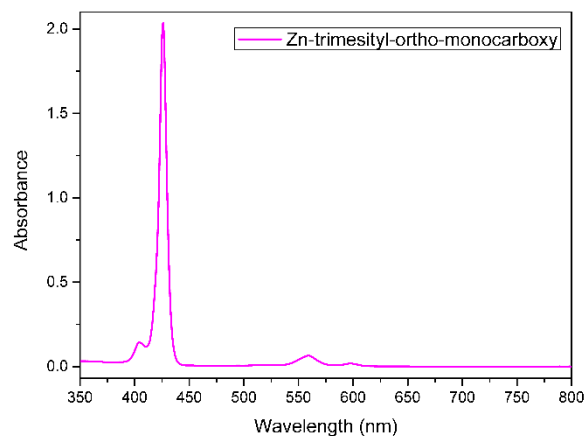
Λύνοντας ως προς  $\epsilon$ , προκύπτει η σχέση:  $\epsilon = A / (C \times d)$

Επιπρόσθετα αξίζει να αναφερθεί ότι η απορρόφηση είναι αδιάστατο μέγεθος, όμως συνηθίζεται από ορισμένους να γράφουν «μονάδες απορρόφησης».

Όσον αφορά το φάσμα απορρόφησης UV-Vis των πορφυρινών είναι αρκετά σημαντικό να επισημανθεί ότι οι πορφυρίνες έχουν χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης και αποτελούνται συνήθως από τρία είδη κορυφών. Το πρώτο και κύριο είδος κορυφής αποτελεί η Soret Band η οποία εμφανίζεται κοντά στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (near-ultraviolet, UV) και συγκεκριμένα γύρω στα 390-425 nm. Σημαντικό να αναφερθεί αποτελεί το γεγονός ότι η κορυφή αυτή είναι πλήρως εξαρτώμενη από το είδος της υποκατάστασης της πορφυρίνης (meso-,  $\beta$ ) και προκύπτει από την μετάπτωση στην δεύτερη απλή διεγερμένη κατάσταση. Οι μεταβάσεις αυτές είναι  $\pi \rightarrow \pi^*$  μεταβάσεις στις οποίες γίνεται ανακατανομή ηλεκτρονίων στα  $\pi$ -συζυγικά ηλεκτρόνια του δακτυλίου της πορφυρίνης. Το δεύτερο είδος κορυφών που παρουσιάζεται στο φάσμα είναι Q bands οι οποίες είναι αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης δονητικών και ηλεκτρονιακών μεταβάσεων πορφυρίνης. Οι κορυφές αυτές είναι χαμηλότερης έντασης και εντοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (480-650 nm) στην περιοχή του ορατού συγκριτικά με την Soret Band. Όσον αφορά την ελεύθερη πορφυρίνη, εξαιτίας της παρουσίας δύο όξινων υδρογόνων, έχει συμμετρία  $D_{2h}$  μικρότερη έναντι της συμπλοκοποιημένης πορφυρίνης η οποία έχει μεγαλύτερη συμμετρία  $D_{4h}$ . Έτσι, λόγω αυξημένης συμμετρίας στην συμπλοκοποιημένη πορφυρίνη εμφανίζονται 2 Q -bands έναντι των τεσσάρων που εμφανίζονται σε πορφυρίνες με συμμετρία  $D_{2h}$ . Επομένως, το φάσμα απορρόφησης είναι ενδεικτικό για την ένταξη του μετάλλου στο πορφυρινικό δακτύλιο. Η τελευταία κατηγορία κορυφών αποτελείται από διάφορες ταινίες μικρότερης έντασης οι οποίες εμφανίζονται σε χαμηλότερα μήκη κύματος και ονομάζονται N, L, M.



**Εικόνα 5:** Φάσμα UV-Vis αμετάλλωτης πορφυρίνης στο οποίο εμφανίζονται 4 Q- bands και μια Soret

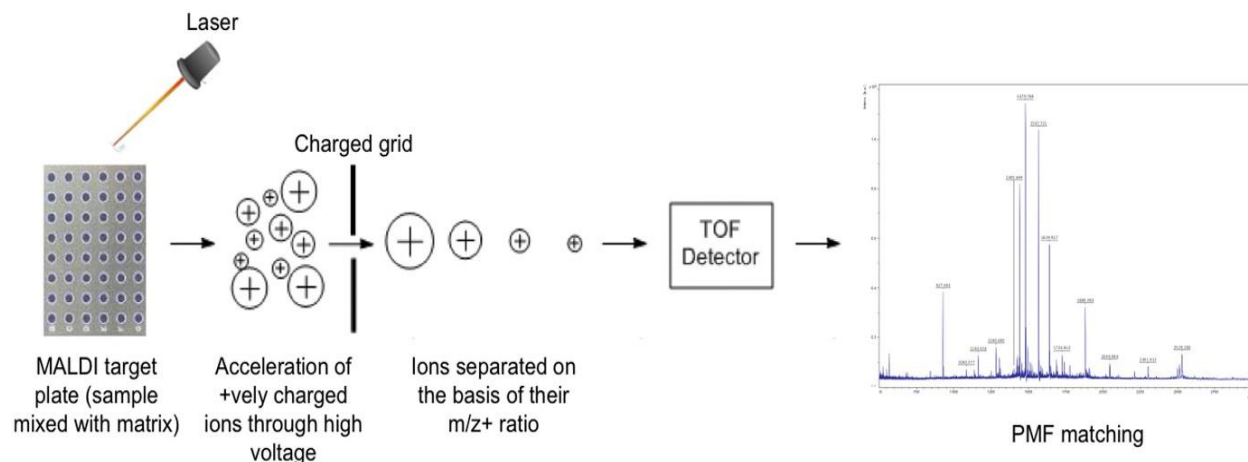


**Εικόνα 6:** Φάσμα UV-Vis μεταλλωμένης πορφυρίνης στο οποίο εμφανίζεται μια Soret και δύο κορυφές Q-bands.

## 1.7 Φασματομετρία μάζας MALDI-TOF

Η φασματομετρία μάζας είναι μια αναλυτική τεχνική η οποία βασίζεται στον ιονισμό των δειγμάτων προς φορτισμένα σωματίδια. Αυτό που τελικά μετρείται είναι ο λόγος της μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ). Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης αναλυτικής τεχνικής είναι ότι η ουσία μετά από ανάλυση παραμένει αλώβητη αποτελεί Τις περισσότερες φορές όταν πρόκειται να αναλυθούν μεγάλα μόρια όπως πεπτίδια, λιπίδια, σακχαρίτες ή άλλα οργανικά μόρια, μέσω της θέρμανσης που εφαρμόζεται, καταστρέφονται. Στην περίπτωση του MALDI η ανάλυση μεγάλων μορίων είναι κατάλληλη καθώς παραμένουν οι ουσίες άθικτες. Όσον αφορά τον μηχανισμό της συγκεκριμένης αναλυτικής τεχνικής, η προς ανάλυση ουσία αναμειγνύεται ή επικαλύπτεται με διάλυμα μιας οργανικής ένωσης που καλείται και ως μήτρα και έχει απορροφητική ικανότητα. Όταν η μήτρα κρυσταλλώνεται κατά την ξήρανση, το δείγμα που είναι παγιδευμένο σε αυτή κρυσταλλώνεται και αυτό. Παράλληλα, το δείγμα εντός της μήτρας ιονίζεται από μια δέσμη λέιζερ. Ο ιονισμός μέσω της δέσμης λέιζερ παράγει θετικά ιόντα, τα οποία στην συνέχεια επιταχύνονται μέσω ενός δυναμικού που εφαρμόζεται και έπειτα διαχωρίζονται ανάλογα με τον λόγο της μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ). Μόνο τα φορτισμένα σωματίδια που καταφθάνουν στον αναλυτή μπορούν να ανιχνευθούν. Οι αναλυτές αυτοί μπορούν να είναι διαφορετικού τύπου και συγκεκριμένα μπορούν να είναι τετραπολικό αναλυτές μάζας, αναλυτές παγίδευσης ιόντων και αναλυτές χρόνου πτήσεως (TOF). Οι πιο συχνοί αναλυτές ιδιαίτερα για μικροβιολογικές εφαρμογές είναι αυτοί του χρόνου πτήσεως (TOF). Έτσι, κατά την ανάλυση MALDI-TOF, ο λόγος  $m/z$  ενός ιόντος μετρείται ανάλογα με τον χρόνο που απαιτείται για να διανύσει όλο το μήκος του σωλήνα. Βέβαια, υπάρχουν και μερικοί αναλυτές TOF οι οποίοι ενσωματώνουν έναν καθρέφτη ιόντων στο πίσω άκρο του σωλήνα πτήσεως ο οποίος χρησιμεύει για να

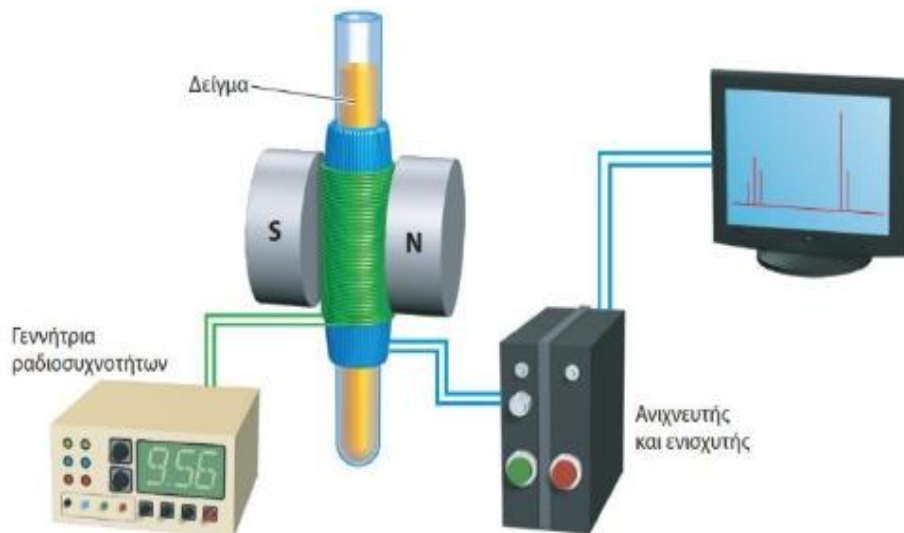
αντανακλά τα πίσω ιόντα μέσω του σωλήνα πτήσης σε έναν ανιχνευτή. Έτσι, ο καθρέφτης ιόντων όχι μόνο αυξάνει το μήκος του σωλήνα πτήσης, αλλά διορθώνει και μικρές διαφορές στην ενέργεια μεταξύ των ιόντων (Yates, 1998). Με βάση τις πληροφορίες TOF, δημιουργείται ένα χαρακτηριστικό φάσμα που ονομάζεται δακτυλικό αποτύπωμα μάζας πεπτιδίου (PMF).



**Εικόνα 7:** Συνοπτικά ο μηχανισμός της τεχνικής ανάλυσης MALDI-TOF.

### 1.8 Φασματομετρία Μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού.

Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός είναι ένα είδος φασματοσκοπίας απορρόφησης κατά την οποία το δείγμα απορροφάει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε χαρακτηριστικές συχνότητες για αυτό. Η απορρόφηση αυτή θεωρείται ανεξάρτητη του παρατηρούμενου πυρήνα και το φάσμα NMR που προκύπτει αποτελεί ένα διάγραμμα στο οποίο οι κορυφές απορρόφησης είναι ανεξάρτητες συναρτήσεως της



**Εικόνα 8:** Απεικόνιση μιας πειραματικής διάταξης για την λήψη φάσματος NMR. Στην εικόνα παρουσιάζονται η γεννήτρια ραδιοσυχνότητας, ο μαγνήτης, το δείγμα, ο ανιχνευτής και ο ενισχυτής.

συχνότητας. Συγκριτικά με άλλες φασματοσκοπίες όπως UV-Vis και IR η φασματοσκοπία NMR παρέχει πολύ περισσότερες πληροφορίες για την δομή του μορίου.

Απαραίτητη προϋπόθεση στην συγκεκριμένη φασματοσκοπία είναι η παρουσία πυρηνικού spin. Πυρηνικό spin εμφανίζουν μόνο τα άτομα των οποίων οι πυρήνες διαθέτουν μη συζευγμένα πρωτόνια και νετρόνια δηλαδή διαθέτουν περιττό αριθμό πρωτονίων και νετρονίων. Διάφορα παραδείγματα τέτοιων πυρήνων αποτελούν κυρίως τα  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ . Πριν λοιπόν εφαρμοστεί μαγνητικό πεδίο τα spin κινούνται τυχαία στον χώρο και ακανόνιστα. Όταν όμως εφαρμόζεται ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $B_0$ , οι πυρήνες αποκτούν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Πιο συγκεκριμένα, οι πυρήνες με κβαντικό αριθμό πυρηνικού spin  $\frac{1}{2}$  μπορούν να αποκτήσουν μόνο δύο πιθανούς προσανατολισμούς, οι οποίοι είναι είτε παράλληλοι είτε αντιπαράλληλοι με το εξωτερικό πεδίο. Πρόκειται, για δύο προσανατολισμούς οι οποίοι δεν είναι ίσης ενέργειας αλλά, ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας και άρα ευνοείται. Η γωνιακή ταχύτητα ( $\omega$ ) της μεταπτωτικής κίνησης χαρακτηρίζεται από τη συχνότητα Larmor.

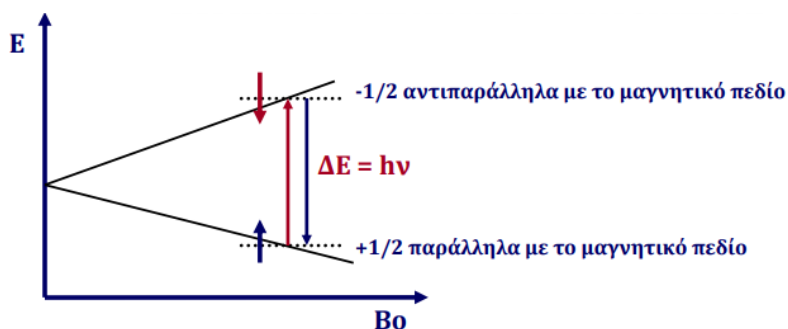
$$\omega = 2\pi \times \nu = \gamma \times B_0 \quad (\text{Συνθήκη συντονισμού}) \quad [3]$$

όπου:

$\nu$  = συχνότητα Larmor

$\gamma$  = γυρομαγνητικός λόγος

$B_0$  = ισχύς εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου



**Διάγραμμα 1:** Διάγραμμα ενέργειας συναρτήσει της έντασης του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου ( $B_0$ ) στο οποίο παρουσιάζεται η ενεργειακή διαφορά των δύο προσανατολισμών spin. Το  $\Delta E$  είναι ανάλογο της ισχύς του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

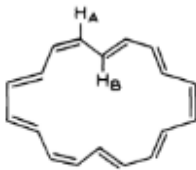
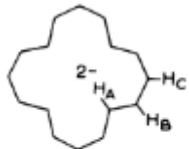
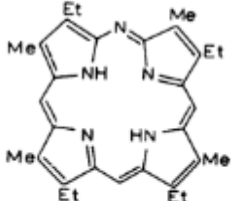
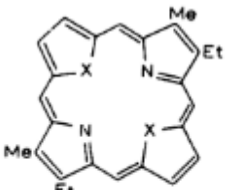
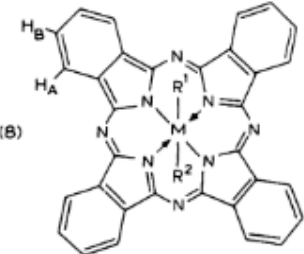
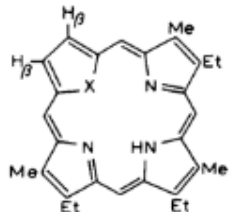
Το σημαντικότερο κομμάτι της ενότητας αυτής αποτελεί ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται ο μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός. Αρχικά, η ακριβής συχνότητα συντονισμού εξαρτάται από την ένταση

του εξωτερικού πεδίου, το είδος του πυρήνα και το ηλεκτρονιακό περιβάλλον (δηλαδή την ηλεκτρονιακή πυκνότητα που τα περιβάλλει και το είδος των ατόμων με τα οποία συνδέονται). Ο μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός όμως επιτυγχάνεται μέσω της εφαρμογής παλμού. Αναλυτικότερα, το δείγμα ακτινοβολείται με ισχυρή ραδιοσυχνότητα και έτσι όλοι οι πυρήνες διεγείρονται ταυτόχρονα. Ο παλμός παράγεται με το άνοιγμα μια γεννήτριας ραδιοσυχνοτήτων συχνότητας  $\nu_1$  για το χρονικό διάστημα  $\tau$ . Ακολούθως, παράγεται μια ομάδα ραδιοσυχνοτήτων συμμετρικών της συχνότητας  $\nu_1$  και με πλάτος περίπου  $1/\tau$ . Η επιλογή του χρόνου μπορεί να καθορίσει αν θα διεγερθούν όλοι οι πυρήνες ταυτόχρονα. Λαμβάνοντας ένα φάσμα NMR μπορεί να προσδιοριστεί η δομή του μορίου γνωρίζοντας τα εξής:

- Ο αριθμός των σημάτων αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ομάδων των χημικά ισοδύναμων πρωτονίων.
- Η χημική μετατόπιση ( $\delta$ ) ενός σήματος είναι ανάλογη του είδους των πρωτονίων, δηλαδή του χημικού τους περιβάλλοντος. Για παράδειγμα, μπορούν να είναι αλειφατικά, αρωματικά, αλλυλικά κ.α.
- Η ολοκλήρωση των σημάτων υποδεικνύει την σχετική αναλογία των πρωτονίων που είναι υπεύθυνα για το αντίστοιχο σήμα.
- Η πολλαπλότητα ( $n+1$ ) του σήματος αντιστοιχεί στον αριθμό των γειτονικών, μη χημικά ισοδύναμων πρωτονίων.
- Η σταθερά σύζευξης ( $J$ ) ταυτοποιεί τα πρωτόνια που συζευγνύονται.

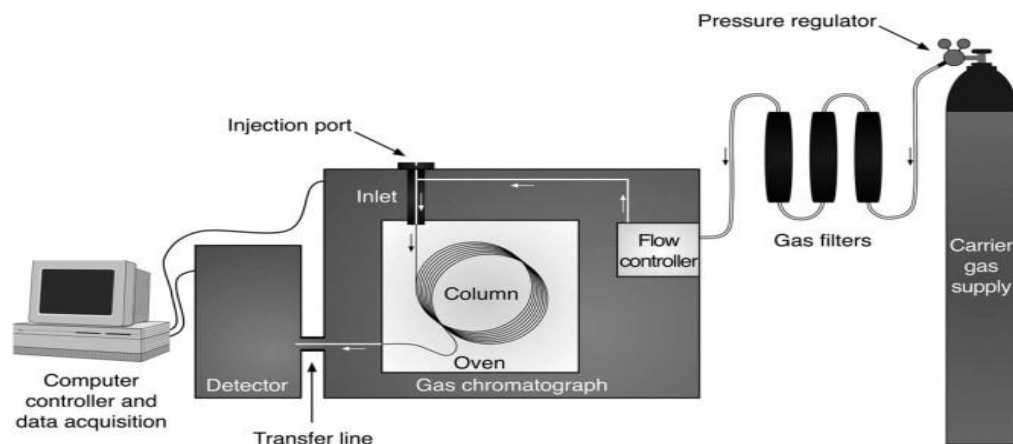
Στην περίπτωση των πορφυρινών τα πρωτόνια ανάλογα με τις θέσεις τους (χημικό περιβάλλον) στο πορφυρινικό δακτύλιο εμφανίζουν αντίστοιχη χημική μετατόπιση. Στην πιο κάτω εικόνα παρουσιάζονται διάφορα παραδείγματα τέτοιων πρωτονίων με τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις ( $\delta$ ).



(4)		obsd. calcd.	$H_A$ (quadruplet) 9.03 11.06	$H_B$ (quintuplet) -2.26 -12.6	THF- $^2H_8$ , 0°C	53,54 50	
(5)		obsd. calcd.	$H_A$ -8.07 ( $J_{AB} = 13$ Hz, $J_{BC} = 9.5$ Hz) -10.9	$H_B$ 8.77 10.2	$H_C$ 7.40 10.2	THF- $^2H_8$ , -30°C, Li <sup>+</sup> as gegenion	50
(6)		Methine-H: Ring-CH <sub>3</sub> : CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> :	$\gamma$ : 10.02 $\beta, \delta$ : 9.90 3.58, 3.50 3.91, 1.83		C <sup>2</sup> HCl <sub>3</sub>	55	
(7)		Methine-H a) X = O, Y = O: 11.71 b) X = O, Y = S: 10.59, 10.05 c) X = S, Y = S: 10.68, 10.71		$\beta$ -furane or $\beta$ -thiophene-H 10.98 10.01, 9.69	Dihydrobromide in TFA	56 56 57	
(8)		M=Si R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> R <sup>2</sup> =OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> -6.31 -2.99 -1.26 M=Si R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> -2.90 -1.22 M=Si R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =OSi(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2.48 -1.25 M=Ge R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =OSi(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2.42 -1.24	$H_A$ 9.60 9.63 9.68 9.70	$H_B$ 8.27 8.30 8.36 8.38	C <sup>2</sup> HCl <sub>3</sub>	52	
(9)		Methine-H X=O 10.12, 9.98 X=S 10.06, 10.00	$\beta$ -thiophene or $\beta$ -furane 9.69 9.98	N-H - -4.98	C <sup>2</sup> HCl <sub>3</sub>	56	

Εικόνα 9: Προτόνια πορφυρινών με τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις.

## 1.9 Αέρια Χρωματογραφία GC-TCD



Εικόνα 10: Διάταξη αέριου χρωματογράφου.

Η αέρια χρωματογραφία (gas chromatography) αποτελεί μια αναλυτική τεχνική κατά την οποία επιτυγχάνεται διαχωρισμός δειγμάτων τα οποία βρίσκονται στην αέρια φάση ή είναι πτητικά.

Ως στατική φάση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα υγρό το οποίο είναι μη πτητικό και συνδέεται στο εσωτερικό της στήλης ή σε ένα λεπτό στερεό υλικό στήριξης ή σε στερεά σωματίδια.

Αρχικά, το φέρον αέριο το οποίο μπορεί να είναι  $N_2$ ,  $He$ ,  $H_2$ ,  $Ar$  οδηγείται στην στήλη από την φιάλη υψηλής πίεσης. Η εισαγωγή του δείγματος επιτυγχάνεται στην κορυφή της στήλης (σύστημα εισαγωγής του δείγματος) μέσω μιας μικροσύριγγας. Στην συνέχεια, τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται κατά μήκος της στήλης από το φέρον αέριο μέχρι που φτάνουν στον ανιχνευτή όπου, τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από το καταγραφικό.

Το φέρον αέριο που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι σε υπερκάθαρη κατάσταση ούτως ώστε να μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή από τα διάφορα συστατικά του δείγματος. Όχι μόνο αυτό αλλά, πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Επίσης, δεν πρέπει να περιέχει οξυγόνο διότι οξειδώνει την στατική φάση κάτι που σημαίνει καταστροφή της στήλης. Ακόμη, και ίχνη υγρασίας απενεργοποιούν την στατική φάση. Βέβαια, ανάλογα και με τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται, επιλέγεται και το ανάλογο φέρον αέριο.

Οι ανιχνευτές αυτοί μπορούν να είναι θερμικής αγωγιμότητας. Αναλυτικότερα, η θερμική αγωγιμότητα εκφράζει την ικανότητα μιας ουσίας να μεταφέρει θερμότητα από μια ψυχρή περιοχή σε μια πιο θερμή.

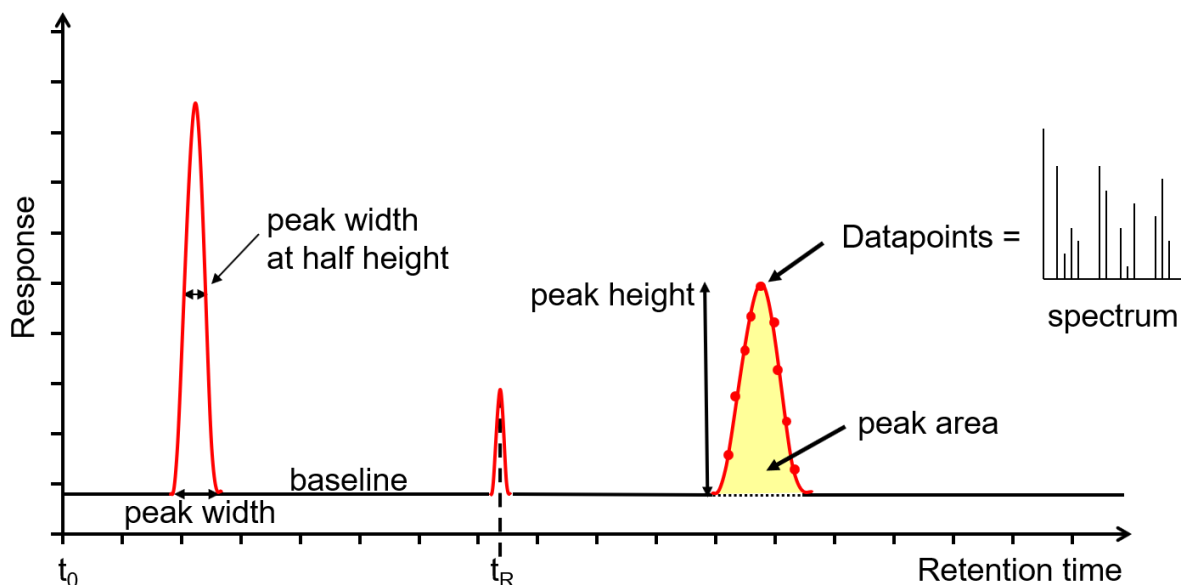
Ως ανιχνευτές διαθέτουν ένα θερμό νήμα βολφραμίου-ρηνίου. Η λειτουργία τους βασίζεται στο ότι όταν το δείγμα αναμειγνύεται με το φέρον αέριο, μειώνεται η αγωγιμότητα ροής του. Έτσι, όταν εξέρχονται από την στήλη και εισέρχονται στον ανιχνευτή το νήμα θερμαίνεται περισσότερο, αυξάνοντας την ηλεκτρική

του αντίστασης και μεταβάλλοντας το δυναμικό. Η μεταβολή του δυναμικού είναι αυτό που τελικά μετράει ο ανιχνευτής. Στην περίπτωση όπου καθίσταται απαραίτητη η αύξηση της ευαισθησίας του ανιχνευτή, μειώνεται η ταχύτητα ροής και αυξάνεται η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στο νήμα και τον περιβάλλοντα χώρο. Ο ανιχνευτής αποτελεί το δεύτερο μέρος του αέριου χρωματογράφου και βρίσκεται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα του ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό.

Η στήλη, αποτελεί την καρδιά του χρωματογράφου. Γενικότερα, υπάρχουν δύο είδη στηλών οι πληρωμένες και οι τριχοειδείς και αποτελούνται από έναν επιμήκη σωλήνα ο οποίος έχει μορφή σπειράματος ή U ούτως ώστε να καταλαμβάνει μικρότερο χώρο. Τα υλικά της στήλης μπορούν να είναι από ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό.

Το δείγμα, όγκου 1  $\mu$  L, εισάγεται στην αρχή της στήλης μέσω μιας μικροσύριγγας διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος (septum). Ο διαχωρισμός και συγκεκριμένα η ταχύτητα και η ικανότητα αυτού εξαρτώνται καθαρά από την θερμοκρασία. Έτσι, η στήλη βρίσκεται μέσα σε φούρνο του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται αυστηρά. Αναλυτικότερα, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφορών δυνάμεων συγκράτησης και έκλυσης που αναπτύσσονται ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, του υλικού πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.

Στην παρούσα εργαστηριακή μελέτη η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση παραγωγής αερίου υδρογόνου. Σε κάθε πείραμα έγινε λήψη διαφόρων φασμάτων τα οποία είχαν την μορφή του παρακάτω διαγράμματος. Η ολοκλήρωση της επιθυμητής κορυφής έδινε ως αποτέλεσμα την ποσότητα του αερίου υδρογόνου που παράγεται στην αντίδραση.



**Εικόνα 11:** Γενικό παράδειγμα φάσματος το οποίο λαμβάνεται κατά την εισαγωγή ενός δείγματος στον αέριο χρωματογράφο.

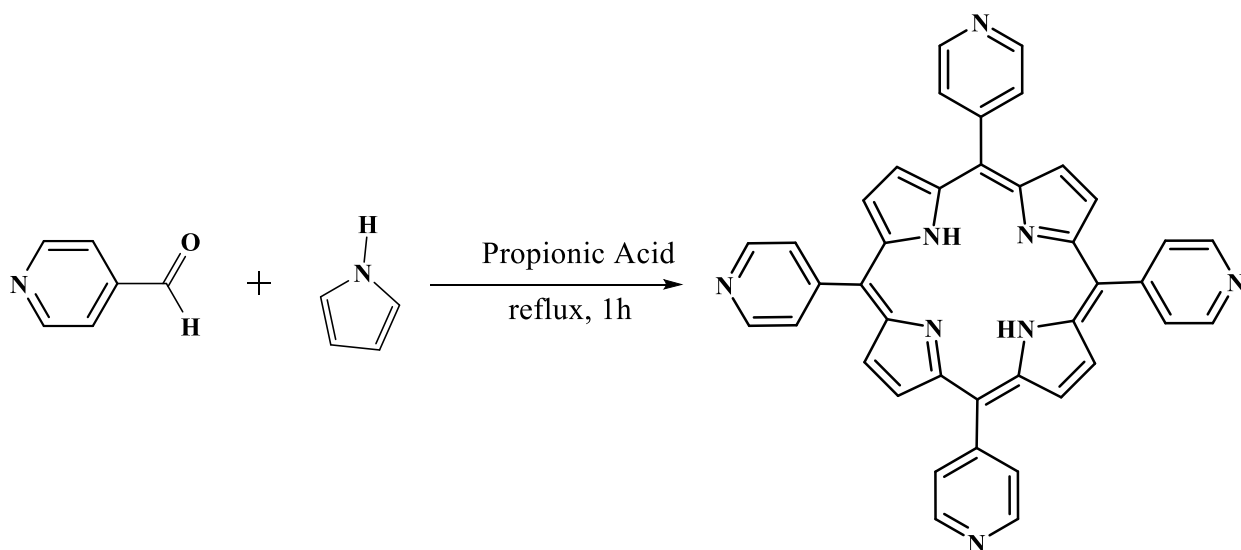
## 2.0 ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιτεύχθηκε η σύνθεση διαφορετικών μορίων πορφυρινών. Στο πλαίσιο της βιβλιογραφικής μελέτης σκοπός ήταν η μελέτη της σύνθεσης του χρωμοφόρου Sn(IV)TPyP (OH)<sub>2</sub>, η εύρεση και η μελέτη διαφόρων πορφυρινικών παραγώγων για παραγωγή υδρογόνου και η μελέτη των πορφυρινών σε γενικότερο πλαίσιο ούτως ώστε να γίνουν αντιληπτά κάποια βασικότερα θέματα περί αυτών. Στο χώρο του εργαστηρίου οι πορφυρίνες που συντέθηκαν ήταν οι TPP-NH<sub>2</sub>, Zn-TTP-NH<sub>2</sub>, Cu-TTP-tetraester και η Διπιδύλο πορφυρίνη. Όλα τα πορφυρινικά μόρια τα οποία συντέθηκαν κατατάσσονται στην κατηγορία χρωμοφόρων τα οποία στην συνέχεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια αυτά μελετώνται ως φωτοευαισθητοποιητές στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Ακόμη, στο πορφυρινικό μόριο Cu-TTP-tetraester, ένας από τους στόχους της παρούσας πειραματικής διαδικασίας ήταν η επίτευξη δημιουργίας κρυστάλλων. Τέλος, ένας από τους βασικότερους στόχους της πτυχιακής αυτής εργασίας ήταν η μελέτη του μορίου Pt-TTP-tetraester ως φωτοευαισθητοποιητής στο φωτοκαταλυτικό σύστημα μέσω της λήψης πειραματικών δεδομένων παραγωγής αέριου υδρογόνου.

### 3.0 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Σύνθεση H<sub>2</sub>TPyP

Αντίδραση σύνθεσης (5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin):



**Εικόνα 12:** Αντίδραση σύνθεσης H<sub>2</sub>TPyP. Αντιδρούν, 4-pyridine-carboxaldehyde με pyrrole παρουσία Propionic acid και DMF

Η στοιχειομετρία είναι 1:1 δηλαδή, 1 mol 4-pyridine-carboxaldehyde αντιδρούν με 1 mol pyrrole παρουσία Propionic acid και DMF και παράγουν 1 mol προϊόντος Tpyr (5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin).

Έχοντας, ως δεδομένο τον όγκο της 4-pyridine-carboxaldehyde ο οποίος είναι 3.6 ml και τον όγκο των καταλυτών Propionic acid και DMF, 125 ml και 70 ml αντίστοιχα έγιναν οι παρακάτω υπολογισμοί και τα αποτελέσμα παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πειραματικά δεδομένα :

	n (mol)	m (gr)	V (ml)	Mr	eq
<b>4-pyridine-carboxaldehyde</b>	0.038	4.09	3.6	107.112	1
<b>pyrrole</b>	0.038	2.56	2.65	67.091	1
<b>Propionic acid</b>	1.6	124.12	125	74.08	-
<b>DMF</b>	0.90	66.36	70	73.09	-

**Πίνακας 1:** Παρουσιάζονται τα mol, ο όγκος V (ml), η μάζα m (gr), το μοριακό βάρος (Mr) και το ισοδύναμο (eq) των αντιδρώντων και των καταλυτών της αντίδρασης.

### Πειραματική Διαδικασία:

Προσθήκη αλδεϋδης και πυρρολίου σε 125ml προπιονικού οξέος και αφήνεται η αντίδραση σε συνθήκες reflux (~160°C) για 1 ώρα περίπου. Στη συνέχεια αποστάζεται το προπιονικό οξύ, προστίθενται 70ml DMF και μετά μεταφέρεται ψυγείο. Μετά από 12 ώρες πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό και ξεπλένεται με ελάχιστο παγωμένο DMF και παγωμένο αιθέρα.

### Υπολογισμοί:

Η πυκνότητα του 4-pyridine-carboxaldehyde είναι ίση με  $d = 1.137 \text{ g/ml}$ . Επομένως, ο υπολογισμός της μάζας επιτυγχάνεται από τον τύπο:  $d = \frac{m}{v}$

$$\leftrightarrow 1.137 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = \frac{m}{3.6\text{ml}} \leftrightarrow m = 4.09\text{gr}$$

Το 1 mol 4-pyridine-carboxaldehyde ζυγίζει όσο η μοριακή του μάζα η οποία είναι ίση με  $M_r=107.112$ . Οπότε, τα 4.09 gr αντιστοιχούν σε 0.038 mol.

Εφόσον η αντίδραση είναι 4:4, τα 4 mol 4-pyridine-carboxaldehyde αντιδρούν με 4 mol πυρρολίου και άρα τα 0.038 mol 4-pyridine-carboxaldehyde αντιδρούν με 0.038 mol.

Το 1 mol πυρρολίου ζυγίζει όσα η μοριακή του μάζα, δηλαδή,  $M_r= 67.091$  επομένως τα 0.038 mol έχουν μάζα ίση με:

$$m_2 = 0.038 \times 67.091 = 2.56 \text{ gr}$$

Γνωρίζοντας την πυκνότητα του πυρρολίου η οποία είναι ίση με  $d_2=0.967 \text{ g/ml}$  προσδιορίζεται ο όγκος του από την εξίσωση:

$$d = \frac{m}{v_2} \leftrightarrow 0.967 \text{ g/ml} = \frac{2.56\text{gr}}{v_2}$$

$$\leftrightarrow V_2 = 2.65 \text{ ml.}$$

Όσον αφορά τους διαλύτες, γνωρίζοντας την ποσότητα του όγκου προστέθηκε και συγκεκριμένα  $V_3=125$  ml propionic acid και  $V_4=70$  ml DMF και τις πυκνότητες τους αντίστοιχα οι οποίες είναι  $d_3= 0.992 \text{ g/ml}$  και  $d_4= 0.944 \text{ g/ml}$  υπολογίζονται οι μάζες τους.

$$m_3 = 0.992 \text{ g/ml} \times 125 \text{ ml} = 124.12 \text{ gr.}$$

$$m_4 = 0.944 \text{ g/ml} \times 70 \text{ ml} = 66.08 \text{ gr.}$$

Το 1 mol propionic acid ζυγίζει 74.08 gr επομένως, τα 124.12 gr αντιστοιχούν σε 1.6 mol (124.12/74.08).

Το 1 mol DMF ζυγίζει 73.09 gr επομένως, τα 66.08 gr αντιστοιχούν σε 0.90 mol (66.08/73.09).

### Απόδοση Αντίδρασης:

Για την εύρεση της εκατοστιαίας απόδοσης της αντίδρασης δόθηκε η μάζα του προϊόντος που παράχθηκε πειραματικά,  $m (\text{Tryp}) = 0.95 \text{ g}$ .

Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω υπολογισμοί:

Η αναλογία των mol αντιδρώντος - προϊόντος με βάση την στοιχειομετρία είναι 4:1.

Τα mol των αντιδρώντων που καταναλώνονται είναι 0.038 mol.

Άρα τα mol του Τρυρ που παράχθηκαν είναι ίσα με  $n = 0.038 / 4 = 9.5 \times 10^{-3}$  mol.

Το 1 mol του Τρυρ ζυγίζει 618,23 g έτσι, τα  $9.5 \times 10^{-3}$  mol ζυγίζουν  $m = 618,23 \times 9.5 \times 10^{-3} = 5.87$  g.

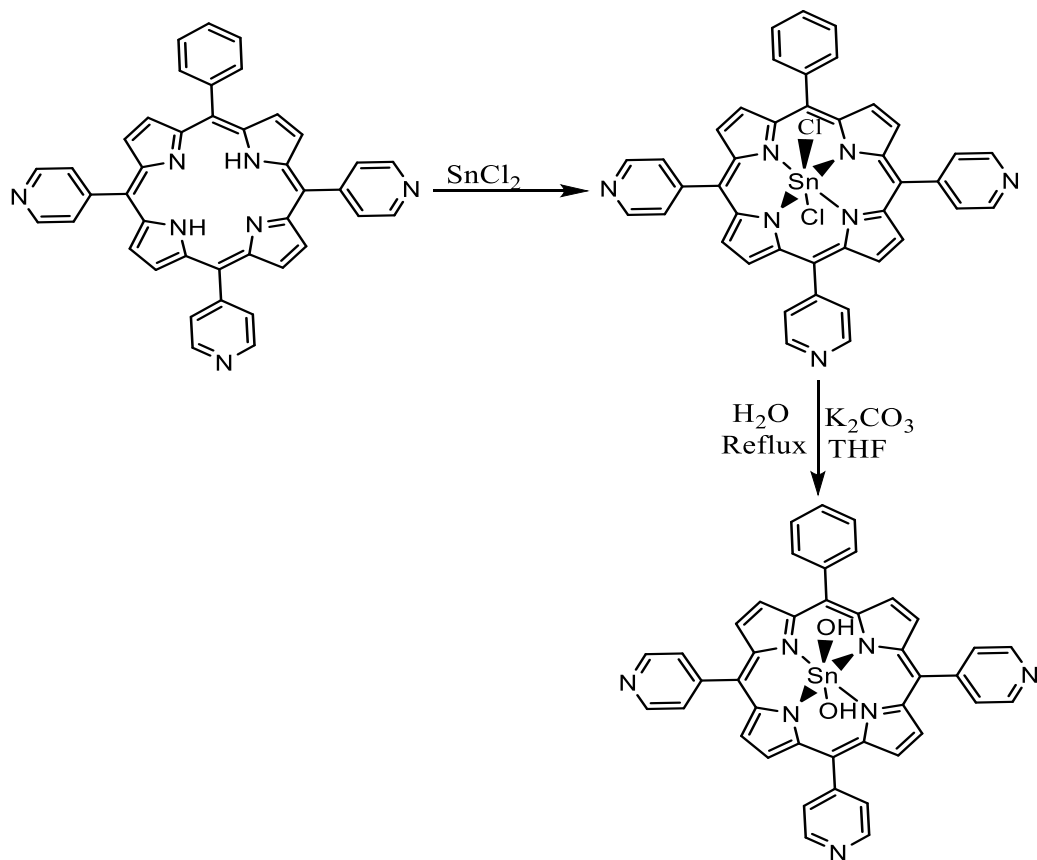
Η απόδοση δίνεται από την εξίσωση:

$$\alpha = \frac{\text{Πειραματική ποσότητα}}{\text{θεωρητική ποσότητα}} \times 100\% = \frac{0.95}{5.87} \times 100\% = 16.2\%$$

Εκατοστιαία απόδοση αντίδρασης = 16.2%

### 3.2 Σύνθεση Sn (IV)TPyP (OH)<sub>2</sub>

Αντίδραση σύνθεσης Dihydroxy [5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrin]tin(IV) :



### Πειραματική Διαδικασία:

#### Μέρος A: Σύνθεση SnTPyPCL<sub>2</sub>

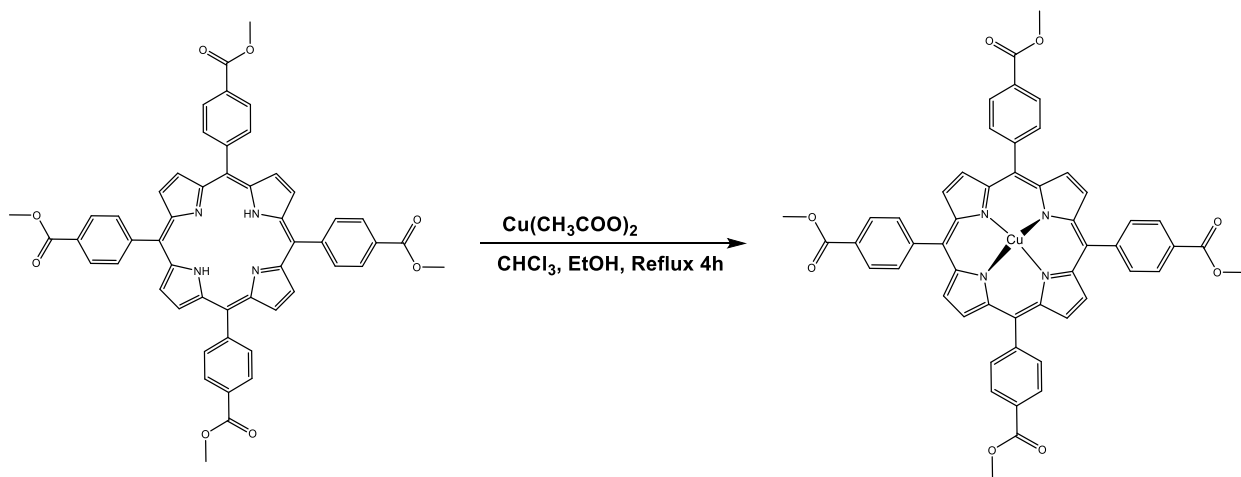
Αρχικά, προστίθεται περίσσεια SnCl<sub>2</sub> (0.162 mmol) σε ελεύθερη Τετραπυριδύλο πορφυρίνη (0,162 mmol) παρουσία 30 ml πυριδίνης σε συνθήκες έντονου βρασμού. Με το πέρας εννέα ωρών ο διαλύτης αποστάζεται σε αντλία κενού, και το στερεό που απομένει στην σφαιρική φιάλη διαλύεται σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και φιλτράρεται σε celite pad. 60,91 (Απόδοση 65%).

#### Μέρος B: Σύνθεση SnTPyP(OH)<sub>2</sub>

Σε ένα διάλυμα της πορφυρίνης SnTPyPCL<sub>2</sub> (60 mg) το οποίο είναι διαλυμένο σε 53.3 ml THF. Προστίθενται 13.3 ml H<sub>2</sub>O και 152 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 12 ώρες, σε συνθήκες έντονου βρασμού. Μετά το πέρας της αντίδρασης αποστάζεται το THF και αφήνεται το διάλυμα να παγώσει στο ψυγείο για μία ημέρα, για να καταβυθιστεί η πορφυρίνη. Ακολούθως, πραγματοποιείται διήθηση σε ένα μικρό φίλτρο Buchner και παράλληλα ξεπλένεται με λίγο παγωμένο νερό, για να ληφθεί το μικροκρυσταλλικό στερεό. 60, 72, 92, 93 (Απόδοση 85%).

### 3.3 Σύνθεση Cu-TPP-tetra-ester

#### Αντίδραση σύνθεσης (5,10,15,20-tetra-methyl benzoate-porphyrin)Copper(II)



### Πειραματική διαδικασία:

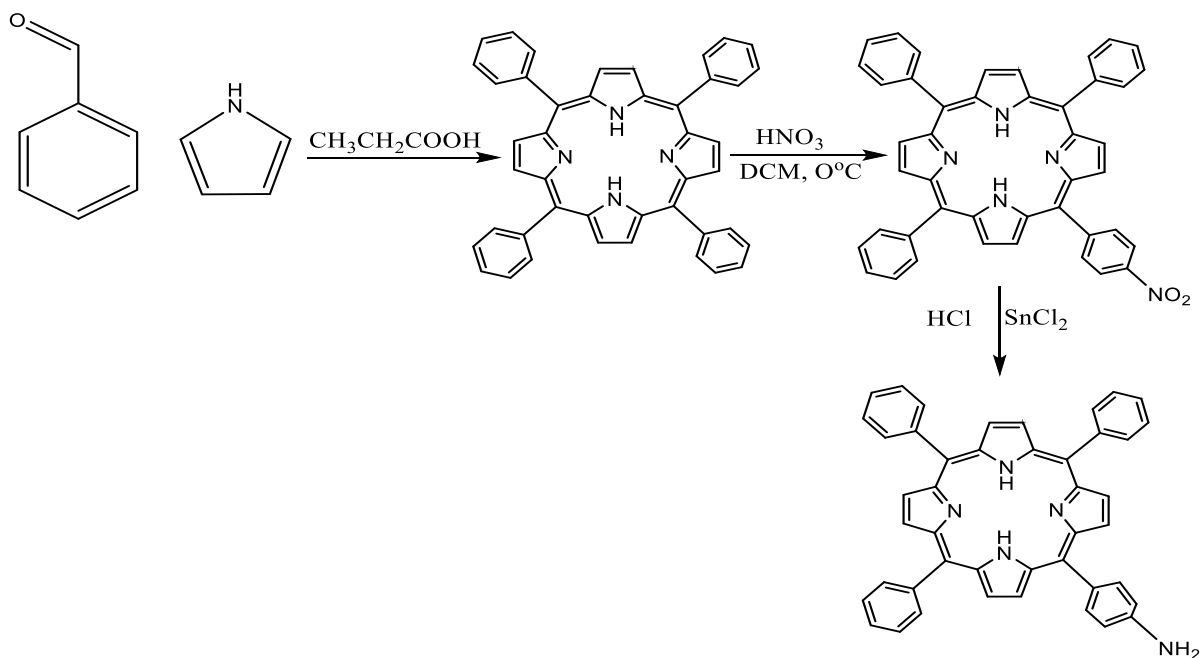
Αρχικά, ζυγίζονται 0.3632 gr Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> διαλύονται σε 10 ml αιθανόλης σε ποτήρι ζέσεως και έπειτα ζυγίζονται 0,1004 gr TPP-tetra-ester. Στην συνέχεια, μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη των 250ml, διαλύονται σε 10 ml CHCl<sub>3</sub> και αιθανόλη και θερμαίνεται το σύστημα μέσα σε ελαιόλουτρο στους 80°C υπό ανάδευση για τέσσερις ώρες περίπου. Με το πέρας των τεσσάρων ωρών πραγματοποιείται TLC στο μίγμα της αντίδρασης και παρατηρείται ένα μπλε spot το οποίο οφείλεται στον χαλκό και ένα άλλο spot το οποίο οφείλεται στο προϊόν. Έτσι, για την απομάκρυνση του χαλκού πραγματοποιείται πρώτα απόσταξη



για την απομάκρυνση του διαλύτη και στην συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση. Για την διήθηση, προστίθεται στον ηθμό celite και DCM με σκοπό να πακεταριστεί και να συγκρατήσει όλο τον χαλκό ούτως ώστε να μην περάσει στο διήθημα. Η προσθήκη DCM προστίθεται έως ότου να μην περνάει κόκκινο χρώμα, δηλαδή πορφυρίνη στο διήθημα. Ακολούθως, με μια σπάτουλα μεταφέρεται όλο το ίζημα από τον ηθμό στην σφαιρική φιάλη και στην συνέχεια αποστάζεται για την απομάκρυνση του διαλύτη. Κατά την απόσταξη, το σύστημα συνδέεται με κενό ούτως ώστε να μην υπάρχουν υπολείμματα διαλύτη. Με το πέρας της απόσταξης επιτυγχάνεται ζύγιση του προϊόντος σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (0.004 gr) και έπειτα διάλυση αυτού σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Μετά, μεταφέρεται ποσότητα του διαλυμένου προϊόντος σε ειδικό tube για την λήψη του φάσματος NMR ενώ, η υπόλοιπη ποσότητα προϊόντος μεταφέρθηκε σε φιαλίδιο 7,8752 gr και το ίζημα που προέκυψε ήταν 0,043gr. Ποσότητα από το tube που χρησιμοποιήθηκε στο NMR μεταφέρθηκε με πιπέτα σε δύο κρυσταλλωτήρια και στην συνέχεια προστέθηκε σε αυτά ποσότητα μεθανόλης και αιθανόλης αντίστοιχα. Η ποσότητα αυτή προστέθηκε στάγδην ούτως ώστε να δημιουργηθούν δύο φάσεις και να επιτευχθεί η δημιουργία κρυστάλλωση και όχι απότομη καθίζηση. Τα κρυσταλλωτήρια σφραγίστηκαν με parafilm και αφέθηκαν μέχρι να σχηματιστούν κρύσταλλοι.

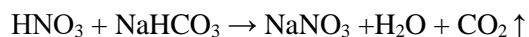
### 3.4 Σύνθεση TPP-NH<sub>2</sub>

Αντίδραση σύνθεσης (5-(4-amino-phenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin):



### Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, ζυγίζονται 2,0162 g 5,10,15,20 – τετραφαίνυλο-πορφυρίνη (TPP) και μεταφέρονται σε δόλιμη σφαιρική φιάλη των 500 ml μαζί με μαγνήτη ανάδευσης και 350 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ακολούθως, η σφαιρική φιάλη τοποθετείται μέσα σε παγόλουτρο και υπό ανάδευση προστίθενται 8.4 ml HNO<sub>3</sub>, με την βοήθεια προσθετικής χοάνης. Η προσθήκη αυτή πραγματοποιείται στάγδην σε διάρκεια 20 λεπτών ακριβώς γιατί, η αντίδραση είναι εξώθερμη. Βέβαια, το διάλυμα του νιτρικού οξέος πρέπει να είναι αραιό ούτως ώστε να γίνει νίτρωση μόνο σε μια θέση του βενζολίου. Όσον αφορά το χρώμα από το μίγμα της αντίδρασης είναι πράσινο και είναι διαφορετικό συγκριτικά με το αρχικό χρώμα της διαλυμένης πορφυρίνης σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> που είναι ερυθρό. Αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι επιτυγχάνεται πρωτονίωση των δυο εσωτερικών αζώτων της ουδέτερης πορφυρίνης τα οποία δεν είναι πρωτονιωμένα. Μετά από δέκα λεπτά προσθήκης HNO<sub>3</sub>, πραγματοποιείται μεταφορά της σφαιρικής φιάλης σε παγόλουτρο και γρηγορότερη ανάδευση του διαλύματος που περιέχει. Έπειτα, μέσα σε έναν δοκιμαστικό σωλήνα διαλύεται μικρή ποσότητα ιζήματος πρότυπης ουσίας 5 (4-νίτρο-φαίνυλο),10,15,20 – τετραφαίνυλο-πορφυρίνης με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και το διάλυμα που προκύπτει δημιουργείται spot σε πλακίδιο TLC- silica. Δίπλα από την πρότυπη ουσία δημιουργείται και ένα spot από το διάλυμα της αντίδρασης. Το πλακίδιο TLC στην συνέχεια μεταφέρεται μέσα σε ένα ποτήρι ζέσεως το οποίο περιέχει ως διαλύτη CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – Hexane 6:4 σε τέτοια ποσότητα που να είναι κάτω από την γραμμή εκκίνηση των spot και καλύπτεται το ποτήρι με αλουμινόχαρτο για να είναι κορεσμένο το σύστημα με ατμούς του διαλύτη. Με την κίνηση του διαλύτη επάνω στο πλακίδιο δημιουργήθηκαν μπάντες οι οποίες δεν ήταν ίδιες μεταξύ των δύο spot, κάτι που οδήγησε στο συμπέρασμα πως στο διάλυμα της αντίδρασης υπάρχει ακόμη η TPP και δεν έχει συντεθεί ακόμη τη TPP-NO<sub>2</sub>. Το παγόλουτρο αφαιρείται και δημιουργείται ξανά TLC το οποίο επαναλαμβάνεται κάθε δέκα λεπτά μέχρι και τα εβδομήντα λεπτά (από την στιγμή που προστίθεται όλο το διάλυμα HNO<sub>3</sub>) όπου εμφανίζεται μια δεύτερη μπάντα επάνω από το spot του μίγματος της αντίδρασης. Η μπάντα αυτή οφείλεται στην δημιουργία της TPP-NO<sub>2</sub>. Όμως, προκειμένου να ληφθεί η μέγιστη ποσότητα της TPP-NO<sub>2</sub> η διαδικασία δεν σταματάει μέχρι να εμφανιστεί και τρίτο spot το οποίο οφείλεται στην πορφυρίνη που έχει δύο νίτρο-ομάδες σε δύο διαφορετικά βενζόλια. Έτσι, δημιουργείται TLC κάθε δέκα λεπτά μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση και συγκεκριμένα σε δύο ώρες και πενήντα πέντε λεπτά από την στιγμή που προστέθηκε όλη η ποσότητα του διαλύματος HNO<sub>3</sub>, και αυτό συμπεραίνεται παρατηρώντας μια Τρίτη μπάντα στο spot του διαλύματος της αντίδρασης. Ακολούθως, προστίθενται στην σφαιρική φιάλη 100 ml NaHCO<sub>3</sub>, υπό ανάδευση για πέντε λεπτά περίπου με σκοπό την αντίδραση με περίσσεια νιτρικού οξέος.



Έπειτα, σε μια χοάνη μεταφέρεται το μίγμα της αντίδρασης στο οποίο προστίθενται 300 ml  $\text{NaHCO}_3$  και πραγματοποιείται εκχύλιση. Οι πορφυρίνες βρίσκονται στην οργανική φάση ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) η οποία και συλλέγεται. Στην οργανική φάση πραγματοποιείται και μια δεύτερη εκχύλιση με 100 ml νερού, συλλέγεται ξανά και μεταφέρεται σε μια σφαιρική φιάλη η οποία συνδέεται με ρότορα ούτως ώστε να επιτευχθεί απόσταξη του διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  περίπου στους  $40^\circ\text{C}$ . Με το πέρας της απόσταξης προστίθενται στην σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει το μίγμα της αντίδρασης, 70 ml  $\text{HCl}$  και 2.2 g  $\text{SnCl}_2$  ούτως ώστε να επιτευχθεί αναγωγή της νίτρο-ομάδας σε αμινο-ομάδα. Ακόμη, η σφαιρική συνδέεται με κάθετο ψυκτήρα, τοποθετείται μέσα σε ελαιόλουτρο και μέσω της θερμαντικής πλάκας θερμαίνεται και αναδεύεται το διάλυμα όλη νύχτα στους  $80^\circ\text{C}$ . Με σκοπό την εξουδετέρωση του διαλύματος  $\text{HCl}$  προστίθενται σφαιρική φιάλη που τοποθετείται σε παγόλουτρο, στάγδην 160 ml διαλύματος  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  1:1 και παρατηρείται πως το χρώμα του μίγματος της αντίδρασης μετατρέπεται από πράσινο σε κόκκινο, κάτι που αναμένεται, καθώς με την προσθήκη αμμωνίας αυξάνεται το pH του διαλύματος και άρα αποπρωτονιώνονται τα δύο από τα τέσσερα εσωτερικά άζωτα των πορφυρινών. Παράλληλα, πραγματοποιείται προσθήκη 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ούτως ώστε να διαλυθεί η πορφυρίνη. Το μίγμα αφήνεται να αναδεύεται όλη νύχτα. Την επομένη, το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης μεταφέρεται σε εκχυλιστική χοάνη, διαχωρίζονται οι δύο φάσεις και συλλέγεται η οργανική φάση ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Προκειμένου να ληφθεί η μέγιστη ποσότητα του επιθυμητού προϊόντος πραγματοποιούνται στην εκχυλιστική χοάνη εκπλύσεις της υδατικής φάσης με διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Με το πέρας των εκχυλίσεων προστίθεται στην οργανική φάση άνυδρο  $\text{MgSO}_4$  το οποίο δρα ως ξηραντικό για την απομάκρυνση του νερού από το διάλυμα. Κατά την διάρκεια των εκχυλίσεων παρατηρείται ότι στην οργανική φάση υπάρχει στερεό  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$  και στερεό ξηραντικό  $\text{MgSO}_4$ . Προκειμένου να απαλλαγεί η οργανική φάση στην οποία είναι διαλυμένες οι πορφυρίνες, από τα στερεά γίνεται προσπάθεια μεταφοράς της από την σφαιρική φιάλη με την βοήθεια γυάλινου χωνιού που φέρει βαμβάκι. Η προσπάθεια αυτή είναι αποτυχημένη διότι μεγάλη ποσότητα στερεού εμποδίζει την ροή του διαλύματος και έτσι πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη σε ρότορα υπό κενό. Με το πέρας της απόσταξης γίνεται προσθήκη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και  $\text{CHCl}_3$ - ethyl acetate. Ακολούθως, πραγματοποιείται διήθηση του διαλύματος μέσω ηθμού με μεγάλους πόρους έτσι ώστε να κρατηθούν τα στερεά σε αυτόν και να μεταφερθεί ο διαλύτης και οι πορφυρίνες στην κωνική φιάλη διήθησης. Το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και αποστάζεται με την βοήθεια ρότορα. Τέλος, στο ίζημα της σφαιρικής που προκύπτει με το πέρας της απόσταξης προστίθεται ποσότητα  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και μαγνήτης ανάδευσης και το περιεχόμενο αφήνεται υπό ανάδευση όλη νύχτα. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με σκοπό την διάλυση μόνο των πορφυρινών στον διαλύτη, καθώς υπάρχει μεγάλη ποσότητα στερεού  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και  $\text{MgSO}_4$  και δεν μπορούν να απομακρυνθούν. Επιπρόσθετα, πραγματοποιείται ξανά διήθηση για να απαλλαγεί η οργανική φάση από την μεγαλύτερη ποσότητα των αλατιών και μέσω του διηθήματος δημιουργείται spot σε TLC πλακίδιο silica δίπλα από το spot της πρότυπης ουσίας  $\text{TPP-NH}_2$ . Ο λόγος που δημιουργείται το πλακίδιο είναι για

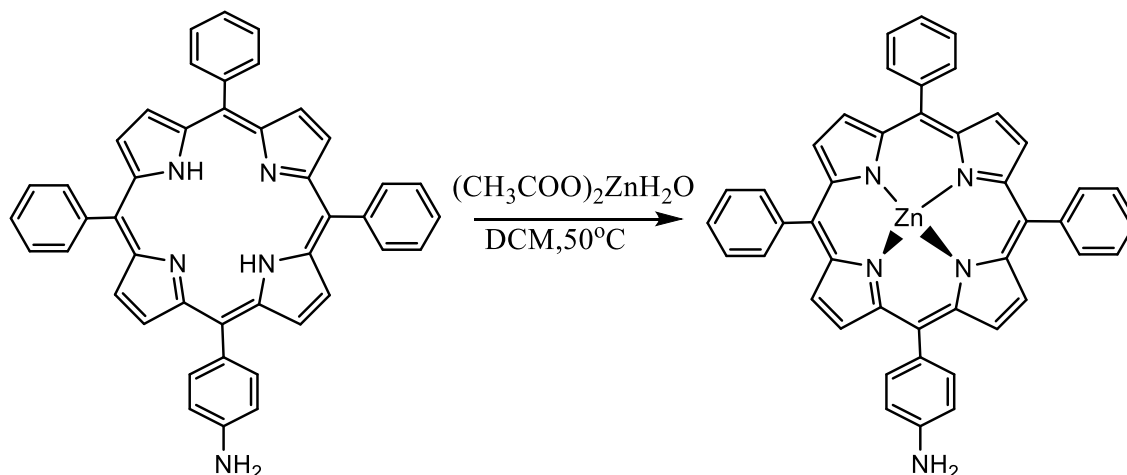
να διαπιστωθεί ποια μπάντα από τις τρεις (TPP, TPP-NO<sub>2</sub>, TPP-NH<sub>2</sub>) του διηθήματος αποτελεί αυτή του επιθυμητού προϊόντος (TPP-NH<sub>2</sub>) καθώς και να διαπιστωθεί εάν ο διαλύτης CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- Hexane 6:4 που κινείται επάνω στο πλακίδιο είναι ικανός να διαχωρίσει μπάντες καθώς θα χρησιμοποιηθεί για την κολώνα που πρόκειται να πραγματοποιηθεί στην συνέχεια.

Η κολώνα διαχωρισμού αποτελείται από βαμβάκι, πρώτο στρώμα άμμου, πακεταρισμένη silica (στερεή φάση), δεύτερο στρώμα άμμου και αρχικά πακεταρίζεται με διαλύτη CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- Hexane 6:4. Με την προσθήκη του διηθήματος που περιέχει τις πορφυρίνες, και την ροή διαλύτη πραγματοποιείται διαχωρισμός και συλλέγονται τρία κλάσματα. Το πρώτο κλάσμα περιέχει TPP, μικρή ποσότητα TPP-NO<sub>2</sub> και πολύ μικρή ποσότητα TPP-NH<sub>2</sub>. Το δεύτερο κλάσμα περιέχει TPP, μικρή ποσότητα TPP-NO<sub>2</sub> και μεγάλη ποσότητα TPP-NH<sub>2</sub>. Το τρίτο κλάσμα περιέχει μόνο TPP-NH<sub>2</sub>, το οποίο αποστάζεται και σε ρότορα και το ίζημα που προκύπτει μεταφέρεται σε γυάλινο φιαλίδιο. Κατά την διάρκεια του διαχωρισμού γίνεται συλλογή κλασμάτων ανά 100 ml και πραγματοποιείται σε κάθε ένα από αυτά TLC, μαζί με την πρότυπη ουσία TPP-NH<sub>2</sub> και με το αρχικό διήθημα, καθώς δεν είναι ξεκάθαρες οι μπάντες της κολώνας. Επίσης, μέσω των TLC πλακιδίων και της έντασης από τις μπάντες γίνεται εκτίμηση για τον εάν περιέχει αρκετή ή όχι ποσότητα από την κάθε πορφυρίνη. Σημαντικό να αναφερθεί αποτελεί το γεγονός ότι στην κολώνα προστίθενται με την σειρά οι διαλύτες DCM-Hexane 6:4, DCM-Hexane 7:3 και DCM, καθώς καθίσταται αναγκαία η αύξηση της πολικότητας του διαλύτη με σκοπό την παραλαβή όλων των ουσιών με την λήξη του διαχωρισμού. Είναι σημαντικό να ληφθεί η μέγιστη ποσότητα από την TPP-NH<sub>2</sub> πραγματοποιείται και μια δεύτερη κολώνα στο δεύτερο κλάσμα της πρώτης κολώνας καθώς περιέχει μεγάλη ποσότητα αυτού. Η κολώνα ήταν ανάλογη της πρώτης και με το πέρας της πραγματοποιήθηκε η λήψη τριών κλασμάτων. Το πρώτο περιέχει την TPP, το δεύτερο ένα μίγμα των TPP-NO<sub>2</sub> και TPP-NH<sub>2</sub> και το τρίτο την TPP- NH<sub>2</sub>, το οποίο αποστάζεται και το ίζημα που προκύπτει προστίθεται στο γυάλινο φιαλίδιο. Παράλληλα, το δεύτερο κλάσμα μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει δύο κουταλιές silica και αποστάζεται σε ρότορα με σκοπό να διαχωριστούν οι δύο πορφυρίνες που περιείχε με την βοήθεια της dry κολώνας. Η σφαιρική φιάλη δεν συνδέεται απευθείας με τον ρότορα καθώς, η silica είναι λεπτόκοκκη και με την ύπαρξη κενού θα κατευθύνεται προς αυτόν και δεν θα παραμένει ποσότητα της στην σφαιρική. Για τον λόγο αυτό ήταν αναγκαία η χρήση κατάλληλης παγίδας. Κατά την προετοιμασία της dry κολώνας ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τις προηγούμενες φορές μέχρι το δεύτερο στρώμα άμμου. Παρόλα αυτά, για να προστεθεί το στερεό που περιέχει τις πορφυρίνες και την silica πρέπει να πραγματοποιηθεί ροή διαλύτη έτσι ώστε η στάθμη του που υπάρχει επάνω από την άμμο να διαλύει την ελάχιστη δυνατή ποσότητα του στερεού. Ακολουθώντας, προστίθεται τρίτη στρώση άμμου, διαλύτης DCM-Hexane 8:2 και ξεκινάει ο διαχωρισμός. Αρχικά, συλλέγονται δύο κλάσματα εκ των οποίων το πρώτο περιέχει την TPP-NO<sub>2</sub> ενώ το δεύτερο την TPP- NH<sub>2</sub>. Για την συλλογή της μέγιστης ποσότητας του TPP-NO<sub>2</sub> ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο DCM-Hexane 9:1 για να αυξηθεί η πολικότητα και να ληφθεί

αυτό γρηγορότερα. Τέλος, το δεύτερο κλάσμα της κολώνας μεταφέρεται σε μια σφαιρική φιάλη προκειμένου να γίνει απόσταξη και το ίζημα που προκύπτει προστίθεται στο γυάλινο φιαλίδιο των αποστάξεων που πραγματοποιήθηκαν προηγουμένως.

### 3.5 Σύνθεση Zn-TPP-NH<sub>2</sub>

Αντίδραση σύνθεσης (5-(4-amino-phenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin)Zinc(II):



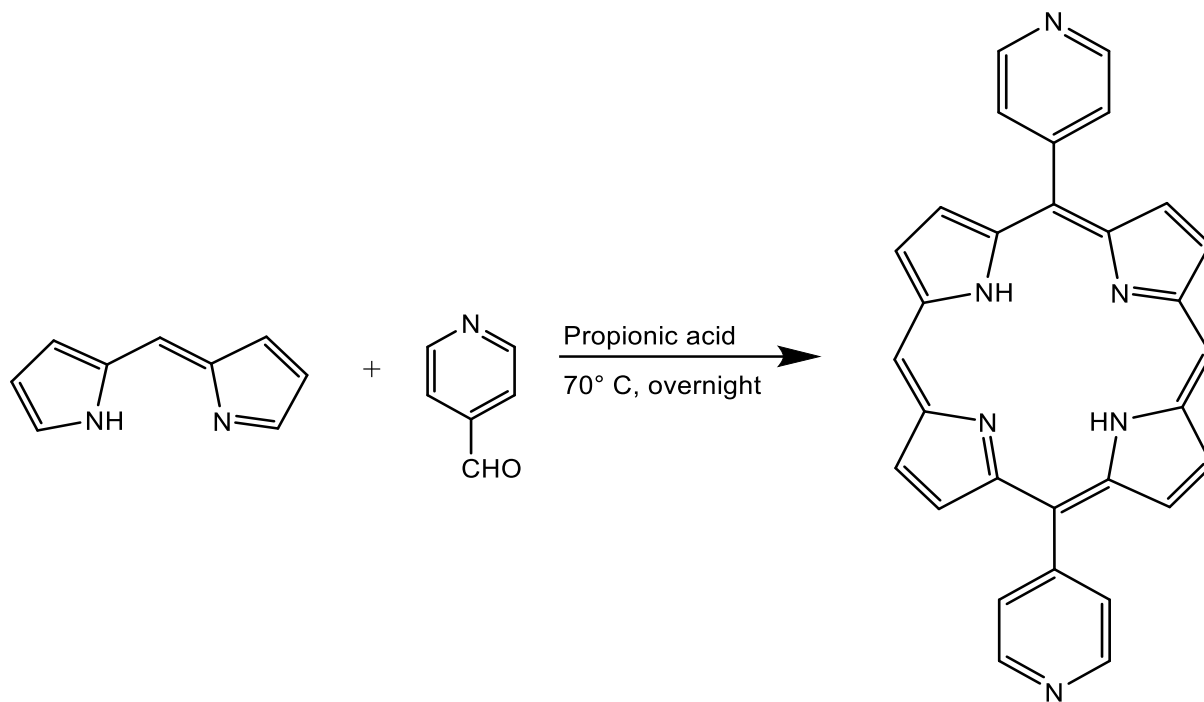
#### Πειραματική Διαδικασία:

Αρχικά ζυγίζονται 0.3017 gr TPP-NH<sub>2</sub> τα οποία παράχθηκαν από την προηγούμενη πειραματική διαδικασία και μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη των 500 ml. Στην σφαιρική φιάλη, προστίθενται 150 ml διαλύτη DCM και 1.5002 gr (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O και το μίγμα αυτό θερμαίνεται στους 50°C σε ελαιόλουτρο υπό συνθήκες ήπιας ανάδευσης. Η αντίδραση αυτή αφήνεται όλη νύχτα να αναδεύεται. Το επόμενο πρωί, πραγματοποιήθηκε έλεγχος αντίδρασης με πλακίδιο TLC silica σποτάροντας το διάλυμα της αντίδρασης και την πρότυπη TPP-NH<sub>2</sub> διαλυμένη σε DCM. Τα αποτελέσματα αυτού ήταν μπάντες που οφείλονται σε περίσσεια Zn. Εφόσον, τα αποτελέσματα του TLC δεν ήταν τα επιθυμητά ήταν αναγκαία η πραγματοποίηση dry-column. Έτσι, στο περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης προστέθηκε μικρή ποσότητα (2-3 κουταλιές) silica gel και έπειτα επιτεύχθηκε απόσταξη για την απομάκρυνση του διαλύτη. Σημαντικό να αναφερθεί αποτελεί το γεγονός ότι στο σύστημα της απόσταξης τοποθετήθηκε παγίδα καθώς η silica, είναι λεπτόκοκκη και υπάρχει κίνδυνος απορρόφησης στο σύστημα της απόσταξης. Με το πέρας της απόσταξης, επιλέγεται το κατάλληλο μέγεθος κολώνας, προστίθεται βαμβάκι, στρώμα άμμου, silica με διαλύτη DCM-Hexane 8:2, στρώμα άμμου, αφήνεται ροή διαλύτη ούτως να επιτευχθεί η ελάχιστη δυνατή διαλυτότητα του στερεού της σφαιρικής (silica με προιον), προσθήκη στρώματος άμμου και τέλος τον

διαλύτη. Ακολούθως, στην κολώνα δημιουργούνται κάποιες μπάντες εκ των οποίων οι πρώτες που συλλέγονται οφείλονται στην ένωση TPP-NH<sub>2</sub> και σε άλατα Zn. Η τελευταία μπάντα οφείλεται στο επιθυμητό προϊόν και αυτό αναγνωρίζεται μέσω της πραγματοποίησης TLC πλακιδίου silica. Εφόσον, η μπάντα αυτή είναι η τελευταία και αποτελεί το επιθυμητό προϊόν προστίθενται πιο πολικοί διαλύτες για να γίνει συλλογή της ουσίας αυτής γρηγορότερα. Πιο συγκεκριμένα, οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι DCM-MeOH 1%, DCM-MeOH 95:5 και THF. Τα κλάσματα αυτά λοιπόν μεταφέρθηκαν σε σφαιρικές φιάλες και έπειτα αποστάχθηκε το περιεχόμενο τους εφαρμόζοντας αντλία κενού για την απομάκρυνση υπολειμμάτων διαλύτη. Στην συνέχεια, ζυγίστηκαν από το ίζημα της σφαιρικής περίπου 5 mg σε Eppendorf και διαλύθηκαν σε DMSO για την λήψη φάσματος NMR. Μέρος, της υπόλοιπης ποσότητας του ιζήματος αφού διαλύθηκε σε CHCl<sub>3</sub>, χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία πλακιδίου silica TLC στο οποίο παρατηρήθηκε ότι υπήρχαν ακαθαρσίες μαζί με το προϊόν. Προκειμένου λοιπόν να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες αυτές προστέθηκε εξάνιο στο οποίο οι πορφυρίνες είναι αδιάλυτες και έπειτα τοποθετήθηκε σε πάγο για να καθιζάνουν γρηγορότερα οι ακαθαρσίες. Στο μίγμα αυτό, επιτεύχθηκε διήθηση αλλά και πάλι δεν ήταν καθαρό. Ως μια δεύτερη λύση, προστέθηκε μεθανόλη στον ηθμό και παρατηρήθηκε μέσω TLC ότι το ίζημα ήταν πιο καθαρό αυτή την φορά. Παρόλα αυτά, με την προσθήκη μεθανόλης ποσότητα του επιθυμητού προϊόντος πέρασε στο διήθημα οπότε, ήταν απαραίτητη η απόσταξη του διηθήματος. Βέβαια, το ίζημα αυτό του διηθήματος δεν ήταν καθαρό προϊόν αλλά περιείχε και προσμίξεις. Έτσι, ποσότητα εξανίου προστέθηκε στο ίζημα και αυτό γιατί η πορφυρίνη είναι αδιάλυτη στον συγκεκριμένο διαλύτη. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε ξανά διήθηση και στο διήθημα πέρασαν μόνο οι προσμίξεις επειδή μόνο αυτές είναι διαλυτές στο εξάνιο. Ποσότητα ιζήματος διαλύθηκε σε DCM και έπειτα με την βοήθεια τριχοειδούς σωλήνα πραγματοποιήθηκε TLC με διαλύτη το DCM. Στο πλακίδιο silicas παρατηρήθηκαν προσμίξεις. Οπότε, έγινε αλλαγή της κωνικής της διήθησης και στην προηγούμενη κωνική πραγματοποιήθηκε ξανά διήθηση διότι περιείχε ποσότητα του προϊόντος και έπρεπε να παραμείνει στον ηθμό. Ακόμη, προστέθηκε παγωμένη μεθανόλη ούτως ώστε να μην διαλυθεί η πορφυρίνη αλλά μόνο οι προσμίξεις στον ηθμό. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε εξάνιο στον ηθμό για να απομακρυνθούν τυχόν διαλύτες από τον ηθμό και να ξηραθεί κατάλληλα η ουσία ούτως ώστε να μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα από αυτόν. Τέλος, το ίζημα μεταφέρθηκε σε ένα καινούριο φιαλίδιο και φυλάχθηκε.

### 3.6 Σύνθεση DPyP

Αντίδραση σύνθεσης ( 5,15-di-pyridyl-porphyrin):



Πειραματικά Δεδομένα:

Ένωση	FW	Ποσότητα	Όγκος	Πυκνότητα	eq	mmol
Dipyrromethane	199.07	550 mg			1	3.8175
Pyridine-4-carboxaldehyde	107.04	409 mg			1	3.8175
Propionic Acid			240 ml			

**Πίνακας 2:** Πειραματικά δεδομένα αντίδρασης των αντιδρώντων και προϊόντων όπου παρουσιάζονται οι ποσότητες, οι όγκοι, οι πυκνότητες, τα χημικά ισοδύναμα, τα mmol και το FW αυτών.

Πειραματική διαδικασία:

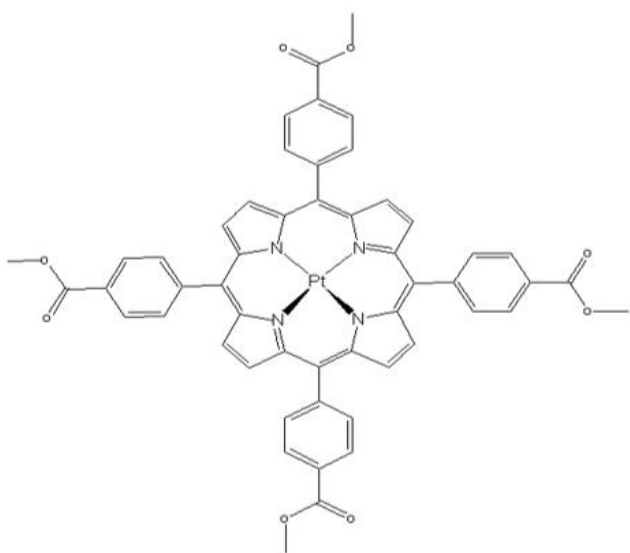
Αρχικά, ζυγίζονται 550 mg Dipyrromethane και 409 mg Pyridine-4-carboxaldehyde και οι δύο ενώσεις διαλύονται ξεχωριστά σε 20 ml παγωμένου προπιονικού οξέος. Έπειτα, τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται και μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη στην /876οποία εμπεριέχονται 200 ml καυτού (70°C) προπιονικού οξέος. Η διαδικασία μεταφοράς πραγματοποιείται περίπου σε 2 ώρες με την σταθερή ταχύτητα. Τέλος, το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση στους 70°C για όλο το βράδυ. Με το πέρας της αντίδρασης

και την δημιουργία TLC του μίγματος πρόκειται να παρατηρηθούν τουλάχιστον τρεις μπάντες που οφείλονται σε τρεις διαφορετικές πορφυρίνες. Το TLC πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH 3%. Στην συνέχεια η σφαιρική συνδέθηκε με ψυκτήρα και από εκεί έπειτα με αντλία κενού προκειμένου να συλλεχθεί μέσω θέρμανσης της σφαιρικής το προπιονικό οξύ σε δεύτερη σφαιρική φιάλη που είναι μέσα σε υγρό άζωτο. Με το πέρας της απόσταξης, προστέθηκε στην σφαιρική φιάλη ποσότητα διαλύτη DCM ούτως ώστε να διαλυθεί επαρκώς το ίζημα που υπήρχε σε αυτή , μετά να μεταφερθεί σε μια μονόλαιμη σφαιρική φιάλη και έπειτα έγινε απόσταξη για την απομάκρυνση του διαλύτη. Ακολούθως, προστέθηκε στο περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης ποσότητα DCM και silica gel και η κολώνα πακεταρίστηκε με διαλύτη DCM-MeOH 100:1, προστέθηκε άμμος και αφέθηκε η ελάχιστη ποσότητα διαλύτη για την μέγιστη διάλυση του περιεχομένου της σφαιρικής φιάλης. Οι επόμενοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην κολώνα είναι οι DCM-MeOH 1%,3%,4%,5% και όταν το κλάσμα που περιέχει το επιθυμητό προϊόν συλλέγεται , προστίθεται διαλύτης DCM-MeOH 15% ούτως ώστε μέσω TLC να παρατηρηθεί εάν το μαύρο χρώμα που περιέχεται στην κολώνα περιέχει ποσότητα προϊόντος. Με το TLC διαπιστώθηκε ότι τα κλάσματα που συλλέγεται δεν περιέχει ποσότητα προϊόντος οπότε η διαδικασία διαχωρισμού σταματάει. Παρόλα αυτά, μέσω του MALDI παρατηρείται ποσότητα προϊόντος σε πολύ μικρή περιεκτικότητα.



### 3.7 Προετοιμασία παραγωγής Υδρογόνου- Pt-TPP-tetraester

Δομή της ένωσης (5,10,15,20-tetra-methyl benzoate-porphyrin)Platinum(II):



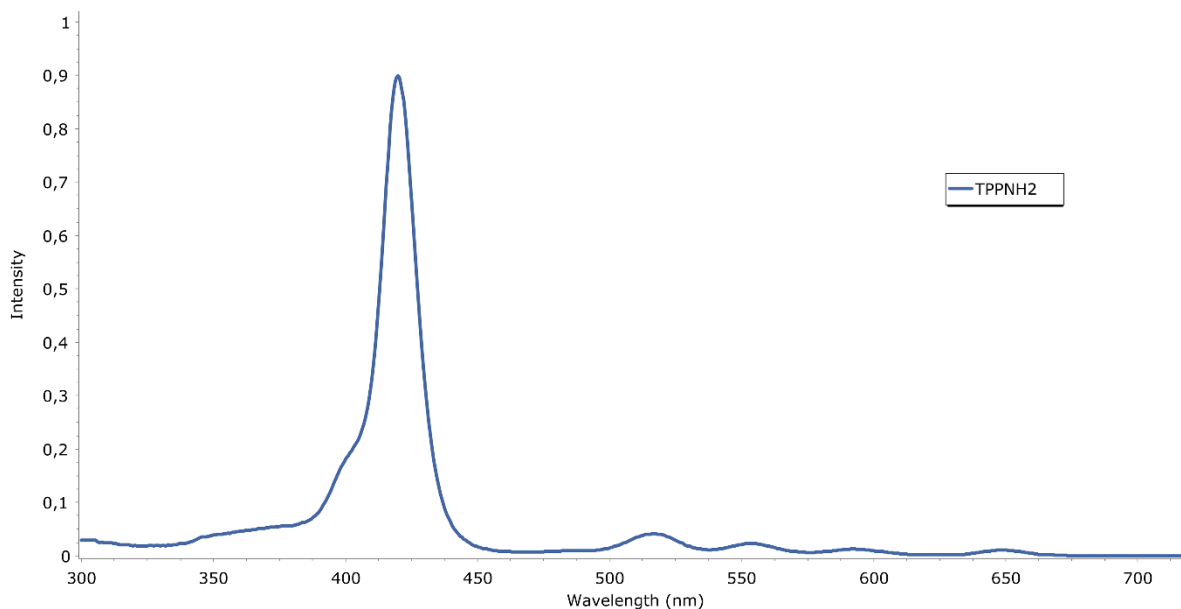
#### Πειραματική Διαδικασία:

Αρχικά, πραγματοποιείται η δημιουργία buffer μέσω της ζύγισης σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων 0.1761 gr Ασκορβικού οξέος τα οποία διαλύονται σε 5 ml υπερκάθαρου νερού. Στην συνέχεια, ρυθμίζεται το pH αυτού στο 4 μέσω της προσθήκης σταγόνων διαλύματος NaOH 1M και προστίθεται υπερκάθαρο νερό μέχρι τελικός όγκος να είναι 10 ml. Σκοπός είναι η δημιουργία διαλύματος συγκέντρωσης 1M. Ακολούθως, δημιουργείται buffer συγκέντρωσης 0.1 M μέσω της λήψης 5 ml διαλύματος buffer 1M και αραίωσης με υπερκάθαρο νερό μέχρι ο τελικός όγκος να είναι 50 ml. Στην συνέχεια, ζυγίζονται 1 και 5 mg Pt-TPP-tetraester σε ξεχωριστά φιαλίδια και προστίθεται διάλυμα buffer 5 ml με συγκέντρωση 0.1M και 1M αντίστοιχα στο κάθε φιαλίδιο. Τέλος, προστίθενται στα φιαλίδια μαγνητάκια και πραγματοποιείται απαέρωση με αέριο Άζωτο και έπειτα πωματίζονται. Η προετοιμασία της παρούσας ένωσης είναι μια διαδικασία που θα ακολουθείται με σκοπό την εισαγωγή του δείγματος σε ειδικά φιαλίδια και έπειτα στον αέριο χρωματογράφο GC-TCD για την λήψη αποτελεσμάτων παραγωγής αέριου υδρογόνου.

## 4.0 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ

### 4.1 TPP-NH<sub>2</sub>

#### Φάσμα απορρόφησης UV-Vis



**Εικόνα 13:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της ένωσης 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-(triphenyl)porphyrin

Πιο πάνω, παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης UV-Vis για το μόριο της 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-(triphenyl)porphyrin. Εφόσον η πορφυρίνη είναι ελεύθερη, χωρίς μέταλλο και έχει συμμετρία D<sub>2h</sub> το φάσμα να έχει 4 Q-bands κορυφές στην περιοχή των 500-650 nm με απορρόφηση 0.903 , 0.571 , 0.280, 0.265 αντίστοιχα και μια κύρια κορυφή Soret στην περιοχή των 400 nm με απορρόφηση (A) = 0.818.

*Υπολογισμοί για εύρεση μοριακού συντελεστή απορρόφησης (ε) για κάθε κορυφή:*

Για τις Q Bands :

1.  $A = 0.903$  ,  $b = 1\text{cm}$  ,  $\text{Conc} = 1\text{mg in } 25\text{ ml ή } 6.35 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$  ,  $M_r = 629.7\text{ g/mol}$   
 $\epsilon = 14220.4\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ L}$
2.  $A = 0.571$  ,  $b = 1\text{cm}$  ,  $\text{Conc} = 1\text{mg in } 25\text{ ml ή } 6.35 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$  ,  $M_r = 629.7\text{ g/mol}$   
 $\epsilon = 8992.1\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ L}$
3.  $A = 0.280$  ,  $b = 1\text{cm}$  ,  $\text{Conc} = 1\text{mg in } 25\text{ ml ή } 6.35 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$  ,  $M_r = 629.7\text{ g/mol}$   
 $\epsilon = 4409.4\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ L}$
4.  $A = 0.265$  ,  $b = 1\text{cm}$  ,  $\text{Conc} = 1\text{mg in } 25\text{ ml ή } 6.35 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$  ,  $M_r = 629.7\text{ g/mol}$

$$\epsilon = 4173.2 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$$

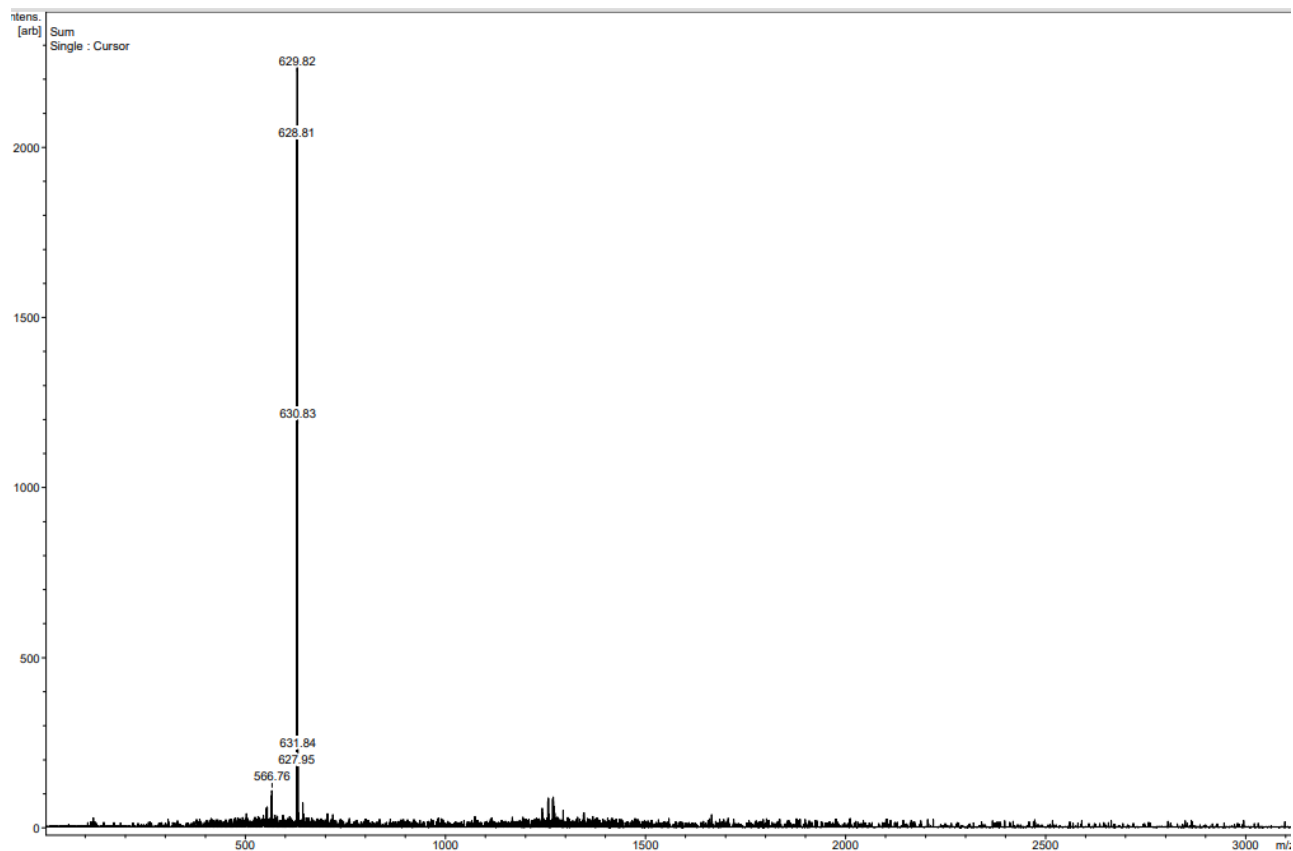
Για την *soret* :

Για τον υπολογισμό του μοριακού συντελεστή απορρόφησης στην περίπτωση της κύριας κορυφής χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα του φάσματος του αραιού διαλύματος. Ακριβώς γιατί, για να μπορέσουμε να χρησιμοποιήσουμε τον νόμο του Beer-Lambert χρειάζεται η απορρόφηση να είναι κοντά στο 1 και όχι μεγαλύτερη από αυτή όπως συμβαίνει στην περίπτωση του πυκνού διαλύματος.

$$A = 0.818, b = 1 \text{ cm}, \text{ Dilute: } 0.5 \text{ ml in } 10 \text{ ml THF} \text{ ή } 3.18 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}, M_r = 629.7 \text{ g/mol}$$

$$\epsilon = 257232.7 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$$

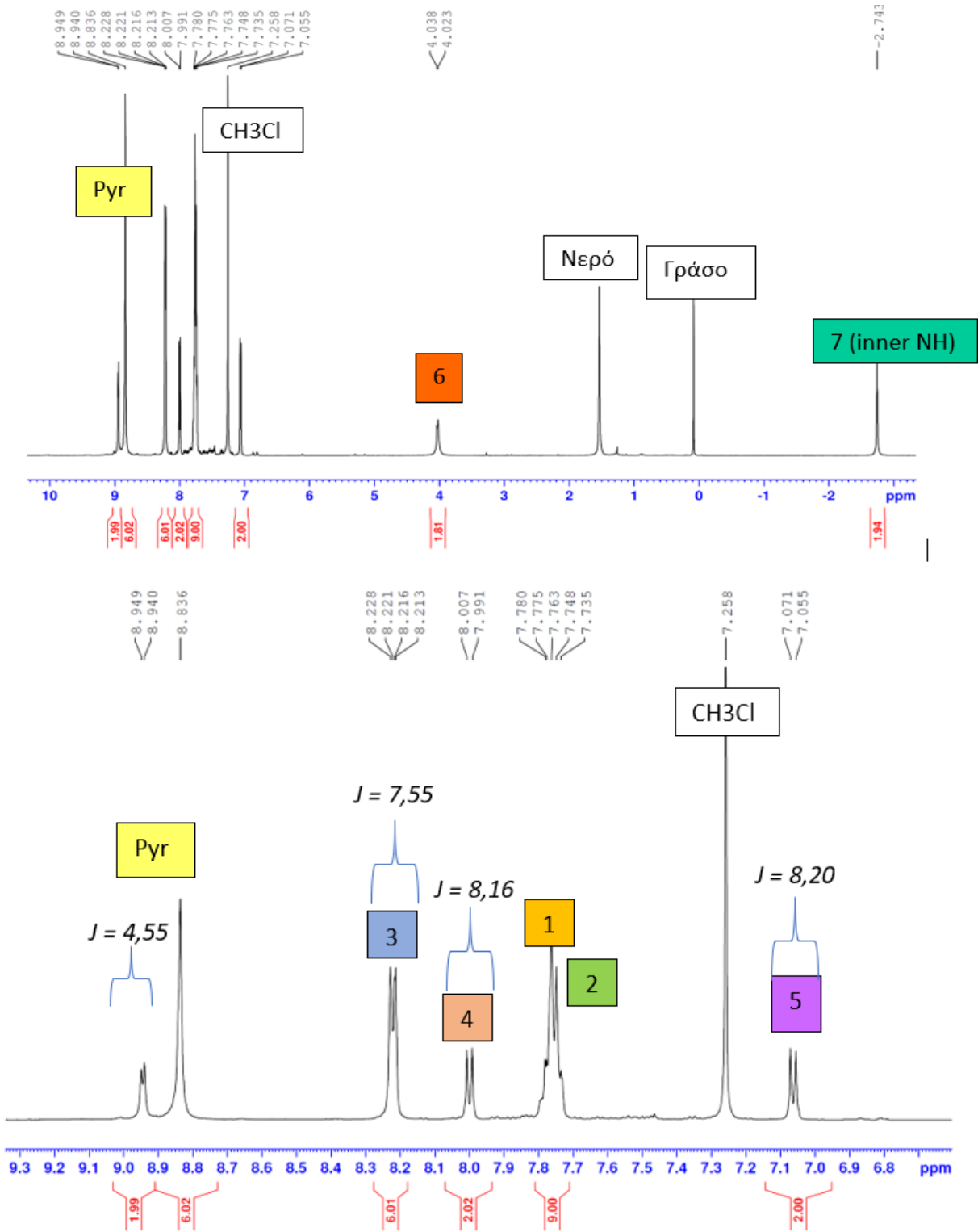
### Φάσμα MALDI-TOF



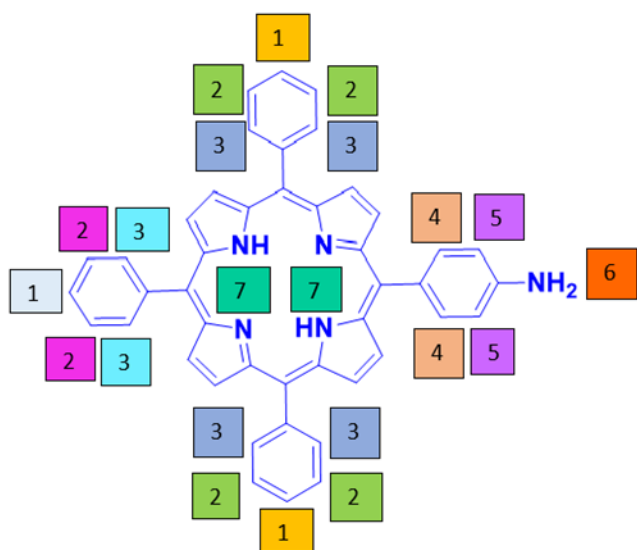
**Εικόνα 14:** Φάσμα MALDI TOF της TPP-NH<sub>2</sub>

Στο φάσμα MALDI TOF για το μόριο της TPP-NH<sub>2</sub> η κορυφή κοντά στα 627 m/z αντιστοιχεί στο μόριο TPP-NH<sub>2</sub> οπότε, ο στόχος της παρούσας πειραματικής επιτεύχθει.

Φάσμα Μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού:



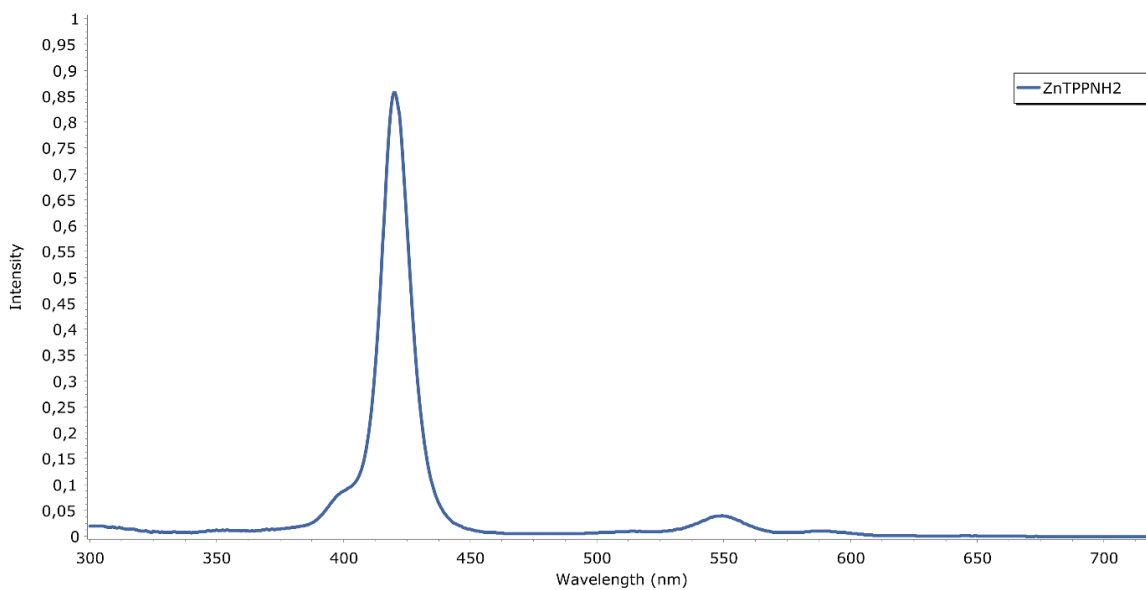
Εικόνα 15: Φάσμα NMR της TPP-NH<sub>2</sub>



Εικόνα 16: Απεικόνιση ισοδύναμων Η της TPP-NH<sub>2</sub> πορφυρίνης.

## 4.2 Zn-TPP-NH<sub>2</sub>

Φάσμα απορρόφησης UV-Vis:

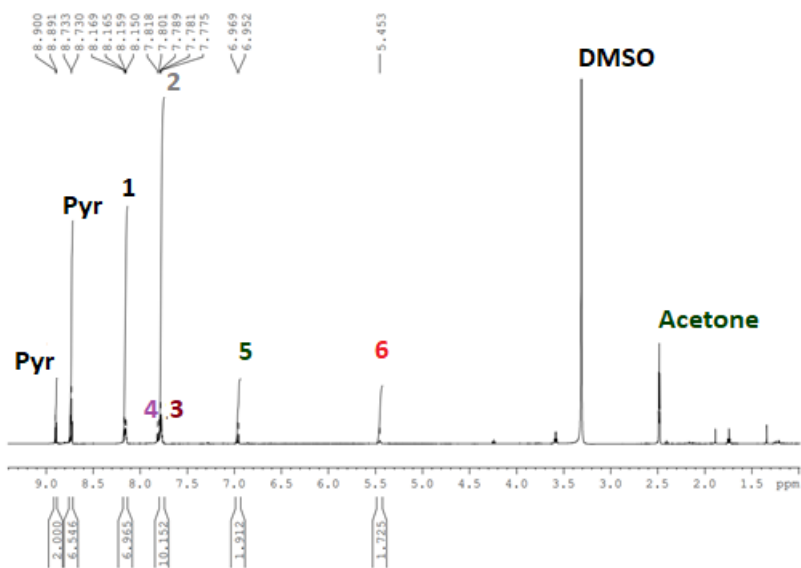


Εικόνα 17: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis της ένωσης Zn-TPP-NH<sub>2</sub>

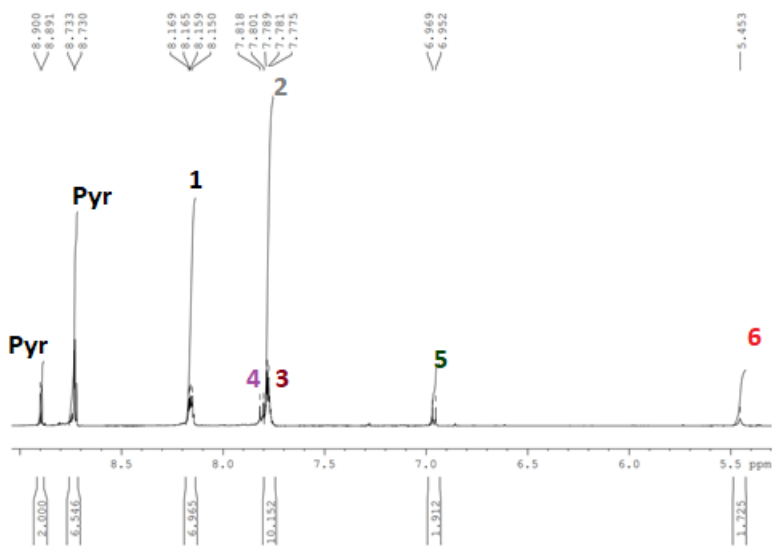
Στην πιο πάνω εικόνα, παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης UV-Vis για το μόριο της Zn-TPP-NH<sub>2</sub>. Αυτή την φορά η πορφυρίνη είναι μεταλλωμένη με ψευδάργυρο και έχει συμμετρία D<sub>4h</sub>. Επομένως, το φάσμα έχει 2 Q-bands κορυφές στην περιοχή των 550-600 nm και μια κύρια κορυφή Soret στην περιοχή

των 400 nm με απορρόφηση περίπου στα (A) = 0.850. Από το πλήθος των Q-bands συμπεραίνεται ότι η πορφυρίνη TPP-NH<sub>2</sub> έχει όντως μεταλλωθεί και η αντίδραση έγινε επιτυχώς.

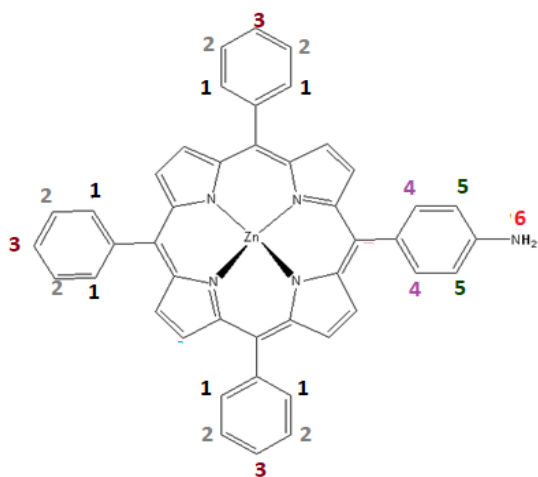
Φάσμα Μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού, <sup>1</sup>H-NMR:



**Εικόνα 18:** Φάσμα NMR της ένωσης Zn-TPP-NH<sub>2</sub>



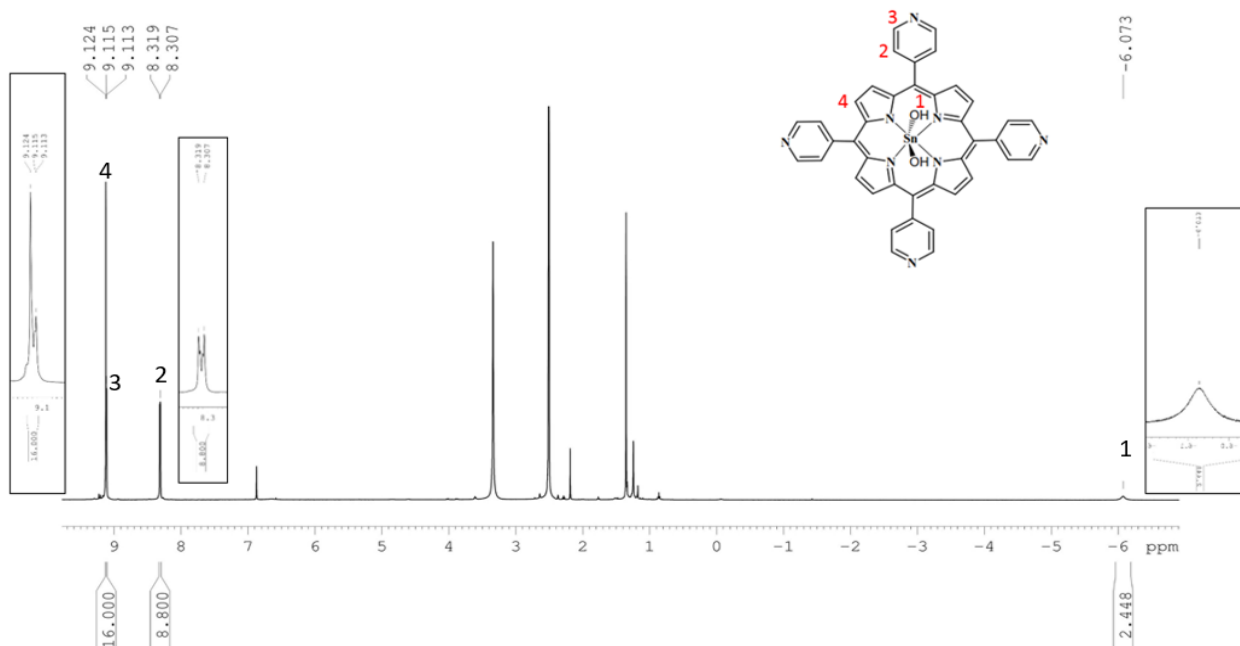
**Εικόνα 19:** Φάσμα NMR της ένωσης Zn-TPP-NH<sub>2</sub> σε μεγέθυνση.



**Εικόνα 20:** Όμοια πρωτόνια της ένωσης Zn-TPyP-NH<sub>2</sub>. Οι αριθμοί είναι αντίστοιχοι με αυτούς των κορυφών του φάσματος 1H NMR.

### 4.3 SnTPyP (OH)<sub>2</sub>

Φάσμα Μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού, <sup>1</sup>H-NMR:



**Εικόνα 21:** Φάσμα πρωτονίου 1H-NMR SnTPyP (OH)<sub>2</sub> in DMSO-d<sub>6</sub>

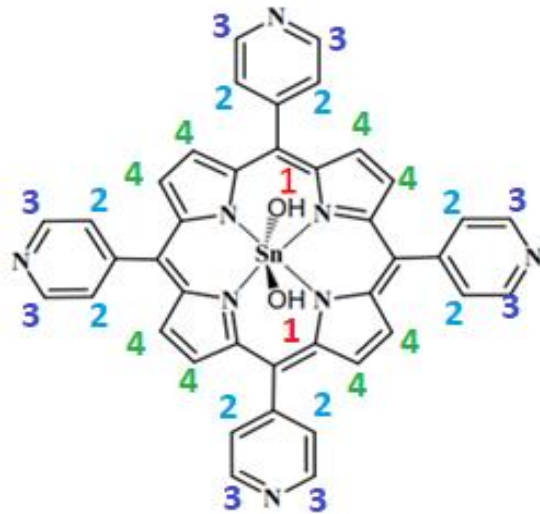
Στην πιο πάνω εικόνα παρουσιάζεται το φάσμα πρωτονίου <sup>1</sup>H-NMR SnTPyP (OH)<sub>2</sub> in DMSO-d<sub>6</sub> και οι κορυφές που εμφανίζονται σε αυτό οφείλονται στα εξής:

Το πρωτόνιο του υδροξυλίου βρίσκεται στο εσωτερικό του πορφυρινικού δακτυλίου, κάτι που το καθιστά ιδιαίτερα προστατευμένο. Έχοντας υπόψη την θέση του πρωτονίου στο μόριο της ένωσης αναμένεται να βρίσκεται κοντά στην περιοχή των  $-2\text{ppm}$ . Παρόλα αυτά, παρουσία μετάλλου και συγκεκριμένα του Sn το πρωτόνιο προστατεύεται ακόμη περισσότερο και η θέση του στο φάσμα είναι στα  $-6,073\text{ ppm}$ . Η κορυφή είναι απλή διότι δεν υπάρχουν διαφορετικά γειτονικά υδρογόνα που να προκαλούν σχάση της κορυφής. Η ολοκλήρωση της είναι 2,448 διότι υπάρχουν σύνολο δύο όμοια πρωτόνια, τα πρωτόνια των δύο υδροξυλίων.

Τα πρωτόνια 2 και 3 της πυριδίνης είναι απομακρυσμένα σχετικά από τον πορφυρινικό δακτύλιο. Παρόλα αυτά, η πυριδίνη είναι μια ετεροαρωματική ένωση οπότε τα δύο πρωτόνια αναμένονται να βρίσκονται κοντά στην περιοχή των  $8-9\text{ ppm}$ . Η παρουσία όμως του αζώτου κοντά στο πρωτόνιο 3 το αποπροστατεύει διότι, λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονιακού νέφους. Έτσι, το πρωτόνιο 3 ως λιγότερα προστατευμένο από το 2 βρίσκεται πιο αριστερά από αυτό. Όσον αφορά την ολοκλήρωση των δύο κορυφών των πρωτονίων 3 και 2 είναι κοντά στο 8 διότι για κάθε είδος πρωτονίου υπάρχουν στο σύνολο 8 όμοια πρωτόνια. Η σχάση των δύο κορυφών είναι διπλή διότι και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει ένα διαφορετικό γειτονικό υδρογόνο. Το πρωτόνιο 4 είναι και αυτό σχετικά απομακρυσμένο από το εσωτερικό του πορφυρινικού δακτυλίου οπότε δεν είναι τόσο προστατευμένο όσο το πρωτόνιο 1. Επίσης, το πρωτόνιο 4 ανήκει σε ετεροαρωματική ένωση. Έτσι, αναμένεται να βρίσκεται στην περιοχή των  $8-9\text{ ppm}$ . Η κορυφή του πρωτονίου στο φάσμα είναι απλή διότι δεν υπάρχουν διαφορετικά γειτονικά υδρογόνα και η ολοκλήρωση είναι περίπου 8 διότι στην ένωση υπάρχουν συνολικά 8 όμοια υδρογόνα. Άρα, η κορυφή που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο 4 είναι η πιο αριστερή κορυφή του φάσματος, περίπου στα  $9\text{ ppm}$ .



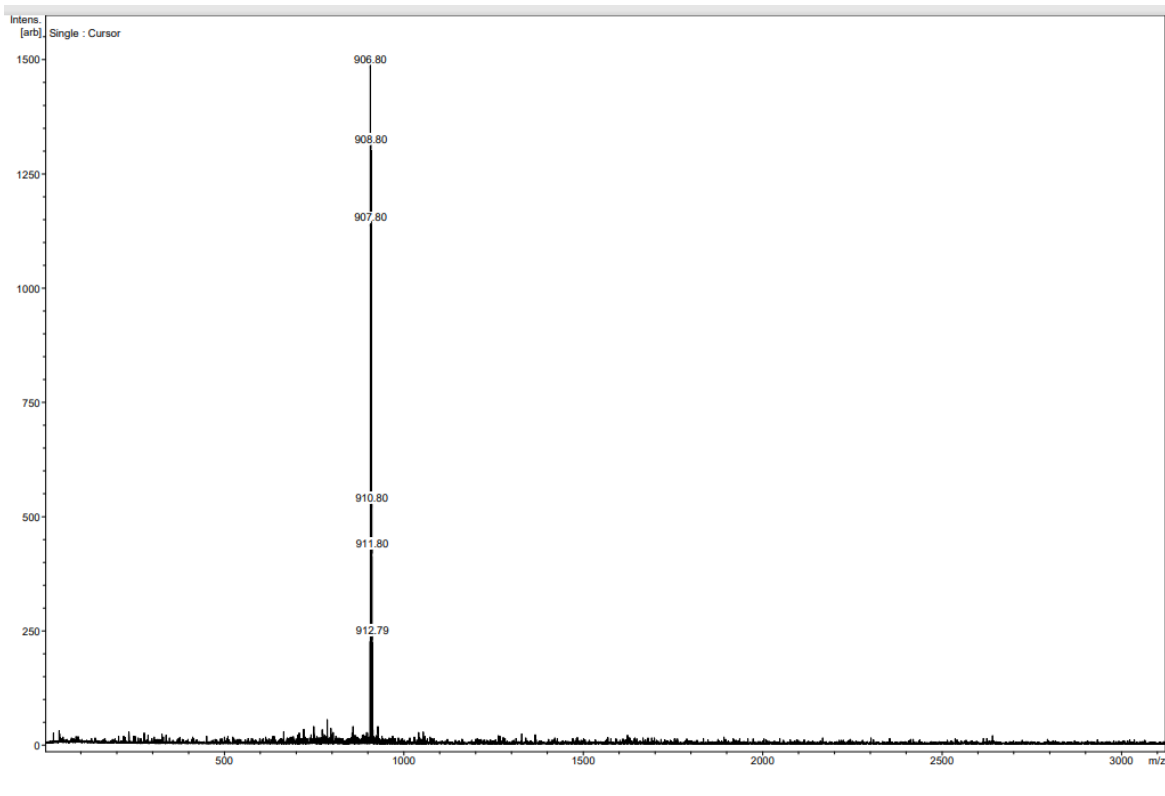
Χημικά ισοδύναμα υδρογόνα της ένωσης SnTPyP(OH)<sub>2</sub> :



**Εικόνα 22:** Όμοια πρωτόνια της ένωσης SnTPyP(OH)<sub>2</sub>. Οι αριθμοί είναι αντίστοιχοι με αυτούς των κορυφών του φάσματος <sup>1</sup>H NMR.

#### 4.4 Cu-TPP-tetra-ester

Φάσμα MALDI-TOF:

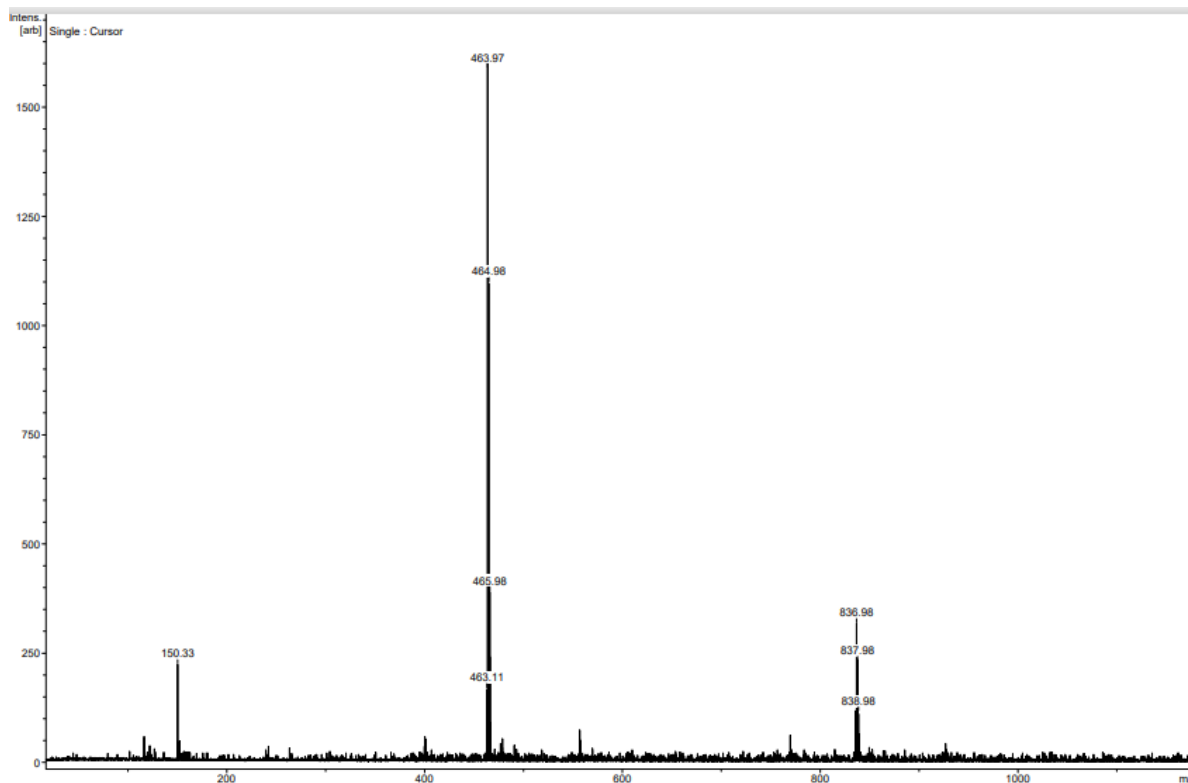


**Εικόνα 23:** Φάσμα MALDI-TOF της ένωσης Cu-TPP-tetra-ester

Στο φάσμα MALDI TOF για το μόριο της Cu-TPP-tetra-ester η κορυφή κοντά στα 906 m/z αντιστοιχεί στο μόριο Cu-TPP-tetra-ester οπότε, ο στόχος της παρούσας πειραματικής επιτεύχθει.

## 4.5 DPyP

### Φάσμα MALDI-TOF:



**Εικόνα 24:** Φάσμα MALDI-TOF της Διπυρίδυλο πορφυρίνης

Στο φάσμα MALDI TOF για το μόριο της Διπυρίδυλο πορφυρίνης η κορυφή κοντά στα 463 m/z αντιστοιχεί στο μόριο Διπυρίδυλο πορφυρίνης οπότε, ο στόχος της παρούσας πειραματικής επιτεύχθει.

## 5.0 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κεσσίλογλου Δ. , Ψωμάς Γ. , "ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ", εκδόσεις Ζήτη
- [2] Inorganic Chemistry, Shriver and Atkins, Fifth Edition
- [3] John McMurry "Οργανική Χημεία " ,Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 4η έκδοση
- [4] Τοσσίδης Ι., Χημεία Ενώσεων Συναρμογής, Εκδόσεις Ζήτη, 2001
- [5] Daniel C. Harris, Ποσοτική και Ποιοτική Ανάλυση, τόμος Β', Π.Ε.Κ. 2010
- [6] <https://epub.ub.uni-muenchen.de/2549/1/2549.pdf> ,Nuclear magnetic resonance spectroscopy of porphyrins and metalloporphyrins (uni-muenchen.de)
- [7] Jianzhuang Jiang, Xianglin Jin, Ce li, Zhennan Gu, *A synthesis and structure of a water-soluble tetrapyridylporphyrinato tin(IV) chloride*, Chemistry Department, Peking University, Beijing, 100871, P.R. China.
- [8] Everly B. Fleischer, *The Structure of Porphyrins and Metalloporphyrins*, Department of Chemistry, University of Chicago, Chicago, Illinois Received May 16, 1969.
- [9] N Mongwaketsi, S Khamlich, B Klumperman, R Sparrow, M Maaza, *Optical spectroscopic studies on porphyrin nanorods/tubes for solar radiation harvesting*, University, Chemistry & Polymer Science Dept, Private Bag X1, Matieland, 7602, South Africa.
- [10] O. Bajjou, A. Bakour, M Khenfouch, M Baitoul, B Mothudi, M Maaza and E. Faulques, *pH and concentration effect on the optical absorption properties of Sn(V) tetrakis (4-pirydil) porphyrin functionalized graphene oxide*, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 984 (2018) 012004.
- [11] <https://www.creative-proteomics.com/technology/maldi-tof-mass-spectrometry.html>, MALDI-TOF Mass Spectrometry.
- [12] <https://www.chromatographyonline.com/view/flame-ionization-detector>, The Flame Ionization Detector, LCGC North America, LCGC North America-12-01-2005, Volume 23, Issue 12.
- [13] Rita Giovannetti, The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins, University of Camerino, Chemistry Section of School of Environmental Sciences, Camerino Italy.
- [14] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-processes>, Hydrogen Production processes.
- [15] Lazarides, T. et al, *Photocatalytic Hydrogen Production from a Noble Metal Free System Based on a Water-Soluble Porphyrin Derivative and a Cobaloxime Catalyst*. Chem. Commun., 2013, 50, 521-523
- [16] Ευαγγελής Χρήστος, Production of electricity and hydrogen by photocatalytic oxidation of organic compounds in a photoelectrochemical cell, 2013-11-11
- [17] Φιλίππαιου, Ελευθερία, Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της απόδοσης καταλυτών για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από υδατικά διαλύματα οργανικών ενώσεων με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών (ΜΔΕ), 2013-12-06.

- [18] Emmanouil Giannoudis, Elisabetta Benazzi, Joshua Karlsson, Graeme Copley, Stylianos Panagiotakis, Georgios Landrou, Panagiotis Angaridis, Vasilis Nikolaou, Chrysanthi Matthaiaki, Georgios Charalambidis\*, Elizabeth A. Gibson\*, and Athanassios G. Coutsolelos\*, *Photosensitizers for H<sub>2</sub> Evolution Based on Charged or Neutral Zn and Sn Porphyrins*, *Inorganic Chemistry* 2020, 59, 3, 1611-1621.
- [19] Georgios Landrou, Athanassios A. Panagiotopoulos, Kalliopi Ladomenou and Athanassios G. Coutsolelos\*, *Photochemical hydrogen evolution using Sn-porphyrin as photosensitizer and a series of Cobaloximes as catalysts*, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2016; 20: 1–8.