

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΑ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ,
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ, ΓΙΑ
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

ΓΑΛΑΤΕΙΑ Ε. ΖΕΡΒΑΚΗ

Υπεύθυνος Καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

LABORATORY OF BIOINORGANIC CHEMISTRY



Doctoral Thesis

**BIOMIMETIC SUPRAMOLECULAR SYSTEMS,
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION, FOR SOLAR
ENERGY CONVERSION**

GALATEIA E. ZERVAKI

Thesis Supervisor: Athanassios G. Coutsolelos

HERAKLION 2015

Στο Μανώλη ...

“Το μυαλό δεν είναι ένα δοχείο για γέμισμα...

άλλα μια φωτιά για άναμμα.”

Πλούταρχος

“Your task is not to foresee the future,

but to enable it.”

Antoine de Saint Exupéry

Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ. ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ

Καθηγητής (Επιβλέπων), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Παναγιώτης Αγγαρίδης

Λέκτορας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Κωνσταντίνος Μήλιος

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Άννα Μητράκη

Καθηγήτρια, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Νικόλαος Ταγματάρχης

*Διευθυντής Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας,
Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών*

Παντελεήμων Τρικαλίτης

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Νικόλαος Χανιωτάκης

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω τη διδακτορική μου διατριβή στο εργαστήριό του και για την αμέριστη συμπαράστασή του. Στάθηκε δίπλα μου, όλα αυτά τα χρόνια της συνεργασίας μας, αρωγός και συμπαραστάτης στην πορεία μου με την πολύτιμη επιστημονική του γνώση.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνεργάτη μας κ. Νίκο Ταγματάρχη, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, καθώς και τα μέλη του εργαστηρίου του, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων πάνω στις νανοδομημένες μορφές άνθρακα (carbon nanohorns), αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής. Ακόμα, ευχαριστώ τον συνεργάτη μας Ganesh Sharma (R&D Center for Engineering and Science, JEC Group of Colleges, India), για τις μελέτες εφαρμογής των χρωστικών σε ηλιακές κυψέλες.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής, τους Καθηγητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, Π. Τρικαλίτη και Ν. Χανιωτάκη, τον Επίκουρο Καθηγητή Κ. Μήλιο, την Καθηγήτρια Α. Μητράκη του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών και τον Δρ. Π. Αγγαρίδη, Λέκτορα του Τμήματος Χημείας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, που δέχτηκαν να συμμετέχουν στην κρίση της διδακτορικής μου διατριβής.

Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοανόργανης Χημείας, τον Δρ. Γιώργο Χαραλαμπίδη, την Δρ. Πόπη Λαδωμένου, τη Δρ. Χριστίνα Στάγγελ, την Αθανασία Πέτρου, τον Τσαμπίκο Καρίκη, τον Βασίλη Νικολάου, τον Γιώργο Λάνδρου, την Αγάπη Νικηφόρου, τη Σοφία Μαργιώλα, τον Στέλιο Χαρισιάδη, τον Θανάση Παναγιωτόπουλο, φυσικά δεν ξεχνώ κάποια από τα παλαιότερα μέλη, τη Δρ. Δήμητρα Δαφνομήλη, την Δρ. Ειρήνη Γεωργακάκη, τον Δρ. Θοδωρή Λαζαρίδη, τη Μελίνα, την Αλεξάνδρα, και πολλούς άλλους παλιούς και νέους. Τους ευχαριστώ ολόψυχα για την βοήθεια, τη συνεργασία, τις συζητήσεις μας, και γενικότερα, για το τόσο ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε όλα αυτά τα χρόνια.

Ακόμα, θέλω να εκφράσω τη βαθιά μου ευγνωμοσύνη στην οικογένειά μου, τους γονείς μου, τον αδερφό μου, τον σύζυγό μου, Γιώργο, και τις φίλες μου, για την δύναμη που μου δίνουν καθημερινά, για την παρότρυνση να συνεχίσω και να πετύχω τους στόχους μου, για την συμπαράσταση, επειδή είναι πάντα παρόντες, και για πολλά ακόμα. Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το χρωστάω στο παιδί μου, τον Μανώλη, όχι μόνο για την υπομονή του, αλλά για την αγάπη του και το χαμόγελό του.

«Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου».



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικές πληροφορίες

Όνοματεπώνυμο: **Γαλάτεια Εμμ. Ζερβάκη**
Τόπος Γέννησης: Ηράκλειο, Κρήτη
Ημερομηνία γέννησης: 29/12/1985
Υπηκοότητα: Ελληνική
Οικογενειακή κατάσταση: Έγγαμη, 1 παιδί
Διεύθυνση κατοικίας: Μάνου Κατράκη 292
Φοινικιά, Ηράκλειο Κρήτης
Τηλ. 2810528912
E-mail address: zgalateia@gmail.com

Σπουδές

2000 – 2003: 5^ο Ενιαίο Λύκειο Ηρακλείου, βαθμός απολυτηρίου: “Λίαν Καλώς” 17,7 / 20.
2003 – 2007: Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Βαθμός πτυχίου: “Λίαν Καλώς” 8,02 / 10.
2007 – 2009: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης (M.Sc.), Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Βαθμός πτυχίου: “Άριστα” 8,77/10.

Διακρίσεις – Υποτροφίες

2004 – 2005: Βραβείο Επίδοσης κατά το 2^ο έτος προπτυχιακών σπουδών από το Ι.Κ.Υ.
2008 – 2009: Υποτροφία από το Ίδρυμα Μποδοσάκη για μεταπτυχιακές σπουδές.

2010 – 2013: Υποτροφία με αριστείο από το Ερευνητικό πρόγραμμα “Ηράκλειτος ΙΙ – Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας”.

Ερευνητική Εμπειρία

07/2006 – 10/2006: Πρακτική Άσκηση στην Ελληνική Εταιρεία Εμφιαλώσεως Coca Cola-3E με θέμα: *«Ποιοτικός και Μικροβιολογικός Έλεγχος κατά την παραγωγική διαδικασία καταναλωτικών προϊόντων»*.

2006 – 2007: Διπλωματική Εργασία: *«Νέα πορφυρινικά σύμπλοκα ως πρόδρομες ενώσεις για θεραπευτικές εφαρμογές στην ιατρική»*
Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας και Ενώσεων Συναρμογής
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Επιστημονικά Υπεύθυνος: Καθηγητής Κουτσολέλος Αθανάσιος

2007 – 2009: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης (M.Sc.): *«Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων διμερών πορφυρινικών παραγώγων για χρήση σε φωτονικά συστήματα»*
Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας και Ενώσεων Συναρμογής
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Επιστημονικά Υπεύθυνος: Καθηγητής Κουτσολέλος Αθανάσιος

2009 – Σήμερα: Διδακτορική διατριβή (Ph.D.) στο Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας και Ενώσεων Συναρμογής
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Επιστημονικά Υπεύθυνος: Καθηγητής Κουτσολέλος Αθανάσιος

Διδακτική Εμπειρία

09/2004 – 02/2005: Βοηθός Προπτυχιακών Εργαστηρίων για την παρασκευή διαλυμάτων και προετοιμασία του χώρου εργαστηρίου για την διεξαγωγή των πειραμάτων στα εργαστήρια Οργανικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

01/2008 – 07/2008: Εργαστηριακός Βοηθός, Εργαστήρια Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

01/2009 – 07/2009: Εργαστηριακός Βοηθός, Εργαστήρια Γενικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά - πολύ καλή γραφή και ανάγνωση, Επίπεδο B2, First Certificate in English (Cambridge).

Γνώσεις Η/Υ

Γνώση και χρήση Η/Υ σε περιβάλλον MS Windows 9x/2000/XP/Vista, προγράμματα του Microsoft Office (*Word, Excel, Power Point, Access, Front Page, etc*), προγράμματα χημείας (*ChemOffice - ChemDraw, Chem3D, Isis Draw, Mestrec, Spectrum, Microcal Origin 7.5*), Πιστοποιητικό i-skills Basic I.T. Thematic (*Microsoft Office - Word, Excel, Power Point, Internet*), Βασικές γνώσεις περιβάλλοντος Linux - Fortran, vi editor.

Γενικές Γνώσεις

Συστήματα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης ISO 14001:2004
Τεχνικές ανάλυσης οίνου

Αναλυτικές Μέθοδοι

Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού (UV - Vis)
Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)
Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)
Φασματοσκοπία Μάζας (MALDI – TOF)
Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-ray)

Αναλυτική μέθοδος Κυκλικής Βολταμετρίας (CV)
Αέρια Χρωματογραφία (GC)
Υγρή χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC)

Δημοσιεύσεις

1. Pagona G.; Zervaki G. E.; Sandanayaka A. S. D.; Ito O.; Charalambidis G.; Hasobe T.; Coutsolelos A. G.; Tagmatarchis N., “*Carbon Nanohorn–Porphyrin Dimer Hybrid Material for Enhancing Light-Energy Conversion*” *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9439–9449. (impact factor: 4.81)
2. G. E. Zervaki, M. S. Roy, M. K. Panda, P. A. Angaridis, E. Chrissos, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, “*Efficient sensitization of dye sensitized solar cells (DSSCs) by novel triazine-bridged porphyrin-porphyrin dyads*”, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52* (17), pp 9813–9825. (impact factor: 4.59)
3. G. E. Zervaki, E. Papastamatakis, P. A. Angaridis, M. Singh, R. Kurchania, T. N. Kitsopoulos, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, “*Propeller-shaped, triazine-linked porphyrin triads as efficient sensitizer for dye sensitized solar cells*”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1020-1033. (impact factor: 3.12)
4. G. E. Zervaki, P. A. Angaridis, E. N. Koukaras, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, “*Dye-sensitized solar cells based on triazine-linked porphyrin dyads containing one or two carboxylic acid anchoring groups*”, *Inorg. Chem. Front.* 2014, **1**, 256-270.
5. Sharma, G.; Zervaki, G.; Angaridis, P.; Kitsopoulos, T.; Papastamatakis, E.; Coutsolelos, A., “*A Triazine-bridged Porphyrin Triad as Electron Donor for Solution-processed Bulk Heterojunction Organic Solar Cells*”, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (11), 5968–5977. (impact factor: 4.81)
6. G. D. Sharma, G. E. Zervaki, P. A. Angaridis, G. Charalampidis, A. Vatikioti, K. S. V. Gupta, T. Gayathri, P. Nagarjuna, S. P. Singh, M. Chandrasekharam, A. Banthiya, K. Bhanuprakash, A. Petrou, A. G. Coutsolelos, “*Stepwise co-sensitization as a useful tool for enhancement of power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells: the case of an unsymmetrical porphyrin dyad and a metal-free organic dye*”, *Organic Electronics* **15** (2014), 1324 – 1337. (impact factor: 3.84)
7. G. D. Sharma, G. E. Zervaki, P. Aggaridis, A. G. Coutsolelos, “*New solution processed bulk-heterojunction organic solar cells based on a triazine-bridged*

porphyrin dyad as electron donor”, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 50819-50827. (impact factor: 3.71)

8. G. D. Sharma, G. E. Zervaki, K. Ladomenou, E. N. Koukaras, P. P. Angaridis, A. G. Coutsolelos, “*Donor-p-acceptor, triazine-linked porphyrin dyads as sensitizers for dye-sensitized solar cells*”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2015**, 19, 175-191. (impact factor: 1.36)
9. G. E. Zervaki, A. Nikiforou, V. Nikolaou, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, “*Scorpion*’-shaped mono(carboxy)porphyrin-(BODIPY)₂, a novel triazine bridged triad: synthesis, characterization and dye sensitized solar cell (DSSC) applications”, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 5652-5664.
10. G. D. Sharma, S. A. Siddiqui, A. Nikiforou, G. E. Zervaki, I. Georgakaki, K. Ladomenou, A. G. Coutsolelos, “*A mono(carboxy)porphyrin-triazine-(bodipy)₂ triad as a donor for bulk heterojunction organic solar cells*”, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 6209-6217.
11. G. E. Zervaki, Vasilitsa Tsaka, Alexandra Vatikioti, Irene Georgakaki, Vasilis Nikolaou, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, “*Triazine di(carboxy)Porphyrin Dyad versus a Triazine di(carboxy) Porphyrin Triad for sensitizers in DSSC*”, **2015**, accepted in *Dalton Transactions*. (impact factor: 4.10)
12. G. D. Sharma, P. A. Angaridis, S. Pipou, G. E. Zervaki, V. Nikolaou, R. Misra, A. G. Coutsolelos, “*Efficient co-sensitization of dye-sensitized solar cells by novel porphyrin/triazine dye and tertiary aryl-amine organic dye*”, *Organic Electronics* 25 (2015), 295 – 307. (impact factor: 3.84)

Συμμετοχή σε συνέδρια – σεμινάρια

1. Παρακολούθηση ημερίδας με θέμα: «*Διδακτική της Χημείας στη Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση*», Ένωση Ελλήνων Χημικών, Περιφερειακό τμήμα Κρήτης, 1^η Οκτωβρίου 2006, Ηράκλειο Κρήτης.
2. Ζερβάκη Γ., Χαραλαμπίδης Γ., Κουτσολέλος Α.Γ., «*Νέα πορφυρινικά σύμπλοκα ως πρόδρομες ενώσεις για θεραπευτικές εφαρμογές στην ιατρική*», 13^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας (Poster session), 6 – 9 Ιουλίου 2007, Σαντορίνη.
3. Ζερβάκη Γ., Χαραλαμπίδης Γ., Κουτσολέλος Α.Γ., «*Σύνθεση και μελέτη νέων διμερών πορφυρινικών παραγώγων για χρήση σε φωτονικά συστήματα*», 10^ο

Συνέδριο Χημείας Ελλάδας-Κύπρου, «Χημική συνείδηση στον 21^ο αιώνα», 2 – 4 Ιουλίου 2009, Ηράκλειο, Κρήτη.

4. Coutsolelos A.G., Ladomenou K., Charalambidis G., Zervaki G.E., Lazarides T., Daphnomili D., "*Bio inspired derivatives for solar energy utilization*", 10th European Biological Inorganic Chemistry Conference, 22-26 June 2010, Thessaloniki, Greece.
5. Ladomenou K., Charalambidis G., Zervaki G.E., Pagona G., Tagmatarchis N., Coutsolelos A.G., "*Novel hybrid materials based on porphyrin dimers for photovoltaic applications*", Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 4-9 July 2010, New Mexico, USA.
6. Coutsolelos A.G., Zervaki G.E., Pagona G., Charalambidis G., Ladomenou K., Tagmatarchis N., "*Synthesis of novel porphyrin dimers for photovoltaic applications*", 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 6-17 September 2010, Valencia, Spain.
7. M. Kaliva, G. E. Zervaki, A. Coutsolelos, M. Vamvakaki, "*Polymer Porphyrin Nanoassemblies with Incorporated Gold Nanoparticles*", 8th Hellenic Polymer Society Symposium, October 2010, Hersonissos, Crete, Greece. (Best Poster Award in Polymer Chemistry)
8. G. Pagona, G. E. Zervaki, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, A. G. Coutsolelos, N. Tagmatarchis, "*Carbon nanohorns and dimer porphyrin conjugates in a photoelectrochemical cell construct. Preparation, characterization and photophysical properties evaluation*", 1st International Conference based on BioInspired Materials for Solar Energy Utilization (BIOSOL 2011), 12-17 September, Chania, Crete, Greece.
9. Παρακολούθηση σεμιναρίου με θέμα: «ISO 14001:2004, Επιθεωρητής/Επικεφαλής Επιθεωρητής Συστημάτων Περιβαλλοντικής Διαχείρισης (IEMA Certified)», Ένωση Ελλήνων Χημικών (Περιφερειακό Τμήμα Κρήτης), TÜV Hellas, 28 Απριλίου – 2 Μαΐου 2012, Επιστημονικό και Τεχνολογικό Πάρκο Κρήτης, Ηράκλειο
10. G. E. Zervaki, G. Charalambidis, M. K. Panda, A. G. Coutsolelos, "*Novel porphyrin dimer based on cyanuric chloride scaffold: synthesis, photophysical studies and self-assembly*", 5th International Conference "Micro&Nano2012" on Micro - Nanoelectronics, Nanotechnologies and MEMS, 7-10 October 2012, Heraklion, Crete, Greece.

11. Athanassios G. Coutsolelos, Galateia E. Zervaki, , Ganesh D. Sharma, Evangelos Papastamatakis, Panagiotis Angaridis, Vasilis Nikolaou, “*Novel triazine-linked porphyrin dyads and triads as efficient sensitization for Dye Sensitized Solar Cells*”, (*poster session*), 8th International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines "ICPP-8", 22-27 June 2014, Istanbul, Turkey.

CURICULUM VITAE

Surname ZERVAKI
First Name GALATEIA
Birth Place Heraklion, Crete
Birth Date 29/12/1985
Nationality Greek
Address 292, Manou Katraki street, Heraklion, Crete, Greece
Phone Number +30 2810 528912
E-mail zgalateia@gmail.com

Marital Status Married, 1 child

STUDIES *2003 – 2007:* Bachelor in Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Greece

2007 – 2009: M.Sc. in Bioinorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Greece

2009 – Today: Ph.D. Candidate in Bioinorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Greece

AWARDS *2004 – 2005:* Progress Scholarship from Greek National Scholarships Foundation (IKY)

2008 – 2009: Student Scholarship for Master Degree from Bodossaki Foundation

2010 – 2013: Heraklitos Grant Fellowship for Ph.D. degree from

MINEDU – European Commission

**WORKING
EXPERIENCE**

2006, July – 2006, October: Working as a chemist in The Coca Cola Company, producing “Quality and Microbiological Control”

2006 – 2007: Undergraduate thesis: «*Novel porphyrin complexes as precursors for therapeutic applications in medicine*».

Laboratory of Bioinorganic Chemistry, Chemistry Department,
University of Crete, Supervisor: Athanassios G. Coutsolelos.

2007 – 2009: M.Sc. in Inorganic Chemistry: «*Synthesis and characterization of novel dimer porphyrin complexes for photovoltaic applications*»

Student supervision in the laboratory.

Laboratory of Bioinorganic Chemistry, Chemistry Department,
University of Crete, Supervisor: Athanassios G. Coutsolelos.

2009 – Today: Ph.D. in Inorganic Chemistry: «*Biomimetic Supramolecular Systems, Synthesis And Characterization, For Solar Energy Conversion*»

Student supervision in the laboratory.

Laboratory of Bioinorganic Chemistry, Chemistry Department,
University of Crete, Supervisor: Athanassios G. Coutsolelos.

**TEACHING
EXPERIENCE**

09/2004 – 02/2005: Assistant at the Laboratory of Undergraduate Organic Chemistry. Experiment preparation and supervision.

Chemistry Department, University of Crete

01/2008 – 07/2008: Assistant at the Laboratory of Undergraduate Inorganic Chemistry. Experiment preparation, supervision and instruction. Demonstration of Inorganic Chemistry techniques.

Chemistry Department, University of Crete

01/2009 – 07/2009: Assistant at the Laboratory of Undergraduate General Chemistry. Experiment preparation, supervision and instruction. Demonstration of General and Inorganic Chemistry techniques. Chemistry Department, University of Crete

LANGUAGES

First Certificate in English by Cambridge University, B2 level

SKILLS

Excellent knowledge of MS Windows 9x/2000/XP/Vista, Microsoft Office (*Word, Excel, Power Point, Access, Front Page, etc*), Chemistry programmes (*ChemOffice - ChemDraw, Chem3D, Isis Draw, Mestrec, Spectrum, Microcal Origin 7.5*), i-skills Certificate Basic I.T. Thematic (*Microsoft Office - Word, Excel, Power Point, Internet*)

Operational knowledge of several spectroscopic methods: NMR, UV-Vis, X-Ray, MALDI – TOF, IR, Cyclic Voltametry, GC, HPLC.

Environmental Systems Management Surveyor ISO 14001
International Register of Certificated Auditors (IRCA)

CONFERENCES

1. Zervaki G., Charalambidis G., Coutsolelos A.G., “*Novel porphyrin complexes as precursors for therapeutic purposes in medicine*”, 13th Chemistry Conference of Post-graduate Students (Poster session), 6 – 9 July 2007, Santorini, Greece.
2. Zervaki G., Charalambidis G., Coutsolelos A.G., “*Synthesis and Study of novel dimer porphyrin derivatives for use in photonics*”, 10th Chemistry Conference of Greece – Cyprus, “Chemical Conscience in 21th Century”, 2 – 4 July 2009, Heraklion, Crete.
3. Coutsolelos A.G., Ladomenou K., Charalambidis G., Zervaki G.E., Lazarides T., Daphnomili D., “*Bio inspired derivatives for solar energy utilization*”, 10th European Biological Inorganic Chemistry Conference, 22-26 June 2010, Thessaloniki, Greece.

4. Ladomenou K., Charalambidis G., Zervaki G.E., Pagona G., Tagmatarchis N., Coutsolelos A.G., *"Novel hybrid materials based on porphyrin dimers for photovoltaic applications"*, Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 4-9 July 2010, New Mexico, USA.
5. Coutsolelos A.G., Zervaki G.E., Pagona G., Charalambidis G., Ladomenou K., Tagmatarchis N., *"Synthesis of novel porphyrin dimers for photovoltaic applications"*, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 6-17 September 2010, Valencia, Spain.
6. M. Kaliva, G. E. Zervaki, A. Coutsolelos, M. Vamvakaki, *"Polymer Porphyrin Nanoassemblies with Incorporated Gold Nanoparticles"*, 8th Hellenic Polymer Society Symposium, October 2010, Hersonissos, Crete, Greece. (Best Poster Award in Polymer Chemistry)
7. G. Pagona, G. E. Zervaki, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, A. G. Coutsolelos, N. Tagmatarchis, *"Carbon nanohorns and dimer porphyrin conjugates in a photoelectrochemical cell construct. Preparation, characterization and photophysical properties evaluation"*, 1st International Conference based on BioInspired Materials for Solar Energy Utilization (BIOSOL 2011), 12-17 September, Chania, Crete, Greece.
8. G. E. Zervaki, G. Charalambidis, M. K. Panda, A. G. Coutsolelos, *"Novel porphyrin dimer based on cyanuric chloride scaffold: synthesis, photophysical studies and self-assembly"*, 5th International Conference "Micro&Nano2012" on Micro - Nanoelectronics, Nanotechnologies and MEMS, 7-10 October 2012, Heraklion, Crete, Greece.
9. Athanassios G. Coutsolelos, Galateia E. Zervaki, , Ganesh D. Sharma, Evangelos Papastamatakis, Panagiotis Angaridis, Vasilis Nikolaou, *"Novel triazine-linked porphyrin dyads and triads as efficient sensitization for Dye Sensitized Solar Cells"*, (poster session), 8th International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines "ICPP-8", 22-27 June 2014, Istanbul, Greece.

PUBLICATIONS

1. Pagona G.; Zervaki G. E.; Sandanayaka A. S. D.; Ito O.; Charalambidis G.; Hasobe T.; Coutsolelos A. G.; Tagmatarchis N., “Carbon Nanohorn–Porphyrin Dimer Hybrid Material for Enhancing Light-Energy Conversion” *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9439–9449. (impact factor: 4.81)
2. G. E. Zervaki, M. S. Roy, M. K. Panda, P. A. Angaridis, E. Chrissos, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, “Efficient sensitization of dye sensitized solar cells (DSSCs) by novel triazine-bridged porphyrin-porphyrin dyads”, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52* (17), pp 9813–9825. (impact factor: 4.59)
3. G. E. Zervaki, E. Papastamatakis, P. A. Angaridis, M. Singh, R. Kurchania, T. N. Kitsopoulos, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, “Propeller-shaped, triazine-linked porphyrin triads as efficient sensitizer for dye sensitized solar cells”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1020-1033. (impact factor: 3.12)
4. G. E. Zervaki, P. A. Angaridis, E. N. Koukaras, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, “Dye-sensitized solar cells based on triazine-linked porphyrin dyads containing one or two carboxylic acid anchoring groups”, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 256-270.
5. Sharma, G.; Zervaki, G.; Angaridis, P.; Kitsopoulos, T.; Papastamatakis, E.; Coutsolelos, A., “A Triazine-bridged Porphyrin Triad as Electron Donor for Solution-processed Bulk Heterojunction Organic Solar Cells”, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (11), 5968–5977. (impact factor: 4.81)
6. G. D. Sharma, G. E. Zervaki, P. A. Angaridis, G. Charalampidis, A. Vatikioti, K. S. V. Gupta, T. Gayathri, P. Nagarjuna, S. P. Singh, M. Chandrasekharam, A. Banthiya, K. Bhanuprakash, A. Petrou, A. G. Coutsolelos, “Stepwise co-sensitization as a useful tool for enhancement of power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells: the case of an unsymmetrical porphyrin dyad and a metal-free organic dye”, *Organic Electronics* **15** (2014), 1324 – 1337. (impact factor: 3.84)
7. G. D. Sharma, G. E. Zervaki, P. Aggaridis, A. G. Coutsolelos, “New solution processed bulk-heterojunction organic solar cells based on a triazine-bridged porphyrin dyad as electron donor”, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 50819-50827. (impact factor: 3.71)

8. G. D. Sharma, G. E. Zervaki, K. Ladomenou, E. N. Koukaras, P. P. Angaridis, A. G. Coutsolelos, “Donor-p-acceptor, triazine-linked porphyrin dyads as sensitizers for dye-sensitized solar cells”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2015**, 19, 175-191. (impact factor: 1.36)
9. G. E. Zervaki, A. Nikiforou, V. Nikolaou, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, “Scorpion”-shaped mono(carboxy)porphyrin-(BODIPY)₂, a novel triazine bridged triad: synthesis, characterization and dye sensitized solar cell (DSSC) applications”, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 5652-5664.
10. G. D. Sharma, S. A. Siddiqui, A. Nikiforou, G. E. Zervaki, I. Georgakaki, K. Ladomenou, A. G. Coutsolelos, “A mono(carboxy)porphyrin-triazine-(bodipy)₂ triad as a donor for bulk heterojunction organic solar cells”, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 6209-6217.
11. G. E. Zervaki, Vasilitsa Tsaka, Alexandra Vatikioti, Irene Georgakaki, Vasilis Nikolaou, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, “Triazine di(carboxy)Porphyrin Dyad versus a Triazine di(carboxy) Porphyrin Triad for sensitizers in DSSC”, **2015**, accepted in *Dalton Transactions*. (impact factor: 4.10)
12. G. D. Sharma, P. A. Angaridis, S. Pipou, G. E. Zervaki, V. Nikolaou, R. Misra, A. G. Coutsolelos, “Efficient co-sensitization of dye-sensitized solar cells by novel porphyrin/triazine dye and tertiary aryl-amine organic dye”, *Organic Electronics* 25 (2015), 295 – 307. (impact factor: 3.84)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χλωροφύλλη στα φυτά είναι η δίοδος που η φύση χρησιμοποιεί για τη συγκομιδή του φωτός, αλλά και για τη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση. Η επιστημονική κοινότητα, εμπνευσμένη από την φυσική φωτοσύνθεση, εκμεταλλεύεται τις ιδιότητες χρωστικών για να σχεδιάσουν τεχνητά συστήματα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή και άλλες μορφές. Η συνεχής βελτίωση του σχεδιασμού και της αποτελεσματικότητας αυτών των τεχνητών συστημάτων ξεκινάει από την κατανόηση των βασικών αρχών των φωτοσυνθετικών διαδικασιών. Οι πορφυρίνες αποτελούν σημαντικό δομικό στοιχείο για την ανάπτυξη τέτοιων τεχνητών συστημάτων φωτομετατροπής, μιας και η ίδια η φύση τις χρησιμοποιεί στα φωτοσυνθετικά της κέντρα: η απλούστερη μονάδα του φυσικού φωτοσυνθετικού κέντρου θα μπορούσε να είναι ένα παράγωγο πορφυρίνης όπου ένας δότης ηλεκτρονίων και ένας δέκτης ηλεκτρονίων συνδέονται ομοιοπολικά ή «αυτοσυναρμολογούνται» μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων. Αποτελούν την καλύτερη επιλογή ως φωτοευαισθητοποιητές, λόγω των ιδιοτήτων τους, για τα οργανικά φωτοβολταϊκά συστήματα, και κυρίως για τις Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενης Χρωστικής (DSSC) ή σε υβριδικές ηλιακές κυψέλες. Δεν είναι τυχαίο το γεγονός ότι δύο δεκαετίες μετά την ανακάλυψη των DSSC, μία πορφυρίνη είναι η χρωστική που φέρει μια από τις υψηλότερες αποδόσεις (~ 13%) που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάζεται η σύνθεση νέων πορφυρινικών συμπλόκων, δυάδων και τριάδων, που δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές για εφαρμογές σε ηλιακές κυψέλες. Η εργασία αποτελείται από τρία μέρη. Στο πρώτο μέρος αναφέρεται η σύνθεση μιας δυάδας πορφυρινών, όπου οι πορφυρίνες ενώνονται μεταξύ τους με εστερικό δεσμό. Η δυάδα φέρει ελεύθερο καρβοξυλικό άκρο, μέσω του οποίου προσδένεται πάνω σε νανοκώνο άνθρακα, σχηματίζοντας ένα νέο υβριδικό υλικό. Οι φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιότητες του υλικού αυτού μελετώνται.

Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει τη σύνθεση νέων δυάδων πορφυρινών, όπου τα δομικά συστατικά έχουν ως συνδετικό κρίκο έναν δακτύλιο τριαζίνης. Οι δυάδες αποτελούνται από μεταλλωμένες με ψευδάργυρο πορφυρίνες, ή με μεταλλωμένες και «ελεύθερες βάσεις», καθώς επίσης, φέρουν, μία ή δύο, καρβοξυλικές ομάδες

πρόσδεσης, για να αγκιστρωθούν πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού της ηλιακής κυψέλης. Τέλος, θέλοντας να προστεθεί άλλο ένα χρωμοφόρο στη δομή του ευαισθητοποιητή, η σύνθεση νέων τριάδων πορφυρινών κυριαρχεί στο τρίτο κομμάτι της εργασίας: στις δύο από αυτές το τρίτο χρωμοφόρο είναι πορφυρίνη, αλλά η τρίτη αποτελείται από πορφυρίνη και BODIPY, τριάδα που απέφερε την καλύτερη απόδοση (6.20%), συγκριτικά με τις υπόλοιπες ενώσεις που αναφέρονται εδώ. Σε κάθε τριάδα, τα χρωμοφόρα ενώνονται μεταξύ τους μέσω του δακτυλίου της τριαζίνης καθώς, επίσης, φέρουν ένα ή δύο καρβοξυλικά οξέα ως ομάδες πρόσδεσης. Όλες αυτές οι ενώσεις χαρακτηρίζονται πλήρως και μελετώνται οι φωτοχημικές τους ιδιότητες, κατά την εφαρμογή τους σε ηλιακά κελιά.

Λέξεις κλειδιά: πορφυρίνη, ευαισθητοποιητής, χρωστική, ηλιακές κυψέλες, τριαζίνη, νανοκόνιο άνθρακα, υβριδικό υλικό, δυάδες πορφυρινών, τριάδες πορφυρινών, Bodipy

ABSTRACT

Chlorophylls in plants are the antennae that nature uses not only for light harvesting, but for electron transfer processes during photosynthetic procedure, as well. Scientific community, inspired by natural photosynthesis, takes advantage of the properties of dyes, in order to design artificial systems for the conversion of solar energy into electricity or other forms of energy. The continuous improvement of the design and the efficiency of those artificial photoconversion systems requires the understanding of the fundamentals of these processes. Porphyrins are an important building block for developing artificial photoconversion systems, since they are already utilized from the natural photosynthetic center: the simplest mimicking unit of that center could be a porphyrin-derivative where an electron donor and an electron acceptor moiety are covalently linked or self-assembled *via* weak interactions. Porphyrins constitute the best choice as photosensitizers, because of their properties, for organic photovoltaics, especially in dye-sensitized solar cells (DSSCs) or in hybrid solar cells. It's not a coincidence the fact that, two decades after the discovery of DSSCs, a porphyrin based sensitizer has exhibited one of the highest efficiencies (~13%) that have been reported so far.

In this thesis, the synthesis of novel porphyrin based sensitizers, dyads and triads, are presented, for photovoltaic applications. The research consists of three parts. In the first one, the synthesis of a porphyrin dyad is reported, where porphyrin moieties are linked together through an esteric bond. The dyad, also, bears a carboxylic acid group as an anchor onto carbon nanohorns, providing a novel hybrid material. Its photophysical and photoelectrochemical properties are investigated.

The second part includes the syntheses and DSSC measurements of novel porphyrin dyads, where the building blocks are connected to each other through a triazine moiety. These dyads consist of zinc-metallated porphyrin derivatives, or both zinc-metallated and free-base porphyrin moieties, containing one or two carboxylic acid groups for anchoring onto the surface of the semiconductor of DSSC. Finally, in order to include one more chromophore in the structure of the sensitizer, the syntheses of novel porphyrin triads dominate in the third part of the project: for the two of them the third chromophore is porphyrin, and the last one is, actually, a porphyrin – Bodipy complex, that exhibits the best efficiency (6.20%) among the presented compounds.

In each triad, the chromophores are linked together through a triazine moiety, and also, bear one or two carboxyl units as anchoring groups. All these novel compounds exhibited in this project are fully characterized and their photoelectrochemical properties are investigated, after their photovoltaic application.

Keywords: porphyrin, sensitizer, dye, DSSC, triazine, carbon nanohorn, hybrid material, porphyrin dyads, porphyrin triads, Bodipy

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

1.1.	Το παγκόσμιο ενεργειακό ζήτημα.....	2
1.2.	Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική.....	4
1.3.	Οι πορφυρίνες ως ευαισθητοποιητές.....	6
1.4.	Πορφυρίνες τροποποιημένες με π-συζυγιακά χρωμοφόρα.....	10
1.5.	Πορφυρίνες ενωμένες ομοιοπολικά με υπερμοριακές δομές άνθρακα.....	12
1.6.	Διμερή πορφυρινών.....	14
1.7.	Τρόποι σύνδεσης πορφυρινών.....	17
	Βιβλιογραφία.....	21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Σκοπός.....29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Διάδα πορφυρίνης προσδεμένη πάνω σε νανοκώνο άνθρακα.

3.1.	Σύνθεση.....	35
3.2.	Χαρακτηρισμός.....	37
3.3.	Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακή κυψέλη.....	50
	Βιβλιογραφία.....	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Διάδες πορφυρινών

4.1.	Διάδες πορφυρινών με γλυκίνη.....	56
4.1.1.	Σύνθεση.....	56
4.1.2.	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός.....	60
4.1.3.	Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακή κυψέλη.....	73
4.2.	Διάδες πορφυρινών με μία ή δύο ομάδες πρόσβασης.....	75
4.2.1.	Διάδες Zn[Porph1]-Zn[Porph2] πορφυρινών.....	75
4.2.1.1.	Σύνθεση.....	75
4.2.1.2.	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός.....	78
4.2.1.3.	Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακή κυψέλη.....	91

4.2.2. Δυάδες Zn[Porph1]-H ₂ [Porph2] πορφυρινών.....	93
4.2.2.1. Σύνθεση.....	93
4.2.2.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός.....	95
4.2.2.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακή κυψέλη.....	105
4.2.3. Δυάδες πορφυρινών με δύο ομάδες πρόσδεσης και διμεθυλαμίνη...	107
4.2.3.1. Σύνθεση.....	107
4.2.3.2. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός.....	108
4.2.3.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακή κυψέλη.....	115
Βιβλιογραφία.....	116

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Τριάδες πορφυρινών

5.1. Τριάδα, σε σχήμα προπέλας, με μία ομάδα πρόσδεσης.....	119
5.1.1. Σύνθεση.....	120
5.1.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός.....	122
5.1.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακή κυψέλη.....	130
5.2. Τριάδα γραμμική, με δύο ομάδες πρόσδεσης.....	134
5.2.1. Σύνθεση.....	134
5.2.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός.....	135
5.2.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακή κυψέλη.....	143
5.3. Τριάδα πορφυρίνης – BODIPY με μία ομάδα πρόσδεσης.....	144
5.3.1. Σύνθεση.....	144
5.3.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός.....	146
5.3.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακή κυψέλη.....	155
Βιβλιογραφία.....	158

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Πειραματικό μέρος

Δυάδα (H ₂ P) ₂ , 39 (D1).....	164
5-(4-{3-[5-(4-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρινατο]-5-[γλυκίνο- μεθυλεστερ]τριαζινυλο}-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρίνη (7)...	165

Δυάδα 8 (D2).....	166
5-(4-{3-[5-(4-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρινατο]-5-γλυκιο- μεθυλεστερ-τριαζινυλο}-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρίνη ψευδαργύρου (9).....	168
Δυάδα 10 (D3).....	169
Δυάδα D4.....	170
Δυάδα D5.....	172
Δυάδα P-tg-P' (D6).....	174
Δυάδα P-tNp-P' (D7).....	176
Δυάδα (PorZn) ₂ -NMe ₂ (D8).....	178
5-(4-Καρβομεθοξυφαινυλο)-15-(4-νιτροφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο) πορφυρίνη (28).....	180
5-(4-Καρβομεθοξυφαινυλο)-15-(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο) πορφυρίνη (29).....	181
Τριάδα 33 (T1).....	182
5,15-δι(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο)-πορφυρίνη ψευδαργύρου (34).....	184
Γραμμική τριάδα PorZn-(PorCOOH) ₂ -(piper) ₂ (T2).....	185
Τριάδα PorCOOH-(BDP) ₂ 39 (T3).....	186
Βιβλιογραφία.....	187
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Συμπεράσματα.....	189

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

DSSC: Dye Sensitized Solar Cell

CDCA: Chenodeoxycholic acid

BODIPY/BDP: Boron-dipyrrromethene or 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene

GO: Graphene Oxide

rGO: reduced Graphene Oxide

CNH: Carbon Nanohorn

PEG: Poly-ethylene-glycol

CuAAC: Copper(I)-catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition

UV-Vis: Ultraviolet-Visible

¹H NMR: Proton Nuclear Magnetic Resonance

Maldi-Tof: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight

TPP: Tetra-phenyl-porphyrin

DMP: Di-mesityl-porphyrin

TEM: Transmission Electron Microscopy

SEM: Scanning Electron Microscopy

DMF: Di-methyl-formamide

DLS: Dynamic Light Scattering

TGA: Thermogravimetric Analysis

ATR-IR: Attenuated Total internal Reflectance-InfraRed

Fc: Ferrocene

o-DCB: *ortho*-dichlorobenzene

MeCN: acetonitrile

CS: Charge separation

CR: Charge Recombination

TBAPF₆: tetrabutylammonium hexafluorophosphate

TCSPC: Time-correlated Single Photon Counting

HV: Hexyl Viologen

BNAH: 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide

OTE: Optical Transparent Electrode

IPCE: Incident Photon to Current Efficiency

DIPEA: N,N-Diisopropylethylamine
THF: Tetrahydrofuran
TLC: Thin Layer Chromatography
EtOH: Ethanol
MeOH: Methanol
NHE: Normal Hydrogen Electrode
SCE: Saturated Calomel Electrode
HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
CB: Conduction Band
DFT: Density Functional Theory
B3LYP: Becke three parameter exchange in conjunction with Lee-Yang-Parr correlation functional
PBE: Perdew, Burke and Ernzerhof (correlation functional)
 J_{sc} : short circuit photocurrent
 V_{oc} : open circuit voltage
FF: fill factor
PCE: Power Conversion Efficiency
PDOS: Partial Density of States
FT-IR: Fourier Transform – InfraRed
piper: Piperidine
D- π -A: Donor- π -Acceptor
TDDFT: Time-dependent Density Functional Theory
DDQ: 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
PC: Paste coating
EPD: electrophoretic deposition
XPS: X-rays Photoelectron Spectroscopy

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

1.1 Το παγκόσμιο ενεργειακό ζήτημα

Μια από τις πιο μεγάλες επιστημονικές προκλήσεις της σημερινής κοινωνίας είναι η παραγωγή χαμηλού κόστους, καθαρής και βιώσιμης ενέργειας.^{1,2} Η ανάγκη αυτή γίνεται όλο και πιο έντονη λόγω της συνεχούς αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, που μέχρι το 2050 υπολογίζεται να έχει φτάσει τα 10.6 δισεκατομμύρια.³ Επιπροσθέτως, ο περιορισμός των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων, τα οποία ήταν η βασική πηγή ενέργειας πάνω στην οποία βασίστηκε η ανάπτυξη της κοινωνίας μας τα τελευταία 200 χρόνια, σε συνδυασμό με τις βλαβερές επιπτώσεις της αλόγιστης χρήσης τους στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, λόγω των εκπομπών καύσης του άνθρακα επιβάλλουν την εξεύρεση νέων πηγών ενέργειας που είναι σε μεγάλη αφθονία, δεν περιέχουν άνθρακα και είναι φιλικές προς το περιβάλλον.⁴

Ο ήλιος είναι μια πηγή ενέργειας που πληροί τις παραπάνω προϋποθέσεις. Μάλιστα, τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει έντονη ερευνητική δραστηριότητα για την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας. Όμως, μέχρι σήμερα η επιστημονική κοινότητα αντιμετωπίζει μεγάλες δυσκολίες στην εξεύρεση κατάλληλων και αποτελεσματικών τρόπων για τη συλλογή, μετατροπή και αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας.

Εδώ και εκατομμύρια χρόνια η φύση καταφέρνει να "τιθασεύει" την ηλιακή ενέργεια μέσω της φωτοσυνθετικής διαδικασίας. Η βασική πορεία της φυσικής φωτοσύνθεσης ξεκινάει από την συλλογή φωτός από τα συστήματα διόδων, που σχηματίζονται από σύμπλοκα χρωστικών – πρωτεϊνών. Η αποθηκευμένη ενέργεια διέγερσης μεταφέρεται στη χρωστική, στο ενεργό κέντρο των πρωτεϊνών, όπου η φωτο-επαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου μετατρέπεται σε ηλεκτροχημική δυναμική ενέργεια. Έπειτα, ακολουθούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στα καταλυτικά κέντρα που έχουν ως αποτέλεσμα τη διάσπαση μορίων νερού και την παραγωγή υδρογονανθράκων.

Το φυσικό φαινόμενο συγκομιδής και αξιοποίησης του ηλιακού φωτός κατά τη φωτοσύνθεση έχει αποτελέσει πηγή έμπνευσης για την ανάπτυξη νέων τεχνητών συστημάτων που μιμούνται τη φύση, οδηγώντας στην ανάπτυξη του τομέα της τεχνητής φωτοσύνθεσης.^{5,6} Στο πλαίσιο αυτό, δύο αξιοσημείωτα παραδείγματα ερευνητικών καινοτομιών που έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία είναι το

"τεχνητό φύλλο" (*artificial leaf*) που δημοσιεύτηκε από τους Nocera et al.⁵ και η παραγωγή βιο-ηλεκτρισμού με άμεση εκχύλιση φωτοσυνθετικών ηλεκτρονίων από ζωντανό κύτταρο του φύκου «Χλαμυδομονάς του Ράινχαρτ» (*Chlamydomonas reinhardtii*), που δημοσιεύτηκε από τους Ryu et al.⁷ Ωστόσο, όλα τα συνθετικά συστήματα που έχουν δημοσιευτεί μέχρι σήμερα χρήζουν βελτίωσης ώστε να πλησιάσουν τις αποδόσεις λειτουργίας των φυσικών συστημάτων.^{8,9}

Για να κατασκευάσει κανείς ένα αποτελεσματικό, τεχνητό, φωτοσυνθετικό σύστημα, είναι απαραίτητη η κατανόηση του μηχανισμού της φωτοσύνθεσης. Ο συνολικός μηχανισμός αποτελείται από 3 βήματα: 1) απορρόφηση ηλιακού φωτός και ηλεκτρονιακή διέγερση μιας σειράς μακροκυκλικών τετραπυρρολικών παραγώγων, όπως η χλωροφύλλη, καροτενοειδή, κτλ., 2) γρήγορος φωτο-επαγόμενος διαχωρισμός φορτίου και 3) αποτελεσματική μεταφορά της χημικής ενέργειας και μετατροπή της σε χημικό δυναμικό. Κεντρικό ρόλο στα παραπάνω βήματα παίζει η μονάδα συγκομιδής φωτός.^{10, 11, 12, 13, 14} Επομένως, είναι φανερό ότι ένα αποτελεσματικό τεχνητό φωτοσυνθετικό σύστημα θα πρέπει να βασίζεται σε ένα αποτελεσματικό μοντέλο "κεραίας συγκομιδής φωτός", η οποία θα έχει την ικανότητα να απορροφά φως σε όλη την περιοχή του ορατού και εγγύς υπεριώθρου του φάσματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, και στη συνέχεια είτε να το αποθηκεύει με τη μορφή χημικής ενέργειας, π.χ. μέσω της διάσπασης του H₂O ως ηλιακό καύσιμο H₂, ή να το μετατρέπει απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω φωτοβολταϊκών διατάξεων.^{15,16}

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Γάλλο φυσικό A. H. Becquerel το 1839. Όμως, η πρώτη φωτοβολταϊκή διάταξη ή ηλιακό κελί κατασκευάστηκε από τον Φριτς αρκετές δεκαετίες αργότερα, το 1883, ο οποίος κατασκεύασε μια συσκευή με απόδοση 1%, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο έναν ημιαγωγό Se καλυμμένο με ένα λεπτό στρώμα Au. Το πρώτο ηλιακό κελί με τη σημερινή του μορφή αναπτύχθηκε το 1946.

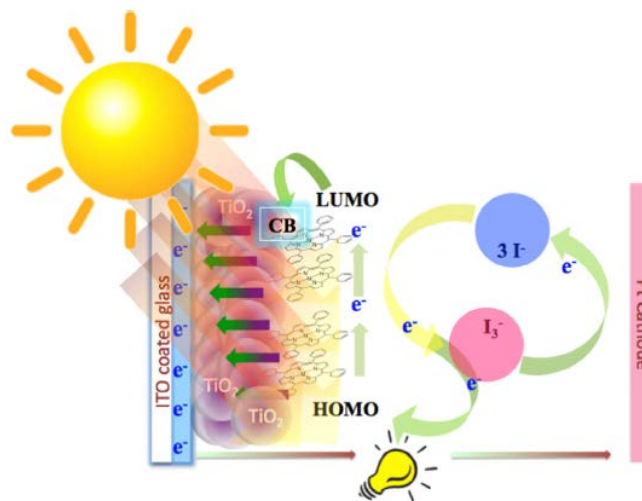
Τα σημερινά ηλιακά κελιά βασίζονται σε ανόργανους ημιαγωγούς. Ωστόσο, έχοντας ως στόχο την βελτιστοποίηση της απόδοσης τους, γίνονται έντονες προσπάθειες για την ανακάλυψη και χρήση νέων υλικών για εφαρμογή στα ηλιακά κελιά. Ένας τρόπος κατηγοριοποίησης των ηλιακών κελιών είναι με βάση τα υλικά πάνω στα οποία στηρίζονται.¹⁷ Μια κατηγορία ηλιακών κελιών (πρώτης γενιάς), περιλαμβάνει διατάξεις που βασίζονται σε μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, οι οποίες χαρακτηρίζονται από ικανοποιητικές αποδόσεις σε ρεύμα (21%), αλλά και πολύ

μεγάλο κόστος παραγωγής. Η *δεύτερη γενιά* φωτοβολταϊκών κελιών περιλαμβάνει το άμορφο πυρίτιο, αλλά και ανόργανους ημιαγωγούς, όπως είναι οι Χαλκός, Ίνδιο, Γάλλιο, Σελήνιο (CuInGaSe_2 - GICS) χαμηλώνοντας δραματικά το κόστος παραγωγής και εγκατάστασης, όμως και η απόδοσή τους κυμαίνεται σε χαμηλά, μη βιώσιμα επίπεδα. Περνώντας στην *τρίτη γενιά*, που αποτελείται από λεπτά υμένια νανοδομημένων ημιαγωγών, οργανικών-ανόργανων συνδιατάξεων, πολυμερών αλλά και οργανικών χρωστικών-φωτοευαισθητοποιητών (*Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική, Dye-Sensitized Solar Cells - DSSC*), το κόστος παραγωγής και εγκατάστασης βρίσκεται και πάλι σε χαμηλά, αλλά βιώσιμα επίπεδα. Επιπλέον, οι αποδόσεις σε ηλεκτρικό ρεύμα, παρόλο που ξεκίνησαν από χαμηλά, μέχρι τώρα έχουν φτάσει σε υψηλά ποσοστά (13%), έχοντας ακόμα πολλές προοπτικές βελτίωσης.

1.2 Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική (*Dye-Sensitized Solar Cells - DSSCs*)

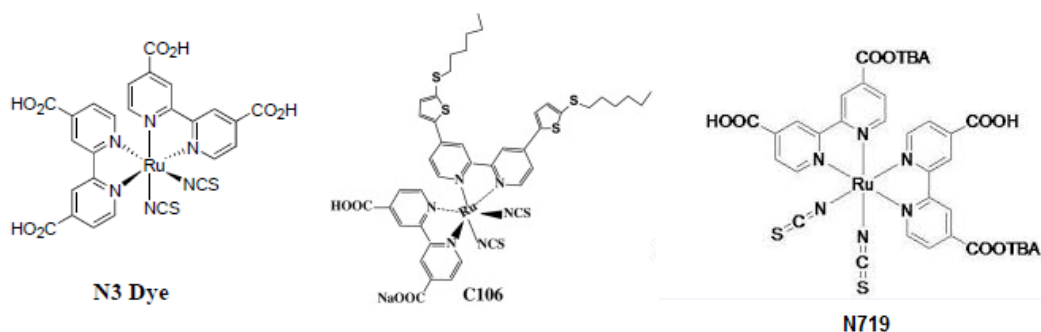
Οι ηλιακές κυψέλες ευαισθητοποιούμενες από χρωστική (DSSC) έχουν ελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον ως πολλά υποσχόμενες διατάξεις για την αποτελεσματική μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα.^{18,19,20,21,22} Στην εικόνα 1.1 παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα της αρχής λειτουργίας μιας τυπικής διάταξης DSSC. Μια τέτοια συσκευή απαρτίζεται από ένα οπτικά διαπερατό ηλεκτρόδιο εργασίας, που δρα ως άνοδος, και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο, επιστρωμένο με λευκόχρυσο, που δρα ως κάθοδος. Η άνοδος είναι επικαλυμμένη από ένα λεπτό στρώμα νανοδομημένου ημιαγωγού, που συνήθως είναι διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), πάνω στον οποίο έχει προσροφηθεί κάποια χρωστική (ευαισθητοποιητής). Στο χώρο μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων υπάρχει κάποιος ηλεκτρολύτης, που συνήθως είναι τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη των ιόντων I^-/I_3^- ή κατάλληλων συμπλόκων $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Όταν το σύστημα αυτό εκτεθεί στο φως, τα διεγερμένα στο LUMO τροχιακό ηλεκτρόνια του ευαισθητοποιητή εγχύονται στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 και έπειτα μεταφέρονται στην κάθοδο, μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος. Εκεί, μέσω του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη, είτε I^-/I_3^- ή $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, αναγεννάται η οξειδωμένη χρωστική, δίνοντας την οξειδωμένη μορφή του ηλεκτρολύτη, I_3^- ή Co^{3+} . Η αποτελεσματικότητα ενός

DSSC, και γενικότερα ενός ηλιακού κελιού, μετράται με το η που εκφράζει την ολική απόδοση σε ηλεκτρικό ρεύμα.



Εικόνα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης και της αρχής λειτουργίας ενός ηλιακού κελιού DSSC.

Μέχρι το 2010, στα ηλιακά κελιά τύπου DSSC, με νανοδομημένο TiO_2 , η καλύτερη απόδοση (η) σε ηλεκτρικό ρεύμα, ήταν 11%, χρησιμοποιώντας σύμπλοκα πολυπυρίδυλο-Ru ως φωτοευαίσθητοποιητές.^{23,24,25,26,27,28} Πιο συγκεκριμένα, μέχρι το 1993 η απόδοση είχε φτάσει το 10% με την χρωστική N3,¹⁹ ενώ το 2005 υπήρξε η εφαρμογή – ορόσημο για την ομάδα N3/N719 (εικόνα 1.2), δίνοντας απόδοση 11.2%,²³ και λίγο αργότερα, το 2010 η χρωστική C106 σημείωσε το ρεκόρ 11.7%.²⁷ Όμως, το κόστος, η σπανιότητα και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με τα σύμπλοκα Ru, περιόρισαν την ευρεία εφαρμογή των συμπλόκων αυτού του τύπου, οδηγώντας την επιστημονική κοινότητα στην αναζήτηση φθηνότερων και ασφαλέστερων αποδοτικών χρωστικών, κατάλληλων για πρακτική χρήση σε DSSCs. Από την άλλη μεριά, το 2004 έκανε την εμφάνισή της μια άλλη κατηγορία χρωστικών, οι οργανικές χρωστικές άνευ μετάλλου, των οποίων οι αποδόσεις κυμάνθηκαν μεταξύ 9 – 10% για τα επόμενα 5 χρόνια. Όμως, παρουσιάζοντας ως μέγιστη απόδοση το 10.3%,²⁹ φάνηκε ότι δεν υπήρχε προοπτική εξέλιξης για αυτήν την κατηγορία ευαίσθητοποιητών.



Εικόνα 1.2 Χημικές δομές συμπλόκων Ru.

Αντίθετα, πρόσφατα αποτελέσματα ηλιακών κυψελίδων που χρησιμοποιούν πορφυρίνες ως χρωστική υπόσχονται μεγάλη πρόοδο. Γενικά, η κατηγορία των πορφυρινών έχει τραβήξει αρκετό ενδιαφέρον, λόγω της εξαιρετικής τους ικανότητας να συγκομιδούν φως, μια λειτουργία που μιμείται την φωτοσύνθεση.^{30,31,32,33,34,35,36}

1.3 Οι πορφυρίνες ως ευαισθητοποιητές

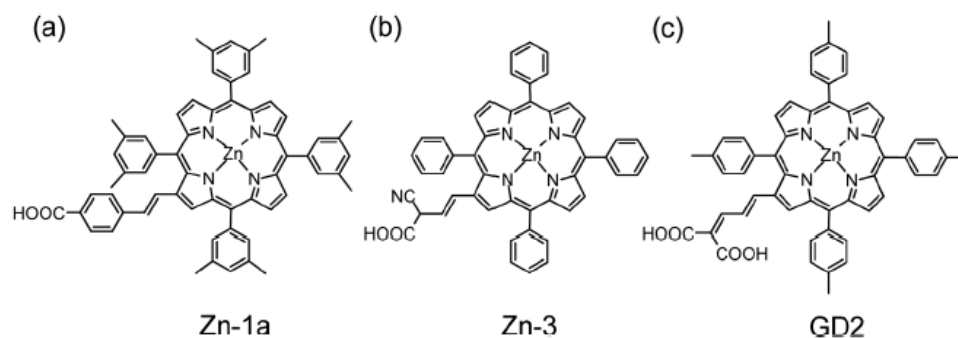
Στον φωτοσυνθετικό πυρήνα των φυτών και βακτηρίων (όπως το *Rhodospseudomonas acidophila*), η ηλιακή ενέργεια συλλέγεται από χρωμοφόρα που αποτελούνται από πορφυρίνες.³³ Σε αυτές γίνεται η δέσμευση της ηλιακής ενέργειας και, στη συνέχεια, η μεταφορά της και μετατροπή της σε χημική ενέργεια. Χρησιμοποιώντας ως πηγή έμπνευσης αυτήν την αποδοτική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στα φυσικά φωτοσυνθετικά κέντρα, ένας μεγάλος αριθμός πορφυρινών έχει σχεδιαστεί και συντεθεί με σκοπό τη χρήση τους ως υποψήφιοι φωτοευαισθητοποιητές σε DSSCs.^{1,30,31,32} Τα πιο αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα των πορφυρινών εντοπίζονται στην μεγάλη σταθερότητα των μοριακών δομών τους, στις μεγάλες τιμές του συντελεστή απορρόφησης στην περιοχή του ορατού, στα κατάλληλα ενεργειακά HOMO και LUMO, αλλά και στο ότι έχουν τέσσερις μεσο- και οκτώ β- θέσεις διαθέσιμες για περαιτέρω τροποποίηση των δομών τους. Με αυτόν τον τρόπο, μπορούν να βελτιωθούν οι οπτικές, φυσικές, ηλεκτροχημικές και κατά συνέπεια οι φωτοβολταϊκές ιδιότητες των πορφυρινών.

Απόδειξη των δυνατοτήτων που προσφέρουν οι πορφυρίνες ως φωτοευαισθητοποιητές σε DSSCs, αποτελεί η πρόσφατη σύνθεση μιας κατάλληλα υποκαταστημένης πορφυρίνης (YD2-oC8), μεταλλωμένης με ψευδάργυρο, η οποία κατά την εφαρμογή της σε ηλιακή κυψέλη DSSC, σε συνδυασμό με

συνευαισθητοποιητή μια οργανική χρωστική και ως ηλεκτρολύτη ένα σύμπλοκο κοβαλτίου, έδωσε την άνευ προηγουμένου απόδοση μετατροπής σε ηλεκτρικό ρεύμα $\eta=12.3\%$.³⁴ Το ποσοστό αυτό είναι κατά πολύ ανώτερο όλων των μέχρι τώρα αντίστοιχων εφαρμογών σε DSSC, εμπνυχώνοντας έτσι την έρευνα να αναπτύξει ολοένα και περισσότερες πορφυρίνες – ευαισθητοποιητές και να τις προωθήσει στην εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψέλες.

Γενικά, για να χρησιμοποιηθεί μία ένωση ως ευαισθητοποιητής σε DSSC πρέπει να διαθέτει μία ή περισσότερες ομάδες, μέσω των οποίων θα συμβεί η πρόσδεσή τους στην επιφάνεια του οξειδίου του τιτανίου. Η καλύτερη και πιο διαδεδομένη, μέχρι τώρα, ομάδα πρόσδεσης θεωρείται η ομάδα καρβοξυλικού οξέος.³⁶

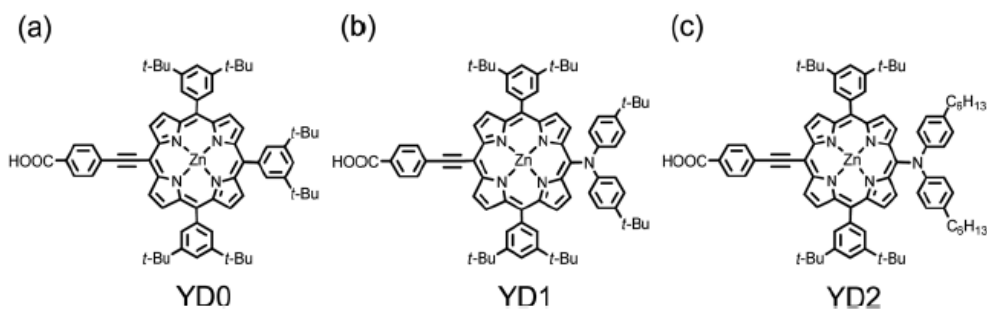
Στις μοριακές δομές των πορφυρινών υπάρχουν οι β - και οι *μεσο*- θέσεις διαθέσιμες για τροποποίηση και εισαγωγή ομάδων που περιέχουν καρβοξυλικά οξέα. Το 2004, οι Officer, Grätzel και οι συνεργάτες τους^{36,37} δημοσίευσαν μια σειρά πορφυρινών μεταλλωμένων με ψευδάργυρο με υποκαταστάτες σε β - θέσεις (εικόνα 1.3). Ανάμεσα σε αυτές, η Zn-1a διέθετε σε μία από τις β - θέσεις της έναν π -συζυγιακό υποκαταστάτη, και κατά την εφαρμογή της σε DSSC έδωσε συνολική απόδοση σε ηλεκτρικό ρεύμα $\eta = 4.8\%$.³⁷ Αργότερα, δημοσίευσαν μία εναλλακτική υποκατεστημένη πορφυρίνη, την Zn-3, η οποία επίσης διέθετε π -συζυγιακό υποκαταστάτη σε β - θέση, και σε συνδυασμό με ένα συνευαισθητοποιητή, τον chenodeoxycholic acid (CDCA) έδωσε μεγαλύτερη απόδοση, δηλαδή $\eta = 5.6\%$.³⁸ Η ίδια ομάδα, το 2007, ανέπτυξε μια άλλη β -υποκατεστημένη πορφυρίνη, την GD2, που αυτή τη φορά ο π -συζυγιακός υποκαταστάτης έφερε ομάδα μαλονικού οξέος, αντί καρβοξυλικού, δίνοντας απόδοση $\eta = 7.1\%$.³⁹ Έχοντας ως γνώμονα την τελευταία εξέλιξη, το 2008, η ομάδα του Kim εισήγαγε μια νέα πορφυρίνη, υποκατεστημένη με δύο ισοδύναμα μαλονικού οξέος, στις β - θέσεις, και μία ομάδα διαρυλαμίνης, στην *μεσο*- θέση, ενισχύοντας την απόδοση σε $\eta = 7.5\%$.⁴⁰



Εικόνα 1.3 Δομές των πορφυρινών (a) Zn-1a,³⁷ (b) Zn-3³⁸ και (c) GD2.³⁹

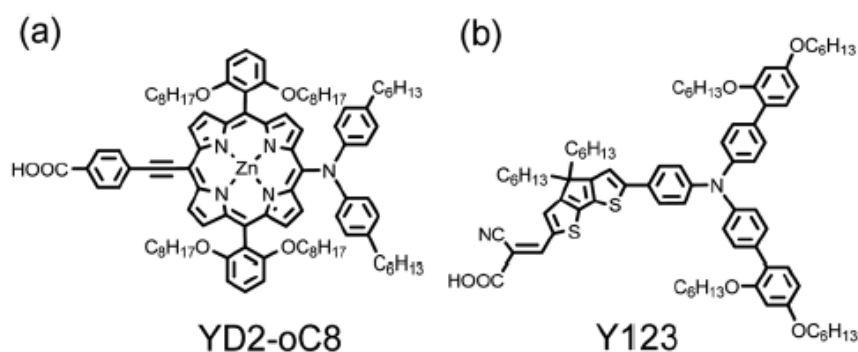
Όσον αφορά τις *μεσο*- υποκατεστημένες πορφυρίνες, πρώτοι οι Therien⁴¹ και Anderson⁴² παρουσίασαν το 2001 τη σύνθεση *μεσο*- υποκατεστημένων πορφυρινών με αιθυνο- υποκαταστάτες. Περίπου την ίδια εποχή, οι Cherian και Wamser παρουσίασαν μια πορφυρίνη με τη μορφή της ελεύθερης βάσης και ομάδες βενζοϊκού οξέος στις *μεσο*- θέσεις του δακτυλίου της, η οποία ως ευαισθητοποιητής σε DSSC έδωσε απόδοση μετατροπής σε ηλεκτρικό ρεύμα $\eta = 3.5\%$. Αυτό το χαμηλό ποσοστό αποδόθηκε στη δημιουργία συσσωματωμάτων πορφυρινών κατά τη δέσμευση της πορφυρίνης στο TiO_2 . Στη συνέχεια, δεν υπήρξε αξιοσημείωτη πρόοδος σε αυτήν την κατηγορία υποκατεστημένων πορφυρινών μέχρι το 2007, οπότε η ομάδα του Galorppini⁴³ δημοσίευσε πορφυρίνες μεταλλωμένες με ψευδάργυρο, που ήταν συναρμοσμένες από τις *μεσο*- θέσεις με υποκαταστάτες ικανούς να καταστείλουν την δημιουργία συσσωματωμάτων. Επίσης, η ομάδα των Lindsey και Meyer⁴⁴ συνέθεσαν κατάλληλα υποκατεστημένες σε *μεσο*- θέσεις πορφυρίνες και παράγωγα χλωρινών με σκοπό να επεκτείνουν το φάσμα απορρόφησής τους σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, κι επομένως να αυξήσουν την απόδοση των ηλιακών κελιών. Ακόμα, ο Imahori και οι συνεργάτες του μελέτησαν την προοπτική *μεσο*-υποκατεστημένων πορφυρινών με πενταμελείς ετεροαρωματικές ομάδες.⁴⁵ Το 2009 η ομάδα των Yeh και Diau⁴⁶ συνέθεσαν τις πορφυρίνες YD0, YD1 και YD2⁴⁷, (εικόνα 1.4) οι οποίες εκτός από την καρβοξυ-φαινυλο-αιθυνο- ομάδα που έφεραν στην *μεσο*- θέση, διέθεταν και δι-τερτ-βουτυλο-φαινυλο- υποκαταστάτες για την καταστολή των συσσωματωμάτων. Ειδικότερα, οι YD1 και YD2 έφεραν, επίσης, ως υποκαταστάτες και ομάδες διφαινυλαμίνης, υποκατεστημένες με δύο τερτ-βουτυλο- ομάδες και με δύο αλυσίδες έξι ανθράκων, αντίστοιχα, που θεωρούνται ομάδες – δότες ηλεκτρονίων. Μετά από εφαρμογή σε DSSC, οι παραπάνω πορφυρίνες έδωσαν συνολική απόδοση η ίση με

4.5%, 6.5% και 6.8%, αντίστοιχα, ενώ ιδιαίτερα η YD2 το 2010 βελτιώθηκε περαιτέρω από την ομάδα του Grätzel, αγγίζοντας την τιμή $\eta = 10.9\%$,⁴⁸ που μέχρι το 2011 ήταν το ρεκόρ στην κατηγορία Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Πορφυρίνες (PSSC).



Εικόνα 1.4 Δομές των (a) YD0, (b) YD1 και (c) YD2.⁴⁷

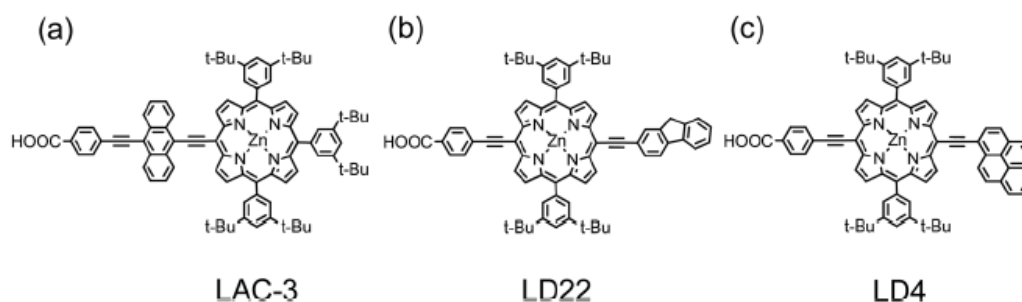
Το 2011, η ίδια χρωστική βελτιώθηκε, αντικαθιστώντας τις τέσσερις τερτ-βουτυλο-ομάδες των *μεσο*-φαινυλο υποκαταστατών με τέσσερις αλκοξυ-αλυσίδες οκτώ ανθράκων σε *ορθο*-θέση των *μεσο*-φαινυλο υποκαταστατών (εικόνα 1.5). Έτσι, όπως έχει προαναφερθεί, η ομάδα του Grätzel δημοσίευσε την βελτιωμένη απόδοση, που έφτασε το $\eta = 12.3\%$, ενώ χρησιμοποιώντας ως συν-ευαισθητοποιητή μια δεύτερη οργανική χρωστική, Y123, η απόδοση εκτοξεύθηκε στο $\eta = 13.1\%$, ποσοστό που μέχρι σήμερα δεν έχει ξεπεραστεί από άλλη χρωστική στην κατηγορία των DSSC.



Εικόνα 1.5 Δομές των (a) YD2-oC8³⁴ και (b) Y123.

1.4 Πορφυρίνες τροποποιημένες με π-συζυγιακά χρωμοφόρα

Βιβλιογραφικά δεδομένα^{38, 49} αποδεικνύουν ότι ο καλύτερος τρόπος για να διευρύνει κανείς το εύρος της απορρόφησης της πορφυρίνης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, είναι η τροποποίηση σε *μεσο*- θέση με άλλα χρωμοφόρα που φέρουν π-συζυγιακό νέφος. Καλοί υποψήφιοι υποκαταστάτες είναι οι αρωματικοί δακτύλιοι, από το απλό βενζόλιο, το ναφθαλένιο, το ανθρακένιο, το τετρακένιο μέχρι και το πεντακένιο. Από αυτήν την κατηγορία, το ανθρακένιο έδωσε καλύτερα αποτελέσματα στην ένωση LAC-3 (εικόνα 1.6). Έπειτα, η ομάδα των Lin και Diau⁵⁰ χρησιμοποίησε κυκλικούς αρωματικούς υποκαταστάτες, όπως το φλουορένιο και το πυρένιο, και στην απέναντι *μεσο*- θέση σχετικά με την ομάδα πρόσδεσης. Η πορφυρίνη LD4, που έφερε το πυρένιο, έδωσε καλύτερα αποτελέσματα μετά από εφαρμογή σε ηλιακές κυψέλες, δηλαδή $\eta = 10.1\%$,⁵¹ συγκριτικά με την LD22, η οποία έφερε το φλουορένιο και έδωσε $\eta = 8.1\%$.⁵²

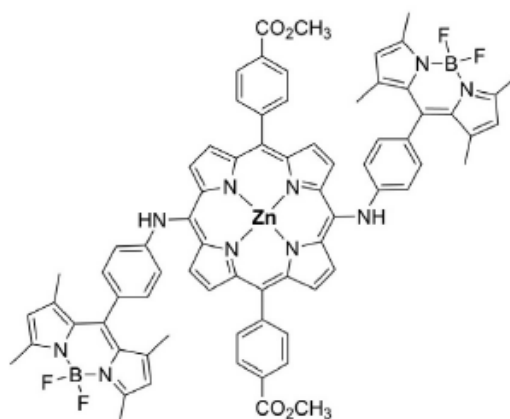


Εικόνα 1.6 Δομές των (a) LAC-3,⁵⁰ (b) LD22⁵² και (c) LD4.⁵¹

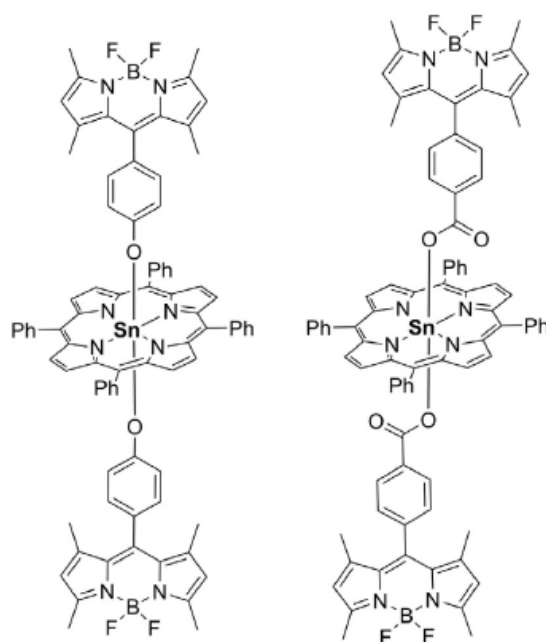
Εκτός από τους κυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που προαναφέρθηκαν, ένα πολλά υποσχόμενο χρωμοφόρο για τροποποίηση πορφυρίνης είναι και το περυλένιο. Κύριο χαρακτηριστικό του είναι η έντονη απορρόφηση στην περιοχή 500 – 650 nm⁵³ του φάσματος ορατού, που είναι συμπληρωματική ως προς την απορρόφηση της πορφυρίνης, παρόλο που μέχρι πρόσφατα δεν έχουν υπάρξει ικανοποιητικά αποτελέσματα, κυρίως λόγω δημιουργίας συσσωματωμάτων.

Ακόμα, πορφυρίνες σε συνδυασμό με ομάδες βορο-διπυρρομεθανίου (boron-dipyrrromethene, BODIPY ή BDP), θεωρούνται μια πολύ εύστοχη επιλογή, καθώς οι ομάδες BDP (i) απορροφούν έντονα στην περιοχή του ορατού, από 450 – 550 nm, όπου η πορφυρίνη δεν απορροφά έντονα, (ii) εμφανίζουν μεγάλη κβαντική απόδοση και μεγάλους χρόνους ζωής διεγερμένων καταστάσεων και (iii) έχουν μεγάλη σταθερότητα στο φως και σε πολλούς οργανικούς διαλύτες.⁵⁴ Επιπλέον, οι ιδιότητες

απορρόφησης και εκπομπής των χρωστικών της BDP μπορούν εύκολα να μεταβληθούν στην περιοχή μεταξύ 450 – 680 nm, λόγω της προσιτής συνθετικής τροποποίησης του πυρήνα της BDP. Τέλος, η BDP έχει την δυνατότητα να μεταφέρει ενέργεια σε μια πορφυρίνη-δέκτη, λόγω της επαρκούς επικάλυψης μεταξύ του φάσματος εκπομπής της BDP και του φάσματος απορρόφησης της πορφυρίνης. Πράγματι, υπάρχει πληθώρα αναφορών, όπου χρωμοφόρα με BDP μπορούν να μεταφέρουν ενέργεια διέγερσης σε πορφυρίνες, μιμούμενα την διαδικασία της φωτοσύνθεσης.⁵⁵ Στις εικόνες 1.7 και 1.8, παρουσιάζονται σύμπλοκα πορφυρίνης-BDP, που έχουν παρασκευαστεί από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου μας, ενωμένα μεταξύ τους ομοιοπολικά μέσω αμινο-ομάδων,⁵⁶ και έχοντας τις ομάδες BDP ως αξονικούς υποκαταστάτες της πορφυρίνης,⁵⁷ αντίστοιχα.



Εικόνα 1.7 Σύμπλοκο πορφυρίνης-BDP, ενωμένα ομοιοπολικά, περιφερειακά, μέσω αμινο-ομάδων.

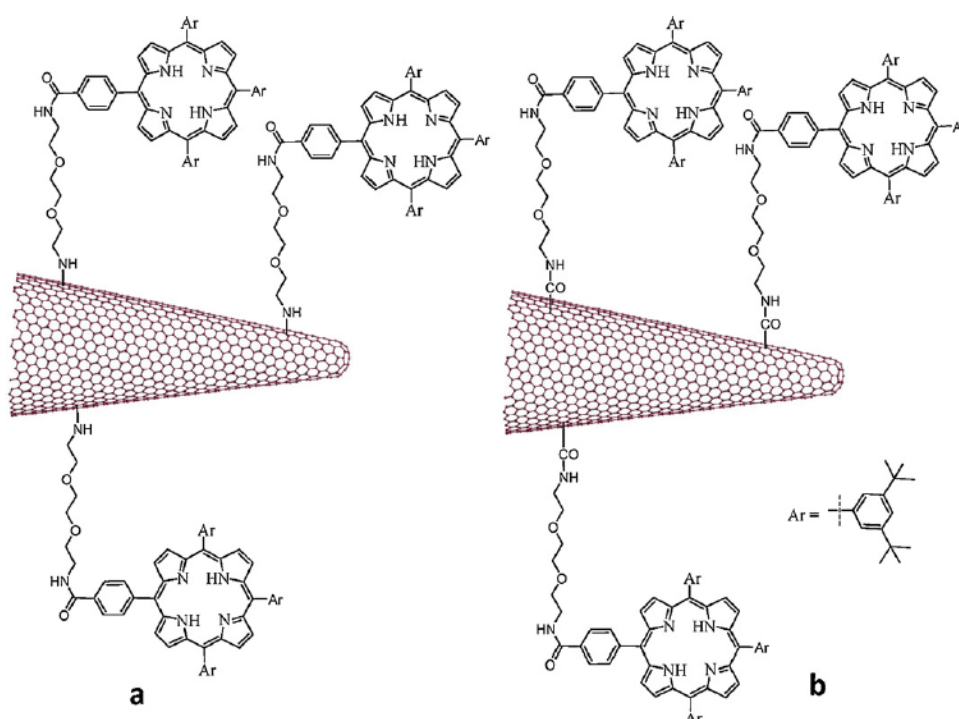


Εικόνα 1.8 Αξονικά υποκατεστημένες πορφυρίνες με ομάδες BDP.

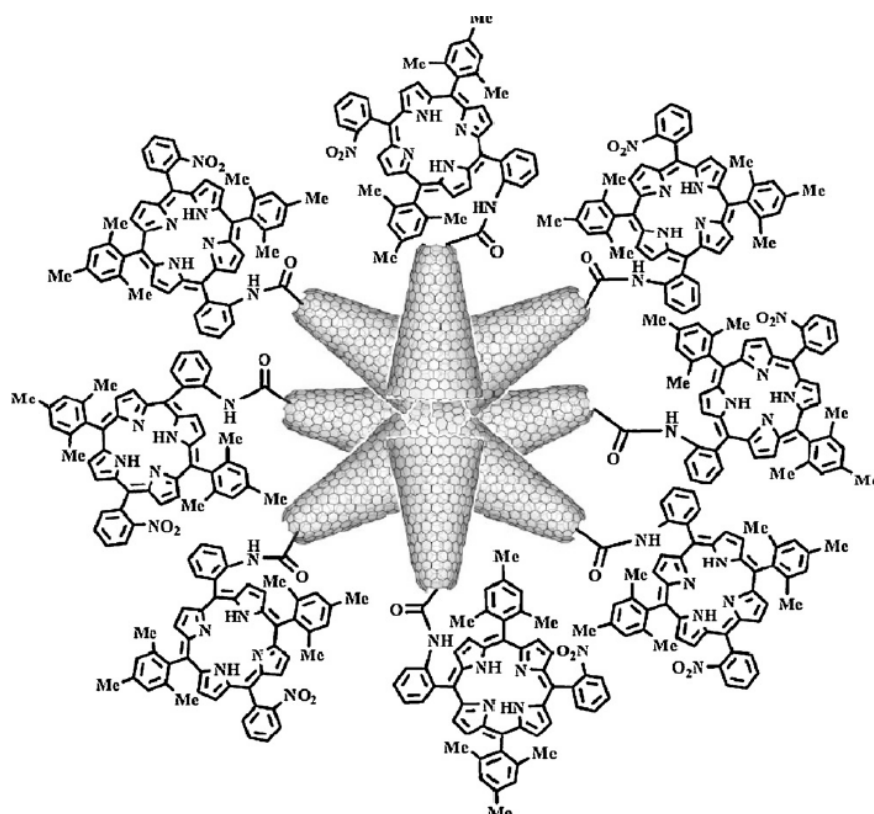
1.5 Πορφυρίνες ενωμένες ομοιοπολικά με δομές άνθρακα

Υβριδικά υλικά νανοδομημένων μορφών άνθρακα, τροποποιημένα με ομάδες-δέκτες ή δότες, έχουν τραβήξει αρκετό ενδιαφέρον λόγω των ιδιαίτερων ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν ποικίλες αναφορές, κυρίως από τους Guldi,⁵⁸ Fukuzumi⁵⁹ και Gust,⁶⁰ σε συστήματα πορφυρίνης-φουλερενίου, που παρουσιάζουν φωτοεπαγόμενο διαχωρισμό φορτίου. Επίσης, αν και οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNT) έχουν μελετηθεί εκτενώς για την ανάπτυξη δομών δότη-δέκτη με χρήση διαφόρων χρωμοφώρων, η χρήση νανοκώνων άνθρακα (carbon nanohorns, CNHs), οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide, GO) και ανηγμένης μορφής αυτού (reduced graphene oxide, RGO), ακόμα μελετάται. Το δύσκολο μέρος της χρήσης των νανοδομών αυτών έγκειται στην χρονοβόρα χημική διεργασία όπου υπόκεινται, ώστε να μπορούν να τροποποιηθούν περαιτέρω και να ενωθούν με το χρωμοφόρο. Μία από τις διεργασίες αυτές είναι η κατεργασία με μείγμα πυκνού θειϊκού και νιτρικού οξέος, όπου σχηματίζονται ομάδες υδροξυλίου, -OH και καρβοξυλικού οξέος, -COOH. Οι τελευταίες ενεργοποιούνται με χρήση θειονυλοχλωριδίου, SOCl_2 , ή οξαλυλοχλωριδίου, $(\text{COCl})_2$, καθιστώντας δυνατό το σχηματισμό αμιδικών ή εστερικών δεσμών, όταν έρθουν σε επαφή με αμινο- ή υδροξυ- ομάδες, αντίστοιχα. Οι Guldi και Prato δημοσίευσαν το 2007 την μελέτη υβριδικού υλικού που βασίζεται σε νανοκώνους άνθρακα ενωμένους

ομοιοπολικά με πορφυρίνη,⁶¹ καθώς και την μεταφορά ηλεκτρονίων που παρουσιάζει (εικόνα 1.9). Παράλληλα, η ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου μας ανέπτυξε ένα νανοϋβριδικό υλικό, που όπως φαίνεται στην εικόνα 1.10, μια *ορθο*-υποκατεστημένη πορφυρίνη συνδέεται ομοιοπολικά με νανοκόνους άνθρακα,⁶² και μελετάται, επίσης, η μεταφορά ηλεκτρονίων που παρατηρείται, με φασματοσκοπία απορρόφησης μεταβατικής κατάστασης (transient absorption spectroscopy).



Εικόνα 1.9 Ομοιοπολικά τροποποιημένοι νανοκόννοι άνθρακα με πορφυρίνη (Guldi et al.).

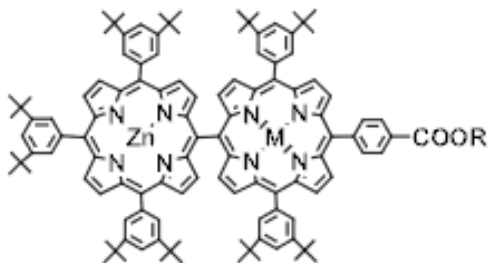


Εικόνα 1.10 Ομοιοπολικά προσδεμένη πορφυρίνη πάνω σε νανοκώλινους άνθρακα.

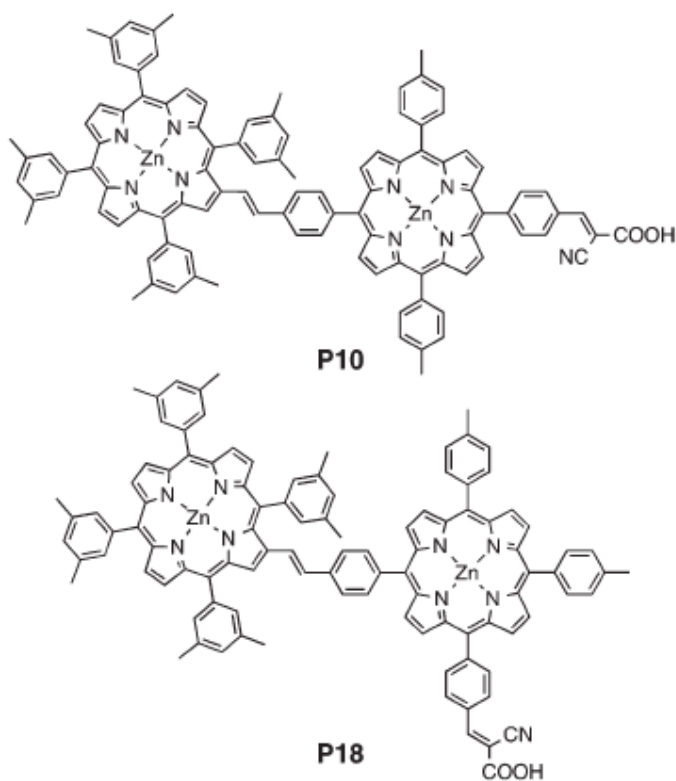
1.6 Διμερή πορφυρινών

Άλλος τρόπος να βελτιώσει κανείς την ικανότητα απορρόφησης φωτός του ευαισθητοποιητή είναι να ενώσει ομοιοπολικά δύο πορφυρινικά παράγωγα. Πρώτα, η ομάδα των Dy και Segawa⁶³ το 2009 χρησιμοποίησαν ως ευαισθητοποιητή ένα διμερές πορφυρινών, όπου τα δύο πορφυρινικά παράγωγα ενώνονται απευθείας ομοιοπολικά στη *μεσο*- θέση με απλό δεσμό (εικόνα 1.11) χρησιμοποιώντας την αντίδραση σύζευξης Suzuki, και κατά την εφαρμογή του σε κυψέλη έδωσε $\eta = 3.42\%$. Την ίδια χρονιά, ο Officer και η ομάδα του⁶⁴ δημοσίευσαν τις φωτοβολταϊκές ιδιότητες ενός άλλου διμερούς πορφυρινών, το οποίο αποτελείται από πορφυρινικά παράγωγα ενωμένα μέσω της *β*- θέσης του ενός και της *μεσο*- θέσης του άλλου (εικόνα 1.12). Η συνολική απόδοση του διμερούς αυτού ήταν $\eta = 3.8\%$, που όπως και το πρώτο, είναι ελαφρώς πιο βελτιωμένη από την αντίστοιχη απόδοση των μονομερών πορφυρινών. Ακόμα, οι Kim, Osuka⁶⁵ και η ομάδα τους συνέθεσαν ένα διμερές πορφυρινών, τροποποιημένο με αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG), όπως φαίνεται στην εικόνα 1.13. Σε αυτό, τα δύο πορφυρινικά παράγωγα ενώνονται απευθείας μεταξύ τους μέσω απλού δεσμού άνθρακα – άνθρακα, ενώ οι

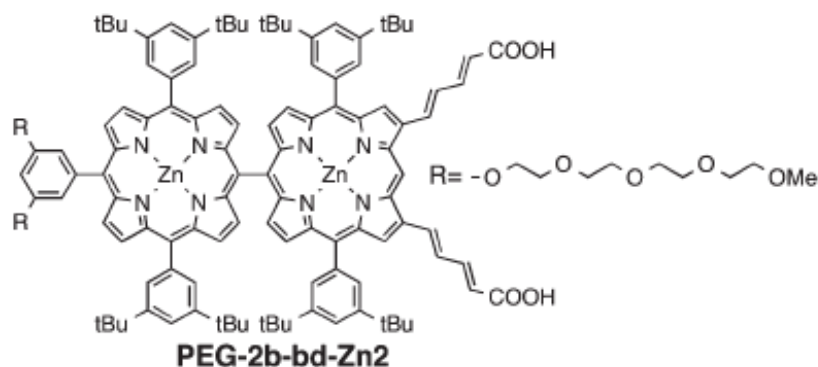
υποκαταστάτες με τις ομάδες πρόσδεσης βρίσκονται πάνω σε δύο β - θέσεις του ενός πορφυρινικού παραγώγου, και τελικά το διμερές πορφυρινών έδωσε, μετά από εφαρμογή σε κυψελίδα, απόδοση ίση με $\eta = 4.2\%$.



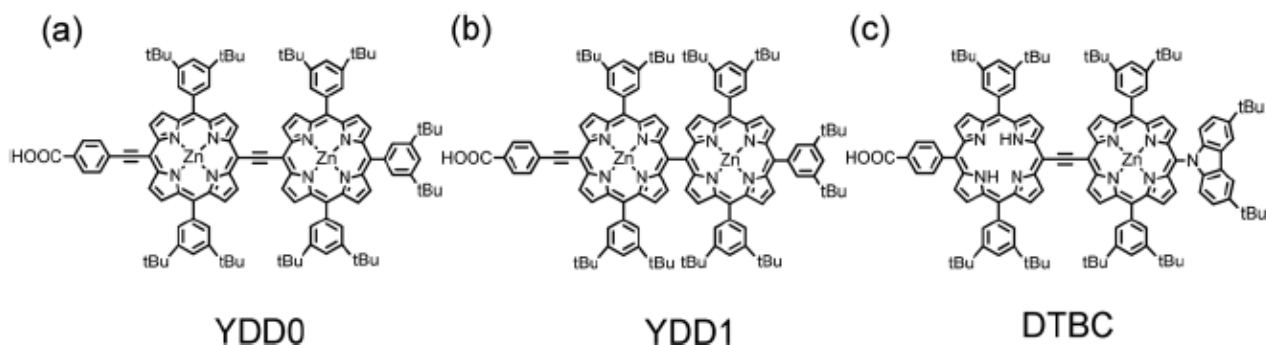
Εικόνα 1.11 Μεσο – μεσο συνδεμένο διμερές πορφυρινών, για εφαρμογή σε ηλιακή κυψέλη (Dy, Segawa)⁶³



Εικόνα 1.12 Δομές διμερών πορφυρινών που δημοσιεύτηκαν από τον Officer και την ομάδα του.⁶⁴



Εικόνα 1.13 Διμερές πορφυρινών με β- υποκαταστάτες ομάδες πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG).



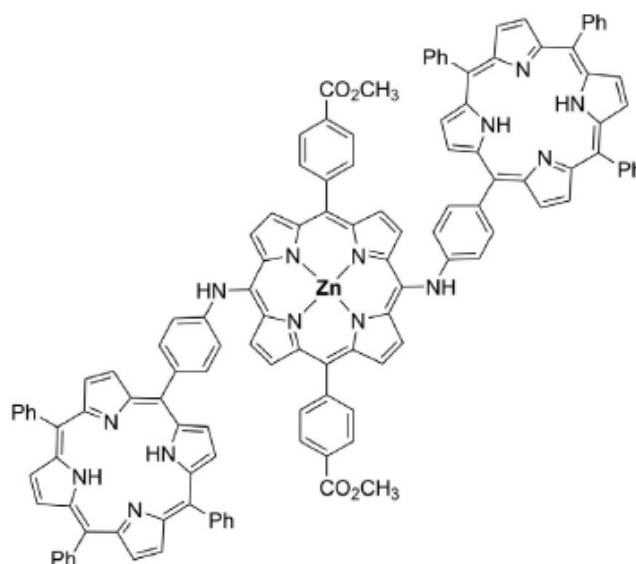
Εικόνα 1.14 Δομές διμερών πορφυρινών YDD0, YDD1 και DTBC.

Οι Yeh και Diau,⁶⁶ με βάση την δομή της χρωστικής YD0, σχεδίασαν δύο νέα διμερή πορφυρινών, τα YDD0 και YDD1 (εικόνες 1.14(a), (b)), τα οποία διαφέρουν στην γέφυρα σύνδεσης των δύο πορφυρινικών δακτυλίων. Το YDD0, με γέφυρα σύνδεσης ένα τριπλό δεσμό άνθρακα – άνθρακα, παρουσίασε πρόβλημα δημιουργίας συσσωματωμάτων, επειδή οι δύο δακτύλιοι είναι στο ίδιο επίπεδο, οδηγώντας σε μικρότερη απόδοση, $\eta = 4.1\%$, εν συγκρίσει με το μονομερές YD0. Αντιθέτως, στο YDD1, οι δακτύλιοι, με γέφυρα σύνδεσής τους έναν απλό δεσμό άνθρακα – άνθρακα, είναι σε κάθετα μεταξύ τους επίπεδα, ενισχύοντας έτσι την απόδοση σε μεγαλύτερα επίπεδα, δίνοντας $\eta = 5.2\%$, όχι μόνο ως προς την απόδοση του μονομερούς YD0, αλλά και από του αντίστοιχου διμερούς YDD0. Ακολούθως, η ομάδα του Segawa,⁶⁷ εμπνευσμένοι από την δομή του YDD0, προσέθεσαν στη μεσο- θέση της μιας

πορφυρίνης ένα μόριο καρβαζολίου, ως ομάδα – δότης ηλεκτρονίων, παράγοντας την δυάδα DTBC (εικόνα 1.14(c)) που είναι σύστημα «δότη - δέκτη» (push – pull), καταφέροντας να βελτιώσουν την απόδοση σε $\eta = 5.2\%$.

1.7 Τρόποι σύνδεσης πορφυρινών

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθούν κάποιες από τους τρόπους οι οποίοι μέχρι τώρα έχουν χρησιμοποιηθεί για ομοιοπολική σύνδεση δύο πορφυρινικών παραγώγων, προς σχηματισμό δυάδων πορφυρινών. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για πολλές προσεγγίσεις, συμπεριλαμβανομένων των αντιδράσεων: (α) Sonogashira,^{68,69} που είναι η αντίδραση μεταξύ ενός τερματικού αλκυνίου και ενός αλογονιδίου, παρουσία βάσης και καταλύτη παλλαδίου (Pd), (β) Suzuki,^{68,70} η οποία

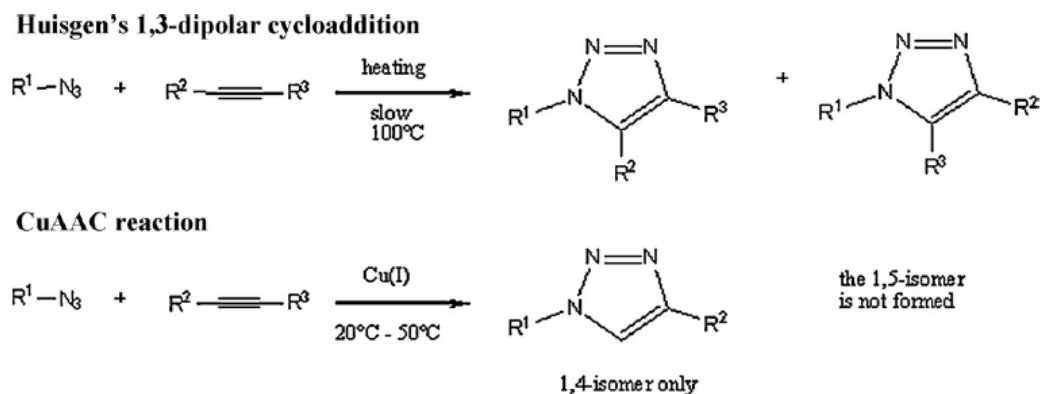


Εικόνα 1.15 Σύμπλοκο που έχει δημοσιευτεί από ομάδα του εργαστηρίου μας, όπου οι πορφυρίνες ενώνονται μεταξύ τους μέσω αμινο- ομάδας.

περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ μιας ομάδας βορονικού εστέρα και ενός αλογονιδίου, (γ) πυρηνόφιλη υποκατάσταση μεταξύ μιας ομάδας υδροξυλίου και ενός αλογονιδίου, προς σχηματισμό αιθερικού δεσμού,⁷¹ (δ) σχηματισμού ιμίνης,⁶⁹ (ε) σχηματισμού αμιδικού δεσμού, κατά την συγχώνευση ενός ακυλογλωριδίου με αμινο- ομάδα,^{72,73} (στ) Grubb's κατάλυση⁷⁴ και (ζ) αναγωγική αμίνωση.⁷⁵ Επίσης, συχνά αναφέρεται και η αντίδραση Buchwald – Hartwig μεταξύ μιας αμινο- ομάδας και ενός αλογονιδίου, συνήθως ιωδιδίου ή βρωμιδίου, παρουσία καταλύτη,

συνθέτοντας έτσι διμερή ή τριμερή (εικόνα 1.15), όπου οι πορφυρίνες ενώνονται μεταξύ τους ομοιοπολικά μέσω αμινο- ομάδων.⁵⁶

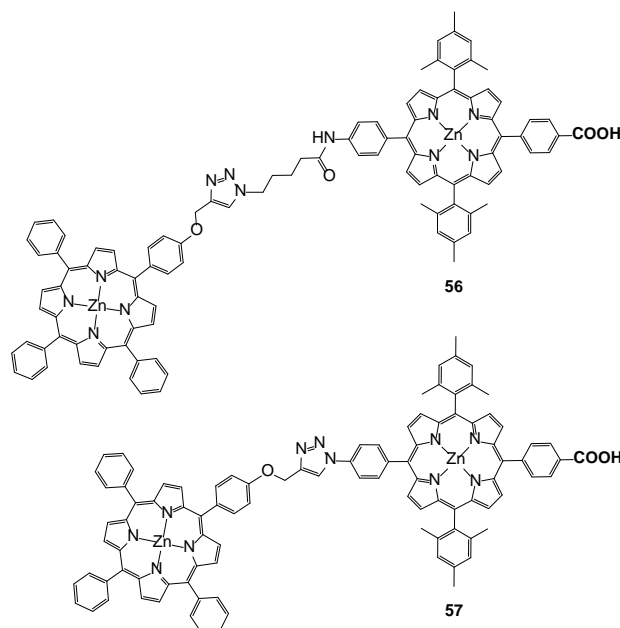
Επίσης, για τον ίδιο σκοπό έχει χρησιμοποιηθεί και η αντίδραση Huisgen, η οποία είναι μία 1,3-διπολική αντίδραση κυκλοπροσθήκης μεταξύ ενός αζιδίου και ενός αλκυνίου, προς σχηματισμό τριαζόλης, που δημοσιεύτηκε πρώτη φορά από την ομάδα του Sharpless του 2001⁷⁶. Ωστόσο, το 2002, οι ερευνητικές ομάδες του Sharpless,⁷⁷ και του Meldal,⁷⁸ δημοσίευσαν ανεξάρτητα την αποτελεσματικότητα του



Εικόνα 1.16 Διαφορά μεταξύ των αντιδράσεων Huisgen και CuAAC.

Cu^{I} ως καταλύτη στην κυκλοπροσθήκη αζιδίου/αλκυνίου, εισάγοντας μια για πάντα την πλέον γνωστή ως “click αντίδραση” Cu^{I} καταλυόμενη κυκλοπροσθήκη αζιδίου/αλκυνίου (Cu^{I} catalysis Azide/Alkyne Cycloaddition, CuAAC). Η διαφορά των δύο προσεγγίσεων είναι αξιοσημείωτη, καθώς η αντίδραση Huisgen έχει ως προϊόντα και το 1,4- και το 1,5- ισομερές, ενώ η καταλυόμενη αντίδραση CuAAC δίνει αποκλειστικά το 1,4-προϊόν, όπως φαίνεται ξεκάθαρα στην εικόνα 1.16.

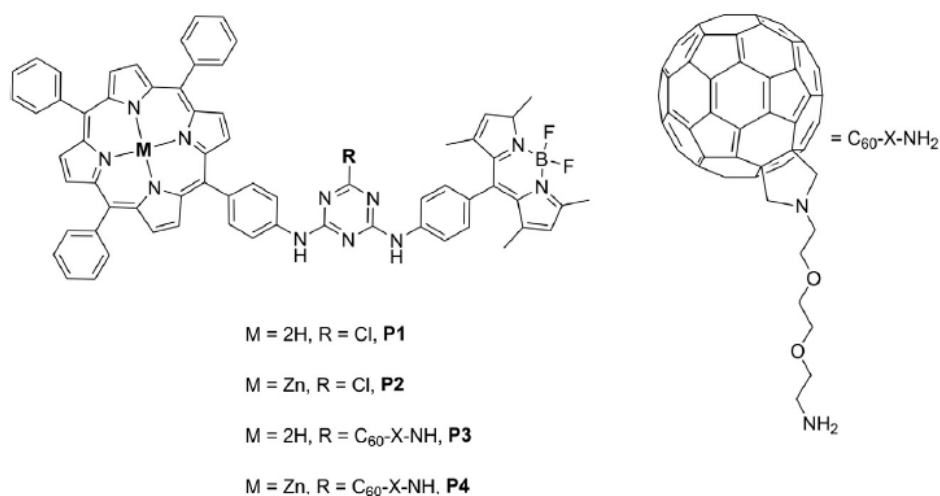
Πρόσφατα, δημοσιεύτηκαν από την ομάδα του εργαστηρίου μας οι ενώσεις που παρουσιάζονται στην εικόνα 1.17, οι οποίες αποτελούνται από πορφυρίνες που συνδέονται μεταξύ τους μέσω τριαζόλης, έπειτα από Cu^{I} καταλυόμενη “click αντίδραση”, αλλά επίσης η μία απ’ τις δύο πορφυρίνες φέρει καρβοξυλική ομάδα πρόσδεσης, κάνοντας την ένωση υποψήφια χρωστική για εφαρμογή σε ηλιακή κυψελίδα.⁷⁹



Εικόνα 1.17 Διμερή πορφυρινών που παρασκευάστηκαν από ομάδα του εργαστηρίου μας, με μια ομάδα τριαζόλης ως γέφυρα, και διαθέσιμη ομάδα πρόσδεσης.

Επίσης, ένας άλλος τρόπος σύνδεσης πορφυρινών που πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε από το εργαστήριό μας, βασίζεται στη χρήση ενός παραγώγου της 1,3,5-τριαζίνης, της 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνης, που είναι γνωστή και με την εμπορική ονομασία κυανουρο-χλωρίδιο (cyanuric chloride). Πρόκειται για ένα εμπορικά διαθέσιμο και φθινό αντιδραστήριο, που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλούς χημικούς μετασχηματισμούς⁸⁰ αλλά και ως καμβάς για την σύνθεση μακροκυκλικών ενώσεων,⁸¹ δενδριμερών⁸² και πολυπορφυρινικών διατάξεων.^{83,84} Η δραστηριότητα του έγκειται στην θερμο-εξαρτώμενη, σταδιακή, πυρηνόφιλη υποκατάσταση των τριών χλωριδίων, και η επακόλουθη εισαγωγή διαφόρων πυρηνόφιλων, όπως οι αμίνες. Σαν αποτέλεσμα, επιτρέπει την χρήση του πρωτοκόλλου της «αντίδρασης μιας φιάλης» (one-pot reaction), δίνοντας μια συνθετική προσέγγιση της επιθυμητής πολυμερούς διάταξης με καλές αποδόσεις και αποφεύγοντας χρονοβόρες και δαπανηρές διαδικασίες παρασκευής και καθαρισμού. Επιπλέον, προσφέρει τη δυνατότητα της σύνθεσης πολυμερών διατάξεων, που φέρουν διαφορετικά χρωμοφόρα, που είναι πιο προκλητικό και δύσκολο από την σύνθεση πολυμερών διατάξεων με ένα χρωμοφόρο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα που εκθέτει τις ευνοϊκές αυτές ιδιότητες του αντιδραστηρίου, είναι το πρώτο σύμπλεγμα που παρασκευάστηκε από την ομάδα του εργαστηρίου μας χρησιμοποιώντας αυτό ως σύνδεσμο.⁸⁴ Όπως φαίνεται στην εικόνα 1.18, μια ομάδα BDP ενώνεται, μέσω μιας μονάδας τριαζίνης,

είτε με μια «ελεύθερη» ή με μια μεταλλωμένη με ψευδάργυρο πορφυρίνη. Μάλιστα, μετέπειτα, η τρίτη θέση υποκατάστασης της τριαζίνης, τροποποιήθηκε με ένα παράγωγο φουλλερενίου, συγκεκριμένα ένα μόριο φουλλεροπυρρολιδίνης,⁸⁵ υποδηλώνοντας, έτσι, την ευκολία εισαγωγής τριών διαφορετικών πυρηνόφιλων υποκαταστατών στον δακτύλιο της τριαζίνης, ανάλογα με την θερμοκρασία. Στην τριάδα αυτή, οι διαφορετικές οπτικά και ηλεκτροχημικά ενεργές ομάδες, δείχνουν να έχουν τριγωνική διάταξη γύρω από την κεντρική τριαζίνη, διευκολύνοντας την άμεση αλληλεπίδραση του κάθε χρωμοφόρου με τα άλλα δύο.



Εικόνα 1.18 Σύμπλοκο πορφυρίνης – BDP – φουλλεροπυρρολιδίνης που δημοσίευσε η ομάδα μας, χρησιμοποιώντας ομάδα τριαζίνης ως σύνδεσμο.

Βιβλιογραφία

-
- ¹ (a) M. K. Panda, K. Ladomenou, A. G. Coutsolelos, *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, 256, 2601-2627, (b) N.S. Lewis, D.G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2006, 103, 15729.
- ² J. A. Turner, *Science* 1999, 285, 687
- ³ <http://www.unfpa.org/public/>, 2011
- ⁴ M.I. Hoffert, K. Caldeira, G. Benford, D.R. Criswell, C. Green, H. Herzog, A.K. Jain, H.S. Khesghi, K.S. Lackner, J.S. Lewis, H.D. Lightfoot, W. Manheimer, J.C. Mankins, M.E. Mauel, L.J. Perkins, M.E. Schlesinger, T. Volk, T.M.L. Wigley, *Science* 2002, 298, 981
- ⁵ S.Y. Reece, J.A. Hamel, K. Sung, T.D. Jarvi, A.J. Esswein, J.J. Pijpers, D.G. Nocera, *Science* 2011, 334, 645
- ⁶ G.D. Scholes, G.R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. van Grondelle, *Nat. Chem.* 2011, 3, 763.
- ⁷ W. Ryu, S.-J. Bai, J.S. Park, Z. Huang, J. Moseley, T. Fabian, R.J. Fasching, A.R. Grossman, F.B. Prinz, *Nano Lett.* 2010, 10, 1137
- ⁸ J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 185
- ⁹ R.E. Blankenship, D.M. Tiede, J. Barber, G.W. Brudvig, G. Fleming, M. Ghirardi, M.R. Gunner, W. Junge, D.M. Kramer, A. Melis, T.A. Moore, C.C. Moser, D.G. Nocera, A.J. Nozik, D.R. Ort, W.W. Parson, R.C. Prince, R.T. Sayre, *Science* 2011, 332, 805
- ¹⁰ L.-N. Liu, K. Duquesne, F. Oesterhelt, J.N. Sturgis, S. Scheuring, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2011, 108, 9455
- ¹¹ M.K. Şener, J.D. Olsen, C.N. Hunter, K. Schulten, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2007, 104, 15723.
- ¹² G.A. Lott, A. Perdomo-Ortiz, J.K. Utterback, J.R. Widom, A. Aspuru-Guzik, A.H. Marcus, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2011, 108, 16521
- ¹³ D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Faraday Discuss.* 2012, 155, 9–26
- ¹⁴ H. Zhou, T. Fan, D. Zhang, *ChemCatChem* 2011, 3, 513
- ¹⁵ A.F. Collings (Ed.), *Artificial Photosynthesis: From Basic Biology to Industrial Application*, Wiley Publication, 2006
- ¹⁶ D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 1890

-
- ¹⁷ P. V. Kamat *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 2834-2860
- ¹⁸ (a) B. Oregan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, 353, 737, (b) L.-L. Li and E. W.-G. Diau, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 291--304
- ¹⁹ M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrybaker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6382–6390
- ²⁰ M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 1613.
- ²¹ M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1788
- ²² A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. C. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 6595
- ²³ M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, T. Bessho and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16835–16847
- ²⁴ Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, J. Bisquert, T. Bessho and H. Imai, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 25210.
- ²⁵ C. Y. Chen, M. K. Wang, J. Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. H. Ngoc-le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *ACS Nano*, 2009, 3, 3103
- ²⁶ Y. M. Cao, Y. Bai, Q. J. Yu, Y. M. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. F. Gao and P. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 6290.
- ²⁷ Q. J. Yu, Y. H. Wang, Z. H. Yi, N. N. Zu, J. Zhang, M. Zhang and P. Wang, *ACS Nano*, 2010, 4, 6032.
- ²⁸ L. Y. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. F. Zhang, X. D. Yang and M. Yanagida, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 6057.
- ²⁹ W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan and P. Wang, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 1915
- ³⁰ H. Imahori, T. Umeyama and S. Ito, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1809
- ³¹ M. V. Martinez-Díaz, G. de la Torre and T. Torres, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 7090
- ³² H. Imahori, T. Umeyama, K. Kurotobi and Y. Takano, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 4032
- ³³ T. Hasobe, H. Imahori, P. V. Kamat, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Fujimoto, T. Hirakawa and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 1216

- ³⁴ A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Science*, 2011, 334, 629.
- ³⁵ A. Kay and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 6272
- ³⁶ W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer and K. W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248, 1363
- ³⁷ M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. L. Officer, W. M. Campbell, A. K. Burrell and M. Grätzel, *Langmuir*, 2004, 20, 6514
- ³⁸ Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 15397.
- ³⁹ W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel and D. L. Officer, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 11760
- ⁴⁰ M. Ishida, S. W. Park, D. Hwang, Y. B. Koo, J. L. Sessler, D. Y. Kim and D. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 19343.
- ⁴¹ V. Lin, S. DiMugno and M. Therien, *Science*, 1994, 264, 1105.
- ⁴² T. E. O. Screen, K. B. Lawton, G. S. Wilson, N. Dolney, R. Ispasoiu, T. Goodson III, S. J. Martin, D. D. C. Bradley and H. L. Anderson, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 312
- ⁴³ J. Rochford, D. Chu, A. Hagfeldt and E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 4655
- ⁴⁴ J. R. Stromberg, A. Marton, H. L. Kee, C. Kirmaier, J. R. Diers, C. Muthiah, M. Taniguchi, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, G. J. Meyer and D. Holten, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 15464
- ⁴⁵ S. Eu, S. Hayashi, T. Umeyama, A. Oguro, M. Kawasaki, N. Kadota, Y. Matano and H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 3528.
- ⁴⁶ C. W. Lee, H. P. Lu, C. M. Lan, Y. L. Huang, Y. R. Liang, W. N. Yen, Y. C. Liu, Y. S. Lin, E. W. G. Diau and C. Y. Yeh, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 1403
- ⁴⁷ H. P. Lu, C. Y. Tsai, W. N. Yen, C. P. Hsieh, C. W. Lee, C. Y. Yeh and E. W. G. Diau, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 20990.
- ⁴⁸ T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C. Y. Yeh, E. W. G. Diau and M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 6646

- ⁴⁹ J. K. Park, H. R. Lee, J. P. Chen, H. Shinokubo, A. Osuka and D. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 16691.
- ⁵⁰ C.-Y. Lin, Y.-C. Wang, S.-J. Hsu, C.-F. Lo and E. W.-G. Diau, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 687
- ⁵¹ C.-L. Wang, Y.-C. Chang, C.-M. Lan, C.-F. Lo, E. W.-G. Diau and C.-Y. Lin, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 1788.
- ⁵² C. H. Wu, T. Y. Pan, S. H. Hong, C. L. Wang, H. H. Kuo, Y. Y. Chu, E. W.-G. Diau and C. Y. Lin, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 4329.
- ⁵³ T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schöneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Müllen and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 15137
- ⁵⁴ (a) P.A. Angaridis, T. Lazarides, A. G. Coutsolelos, *Polyhedron*, 2014, 82, 19, (b) R. Ziessel, *C. R. Chimie*, 2007, 10, 622
- ⁵⁵ (a) M.E. El-Khouly, S. Fukuzumi, F. D'Souza, *ChemPhysChem*, 2014, 15, 30, (b) T. Zhang, X.J. Zhu, W.K. Wong, H.L. Tam, W.Y. Wong, *Chem.-Eur. J.*, 2013, 19, 738, (c) W.J. Shi, R. Menting, E.A. Ermilov, P.C. Lo, B. Röder, D.K.P. Ng, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 5277, (d) H. Sugimoto, M. Muto, T. Tanaka, A. Osuka, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 71, (e) P. Mondal, A. Chaudhary, S.P. Rath, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 12381 (f) T.K. Khan, M. Broring, S. Mathur, M. Ravikanth, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, 2348.
- ⁵⁶ K. Ladomenou, T. Lazarides, M.K. Panda, G. Charalambidis, D. Daphnomili, A.G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 10548
- ⁵⁷ T. Lazarides, S. Kuhri, G. Charalambidis, M.K. Panda, D.M. Guldi, A.G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 4193
- ⁵⁸ (a) D.M. Guldi, V. Sgobba, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 606, (b) G. de Miguel, M. Wielopolski, D.I. Schuster, M.A. Fazio, O.P. Lee, C.K. Haley, A.L. Ortiz, L. Echegoyen, T. Clark, D.M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 13036, (c) F. Wessendorf, B. Grimm, D.M. Guldi, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 10786, (d) S. Schlundt, G. Kuzmanich, F. Spanig, G.D. Rojas, C. Kovacs, M.A. Garcia-Garibay, D.M. Guldi, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 12223, (e) M. Quintiliani, A. Kahnt, T. Wolfle, W. Hieringer, P. Vazquez, A. Gorling, D.M. Guldi, T. Torres, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 3765, (f) A. Mateo-Alonso, D.M. Guldi, F. Paolucci, M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, 46, 8120.

- ⁵⁹ (a) T.J. Kesti, N.V. Tkachenko, V. Vehmanen, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 8067, (b) T. Kesti, N. Tkachenko, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, H. Lemmetyinen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2003, 2, 251, (c) Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J.A. McDonald, I.M. Blake, M.J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, 2003, 5, 2719, (d) N. Ohta, S. Mikami, Y. Iwaki, M. Tsushima, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 368, 230, (e) H. Imahori, Y. Kashiwagi, T. Hasobe, M. Kimura, T. Hanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito, S. Fukuzumi, *Thin Solid Films*, 2004, 451, 580, (f) K. Ohkubo, H. Kotani, J. Shao, Z. Ou, K.M. Kadish, G. Li, R.K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, 43, 853.
- ⁶⁰ (a) S.D. Straight, G. Kodis, Y. Terazono, M. Hambourger, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Gust, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3, 280, (b) Y. Terazono, G. Kodis, P.A. Liddell, V. Garg, M. Gervaldo, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2007, 83, 464, (c) P.A. Liddell, G. Kodis, D. Kuciauskas, J. Andreasson, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 5509.
- ⁶¹ C. Cioffi, S. Campidelli, C. Sooambar, M. Marcaccio, G. Marcolongo, M. Meneghetti, D. Paolucci, F. Paolucci, C. Ehli, G.M.A. Rahman, V. Sgobba, D.M. Guldi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 3938
- ⁶² N. Tagmatarchis, G. Pagona, A.S.D. Sandanayaka, Y. Araki, J. Fan, G. Charalambidis, A.G. Coutsolelos, B. Boitrel, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 1705
- ⁶³ J. T. Dy, K. Tamaki, Y. Sanehira, J. Nakazaki, S. Uchida, T. Kubo, H. Segawa, *Electrochemistry*, 2009, 77, 206-209
- ⁶⁴ A. J. Mozer, M. J. Griffith, G. Tsekouras, P. Wagner, G. G. Wallace, S. Mori, K. Sunahara, M. Miyashita, J. C. Earles, K. C. Gordon, L. C. Du, R. Katoh, A. Furube and D. L. Officer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 15621.
- ⁶⁵ J. K. Park, J. P. Chen, H. R. Lee, S. W. Park, H. Shinokubo, A. Osuka and D. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 21956.
- ⁶⁶ C. L. Mai, W. K. Huang, H. P. Lu, C. W. Lee, C. L. Chiu, Y. R. Liang, E. W. Diau and C. Y. Yeh, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 809.

- ⁶⁷ Y. Liu, H. Lin, J. T. Dy, K. Tamaki, J. Nakazaki, D. Nakayama, S. Uchida, T. Kubo and H. Segawa, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 4010.
- ⁶⁸ M. Balaz, H. A. Collins, E. Dahlstedt, H. L. Anderson, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 874
- ⁶⁹ TEO Screen, IM Blake, LH Rees, W Clegg, SJ Borwick and HL. Anderson, *J. Chem. Soc. Pekin Trans.*, 2002, 1, 320
- ⁷⁰ (a) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, 199, 576, 147-168, (b) X. Zhou and KS. Chan, *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 99-104, (c) L. Yu and JS. Lindsey, *Tetrahedron*, 2001, 57, 9285
- ⁷¹ V. Sol, V. Chaleix, Y. Champavier, R Granet, Y.-M. Huang and P. Krausz, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, 14, 7745
- ⁷² M.A.F. Faustino, M.G.P.M.S. Neves, G.H. Vicente, J.A.S. Cavaleiro, M. Neumann, H.-D. Brauer and G. Jori, *Photochem. Photobiol.*, 1997, 66, 405
- ⁷³ K. Wang, S. Fu, L. Wu and Z. Li, *Mendeleev Commun.*, 2007, 17, 37
- ⁷⁴ V. Sol, V. Chaleix, R. Granet and P. Krausz, *Tetrahedron*, 2008, 64, 364
- ⁷⁵ A.M.G. Silva, P.S.S. Lacerda, A.C. Tomé, M.G.P.M.S. Neves, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, E.A. Makarova and E.A. Lukyanets, *J. Org. Chem.*, 2002, 71, 8352
- ⁷⁶ (a) L. Liang, D. Astruc, *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 255, 2933, (b) H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001 40, 2004.
- ⁷⁷ V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin and K.B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002 41, 2596.
- ⁷⁸ C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 3057
- ⁷⁹ V. Nikolaou, P.A. Angaridis, G. Charalambidis, G.D. Sharma, A.G. Coutsolelos, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 1734
- ⁸⁰ (a) G. Blotny, *Tetrahedron*, 2006, 62, 9507. (b) V. Chaleix, V. Sol, P. Krausz, *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52, 2977. (c) C. Ringot, N. Saad, R. Granet, P. Bressollier, V. Sol, P. Krausz, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2010, 14, 925
- ⁸¹ D. W. P. M. Löwik, C. R. Lowe, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 2825
- ⁸² (a) M. B. Steffensen, E. E. Simanek, *Org. Lett.*, 2003, 5, 2359, (b) W. Zhang, E. E. Simanek, *Org. Lett.*, 2000, 2, 843
- ⁸³ (a) T. Carofiglio, A. Varotto, U. Tonellato, *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 8121. (b) K. Ichihara, Y. Naruta, *Chem. Lett.*, 1995, 631.

(c) T. Carofiglio, E. Lubian, I. Menegazzo, G. Saielli, A. Varotto, *J. Org. Chem.*, 2009, 74, 9034.

⁸⁴ T. Lazarides, G. Charalambidis, A. Vuillamy, M. Reglier, E. Klontzas, G. Froudakis, S. Kuhri, D. M. Guldi, A. G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 8926.

⁸⁵ S. Kuhri, G. Charalambidis, P.A. Angaridis, T. Lazarides, G. Pagona, N. Tagmatarchis, A.G. Coutsolelos, D.M. Guldi, *Chem.-Eur. J.*, 2014, 20, 2049

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΚΟΠΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

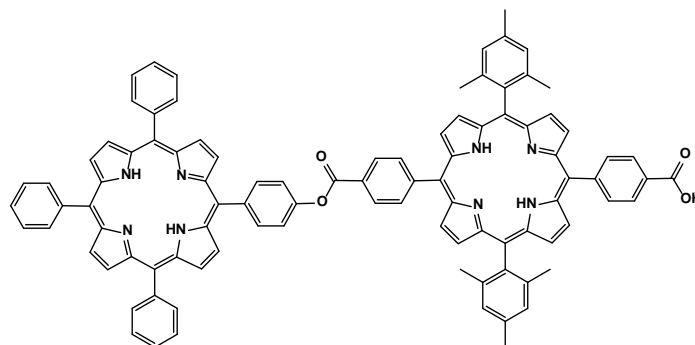
Σκοπός

Ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο η ανάγκη για εξεύρεση νέων πηγών ενέργειας, σε παγκόσμιο επίπεδο, προβλέπεται ότι θα διπλασιασθεί μέχρι το 2050 και θα τριπλασιασθεί μέχρι το τέλος του αιώνα. Οι βελτιώσεις στα υπάρχοντα ενεργειακά δίκτυα δεν θα είναι επαρκείς για να ικανοποιήσουν αυτήν την απαίτηση με έναν βιώσιμο τρόπο. Η εύρεση νέων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, που θα προσφέρουν ικανοποιητικά προμήθειες «καθαρής» ενέργειας για το μέλλον, είναι μια από τις μεγαλύτερες αλλά και τις πιο σημαντικές προκλήσεις της κοινωνίας καθώς καθίσταται μείζονος σημασίας για τον πλανήτη.

Η ηλιακή ενέργεια που προσπίπτει στη Γη φτάνει τα 120,000 TW, ενέργεια πολύ περισσότερη συγκριτικά με την ενέργεια που είναι διαθέσιμη από άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Καθίσταται, λοιπόν, προφανές ότι η ανάπτυξη νέων υλικών, κατάλληλα σχεδιασμένων ώστε να μπορούν να εμπλακούν στην αποθήκευση και εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας, είναι σημαντική αλλά και αναγκαία καθώς οι υπόλοιπες και μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας είτε εξαντλούνται, είτε δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον, ή ακόμα, και χρήζουν άμεσης βελτίωσης.

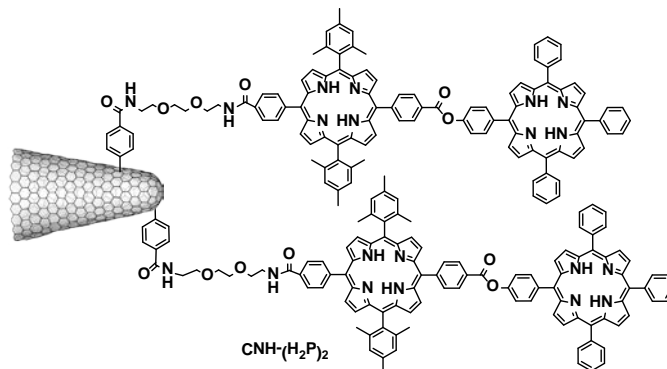
Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων ενώσεων – ευαισθητοποιητών που βασίζονται σε πορφυρίνες ως βασικές δομικές μονάδες, καθώς και η μελέτη της απόδοσης αυτών σε ηλεκτρικό ρεύμα, κατά την εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψελίδες. Για την επίτευξη του στόχου μας, πολλές και διαφορετικές προσεγγίσεις αναπτύχθηκαν σε συνθετικό επίπεδο. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο πλήρης χαρακτηρισμός των παρακάτω ενώσεων-υλικών:

α) ένα νανοδομημένο υβριδικό υλικό, που αποτελείται από μια δυάδα πορφυρινών, ομοιοπολικά προσδεμένης πάνω σε νανοκόνους άνθρακα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1, η δυάδα απαρτίζεται από πορφυρίνες ομοιοπολικά συνδεμένες μεταξύ τους, μέσω εστερικού δεσμού, και φέρει ελεύθερη ομάδα καρβοξυλικού οξέος, για να μπορεί να τροποποιηθεί περαιτέρω.



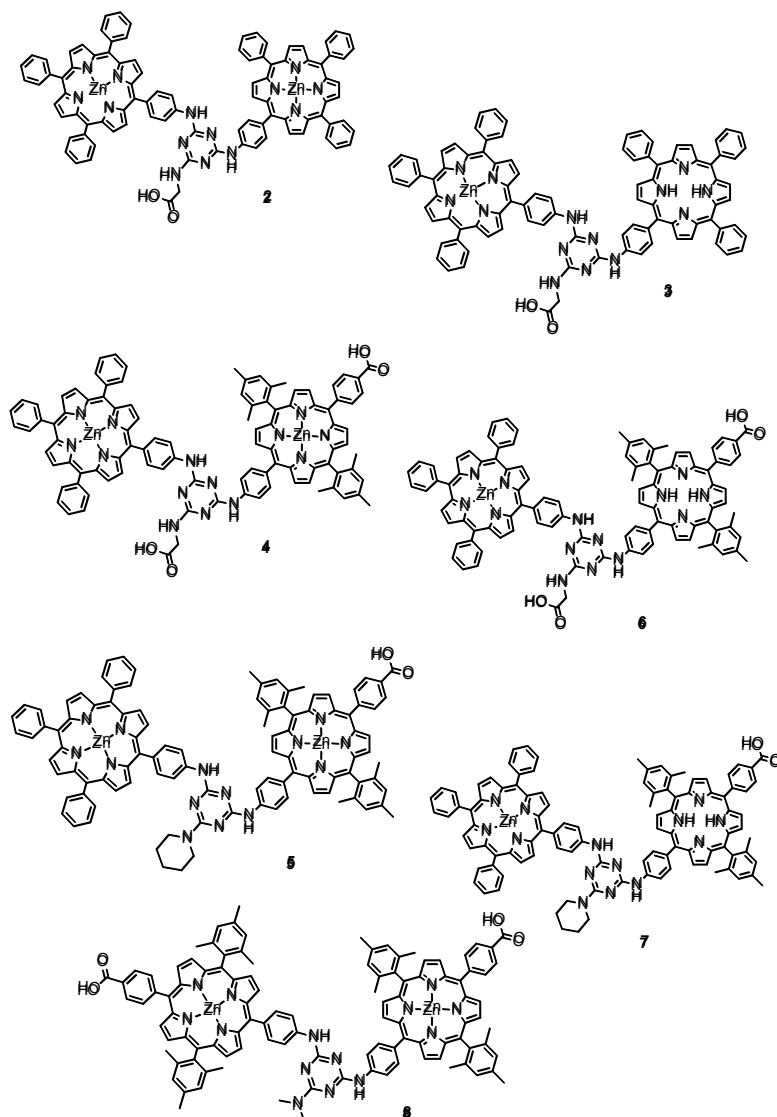
Σχήμα 2.1 Διάδα πορφυρινών (H_2P)₂

Η διάδα πορφυρινών του παραπάνω σχήματος 2.1, προσδένεται ομοιοπολικά επάνω στην επιφάνεια τροποποιημένων νανοκόνων άνθρακα, σχηματίζοντας αμιδικό δεσμό, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2 Νανοδομημένο υβριδικό υλικό CNH-(H_2P)₂

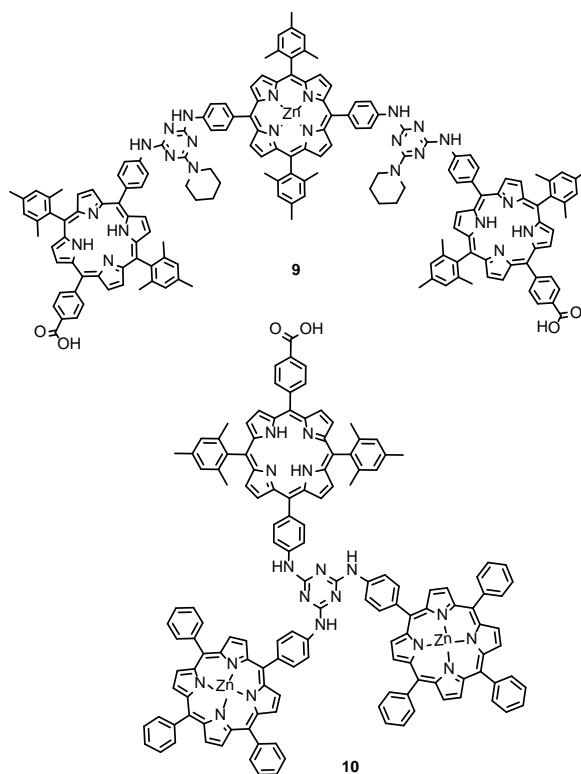
β) μια σειρά δυάδων πορφυρινών, στις οποίες οι πορφυρινικές ομάδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός δακτυλίου 1,3,5-τριαζίνης, και φέρουν ένα ή δύο, κατά περίπτωση, καρβοξυλικά οξέα ως ομάδες πρόσδεσης πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού της ηλιακής κυψέλης (σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3 Δυάδες πορφυρινών που συντέθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Με τον τρόπο αυτό, σχηματίζονται δυάδες με ένα ή δύο ομάδες πρόσδεσης, και αυτές βρίσκονται είτε πάνω στις πορφυρίνες, είτε πάνω στον δακτύλιο της τριαζίνης, είτε και στα δύο. Οπότε, γίνεται μία σύγκριση για την θέση και τον αριθμό των ομάδων πρόσδεσης, σε σχέση με την απόδοσή τους κατά την φωτοβολταϊκή εφαρμογή.

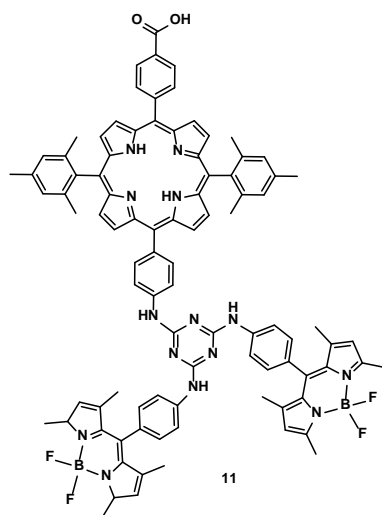
γ) δύο τριάδες πορφυρινών, στις οποίες οι πορφυρινικές ομάδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω δακτυλίων 1,3,5-τριαζίνης, αξιοποιώντας τις θερμοεξαρτώμενες ιδιότητές της. Οι τριάδες αυτές καλούνται να φέρουν ένα ή δύο ελεύθερα καρβοξυλικά οξέα ως ομάδες πρόσδεσης πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού την ηλιακής κυψελίδας.



Σχήμα 2.4 Τριάδες πορφυρινών που συντέθηκαν στην παρούσα διατριβή.

δ) μια τριάδα χρωμοφόρων που συγκρατείται με μια γέφυρα 1,3,5-τριαζίνης, στην οποία γίνεται συνδυασμός των φωτοφυσικών ιδιοτήτων της πορφυρίνης με τις ιδιότητες άλλου χρωμοφόρου, όπως η BODIPY. Η τριάδα φέρει επίσης μία καρβοξυλική ομάδα πρόσδεσης.

Για όλες αυτές τις ενώσεις έγινε πλήρης χαρακτηρισμός με φασματοσκοπίες UV-Vis και NMR, φασματομετρία μάζας MALDI-TOF, ηλεκτροχημεία, μετρήσεις φθορισμού και υπολογισμού του χρόνου ημιζωής, και έπειτα μελετήθηκαν ως προς την απόδοση παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος σε ηλιακά κελιά τύπου DSSC, που βασίζονται στις ενώσεις αυτές ως ευαισθητοποιητές.



Σχήμα 2.5 Τριάδα πορφύρινης – BODIPY που συντέθηκε στην παρούσα διατριβή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

**ΔΥΑΔΑ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΠΡΟΣΔΕΜΕΝΗ ΠΑΝΩ ΣΕ
ΝΑΝΟΚΩΝΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.**

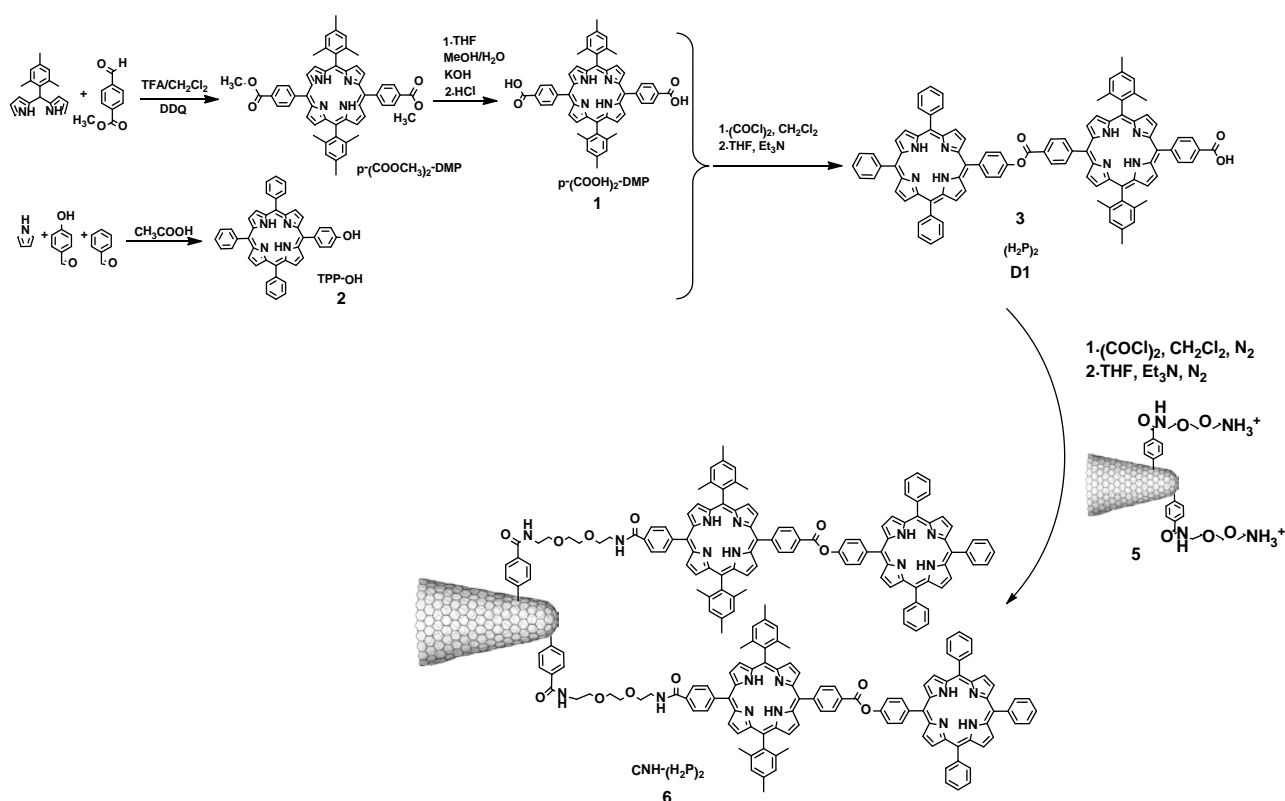
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Διάδα πορφυρινών προσδεμένη πάνω σε νανοκώνους άνθρακα.

3.1 Σύνθεση

Όπως προαναφέρθηκε, ένα μέρος της εργασίας αυτής είναι αφιερωμένο στη σύνθεση υβριδικού υλικού, το οποίο αποτελείται από μία διάδα πορφυρινών ομοιοπολικά προσδεμένη πάνω σε νανοκώνους άνθρακα (CNHs). Η σύνθεση αυτή αποτελείται από δύο μέρη: α) την σύνθεση της διάδας πορφυρινών και β) την πρόσδεση αυτής στους νανοκώνους άνθρακα προς σχηματισμό του υβριδικού υλικού.

Η σύνθεση της διάδας πορφυρινών ($(H_2P)_2$), όπου οι δύο πορφυρινικοί δακτύλιοι ενώνονται μεταξύ τους μέσω εστερικού δεσμού, απεικονίζεται στο σχήμα 3.1.

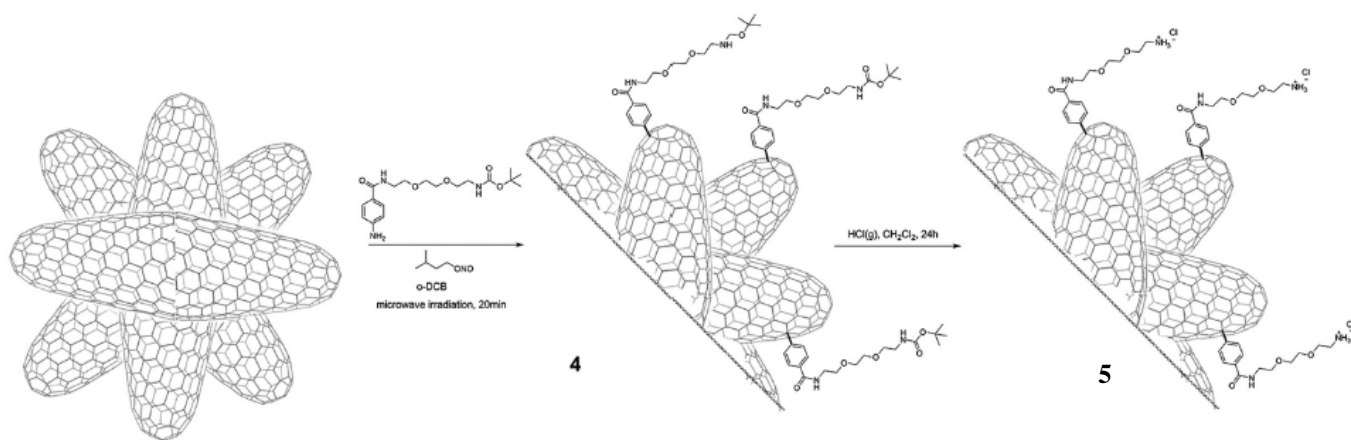


Σχήμα 3.1 Σύνθεση διάδας ($(H_2P)_2$) (**D1**) και υβριδικού υλικού CNH-(H_2P)₂ (**6**)

Συνοπτικά, η αντίδραση «μιας φιάλης» (“one-pot” reaction) μεταξύ τεσσάρων ισοδυνάμων πυρρολίου, τριών ισοδυνάμων βενζαλδεΐδης και ενός ισοδύναμου 4-υδροξυ-βενζαλδεΐδης, παρήγαγαν, σε σχετικά καλή απόδοση μετά από καθαρισμό, την πρόδρομη ένωση 5-(4-υδροξυφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρίνη, εν συντομία **TPP-OH**.¹ Παράλληλα, οξίνα-καταλυόμενη αντίδραση μεταξύ του μεθυλο-4-φορμυλο-βενζοϊκού εστέρα και του 5-μεσιτυλο-διπυρρομεθανίου, παρήγαγε την

επίσης πρόδρομη ένωση 5,15-δι(καρβοξυφαινυλο)-10,20-δι(μεσιτυλο)-πορφυρίνη **p**-**(COOH)₂-DMP (1)**, μετά από βασική υδρόλυση.² Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο ογκώδης μεσιτυλο- υποκαταστάτης στο μόριο του διπυρρομεθανίου, επιλέχθηκε εσκεμμένα, καθώς οδηγεί στην σύνθεση *trans-meso* υποκατεστημένων πορφυρινών, αποτρέποντας το φαινόμενο “scrambling”, δηλαδή τον σχηματισμό ενός περίπλοκου (ανακατωμένου) μείγματος πορφυρινών.³ Έπειτα, το υδροξυ- άκρο της **TPP-OH** συμπυκνώνεται με ένα από τα δύο ενεργοποιημένα με οξαλυλογλωρίδιο καρβοξυ- άκρα της **1**, παρουσία βάσης, προς σχηματισμό της δυάδας **(H₂P)₂ D1**, η οποία διαθέτει ένα ελεύθερο καρβοξυλικό άκρο, για περαιτέρω τροποποίηση. Η τελική αυτή δυάδα πορφυρινών ταυτοποιήθηκε πλήρως με φασματοσκοπίες Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πρωτονίου (¹H NMR), άνθρακα (¹³C NMR) και Μάζας MALDI-TOF.⁴

Στη συνέχεια, νανοκώνοι άνθρακα τροποποιήθηκαν κατάλληλα, σύμφωνα με το σχήμα 3.2, ώστε διαθέτουν τερματικές αμινο- ομάδες. Αρχικά, προετοιμάστηκε υλικό με διαλυτούς τροποποιημένους νανοκώνους, μέσω της μεθοδολογίας της επί τόπου (*in situ*) παραγωγής αρυλο-διαζωνιακών αλάτων,⁵ βοηθούμενη από ακτινοβολία μικροκυμάτων,⁶ και προσθήκης τους πάνω στον σκελετό των νανοκώνων. Επεξεργασία με οξύ του υλικού **4** οδήγησε στο επιθυμητό υλικό **5**, που αποτελείται από νανοκώνους που διαθέτουν, έπειτα από εξουδετέρωση, ελεύθερες αμινο- ομάδες, κατάλληλες για περαιτέρω τροποποίηση. Στην πραγματικότητα, όταν το υλικό **5** υπεβλήθη σε **Kaiser test**, υπολογίστηκαν ότι έχουν εισαχθεί 169 μmol -NH₂ ομάδων ανά γραμμάριο CNHs.



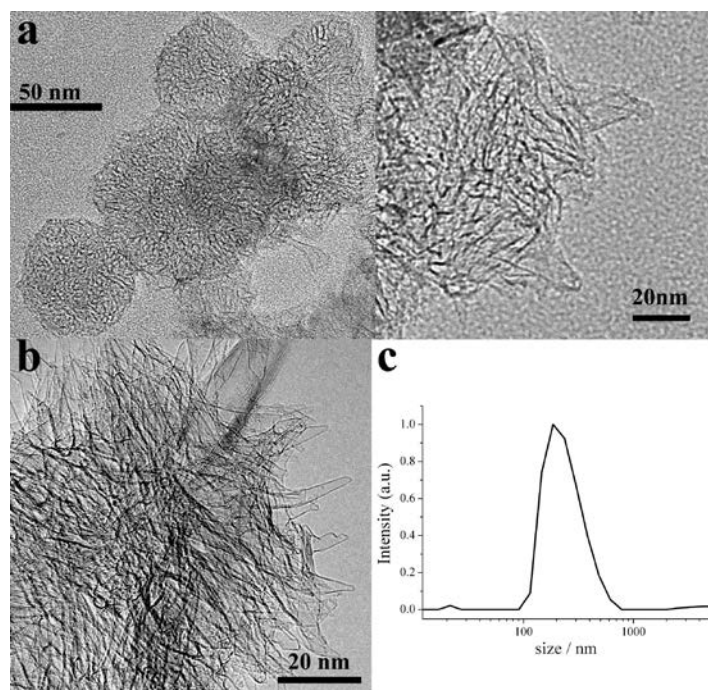
Σχήμα 3.2 Τροποποίηση νανοκώνων άνθρακα

Η σύνθεση του επιθυμητού **CNH-(H₂P)₂** υβριδικού υλικού **6**, επιτεύχθηκε με αντίδραση μεταξύ του ενεργοποιημένου ακυλοχλωριδίου της δυάδας πορφυρινών **D1** με τις ελεύθερες αμινο- ομάδες των νανοκώνων του υλικού **5**, σύμφωνα με το Σχήμα 3.1. Το επιθυμητό τελικό υβριδικό υλικό **6** είναι διαλυτό σε μια ποικιλία διαλυτών, όπως *o*-διχλωροβενζόλιο (*o*-DCB), τετραϋδροφουράνιο (THF), *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και τολουόλιο, σχηματίζοντας μαύρα διαλύματα, σταθερά για μερικές βδομάδες χωρίς την δημιουργία ιζήματος.

Ακόμα, η διαλυτότητα του υβριδικού υλικού **6** υπολογίστηκε να είναι μεταξύ 0.1 – 0.3 mg/mL, ακολουθώντας την εξής τεχνική: Γνωστή ποσότητα του **6** διασπείρεται με υπερήχους σε 40 mL του εκάστοτε διαλύτη, και μετά την παρέλευση μιας νύχτας, το ίζημα που μένει φιλτράρεται και ζυγίζεται, έπειτα από ξήρανση υπό κενό.

3.2 Χαρακτηρισμός

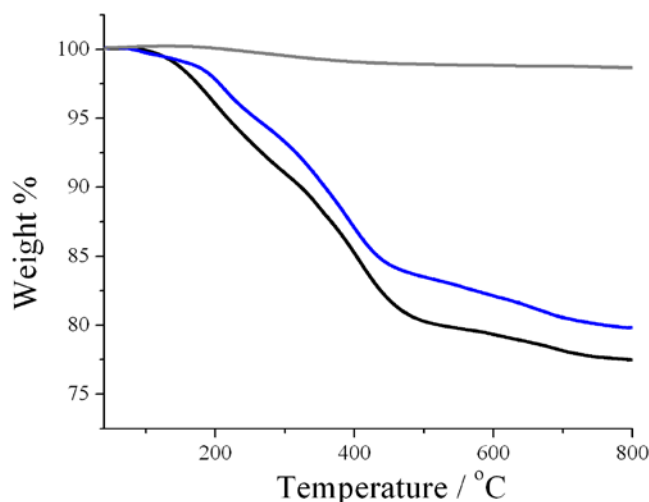
Αρχικά, η μορφολογία του **CNH-(H₂P)₂** υβριδικού υλικού **6** παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM). Οι εικόνες του υβριδικού υλικού που λήφθηκαν (εικόνα 3.1) είναι παρόμοιες με τις εικόνες των νανοκώνων άνθρακα πριν την τροποποίησή τους, φανερώνοντας ότι η χαρακτηριστική σφαιρική δομή των νανοκώνων, που προσομοιάζεται με ντάλια, δεν



Εικόνα 3.1 Αντιπροσωπευτικές TEM απεικονίσεις (a) του υλικού **6**, (b) των ακατέργαστων CNHs, και (c) γράφημα DLS του υλικού **6** σε DMF.

καταστρέφεται στο τροποποιημένο υλικό. Αυτό υποδηλώνει ότι η ακτινοβολία με μικροκύματα κατά τη διάρκεια της τροποποίησης της επιφάνειας των νανοκώνων άνθρακα, καθώς και η ομοιοπολική προσκόλληση της δυάδας πορφυρινών, δεν επηρεάζει ή μεταποιεί την αρχική μορφολογία και την δευτεροταγή σφαιρική υπερδομή των συσσωματωμάτων των νανοκώνων άνθρακα. Επιπλέον, η κατανομή του μεγέθους του σωματιδίου του υβριδικού υλικού **6** υπολογίστηκε από μετρήσεις Δυναμικής Σάρωσης Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS), και η μέση διάμετρος για το υλικό **6** υπολογίζεται στα 145 nm σε DMF. Αυτή η τιμή είναι μεγαλύτερη από εκείνη που βρέθηκε από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης, TEM, που ήταν περίπου 60 – 80 nm, υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα δημιουργούνται συσσωμάτωμα του **CNH-(H₂P)₂**.⁷

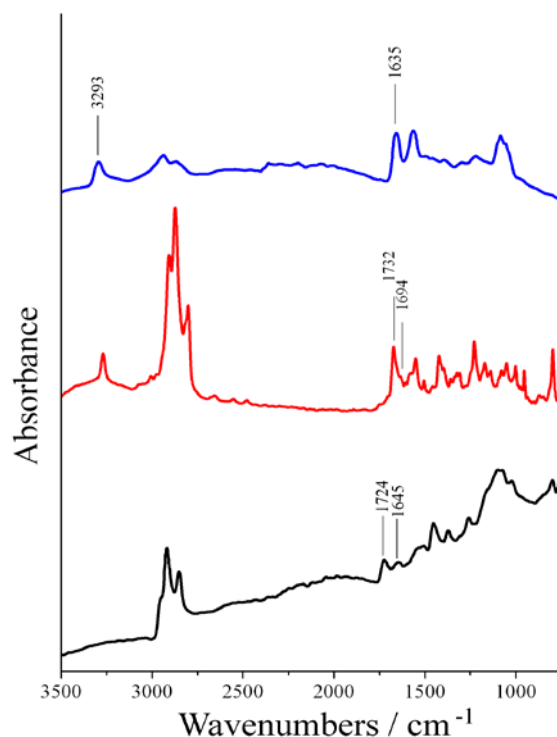
Ο αριθμός των πορφυρινικών μονάδων που προσκολλώνται ομοιοπολικά πάνω στη επιφάνεια των νανοκώνων άνθρακα εκτιμήθηκε με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA). Οι ακατέργαστοι νανοκόννοι άνθρακα παραμένουν θερμικά σταθεροί υπό ατμόσφαιρα αζώτου, μέχρι τους 800 °C. Από την άλλη μεριά, το TGA γράφημα του χημικά τροποποιημένου υλικού **5**, αποκαλύπτει απώλεια βάρους κατά 17%, σε θερμοκρασία μεταξύ 200-500 °C (εικόνα 3.2), το οποίο αποδίδεται στην θερμική αποσύνθεση των οργανικών μονάδων (αρυλομάδες που φέρουν αμμωνιακά ιόντα αιθυλενογλυκόλης) που ήταν προσδεμένα στους νανοκόννους.



Εικόνα 3.2 Γραφήματα TGA του τροποποιημένου υλικού **5** (μπλε γραμμή) και του υβριδικού υλικού **6** (μαύρη γραμμή).

Με βάση αυτό, υπολογίζεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του νανοκώνου ανά οργανικό είδος, κι έτσι αποδίδεται η ύπαρξη μιας $-NH_2$ λειτουργικής ομάδας για κάθε 150 άτομα άνθρακα των νανοκώνων στο υλικό **5**. Έπειτα, συνδυάζοντας αυτήν την πληροφορία με την απώλεια βάρους κατά 20%, που παρατηρείται στο υβριδικό υλικό **6**, $CNH-(H_2P)_2$, υπολογίζεται ότι σχεδόν οι μισές από τις ελεύθερες αμινο-ομάδες συμπυκνώθηκαν με τη δυάδα πορφυρινών, το οποίο εύλογα αιτιολογείται λαμβάνοντας υπόψιν φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης, που προκαλούν οι ογκώδεις δυάδες πορφυρινών που καταλαμβάνουν την επιφάνεια των νανοκώνων. Η απώλεια βάρους που παρατηρείται πάνω από τους 500 °C αποδίδεται στην θερμική αποσύνθεση των ατελειών που έχουν δημιουργηθεί στα σημεία όπου οι νανοκώνοι άνθρακα έχουν τροποποιηθεί.

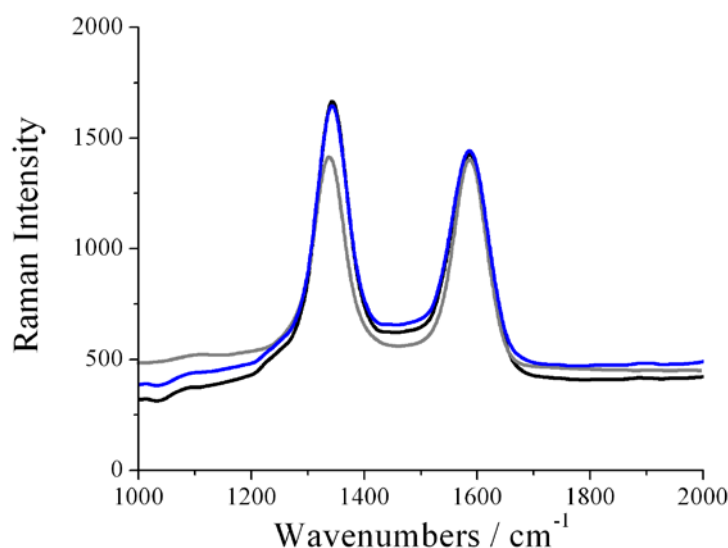
Περαιτέρω επιβεβαίωση του σχηματισμού του $CNH-(H_2P)_2$ υβριδικού υλικού **6**, πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία δόνησης. Στην εικόνα 3.3, το φάσμα ATR-IR του υλικού **6** συγκρίνεται με αυτό της δυάδας πορφυρινών $(H_2P)_2$ **D1** και του υβριδικού υλικού **5**.



Εικόνα 3.3 Φάσματα ATR-IR του τροποποιημένου υλικού **5** (μπλε), της δυάδας **D1** (κόκκινο) και του υβριδικού υλικού **6** (μαύρο).

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του φάσματος IR της δυάδας πορφυρινών **D1** είναι οι $C = O$ δονήσεις του εστέρα και οξέος, στους 1732 και 1694 cm^{-1} , αντίστοιχα, καθώς και οι $C-H$ δονήσεις επέκτασης στους $2968-2857\text{ cm}^{-1}$. Από την άλλη μεριά, αν και οι δονήσεις στους 3293 και 1694 cm^{-1} μπορεί να οφείλονται στις μονάδες NH_3^+ και στις ομάδες καρβοξυλικών οξέων, στους τροποποιημένους νανοκώκωνους άνθρακα του υλικού **5** και στη δυάδα πορφυρινών **D1**, αντίστοιχα, αυτές απουσιάζουν από το φάσμα του υβριδικού υλικού **6**. Αντιθέτως, στο φάσμα του $CNH-(H_2P)_2$ παρατηρούνται κορυφές στους 1645 και 1724 cm^{-1} , που είναι χαρακτηριστικές του $C = O$ αμιδικού δεσμού, που σχηματίζεται μεταξύ της δυάδας πορφυρινών και των νανοκώκων άνθρακα, και του εστερικού δεσμού, που ενώνει τα δύο πορφυρινικά παράγωγα, αντίστοιχα. Επιπλέον, οι έντονες κορυφές ATR-IR που παρατηρούνται στους $2960-2852\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις $C-H$ δονήσεις επέκτασης, στο $CNH-(H_2P)_2$ υβριδικό υλικό **6**.

Επίσης, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση της χημικής τροποποίησης των νανοκώκων άνθρακα. Βασικά, το φάσμα Raman των ακατέργαστων νανοκώκων εμφανίζει δύο κορυφές, σχεδόν ίσης έντασης (εικόνα 3.4),

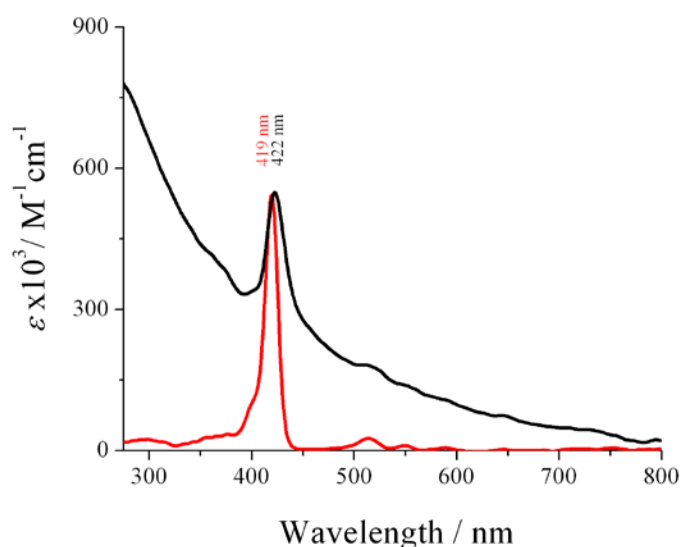


Εικόνα 3.4 Φάσματα Raman των ακατέργαστων CNHs (γκρι), του τροποποιημένου υλικού **4** (μπλε) και του υβριδικού υλικού $CNH-(H_2P)_2$ **6** (μαύρο), σε μήκος κύματος διέγερσης 514 nm . Τα φάσματα είναι κανονικοποιημένα ως προς την ταινία G για χάρη απλούστευσης.

και πιο συγκεκριμένα, η G-κορυφή στους 1593 cm^{-1} οφείλεται στους sp^2 υβριδισμένους άνθρακες, ενώ η D-κορυφή στους 1341 cm^{-1} οφείλεται στις κωνικές τερματικές άκρες των νανοκώκων.⁸ Για το υλικό **4**, με τους τροποποιημένους

νανοκόνους, και για το $\text{CNH}-(\text{H}_2\text{P})_2$ υλικό **6**, τα φάσματα Raman στην εικόνα 3.4 είναι κανονικοποιημένα ως προς την G-κορυφή για χάριν σαφήνειας. Το φάσμα Raman του υλικού **4** εμφανίζει μια αυξημένη D-κορυφή, δηλαδή παρατηρείται ότι η αναλογία D/G είναι 1.22, που είναι μεγαλύτερη από αυτήν που αντιστοιχεί στους ακέραιους νανοκόνους άνθρακα (1.05). Η ενισχυμένη ένταση της D-κορυφής και η μεγαλύτερη D/G αναλογία είναι ενδείξεις της ομοιοπολικής τροποποίησης στον σκελετό των νανοκόνων, που είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή sp^3 ατόμων άνθρακα, εξαιτίας της προσθήκης αρυλομάδων. Αξίζει να αναφερθεί ότι, το φάσμα Raman του $\text{CNH}-(\text{H}_2\text{P})_2$ υλικού **6** είναι σχεδόν όμοιο με αυτό του υβριδικού υλικού **4**, γεγονός που δηλώνει την απουσία περαιτέρω δομικής διαταραχής του σκελετού των νανοκόνων, κατά τη διάρκεια της συμπίκνωσης με την δυάδα πορφυρινών προς σχηματισμό του $\text{CNH}-(\text{H}_2\text{P})_2$ υβριδικού υλικού **6**.

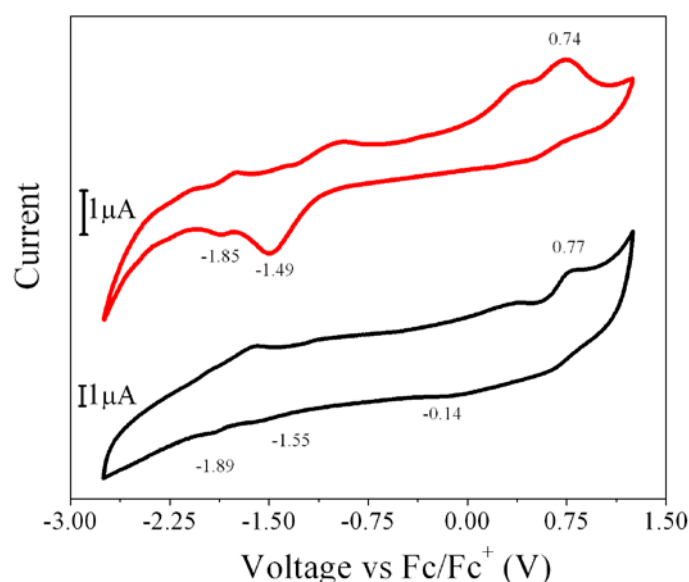
Οπτική απορρόφηση. Το ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης του $\text{CNH}-(\text{H}_2\text{P})_2$ υλικού **6**, σε διχλωρομεθάνιο, που φαίνεται στην εικόνα 3.5, παρουσιάζει, όχι μόνο μία ευρεία κορυφή, φθίνουσα μονοτονικά από το υπεριώδες στο ορατό, το οποίο είναι χαρακτηριστικό των νανοκόνων άνθρακα, αλλά και την χαρακτηριστικά έντονη κορυφή Soret στα 422 nm, που ακολουθείται από τις ασθενείς Q ταινίες στα 518, 552, 593 και 649 nm, λόγω των ομοιοπολικά προσδεμένων δυάδων πορφυρινών. Είναι εμφανές ότι, η απορρόφηση της δυάδας πορφυρινών $(\text{H}_2\text{P})_2$ στο υλικό **6** είναι διευρυμένη και μετατοπισμένη προς τα δεξιά κατά 3 nm περίπου, εν συγκρίσει με την απορρόφηση της ελεύθερης δυάδας πορφυρινών (εικόνα 3.5, κόκκινο χρώμα).



Εικόνα 3.5 Φάσματα απορρόφησης της δυάδας **D1** (κόκκινο) και του υβριδικού υλικού **6** (μαύρο), σε διχλωρομεθάνιο.

Όλα αυτά τα ευρήματα από την φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis) επιβεβαιώνουν την επιτυχία της σύνδεσης της δυάδας πορφυρινών πάνω στους νανοκώνους, αλλά και την παρουσία ηλεκτρονικών αλληλεπιδράσεων στην βασική κατάσταση, μεταξύ των νανοκόνων άνθρακα και της δυάδας στο υλικό **6**. Τα παραπάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε αρμονία με προηγούμενες μελέτες υβριδικών υλικών, που αποτελούνται από διάφορες πορφυρίνες ενωμένες πάνω σε νανοκώνους.^{7, 9, 10}

Ηλεκτροχημικές μελέτες. Τα ενεργειακά τροχιακά που εμπλέκονται στη φωτοεπαγόμενη διαδικασία του υβριδικού υλικού **6** μπορούν να υπολογιστούν από τα αντίστοιχα οξειδοαναγωγικά δυναμικά. Για την ηλεκτροχημική μελέτη του υλικού **6** αλλά και της ελεύθερης δυάδας πορφυρινών (H₂P)₂ **D1**, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας σε μίγμα άνυδρων διαλυτών *ορθο*-διχλωροβενζόλιο:ακετονιτρίλιο (5:1), με [(*n*-Bu)₄NPF₆] ως ηλεκτρολύτη, και σε κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων, όπου έγινε χρήση πλατίνας ως ηλεκτρόδιο εργασίας και βοηθητικό, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε για το υβριδικό υλικό **6**, η εμφάνιση τριών κυμάτων αναγωγής και ενός κύματος οξείδωσης (εικόνα 3.6, πίνακας 3.1). Οι δύο αναγωγές και η οξείδωση αποδίδονται στην δυάδα πορφυρινών, ενώ το ασθενές, ευρύ σήμα της τρίτης αναγωγής στα -0.14 V, αποδίδεται στους νανοκώνους, CNHs.^{9,10,11}



Εικόνα 3.6 Κυκλικά βολταμογραφήματα της δυάδας **D1** (κόκκινο) και του υβριδικού υλικού **6** (μαύρο) σε διαλύτη *ο*-DCB:MeCN 5:1.

Το σήμα της οξειδωσης στα 0.77 V, που αποδίδεται στην δυάδα πορφυρινών, είναι μετατοπισμένη ανοδικά κατά 30 mV, σε σχέση με το αντίστοιχο δυναμικό οξειδωσης της αδέσμευτης δυάδας, γεγονός που υποδηλώνει την σημαντική αλληλεπίδρασή της με την επιφάνεια των νανοκώνων άνθρακα. Από την άλλη μεριά, οι δύο αναγωγές, που παρατηρούνται στα -1.55 V και -1.89 V, είναι καθοδικά μετατοπισμένες κατά 60 και 40 mV, αντίστοιχα, εν συγκρίσει με τα δυναμικά αναγωγής της αδέσμευτης δυάδας. Από τα ηλεκτροχημικά δεδομένα, υπολογίζεται η κινητήρια δύναμη για τον διαχωρισμό φορτίου ($-\Delta G_{CS}$), μέσω της εξίσωσης **Rehm-Weller**, που απεικονίζεται ως:

$$\Delta G_{CS} = E_{\frac{1}{2}}^{ox}(D) - E_{\frac{1}{2}}^{red}(A) - \Delta E_{ex} + \Delta E_{coul}$$

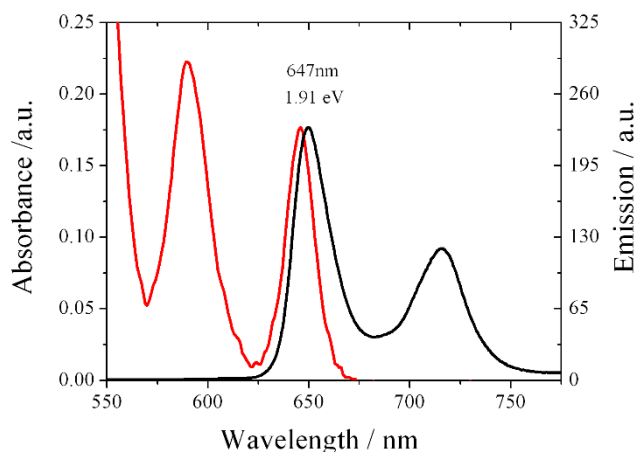
όπου ΔE_{ex} είναι η διαφορά ενέργειας διέγερσης και ΔE_{coul} είναι η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση σε Coulomb.

Πίνακας 3.1 Οξειδοαναγωγικά δυναμικά του υλικού CNH-(H₂P)₂ **6** και της δυάδας (H₂P)₂ **D1** καθώς και η ελεύθερη ενέργεια διαχωρισμού φορτίου, ΔG_{CS} .^[a]

Ένωση	E _{ox}	E ¹ _{red}	E ² _{red}	E ³ _{red}	ΔG_{CS} (eV)
6	0.77	-1.89	-1.55	-0.14	-1.03
D1	0.74	-1.85	-1.49		

[a] Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας Pt ως ηλεκτρόδιο εργασίας και βοηθητικό σε διάλυμα 0.1M TBAPF₆ ως ηλεκτρολύτης σε μίγμα διαλυτών o-DCB:MeCN 5:1 σε ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.

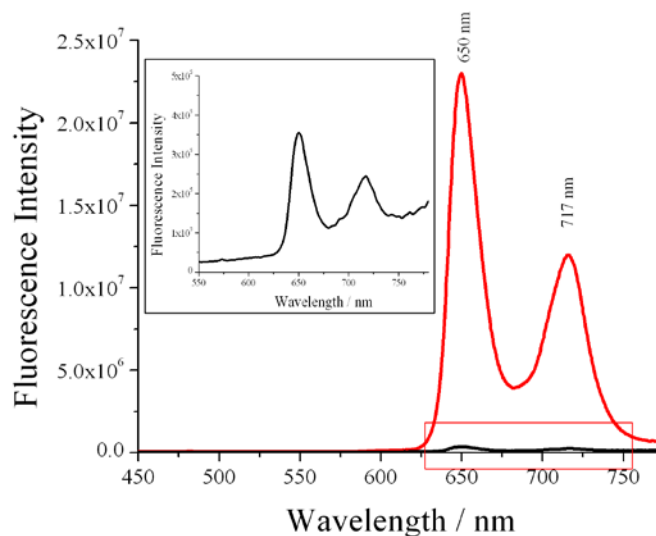
Από την διαφορά μεταξύ του δυναμικού αναγωγής των νανοκώνων (-0.14 V) και του δυναμικού οξειδωσης της δυάδας πορφυρινών (0.77 V), το ενεργειακό επίπεδο της κατάστασης διαχωρισμένου φορτίου υπολογίζεται στα 0.91 eV. Έτσι, η τιμή ΔG_{CS} από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση της δυάδας, ¹(H₂P)₂^{*}, υπολογίζεται να είναι -1.0 eV, λαμβάνοντας υπόψιν ότι το ενεργειακό επίπεδο της ¹(H₂P)₂^{*} υπολογίζεται από το σημείο τομής των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής (εικόνα 3.7) και από τον τύπο $E = 1240/\lambda$ (nm) και είναι 1.91 eV.



Εικόνα 3.7 Φάσματα απορρόφησης – εκπομπής του υβριδικού υλικού **6** σε διχλωρομεθάνιο ($\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$)

Γενικά, η αρνητική τιμή της ΔG_{CS} αντιπροσωπεύει θερμοδυναμικά ευνοϊκές εξώθερμες διαδικασίες για τον διαχωρισμό φορτίου από την $^1(\text{H}_2\text{P})_2^*$ στη ζώνη αγωγιμότητας των νανोकώνων άνθρακα, προς σχηματισμό του ριζικού ζεύγους ιόντων $\text{CNH}^{\cdot-}-(\text{H}_2\text{P})_2^+$.

Μελέτη φθορισμού. Για να διαπιστώσει κανείς αν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων δότη-δέκτη στο υλικό $\text{CNH}-(\text{H}_2\text{P})_2$, πραγματοποιήθηκε μια σειρά μετρήσεων φθορισμού σταθεράς κατάστασης (steady state) και «ανάλυσης χρόνου» (time-resolved). Συγκεκριμένα, μετά από φωτοδιέγερση στα 420 nm σε DMF, οι έντονες κορυφές εκπομπής στα 650 και 717 nm της δυάδας πορφυρινών, μειώνονται σημαντικά στο φάσμα του υβριδικού υλικού, όταν οι μετρήσεις έγιναν σε διαλύματα όπου, στο μήκος κύματος διέγερσης έχουν ίση απορρόφηση (εικόνα 3.8).



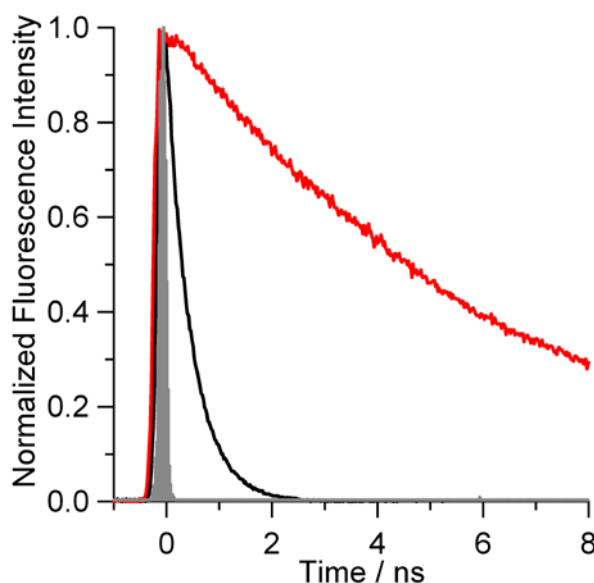
Εικόνα 3.8 Φάσματα εκπομπής των CNH-(H₂P)₂ **6** (μαύρο) συγκριτικά με τη δυάδα (H₂P)₂ **D1** (κόκκινο), σε DMF. Το μήκος κύματος διέγερσης είναι 420 nm και οι συγκεντρώσεις είναι κανονικοποιημένες έτσι ώστε τα δείγματα να εμφανίζουν ίση απορρόφηση στο μήκος κύματος διέγερσης. Εσωτερικό: μεγέθυνση επιλεγμένης περιοχής του φάσματος του CNH-(H₂P)₂ **6**.

Επιπλέον, οι κορυφές φθορισμού της δυάδας πορφυρινών στο **6** είναι μετατοπισμένες προς τα δεξιά, σε σχέση με τις αντίστοιχες της ελεύθερης δυάδας. Συγκεντρωτικά, όλες αυτές οι παρατηρήσεις είναι ενδεικτικές για ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πρώτης διεγερμένης κατάστασης της (H₂P)₂, δηλαδή της ¹(H₂P)₂^{*}, και της ζώνης αγωγιμότητας των CNHs, υπονοώντας ότι λαμβάνει χώρα μεταφορά είτε ενέργειας είτε ηλεκτρονίων, από την ¹(H₂P)₂^{*} στους CNHs στο υλικό **6**.

Από τη στιγμή που, αλλάζοντας την πολικότητα του διαλύτη, χρησιμοποιώντας διμεθυλοφορμαμίδιο, DMF, με διηλεκτρική σταθερά $\epsilon = 38.3$, σε λιγότερο πολικό, όπως διχλωρομεθάνιο, CH₂Cl₂ ($\epsilon = 9.1$) και τολουόλιο ($\epsilon = 2.4$), έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή μείωση της καταστολής του φθορισμού της δυάδας πορφυρινών στο υλικό **6**, προβλέπεται ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων πιθανώς κυριαρχεί.

Στο επόμενο στάδιο, μελετώνται η φωτοεπαγόμενη δυναμικότητα των διεγερμένων καταστάσεων του υλικού CNH-(H₂P)₂, μετρώντας χρόνο ζωής του φθορισμού. Έτσι, χρησιμοποιώντας την μέθοδο Καταμέτρησης του Χρονο-Συσχετιζόμενου Μονού Φωτονίου (time-correlated single photon counting, TCSPC), έγινε αντιληπτή η εικόνα της απόσβεσης του φθορισμού του υλικού **6**, μετά από φωτοδιέγερση στα 408 nm σε CH₂Cl₂, όπως δείχνει η εικόνα 3.9, όπου φαίνεται και η απόσβεση του φθορισμού της ένωσης αναφοράς (H₂P)₂. Η εικόνα της απόσβεσης του

φθορισμού σε σχέση με το χρόνο στα 650 nm για την πρώτη διεγερμένη κατάσταση της ελεύθερης διάδας $(H_2P)_2$ είναι αποκλειστικά «μονοεκθετικά προσαρμοσμένη», με χρόνο ζωής στα 9400 ps.



Εικόνα 3.9 Προφίλ απόσβεσης του φθορισμού του υβριδικού υλικού CNH- $(H_2P)_2$ **6** (μαύρο) και της διάδας $(H_2P)_2$ **D1** (κόκκινο), σε διχλωρομεθάνιο σε μήκος κύματος διέγερσης 408 nm. Η γκρι σκιά είναι ο παλμός της ακτίνας laser.

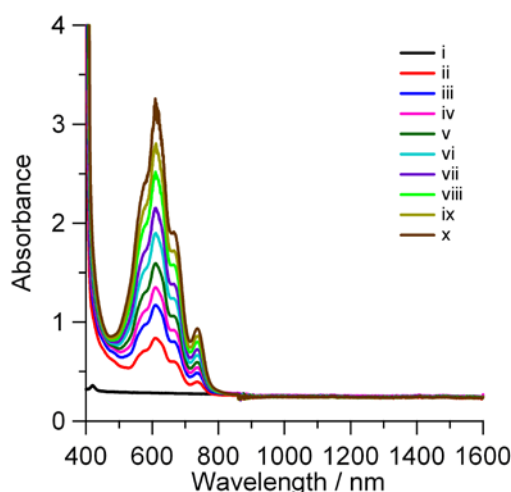
Όμως, η απόσβεση φθορισμού του CNH- $(H_2P)_2$ υλικού **6** είναι προσαρμοσμένη στην καμπύλη με διπλά-εκθετική συνάρτηση, όπου παρατηρείται, σε CH_2Cl_2 , ένα κλάσμα που αποσβαίνει γρήγορα, σε 460 ps, κατά 85%, και ένα δεύτερο πιο αργό στα 1300 ps, κατά 15% (πίνακας 3.2). Το κλάσμα $^1(H_2P)_2^*$ στο CNH- $(H_2P)_2$ που αποσβαίνει γρήγορα, αντιστοιχεί στην καταστολή της έντασης φθορισμού στο φάσμα σταθερής κατάστασης. Αποδίδοντας το κλάσμα που αποσβαίνει γρήγορα στον διαχωρισμό φορτίου που πραγματοποιείται στο υλικό CNH- $(H_2P)_2$, προς σχηματισμό $^1(H_2P)_2^*$, η σταθερά ταχύτητας διαχωρισμού φορτίου (k_{CS}) και η κβαντική απόδοση (Φ_{CS}) υπολογίζονται στα $2.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ και 0.95, αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά, ο μεγαλύτερος χρόνος ζωής φθορισμού μπορεί να αποδοθεί σε μια αργή διαδικασία διαχωρισμού φορτίου, είτε για κάποιο ελάχιστο κλάσμα του υβριδικού υλικού, όπου οι διάδες πορφυρινών δεν διαθέτουν την κατάλληλη προσαρμογή και γεωμετρία για πολλές ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις με το δίκτυο των νανοκώνων άνθρακα, είτε για συσσωματώματα διάδων πορφυρινών που μπορεί να βρίσκονται σε πολύ μικρή απόσταση από τους νανοκώνους.

Πίνακας 3.2 Χρόνος ζωής φθορισμού, Σταθερές ταχύτητας και Κβαντική απόδοση για τον διαχωρισμό φορτίου και τον ανασυνδυασμό φορτίου στο υβριδικό υλικό CNH⁻(H₂P)₂ **6** και τη δυάδα (H₂P)₂ **D1**.

Ένωση	τ_f (ps) ^[a]	k_{CS} (s ⁻¹) ^[b]	Φ_{CS}	τ_T (μs) ^[d]	τ_{RIP} (ns) ^[e]	k_T (s ⁻¹) ^[f]	k_{CR} (s ⁻¹) ^[g]
6	460 (85%) ^[c] 1300 (15%) ^[c]	2.1×10^9	0.95 (0.81) ^[h]		72		1.4×10^7
D1	9400			12		8.8×10^4	

[a] Χρόνος ζωής φθορισμού. [b] Σταθερά ταχύτητας διαχωρισμού φορτίου. [c] Κλάσμα καθενός από τα δύο συστατικά. [d] Χρόνος ζωής κατάστασης τριπλής πολλαπλότητας. [e] Χρόνος ζωής ριζικού ιοντικού ζεύγους. [f] Ρυθμός απόσβεσης κατάστασης τριπλής πολλαπλότητας. [g] Σταθερά ταχύτητας ανασυνδυασμού φορτίου. [h] Φ_{CS} x ποσοστό 0.85 (βλ.[c]).

Μεσολάβηση ηλεκτρονίων. Στα επόμενα πειράματα, επιβεβαιώνεται περαιτέρω η διαδικασία διαχωρισμού φορτίου που παράγει το ριζικό ζεύγος ιόντων CNH⁻(H₂P)₂⁺, ελέγχοντας τις αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης σταθερής κατάστασης (steady-state), έπειτα από ακτινοβόληση του νανοϋβριδικού υλικού **6**, παρουσία ενός παράγοντα «μεσάζοντα ηλεκτρονίων», όπως το εξυλο-βιολογόνο (hexyl-viologen, HV²⁺) και ενός δεύτερου παράγοντα που μετατοπίζει «τρύπες ηλεκτρονίων» (hole-shift agent) όπως το 1-βενζυλο-1,4-διυδρονικοτιναμίδιο (BNAH). Έτσι, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.10, η συσσώρευση της ρίζας HV^{•+} δηλώνεται με την αύξηση της χαρακτηριστικής κορυφής στα 620 nm, μετά από επαναλαμβανόμενες διεγέρσεις με laser της δυάδας πορφυρινών (H₂P)₂ στα 532 nm.¹²

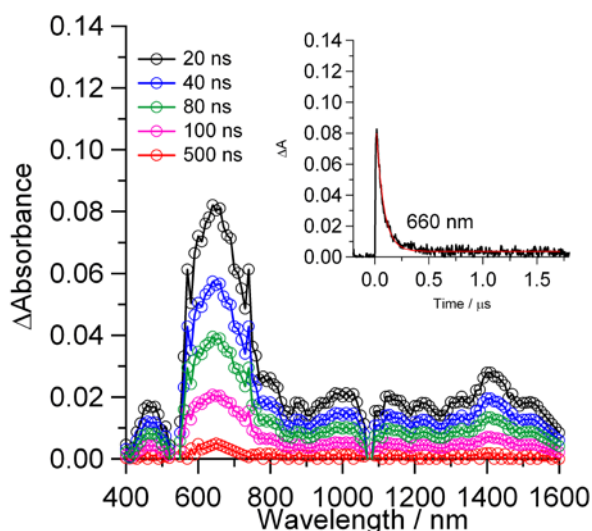


Εικόνα 3.10 Φάσματα απορρόφησης σταθερής κατάστασης του υβριδικού υλικού CNH⁻(H₂P)₂ **6**, σε διάλυμα CH₂Cl₂ κορεσμένο σε Ag, καταμετρώντας μετά από πέντε λήψεις παλμικής ακτίνας laser στα 532 nm, παρουσία διαλύματος HV²⁺ (0.05 mM) και BNAH: i) 0, ii) 0.4, iii) 0.6, iv) 0.8, v) 1.0, vi) 1.2, vii) 1.4, viii) 1.6, ix) 1.8 και x) 2.0 mM.

Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι, όταν το υλικό **6** ακτινοβολείται μόνο παρουσία του HV^{2+} (δηλαδή χωρίς το BNAH) δεν παρατηρείται δημιουργία HV^+ . Όλα τα παραπάνω υποστηρίζουν τη θεωρία ότι τα ηλεκτρόνια μεσολαβούν μεταξύ του $CNH^--(H_2P)_2^+$ και του HV^{2+} , δημιουργώντας μια «κλίμη ηλεκτρονίων» στο διάλυμα. Από τη στιγμή που η συγκέντρωση του HV^+ αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του BNAH, η «τρύπα ηλεκτρονίων» μεταφέρεται από το $CNH^--(H_2P)_2^+$ στο BNAH, σχηματίζοντας το παράγωγο ιόν του 1-βενζυλονικοτιναμιδίου (BNA^+) με συμπληρωμένη την εξωτερική στιβάδα (closed-shell) και άρα ελαττωμένη ικανότητα να δέχεται ηλεκτρόνια. Έτσι, υποδηλώνεται ότι η επιστροφή των ηλεκτρονίων από το πλούσιο ηλεκτρονιακά HV^+ στο φτωχό ηλεκτρονιακά $(H_2P)_2^+$, έχει περιοριστεί.¹³

Απορρόφηση μεταβατικής κατάστασης. Για να επιβεβαιωθεί κανείς ότι συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων και για μελετηθεί το τι συμβαίνει με τα τροχιακά στο $CNH-(H_2P)_2$, πραγματοποιούνται μετρήσεις με φασματοσκοπία απορρόφησης μεταβατικής κατάστασης (transient absorption spectroscopy). Αρχικά, μετά από διέγερση της ελεύθερης διάδας $(H_2P)_2$ με ακτίνα laser στα 532 nm (παλμός 5 ns, όπου υπολογίζεται 1 mJ/παλμός), εμφανίζεται ως κύρια κορυφή η απορρόφηση κατά την μετάβαση τριπλής – τριπλής κατάστασης (T–T) της $(H_2P)_2$ στα 440 nm, καθώς και οι ασθενείς κορυφές στα 600 και 700 – 900 nm (εικόνα 3.11). Ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης όπως υπολογίζεται από την απεικόνιση της απόσβεσης σε σχέση με τον χρόνο στα 440 nm, είναι 12 μs (ρυθμός απόσβεσης $k_T = 8.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$), σε διχλωρομεθάνιο κορεσμένο με αέριο Αργό (Ar).

Αντιθέτως, σχετικά με το $CNH-(H_2P)_2$ υβριδικό υλικό **6**, μετά από διέγερση με την ακτίνα laser στα 532 nm, η κύρια κορυφή απορρόφησης εμφανίζεται στα 600-650 nm, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.11, αντί για την κορυφή απορρόφησης της μετάβασης τριπλής – τριπλής κατάστασης της $(H_2P)_2$. Έτσι, η κύρια κορυφή απορρόφησης στα 600-650 nm αποδίδεται στο κατιόν $(H_2P)_2^+$.¹⁴ Επιπλέον, οι ευρείες κορυφές που αναδύονται στην περιοχή του υπερύθρου από 900 nm έως 1400 nm περίπου, μπορούν να αποδοθούν σε ηλεκτρόνια που μένουν παγιδευμένα στους νανοκώλους (βλέπε CNH^-), όπως παρατηρείται σε προηγούμενες αναφορές.^{9,11}

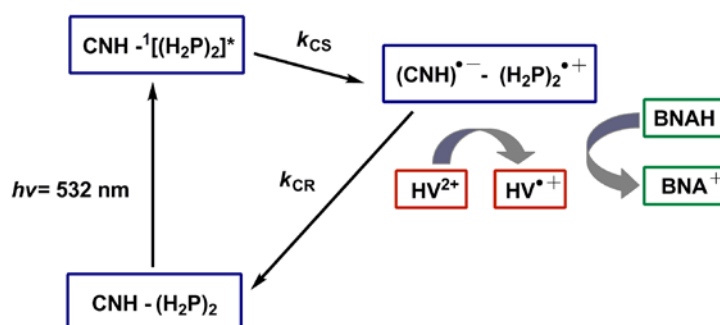


Εικόνα 3.11 Φάσματα απορρόφησης μεταβατικής κατάστασης του υβριδικού υλικού CNH-(H₂P)₂ **6** σε διάλυμα CH₂Cl₂ κορεσμένο σε Ar, που παρατηρείται με ακτινοβολή στα 532 nm (ca. 1 mJ/ pulse). Ένθετο: Προφίλ Χρόνου – Απορρόφησης.

Αυτές οι ταινίες απορρόφησης μεταβατικών καταστάσεων υποστηρίζουν τον σχηματισμό του ιοντικού ζεύγους CNH⁻(H₂P)₂⁺. Η απουσία της ταινίας απορρόφησης της μετάβασης τριπλής-τριπλής κατάστασης της (H₂P)₂ στο υβριδικό υλικό (εικόνα 3.11), υποδηλώνει ότι η διαδικασία διαχωρισμού φορτίου μέσω της πρώτης διεγερμένης ¹[(H₂P)₂]^{*} κυριαρχεί σε σχέση με την «διασυστηματική διάβαση, intersystem crossing» στο ³[(H₂P)₂]^{*}. Μετά από 20 ns, αυτές οι ταινίες απορρόφησης αρχίζουν να αποσβαίνουν σταθερά, ενώ στα 80 ns η αρχική ένταση έχει μειωθεί στο μισό. Στο εσωτερικό της εικόνας 10 παρουσιάζεται ο χρόνος ζωής φθορισμού στα 660 nm, όπου φαίνεται μια γρήγορη αύξηση και μια αργή απόσβεση μέσα σε 200 ns. Είναι λογικό η απόσβεση της ταινίας απορρόφησης της μεταβατικής κατάστασης να αποδοθεί στη διαδικασία ανασχηματισμού φορτίου του CNH⁻(H₂P)₂⁺.

Από την απόσβεση του φθορισμού ως προς τον χρόνο στα 660 nm, υπολογίζεται η σταθερά ανασχηματισμού φορτίου να είναι $k_{CR} = 1.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής ιοντικού ζεύγους CNH⁻(H₂P)₂⁺ (τ_{RIP}) 72 ns σε διχλωρομεθάνιο. Συγκεντρωτικά για το CNH-(H₂P)₂ υλικό **6**, όλες οι φωτοφυσικοί παράμετροι φαίνονται στον πίνακα 2 και όλα τα μονοπάτια μεταφοράς ηλεκτρονίων, έπειτα από φωταγωγή και παρουσία των HV²⁺ και BNAH, παρουσιάζονται στην εικόνα 3.12. Αρχικά, φαίνεται ότι ο διαχωρισμός φορτίου λαμβάνει χώρα μέσω του ¹(H₂P)₂^{*}, παράγοντας έτσι το CNH⁻(H₂P)₂⁺. Είναι προφανές ότι η διαδικασία διαχωρισμού φορτίου είναι εξώθερμη, σχετικά με τις τιμές που υπολογίζονται από τα ενεργειακά

επίπεδα των $^1(\text{H}_2\text{P})_2^*$ καθώς και της οξειδωσης και αναγωγής των $(\text{H}_2\text{P})_2$ και CNHs, αντίστοιχα. Έπειτα, η ενδιάμεση διαδικασία μετάβασης του ηλεκτρονίου από το CNH^- στο HV^{2+} είναι ελαφρά ενδόθερμη (0.1 eV) κατά τη σύγκριση του παρατηρούμενου δυναμικού αναγωγής του CNH με αυτό του HV^{2+} ($E_{\text{red}} = -0.30 \text{ V vs Fc/Fc}^+$). Όμως, αυτή η ενδιάμεση μεταβατική διαδικασία ίσως μπορεί να πραγματοποιηθεί όταν το HV^{2+} βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση.¹⁵ Η μεσολάβηση του ηλεκτρονίου στο HV^{2+} οδηγεί στην παραγωγή HV^+ , ενώ η «τρύπα» μεταφέρεται από το $(\text{H}_2\text{P})_2$ στο BNAH, παράγοντας τελικά BNA^+ .⁸ Έτσι, η συσσώρευση του HV^+ μπορεί να εξηγηθεί από την κινητική.

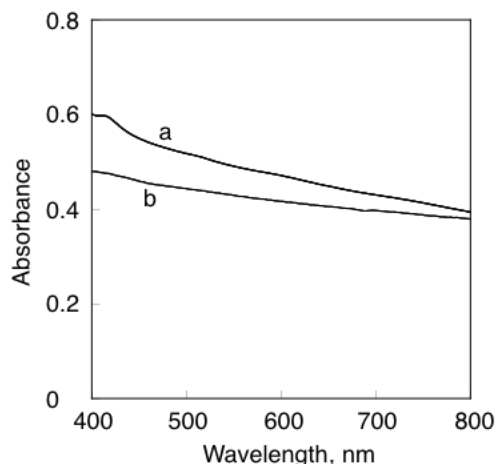


Εικόνα 3.12 Φωτοεπαγόμενα μονοπάτια για το υλικό CNH-(H₂P)₂ **6** μετά από φωτοδιέγερση.

3.3 Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακή κυψέλη

Για τη μελέτη των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του υβριδικού υλικού CNH-(H₂P)₂ **6** χρησιμοποιήθηκε ένα φωτοβολταϊκό κελί, χρησιμοποιώντας το υλικό **6** ως ηλεκτρόδιο. Για την κατασκευή αυτού του ηλεκτροδίου, το υλικό **6** τοποθετήθηκε με ηλεκτροφόρηση πάνω σε νανοδομημένα υμένια SnO₂, που επικαλύπτουν ένα οπτικά διαπερατό ηλεκτρόδιο (Optical Transparent Electrode, OTE).¹⁰ Η διαδικασία της εναπόθεσης έχει ως εξής: Σε μια κυψελίδα τοποθετείται αιώρημα της ουσίας CNH-(H₂P)₂ **6** μέσα στο οποίο εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια, το OTE και OTE/SnO₂, μένοντας σε σταθερή απόσταση μεταξύ τους. Έπειτα, με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, η ουσία **6** μεταφέρεται από το αιώρημα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, παράγοντας ένα συμπαγές λεπτό υμένιο από OTE/SnO₂/CNH-(H₂P)₂. Με ανάλογο τρόπο, κατασκευάστηκαν και τα ηλεκτρόδια OTE/SnO₂/CNH και OTE/SnO₂/(H₂P)₂. Έτσι, παρατηρώντας τα φάσματα απορρόφησης του OTE/SnO₂/CNH-(H₂P)₂ (εικόνα 3.13), φαίνεται ότι η κύρια κορυφή αντιστοιχεί στη Soret κορυφή της δυάδας (H₂P)₂. Όμως, επειδή οι κορυφές απορρόφησης στο OTE/SnO₂/CNH-(H₂P)₂ είναι πιο ευρείες, συγκριτικά με τις

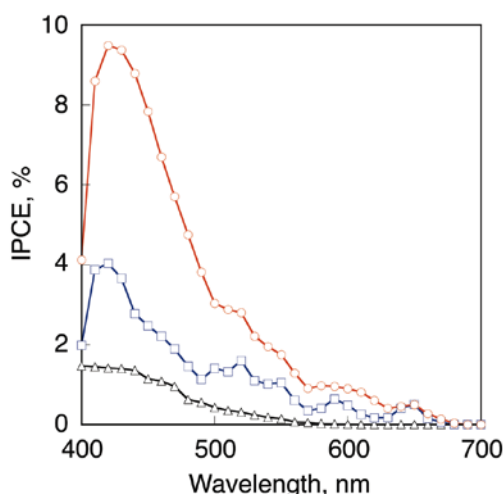
αντίστοιχες κορυφές στο φάσμα του CNH-(H₂P)₂ υλικού **6**, προκύπτει μια ένδειξη ότι το CNH-(H₂P)₂ όντως έχει προσδεθεί πάνω στο νανοδομημένο OTE/SnO₂.^{15,16}



Εικόνα 3.13 Φάσματα απορρόφησης των (a) OTE/SnO₂/CNH-(H₂P)₂ και (b) OTE/SnO₂/CNH υμενίων.

Αξίζει να αναφερθεί ότι, το φάσμα απορρόφησης του ηλεκτροδίου OTE/SnO₂/CNH δεν παρουσιάζει κορυφές απορρόφησης στην περιοχή του ορατού, λόγω της παρουσίας των νανोकώνων CNHs.

Τέλος, μετρήθηκε η απόδοση της μετατροπής του φωτονίου σε ηλεκτρικό ρεύμα (Insident Photon-to-Current conversion Efficiency, IPCE) σε συνάρτηση με ένα εύρος μηκών κύματος, χρησιμοποιώντας το πρότυπο φωτοβολταϊκό κελί με δύο ηλεκτρόδια, όπως περιγράφεται παραπάνω, εξοπλισμένο με ένα βολτάμετρο.¹⁷



Εικόνα 3.14 Φάσματα δράσης της έντασης του φωτός των συστημάτων OTE/SnO₂/CNH-(H₂P)₂ (κόκκινη γραμμή), OTE/SnO₂/(H₂P)₂ (μπλε γραμμή) και OTE/SnO₂/CNH (μαύρη γραμμή), σε πρότυπη κυψέλη δύο συστατικών. Ηλεκτρολύτης: 0.5 M LiI και I₂ 0.01 M σε ακετονιτρίλιο.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 3.14, το φάσμα που δίνει το ρεύμα των ηλεκτροδίων OTE/SnO₂/CNH-(H₂P)₂ και OTE/SnO₂/(H₂P)₂ μοιάζει με το φάσμα απορρόφησης της δυάδας πορφυρινών (H₂P)₂. Πράγματι, η μέγιστη τιμή απόδοσης μετατροπής φωτονίου σε ηλεκτρικό ρεύμα, IPCE, αντιστοιχεί στην περιοχή μηκών κύματος από 420 nm έως 430 nm, στην ίδια όπου παρουσιάζεται και η Soret κορυφή στο φάσμα απορρόφησης της δυάδας (H₂P)₂. Για το ηλεκτρόδιο OTE/SnO₂/CNH-(H₂P)₂ η μέγιστη απόδοση IPCE βρίσκεται να έχει τιμή 9.6% στα 430 nm, ενώ για το OTE/SnO₂/(H₂P)₂ είναι πολύ μικρότερη, δηλαδή 3.9% στα 430 nm. Για το OTE/SnO₂/CNH δεν εμφανίζεται καν κορυφή και βρίσκεται μια τιμή μέγιστης απόδοσης 1.7%. Αυτά τα αποτελέσματα τεκμηριώνουν την υπόθεση ότι η διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από φωτόνια περιλαμβάνει την μεταφορά ηλεκτρονίων από την ¹[(H₂P)₂]^{*} διεγερμένη κατάσταση στους νανοκώνους άνθρακα, και έπειτα την μετάβαση των ηλεκτρονίων από την ανηγμένη μορφή των νανοκώνων στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού SnO₂.¹⁸

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι, το αμέσως προηγούμενο δημοσιευμένο υβριδικό υλικό, που αποτελείται από μια μονομερή πορφυρίνη ενωμένη ομοιοπολικά με τροποποιημένους νανοκώνους άνθρακα, CNH-H₂P,^{9b} έδωσε μέγιστη απόδοση IPCE μόλις 2.7%.^{10a} Έτσι, στην παρούσα εργασία, η δυάδα πορφυρινών που προσδέεται ομοιοπολικά στους νανοκώνους άνθρακα φαίνεται να προσδίδει μία βελτίωση στην τιμή της μέγιστης απόδοσης IPCE. Αυτό ίσως να οφείλεται σε παράγοντες όπως: α) στον μεγαλύτερο μοριακό συντελεστή απορρόφησης της δυάδας πορφυρινών (H₂P)₂, $\epsilon = 542.6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στην Soret κορυφή, συγκριτικά με την αντίστοιχη μονομερή πορφυρίνη H₂P, $\epsilon = 343.8 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στην Soret κορυφή,¹⁹ αλλά και β) η προσρόφηση περισσότερης χρωστικής στους νανοκώνους άνθρακα στην περίπτωση της δυάδας, για παράδειγμα η Θερμική Βαρομετρική Ανάλυση (TGA) έδειξε ότι στην περίπτωση της δυάδας (H₂P)₂ έχει προσδεθεί μία μονάδα ουσίας ανά 300 άτομα άνθρακα, ενώ στην περίπτωση του μονομερούς H₂P μία μονάδα ανά 400 άτομα άνθρακα.^{9b} Σημειωτέο, ότι αυτή η τιμή μέγιστης απόδοσης IPCE, 9.6%, στην παρούσα εργασία, αποτελεί μεγάλο επίτευγμα μιας και είναι η μεγαλύτερη που έχει ληφθεί ως τώρα από υβριδικό υλικό δότη-αποδέκτη που βασίζεται σε νανοκώνους άνθρακα, σύμφωνα με την βιβλιογραφία.

Βιβλιογραφία

- ¹ (a) W. Zhang, A. Shaikh, E. Y. Tsui, T. M. Swager, *Chem. Mater.* 2009, 21, 3234–3241. (b) J. Tome, M. Neves, A. Tome, J. Cavaleiro, A. Mendonca, I. Pegado, R. Duarte, M. Valdeira, *Bioorg. Med. Chem.* 2005, 13, 3878–3888
- ² G. Garcia, V. Sarrazy, V. Sol, C. Le Morvan, R. Granet, S. Alves, P. Krausz, *Bioorg. Med. Chem.* 2009, 117, 767–776
- ³ (a) B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* 1999, 64, 2864–2872. (b) P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* 2000, 65, 7323–7344
- ⁴ Μέρος της σύνθεσης και των αποτελεσμάτων αποτελούν κομμάτι του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσής μου.
- ⁵ (a) J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.* 2001, 13, 3823–3824. (b) C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 11151–11159
- ⁶ (a) E. Vazquez, M. Prato, *ACS Nano* 2009, 3, 3819–3824. (b) S. P. Economopoulos, N. Karousis, G. Rotas, G. Pagona, N. Tagmatarchis, *Curr. Org. Chem.* 2011, 15, 1121–1132
- ⁷ A. S. D. Sandanayaka, O. Ito, T. Tanaka, H. Isobe, E. Nakamura, M. Yudasaka, S. Iijima, *New. J. Chem.* 2009, 33, 2261–2266
- ⁸ S. Utsumi, H. Honda, Y. Hattori, H. Kanoh, K. Takahashi, H. Sakai, M. Abe, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 5572–5575
- ⁹ (a) C. Cioffi, S. Campidelli, C. Sooambar, M. Marcaccio, G. Marcolongo, M. Meneghetti, D. Paolucci, F. Paolucci, C. Ehli, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 3938–3945, (b) G. Pagona, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, J. Fan, N. Tagmatarchis, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, B. Boitrel, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 1705–1711
- ¹⁰ (a) G. Pagona, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 15735–15741, (b) M. Vizuete, M. J. Gomez-Escalonilla, J. L. G. Fierro, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, F. Langa, *Chem.-Eur. J.* 2010, 16, 10752–10763
- ¹¹ (a) G. Rotas, A. S. D. Sandanayaka, N. Tagmatarchis, T. Ichihashi, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 4725–4731, (b) G. Pagona, H. E. Katerinopoulos, N. Tagmatarchis, *Chem. Phys. Lett.* 2011, 516, 76–81.
- ¹² Το φως στα 532-nm του laser διεγείρει την περιοχή των Q ταινιών μικρότερων μηκών κύματος στο φάσμα της (H₂P)₂. Αφού η ευρεία κορυφή απορρόφησης των CNHs στην περιοχή του ορατού την υπερκαλύπτει, είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η ποσότητα των διεγερμένων μορίων (H₂P)₂ στο υβριδικό υλικό CNH-(H₂P)₂ **6**.
- ¹³ (a) S. Fukuzumi, S. Koumitsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 305–316. (b) S. Fukuzumi, H. Imahori, K. Okamoto, H. Yamada, M. Fujitsuka, O. Ito, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 1903–1908.

- ¹⁴ H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 5165–5174
- ¹⁵ Από την ελαφρά ενδόθερμη μεταφορά ηλεκτρονίων (ca. -0.15 eV), η δεύτερης τάξης σταθερά ταχύτητας μεσολάβησης ηλεκτρονίων (second-order electron-mediating rate constant) θα πρέπει να είναι $108 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; έτσι, η ψευδο-πρώτης τάξης σταθερά υπό υψηλότερες συγκεντρώσεις του HV^{2+} (>0.1 mM) συναγωνίζεται την ταχύτητα ανασυνδυασμού φορτίου του $\text{CNH}^{\bullet-}-(\text{H}_2\text{P})^{2+\bullet}$.
- ¹⁶ T. Hasobe, H. Imahori, S. Fukuzumi, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 12105–12112.
- ¹⁷ IPCE (%) = $100 \times 1240 \times I_{\text{sc}} / (W_{\text{in}} \lambda)$, όπου I_{sc} είναι η ένταση ρεύματος μικρού κυκλώματος (short circuit photocurrent) (A/cm^2), W_{in} είναι η ισχύς μεμονωμένου φωτός (incident light intensity) (W/cm^2), και λ είναι το μήκος κύματος σε nm.
- ¹⁸ Το δυναμικό αναγωγής του CNHs είναι σχετικά μικρό; έτσι, η μεσολάβηση ηλεκτρονίων από τους ανηγμένους νανοκώκους στο SnO_2 μπορεί τελικά να είναι ενδόθερμη αντίδραση.
- ¹⁹ Z. Halime, M. Lachkar, N. Matsouki, G. Charalambidis, M. di Vaira, A. G. Coutsolelos, B. Boitrel, *Tetrahedron* 2006, 62, 3056–3064.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΥΑΔΕΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Δυάδες πορφυρινών

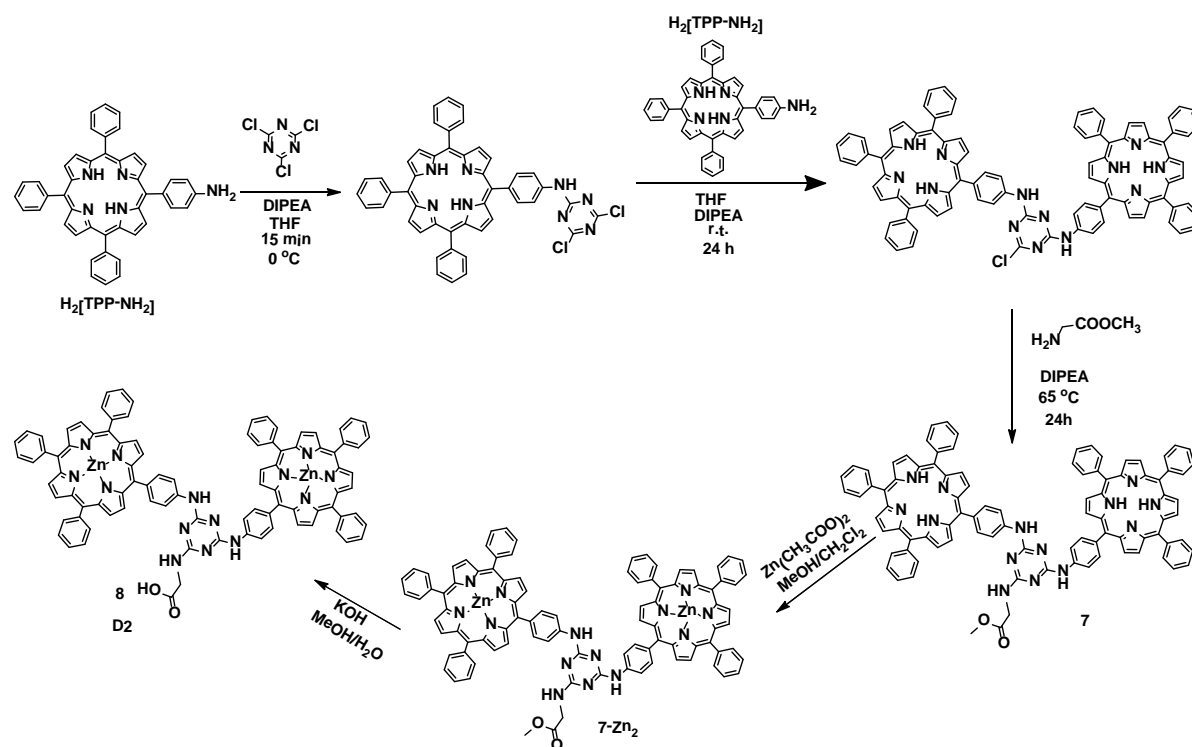
Στο δεύτερο μέρος της εργασίας παρουσιάζεται μια σειρά από δυάδες πορφυρινών, στις οποίες η σύνδεση μεταξύ των πορφυρινικών ομάδων γίνεται μέσω ενός δακτυλίου 1,3,5-τριαζίνης. Οι δυάδες πορφυρινών φέρουν μία ή δύο ομάδες καρβοξυλικών οξέων ως ομάδες πρόσδεσης πάνω στον ημιαγωγό (TiO₂) του ηλιακού κελιού.

Η πρόδρομος ένωση της 1,3,5-τριαζίνης, η 1,3,5-τριχλωρο-2,4,6-τριαζίνη (κυανουροχλωρίδιο), είναι ένα εμπορικά διαθέσιμο και οικονομικό αντιδραστήριο που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλούς χημικούς μετασχηματισμούς¹ αλλά και ως βασικό μοτίβο για τη σύνθεση μακροκυκλικών ενώσεων,² δενδριμερών³ και πολυπορφυρινικών διατάξεων.^{4,5} Η δραστηριότητά του βασίζεται στην θερμοεξαρτώμενη, σταδιακή υποκατάσταση των τριών χλωρο-υποκαταστατών του και στην διαδοχική εισαγωγή διαφόρων πυρηνόφιλων ομάδων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να επιτρέπει την διεξαγωγή απευθείας (“one-pot”) αντιδράσεων, διευκολύνοντας την πραγματοποίηση πολύπλοκων συνθετικών προσεγγίσεων σε καλή απόδοση, αποφεύγοντας έτσι τις χρονοβόρες και δαπανηρές διαδικασίες παρασκευής και καθαρισμού. Επιπροσθέτως, παρέχει απλούστευση στην συνθετική προσέγγιση σε περιπτώσεις πολυπορφυρινικών διατάξεων που αποτελούνται από διαφορετικά χρωμοφόρα, οι οποίες είναι δύσκολο να παρασκευαστούν, συγκριτικά με δυάδες που απαρτίζονται από το ίδιο χρωμοφόρο.

4.1. ΔΥΑΔΕΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΜΕ ΓΛΥΚΙΝΗ

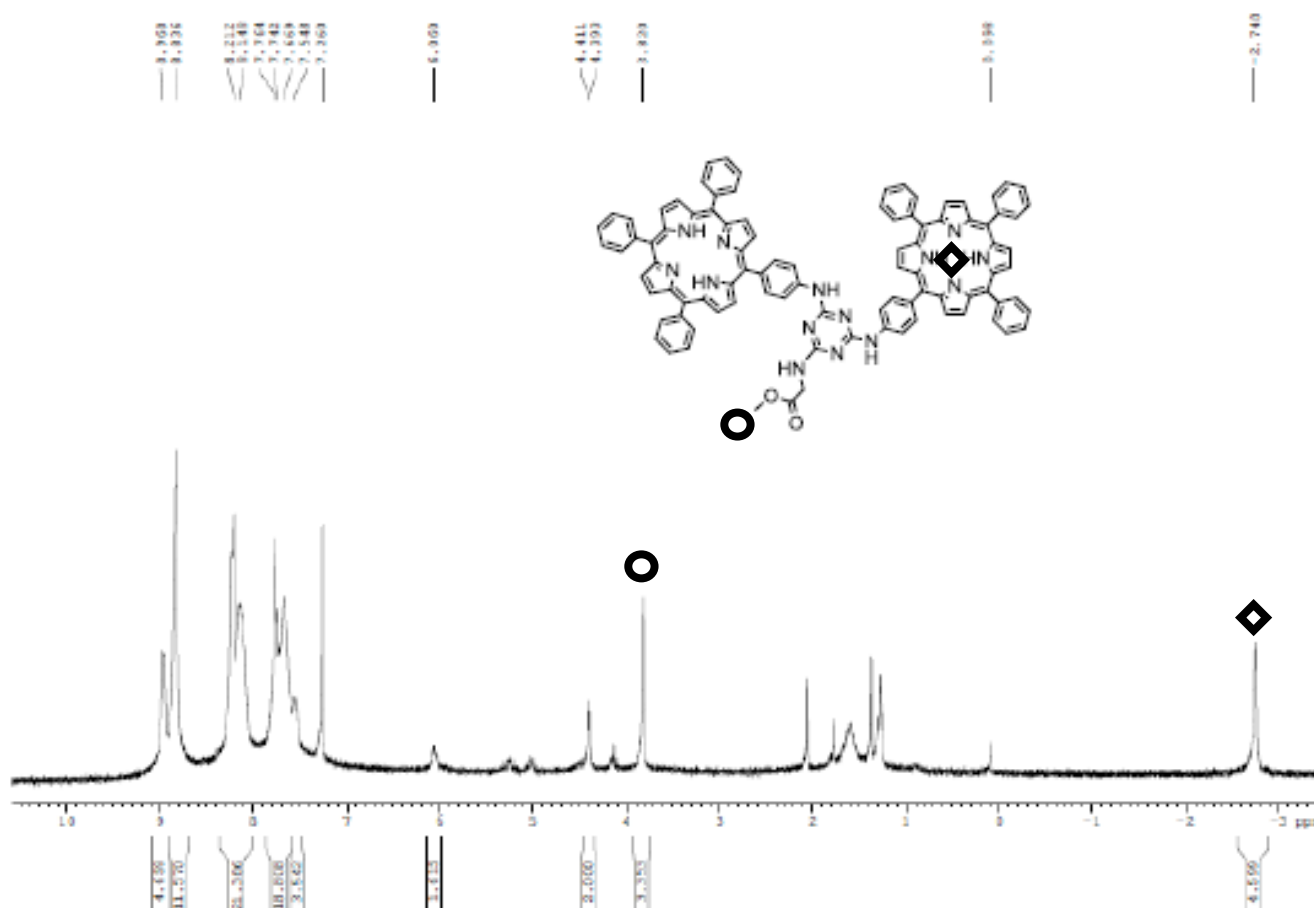
4.1.1. Σύνθεση

Οι δύο πρώτες δυάδες που συντίθενται, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1.1 και 4.1.2, είναι η συμμετρική Zn[Porph]-Zn[Porph] δυάδα **D2** και η ασύμμετρη Zn[Porph]-H₂[Porph] δυάδα **D3**. Και στις δύο ενώσεις, τα πορφυρινικά παράγωγα είναι ομοιοπολικά ενωμένα, μέσω των περιφερειακών αρυλ-αμινο- ομάδων τους, με ένα παράγωγο τριαζίνης. Η τρίτη θέση υποκατάστασης της τριαζίνης, καταλαμβάνεται από ένα αμινοξύ, μια μονάδα γλυκίνης, η οποία φέρει το καρβοξυλικό οξύ, δηλαδή την ομάδα πρόσδεσης μέσω της οποίας θα γίνει η σύνδεση της δυάδας στην επιφάνεια του ημιαγωγού TiO₂ του ηλιακού κελιού.



Σχήμα 4.1.1 Σύνθεση της διάδας **D2**.

Η συμμετρική διάδα **D2** παρασκευάστηκε με «απευθείας (one pot)» αντίδραση, αρχικά, μεταξύ ενός ισοδύναμου 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνης και ενός ισοδύναμου πρόδρομης $H_2[TPP-NH_2]$ πορφυρίνης, παρουσία μιας βάσης, της δι-ισοπροπυλαιθυλαμίνης (DIPEA) στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ σε διαλύτη THF και υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Ελέγχοντας την αντίδραση με Χρωματογραφία Λεπτής Στοιβάδας (TLC), διαπιστώθηκε η εξαφάνιση των αντιδρώντων έπειτα από 15 λεπτά, και ο σχηματισμός της μονο-υποκατεστημένης με πορφυρίνη τριαζίνης, μιας πρώτης ενδιάμεσης ένωσης. Η τελευταία δεν απομονώνεται ούτε χαρακτηρίζεται, αλλά αντιδρά περαιτέρω με άλλο ένα ισοδύναμο της αρχικής ελεύθερης πορφυρίνης $H_2[TPP-NH_2]$, σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζοντας την συμμετρική διάδα μη μεταλλωμένων πορφυρινών. Η υποκατάσταση του τρίτου ατόμου χλωρίου της τριαζίνης από μία μονάδα μεθυλεστέρα της γλυκίνης πραγματοποιείται στους $65\text{ }^\circ\text{C}$, σχηματίζοντας την συμμετρική, μη μεταλλωμένη διάδα **7**, όπως επιβεβαιώθηκε μέσω φασματοσκοπίας



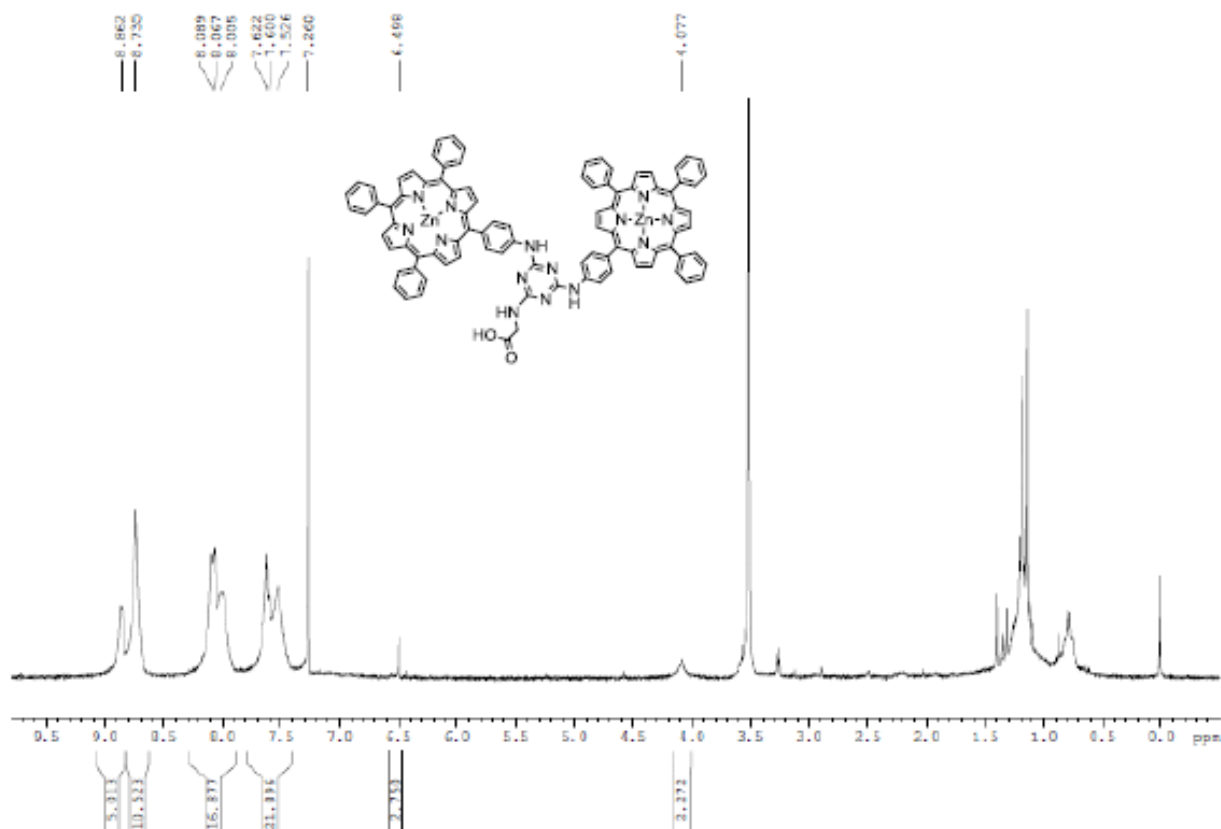
Εικόνα 4.1.1 Φάσμα ¹H NMR της πρόδρομης διάδας **7**. Με ρόμβο διακρίνεται το σήμα που οφείλεται στα εσωτερικά πρωτόνια των πορφυρινικών δακτυλίων, και με κύκλο το σήμα των πρωτονίων του μεθυλίου του εστέρα.

Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πρωτονίου (¹H NMR) και φασματομετρία Μάζας (MALDI-TOF). Αξίζει να σημειωθεί ότι, στο φάσμα ¹H NMR της διάδας **7** (εικόνα 4.1.1), παρατηρείται ότι τα σήματα των πρωτονίων σε θέση όρθο- ως προς την αμινο-ομάδα της πρόδρομης πορφυρίνης H₂[TPP-NH₂], μετακινούνται σε χαμηλότερα πεδία μετά την πρόσδεση πάνω στον δακτύλιο της τριαζίνης.

Επίσης, το φάσμα απορρόφησης UV-Vis της **7** σε διχλωρομεθάνιο, εκτός από την κύρια κορυφή Soret στα 419 nm, εμφανίζει άλλες τέσσερις κορυφές, τις Q κορυφές, στα 516, 552, 590 και 647 nm, και αυτό είναι χαρακτηριστικό των μη μεταλλωμένων πορφυρινών.

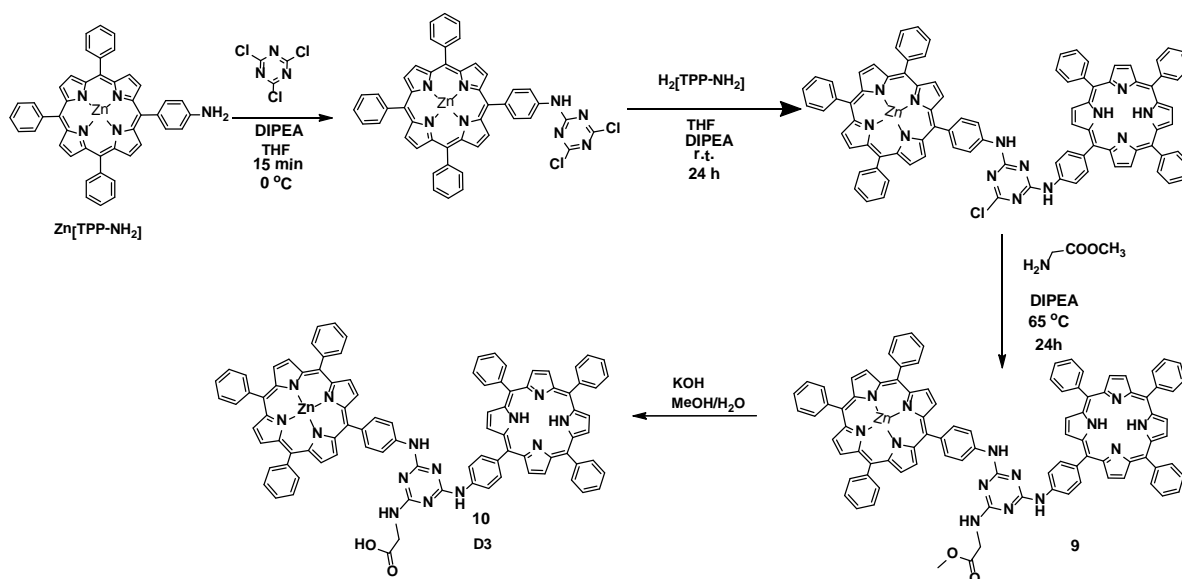
Στη συνέχεια, με αντίδραση της **7** με περίσσεια του συμπλόκου Zn(CH₃COOH)₂·2H₂O σε μίγμα διαλυτών μεθανόλης/διχλωρομεθανίου, ελήφθη το προϊόν **7-Zn₂**, ενώ με βασική υδρόλυση της ομάδας του μεθυλεστέρα της **7-Zn₂**, ακολουθούμενη από κατεργασία με νερό και χρωματογραφικό διαχωρισμό,

παρελήφθη σχεδόν ποσοτικά, η επιθυμητή, τελική, μεταλλωμένη με Zn δυάδα **D2**, όπως διαπιστώθηκε από τις φασματοσκοπίες NMR πρωτονίου και άνθρακα (^1H και ^{13}C NMR), την φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους – ορατού (UV-Vis) και την φασματομετρία μάζας (MALDI-TOF). Το πιο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό στο φάσμα ^1H NMR της δυάδας **D2** (εικόνα 4.1.2), συγκριτικά με το αντίστοιχο φάσμα της ελεύθερης μετάλλου **7**, είναι η εξαφάνιση των σημάτων των εσωτερικών πυρρολικών πρωτονίων των πορφυρινών στα -2.75 ppm. Επίσης, μετά την υδρόλυση του εστέρα, είναι εμφανής η απουσία του σήματος στα 3.82 ppm των πρωτονίων του μεθυλεστέρα. Ακόμα, το φάσμα απορρόφησης UV-Vis της **D2** σε διχλωρομεθάνιο, εμφανίζει μόνο δύο Q κορυφές στα 556 και 596 nm, κάτι που είναι χαρακτηριστικό για τις μεταλλωμένες με ψευδάργυρο πορφυρίνες.



Εικόνα 4.1.2 Φάσμα ^1H NMR της δυάδας **D2**. Συγκριτικά με το φάσμα της πρόδρομης **7**, παρατηρείται ότι δεν υπάρχει, πλέον, το σήμα που οφείλεται στα εσωτερικά πρωτόνια των πορφυρινικών δακτυλίων, ούτε το σήμα των πρωτονίων του μεθυλίου του εστέρα.

Η σύνθεση της ασύμμετρης διάδας **D3** πραγματοποιήθηκε με παρόμοιο τρόπο, εκτός από το ότι στο αρχικό στάδιο, η 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνη αντέδρασε με την πρόδρομη πορφυρίνη $Zn[TPP-NH_2]$ στους $0\text{ }^\circ\text{C}$, για να προκύψει το ενδιάμεσο προϊόν της μεταλλωμένης μονο-υποκατεστημένης τριαζίνης. Η ελεύθερη πορφυρίνη εισήχθη στο επόμενο στάδιο, όπου η πρόδρομη $H_2[TPP-NH_2]$ υποκατέστησε το δεύτερο άτομο χλωρίου της τριαζίνης, σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, η υποκατάσταση από μια μονάδα μεθυλεστέρα της γλυκίνης στους $65\text{ }^\circ\text{C}$ έδωσε την διάδα **9**, η οποία μετά από βασική υδρόλυση κατέληξε στην επιθυμητή ασύμμετρη διάδα **D3**. Φασματοσκοπίες $^1\text{H NMR}$, απορρόφησης UV-Vis και φασματομετρία μαζών MALDI-TOF επιβεβαίωσαν την ταυτότητα και καθαρότητα της διάδας **D3**. Σημειωτέο, στο φάσμα $^1\text{H NMR}$ της **D3**, η απουσία του σήματος των εσωτερικών, πυρρολικών πρωτονίων της ελεύθερης πορφυρίνης, οφείλεται στην ανταλλαγή πρωτονίων με δευτέρια (H/D), λόγω της χρήσης μίγματος $\text{CDCl}_3:\text{MeOD}$ (1:0.01) για αύξηση της διαλυτότητας και λήψη φάσματος καλύτερης ποιότητας.



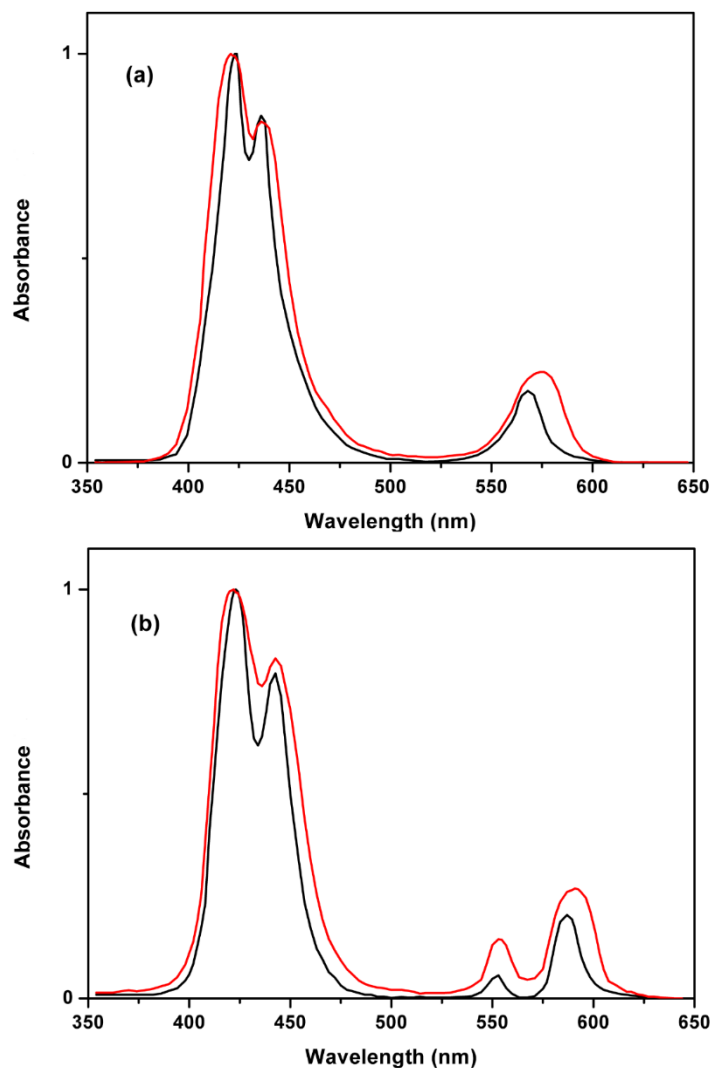
Σχήμα 4.1.2 Σύνθεση της **D3**.

4.1.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

Φωτοφυσικές ιδιότητες. Τα φάσματα απορρόφησης των διάδων **D2** και **D3** σε διάλυμα (0.3 mM σε $\text{CHCl}_3/\text{EtOH} = 1/1$) παρουσιάζονται με μαύρο στην εικόνα 4.1.3, σε χωριστά μέρη a και b, αντίστοιχα. Και οι δύο ενώσεις εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης των πορφυρινών, με έντονη κορυφή Soret στα $400\text{--}450\text{ nm}$ και πιο μέτριας έντασης κορυφές Q στο διάστημα μεταξύ $540\text{--}600$

nm. Οι Soret κορυφές είναι πεπλατυσμένες και διασπώνται σε διπλές, που ίσως να οφείλονται σε διαμοριακή σύζευξη εξιτονίων (exciton) μεταξύ των μονάδων πορφυρίνης διαφορετικών δυάδων, στην διεγερμένη τους S_2 κατάσταση.⁶ Η διάσχιση των Soret κορυφών επίσης, μπορεί να οφείλεται σε ελάττωση της συμμετρίας του μορίου. Οι Q ταινίες εμφανίζουν μεγάλους συντελεστές μοριακής απορρόφησης (σχεδόν στη διπλάσια τιμή από τους αντίστοιχους στις μονομερείς πρόδρομες πορφυρίνες) και κανένα επιπλέον φασματικό χαρακτηριστικό, πράγμα που μπορεί να οφείλεται σε αμελητέα αλληλεπίδραση μεταξύ των μονάδων πορφυρίνης, στην S_1 διεγερμένη κατάστασή τους.^{7,8} Οι πιο έντονες Q ταινίες θα πρέπει να οφείλονται σε ελαττωμένες δομικές αλληλεπιδράσεις, λόγω της ελάττωσης της μοριακής συμμετρίας.⁹ Η επιπλέον ταινία που παρατηρείται στην περίπτωση της ασύμμετρης δυάδας **D3** στα 552 nm μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη δονητική $Q_{1,0}$ ταινία της ελεύθερης πορφυρίνης.

Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των **D2** και **D3**, μετά την προσρόφησή τους πάνω σε λεπτό στρώμα (πάχους 8 μm) του ημιαγωγού TiO_2 των ηλιακών κελιών, παρουσιάζονται με κόκκινο χρώμα στην εικόνα 4.1.3, χωρισμένα σε a και b, αντίστοιχα. Και οι δύο ενώσεις εμφανίζουν τις συνήθειες Soret και Q ταινίες απορρόφησης, όμως συγκριτικά με τα αντίστοιχα φάσματα των διαλυμάτων τους, είναι πιο ευρεία και ελαφρά μετατοπισμένα. Γενικά, όταν οι πορφυρίνες είναι προσδεμένες πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , μπορούν να σχηματίσουν συσσωματώματα είτε τύπου *H*, που έχει σαν αποτέλεσμα πιο ευρείες Soret κορυφές, μετατοπισμένες σε μικρότερα μήκη κύματος (blue shift) σχετικά με το αντίστοιχο φάσμα σε διάλυμα, είτε τύπου *J*, που δίνουν πιο οξείες Soret κορυφές, μετατοπισμένες σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (red shift). Στην περίπτωση των **D2** και **D3**, οι πιο ευρείες και μετατοπισμένες σε μικρότερα μήκη κύματος Soret ταινίες απορρόφησης, είναι ένδειξη για σχηματισμό συσσωματωμάτων τύπου *H* των δυάδων πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού,¹⁰ ενώ η διεύρυνση και μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος των Q κορυφών είναι σημάδι βελτιωμένης ικανότητας συγκομιδής φωτός σε μεγαλύτερα μήκη κύματος του φάσματος των δυάδων.

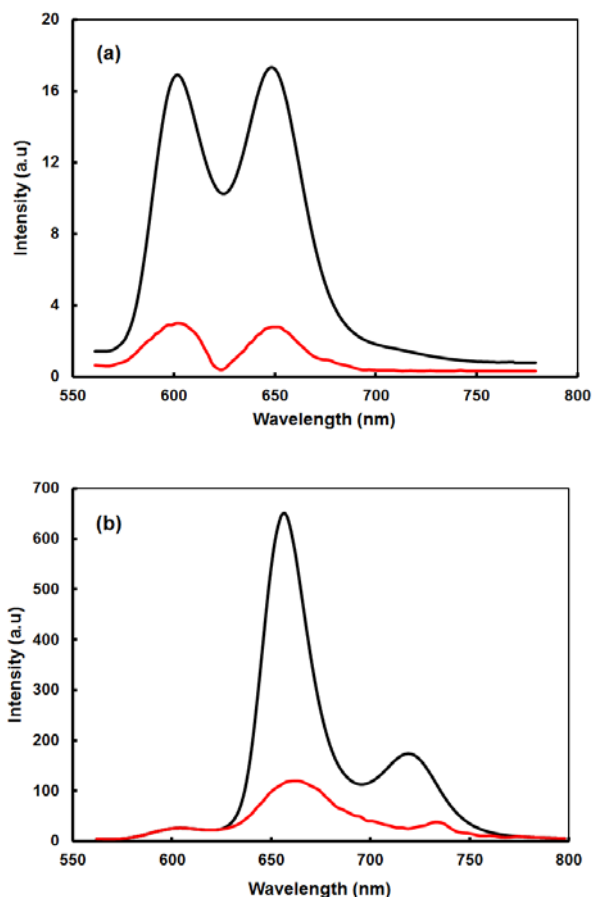


Εικόνα 4.1.3 Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης των δυάδων (a) **D2** και (b) **D3**, σε διάλυμα $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (μαύρο) και προσροφημένα πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 (κόκκινο χρώμα).

Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί ότι από τη σχέση $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{onset}$, προκύπτει η θεωρητική ενεργειακή διαφορά μεταξύ των HOMO και LUMO τροχιακών των δυάδων **D2** και **D3**, που είναι 2.08 και 2.02 eV, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές θα συγκριθούν παρακάτω με τις αντίστοιχες πειραματικές, που θα προκύψουν από την μελέτη της ηλεκτροχημείας.

Τα φάσματα εκπομπής των ενώσεων **D2** και **D3** σε διαλύματα CH_2Cl_2 και μετά την προσρόφησή τους πάνω στο TiO_2 , παρουσιάζονται στην εικόνα 4.1.4. Σε διάλυμα, με διέγερση των δύο ενώσεων στα 422 nm, δηλαδή στο μήκος κύματος όπου εμφανίζεται η κύρια (Soret) απορρόφησή τους, προκαλείται φθορισμός, οπότε παρατηρούνται δύο ασθενείς κορυφές ίσης έντασης στα 603 και 650 nm για τη δυάδα

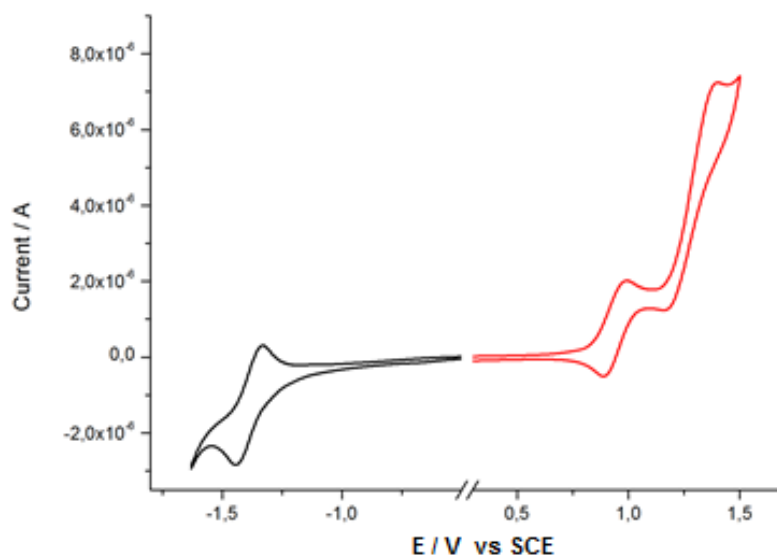
D2, ενώ για τη δυάδα **D3** μία έντονη στα 655 nm και μία μέτριας έντασης κορυφή στα 720 nm.



Εικόνα 4.1.4 Φάσματα εκπομπής ίσης απορρόφησης των δυάδων (a) **D2** και (b) **D3**, μετά από διέγερση στα 422 nm, σε διάλυμα CH₂Cl₂ (μαύρο) και προσροφημένα πάνω στην επιφάνεια του TiO₂ (κόκκινο χρώμα).

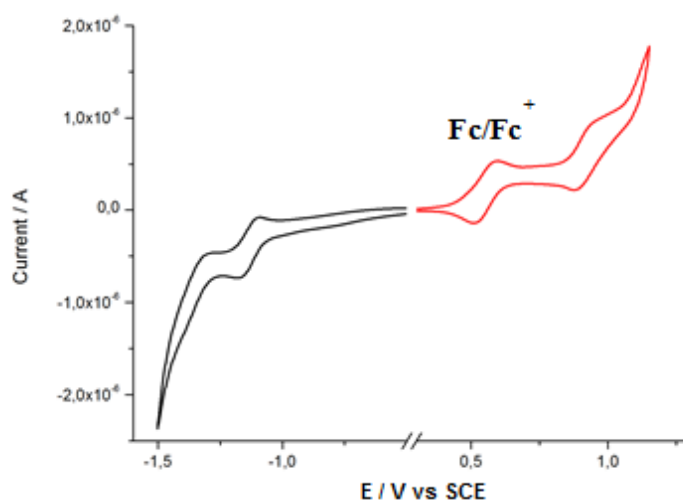
Μετά την προσρόφηση των **D2** και **D3** πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού, οι εντάσεις των κορυφών φθορισμού και για τις δύο ενώσεις μειώνονται, παρέχοντας σημαντική απόσβεση. Η τελευταία ίσως να οφείλεται σε μια φωτοεπαγόμενη διαδικασία μεταφοράς ενέργειας ή ηλεκτρονίων με κατεύθυνση από τις μεταλλωμένες με Zn πορφυρίνες (που δρουν ως δότες) προς την επιφάνεια του TiO₂.¹¹

Ηλεκτροχημική μελέτη. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των δυάδων **D2** και **D3** διερευνήθηκαν με την μέθοδο της Κυκλικής Βολταμετρίας. Τα κυκλικά βολταμογραφήματα των δύο ενώσεων σε διαλύτη THF παρατίθενται στις εικόνες 4.1.5 και 4.1.6. Και οι δύο ενώσεις εμφανίζουν δύο δυναμικά οξειδωσης, τα οποία είναι $E_{ox}^1 = +1.16$ V (ημιαντιστρεπτή) και $E_{ox}^2 = +1.50$ V vs NHE για την **D2**, και $E_{ox}^1 = +1.16$ V (ημιαντιστρεπτή) και $E_{ox}^2 = +1.49$ V vs NHE για την δυάδα **D3**, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.1. Επιπροσθέτως, η δυάδα **D2** εμφανίζει ένα δυναμικό αναγωγής $E_{red}^1 = -1.13$ V vs NHE (ημιαντιστρεπτή), ενώ η δυάδα **D3** εμφανίζει δύο δυναμικά αναγωγής $E_{red}^1 = -0.89$ V (ημιαντιστρεπτή) και $E_{red}^2 = -1.13$ V vs NHE.



Εικόνα 4.1.5 Κυκλικό βολταμογράφημα της δυάδας **D2** σε THF. Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc^+ (εδώ δεν φαίνεται) παρατηρήθηκε στα 0.55 V vs SCE (ή 0.79 vs NHE).

Όλα αυτά τα δεδομένα αποτελούν ένδειξη αμελητέων ηλεκτρονικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο πορφυρινικών παραγώγων της κάθε δυάδας, στην βασική τους κατάσταση.



Εικόνα 4.1.6 Κυκλικό βολταμογράφημα της διάδας **D3** σε THF. Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc^+ εμφανίζεται στα 0.55 V vs SCE (ή 0.79 vs NHE).

Πίνακας 4.1.1 Ηλεκτροχημικά δεδομένα για τις διάδες **D2** και **D3** σε THF. Τα δυναμικά αναφέρονται vs NHE. Οι διαφορές ανοδικού - καθοδικού ρεύματος για τις μετρήσεις CV δίνονται στις παρενθέσεις.

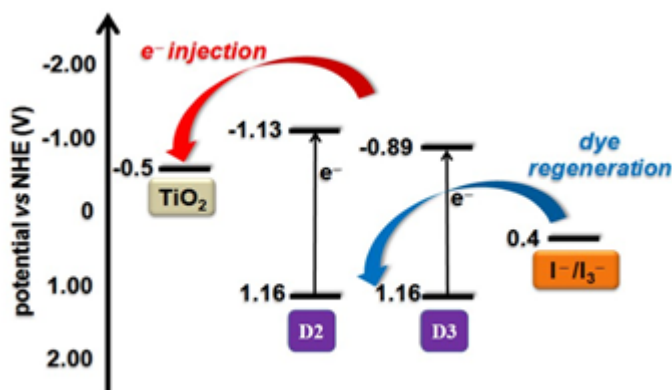
	$E_{ox}^1 (\Delta E) / V$	E_{ox}^2 / V	$E_{red}^1 (\Delta E) / V$	E_{red}^2 / V
D2	1.16 (0.09)	1.50*	-1.13 (0.09)	-
D3	1.16 (0.09)	1.49*	-0.89 (0.09)	-1.13*

* Υπολογισμένα από τη Βολταμετρία Τετραγωνικού Κύματος.

** Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc^+ παρατηρήθηκε στα 0.79 (0.08) V.

Μία ένωση, που χρησιμοποιείται ως ευαισθητοποιητής σε Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική (DSSC), είναι απαραίτητο να διαθέτει κατάλληλα ενεργειακά επίπεδα για το Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (HOMO) και το Χαμηλότερο Μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (LUMO), έτσι ώστε να είναι δυνατό να γίνονται οι διαδικασίες αναγέννησης της χρωστικής και διείσδυσης του ηλεκτρονίου στον ημιαγωγό. Τα ενεργειακά επίπεδα των HOMO και LUMO προκύπτουν από το δυναμικό πρώτης οξείδωσης (E_{ox}) και το δυναμικό πρώτης αναγωγής (E_{red}) του ευαισθητοποιητή, αντίστοιχα. Για να διαπιστωθεί αν γίνεται επαρκώς η διείσδυση του ηλεκτρονίου από τον φωτοδιεγερμένο ευαισθητοποιητή στη ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, CB) του ημιαγωγού

TiO₂, πρέπει το ενεργειακό επίπεδο του LUMO (E_{red}) της ένωσης – ευαισθητοποιητή να είναι υψηλότερα από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του TiO₂, που είναι -0.5 V vs NHE. Επιπλέον, για επαρκή αναγέννηση της χρωστικής στην βασική της κατάσταση (μετά την φωτοεπαγόμενη διεξόδωση του ηλεκτρονίου), το ενεργειακό επίπεδο του HOMO του ευαισθητοποιητή (E_{ox}) πρέπει να είναι χαμηλότερα από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- , που είναι +0.4 V vs NHE.¹² Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1.7, όπου απεικονίζονται τα ηλεκτροχημικά δυναμικά των **D2** και **D3**, καθώς και το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του TiO₂ και το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- , το δυναμικό αναγωγής E_{red} των **D2** και **D3** είναι περισσότερο αρνητικό από το δυναμικό CB του TiO₂ και έτσι, η διεξόδωση ηλεκτρονίων από τις φωτοδιεγερμένες δυάδες στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητη ($\Delta G_{\text{inj}} < 0$). Παράλληλα, τα δυναμικά οξείδωσης E_{ox} των δυάδων είναι περισσότερο θετικά από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ζεύγους I^-/I_3^- , που σημαίνει ότι η μετάβαση ηλεκτρονίων από το ζεύγος ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- στην οξειδωμένη χρωστική – δυάδα, προς αναγέννησή της στην βασική κατάσταση, είναι θερμοδυναμικά εφικτή ($\Delta G_{\text{inj}} < 0$). Συνεπώς, υπάρχει επαρκής κινητήρια δύναμη για την αναγέννηση των οξειδωμένων δυάδων **D2** και **D3**, κατά την εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψέλες.



Εικόνα 4.1.7 Διάγραμμα ηλεκτροχημικών δυναμικών που αναπαριστά την ηλεκτρονιακή ροή στα DSSC ηλιακά κελιά των δυάδων **D2** και **D3**.

Οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ HOMO–LUMO των **D2** και **D3** υπολογίζονται από αυτά τα ηλεκτροχημικά δεδομένα και βρίσκονται να είναι 2.29 και 2.05 eV, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.1.2. Οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες από εκείνες που είχαν υπολογιστεί από τις φωτοφυσικές ιδιότητες (βλ. παραπάνω), όμως

αυτό είναι σύνηθες χαρακτηριστικό των οργανικών ενώσεων τέτοιου τύπου, όπου μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση του διαλύτη.¹³

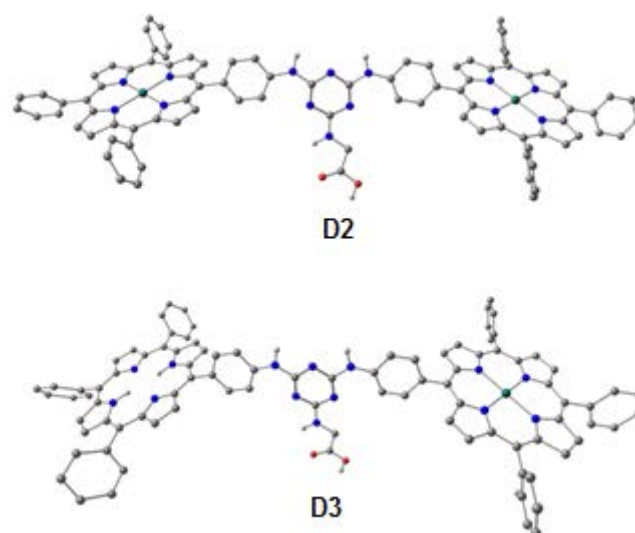
Πίνακας 4.1.2 Ηλεκτροχημικά δεδομένα και υπολογισμένα ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO, ενεργειακά κενά, και τιμές ΔG για τις διαδικασίες ηλεκτρονιακής διείσδυσης και αναπαραγωγής των δυάδων **D2** και **D3**.

Ένωση	$E_{ox}^{[a]}/V$	$E_{red}^{[a]}/V$	HOMO ^[b] /eV	LUMO ^[b] /eV	Band gap ^[b] /eV	$\Delta G_{inj}^{[c]}/eV$	$\Delta G_{reg}^{[c]}/eV$
D2	1.16	-1.13	-5.56	-3.27	2.29	-0.63	-0.76
D3	1.16	-0.89	-5.56	-3.51	2.05	-0.39	-0.76

[a] δυναμικά πρώτης οξειδωσης και πρώτης αναγωγής (vs NHE), [b] HOMO και LUMO ενεργειακά επίπεδα και κενά, υπολογισμένα σύμφωνα με τις σχέσεις $E_{HOMO} = -(E_{ox} + 4.4)$ eV και $E_{LUMO} = -(E_{red} + 4.4)$ eV, μετρημένα αναφορικά με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό -4.4 eV, [c] ΔG_{inj} για την ηλεκτρονιακή διείσδυση από το LUMO των δυάδων στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ (-0.5 V vs NHE) και ΔG_{reg} για την αναπαραγωγή των ριζικών ιόντων των δυάδων από το δυναμικό του ζεύγους I⁻/I₃⁻ (0.4 V vs NHE).

Και στις δύο ενώσεις, τα δύο πορφυρινικά παράγωγα, που συνδέονται μέσω της ομάδας τριαζίνης, είναι σχεδόν κάθετα ως προς την τελευταία. Επίσης, η δυάδα **D2** αποτελείται από δύο μεταλλωμένα με Zn πορφυρινικά παράγωγα, ενώ η **D3** από ένα μεταλλωμένο και ένα ελεύθερο πορφυρινικό παράγωγο. Αυτή η δομική διαφορά μπορεί να προκαλεί τη διαφορά στα ενεργειακά επίπεδα των HOMO και LUMO για κάθε πορφυρινικό παράγωγο, βοηθώντας περισσότερο τη μεταφορά ενέργειας να πραγματοποιηθεί μεταξύ των δύο πορφυρινών και προς την καρβοξυλική ομάδα,¹⁴ όταν η δυάδα διεγερθεί με ακτινοβολία από τον ήλιο.

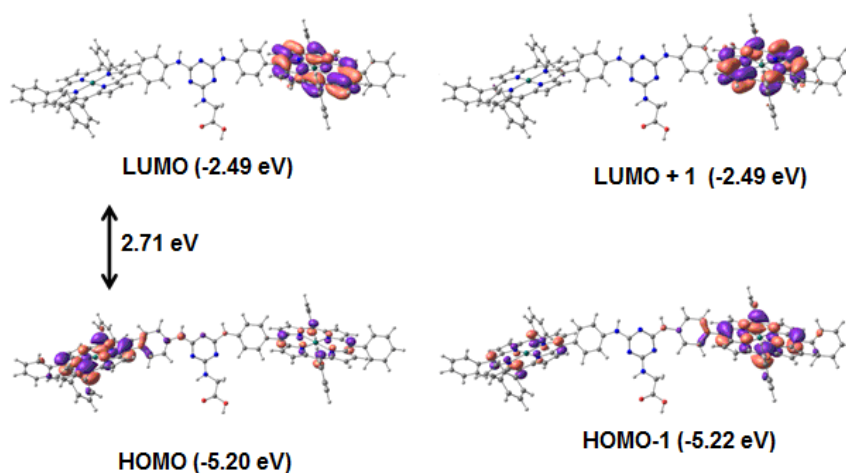
Θεωρητικοί υπολογισμοί (Density Functional Theory - DFT). Για να διερευνηθούν περισσότερο οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των **D2** και **D3**, εφαρμόστηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί DFT με χρήση του συναρτησιακού B3LYP/6-31G. Στην εικόνα 4.1.8 φαίνονται οι δομές με τη βέλτιστη γεωμετρία των δυάδων, στην αέρια φάση, ενώ οι πίνακες με τις συντεταγμένες τους βρίσκονται στο Παράρτημα.



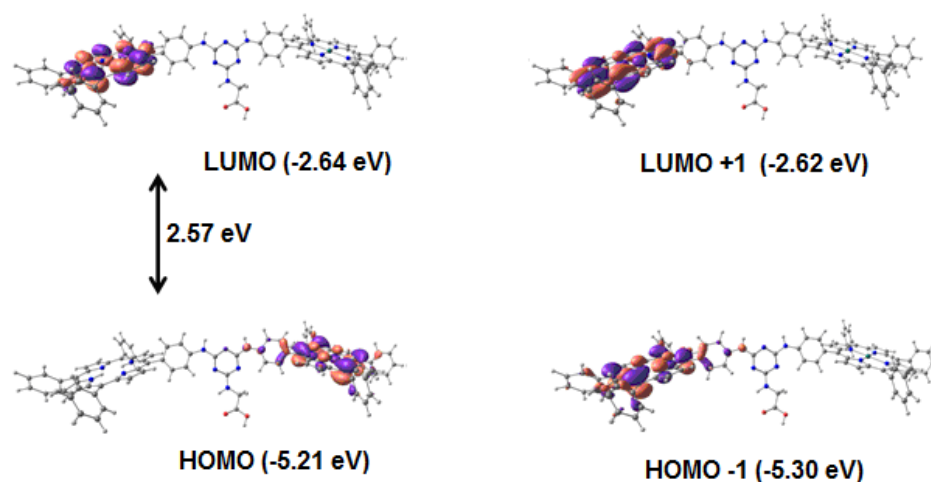
Εικόνα 4.1.8 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές διατάξεις των δυάδων **D2** και **D3** στην αέρια φάση.

Και οι δύο ενώσεις προκύπτουν να έχουν σχήμα «πεταλούδας», όπου τα πορφυρινικά παράγωγα προσάπτουν πάνω στον δακτύλιο της τριαζίνης κάθετα ως προς αυτήν, ενώ τα πορφυρινικά παράγωγα μεταξύ τους είναι ελαφρά στραμμένα, ώστε να βρίσκεται το ένα απέναντι από το άλλο.

Η κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στα μετωπικά τροχιακά των **D2** και **D3** απεικονίζονται στις εικόνες 4.1.9a και 4.1.9b. Σε καμία από τις δυάδες δεν παρατηρείται απεντοπισμός του ηλεκτρονιακού φορτίου πάνω από τις πορφυρινικές μονάδες και τον π -συζυγιακό σύνδεσμο, την τριαζίνη, γεγονός το οποίο δείχνει να υπάρχει μια πολύ ασθενής ηλεκτρονική επικοινωνία μεταξύ των δύο μονάδων πορφυρίνης.



Εικόνα 4.1.9a Μετωπικά μοριακά τροχιακά της **D2** και τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα από υπολογισμούς DFT σε CH_2Cl_2 .



Εικόνα 4.1.9b Μετωπικά μοριακά τροχιακά της δυάδας **D3** και τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα από υπολογισμούς DFT σε CH_2Cl_2 .

Αυτό είναι άμεση συνέπεια του τρόπου που δομούνται οι δυάδες, όπου τα δύο πορφυρινικά παράγωγα δεν είναι στο ίδιο επίπεδο με τον δακτύλιο της τριαζίνης. Στην συμμετρική δυάδα **D2**, τα τροχιακά HOMO και HOMO-1 (εικόνα 4.1.9a) εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές ενέργειας, και οι ηλεκτρονιακές τους πυκνότητες είναι απεντοπισμένες πάνω από τις δύο μεταλλωμένες πορφυρίνες, αλλά άνισα κατανομημένες, περισσότερο πάνω στον ένα από τους δύο πορφυρινικούς δακτυλίους, ενώ τα LUMO και LUMO+1 είναι εκφυλισμένα και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα εντοπίζεται μόνο στον ένα από τους δύο πορφυρινικούς δακτυλίους. Στην περίπτωση της δυάδας **D3** (εικόνα 4.1.9b), η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο HOMO εντοπίζεται μόνο πάνω στο μεταλλωμένο πορφυρινικό παράγωγο, ενώ στα LUMO και LUMO+1 που είναι σχεδόν εκφυλισμένα, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα εντοπίζεται στο ελεύθερο πορφυρινικό παράγωγο. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι μια μεταλλωμένη με ψευδάργυρο πορφυρίνη συνήθως δρα ως ομάδα δότης (D) ενώ μια ελεύθερη πορφυρίνη ως ομάδα δέκτης (A), οι δυάδες **D2** και **D3** μπορούν να περιγραφούν ως D- π -D και D- π -A συστήματα, αντίστοιχα, όπου το π συμβολίζει το συζυγιακό σύστημα της τριαζίνης. Πρέπει να σημειωθεί ότι, για αποτελεσματική εφαρμογή ενός ευαισθητοποιητή σε ηλιακή κυψέλη DSSC, για να μπορεί να υπάρξει επιτυχής διείσδυση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του LUMO πρέπει να εντοπίζεται πάνω ή τουλάχιστον κοντά στην ομάδα δέκτη (A), όπου συνήθως βρίσκεται η ομάδα πρόσδεσης. Ωστόσο, στην παρούσα

περίπτωση, το LUMO εντοπίζεται πάνω σε ένα από τα πορφυρινικά παράγωγα και όχι στην καρβοξυλική ομάδα πρόσδεσης του παραγώγου της γλυκίνης.

Η θεωρητική ενεργειακή διαφορά HOMO–LUMO της δυάδας **D2** υπολογίζεται στα 2.71 eV, τιμή που είναι κοντά στην πειραματική τιμή 2.29 eV, όπως υπολογίστηκε από τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά του (πίνακας 4.1.3). Με τον ίδιο τρόπο, η θεωρητική ενεργειακή διαφορά HOMO–LUMO της **D3** σε διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂) είναι αρκετά κοντά με την πειραματική τιμή.

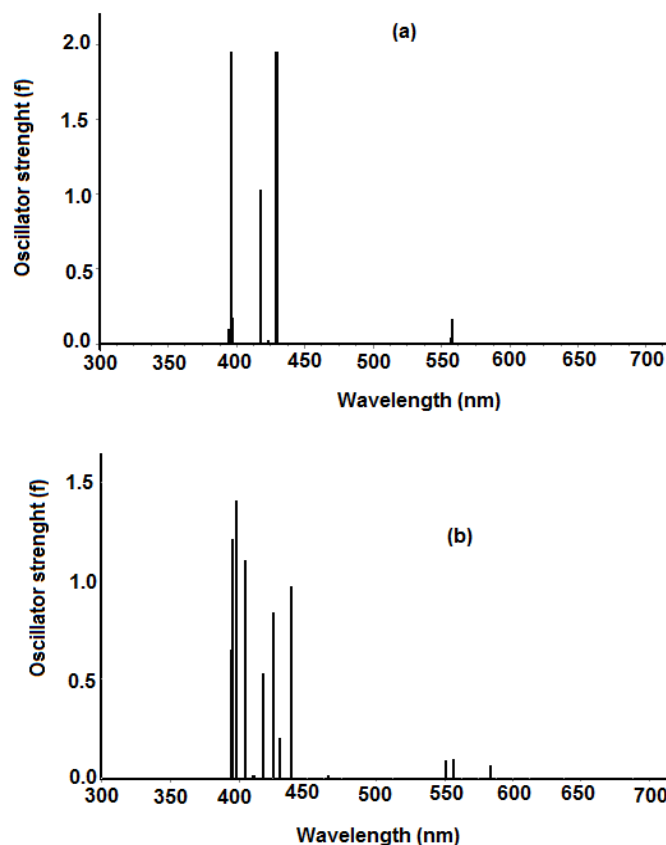
Πίνακας 4.1.3 HOMO και LUMO και ενεργειακά κενά από DFT υπολογισμούς σε διάλυμα και από ηλεκτροχημικά δεδομένα των **D2** και **D3**.

Ένωση	HOMO ^[a] /eV	LUMO ^[a] /eV	Band gap ^[a] /eV	HOMO ^[b] /eV	LUMO ^[b] /eV	Band gap ^[b] /eV
D2	-5.56	-3.27	2.29	-5.20	-2.49	2.71
D3	-5.56	-3.51	2.05	-5.21	-2.64	2.57

[a] πειραματικές τιμές, υπολογισμένες από ηλεκτροχημικά δεδομένα, [b] θεωρητικές τιμές, υπολογισμένες από DFT μετρήσεις σε διάλυμα.

Οι «χρονο-εξαρτώμενοι θεωρητικοί υπολογισμοί» (TDDFT) είναι σημαντικό εργαλείο για την πρόβλεψη των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων για πολλούς τύπους ενώσεων.

Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την προσομοίωση των φασμάτων απορρόφησης, αλλά και για να βρεθούν οι φασματικές μεταπτώσεις των πορφυρινών.¹⁵ Έτσι, για να αποκτήσουμε μια πιο εμπειριστατωμένη άποψη για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις των δυάδων **D2** και **D3**, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί TDDFT σε CH₂Cl₂, που είναι ο διαλύτης-μέσον.



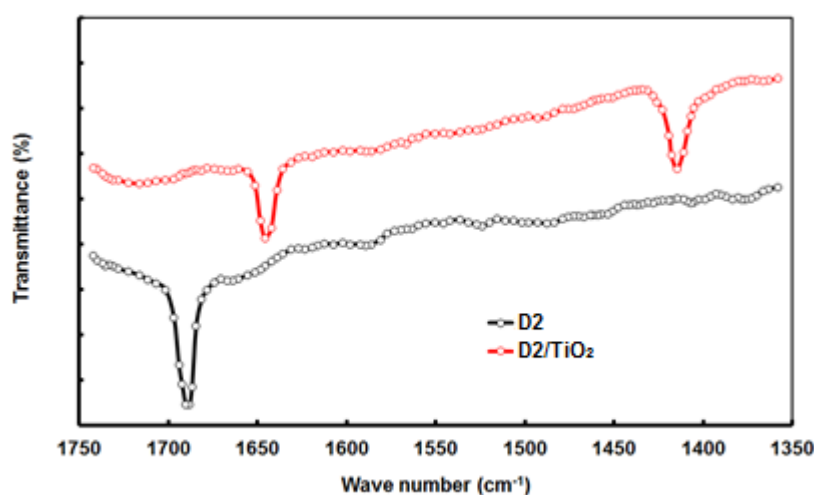
Εικόνα 4.1.10 TDDFT υπολογισμένες κάθετες μεταπτώσεις των δυάδων (a) **D2** και (b) **D3** σε CH_2Cl_2 .

Ο υπολογισμός για τη συμμετρική δυάδα **D2** με τα δύο μεταλλωμένα πορφυρινικά παράγωγα εμφάνισε δύο κορυφές, κοντά η μία στην άλλη, στα 395.7 nm ($f = 1.73$) και 395.6 nm ($f = 1.95$), όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1.10a, οι οποίες περιλαμβάνουν συνεισφορές μεταβάσεων αρχικά από HOMO-3 \rightarrow LUMO, HOMO-2 \rightarrow LUMO+2, HOMO-2 \rightarrow LUMO+3, HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 και αντιστοιχούν σε $\pi-\pi^*$ μεταπτώσεις της κύριας Soret κορυφής της μεταλλωμένης πορφυρίνης. Οι κάθετες μεταπτώσεις που υπολογίστηκαν στα 557.2 nm ($f = 0.1665$) και στα 556.2 nm ($f = 0.045$) αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις των Q κορυφών των μεταλλωμένων πορφυρινών. Αυτές είναι $\pi-\pi^*$ μεταπτώσεις που έχουν αρχικές συνεισφορές από τις HOMO \rightarrow LUMO+3 και HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 μεταβάσεις.

Στην περίπτωση της δυάδας **D3**, μεγαλύτερος αριθμός κορυφών παρατηρείται σχετικά με της **D2**, όχι μόνο στην περιοχή της Soret κορυφής, αλλά και των κορυφών Q (εικόνα 4.1.10b), ενδεχομένως λόγω της ασύμμετρης κατασκευής της, αφού αποτελείται από μία ελεύθερη και μία μεταλλωμένη πορφυρίνη. Η ασύμμετρη κατασκευή της **D3**, πάλι εμφανίζεται ως αιτία για την διπολική ροπή της που

υπολογίζεται στα 2.1762 D, τιμή μεγαλύτερη από της συμμετρικής διάδας **D2** (1.8696 D). Οι κορυφές που παρατηρούνται στα 404.3 nm ($f = 1.11$) και 397.8 nm ($f = 1.41$) έχουν μέγιστη συνεισφορά από τις μεταπτώσεις HOMO-3 \rightarrow LUMO+1, HOMO-3 \rightarrow LUMO, και HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 και μπορούν να καταταχτούν με τις $\pi-\pi^*$ μεταπτώσεις της Soret κορυφής της ελεύθερης πορφυρίνης. Μια άλλη κορυφή στα 395.2 nm ($f = 1.21$), που οφείλεται στις μεταπτώσεις HOMO \rightarrow LUMO+2, HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 και HOMO \rightarrow LUMO+3, μπορεί να αποδοθεί στην Soret κορυφή του μεταλλωμένου πορφυρινικού παραγώγου. Οι υπολογισμένες Q- κορυφές παρατηρούνται στα 583.8, 556.4, 556.2 και 550.4 nm και αποδίδονται στις $\pi-\pi^*$ μεταπτώσεις των δύο πορφυρινικών παραγώγων.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR). Η ομάδα της τριαζίνης των διάδων **D2** και **D3** είναι επίσης υποκατεστημένη από μία μονάδα γλυκίνης που φέρει καρβοξυλικό οξύ ως ομάδα πρόσδεσης πάνω στην επιφάνεια του TiO₂, στα ηλεκτρόδια των ηλιακών κελιών. Για να διαπιστωθεί ότι η κάθε διάδα προσδέθηκε πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού, παραλήφθηκαν φάσματα διαπερατότητας Υπερύθρου (IR) σε στερεό δείγμα (πούδρα) από τις διάδες **D2** και **D3** στην καθαρή τους μορφή και προσροφημένα πάνω σε υμένα από TiO₂ (στην εικόνα 4.1.11 φαίνονται τα αντιπροσωπευτικά φάσματα που αφορούν στη διάδα **D2**).



Εικόνα 4.1.11 Αντιπροσωπευτικά φάσματα FT-IR της διάδας **D2** (μαύρο), και της **D2** προσροφημένης στο TiO₂ (κόκκινο χρώμα).

Οι διάδες στην καθαρή τους μορφή εμφανίζουν πολύ έντονες κορυφές απορρόφησης στους 1687 cm⁻¹, οι οποίες αντιστοιχούν στις $\nu(\text{CO})$ δονήσεις έκτασης των

καρβοξυλομάδων. Στα αντίστοιχα φάσματα των δυάδων προσροφημένα στην επιφάνεια του TiO_2 , αυτές οι κορυφές μετατοπίζονται σε μικρότερες συχνότητες, δηλαδή στους 1645 και 1414 cm^{-1} [ορίζονται ως $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ και $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$, αντίστοιχα], το οποίο αποτελεί ένδειξη της ισχυρής πρόσδεσης και ηλεκτρονικής σύζευξης των **D2** και **D3**, μέσω των καρβοξυλομάδων τους πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού.¹⁶

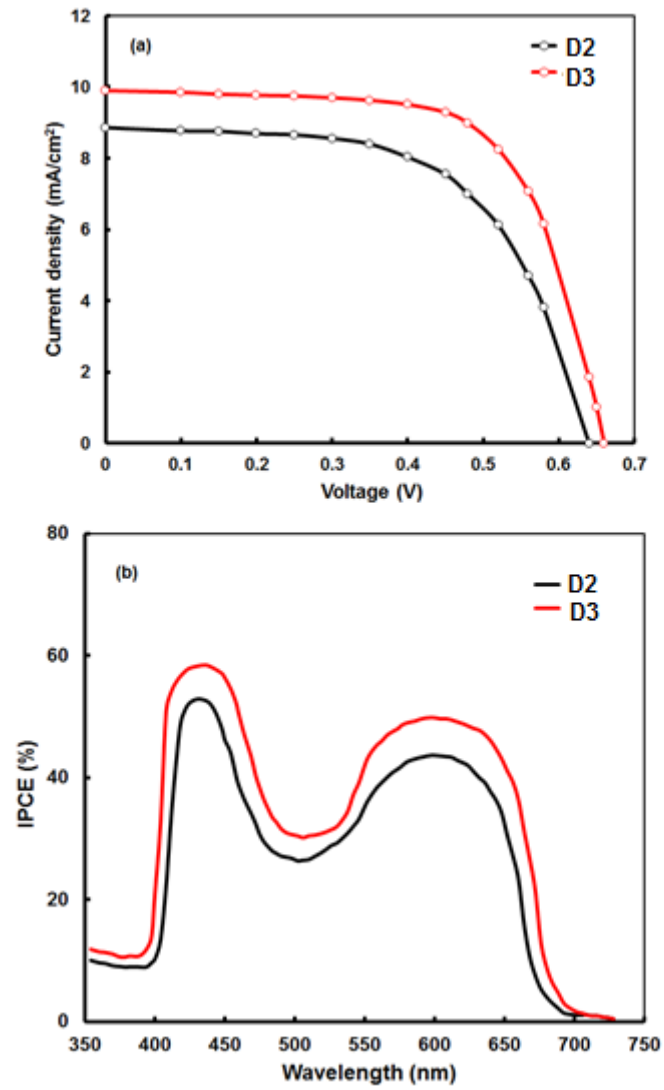
4.1.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακή κυψέλη

Οι ηλιακές κυψέλες (DSSC) που κατασκευάστηκαν από τις χρωστικές-δυάδες **D2** και **D3**, χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση της απόδοσής τους μετατροπής του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα. Οι παράμετροι που τις διέπουν είναι συγκεντρωμένοι στον πίνακα 4.1.4 και οι καμπύλες ρεύματος-τάσης ($J-V$) αλλά και τα φάσματα Απόδοσης Μετατροπής Μεμονωμένου Φωτονίου σε Ηλεκτρικό Ρεύμα (Incident Photon to Current Efficiency, IPCE) για τις δύο ενώσεις, παρατίθενται στην εικόνα 4.1.12. Το ηλιακό κελί που κατασκευάστηκε από την **D3** παρήγαγε ολική απόδοση σε ρεύμα (PCE) έως 4.46% , ενώ το αντίστοιχο κελί για την **D2** έδωσε μικρότερη ολική απόδοση έως 3.61% (πίνακας 4.1.4). Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί, πρωτίστως στο ενισχυμένο ρεύμα J_{sc} και δεύτερον, στο υψηλότερο δυναμικό του κυκλώματος V_{oc} και τον παράγοντα πλήρωσης (fill factor, FF) του DSSC που κατασκευάστηκε από την δυάδα **D3**.

Πίνακας 4.1.4 Φωτοβολταϊκές παράμετροι των DSSC ηλιακών κυψελίδων από τις δυάδες **D2** και **D3**.

Ένωση	$J_{\text{sc}}^{[a]}/\text{mA}/\text{cm}^2$	$V_{\text{oc}}^{[b]}/\text{V}$	$\text{FF}^{[c]}$	$\text{PCE}/\%^{[d]}$	Dye loading/ mol/cm^2
D2	8.82	0.63	0.65	3.61	2.42×10^{-6}
D3	9.94	0.66	0.68	4.46	2.68×10^{-6}

[a] ρεύμα μικρού κυκλώματος (short circuit current), [b] δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (open circuit voltage), [c], παράγοντας πλήρωσης (fill factor), [d] απόδοση μετατροπής του ηλιακού φωτός σε ρεύμα (photoconversion efficiency).



Εικόνα 4.1.12 (α) Καμπύλες ρεύματος–δυναμικού ($J-V$) μετά από φωταγώγηση, και (β) IPCE φάσματα των ηλιακών κυψελίδων DSSC των δυάδων **D2** και **D3**.

4.2. ΔΥΑΔΕΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΜΕ ΕΝΑ Ή ΔΥΟ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

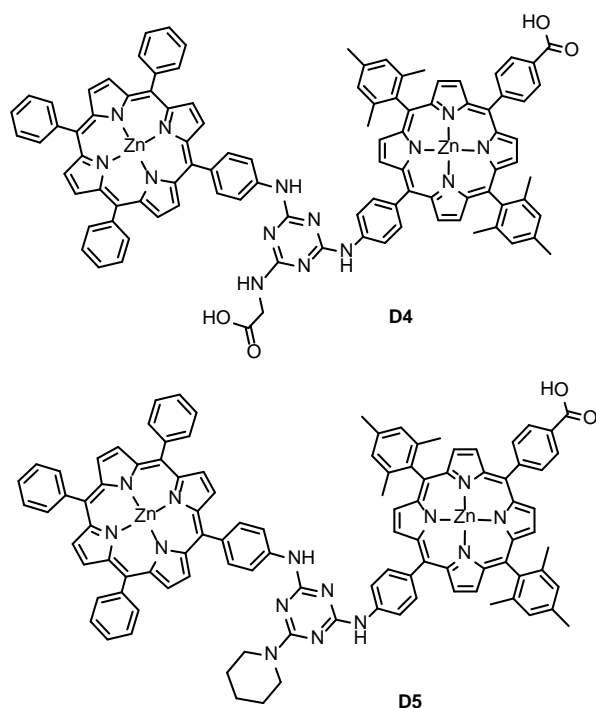
Μετά την σύνθεση και μελέτη των δυάδων με γλυκίνη στην ομάδα της τριαζίνης, υπήρξαν διάφορες ιδέες, όπως: α) να προστεθεί άλλη μία καρβοξυλομάδα πρόσδεσης πάνω στη δυάδα, οπότε εκτός από την τριαζίνη, θα φέρει καρβοξυλικό οξύ και ένα από τα πορφυρινικά παράγωγα, β) να αλλάξει θέση η ομάδα πρόσδεσης, δηλαδή να τοποθετηθεί πάνω σε ένα πορφυρινικό παράγωγο, και γ) να δοκιμαστούν όλα τα παραπάνω, όχι μόνο σε συμμετρικές δυάδες, αλλά και σε ασύμμετρες, δηλαδή κάθε δυάδα να αποτελείται από μία ελεύθερη και μία μεταλλωμένη πορφυρίνη.

Έτσι, οι επόμενες δυάδες πορφυρινών που παρασκευάστηκαν είναι τέσσερεις, δύο συμμετρικές, Zn[Porph1]-Zn[Porph2], και δύο ασύμμετρες, Zn[Porph1]-H₂[Porph2]. Σε κάθε περίπτωση, η μία δυάδα φέρει δύο καρβοξυλομάδες, μία πάνω στην τριαζίνη από την ομάδα της γλυκίνης και άλλη μία πάνω στην πορφυρίνη, ενώ η δεύτερη φέρει μόνο μία καρβοξυλομάδα, πάνω στην πορφυρίνη, και μία ομάδα πιπεριδίνης στην τριαζίνη.

4.2.1. Δυάδες Zn[Porph1]-Zn[Porph2]

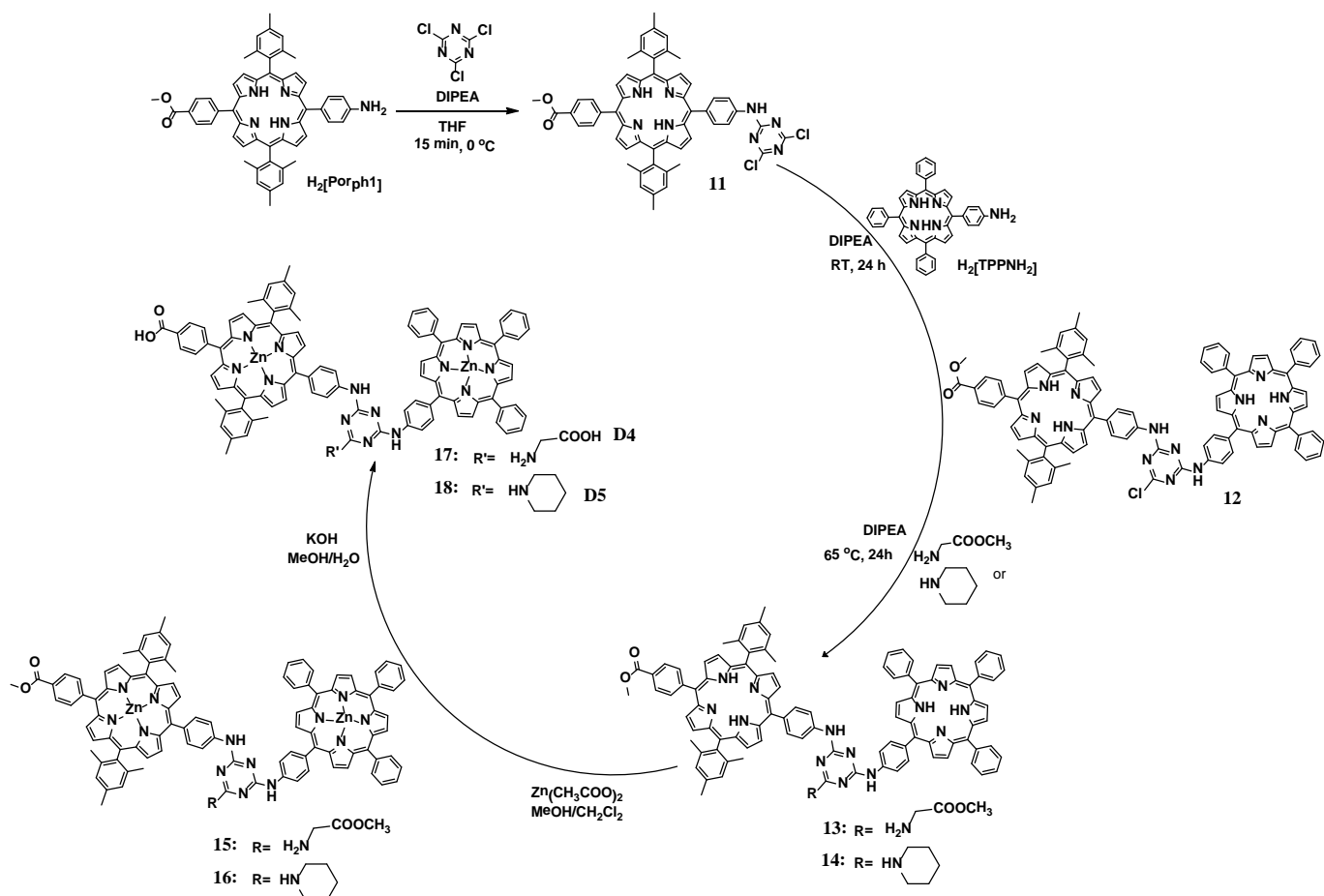
4.2.1.1. Σύνθεση

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2.1, οι δυάδες πορφυρινών **D4** και **D5** που συντέθηκαν, αποτελούνται από δύο μεσο-υποκατεστημένες μεταλλωμένες πορφυρίνες, την Zn[Porph1], δηλαδή την 5-(4-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρίνη ψευδαργύρου, και την Zn[Porph2], η οποία είναι η 5-(4-καρβοξυφαινυλο)-15-(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο)-πορφυρίνη ψευδαργύρου, ομοιοπολικά συνδεμένες μεταξύ τους, από τους περιφερειακούς αμινο-υποκαταστάτες τους, μέσω της ομάδας 1,3,5-τριαζίνης. Η δυάδα **D4** φέρει στην τρίτη θέση υποκατάστασης της τριαζίνης ένα παράγωγο της γλυκίνης, που προσδίδει τη μία καρβοξυλομάδα στην δυάδα, ενώ η άλλη προέρχεται από την Zn[Porph2], ενώ από την άλλη, η δυάδα **D5** φέρει στην τρίτη θέση υποκατάστασης μια ομάδα πιπεριδίνης, έχοντας μία εν δυνάμει ομάδα πρόσδεσης με την επιφάνεια του TiO₂.



Σχήμα 4.2.1 Οι δυάδες **D4** και **D5**.

Η σύνθεση των δυάδων βασίζεται στην θερμοεξαρτώμενη σταδιακή υποκατάσταση της 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνης, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2.2. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την αντίδραση της τριαζίνης με την πρόδρομη πορφυρίνη $H_2[Porph]$, παρουσία της βάσης διίσοπροπυλο-αιθυλαμίνης (DIPEA) στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ σε διαλύτη THF. Η αντίδραση ελέγχεται με χρωματογραφία TLC, με την οποία γίνεται αντιληπτή η εξαφάνιση των αντιδρώντων και ο σχηματισμός του μονοϋποκατεστημένου ενδιάμεσου προϊόντος **11**. Το τελευταίο, σε θερμοκρασία δωματίου, αντέδρασε περαιτέρω με την δεύτερη πρόδρομη πορφυρίνη $H_2[TPPNH_2]$, δίνοντας το διϋποκατεστημένο ενδιάμεσο προϊόν **12**. Στην ίδια φιάλη, το τρίτο άτομο χλωρίου της τριαζίνης υποκαταστάθηκε από ένα ισοδύναμο τροποποιημένου αμινοξέος, του μεθυλεστέρα της γλυκίνης, στους $65\text{ }^\circ\text{C}$, οδηγώντας στο προϊόν **13**, με προστατευμένη καρβοξυλομάδα, όπως διαπιστώνεται από την φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H NMR}$) και την φασματομετρία μαζών (Maldi-Tof).



Σχήμα 4.2.2 Σύνθεση των δυάδων **D4** και **D5**.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι, στο φάσμα 1H NMR της **13** τα σήματα που οφείλονται στα αρωματικά πρωτόνια σε *ορθο*-θέση ως προς τον υποκαταστάτη $-NH_2$ της $H_2[TPPNH_2]$, μετά την πρόσδεση στην τριαζίνη, μετατοπίζονται σε χαμηλότερο πεδίο, συγκριτικά με της αδέσμευτης πρόδρομης $H_2[TPPNH_2]$. Επιπλέον, το φάσμα απορρόφησης UV-Vis της **13** είναι αντιπροσωπευτικό για «ελεύθερες» πορφυρίνες, με μία κύρια Soret ταινία απορρόφησης και τέσσερις ασθενέστερες Q.

Περαιτέρω αντίδραση της **13** με περίσσεια άλατος ψευδαργύρου, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, σε μίγμα διαλυτών $MeOH-CH_2Cl_2$, οδήγησε στο μεταλλωμένο προϊόν **15**, ενώ μετά από βασική υδρόλυση των ομάδων του μεθυλο-εστέρα της **15**, παρήχθη σχεδόν ποσοτικά η επιθυμητή μεταλλωμένη δυάδα **D4**, με δύο ελεύθερα καρβοξυλικά οξέα, όπως μαρτυρούν οι φασματοσκοπίες 1H NMR, απορρόφησης UV-Vis, η φασματομετρία μάζας MALDI-TOF και η στοιχειακή ανάλυση. Τα πιο αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά του φάσματος 1H NMR της **D4** είναι, μετά την βασική υδρόλυση, η απουσία των σημάτων που οφείλονταν στα πρωτόνια του μεθυλοεστέρα,

σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα της **15**, και μετά την αντίδραση μετάλλωσης, η απουσία του σήματος των εσωτερικών πυρρολικών πρωτονίων, σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα της **13**. Η τελευταία παρατήρηση είναι σύμφωνη με το φάσμα απορρόφησης UV-Vis της **D4**, που εμφανίζει μόνο δύο ασθενέστερες Q ταινίες απορρόφησης, κάτι που χαρακτηρίζει τις πορφυρίνες μεταλλωμένες με Zn.

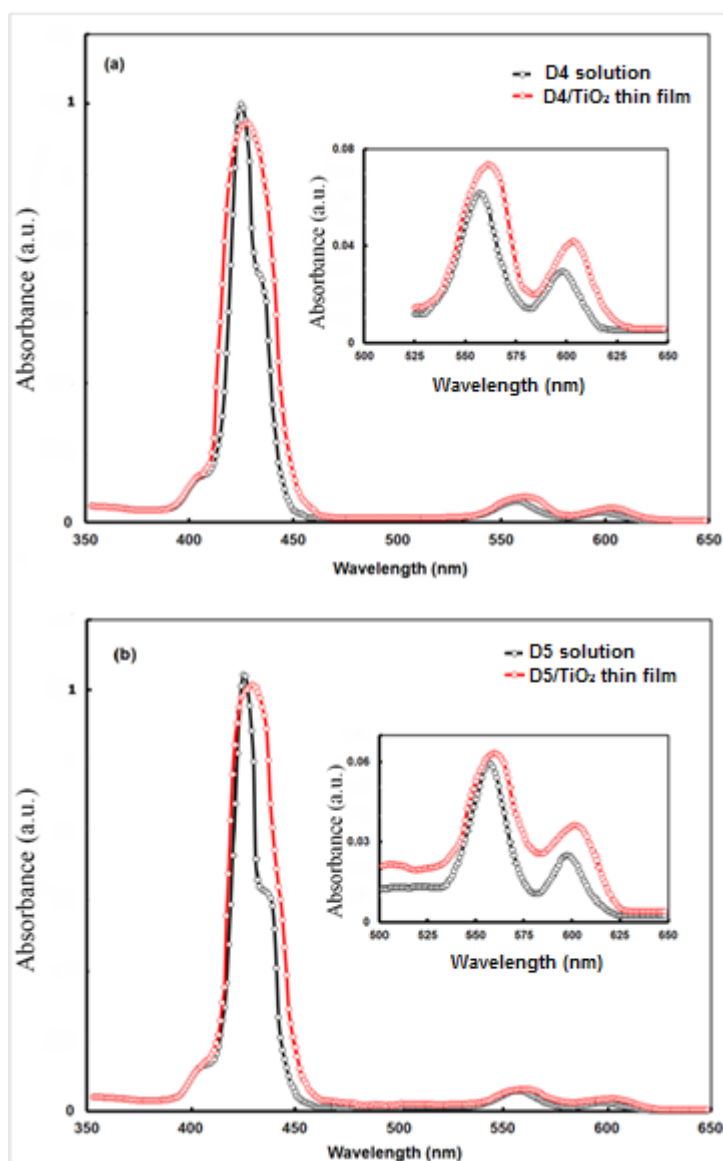
Η δυάδα πορφυρινών **D5**, παρασκευάστηκε με παρόμοιο τρόπο, ακολουθώντας ακριβώς την παραπάνω σειρά αντιδράσεων. Η μόνη διαφορά έγκειται στην υποκατάσταση του τρίτου ατόμου χλωρίου της τριαζίνης, όπου σε αυτήν την περίπτωση, υποκαταστάθηκε από μια ομάδα πιπεριδίνης, παράγοντας την πρόδρομη δυάδα πορφυρινών – πιπεριδίνης **14**. Έπειτα, μια αντίδραση μετάλλωσης, που ακολουθήθηκε από βασική υδρόλυση του μεθυλο-εστέρα, οδήγησε στη σύνθεση της επιθυμητής δυάδας πορφυρινών **D5**, που διαθέτει ένα ελεύθερο καρβοξυλικό οξύ. Η ταυτότητα και καθαρότητα της **D5** διαπιστώθηκαν από φασματοσκοπίες ^1H και ^{13}C NMR και απορρόφησης UV-Vis, φασματομετρία MALDI-TOF και στοιχειακή ανάλυση.

4.2.1.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

Μελέτη φωτοφυσικών ιδιοτήτων. Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των δυάδων **D4** και **D5** σε διάλυμα (0.3 mM σε CHCl_3 -EtOH = 1/1) φαίνονται στην εικόνα 4.2.1a και 4.2.1b, αντίστοιχα (μαύρες γραμμές). Τα φάσματα αυτά εμφανίζουν χαρακτηριστικές για τις πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης, έντονες Soret κορυφές στα 400–450 nm και δύο μέτριας έντασης Q ταινίες στα 530–640 nm και χωρίς κανένα επιπλέον χαρακτηριστικό. Όπως προκύπτει από τους θεωρητικούς υπολογισμούς, που θα συζητηθούν παρακάτω, δεν υπάρχει ενδομοριακή επικοινωνία μεταξύ των πορφυρινικών παραγώγων, που προσδέονται πάνω στο δακτύλιο της τριαζίνης, στη βασική τους κατάσταση. Οι ώμοι που εμφανίζονται στην πλευρά χαμηλότερης ενέργειας της ταινίας Soret μπορεί να οφείλονται σε πολύ ασθενή διαμοριακή σύζευξη εξιτονίων μεταξύ των πορφυρινών στην διεγερμένη τους κατάσταση⁶ ή λόγω μειωμένης μοριακής συμμετρίας.

Τα φάσματα απορρόφησης των δυάδων **D4** και **D5**, προσροφημένα πάνω στα υμένα του ημιαγωγού TiO_2 , φαίνεται στις εικόνες 4.2.1a και 4.2.1b, αντίστοιχα (κόκκινες γραμμές). Και τα δύο φάσματα εμφανίζουν τις αναμενόμενες για

πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης Soret και Q, αλλά πιο ευρείες και ελαφρώς μετατοπισμένες, συγκριτικά με τα αντίστοιχα φάσματα σε διάλυμα.



Εικόνα 4.2.1 Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης των δυάδων (a) **D4** και (b) **D5** σε διάλυμα (μαύρο) και μετά από προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια υμενίου TiO_2 (κόκκινο χρώμα).

Γενικά, όταν οι πορφυρίνες προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , σχηματίζουν συσσωματώματα τύπου είτε *H*- ή *J*-. Η πρώτη περίπτωση χαρακτηρίζεται από Soret κορυφές πιο ευρείες και μετατοπισμένες προς τα αριστερά (blue-shifted) σε σχέση με τις κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα των διαλυμάτων, ενώ τα *J*- συσσωματώματα χαρακτηρίζονται από Soret κορυφές πιο οξείες και μετατοπισμένες προς τα δεξιά (red-shifted). Στην παρούσα περίπτωση, παρατηρούνται ευρείες και μετατοπισμένες προς τα δεξιά κορυφές για τις δυάδες **D4**

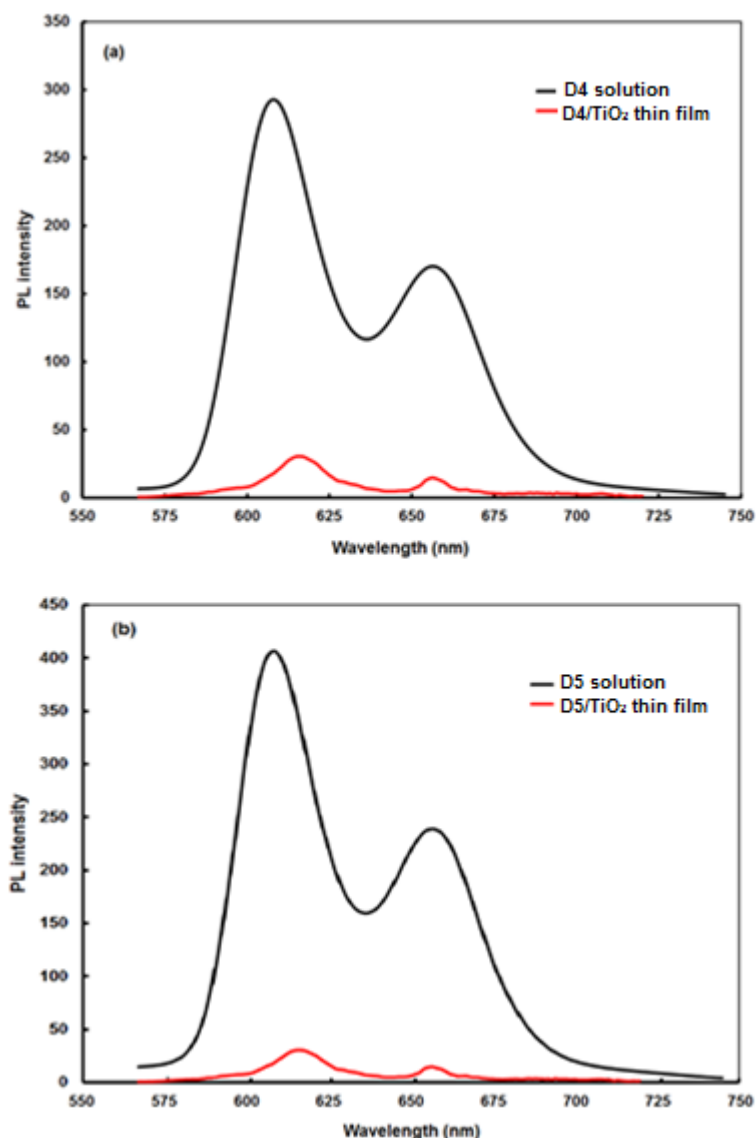
και **D5**, που μπορεί να οφείλεται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν από τον σχηματισμό συσσωματωμάτων τύπου *J*- πάνω στην επιφάνεια του TiO₂, κατά την προσρόφηση.^{10c,17} Επιπλέον, οι πιο ευρείες και μετατοπισμένες δεξιά ασθενείς Q ταινίες υποδηλώνουν μια ισχυρή ηλεκτρονική σύζευξη μεταξύ των δυάδων και της επιφάνειας του TiO₂,¹⁸ και αποτελούν μια ένδειξη ενισχυμένης ικανότητας συγκομιδής φωτός σε μεγαλύτερα μήκη κύματος του φάσματος των δυάδων. Χρησιμοποιώντας τα οριακά μήκη κύματος απορρόφησης (onset absorption edge, λ_{onset}) των Q κορυφών και την έκφραση $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{onset}$, υπολογίστηκαν τα οπτικά ενεργειακά κενά των δυάδων **D4** και **D5**, προσροφημένων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, να είναι 1.91 και 1.94 eV, αντίστοιχα (πίνακας 4.2.1).

Πίνακας 4.2.1 Φωτοφυσικά δεδομένα και υπολογισμένα οπτικά ενεργειακά κενά E_g^{opt} για τις δυάδες **D4** και **D5** σε διάλυμα CHCl₃/EtOH.

Ένωση	Απορρόφηση λ_{max} / nm (ϵ / mM ⁻¹ cm ⁻¹) ^[a]	Εκπομπή λ_{max} (nm) ^[a]	E_g^{opt} [b] (eV)
D4	425 (667.3), 557 (28.2), 597 (11.6)	608, 656	1.91
D5	425 (666.7), 557 (27.8), 597 (11.4)	608, 657	1.94

[a] μετρήθηκε στους 298K, [b] υπολογισμένο από το μήκος κύματος στην άκρη της απορρόφησης λ_{onset} των Q ταινιών και την έκφραση $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{onset}$

Στις εικόνες 4.2.2a και 4.2.2b παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής των **D4** και **D5** σε διάλυμα CH₂Cl₂ και προσροφημένα πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Διέγερση των δυάδων πορφυρίνης (σε διάλυμα) στο μήκος κύματος της κύριας Soret κορυφής (420 nm) εμφάνισε φθορισμό, με δύο άνισης έντασης κορυφές στα 608 και 656 nm (μαύρες γραμμές). Ωστόσο, μετά την προσρόφηση των ενώσεων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, η διέγερση στο ίδιο μήκος κύματος είχε σαν αποτέλεσμα η ένταση των κορυφών του φθορισμού να μειωθεί σημαντικά και για τις δύο ενώσεις (κόκκινες γραμμές). Η απόσβεση αυτή του φθορισμού μπορεί να αποδοθεί σε φωτοεπαγόμενη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων ή ενέργειας από τον «δότη», που θεωρούνται μεταλλωμένες με ψευδάργυρο πορφυρίνες των δυάδων, στην επιφάνεια του ημιαγωγού.¹¹



Εικόνα 4.2.2 Φάσματα εκπομπής ίσης απορρόφησης των δυάδων (a) **D4** και (b) **D5** μετά από διέγερση στα 420 nm, σε διάλυμα (μαύρο) και μετά από προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια υμενίου TiO₂ (κόκκινο χρώμα).

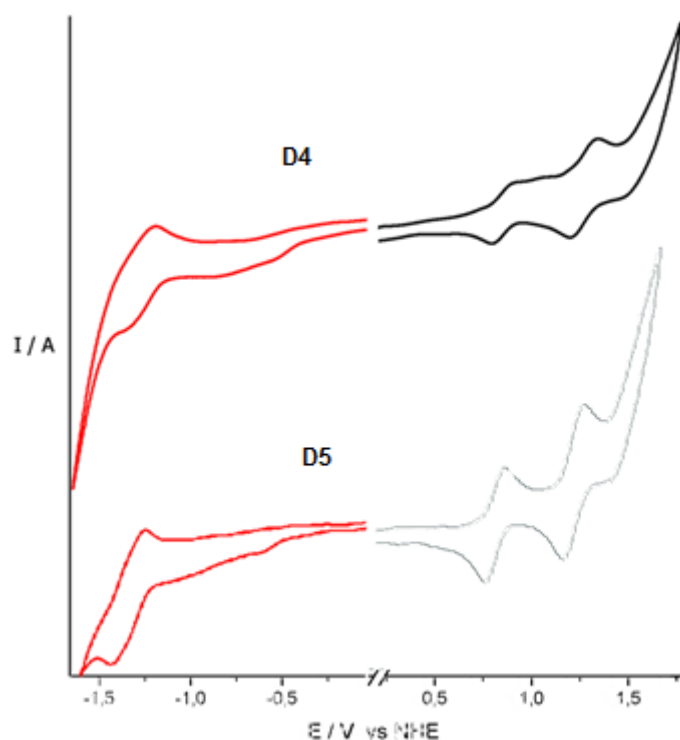
Ηλεκτροχημική μελέτη. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των δυάδων **D4** και **D5** διερευνήθηκαν με την μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας. Τα κυκλικά βολταμογραφήματα, σε διαλύτη THF, εμφανίζονται στην εικόνα 4.2.3, ενώ τα σχετικά δεδομένα είναι συλλεγμένα στον πίνακα 4.2.2. Και οι δύο ενώσεις εμφανίζουν δύο δυναμικά οξειδωσης, στα $E_{ox}^1 = +1.04$ V (ημιαντιστρεπτή δράση) και $E_{ox}^2 = +1.26$ V για την **D4**, και στα $E_{ox}^1 = +1.29$ V (ημιαντιστρεπτή δράση) και $E_{ox}^2 = +1.63$ V vs NHE για την **D5**. Επιπροσθέτως, εμφανίζουν ένα δυναμικό αναγωγής στα

$E_{red}^1 = -1.08$ V (ημιαντιστρεπτή δράση) για την **D4** και $E_{red}^1 = -1.09$ V (ημιαντιστρεπτή δράση) vs NHE για την **D5**.

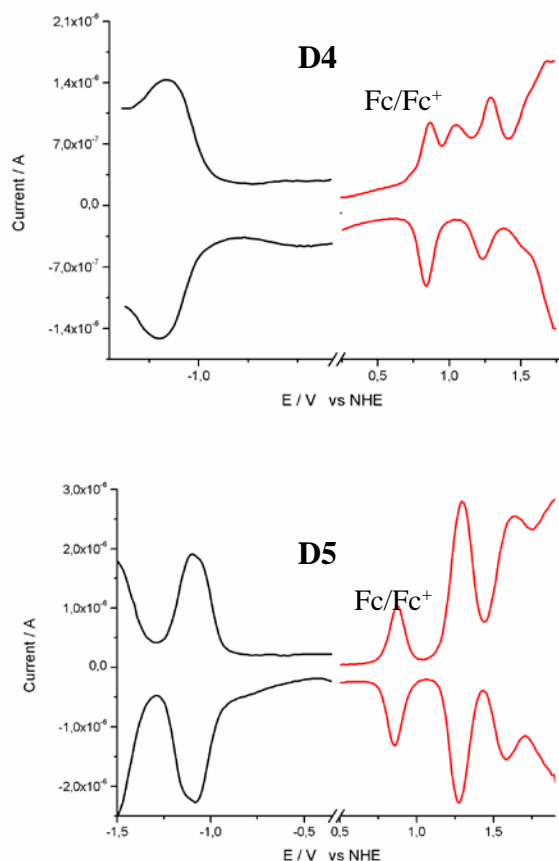
Πίνακας 4.2.2 Ηλεκτροχημικά δεδομένα, πειραματικές τιμές ενέργειας HOMO και LUMO, ενεργειακά κενά E_g^{elec} , τιμές ΔG_{inj} και ΔG_{reg} για τις διαδικασίες ηλεκτρονιακής διεϊσδυσης και αναγέννησης των **D4** και **D5**.

Ένωση	$E_{ox}^{[a]}$ (V)	$E_{red}^{[a]}$ (V)	HOMO ^[b] (eV)	LUMO ^[b] (eV)	$E_g^{elec [b]}$ (eV)	$\Delta G_{inj}^{[c]}$ (eV)	$\Delta G_{reg}^{[c]}$ (eV)
D4	1.04	-1.08	-5.44	-3.32	2.12	-0.58	-0.64
D5	1.29	-1.09	-5.69	-3.31	2.38	-0.59	-0.89

[a] δυναμικά πρώτης οξειδωσης και πρώτης αναγωγής (vs NHE), [b] ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO και ενεργειακά κενά, υπολογισμένα σύμφωνα με τις σχέσεις $E_{HOMO} = -(E_{ox} + 4.4)$ eV και $E_{LUMO} = -(E_{red} + 4.4)$ eV, καταγεγραμμένα αναφορικά με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό -4.4 eV, [c] ΔG_{inj} για την ηλεκτρονιακή διεϊσδυση από το LUMO των δυάδων στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 (-0.5 V vs NHE) και ΔG_{reg} για μεταφορά ηλεκτρονίου από τον ηλεκτρολύτη Γ στο παράγωγο $ZnPor^{*+}$ ώστε να αναγεννηθεί η δυάδα στην ουδέτερη κατάσταση δίνοντας $I^{\cdot-}$, δηλαδή αναγωγική απόσβεση του ριζικού κατιόντος (0.4 V vs NHE).



Εικόνα 4.2.3 Κυκλικά βολταμογραφήματα των **D4** και **D5** σε THF vs NHE. Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc^+ εμφανίζεται στα 0.85 V και 0.86 V vs NHE, για τις **D4** και **D5**, αντίστοιχα.



Εικόνα 4.2.4 Βολταμογραφήματα Τετραγωνικού κύματος των **D4** και **D5**. Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc⁺ φαίνεται στα γραφήματα.

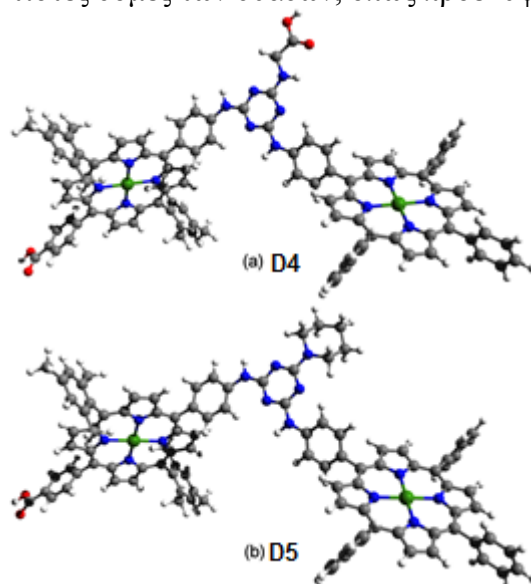
Για μεγαλύτερη ακρίβεια στη διευκρίνιση των οξειδοαναγωγικών δυναμικών χρησιμοποιήθηκε και η Βολταμετρία Τετραγωνικού Κύματος (Square-Wave Voltammetry), όπως φαίνεται στην εικόνα 4.2.4. Οι οξειδοαναγωγικές διαδικασίες των δύο ενώσεων γίνονται λόγω των σταδιακών οξειδώσεων δύο ηλεκτρονίων και αναγωγών ενός ηλεκτρονίου του π -συζυγιακού συστήματος του δακτυλίου των πορφυρινών. Όλα αυτά τα δεδομένα υποδηλώνουν ότι υπάρχουν αμελητέες ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρόδρομων πορφυρινών στην βασική κατάσταση των δυάδων **D4** και **D5**.

Γενικά, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά ενός ευαισθητοποιητή σχετίζονται με τα ενεργειακά επίπεδα των απαραίτητων διεργασιών που γίνονται σε ένα ηλιακό κελί. Τα δυναμικά πρώτης οξείδωσης και πρώτης αναγωγής αντιστοιχούν στο HOMO και στο LUMO, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.2.2, τα δυναμικά πρώτης αναγωγής και για τις δύο ενώσεις έχουν πιο αρνητική τιμή από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ (-0.5 V

vs NHE), οπότε η διείσδυση του ηλεκτρονίου από την φωτοδιεγερμένη δυάδα στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, γίνεται αυθόρμητα ($\Delta G_{inj} < 0$). Επιπλέον, τα δυναμικά πρώτης οξείδωσης και των δύο ενώσεων έχουν μεγαλύτερες (πιο θετικές) τιμές από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- (+0.4 V vs NHE), το οποίο είναι ένδειξη ότι η μεταφορά ηλεκτρονίου από το I^- , κατά την οξείδωσή του σε I_3^- , προς αναπαραγωγή του οξειδωμένου ευαισθητοποιητή, είναι αυθόρμητη διεργασία και για τις δύο ενώσεις.

Από τα ηλεκτροχημικά δεδομένα υπολογίζονται οι ενεργειακές διαφορές των HOMO–LUMO (E_g^{elec}) των δυάδων **D4** και **D5**, και είναι 2.12 και 2.38 eV, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες από αυτές που προέκυψαν από τις φωτοφυσικές ιδιότητες των δυάδων, E_g^{opt} , όμως αυτό αποτελεί σύνηθες χαρακτηριστικό των οργανικών ενώσεων τέτοιου είδους, και μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση του διαλύτη.¹³

Θεωρητικοί υπολογισμοί (Density Functional Theory - DFT). Για βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των δυάδων **D4** και **D5** χρησιμοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί με συναρτησιακά PBE, PBE0 και B3LYP. Στην εικόνα 4.2.5 παρουσιάζονται οι βέλτιστες δομές των δυάδων, όπως προέκυψαν από το



Εικόνα 4.2.5 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές διατάξεις των δυάδων (a) **D4** και (b) **D5**. Τα άτομα άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου, οξυγόνου και ψευδαργύρου, αντιστοιχούν στις γκρι, μπλε άσπρες, κόκκινες και πράσινες σφαίρες, αντίστοιχα.

συναρτησιακό B3LYP στην αέρια φάση, ενώ οι πίνακες με τις συντεταγμένες τους βρίσκονται στο Παράρτημα. Όπως παρατηρήθηκε και στη μελέτη με τις προηγούμενες δυάδες, έτσι κι εδώ οι ενώσεις υιοθετούν διαμόρφωση «πεταλούδας», όπου ο δακτύλιος της τριαζίνης είναι σχεδόν συνεπίπεδος με τους αμινο-φαινυλο-υποκαταστάτες των πορφυρινικών παραγώγων, διευρύνοντας το π-συζυγιακό του σύστημα. Η διεδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων της πορφυρίνης και της τριαζίνης βρίσκεται μεταξύ 63-68° για την Zn[Porph1] και 67-72° για την Zn[Porph2] για την δυάδα **D4**, ενώ 63-69° για την Zn[Porph1] και 65-72° για την Zn[Porph2] για την δυάδα **D5**, ανάλογα με το συναρτησιακό που χρησιμοποιείται. Η εκτός επιπέδου κατεύθυνση των πορφυρινικών παραγώγων, η σχετικά μεγάλη ενδο-πορφυρινική απόσταση και η διακοπή της συζυγίας από τις στρεβλωμένες φαινυλ-ομάδες μειώνουν την ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των γειτονικών π-αρωματικών συστημάτων, γεγονός το οποίο έχει αντίκτυπο στα φάσματα απορρόφησης UV-Vis και στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των δυάδων.

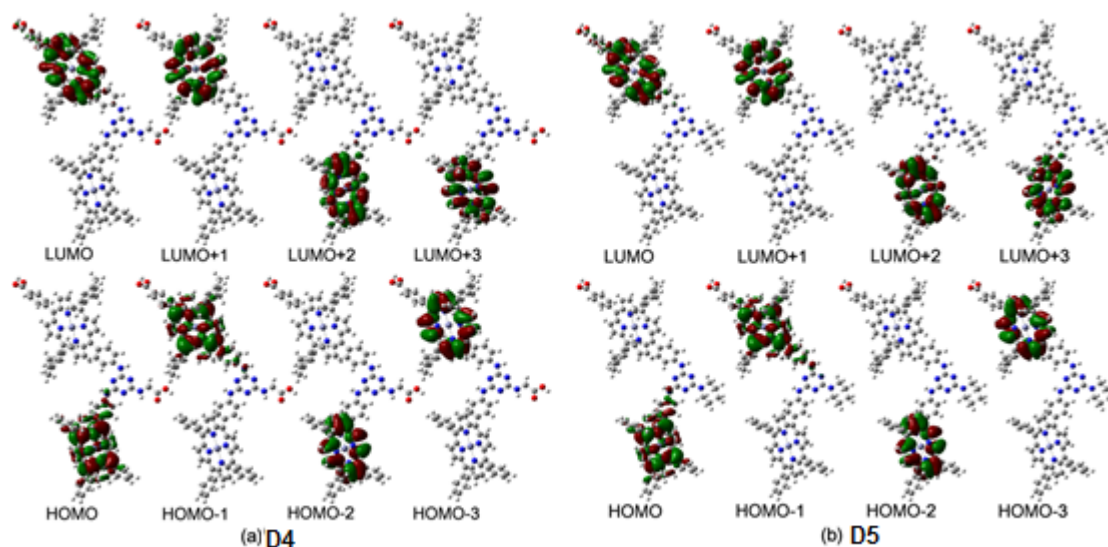
Στον πίνακα 4.2.3, δίνονται οι τιμές οπτικών ενεργειακών κενών, μεταξύ των HOMO-LUMO των **D4** και **D5**, όπως επίσης και τα χαρακτηριστικά των πρώτων επιτρεπτών διεγέρσεων (περιλαμβάνονται μόνο οι διαμορφώσεις με περισσότερο από 4% συνεισφορά). Και για τις δύο δομές, βρίσκονται και απ' τα τρία συναρτησιακά, ποικίλες διαμορφώσεις για την πρώτη διέγερση. Και τα τρία συναρτησιακά παρέχουν συνεισφορές από τα ίδια, κοντά στα μετωπικά μοριακά τροχιακά, αλλά με μικρή διαφοροποίηση στα ποσοστά. Οι συνεισφορές περιλαμβάνουν μεταπτώσεις μεταξύ των μοριακών τροχιακών από HOMO έως HOMO-3 και από LUMO έως LUMO+3. Τα κοντινά στο HOMO και τα κοντινά στο LUMO μοριακά τροχιακά είναι σχεδόν ισοενεργειακά με το HOMO και το LUMO, αντίστοιχα, με μέγιστη ενεργειακή διαφορά στα 0.22 eV για τα κοντινά στο HOMO και 0.04 eV για τα κοντινά στο LUMO. Η μόνη αξιοσημείωτη επίδραση στο ενεργειακό κενό από την υποκατάσταση της γλυκίνης με πιπεριδίνη είναι η σημαντική αύξηση στις συνεισφορές στην πρώτη διέγερση από τις μεταπτώσεις που ξεκινάνε από το ενεργειακά λίγο χαμηλότερο HOMO-3 μοριακό τροχιακό.

Πίνακας 4.2.3 Ιδιότητες των δυάδων **D4** και **D5**, υπολογισμένες μέσω DFT: ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO, ενεργειακά κενά HOMO-LUMO, οπτικά κενά (E_g^{calc}), συντελεστής ταλάντωσης (f), τροχιακές συνεισφορές, και διπολική ροπή (μ).

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HL (eV)	E_g^{calc} (eV)	F	Διεργασία	μ (D)
D4							
PBE	-4.78	-3.01	1.77	1.77 (2.07)	0.0005 (0.18)	H→L 99.7% (H-1→L 64.7%; H-3→L+1 21.7%; H→L+2 5.2%)	4.67
PBE0	-5.42	-2.41	3.00	2.33	0.051	H→L+2 54.3%; H-1→L+3 35.0% H-1→L 5.2%; H-2→L+1 3.2%	4.57
B3LYP	-5.15	-2.43	2.71	2.29	0.039	H-1→L 29.4%; H→L+2 27.1% H-2→L+1 20.2%; H-1→L+3 18.3%	4.51
D5							
PBE	-4.74	-2.99	1.75	1.75 (2.05)	6.68E-04 (0.17)	H→L 99.6% (H-1→L 61.4%; H-3→L+1 17.4%; H-2→L 13.2%)	5.51
PBE0	-5.39	-2.40	2.99	2.33	5.81E-02	H→L+3 37.0%; H-2→L+2 23.6% H-1→L 15.8%; H-3→L+1 10.0% H→L+2 7.6%	5.13
B3LYP	-5.18	-2.40	2.78	2.29	4.10E-02	H-1→L 36.4%; H-3→L+1 24.7% H→L+3 17.1%; H-2→L+2 11.3% H→L+2 5.7%	5.17

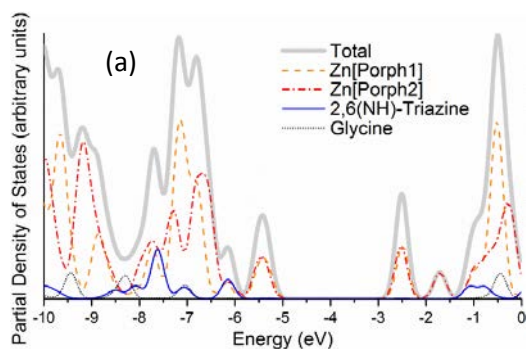
Αντίθετα με τις προηγούμενες ιδιότητες, με την υποκατάσταση της ομάδας της γλυκίνης από πιπεριδίνη παρατηρείται αύξηση της διπολικής ροπής της **D4**. Η αύξηση κυμαίνεται από 12.2% έως 18.0%, υπολογίζοντας την πιο χαμηλή και την πιο υψηλή τιμή χρησιμοποιώντας τα συναρτησιακά PBE και PBE0, αντίστοιχα.

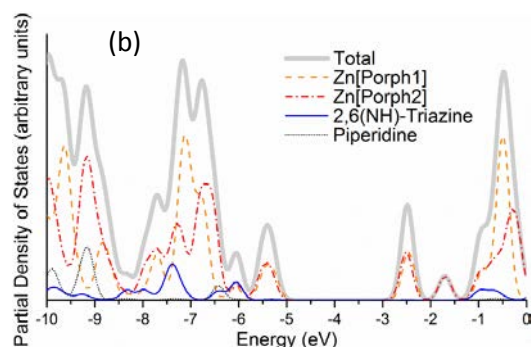
Στις εικόνες 4.2.6α και 4.2.6β παρατίθενται τα μετωπικά μοριακά τροχιακά των δυάδων, τα οποία εμφανίζονται και στις δομικές μεταπτώσεις του πίνακα 4.2.3 και



Εικόνα 4.2.6 Μετωπικά τροχιακά των δυάδων (a) **D4** και (b) **D5**.

έχουν υπολογιστεί με τη βοήθεια του συναρτησιακού B3LYP. Όλα τα μοριακά τροχιακά εντοπίζονται κυρίως πάνω στο ένα ή στο άλλο πορφυρινικό παράγωγο. Μια ιδιαίτερη διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των δυάδων αφορά στην περίπτωση της **D5**, όπου οι μεταπτώσεις που συνεισφέρουν περισσότερο στην πρώτη διέγερση είναι μεταξύ μοριακών τροχιακών που εντοπίζονται πάνω στον ίδιο πορφυρινικό δακτύλιο. Αντίθετα, στην περίπτωση της **D4**, παρατηρείται σημαντική συνεισφορά και από μεταπτώσεις μεταξύ τροχιακών που εντοπίζονται σε διαφορετικές πορφυρίνες, όπως οι $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO+1}$ και $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO+3}$.



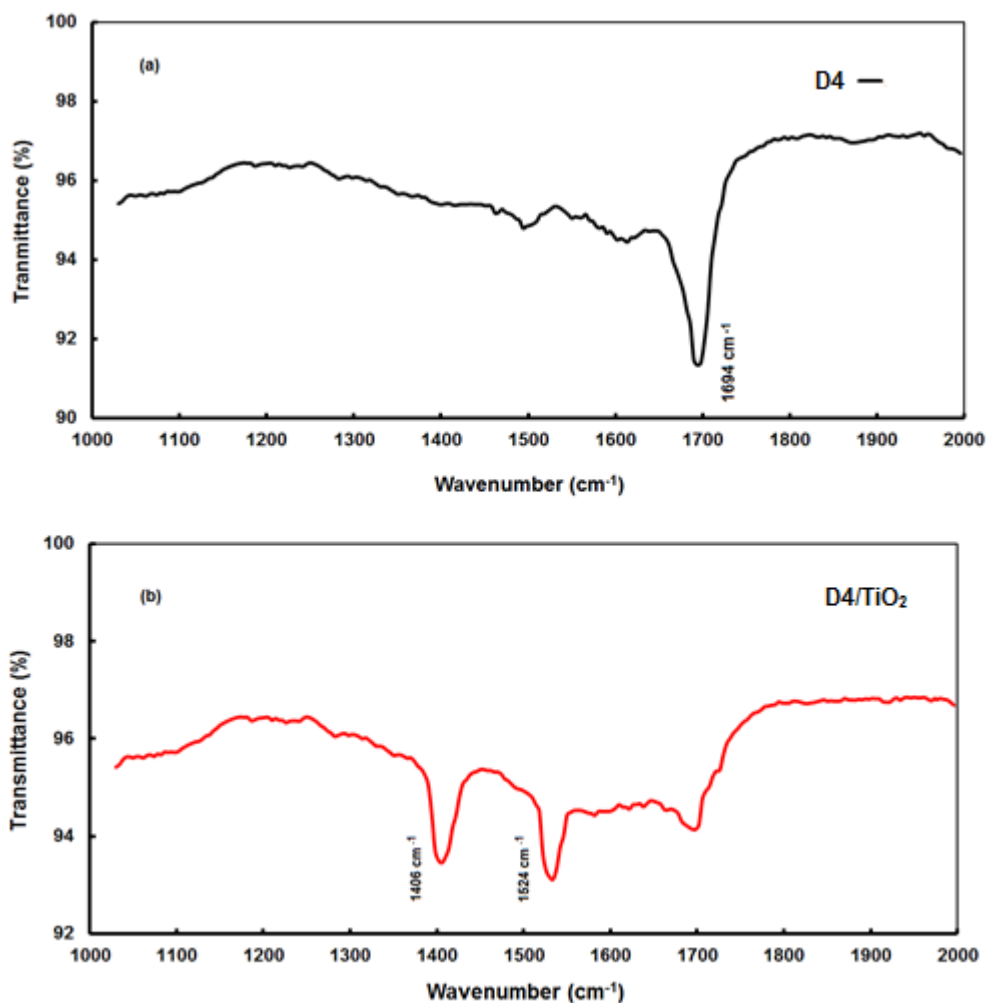


Εικόνα 4.2.7 Ολική και μερική πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων των δυάδων (a) **D4** και (b) **D5**, υπολογισμένες με το συναρτησιακό DFT/B3LYP/TZVP.

Για ποσοτικοποίηση των συνεισφορών των παραγώγων στα μετωπικά μοριακά τροχιακά, υπολογίστηκε η ολική και μερική πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων (partial density of states, PDOS), που παρατίθεται στην εικόνα 4.2.7. Και στις δύο ενώσεις, τα μετωπικά μοριακά τροχιακά (Frontier Molecular Orbitals) έχουν συνεισφορές από τους δακτυλίους των πορφυρινών σε ποσοστό 50%, γεγονός που είναι αναμενόμενο αν αναλογιστεί κανείς τα ηλεκτρονιακά τροχιακά των πορφυρινών και τις αντίστοιχες ενέργειές τους. Η συνεισφορά της τριαζίνης εμφανίζεται σε χαμηλά ενεργειακά επίπεδα, δηλαδή στα -6.1 eV. Η πιο αξιοσημείωτη διαφορά είναι ότι η ομάδα της γλυκίνης εμφανίζει αρχικές συνεισφορές στα ενεργειακά επίπεδα στα -7 eV, καθώς και της πιπεριδίνης περίπου στα -6.4 eV, όμως το ποσοστό της συνεισφοράς της πιπεριδίνης σε αυτά τα επίπεδα είναι πολύ υψηλότερα, περίπου 19.3%, συγκριτικά με της γλυκίνης που είναι στα 6%. Επιπλέον συνεισφορές της πιπεριδίνης παρατηρούνται σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα, δηλαδή από -9.2 eV και κάτω. Και στις δύο ενώσεις, η δεύτερη διεγερμένη κατάσταση, που είναι περίπου 0.7 eV ψηλότερα από το LUMO τροχιακό και διαχωρίζεται ξεκάθαρα από άλλες ψηλότερες ή χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις, καθορίζεται από συνεισφορές που προέρχονται από το παράγωγο Zn[Porph2].

Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR). Και οι δύο ενώσεις φέρουν ομάδες καρβοξυλικού οξέος, που θεωρούνται πολύ αποδοτικές ομάδες πρόσδεσης πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού (TiO_2) των ηλεκτροδίων των ηλιακών κελιών DSSC. Επιπλέον, η δυάδα **D5** φέρει ένα ακόμα σημείο δέσμευσης, την πιπεριδίνη, που θα μπορούσε να λειτουργήσει ως ομάδα πρόσδεσης πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου μέσω του sp^3 υβριδισμένου ατόμου αζώτου, N. Για να αποκτηθούν πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο πρόσδεσης, λήφθηκαν φάσματα υπερύθρου (FT-

IR) σε στερεά δείγματα σε καθαρή μορφή και μετά από προσρόφηση στα υμένια του ημιαγωγού TiO_2 . Τα φάσματα αυτά φαίνονται στις εικόνες 4.2.8 και 4.2.9.

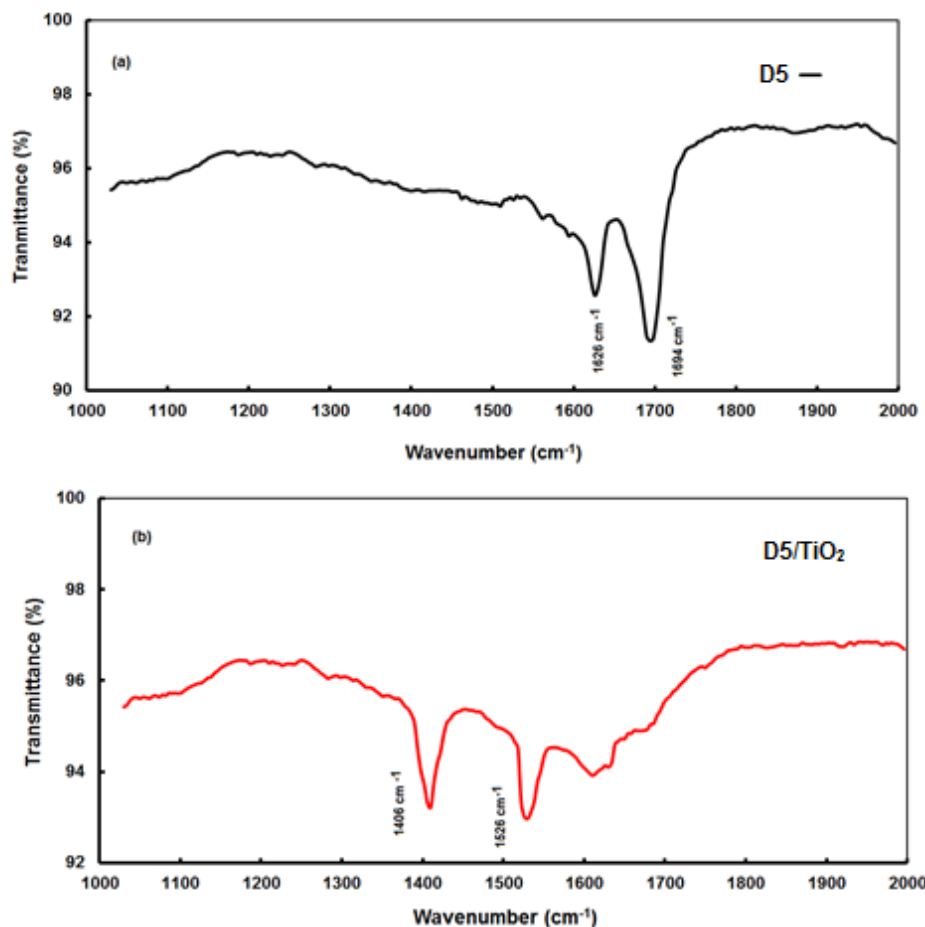


Εικόνα 4.2.8 Φάσματα FT-IR της δυάδας **D4** (a) σε καθαρή μορφή και (b) προσροφημένη σε TiO_2 .

Τα φάσματα των δύο ενώσεων σε καθαρή μορφή εμφανίζουν μια κορυφή απορρόφησης στους 1694 cm^{-1} , που οφείλεται στη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας, $\nu(\text{COO})$.¹⁹ Αντίστοιχα, στα φάσματα των ενώσεων μετά την προσρόφηση στην επιφάνεια του TiO_2 , η κορυφή που οφείλεται στη δόνηση $\nu(\text{COO})$ μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες, στους 1406 και 1524 cm^{-1} , που αποδίδονται στην συμμετρική δόνηση τάσης $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ και στην ασύμμετρη δόνηση τάσης $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$, αντίστοιχα. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι και οι δύο ενώσεις είναι ισχυρά προσδεμένες πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού μέσω των ομάδων

καρβοξυλικού οξέος. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της δυάδας **D4** και οι δύο καρβοξυλομάδες προσδένονται πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Επιπλέον, στο φάσμα της δυάδας **D5** στην καθαρή μορφή εμφανίζονται δύο κορυφές στους 1626 και 3314 cm^{-1} (η τελευταία δεν φαίνεται στο φάσμα) που δεν εμφανίζονται στο αντίστοιχο φάσμα της **D4**.



Εικόνα 4.2.9 Φάσματα FT-IR της δυάδας **D5** (a) σε καθαρή μορφή και (b) προσροφημένη σε TiO₂.

Αυτές οι κορυφές μπορούν να αποδοθούν στις τάσεις των δεσμών $C = N$ και $N - H$ του δακτυλίου της πιπεριδίνης, αντίστοιχα. Στο φάσμα της ένωσης προσροφημένης στο υμένιο του ημιαγωγού αυτές οι κορυφές έχουν μετατοπιστεί. Αυτή η παρατήρηση υποδηλώνει ότι στην δυάδα αυτή εκτός από το καρβοξυλικό οξύ, και η πιπεριδίνη θα

μπορούσε να λειτουργήσει ως ομάδα πρόσδεσης πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 μέσω του ατόμου αζώτου.

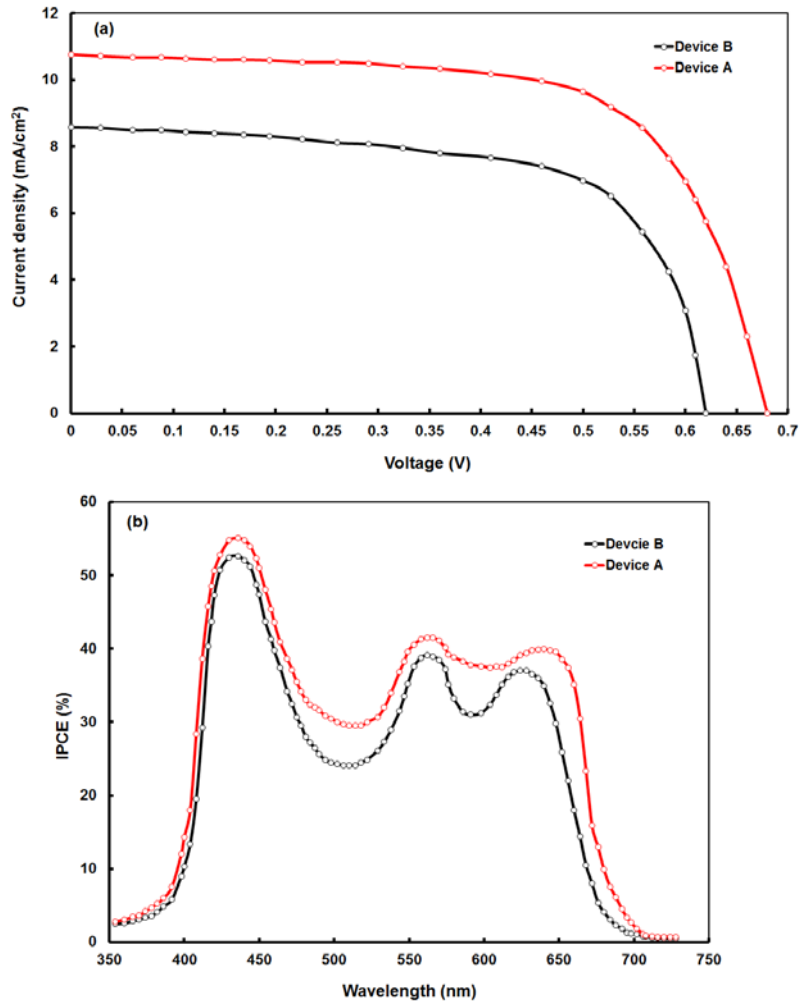
4.2.1.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακό κελί

Οι δυάδες **D4** και **D5** χρησιμοποιήθηκαν για να κατασκευαστούν ηλιακές κυψέλες, Συσκευή A και Συσκευή B, αντίστοιχα, με σκοπό να μετρηθούν οι φωτοβολταϊκές τους ιδιότητες. Στον πίνακα 4.2.4 συγκεντρώνονται όλες αυτές οι παράμετροι, όπως η τάση ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage, V_{oc}), ένταση ρεύματος κλειστού κυκλώματος (short circuit photocurrent, J_{sc}), συντελεστής πλήρωσης (fill factor, FF) και ικανότητα μετατροπής ενέργειας (power conversion efficiency, PCE) ενώ η αντίστοιχη καμπύλη ένταση ρεύματος–τάση ($J-V$) παρουσιάζεται στην εικόνα 4.2.10. Όπως φαίνεται, η Συσκευή A που έχει κατασκευαστεί από την δυάδα **D4**, εμφανίζει τιμή ολικής μετατροπής PCE στα 5.28%, ενώ η Συσκευή B που κατασκευάστηκε από τη δυάδα **D5**, εμφανίζει χαμηλότερη αντίστοιχη τιμή PCE στα 3.50%. Με άλλα λόγια, η δυάδα **D4** που διαθέτει δύο καρβοξυλικά οξέα ως ομάδες πρόσδεσης πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού απέδωσε υψηλότερες τιμές έντασης ρεύματος J_{sc} , τάσης V_{oc} και μετατροπής PCE απ' ό,τι η δυάδα **D5** που φέρει μόνο ένα καρβοξυλικό οξύ και μια πιπεριδίνη ως ομάδες πρόσδεσης (η τελευταία, μάλιστα, θεωρείται ως πιθανή ομάδα πρόσδεσης) κατά την εφαρμογή τους σε ηλιακή κυψελίδα.

Πίνακας 4.2.4 Φωτοβολταϊκές παράμετροι των κυψελίδων DSSC κατασκευασμένων από τις δυάδες **D4** και **D5**.

DSSC sensitized by	J_{sc} ^[a] (mA/cm ²)	V_{oc} ^[b] (V)	J_{max} ^[a] (mA/cm ²)	V_{max} ^[b] (V)	FF ^[c]	PCE ^[d] (%)	Dye loading (10 ⁻⁷ mol/cm ²)
D4 (device A)	10.78	0.68	8.24	0.64	0.72	5.28	3.45
D5 (device B)	8.56	0.62	5.93	0.59	0.63	3.50	2.12

[a] ένταση ρεύματος μικρού κυκλώματος (short circuit current), [b] τάση ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage), [c], συντελεστής πλήρωσης (fill factor), [d] απόδοση μετατροπής ενέργειας (power conversion efficiency).

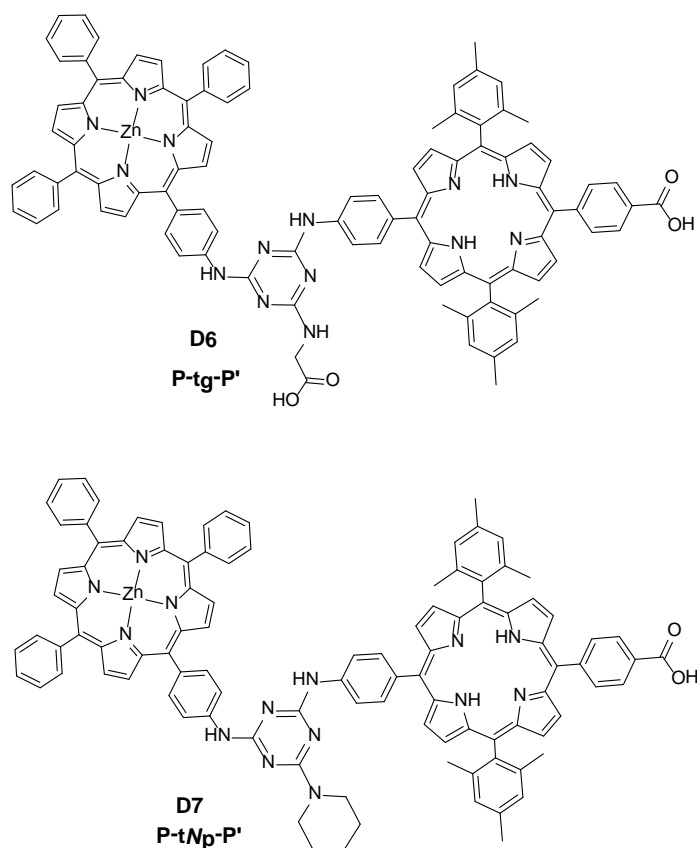


Εικόνα 4.2.10 (a) Χαρακτηριστικά ρεύματος - τάσης (J - V) και (b) φάσματα IPCE των κυψελίδων DSSC που φτιάχτηκαν από τις δυάδες **D4** (device A, κόκκινο χρώμα) και **D5** (device B, μαύρο χρώμα)

4.2.2. Δυάδες Zn[Porph1]-H₂[Porph2]

4.2.2.1. Σύνθεση

Στη συνέχεια, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2.3, οι ασύμμετρες δυάδες πορφυρινών **D6** και **D7** συντέθηκαν, και αποτελούνται από δύο μεσο-υποκατεστημένες πορφυρίνες, την μεταλλωμένη Zn[Porph1], δηλαδή την 5-(4-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρίνη ψευδαργύρου, και την «ελεύθερη» H₂[Porph2], η οποία είναι η 5-(4-καρβοξυφαινυλο)-15-(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο)-πορφυρίνη, ομοιοπολικά συνδεμένες μεταξύ τους, από τους περιφερειακούς αμινο-υποκαταστάτες τους, μέσω της ομάδας 1,3,5-τριαζίνης. Η δυάδα **D6** φέρει στην τρίτη θέση υποκατάστασης της τριαζίνης ένα παράγωγο της γλυκίνης, που προσδίδει τη μία καρβοξυλομάδα στην δυάδα, ενώ η άλλη προέρχεται από την H₂[Porph1], ενώ από την άλλη, η δυάδα **D7** φέρει στην τρίτη θέση υποκατάστασης μια ομάδα πιπεριδίνης, έχοντας μία εν δυνάμει ομάδα πρόσδεσης με την επιφάνεια του TiO₂.



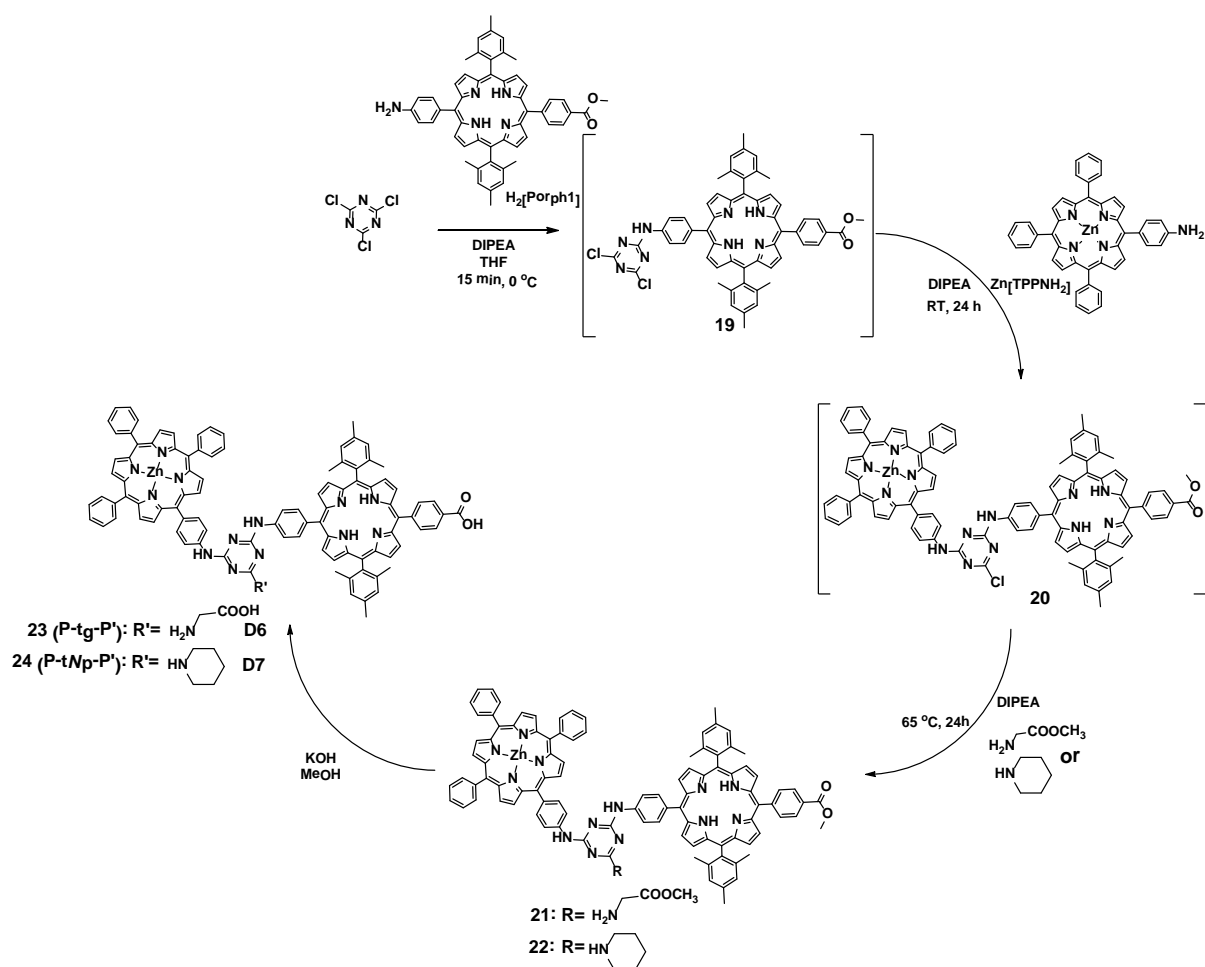
Σχήμα 4.2.3 Οι δυάδες **D6** και **D7**.

Η σύνθεση των δυάδων βασίζεται στην θερμοεξαρτώμενη σταδιακή υποκατάσταση της 2,4,6-τριγλωρο-1,3,5-τριαζίνης, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2.4.

Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την αντίδραση της τριαζίνης με την πρόδρομη πορφυρίνη $H_2[Porph1]$, παρουσία της βάσης διίσοπροπυλο-αιθυλαμίνης (DIPEA) στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ σε διαλύτη THF. Η αντίδραση ελέγχεται με χρωματογραφία TLC, με την οποία γίνεται αντιληπτή η εξαφάνιση των αντιδρώντων και ο σχηματισμός του μονοϋποκατεστημένου ενδιάμεσου προϊόντος **19**. Το τελευταίο, σε θερμοκρασία δωματίου, αντέδρασε περαιτέρω με την δεύτερη πρόδρομη πορφυρίνη $Zn[TPPNH_2]$, δίνοντας το διϋποκατεστημένο ενδιάμεσο προϊόν **20**. Στην ίδια φιάλη, το τρίτο άτομο χλωρίου της τριαζίνης υποκαταστάθηκε από ένα ισοδύναμο τροποποιημένου αμινοξέος, του μεθυλεστέρα της γλυκίνης, στους $65\text{ }^\circ\text{C}$, οδηγώντας στο προϊόν **21**, με προστατευμένη καρβοξυλομάδα, όπως διαπιστώνεται από την φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H NMR}$) και την φασματομετρία μαζών (MALDI - TOF). Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι, στο φάσμα $^1\text{H NMR}$ της **21** τα σήματα που οφείλονται στα αρωματικά πρωτόνια σε *ortho*- θέση ως προς τον υποκαταστάτη $-NH_2$ της $Zn[TPPNH_2]$, μετά την πρόσδεση στην τριαζίνη, μετατοπίζονται σε χαμηλότερο πεδίο, συγκριτικά με της αδέσμευτης πρόδρομης $Zn[TPPNH_2]$.

Βασική υδρόλυση των ομάδων του μεθυλο-εστέρα της **21**, παρήγαγε σχεδόν ποσοτικά την επιθυμητή P-tg-P' δυάδα **23 (D6)**, με δύο ελεύθερα καρβοξυλικά οξέα, όπως μαρτυρούν οι φασματοσκοπίες $^1\text{H NMR}$, απορρόφησης UV-Vis, η φασματομετρία MALDI-TOF και η στοιχειακή ανάλυση. Τα πιο αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά του φάσματος $^1\text{H NMR}$ της P-tg-P' **D6** είναι, μετά την βασική υδρόλυση, η απουσία των σημάτων που οφείλονταν στα πρωτόνια του μεθυλοεστέρα, σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα της **21**.

Η δυάδα πορφυρινών P-tNp-P' **24 (D7)**, παρασκευάστηκε με παρόμοιο τρόπο, ακολουθώντας ακριβώς την παραπάνω σειρά αντιδράσεων. Η μόνη διαφορά έγκειται στην υποκατάσταση του τρίτου ατόμου χλωρίου της τριαζίνης, όπου σε αυτήν την περίπτωση, υποκαταστάθηκε από μια ομάδα πιπεριδίνης, παράγοντας την πρόδρομη δυάδα πορφυρινών – πιπεριδίνης **22**. Έπειτα, μια αντίδραση βασικής υδρόλυση του μεθυλο-εστέρα, οδήγησε στη σύνθεση της επιθυμητής δυάδας πορφυρινών P-tNp-P' **D7**, που διαθέτει ένα ελεύθερο καρβοξυλικό οξύ. Η ταυτότητα και καθαρότητα της **D7** διαπιστώθηκαν από φασματοσκοπίες ^1H και $^{13}\text{C NMR}$ και απορρόφησης UV-Vis, φασματομετρία MALDI-TOF και στοιχειακή ανάλυση.



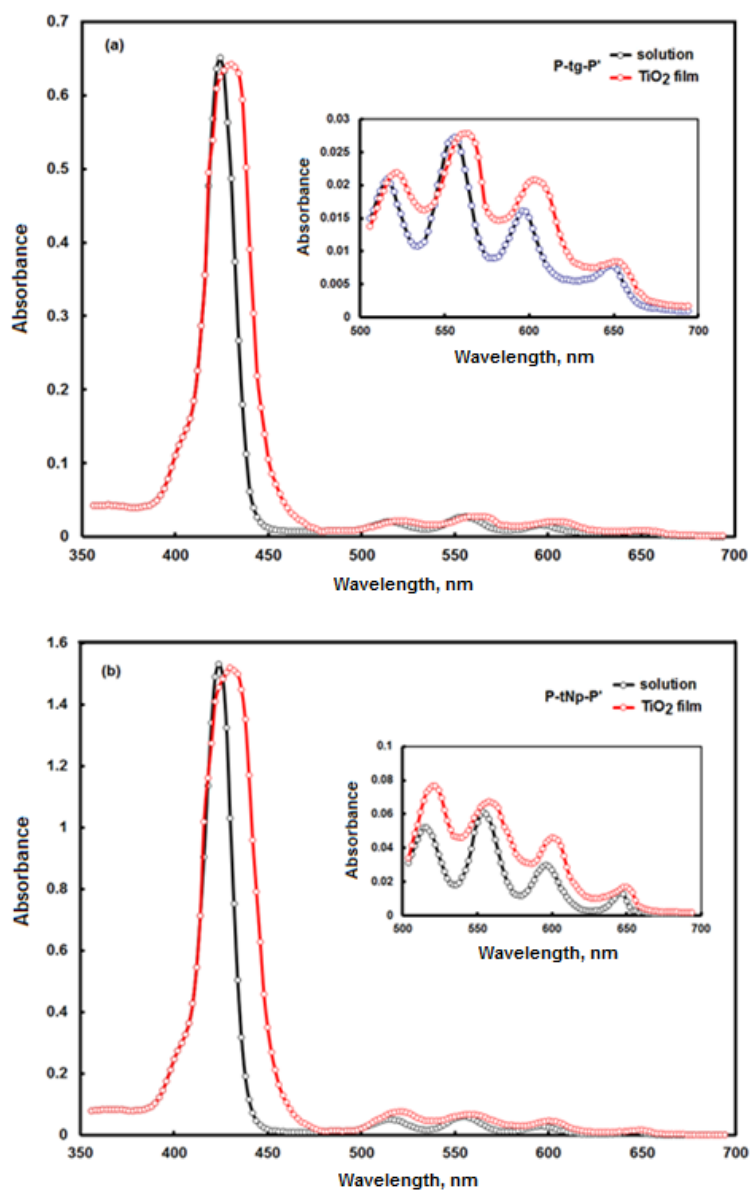
Σχήμα 4.2.4 Σύνθεση δυάδων D6 και D7.

4.2.2.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

Μελέτη φωτοφυσικών ιδιοτήτων. Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των δυάδων D6 και D7 σε διάλυμα THF φαίνονται στην εικόνα 4.2.11a και 4.2.11b, αντίστοιχα (μαύρες γραμμές). Τα φάσματα αυτά εμφανίζουν χαρακτηριστικές για τις πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης, έντονες Soret κορυφές στα 400–450 nm και τέσσερις μέτριας έντασης Q ταινίες στα 500–700 nm και χωρίς κανένα επιπλέον χαρακτηριστικό. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι δεν υπάρχει ενδομοριακή επικοινωνία μεταξύ των πορφυρινικών παραγώγων, που προσδένονται πάνω στο δακτύλιο της τριαζίνης, στη βασική τους κατάσταση.

Τα φάσματα απορρόφησης των δυάδων D6 και D7, προσροφημένα πάνω στα υμένα του ημιαγωγού TiO₂, φαίνεται στις εικόνες 4.2.11a και 4.2.11b, αντίστοιχα (κόκκινες γραμμές). Και τα δύο φάσματα εμφανίζουν τις αναμενόμενες για

πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης Soret και Q, αλλά πιο ευρείες και ελαφρώς μετατοπισμένες, συγκριτικά με τα αντίστοιχα φάσματα σε διάλυμα.



Εικόνα 4.2.11 Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης των δυάδων (a) P-tg-P' (D6) και (b) P-tNp-P' (D7) σε διάλυμα THF (μαύρο χρώμα) και μετά από προσρόφηση πάνω σε υμένα TiO₂ (κόκκινο χρώμα).

Γενικά, όταν οι πορφυρίνες προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια του TiO₂, σχηματίζουν συσσωματώματα τύπου είτε *H*- ή *J*-. Η πρώτη περίπτωση χαρακτηρίζεται από Soret κορυφές πιο ευρείες και μετατοπισμένες προς τα αριστερά (blue-shifted) σε σχέση με τις κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα των διαλυμάτων, ενώ τα *J*- συσσωματώματα χαρακτηρίζονται από Soret κορυφές πιο οξείες και μετατοπισμένες προς τα δεξιά (red-shifted). Στην παρούσα περίπτωση,

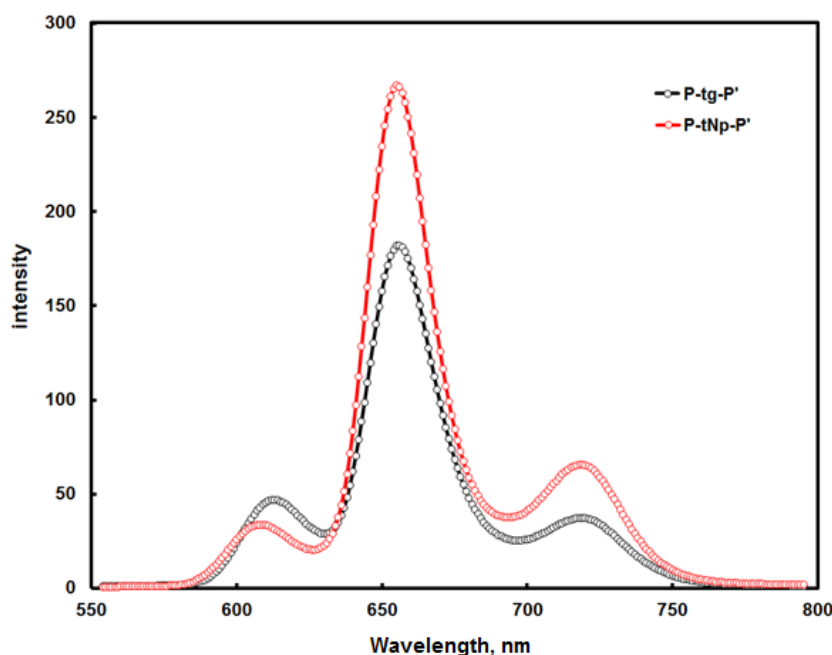
παρατηρούνται ευρείες και μετατοπισμένες προς τα δεξιά κορυφές για τις δυάδες **D6** και **D7**, που μπορεί να οφείλεται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν από τον σχηματισμό συσσωματωμάτων τύπου *J*- πάνω στην επιφάνεια του TiO₂, κατά την προσρόφηση.^{10a,b} Επιπλέον, για τη δυάδα **D6**, οι πιο ευρείες και μετατοπισμένες δεξιά ασθενείς Q ταινίες παρατηρούνται πιο έντονα, πράγμα που υποδηλώνει μια ισχυρότερη ηλεκτρονική σύζευξη μεταξύ της δυάδας και της επιφάνειας του TiO₂, που μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη δύο ομάδων πρόσδεσης,^{18b} και αποτελούν μια ένδειξη ενισχυμένης ικανότητας συγκομιδής φωτός σε μεγαλύτερα μήκη κύματος του φάσματος των δυάδων. Χρησιμοποιώντας τα οριακά μήκη κύματος απορρόφησης (onset absorption edge, λ_{onset}) των Q κορυφών και την εξίσωση $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{onset}$, υπολογίστηκαν τα οπτικά ενεργειακά κενά των δυάδων P-tg-P' (**D6**) και P-tNp-P' (**D7**), προσροφημένων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, να είναι 1.84 και 1.86 eV, αντίστοιχα (πίνακας 4.2.5).

Πίνακας 4.2.5 Φωτοφυσικά δεδομένα και υπολογισμένα οπτικά ενεργειακά κενά E_g^{opt} για τις δυάδες P-tg-P' (**D6**) και P-tNp-P' (**D7**).

Ένωση	Απορρόφηση λ_{max} , nm (ϵ , $\times 10^{-5} M^{-1}.cm^{-1}$) σε διάλυμα ^a	Απορρόφηση λ_{max} , nm σε υμένιο TiO ₂	Εκπομπή λ_{max} , nm σε διάλυμα ^a	E_g^{opt} b, eV
P-tg-P' (D6)	424 (5.277), 517 (0.141), 560 (0.195), 601 (0.118), 647 (0.046)	430, 522, 564, 604, 654	612, 656, 717	1.84
P-tNp-P' (D7)	424 (5.146), 515 (0.162), 555 (0.188), 596 (0.093), 649 (0.038)	430, 522, 560, 600, 648	608, 655, 718	1.88

^a μετρήθηκε σε THF στους 298K, ^b υπολογισμένα από το μήκος κύματος στην αρχή της απορρόφησης (onset absorption edge) λ_{onset} των Q ταινιών και την έκφραση $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{onset}$

Στην εικόνα 4.2.12 παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής των P-tg-P' (**D6**) και P-tNp-P' (**D7**) σε διάλυμα THF. Διέγερση των δυάδων πορφυρίνης στο μήκος κύματος της κύριας Soret κορυφής (424 nm) εμφάνισε φθορισμό, με τρεις άνισης έντασης κορυφές στα 612, 656 και 718 nm για την πρώτη (μαύρες γραμμές) και 608, 655 και 717 nm για τη δεύτερη δυάδα, αντίστοιχα. Επειδή και οι δύο ενώσεις αποτελούνται από μια «ελεύθερη» και μία μεταλλωμένη πορφυρίνη, τα φάσματα φθορισμού τους προκύπτουν με υπέρθεση των αντίστοιχων φασμάτων των μονομερών πρόδρομων ενώσεων.

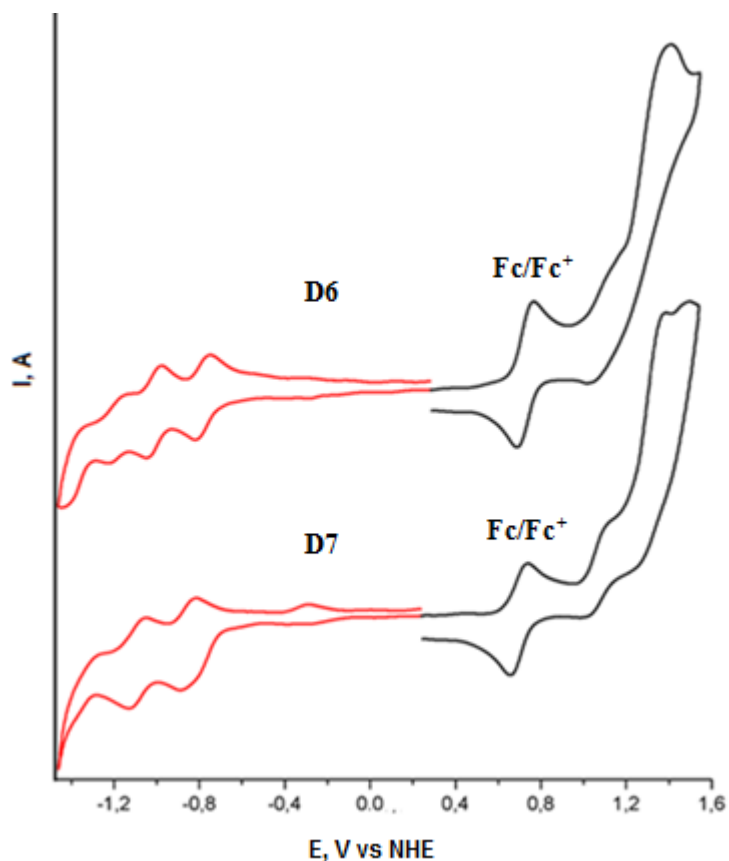


Εικόνα 4.2.12 Φάσματα εκπομπής ίσης απορρόφησης των P-tg-P' (**D6**) (μαύρο χρώμα) και P-tNp-P' (**D7**) (κόκκινο χρώμα) σε διάλυμα THF.

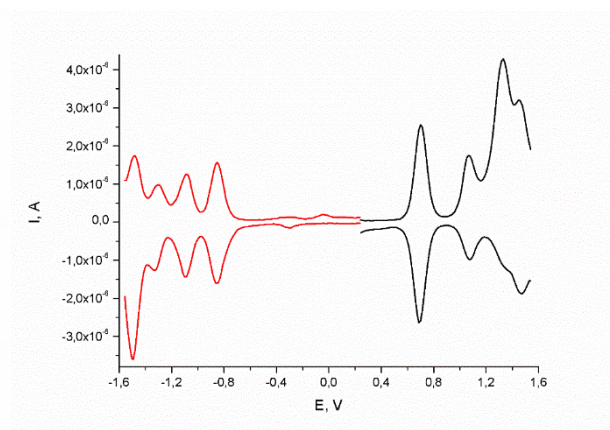
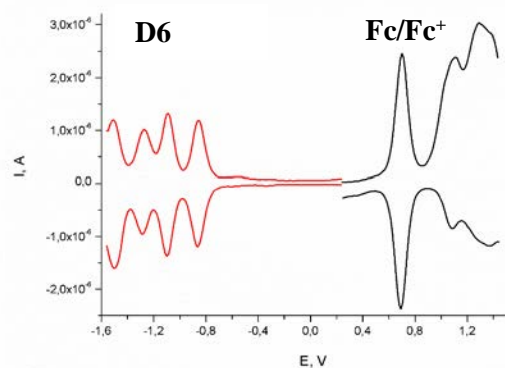
Ηλεκτροχημική μελέτη. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των δυάδων P-tg-P' (**D6**) και P-tNp-P' (**D7**) διερευνήθηκαν με τις μεθόδους της κυκλικής βολταμετρίας και της βολταμετρίας τετραγωνικού κύματος.²⁰ Τα κυκλικά και τετραγωνικού κύματος βολταμμογραφήματα, εμφανίζονται στις εικόνες 4.2.13 και 4.2.14, αντίστοιχα, ενώ τα σχετικά δεδομένα είναι συγκεντρωμένα στον πίνακα 4.2.6. Και οι δύο ενώσεις εμφανίζουν πρώτο δυναμικό οξείδωσης, στα $E_{ox}^1 = +1.07$ V (αντιστρεπτή δράση) vs NHE, ενώ τα δυναμικά πρώτης αναγωγής εμφανίζονται στα $E_{red}^1 = -0.86$ V (αντιστρεπτή δράση) και $E_{red}^1 = -0.85$ V (αντιστρεπτή δράση) vs NHE για τις P-tg-P' (**D6**) και P-tNp-P' (**D7**), αντίστοιχα. Γενικά, και οι δύο ενώσεις εμφανίζουν χαρακτηριστικές ηλεκτροχημικές διαδικασίες για συστήματα που αποτελούνται από αρυλο-υποκατεστημένες, μεταλλωμένες και «ελεύθερες» πορφυρίνες.

Πίνακας 4.2.6 Ηλεκτροχημικά δεδομένα και υπολογισμένα ενεργειακά κενά E_g^{elec} για τις δυάδες P-tg-P' (**D6**) και P-tNp-P' (**D7**).

Ένωση	E_{ox}^1 , V	E_{ox}^2 , V	E_{red}^1 , V	E_{red}^2 , V	E_{red}^3 , V	E_{red}^4 , V	E_g^{elec} , eV
P-tg-P' (D6)	1.07	1.36	-0.86	-1.10	-1.28	-1.50	1.93
P-tNp-P' (D7)	1.07	1.32	-0.85	-1.08	-1.32	-1.49	1.92



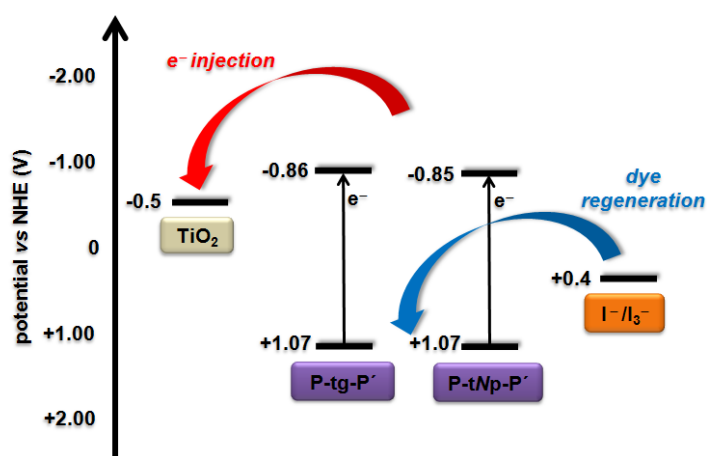
Εικόνα 4.2.13 Κυκλικά βολταμογραφήματα των P-tg-P'(D6) και P-tNp-P'(D7) σε DMSO vs NHE. Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc⁺ παρατηρείται στα 0.69 V.



Εικόνα 4.2.14 Βολταμογραφήματα τετραγωνικού κύματος των D6 και D7. Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc⁺ εμφανίζονται επίσης. Τα δυναμικά αναφέρονται vs NHE.

Γενικά, ένας αποτελεσματικός ευαισθητοποιητής θα πρέπει να έχει ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO που να είναι συμβατά με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό

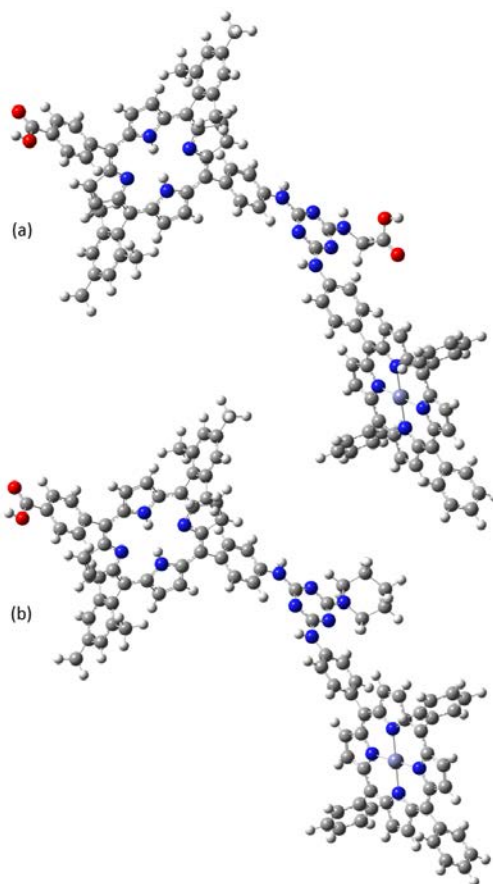
του ηλεκτρολύτη και την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, αντίστοιχα, ώστε να μπορούν να είναι εφικτές οι διαδικασίες διεξόδου και αναπαραγωγής ηλεκτρονίου. Τα δυναμικά πρώτης οξείδωσης και πρώτης αναγωγής αντιστοιχούν στο HOMO και στο LUMO, αντίστοιχα. Για μια αποτελεσματική διεξόδου ηλεκτρονίου από τον φωτοδιεγερμένο ευαισθητοποιητή στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , πρέπει το ενεργειακό επίπεδο του LUMO να βρίσκεται υψηλότερα από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 (-0.5 V vs NHE). Επιπλέον, για αποτελεσματική αναπαραγωγή του οξειδωμένου ευαισθητοποιητή, πρέπει το ενεργειακό επίπεδο του HOMO να είναι χαμηλότερα από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- (+0.4 V vs NHE). Όπως προαναφέρθηκε, το δυναμικό πρώτης οξείδωσης και για τις δύο ενώσεις είναι +1.07 V vs. NHE, ενώ τα δυναμικά πρώτης αναγωγής είναι -0.86 V και -0.85 V vs. NHE για τις P-tg-P' και P-tNp-P', αντίστοιχα, που σημαίνει ότι υπάρχει αρκετή κινητήρια δύναμη για να πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες αυτές διεργασίες στα ηλιακά κελιά των δυάδων P-tg-P' και P-tNp-P'. Όλα αυτά αναπαρίστανται σχηματικά σε ένα ενεργειακό διάγραμμα, στο σχήμα 4.2.5.²¹



Σχήμα 4.2.5 Ενεργειακό διάγραμμα για τις δυάδες **D6** (P-tg-P') και **D7** (P-tNp-P').

Από τα ηλεκτροχημικά δεδομένα υπολογίζονται οι ενεργειακές διαφορές των τροχιακών HOMO–LUMO (E_g^{elec}) των δυάδων P-tg-P' και P-tNp-P', και είναι 1.93 και 1.92 eV, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες από αυτές που προέκυψαν από τις φωτοφυσικές ιδιότητες των δυάδων, E_g^{opt} , όμως αυτό αποτελεί σύνηθες χαρακτηριστικό των οργανικών ενώσεων τέτοιου είδους, και μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση του διαλύτη.¹³

Θεωρητικοί υπολογισμοί (Density Functional Theory - DFT). Για βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των δυάδων P-tg-P' (D6) και P-tNp-P' (D7) χρησιμοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί²² με συναρτησιακά PBE, PBE0 και B3LYP. Στην εικόνα 4.2.15 παρουσιάζονται οι βέλτιστες δομές των δυάδων, όπως προέκυψαν από το συναρτησιακό B3LYP στην αέρια φάση, ενώ οι πίνακες με τις συντεταγμένες τους βρίσκονται στο Παράρτημα. Όπως παρατηρήθηκε και στη μελέτη με τις προηγούμενες δυάδες, έτσι κι εδώ οι ενώσεις υιοθετούν διαμόρφωση «πεταλούδας», όπου ο δακτύλιος της τριαζίνης είναι σχεδόν συνεπίπεδος με τους αμινο-φαινυλο- υποκαταστάτες των πορφυρινικών παραγώγων P και P', διευρύνοντας το π -συζυγιακό του σύστημα. Η εκτός επιπέδου κατεύθυνση των πορφυρινικών παραγώγων, μαζί με τη σχετικά μεγάλη ενδο-πορφυρινική απόσταση, συμβάλλουν στην διακοπή της συζυγίας από τις στρεβλωμένες φαινυλ-ομάδες και γενικά, δεν ευνοούν την ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των γειτονικών π -αρωματικών συστημάτων, γεγονός το οποίο έχει αντίκτυπο στα φάσματα απορρόφησης UV-Vis και στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των δυάδων.



Εικόνα 4.2.15 Βέλτιστες γεωμετρικές διατάξεις των (a) P-tg-P' (D6) και (b) P-tNp-P' (D7). Τα άτομα άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου, οξυγόνου και ψευδαργύρου παριστάνονται με γκρι, μπλε, άσπρες, κόκκινες και πράσινες σφαίρες, αντίστοιχα.

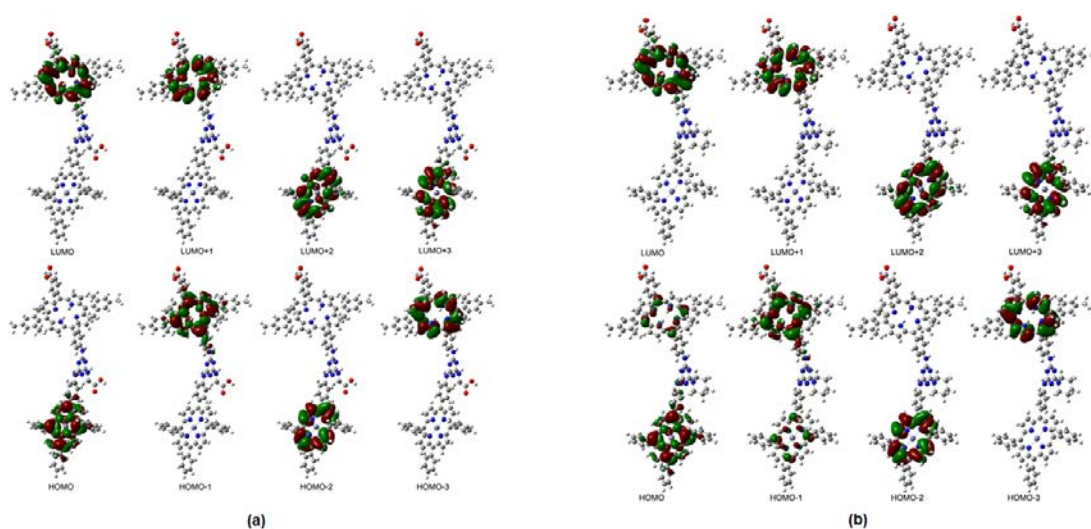
Στον πίνακα 4.2.7, συγκεντρώνονται οι τιμές οπτικών ενεργειακών κενών, μεταξύ των HOMO–LUMO των P-tg-P' και P-tNp-P', οι οποίες υπολογίστηκαν από τα τρία συναρτησιακά PBE, PBE0 και B3LYP, όπως επίσης και οι κυριότερες συνεισφορές στην πρώτη επιτρεπτή διέγερση. Τα αποτελέσματα παρέχονται και για τα τρία συναρτησιακά, για λόγους σύγκρισης στην βιβλιογραφία. Επίσης, παρέχεται και ο χαρακτήρας των πρώτων επιτρεπτών διεγέρσεων μόνο για διαμορφώσεις που συνεισφέρουν πάνω από 4%. Τέλος, μόνο για την δυάδα P-tNp-P' στην περίπτωση του συναρτησιακού PBE, παρατίθενται οι τιμές που αντιστοιχούν στην πρώτη διέγερση με την μεγαλύτερη δύναμη ταλάντωσης (oscillator strength). Και για τις δύο δομές, βρίσκονται και απ' τα τρία συναρτησιακά, ποικίλες διαμορφώσεις για την πρώτη διέγερση. Και τα τρία συναρτησιακά παρέχουν συνεισφορές από τα ίδια, κοντά στα μετωπικά μοριακά τροχιακά, αλλά με μικρή διαφοροποίηση στα ποσοστά.

Πίνακας 4.2.7 Ιδιότητες των δυάδων P-tg-P' (**D6**) και P-tNp-P' (**D7**) υπολογισμένες μέσω DFT: ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO, HOMO-LUMO ενεργειακά κενά, οπτικά κενά (E_g^{calc}), συντελεστές αντοχής ταλάντωσης (f), συνεισφορές μεταπτώσεων τροχιακών, και διπολική ροπή (μ).

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HL (eV)	E_g^{calc} (eV)	F	Μεταπτώσεις	μ (D)
P-tg-P' (D6)							
PBE	-4.78	-3.09	1.69	1.67	5.00E-04	H→L 99.3%	4.09
PBE0	-5.43	-2.51	2.92	2.20	3.35E-02	H-1→L 33.0%; H-1→L+1 32.1%; H-3→L 17.5%; H-3→L+1 16.4%	3.82
B3LYP	-5.28	-2.60	2.68	2.15	2.71E-02	H-1→L 55.8%; H-3→L+1 28.5%; H-1→L+1 9.6%; H-3→L 5.2%	3.76
P-tNp-P' (D7)							
PBE	-4.71	-3.02	1.69	1.71 (1.96)	9.00E-04 (0.10)	H-1→L 85.8%; H→L 14.1% (H→L 40.0%; H→L+1 23.3%; H-3→L+1 14.1%; H-3→L 9.5% H-1→L 6.7%)	5.15
PBE0	-5.40	-2.47	2.93	2.19	3.57E-02	H-1→L 32.2%; H-1→L+1 28.2%; H-3→L+1 17.1%; H-3→L 16.5%	4.78
B3LYP	-5.27	-2.56	2.71	2.15	2.67E-02	H-1→L 45.8%; H-3→L+1 28.9%; H→L 10.9%; H-1→L+1 7.1%	4.79

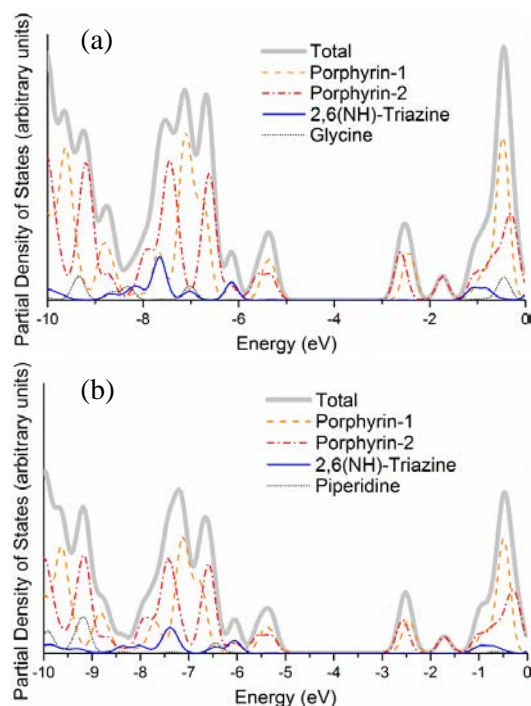
Οι συνεισφορές περιλαμβάνουν μεταπτώσεις μεταξύ των μοριακών τροχιακών από HOMO έως HOMO-3 και από LUMO έως LUMO+3. Τα κοντινά στο HOMO και τα κοντινά στο LUMO είναι σχεδόν ισοενεργειακά με το HOMO και το LUMO, αντίστοιχα, με μέγιστη ενεργειακή διαφορά στα 0.30 eV για τα κοντινά στο HOMO και 0.15 eV για τα κοντινά στο LUMO. Η μόνη αξιοσημείωτη επίδραση στο ενεργειακό κενό από την υποκατάσταση της γλυκίνης με πιπεριδίνη είναι η σημαντική αύξηση στις συνεισφορές στην πρώτη διέγερση από τις μεταπτώσεις που ξεκινάνε από το ενεργειακά λίγο χαμηλότερο HOMO-3.

Στην εικόνα 4.2.16 παρατίθενται τα μοριακά τροχιακά των δυάδων, τα οποία εμφανίζονται και στις δομικές μεταπτώσεις του πίνακα 4.2.7 και έχουν υπολογιστεί με τη βοήθεια του συναρτησιακού B3LYP.



Εικόνα 4.2.16 Μετωπικά μοριακά τροχιακά των δυάδων (a) **D6** και (b) **D7**.

Όλα τα μοριακά τροχιακά εντοπίζονται κυρίως πάνω στο ένα ή στο άλλο πορφυρινικό παράγωγο. Μια ιδιαίτερη διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των δυάδων αφορά στην περίπτωση της P-tg-P', όπου οι μεταπτώσεις που συνεισφέρουν περισσότερο στην πρώτη διέγερση είναι μεταξύ μοριακών τροχιακών που εντοπίζονται πάνω στον ίδιο πορφυρινικό δακτύλιο. Για ποσοτικοποίηση των συνεισφορών των παραγώγων στα μετωπικά μοριακά τροχιακά, υπολογίστηκε η ολική και μερική πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων (partial density of states, PDOS), που παρατίθεται στην εικόνα 4.2.17.



Εικόνα 4.2.17 Ολική και μερική πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων των (a) **D6** και (b) **D7**, υπολογισμένη στο συναρτησιακό DFT/B3LYP/TZVP.

Το πορφυρινικό παράγωγο με τις φαινυλο-ομάδες συμβολίζεται ως πορφυρίνη-1 (porphyrin-1) ενώ το παράγωγο με τις μεσιτυλο-ομάδες, χωρίς μέταλλο, ως πορφυρίνη-2 (porphyrin-2). Ακόμα, τα υπόλοιπα άτομα διαχωρίζονται ως 2,6-διαμινο-1,3,5-τριαζίνη και γλυκίνη ή πιπεριδίνη, ανάλογα. Η συνεισφορά της τριαζίνης εμφανίζεται σε χαμηλά ενεργειακά επίπεδα, δηλαδή στα -6.2 eV για την P-tg-P' και -6.0 eV για την P-tNr-P'. Η πιο αξιοσημείωτη διαφορά είναι ότι η ομάδα της γλυκίνης εμφανίζει αρχικές συνεισφορές στα ενεργειακά επίπεδα στα -7.0 eV, με ποσοστό συνεισφοράς 7.8% , καθώς και της πιπεριδίνης περίπου στα -6.5 eV, όμως το ποσοστό της συνεισφοράς της πιπεριδίνης σε αυτά τα επίπεδα είναι πολύ υψηλότερα, περίπου 13.8% . Επιπλέον συνεισφορές της πιπεριδίνης παρατηρούνται σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα, δηλαδή από -9.2 eV και κάτω, και οι συνεισφορές της γλυκίνης κάτω από -8.3 eV. Και στις δύο ενώσεις, η δεύτερη διεγερμένη κατάσταση, που είναι περίπου 0.7 eV και 0.8 eV για τις P-tg-P' και P-tNr-P', αντίστοιχα, ψηλότερα από το LUMO τροχιακό και διαχωρίζεται ξεκάθαρα από άλλες ψηλότερες ή χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις, καθορίζεται από συνεισφορές που προέρχονται από το παράγωγο Zn[Porph2] ή αλλιώς πορφυρίνη-2.

4.2.2.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακό κελί

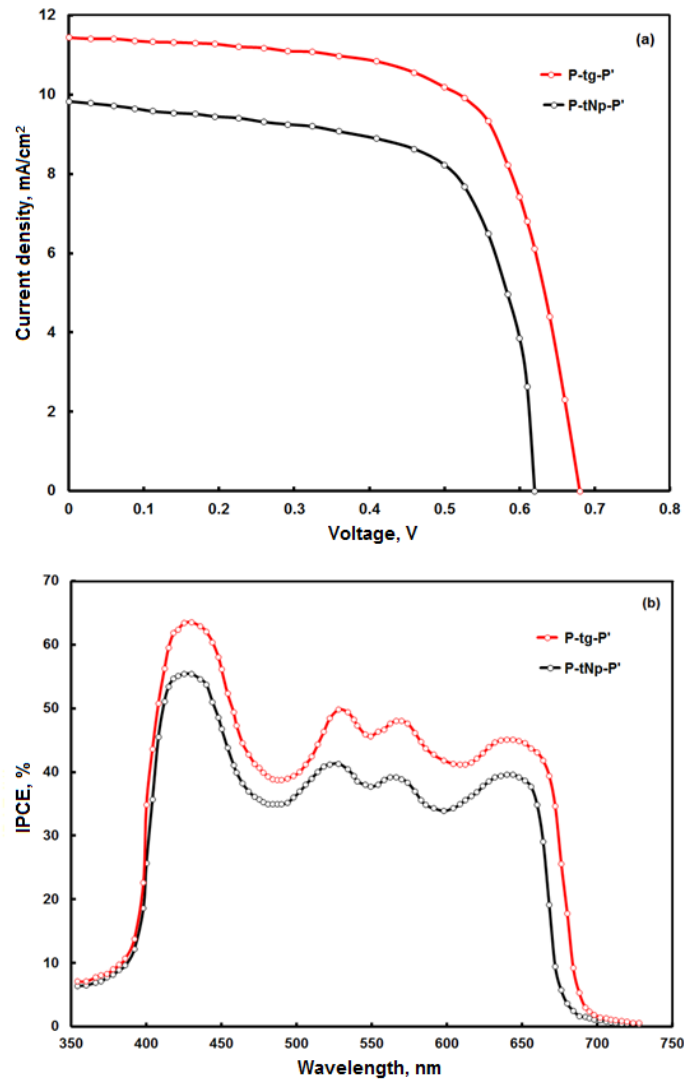
Οι δυάδες P-tg-P' (**D6**) και P-tNp-P' (**D7**) χρησιμοποιήθηκαν για να κατασκευαστούν ηλιακές κυψέλες, με σκοπό να μετρηθούν οι φωτοβολταϊκές τους ιδιότητες. Στον πίνακα 4.2.8 συγκεντρώνονται όλες αυτές οι παράμετροι, όπως η τάση ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage, V_{oc}), ένταση ρεύματος κλειστού κυκλώματος (short circuit photocurrent, J_{sc}), συντελεστής πλήρωσης (fill factor, FF) και ικανότητα μετατροπής ενέργειας (power conversion efficiency, PCE) ενώ η αντίστοιχη καμπύλη ένταση ρεύματος–τάση ($J-V$) παρουσιάζεται στην εικόνα 4.2.18.

Πίνακας 4.2.8 Φωτοβολταϊκές παράμετροι των ηλιακών κυψέλων DSSC που κατασκευάστηκαν από τις δυάδες **D6** και **D7**.

DSSC κατασκευασμένο από	J_{sc}^a , mA/cm ²	V_{oc}^b , V	FF ^c	PCE ^d (%)
P-tg-P' (D6)	11.44	0.68	0.70	5.44
P-tNp-P' (D7)	9.84	0.62	0.68	4.15

^a ένταση ρεύματος μικρού κυκλώματος (short circuit current), ^b τάση ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage), ^c συντελεστής πλήρωσης (fill factor), ^d απόδοση μετατροπής ενέργειας (photoconversion efficiency).

Όπως φαίνεται, το ηλιακό κελί που έχει κατασκευαστεί από την δυάδα P-tg-P', εμφανίζει τιμή ολικής μετατροπής PCE στα 5.44%, ενώ το ηλιακό κελί που κατασκευάστηκε από τη δυάδα P-tNp-P', εμφανίζει χαμηλότερη αντίστοιχη τιμή PCE στα 4.15%. Με άλλα λόγια, η δυάδα P-tg-P' που διαθέτει δύο καρβοξυλικά οξέα ως ομάδες πρόσδεσης πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού απέδωσε υψηλότερες τιμές έντασης ρεύματος J_{sc} , τάσης V_{oc} και μετατροπής PCE απ' ότι η δυάδα P-tNp-P' που φέρει μόνο ένα καρβοξυλικό οξύ και μια πιπεριδίνη ως ομάδες πρόσδεσης (η τελευταία, μάλιστα, θεωρείται ως πιθανή ομάδα πρόσδεσης) κατά την εφαρμογή τους σε ηλιακή κυψελίδα.



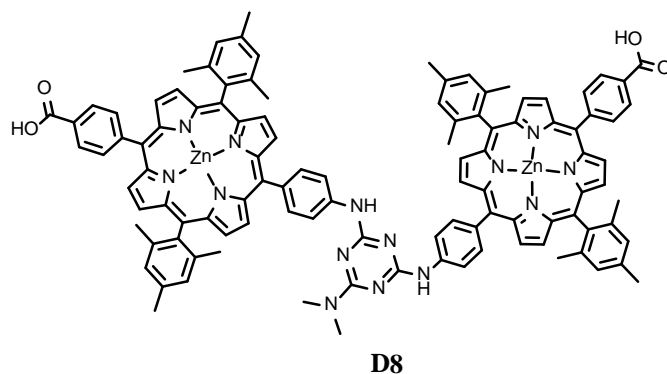
Εικόνα 4.2.18 (α) Χαρακτηριστικά έντασης ρεύματος – τάσης ($J-V$) και (β) φάσματα IPCE των ηλιακών κυψέλων DSSC που φτιάχτηκαν από τις P-tg-P' (**D6**) (κόκκινο χρώμα) και P-tNp-P' (**D7**) (μαύρο χρώμα).

4.2.3. Δυάδα πορφυρινών με δύο καρβοξυλικά οξέα και διμεθυλαμίνη ως ομάδα δότη

Η επόμενη δυάδα πορφυρινών που συντίθεται, διαθέτει δύο ομάδες καρβοξυλικού οξέος, αλλά σε αυτήν την περίπτωση μία σε κάθε πορφυρίνη, καθώς και μία ομάδα δότη ηλεκτρονίων πάνω στην τρίτη θέση υποκατάστασης της τριαζίνης.

4.2.3.1. Σύνθεση

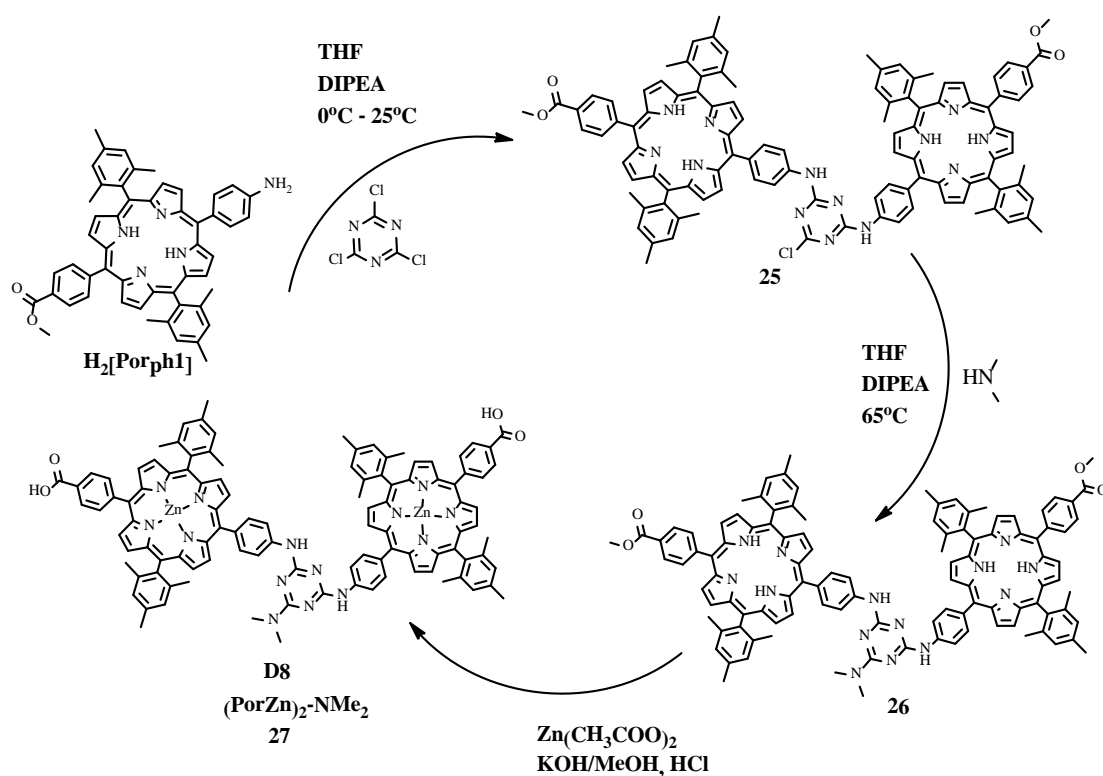
Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2.6, η δυάδα πορφυρινών (PorZn)₂-NMe₂ (**D8**) αποτελείται από δύο μεσο-υποκατεστημένες μεταλλωμένες πορφυρίνες, ομοιοπολικά συνδεμένες μεταξύ τους, από τους περιφερειακούς αμινο- υποκαταστάτες τους, μέσω της ομάδας 1,3,5-τριαζίνης. Κάθε πορφυρίνη φέρει από μία καρβοξυλική ομάδα πρόσδεσης. Επιπλέον, στην τρίτη θέση υποκατάστασης της τριαζίνης υπάρχει προσδεμένη μια ομάδα διμεθυλαμίνης, δίνοντας στην ένωση ένα χαρακτήρα «δότη-π-δέκτη» (D-π-A), όπου π συμβολίζονται οι π-συζευγμένες πορφυρίνες μέσω του δακτυλίου της τριαζίνης, ως D υποδηλώνεται η ομάδα-δότη, δηλαδή η διμεθυλαμίνη, και ως A συμβολίζεται η ομάδα-δέκτη, δηλαδή στην περίπτωση αυτή οι καρβοξυλικές ομάδες πρόσδεσης.²³



Σχήμα 4.2.6 Δυάδα **D8**.

Η σύνθεση της δυάδας (**D8**) βασίζεται στην θερμοεξαρτώμενη σταδιακή υποκατάσταση της 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνης, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2.7. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την αντίδραση της τριαζίνης με την πρόδρομη πορφυρίνη H₂[Porph1], παρουσία της βάσης διϊσοπροπυλο-αιθυλαμίνης (DIPEA) στους 0 °C σε διαλύτη THF. Η αντίδραση ελέγχεται με χρωματογραφία TLC, και όταν γίνει αντιληπτή η εξαφάνιση των αντιδρώντων, προστίθεται περίσσεια της πρόδρομης H₂[Porph1], σε θερμοκρασία δωματίου, δίνοντας το διυποκατεστημένο

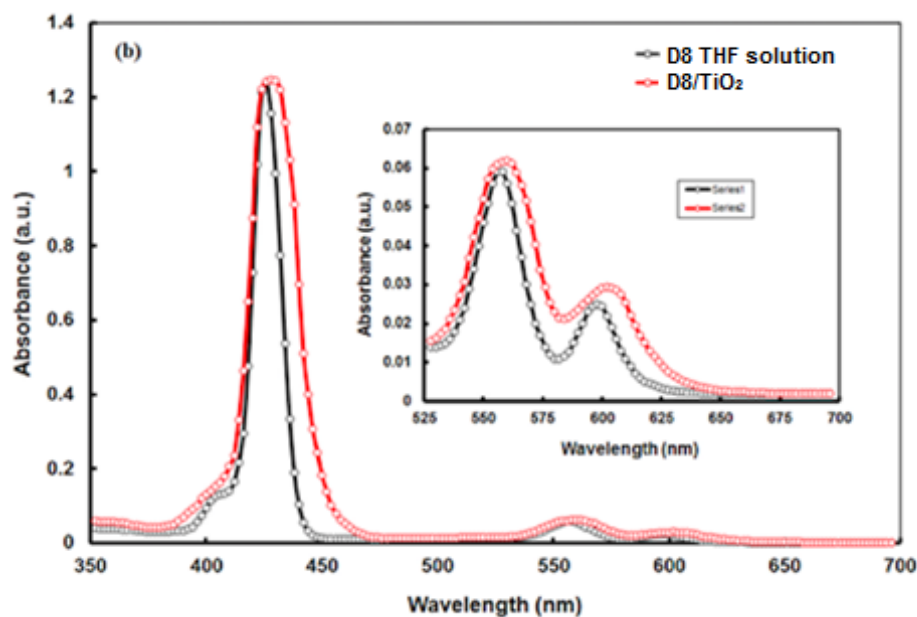
ενδιάμεσο προϊόν **25**. Στην ίδια φιάλη, το τρίτο άτομο χλωρίου της τριαζίνης αντέδρασε με περίσσεια διμεθυλαμίνης, στους 65 °C, οδηγώντας στο προϊόν **26**, με προστατευμένη καρβοξυλομάδα, όπως διαπιστώνεται από την φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα (^1H και ^{13}C NMR) και την φασματομετρία μαζών (MALDI-TOF). Τέλος, η μετάλλωση της **26** με περίσσεια άλατος ψευδαργύρου, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, σε μίγμα διαλυτών $\text{MeOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$, και η βασική υδρόλυση των ομάδων του μεθυλο-εστέρα της **26**, παρήγαγαν σχεδόν ποσοτικά την επιθυμητή μεταλλωμένη δυάδα **27** (**D8**), με δύο ελεύθερα καρβοξυλικά οξέα, όπως μαρτυρούν οι φασματοσκοπίες ^1H NMR, απορρόφησης UV-Vis, η φασματομετρία μαζών MALDI-TOF και η στοιχειακή ανάλυση.



Σχήμα 4.2.7 Σύνθεση της δυάδας **D8**.

4.2.3.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

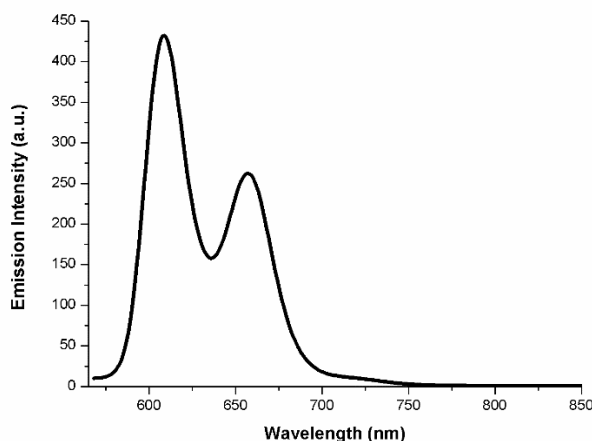
Μελέτη φωτοφυσικών ιδιοτήτων. Το φάσμα απορρόφησης UV-Vis της δυάδας **D8** σε διάλυμα THF φαίνεται στην εικόνα 4.2.19 (μαύρη γραμμή). Το φάσμα αυτό εμφανίζει χαρακτηριστικές για τις πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης, έντονη Soret κορυφή στα 420–440 nm και δύο μέτριας έντασης Q ταινίες στα 500–680 nm. Το φάσμα απορρόφησης της δυάδας, προσροφημένης πάνω στο υμένιο του ημιαγωγού TiO_2 , φαίνεται στην εικόνα 4.2.19 (κόκκινη γραμμή) με σκοπό να αντληθούν



Εικόνα 4.2.19 Φάσματα απορρόφησης της διάδας **D8** σε διάλυμα THF (μαύρη γραμμή) και μετά από προσρόφηση σε υμένιο TiO_2 (κόκκινη γραμμή).

πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα της διάδας να κάνει συγκομιδή φωτός όταν χρησιμοποιείται ως ευαισθητοποιητής σε ηλιακή κυψελίδα. Και τα δύο φάσματα εμφανίζουν τις αναμενόμενες για πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης Soret και Q, αλλά στην περίπτωση της προσροφημένης χρωστικής στο υμένιο, είναι πιο ευρείες και ελαφρώς μετατοπισμένες προς τα δεξιά, συγκριτικά με το αντίστοιχο φάσμα σε διάλυμα. Χρησιμοποιώντας τα οριακά μήκη κύματος απορρόφησης (onset absorption edge, λ_{onset}) των Q κορυφών και την έκφραση $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$, υπολογίστηκε το οπτικό ενεργειακό κενό της διάδας και βρέθηκε να είναι 1.92 eV. Στην εικόνα 4.2.20 παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής της **D8** σε διάλυμα THF. Διέγερση στο μήκος κύματος της κύριας (Soret) κορυφής εμφάνισε φθορισμό, με δύο άνισης έντασης κορυφές στα 609 και 658 nm.

Επιπλέον, η 0-0 ενέργεια μετάπτωσης (E_{0-0}) υπολογίστηκε για την εν λόγω διάδα χρησιμοποιώντας τη διασταύρωση των φασμάτων κανονικοποιημένης απορρόφησης και εκπομπής σε διαλύτη THF και βρέθηκε να είναι 2.04 eV.



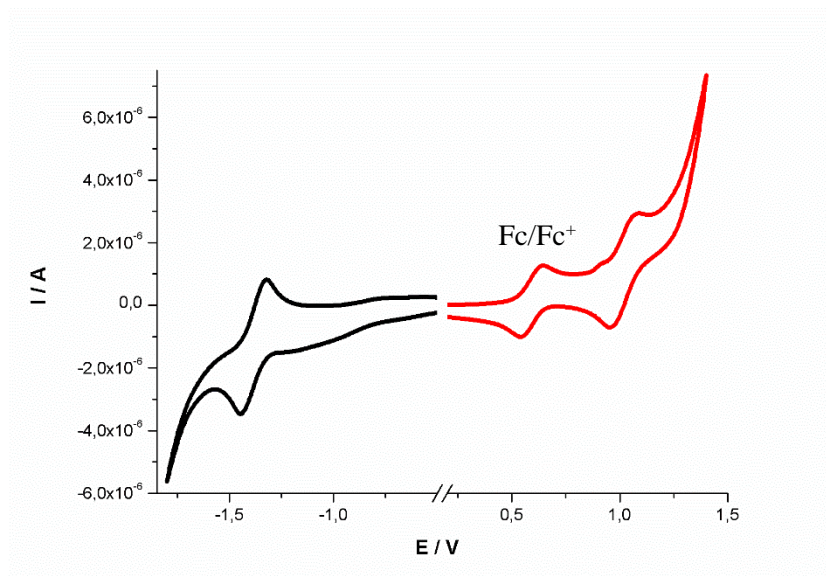
Εικόνα 4.2.20 Φάσμα εκπομπής της δυάδας **D8** σε THF.

Ηλεκτροχημική μελέτη. Για να διερευνηθούν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες της δυάδας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο είναι εφικτή η διείδυση του ηλεκτρονίου από την διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , καθώς και η αναγέννησή του από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- του ηλεκτρολύτη. Το κυκλικό βολταμμογράφημα, σε διαλύτη CH_2Cl_2 , εμφανίζεται στην εικόνα 4.2.21, ενώ τα σχετικά δεδομένα είναι συλλεγμένα στον πίνακα 4.2.9. Η ένωση εμφανίζει δύο δυναμικά οξείδωσης, στα $E_{ox}^1 = +1.03 \text{ V}$ και $E_{ox}^2 = +1.41 \text{ V vs SCE}$, καθώς και ένα μόνο δυναμικό αναγωγής στα $E_{red}^1 = -1.38 \text{ V vs SCE}$. Για μεγαλύτερη ακρίβεια στη διεκρίνιση των οξειδοαναγωγικών δυναμικών χρησιμοποιήθηκε και η Βολταμετρία Τετραγωνικού Κύματος (Square-Wave Voltametry), όπως φαίνεται στην εικόνα 4.2.22.

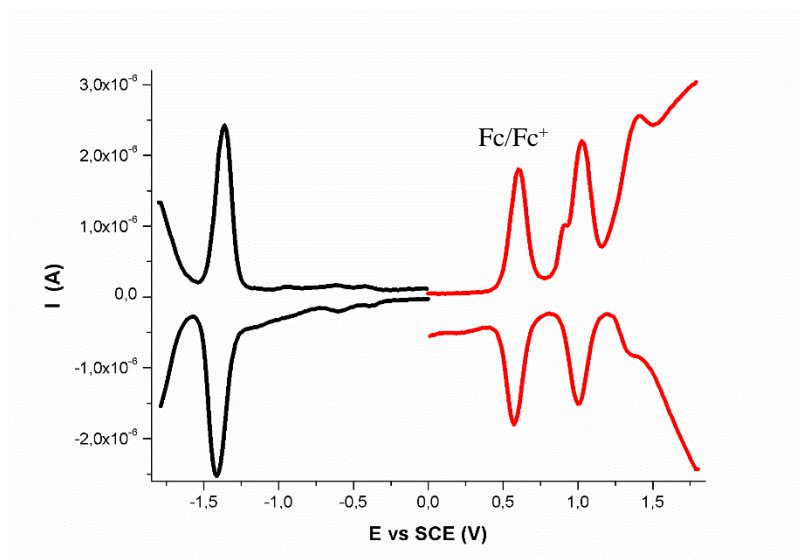
Πίνακας 4.2.9 Ηλεκτροχημικά δεδομένα και πειραματικό ενεργειακό κενό της **D8**. Τα δυναμικά αναφέρονται vs. SCE.

Ένωση	$E_{ox}^1, \text{ V}$	$E_{ox}^2, \text{ V}$	$E_{red}^1, \text{ V}$	$E_g^{\text{elec}}, \text{ eV}$
D8	1.03	1.41	-1.38	2.41

Γενικά, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά ενός ευαίσθητοποιητή σχετίζονται με τα ενεργειακά επίπεδα των απαραίτητων διεργασιών που γίνονται σε ένα ηλιακό κελί. Τα δυναμικά πρώτης οξείδωσης και πρώτης αναγωγής αντιστοιχούν στο HOMO και στο LUMO, αντίστοιχα.



Εικόνα 4.2.21 Κυκλικό βολταμογράφημα της **D8** σε CH_2Cl_2 . Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc^+ εμφανίζεται στα 0.59 V vs. SCE.

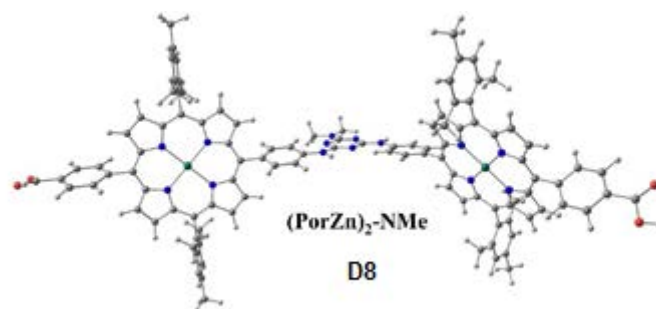


Εικόνα 4.2.22 Βολταμογράφημα Τετραγωνικού Κύματος της **D8** σε CH_2Cl_2 . Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc^+ εμφανίζεται στα 0.59 V vs. SCE.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.2.9, το δυναμικό πρώτης αναγωγής έχει πιο αρνητική τιμή από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 (-0.74 V vs SCE), οπότε η διείδυση του ηλεκτρονίου από την φωτοδιεγερμένη δυνάδα στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, γίνεται αυθόρμητα ($\Delta G_{inj} < 0$). Επιπλέον, το δυναμικό πρώτης οξείδωσης έχει μεγαλύτερη (πιο θετική) τιμή από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- (+0.4 V vs SCE), το οποίο είναι ένδειξη ότι η μεταφορά

ηλεκτρονίου από το ιόν I^- , κατά την οξείδωσή του σε I_3^- , προς αναπαραγωγή του οξειδωμένου ευαισθητοποιητή, είναι, επίσης, αυθόρμητη διεργασία.

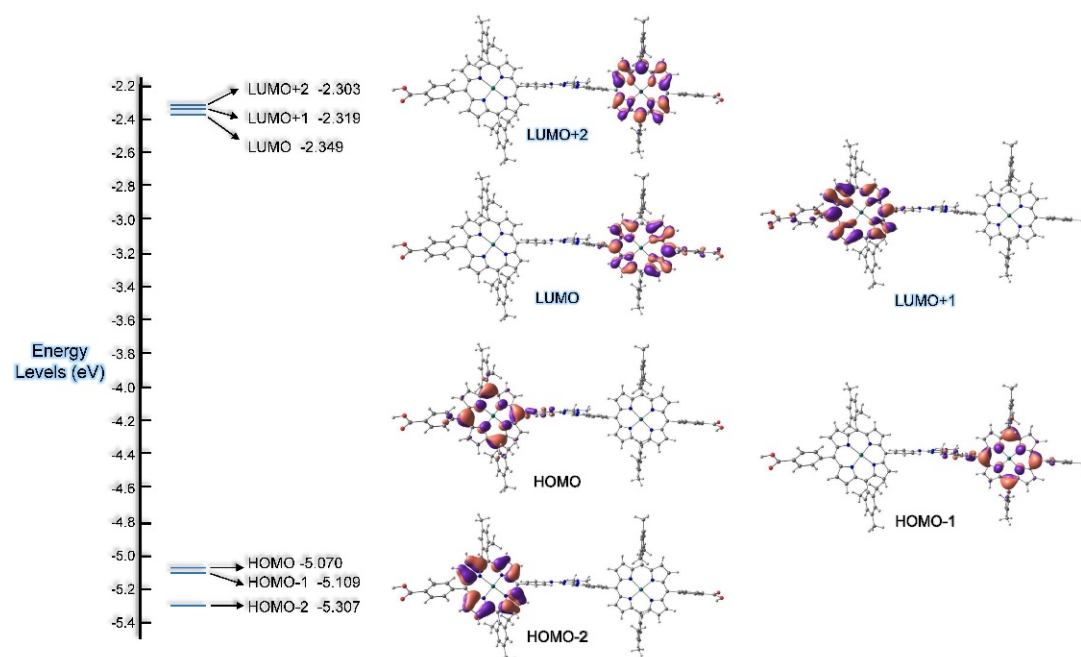
Θεωρητικοί υπολογισμοί (Density Functional Theory - DFT). Για διερεύνηση της γεωμετρίας της δυάδας, καθώς και περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στα μοριακά τροχιακά, χρησιμοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί. Στην εικόνα 4.2.23 παρουσιάζεται η βέλτιστη δομή της δυάδας, στην αέρια φάση, ενώ ο πίνακας με τις συντεταγμένες της βρίσκεται στο Παράρτημα.



Εικόνα 4.2.23 Βελτιστοποιημένη γεωμετρική διάταξη της δυάδας **D8** στην αέρια φάση. Τα άτομα άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου, οξυγόνου και ψευδαργύρου παριστάνονται με γκρι, μπλε, άσπρες, κόκκινες και πράσινες σφαίρες, αντίστοιχα.

Όπως παρατηρήθηκε και στη μελέτη με τις προηγούμενες δυάδες, έτσι κι εδώ ο δακτύλιος της τριαζίνης βρίσκεται σε σχεδόν κάθετο επίπεδο με τις δύο πορφυρίνες. Έτσι, εμποδίζεται η διεύρυνση του π -συζυγιστικού συστήματος, εφ' όσον διακόπτεται η ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των γειτονικών π -αρωματικών συστημάτων, πράγμα που έχει αντίκτυπο στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis και στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά της δυάδας.

Στην εικόνα 4.2.24, δίνονται οι χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας και οι αντίστοιχες ενέργειες των μοριακών τροχιακών της **D8**. Οι κατανομές της ηλεκτρονικής πυκνότητας στα μετωπικά τροχιακά της δυάδας δείχνουν ότι τα ενεργειακά επίπεδα των LUMO τροχιακών βρίσκονται πολύ κοντά.



Εικόνα 4.2.24 Τα μετωπικά μοριακά τροχιακά της δυάδας **D8** και τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα.

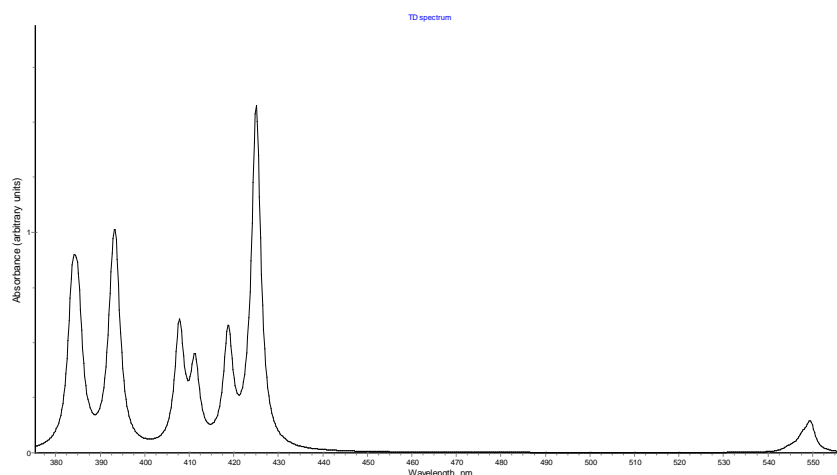
Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των HOMOs εντοπίζεται πάνω από τους δακτυλίους των πορφυρινών και της τριαζίνης, ενώ η πυκνότητα των LUMOs εντοπίζεται στους φαινολικούς δακτυλίους που φέρουν τις καρβοξυλικές ομάδες. Αυτές οι ιδιότητες προβλέπουν ότι η δυάδα αποτελεί σύστημα “push-pull” δότη-δέκτη (D- π -A), έχοντας τις πορφυρίνες να δρουν ως δότες ή δέκτες, κατά περίπτωση. Στην περίπτωση των HOMO και HOMO-2, η μία μεταλλωμένη πορφυρίνη δρα ως δότης ενώ η άλλη ως δέκτης (LUMO και LUMO+2). Αντιθέτως, τα HOMO-1 και LUMO+1 αποκαλύπτουν ότι ο ρόλος της κάθε πορφυρίνης αντιστρέφεται. Συνεπώς, η δυάδα προωθεί την διείσδυση του ηλεκτρονίου και διαθέτει κατάλληλα ενεργειακά επίπεδα μετωπικών τροχιακών για χρήση ως ευαισθητοποιητής σε ηλιακές κυψελίδες.

Στον πίνακα 4.2.10, συγκεντρώνονται οι ενέργειες των HOMO και LUMO τροχιακών, οι τιμές διπολικής ροπής και το ενεργειακό κενό HOMO-LUMO σε CH_2Cl_2 , για την **D8**. Η τιμή του ενεργειακού κενού HOMO-LUMO είναι παρόμοια με την πειραματική που προέκυψε από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις της δυάδας.

Πίνακας 4.2.10 Ιδιότητες της **D8** υπολογισμένες από το DFT: ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO, ενεργειακό κενό και διπολική ροπή (μ).

Ένωση	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HL (eV)	$\mu(\text{D})$
D8	-5.069	-2.349	2.72	4.02

Θεωρητικοί υπολογισμοί σε συνάρτηση με τον χρόνο (Time Dependent Density Functional Theory, TDDFT) με συναρτησιακό B3LYP/6-31G(d) έλαβαν χώρα με σκοπό να προκύψει το θεωρητικό φάσμα απορρόφησης UV-Vis (εικόνα 4.2.25) και οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των μοριακών τροχιακών (πίνακας 4.2.11). Στο θεωρητικό φάσμα απορρόφησης UV-Vis, προκύπτουν έντονες κορυφές στην περιοχή από 390 έως 425 nm, που αντιστοιχούν στην ταινία Soret των πορφυρινών. Οι τιμές της δύναμης ταλάντωσης και της συνεισφοράς των μετωπικών μοριακών τροχιακών για αυτές τις κορυφές βρίσκονται στον πίνακα 4.2.11. Μία ακόμα κορυφή παρατηρείται στα 549.5 nm με δύναμη ταλάντωσης (oscillator strength) 0.126, το οποίο περιλαμβάνει τη συνεισφορά της μετάπτωσης από το HOMO στο LUMO+1 τροχιακό και αντιστοιχεί στην ταινία Q των πορφυρινών.



Εικόνα 4.2.25 Θεωρητικό φάσμα απορρόφησης της **D8**.

Πίνακας 4.2.11 Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις της δυάδας **D8**. Η δύναμη ταλάντωσης, τα υπολογισμένα μήκη κύματος και οι μέγιστες συνεισφορές τροχιακών.

Ένωση	Θεωρητικό (λ_{max} [nm])	Oscillator strength	Συνεισφορά οριακών τροχιακών
D8	549.5	0.126	HOMO-3→LUMO+2 (3.3%), HOMO-2→LUMO+3 (34.2%), HOMO-1→LUMO (5.6%), HOMO→LUMO+1 (57.4%)
	425.0	1.551	HOMO-5→LUMO (11.3%), HOMO-4→LUMO+1 (40.5%), HOMO-3→LUMO+2 (5.9%), HOMO-2→LUMO+3 (17.3%), HOMO-1→LUMO (2.6%), HOMO→LUMO+1 (8.2%)
	418.7	0.504	HOMO-5→LUMO (41.2%), HOMO-4→LUMO+1 (7.0%), HOMO-3→LUMO+2 (15.9%), HOMO-2→LUMO+3 (4.0%), HOMO-1→LUMO (8.6%), HOMO-1→LUMO+4 (2.2%), HOMO→LUMO+1 (2.3%)
	411.3	0.357	HOMO-4→LUMO+3 (54.6%), HOMO-2→LUMO+1 (20.1%), HOMO→LUMO+3 (12.9%)
	407.8	0.543	HOMO-5→LUMO+2 (49.15%), HOMO-3→LUMO (21.7%), HOMO-1→LUMO+2 (14.5%)
	393.5	0.751	HOMO-5→LUMO (4.3%), HOMO-4→LUMO+1 (29.2%), HOMO-2→LUMO+3 (11.8%), HOMO→LUMO+5 (32.4%), HOMO-1→LUMO+4 (3.0%), HOMO→LUMO+1 (4.6%)
	385.0	0.541	HOMO-5→LUMO+2 (4.0%), HOMO-4→LUMO+3 (38.8%), HOMO-2→LUMO+1 (19.5%), HOMO-2→LUMO+5 (3.8%), HOMO→LUMO+3 (8.6%)

4.2.3.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακό κελί

Στη συνέχεια, η δυάδα **D8** χρησιμοποιήθηκε για να κατασκευαστεί ηλιακή κυψελίδα, με σκοπό να μετρηθούν οι φωτοβολταϊκές της ιδιότητες. Στον πίνακα 4.2.12 συγκεντρώνονται όλες οι παράμετροι, όπως η τάση ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage, V_{oc}), ένταση ρεύματος κλειστού κυκλώματος (short circuit photocurrent, J_{sc}), συντελεστής πλήρωσης (fill factor, FF) και ικανότητα μετατροπής ενέργειας (power conversion efficiency, PCE). Όπως παρατηρείται, η κυψελίδα αυτή, εμφανίζει τιμή ολικής μετατροπής PCE στα 4.56%, παράμετρος που θα χρησιμοποιηθεί παρακάτω για χάριν σύγκρισης μεταξύ της δυάδας με δύο ομάδες πρόσδεσης πάνω στις πορφυρίνες και σε μια τριάδα με ίδιο αριθμό και θέση των ομάδων πρόσδεσης.

Πίνακας 4.2.12 Φωτοβολταϊκές παράμετροι για το ηλιακό κελί DSSC που κατασκευάστηκε από την **D8**.

Ένωση	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	Dye loading (mol/cm ²)
D8	10.32	0.68	0.68	4.56	3.23×10^{-7}

Βιβλιογραφία

- ¹(a) G. Blotny, *Tetrahedron* 2006, 62, 9507. (b) V. Chaleix, V. Sol, P. Krausz, *Tetr.Lett.* 2011, 52, 2977. (c) C. Ringot, N. Saad, R. Granet, P. Bressollier, V. Sol, P. Krausz, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2010; 14, 925
- ² D. W. P. M. Löwik, C. R. Lowe, *Eur. J. Org. Chem.* 2001, 2825.
- ³ (a) M. B. Steffensen, E. E. Simanek, *Org. Lett.* 2003, 5, 2359. (b) W. Zhang, E. E. Simanek, *Org. Lett.* 2000, 2, 843.
- ⁴ (a) T. Carofiglio, A. Varotto, U. Tonellato, *J. Org. Chem.* 2004, 69, 8121. (b) K. Ichihara, Y. Naruta, *Chem. Lett.* 1995, 631. (c) T. Carofiglio, E. Lubian, I. Menegazzo, G. Saielli, A. Varotto, *J. Org. Chem.* 2009, 74, 9034.
- ⁵ T. Lazarides, G. Charalambidis, A. Vuillamy, M. Reglier, E. Klontzas, G. Froudakis, S. Kuhri, D. M. Guldi, A. G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 8926.
- ⁶ (a) D. Kim, A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 735. (b) N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 1458. (c) T. K. Ahn, Z. S. Yoon, I.-W. Hwang, J. K. Lim, H. Rhee, T. Joo, E. Sim, S. K. Kim, N. Aratani, A. Osuka, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 11223.
- ⁷ A. J. Mozer, M. J. Griffith, G. Tsekouras, P. Wagner, G. G. Wallace, S. Mori, K. Sunahara, M. Miyashita, J. C. Earles, K. C. Gordon, L. C. Du, R. Katoh, A. Furube, D. L. Officer, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 15621.
- ⁸ H. S. Cho, N. W. Song, Y. H. Kim, S. C. Jeoung, S. Hahn, D. Kim, S. K. Kim, N. Yoshida, A. Osuka, *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 3287.
- ⁹ M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 1961, 6, 138
- ¹⁰ (a) C. Y. Lin, Y. C. Wang, S. J. Hsu, C. F. Lo, E. W.-G. Diau, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 687. (b) C. Y. Lin, C. F. Lo, L. Luo, H. P. Lu, C. S. Hung, E. W.-G. Diau, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 755. (c) C. F. Lo, L. Luo, E. W.-G. Diau, I. J. Chang, C. Y. Lin, *Chem. Commun.* 2006, 1430.
- ¹¹ E. M. Barea, R. Caballero, F. Fabregat-Santiago, P. de La Cruz, F. Langa, J. Bisquert, *Chem. Phys. Chem.* 2010, 11, 245.
- ¹² C. W. Lee, H. P. Lu, C. M. Lan, Y. L. Huang, Y. R. Liang, W. N. Yen, Y. C. Liu, Y. S. Lin, E. W.-G. Diau, C. Y. Yeh, *Chem.-Eur. J.* 2009, 15, 1403.
- ¹³ H. Imahori, H. Iijima, H. Hayashi, Y. Toude, T. Umeyama, Y. Matano, S. Ito, *Chem. Sus. Chem.* 2011, 4, 797.
- ¹⁴ A. J. Bard, L. R. Faulkner (Eds.), *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001, pp. 505–509
- ¹⁵ (a) N. S. Venkataramanan, A. Suvitha, H. Nejo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, *Int J. Quantum Chem.* 2011, 111, 2340. (b) M. P. Balanay, D. H. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 5121. (c) K. C. Gordon, S. J. Lind, S. Gambhir, D. L. Officer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 5598.
- ¹⁶ (a) H. N. Tian, X. C. Yang, R. K. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. C. Sun, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 11023. (b) M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 8981.
- ¹⁷ C. Y. Lee, C. She, N. C. Jeong, J. T. Hupp, *Chem. Commun.* 2010, 46, 6090.

- ¹⁸ (a) J. A. Shelnett, K. D. Straub, P. M. Rentzepis, M. Gouterman, E. R. Davidson, *Biochemistry* 1984, 23, 3946–3954, (b) H. He, A. Gurung, L. Si, A. G. Sykes, *Chem. Commun* 2012, 48, 7619.
- ¹⁹ R. B. Ambre, G.-F. Chang, M. R. Zanwar, C.-F. Yao, E. W.-G. Diao, and C.-H. Hung, *Chem. Asian J.*, 2013, 8, 2144–2153.
- ²⁰ A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595–6663
- ²¹ H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 13–19
- ²² J. Warnan, L. Favereau, F. Meslin, M. Severac, E. Blart, Y. Pellegrin, D. Jacquemin and F. Odobel, *ChemSusChem* 2012, 5, 1568–1577
- ²³ M. K. Panda, G. D. Sharma, K. R. J. Thomas and A. G. Coutsolelos, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 8092–8102.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΤΡΙΑΔΕΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Τριάδες πορφυρινών

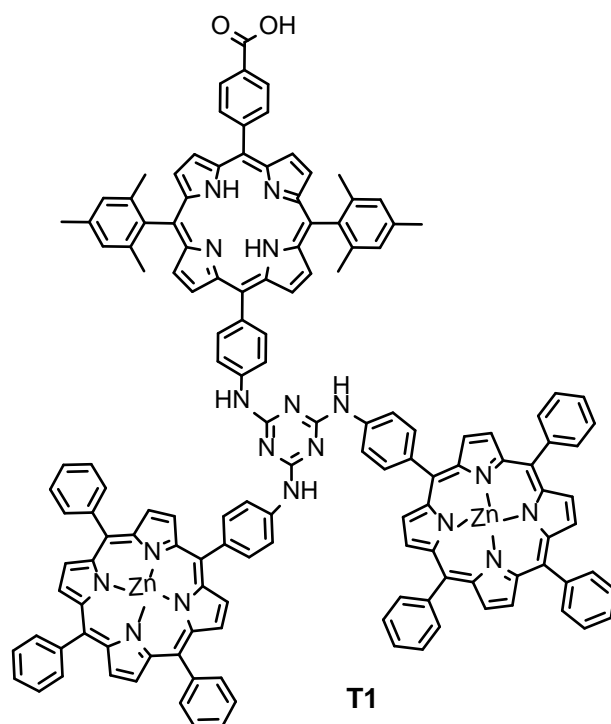
Στο προηγούμενο κεφάλαιο, μελετήθηκαν διάφορες δυάδες πορφυρινών, μεταλλωμένων με ψευδάργυρο ή συνδυασμένων με ελεύθερες βάσεις. Οι δυάδες αυτές φέρουν μία ή δύο καρβοξυλικές ομάδες, είτε μόνο πάνω στις πορφυρίνες, είτε και πάνω στον δακτύλιο της τριαζίνης.

Στην παρούσα ενότητα, και σαν συνέχεια των δυάδων, θελήσαμε να διερευνήσουμε την επίδραση του αριθμού των χρωμοφόρων στην φωτοβολταϊκή εφαρμογή. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν διάφορες τριάδες με διαφορετικές διαμορφώσεις, αλλά και χαρακτηριστικές ομάδες.

Αρχικά θα περιγράψουμε μία τριάδα πορφυρινών, σε σχήμα προπέλας, με μία καρβοξυλική ομάδα πρόσδεσης πάνω σε μία από τις τρεις πορφυρίνες. Στη συνέχεια, μια δεύτερη τριάδα, όπου οι πορφυρίνες ενώνονται μεταξύ τους γραμμικά, και φέρουν δύο ομάδες πρόσδεσης. Τέλος, συντέθηκε μια επιπλέον τριάδα, που σε αυτήν την περίπτωση αποτελείται από μία πορφυρίνη και δύο ομάδες BODIPY (BDP), επωφελούμενη από τις ιδιότητες αυτού του διαφορετικού χρωμοφόρου.

5.1. ΤΡΙΑΔΑ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ, ΣΕ ΣΧΗΜΑ ΠΡΟΠΕΛΑΣ, ΜΕ ΜΙΑ ΟΜΑΔΑ ΠΡΟΣΔΕΣΗΣ

Η εν λόγω ασύμμετρη τριάδα (**T1**), αποτελείται από δύο μεταλλωμένες πορφυρίνες, Zn[Porph1], και μία «ελεύθερη» H₂[Porph1], η οποία φέρει μία καρβοξυλική ομάδα πρόσδεσης (σχήμα 5.1.1). Η Zn[Porph1] στην ουσία είναι η 5-(4-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο πορφυρίνη ψευδαργύρου, Zn[TPPNH₂], ενώ η H₂[Porph1] παράγεται από την 5-(4-μεθοξυκαρβονυλοφαινυλο)-15-(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο) πορφυρίνη (**29**). Οι πορφυρίνες αυτές συνδέονται μεταξύ τους ομοιοπολικά με μια ομάδα τριαζίνης, μέσω των περιφερειακών τους αμινο-φαινολικών τους ομάδων. Το ιδιαίτερο σχήμα «προπέλας» που εμφανίζει, εκτός του ότι αναμένεται να καταστείλει το σχηματισμό συσσωματωμάτων, σε συνδυασμό με τις ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές της ιδιότητες, κάνει την ένωση αυτή να είναι πολλά υποσχόμενος υποψήφιος ευαίσθητοποιητής για DSSC ηλιακές κυψελίδες.



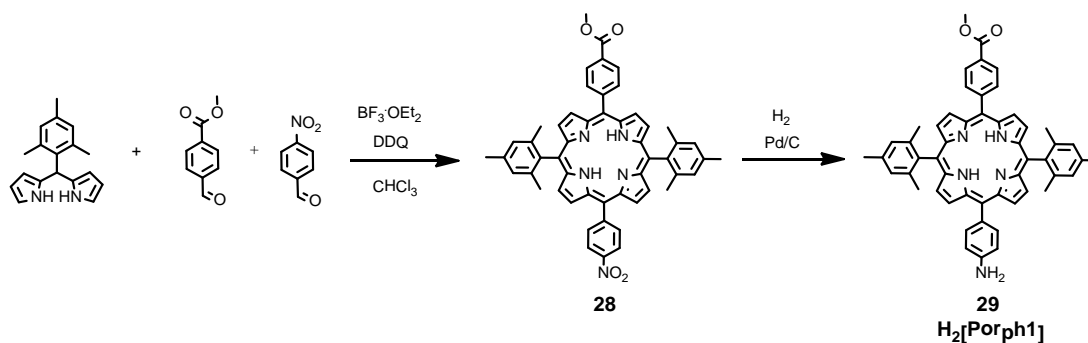
Σχήμα 5.1.1 Τριάδα T1.

5.1.1. Σύνθεση

Η σύνθεση της τριάδας (T1) βασίζεται στην θερμοεξαρτώμενη σταδιακή υποκατάσταση της 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνης, όπως φαίνεται στην σχήμα 5.1.3. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την αντίδραση της τριαζίνης με την πρόδρομη πορφυρίνη **2**, παρουσία της βάσης διϊσοπροπυλο-αιθυλαμίνης (DIPEA) στους 0 °C σε διαλύτη THF, προς σχηματισμό του μονο-υποκατεστημένου παραγώγου **30**. Η αντίδραση ελέγχεται με χρωματογραφία TLC, και όταν γίνει αντιληπτή η εξαφάνιση των αντιδρώντων, προστίθεται περίσσεια της πρόδρομης $\text{Zn}[\text{TPPNH}_2]$, σε θερμοκρασία δωματίου, δίνοντας το διυποκατεστημένο ενδιάμεσο προϊόν **31**.

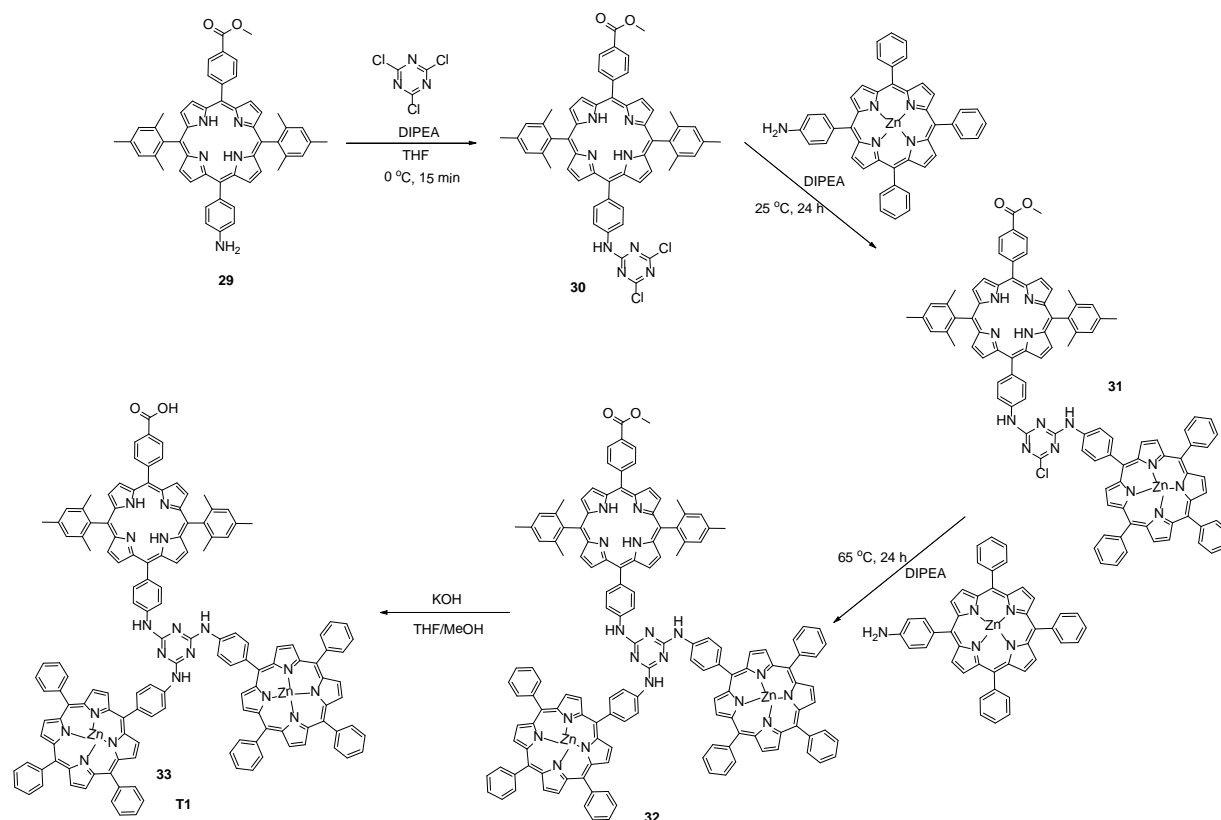
Σε αυτό το σημείο, αξίζει να αναφερθεί η συνθετική προσέγγιση της πρόδρομης αυτής $\text{Zn}[\text{TPPNH}_2]$, με την οποία λαμβάνεται το επιθυμητό προϊόν σε πολύ καλή απόδοση, και μέσω πιο απλής και καθαρής αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.1.2, η όξινα καταλυόμενη αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ του 5-μεσιτυλοδιπυρρομεθανίου και δύο αλδευδών, της 4-νιτρο-βενζαλδεΐδης και του μεθυλο-4-φορμυλο-βενζοϊκού εστέρα, ακολουθούμενη από οξείδωση με την 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-*p*-βενζοκινόνη (DDQ), είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό της νιτρο-υποκατεστημένης *trans*-A₂BC πορφυρίνης **28**. Στη συνέχεια, η καταλυτική υδρογόνωση, με καταλύτη παλλάδιο (Pd), της αρωματικής νιτρο-ομάδας οδήγησε

στην αμινο-υποκατεστημένη πορφυρίνη **29**, σχεδόν ποσοτικά, ενώ την καθαρότητα της ένωσης επιβεβαιώνουν οι φασματοσκοπίες NMR, UV-Vis, MALDI-TOF και η στοιχειακή ανάλυση.



Σχήμα 5.1.2 Σύνθεση της πρόδρομης πορφυρίνης **29**.

Επιστρέφοντας στη φιάλη με την υποκατάσταση της τριαζίνης, η υποκατάσταση του τρίτου ατόμου χλωρίου από άλλη μια μονάδα **Zn[TPPNH₂]**, πραγματοποιήθηκε στους 65 °C, οδηγώντας στο προϊόν **32**, με προστατευμένη καρβοξυλομάδα, όπως διαπιστώνεται από την φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πρωτονίου (¹H NMR) και την φασματομετρία μαζών (MALDI-TOF). Τέλος, με βασική υδρόλυση της ομάδας του μεθυλο-εστέρα της **32**, παρήχθη σχεδόν ποσοτικά η επιθυμητή ασύμμετρη τριάδα **33 (T1)**, όπως μαρτυρούν οι φασματοσκοπίες ¹H και ¹³C NMR, απορρόφησης UV-Vis, η φασματομετρία MALDI-TOF και η στοιχειακή ανάλυση.

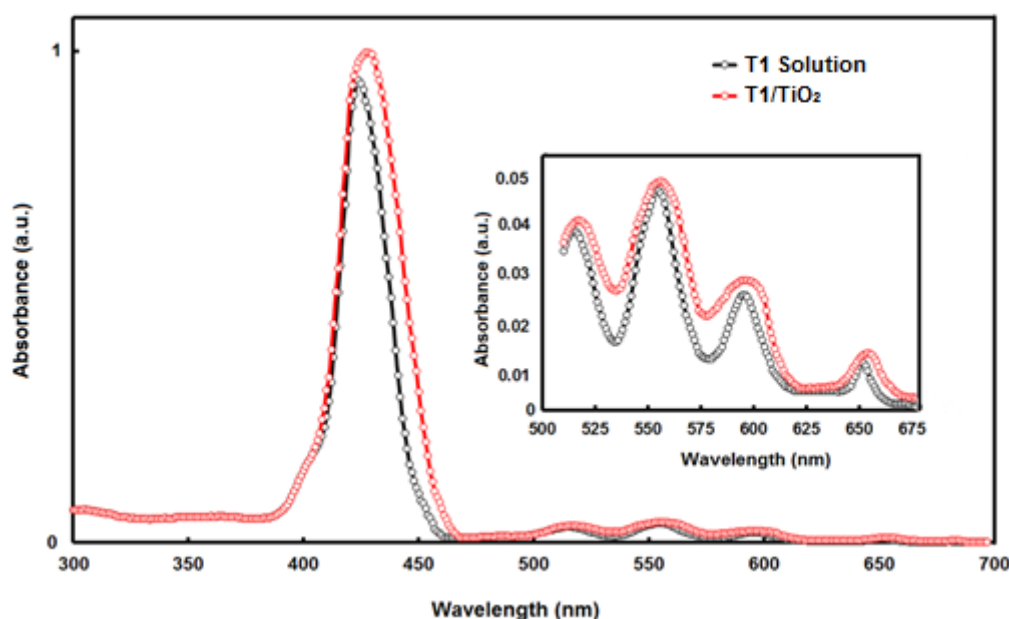


Σχήμα 5.1.3 Σύνθεση τριάδας T1.

5.1.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

Μελέτη φωτοφυσικών ιδιοτήτων. Το φάσμα απορρόφησης UV-Vis της τριάδας T1 σε διάλυμα 0.3 mM CHCl₃/EtOH 1:1, φαίνεται στην εικόνα 5.1.1 (μαύρη γραμμή). Το φάσμα αυτό εμφανίζει χαρακτηριστικές για τις πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης, έντονη Soret κορυφή στα 422 nm και μέτριας έντασης Q ταινίες στα 510–660 nm και κανένα επιπλέον φασματικό χαρακτηριστικό. Αυτό υποδεικνύει ότι, μεταξύ των τριών πορφυρινών που είναι προσδεμένες πάνω στον δακτύλιο της τριαζίνης, δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις στην βασική τους κατάσταση. Το φάσμα απορρόφησης της τριάδας, προσροφημένης πάνω στο υμένιο του ημιαγωγού TiO₂, φαίνεται επίσης στην εικόνα 5.1.1 (κόκκινη γραμμή) με σκοπό να αντληθούν πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα της τριάδας να κάνει συγκομιδή φωτός όταν χρησιμοποιείται ως ευαισθητοποιητής σε ηλιακή κυψελίδα. Και αυτό το φάσμα εμφανίζει τις αναμενόμενες για πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης Soret και Q, αλλά σε αυτήν την περίπτωση, είναι πιο ευρείες και ελαφρώς μετατοπισμένες προς τα δεξιά, συγκριτικά με το αντίστοιχο φάσμα σε διάλυμα. Αυτό είναι μια ένδειξη ότι μετά την πρόσδεση της τριάδας πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού, προκύπτουν ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, που μπορεί να οδηγούν σε δημιουργία

συσσωματωμάτων.¹ Ακόμα, η μεγαλύτερη ένταση που εμφανίζουν οι ταινίες Q είναι ένδειξη ισχυρής ηλεκτρονιακής σύζευξης μεταξύ της **T1** και του TiO₂, καθώς και ελάττωσης της μοριακής γεωμετρίας της τριάδας.² Χρησιμοποιώντας τα οριακά μήκη κύματος απορρόφησης (onset absorption edge, λ_{onset}) των Q κορυφών και την έκφραση $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{onset}$, υπολογίστηκε το οπτικό ενεργειακό κενό της τριάδας και βρέθηκε να είναι 1.94 eV.



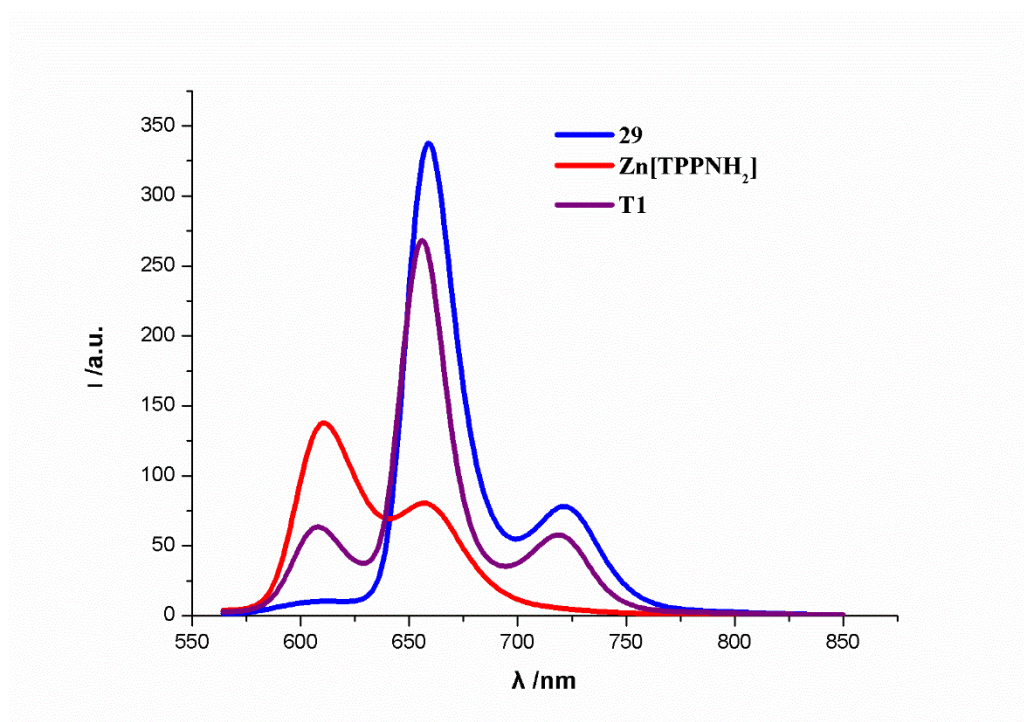
Εικόνα 5.1.1 Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης σε CH₃Cl/EtOH 1/1 της τριάδας **T1** σε διάλυμα (μαύρη γραμμή) και προσροφημένη σε υμένιο TiO₂ (κόκκινη γραμμή). Ένθετο: φάσματα απορρόφησης στην περιοχή των Q ταινιών.

Στην εικόνα 5.1.2 παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής της **T1** σε διάλυμα THF, ενώ στον πίνακα 5.1.1 συγκεντρώνονται οι τιμές των μηκών κύματος εκπομπής, των κβαντικών αποδόσεων και του χρόνου ζωής του φθορισμού. Διέγερση της τριάδας στα 554 nm, μήκος κύματος όπου απορροφούν και τα δύο είδη πορφυρίνων, μεταλλωμένη και «ελεύθερη», παρήγαγε φάσμα εκπομπής, με τρεις κορυφές στα 605, 656 και 719 nm (μπλε γραμμή).

Πίνακας 5.1.1 Φασματοσκοπικά δεδομένα των ενώσεων **29** και **T1**.

Ένωση	Απορρόφηση λ_{\max} [nm] ($\epsilon/\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Εκπομπή λ_{\max} [nm] 298K	$\Phi^{[a]}$ 298K	τ [ns] 298K
29	421 (381.3), 516 (18.0), 553 (9.4), 593 (5.5), 649 (5.4)	659, 722	0.13	9.56
T1	424 (817.7), 515 (25.1), 555 (35.0), 596 (17.8), 650 (7.2)	605, 656, 719	0.12	0.82 (7.1%), 9.47 (92.9%)

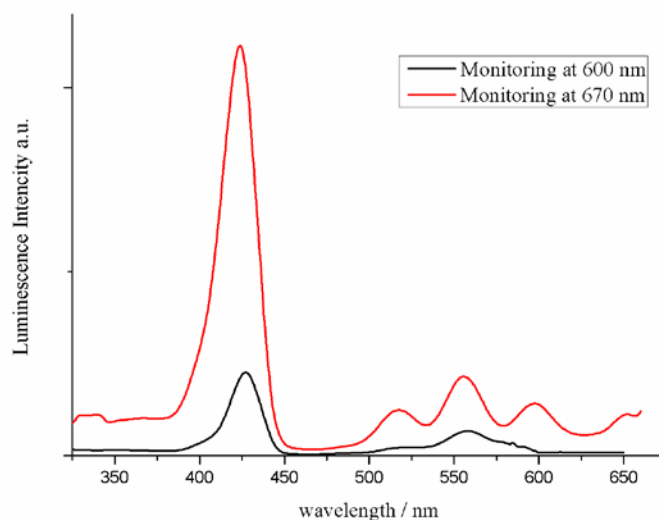
[a] Οι κβαντικές αποδόσεις υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την TPP ως πρότυπο.



Εικόνα 5.1.2 Φάσματα εκπομπής, ίσης απορρόφησης στο μήκος κύματος που έγινε η διέγερση, των **T1** σε THF (μωβ γραμμή), της **Zn[TPPNH₂]** (κόκκινη γραμμή) και της **H₂[Porph1] 29** (μπλε γραμμή).

Τα φάσματα εκπομπής των μονομερών πρόδρομων πορφυρινών εμφανίζουν κορυφές στα 611 και 657 nm, για την **Zn[TPPNH₂]**, ενώ στα 659 και 722 nm για την «ελεύθερη» **29**, κατά τη φωτοδιέγερση (554 nm) διαλυμάτων που εμφανίζουν ίση απορρόφηση στο μήκος κύματος που έγινε η διέγερση. Όπως έγινε προφανές, το φάσμα εκπομπής της τριάδας αποτελεί ένα συνδυασμό των φασμάτων εκπομπής των μονομερών πορφυρινών από τις οποίες συντίθεται. Στην εικόνα 5.1.3, δίνεται το φάσμα διέγερσης της τριάδας. Όπως φαίνεται, όταν παρακολουθούμε (monitoring) στα 600 nm, όπου μόνο η πρόδρομη **Zn[TPPNH₂]** εκπέμπει, στο φάσμα διέγερσης

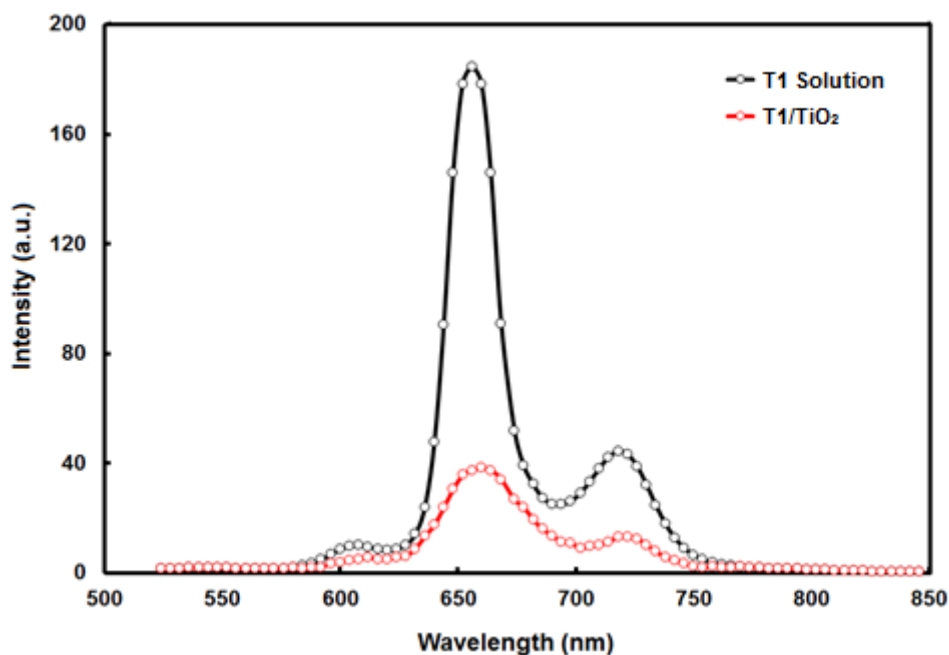
εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης μόνο από μεταλλωμένα πορφυρινικά παράγωγα.



Εικόνα 5.1.3 Φάσματα διέγερσης της **T1** σε THF στους 298 K, παρακολουθώντας στα 600 και 670 nm.

Ωστόσο, όταν εστιάσουμε στα 670 nm όπου μόνο η «ελεύθερη» **29** εκπέμπει, το φάσμα απορρόφησης εμφανίζει κορυφές που αποδίδονται και στα δύο είδη πορφυρινών. Ακόμα, οι μετρήσεις του χρόνου ζωής του φθορισμού έδειξαν ότι η τριάδα εμφανίζει διπλή εκθετική απόσβεση, με χρόνους ζωής στα 0.82 και 9.47 ns. Λαμβάνοντας υπ' όψη τους χρόνους ζωής του φθορισμού των πρότυπων ενώσεων 5,10,15,20-τετραφαινυλο πορφυρίνη ψευδαργύρου (2.0 ns)³ και 5,10,15,20-τετραφαινυλο πορφυρίνη (9.8 ns)⁴, ο πιο μικρός χρόνος ζωής της τριάδας (0.82 ns) αποδίδεται στις μεταλλωμένες πορφυρίνες, ενώ ο πιο μεγάλος (9.47 ns) αποδίδεται στην «ελεύθερη» πορφυρίνη.

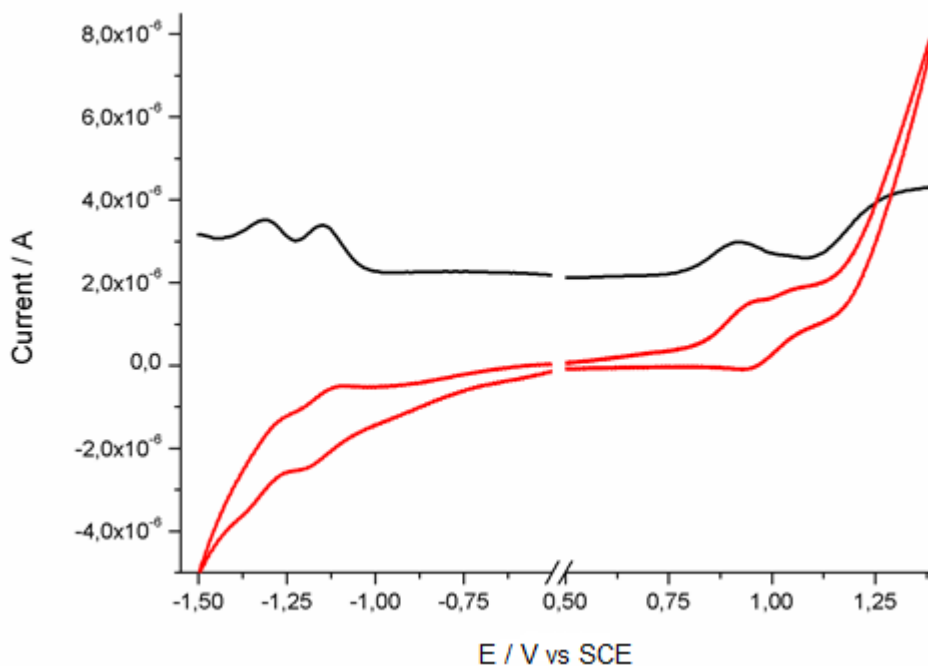
Στην εικόνα 5.1.4 παρατίθενται τα φάσματα εκπομπής της τριάδας **T1** σε διαλύτη CH₂Cl₂ (μαύρη γραμμή) και προσροφημένη πάνω σε υμένιο TiO₂ (κόκκινη γραμμή), για λόγους σύγκρισης. Η διαφορά είναι ότι, μετά την προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού, η ένταση του φθορισμού μειώνεται σημαντικά, παρέχοντας ποσοτική σχεδόν απόσβεση.



Εικόνα 5.1.4 Φάσματα εκπομπής, ίσης απορρόφησης στο μήκος κύματος που έγινε η διέγερση, της **T1** σε διάλυμα CH_2Cl_2 (μαύρη γραμμή) και προσροφημένη πάνω στο υμένιο του TiO_2 (κόκκινη γραμμή).

Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε μια πιθανή φωτοεπαγόμενη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου ή ενέργειας από τις μεταλλωμένες πορφυρίνες (που δρουν ως δότες) στην επιφάνεια του TiO_2 ,⁵ ίσως επειδή μπορεί να ταιριάζει το ενεργειακό επίπεδο του LUMO της πορφυρίνης με την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

Ηλεκτροχημική μελέτη. Για να διερευνηθούν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες της τριάδας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας, ώστε να εκτιμηθεί κατά πόσο είναι εφικτή η διείσδυση του ηλεκτρονίου από την διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , καθώς και η αναγέννησή του από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- του ηλεκτρολύτη. Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.1.5 και στον πίνακα 5.1.2, η ένωση εμφανίζει, σε διαλύτη THF, δύο δυναμικά αναγωγής, στα $E_{red}^1 = -1.16 \text{ V}$ και $E_{red}^2 = -1.32 \text{ V vs SCE}$, καθώς και ένα μόνο δυναμικό οξείδωσης στα $E_{ox}^1 = +0.92 \text{ V vs SCE}$. Για μεγαλύτερη ακρίβεια στη διευκρίνιση των οξειδοαναγωγικών δυναμικών χρησιμοποιήθηκε και η Βολταμετρία Τετραγωνικού Κύματος (Square-Wave Voltametry), όπως φαίνεται στην εικόνα 5.1.5.



Εικόνα 5.1.5 Κυκλικό βολταμογράφημα (κόκκινη γραμμή) και βολταμογράφημα τετραγωνικού κύματος (square wave voltammogram) (μαύρη γραμμή) της **T1** σε THF. Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους φερροκένιο/φεροκενικό ιόν Fc/Fc^+ (εδώ δεν φαίνεται) παρατηρήθηκε στα 0.59 V vs SCE.

Γενικά, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά ενός ευαισθητοποιητή σχετίζονται με τα ενεργειακά επίπεδα των απαραίτητων διεργασιών που γίνονται σε ένα ηλιακό κελί. Για να είναι εφικτή η διείσδυση του ηλεκτρονίου από την διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , πρέπει το LUMO, που αντιστοιχεί στο δυναμικό πρώτης αναγωγής (E_{red}), να βρίσκεται υψηλότερα, δηλαδή να έχει πιο αρνητική τιμή, από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 (-0.74 V vs SCE). Όντως, όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1.2, αυτό συμβαίνει για την τριάδα **T1**, ($E_{red}^1 = -1.16$ V), οπότε η διείσδυση του ηλεκτρονίου από την φωτοδιεγερμένη τριάδα στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, γίνεται αυθόρμητα ($\Delta G_{inj} < 0$).

Πίνακας 5.1.2 Ηλεκτροχημικά δεδομένα της τριάδας **T1** σε THF. Τα δυναμικά αναφέρονται vs. SCE. Η διαφορά ρεύματος ανόδου – καθόδου, για τις μετρήσεις από την Κυκλική Βολταμετρία, δίνονται σε παρενθέσεις.

T1	$E_{ox}^1 (\Delta E) / V$	$E_{red}^1 (\Delta E) / V$	E_{red}^2 / V	HOMO - LUMO / V
	0.92 (0.07)	-1.16 (0.11)	-1.32*	2.08

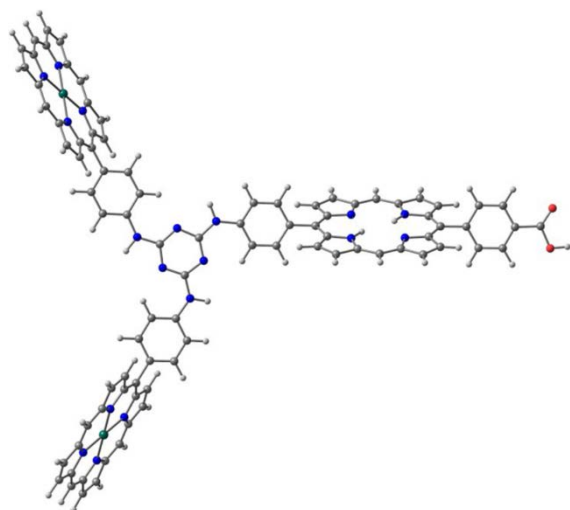
* Προσδιορίστηκε από τη Βολταμετρία Τετραγωνικού Κύματος.

** Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc⁺ εμφανίστηκε στα 0.59 (0.11) V vs. SCE.

Αντίστοιχα, για την αναπαραγωγή της οξειδωμένης χρωστικής από τα ιόντα I^- του ηλεκτρολύτη, πρέπει το δυναμικό πρώτης οξείδωσης, που αντιστοιχεί στο HOMO, να έχει πιο θετική τιμή από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- (+0.20 V vs SCE). Πραγματικά, το δυναμικό πρώτης οξείδωσης της τριάδας **T1** είναι $E_{ox}^1 = +0.92$ V vs SCE, το οποίο είναι ένδειξη ότι η μεταφορά ηλεκτρονίου από το ιόν I^- , κατά την οξείδωσή του σε I_3^- , προς αναπαραγωγή του οξειδωμένου ευαισθητοποιητή, είναι, επίσης, αυθόρμητη διεργασία. Ακόμα, το ενεργειακό κενό HOMO–LUMO υπολογίστηκε και είναι 2.08 eV.

Θεωρητικοί υπολογισμοί (Density Functional Theory - DFT). Για διερεύνηση της γεωμετρίας της τριάδας, καθώς και περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στα μοριακά τροχιακά, χρησιμοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί στο συναρτησιακό B3LYP/3-21G(*).⁶ Επειδή η τριάδα **T1** αποτελείται από 262 άτομα, για χάριν απλούστευσης, οι φαινυλο- και μεσιτυλο-(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο-) ομάδες-υποκαταστάτες στη *meso*- θέση των πορφυρινών, θεωρήθηκαν ως άτομα H, γεγονός το οποίο δεν έχει καμία επίδραση στη διαμόρφωση των HOMO και LUMO ενεργειακών επιπέδων της ένωσης.

Στην εικόνα 5.1.6 παρουσιάζεται η βέλτιστη δομή της τριάδας, στην αέρια φάση, ενώ ο πίνακας με τις συντεταγμένες της παρέχεται στο Παράρτημα. Η ένωση, όπως προκύπτει, διαθέτει σχήμα «προπέλας», με μία «ελεύθερη» και δύο μεταλλωμένες πορφυρίνες σαν λεπίδες. Όπως παρατηρήθηκε και σε προηγούμενες μελέτες, έτσι κι εδώ, οι φαινολικές ομάδες της «γέφυρας» μεταξύ των πορφυρινών, είναι συνεπίπεδες με τον δακτύλιο της τριαζίνης, διευρύνοντας, έτσι, το κεντρικό π-συζυγιακό σύστημα. Από την άλλη, τα τρία πορφυρινικά παράγωγα βρίσκονται σε σχεδόν κάθετο επίπεδο με το εκτεταμένο δίκτυο της τριαζίνης.

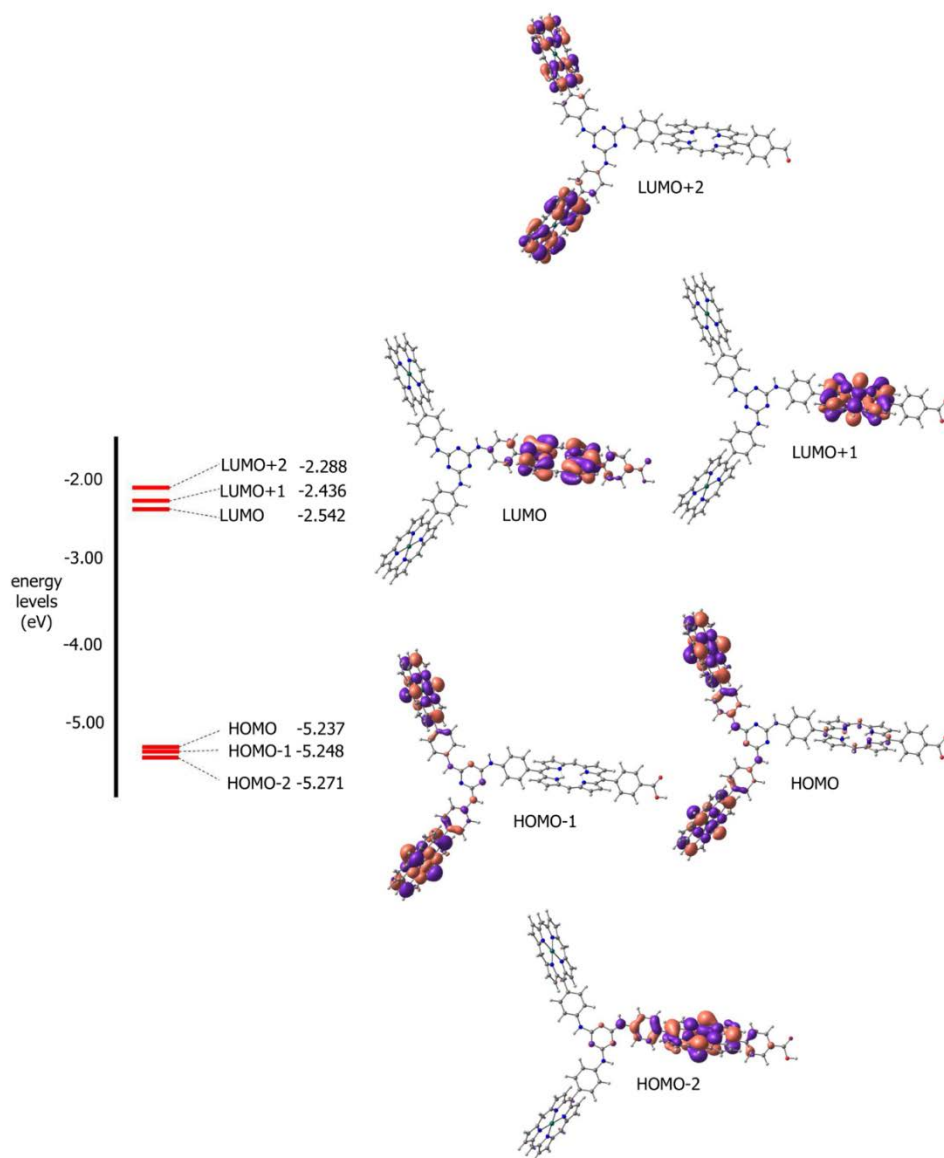


Εικόνα 5.1.6 Βελτιστοποιημένη γεωμετρική διάταξη της **T1** σε αέρια φάση. Για χάριν απλούστευσης, έχουν παραληφθεί οι μεσιτυλο- και φαινυλο- ομάδες. Τα άτομα άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου, οξυγόνου και ψευδαργύρου παρίστανται με γκρι, μπλε, άσπρες, κόκκινες και πράσινες σφαίρες.

Στην εικόνα 5.1.7, προβάλλονται οι κατανομές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα των ακραίων μοριακών τροχιακών της **T1**. Τα ενεργειακά επίπεδα των HOMO, HOMO-1 και HOMO-2 βρίσκονται πολύ κοντά. Τα δύο πρώτα από αυτά είναι αρκετά παρόμοια, με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα να εντοπίζεται πάνω από τους δακτυλίους των μεταλλωμένων πορφυρινών, και κάποιες επιπλέον κατανομές πάνω στην τριαζίνη και στις ομάδες φαινυλίων, ενώ, αντίθετα, στο HOMO-2 η πυκνότητα έχει εξαπλωθεί, κυρίως, πάνω από την «ελεύθερη» πορφυρίνη. Επιπροσθέτως, η πυκνότητα του LUMO εντοπίζεται στον δακτύλιο της «ελεύθερης» πορφυρίνης, καθώς και στην ομάδα βενζοϊκού οξέος, ενώ, στο LUMO+1 βρίσκεται αποκλειστικά πάνω στον δακτύλιο της «ελεύθερης» πορφυρίνης.

Γενικά, όπως φαίνεται, οι κατανομές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα HOMO, HOMO-1, LUMO και LUMO+1 διευκολύνουν την διαδικασία ενδομοριακής μεταφοράς ηλεκτρονίου ή ενέργειας, μετά από φωτοδιέγερση, από τους «δότες», τις μεταλλωμένες πορφυρίνες, στους «δέκτες», την «ελεύθερη βάση», μέσω του π-συστήματος της τριαζίνης. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την περιγραφή της τριάδας ως σύστημα “push-pull” δότη-δέκτη (D-π-A). Επιπλέον, το γεγονός ότι το LUMO εντοπίζεται πάνω στην «ελεύθερη» βάση και στην καρβοξυλική ομάδα πρόσδεσης, σημαίνει πως η τριάδα **T1** ευνοεί την διείσδυση του ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και επιβραδύνει τον ανασυνδυασμό φορτίου.

Τέλος, υπολογίστηκε το ενεργειακό κενό HOMO-LUMO σε THF, και βρέθηκε να είναι 2.694 eV, οπότε δεν έχει μεγάλη διαφορά από την πειραματική τιμή που προέκυψε από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις της τριάδας.



Εικόνα 5.1.7 Μετωπικά μοριακά τροχιακά της **T1** (οι φαινυλο- και μεσιτυλο- ομάδες έχουν παραληφθεί) και τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα.

5.1.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακό κελί

Στη συνέχεια, η τριάδα **T1** χρησιμοποιήθηκε για να κατασκευαστεί ηλιακή κυψελίδα, με σκοπό να μετρηθούν οι φωτοβολταϊκές της ιδιότητες. Στον πίνακα 5.1.3 συγκεντρώνονται όλες οι παράμετροι, όπως η τάση ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage, V_{oc}), ένταση ρεύματος κλειστού κυκλώματος (short circuit photocurrent, J_{sc}), συντελεστής πλήρωσης (fill factor, FF) και ικανότητα μετατροπής

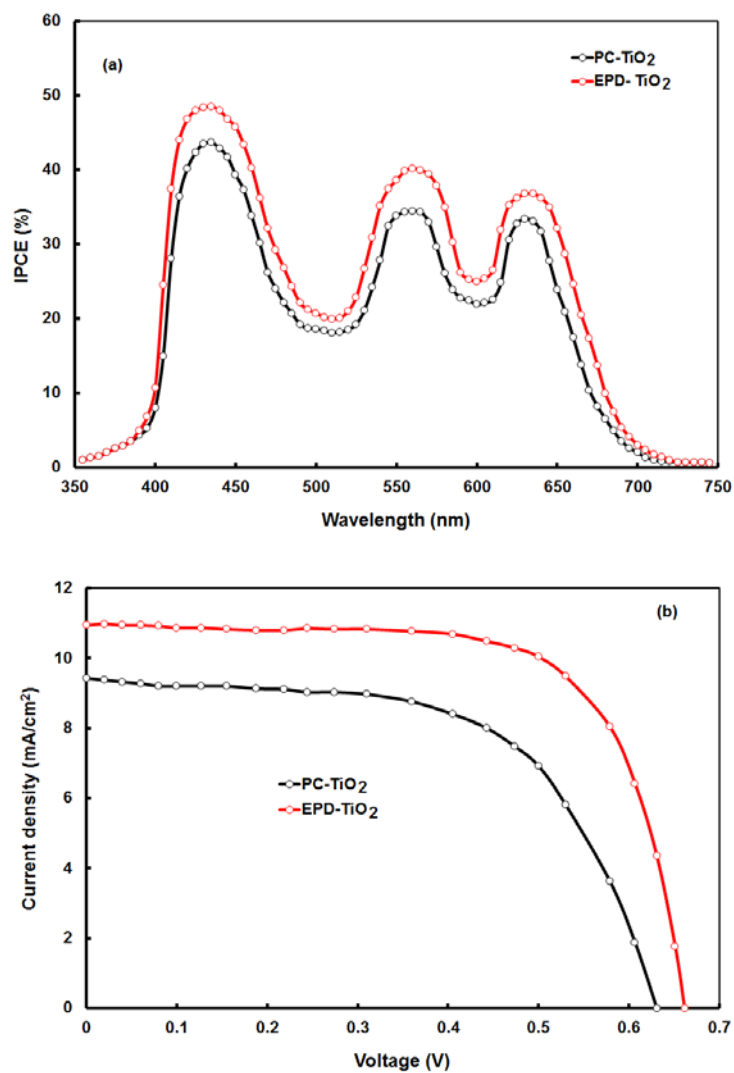
ενέργειας (power conversion efficiency, PCE) ενώ η αντίστοιχη καμπύλη ένταση ρεύματος – τάση ($J-V$)

Πίνακας 5.1.3 Φωτοβολταϊκές παράμετροι των ηλιακών κελιών DSSC που κατασκευάστηκαν από την τριάδα **T1**, χρησιμοποιώντας PC και EPD κατεργασμένες ανόδους TiO_2 .

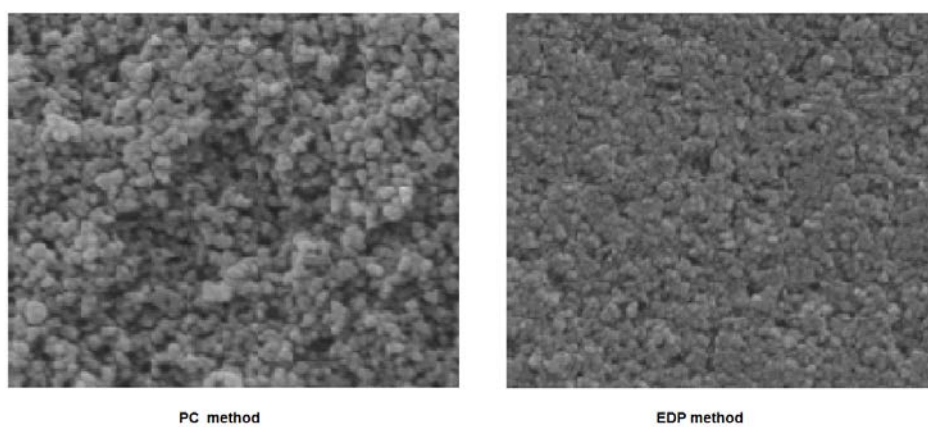
Φωτοάνοδος	J_{sc} [mA/cm ²] ^[a]	V_{oc} [V] ^[b]	FF ^[c]	PCE [%] ^[d]
PC κατεργασμένο TiO_2 υμένιο	9.43	0.63	0.64	3.80
EPD κατεργασμένο TiO_2 υμένιο	10.94	0.66	0.68	4.91
EPD κατεργασμένο TiO_2 υμένιο με συννευαισθητοποιητή CDCA	12.42	0.64	0.70	5.56

[a] Ένταση ρεύματος μικρού κυκλώματος (short circuit current), [b] τάση ανοιχτού κυκλώματος (open circuit voltage), [c] συντελεστής πλήρωσης (fill factor), [d] απόδοση μετατροπής ενέργειας (power conversion efficiency).

παρουσιάζεται στην εικόνα 5.1.8. Όπως παρατηρείται, μελετώνται δύο μέθοδοι επίστρωσης του TiO_2 πάνω στο ηλεκτρόδιο, η μέθοδος απλής επικάλυψης (paste-coating, PC) και η μέθοδος εναπόθεσης με ηλεκτροφόρηση (electrophoretic deposition, EPD). Στην πρώτη περίπτωση, η κυψελίδα με την τριάδα **T1**, εμφανίζει τιμή ολικής μετατροπής PCE 3.80%, ενώ στην δεύτερη, η ολική απόδοση βελτιώνεται σημαντικά στο 4.91%. Η μεγάλη αυτή διαφορά αποδίδεται στην διαφορετική ποσότητα χρωστικής που προσροφάται στον ημιαγωγό, λόγω διαφορετικής μορφολογίας της επιφάνειας της φωτοανόδου. Για να υπάρχει μια άποψη σχετικά με την μορφολογία της επιφάνειας του ημιαγωγού πάνω στο ηλεκτρόδιο, στην μία και στην άλλη μέθοδο, παρατίθενται εικόνες από Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electronic Microscopy, SEM) για κάθε περίπτωση, στην εικόνα 5.1.9. Αυτό που φαίνεται είναι ότι, στη μέθοδο PC εμφανίζονται πολλά κενά μεταξύ των σωματιδίων του ημιαγωγού TiO_2 , δηλαδή δεν κατανέμονται ομοιόμορφα πάνω στο ηλεκτρόδιο. Σε αντίθεση, στη μέθοδο EPD φαίνεται να υπάρχει περισσότερη ομοιομορφία, τα σωματίδια έχουν κατανεμηθεί το ένα δίπλα στο άλλο, αφήνοντας εμφανώς λιγότερα κενά σημεία.



Εικόνα 5.1.8 (α) Φάσματα IPCE και (β) καμπύλες έντασης ρεύματος – τάσης (J-V) των ηλιακών κελιών DSSC που φτιάχτηκαν από την **T1**, χρησιμοποιώντας PC (μαύρη γραμμή) και EPD (κόκκινη γραμμή) κατεργασμένες φωτοανόδους TiO_2 .



Εικόνα 5.1.9 Απεικονίσεις SEM των υμενίων TiO_2 μετά από κατεργασία με PC και EPD μεθόδους (βαθμός μεγέθυνσης: 500 nm).

Ωστόσο, υπάρχει μια τρίτη και πιο βελτιωμένη περίπτωση, όπου εκτός από την EPD μέθοδο εναπόθεσης του ημιαγωγού στο ηλεκτρόδιο, χρησιμοποιείται και μια ένωση που θεωρείται συν-ευαισθητοποιητής (co-absorbent), το χηνοδεοξυχολικό οξύ (chenodeoxycholic acid, CDCA), αυξάνοντας αισθητά την ολική απόδοση σε ρεύμα στο 5.56%.

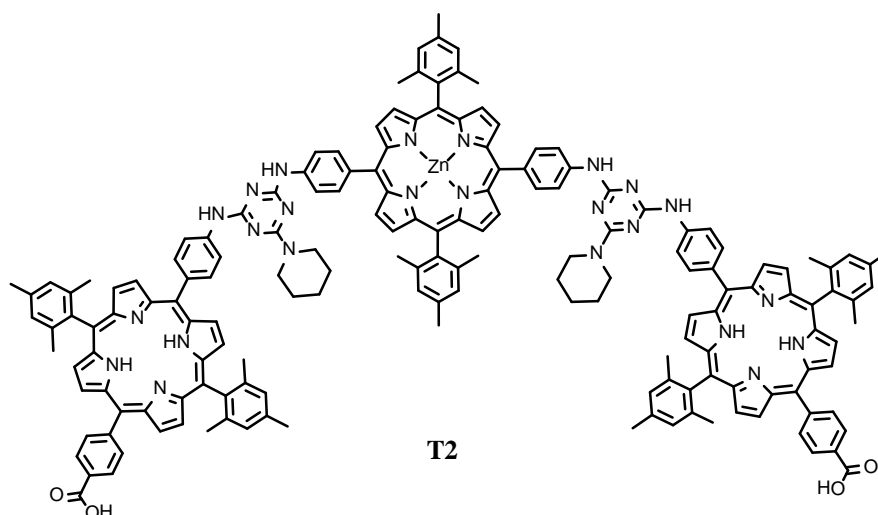
5.2. ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΤΡΙΑΔΑ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ, ΜΕ ΔΥΟ ΟΜΑΔΕΣ ΠΡΟΣΔΕΣΗΣ

Στη συνέχεια συντίθεται μία νέα τριάδα πορφυρινών, η οποία διαθέτει δύο ομάδες καρβοξυλικού οξέος. Αποτελείται από δύο «ελεύθερες» περιφερειακές πορφυρίνες, οι οποίες φέρουν τις καρβοξυλικές ομάδες πρόσδεσης, και από μια κεντρική μεταλλωμένη πορφυρίνη.

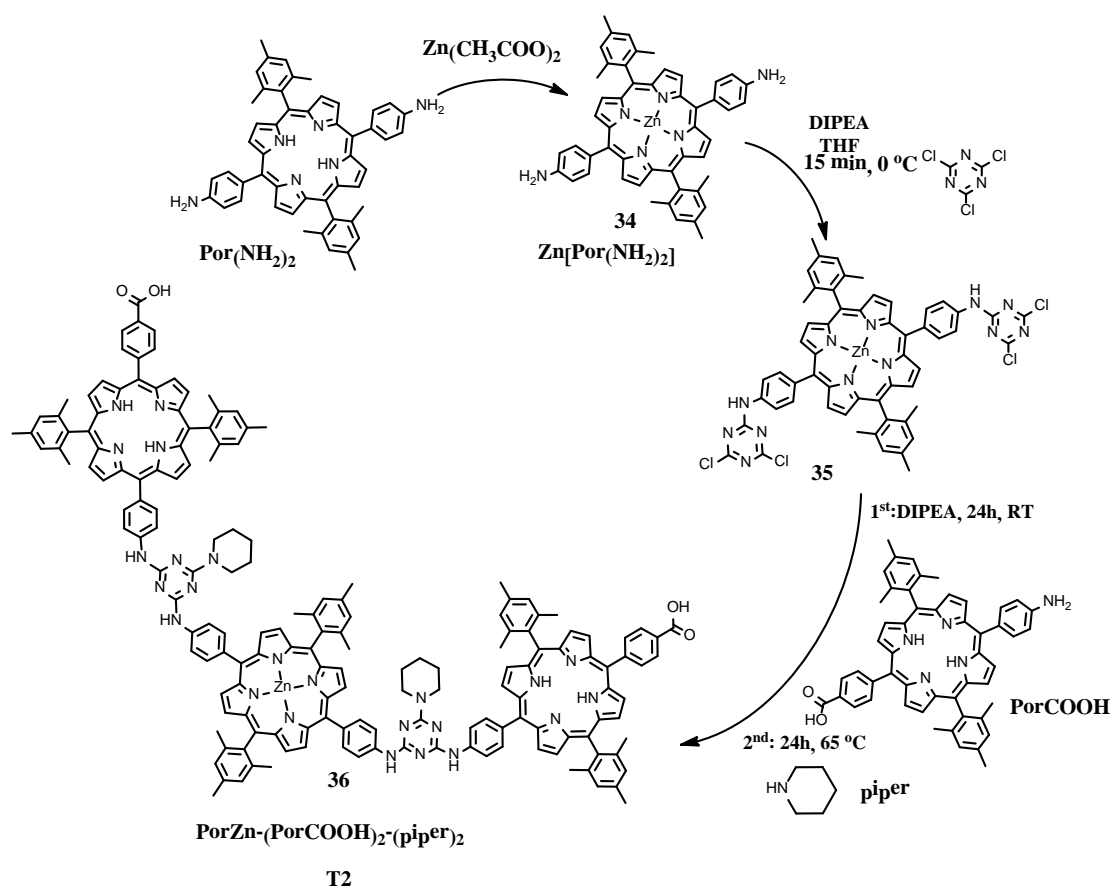
5.2.1. Σύνθεση

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2.1, η τριάδα πορφυρινών $\text{PorZn}-(\text{PorCOOH})_2-(\text{riper})_2$ **T2**, αποτελείται από μια *μεσο-υποκατεστημένη* μεταλλωμένη πορφυρίνη, $\text{Zn}[\text{Por}(\text{NH}_2)_2]$, που ουσιαστικά ονομάζεται 5,15-δι(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο) πορφυρίνη ψευδαργύρου, και είναι ομοιοπολικά συνδεμένη από τους περιφερειακούς αμινο-υποκαταστάτες της, με δύο άλλες *μεσο-υποκατεστημένες* «ελεύθερες» πορφυρίνες, εν συντομία PorCOOH , ή αλλιώς 5-(4-καρβοξυφαινυλο)-15-(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο) πορφυρίνη, μέσω δύο ομάδων 1,3,5-τριαζίνης που χρησιμοποιούνται ως γέφυρες. Κάθε περιφερειακή «ελεύθερη» πορφυρίνη φέρει από μία καρβοξυλική ομάδα, για πρόσδεση πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 στο ηλεκτρόδιο της ηλιακής κυψελίδας. Επιπλέον, στην τρίτη θέση υποκατάστασης κάθε ομάδας τριαζίνης υπάρχει προσδεμένη μια ομάδα πιπεριδίνης.

Η σύνθεση της τριάδας **T2** βασίζεται στην θερμοεξαρτώμενη σταδιακή υποκατάσταση της 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνης, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2.2. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει, μετά την μετάλλωση με ψευδάργυρο της πορφυρίνης $\text{Por}(\text{NH}_2)_2$, την αντίδραση ενός ισοδύναμου της πρόδρομης πορφυρίνης $\text{Zn}[\text{Por}(\text{NH}_2)_2]$ (**34**), με δύο ισοδύναμα της τριαζίνης, παρουσία της βάσης διίσοπροπυλο-αιθυλαμίνης (DIPEA) στους 0 °C σε διαλύτη THF. Η αντίδραση ελέγχεται με χρωματογραφία TLC, όπως και ο σχηματισμός του πρώτου πορφυρινικού παραγώγου **35**. Το τελευταίο αντιδρά περαιτέρω, σε θερμοκρασία δωματίου, με την πρόδρομη πορφυρίνη PorCOOH , που ακολουθείται με την υποκατάσταση του τρίτου ατόμου χλωρίου της τριαζίνης με περίσσεια πιπεριδίνης, στους 65 °C. Ως αποτέλεσμα, λαμβάνεται η επιθυμητή τριάδα **36 (T2)**, όπως διαπιστώνεται από την φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H NMR}$) και την φασματομετρία μαζών (MALDI-TOF).



Σχήμα 5.2.1 Τριάδα T2.

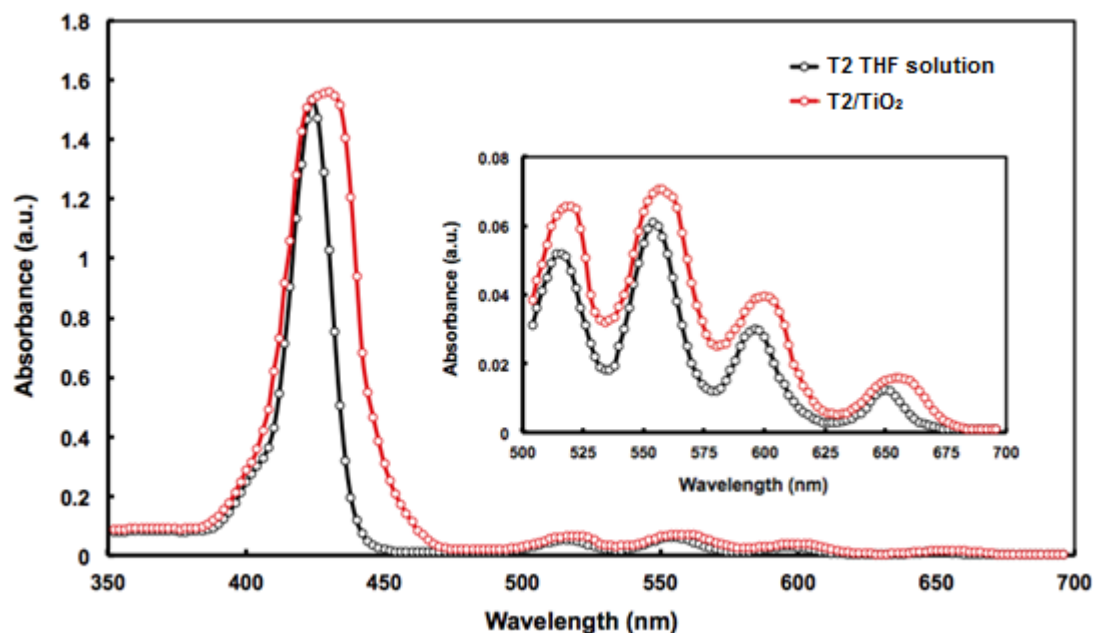


Σχήμα 5.2.2 Σύνθεση τριάδας T2.

5.2.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

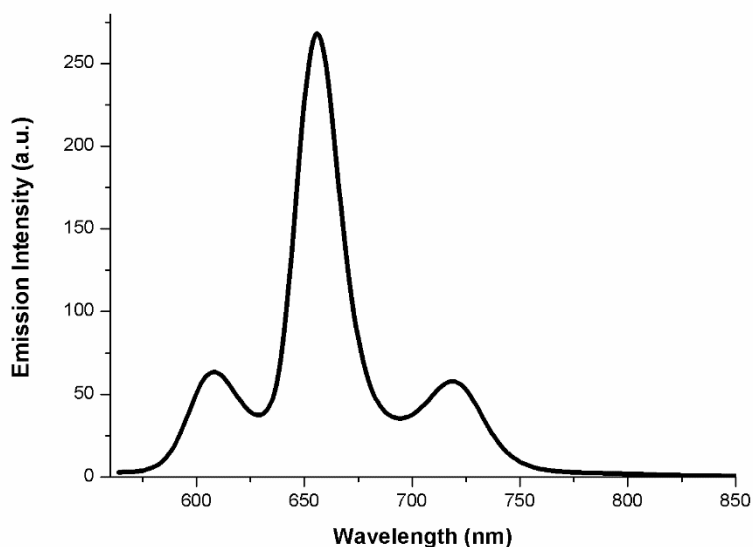
Μελέτη φωτοφυσικών ιδιοτήτων. Το φάσμα απορρόφησης UV-Vis της τριάδας T2 σε διάλυμα THF φαίνεται στην εικόνα 5.2.1 (μαύρη γραμμή). Το φάσμα αυτό εμφανίζει χαρακτηριστικές για τις πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης, έντονη Soret

κορυφή στα 420–440 nm και δύο μέτριας έντασης Q ταινίες στα 500–680 nm. Το φάσμα απορρόφησης της τριάδας, προσροφημένης πάνω στο υμένιο του ημιαγωγού TiO₂, που φαίνεται, επίσης, στην εικόνα 5.2.1 (κόκκινη γραμμή), ελήφθη με σκοπό να



Εικόνα 5.2.1 Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης της τριάδας **T2** σε διάλυμα THF (μαύρη γραμμή) και προσροφημένης σε υμένιο TiO₂ (κόκκινη γραμμή).

αντληθούν πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα της τριάδας να κάνει συγκομιδή φωτός όταν χρησιμοποιείται ως ευαισθητοποιητής σε ηλιακή κυψελίδα. Και τα δύο φάσματα εμφανίζουν τις αναμενόμενες για πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης Soret και Q, αλλά στην περίπτωση της προσροφημένης χρωστικής στο υμένιο, είναι πιο ευρείες και ελαφρώς μετατοπισμένες προς τα δεξιά, συγκριτικά με το αντίστοιχο φάσμα σε διάλυμα. Χρησιμοποιώντας τα οριακά μήκη κύματος απορρόφησης (onset absorption edge, λ_{onset}) των Q κορυφών και την έκφραση $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{onset}$, υπολογίστηκε το οπτικό ενεργειακό κενό της τριάδας και βρέθηκε να είναι 1.82 eV. Στην εικόνα 5.2.2 παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής της **T2** σε διάλυμα THF. Διέγερση στο μήκος κύματος της κύριας (Soret) κορυφής εμφάνισε φθορισμό, με τρεις άνισης έντασης κορυφές στα 660 nm (έντονη), 609 και 716 nm (χαμηλής έντασης). Η τριάδα αυτή εμφανίζει σημαντική φασματική μετατόπιση, τόσο στα φάσματα φθορισμού όσο και στα φάσματα απορρόφησης, κυρίως στην περιοχή των κορυφών Q, σε σχέση με τις μελέτες για τις δυάδες και τριάδες που παρουσιάζονται σε αυτήν την εργασία.



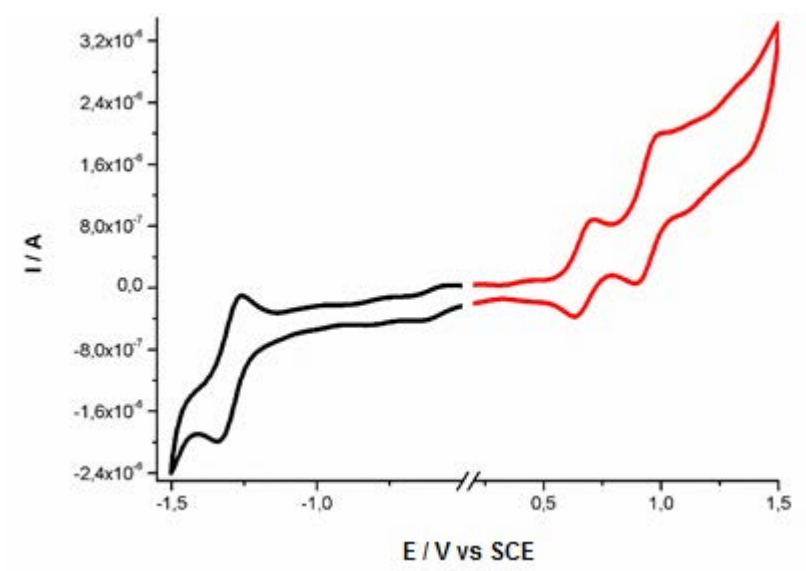
Εικόνα 5.2.2 Φάσμα εκπομπής της τριάδας **T2** σε THF.

Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι στην τριάδα **T2** έχει ενισχυθεί η σύζευξη ενδομοριακά, σε σχέση με τις υπόλοιπες προς μελέτη ενώσεις της παρούσας διατριβής, ένα χαρακτηριστικό που μπορεί να διαφοροποιήσει τις οπτικές ιδιότητες της τριάδας, και κατά συνέπεια, την απόδοσή της κατά την φωτοβολταϊκή εφαρμογή.

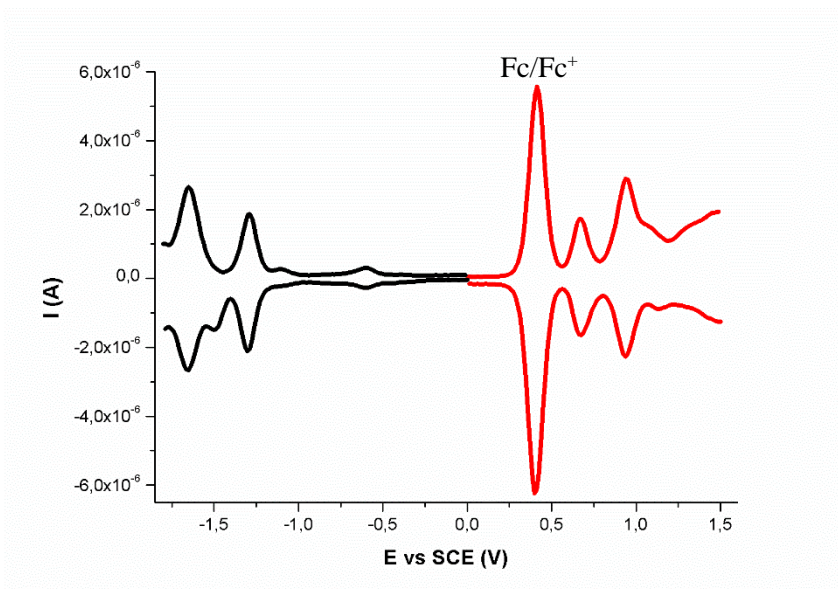
Επιπλέον, η 0-0 ενέργεια μετάπτωσης (E_{0-0}) υπολογίστηκε για την εν λόγω τριάδα χρησιμοποιώντας τη διασταύρωση των φασμάτων κανονικοποιημένης απορρόφησης και εκπομπής σε διαλύτη THF και βρέθηκε να είναι 1.94 eV. Η χαμηλή αυτή τιμή είναι σε συμφωνία με την αύξηση του εύρους σύζευξης.

Ηλεκτροχημική μελέτη. Για να διερευνηθούν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες της τριάδας **T2** χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο είναι εφικτή η διεϊσδυση του ηλεκτρονίου από την διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , καθώς και η αναγέννησή του από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- του ηλεκτρολύτη. Το κυκλικό βολταμογράφημα, σε διαλύτη CH_2Cl_2 , εμφανίζεται στην εικόνα 5.2.3, ενώ τα σχετικά δεδομένα είναι συλλεγμένα στον πίνακα 5.2.1. Η ένωση εμφανίζει δύο δυναμικά οξείδωσης, στα $E_{ox}^1 = +0.67 \text{ V}$ και $E_{ox}^2 = +0.94 \text{ V vs SCE}$, καθώς και δύο δυναμικά αναγωγής στα $E_{red}^1 = -1.30 \text{ V}$ και $E_{red}^2 = -1.65 \text{ V vs SCE}$. Για μεγαλύτερη ακρίβεια στη διεκρίνιση των οξειδοαναγωγικών δυναμικών χρησιμοποιήθηκε και η

Βολταμετρία Τετραγωνικού Κύματος (Square-Wave Voltametry), όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2.4.



Εικόνα 5.2.3 Κυκλικό βολταμογράφημα της **T2** σε CH_2Cl_2 . Το σήμα οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc^+ (εδώ δεν φαίνεται) παρατηρήθηκε στα 0.41 V vs. SCE.



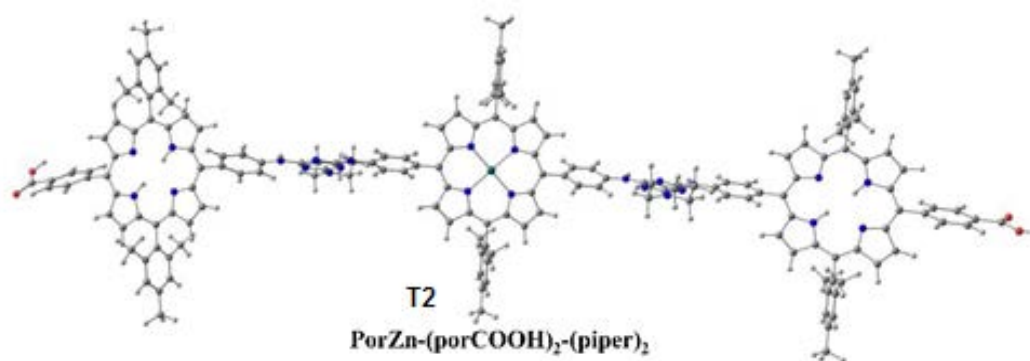
Εικόνα 5.2.4 Βολταμογράφημα Τετραγωνικού Κύματος της **T2** σε διχλωρομεθάνιο. Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc^+ φαίνεται στα 0.41 V vs. SCE.

Πίνακας 5.2.1 Ηλεκτροχημικά δεδομένα και πειραματικό ενεργειακό κενό E_g^{elec} της **T2**. Τα δυναμικά αναφέρονται vs. SCE.

Ένωση	E_{ox}^1 , V	E_{ox}^2 , V	E_{red}^1 , V	E_{red}^2 , V	E_g^{elec} , eV
T2	0.67	0.94	-1.30	-1.65	1.97

Γενικά, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά ενός ευαισθητοποιητή σχετίζονται με τα ενεργειακά επίπεδα των απαραίτητων διεργασιών που γίνονται σε ένα ηλιακό κελί. Τα δυναμικά πρώτης οξείδωσης και πρώτης αναγωγής αντιστοιχούν στο HOMO και στο LUMO, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.2.1, το δυναμικό πρώτης αναγωγής έχει πιο αρνητική τιμή από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 (-0.74 V vs SCE), οπότε η διείσδυση του ηλεκτρονίου από την φωτοδιεγερμένη τριάδα στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, γίνεται αυθόρμητα ($\Delta G_{inj} < 0$). Επιπλέον, το δυναμικό πρώτης οξείδωσης έχει μεγαλύτερη (πιο θετική) τιμή από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- (+0.4 V vs SCE), το οποίο είναι ένδειξη ότι η μεταφορά ηλεκτρονίου από το ιόν I^- , κατά την οξείδωσή του σε I_3^- , προς αναπαραγωγή του οξειδωμένου ευαισθητοποιητή, είναι, επίσης, αυθόρμητη διεργασία.^{7,8}

Θεωρητικοί υπολογισμοί (Density Functional Theory - DFT). Για διερεύνηση της γεωμετρίας της τριάδας, καθώς και περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στα μοριακά τροχιακά, χρησιμοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί. Στην εικόνα 5.2.5 παρουσιάζεται η βέλτιστη δομή της τριάδας, στην αέρια φάση, ενώ ο πίνακας με τις συντεταγμένες της βρίσκεται στο Παράρτημα. Όπως παρατηρήθηκε και στη μελέτη με τις προηγούμενες ενώσεις, έτσι



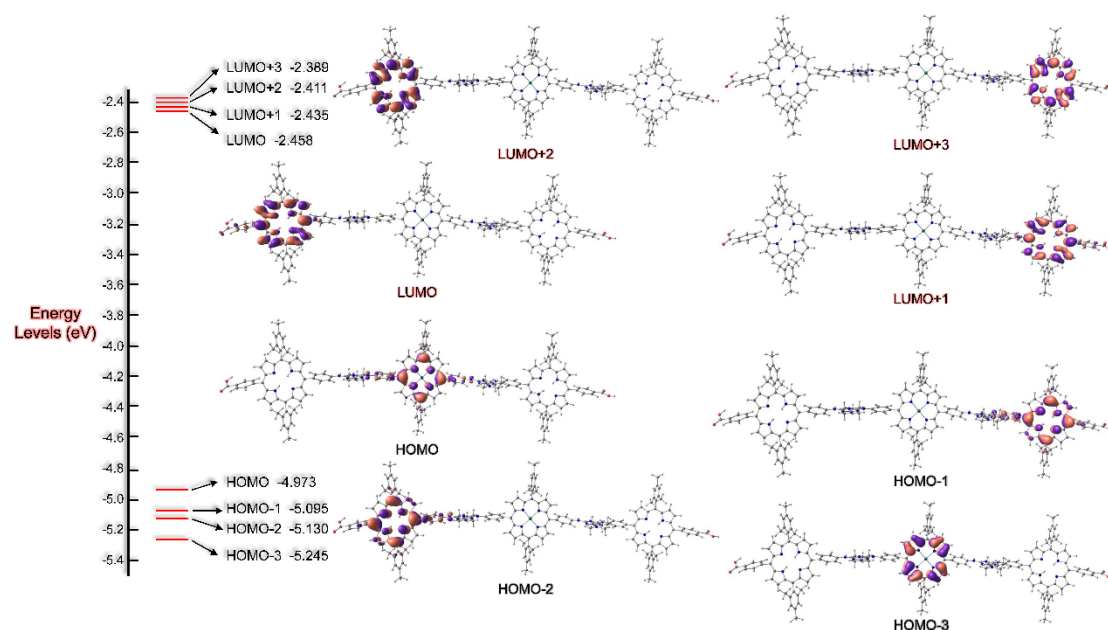
Εικόνα 5.2.5 Βελτιστοποιημένη γεωμετρική διάταξη της τριάδας **T2** σε αέρια φάση. Τα άτομα άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου, οξυγόνου και ψευδαργύρου παρίστανται με γκρι, μπλε, άσπρες, κόκκινες και πράσινες σφαίρες.

κι εδώ τρεις σχεδόν συνεπίπεδοι δακτύλιοι πορφυρινών συνδέονται μεταξύ τους μέσω κάθετων, ως προς τις πορφυρίνες, ομάδων τριαζίνης. Έτσι, εμποδίζεται η διεύρυνση του π -συζυγιακού συστήματος, εφ' όσον διακόπτεται η ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των γειτονικών π -αρωματικών συστημάτων, πράγμα που έχει αντίκτυπο στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis και στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά της ένωσης.

Πίνακας 5.2.2 Ιδιότητες της **T2** υπολογισμένες με DFT: ενεργειακά πείπεδα HOMO και LUMO, ενεργειακό κενό, διπολική ροπή (μ).

Ένωση	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HL (eV)	μ (D)
T2	-4.973	-2.459	2.514	3.66

Στην εικόνα 5.2.6, συγκεντρώνονται οι χάρτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας και οι αντίστοιχες ενέργειες των μοριακών τροχιακών της **T2**. Παρατηρείται ότι, σε δύο από τα HOMO, συγκεκριμένα τα HOMO και HOMO-3, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα εντοπίζεται κυρίως πάνω από τους δακτυλίους των πορφυρινών και μερικώς πάνω από τους δακτυλίους της τριαζίνης. Ακόμα, σχετικά με τα LUMO, τα ενεργειακά τους επίπεδα βρίσκονται πολύ κοντά, ενώ η ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα εντοπίζεται κυρίως πάνω σε μία από τις δύο περιφερειακές πορφυρίνες και μερικώς πάνω στις αντίστοιχες καρβοξυλικές ομάδες και στους φαινολικούς δακτυλίους των συνδέσμων.

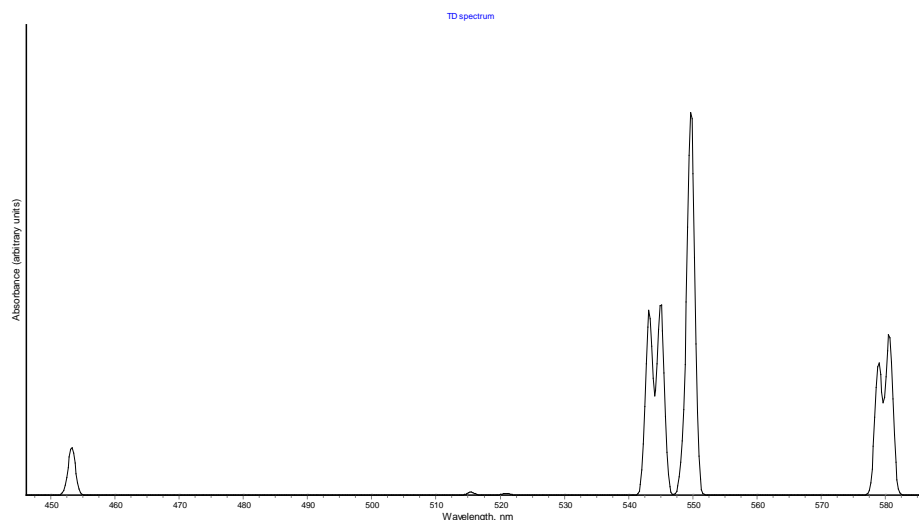


Εικόνα 5.2.6 Μετωπικά μοριακά τροχιακά της τριάδας **T2** και τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα.

Αυτές οι ιδιότητες υποδεικνύουν ότι η τριάδα αποτελεί σύστημα “push-pull” δότη-δέκτη (D-π-2A), έχοντας την κεντρική μεταλλωμένη πορφυρίνη να δρα ως ομάδα δότης (D), τις περιφερειακές «ελεύθερες» πορφυρίνες ως ομάδες δέκτες (A), και συμβολίζοντας ως π την ομάδα της τριαζίνης. Έτσι, έπειτα από φωτοδιέγερση, θα μπορούσε να είναι εφικτή η πιθανή ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου από την κεντρική πορφυρίνη ψευδαργύρου στις περιφερειακές «ελεύθερες βάσεις» και η επακόλουθη διεϊσδυση του ηλεκτρονίου μέσω των καρβοξυλικών ομάδων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

Στον πίνακα 5.2.2, συγκεντρώνονται οι ενέργειες των HOMO και LUMO, οι τιμές διπολικής ροπής και το ενεργειακό κενό HOMO-LUMO σε CH₂Cl₂, για την τριάδα **T2**. Η τιμή του ενεργειακού κενού HOMO-LUMO είναι παρόμοια με την πειραματική που προέκυψε από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις της τριάδας.

Θεωρητικοί υπολογισμοί σε συνάρτηση με τον χρόνο (Time Dependent Density Functional Theory, TDDFT) με συναρτησιακό B3LYP/6-31G(d) έλαβαν χώρα με σκοπό να προκύψει το θεωρητικό φάσμα απορρόφησης UV-Vis (εικόνα 5.2.7) και οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των μοριακών τροχιακών (πίνακας 5.2.3). Στο θεωρητικό φάσμα απορρόφησης UV-Vis, προκύπτουν έντονες κορυφές στα 549.7 nm, 545.0 nm



Εικόνα 5.2.7 Θεωρητικό φάσμα απορρόφησης της **T2**.

Πίνακας 5.2.3 Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις της $\text{PorZn}-(\text{PorCOOH})_2-(\text{piper})_2$ **T2**: Δύναμη ταλάντωσης (oscillator strength), θεωρητικά μήκη κύματος και μέγιστες τροχιακές συνεισφορές.

Ένωση	Θεωρητικό (λ_{max} [nm])	Δύναμη ταλάντωσης	Μεταπτώσεις μοριακών τροχιακών
T2	580.6	0.0742	HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (17.5%), HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (18.8%), HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (37.5%), HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (29.3%)
	578.9	0.0607	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (17.0%), HOMO-5 \rightarrow LUMO+3 (19.9%), HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (38.5%), HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (28.0%)
	549.7	0.1739	HOMO-3 \rightarrow LUMO+4 (35.4%), HOMO-3 \rightarrow LUMO+5 (4.0%), HOMO \rightarrow LUMO+4 (6.3%), HOMO \rightarrow LUMO+5 (56.1%)
	545.0	0.0889	HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (20.8%), HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (14.0%), HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (28.7%), HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (32.6%)
	543.2	0.0853	HOMO-5 \rightarrow LUMO (21.9%), HOMO-5 \rightarrow LUMO+2 (13.9%), HOMO-2 \rightarrow LUMO (27.2%), HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (33.6%)
	453.3	0.0217	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (92.2%), HOMO-1 \rightarrow LUMO+5 (6.0%)

και 543.2 nm, που εμφανίζουν τιμές δύναμης ταλάντωσης 0.1739, 0.0889 και 0.0853, αντίστοιχα. Οι συνεισφορές που αφορούν τις παραπάνω κορυφές, περιλαμβάνουν μεταπτώσεις κυρίως από τα HOMO-3 \rightarrow LUMO+4, HOMO \rightarrow LUMO+5, HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 και HOMO-2 \rightarrow LUMO+2. Αυτές μπορούν να αποδοθούν στις μεταπτώσεις $\pi-\pi^*$ των πορφυρινών και αντιστοιχούν στις Q κορυφές τους. Δύο επιπλέον έντονες κορυφές παρατηρούνται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, στα 580.6

nm και 578.9 nm, με τιμές δύναμης ταλάντωσης στα 0.0742 και 0.607, αντίστοιχα, το οποίο εμπλέκει τις συνεισφορές από τις μεταπτώσεις HOMO-1 → LUMO+1, HOMO-1 → LUMO+3, HOMO-2 → LUMO+1 και HOMO-2 → LUMO+3. Ακόμα μία μεγάλης έντασης κορυφή παρατηρείται στα 453.3 nm με 0.0217 δύναμη ταλάντωσης, το οποίο κυρίως περιλαμβάνει συνεισφορές από τη μετάπτωση HOMO-1 → LUMO+4 που αντιστοιχεί στην κύρια κορυφή Soret των πορφυρινών.

5.2.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακό κελί

Στη συνέχεια, η τριάδα **T2** χρησιμοποιήθηκε για να κατασκευαστεί ηλιακή κυψελίδα, με σκοπό να μετρηθούν οι φωτοβολταϊκές της ιδιότητες. Στον πίνακα 5.2.4 συγκεντρώνονται όλες οι παράμετροι, όπως η τάση ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage, V_{oc}), ένταση ρεύματος κλειστού κυκλώματος (short circuit photocurrent, J_{sc}), συντελεστής πλήρωσης (fill factor, FF) και ικανότητα μετατροπής ενέργειας (power conversion efficiency, PCE). Όπως παρατηρείται, η κυψελίδα αυτή, εμφανίζει τιμή ολικής μετατροπής PCE στα 5.88%.

Πίνακας 5.2.5 Φωτοβολταϊκές παράμετροι του ηλιακού κελιού DSSC που κατασκευάστηκε από την τριάδα **T2**. Η ένωση CDCA χρησιμοποιήθηκε ως συννευαισθητοποιητής.

Ένωση	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	Dye loading (mol/cm ²)
T2	12.18	0.65	0.72	5.88	4.42×10^{-7}

5.3 ΤΡΙΑΔΑ ΠΟΡΦΥΡΙΝΗΣ-BODIPY

Ακολουθεί ακόμα μία σύνθεση τριάδας, που αυτή τη φορά εκτός από πορφυρίνη, περιλαμβάνει και ένα άλλο χρωμοφόρο, την BODIPY (BDP). Συγκεκριμένα, αποτελείται από μία πορφυρίνη που φέρει την καρβοξυλική ομάδα πρόσδεσης, και δύο ομάδες BDP, ενωμένες μεταξύ τους μέσω της τριαζίνης.

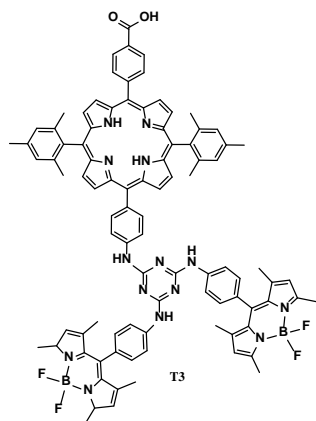
5.3.1. Σύνθεση

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3.1, η τριάδα πορφυρίνη-BDP, PorCOOH-(BDP)₂, **T3**, αποτελείται από μια *μεσο*-υποκατεστημένη “ελεύθερη” πορφυρίνη, PorCOOH, ή αλλιώς 5-(4-καρβοξυφαινυλο)-15-(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλφαινυλο) πορφυρίνη, η οποία φέρει την καρβοξυλική ομάδα, και είναι ομοιοπολικά συνδεμένη από τον περιφερειακό αμινο- υποκαταστάτη της, με δύο μονάδες BODIPY, ή αλλιώς NH₂-BDP, μέσω μιας ομάδας 1,3,5-τριαζίνης που χρησιμοποιείται ως γέφυρα. Ειδικότερα, η επιλογή της συγκεκριμένης πορφυρίνης έγινε, όχι μόνο λόγω της ομάδας καρβοξυλικού οξέος που φέρει, αλλά και επειδή οι ογκώδεις μεσιτυλο-υποκαταστάτες στις 10,20-*μεσο* θέσεις, προκαλούν στερεοχημική παρεμπόδιση, με αποτέλεσμα να οδηγούν στην σύνθεση *trans-μεσο* υποκατεστημένες πορφυρίνες χωρίς scrambling, δηλαδή αποφεύγοντας τον σχηματισμό περίπλοκων μιγμάτων πορφυρινών.⁹

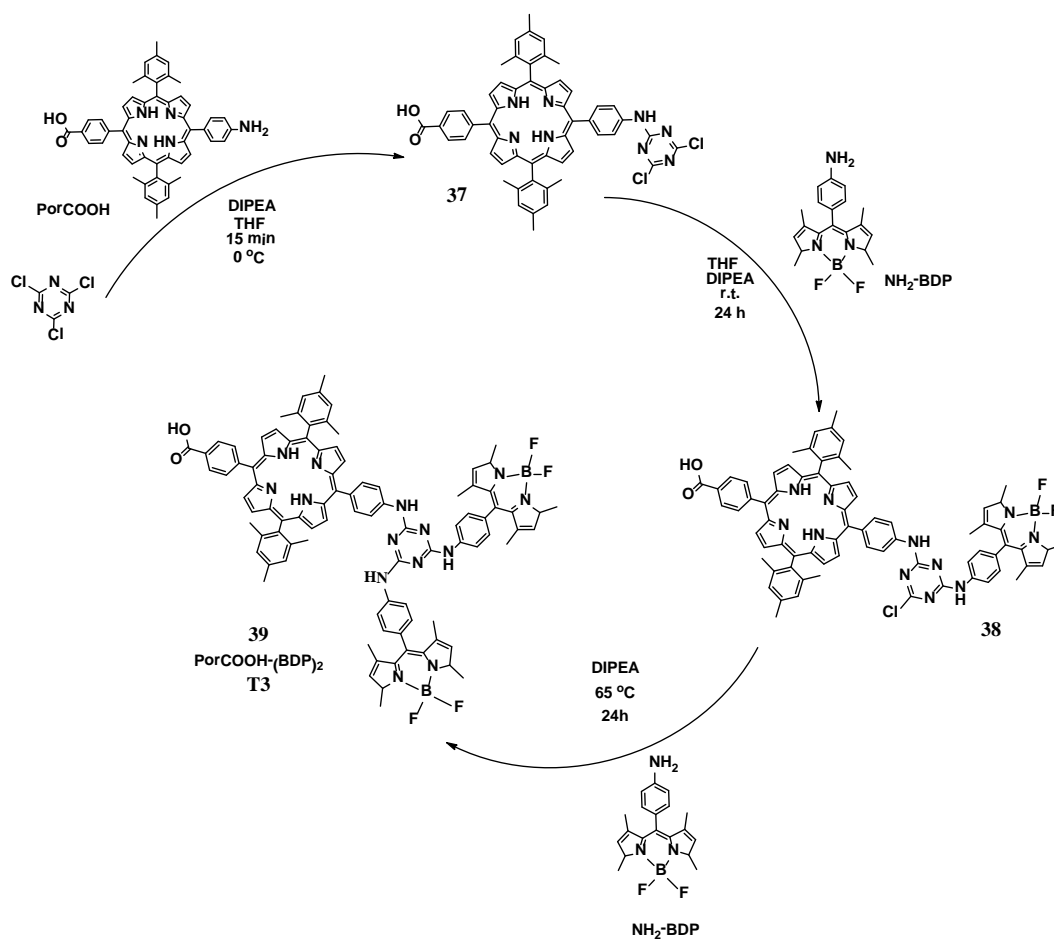
Η σύνθεση της τριάδας **T3** βασίζεται στην θερμοεξαρτώμενη σταδιακή υποκατάσταση της 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνης, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3.2. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την σύνθεση της αμινο-υποκατεστημένης BODIPY, NH₂-BDP (σχήμα 5.3.3).¹⁰ Η 4-νιτρο-βενζαλδεΰδη μαζί με το 2,4-διμεθυλοπυρρόλιο σχηματίζουν, με μια αντίδραση συμπύκνωσης, διπυρρομεθάνιο το οποίο στη συνέχεια υπόκειται σε κατεργασία με BF₃·OEt₂ και παράγεται η νιτρο-υποκατεστημένη BODIPY, NO₂-BDP, σε απόδοση 10%. Έπειτα, με καταλυτική υδρογόνωση, με καταλύτη 10% Pd προσροφημένο σε άνθρακα, η νιτρο- ομάδα ανάγεται σε αμινο-, παράγοντας την NH₂-BDP με απόδοση 40%.

Η σύνθεση της τριάδας **T3** ξεκινάει με την αντίδραση μεταξύ της τριαζίνης και ενός ισοδύναμου της πρόδρομης πορφυρίνης PorCOOH, παρουσία της βάσης διίσοπροπυλο-αιθυλαμίνης (DIPEA) στους 0 °C σε διαλύτη THF. Η αντίδραση ελέγχεται με χρωματογραφία TLC, όπως και ο σχηματισμός του πρώτου πορφυρινικού παραγώγου **37**. Στη συνέχεια, το τελευταίο αντιδρά, σε θερμοκρασία

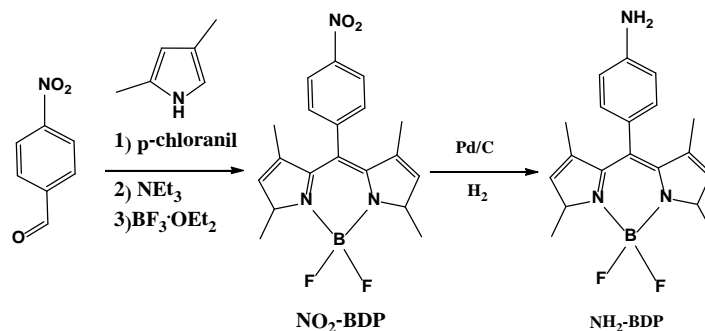
δωματίου, με ένα ισοδύναμο της NH₂-BDP, προς σχηματισμό του παραγώγου **38**. Τέλος, η υποκατάσταση του τρίτου άτομου χλωρίου της τριαζίνης με περίσσεια από την NH₂-BDP στους 65 °C, δίνει την επιθυμητή τριάδα PorCOOH-(BDP)₂, **39** (**T3**), όπως διαπιστώνεται από την φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα (¹H και ¹³C NMR) και την φασματομετρία μαζών (MALDI-TOF).



Σχήμα 5.3.1 Τριάδα **T3**.



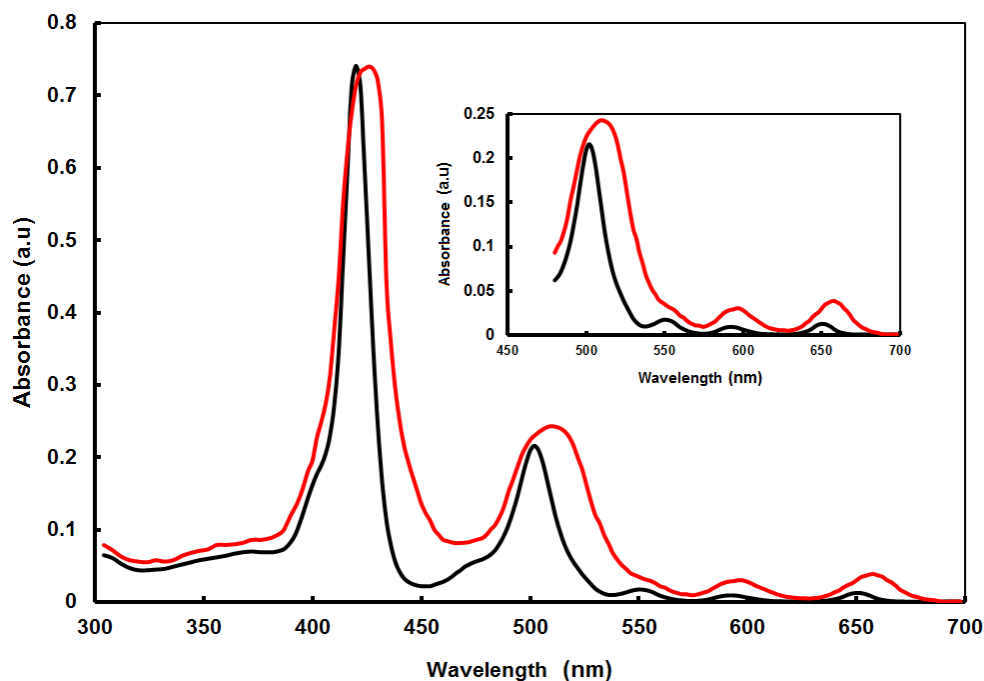
Σχήμα 5.3.2 Σύνθεση τριάδας **T3**.



Σχήμα 5.3.3 Σύνθεση της $\text{NH}_2\text{-BDP}$.

5.3.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

Μελέτη φωτοφυσικών ιδιοτήτων. Το φάσμα απορρόφησης UV-Vis της τριάδας **T3** σε διάλυμα THF φαίνεται στην εικόνα 5.3.1 (μαύρη γραμμή). Το φάσμα αυτό εμφανίζει χαρακτηριστικές για τις «ελεύθερες» πορφυρίνες ταινίες απορρόφησης, έντονη Soret κορυφή στα 422 nm και δύο μέτριας έντασης Q ταινίες στα 552, 596 και 652 nm. Ωστόσο, εκτός αυτές τις κορυφές, στο φάσμα της **T3** εμφανίζεται μία ακόμα,



Εικόνα 5.3.1 Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης της τριάδας **T3** σε THF (μαύρη γραμμή) και προσροφημένη σε υμένιο TiO_2 (κόκκινη γραμμή).

στα 502 nm, που αποδίδεται στην μετάπτωση $\pi\text{-}\pi^*$ της BODIPY.¹¹ Οπότε, το φάσμα απορρόφησης της τριάδας, όπου φαίνονται χαρακτηριστικές κορυφές και της

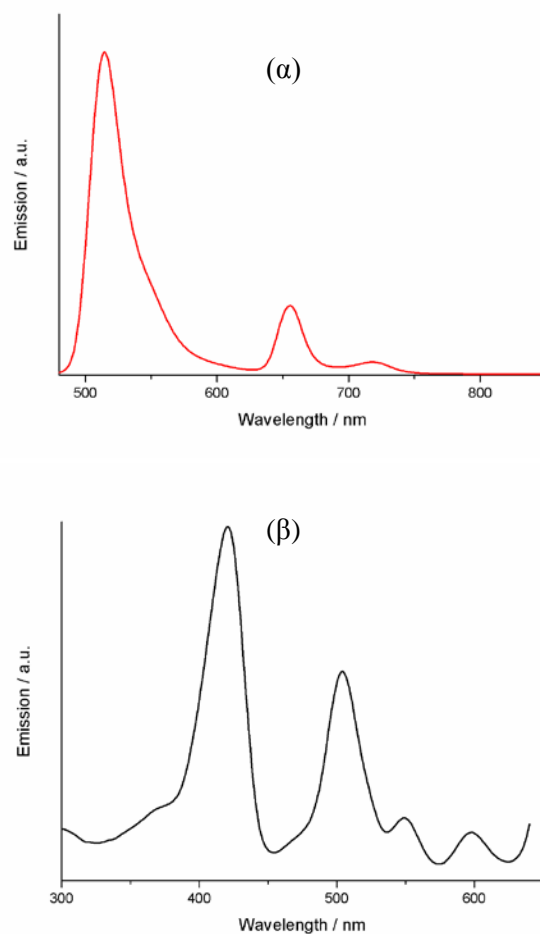
πορφυρίνης και της BODIPY, υποδεικνύει ότι υπάρχουν μηδαμινές ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πορφυρίνης και της BODIPY στην βασική κατάσταση της τριάδας.

Πίνακας 5.3.1 Φασματοσκοπικά δεδομένα για την τριάδα **T3**.

Ένωση	Απορρόφηση λ_{\max} / nm ($\epsilon / \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) σε διάλυμα ^a	Εκπομπή λ_{\max} / nm, σε διάλυμα ^b	τ / ns
T3	420 (351.2), 502 (10.2), 550 (9.6), 592 (5.9), 650 (7.0)	515, 655, 717	0.08 (5.71%) 2.24 (30 %) 8.23 (64.3%)

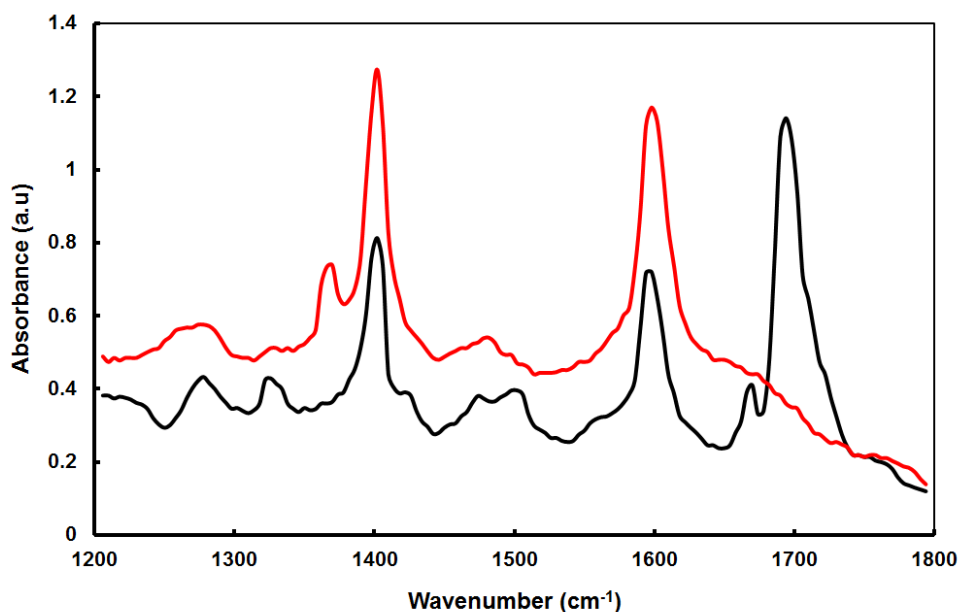
Το φάσμα απορρόφησης της τριάδας **T3**, προσροφημένης πάνω στο υμένιο του ημιαγωγού TiO₂, που φαίνεται, επίσης, στην εικόνα 5.3.1 (κόκκινη γραμμή), είναι παρόμοιο με το αντίστοιχο φάσμα σε διάλυμα, αλλά οι κορυφές είναι πιο ευρείες και ελαφρώς μετατοπισμένες προς τα δεξιά.

Στην εικόνα 5.3.2 παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής της **T3** σε διάλυμα THF. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι τα παράγωγα της BODIPY εμφανίζουν χαρακτηριστική κορυφή εκπομπής περίπου στα 510–550 nm.¹² Ακτινοβόληση της **T3** στα 460 nm, που αντιστοιχούν στο μήκος κύματος διέγερσης της BODIPY, εμφάνισε κορυφές εκπομπής, που αποδίδονται όχι μόνο στον φθορισμό της BODIPY στα 515 nm, με χρόνο ζωής στα 2.24 ns, αλλά και στον φθορισμό της πορφυρίνης στα 655 nm και 717 nm, με χρόνο ζωής στα 8.23 ns. Επιπλέον, το φάσμα διέγερσης της τριάδας παρακολουθώντας το κοντά στο μήκος κύματος εκπομπής της πορφυρίνης, δηλαδή στα 655 nm (εικόνα 5.3.2β), εμφανίζει, εκτός από χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης της πορφυρίνης, μια ελαφρώς ενισχυμένη κορυφή απορρόφησης της BODIPY στα 502 nm. Αυτό αποτελεί ένδειξη για πιθανή ύπαρξη μεταφοράς ενέργειας ή ηλεκτρονίου μεταξύ των παραγώγων της BODIPY και της πορφυρίνης, μετά από διέγερση της BODIPY.



Εικόνα 5.3.2 (α) Φάσμα εκπομπής της **T3** σε THF, σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από εκλεκτική διέγερση της BODIPY στα 460 nm. (β) Φάσμα διέγερσης της **T3** παρακολουθώντας στα 655 nm.

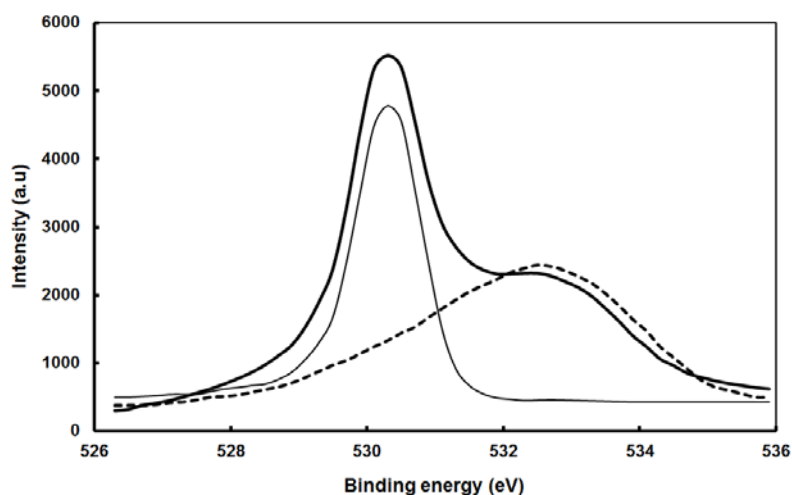
Φασματοσκοπία Υπερύθρου FT-IR. Για να διερευνηθεί η ικανότητα της τριάδας **T3** να προσδένεται πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 ,¹³ ελήφθησαν δύο φάσματα FT-IR όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3.3, ένα της ουσίας σε καθαρή μορφή, και ένα προσροφημένης πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού.



Εικόνα 5.3.3 Φάσματα FT-IR της τριάδας σε καθαρή μορφή (μαύρη γραμμή) και προσροφημένης σε υμένιο TiO_2 (κόκκινη γραμμή).

Το φάσμα FT-IR της τριάδας **T3** εμφανίζει χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης στους 1694 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης $\nu(\text{C}=\text{O})$ της ομάδας καρβοξυλικού οξέος, ενώ άλλες δύο ταινίες απορρόφησης που εμφανίζονται στους 1402 cm^{-1} και 1598 cm^{-1} , αντιστοιχούν στην συμμετρική δόνηση τάσης $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ και στην ασύμμετρη δόνηση τάσης $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ της καρβοξυλικής ομάδας, αντίστοιχα. Ωστόσο, στο φάσμα FT-IR της ένωσης προσροφημένης στην επιφάνεια του TiO_2 η ταινία απορρόφησης της δόνησης τάσης $\nu(\text{C}=\text{O})$ της ομάδας καρβοξυλικού οξέος εξαφανίζεται ολοσχερώς, και παρατηρείται μια σημαντική αύξηση στην ένταση των ταινιών που αντιστοιχούν στην συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης στους 1402 cm^{-1} και 1598 cm^{-1} , αντίστοιχα. Η αύξηση, αυτή, της έντασης των ταινιών, καθώς και η εξαφάνιση της $\nu(\text{C}=\text{O})$ υποδηλώνουν ότι το πρωτόνιο της ομάδας του καρβοξυλικού οξέος απομακρύνθηκε κατά τη διάρκεια της προσρόφησης της ένωσης στην επιφάνεια του TiO_2 , με αποτέλεσμα την διδοντική σύνδεση της καρβοξυλικής ομάδας με την επιφάνεια του ημιαγωγού.

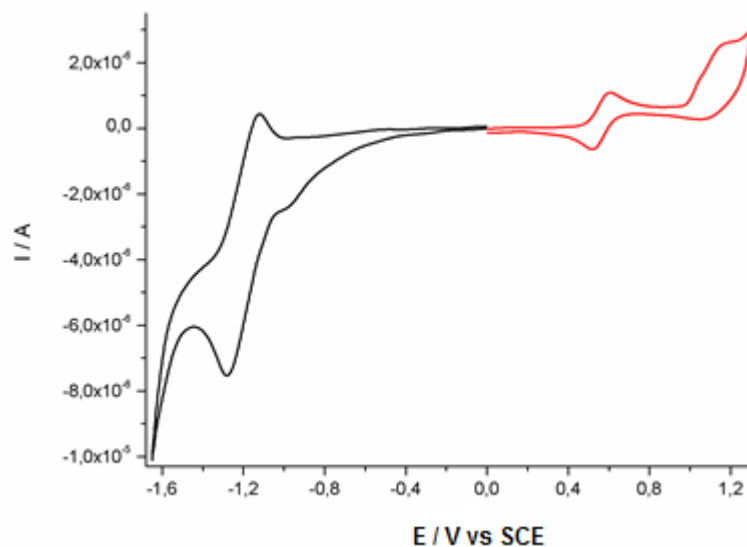
Φασματοσκοπία Φωτο-ηλεκτρονίων Ακτίνων Χ. Μία ακόμα μέθοδος, που τεκμηριώνει τον τρόπο δέσμευσης της ένωσης πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού,



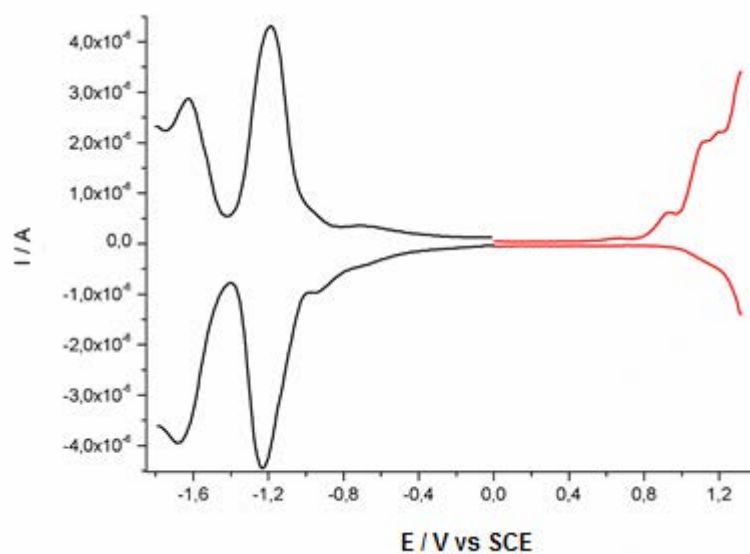
Εικόνα 5.3.4 Φάσμα XPS O 1s του T3/TiO₂ (έντονη γραμμή), όπου διακρίνεται και η ανάλυσή του στις επιμέρους συνεισφορές στην ενέργεια δέσμευσης στα 530.3 eV (κανονική γραμμή) και στα 532.5 eV (διακεκομμένη γραμμή).

είναι η Φασματοσκοπία Φωτο-ηλεκτρονίου Ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Στην εικόνα 5.3.4 διακρίνονται δύο ευκρινείς κορυφές που οφείλονται σε ηλεκτρόνια οξυγόνου σε ενεργειακές τιμές 530.3 eV και 532.5 eV. Η πιο έντονη κορυφή στα 530.3 eV οφείλεται στα άτομα οξυγόνου της επιφάνειας του TiO₂, ενώ η μέτρια και πιο ευρεία κορυφή στα 532.5 eV προέρχεται από τα δύο «είδη» ατόμων οξυγόνου $O - C = O$, των καρβοξυλικών ομάδων που έχουν προσδεθεί πάνω στην επιφάνεια του TiO₂, με διδοντική μορφή.¹⁴

Ηλεκτροχημική μελέτη. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες της τριάδας T3 διερευνήθηκαν με χρήση της μεθόδου της κυκλικής βολταμετρίας, αλλά και της βολταμετρίας τετραγωνικού κύματος, σε CH₂Cl₂, και τα βολταμογραφήματα, εμφανίζονται στις εικόνες 5.3.5 και 5.3.6, αντίστοιχα. Επίσης, τα σχετικά δεδομένα είναι συγκεντρωμένα στον πίνακα 5.3.2.



Εικόνα 5.3.5 Κυκλικό βολταμογράφημα της **T3** σε διχλωρομεθάνιο vs. SCE. Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc⁺ εμφανίζεται στα 0.56 V vs SCE.



Εικόνα 5.3.6 Βολταμογράφημα Τετραγωνικού Κύματος της **T3** σε διχλωρομεθάνιο. Το σήμα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fc/Fc⁺ (δεν φαίνεται εδώ) παρατηρείται στα 0.56 V vs SCE.

Η ένωση εμφανίζει τρία δυναμικά οξείδωσης, στα $E_{ox}^1 = +0.91$ V vs SCE, που αντιστοιχεί στην πρώτη οξείδωση της πορφυρίνης, ενώ το δεύτερο και το τρίτο δυναμικό οξείδωσης στα $E_{ox}^2 = +1.12$ V και $E_{ox}^3 = +1.22$ V vs SCE, αντίστοιχα, αποδίδονται στην δεύτερη οξείδωση της πορφυρίνης και στην οξείδωση της BODIPY, αντίστοιχα, που αλληλεπικαλύπτονται. Επιπλέον, τα δύο δυναμικά αναγωγής στα $E_{red}^1 = -1.19$ V και $E_{red}^2 = -1.61$ V vs SCE, οφείλονται στις

αλληλεπικαλυπτόμενες αναγωγές της BODIPY και της πορφυρίνης, καθώς και στην δεύτερη αναγωγή της πορφυρίνης, αντίστοιχα.¹²

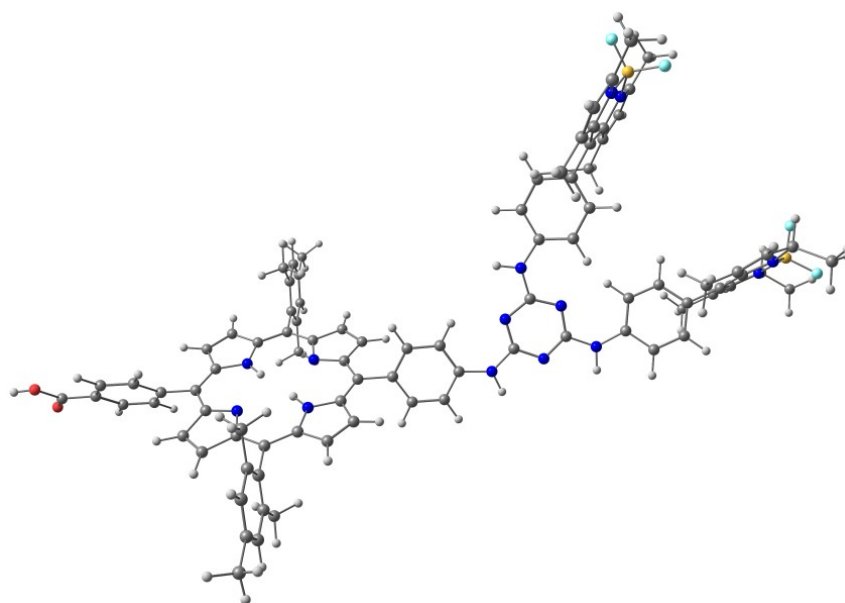
Πίνακας 5.3.2 Ηλεκτροχημικά δεδομένα και πειραματικό ενεργειακό κενό για την **T3**.

Ένωση	E^1_{ox} , V	E^2_{ox} , V	E^3_{ox} , V	E^1_{red} , V	E^2_{red} , V	HOMO – LUMO, V
T3	0.91	1.12	1.22	-1.19	-1.61	2.10

Γενικά, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά ενός ευαίσθητοποιητή σχετίζονται με τα ενεργειακά επίπεδα των απαραίτητων διεργασιών που γίνονται σε ένα ηλιακό κελί. Τα δυναμικά πρώτης οξείδωσης και πρώτης αναγωγής αντιστοιχούν στο HOMO και στο LUMO, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.3.2, το δυναμικό πρώτης αναγωγής ($E^1_{red} = -1.19$ V vs SCE) έχει πιο αρνητική τιμή από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 (-0.74 V vs SCE), οπότε η διείδυση του ηλεκτρονίου από την φωτοδιεγερμένη τριάδα στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, γίνεται αυθόρμητα ($\Delta G_{inj} < 0$). Επιπλέον, το δυναμικό πρώτης οξείδωσης ($E^1_{ox} = +0.91$ V vs SCE) έχει μεγαλύτερη (πιο θετική) τιμή από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- ($+0.4$ V vs SCE), το οποίο είναι ένδειξη ότι η μεταφορά ηλεκτρονίου από το ιόν I^- , κατά την οξείδωσή του σε I_3^- , προς αναπαραγωγή του οξειδωμένου ευαίσθητοποιητή, είναι, επίσης, αυθόρμητη διεργασία.^{7,8}

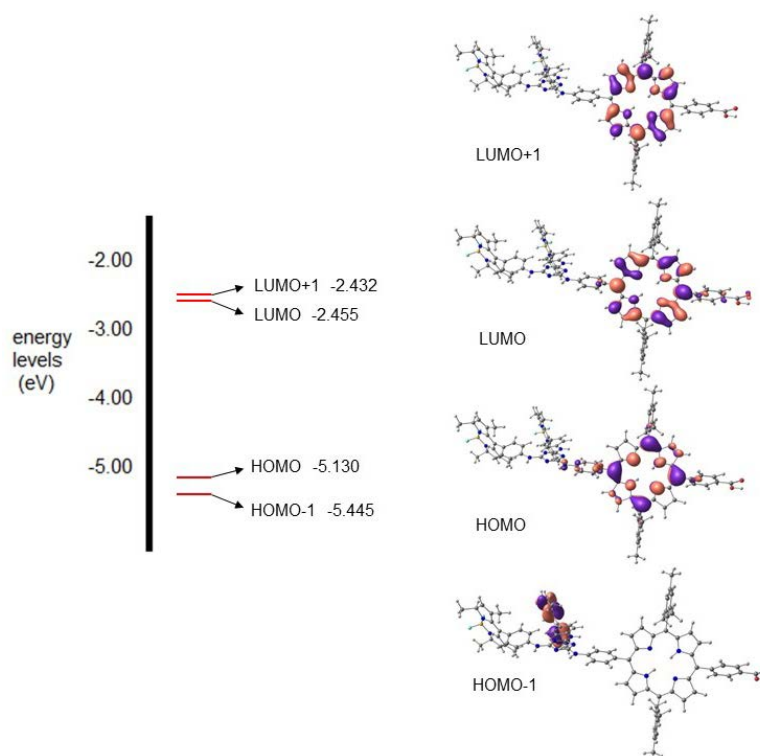
Θεωρητικοί υπολογισμοί (Density Functional Theory - DFT). Για διερεύνηση της γεωμετρίας της τριάδας **T3**, καθώς και περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στα μοριακά τροχιακά της, χρησιμοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί, στο συναρτησιακό B3LYP/6-31G(d).

Στην εικόνα 5.3.7 παρουσιάζεται η βέλτιστη δομή της τριάδας **PorCOOH-(BDP)₂** (**T3**), στην αέρια φάση, ενώ ο πίνακας με τις συντεταγμένες της βρίσκεται στο Παράρτημα. Όπως παρατηρείται, ο δακτύλιος της τριαζίνης είναι σχεδόν συνεπίπεδος με τις ομάδες φαινυλίου, μέσω των οποίων συνδέεται με τις περιφερειακές μονάδες BODIPY και πορφυρίνης, διευρύνοντας έτσι το κεντρικό π-συζυγιακό σύστημα. Αντιθέτως, οι περιφερειακές ομάδες της BODIPY και της πορφυρίνης είναι σε κάθετο επίπεδο, σε σχέση με αυτό της τριαζίνης.



Εικόνα 5.3.7 Βελτιστοποιημένη γεωμετρική διάταξη της **T3**. Τα άτομα άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου, οξυγόνου, φθορίου και βορίου παριστάνονται με γκρι, μπλε, άσπρες, κόκκινες, γαλάζιες και κίτρινες σφαίρες, αντίστοιχα.

Στην εικόνα 5.3.8, δίνονται οι χάρτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας και οι αντίστοιχες ενέργειες των μετωπικών μοριακών τροχιακών της τριάδας **T3**. Παρατηρείται ότι, τα ενεργειακά επίπεδα των LUMO και LUMO+1 βρίσκονται πολύ κοντά, ενώ η ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα εντοπίζεται κυρίως πάνω στην πορφυρίνη και μερικώς πάνω στην καρβοξυλική ομάδα και στον φαινολικό δακτύλιο που τις γεφυρώνει. Στο HOMO, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι απλωμένη πάνω από τον πορφυρινικό δακτύλιο, ωστόσο, στο HOMO-1 εντοπίζεται ολοκληρωτικά πάνω από τις ομάδες BODIPY. Συνεπώς, η τριάδα **PorCOOH-(BDP)₂ (T3)** μπορεί να περιγραφεί ως σύστημα “push-pull” δότη-δέκτη (2D- π -A), με την προοπτική να δράσει ως ευαισθητοποιητής σε ηλιακές κυψελίδες DSSC. Οι κατανομές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα HOMO-1, LUMO, LUMO+1 ευνοούν την ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου. Συγκεκριμένα, έπειτα από φωτο-διέγερση, πιθανώς να πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίου από τον δότη (που θεωρείται η ομάδα BODIPY) στον δέκτη (που θεωρείται η πορφυρίνη), μέσω του π -συζυγιακού συστήματος της τριαζίνης.



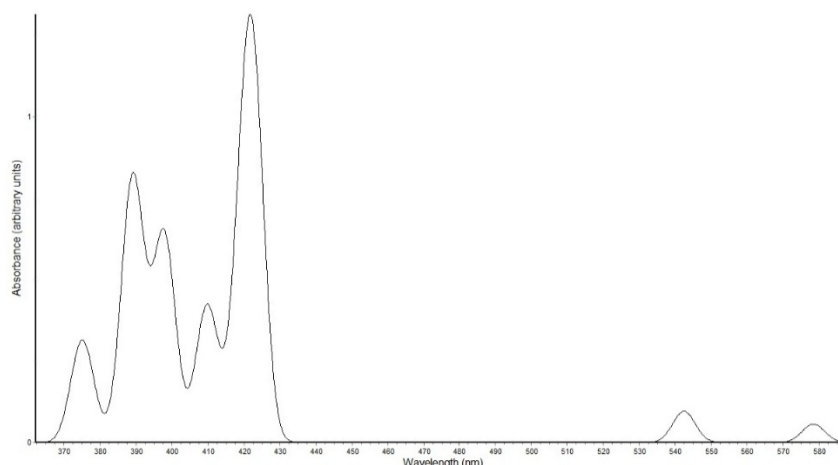
Εικόνα 5.3.8 Μετωπικά μοριακά τροχιακά της **T3** και τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα.

Το γεγονός ότι, τα LUMO εντοπίζονται πάνω στον δακτύλιο της πορφυρίνης και στις ομάδες πρόσδεσης καρβοξυλικού οξέος, ευνοεί επιτυχώς την διείσδυση του ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 .

Πίνακας 5.3.3 Θεωρητικές ιδιότητες της τριάδας **T3**: τιμές ενέργειας HOMO και LUMO, ενεργειακό κενό και διπολική ροπή (μ).

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HL (eV)	μ (D)
B3LYP	-5.13	-2.46	2.67	8.28

Στον πίνακα 5.3.3, συγκεντρώνονται οι ενέργειες των HOMO και LUMO, οι τιμές διπολικής ροπής και το ενεργειακό κενό HOMO-LUMO σε CH_2Cl_2 , για την βέλτιστη διάταξη της τριάδας **T3**. Η τιμή της ενεργειακής διαφοράς HOMO-LUMO υπολογίστηκε να είναι στα 2.67 eV και είναι παρόμοια με την αντίστοιχη πειραματική που παρατηρήθηκε στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις της τριάδας (πίνακας 5.3.2).



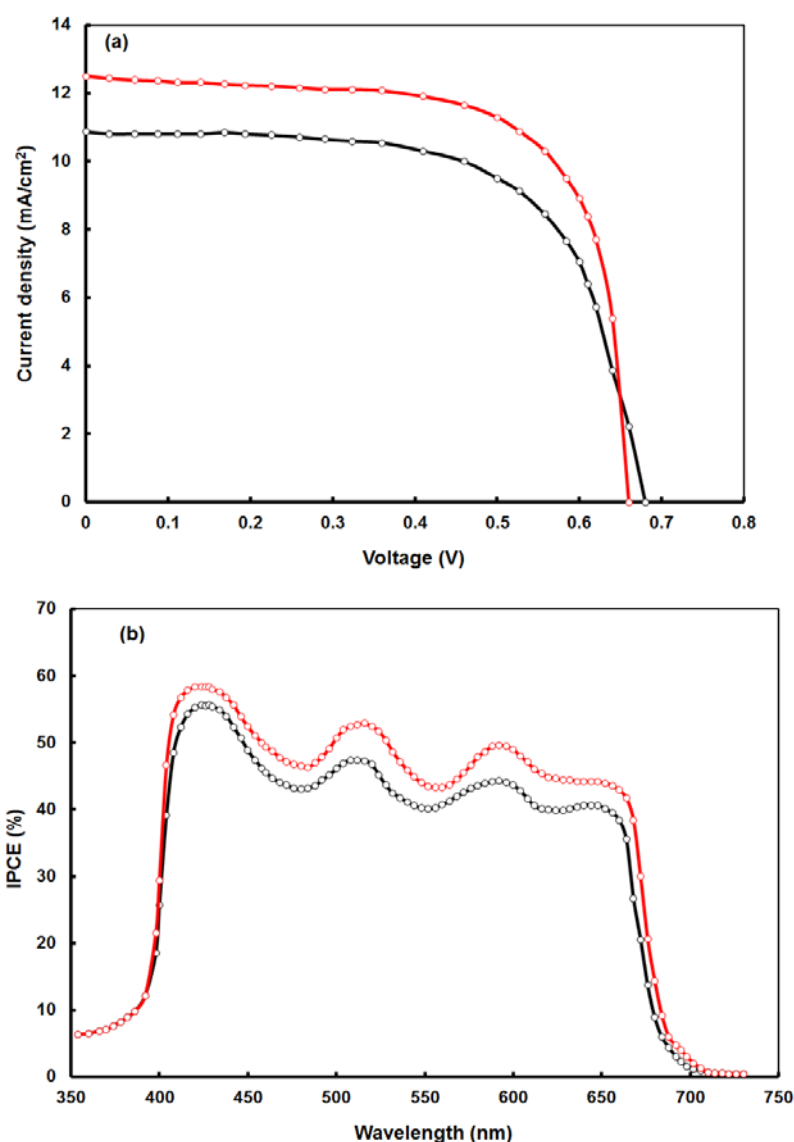
Εικόνα 5.3.9 Θεωρητικό φάσμα της **T3**.

Θεωρητικοί υπολογισμοί σε συνάρτηση με τον χρόνο (Time Dependent Density Functional Theory, TDDFT) με συναρτησιακό TD-DFT/B3LYP έλαβαν χώρα με σκοπό να προκύψει το θεωρητικό φάσμα απορρόφησης UV-Vis (εικόνα 5.3.9). Όπως παρατηρείται, στα μικρά μήκη κύματος η ένωση εμφανίζει μια μεγάλης έντασης ταινία με πέντε κορυφές, ενώ στα μεγαλύτερα μήκη κύματος εμφανίζονται δύο μικρής έντασης κορυφές, στα 540 nm και στα 580 nm. Επιπλέον, οι έντονες κορυφές βρίσκονται στα 375 nm (3.31 eV), 389 nm (3.19 eV), 397 nm (3.12 eV), 410 nm (3.03 eV), 422 nm (2.94 eV), 542 nm (2.29 eV) και 579 nm (2.14 eV).

5.3.3. Μελέτη εφαρμογής σε ηλιακό κελί

Κατά την κατασκευή ηλιακής κυψελίδας με βάση την τριάδα **T3**, με σκοπό να μετρηθούν οι φωτοβολταϊκές της ιδιότητες, διερευνήθηκε αν η τιμή της απόδοσης σε ηλεκτρικό ρεύμα επηρεάζεται από τον χρόνο εμφάνισης του ηλεκτροδίου TiO_2 στο διάλυμα της χρωστικής. Το ηλεκτρόδιο εμφάνιζόταν σε διάλυμα της τριάδας **T3** με THF, για 1-12 ώρες, και βρέθηκε ότι η μέγιστη απόδοση παρατηρήθηκε όταν ο χρόνος εμφάνισης είχε φτάσει τις 4 h. Από αυτό το σημείο και μετά, όσο αυξάνεται ο χρόνος εμφάνισης παρατηρείται ελαφρώς μείωση στην τιμή της απόδοσης, ενώ συμβαίνει το αντίθετο όταν αρχίσει να αυξάνεται η συσσώρευση χρωστικής με τον χρόνο.¹⁵ Είναι γνωστό ότι, τα μόρια μιας χρωστικής όταν είναι προσροφημένα χημικά πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , είτε χηλικά, με εστερικό δεσμό, με διδοντική γέφυρα, είτε με δεσμό Υδρογόνου, έχουν τη δυνατότητα να εισάγουν ηλεκτρόνια στη ζώνη

αγωγιμότητας του ημιαγωγού, συνεισφέροντας στην τιμή της έντασης του ρεύματος J_{sc}



Εικόνα 5.3.10 (α) Καμπύλες έντασης ρεύματος – τάσης (J - V) και (β) φάσματα IPCE της συσκευής A (μαύρη γραμμή) και της συσκευής B (κόκκινη γραμμή).

της κυψελίδας. Επομένως, η περίσσεια ποσότητας της χρωστικής, που δεν συνεισφέρει στην παραγωγή ρεύματος, μπορεί να υπάρχει είτε σε πολλαπλά στρώματα είτε προσροφημένα φυσικά, και όχι χημικά, πάνω στην επιφάνεια του TiO₂. Η διαφορά που κάνει ο χρόνος εμφάνισης στην μέγιστη τιμή της απόδοσης PCE μπορεί να εξηγηθεί σαν εναλλαγή μεταξύ του φαινομένου της εκτεταμένης προσρόφησης χρωστικής και της συσσώρευσης χρωστικής, η οποία επιδρά δυσμενώς στην τιμή της απόδοσης.

Στον πίνακα 5.3.4 συγκεντρώνονται όλες οι παράμετροι, όπως η τάση ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage, V_{oc}), ένταση ρεύματος κλειστού κυκλώματος (short circuit photocurrent, J_{sc}), συντελεστής πλήρωσης (fill factor, FF) και ικανότητα μετατροπής ενέργειας (power conversion efficiency, PCE). Επίσης, η αντίστοιχη καμπύλη ένταση ρεύματος – τάση ($J - V$), καθώς και η καμπύλη Απόδοσης Μεμονωμένου Φωτονίου σε Ηλεκτρικό ρεύμα (Incident Photon to Current Efficiency, IPCE) για την κυψελίδα της τριάδας **PorCOOH-(BDP)₂ (T3)**, παρουσιάζονται στις εικόνες 5.3.10a και b, αντίστοιχα.

Πίνακας 5.3.4 Φωτοβολταϊκές παράμετροι του ηλιακού κελιού DSSC που κατασκευάστηκε με την τριάδα **T3** χρησιμοποιώντας άνοδο με απόφιο TiO_2 (Συσκευή A) και συνδυασμένο rGO/ TiO_2 (Συσκευή B).

Συσκευή	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
A	10.86	0.68	0.70	5.17
B	12.52	0.66	0.75	6.20

Όπως παρατηρείται, η κυψελίδα αυτή, εμφανίζει τιμή ολικής μετατροπής PCE στο 5.17%, αλλά βελτιώθηκε σημαντικά στο 6.20%, όταν χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος ένα τροποποιημένο ηλεκτρόδιο με υβριδικό υμένιο ημιαγωγού, αφού αποτελείται από οξείδιο του γραφενίου στην ανηγμένη του μορφή (reduced Graphene Oxide, rGO) και TiO_2 . Το γραφένιο είναι μια στρώση από ενωμένα άτομα άνθρακα sp^2 -υβριδισμένα, και αποτελεί πολλά υποσχόμενο υλικό για διαπερατά ηλεκτρόδια που έχουν επίπεδη, δισδιάστατη (2D) διάταξη και μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες.¹⁶ Από όλες τις χημικά τροποποιημένες μορφές του γραφενίου, το οξείδιο του γραφενίου στην ανηγμένη μορφή (rGO) χρησιμοποιείται ευρέως στην νανοηλεκτρονική και διαθέτει ιδιότητες όπως, αξιοσημείωτη ηλεκτρική αγωγιμότητα, ζώνη αγωγιμότητας που ταιριάζει με του TiO_2 . Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο μεταφοράς φορτίου και η ενσωμάτωσή του στο TiO_2 έχει πολλές πιθανότητες βελτίωσης της απόδοσης στην φωτοβολταϊκή εφαρμογή. Για τον λόγο αυτό, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες χρήσης συμπλόκων γραφενίου για βελτίωση της απόδοσης σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις αλλά και σε DSSCs.^{17,18}

Βιβλιογραφία

- ¹ a) C. Y. Lin, Y. C. Wang, S. J. Hsu, C. F. Lo, E. W. G. Diau, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 687–693; b) C. Y. Lin, C. F. Lo, L. Luo, H. P. Lu, C. S. Hung, E. W. G. Diau, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 755–764; c) C. F. Lo, L. Luo, E. W. G. Diau, I. J. Chang, C. Y. Lin, *Chem. Commun.* 2006, 1430–1432
- ² a) J. A. Shelnutt, K. D. Straub, P. M. Rentzepis, M. Gouterman, E. R. Davidson, *Biochemistry* 1984, 23, 3946–3954; b) H. He, A. Gurung, L. Si, A. G. Sykes, *Chem. Commun.* 2012, 48, 7619–7621
- ³ M. M. Yatskou, R. B. M. Koehorst, A. van Hoek, H. Donker, T. J. Schaafsma, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 11432–11440
- ⁴ Y. Zhang, H. Wang, R. H. Yang, *Sensors* 2007, 7, 410–419
- ⁵ a) E. M. Barea, R. Caballero, F. Fabregat-Santiago, P. de La Cruz, F. Langa, J. Bisquert, *ChemPhysChem* 2010, 11, 245–250; b) E. M. Barea, R. Caballero, L. Lopez-Arroyo, A. Guerrero, P. de la Cruz, F. Langa, J. Bisquert, *ChemPhysChem* 2011, 12, 961–965
- ⁶ Οι θεωρητικοί υπολογισμοί DFT στο συναρτησιακό B3LYP/3–21G(*) δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τις μοριακές και ηλεκτρονιακές δομές των πορφυρινικών συμπλόκων, δυάδες και τριάδες, για παράδειγμα: a) F. D’Souza, C. A. Wijesinghe, M. E. El-Khouly, J. Hudson, M. Niemi, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, M. E. Zandler, S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 18168–18178; b) F. D’Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler, A. L. McCarty, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 7898–7907; c) F. D’Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 4801–4807.
- ⁷ M. K. Panda, G. D. Sharma, K. R. J. Thomas and A. G. Coutsolelos, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 8092–8102
- ⁸ C.-L. Wang, C.-M. Lan, S.-H. Hong, Y.-F. Wang, T.-Y. Pan, C.-W. Chang, H.-H. Kuo, M.-Y. Kuo, E. W.-G. Diau and C.-Y. Lin, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 6933–6940
- ⁹ M. G. Walter, C. C. Wamser, J. Ruwitch, Y. Zhao, D. Braden, M. Stevens, A. Denman, R. Pi, A. Rudine and P. J. Pessiki, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2007, 11, 601–612
- ¹⁰ H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 100–110
- ¹¹ J. Karolin, L. B. A. Johansson, L. Strandberg and T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 7801–7806
- ¹² T. Lazarides, G. Charalambidis, A. Vuillamy, M. Réglie, E. Klontzas, G. Froudakis, S. Kuhri, D. M. Guldi and A. G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 8926–8936

- ¹³ (a) P.-A. Bouit, M. Marszalek, R. Humphry-Baker, R. Viruela, E. Orti, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, J. L. Delgado and N. Martin, *Chem. - Eur. J.*, 2012, 18, 11621–11629; (b) A. Abbotto, N. Manfredi, C. Marinzi, F. De Angelis, E. Mosconi, J.-H. Yum, Z. Xianxi, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 1094–1101; (c) N. Lu, J.-S. Shing, W.-H. Tu, Y.-C. Hsu and J. T. Lin, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 4289–4294.
- ¹⁴ (a) H. Imahori, Y. Matsubara, H. Iijima, T. Umeyama, Y. Matano, S. Ito, M. Niemi, N. V. Tkachenko and H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 10656–10665; (b) A. Kira, Y. Matsubara, H. Iijima, T. Umeyama, Y. Matano, S. Ito, M. Niemi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen and H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 11293–11304; (c) R. B. Ambre, G.-F. Chang, M. R. Zanwar, C.-F. Yao, E.W.-G. Diau and C.-H. Hung, *Chem. - Asian J.*, 2013, 8, 2144–2153
- ¹⁵ (a) H. Imahori, S. Hayashi, H. Hayashi, A. Oguro, S. Eu, T. Umeyama and Y. Matano, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 18406; (b) H. Imahori, S. Kang, H. Hayashi, M. Haruta, H. Kurata, S. Isoda, S. E. Canton, Y. Infahsaeng, A. Kathiravan, T. Pascher, P. Chabera, A. P. Yartsev and V. Sundström, *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, 3679
- ¹⁶ (a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666; (b) S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Nature*, 2006, 442, 282; (c) H. Y. Mao, Y. H. Lu, J. D. Lin, S. Zhong, A. T. S. Wee and W. Chen, *Prog. Surf. Sci.*, 2013, 88, 132.
- ¹⁷ (a) D. W. Chang, H.-J. Choi, A. Filer and J.-B. Baek, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 12136–12149; (b) J. Liu, M. Durstock and L. Dai, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 1297–1306; (c) Z. Yin, J. Zhu, Q. He, X. Cao, C. Tan, H. Chen, Q. Yan and H. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4, 1–19; (d) Y. H. Hu, H. Wang and B. Hu, *ChemSusChem*, 2010, 3, 782–796; (e) J. D. Roy-Mayhew and I. A. Aksay, *Chem. Rev.*, 2014, 114, 6323–6348
- ¹⁸ (a) Y. B. Tang, C. S. Lee, J. Xu, Z. T. Liu, Z. H. Chen, Z. He, Y. L. Cao, G. Yuan, H. Song, L. Chen, L. Luo, H. M. Cheng, W. J. Zhang, I. Bello and S. T. Lee, *ACS Nano*, 2010, 4, 3482–3488; (b) J. Fan, S. Liu and J. Yu, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 17027–17036; (c) B. Tang and G. Hu, *J. Power Sources*, 2012, 220, 95–102; (d) K.

T. Dembele, G. S. Selopal, R. Milan, C. Trudeau, D. Benetti, A. Soudi, M. M. Natile, G. Sberveglieri, S. Cloutier, I. Concina, F. Rosei and A. Vomiero, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 2580–2588.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Πειραματικό Μέρος

6.1. Υλικά και τεχνικές

Οι ενώσεις 5-μεσιτυλο-διπυρρομεθάνιο, 5-(4-υδροξυφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρίνη, TPP-OH, 5,15-δι(καρβοξυφαινυλο)-10,20-δι(μεσιτυλο)-πορφυρίνη, p-(COOH)₂-DMP,¹ 5-(4-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρίνη H₂[TPPNH₂],² 5-(4-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρίνη του ψευδαργύρου Zn[TPP-NH₂],³ 5,15-δι(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο)-πορφυρίνη, Por(NH₂)₂, 5-(4-καρβοξυφαινυλο)-10,20-δι-(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο)-πορφυρίνη, PorCOOH,⁴ και 4-αμινοφαινυλο-4,4-διφθορο-8-(1,3,5,7-τετραμεθυλο)-4-βορο-3a,4a-s-διαζα-ινδακενιο (ή 4-αμινοφαινυλο-βορο διπυρρένιο ή NH₂-BDP),⁵ παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις πειραματικές πορείες της βιβλιογραφίας.

Φάσματα NMR: Τα ¹H και ¹³C NMR φάσματα ελήφθησαν σε ένα Bruker DPX-300 MHz φασματόμετρο ως διαλύματα δευτεριωμένων διαλυτών χρησιμοποιώντας την κορυφή του διαλύτη ως εσωτερικό πρότυπο.

Φάσματα μάζας: Φάσματα μάζας υψηλής ανάλυσης ελήφθησαν σε Bruker UltrafleXtreme MALDI-TOF φασματόμετρο.

Φάσματα FTIR: FTIR ελήφθησαν σε Perkin Elmer 16PC FTIR φασματόμετρο.

Φωτοφυσικές μετρήσεις: Φάσματα απορρόφησης UV-vis καταγράφηκαν σε ένα Shimadzu UV-1700 φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιώντας κυψελίδες πάχους 10 mm. Φάσματα εκπομπής πραγματοποιήθηκαν σε ένα JASCO FP-6500 φασματοφωτόμετρο φθορισμού εξοπλισμένο με ένα ευαίσθητο στο κόκκινο WRE-343 σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή (εύρος μήκους κύματος 200-850 nm). Οι χρόνοι ζωής του φθορισμού προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια της τεχνικής καταμέτρησης μονού φωτονίου συναρτήσεως του χρόνου (time-correlated single-photon counting technique) χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο χρόνου ζωής mini-τ «Edinburgh Instruments», εξοπλισμένο με ένα laser EPL 405 με παλμική δίοδο laser στα 406.0 nm με πλάτος παλμού στα 71.52 ps και περίοδο παλμού στα 200 και 100 ns και ένα υψηλής ταχύτητας, ευαίσθητο στο κόκκινο, φωτοπολλαπλασιαστή (H5773-04) ως ανιχνευτή.

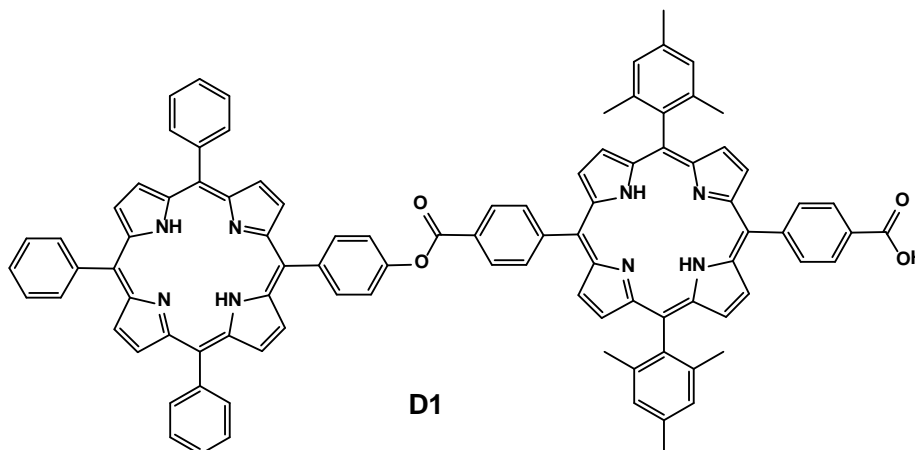
Ηλεκτροχημεία: Κυκλική και Τετραγωνικού κύματος Βολταμετρία εφαρμόστηκε σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας ένα AutoLab PGSTAT20 ποτενσιοστάτη και τις απαραίτητες διεργασίες, διαθέσιμες στο λειτουργικό πρόγραμμα (GPES, version 4.9). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πρόσφατα απεσταγμένους και απαερωμένους διαλύτες, όπως THF, CH₂Cl₂, αλλά και DMSO, με ταχύτητα σάρωσης στα 20 mV/s, σε κάποιες περιπτώσεις, ή πιο συχνά στα 100 mV/s, με συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας 1.0 mM, παρουσία άλατος εξαφθοροφωσφορικού τετραβουτυλαμμωνίου (tetrabutylammonium

hexafluorophosphate) (σε συγκέντρωση 0.1 M) ως ηλεκτρολύτης. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε διάταξη κυψελίδας τριών ηλεκτροδίων, με ένα ηλεκτρόδιο Pt ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένης καλομέλανας (SCE) ως αναφοράς και ένα σύρμα πλατίνας (Pt) ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο.

Υπολογιστικές Μέθοδοι: Οι υπολογισμοί με βάση τη Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (Density functional theory, DFT)⁶ εφαρμόστηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα GAUSSIAN 03.⁷ Οι βελτιστοποιήσεις στη γεωμετρία στην αέρια φάση (Gas phase geometry optimizations) πραγματοποιήθηκαν με το συναρτησιακό «Ανταλλαγή τριών παραμέτρων Becke σε συζυγία με το συναρτησιακό σχετικά με το χρόνο Lee-Yang-Parr» (Becke three parameter exchange in conjunction with Lee-Yang-Parr correlation functional, B3LYP).^{8,9} Για βελτιστοποιήσεις στη γεωμετρία, χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιακό LANL2DZ για άτομα Zn, και το 6-31G(d) για ελαφρύτερα άτομα. Τα μοντέλα των ενώσεων που μελετήθηκαν κατασκευάστηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού ChemCraft.¹⁰ Οι βέλτιστες διατάξεις ελάχιστης ενέργειας επαληθεύτηκαν ως σταθερά σημεία στην επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας μέσω υπολογισμών ανάλυσης δονητικής συχνότητας. Υπολογισμοί Θεωρίας Συναρτησιακής Πυκνότητας Συναρτήσεως του Χρόνου (Time-dependent density functional theory, TDDFT) εφαρμόστηκαν, χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες γεωμετρίες στον εκάστοτε αναφερθέν διαλύτη, συνήθως σε CH₂Cl₂ που έχει διηλεκτρική σταθερά $\epsilon = 8.93$. Το φαινόμενο του διαλύτη αξιολογήθηκε με το πολώσιμο συνεχές μοντέλο (polarizable continuum model, PCM) που είναι εφαρμοσμένο στο Gaussian 03, όπου η χωρητικότητα παράγεται μέσω αλληλεπικαλυπτόμενων σφαιρών, που έχει εισαχθεί στη βιβλιογραφία από τον Tomasi.^{11,12} Για τους υπολογισμούς TDDFT, το συναρτησιακό LANL2DZ χρησιμοποιήθηκε για άτομα Zn, ενώ το 6-31G* χρησιμοποιήθηκε για ελαφρύτερα άτομα. Οι διατάξεις που προέκυψαν από τους υπολογισμούς, καθώς και τα μοριακά τροχιακά οπτικοποιήθηκαν και αναλύθηκαν με το λογισμικό ChemCraft.

6.2. Κεφάλαιο 3: Υβριδικό υλικό αποτελούμενο από δυάδα πορφυρινών προσδεμένη πάνω σε νανοκώνους άνθρακα

6.2.1. 5-[4-(5-(4-φαινοξυ)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρινο)-καρβονυλοφαινυλο]-15-(4-καρβοξυφαινυλο)-10,20-δι-(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο)-πορφυρίνη [(H₂P)₂, 3] (D1).

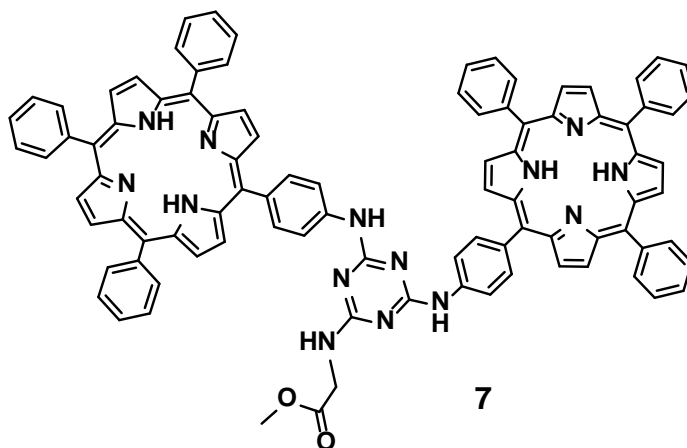


Σε σφαιρική φιάλη, που έχει ξηρανθεί με φλόγα, διαλύθηκε p-(COOH)₂-DMP (**1**) (140 mg, 0.178 mmol) σε ξηρό διχλωρομεθάνιο (28 mL) και προστέθηκε οξαλυλογλωρίδιο (0.015 mL, 0.178 mmole). Το μίγμα αναδευόταν στους 45 °C για μία ώρα και μετά, ο διαλύτης και το εναπομείναν οξαλυλογλωρίδιο απομακρύνθηκαν υπό χαμηλή πίεση. Το στερεό υπόλειμμα διαλύθηκε σε ξηρό THF (10 mL) και διάλυμα της TPP-OH (**2**) (112 mg, 0.178 mmol), σε ξηρό THF (13 mL), προστέθηκε στάγδην για 30 λεπτά. Έπειτα, προστέθηκε περίσσεια ξηρής τριαιθυλαμίνης (1.17 mL, 8.4 mmol) για εξουδετέρωση του παραγόμενου HCl, και το μίγμα αφέθηκε με ανάδευση, στους 65 °C, όλη τη νύχτα. Μετά την απομάκρυνση όλων των πτητικών ουσιών, υπό χαμηλή πίεση, το στερεό υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο και εισήχθη σε κολώνα (SiO₂) χρωματογραφίας στήλης, από όπου εκλούστηκαν 62 mg (25% απόδοση) της επιθυμητής δυάδας πορφυρινών (H₂P)₂ (**D1**), με μίγμα διαλυτών διχλωρομεθανίου – οξικού αιθυλεστέρα (95:5). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.01 (d, J=4.8 Hz, 2H), 8.94 (d, J=4.8 Hz, 2H), 8.89 (m, 6H), 8.81 (m, , 8H), 8.57 (d, J=8.1 Hz, 2H), 8.52 (d, J=8.1 Hz, 2H), 8.41 (m, 4H), 8.26 (m, 6H), 7.80 (m, 11H), 7.34 (s, 4H), 2.67 (s, 6H), 1.91 (s, 12H), -2,55 (s, 2H), -2,71 (s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 171.4, 165.8, 151.2, 147.9, 147.9, 142.3, 140.2, 139.5, 138.4, 138.1, 135.7, 135.0, 134.8, 134.7, 131.3, 130.4, 129.2, 128.8, 128.8, 128.0, 127.9, 126.8, 120.5, 120.4, 120.3, 119.1, 119.1, 118.3, 118.2, 21.8, 21.6. HRMS (MALDI-TOF) υπολογίστηκε για C₉₆H₇₀N₈O₄ + H⁺: 1399.5598 [M+H]⁺; βρέθηκε 1399.5576. UV-Vis, λ/nm (ε x10³/M⁻¹ cm⁻¹): 420 (542.6), 515 (27.3), 550 (12.4), 590 (8.6), 646 (6.5).

6.3. Κεφάλαιο 4: Δυάδες πορφυρινών

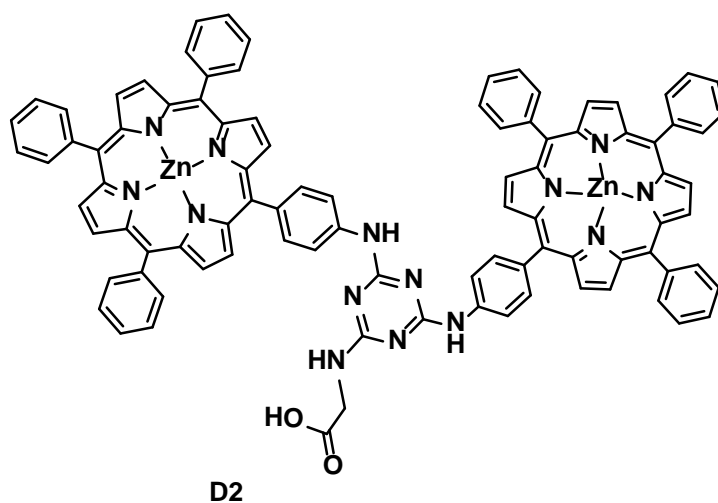
6.3.1. Δυάδες με γλυκίνη

6.3.1.1. 5-(4-{3-[5-(4-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρινατο]-5-[γλυκίνο-μεθυλεστερ]τριαζινυλο}-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρίνη (7).



Σε διάλυμα THF (1 mL) και κυανουροχλωριδίου (14.6 mg, 0.079 mmol) παρουσία DIPEA (17 μ L, 0.095 mmol), προστέθηκε 1 mL διαλύματος της $H_2[TPP-NH_2]$ (50 mg, 0.079 mmol) σε THF, υπό αέριο Ar στους 0 °C. Το μίγμα αναδεύονταν στους 0°C για 15 min, και όταν ολοκληρώθηκε η αντίδραση (παρακολούθηση μέσω TLC), αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, 4 mL διαλύματος της $H_2[TPP-NH_2]$ (100 mg, 0.16 mmol) σε THF, παρουσία DIPEA (33 μ L, 0.19 mmol) προστέθηκε και το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Στη συνέχεια, προστέθηκε περίσσεια υδροχλωρικού άλατος του μεθυλεστερά της γλυκίνης (100 mg, 0.79 mmol) και DIPEA (0.3 mL, 1.9 mmol) και το μίγμα αναδεύτηκε για 24 ώρες στους 65°C. Οι πτητικές ουσίες απομακρύνθηκαν υπό ελαττωμένη πίεση και το στερεό υπόλειμμα, μετά από επαναδιάλυση σε CH_2Cl_2 , υπέστη καθαρισμό με κολώνα χρωματογραφίας (υλικό πλήρωσης silica gel, $CH_2Cl_2/EtOH$ 5%). Το προϊόν **7** απομονώθηκε ως μωβ στερεό. Απόδοση: 40 mg (36%). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 8.97 (s, 4H), 8.84 (s, 12H), 8.18 (m, 17H), 7.72 (m, 18H), 7.55 (s, 4H), 6.06 (s, 2H), 4.40 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), -2.75 (s, 4H). HRMS (MALDI-TOF): m/z υπολογίστηκε για την $C_{94}H_{67}N_{14}O_2$: 1424.5493 $[M+H]^+$, βρέθηκε 1424.5504. UV-vis (CH_2Cl_2), λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} cm^{-1}$): 419 (540.4), 516 (26.3), 552 (11.2), 590 (8.5), 647 (6.4). Anal. Calcd for $C_{94}H_{66}N_{14}O_2$: C, 79.31; H, 4.67; N, 13.77. Found: C, 79.22; H, 4.75; N, 13.65.

6.3.1.2. Δυάδα 8 (D2).

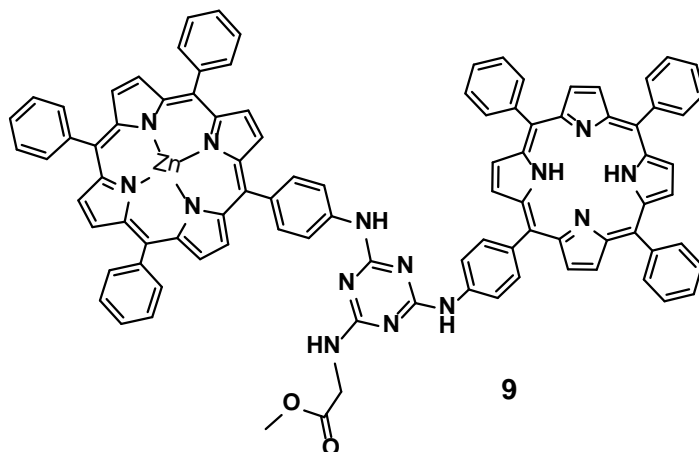


Μετάλλωση. Σε 12 mL διάλυμα διχλωρομεθανίου της **7** (40 mg, 0.028 mmol) προστέθηκαν 4 mL κορεσμένου διαλύματος μεθανόλης και $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (500 mg/20 mL) και το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου 18 ώρες. Έπειτα, η οργανική φάση εκπλύθηκε τρεις φορές με 10 mL H_2O , ξηράνθηκε με Na_2SO_4 , και απομακρύνθηκε ο διαλύτης υπό ελαττωμένη πίεση. Το στερεό υπόλειμμα **7-Zn₂** υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (υλικό πλήρωσης silica gel, διαλύτης έκλουσης $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 1%) από όπου προέκυψαν 36 mg ενός μωβ στερεού (απόδοση: 90%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.04 (s, 5H), 8.93 (s, 11H), 8.17 (m, 16H), 7.88 (m, 5H), 7.70 (m, 17H), 7.02 (s, 1H), 4.01 (d, $J = 5.4\text{Hz}$, 2H), 3.61 (s, 3H). Η απουσία των σημάτων πρωτονίου που προέρχονται από τις αμινο- ομάδες, οφείλεται στην πολύ μικρή έντασή τους, και μπορεί να υπερκαλύπτονται από τα ισχυρότερα σήματα των πρωτονίων της αρωματικής περιοχής. HRMS (MALDI-TOF): m/z υπολογίστηκε για την $\text{C}_{94}\text{H}_{63}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Zn}_2$: 1547.3763 [$\text{M}+\text{H}$]⁺, βρέθηκε 1547.3742. UV-vis (CH_2Cl_2), λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 422 (783.2), 550 (33.8), 591 (10.5). Anal. Calcd for $\text{C}_{94}\text{H}_{62}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Zn}_2$: C, 72.82; H, 4.03; N, 12.65. Found: C, 72.77; H, 4.14; N, 12.61.

Βασική υδρόλυση εστέρα. Σε 15 mL διαλύματος THF του προϊόντος που απομονώθηκε από την αντίδραση μετάλλωσης (36 mg, 0.023 mmol), προστέθηκαν 4.8 mL MeOH, 6 mL H_2O και KOH (450 mg, 0.008 mol). Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύονταν σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Στη συνέχεια, οι οργανικοί διαλύτες απομακρύνθηκαν υπό ελαττωμένη πίεση και προστέθηκε διάλυμα HCl (1.5M) στάγδην, έως το pH να πάρει τιμή περίπου 5. Το ίζημα που σχηματίστηκε διηθήθηκε, εκπλύθηκε με H_2O , εκχυλίστηκε με CH_2Cl_2 και υπεβλήθει σε χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης silica gel και διαλύτη έκλουσης μίγμα $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 5%. Η επιθυμητή δυάδα **8 (D2)** απομονώθηκε ως μωβ στερεό. Απόδοση: 30 mg (85%). ^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{MeOD} = 1:0.01$): δ (ppm) 8.86

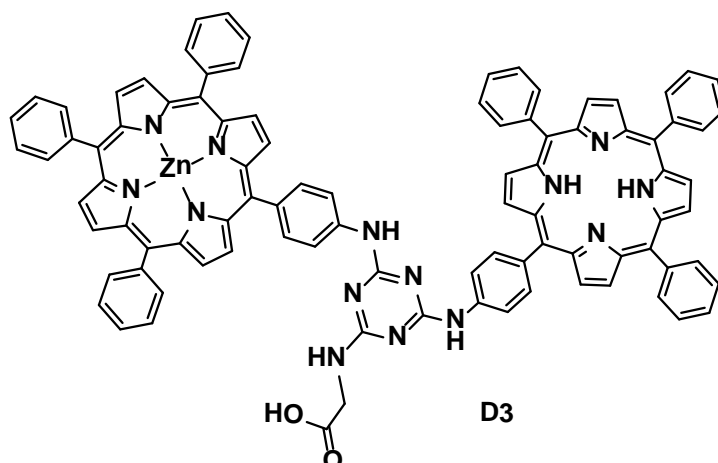
(*s*, 5H), 8.74 (*s*, 11H), 8.05 (*m*, 17H), 7.57 (*m*, 22H), 6.50 (*s*, 2H), 4.08 (*s*, 2H). Η απουσία κάθε σήματος που να προέρχεται από τα πρωτόνια των αμινο- ομάδων, όπως επίσης και από τα εσωτερικά πρωτόνια των πυρρολίων των ελεύθερων πορφυρινών, οφείλεται στην εναλλαγή πρωτονίων/δευτερίων (H/D) που προκαλείται από τη χρήση MeOD. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃:MeOD = 1:0.01): δ (ppm) 150.2, 149.9, 144.0, 143.3, 138.0, 134.9, 134.4, 131.5, 127.1, 126.2, 120.5, 120.3, 118.4, 29.7, 29.3. HRMS (MALDI-TOF): *m/z* υπολογίστηκε για την C₉₃H₆₂N₁₄O₂Zn₂, 1534.3607 [M+2H]⁺, βρέθηκε 1534.3576. UV-vis (CH₂Cl₂), λ/nm (ε×10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹): 425 (627.9), 556 (29.5), 596 (12.0). Anal. Calcd for C₉₃H₆₀N₁₄O₂Zn₂: C, 72.71; H, 3.94; N, 12.76. Found: C, 72.79; H, 4.02; N, 12.68.

6.3.1.3. 5-(4-{3-[5-(4-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρινατο]-5-γλυκίνο-μεθυλεστερ-τριαζινυλο}-αμινοφαινυλο)-10,15,20-τριφαινυλο-πορφυρίνη ψευδαργύρου (9).



Διάλυμα THF (1 mL) της $Zn[TPP-NH_2]$ (50 mg, 0.072 mmol) προστέθηκε σε διάλυμα THF (1 mL) του κυανουροχλωριδίου (13.3 mg, 0.072 mmol), μαζί με DIPEA (15 μ L, 0.086 mmol), υπό αέριο Ar στους 0°C. Το μίγμα αναδεύεται στους 0°C για 15 min, και έπειτα από ολοκλήρωση της αντίδρασης, της οποίας η παρατήρηση γινόταν μέσω TLC, αφέθηκε να θερμανθεί έως τη θερμοκρασία δωματίου. Τότε, προστέθηκε διάλυμα THF (4 mL) της $H_2[TPP-NH_2]$ (90.7 mg, 0.144 mmol), παρουσία DIPEA (30 μ L, 0.173 mmol), και η αντίδραση συνεχίστηκε για 18 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, προστέθηκε περίσσεια υδροχλωρικού άλατος του μεθυλεστερά της γλυκίνης (90.4 mg, 0.72 mmol) με DIPEA (0.3 mL, 1.9 mmol) και το μίγμα αφέθηκε για άλλες 24 ώρες στους 65°C. Οι πτητικές ουσίες απομακρύνθηκαν υπό ελαττωμένη πίεση και το στερεό υπόλειμμα καθαρίστηκε με χρωματογραφία στήλης (silica gel, $CH_2Cl_2/EtOH$ 5%). Απομονώθηκαν 38 mg από το προϊόν **9** ως μωβ στερεό, σε απόδοση 34%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) 9.05 (*d*, $J = 4.5$ Hz, 2H), 8.93 (*s*, 7H), 8.82 (*s*, 7H), 8.20 (*m*, 15H), 8.02 (*d*, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.71 (*m*, 19H), 5.68 (*s*, 2H), 4.28 (*d*, $J = 5.1$ Hz, 2H), 3.77 (*s*, 3H), -2.75 (*s*, 2H). Η απουσία των σημάτων πρωτονίου που προέρχονται από τις αμινο- ομάδες, οφείλεται στην πολύ μικρή έντασή τους, και μπορεί να υπερκαλύπτονται από τα ισχυρότερα σήματα των πρωτονίων της αρωματικής περιοχής. HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $C_{94}H_{65}N_{14}O_2Zn$, 1485.4628 $[M+H]^+$, found 1485.4642. UV-vis (CH_2Cl_2), λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/M^{-1} cm^{-1}$): 421 (696.0), 515 (21.3), 551 (25.0), 591 (10.6), 646 (5.3). Anal. Calcd for $C_{94}H_{64}N_{14}O_2Zn$: C, 75.93; H, 4.34; N, 13.19. Found: C, 75.82; H, 4.43; N, 13.27.

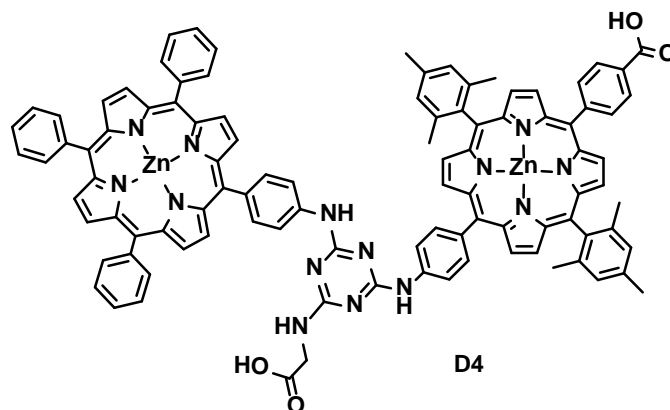
6.3.1.4. Διάδα 10 (D3).



Σε διάλυμα THF (15 mL) της **9** (30 mg, 0.020 mmol) προστέθηκαν 4.8 mL MeOH, 6 mL H₂O και KOH (450 mg, 0.008 mol). Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Έπειτα, απομακρύνθηκαν οι οργανικοί διαλύτες υπό ελαττωμένη πίεση, και προστέθηκε διάλυμα HCl (1.5M) στάγδην, μέχρι το pH να φτάσει τιμή περίπου 5. Το ίζημα που δημιουργήθηκε φιλτραρίστηκε, εκπλύθηκε με νερό, εκχυλίστηκε με CH₂Cl₂ και υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης για καθαρισμό (υλικό πλήρωσης silica gel, διαλύτης έκλουσης CH₂Cl₂/EtOH 10%). Το επιθυμητό προϊόν **10 (D3)** απομονώθηκε ως μωβ στερεό σε πολύ καλή απόδοση (25 mg, 85%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/MeOD=1/0.01): δ (ppm) 8.76 (*m*, 16H), 7.90 (*m*, 28H), 6.56 (*s*, 2H), 4.15 (*s*, 2H). Η απουσία κάθε σήματος που να προέρχεται από τα πρωτόνια των αμινο- ομάδων, καθώς και από τα εσωτερικά πρωτόνια των πυρρολίων της ελεύθερης πορφυρίνης, αποδίδεται στην ανταλλαγή πρωτονίων/δευτερίων (H/D) που προκαλείται από τη χρήση MeOD. HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₉₃H₆₃N₁₄O₂Zn, 1471.4472 [M+H]⁺, found 1471.4505. UV-vis (toluene), λ/nm (ε×10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹): 422 (442.5), 517 (17.9), 552 (20.7), 592 (8.6), 648 (4.6). Anal. Calcd for C₉₃H₆₂N₁₄O₂Zn: C, 75.83; H, 4.24; N, 13.31. Found: C, 75.77; H, 4.16; N, 13.42.

6.3.2. Διάδες πορφυρίνων με ένα ή δύο καρβοξυλικά οξέα

6.3.2.1. Διάδα D4.



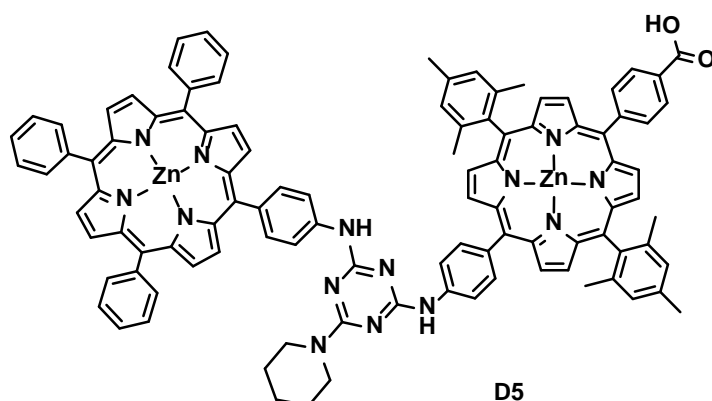
Σε διάλυμα THF (1 mL) του κυανουροχλωριδίου (0.0096 g, 0.052 mmol), παρουσία DIPEA (11 μ L, 0.062 mmol), προστέθηκε διάλυμα THF (1 mL) της πρόδρομης πορφυρίνης H₂[Porph1] (0.040 g, 0.052 mmol), υπό ροή αερίου Ar στους 0°C. Το μίγμα αναδεύεται για 15 λεπτά στους 0°C, και μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης (που παρακολουθούνταν μέσω TLC), αφέρθηκε να ζεσταθεί ως τη θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, προστέθηκε διάλυμα THF (2 mL) της H₂[TPPNH₂] (0.065 g, 0.104 mmol), παρουσία DIPEA (22 μ L, 0.124 mmol), και το μίγμα αναδεύεται υπό ροή αερίου σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Τέλος, προστέθηκε περίσσεια από το υδροχλωρικό άλας του μεθυλεστέρα της γλυκίνης (0.065 g, 0.52 mmol) με DIPEA (180 μ L, 1.04 mmol) και η αντίδραση συνεχίστηκε στους 65°C για μία μέρα. Αφού απομακρύνθηκαν οι πτητικές ουσίες υπό ελαττωμένη πίεση, το στερεό υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και υποβλήθηκε σε κολώνα χρωματογραφίας, με υλικό πλήρωσης silica gel και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂/αιθανόλη 5%. Το προϊόν **13** απομονώθηκε σε πολύ καλή απόδοση (0.050 g, 61.4%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.93 (*dd*, *J* = 4.4 Hz, 5H), 8.83 (*s*, 6H), 8.71 (*dd*, *J* = 4.5 Hz, 5H), 8.43 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.31 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.22 (*m*, 9H), 8.09 (*m*, 4H), 7.73 (*m*, 10H), 7.51 (*s br*, 2H), 7.22 (*s*, 4H), 5.93 (*s br*, 1H), 4.41 (*d*, *J* = 5.4 Hz, 2H), 4.11 (*s*, 3H), 3.82 (*s*, 3H), 2.59 (*s*, 6H), 1.79 (*s*, 12H), -2.60 (*s*, 2H), -2.74 (*s*, 2H). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₁₀₂H₈₁N₁₄O₄, 1565.6487 [M+H]⁺: found 1565.6413. UV-vis (CH₂Cl₂), λ /nm: 419, 515, 549, 589, 648. Anal. Calcd for C₁₀₂H₈₀N₁₄O₄: C, 78.24; H, 5.15; N, 12.52. Found: C, 78.53; H, 5.33; N, 12.23.

Μετάλλωση. Σε ένα διάλυμα CH₂Cl₂ (12 mL) της **13** (40 mg, 0.026 mmol) προστίθεται κορεσμένο διάλυμα (4 mL) της Zn(CH₃COO)₂·2H₂O σε MeOH (500 mg/20 mL) και η αντίδραση αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Η οργανική φάση εκπλύθηκε με H₂O (3×10 mL), ξηράνθηκε με Na₂SO₄ και ο διαλύτης απεστάχθη υπό ελαττωμένη πίεση. Το στερεό υπόλειμμα του προϊόντος **15** καθαρίστηκε με κολώνα χρωματογραφίας (υλικό πλήρωσης silica gel, διαλύτης

έκλουσης $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 4%) παίρνοντας τελικά 39 mg του επιθυμητού μωβ στερεού (απόδοση: 90%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.98 (*m*, 11H), 8.79 (*m*, 5H), 8.37 (*d*, $J = 8.1\text{Hz}$, 2H), 8.29 (*d*, $J = 8.1\text{Hz}$, 2H), 8.18 (*s br*, 9H), 7.94 (*d*, $J = 7.8\text{Hz}$, 4H), 7.70 (*m*, 10H), 7.22 (*s*, 4H), 4.16 (*d*, $J = 5.1\text{Hz}$, 2H), 4.06 (*s*, 3H), 3.70 (*s*, 3H), 2.58 (*s*, 6H), 1.78 (*s*, 12H). HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $\text{C}_{102}\text{H}_{78}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Zn}_2$: 1690,4757 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, found 1690.4746. UV-vis (CH_2Cl_2), λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 422 (771.2), 550 (33.4), 591 (11.0). Anal. Calcd for $\text{C}_{102}\text{H}_{76}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Zn}_2$: C, 72.38; H, 4.53; N, 11.59. Found: C, 72.44; H, 4.62; N, 11.41.

Βασική υδρόλυση εστέρα. Σε διάλυμα THF (22 mL) της **15** (0.030 g, 0.018 mmol), προστέθηκαν 6 mL MeOH, 7.5 mL H_2O και KOH (0.450 g, 0.008 mol). Έπειτα από ανάδευση 18 ωρών της αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου, οι οργανικοί διαλύτες αποστάχθηκαν υπό κενό και προστέθηκε διάλυμα HCl (0.5M) στάγδην, μέχρι το pH φτάσει περίπου 6. Το ίζημα που σχηματίζεται φιλτραρίστηκε, εκπλύθηκε με νερό, εκχυλίστηκε με CH_2Cl_2 και καθαρίστηκε με κολώνα χρωματογραφίας (silica gel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 10%). Η επιθυμητή δυάδα **17 (D4)** απομονώθηκε ως μωβ στερεό. Απόδοση: 0.026 g (87%). ^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$: 1/0.01): δ (ppm) 8.90 (*d*, $J = 4.5\text{Hz}$, 3H), 8.79 (*m*, 8H), 8.67 (*s br*, 2H), 8.58 (*s br*, 4H), 8.24 (*m*, 3H), 8.15 (*m*, 15H), 7.62 (*m*, 10H), 7.23 (*s*, 4H), 7.11 (*s br*, 3H), 6.52 (*s*, 1H), 3.68 (*s br*, 2H), 2.50 (*s*, 6H), 1.67 (*s*, 12H); HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{100}\text{H}_{74}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Zn}_2$: 1662,4444 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, found 1662.4450 UV-vis (THF), λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 425 (667.3), 557 (28.2), 597 (11.6). Anal. Calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Zn}_2$: C, 76.85; H, 4.45; N, 11.36. Found: C, 76.77; H, 4.56; N, 11.42.

6.3.2.2. Διάδα D5.



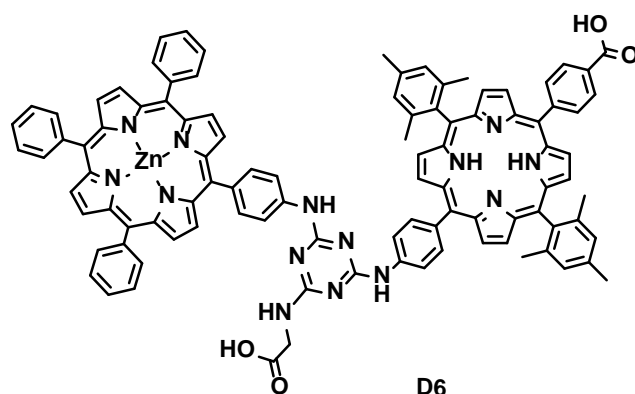
Σε διάλυμα THF (1 mL) του κυανουροχλωριδίου (0.0096 g, 0.052 mmol) με DIPEA (11 μ L, 0.062 mmol) προστέθηκε διάλυμα THF (1 mL) της πρόδρομης πορφυρίνης H₂[Porph1] (0.040 g, 0.052 mmol), υπό αέριο αργό, στους 0°C. το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 15 λεπτά στους 0°C, και μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης (παρακολούθηση μέσω TLC), αφέθηκε να ζεσταθεί ως τη θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, προστέθηκε διάλυμα THF (2 mL) της H₂[TPPNH₂] (0.065 g, 0.104 mmol) μαζί με DIPEA (22 μ L, 0.124 mmol) και η αντίδραση συνεχίστηκε για 18 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, προστέθηκε περίσσεια πιπεριδίνης (78 μ L, 0.52 mmol) και DIPEA (180 μ L, 1.04 mmol) και η αντίδραση αφέθηκε στους 65°C για άλλη μία μέρα. Οι πτητικές ουσίες απομακρύνθηκαν υπό ελαττωμένη πίεση και, μετά την επαναδιάλυση του στερεού σε CH₂Cl₂, υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης για καθαρισμό (silica gel, CH₂Cl₂/αιθανόλη 2%). Το προϊόν **14** απομονώθηκε ως στερεό σε πολύ καλή απόδοση (0.053 g, 65%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.95 (*dd*, *J* = 4.8 Hz, 4H), 8.84 (*s br*, 5H), 8.72 (*m*, 7H), 8.42 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 3H), 8.31 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 3H), 8.18 (*m*, 9H), 8.09 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.01 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.71 (*m*, 9H), 7.20 (*m*, 3H), 4.08 (*s*, 3H), 3.98 (*s*, 2H), 3.84 (*s*, 8H), 2.60 (*s*, 6H), 1.84 (*s*, 12H), -2.59 (*s*, 2H), -2.74 (*s*, 2H). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₁₀₄H₈₅N₁₄O₂: 1561,6902 [M+H]⁺, found 1561.6915. UV-vis (CH₂Cl₂), λ /nm: 419, 515, 549, 589, 648. Anal. Calcd for C₁₀₄H₈₄N₁₄O₂: C, 79.98; H, 5.42; N, 12.56. Found: C, 79.74; H, 5.73; N, 12.30.

Μετάλλωση. Σε διάλυμα CH₂Cl₂ (12 mL) της **14** (40 mg, 0.026 mmol) προστέθηκε κορεσμένο διάλυμα (4 mL) της Zn(CH₃COO)₂·2H₂O σε MeOH (500 mg/20 mL) και η αντίδραση έγινε σε 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Η οργανική φάση εκπλύθηκε τρεις φορές με H₂O (3×10 mL), ξηράθηκε με Na₂SO₄ και ο διαλύτης απομακρύνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση. Το στερεό υπόλειμμα **16** καθαρίστηκε με κολώνα χρωματογραφίας (silica gel, CH₂Cl₂/EtOH 4%) παίρνοντας 35 mg στερεό (απόδοση: 80%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 9.07 (*d*, *J* = 4.5 Hz, 2H), 9.01 (*d*, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.93 (*s*, 7H), 8.79 (*m*, 5H), 8.40 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.30 (*d*, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.21 (*m*, 11H), 8.04 (*m*, 4H), 7.73 (*m*, 11H), 7.24 (*s*, 2H), 7.09 (*s*, 2H),

4.08 (*s*, 3H), 3.94 (*s br*, 10H), 2.60 (*s*, 6H), 1.79 (*s*, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 167.6, 165.2, 164.7, 156.3, 150.6, 150.4, 149.7, 143.0, 139.4, 139.1, 137.6, 137.2, 135.1, 134.6, 132.8, 132.1, 131.2, 129.4, 127.8, 127.6, 126.7, 121.2, 119.6, 118.1, 44.9, 26.1, 25.0, 21.7. HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $\text{C}_{104}\text{H}_{82}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Zn}_2$: 1686.5172 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, found 1686.5164. UV-vis (CH_2Cl_2), λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 422 (769.9), 550 (30.8), 591 (11.1). Anal. Calcd for $\text{C}_{104}\text{H}_{80}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Zn}_2$: C, 73.97; H, 4.78; N, 11.61. Found: C, 73.77; H, 4.86; N, 11.57.

Βασική υδρόλυση εστέρα. Σε διάλυμα THF (22 mL) της **16** (0.030 g, 0.018 mmol), προστέθηκαν 6 mL MeOH, 7.5 mL H_2O και KOH (0.450 g, 0.008 mol). Μετά από ανάδευση της αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες, οι οργανικοί διαλύτες απομακρύνθηκαν υπό ελαττωμένη πίεση και προστέθηκε διάλυμα HCl (0.5M) σταγόδην, έως το pH να φτάσει περίπου 6. Το ίζημα που σχηματίστηκε φιλτραρίστηκε, εκπλύθηκε με νερό, εκχυλίστηκε με CH_2Cl_2 και υπέστη καθαρισμό με κολώνα χρωματογραφίας (silica gel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 5%). Το επιθυμητό προϊόν **18** (**D5**) απομονώθηκε ως στερεό, με απόδοση: 0.025 g (83%). ^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$: 1/0.01): δ (ppm) 8.77 (*m*, 16H), 8.20 (*m*, 14H), 8.01 (*s*, 4H), 7.64 (*s*, 11H), 7.16 (*s*, 4H), 6.90 (*s*, 2H), 6.49 (*s*, 3H), 3.90 (*s br*, 10H), 2.53 (*s*, 6H), 1.73 (*s*, 12H); ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$: 1/0.01): δ (ppm) 164.5, 149.6, 149.5, 149.2, 149.0, 148.8, 148.7, 145.7, 142.7, 140.3, 139.1, 138.9, 138.6, 138.4, 136.8, 135.7, 134.4, 134.2, 132.6, 132.3, 131.9, 131.5, 130.3, 130.0, 127.5, 126.6, 124.9, 124.4, 123.9, 120.2, 120.1, 119.9, 118.0, 65.9, 34.4, 34.0, 30.4, 29.2, 25.7, 25.5, 24.3, 24.1, 21.4, 21.3, 21.0. HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $\text{C}_{103}\text{H}_{80}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Zn}_2$ 1672.5015 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, found 1672.5023. UV-vis (THF), λ/nm ($\epsilon \times 10^{-3}/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 425 (666.7), 557 (27.8), 597 (11.4). Anal. Calcd for $\text{C}_{103}\text{H}_{78}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Zn}_2$: C, 73.88; H, 4.69; N, 11.71. Found: C, 73.76; H, 4.76; N, 11.64.

6.3.2.3. Διάδα P-tg-P' (D6).

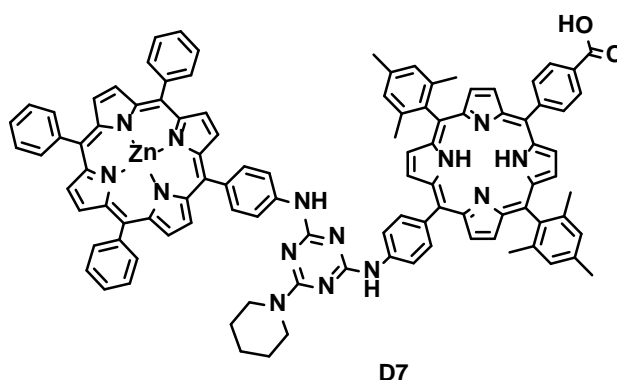


Σε διάλυμα THF (1 mL) του κυανουροχλωριδίου (0.0096 g, 0.052 mmol) με DIPEA (11 μ L, 0.062 mmol), προστέθηκε διάλυμα THF (1 mL) της πρόδρομης πορφυρίνης $H_2[Porph]$ (0.040 g, 0.052 mmol), υπό αέριο Ar στους 0 $^{\circ}C$. Η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση σε αυτές τις συνθήκες για 15 min, και αφού ολοκληρώθηκε (παρακολούθηση μέσω TLC), αφέθηκε να ζεσταθεί ως τη θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, προστέθηκε διάλυμα THF (2 mL) της $Zn[TPPNH_2]$ (0.072 g, 0.104 mmol) με DIPEA (22 μ L, 0.124 mmol) και το μίγμα αναδευόταν σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Με την πάροδο του χρόνου, προστέθηκε περίσσεια από υδροχλωρικό άλας του μεθυλεστέρα της γλυκίνης (0.065 g, 0.52 mmol) και DIPEA (180 μ L, 1.04 mmol) και η αντίδραση συνεχίστηκε στους 65 $^{\circ}C$ για άλλες 24h. Οι πτητικές ουσίες απομακρύνθηκαν με απόσταξη υπό κενό και μετά την επαναδιάλυση σε CH_2Cl_2 , το υπόλειμμα υποβλήθηκε σε καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH_2Cl_2 /αιθανόλη 5%). Το προϊόν **21** απομονώθηκε ως στερεό, σε καλή απόδοση 0.052 g (61.5%). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 9.04 (*s br*, 2H), 8.93 (*s br*, 8H), 8.71 (*m*, 6H), 8.39 (*m*, 2H), 8.30 (*m*, 2H), 8.19 (*s br*, 9H), 8.00 (*d*, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.93 (*d*, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.72 (*m*, 9H), 7.52 (*m*, 1H), 7.20 (*m*, 5H), 4.08 (*s*, 3H), 3.75 (*s*, 3H), 2.58 (*s*, 6H), 1.78 (*s*, 12H), -2.62 (*s*, 2H). HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $C_{102}H_{79}N_{14}O_4Zn$, 1627.5622 $[M+H]^+$: found 1627.5637. UV-vis (CH_2Cl_2), λ , nm: 421, 515, 550, 591, 648. Anal. Calcd for $C_{102}H_{78}N_{14}O_4Zn$: C, 75.20; H, 4.83; N, 12.04. Found: C, 75.43; H, 4.88; N, 12.15.

Βασική υδρόλυση εστέρα. Σε διάλυμα THF (22 mL) της **21** (0.030 g, 0.018 mmol), προστέθηκαν 6 mL MeOH, 7.5 mL H_2O και KOH (0.450 g, 0.008 mol). Μετά από ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες, οι οργανικοί διαλύτες απομακρύνθηκαν με απόσταξη υπό κενό, και στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην διάλυμα HCl (0.5M), μέχρι το pH να φτάσει περίπου 6. Το ίζημα που σχηματίστηκε φιλτραρίστηκε, εκπλύθηκε με νερό, εκχυλίστηκε με CH_2Cl_2 και υποβλήθηκε σε καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH_2Cl_2 /EtOH 10%). Το προϊόν **P-tg-P' 23 (D6)** απομονώθηκε ως στερεό σε καλή απόδοση. (0.025 g, 89%). 1H NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) 9.80 (*s br*, 2H), 8.97 (*s br*, 5H), 8.78 (*s br*, 7H), 8.65

(*s br*, 4H), 8.42 (*s br*, 4H), 8.32 (*s br*, 2H), 8.22 (*s br*, 8H), 7.83 (*s br*, 7H), 7.32 (*s br*, 6H), 6.91 (*m*, 1H), 6.62 (*s*, 1H), 4.00 (*s*, 2H), 3.40 (*s*, 6H), 1.25 (*s*, 12H), -2.68 (*s*, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 171.8, 168.2, 165.7, 164.5, 149.7, 149.2, 145.7, 142.8, 138.4, 137.7, 134.5, 134.2, 131.5, 130.2, 129.0, 128.7, 127.8, 127.4, 126.6, 120.2, 120.1, 117.7, 62.6, 52.0, 34.0, 29.2, 22.1, 21.1; HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{100}\text{H}_{75}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$: 1599.5309 $[\text{M}+\text{H}]^+$, found 1599.5291. UV-vis (DMSO), λ , nm ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 429 (527.7), 517 (14.1), 560 (19.5), 601 (11.8), 647 (4.6). Anal. Calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{74}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$: C, 75.01; H, 4.66; N, 12.25. Found: C, 75.14; H, 4.57; N, 12.42.

6.3.2.4. Διάδα P-tNp-P' (D7).



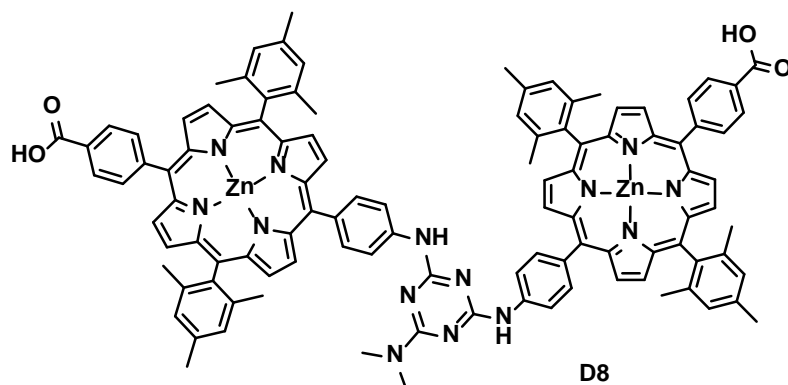
Σε διάλυμα THF (1 mL) του κυανουροχλωριδίου (0.0096 g, 0.052 mmol) με DIPEA (11 μ L, 0.062 mmol) προστέθηκε διάλυμα THF (1 mL) της πρόδρομης πορφυρίνης H₂[Porph] (0.040 g, 0.052 mmol), υπό αέριο Ar στους 0 °C. Η αντίδραση αναδεύτηκε σε αυτές τις συνθήκες για 15 min, και με την ολοκλήρωση της αντίδρασης (που διαπιστώθηκε με παρακολούθηση μέσω TLC), αυτή αφέθηκε να ζεσταθεί ως την θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, προστέθηκε διάλυμα THF (2 mL) της πρόδρομης Zn[TPPNH₂] (0.072 g, 0.104 mmol) μαζί με DIPEA (22 μ L, 0.124 mmol) και το μίγμα συνέχισε να αναδεύεται για 18 ώρες. Τέλος, προστέθηκε περίσσεια πιπεριδίνης (78 μ l, 0.52 mmol) και DIPEA (180 μ L, 1.04 mmol) και η αντίδραση συνεχίστηκε στους 65 °C για 24h. Οι πτητικές ουσίες απομακρύνθηκαν με απόσταξη υπό κενό και μετά την επαναδιάλυση του στερεού υπολείμματος με CH₂Cl₂, υποβλήθηκε σε καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH₂Cl₂/αιθανόλη 2%). Το προϊόν **22** απομονώθηκε ως μωβ στερεό σε καλή απόδοση: 0.055 g (65%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 9.11 (*d*, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.97 (*t*, *J* = 4.8Hz, 7H), 8.74 (*m*, 7H), 8.41 (*m*, 3H), 8.34 (*m*, 3H), 8.24 (*m*, 9H), 8.04 (*d*, *J* = 8.1Hz, 4H), 7.76 (*m*, 8H), 7.30 (*s*, 4H), 4.08 (*s*, 3H), 3.94 (*s br*, 5H), 2.62 (*s*, 6H), 1.84 (*s*, 12H), -2.57 (*s*, 2H). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₁₀₄H₈₃N₁₄O₂Zn: 1623.6037 [M+H]⁺, found 1623.6055. UV-vis (CH₂Cl₂), λ , nm: 421, 515, 551, 590, 648. Anal. Calcd for C₁₀₄H₈₂N₁₄O₂Zn: C, 76.86; H, 5.09; N, 12.07. Found: C, 77.05; H, 5.02; N, 12.16.

Βασική υδρόλυση εστέρα. Σε διάλυμα THF (22 mL) της **22** (0.030 g, 0.018 mmol), προστέθηκαν 6 mL MeOH, 7.5 mL H₂O και KOH (0.450 g, 0.008 mol). Μετά από ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες, οι οργανικοί διαλύτες απομακρύνθηκαν με απόσταξη υπό κενό, και στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην διάλυμα HCl (0.5M), μέχρι το pH να φτάσει περίπου 6. Το ίζημα που σχηματίστηκε φιλτραρίστηκε, εκπλύθηκε με νερό, εκχυλίστηκε με CH₂Cl₂ και υποβλήθηκε σε καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH₂Cl₂/EtOH 5%). Το προϊόν **P-tNp-P' 24 (D7)** απομονώθηκε ως στερεό με απόδοση: 0.025 g (86%). ¹H NMR (300 MHz, THF-d₃): δ (ppm) 8.98 (*d*, *J* = 4.5 Hz, 2H), 8.94 (*d*, *J* = 4.2 Hz, 2H), 8.83 (*s br*,

6H), 8.76 (*s br*, 2H), 8.66 (*s br*, 4H), 8.43 (*d*, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.29 (*m*, 6H), 8.16 (*m*, 7H), 7.72 (*m*, 6H), 7.30 (*m*, 6H), 6.92 (*s*, 5H), 6.59 (*s*, 1H), 5.88 (*s*, 2H), 2.59 (*s br*, 10H), 2.21 (*s*, 6H), 1.73 (*s*, 12H), -2.49 (*s*, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8): δ (ppm) 168.2, 166.4, 151.8, 151.2, 147.7, 146.7, 144.9, 140.3, 139.8, 139.0, 138.5, 136.0, 135.7, 132.8, 132.4, 129.2, 128.9, 128.3, 127.4, 126.2, 121.6, 119.2, 118.9, 118.8, 118.4, 31.1, 30.1, 22.0. HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $\text{C}_{103}\text{H}_{81}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Zn}$ 1609.5880 $[\text{M}+\text{H}]^+$, found 1609.5910. UV-vis (THF), λ , nm ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 424 (514.6), 515 (16.2), 555 (18.8), 596 (9.3), 649 (3.8). Anal. Calcd for $\text{C}_{103}\text{H}_{80}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Zn}$: C, 76.78; H, 5.00; N, 12.17. Found: C, 76.69; H, 4.86; N, 12.34.

6.3.3. Διάδες πορφυρινών με δύο καρβοξυλικά οξέα και δότη διμεθυλαμίνη

6.3.3.1. Διάδα (PorZn)₂-NMe₂ (D8).



Σε διάλυμα THF (2 mL) του κυανουροχλωριδίου (0.0095 g, 0.052 mmol) με DIPEA (11 μ L, 0.062 mmol) προστέθηκε διάλυμα THF (2 mL) της πρόδρομης H₂(Porph1) (0.040 g, 0.052 mmol), υπό αέριο άζωτο στους 0 °C. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύονταν σε αυτές τις συνθήκες για 15 min, και με την ολοκλήρωση της αντίδρασης (που διαπιστώθηκε με παρακολούθηση με TLC), η φιάλη αφέθηκε να ζεσταθεί ως την θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, ένα δεύτερο διάλυμα της H₂(Porph) (0.080 g, 0.104 mmol) σε THF (4 mL) και DIPEA (22 μ L, 0.124 mmol) προστέθηκαν και η αντίδραση αναδεύονταν σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Τελικά, περίσσεια διμεθυλαμίνης (69 μ L, 1.04 mmol) και DIPEA (226 μ L, 1.30 mmol) προστέθηκαν και η αντίδραση συνεχίστηκε στους 65°C για άλλες 24h. Οι πτητικές ουσίες απομακρύνθηκαν με υπό κενό απόσταξη και αφού επαναδιαλύθηκε το στερεό υπόλειμμα σε μίγμα διαλυτών CH₂Cl₂/εξάνιο σε αναλογία 6:4, αυτό υποβλήθηκε σε καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH₂Cl₂). Το επιθυμητό προϊόν **26** απομονώθηκε ως στερεό. Απόδοση: 0.060 g (69%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) 8.94 (*d*, *J* = 4.8 Hz, 4H), 8.73 (*m*, 12H), 8.44 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 4H), 8.32 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 4H), 8.24 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 4H), 8.14 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.29 (*s*, 8H), 4.12 (*s*, 6H), 3.78 (*s*, 1H), 3.39 (*s*, 6H), 2.63 (*s*, 12H), 1.85 (*s*, 24H), -2.58 (*s*, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ_C 167.5, 147.1, 139.5, 139.2, 138.5, 137.9, 136.4, 135.2, 134.7, 132.0, 131.8, 131.5, 131.1, 131.0, 130.9, 130.5, 130.4, 129.6, 128.0, 127.9, 119.8, 118.7, 118.1, 117.8, 116.5, 52.6, 36.9, 21.8, 21.6. HRMS (MALDI-TOF): *m/z*calcd for C₁₀₉H₉₅N₁₄O₄, 1663.7582 [M+H]⁺: found 1663.7616. UV-vis (CH₂Cl₂), λ / nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ / M⁻¹ cm⁻¹): 421 (685.0), 516 (45.2), 552 (18.0), 592 (10.4), 649 (11.1). Anal. Calcd for C₁₀₉H₉₄N₁₄O₄: C, 78.68; H, 5.69; N, 11.78. Found: C, 78.56; H, 5.59; N, 11.85.

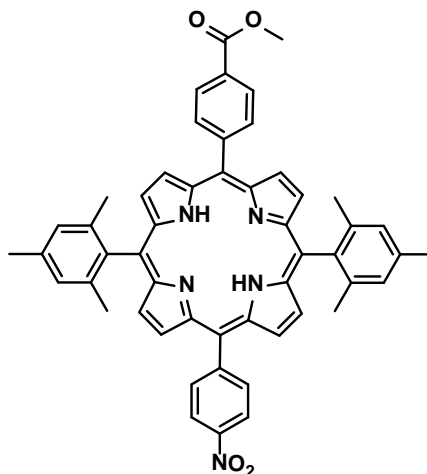
Μετάλλωση και βασική υδρόλυση εστέρα. Σε διάλυμα CH₂Cl₂ (15 mL) της **26** (50 mg, 0.030 mmol) προστέθηκε κορεσμένο διάλυμα (5 mL) του Zn(CH₃COO)₂·2H₂O σε

MeOH (500 mg/20 mL) και η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Η οργανική φάση εκπλύθηκε τρεις φορές με νερό (3×10 mL), ξηράνθηκε με Na₂SO₄ και ο διαλύτης αποστάχθηκε υπό κενό. Το στερεό υπόλειμμα υποβλήθηκε σε καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH₂Cl₂/EtOH 1%) παίρνοντας 49 mg ενός μωβ στερεού (απόδοση: 91%). Στη συνέχεια, το μεταλλωμένο αυτό προϊόν (49 mg, 0.027 mmol) διαλύθηκε σε THF (36 mL), και ακολούθησε η προσθήκη 9.5 mL MeOH, 12 mL H₂O και KOH (0.735 g, 0.013 mol). Αφού αφέθηκε η αντίδραση να αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες, οι οργανικοί διαλύτες απομακρύνθηκαν με απόσταξη υπό κενό και προστέθηκε στάγδην διάλυμα HCl (0.5M), μέχρι το pH να φτάσει περίπου 6. Το ίζημα φιλτραρίστηκε, εκπλύθηκε με νερό, εκχυλίστηκε με CH₂Cl₂ και υποβλήθηκε σε καθαρισμό με κολώνα χρωματογραφίας (silica gel, CH₂Cl₂/EtOH 4%). Το τελικό προϊόν **27 (D8)** απομονώθηκε ως στερεό. Απόδοση: 0.040 g (84%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/MeOD 1:0.01): δ (ppm) 8.95 (*d*, *J* = 4.8Hz, 5H), 8.75 (*m*, 11H), 8.43 (*d*, *J* = 7.8Hz, 4H), 8.31 (*d*, *J* = 8.1Hz, 4H), 8.22 (*d*, *J* = 8.4Hz, 4H), 8.10 (*d*, *J* = 8.1Hz, 4H), 6.97 (*s*, 9H), 6.55 (*s*, 2H), 3.36 (*s*, 6H), 2.61 (*s*, 12H), 1.82 (*s*, 24H); HRMS (MALDI-TOF): *m/z*calcd. for C₁₀₇H₈₉N₁₄O₄Zn₂: 1761,5539 [M+3H]⁺, found 1761.5542. UV-vis (THF), λ/nm (ε×10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹): 426 (300.0), 558 (14.4), 599 (5.5). Anal. Calcd for C₁₀₇H₈₆N₁₄O₄Zn₂: C, 72.91; H, 4.92; N, 11.12. Found: C, 72.83; H, 4.97; N, 11.29.

6.4. Κεφάλαιο 5: Τριάδες πορφυρινών

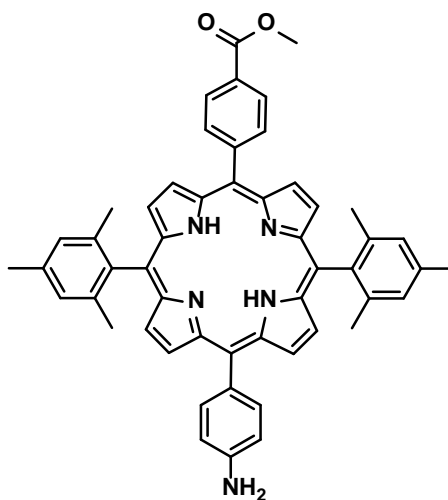
6.4.1. Τριάδα πορφυρινών σε σχήμα προπέλας με ένα καρβοξυλικό οξύ

6.4.1.1. 5-(4-Καρβομεθοξυφαινυλο)-15-(4-νιτροφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο) πορφυρίνη (28).



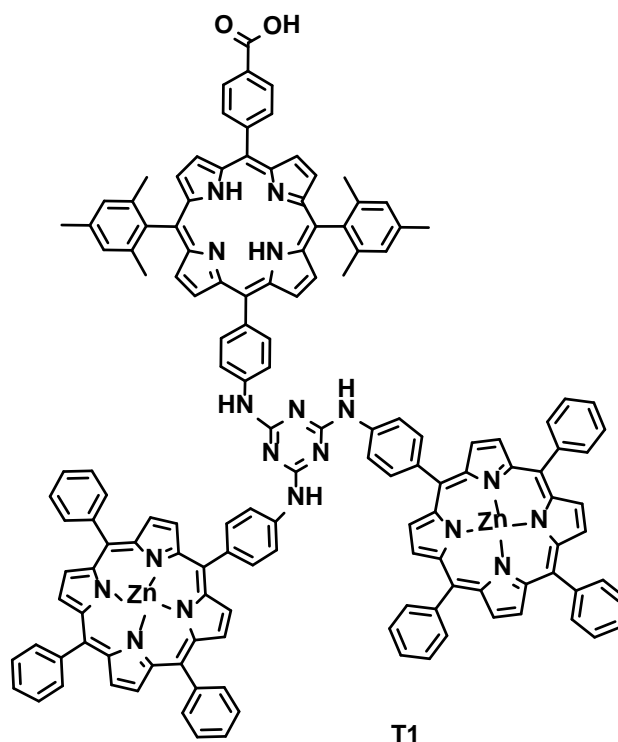
28

Σε διάλυμα CHCl_3 (380 mL) του 5-μεσιτυλο-διπυρρομεθανίου (1.000 g, 3.8 mmol), το οποίο είχε προηγουμένως απαερωθεί με ροή αερίου Ar, προστέθηκαν η 4-νιτροβενζαλδεΐδη (0.283 g, 1.9 mmol) και ο μεθυλο-4-φορμυλο-βενζοϊκός εστέρας (0.309 g, 1.7 mmol). Μετά από ανάδευση για 15 min, προστέθηκε το $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (150 μL , 1.2 mmol), και η αντίδραση προφυλάχτηκε από το φως του περιβάλλοντος και αφήθηκε για ανάδευση στο σκοτάδι, σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Το μίγμα που προέκυψε κατεργάστηκε με DDQ (0.615 g, 2.7 mmol) για 20 h και έπειτα οι πτητικές ουσίες απομακρύνθηκαν με απόσταξη υπό κενό. Το στερεό υπόλειμμα εκχυλίστηκε με CH_2Cl_2 και καθαρίστηκε με κολώνα χρωματογραφίας (silica gel, CH_2Cl_2), προκύπτοντας η πορφυρίνη **28** ως μωβ στερεό. Απόδοση: 0.300 g (22%). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.75 (*m*, 4H), 8.72 (*d*, $J = 4.5\text{Hz}$, 2H), 8.70 (*d*, $J = 5\text{Hz}$, 2H), 8.63 (*d*, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 8.43 (*d*, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 8.41 (*d*, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 8.31 (*d*, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.29 (*s*, 4H), 4.11 (*s*, 3H), 2.63 (*s*, 6H), 1.84 (*s*, 12H), -2.64 (*s*, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 167.5, 149.2, 147.9, 146.8, 139.4, 138.2, 135.2, 134.6, 130.9, 130.7, 129.8, 128.1, 128.0, 122.0, 119.3, 118.8, 116.4, 52.6, 21.8, 21.6; HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_4$: 801.3315 [M] $^+$, found 801.3304. Anal. Calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_4$: C, 77.88; H, 5.40; N, 8.73. Found: C, 77.74; H, 5.53; N, 8.62.

6.4.1.2. 5-(4-Καρβομεθοξυφαινυλο)-15-(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο) πορφυρίνη (29).**29****H₂[Porph1]**

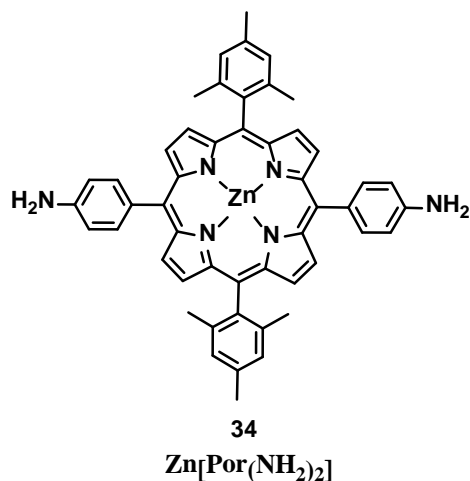
Μίγμα από την **28** (0.100 g, 0.125 mmol) σε ξηρό THF (30 mL) και ξηρή Et₃N (70 μL), συμπεριλαμβανομένου 10% Pd/C (0.022 g, 0.22 mmol) αναδευόταν γρήγορα υπό ατμόσφαιρα υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου, για 3 h. Το μίγμα που προέκυψε φιλτραρίστηκε μέσω ενός στρώματος celite και το διήθημα αποστάχθηκε μέχρι ξηρού υπό κενό. Το στερεό που έμεινε στη φιάλη εκχυλίστηκε με CH₂Cl₂ και καθαρίστηκε με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH₂Cl₂) δίνοντας την πορφυρίνη **29** ως μωβ στερεό. Απόδοση: 0.090 g (93 %). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.91 (*d*, *J* = 4.5 Hz, 2H), 8.72 (*m*, 6H), 8.44 (*d*, *J* = 8 Hz, 2H), 8.32 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.01 (*d*, *J* = 8 Hz, 2H), 7.29 (*s*, 4H), 7.06 (*d*, *J* = 8 Hz, 2H), 4.12 (*s*, 3H), 2.64 (*s*, 6H), 1.85 (*s*, 12H), -2.58 (*s*, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167.5, 147.2, 146.2, 139.5, 138.6, 137.9, 135.7, 134.7, 132.3, 131.8, 130.9, 130.4, 130.1, 129.6, 128.0, 127.9, 120.6, 118.5, 117.5, 113.6, 52.5, 21.8, 21.6; UV/vis (CH₂Cl₂) λ_{max}, nm (ε, mM⁻¹ cm⁻¹): 421 (381.3), 516 (18.0), 553 (9.4), 593 (5.5), 649 (5.4); HRMS (MALDI-TOF) calcd for C₅₂H₄₅N₅O₂: 771.3573 [M]⁺, found 771.3606. Anal. Calcd for C₅₂H₄₅N₅O₂: C, 80.91; H, 5.88; N, 9.07. Found: C, 80.82; H, 5.93; N, 8.92.

6.4.1.3. Τριάδα 33 (T1).

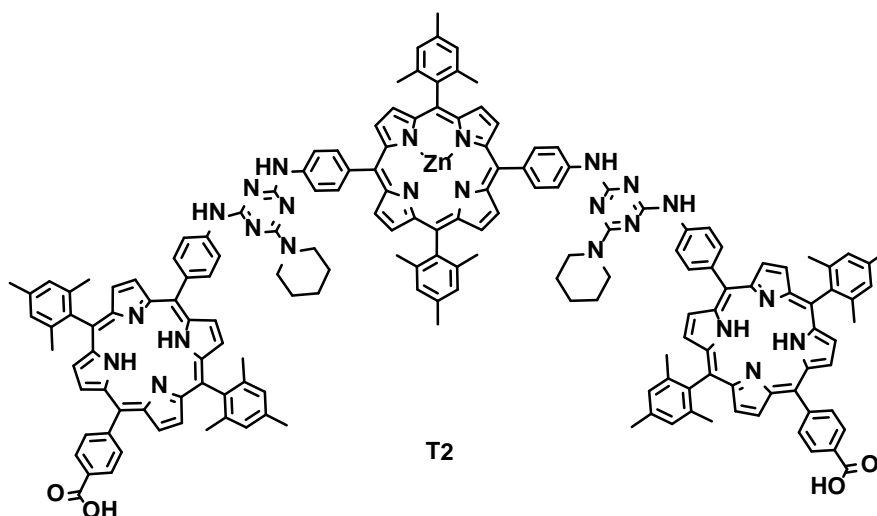


Σε ένα διάλυμα THF (1 mL) του κυανουροχλωριδίου (0.0096 g, 0.052 mmol) με DIPEA (11 μ L, 0.062 mmol) προστέθηκε διάλυμα THF (1 mL) της πορφυρίνης **29** (0.040 g, 0.052 mmol), υπό αέριο Ar στους 0°C. Η αντίδραση αφέθηκε σε ανάδευση στους 0°C για 15 min, και μετά την ολοκλήρωσή της (που διαπιστώθηκε με παρακολούθηση μέσω TLC), αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, προστέθηκε διάλυμα THF (4 mL) της πορφυρίνης Zn[TPPNH₂] (0.072 g, 0.104 mmol) με DIPEA (22 μ L, 0.124 mmol) και η αντίδραση συνεχίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Με την πάροδο του χρόνου, προστέθηκαν περίσσεια από την πορφυρίνη Zn[TPPNH₂] (0.214 g, 0.624 mmol) και από την DIPEA (65 μ L, 0.372 mmol) και η αντίδραση συνεχίστηκε για άλλες 24h στους 65°C. Οι πτητικές ουσίες απομακρύνθηκαν με απόσταξη υπό κενό και αφού επαναδιαλύθηκε το στερεό υπόλειμμα σε CH₂Cl₂, υποβλήθηκε σε καθαρισμό με κολώνα χρωματογραφίας (silica gel, CH₂Cl₂/αιθυλικός αιθυλεστέρας 5%). Απομονώθηκαν 0.068 g από το προϊόν **32** σε καλή απόδοση (59%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/MeOD = 1/0.01): δ (ppm) 9.05 (*d*, *J* = 4.8Hz, 2H), 8.91 (*m*, 15H), 8.68 (*m*, 9H), 8.38 (*d*, *J* = 7.8Hz, 5H), 8.20 (*m*, 17H), 8.07 (*d*, *J* = 7.8Hz, 9H), 7.73 (*m*, 13H), 7.60 (*s br*, 4H), 7.19 (*s*, 1H), 7.12 (*s br*, 1H), 6.99 (*s*, 1H), 4.08 (*s*, 6H), 2.52 (*s*, 3H), 1.52 (*s*, 12H), -2.66 (*s*, 2H). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₁₄₃H₁₀₀N₁₈O₂Zn₂: 2228.6860 [M]⁺, found 2228.6751. UV-vis (CH₂Cl₂), λ /nm ($\epsilon \times 10^3 / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 419 (746.3), 515 (25.0), 549 (39.0), 589 (12.1), 648 (5.8). Anal. Calcd for C₁₄₃H₁₀₀N₁₈O₂Zn₂: C, 76.91; H, 4.51; N, 11.29. Found: C, 76.54; H, 4.73; N, 11.63.

Βασική υδρόλυση εστέρα. Σε διάλυμα THF (22 mL) της **32** (0.030 g, 0.014 mmol), προστέθηκαν 6 mL MeOH, 7.5 mL H₂O και KOH (0.450 g, 0.008 mol). Μετά από ανάδευση της αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες, οι οργανικοί διαλύτες αποστάχθηκαν υπό κενό και προστέθηκε στάγδην διάλυμα HCl (0.5M), μέχρι το pH να φτάσει περίπου 6. Το ίζημα διηθήθηκε, εκπλύθηκε με νερό, εκχυλίστηκε με CH₂Cl₂ και καθαρίστηκε με κλώνα χρωματογραφίας (silica gel, CH₂Cl₂/EtOH 10%). Το επιθυμητό προϊόν **33 (T1)** απομονώθηκε ως μωβ στερεό, σε απόδοση: 0.026 g (84%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/MeOD = 1/0.01): δ (ppm) 8.84 (*s*, 4H), 8.74 (*m*, 11H), 8.60 (*s br*, 9H), 8.31 (*d*, *J* = 6.9Hz, 4H), 8.11 (*m*, 24H), 7.61 (*s br*, 18H), 7.23 (*s*, 4H), 7.21 (*s*, 1H), 6.86 (*s*, 2H), 2.46 (*s*, 6H), 1.32 (*s*, 12H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃/MeOD = 1/0.01): δ (ppm) 170.6, 150.1, 143.9, 143.3, 139.5, 138.5, 137.8, 135.2, 134.6, 131.9, 128.2, 127.8, 127.3, 126.5, 120.7, 118.5, 58.5, 50.1, 49.9, 49.7, 49.6, 49.4, 49.2, 49.1, 45.9, 32.1, 30.4, 29.8, 29.4, 22.8, 21.6, 14.2, 8.6, 8.1, 1.1; HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₁₄₂H₉₈N₁₈O₂Zn₂, 2214.6703 [M]⁺, found 2214.6712. UV-vis (THF), λ/nm (ε×10⁻³/M⁻¹ cm⁻¹): 424 (817.7), 515 (25.1), 555 (35.0), 596 (17.8), 650 (7.2). Anal. Calcd for C₁₄₂H₉₈N₁₈O₂Zn₂: C, 76.85; H, 4.45; N, 11.36. Found: C, 76.77; H, 4.56; N, 11.42.

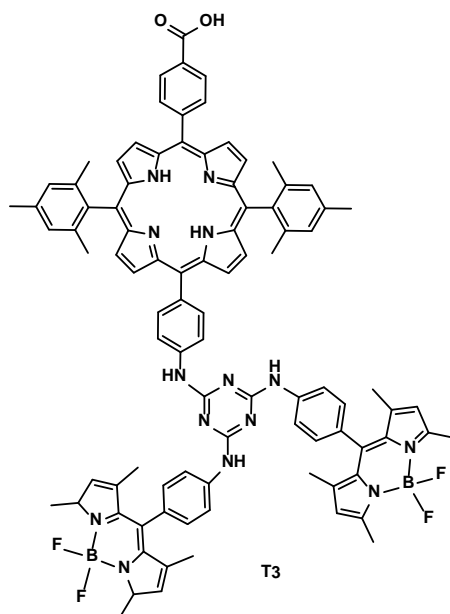
6.4.2. Τριάδα γραμμική με δύο καρβοξυλικά οξέα**6.4.2.1. 5,15-δι(4-αμινοφαινυλο)-10,20-δι(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο)-πορφυρίνη ψευδαργύρου (34).**

Σε διάλυμα CH₂Cl₂ (15 mL) της Por(NH₂)₂ (40 mg, 0.055 mmol) προστέθηκε κορεσμένο διάλυμα (4 mL) του Zn(CH₃COO)₂·2H₂O σε MeOH (500 mg/20 mL) και η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Η οργανική φάση εκπλύθηκε με H₂O (3×10 mL), ξηράνθηκε με Na₂SO₄ και αποστάχθηκε ο διαλύτης υπό κενό. Το στερεό υπόλειμμα καθαρίστηκε με κολώνα χρωματογραφίας (silica gel, CH₂Cl₂/EtOH 1%) αποδίδοντας 38 mg από το μωβ στερεό επιθυμητό προϊόν (απόδοση: 87%). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₅₀H₄₂N₆Zn, 790.2762 [M]⁺: found 790.2760. Anal. Calcd for C₅₀H₄₂N₆Zn: C, 75.80; H, 5.34; N, 10.61. Found: C, 75.86; H, 5.49; N, 10.64.

6.4.2.2. Γραμμική τριάδα PorZn-(PorCOOH)₂-(piper)₂ (T2).

Σε διάλυμα THF (2 mL) του κυανουροχλωριδίου (0.0098 g, 0.053 mmol) με DIPEA (11 μ L, 0.064 mmol) προστέθηκε διάλυμα THF (2 mL) της πορφυρίνης **34**, Zn[Por(NH₂)₂], (0.021 g, 0.027 mmol), υπό αέριο N₂ στους 0 °C. Η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση στους 0°C για 15 min, και μετά την ολοκλήρωσή της, αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, προστέθηκαν διάλυμα THF (4 mL) της πορφυρίνης PorCOOH (0.080 g, 0.106 mmol) και DIPEA (22 μ L, 0.128 mmol) και η αντίδραση συνεχίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Τέλος, προστέθηκε περίσσεια από πιπεριδίνη (104 μ L, 1.06 mmol) και DIPEA (230 μ L, 1.32 mmol) και η αντίδραση συνεχίστηκε για άλλες 24 ώρες στους 65°C. Οι πτητικές ουσίες απομακρύνθηκαν με απόσταξη υπό κενό και το στερεό υπόλειμμα, αφού επαναδιαλύθηκε σε CH₂Cl₂, υποβλήθηκε σε καθαρισμό με κολώνα χρωματογραφίας (silica gel, CH₂Cl₂/EtOH 4%). Από την επιθυμητή τριάδα **36** (**T2**) απομονώθηκαν 0.025 g, σε απόδοση 36.6%. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ_H (ppm) 11.34 (*s*, 1H), 10.95 (*s*, 1H), 9.74 (*s br*, 4H), 8.85 (*m*, 10H), 8.61 (*s br*, 10H), 8.32 (*s br*, 16H), 8.03 (*m*, 12H), 7.27 (*s br*, 12H), 3.37 (*s br*, 16H), 3.22 (*s*, 4H), 1.70 (*s br*, 36H), 1.19 (*s*, 18H), -2.74 (*s*, 4H). HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₁₆₈H₁₄₅N₂₄O₄Zn, 2626.1094 [M+H]⁺: found 2626.1127. UV-vis (CHCl₃), λ / nm ($\epsilon \times 10^{-3} / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 423 (991.0), 516 (33.2), 551 (41.6), 591 (15.9), 648 (8.4). Anal. Calcd for C₁₆₈H₁₄₄N₂₄O₄Zn: C, 76.77; H, 5.52; N, 12.79. Found: C, 76.51; H, 5.59; N, 12.64.

6.4.3. Τριάδα πορφυρίνης – BODIPY

6.4.3.1. Τριάδα PorCOOH-(BDP)₂ 39 (T3).

Σε διάλυμα THF (2 mL) του κυανουροχλωριδίου (0.0098 g, 0.053 mmol) με DIPEA (11 μ L, 0.064 mmol) προστέθηκε διάλυμα THF (2 mL) της πορφυρίνης PorCOOH (0.040 g, 0.053 mmol), υπό αέριο N₂ στους 0°C. Η αντίδραση έμεινε υπό ανάδευση στους 0°C για 15 min, και μετά την ολοκλήρωσή της, που διαπιστώθηκε με TLC, αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, προστέθηκε διάλυμα THF (4 mL) της NH₂-BDP (0.027 g, 0.08 mmol) με DIPEA (22 μ L, 0.128 mmol) και η αντίδραση συνεχίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Με την πάροδο του χρόνου, προστέθηκε περίσσεια από την NH₂-BDP (0.090 g, 0.265 mmol) και την DIPEA (92 μ L, 0.53 mmol) και η αντίδραση αφέθηκε για άλλες 24 ώρες υπό ανάδευση στους 65°C. Οι οργανικές ουσίες αποστάχθηκαν υπό κενό και το στερεό υπόλειμμα, αφού διαλύθηκε σε CH₂Cl₂, υποβλήθηκε σε καθαρισμό με κολώνα χρωματογραφίας (silica gel, CH₂Cl₂). Από το επιθυμητό προϊόν **39** (T3) απομονώθηκαν ως μωβ στερεό 0.038 g, σε απόδοση 47.4%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) 8.75 (*m*, 8H), 8.63 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.54 (*t*, *J* = 8 Hz, 2H), 8.48 (*d*, *J* = 8 Hz, 1H), 8.41 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.37 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.24 (*m*, 2H), 8.07 (*d*, *J* = 8 Hz, 1H), 7.92 (*s br*, 2H), 7.30 (*m*, 6H), 7.24 (*m*, 2H), 5.95 (*s br*, 4H), 2.64 (*s*, 6H), 2.55 (*m*, 6H), 1.85 (*s*, 12H), 1.42 (*m*, 12H), 1.26 (*s*, 6H), -2.62 (*s*, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ_C 171.1, 155.7, 149.4, 147.8, 143.2, 139.7, 138.6, 138.1, 135.3, 134.7, 131.1, 129.1, 128.7, 128.1, 125.1, 122.0, 121.3, 119.0, 116.5, 32.4, 29.9, 26.6, 23.7, 21.9, 21.7; HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₉₂H₈₃B₂F₄N₁₄O₂, 1513.6867 [M+H]⁺: found 1513.6951. UV-vis (CH₂Cl₂), λ / nm ($\epsilon \times 10^{-3}$ / M⁻¹ cm⁻¹): 420 (351.2), 502 (10.2), 550 (9.6), 592 (5.9), 650 (7.0). Anal. Calcd for C₉₂H₈₂B₂F₄N₁₄O₂: C, 73.02; H, 5.46; N, 12.96. Found: C, 73.08; H, 5.64; N, 12.47.

Βιβλιογραφία

- ¹ G. Pagona, G. E. Zervaki, A. S. D. Sandanayaka, O. Ito, G. Charalambidis, T. Hasobe, A. G. Coutsolelos, N. Tagmatarchis, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 9439-9449.
- ² G. E. Zervaki, M. S. Roy, M. K. Panda, P. A. Angaridis, E. Chrissos, G. D. Sharma and A. G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 9813–9825
- ³ G. E. Zervaki, E. Papastamatakis, P. A. Angaridis, V. Nikolaou, M. Singh, R. Kurchania, T. N. Kitsopoulos, G. D. Sharma and A. G. Coutsolelos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 2014, 1020–1033
- ⁴ G. E. Zervaki, V. Tsaka, A. Vatikioti, I. Georgakaki, V. Nikolaou, G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 13550-13564
- ⁵ G. E. Zervaki, A. Nikiforou, V. Nikolaou, G. D. Sharma and A. G. Coutsolelos, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 5652–5664
- ⁶ W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev.* 1965, 140, A1133.
- ⁷ Gaussian 03; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Lyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, G. Inc., Ed.; Wallingford CT: 2004.
- ⁸ C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
- ⁹ A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098.
- ¹⁰ D. A. Zhurko, G. A. Zhurko, *ChemCraft 1.6; Plimus: San Diego, CA*. Available at <http://www.chemcraftprog.com>.
- ¹¹ M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem Phys Lett* 1996, 255, 327.
- ¹² J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* 2005, 105, 2999

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων δυάδων και τριάδων πορφυρινών, καθώς και η εφαρμογή τους ως φωτοευαίσθητοποιητές σε ηλιακά κελιά.

Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρουσιάστηκε η σύνθεση μιας νέας δυάδας πορφυρινών, στην οποία οι πορφυρίνες συνδέονται μεταξύ τους μέσω εστερικών δεσμών σε περιφερειακούς φαινολικούς δακτύλιους. Επιπλέον, διαθέτει ελεύθερη ομάδα καρβοξυλικού οξέος, μέσω της οποίας η δυάδα προσδένεται ομοιοπολικά πάνω σε νανοκώνους άνθρακα, σχηματίζοντας, εν τέλει, ένα νέο νανοδομημένο υβριδικό υλικό. Η μέγιστη απόδοση IPCE του υλικού αυτού βρέθηκε να είναι 9.6%, που είναι μέχρι τώρα η μεγαλύτερη τιμή για υβριδικό – υλικό τύπου δότη – δέκτη που περιέχει νανοκώνους άνθρακα.

Στη συνέχεια, παρουσιάστηκε μια σειρά δυάδων πορφυρινών, στις οποίες οι πορφυρινικοί δακτύλιοι συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας ομάδας τριαζίνης. Οι δυάδες αυτές διαθέτουν ως ομάδες πρόσδεσης καρβοξυλικά οξέα, σε διάφορους συνδυασμούς, μία ή δύο, είτε πάνω στον δακτύλιο της τριαζίνης, είτε πάνω στην πορφυρίνη, είτε και στα δύο. Κατά την εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψελίδες DSSC, ελήφθησαν οι τιμές της απόδοσης μετατροπής ενέργειας (%PCE) σε ηλεκτρικό ρεύμα. Έτσι, γίνεται μια σύγκριση μεταξύ τους, για να διαπιστωθεί πότε υπάρχει μεγαλύτερη απόδοση σε ρεύμα: ως προς τον αριθμό, με μία καρβοξυλική ομάδα ή με δυο, και ως προς τη θέση, πάνω στις πορφυρίνες, στην τριαζίνη ή και στα δύο.

Στο τέλος, παρουσιάστηκαν δύο τριάδες πορφυρινών, μία γραμμική με δύο ομάδες πρόσδεσης, και άλλη μία σε σχήμα «προπέλας» με μία ομάδα πρόσδεσης. Επιπλέον, παρουσιάστηκε άλλη μία τριάδα, πορφυρίνης – BODIPY, εκμεταλλευόμενοι έτσι τις ιδιότητες και ενός δεύτερου χρωμοφόρου.

Σε κάθε περίπτωση, οι πορφυρίνες (τα χρωμοφόρα στην τελευταία περίπτωση) συνδέονται μεταξύ τους μέσω της 1,3,5-τριαζίνης. Είναι αξιοσημείωτη η δυνατότητα που προσδίδει η χρήση της, να συντίθενται με επιτυχία ενώσεις με διαφορετικές ομάδες γύρω από τον δακτύλιό της.

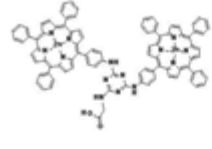
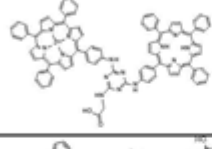
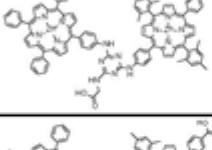
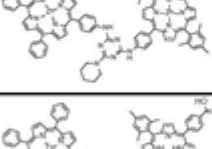
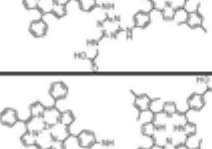
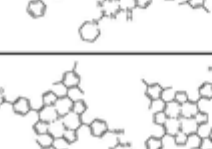
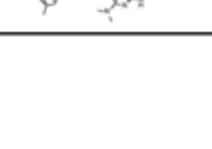
Στον παρακάτω πίνακα συγκεντρώνονται οι φωτοβολταϊκές παράμετροι που προέκυψαν από τα ηλιακά κελιά DSSC κάθε δυάδας και τριάδας που προαναφέρθηκε.

Στην περίπτωση των δυάδων, οι δυάδες **D4** και **D6**, οι οποίες διαθέτουν δύο ομάδες πρόσδεσης, μία πάνω στην πορφυρίνη και μία πάνω στον δακτύλιο την τριαζίνης, εμφανίζουν τη μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής ενέργειας σε ηλεκτρικό ρεύμα (5.28% και 5.44%, αντίστοιχα) σε σχέση με τις αντίστοιχες δυάδες που διαθέτουν μία ομάδα πρόσδεσης.

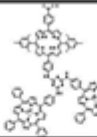
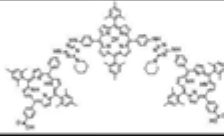
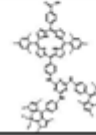
Στην περίπτωση των τριάδων, η μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής ενέργειας σε ηλεκτρικό ρεύμα επιτυγχάνεται από την τριάδα **T2** (5.88% παρουσία συννευαισθητοποιητή CDCA), η οποία διαθέτει δύο καρβοξυλικές ομάδες πρόσδεσης, σε σύγκριση με την **T1** που διαθέτει μόνο μία (απόδοση μετατροπής ενέργειας 5.56% παρουσία CDCA).

Τέλος, συνδυάζοντας πορφυρίνη με άλλο χρωμοφόρο, όπως είναι η BODIPY, επιτυγχάνεται απόδοση PCE 5.17%, ενώ σε ακόμα καλύτερα αποτελέσματα οδήγησε η παρεμβολή γραφενίου (στην ανηγμένη μορφή) μεταξύ του ημιαγωγού TiO₂ του ηλεκτροδίου της ανόδου και της χρωστικής, ενισχύοντας την απόδοση σε ηλεκτρικό ρεύμα στο 6.20%. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι, μια σχετικά μεγάλη αλλαγή στη δομή της χρωστικής, όπως είναι ο συνδυασμός της πορφυρίνης με άλλα χρωμοφόρα, αλλά ακόμα και μια μικρή αλλαγή, όπως είναι η θέση και ο αριθμός των ομάδων πρόσδεσης, αλλά και η τροποποίηση του ηλεκτροδίου της ανόδου, έχουν άμεσο αντίκτυπο στο αποτέλεσμα κατά την εφαρμογή σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες.

Πίνακας 7.1 Αποτελέσματα για τις δυάδες που μελετήθηκαν

Ένωση	Διάταξη	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
D2		8.82	0.63	0.65	3.61
D3		9.94	0.63	0.68	4.46
D4		10.78	0.68	0.72	<u>5.28</u>
D5		8.56	0.62	0.63	3.50
D6		11.44	0.68	0.70	<u>5.44</u>
D7		9.84	0.62	0.68	4.15
D8		10.32	0.68	0.68	4.56

Πίνακας 7.2 Αποτελέσματα για τις τριάδες που μελετήθηκαν

T1		10.94	0.66	0.68	4.91
T1/CDCA		12.42	0.64	0.70	5.56
T2/CDCA		12.18	0.65	0.72	<u>5.88</u>
T3/TiO ₂		10.86	0.68	0.70	5.17
T3/rGO/TiO ₂		12.52	0.66	0.75	<u>6.20</u>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακες με Καρτεσιανές Συντεταγμένες των ενώσεων από
τους Θεωρητικούς Υπολογισμούς DFT**

Πίνακας Π1. Συντεταγμένες στην αέρια φάση της βέλτιστης γεωμετρικής δομής της διάδας **D2** (B3LYP/LANL2DG/6-31G*). E = - 4628.3609296 Hartree / σωματίδιο.

Zn	21.371046	-30.86656	-13.087993
N	23.230456	-31.467933	-12.407739
N	22.069988	-30.904092	-15.034605
C	23.604725	-31.619803	-11.092802
C	25.022143	-31.904827	-11.032634
H	25.593104	-32.046369	-10.126764
C	25.482776	-31.927776	-12.314615
H	26.497423	-32.093925	-12.645979
C	24.354559	-31.65509	-13.178142
C	24.421178	-31.558919	-14.585
C	23.349249	-31.213015	-15.434934
C	23.427769	-31.133452	-16.877618
H	24.309688	-31.335512	-17.46768
C	22.196702	-30.761824	-17.327254
H	21.893825	-30.59419	-18.350465
C	21.341428	-30.626839	-16.167708
C	22.760941	-31.483617	-9.96807
C	25.746625	-31.837312	-15.227681
C	26.477503	-30.809327	-15.844639
H	26.073268	-29.800822	-15.848596
C	27.713071	-31.06904	-16.439793
H	28.266033	-30.258865	-16.908005
C	28.239591	-32.362342	-16.42894
C	27.522717	-33.393711	-15.818824
H	27.922472	-34.404402	-15.809263
C	26.287643	-33.132912	-15.223075
H	25.72932	-33.938198	-14.753711
C	23.366595	-31.740944	-8.623899
C	23.512242	-30.716608	-7.676727

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	23.180819	-29.71334	-7.930439
C	24.079994	-30.939274	-6.423066
H	24.188223	-30.13307	-5.7124
C	24.525894	-32.225129	-6.078353
C	24.38406	-33.261418	-7.019055
H	24.718693	-34.265577	-6.766022
C	23.817236	-33.021615	-8.264923
H	23.714616	-33.840918	-8.970737
N	19.51116	-30.267412	-13.768782
N	20.672799	-30.827375	-11.141201
C	19.137806	-30.110952	-15.083309
C	17.723991	-29.807741	-15.143234
N	17.155979	-29.654384	-16.049148
C	17.263979	-29.78152	-13.861271
H	16.251823	-29.602081	-13.529191
C	18.389291	-30.069041	-12.998001
C	18.321994	-30.169134	-11.592038
C	19.391871	-30.523696	-10.742334
C	19.307134	-30.622421	-9.301497
H	18.422284	-30.429715	-8.712682
C	20.535821	-31.002202	-8.851737
H	20.832571	-31.187841	-7.829912
C	21.397008	-31.119522	-10.008708
C	19.979189	-30.259624	-16.20671
C	16.997226	-29.886889	-10.949048
C	16.254297	-30.916083	-10.348873
H	16.64845	-31.928556	-10.357761
C	15.019479	-30.652372	-9.753875
H	14.457043	-31.463427	-9.298652
C	14.505698	-29.353911	-9.748529
C	15.234589	-28.321367	-10.342167
H	14.844577	-27.306826	-10.339486

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	16.469126	-28.586108	-10.937412
H	17.036759	-27.780113	-11.394277
C	19.370991	-30.016251	-17.555273
C	19.180612	-31.073112	-18.459816
H	19.4754	-32.077826	-18.169765
C	18.612984	-30.84647	-19.714658
H	18.469698	-31.678721	-20.398901
C	18.225771	-29.557666	-20.087621
C	18.409155	-28.497857	-19.19708
H	18.114572	-27.490567	-19.479933
C	18.9762	-28.725638	-17.942103
H	19.122932	-27.898315	-17.25323
Zn	30.407034	-31.163065	7.710078
N	29.616203	-30.784727	9.584216
N	32.310295	-31.19374	8.520896
C	28.291807	-30.552523	9.874914
C	28.169555	-30.180365	11.267933
H	27.247671	-29.918576	11.766406
C	29.423011	-30.201772	11.801262
H	29.710385	-29.961298	12.814434
C	30.331103	-30.586383	10.742388
C	31.731321	-30.701022	10.882886
C	32.63828	-30.990112	9.840948
C	34.070976	-31.121269	10.000064
H	34.608022	-31.024198	10.932307
C	34.589984	-31.383	8.767994
H	35.628461	-31.529722	8.508894
C	33.480881	-31.435358	7.840224
C	27.21704	-30.636723	8.963522
C	32.300873	-30.48886	12.253013
C	33.104476	-29.372549	12.535503
H	33.308115	-28.65327	11.747085

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	33.63197	-29.176294	13.812779
H	34.24761	-28.303043	14.012373
C	33.365372	-30.093516	14.831435
C	32.567531	-31.207862	14.563918
H	32.357715	-31.929766	15.348942
C	32.039887	-31.402846	13.286573
H	31.42417	-32.27381	13.079719
C	25.838627	-30.408867	9.504333
C	25.081523	-29.297829	9.09842
H	25.510028	-28.596384	8.388
C	23.798138	-29.084019	9.603433
H	23.230833	-28.214815	9.280866
C	23.246984	-29.978976	10.522857
C	23.988433	-31.088561	10.934024
H	23.566182	-31.793795	11.6452
C	25.272444	-31.300623	10.429843
H	25.844241	-32.168318	10.74676
N	31.194697	-31.577378	5.84315
N	28.506989	-31.100048	6.893114
C	32.526783	-31.733437	5.538453
C	32.663832	-31.985999	4.120545
H	33.59739	-32.151746	3.602811
C	31.410574	-31.967756	3.586505
H	31.135587	-32.104534	2.55094
C	30.486534	-31.722547	4.672955
C	29.083124	-31.642771	4.538233
C	28.17546	-31.373349	5.586199
C	26.734898	-31.377589	5.452562
H	26.192575	-31.586039	4.541938
C	26.216272	-31.097362	6.68086
H	25.173399	-31.036432	6.955719
C	27.331944	-30.919718	7.584769

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	33.597755	-31.677703	6.455508
C	28.50934	-31.874433	3.175375
C	28.594642	-33.131471	2.555348
H	29.076864	-33.953159	3.077147
C	28.06435	-33.3448	1.288687
H	28.139577	-34.330757	0.833979
C	27.428217	-32.304234	0.588008
C	27.332494	-31.042383	1.195987
H	26.851004	-30.233024	0.666557
C	27.867548	-30.846778	2.468478
H	27.791489	-29.862345	2.922142
C	34.978846	-31.892588	5.910326
C	35.682363	-33.076783	6.180577
H	35.212961	-33.844808	6.789225
C	36.967002	-33.275896	5.671742
H	37.494679	-34.201061	5.88869
C	37.570023	-32.293575	4.883489
C	36.880541	-31.110994	4.607653
H	37.343352	-30.339008	3.998368
C	35.596203	-30.912677	5.117214
H	35.063493	-29.989598	4.90565
H	38.570051	-32.448522	4.487268
C	26.312779	-31.865297	-1.65276
N	26.010829	-32.564234	-2.764536
N	26.066248	-30.567101	-1.450221
C	25.414308	-31.840948	-3.725956
C	25.464199	-29.961311	-2.493314
N	25.111886	-30.535583	-3.658591
H	33.775986	-29.940899	15.825974
H	13.544228	-29.148357	-9.285565
H	17.784116	-29.380658	-21.064659
N	25.115407	-32.565069	-4.851412

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	25.3998	-33.531357	-4.753697
N	26.927667	-32.616993	-0.685605
H	27.05499	-33.574934	-0.985655
N	25.192122	-28.644699	-2.342336
H	25.452196	-28.19744	-1.472862
C	24.556609	-27.831716	-3.345316
H	23.561314	-28.210982	-3.613459
H	25.134046	-27.801424	-4.27933
C	24.415575	-26.419922	-2.812669
O	24.783866	-26.048399	-1.72
O	23.822421	-25.615381	-3.716027
H	23.766721	-24.730207	-3.308325
H	22.247386	-29.813081	10.915658
H	29.201506	-32.56489	-16.892295

Πίνακας Π2. Συντεταγμένες της βέλτιστης γεωμετρικής δομής στην αέρια φάση της δυάδας **D3** (B3LYP/LANL2DG/6-31G*). E = -4563.8721198 Hartree/σωματίδιο.

Zn	21.362855	-30.864621	-13.086244
N	23.226635	-31.459276	-12.412131
N	22.055659	-30.899281	-15.035128
C	23.605656	-31.610183	-11.098455
C	25.024314	-31.889928	-11.042906
H	25.598701	-32.029591	-10.138914
C	25.480925	-31.91081	-12.326359
H	26.495114	-32.073089	-12.661022
C	24.348944	-31.642097	-13.186192
C	24.410693	-31.545467	-14.593234
C	23.334755	-31.203388	-15.439647
C	23.408308	-31.123365	-16.882565
H	24.289068	-31.322038	-17.475495
C	22.174405	-30.756315	-17.328164
H	21.867611	-30.589713	-18.350375
C	21.322392	-30.624663	-16.165832
C	22.764936	-31.477667	-9.970975
C	25.735034	-31.819164	-15.240206
C	26.460334	-30.788679	-15.859561
H	26.052548	-29.781602	-15.862306
C	27.694901	-31.04413	-16.458633
H	28.243532	-30.232064	-16.928662
C	28.225961	-32.335587	-16.449396
C	27.514633	-33.369414	-15.836954
H	27.917925	-34.37871	-15.82863
C	26.28057	-33.112872	-15.237282
H	25.726549	-33.920063	-14.766094
C	23.375851	-31.734017	-8.629005

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	23.520944	-30.710233	-7.681152
H	23.184907	-29.707917	-7.93254
C	24.093966	-30.932223	-6.429741
H	24.20166	-30.126436	-5.718508
C	24.545872	-32.216797	-6.088168
C	24.404592	-33.252541	-7.029531
H	24.743824	-34.255737	-6.778814
C	23.832511	-33.013425	-8.2731
H	23.730494	-33.832268	-8.979528
N	19.498627	-30.272212	-13.760908
N	20.670746	-30.82849	-11.137166
C	19.120388	-30.117156	-15.074211
C	17.705262	-29.819249	-15.129505
H	17.133719	-29.66804	-16.033558
C	17.249362	-29.794703	-13.846044
H	16.237634	-29.619047	-13.510656
C	18.378548	-30.078057	-12.986455
C	18.316146	-30.178585	-11.580286
C	19.390023	-30.529505	-10.734107
C	19.31025	-30.628993	-9.293034
H	18.426613	-30.43961	-8.701333
C	20.541687	-31.004631	-8.847336
H	20.842308	-31.18961	-7.826522
C	21.399589	-31.118478	-10.00709
C	19.958644	-30.262642	-16.200372
C	16.992468	-29.901051	-10.933012
C	16.255213	-30.932757	-10.33016
H	16.653003	-31.943797	-10.340034
C	15.021373	-30.673336	-9.731256
H	14.463346	-31.486293	-9.274002
C	14.502922	-29.37674	-9.724586
C	15.226158	-28.341731	-10.320841

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	14.832501	-27.328604	-10.317163
C	16.459713	-28.602182	-10.919996
H	17.022952	-27.79427	-11.378908
C	19.345062	-30.021779	-17.546939
C	19.156	-31.079496	-18.450761
H	19.455811	-32.082977	-18.161595
C	18.583334	-30.855296	-19.703747
H	18.441179	-31.688196	-20.387435
C	18.189658	-29.568116	-20.075547
C	18.371642	-28.507485	-19.185698
H	18.07201	-27.501436	-19.46766
C	18.943743	-28.732819	-17.932575
H	19.089336	-27.90484	-17.244249
N	29.593945	-30.780373	9.618289
N	32.279714	-31.213157	8.531013
C	28.258378	-30.544122	9.854481
C	28.151567	-30.168155	11.234875
H	27.228177	-29.900124	11.725733
C	29.406277	-30.192902	11.783656
H	29.681648	-29.948783	12.798608
C	30.334063	-30.583821	10.761991
C	31.727837	-30.71163	10.892238
C	32.618879	-31.016478	9.840206
C	34.059631	-31.160294	10.033153
H	34.583904	-31.069956	10.973474
C	34.582797	-31.42404	8.812327
H	35.620181	-31.581823	8.554646
C	33.457655	-31.458346	7.882368
C	27.210526	-30.638404	8.922312
C	32.292	-30.488278	12.262492
C	33.100904	-29.373203	12.534913
H	33.314035	-28.66639	11.737949

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	33.622482	-29.164271	13.812437
H	34.243254	-28.292928	14.004159
C	33.343782	-30.066381	14.841439
C	32.540212	-31.178872	14.58398
H	32.321784	-31.889515	15.376869
C	32.01859	-31.387022	13.306122
H	31.400367	-32.257952	13.106654
C	25.82773	-30.395681	9.444986
C	25.08478	-29.282981	9.018045
H	25.527103	-28.594116	8.304009
C	23.79753	-29.053761	9.505842
H	23.240561	-28.184261	9.166603
C	23.228923	-29.933885	10.429108
C	23.956512	-31.044553	10.861307
H	23.520247	-31.738696	11.574909
C	25.244505	-31.272408	10.374209
H	25.804648	-32.142301	10.705625
N	31.227386	-31.578523	5.80966
N	28.545523	-31.111105	6.888361
C	32.571394	-31.735021	5.5582
C	32.695152	-31.98279	4.150814
H	33.631461	-32.151809	3.640439
C	31.440547	-31.962371	3.601358
H	31.178182	-32.102759	2.563646
C	30.495185	-31.719022	4.652542
C	29.096321	-31.646684	4.531595
C	28.202206	-31.387644	5.594225
C	26.751374	-31.412664	5.4335
H	26.22059	-31.63533	4.519253
C	26.228486	-31.130702	6.650485
H	25.185621	-31.079156	6.927914
C	27.362442	-30.937943	7.550083

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	33.613331	-31.690918	6.499487
C	28.529324	-31.875719	3.165718
C	28.623324	-33.129593	2.540638
H	29.105271	-33.952084	3.061472
C	28.098177	-33.339965	1.27129
H	28.178681	-34.32382	0.812984
C	27.458956	-32.299471	0.573361
C	27.355717	-31.040452	1.186333
H	26.871527	-30.231313	0.659025
C	27.885808	-30.847493	2.46115
H	27.803004	-29.865952	2.919608
C	34.998865	-31.914607	5.968793
C	35.676606	-33.118641	6.215819
H	35.185148	-33.893366	6.797845
C	36.964578	-33.32667	5.719349
H	37.473189	-34.26634	5.918655
C	37.595691	-32.334235	4.966367
C	36.931194	-31.132519	4.713159
H	37.41618	-30.352816	4.1316
C	35.64338	-30.924939	5.210496
H	35.130448	-29.98654	5.018358
H	38.598464	-32.496234	4.580041
C	26.342564	-31.85795	-1.666529
N	26.041538	-32.555702	-2.779162
N	26.091211	-30.561337	-1.460513
C	25.439638	-31.832881	-3.737717
C	25.484257	-29.955739	-2.50097
N	25.131811	-30.529028	-3.666745
H	33.750007	-29.903673	15.83617
H	13.542219	-29.174542	-9.258562
H	17.744067	-29.393002	-21.051138
N	25.141147	-32.556054	-4.863795

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	25.429606	-33.521375	-4.768452
N	26.962705	-32.60949	-0.70234
H	27.092618	-33.566301	-1.004883
N	25.207066	-28.64068	-2.346557
H	25.466228	-28.194404	-1.47628
C	24.56482	-27.828451	-3.345901
H	23.570671	-28.211969	-3.612234
H	25.139603	-27.793162	-4.281355
C	24.418352	-26.418629	-2.809462
O	24.787578	-26.048076	-1.7168
O	23.819046	-25.614792	-3.709367
H	23.759944	-24.730917	-3.299319
H	22.226168	-29.755825	10.808273
H	29.187086	-32.534802	-16.915827
H	30.82912	-31.374819	6.720774
H	29.987435	-31.023449	8.714843

Πίνακας Π3. Καρτεσιανές συντεταγμένες των δυνάδων **D4** και **D5** βελτιστοποιημένων με το συναρτησιακό DFT/B3LYP/TZVP (οι μονάδες είναι σε Ångströms).

D4				D5			
άτομο	x	Y	z	άτομο	x	y	z
c	11.246	6.453	-4.980	c	11.309	6.329	-4.991
c	9.339	5.777	-3.526	c	9.389	5.663	-3.548
c	8.368	4.814	-9.517	c	8.373	4.896	-9.561
c	6.490	4.073	-8.056	c	6.473	4.182	-8.114
n	10.705	6.116	-6.197	n	10.756	6.040	-6.214
n	8.497	5.296	-4.498	n	8.529	5.240	-4.531
n	7.006	4.459	-6.843	n	7.005	4.516	-6.894
n	9.232	5.240	-8.538	n	9.251	5.271	-8.574
c	12.563	7.009	-5.182	c	12.640	6.853	-5.182
c	8.702	5.644	-2.237	c	8.755	5.505	-2.261
c	8.964	5.046	-10.812	c	8.974	5.142	-10.850
c	5.221	3.420	-7.847	c	5.180	3.572	-7.919
c	10.353	5.720	-9.168	c	10.386	5.732	-9.194
c	10.184	5.601	-10.597	c	10.211	5.654	-10.625
c	11.633	6.440	-7.155	c	11.690	6.362	-7.167
c	12.804	6.994	-6.517	c	12.878	6.865	-6.518
c	4.983	3.424	-6.510	c	4.945	3.550	-6.582
c	6.101	4.085	-5.880	c	6.090	4.150	-5.938
c	7.356	4.863	-3.870	c	7.378	4.821	-3.911
c	7.480	5.093	-2.449	c	7.516	4.997	-2.485
zn	8.860	5.278	-6.519	zn	8.885	5.267	-6.553
c	6.330	3.816	-10.517	c	6.304	3.986	-10.581
c	6.714	2.681	-11.237	c	6.655	2.857	-11.328
c	5.212	4.535	-10.951	c	5.206	4.746	-10.996
c	5.999	2.275	-12.360	c	5.927	2.496	-12.457

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

h	7.576	2.112	-10.910	h	7.501	2.257	-11.015
c	4.498	4.133	-12.075	c	4.480	4.389	-12.128
h	4.905	5.419	-10.403	h	4.925	5.625	-10.428
c	4.889	3.000	-12.783	c	4.838	3.262	-12.862
h	6.307	1.388	-12.902	h	6.210	1.614	-13.020
h	3.638	4.706	-12.400	h	3.636	4.994	-12.438
h	4.333	2.685	-13.658	h	4.272	2.983	-13.743
c	11.388	6.749	-2.522	c	11.466	6.554	-2.526
c	11.093	7.963	-1.893	c	11.199	7.753	-1.859
c	12.412	5.956	-1.997	c	12.477	5.725	-2.030
c	11.804	8.372	-0.770	c	11.923	8.115	-0.727
h	10.303	8.589	-2.292	h	10.420	8.407	-2.234
c	13.124	6.365	-0.874	c	13.201	6.085	-0.898
h	12.649	5.011	-2.473	h	12.693	4.791	-2.536
c	12.822	7.574	-0.256	c	12.926	7.281	-0.243
h	11.564	9.318	-0.297	h	11.704	9.050	-0.225
h	13.913	5.735	-0.479	h	13.979	5.428	-0.527
h	13.376	7.893	0.619	h	13.490	7.562	0.639
c	12.616	6.706	-9.419	c	12.676	6.655	-9.425
c	13.476	5.767	-9.994	c	13.506	5.705	-10.028
c	12.833	8.062	-9.681	c	12.936	8.010	-9.652
c	14.528	6.172	-10.811	c	14.568	6.099	-10.837
h	13.321	4.713	-9.796	h	13.317	4.651	-9.858
c	13.884	8.468	-10.499	c	13.996	8.405	-10.462
h	12.171	8.800	-9.244	h	12.298	8.756	-9.194
c	14.735	7.524	-11.066	c	14.816	7.451	-11.057
h	15.188	5.430	-11.245	h	15.203	5.349	-11.293
h	14.035	9.523	-10.694	h	14.180	9.460	-10.630
h	15.553	7.841	-11.702	h	15.642	7.758	-11.687
c	5.106	3.848	-3.619	c	5.097	3.874	-3.681

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

c	3.864	4.489	-3.668	c	3.888	4.577	-3.676
c	5.250	2.787	-2.721	c	5.200	2.760	-2.845
c	2.819	4.089	-2.850	c	2.837	4.189	-2.860
h	3.718	5.320	-4.348	h	3.775	5.449	-4.310
c	4.210	2.370	-1.898	c	4.152	2.352	-2.028
h	6.197	2.264	-2.668	h	6.119	2.187	-2.839
c	2.976	3.024	-1.952	c	2.953	3.072	-2.021
h	1.870	4.613	-2.898	h	1.917	4.764	-2.860
h	4.347	1.548	-1.214	h	4.252	1.483	-1.399
c	7.098	4.255	-9.308	c	7.086	4.373	-9.364
c	6.237	4.285	-4.495	c	6.238	4.302	-4.549
c	10.622	6.306	-3.732	c	10.685	6.164	-3.745
c	11.483	6.267	-8.540	c	11.532	6.228	-8.555
c	0.283	1.030	1.437	c	0.286	1.114	1.400
c	1.712	1.864	-0.091	n	1.272	0.469	2.042
n	0.441	1.799	0.366	c	2.492	0.622	1.510
c	-2.223	1.340	1.672	c	1.696	1.942	-0.138
c	-3.268	1.029	2.555	n	0.426	1.870	0.314
c	-2.518	2.077	0.520	n	2.752	1.347	0.397
c	-4.566	1.435	2.292	c	-2.227	1.394	1.634
h	-3.055	0.467	3.458	c	-3.268	1.069	2.517
c	-3.826	2.480	0.275	c	-2.533	2.127	0.483
h	-1.727	2.321	-0.169	c	-4.571	1.460	2.257
c	-4.874	2.170	1.143	h	-3.048	0.508	3.419
h	-5.354	1.181	2.991	c	-3.845	2.517	0.240
h	-4.035	3.045	-0.627	h	-1.745	2.380	-0.207
c	-6.277	2.604	0.851	c	-4.889	2.195	1.110
c	-6.574	3.971	0.983	h	-5.354	1.197	2.957
c	-7.194	1.613	0.462	h	-4.062	3.080	-0.660
n	-7.788	4.561	0.731	c	-6.296	2.618	0.825

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

c	-5.639	4.978	1.428	c	-6.604	3.982	0.957
n	-8.519	1.812	0.164	c	-7.208	1.619	0.444
c	-6.875	0.214	0.297	n	-7.824	4.562	0.713
c	-7.650	5.902	0.993	c	-5.674	4.997	1.395
c	-6.300	6.165	1.430	n	-8.538	1.807	0.156
c	-9.047	0.591	-0.175	c	-6.879	0.222	0.277
c	-8.015	-0.414	-0.087	c	-7.695	5.904	0.974
c	-8.649	6.879	0.862	c	-6.345	6.178	1.401
c	-10.373	0.338	-0.560	c	-9.058	0.580	-0.177
c	-9.969	6.629	0.458	c	-8.018	-0.416	-0.097
c	-8.277	8.301	1.176	c	-8.704	6.872	0.851
c	-11.372	1.314	-0.687	c	-10.385	0.317	-0.550
c	-10.751	-1.086	-0.862	c	-10.024	6.612	0.457
n	-10.505	5.403	0.149	c	-8.341	8.298	1.162
c	-10.980	7.645	0.296	c	-11.393	1.284	-0.671
c	-8.449	8.805	2.479	c	-10.754	-1.111	-0.847
c	-7.753	9.131	0.169	n	-10.553	5.381	0.152
n	-11.221	2.663	-0.475	c	-11.045	7.620	0.302
c	-12.737	1.042	-1.068	c	-8.505	8.800	2.466
c	-10.639	-1.583	-2.172	c	-7.832	9.132	0.150
c	-11.214	-1.924	0.169	n	-11.251	2.635	-0.463
c	-11.816	5.610	-0.199	c	-12.759	1.001	-1.042
c	-12.114	7.021	-0.113	c	-10.651	-1.609	-2.158
c	-8.096	10.128	2.747	c	-11.201	-1.951	0.189
c	-7.414	10.448	0.482	c	-11.868	5.578	-0.186
c	-12.438	3.249	-0.713	c	-12.177	6.986	-0.098
c	-13.394	2.230	-1.081	c	-8.160	10.125	2.732
c	-10.995	-2.908	-2.428	c	-7.500	10.452	0.460
c	-11.560	-3.242	-0.132	c	-12.475	3.211	-0.694
c	-12.728	4.619	-0.598	c	-13.425	2.184	-1.053

c	-7.580	10.968	1.763	c	-10.999	-2.937	-2.408
h	-8.227	10.509	3.755	c	-11.540	-3.272	-0.107
h	-7.007	11.083	-0.299	c	-12.774	4.579	-0.578
c	-11.461	-3.754	-1.424	c	-7.659	10.970	1.744
h	-10.903	-3.288	-3.440	h	-8.285	10.506	3.741
h	-11.915	-3.885	0.667	h	-7.105	11.090	-0.324
c	-14.121	5.058	-0.926	c	-11.449	-3.785	-1.398
c	-15.008	5.446	0.084	h	-10.913	-3.318	-3.421
c	-14.566	5.091	-2.253	h	-11.883	-3.917	0.697
c	-16.300	5.854	-0.217	c	-14.173	5.007	-0.899
h	-14.679	5.421	1.116	c	-15.057	5.389	0.116
c	-15.854	5.501	-2.561	c	-14.626	5.034	-2.223
h	-13.889	4.798	-3.047	c	-16.354	5.787	-0.178
c	-16.733	5.885	-1.545	h	-14.722	5.368	1.146
h	-16.977	6.145	0.575	c	-15.919	5.435	-2.525
h	-16.196	5.533	-3.588	h	-13.952	4.745	-3.020
zn	-9.508	3.609	0.143	c	-16.794	5.814	-1.504
n	1.855	2.671	-1.183	h	-17.028	6.075	0.617
h	0.990	3.125	-1.434	h	-16.267	5.463	-3.549
n	-0.947	0.866	2.010	zn	-9.541	3.596	0.140
h	-0.901	0.277	2.829	n	1.831	2.726	-1.252
c	-18.102	6.316	-1.924	h	0.965	3.179	-1.503
o	-18.528	6.360	-3.055	n	-0.946	0.938	1.973
o	-18.864	6.668	-0.856	h	-0.890	0.362	2.800
h	-19.730	6.929	-1.206	c	-18.169	6.234	-1.875
c	-7.551	8.627	-1.240	o	-18.602	6.276	-3.003
h	-6.871	7.773	-1.268	o	-18.928	6.582	-0.803
h	-8.493	8.296	-1.686	h	-19.797	6.837	-1.149
h	-7.135	9.411	-1.874	c	-7.639	8.630	-1.261
c	-9.002	7.943	3.589	h	-6.955	7.779	-1.294

h	-10.004	7.578	3.352	h	-8.583	8.295	-1.699
h	-8.377	7.065	3.764	h	-7.232	9.416	-1.897
h	-9.060	8.507	4.520	c	-9.041	7.934	3.581
c	-7.237	12.405	2.070	h	-10.042	7.560	3.353
h	-8.106	13.055	1.925	h	-8.407	7.060	3.751
h	-6.911	12.524	3.105	h	-9.096	8.497	4.513
h	-6.442	12.772	1.418	c	-7.325	12.409	2.048
c	-10.140	-0.717	-3.304	h	-8.196	13.055	1.894
h	-10.113	-1.281	-4.237	h	-7.007	12.534	3.084
h	-10.780	0.155	-3.454	h	-6.527	12.778	1.401
h	-9.133	-0.341	-3.107	c	-10.168	-0.741	-3.295
c	-11.341	-1.429	1.589	h	-10.147	-1.305	-4.228
h	-10.378	-1.100	1.988	h	-10.816	0.127	-3.440
h	-12.020	-0.575	1.658	h	-9.162	-0.359	-3.109
h	-11.723	-2.217	2.239	c	-11.319	-1.454	1.610
c	-11.875	-5.171	-1.732	h	-10.355	-1.118	1.999
h	-12.932	-5.220	-2.012	h	-12.004	-0.606	1.684
h	-11.299	-5.583	-2.563	h	-11.689	-2.245	2.264
h	-11.737	-5.823	-0.867	c	-11.854	-5.206	-1.700
h	8.501	4.824	-11.759	h	-12.913	-5.263	-1.974
h	10.903	5.915	-11.337	h	-11.280	-5.616	-2.534
h	13.692	7.327	-7.029	h	-11.707	-5.855	-0.835
h	13.214	7.364	-4.400	n	3.540	0.019	2.126
h	9.135	5.938	-1.296	c	4.908	0.105	1.617
h	6.728	4.865	-1.713	c	3.362	-0.865	3.279
h	4.604	2.997	-8.622	c	5.878	0.520	2.728
h	4.137	3.002	-5.994	h	4.923	0.817	0.799
h	-13.065	7.473	-0.342	c	4.296	-0.465	4.424
h	-10.833	8.700	0.467	h	3.583	-1.895	2.965
h	-5.916	7.133	1.707	c	5.753	-0.391	3.954

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

h	-4.615	4.795	1.708	h	6.898	0.499	2.333
h	-5.901	-0.223	0.447	h	4.188	-1.186	5.239
h	-8.150	-1.462	-0.304	h	6.102	-1.399	3.696
h	-13.136	0.066	-1.289	h	2.320	-0.824	3.580
h	-14.432	2.403	-1.312	h	3.982	0.510	4.812
n	1.263	0.352	2.069	h	6.398	-0.034	4.761
c	2.470	0.496	1.519	h	5.665	1.555	3.014
n	2.759	1.236	0.429	h	5.199	-0.877	1.218
c	4.738	-1.528	3.636	h	8.503	4.958	-11.801
o	5.766	-1.304	3.050	h	10.937	5.964	-11.358
o	4.658	-2.314	4.729	h	13.774	7.187	-7.023
h	5.552	-2.638	4.925	h	13.303	7.169	-4.394
n	3.508	-0.151	2.091	h	9.201	5.755	-1.313
h	4.425	-0.033	1.688	h	6.761	4.765	-1.752
c	3.381	-0.979	3.261	h	4.546	3.193	-8.703
h	2.981	-0.423	4.115	h	4.084	3.149	-6.074
h	2.697	-1.817	3.097	h	-13.133	7.430	-0.321
-	-	-	-	h	-10.905	8.675	0.471
-	-	-	-	h	-5.967	7.150	1.675
-	-	-	-	h	-4.647	4.822	1.668
-	-	-	-	h	-5.901	-0.206	0.420
-	-	-	-	h	-8.146	-1.465	-0.311
-	-	-	-	h	-13.152	0.021	-1.258
-	-	-	-	h	-14.466	2.348	-1.277

Πίνακας Π4. Καρτεσιανές συντεταγμένες των δυάδων **D6** και **D7** βελτιστοποιημένων με το συναρτησιακό DFT/B3LYP/TZVP (οι μονάδες είναι σε Ångströms).

D6				D7			
άτομο	x	Y	z	άτομο	x	y	z
Zn	-10.336	0.362	0.980	Zn	-9.620	-0.930	-0.408
N	-8.776	-0.831	1.575	N	-8.121	-0.712	-1.793
N	-11.431	-0.262	2.600	N	-10.802	-1.824	-1.827
C	-7.580	-0.993	0.922	C	-6.908	-0.101	-1.592
C	-6.785	-1.974	1.621	C	-6.184	-0.058	-2.840
H	-5.806	-2.308	1.322	H	-5.212	0.383	-2.980
C	-7.511	-2.391	2.689	C	-6.966	-0.651	-3.778
H	-7.235	-3.127	3.425	H	-6.750	-0.785	-4.824
C	-8.762	-1.671	2.660	C	-8.182	-1.063	-3.119
C	-9.800	-1.834	3.590	C	-9.262	-1.694	-3.757
C	-11.035	-1.170	3.550	C	-10.473	-2.044	-3.141
C	-12.092	-1.337	4.518	C	-11.571	-2.708	-3.802
H	-12.051	-1.986	5.377	H	-11.584	-3.009	-4.836
C	-13.117	-0.534	4.135	C	-12.554	-2.871	-2.881
H	-14.070	-0.410	4.620	H	-13.521	-3.323	-3.025
C	-12.699	0.145	2.932	C	-12.068	-2.321	-1.638
C	-7.187	-0.338	-0.255	C	-6.441	0.430	-0.377
C	-9.573	-2.802	4.712	C	-9.110	-2.015	-5.213
C	-10.131	-4.082	4.672	C	-9.771	-1.259	-6.186
H	-10.730	-4.372	3.818	H	-10.396	-0.430	-5.878
C	-9.919	-4.982	5.712	C	-9.629	-1.559	-7.537
H	-10.356	-5.972	5.662	H	-10.146	-0.959	-8.277
C	-9.147	-4.614	6.809	C	-8.826	-2.622	-7.938
C	-8.588	-3.341	6.860	C	-8.164	-3.381	-6.979
H	-7.988	-3.045	7.712	H	-7.539	-4.213	-7.281
C	-8.800	-2.442	5.819	C	-8.304	-3.079	-5.628
H	-8.365	-1.451	5.863	H	-7.788	-3.675	-4.884

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	-5.821	-0.641	-0.790	C	-5.068	1.022	-0.364
C	-5.642	-1.479	-1.891	C	-4.869	2.398	-0.231
H	-6.507	-1.930	-2.363	H	-5.731	3.049	-0.143
C	-4.380	-1.767	-2.400	C	-3.599	2.962	-0.208
H	-4.271	-2.423	-3.246	H	-3.471	4.026	-0.105
C	-3.247	-1.203	-1.807	C	-2.472	2.144	-0.321
C	-3.417	-0.363	-0.698	C	-2.659	0.761	-0.455
H	-2.549	0.087	-0.228	H	-1.796	0.109	-0.539
C	-4.680	-0.091	-0.200	C	-3.932	0.214	-0.476
H	-4.785	0.565	0.656	H	-4.047	-0.858	-0.575
N	-11.894	1.558	0.389	N	-11.118	-1.151	0.978
N	-9.241	0.985	-0.639	N	-8.439	-0.032	1.009
C	-13.090	1.721	1.041	C	-12.333	-1.757	0.774
C	-13.886	2.700	0.340	C	-13.068	-1.780	2.016
H	-14.867	3.031	0.637	H	-14.047	-2.207	2.151
C	-13.161	3.114	-0.729	C	-12.288	-1.184	2.954
H	-13.439	3.847	-1.468	H	-12.512	-1.036	3.997
C	-11.910	2.395	-0.699	C	-11.064	-0.788	2.300
C	-10.873	2.556	-1.630	C	-9.983	-0.162	2.939
C	-9.638	1.891	-1.590	C	-8.768	0.181	2.325
C	-8.580	2.060	-2.558	C	-7.661	0.820	2.994
H	-8.622	2.708	-3.417	H	-7.644	1.109	4.032
C	-7.554	1.260	-2.173	C	-6.673	0.975	2.076
H	-6.600	1.136	-2.657	H	-5.698	1.405	2.230
C	-7.972	0.580	-0.970	C	-7.166	0.448	0.826
C	-13.482	1.066	2.219	C	-12.791	-2.300	-0.436
C	-11.101	3.520	-2.755	C	-10.135	0.161	4.395
C	-10.553	4.805	-2.714	C	-9.500	-0.613	5.370
H	-9.959	5.101	-1.858	H	-8.893	-1.457	5.065
C	-10.766	5.702	-3.756	C	-9.643	-0.313	6.721
H	-10.337	6.696	-3.706	H	-9.147	-0.927	7.463
C	-11.530	5.326	-4.857	C	-10.423	0.769	7.118
C	-12.080	4.049	-4.908	C	-11.060	1.547	6.157

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	-12.674	3.747	-5.763	H	-11.666	2.393	6.457
C	-11.867	3.154	-3.865	C	-10.917	1.244	4.806
H	-12.294	2.159	-3.909	H	-11.413	1.854	4.060
C	-14.845	1.376	2.759	C	-14.162	-2.908	-0.444
C	-15.003	2.229	3.854	C	-14.326	-4.296	-0.424
H	-14.127	2.672	4.312	H	-13.451	-4.934	-0.401
C	-16.269	2.517	4.355	C	-15.597	-4.862	-0.430
H	-16.373	3.183	5.203	H	-15.706	-5.939	-0.410
C	-17.397	1.954	3.767	C	-16.725	-4.047	-0.457
C	-17.252	1.103	2.676	C	-16.573	-2.664	-0.477
H	-18.125	0.657	2.214	H	-17.446	-2.022	-0.502
C	-15.986	0.817	2.176	C	-15.302	-2.100	-0.470
H	-15.876	0.152	1.328	H	-15.188	-1.023	-0.488
N	10.894	-0.628	0.886	N	11.436	-1.032	-0.934
N	10.011	2.113	0.450	N	10.719	-1.626	1.830
C	11.049	-1.989	1.003	C	11.526	-0.620	-2.243
C	12.257	-2.195	1.742	C	12.658	-1.294	-2.801
H	12.652	-3.162	2.002	H	12.992	-1.179	-3.819
C	12.782	-0.973	2.053	C	13.201	-2.090	-1.834
H	13.679	-0.775	2.615	H	14.054	-2.741	-1.930
C	11.921	0.034	1.510	C	12.432	-1.929	-0.637
C	12.071	1.422	1.618	C	12.631	-2.573	0.590
C	11.172	2.378	1.111	C	11.829	-2.410	1.735
C	11.394	3.816	1.206	C	12.116	-3.053	3.012
H	12.242	4.296	1.665	H	12.944	-3.711	3.214
C	10.342	4.405	0.598	C	11.157	-2.643	3.869
H	10.157	5.459	0.467	H	11.041	-2.905	4.908
C	9.483	3.328	0.126	C	10.286	-1.750	3.118
C	10.191	-2.980	0.518	C	10.670	0.261	-2.910
C	13.288	1.909	2.340	C	13.792	-3.515	0.670
C	13.182	2.470	3.617	C	13.583	-4.897	0.732
H	12.207	2.546	4.082	H	12.570	-5.281	0.720
C	14.307	2.921	4.293	C	14.653	-5.779	0.801

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	14.213	3.348	5.281	H	14.477	-6.845	0.842
C	15.568	2.820	3.699	C	15.962	-5.291	0.813
C	15.683	2.261	2.424	C	16.180	-3.913	0.754
H	16.662	2.192	1.969	H	17.197	-3.543	0.771
C	14.555	1.810	1.755	C	15.107	-3.037	0.681
H	14.650	1.384	0.764	H	15.285	-1.970	0.642
C	10.597	-4.404	0.776	C	10.996	0.556	-4.348
C	10.180	-5.056	1.950	C	10.467	-0.250	-5.373
C	10.572	-6.377	2.167	C	10.789	0.041	-6.699
H	10.249	-6.875	3.076	H	10.381	-0.586	-7.485
C	11.362	-7.072	1.255	C	11.617	1.108	-7.040
C	11.767	-6.406	0.101	C	12.132	1.891	-6.010
H	12.388	-6.925	-0.621	H	12.785	2.723	-6.252
C	11.399	-5.085	-0.157	C	11.837	1.636	-4.670
N	7.590	1.207	-0.952	N	8.381	0.144	1.701
N	8.471	-1.534	-0.514	N	9.096	0.739	-1.063
C	7.436	2.567	-1.073	C	8.302	-0.249	3.015
C	6.241	2.773	-1.832	C	7.169	0.425	3.571
H	5.851	3.741	-2.099	H	6.844	0.324	4.593
C	5.722	1.552	-2.152	C	6.611	1.200	2.595
H	4.836	1.351	-2.730	H	5.753	1.845	2.682
C	6.571	0.544	-1.593	C	7.374	1.027	1.396
C	6.413	-0.844	-1.693	C	7.156	1.654	0.163
C	7.304	-1.798	-1.168	C	7.967	1.499	-0.977
C	7.072	-3.235	-1.243	C	7.678	2.137	-2.255
H	6.215	-3.712	-1.689	H	6.835	2.775	-2.462
C	8.122	-3.824	-0.633	C	8.657	1.756	-3.103
H	8.300	-4.878	-0.488	H	8.779	2.024	-4.140
C	8.992	-2.748	-0.179	C	9.539	0.877	-2.346
C	8.289	3.560	-0.577	C	9.166	-1.120	3.687
C	5.203	-1.329	-2.426	C	5.968	2.559	0.072
C	5.314	-1.937	-3.680	C	6.120	3.947	-0.001
H	6.292	-2.061	-4.128	H	7.114	4.378	0.008

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	4.192	-2.374	-4.364	C	5.018	4.784	-0.078
H	4.308	-2.832	-5.341	H	5.165	5.858	-0.126
C	2.910	-2.221	-3.818	C	3.716	4.263	-0.088
C	2.786	-1.622	-2.561	C	3.552	2.875	-0.018
H	1.809	-1.505	-2.124	H	2.559	2.460	-0.032
C	3.922	-1.184	-1.889	C	4.668	2.051	0.063
H	3.807	-0.726	-0.914	H	4.520	0.978	0.113
C	7.880	4.984	-0.831	C	8.855	-1.392	5.133
C	8.307	5.645	-1.995	C	9.399	-0.572	6.138
C	7.914	6.966	-2.209	C	9.092	-0.842	7.472
H	8.245	7.470	-3.110	H	9.512	-0.205	8.243
C	7.110	7.652	-1.301	C	8.265	-1.901	7.840
C	6.694	6.976	-0.157	C	7.734	-2.697	6.828
H	6.062	7.489	0.561	H	7.082	-3.523	7.091
C	7.064	5.655	0.097	C	8.014	-2.464	5.481
C	0.480	-2.630	-4.422	C	1.305	5.044	-0.228
N	-0.052	-2.037	-3.356	N	0.751	3.836	-0.229
N	-0.211	-3.201	-5.424	N	0.646	6.211	-0.288
C	-1.400	-2.046	-3.326	C	-0.597	3.854	-0.291
C	-1.535	-3.137	-5.283	C	-0.688	6.108	-0.358
N	-2.194	-2.583	-4.252	N	-1.363	4.934	-0.353
H	-11.697	6.024	-5.668	H	-10.534	1.003	8.170
H	-18.383	2.177	4.157	H	-17.715	-4.487	-0.462
N	-1.926	-1.433	-2.228	N	-1.148	2.601	-0.289
H	-1.208	-1.046	-1.635	H	-0.439	1.884	-0.275
N	1.836	-2.699	-4.583	N	2.666	5.187	-0.165
H	2.083	-3.157	-5.447	H	2.938	6.158	-0.184
H	-8.982	-5.314	7.619	H	-8.717	-2.856	-8.990
N	-2.280	-3.671	-6.286	N	-1.413	7.251	-0.446
C	6.585	4.976	1.357	C	-0.793	8.574	-0.368
H	7.422	4.660	1.983	C	-1.245	9.460	-1.531
H	5.960	5.650	1.944	C	-2.772	9.528	-1.619
H	6.001	4.080	1.135	C	-3.372	8.119	-1.665

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	9.181	4.954	-3.014	C	-2.874	7.258	-0.501
H	9.396	5.619	-3.851	H	0.284	8.444	-0.360
H	10.133	4.641	-2.579	H	-1.085	9.038	0.585
H	8.704	4.055	-3.410	H	-0.820	10.459	-1.400
C	6.725	9.090	-1.538	H	-0.837	9.056	-2.462
H	5.771	9.330	-1.066	H	-3.080	10.102	-2.496
H	7.475	9.770	-1.121	H	-3.163	10.060	-0.743
H	6.642	9.311	-2.603	H	-4.464	8.162	-1.631
C	11.865	-4.416	-1.427	H	-3.099	7.631	-2.606
H	11.021	-4.100	-2.046	H	-3.217	6.234	-0.598
H	12.455	-3.521	-1.218	H	-3.260	7.656	0.447
H	12.481	-5.095	-2.017	C	7.411	-3.364	4.430
C	11.745	-8.510	1.496	H	8.182	-3.870	3.846
H	12.695	-8.755	1.019	H	6.782	-4.126	4.891
H	11.834	-8.725	2.562	H	6.796	-2.802	3.723
H	10.990	-9.191	1.089	C	10.304	0.588	5.803
C	9.321	-4.356	2.974	H	10.611	1.111	6.709
H	9.109	-5.016	3.815	H	11.206	0.255	5.284
H	9.809	-3.459	3.363	H	9.810	1.309	5.148
H	8.367	-4.036	2.546	C	7.978	-2.193	9.291
C	16.803	3.289	4.375	H	7.012	-2.686	9.414
O	17.917	3.221	3.912	H	8.738	-2.855	9.717
O	16.568	3.819	5.604	H	7.971	-1.279	9.888
H	17.429	4.091	5.957	C	12.424	2.522	-3.598
H	-1.765	-4.210	-6.962	H	11.642	3.017	-3.017
C	-3.713	-3.791	-6.224	H	13.030	1.952	-2.891
H	-4.161	-2.849	-5.914	H	13.056	3.293	-4.039
H	-4.087	-4.013	-7.226	C	11.922	1.424	-8.483
C	-4.272	-4.866	-5.297	H	12.889	1.919	-8.586
O	-5.399	-4.855	-4.874	H	11.937	0.519	-9.093
O	-3.390	-5.853	-5.037	H	11.166	2.091	-8.907
H	-3.834	-6.488	-4.452	C	9.561	-1.417	-5.067
H	8.357	0.749	-0.477	H	9.266	-1.927	-5.985

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	10.121	-0.171	0.418	H	10.049	-2.148	-4.418
				H	8.653	-1.094	-4.554
				C	17.142	-6.189	0.886
				O	18.294	-5.823	0.893
				O	16.806	-7.505	0.944
				H	17.638	-8.001	0.987
				H	9.094	-0.158	1.048
				H	10.722	-0.732	-0.281

Πίνακας Π5. Συντεταγμένες της βελτιστοποιημένης γεωμετρικής δομής της διάδας (PorZn)₂-NMe₂ (**D8**) στην αέρια φάση υπολογισμένης από το DFT στο συναρτησιακό B3LYP / 6-31G(d). E = - 5328.032313 Hartree / σωματίδιο.

	x	y	z
C	0.228204000	1.907663000	-1.297364000
C	-0.790721000	1.140416000	-0.817520000
C	-0.195852000	-0.041594000	-0.233521000
N	1.172410000	0.028993000	-0.363245000
C	1.463066000	1.209363000	-1.004234000
C	6.174455000	0.503620000	-1.039538000
C	5.285090000	1.457853000	-1.434048000
C	3.960635000	0.964383000	-1.116917000
N	4.069501000	-0.272615000	-0.528071000
C	5.409094000	-0.581973000	-0.467481000
C	2.755060000	1.661576000	-1.351484000
C	4.814199000	-4.763239000	1.720590000
C	5.834507000	-3.994127000	1.246149000
C	5.240302000	-2.812184000	0.661628000
N	3.872531000	-2.883787000	0.785752000
C	3.580169000	-4.066237000	1.423984000
C	5.968062000	-1.756082000	0.075144000
C	-1.129104000	-3.365891000	1.450357000
C	-0.239815000	-4.325122000	1.833315000
C	1.084738000	-3.826542000	1.527271000
N	0.976008000	-2.581167000	0.953854000
C	-0.362983000	-2.273511000	0.892643000
C	-0.922429000	-1.096120000	0.354234000
C	2.288572000	-4.527278000	1.763003000
C	7.467117000	-1.892411000	0.031137000
C	2.187274000	-5.868682000	2.418756000
C	-2.421275000	-0.958583000	0.402088000
C	2.856177000	2.994047000	-2.026506000
C	8.086532000	-2.513724000	-1.074399000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	9.480792000	-2.628653000	-1.097760000
C	10.280391000	-2.148311000	-0.056655000
C	9.646636000	-1.533377000	1.026691000
C	8.255368000	-1.397375000	1.091658000
C	3.284281000	3.097719000	-3.361798000
C	3.376641000	4.335211000	-3.990242000
C	3.061889000	5.511185000	-3.295514000
C	2.622294000	5.415586000	-1.967309000
C	2.519649000	4.173690000	-1.343499000
C	-3.212674000	-1.447058000	-0.658884000
C	-4.603202000	-1.301407000	-0.593740000
C	-5.233093000	-0.687998000	0.492434000
C	-4.429659000	-0.208027000	1.531075000
C	-3.036508000	-0.332988000	1.507794000
C	2.526838000	-7.041822000	1.728598000
C	2.432782000	-8.301546000	2.317189000
C	1.982567000	-8.421236000	3.641571000
C	1.647103000	-7.251684000	4.347010000
C	1.747591000	-6.002364000	3.745613000
N	1.867435000	-9.636736000	4.333088000
C	-1.513520000	-15.385080000	10.667619000
C	-2.522420000	-15.836593000	11.465281000
C	-2.050727000	-15.763916000	12.830137000
N	-0.765528000	-15.274390000	12.840081000
C	-0.405364000	-15.040623000	11.533589000
C	3.929720000	-13.381775000	12.594616000
C	3.187900000	-13.656427000	11.484601000
C	1.898589000	-14.133472000	11.939377000
N	1.886166000	-14.155777000	13.314446000
C	3.111004000	-13.700406000	13.743299000
C	0.836451000	-14.528105000	11.095212000
C	2.184015000	-14.197897000	18.382673000
C	3.190969000	-13.743775000	17.584602000
C	2.760336000	-13.916678000	16.214791000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

N	1.501909000	-14.473219000	16.202613000
C	1.125281000	-14.663893000	17.510615000
C	3.525442000	-13.566162000	15.084768000
C	-3.155840000	-16.459398000	16.443836000
C	-2.406910000	-16.203495000	17.553272000
C	-1.166145000	-15.607075000	17.102673000
N	-1.178090000	-15.523645000	15.730866000
C	-2.380992000	-16.033685000	15.299128000
C	-2.807861000	-16.136424000	13.960203000
C	-0.106571000	-15.201836000	17.943905000
C	4.901404000	-13.005213000	15.329414000
C	-0.303950000	-15.358225000	19.419782000
C	-4.187236000	-16.689108000	13.716026000
C	1.043599000	-14.396613000	9.619364000
C	6.009824000	-13.870138000	15.433094000
C	7.280332000	-13.325293000	15.658803000
C	7.482836000	-11.949778000	15.787739000
C	6.369275000	-11.109406000	15.680663000
C	5.083870000	-11.609877000	15.454019000
C	1.087425000	-15.528243000	8.788687000
C	1.280702000	-15.406894000	7.418016000
C	1.436308000	-14.143290000	6.819425000
C	1.395022000	-13.002760000	7.637330000
C	1.202037000	-13.142564000	9.010743000
C	-4.367690000	-18.072018000	13.503488000
C	-5.659749000	-18.564507000	13.286059000
C	-6.777806000	-17.726623000	13.268598000
C	-6.576741000	-16.359773000	13.483455000
C	-5.303465000	-15.824823000	13.705852000
C	-1.267447000	-14.596727000	20.102971000
C	-1.453023000	-14.739432000	21.475855000
C	-0.673740000	-15.653890000	22.198066000
C	0.290001000	-16.418729000	21.526982000
C	0.471683000	-16.271274000	20.155854000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

N	1.628791000	-14.123058000	5.430467000
N	2.077490000	-11.232494000	2.626536000
C	1.902579000	-10.943350000	3.914781000
N	1.742947000	-11.829427000	4.923719000
C	1.772533000	-13.103379000	4.522827000
N	1.933506000	-13.534648000	3.258474000
C	2.072108000	-12.558346000	2.346094000
N	2.208277000	-12.918421000	1.038930000
Zn	2.522432000	-1.427927000	0.212497000
Zn	0.361310000	-14.856676000	14.521502000
C	-6.738513000	-0.568831000	0.555437000
C	-2.584388000	-2.118113000	-1.860638000
C	-2.214690000	0.204254000	2.658576000
C	7.622865000	-0.722032000	2.288829000
C	7.269149000	-3.049058000	-2.229193000
C	11.782668000	-2.311419000	-0.089921000
C	3.182256000	6.810429000	-4.032676000
O	3.200301000	6.892438000	-5.238372000
O	3.277768000	7.938823000	-3.275774000
C	2.351816000	-14.309595000	0.640660000
C	2.388839000	-11.927466000	-0.009755000
C	3.913983000	-10.656611000	15.346913000
C	5.848573000	-15.368706000	15.303330000
C	8.859197000	-11.380113000	16.044589000
C	-8.160302000	-18.275817000	13.000779000
C	-3.192993000	-19.025388000	13.514110000
C	-5.142806000	-14.337827000	13.932770000
C	-0.826588000	-15.849887000	23.662142000
O	-1.790725000	-15.063263000	24.207923000
O	-0.174029000	-16.624723000	24.334178000
H	0.149162000	2.852791000	-1.814884000
H	-1.851188000	1.345059000	-0.862477000
H	7.252269000	0.530557000	-1.117510000
H	5.507008000	2.411979000	-1.889670000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	4.887990000	-5.710639000	2.234280000
H	6.895095000	-4.197476000	1.294186000
H	-2.207200000	-3.394938000	1.523537000
H	-0.458707000	-5.287218000	2.272917000
H	9.953285000	-3.105343000	-1.954648000
H	10.249743000	-1.146353000	1.845967000
H	3.535141000	2.193489000	-3.908478000
H	3.689858000	4.414123000	-5.026080000
H	2.320016000	6.301817000	-1.412869000
H	2.176448000	4.112733000	-0.315083000
H	-5.208388000	-1.676867000	-1.416767000
H	-4.898216000	0.278923000	2.384394000
H	2.869496000	-6.968611000	0.700012000
H	2.700066000	-9.191025000	1.765908000
H	1.303504000	-7.325569000	5.376841000
H	1.485603000	-5.114359000	4.313843000
H	1.675289000	-9.565017000	5.323736000
H	-1.521117000	-15.282655000	9.592342000
H	-3.502958000	-16.177758000	11.164164000
H	4.943674000	-13.009554000	12.637939000
H	3.487270000	-13.554936000	10.451716000
H	2.156651000	-14.207716000	19.462643000
H	4.138038000	-13.321178000	17.889432000
H	-4.139409000	-16.905408000	16.397205000
H	-2.666239000	-16.408789000	18.581713000
H	8.132809000	-13.997411000	15.735501000
H	6.503670000	-10.033189000	15.775146000
H	0.977008000	-16.516351000	9.226175000
H	1.316945000	-16.301859000	6.799925000
H	1.507801000	-12.026274000	7.189464000
H	1.165583000	-12.248726000	9.627580000
H	-5.793890000	-19.632998000	13.127947000
H	-7.433974000	-15.688939000	13.479404000
H	-1.867768000	-13.881276000	19.548680000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	-2.196061000	-14.140611000	21.991040000
H	0.882878000	-17.126661000	22.096890000
H	1.214683000	-16.872222000	19.639885000
H	1.660820000	-15.026903000	4.976710000
H	-7.182184000	-0.556212000	-0.445818000
H	-7.047432000	0.345183000	1.074486000
H	-7.182870000	-1.414522000	1.097654000
H	-1.884570000	-1.449515000	-2.375688000
H	-2.015979000	-3.010214000	-1.572155000
H	-3.349904000	-2.424246000	-2.580406000
H	-2.858582000	0.647103000	3.424838000
H	-1.508277000	0.973499000	2.324596000
H	-1.620328000	-0.586364000	3.131663000
H	7.055620000	0.169400000	1.995885000
H	6.920946000	-1.389120000	2.802948000
H	8.385819000	-0.414116000	3.010579000
H	6.558631000	-3.815553000	-1.897786000
H	7.915632000	-3.494868000	-2.991527000
H	6.679827000	-2.257194000	-2.706536000
H	12.164199000	-2.304531000	-1.116699000
H	12.090267000	-3.263259000	0.364002000
H	12.285332000	-1.511238000	0.464035000
H	3.405343000	7.704563000	-2.342348000
H	1.631573000	-14.548308000	-0.151975000
H	2.170842000	-14.950516000	1.500630000
H	3.363033000	-14.500690000	0.253788000
H	3.452145000	-11.780872000	-0.250370000
H	1.877236000	-12.272234000	-0.915313000
H	1.963714000	-10.975397000	0.302441000
H	3.418798000	-10.735375000	14.371903000
H	4.242001000	-9.620506000	15.476557000
H	3.152033000	-10.867833000	16.106528000
H	5.398460000	-15.643362000	14.342218000
H	6.816622000	-15.873604000	15.379963000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	5.194996000	-15.772289000	16.085877000
H	9.630250000	-12.154856000	15.984366000
H	8.923690000	-10.924830000	17.041394000
H	9.111739000	-10.597661000	15.318602000
H	-8.228346000	-19.336577000	13.264598000
H	-8.425859000	-18.186458000	11.938649000
H	-8.924450000	-17.735266000	13.570369000
H	-2.461716000	-18.771049000	12.737837000
H	-3.524152000	-20.054279000	13.341982000
H	-2.660122000	-18.997380000	14.471902000
H	-4.472882000	-13.887995000	13.190602000
H	-6.108612000	-13.826761000	13.869543000
H	-4.711878000	-14.124881000	14.918222000
H	-1.795425000	-15.278713000	25.159062000

Πίνακας Π6. Συντεταγμένες της βέλτιστης γεωμετρίας της τριάδας **T1** στην αέρια φάση (οι φαινυλο- και μεσιτυλο- ομάδες έχουν παραληφθεί) υπολογισμένες από το DFT με το συναρτησιακό B3LYP/LANL2DG/6-31G*. E = - 4628.49864163 Hartree / σωματίδιο.

Zn	-10.83379200	-2.35834000	2.11344700
N	-9.352051000	-2.84464400	0.76991400
N	-11.82013400	-4.11679300	1.68995100
C	-8.243737000	-2.07965000	0.43734400
C	-7.494826000	-2.77072700	-0.60530900
H	-6.596516000	-2.39588600	-1.06399600
C	-8.150936000	-3.93681000	-0.87510000
H	-7.881867000	-4.69341300	-1.59484400
C	-9.322041000	-3.98733300	-0.01632900
C	-10.26495100	-5.01341600	-0.00306400
C	-11.41403300	-5.07928800	0.78013300
C	-12.38686800	-6.16225200	0.77396500
H	-12.32197100	-7.04494200	0.15796400
C	-13.36075600	-5.84000400	1.67554900
H	-14.23893700	-6.41078400	1.93213200
C	-13.00841100	-4.55144800	2.25481700
C	-7.903080000	-0.83487900	0.99346000
H	-10.08699400	-5.84357600	-0.67808200
C	-6.648229000	-0.17803500	0.50853500
C	-6.697330000	1.008885000	-0.23578900
H	-7.662112000	1.445585000	-0.46617500
C	-5.538453000	1.631033000	-0.69363000
H	-5.577680000	2.538728000	-1.27269000
C	-4.281545000	1.071329000	-0.41318100
C	-4.227621000	-0.12069000	0.33296600
H	-3.264075000	-0.56369500	0.56326700
C	-5.389714000	-0.73376300	0.78560800
H	-5.327231000	-1.64631000	1.36622000
N	-12.30646300	-1.87276700	3.46979200

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

N	-9.853203000	-0.59439200	2.51914500
C	-13.42355500	-2.63175600	3.77991400
C	-14.20437100	-1.92911700	4.78819600
H	-15.12673500	-2.29008200	5.21452200
C	-13.55097600	-0.76380700	5.07149300
H	-13.84085300	0.00333200	5.77169400
C	-12.35472200	-0.72428100	4.24289400
C	-11.40756300	0.29590200	4.22970200
C	-10.25636700	0.35556500	3.44645900
C	-9.274119000	1.42593500	3.48054300
H	-9.331140000	2.29396300	4.11786700
C	-8.293820000	1.11154300	2.58424900
H	-7.402970000	1.66992000	2.35541000
C	-8.656533000	-0.15944100	1.96878200
C	-13.74458100	-3.86531300	3.21799300
H	-11.57996000	1.12978700	4.90157100
H	-14.65731500	-4.33768700	3.56412900
N	10.16399700	0.00295000	-1.62351600
N	9.621277000	0.45334000	1.02934500
C	10.08214900	-0.13968600	-2.99362200
C	11.32245500	-0.74709100	-3.41337800
H	11.56047300	-0.99132300	-4.43546600
C	12.10110300	-0.95786900	-2.30328100
H	13.07734800	-1.40709400	-2.25960400
C	11.37190400	-0.47912900	-1.15576000
C	11.74474500	-0.50154700	0.19333400
C	10.89741000	-0.04434900	1.21802300
C	11.26067500	0.00444000	2.64160500
H	12.20697200	-0.30528200	3.05019800
C	10.19034400	0.52116300	3.29584000
H	10.08446500	0.71268400	4.35199000
C	9.165189000	0.80410300	2.28248300
C	9.030816000	0.20406600	-3.83153100
C	13.09315200	-1.03965600	0.53759600

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	13.21919700	-2.18266700	1.34699700
H	12.32381600	-2.67288900	1.70879700
C	14.47609400	-2.68834800	1.66713900
H	14.58280600	-3.57006600	2.28378600
C	15.62406900	-2.05654500	1.17726200
C	15.51076200	-0.91961900	0.37047500
H	16.41866400	-0.44865100	0.01406400
C	14.25542500	-0.41293400	0.05284600
H	14.16072000	0.47733000	-0.55663100
H	9.194479000	-0.00333100	-4.88353200
N	6.805090000	1.57501300	0.40141800
N	7.349400000	1.12516700	-2.25142300
C	6.884856000	1.71376100	1.77115400
C	5.650876000	2.33400300	2.18958100
H	5.413578000	2.57864100	3.21175300
C	4.878970000	2.55980000	1.07707400
H	3.909476000	3.02296800	1.02981700
C	5.604745000	2.07510300	-0.06894200
C	5.232280000	2.10291200	-1.41858000
C	6.075392000	1.63163700	-2.44002900
C	5.710264000	1.57973300	-3.86220600
H	4.764709000	1.89413700	-4.26879000
C	6.776038000	1.05256700	-4.51617400
H	6.879248000	0.85548600	-5.57158700
C	7.800618000	0.76756400	-3.50311800
C	7.934334000	1.36323500	2.61069100
C	3.897380000	2.66914300	-1.76669200
C	3.792276000	3.81797300	-2.56782400
H	4.693598000	4.29774600	-2.92935900
C	2.549728000	4.35051200	-2.88530400
H	2.491380000	5.24346100	-3.49915200
C	1.364319000	3.75586500	-2.41343600
C	1.462962000	2.60578800	-1.61359700
H	0.553749000	2.14608600	-1.26276900

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	2.713303000	2.07850100	-1.30050300
H	2.775335000	1.18210300	-0.69461700
H	7.768849000	1.56775700	3.66296400
C	-1.14425700	4.03247900	-2.49996700
N	-1.44421900	2.95130200	-1.76751200
N	-2.05872500	4.89555200	-3.03535200
C	-2.78075800	2.73967200	-1.57038900
C	-3.33938000	4.59771500	-2.77557200
N	-3.75987300	3.52348600	-2.04227400
N	-3.05795700	1.62728600	-0.82977100
H	-2.21571800	1.13034000	-0.54708500
N	0.150680000	4.36468500	-2.77770800
H	0.219685000	5.20606200	-3.34665300
C	16.98330500	-2.54665100	1.48108300
O	18.03362100	-2.04642500	1.08453100
O	16.95461400	-3.66917300	2.28838500
H	17.89376000	-3.95305100	2.45853900
C	-4.34774500	6.54956300	-4.02048700
C	-3.18275800	7.16378700	-4.50760900
C	-5.59239800	7.13220000	-4.32343000
C	-3.27320300	8.32411400	-5.27266100
C	-5.67223800	8.28979300	-5.08791100
C	-4.51102700	8.90767000	-5.57729200
H	-2.23071600	6.71998400	-4.26788300
H	-6.50285100	6.66664300	-3.96017100
H	-2.36637900	8.79405300	-5.63517900
H	-6.64008000	8.71851300	-5.31852200
C	-3.76588400	8.85894700	-8.42774400
C	-3.48972600	9.19182400	-9.72233100
C	-3.76307400	10.61071200	-9.87597800
C	-3.62209900	11.33254000	-11.05978100
C	-3.90280300	12.68258400	-11.25131200
C	-3.74849500	13.41480400	-12.50003800
C	-4.13354200	14.70411800	-12.26642500

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	-4.53382000	14.79235900	-10.86928000
C	-4.99590500	15.93913500	-10.22757700
C	-5.38435900	16.04012700	-8.89368100
C	-5.86202000	17.24907400	-8.23773700
C	-6.13325500	16.92844700	-6.93822600
C	-5.82922800	15.51510800	-6.76730900
C	-5.96272200	14.79128100	-5.58568100
C	-5.67731300	13.44014400	-5.39817500
C	-5.79880600	12.72538200	-4.13895800
C	-5.41292100	11.43509400	-4.36114000
C	-5.05362200	11.32325200	-5.76970200
C	-4.59407900	10.15475500	-6.40122400
C	-4.20694000	10.07199300	-7.74969400
N	-4.19785200	11.11849700	-8.66025400
N	-4.38125300	13.54723500	-10.28058100
Zn	-4.79511900	13.05926900	-8.32231300
N	-5.22099500	12.56222300	-6.37068000
N	-5.37718300	15.00449100	-7.97310900
H	-3.26108500	10.78270200	-11.92222600
H	-5.05919900	16.84199700	-10.82500500
H	-6.32106700	15.33542700	-4.71852900
H	-3.69078400	7.89125000	-7.96327700
H	-3.14335900	8.54246700	-10.51052900
H	-5.36134400	10.62885400	-3.65046800
H	-6.12607800	13.16498100	-3.21023200
H	-6.50390600	17.57717500	-6.16068700
H	-5.96996800	18.20849000	-8.71802000
H	-4.15039700	15.52578100	-12.96459400
H	-3.39219300	12.98841700	-13.42419300
N	-4.35757200	5.37724700	-3.24247800
H	-5.27198700	5.02673900	-2.96439900
H	7.502512000	1.19911100	-0.25197400
H	9.464980000	0.37482600	-0.96950200

Πίνακας Π7. Καρτεσιανές συντεταγμένες της βελτιστοποιημένης γεωμετρικής δομής της τριάδας $\text{PorZn}-(\text{PorCOOH})_2-(\text{piper})_2$ (**T2**) στην αέρια φάση υπολογισμένη από το DFT με το συναρτησιακό B3LYP / 6-31G(d). $E = -8169.3356734$ Hartree / σωματίδιο.

	x	y	z
C	10.061832000	5.589604000	6.965702000
C	9.889005000	4.259634000	6.774685000
C	8.496979000	4.079576000	6.374229000
N	7.843823000	5.280478000	6.325231000
C	8.775604000	6.216973000	6.670002000
C	5.718324000	9.838697000	6.293822000
C	7.046597000	9.655086000	6.574300000
C	7.319769000	8.246212000	6.537459000
N	6.133701000	7.626676000	6.219349000
C	5.126042000	8.552633000	6.063850000
C	8.553035000	7.609675000	6.760243000
C	1.631950000	5.502531000	5.038190000
C	1.805328000	6.833004000	5.224495000
C	3.225335000	7.027031000	5.501530000
N	3.895177000	5.836064000	5.481748000
C	2.950274000	4.891760000	5.191622000
C	3.782064000	8.299422000	5.750377000
C	6.042710000	1.291114000	5.401641000
C	4.715885000	1.477468000	5.113486000
C	4.417586000	2.872207000	5.266805000
N	5.593428000	3.484787000	5.635775000
C	6.612658000	2.565085000	5.732043000
C	7.949626000	2.813539000	6.084501000
C	3.176000000	3.502545000	5.068091000
C	2.873703000	9.498750000	5.680462000
C	2.024599000	2.621790000	4.700124000
C	8.858626000	1.614369000	6.149622000
C	9.707256000	8.492352000	7.116439000
C	1.518064000	1.671538000	5.601390000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	0.447408000	0.854429000	5.257555000
C	-0.160843000	0.955163000	3.993308000
C	0.333214000	1.904522000	3.084198000
C	1.408116000	2.715307000	3.443170000
C	2.676937000	10.164090000	4.451380000
C	1.834912000	11.280764000	4.409510000
C	1.177536000	11.755191000	5.548257000
C	1.387425000	11.081808000	6.754857000
C	2.222181000	9.962050000	6.843364000
C	9.590164000	1.219622000	5.008827000
C	10.424215000	0.099088000	5.089582000
C	10.558993000	-0.639875000	6.268539000
C	9.823479000	-0.233043000	7.385100000
C	8.976176000	0.880251000	7.349042000
C	9.722498000	9.213433000	8.323482000
C	10.792660000	10.039715000	8.650568000
C	11.890253000	10.157600000	7.786970000
C	11.877483000	9.451145000	6.575535000
C	10.799995000	8.631719000	6.245366000
C	0.246903000	12.943582000	5.471076000
C	2.409340000	9.269841000	8.175577000
C	3.360267000	9.691613000	3.187023000
C	11.491990000	-1.826784000	6.340356000
C	8.205250000	1.276368000	8.589065000
C	9.484394000	1.983842000	3.707436000
N	-1.254240000	0.114587000	3.744009000
C	13.006811000	11.068087000	8.199331000
O	12.883570000	11.937494000	9.029861000
O	14.210141000	10.878903000	7.590271000
C	-1.933968000	-0.207787000	2.593527000
N	-1.539205000	0.284416000	1.416701000
C	-2.278015000	-0.129229000	0.362613000
N	-3.362917000	-0.931680000	0.446302000
C	-3.649429000	-1.346255000	1.683061000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

N	-2.970551000	-1.037349000	2.803206000
N	-1.895618000	0.287709000	-0.876145000
C	-9.984001000	-2.266683000	-1.484329000
C	-11.098513000	-1.810145000	-2.122495000
C	-11.705950000	-2.944355000	-2.782684000
N	-10.949163000	-4.067555000	-2.541096000
C	-9.885491000	-3.685426000	-1.757637000
C	-8.007692000	-8.051424000	-1.465937000
C	-7.711489000	-6.785687000	-1.055864000
C	-8.791013000	-5.928541000	-1.499610000
N	-9.713371000	-6.684771000	-2.184102000
C	-9.264788000	-7.985302000	-2.177497000
C	-8.863971000	-4.535028000	-1.276322000
C	-12.910051000	-9.737376000	-4.682101000
C	-11.783703000	-10.191197000	-4.062955000
C	-11.112869000	-9.039493000	-3.501405000
N	-11.837362000	-7.906928000	-3.792735000
C	-12.937899000	-8.298892000	-4.518023000
C	-9.910105000	-9.091044000	-2.768128000
C	-14.724186000	-3.908025000	-4.956961000
C	-15.020040000	-5.173814000	-5.367034000
C	-14.009677000	-6.049876000	-4.811708000
N	-13.114090000	-5.301118000	-4.084909000
C	-13.525097000	-3.990127000	-4.152499000
C	-12.891829000	-2.887951000	-3.543067000
C	-13.951447000	-7.446983000	-5.010390000
C	-9.262220000	-10.439735000	-2.597051000
C	-15.054790000	-8.077609000	-5.801293000
C	-13.536204000	-1.538269000	-3.719290000
C	-7.773678000	-3.909755000	-0.464882000
C	-14.814944000	-8.650655000	-7.060424000
C	-15.839498000	-9.249433000	-7.784957000
C	-17.149422000	-9.299175000	-7.276129000
C	-17.406382000	-8.716804000	-6.025035000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	-16.367969000	-8.122912000	-5.309882000
C	-8.352711000	-10.917014000	-3.564715000
C	-7.764004000	-12.173719000	-3.385169000
C	-8.048724000	-12.972076000	-2.273675000
C	-8.956418000	-12.482796000	-1.330152000
C	-9.567229000	-11.231478000	-1.469263000
C	-13.156533000	-0.709695000	-4.797186000
C	-13.766089000	0.541226000	-4.942414000
C	-14.742579000	0.996537000	-4.051684000
C	-15.100188000	0.162538000	-2.988802000
C	-14.517712000	-1.097007000	-2.806826000
C	-6.891658000	-2.972564000	-1.023495000
C	-5.871429000	-2.379393000	-0.281983000
C	-5.701122000	-2.719575000	1.069204000
C	-6.580855000	-3.656170000	1.642011000
C	-7.594400000	-4.237061000	0.889197000
C	-7.375653000	-14.312246000	-2.085225000
C	-10.544120000	-10.750937000	-0.418937000
C	-8.010150000	-10.095586000	-4.788045000
C	-15.409221000	2.338888000	-4.247512000
C	-14.943380000	-1.958726000	-1.638577000
C	-12.105071000	-1.153203000	-5.790300000
N	-18.125401000	-9.905295000	-8.081753000
N	-4.721348000	-2.173990000	1.910893000
C	-19.385987000	-10.376711000	-7.807580000
N	-19.892403000	-10.269459000	-6.576576000
C	-21.127288000	-10.798571000	-6.431491000
N	-21.851517000	-11.356635000	-7.427959000
C	-21.229700000	-11.389343000	-8.609476000
N	-19.993231000	-10.930146000	-8.872343000
N	-21.678866000	-10.775421000	-5.186035000
C	-34.234026000	-15.049517000	-12.070306000
C	-33.805795000	-13.792706000	-11.802637000
C	-32.370390000	-13.891234000	-11.556376000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

N	-31.942913000	-15.185558000	-11.670688000
C	-33.057770000	-15.911927000	-11.977390000
C	-30.670249000	-20.011934000	-12.268065000
C	-31.965249000	-19.579767000	-12.380850000
C	-31.977943000	-18.155644000	-12.201634000
N	-30.673834000	-17.778817000	-11.977925000
C	-29.838591000	-18.873730000	-12.002742000
C	-33.097094000	-17.304671000	-12.215192000
C	-25.801294000	-16.615243000	-10.921187000
C	-26.226293000	-17.869426000	-11.206771000
C	-27.657631000	-17.767023000	-11.473202000
N	-28.085461000	-16.474190000	-11.357569000
C	-26.973529000	-15.750126000	-11.029087000
C	-28.452571000	-18.890595000	-11.783982000
C	-29.352823000	-11.645171000	-10.788248000
C	-28.058894000	-12.079832000	-10.666895000
C	-28.049571000	-13.505149000	-10.828753000
N	-29.354728000	-13.881054000	-11.052207000
C	-30.186234000	-12.784289000	-11.041676000
C	-31.574068000	-12.766994000	-11.259405000
C	-26.930235000	-14.356995000	-10.794126000
C	-27.777155000	-20.233404000	-11.879969000
C	-25.611204000	-13.722790000	-10.489845000
C	-32.246857000	-11.422126000	-11.174464000
C	-34.420591000	-17.941930000	-12.498181000
C	-25.363649000	-13.111294000	-9.251400000
C	-24.140984000	-12.514501000	-8.949945000
C	-23.108716000	-12.516577000	-9.901491000
C	-23.346690000	-13.122325000	-11.149203000
C	-24.572064000	-13.711788000	-11.435019000
C	-27.655949000	-21.049628000	-10.735134000
C	-27.028863000	-22.295288000	-10.851565000
C	-26.515697000	-22.755219000	-12.067535000
C	-26.649230000	-21.931847000	-13.189150000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	-27.268613000	-20.679157000	-13.118706000
C	-32.372897000	-10.618529000	-12.328242000
C	-32.997227000	-9.370952000	-12.222856000
C	-33.503674000	-8.896352000	-11.009230000
C	-33.365451000	-9.706816000	-9.879338000
C	-32.747793000	-10.961385000	-9.938612000
C	-34.683814000	-18.537137000	-13.744878000
C	-35.912877000	-19.134468000	-14.004718000
C	-36.911555000	-19.151544000	-13.021730000
C	-36.662159000	-18.560629000	-11.775135000
C	-35.429943000	-17.964491000	-11.520114000
C	-25.813433000	-24.090313000	-12.161213000
C	-27.383035000	-19.827371000	-14.363682000
C	-28.189863000	-20.601078000	-9.392541000
C	-34.202648000	-7.558651000	-10.928975000
C	-32.628267000	-11.798663000	-8.684277000
C	-31.846625000	-11.083556000	-13.668230000
N	-21.848347000	-11.935767000	-9.708617000
C	-38.205187000	-19.802853000	-13.349912000
O	-38.470091000	-20.332523000	-14.411567000
O	-39.100046000	-19.756058000	-12.328549000
C	-2.640407000	-0.059818000	-2.087378000
C	-1.712433000	-0.666616000	-3.148836000
C	-0.516777000	0.252811000	-3.434269000
C	0.212364000	0.602179000	-2.129280000
C	-0.755240000	1.181311000	-1.087264000
C	-23.030114000	-11.269793000	-4.917070000
C	-23.039139000	-12.218464000	-3.710338000
C	-22.392838000	-11.564729000	-2.481203000
C	-20.988285000	-11.051810000	-2.826771000
C	-21.017921000	-10.127212000	-4.051329000
Zn	-11.403283000	-5.990032000	-3.151239000
H	10.958524000	6.100598000	7.285851000
H	10.614394000	3.467824000	6.899316000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	5.180173000	10.773733000	6.239376000
H	7.781282000	10.418463000	6.782437000
H	6.031369000	6.624303000	6.096252000
H	0.712217000	4.975421000	4.829849000
H	1.059117000	7.614610000	5.193331000
H	6.596816000	0.363984000	5.384540000
H	3.998442000	0.728296000	4.814155000
H	5.690394000	4.484241000	5.783898000
H	1.963568000	1.579731000	6.587924000
H	0.072678000	0.128625000	5.976436000
H	-0.128513000	1.997519000	2.112101000
H	1.780160000	3.441638000	2.725840000
H	1.690123000	11.792687000	3.459939000
H	0.888966000	11.436035000	7.655242000
H	10.982700000	-0.203182000	4.205556000
H	9.909517000	-0.796322000	8.312416000
H	8.887332000	9.113583000	9.010436000
H	10.802182000	10.600361000	9.579468000
H	12.682541000	9.566704000	5.852541000
H	10.793255000	8.103715000	5.296683000
H	0.563007000	13.651154000	4.696876000
H	0.202703000	13.481088000	6.424410000
H	-0.777500000	12.631619000	5.226298000
H	3.456956000	9.290086000	8.498409000
H	2.114670000	8.215172000	8.125681000
H	1.808572000	9.752460000	8.952663000
H	3.080763000	8.660517000	2.941337000
H	3.090353000	10.327009000	2.337787000
H	4.452048000	9.707252000	3.286852000
H	11.559263000	-2.343234000	5.376579000
H	11.161429000	-2.552011000	7.091631000
H	12.509881000	-1.517085000	6.613516000
H	8.435108000	2.303618000	8.894587000
H	8.445471000	0.612667000	9.425462000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	7.122319000	1.231358000	8.423208000
H	8.453750000	2.005999000	3.334295000
H	9.798708000	3.027208000	3.827362000
H	10.112806000	1.527945000	2.936032000
H	-1.625766000	-0.379889000	4.544759000
H	14.196347000	10.058637000	7.071153000
H	-9.295425000	-1.698386000	-0.876302000
H	-11.486028000	-0.801065000	-2.138002000
H	-7.425989000	-8.949810000	-1.313839000
H	-6.837425000	-6.458507000	-0.511956000
H	-13.660055000	-10.321849000	-5.194866000
H	-11.439545000	-11.212654000	-3.980465000
H	-15.259073000	-2.996190000	-5.182907000
H	-15.840614000	-5.487293000	-5.995887000
H	-13.812036000	-8.624164000	-7.477057000
H	-15.624839000	-9.688480000	-8.757252000
H	-18.409949000	-8.737944000	-5.626074000
H	-16.582975000	-7.685794000	-4.338547000
H	-7.064802000	-12.536968000	-4.136250000
H	-9.198625000	-13.091075000	-0.460592000
H	-13.467586000	1.176570000	-5.774345000
H	-15.853171000	0.498988000	-2.278369000
H	-7.003228000	-2.702342000	-2.070036000
H	-5.206794000	-1.658236000	-0.733825000
H	-6.468360000	-3.926618000	2.690124000
H	-8.264449000	-4.951540000	1.358788000
H	-8.006195000	-15.000856000	-1.512396000
H	-7.144653000	-14.784155000	-3.046489000
H	-6.428170000	-14.209200000	-1.538945000
H	-11.526362000	-10.532479000	-0.853941000
H	-10.680116000	-11.505113000	0.362627000
H	-10.197695000	-9.827108000	0.059365000
H	-7.599753000	-9.116828000	-4.513390000
H	-8.896008000	-9.905261000	-5.405445000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	-7.270492000	-10.610741000	-5.408933000
H	-14.723665000	3.065864000	-4.696709000
H	-15.766285000	2.751754000	-3.297903000
H	-16.278408000	2.258656000	-4.914431000
H	-15.692418000	-1.444995000	-1.027823000
H	-14.093822000	-2.209982000	-0.992849000
H	-15.375816000	-2.908149000	-1.976053000
H	-12.389306000	-2.089450000	-6.284922000
H	-11.140630000	-1.334215000	-5.301227000
H	-11.953921000	-0.394274000	-6.564456000
H	-17.848659000	-10.115028000	-9.032098000
H	-4.788797000	-2.428467000	2.887894000
H	-35.235777000	-15.367626000	-12.320758000
H	-34.385989000	-12.880736000	-11.781351000
H	-30.305842000	-21.025947000	-12.344579000
H	-32.842126000	-20.183586000	-12.559863000
H	-30.381575000	-16.823397000	-11.798698000
H	-24.804728000	-16.298439000	-10.650020000
H	-25.647333000	-18.782268000	-11.225108000
H	-29.714932000	-10.629382000	-10.725587000
H	-27.179213000	-11.478633000	-10.493606000
H	-29.648530000	-14.836963000	-11.225836000
H	-26.146404000	-13.109731000	-8.497746000
H	-23.973213000	-12.050305000	-7.989572000
H	-22.560671000	-13.127154000	-11.901711000
H	-24.731497000	-14.165935000	-12.408694000
H	-26.940190000	-22.921978000	-9.966085000
H	-26.261762000	-22.271693000	-14.147850000
H	-33.089516000	-8.754316000	-13.115061000
H	-33.747806000	-9.355578000	-8.922743000
H	-33.917860000	-18.517104000	-14.514466000
H	-36.121625000	-19.588819000	-14.967762000
H	-37.430118000	-18.575627000	-11.009597000
H	-35.236604000	-17.516116000	-10.550233000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	-26.194716000	-24.797358000	-11.416534000
H	-24.734000000	-23.985496000	-11.986532000
H	-25.938154000	-24.540992000	-13.151863000
H	-26.881956000	-18.860702000	-14.236235000
H	-26.931791000	-20.331792000	-15.223784000
H	-28.429029000	-19.610108000	-14.610059000
H	-27.722408000	-19.664518000	-9.067120000
H	-28.000053000	-21.358384000	-8.625557000
H	-29.270442000	-20.419033000	-9.427305000
H	-35.265497000	-7.648310000	-11.191462000
H	-34.152065000	-7.139563000	-9.918361000
H	-33.760213000	-6.832382000	-11.619774000
H	-33.073085000	-11.282805000	-7.827584000
H	-31.581374000	-12.015852000	-8.441682000
H	-33.132766000	-12.765407000	-8.797027000
H	-30.767371000	-11.273357000	-13.634969000
H	-32.033434000	-10.332182000	-14.441744000
H	-32.321967000	-12.019635000	-13.983439000
H	-21.240642000	-11.920616000	-10.517566000
H	-39.897562000	-20.209187000	-12.659814000
H	-3.109994000	0.854140000	-2.485615000
H	-3.431704000	-0.754162000	-1.814583000
H	-2.289508000	-0.850505000	-4.063667000
H	-1.354368000	-1.640808000	-2.790088000
H	-0.874956000	1.178263000	-3.909645000
H	0.171493000	-0.220171000	-4.145092000
H	1.013852000	1.328575000	-2.313003000
H	0.681527000	-0.299301000	-1.713118000
H	-1.132802000	2.156389000	-1.435335000
H	-0.258572000	1.332565000	-0.131323000
H	-23.688848000	-10.408985000	-4.716348000
H	-23.394594000	-11.770188000	-5.811407000
H	-24.074445000	-12.512047000	-3.496557000
H	-22.491226000	-13.132504000	-3.975238000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	-23.016298000	-10.722000000	-2.147013000
H	-22.349090000	-12.274487000	-1.646308000
H	-20.324726000	-11.900579000	-3.039445000
H	-20.553547000	-10.505935000	-1.980162000
H	-20.011803000	-9.848789000	-4.356908000
H	-21.567674000	-9.204373000	-3.803943000

Πίνακας Π8. Συντεταγμένες της βέλτιστης γεωμετρίας της τριάδας **T3** στην αέρια φάση υπολογισμένης από το DFT με το συναρτησιακό B3LYP / 6-31G(d).
E = - 4921.639274 Hartree / σωματίδιο.

	x	y	z
C	-2.587653000	11.525254000	0.694461000
C	-2.014369000	10.649565000	1.554500000
C	-1.150531000	11.439437000	2.428970000
N	-1.217699000	12.766990000	2.111295000
C	-2.080939000	12.845821000	1.054660000
C	-1.797635000	17.577058000	0.609878000
C	-2.401957000	16.519589000	-0.017229000
C	-2.050067000	15.319978000	0.686144000
N	-1.237268000	15.704481000	1.729185000
C	-1.058960000	17.068481000	1.730742000
C	-2.463896000	14.017330000	0.368180000
C	1.776000000	17.170719000	5.537242000
C	1.199364000	18.046605000	4.679946000
C	0.456513000	17.243166000	3.711233000
N	0.569156000	15.911545000	3.992576000
C	1.374181000	15.838491000	5.095772000
C	-0.286604000	17.802909000	2.647502000
C	1.256387000	11.089905000	5.407632000
C	1.853237000	12.148040000	6.041884000
C	1.413815000	13.356634000	5.407129000
N	0.552018000	12.978108000	4.402834000
C	0.418001000	11.608981000	4.365596000
C	-0.376997000	10.874189000	3.467618000
C	1.792873000	14.664088000	5.753384000
C	-4.789280000	13.976193000	-0.619466000
C	-5.636139000	13.845012000	-1.727585000
C	-5.141977000	13.623235000	-3.014447000
C	-3.755405000	13.530355000	-3.177891000
C	-2.873472000	13.652977000	-2.100342000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	-3.395382000	13.879734000	-0.807244000
C	2.728085000	14.799959000	6.926205000
C	4.125451000	14.806074000	6.717814000
C	4.976513000	14.930559000	7.819700000
C	4.485869000	15.051546000	9.124555000
C	3.101687000	15.043803000	9.307338000
C	2.211846000	14.919673000	8.232565000
C	-0.259311000	19.287539000	2.462985000
C	-0.390988000	9.388702000	3.640305000
C	0.931941000	19.945520000	2.111719000
C	0.962261000	21.326263000	1.933801000
C	-0.206226000	22.081803000	2.104042000
C	-1.399559000	21.436282000	2.454914000
C	-1.424400000	20.056696000	2.631357000
C	-0.932397000	8.793813000	4.791386000
C	-0.946904000	7.412879000	4.947345000
C	-0.416520000	6.569467000	3.954922000
C	0.130667000	7.149393000	2.799805000
C	0.136032000	8.536104000	2.658740000
C	-0.234436000	23.556231000	1.926706000
N	-0.477025000	5.188612000	4.204546000
C	-0.083883000	4.094186000	3.482625000
N	-0.328303000	2.923178000	4.102574000
C	0.039940000	1.840807000	3.401722000
N	0.628346000	1.843354000	2.192254000
C	0.827743000	3.070050000	1.695387000
N	0.484801000	4.236305000	2.280118000
N	1.425466000	3.227956000	0.472943000
N	-0.219937000	0.653984000	4.032396000
C	1.735677000	-1.225599000	-4.288273000
C	1.549363000	-2.161505000	-5.298928000
C	2.814123000	-2.552682000	-5.786184000
N	3.769779000	-1.888251000	-5.108723000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	3.156262000	-1.053049000	-4.167393000
C	7.563433000	0.039515000	-3.179901000
C	6.342923000	0.457184000	-2.661194000
C	5.336864000	-0.251811000	-3.400707000
N	5.987984000	-1.068198000	-4.333127000
C	7.317780000	-0.896739000	-4.205525000
C	3.933619000	-0.244212000	-3.322002000
C	3.260540000	0.639275000	-2.322571000
C	2.936236000	1.965214000	-2.639660000
C	2.317535000	2.788746000	-1.705143000
C	2.007960000	2.312526000	-0.418946000
C	2.332601000	0.986335000	-0.091684000
C	2.946461000	0.170195000	-1.041416000
C	-2.290855000	-5.287008000	2.374216000
C	-2.991447000	-6.381907000	2.025842000
C	-2.095141000	-7.564747000	1.848735000
N	-0.771661000	-6.997308000	2.120859000
C	-0.856555000	-5.687333000	2.406571000
C	3.783805000	-5.920981000	2.374543000
C	2.909464000	-4.935447000	2.648660000
C	1.547195000	-5.524992000	2.530436000
N	1.669502000	-6.831147000	2.240696000
C	3.078639000	-7.210285000	2.102445000
C	0.287636000	-4.891826000	2.647521000
C	0.170777000	-3.439557000	2.985423000
C	0.053083000	-3.011073000	4.317072000
C	-0.055582000	-1.660924000	4.637121000
C	-0.055666000	-0.683185000	3.628127000
C	0.051650000	-1.092823000	2.289964000
C	0.167366000	-2.450421000	1.990290000
O	-1.219647000	24.255730000	2.059602000
O	0.975160000	24.075964000	1.591507000
C	0.721012000	14.922894000	8.489869000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

C	4.709533000	14.682993000	5.327665000
C	5.431812000	15.189362000	10.295477000
C	-5.382494000	14.211630000	0.752328000
C	-1.382820000	13.539953000	-2.333354000
C	-6.070539000	13.484953000	-4.199073000
C	-2.879360000	-3.935329000	2.658510000
C	-2.450675000	-8.747126000	2.769684000
C	3.499435000	-8.351740000	3.046954000
C	3.276409000	-3.521983000	2.997383000
B	0.521947000	-7.819004000	1.949837000
F	0.550287000	-8.891362000	2.855912000
F	0.618547000	-8.319174000	0.647252000
B	5.301790000	-2.023659000	-5.353993000
F	5.614321000	-1.635559000	-6.656479000
F	5.709177000	-3.337214000	-5.127341000
C	8.308215000	-1.623525000	-5.055988000
C	6.189894000	1.452852000	-1.548423000
C	0.625276000	-0.568178000	-3.521764000
C	3.128787000	-3.533155000	-6.868770000
H	-3.291839000	11.317864000	-0.099184000
H	-2.162091000	9.580724000	1.609052000
H	-1.846373000	18.618183000	0.328216000
H	-3.032584000	16.546656000	-0.893824000
H	-0.802926000	15.074500000	2.396121000
H	2.402159000	17.387544000	6.391410000
H	1.254792000	19.125501000	4.699154000
H	1.382154000	10.040076000	5.625774000
H	2.545256000	12.114473000	6.870676000
H	0.094979000	13.610956000	3.754045000
H	-6.711361000	13.918122000	-1.576482000
H	-3.347020000	13.357228000	-4.172069000
H	6.052334000	14.933941000	7.653136000
H	2.698084000	15.137224000	10.313638000

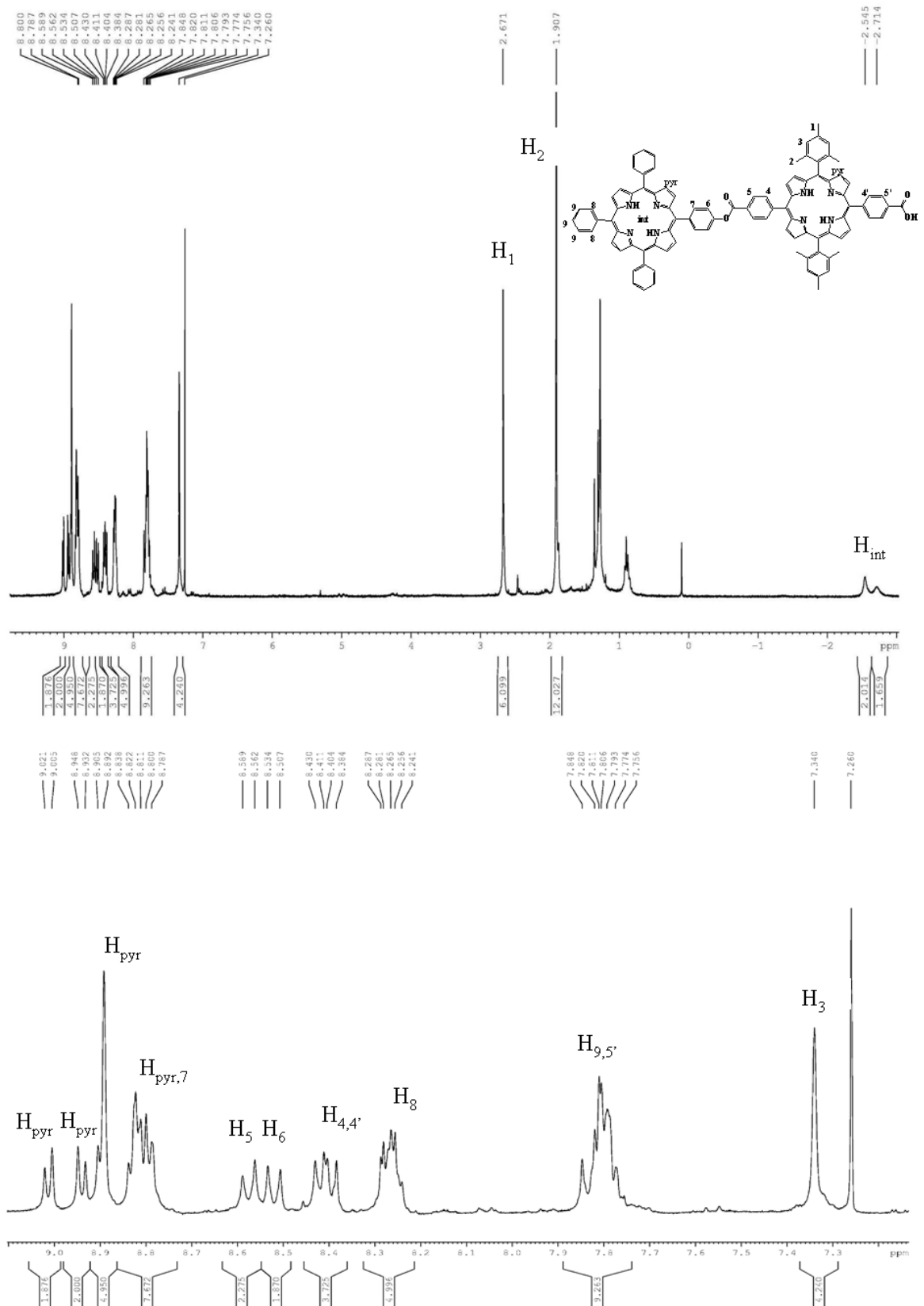
H	1.836958000	19.362252000	1.970736000
H	1.887038000	21.820745000	1.657682000
H	-2.295066000	22.033910000	2.590467000
H	-2.349690000	19.563353000	2.913884000
H	-1.359297000	9.422119000	5.567807000
H	-1.381409000	6.978903000	5.845738000
H	0.546956000	6.513928000	2.031998000
H	0.568647000	8.969909000	1.761571000
H	-0.893362000	4.919658000	5.086967000
H	1.452251000	4.198864000	0.189560000
H	-0.579767000	0.795702000	4.967472000
H	0.599603000	-2.535697000	-5.659533000
H	8.543152000	0.369938000	-2.858706000
H	3.168804000	2.354660000	-3.626867000
H	2.069077000	3.813520000	-1.972883000
H	2.108630000	0.607005000	0.895015000
H	3.194803000	-0.853434000	-0.773746000
H	-4.068886000	-6.434457000	1.911248000
H	-2.105182000	-7.920161000	0.807030000
H	4.864450000	-5.826941000	2.371824000
H	3.241631000	-7.540005000	1.064924000
H	0.051314000	-3.749988000	5.114113000
H	-0.136578000	-1.356707000	5.678698000
H	0.038980000	-0.354869000	1.500076000
H	0.246742000	-2.752908000	0.948970000
H	0.831302000	25.036557000	1.503675000
H	0.510466000	15.034528000	9.558011000
H	0.249800000	13.993812000	8.147965000
H	0.223375000	15.742861000	7.959120000
H	4.379082000	15.502791000	4.679276000
H	4.399789000	13.751097000	4.840300000
H	5.803276000	14.698886000	5.362252000
H	6.042457000	16.097334000	10.211865000

H	4.888807000	15.240194000	11.244552000
H	6.125817000	14.341451000	10.351853000
H	-6.475733000	14.229570000	0.705430000
H	-5.047896000	15.164472000	1.179301000
H	-5.086291000	13.427649000	1.458939000
H	-1.165316000	13.387093000	-3.394986000
H	-0.951523000	12.700885000	-1.774904000
H	-0.853025000	14.442117000	-2.005856000
H	-7.118201000	13.592459000	-3.900604000
H	-5.959822000	12.506113000	-4.682563000
H	-5.861016000	14.244271000	-4.962945000
H	-3.969389000	-3.983263000	2.567598000
H	-2.512026000	-3.172230000	1.964975000
H	-2.635165000	-3.585793000	3.666859000
H	-2.442777000	-8.428281000	3.816736000
H	-1.725878000	-9.553357000	2.650469000
H	-3.451078000	-9.120477000	2.523009000
H	3.333361000	-8.062687000	4.089425000
H	4.563882000	-8.572178000	2.907904000
H	2.917085000	-9.251172000	2.842595000
H	4.366209000	-3.423438000	3.033289000
H	2.873199000	-3.221803000	3.969950000
H	2.892606000	-2.804513000	2.264994000
H	9.327598000	-1.321802000	-4.801772000
H	8.208196000	-2.706051000	-4.922411000
H	8.124359000	-1.420231000	-6.116284000
H	7.177833000	1.773943000	-1.203144000
H	5.650606000	1.037252000	-0.690490000
H	5.637092000	2.344640000	-1.863393000
H	-0.340786000	-0.923503000	-3.894192000
H	0.644401000	0.522809000	-3.618090000
H	0.675317000	-0.788039000	-2.449818000
H	2.209744000	-3.949676000	-7.288937000

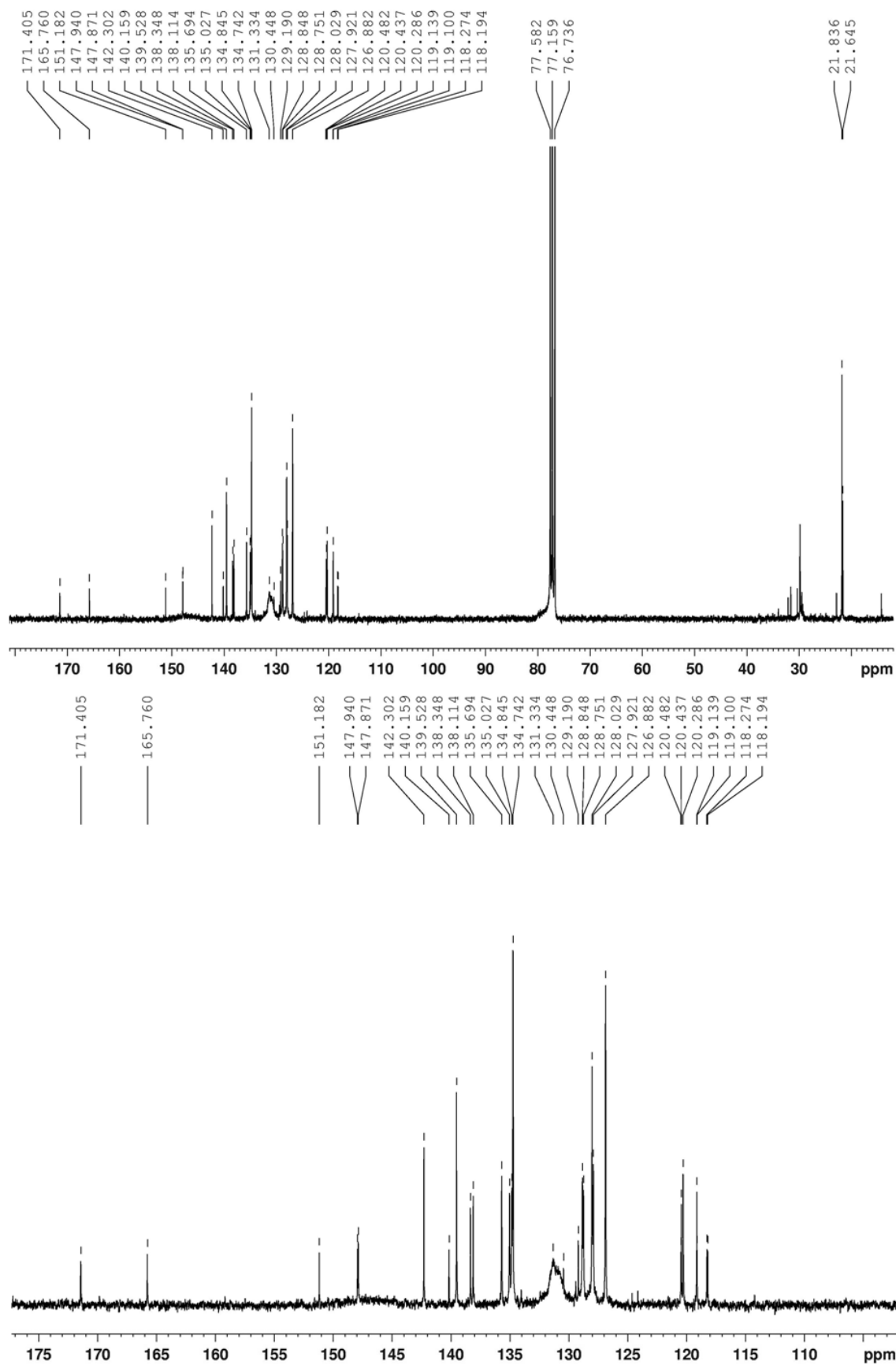
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

H	3.749413000	-4.347468000	-6.479822000
H	3.705623000	-3.052226000	-7.665984000

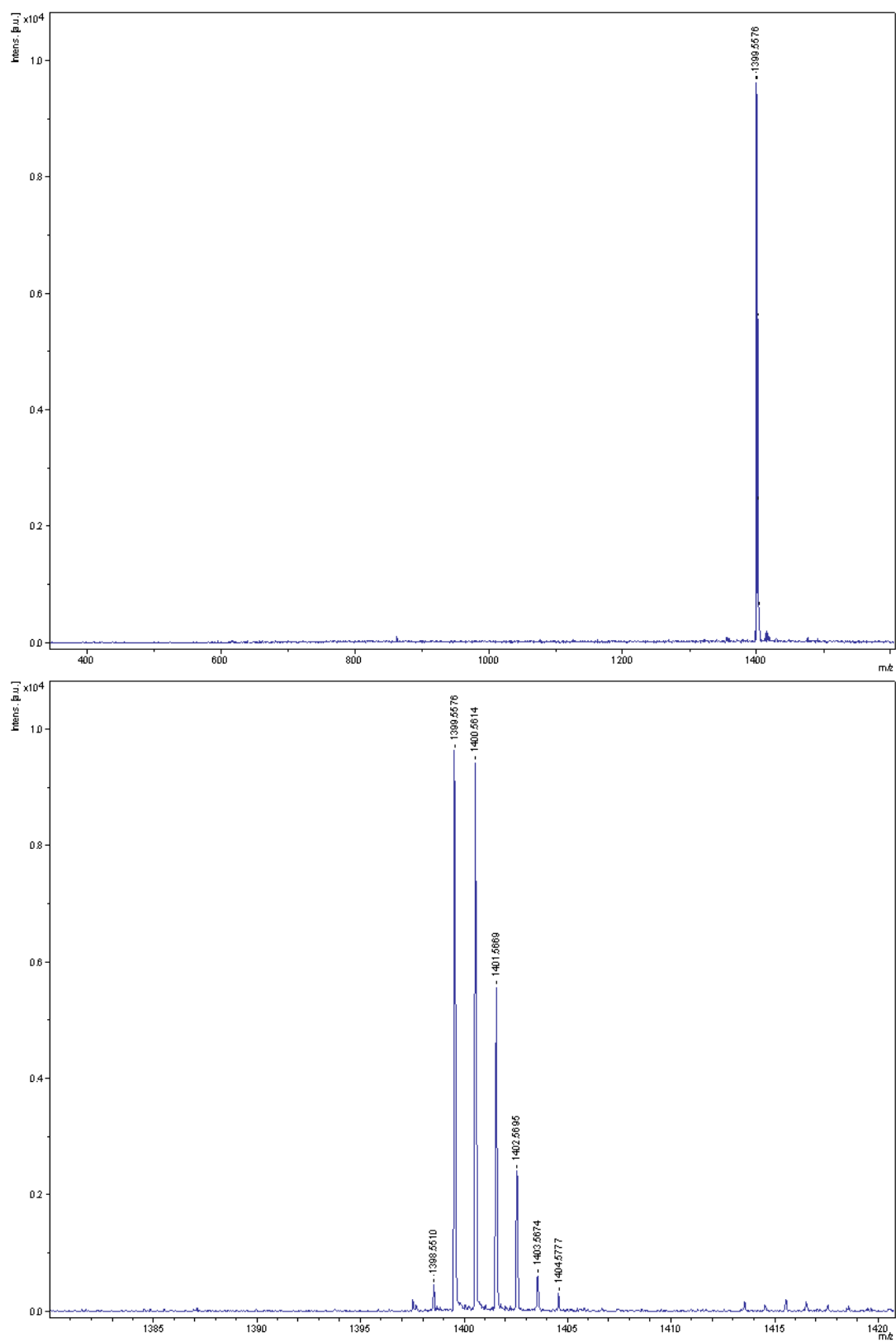
Φάσματα NMR – Maldi-Tof



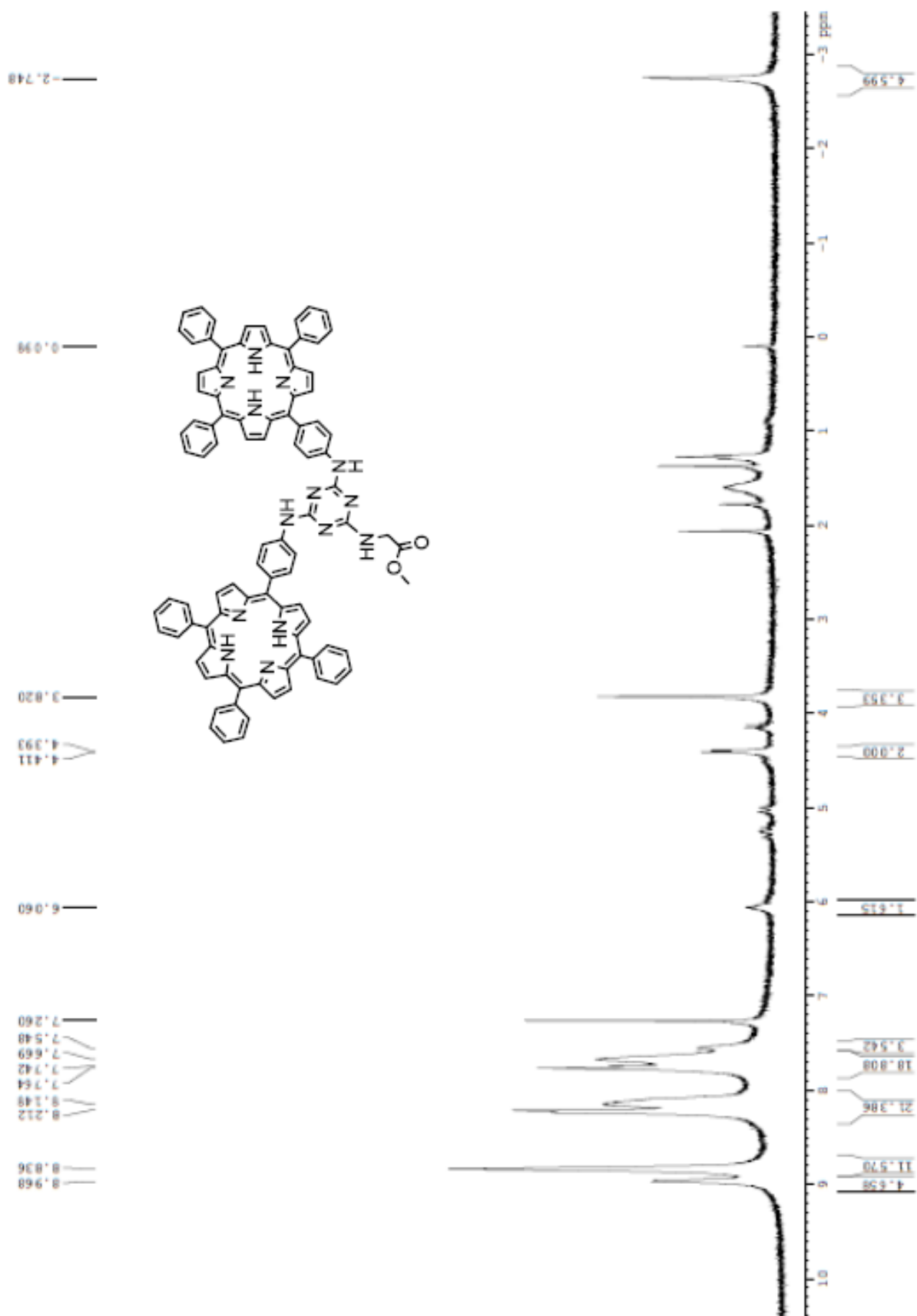
Εικόνα Π1. Φάσμα 1H NMR της $(H_2P)_2 D1$.



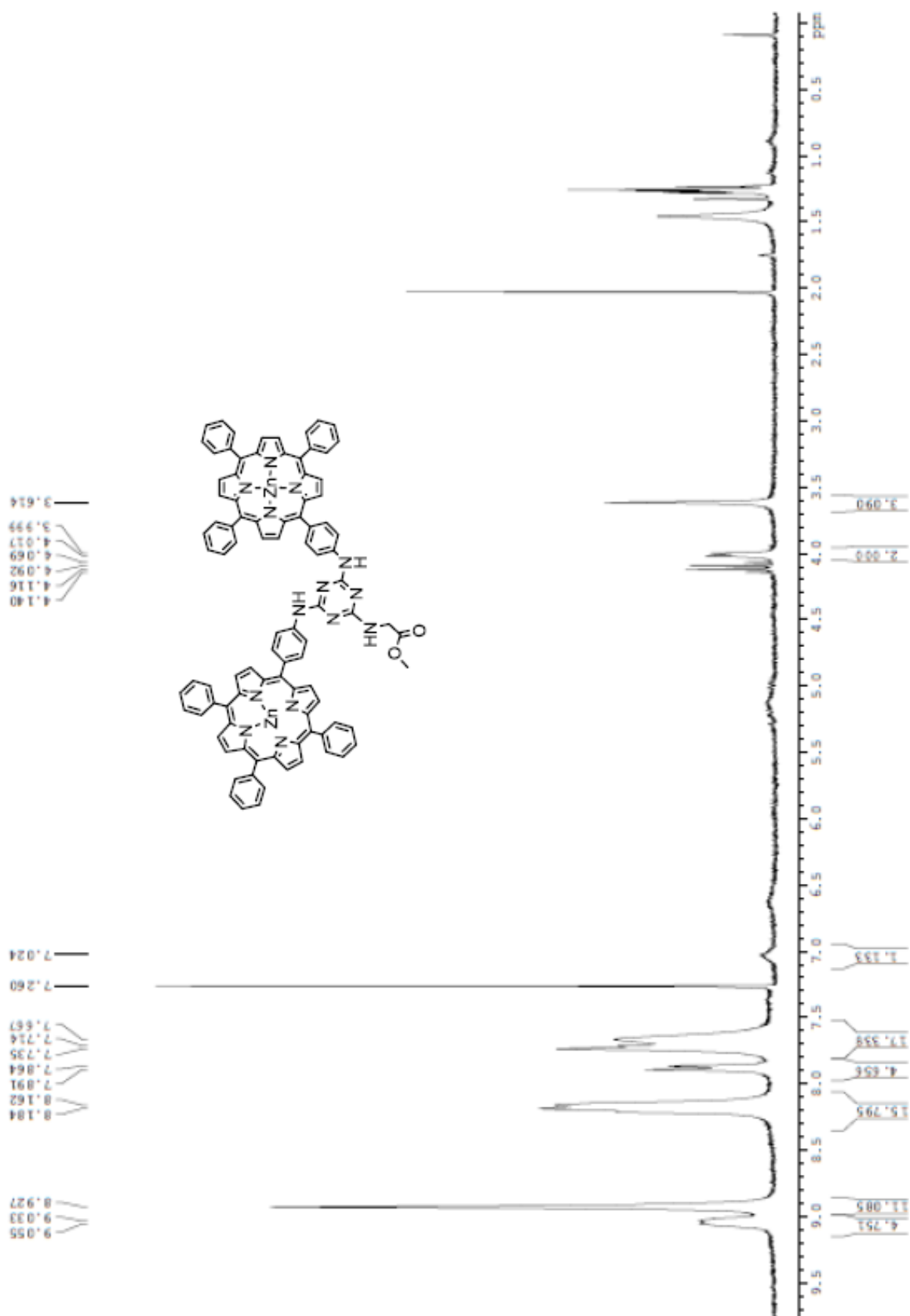
Εικόνα Π2. Φάσμα ^{13}C NMR της $(\text{H}_2\text{P})_2 \text{D1}$



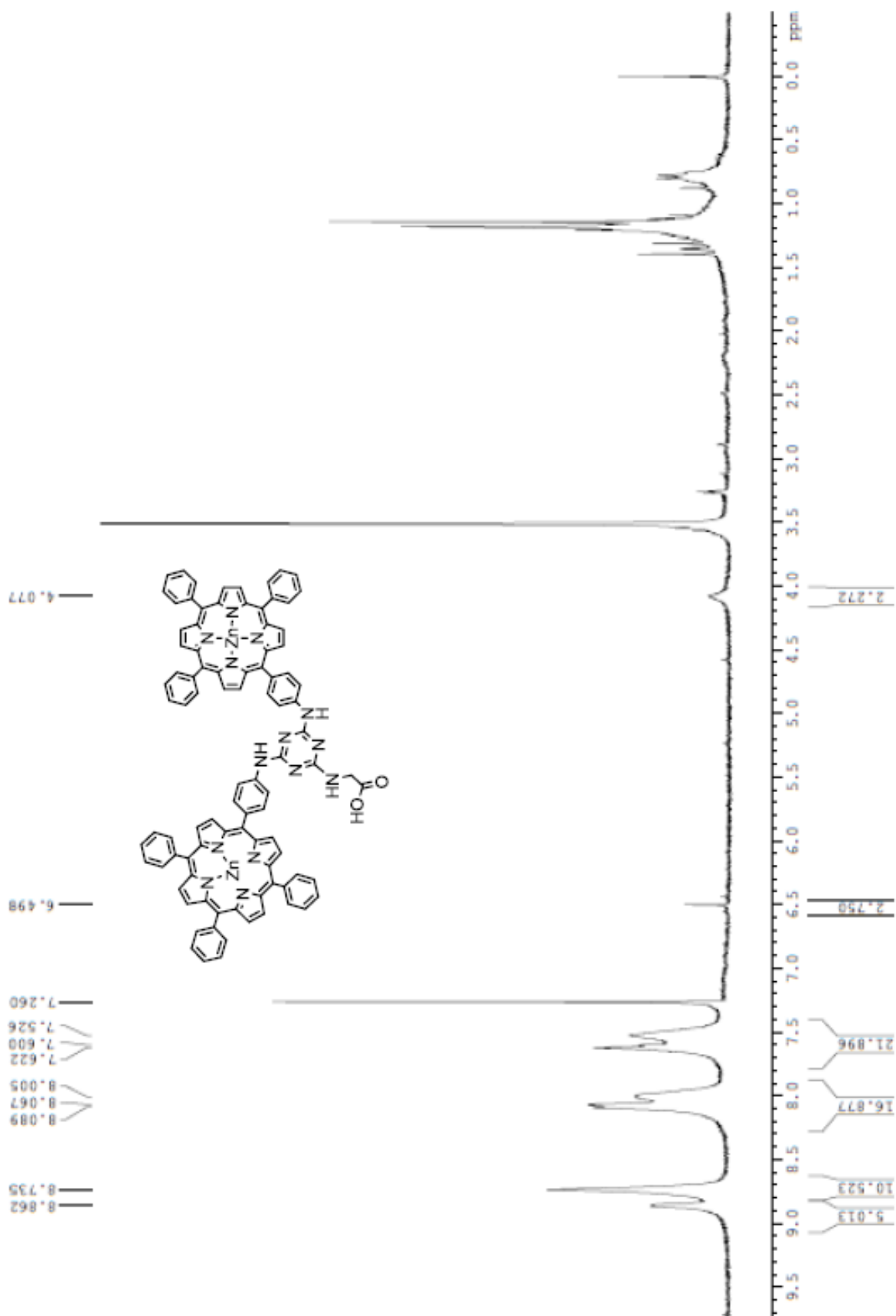
Εικόνα Π3. Φάσμα μάζας Maldi-Tof της $(H_2P)_2 D1$.



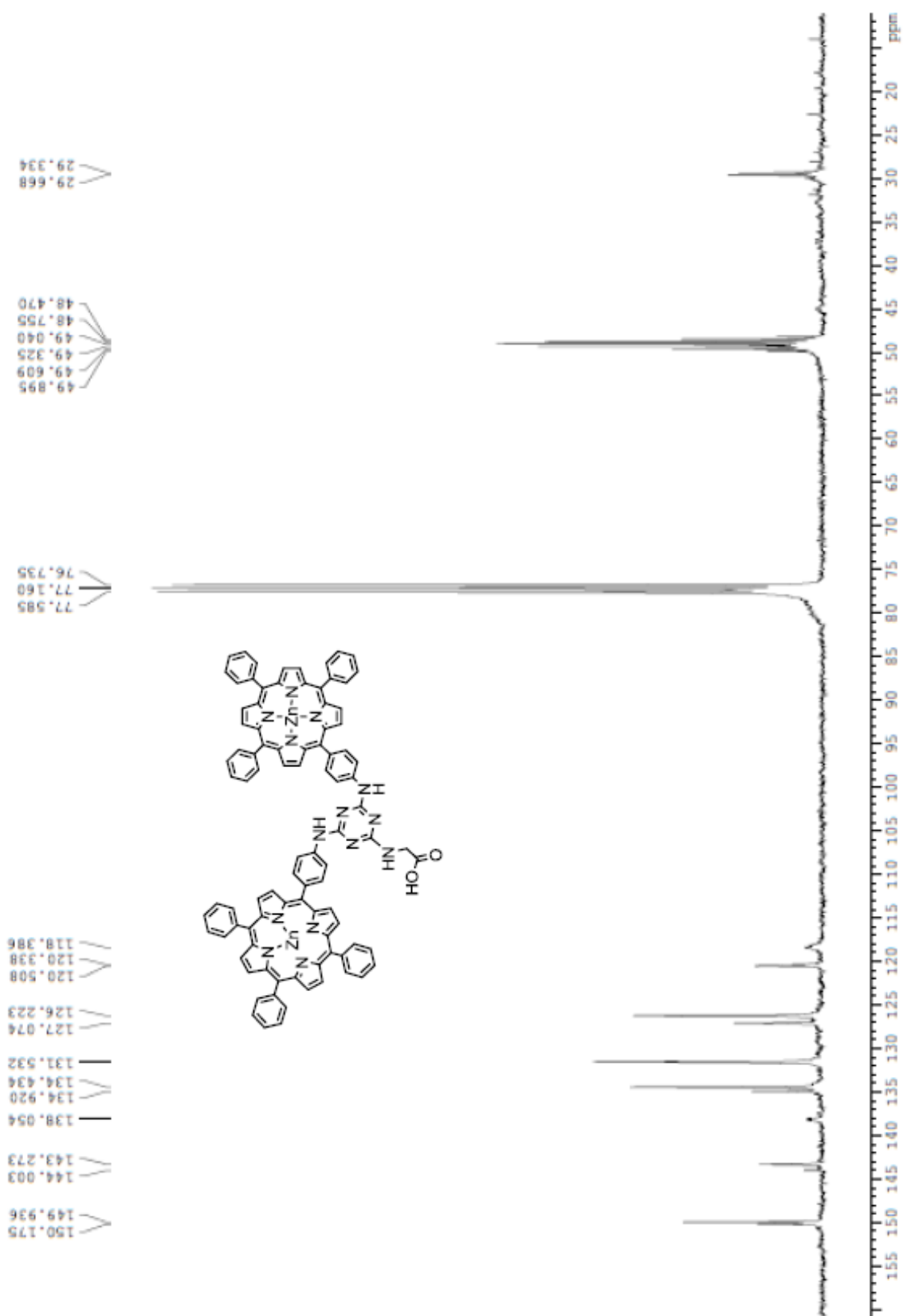
Εικόνα Π4: Φάσμα ^1H NMR της **7** (300 MHz, CDCl_3)



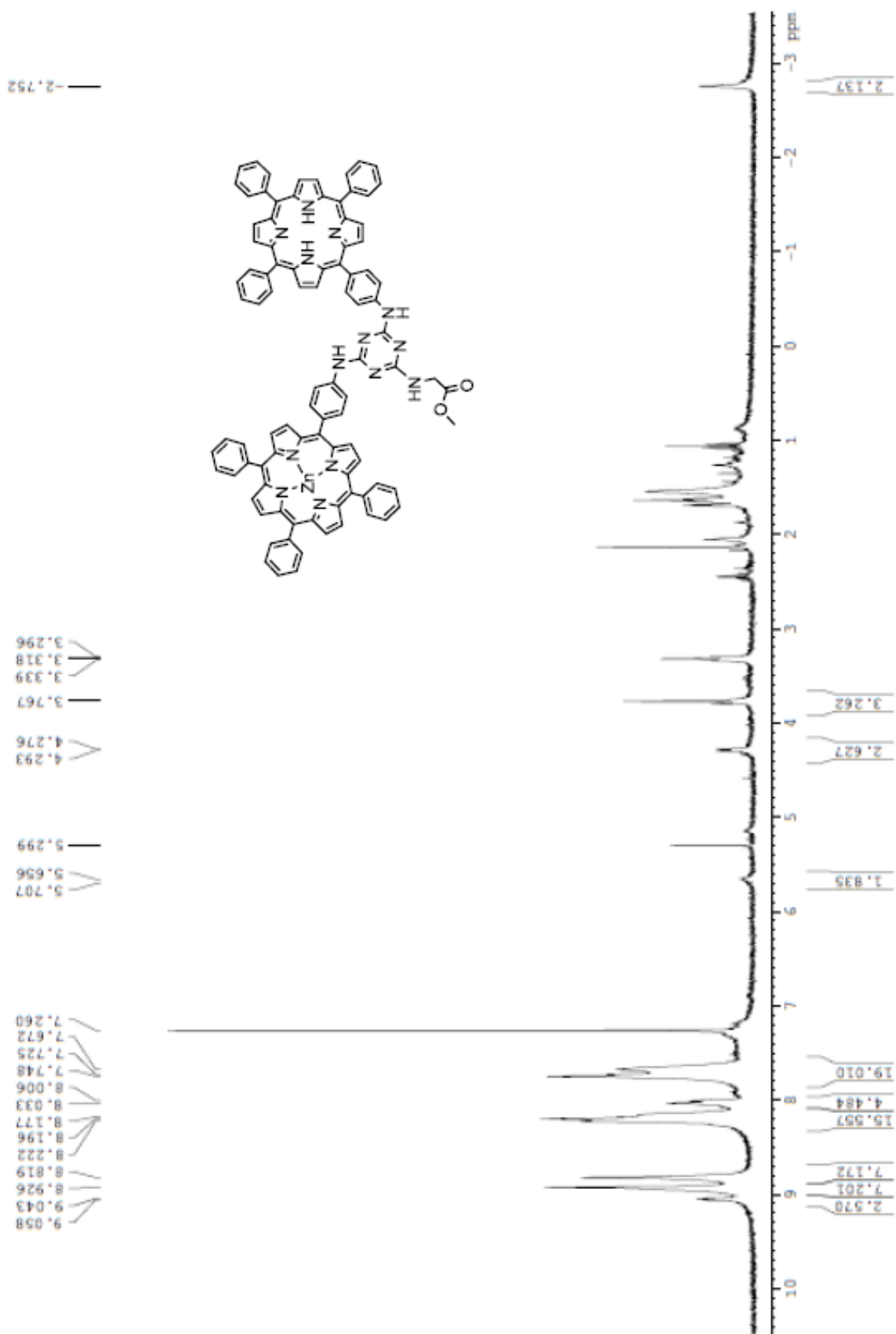
Εικόνα Π5 Φάσμα ^1H NMR της **7-Zn₂** (300 MHz, CDCl_3)



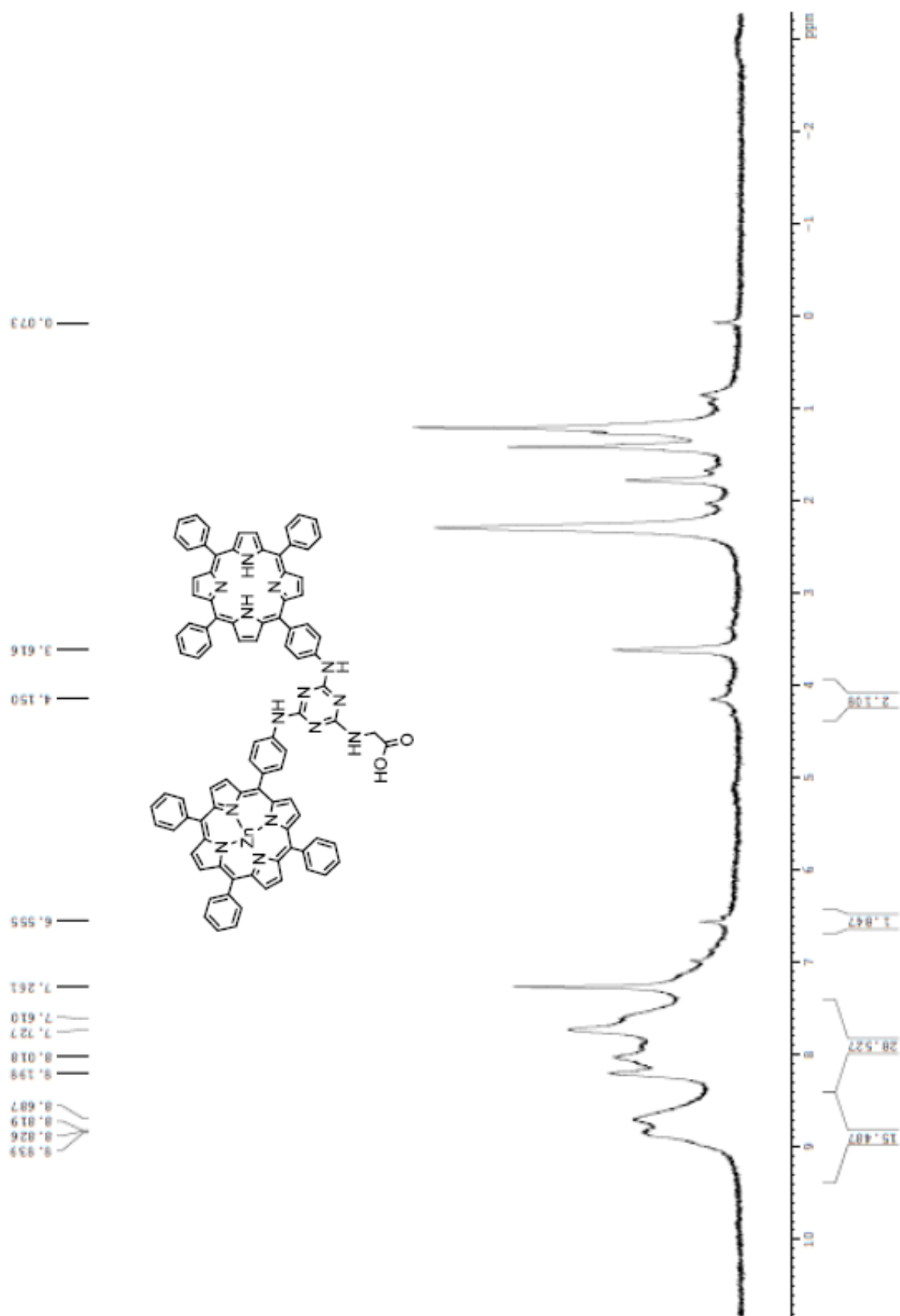
Εικόνα Π6 Φάσμα ^1H NMR της **D2** (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$)



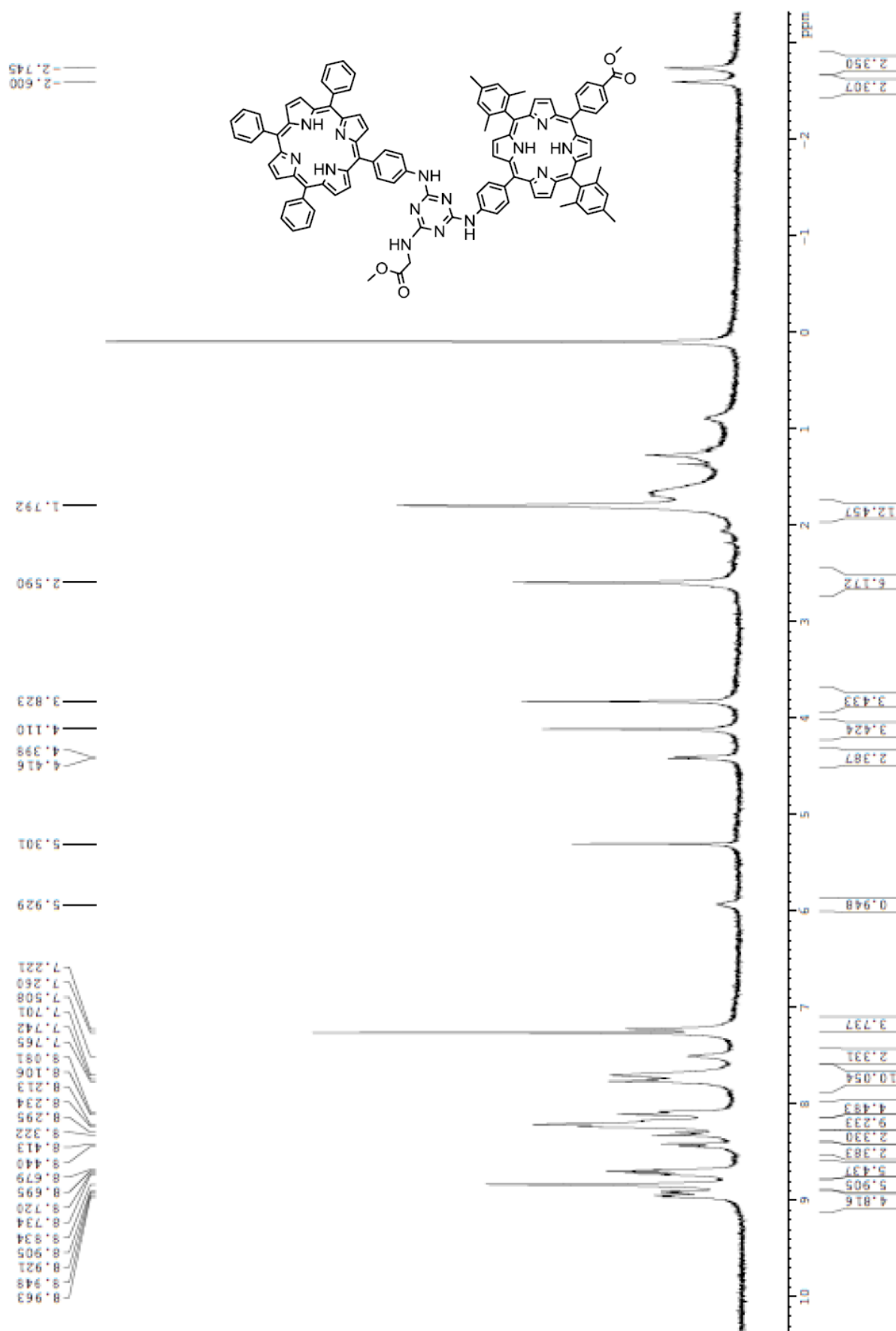
Εικόνα Π7 Φάσμα ^{13}C NMR της **D2** (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$)



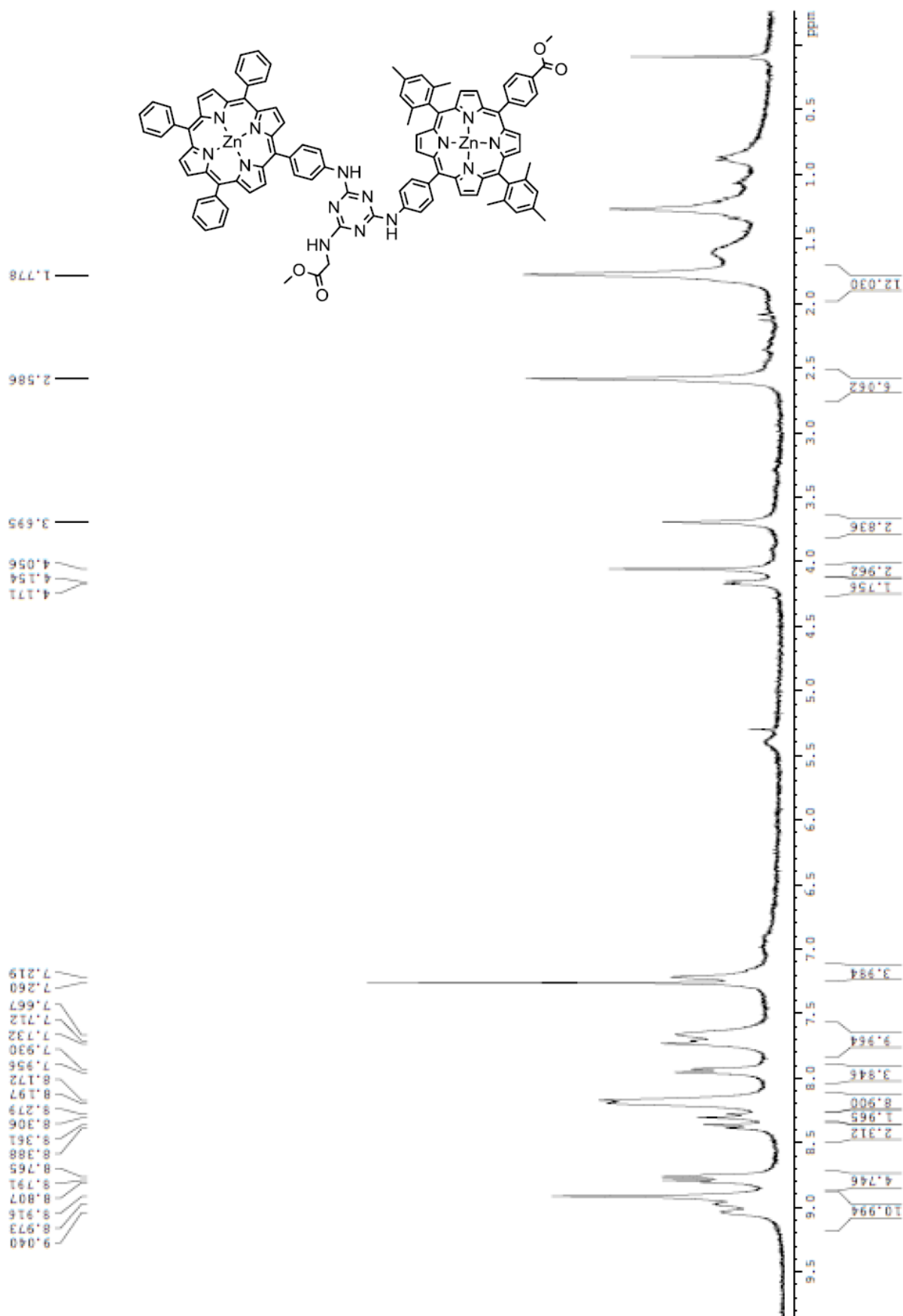
Εικόνα Π8 Φάσμα ¹H NMR της **9** (300 MHz, CDCl₃)



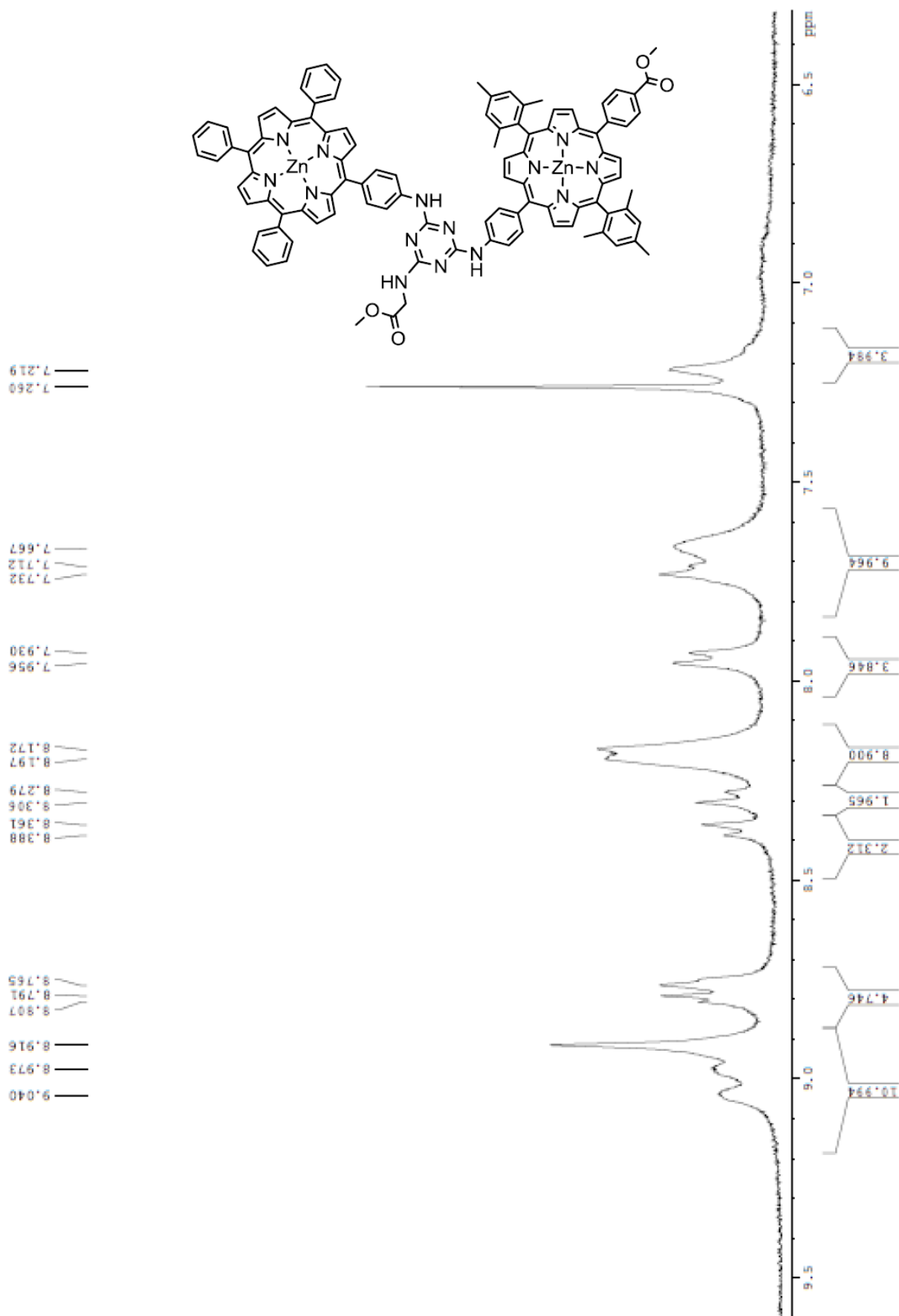
Εικόνα Π9 Φάσμα ^1H NMR της **D3** (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$)



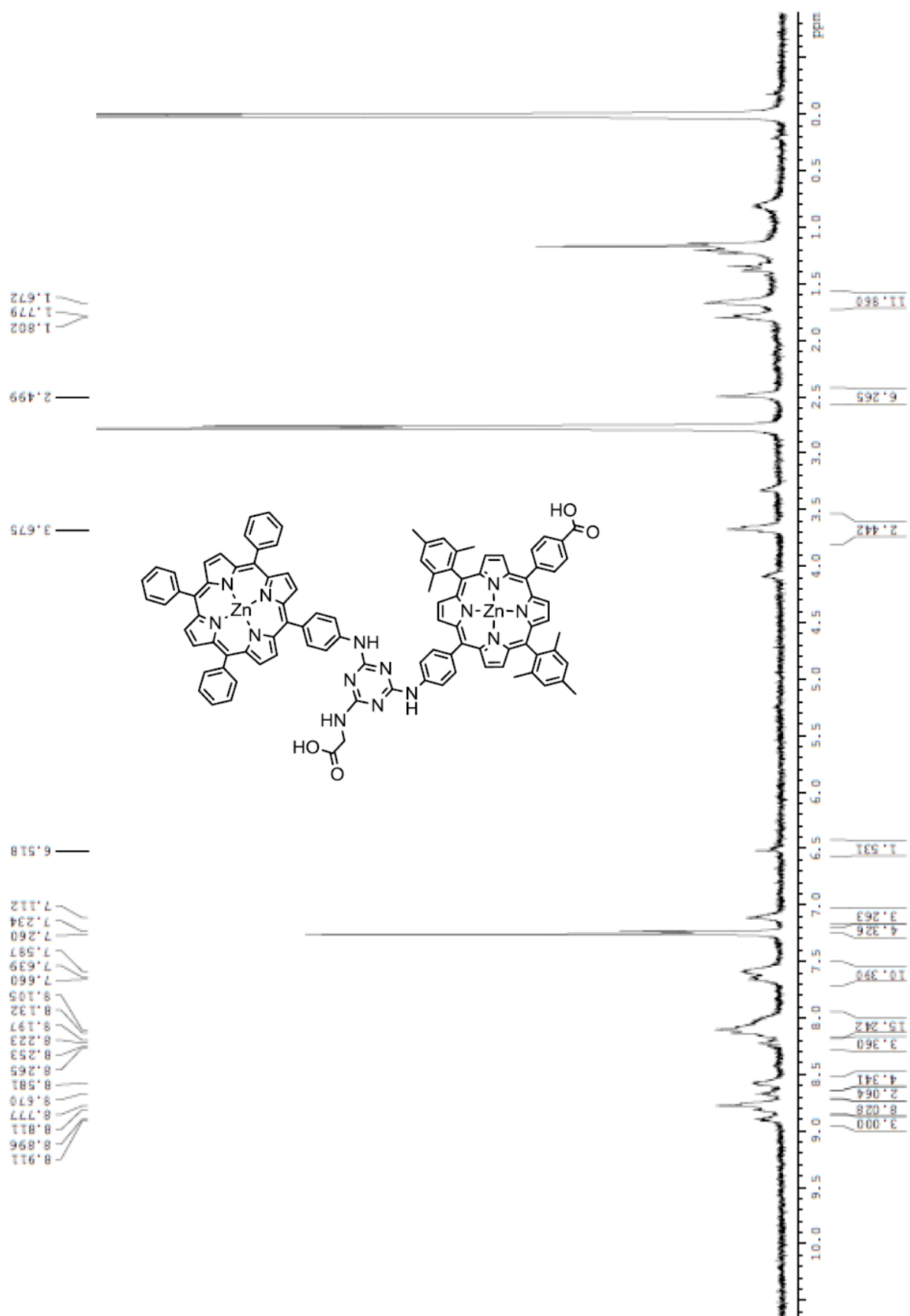
Εικόνα Π10 Φάσμα ^1H NMR της **13** (300 MHz, CDCl_3).



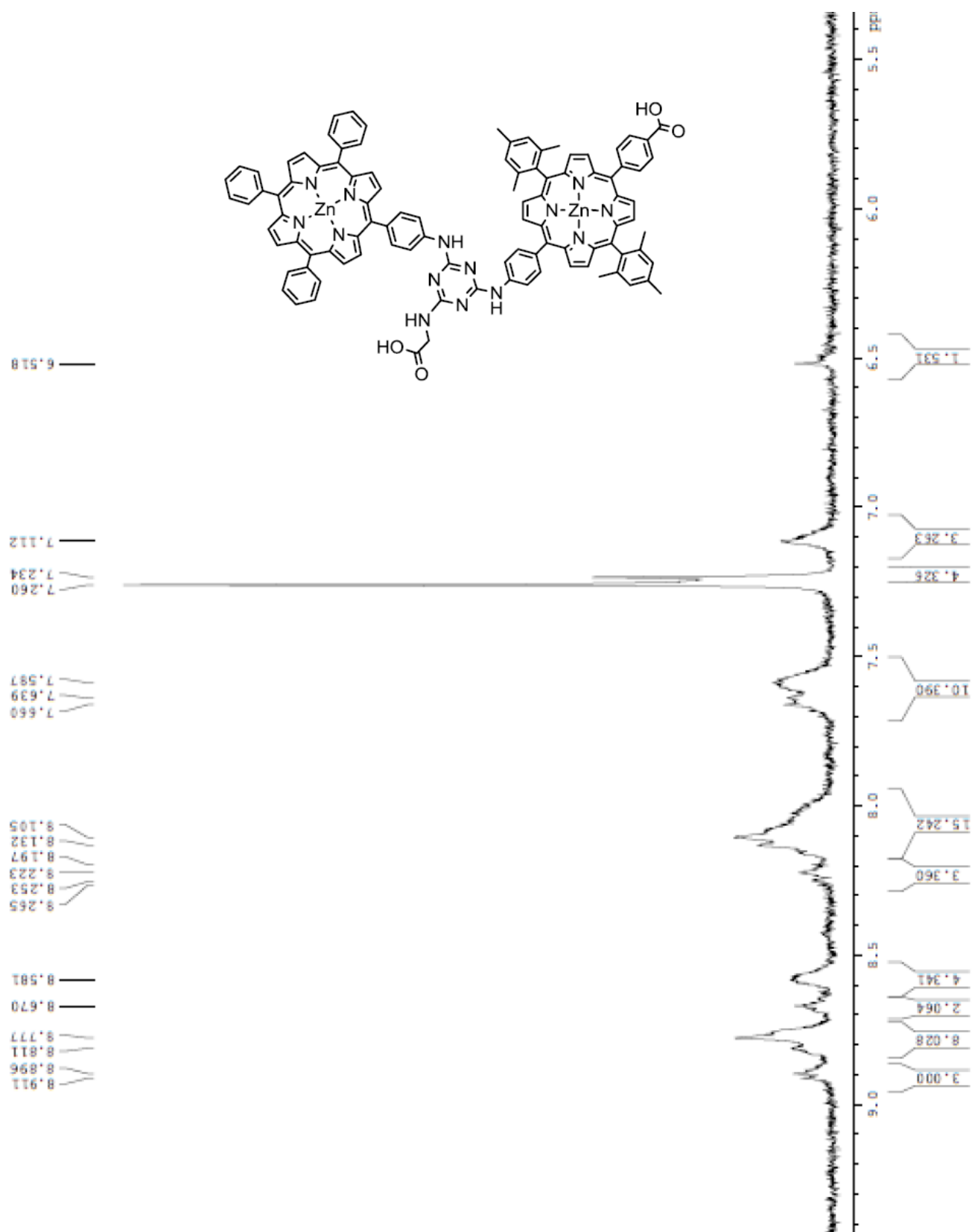
Εικόνα Π12 Φάσμα ^1H NMR της **15** (300 MHz, CDCl_3).



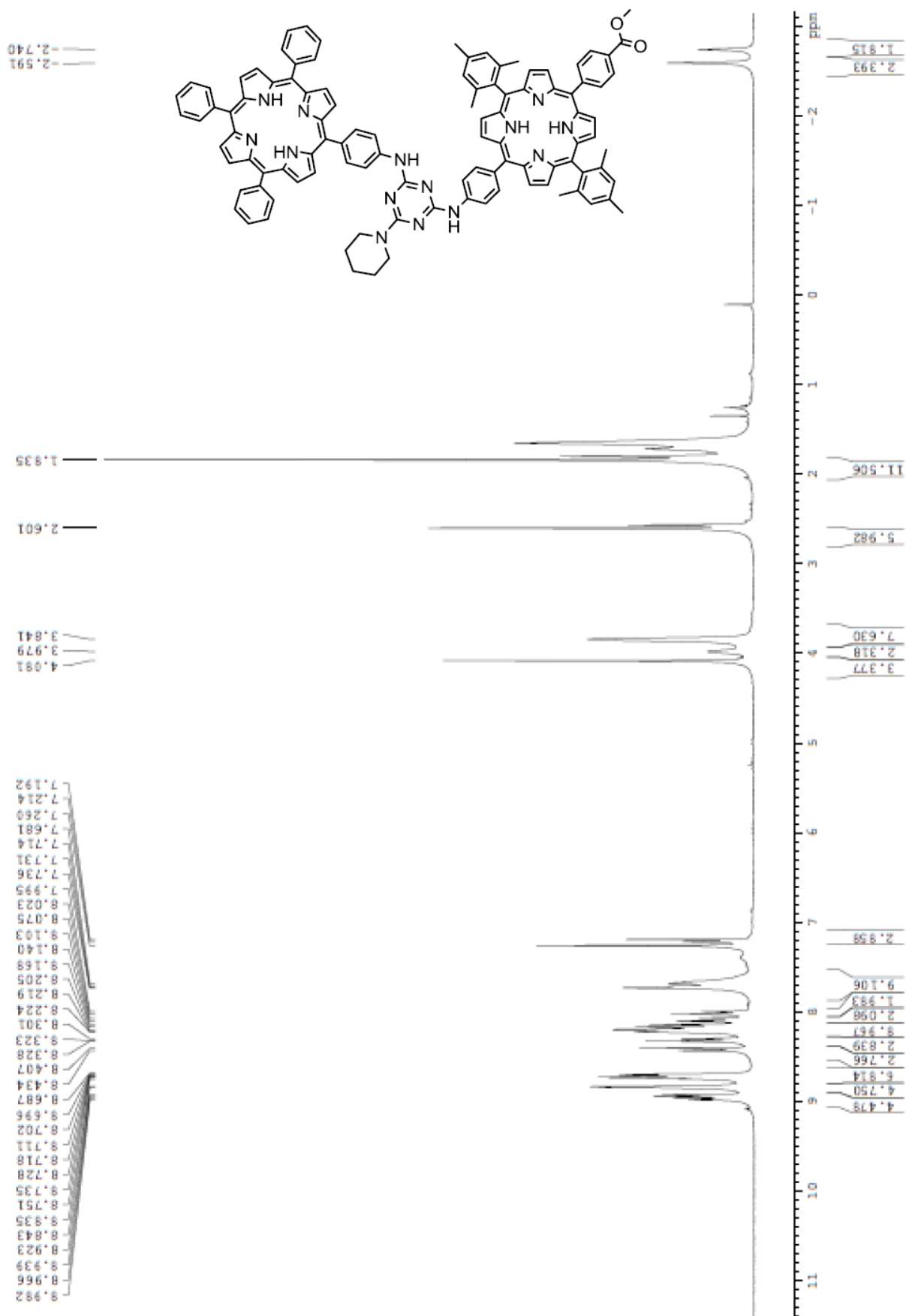
Εικόνα Π13 Μεγέθυνση στο φάσμα ^1H NMR της **15** (300 MHz, CDCl_3).



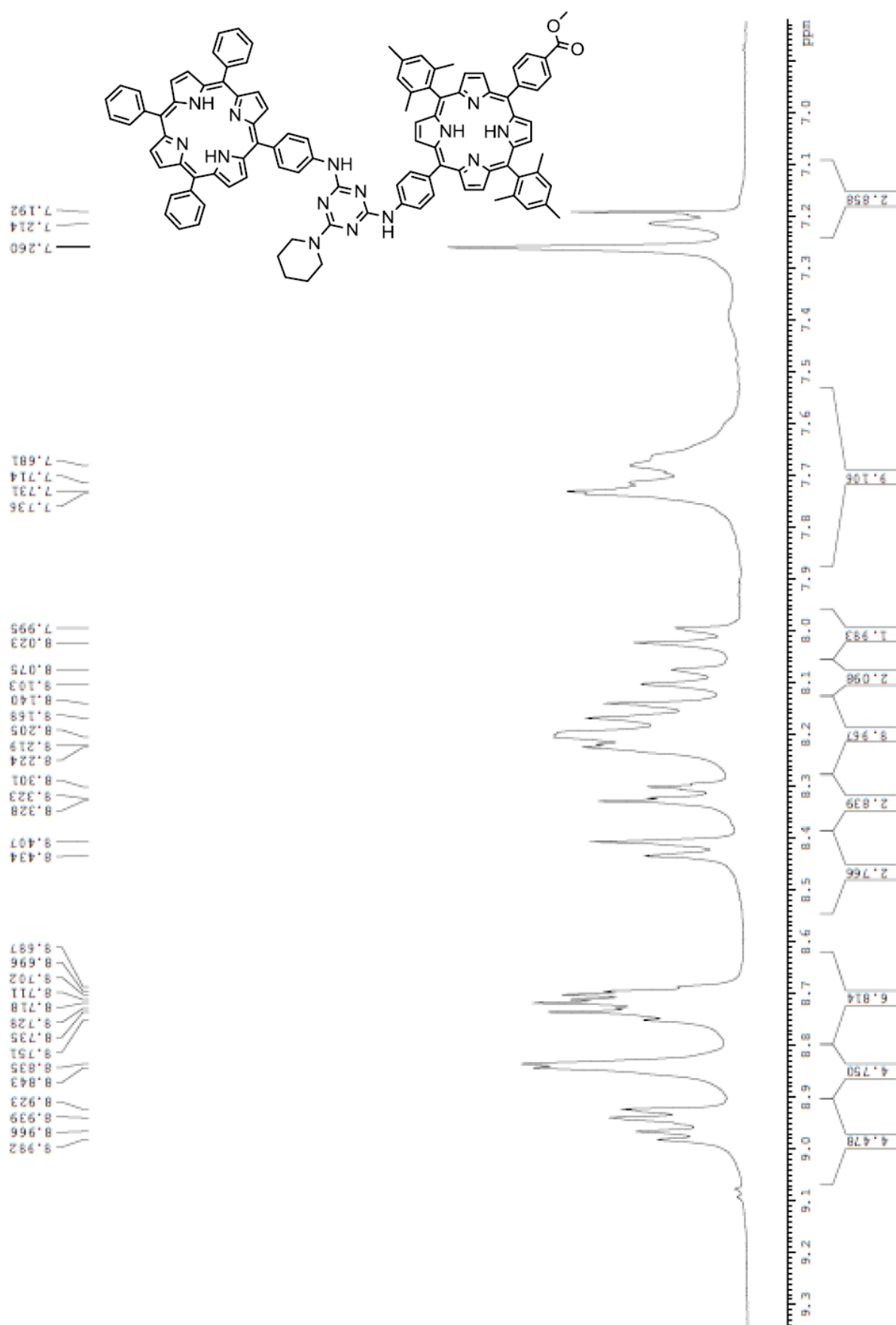
Εικόνα Π14 Φάσμα ^1H NMR της **D4** (300 MHz, CDCl_3).



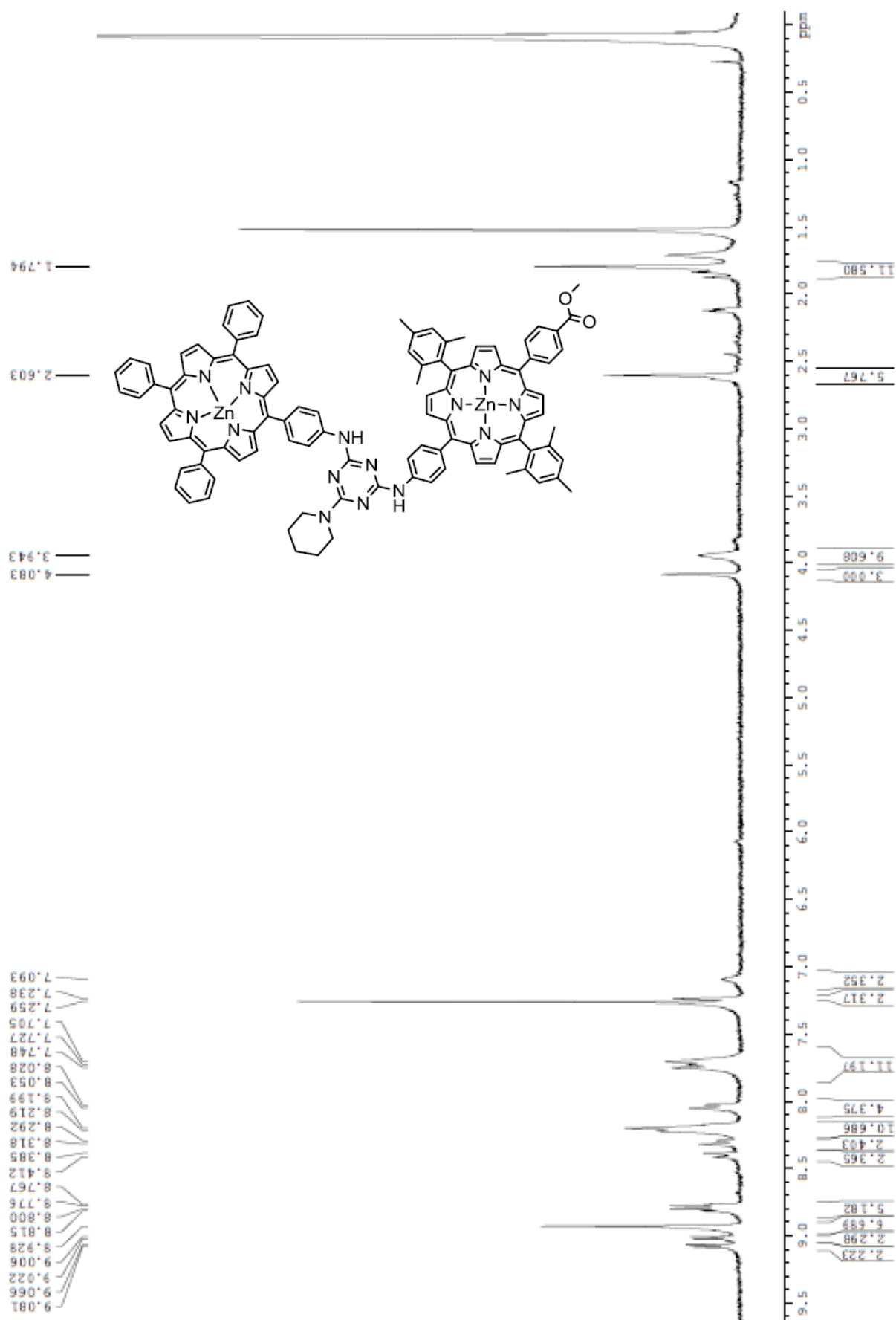
Εικόνα Π15 Μεγέθυνση στο φάσμα ^1H NMR της **D4** (300 MHz, CDCl_3).



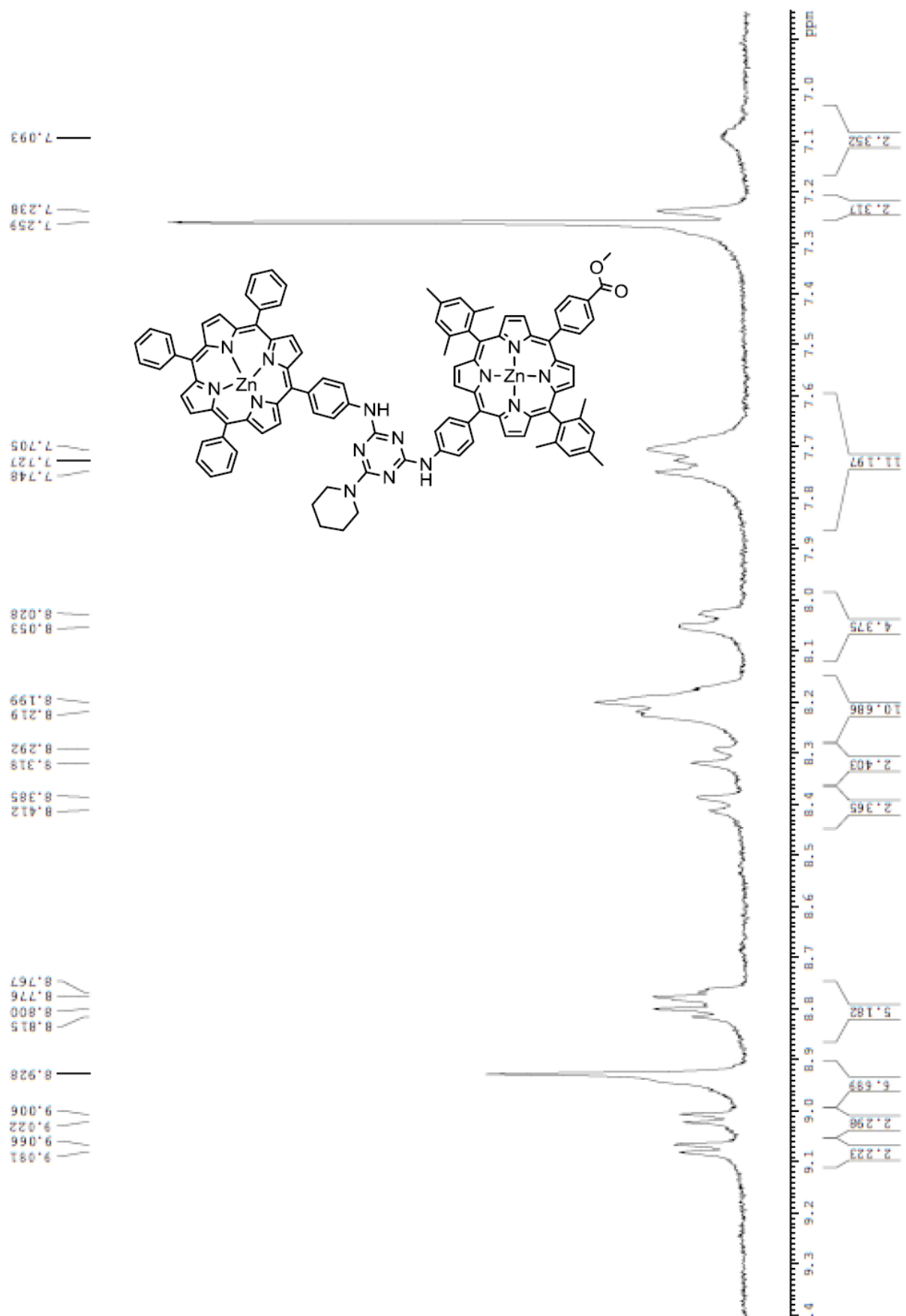
Εικόνα Π16 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ της **14** (300 MHz, CDCl_3).



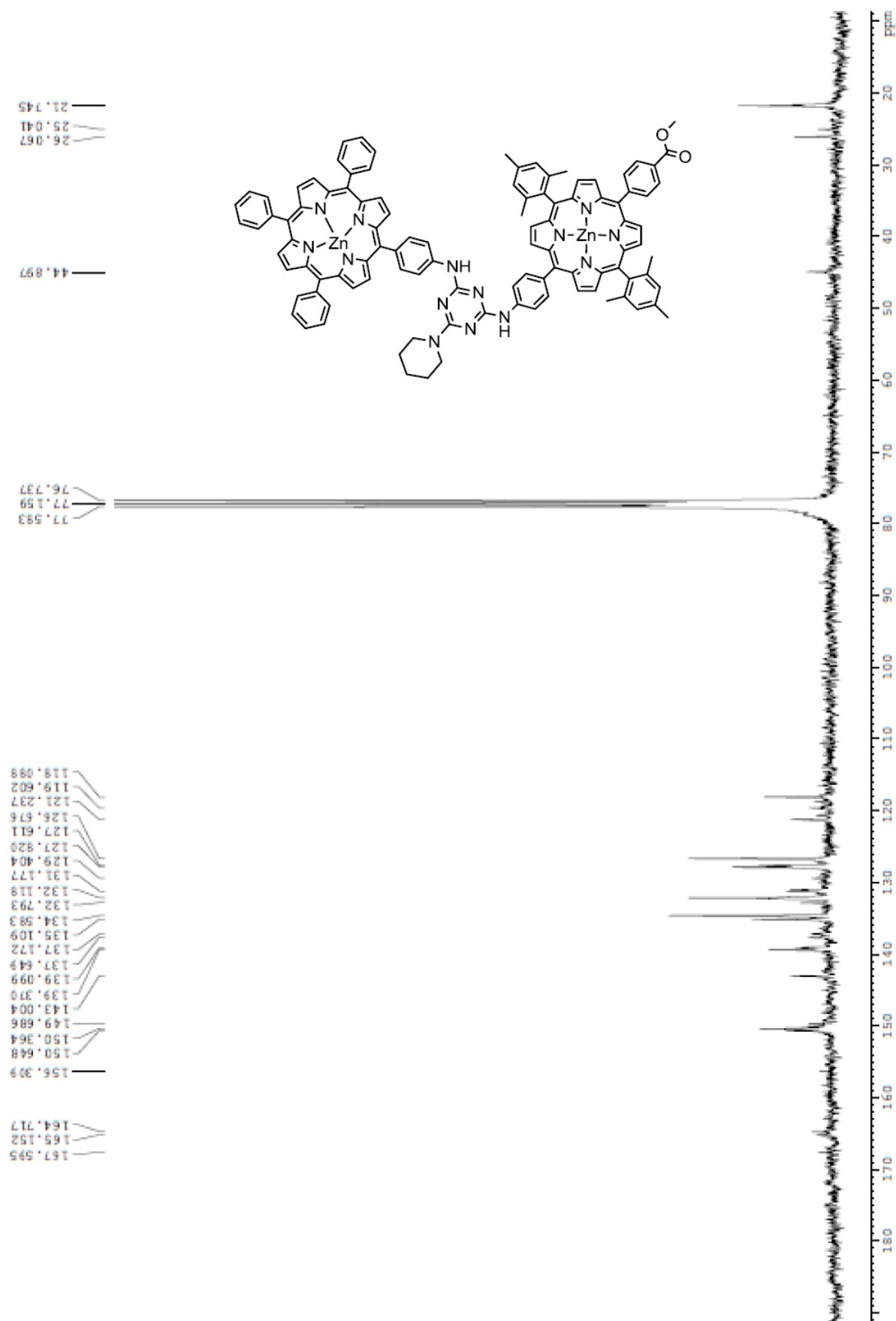
Εικόνα Π17 Μεγέθυνση στο φάσμα $^1\text{H NMR}$ της **14** (300 MHz, CDCl_3).



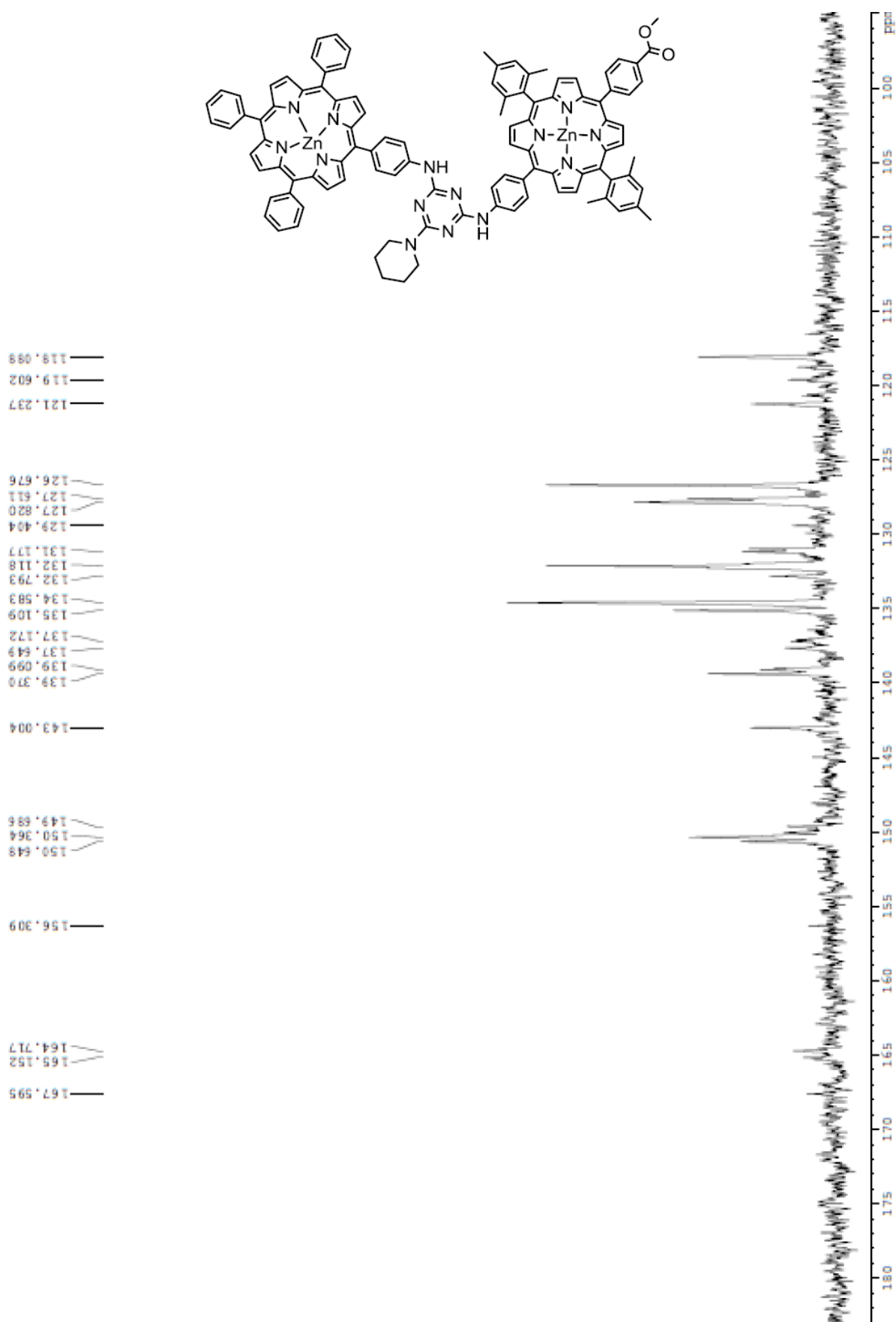
Εικόνα Π18 Φάσμα ^1H NMR της **16** (300 MHz, CDCl_3).



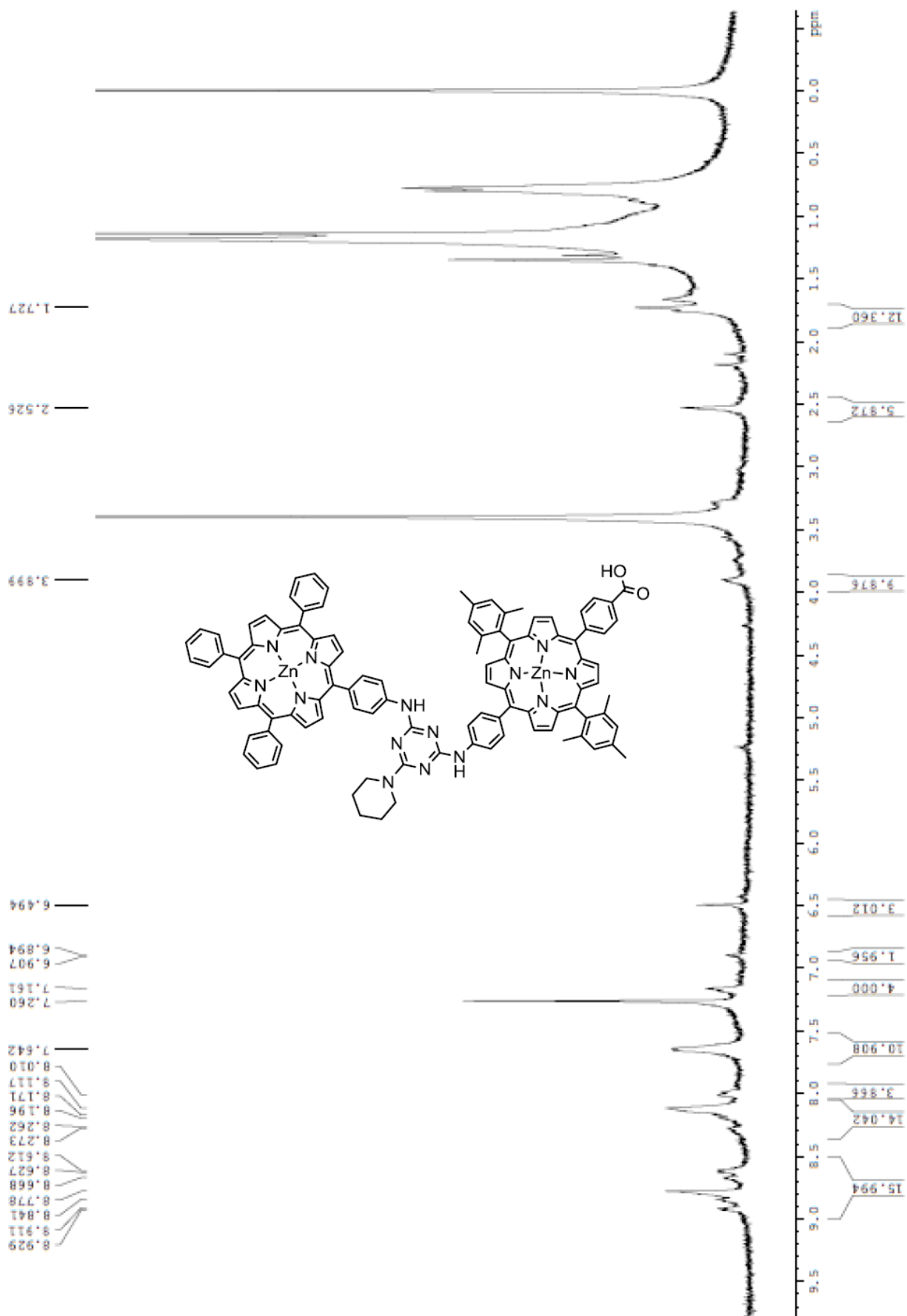
Εικόνα Π19 Μεγέθυνση στο φάσμα ^1H NMR της **16** (300 MHz, CDCl_3).



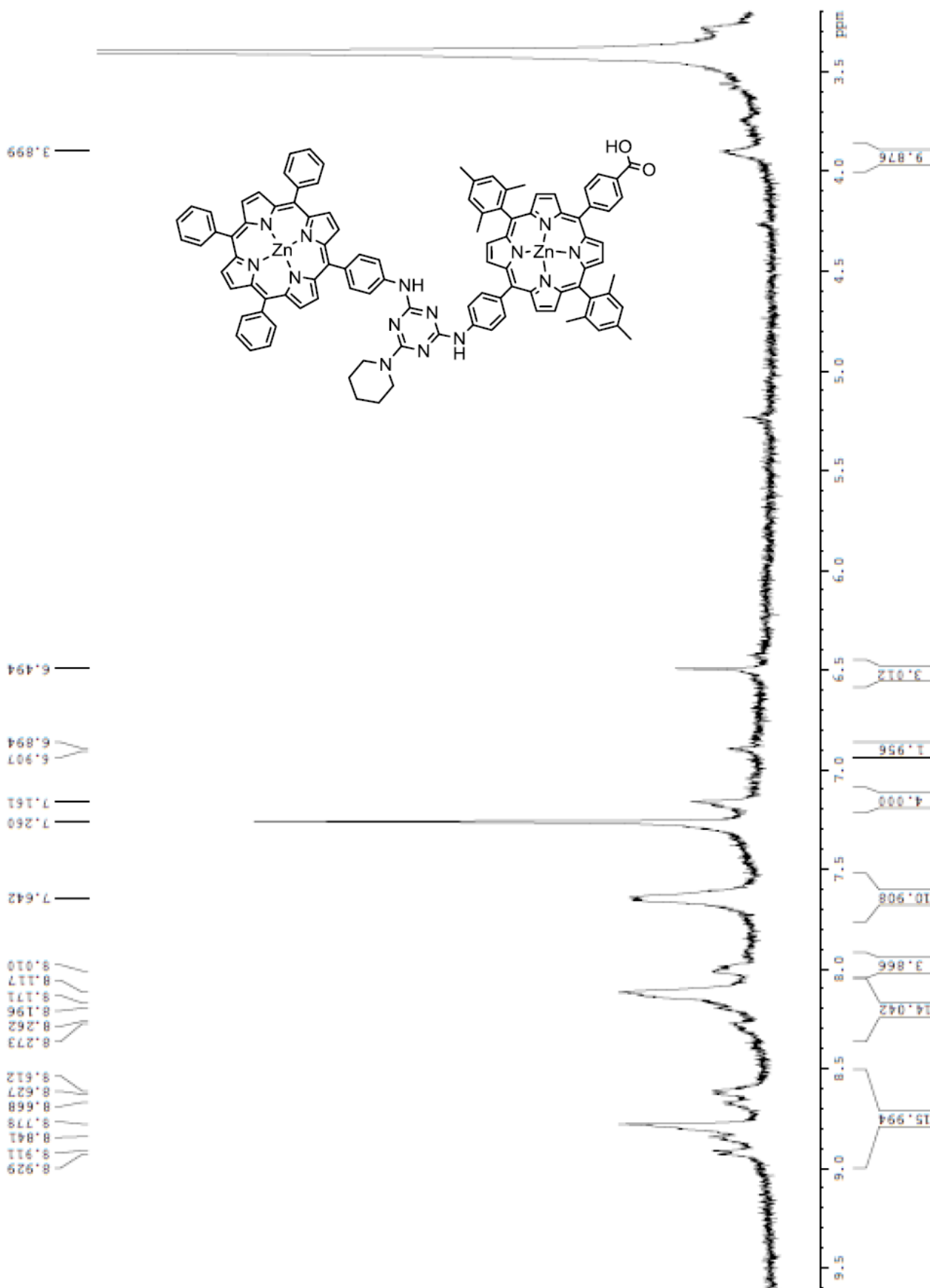
Εικόνα Π20 Φάσμα ^{13}C NMR της **16** (75 MHz, CDCl_3).



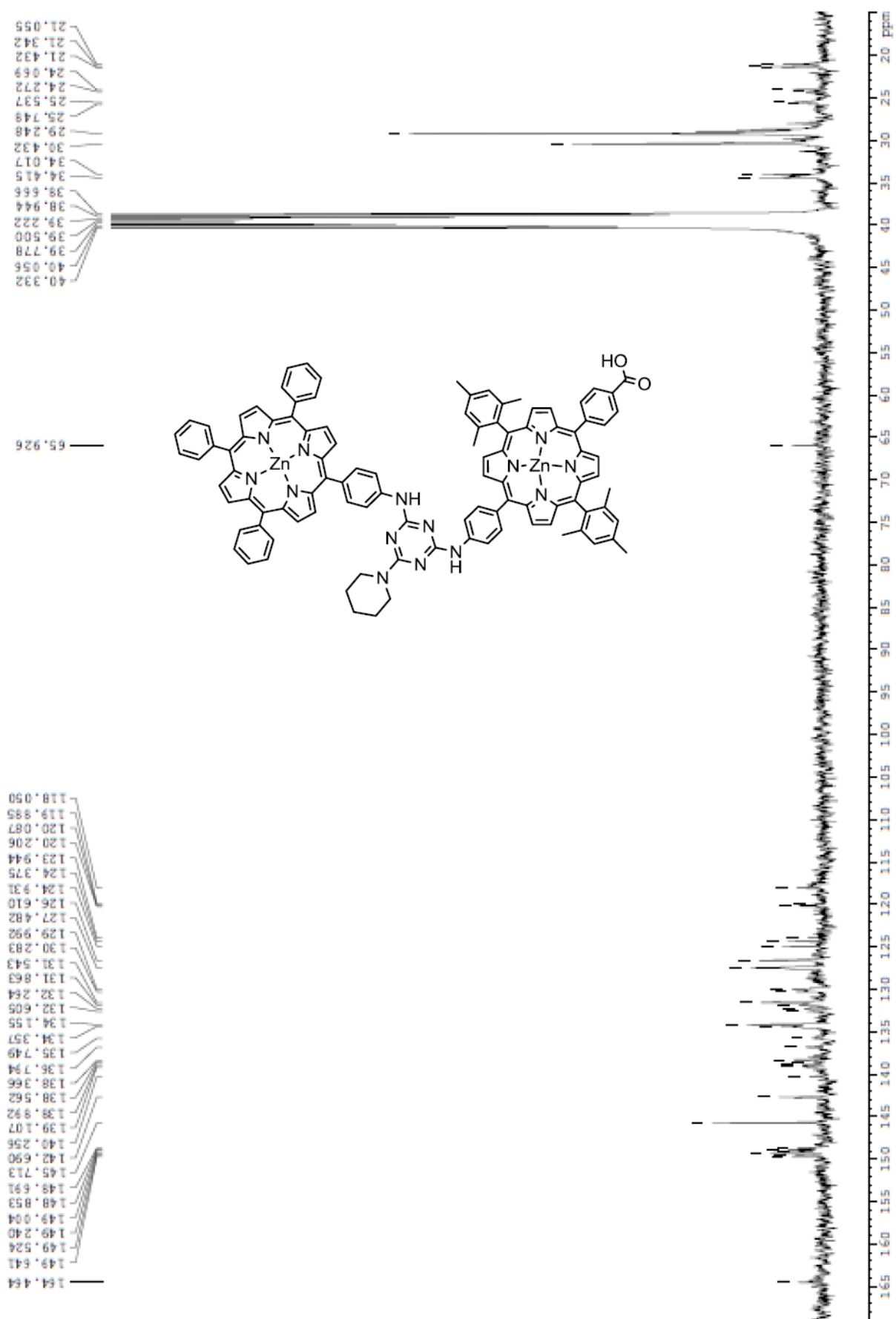
Εικόνα Π21 Μεγέθυνση στο φάσμα ^{13}C NMR της **16** (75 MHz, CDCl_3).



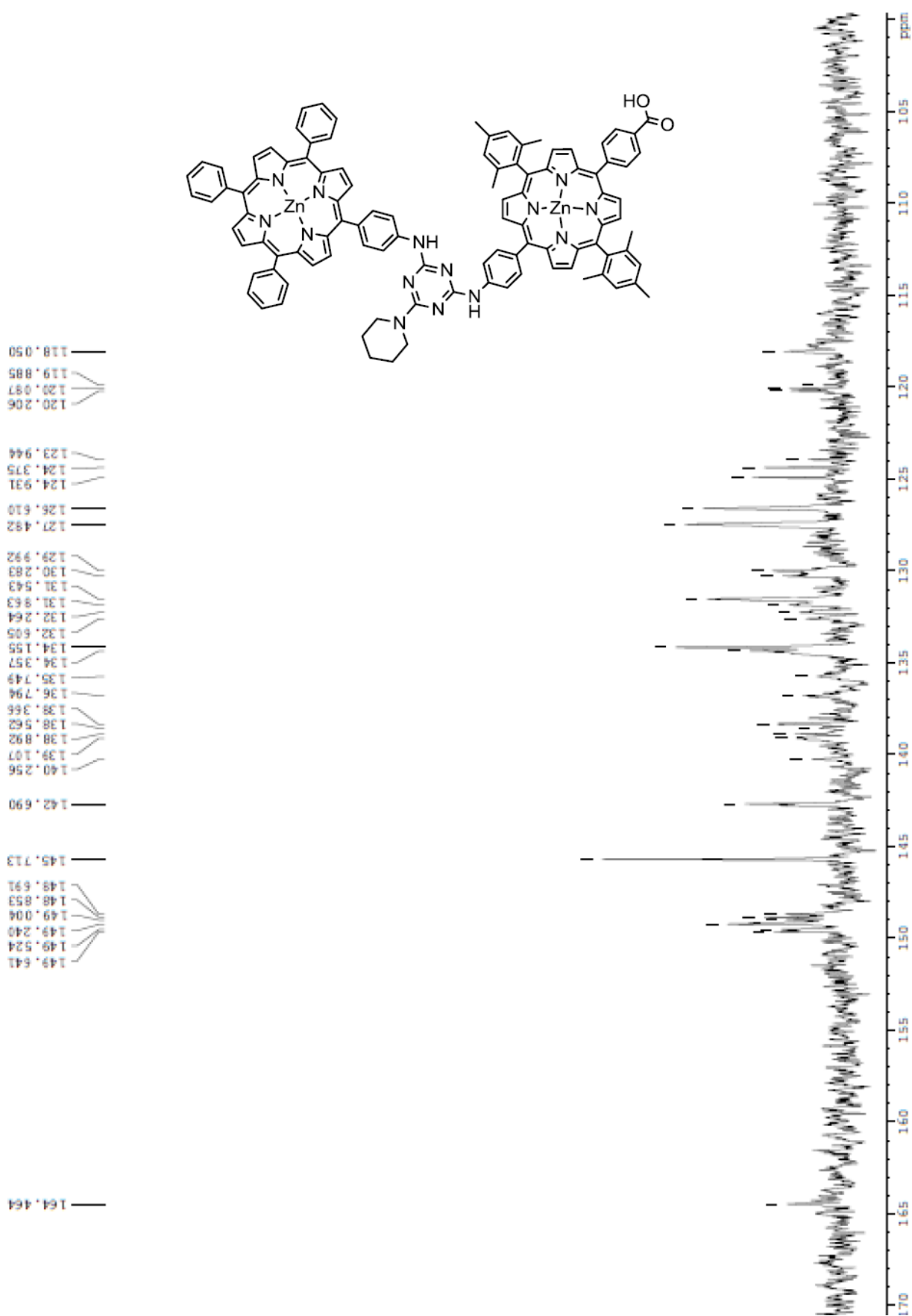
Εικόνα Π22 Φάσμα ^1H NMR της **D5** (300 MHz, CDCl_3).



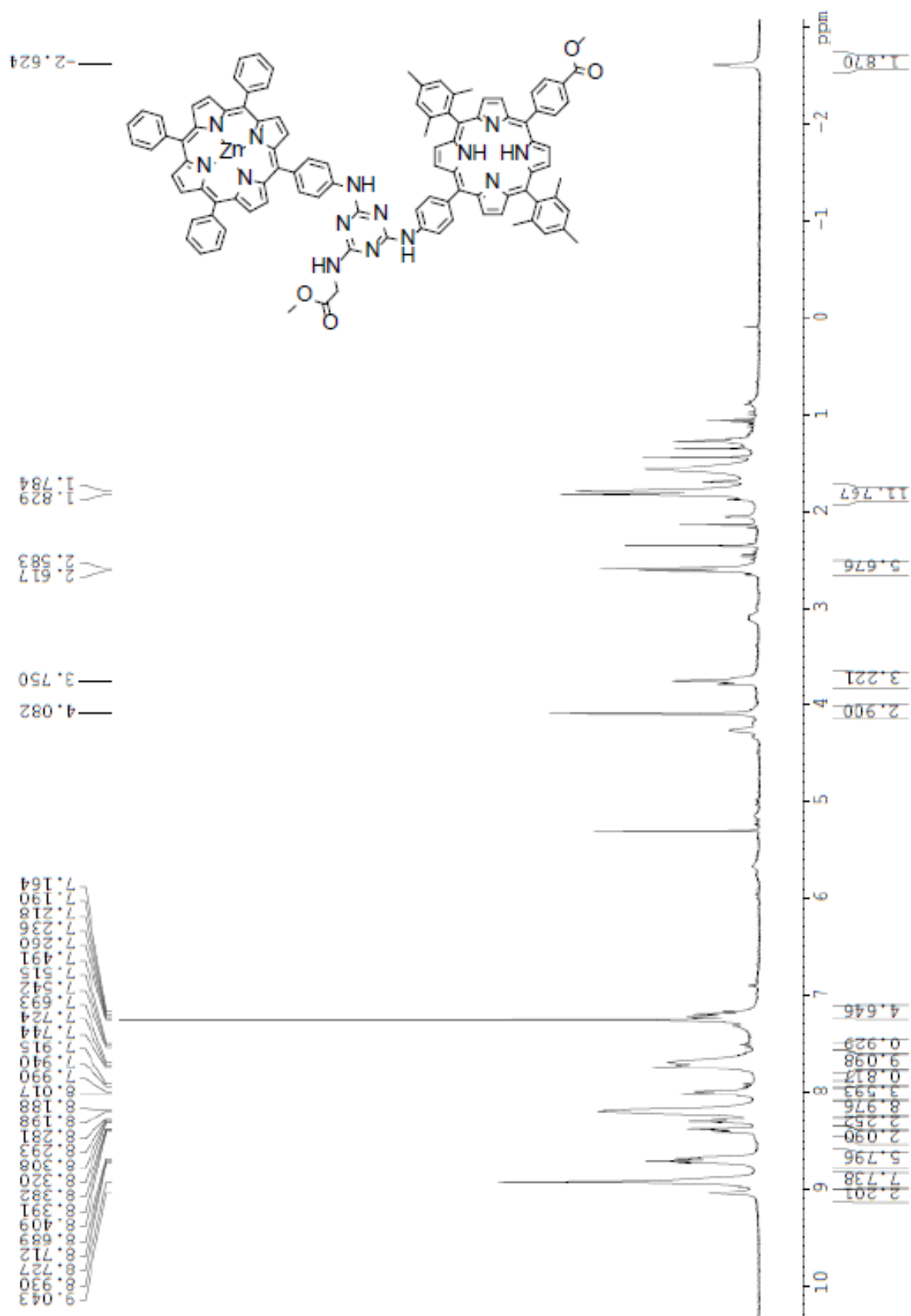
Εικόνα Π23 Μεγέθυνση στο φάσμα ^1H NMR της **D5** (300 MHz, CDCl_3).



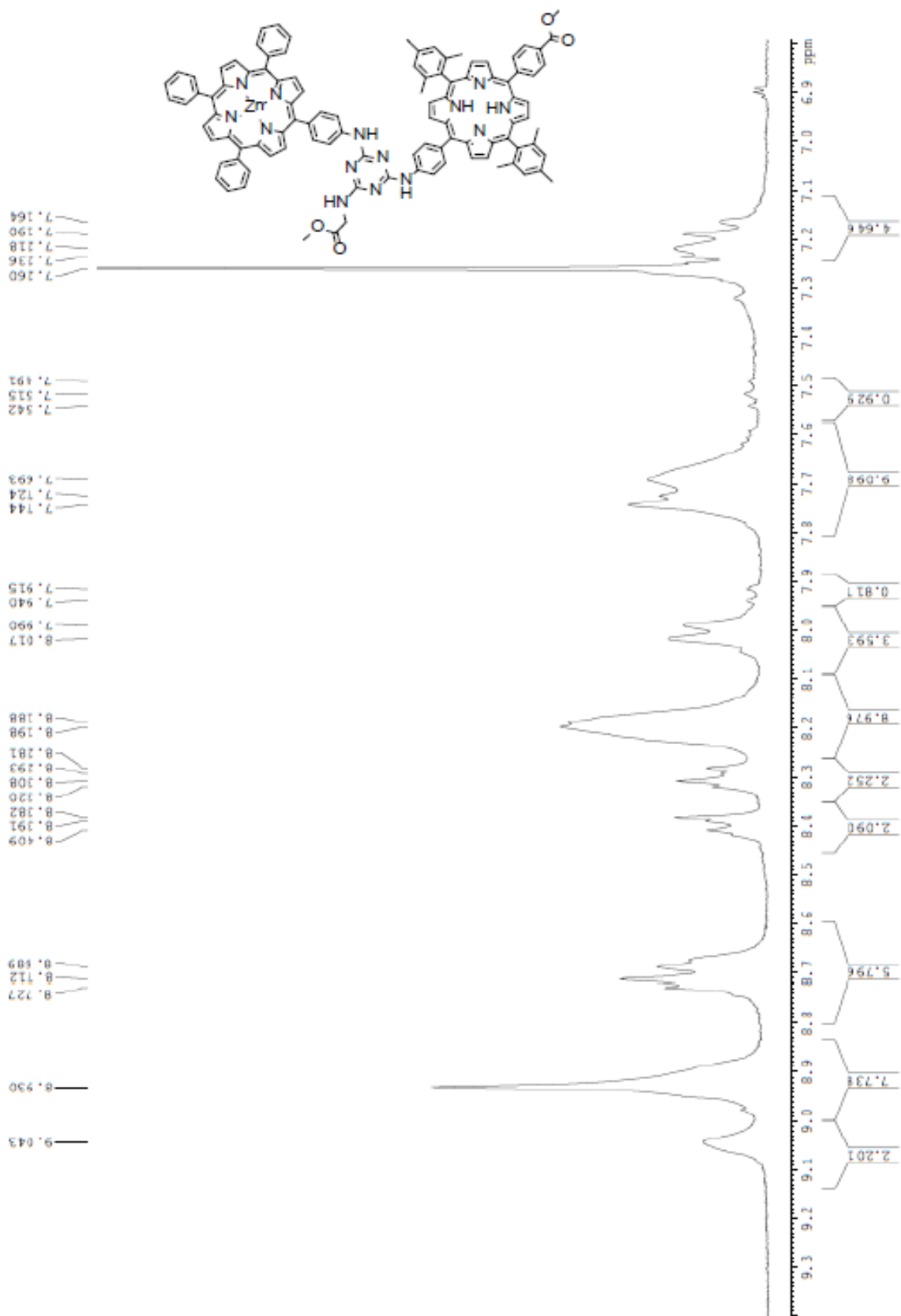
Εικόνα Π24 Φάσμα ^{13}C NMR της **D5** (75 MHz, CDCl_3).



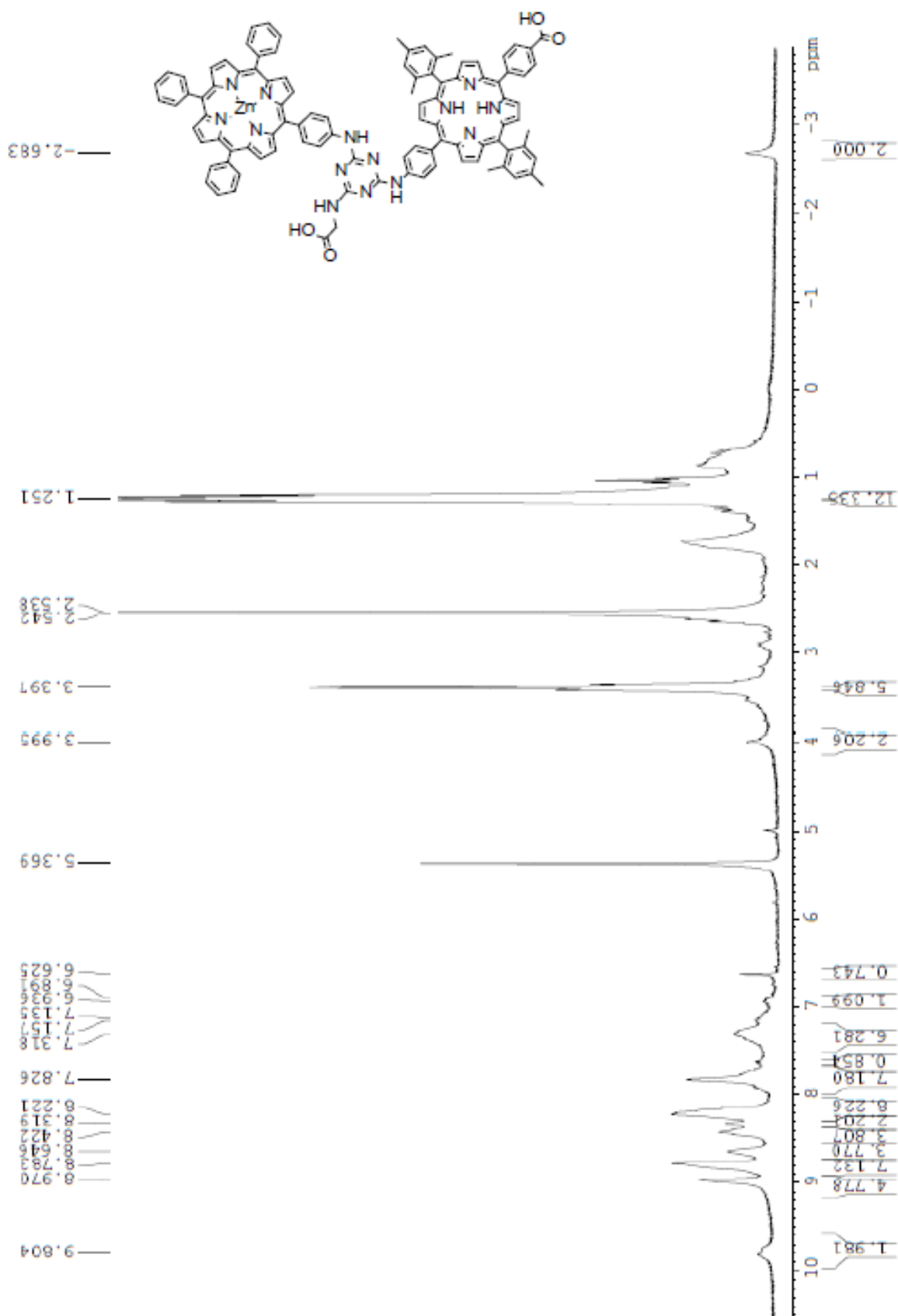
Εικόνα Π25 Μεγέθυνση σε περιοχή του φάσματος ^{13}C NMR της **D5** (75 MHz, CDCl_3).



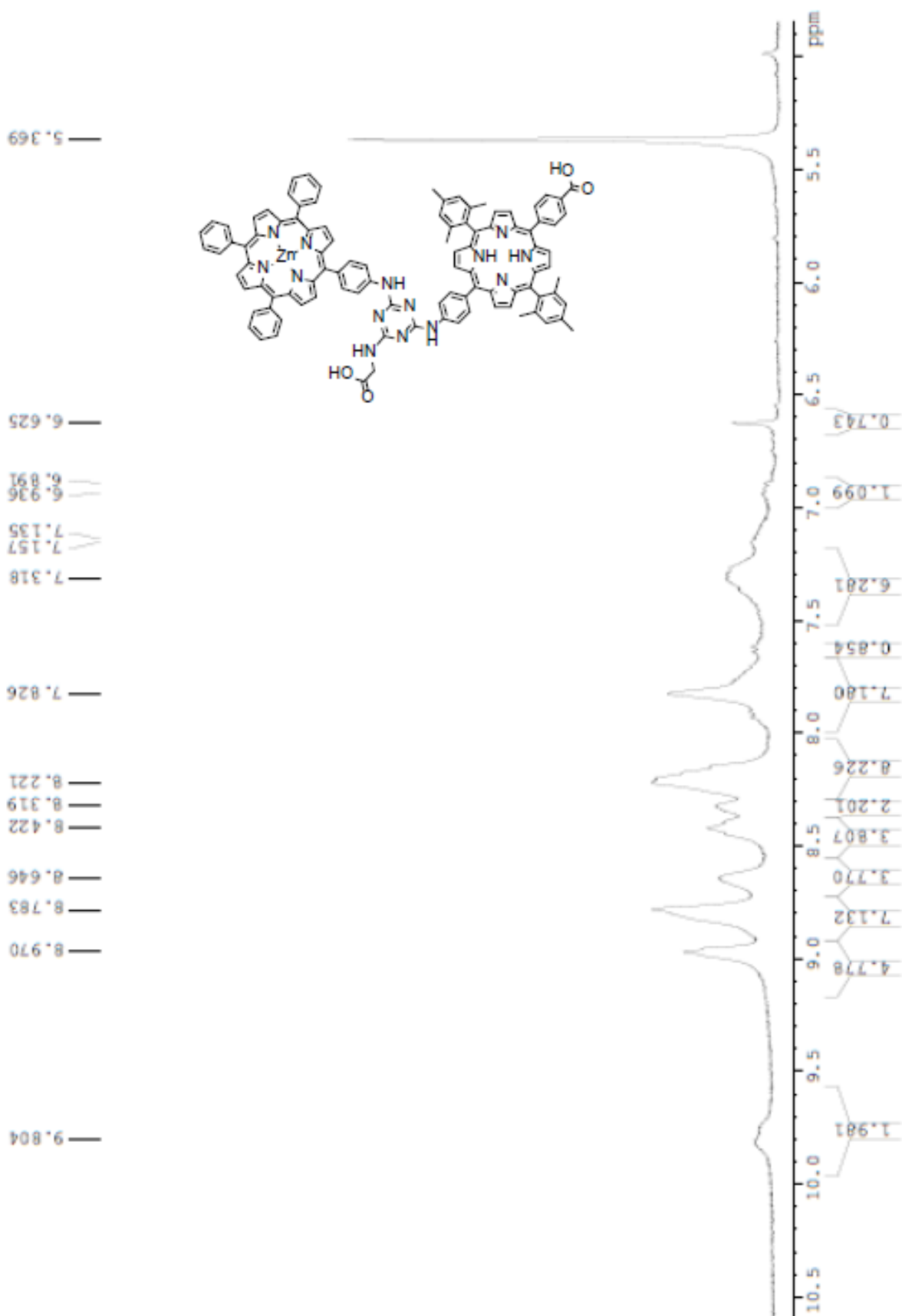
Εικόνα Π26 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ της **21** (300 MHz, CDCl_3).



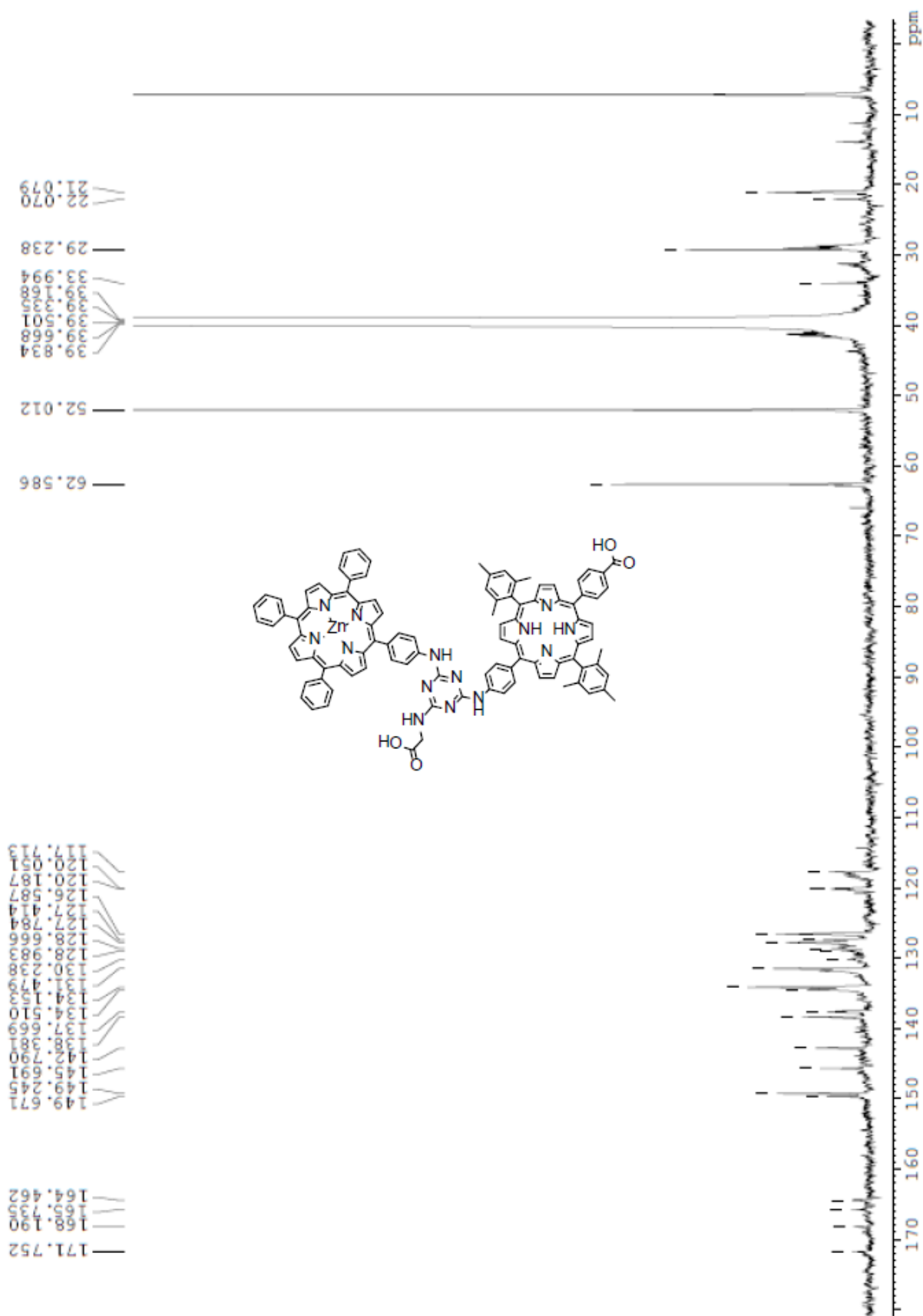
Εικόνα Π27 Μεγέθυνση σε περιοχή του φάσματος $^1\text{H NMR}$ της 21.



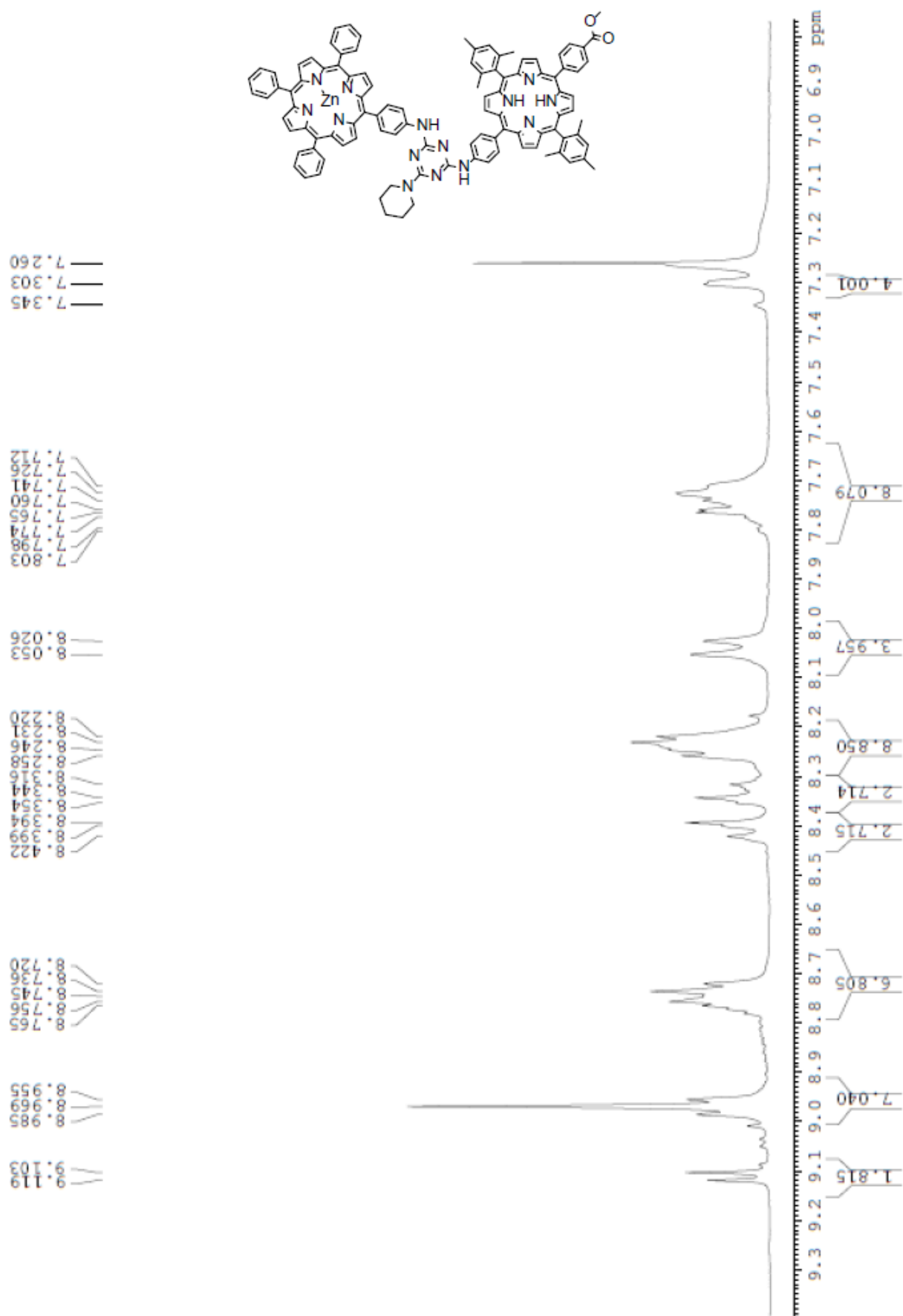
Εικόνα Π28 Φάσμα ^1H NMR της **D6** (300 MHz, DMSO-d_6)



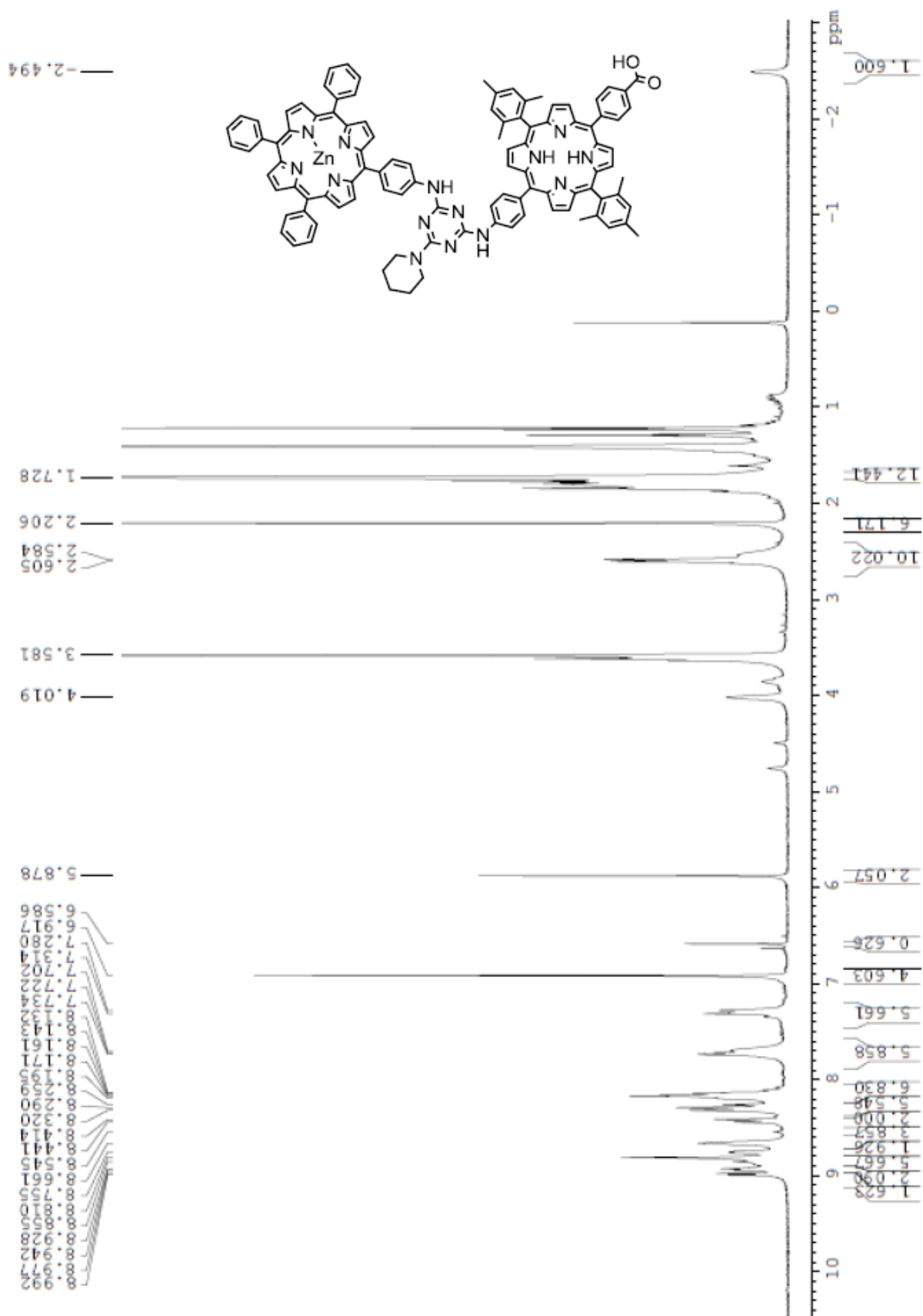
Εικόνα Π29 Μεγέθυνση σε περιοχή του φάσματος ¹H NMR της D6

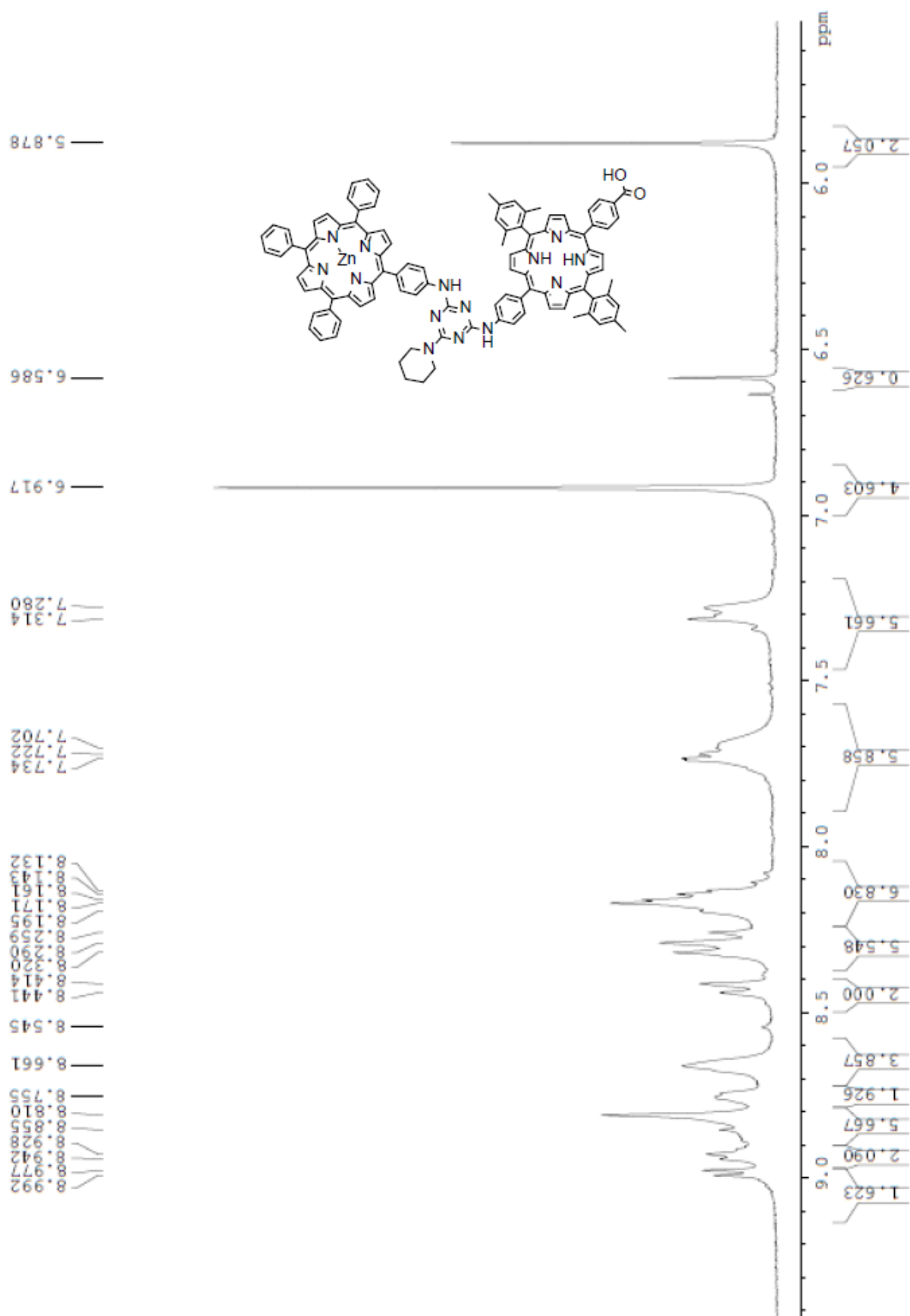


Εικόνα Π30 Φάσμα ^{13}C NMR της **D6** (125 MHz, DMSO-d_6)

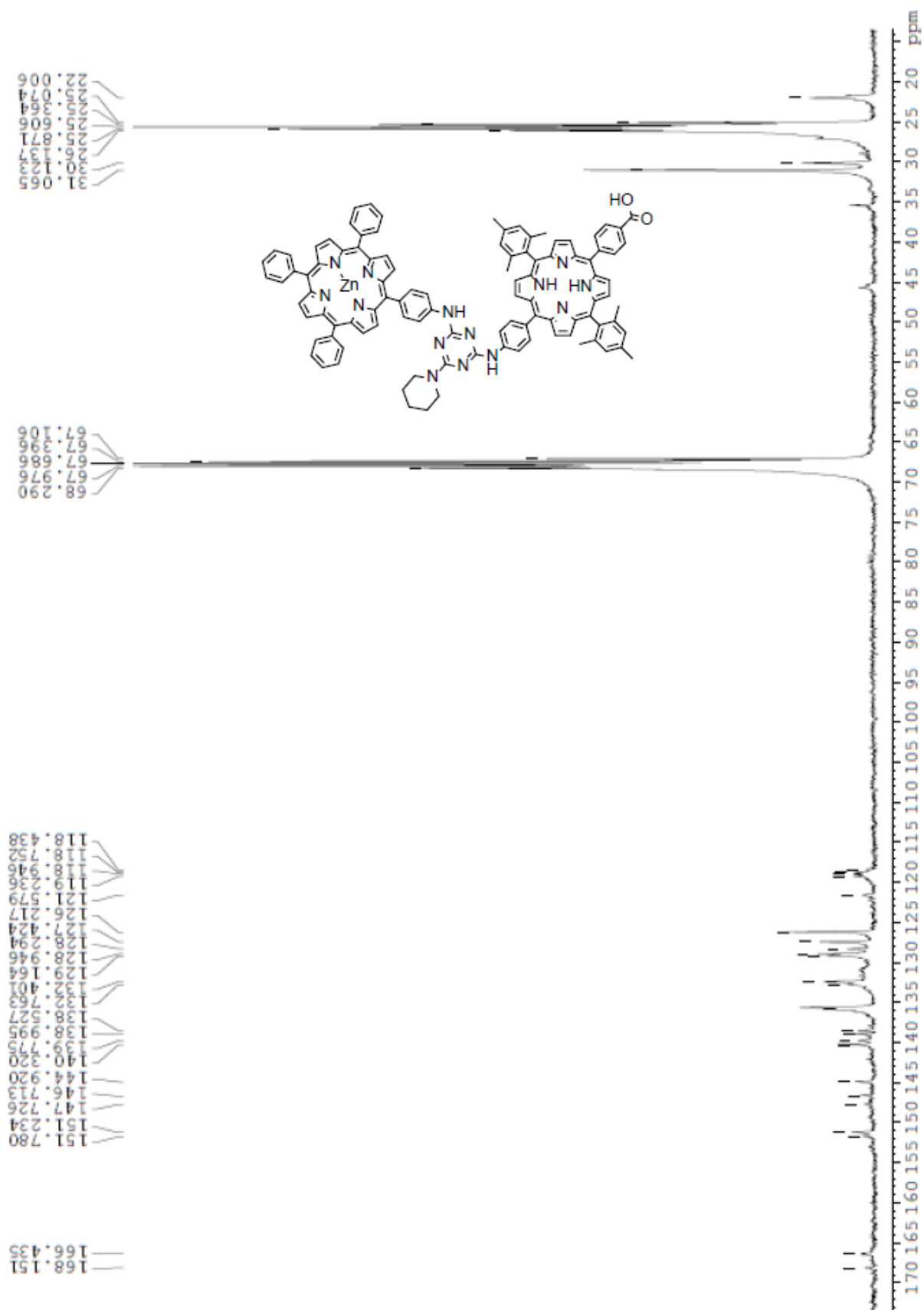


Εικόνα Π32 Μεγέθυνση σε περιοχή του φάσματος ^1H NMR της 22

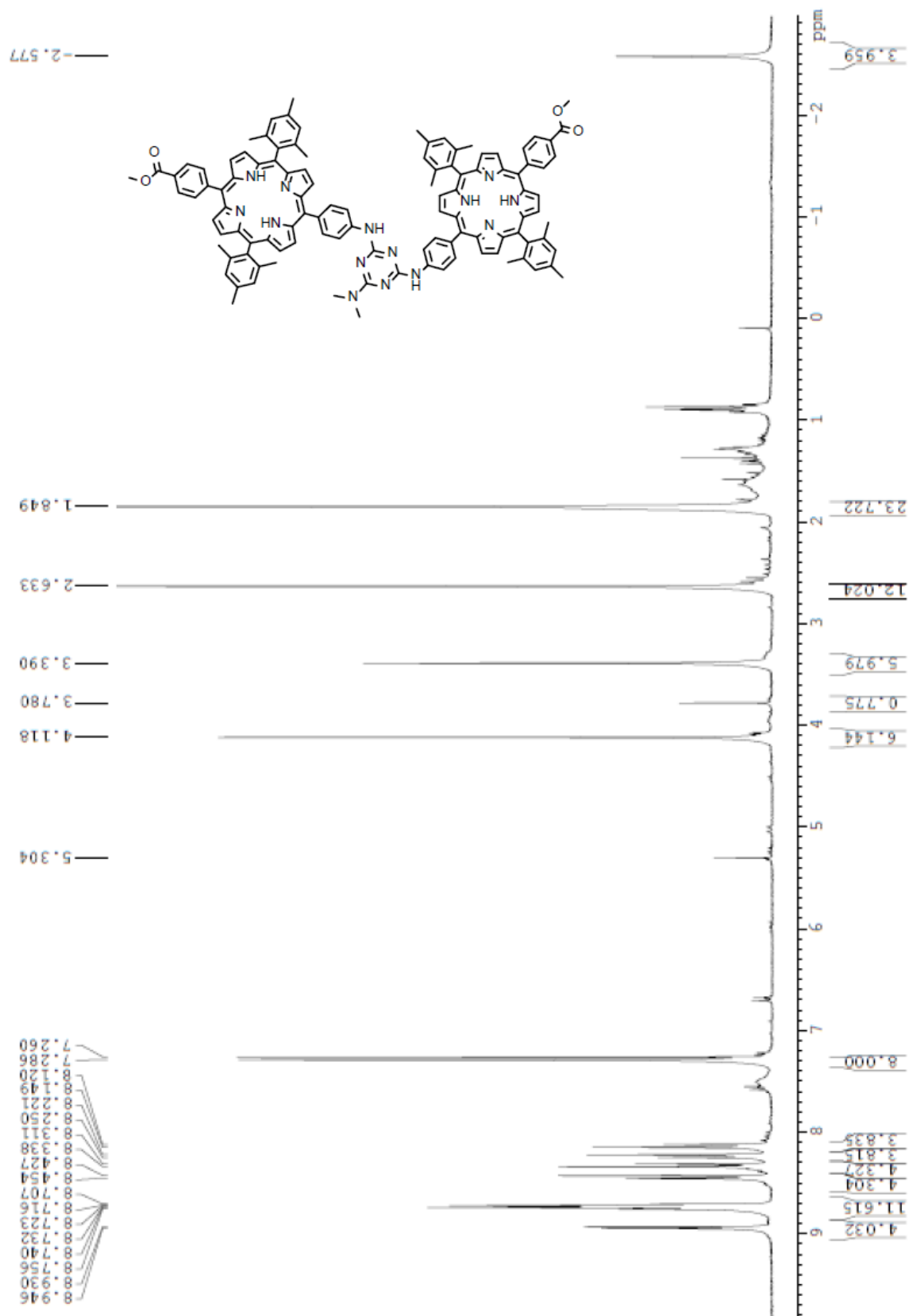




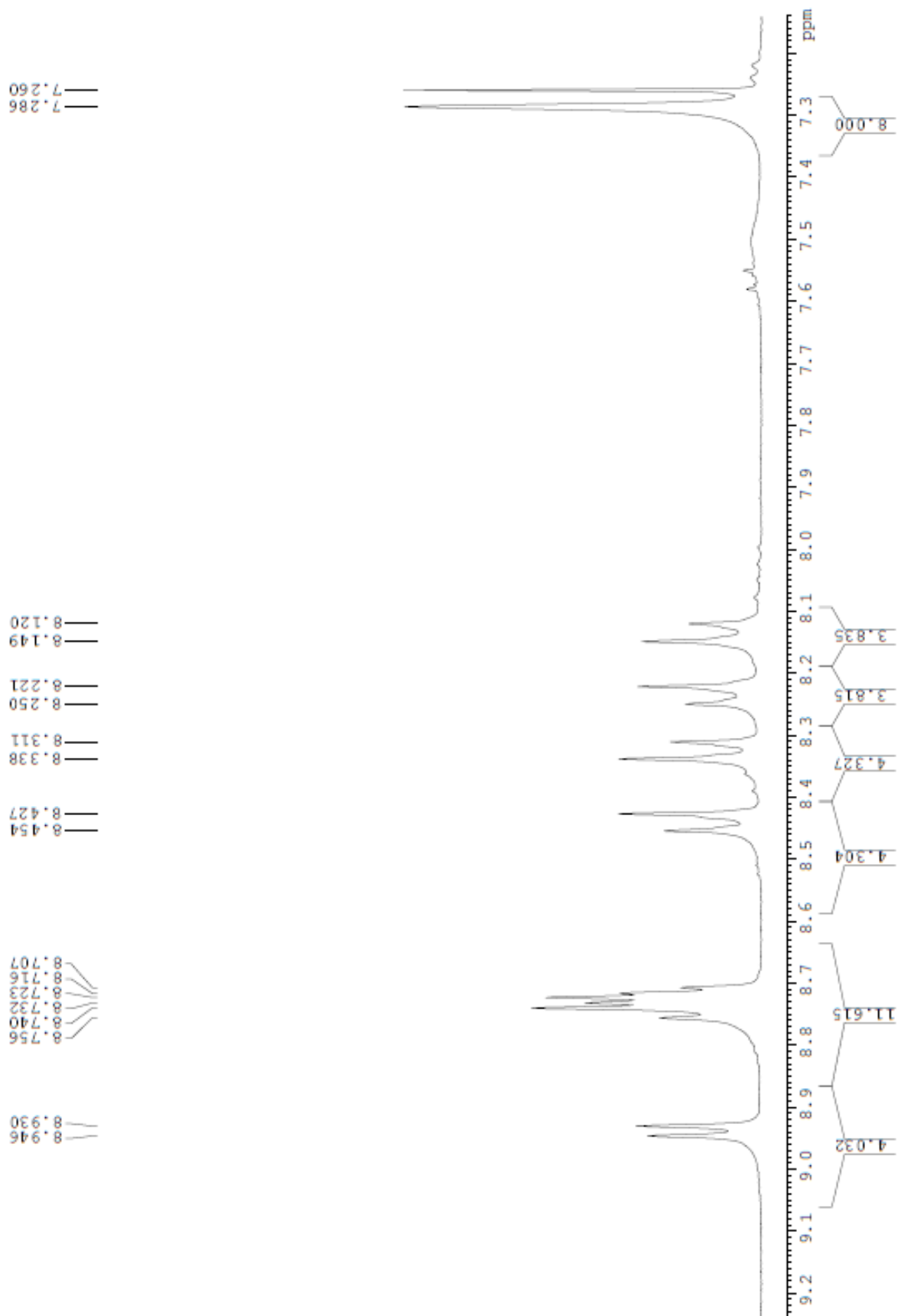
Εικόνα Π34 Μεγέθυνση σε περιοχή του φάσματος ^1H NMR της **D7**



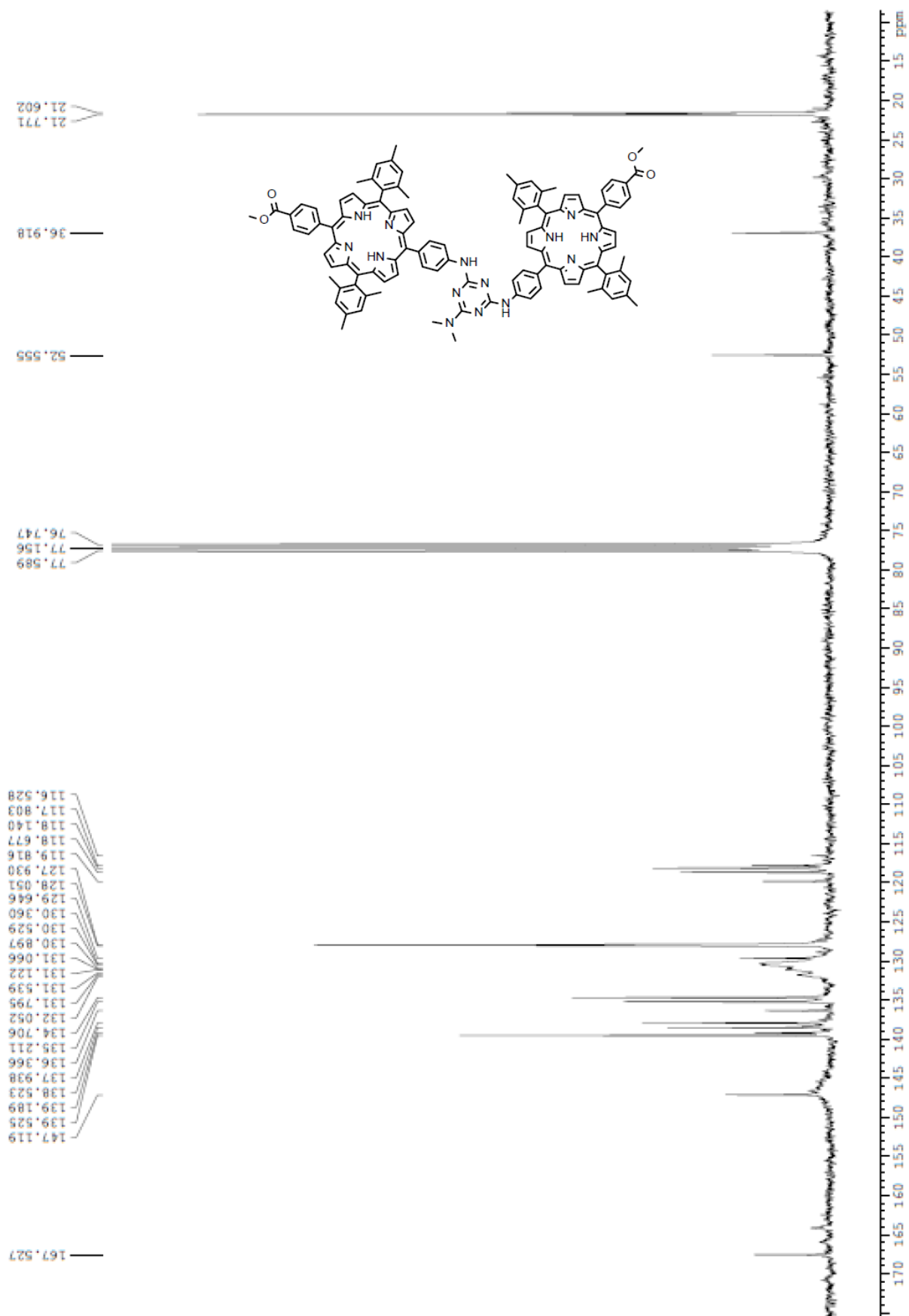
Εικόνα Π35 Φάσμα ¹³C NMR της **D7** (75 MHz, THF-d₈)



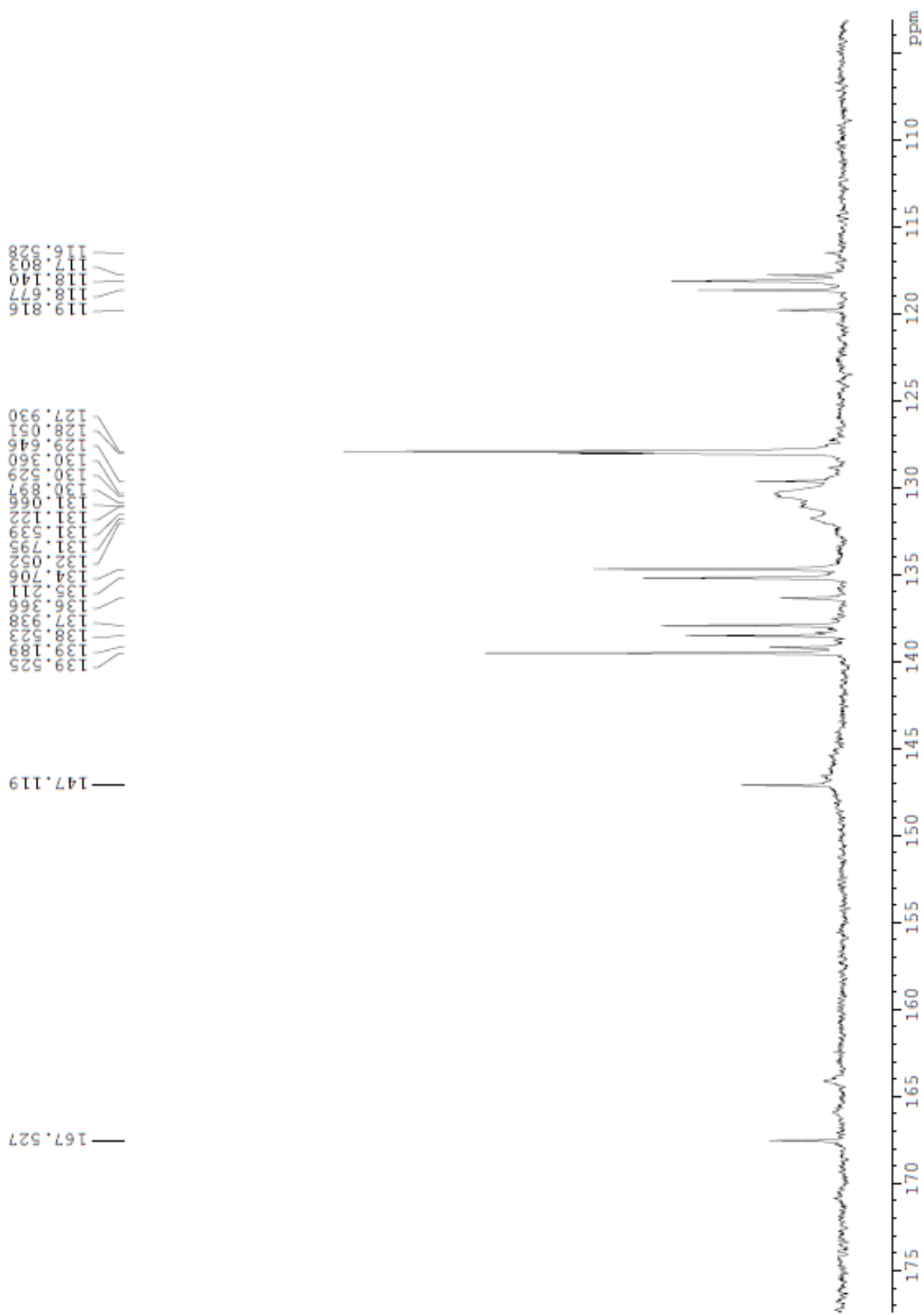
Εικόνα Π36 Φάσμα ¹H NMR της **26** (300 MHz, CDCl₃).



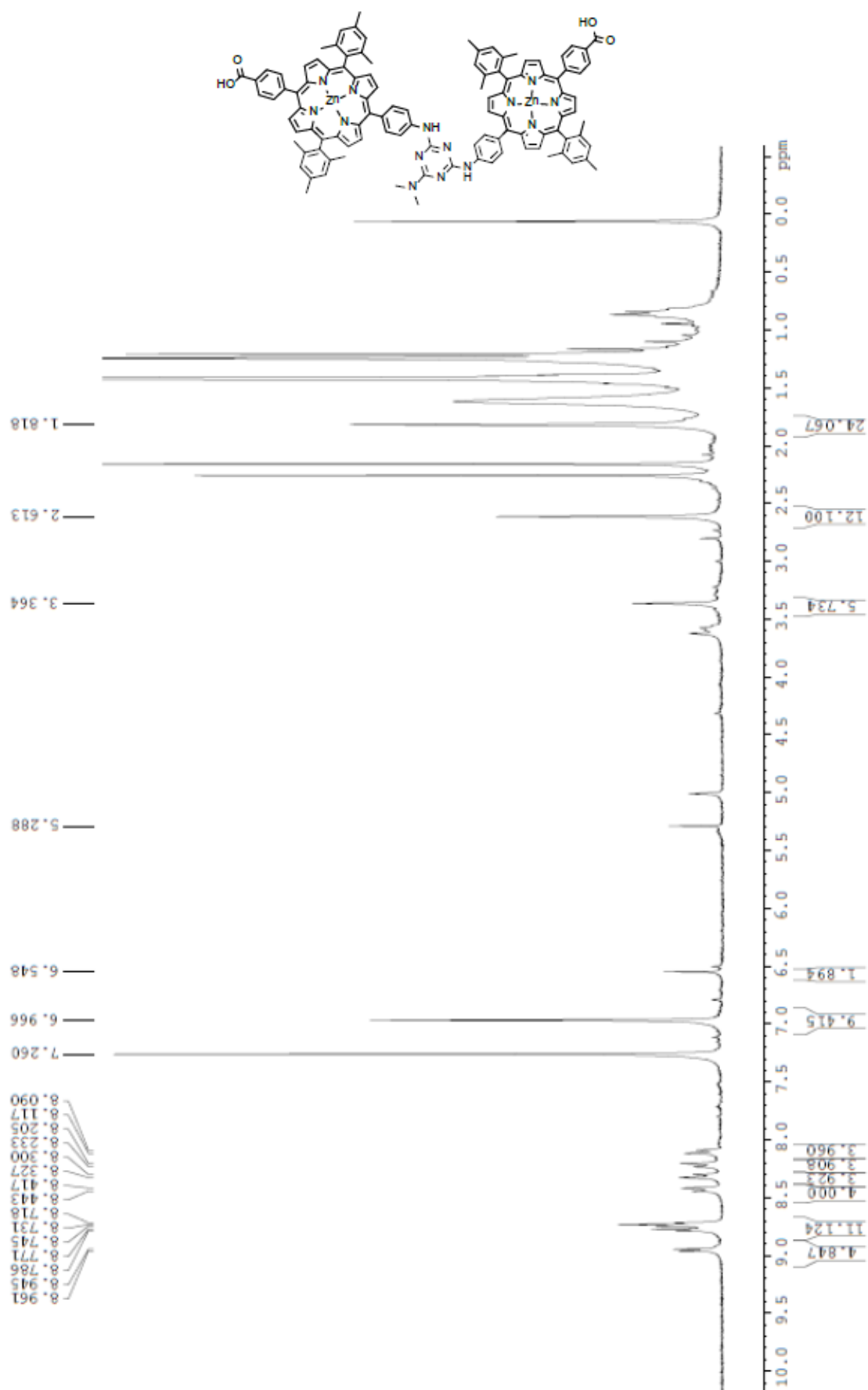
Εικόνα Π37 Μεγέθυνση σε περιοχή του φάσματος ^1H NMR της 26



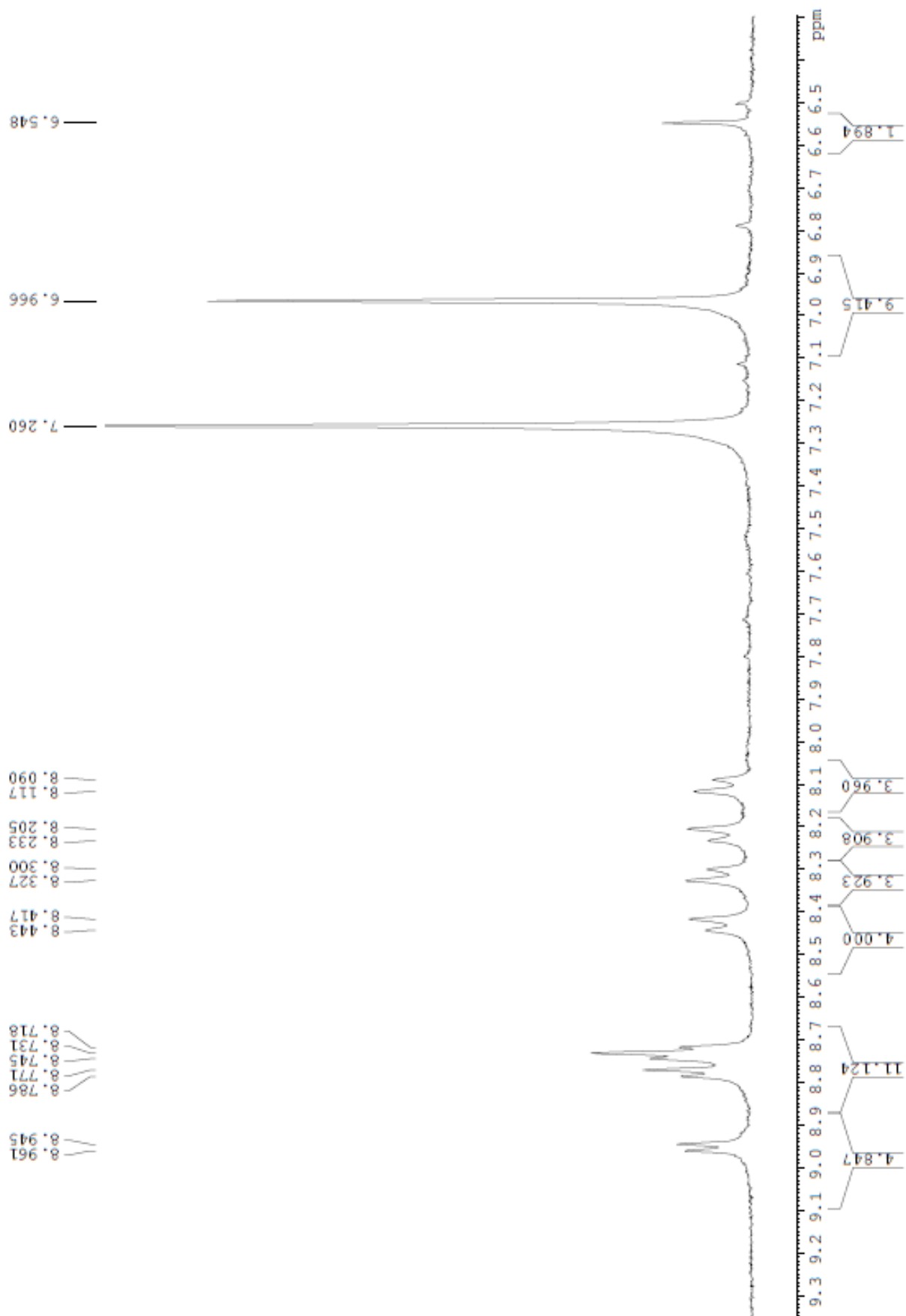
Εικόνα Π38 Φάσμα ^{13}C NMR της 26 (75 MHz, CDCl_3).



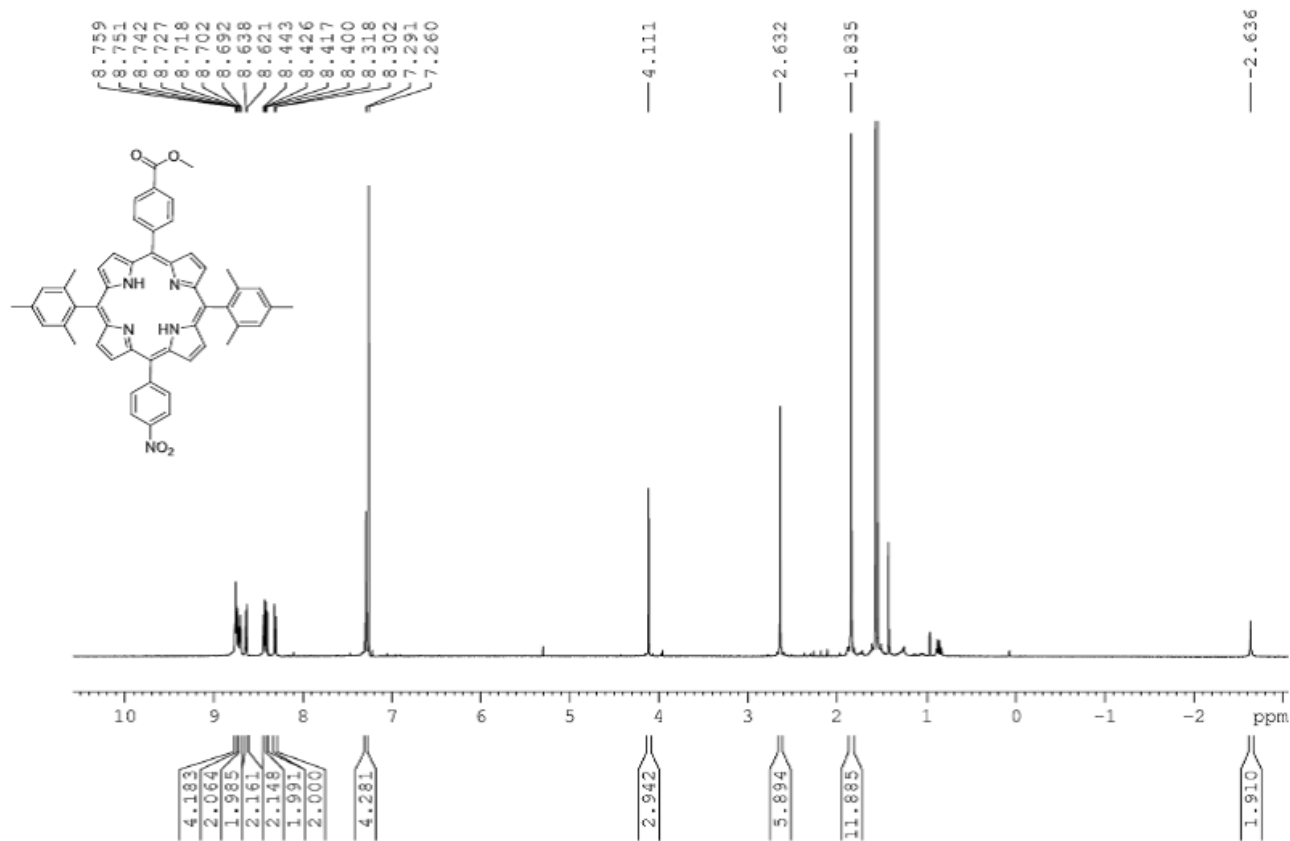
Εικόνα Π39 Μεγέθυνση σε περιοχή του φάσματος ^{13}C NMR της 26



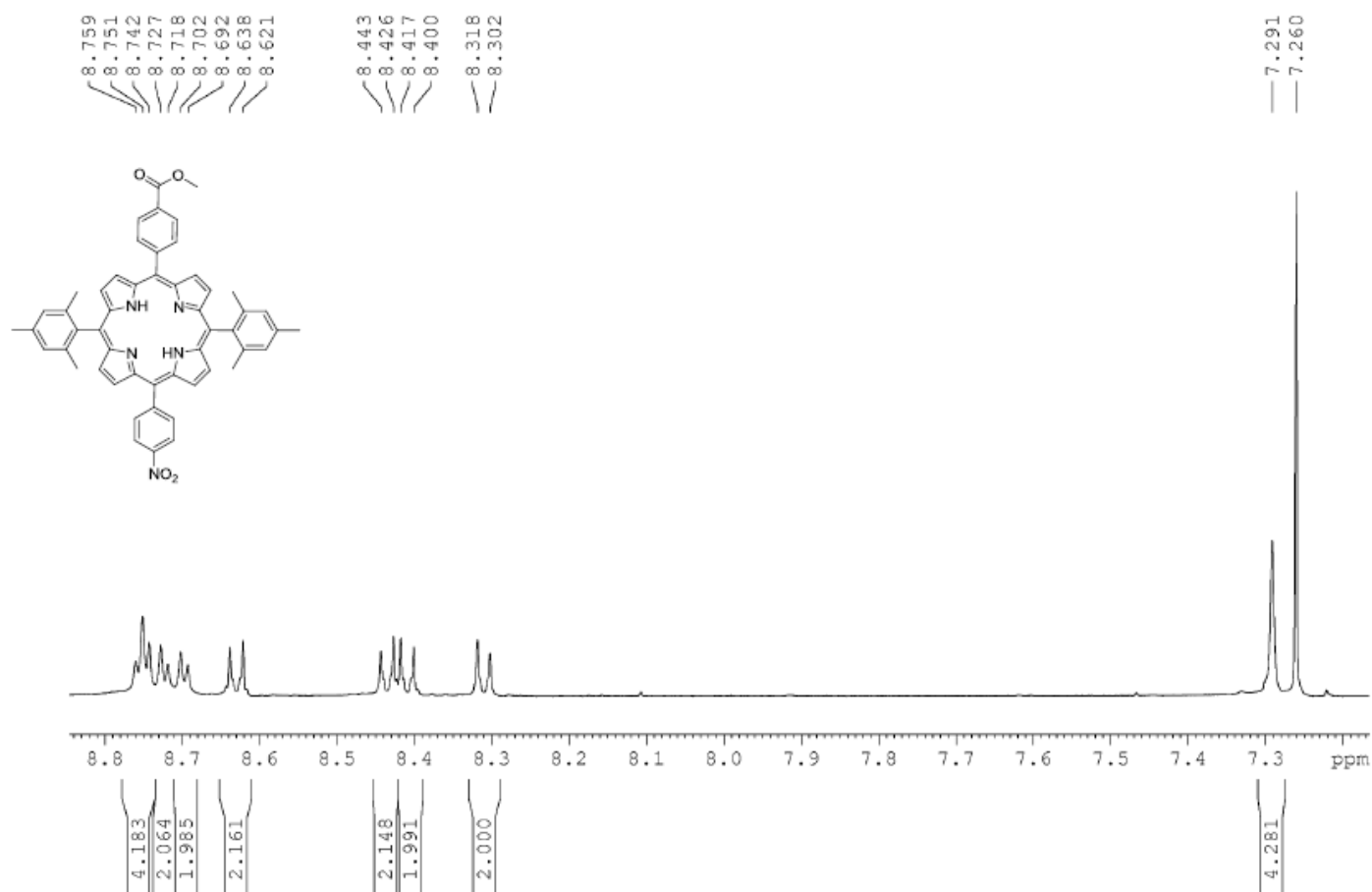
Εικόνα Π40 Φάσμα ^1H NMR της **D8** (300 MHz, $\text{CDCl}_3:\text{MeOH}$ 1:0.01)



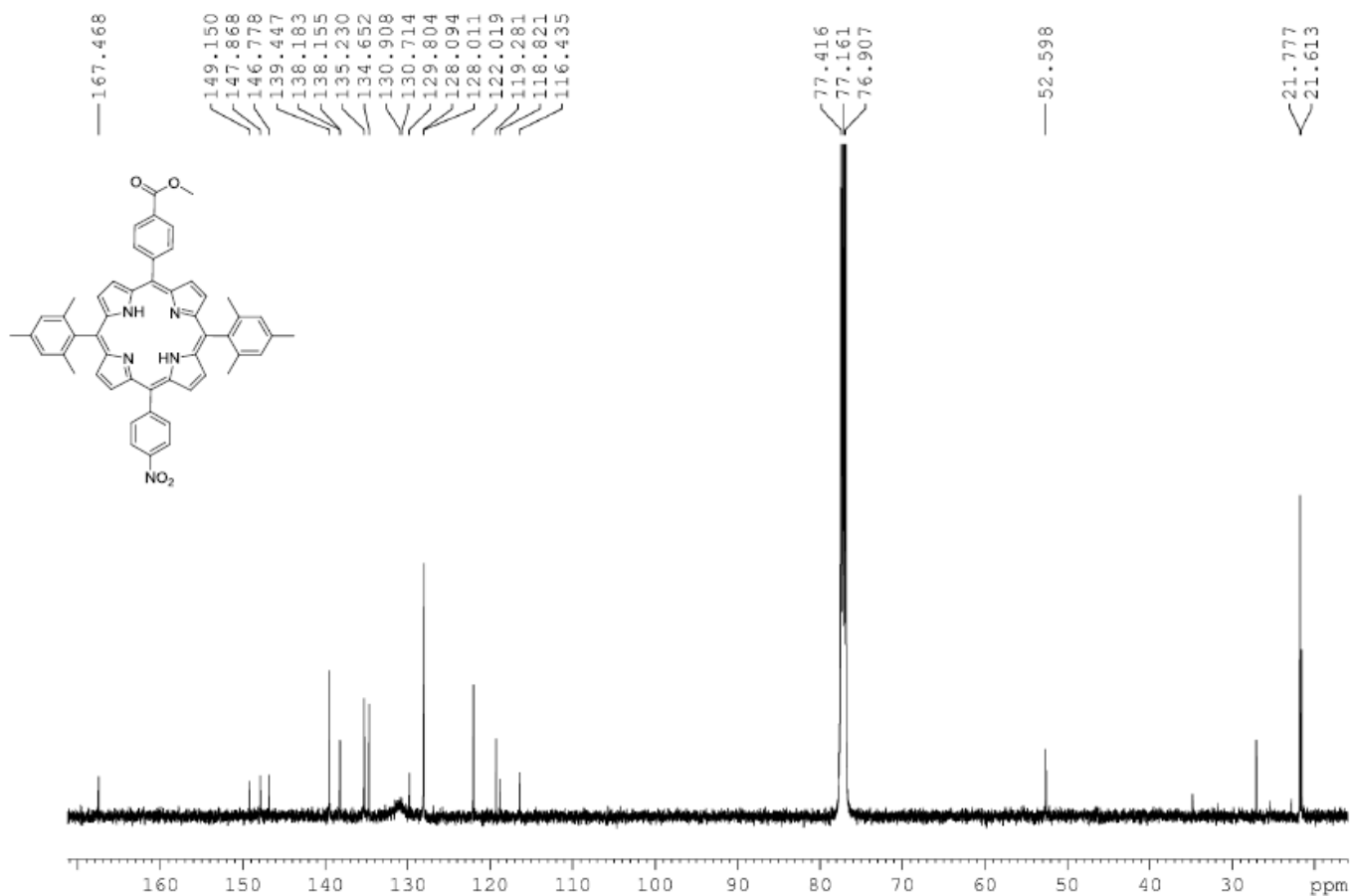
Εικόνα Π41 Μεγεθυνση σε περιοχή του φάσματος ^1H NMR της D8



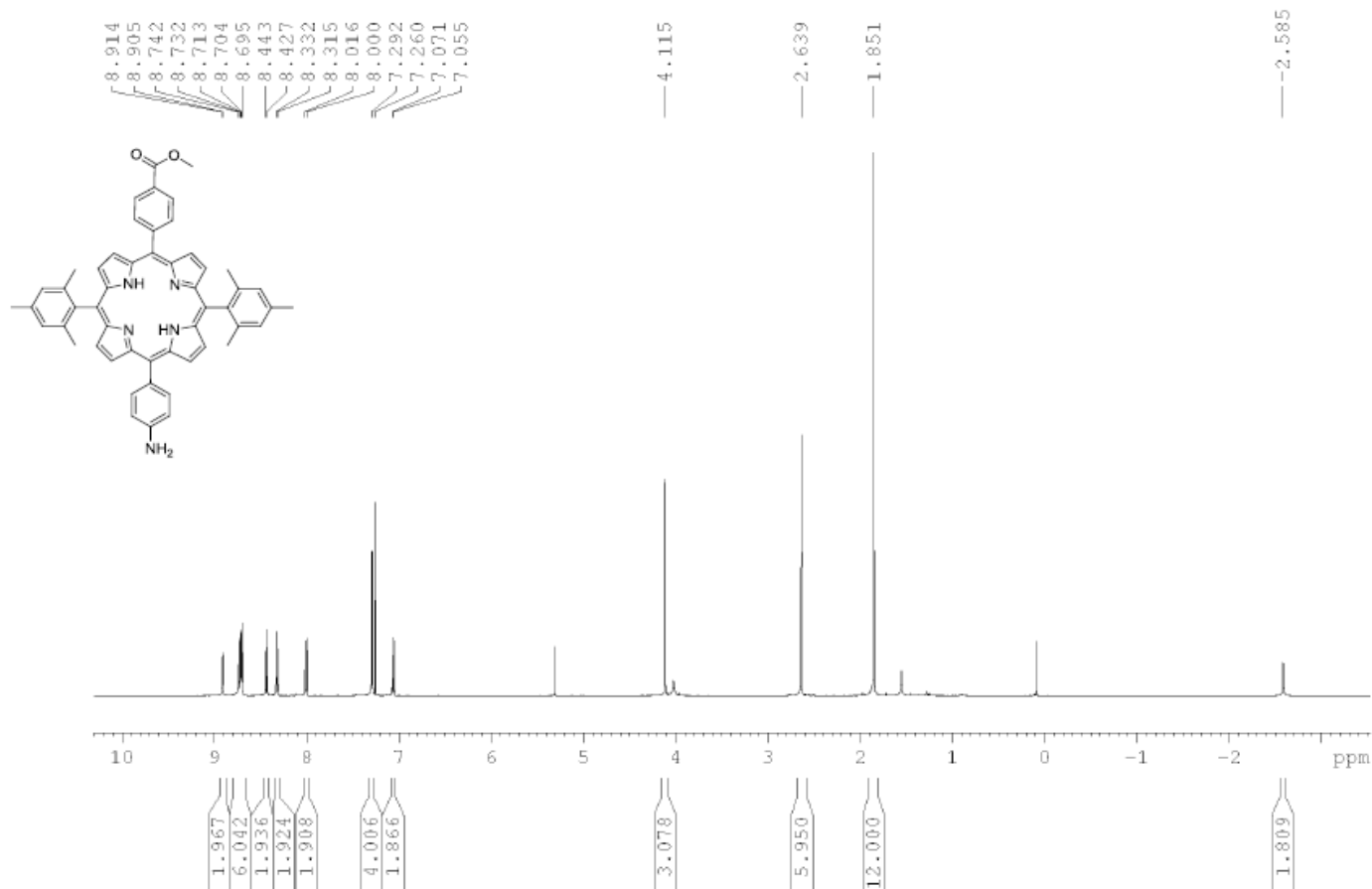
Εικόνα Π42 Φάσμα ¹H NMR της **28** (500 MHz, CDCl₃).



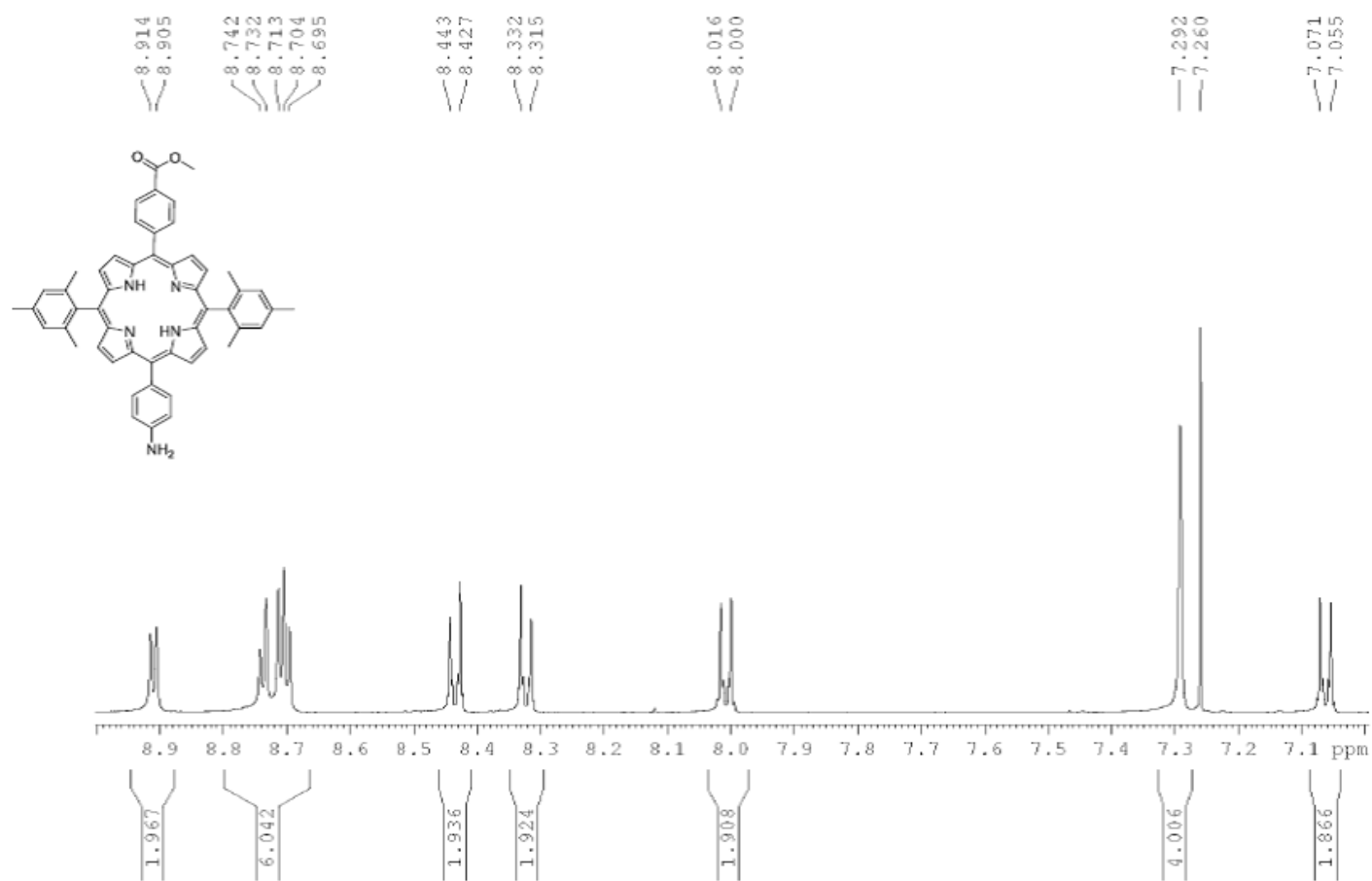
Εικόνα Π43 Μεγέθυνση σε περιοχή του φάσματος $^1\text{H NMR}$ της **28** (500 MHz, CDCl_3).



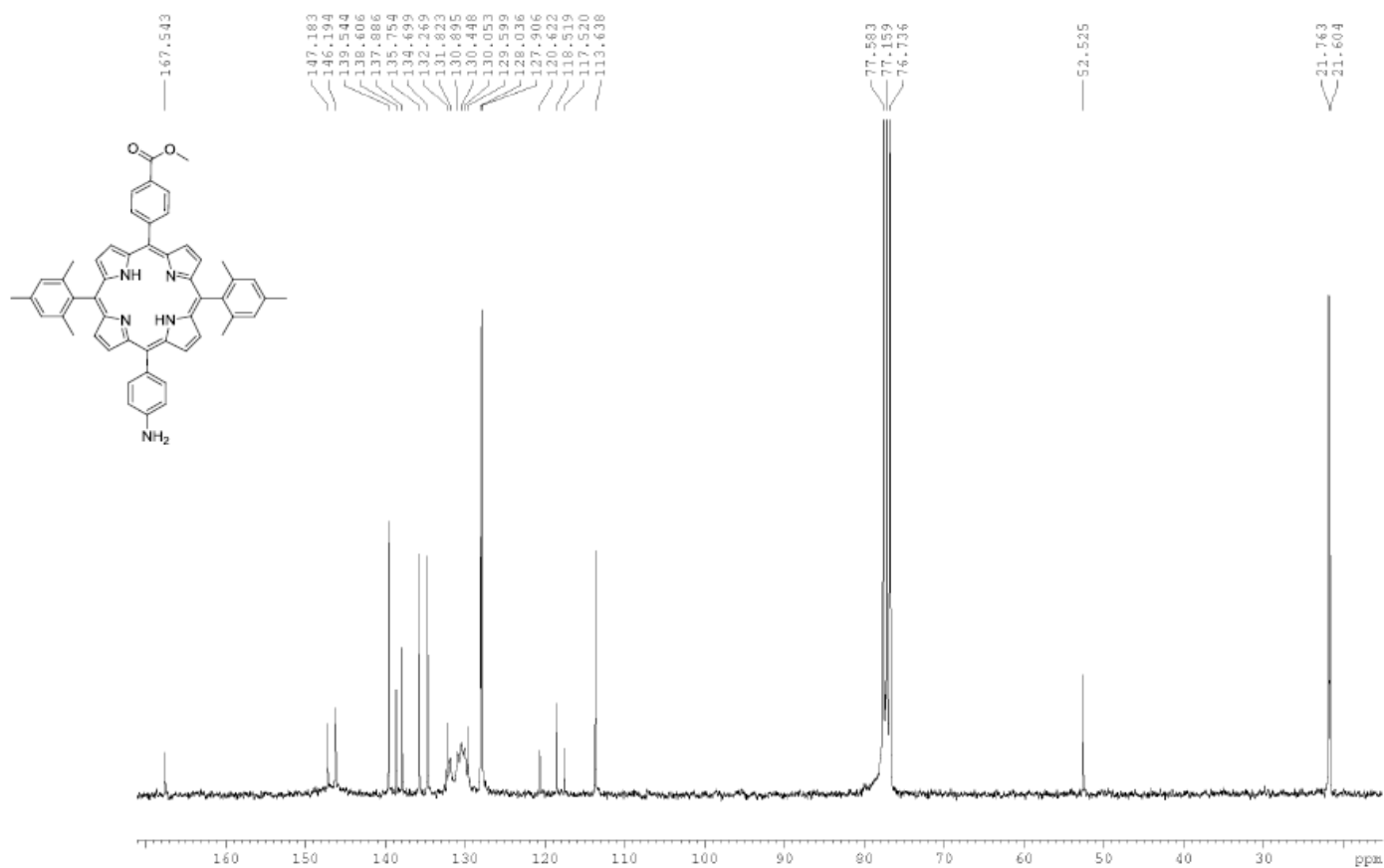
Εικόνα Π44 Φάσμα ^{13}C NMR της **28** (125 MHz, CDCl_3)



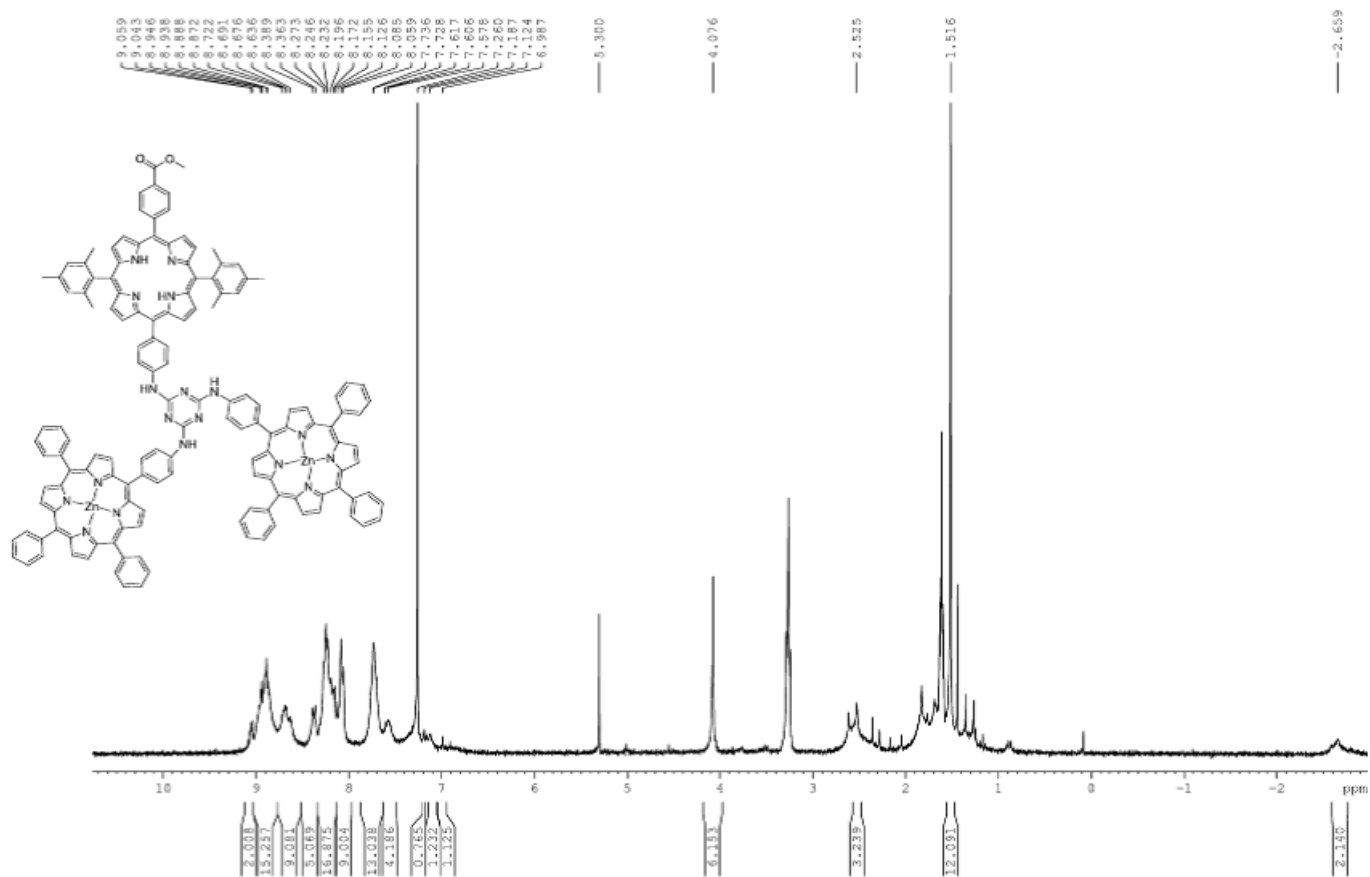
Εικόνα Π45 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ της **29** (500 MHz, CDCl_3).



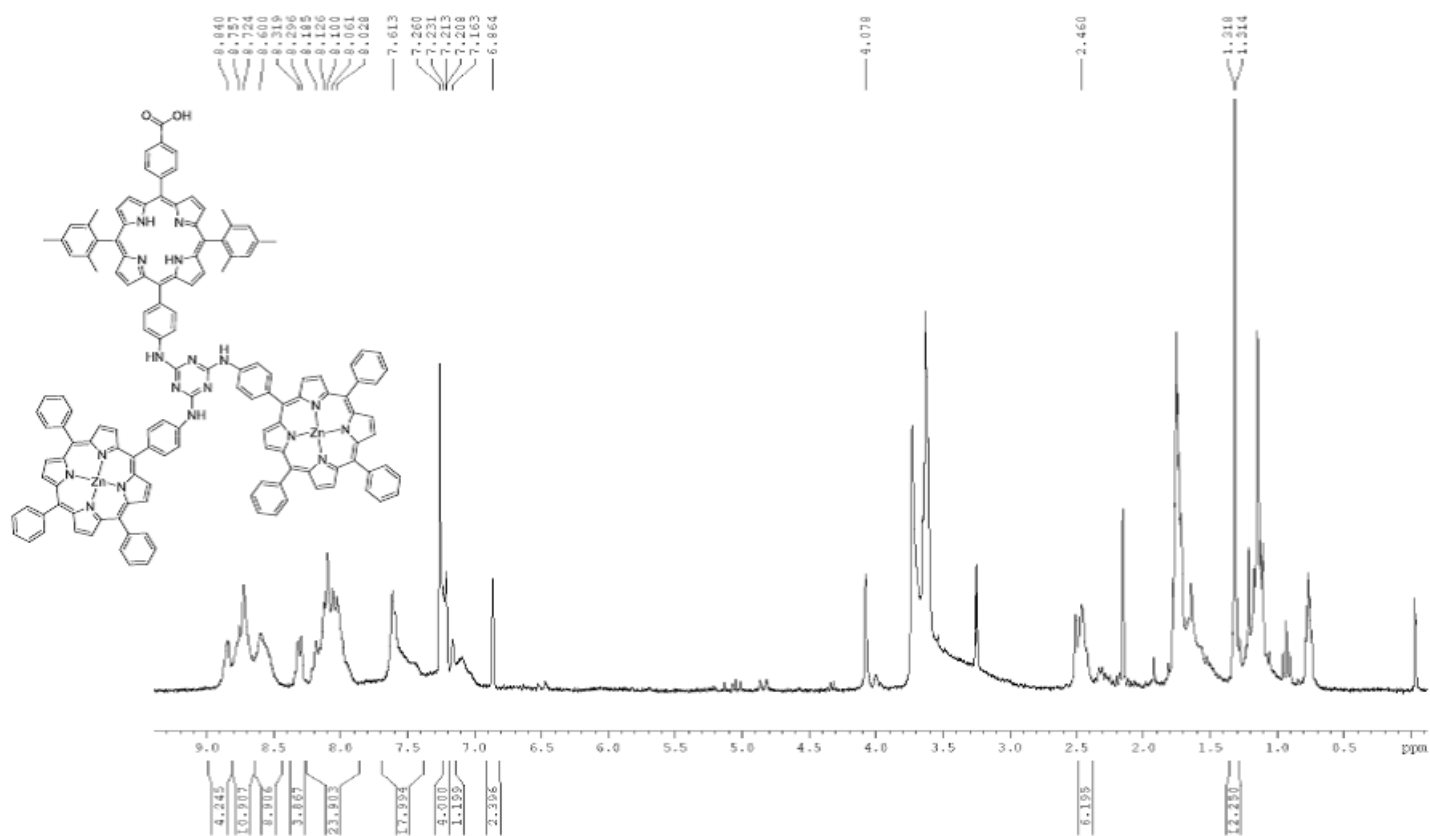
Εικόνα Π46 Μεγέθυνση σε περιοχή του φάσματος $^1\text{H NMR}$ της **29** (500 MHz, CDCl_3).



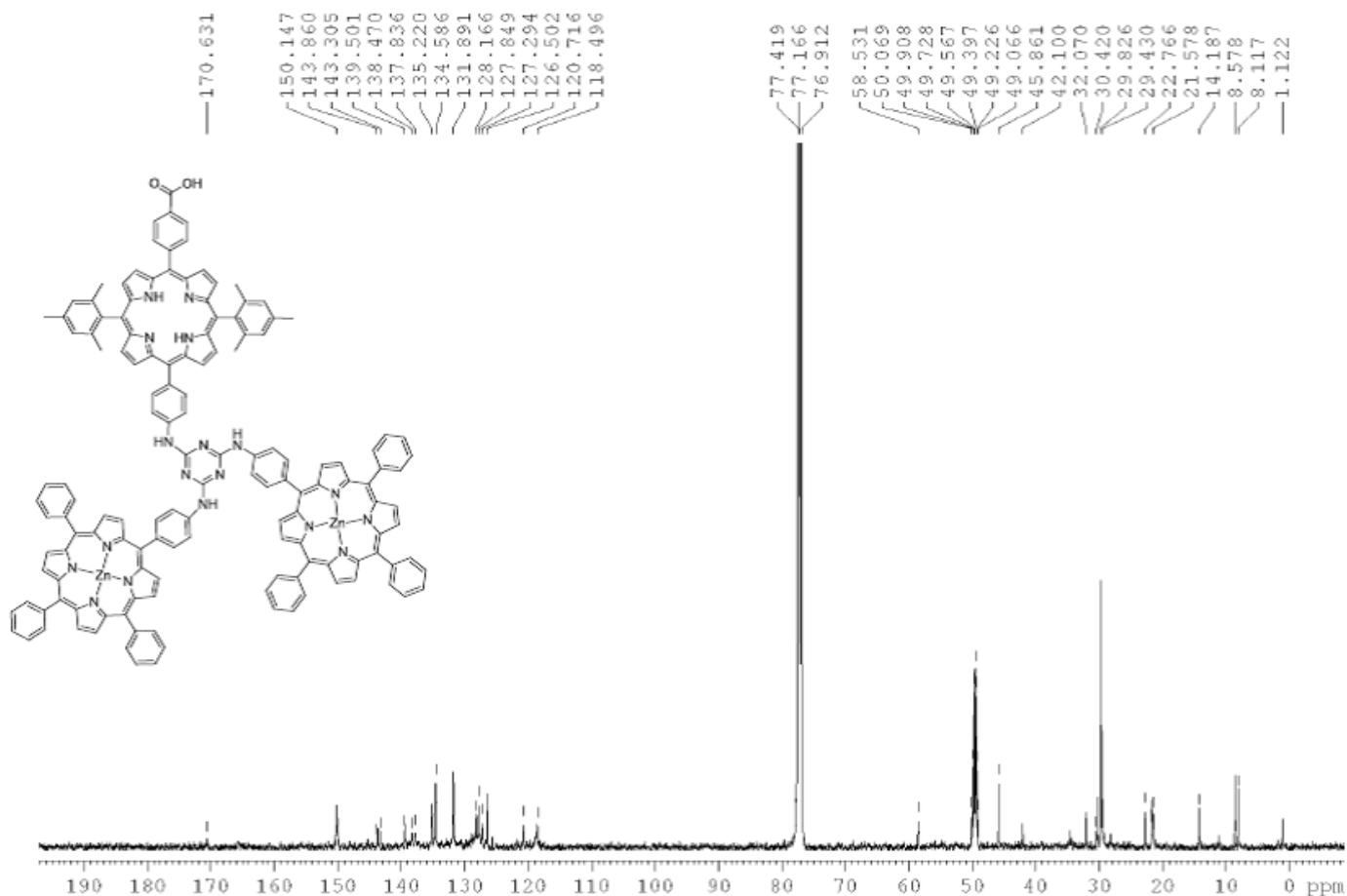
Εικόνα Π47 Φάσμα ^{13}C NMR της **29** (125 MHz, CDCl_3)



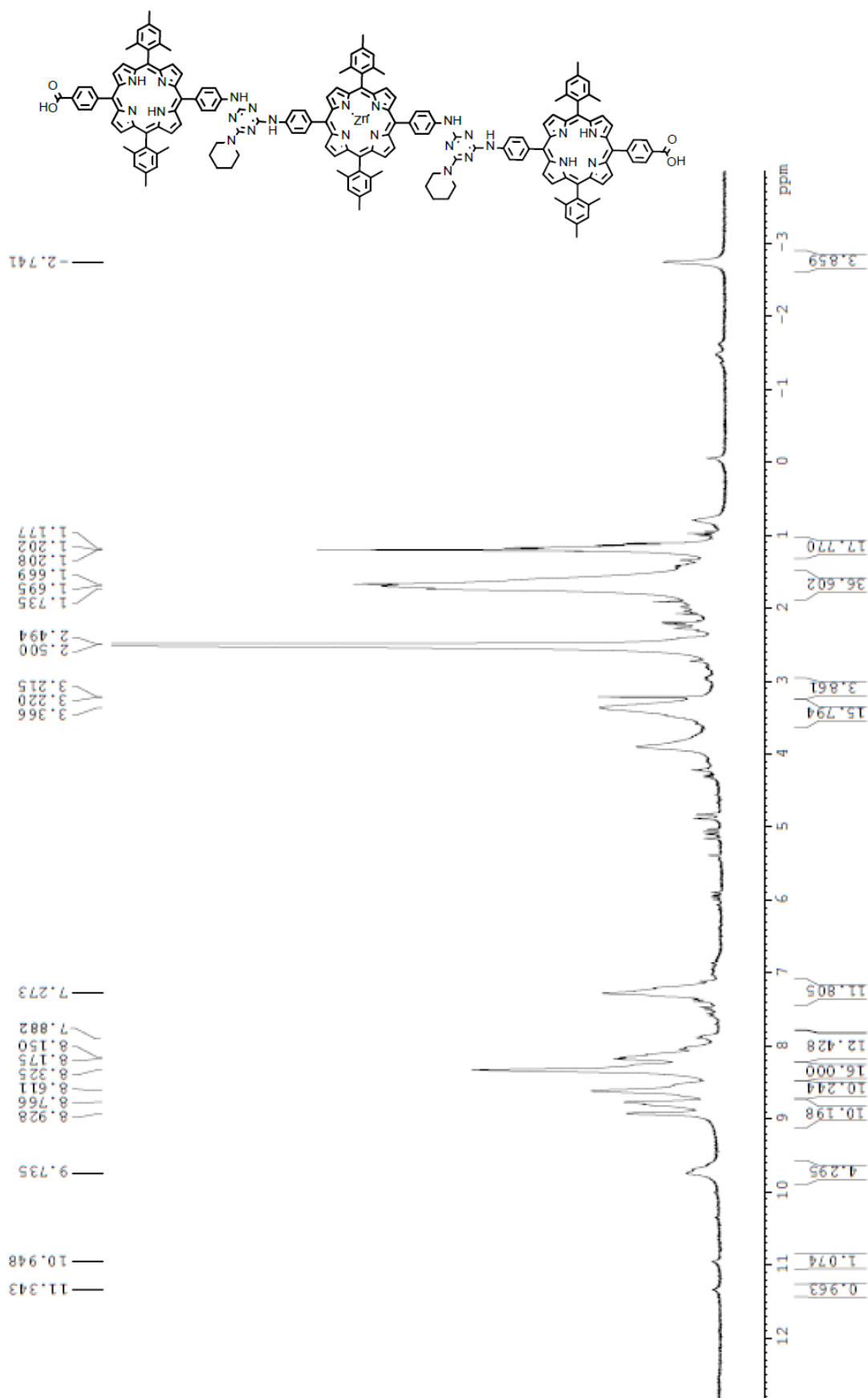
Εικόνα Π48 Φάσμα ¹H NMR της **32** (300 MHz, CDCl₃/MeOD = 1/0.01)



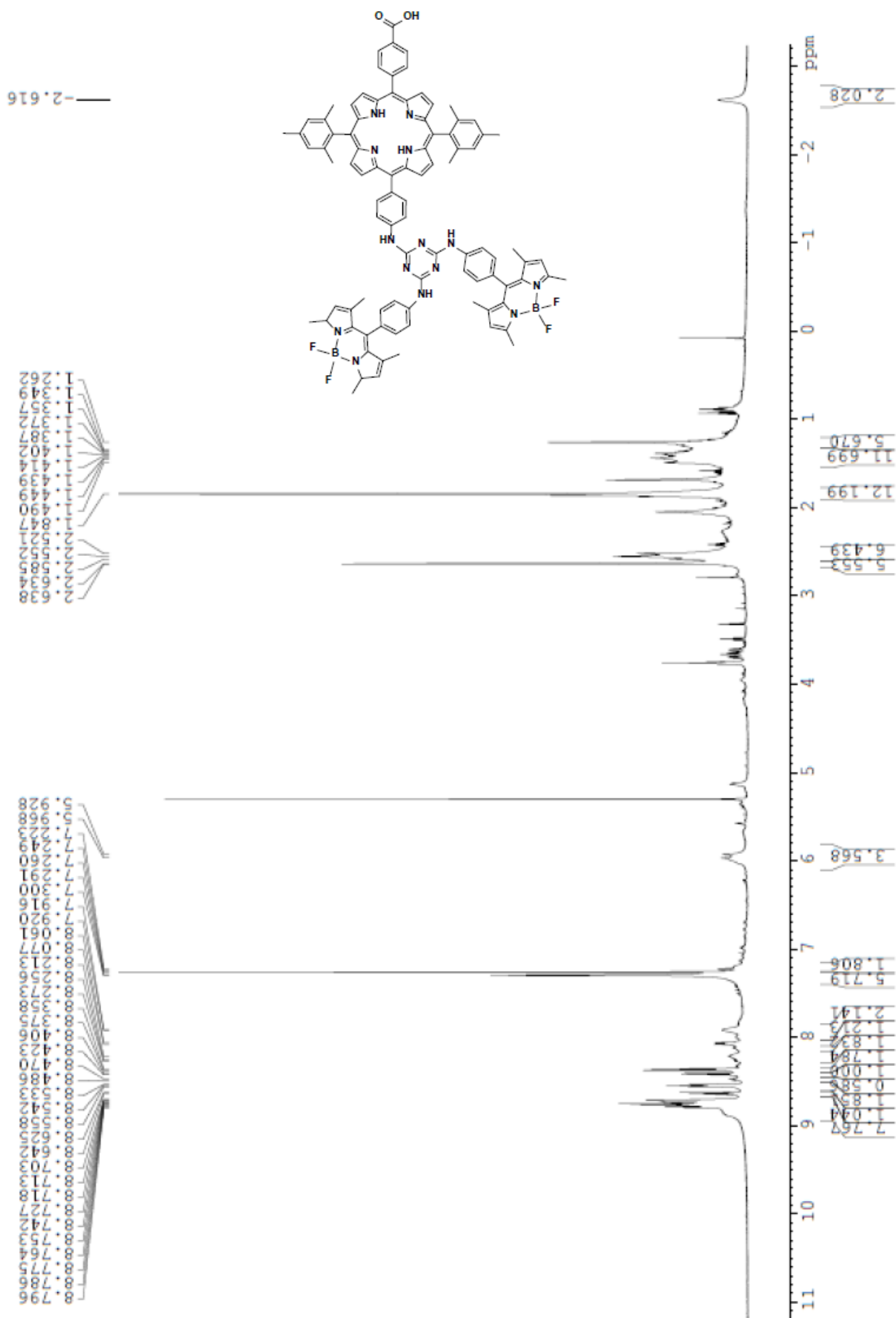
Εικόνα Π49 Φάσμα ^1H NMR της T1 (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD} = 1/0.01$).



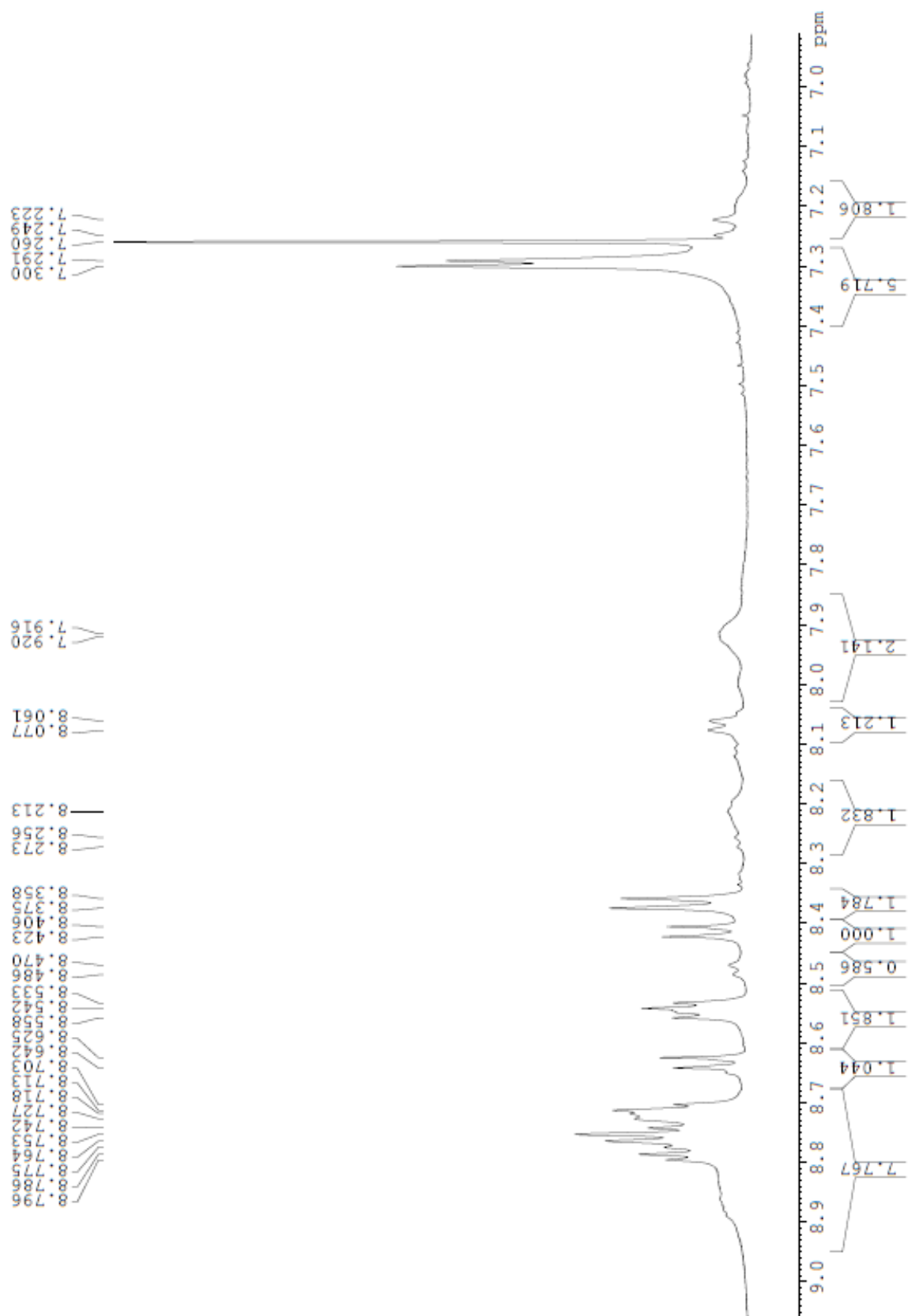
Εικόνα Π50 Φάσμα ^{13}C NMR της T1 (125 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD} = 1/0.01$)



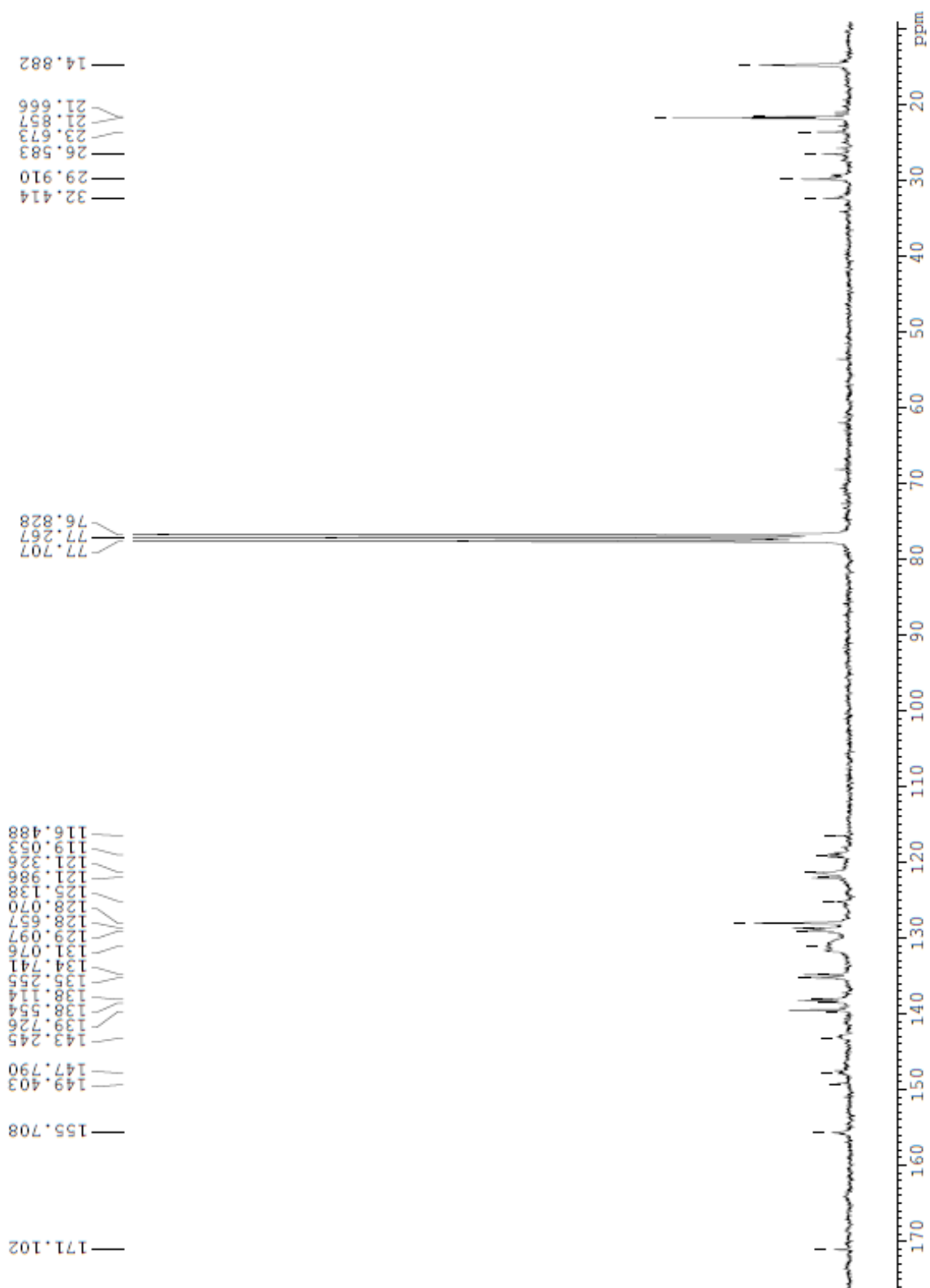
Εικόνα Π51 Φάσμα ^1H NMR της T2 (300 MHz, DMSO- d_6).



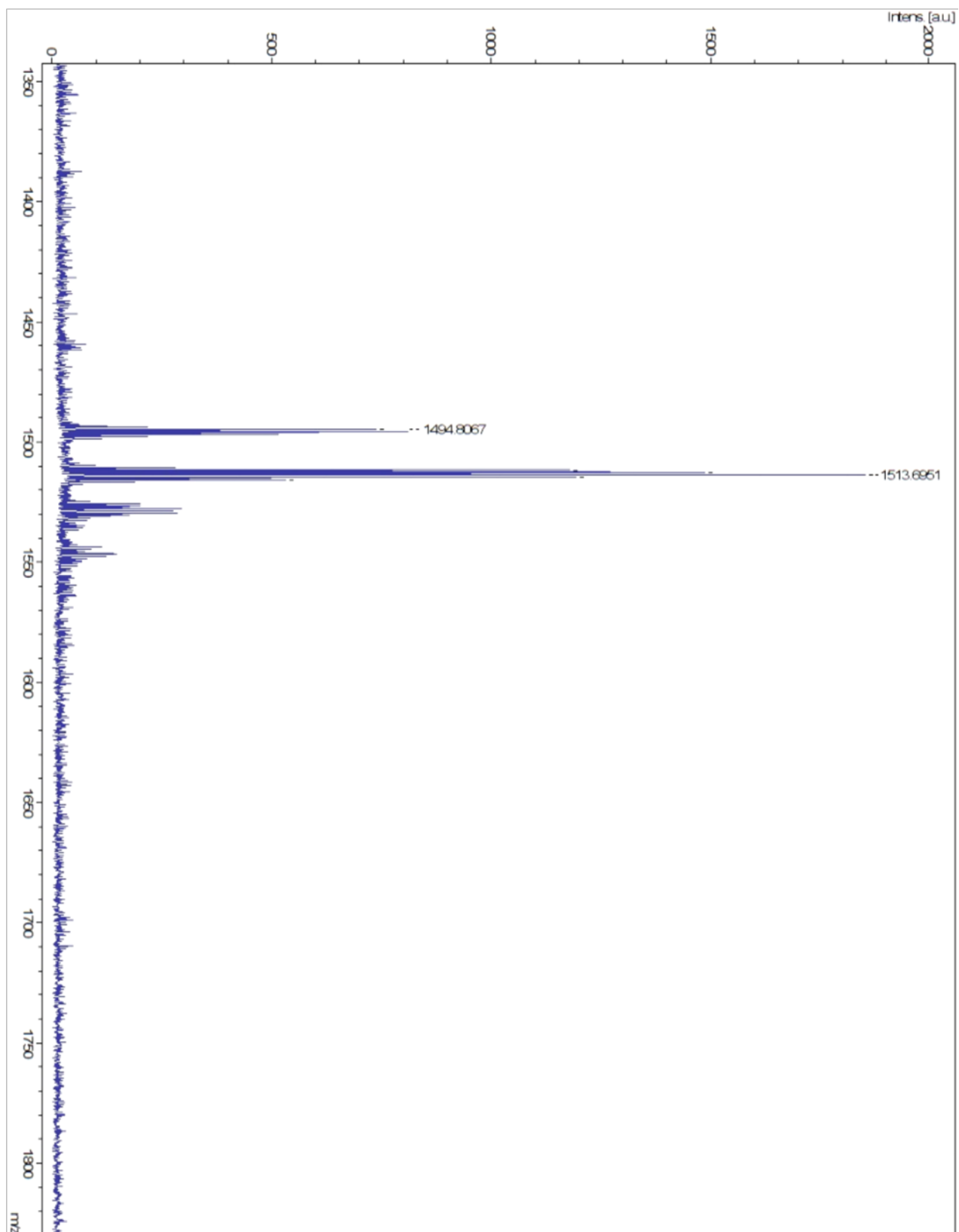
Εικόνα Π52 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ της T3 (500 MHz, CDCl_3)



Εικόνα Π53 Μεγέθυνση σε περιοχή του φάσματος ¹H NMR της T3.



Εικόνα Π54 Φάσμα ^{13}C NMR της T3 (75 MHz, CDCl_3)



Εικόνα Π55 Φάσμα μάζας Maldi-Tof της T3.

