

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“Σύνθεση της [5,10,15-tris(triphenylamino)-20-(4-(carboxy)phenyl)]porphyrin και η εναπόθεση της σε νανοσωματίδια Pt-TiO₂ για φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂”

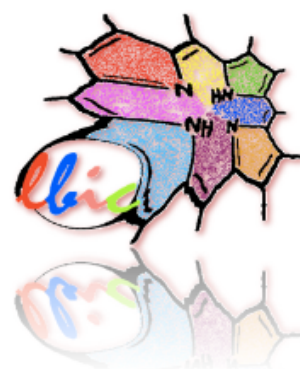


Μπάλα Αντώνιος (Α.Μ. 2820)

Υπεύθυνος καθηγητής: Κουτσολέλος Γ. Αθανάσιος

Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας

Ηράκλειο 2023-2024



Ευχαριστίες

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο, για την ευκαιρία εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας στο εργαστήριο της βιοανόργανης χημείας, καθώς και για την καθοδήγηση που μου παρείχε. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Κωνσταντίνο Δημάδη, ο οποίος δέχτηκε να αξιολογήσει την πτυχιακή μου εργασία. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου, ιδιαίτερα τον Αντώνη Ηλιάκη για την υποστήριξη και την καθοδήγηση σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, αλλά και κατά την συγγραφή της παρούσας πτυχιακής εργασίας, καθώς και τους Εμμανουήλ Νικολουδάκη και Γεώργιο Χαραλαμπίδη για την επιστημονική καθοδήγηση που παρείχαν.

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
1.0 Εισαγωγή	4
1.1 Ενεργειακή κρίση και Υδρογόνο ως καύσιμο.....	4
1.2 Φωτοκατάλυση.....	5
1.3 Πορφυρίνες.....	6
1.4 Νανοδομημένα Pt-TiO ₂	7
1.5 Φασματοσκοπία (UV-Vis).....	8
1.6 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	9
1.7 Φασματομετρία μάζας (MALDI-TOF).....	10
1.8 Αέρια χρωματογραφία (GC).....	11
2.0 Σκοπός	12
3.0 Πειραματικό μέρος	14
3.1 Σύνθεση 4-(diphenylamino)benzaldehyde.....	15
3.2 Σύνθεση της [5,10,15-tris(triphenylamino)-20-(4-(benzenecarboxylate) methyl)]porphyrin, (H ₂ (TPA) ₃ (MEP)P).....	16
3.3 Σύνθεση [5,10,15-tris(triphenylamino)-20-(4-(carboxy)phenyl)]porphyrin, (H ₂ (TPA) ₃ (MCP)P).....	17
4.0 Χαρακτηρισμός ενώσεων	18
4.1 Φάσματα Φασματοσκοπίας Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis).....	18
4.2 Φάσματα Φασματομετρίας Μάζας MALDI-TOF.....	22
4.3 Φάσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	23
5.0 Αποτελέσματα	25
6.0 Βιβλιογραφία	30

Περίληψη

Η ραγδαία αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης, με την καύση ορυκτών καυσίμων, μαζί με τις συνέπειες που επιφέρουν αυτές οι πηγές ενέργειας, έχουν στρέψει την επιστημονική κοινότητα προς την μελέτη αξιοποίησης ανανεώσιμων και πράσινων πηγών. Ανάμεσα σε όλες τις εναλλακτικές πηγές ενέργειας, η ηλιακή αποτελεί την πιο σημαντική προς αξιοποίηση. Ο ήλιος με τα ποσά ενέργειας που εκπέμπει στην γη, θα μπορούσε να καλύψει πλήρως τις ενεργειακές ανάγκες όλης της ανθρωπότητας. Το μόνο εμπόδιο μπροστά σε αυτό είναι η έλλειψη αποτελεσματικών μέσων αξιοποίησης του. Η φωτοκατάλυση είναι μια μέθοδος εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας προς επιτάχυνση χημικών αντιδράσεων. Ένας από τους τρόπους χρήσης της φωτοκατάλυσης είναι η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η παραγωγή υδρογόνου από το νερό, μέσα από φωτοκατάλυση και η χρήση του ως καύσιμο αποτελεί μια ρεαλιστική λύση στο ενεργειακό αλλά και το περιβαλλοντικό πρόβλημα. Το υδρογόνο ως καύσιμο πέρα από την μεγαλύτερη ενεργειακή του πυκνότητα σε σύγκριση με πολλά άλλα καύσιμα, δεν παράγει κανέναν ρύπο κατά την καύση του καθιστώντας το ένα “πράσινο καύσιμο”.

Ένα σύστημα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου αποτελείται από 3 βασικά μέρη: φωτοευαισθητοποιητή (PS), τον καταλύτη (CAT) και τον θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SED). Στην παρούσα πτυχιακή εργασία σκοπός ήταν η σύνθεση της [5,10,15-tris(triphenylamino)-20-(4-(carboxy)phenyl)]porphyrin για χρήση της ως φωτοευαισθητοποιητή και η εναπόθεση της σε νανοσωματίδια Pt-TiO₂, τα οποία δρουν ως καταλύτης. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση της 4-(diphenylamino)benzaldehyde, υποκαταστάτη της πορφυρίνης. Στην συνέχεια ακολούθησε χαρακτηρισμός της με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Έπειτα πραγματοποιήθηκε η σύνθεση της [5,10,15-tris(triphenylamino)-20-(4-(benzenecarboxylate)methyl)]porphyrin. Μετά τον πλήρη χαρακτηρισμό της με τις προαναφερόμενες μεθόδους καθώς και την μέθοδο της φασματομετρίας μάζας με τη μέθοδο ιονισμού εκρόφησης υποβοηθούμενου από μήτρα (MALDI-TOF-MS), πραγματοποιήθηκε η υδρόλυση της στην πορφυρίνη ενδιαφέροντος και ο χαρακτηρισμός της με τις προαναφερόμενες μεθόδους. Στην συνέχεια ακολούθησε η εναπόθεση της πορφυρίνης στα νανοσωματίδια Pt-TiO₂ και πραγματοποιήθηκε φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου, με μέσο όρο παραγωγής 420 TONs/24 hr.

1.0 Εισαγωγή

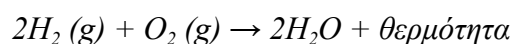
1.1 Ενεργειακή κρίση και Υδρογόνο ως καύσιμο

Η εξέλιξη της ανθρώπινης κοινωνίας βασίζεται στην ικανότητα μας να χρησιμοποιούμε την ενέργεια που βρίσκεται γύρω μας. Όσο αναπτύσσονταν νέοι τρόποι αξιοποίησης της ενέργειας, τόσο εξελισσόταν η κοινωνία και με αυτήν οι ενεργειακές απαιτήσεις. Πλέον για να συνεχίσει η βιομηχανία, απαιτείται τεράστια κατανάλωση ενέργειας, η οποία προέρχεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα. Τα ορυκτά καύσιμα πέρα από το γεγονός ότι είναι μη ανανεώσιμα και σε εξάντληση, αποτελούν τον κύριο παράγοντα της οικολογικής καταστροφής τους περιβάλλοντος λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους, χωρίς την χρήση των απαραίτητων αντιμέτρων. Για αυτούς τους λόγους ένας από τους γρηγορότερα αναπτυσσόμενους τομείς της επιστημονικής έρευνας ασχολείται με την εύρεση και αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας.



Εικόνα 1: Ορυκτά καύσιμα.

Από την πληθώρα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η ηλιακή ενέργεια αποτελεί την πιο άμεσα διαθέσιμη, άφθονη και μακροχρόνια πηγή. Είναι γνωστό στην επιστημονική κοινότητα πως η ενέργεια του ηλίου, με την σωστή αξιοποίηση, μπορεί να υπερκαλύψει τις ενεργειακές ανάγκες του πλανήτη. Ένας από τους τρόπους χρήσης της ηλιακής ενέργειας είναι η παραγωγή υδρογόνου από το νερό. Η αξιοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμο, είναι ένα θέμα που έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα για πολλά χρόνια, καθώς κατά την καύση του υδρογόνου παράγεται θερμότητα (ενέργεια) και νερό, είναι δηλαδή μια καύση χωρίς ρύπο.

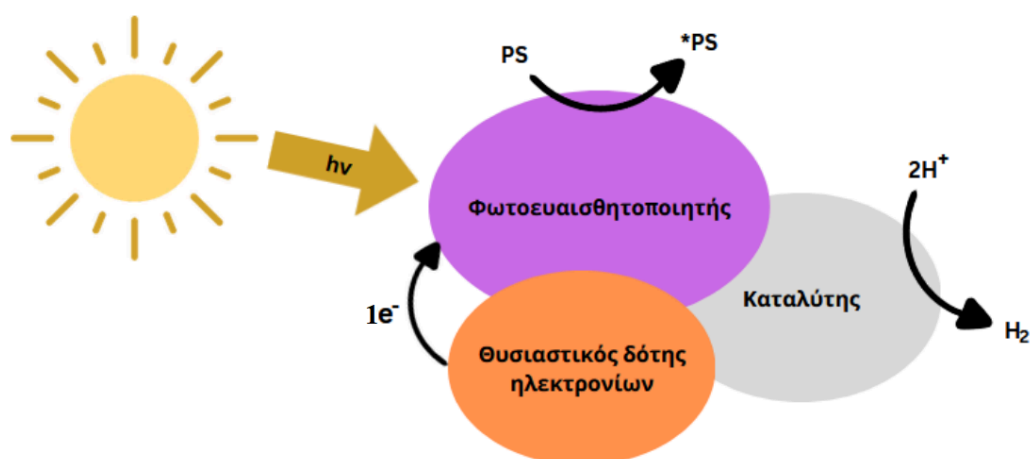


Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό του υδρογόνου, το οποίο το καθιστά χρήσιμο εναλλακτικό καύσιμο, είναι το γεγονός ότι το υδρογόνο έχει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα σε σύγκριση με οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, με τιμή ~120 kJ/g.

Τέλος το υδρογόνο αποτελεί το πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν και το τρίτο στην γη, έτσι υπάρχει ένα πλεόνασμα υδρογόνου το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Ειδικά αν το υδρογόνο παράγεται με την χρήση της ατελείωτης πηγής ενέργειας που είναι ο ήλιος, μπορεί να αποτελέσει το κύριο καύσιμο του αύριο.

1.2 Φωτοκατάλυση

Μέχρι και σήμερα η παραγωγή υδρογόνου μέσω διάσπασης του νερού είναι μια διαδικασία που παράγει λιγότερη ενέργεια από αυτή που καταναλώνει. Αυτή η ενέργεια που καταναλώνεται παράγεται από μη ανανεώσιμες πηγές. Έτσι παρόλο που το υδρογόνο ως καύσιμο είναι “πράσινο”, η παραγωγή του περιέχει έμμεσους ρύπους. Για αυτό τον λόγο η δημιουργία ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος διάσπασης του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο κρίνεται απαραίτητη. Ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου από νερό χρειάζεται τρία βασικά μέρη: α) μια χρωμοφόρα ουσία, ικανή να απορροφήσει το ηλιακό φως, φωτοευαισθητοποιητής (PS), β) έναν θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SED) και, γ) έναν καταλύτη, ο οποίος μπορεί να δωρίσει ηλεκτρόνια προς ανταλλαγή με το νερό. Η δράση του συστήματος ξεκινά με την πρόσληψη ηλιακής ακτινοβολίας από τον PS, ο οποίος διεγείρεται. Στην συνέχεια ακολουθεί μια σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, μέσω των οποίων τα διεγερμένα ηλεκτρόνια του PS μεταφέρονται στον καταλύτη. Στον καταλύτη πραγματοποιείται η αναγωγική παραγωγή υδρογόνου από τα πρωτόνια του νερού. Τέλος ηλεκτρόνια από το SED λαμβάνονται από τον PS προς αναγέννηση του και έτσι ολόκληρου του συστήματος.

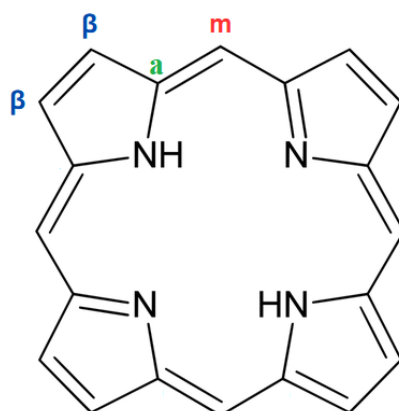


Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση φωτοκαταλυτικού συστήματος.

1.3 Πορφυρίνες

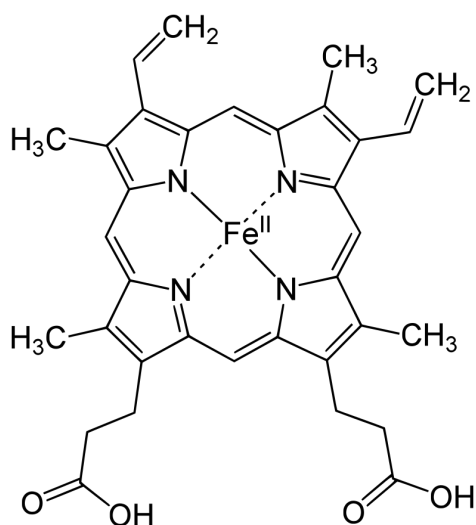
Οι πορφυρίνες είναι ετεροκυκλικά οργανικά μόρια, των οποίων η βασική δομή αποτελείται από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους συνδεδεμένοι μέσω μεθυλικών γεφύρων (-CH=). Οι πορφυρίνες μπορούν να φέρουν διάφορους υποκαταστάτες σε meso- ή β- θέση πάνω στον δακτύλιο, με αποτέλεσμα την πληθώρα οπτικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων. Ο δακτύλιος τους αποτελεί συζυγιακό σύστημα 22π ηλεκτρονίων, από τα οποία τα 18 συμμετέχουν στο αρωματικό σύστημα, προσδίδοντας αυξημένη σταθερότητα σε αυτόν. Λόγω ύπαρξης του π-συστήματος ο πορφυρινικός δακτύλιος είναι επίπεδος με όλα τα άτομα άνθρακα και αζώτου να εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό. Κατά συνέπεια της αυξημένης συζυγίας οι πορφυρίνες παρουσιάζουν έντονη απορρόφηση της ορατής ακτινοβολίας του φωτός. Αυτή η έντονη απορρόφηση στο ορατό τις καθιστά υψηλού ενδιαφέροντος προς την χρήση τους ως φωτοευαισθητοποιητές. Ωστόσο οι πορφυρίνες έχουν και άλλες χρήσιμες ιδιότητες, όπως η ικανότητα τους να συναρμόζονται με μέταλλα μετά από αντικατάσταση των δύο όξινων

υδρογόνων των αζώτων του δακτυλίου. Ωστόσο η μετάλλωση των πορφυρινών αλλοιώνει την μορφή του δακτυλίου, χάνοντας την επίπεδη μορφή και κατά συνέπεια η απορρόφηση μιας μεταλλοπορφυρίνης είναι διαφορετική με την αντίστοιχη αμετάλλωτη.



Εικόνα 3: Δακτύλιος της πορφίνης, της θυγατρικής των πορφυρινών. Απεικονίζονται επίσης οι θέσεις υποκατάστασης.

Πέρα από το εργαστήριο οι πορφυρίνες εντοπίζονται και στην φύση. Το μεγάλο εύρος απορρόφησης τους χρησιμοποιείται από τα φυτά μέσω των χλωροφυλλών, ενώ η δυνατότητα τους σύζευξης με μέταλλα χρησιμοποιείται από τον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αίμης.

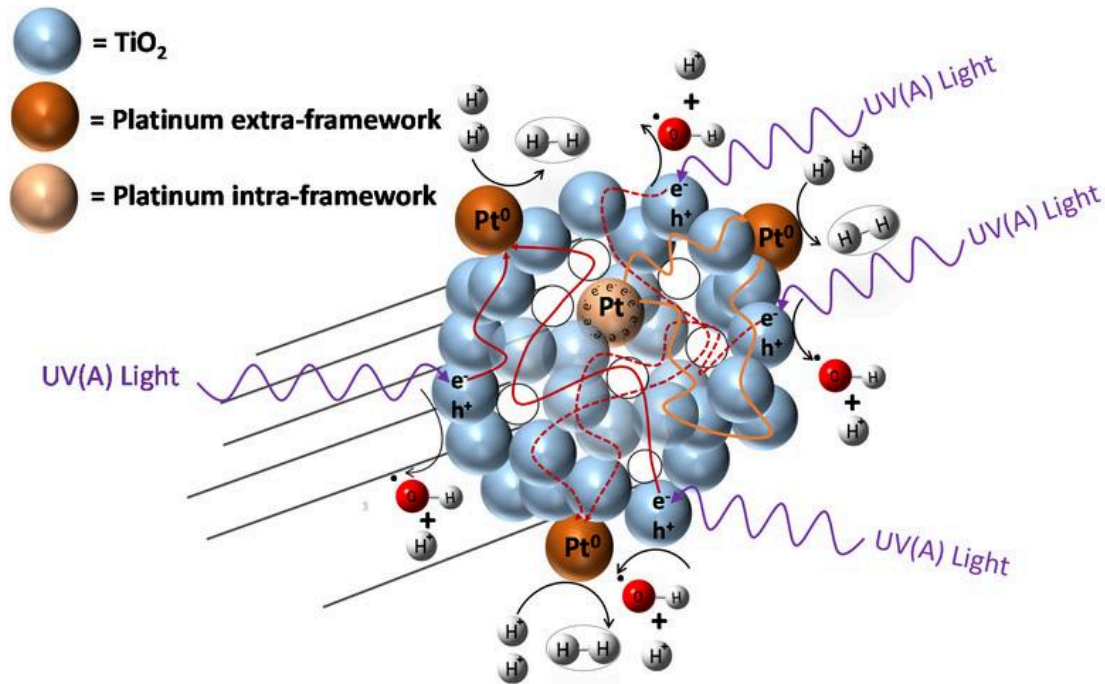


Εικόνα 4: Η δομή της αίμης, ο μεταφορέας οξυγόνου στο αίμα πολλών οργανισμών, μαζί και του ανθρώπου.

1.4 Νανοδομημένα Pt-TiO₂

Ανάμεσα στους διάφορους φωτοκαταλύτες, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) ξεχωρίζει καθώς είναι ιδιαίτερος χημικά σταθερό, έχει χαμηλό κόστος, είναι φιλικό απέναντι στο περιβάλλον και έχει υψηλή οξειδωτική ικανότητα. Ωστόσο το καθαρό TiO₂ παρουσιάζει μια πολύ μεγάλη ενέργεια χάσματος (3.2 eV), πράγμα που σημαίνει πως απορροφά μόνο υπό συνθήκες UV. Ωστόσο το ηλιακό φως αποτελείται από μόλις 3% UV ακτινοβολίες, καθιστώντας το TiO₂ πρακτικά αδρανές στον ήλιο που φτάνει στην επιφάνεια του πλανήτη. Για να αυξηθεί η

φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 , πραγματοποιείται σύζευξη ατόμων Pt στην επιφάνεια του, καθώς η Pt είναι εξαιρετικός φωτοκαταλύτης αλλά το αυξημένο κόστος της μπορεί να την κάνει απαγορευτική για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές χρήση.



Εικόνα 5: Δομή ενός φωτοκαταλύτη Pt- TiO_2 εν δράση.

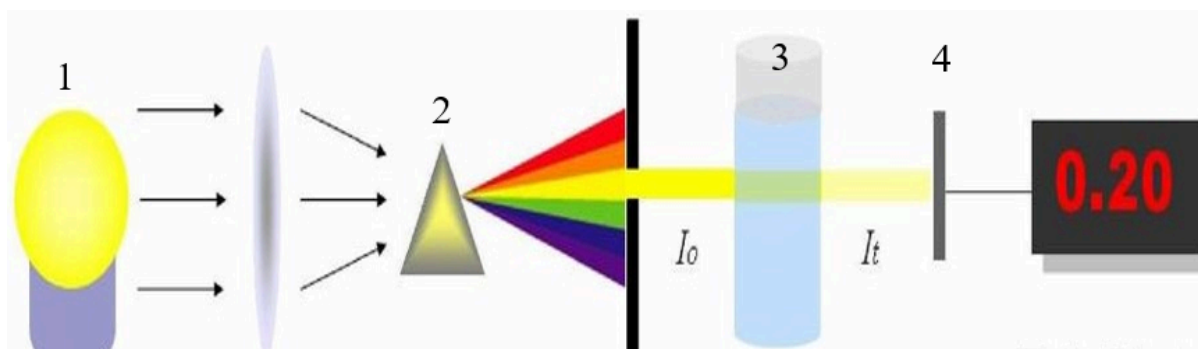
1.5 Φασματοσκοπία (UV-Vis)

Η μέτρηση της απορρόφησης μιας ουσίας στο υπεριώδες και το ορατό αποτελεί μια από τις πιο βασικές μεθόδους ανάλυσης ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Η απορρόφηση μιας ουσίας εξαρτάται από την εκάστοτε ουσία και ακολουθεί τον νόμο Beer-Lambert:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

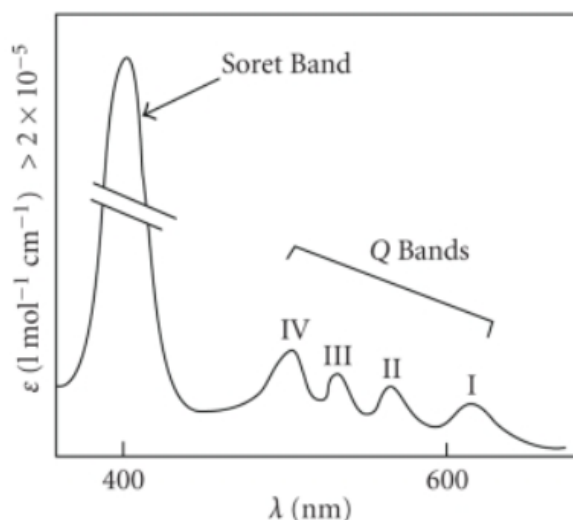
Όπου:

- A: Απορρόφηση
- T: Διαπερατότητα
- P_0 : Ισχύς προσπίπτουσας δέσμης ακτινοβολίας
- P: Ισχύς εξερχόμενης δέσμης ακτινοβολίας
- ϵ : Γραμμομοριακός συντελεστής απορροφητικότητας $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
- b: Οπτική διαδρομή cm
- c: Συγκέντρωση ουσίας M



Εικόνα 6: Αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου υπεριώδους-ορατού. Συγκεκριμένα, το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από την πηγή(1), τον μονοχρωμάτορα (2), το δείγμα (3) και τον ανιχνευτή (4) .

Οι πορφυρίνες ως σύνολο έχουν χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης UV-Vis, λόγω του εκτεταμένου π συζυγιακού συστήματος που έχουν. Συγκεκριμένα εμφανίζονται 5 κορυφές σε κάθε φάσμα απορρόφησης πορφυρίνης. Η πιο υψηλής έντασης κορυφή ονομάζεται Soret και σχετίζεται με την ηλεκτρονιακή μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_2$ και εμφανίζεται στο εύρος 380-500 nm. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η κορυφή αυτή είναι πλήρως εξαρτώμενη από το είδος της υποκατάστασης της πορφυρίνης (meso-, β). Στο εύρος 500-700 nm εμφανίζονται 4 πιο ασθενείς κορυφές, οι Q bands (Q_1 έως Q_4). Οι Q bands σχετίζονται με την ασθενή μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$. Οι μεταλλωμένες πορφυρίνες εμφανίζουν παρόμοιο φάσμα απορρόφησης με τις αμετάλλωτες, ωστόσο μια βασική διαφορά τους βρίσκεται στο γεγονός ότι εμφανίζουν μόνο 2 Q bands. Αυτό συμβαίνει καθώς η συμμετρία του μορίου αλλάζει από D_{2h} σε D_{4h} , λόγω έλλειψης των δύο όξινων υδρογόνων μιας αμετάλλωτης.

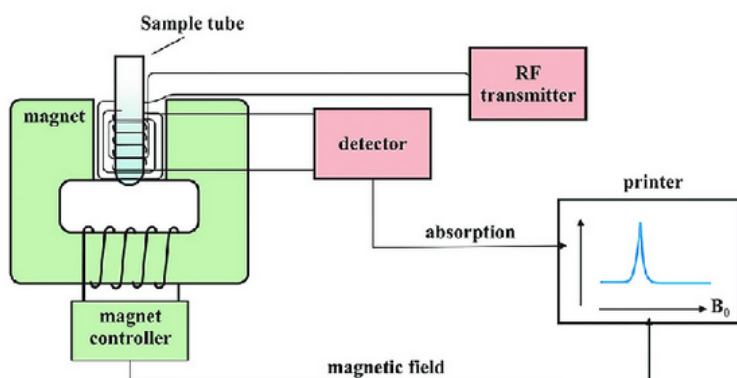


Εικόνα 7: Χαρακτηριστικό φάσμα UV - Vis των πορφυρινών.

1.6 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού αποτελεί μια φασματοσκοπία απορρόφησης, στην οποία το δείγμα εκτίθεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Σε αυτό το πεδίο

το δείγμα απορροφά ακτινοβολία συγκεκριμένων συχνοτήτων, η οποία εξαρτάται από την ικανότητα συγκεκριμένων θετικά φορτισμένων πυρήνων να δρουν ως μαγνήτες λόγω της ιδιοπεριστροφής τους (spin). Για να εμφανίσει ένας πυρήνας ιδιοπεριστροφή πρέπει να περιέχει περιττό αριθμό πρωτονίων και νετρονίων, να μην είναι δηλαδή συζευγμένα. Υπάρχουν διάφορα είδη πυρήνων που πληρούν αυτή την προϋπόθεση, όπως ^1H , ^{13}C , ^{15}N και ^{17}O . Προτού την έκθεση των πυρήνων αυτών σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο ο προσανατολισμός της ιδιοπεριστροφής τους είναι τυχαίος. Ωστόσο με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου οι πυρήνες προσανατολίζονται είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα με αυτό. Η διαφορά ενέργειας των δύο προσανατολισμών είναι μικρή, με αυτή των παράλληλων χαμηλότερη, ωστόσο είναι ικανή για την λήψη φάσματος. Έπειτα οι πυρήνες εκτίθενται σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας έτσι ώστε να παρατηρηθεί αναστροφή spin, δηλαδή πλέον οι πυρήνες προσανατολίζονται από την ακτινοβολία και όχι το μαγνητικό πεδίο. Μόλις σταματήσει η έκθεση σε ακτινοβολία το spin των πυρήνων επιστρέφει στην αρχική κατάσταση και εκπέμπεται ενέργεια. Αυτή η ενέργεια είναι που εντοπίζεται και μετά από μετασχηματισμό Fourier λαμβάνουμε το σήμα NMR. Κατά την βάση της η φασματοσκοπία NMR δίνει πληροφορίες για την δομή μιας ουσίας και συγκεκριμένα στην $^1\text{H-NMR}$, κατά την οποία το διαφορετικό περιβάλλον του εκάστοτε πυρήνα H αλλάζει την επίδραση που δέχεται ο πυρήνας από το μαγνητικό πεδίο. Αυτή η διαφορά στην επίδραση είναι το κλειδί στο προσδιορισμό της δομής. Η φασματοσκοπία NMR είναι επίσης μια ποσοτική αναλυτική μέθοδος καθώς το σήμα είναι ανάλογο με τον αριθμό πυρήνων ίδιου περιβάλλοντος. Επίσης στην $^1\text{H-NMR}$ η σχάση των κορυφών αντικατοπτρίζει τον αριθμό των γειτονικών πρωτονίων, κάτι το οποίο βοηθά στον προσδιορισμό της δομής μιας οργανικής ουσίας.

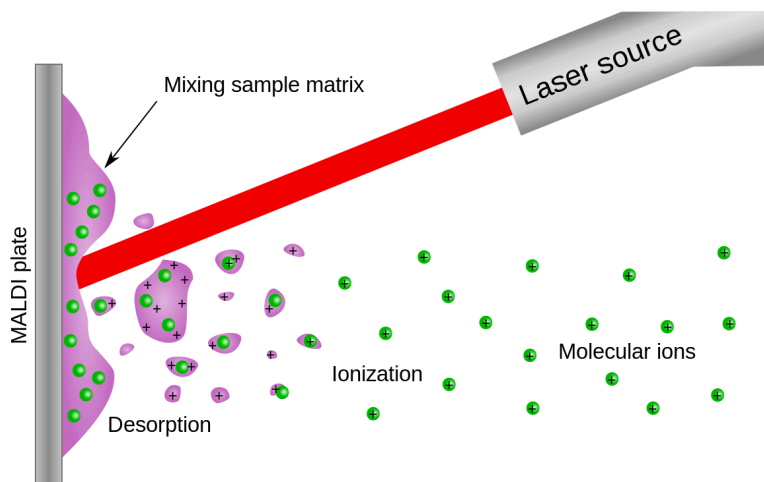


Εικόνα 8: Αναπαράσταση της βασικής αρχής λειτουργίας της φασματοσκοπίας NMR.

1.7 Φασματομετρία μάζας (MALDI-TOF)

Η φασματομετρία μάζας με την τεχνική MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time of Flight) αποτελεί μια μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους μιας ουσίας. Η τεχνική βασίζεται στον ιονισμό δείγματος της ουσίας, το οποίο βρίσκεται διεσπαρμένο σε μήτρα υγρής ή στερεής φάσης και τοποθετημένο σε μεταλλική πλάκα. Ο ιονισμός επιτυγχάνεται με τοποθέτηση της πλάκας σε θάλαμο κενού και την προσεκτική εστίαση δέσμης λέιζερ στην θέση του δείγματος. Αυτή η εστίαση παράγει θετικά φορτισμένα

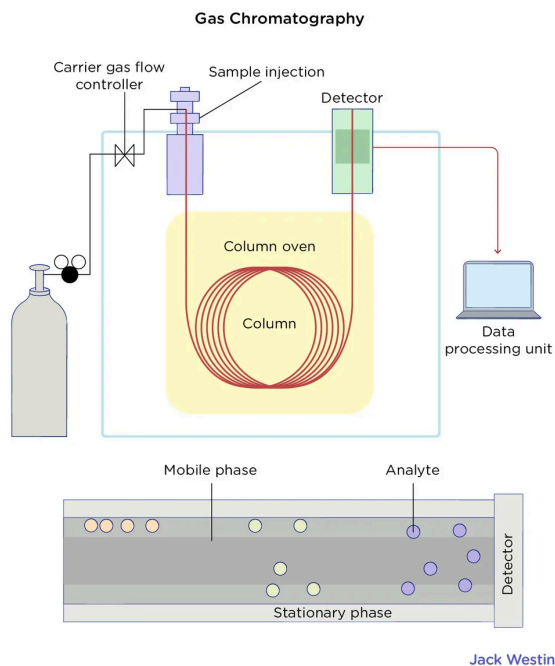
σωματίδια διαφόρων λόγων m/z (όπου m το μοριακό βάρος του σωματιδίου και z το θετικό φορτίο του). Αυτά τα σωματίδια στην συνέχεια επιταχύνονται, λόγω της εφαρμογής δυναμικού από το όργανο, και διαχωρίζονται ανάλογα τον λόγο m/z τους. Ο διαχωρισμός τους βασίζεται στον χρόνο πτήσης των σωματιδίων, ένα σωματίδιο μεγαλύτερου βάρους “πετάει” για περισσότερο χρόνο και έτσι καταφθάνει στον ανιχνευτή του οργάνου πιο αργά. Τέτοιου είδους ανιχνευτές ονομάζονται αναλυτές χρόνου πτήσεως (TOF). Το βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής σε σχέση με άλλες, είναι το γεγονός ότι η ουσία παραμένει αναλλοίωτη, γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για την ανάλυση μεγάλων μορίων.



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση της βασικής αρχής της φασματομετρίας μάζας MALDI-TOF.

1.8 Αέρια χρωματογραφία (GC)

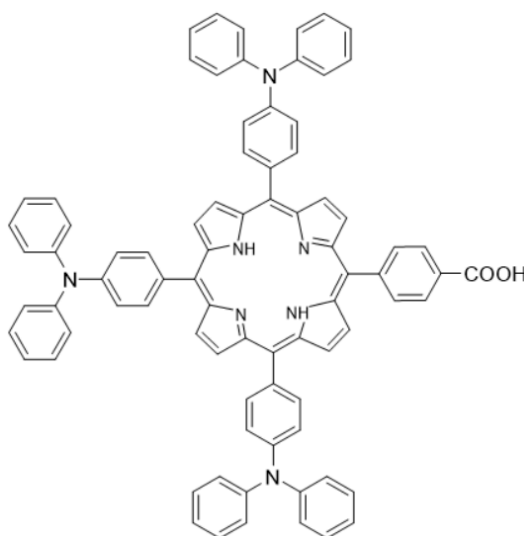
Η αέρια χρωματογραφία είναι μια χρωματογραφία στήλης κατά την οποία τα συστατικά ενός μίγματος διαχωρίζονται λόγω της κατανομής τους μεταξύ αέριας κινητής φάσης και στατικής φάσης. Αρχικά το δείγμα εισάγεται με μια μικροσύριγγα στην κορυφή της στήλης. Στην συνέχεια εξατμίζεται μέσω ενός εισαγωγέα (αν δεν είναι ήδη αέριο) και εισάγεται στη χρωματογραφική στήλη με την βοήθεια της ροής ενός αδρανούς αερίου (φέρον αέριο), το οποίο είναι συνήθως N_2 , H_2 , He ή Ar και αποτελεί την κινητή φάση. Είναι απαραίτητο το φέρον αέριο να είναι υψηλής καθαρότητας καθώς αλλιώς θα αλλοιώνε το σήμα του ανιχνευτή. Έπειτα τα κλάσματα του δείγματος εξέρχονται από την στήλη, όπου ακολουθεί ο ανιχνευτής και το καταγραφικό και έτσι λαμβάνεται το σήμα. Η ποσότητα του αναλύτη είναι ανάλογη με το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη και έτσι η αέρια χρωματογραφία μπορεί να χρησιμοποιηθεί προς ποσοτικό προσδιορισμό.



Εικόνα 10: Σχηματική διάταξη αέριου χρωματογράφου.

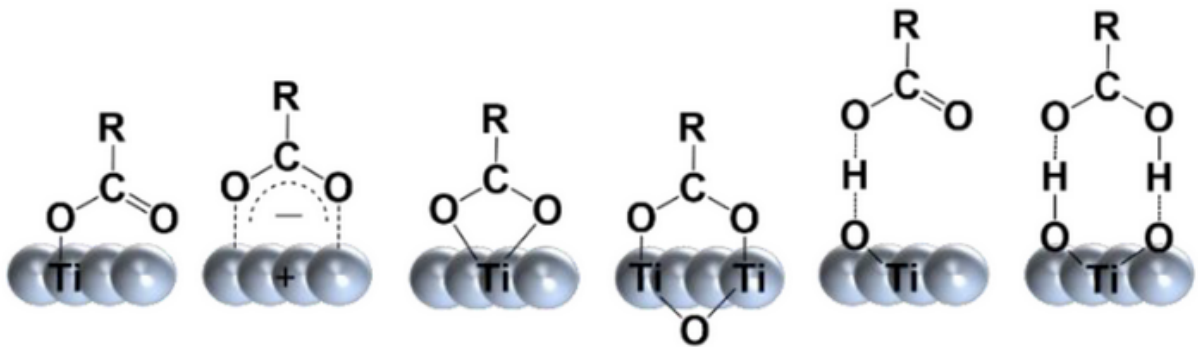
2.0 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η σύνθεση της [5,10,15-tris(triphenylamino)-20-(4-(carboxy)phenyl)]porphyrin ($H_2(TPA)_3(MCP)P$) και η εναπόθεση της σε σωματίδια Pt-TiO₂, για φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Πρώτο βήμα της εργασίας αποτελεί η σύνθεση του υποκαταστάτη 4-(diphenylamino)benzaldehyde. Ακολούθησε η σύνθεση της πορφυρίνης και ο πλήρης χαρακτηρισμός της με τις μεθόδους φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και φασματομετρίας μάζας (MALDI-TOF). Ακολουθεί η δομή της πορφυρίνης που συντέθηκε:



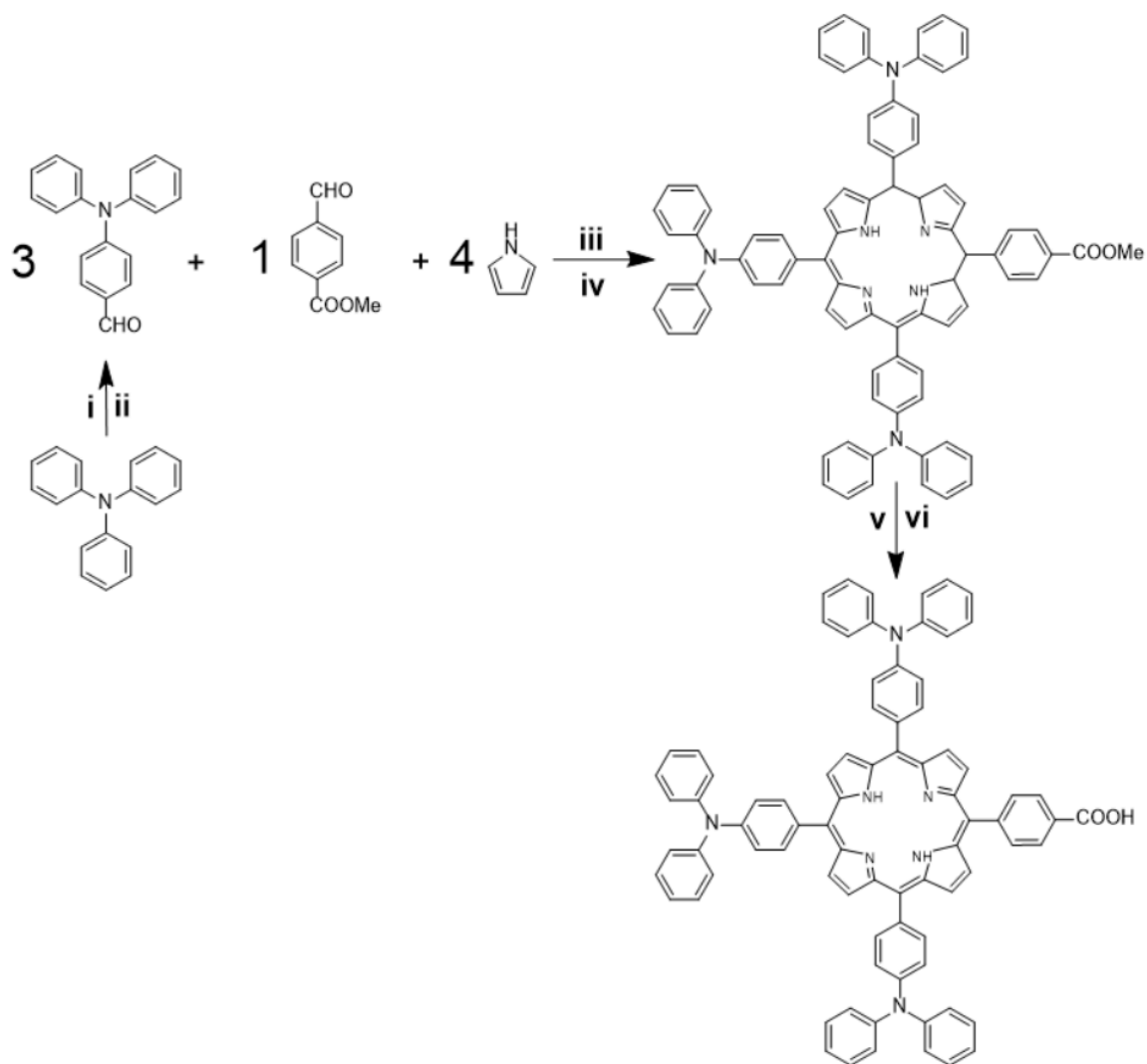
Εικόνα 11: $H_2(TPA)_3(MCP)P$.

Η συγκεκριμένη πορφυρίνη επιλέχθηκε καθώς διαθέτει υποκαταστάτη $-COOH$, ο οποίος δρα σαν anchoring group μέσω του οποίου συνδέεται η πορφυρίνη με τα σωματίδια $Pt-TiO_2$. Επιλέχθηκε επίσης προς μελέτη της επέκτασης του συζυγιακού συστήματος μιας πορφυρίνης με την παρουσία των τριών υποκαταστατών 4-(diphenylamino)benzaldehyde. Μετά την επιτυχή σύνθεση της πορφυρίνης και τον πλήρη χαρακτηρισμό της, πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση της στα σωματίδια $Pt-TiO_2$ και ακολούθησε η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του συστήματος. Επιλέχθηκε το $Pt-TiO_2$ καθώς αποτελεί ημιαγωγό με γνωστή φωτοκαταλυτική δράση, η σύνδεση του οποίου με μια πορφυρίνη οδηγεί στην επέκταση του φάσματος απορρόφησης του, με αποτέλεσμα την βελτίωση μεταφοράς ηλεκτρονίων, η οποία οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου.



Εικόνα 12: Πιθανοί τρόποι πρόσδεσης της καρβοξυλομάδας στα σωματίδια $Pt-TiO_2$.

3.0 Πειραματικό μέρος

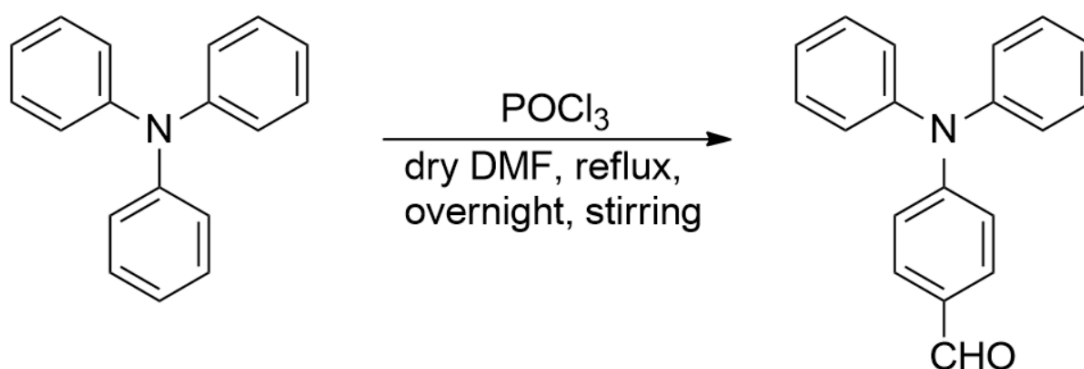


Εικόνα 13: Ολική συνθετική πορεία παρασκευής της

[5,10,15-tris(triphenylamino)-20-(4-(carboxy) phenyl)]porphyrin.

Πειραματικές συνθήκες και αντιδραστήρια: i) $POCl_3$, ii) Ανύδρο DMF, reflux, ανάδευση για 24 ώρες, iii) $BF_3 \cdot Et_2O$, TFA, iv) DDQ, v) KOH, vi) ανάδευση για 12 ώρες.

3.1 Σύνθεση 4-(diphenylamino)benzaldehyde



Εικόνα 14: Συνθετική πορεία παρασκευής της 4-(diphenylamino)benzaldehyde.

Πειραματικά δεδομένα:

Αντιδραστήριο	POCl ₃	NPh ₃
V (ml)	1	-
m (g)	1.64	2.0351
Mr (g/mol)	153.33	245.32
n (mol)	0.01069	0.008295
eq	1.28	1

Πίνακας 1: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης της NPh₃CHO.

Πειραματική διαδικασία:

Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη με βιδωτό επίθεμα προστέθηκαν αρχικά 4ml DMF. Στην συνέχεια προστέθηκε στάγδην η ποσότητα POCl₃, η οποία βρισκόταν υπό ψύξη με πάγο, και πραγματοποιήθηκε ανάδευση για περίπου 30 λεπτά υπό ατμόσφαιρα N₂, για απαρέωση. Καθώς γινόταν η ανάδευση, η ποσότητα NPh₃ διαλύθηκε στην ελάχιστη ποσότητα DCM, περίπου 16 ml. Μετά το πέρας της μισής ώρας προστέθηκε αργά η διαλυμένη NPh₃ και το σύστημα αφέθηκε σε reflux συνθήκες υπό ανάδευση και ατμόσφαιρα N₂ για την νύχτα.

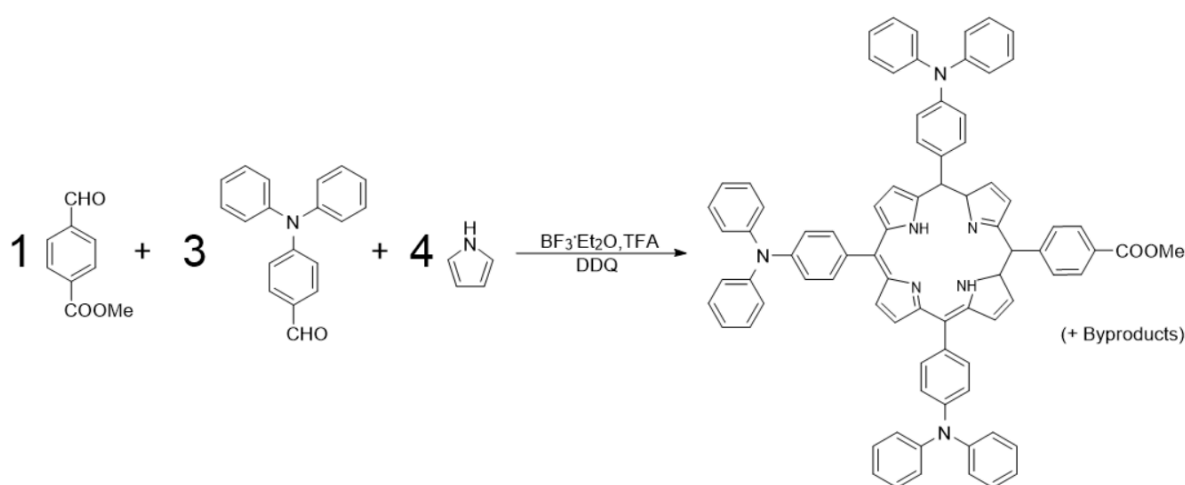
Την επόμενη μέρα, μετά από έλεγχο ολοκλήρωσης με TLC, το μείγμα της αντίδρασης αναμείχθηκε με 50 ml παγωμένο νερό. Στην συνέχεια προστέθηκαν άλλα 50 ml παγωμένο νερό και πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με DCM, στην οποία συλλέχθηκε η οργανική φάση. Έπειτα πραγματοποιήθηκε απόσταξη της οργανικής φάσης (απομάκρυνση DCM) και το στερεό τοποθετήθηκε στο φούρνο κενού για περαιτέρω ξήρανση για μια ώρα. Μετά το πέρας της ώρας το απόσταγμα μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη με μαγνήτη. Διαλύθηκε στην ελάχιστη ποσότητα αιθανόλης και πραγματοποιήθηκε ανακρυστάλλωση. Έπειτα την αργή επαναφορά του μείγματος σε θερμοκρασία εργαστηρίου, το μείγμα τοποθετήθηκε στην κατάψυξη μέχρι την επόμενη μέρα.

Την επόμενη μέρα πραγματοποιήθηκε διήθηση του μείγματος, στην οποία το στερεό εκπλύθηκε με παγωμένη αιθανόλη. Στην συνέχεια το στερεό τοποθετήθηκε στον φούρνο κενού για την νύχτα. Την επόμενη μέρα ζυγίστηκε η ποσότητα NPh_3CHO που απομονώθηκε, ίση με 1.9277 gr.

Η απόδοση δίνεται από την εξίσωση:

$$\alpha = \frac{\text{Πειραματικά mole}}{\text{Θεωρητικά mole}} \times 100\% = \frac{\frac{1.9277}{273.12}}{\frac{2.0351}{245.32}} \times 100\% = 85.08\%$$

3.2 Σύνθεση της [5,10,15-tris(triphenylamino)-20-(4-(benzenecarboxylate) methyl)]porphyrin, ($\text{H}_2(\text{TPA})_3(\text{MEP})\text{P}$)



Εικόνα 15: Συνθετική πορεία παρασκευής της $\text{H}_2(\text{TPA})_3(\text{MEP})\text{P}$.

Πειραματικά δεδομένα:

Αντιδραστήριο	CHO-Ph-COOMe	NPh_3CHO	$\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$
V (ml)	-	-	0.287
m (g)	0.169	0.850	0.278
Mr (g/mol)	164.16	273.32	67.09
n (mol)	0.00103	0.003109	0.00414
eq	1	3	4

Πίνακας 2: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης της $\text{H}_2(\text{TPA})_3(\text{MEP})\text{P}$.

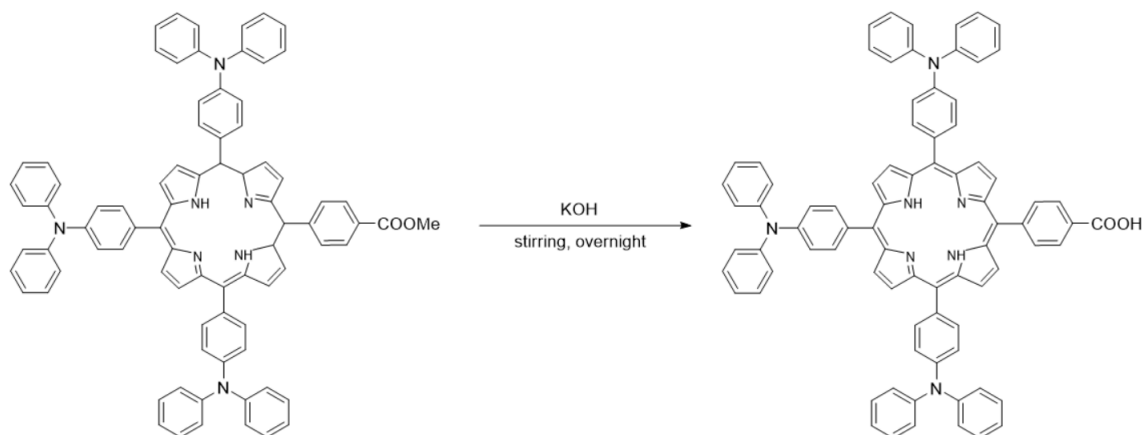
Πειραματική διαδικασία:

Σε σφαιρική φιάλη 1 L η οποία περιείχε 500 ml CHCl_3 , προστέθηκαν μετά από υπολογισμό 0.1720 gr methyl 4-formylbenzoate, 0.85 gr NPh_3CHO και 0.3 ml πυρρόλιο. Στην συνέχεια

το σύστημα απαιρώθηκε με N_2 για 25 λεπτά. Έπειτα προστέθηκαν 200 ml BF_3 και 20 ml TFA και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για μιάμιση ώρα. Μετά το πέρας του χρόνου προστέθηκαν 3.8809 gr DDQ για οξειδωση, το σύστημα αφέθηκε ξανά υπό ανάδευση. Στην συνέχεια μετά από τρεις ώρες προστέθηκαν 3 ml triethylamine προς εξουδετέρωση του παραγόμενου οξέους. Μετά από βεβαίωση της εξουδετέρωσης, πραγματοποιήθηκε απόσταξη του διαλύτη. Την επόμενη μέρα διαλύθηκε το στερεό στην σφαιρική στην ελάχιστη ποσότητα DCM. Λόγω τεράστιου όγκου διαλύματος πραγματοποιήθηκε καθαρισμός από πολυπυρρολικά με προσθήκη silica σε μεγάλο ηθμό και διήθηση υπό κενό, αντί για την συνηθισμένη κολώνα χρωματογραφίας. Έπειτα πραγματοποιήθηκε ξανά απόσταξη του διαλύτη, και διαλύθηκε ξανά το στερεό στην ελάχιστη ποσότητα DCM, η οποία ήταν ίση με 70 ml. Προστέθηκαν σε αυτά 525 ml πεντάνιο προς διάλυση τυχών αλδεύδων που δεν είχαν αντιδράσει ή απομακρυνθεί από τον προηγούμενο καθαρισμό και η σφαιρική αφέθηκε στην κατάψυξη για την νύχτα. Την επόμενη μέρα πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό προς απομόνωση του στερεού και καθαρισμός του με κολώνα με διαλύτη DCM. Συνέχεια με απόσταξη του DCM, μεταφορά της ουσίας σε vial και ξήρανση στο φούρνο κενού για την νύχτα. Την επόμενη ημέρα ζυγίστηκε η ποσότητα στερεού μίγματος πορφυρινών που απομονώθηκε, ίση με 0.9428 gr.

Κολώνα διαχωρισμού της $H_2(TPA)_3(MEP)P$, από τα παραπροϊόντα της αρχικής αντίδρασης, δεν μπορούσε να πραγματοποιηθεί λόγω αδυναμίας εύρεσης διαλύτη διαχωρισμού μετά από δοκιμή 14 διαλυτών. Η αδυναμία αυτή προήλθε από πολλούς λόγους. Αρχικά παρατηρήθηκε πως σχηματιζόντουσαν πολλά παραπροϊόντα κατά την διάρκεια της παρασκευής της πορφυρίνης, τα οποία σχημάτιζαν συσσωματώματα. Σε αυτά τα συσσωματώματα πιθανά υπήρχε μια ποσότητα όλων των πορφυρινών, μαζί με την πορφυρίνη ενδιαφέροντος, οι οποίες κατά την προσπάθεια διαχωρισμού απελευθερωνόντουσαν τυχαία, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μίγμα όλων των πορφυρινών δια μήκος της χρωματογραφικής στήλης. Ένας άλλος λόγος αδυναμίας διαχωρισμού, είναι το γεγονός ότι η δομή της $H_2(TPA)_3(MEP)P$ είναι παρόμοια με την δομή της [5,10,15,20-tetra(triphenylamino)]porphyrin, $H_2(TPA)_4$, καθώς από ότι φάνηκε στο εργαστήριο ο βενζοϊκός μεθυλεστερας της πρώτης δεν την καθιστά αρκετά πιο πολική προς εύκολο διαχωρισμό.

3.3 Σύνθεση [5,10,15-tris(triphenylamino)-20-(4-(carboxy)phenyl)]porphyrin, (H₂(TPA)₃(MCP)P)



Εικόνα 16: Συνθετική πορεία παρασκευής της H₂(TPA)₃(MCP)P.

Πειραματική διαδικασία:

Αρχικά πρέπει να υπολογιστεί η ποσότητα KOH που απαιτείται για την πλήρη υδρόλυση της πορφυρίνης ενδιαφέροντος. Ωστόσο στην προκειμένη περίπτωση το στερεό που απομονώθηκε από την κυκλοποίηση ήταν μίγμα αγνώστων συγκεντρώσεων, για αυτό τον λόγο οι υπολογισμοί αντιστοιχίας KOH-πορφυρίνης, πραγματοποιήθηκαν βάση το μοριακό βάρος της [5,10-dis(triphenylamino)-15,20-dis(4-(benzenecarboxylate) methyl)]porphyrin, ώστε να διαβεβαιώσουμε πως όλη η ποσότητα της H₂(TPA)₃(MEP)P θα υδρολυθεί.

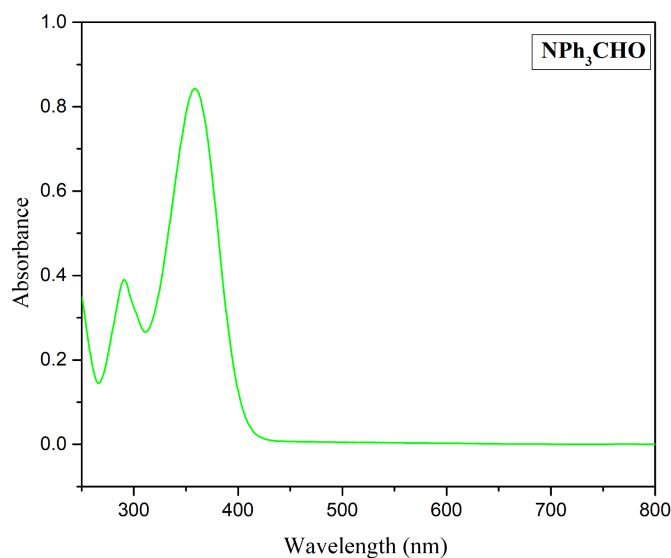
$$\begin{aligned}
 mol_{porphyrin} &= \frac{0.9428}{1069.25} = 0.00088173953 \text{ mol} \\
 1eq_{porphyrin} &= 200eq_{KOH} \rightarrow 1mol_{porphyrin} = 200mol_{KOH} \\
 200 \cdot 0.00088173953 &= 0.176347906 \text{ mol}_{KOH} \rightarrow \\
 m_{KOH} &= 0.176347906 \cdot 56.1056 = 9.89410507487 \text{ gr}_{KOH}
 \end{aligned}$$

Ζυγίστηκαν 9.8612 gr KOH, έπειτα από τον υπολογισμό, τα οποία διαλύθηκαν σε 5 ml νερό. Προστέθηκαν σε σφαιρική φιάλη 250 ml, με μαγνήτη και την ποσότητα πορφυρινών διαλυμένη σε 60 ml διαλύτη 1:1 EtOH-THF και αφέθηκαν υπό reflux συνθήκες για έξι μέρες. Μετά τις έξι μέρες πραγματοποιήθηκε έλεγχος με TLC στο περιεχόμενο της φιάλης προς επιβεβαίωση της ολοκλήρωσης της υδρόλυσης. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσθήκη 80 ml νερού στην φιάλη αντίδρασης και απόσταξη του διαλύτη 1:1 EtOH-THF. Μετά το πέρας της απόσταξης πραγματοποιήθηκε εξουδετέρωση του KOH και διήθησε το διάλυμα. Έπειτα πραγματοποιήθηκε απόσταξη του διαλύτη και ξηράνθηκε το στερεό στον φούρνο κενού. Την επόμενη ημέρα διαλύθηκε η ποσότητα πορφυρινών στον ελάχιστο όγκο DCM. Έπειτα πραγματοποιήθηκε κολώνα διαχωρισμού, αρχικά με καθαρό DCM προς απομάκρυνση της H₂(TPA)₄P, και έπειτα με DCM-EtOH 3% προς λήψη της H₂(TPA)₃(MCP)P. Μετά την κολώνα διαχωρισμού μεταφορά της πορφυρίνης σε vial και ξήρανση στον φούρνο κενού για την νύχτα. Τελικά παράχθηκαν 81.1 mg της

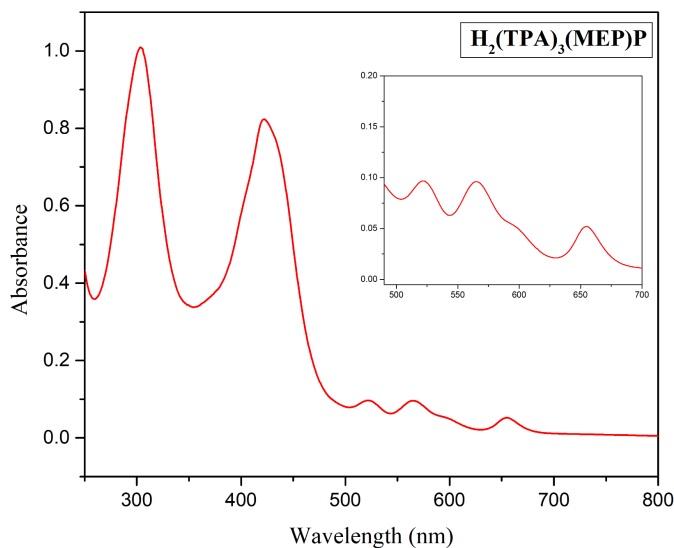
$H_2(TPA)_3(MCP)P$. Σε αυτό το σημείο πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της απόδοσης βάσει την αρχική αντίδραση της κυκλοποίησης. Η απόδοση βγήκε ίση με **6.67%**.

4.0 Χαρακτηρισμός ενώσεων

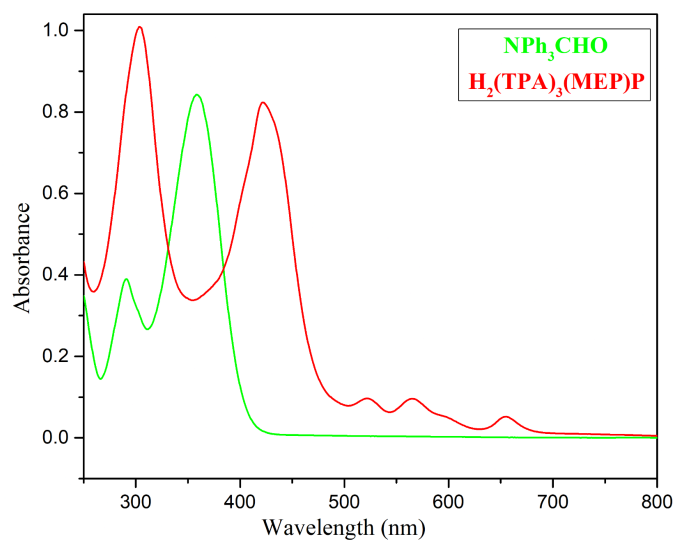
4.1 Φάσματα Φασματοσκοπίας Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)



Εικόνα 17: Φάσμα *UV-Vis* του υποκαταστάτη NPh_3CHO .

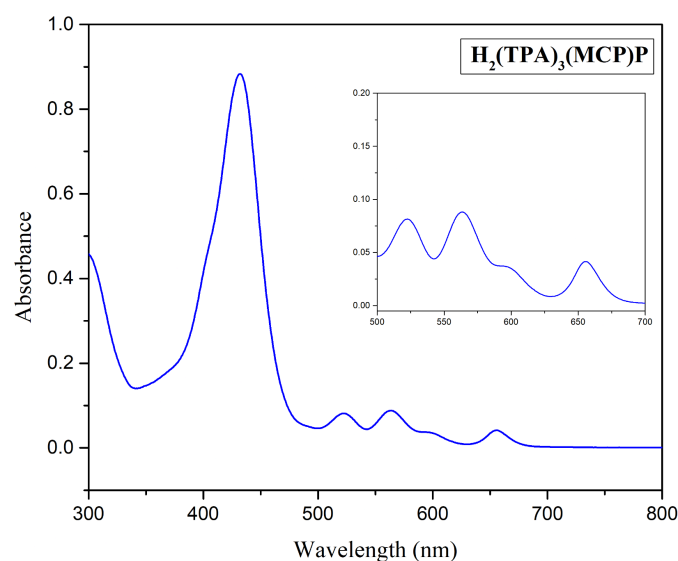


Εικόνα 18: Φάσμα *UV-Vis* της πορφυρίνης $H_2(TPA)_3(MEP)P$ [Soret: 422 nm, Q4: 522.5 nm, Q3: 555.5 nm, Q2: 604 nm, Q1: 655 nm].

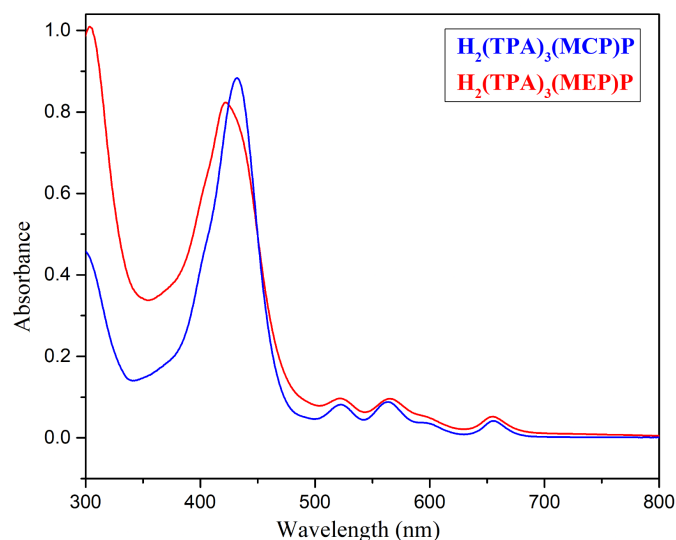


Εικόνα 19: Συγκριτικό φάσμα του υποκαταστάτη και της πορφυρίνης.

Παρατηρούμε στο φάσμα απορρόφησης του υποκαταστάτη την κύρια κορυφή να εντοπίζεται στα 358.25 nm, ενώ υπάρχει μια μικρότερη κορυφή στα 291 nm. Στο φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης παρατηρούμε επίσης δύο μεγάλες απορροφήσεις, η μια είναι η γνωστή Soret στα 422 nm, η άλλη αποδίδεται στον υποκαταστάτη NPh₃CHO και εντοπίζεται στα 303.5 nm. Η αναμενόμενη απορρόφηση της πορφυρίνης θα ήταν πιο δεξιά στο φάσμα, λόγω της ισχυρής απορρόφησης του υποκαταστάτη, ο οποίος αυξάνει το π-συζυγιακό σύστημα της. Μια πιθανή εξήγηση για την απορρόφηση που λήφθηκε είναι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων τύπου H. Ένα συχνά εμφανιζόμενο φαινόμενο στην χημεία χρωστικών είναι η εκτεταμένη αλληλεπίδραση τύπου Van der Waals, ανάμεσα στις χρωστικές. Αυτή η αλληλεπίδραση οδηγεί σε συσσωματώματα τα οποία παρουσιάζουν διαφορετική απορρόφηση σε σχέση με τα μονομερή τους. Ένας από τους δύο τύπους συσσωματώματος που εμφανίζεται είναι τα προαναφερόμενα τύπου H, στα οποία τα επίπεδα των χρωστικών στοιβάζονται παράλληλα το ένα πάνω στο άλλο και σχηματίζουν διάταξη τύπου σάντουιτς. Αυτή η εξήγηση υποστηρίζεται από την μεγάλη επιφάνεια της συγκεκριμένης πορφυρίνης η οποία είναι ικανή να αναπτύξει αλληλεπιδράσεις τύπου Van der Waals τέτοιας κλίμακας, καθώς και από το αυξημένο π-π stacking που εμφανίζεται ανάμεσα στους αρωματικούς δακτυλίους.



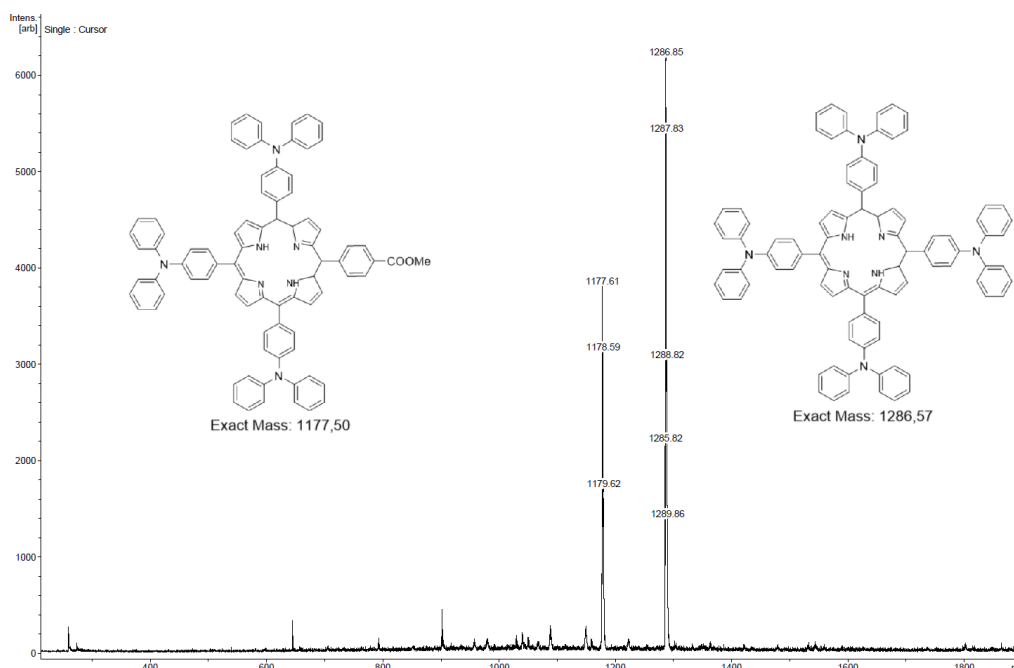
Εικόνα 20: Φάσμα UV-Vis της πορφυρίνης $H_2(TPA)_3(MCP)P$ [Soret: 432 nm, Q4: 522.5 nm, Q3: 563.5, Q2: 600 nm, Q1: 655.5 .



Εικόνα 21: Συγκριτικό φάσμα υδρολυμένης ($H_2(TPA)_3(MCP)P$) και μη υδρολυμένης πορφυρίνης ($H_2(TPA)_3(MEP)P$).

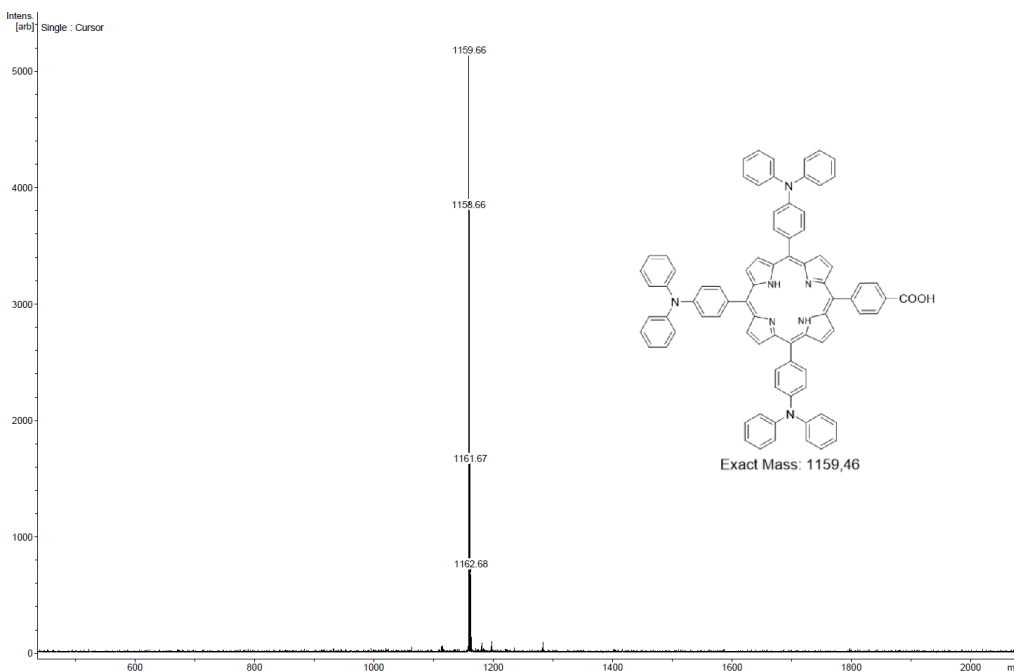
Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφορά ανάμεσα στις δύο πορφυρίνες. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η υδρόλυση του βενζοϊκού μεθυλεστέρα, ενός υποκαταστάτη δότη, στο βενζοϊκό οξύ, επίσης ένας υποκαταστάτης δότης, δεν επιφέρει ιδιαίτερη διαφορά στην δομή και το ηλεκτρονιακό νέφος της πορφυρίνης.

4.2 Φάσματα Φασματομετρίας Μάζας MALDI-TOF



Εικόνα 22: Φάσμα MALDI-TOF πορφυρινών $H_2(TPA)_3(MEP)P$ και $H_2(TPA)_4P$.

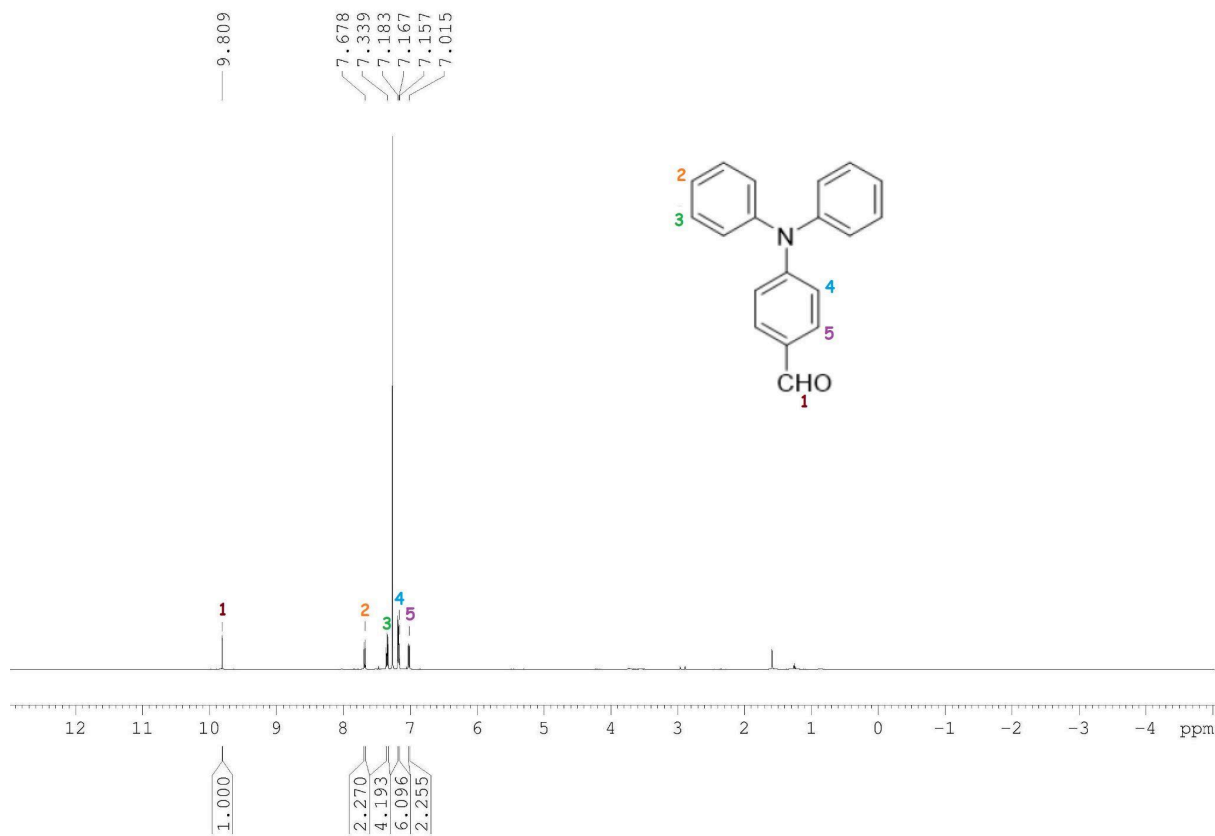
Η εμφάνιση της $H_2(TPA)_4P$ (MW = 1286.57 amu) στο φάσμα MALDI-TOF του δείγματος που αναλύθηκε, προκύπτει λόγω της αδυναμίας καθαρισμού της από την $H_2(TPA)_3(MEP)P$ (MW = 1177.50 amu). Ωστόσο η ένταση της κορυφής της ζητούμενης πορφυρίνης δείχνει ότι η ζητούμενη πορφυρίνη βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από οποιοδήποτε παραπροϊόν, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πορφυρίνη έχει παραχθεί σε ικανοποιητική απόδοση.



Εικόνα 23: Φάσμα MALDI-TOF της $H_2(TPA)_3(MCP)P$.

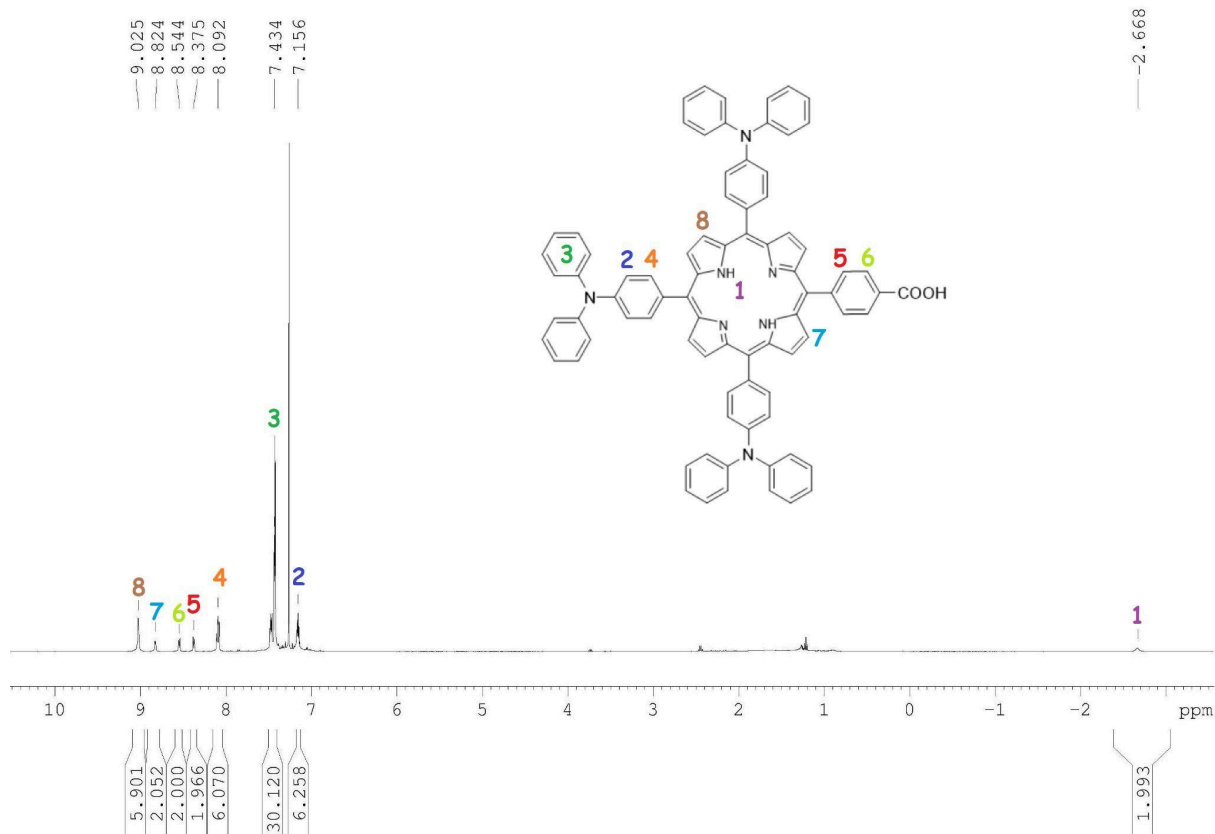
Η σύγκριση της πειραματικής τιμής με την θεωρητική είναι ένδειξη της επιτυχούς υδρόλυσης της πορφυρίνης. Η ένταση της κορυφής, μαζί με την καθαρότητα της μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε χωρίς την δημιουργία παραπροϊόντων.

4.3 Φάσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)



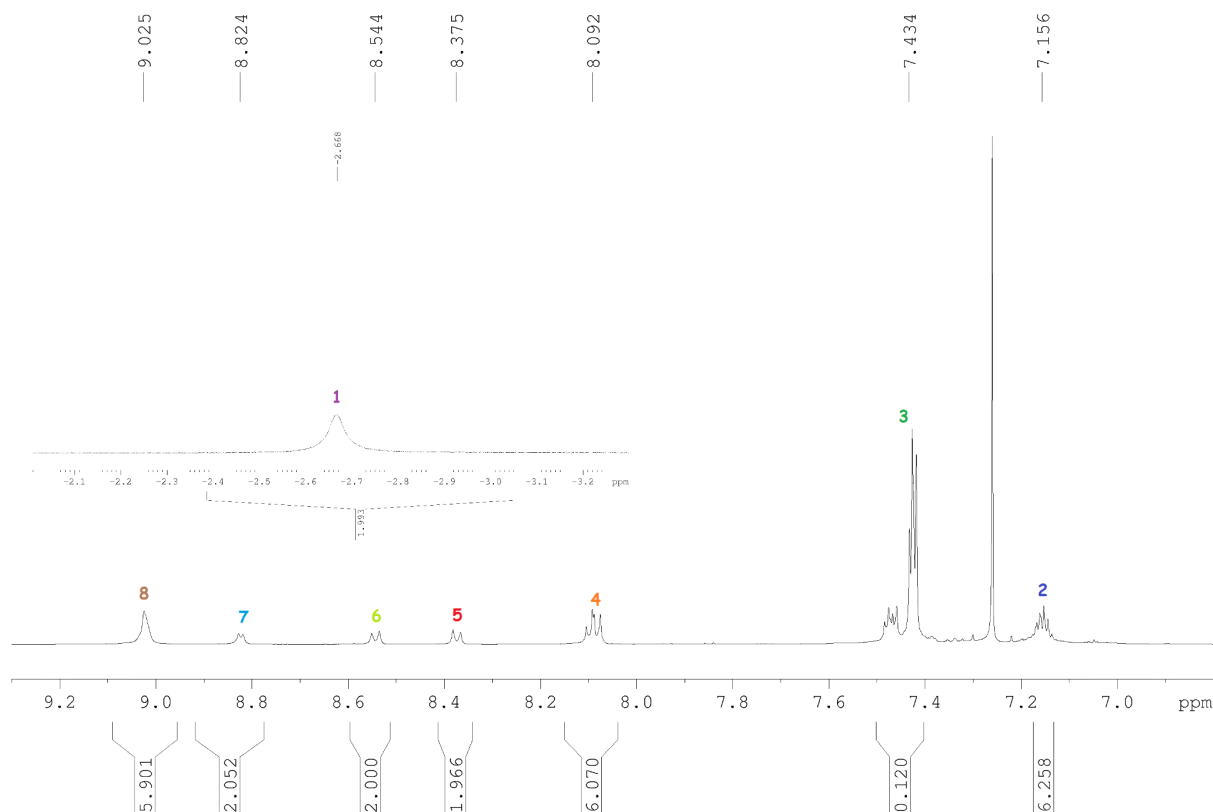
Εικόνα 24: Φάσμα NMR του υποκαταστάτη NPh_3CHO .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 9.809$ (s, 1H), 7.678 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.339 (t, $J = 7.77$ Hz, 4H), 7.18–7.15 (m, 6H), 7.015 (d, $J = 8.67$ Hz, 2H).



Εικόνα 25: Φάσμα NMR της πορφυρίνης *H*₂(TPA)₃(MCP)*P*

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.025 (s, 5H), 8.824 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 8.544 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.375 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.092 (q, *J* = 4.2 Hz, 6H), 7.434 (m, 30H), 7.156 (m, 6H), -2.668 (s, 2H).



Εικόνα 26: Φάσμα NMR της αρωματικής περιοχής της πορφυρίνης.

5.0 Αποτελέσματα

Αρχικά παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα της $H_2(TPA)_3(MCP)P$ σε διαλύτη αιθανόλη-τολουόλιο 1:1. Τα διαλύματα αυτά είχαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, μια αραιή και μια πυκνή, με σκοπό την λήψη φάσματος UV-Vis του καθενός προς εύρεση της τιμής του γραμμομοριακού συντελεστή απορροφητικότητας. Η εύρεση της τιμής αυτής βασίζεται στον νόμο Beer-Lambert, κατά τον οποίο ισχύει:

$$A = \epsilon bc$$

Όπου

- A: Απορρόφηση
- ϵ : Γραμμομοριακός συντελεστής απορροφητικότητας $M^{-1} cm^{-1}$
- b: Οπτική διαδρομή cm
- c: Συγκέντρωση ουσίας M

Γνωρίζοντας την συγκέντρωση του εκάστοτε διαλύματος, την οπτική διαδρομή της κυψελίδας καθώς και την απορρόφηση του διαλύματος μπορούμε με απλούς υπολογισμούς να βρούμε την τιμή του ϵ . Ακολουθεί πίνακας με τις συγκεντρώσεις των 3 διαλυμάτων:

Διάλυμα	Μάζα (mg)	Ποσότητα διαλύτη (ml)	Συγκέντρωση (mM)
1	3.9	50	0.06722

2	1.12	100	0.009652
---	------	-----	----------

Πίνακας 3: Πειραματικά δεδομένα παρασκευής διαλυμάτων $H_2(TPA)_3(MCP)P$ σε αιθανόλη-τολουόλιο 1:1.

Μετά την λήψη του φάσματος του 1ου διαλύματος, διαπιστώθηκε πως η συγκέντρωση του ήταν πολύ μεγάλη για να χρησιμοποιηθεί, οπότε λήφθηκαν 10 ml από αυτό, τα οποία έπειτα αραιώθηκαν στα 25 ml και παράχθηκε ένα 3ο διάλυμα συγκέντρωσης 0.02688 mM. Στην συνέχεια με την χρήση του OriginLab, παράχθηκαν διαγράμματα της τιμής του ϵ προς τα νανόμετρα με σκοπό την εύκολη εύρεση της τιμής αυτής για κάθε νανόμετρο.

Μετά την δημιουργία των διαγραμμάτων μοριακού συντελεστή απορρόφησης ως προς το μήκος κύματος, ακολούθησε η διαδικασία εναπόθεσης της $H_2(TPA)_3(MCP)P$ στα σωματίδια Pt-TiO₂. Αρχικά ζυγίστηκε ποσότητα της πορφυρίνης, ίση με 1.39 mg, η οποία διαλύθηκε σε 5 ml διαλύματος αιθανόλης-τολουολίου 1:1. Μετά την διάλυση της πορφυρίνης ζυγίστηκε δύο φορές ποσότητα Pt-TiO₂ σε vial, η πρώτη μέτρηση ήταν ίση με 5.09 mg (Vial 1) και η δεύτερη ίση με 5.03 mg (Vial 2). Η ζύγιση και η μετέπειτα διαδικασία πραγματοποιήθηκε δύο φορές προς επιβεβαίωσης της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων. Στην συνέχεια προστέθηκε 1.5 ml από το διάλυμα πορφυρίνης σε κάθε vial, μαζί με ένα μαγνητάκι και τοποθετήθηκαν στο λουτρό υπερήχων για 5 λεπτά. Μετά το πέρας των 5 λεπτών, πραγματοποιήθηκε ανάδευση για 40 λεπτά και φυγοκέντρωση για άλλα 10. Στην συνέχεια λήφθηκε ποσότητα του υπερκείμενου υγρού και ελέγχθηκε με UV-Vis η απορρόφηση του. Με την δημιουργία διαγραμμάτων της απορρόφησης προς τα νανόμετρα και με χρήση των διαγραμμάτων μοριακού συντελεστή απορρόφησης ως προς το μήκος κύματος, βρέθηκε η συγκέντρωση στα υπερκείμενα υγρά. Συγκεκριμένα η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

- Λήψη φάσματος UV-Vis υπερκείμενου άγνωστης συγκέντρωσης πορφυρίνης
- Επιλογή κατάλληλης τιμής στο φάσμα ϵ -νανομέτρων στο αρχικό φάσμα γνωστής συγκέντρωσης
- Υπολογισμός άγνωστης συγκέντρωσης με τιμή ϵ από το αρχικό φάσμα

Μετά τον υπολογισμό της συγκέντρωσης πορφυρίνης στο υπερκείμενο, εύκολα υπολογίστηκε η ποσότητα της πορφυρίνης που εναποτέθηκε επιτυχώς στο Pt-TiO₂. Ακολουθεί παράδειγμα των προαναφερόμενων υπολογισμών:

$$C_{\text{Αρχ}} = n/V = (m/Mr)/V = (0.00139/1160.36)/0.005 \Rightarrow$$

$$C_{\text{Αρχ}} = 0.00023958 \text{ M ή } C_{\text{Αρχ}} = 0.23958 \text{ mM}$$

Στην συνέχεια μέσω νόμου Beer-Lambert, τον γραμμομοριακό συντελεστής απορροφητικότητας στα 554.5 nm του 2ου διαλύματος και την απορρόφηση του υπερκείμενου στο vial με 5.09 mg Pt-TiO₂, βρέθηκε αρχικά η συγκέντρωση πορφυρίνης σε αυτό και έπειτα στο Pt-TiO₂:

$$A_{\text{Υπερ}} = \epsilon b C_{\text{Υπερ}} \Rightarrow C_{\text{Υπερ}} = A_{\text{Υπερ}} / \epsilon b = 0.34644 / 13191.9643 \cdot 0.2 \Rightarrow$$

$$C_{\text{Υπερ}} = 0.0001313 \text{ M} \text{ ή } C_{\text{Υπερ}} = 0.1313 \text{ mM}$$

$$C_{\text{Pt-TiO}_2} = C_{\text{Αρχ}} - C_{\text{Υπερ}} \Rightarrow$$

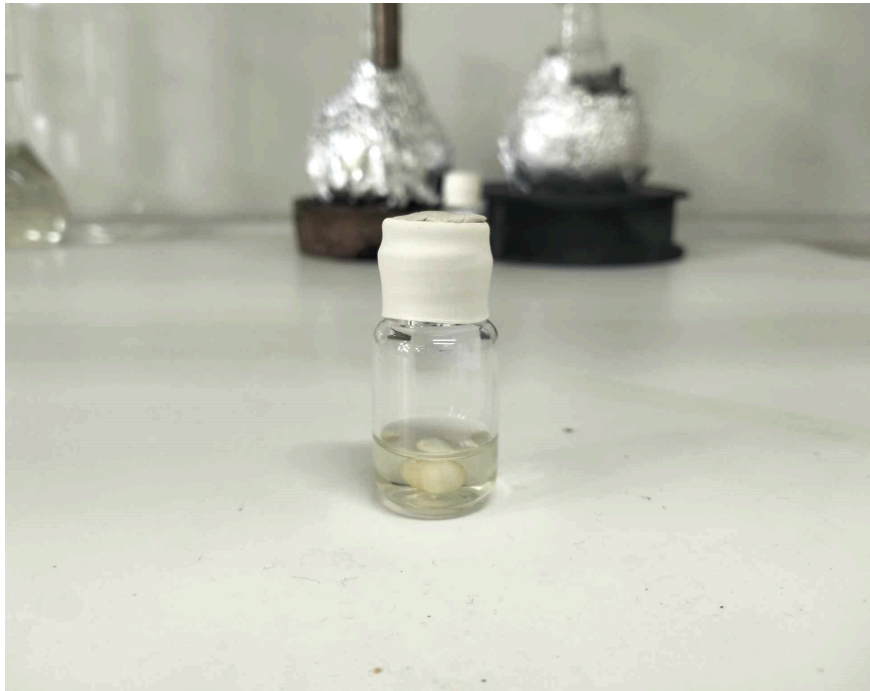
$$C_{\text{Pt-TiO}_2} = 0.00010828 \text{ M} \text{ ή } C_{\text{Pt-TiO}_2} = 0.10828 \text{ mM}$$

Από τους υπολογισμούς διαπιστώνουμε πως μόλις 45.20% της πορφυρίνης εναποτέθηκε στα νανοσωματίδια Pt-TiO₂.

Με παρόμοιο τρόπο υπολογίστηκε η συγκέντρωση και για το vial με 5.03 mg Pt-TiO₂, στο οποίο εναποτέθηκε μόνο το 20.21% της πορφυρίνης.

Τέλος τα vial τοποθετήθηκαν στον φούρνο για την νύχτα προς απομάκρυνση όλης της ποσότητας διαλύτη και πορφυρίνης που δεν εναποτέθηκε.

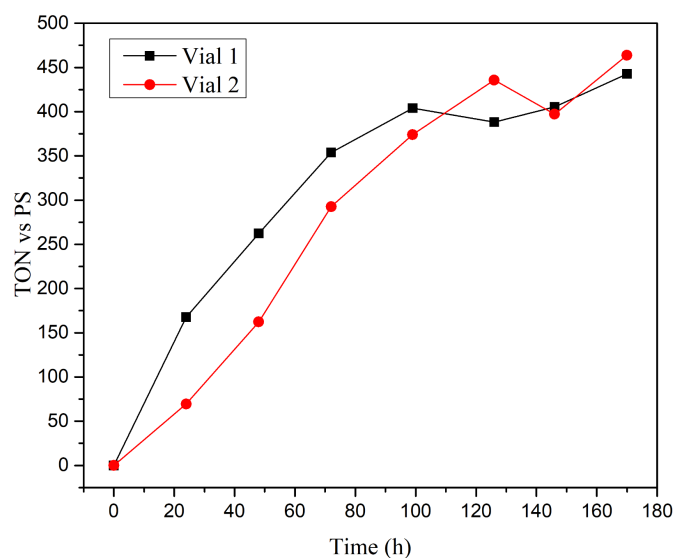
Την επόμενη μέρα παρασκευάστηκαν 20 ml διαλύματος ασκορβικού οξέους 1 M, το ασκορβικό οξύ δρα σαν θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων (SED), του οποίου τα ηλεκτρόνια κατά την διάρκεια της φωτοκατάλυσης λαμβάνονται από τον φωτοευαισθητοποιητή (PS), στην προκειμένη περίπτωση η πορφυρίνη H₂(TPA)₃(MCP)P, προς αναγέννηση της. Το pH του διαλύματος ασκορβικού ρυθμίστηκε στο 4 για βέλτιστη δράση του, μετά από παλαιότερη έρευνα του εργαστηρίου, και 5 ml από αυτό προστέθηκαν σε κάθε vial πορφυρίνης-υλικού και τοποθετήθηκαν στο σύστημα παροχής φωτός με λαμπτήρες LED, υπό ανάδευση.



Εικόνα 27: Vial έτοιμο για φωτοκατάλυση.

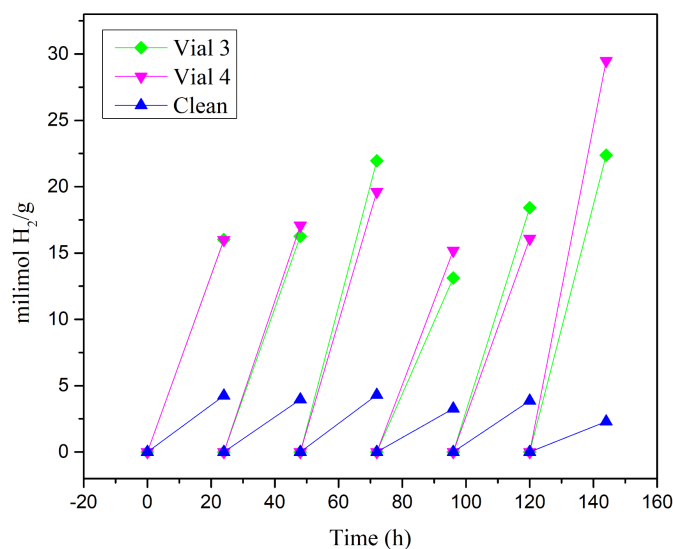
Μετά από περίπου 24 ώρες για μια εβδομάδα τα vial αφαιρέθηκαν και λήφθηκε υδρογόνο από αυτά με ειδική σύριγγα χρωματογραφίας, της οποίας το περιεχόμενο εισήχθει στον αέριο χρωματογράφο. Στην συνέχεια τα vial τοποθετήθηκαν ξανά κάτω από τις λάμπες LED

Το σύστημα αφέθηκε να τρέχει για περίπου μια εβδομάδα με καταγραφή τιμής περίπου κάθε 24 ωρών. Ακολουθεί διάγραμμα της ενεργότητας των δύο συστημάτων.



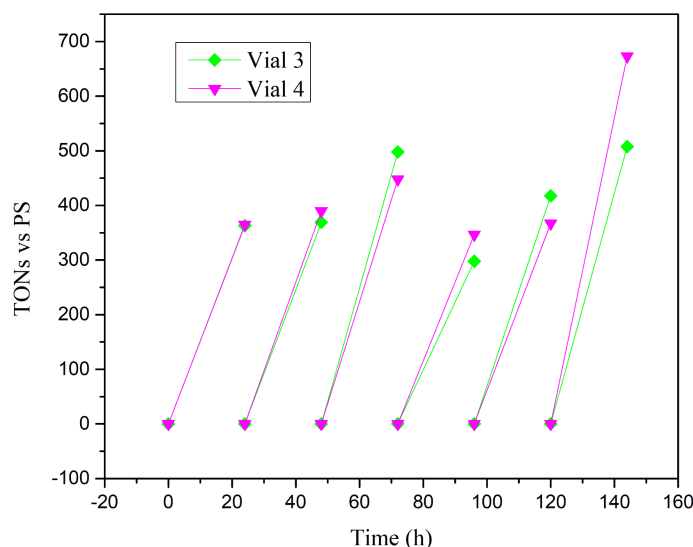
Εικόνα 28: Διάγραμμα *TONs* συναρτήσει του χρόνου για μελέτη δράσης φωτοκαταλυτικού συστήματος.

Μετά την διαπίστωση της λειτουργίας του φωτοκαταλυτικού συστήματος η διαδικασία εναπόθεσης πραγματοποιήθηκε άλλες δύο φορές με αρχική συγκέντρωση $H_2(TPA)_3(MCP)P$ ίση με 0.20683 M, ποσότητα Pt-TiO₂ 5.01 mg (Vial 3), 5.02 mg (Vial 4) και ποσοστό πορφυρίνης που εναποτέθηκε επιτυχώς, 71.50 % στο Vial 3 και 71.20 % στο Vial 4. Χρησιμοποιήθηκε και ένα vial με 5 mg καθαρού Pt-TiO₂ προς σύγκριση της ενεργότητας του συστήματος. Επίσης αυτή την φορά παρασκευάστηκαν 20 ml υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέους και TCEP, με διάλυση 0.3584 gr ασκορβικού (0.1 M) και 0.7350 gr TCEP (0.15 M). Το TCEP προστέθηκε στο διάλυμα καθώς αποτρέπει την οξείδωση του ασκορβικού, διατηρώντας έτσι σταθερή την συγκέντρωση του στο διάλυμα.



Εικόνα 29: Διάγραμμα σύγκρισης ενεργότητας καθαρού $Pt-TiO_2$ με το $Pt-TiO_2-H_2(TPA)_3(MCP)P$.

Από το παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε πως η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του $Pt-TiO_2$ έχει αυξηθεί δραματικά. Συγκεκριμένα η μέση παραγωγή υδρογόνου για το καθαρό υλικό είναι ίση με 3.66 $mmolH_2/g$, ενώ για τα vials είναι 18.03 και 18.91 $mmolH_2/g$ αντίστοιχα, δηλαδή περίπου 80% αύξηση της παραγωγής υδρογόνου. Αυτά τα ευρήματα καταδεικνύουν την επιτυχία του σκοπού της εργασίας, καθώς επιτεύχθηκε σημαντική αύξηση της δραστηριότητας του υλικού, με χρήση μικρής ποσότητας πορφυρίνης μειώνοντας το κόστος και την περιβαλλοντική επίπτωση της διαδικασίας.



Εικόνα 30: Διάγραμμα πειράματος αναγέννησης ανά 24 ώρες.

Από το παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε την ποσότητα TONs των δύο vials, μέσα σε 24 ώρες κάθε φορά. Η αναγέννηση των vial πραγματοποιείται με αρχική φυγοκέντρηση προς διευκόλυνση της απομάκρυνσης του SED και στην συνέχεια προσθήκη ξανά SED. Παρατηρούμε πως η ενεργότητα του φωτοκαταλυτικού συστήματος παραμένει ικανοποιητικά σταθερή ανεξάρτητα των επαναλήψεων με μέσο όρο για το πρώτο vial 409 TONs και για το δεύτερο 431 TONs. Η απόκλιση στην μέτρηση του δεύτερου vial για την τελευταία μέτρηση, πιθανόν προέρχεται από εσφαλμένη απελευθέρωση του παραγόμενου υδρογόνου πριν την μέτρηση.

6.0 Βιβλιογραφία

- [1] Inorganic Chemistry, Shriver and Atkins, Fifth Edition
- [2] Κεσσίλογλου Δ., Ψωμάς Γ., "ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ", εκδόσεις Ζήτη
- [3] John McMurry "Οργανική Χημεία", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 4η έκδοση
- [4] Daniel C. Harris, Ποσοτική και Ποιοτική Ανάλυση, τόμος Β', Π.Ε.Κ. 2010
- [5] Atkins, P., De Paula, J. and Keeler, J., n.d. Atkins' physical chemistry. 11th ed. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- [6] Lindsey, J. S., Hsu, H. C., & Schreiman, I. C. (1986). Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions. *Tetrahedron Letters*, 27(41), 4969–4970. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)85109-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)85109-6)
- [7] Lee, C. H., & S. Lindsey, J. (1994). One-flask synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks. *Tetrahedron*, 50(39), 11427–11440. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)89282-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)89282-6)
- [8] Møller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E., & Li, H. wen. (2017). Hydrogen - A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(1), 34–40. <https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2016.12.014>

- [9] You, J. W., Vikrant, K., Lim, D. H., Verma, S., Kukkar, D., Anwer, H., & Kim, K. H. (2022). Photocatalytic potential of a titanium dioxide-supported platinum catalyst against VOCs with complicated composition under varying humidity conditions. *Journal of Cleaner Production*, 371, 133487. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.133487>
- [10] Al-Madanat, O., Curti, M., Günnemann, C., AlSalka, Y., Dillert, R., & Bahnemann, D. W. (2021). TiO₂ photocatalysis: Impact of the platinum loading method on reductive and oxidative half-reactions. *Catalysis Today*, 380, 3–15. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2021.07.013>
- [11] Vikrant, K., Weon, S., Kim, K. H., & Sillanpää, M. (2021). Platinized titanium dioxide (Pt/TiO₂) as a multi-functional catalyst for thermocatalysis, photocatalysis, and photothermal catalysis for removing air pollutants. *Applied Materials Today*, 23, 100993. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2021.100993>
- [12] Melián, E. P., López, C. R., Méndez, A. O., Díaz, O. G., Suárez, M. N., Doña Rodríguez, J. M., Navío, J. A., & Fernández Hevia, D. (2013). Hydrogen production using Pt-loaded TiO₂ photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27), 11737–11748. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.07.006>
- [13] Wechtersbach, L., & Cigić, B. (2007). Reduction of dehydroascorbic acid at low pH. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70(5), 767–772. <https://doi.org/10.1016/J.JBBM.2007.04.007>
- [14] Serpone, N., Salinaro, A., Emeline, A., & Ryabchuk, V. (2000). Turnovers and photocatalysis: A mathematical description. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130(2–3), 83–94. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00217-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00217-8)
- [15] Agnieszka Nowak-Krol, Rémi Plamont, Gabriel Canard, J.A. Edzang, Daniel T. Gryko, et al.. An Efficient Synthesis of Porphyrins with Different meso Substituents that Avoids Scrambling in Aqueous Media. *Chemistry - A European Journal*, 2015, 21 (4), pp.1488-1498. 10.1002/chem.201403677.hal-01130057
- [16] Lindsey, J.S. (1994). The Synthesis of Meso-Substituted Porphyrins. In: Montanari, F., Casella, L. (eds) *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations. Catalysis by Metal Complexes*, vol 17. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2247-6_2
- [17] Kumar, Ravi & Yadav, Pinky & Tyagi, Amit & Sankar, Muniappan. (2015). Facile Synthesis and Electrochemical Studies of Diethoxyphosphorylphenyl-substituted Porphyrin and Its Metal Complexes. *Chemistry Letters*. 44. 10.1246/cl.150233.
- [18] Hodges, A., Hoang, A.L., Tsekouras, G. *et al.* A high-performance capillary-fed electrolysis cell promises more cost-competitive renewable hydrogen. *Nat Commun* 13, 1304 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28953-x>
- [19] Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12), 4901–4934. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.01.151>
- [20] Yap, Jiazhen, and Benjamin McLellan. 2023. "A Historical Analysis of Hydrogen Economy Research, Development, and Expectations, 1972 to 2020" *Environments* 10, no. 1: 11. <https://doi.org/10.3390/environments10010011>
- [21] de Levie, R. (1999). The electrolysis of water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 476(1), 92–93. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00365-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00365-4)

- [22] Nikoloudakis, E., Ló Pez-Duarte, I., Charalambidis, G., Ladomenou, K., Ince, M., & Coutsolelos, A. G. (2022). Chem Soc Rev Chemical Society Reviews Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction. *Chem. Soc. Rev*, 51, 6965. <https://doi.org/10.1039/d2cs00183g>
- [23] Armaković, Sanja J., Maria M. Savanović, and Stevan Armaković. 2023. "Titanium Dioxide as the Most Used Photocatalyst for Water Purification: An Overview" *Catalysts* 13, no. 1: 26. <https://doi.org/10.3390/catal13010026>
- [24] Giovannetti, Rita. (2012). The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. 10.5772/38797.
- [25] Spano FC, Silva C. H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors. *Annu Rev Phys Chem*. 2014;65:477-500. doi: 10.1146/annurev-physchem-040513-103639. Epub 2014 Jan 9. PMID: 24423378.
- [26] Klymchenko, Andrey. (2013). Emerging field of self-assembled fluorescent organic dye nanoparticles. *Journal of Nanoscience Letters*. 3. 21.
- [27] Hestand, N. J., & Spano, F. C. (2018). *Expanded Theory of H-and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00581>
- [28] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). *Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials*. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- [30] Lykkesfeldt J. Determination of ascorbic acid and dehydroascorbic acid in biological samples by high-performance liquid chromatography using subtraction methods: reliable reduction with tris[2-carboxyethyl]phosphine hydrochloride. *Anal Biochem*. 2000 Jun 15;282(1):89-93. doi: 10.1006/abio.2000.4592. Erratum in: *Anal Biochem* 2001 Apr 1;291(1):173. PMID: 10860503.
- [31] Hölzel, H., Muth, M., Lungerich, D., & Jux, N. (2021). *Addressing Environmental Challenges of Porphyrin Mixtures Obtained from Statistical Syntheses*. <https://doi.org/10.1002/cmtd.202000055>
- [32] Guayaquil Sosa, Fabricio & Calzada, Alan & Serrano, Benito & de Lasa, Hugo. (2017). Hydrogen Production via Water Dissociation Using Pt–TiO₂ Photocatalysts: An Oxidation–Reduction Network. *Catalysts*. 7. 324. 10.3390/catal7110324.
- [33] Tahoun, M., Gee, C. T., Victoria McCoy, bc E., Martin Sander, P., & M, C. E. (2021). *Chemistry of porphyrins in fossil plants and animals*. <https://doi.org/10.1039/d0ra10688g>
- [34] [How to Calculate Coupling Constant \(J values\) in Proton NMR Spectroscopy](#)
- [35] [Renewable hydrogen: what are the benefits for the EU?](#)
- [36] Smith, K. M., (2016). *Development of porphyrin syntheses DOI* <https://doi.org/10.1039/C6NJ00820H>
- [37] Ma, Y., Liu, S., Yang, H., Zeng, Y., She, P., Zhu, N., Ho, C.-L., Zhao, Q., Huang, W., & Wong, W.-Y. (2017). 2409–2416 Downloaded via UNIV OF CRETE on. *Inorg. Chem*, 56, 10. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02319>
- [38] Esrafil, A., Salimi, M., jonidi jafari, A., Reza Sobhi, H., Gholami, M., & Rezaei Kalantary, R. (2022). Pt-based TiO₂ photocatalytic systems: A systematic review. *Journal of Molecular Liquids*, 352, 118685. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.118685>