



ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός των *trans*-pyr-1PV-CHO και (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>-διαζο-18-crown-β-ether ως επιμέρους συστατικά της υπερμοριακής τετράδας ZnTPP-*trans*-pyr-1PV-CHO-C<sub>60</sub>-(bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>-διαζο-18-crown-β-ether.

Διπλωματική Εργασία

της Πηγιάκη Μαρίας

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός των trans-pyr-1PV-CHO και (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>-διαζο-18-crown-β-ether ως επιμέρους συστατικά της υπερμοριακής τετράδας ZnTPP-trans-pyr-1PV-CHO-C<sub>60</sub>-(bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>-διαζο-18-crown-β-ether.

## Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου και την στήριξη που μου παρείχε σε κάθε προβληματισμό και απορία μου .

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Στέλιο Χαρισιάδη για την αμέριστη υπομονή ,βοήθεια και καθοδήγησή του στην εργαστηριακή πορεία της εργασίας μου.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ θα ήθελα να αφιερώσω αρχικά σε όσους δεν με στήριξαν , διότι με βοήθησαν να γίνω καλύτερη, και έπειτα σε φίλους και οικογένεια που ήταν πάντα δίπλα μου σε χαρές και λύπες.

Τέλος, χρωστάω ένα μεγάλο ευχαριστώ στη μητέρα μου ,Ελένη , που με στηρίζει αδιάκοπα όλα αυτά τα χρόνια ,αλλά και στους φίλους μου Βασιλίνα και Νίκο για τη συνεχή παρουσία και βοήθειά τους.

## Περιεχόμενα

### Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικά

#### 1.1 Περίληψη

#### 1.2 Σκοπός ερευνητικού project

#### 1.3 Συνοπτική παρουσίαση αντιδράσεων

1.3.1 Αντιδράσεις στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας

1.3.2 Αντιδράσεις συγχώνευσης των επιμέρους αντιδραστηρίων

### Κεφάλαιο 2 : Θεωρητικό Μέρος

#### 2.1 Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης

#### 2.2 Γενικά για τα βακτήρια

#### 2.3 Η υποκατηγορία «κυανοβακτήρια»

#### 2.4 Η σχέση τεχνητής και βακτηριακής φωτοσύνθεσης

#### 2.5 Φωτοεπαγόμενη μεταφορά ενέργειας και ηλεκτρονιακή μεταφορά

#### 2.6 Ηλεκτρονιακή και ενεργειακή μεταφορά σε πολύπλοκα συστήματα

2.6.1 Βασικές φωτοφυσικές διεργασίες (single-step processes)

2.6.2 Πολυπλοκότερες φωτοφυσικές διεργασίες (multistep processes)

#### 2.7 Τεχνικές χαρακτηρισμού προϊόντων

2.7.1 Τεχνική Maldi-TOF

2.7.2 Το φασματομέτρο μάζας χρόνου πτήσεως (TOFMS)

2.7.3 Η χρήση της μήτρας στην τεχνική Maldi-TOF

#### 2.8 Η τεχνική NMR

2.8.1 Φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR

2.8.2 Το φαινόμενο «σχάση σπιν-σπιν»

### Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

#### 3.1 Σύνθεση της trans-pyr-1PV-CHO

#### 3.2 Σύνθεση της p-NO<sub>2</sub>-phenyl-bodipy

#### 3.3 Σύνθεση της p-NH<sub>2</sub>-phenyl-bodipy

### **3.4 Σύνθεση του (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>- διαζο-18-crown-β-ether**

## **Κεφάλαιο 4 : Ανάλυση**

### **4.1 Ανάλυση φασμάτων Maldi-TOF**

4.1.1 NO<sub>2</sub>-BDP Maldi-TOF

4.1.2 NH<sub>2</sub>-BDP Maldi-TOF

4.1.3 (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>- διαζο-18-crown-β-ether

### **4.2 Ανάλυση φασμάτων <sup>1</sup>H NMR**

4.2.1 NO<sub>2</sub>-BDP <sup>1</sup>H NMR

4.2.2 NH<sub>2</sub>-BDP <sup>1</sup>H NMR

4.2.3 trans-pyr-1PV-CHO <sup>1</sup>H NMR

4.2.4 (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>- διαζο-18-crown-β-ether <sup>1</sup>H NMR

## **Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα**

## **Κεφάλαιο 6: Βιβλιογραφία**

## **Κεφάλαιο 1**

### **Εισαγωγικά**

## 1.1 Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε σύνθεση και απομόνωση των trans-pyr1PVCHO και (BDP)<sub>2</sub>(NHCO)<sub>2</sub>- διαζο-18-crown-β-ether<sup>1</sup> ως επιμέρους μόρια για τη δημιουργία της υπερμοριακής τετράδας ZnTPP-trans-pyr1PVCHO-C<sub>60</sub>-(bodipy)<sub>2</sub>(NHCO)<sub>2</sub>διαζο-18-crown-β-ether. Το κίνητρο για τη σύνθεση των συγκεκριμένων μορίων προέρχεται από την μακρόχρονη επιθυμία των ερευνητών για κατανόηση των βιολογικών διεργασιών που συντελούνται στους οργανισμούς της φύσης και ειδικότερα αυτών που έχουν τη δυνατότητα φωτοσύνθεσης.

Η φωτοσύνθεση είναι μια διαδικασία μελετημένη εκτενώς, κατά την οποία η ηλιακή ακτινοβολία μετατρέπεται σε χημική ενέργεια. Αποτελεί περίπλοκη διεργασία στην οποία συμμετέχουν ποικίλες υπομονάδες των οποίων η πολυπλοκότητα εξαρτάται από τον οργανισμό που λαμβάνει χώρα η φωτοσύνθεση.

Μια ενδιαφέρουσα κατηγορία φωτοσυνθετικών οργανισμών είναι αυτή των κυανοβακτηρίων που καταφέρνουν να ζουν υπο ακραίες συνθήκες (μεγάλα βάθη, υψηλές θερμοκρασίες). Οργανισμοί όπως αυτοί έχουν αναπτύξει την ικανότητα αξιοποίησης μεγάλου φασματικού εύρους της ηλιακής ακτινοβολίας σε σχέση με τους υπόλοιπους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, εξαιτίας της περιορισμένης ηλιακής ακτινοβολίας που τους παρέχεται. Αυτή η ικανότητα, δίνει ερέθισμα έρευνας των συστημάτων, τα οποία χρησιμοποιούν αυτοί οι οργανισμοί με σκοπό την αξιοποίησή τους ως «συλλέκτες» ενέργειας ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα υπερμοριακά συστήματα φαίνεται να καταφέρνουν να μιμηθούν τα συστήματα των παραπάνω οργανισμών με αποδοτικότητα που διαφέρει ανάλογα με τα μόρια που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του εκάστοτε συστήματος.

Η φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος είναι απαραίτητη για την κατανόηση της διεργασίας της φωτοσύνθεσης. Στη συγκεκριμένη ερευνητική προσπάθεια έγινε επιτυχής σύνθεση των επιμέρους συστημάτων της τετράδας ZnTPP-trans-pyr1PVCHO-C<sub>60</sub>-(BDP)<sub>2</sub>(NHCO)<sub>2</sub>-crown ether, η οποία θα μελετηθεί φασματοσκοπικά για την ακριβέστερη φωτοφυσική προσέγγιση του συστήματος.

## 1.2 Σκοπός ερευνητικού project

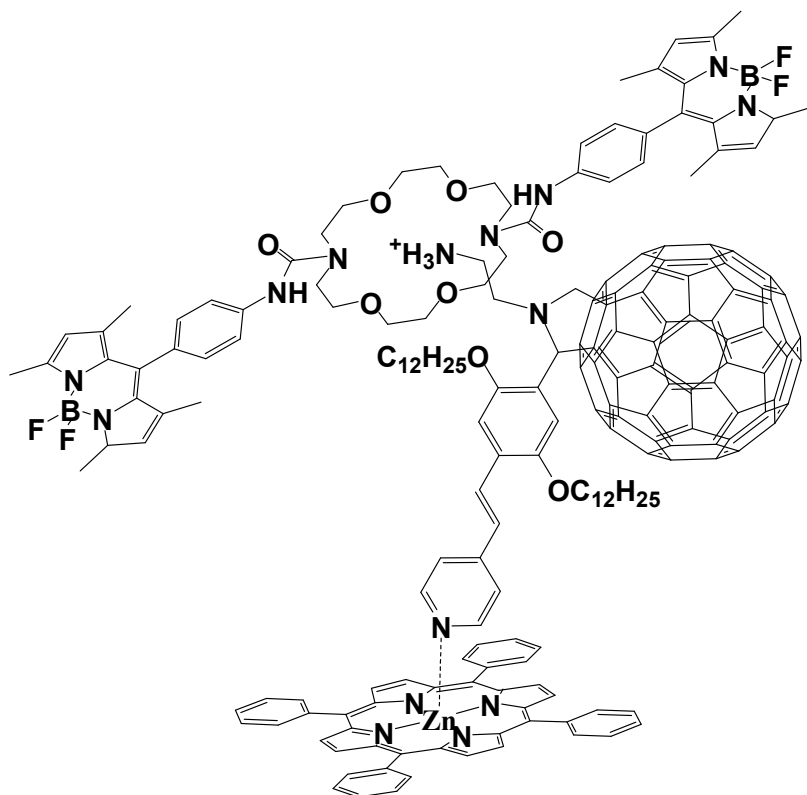
Ο σκοπός της παρούσας εργαστηριακής έρευνας ήταν η σύνθεση του υπερμοριακού συστήματος ZnTPP-trans-pyr1PVCHO-C<sub>60</sub>-(NH<sub>2</sub>BDP)<sub>2</sub>(NHCO)<sub>2</sub> crown ether. Η φωτοφυσική μελέτη του συστήματος αποτελεί επίσης στόχο της εργαστηριακής έρευνας, αλλά στη συγκεκριμένη εργασία κύριο ζήτημα ήταν η σύνθεση των επιμέρους «συστατικών» του συστήματος.

Τα συγκεκριμένα συστήματα αποτελούν μιμητικά μοντέλα της φωτοσυνθετικής διαδικασίας και ως στόχο έχουν την υψηλής αποδοτικότητας μετατροπή της απορροφούμενης ηλιακής ενέργειας σε αξιοποιήσιμη μορφή ενέργειας.

Στο πέρασμα των χρόνων τα μιμητικά μοντέλα που έχουν υλοποιηθεί ξεκινούν από τα πιο απλά (δυάδες) έως τα πιο σύνθετα. Η πιο σύνθετη δομή των συστημάτων κρίθηκε αναγκαία αφενός εξαιτίας της πολυπλοκότητας των αντίστοιχων συστημάτων στους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, αφετέρου, λόγω της ανάγκης απόδοσης αυτών.

<sup>1</sup> Στο εξής, η ονοματολογία των χημικών ενώσεων μπορεί να διαφέρει από την προκαθορισμένη του συστήματος S.I., χάρην συντομίας. (π.χ. BDP: συντομογραφία του bodipy)

Στην συγκεκριμένη εργαστηριακή έρευνα στόχος ήταν η σύνθεση του παρακάτω συστήματος (τετράδα) (Εικόνα1).



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση της υπερμοριακής τετράδας ZnTPP-trans-pyr1PVCHO-C<sub>60</sub>-(bodipy)<sub>2</sub>(NHCO)<sub>2</sub> διαζο-18-crown-β-ether.

Το σύστημα αποτελείται από ένα μόριο τετραφαίνυλο πορφυρίνης μεταλλωμένη με ψευδάργυρο (ZnTPP) η οποία ενώνεται με το δεύτερο μέρος του συστήματος (trans-pyr-1PV-CHO) μέσω δεσμού συναρμογής. Έπειτα η trans-pyr-1PV-CHO συναρμόζεται με ένα μόριο C<sub>60</sub> και αυτό στη συνέχεια αλληλεπιδρά μέσω της  $\text{NH}_3^+$  ομάδας της αλειφατικής αλυσίδας με το τέταρτο μόριο (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>- διαζο-18-crown-β-ether.

Για την ολοκλήρωση του παραπάνω συστήματος πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ώστε τα μόρια να συνδυαστούν μεταξύ τους και να φτάσουν στην κατάλληλη μορφή. Οι αντιδράσεις οι οποίες αναφέρονται στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν με επιτυχία ως συνεργασία με το εργαστήριο βιοανόργανης χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Ωστόσο, η ολοκλήρωση του συστήματος και η μελέτη του θα πραγματοποιηθεί μελλοντικά σε συνεργασία με άλλα τμήματα χημείας.

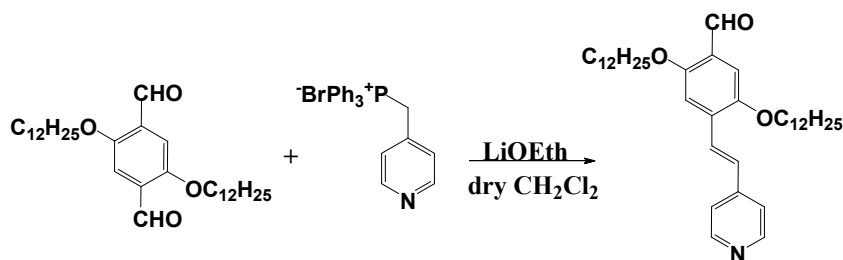
Οι αντιδράσεις που ήταν τμήμα της διπλωματικής εργασίας και αυτές που θα συντεθούν μελλοντικά για την ολοκλήρωση του έργου, παρουσιάζονται σε δύο ενότητες.



### 1.3 Συνοπτική παρουσίαση αντιδράσεων

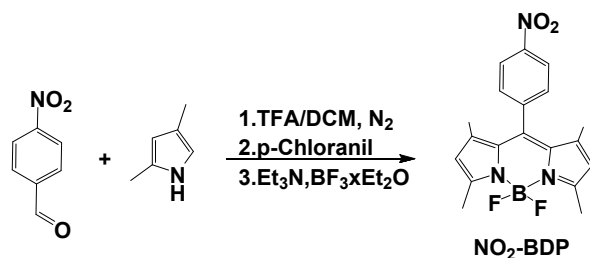
#### 1.3.1 Αντιδράσεις στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας

Η σύνθεση του αλδευδικού προϊόντος αποτελεί μια αντίδραση τύπου Wittig. Στη συγκεκριμένη σύνθεση απομονώθηκε το *trans* προϊόν της αντίδρασης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την τελική σύνθεση (Εικόνα 2).



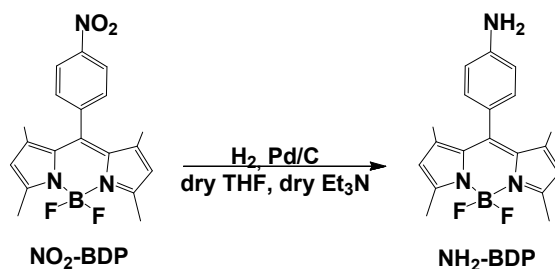
Εικόνα 2: Αντίδραση τύπου Wittig για τη σύνθεση *trans*-pyr-IPV-CHO.

Ακολούθησε σύνθεση του προϊόντος  $NO_2$ -BDP με τα αντιδραστήρια που αναφέρονται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3).



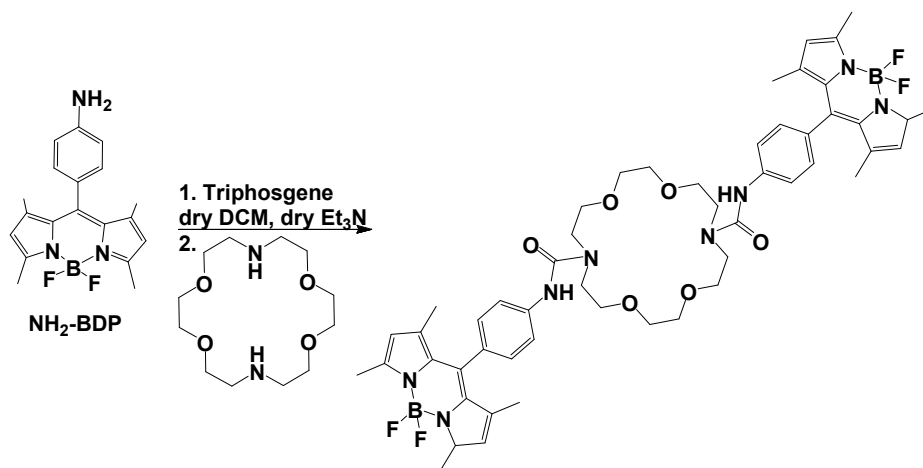
Εικόνα 3: Αντίδραση σύνθεσης μορίου *p*- $NO_2$ -phenyl-bodipy.

Το προϊόν που παρήχθη από την παραπάνω αντίδραση υπέστη αναγωγή με υδρογόνο σε καταλύτη παλάδιο σε άνθρακα (Pd/C), ώστε να είναι δυνατή η συναρμογή του με το μόριο αιθέρα-στέμμα (Εικόνα 4).



Εικόνα 4: Αναγωγική σύνθεση της *p*- $NH_2$ -phenyl-bodipy.

Η τελευταία αντίδραση ήταν αυτή της σύνδεσης δύο μορίων NH<sub>2</sub>-bodipy με το μόριο του διαζο-18-crown-β-ether. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με συνδυασμό των δύο παραπάνω μορίων και τη συμμετοχή τριφωσγένιου. Το τριφωσγένιο συνετέλεσε στη σύζευξη μεταξύ αιθέρα-bodipy ,λειτουργώντας ως γέφυρα(Εικόνα 5).

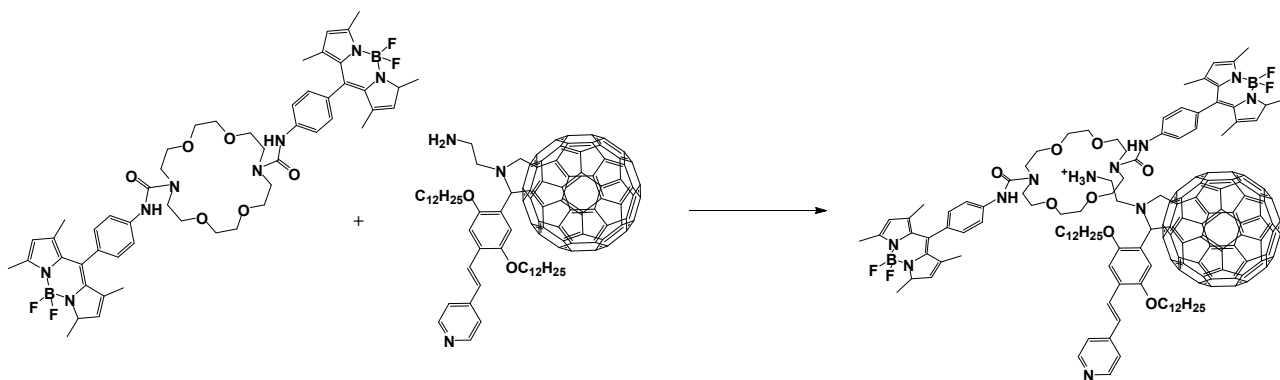


Εικόνα 6: Σύνθεση του (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>-διαζο-18-crown-β-ether με χρήση τριφωσγένιου σε ξηρό διαλύτη διχλωρομεθάνιο και μικροποσότητα ξηρής τριαιθυλαμίνης.

### 1.3.2 Αντιδράσεις συγχώνευσης των επιμέρους αντιδραστηρίων.

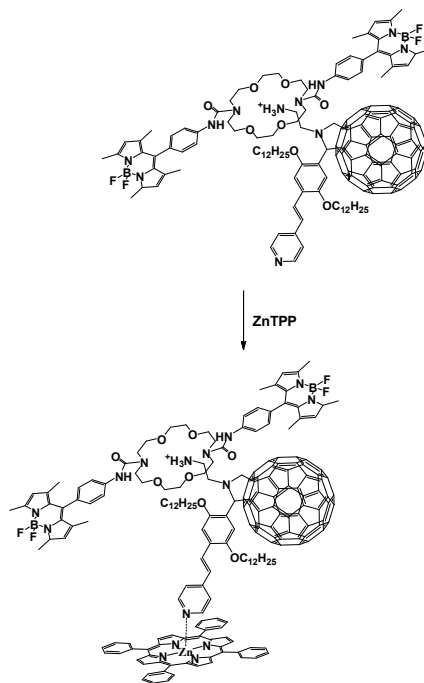
Οι παρακάτω αντιδράσεις θα πραγματοποιηθούν μελλοντικά για την τελειοποίηση του συστήματος που παρουσιάστηκε στην αρχή (Εικόνα 1).

Παρακάτω παρουσιάζεται η συγχώνευση τριών τμημάτων του συστήματος(Εικόνα 6).



Εικόνα 6 : Αντίδραση σύνθεσης του μεγαλομορίου *trans-pyr1PVCHO-C<sub>60</sub>-(bodipy)<sub>2</sub>(NHCO)<sub>2</sub>διαζό-18-crown-β-ether*.

Τελική αντίδραση για την ολοκλήρωση του συστήματος αποτελεί η συναρμογή της πορφυρίνης σε αυτό (Εικόνα 7).



Εικόνα 7: Αντίδραση εισαγωγής της τετραφαίνυλο πορφυρίνης στο τελικό υπερμοριακό σύστημα.

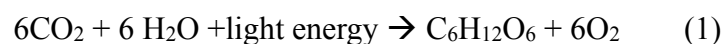
## **Κεφάλαιο 2**

### **Θεωρητικό Μέρος**

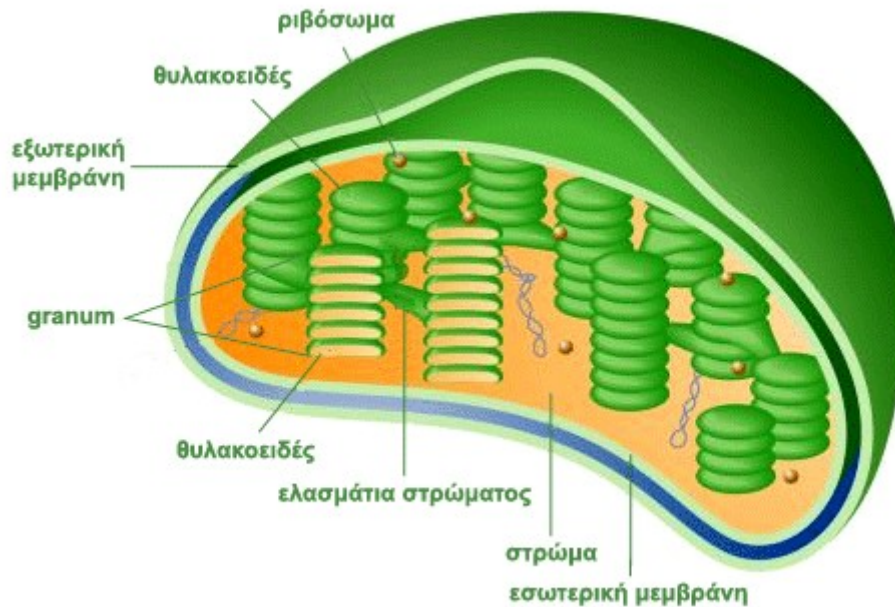
## 2.1 Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης<sup>[3], [4], [8]</sup>

Στην παρούσα εργασία η φωτοσυνθετική διαδικασία δεν αναλύεται διεξοδικά .Αντίθετα, γίνεται στοιχειώδης αναφορά στη διεργασία που βοηθά τον αναγνώστη στη συσχέτιση της φυσικής φωτοσύνθεσης με την τεχνητή που χρησιμοποιείται αναπτυσσόμενα σε εργαστηριακή κλίμακα.

Η φωτοσύνθεση είναι η διαδικασία παραγωγής ενέργειας των φυτών .Σε αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιούνται νερό και ηλιακό φως για τη σύνθεση της οργανικής ύλης ,την οποία χρησιμοποιεί το φυτό για την επιβίωση του. Ωστόσο, εκτός από τους φυτικούς οργανισμούς οι οποίοι χρησιμοποιούν φωτοσυνθετικές διεργασίες ,υπάρχουν και άλλα είδη οργανισμών ,όπως τα κυανοβακτήρια που επίσης φωτοσυνθέτουν .Η βασική χημική διεργασία που συμβαίνει στους φυτικούς οργανισμούς για την παραγωγή ενέργειας στο εσωτερικό τους αναγράφεται παρακάτω (1).



Η φωτοσύνθεση συμβαίνει στα οργανίδια που καλούνται χλωροπλάστες και υπάρχουν στα κύτταρα των οργανισμών που πραγματοποιούν τη φωτοσύνθεση . Η φυσιολογία των οργανιδίων αυτών μοιάζει μ' εκείνη των μιτοχονδρίων. Η εσωτερική μεμβράνη περικλείει μια «διπλωμένη» εσωτερική μεμβράνη, τα θυλακοειδή .Στις θυλακοειδείς μεμβράνες λαμβάνουν χώρα όλες οι φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης και η απορρόφηση του φωτός. Στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 8) δίδεται η δομή των χλωροπλαστών .



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση της κάθετης τομής ενός οργανιδίου χλωροπλάστη. Σημειώνεται η ονοματολογία των επιμέρους τμημάτων του οργανιδίου εσωτερικά και εξωτερικά .

## 2.2 Γενικά για τα βακτήρια<sup>[4]</sup>

Τα βακτήρια είναι συνήθως μονοκύτταροι , προκαρυωτικοί οργανισμοί, που συναντώνται σε κάθε είδους βίοτοπο και σε πολύ μεγάλους αριθμούς(δισεκατομμύρια ανά γραμμάριο γόνιμου κηποχώματος).Μερικά εξ αυτών είναι αυτότροφα και περιέχουν βακτηριοχλωροφύλλες εκτελώντας αναεροβική φωτοσύνθεση.

Το όνομα «βακτήρια» έχει τις ρίζες του από την αρχαία ελληνική λέξη *βακτηρία* ,δηλαδή ράβδος ή μπαστούνι. Ονομάστηκαν έτσι λόγω του σχήματος που είχαν οι πρώτοι μικροοργανισμοί αυτού του είδους που ανιχνεύθηκαν.

## 2.3 Η υποκατηγορία «κυανοβακτήρια» <sup>[3],[ 4]</sup>

Τα κυανοβακτήρια αποτελούν ομάδα φωτοσυνθετικών προκαρυωτικών οργανισμών, που θεωρούνται ικανά σε οξυγονογενή ή οξυγονούχο φωτοσύνθεση.

Η αρχική τους ονομασία *blue-green algae* οφειλόταν κυρίως λόγω του χρώματος που παρουσίαζαν πολλά είδη εξ αυτών και που προερχόταν από την παρουσία της βιλιπρωτεΐνης που χαρακτηρίζει τις χρωστικές τόσο των οργανισμών αυτών όσο και των ερυθρών φυκών και ειδικότερα της φυκοκυανίνης. Όλα τα μέλη της συνομοταξίας αυτής περιέχουν χλωροφύλλη α, εκτός από

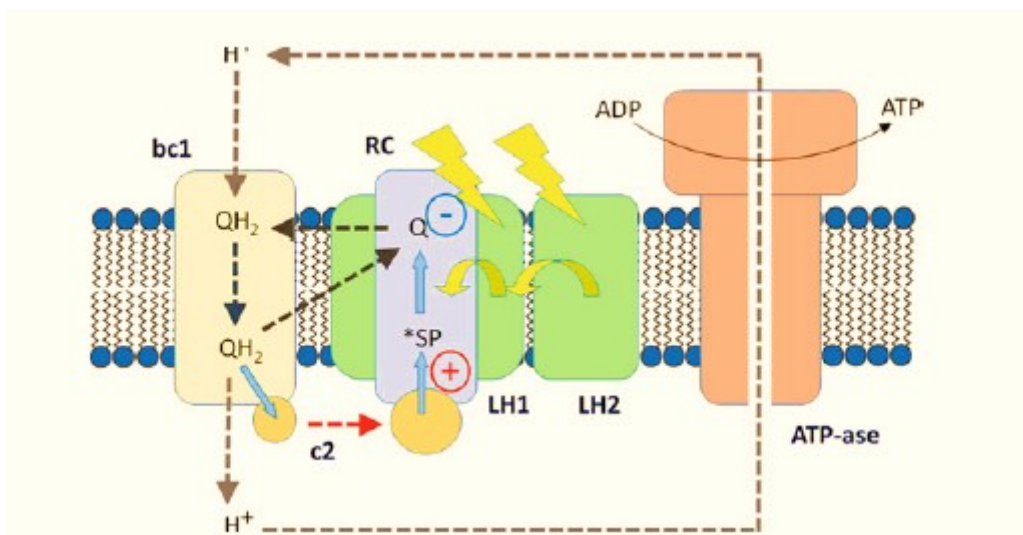
τα γένη Πρόχλωρον (Prochloron) και Προχλωροκόκκος (Prochlorococcus) που περιέχουν επίσης και χλωροφύλλη β.

Τα κυανοβακτήρια θεωρούνται ως πιθανοί πρώτοι οργανισμοί στη Γη οι οποίοι παρείχαν οξυγόνο με φωτοσύνθεση. Βρίσκονται σχεδόν παντού σε ξηρά και θάλασσα και ειδικότερα σε χώρους με άπλετο φωτισμό. Μερικά είδη αυτών ζουν σε τελείως αφιλόξενα περιβάλλοντα μέρη, όπως ακόμη και σε θερμοπηγές όπου η θερμοκρασία υπερβαίνει τους +85 °C.

## 2. 4 Η σχέση τεχνητής και βακτηριακής φωτοσύνθεσης<sup>[2],[3]</sup>

Η τεχνητή φωτοσύνθεση έχει εμπνευστεί από τη διεργασία της φωτοσύνθεσης και προσπαθεί να κατανοήσει και να μιμηθεί τα συστήματα που χρησιμοποιεί η φύση. Στην παρούσα εργασία το σύστημα που δημιουργήθηκε προέκυψε από μίμηση φωτοσυνθετικών διεργασιών βακτηριδίων. Η μελέτη των βακτηρίων είναι εξαιρετικής σημασίας, διότι παρότι είναι απλοί οργανισμοί έχουν δυνατότητες που δεν έχουν οι ανώτεροι φυτικοί οργανισμοί. Σημαντική ικανότητά τους είναι η αξιοποίηση ευρέος φάσματος ακτινοβολίας για τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Επιπλέον, εκτός της χρήσης ευρέος φάσματος, οι οργανισμοί αυτοί έχουν την ικανότητα επιβίωσης υπό χαμηλή ένταση φωτός.

Παρακάτω αναπαρίσταται σχηματικά η διαδικασία της φωτοσύνθεσης μέσω των οργανιδίων που περιέχονται στα κύτταρα ενός βασικού βακτηριακού μοντέλου (Εικόνα 9).



Εικόνα 9: Αναπαράσταση φωτοσυνθετικής διαδικασίας ενός πρότυπου βακτηριακού μοντέλου. Τα διακεκομμένα βέλη αναπαριστούν την κίνηση των ηλεκτρονίων και πρωτονίων εντός και εκτός της μεμβράνης αντίστοιχα.

Σε αυτό το σύστημα υπάρχουν δύο μονάδες “κεραίες” οι οποίες συλλέγουν το ηλιακό φως. Αυτές οι κεραίες αποτελούνται από τη χρωστική “βακτηριοχλωροφύλλες” η οποία είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά της ενέργειας στο σύστημα και τελικά την επίτευξη του στόχου της φωτοσύνθεσης στα βακτήρια. Είναι ο εκκινητής της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης ,μιας και αυτός ο τύπος χλωροφύλλης είναι το κατάλληλο μόριο ,το οποίο με πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας δίνει το έναυσμα για το διαχωρισμό φορτίου και την κίνηση ηλεκτρονίων στο σύστημα της φωτοσύνθεσης.

Η φωτοσυνθετική διαδικασία είναι αρκετά πολύπλοκη και περιέχει πολυσύνθετα μόρια τα οποία οργανώνονται σε οργανίδια .Η φωτοσύνθεση στους βακτηριακούς οργανισμούς είναι απλούστερη σε σχέση με τους ανώτερους φυτικούς λόγω πολυπλοκότητας .Ωστόσο, το υπόβαθρο για την παραγωγή ενέργειας ,δεν διαφέρει σημαντικά .

Ετσι, η υπόλοιπη διαδικασία για τα βακτήρια στηρίζεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων στα οργανίδια ,τα οποία με βάση τις αντιδράσεις που προκαλούνται στα μόρια που τα αποτελούν ,αντλούν πρωτόνια από τη μια μεριά της μεμβράνης στην άλλη . Τελικός στόχος είναι η παραγωγή ενέργειας στον οργανισμό του βακτηρίου , παράγοντας μόρια ATP.

## **2.5 Φωτοεπαγόμενη μεταφορά ενέργειας και ηλεκτρονιακή μεταφορά<sup>[1],[2]</sup>**

Όπως προαναφέρθηκε, η φωτοσύνθεση μετατρέπει την ηλιακή ενέργεια σε χημική μέσω πολλών ενεργειακών βημάτων που ακολουθούν τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από το φως. Η διαδικασία παραγωγής ενέργειας αποτελεί συνεργασία της ηλεκτρονικής μεταφοράς ,της ενεργειακής μεταφοράς και των “κέντρων” των αντιδράσεων. Σημαντική προϋπόθεση για τη φωτοσύνθεση αποτελεί η μεταφορά ενέργειας αλλά και η δημιουργία διαφοράς φορτίου (charge-separated states)στα μόρια που συμβάλουν στη φωτοσύνθεση.

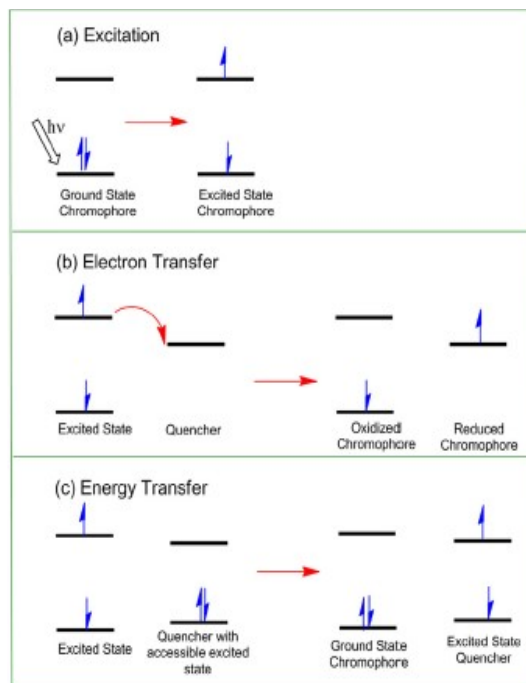
Συνεπώς, βασικός στόχος των μιμητικών μοντέλων της φωτοσύνθεσης είναι η κατασκευή υπερμοριακών συστημάτων-μιας και τα πρωτότυπα οργανίδια οργανώνονται από συντέλεση πολλών μορίων - στα οποία θα συμβαίνει εύκολα η διαφορά φορτίου ενώ παράλληλα θα έχουν αρκετό χρόνο ζωής για να συμβούν οι διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας και ή/και ηλεκτρονίων με ικανοποιητική κβαντική απόδοση. Σε περίπτωση μικρού χρόνου ζωής η φασματοσκοπική τους μελέτη εμφανίζει δυσκολίες ,με αποτέλεσμα τη δύσκολη αξιοποίηση των συγκεκριμένων υπερμοριακών συστημάτων.

Το κέντρο φωτοσύνθεσης των οργανισμών στη φύση αποτελείται από πορφυρινοειδή και καροτενοειδή μόρια ,τα οποία αυτοοργανώνονται σε πρωτεϊνικές, λειτουργικές δομές. Αυτές οι δομές συλλέγουν το ηλιακό φως με διαφορετική αποτελεσματικότητα που εαρτάται κυρίως από τη δομή τους στο χώρο, μιας και αποτελούν πρωτεϊνικής φύσεως δομές (τριτοταγής δομή πρωτεϊνών). Συνδυάζοντας την πληροφορία για τη σύσταση των δομών των οργανιδίων( δότη-δέκτη) στη φωτοσύνθεση και τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η διαδικασία της φωτοσύνθεσης ,γίνεται αντιληπτή η σημαντικότητα της κατανόησης του μηχανισμού αυτών των διαδικασιών.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματική απορρόφηση του φωτός είναι η φύση των μορίων-συλλεκτών (π.χ. αισθητήρες ), η γεωμετρία και ο τρόπος σύνδεσης των γύρω υποκαταστατών ,ενώ έπειτα ακολουθούν οι αναγωγικές ικανότητες αυτών των μορίων και φυσικά η ικανότητα απορρόφησης και εκπομπής που προσφέρουν. Η σημαντική δυσκολία η οποία αντιμετωπίζεται από τους ερευνητές ,αλλά όχι από τη φύση είναι η κατάλληλη γεωμετρία και ο κατάλληλος συνδυασμός των περιβάλλοντων μορίων για τη δημιουργία αποτελεσματικών συστημάτων.

Η παρακάτω εικόνα (Εικόνα 10) δείχνει σχηματικά τα μονοπάτια που μπορούν να ακολουθήσουν δύο χρωμοφόρα για να αλληλοεπιδράσουν μεταξύ τους.





Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση της διέγερσης ενός χρωμοφόρου (a), της ηλεκτρονιακής μεταφοράς (b) και της ενεργειακής μεταφοράς ενός χρωμοφόρου από την διεγερμένη κατάσταση (c).

Αναλύοντας την εικόνα, βλέπουμε αρχικά (a) Excitation) τη γνωστή διεργασία διέγερσης που μπορεί να συμβεί σε ένα χρωμοφόρο που απορροφά ένα φωτόνιο ενέργειας  $h\nu$  ηλιακού φωτός. Με την απορρόφηση ενός φωτονίου το ένα ηλεκτρόνιο από το ζεύγος της βασικής κατάστασης του μορίου παίρνει ενέργεια τόση ώστε να μεταβεί σε μη κατειλημμένο τροχιακό υψηλότερης ενέργειας (LUMO).

Στις επόμενες εικόνες του ίδιου σχήματος ((b), (c)) γίνεται σύγκριση της διαδικασίας της ηλεκτρονιακής μεταφοράς με τη μεταφορά ενέργειας στα συστήματα φωτοσύνθεσης.

Στη διαδικασία της μεταφοράς ηλεκτρονίων, το πρώτο χρωμοφόρο το οποίο βρίσκεται ήδη σε διεγερμένη κατάσταση μεταφέρει το ηλεκτρόνιό του σε ένα άλλο μόριο δέκτη. Η μεταφορά είναι ευνοϊκή διότι το κενό τροχιακό του μορίου-δέκτη βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση σε σχέση με αυτή που βρίσκεται το διεγερμένο ηλεκτρόνιο. Τελικά από αυτή τη διαδικασία λαμβάνεται το αρχικό χρωμοφόρο (δότης) να είναι οξειδωμένο και το δεύτερο χρωμοφόρο (δέκτης) ανηγμένο.

Αντίθετα, η διαδικασία μεταφοράς ενέργειας περιλαμβάνει μεταφορά ενέργειας από μόριο σε μόριο με τη συμμετοχή αλλά, χωρίς τη μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ των χρωμοφόρων. Για να δημιουργηθεί ικανή συνθήκη για τη μεταφορά ενέργειας μεταξύ μορίων θα πρέπει τα μόρια να βρίσκονται το ένα σε διεγερμένη κατάσταση, ενώ το δεύτερο να έχει το LUMO τροχιακό του μη κατειλημμένο (Εικόνα 10, (c)). Κατά τη διαδικασία μεταφοράς ενέργειας μεταξύ των χρωμοφόρων, γίνεται εσωτερική μετακίνηση του διεγερμένου ηλεκτρονίου του πρώτου μορίου στη βασική κατάσταση και σύζευξή του.

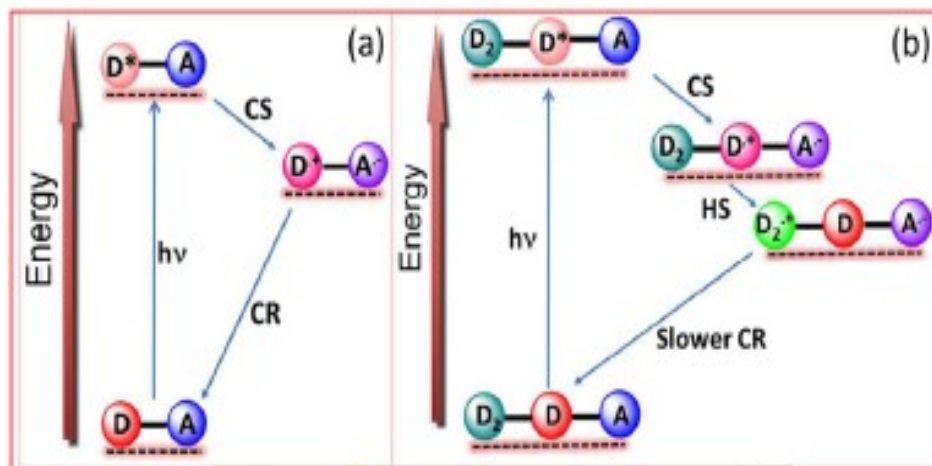
Ταυτόχρονα, η ενέργεια που απελευθερώνεται από αυτή τη συμφέρουσα κίνηση (διεγερμένο μόριο  $\rightarrow$  θεμελιώδης κατάσταση) μεταφέρεται στο γειτονικό μόριο-δέκτη και το διεγείρει. Να επισημανθεί πως η διαφορά των τροχιακών στο πρώτο και στο δεύτερο χρωμοφόρο δεν είναι τυχαία. Είναι λογικό πως η ενέργεια που θα απελευθερωθεί από τη διαδικασία της αποδιέγερσης του δότη ενέργειας θα πρέπει να είναι τουλάχιστον τόση ώστε, να διεγείρει τον δέκτη ενέργειας, ενώ παράλληλα να δοθεί ενέργεια σύζευξης στο πρώτο χρωμοφόρο για την τοποθέτηση των ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα σπίν.

## 2.6 Ηλεκτρονική και ενεργειακή μεταφορά σε πολύπλοκα συστήματα<sup>[1],[2]</sup>

### 2.6.1 Βασικές φωτοφυσικές διεργασίες (single-step processes)

Τα μιμητικά μοντέλα της φωτοσύνθεσης τα οποία κατασκευάζονται σε εργαστηριακή κλίμακα αποτελούνται από δυάδες, τριάδες ή περισσότερα μόρια. Η ανάγκη για την κατασκευή πολύπλοκων συστημάτων γεννήθηκε αφενός από την πολυπλοκότητα της φύσης, αφετέρου από τις φωτοφυσικές ιδιότητες των συστημάτων αυτών. Ο βασικός στόχος της δημιουργίας πολύπλοκων συστημάτων είναι η επίτευξη της επανασύστασης της αρχικής κατάστασης των μορίων σε μεγάλο χρονικό διάστημα.

Για την καλύτερη κατανόηση των υπερμοριακών συστημάτων θα χρησιμοποιηθεί το παρακάτω σχήμα (Εικόνα 11). Η συγκεκριμένη εικόνα αποτυπώνει σε τρία διαφορετικά σχήματα την μεταφορά ηλεκτρονίου σε ένα απλοϊκό σύστημα δότη-δέκτη (δυάδα), τη μεταφορά ηλεκτρονίου σε σύστημα τριάδα και το συνδυασμό ηλεκτρονιακής με ενεργειακή μεταφορά σε πολυπλοκότερα συστήματα.



Εικόνα 11: Ενεργειακό διάγραμμα των διαφόρων καταστάσεων των μορίων που αποτελούν υπερμοριακό σύστημα. Αριστερά φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα ενός συστήματος που αποτελείται από συνδυασμό ενός μορίου δέκτη (A) και ενός δότη ηλεκτρονίων (D), (a). Δεξιά βρίσκεται το ενεργειακό διάγραμμα ενός συστήματος αποτελούμενο από δύο μόρια δότη (D, D<sub>2</sub>) και ενός δέκτη (A), (b).

Στο πάνω αριστερό σχήμα της Εικόνας 11, βλέπουμε το απλό σύστημα που αναλύθηκε στην παραπάνω παράγραφο. Στο σύστημα δότη-δέκτη, το μόριο που παίζει το ρόλο του δότη απορροφά ηλιακή ενέργεια και το σύστημα μεταβαίνει στη μεταβατική κατάσταση όπως αυτή φαίνεται στο σχήμα. Έπειτα, ο διεγερμένος δότης δίνει το ηλεκτρόνιό του στο δέκτη δημιουργώντας τη μεταφορά φορτίου (CS: charge separation process). Τελικό στάδιο του συστήματος είναι ο επανασυνδυασμός του στην αρχική κατάσταση (CR: charge recombination), μεταφέροντας τα δύο μόρια που το αποτελούν στη θεμελιώδη τους κατάσταση.

Είναι λοιπόν κατανοητό γιατί είναι επιθυμητή η αργή επανασύσταση του αρχικού συστήματος (θεμελιώδης κατάσταση). Σε περίπτωση που υπάρχει αργή επανασύσταση, η διατήρηση του σταδίου στο οποίο το σύστημα βρίσκεται με «διαχωρισμό φορτίου» διατηρείται. Αυτή η κατάσταση του συστήματος μοιάζει με αυτή που βρίσκονται τα μόρια-κεραίες στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, συνεπώς η διατήρησή της για αρκετό χρονικό διάστημα εκφράζει την αποδοτικότητα του μοντέλου στη μετατροπή ή και τη μεταφορά ενέργειας.

Στο πάνω δεξιά σχήμα (b) της Εικόνας 11, φαίνεται ο συνδυασμός δύο μορίων δότη και ενός δέκτη για τη σύνθεση ενός συστήματος τριάδας. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση έτσι και σε αυτό το σύστημα, απορροφάται φως που μεταβιβάζει το σύστημα στη διεγερμένη κατάσταση και έπειτα στην charge-separated state. Ωστόσο, στην περίπτωση της τριάδας δεν γίνεται απευθείας επανασυνδυασμός του συστήματος στη θεμελιώδη κατάσταση, αλλά μετατόπιση του φορτίου μέσω οπής που δημιουργείται αυθόρμητα στο σύστημα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο δεύτερος δότης να επωμισθεί το θετικό φορτίο (οξειδωση) και έπειτα να προκύψει η επανασύσταση στη θεμελιώδη κατάσταση.

Συγκρίνοντας τα δύο σχήματα (a) και (b) είναι φανερό πως στο σχήμα (b) το σύστημα διατηρείται περισσότερο χρόνο με διαχωρισμό φορτίου, λόγω της εσωτερικής μετατροπής του μέσω οπής (HS: hole shift). Συνεπώς, όσο περισσότερα μόρια αποτελούν το σύστημα, τόσο βραδύτερος είναι ο ρυθμός επανασύστασής του στη βασική κατάσταση, εξαιτίας των πολλαπλών μονοπατιών που μπορούν να ακολουθήσουν τα συνδεδεμένα μόρια μεταξύ τους.

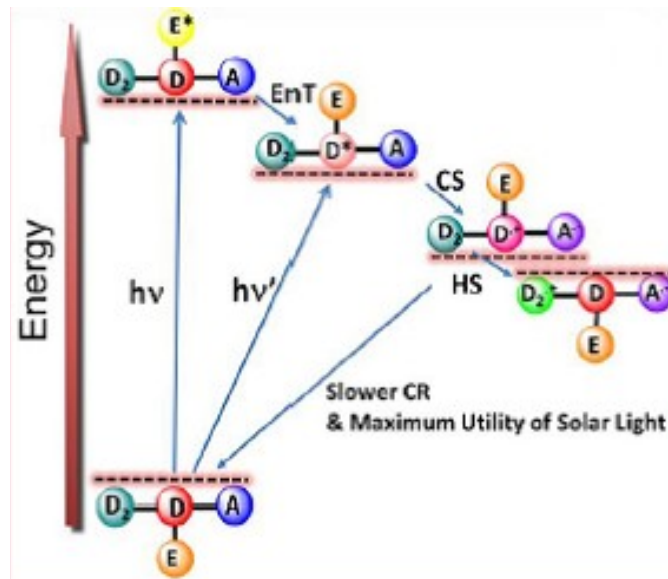
Στο παρακάτω σχεδιάγραμμα φαίνεται κατά αύξουσα σειρά η αποτελεσματικότητα των συστημάτων, ανάλογα με το πλήθος των μορίων που τα αποτελούν.



### 2.6.2 Πολυπλοκότερες φωτοφυσικές διεργασίες (multistep processes)

Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα των υπερμοριακών συστημάτων είναι η στενή γραμμή απορρόφησης και εκπομπής τους. Εξαιτίας του μικρού αυτού εύρους η ενέργεια που τους προσφέρεται από το ηλιακό φως είναι περιορισμένη. Περιορισμένη ενέργεια σημαίνει επιλεκτική αξιοποίηση του ηλιακού φωτός για να λειτουργήσει αποτελεσματικά το σύστημα, δηλαδή περιορισμένη αποτελεσματική ηλεκτρονιακή μεταφορά.

Για την αντιμετώπιση αυτού του μειονεκτήματος δημιουργείται η ανάγκη για προσθήκη κατάλληλων οντοτήτων-κεραίες, οι οποίες συνδέονται με τα μόρια-δότες στα συστήματα (Εικόνα 12).



Εικόνα 12: Ενεργειακό διάγραμμα αναπαράστασης των διαδικασιών που συμβαίνουν σε ένα πολύπλοκο υπερμοριακό σύστημα. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει η πιθανότητα συνδυασμού διαφόρων μονοπατιών την ίδια χρονική στιγμή. Το σύστημα που παρουσιάζεται αποτελείται από δύο μόρια δότες ( $D, D_2$ ), έναν δέκτη ( $A$ ) και μία «οντότητα-κεραία» ( $E$ ).

Η οντότητα  $E$  που φαίνεται να συνδέεται με τον δότη  $D$  απορροφά σε διαφορετικό μήκος κύματος από τον δότη, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο εύρος ακτινοβολίας.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 12, στην ιδανική περίπτωση που το συγκεκριμένο μόριο ακτινοβοληθεί σε ορισμένο μήκος κύματος, απορροφά φωτόνιο συχνότητας  $h\nu$ , φτάνει στη διεγερμένη κατάσταση ( $E^*$ ) και μέσω της διαδικασίας μεταφοράς ενέργειας ( $EnT$ : energy transfer) που είδαμε στην προηγούμενη ενότητα διεγείρει τον δότη  $D$  ( $D \rightarrow D^*$ ).

Έπειτα το σύστημα μέσω της ηλεκτρονιακής μεταφοράς ( $CS$ : charge-separated process) φτάνει στην κατάσταση «διαχωρισμού φορτίου», στη συνέχεια μέσω οπής το φορτίο μεταφέρεται στον δότη  $D_2$  και τέλος γίνεται επανασύσταση του συστήματος στη θεμελιώδη κατάσταση.

Το σημαντικό σε αυτό το σύστημα (τετράδα) που το κάνει πιο λειτουργικό από τα προηγούμενα είναι ότι ουσιαστικά ακολουθούνται δύο μονοπάτια ταυτόχρονα. Το πρώτο είναι όταν ο υποκαταστάτης  $E$  ακτινοβοληθεί με την ενέργεια που απορροφά ( $h\nu$ ) και το δεύτερο όταν ο δότης  $D$  ακτινοβοληθεί με ακτινοβολία στο δικό του φάσμα απορρόφησης ( $h\nu'$ ). Τα μονοπάτια διεξάγονται ταυτόχρονα διότι, η ηλιακή ακτινοβολία δεν αποτελείται από μονοχρωματικό φως, με αποτέλεσμα το κάθε μόριο της τετράδας να αξιοποιεί το μήκος κύματος στο οποίο αποκρίνεται και το σύστημα να ακολουθεί ταυτόχρονα τα διάφορα μονοπάτια, όπως αυτά φαίνονται στην Εικόνα 12.

Πολλαπλά μονοπάτια που οδηγούν το σύστημα σε ποικίλες καταστάσεις, καθυστερούν την επανασύστασή του στη θεμελιώδη κατάσταση.

Αυτή η καθυστέρηση βοηθά στη διατήρηση της κατάστασης «διαχωρισμού φορτίου», ενώ παράλληλα τα διάφορα μονοπάτια που υπάρχουν εξαιτίας των περιβάλλοντων μορίων στη διάταξη, εξασφαλίζουν εύρος απορρόφησης και αποδοτικότητα του συστήματος.

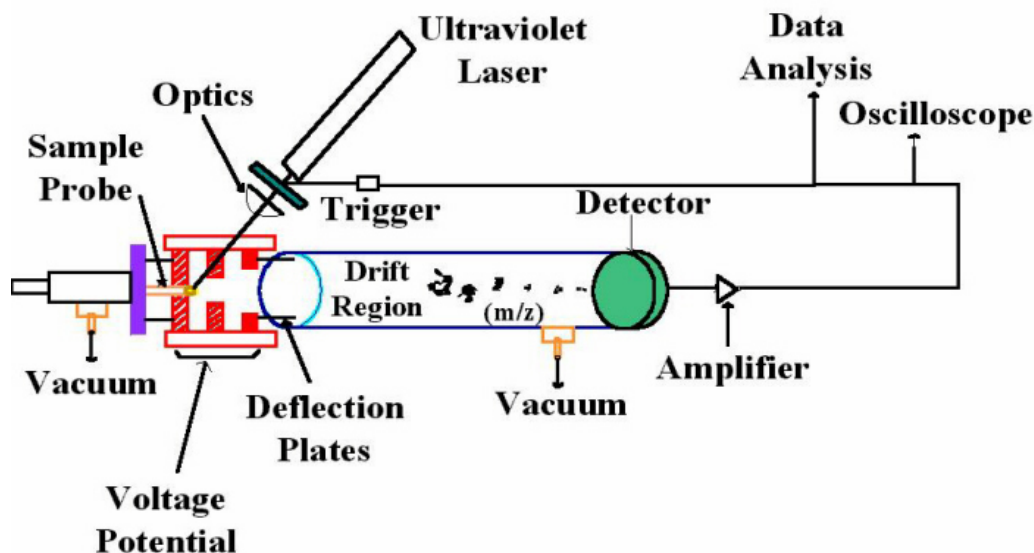
## 2.7 Τεχνικές χαρακτηρισμού προϊόντων

### 2.7.1 Τεχνική Maldi-TOF<sup>[6],[5]</sup>

Η τεχνική Maldi-TOF είναι ιδιαίτερα γρήγορη και ακριβής τεχνική. Αναφέρεται στην επεξεργασία ενός δείγματος με λέιζερ. Το δείγμα περιβάλλεται με κατάλληλη μήτρα ώστε να μην αποικοδομείται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του, ιοντίζεται ή ατμοποιείται με τη βοήθεια του λέιζερ της τεχνικής και έπειτα ανιχνεύεται σε ανιχνευτή TOF (time of flight).

Η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να ανιχνεύσει πολυμερή, πρωτεΐνες και γενικότερα μεγαλομόρια που ξεπερνούν σε μοριακό βάρος τα 200.000 Daltons ( $MB > 200.000 \text{ Da}$ ).

Στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 13) παρουσιάζεται συνοπτικά η διάταξη της φασματοσκοπικής τεχνικής.



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης Maldi-TOF. Αριστερά της εικόνας εισέρχεται το δείγμα στον δειγματολήπτη (sample probe), διεγείρεται με ακτινοβολία από πηγή λέιζερ και έπειτα ωθείται με τη βοήθεια τάσης δυναμικού στο θάλαμο για ανάλυση (drift region). Ο ανιχνευτής (πράσινος κύκλος) συλλέγει τα αποτελέσματα και τα αποδίδει ψηφιακά.

Το δείγμα εισέρχεται σε θάλαμο κενού στη θέση του δειγματολήπτη (sample probe). Η δέσμη λέιζερ (συνήθως στην υπέρυθρης ή υπεριώδους περιοχής laser) η οποία είναι ευθυγραμμισμένη μέσω οπτικών φακών, ενεργοποιείται και χτυπάει το δείγμα (trigger).

Το δείγμα ιοντίζεται και εισέρχεται σε θάλαμο υψηλού δυναμικού τάσεως (κόκκινος θάλαμος) που το οδηγεί προς το φασματόμετρο και στις πλάκες εκτροπής (deflection plates).

Αυτές εκτρέπουν το δείγμα καταλλήλως και τα διάφορα συστατικά αυτού μεταβαίνουν στην περιοχή μετατόπισης όπου και διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζα/φορτίο ( $m/z$ ).

Όπως είναι διαχωρισμένο το δείγμα στα συστατικά του φτάνει στον ανιχνευτή (detector), ο οποίος δέχεται το σήμα.

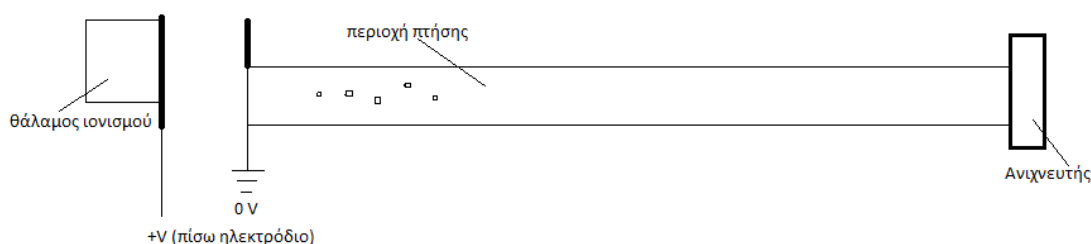
Για να «φτάσει» το σήμα ισχυρό σε ψηφιακή μορφή απαιτείται η παρεμβολή ενισχυτή (amplifier) σήματος και παλμοσκοπίου (oscilloscope). Έπειτα τα δεδομένα μπορούν να αναλυθούν στη γνωστή μορφή φάσματος.

### 2.7.2 Το φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσεως (TOFMS)

Η βασική αρχή του φασματομέτρου παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα(Εικόνα 14).Στη συγκεκριμένη διάταξη εφαρμόζεται δυναμικό της τάξεως των κV(συνήθως 5000V) στο πίσω ηλεκτρόδιο, ώστε τα ιόντα του δείγματος να εκδιωχθούν προς την περιοχή πτήσης. Στην περιοχή αυτή υπάρχει κενό και τα ιόντα δεν επιταχύνονται περαιτέρω .

Η βασική ιδέα αυτής της τεχνικής είναι η χρήση της μάζας των ιόντων για το διαχωρισμό του δείγματος στα συστατικά του. Εφόσον το δείγμα εισέρχεται με μία ταχύτητα  $v$  σε θάλαμο κενού, όλα τα ιόντα που το αποτελούν θα έχουν την ίδια κινητική ενέργεια .

Ωστόσο, όλα τα συστατικά του δείγματος δεν έχουν ίδιες μάζες. Άρα ,αν τα ιόντα έχουν ίδια ενέργεια αλλά διαφορετική μάζα τα ελαφρύτερα μόρια κινούνται πιο γρήγορα και τα βαρύτερα πιο αργά.Έτσι,γίνεται ο διαχωρισμός του δείγματος στα συστατικά του με μεγάλη ακρίβεια και σε σύντομο χρονικό διάστημα,βασιζόμενοι στη διαφορετική μάζα τους.



Εικόνα 14:Η βασική διάταξη του φασματόμετρου TOF-MS αποτελείται από το θάλαμο ιονισμού του δείγματος (συνήθως με πηγή λέιζερ),έπειτα το δείγμα εισέρχεται μεταξύ πλακών υψηλού δυναμικού και οδηγείται σε θάλαμο κενού όπου στο τέλος του διαχωρίζονται στα συστατικά του φτάνει στον ανιχνευτή μάζας.

### 2.7.3 Η χρήση της μήτρας στην τεχνική Maldi-TOF

Όπως προαναφέρθηκε η χρήση μήτρας είναι απαραίτητη στην συγκεκριμένη φασματοσκοπική τεχνική. Ο σκοπός χρήσης της μήτρας ποικίλει και μερικές περιπτώσεις απαραίτητης χρήσης της παρατίθενται στο εξής.

1. Απορρόφηση της ενέργειας της ακτίνας του laser, και επομένως αποφυγή αποικοδόμησης του δείγματος.
2. Συμμετέχει στην δημιουργία των ιόντων είτε σαν μέσο πρωτονίωσης(ανίχνευση κατιόντων) ή μέσο αποπρωτονίωσης (ανίχνευση ανιόντων).
3. Ανίχνευση συγκεντρώσεων της τάξης των picomoles

Επιπλέον μερικές ιδιότητες που πρέπει να έχει το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί ως μήτρα είναι:

1. Να είναι διαλυτή σε διάλυμα με το δείγμα.
2. Να έχει μεγάλο συντελεστή απορρόφησης στο συγκεκριμένο μήκος κύματος λειτουργίας του laser(π.χ. Pulsed laser beam  $N_2 = 337 \text{ nm}$ ).
3. Η μήτρα θα πρέπει να μην εμφανίζει χημική δραστηριότητα με το δείγμα.
4. Να έχει μικρή τάση εξάχνωσης

## 2.8 Η τεχνική NMR<sup>[7]</sup>

Η τεχνική NMR ή αλλιώς «φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού» είναι μέθοδος προσδιορισμού της δομής των μορίων. Χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό οργανικών ενώσεων που περιέχουν ως βασικά στοιχεία τους τον άνθρακα και το υδρογόνο στο μόριό τους. Δεν ακολουθούν όλα τα στοιχεία τις προϋποθέσεις για να μελετηθούν με τη συγκεκριμένη τεχνική. Οι πυρήνες που μπορούν να μελετηθούν είναι αυτοί με περιττό αριθμό πρωτονίων ή νετρονίων, οι οποίοι εξαιτίας αυτού του χαρακτηριστικού εκδηλώνουν μαγνητικές ιδιότητες ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ).

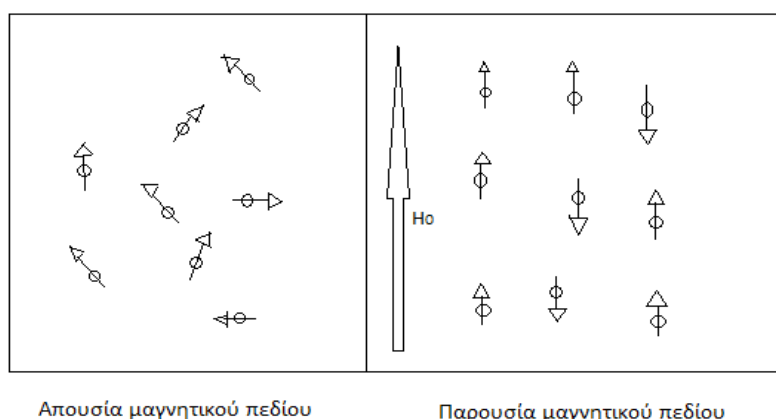
Με τη βοήθεια αυτής της φασματοσκοπικής τεχνικής δύναται η καταγραφή του σκελετού ανθράκων και υδρογόνων σε ένα μόριο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή σημασία της τεχνικής καθώς ο συνδυασμός της με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές (φασματομετρία μάζας, φασματοσκοπία υπερύθρου) να χαρτογραφεί πλήρως τη μορφή ενός μορίου.

### 2.8.1 Φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR

Οι περισσότεροι πυρήνες περιστρέφονται γύρω από κάποιο νοητό άξονα. Ένα φορτισμένο αντικείμενο που έχει κίνηση δημιουργεί μαγνητικό πεδίο γύρω του. Συνεπώς οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες ενός ατόμου που περιστρέφονται αποτελούν μικροσκοπικούς μαγνήτες.

Όταν αυτός ο μαγνήτης βρεθεί υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ( $H_0$ ) αλληλοεπιδρά μαζί του (Εικόνα 15). Αυτή την αλληλεπίδραση εκμεταλλεύεται η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για να αποδώσει τη δομή των μορίων.

Η πυρηνική κίνηση γύρω από άξονα είναι τυχαία απουσία πεδίου. Όταν όμως ο κινούμενος πυρήνας εισέλθει μεταξύ των πόλων ενός μαγνήτη, η κίνηση του αποκτά συγκεκριμένο προσανατολισμό. Έτσι, παραδείγματος χάριν ένα περιστρεφόμενος πυρήνας  $^1\text{H}$  μπορεί να αποκτήσει παράλληλο ή αντιπαράλληλο προσανατολισμό ως προς το μαγνητικό πεδίο στο οποίο έχει εισέλθει. Βέβαια στη φύση παίζει μεγάλο ρόλο και το ενεργειακό κόστος όταν υπάρχει μεταβολή μιας κατάστασης, με αποτέλεσμα να προτιμάται η παράλληλη προς το μαγνητικό πεδίο φορά του πυρήνα, λόγω χαμηλότερης ενέργειας.

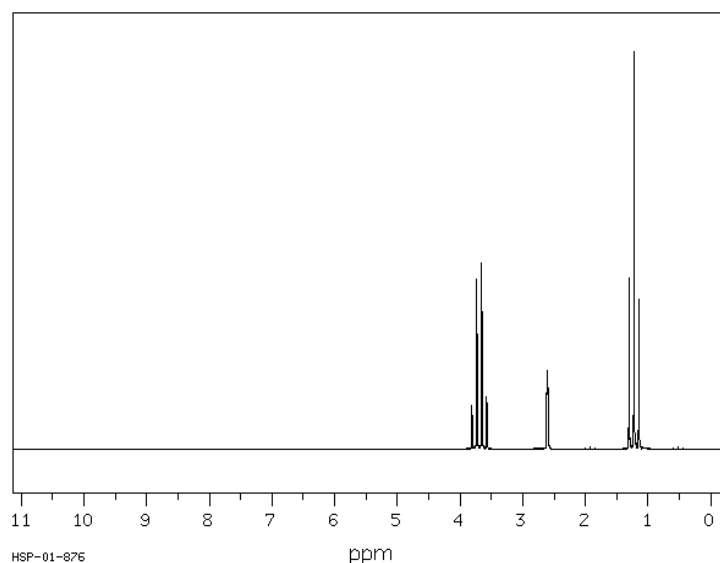


Εικόνα 15: Απουσία μαγνητικού πεδίου οι πυρήνες έχουν τυχαία κίνηση άξονα (αριστερή εικόνα). Παρουσία μαγνητικού πεδίου προσανατολίζονται είτε ομόρροπα είτε αντίρροπα με τη φορά του μαγνητικού πεδίου (συμβολίζεται με βέλος). Τα βέλη των αξόνων των πυρήνων είναι στην πλειοψηφία τους ομόρροπα του πεδίου, λόγω χαμηλότερης ενέργειας.

Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με κατάλληλη ενέργεια, ο πυρήνας απορροφά αυτή την ενέργεια και μεταβαίνει στην αντιπαράλληλη κατάσταση μιας και έχει κερδίσει ενέργεια. Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η μεταβολή από την ενεργειακά χαμηλότερη στην υψηλότερη κατάσταση οι πυρήνες έχουν «συντονιστεί» με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία. Αυτό που βοηθά στη χαρτογράφηση των μορίων είναι ότι οι πυρήνες των ατόμων που αποτελούν ένα μόριο έχουν διαφορετικό περιβάλλον. Κάθε στοιχείο γύρω από τον πυρήνα του έχει διαφορετικό πλήθος ηλεκτρονίων και διαφορετικό περιβάλλον ατόμων όταν βρίσκεται σε ένα μόριο.

Όταν λοιπόν ακτινοβοληθεί ένας πυρήνας με την κατάλληλη ενέργεια, εξαιτίας του τι «αισθάνεται» ο πυρήνας που μελετάται από το περιβάλλον του αποδίδει και διαφορετική κορυφή στο φάσμα NMR. Έτσι, όταν παρατηρούμε στο NMR τον πυρήνα του πρωτονίου ενός μορίου, ανάλογα με το περιβάλλον του κάθε πρωτονίου σε αυτό βλέπουμε και διαφορετική κορυφή. Τα πρωτόνια με ίδιο χημικό περιβάλλον καλούνται ισοδύναμα και εμφανίζουν κοινή κορυφή στο φάσμα.

Σε ένα φάσμα NMR ο άξονας των x αποδίδει τη μετατόπιση των κορυφών των πυρήνων (σε μονάδες ppm) σε σχέση με του πυρήνες ενός πρότυπου μορίου (π.χ. TMS), ενώ ο άξονας των y αποδίδει την ένταση των κορυφών αυτών (αυθαίρετες μονάδες). Επίσης είναι δυνατός ο υπολογισμός της αφθονίας σε πρωτόνια κάθε κορυφής στο φάσμα, με τον υπολογισμό του εμβαδού της. Οι κορυφές φαίνεται να είναι πολύ στενές λόγω χαμηλής διακριτικής ικανότητας, ωστόσο το εμβαδόν είναι υπολογίσιμο. Παρακάτω φαίνεται ένα στοιχειώδες φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της αιθανόλης (Εικόνα 16).

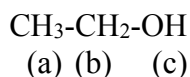


Εικόνα 16: Φάσμα πρωτονίου NMR αιθυλικής αλκοόλης. Πηγή: Spectral Database for Organic Compounds.

Το παραπάνω φάσμα  $^1\text{H}$  NMR αντιστοιχεί στο φάσμα αιθυλικής αλκοόλης. Αναγράφοντας τον συντακτικό τύπο του μορίου και ονομάζοντας κάθε είδος πρωτονίου, μπορούμε να αντιστοιχίσουμε τις κορυφές του φάσματος σε κάθε πρωτόνιο.



Η αντιστοίχιση των κορυφών με το είδος του πρωτονίου γίνεται λαμβάνοντας υπόψιν το χημικό περιβάλλον κάθε πρωτονίου και φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) .



Τύπος πρωτονίου	Μετατόπιση (ppm)
<b>a</b>	1,226
<b>b</b>	3.687
<b>c</b>	2.61

Πίνακας 1: Πίνακας στοιχείων φάσματος (Εικόνα 16). Πηγή: Spectral Database for Organic Compounds.

### 2.8.2 Το φαινόμενο «σχάση σπιν-σπιν»

Στην εικόνα του παραπάνω φάσματος, εύκολα διακρίνει κανείς πως η κορυφή που αντιστοιχεί σε κάθε είδος πρωτονίου δεν είναι μόνο μία, αλλά φαίνεται να είναι περισσότερες μαζεμένες πολύ κοντά. Αυτή η ιδιαιτερότητα οφείλεται στο φαινόμενο που καλείται «σχάση σπιν-σπιν». Όπως έχει αναφερθεί κάθε διαφορετικό είδος πρωτονίου (πυρήνα) εμφανίζει και μία διαφορετική κορυφή στο φάσμα NMR. Ωστόσο, πολύ συχνά παρατηρούνται πολλαπλές κορυφές για ένα είδος πρωτονίων, κάτι το οποίο αποδίδεται στην αλληλεπίδραση των πυρηνικών σπιν με γειτονικά άτομα. Με πιο απλά λόγια, ένας πυρήνας υδρογόνου (πρωτόνιο) ο οποίος κινείται γύρω από έναν άξονα, με ορισμένο προσανατολισμό και παρίσταται σε ένα μόριο δεν αλληλοεπιδρά μόνο με το πεδίο στο οποίο βρίσκεται. Υπάρχει αλληλεπίδραση τόσο με το πεδίο που το έχει προσανατολίσει, όσο και με γειτονικούς πυρήνες.

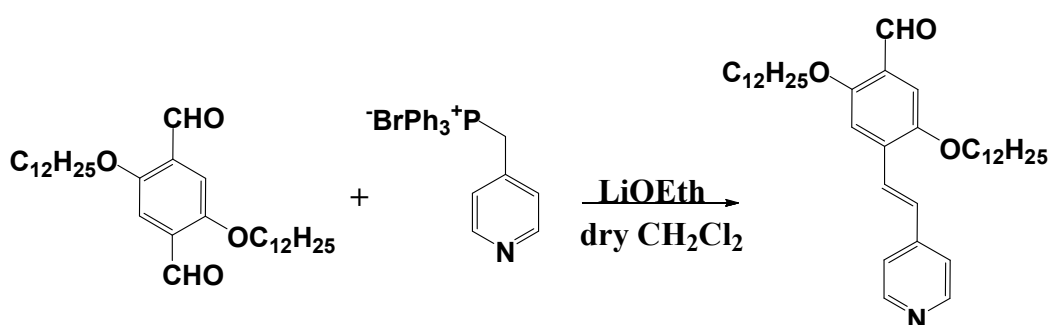
Ας μην ξεχνάμε πως κάθε πυρήνας που περιστρέφεται γύρω από έναν άξονα είναι ένας μικρός μαγνήτης. Εφόσον λοιπόν ο μικρός μαγνήτης αλληλεπιδρά με το ισχυρό πεδίο στο οποίο τον βάζουμε, θα αλληλεπιδρά και με γειτονικούς πυρήνες-μαγνήτες που βρίσκονται στην ίδια κατάσταση με αυτόν (προσανατολισμένοι).

Η αλληλεπίδραση των γειτονικών πυρήνων στην οποία αναφερόμαστε, εκφράζεται σε ένα φάσμα ως περεταίρω σχάση της απλής κορυφής που θα είχε ένα πυρήνας χωρίς γείτονα πυρήνα. Η απόσταση μεταξύ των κορυφών που δημιουργούνται ονομάζεται σταθερά σύζευξης ( $J$ ). Η τιμή της σταθεράς αυτής εξαρτάται από τη γεωμετρία του μορίου και έχει μονάδα μέτρησης το Hz.

## **Κεφάλαιο 3**

### **Πειραματικό Μέρος**

### 3.1 Σύνθεση της trans-pyr-1PV-CHO



Εικόνα 17: Αντίδραση τύπου Wittig για τη σύνθεση trans-pyr-1PV-CHO.

Πειραματική διάταξη:

Δίλαιμη σφαιρική (250ml), στρόφιγγα, μαγνητάκι, πώμα, αναδευτήρας

Πειραματική διαδικασία

Για την εκκίνηση της αντίδρασης έγινε προσθήκη αλδεΐδης (500 mgr) και φωσφονικού άλατος της πυριδίνης (432,2 mgr) στη σφαιρική υπό κενό.

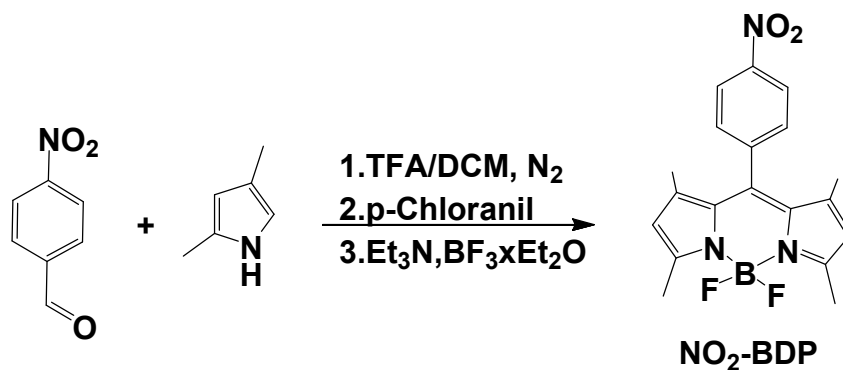
Ακολούθησε προσθήκη διαλύτη υπό ροή αργού και ανάδευση του διαλύματος μέχρι να διαλυθούν πλήρως τα στερεά. Έπειτα, διεξήχθη προσθήκη βάσης υπό ροή αργού στο μίγμα αντίδρασης και το σύστημα αφέθηκε κλειστό υπο ανάδευση για 2 ώρες.

Τέλος, έγινε έλεγχος της πορείας αντίδρασης ανά 30 λεπτά και παύση αυτής κατά την ολοκλήρωσή της.

Ακολούθησε εξουδετέρωση διαλύματος με υδατικό διάλυμα υδροχλωρίου 1M και εκχυλίσεις με νερό (τρεις φορές). Συλλογή οργανικής φάσης και απόσταξη του διαλύτη μέχρι ξηρού ολοκληρώνουν την λήψη προϊόντος από την αντίδραση.

Για τον πλήρη καθαρισμό του προϊόντος χρειάστηκαν δύο φιλτραρίσματα. Το πρώτο φιλτράρισμα έγινε με κολώνα silica και διαλύτη διχλωρομεθάνιο/εξάνιο, όπου συλλέχθηκε το μίγμα cis-trans από τη διαδικασία της αντίδρασης. Στο δεύτερο φιλτράρισμα πραγματοποιήθηκε κολώνα silica με toluene/ethyl acetate (95:5) για το διαχωρισμό των δύο ισομερών. Η επιβεβαίωση ότι το κλάσμα που ελήφθη ήταν το trans ισομερές προήλθε από το φάσμα NMR του κλάσματος

### 3.2 Σύνθεση της p-NO<sub>2</sub>-phenyl-bodipy



Εικόνα 18 : Αντίδραση σύνθεσης μορίου p-NO<sub>2</sub>-phenyl-bodipy.

Πειραματική διάταξη:

Δίλαιμη σφαιρική ,μαγνητακι ,αναδευτήρας, 2 πώματα, πιπετα για μπαμπλινγκ, επίθεμα screw thread,αλουμινόχαρτο

Πειραματική διαδικασία

Στη σφαιρική έγινε προσθήκη της αλδεϋδης(500 mgr),του πυρρολίου (724 mgr) και του διχλωρομεθανίου με πιπετα προσαρμοσμένη στο επίθεμα screw thread.Ακολούθησε διοχέτευση αζώτου μέσω της πιπέτας και bubbling για 15λεπτα.

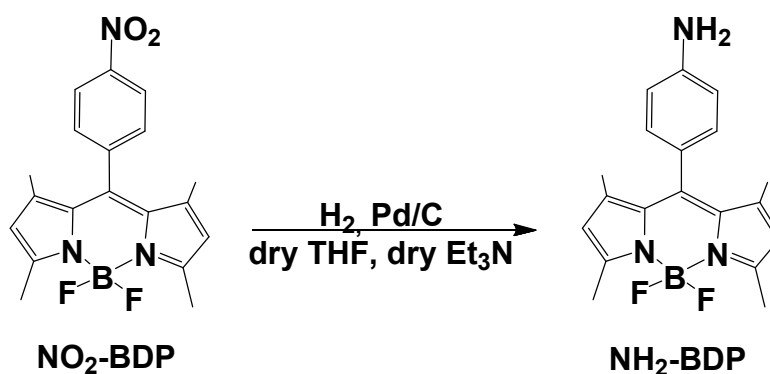
Τέλος, έγινε προσθήκη TFA (37,7 mgr) με το σύστημα υπο ανάδευση σε συνθήκες RT,overnight, κλειστο και σκεπασμένο στην ατμόσφαιρα αζώτου που δημιουργήθηκε.

Την επόμενη ημέρα προστέθηκε διχλωρομεθάνιο και p-chloranil (813,6 mgr) υπό ανάδευση για 30 λεπτά.

Στη συνέχεια προστέθηκε BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (8735,4 mgr)και Et<sub>3</sub>N (5692,2 mgr)με το σύστημα ανοιχτό και ανάδευση για 6 ώρες σε συνθήκες R,T.

Τέλος ,το διάλυμα εκχυλίστηκε τρεις φορές σε διχλωρομεθάνιο/νερό, ενώ ο πλήρης καθαρισμός του προϊόντος έγινε με φιλτράρισμα σε κολώνα silica και μίγμα διαλυτών διχλωρομεθάνιο/εξάνιο (1:1).

### 3.3 Σύνθεση της p-NH<sub>2</sub>-phenyl-bodipy



Εικόνα 19: Αναγωγική σύνθεση της p-NH<sub>2</sub>-phenyl-bodipy.

Πειραματική διάταξη :

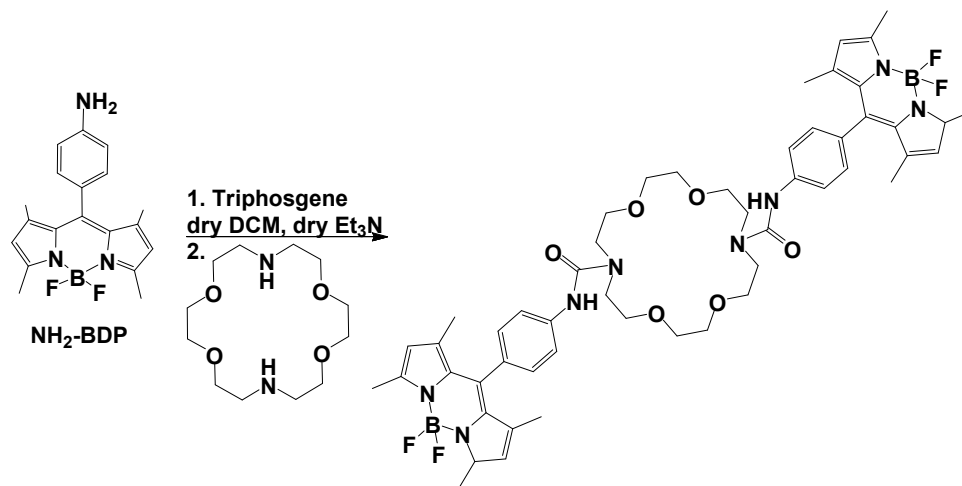
Διαιμη σφαιρική (100ml) ,μαγνητακι, threeway στροφιγγα,septum,αναδευτήρας, μπαλόνι

Πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκε κενό σε περιβάλλον αργού και προσθήκη 300mgr NO<sub>2</sub>-BDP στη σφαιρική φιάλη. Έπειτα, υπό αυτές τις συνθήκες έγινε προσθήκη THF ,Et<sub>3</sub>N και Pd/C (66 mgr). Ακολούθησε εφαρμογή μπαλονιού-H<sub>2</sub> κάνοντας κενό τρεις φορές ,ώστε να αποφευχθεί η αναρρόφηση του υδρογόνου που περιεχόταν στο μπαλόνι από το σύστημα άντλησης.

Το σύστημα αφέθηκε για 3 ώρες και έπειτα το διάλυμα περάστηκε από selite.Ακολούθησε ξέπλυμα και απόσταξη έως ξηρού.Ο πλήρης καθαρισμός του προϊόντος έγινε με φιλτράρισμα σε κολώνα silica και διαλύτη διχλωρομεθάνιο/εξάνιο (6:4).

3. 4 Σύνθεση του (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>- διαζο-18-crown-β-ether



Εικόνα 20: Σύνθεση του (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>-διαζο-18-crown-β-ether με χρήση τριφωσγένιου σε ξηρό διαλύτη διχλωρομεθάνιο και μικροποσότητα ξηρής τριαιθυλαμίνης.

Πειραματική διάταξη:

Διαιμη σφαιρική 100ml, μαγνητακι, three-way στρόφιγγα, septum ,αλουμινόχαρτο ,μαγνητακι ,αναδευτήρας

Πειραματική διαδικασία

Η πρακάτω αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια.

#### 1<sup>ο</sup> στάδιο

Σε σφαιρική φιάλη των 100ml έγινε προσθήκη 40mgr NH<sub>2</sub>-BDP και 4,7mgr carbonic acid ditrichloromethyl ether (triphosgene) υπό κενό και περιβάλλον αργού.

Στη συνέχεια προστέθηκε Et<sub>3</sub>N και διαλύτης υπό ροή αργού. Το διάλυμα αφέθηκε κλειστό υπό ανάδευση overnight.

#### 2<sup>ο</sup> στάδιο

Στο επόμενο στάδιο ,προστέθηκε το διαζο-18-crown-β-ether (14,5mgr) και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση.

Έγινε έλεγχος της πορείας αντίδρασης σε συχνό χρονικό διάστημα με την τεχνική TLC και την τεχνική Maldi.

Μετά τη συστηματική επίβλεψη της αντίδρασης, χρειάστηκαν 8 ημέρες για την ολοκλήρωσή της και την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος.

Στο τελικό στάδιο το προϊόν αποστήχθη από διχλωρομεθάνιο και έγινε πλήρης καθαρισμός με κολώνα silica και διαλύτη έκλουσης.

## **Κεφάλαιο 4**

### **Ανάλυση**

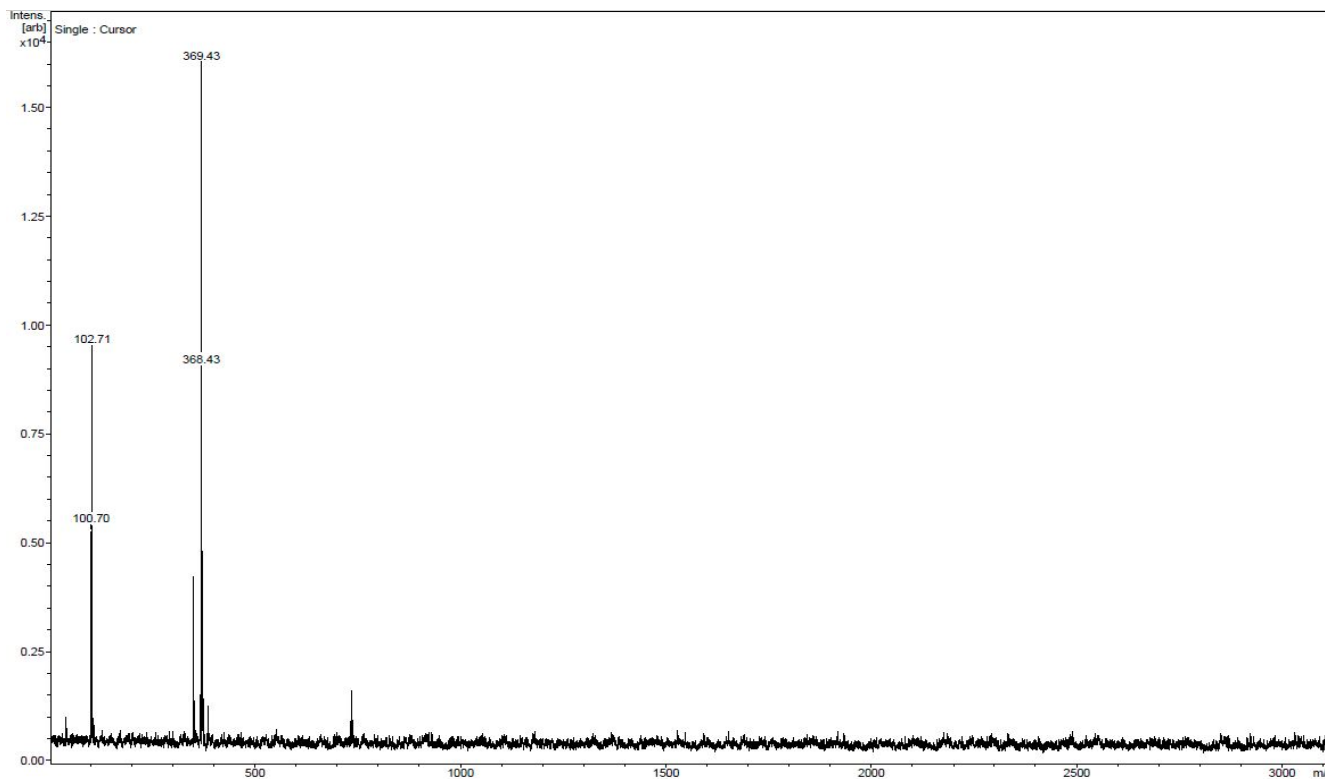
Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων που προέκυψαν από τις παραπάνω πειραματικές διαδικασίες έγινε με τις τεχνικές Maldi-TOF και  $H^1$  NMR. Η τεχνική Maldi-TOF βοήθησε στην ταυτοποίηση της μοριακής μάζας των προϊόντων που προέκυψαν από τις αντιδράσεις σύνθεσης. Ωστόσο, για την πλήρη ταυτοποίηση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική  $H^1$  NMR για την επιβεβαίωση της δομής των προϊόντων και του υπολογισμού της απόδοσης της αντίδρασης.

#### **4.1 Ανάλυση φασμάτων Maldi-TOF**

Στην παρακάτω ανάλυση παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν μέσω της τεχνικής Maldi-TOF για κάθε προϊόν.

##### **4.1.1 NO<sub>2</sub>-BDP Maldi-TOF**





Εικόνα 21: Φάσμα Maldi-TOF της *p*-NO<sub>2</sub>-phenyl-bodipy.

Η ταυτοποίηση ότι δημιουργήθηκε το επιθυμητό πορίον έγινε μέσω της τεχνικής Maldi-TOF. Σε αυτό το φάσμα βλέπουμε την αντίδραση με αριθμό (2).

Από τη συγκεκριμένη αντίδραση αναμένεται παραγωγή ενός μορίου με μορφή NO<sub>2</sub>-BDP, με μοριακό βάρος Mr= 369,17 amu. Το φάσμα Maldi αποδίδει το μοριακό ιόν της ένωσης που μελετάται, οπότε σύμφωνα με το μοριακό βάρος της ένωσης αναμενόταν κορυφή μοριακού ιόντος στα 368,17 amu .

Κοιτάζοντας το παραπάνω φάσμα είναι φανερή η ύπαρξη ισχυρής έντασης κορυφής ,με μάζα ιόντος στα 368,3.

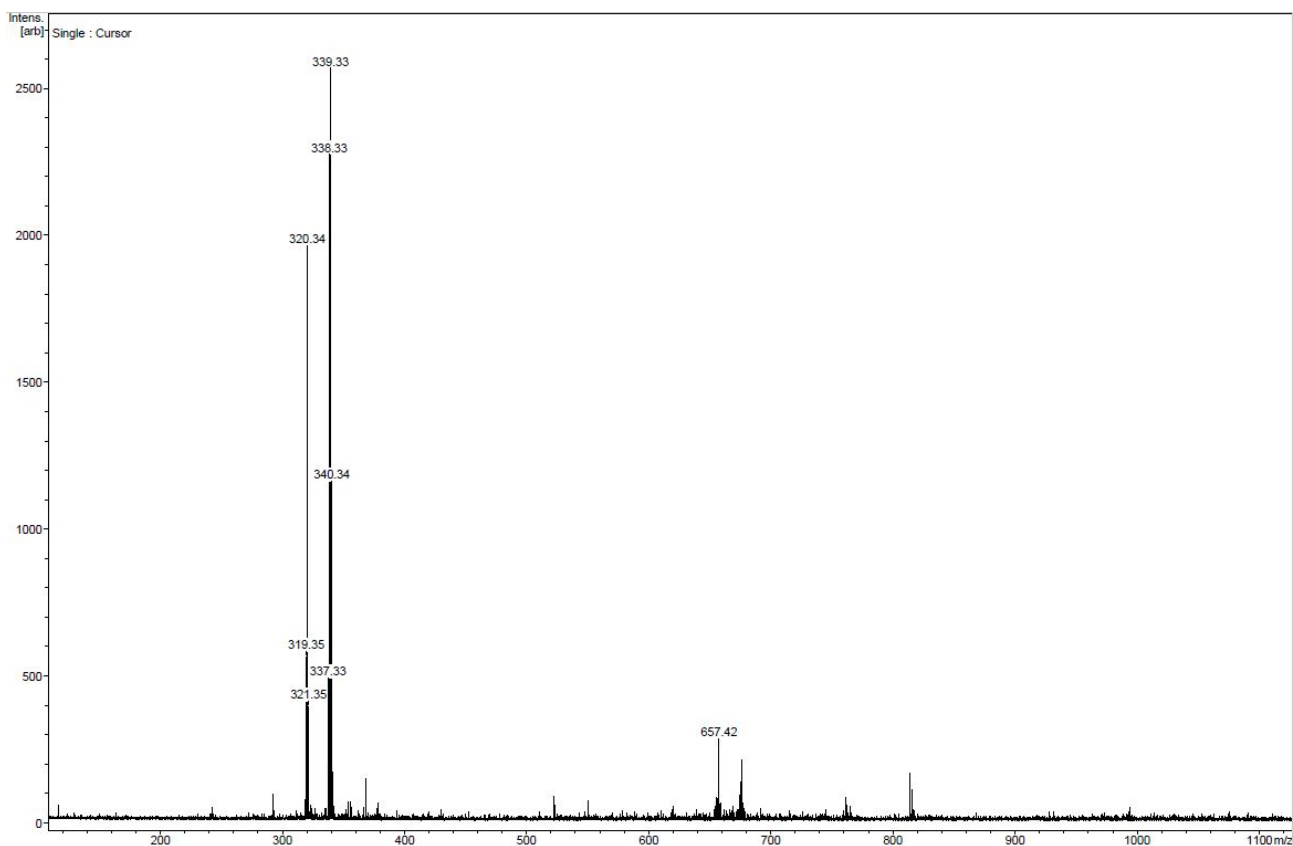
Εφόσον η απόκλιση της αναμενόμενης τιμής μάζας και της πειραματικής υπάγεται της τάξεως του πρώτου δεκαδικού ψηφίου (Πίνακας 2) μπορούμε να πούμε ότι το δείγμα που μελετήθηκε περιείχε την επιθυμητή ουσία.

Μάζα μοριακού ιόντος	Τιμή μάζας (amu)
Αναμενόμενη	369.17
Προκύπτουσα	<b>368,3</b>

Πίνακας 2: Πίνακας τιμών θεωρητικής και πειραματικής τιμής μάζας αντίστοιχα.

Επόμενο βήμα ήταν η περαιτέρω μελέτη του δείγματος για την καθαρότητα του δείγματος και τη διερεύνηση της δομής του μέσω της τεχνικής H<sup>1</sup> NMR.

#### 4.1.2 NH<sub>2</sub>-BDP Maldi-TOF



Εικόνα 22: Φάσμα Maldi-TOF της *p*-NH<sub>2</sub>-phenyl-bodipy.

Το μοριακό βάρος του μορίου NH<sub>2</sub>-BDP ισούται με Mr= 339.19 amu. Συνεπώς το αναμενόμενο μοριακό ιόν στο φάσμα Maldi-TOF θα ήταν Mr<sub>M</sub><sup>+</sup>= 338,19 amu.

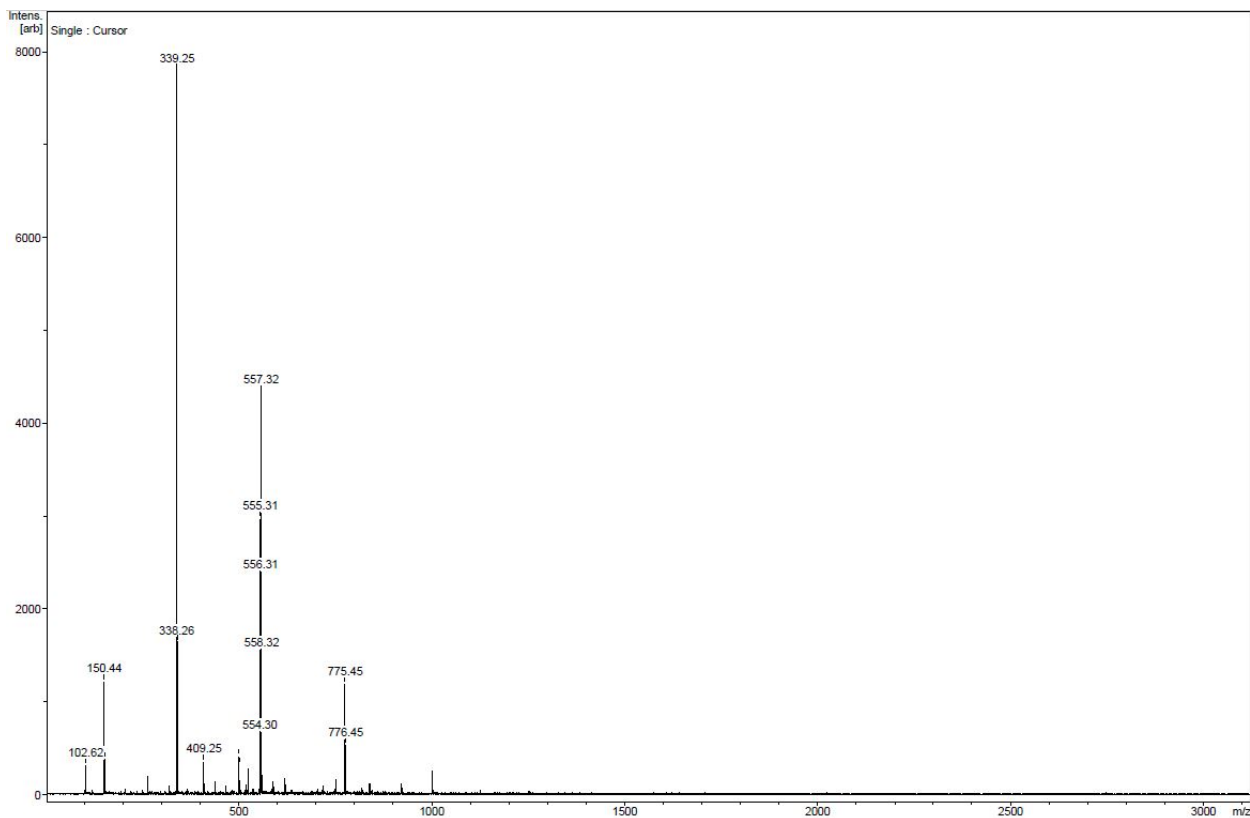
Συγκρίνοντας το θεωρητικά αναμενόμενο μοριακό βάρος του ιόντος με τις τιμές σε μάζα προς φορτίο του φάσματος βλέπουμε ότι υπάρχει ικανοποιητική αντιστοιχία. Στο φάσμα υπάρχει κορυφή σε υψηλή αφθονία με τιμή 338,33 amu.

Έτσι, πιστοποιείται η δημιουργία του επιθυμητού ανηγμένου προϊόντος NH<sub>2</sub>-bodipy.

#### 4.1.3 (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>- διαζο-18-crown-β-ether Maldi-TOF

Κατά τη διάρκεια της παρασκευής του μορίου BDP-NHCO- διαζο-18-crown-β-ether-NHCO-BDP λήφθηκαν δύο φάσματα Maldi-TOF. Το πρώτο λήφθηκε σε χρόνο 36 ωρών από την εκκίνηση της αντίδρασης, ενώ το δεύτερο φάσμα κατά το πέρας της αντίδρασης (8 ημέρες). Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η πειραματική διαδικασία της αντίδρασης διεξήχθη εις διπλούν, ώστε οι συνθήκες αντίδρασης να παραμείνουν αναλλοίωτες. Η λήψη των δύο φασμάτων έγινε σε τυχαίες χρονικές στιγμές, καθώς δεν ήταν απόλυτα γνωστό το χρονικό πέρας της συγκεκριμένης αντίδρασης.

Παρακάτω παρατίθενται τα δύο φάσματα στις αντίστοιχες χρονικές στιγμές της αντίδρασης.

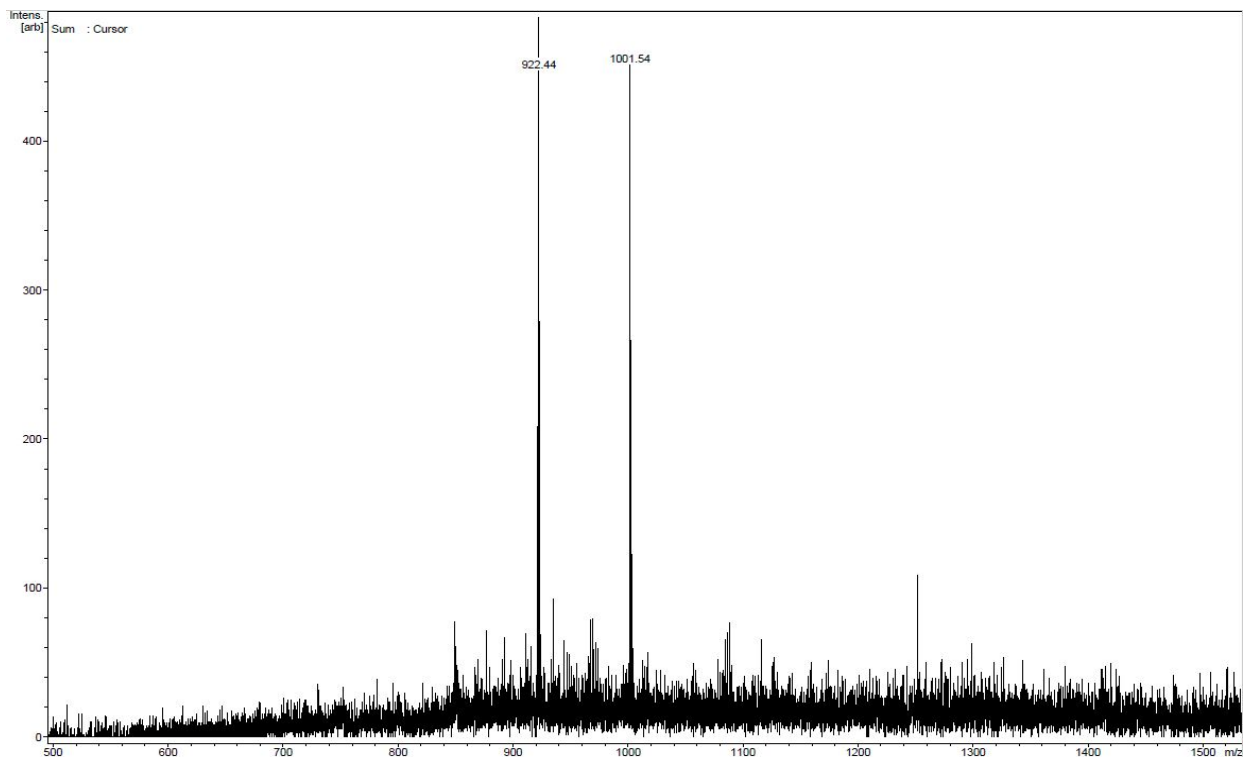


Εικόνα 23: Φάσμα Maldi-TOF του  $(\text{bodipy})_2\text{-(NHCO)}_2$ - διαζο-18-crown-β-ether σε πέρας αντίδρασης 36 ώρες.

Στο φάσμα που λήφθηκε σε χρονικό πέρας της αντίδρασης 3 ημέρες (Εικόνα 23) φαίνεται να υπάρχει υψηλή αφθονία του αρχικού αντιδρώντος με πειραματική μάζα  $M_{r_{\text{exp}}}=339,25$  amu, η οποία έρχεται σε συμφωνία με τη θεωρητική μάζα του μορίου ( $M_{r_{\text{NH}_2\text{-BDP}}}=339,19$  amu). Αυτό ήταν ένδειξη πως η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί, συνεπώς αυξήθηκε η χρονική διάρκεια ολοκλήρωσής της.

Το επιθυμητό μόριο έχει θεωρητικό μοριακό βάρος  $M_{r(\text{BDP-crown ether})}=980,70$  amu. Συνεπώς αναμενόταν κορυφή στο φάσμα μάζας κοντά στην τιμή των 979,70 amu.

Στο φάσμα που ελήφθη σε χρονικό πέρας αντίδρασης 8 ημέρες (Εικόνα 24) δεν φαίνεται η ύπαρξη αντίστοιχης κορυφής με την αναμενόμενη.



Εικόνα 24: Φάσμα Maldi-TOF του  $(bodipy)_2-(NHCO)_2$ - διαζο-18-crown-β-ether σε πέρας αντίδρασης 8 ημέρες.

Αυτό δικαιολογείται λαμβάνοντας υπόψιν πως το προϊόν είναι εύθραυστο στην έκθεσή του στο λέιζερ της πειραματικής τεχνικής που χρησιμοποιήθηκε.

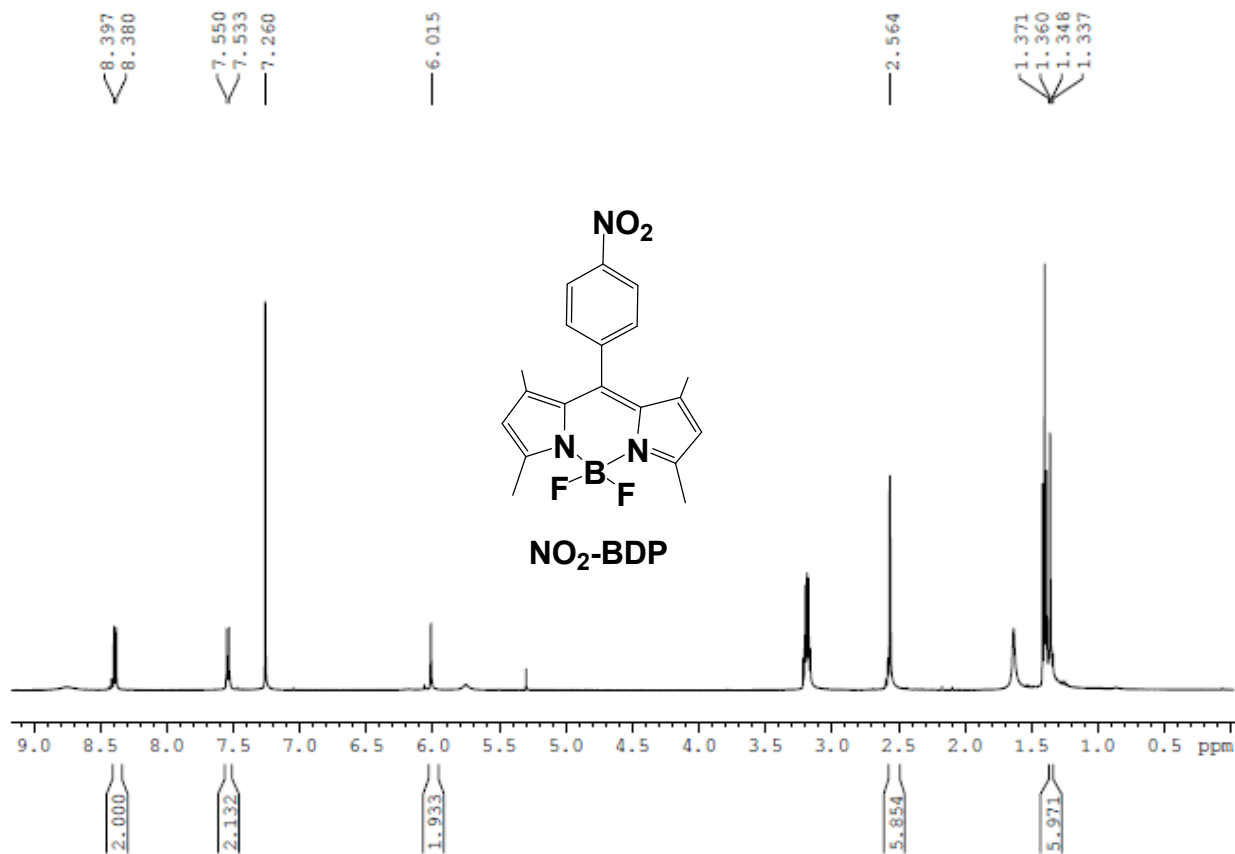
Ωστόσο, για την επιβεβαίωση της ύπαρξης προϊόντος ή μη, ελήφθη φάσμα  $H^1$  NMR του δείγματος της αντίδρασης.

## 4.2 Ανάλυση φασμάτων $H^1$ NMR

Στη συνέχεια παρατίθενται για κάθε προϊόν αντίδρασης το αντίστοιχο φάσμα  $H^1$  NMR και η ανάλυσή του.

Να σημειωθεί πως η ανάλυση όλων των πειραματικών τιμών των μετατοπίσεων αναλύθηκαν σε σύγκριση με τις θεωρητικές μετατοπίσεις πρωτονίων, όπως αυτές αποδίδονται στον Πίνακα 13.2 του συγγράμματος John McMurry, Οργανική Χημεία.

### 4.2.1 $NO_2$ -BDP $H^1$ NMR

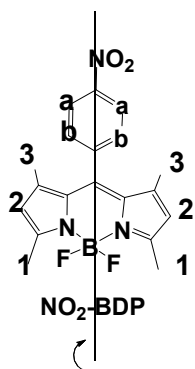


Εικόνα 25: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της  $p\text{-NO}_2\text{-phenyl-bodipy}$ .

Γνωρίζοντας από την προηγούμενη τεχνική ότι το δείγμα περιέχει το επιθυμητό μοριακό βάρος, αλλά μη γνωρίζοντας την ακριβή διάταξη των μορίων που το αποτελούν στο χώρο η τεχνική NMR είναι απαραίτητη για την ταυτοποίηση του μορίου.

Για την κατανόηση των φασμάτων NMR απαιτείται αντίληψη της γεωμετρίας και της συμμετρίας των προς μελέτη μορίων.

Πρώτο βήμα για την ταυτοποίηση του δείγματος είναι η εύρεση των ισοδύναμων πρωτονίων στο επιθυμητό μόριο. (Εικόνα 26).



Εικόνα 26: Συμμετρία  $p\text{-NO}_2\text{-phenyl-bodipy}$ . Το μόριο έχει άξονα συμμετρίας  $C_2$ , δηλαδή επιδέχεται περιστροφή κατά  $180$  μοίρες και παραμένει ακριβώς ίδιο με το αρχικό μόριο στη γεωμετρία.

Η ισοδυναμία των πρωτονίων προέρχεται από το περιβάλλον των ατόμων που τα πλαισιώνουν και εξαιτίας της συμμετρίας του μορίου. Έτσι, τα τρία πρωτόνια με τον αριθμό 1 της αριστερής μεριάς

της εικόνας είναι ισοδύναμα με αυτά της δεξιάς μεριάς ,λόγω του άξονα συμμετρίας C<sub>2</sub> και του επιπέδου συμμετρίας που περνάει από αυτόν στο μόριο ,αλλά και του περιβάλλοντος που δημιουργούν τα άτομα φθορίου. Με όμοια σκέψη σημειώνονται με ίδιο συμβολισμό τα πρωτόνια που είναι ισοδύναμα μεταξύ τους . Συνολικά στο μόριο υπάρχουν πέντε διαφορετικές κατηγορίες πρωτονίων (1,2,3,a,b).

Κάθε διαφορετική κατηγορία πρωτονίου,αποδίδει διαφορετική κορυφή στο φάσμα H<sup>1</sup> NMR.Συμφωνα με αυτή την παρατήρηση αναμένονται ιδανικά πέντε κορυφές στο φάσμα,για να ταυτοποιηθεί πλήρως το προϊόν της αντίδρασης.

Πιο συγκεκριμένα,

H(1) αναμένεται απλή κορυφή. Δεν υπάρχουν γειτονικά πρωτόνια.Καμία περαιτέρω σχάση.

H(2) αναμένεται απλή κορυφή .Δεν υπάρχουν γειτονικά πρωτόνια.Καμία περαιτέρω σχάση.

H(3) αναμένεται απλή κορυφή Δεν υπάρχουν γειτονικά πρωτόνια.Καμία περαιτέρω σχάση.

H(a) αναμένεται διπλή κορυφή,λόγω σχάση με τα γειτονικά πρωτόνια (b) .

*Ισχύει ο κανόνας n+1 ,όπου n το πλήθος γειτονικών πρωτονίων και n+1 ο αριθμός πολλαπλότητας της κορυφής.*

H(b) αναμένεται διπλή κορυφή ,λόγω του γειτονικού πρωτονίου (a).

*Ισχύει ο κανόνας n+1 ,όπου n το πλήθος γειτονικών πρωτονίων και n+1 ο αριθμός πολλαπλότητας της κορυφής.*

Επιπλέον, ανάλογα με τα άτομα και τη μορφή των δεσμών που περιβάλλουν τα πρωτόνια, οι κορυφές στις οποίες αυτά εμφανίζονται φέρουν μετατόπιση (chemical shift),που μετράται σε ppm. Έτσι, τα πρωτόνια που βρίσκονται δίπλα σε άνθρακα με υποκαταστάτη –NO<sub>2</sub> ομάδα θα βρίσκονται σε υψηλότερη μετατόπιση σε σχέση με αυτά που βρίσκονται σε βυνιλικούς άνθρακες.

Κοιτάζοντας το φάσμα υπάρχουν οχτώ διαφορετικές κορυφές ,δηλαδή οχτώ διαφορετικά είδη πρωτονίου(Πίνακας 3).

Πολλαπλότητα κορυφής	Chemical Shift
quartet	1.337
	1.348
	1.360
	1.371
singlet	1.6
singlet	2.564
triplet	1.150
singlet	6.015
singlet	7.260
doublet	7.533
	7.550
doublet	8.380
	8.397

Πίνακας 3: Στοιχεία φάσματος <sup>1</sup>H NMR p-NO<sub>2</sub>-phenyl-bodipy.

Αντιστοιχίζοντας τις αναμενόμενες με τις πειραματικές κορυφές, λαμβάνοντας υπόψιν τους παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω έχουμε ότι:

1<sup>η</sup> τετραπλή : αντιστοιχεί στα πρωτόνια (3) των μεθυλίων .Παρότι αυτή η κορυφή αναμενόταν απλή προέκυψε να είναι τετραπλή. Η περεταίρω σχάση της κορυφής οφείλεται σε διαλύτη που είχε εξατμιστεί πλήρως και η μετατόπιση των πρωτονίων του συνέπιπτε με αυτή των H(3).

1<sup>η</sup> απλή κορυφή στα 1.6 ppm αντιστοιχεί σε πρόσμιξη του δείγματος.

2<sup>η</sup> απλή κορυφή στα 2.564 ppm αντιστοιχεί στα πρωτόνια(1) του μορίου.

1<sup>η</sup> τριπλή κορυφή στα 1,150 ppm αντιστοιχεί επίσης σε πρόσμιξη του δείγματος.

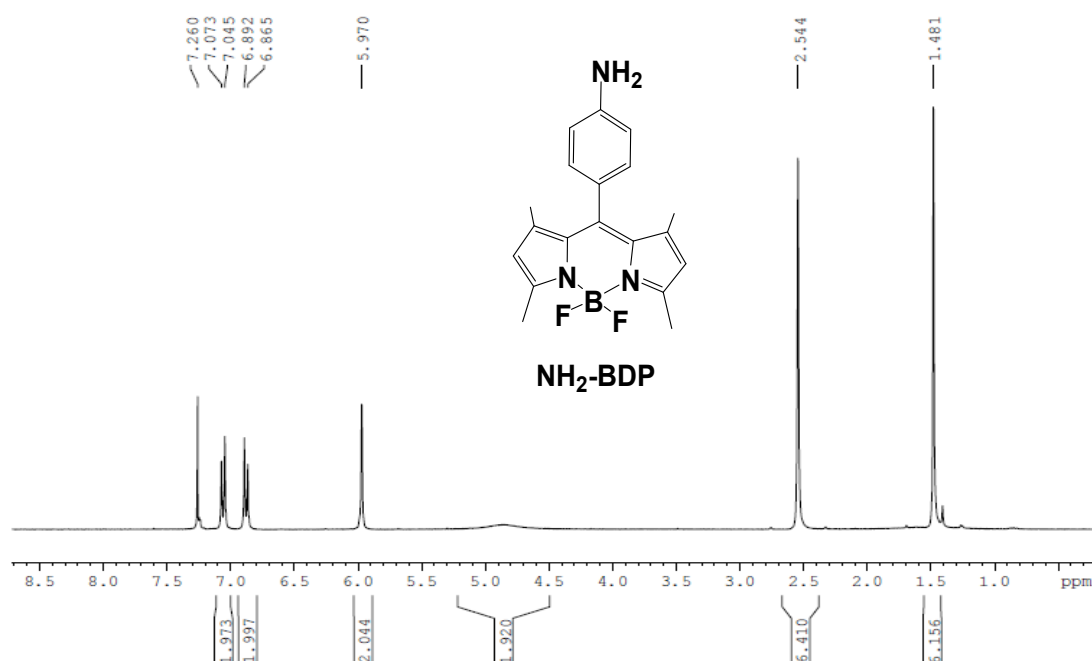
3<sup>η</sup> απλή κορυφή στα 6.015 ppm αντιστοιχεί στα πρωτόνια (2) του μορίου.

4<sup>η</sup> απλή κορυφή στα 7.260ppm αντιστοιχεί στα πρωτόνια του διαλύτη (δευτεριωμένο χλωροφόρμιο)<sup>2</sup>

Οι επόμενες δύο διπλές κορυφές οφείλονται στα πρωτόνια του βενζολικού δακτυλίου (a,b). Τα πρωτόνια (a),εξαιτίας του γειτονικού άνθρακα που έχει νίτρο ομάδα ,μετατοπίζονται σε μεγαλύτερα ppm. Συνεπώς, η 1<sup>η</sup> διπλή κορυφή στα 7.533 και 7.550 ppm αντιστοιχεί στα (b) πρωτόνια ,ενώ της 2<sup>ης</sup> διπλής κορυφής 8.380 και 8.397 ppm αντιστοιχεί στα (a) πρωτόνια.

Να επισημανθεί πως κάτω από κάθε κορυφή πρωτονίου στο φάσμα έχει υπολογιστεί το ολοκλήρωμά της. Το ολοκλήρωμα των κορυφών στο φάσμα δείχνει πόσα πρωτόνια έχουν υποστεί σχάση στην εκάστοτε μετατόπιση. Για να γίνει η παραπάνω αντιστοιχία, λήφθηκε υπόψιν και αυτή η παράμετρος ,η οποία επιβεβαιώνει τη σωστή ταξινόμηση των πρωτονίων από την αναμενόμενη μοριακή δομή στο φάσμα.

#### 4.2.2 NH<sub>2</sub>-BDP H<sup>1</sup> NMR



Εικόνα 27: Φάσμα <sup>1</sup>H NMR p-NH<sub>2</sub>-phenyl-bodipy.

<sup>2</sup> Εμφανίζεται στα 7.263 ppm.Database:Spectral Database for Organic Compounds.

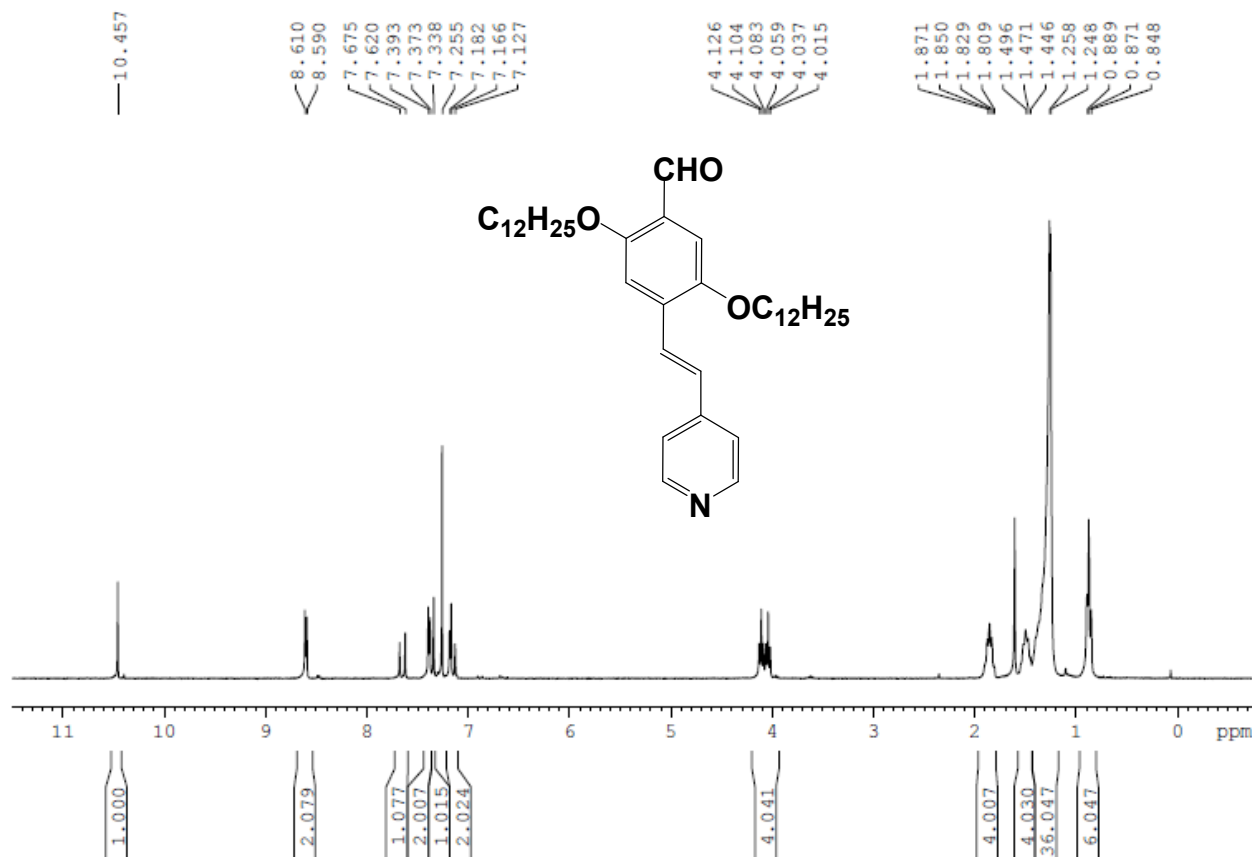
Το παραπάνω φάσμα αντιστοιχεί στο μόριο της NH<sub>2</sub>-BDP. Η ανάλυση αυτού του φάσματος δεν θα γίνει διεξοδικά, καθώς έχει ήδη γίνει για το φάσμα της NO<sub>2</sub>-BDP.

Όπως εύκολα διακρίνεται, αυτό το μόριο έχει την ίδια συμμετρία με της NO<sub>2</sub>-BDP. Η μοναδική διαφορά μεταξύ των δύο μορίων –άρα και των φασμάτων τους- είναι ο αμινο-υποκαταστάτης της πάρα-θέσης του βενζολίου. Πράγματι, η μόνη διαφορά των φασμάτων βρίσκεται στην ευρεία κορυφή που εμφανίζεται από 4,5 - 5,2 ppm, η οποία αντιστοιχεί στα πρωτόνια της αμινομάδας του μορίου.

Όποια διαφορά εμφανίζεται μεταξύ των δύο φασμάτων, είναι εξαιτίας των προσμίξεων που υπάρχουν και τυχόν παρουσίας διαλύτη στο ένα από τα δύο φάσματα.

#### 4.2.3 trans-pyr-1PV-CHO H<sup>1</sup> NMR

Κατά τη διαδικασία της αντίδρασης παραγωγής του αλδευδικού προϊόντος, παράγονται τόσο το cis όσο και το trans ισομερές της αλδεύδης. Παρά τον διαχωρισμό των δύο ισομερών μέσω της χρωματογραφίας στήλης με silica gel, έγινε επιβεβαίωση της επιτυχούς απομόνωσης του trans ισομερούς με την τεχνική H<sup>1</sup> NMR.



Εικόνα 28: Φάσμα <sup>1</sup>H NMR trans-pyr-1PV-CHO.



Στο παραπάνω φάσμα απεικονίζεται το «αποτύπωμα» του αλδευδικού προϊόντος. Αναλυτικότερα, οι κορυφές που εμφανίζονται είναι οι εξής :

Πολλαπλότητα κορυφής	Χημική μετατόπιση (ppm)
τριπλή	0,848
	0,871
	0,889
διπλή	1,248
	1.258
τριπλή	1.446
	1.471
	1.496
τετραπλή	1.809
	1.829
	1.850
	1.871
εξαπλή	4.015
	4.037
	4.059
	4.083
	4.104
	4.126
τριπλή	7.127
	7.166
	7.182
απλή	7.255
τριπλή	7.338
	7.373
	7.393
διπλή	7.620
	7.675
διπλή	8.590
	8.610
απλή	10.457

*Πίνακας 3: Πίνακας αναλυτικής αναγραφής των χημικών μετατοπίσεων για κάθε μορφή σχάσης των αντίστοιχων κορυφών τους.*

Κοιτάζοντας το μόριο της αλδεΐδης που παρήχθη θα αντιστοιχίσουμε τις κορυφές που αναμένονται θεωρητικά από το μόριο με τις πειραματικές κορυφές του φάσματος.

Από το παραπάνω μόριο αναμένονται κορυφές πρωτονίων από 7-9 ppm που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των δύο βενζολικών δακτυλίων και φαίνεται να υπάρχουν πειραματικά στο συγκεκριμένο εύρος τιμών. Η ομάδα των βενζολικών πρωτονίων εμφανίζεται στα φάσματα σαν τουλάχιστον διπλές κορυφές με μικρή σταθερά σύζευξης. Αυτός ο τύπος κορυφών υπάρχει στο διάστημα των 7-9 ppm όπως φαίνεται στο διάγραμμα, ωστόσο μέσα σε αυτή την ομάδα εμφανίζεται και μια απλή κορυφή στα 7.255 ppm. Αυτή η κορυφή σύμφωνα με βιβλιογραφική βάση δεδομένων αντιστοιχεί στο διαλύτη (Υποσημείωση 2, σελ.37).

Μια ακόμη ομάδα που αναμένεται να εμφανίζεται είναι πολλαπλές κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των υδρογονανθρακικών αλυσίδων. Οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες του μορίου περιέχουν απλούς δεσμούς σύνδεσης των ανθράκων, συνεπώς αυτή η ομάδα κορυφών αναμένεται σε χαμηλά ppm. Τα πρωτόνια που αντιστοιχούν στις δύο αυτές αλυσίδες του μορίου εμφανίζονται στο παραπάνω φάσμα από 1-4 ppm ως διπλές, τριπλές ή και πολλαπλές κορυφές λόγω των γειτονικών πρωτονίων τους στην αλυσίδα.

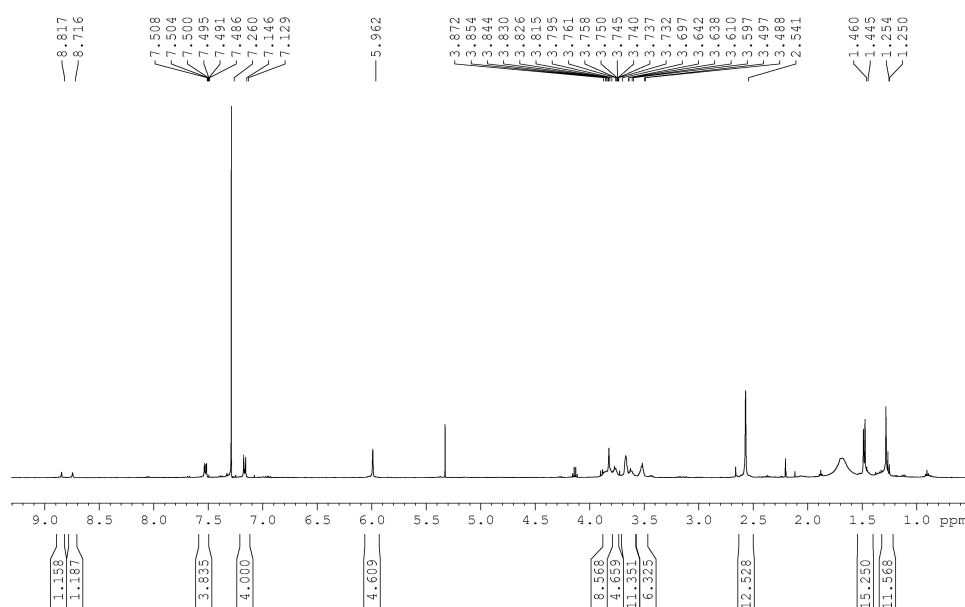
Τα αλδευδικά πρωτόνια αναμένονται ως μία απλή κορυφή, η οποία και εμφανίζεται σε υψηλά ppm στο φάσμα, λόγω του διπλού δεσμού άνθρακα-οξυγόνου στον οποίο συμμετέχει ο άνθρακας που το περιέχει (10.457 ppm).

Τέλος, αναμένονται δύο διπλές κορυφές που αντιστοιχούν στα βινυλικά πρωτόνια πάνω στο διπλό δεσμό, θεωρητικά σε εύρος 4,5-6,5 ppm<sup>3</sup>. Στο συγκεκριμένο εύρος υπάρχει ομάδα πολλαπλών κορυφών η οποία περιέχει δύο διπλές κορυφές. Ωστόσο, υπάρχει ακόμη μια διπλή κορυφή η οποία μπορεί να οφείλεται σε περαιτέρω σχάση με άλλους μη γειτονικούς πυρήνες ή σε κάποια πρόσμιξη που τυχαίνει να εμφανίζεται σε κοντινή μετατόπιση.

Για να ταυτοποιηθεί η απομόνωση του trans ισομερούς έπρεπε να υπολογιστεί η σταθερά σύζευξης των κορυφών των δύο πρωτονίων του δεσμού. Σύμφωνα με την γεωμετρία του μορίου, το cis ισομερές έχει μικρότερη σύζευξη από το trans. Αυτό συμβαίνει διότι η απόσταση των πρωτονίων στην τελευταία διάταξη είναι μεγαλύτερη από την πρώτη. Συνεπώς και η σταθερά σύζευξης που είναι ανάλογη της απόστασης των πυρήνων θα είναι αντίστοιχα μεγαλύτερη στο trans ισομερές. Η trans ισομέρεια του διπλού δεσμού επιβεβαιώθηκε μέσω της σταθεράς σύζευξης *J* η οποία βρέθηκε ίση με 16.5 Hz -υπολογίστηκε από το πρόγραμμα topspin- για τα δύο πρωτόνια.

#### 4.2.4 (BDP)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>- διαζο-18-crown-β-ether <sup>1</sup>H NMR

Το φάσμα <sup>1</sup>H NMR αυτού του μορίου είναι πολυπλοκότερο σε σχέση με τα προηγούμενα, λόγω της πολυπλοκότητας του μορίου. Αυτό που διευκολύνει τη μελέτη αυτού του μεγαλομορίου είναι οι άξονες συμμετρίας που έχει. Στη συνέχεια παρουσιάζεται το φάσμα πρωτονίου <sup>1</sup>H NMR (Εικόνα 29) και γίνεται ανάλυσή του.

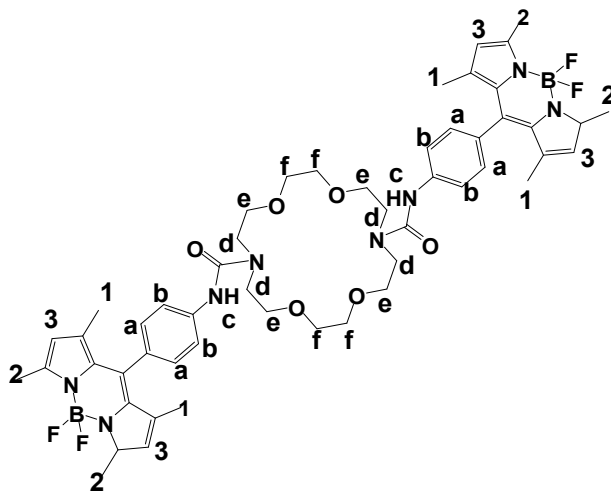


<sup>3</sup> John McMurry, Οργανική Χημεία Πίνακας 13.2

Εικόνα 29: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του  $(\text{BDP})_2\text{-(NHCO)}_2\text{- διαζο-18-crown-}\beta\text{-ether}$ .

Το φάσμα αποτελείται από πολλές κορυφές εκ των οποίων υπάρχουν δύο ομάδες κορυφών με πολλαπλές σχάσεις. Η πρώτη ομάδα βρίσκεται από 3.488-3.872 ppm και η δεύτερη από 7.486-7.508 ppm. Η πρώτη ομάδα περιέχει τέσσερα διαφορετικά είδη πρωτονίων τα οποία αντιστοιχούν στα πρωτόνια του αιθερικού στέμματος, ενώ η δεύτερη ομάδα αντιστοιχεί σε πρωτόνια των αρωματικών δακτυλίων της bodipy.

Για την ανάλυση του φάσματος χρειάζεται να λάβουμε υπόψιν μας την γεωμετρία του μορίου και την ισοδυναμία μεταξύ των πρωτονίων. Στο παρακάτω σχήμα έχουν σημειωθεί τα ισοδύναμα πρωτόνια, λαμβάνοντας υπόψιν τη συμμετρία του μορίου και το χημικό περιβάλλον κάθε πρωτονίου (Εικόνα 30).



Εικόνα 30: Το μόριο  $(\text{BDP})_2\text{-(NHCO)}_2\text{- διαζο-18-crown-}\beta\text{-ether}$  αποτελείται από πολλά διαφορετικά είδη πρωτονίων. Κάθε κοινό είδος (ισοδύναμοι πυρήνες) σημειώνεται με διαφορετικό συμβολισμό.

Καταγράφοντας τις πληροφορίες του φάσματος έχουμε τον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4).

Σχάση κορυφής	Χημική μετατόπιση (ppm)
διπλή	1.250
	1.254
διπλή	1.445
	1.460
απλή	2.541
πολλαπλές	3.488-3.872
απλή	5.962
διπλή	7.129
	7.146
απλή	7.260
πολλαπλές	7.486-7.508
απλή	8.716
απλή	8.817

Πίνακας 4: Στοιχεία μετατόπισης φάσματος NMR για το μόριο  $(\text{BDP})_2\text{-(NHCO)}_2\text{- διαζο-18-crown-}\beta\text{-ether}$ .

Η πρώτη διπλή κορυφή (1.250,1.254 ppm) εμφανίζεται σε χαμηλή μετατόπιση και οφείλεται στα πρωτόνια των μεθυλίων 1.

Η πρώτη απλή κορυφή (2.541 ppm) οφείλεται στα μεθυλικά πρωτόνια 2, τα οποία έχουν υποστεί μεγαλύτερη μετατόπιση λόγω των ατόμων φθορίου που «βλέπουν».

Η επόμενη ομάδα κορυφών (3.488-3.872 ppm) αντιστοιχίζεται στα πρωτόνια του αιθέρα στέμμα.

Η δεύτερη απλή κορυφή (5.962 ppm) οφείλεται στα πρωτόνια 3 τα οποία βρίσκονται πάνω σε διπλό δεσμό.

Η τρίτη διπλή (7.129, 7.146 ppm) οφείλεται σε σχάση τύπου «W» των πρωτονίων b με τα πρωτόνια c.

Η δεύτερη ομάδα πολλαπλών (7.486-7.508 ppm) οφείλεται στη σχάση των αρωματικών πρωτονίων a,b.

Οι δύο τελευταίες απλές κορυφές (8.716, 8.817 ppm) αντιστοιχούν στα αμιδικά πρωτόνια c.

## **Κεφάλιο 5**

### **Συμπεράσματα**

Ο στόχος που επετεύχθη στην παρούσα εργασία ήταν σύνθεση της τετράδας ZnTPP-trans-pyr-1PV-CHO-(BDP)<sub>2</sub>(NHCO)<sub>2</sub>- διαζο-18-crown-β-ether. Όλες οι αντιδράσεις δεν ξεπέρασαν σε χρονική διάρκεια αυτή των δύο(2) ημερών ,εκτός της τελευταίας αντίδρασης για την παραγωγή του μορίου (bodipy)<sub>2</sub>-(NHCO)<sub>2</sub>-crown ether η οποία διήρκησε 8 ημέρες. Αυτό που δυσκόλεψε τη διαδικασία πραγμάτωσης του τελικού στόχου ήταν η καθαρότητα των προϊόντων σε κάθε αντίδραση.

Οι αντιδράσεις που περιείχαν το μόριο της bodipy εμφάνιζαν πολλά παραπροϊόντα στο πέρας κάθε αντίδρασης. Για αυτό το λόγο χρειάστηκαν αρκετά φιλτραρίσματα με διαφορετικής πολικότητας διαλύτες για το όσο δυνατόν καθαρότερο προϊόν κάθε φορά. Παρά τη διαδικασία του φιλτραρίσματος, στο φάσμα <sup>1</sup>H NMR που παρουσιάζεται στο τμήμα της ανάλυσης, υπάρχουν αρκετές προσμίξεις .

Συνοψίζοντας ,η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των προϊόντων της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας συνέβαλε στο συνδυασμό των παραχθέντων μορίων για τη δημιουργία μιμητικού μοντέλου της φωτοσύνθεσης. Αυτό που αναμένεται είναι να μελετηθεί ο συνδυασμός τους σε ένα ενιαίο σύστημα για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη συμπεριφορά του κάθε μορίου μέσα στο σύστημα.

## **Κεφάλαιο 6**

### **Βιβλιογραφία**

- [1] Vaidhyanathan Ramamurthy, Kirk Schanze, *Organic Photochemistry and Photophysics*, Chapter 1 , 2006.
- [2] Chandra B. KC, Francis D'Souza , *University of North Texas*, “Design and photochemical study of supramolecular donor–acceptor systems assembled via metal–ligand axial coordination”,2016, pg:104–141
- [3] Mirco Natali and Franco Scandola,“Supramolecular Artificial Photosynthesis”, 2016, Chapter 1.
- [4] John M. Olson, “CHLOROPHYLL ORGANIZATION IN GREEN *PHOTOSYNTHETIC BACTERIA*” ,Elsevier/North-Holland Biomedical Press, 1980,Chapter 1,pg: 33 -51.
- [5] Apostolos Spyros, University of Crete,Department of Chemistry,Σημειώσεις μαθήματος Polymer Chemistry.
- [6]John McMurry ,*Οργανική Χημεία* ,Κεφάλαιο 13.
- [7] Daniel C. Harris, «Ποσοτική χημική ανάλυση», Τόμος Β, Κεφάλαιο 22.
- [8] Πόπη Καβελάκη,Μαρία φουσκάκη, ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ,Ηράκλειο 2017.