

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

***ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Zn^{2+}) ΓΙΑ «LEC», ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ
ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ (Al^{3+}) ΓΙΑ «ΑΥΤΟΟΡΓΑΝΩΣΗ» ΚΑΙ «ΜΕΤΑΦΟΡΑ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ / ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ»***

ΜΠΑΓΑΚΗ ΑΝΘΟΥΛΑ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ. ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2017

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTEMENT OF CHEMISTRY
GENERAL POSTGRADUETE PROGRAM
LABORATORY OF BIOINORGANIC CHEMISTRY



MASTER THESIS

***ZINC PORPHYRINS FOR “LECs”, ALUMINUM PORPHYRINS FOR
“SELF-ASSEMBLING” AND “ENERGY / ELECTRON TRANSFER”***

BAGAKI ANTHOULA

MASTER THESIS SUPERVISOR: ATHANASIOS G. COUTSOLELOS

HERAKLION, JULY 2017

Στην οικογένεια μου...

Στον Αντώνη...

Στη θεία Μαρία...

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ. ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ

Καθηγητής (Επιβλέπων), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Α. ΑΓΓΑΡΙΔΗΣ

**Επίκουρος καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο
Θεσσαλονίκης**

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ Γ. ΚΥΜΑΚΗΣ

Καθηγητής, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Τ.Ε.Ι. Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ:

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε από τον Ιανουάριο 2015 έως τον Απρίλιο 2017, στο εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον καθηγητή μου κ. Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο, για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την εργασία μου στο εργαστήριο και να γίνω μέλος της ερευνητικής του ομάδας, καθώς και για τη στήριξη και τις συμβουλές που πάντα με προθυμία μου έδινε. Εύχομαι να στάθικα αντάξια των προσδοκιών του.

Επιπλέον, θα ήθελα ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής, κ. Παναγιώτη Α. Αγγαρίδη και κ. Εμμανουήλ Γ. Κυμάκη, που δέχτηκαν να βρίσκονται σ' αυτή τη θέση.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στα μέλη του εργαστηρίου Βιοανόργανης Χημείας, και συγκεκριμένα τους Δρ. Χαραλαμπίδη Γεώργιο, Δρ. Λαδωμένου Καλλιόπη, Δρ. Στάγγελ Χριστίνα Επιστήμη, Δρ. Ζερβάκη Γαλάτεια, Καρίκη Κωνσταντίνο, Νικολάου Βασίλη, Χαρισιάδη Αστέριο, Λάνδρου Γεώργιο, Μαργιώλα Σοφία, Νικηφόρου Αγάπη, Πέτρου Αθανασία, Γιαννούδη Εμμανουήλ, Γλυμενάκη Ελένη, Παναγιωτάκη Στυλιανό, Χρυσό Εμμανουήλ, καθώς και στη Δασκαλάκη Σταματία. Τους ευχαριστώ για τη βοήθεια και τη συμπαράσταση τους, για το ευχάριστο κλίμα, για όσα μου έμαθαν...

Πρώτα και πάνω από όλα όμως οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, Θωδωρή, Ευαγγελία και Άρτεμις, οι οποίοι υπήρξαν η κινητήριος δύναμη για να συνεχίσω τις σπουδές μου και να πετύχω τους στόχους μου καθώς και για τη συμπαράσταση τους, οικονομική και συναισθηματική, όλα τα χρόνια των σπουδών μου και όχι μόνο. Τέλος, στους φίλους μου Αλεξάνδρα, Βαλίνα, Παρασκευή, γιατί ήταν πάντοτε δίπλα μου όταν τους χρειαζόμουν. Και φυσικά στον Αντώνη, για την κατανόηση, την υπομονή, τη συμπαράσταση, το χαμόγελο και την αγάπη του.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Όνομα: **Ανθούλα Μπαγάκη**
Διεύθυνση: Πλατανιάς, Χανιά
Κρήτη, Ελλάδα, Τ.Κ. 73014
Ημερομηνία και
Τόπος γέννησης: **Απρίλιος 17, 1991 ΧΑΝΙΑ, Ελλάδα**
Φύλο: **Γυναίκα**
Εθνικότητα: **Ελληνική**
Κινητό τηλέφωνο: **+ 30 6976216902**
Σταθερό τηλέφωνο: **+ 30 2821084563**
Email: [**anthibagaki@gmail.com**](mailto:anthibagaki@gmail.com)



ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ:

- 2015-σήμερα **Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στη Χημεία,**
Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Τμήμα Χημείας, Βούτες, 71003, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα
 - **Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας**
Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης: «Πορφυρίνες του Ψευδαργύρου (Zn^{2+}) για “LEC” και του Αλουμινίου (Al^{3+}) για “Αυτοοργάνωση” και “Μεταφορά Ενέργειας / Ηλεκτρονίων”».
- 2014-2015 **Σεμινάριο Οινολογικής Κατάρτισης**
- Τμήμα Χημείας, Βούτες, 71003, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα
 - **Μαθήματα που παρακολούθηθηκαν:** Αναλυτική Βιοχημεία, Μικροβιολογία, Οινολογία, Αμπελουργία
 - **Εργαστηριακό Υπόβαθρο:** Χημική ανάλυση οίνου και γλεύκους

2009–2013

Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

- Τμήμα Χημείας, Βούτες, 71003, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα
- Τελευταίο έτος στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης
- **Μαθήματα που περάστηκαν κατά τα έτη 1ο, 2ο, 3ο και το πρώτο εξάμηνο του 4ου έτους:** Γενική Χημεία I & II, Φυσική I & II, Μαθηματικά I & II, Υπολογιστές (Προγράμματα για Χημικούς), Οργανική Χημεία I & II, Ανόργανη Χημεία I & II, Αναλυτική Χημεία I & II and Φυσικοχημεία I & II, Βιοχημεία I, Χημεία Βιομορίων, Περιβαλλοντική Χημεία, Τεχνικές ανάλυσης Τροφίμων, Βιοανόργανη Χημεία, Χημεία και Σύγχρονα θέματα Διατροφής, Μεταλλικά Ιόντα στην Ιατρική.
- **Εργαστηριακό Υπόβαθρο** Υπο την καθοδήγηση των Καθηγητών (Γενική Χημεία, Οργανική Χημεία I & II, Ανόργανη Χημεία I & II, Βιοχημεία I & II, Αναλυτική Χημεία I & II και Φυσικοχημεία I & II)
- **Μαθήματα που παρακολούθηθηκαν κατά τη διάρκεια του τελευταίου έτους:** Βιοχημεία II, Ανόργανα Βιοϋλικά

2013

Πτυχιακή Εργασία:

- **Title** "*Design and synthesis of a novel functionalized porphyrin as photosensitizer for dye-sensitized solar cell*", Bioinorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, University of Crete, www.chemistry.uoc.gr/coutsolelos

2006-2009

Λύκειο "Νέας Κυδωνίας", Χανιά Κρήτης, Ελλάδα

- Ελληνικό πιστοποιητικό αποφοίτησης: **18,7 / 20**

2003-2006

Γυμνάσιο Πλατανιά, Χανιά Κρήτης, Ελλάδα

ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

1/7-30/9/2015

**Οινοποιείο Αλεξάκη
Ειρήνης και Φιλίας 104 - 106**

71500, Περίδη Μετόχι, Ηράκλειο Κρήτης

Χημική Ανάλυση οίνου και γλεύκους

1/7-30/9/2012

Γενικό Χημείο του Κράτους

Ελευθερίου Βενιζέλου 34, Τ.Κ. 73100, Χανιά Κρήτης, Ελλάδα

- Ανάλυση οίνου
- Ανάλυση ελαιολάδου
- Χημική ανάλυση νερού
- Ανάλυση ναρκωτικών ουσιών

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

Μάιος 2013

"Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας: Οργανολογία, Εφαρμογές και πρακτικές συμβουλές για αποτελεσματική χρήση

Νοέμβριος 2014

"Ασφάλεια και Υγιεινή των Τροφίμων"

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

April, 10th 2014,

ACS Publications - Inorganic Chemistry "**Spider**"- shaped porphyrins with conjugated pyridyl anchoring groups as efficient sensitizers for dye-sensitized solar cells. Christina Stangel, AnthiBagaki, Panagiotis A. Angaridis, GeorgiosCharalambidis, Ganesh D. Sharma, Athanasios G. Coutsolelos <http://dx.doi.org/10.1021/ic502283d>

June 27th 2017,

ACS Publications – Submitted to Inorganic Chemistry "**Axially Assembled Photosynthetic Antenna-Reaction Center Mimics composed of Boron Dipyrromethenes, Aluminum Porphyrin and Fullerene Derivatives**". Anthi Bagaki, Habtom B. Gobeze, Georgios Charalambidis, Asterios Charisiadis, Christina Stangel, Vasilis Nikolaou, Anastasios Stergiou, Nikos Tagmatarchis, Francis D'Souza, Athanassios G. Coutsolelos

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Γερμανικά: Goethe - Zertifikat B1

Αγγλικά: London Test of English, Level 3, University of Westminster, Good Speaker.

ΓΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

Πολύ καλή χρήση **Word, Power Point, Excel (Microsoft Office), Origin, ChemDraw** και διαδικτυακές εφαρμογές.

Ενδιαφέροντα / Δραστηριότητες / Άλλες Ικανότητες:

Αθλητισμός (Γυμναστήριο, Ποδήλατο), Βιβλία, Χορός, Χειροτεχνίες, Δίπλωμα Οδήγησης.

CURRICULUM VITAE

Name: **Anthoula Bagaki**
Address: Platantias, Chania
Crete, Greece, GR-73014
Date & Place of Birth: **April 17, 1991**, CHANIA, Greece
Gender: **Female**
Nationality: **Greek**
Cell-Phone: **+ 30 6976216902**
Phone: **+ 30 2821084563**
Email: anthibagaki@gmail.com



ACADEMIC BACKGROUND:

2015-present **Master degree in chemistry, University of Crete**

- Department of Chemistry, Voutes Campus, 71003 Heraklion Crete Greece
- **Laboratory of Bioinorganic Chemistry**
Master Thesis: «Zinc Porphyrins for “Light Emmiting Cells (LECs)” applications and Aluminum Porhyrins for “Self-Assembly” and “Energy / Electron transfer applications”».

2014-2015 **Diploma training in Oenology**

- Department of Chemistry, Voutes Campus, 71003 Heraklion Crete Greece
- **Courses undertaken:** Analytical Biochemistry, Microbiology, Oenology, Viticulture
- **Lab Work:** Wine and must analysis

2009–2013

Bachelor degree in Chemistry, University of Crete

- Department of Chemistry, Voutes Campus, 71003 Heraklion Crete Greece
- Senior year at the University of Crete, Department of Chemistry.
- **Courses passed during years 1 ,2, 3 & 1st semester of senior year:** General Chemistry I & II, Physics I & II, Mathematics I & II, Computers for Chemists, Organic Chemistry I & II, Inorganic Chemistry I & II, Analytical Chemistry I & II and Physical Chemistry I & II, Biochemistry I, Biomolecular Chemistry, Environmental Chemistry, Technical analysis of food, Bioinorganic Chemistry, Chemistry and current Issues of nutrition, Metal Ions in Medicine
- **Lab Work** Conducted upon Professors' guidance (General Chemistry, Organic Chemistry I & II, Inorganic Chemistry I & II, Biochemistry I&II Analytical and Physical Chemistry I & II)
- **Courses undertaken during the senior year:** Biochemistry II, Inorganic biomaterials

2013

Undergraduate Thesis:

- **Title** *"Design and synthesis of a novel functionalized porphyrin as photosensitizer for dye-sensitized solar cell"*, Bioinorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, University of Crete, www.chemistry.uoc.gr/coutsolelos

2006-2009

High School of Nea Kydonia, Chania, Greece

- Greek Graduation certificate: **18,7 / 20**

2003-2006

Junior High School of Platanias, Chania, Greece

WORK EXPERIENCE

1/7-30/9/2015

Alexakis Winery

Irinis & Filias 104 - 106

71500, Peridi Metochi, Heraklion, Crete

Wine and Must Analysis

1/7-30/9/2012

General Chemical State Laboratory

34 El. Venizelou 73100, Chania, Greece

Analysis of wines, olive oils, chemical analysis of water and drugs analysis.

SEMINARS

May 2013

"Gas Chromatography - Mass Spectrometry: Organology, applications and practical advice for effective use"

November 2014

"Hygiene and safety of food"

PUBLICATIONS

April 10th 2014,

ACS Publications - Inorganic Chemistry **"Spider"- shaped porphyrins with conjugated pyridyl anchoring groups as efficient sensitizers for dye-sensitized solar cells**. Christina Stangel, Anthi Bagaki, Panagiotis A. Angaridis, Georgios Charalambidis, Ganesh D. Sharma, Athanasios G. Coutsolelos <http://dx.doi.org/10.1021/ic502283d>

June 27th 2017,

ACS Publications – Submitted to Inorganic Chemistry **"Axially Assembled Photosynthetic Antenna-Reaction Center Mimics composed of Boron Dipyrromethenes, Aluminum Porphyrin and Fullerene Derivatives"**. Anthi Bagaki, Habtom B. Gobeze, Georgios Charalambidis, Asterios Charisiadis, Christina Stangel, Vasilis Nikolaou, Anastasios Stergiou, Nikos Tagmatarchis, Francis D'Souza, Athanassios G. Coutsolelos

FOREIGN LANGUAGES

German: Goethe - Zertifikat B1

English: London Test of English, Level 3, University of Westminster, Good Speaker.

COMPUTER SKILLS

Very Good use of **Word, Power Point, Excel (Microsoft Office), Origin, ChemDraw** and internet applications.

Interests / Activities/Other Skills:

Sports Active (Gymnastics, cycling), Books, Dancing and Driving licence.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Τα τελευταία χρόνια έχει οξυνθεί το ενδιαφέρον για σύνθεση ενώσεων που απορροφούν φως καθώς και υπερμοριακών δομών που μιμούνται τη φωτοσυνθετική διαδικασία. Τέτοιου είδους ενώσεις αποτελούν τα πορφυρινικά σύμπλοκα ή υπερμοριακά συστήματα, τα οποία αποτελούνται από σύμπλοκα πορφυρινών σε συνδυασμό με μονάδες δότη και δέκτη ενέργειας ή ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα η παρούσα εργασία χωρίζεται σε τρία μέρη. Το πρώτο μέρος αφορά στα «ηλεκτροχημικά κελιά εκπομπής φωτός ή LECs», το δεύτερο μέρος αφορά στα «Συστήματα μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων» και το τρίτο μέρος αναφέρεται στην «Αυτοοργάνωση ή Self Assembly».

Στο πρώτο μέρος πραγματοποιήθηκε σύνθεση και πλήρης χαρακτηρισμός τριών πορφυρινικών συμπλόκων του ψευδαργύρου που έφεραν μεγάλες αλλειφατικές αλυσίδες ως υποκαταστάτες. Αυτές οι τρεις ενώσεις συντέθηκαν με στόχο τη χρήση τους σε εφαρμογές LECs. Καλύτερα αποτελέσματα είχαμε στην περίπτωση του συμπλόκου με τις αλλειφατικές αλυσίδες των δύο ανθράκων.

Στο δεύτερο μέρος έγινε σύνθεση της τετραφαίνυλο πορφυρίνης, η οποία μεταλλώθηκε με αλουμίνιο, καθώς το αλλουμίνιο έχει την ιδιότητα να δημιουργεί πενταενταγμένα και εξαενταγμένα σύμπλοκα. Επίσης πραγματοποιήθηκε σύνθεση δύο χρωμοφόρων BODIPY καθώς και δύο παραγώγων φουλερενίων. Στη συνέχεια τα χρωμοφόρα BODIPY και τα παράγωγα φουλερενίου συνδέθηκαν αξονικά πάνω στο αλουμίνιο της πορφυρίνης, οδηγώντας σε δύο υπερμοριακές δομές. Οι υπερμοριακές αυτές δομές χαρακτηρίστηκαν πλήρως και επίσης μελετήθηκαν διεργασίες μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων που συνέβαιναν σ' αυτές. Καλύτερη απόδοση από τα συστήματα που εξετάστηκαν εμφανίστηκε στην περίπτωση της υπερμοριακής δομής BDP-COO-AITPP·C₆₀-PPV-pyr.

Στο τρίτο μέρος της εργασία έγινε σύνθεση της τετραφαίνυλο πορφυρίνης του αλουμινίου όπου ως αξονικός υποκαταστάτης πάνω στο αλουμίνιο υπήρχε ένα αμινοξύ και συγκεκριμένα η διφαινυλαλανίνη. Σκοπός της σύνθεσης ήταν να μελετηθεί το συγκεκριμένο σύμπλοκο σε διάφορα συστήματα διαλυτών ώστε να δούμε εάν σχημάτιζε αυτοοργανωμένες δομές.

Λέξεις κλειδιά: υπερμοριακές δομές, ηλεκτροχημικά κελιά εκπομπής φωτός, συστήματα μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων, αυτοοργάνωση, πορφυρίνες, BODIPY, φουλερένιο

ABSTRACT:

In recent years, interest has been exacerbated in the synthesis of light-absorbing compounds as well as supramolecular structures that mimic the photosynthetic process. Such compounds are porphyrin complexes or supramolecular systems, which are composed of porphyrin complexes together with an energy or electron donor and an energy or electron acceptor. More specifically, the present work is divided into three parts. The first part concerns "Light-emitting electrochemical cells or LECs", the second part refers to "Energy and electron transport systems" and the third part refers to "Self-assembling".

In the first part, three zinc porphyrin complexes, with large aliphatic chains as substituents were synthesized and characterized. These three compounds were synthesized in order to use them in LEC applications. The most promising results were observed in the complex with the aliphatic chains, consist of two carbon atoms.

In the second part, aluminum tetraphenyl porphyrin, two BODIPY chromophores and two fullerene derivatives, were synthesized. Finally, the two BODIPY chromophores and fullerene derivatives were then axially linked to aluminum, since aluminum can form five- and six-coordinated complexes, leading to two supramolecular structures. These supramolecular structures were fully characterized and their energy and electron transfer processes were also examined. Better performance occurred in the case of the supramolecular structure of BDP-COO-AITPP.C60-PPV-pyr.

In the third part, aluminum tetraphenyl porphyrin was synthesized. In this compound diphenylalanine amino acid was introduced as an axial substituent on the aluminum metal center. The purpose of this synthesis was to study the particular complex in various solvent systems to check if it forms self-assembled structures.

Key words: supramolecular structures, light emitting cells, energy / electron transfer processes, self-assembling, porphyrins, BODIPY, fullerenes

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ:

1. Σκοπός	Σελ. 20
2. Εισαγωγή	Σελ. 21
2.1. Πορφυρίνες	Σελ. 21
2.2. Πορφυρινικά συστήματα στη φύση	Σελ. 24
2.3. Τρόποι σύνθεσης πορφυρινών	Σελ. 33
2.4. Εφαρμογές και Ιδιότητες πορφυρινών	Σελ. 35
2.5. Self Assembly	Σελ. 44
2.6. Energy / Electron Transfer	Σελ. 46
2.7. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	Σελ. 49
3. Αποτελέσματα	Σελ. 63
3.1. Ηλεκτροχημικά Κελιά Εκπομπής Φωτός (Light Emmiting Cells, “LECs”)	Σελ.63
3.1.1. Φασματοσκοπία ^1H NMR	Σελ. 63
3.1.2. Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης	Σελ. 65
3.1.3. Φωτοφυσικές ιδιότητες	Σελ. 67
3.1.4. Μετρήσεις απορρόφησης και εκπομπής τιτλοδοτήσεων με διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων	Σελ. 71
3.1.5. Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες	Σελ. 72
3.1.6. Σχηματισμός στρωμάτων και μετρήσεις AFM (Atomic Force Microscopy)	Σελ. 73
3.1.7. Ηλεκτροφωταύγεια	Σελ. 75
3.2. Μεταφορά Ενέργειας / Ηλεκτρονίων (Energy / Electron transfer)	Σελ. 76
3.2.1. Φασματοσκοπία ^1H NMR	Σελ. 76
3.2.2. Φασματοσκοπία UV-Vis	Σελ. 78
3.2.3. Φασματοσκοπία εκπομπής	Σελ. 81
3.2.4. Υπολογιστικές Μελέτες	Σελ. 83
3.2.5. Κυκλική Βολταμετρία (CV) και Βολταμετρία Διαφορικού Παλμού (DPV)	Σελ. 86
3.2.6. Femtosecond Transient Absorption Studies	Σελ. 88

3.3. Αυτοοργάνωση (Self Assembly)	Σελ. 93
3.3.1. Φασματοσκοπία ^1H NMR	Σελ. 93
3.3.2. Φασματοσκοπία UV-Vis	Σελ. 94
4. Πειραματικό Μέρος	Σελ. 95
4.1. Ηλεκτροχημικά Κελιά Εκπομπής Φωτός (Light Emitting Cells, “LECs”)	Σελ. 95
4.1.1. Σύνθεση 3,4-diethoxybenzaldehyde	Σελ. 95
4.1.2. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-ethoxy-phenyl-porphyrin (TbEPP)	Σελ. 97
4.1.3. [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-ethoxy-phenyl-porphyrinato-Zn (ZnTbEPP)	Σελ. 99
4.1.4. Σύνθεση 3,4-bis(hexyloxy)benzaldehyde	Σελ. 100
4.1.5. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-hexyloxy-phenyl-porphyrin (TbHPP)	Σελ. 101
4.1.6. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-hexyloxy-phenyl-porphyrinato-Zn (ZnTbHPP)	Σελ. 103
4.1.7. Σύνθεση 3,4-bis(dodecyloxy)benzaldehyde	Σελ. 104
4.1.8. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-dodecyloxy-phenyl-porphyrin (TbDPP)	Σελ. 105
4.1.9. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-dodecyloxy-phenyl-porphyrinato-Zn (ZnTbDPP)	Σελ. 107
4.2. Μεταφορά Ενέργειας / Ηλεκτρονίων (Energy / Electron Transfer)	Σελ. 108
4.2.1. Σύνθεση της [5,10,15,20]-τετράκις-φαινυλοπορφυρίνης του αλουμινίου με OH-ομάδα ως αξονικό υποκαταστάτη στο αλουμίνιο	Σελ. 108
4.2.2. Σύνθεση 4,4-difluoro-8-[4-hydroxyphenyl]-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene	Σελ. 110
4.2.3. Σύνθεση 4,4-difluoro-8-[4-carboxyphenyl]-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene	Σελ. 112
4.2.4. Σύνθεση (4,4-difluoro-8-[4-hydroxyphenyl]-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenato)-[5,10,15,20-tetrakis-(phenyl)porphyrinato]Al(III)	Σελ. 114

4.2.5. Σύνθεση (Phenolato)-[5,10,15,20-tetrakis(phenyl)-porphyrinato]Al(III)	Σελ. 115
4.2.6. Σύνθεση (4,4-difluoro-8-[4-carboxyphenyl]-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenato)-[5,10,15,20-tetrakis-(phenyl)porphyrinato]Al(III)	Σελ. 116
4.2.7. Σύνθεση (Benzonato)-[5,10,15,20-tetrakis(phenyl)-porphyrinato]Al(III)	Σελ. 117
4.3. Σύνθεση οργανικών μορίων	Σελ. 118
4.3.1. Σύνθεση 1,4-bis(dodecyloxy)benzene	Σελ. 118
4.3.2. Σύνθεση 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-bis(dodecyloxy)benzene	Σελ. 119
4.3.3. Σύνθεση 2,5-bis(dodecyloxy)terephthalaldehyde	Σελ. 120
4.3.4. Σύνθεση 4-[(bromotriphenylphosphoranyl)methyl]pyridine	Σελ. 122
4.3.5. Σύνθεση {E}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde (αντίδραση Wittig)	Σελ. 124
4.3.6. Σύνθεση C60-1PPV-pyridine (αντίδραση Prato)	Σελ. 127
4.3.7. Σύνθεση C60-pyridine	Σελ. 129
4.4. Αυτοοργάνωση (Self Assembly)	Σελ. 130
4.4.1. Σύνθεση 2-{2-[(tert-butoxycarbonyl)amino]-3-phenylpropanamido}-3-phenylpropanoate-[5,10,15,20-tetrakis(phenyl)-porphyrinato]Al(III)	Σελ. 130
5. Βιβλιογραφία	Σελ. 131
6. Παράρτημα	Σελ. 141

1. ΣΚΟΠΟΣ:

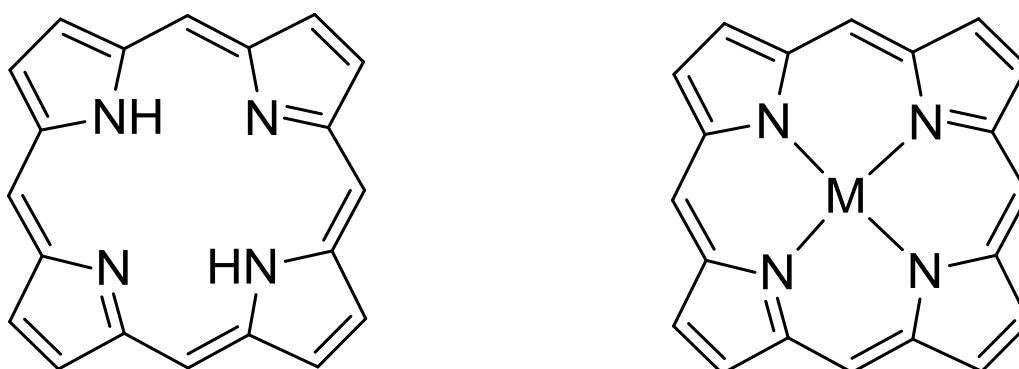
Τις τελευταίες δεκαετίες, το ενεργειακό πρόβλημα ολοένα αυξάνεται. Τα τελευταία χρόνια μάλιστα, οι συζητήσεις γύρω από αυτό γίνονται συνεχώς εντονότερες καθώς το πρόβλημα μεγαλώνει. Αυτό συμβαίνει, καθώς οι ενεργειακές ανάγκες αυξάνονται αντιστρόφως ανάλογα προς τα ενεργειακά αποθέματα. Ο πληθυσμός, ο καθημερινός μας ανάγκες και το βιοτικό επίπεδο συνεχώς μεγαλώνουν, ενώ ταυτόχρονα οι τεχνολογικές εξελίξεις καλπάζουν, γεγονότα που συμβάλουν στη ραγδαία επιδείνωση του προβλήματος. Εξ' αιτίας των παραπάνω λοιπόν, όλο και περισσότεροι άνθρωποι στρέφονται προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι οποίες είναι μία πιο οικονομική λύση στο ενεργειακό πρόβλημα, ενώ παράλληλα είναι και μία λύση φιλικότερη προς το περιβάλλον.

Σκοπός επομένως της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη, ο σχεδιασμός και η σύνθεση ενώσεων, οι οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές ή συσκευές οι οποίες με πηγή φωτός τον ήλιο ή όχι, θα μπορούσαν να παράξουν ηλεκτρικό ρεύμα.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ:

2.1 Πορφυρίνες:

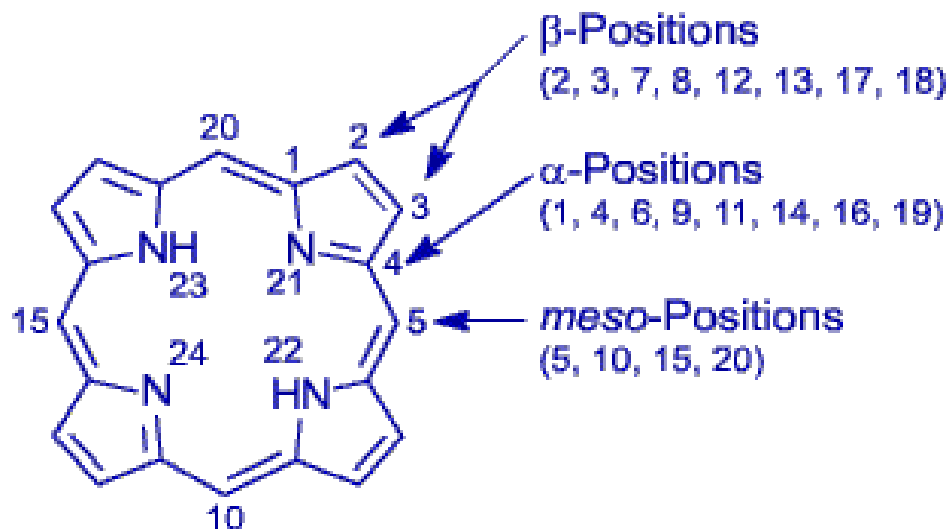
Οι πορφυρίνες είναι μακροκυκλικά τετραπυρρολικά συστήματα και αποτελούν την πιο σημαντική τάξη βιολογικών μορίων στη φύση, με πιο γνωστό την αίμη, η οποία είναι η χρωστική ουσία των ερυθρών αιμοσφαιρίων.¹ Πιο συγκεκριμένα ο πορφυρινικός δακτύλιος αποτελείται από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους, που ενώνονται μεταξύ τους με μεθινικές γέφυρες.² Στην ελεύθερη περιοχή που βρίσκεται στο εσωτερικό του δακτυλίου, υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης μεγάλου αριθμού μεταλλικών ιόντων με όλα τα εσωτερικά άζωτα του δακτυλίου και συνεπώς τη δημιουργία μεταλλοπορφυρινών.



Εικόνα 1: Δομή μακροκυκλικού τετραπυρρολικού δακτυλίου χωρίς μέταλλο και με μέταλλο.

Οι πορφυρίνες θεωρούνται ως παράγωγα της πορφίνης με αντικατάσταση μερικών ή όλων των περιφερειακών θέσεων με διάφορες πλευρικές ομάδες. Παράγωγα πορφυρίνης θεωρούνται τα μόρια της πορφίνης με αντικατάσταση των πυρρολικών υδρογόνων ή των μεθινικών υδρογόνων. Στην εικόνα που ακολουθεί (εικόνα 2) φαίνονται όλες οι θέσεις στις οποίες μπορεί να γίνει αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου από κάποια πλευρική ομάδα. Όπως φαίνεται στην εικόνα οι θέσεις 2,3,7,8,12,13,17,18 είναι γνωστές ως "β-υποκατεστημένες θέσεις", ενώ οι θέσεις

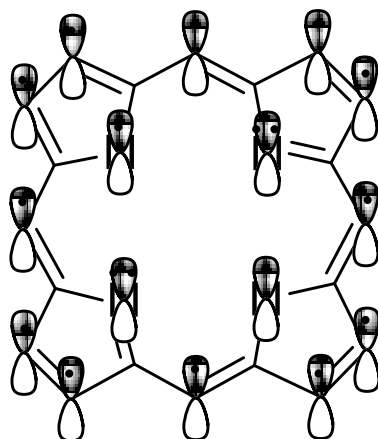
5,10,15,20 είναι γνωστές ως "meso-υποκατεστημένες θέσεις". Τέλος οι θέσεις 1,4,6,9,11,14,16,19 "α-θέσεις".



Εικόνα 2: Θέσεις υποκατάστασης του πορφυρινικού δακτυλίου.

Το μόριο της πορφυρίνης θεωρείται επίπεδο, ωστόσο δύο από τους πυρρολικούς δακτυλίους είναι ελαφρώς στραμμένοι προς τα κάτω και δύο προς τα πάνω, έτσι ώστε τα τέσσερα άτομα του αζώτου να διευθετούνται εκτός επιπέδου. Η απόσταση του πυρρολικού αζώτου από το κέντρο του δακτυλίου είναι 2.04 Å για την ελεύθερη πορφυρίνη και 2.10 Å για τις μεταλλοπορφυρίνες.

Οι πορφυρίνες είναι εξαιρετικά συζυγή συστήματα και διαθέτουν 18π ηλεκτρόνια απεντοπισμένα πάνω από το επίπεδο του δακτυλίου. Λόγω της υψηλής αυτής συζυγίας τους, οι πορφυρίνες και τα παράγωγα τους απορροφούν έντονα στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ακτινοβολίας. Γι' αυτό το λόγο χαρακτηρίζονται ως χρωμοφόρες ενώσεις με χαρακτηριστικό έντονο μοβ χρώμα.



Εικόνα 3: 18π ηλεκτρόνια του πορφυρινικού δακτυλίου.

Ο πορφυρινικός δακτύλιος υπακούει στον κανόνα του Huckel για αρωματικότητα διαθέτοντας $(4n+2)\pi$ ηλεκτρόνια, γεγονός που συνεπάγεται ότι ο δακτύλιος έχει μεγάλη σταθερότητα. Στο μόριο της πορφυρίνης, τόσο τα άτομα του άνθρακα όσο και τα άτομα του αζώτου έχουν υβριδισμό sp^2 .

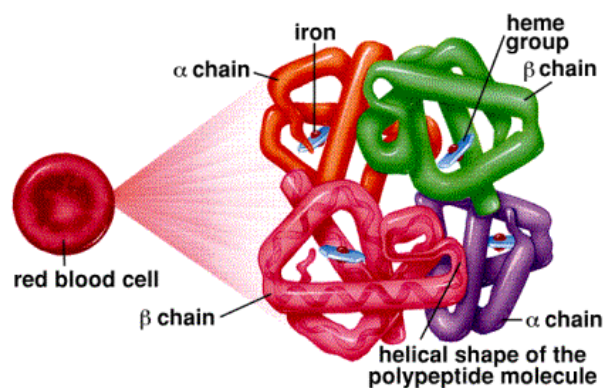
Ο διαθέσιμος χώρος που υπάρχει στο κέντρο του μορίου της πορφυρίνης έχει διάμετρο περίπου 3.7 Armstrong, χώρος κατάλληλος για συναρμογή ενός μεταλλικού ιόντος. Στα δύο από τα τέσσερα άτομα αζώτου των πυρρολίων του δακτυλίου υπάρχει από ένα πρωτόνιο. Όταν γίνεται συναρμογή μεταλλικού ιόντος στο κέντρο του δακτυλίου, τα δύο αυτά πρωτόνια απομακρύνονται. Τα σύμπλοκα των πορφυρινικών μορίων με μεταλλικά ιόντα της σειράς μετάπτωσης είναι πολύ σταθερά.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι πορφυρίνες συνδέονται άμεσα με την αιμοσφαιρίνη και το αίμα, και επιπλέον έχουν άμεση σχέση με τη φωτοσύνθεση. Όσον αφορά στην αιμοσφαιρίνη, ο πορφυρινικός δακτύλιος συναρμόζεται με σίδηρο, ενώ αντίστοιχα στην περίπτωση της χλωροφύλλης, συναρμόζεται με μαγνήσιο.

2.2. Πορφυρινικά συστήματα στη φύση:

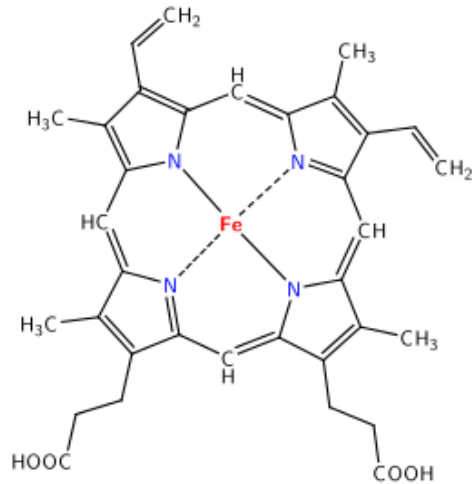
✚ Αιμοσφαιρίνη:³

Είναι η κύρια πρωτεΐνη των ερυθρών αιμοσφαιρίων, τα οποία υπάρχουν στο αίμα. Η ανθρώπινη αιμοσφαιρίνη A, αποτελείται από τέσσερις υπομονάδες (πεπτιδικές αλυσίδες), δύο α και δύο β, οι οποίες είναι ομόλογες και έχουν παρόμοιες τρισδιάστατες δομές.



Εικόνα 4: Τεταρτοταγής δομή αιμοσφαιρίνης.

Κάθε πεπτιδική αλυσίδα, περιέχει μία προσθετική ομάδα, η οποία είναι ικανή να μεταφέρει ένα μόριο οξυγόνου. Η ικανότητα της αιμοσφαιρίνης να προσδένει οξυγόνο εξαρτάται από την παρουσία μιας προσδεμένης προσθετικής ομάδας, που ονομάζεται αίμη.

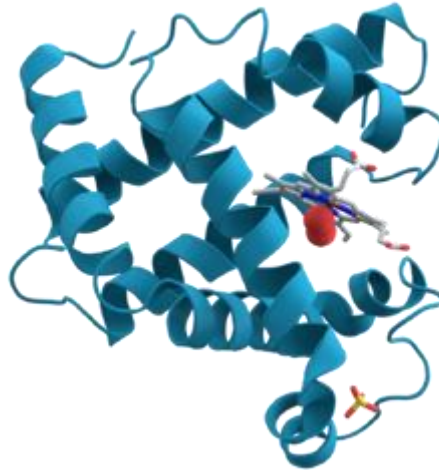


Εικόνα 5: Μόριο αίμης.

Η αίμη αποτελείται από ένα οργανικό συστατικό και ένα κεντρικό άτομο σιδήρου. Το οργανικό συστατικό, που ονομάζεται πρωτοπορφυρίνη, αποτελείται από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους ενωμένους με γέφυρες μεθενίου για να σχηματιστεί ένας τετραπυρρολικός δακτύλιος, όπου είναι προσκολλημένες τέσσερις μεθυλικές ομάδες, δύο βινυλικές ομάδες και δύο προπιονικές πλευρικές αλυσίδες. Το άτομο του σιδήρου βρίσκεται στο κέντρο της πρωτοπορφυρίνης, ενωμένο με τα τέσσερα πυρρολικά άτομα αζώτου και κάτω από κανονικές συνθήκες είναι στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{2+} . Το ιόν σιδήρου μπορεί να σχηματίσει δύο επιπλέον δεσμούς, έναν από κάθε πλευρά του επιπέδου της αίμης. Αυτές οι θέσεις πρόσδεσης, ονομάζονται πέμπτη και έκτη θέση συναρμογής. Στην αιμοσφαιρίνη, η πέμπτη θέση συναρμογής καταλαμβάνεται από τον ιμιδαζολικό δακτύλιο ενός καταλοίπου ιστιδίνης της πρωτεΐνης, ενώ η έκτη θέση μπορεί να προσδέσει οξυγόνο ή να είναι ελεύθερη, όπως στην περίπτωση της δεοξυαιμοσφαιρίνης. Το ιόν σιδήρου βρίσκεται περίπου 0,4Å έξω από το επίπεδο της πορφυρίνης, διότι ο σίδηρος σ' αυτή τη μορφή είναι ελαφρώς μεγαλύτερος και δεν χωράει στην οπή. Ωστόσο, μετά την πρόσδεση του μορίου οξυγόνου στην έκτη θέση συναρμογής του ιόντος σιδήρου, τα ηλεκτρόνια ανακατανέμονται μέσα στον σίδηρο και το ιόν γίνεται αποτελεσματικά μικρότερο ώστε να χωρέσει στο επίπεδο της πορφυρίνης.

✚ Μυοσφαιρίνη:^{4,5}

Είναι μία σιδηροπρωτεΐνη δέσμησης οξυγόνου, που βρίσκεται στον μυϊκό ιστό των σπονδυλωτών και σχεδόν σε όλα τα θηλαστικά. Είναι η κύρια χρωστική μεταφοράς οξυγόνου στους μυϊκούς ιστούς. Σχετίζεται με την αιμοσφαιρίνη, η οποία είναι μια σιδηροπρωτεΐνη δέσμησης οξυγόνου στο αίμα, ειδικά στα ερυθρά κύτταρα του αίματος. Η μυοσφαιρίνη είναι μία σφαιρική πρωτεΐνη μονής αλυσίδας, που αποτελείται από 153 αμινοξέα. Η ικανότητά της να δεσμεύει οξυγόνο, έγκειται στην παρουσία της αίμης, μιας προσθετικής ομάδας που αποτελείται πρωτοπορφυρίνη IX και από ένα κεντρικό άτομο σιδήρου.



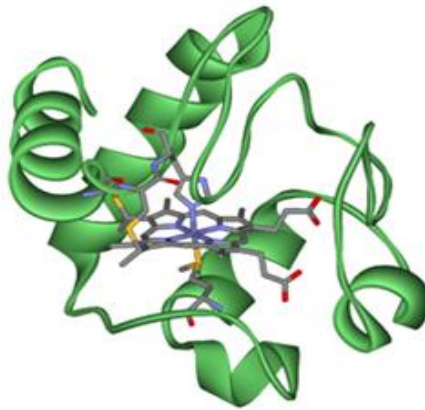
Εικόνα 6: Τρισδιάστατη δομή μυοσφαιρίνης.

✚ Κυτοχρώματα:

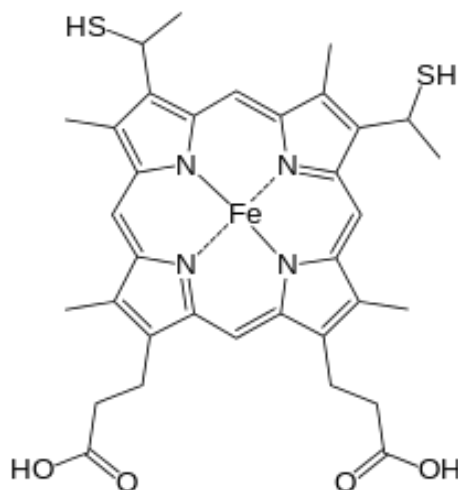
Τα κυτοχρώματα είναι πρωτεΐνες μεταφοράς ηλεκτρονίων, οι οποίες περιέχουν μία προσθετική ομάδα αίμης. Κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων, τα ιόντα σιδήρου ενός κυτοχρώματος, εναλλάσσονται μεταξύ της κατάστασης αναγωγής, σίδηρο-(+2) και της κατάστασης οξειδωσης, σίδηρο-(+3).

➤ Κυτόχρωμα c: ⁶

Τα κυτοχρώματα τύπου C, ανήκουν στην ομάδα των αιμοπρωτεϊνών. Η αίμη είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένη με ένα πολυπεπτιδίο μέσω δύο θειοαιθερικών δεσμών, που προκύπτουν από την ένωση των βινυλικών ομάδων της αίμης (πρωτοπορφυρίνης) και των σουλφιδρυλικών ομάδων των καταλοίπων κυστεΐνης.

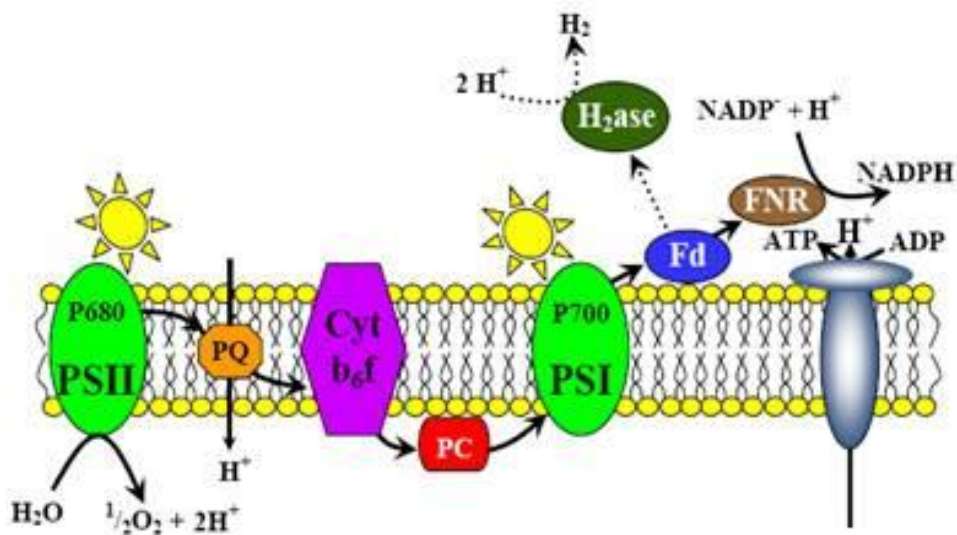


Εικόνα 7: Τρισδιάστατη δομή κυτοχρώματος c.



Εικόνα 8: Αίμη C. Περιέχεται στο ενεργό κέντρο του κυτοχρώματος c.

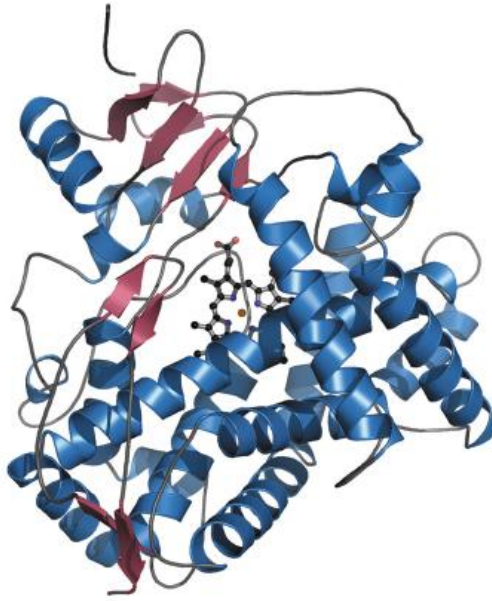
Είναι μία εξαιρετικά διατηρημένη πρωτεΐνη που βρίσκεται σε διάφορα είδη, όπως σε φυτά, ζώα αλλά και σε μονοκύτταρους οργανισμούς. Το κυτόχρωμα c είναι ένα συστατικό της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια. Η ομάδα αίμης του κυτοχρώματος c δέχεται ηλεκτρόνια από το συγκρότημα BC1 και μεταφέρει ηλεκτρόνια στο σύμπλοκο IV.



Εικόνα 9: Αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων.

➤ Κυτόχρωμα P₄₅₀:⁷⁻⁹

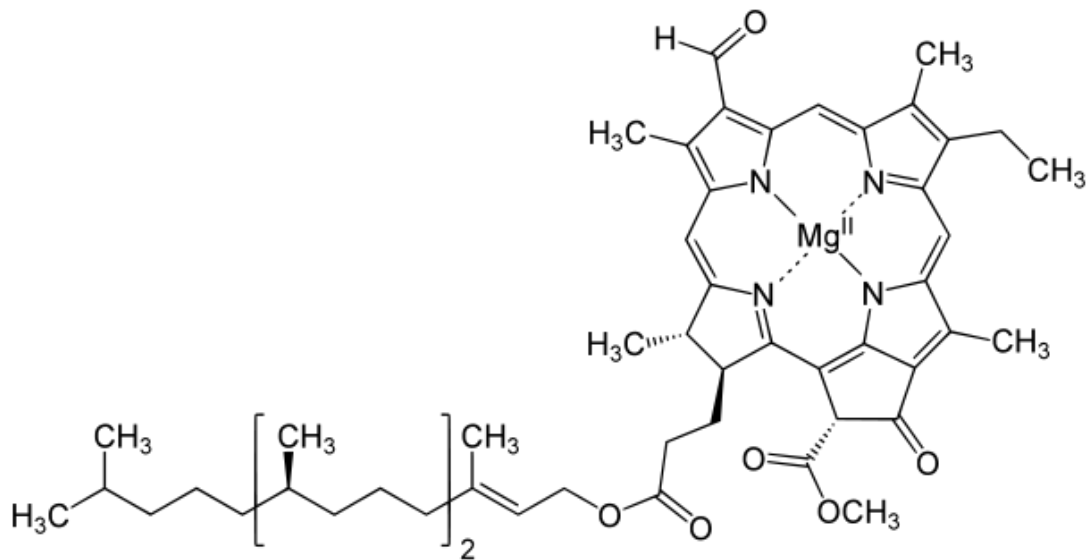
Είναι μία ομάδα ενζύμων (πρωτεΐνες), που περιέχουν μία προσθετική ομάδα αίμης και ο ρόλος τους είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων. Βρίσκονται στο κυτταρόπλασμα σχεδόν όλων των οργανισμών καθώς και στον άνθρωπο και παίζουν σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό ενδογενών ουσιών, όπως στεροειδών, χολικών οξέων και ορισμένων βιταμινών. Ο ρόλος τους είναι να προστατεύουν τους οργανισμούς από τις τοξικές ουσίες. Το κυτόχρωμα P₄₅₀ συμμετέχει στον κύκλο του αζώτου, καθώς και σε ενζυμικές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης.



Εικόνα 10: Τρισδιάστατη δομή κυτοχρώματος P₄₅₀.

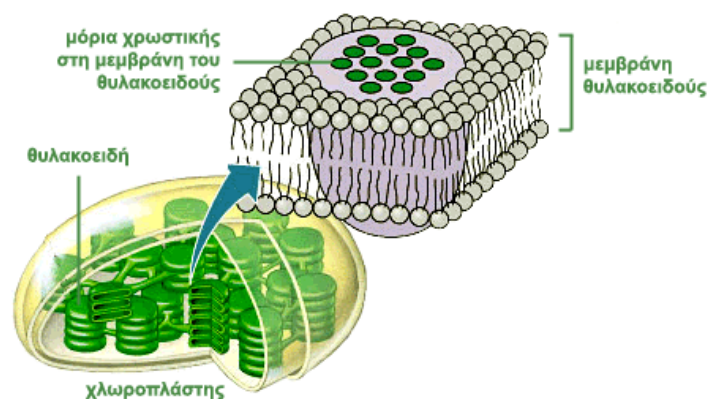
✚ Χλωροφύλλες: ⁶⁻¹⁰

Η χλωροφύλλη είναι μια χρωστική χλωρίνης, η οποία είναι δομικά παρόμοια με τη χλωρίνη και παράγεται μέσω του ίδιου μεταβολικού μονοπατιού, όπως και άλλες χρωστικές πορφυρινών (π.χ. αίμη). Στο κέντρο του δακτυλίου χλωρίνης βρίσκεται ένα ιόν μαγνησίου. Αυτό ανακαλύφθηκε το 1906 και ήταν η πρώτη φορά που το μαγνήσιο είχε ανιχνευθεί σε ζωντανό ιστό. Ο δακτύλιος χλωρίνης μπορεί να έχει διάφορες πλευρικές αλυσίδες, συνήθως συμπεριλαμβανομένης μιας μακριάς αλυσίδας φυτόλης.



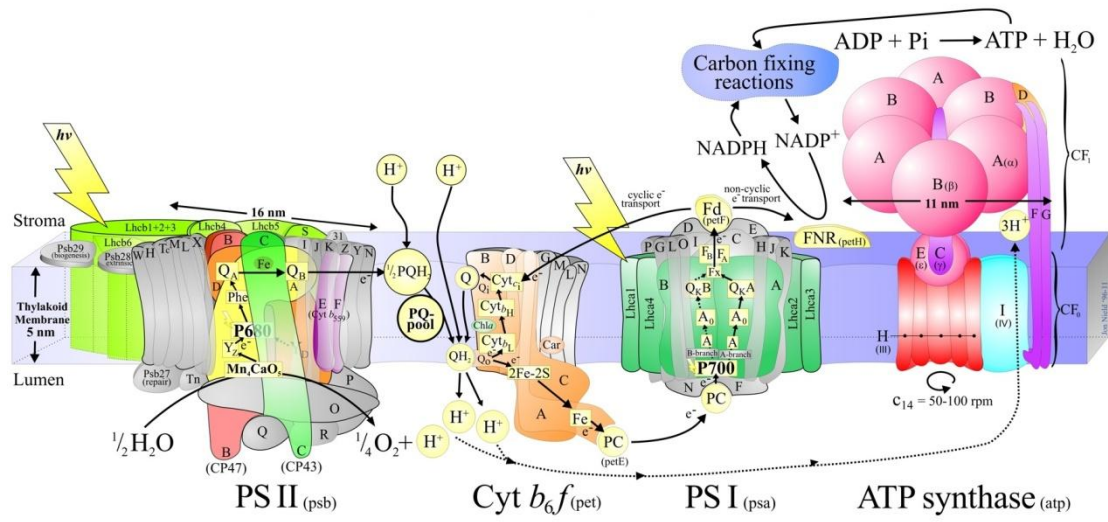
Εικόνα 11: Δομή χλωροφύλλης.

Η χλωροφύλλη είναι η πράσινη χρωστική ουσία που βρίσκεται στα κυανοβακτήρια και στους χλωροπλάστες των φυκών και φυτών. Η χλωροφύλλη είναι απαραίτητη στη φωτοσύνθεση, επιτρέποντας στα φυτά να απορροφούν ενέργεια από το φως του ήλιου. Τα μόρια χλωροφύλλης οργανώνονται ειδικά μέσα και γύρω από τα φωτοσυστήματα που είναι ενσωματωμένα στις θυλακοειδείς μεμβράνες των χλωροπλάστων.



Εικόνα 12: Δομή χλωροπλάστη. Μόρια χλωροφύλλης στις μεμβράνες των θυλακοειδών σων χλωροπλάστων.

Υπάρχουν δύο τύποι χλωροφύλλης στα φωτοσυστήματα των πράσινων φυτών, η χλωροφύλλη α και η χλωροφύλλη β. Στα φωτοσυστήματα η χλωροφύλλη εξυπηρετεί δύο σημαντικές λειτουργίες. Η κύρια λειτουργία της χλωροφύλλης είναι να απορροφά το φως του ήλιου και να μεταφέρει αυτήν την ενέργεια σε ένα συγκεκριμένο ζεύγος χλωροφύλλης στο κέντρο αντίδρασης των φωτοσυστημάτων. Υπάρχουν δύο φωτοσυστήματα, το φωτοσύστημα II και το φωτοσύστημα I. Καθένα από αυτά έχει το δικό του ξεχωριστό κέντρο αντίδρασης, που ονομάζεται P_{680} και P_{700} , αντίστοιχα. Αυτά τα κέντρα ονομάστηκαν έτσι από το μήκος κύματος όπου εμφανίζουν τη μέγιστη απορρόφησή τους. Η λειτουργία του κέντρου αντίδρασης της χλωροφύλλης είναι να απορροφά την ενέργεια του φωτός και να τη μεταφέρει σε άλλες περιοχές του φωτοσυστήματος. Η απορροφούμενη ενέργεια από ένα φωτόνιο μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρόνιο με μια διαδικασία που ονομάζεται διαχωρισμός φορτίου. Η απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από την χλωροφύλλη είναι μια αντίδραση οξειδωσης. Η χλωροφύλλη δίνει ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας σε μία σειρά μοριακών ενδιάμεσων που ονομάζεται αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Το φορτισμένο κέντρο αντίδρασης της χλωροφύλλης (P_{680}^+) ανάγεται στη συνέχεια πίσω στην βασική του κατάσταση με την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου που παίρνει από το νερό. Το ηλεκτρόνιο που ανάγει το ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος II (P_{680}^+) τελικά προέρχεται από την οξειδωση του νερού σε O_2 και H^+ μέσω διαφόρων ενδιάμεσων. Αυτή η αντίδραση δείχνει το πώς οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί όπως τα φυτά παράγουν αέριο O_2 . Το φωτοσύστημα I συνήθως λειτουργεί σε σειρά με φωτοσύστημα II, ως εκ τούτου το οξειδωμένο ενεργό κέντρο (P_{700}^+) του φωτοσυστήματος I συνήθως ανάγεται καθώς προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο, μέσω πολλών ενδιάμεσων στην θυλακοειδή μεμβράνη, από τα ηλεκτρόνια που έρχονται από φωτοσύστημα II.

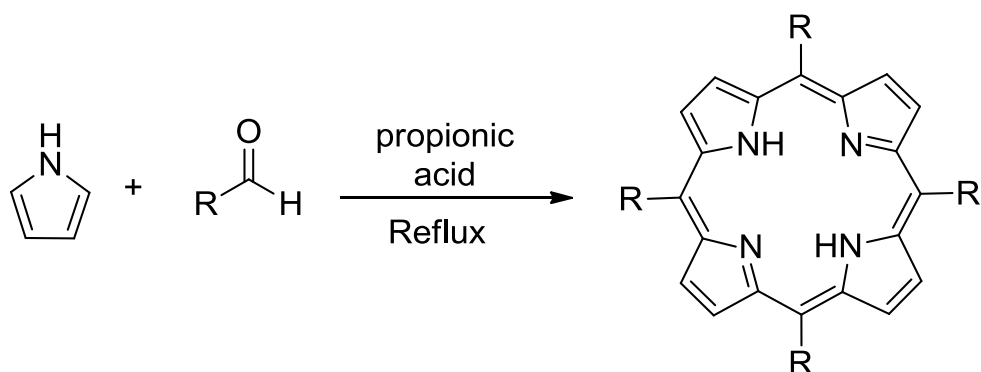


Εικόνα 13: Πορεία φωτοσυνθετικής διαδικασίας.

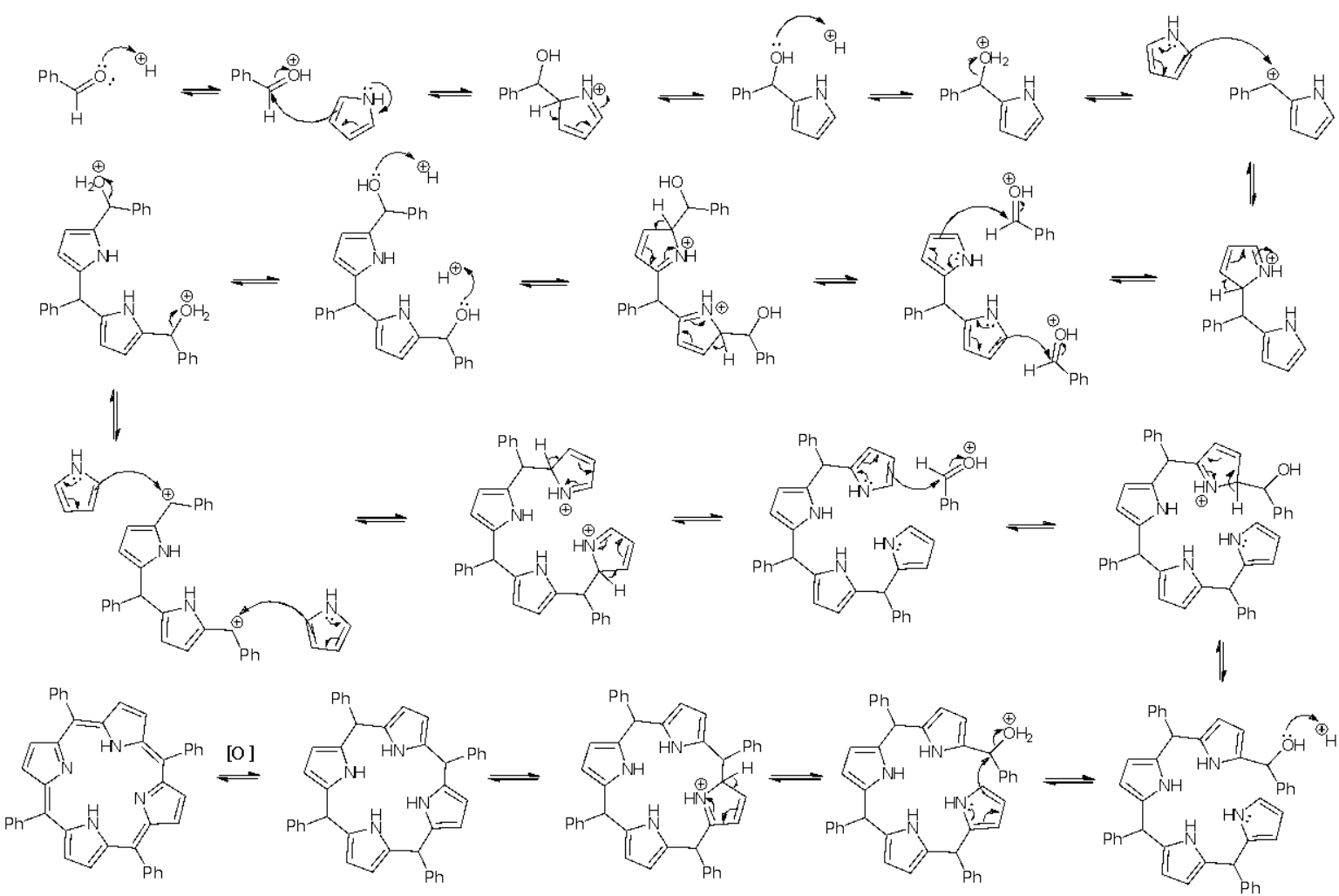
2.3. Τρόποι σύνθεσης πορφυρινών: ¹¹⁻¹⁴

Η σύνθεση των πορφυρινών σε εργαστηριακό επίπεδο είναι μια διαδικασία αρκετά απλή. Η πιο κοινή διαδικασία σύνθεσης πορφυρικών συμπλόκων είναι αυτή του Paul Rothmund, κατά την οποία αντιδρούν το πυρρόλιο με κάποια αλδεΐδη μέσα σε διαλύτη πυριδίνη. Η αντίδραση διαρκεί 24 ώρες και περιλαμβάνει μία σειρά από στάδια αντιδράσεων συμπύκνωσης και οξειδωσης.

Σ' αυτήν την πορεία στηρίχθηκαν μερικά χρόνια αργότερα οι Adler και Longo, προτείνοντας μία άλλη πορεία αρκετά παρόμοια μ' αυτήν του Rothmund. Πιο συγκεκριμένα πρότειναν την αντίδραση μεταξύ πυρρολίου και κάποιας αλδεΐδης σε διαλύτη προπιονικό οξύ (καθώς απαιτούνται όξινες συνθήκες), αφήνοντας το σύστημα να φτάσει σε θερμοκρασία βρασμού (141°C) για περίπου 30 λεπτά σε αερόβιες συνθήκες.



Εικόνα 14: Γενική αντίδραση σύνθεσης πορφυρινών κατά Adler και Longo.



Εικόνα 15: Μηχανισμός αντίδρασης Adler και Longo για σύνθεση πορφυρινικών συμπλόκων.

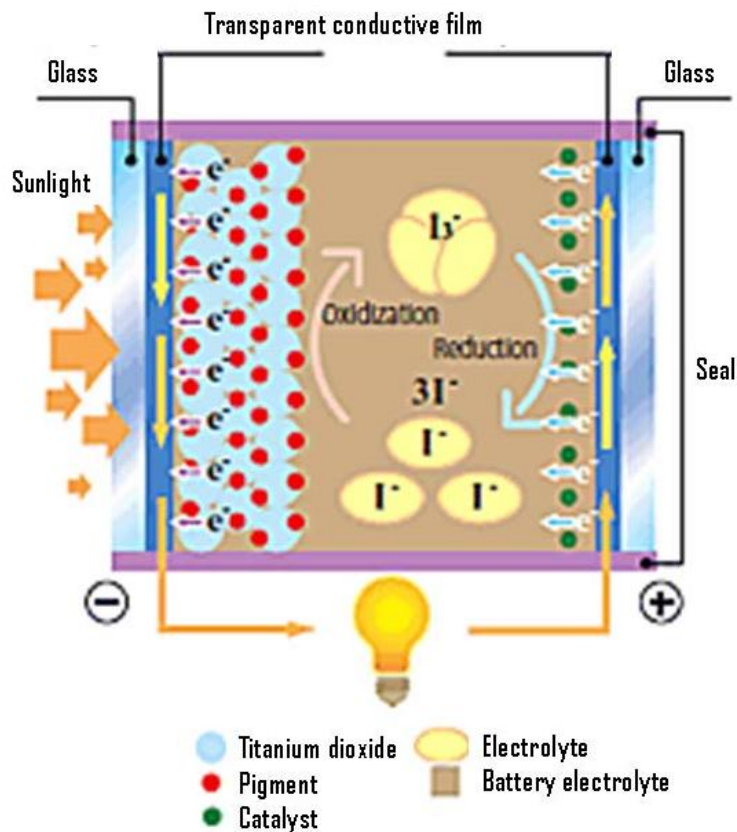
2.4. Εφαρμογές και ιδιότητες πορφυρινών:

Εξαιτίας των συναρπαστικών και με δυνατότητα τροποποίησης οπτικών, δομικών και ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών τους, οι πορφυρίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλές εφαρμογές.¹⁵ Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα περιλαμβάνουν η μελέτη τους σε οπτικές εφαρμογές, όπως η τεχνητή φωτοσύνθεση¹⁶⁻¹⁸ και τα συστήματα εκπομπής φωτός,¹⁹⁻²² καθώς και η εμπλοκή τους σε καταλυτικές σειρές²³⁻²⁵ και ως αισθητήρες.²⁶⁻²⁸ Επιπλέον, λόγω των ευρέως αναπτυγμένων συνθετικών προσεγγίσεων και την ευκολία τροποποίησης του πορφυρινικού μακροκυκλικού δακτυλίου, αυτές οι ενώσεις μπορούν να σχεδιαστούν με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίσουν υπερμοριακά συγκροτήματα και λειτουργικές επιφάνειες, αυξάνοντας το ενδιαφέρον για εφαρμογές στερεάς κατάστασης και κατασκευής συσκευών.²⁹⁻³¹ Ορισμένες από τις προαναφερθείσες εφαρμογές αναλύονται παρακάτω.

✚ DSSCs (Dye-sensitized Solar Cells / Ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα από χρωστική ουσία):

Τα DSSCs παρέχουν μία τεχνικά και οικονομικά εναλλακτική ιδέα για τις φωτοβολταϊκές συσκευές "p-n junction". Σε αντίθεση με τα συμβατικά συστήματα, όπου ο ημιαγωγός αναλαμβάνει τόσο να απορροφήσει την ενέργεια από το φως, όσο και να μεταφέρει την ενέργεια αυτή, σ' αυτήν την περίπτωση οι δύο διεργασίες διαχωρίζονται. Το φως απορροφάται από έναν ευαισθητοποιητή, ο οποίος είναι αγκυστρωμένος πάνω στην επιφάνεια ενός ημιαγωγίμου υλικού. Ο διαχωρισμός του φορτίου λαμβάνει χώρα στη διεπαφή, μέσω φωτοεπαγόμενης έγχυσης ηλεκτρονίων από τη χρωστική στη ζώνη αγωγιμότητας του στερεού. Οι μεταφορείς ενέργειας οδεύουν προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού όπου γίνεται η συλλογή φορτίου. Η χρήση του ευαισθητοποιητή, ο οποίος έχει μία ευρεία ζώνη απορρόφησης, σε συνδυασμό και με τα στρώματα οξειδίου, τα οποία έχουν νανοκρυσταλλική μορφολογία, τους επιτρέπει να συλλέγουν ένα μεγάλο ποσοστό ηλιακή ακτινοβολίας. Το προσπίπτον φωτόνιο μετατρέπεται σχεδόν ποσοτικά σε ηλεκτρικό ρεύμα, σε μεγάλο εύρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ακτινοβολίας που εκτείνεται από το υπεριώδες (UV) έως το εγγύς υπέρυθρο (near-IR).

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα βασίζονται στην ιδέα του διαχωρισμού φορτίων στη διεπαφή των δύο υλικών, που έχουν διαφορετικό μηχανισμό αγωγιμότητας. Μέχρι πριν μερικά χρόνια στο πεδίο αυτό κυριαρχούσαν συσκευές διασταύρωσης στερεάς κατάστασης, συνήθως κατασκευασμένες από πυρίτιο. Πλέον είναι δυνατό να αντικατασταθεί αυτή η συσκευή στερεάς κατάστασης από έναν ημιαγωγό που βρίσκεται μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη, είτε υγρό, είτε μορφής τζελ, είτε στερεό, σχηματίζοντας έτσι ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί.



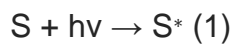
Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας ενός ηλιακού κελιού ευαισθητοποιημένου από χρωστική.

Ένα σύγχρονο DSSC αποτελείται από ένα πορώδες στρώμα νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), στο οποίο προσροφάται μία χρωμοφόρος ουσία που απορροφά το φως του ήλιου. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι βυθισμένο κάτω από ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, πάνω από το οποίο υπάρχει ένας καταλύτης με βάση την πλατίνα. Ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως η ένωση I_3^- , το οποίο εξυπηρετεί στην αναγέννηση της χρωμοφόρου ουσίας.³²⁻³⁵

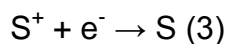
Μηχανισμός λειτουργίας ενός DSSC:³⁶

Τα ακόλουθα πρωτογενή βήματα μετατρέπουν τα φωτόνια σε ηλεκτρικό ρεύμα:

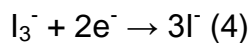
1. Το φωτόνιο απορροφάται από τον φωτοευαισθητοποιητή που είναι προσροφημένος στην επιφάνεια TiO_2 .
2. Ο φωτοευαισθητοποιητή είναι μεταφέρεται από την θεμελιώδη κατάσταση (S) προς την διεγερμένη κατάσταση (S^*). Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια εγχύονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγώγιμου υλικού TiO_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση του φωτοευαισθητοποιητή (S^+).



3. Τα ηλεκτρόνια που εγχύονται στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 μεταφέρονται μεταξύ των νανοσωματιδίων TiO_2 με διάχυση προς την πίσω επαφή. Τα ηλεκτρόνια τελικά φτάνουν στο αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος.
4. Ο οξειδωμένος φωτοευαισθητοποιητής (S^+) δέχεται ηλεκτρόνια από το ιόν I^- (οξειδοαναγωγικός διαμεσολαβητής) που τον οδηγεί στην αναγέννηση της θεμελιώδους κατάστασης (S), και το I^- οξειδώνεται στην κατάσταση οξείδωσης, I_3^- .



5. Ο οξειδωμένος μεσολαβητής οξειδοαναγωγής, I_3^- , διαχέεται προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο και στη συνέχεια ανάγεται σε ιόντα I^- .

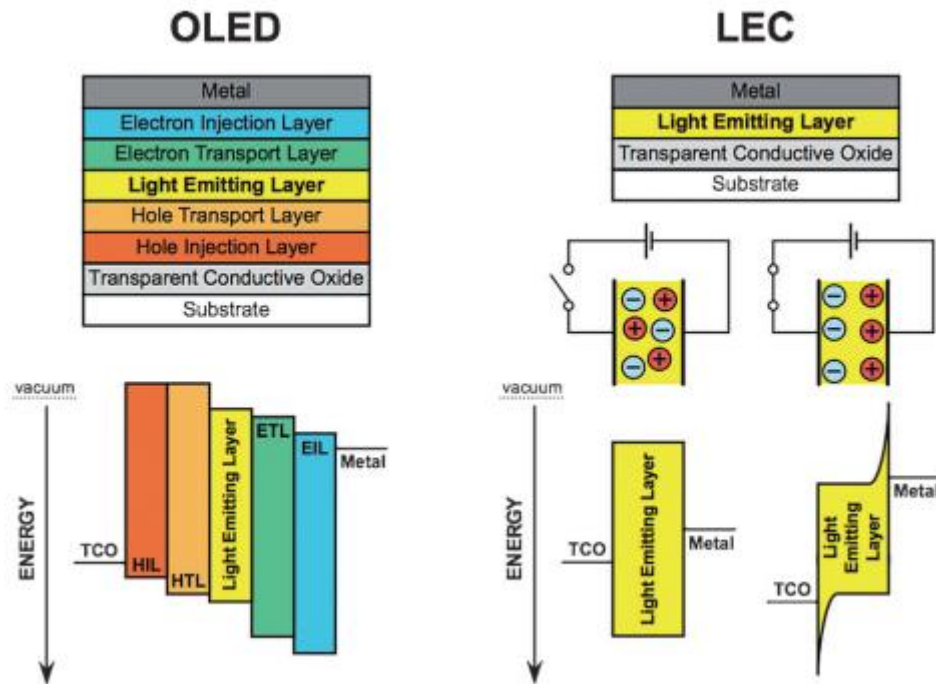


Light Emmiting Electrochemical Cells (LEC):

Τα "Light Emmiting Cells" (LECs) ή "Light Emmiting Electrochemical Cells" (LEECs) είναι συσκευές στερεάς κατάστασης που παράγουν φως από ηλεκτρικό ρεύμα. Τα LECs συνήθως αποτελούνται από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια που συνδέονται με έναν οργανικό ημιαγωγό που περιέχει κινητά ιόντα. Η δομή τους είναι παρόμοια με αυτήν των "Organic Light Emmiting Diodes" (OLEDs). Πιο αναλυτικά, τα "κελιά εκπομπής

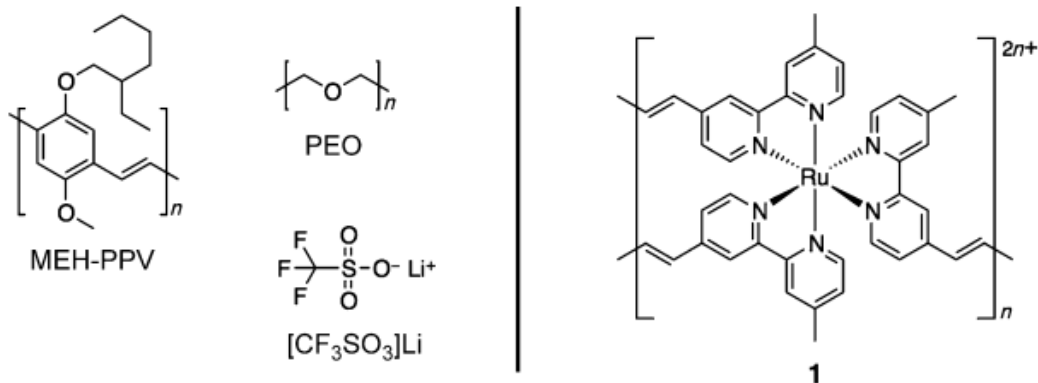
φωτός" (LECs) αποτελούν ένα από τα απλούστερα είδη των συσκευών ηλεκτροφωταύγειας. Στην απλούστερη μορφή τους, αποτελούνται από ένα μόνο δραστικό στρώμα που περιέχει ένα υλικό το οποίο εκπέμπει φως και ένα αλάτι. Λειτουργούν με χαμηλές τάσεις, γεγονός το οποίο επιτρέπει την υψηλή απόδοση ισχύος. Οι "οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός" (OLEDs) κατασκευάζονται συνήθως από πολλαπλά στρώματα οργανικών υλικών, τα οποία βρίσκονται ανάμεσα σε μια άνοδο, η οποία τυπικά είναι ένα διαφανές φιλμ κάποιου οξειδίου, όπως το οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (ITO), και μία κάθοδο (Ca, Ba), η οποία συχνά συνδυάζεται με ένα στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων. Αυτές οι πολύπλοκες αρχιτεκτονικές είναι αναγκαίες ώστε να παρέχεται ισορροπημένη έγχυση θετικών και αρνητικών φορτίων κατά μήκος της συσκευής, τα οποία πρέπει να ανασυνδυάζονται με ακρίβεια στο στρώμα εκπομπής φωτός, ώστε να μην καταστραφεί η συσκευή λόγω του δυναμικού που εφαρμόζεται σ' αυτήν για πολλές ώρες.³⁷⁻³⁹

Τα LECs υπερτερούν έναντι των LEDs, κυρίως λόγω του τρόπου παρασκευής τους, η οποία είναι πολύ πιο εύκολη και χαμηλότερου κόστους από αυτήν των LEDs. Πιο συγκεκριμένα η κατασκευή μιας συσκευής LED απαιτεί αδρανές περιβάλλον και εγκλεισμό της συσκευής σε κάψουλα αμέσως μετά την παρασκευή της, λόγω της παρουσίας ευαίσθητων μετάλλων και ενισχυμένων στρωμάτων έγχυσης, τα οποία είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στην παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου και υγρασίας. Επιπλέον, η πολυστρωματική δομή τους καθιστά εξαιρετικά δύσκολη την επεξεργασία της μεγάλης επιφάνειας, και τελικά επιβάλλει υψηλό κόστος παραγωγής LEDs τα οποία δεν είναι ακόμα συμβατά με τις εκτεταμένες εφαρμογές στον τομέα του φωτισμού.^{38,39} Αντίθετα τα LECs έχουν μια πολύ πιο απλή δομή, υποβάλλονται σε επεξεργασία από το διάλυμα, και δεν βασίζονται σε στρώματα ή μέταλλα έγχυσης φορτίου τα οποία είναι ευαίσθητα στον αέρα. Ως εκ τούτου απαιτούν λιγότερο αυστηρές διαδικασίες συσκευασίας. Τα LECs αποτελούνται από ένα ιοντικό φθορίζον υλικό σε ένα ιοντικό περιβάλλον, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Το υλικό φωταύγειας είναι είτε ένα συζευγμένο πολυμερές εκπομπής φωτός (polymer-LECs)^{40,41} είτε ένα ιοντικό σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης (iTMC-LECs).⁴²⁻⁴⁹



Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού OLED (αριστερά) και ενός LEC (δεξιά). Μια συσκευή OLED αποτελείται από πολλαπλά στρώματα που στις περισσότερες περιπτώσεις εναποτίθενται σταδιακά με θερμική εξάτμιση υπό κενό. Αντίθετα, μία συσκευή LEC αποτελείται από ένα μόνο ενεργό στρώμα του οποίου τα αρνητικά φορτισμένα αντισταθμιστικά ιόντα μετατοπίζονται όταν εφαρμόζεται ένα εξωτερικό δυναμικό. (Παραπομπή 37)

Η ιδέα για τα LECs εισήχθη το 1995 από τον Pei και τους συνεργάτες του, οι οποίοι ανάμιξαν ένα ανόργανο αλάτι με ένα μίγμα ενός συζευγμένου πολυμερούς φωταύγειας και ενός ιοντικού αγώγιμου πολυμερούς.^{40,50} Αργότερα προτάθηκε μία εναλλακτική προσέγγιση από τον Maness και τους συνεργάτες του, οι οποίοι χρησιμοποίησαν ένα ιοντικό σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης, του Ru(II), ως το μόνο δραστικό υλικό στο στρώμα εκπομπής φωτός.⁴³

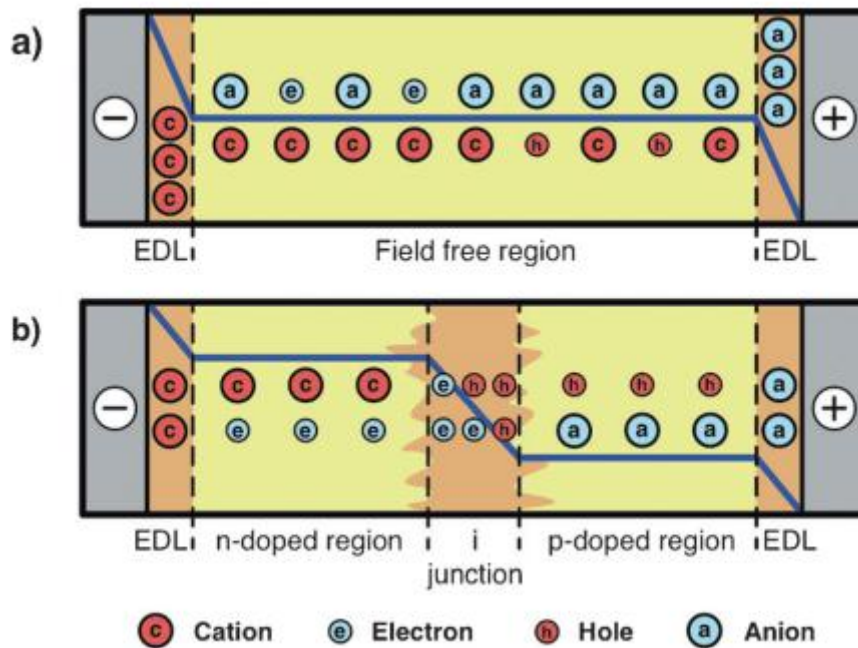


Εικόνα 18: Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο “polymer-LEC”. (Παραπομπή 37)

Σε αυτή την προσέγγιση, Το σύμπλοκο του Ru(II) και το αντισταθμιστικό ιόν [PF₆] παίζουν αρκετούς βασικούς ρόλους: 1) προώθηση της έγχυσης ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρόδια, 2) μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών διαμέσου της συσκευή και, 3) φωταύγεια που οφείλεται στην εγγενή εκπομπή φωτός.

➤ Αρχή Λειτουργίας συσκευών LECs:

Ο μηχανισμός λειτουργίας των συσκευών LECs περιγράφεται από δύο μοντέλα, τα οποία είναι τα εξής: "Electrodynamical model" (ED)⁵¹⁻⁵³ και "Electrochemical doping model" (ECD)^{40,50,54}. Και τα δύο μοντέλα συμφωνούν ότι το φράγμα έγχυσης ηλεκτρονίων και οπών μειώνεται κατά το διαχωρισμό των ιόντων στο στρώμα εκπομπής φωτός κατά την εφαρμογή δυναμικού.



Εικόνα 19: Απεικόνιση του δυναμικού και της κατανομής ηλεκτρονικών και ιοντικών φορτίων, σε μία συσκευή LEC κατά τη διάρκεια λειτουργίας σταθερής κατάστασης, όπως προβλέπεται από τα α) ED και β) ECD μοντέλα. Η παχιά μπλε γραμμή αντιπροσωπεύει το δυναμικό, οι φορείς ηλεκτρονικών και ιοντικού φορτίου απεικονίζονται από τα μπλε (αρνητικά φορτισμένα) και κόκκινα (θετικά φορτισμένα) σύμβολα, αντίστοιχα. Οι περιοχές υψηλού και χαμηλού πεδίου επισημαίνονται με πορτοκαλί και κίτρινο χρώμα, αντίστοιχα. (Παραπομπή 37)

"Electrodynamical model" (ED):

Το μοντέλο ED υποθέτει ότι η συσσώρευση των ιόντων οδηγεί στο σχηματισμό του ηλεκτρικών διπλών στρωμάτων (EDLs) στα ηλεκτρόδια, γεγονός που επιφέρει μια απότομη πτώση του ηλεκτρικού δυναμικό κοντά στις διεπαφές των ηλεκτροδίων και προωθεί την έγχυση φορτίου από τα ηλεκτρόδια. Στο μεγαλύτερο μέρος του υλικού, ανιόντα και κατιόντα εξακολουθούν να ενώνονται και συμβαίνει εκπομπή φωτός από την περιοχή όπου δεν εφαρμόζεται πεδίο, στο μεγαλύτερο μέρος της συσκευής.

"Electrochemical doping model" (ECD):

Το μοντέλο ECD υποθέτει ότι η συσσώρευση των ιόντων στην άνοδο και κάθοδο οδηγεί στο σχηματισμό του εξαιρετικά αγώγιμων p- και n- φορτισμένων περιοχών,

αντιστοίχως (Σχήμα 4, N-doping: αρνητικά φορτισμένη, δηλαδή προσθήκη ενός ηλεκτρονίου, p-doping: θετικά φορτισμένη, δηλαδή απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου). Οι φορτισμένες περιοχές αυξάνουν το χρόνο, μέχρι να σχηματιστεί μεταξύ τους μία p-i-n διασταύρωση (i = εσωτερική, μη φορτισμένη περιοχή). Σε όλη την εσωτερική περιοχή που σχηματίζεται, το εφαρμοσμένο δυναμικό μειώνεται σημαντικά και ευνοεί τον ανασυνδυασμό φορτίων και την εκπομπή φωτός.

Σημαντική προϋπόθεση για τη χρήση των πορφυρινών σε συσκευές LEC είναι η μοριακή οργάνωση των πορφυρινών η οποία μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διατεταγμένων μεμβρανών, ιδίως όταν τα συνιστώμενα μακροκυκλικά συστήματα αυτο-συναρμολογούνται. Μάλιστα ορισμένες τετρα-αρυλο-υποκατεστημένες πορφυρίνες είναι πιθανό να συσσωματώνονται συστήματα μιγμάτων διαλυτων⁵⁵ ή ακόμη και σε ομογενή διαλύματα.⁵⁶ Σε τέτοιες περιπτώσεις οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι π-stacking, ωστόσο η συμπεριφορά συσσωμάτωσης μπορεί να μεταβληθεί με κατάλληλους υποκαταστάτες, με μακρές αλυσίδες αλκυλίου, στην περιφέρεια του δακτυλίου πορφυρίνης.⁵⁷ Σε ορισμένες περιπτώσεις η τάση που έχουν οι πορφυρίνες να δημιουργούν συσσωματώματα αποτελεί πρόβλημα ενώ σε άλλες είναι επιθυμητή, για τη δημιουργία της συσκευής LEC.⁵⁸⁻⁶⁰ Πιο συγκεκριμένα η συσσωμάτωση μπορεί να οδηγήσει σε μικρότερους χρόνους διεγερμένης κατάστασης και μερική απώλεια φωταύγειας, λόγω αυτοαπόσβεσης από το χρωμοφόρο,⁶¹ κατά την οποία το σύμπλοκο που εκπέμπει φως και που αποσβένει την ακτινοβολία είναι το ίδιο. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται κυρίως σε διαλύματα ενώσεων που φθορίζουν σε υψηλές συγκεντρώσεις.⁶²⁻⁶⁴ Για την αποφυγή τέτοιου είδους θεμάτων είναι πολύ σημαντικό να αναπτυχθούν και να απομονωθούν κατάλληλα λειτουργικοποιημένες πορφυρίνες, οι οποίες να σχηματίζουν διατεταγμένες λεπτές μεμβράνες και δομές.

Συνοψίζοντας, οι μεταλλωμένες πορφυρίνες έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την ανάπτυξη πηγών φωτισμού με βαθύ κόκκινο χρώμα, βασιζόμενες στην ιδέα των οργανικών διοδων εκπομπής φωτός και των ηλεκτροχημικών κελιών εκπομπής φωτός (LEC). Ένα από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα των πορφυρινών είναι ο ανεπτυγμένος έλεγχος των φωτοφυσικών χαρακτηριστικών τους με την βοήθεια κατάλληλου μοριακού σχεδιασμού, και πιο συγκεκριμένα:

i) με την επέκταση του π-συζηγιακού συστήματος της μονάδας πυρολίου, μετατοπίζοντας το προς την κόκκινη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ακτινοβολίας, δηλαδή προς την εγγύς υπέρυθρη περιοχή

ii) Με τη χρήση υποκαταστατών στις meso θέσεις προκειμένου να αυξηθεί η κβαντική απόδοση φωταύγειας (Φ), για την προώθηση της αυτοοργάνωσης και για να γίνουν αποτελεσματικά οι διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας ή φορτίου στα διμερή πορφυρινών

iii) Με χρήση διάφορων μεταλλικών κέντρων στον πορφυρινικό δακτύλιο με σκοπό την παροχή νέων μηχανισμών φωταύγειας και καθυστέρηση της φωταύγειας, ενεργοποιημένη με θερμικό τρόπο (TADF).⁶⁵

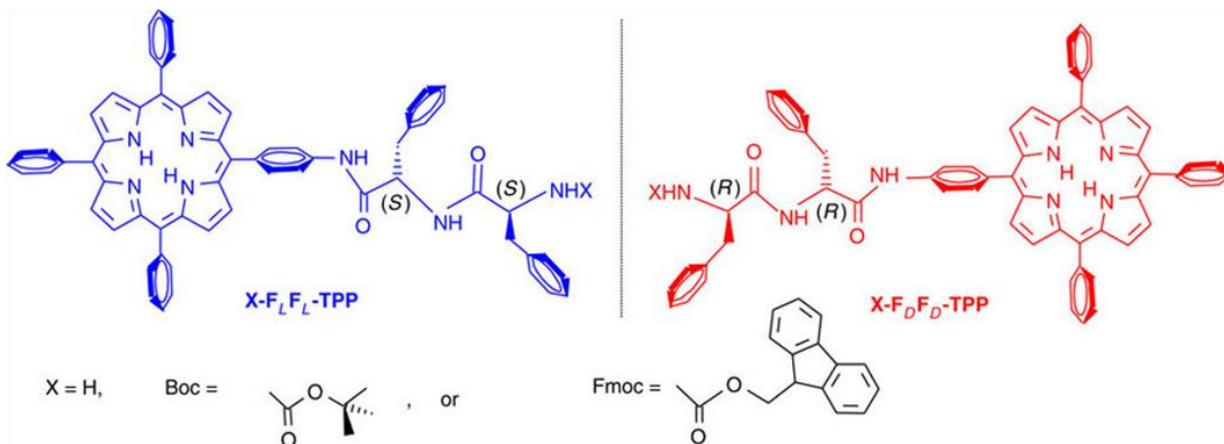
2.5. Self Assembly:^{66,67}

Η "αυτοσυναρμολόγηση" (self-assembly) είναι μία διαδικασία στην οποία ένα διαταραγμένο σύστημα προϋπάρχοντων συστατικών σχηματίζει μία οργανωμένη δομή ως αποτέλεσμα των ειδικών, τοπικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ίδιων των συστατικών χωρίς κάποιο εξωτερικό ερέθισμα.

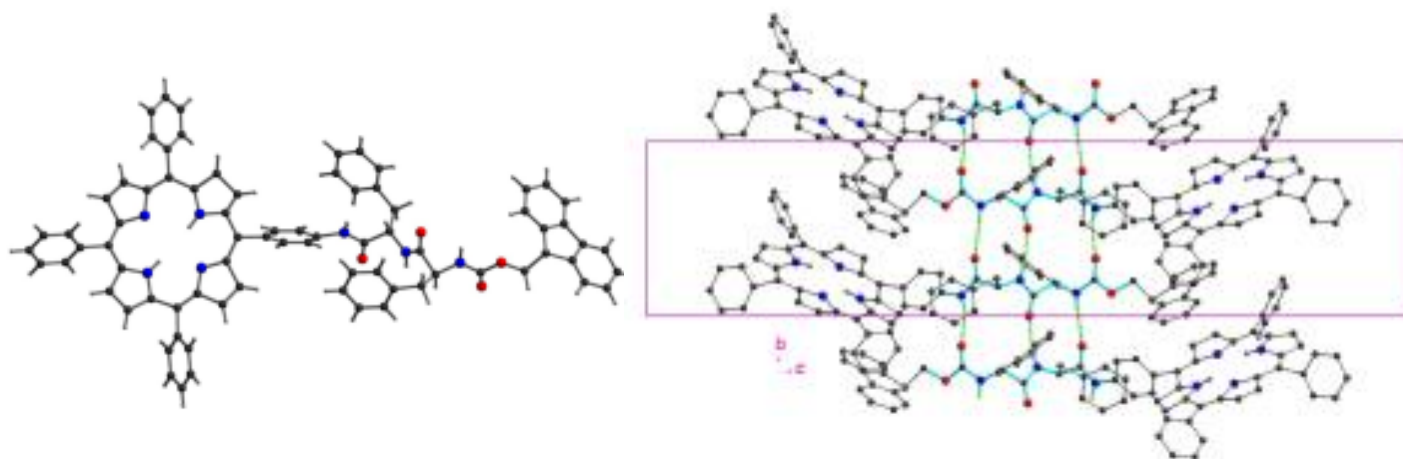
Υπάρχουν δύο τύποι αυτο-συναρμολόγησης, η ενδομοριακή και η διαμοριακή αυτο-συναρμολόγηση. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών που είναι υπεύθυνες για την αυτο-οργάνωση ή αυτο-συναρμολόγηση είναι "Van der Waals", τριχοειδείς, π-π και υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις καθώς και δεσμοί υδρογόνου.

Ο λόγος ενδιαφέροντος για τέτοιου είδους συστήματα είναι η συλλογή φωτός από τον ήλιο (τεχνητή φωτοσύνθεση) και η μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια. Συνεπώς η χρήση τους ως χρωστικές σε φωτοβολταϊκές συσκευές (DSSCs).

Αυτήν την ιδιότητα εμφανίζει πληθώρα μορίων, συμπεριλαμβανομένων των πορφυρινών, οι οποίες φέρουν κατάλληλους υποκαταστάτες στο δακτύλιο. Χαρακτηριστικό σύστημα αυτο-οργάνωσης με πορφυρίνες αποτελεί το παρακάτω πορφυρινικό σύστημα, το οποίο αποτελείται από μία πορφυρίνη και το διπεπτίδιο διφαινυλαλανίνη.



Εικόνα 20: Το $F_L F_L$ είναι το φυσικό διπεπτιδίο ενώ το $F_D F_D$ είναι το οπτικό ισομερές. Στην μη προστατευμένη μορφή το X αντιστοιχεί σε υδρογόνο, ενώ το Boc αντιστοιχεί στο *tert*-butoxycarbonyl και το $Fmoc$ στο 9-fluorenylmethoxycarbonyl.



Εικόνα 21: Τρισδιάστατη δομή πορφυρινικού συμπλόκου (αριστερά). Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των συμπλόκων (δεσμοί υδρογόνου) και συγκεκριμένα μεταξύ των ομάδων διφαινυλαλανίνης (δεξιά).

2.6. Μεταφορά ηλεκτρονίων / ενέργειας:

Είναι καλά τεκμηριωμένο, ότι η φύση καταφέρνει να μετατρέψει αποτελεσματικά την ηλιακή ενέργεια σε χημική ενέργεια μέσω της φωτοσύνθεσης.^{68,69} Στους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας επιτυγχάνεται με τις διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων πολλών σταδίων μεταξύ της μονάδας που συλλέγει το φως και του κέντρου αντίδρασης του συμπλόκου.⁷⁰⁻⁷³ Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την καλύτερη κατανόηση αυτών των κύριων διαδικασιών, με τη διερεύνηση υπερμοριακών δομών πολλαπλών στοιχείων, συνθετικά παρασκευασμένων.⁷⁴⁻⁷⁸ Η κύρια πρόκληση σε τέτοια συγκροτήματα δότη-δέκτη σχετίζεται με την ικανότητα του συμπλόκου να παράγει καταστάσεις διαχωρισμού φορτίου υψηλής απόδοσης με μεγάλο χρόνο ζωής, ενώ παράλληλα να επιτυγχάνεται διαδοχική μεταφορά ηλεκτρονίων προκαλούμενη από φως.⁷⁹⁻⁸²

Στα περισσότερα από αυτά τα συστήματα δότη-δέκτη, χρησιμοποιούνται παράγωγα πορφυρίνης ως φωτοευαίσθητοποιητές λόγω των δομικών ομοιοτήτων τους με τη χλωροφύλλη, την ισχυρή απορρόφηση τους στην ορατή περιοχή και την πλούσια χημεία οξειδοαναγωγής τους. Επίσης, πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι όλες αυτές οι οπτικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες μπορούν εύκολα να ρυθμιστούν με υποκατάσταση της περιφέρειας του μακροκυκλικού δακτυλίου ή με την εισαγωγή διαφορετικών στοιχείων στο κέντρο του μακρόκυκλου δακτυλίου.^{79,83} Επιπλέον, όταν οι πορφυρίνες συνδυάζονται με άλλα ενεργά είδη οξειδοαναγωγής και κυρίως με δέκτες ηλεκτρονίων, όπως οι κινόνες και τα φουλερένια, χρησιμοποιούνται για να σχηματίσουν μια ευρεία ποικιλία ομοιοπολικών και μη-ομοιοπολικών προϊόντων σύζευξης δότη-δέκτη και υπερμοριακά συγκροτήματα.^{79,80,84-89} Τα παράγωγα φουλλερενίων εμφανίζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες δεκτών ηλεκτρονίων, αφού ο απεντοπισμός του φορτίου πάνω από δωδεκάεδρο τους σταθεροποιεί το μονήρες ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα να υπάρχουν χαμηλές ενέργειες αναδιοργάνωσης, καθιστώντας αυτές τις ενώσεις ιδανικές ως δέκτες ηλεκτρονίων σε τέτοια συστήματα.⁹⁰⁻⁹⁴ Ένα τρίτο συστατικό σε τέτοια υπερμοριακά συστήματα είναι η δευτερεύουσα μονάδα δότη ενέργειας ή ηλεκτρονίων. Οι μονάδες βορροδιπυρρομεθανίου (BDPs), οι οποίες είναι ενδιαφέρουσες μονάδες που συλλέγουν φως, είναι σε θέση να παίξουν αυτό το ρόλο.⁹⁵ Χρησιμοποιούνται ευρέως, δεδομένου ότι παρουσιάζουν μεγάλους συντελεστές απόσβεσης, υψηλές κβαντικές αποδόσεις

φθορισμού και μεγάλο χρόνο ζωής διεγερμένης κατάστασης.^{96,97} Στην περίπτωση των προϊόντων σύζευξης πορφυρινών - BDP, συνήθως παρατηρείται καλή φασματική επικάλυψη, μεταξύ της εκπομπής ενέργειας της μονάδας δότη (BDP) και της απορρόφησης ενέργειας της μονάδας δέκτη (πορφυρίνης).^{21,98,99} Τέτοια χαρακτηριστικά είναι επιθυμητά για αποτελεσματική ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας. Ως εκ τούτου, ο συνδυασμός των φουλλερενίων, των πορφυρινών, και των μονάδων BDPs οδηγεί εύκολα σε βελτιωμένη απόδοση συλλογής φωτός και καλύτερη μετατροπή του φωτός στις επιθυμητές καταστάσεις διαχωρισμού φορτίου υψηλής ενέργειας.¹⁰⁰⁻¹⁰² Για να λειτουργήσει σωστά οποιοδήποτε σύστημα μεταφοράς ηλεκτρονίων, πρέπει να λαφθεί υπόψιν, η ηλεκτρονική σύζευξη μεταξύ των μονάδων δότη-δέκτη, η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την διευθέτησή τους στο χώρο.¹⁰³ Στην περίπτωση όπου τα προαναφερθέντα συστατικά είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα στην περιφέρεια του πορφυρινικού δακτυλίου μέσω γεφυρών, έχει μελετηθεί η διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων και πώς αυτή επηρεάζεται από το μήκος και τη διαμόρφωση των γεφυρών.^{17,18,29,79,80,85,103-108} Ωστόσο όταν τα συστατικά αυτά συνδέονται αξονικά στο ενεργό κέντρο του πορφυρινικού δακτυλίου, παρατηρούνται πολύ σπάνια διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων.^{109,110} Αυτό συμβαίνει γιατί είναι δύσκολο να σχηματιστεί μία δομή όπου οι μονάδες δότη-δέκτη θα βρίσκονται η μία απέναντι από την άλλη στον πορφυρινικό δακτύλιο, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται μέταλλα μετάπτωσης, στα οποία επιτυγχάνεται η αξονική υποκατάσταση ενός μόνο συστατικού, ενώ είναι δύσκολος ο έλεγχος προσάρτησης δύο αξονικών υποκαταστατών.

Στην περίπτωση των πορφυρινών αλουμινίου τα πράγματα είναι διαφορετικά καθώς το αλουμίνιο είναι ικανό να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς με καρβοξυλικά οξέα^{109,112-115} ή αλκοόλες^{111,116-118} οδηγώντας σε πενταενταγμένα μεταλλικά κέντρα. Επιπλέον, το αλουμίνιο, λόγω της υψηλής οξύτητας κατά Lewis, μπορεί να σχηματίσει επαρκώς εξα-ενταγμένα σύμπλοκα με αξονικό συντονισμό μίας βάσης Lewis (π.χ. πυριδίνη),^{110,119,120} οδηγώντας σε σύμπλοκα με έναν ομοιοπολικά συνδεδεμένο υποκαταστάτη στη μία πλευρά και έναν συντονισμένο υποκαταστάτη στην απέναντι πλευρά. Αυτή η ιδιαίτερη γεωμετρία των πορφυρινικών συμπλόκων του αλουμινίου δίνει την ευκαιρία να μελετηθεί η επίδραση της ηλεκτρονικακής σύζευξης και της αναδιάρθρωσης ενέργειας, κατά τις διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας

και ηλεκτρονίων κατακόρυφα προς το επίπεδο της πορφυρίνης, ενώ παράλληλα αποτρέπει τη συσσωμάτωση, ένα από τα συνηθέστερα προβλήματα που παρατηρούνται σε τέτοιου είδους συστήματα. Τα τελευταία χρόνια έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η σύνθεση συμπλόκων του γενικού σχήματος “Δότης – AlPor – Δέκτης”. Σ’ αυτά τα συστήματα ερευνήθηκαν οι αντιδράσεις μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων στην αξονική διεύθυνση, σε συνάρτηση με την ηλεκτρονικακή σύζευξη, τον προσανατολισμό και την απόσταση μεταξύ των μονάδων δότη και δέκτη.

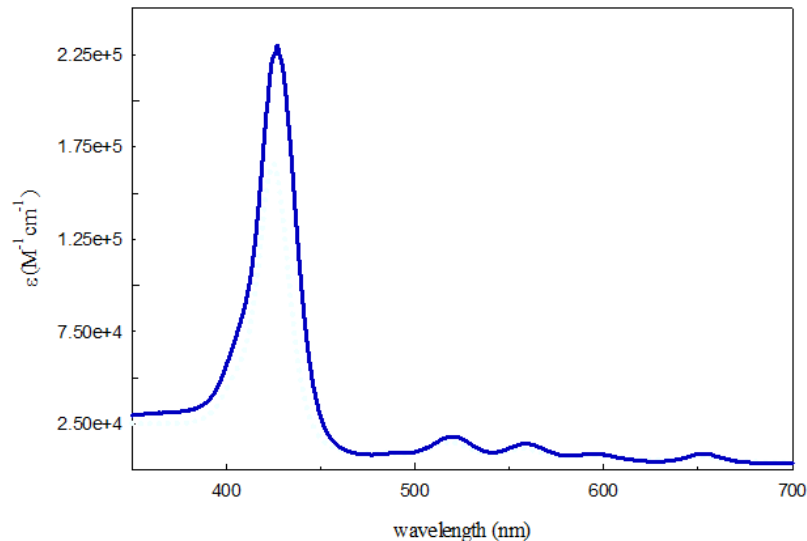
109,110,130-134

2.7. Μέθοδοι χαρακτηρισμού:

❖ UV-Vis:

Ελεύθερες πορφυρίνες:

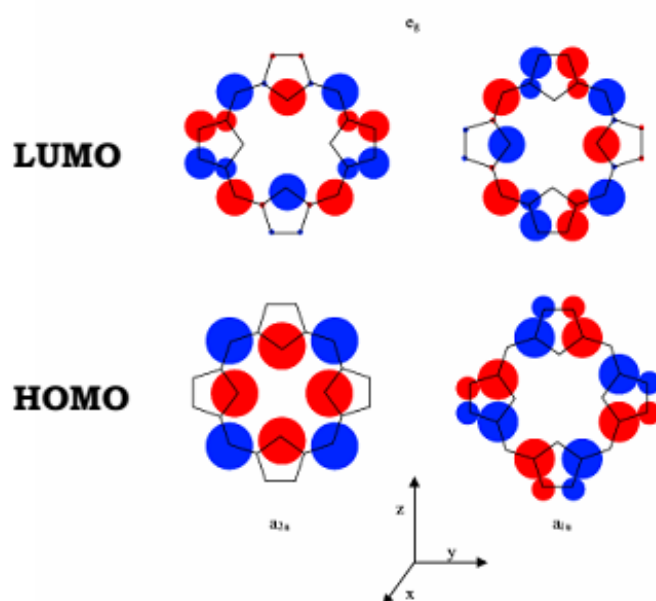
Οι πορφυρίνες, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι τετραπυρρολικά συστήματα αποτελούμενα από έναν δεκαεξαμελή μακροκυκλικό δακτύλιο με 26π ηλεκτρόνια. Είναι πολύ γνωστές χρωμοφόρες ενώσεις, οι οποίες εμφανίζουν ισχυρές ταινίες απορρόφησης στην εγγύς υπεριώδη και ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Τα φάσματα UV - Vis των ελεύθερων πορφυρινών είναι σε γενικές γραμμές παρόμοια. Χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη τεσσάρων ασθενών κορυφών απορρόφησης στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, στην περιοχή 500-650nm, οι οποίες ονομάζονται Q bands, και μία ισχυρή ταινία απορρόφησης στο υπεριώδες τμήμα, στην περιοχή των 420nm περίπου, που ονομάζεται Soret ή B band.



Εικόνα 22: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis για πορφυρίνη χωρίς κεντρικό μεταλλικό ιόν.

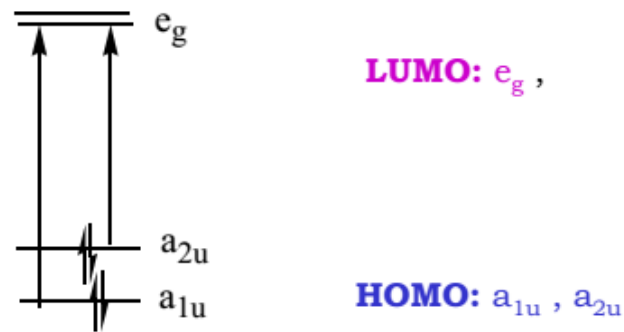
Διαφοροποιήσεις στο φάσμα, οφείλονται στους περιφερειακούς υποκαταστάτες, οι οποίοι αν και δεν αλλάζουν την εικόνα του φάσματος, επηρεάζουν τα μήκη κύματος των κορυφών.

Η ερμηνεία των πορφυρινικών φασμάτων, δίνεται από το μοντέλο των τεσσάρων τροχιακών του Gouterman, το οποίο εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1959.^{145,146} Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, οι ταινίες απορρόφησης των πορφυρινικών συμπλόκων, προκύπτουν από τις μεταπτώσεις μεταξύ των δύο HOMO και των δύο LUMO τροχιακών. Αυτά ταυτοποιούν το μεταλλικό κέντρο και τους υποκαταστάτες του δακτυλίου, οι οποίοι επηρεάζουν τις σχετικές ενέργειες αυτών των μεταπτώσεων. Τα HOMO τροχιακά των πορφυρινών είναι σχεδόν εκφυλισμένα, με ομάδες συμμετρίας a_{1u} και a_{2u} , ενώ τα LUMO είναι επίσης εκφυλισμένα τροχιακά με ομάδα συμμετρίας e_g .



Εικόνα 23: Αναπαράσταση HOMO και LUMO τροχιακών.

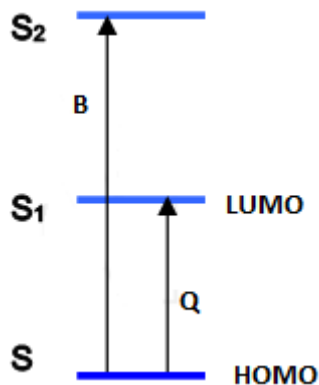
Πιο συγκεκριμένα, η οξεία ταινία ή Soret band, προκύπτει από την μετάπτωση $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi)$, ενώ οι Q bands είναι αποτέλεσμα των μεταπτώσεων μεταξύ $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi)$.



Εικόνα 24: Ενεργειακές μεταπτώσεις.

Οι μεταβάσεις μεταξύ αυτών των τροχιακών δημιουργούν δύο διεγερμένες καταστάσεις. Η ανάμιξη των τροχιακών διασπά τις δύο καταστάσεις ενεργειακά, δημιουργώντας μία υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση, προκαλώντας την ταινία Soret και μία χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, προκαλώντας τις ταινίες απορρόφησης Q.

Το ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης μιας τυπικής πορφυρίνης αποτελείται επομένως από δύο διακριτές περιοχές. Η πρώτη περιλαμβάνει τη μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση (μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_2$) και η αντίστοιχη ταινία ονομάζεται Soret ή B band. Το εύρος απορρόφησης είναι μεταξύ 350 - 500nm, αναλόγως με το αν η πορφυρίνη είναι β- ή meso- υποκατεστημένη. Η δεύτερη περιοχή αποτελείται από μία ασθενή μετάβαση στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση ($S_0 \rightarrow S_1$) σε εύρος μηκών κύματος 500 - 750nm (q bands). Αυτά τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των πορφυρινών, οφείλονται στη σύζευξη των 26π ηλεκτρονίων. Η σχετική ένταση των ζωνών Q, οφείλεται στο είδος και στη θέση των υποκαταστατών πάνω στο μακροκυκλικό δακτύλιο.

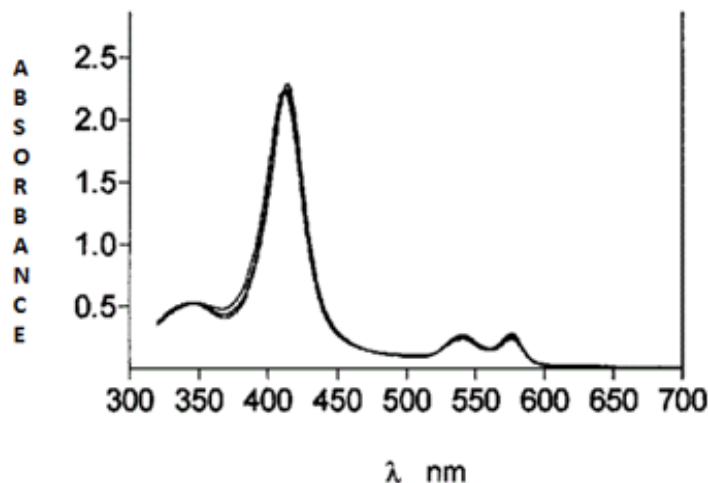


Εικόνα 25: Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

Μεταλλοπορφυρίνες:

Ενώ η μεταβολή των περιφερειακών υποκαταστατών πάνω στο δακτύλιο της πορφυρίνης συχνά προκαλεί μικρές αλλαγές στην ένταση και το μήκος κύματος των χαρακτηριστικών απορροφήσεων, η εισαγωγή μεταλλικών ιόντων ή η αλλαγή των μεταλλικών ιόντων μέσα στον μακροκυκλικό δακτύλιο, συνήθως αλλάζουν έντονα το φάσμα απορρόφησης UV - Vis. Όταν ο πορφυρινικός μακροκυκλικός δακτύλιος είναι συναρμοσμένος με οποιοδήποτε μέταλλο, υπάρχει μία πιο συμμετρική κατάσταση, από ότι όταν η πορφυρίνη είναι ελεύθερη και αυτό παράγει μία απλοποίηση του μοτίβου των ταινιών q, προς σχηματισμό δύο ταινιών Q.

Πιο συγκεκριμένα, στο φάσμα UV - Vis μιας μεταλλωμένης πορφυρίνης εμφανίζονται η Soret κορυφή και δύο (αντί τέσσερις) Q ταινίες. Η Soret είναι αποτέλεσμα μίξης των LUMO τροχιακών της πορφυρίνης με τα e_g τροχιακά του μετάλλου. Επίσης, παρατηρούνται μικρές μετατοπίσεις στα μήκη κύματος των κορυφών, γεγονός που υποδεικνύει ότι η συναρμογή του μετάλλου έχει πραγματοποιηθεί. Επομένως, η συμμετρία του μορίου έχει αλλάξει και συγκεκριμένα αυξηθεί από D_{2h} σε D_{4h} . Συνεπώς, ο πλήθος των επιτρεπτών μεταπτώσεων μειώνεται, με αποτέλεσμα να μειώνεται αναλόγως και ο αριθμός των παρατηρούμενων κορυφών.



Εικόνα 26: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis μεταλλομένης πορφυρίνης.

❖ NMR:¹²¹⁻¹²⁶

Η φασματοσκοπία πυρηνικού - μαγνητικού συντονισμού, ή συντομογραφικά NMR, είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει όταν οι πυρήνες ορισμένων ατόμων τοποθετηθούν σε ένα στατικό μαγνητικό πεδίο. Ορισμένοι μόνο πυρήνες εμφανίζουν αυτό το φαινόμενο, γεγονός που εξαρτάται από το αν έχουν μια συγκεκριμένη ιδιότητα που ονομάζεται σπιν. Με άλλα λόγια η φασματοσκοπία NMR, βασίζεται στο γεγονός ότι όταν ένας πληθυσμός μαγνητικών πεδίων τοποθετείται σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι πυρήνες προσανατολίζονται.

Οι πυρήνες με τους οποίους ασχολείται η φασματοσκοπία NMR, είναι αυτοί, οι οποίοι έχουν γωνιακή στροφορμή διάφορη του μηδενός. Τέτοιοι πυρήνες είναι, για παράδειγμα, οι ^1H και ^{13}C , οι οποίοι συμπεριφέρονται σαν ηλεκτρικά φορτία που περιστρέφονται και έχουν μαγνητική ροπή. Επομένως η περιστροφή τους δημιουργεί μαγνητικά πεδία, τα οποία μπορούν να ευθυγραμμιστούν παράλληλα ή αντιπαράλληλα με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Η σχέση που συνδέει το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο με τη συχνότητα συντονισμού, δίνεται από τον τύπο που ακολουθεί:

$$\nu = \frac{\gamma * B_0}{2\pi}$$

όπου ν η συχνότητα, B_0 το μαγνητικό πεδίο και γ ο γυρομαγνητικός λόγος, ο οποίος εκφράζει τη σχέση μεταξύ της στροφορμής και της μαγνητικής ροπής κάθε πυρήνα ενεργού στο μαγνητικό συντονισμό. Ο γυρομαγνητικός λόγος είναι σταθερός για κάθε στοιχείο και έχει μονάδα μέτρησης MHz/T.

Το μαγνητικό πεδίο που αντιλαμβάνεται ο πυρήνας ωστόσο, δεν είναι το ίδιο με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, καθώς τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα τον προστατεύουν (χημική μετατόπιση). Συνεπώς, το πεδίο, από το οποίο επηρεάζεται ο πυρήνας δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$B_{\text{eff}} = B_0 (1 - s)$$

Συνεπώς, η συχνότητα συντονισμού είναι:

$$\nu_{\text{eff}} = (\gamma / 2\pi) * B_0 (1 - s)$$

Η διαφορά μεταξύ του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και του πεδίου του πυρήνα καλείται πυρηνική θωράκιση.

Όσον αφορά στα s ηλεκτρόνια ενός μορίου, αυτά έχουν σφαιρική συμμετρία και κυκλοφορούν στο εφαρμοσμένο πεδίο, παράγοντας ένα μαγνητικό πεδίο, το οποίο αντιτίθεται στο εφαρμοζόμενο πεδίο. Αυτό σημαίνει ότι η ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου πρέπει να αυξηθεί για να το απορροφήσει ο πυρήνας με τη συχνότητα μετάβασής του. Το φαινόμενο καλείται διαμαγνητική μετατόπιση.

Τα ηλεκτρόνια στα p τροχιακά δεν έχουν σφαιρική συμμετρία. Παράγουν σχετικά μεγάλα μαγνητικά πεδία στους πυρήνες, τα οποία δίνουν μία μικρή μετατόπιση πεδίου. Αυτή η "αποπροστασία" ορίζεται ως παραμαγνητική μετατόπιση.

Στο ^1H NMR, τα p τροχιακά δεν παίζουν κανένα ρόλο και αυτός είναι ο λόγος που παρατηρείται ένα μικρό εύρος χημικής μετατόπισης (10ppm). Αντίθετα, η επίδραση των s ηλεκτρονίων στη χημική μετατόπιση, φαίνεται εύκολα αν παρατηρήσουμε για παράδειγμα τα υποκατεστημένα μεθάνια (CH_3X). Καθώς το X γίνεται ολοένα και περισσότερο ηλεκτραρνητικό, η πυκνότητα των ηλεκτρονίων γύρω από τα πρωτόνια μειώνεται και έτσι αυτά συντονίζονται σε χαμηλότερη ένταση πεδίου.

Η χημική μετατόπιση ορίζεται ως το πηλίκο της πυρηνικής θωράκισης προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Η χημική μετατόπιση είναι συνάρτηση του πυρήνα

και του περιβάλλοντός του και μετράται σε σχέση με μία ένωση αναφοράς. Για το ^1H NMR, ως ένωση αναφοράς χρησιμοποιείται συνήθως το τετραμέθυλοσιλάνιο $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4, (\text{TMS})]$.

Αλληλεπιδράσεις σπιν - σπιν:

Σε ορισμένες ενώσεις τα φάσματα NMR είναι πολυπλοκότερα από τα αναμενόμενα. Οι ενώσεις που εμφανίζουν τέτοιου είδους φάσματα NMR, είναι αυτές που έχουν διαφορετικά είδη ατόμων H^+ συνδεδεμένα σε γειτονικά άτομα άνθρακα. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει μία μικρή αλληλεπίδραση (ζεύξη) μεταξύ των δύο ομάδων πρωτονίων. Σε αυτά τα φάσματα, η πολυπλοκότητα έγκειται στο γεγονός ότι οι κορυφές ορισμένων ατόμων υδρογόνου διασπώνται σε στενές ομάδες δύο ή περισσότερων κορυφών. Η σχάση αυτή που συμβαίνει, οδηγεί σε μία πολλαπλή κορυφή, στην οποία η απόσταση μεταξύ των σημάτων είναι σταθερή. Η διάσπαση αυτή του σήματος στα φάσματα ^1H NMR, αναφέρεται ως σταθερά σύζευξης και συμβολίζεται με J. Γενικά, η πολυπλοκότητα μιας κορυφής δίνεται από τον αριθμό των ισοδύναμων πρωτονίων σε γειτονικά άτομα άνθρακα συν 1, δηλαδή από τον κανόνα $n+1$. Ισχύει ότι οι ισοδύναμοι πυρήνες δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Φασματοσκοπία ^{13}C NMR:

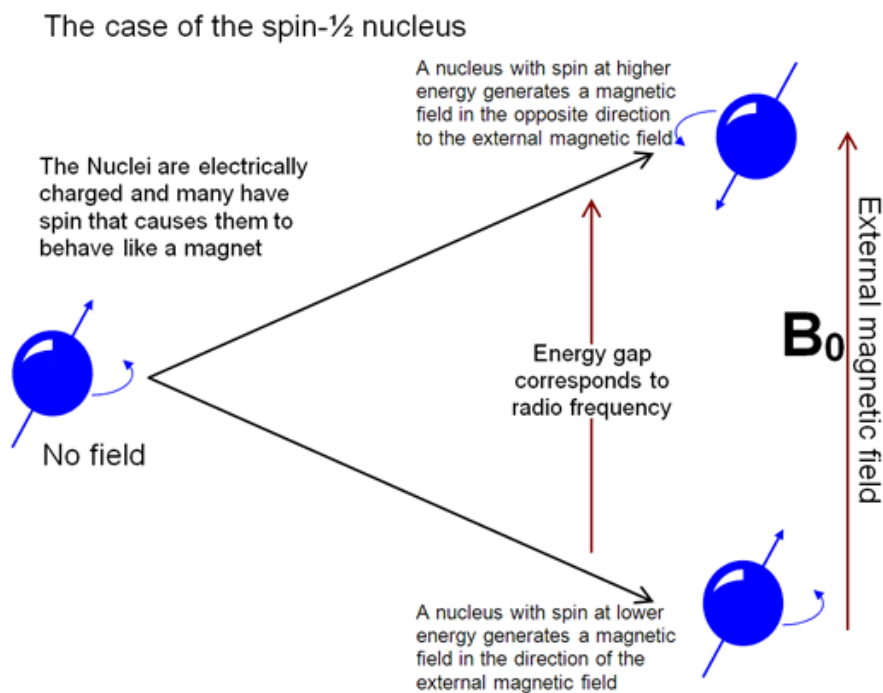
Το 1,1% του στοιχειακού άνθρακα αντιστοιχεί στο ισότοπο ^{13}C , το οποίο έχει σπιν 1/2, ενώ το ισότοπο ^{12}C δεν έχει σπιν. Επειδή αφθονία αυτού του ισότοπου είναι μικρή, στα φάσματα ^{13}C NMR, δεν εμφανίζονται πολλαπλές κορυφές όπως στα φάσματα ^1H NMR, καθώς είναι πάρα πολύ απίθανο να υπάρξουν σε ένα μόριο δύο γειτονικοί άνθρακες ^{13}C . Ωστόσο η δυσκολία λήψης ενός φάσματος ^{13}C NMR, έγκειται στο γεγονός ότι εξαιτίας της μικρής αφθονίας αυτού του ισότοπου, απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος.

Συνοπτικά, τα χαρακτηριστικά που οδηγούν στο φαινόμενο NMR είναι τα παρακάτω:

1. Ένα περιστρεφόμενο φορτίο δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο. Η προκύπτουσα μαγνητο - περιστροφή έχει μία μαγνητική ροπή ανάλογη με το σπιν.
2. Υπό την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου υπάρχουν δύο καταστάσεις σπιν, οι οποίες είναι +1/2 και -1/2. Η μαγνητική ροπή της κατάστασης με τη χαμηλότερη ενέργεια (αυτή που έχει σπιν +1/2) είναι ευθυγραμμισμένη με το

εξωτερικό πεδίο, ενώ αυτή με τη μεγαλύτερη ενέργεια (εκείνη με σπιν $-1/2$) αντιτίθεται στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

3. Για έναν πυρήνα με σπιν $1/2$, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων σπιν σε μία δεδομένη ένταση μαγνητικού πεδίου θα είναι ανάλογη προς τις μαγνητικές ροπές.
4. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων σπιν, εξαρτάται από την ένταση του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και είναι πολύ μικρή. Οι δύο καταστάσεις σπιν έχουν την ίδια ενέργεια όταν το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι μηδέν, αλλά αποκλίνουν όταν το πεδίο αυξάνεται, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 27: Καταστάσεις σπιν χωρίς και με εφαρμογή εξωτερικού πεδίου.

Σύνοψη κανόνων και χαρακτηριστικών φασματοσκοπίας NMR:

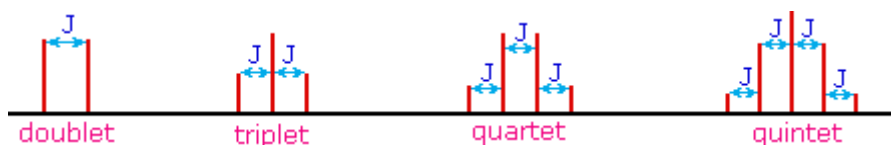
- Οι πυρήνες που έχουν την ίδια χημική μετατόπιση, οι οποίοι ονομάζονται ισοχρονικοί, δεν εμφανίζουν σχάση των κορυφών στο φάσμα NMR. Ίσως υπάρχει σύζευξη σπιν, ωστόσο αυτό δεν μπορεί να παρατηρηθεί άμεσα.

- Οι πυρήνες που διαχωρίζονται από τρεις ή λιγότερους δεσμούς, συνήθως εμφανίζουν σύζευξη σπιν και διαχωρισμό των κορυφών των σημάτων συντονισμού, με την προϋπόθεση ότι έχουν διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις.
- Το μέγεθος της παρατηρούμενης διάσπασης των κορυφών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και δίνεται από τη σταθερά σύζευξης J . Η σταθερά J υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο, για οποιαδήποτε πολλαπλή κορυφή:

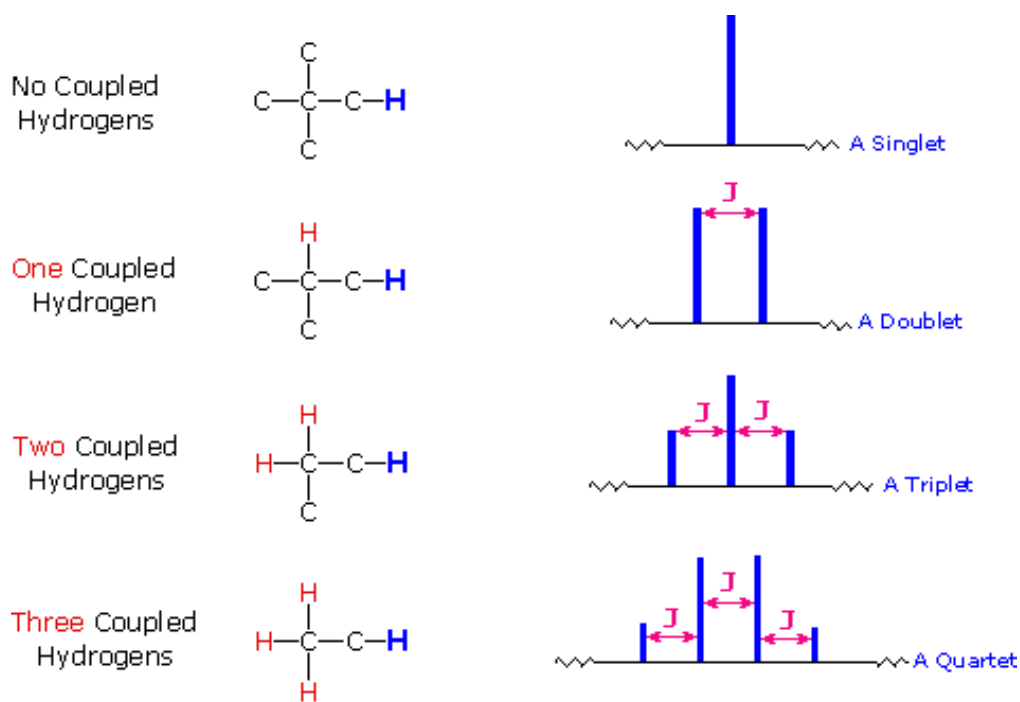
$$J = (\rho_{\text{max}} - \rho_{\text{min}}) * \text{εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο}$$
- Το μοτίβο της διάσπασης κορυφών, για έναν δεδομένο πυρήνα μπορεί να προβλεφθεί από τον κανόνα $n+1$, όπου n είναι ο αριθμός των γειτονικών πυρήνων με τους οποίους εμφανίζεται σύζευξη. Στο φάσμα πάντοτε η κεντρική κορυφή είναι υψηλότερης έντασης από ότι αυτές που είναι στα άκρα και οι σχετικές εντάσεις αυτών είναι:

Πολλαπλότητα κορυφής	Σχετικές εντάσεις
Διπλή	1:1
Τριπλή	1:2:1
Τετραπλή	1:3:3:1

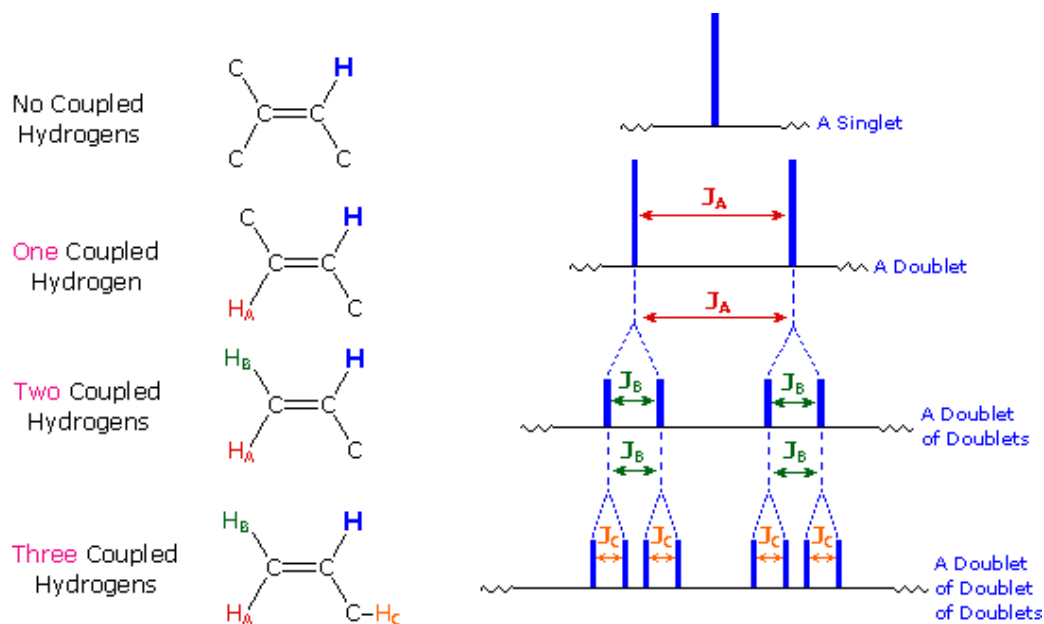
Στις εικόνες που ακολουθούν φαίνονται σχεδιαγραμματικά οι εντάσεις των κορυφών, για μία πολλαπλή κορυφή στο φάσμα NMR.



Εικόνα 28: Εντάσεις πολλαπλών κορυφών στο φάσμα ^1H NMR.



Εικόνα 29: Εντάσεις πολλαπλών κορυφών στο φάσμα ^1H NMR, όταν υπάρχει σύζευξη των πυρήνων που μελετάμε με γειτονικούς πυρήνες.



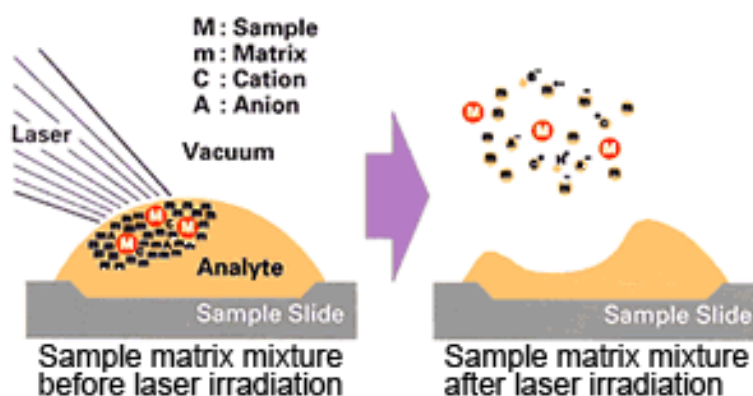
Εικόνα 30: Εντάσεις πολλαπλών κορυφών στο φάσμα ^1H NMR, όταν υπάρχουν ισοδύναμοι πυρήνες και εμφανίζεται και σύζευξη με άλλους γειτονικούς πυρήνες.

❖ MALDI:¹²⁷

Η λέξη "MALDI" είναι συντομογραφία των λέξεων "Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization", που σημαίνει "Ιοντισμός με Laser υποβοηθούμενος από μήτρα". Είναι μία τεχνική ήπιου ιοντισμού που χρησιμοποιείται στη φασματομετρία μάζας, επιτρέποντας την ανάλυση βιομορίων (DNA, πρωτεΐνες, πεπτίδια, σάκχαρα) και μεγάλων οργανικών μορίων (πολυμερή, μακρομόρια), τα οποία τείνουν να είναι εύθραυστα και δίνουν θραύσματα όταν ιοντίζονται με πιο συμβατικές μεθόδους ιοντισμού.

Η διαδικασία ανάλυσης αποτελείται από τρία βήματα και έχει ως εξής:

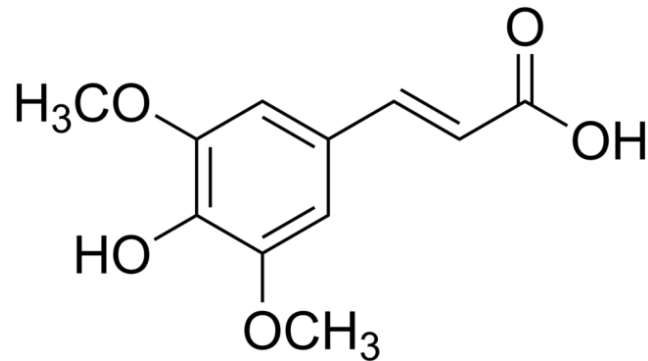
- Πρώτον, το δείγμα αναμιγνύεται με ένα κατάλληλο υλικό μήτρας και εφαρμόζεται σε μια μεταλλική πλάκα.
- Δεύτερον, ένα παλμικό λέιζερ (N_2 laser, $\lambda=337\text{nm}$) ακτινοβολεί το δείγμα, προκαλώντας εκτομή και εκρόφηση του υλικού του δείγματος και της μήτρας.
- Τέλος, τα μόρια αναλυόμενης ουσίας ιοντίζονται με πρωτονίωση ή αποπρωτονίωση και μπορούν στη συνέχεια να επιταχυνθούν σε ένα φασματόμετρο μάζας το οποίο χρησιμοποιείται για αναλυθούν.



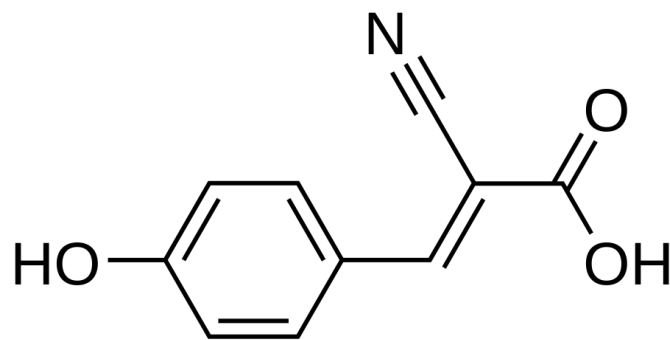
Εικόνα 31: Γραφική αναπαράσταση μετατροπής του δείγματος σε ιόντα κατά την ανάλυση με MALDI.

Η μήτρα αποτελείται από κρυσταλλικά μόρια, εκ των οποίων τα τρία πλέον χρησιμοποιούμενα είναι το 3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamic acid (sinapinic acid), το

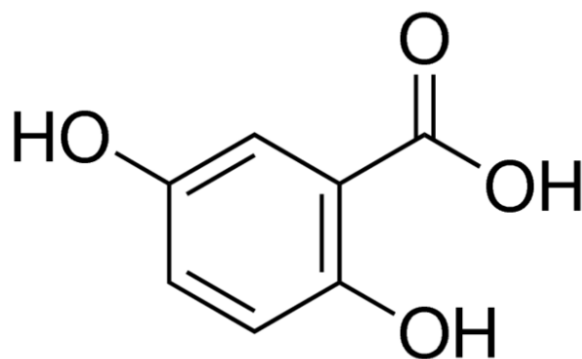
α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (α -CHCA, alpha-cyano or alpha-matrix) και το 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB). Ένα διάλυμα καθενός από αυτά τα μόρια κατασκευάζεται, ως ένα μίγμα από υπερκάρθρο νερό και έναν οργανικό διαλύτη όπως το ακετονιτρίλιο (ACN) ή η αιθανόλη. Επιπλέον συνήθως προστίθεται μια πηγή ιόντων όπως το τριφθοροξικό οξύ (TFA) με σκοπό την παραγωγή ιόντων.



Εικόνα 32: 3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamic acid.



Εικόνα 33: α -cyano-4-hydroxycinnamic acid.



Εικόνα 34: 2,5-dihydroxybenzoic acid.

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει μία ουσία για να χρησιμοποιηθεί ως μήτρα είναι τα εξής:

- Θα πρέπει να έχει χαμηλότερο μοριακό βάρος από την ουσία που πρόκειται να αναλυθεί, για να είναι ευκολότερη η εξάτμιση, αλλά και αρκετά υψηλό ώστε να μην εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας του δείγματος ή κατά τη διάρκεια παραμονής του στο φασματομετρο μάζας.
- Σε ορισμένες περιπτώσεις θα πρέπει να είναι όξινη ώστε να λειτουργεί σαν πηγή πρωτονίων και να ωθεί μ' αυτόν τον τρόπο τον ιοντισμό του αναλύτη, δηλαδή της προς ανάλυση ουσίας.
- Θα πρέπει να εμφανίζει ισχυρή οπτική απορρόφηση στο μήκος κύματος λειτουργίας του λέιζερ, ώστε να απορροφά αποτελεσματικά την ακτινοβολία του λέιζερ.
- Δεν πρέπει να αντιδρά με την προς ανάλυση ουσία.
- Θα πρέπει να διαλύεται στο ίδιο διαλύτη που διαλύεται και η προς ανάλυση ουσία.

Αρχή λειτουργίας:

Η αρχή λειτουργίας του "Ιοντισμού με Laser υποβοηθούμενου από μήτρα, συζευγμένο με φασματομετρία μάζας" (MALDI TOF - MS), περιγράφεται στα παρακάτω βήματα:

- Φορτισμένα σωματίδια παράγονται από την επιφάνεια του δείγματος με ακτινοβολία με λέιζερ.
- Με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ του σημείου τοποθέτησης του δείγματος και της εισόδου στο φασματοόμετρο, τα ιόντα προσελκύονται προς την είσοδο του φασματομέτρου μάζας.
- Η ταχύτητα προσέλκυσης των ιόντων καθορίζεται από την αρχή διατήρησης της ενέργειας.
- Καθώς η διαφορά δυναμικού είναι ίδια καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης, ιόντα με μικρότερο λόγο m/z (μάζα προς φορτίο) θα κινούνται γρηγορότερα προς τον ανιχνευτή. Επομένως ο χρόνος πτήσης των ιόντων διαφέρει ανάλογα με το λόγο m/z για κάθε ιόν.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ:

3.1. Ηλεκτροχημικά Κελιά Εκπομπής Φωτός:

3.1.1. Φασματοσκοπία ^1H NMR:

Ο επιτυχής σχηματισμός των συμπλόκων αποδεικνύεται από τα φάσματα ^1H NMR, και συγκεκριμένα συγκρίνοντας τα φάσματα ^1H NMR των τριών αλδεϋδών που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των πορφυρινικών συμπλόκων, με το αντίστοιχο φάσμα ^1H NMR του εκάστοτε πορφυρινικού συμπλόκου. Όπως ήταν αναμενόμενο μετά την παρασκευή των πορφυρινικών συμπλόκων, τα σήματα ^1H NMR των φαινυλικών πρωτονίων, αλλά και των πρωτονίων των αλυσίδων αλκυλίου των αλδεϋδών στα φάσματα των πορφυρινικών συμπλόκων ήταν μετατοπισμένα σε σχέση με αυτά στα φάσματα ^1H NMR των αντίστοιχων ελεύθερων αλδεϋδών.

Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά στο σύμπλοκο TbEPP παρατηρούνται οι εξής αλλαγές. Τα σήματα των φαινυλικών πρωτονίων όπου στην ελεύθερη αλδεϋδη εμφανίζονται στα 7.42, 7.39 και 6.95ppm μετατοπίζονται στα 7.79, 7.71 και 7.24ppm αντίστοιχα στο πορφυρινικό σύμπλοκο. Ακόμη τα σήματα των πρωτονίων των αλυσίδων αλκυλίου όπου εμφανίζονται στα 4.16 και 1.48ppm στην ελεύθερη αλδεϋδη, μετατοπίζονται στα 4.39 και 4.23ppm και 1.67 και 1.52ppm αντίστοιχα στο πορφυρινικό σύμπλοκο. Επιπλέον απόδειξη για τον επιτυχή σχηματισμό του συμπλόκου αποτελεί το σήμα στο φάσμα ^1H NMR της πορφυρίνης, στα -2.75ppm, το οποίο αντιστοιχεί στα εσωτερικά πρωτόνια του δακτυλίου, αλλά το σήμα στα 8.91ppm το οποίο αντιστοιχεί στα πρωτόνια των δακτυλίων πυρρολίου (βλέπε παραρτημα εικόνα 47, 48). Τέλος ο επιτυχής σχηματισμός του συμπλόκου ZnTbEPP, αποδεικνύεται και πάλι από το φάσμα ^1H NMR, όπου παρατηρείται απουσία του σήματος στα -2.75ppm, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχή μετάλλωση (βλέπε παραρτημα εικόνα 49).

Όσον αφορά στο σύμπλοκο TbHPP παρατηρούνται οι εξής αλλαγές. Τα σήματα των φαινυλικών πρωτονίων όπου στην ελεύθερη αλδεϋδη εμφανίζονται στα 7.39, 7.42 και 6.94ppm μετατοπίζονται στα 7.78, 7.72 και 7.24ppm αντίστοιχα στο πορφυρινικό

σύμπλοκο. Ακόμη το σήμα των πρωτονίων των αλυσίδων αλκυλίου όπου εμφανίζονται στα 4.06ppm στην ελεύθερη αλδεΐδη, μετατοπίζεται στα 4.3 και 4.13ppm στο πορφυρινικό σύμπλοκο, το σήμα στα 1.84ppm στην ελεύθερη αλδεΐδη μετατοπίζεται στα 2.04 και 1.9ppm στο πορφυρινικό σύμπλοκο, τα σήματα στα 1.48 και 1.34ppm στην ελεύθερη αλδεΐδη μετατοπίζονται στα 1.66, 1.48 και 1.33ppm στο πορφυρινικό σύμπλοκο και τέλος το σήμα στα 0.91ppm στην ελεύθερη αλδεΐδη μετατοπίζεται στα 1.01 και 0.86ppm στο πορφυρινικό σύμπλοκο. Επιπλέον απόδειξη για τον επιτυχή σχηματισμό του συμπλόκου αποτελεί το σήμα στο φάσμα ^1H NMR της πορφυρίνης, στα -2.75ppm, το οποίο αντιστοιχεί στα εσωτερικά πρωτόνια του δακτυλίου, αλλά το σήμα στα 8.91ppm το οποίο αντιστοιχεί στα πρωτόνια των δακτυλίων πυρρολίου (βλέπε παράρτημα εικόνα 50, 51). Τέλος ο επιτυχής σχηματισμός του συμπλόκου ZnTbEPP, αποδεικνύεται και πάλι από το φάσμα ^1H NMR, όπου παρατηρείται απουσία του σήματος στα -2.75ppm, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχή μετάλλωση (βλέπε παράρτημα εικόνα 52).

Όσον αφορά στο σύμπλοκο TbDPP παρατηρούνται οι εξής αλλαγές. Τα σήματα των φαινυλικών πρωτονίων όπου στην ελεύθερη αλδεΐδη εμφανίζονται στα 7.42, 7.38 και 6.94ppm μετατοπίζονται στα 7.78, 7.71 και 7.24ppm αντίστοιχα στο πορφυρινικό σύμπλοκο. Ακόμη το σήμα των πρωτονίων των αλυσίδων αλκυλίου όπου εμφανίζονται στα 4.06ppm στην ελεύθερη αλδεΐδη, μετατοπίζεται στα 4.29 και 4.12ppm στο πορφυρινικό σύμπλοκο, το σήμα στα 1.84ppm στην ελεύθερη αλδεΐδη στα 2.04 και 1.89ppm στο πορφυρινικό σύμπλοκο και τέλος το σήμα στα περίπου (κατά μέσο όρο) 1.26ppm στην ελεύθερη αλδεΐδη μετατοπίζεται στο εύρος από 1.65-1.21ppm στο πορφυρινικό σύμπλοκο. Επιπλέον απόδειξη για τον επιτυχή σχηματισμό του συμπλόκου αποτελεί το σήμα στο φάσμα ^1H NMR της πορφυρίνης, στα -2.75ppm, το οποίο αντιστοιχεί στα εσωτερικά πρωτόνια του δακτυλίου, αλλά το σήμα στα 8.91ppm το οποίο αντιστοιχεί στα πρωτόνια των δακτυλίων πυρρολίου (βλέπε παράρτημα εικόνα 53, 54). Τέλος ο επιτυχής σχηματισμός του συμπλόκου ZnTbEPP, αποδεικνύεται και πάλι από το φάσμα ^1H NMR, όπου παρατηρείται απουσία του σήματος στα -2.75ppm, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχή μετάλλωση (βλέπε παπάρτημα εικόνα 55).

3.1.2. Φωτοφυσικές ιδιότητες:

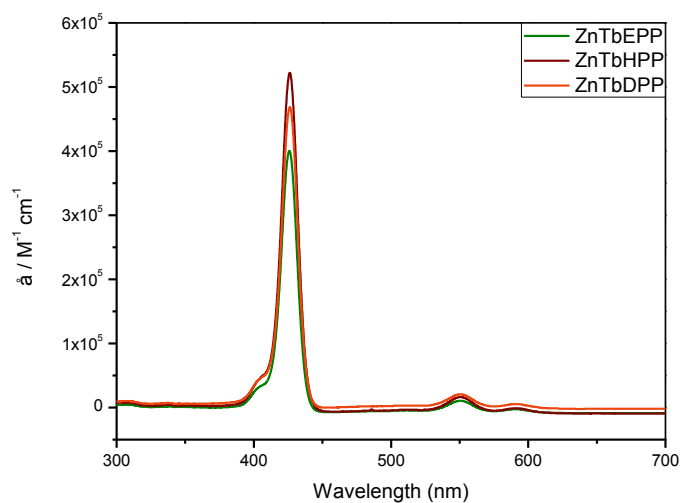
Τα χαρακτηριστικά απορρόφησης και εκπομπής των διαφόρων πορφυρινικών συμπλόκων, διαλυμένα σε THF, μετρήθηκαν σε αραιωμένα διαλύματα ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$). Και στις τρεις περιπτώσεις παρουσιάστηκε μια έντονη και οξεία κορυφή, Soret, γύρω 426nm και δύο λιγότερο έντονες και ευρείες Q ταινίες στα 550nm και 590nm. Επιπλέον, τα μέγιστα φθορισμού όλων των ενώσεων βρίσκονται στα 611nm και 659nm, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι υποκαταστάτες δεν έχουν επιρροή στο σύστημα. Για να επαληθευτεί αυτή η υπόθεση, μετρήθηκαν οι κβαντικές αποδόσεις και οι χρόνοι ζωής της διεγερμένης κατάστασης των τριών συμπλόκων. Οι τιμές που λήθηκαν εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα και βρίσκονται σε ένα ευρος τιμών μεταξύ 2.5% - 2.9% και 1.33ns - 1.41ns, όσον αφορά στις κβαντικές αποδόσεις και τους χρόνους ζωής αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα αυτά οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη ογκώδων υποκαταστατών, μειώνει την απόσβεση φθορισμού και επομένως οι πορφυρίνες διαχωρίζονται πιο αποτελεσματικά.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις και των τριών συμπλόκων.

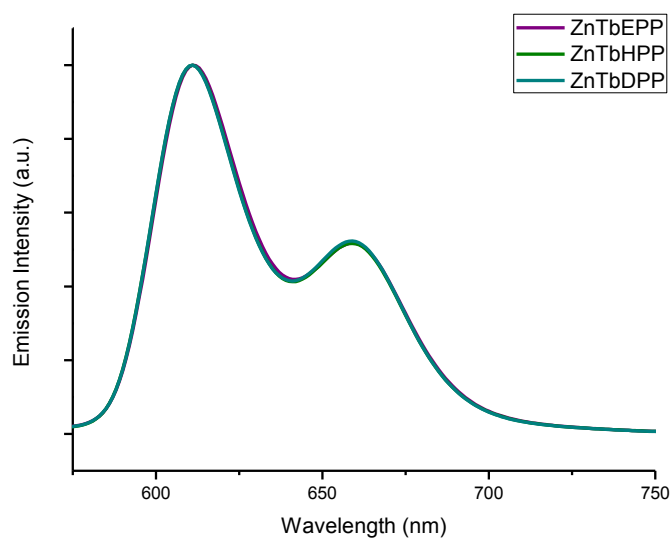
Σύμπλοκο	Απορρόφηση	Εκπομπή		
	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	λ_{\max} [nm]	Φ [%]	τ [ns]
ZnTbEPP	426 (442.9), 550 (18.1), 590 (5.8)	611, 659	2.9	1.41
ZnTbHPP	426 (553.4), 550 (21.3), 590 (7.0)	611, 659	2.5	1.33
ZnTbDPP	426 (476.6), 550 (21.4), 590 (7.0)	611, 659	2.8	1.39

Πίνακας 1: Σύνοψη των χαρακτηριστικών φωτοφωταύγεια των τριών πορφυρινικών συμπλόκων μετρημένα σε THF στους 298K.

Στις εικόνες που ακολουθούν φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής και των τριών ενώσεων σε διαλύτη THF.



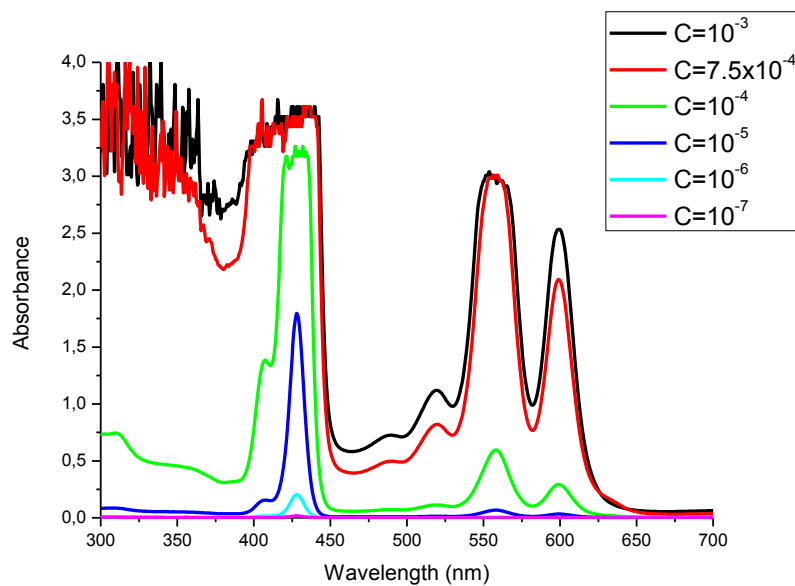
Εικόνα 35: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των συμπλόκων ZnTbEPP, ZnTbHPP, ZnTbDPP σε διαλύτη THF.



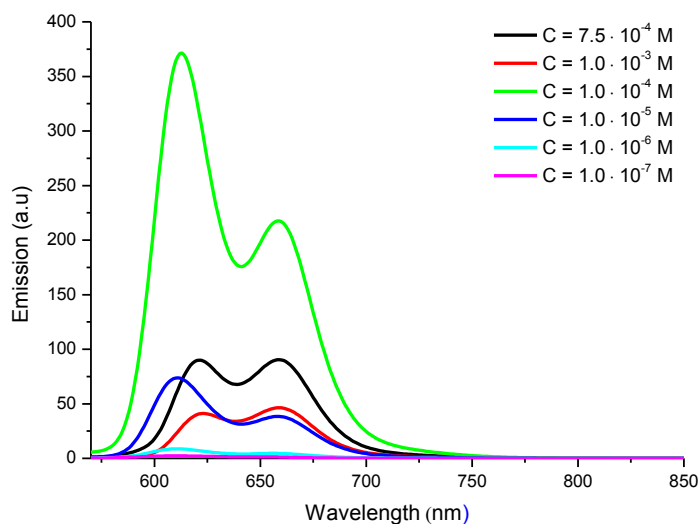
Εικόνα 36: Φάσματα εκπομπής των συμπλόκων ZnTbEPP, ZnTbHPP, ZnTbDPP σε διαλύτη THF.

3.1.3. Μετρήσεις απορρόφησης και εκπομπής τιτλοδοτήσεων με διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων:

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η προετοιμασία της συσκευής απαιτεί τη χρήση διαλυμάτων με συγκεντρώσεων περίπου 2 έως 3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Σε αυτό το εύρος συγκεντρώσεων, αναμένεται ότι οι αλκυλο-υποκαταστάτες μπορούν είτε να ενισχύσουν τη διαλυτότητα, είτε να οδηγήσουν στο σχηματισμό συσσωματωμάτων που προωθούνται από υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Ο τρόπος που προσανατολίζονται οι πορφυρίνες είναι ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό για την προετοιμασία της συσκευής LEC, δεδομένου ότι θα μπορούσε να βελτιώσει την ποιότητα των στρωμάτων και επομένως την λειτουργία της. Γι' αυτό το λόγο, η επίδραση της συγκέντρωσης πορφυρίνης στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής εξετάστηκε σε βάθος. Τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά για τα σύμπλοκα, με συγκεντρώσεις από $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$ – $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ σε THF, φαίνονται στις εικόνες που ακολουθούν (βλέπε παράρτημα εικόνες 56, 57, 58, 59). Όπως φαίνεται δεν παρατηρήθηκε μετατόπιση προς την κόκκινη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ακτινοβολίας, στα φάσματα απορρόφησης ή εκπομπής, πράγμα που θα σήμαινε εάν συνέβαινε τη δημιουργία συσσωματωμάτων. Η απορρόφηση αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της πορφυρίνης, φτάνοντας ένα ορισμένο όριο. Ωστόσο, υψηλές συγκεντρώσεις δεν οδηγούν απαραίτητα σε υψηλή εκπομπή. Ξεκινώντας από το διάλυμα με τη χαμηλότερη συγκέντρωση, η προσθήκη πορφυρίνης σ' αυτό οδηγεί σε αύξηση της εκπομπής μέχρι μία συγκεκριμένη συγκέντρωση ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$). Από εκεί και έπειτα η εκπομπή μειώνεται ξανά, ενώ το σχήμα και η θέση των κορυφών αλλάζει. Αυτό αποδίδεται στο φαινόμενο αυτό-απόσβεσης των πορφυρινών (δευτερογενής επίδραση εσωτερικού φίλτρου (SIFE)), όπου τα φωτόνια που εκπέμπονται απορροφούνται εκ νέου μέσω μίας ακτινοβολούμενης διαδικασίας μεταφοράς ενέργειας singlet-singlet.



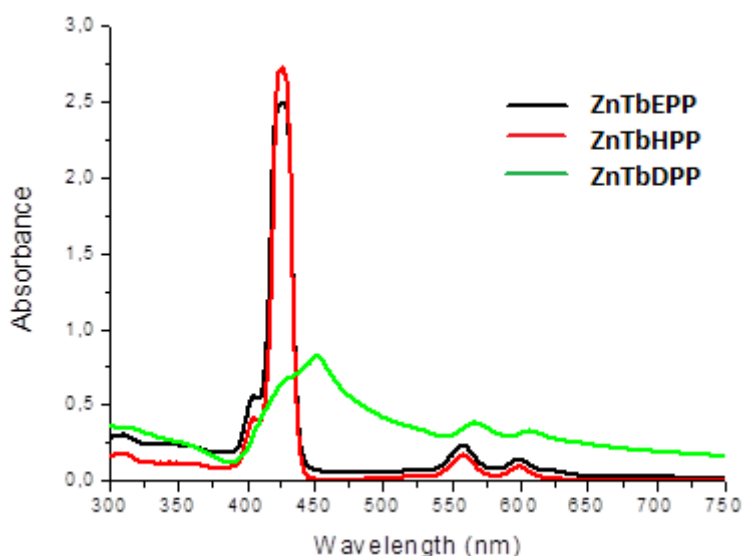
Εικόνα 37: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου ZnTbEPP σε THF κατά τη διάρκεια τιτλοδοτήσεων, με συγκεντρώσεις διαλύματος από $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$ έως $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$.



Εικόνα 38: Φάσματα εκπομπής του συμπλόκου ZnTbEPP σε THF κατά τη διάρκεια τιτλοδοτήσεων, με συγκεντρώσεις διαλύματος από $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$ έως $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

Δεδομένου ότι το THF είναι ένας πολύ καλός διαλύτης για τις πορφυρίνες, είναι απίθανο να μελετηθεί η συμπεριφορά συσσωμάτωσης των τριών συμπλόκων ακόμα

και σε υψηλές συγκεντρώσεις. Έτσι, οι πειραματικές συνθήκες άλλαξαν με τη χρήση μεθανόλης, διαλύτης ο οποίος είναι λιγότερο κατάλληλος. Πιο συγκεκριμένα κάθε φορά σε 1.5ml μεθανόλης γινόταν προσθήκη 2-20μl του εκάστοτε διαλύματος πορφυρίνης συγκέντρωσης $C=5 \cdot 10^{-3}M$ σε THF. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης των πορφυρινικών συμπλόκων ZnTbEPP, ZnTbHPP και ZnTbDPP, σε συγκέντρωση 2μl πορφυρίνης σε 1.5ml μεθανόλης.



Εικόνα 39: Φάσματα απορρόφησης των τριών συμπλόκων σε μίγμα διαλυτών THF (20μl, $C=5 \cdot 10^{-3}M$) / μεθανόλη (1.5ml).

Όπως φαίνεται για τα σύμπλοκα ZnTbEPP και ZnTbHPP, δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στα φάσματα απορρόφησης. Αντιθέτως στο σύμπλοκο ZnTbDPP, ακόμα και σε συγκέντρωση 2μl πορφυρίνης σε 1.5ml μεθανόλης, παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής Soret, στα περίπου 450nm, αντί στα 425nm όπου εμφανιζόταν φυσιολογικά. Επιπλέον παρατηρείται μία ελαφριά μετατόπιση των Q κορυφών του συγκεκριμένου συμπλόκου προς την κόκκινη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ακτινοβολίας. Από τα παραπάνω δεδομένα λοιπόν οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι στη περίπτωση αυτού του συμπλόκου υπάρχει δημιουργία συσσωματωμάτων. Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των συμπλόκων ZnTbEPP και ZnTbHPP, δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στη θέση

όπου εμφανίζονται οι κορυφές στα φάσματα απορρόφησης UV-Vis, ακόμη και σε συγκέντρωση 20μl πορφυρίνης σε 1.5ml μεθανόλης.

3.1.4. Ηλεκτροχημικές ιδιότητες:

Για να ολοκληρωθεί ο χαρακτηρισμός τριών πορφυρινικών συμπλόκων, διεξήχθησαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (CV) σε φρέσκο απεσταγμένο THF. Οι τιμές που προέκυψαν από τις μετρήσεις παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

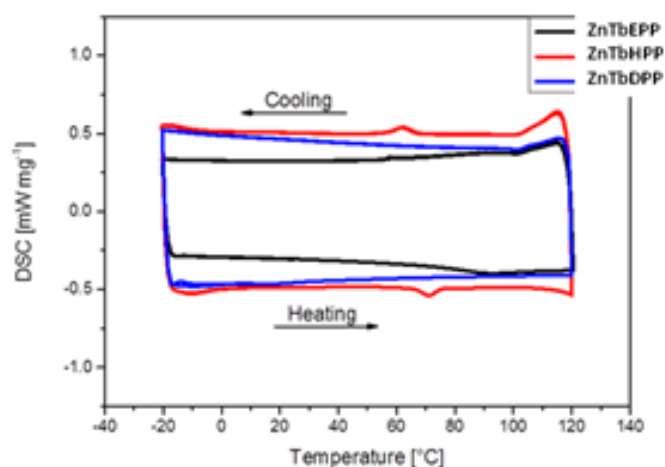
Σύμπλοκο	1 ^η Αναγωγή (V)	2 ^η Αναγωγή (V)	1 ^η Οξειδωση (V)	2 ^η Οξειδωση (V)
ZnTbEPP	-1.36	-1.80	0.93	1.21
ZnTbHPP	-1.41	-	0.93	1.19
ZnTbDPP	-1.37	-1.81	0.94	1.20

Πίνακας 2: Σύνοψη των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των τριών συμπλόκων.

Τα δυναμικά αναγωγής και οξειδωσης μετατοπίστηκαν ελάχιστα για τους διαφορετικούς υποκαταστάτες και όλες οι διεργασίες είναι αναστρεπτές. Η πρώτη αναγωγή βρέθηκε να είναι μεταξύ των τιμών -1.36 έως -1.41 για τις τρεις πορφυρίνες, ενώ η δεύτερη αναγωγή καθώς και οι οξειδώσεις έχουν σχεδόν πανομοιότυπες τιμές και για τις τρεις πορφυρίνες. Εξαιρέση αποτελεί μόνο η δεύτερη αναγωγή του συμπλόκου ZnTbHPP, η οποία δεν εμφανίζεται στην καμπύλη του βολταμογραφήματος. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μήκος των αλυσίδων αλκυλίων δεν έχει καμία επίδραση στην ηλεκτρονική δομή των πορφυρινών (βλέπε παράρτημα εικόνα 60).

3.1.5. Differential Scanning Calorimetry (Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης) (DSC):

Προκειμένου να μελετηθεί η σταθερότητα και τυχόν αλλαγές φάσης που θα μπορούσαν να προκύψουν για τα τρία πορφυρινικά σύμπλοκα, ZnTbEPP, ZnTbHPP και ZnTbDPP, με συνθήκες θέρμανσης ή ψύξης, διεξήχθησαν μετρήσεις DSC σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στην εικόνα που ακολουθεί εμφανίζονται οι καμπύλες DSC για τα τρία σύμπλοκα.



Εικόνα 40: Καμπύλες DSC για τα σύμπλοκα ZnTbEPP, ZnTbHPP και ZnTbDPP.

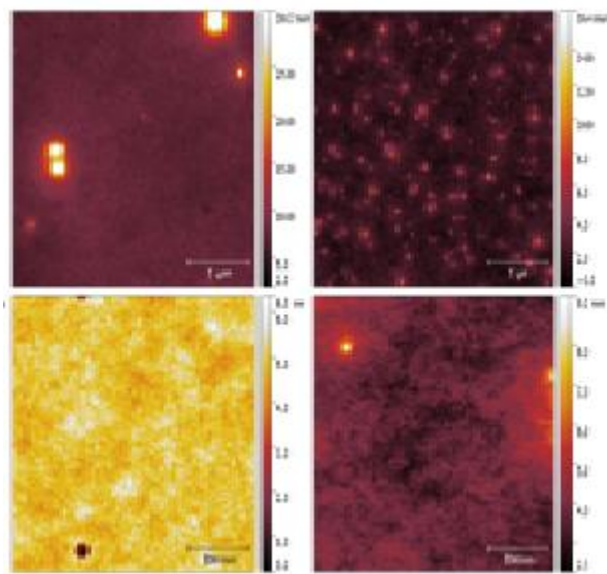
Όσον αφορά στα σύμπλοκα ZnTbEPP και ZnTbDPP, δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές φάσης στο εύρος θερμοκρασιών που εξετάστηκε. Αντίθετα, στην περίπτωση του συμπλόκου ZnTbHPP, εμφανίζεται μια πολύ χαμηλή και ευρεία αναστρέψιμη κορυφή σε θερμοκρασία περίπου 66 °C, το οποίο είναι ακριβώς το σημείο βρασμού του THF. Συνεπώς, όπως είναι λογικό η κορυφή αυτή σχετίζεται με υπολείμματα του διαλύτη THF, οποίος δεν απομακρύνθηκε πλήρως μετά την σύνθεση.

3.1.6. Σχηματισμός στρωμάτων και μετρήσεις AFM (Atomic Force Microscopy):

Τα στρώματα παρασκευάστηκαν μόνο από τα πορφυρινικά σύμπλοκα χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη. Ωστόσο στην περίπτωση της ZnTbDPP, το στρώμα ήταν αδύνατο να στεγνώσει πλήρως ακόμη και με θέρμανση. Από μόνο του το συγκεκριμένο σύμπλοκο οδηγούσε στη δημιουργία μικρών σχηματισμών πάνω στο στρώμα PEDOT:PSS. Πιθανόν το σύμπλοκο ZnTbDPP προσροφά έντονα τον διαλύτη παρεμποδίζοντας έτσι τον σχηματισμό στερεού στρώματος, ακόμη και μετά την εφαρμογή υψηλού κενού. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις DSC, όπου εμφανίζεται μία κορυφή η οποία σχετίζεται με την απελευθέρωση του διαλύτη.

Για να εξεταστεί η επίδραση της ιοντικής πολυηλεκτρονιακής μήτρας στις ιδιότητες σχηματισμού των στρωμάτων, κατασκευάστηκαν δύο επιφάνειες που περιείχαν τα ZnTbEPP και ZnTbHPP μαζί με τη μήτρα. Τα στρώματα ZnTbEPP ήταν αρκετά λεία, ωστόσο εμφάνιζαν κηλίδες μεγέθους 1-2μm στην επιφάνεια του στρώματος, καθώς και μικρές οπές διαμέτρου 100nm περίπου σε βάθος. Στα στρώματα του ZnTbHPP, δεν υπήρχαν οπές στην επιφάνειά του. Ωστόσο υπήρχαν και εδώ κηλίδες, οι οποίες αν και πολύ μικρότερες σε μέγεθος, ήταν αρκετά περισσότερες σε αριθμό.

Παρόλα αυτά και στις δύο περιπτώσεις οι επιφάνειες των στρωμάτων ήταν αρκετά λείες, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή λειτουργικών LECs. Στις εικόνες που ακολουθούν φαίνονται οι εικόνες AFM για τα σύμπλοκα ZnTbEPP και ZnTbHPP.



Εικόνα 41: Εικόνες AFM από τα στρώματα που περιέχουν ZnTbEPP (αριστερά πάνω και κάτω) και ZnTbHPP (δεξιά πάνω και κάτω).

3.1.7. Ηλεκτροφωταύγεια (EL):

Η επίδραση της μορφολογίας των στρωμάτων στην απόδοση της συσκευής επιβεβαιώθηκε σε πειράματα ηλεκτροφωταύγειας των διαφόρων στρωμάτων που παρασκευάστηκαν χωρίς ηλεκτρολύτη. Τόσο η ZnTbEPP και η ZnTbHPP δείχνουν την ίδια τάση έγχυσης περίπου στα 1.7 V (βλέπε παράρτημα εικόνα 72). Και οι δύο πορφυρίνες έχουν τα ίδια μέγιστα εκπομπής στα 611nm και 659nm στα διαλύματα τους. Ωστόσο τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας στερεάς κατάστασης διαφέρουν σημαντικά (βλέπε παράρτημα εικόνα 61, 62). Οι συσκευές που περιέχουν ZnTbEPP εμφανίζουν μία μόνο απότομη κορυφή στο φάσμα ηλεκτροφωταύγειας, με μέγιστο εκπομπής στα 635nm, που οφείλεται σε εκπομπή από την απλή διεγερμένη κατάσταση. Αντίθετα, η συσκευή που περιέχει ZnTbHPP, εμφανίζει μία ευρεία απόκριση ηλεκτροφωταύγειας με δύο κορυφές, κοντινές μεταξύ τους, στα 617nm και 656nm. Η διεύρυνση των κορυφών και η ελαφριά μετατόπιση προς την κόκκινη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ακτινοβολίας, που παρατηρείται στο φάσμα ηλεκτροφωταύγειας του συμπλόκου ZnTbHPP, αποτελούν ενδείξεις για μία διαφορετική διεύθυνση στο δραστικό στρώμα ή για σχηματισμό συσσωματωμάτων. Αντίθετα, η οξεία κορυφή στο φάσμα ηλεκτροφωταύγειας που εμφανίζει η ZnTbEPP, σε συνδυασμό με ένα λείο και ομογενές μορφολογικά στρώμα, αποτελεί μία επιτυχή προσέγγιση για τη βελτιστοποίηση της σύνθεσης χρωστικών ουσιών για συσκευές LECs.

3.2. Μεταφορά Ενέργειας / Ηλεκτρονίων:

3.2.1. Φασματοσκοπία ^1H NMR:

Ο επιτυχής σχηματισμός των συμπλόκων αποδεικνύεται από τα φάσματα ^1H NMR. Όπως ήταν αναμενόμενο μετά την αξονική υποκατάσταση των δύο μονάδων BODIPY (BDP-OH και BDP-COOH) στην $\text{Al}(\text{OH})\text{TPP}$, υπήρξαν μετατοπίσεις των σημάτων των μονάδων της BODIPY σε χαμηλότερες συχνότητες στα φάσματα ^1H NMR, εξαιτίας του φαινομένου προστασίας του μακροκυκλικού δακτυλίου της πορφυρίνης.

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της BDP-OH, οι συχνότητες των φαινυλικών πρωτονίων (4 και 5), όπου στο ελεύθερο μόριο εμφανίζονται στα 6.95 και 7.12 ppm, έχουν μετατοπιστεί εμφανώς στα 2.67 και 5.69 ppm αντίστοιχα στη δυάδα BDP-O-AITPP. Επιπλέον όλα τα υπόλοιπα σήματα (6, 7 και 8) της μονάδας BODIPY έχουν μετατοπιστεί από 1.44, 5.98 και 2.55 ppm, στα 0.64, 5.69 και 2.39 ppm αντίστοιχα, μετά την πρόσδεση της BDP-OH στην $\text{Al}(\text{OH})\text{TPP}$ (βλέπε παράρτημα εικόνα 63).

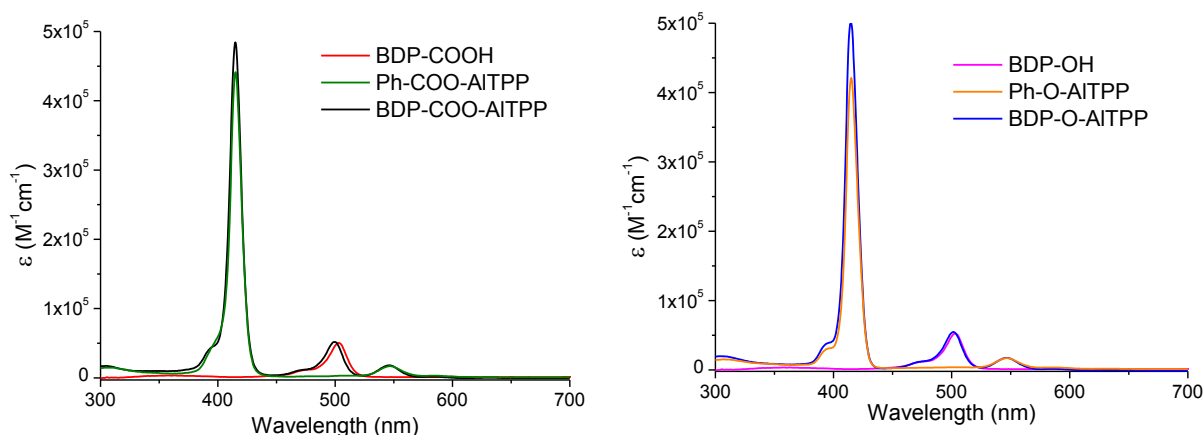
Παρομοίως, στο σύμπλοκο BDP-COO-AITPP, οι συχνότητες των πρωτονίων της BODIPY στο φάσμα ^1H NMR, έχουν μετατοπιστεί προς χαμηλότερες συχνότητες, εξαιτίας του φαινομένου προστασίας που παρέχει ο πορφυρινικός δακτύλιος. Πιο συγκεκριμένα τα φαινυλικά πρωτόνια (4 και 5), που στο ελεύθερο μόριο εμφανίζονται στα 8.23 και 7.44 ppm, έχουν τώρα μετατοπιστεί στα 5.17 και 6.34 ppm αντίστοιχα μετά τη συναρμογή της BDP-COOH στην $\text{Al}(\text{OH})\text{TPP}$. Επιπλέον όλα τα υπόλοιπα σήματα (6, 7 και 8) της μονάδας BODIPY έχουν μετατοπιστεί από 1.24, 5.99 και 2.56 ppm, στα 0.64, 5.71 και 2.39 ppm αντίστοιχα στη δυάδα BDP-COO-AITPP (βλέπε παράρτημα εικόνα 64).

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και στα σύμπλοκα αναφοράς, Ph-O-AITPP και Ph-COO-AITPP, όπου και πάλι οι συχνότητες των φαινυλικών πρωτονίων και στα δύο σύμπλοκα είναι μετατοπισμένες και μάλιστα προς χαμηλότερες συχνότητες στο φάσμα ^1H NMR, γεγονός που αποδίδεται και πάλι στο φαινόμενο προστασίας που παρέχει ο πορφυρινικός δακτύλιος. Αναλυτικότερα, όσον αφορά στο σύμπλοκο Ph-O-AITPP, οι συχνότητες των φαινυλικών πρωτονίων (4 και 5) εμφανίζονται στα 2.43 και 5.82 ppm αντίστοιχα, ενώ στην ελεύθερη φαινόλη τα σήματα των συγκεκριμένων

πρωτονίων εμφανίζονται στα 7.24 και 6.84 ppm αντιστοιχα (*βλέπε παράρτημα εικόνα 65*). Ομοίως, στο σύμπλοκο Ph-COO-AITPP οι συχνότητες των φαινυλικών πρωτονίων (4 και 5) εμφανίζονται στα 5.15 και 6.43 ppm αντίστοιχα, ενώ στο ελεύθερο βενζοϊκό οξύ τα σήματα των συγκεκριμένων πρωτονίων εμφανίζονται στα 8.12 και 7.62 ppm αντιστοιχα (*βλέπε παράρτημα εικόνα 66*).

3.2.2. Φασματοσκοπία UV-Vis:

Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των δυάδων (BDP-COO-AITPP και BDP-O-AITPP) και αντίστοιχες ενώσεις αναφοράς τους μετρήθηκαν σε τολουόλιο και φαίνονται στις εικόνες που ακολουθούν.



Εικόνα 42: Φάσματα απορρόφησης των δυάδων και των αντίστοιχων συμπλόκων αναφοράς, μετρημένα σε τολουόλιο.

Τα μέγιστα απορρόφησης και συντελεστές μοριακής απορρόφησης (ϵ) της Soret ταινίας και των Q κορυφών συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Οι δύο ενώσεις αναφοράς (Ph-COO-AITPP και Ph-O-AITPP) εμφανίζουν τυπικά χαρακτηριστικά απορρόφησης πορφυρινών αλουμινίου, με μια έντονη ζώνη Soret ταινία στα 415 nm και μία μέτρια μπάντα Q στα 547 nm. Τα δύο χρωμοφόρα της Bodipy (BDP-COOH και BDP-OH) εμφανίζουν το χαρακτηριστικό σήμα απορρόφησης στα 503 nm, που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi-\pi^*$ της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης. Όπως είναι αναμενόμενο, οι δυάδες BDP-COO-AITPP και BDP-O-AITPP εμφανίζουν ένα συνδυασμό χαρακτηριστικών απορρόφησης που εξαρτάται από τα δύο χρωμοφόρα από τα οποία συντίθενται.

Σύμπλοκο	Απορρόφηση λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	Φθορισμός		
		λ_{\max} [nm]		Φ
	$\lambda_{\text{ex}} = 485$	$\lambda_{\text{ex}} = 546$		
Ph-COO-AITPP	415 (421.3), 547 (17.1)		596, 645	0.081
Ph-O-AITPP	415 (441.3), 547 (17.0)		595, 645	0.077
BDP-COOH	503 (52.6)	522		0.36
BDP-OH	503 (50.6)	517		0.72
BDP-COO-AITPP	415 (500.4), 501 (54.7), 547 (17.5)	522, 596, 646	596, 645	0.010 ^a , 0.081 ^b
BDP-O-AITPP	415 (484.4), 500 (51.9), 546 (18.1)	516, 593, 644	595, 644	0.070 ^a , 0.074 ^b

a: κβαντική απόδοση της Bodipy, b: κβαντική απόδοση της πορφυρίνης

Πίνακας 3: Αποτελέσματα φασματοσκοπίας UV/vis και φθορισμού των εξεταζόμενων ενώσεων.

Η έντονη κορυφή περίπου στα 500nm προέρχεται από τα χρωμοφόρα BODIPY, ενώ η ισχυρή απορρόφηση στα 415nm και οι ασθενέστερες στα 546nm και 600nm οφείλονται στην πορφυρίνη και συγκεκριμένα στη Soret και στις Q μπάντες, αντίστοιχα. Και στα δύο σύμπλοκα οι θέσεις των κορυφών και οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης είναι παρόμοιες με αυτές των αντίστοιχων ενώσεων από τις οποίες παρασκευάζονται. Οι μελέτες απορρόφησης δείχνουν αδύναμες ή καθόλου αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πορφυρίνης και των αξονικά συναρμοσμένων χρωμοφόρων BODIPY στη θεμελιώδη κατάσταση.

Όσον αφορά στα υβριδικά συστήματα BDP-O-AITPP•C₆₀-PPV-pyr, BDP-O-AITPP•C₆₀-pyr, BDP-COO-AITPP•C₆₀-PPV-pyr και BDP-COO-AITPP•C₆₀-pyr, πληροφορίες για την υπερμοριακή σύνδεση και τις αλληλεπιδράσεις στη θεμελιώδη κατάσταση μεταξύ των δυάδων πορφυρινών και των παραγώγων φουλερενίων, λαμβάνονται μέσω τιτλοδότησης ακολουθούμενη από μέτρηση απορρόφησης. Για το σκοπό αυτό, μεταβλητές ποσότητες διαλυμάτων τολουολίου που περιέχουν από 0 έως 2,7 10⁻⁴M C₆₀-PPV-pyr ή C₆₀-pyr προστέθηκαν σε διαλύματα BDP-O-AITPP και BDP-COO-AITPP αντίστοιχα, σε τολουόλιο, συγκέντρωσης 10⁻⁶M. Κατά τη διάρκεια του πειράματος τιτλοδότησης η συγκέντρωση πορφυρίνης παρέμεινε σταθερή. Παρατηρήθηκαν ουσιαστικές αλλαγές στα φάσματα απορρόφησης, ως αποτέλεσμα του σχηματισμού του εκάστοτε συμπλόκου. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του

BDP-COO-AITPP•C₆₀-PPV-pyr η ένταση της Soret μπάντας της πορφυρίνης στα 416nm μειώθηκε και μετατοπίστηκε προς την κόκκινη περιοχή του φάσματος ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας νέας μπάντας Soret. Αντιστοίχως, και η q ταινία έχει μετατοπιστεί προς την κόκκινη περιοχή του φάσματος ακτινοβολίας. Παρόμοιες αλλαγές στην απορρόφηση παρατηρήθηκαν από πειράματα τιτλοδότησης του συμπλόκου BDP-O-AITPP•C₆₀-PPV-pyr, όπου και πάλι τόσο η Soret ταινία όσο και η Q μπάντα μετατοπίστηκαν προς την κόκκινη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ακτινοβολίας. Τέλος, στην περίπτωση των BDP-COO-AITPP•C₆₀-pyr και BDP-O-AITPP•C₆₀-pyr, οι μεταβολές που παρατηρούνται στα φάσματα απορρόφησης είναι αμελητέες (βλέπε παράρτημα εικόνες 67, 68, 69, 70).

3.2.3. Φασματοσκοπία εκπομπής:

Πραγματοποιήθηκαν μελέτες φθορισμού θεμελιώδους κατάστασης των συμπλόκων σε διαλύτη τολουόλιο, με σκοπό να διερευνηθούν πιθανές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις στη θεμελιώδη κατάσταση. Τα φάσματα εκπομπής της BDP-COOH και της BDP-OH κατά τη διέγερσή τους στα 485nm, εμφάνισαν ισχυρά σήματα εκπομπής στα 522nm και 517nm αντίστοιχα, τα οποία αντιστοιχούν στην αποσύνθεση λόγω ακτινοβολίας, της 1ης διεγερμένης κατάστασης της BODIPY. Η διέγερση των δύο ενώσεων αναφοράς (Ph-COO-AITPP και Ph-O-AITPP) στα 546nm οδήγησε στην εμφάνιση των τυπικών ζωνών φθορισμού στα 595nm και 645nm, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για τις πορφυρίνες αλουμινίου. Στη δυάδα BDP-COO-AITPP η ακτινοβολία στα 485nm, που αντιστοιχεί σε επιλεκτική διέγερση της μονάδας BODIPY, οδηγεί σε εκπομπή στα 596nm και 646nm που οφείλεται στην πορφυρίνη, καθώς και υπολειμματικό φθορισμό από την μονάδα BODIPY στα 522nm (βλέπε παράρτημα εικόνες 71, 72).

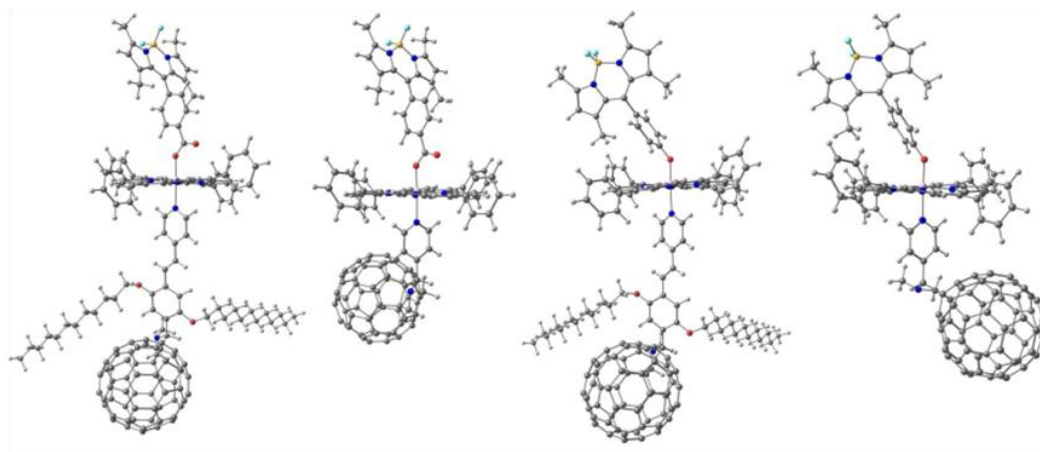
Όπως φάνηκε η εκπομπή της BODIPY αποσβένεται έντονα. Με βάση τις υπολογισμένες κβαντικές αποδόσεις για τα χρωμοφόρα της BODIPY, η απόσβεση είναι 97% στο σύμπλοκο BDP-COO-AITPP και 90% στο σύμπλοκο BDP-O-AITPP. Η παρατηρούμενη μείωση εκπομπής από τις μονάδες BODIPY μπορεί να εξηγηθεί με βάση την φωτοεπαγόμενη μεταφορά ενέργειας από την διεγερμένη κατάσταση 1π-π* της BODIPY στο χαμηλότερο επίπεδο απλής διεγερμένης κατάστασης της πορφυρίνης ή στην ύπαρξη νέων μη ακτινοβολουμένων μονοπατιών από την κατάσταση 1π-π* της BODIPY στη θεμελιώδη κατάσταση. Επιπλέον, τα φάσματα διέγερσης των δύο δυάδων, εστιάζοντας στην χαμηλής ενέργειας εκπομπή της μονάδας πορφυρίνης στα 660nm, δείχνουν χαρακτηριστικά απορρόφησης που αντιστοιχούν στη μονάδα πορφυρίνης μαζί με μια χαρακτηριστική απορρόφηση της μονάδας BODIPY, περίπου στα 504nm (βλέπε παράρτημα εικόνα 73). Όλα αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν μια αποτελεσματική φωτοεπαγόμενη μεταφορά ενέργειας από την διεγερμένη κατάσταση της BODIPY στην κατώτερη απλή διεγερμένη κατάσταση της μονάδας πορφυρίνης.

Οι πρώτες ενδείξεις για τις αλληλεπιδράσεις διεγερμένης κατάστασης μεταξύ των υπερροιακών τριάδων προήλθαν από πειράματα φθορισμού τιτλοδότησης. Στην περίπτωση του υβριδικού συστήματος BDP-COO-AITPP•C₆₀-PPV-*pyg*, όταν

διεγέρθηκε στα 546nm (μήκος κύματος το οποίο αντιστοιχεί στην απορρόφηση της Q ταινίας της πορφυρίνης), οι τιτλοδοτήσεις φθορισμού έδειξαν μία μείωση φθορισμού του κέντρου της πορφυρίνης με μέγιστο στα 645nm, καθώς αυξανόταν η συγκέντρωση του παραγώγου φουλερενίου (0 έως $2.7 \cdot 10^{-4} \text{M}$) σε διαλύματα τολουολίου. Αντίστοιχα αποτελέσματα λήφθηκαν και από τα υπόλοιπα υβριδικά συστήματα BDP-COO-AITPP•C₆₀-pyr, BDP-O-AITPP•C₆₀-PPV-pyr και BDP-O-AITPP•C₆₀-pyr (βλέπε παράρτημα εικόνες 74, 75, 76, 77). Οι σταθερές σύνδεσης (K_{ass}) για τα τέσσερα υβριδικά συστήματα υπολογίστηκαν με μη γραμμική καμπύλη απόσβεσης φθορισμού της πορφυρίνης στα 645nm. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν ήταν $4 \cdot 10^4 \text{M}^{-1}$, για το σύστημα BDP-COO-AITPP•C₆₀-PPV-pyr, $5 \cdot 10^2 \text{M}^{-1}$, για το σύστημα BDP-COO-AITPP•C₆₀-pyr, $7 \cdot 10^4 \text{M}^{-1}$ για το σύστημα BDP-O-AITPP•C₆₀-PPV-pyr και $2 \cdot 10^2 \text{M}^{-1}$ για το σύστημα BDP-O-AITPP•C₆₀-pyr.

3.2.4. Υπολογιστικές Μελέτες:

Οι βελτιστοποιημένες δομές των τεσσάρων υβριδικών συστημάτων στην αέρια φάση, φαίνονται στην εικόνα που ακολουθεί. Και στα τέσσερα συστήματα το άτομο του αλουμινίου στο κέντρο του δακτυλίου της πορφυρίνης, βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με τους τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους, οδηγώντας σε επίπεδη δομή, ενώ οι τέσσερις φαινυλικοί δακτύλιοι κάθε πορφυρινικού συμπλόκου είναι σχεδόν κάθετοι στο δακτύλιο της πορφυρίνης. Επιπλέον οι αξονικά συναρμοσμένοι φαινυλικοί δακτύλιοι από τις μονάδες BDP-OH, BDP-COOH, C₆₀-PPV-ργγ και C₆₀-ργγ, είναι επίσης σχεδόν κάθετοι σε σχέση με το επίπεδο του δακτυλίου.



Εικόνα 43: Βελτιστοποιημένες δομές στην αέρια κατάσταση των υβριδικών συστημάτων BDP-COO-AITPP•C₆₀-PPV-ργγ, BDP-COO-AITPP•C₆₀-ργγ, BDP-O-AITPP•C₆₀-PPV-ργγ και BDP-O-AITPP•C₆₀-ργγ.

Όσον αφορά στα σύμπλοκα BDP-COO-AITPP•C₆₀-PPV-ργγ και BDP-COO-AITPP•C₆₀-ργγ, η γωνία Al-O-C είναι 135° και η απόσταση Al-O είναι 1.88Å. Όσον αφορά στα σύμπλοκα BDP-O-AITPP•C₆₀-PPV-ργγ και BDP-O-AITPP•C₆₀-ργγ, η γωνία Al-O-C είναι 140° και η απόσταση Al-O είναι 1.84Å.

Η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της μονάδας Bodipy και του επιπέδου πορφυρίνης είναι 173° και 176° για τα συστήματα BDP-COO-AITPP•C₆₀-PPV-ργγ και BDP-COO-AITPP•C₆₀-ργγ, αντίστοιχα, ενώ στα συστήματα BDP-O-AITPP•C₆₀-PPV-ργγ και BDP-

O-AITPP-C₆₀-pyr η αντίστοιχη γωνία είναι 141° και στις δύο περιπτώσεις. Συνεπώς, στα συστήματα BDP-O-AITPP•C₆₀-PPV-pyr και BDP-O-AITPP•C₆₀-pyr, η μονάδα Bodipy είναι πιο κοντά στο δακτύλιο της πορφυρίνης σε σύγκριση με τα συστήματα BDP-COO-AITPP•C₆₀-PPV-pyr και BDP-COO-AITPP•C₆₀-pyr. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται επίσης οι αποστάσεις μεταξύ της πορφυρίνης και της εκάστοτε μονάδας C₆₀ καθώς και οι αποστάσεις μεταξύ των μονάδων Bodipy και C₆₀. Υπάρχουν μικρές διαφορές στην απόσταση μεταξύ της μονάδας φουλλερενίου και του πορφυρινικού δακτυλίου συγκρίνοντας τα αντίστοιχα ανάλογα. Αντιθέτως, συγκρίνοντας τις αποστάσεις των υπερμοριακών τριάδων παρατηρούμε ότι στα καρβοξυλικά παράγωγα και στις δύο περιπτώσεις η απόσταση είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την απόσταση στα φαινολικά παράγωγα.

Σύμπλοκο	Απόσταση μεταξύ AI-Por και C ₆₀	Απόσταση μεταξύ Bodipy και C ₆₀
BDP-COO-AITPP-pyr-1PV-C ₆₀	13.07	17.24
BDP-COO-AITPP-pyr-C ₆₀	6.73	10.66
BDP-O-AITPP-pyr-1PV-C ₆₀	12.65	15.27
BDP-O-AITPP-pyr-C ₆₀	7.04	9.96

Πίνακας 4: Αποστάσεις μεταξύ AI-Por και μονάδων C₆₀ και μεταξύ μονάδων Bodipy και μονάδων C₆₀.

Τα HOMO και LUMO ενεργειακά τροχιακά καθώς και το διάκενο μεταξύ αυτών των τροχιακών και για τα τέσσερα υβριδικά συστήματα, υπολογίστηκαν με ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Σε όλα τα υπερμοριακά συστήματα τα LUMO ενεργειακά τροχιακά έχουν εξαπλωθεί λόγω της μονάδας C₆₀, ενώ τα HOMO ενεργειακά τροχιακά έχουν εξαπλωθεί λόγω της πορφυρίνης με επιπρόσθετες συνεισφορές από τη μονάδα που συνδέει την πορφυρίνη με τη μονάδα Bodipy. Τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν φαίνονται συνοπτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

Σύμπλοκο	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HL (eV)
BDP-COO-AITPP-pyr-1PV-C₆₀	-5.008	-3.436	1.572
BDP-COO-AITPP-pyrC60	-5.019	-3.544	1.475
BDP-O-AITPP-pyr-1PV-C₆₀	-5.013	-3.438	1.575
BDP-O-AITPP-pyrC60	-5.054	-3.555	1.499

Πίνακας 5: HOMO και LUMO ενεργειακά τροχιακά και διάκενο μεταξύ αυτών.

3.2.5. Κυκλική Βολταμετρία (CV) και Βολταμετρία Διαφορικού Παλμού (DPV):

Περαιτέρω ηλεκτροχημικές μελέτες των δυάδων BDP-COO-AITPP και BDP-O-AITPP, και των αντίστοιχων τριάδων τους, μαζί με τις ενώσεις αναφοράς πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας κυκλική βολταμετρία (CV) και βολταμετρία διαφορικού παλμού (DPV) σε διάλυμα ο-διχλωροβενζολίου (DCB) που περιείχε (η-Bu)₄NCIO₄ ως ηλεκτρολύτη με συγκέντρωση 0.10 M. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική, μελετήθηκαν τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των δυάδων παρουσία των μονάδων και C₆₀-PPV-pyr. Οι ενώσεις αναφοράς, Ph-O-AITPP και Ph-COO-AITPP, εμφάνισαν την πρώτη αντιστρεπτή οξείδωση και αναγωγή τους στα 0,38 και -1,69V και σε 0,38 και -1,70V (σύμφωνα με την CV) αντίστοιχα, παρουσία Fc/Fc⁺. Σύμφωνα με την βολταμετρία διαφορικού παλμού των δυάδων BDP-O-AITPP και BDP-COO-AITPP, η πρώτη αντιστρεπτή οξείδωση οφειλόταν στην AITPP, ενώ η δεύτερη οξείδωση οφειλόταν στην μονάδα BDP. Η ομοιοπολική σύνδεση των μονάδων BDP στην AITPP είχε μικρή επίδραση στο δυναμικό οξειδοαναγωγής της πορφυρίνης. Προκειμένου να διερευνηθεί η μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής των δυάδων μετά από συντονισμό με τις μονάδες C₆₀-PPV-pyr ή C₆₀-pyr, πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μελέτες σε ένα μίγμα 1:1 από κάθε μία από τις δυάδες με τις αντίστοιχες μονάδες φουλλερενίων. Ενώ παρατηρείται μια μικρή ανοδική μετατόπιση στην πρώτη οξείδωση της BDP-O-AITPP κατά περίπου 40mV, δεν υπήρξε καμία αλλαγή στην πρώτη οξείδωση της BDP-COO-AITPP μετά την προσθήκη είτε C₆₀-PPV-pyr ή C₆₀-pyr. Όσον αφορά στην αναγωγή, το πρώτο και δεύτερο δυναμικό αναγωγής για το σύμπλοκο BDP-O-AITPP:C₆₀-PPV-pyr εμφανίστηκε στα -1,17 και -1,56 V ενώ για το σύμπλοκο BDP-COO-AITPP:C₆₀-PPV-pyr εμφανίστηκε στα -1.17 και -1.58 V. Βασιζόμενοι στο δυναμικό οξειδοαναγωγής των συμπλόκων αναφοράς, το δυναμικό πρώτης οξείδωσης του σχηματιζόμενου συμπλόκου και στις δύο περιπτώσεις, οφείλεται στην AITPP, ενώ το δυναμικό αναγωγής και στις δύο περιπτώσεις οφείλεται στην μονάδα C₆₀-PPV-pyr. Τα αποτελέσματα αυτά συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Σύμπλοκο	2 nd Ox ^b	1 st Ox ^a	1 st Red ^c	2 nd Red ^a	3 rd Red ^b	-ΔG _{CR} , eV	-ΔG _{CS} , eV
BDP	0.74	---	---	---	-1.74	---	---
Ph-O-AITPP	0.69	0.38	---	-1.69	---	---	---
Ph-COO-AITPP		0.38	---	-1.70	---	---	---
C₆₀-PPV-pyr	---	---	-1.17	---	---	---	---
BDP-O-AITPP	0.71	0.38	---	-1.70	-1.81	---	---
BDP-COO-AITPP	0.81	0.39	---	-1.67	-2.03	---	---
BDP-O-AITPP:C₆₀-PPV-pyr	0.69	0.42	-1.17	-1.72	-1.82	1.59	0.55
BDP-COO-AITPP : C₆₀-PPV-pyr	0.71	0.38	-1.17	-1.58	-2.01	1.55	0.59
BDP-O-AITPP : C₆₀-pyr	0.69	0.41	-1.16	-1.73	-1.83	1.57	0.57
BDP-COO-AITPP : C₆₀-pyr	0.71	0.39	-1.16	-1.74	-2.00	1.55	0.60

Πίνακας 6: Δυναμικά οξειδοαναγωγής και μεταβολή ελεύθερης ενέργειας διαχωρισμού φορτίου και ανασυνδυασμού φορτίου των συμπλόκων που μελετήθηκαν σε o-DCB.

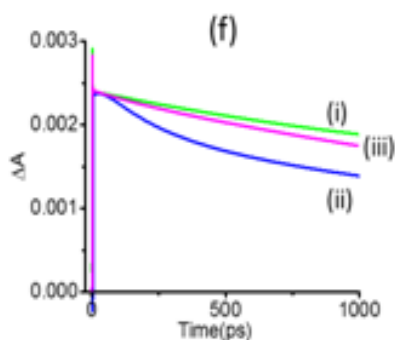
3.2.6. Femtosecond Transient Absorption Studies (μελέτες παροδικής απορρόφησης femtosecond):

Η μεταφορά ενέργειας από την BODIPY, η οποία βρίσκεται στην απλή διεγερμένη κατάσταση ($^1\text{BODIPY}^*$), προς την πορφυρίνη AITPP, και στις δύο δυάδες ανιχνεύτηκε με διέγερση των δειγμάτων με ακτινοβολία laser μήκους κύματος 550nm, όπου μόνο η BODIPY διεγείρεται εκλεκτικά. Η σκέτη BODIPY αποκάλυψε στιγμιαίο σχηματισμό της $^1\text{BODIPY}^*$ (BODIPY στην απλή διεγερμένη κατάσταση), εμφανίζοντας μία αρνητική κορυφή στα 508nm, που οφείλεται σε «ground-state bleaching» και σε εξαναγκασμένη εκπομπή (βλέπε παράρτημα εικόνα 78a). Η ανάκτηση αυτής της κορυφής είναι αργή όπως αναμένεται για τη σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής της $^1\text{BODIPY}^*$, έχοντας χρόνο ζωής διεγερμένης κατάστασης 3,4ns (βλέπε παράρτημα εικόνα 78d(i)). Είναι ενδιαφέρον και για τις δύο δυάδες BDP-O-AITPP και BDP-COO-AITPP, ότι τα χαρακτηριστικά από τη φασματοσκοπία απορρόφησης διεγερμένης κατάστασης που παρατηρήθηκαν, αποδεικνύουν singlet-singlet μεταφορά ενέργειας (δηλαδή μεταφορά ενέργειας από έναν δότη, που βρίσκεται στην απλή διεγερμένη κατάσταση, σε έναν δέκτη, οδηγώντας τον στην απλή διεγερμένη κατάσταση). Στην περίπτωση της BDP-O-AITPP, η ανάκτηση της στιγμιαία σχηματιζόμενης $^1\text{BODIPY}^*$, που εμφάνισε μία αρνητική κορυφή στα 508nm, αποκάλυψε νέες θετικές κορυφές στα 450nm, που αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις που οφείλονται στην AITPP, η οποία βρίσκεται στην απλή διεγερμένη κατάσταση, λόγω της μεταφοράς ενέργειας σ' αυτήν από την $^1\text{BODIPY}^*$. Επιπλέον εμφανίζονται τρεις αρνητικές κορυφές, μία στα 550nm, που αντιστοιχεί σε ground-state bleaching και δύο στα 590nm και 650nm, που αντιστοιχούν σε εξαναγκασμένη εκπομπή της $^1\text{AITPP}^*$. Σε υψηλότερους χρόνους καθυστέρησης παρατηρήθηκε μετατροπή της $^1\text{AITPP}^*$ σε $^3\text{AITPP}^*$, εμφανίζοντας μία νέα κορυφή στα 480nm που αντιστοιχεί σε μεταβάσεις που αφορούν στην $^3\text{AITPP}^*$. Όπως αναμενόταν η ανάκτηση της κορυφής της $^1\text{BODIPY}^*$ στη δυάδα ήταν πολύ πιο γρήγορη, λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικής μεταφοράς ενέργειας (βλέπε παράρτημα εικόνα 78d(ii)). Παρόμοια χαρακτηριστικά παρατηρήθηκαν και για τη δυάδα BDP-COO-AITPP ύστερα από εκλεκτική διέγερση της μονάδας BODIPY (βλέπε παράρτημα εικόνα 78c). Η ταχεία ανάκτηση της κορυφής της $^1\text{BODIPY}^*$ στα 510nm, συνοδεύτηκε από μία θετική κορυφή στα 450nm και τρεις αρνητικές κορυφές στα 550nm, 592nm και 650nm, λόγω φωτοχημικών διεργασιών που οφείλονται στην $^1\text{AITPP}^*$. Οι σταθερές χρόνου για την

ανάκτηση της $^1\text{BODIPY}^*$ στη δυάδα BDP-O-AITPP ήταν 1,07 και 410ps, ενώ στη δυάδα BDP-COO-AITPP ήταν 2,33 και 1013ps. Χρησιμοποιώντας αυτές τις σταθερές και το χρόνο ζωής απλής διεγερμένης κατάστασης της $^1\text{BODIPY}^*$, προσδιορίστηκε το ποσοστό μεταφοράς ενέργειας, K_{ENT} . Οι τιμές που προσδιορίστηκαν ήταν $9,3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ και $2,1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ για την BDP-O-AITPP και $4,3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ και $0,67 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ για την BDP-COO-AITPP, αποδεικνύοντας υπερταχεία μεταφορά ενέργειας. Στη εικόνα που ακολουθεί φαίνονται τα φάσματα που λήφθηκαν.

Η φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων από την $^1\text{AITPP}^*$ στο συναρμοσμένο C_{60} ερευνήθηκε σε όλες τις τριάδες. Για το σκοπό αυτό τα δείγματα διεγέρθηκαν στα 400nm, όπου η πλειοψηφία της απορρόφησης οφείλεται στην AITPP (βλέπε παράρτημα εικόνα 79). Όπως αναμενόταν, αμέσως μετά τη διέγερση η στιγμιαία δημιουργία της $^1\text{AITPP}^*$ στις δυάδες, έδειξε θετικές κορυφές στα 450nm, 576nm, 610nm, 678nm και 1228nm. Η κορυφή στα 1228nm αποδίδεται σε μετάβαση singlet-singlet από τη την $^1\text{AITPP}^*$. Εκτός από τις θετικές κορυφές παρατηρήθηκαν και αρνητικές κορυφές στα 456nm, που αντιστοιχεί σε «ground-state bleaching» και στα 590nm και 646nm που αντιστοιχούν σε εξαναγκασμένη εκπομπή της $^1\text{AITPP}^*$. Όπως φαίνεται στις εικόνες, η αποσύνθεση της κορυφής στα 1228nm ήταν αργή γεγονός που συμφωνεί με τους μεγαλύτερους χρόνους ζωής της $^1\text{AITPP}^*$ στα 7-8ns. Είναι σημαντικό να ανφερθεί εδώ ότι παρατηρείται και μία αρνητική κορυφή στα 500nm περίπου, η οποία αντιστοιχεί στη «ground-state bleaching» της $^1\text{BODIPY}^*$, υποδεικνύοντας ότι μέρος της BODIPY διεγείρεται ταυτόχρονα με την AITPP στα 400nm. Ωστόσο μέσα σε λίγα ps παρατηρείται ανάκτηση της κορυφής λόγω μεταφοράς ενέργειας singlet-singlet στην $^1\text{AITPP}^*$.

Η συναρμογή είτε του C_{60} -pyr είτε του C_{60} -PPV-pyr στο κέντρο των δυάδων (AIP), έδειξε περαιτέρω φασματοσκοπικές αλλαγές, υποστηρίζοντας την ύπαρξη φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων από την $^1\text{AITPP}^*$ στο C_{60} . Βασικές παρατηρήσεις αποτελούν η χαρακτηριστική απορρόφηση του C_{60} στα 1016nm και η σχετικά ταχεία αποσύνθεση των κορυφών που αντιστοιχούν στην $^1\text{AITPP}^*$, λόγω της παρουσίας δαδικασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η κορυφή που αντιστοιχεί στην AIP^+ και αναμενόταν να βρίσκεται στο εύρος 620-650nm, συγχωνεύτηκε με τις άλλες κορυφές της $^1\text{AITPP}^*$ (βλέπε παράρτημα εικόνα 80). Το προφίλ του χρόνου αποσύνθεσης της κορυφής στα 1228nm για την BDP-O-AITPP και τα σύμπλοκα C_{60} -pyr και C_{60} -PPV-pyr, φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

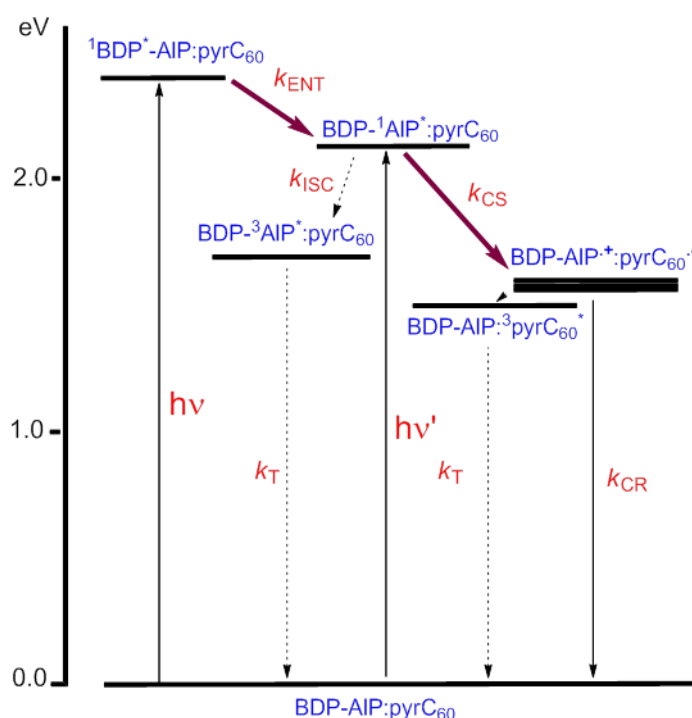


Εικόνα 44: Προφίλ χρόνου αποσύνθεσης της κορυφής της $^1\text{AITPP}^*$ στα 1228 nm στα (i) BDP-O-AITPP, (ii) BDP-O-AITPP: C_{60} -pyr και (iii) BDP-O-AITPP: C_{60} -PPVpyr.

Ταχύτερη απόσβεση για τις τριάδες, παρατηρήθηκε στο σύμπλοκο BDP-O-AITPP: C_{60} -pyr, λόγω περιορισμένου χώρου μεταξύ του C_{60} και της AIP. Ωστόσο η αποσύνθεση για τις τριάδες διήρκεσε πάνω από 3ns, υποδηλώνοντας σχετικά αργή μεταφορά ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση των τριάδων BDP-COO-AITPP: C_{60} , τα εκτιμώμενα ποσοστά ήταν $10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$ για τα σύμπλοκα με το C_{60} -PPV-pyr και ελαφρώς υψηλότερα για τα σύμπλοκα με το C_{60} -pyr.

Οι διαφορές στις φωτοχημικές διεργασίες που παρατηρήθηκαν για τα τις τριάδες παρουσιάζονται στην εικόνα που ακολουθεί, με τη μορφή ενός διαγράμματος ενεργειακών επιπέδων. Για την κατασκευή του διαγράμματος χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα οπτικής φασματοσκοπίας και οι τιμές ελεύθερης ενέργειας του πίνακα 4. Η επιλεκτική διέγερση της BODIPY στις δυάδες και στις τριάδες οδήγησε σε επιτυχή σχηματισμό της $^1\text{BODIPY}^*$. Τόσο οι μελέτες φθορισμού αλλά και οι μελέτες transient έδειξαν αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας από την $^1\text{BODIPY}^*$ στην χαμηλότερης ενέργειας AITPP. Δεν υφίσταται μεταφορά ηλεκτρονίων από την $^1\text{BODIPY}^*$ στο C_{60} , προς σχηματισμό του $\text{BDP}^{\cdot+}\text{-AITPP-C}_{60}^{\cdot-}$, εξαιτίας της απόστασης μεταξύ τους και της ανταγωνιστικής διεργασίας μεταφοράς ενέργειας singlet-singlet, στην οποία συμμετέχει η AITPP. Η $^1\text{AITPP}^*$ που σχηματίζεται είτε ως προϊόν της μεταφοράς ενέργειας είτε με απευθείας διέγερση, θα μπορούσε να συμμετέχει σε ενδοσυστηματική διασταύρωση προς σχηματισμό της $^3\text{AITPP}^*$. Παρουσία του C_{60} παρατηρήθηκε και για τις δύο δυάδες που είναι συντονισμένες με C_{60} -pyr ή C_{60} -PPV-

pyr, διαχωρισμός φορτίου από την $^1\text{A1TPP}^*$ προς σχηματισμό των καταστάσεων διαχωρισμού φορτίου των $\text{BDP-A1TPP}^{\cdot+}\text{-C}_{60}^{\cdot-}$. Οι μετρούμενες τιμές μεταφοράς ηλεκτρονίων ήταν μέτριες και αυξάνοντας την απόσταση μεταξύ της A1TPP και του C_{60} , οι τιμές αυτές μειώθηκαν περαιτέρω. Κατά την φασματοσκοπία transient δεν παρατηρείται κορυφή στα 700nm, που θα αντιστοιχούσε στην $^3\text{C}_{60}^*$, γεγονός που υποδηλώνει ότι το ιοντικό ζεύγος ανασυνδυάζεται πολύ γρήγορα στη θεμελιώδη κατάσταση.



Εικόνα 45: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων που απεικονίζει τις διαφορετικές φωτοχημικές διεργασίες στα υπερμοριακά συστήματα BDP-A1TPP- C_{60} .

Συνεπώς από τις μελέτες που διεξήχθησαν για τα παραπάνω σύμπλοκα οδηγούμαστε στα εξής συμπεράσματα:

1. Η αξονική υποκατάσταση του μετάλλου είχε ως αποτέλεσμα η ομάδα δότη ενέργειας, δηλαδή η BODIPY και η ομάδα δέκτη ηλεκτρονίων, δηλαδή το C_{60} , να βρίσκονται σε αντίθετα άκρα του επιπέδου της πορφυρίνης.

2. Από τις μελέτες οπτικής απορρόφησης και εκπομπής, ηλεκτροχημείας καθώς και υπολογιστικές μελέτες κατέστη δυνατό να προβλεφθεί η διαδοχική μεταφορά ενέργειας ακολουθούμενη από μεταφορά ηλεκτρονίων.
3. Από μελέτες φασματοσκοπίας παροδικής απορρόφησης femtosecond, βεβαιώθηκε και για τις δύο δυάδες BDP-AITPP, ότι συμβαίνει υπερταχεία μεταφορά ενέργειας singlet-singlet από την $^1\text{BODIPY}^*$ στην AITPP ($K_{\text{ENT}}=10^9 - 10^{11}\text{s}^{-1}$), και η απόδοση είναι καλύτερη στην περίπτωση της BDP-O-AITPP σε σχέση με την BDP-COO-AITPP λόγω απόστασης και προσανατολισμού των μορίων.
4. Η $^1\text{AITPP}^*$ σχηματίζεται είτε με μεταφορά ενέργειας είτε με απευθείας διέγερση, προωθώντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο συναρμοσμένο C_{60} . Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό των καταστάσεων διαχωρισμού φορτίου των τριάδων $\text{BDP-AITPP}^+-\text{C}_{60}^-$, με αξιόλογους χρόνους ζωής.
5. Δεν υφίσταται μεταφορά ηλεκτρονίων από την $^1\text{BODIPY}^*$ στο C_{60} , προς σχηματισμό του $\text{BDP}^+-\text{AITPP}-\text{C}_{60}^-$, εξαιτίας της απόστασης μεταξύ τους και της ανταγωνιστικής διεργασίας μεταφοράς ενέργειας singlet-singlet, στην οποία συμμετέχει η AITPP.

Συμπερασματικά λοιπόν η διαδοχική μεταφορά ενέργειας ακολουθούμενη από μεταφορά ηλεκτρονίων, δηλαδή η μίμιση της φωτοσυνθετικής κεραίας και το διεργασιών της φωτοσύνθεσης, επιτεύχθηκε σε όλες τις τριάδες.

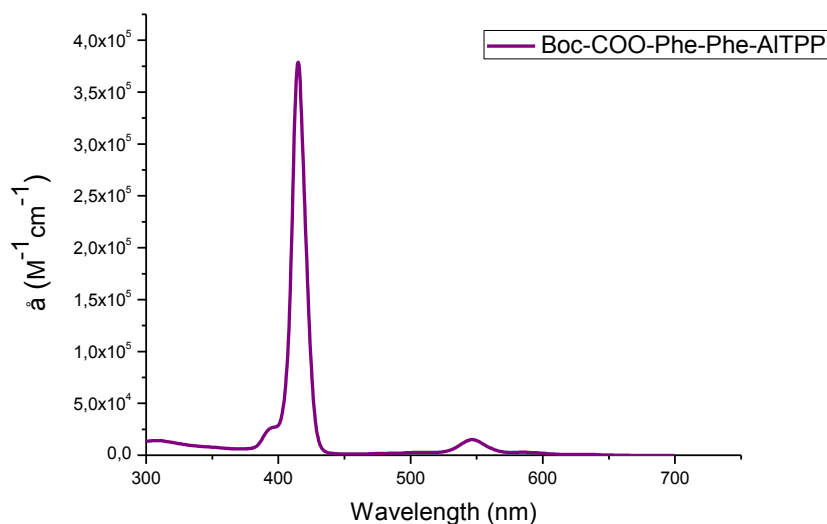
3.3. Αυτοοργάνωση:

3.3.1. Φασματοσκοπία ^1H NMR:

Ο επιτυχής σχηματισμός του συμπλόκου Boc-Phe-Phe-AITPP αποδεικνύεται από τη σύγκριση των φασμάτων ^1H NMR, της ελεύθερης Boc-Phe-Phe καθώς και της δυάδας Boc-Phe-Phe-AITPP. Όπως ήταν αναμενόμενο μετά την αξονική υποκατάσταση της Boc-Phe-Phe στην Al(OH)TPP, υπήρξαν μετατοπίσεις των σημάτων των μονάδων της σε χαμηλότερες συχνότητες στα φάσματα ^1H NMR, εξαιτίας του φαινομένου προστασίας του μακροκυκλικού δακτυλίου της πορφυρίνης. Πιο συγκεκριμένα η συχνότητα του πρωτονίου 9 μετατοπίζεται από 4.44 στα 1.39ppm, των πρωτονίων 10 από 2.96 στα -0.14 και 1.11ppm, των 12 από 7.06 στα 4.67ppm, των 13 από τα 7.26 στα 6.61ppm, του 14 από 7.23 στα 6.76ppm, του 15 από 5.17 στα 4.11ppm, του 17 από 4.75 στα 3.46ppm, των 18 από 3.11 και 2.96 στα 2.13 και 2.33ppm αντίστοιχα, των 20 από 7.15 στα 6.49ppm, των 21 από 7.26 στα 6.89ppm, του 22 από 7.22 στα 6.96ppm και του 23 από 6.71 στα 4.33ppm (βλέπε παράρτημα εικόνα 81).

3.3.2. Φασματοσκοπία UV-Vis:

Το ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης της Boc-Phe-Phe-AITPP μετρήθηκε σε CH₂Cl₂ και φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 46: Φάσμα απορρόφησης της Boc-Phe-Phe-AITPP σε CH₂Cl₂.

Τα μέγιστα απορρόφησης και συντελεστές μοριακής απορρόφησης (ϵ) της Soret ταινίας και των Q κορυφών συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Η δυάδα Boc-Phe-Phe-AITPP εμφανίζει τυπικά χαρακτηριστικά απορρόφησης πορφυρινών αλουμινίου, με μια έντονη ζώνη Soret ταινία στα 415nm και δύο Q ταινίες στα 547nm και 584.5nm.

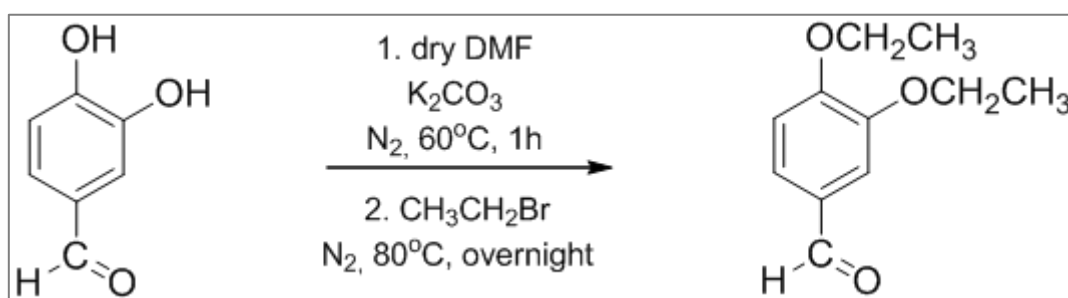
Σύμπλοκο	Απορρόφηση
	λ_{max} [nm] (ϵ [$mM^{-1} cm^{-1}$])
Boc-Phe-Phe-AITPP	415 (378.9), 547 (15.4) 584.5 (3.1)

Πίνακας 7: Φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά της ένωσης Boc-Phe-Phe-AITPP.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ:

4.1. Ηλεκτροχημικά Κελιά Έκπομπής Φωτός:

4.1.1. Σύνθεση 3,4-diethoxybenzaldehyde: ¹³⁷

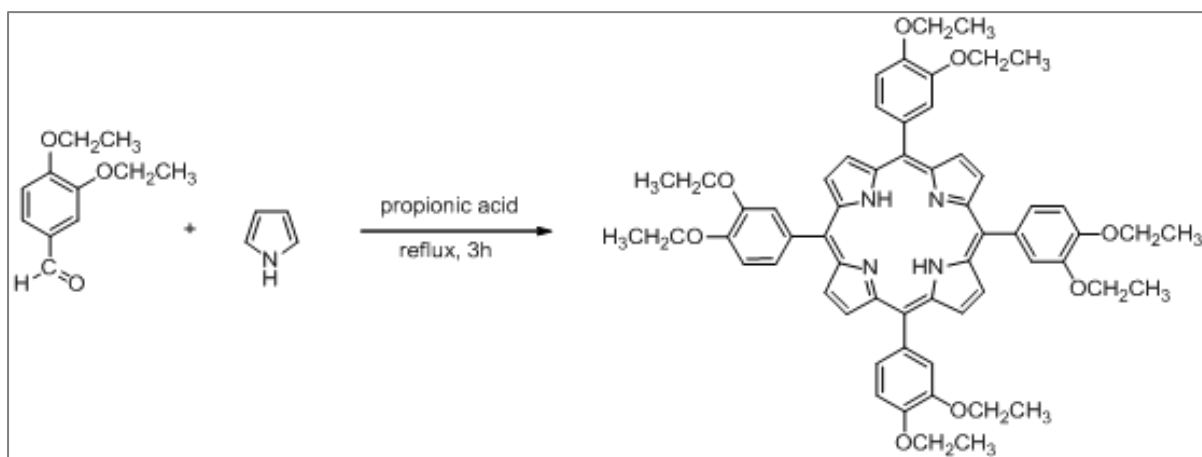


Σε μία δίκαιμη σφαιρική φιάλη, στο ένα στόμιό της έχει τοποθετηθεί στρόφιγγα "three-way", τοποθετείται μαγνήτης ανάδευσης και η 3,4-dihydroxybenzaldehyde (500mg, 3.62mmol). Στη συνέχεια πραγματοποιείται κενό και έπειτα διοχετεύεται στη φιάλη άζωτο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται τέσσερις φορές. Ακολουθεί η προσθήκη του διαλύτη dry DMF (4ml) και του K₂CO₃ (2gr, 14.48mmol), υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το σύστημα τοποθετείται σε ελαιόλουτρο, προθερμασμένο στους 60°C, πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης και το μίγμα θερμαίνεται για μία ώρα υπό ανάδευση. Μετά τη μία ώρα προστίθεται, υπό άζωτο, το CH₃CH₂Br (675μl, 9.05mmol) και η θερμοκρασία του ελαιόλουτρου αυξάνεται στους 80°C. Το μίγμα αφήνεται σ' αυτή τη θερμοκρασία για όλη τη νύχτα.

Την επόμενη ημέρα, η φιάλη απομακρύνεται από το ελαιόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, η φιάλη συνδέεται με αντλία κενού και ο διαλύτης αποστάζεται. Ακολουθούν εκχυλίσεις του προϊόντος με ethyl acetate και νερό. Η οργανική φάση τέλος συλλέγεται σε κωνική φιάλη και προστίθεται σ' αυτήν ποσότητα ξηραντικού MgSO₄. Έπειτα γίνεται απλή διήθηση της οργανικής φάσης μέσα σε σφαιρική φιάλη, η οποία τέλος συνδέεται με ρότορα για την απόσταξη του διαλύτη. (απόδοση 380mgr, 54%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.48 (m, 6H), 4.16 (m, 4H), 6.95 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 7.41 (m, 2H), 9.82 (s, 1H) ppm.

4.1.2. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-ethoxy-phenyl-porphyrin (TbEPP): ¹³



Σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετείται η 3,4-diethoxybenzaldehyde (378.5mgr, 1.95mmol), το προπιονικό οξύ (22ml) και μαγνήτης ανάδευσης. Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα τοποθετείται σε ελαιόλουτρο, πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης. Μόλις η θερμοκρασία στο ελαιόλουτρο φτάσει στους 100°C, προστίθεται στάγδην το πυρρόλιο (134.7ml, 1.95mmol). Η θερμοκρασία στο ελαιόλουτρο αυξάνεται μέχρι τη θερμοκρασία βρασμού του προπιονικού οξέος (141°C) όπου παρατηρείται έντονος βρασμός. Το μίγμα αφήνεται να βράσει για τρεις ώρες ενώ η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με φασματοσκοπία UV-Vis. Μετά το πέρας του χρόνου, η φιάλη συνδέεται με αντλία κενού με σκοπό την απόσταξη του προπιονικού οξέος.

Καθαρισμός TbEPP:

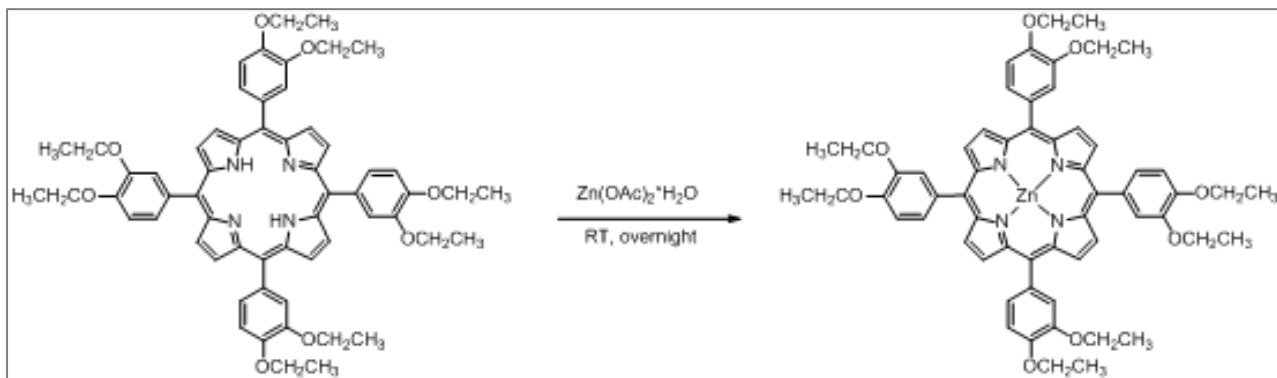
Ο καθαρισμός του προϊόντος γίνεται με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος είναι το CH₂Cl₂. Σταδιακά η πολικότητα του διαλύτη αυξάνεται με την προσθήκη αιθανόλης και αρχίζει η συλλογή μικρών κλασμάτων. Η πορεία της στήλης παρακολουθείται με χρήση φασματοσκοπία UV-Vis. Η έκλυση του προϊόντος γίνεται με τον διαλύτη CH₂Cl₂-EtOH 1%. Τα κλάσματα που περιέχουν την πορφυρίνη τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη και μεταφέρονται σε ρότορα όπου ο διαλύτης αποστάζεται.

Ανακρυστάλλωση:

Η πορφυρίνη διαλύεται στον ελάχιστο όγκο μεθανόλης και κατόπιν προστίθεται στη φιάλη εξάνιο σε περίσσεια. Το διάλυμα τοποθετείται σε παγόλουτρο και παρατηρείται σχηματισμός ιζήματος μετά από λίγη ώρα. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό, εκπλήσεις του ιζήματος με εξάνιο και μεταφορά του προϊόντος σε αντλία υψηλού κενού για να στεγνώσει. (απόδοση 0.92mgr, 5%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ -2.75 (s, 2H), 1.52 (m, 12H), 1.67 (m, 12H), 4.23 (m, 8H), 4.39 (m, 8H), 7.24 (m, 4H), 7.74 (m, 8H), 8.91 (s, 8H) ppm.

4.1.3. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-ethoxy-phenyl-porphyrinato-Zn (ZnTbEPP):



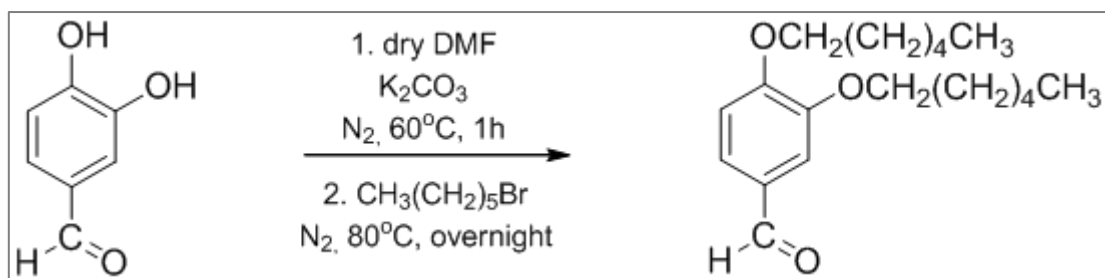
Σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετούνται η πορφυρίνη (48.4mgr, 0.05mmol), ο Zn(OAc)₂·H₂O (153.77mgr, 0.7mmol) και μαγνήτης ανάδευσης. Έπειτα προστίθενται το CH₂Cl₂ (16ml) και η μεθανόλη (3ml). Η φιάλη τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ανάδευση για μία ημέρα, ενώ η πορεία της μετάλλωσης ελέγχεται με φασματοσκοπία UV-Vis. Μόλις ολοκληρωθεί η αντίδραση γίνονται εκχυλίσεις με νερό και CH₂Cl₂. Η οργανική φάση συλλέγεται και σ' αυτήν προστίθεται ποσότητα ξηραντικού. Ακολουθεί απλή διήθηση, μεταφορά του διαλύματος σε σφαιρική φιάλη και έπειτα σε ρότορα για την απόσταξη του διαλύτη.

Καθαρισμός ZnTbEPP:

Ο καθαρισμός του προϊόντος γίνεται με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος είναι το CH₂Cl₂, ενώ η έκλουση του προϊόντος γίνεται με μίγμα CH₂Cl₂-EtOH 1%. Το κλάσμα που περιέχει το προϊόν μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και συνδέεται με ρότορα για να αποσταχθεί ο διαλύτης. Τέλος μεταφέρεται σε vial και τοποθετείται σε αντλία κενού για να στεγνώσει τελείως. (απόδοση 35mgr, 68%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.447-1.540 (m, 12H), 1.648-1.694 (m, 12H), 4.176-4.246 (m, 8H), 4.366-4.412 (m, 8H), 7.225-7.260 (m, 8H), 7.702-7.730 (m, 4H), 7.779 (s.b., 4H), 9.007 (s, 8H) ppm.

4.1.4. Σύνθεση 3,4-bis(hexyloxy)benzaldehyde: ¹³⁷



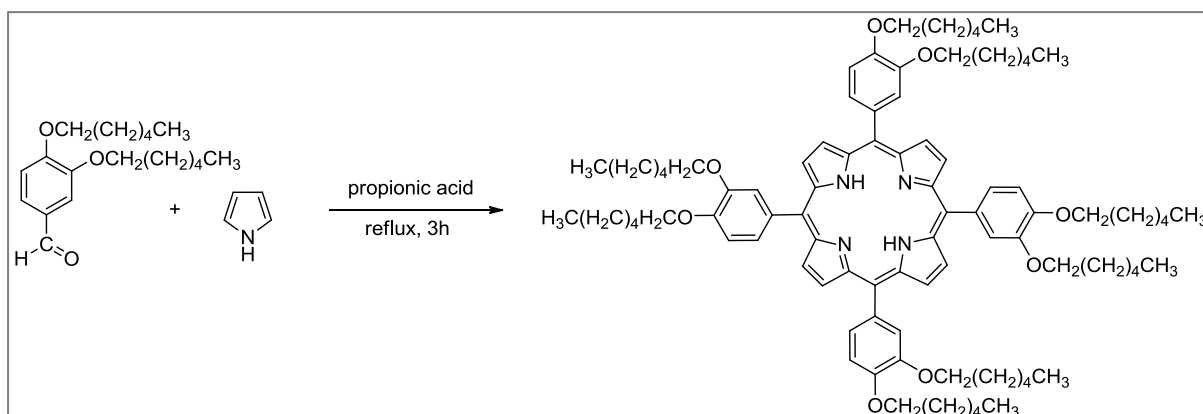
Σε μία δίλαιομη σφαιρική φιάλη, στο ένα στόμιό της έχει τοποθετηθεί στρόφιγγα "three-way", τοποθετείται μαγνήτης ανάδευσης και η 3,4-dihydroxybenzaldehyde (500mg, 3.62mmol). Στη συνέχεια πραγματοποιείται κενό και έπειτα διοχετεύεται στη φιάλη άζωτο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται τέσσερις φορές. Ακολουθεί η προσθήκη του διαλύτη dry DMF (4ml) και του K₂CO₃ (2gr, 14.48mmol), υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το σύστημα τοποθετείται σε ελαιόλουτρο, προθερμασμένο στους 60°C, πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης και το μίγμα θερμαίνεται για μία ώρα υπό ανάδευση. Μετά τη μία ώρα προστίθεται, υπό άζωτο, το CH₃(CH₂)₅Br (1.3ml, 9.05mmol) και η θερμοκρασία του ελαιόλουτρο αυξάνεται στους 80°C. Το μίγμα αφήνεται σ' αυτή τη θερμοκρασία για όλη τη νύχτα.

Την επόμενη ημέρα, η φιάλη απομακρύνεται από το ελαιόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, η φιάλη συνδέεται με αντλία κενού και ο διαλύτης αποστάζεται. Ακολουθούν εκχυλίσεις του προϊόντος με ethyl acetate και νερό. Η οργανική φάση τέλος συλλέγεται σε κωνική φιάλη και προστίθεται σ' αυτήν ποσότητα ξηραντικού MgSO₄. Έπειτα γίνεται απλή διήθηση της οργανικής φάσης μέσα σε σφαιρική φιάλη, η οποία τέλος συνδέεται με ρότορα για την απόσταξη του διαλύτη. (απόδοση 1.07gr, 97%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.91 (m, 6H), 1.34 (m, 8H), 1.48 (m, 4H), 1.84 (m, 4H), 4.06 (m, 4H), 6.94 (d, J=6.9Hz, 1H), 7.41 (m, 2H), 9.82 (s, 1H) ppm.

4.1.5. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-hexyloxy-phenyl-porphyrin (TbHPP):

13



Σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετείται η 3,4-bis(hexyloxy)benzaldehyde (300mgr, 0.98mmol), το προπιονικό οξύ (12ml) και μαγνήτης ανάδευσης. Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα τοποθετείται σε ελαιόλουτρο, πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης. Μόλις η θερμοκρασία στο ελαιόλουτρο φτάσει στους 100°C, προστίθεται στάγδην το πυρρόλιο (68μl, 0.98mmol). Η θερμοκρασία στο ελαιόλουτρο αυξάνεται μέχρι τη θερμοκρασία βρασμού του προπιονικού οξέος (141°C) όπου παρατηρείται έντονος βρασμός. Το μίγμα αφήνεται να βράσει για τρεις ώρες ενώ η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με φασματοσκοπία UV-Vis. Μετά το πέρας του χρόνου, η φιάλη συνδέεται με αντλία κενού με σκοπό την απόσταξη του προπιονικού οξέος.

Καθαρισμός TbHPP:

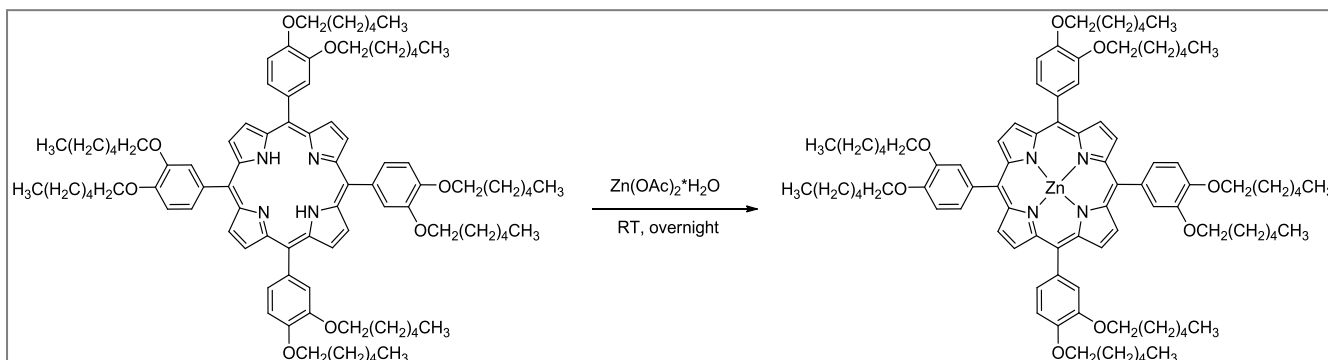
Ο καθαρισμός του προϊόντος γίνεται με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος είναι το CH₂Cl₂-Hexane σε αναλογία 60:40. Για την έκλουση χρησιμοποιείται ο ίδιος διαλύτης. Η πορεία της στήλης παρακολουθείται με χρήση φασματοσκοπία UV-Vis. Τα κλάσματα που περιέχουν την πορφυρίνη τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη και μεταφέρονται σε ρότορα όπου ο διαλύτης αποσπάζεται.

Ανακρυστάλλωση:

Η πορφυρίνη διαλύεται στον ελάχιστο όγκο CH_2Cl_2 και κατόπιν προστίθεται στη φιάλη μεθανόλη σε περίσσεια. Το διάλυμα τοποθετείται σε παγόλουτρο και παρατηρείται σχηματισμός ιζήματος μετά από λίγη ώρα. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό, εκπλήξεις του ιζήματος με μεθανόλη και μεταφορά του προϊόντος σε αντλία υψηλού κενού για να στεγνώσει. (απόδοση: 9.5%, 95mgr)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ -2.75 (s, 2H), 0.86 (m, 12H), 1.1 (m, 12H), 1.33 (m, 16H), 1.48 (m, 24H), 1.61 (m, 8H), 1.90 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 8H), 2.04 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 8H), 4.13 (t, $J=6\text{Hz}$, 8H), 4.30 (t, $J=6\text{Hz}$, 8H), 7.24 (m, 4H), 7.72 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 7.78 (s, 4H), 8.91 (s, 8H) ppm.

4.1.6. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-hexyloxy-phenyl-porphyrinato-Zn (ZnTbHPP):



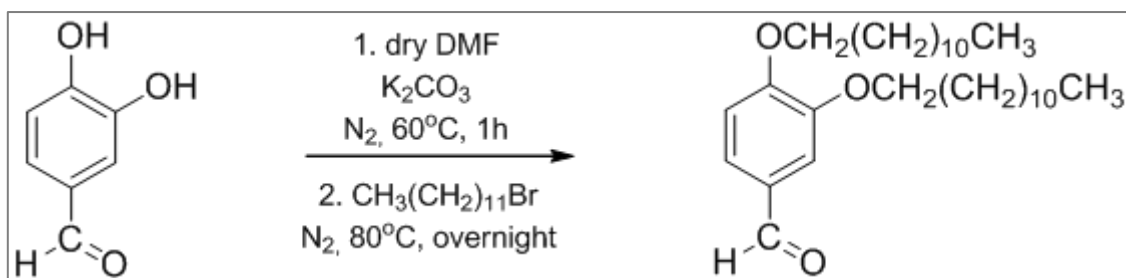
Σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετούνται η πορφυρίνη (50mgr, 0.035mmol), ο Zn(OAc)₂·H₂O (108.5mgr, 0.494mmol) και μαγνήτης ανάδευσης. Έπειτα προστίθενται το CH₂Cl₂ (11ml) και η μεθανόλη (1.7ml). Η φιάλη τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ανάδευση για μία ημέρα, ενώ η πορεία της μετάλλωσης ελέγχεται με φασματοσκοπία UV-Vis. Μόλις ολοκληρωθεί η αντίδραση γίνονται εκχυλίσσεις με νερό και CH₂Cl₂. Η οργανική φάση συλλέγεται και σ' αυτήν προστίθεται ποσότητα ξηραντικού. Ακολουθεί απλή διήθηση, μεταφορά του διαλύματος σε σφαιρική φιάλη και έπειτα σε ρότορα για την απόσταξη του διαλύτη.

Καθαρισμός ZnTbHPP:

Ο καθαρισμός του προϊόντος γίνεται με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh) ενώ για το πακετάρισμα χρησιμοποιείται μίγμα CH₂Cl₂-Hexane, σε αναλογία 60:40. Η έκλουση του προϊόντος γίνεται με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη προσθέτοντας σταδιακά μικρή ποσότητα CH₂Cl₂. Το κλάσμα που περιέχει το προϊόν μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και συνδέεται με ρότορα για να αποσταχθεί ο διαλύτης. Τέλος μεταφέρεται σε βial και τοποθετείται σε αντλία κενού για να στεγνώσει τελείως. (απόδοση: 47mgr, 91%)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 12H), 1.00 (m, 12H), 1.13 (m, 16H), 1.47 (m, 24H), 1.64 (m, 8H), 1.90 (m, 8H), 2.05 (m, 8H), 4.10 (m, 8H), 4.29 (m, 8H), 7.24 (m, 4H), 7.71 (d, J=8.1Hz, 4H), 7.77 (s, 4H), 9.02 (s, 8H) ppm.

4.1.7. Σύνθεση 3,4-bis(dodecyloxy)benzaldehyde: ¹³⁷

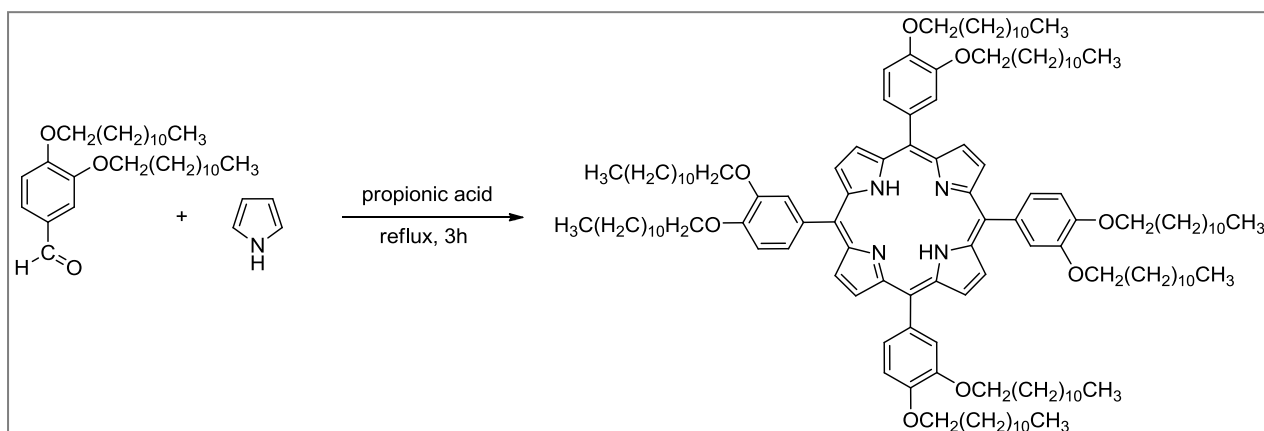


Σε μία δίλαιμη σφαιρική φιάλη, στο ένα στόμιό της έχει τοποθετηθεί στρόφιγγα "three-way", τοποθετείται μαγνήτης ανάδευσης και η 3,4-dihydroxybenzaldehyde (500mg, 3.62mmol). Στη συνέχεια πραγματοποιείται κενό και έπειτα διοχετεύεται στη φιάλη άζωτο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται τέσσερις φορές. Ακολουθεί η προσθήκη του διαλύτη dry DMF (4ml) και του K₂CO₃ (2gr, 14.48mmol), υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το σύστημα τοποθετείται σε ελαιόλουτρο, προθερμασμένο στους 60°C, πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης και το μίγμα θερμαίνεται για μία ώρα υπό ανάδευση. Μετά τη μία ώρα προστίθεται, υπό άζωτο, το CH₃(CH₂)₁₁Br (2.17ml, 9.05mmol) και η θερμοκρασία του ελαιόλουτρο αυξάνεται στους 80°C. Το μίγμα αφήνεται σ' αυτή τη θερμοκρασία για όλη τη νύχτα.

Την επόμενη ημέρα, η φιάλη απομακρύνεται από το ελαιόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, η φιάλη συνδέεται με αντλία κενού και ο διαλύτης αποστάζεται. Ακολουθούν εκχυλίσεις του προϊόντος με ethyl acetate και νερό. Η οργανική φάση τέλος συλλέγεται σε κωνική φιάλη και προστίθεται σ' αυτήν ποσότητα ξηραντικού MgSO₄. Έπειτα γίνεται απλή διήθηση της οργανικής φάσης μέσα σε σφαιρική φιάλη, η οποία τέλος συνδέεται με ρότορα για την απόσταξη του διαλύτη. (απόδοση 1.67gr, 97%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.89 (m, 6H), 1.25 (m, 36H), 1.84 (m, 4H), 4.06 (m, 4H), 6.94 (m, 1H), 7.38 (m, 1H), 7.42 (m, 1H) ppm.

4.1.8. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-dodecyloxy-phenyl-porphyrin (TbDPP): ¹³



Σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετείται η 3,4-bis(dodecyloxy)benzaldehyde (500mgr, 1.053mmol), το προπιονικό οξύ (12ml) και μαγνήτης ανάδευσης. Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα τοποθετείται σε ελαιόλουτρο, πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης. Μόλις η θερμοκρασία στο ελαιόλουτρο φτάσει στους 100°C, προστίθεται στάγδην το πυρρόλιο (73μl, 1.053mmol). Η θερμοκρασία στο ελαιόλουτρο αυξάνεται μέχρι τη θερμοκρασία βρασμού του προπιονικού οξέος (141°C) όπου παρατηρείται έντονος βρασμός. Το μίγμα αφήνεται να βράσει για τρεις ώρες ενώ η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με φασματοσκοπία UV-Vis. Μετά το πέρας του χρόνου, η φιάλη συνδέεται με αντλία κενού με σκοπό την απόσταξη του προπιονικού οξέος.

Καθαρισμός PbDPP:

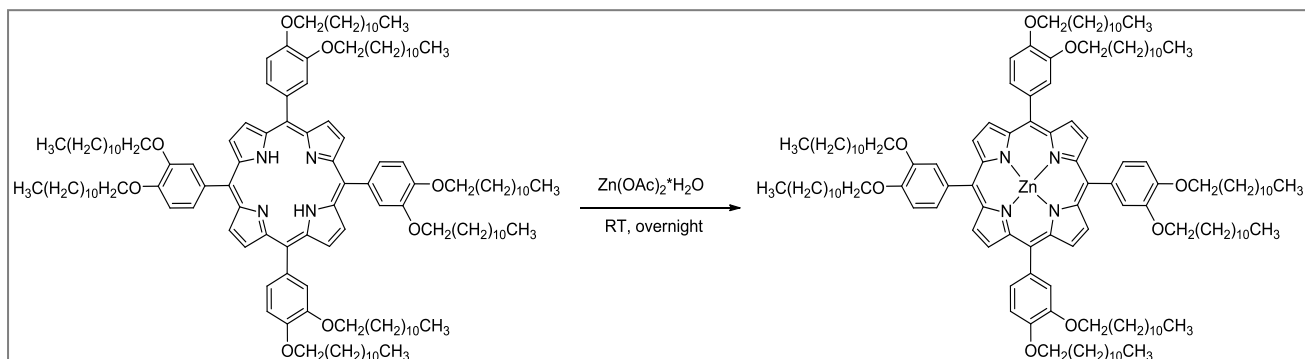
Ο καθαρισμός του προϊόντος γίνεται με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος είναι το CH₂Cl₂-Hexane σε αναλογία 60:40. Για την έκλουση χρησιμοποιείται ο ίδιος διαλύτης. Η πορεία της στήλης παρακολουθείται με χρήση φασματοσκοπία UV-Vis. Τα κλάσματα που περιέχουν την πορφυρίνη τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη και μεταφέρονται σε ρότορα όπου ο διαλύτης αποσπάζεται.

Ανακρυστάλλωση:

Η πορφυρίνη διαλύεται στον ελάχιστο όγκο CH_2Cl_2 και κατόπιν προστίθεται στη φιάλη μεθανόλη σε περίσσεια. Το διάλυμα τοποθετείται σε παγόλουτρο και παρατηρείται σχηματισμός ιζήματος μετά από λίγη ώρα. Ωστόσο, το ίζημα είναι πολύ λεπτό και είναι αδύνατο να συγκρατηθεί από τους πόρους του χωνιού κατά τη διήθηση. Γι' αυτό το λόγο φίνεται φυγοκέντριση του διαλύματος, όπου καθιζάνει η πορφυρίνη ενώ στο υπερκείμενο διάλυμα βρίσκονται οι προσμίξεις. Ακολουθεί μεταφορά του προϊόντος σε αντλία υψηλού κενού για να στεγνώσει. (απόδοση: 125mgr, 5.6%)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ -2.76 (s, 2H), 0.86 (m, 24H), 1.21-1.56 (m, 136H), 1.63 (m, 8H), 1.89 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 8H), 2.04 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 8H), 4.12 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 8H), 4.30 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 8H), 7.24 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H), 7.71 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 4H), 7.78 (s, 4H), 8.91 (s, 8H) ppm.

4.1.9. Σύνθεση [5,10,15,20]-tetrakis-3,4-bis-dodecyloxy-phenyl-porphyrinato-Zn (ZnTbDPP):



Σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετούνται η πορφυρίνη (50mgr, 0.024mmol), ο $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$ (74mgr, 0.366mmol) και μαγνήτης ανάδευσης. Έπειτα προστίθενται το CH_2Cl_2 (7.5ml) και η μεθανόλη (1.2ml). Η φιάλη τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ανάδευση για μία ημέρα, ενώ η πορεία της μετάλλωσης ελέγχεται με φασματοσκοπία UV-Vis. Μόλις ολοκληρωθεί η αντίδραση γίνονται εκχυλίσεις με νερό και CH_2Cl_2 . Η οργανική φάση συλλέγεται και σ' αυτήν προστίθεται ποσότητα ξηραντικού. Ακολουθεί απλή διήθηση, μεταφορά του διαλύματος σε σφαιρική φιάλη και έπειτα σε ρότορα για την απόσταξη του διαλύτη.

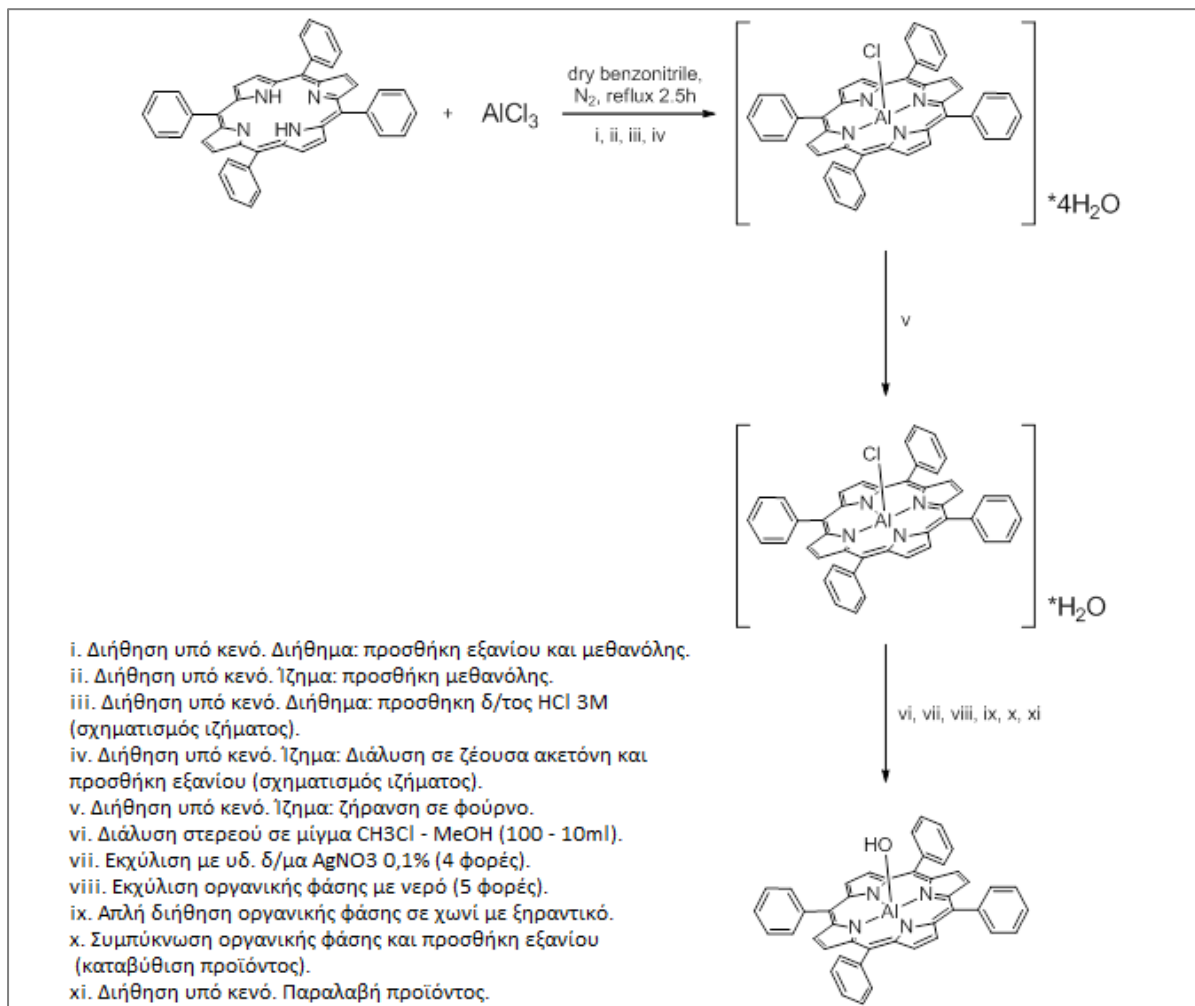
Καθαρισμός ZnPbDPP:

Ο καθαρισμός του προϊόντος γίνεται με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι SiO_2 (pore size 40A, 70-230mesh) ενώ για το πακετάρισμα χρησιμοποιείται μίγμα CH_2Cl_2 -Hexane, σε αναλογία 60:40. Η έκλουση του προϊόντος γίνεται με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη προσθέτοντας σταδιακά μικρή ποσότητα CH_2Cl_2 . Το κλάσμα που περιέχει το προϊόν μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και συνδέεται με ρότορα για να αποσταχθεί ο διαλύτης. Τέλος μεταφέρεται σε vial και τοποθετείται σε αντλία κενού για να στεγνώσει τελείως. (απόδοση: 42mgr, 81.3%)

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.86 (m, 24H), 1.13-1.61 (m, 136H), 1.66 (m, 8H), 1.91 (m, 8H), 2.04 (m, 8H), 4.11 (t, $J=6.6$ Hz, 8H), 4.30 (t, $J=6.6$ Hz, 8H), 7.24 (m, 4H), 7.72 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.78 (s, 4H), 9.02 (s, 8H) ppm.

4.2. Μεταφορά Ενέργειας / Ηλεκτρονίων:

4.2.1. Σύνθεση της [5,10,15,20]-τετράκις-φαινυλο-πορφυρίνης του αλουμινίου με OH-ομάδα ως αξονικό υποκαταστάτη στο αλουμίνιο: ¹¹



Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη προσαρμόζονται δύο πώματα και μία στρόγιγγα three-way, η οποία συνδέεται με αντλία κενού - αζώτου. Στη φιάλη πραγματοποιείται κενό και έπειτα διοχετεύεται άζωτο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται τέσσερις φορές. Έπειτα στη φιάλη, έχοντας ανοιχτή τη ροή αερίου N₂, τοποθετούνται τα στερεά αντιδραστήρια και συγκεκριμένα η tetraphenylporphyrin (300mgr, 0.488mmol) και το AlCl₃ (325mgr, 2.44mmol) καθώς και ο διαλύτης dry benzonitrile (48ml). Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας, που στο επάνω μέρος του έχει τοποθετηθεί πώμα septum με μπαλονάκι που περιέχει αέριο N₂. Το σύστημα τοποθετείται σε θερμαντική φωλιά και αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία βρασμού. Από τη στιγμή

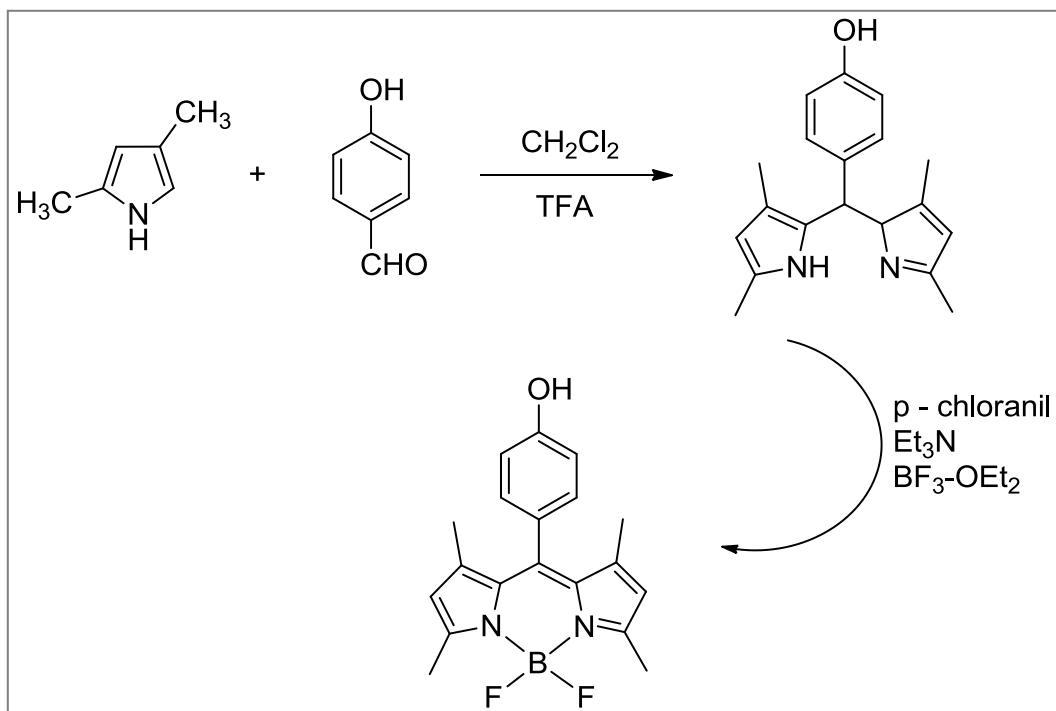
που αρχίζει ο βρασμός απαιτούνται 2,5 ώρες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Η πορεία της μετάλλωσης ελέγχθηκε αρκετές φορές με χρήση φασματοσκοπίας υπεριώδους - ορατού (UV-Vis). Το σύστημα αφέθηκε να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό, όπου στο χωνί παρέμεινε η περίσσεια του $AlCl_3$. Στο διήθημα προστέθηκαν περίπου 60ml εξανίου και ελάχιστη μεθανόλη οπότε το προϊόν καταβυθίστηκε. Πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό για την παραλαβή του ιζήματος και εκπλύσεις αυτού με εξάνιο.

Το στερεό διαλύθηκε σε 15ml μεθανόλης και έπειτα έγινε διήθηση υπό κενό, με σκοπό την απομάκρυνση της περισσειας του άλατος που είχε παραμείνει, και εκπλύσεις του χωνιού με περίπου 20ml μεθανόλη. Στο διήθημα προστέθηκαν περίπου 200ml διαλύματος HCl 3M, και παρατηρήθηκε σχηματισμός ιζήματος. Το ίζημα διηθήθηκε υπό κενό και έγιναν εκπλύσεις αυτού με περίπου 100ml διαλύματος HCl 3M. Το στερεό αφέθηκε στο χωνί για αρκετή ώρα, για να στεγνώσει όσο το δυνατό περισσότερο. Στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε μία κωνική φιάλη και διαλύθηκε στην ελάχιστη ποσότητα ακετόνης που είχε θερμανθεί μέχρι το σημείο βρασμού της. Καθώς το διάλυμα ήταν ακόμη θερμό προστέθηκαν περίπου 60ml εξανίου και παρατηρήθηκε σχηματισμός ιζήματος. Πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό, ακολούθησαν εκπλύσεις του ιζήματος με εξάνιο και λήφθηκε το στερεό $TPPAI-Cl \cdot 4H_2O$, το οποίο τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους $100^\circ C$ για την παραλαβή του $TPPAI-Cl \cdot H_2O$.

100mgr $TPPAI-Cl \cdot H_2O$ διαλύονται μίγμα CH_3Cl - $MeOH$ αναλογίας 100 - 10ml. Το διάλυμα ανακινείται με περίπου 30ml διαλύματος $AgNO_3$ 0,1%. Στην υδατική φάση καταβυθίζεται το $AgCl$ (σκούρο καφέ ίζημα). Η οργανική φάση απομακρύνεται και προστίθενται σ' αυτήν 7ml μεθανόλης και 10ml CH_3Cl . Το διάλυμα ανακινείται και πάλι με 30ml διαλύματος $AgNO_3$ 0,1% και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι τη στιγμή που δεν παρατηρείται επιπλέον καταβύθιση $AgCl$. Έπειτα στην οργανική φάση, στην οποία έχει προστεθεί ποσότητα διαλύματος CH_3Cl - $MeOH$ (100:10), γίνονται 4-5 εκχυλίσσεις με νερό. Στη συνέχεια η οργανική φάση διηθείται σε χωνί, στο οποίο έχει τοποθετηθεί ποσότητα ξηραντικού Na_2SO_4 , κατόπιν συμπυκνώνεται στα 50ml και προστίθενται σ' αυτήν περίπου 100ml εξάνιο με σκοπό την καταβύθιση του προϊόντος. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις του προϊόντος, $TPPAI-OH$, με εξάνιο.

**Η διαδικασία σύνθεσης της $TPPAI-OH$ από $TPPAI-Cl \cdot H_2O$, πραγματοποιήθηκε ξανά για τη σύνθεση μεγαλύτερης ποσότητας $TPPAI-Cl \cdot H_2O$.*

4.2.2. Σύνθεση 4,4-difluoro-8-[4-hydroxyphenyl]-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene: ¹²⁹



Σε μία δίλαιομη σφαιρική φιάλη, προσαρμόζεται επίθεμα στο ένα στόμιό της στο οποίο στερεώνεται πιπέτα Pasteur, μέσω της οποίας διοχετεύεται στη φιάλη αέριο N_2 . Στη συνέχεια στη φιάλη τοποθετούνται η 4-υδροξυ-βενζαλδεΐδη (139mgr, 1.14mmol) και το CH_2Cl_2 (150ml), και το 2,4-διμεθυλοπυρρόλιο (271μl, 2.63mmol) και το σύστημα αφήνεται για δύο λεπτά υπό άζωτο ώστε να γίνει απαέρωση. Τέλος, προστίθεται μία σταγόνα Trifluoroacetic acid (TFA) καθώς και μαγνήτης ανάδευσης, και το σύστημα τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης και αφήνεται υπό ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου για όλη τη νύχτα. Είναι σημαντικό η σφαιρική φιάλη να είναι καλυμμένη με αλουμινόχαρτο καθώς, τόσο τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται όσο και το προϊόν, είναι φωτοευαίσθητα. Την επόμενη ημέρα στο διάλυμα προστίθενται tetrachloro-1,4-benzoquinone, διαλυμένη σε CH_2Cl_2 (280mgr, σε 50ml), τριαιθυλαμίνη (2,7ml) και Boron trifluoride diethyl etherate (2,6ml) και το σύστημα αφήνεται για ανάδευση για περίπου 2 ώρες ακόμη. Στη συνέχεια ακολούθησαν εκχυλίσεις του μίγματος της αντίδρασης με νερό και χλωροφόρμιο και τέλος η οργανική φάση, η οποία περιείχε το προϊόν, συμπυκνώθηκε.

Καθαρισμός 4,4-difluoro-8-[4-hydroxyphenyl]-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene:

Ο καθαρισμός του προϊόντος πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία στήλης, και για το σκοπό αυτό απαιτήθηκε να πραγματοποιηθούν ένα φιλτράρισμα και μία στήλη διαχωρισμού.

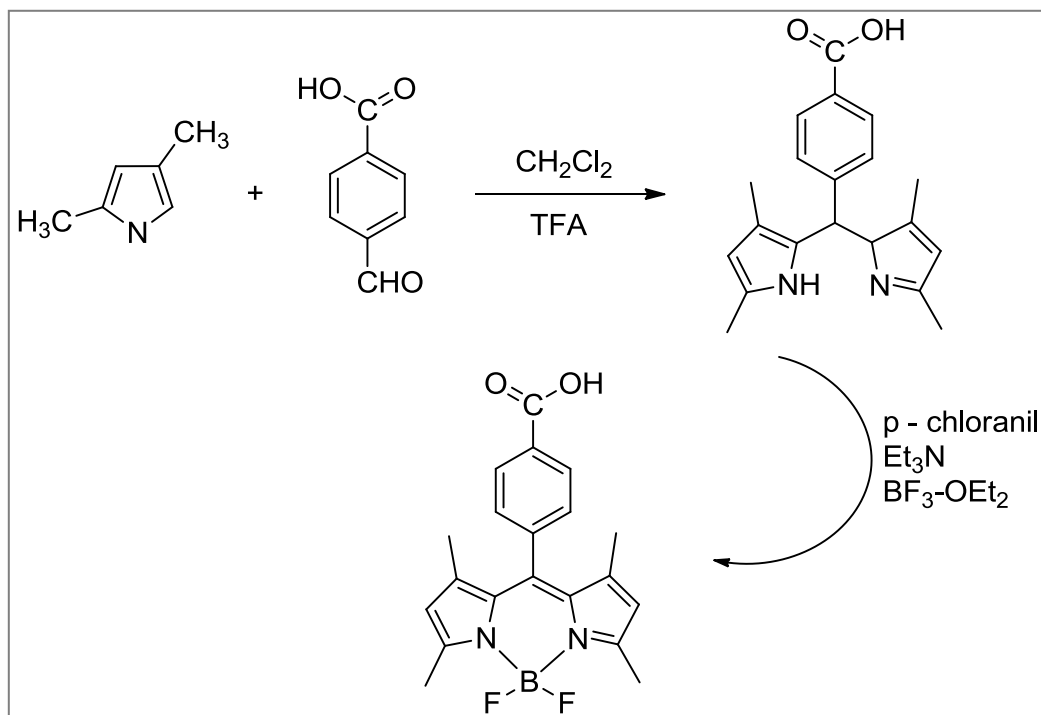
- **Φιλτράρισμα:**

Οι διαστάσεις της στήλης ήταν 6*5cm, το υλικό πλήρωσης ήταν SiO₂ (pore size 40Å, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος και έκλουσης το CH₂Cl₂. Τα κλάσματα που λήφθηκαν από τη στήλη παρακολουθήθηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), και όσα από αυτά περιείχαν το προϊόν ενώθηκαν, τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη και αποστάχθηκαν σε ρότορα με τη βοήθεια υψηλού κενού και ελάχιστης θέρμανσης.

- **Στήλη διαχωρισμού:**

Οι διαστάσεις της στήλης ήταν 8*5cm, το υλικό πλήρωσης ήταν SiO₂ (pore size 40Å, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος ήταν μίγμα CH₂Cl₂-Hexane αναλογίας 40:60. Η έκλουση ξεκίνησε με τον ίδιο διαλύτη και σταδιακά η πολικότητά του αυξήθηκε έως CH₂Cl₂-Hexane 60:40. Τα κλάσματα που λήφθηκαν από τη στήλη παρακολουθήθηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Το δεύτερο κλάσμα ήταν αυτό που περιείχε το προϊόν, το οποίο λήφθηκε όταν η πολικότητα ήταν CH₂Cl₂-Hexane 60:40. Στη συνέχεια το κλάσμα αυτό τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη και αποστάχθηκε σε ρότορα με τη βοήθεια υψηλού κενού και ελάχιστης θέρμανσης. Τέλος, η καθαρή πλέον ουσία αποθηκεύτηκε στην κατάψυξη. (απόδοση: 180mgr, 60.3%).

4.2.3. Σύνθεση 4,4-difluoro-8-[4-carboxyphenyl]-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene: ¹²⁸



Σε μία δίκλιμη σφαιρική φιάλη, προσαρμόζεται επίθεμα στο ένα στόμιό της στο οποίο στερεώνεται πιπέτα Pasteur, μέσω της οποίας διοχετεύεται στη φιάλη αέριο N_2 . Στη συνέχεια στη φιάλη τοποθετούνται η 4-καρβοξυ-βενζαλδεΐδη (139mgr, 1.14mmol) και το CH_2Cl_2 (150ml), και το 2,4-διμεθυλοπυρρόλιο (271μl, 2.63mmol) και το σύστημα αφήνεται για δύο λεπτά υπό άζωτο ώστε να γίνει απαέρωση. Τέλος, προστίθεται μία σταγόνα Trifluoroacetic acid (TFA), καθώς και μαγνήτης ανάδευσης και το σύστημα τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης και αφήνεται υπό ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου για όλη τη νύχτα. Είναι σημαντικό η σφαιρική φιάλη να είναι καλυμμένη με αλουμινόχαρτο καθώς, τόσο τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται όσο και το προϊόν, είναι φωτοευαίσθητα. Την επόμενη ημέρα στο διάλυμα προστίθενται tetrachloro-1,4-benzoquinone, διαλυμένη σε CH_2Cl_2 (280mgr, σε 50ml), τριαιθυλαμίνη (2,7ml) και Boron trifluoride diethyl etherate (2,6ml) και το σύστημα αφήνεται για ανάδευση για περίπου 2 ώρες ακόμη. Στη συνέχεια ακολούθησαν εκχυλίσσεις του μίγματος της αντίδρασης με νερό και χλωροφόρμιο και τέλος η οργανική φάση, η οποία περιείχε το προϊόν, συμπυκνώθηκε.

Καθαρισμός 4,4-difluoro-8-[4-carboxyphenyl]-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene:

Ο καθαρισμός του προϊόντος πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία στήλης, και για το σκοπό αυτό απαιτήθηκε να πραγματοποιηθούν ένα φιλτράρισμα και μία στήλη διαχωρισμού.

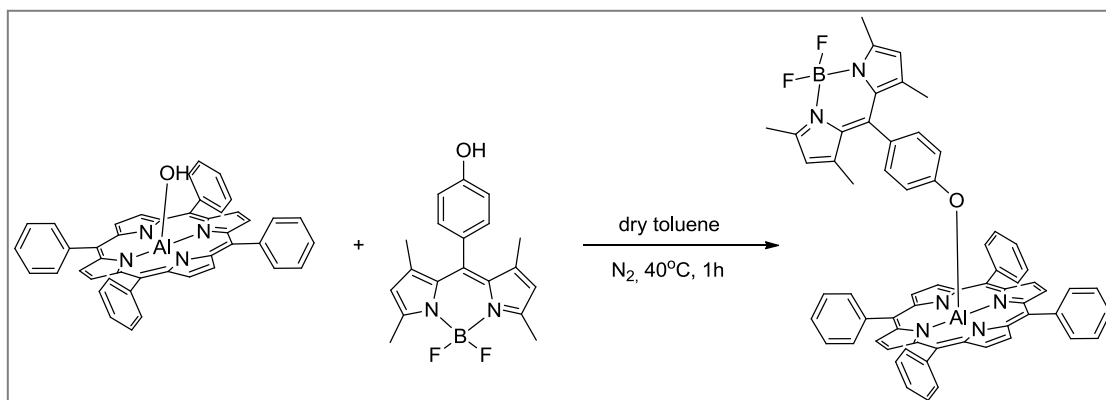
- **Φιλτράρισμα:**

Οι διαστάσεις της στήλης ήταν 6*5cm, το υλικό πλήρωσης ήταν SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος το CH₂Cl₂. Η έκλουση αρχικά ξεκίνησε με CH₂Cl₂, ωστόσο η πολικότητα του διαλύτη αυξήθηκε σταδιακά προσθέτοντας μεθανόλη μέχρι πολικότητας περίπου 2%. Τα κλάσματα που λήφθηκαν από τη στήλη παρακολουθήθηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), και όσα από αυτά περιείχαν το προϊόν ενώθηκαν, τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη και αποστάχθηκαν σε ρότορα με τη βοήθεια υψηλού κενού και ελάχιστης θέρμανσης.

- **Στήλη διαχωρισμού:**

Οι διαστάσεις της στήλης ήταν 8*5cm, το υλικό πλήρωσης ήταν SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος ήταν μίγμα CH₂Cl₂-MeOH 2%. Η έκλουση ξεκίνησε με τον ίδιο διαλύτη και σταδιακά η πολικότητά του αυξήθηκε έως CH₂Cl₂-MeOH 3%, όπου τελικά εκλούστηκε το προϊόν. Τα κλάσματα που λήφθηκαν από τη στήλη παρακολουθήθηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Στη συνέχεια τα κλάσματα που περιείχαν την ουσία τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη και αποστάχθηκαν σε ρότορα με τη βοήθεια υψηλού κενού και ελάχιστης θέρμανσης. Τέλος, η καθαρή πλέον ουσία αποθηκεύτηκε στην κατάψυξη. (απόδοση: 130mgr, 31%)

4.2.4. Σύνθεση (4,4-difluoro-8-[4-hydroxyphenyl]-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno)-[5,10,15,20-tetrakis-(phenyl)porphyrinato]Al(III): ^{135,136}



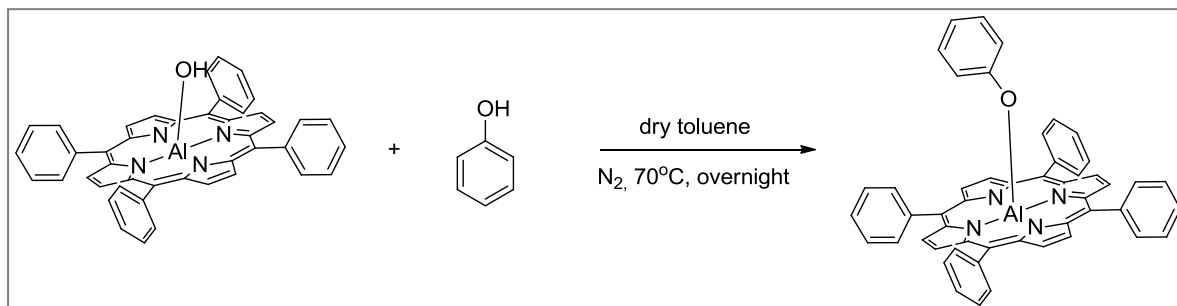
Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη, στο ένα στόμιο της οποίας έχει τοποθετηθεί στρόφιγγα three-way και είναι συνδεδεμένη με αντλία κενού - αζώτου τοποθετούνται το "υδροξυ-βοροδιπυρρομεθάνιο" (20 mg, 0.06 mmol) και η Al(OH)TPP, (40 mg, 0.06 mmol) καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται κενό και έπειτα διοχετεύεται στη φιάλη άζωτο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Στη φιάλη προστίθεται διαλύτης dry-toluene (20 ml) και αυτή τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης μέσα σε ελαιόλουτρο. Τα αντιδραστήρια θερμαίνονται υπό ανάδευση στους 40°C υπό ατμόσφαιρα αζώτου για μία ώρα. Στη συνέχεια το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και διαλύτης απομακρύνεται με χρήση αντλίας κενού. Έπειτα στη φιάλη της αντίδρασης προστίθεται dry-hexane (10ml) και με τη βοήθεια υπερήχων το προϊόν πέφτει ως ίζημα. Τέλος το στερεό διηθείται υπό κενό και ξεπλένεται με dry-hexane. (απόδοση 52mg, 88%).

UV/vis (toluene) λ_{\max} , nm (ϵ , $\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 415 (484.4), 500 (51.9), 546 (18.1).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 9.05 (s, 8H), 8.17 (d, $J = 5.7$ Hz, 8H), 7.77 (m, 12H), 5.69 (m, 4H), 2.67 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 2.39 (s, 6H), 0.64 (s, 6H).

4.2.5. Σύνθεση porphyrinato]Al(III):^{135,136}

(Phenolato)-[5,10,15,20-tetrakis(phenyl)-

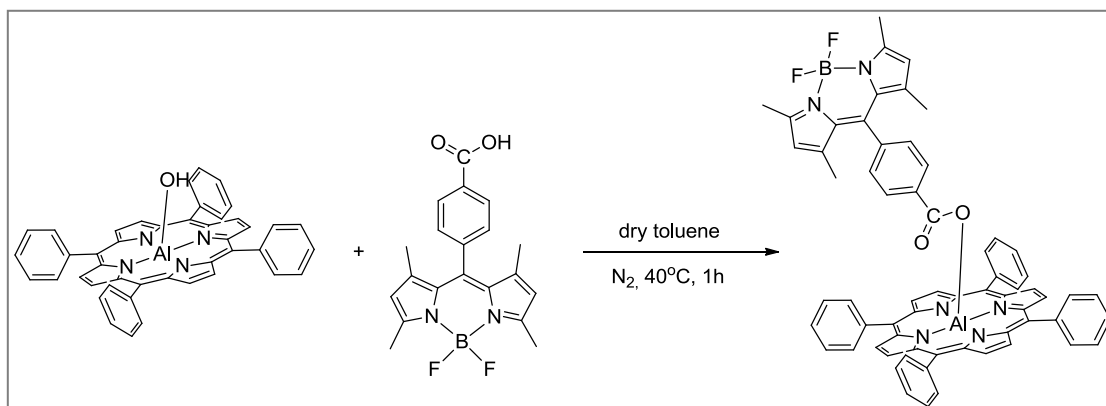


Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, στο ένα στόμιο της οποίας έχει τοποθετηθεί στρόφιγγα three-way και είναι συνδεδεμένη με αντλία κενού - αζώτου τοποθετούνται η φαινόλη (5.6mg, 0.06mmol) και Al(OH)TPP, (40mg, 0.06mmol), καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Στη φιάλη πραγματοποιείται κενό και έπειτα διοχετεύεται άζωτο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Έπειτα προστίθεται στη φιάλη διαλύτης dry toluene (12 ml) και αυτή τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης μέσα σε ελαιόλουτρο. Τα αντιδραστήρια θερμαίνονται υπό ανάδευση στους 70°C σε ατμόσφαιρα αζώτου για όλη τη νύχτα. Στη συνέχεια το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και ο διαλύτης απομακρύνεται με τη χρήση αντλίας κενού. Στη φιάλη της αντίδρασης, προστίθεται dry hexane (10ml) και με τη βοήθεια υπερήχων το προϊόν πέφτει ως ίζημα στον πάτο της φιάλης. Το στερεό διηθείται υπό κενό και ξεπλένεται με dry hexane. (απόδοση 37mg, 83%).

UV/vis (toluene) λ_{\max} , nm (ϵ , $\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 415 (441.3), 547 (17.0).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.03 (s, 8H), 8.14 (d, $J = 5.9$ Hz, 8H), 7.76 (m, 12H), 5.82 (m, 3H), 2.43 (m, 2H).

4.2.6. Σύνθεση (4,4-difluoro-8-[4-carboxyphenyl]-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenato)-[5,10,15,20-tetrakis-(phenyl)porphyrinato]Al(III): ^{135,136}



Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, στο ένα στόμιο της οποίας έχει τοποθετηθεί στρόφιγγα three-way και είναι συνδεδεμένη με αντλία κενού - αζώτου τοποθετούνται το "καρβοξυ-βοροδιπυρρομεθάνιο" (22 mg, 0.06 mmol) και η Al(OH)TPP, (40 mg, 0.06 mmol), καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται κενό και έπειτα διοχετεύεται στη φιάλη άζωτο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Στη φιάλη προστίθεται διαλύτης dry-toluene (20 ml) και αυτή τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης σε μέσα σε ελαιόλουτρο. Τα αντιδραστήρια θερμαίνονται υπό ανάδευση στους 40°C υπό ατμόσφαιρα αζώτου για μία ώρα. Στη συνέχεια το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και διαλύτης απομακρύνεται με χρήση αντλίας κενού. Έπειτα στη φιάλη της αντίδρασης προστίθεται dry-hexane (10ml) και με τη βοήθεια υπερήχων το προϊόν πέφτει ως ίζημα. Τέλος το στερεό διηθείται υπό κενό και ξεπλένεται με dry-hexane. (απόδοση 52mg, 86%).

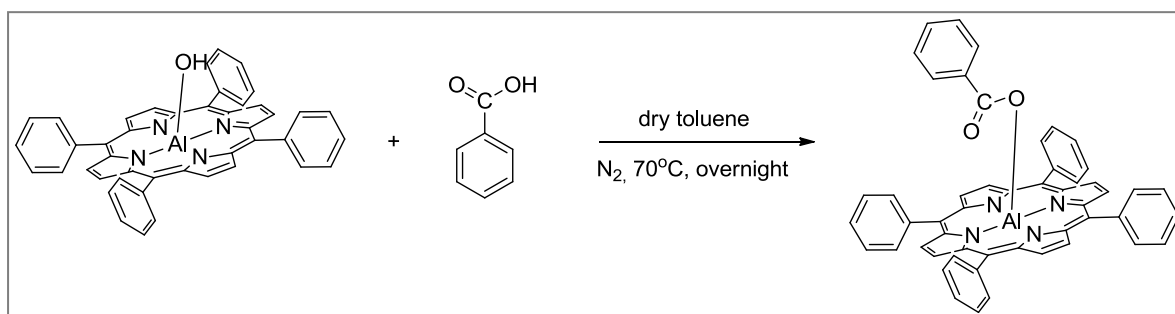
UV/vis (toluene) λ_{\max} , nm (ϵ , $\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 415 (500.4), 501 (54.7), 547 (17.5).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 9.07 (s, 8H), 8.15 (d, $J = 6.5$ Hz, 8H), 7.75 (m, 12H), 6.34 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.77 (s, 2H), 5.17 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.43 (s, 6H), 0.73 (s, 6H).

4.2.7. Σύνθεση

(Benzonato)-[5,10,15,20-tetrakis(phenyl)-

porphyrinato]Al(III):^{135,136}



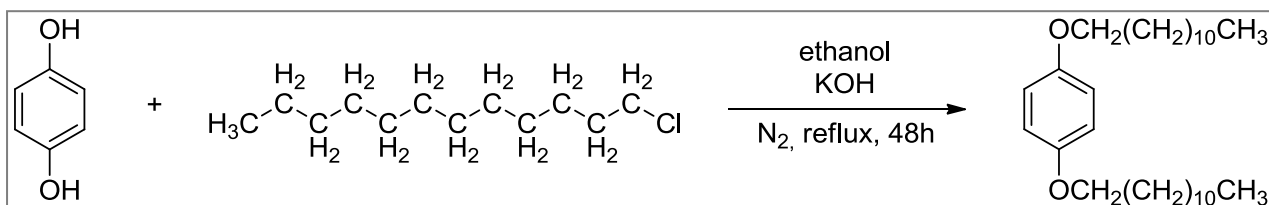
Σε δίλαιομη σφαιρική φιάλη, στο ένα στόμιο της οποίας έχει τοποθετηθεί στρόφιγγα three-way και είναι συνδεδεμένη με αντλία κενού - αζώτου τοποθετούνται το βενζοϊκό οξύ (7.3mg, 0.06mmol) και η Al(OH)TPP, (40mg, 0.06mmol), καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Στη φιάλη πραγματοποιείται κενό και έπειτα διοχετεύεται άζωτο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Έπειτα προστίθεται στη φιάλη διαλύτης dry toluene (12 ml) και αυτή τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης μέσα σε ελαιόλουτρο. Τα αντιδραστήρια θερμαίνονται υπό ανάδευση στους 70°C σε ατμόσφαιρα αζώτου για όλη τη νύχτα. Στη συνέχεια το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και ο διαλύτης απομακρύνεται με τη χρήση αντλίας κενού. Στη φιάλη της αντίδρασης, προστίθεται dry hexane (10ml) και με τη βοήθεια υπερήχων το προϊόν πέφτει ως ίζημα στον πάτο της φιάλης. Το στερεό διηθείται υπό κενό και ξεπλένεται με dry hexane. (απόδοση 43mg, 94%).

UV/vis (toluene) λ_{\max} , nm (ϵ , $\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 415 (421.3), 547 (17.1).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.07 (s, 8H), 8.16 (d, $J = 5.8$ Hz, 8H), 7.74 (m, 12H), 6.75 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 5.15 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H).

4.3. Σύνθεση Οργανικών μορίων:

4.3.1. Σύνθεση 1,4-bis(dodecyloxy)benzene: ¹⁷

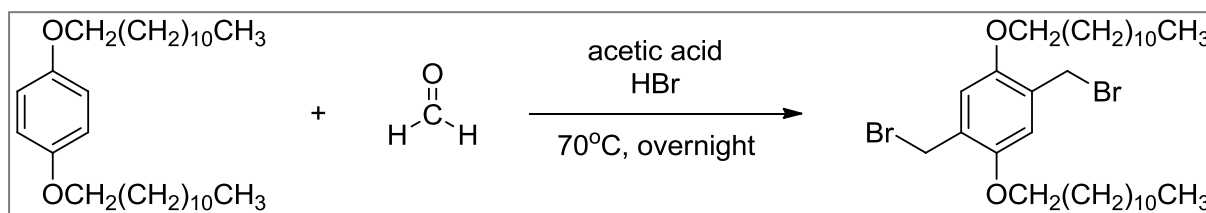


Σε μία δίλαιομη σφαιρική φιάλη συνδεδεμένη με αντλία κενού-αζώτου πραγματοποιείται κενό και στη συνέχεια διοχετεύεται άζωτο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Η φιάλη τοποθετείται σε παγόλουτρο και υπό ατμόσφαιρα αζώτου τοποθετούνται η αιθανόλη (200ml) και η υδροκινόνη (10gr, 90.8mmol), καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Μόλις διαλυθεί η υδροκινόνη πλήρως προστίθενται το καυστικό κάλιο (15gr, 267.3mmol) και το 1-χλωροδωδεκάνιο (63ml, 272.4mmol). Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας, στο πάνω μέρος του οποίου υπάρχει πώμα septum με μπαλονάκι που περιέχει αέριο άζωτο. Το άλλο στόμιο της φιάλης κλείνει με πώμα και η φιάλη απομακρύνεται από το παγόλουτρο και τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης μέσα σε ελαιόλουτρο. Το σύστημα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία βρασμού (80°C) και αφήνεται για δύο ημέρες.

Μετά το πέρας των δύο ημερών η φιάλη απομακρύνεται από το ελαιόλουτρο και αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια τοποθετείται σε παγόλουτρο και παρατηρείται σχηματισμός ιζήματος. Το στερεό διηθείται υπό κενό και γίνονται εκπλύσεις αυτού με αιθανόλη.

Ακολουθεί ανακρυστάλλωση του ιζήματος. Συγκεκριμένα, το στερεό διαλύεται σε 200ml θερμής μεθανόλης και έπειτα το διάλυμα που προκύπτει αφήνεται να έρθει σιγά σιγά σε θερμοκρασία δωματίου, όπου παρατηρείται ο σχηματισμός κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι παραλαμβάνονται με διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με ελαχιστο νερό (καθώς το στερεό διαλύεται στο νερό). Το καθαρό πλέον προϊόν παραλαμβάνεται και τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης. (απόδοση 33.67gr, 83%)

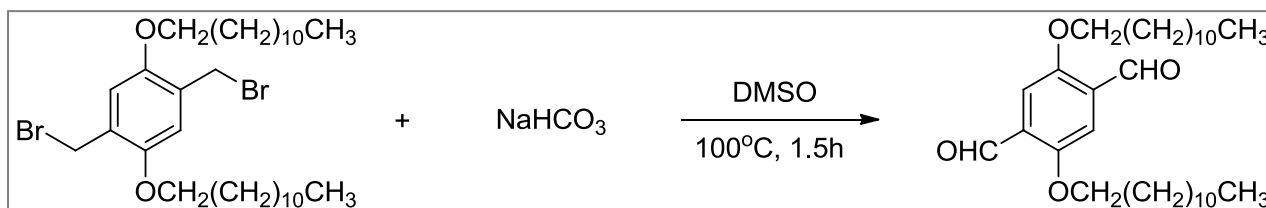
4.3.2. Σύνθεση 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-bis(dodecyloxy)benzene: ¹⁷



Σε σφαιρική φιάλη, η οποία βρίσκεται μέσα σε παγόλουτρο, τοποθετούνται το 1,4-bis(dodecyloxy)benzene (6gr, 13.43mmol) και το οξικό οξύ (44ml), καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Μόλις διαλυθεί το στερεό, προστίθενται στη φιάλη η φορμαλδεΰδη (0.806gr, 26.46mmol) και το υδροβρώμιο (6ml). Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης μέσα σε ελαιόλουτρο, στους 70°C για όλη τη νύχτα.

Την επόμενη μέρα η φιάλη ανασηκώνεται από το ελαιόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε κωνική φιάλη και προστίθενται σ' αυτήν περίπου 500ml νερό. Με την προσθήκη του νερού παρατηρείται σχηματισμός λευκού ιζήματος. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και ανακρουστάλλωση του προϊόντος. Συγκεκριμένα το στερεό μεταφέρεται σε κωνική φιάλη και σ' αυτήν προστίθενται 70ml θερμού CH₂Cl₂ και αφού διαλυθεί πλήρως, προστίθεται μεθανόλη, μέχρι να σταματήσει η καθίζηση προϊόντος. Το σύστημα αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και τέλος ακολουθεί διήθηση υπό κενό για την παραλαβή του προϊόντος (απόδοση 7gr, 82%).
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.86 (s, 2H), 4.54 (s, 4H), 4.02-3.98 (t, 4H), 1.85-1.80 (m, 4H), 1.51-1.48 (m, 4H), 1.34-1.28 (br, 32H), 0.92-0.87 (t, 6H).

4.3.3. Σύνθεση 2,5-bis(dodecyloxy)terephthalaldehyde: ¹⁷



Σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετούνται τα αντιδραστήρια 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-bis(dodecyloxy)benzene (1gr, 1.58mmol), NaHCO₃ (2gr, 23.72mmol) και ο διαλύτης - διμεθυλοσουλφοξείδιο- DMSO (26ml), καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης μέσα σε ελαιόλουτρο, προθερμασμένο στους 100°C και αφήνεται υπό ανάδευση σ' αυτήν την θερμοκρασία για μιάμιση ώρα. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παρατηρείται σχηματισμός στερεού χρώματος κίτρινο-πορτοκαλί. Μετά το πέρας του χρόνου, η φιάλη ανασηκώνεται από το ελαιόλουτρο και προστίθενται σ' αυτήν περίπου 200ml νερό για τη διακοπή της αντίδρασης. Παράλληλα τοποθετείται και σε παγόλουτρο για αρκετή ώρα και το στερεό καθιζάνει. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις του ιζήματος με πολύ νερό, με σκοπό να απομακρυνθεί ο διαλύτης (DMSO). Μετά το τέλος της διήθησης το στερεό μεταφέρεται σε μία κωνική φιάλη και διαλύεται σε CH₂Cl₂. Στη φιάλη έπειτα προστίθεται ξηραντικό Na₂SO₄, το διάλυμα φιλτράρεται, μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και ο διαλύτης αποστάζεται σε ρότορα.

Καθαρισμός 2,5-bis(dodecyloxy)terephthalaldehyde:

Ο καθαρισμός έγινε με χρωματογραφία στήλης, οι διαστάσεις της οποίας είναι 14*3cm. Το πληρωτικό υλικό της στήλης είναι SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος και έκλουσης είναι μίγμα εξανίου - CH₂Cl₂ σε αναλογία 3:1. Τα κλάσματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες και καθένα από αυτά ελέγχεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) καθώς και με τη βοήθεια λάμπας UV. Κατά σειρά εκλούνται, το προϊόν, έπειτα μίγμα του προϊόντος και του αρχικού αντιδραστήριου και τέλος μόνο το αρχικό αντιδραστήριο. Τα κλάσματα που περιέχουν μόνο το προϊόν τοποθετούνται σε μία σφαιρική φιάλη και ο διαλύτης

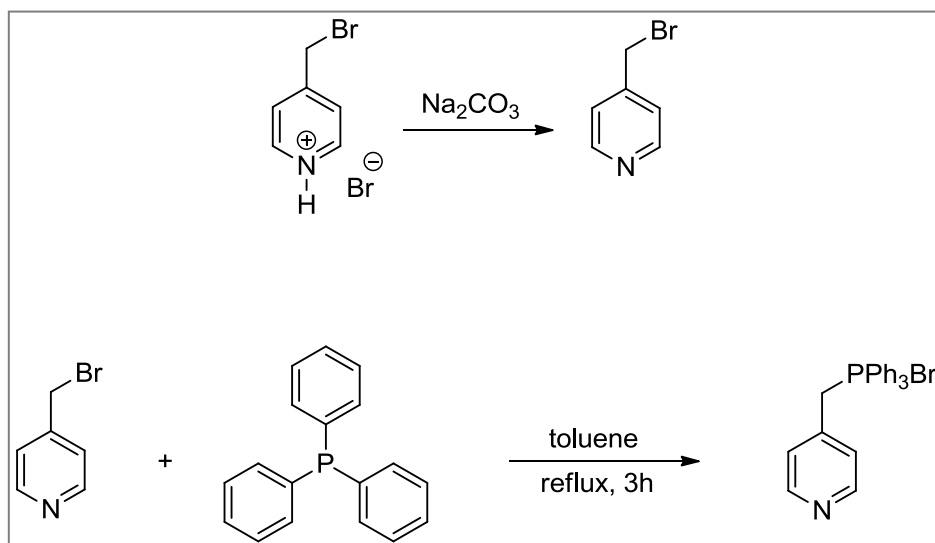
αποστάζεται με τη βοήθεια αποστακτικής συσκευής (ρότορα). (απόδοση 0.233gr, 29%) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3):

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.52 (s, 2H), 7.43 (s, 2H), 4.08 (t, 4H), 1.83 (m, 4H), 1.5-1.2 (br, 36H), 0.88 (t, 6H).

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 189.68, 155.48, 129.54, 111.87, 9.50, 32.13, 29.86, 29.84, 29.79, 29.77, 29.56, 29.54, 29.28, 26.24, 22.91, 14.33.

**Η διαδικασία σύνθεσης της 2,5-bis(dodecyloxy)terephthalaldehyde πραγματοποιήθηκε ξανά για τη σύνθεση μεγαλύτερης ποσότητας.*

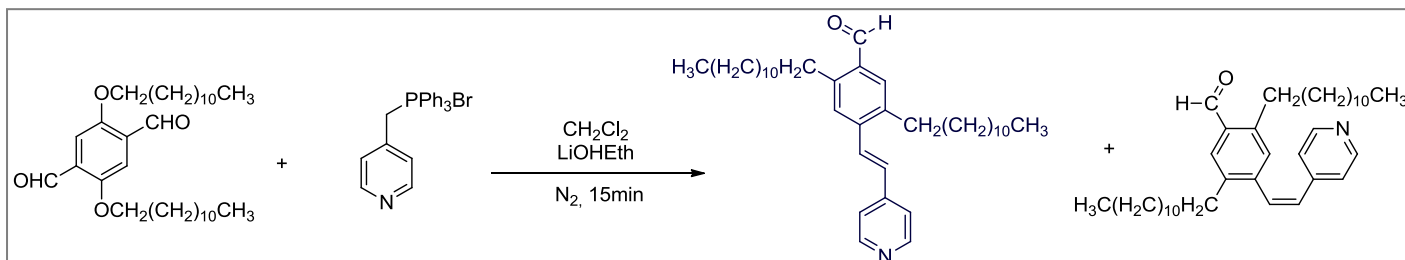
4.3.4. Σύνθεση 4-[(bromotriphenylphosphoranyl)methyl]pyridine: ¹⁷



Σε ένα vial τοποθετείται η 4-(bromomethyl)pyridine (0.5gr, 1.97mmol) και προστίθεται 1ml απιονισμένο νερό και σε ένα άλλο vial τοποθετείται το Na₂CO₃ (0.209gr, 1.97mmol) και προστίθεται 1,5ml απιονισμένο νερό. Τα vial ανακινούνται καλά ώστε να διαλυθούν τα στερεά. Στη συνέχεια, με πιπέτα Pasteur το διάλυμα του Na₂CO₃ μεταφέρεται στο vial που περιέχει το διάλυμα του 4-(bromomethyl)pyridine και παρατηρείται δημιουργία κόκκινου χρώματος στο διάλυμα. Ακολουθούν εκχυλίσεις του διαλύματος με διαιθυλαιθέρα. Πιο συγκεκριμένα στο vial προστίθενται 5ml διαιθυλαιθέρα, το υγρό ανακινείται και η οργανική φάση απομακρύνεται με πιπέτα Pasteur και τοποθετείται σε κωνική φιάλη. Η οργανική φάση ελέγχεται κάθε φορά με χρήση λάμπας UV. Συγκεκριμένα, σε ένα πλακίδιο TLC, τοποθετείται μία σταγόνα από την οργανική φάση που προκύπτει από κάθε εκχύλιση, και έπειτα το πλακίδιο παρατηρείται στη λάμπα UV. Οι εκχυλίσεις συνεχίζονται μέχρι να μην παρατηρείται μπλε χρώμα στη σταγόνα πάνω στο πλακίδιο TLC, όταν αυτό φωτίζεται από τη λάμπα UV. Απαιτούνται για τη συγκεκριμένη διαδικασία περίπου οκτώ εκχυλίσεις. Στη συνέχεια στην οργανική φάση γίνεται απλή διήθηση, ενώ πάνω στο διηθητικό χαρτί έχει τοποθετηθεί ποσότητα ξηραντικού MgSO₄, με σκοπό να συγκρατήσει τυχόν νερό που έχει περάσει στην οργανική φάση και το διάλυμα συλλέγεται σε μία σφαιρική φιάλη. Στη σφαιρική φιάλη τοποθετούνται έπειτα 10ml τολουόλιο και αυτή συνδέεται με αποστακτική συσκευή (ρότορα) με σκοπό την απομάκρυνση του αιθέρα. Μετά την απόσταξη του αιθέρα, στη φιάλη προστίθεται η triphenylphosphine

(1.033gr, 3.94mmol) και 10ml τολουόλιο επιπλέον, καθώς και μαγνήτης ανάδευσης, κατόπιν προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης μέσα σε ελαιόλουτρο στους 110-120°C και αφήνεται να βράσει για 3 ώρες υπό ανάδευση. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παρατηρείται σχηματισμός λευκού ιζήματος. Μετά το πέρας του χρόνου η φιάλη ανασηκώνεται από το ελαιόλουτρο και αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις του ιζήματος με τολουόλιο. (απόδοση 0.543gr, 63%). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.30 (sb, 2H), 7.85 - 7.80 (m, 6H), 7.76 (m, 3H), 7.60-7.57 (m, 6H), 7.23 (sb, 2H), 5.80 (d, $J = 16\text{Hz}$, 2H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): 149.7, 138.1, 135.2, 134.5, 130.3, 126.9, 177.5, 29.7.

4.3.5. Σύνθεση {E}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde (αντίδραση Wittig): ¹⁷



Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη, τοποθετούνται η 2,5-bis(dodecyloxy)terephthalaldehyde (200mgr, 0.398mmol) και η 4-(bromotriphenylphosphoranyl)pyridine (173mgr, 0.398mmol), καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Στο ένα στόμιο της φιάλης προσαρμόζεται στρόφιγγα "three-way", συνδεδεμένη με αντλία κενού-αζώτου και στο άλλο τοποθετείται πώμα. Στη φιάλη πραγματοποιείται κενό και έπειτα διοχετεύεται σ' αυτήν άζωτο, και η διαδικασία επαναλαμβάνεται τέσσερις φορές. Στη συνέχεια προστίθεται στη φιάλη ο διαλύτης dry CH₂Cl₂ (26ml) και το LiOHEth (1.03ml), στάγδην. Η προσθήκη πραγματοποιήθηκε υπό ροή αζώτου. Το σύστημα τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ανάδευση, για περίπου μισή ώρα ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδος (TLC). Πιο συγκεκριμένα σε περίπου δεκαπέντε λεπτά από την έναρξη της αντίδρασης, και διοχετεύοντας στη φιάλη αέριο άζωτο, γίνεται λήψη μικρής ποσότητας από το μίγμα της αντίδρασης, μέσω τριχοειδούς σωλήνα και ελέγχεται με TLC (SiO₂) και διαλύτη ανάπτυξης μίγμα CH₂Cl₂ - Hexane σε αναλογία 6:4. Μόλις η αντίδραση πραγματοποιείται, προστίθενται στη φιάλη δύο σταγόνες HCl 1,8N με σκοπό την εξουδετέρωση του LiOHEth, καθώς και ποσότητα νερού. Ακολουθούν εκχυλίσσεις του μίγματος. Πιο συγκεκριμένα, το διάλυμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και γίνονται 4-5 εκχυλίσσεις της οργανικής φάσης με νερό και CH₂Cl₂. Η οργανική φάση συλλέγεται σε σφαιρική φιάλη και έπειτα συνδέεται με αποστακτική συσκευή (ρότορα), με σκοπό την απόσταξη του διαλύτη.

Καθαρισμός και απομόνωση της {E}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde:

Κατά την παραπάνω αντίδραση δεν προκύπτει μόνο η {E}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde, αλλά και το ισομερές αυτής {Z}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde καθώς και ένα παραπροϊόν. Επομένως απαιτείται η απομόνωση της {E}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde, από τα άλλα δύο προϊόντα. Για την επίτευξη αυτού του στόχου πραγματοποιείται χρωματογραφία στήλης δύο φορές και με διαφορετικές συνθήκες. Στη πρώτη γίνεται η απομόνωση του μίγματος των ισομερών ενώσεων και κατά τη δεύτερη ο διαχωρισμός τους.

- **Απομόνωση του μίγματος ισομερών {E}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde και {Z}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde:**

Οι διαστάσεις της στήλης είναι 2,5*10cm και το υλικό πλήρωσης SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh). Ως διαλύτης πακεταρίσματος χρησιμοποιείται μίγμα CH₂Cl₂-Hexane σε αναλογία 60:40. Η πολικότητα του διαλύτη σταδιακά αυξάνεται, προσθέτοντας ποσότητα CH₂Cl₂, στο μίγμα σε αναλογία 50:50, κάθε φορά και τελικά η ουσία εκλούεται με διαλύτη CH₂Cl₂. Ωστόσο, όλη η ποσότητά της παραλαμβάνεται με περαιτέρω αύξηση της πολικότητας του διαλύτη με προσθήκη αιθανόλης σε αναλογία CH₂Cl₂-EtOH 0,1%. Τα κλάσματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες και η πορεία της απομόνωσης του μίγματος ισομερών παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδος (TLC). Στην κορυφή της στήλης παραμένει το παραπροϊόν από την αντίδραση. Τα κλάσματα που περιέχουν στο μίγμα των ισομερών μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη φιάλη και ο διαλύτης αποστάζεται σε ρότορα.

- **Διαχωρισμός του μίγματος ισομερών {E}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde και {Z}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde:**

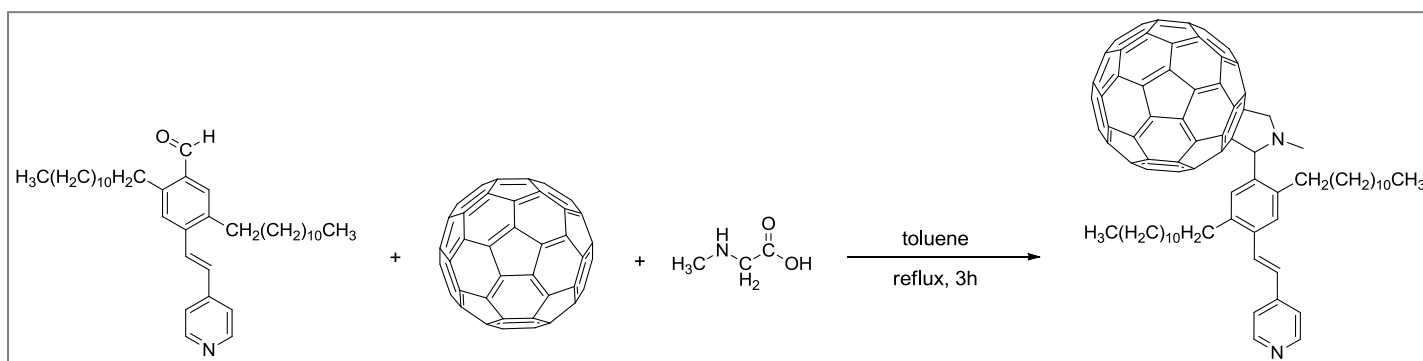
Τα δύο ισομερή έχουν πολύ κοντινούς χρόνους έκλουσης (R_f), γι' αυτό το λόγο απαιτείται μεγάλο ύψος και μικρό πάχος στήλης ώστε να έχουν οι δύο ενώσεις το περιθώριο να διαχωρίσουν η μία από την άλλη. Επομένως, για το συγκεκριμένο

διαχωρισμό οι διαστάσεις της στήλης ήταν 1,5*15cm. Ως υλικό πλήρωσης χρησιμοποιείται SiO₂ (pore size 40A, 35-70mesh) και ως διαλύτης πακεταρίσματος τολουόλιο. Ο διαχωρισμός και η έκλουση των δύο ισομερών γίνεται με το μίγμα διαλυτών toluene-ethyl acetate σε αναλογία 95:5. Τα κλάσματα συλλέγονται σε δοκιμαστικούς σωλήνες, ενώ η πορεία που διαχωρισμού παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδος (TLC). Αρχικά εκλύεται η {Z}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde και έπειτα ακολουθεί η έκλουση της {E}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde. Τα κλάσματα που περιέχουν την επιθυμητή ένωση ενώνονται σε μία σφαιρική φιάλη και ο διαλύτης αποστάζεται σε ρότορα. Απαιτείται η χρήση κενού. (απόδοση 151mgr, 65.7%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 6H), 1.30 (m, 32H), 1.49 (m, 4H), 1.85 (m, 4H), 4.04 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 4.10 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 7.16 (s, 1H), 7.17 (AB, J = 16.5 Hz, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.39 (d, J = 6 Hz, 2H), 7.65 (AB, J = 16.5 Hz, 1H), 8.60 (d, J = 6Hz, 2H), 10.46 (s, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 189.3, 156.1, 150.3, 151.2, 144.7, 132.8, 129.5, 127.8, 125.3, 123.5, 121.2, 111.4, 110.4, 69.3, 32.0, 29.8, 29.7, 29.7, 29.7, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 26.3, 26.2, 22.8, 14.2 .

4.3.6. Σύνθεση C₆₀-1PPV-pyridine (αντίδραση Prato): ¹⁷



Σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετούνται η {E}-2,5-bis(dodecyloxy)-4-[2-(pyridin-4-yl)vinyl]benzaldehyde (70mgr, 0.121mmol) και το φουλερένιο C₆₀ (87.2mgr, 0.121mmol) και η σαρκοζίνη (107.8mgr, 1.21mmol). Στη συνέχεια τοποθετείται ο διαλύτης τολουόλιο (80ml) καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης μέσα σε ελαιόλουτρο, προθερμασμένο στους 120°C, ενώ παράλληλα η φιάλη καλύπτεται με αλουμινόχαρτο διότι τα αντιδραστήρια είναι φωτοευαίσθητα. Από τη στιγμή που ξεκινάει ο βρασμός, απαιτούνται τρεις ώρες για την ολοκλήρωση της αντίδρασης, ενώ η πορεία της ελέγχεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδος (TLC, Aluminum oxide/toluene). Μετά το πέρας του χρόνου η φιάλη απομακρύνεται από το ελαιόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου.

Καθαρισμός C₆₀-1PPV-pyridine:

Ο καθαρισμός του προϊόντος γίνεται με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος είναι τολουόλιο. Το μίγμα της αντίδρασης, εφόσον έχει κρυώσει περνάει, ως έχει, από την στήλη χρωματογραφίας. Η έκλουση συνεχίζεται με τον ίδιο διαλύτη. Το πρώτο κλάσμα περιέχει την ποσότητα του φουλερενίου (C₆₀) που δεν έχει αντιδράσει. Κατόπιν η πολικότητα του διαλύτη έκλουσης αυξάνεται σταδιακά, προσθέτοντας στο τολουόλιο ποσότητα ethyl acetate, μέχρι αναλογίας 7%, όπου εκλύεται το προϊόν ως μίγμα με την αλδεΐδη που δεν έχει αντιδράσει. Το κλάσμα αυτό τοποθετείται σε

σφαιρική φιάλη η οποία συνδέεται με ρότορα κενού για την απόσταξη του διαλύτη και έπειτα τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού για να στεγνώσει μέχρι ξηρού.

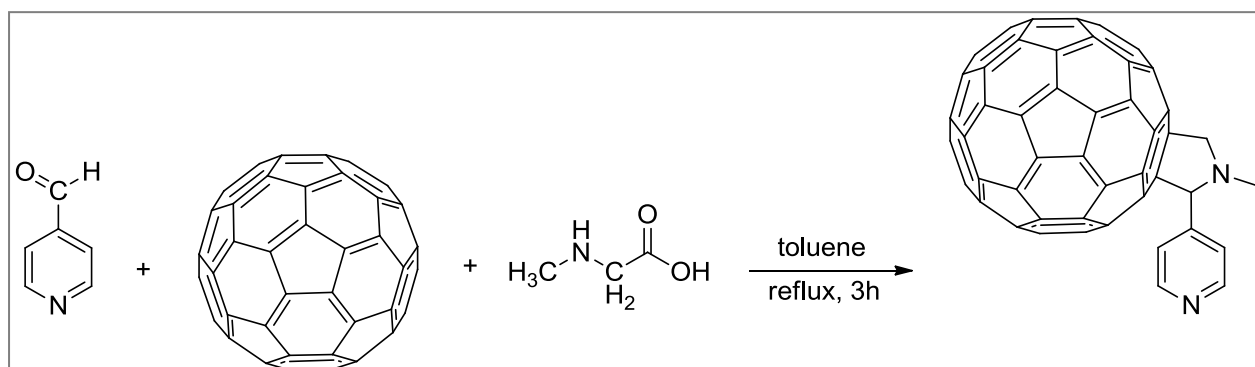
Οι δύο αυτές ενώσεις έχουν ίδιους χρόνους έκλουσης (R_f) και είναι αδύνατο να διαχωριστούν με χρωματογραφία στήλης.

Για την παραλαβή του προϊόντος απαιτείται περαιτέρω διαχωρισμός με HPLC. (απόδοση 42.3%, 0.068gr).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (m, 6H), 1.25 (m, 32H), 1.62-1.69 (m, 4H), 1.80 (m, 4H), 2.83 (s, 3H), 3.75 (m, 1H), 4.04 (m, 2H), 4.15 (m, 1H), 4.32 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 4.98 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 5.56 (s, 1H), 7.05 (AB, $J = 16.5$ Hz, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.36 (m, 2H), 7.60 (s, 1H), 7.66 (AB, $J = 16.5$ Hz, 1H), 8.56 (sb, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 156.8, 155.1, 154.3, 152.1, 151.6, 149.8, 147.5, 147.4, 146.9, 146.8, 146.4, 146.3, 146.2, 146.1, 145.9, 145.8, 145.7, 145.6, 145.5, 145.4, 145.3, 144.7, 144.6, 144.5, 143.2, 142.8, 142.7, 143.2, 143.1, 142.8, 142.7, 142.5, 142.4, 142.3, 142.2, 142.1, 141.9, 141.9, 140.3, 139.8, 139.6, 136.4, 136.2, 134.8, 128.7, 127.6, 126.4, 125.7, 121.0, 115.0, 110.2, 70.0, 69.9, 69.4, 68.9, 40.3, 32.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.8, 14.3.

4.3.7. Σύνθεση C₆₀-pyridine: ¹⁷



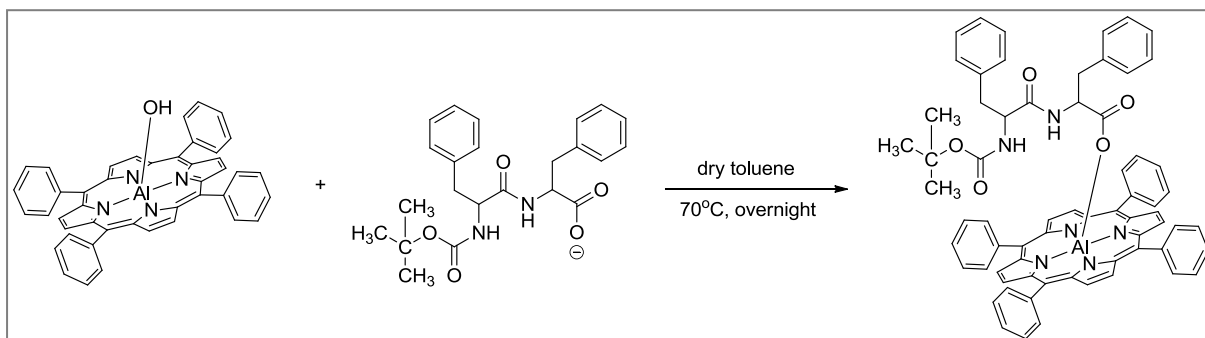
Σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετούνται η 4-pyridine-carboxyaldehyde (7.44mgr, 0.069mmol) και το φουλερένιο C₆₀ (50mgr, 0.069mmol) και η σαρκοζίνη (61.5mgr, 0.69mmol). Στη συνέχεια τοποθετείται ο διαλύτης τολουόλιο (45ml) καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης μέσα σε ελαιόλουτρο, προθερμασμένο στους 120°C, ενώ παράλληλα η φιάλη καλύπτεται με αλουμινόχαρτο διότι τα αντιδραστήρια είναι φωτοευαίσθητα. Από τη στιγμή που ξεκινάει ο βρασμός, απαιτούνται τρεις ώρες για την ολοκλήρωση της αντίδρασης, ενώ η πορεία της ελέγχεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδος (TLC, SiO₂/toluene). Μετά το πέρας του χρόνου η φιάλη απομακρύνεται από το ελαιόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου.

Καθαρισμός C₆₀-pyridine:

Ο καθαρισμός του προϊόντος γίνεται με χρωματογραφία στήλης. Το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι SiO₂ (pore size 40A, 70-230mesh) και ο διαλύτης πακεταρίσματος είναι τολουόλιο. Το μίγμα της αντίδρασης, εφόσον έχει κρυώσει περνάει, ως έχει, από την στήλη χρωματογραφίας. Η έκλουση συνεχίζεται με τον ίδιο διαλύτη. Το πρώτο κλάσμα περιέχει την ποσότητα του φουλερενίου (C₆₀) που δεν έχει αντιδράσει. Κατόπιν η πολικότητα του διαλύτη έκλουσης αυξάνεται σταδιακά, προσθέτοντας στο τολουόλιο ποσότητα ethyl acetate, μέχρι αναλογίας 7%, όπου παραλαμβάνεται κλάσμα που περιέχει το επιθυμητό προϊόν. Το κλάσμα αυτό τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη η οποία συνδέεται με ρότορα κενού για την απόσταξη του διαλύτη και έπειτα τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού για να στεγνώσει μέχρι ξηρού.

4.4. Αυτοοργάνωση:

4.4.1. Σύνθεση Boc-Phe-Phe-O-AlTPP: ^{135,136}



Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, στο ένα στόμιο της οποίας έχει τοποθετηθεί στρόφιγγα three-way και είναι συνδεδεμένη με αντλία κενού - αζώτου τοποθετούνται η Boc-Phe-Phe-OH (25.2 mg, 0.061 mmol) και η Al(OH)TPP, (40 mg, 0.061 mmol) καθώς και μαγνήτης ανάδευσης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται κενό και έπειτα διοχετεύεται στη φιάλη άζωτο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Στη φιάλη προστίθεται διαλύτης dry-toluene (14 ml) και αυτή τοποθετείται πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης μέσα σε ελαιόλουτρο. Τα αντιδραστήρια θερμαίνονται υπό ανάδευση στους 65°C υπό ατμόσφαιρα αζώτου για όλη τη νύχτα. Την επόμενη ημέρα το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και διαλύτης απομακρύνεται με χρήση αντλίας κενού. Έπειτα στη φιάλη της αντίδρασης προστίθεται dry-hexane (10ml) και με τη βοήθεια υπερήχων το προϊόν πέφτει ως ίζημα. Τέλος το στερεό διηθείται υπό κενό και ξεπλένεται με dry-hexane. (απόδοση 58mgr, 92%). ¹H NMR (CDCl₃, 500MHz): δ 9.08 (s, 8H), 8.15 (d, J=6.5Hz, 8H), 7.78 (m, 4H), 7.73 (m, 8H), 6.97 (d, J=5.5Hz, 1H), 6.89 (t, J=6.5Hz, 2H), 6.76 (m, 1H), 6.61 (m, 2H), 6.49 (d, J=7, 2H), 4.67 (d, J=5.5, 2H), 4.11 (s, 1H), 4.33 (s, 1H), 3.46 (s, 1H), 2.33 (s, 1H), 2.13 (m, 1H), 1.39 (m, 1H), 1.11 (s, 1H), -0.14 (m, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃, 500MHz): δ 168.6, 164.9, 154.4, 148.4, 141.5, 136.1, 135.4, 134.4, 132.3, 129.2, 128.7, 128.4, 128.1, 127.3, 126.9, 126.4, 125.4, 120.8, 79.4, 54.3, 51.8, 37.8, 34.2, 28.2.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- [1] Moravec, D.B.; Hopkins, M.D. J. Phys. Chem. A. 2013, 117, 1744.
- [2] Timothy D. Lash, J. Porphyrins Phthalocyanines, 2011, 15, 1093-1115.
- [3] Ιστοσελίδα: "Hemoglobin." School of Chemistry – Bristol University – UK. Web. 12 Oct. 2009.
- [4] David L. Nelson, Michael M. Cox., Lehninger Principles of Biochemistry (3rd ed.). New York: Worth Publishers, 2000.
- [5] Ordway GA, Garry DJ., J. Exp. Biol., 2004, 207(Pt 20): 3441-6.
- [6] Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko, Lubert Strayer, Βιοχημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 7η έκδοση, Κεφ. 18.3, 543-555.
- [7] Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko, Lubert Strayer, Βιοχημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 7η έκδοση, Κεφ. 19.1, 580-582.
- [8] Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko, Lubert Strayer, Βιοχημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 7η έκδοση, Κεφ. 19.2, 582-585.
- [9] Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko, Lubert Strayer, Βιοχημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 7η έκδοση, Κεφ. 19.3, 586-590.
- [10] Lewis, N.S.; Nocera, D.G. Proc. Natl Acad. Sci. USA 2006, 103, 15729.
- [11] P. Rothmund, 1936, J. Am. Chem. Soc. 58 (4): 625–627.
- [12] P. Rothmund, 1935, J. Am. Chem. Soc. 57 (10): 2010–2011.
- [13] A. D. Adler; F. R. Longo; J. D. Finarelli; J. Goldmacher; J. Assour; L. Korsakoff, 1967, J. Org. Chem. 32 (2).
- [14] Falvo, RaeAnne E.; Mink, Larry M.; Marsh, Diane F., 1999, J. Chem. Educ. 1999 (76): 237–239.
- [15] Guilard, K. K. K. S. R. The Porphyrin Handbook; 1st ed.; Academic Press: New York, 1999.

- [16] Wasielewski, M. R. *Chemical Reviews* 1992, 92, 435.
- [17] Stangel, C.; Schubert, C.; Kuhri, S.; Rotas, G.; Margraf, J. T.; Regulska, E.; Clark, T.; Torres, T.; Tagmatarchis, N.; Coutsolelos, A. G.; Guldi, D. M. *Nanoscale* 2015, 7, 2597.
- [18] D'Souza, F.; Ito, O. *Coordination Chemistry Reviews* 2005, 249, 1410.
- [19] Wang, X.; Wang, H.; Yang, Y.; He, Y.; Zhang, L.; Li, Y.; Li, X. *Macromolecules* 2010, 43, 709.
- [20] Fenwick, O.; Sprafke, J. K.; Binas, J.; Kondratuk, D. V.; Di Stasio, F.; Anderson, H. L.; Cacialli, F. *Nano Letters* 2011, 11, 2451.
- [21] Weber, M. D.; Nikolaou, V.; Wittmann, J. E.; Nikolaou, A.; Angaridis, P. A.; Charalambidis, G.; Stangel, C.; Kahnt, A.; Coutsolelos, A. G.; Costa, R. D. *Chemical Communications* 2016, 52, 1602.
- [22] Weber, K. T.; Karikis, K.; Weber, M. D.; Coto, P. B.; Charisiadis, A.; Charitaki, D.; Charalambidis, G.; Angaridis, P.; Coutsolelos, A. G.; Costa, R. D. *Dalton Transactions* 2016, 45, 13284.
- [23] Merlau, M. L.; del Pilar Mejia, M.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Angewandte Chemie International Edition* 2001, 40, 4239.
- [24] Lazarides, T.; Delor, M.; Sazanovich, I. V.; McCormick, T. M.; Georgakaki, I.; Charalambidis, G.; Weinstein, J. A.; Coutsolelos, A. G. *Chemical Communications* 2014, 50, 521.
- [25] Stangel, C.; Daphnomili, D.; Lazarides, T.; Drev, M.; Opara Krasovec, U.; Coutsolelos, A. G. *Polyhedron* 2013, 52, 1016.
- [26] Lee, W. W.-S.; Wong, K.-Y.; Li, X.-M.; Leung, Y.-B.; Chan, C.-S.; Chan, K. S. *Journal of Materials Chemistry* 1993, 3, 1031.
- [27] Rakow, N. A.; Suslick, K. S. *Nature* 2000, 406, 710.
- [28] Smith, V. C.; Batty, S. V.; Richardson, T.; Foster, K. A.; Johnstone, R. A. W.; Sobral, A. J. F. N.; Gonsalves, A. M. d. A. R. *Thin Solid Films* 1996, 284–285, 911.

- [29] Kc, C. B.; D'Souza, F. *Coordination Chemistry Reviews* 2016, 322, 104.
- [30] Burrell, A. K.; Officer, D. L.; Plieger, P. G.; Reid, D. C. W. *Chemical Reviews* 2001, 101, 2751.
- [31] Drain, C. M.; Hupp, J. T.; Suslick, K. S.; Wasielewski, M. R.; Chen, X. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2002, 06, 243.
- [32] Wan, Haiying "Dye Sensitized Solar Cells", University of Alabama Department of Chemistry, p. 3.
- [33] Brian O'Regan; Michael Grätzel, *Nature*, 1991, 353 (6346): 737–740.
- [34] Michael Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4, 2003, 145–153.
- [35] Michael Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164, 2004, 3–14.
- [36] *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Hara, Kohjiro; Arakawa, Hironori, "Chapter 15, Dye-Sensitized Solar Cells". In A. Luque; S. Hegedus. . John Wiley & Sons, 2005.
- [37] Ruben D. Costa, Enrique Orti, Henk J. Bolink, Filippo Monti, Gianluca Accorsi, and Nicola Armaroli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 8178 – 8211.
- [38] *Organic Light Emitting Devices: Synthesis Properties, and Applications* (Eds.: K. Mllen, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [39] Z. Li, H. Meng, *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, CRC, Boca Raton, FL, 2007.
- [40] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* 1995, 269, 1086 – 1088.
- [41] Q. J. Sun, Y. F. Li, Q. B. Pei, *J. Disp. Technol.* 2007, 3, 211 – 224.
- [42] T. Hu, L. He, L. Duan, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 4206 – 4215.
- [43] K. M. Maness, R. H. Terrill, T. J. Meyer, R. W. Murray, R. M. Wightman, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 10609 – 10616.

- [44] J. Slinker, D. Bernardis, P. L. Houston, H. D. Abruça, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Commun.* 2003, 2392 – 2399.
- [45] J. D. Slinker, J. Rivnay, J. S. Moskowitz, J. B. Parker, S. Bernhard, H. D. Abruça, G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 2976 – 2988.
- [46] J.-K. Lee, D. Yoo, M. F. Rubner, *Chem. Mater.* 1997, 9, 1710 – 1712.
- [47] K. M. Maness, H. Masui, R. M. Wightman, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 3987 – 3993.
- [48] E. S. Handy, A. J. Pal, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3525 – 3528.
- [49] F. G. Gao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7426 – 7427.
- [50] Q. B. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3922 – 3929.
- [51] J. C. deMello, N. Tessler, S. C. Graham, R. H. Friend, *Phys. Rev. B* 1998, 57, 12951.
- [52] J. C. deMello, *Phys. Rev. B* 2002, 66, 235210.
- [53] G. G. Malliaras, J. D. Slinker, J. A. DeFranco, M. J. Jaquith, W. R. Silveira, Y. W. Zhong, J. M. Moran-Mirabal, H. G. Craighead, H. D. Abruna, J. A. Marohn, *Nat. Mater.* 2008, 7, 168 – 168.
- [54] D. L. Smith, *J. Appl. Phys.* 1997, 81, 2869 – 2880.
- [55] Gong, X.; Milic, T.; Xu, C.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, 14290.
- [56] Akins, D. L.; Zhu, H.-R.; Guo, C. *The Journal of Physical Chemistry* 1996, 100, 5420.
- [57] Ghosh, A.; Selvamani, T.; Jose, D. A.; Das, A.; Mukhopadhyay, I. *Journal of Nanomaterials* 2007, 2007, 8.
- [58] Jurow, M.; Schuckman, A. E.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. *Coordination Chemistry Reviews* 2010, 254, 2297.

- [59] Hoang, M. H.; Ngo, T. T.; Nguyen, D. N. *Adv Nat Sci-Nanosci* 2014, 5.
- [60] Charalambidis, G.; Karikis, K.; Georgilis, E.; M'Sabah, B. L.; Pellegrin, Y.; Planchat, A.; Lucas, B.; Mitraki, A.; Boucle, J.; Odobel, F.; Coutsolelos, A. G. *Sustainable Energy & Fuels* 2017.
- [61] Langmuir, I.; Schaefer, V. J. *Journal of the American Chemical Society* 1937, 59, 2075.
- [62] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 3 ed.; Springer US: New York, 2006.
- [63] Katoh, R.; Sinha, S.; Murata, S.; Tachiya, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001, 145, 23.
- [64] Khoee, S.; Memarian, H. R. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2006, 177, 276.
- [65] Katharina T. Weber, Kostas Karikis, Michael D. Weber, Pedro B. Coto, Asterios Charisiadis, Despina Charitaki, Georgios Charalambidis, Panagiotis Angaridis, Athanassios G. Coutsolelos and Rubén D. Costa, *Dalton Trans.*, 2016.
- [66] Georgios Charalambidis, Emmanouil Kasotakis, Theodore Lazarides, Anna Mitraki, and Athanassios G. Coutsolelos, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 7213 – 7219.
- [67] Georgios Charalambidis, Evangelos Georgilis, Manas K. Panda, Christopher E. Anson, Annie K. Powell, Stephen Doyle, David Moss, Tobias Jochum, Peter N. Horton, Simon J. Coles, Mathieu Linares, David Beljonne, Jean-Vale`re Naubron, Jonas Conradt, Heinz Kalt, Anna Mitraki, Athanassios G. Coutsolelos & Teodor Silviu Balaban, *Nature Communications* 7, 12657, 2016.
- [68] Barber, J.; Andersson, B. *Nature* 1994, 370, 31.
- [69] Krauss, N.; Schubert, W. D.; Klukas, O.; Fromme, P.; Witt, H. T.; Saenger, W. *Nat Struct Biol* 1996, 3, 965.
- [70] Blankenship, R. E. In *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*; Blackwell Science Ltd: 2008, p i.

- [71] Deisenhofer, J.; Epp, O.; Miki, K.; Huber, R.; Michel, H. *Journal of Molecular Biology* 1984, 180, 385.
- [72] Deisenhofer, J. a. N., J.R. *The Photosynthetic Reaction Center.*; Academic Press, San Diego, 1993.
- [73] Fromme, P. *Curr Opin Struc Biol* 1996, 6, 473.
- [74] Barber, J. *Chemical Society Reviews* 2009, 38, 185.
- [75] El-Khouly, M. E.; Ito, O.; Smith, P. M.; D'Souza, F. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2004, 5, 79.
- [76] Fukuzumi, S. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008, 2008, 1351.
- [77] Nocera, D. G. *Accounts of Chemical Research* 2012, 45, 767.
- [78] Wasielewski, M. R. *Accounts of Chemical Research* 2009, 42, 1910.
- [79] Imahori, H.; Mori, Y.; Matano, Y. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2003, 4, 51.
- [80] Guldi, D. M. *Chemical Society Reviews* 2002, 31, 22.
- [81] Fukuzumi, S. *Phys Chem Chem Phys* 2008, 10, 2283.
- [82] Schmittel, M.; Kishore, R. S. K.; Bats, J. W. *Organic & Biomolecular Chemistry* 2007, 5, 78.
- [83] Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; *World Scientific: Singapore* ;, 2010.
- [84] Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Accounts of Chemical Research* 2001, 34, 40.
- [85] D'Souza, F.; Ito, O. *Chemical Communications* 2009, 4913.
- [86] Gust, D.; Moore, T. A. *Top Curr Chem* **1991**, 159, 103.
- [87] Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Accounts of Chemical Research* 1993, 26, 198.

- [88] Wasielewski, M. R. *Chemical Reviews* 1992, 92, 435.
- [89] Schubert, C.; Margraf, J. T.; Clark, T.; Guldi, D. M. *Chemical Society Reviews* 2015, 44, 988.
- [90] Guldi, D. M. *Chemical Communications* 2000, 321.
- [91] *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*; Springer Netherlands, 2002; Vol. 4.
- [92] Ito, M. F. a. O. *Organic Photochemistry, Photochemistry of Fullerenes*, 2003; Vol. 2
- [93] Fukuzumi, S.; Imahori, H.; Yamada, H.; El-Khouly, M. E.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Guldi, D. M. *Journal of the American Chemical Society* 2001, 123, 2571.
- [94] Megiatto, J. D.; Schuster, D. I.; Abwandner, S.; de Miguel, G.; Guldi, D. M. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 3847.
- [95] Bura, T.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Angew Chem Int Edit* 2010, 49, 6659.
- [96] Loudet, A.; Burgess, K. *Chemical Reviews* 2007, 107, 4891.
- [97] Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, 47, 1184.
- [98] Lazarides, T.; Charalambidis, G.; Vuillamy, A.; Réglie, M.; Klontzas, E.; Froudakis, G.; Kuhri, S.; Guldi, D. M.; Coutsolelos, A. G. *Inorganic Chemistry* 2011, 50, 8926.
- [99] Galateia, Z. E.; Agapi, N.; Vasilis, N.; Sharma, G. D.; Athanassios, C. G. *Journal of Materials Chemistry C* 2015, 3, 5652.
- [100] D'Souza, F.; Smith, P. M.; Zandler, M. E.; McCarty, A. L.; Itou, M.; Araki, Y.; Ito, O. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 7898.
- [101] Terazono, Y.; Kodis, G.; Liddell, P. A.; Garg, V.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *The Journal of Physical Chemistry B* 2009, 113, 7147.
- [102] Lee, C. Y.; Jang, J. K.; Kim, C. H.; Jung, J.; Park, B. K.; Park, J.; Choi, W.; Han, Y.-K.; Joo, T.; Park, J. T. *Chemistry – A European Journal* 2010, 16, 5586.

- [103] Imahori, H. *Organic & Biomolecular Chemistry* 2004, 2, 1425.
- [104] Kodis, G.; Liddell, P. A.; de la Garza, L.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *Journal of Materials Chemistry* 2002, 12, 2100.
- [105] Imahori, H.; Guldi, D. M.; Tamaki, K.; Yoshida, Y.; Luo, C.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *Journal of the American Chemical Society* 2001, 123, 6617.
- [106] Curiel, D.; Ohkubo, K.; Reimers, J. R.; Fukuzumi, S.; Crossley, M. J. *Phys Chem Chem Phys* 2007, 9, 5260.
- [107] Fukuzumi, S.; Honda, T.; Ohkubo, K.; Kojima, T. *Dalton Transactions* 2009, 3880.
- [108] Kojima, T.; Hanabusa, K.; Ohkubo, K.; Shiro, M.; Fukuzumi, S. *Chemistry – A European Journal* 2010, 16, 3646.
- [109] Poddutoori, P. K.; Sandanayaka, A. S. D.; Hasobe, T.; Ito, O.; van der Est, A. *The Journal of Physical Chemistry B* 2010, 114, 14348.
- [110] Poddutoori, P. K.; Sandanayaka, A. S. D.; Zarrabi, N.; Hasobe, T.; Ito, O.; van der Est, A. *The Journal of Physical Chemistry A* 2011, 115, 709.
- [111] Poddutoori, P. K.; Poddutoori, P.; Maiya, B. G.; Prasad, T. K.; Kandrashkin, Y. E.; Vasil'ev, S.; Bruce, D.; Est, A. v. d. *Inorganic Chemistry* 2008, 47, 7512.
- [112] Metselaar, G. A.; Sanders, J. K. M.; de Mendoza, J. *Dalton Transactions* 2008, 588.
- [113] Davidson, G. J. E.; Tong, L. H.; Raithby, P. R.; Sanders, J. K. M. *Chemical Communications* 2006, 3087.
- [114] Iengo, E.; Cavigli, P.; Gamberoni, M.; Indelli, M. T. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014, 2014, 337.
- [115] Iengo, E.; Pantos, G. D.; Sanders, J. K. M.; Orlandi, M.; Chiorboli, C.; Fracasso, S.; Scandola, F. *Chemical Science* 2011, 2, 676.
- [116] Prashanth Kumar, P.; Maiya, B. G. *New Journal of Chemistry* 2003, 27, 619.

[117] Ghosh, A.; Maity, D. K.; Ravikanth, M. *New Journal of Chemistry* 2012, 36, 2630.

[118] Natali, M.; Argazzi, R.; Chiorboli, C.; Iengo, E.; Scandola, F. *Chemistry – A European Journal* 2013, 19, 9261.

[119] Hirai, Y.; Aida, T.; Inoue, S. *Journal of the American Chemical Society* 1989, 111, 3062.

[120] Davidson, G. J. E.; Lane, L. A.; Raithby, P. R.; Warren, J. E.; Robinson, C. V.; Sanders, J. K. M. *Inorganic Chemistry* 2008, 47, 8721.

[121] Martin Gouterman, Georges H. Wagnière, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1963, 108-127.

[122] A. Ceulemans, W. Oldenhof, C. Gorller-Walrand, L. G. Vanquickenborne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108 (6), 1155–1163.

[123] Ιστοσελίδα: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/nmr/nmr1.htm>

[124] Ιστοσελίδα: <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/345-nmr-handout.pdf>

[125] Ιστοσελίδα: <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/notes-5-hmr-2-shift.pdf>

[126] Ιστοσελίδα: <http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/student/olc/ch13nmr.html>

[127] Ιστοσελίδα: <http://www.shimadzu.com/an/lifescience/maldi/princpl1.html>

[128] Kolemen, S.; Bozdemir, O. A.; Cakmak, Y.; Barin, G.; Erten-Ela, S.; Marszalek, M.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; Akkaya, E. U. *Chemical Science* 2011, 2, 949.

[129] Coskun, A.; Deniz, E.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* 2005, 7, 5187.

[130] Poddutoori, P. K.; Lim, G. N.; Sandanayaka, A. S. D.; Karr, P. A.; Ito, O.; D'Souza, F.; Pilkington, M.; van der Est, A. *Nanoscale* 2015, 7, 12151.

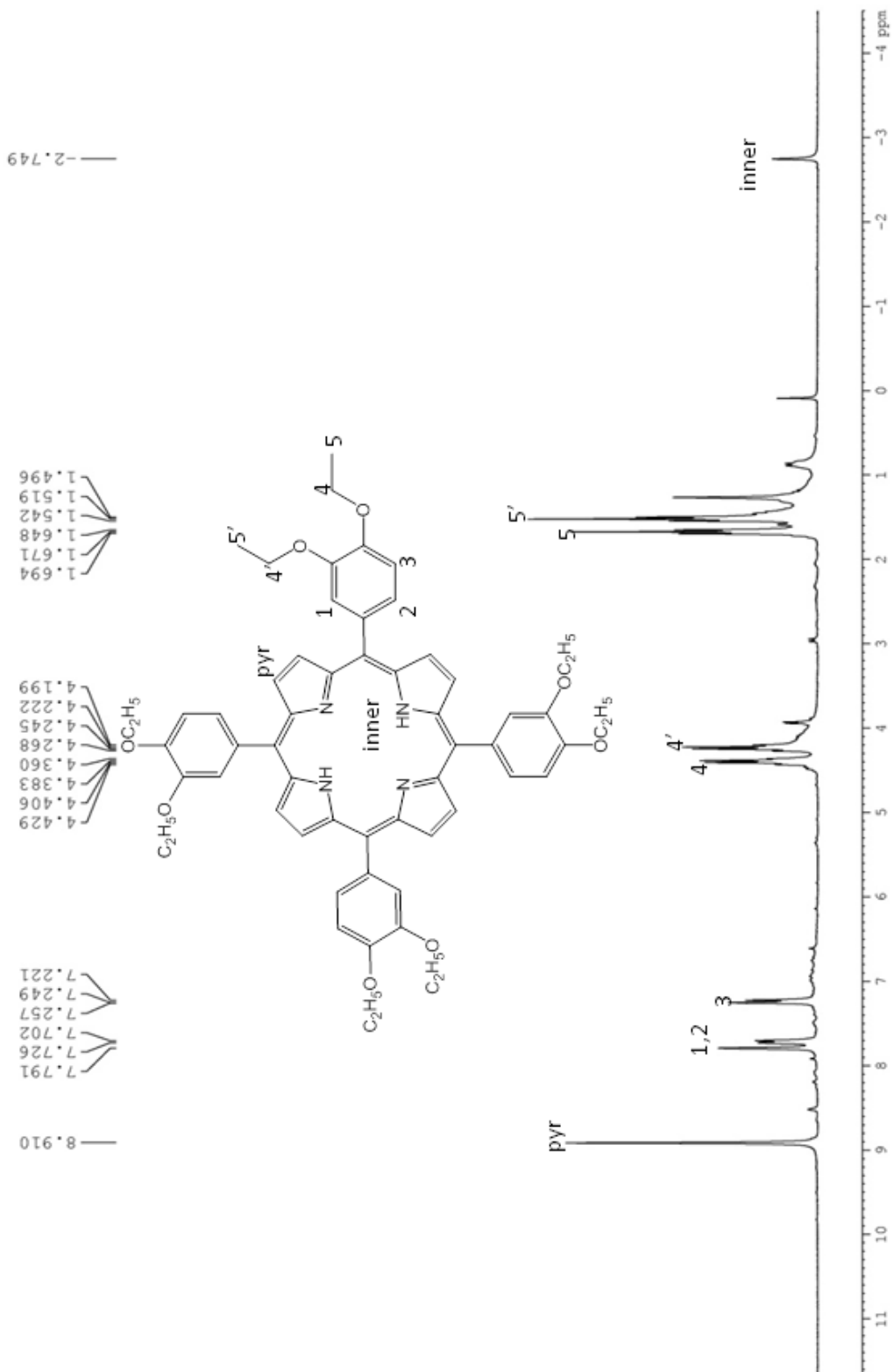
- [131] Poddutoori, P. K.; Zarrabi, N.; Moiseev, A. G.; Gumbau-Brisa, R.; Vassiliev, S.; van der Est, A. *Chemistry – A European Journal* 2013, 19, 3148.
- [132] van der Est, A.; Poddutoori, P. K. *Applied Magnetic Resonance* 2013, 44, 301.
- [133] Poddutoori, P. K.; Bregles, L. P.; Lim, G. N.; Boland, P.; Kerr, R. G.; D'Souza, F. *Inorganic Chemistry* 2015, 54, 8482.
- [134] Poddutoori, P. K.; Lim, G. N.; Vassiliev, S.; D'Souza, F. *Phys Chem Chem Phys* 2015, 17, 26346.
- [135] Theodore Lazarides, Susanne Kuhri, Georgios Charalambidis, Manas K. Panda, Dirk M. Guldi, and Athanassios G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 4193–4204.
- [136] Manas K. Panda, Theodore Lazarides, Georgios Charalambidis, Vasilis Nikolaou, and Athanassios G. Coutsolelos, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 468–477.
- [137] Charisiadis, A.; Nikolaou, V.; Karikis, K.; Giatagana, C.; Chalepli, K.; Ladomenou, K.; Biswas, S.; Sharma, G. D.; Coutsolelos, A. G. *New Journal of Chemistry* 2016, 40, 5930.

6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:

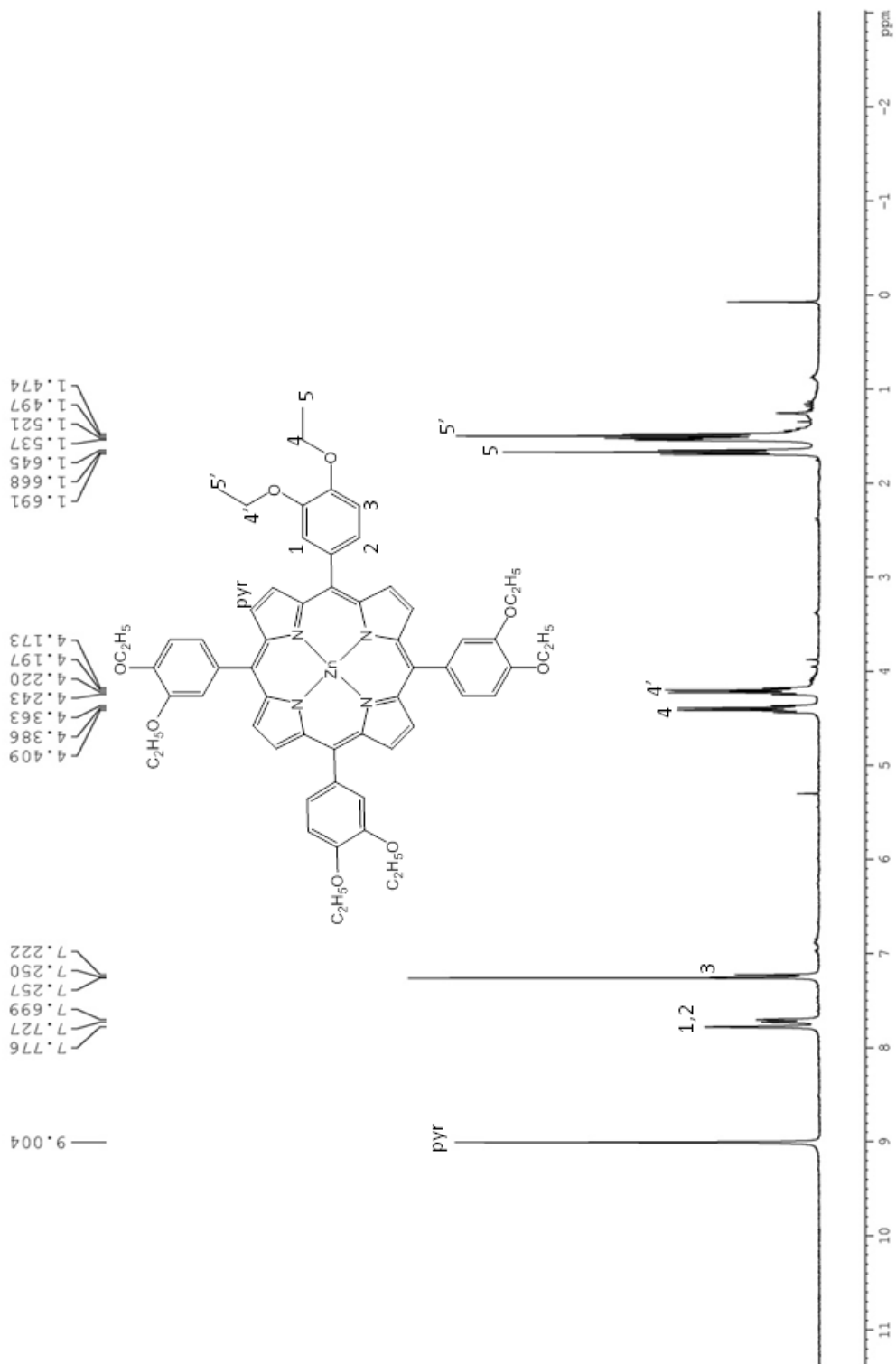
Εικόνα 47: Φάσμα ^1H NMR της 3,4-bis(ethoxy)benzaldehyde σε CDCl_3 .



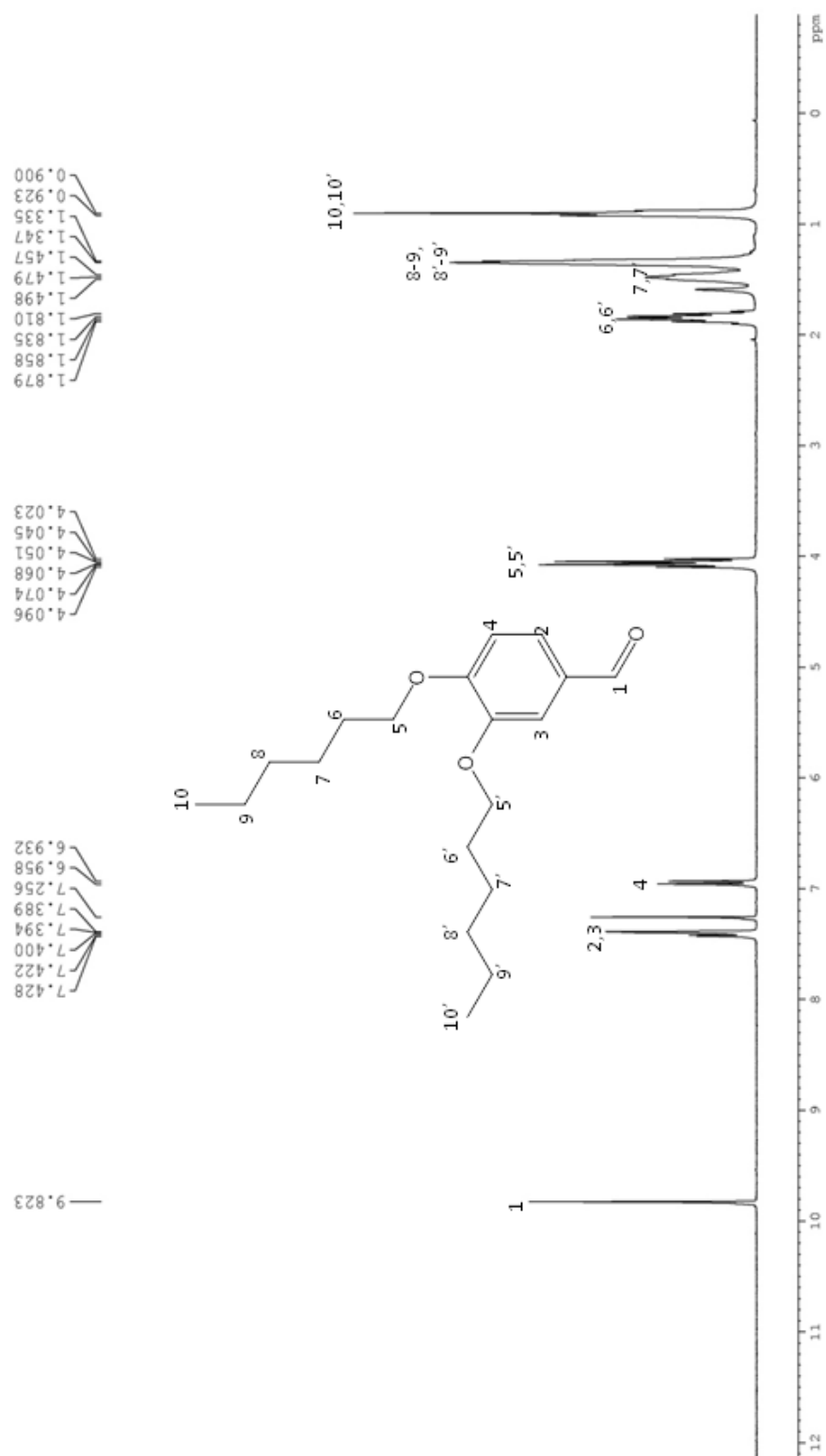
Εικόνα 48: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου TbEPP σε CDCl_3 .



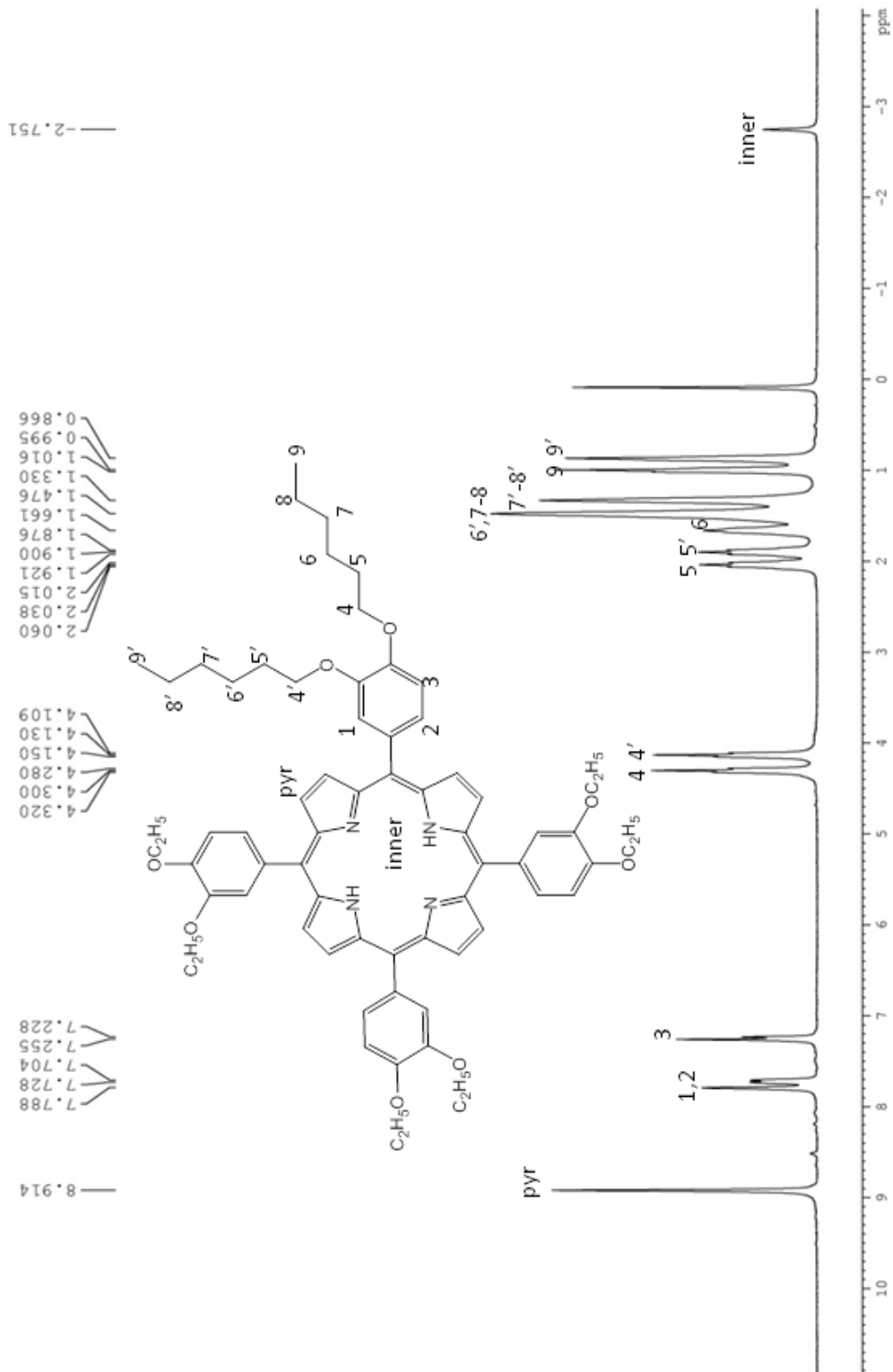
Εικόνα 49: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου ZnTbEPP σε CDCl_3 .



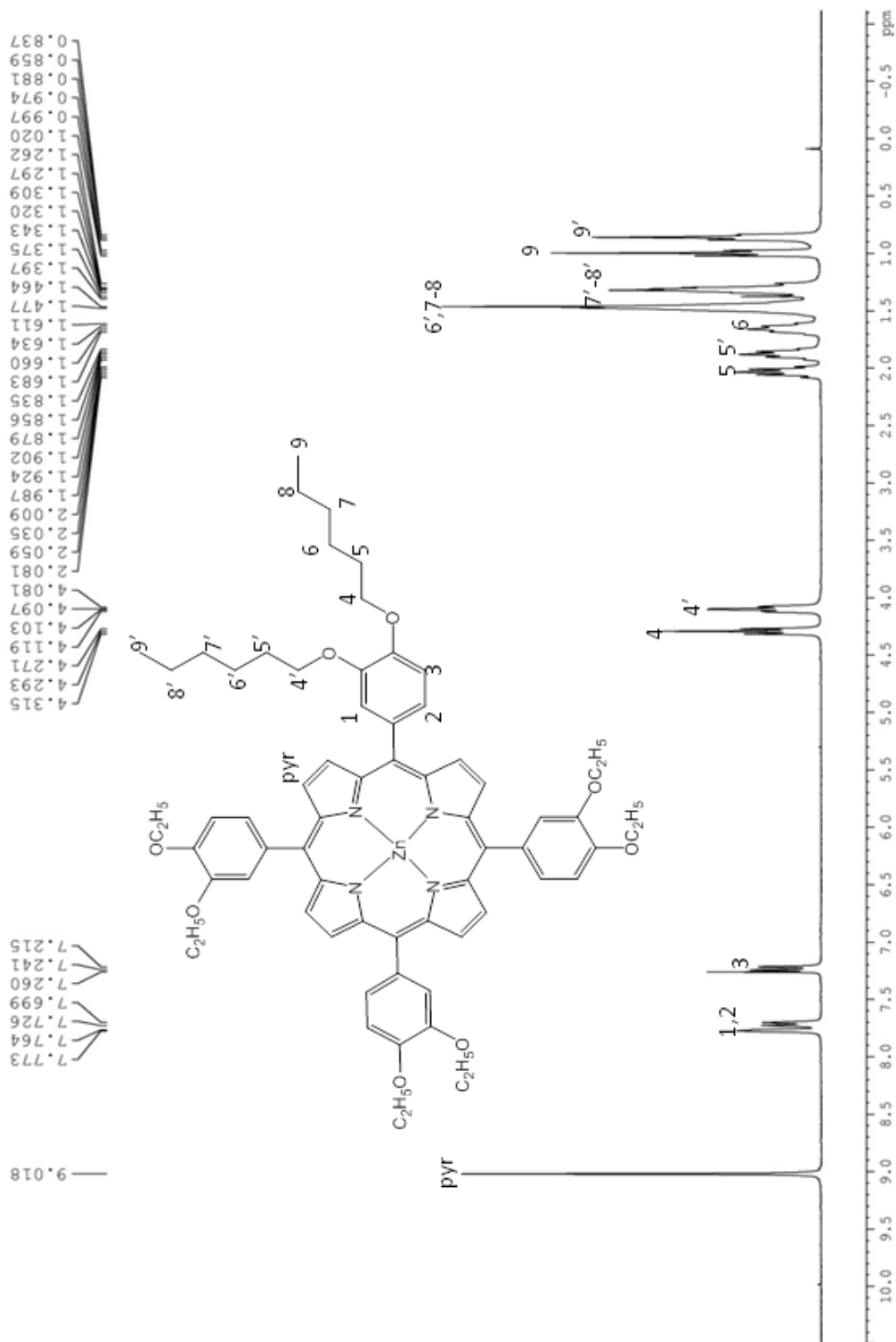
Εικόνα 50: Φάσμα ^1H NMR της 3,4-bis(hexyloxy)benzaldehyde σε CDCl_3 .



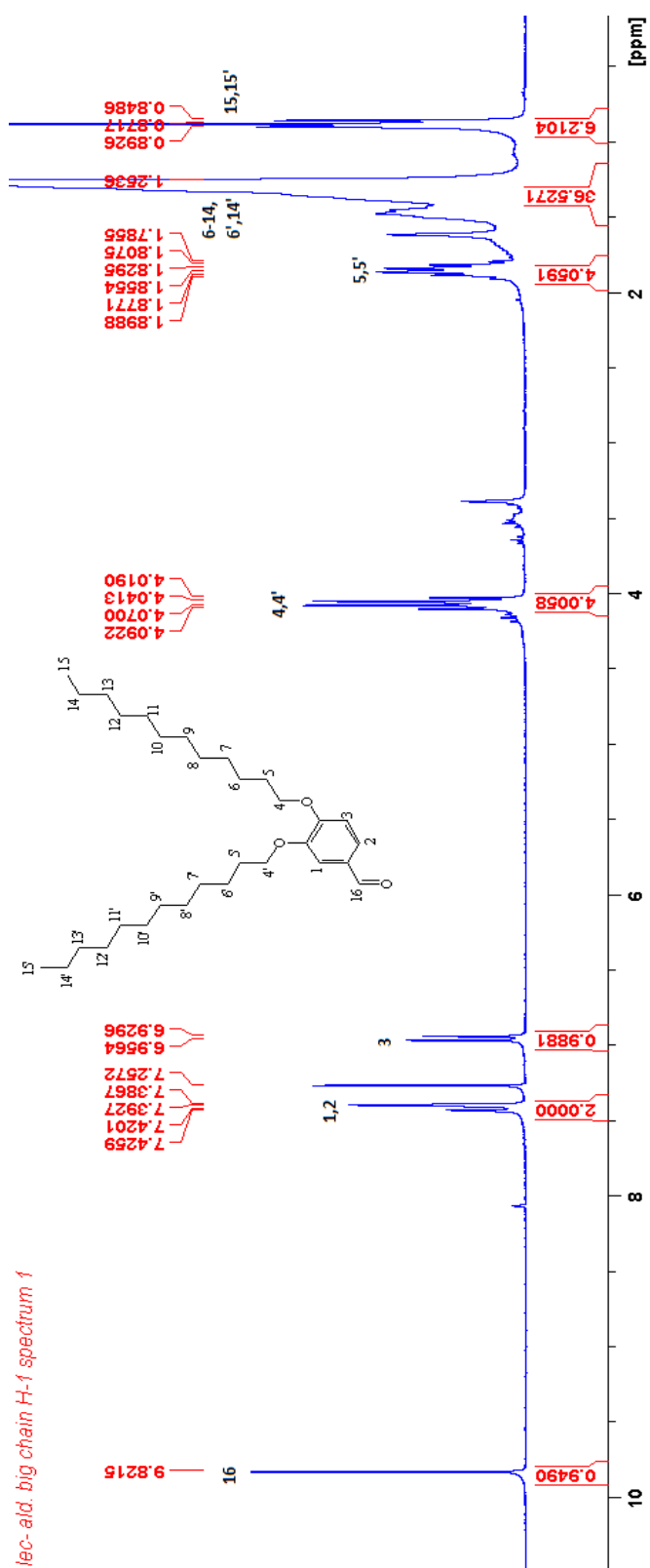
Εικόνα 51: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου T_hHPP σε CDCl_3 .



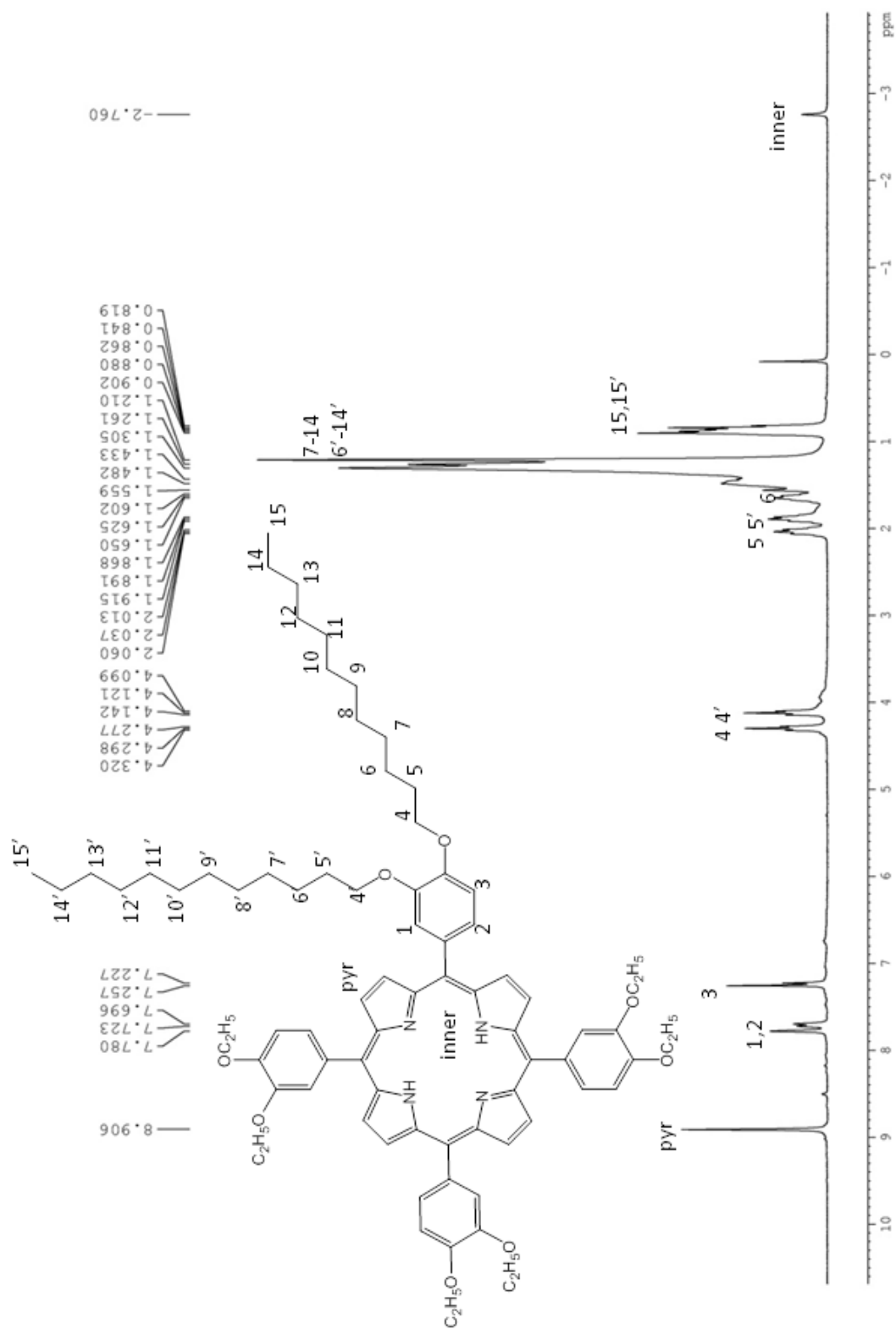
Εικόνα 52: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου ZnTbHPP σε CDCl_3 .



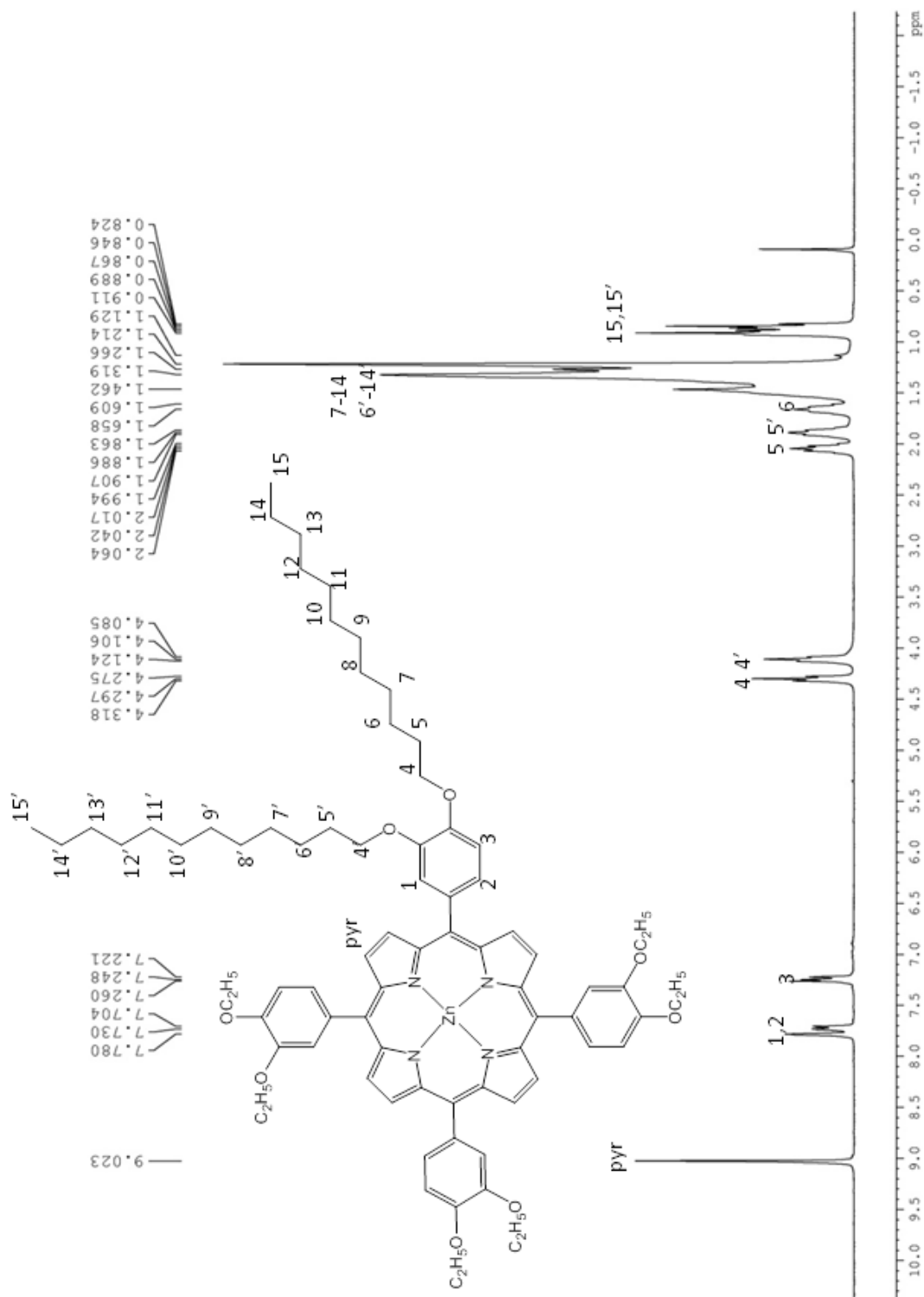
Εικόνα 53: Φάσμα ^1H NMR της 3,4-bis(dodecyloxy)benzaldehyde σε CDCl_3 .

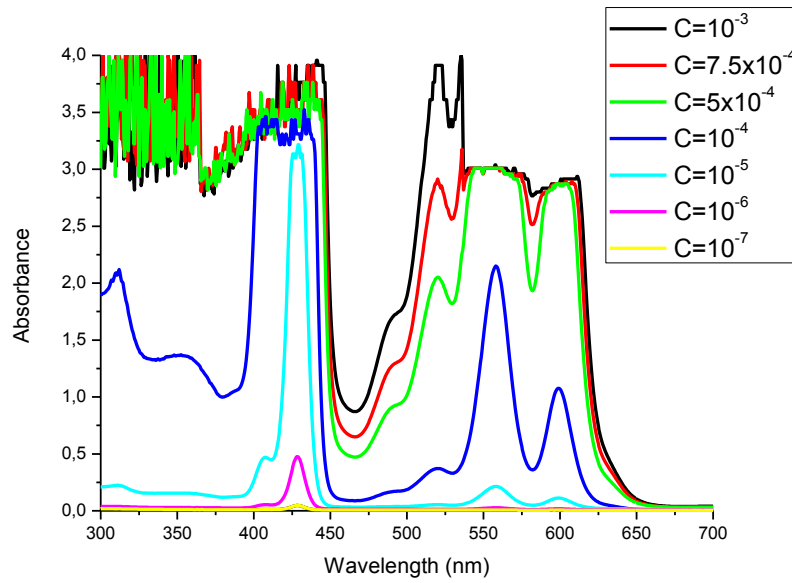


Εικόνα 54: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου TbDPP σε CDCl_3 .

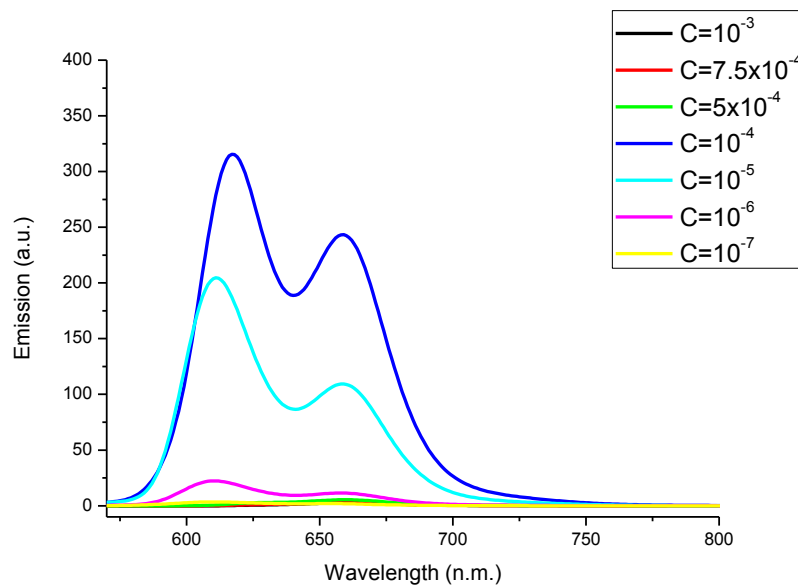


Εικόνα 55: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου ZnTbDPP σε CDCl_3 .

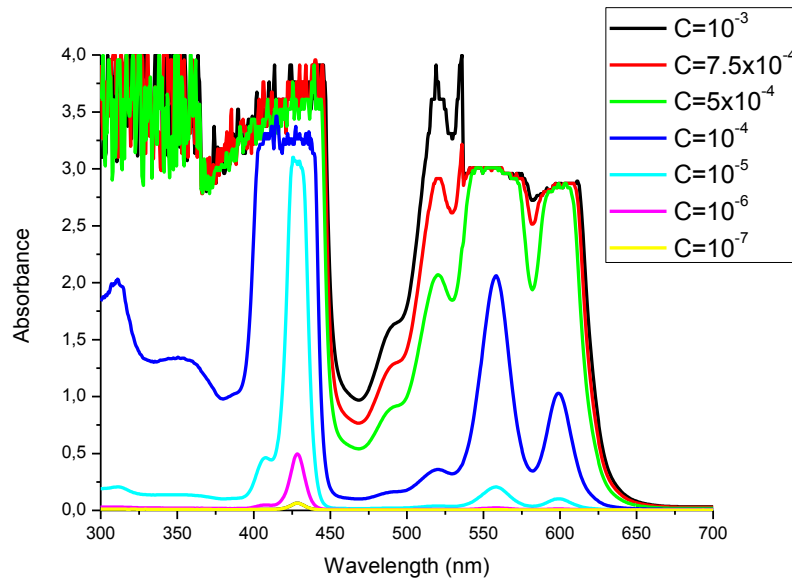




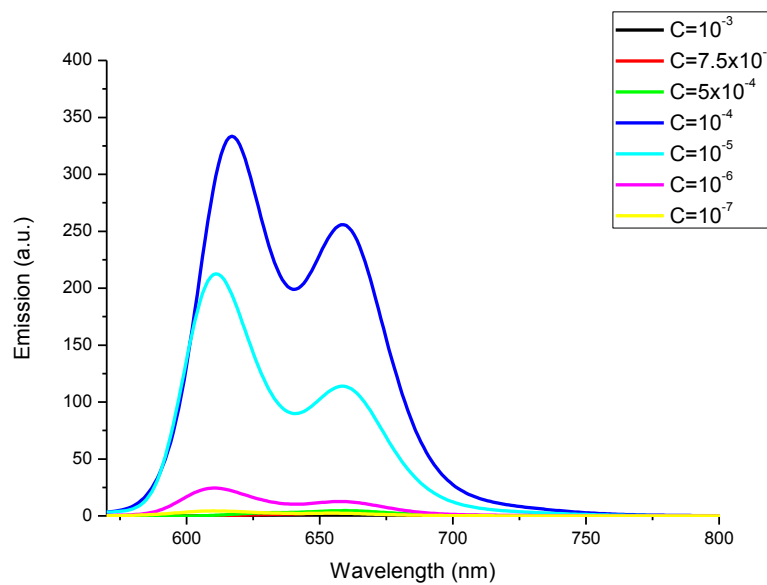
Εικόνα 56: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου ZnTbHPP σε THF κατά τη διάρκεια τιτλοδοτήσεων, με συγκεντρώσεις διαλύματος από $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$ έως $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$.



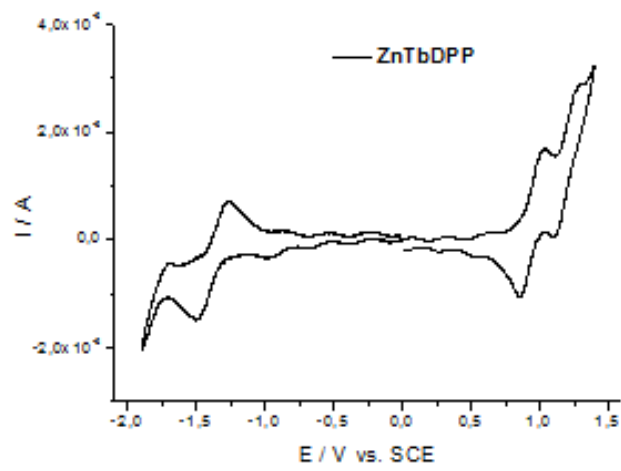
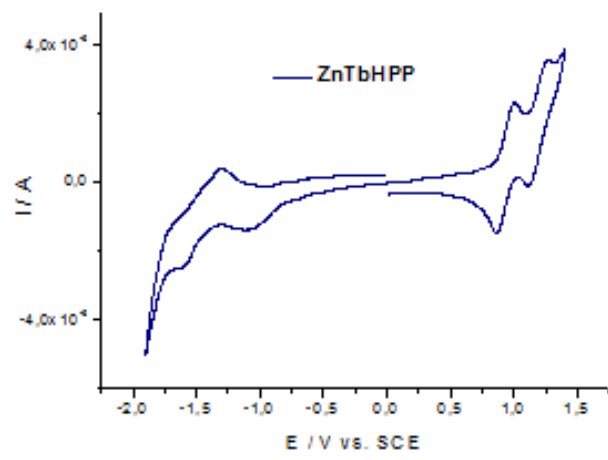
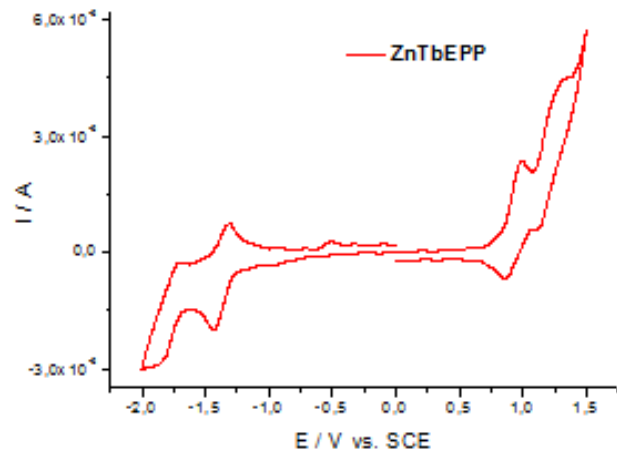
Εικόνα 57: Φάσματα εκπομπής του συμπλόκου ZnTbHPP σε THF κατά τη διάρκεια τιτλοδοτήσεων, με συγκεντρώσεις διαλύματος από $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$ έως $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$.



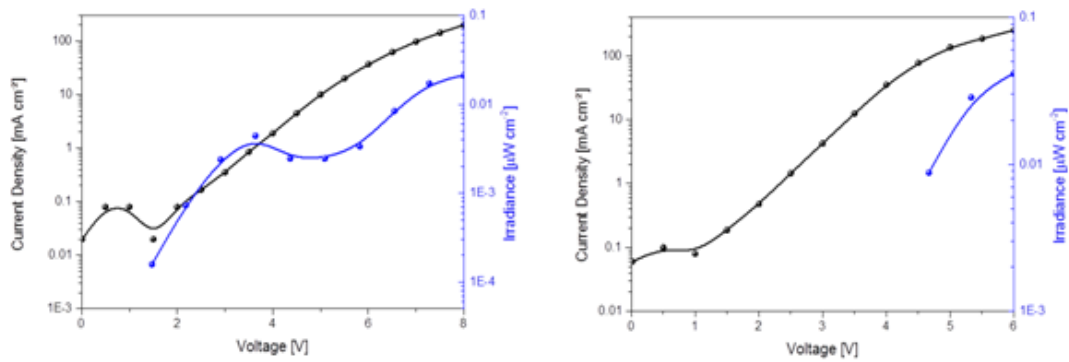
Εικόνα 58: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου ZnTbDPP σε THF κατά τη διάρκεια πιλοδοτήσεων, με συγκεντρώσεις διαλύματος από $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$ έως $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$.



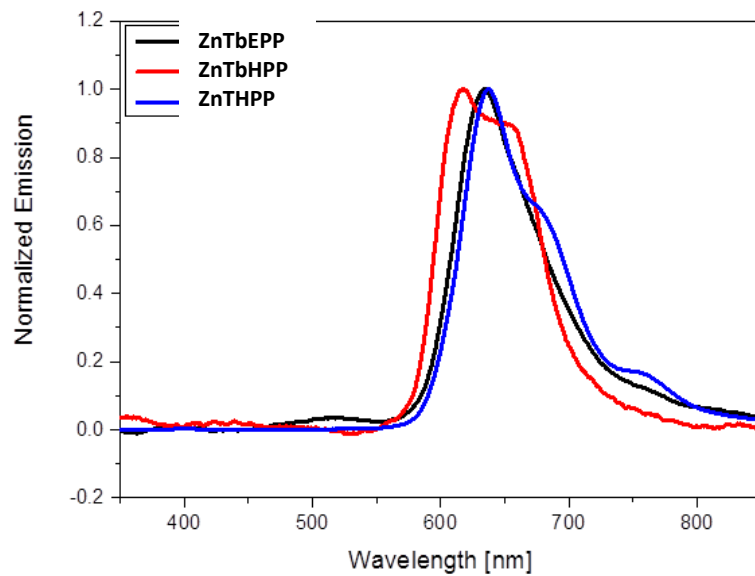
Εικόνα 59: Φάσματα εκπομπής του συμπλόκου ZnTbDPP σε THF κατά τη διάρκεια πιλοδοτήσεων, με συγκεντρώσεις διαλύματος από $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$ έως $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$.



Εικόνα 60: Καμπύλες CV για τα τρία πορφυρινικά σύμπλοκα.

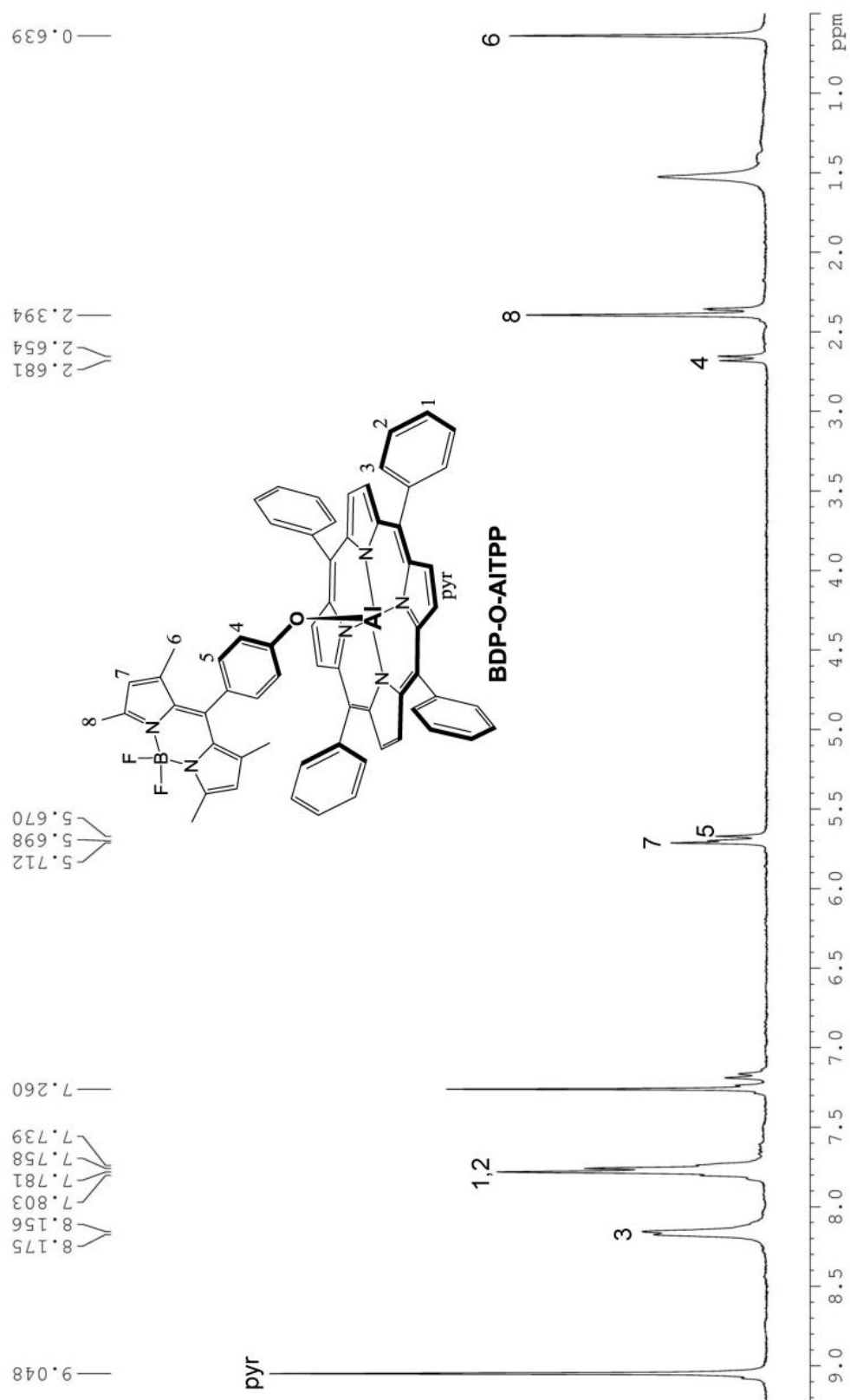


Εικόνα 61: Προφίλ πυκνότητας ρεύματος και ακτινοβολίας των στρωμάτων ZnTbEPP (αριστερά) και ZnTbHPP (δεξιά), χωρίς ηλεκτρολύτη, κατά την εφαρμογή αυξανόμενου δυναμικού.

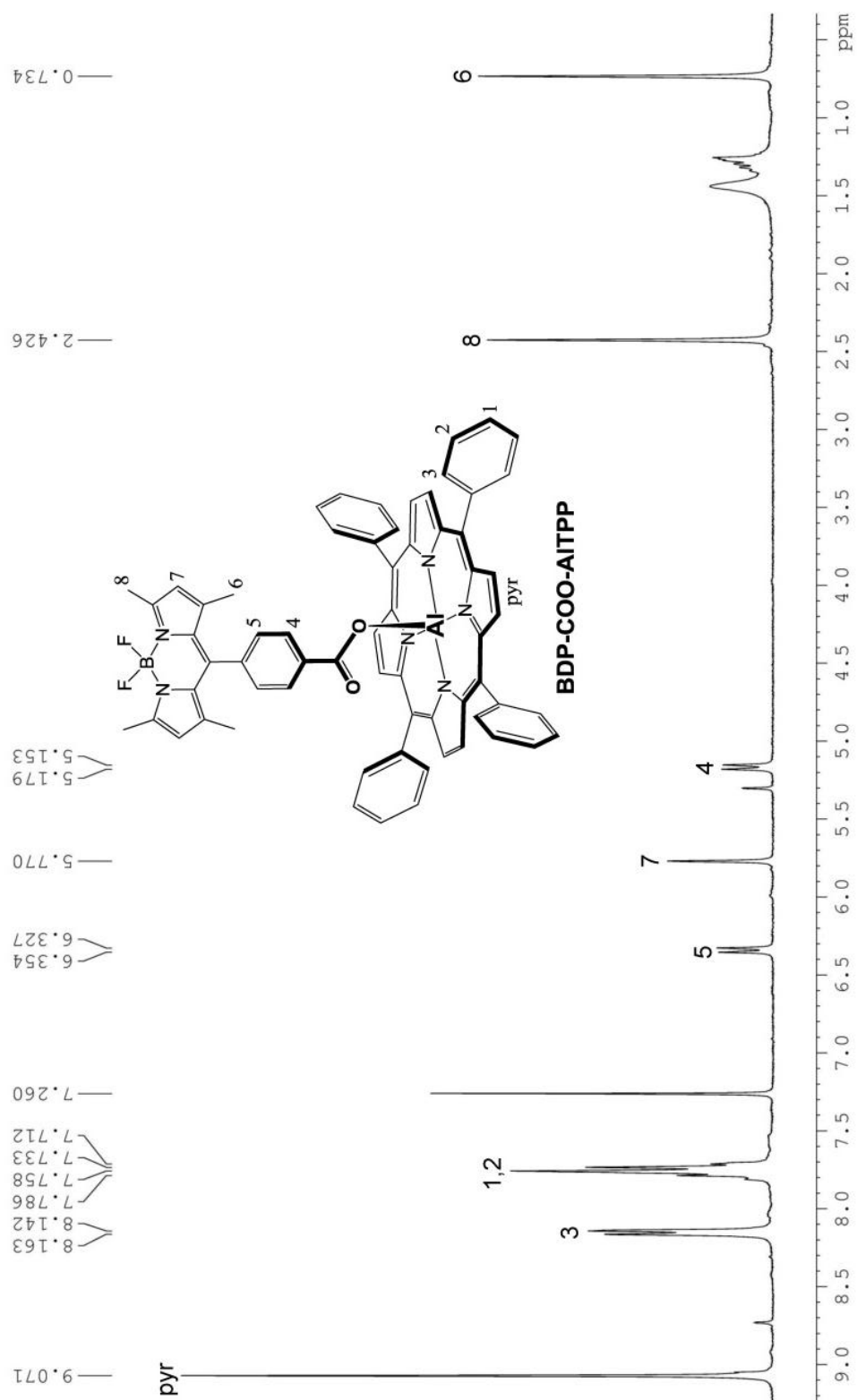


Εικόνα 62: Κανονικοποιημένα φάσματα ηλεκτροφταύγειας των συσκευών που περιέχουν ZnTbEPP και ZnTbHPP.

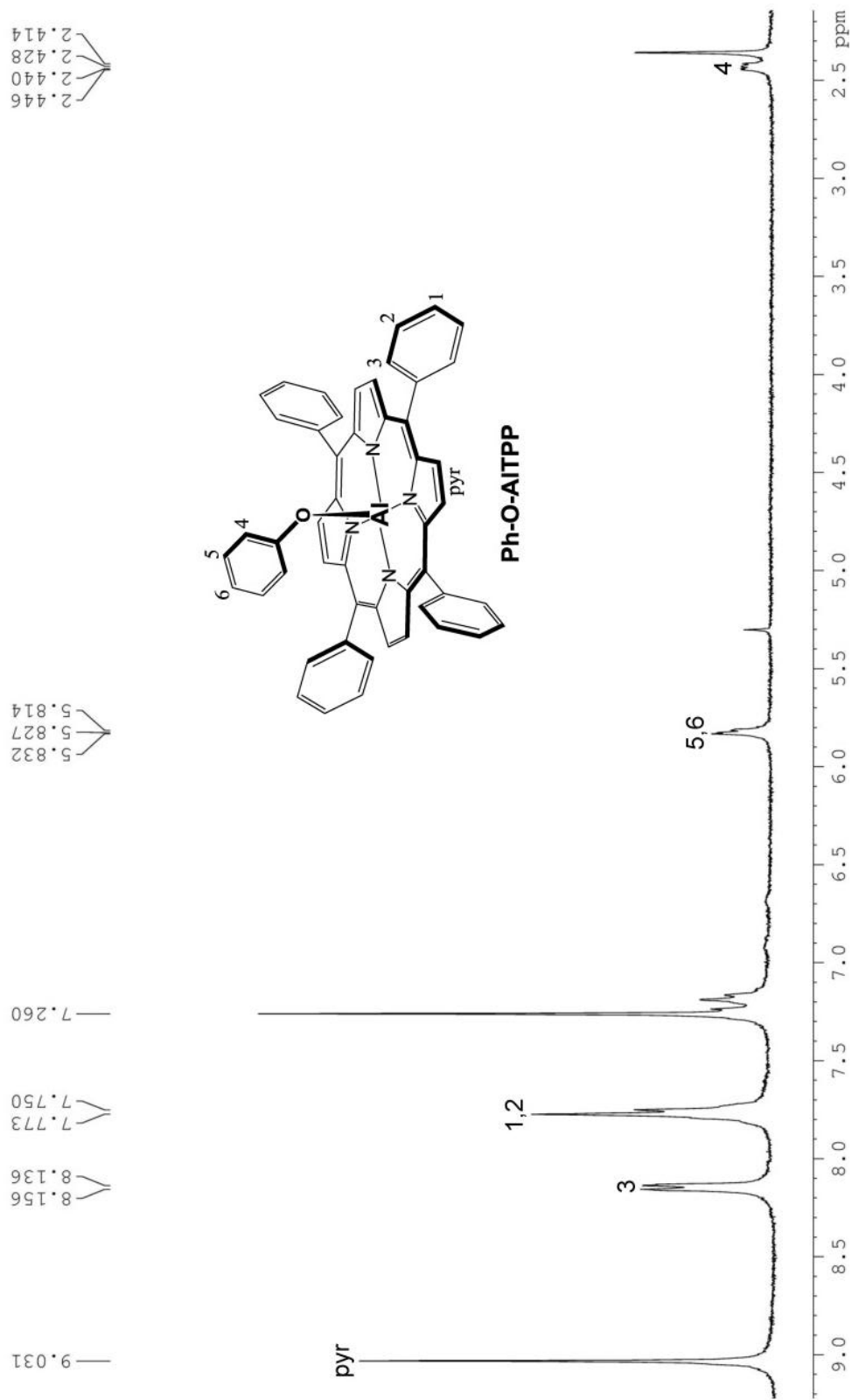
Εικόνα 63: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου BDP-O-AITPP.



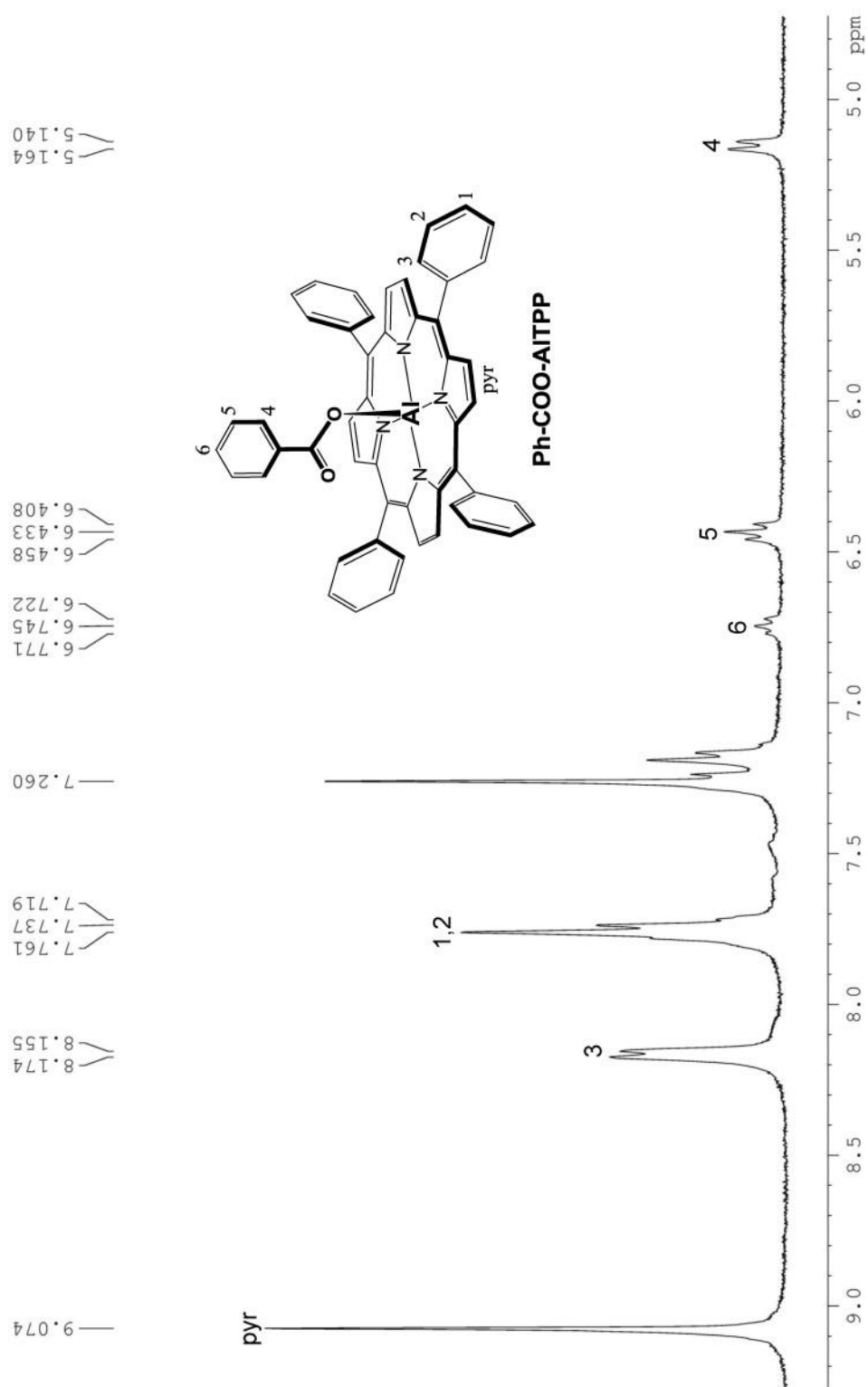
Εικόνα 64: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου BDP-COO-AITPP.

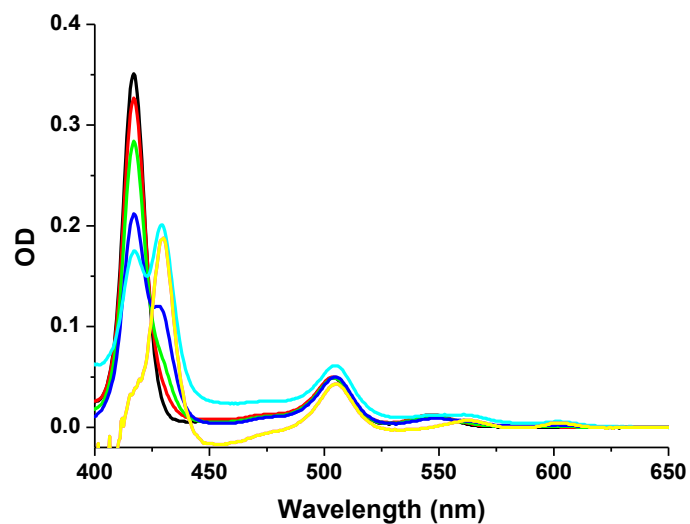


Εικόνα 65: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου αναφοράς Ph-O-AlTPP.

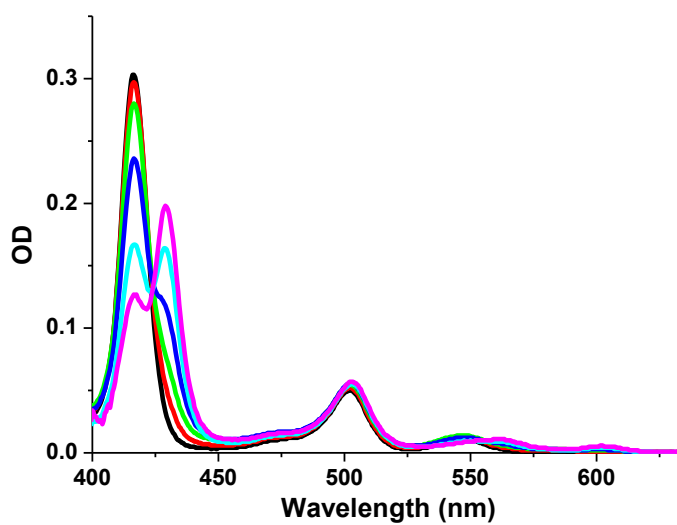


Εικόνα 66: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου αναφοράς Ph-O-AITPP.

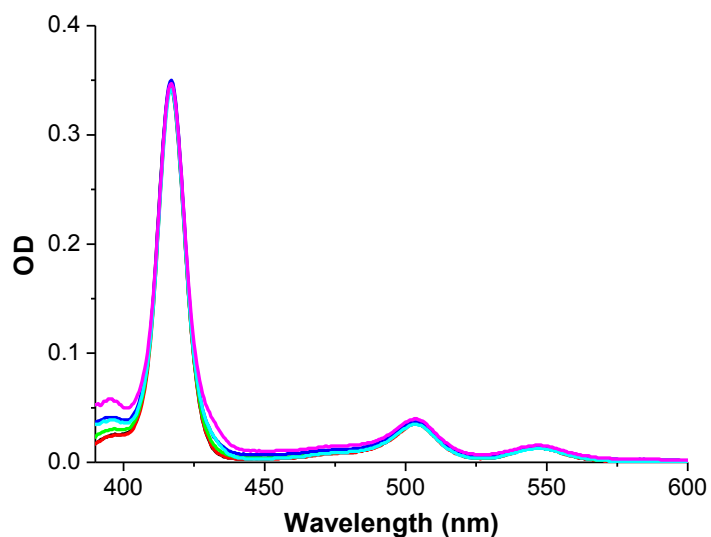




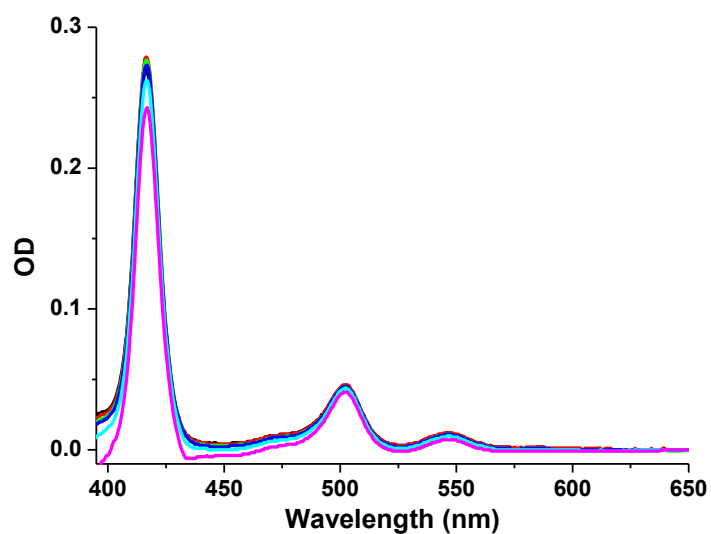
Εικόνα 67: Φάσμα απορρόφησης θεμελιώδους κατάστασης της BDP-COO-AITPP ($1.0 \cdot 10^{-6} \text{M}$) με C₆₀-PPV- $\gamma\gamma\gamma$ ($0 - 2.7 \cdot 10^{-4} \text{M}$), σε διαλύτη τολουόλιο.



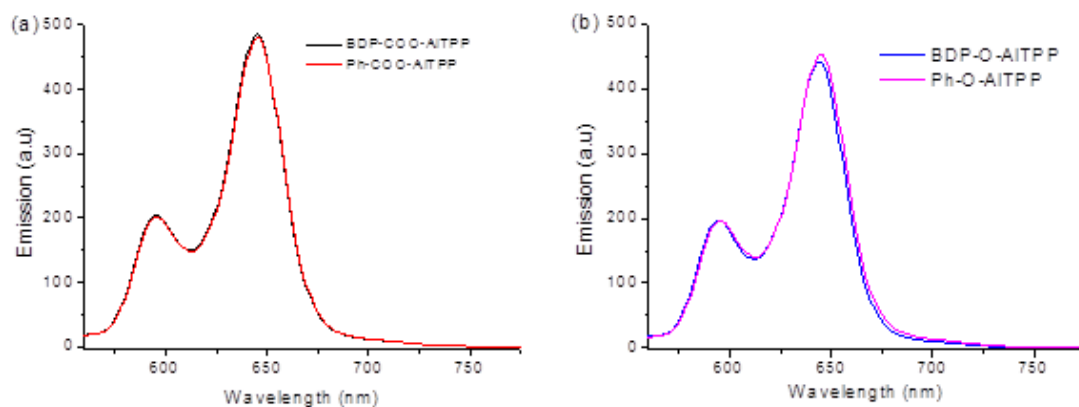
Εικόνα 68: Φάσμα απορρόφησης θεμελιώδους κατάστασης της BDP-O-AITPP ($1.0 \cdot 10^{-6} \text{M}$) με C₆₀-PPV- $\gamma\gamma\gamma$ ($0 - 1.6 \cdot 10^{-4} \text{M}$), σε διαλύτη τολουόλιο.



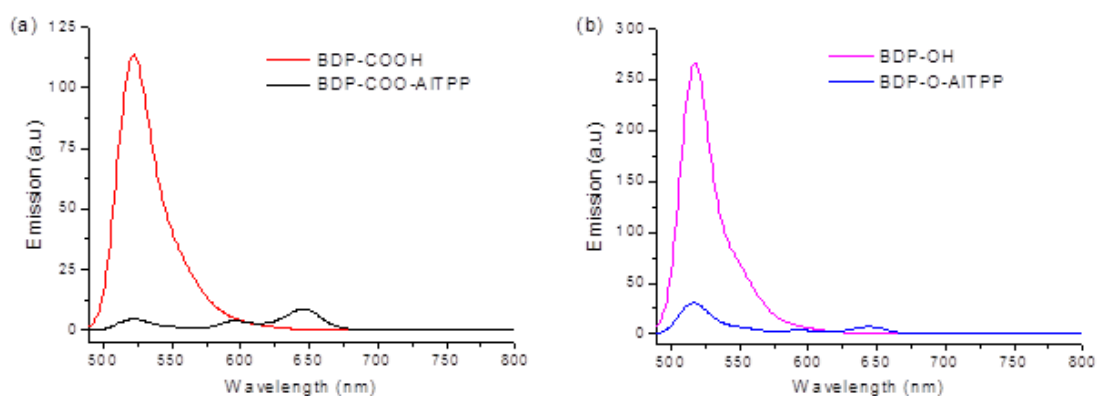
Εικόνα 69: Φάσματα απορρόφησης θεμελιώδους κατάστασης της BDP-COO-AITPP ($1.0 \cdot 10^{-6} \text{M}$) με C₆₀-pyr (0 - $1.6 \cdot 10^{-4} \text{M}$), σε διαλύτη τολουόλιο.



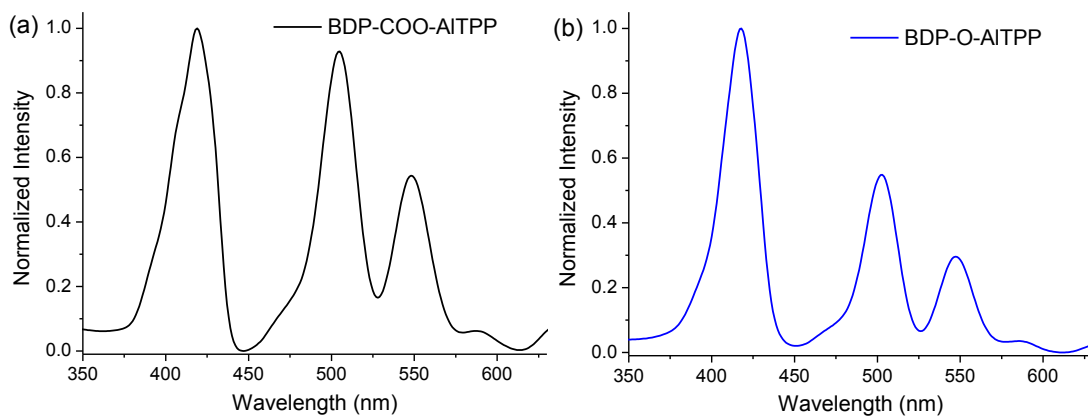
Εικόνα 70: Φάσματα απορρόφησης θεμελιώδους κατάστασης της BDP-O-AITPP ($1.0 \cdot 10^{-6} \text{M}$) με C₆₀-pyr (0 - $1.6 \cdot 10^{-4} \text{M}$), σε διαλύτη τολουόλιο.



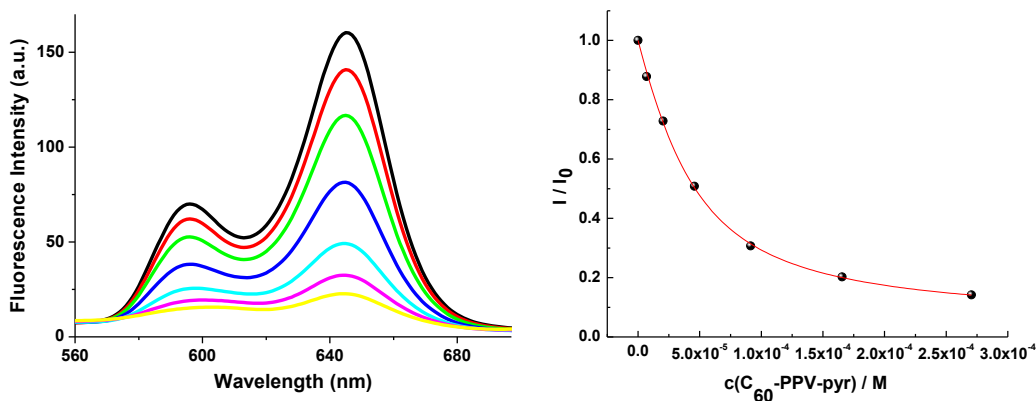
Εικόνα 71: Φάσματα εκπομπής ισοαπορροφούμενων ($A = 0.1$) διαλύματων (α) BDP-COO-AITPP και Ph-COO-AITPP και (β) BDP-O-AITPP και Ph-O-AITPP σε τολουόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου. Το μήκος κύματος διέγερσης ήταν στα 546nm, όπου απορροφά μόνο η πορφυρίνη.



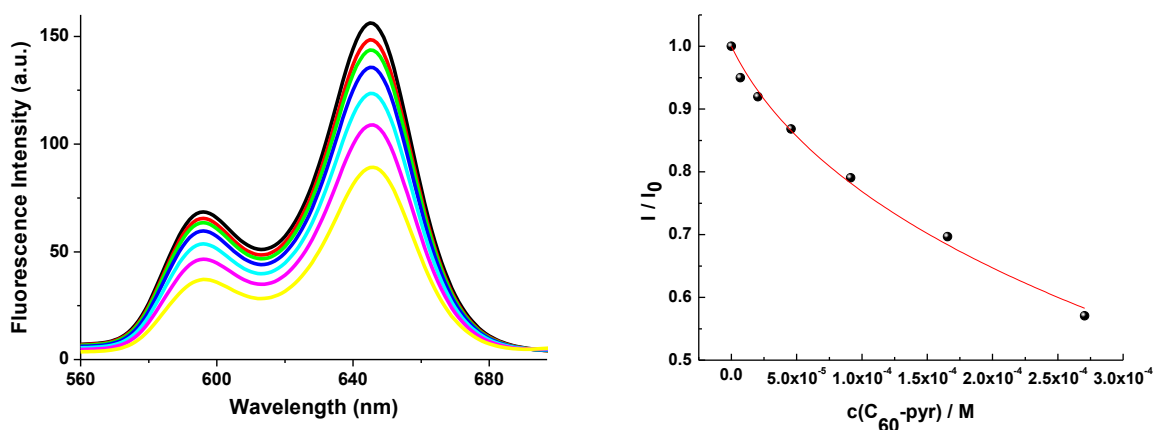
Εικόνα 72: Φάσματα εκπομπής ισοαπορροφούμενων ($A = 0.1$) διαλύματων (α) BDP-COO-AITPP και BDP-COOH και (β) BDP-O-AITPP και BDP-OH σε τολουόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου. Το μήκος κύματος διέγερσης ήταν στα 485nm, όπου απορροφά μόνο η BODIPY.



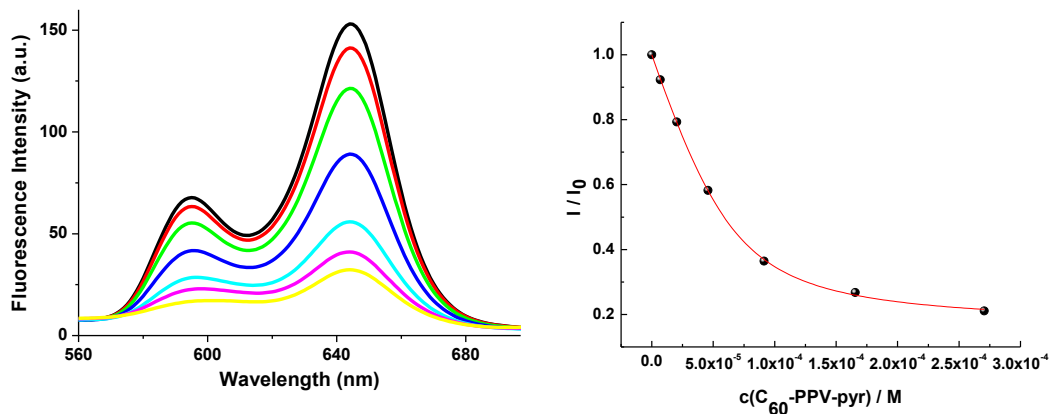
Εικόνα 73: Κανονικοποιημένα φάσματα διέγερσης σε θερμοκρασία δωματίου των (α) BDP-COO-AITPP και (β) BDP-O-AITPP σε διαλύματα με τολουόλιο (dry) εστιάζοντας στον φθορισμό της πορφυρίνης στα 660 nm.



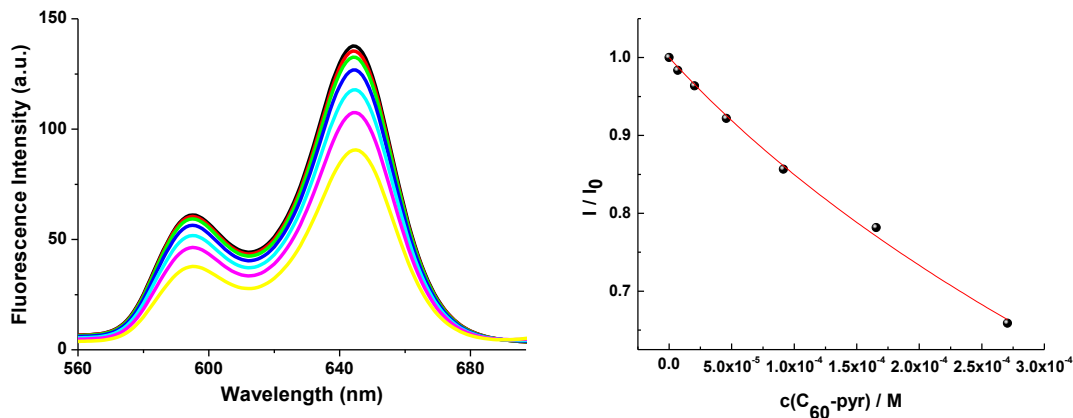
Εικόνα 74: Φάσματα φθορισμού των διαλυμάτων BDP-COO-AITPP ($1.0 \cdot 10^{-6} \text{M}$) και C_{60} -PPV-pyr ($0 - 2.7 \cdot 10^{-4} \text{M}$) σε τολουόλιο, μετά από φωτοδιέγερση στα 546nm (αριστερά). Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της έντασης φθορισμού στα 645nm ως λόγος I/I_0 , ως προς τη συγκέντρωση του C_{60} -PPV-pyr σε τολουόλιο. Η συνεχής γραμμή δείχνει την προσαρμογή της καμπύλης που λαμβάνεται με μη-γραμμική ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σταθεράς σύνδεσης.



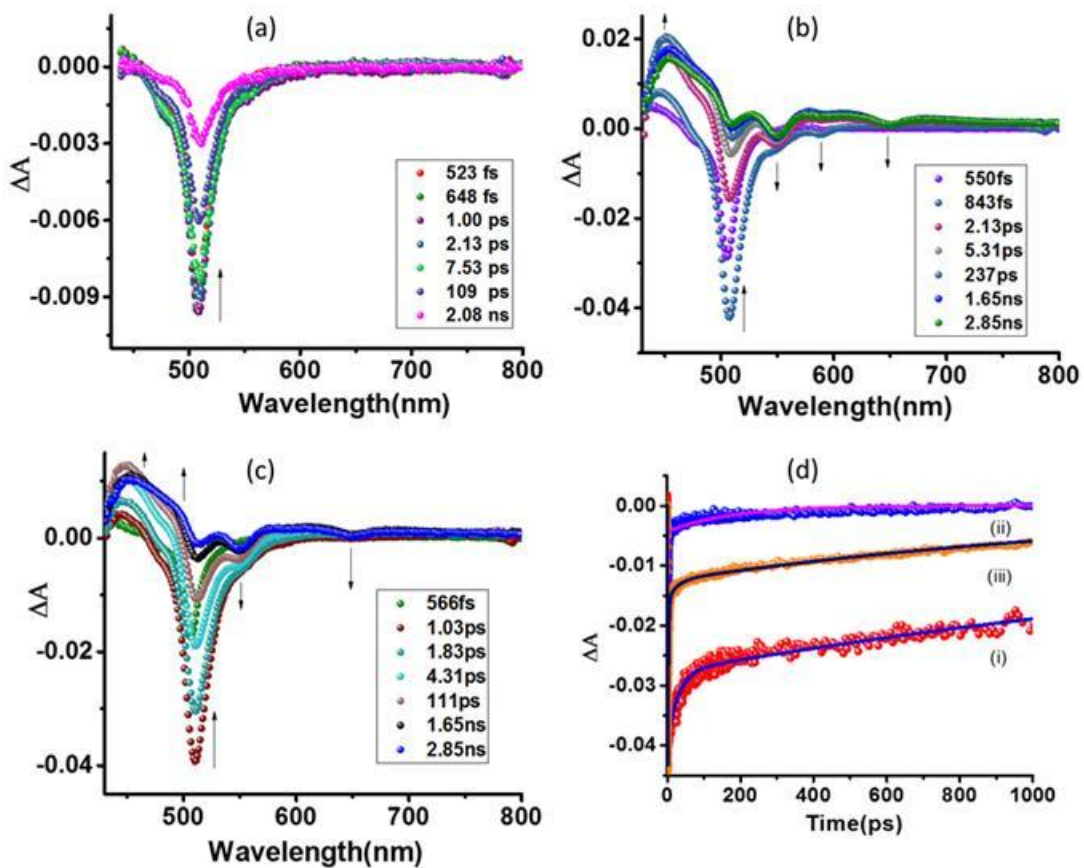
Εικόνα 75: Φάσματα φθορισμού των διαλυμάτων BDP-COO-AITPP ($1.0 \cdot 10^{-6} \text{M}$) και $\text{C}_{60}\text{-pyr}$ ($0 - 2.7 \cdot 10^{-4} \text{M}$) σε τολουόλιο, μετά από φωτοδιέγερση στα 546nm (αριστερά). Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της έντασης φθορισμού στα 645nm ως λόγος I/I_0 , ως προς τη συγκέντρωση του $\text{C}_{60}\text{-pyr}$ σε τολουόλιο. Η συνεχής γραμμή δείχνει την προσαρμογή της καμπύλης που λαμβάνεται με μη-γραμμική ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σταθεράς σύνδεσης.



Εικόνα 76: Φάσματα φθορισμού των διαλυμάτων BDP-O-AITPP ($1.0 \cdot 10^{-6} \text{M}$) και $\text{C}_{60}\text{-PPV-pyr}$ ($0 - 2.7 \cdot 10^{-4} \text{M}$) σε τολουόλιο, μετά από φωτοδιέγερση στα 546nm (αριστερά). Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της έντασης φθορισμού στα 645nm ως λόγος I/I_0 , ως προς τη συγκέντρωση του $\text{C}_{60}\text{-PPV-pyr}$ σε τολουόλιο. Η συνεχής γραμμή δείχνει την προσαρμογή της καμπύλης που λαμβάνεται με μη-γραμμική ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σταθεράς σύνδεσης.

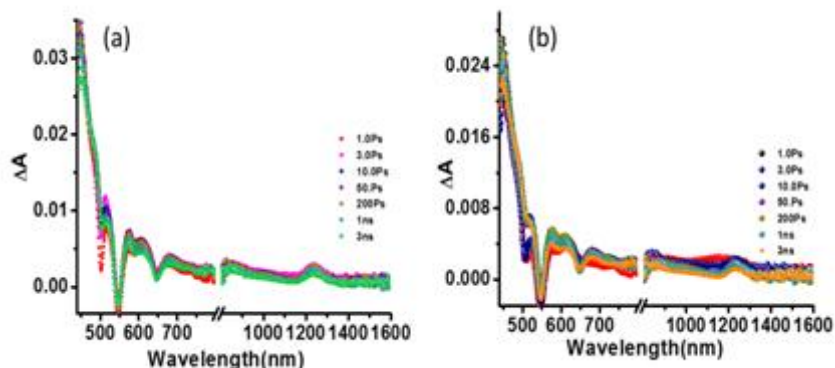


Εικόνα 77: Φάσματα φθορισμού των διαλυμάτων BDP-O-AITPP ($1.0 \cdot 10^{-6} \text{M}$) και C₆₀-pyr ($0 - 2.7 \cdot 10^{-4} \text{M}$) σε τολουόλιο, μετά από φωτοδιέγερση στα 546nm (αριστερά). Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της έντασης φθορισμού στα 645nm ως λόγος I/I_0 , ως προς τη συγκέντρωση του C₆₀-pyr σε τολουόλιο. Η συνεχής γραμμή δείχνει την προσαρμογή της καμπύλης που λαμβάνεται με μη-γραμμική ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σταθεράς σύνδεσης.

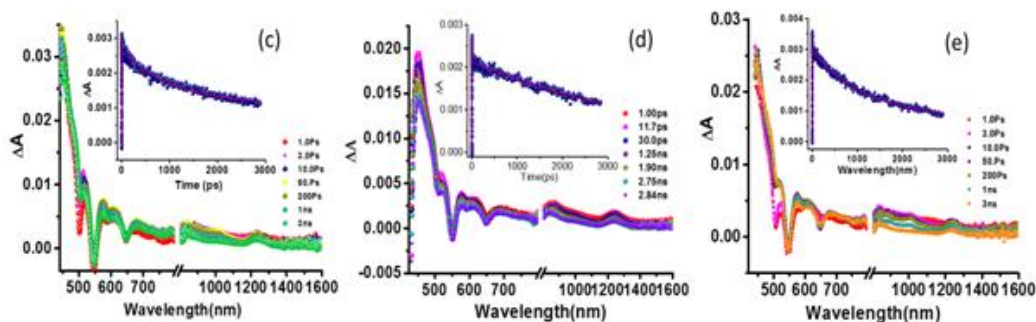


Εικόνα 78: Φάσματα απορρόφησης διεγερμένης κτάστασης στους υποδεικνυόμενους χρόνους καθυστέρησης για τα (a) Bodipy, (b) BDP-O-AITPP, και

(c) BDP-COO-AITPP σε απαεριωμένο με Ar τολουόλιο (500 nm, 100 fs παλμοί λέιζερ). Το προφίλ του χρόνου της κορυφής στα 508 nm φαίνεται στο σχήμα d.



Εικόνα 79: Φάσματα απορρόφησης διεγερμένης κατάστασης στους ενδεικνυόμενους χρόνους καθυστέρησης των (α) BDP-O-AITPP και (β) BDP-COO-AITPP σε τολουόλιο απαερωμένο με Ar (400 nm 100 fs παλμών λέιζερ).



Εικόνα 80: Φάσματα απορρόφησης διεγερμένης κατάστασης στους ενδεικνυόμενους χρόνους καθυστέρησης των (c) BDP-O-AITPP: C₆₀-PPV, (d) BDP-O-AITPP: C₆₀-PPV-PPV, και (e) BDP-COO-AITPP: C₆₀-PPV σε τολουόλιο απαερωμένο με Ar (400 nm 100 fs παλμών λέιζερ).

Εικόνα 81: Φάσμα ^1H NMR της δυάδας Boc-Phe-Phe-AITPP.

