



Πανεπιστήμιο Κρήτης

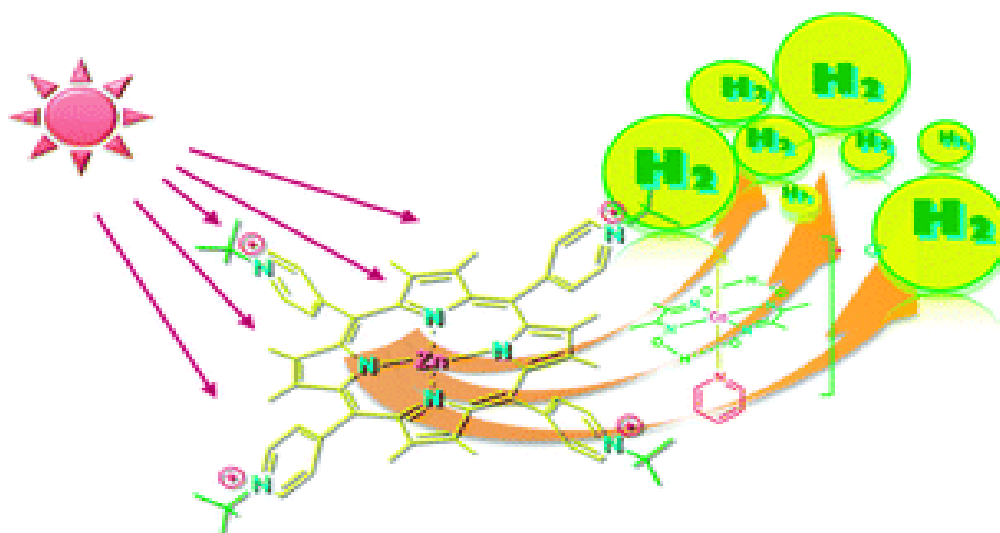
Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

Υπ. Καθ: Αθ. Γ. Κουτσολέλος

Διπλωματική Εργασία

Σύνθεση και μελέτη νέου φωτοκαταλυτικού
συστήματος πορφυρίνης-κοβαλοξίμης με
κυανοξικές ομάδες σύνδεσης για παραγωγή
Υδρογόνου



Παραβατού Ραφαέλλα (Α.Μ. 1648)

Ηράκλειο 2016

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και τον Υπεύθυνο Καθηγητή κύριο Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο για την ευκαιρία που μου δόθηκε να πραγματοποιήσω την Διπλωματική Εργασία και για την συνεχή βοήθεια και καθοδήγηση του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Παναγιωτόπουλο Αθανάσιο για την εξαιρετική συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας και για την ευχάριστη διάθεση του να μεταδώσει τη γνώση.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στα μέλη του εργαστηρίου δρ. Γεώργιο Χαραλαμπίδη, τη δρ. Χριστίνα Επιστημη Στάγγελ, Κωσταντίνο Καρίκη , Βασίλειο Νικολάου, τη Σοφία Μαριώλα, τον Στέλιο Χαριασιάδη, τον Εμμανουήλ Γιαννούδη, την Ελένη Γλυμενάκη και ιδιαίτερα την Ανθή Μπαγάκη και τον Στυλιανό Παναγιωτάκη.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου και τα αδέρφια μου για τη συνεχή στήριξη τους με σκοπό να πετύχω τους στόχους μου, αλλά και τον ανιψιό μου καθώς το χαμόγελο του αποτελούσε διαρκεί παρότρυνση για να συνεχίσω.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η ανθρωπότητα βρίσκεται αντιμέτωπη με ένα πρόβλημα που δεν είχε υπολογίσει. Ο συνδυασμός του σύγχρονου τρόπου ζωής και η αυξημένη κατανάλωση ενέργειας οδήγησαν στην εξάντληση του πετρελαίου, του φυσικού αερίου και γενικότερα των φυσικών πηγών ενέργειας. Κατά συνέπεια, η ανθρωπότητα αντιμετωπίζει ένα ενεργειακό «αδιέξοδο». Η παραγωγή υδρογοναθράκων και επαρκών καύσιμων πηγών με τη χρήση ηλιακής ενέργειας θεωρείται ζωτικό συστατικό του μελλοντικού ενεργειακού τοπίου. Μέσω της βιολογίας καταφαίνονται παραδείγματα διαδικασιών όπου η άφθονη ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε ενέργεια αποθηκευμένη στη μορφή χημικών δεσμών σε μικρά μόρια, όπως το μοριακό υδρογόνο. Η παραγωγή μοριακού υδρογόνου από την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε καύσιμα, τα λεγόμενα ηλιακά καύσιμα, είναι μία πολλά υποσχόμενη διαδικασία. Το απαραίτητο για τη διαδικασία αυτή είναι η ανάπτυξη ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος για τη παραγωγή υδρογόνου από το νερό, το οποίο προσομοιάζει την φωτοσύνθεση. Τα τυπικά φωτοσυνθετικά συστήματα περιέχουν ένα φωτοευαισθητοποιητή και ένα καταλύτη.

Η ιδιότητα του φωτοευαισθητοποιητή είναι να συλλέγει το ηλιακό φως, ενώ ο καταλύτης επιτυγχάνει την αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου σε μοριακό υδρογόνο. Πρόσθετη πρόκληση για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου είναι η ανάπτυξη συστημάτων βασισμένα σε υλικά που είναι άφθονα στη φύση τα οποία παρέχουν μεγάλη δραστηριότητα, σταθερότητα και διάρκεια στο σύστημα. Σε αυτή τη πτυχιακή εργασία, πραγματοποιείται η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου σε καθαρό νερό με βάση ένα φωτοευαισθητοποιητή, ένα καταλύτη αναγωγής νερού με κεντρικό μεταλλικό ιόν ψευδαργύρου και τριαιθανολαμίνη, ως ένα μη αναστρέψιμο δότη ηλεκτρονίων.

Στην εργασία αυτή, παρουσιάζεται αναλυτικά η σύνθεση του φωτοευαισθητοποιητή και του καταλύτη. Επιπλέον, παρουσιάζεται και η ταυτοποίησή τους με βάση τη με φασματομετρία μάζας (MALDI-TOF) και με φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένα εύρος pH και η ποσότητα του μοριακού υδρογόνου μετρήθηκε σε turnover number (TON). Βάση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν έγινε εμφανές ότι οι νεοσυντιθέμενοι καταλύτης και φωτοευαισθητοποιητής δεν παράγουν υδρογόνο, ενώ εμφανίζεται υδρογόνο με την

αλληλεπίδραση ενός ήδη επιτυχημένου ευαισθητοποιητή με τον καταλύτη. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι την αποτελεσματικότητα του καταλύτη αλλά όχι φωτοευαισθητοποιητή.

Abstract

In recent years, humanity is faced with a problem that had not counted. The combination of modern lifestyle and increased consumption led to the depletion of oil, gas and natural resources. As a consequence, humanity is facing an energy 'deadlock'. The production of hydrocarbons and adequate fuel sources using solar energy is considered a vital component of future energy. Biology clearly shows examples of processes where abundant solar energy is converted into energy stored in the form of chemical bonds to small molecules, such as molecular hydrogen. The production of molecular hydrogen from the conversion of solar energy into fuel, so-called solar fuels, is a promising procedure. The necessary for this process is the development of a photocatalytic system for the production of hydrogen from water, which simulates the procedure of photosynthesis. The photosynthetic systems typically contain a photosensitizer and a catalyst. The function of photosensitizer is to collect the sunlight and the catalyst accomplishes the reduction of hydrogen cations to molecular hydrogen. Additional challenge of the photocatalytic hydrogen production is the development of systems based on materials that are abundant in nature which provide high activity, stability and durability on the system.

In this thesis, carried the photocatalytic production of hydrogen in pure water under a photosensitizer, a water reduction catalyst with a central metal zinc ion and triethanolamine, as an irreversible electron donor. In this study, it is shown in detail the composition of the photosensitizer and the catalyst.

Furthermore, it is presented and their identification by mass spectrometry (MALDI-TOF) spectroscopy and UV-Visible (UV-Vis). The experiments performed over a range of pH and the amount of molecular hydrogen was measured in turnover number (TON). Based on these results became apparent that the newly synthesized catalyst and photosensitizer not produce hydrogen and hydrogen occurs by the interaction of an already successful sensitizer with the catalyst. This suggests that the efficiency of the catalyst but not of the photosensitizer.

Εισαγωγή

Οι πορφυρίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις, παράγωγα της πορφίνης. Από αυτές προκύπτουν οι φυσικές χρωστικές ύλες των φυτών και των ζώων. Αποτελούν πρόδρομα μόρια της αιμοσφαιρίνης, της χλωροφύλλης και των κυτοχρωμάτων και παίζουν σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο της αναπνοής. Οι πορφυρίνες όπως και πολλά παράγωγά τους είναι ουσίες πολύ σημαντικές στη χημεία, στην επιστήμη των υλικών, τη φυσική, τη βιολογία και την ιατρική. Δίνουν το κόκκινο χρώμα στο αίμα (αίμη), και το πράσινο στα φύλλα (χλωροφύλλη). Είναι επίσης άριστες στον ρόλο τους ως μόρια προσδέτες (ligands) και μπορούν να συνδεθούν με σχεδόν κάθε μέταλλο του Περιοδικού Πίνακα. Βασισμένες σε φυσικά συστήματα, οι πορφυρίνες είναι ιδιαίτερα ευέλικτες και έχουν τη δυνατότητα να υπόκεινται σε πολλές τροποποιήσεις. Επιπλέον, το όνομα πορφυρίνη προέρχεται από την ελληνική λέξη πορφύρα. Η πορφυρίνη της αίμης Β καλείται πρωτοπορφυρίνη IX.

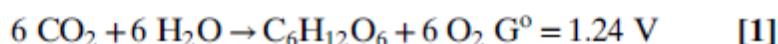
Οι πιο γνωστές πορφυρίνες είναι εκείνες που παράγουν την αίμη, τη χρωμοφόρο ομάδα της αιμοσφαιρίνης, της μυοσφαιρίνης καθώς και των κυτοχρωμάτων, οξειδασών και υπεροξειδασών. Οι πορφυρίνες είναι επίσης μακροκυκλικές ενώσεις και αποτελούνται από τέσσερις πυρήνες πυρόλης ενωμένους κυκλικά με τέσσερις ρίζες μεθινίου ($=C^-$). Ανήκουν στις αρωματικές ενώσεις, υπακούουν δηλαδή στον κανόνα του Hückel για αρωματικότητα, κατέχοντας $4n + 2\pi$ ηλεκτρόνια. Έτσι οι μακρόκυκλοι των πορφυρινών είναι εξαιρετικά συζυγή συστήματα. Κατά συνέπεια, έχουν συνήθως πολύ έντονες ζώνες απορρόφησης στο ορατό φάσμα και χρωματίζονται έντονα.

Στον άνθρωπο υπάρχουν τρεις μορφές πορφυρίνης:

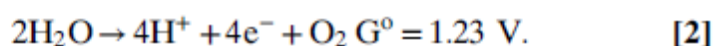
- η πρωτοπορφυρίνη (protoporphyrin-PROTO)
- η ουροπορφυρίνη (uroporphyrin-URO)
- η κοπροπορφυρίνη (Coproporphyrin-Copro)

Θεωρία

Η οξείδωση του νερού αποτελεί ένα βήμα κλειδί στην διαδικασία της φωτοσύνθεσης κατά την οποία η ηλιακή ενέργεια συλλέγεται και αποθηκεύεται. Η οξείδωση του H_2O σε O_2 αποτελεί μια 4 πρωτονίων και 4 ηλεκτρονίων διαδικασία κατά την οποία ο σχηματισμός του δεσμού O-O είναι σημαντικός. Μία αξιολογη «θερμοδυναμική οπτική» της φωτοσύνθεσης αποτελεί η επιτυχής μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε ηλεκτρικό δυναμικό, το οποίο εξασφαλίζει το 99% της κινητήριας δύναμης που απαιτείται για τη μετατροπή του CO_2 σε υδατάνθρακες. Οι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούν την ηλεκτρική ενέργεια και την μετατρέπουν σε χημική είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και για αυτό το λόγο η σύνθεση καταλυτών που μπορούν να μεσολαβήσουν για την οξείδωση του νερού κάτω από ήπιες συνθήκες με ελάχιστο κόστος αποτελεί πλέον πρόκληση για τους χημικούς. Οι καταλύτες αυτοί πρέπει να μπορούν να διασπών το νερό στα στοιχεία του, H_2 και O_2 .



and

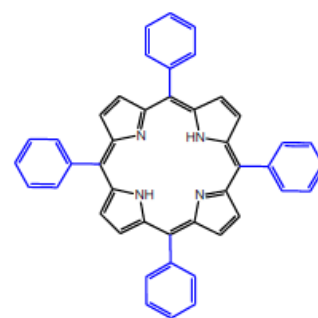


Σε αυτό το ένα σχετικό άρθρο περιγράφεται η ανακάλυψη και ο χαρακτηρισμός ενός τέτοιου είδους καταλύτη. Ο καταλύτης αυτός είναι η Co-5,10,15,20-tetrakis-(1,3-dimethylimidazolium-2-yl)porphyrin, ο οποίος είναι ομογενής, μιας θέσης και βασίζεται σε ένα κατιοντικό σύστημα Co-πορφυρίνης συμβάλλοντας στην επιτυχή οξείδωση του νερού.

Αρχικά, η ομογενής κατάλυση φέρει αξιολογικά χαρακτηριστικά εκ των οποίων σημαντικότερα είναι η ελεγχόμενη οξειδοαναγωγή, η διερεύνηση των μηχανισμών των αντιδράσεων που επιτελούνται καθώς και ο τρόπος με τον οποίο μπορούν να εξακριβωθούν οι μεταβατικές καταστάσεις των αντιδράσεων αυτών. Μια σειρά πορφυρινικών κατιόντων Co βρέθηκαν να καταλύουν την οξείδωση του νερού σε ήπιες συνθήκες και σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα. Πιο συγκεκριμένα, η ένωση Co-5,10,15,20-tetrakis-(1,3-dimethylimidazolium-2-yl)porphyrin αποτέλεσε τον αποδοτικότερο καταλύτη για την οξείδωση του νερού. Η ταχύτητα σχηματισμού του O_2 ήταν $170 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ με απόδοση Faraday κοντά στο 90%.

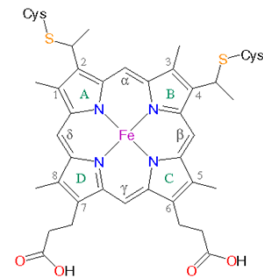
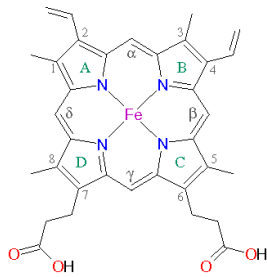
Μελέτες που έγιναν πάνω στο μηχανισμό της αντίδρασης υποδεικνύουν την δημιουργία μιας ρίζας ενός Co(IV)-O πορφυρινικού κατιόντος η οποία λειτουργεί ως το οξειδωτικό μέσο, Το οξειδωτικό αυτό έχει συσσωρευσει δύο οξειδωτικά ισοδύναμα «πάνω» στο Co(III). Το ρυθμιστικό βάσης του διαλύματος υπέχει σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια της κατάλυσης καθώς μπορεί να οδηγήσει σε ένα δραστικό οξειδωτικό και επομένως στον επιτυχή σχηματισμό του δεσμού O-O. Όσο αυξάνει η βασικότητα του ρυθμιστικού διαλύματος τόσο μειώνεται η καταλυτική ικανότητα των Co-πορφυρινικών συστημάτων.

Ο πορφυρινικός δακτύλιος είναι ένα μακροκυκλικό τετραπυρολλικό σύστημα με συζυγείς διπλούς δεσμούς. Τα πυρρόλια ενώνονται μεταξύ τους με βίνυλο-ομάδες, που μπορεί να φέρουν διάφορους υποκαταστάτες (αλκυλομάδες, φαινυλομάδες, κλπ) Λόγω της ύπαρξης του δακτυλίου αυτού οι πορφυρίνες ανήκουν στις αρωματικές ενώσεις, υπακούουν δηλαδή στον κανόνα του Hückel για αρωματικότητα, κατέχοντας $(4n+2)$ π ηλεκτρόνια. Η διαμόρφωση του πορφυρινικού δακτυλίου είναι επίπεδη. Τα άτομα του αζώτου και του άνθρακα έχουν όλα sp^2 υβριδισμό. Εμφανίζουν υψηλή συζυγία, γεγονός που εξηγεί το έντονο χρώμα τους, και εμφανίζουν έντονες ζώνες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Σχετικά με την δραστικότητά τους, λόγω των δύο αζώτων στην οπή, μπορούν να προσφέρουν ζεύγη ηλεκτρονίων και να συναρμοστούν σε μεταλλικά κέντρα. Οι πορφυρίνες μπορούν να δεχτούν δυο ιόντα υδρογόνου και να φέρουν φορτίο +2 ή να δώσουν δύο πρωτόνια και να γίνουν ανιόντα με φορτίο -2. Οι πορφυρίνες με φορτίο -2 συναρμόζονται και αυτές μέσω των πυρρολικών αζώτων με μεταλλοϊόντα και σχηματίζουν μεταλλοπορφυρινικά σύμπλοκα.



Στη φύση απαντώνται πολλές ενώσεις που βασίζονται στον πορφυρινικό δακτύλιο. Η δομή του είναι μάλλον η κατάλληλη για τις διάφορες διεργασίες των κυττάρων των ζωντανών οργανισμών. Για παράδειγμα, οι πρωτεΐνες της αίμης περιέχουν μυογλοβίνη και αιμογλοβίνη που μεταφέρουν και αποθηκεύουν το O_2 . Τα κυτοχρώματα b και c μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, το κυτόχρωμα P_{450} και της οξειδάσης ενεργοποιούν και αξιοποιούν το O_2 . Η λειτουργικότητά τους οφείλεται στην ικανότητα πρόσδεσής τους σε μέταλλα. Για

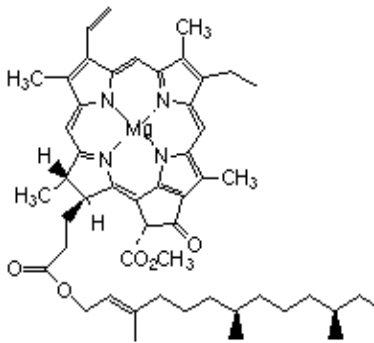
παράδειγμα, οι χλωροφύλλες έχουν Mg, ενώ η βιταμίνη B₁₂ περιέχει Co. Άλλα παραδείγματα φαίνονται σε παρακάτω εικόνες.



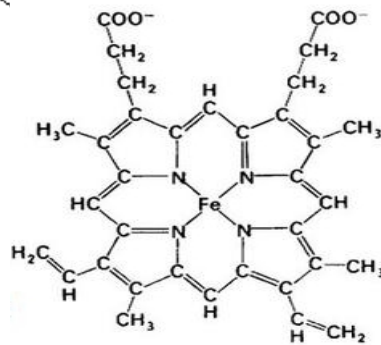
Hemc[κυτόχρωμα c, οξειδοαναγωγάσες]

Haemb

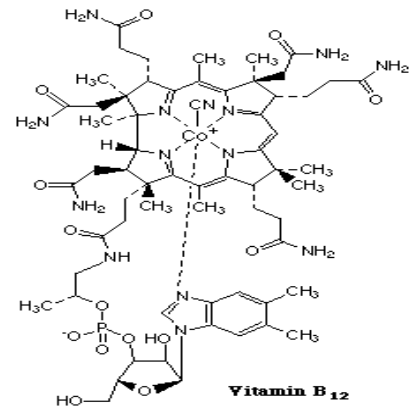
[καταλάσες, κυτοχρώμα b,
γλοβίνη, περοξειδάσες]



Chlorophyll a



Heme
(Fe-protoporphyrin IX)



Vitamin B₁₂

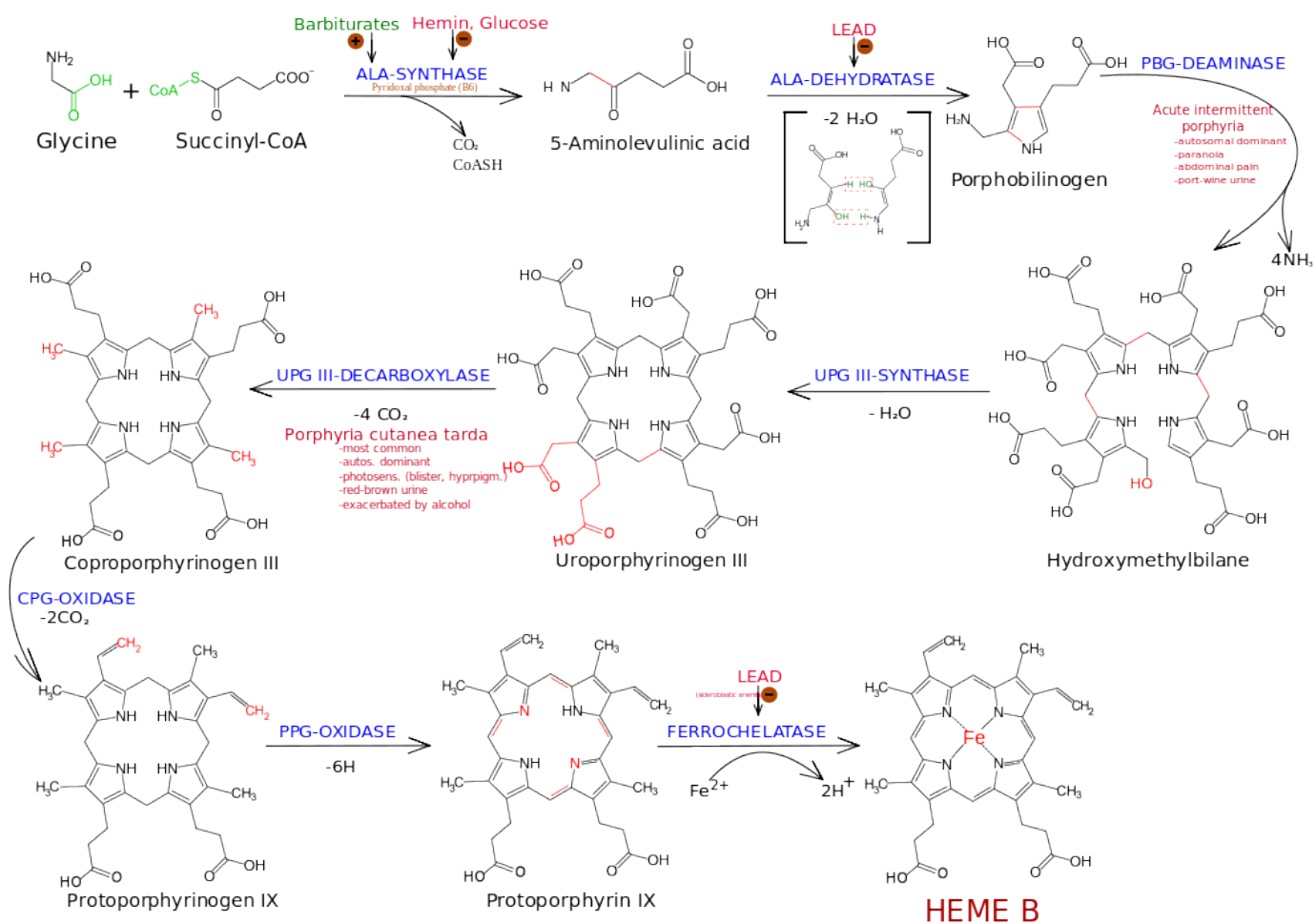
Η βιοσύνθεση της πορφυρίνης αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία η οποία καταλήγει τελικά στη σύνθεση της αίμης. Η πρωτοπορφυρίνη IXα, η οποία συνδέεται με σίδηρο για να σχηματίσει την αίμη, είναι το τελικό προϊόν μιας σειράς πολύπλοκων αντιδράσεων.

Το πρώτο βήμα που είναι και μοναδικό σε αυτή την οδό, είναι η σύνδεση γλυκίνης με ηλεκτρο- CoA για να σχηματίσουν δ-αμινολεβουλινικό οξύ (ALA), μια αντίδραση που καταλύεται από την ALA-συνθετάση.

Δύο μόρια ALA συνενώνονται για να σχηματίσουν πορφοχολινογόνο (PBG), σε μια αντίδραση που καταλύεται από την PBG συνθετάση (γνωστή και ως ALA-αφυδατάση). Οι πρώτες πορφυρίνες (επακριβώς: πορφυρινογόνα) σχηματίζονται όταν τέσσερα μόρια του PBG συμπυκνώνονται μαζί. Το αρχικό προϊόν αυτής της αντίδρασης που καταλύεται από την υδροξυ-μεθυλοχολανο-συνθετάση (PBG-απαμινάση), είναι η υδροξυμεθυλοχολάνη. Με την παρουσία της συν-συνθετάσης του ουροπορφυρινογόνου III, αυτή μετατρέπεται σε ουροπορφυρινογόνο III. Απουσία αυτού του ενζύμου, η υδροξυμεθυλοχολάνη μετατρέπεται μη ενζυμικά σε ουροπορφυρινογόνο I.

Μια σειρά ενζυμικά καταλυόμενων αντιδράσεων διαμέσου ισομερών της σειράς III οδηγεί στο σχηματισμό της πρωτοπορφυρίνης IXα. Η αίμη σχηματίζεται όταν ο σίδηρος ενσωματωθεί στο μόριο, σε μια αντίδραση που καταλύεται από τη σιδηροχηλατάση. Τα πορφυρινογόνα είναι μη σταθερά και οξειδώνονται στις αντίστοιχες τους πορφυρίνες, όταν εκκρίνονται στα κόπρανα και στα ούρα.

Τα πορφυρινογόνα και τα πρόδρομα της πορφυρίνης είναι άχρωμα. Οι πορφυρίνες είναι έντονα ερυθρές και φθορίζουσες. Οι κυριότεροι τόποι σύνθεσης της πορφυρίνης είναι το ήπαρ και ο ερυθρός μυελός των οστών. Το ρυθμοκαθοριστικό βήμα σε αυτή την αλληλουχία των αντιδράσεων είναι το πρώτο, η κατάλυση από την ALA-συνθετάση, η οποία είναι ευαίσθητη σε αναδραστική αναστολή από το τελικό προϊόν, την αίμη.



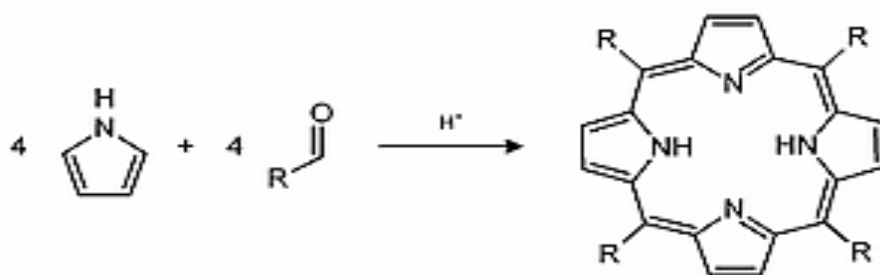
Οι πορφυρίνες χρησιμοποιούνται στην χημεία ως και ως καταλύτες ή/και ως φωτοευαθητοποιητές. Ως καταλύτες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίδρασης διάσπασης του νερού. Πιο συγκεκριμένα οι πορφυρίνες επιταχύνουν σημαντικά την αντίδραση διάσπασης του νερού και οδηγούν σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου μέσω δέσμωσης και μεταφοράς ηλιακής ενέργειας.

Ως φωτοευαθητοποιητές έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν την ενέργεια που προσπίπτει υπό τη μορφή φωτονίων και να τη μεταφέρουν σε άλλα μόρια. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της φωτοευαίσθητης ουσίας είναι ότι, η δέσμωση της φωτεινής ενέργειας και η επακόλουθη διέγερσή της γίνεται με ακτινοβόληση από φως κατάλληλου μήκους κύματος. Ειδικότερα, φωτοευαθητοποιητές οι οποίοι είναι τα παρασκευάσματα της αιματοπορφυρίνης χρησιμοποιούνται στην ιατρική. Η εφαρμογή της φωτοδυναμικής θεραπείας ξεκινά με τη συστηματική χορήγηση ενός φωτοευαθητοποιητή.

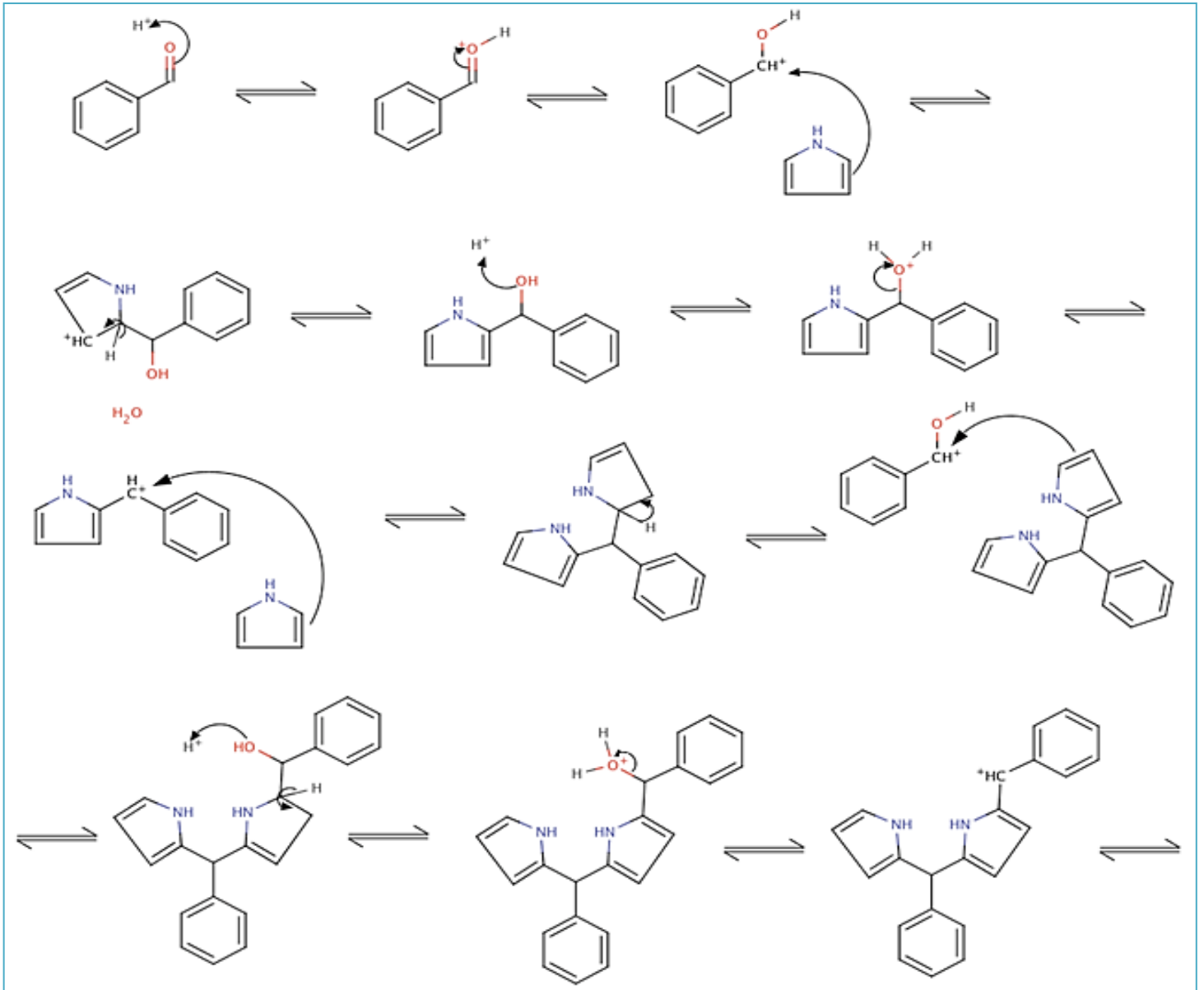
Μετά την πάροδο χρονικού διαστήματος ικανού να συγκεντρωθεί ο φωτοευαίσθητοποιητής επιλεκτικά στο σημείο που θέλουμε, χαμηλής ισχύος φως κατάλληλων φασματικών χαρακτηριστικών καθοδηγείται ακριβώς επάνω στο συγκεκριμένο σημείο. Τα μόρια της φωτοευαίσθητης ουσίας με την απορρόφηση κβάντων φωτός ενεργοποιούν μια σειρά φωτοφυσικών διεργασιών οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία κυτταροτοξικών ειδών τα οποία με τη σειρά τους δρουν ενδοκυττάρια οξειδώνοντας κυτταρικά οργανίδια και οδηγούν τελικά στην καταστροφή κυττάρων.

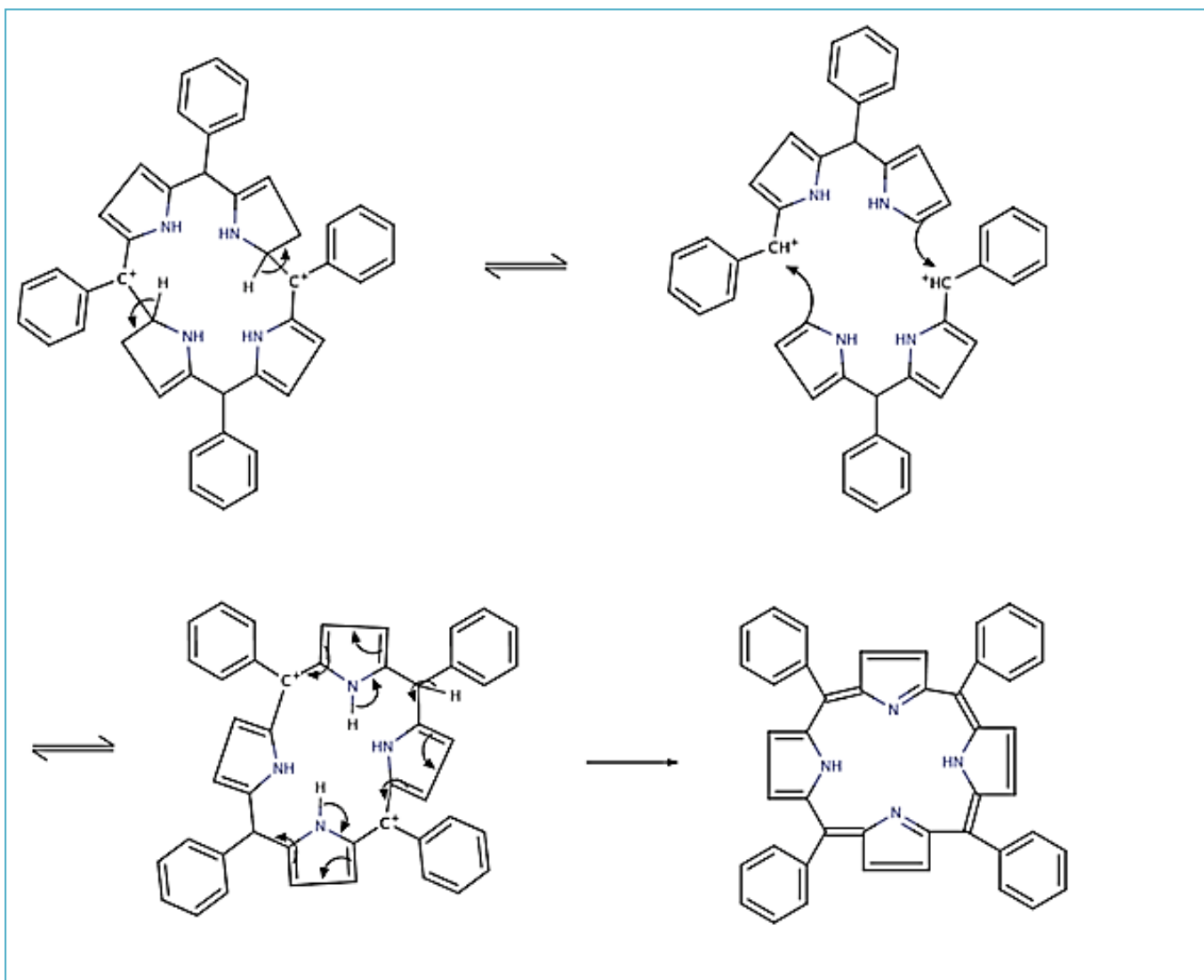
Ο φωτοευαίσθητοποιητής διεγείρεται απορροφώντας φως μήκους κύματος ίσου με το μήκος κύματος που παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στην περιοχή. Στη συνέχεια, αλληλεπιδρά με το περιβάλλον του και παράγει ελεύθερες ρίζες ή μεταφέρει την ενέργειά του στο μοριακό οξυγόνο παράγοντας το μονήρες οξυγόνο, ένα εξαιρετικά δραστικό οξυγονούχο είδος με μικρό χρόνο ζωής και μικρή ακτίνα δράσης.

Η αντίδραση που πραγματοποιείται με σκοπό να δημιουργηθεί εργαστηριακά η πορφυρίνη είναι η εξής:



Ο μηχανισμός σύνθεσης του πορφυρινικού δακτυλίου αποτελείται από πολλά στάδια και είναι της μορφής





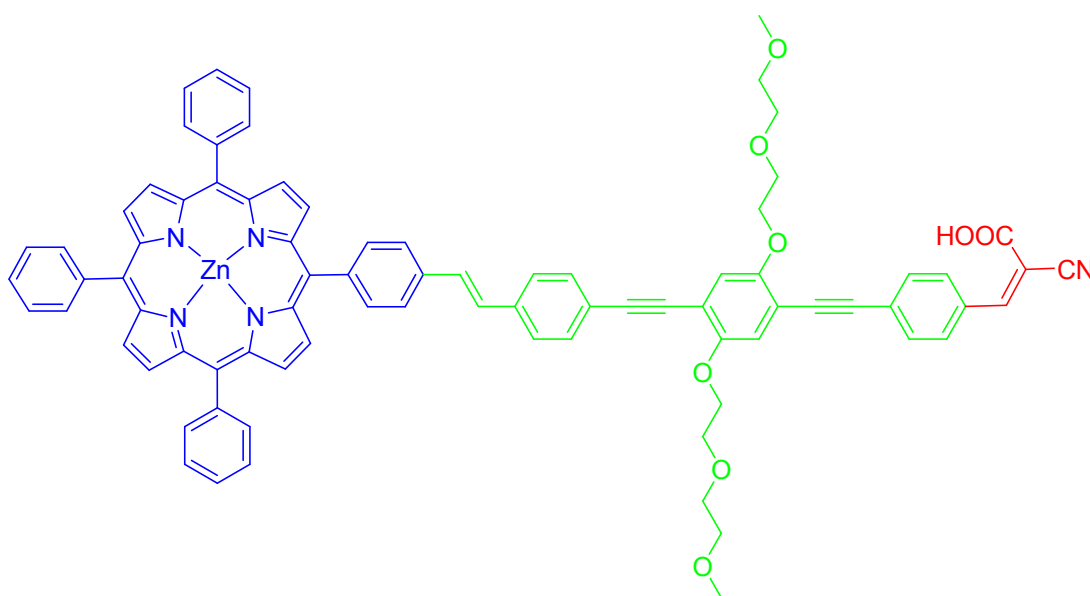
Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δύο νέων ουσιών με χρήση ως φωτοευαισθητοποιητή και καταλύτη για φωτοκαταλυτική παραγωγή μοριακού υδρογόνου.

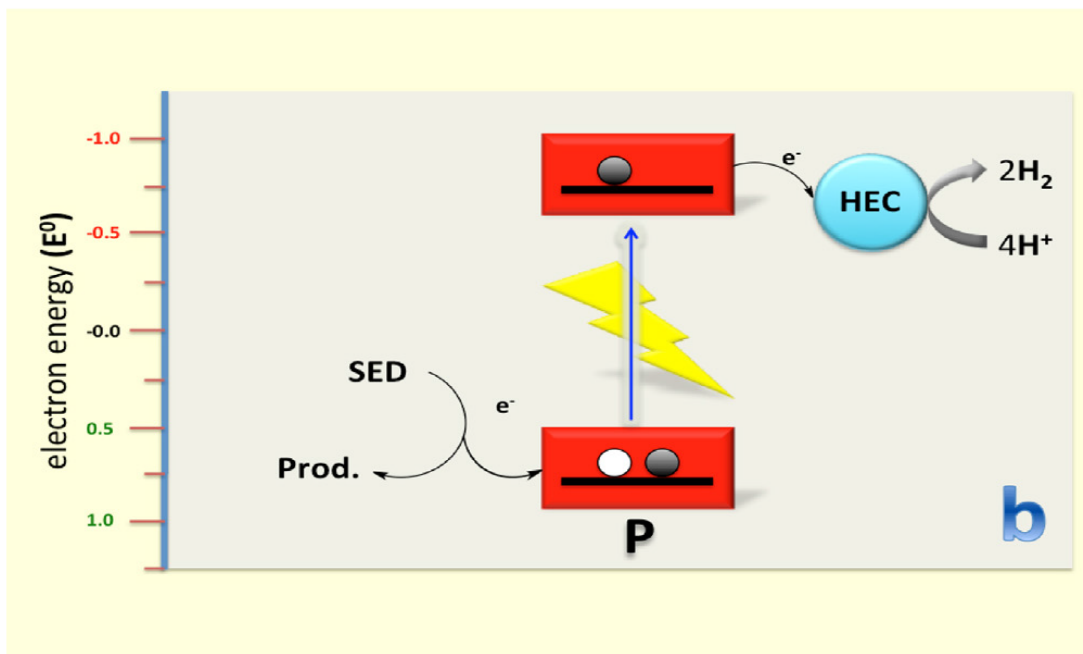
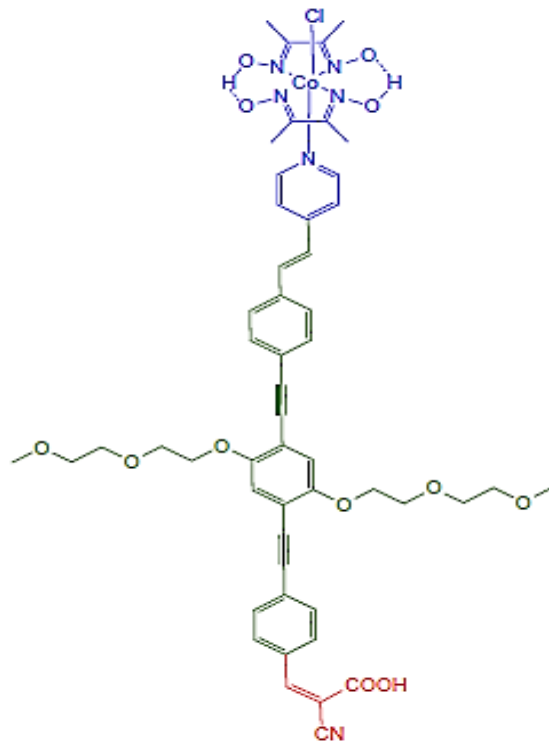
Η ένωση του φωτοευαισθητοποιητή αποτελείται από τρεις χαρακτηριστικές ομάδες ενώσεων. Τη μεταλλωμένη πορφυρίνη με ψευδάργυρο, για την απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας. Το μοριακό καλώδιο, για την γρήγορη μεταφορά των ηλεκτρονίων από την πορφυρίνη προς μια ομάδα πρόσδεσης με το TiO_2 . Η πρόσδεση με το TiO_2 πραγματοποιείται μέσω μιας ομάδας κυανοξικού οξέος. Επίσης, για τη γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων, το μοριακό καλώδιο περιέχει συζυγία διπλών αλλά και τριπλών δεσμών.

Ο καταλύτης αποτελείται από ομάδα κυανοξικού οξέος, το ίδιο μοριακό καλώδιο του φωτοευαισθητοποιητή και μία κοβαλοξίμη. Στη συνέχεια, στόχος είναι η μελέτη των δύο ουσιών στη φωτοκαταλυτική παραγωγή μοριακού υδρογόνου.

Φωτοευαισθητοποιητής:

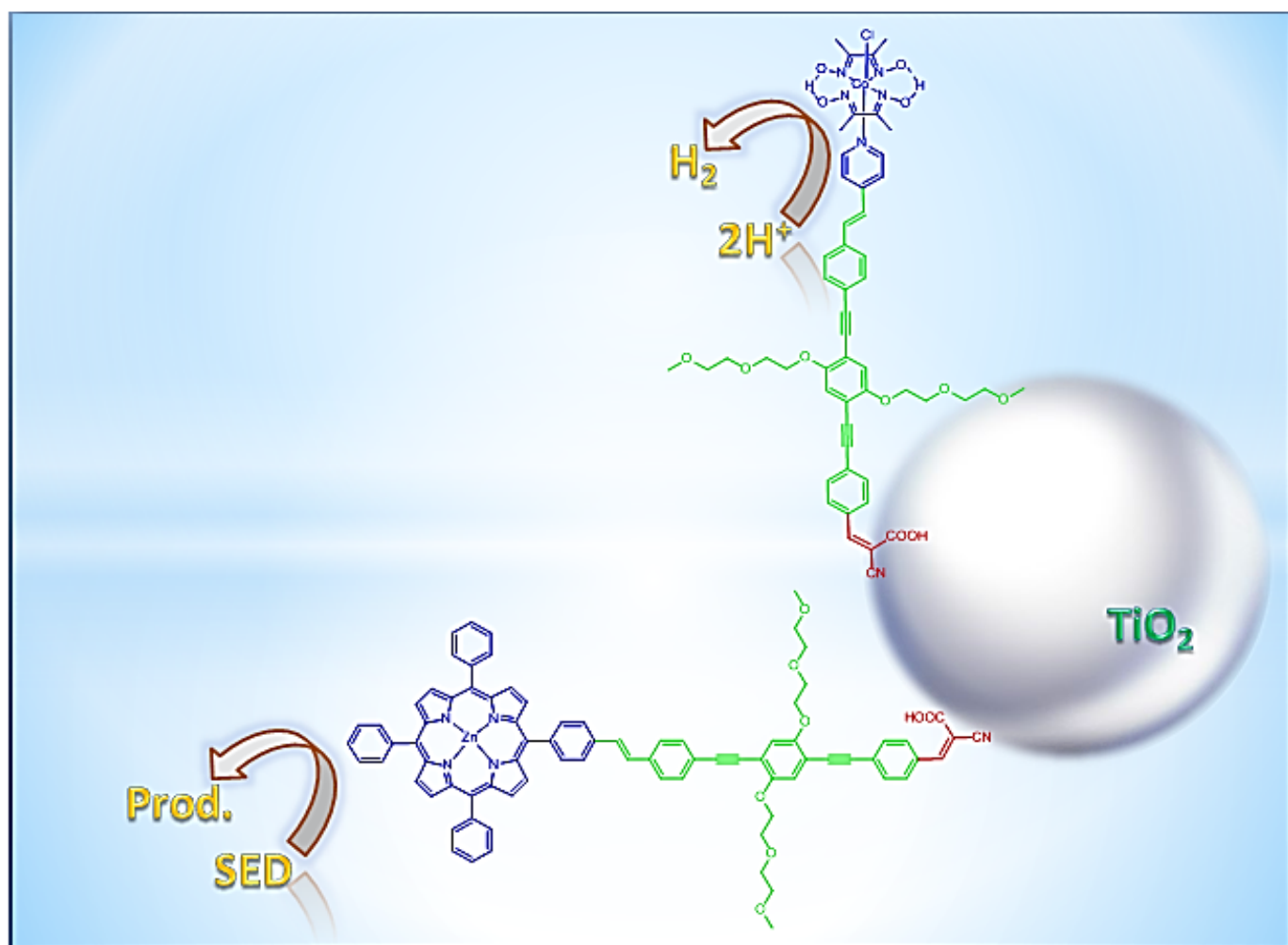


Καταλύτης:



P: φωτοευαισθητοποιητής

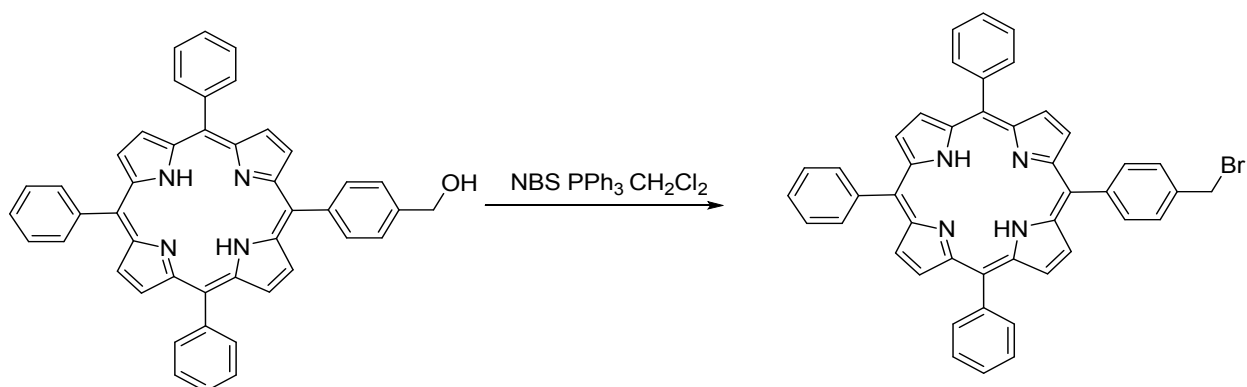
HEC: καταλύτης



Συνθετικές Πορείες

Σύνθεση φωτοευαίσθητοποιητή

❖ Σύνθεση TPP-Br



Αντιδραστήρια/Ποσότητες

Αντιδραστήρια	MW (gr/mol)	d (gr/mol)	m (gr)	V (ml)	n (mmol)	Eq
TPP-OH	644,76	-	0.0322	-	0.05	1
NBS	177.99	-	0.0622	-	0.35	6
DCM	-	-	-	10	-	-
PPh ₃	262.29	-	0.0970	-	0.37	6.1

Πειραματική Διαδικασία

Σε σφαιρική φιάλη των 50ml τοποθετείται μαγνητάκι ανάδευσης, στρόφιγγα και η ποσότητα της πορφυρίνης. Στη συνέχεια, τοποθετείται η ποσότητα του NBS και της φωσφίνης. Η φιάλη τοποθετείται στον απαγωγό και ανοίγεται το κενό. Έπειτα, κλείνεται το κενό και ανοίγεται η παροχή αερίου Ar, το οποίο κλείνεται και ανοίγεται εκ νέου το κενό. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για τρεις φορές. Στη φιάλη προστίθεται η ποσότητα του διαλύτη και κλείνεται με septum. Η φιάλη τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως με πάγο. Ο πάγος ανανεώνεται σε τακτά χρονικά

διαστήματα για να παραμείνει σταθερή η θερμοκρασία. Η αντίδραση αφήνεται overnight.

Μετά το πέρας της αντίδρασης προστίθεται στη φιάλη NaHCO_3 για την εξουδετέρωση του βασικού περιβάλλοντος και πραγματοποιείται εκχύλιση με τη διαχωριστική χοάνη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για τρεις φορές. Ακολουθούν δύο εκχυλίσεις της οργανικής φάσης με νερό για να διωχθούν τυχόν άλατα. Το διάλυμα συμπυκνώνεται σε rotary evaporator. Στη συνέχεια, ακολουθεί χρωματογραφία στήλης με διαλύτη έκλουσης DCM. Το επιθυμητό προϊόν συλλέγεται και συμπυκνώνεται.

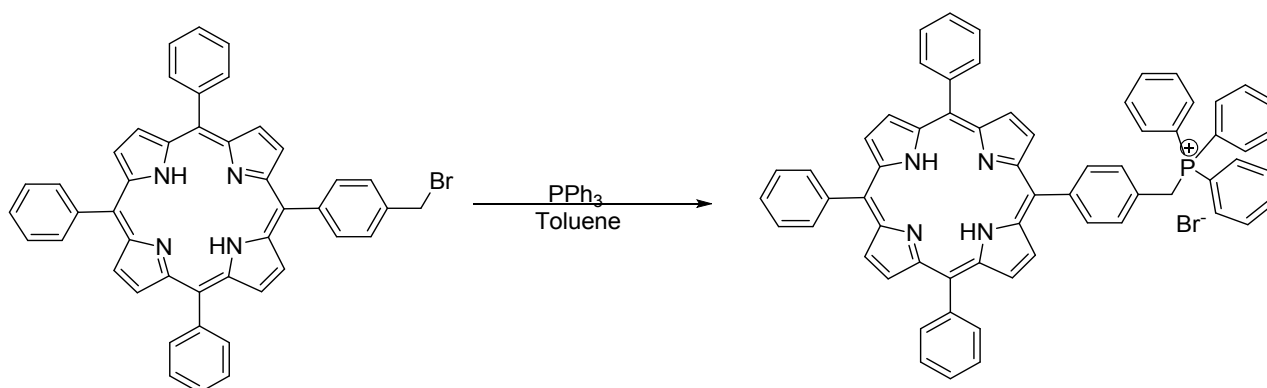
$m_{\text{product}} = 0,03 \text{ gr}$

απόδοση = 98%

Λήφθησαν:

- ✓ IR
- ✓ Maldi-Tof
- ✓ NMR³⁰⁰ με διαλύτη CDCl_3
- ✓ Life time
- ✓ Φθορισμός
- ✓ UV

❖ Σύνθεση $\text{TPP-P(Ph)}_3\text{Br}$



Αντιδραστήρια/Ποσότητες

Αντιδραστήρια	MW (gr/mol)	d (gr/mol)	m (gr)	V (ml)	n (mmol)	Eq
TPP-Br	707.66	-	0.03	-	0.0424	1
PPh ₃	262.29	-	0.0333	-	0.01272	3
Toluene	-	-	-	10	-	-

Πειραματική Διαδικασία

Σε σφαιρική δίλιμη φιάλη των 50ml τοποθετείται η ποσότητα της πορφυρίνης, της φωσφίνης και του τολουολίου. Στη συνέχεια, κάτω από τον απαγωγό εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και η φιάλη τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο πάνω σε θερμαντική πλάκα. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 110°C. Μετά το πέρα των τριών ωρών στη θέρμανση αφαιρέθηκε η σφαιρική φιάλη από το ελαιόλουτρο ώστε να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εν συνεχεία, τοποθετείται σε παγόλουτρο με σκοπό να ψυχθεί.

Ο καθαρισμός της ένωσης γίνεται μέσω διήθησης σε μικρό χωνί Buchner με διαλύτη το τολουόλιο και με λίγη ποσότητα διαιθυλεθέρα.

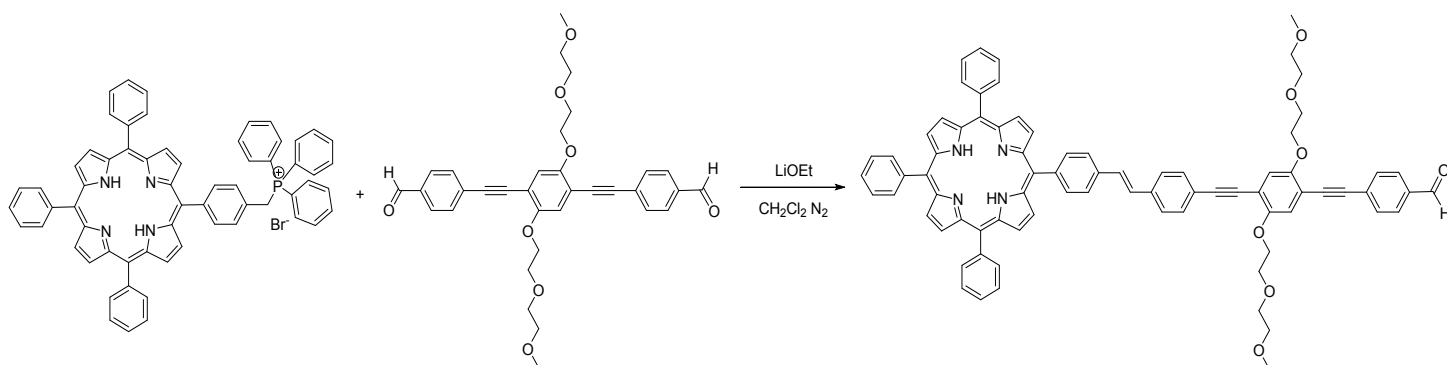
$$m_{\text{product}} = 0,018 \text{ gr}$$

$$\text{απόδοση} = 43\%$$

Λήφθησαν:

- ✓ IR
- ✓ Maldi-Tof
- ✓ NMR³⁰⁰ με διαλύτη CDCl₃
- ✓ Life time
- ✓ Φθορισμός
- ✓ UV

❖ Σύνθεση της TPP-aldehyde



Αντιδραστήρια/Ποσότητες

Αντιδραστήρια	MW (gr/mol)	d (gr/mol)	m (gr)	V (ml)	n (mmol)	Eq
Πορφυρίνης	969.9	-	0.03	-	0.0309	1
Αλδεύδη	570.6	-	0.03	-	0.0309	1
LiOEt	52.0	-	0.0016	80 μl	0.0309	1
DCM	-	-	-	40		

Πειραματική Διαδικασία

Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 100ml προστίθεται μαγνητάκι ανάδευσης και την ποσότητα της αλδεύδης και της πορφυρίνης. Έπειτα, προσαρμόζεται στη σφαιρική φιάλη κάθετος και πλευρικός ψυκτήρας. Στο κάθετο ψυκτήρα εφαρμόζεται προσθετικός σωλήνας κενού με στρόφιγγα. Στο εσωτερικό της φιάλης δημιουργείται περιβάλλον κενού μέσω του πλευρικού ψυκτήρα. Έπειτα, η φιάλη γεμίζεται με αέριο N₂. Η εναλλαγή κενού-αερίου επαναλαμβάνεται για τρεις φορές. Όταν ανοιχθεί το αέριο προστίθεται το DCM και το LiOEt (σταγδόν). Η αντίδραση αφήνεται overnight και σε θερμοκρασία δωματίου.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, προστίθενται λίγες σταγόνες HCl με σκοπό να πρωτονιωθεί το αιθοξύδιο. Έπειτα, προστίθεται αρκετή ποσότητα νερού και

πραγματοποιούνται εκχυλίσεις. Η οργανική φάση τοποθετείται σε rotary evaporator με σκοπό την απομάκρυνση του διαλύτη.

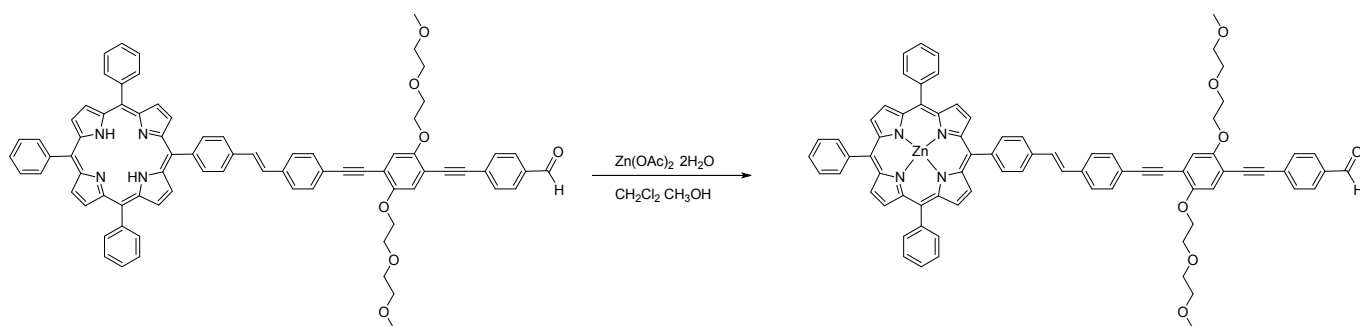
Ο διαχωρισμός του επιθυμητού προϊόντος από προσμίξεις πραγματοποιείται με χρωματογραφία στήλης με σύστημα διαλυτών DCM : EtOH σε αναλογία 99:1 %. Το σύστημα διαλυτών κατά την χρωματογραφία έγινε σταδιακά πολικότερος.

Απόδοση = 32%

Λήφθησαν:

- ✓ IR
- ✓ Maldi-Tof
- ✓ NMR³⁰⁰ με διαλύτη CDCl₃
- ✓ Life time
- ✓ Φθορισμός
- ✓ UV

❖ Μετάλλωση της TPP-CH₂-aldehyde



Αντιδραστήρια/Ποσότητες

Αντιδραστήρια	MW (gr/mol)	d (gr/mol)	m (gr)	V (ml)	n (mmol)	Eq
Πορφυρίνης		-	0.1	-		1
Zn(OAc) ₂	219.50	-				10

Πειραματική Διαδικασία

Σε σφαιρική φιάλη των 250ml τοποθετείται η ποσότητα της πορφυρίνης, η οποία έχει διαλυθεί σε λίγη ποσότητα DCM, και η ποσότητα του οξικού ψευδαργύρου η οποία έχει προηγουμένως διαλυθεί σε μικρή ποσότητα μεθανόλης. Η φιάλη κλείνεται με πόμα και αφήνεται σε ανάδευση overnight.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με NaHCO_3 και με απιονισμένο ύδωρ. Η οργανική φάση τοποθετείται σε rotary evaporator.

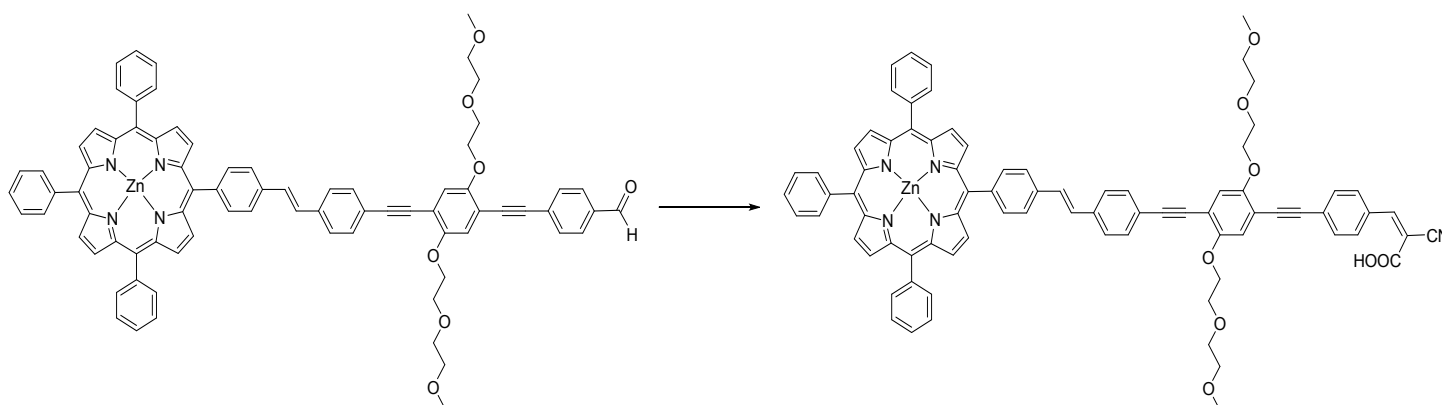
Η ουσία τοποθετείται σε κλώνα χρωματογραφίας με διαλύτη DCM. Έπειτα, ο διαλύτης άλλαξε και χρησιμοποιήθηκε σύστημα $\text{MeOH} : \text{DCM}$ σε αναλογία 0,2 : 99,8 %.

Απόδοση = 90%

Λήφθηκαν:

- ✓ IR
- ✓ Maldi-Tof
- ✓ NMR³⁰⁰ με διαλύτη CDCl_3
- ✓ Life time
- ✓ Φθορισμός
- ✓ UV

❖ Σύνθεση της TPP(Zn)-dz-C(CN)(COOH)



Αντιδραστήρια/Ποσότητες

Αντιδραστήρια	MW (gr/mol)	d (gr/mol)	m (gr)	V (μl)	n (mmol)	Eq
Πορφυρίνης	1244,74	-	0.004	-	0.0321	1
Κυανοξικό οξύ	85,06	-	0.0164	-	0.1928	6
Πιπεριδίνη	-	-	-	1.5	-	-
THF	-	-	-	2 ml	-	-

Πειραματική Διαδικασία

Σε δίλαμνη σφαιρική φιάλη των 10ml τοποθετείται η πορφυρίνη, η ποσότητα του διαλύτη και μαγνητάκι ανάδευσης. Στη συνέχεια, τοποθετείται το κυανοξικό οξύ. Η φιάλη τοποθετείται στη θερμαντική πλάκα με το ένα στόμιο να έχει κάθετο ψυκτήρα ενώ μέσω του άλλου στομίου γίνεται bubbling με αέριο άζωτο. Επιπλέον, προστίθεται και η πιπεριδίνη. Η φιάλη αφήνεται σε συνθήκες reflux στους 60°C overnight. Η αντίδραση σκεπάζεται με αλουμινόχαρτο μέσα σε ελαιόλουτρο.

Η ουσία διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης με σύστημα διαλυτών DCM : EtOH 98:2 %.

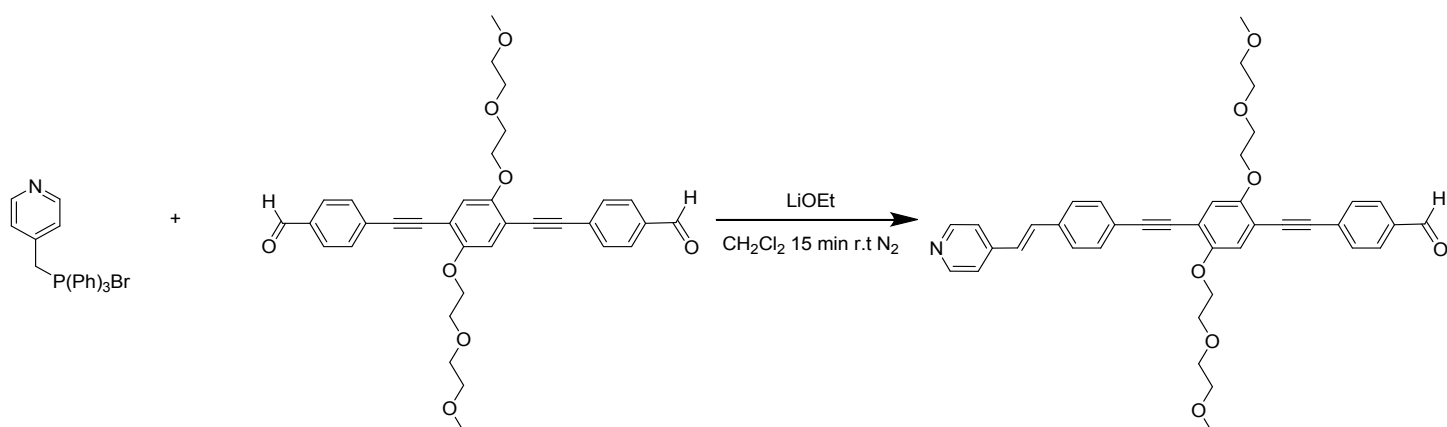
Απόδοση=65%

Λήφθηκαν:

- ✓ IR
- ✓ Maldi-Tof
- ✓ NMR³⁰⁰ με διαλύτη CDCl₃
- ✓ Life time
- ✓ Φθορισμός
- ✓ UV

Σύνθεση Καταλύτη

❖ Σύνθεση pyridine - aldehyde



Αντιδραστήρια/Ποσότητες

Αντιδραστήρια	MW (gr/mol)	d (gr/mol)	m (gr)	V (ml)	n (mmol)	Eq
Φωσφίνη	434,31	-	0,166	-	0.380	1
Αλδεύδη	570.62	-	0.216	-	0.380	1
Dry DCM	-	-	-	25	-	-
LiOEt	-	-	-	1	-	-

Πειραματική Διαδικασία

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250ml τοποθετείται οι ποσότητες της φωσφίνης και της αλδεύδης. Η φιάλη τοποθετείται υπο κενό και μετά υπό ροή αργού. Όταν το περιβάλλον κορεστεί σε αργό προστίθεται ο διαλύτης. Έπειτα, τοποθετείται το LiOEt. Η αντίδραση αφήνεται για δεκαπέντε λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου.

Μετά το πέρας της αντίδρασης προστίθεται ποσότητα HCl. Πραγματοποιούνται εκχυλίσεις με εκχυλίσεις με νερό και DCM.

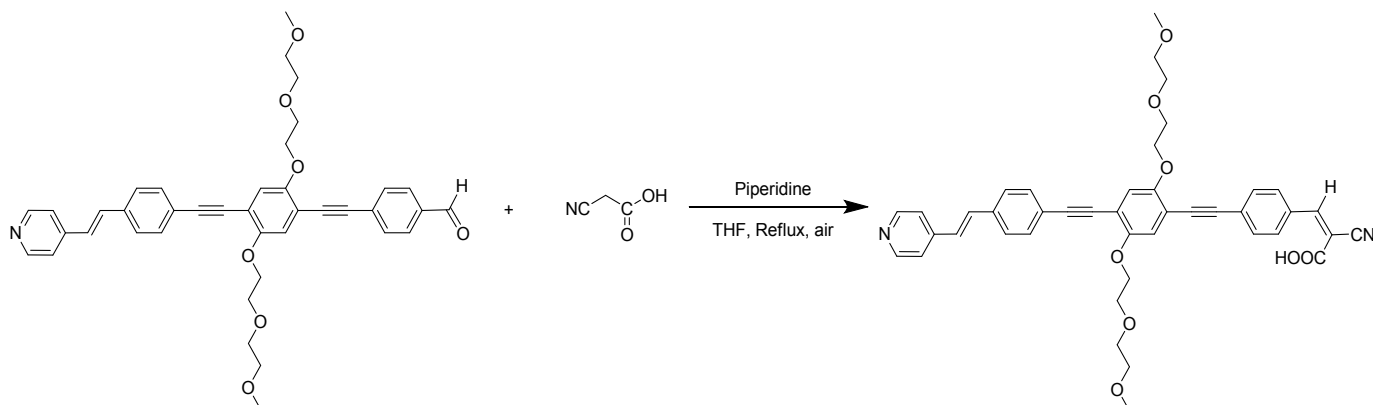
Για το διαχωρισμό του προϊόντος πραγματοποιείται χρωματογραφία στήλης με διαλύτη DCM. Στη συνέχεια, η στήλη διαρρέεται σταδιακά από σύστημα διαλυτών DCM:EtOH 99.5 : 0.5%.

Απόδοση=33%

Λήφθησαν:

- ✓ IR
- ✓ Maldi-Tof
- ✓ NMR³⁰⁰με διαλύτη CDCl₃
- ✓ Life time
- ✓ Φθορισμός
- ✓ UV

❖ Σύνθεση Co(dmgh)₂Cl-Pyridine-CN(COOH)



Αντιδραστήρια/Ποσότητες

Αντιδραστήρια	MW (gr/mol)	d (gr/mol)	m (gr)	V (ml)	n (mmol)	Eq
Αλδεύδη	645.74	-	0,0831	-	0.1287	1
Κυανοξικό οξύ	85.06	-	0.0657	-	0.7725	6
Πιπεριδίνη	-	-	-	6μl	-	-
THF	-	-	-	25	-	-

Πειραματική Διαδικασία

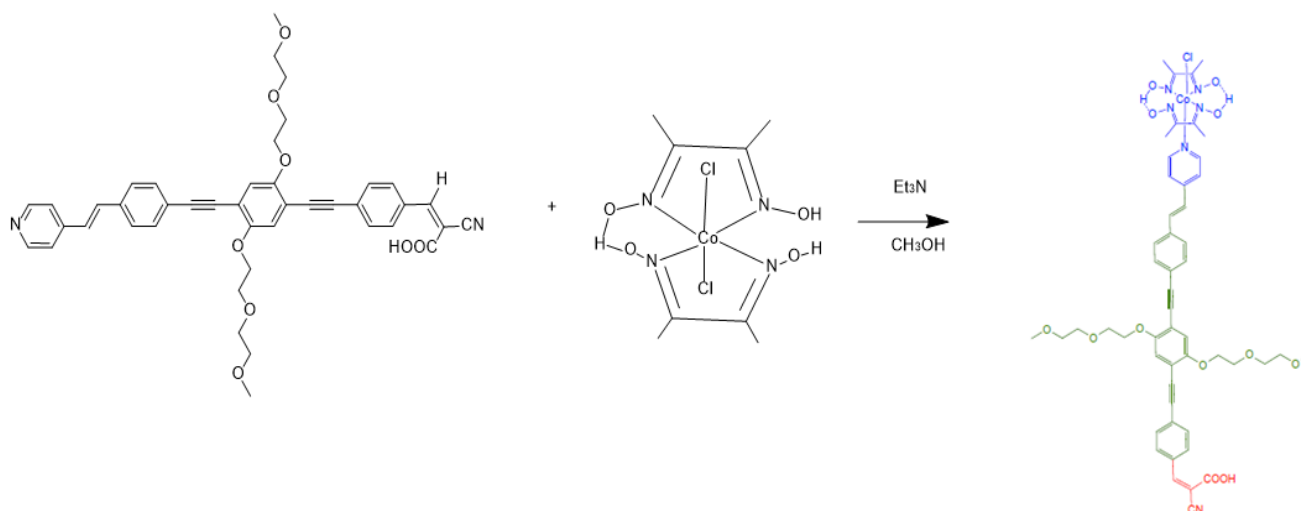
Σε σφαιρική δίκλιμη φιάλη των 10ml τοποθετούνται οι ποσότητες της αλδεύδης, του κυανοξικού οξέος και του διαλύτη. Η φιάλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο το οποίο είναι σε θερμαντική πλάκα. Το ένα στόμιο έχει κάθετο ψυκτήρα για συνθήκες reflux ενώ το άλλο περιέχει φυσητήρα για bubbling με αέριο άζωτο. Η φιάλη αφήνεται υπο ανάδευση στους 50°C για τέσσερις ώρες με αλουμινόχαρτο γύρω του.

Απόδοση = 96%

Λήφθησαν:

- ✓ IR
- ✓ Maldi-Tof
- ✓ NMR³⁰⁰ με διαλύτη CDCl₃
- ✓ Life time
- ✓ Φθορισμός
- ✓ UV

❖ Σύνθεση Co(dmgH)₂Cl-Pyridine-aldehyde-CN(COOH)



Αντιδραστήρια/Ποσότητες

Αντιδραστήρια	MW (gr/mol)	d (gr/mol)	m (gr)	V (ml)	n (mmol)	Eq
Πυριδίλο-κυανοξικό οξύ	712.79	-	0,0917	-	0.1287	1
Co(dmgh)(dmgh ₂)Cl ₂	361.07	-	0.0557	-	0.1544	1.2
Et ₃ N	101.19	0.728	0.0156	21.45μl	0.1544	1.2
CH ₃ OH	-	-	-	15	-	-

Πειραματική διαδικασία

Σε σφαιρική φιάλη των 50ml προστίθενται οι Co(dmgh)(dmgh₂)Cl₂ και ο διαλύτης. Η αντίδραση αφήνεται για λίγα λεπτά να αναδευτεί και να διαλυθεί η ποσότητα της κοβαλοξίμης. Έπειτα, προστίθεται οι ποσότητες του Et₃N και του πυριδίλο-κυανοξικού οξέος. Η αντίδραση αφήνεται για 3.5 ώρες υπο ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Η φιάλη καλύπτεται με αλουμινόχαρτο.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, πραγματοποιούνται εκχυλίσσεις με MeOH. Μετά από αρκετές εκχυλίσσεις πραγματοποιούνται εκχυλίσσεις με diethylether. Το στερεό αφήνεται να στεγνώσει υπό κενό στο χωνί.

Απόδοση= 38%

Λήφθησαν:

- ✓ IR
- ✓ Maldi-Tof
- ✓ NMR³⁰⁰ με διαλύτη CDCl₃
- ✓ Life time
- ✓ Φθορισμός
- ✓ UV

Πειράματα φωτοκαταλυτική παραγωγής υδρογόνου

Στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιείται ένας γυάλινος σωλήνας schlenk στον οποίο τοποθετείται το διάλυμα της αντίδρασης. Στη παρασκευή των διαλυμάτων χρησιμοποιείται πρότυπο υδατικό διάλυμα TEOA 10% v/v, ενώ το pH του ρυθμίζεται κάθε φορά με βάση τις απαιτήσεις του πειράματος στις τιμές 6, 7, 8 και 9 με λίγες σταγόνες πυκνού HCl. Η ακρίβεια του pH προσδιορίζεται με ηλεκτρονικό πεχάμετρο.

Η ποσότητα του φωτοευαισθητοποιητή και του καταλύτη που προστίθεται κάθε φορά είναι η ίδια. Σε προηγούμενα πειράματα προσδιορίστηκε πως τα mol του ευαισθητοποιητή και του καταλύτη στα οποία επάγεται η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου είναι στα 4×10^{-7} και 4.9×10^{-6} mol αντίστοιχα. Με βάση αυτά, προσδιορίζεται η ποσότητα των ουσιών που προστίθεται σε κάθε φιαλίδιο ως:

- ✓ $m_{\text{porphyrine}} = 1.5 \text{ mgr}$
- ✓ $m_{\text{cobaloxime}} = 5 \text{ mgr}$

Οι ποσότητες αυτές τοποθετούνται στο γυάλινο φιαλίδιο. Στη συνέχεια, προστίθεται διάλυμα 1:1 πρότυπο διάλυμα TEOA/ακετονιτρίλιο σε συνολικό όγκο 10ml. Σε κάθε pH προετοιμάζονται δύο φιαλίδια. Επιπλέον, ζυγίζονται και προστίθενται στο ένα φιαλίδιο που περιέχει το διάλυμα 50mg TiO_2 , ενώ στο άλλο φιαλίδιο δεν προστίθεται το TiO_2 .

Τα διαλύματα απαερώνονται για δέκα λεπτά σε αέριο άζωτο. Τελικό βήμα είναι η τοποθέτηση στο φιαλίδιο μικρό μαγνητάκι ανάδευσης και το κλείσιμο του φιαλιδίου με parafilm και septum.

Τα φιαλίδια τοποθετούνται στο σύστημα παραγωγής υδρογόνου με ενεργή τη λάμπα φωτός, η οποία εκπέμπει σε όλα τα μήκη κύματος του ορατού, και την ανάδευση.

Πειραματικά Αποτελέσματα

Οι νεοσυντιθέμενοι καταλύτης και ο φωτοευαισθητοποιητής μελετήθηκαν για την ικανότητα παραγωγή τους υδρογόνου. Η δοκιμές ήταν άκαρπες καθώς ο συνδυασμός τους δεν απέδωσε αποτελέσματα σε υδρογόνο.

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν ξεχωριστά ο καταλύτης και ο ευαισθητοποιητής με ενώσεις που απέδιδαν υδρογόνο.

Ο φωτοευαισθητοποιητής συνδυάστηκε με τον καταλύτη N-methylimidazole. Ο συνδυασμός των δυο ουσιών ήταν ανεπιτυχής.

Ο καταλύτης συνδυάστηκε μαζί με τον φωτοευαισθητοποιητή $[ZnTMpyP^{4+}]Cl_4$ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω. Οι τιμές αποτελούν το μέσο όρο τριών μετρήσεων.

- pH= 6

ml H ₂	5h	22h	44h
παρουσία TiO ₂	0.06454	plato	plato
απουσία TiO ₂	0.33561	plato	plato

TONs	5h	22h	44h
παρουσία TiO ₂	10	-	-
απουσία TiO ₂	50	-	-

- pH=7

ml H ₂	5h	22h	44h
παρουσία TiO ₂	0.09879	0.09152	plato
απουσία TiO ₂	0.39790	0.39526	plato

TONs	5h	22h	44h
παρουσία TiO ₂	15	14	-
απουσία TiO ₂	59	58	-

- pH=8

ml H ₂	5h	22h	44h
παρουσία TiO ₂	-	plato	plato
απουσία TiO ₂	0.05150	0.05188	plato

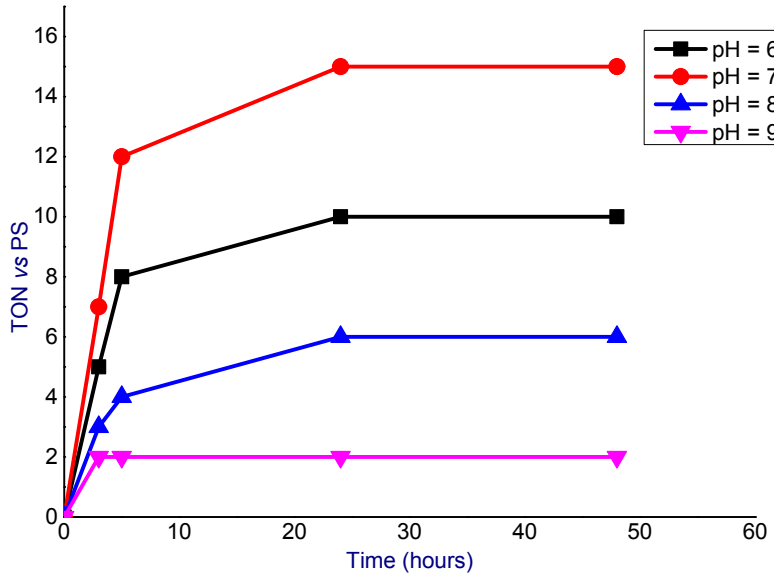
TONs	5h	22h	44h
παρουσία TiO ₂	15	-	-
απουσία TiO ₂	59	58	-

- pH= 9

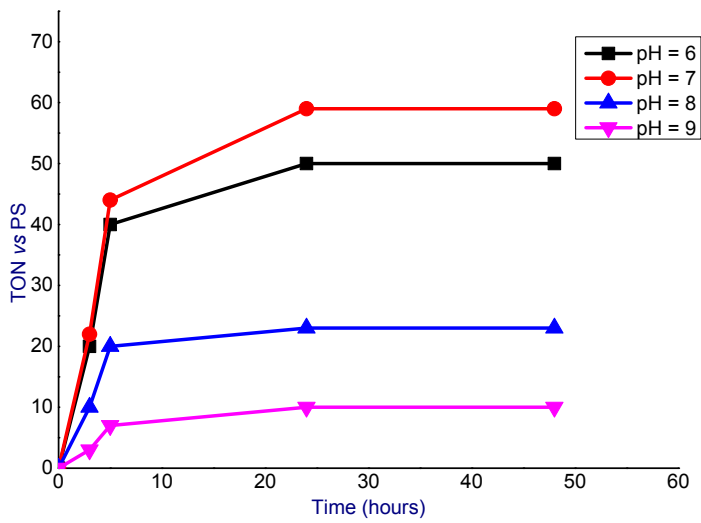
ml H ₂	5h	22h	44h
παρουσία TiO ₂	-	plato	plato
απουσία TiO ₂	0.04949	0.02679	plato

TONs	5h	22h	44h
παρουσία TiO ₂	15	-	-
απουσία TiO ₂	59	58	-

TMpyPZnCl₄ + Cobaloxime + TiO₂



TMpyPZnCl₄ + Cobaloxime



Συμπεράσματα

Από τα παραπάνω αποτελέσματα καταφαίνεται πως ο φωτοευαισθητοποιητής δεν είχε δραστικότητα σε κανέναν από τους δύο συνδυασμούς του που έγιναν και σαν αποτέλεσμα δεν απέδωσε μοριακό υδρογόνο.

Ο λόγος που ο φωτοευαισθητοποιητής παρεμποδίζει την παραγωγή υδρογόνου έγκειται στο μακρύ μοριακό καλώδιο. Το μοριακό καλώδιο με την εκτεταμένη συζυγία διπλών – τριπλών δεσμών δεν επέτρεπε στον φωτοευαισθητοποιητή, μετά την ακτινοβολήση του, να παραδώσει το ηλεκτρόνιο του στον καταλύτη. Το ηλεκτρόνιο παρέμενε "εγκλωβισμένο" εντός της συζυγίας. Σαν αποτέλεσμα, ο καταλύτης δεν πραγματοποιούσε την αναγωγή των πρωτονίων σε μοριακό υδρογόνο.

Ο καταλύτης ήταν λειτουργικός και έδωσε θετικά αποτελέσματα στην φωτοκαταλυτική παραγωγή μοριακού υδρογόνου. Τα βέλτιστα αποτελέσματα δόθηκαν στη τιμή του pH7, το οποίο συμφωνεί με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, και απουσία οξειδίου του τιτανίου.

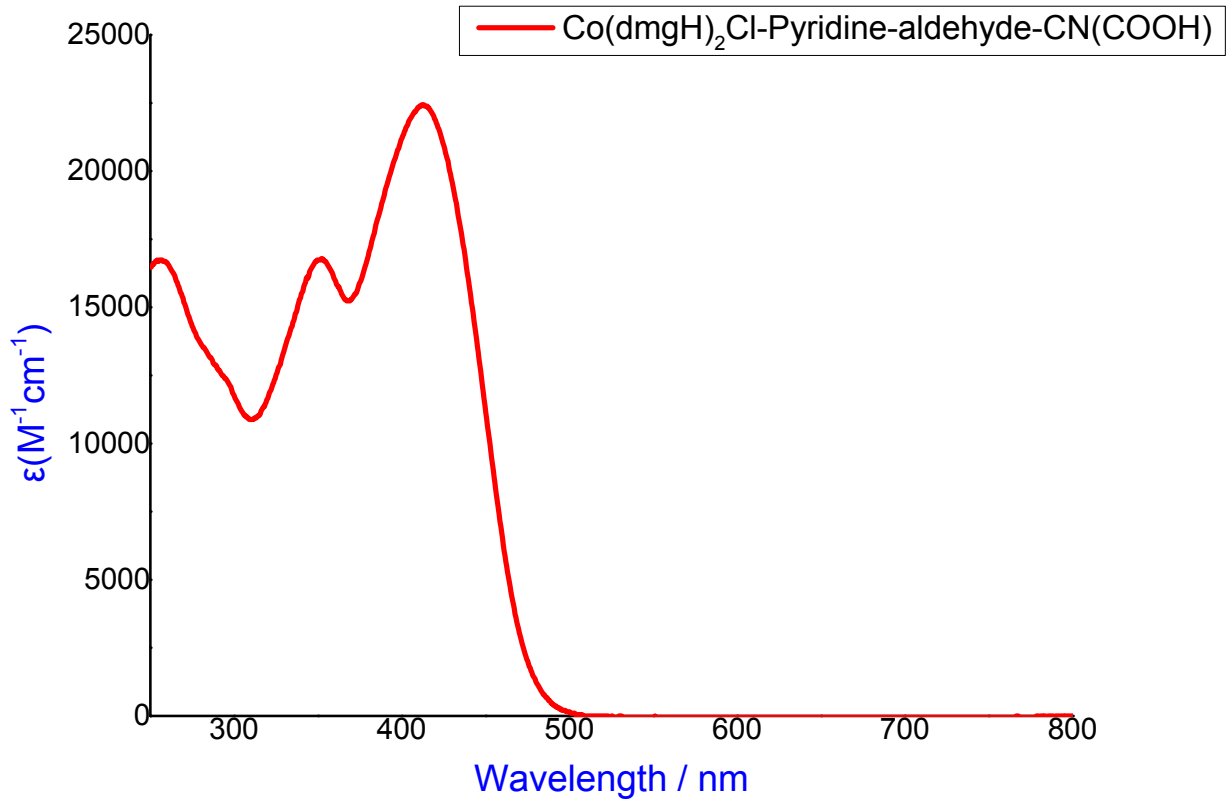
Βιβλιογραφία

1. Βιοχημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Jeremy M. Berg; John L. Tymoczko; Lubert Stryer
2. Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, John Mc Murry
3. Χημεία Ενώσεων Συναρμογής, εκδόσεις Ζήτη, Ιωάννης Τοσσίδης
4. Βιοανόργανη Χημεία, εκδόσεις Ζήτη, Δημήτρης Κεσίσογλου; Γεώργιος Ψωμάς
5. Huber, R., *A structural basis of light energy and electron transfer in biology. EMBO J.*, **1989**, 8, 2125-2147.
6. Kellett, M. R. ; Thomas G. Spiro. T. G ; *Inorg. Chem.*, **1985**, 24 (15), pp 2373–2377
7. Blankenship, R. E., *Molecular Mechanisms of Photosynthesis. Blackwell Science: 2002.*
8. Lazarides T. ; Delor M ; Sazanovich V. I. ; McCormick T. M. ; Georgakaki I. ; Charalambidis G. ; Weinstein J. A.; Coutsolelos A. C. ; *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 521-523
9. <https://books.google.gr/books?id=m4m6CgAAQBAJ&pg=RA3-PA228&lpg>
10. Lewis, N.S. , *Toward Cost-Effective Solar Energy Use, Science*, **2007**, 315, 798-801
11. <http://macromol.sbcs.qmul.ac.uk/oldsite/psIIimages/oxygenicphotosynthmode1.html>
12. Lazarides, T.; McCormick, T.; Du, P.; Luo, G.; Lindley, B.; Eisenberg, R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 9192.

Παράρτημα

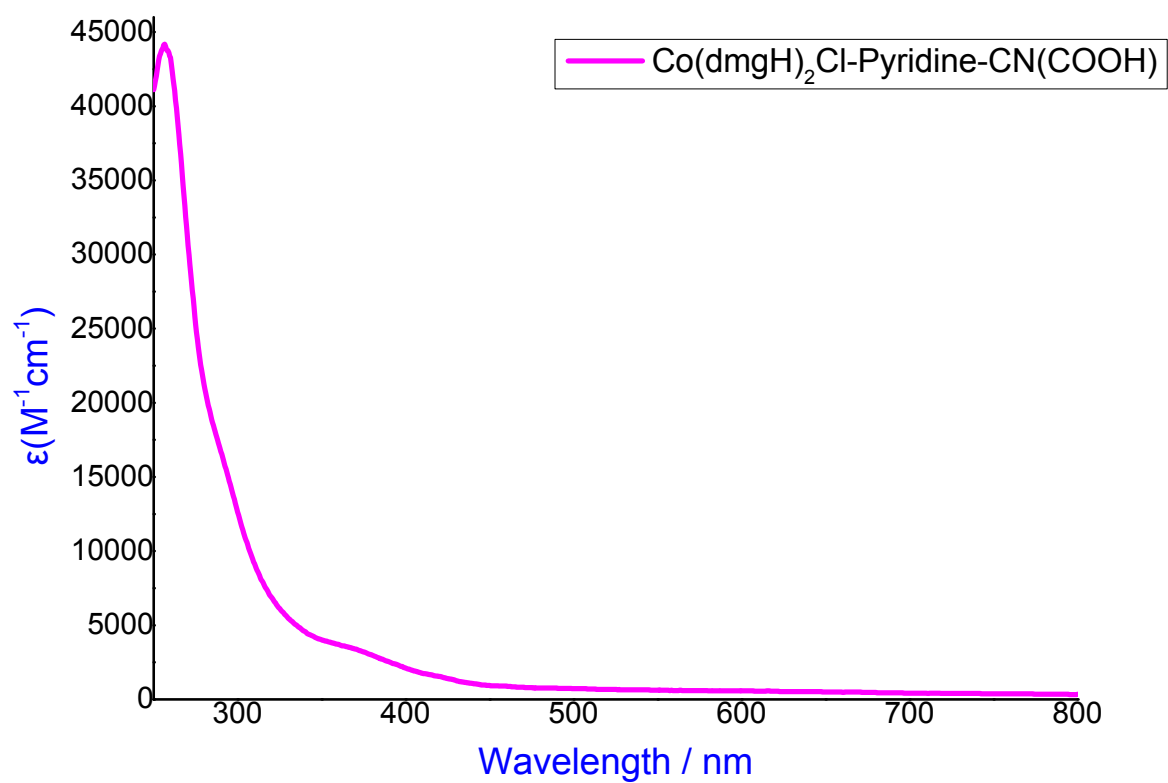
Φάσματα UV-Vis

Co(dmgh)₂Cl-Pyridine-aldehyde-CN(COOH)



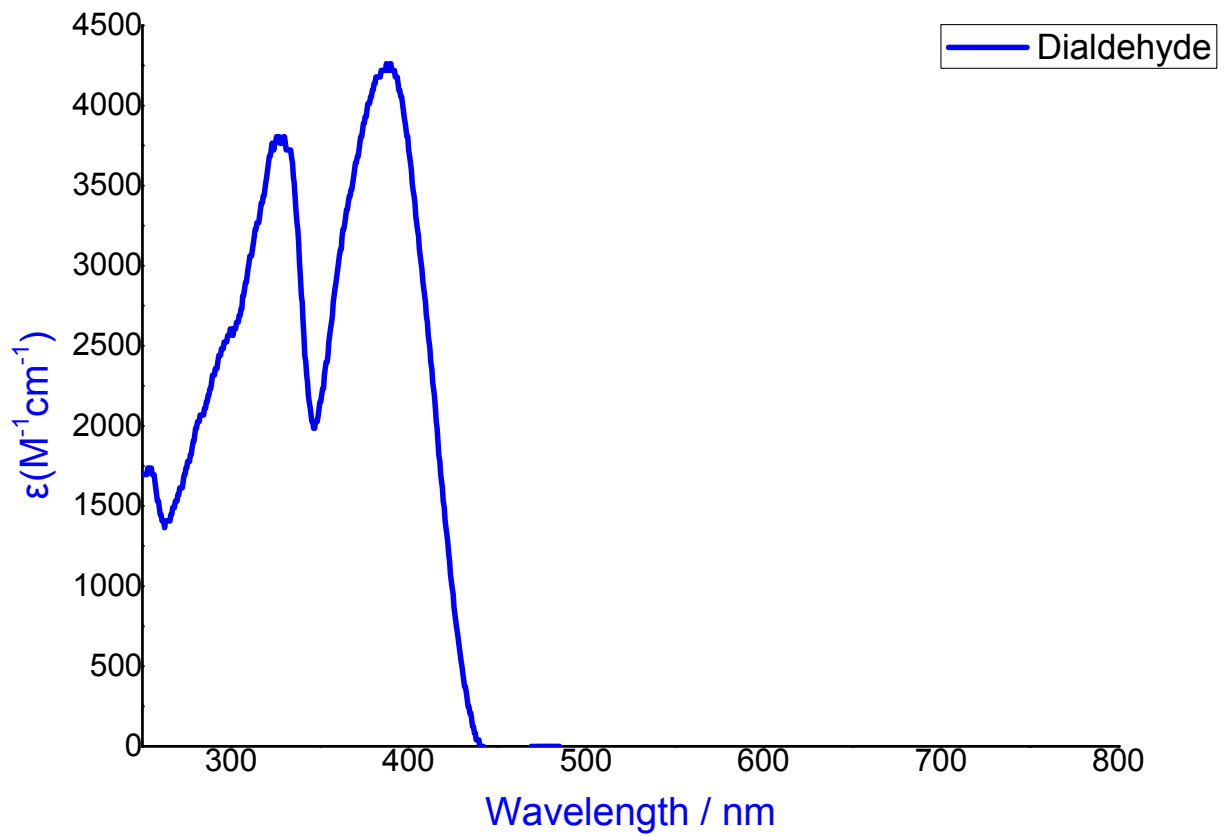
Διάγραμμα-01: UV-Vis φάσμα της ζένωσης Co(dmgh)₂Cl-Pyridine-aldehyde-CN(COOH) σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Co(dm_gH)₂Cl-Pyridine-CN(COOH)



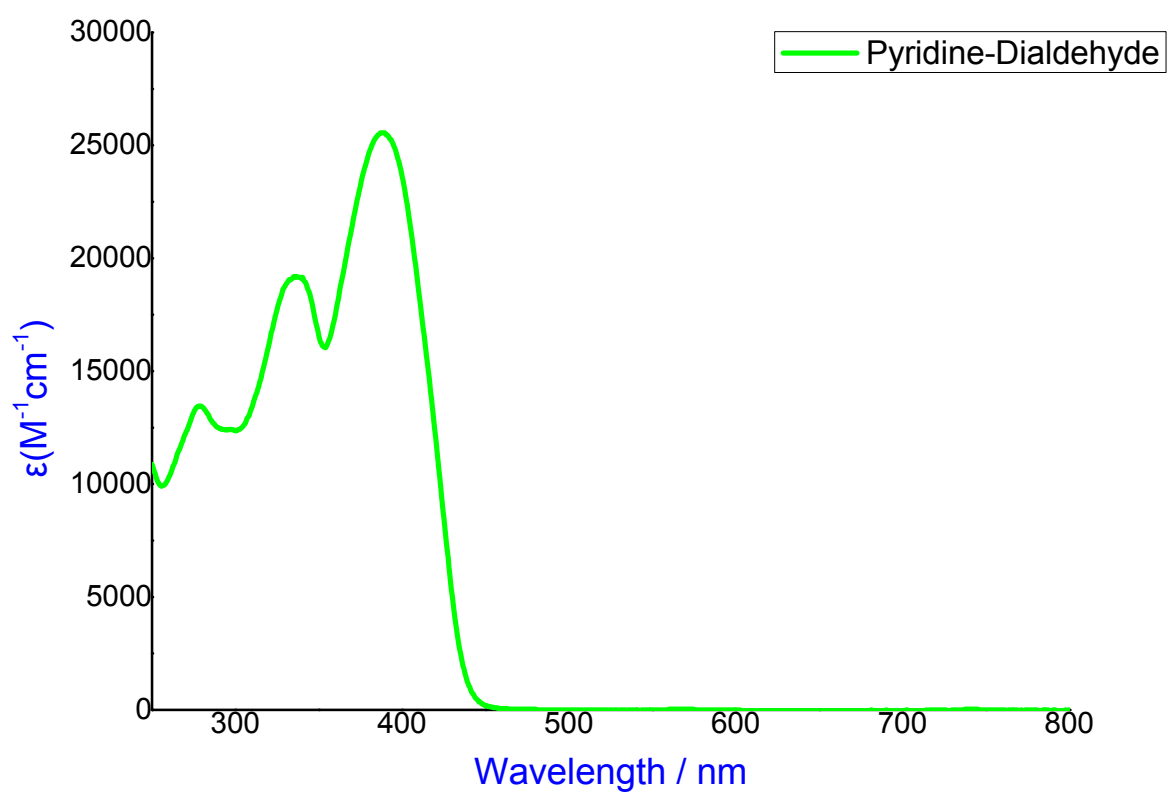
Διάγραμμα-02: UV-Vis φάσμα της ζένωσης **Co(dm_gH)₂Cl-Pyridine-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Dialdehyde



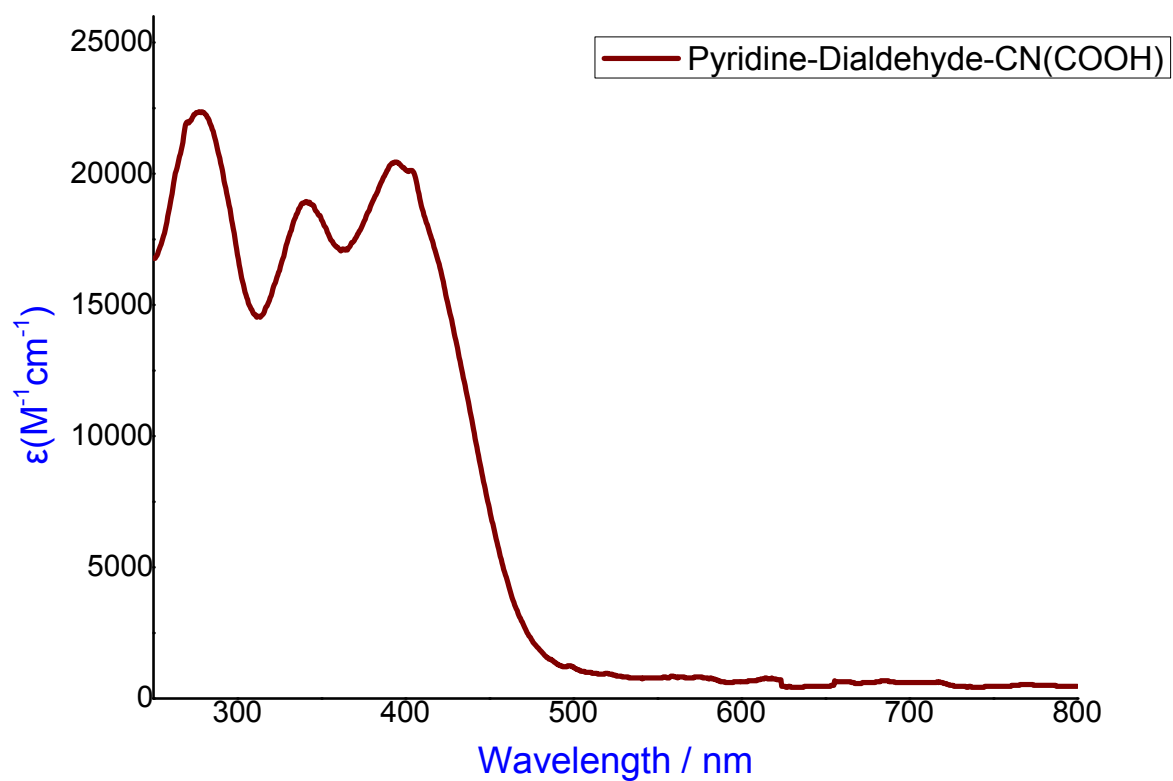
Διάγραμμα-03: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Dialdehyde** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

Pyridine-Dialdehyde



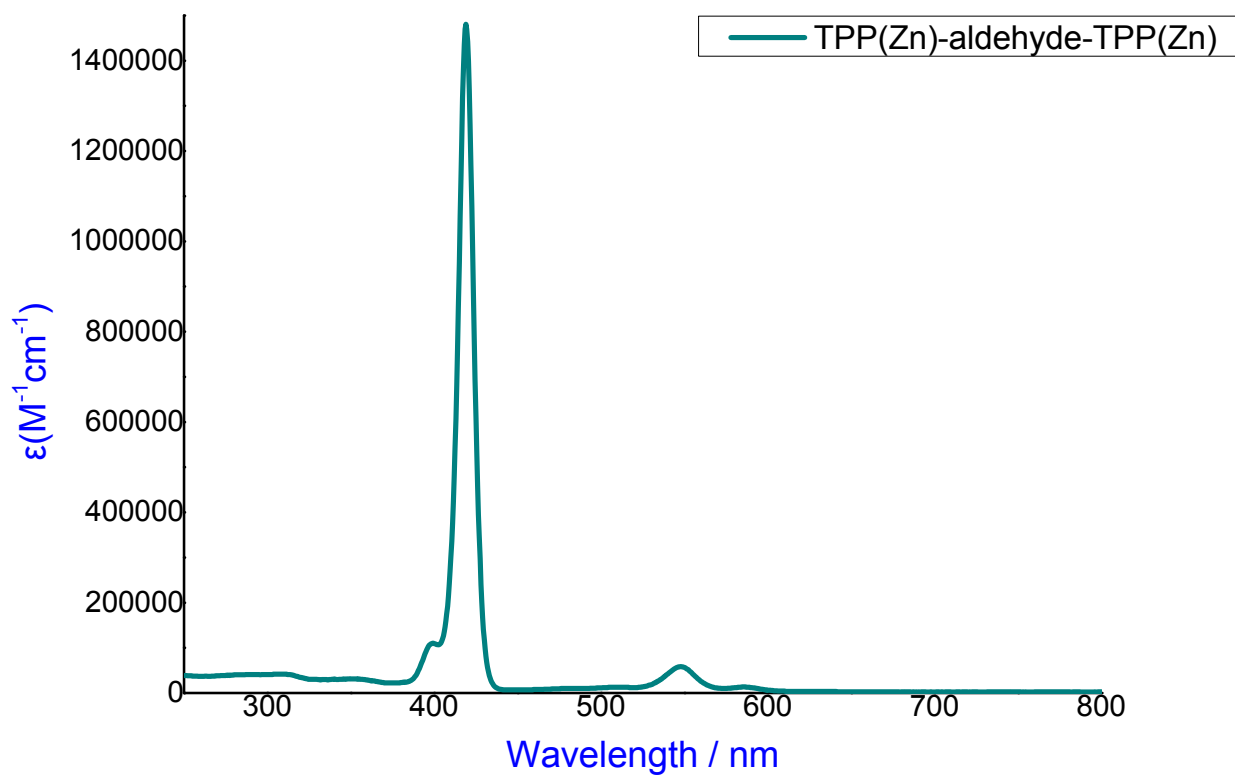
Διάγραμμα-04: UV-Vis φάσμα της ζένωσης Pyridine-Dialdehyde σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

Pyridine-Dialdehyde-CN(COOH)



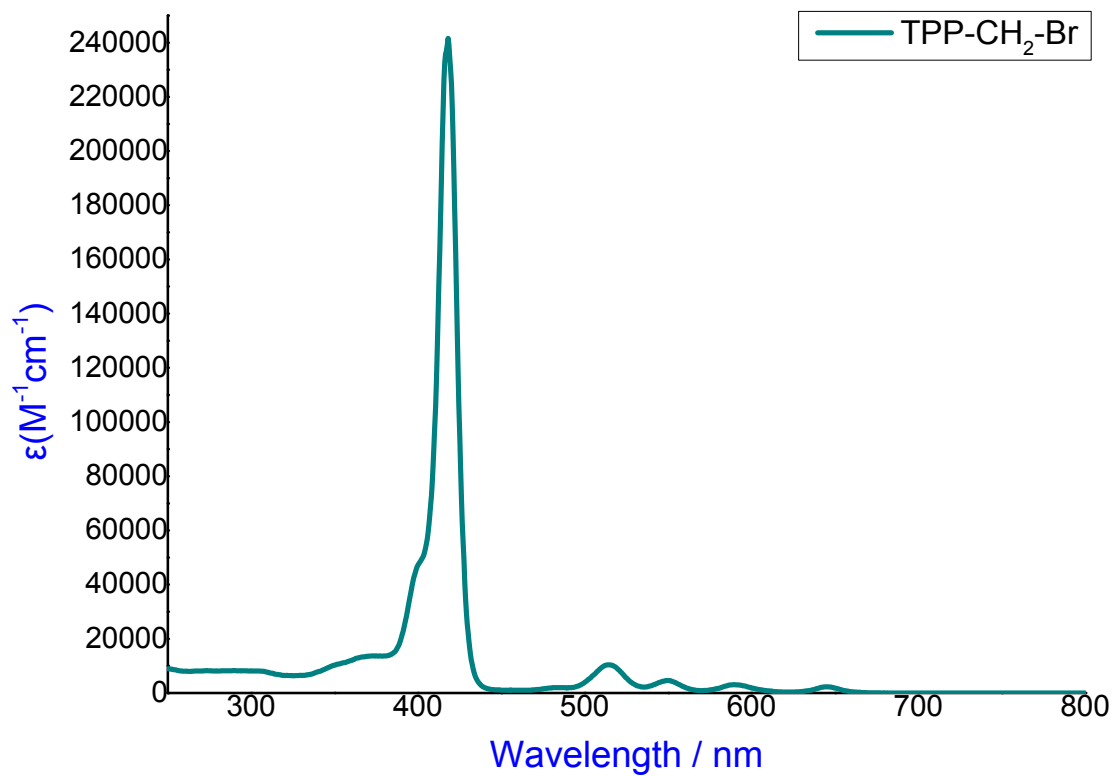
Διάγραμμα-05: UV-Vis φάσμα της ζένωσης **Pyridine-Dialdehyde-CN(COOH)** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

TPP(Zn)-aldehyde-TPP(Zn)



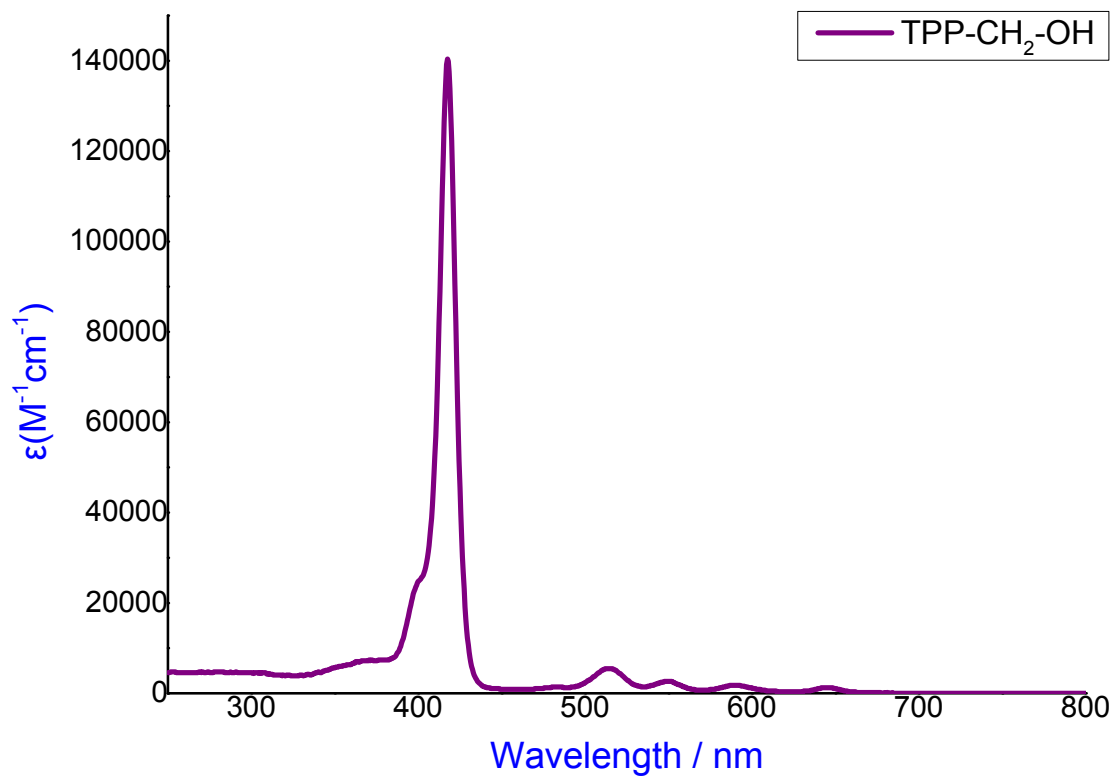
Διάγραμμα-06: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP(Zn)-aldehyde-TPP(Zn)** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

TPP-CH₂-Br



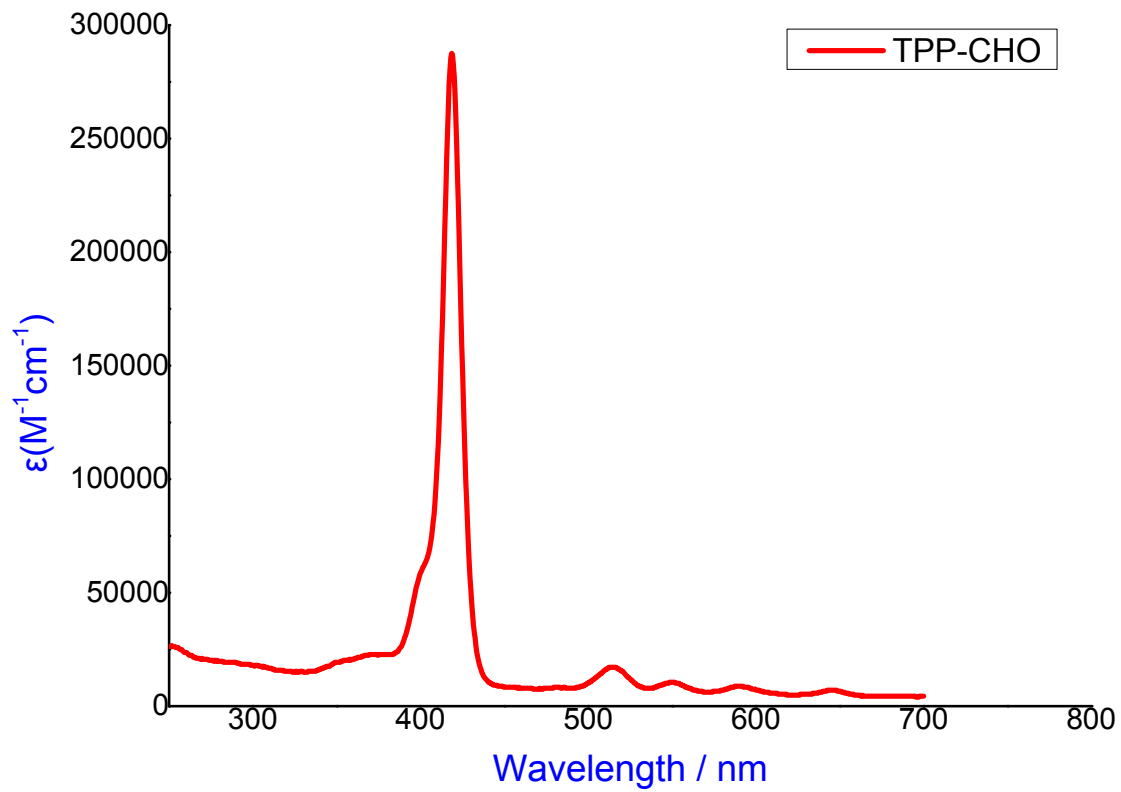
Διάγραμμα-07: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP-CH₂-Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

TPP-CH₂-OH



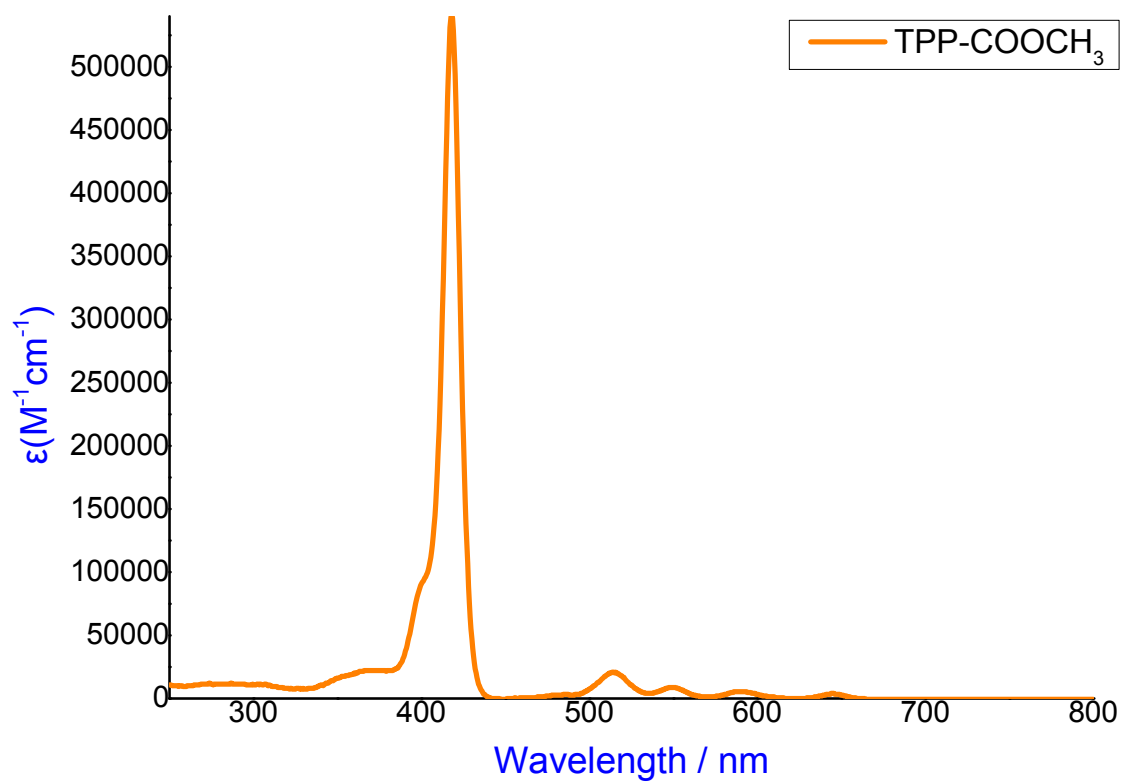
Διάγραμμα-08: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP-CH₂-OH** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

TPP-CHO



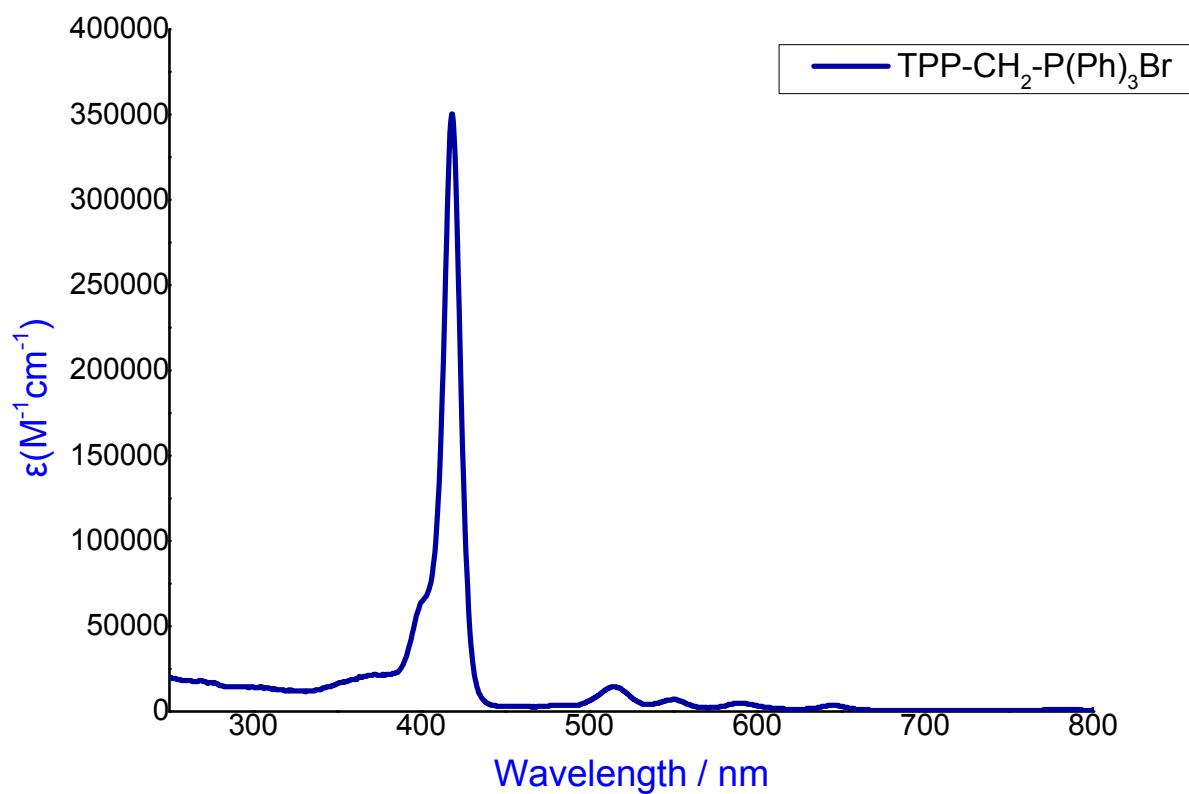
Διάγραμμα-09: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP-CHO** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

TPP-COOCH₃



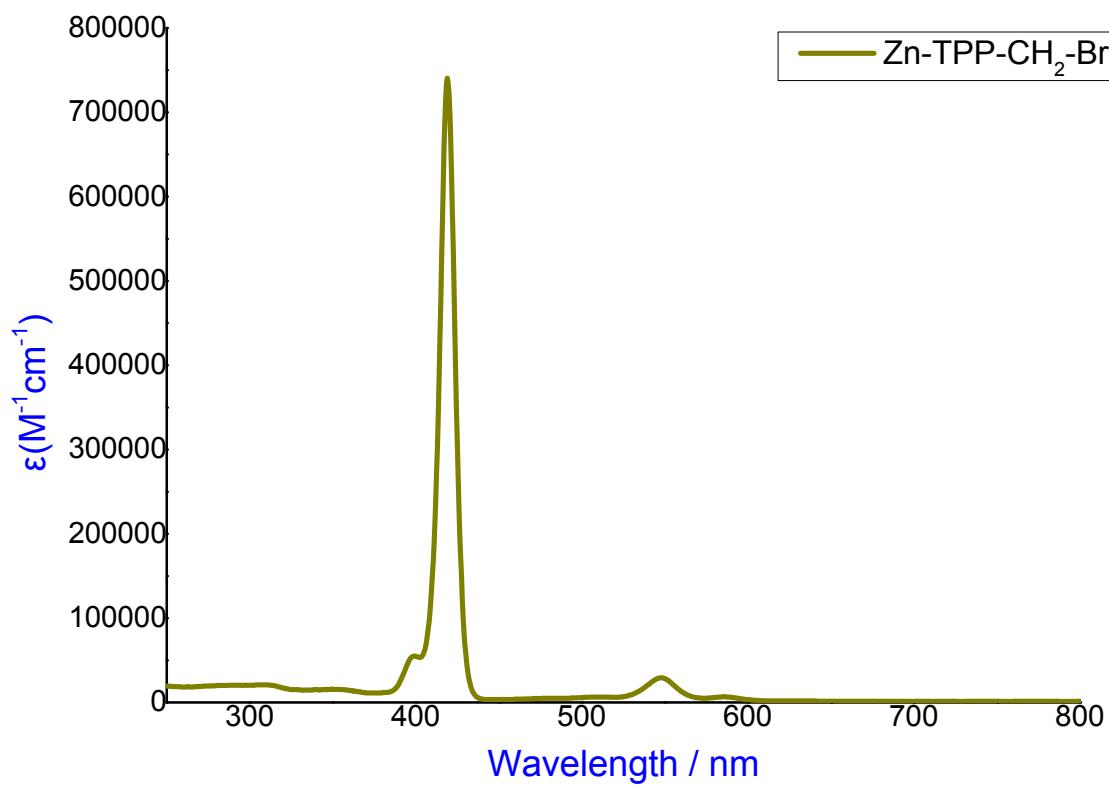
Διάγραμμα-10: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP-COOCH₃** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

TPP-CH₂-P(Ph)₃Br



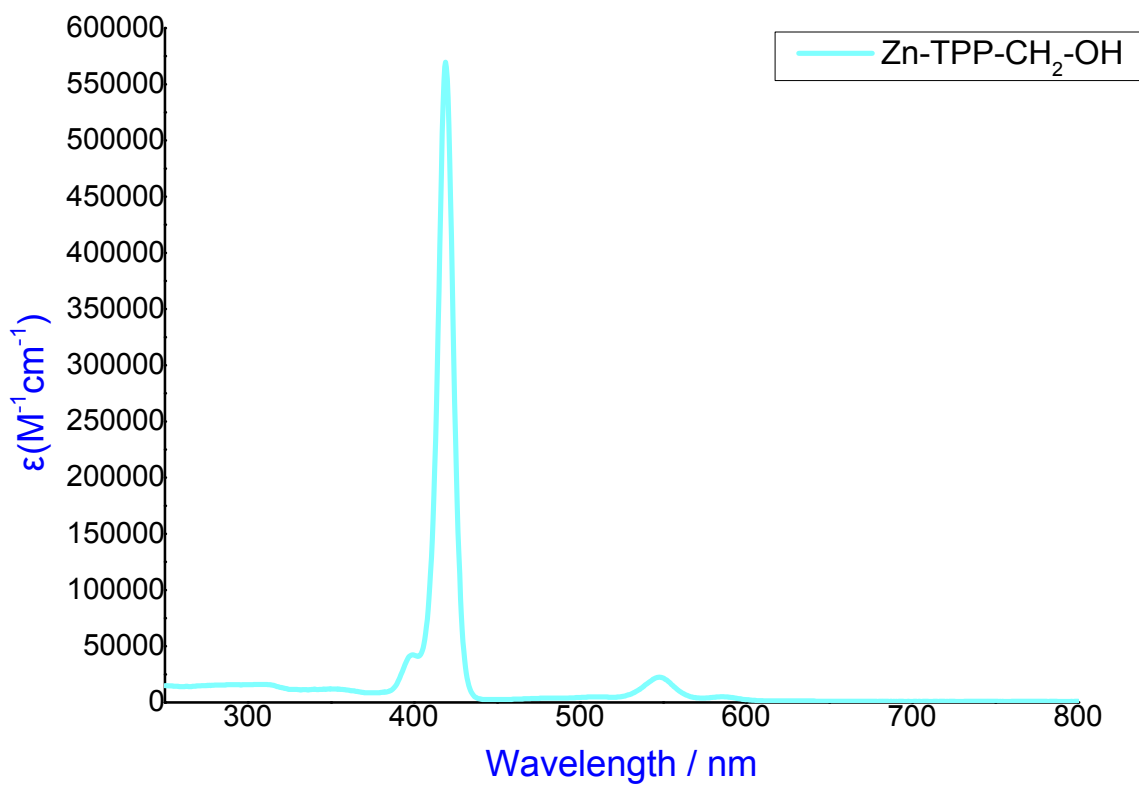
Διάγραμμα-11: UV-Vis φάσμα της ένωσης **TPP-CH₂-P(Ph)₃Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-CH₂-Br



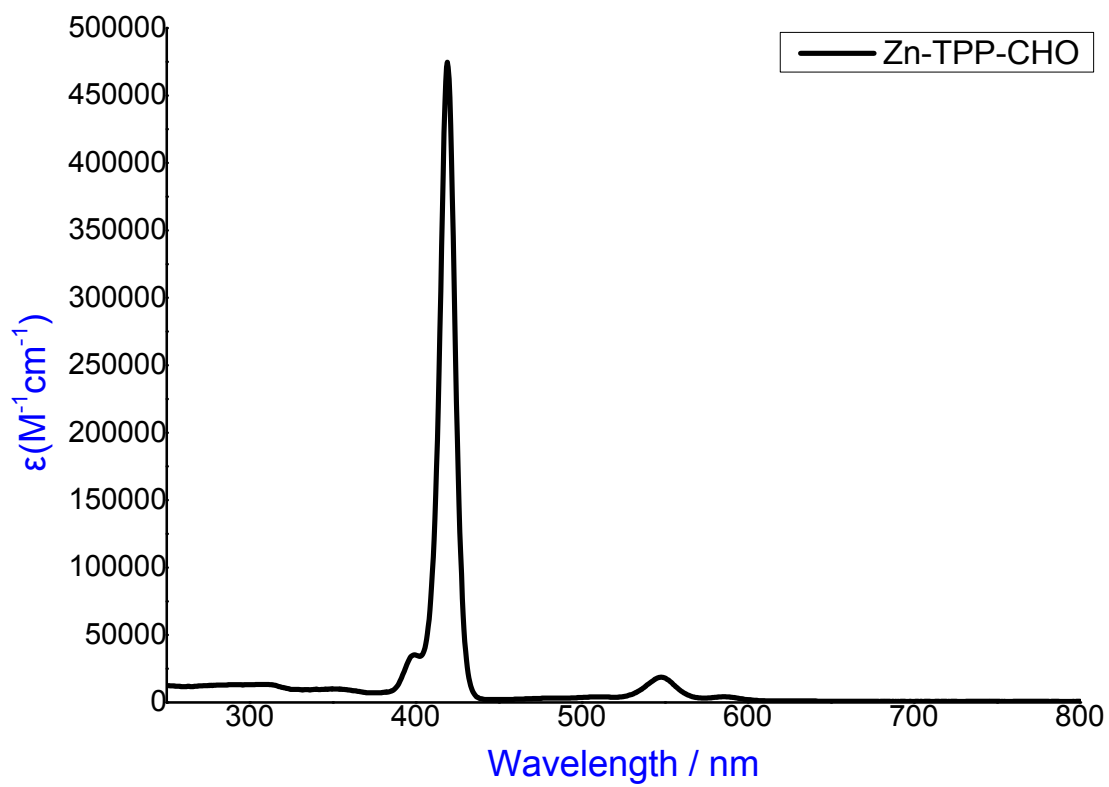
Διάγραμμα-12: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-CH₂-Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-CH₂-OH



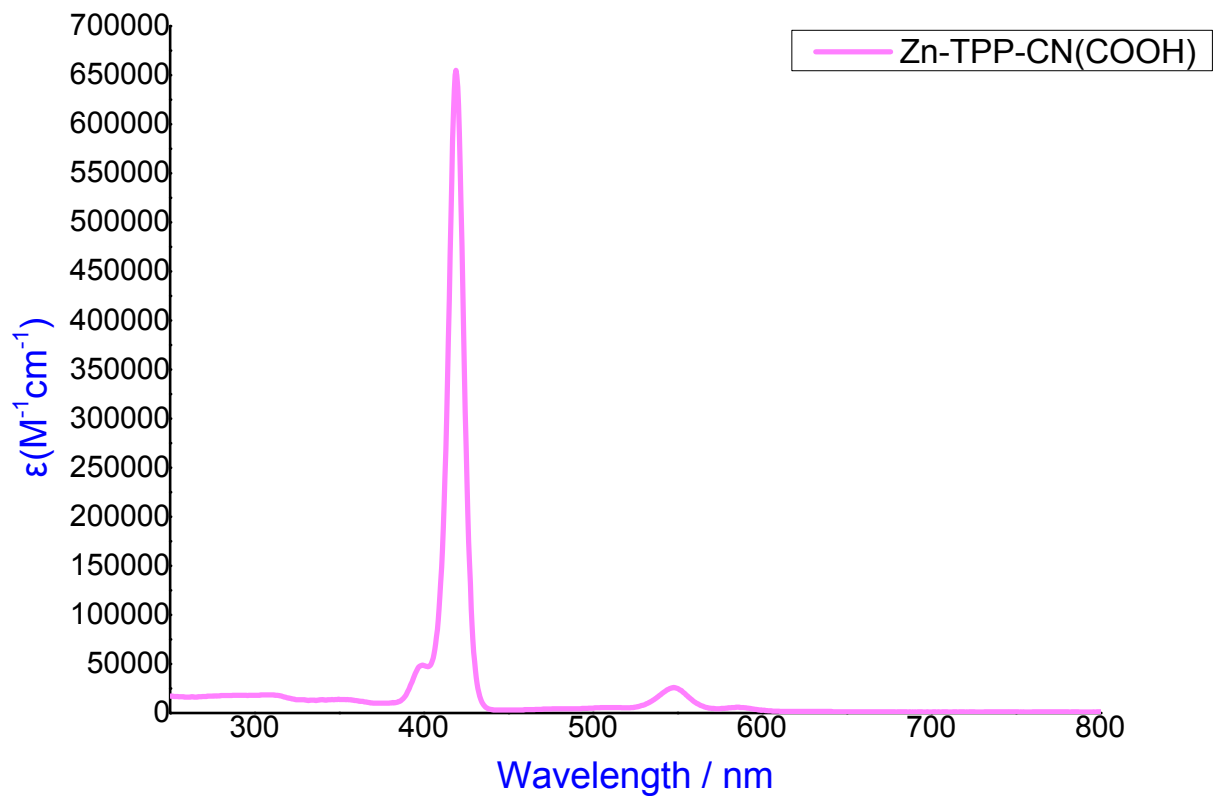
Διάγραμμα-13: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-CH₂-OH** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-CHO



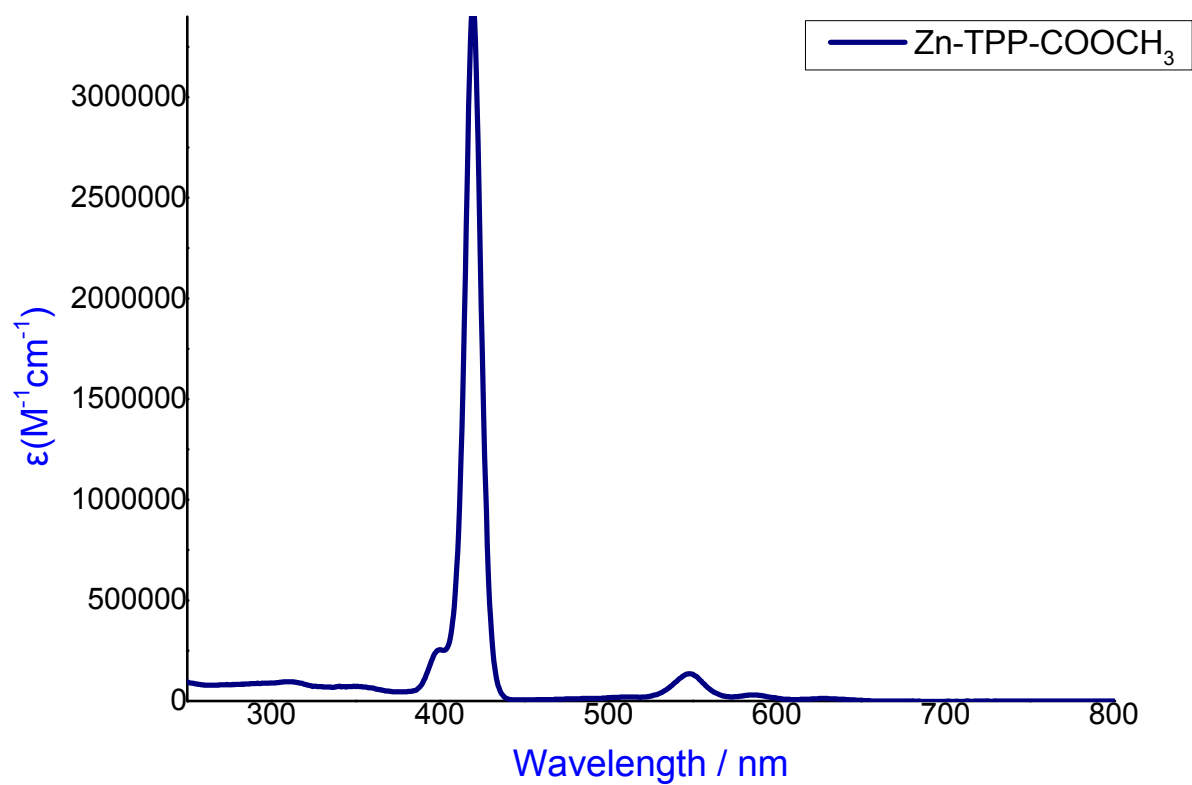
Διάγραμμα-14: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-CHO** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

Zn-TPP-CN(COOH)



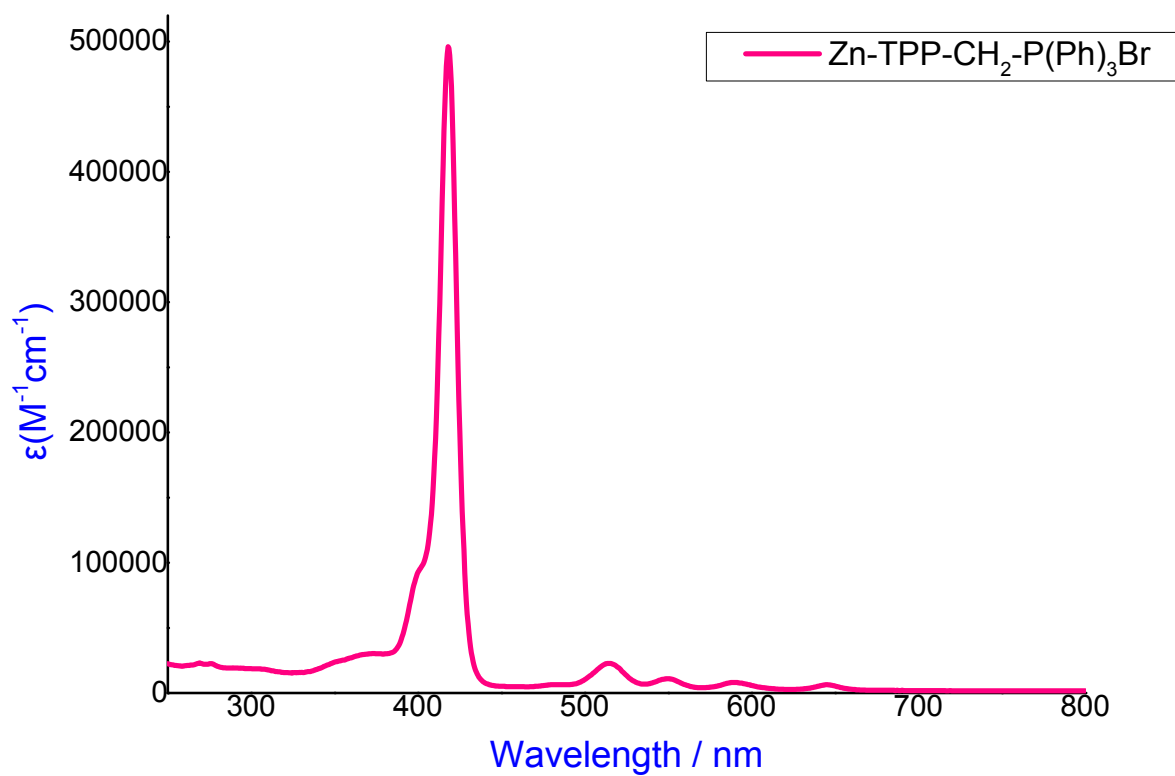
Διάγραμμα-15: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-CN(COOH)** σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

Zn-TPP-COOCH₃



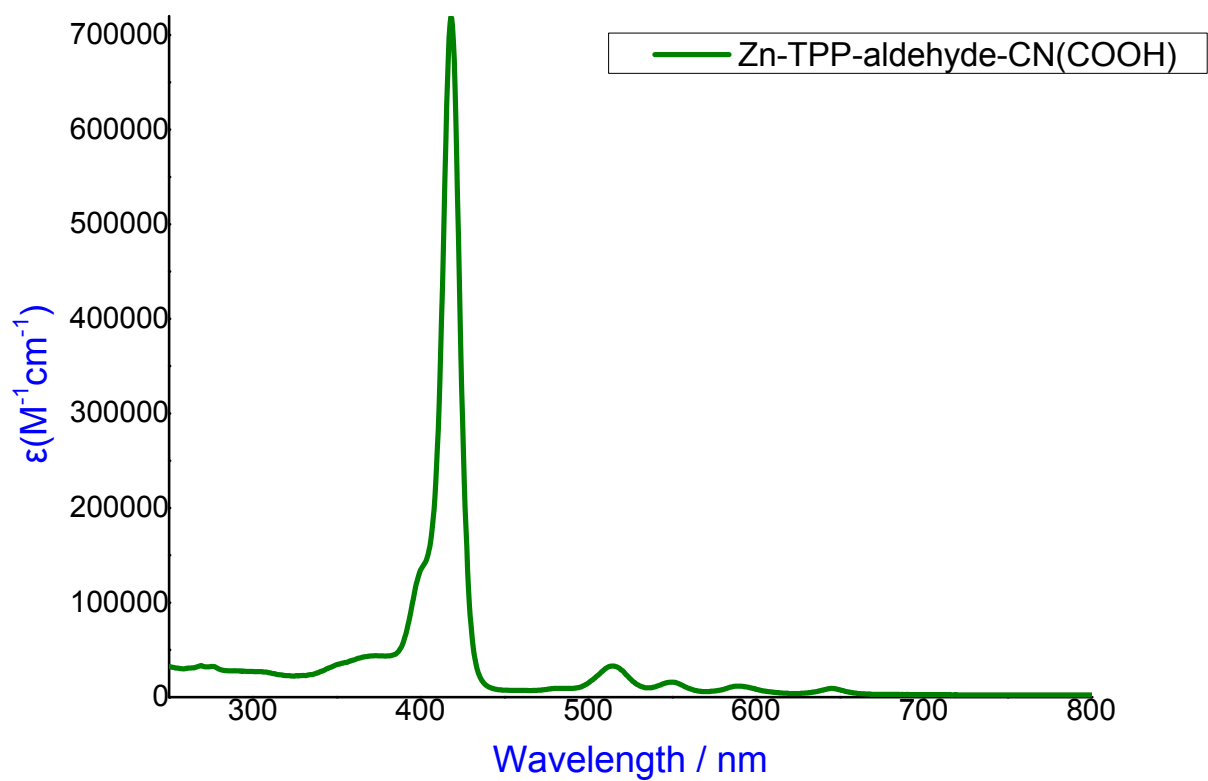
Διάγραμμα-16: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-COOCH₃** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-CH₂-P(Ph)₃Br



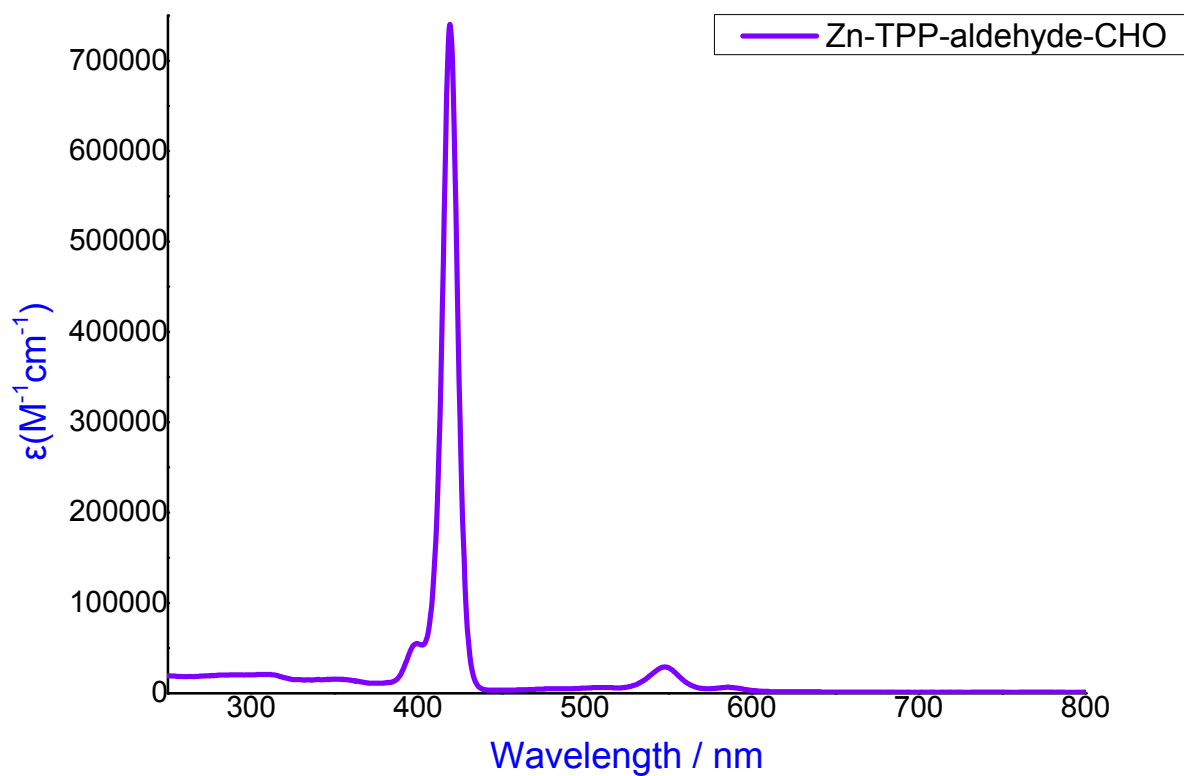
Διάγραμμα-17: UV-Vis φάσμα της ένωσης **Zn-TPP-CH₂-P(Ph)₃Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

Zn-TPP-aldehyde-CN(COOH)



Διάγραμμα-18: UV-Vis φάσμα της ζένωσης **Zn-TPP-aldehyde-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

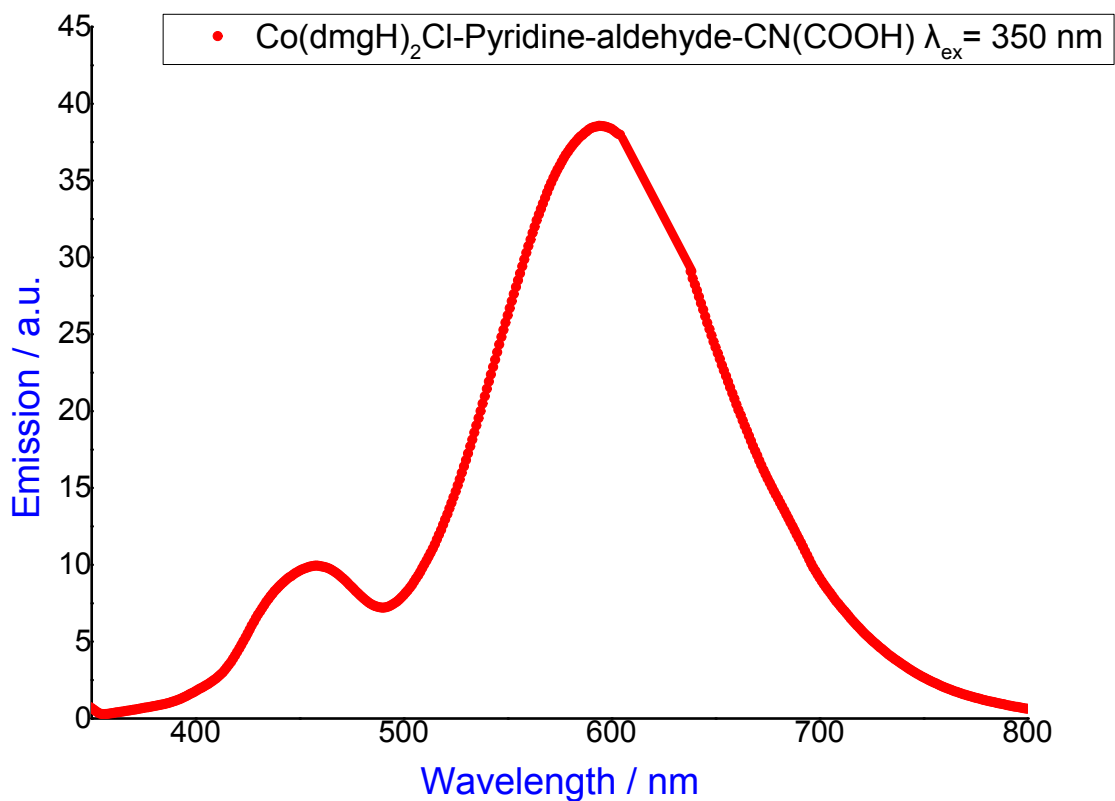
Zn-TPP-aldehyde-CHO



Διάγραμμα-19: UV-Vis φάσμα της ζένωσης **Zn-TPP-aldehyde-CHO** σε διαλύτη CH₂Cl₂.

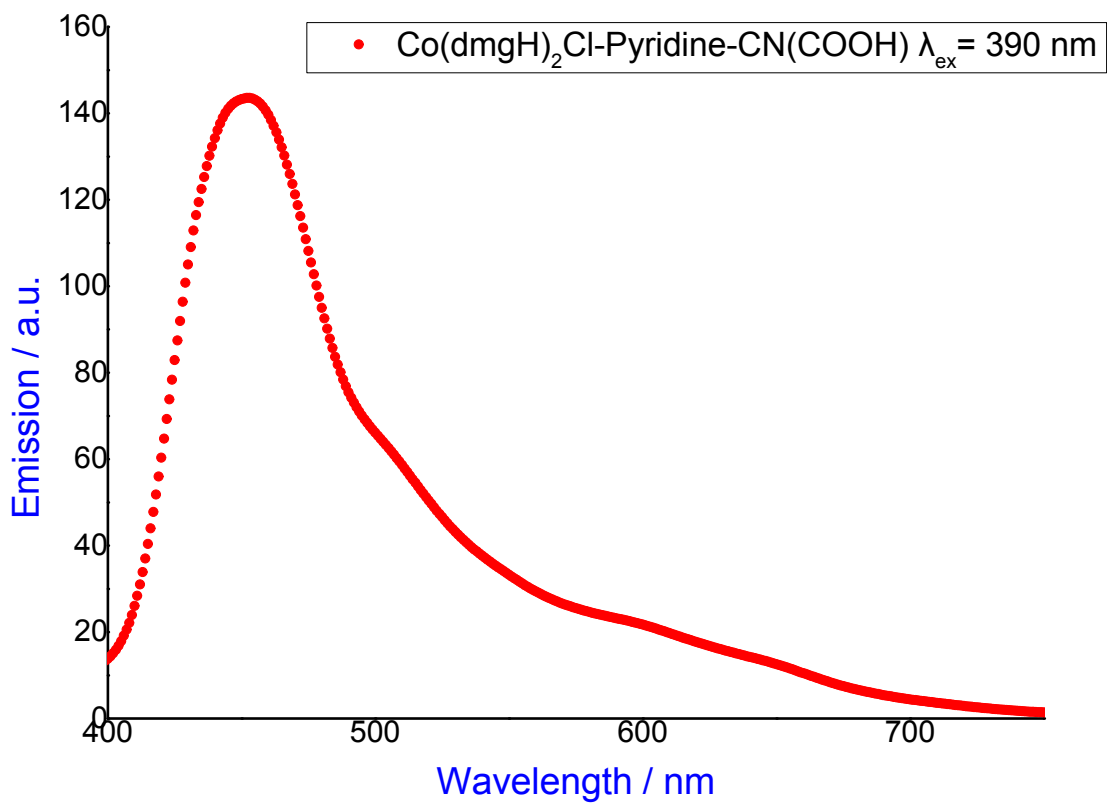
Φάσματα φθορισμού

Co(dmgH)₂Cl-Pyridine-aldehyde-CN(COOH)



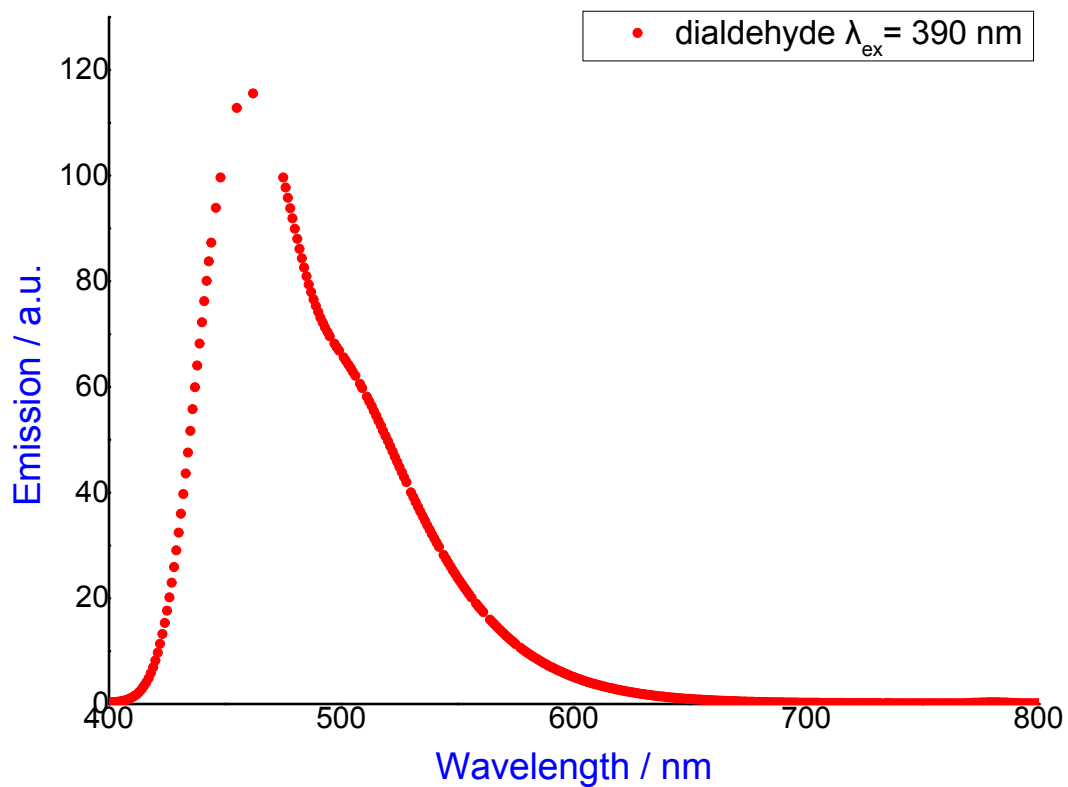
Διάγραμμα-20: Φάσμα εκπομπής της Co(dmgh)₂Cl-Pyridine-aldehyde-CN(COOH) σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 350 nm).

Co(dmgh)₂Cl-Pyridine-CN(COOH)



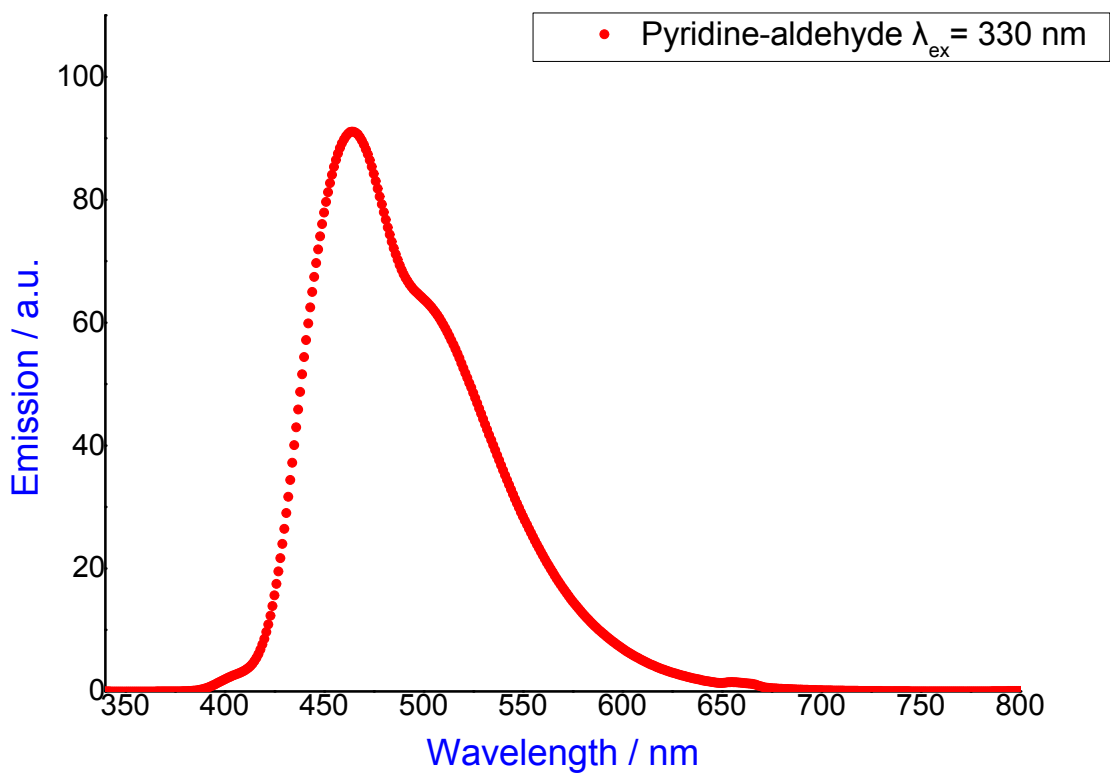
Διάγραμμα-21: Φάσμα εκπομπής της $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl-Pyridine-CN}(\text{COOH})$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$).

Dialdehyde



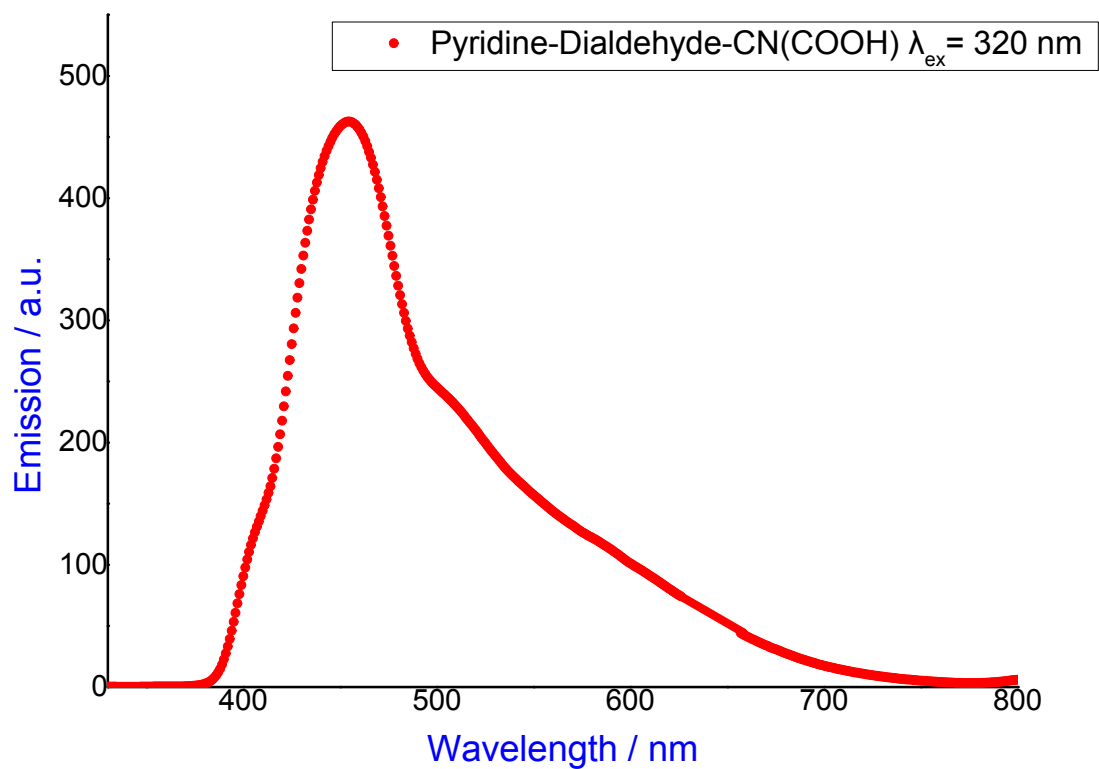
Διάγραμμα-22: Φάσμα εκπομπής της **Dialdehyde** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 390$ nm).

Pyridine-aldehyde



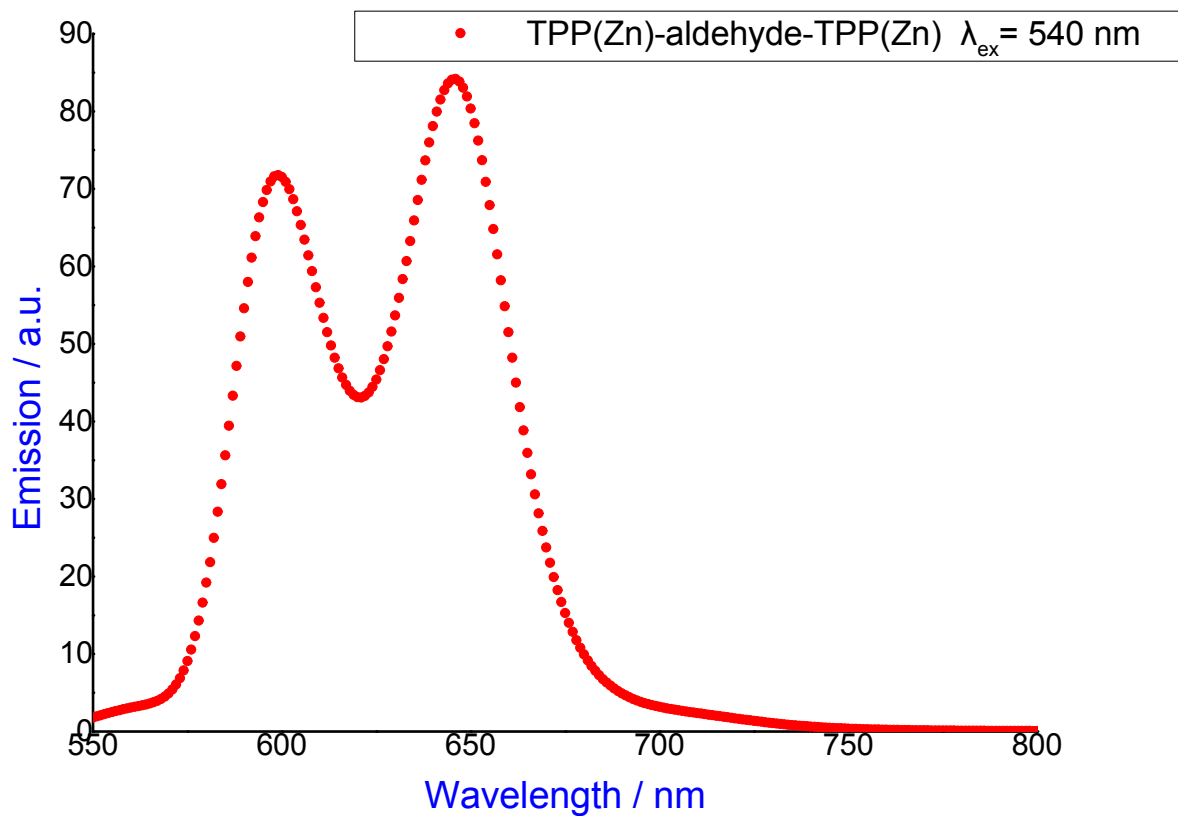
Διάγραμμα-23: Φάσμα εκπομπής της **Pyridine-aldehyde** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 330$ nm).

Pyridine-Dialdehyde-CN(COOH)



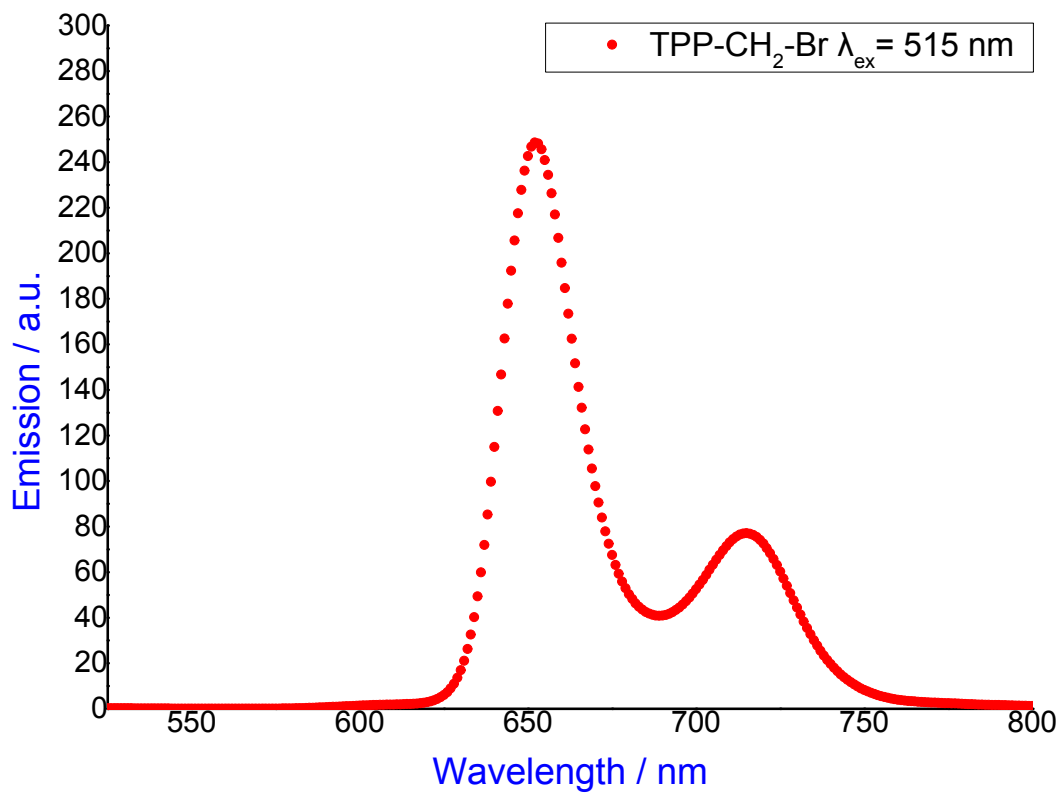
Διάγραμμα-24: Φάσμα εκπομπής της **Pyridine-Dialdehyde-CN(COOH)** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 320$ nm).

TPP(Zn)-aldehyde-TPP(Zn)



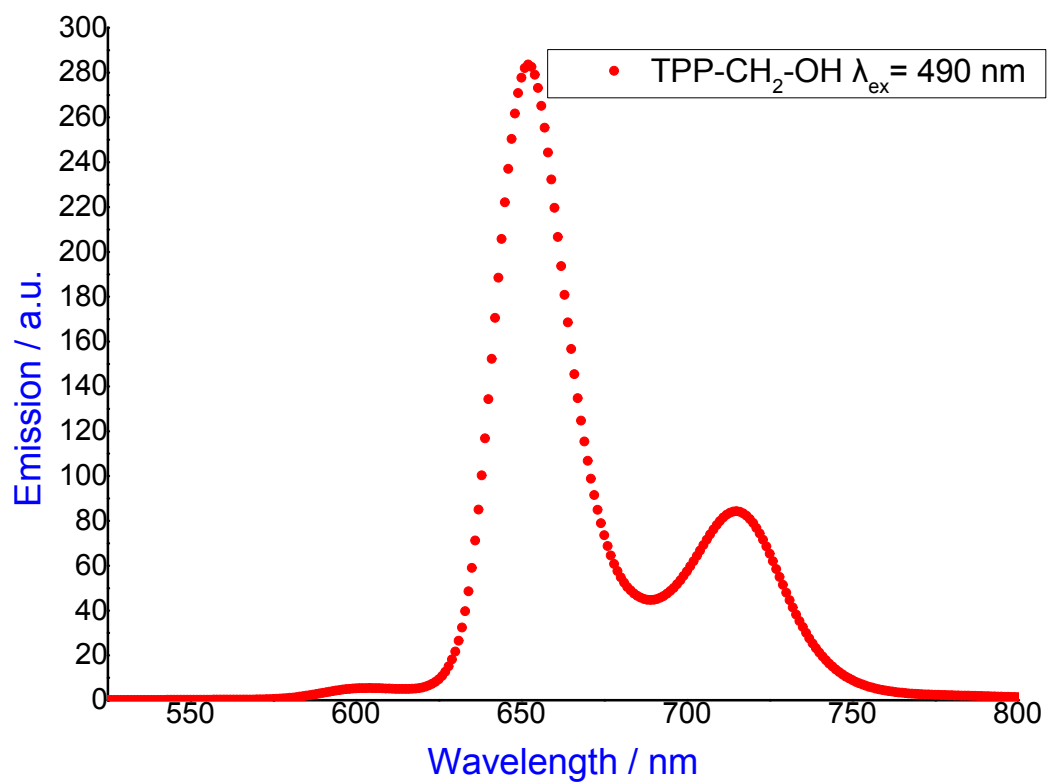
Διάγραμμα-25: Φάσμα εκπομπής της **TPP(Zn)-aldehyde-TPP(Zn)** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 540\text{nm}$).

TPP-CH₂-Br



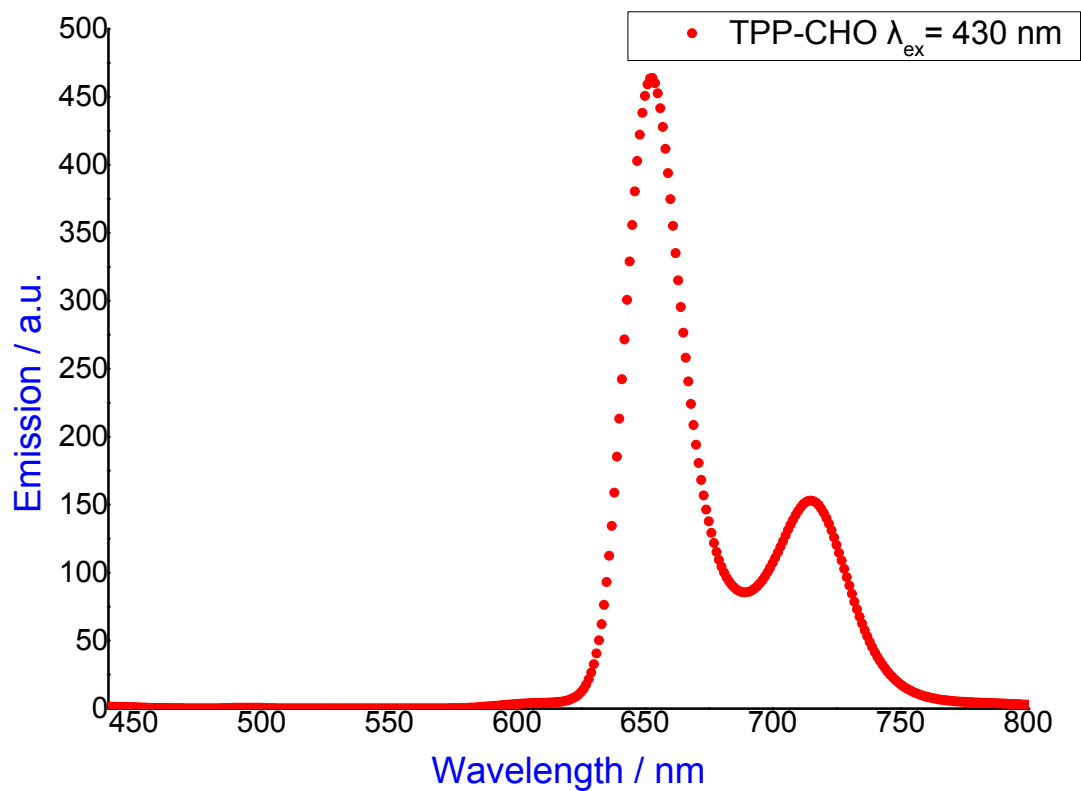
Διάγραμμα-26: Φάσμα εκπομπής της **TPP-CH₂-Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 515nm).

TPP-CH₂-OH



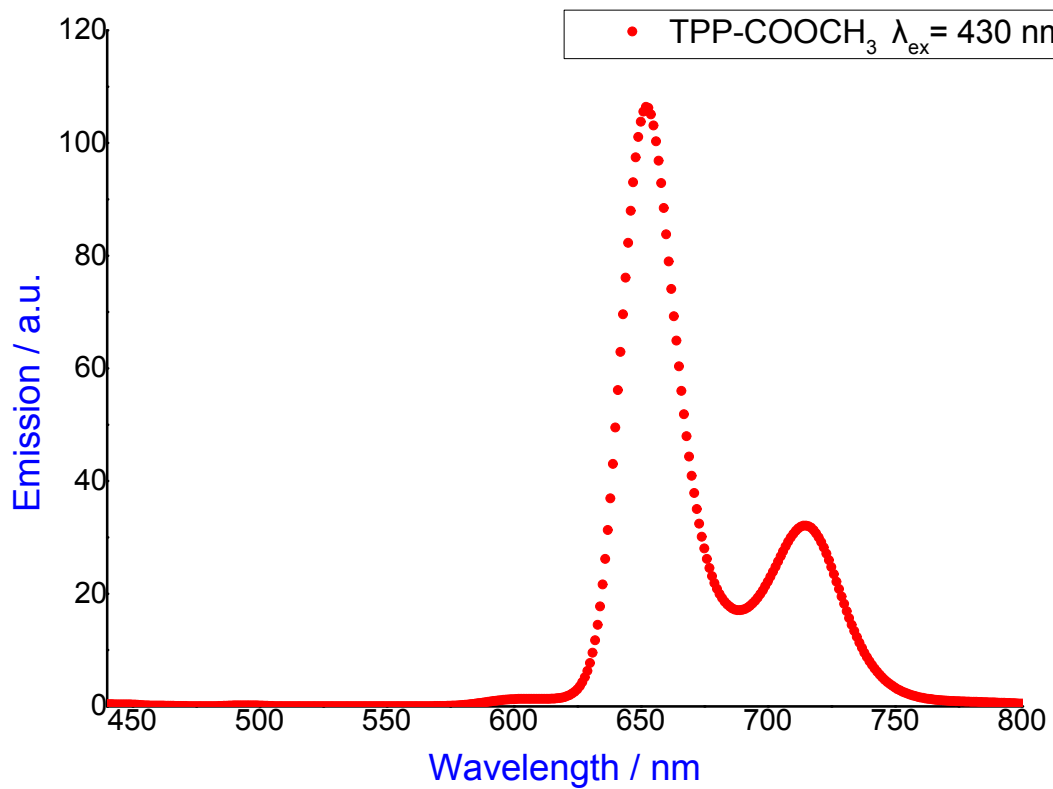
Διάγραμμα-27: Φάσμα εκπομπής της **TPP-CH₂-OH** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 490nm).

TPP-CHO



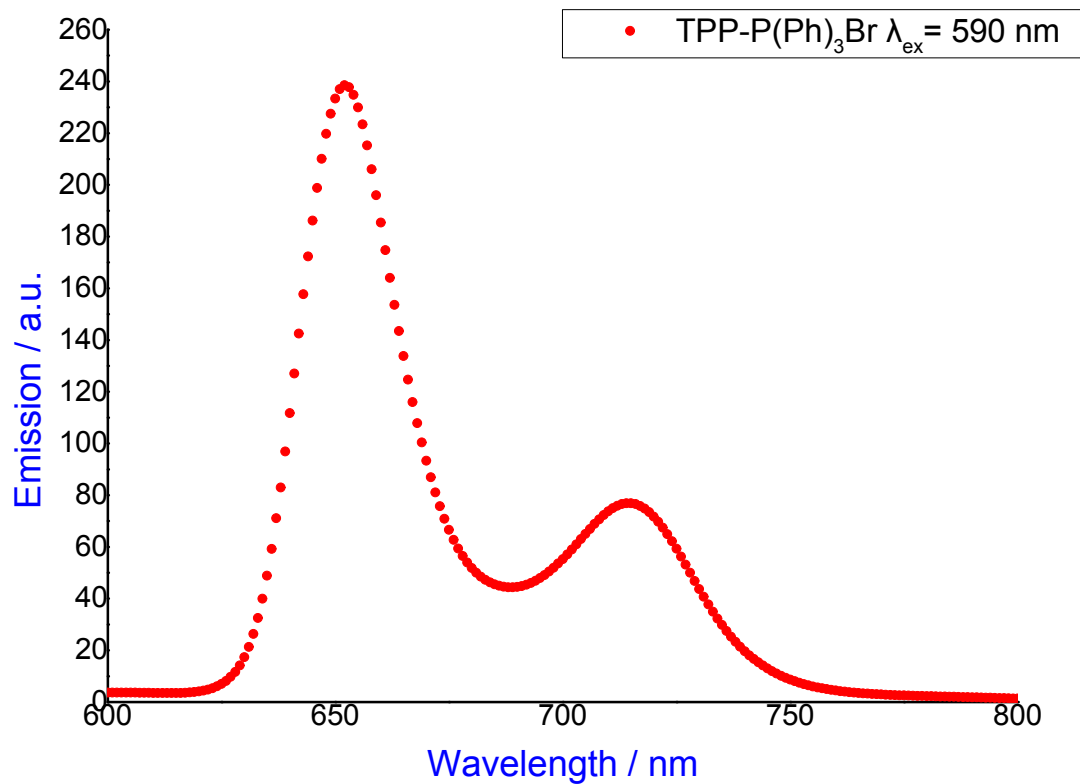
Διάγραμμα-28: Φάσμα εκπομπής της **TPP-CHO** σε διαλύτη CH_2Cl_2 ,
($\lambda_{ex} = 430$ nm).

TPP-COOCH₃



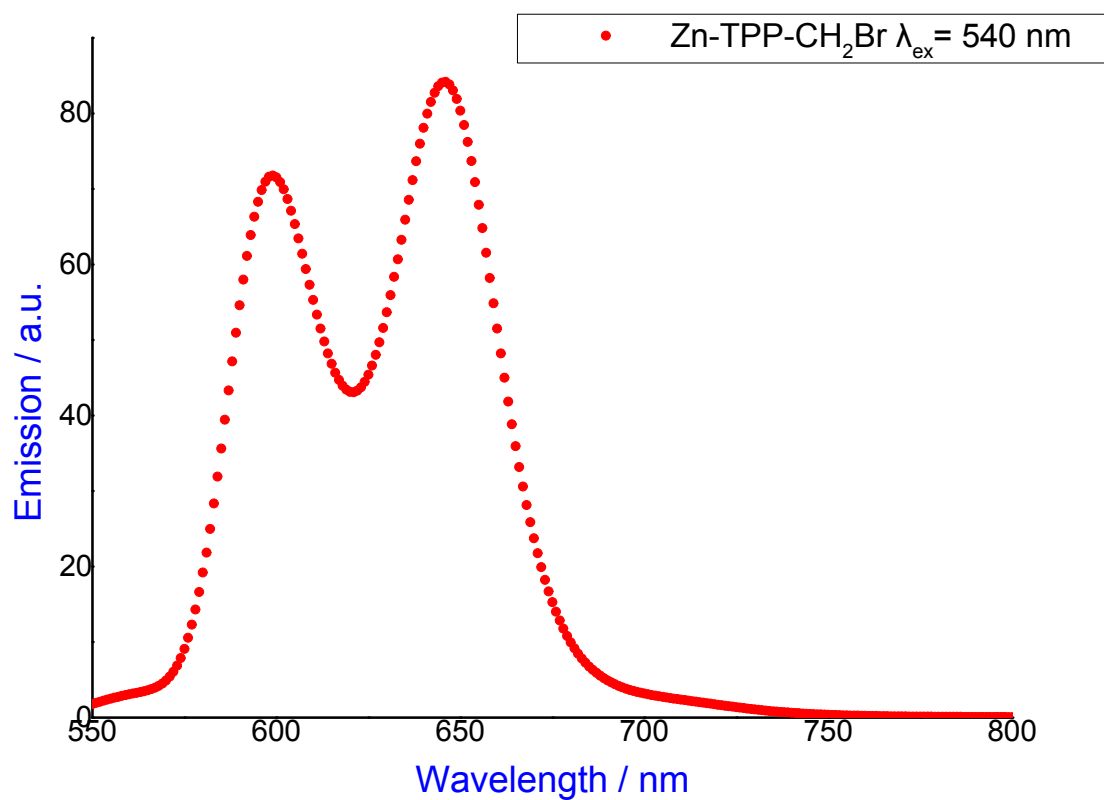
Διάγραμμα-29: Φάσμα εκπομπής της **TPP-COOCH₃** σε διαλύτη CH₂Cl₂,
(λ_{ex} = 430 nm).

TPP-CH₂-P(Ph)₃Br



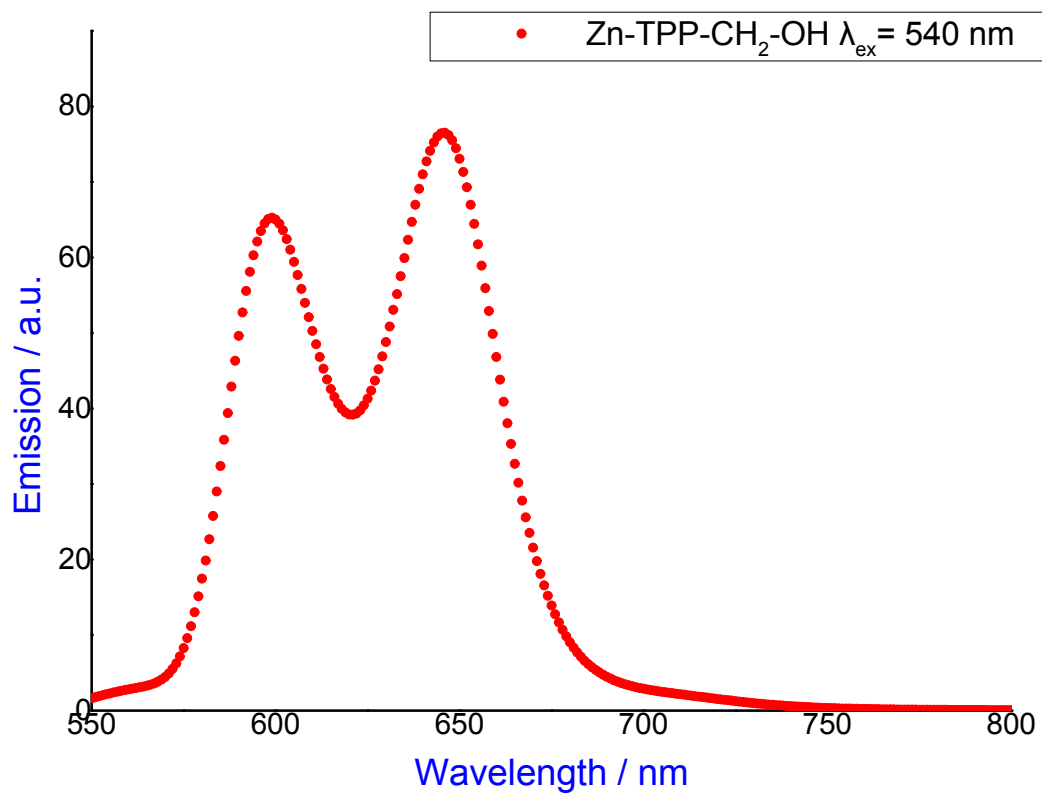
Διάγραμμα-30: Φάσμα εκπομπής της **TPP-CH₂-P(Ph)₃Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂,
(λ_{ex} = 590nm).

Zn-TPP-CH₂-Br



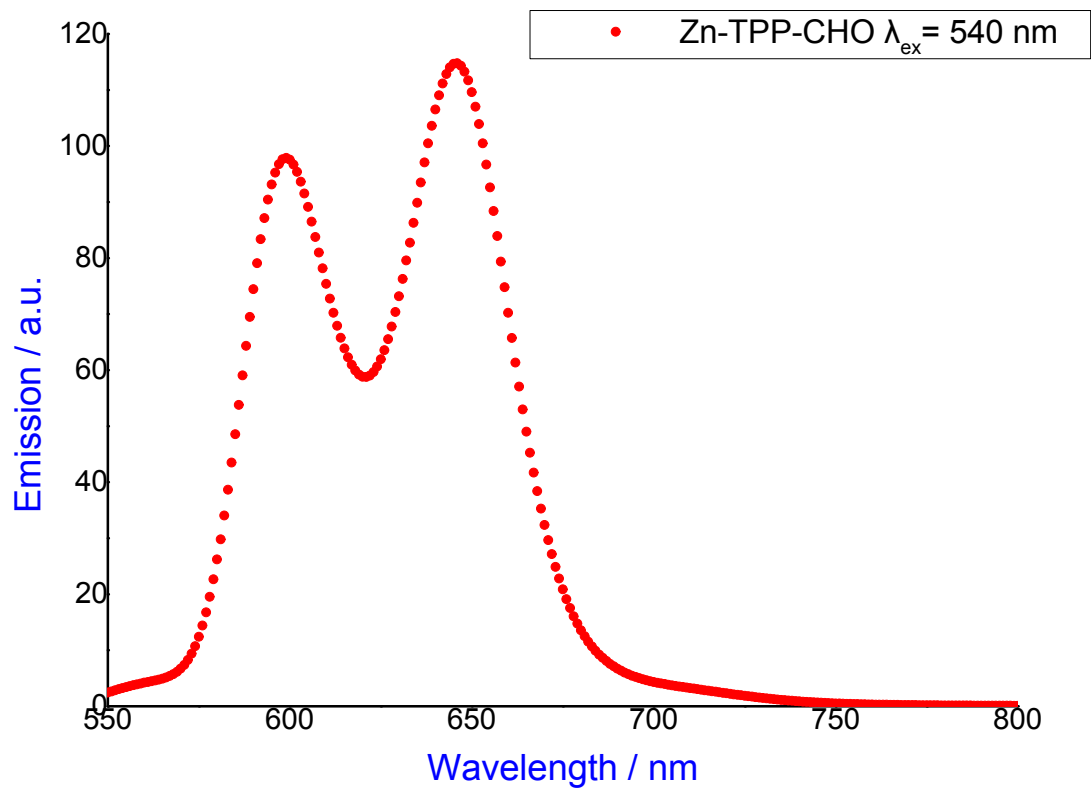
Διάγραμμα-31: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-CH₂-Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂,
(λ_{ex} = 540 nm).

Zn-TPP-CH₂-OH



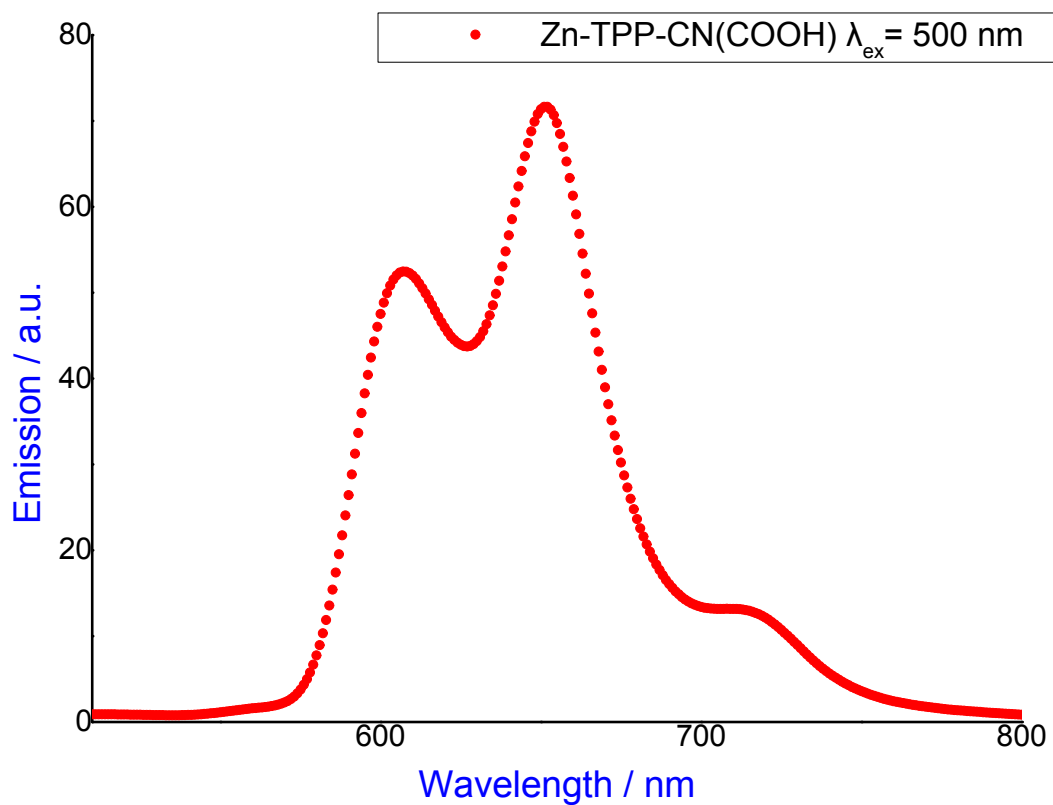
Διάγραμμα-32: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-CH₂-OH** σε διαλύτη CH₂Cl₂,
(λ_{ex} = 540 nm).

Zn-TPP-CHO



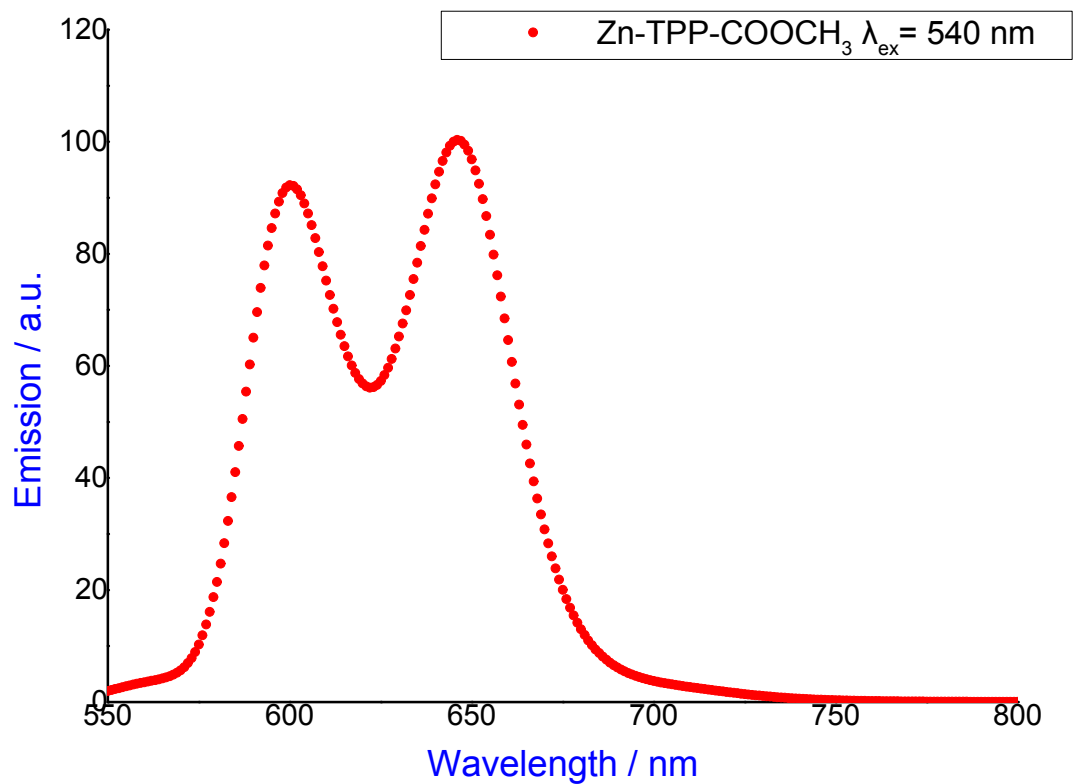
Διάγραμμα-33: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-CHO** σε διαλύτη CH₂Cl₂,
(λ_{ex} = 540 nm).

Zn-TPP-CN(COOH)



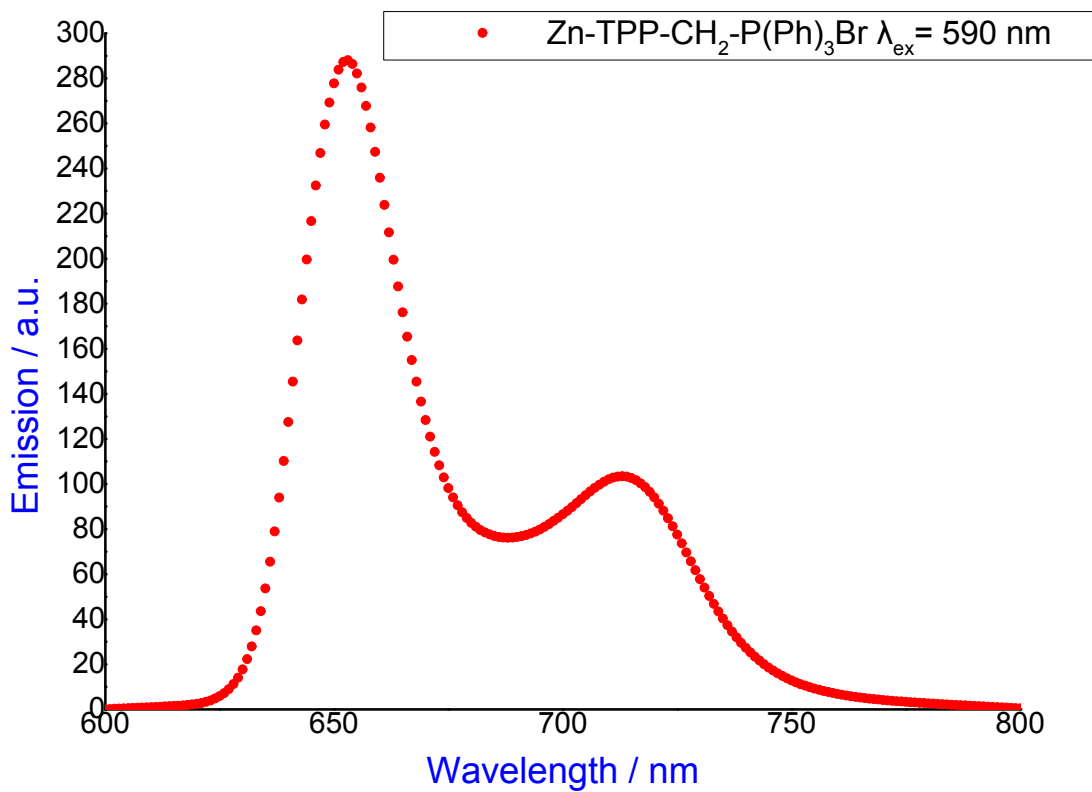
Διάγραμμα-34: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-CN(COOH)** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 500 nm).

Zn-TPP-COOCH₃



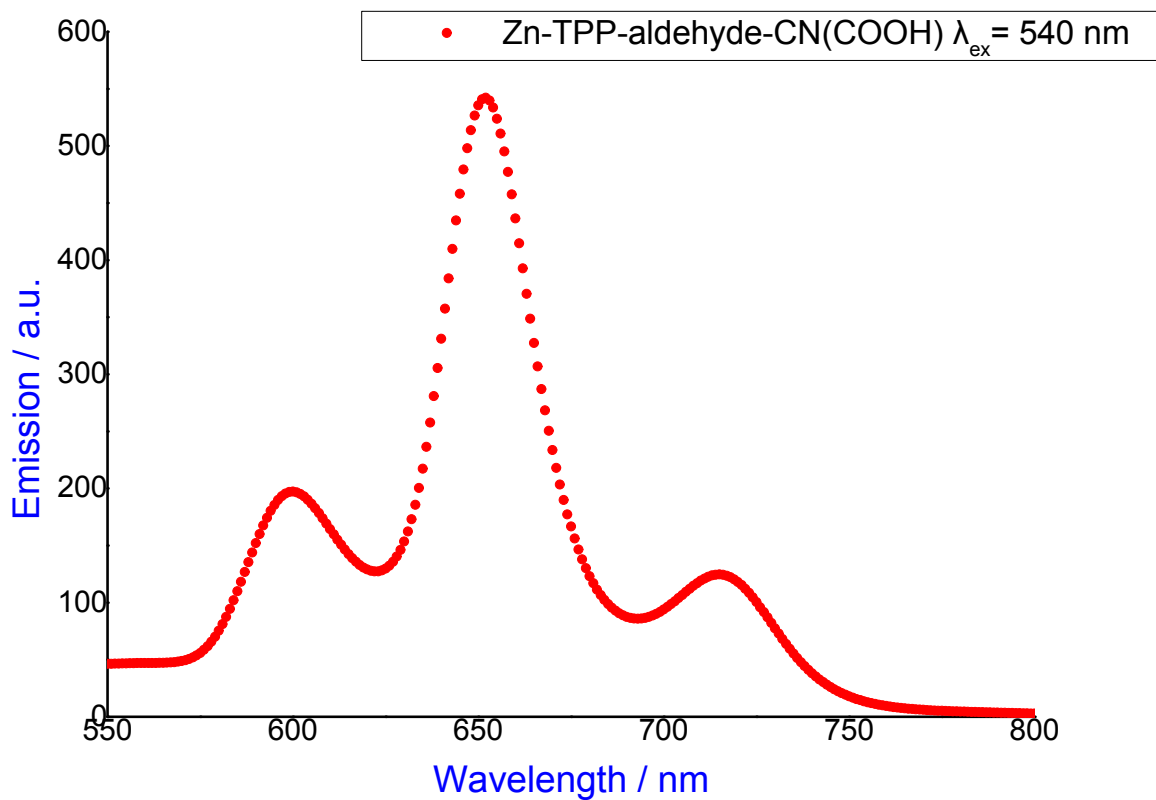
Διάγραμμα-35: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-COOCH₃** σε διαλύτη CH₂Cl₂,
(λ_{ex} = 540 nm).

Zn-TPP-CH₂-P(Ph)₃Br



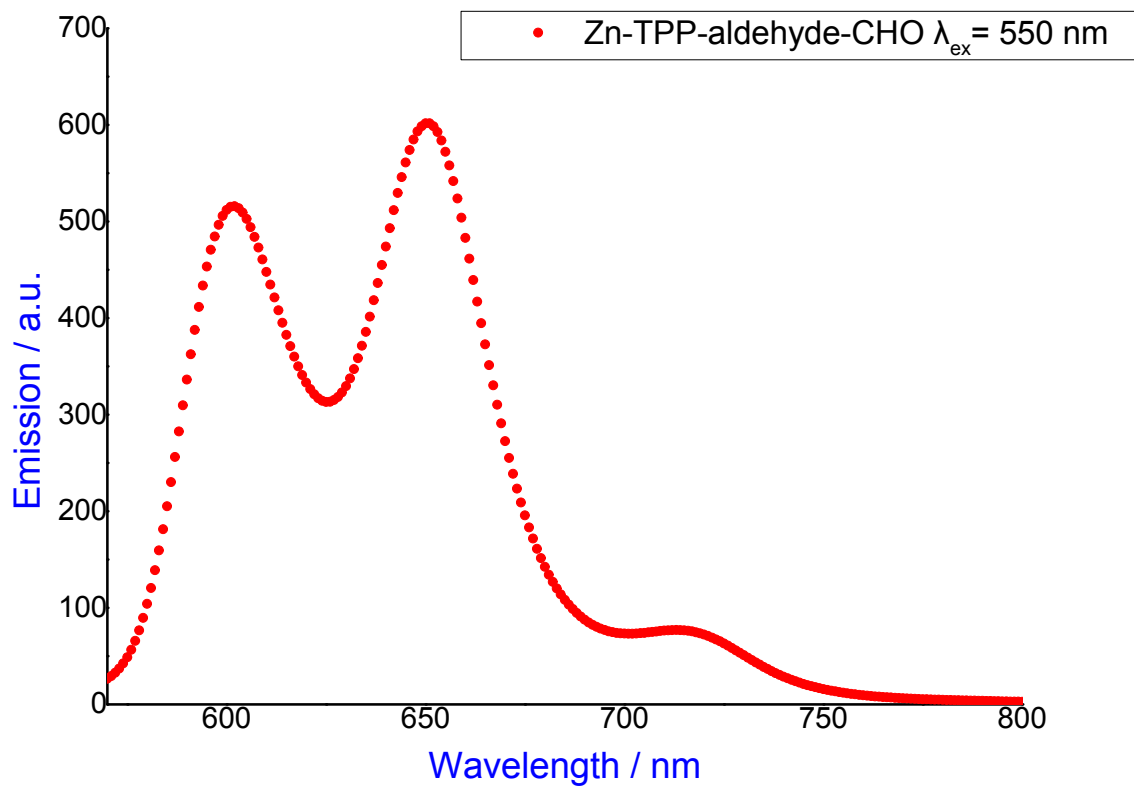
Διάγραμμα-36: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-CH₂-P(Ph)₃Br** σε διαλύτη CH₂Cl₂, (λ_{ex} = 590 nm).

Zn-TPP-aldehyde-CN(COOH)



Διάγραμμα-37: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-aldehyde-CN(COOH)** σε διαλύτη CH_2Cl_2 ($\lambda_{ex} = 540$ nm).

Zn-TPP-aldehyde-CHO



Διάγραμμα-38: Φάσμα εκπομπής της **Zn-TPP-aldehyde-CHO** σε διαλύτη CH_2Cl_2 , ($\lambda_{ex} = 550$ nm).