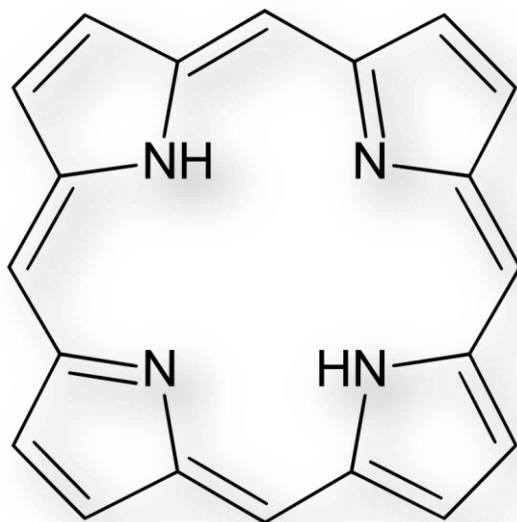




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Σύνθεση και χαρακτηρισμός πορφυρινικών παραγώγων που φέρουν ομάδες πρόσδεσης ως δυνητικοί φωτοευαίσθητοποιητές για παραγωγή H_2 »

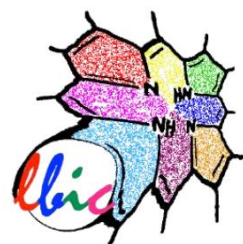


Ευαγγελάτου Ροδόκλεια (Α.Μ. 2348)

Υπεύθυνος καθηγητής: Κουτσολέλος Γ. Αθανάσιος

Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας

Ηράκλειο 2021



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. Περίληψη.....	3
II. Εισαγωγή.....	4
1. Πορφυρίνες.....	4
2. Ενεργειακή κρίση και παραγωγή υδρογόνου.....	5
3. Φωτοκαταλυτικό σύστημα.....	6
III. Αναλυτικές Μέθοδοι.....	7
1. Φασματοσκοπία UV-Vis.....	7
2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	8
3. Φασματομετρία μάζας MALDI – TOF.....	10
IV. Σκοπός της εργασίας.....	11
v. Πειραματικό Μέρος.....	12
VI. Παράρτημα.....	22
VII. Βιβλιογραφία.....	33

I. Περίληψη

Η ενεργειακή κρίση τη σύγχρονη εποχή είναι δεδομένη και πηγάζει από τις ενεργειακές απαιτήσεις, οι οποίες ολοένα και αυξάνονται, τόσο λόγω της ραγδαίας βιομηχανικής ανάπτυξης, όσο και λόγω της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού. Η εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων, που έως τώρα αποτελούσαν την κύρια πηγή ενέργειας, αλλά και η οικολογική καταστροφή που η αδιάκοπη χρήση τους έχει προκαλέσει, καθιστούν την εύρεση εναλλακτικών καυσίμων και πηγών ενέργειας, επιτακτική ανάγκη. Το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, στρέφεται προς την αναζήτηση των βέλτιστων και πιο αποδοτικών μεθόδων παραγωγής και αξιοποίησης του υδρογόνου H_2 , ως καύσιμο. Θεωρείται, πως η παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ενέργειας, μέσω φωτοκατάλυσης και η μετέπειτα καύση του, αποτελεί μία ελπιδοφόρα δράση για την εξάλειψη της ενεργειακής και περιβαλλοντικής κρίσης. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την παραγωγή υδρογόνου μέσω φωτοκαταλυτικής διάσπασης μορίων νερού, μία διαδικασία αβλαβή και περιβαλλοντικά αποδεκτή, εφόσον δεν οδηγεί σε παραγωγή βλαβερών ενώσεων που ενισχύουν την ατμοσφαιρική ρύπανση, όπως συμβαίνει σε άλλες περιπτώσεις.

Το φωτοκαταλυτικό σύστημα για να τεθεί σε «λειτουργία» και να είναι εφικτή η παραγωγή του υδρογόνου, θα πρέπει να συντρέχουν τρεις παράγοντες: α) ύπαρξη ενός φωτοευαισθητοποιητή που θα απορροφά την ηλιακή ενέργεια και θα βοηθά στη διαμόρφωση του φορτίου, β) ύπαρξη ενός φωτοκαταλύτη, που θα υποβοηθά τη διαδικασία, η οποία δεν ευνοείται κινητικά, αλλά και γ) ύπαρξη ενός θυσιαστικού δότη ηλεκτρονίων που θα επανεκκινεί τον φωτοευαισθητοποιητή και κατ'επέκταση όλη τη διαδικασία.

Στο πλαίσιο της εκπόνησης της προκείμενης διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε σύνθεση και χαρακτηρισμός δύο πορφυρινικών παραγώγων: της $ZnBCPP^1$ και της $H_2CNDMAPP^2$. Οι ενώσεις αυτές, οι οποίες φέρουν δύο και τέσσερις υποκαταστάτες αντίστοιχα, συντέθηκαν, με σκοπό τη μελέτη τους όσον αφορά τη χρησιμότητα και την αποδοτικότητά τους ως δυνητικοί φωτοευαισθητοποιητές στην παραγωγή υδρογόνου μέσω φωτοκατάλυσης. Μία ενδιαφέρουσα συνέχεια στην πρώιμη μελέτη που πραγματοποιήθηκε θα μπορούσε να αποτελέσει η σύγκριση της αποδοτικότητας των ενώσεων αυτών ως φωτοευαισθητοποιητές, συναρτήσει των ιδιοτήτων των υποκαταστατών που φέρουν. Προκειμένου να εξακριβωθεί το είδος της επιρροής που οι χημικές ιδιότητες αυτών επιφέρουν στο εκάστοτε πορφυρινικό παράγωγο.

¹ $Zn(II)$ -5,15-bis(4-carboxylphenyl)-porphyrin

²5,15-bis(4-carboxymethyl-phenyl)-10,20-bis(4-dimethylamino-phenyl)-porphyrin

II. Εισαγωγή

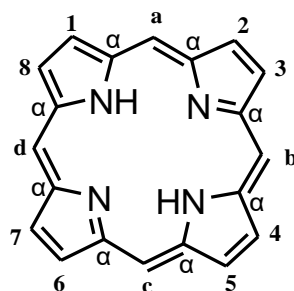
1. Πορφυρίνες

Οι πορφυρίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις, οι οποίες λόγω των ιδιοτήτων τους εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και εφαρμογή σε τομείς όπως η χημεία, η φυσική, η βιολογία, αλλά και η επιστήμη των υλικών.

Οι ενώσεις αυτές είναι παράγωγα της πορφίνης, απαντώνται στα κύτταρα των ζωντανών οργανισμών και από αυτές προέρχονται οι φυσικές χρωστικές ύλες τόσο των φυτών, όσο και των ζώων. Έχουν τη δυνατότητα να συναρμολογούνται με μέταλλα με αποτέλεσμα τον σχηματισμό συμπλόκων, τα οποία συχνά διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο σε βιολογικές διεργασίες, όπως η αναπνοή, ενώ ορισμένα από αυτά αποτελούν το μη πρωτεϊνικό τμήμα της αιμοσφαιρίνης και της χλωροφύλλης.

1.1. Δομή και ιδιότητες των πορφυρινών

Οι πορφυρίνες είναι μακροκυκλικές ενώσεις, αποτελούμενες από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους, οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους μέσω τεσσάρων μεθινικών γεφυρών ($-C=$). Διαθέτουν δύο είδη πρωτονίων στα οποία μπορεί να γίνει υποκατάσταση προς παραγωγή μίας πληθώρας παραγώγων, τα εχο-υδρογόνα και τα μεθινικά, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1. Αντικατάσταση των υδρογόνων αυτών από περιφερειακούς υποκαταστάτες, μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή β-υποκατεστημένων ή meso- υποκατεστημένων πορφυρινών, αντίστοιχα.



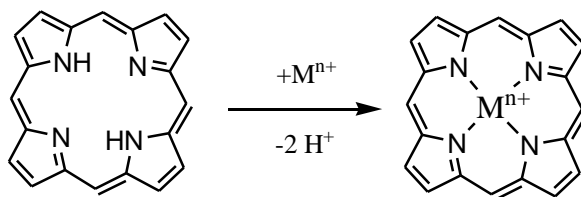
Εικόνα 1: Πορφυρινικός δακτύλιος και θέσεις υποκατάστασης (meso: a, b, c, d και β: 1-8)

Όπως προαναφέρθηκε, οι ιδιότητες των πορφυρινών εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην χημική δομή τους. Πιο συγκεκριμένα, ο πορφυρινικός δακτύλιος αποτελείται από 22 π ηλεκτρόνια, υπακούει στον κανόνα του Hückel ($4n+2$), διαθέτοντας 18π απεντοπισμένα ηλεκτρόνια και κατ'επέκταση είναι αρωματικός. Δημιουργείται, έτσι ένα σύστημα εκτεταμένης συζυγίας που προσδίδει ιδιαίτερη σταθερότητα στο μόριο. Ακόμη, το π-σύστημα καθιστά τον πορφυρινικό δακτύλιο επίπεδο με τα άτομα, τόσο του άνθρακα, όσο και του αζώτου, να είναι sp^2 υβριδισμένα. Κατά

συνέπεια, οι πορφυρίνες απορροφούν ισχυρά ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού και έχουν χαρακτηριστικό έντονο πορφυρό χρώμα. Σαν αρωματικά μόρια οι πορφυρίνες, ακόμη, μπορούν να υποστούν ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση, στις θέσεις β- και meso-. Μάλιστα, ο εισαγόμενος υποκαταστάτης μπορεί να επηρεάσει τη διαλυτότητα του πορφυρινικού παραγώγου, ανάλογα με τις χημικές ιδιότητες που τον χαρακτηρίζουν.

1.2. Μετάλλωση πορφυρινών

Οι πορφυρίνες έχουν τη δυνατότητα να συναρμόζονται με ιόντα μετάλλων μέσω των ατόμων αζώτου που διαθέτουν στο εσωτερικό του δακτυλίου τους, σχηματίζοντας σύμπλοκα, τις μεταλλοπορφυρίνες. Για τη σύνθεση τέτοιου είδους μορίων, χρησιμοποιούνται άλατα μετάλλων, λόγω χάρη Zn, Cu, Sn, προκειμένου να εισαχθεί το ιόν στην πορφυρινική κοιλότητα. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μετάλλωση, είναι απαραίτητο να απομακρυνθούν τα δύο όξινα Η που βρίσκονται ενωμένα με τα δύο εκ των τεσσάρων ατόμων αζώτου στο εσωτερικό του πορφυρινικού δακτυλίου. Όπως γίνεται κατανοητό, με προσθήκη οξέος το πορφυρινικό παράγωγο απομεταλλώνεται.



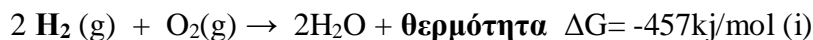
Εικόνα 2: Αντίδραση μετάλλωσης πορφυρινών

2. Ενεργειακή κρίση και παραγωγή υδρογόνου

Είναι γεγονός πως με την πάροδο των ετών λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, αλλά και την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, οι ενεργειακές απαιτήσεις μεγιστοποιούνται, γεννώντας την ανάγκη για εύρεση νέων ανεξάντλητων πηγών ενέργειας. Έως τώρα κύρια πηγή ενέργειας αποτελούσαν τα ορυκτά καύσιμα. Η εκτεταμένη χρήση τους, ωστόσο, έχει ως αποτέλεσμα την εξάντληση των αποθεμάτων τους εντείνοντας το παγκόσμιο ενεργειακό πρόβλημα και επιπλέον ενέχει σοβαρούς περιβαλλοντικούς κινδύνους, καθώς η καύση τους ενισχύει την ατμοσφαιρική ρύπανση και το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για τον λόγο αυτό, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην αναζήτηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με την ελπίδα ότι η δεδομένη ενεργειακή κρίση θα μπορέσει να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα.

Μία ανεξάντλητη πηγή ενέργειας αποτελεί ο ήλιος, ο οποίος παρέχει αδιάκοπα ενέργεια στη Γη, η ποσότητα της οποίας αρκεί για να καλύψει τις παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις. Η ηλιακή ενέργεια, μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου από το νερό, το οποίο υδρογόνο φέρει πολλά πλεονεκτήματα ως καύσιμο. Αρχικά, το Η είναι από τα πιο άφθονα

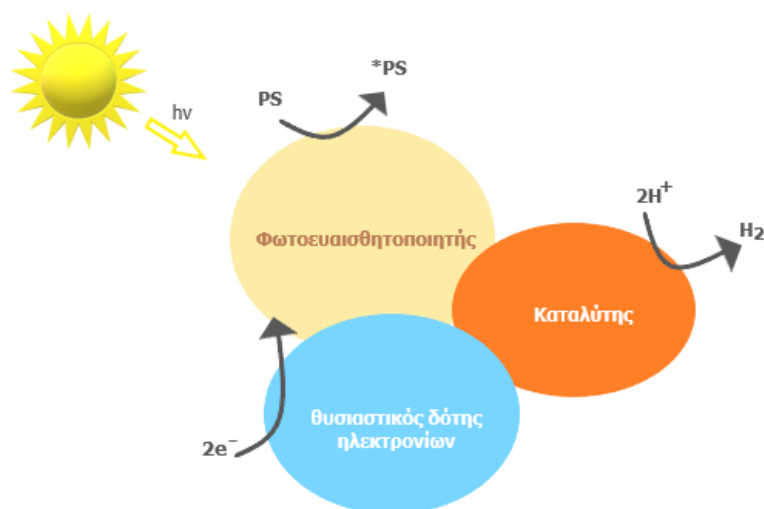
στοιχεία στη Γη, ενώ ταυτόχρονα η καύση του μοριακού υδρογόνου παράγει θερμότητα και σαν παραπροϊόν, μόριο νερού και γι αυτό θεωρείται περιβαλλοντικά αποδεκτή.(i)



Γίνεται κατανοητό, πως η παραγωγή και χρήση του H_2 ως καύσιμο μέσω μίας αβλαβούς διεργασίας, η οποία τροφοδοτείται από μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, όπως ο ήλιος, θα μπορούσε δυνητικά να επιλύσει το ενεργειακό πρόβλημα, δίνοντας τέλος στην κρίση και περιορίζοντας την οικολογική καταστροφή.

3. Φωτοκαταλυτικό σύστημα

Προκειμένου να είναι εφικτή η διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου, θα πρέπει να ικανοποιούνται ορισμένες απαιτήσεις: α) να απορροφάται το ορατό φως, β) να μετατρέπεται η ενέργεια διέγερσης σε οξειδοαναγωγική γ) να λαμβάνει χώρα συντονισμένη μεταφορά πολλών ηλεκτρονίων στο H_2O . Η διαδικασία αυτή, δηλαδή η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική, λοιπόν, περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων, η οποία επιτυγχάνεται μέσω του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Το τελευταίο αποτελείται από τρία βασικά μέρη: α) μία ουσία, ένα χρωμοφόρο που απορροφά το ηλιακό φως, τον φωτοευαισθητοποιητή, β) έναν καταλύτη και γ) έναν θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων. Σημειώνεται, ότι οι πορφυρίνες θεωρούνται αρκετά υποσχόμενοι φωτοευαισθητοποιητές. Κατά την έναρξη της διαδικασίας, ορατή ακτινοβολία από τον ήλιο προσπίπτει στο χρωμοφόρο, το οποίο την απορροφά και διεγείρεται. Ακολουθεί μία σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, μέσω των οποίων τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στον καταλύτη, προκαλείται αναγωγή σε ένα καταλυτικό κέντρο, όπου τα πρωτόνια του H_2O ανάγονται σε H_2 . Τονίζεται, ότι οι καταλύτες είναι απαραίτητα στοιχεία του φωτοκαταλυτικού συστήματος, καθώς έχει διαπιστωθεί, πως η φωτοχημική διάσπαση του υδρογόνου δεν ευνοείται κινητικά. Τέλος, η φωτοκατάλυση συμβαίνει παρουσία του θυσιαστικού δότη ηλεκτρονίων, ώστε να αναγεννάται ο φωτοευαισθητοποιητής. [13,14]



Εικόνα 3: Διαγραμματική απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού

III. Αναλυτικές Μέθοδοι

1. Φασματοσκοπία UV-Vis

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης στις φασματικές περιοχές υπεριώδους και ορατού (UV-Vis) χρησιμοποιείται ευρέως στον ποσοτικό προσδιορισμό μεγάλου αριθμού ανόργανων, οργανικών και βιολογικών ουσιών. Η φασματοσκοπία UV-Vis στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας T , ή της απορρόφησης A διαλυμάτων, τα οποία τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b cm. Συνήθως, η συγκέντρωση c ενός αναλύτη που απορροφάει συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση, σύμφωνα με την εξίσωση

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

Όπου A : Απορρόφηση

T : Διαπερατότητα

P_0 : Ισχύς της προσπίπτουσας δέσμης ακτινοβολίας

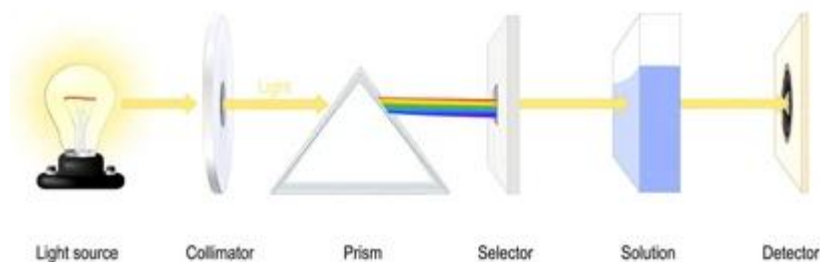
P : Ισχύς της εξερχόμενης δέσμης ακτινοβολίας

ϵ : Γραμμομοριακός συντελεστής απορροφητικότητας σε $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

b : Οπτική διαδρομή σε cm

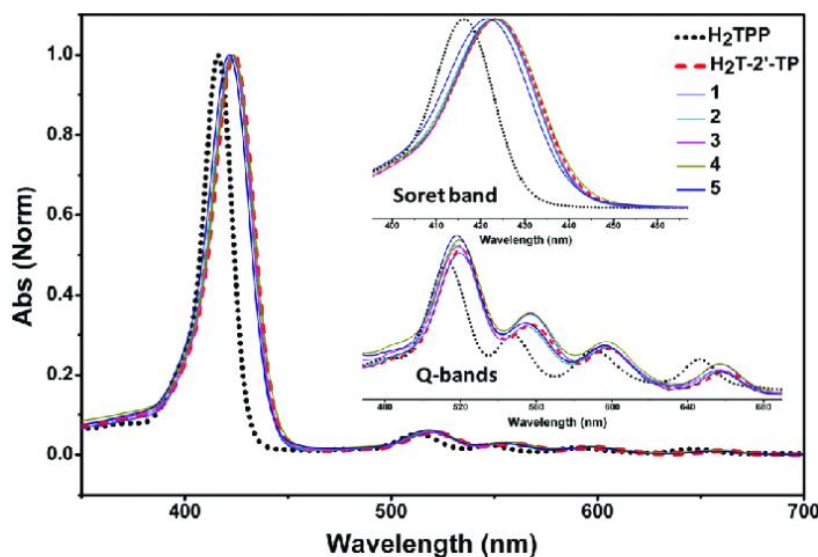
c : Η συγκέντρωση του αναλύτη σε mol L^{-1}

Η εξίσωση αυτή αποτελεί μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer. [2]



Εικόνα 4: Σχεδιαγραμματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου[5]

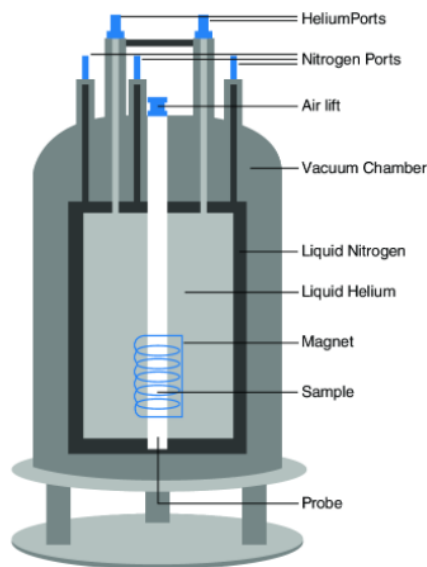
Η φασματοφωτομετρία UV-Vis, αποτελεί μία ευρέως χρησιμοποιούμενη αναλυτική μέθοδο λόγω της ευκολίας χρήσης της και συγκεκριμένα χρησιμοποιείται, εν προκειμένω, για τον έλεγχο της προόδου σύνθεσης μίας πορφυρίνης. Το φάσμα των πορφυρινών είναι χαρακτηριστικό, λόγω του εκτεταμένου π συζυγιακού συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, έχει τη μορφή που φαίνεται στην Εικόνα 5 και διακρίνονται 4 κορυφές. Μία υψηλής έντασης που αφορά ηλεκτρονιακή μετάπτωση από $S_0 \rightarrow S_2$, η οποία ονομάζεται Soret και τέσσερις ακόμη κορυφές Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 . Οι μπάντες αυτές αφορούν την ασθενή ηλεκτρονιακή μετάπτωση από την θεμελιώδη στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση $S_0 \rightarrow S_1$ και το πλήθος τους εξαρτάται από το αν έχει πραγματοποιηθεί μετάλλωση της πορφυρίνης ή όχι. Στην περίπτωση που έχει συναρμοστεί το μόριο με μεταλλικό κέντρο, τότε εμφανίζονται στο φάσμα δύο Q.



Εικόνα 5: Φάσμα UV - Vis των πορφυρινών.[7]

2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Φασματοσκοπία NMR) αποτελεί την πρώτη μέθοδο προσδιορισμού της δομής των μορίων. Ουσιαστικά, η φασματοσκοπία NMR καταγράφει τη συνδεσμολογία ανθράκων-υδρογόνων και δίνει πληροφορίες για τη



Εικόνα 6: Βασική οργανολογία NMR [9]

δομή των οργανικών μορίων. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην ικανότητα συγκεκριμένων θετικά φορτισμένων πυρήνων να ιδιοπεριστρέφονται και, δρώντας ως μικροσκοπικοί μαγνήτες, να αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_0 . Τόσο το πρωτόνιο (^1H) όσο και ο πυρήνας του ^{13}C διαθέτουν σπιν. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τα σπιν των μαγνητικών πυρήνων προσανατολίζονται τυχαία. Με την εφαρμογή, όμως, ενός μαγνητικού πεδίου B_0 , τα σπιν των πυρήνων προσανατολίζονται είτε παράλληλα, είτε αντιπαράλληλα προς το πεδίο αυτό. Οι δύο αυτοί προσανατολισμοί δεν έχουν την ίδια ενέργεια και δεν είναι το ίδιο πιθανοί. Ο παράλληλος

προσανατολισμός είναι ελαφρώς χαμηλότερης ενέργειας κατά μία ποσότητα που εξαρτάται από την

ισχύ του εξωτερικού πεδίου, οπότε ευνοείται ελάχιστα σε σχέση με τον αντιπαράλληλο προσανατολισμό.

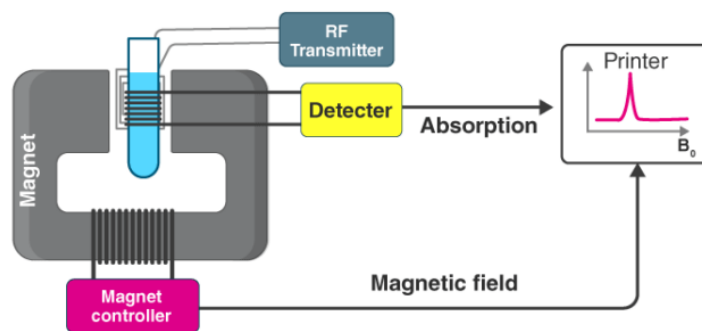
Όταν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας, απορροφάται ενέργεια και γίνεται «αναστροφή σπιν», δηλαδή η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας μεταβαίνει στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Όταν συμβεί αυτή η αναστροφή, τότε οι μαγνητικοί πυρήνες συντονίζονται με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία (εξ ου και ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός).

Η απαιτούμενη συχνότητα για τον συντονισμό εξαρτάται από την ένταση του εξωτερικού πεδίου, το είδος του πυρήνα, καθώς και το ηλεκτρονιακό του περιβάλλον. Με την εφαρμογή ισχυρού πεδίου, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των καταστάσεων καθίσταται μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα να απαιτείται ακτινοβολία υψηλότερης συχνότητας για την αναστροφή σπιν.

Παρακάτω δίνεται η εξίσωση Larmor, η οποία συσχετίζει τη συχνότητα συντονισμού ενός πυρήνα με την ένταση μαγνητικού πεδίου και με τον γυρομαγνητικό λόγο (γ) του πυρήνα, δηλαδή τον λόγο μαγνητικής ροπής προς τη γωνιακή ροπή του.

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

Όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων (π.χ. ^1H , ^2H , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P) και όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό νετρονίων (π.χ. ^{13}C) έχουν μαγνητικές ιδιότητες. Οι πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων (π.χ. ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S) δεν έχουν μαγνητικές ιδιότητες. [1]

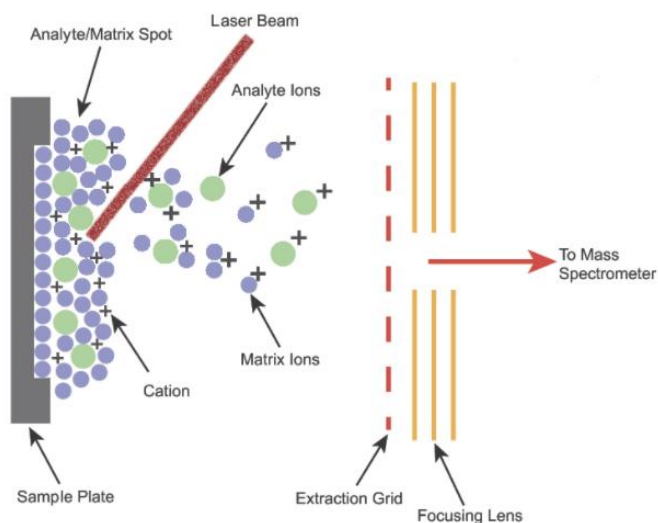


Εικόνα 7: Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας NMR[10]

3. Φασματομετρία μάζας MALDI – TOF

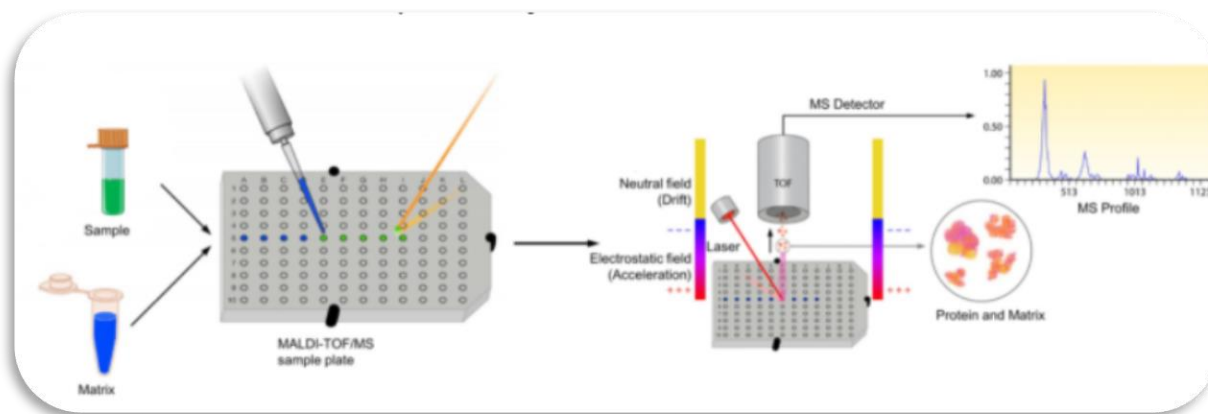
Η τεχνική MALDI – TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time of Flight) βοηθά στη συλλογή πληροφοριών σχετικά με το μοριακό βάρος μία ένωσης, όταν η μοριακή μάζα κυμαίνεται από μερικές χιλιάδες έως μερικές εκατοντάδες Dalton (Da).

Στην τεχνική αυτή ιοντισμού, μία μικρή ποσότητα αναλύτη διεσπαρμένη σε υγρή ή στερεή μήτρα, τοποθετείται επάνω σε μία μεταλλική πλάκα. Εν συνεχεία, η πλάκα εισάγεται σε έναν θάλαμο κενού και εστιάζεται σε αυτήν δέσμη λέιζερ, η οποία προκαλεί τον ιοντισμό, τόσο της μήτρας όσο και του δείγματος. (Εικόνα 8) Τονίζεται, ότι η μήτρα θα πρέπει να απορροφά έντονα την ακτινοβολία αυτή, ώστε να μην αλλοιώνεται το δείγμα.



Εικόνα 8: Ιοντισμός με τεχνική MALDI[12]

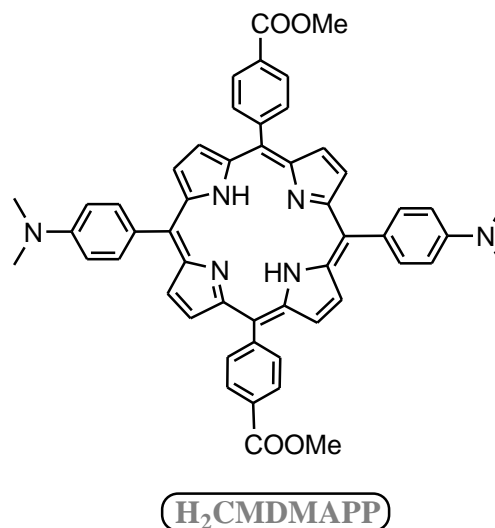
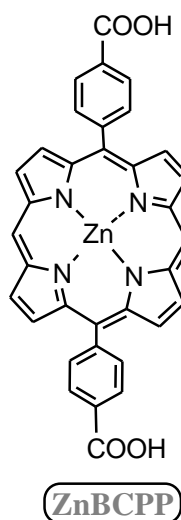
Συνήθως η τεχνική MALDI χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσεως (TOF). Στη δεδομένη τεχνική οι ουσίες που περιέχονται στο δείγμα διαχωρίζονται βάσει του χρόνου πτήσης τους και μάλιστα όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος της ένωσης, τόσο μεγαλύτερος είναι και ο χρόνος πτήσης. (Εικόνα 9) [2]



Εικόνα 9: Η διαδικασία της φασματομετρίας μάζας MALDI-TOF[11]

IV. Σκοπός της εργασίας

Στο πλαίσιο της προκείμενης διπλωματικής εργασίας συντέθηκαν δύο πορφυρίνες, η μία δι- και η άλλη τετραυποκατεστημένη, με σκοπό να χρησιμοποιηθούν δυνητικά ως φωτοευαισθητοποιητές στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Οι ενώσεις που συντέθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω [ZnBCPP1 και H₂CMDMAPP2]



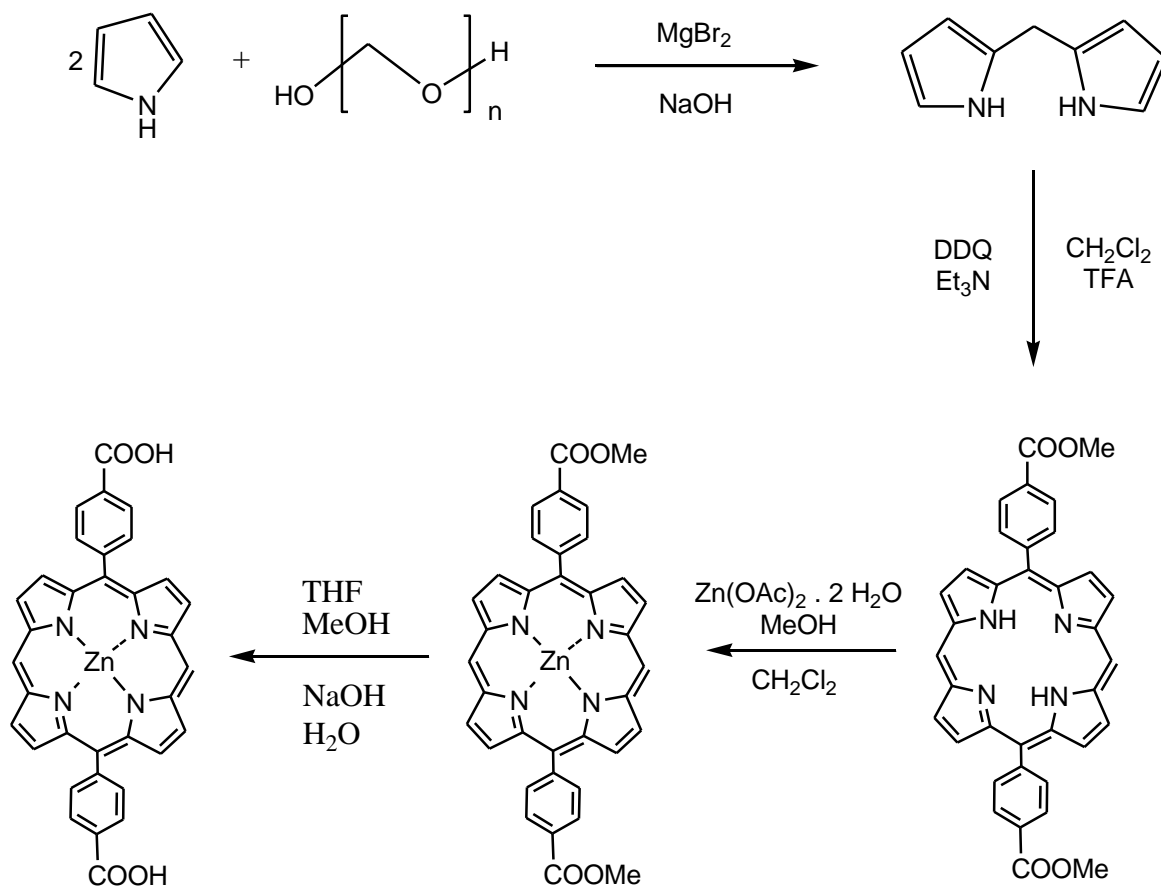
Οι προκείμενες πορφυρίνες επιλέχθηκαν, διότι διαθέτουν υποκαταστάτες -COOH σε para θέση, οι οποίοι μπορούν να χρησιμεύσουν σαν anchoring groups.

Επιπλέον, η δεύτερη εκ των δύο φέρει δύο όμοιους υποκαταστάτες διμεθυλάμινο που αποτελούν δότες ηλεκτρονίων και συντέθηκε, ώστε να μελετηθεί η επίδραση ενός τέτοιου υποκαταστάτη στο συζυγιακό σύστημα και κατ επέκταση στη δράση του πορφυρινικού μορίου ως φωτοευσθητοποιητή. Ωστόσο, σημειώνεται, πως λόγω κωλυμάτων κατά τη σύνθεση, η δεύτερη πορφυρίνη έμεινε σε πρώιμη μορφή και επομένως δε φέρει καρβοξυλομάδες, αλλά εστερομάδες. Για την ολοκλήρωση της σύνθεσης, απαιτείται η μετάλλωση του μορίου κι η μετέπειτα υδρόλυσή του προς παραγωγή του τελικού πορφυρινικού προϊόντος.

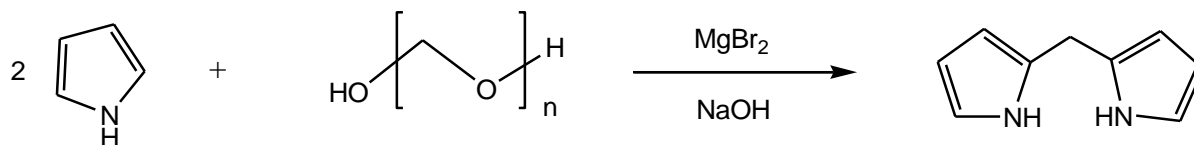
V. Πειραματικό Μέρος

1) Σύνθεση της Zn(II)-5,15-bis(4-carboxylphenyl)-porphyrin

Πλήρης συνθετική πορεία



➤ **Βήμα 1ο:** Σύνθεση διπυρρομεθανίου [15]

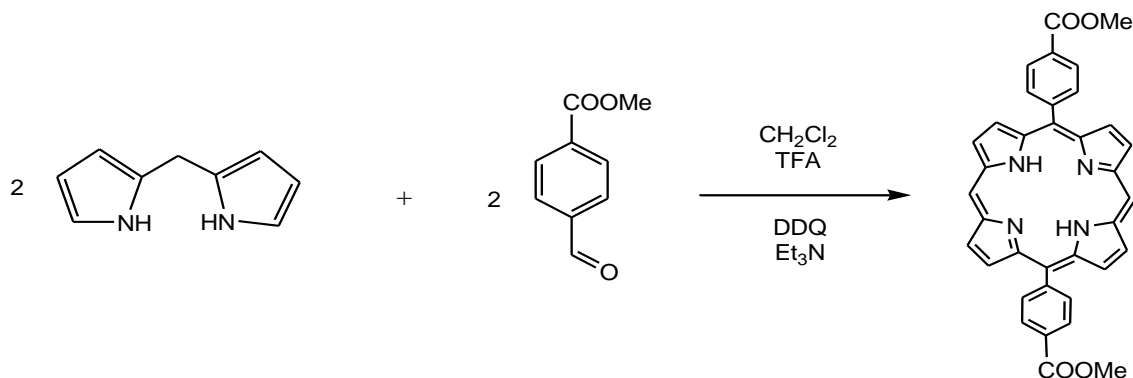


Substance	n(mmol)	m(g)	V(ml)	Mr(g/mol)	eq
paraformaldehyde	25	0,75		30	1
pyrrole	2500		175	67,09	
MgBr ₂	12,5	2,3		184,1	0,5
NaOH(powder)	125	5		40	5

Πειραματική Διαδικασία

Σε μία δύλαιμη σφαιρική των 500 mL μεταφέρθηκαν 0,75 g paraformaldehyde και 175mL πυρρολίου. Το μίγμα απαερώθηκε με N₂ για 10min σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 55 °C και αφέθηκε για ακόμη 10λεπτά σε ατμόσφαιρα N₂, το διάλυμα απέκτησε αχνό κίτρινο χρώμα. Ακολούθως, έγινε προσθήκη 2,3 g MgBr₂ και η απαέρωση συνεχίστηκε στην ίδια θερμοκρασία για 40min ακόμη, ενώ το διάλυμα απέκτησε πορτοκαλί χρώμα. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, το bubbling διακόπηκε και η αντίδραση συνέχισε να πραγματοποιείται, υπό ανάδευση στην ίδια θερμοκρασία (55 °C). Συνολικά η αντίδραση διήρκησε 2 ώρες. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, η φιάλη αφέθηκε να έλθει σε RT, ενώ η ανάδευση συνεχίστηκε, όταν η θερμοκρασία ελαττώθηκαν προστέθηκαν 5g στερεού NaOH σε σκόνη. Αμέσως μετά την προσθήκη το χρώμα του διαλύματος ήταν κίτρινο-πορτοκαλί, ενώ όσο ο χρόνος περνούσε και η αντίδραση εξουδετέρωσης εξελισσόταν, το χρώμα γινόταν λαδί. Για την απομάκρυνση των στερεών, MgBr₂ και NaOH, τα οποία δεν αντιδρούν πλήρως και δε διαλύονται στο πυρρόλιο, πραγματοποιήθηκε μία διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με πυρρόλιο. Για την απομόνωση του διπυρρομεθανίου, πραγματοποιήθηκε κολώνα χρωματογραφίας με στατική φάση: SiO₂ και κινητή φάση: n-Hexane/DCM/EtOAc 7:2:1. Πραγματοποιήθηκε λήψη φάσματος ¹H-NMR σε CDCl₃, το οποίο έδειξε πως το προϊόν ήταν καθαρό.

➤ **Βήμα 2ο:** Σύνθεση της 5,15-bis(4-carboxymethyl-phenyl)-porphyrin (**H₂BCMPP**)



Substance	n(mmol)	m(g)	V(ml)	Mr(g/mol)	eq
Methyl 4-formylbenzoate	3,65	0,6		164,16	1
dipyrromethane	3,65	0,535		146,19	1
CH ₂ Cl ₂			500		
TFA	2,2		0,17		0,6
DDQ	5,5	1,245			1,5
Triethylamine			0,3		

Πειραματική διαδικασία

Σε μία δίλαμη σφαιρική των 1000mL μεταφέρθηκαν 0,6g methyl 4-formylbenzoate, 0.535g dipyrromethane και 500mL διχλωρομεθανίου (DCM). Κατόπιν, προστέθηκαν στάγδην 0.17mL TFA και το χρώμα του διαλύματος μεταβλήθηκε από άχρωμο σε κίτρινο και μάλιστα με την πάροδο του χρόνου το χρώμα γινόταν πιο σκούρο. Ακολούθησε απαέρωση με N₂ για 45min και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 4ώρες. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, έγινε προσθήκη 1.245g DDQ, ύστερα από την οποία παρατηρήθηκε αλλαγή χρώματος σε σκούρο μπορντό. Το σύστημα αφέθηκε ξανά υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 0,3mL τριαιθυλαμίνης στάγδην, ώστε να γίνει εξουδετέρωση του TFA. Τότε, παρατηρήθηκαν έντονοι ατμοί και αλλαγή χρώματος σε βαθύ κόκκινο. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε έλεγχος του pH με κατάλληλο πεχαμετρικό χαρτί, το οποίο ήταν μεταξύ 7-8. Ύστερα, έγινε έλεγχος με TLC (στατική φάση: SiO₂ και διαλύτη κινητής φάσης: CHCl₃), προκειμένου να γίνει μία εκτίμηση για τα spots και την επιτυχή σύνθεση του προϊόντος. Τέλος, πραγματοποιήθηκε απόσταξη του διαλύτη DCM.

Αφότου ολοκληρώθηκε η διαδικασία σύνθεσης της επιθυμητής πορφυρίνης, πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός με κολώνα χρωματογραφίας. Η στατική φάση ήταν: SiO₂, ενώ η κινητή: CHCl₃.

Σημείωση: Η μεγαλύτερη ποσότητα του μαύρου στερεού που είχε καταβυθιστεί παρέμεινε στην άμμο της κολώνας και δεν πέρασε στα κλάσματα.

Μετά την ολοκλήρωση της έκλουσης των κλασμάτων αλλά και απόσταξης του διαλύτη από αυτά, λήφθηκε φάσμα ορατού με διαλύτη CHCl_3 και προέκυψαν οι εξής κορυφές: Soret: 408.8, Q_1 503, Q_2 538, Q_3 576, Q_4 631 nm.

Στη συνέχεια, λήφθηκε φάσμα MALDI-TOF για τα κλάσματα που περιείχαν τη μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντος. Τα αποτελέσματα του MALDI-TOF έδειξαν πως υπάρχει μία κορυφή, η οποία, μάλλον, αντιστοιχεί στην επιθυμητή πορφυρίνη, καθώς ο λόγος m/z που παρατηρήθηκε αντιστοιχεί στο επιθυμητό προϊόν, το οποίο έχει μοριακό βάρος 578,2. Σημειώνεται, πως παρατηρήθηκαν επιπλέον κορυφές μικρότερης έντασης, οι οποίες αντιστοιχούν σε προσμίξεις.

Τα κλάσματα διαλύθηκαν σε CHCl_3 και ύστερα προκειμένου να γίνει καταβύθιση, η φιάλη τοποθετήθηκε για περίπου 10 λεπτά σε παγόλουτρο, αφού προστέθηκε στη φιάλη διαλύτης κρύα μεθανόλη. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό με μικρό ηθμό και πραγματοποιήθηκαν μερικά ξεπλύματα με κρύα μεθανόλη, τόσο της φιάλης, όσο και του ηθμού. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν ξεπλύματα με παγωμένο εξάνιο.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε λήψη φάσματος ^1H - NMR σε CDCl_3 , στο οποίο φάνηκε πως υπάρχουν οι επιθυμητές κορυφές, ωστόσο η ποιότητα του φάσματος δεν ήταν αρκετά καλή, καθώς υπήρχε πολύς θόρυβος, λόγω χαμηλής διαλυτότητας.

Κατόπιν έγινε μία κολώνα χρωματογραφίας για τον καθαρισμό του δείγματος με στατική φάση SiO_2 και κινητή φάση CHCl_3 .

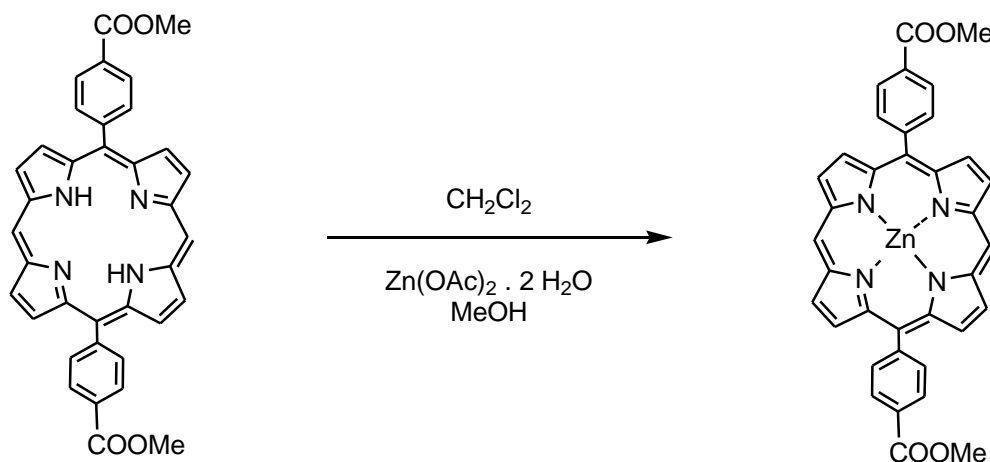
Ακολούθησε απόσταξη του διαλύτη των κλασμάτων που συλλέχθηκαν και στη συνέχεια έγινε ξανά λήψη φάσματος ^1H - NMR σε CDCl_3 .

Παρατήρηση: Εμφανίστηκαν πάρα πολλές κορυφές, οι οποίες μάλιστα είχαν μεγαλύτερη ένταση από τις επιθυμητές. Διαπιστώθηκε πως υπήρχε πρόβλημα διαλυτότητας, καθώς παρατηρήθηκε σχηματισμός ιζήματος στο tube, ο οποίος ήταν εντονότερος με την πάροδο του χρόνου. Πιθανολογείται πως διαλύθηκαν οι προσμίξεις με μικρή ποσότητα πορφυρίνης κι έτσι οι κορυφές του ληφθέντος φάσματος αντιστοιχούσαν στα παραπροϊόντα.

Η λήψη φάσματος ^1H -NMR δεν ήταν δυνατή, λόγω χαμηλής διαλυτότητας.

Στη συνέχεια, έγινε μεταφορά της H_2BCMP από τη σφαιρική σε vial και τοποθετήθηκε στο φουρνάκι για ξήρανση υπό κενό για περίπου 24h.

- **Βήμα 3ο:** Μετάλλωση της H₂BCMPP- Σύνθεση της **Zn(II)-5,15-bis(4-carboxylmethylphenyl)-porphyrin (ZnBCMPP)**



Substance	n(mmol)	m(mg)	V(ml)	Mr(g/mol)	eq
H ₂ BCMPP	0,279	161,7		578,62	1
CH ₂ Cl ₂			14		
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0,72	158		219,49	2,58
MeOH			3,8		

Πειραματική διαδικασία

Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL που περιείχε την H₂BCMPP, μεταφέρθηκαν 14 mL DCM. Σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα, παράλληλα, τοποθετήθηκαν 79 mg Zn(OAc)₂·2H₂O και διαλύθηκε με 2,8 mL MeOH, και το διάλυμα μεταφέρθηκε στη σφαιρική της αντίδρασης. Ακολούθησε ανάδευση για 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, έγινε έλεγχος με TLC, (στατική φάση: SiO₂ και διαλύτη κινητής φάσης: CH₂Cl₂), από το οποίο φάνηκε πως υπήρχε ποσότητα αμετάλλωτης πορφυρίνης. Για τον λόγο αυτό προστέθηκαν ακόμη 79 mg Zn(OAc)₂·2H₂O, τα οποία διαλύθηκαν σε 1 mL MeOH. Ταυτόχρονα αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 45°C για ακόμη 30 min αντίδρασης. Έπειτα, παρατηρήθηκε πως υπήρχε ακόμη ποσότητα αμετάλλωτης πορφυρίνης και γι αυτό η θερμοκρασία αυξήθηκε σε 58°C σε συνθήκες reflux για 30 min. Πραγματοποιούνταν έλεγχος με TLC ανά διαστήματα, όμοια με προηγούμενως και διαπιστώθηκε πως μετά το πέρας συνολικά 2 ωρών αντίδρασης, ολοκληρώθηκε η μετάλλωση και επομένως δεν φαινόταν να υπάρχει ποσότητα αμετάλλωτης πορφυρίνης στο διάλυμα. Τέλος, πραγματοποιήθηκε απόσταξη του διαλύτη. Αντιθέτως, πραγματοποιήθηκε φιλτράρισμα με celite, προκειμένου να απομακρυνθεί η πλειονότητα των αλάτων και έτσι οι μετέπειτα εκχυλίσεις να είναι πιο εύκολες. Οι εκπλύσεις στο φιλτράρισμα έγιναν με CHCl₃ και προέκυψε διήθημα με έντονο ροζ χρώμα. Το διήθημα συλλέχθηκε και αποστάχθηκε.

Στη συνέχεια, λήφθηκε φάσμα UV-Vis σε CHCl_3 για το διήθημα και προέκυψαν τα ακόλουθα δεδομένα: Soret-> 409nm, Q_1 -> 536nm, Q_2 -> 570,75nm

Η πορφυρίνη διαλύθηκε στην ελάχιστη ποσότητα CH_2Cl_2 , και ακολούθησε καταβύθιση με κρύα MeOH . Παρατηρήθηκε σχηματισμός λευκού στερεού. Μετά την ολοκλήρωση της καταβύθισης, πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό σε μικρό ηθμό. Στο τέλος, το ίζημα απορρίφθηκε και το διήθημα συλλέχθηκε και αποστάχθηκε.

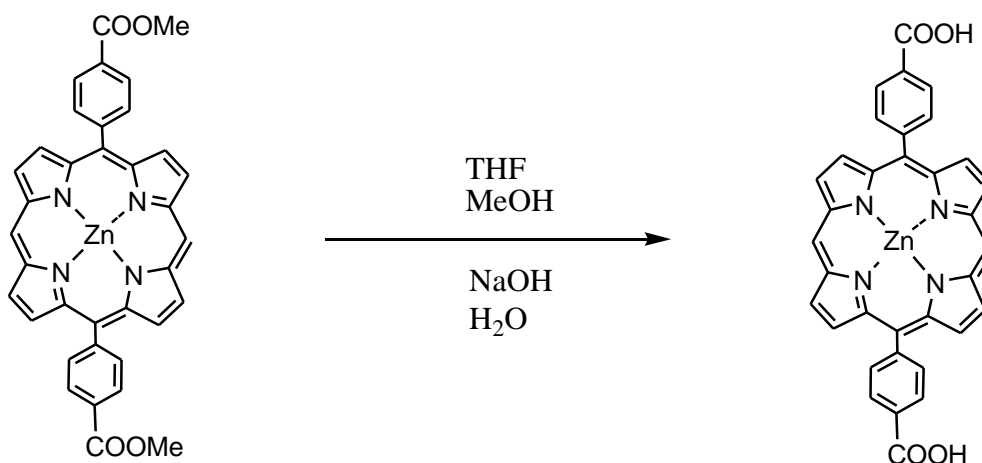
Πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις για την απομάκρυνση της περίσσειας $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Για τον σκοπό αυτό, η πορφυρίνη διαλύθηκε σε 50mL DCM και εκχυλίστηκε 3 x 50mL H_2O . Οι οργανικές φάσεις συλλέχθηκαν και σε αυτές προστέθηκε ξηραντικό Na_2SO_4 , το οποίο αφέθηκε για 1 ώρα. Ύστερα, απομακρύνθηκε με απλή διήθηση και ο διαλύτης αποστάχθηκε.

Η πορφυρίνη διαλύθηκε σε ελάχιστη ποσότητα CHCl_3 . Πραγματοποιήθηκε καταβύθιση με παγωμένο εξάνιο και ακολούθως διήθηση και εκπλύσεις, επίσης, με εξάνιο. Το μοβ ίζημα που συλλέχθηκε στον ηθμό μεταφέρθηκε στη γραμμή κενού για ξήρανση.

Λήφθηκε φάσμα ^1H - NMR σε CDCl_3 , για το ίζημα που προέκυψε από την καταβύθιση. Το ληφθέν φάσμα απέδειξε πως η πορφυρίνη ήταν σε καθαρή μορφή.

Επιπλέον λήφθηκε φάσμα MALDI-TOF στο οποίο εμφανίστηκε μόνο μία κορυφή με $m/z = 639,83$.

➤ **Βήμα 4ο:** Υδρόλυση της $\text{Zn}(\text{II})$ 5,15-bis(4-carboxymethyl-phenyl)-porphyrin



Substance	n(mmol)	m(mg)	V(ml)	Mr(g/mol)	eq
ZnBCMPP	0,032	20,4		640,11	1
THF			21,6		
H_2O			10,8		
MeOH			10,8		
NaOH	4,973	198,92		40	155,4
AcOH			1,1		

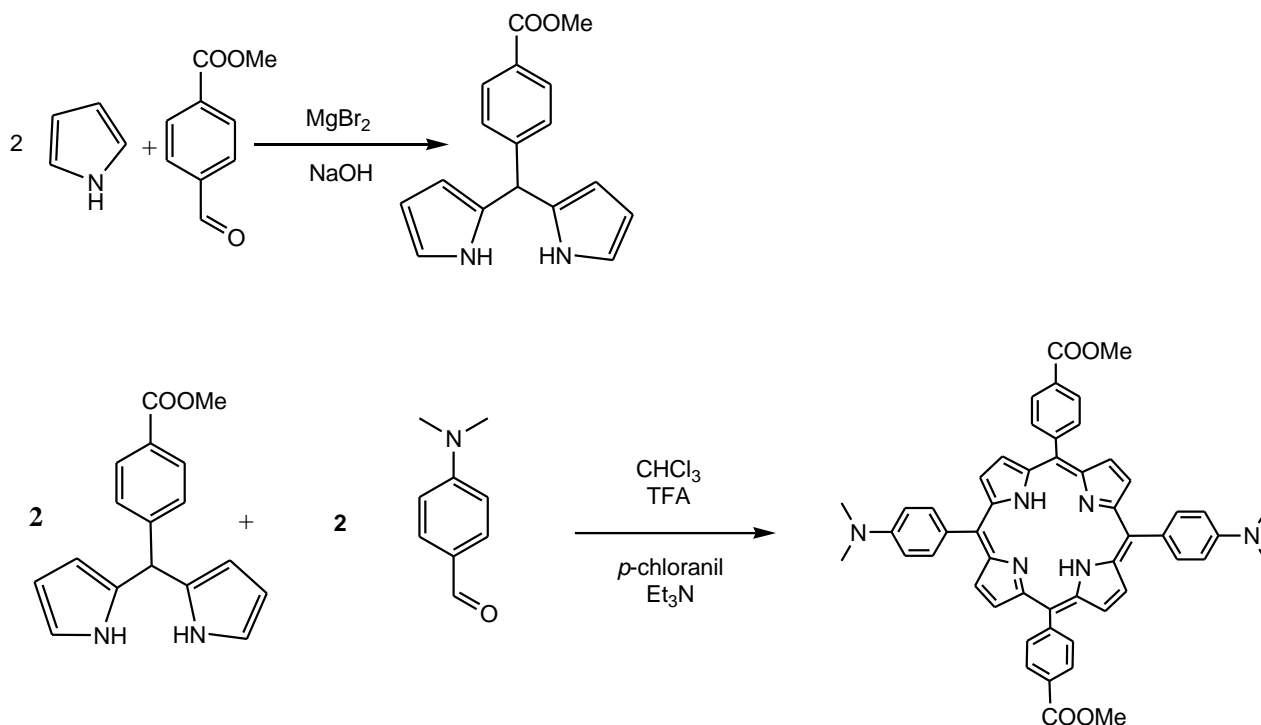
Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά, η ποσότητα της ZnBCMPP διαλύθηκε σε THF και μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη των 100mL. Ακολούθως ζυγίστηκε ποσότητα NaOH ίση με 198,92mg, διαλύθηκε στο νερό και προστέθηκε στη φιάλη αντίδρασης. Τέλος, έγινε προσθήκη της MeOH. Η αντίδραση έλαβε χώρα, υπό ανάδευση με θέρμανση στους 70°C σε συνθήκες reflux και ολοκληρώθηκε μετά το πέρας 30 min. Πραγματοποιήθηκε έλεγχος με TLC silica σε CH₂Cl₂/MeOH 1%. Αφού η το σύστημα έφτασε σε RT ακολούθησε εξουδετέρωση με προσθήκη AcOH, η ανάδευση συνεχίστηκε για 15 min ακόμη σε RT. Για τον λόγο αυτό, το μίγμα αποστάχθηκε μέχρι ξηρού και προέκυψε μοβ και λευκό στερεό. Το τελευταίο απομακρύνθηκε με διήθηση υπό κενό, κατά την οποία η ουσία μεταφέρθηκε στον ηθμό σε στερεή μορφή και εκπλύθηκε με νερό. Προέκυψε κίτρινο-πορτοκαλί διήθημα, ενώ το μοβ στερεό (προϊόν) παρέμεινε στον ηθμό, ο οποίος κατόπιν μεταφέρθηκε για ξήρανση στους ≈90°C στο φουρνάκι υπό κενό.

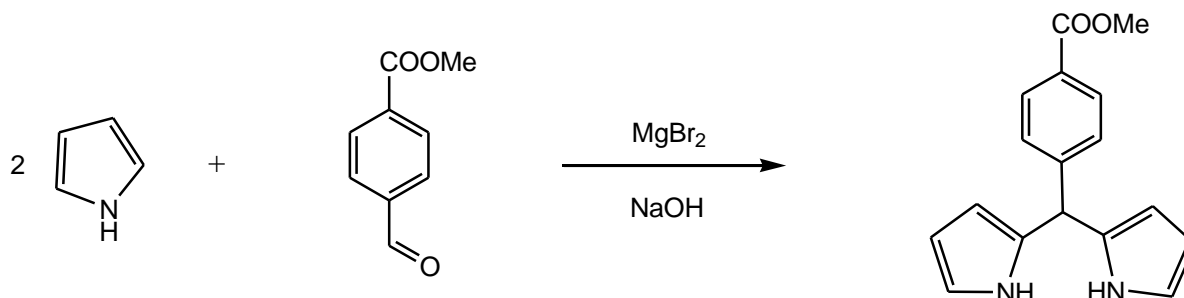
Τέλος, λήφθηκε φάσμα ¹H-NMR για την υδρολυμένη πορφυρίνη σε DMSO-d₆, από το οποίο εξακριβώθηκε πως η σύνθεση του τελικού προϊόντος ήταν επιτυχής και η πορφυρίνη σε καθαρή μορφή.

2) Σύνθεση της 5,15-bis(4-carboxymethyl-phenyl)-10,20-bis(4-dimethylamino-phenyl)-porphyrin (H₂CMDMAPP)

Πλήρης συνθετική πορεία



➤ Βήμα 1ο: Σύνθεση του 5-(4-carboxymethyl-phenyl)-dipyrromethane [15]



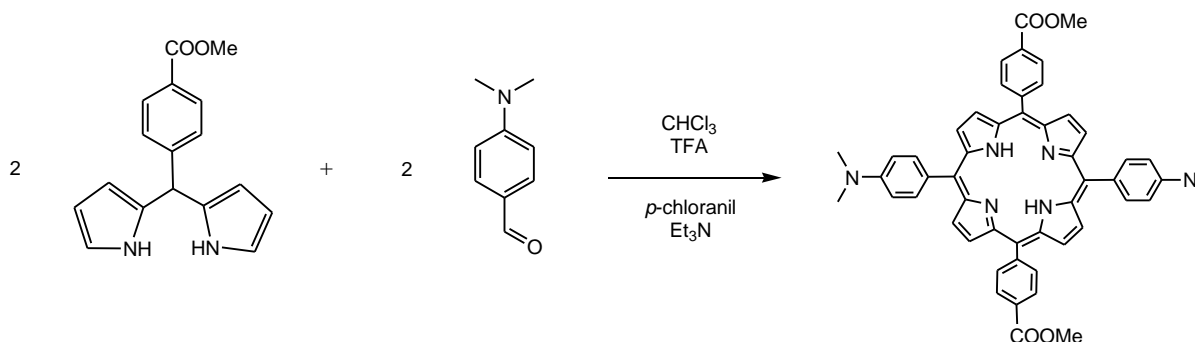
Substance	n(mol)	m(g)	V(ml)	Mr(g/mol)	eq
pyrrole	2		139	67.09	100
methyl-4-formylbenzoate	0,02	3,2832		164,16	1
MgBr ₂	0,01	1,8411		184.11	0,5
NaOH	0,1	4			5

Πειραματική Διαδικασία

Σε μία δλίαιμη σφαιρική των 500ml μεταφέρθηκαν 3.2832g methyl-4-formylbenzoate και 139mL pyrrrole. Ακολούθησε απαέρωση με N₂ για 10min και κατόπιν προστέθηκαν 1.841g MgBr₂. Η απαέρωση συνεχίστηκε για 40min, ενώ το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση σε RT και ατμόσφαιρα αζώτου για 50 min. Τέλος, προστέθηκαν 4g NaOH σε σκόνη και η ανάδευση συνεχίστηκε σε RT υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες για 1 h. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε διήθηση του μίγματος υπό κενό για απομάκρυνση του στερεού και έκπλυση αυτού με μικρή ποσότητα πυρρολίου. Πραγματοποιήθηκε dry κολόνα με σκοπό την απομόνωση του προϊόντος. Το στερεό, αρχικά, διαλύθηκε σε DCM και σε αυτό προστέθηκε μικρή ποσότητα της στατικής φάσης SiO₂ σε σκόνη και ακολούθησε απόσταξη μέχρι ξηρού, προκειμένου το προϊόν να προσροφηθεί στη silica και ύστερα να φορτωθεί στην κολώνα σε στερεή μορφή. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών με την εξής αναλογία: n-Hexane/DCM/EtOAc 7:2:1. Τα αποτελέσματα του ελέγχου με TLC, έπειτα από την έκλυση της ουσίας έδειξαν πως απαιτείται περαιτέρω καθαρισμός των κλασμάτων. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μία ακόμη κολώνα διαχωρισμού για τα πιο καθαρά εκ των κλασμάτων, στις ίδιες συνθήκες. (στατική φάση: SiO₂ και κινητή: n-Hexane/DCM/EtOAc με αναλογία 7:2:1.)

Ακολούθως, λήφθηκε φάσμα ¹H-NMR σε CDCl₃ στα 300MHz. Από το φάσμα που λήφθηκε, διαπιστώθηκε πως υπήρχε το επιθυμητό προϊόν, δίχως να περιέχει ιδιαίτερες προσμίξεις.

➤ Βήμα 2ο: Σύνθεση της 5,15-bis(4-carboxymethyl-phenyl)-10,20-bis(4-dimethylamino-phenyl)-porphyrin (H₂CMDMAPP) [18]



Substance	n(mmol)	m(mg)	V(ml)	Mr(g/mol)	eq
4-(dimethylamino)benzaldehyde	1,18	176,1		149,2	1
ester dipyrromethane	1,18	331,5		280,3	1
CHCl ₃			186,3		
TFA	1,18		0,0932		1
p-chloranil	3,54	870,4		245,88	3
Et ₃ N			1,24		

Πειραματική Διαδικασία

Σε μία δίλαιμη σφαιρική των 1000mL μεταφέρθηκαν 176,1 mg 4-(dimethylamino)benzaldehyde και 331,5 mg esterdiptyromethane. Κατόπιν έγινε προσθήκη 186,3mL CHCl₃ και προέκυψε διάλυμα υποκίτρινου χρώματος, το οποίο απαέρωθηκε με N₂ για 30 min. Ακολούθως, προστέθηκαν στη φιάλη αντίδρασης 93,2 μLTFA στάγδην και το χρώμα του διαλύματος κατά την προσθήκη αποκτούσε έντονο ροζ χρώμα. Η αντίδραση αφέθηκε να εξελιχθεί σε σκιερό μέρος σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ανάδευση για 20ώρες, σε ατμόσφαιρα N₂. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος έγινε προσθήκη 870,4mg p-chloranil σαν οξειδωτικό. Μετά την προσθήκη, το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 2ώρες ακόμη. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος προστέθηκαν 1,24mL Et₃N για εξουδετέρωση και το διάλυμα άρχισε να ατμίζει έντονα, ενώ το χρώμα του από σκούρο μοβ άρχισε να γίνεται καφέ. Ύστερα από περίπου 15min η ανάδευση διακόπηκε και πραγματοποιήθηκε έλεγχος του pH με pHμετρικό χαρτί, ώστε να διαπιστωθεί εάν το pHείναι σχετικά ουδέτερο, δηλαδή εάν η εξουδετέρωση ήταν επιτυχής. Εφόσον, ήταν πράγματι ουδέτερο ακολούθησε απόσταξη του διαλύτη. Προέκυψε μαύρο-μοβ στερεό.

Ακολούθησε φιλτράρισμα του μίγματος της κυκλοποίησης σε κολώνα με στατική φάση SiO₂ και κινητή μίγμα διαλυτών DCM/n-Hexane 8:2. Το στερεό διαλύθηκε στην ελάχιστη ποσότητα DCM προτού φορτωθεί στην κολώνα. Να σημειωθεί, πως για καλύτερη έκλουση πραγματοποιούταν αύξηση της πολικότητας των διαλυτών. Το χρώμα των πρώτων κλασμάτων ήταν μπλε, ακολούθως συλλέχθηκαν μπλε-πράσινα κλάσματα ενώ με την πρόοδο του φιλτραρίσματος, τα κλάσματα γίνονταν πορτοκαλί-καφέ.

-Λήφθηκε φάσμα MALDI-TOF για το πιο καθαρό από τα μίγματα που προέκυψαν από την κολώνα, όπως φανερώθηκε από τον έλεγχο με TLC. Από το φάσμα επιβεβαιώθηκε η παρουσία της επιθυμητής πορφυρίνης, διότι εμφανίστηκε μία μόνο κορυφή αντιπροσωπευτική για το Mr της H₂CMDMAPP, η οποία έχει m/z= 817,04.

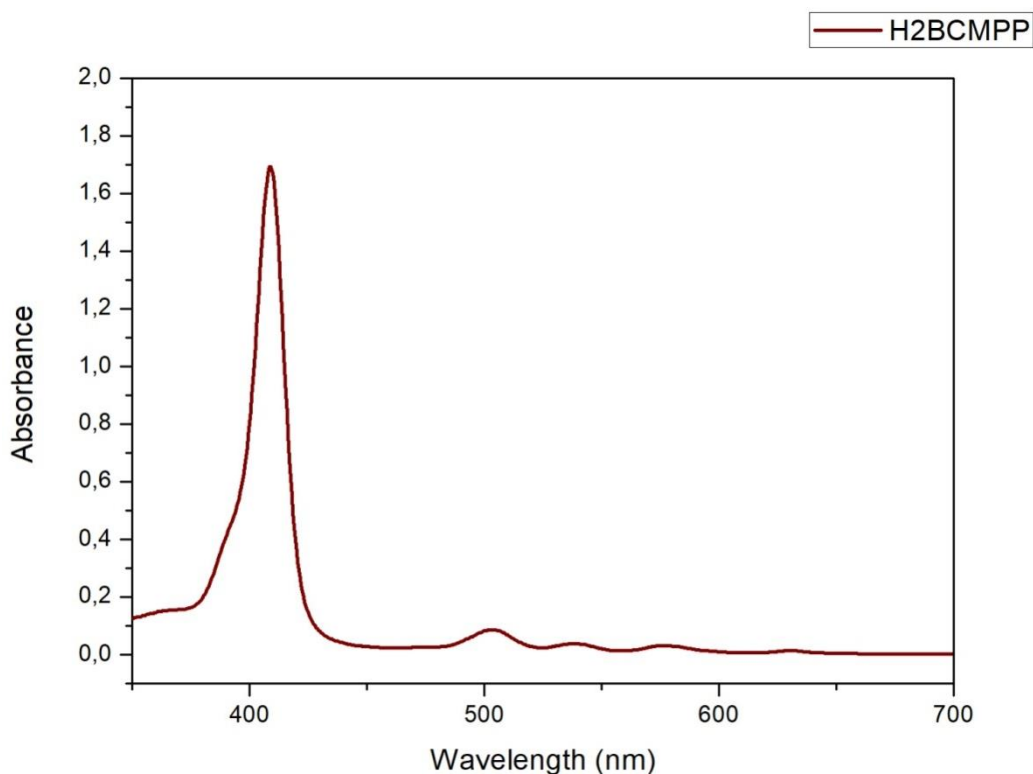
VI. Παράρτημα

Φάσματα Απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-Vis)

Σύνθεση της ZnBCPP

➤ H₂BCMPP

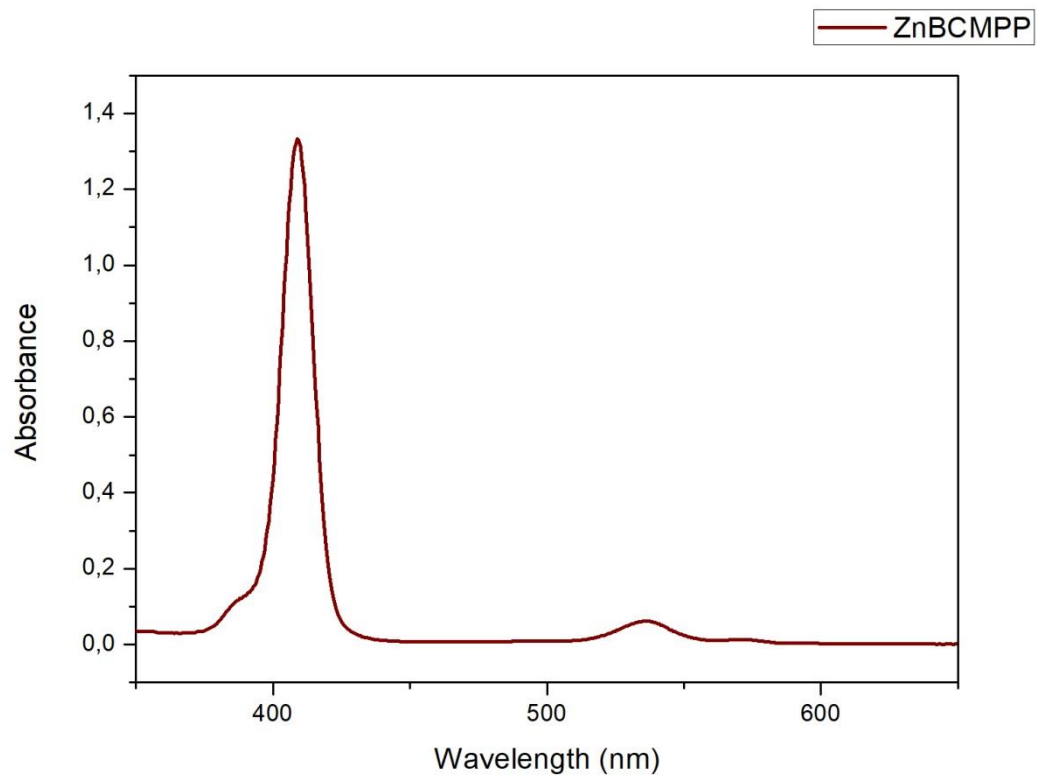
Η λήψη φάσματος UV-Vis επιβεβαίωσε την επιτυχή σύνθεση της H₂BCMPP. Όπως φαίνεται στο Φάσμα 1, η Soret εμφανίζεται στα 408,8nm, ενώ εμφανίζονται και Q₁ στα 503 nm, Q₂ 538 nm, Q₃ 576 nm, Q₄ 631 nm.



Φάσμα 1: Φάσμα ορατού για την H₂BCMPP σε CHCl₃. [Soret: 408,8 nm, Q₁ 503 nm, Q₂ 538 nm, Q₃ 576 nm, Q₄ 631 nm]

➤ ZnBCMPP

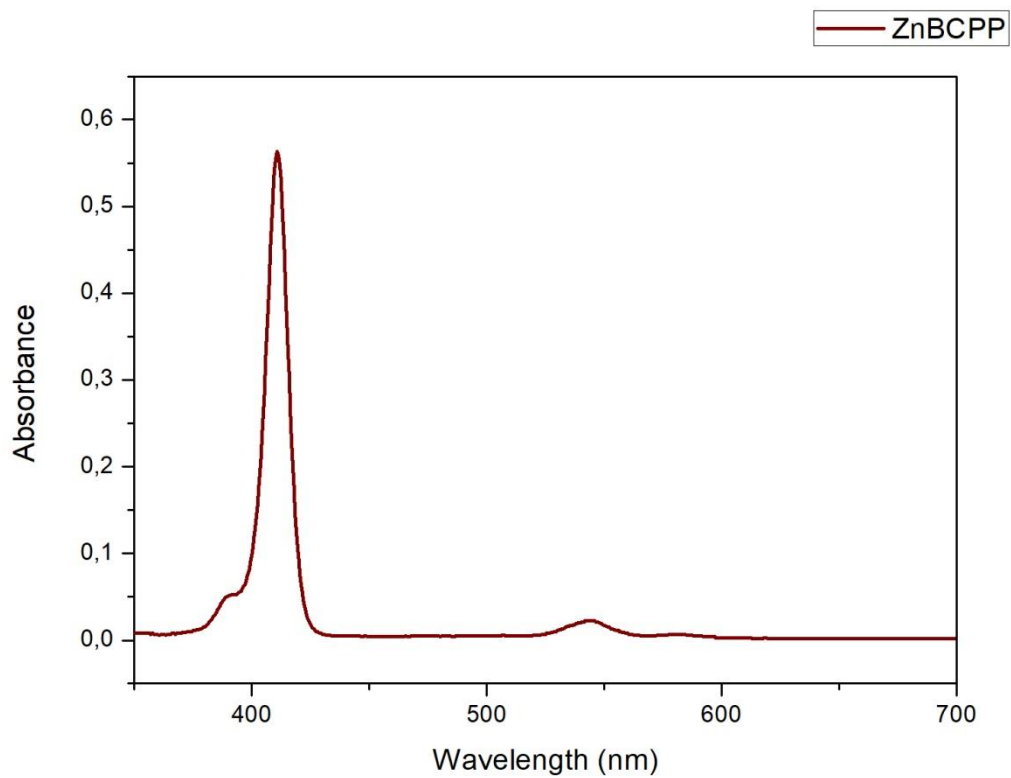
Η επιτυχής μετάλλωση της H₂BCMPP, η σύνθεση, δηλαδή της ZnBCMPP εξακριβώθηκε και μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis. Όπως φαίνεται στο Φάσμα 2, η Soret εμφανίζεται στα 409nm, ενώ εμφανίζονται και Q₁ και Q₂ στα 536 και 570,75nm, αντίστοιχα.



Φάσμα 2: Φάσμα απορρόφησης της ZnBCMPP σε CHCl₃ [Soret: 409nm]

➤ ZnBCPP

Η επιτυχής υδρόλυση της ZnBCMPP, εξακριβώθηκε και μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis. Όπως φαίνεται στο Φάσμα 3, η Soret εμφανίζεται στα 411nm, ενώ εμφανίζονται και Q₁ και Q₂ στα 544 και 581 nm, αντίστοιχα.

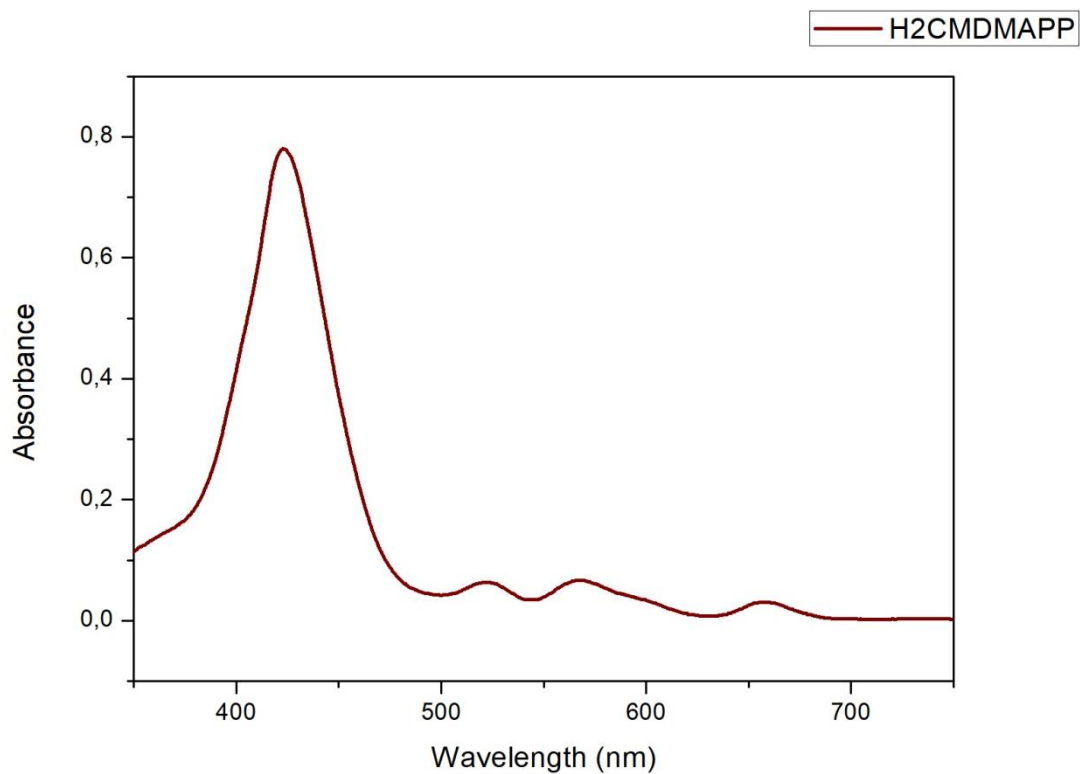


Φάσμα 3: Φάσμα απορρόφησης της ZnBCPP σε MeOH [Soret: 411nm]

Σύνθεση της H₂CMDMAPP

➤ H₂CMDMAPP

Η λήψη φάσματος UV-Vis επιβεβαίωσε την επιτυχή σύνθεση της H₂CMDMAPP. Όπως φαίνεται στο Φάσμα 4: Φάσμα απορρόφησης της H₂CMDMAPP [Soret: 423,75 nm], η Soret εμφανίζεται στα 423,75 nm, ενώ εμφανίζονται και Q₁ στα 522 nm, Q₂ 567,75 nm, Q₃ 594,50 nm, Q₄ 657,75 nm.

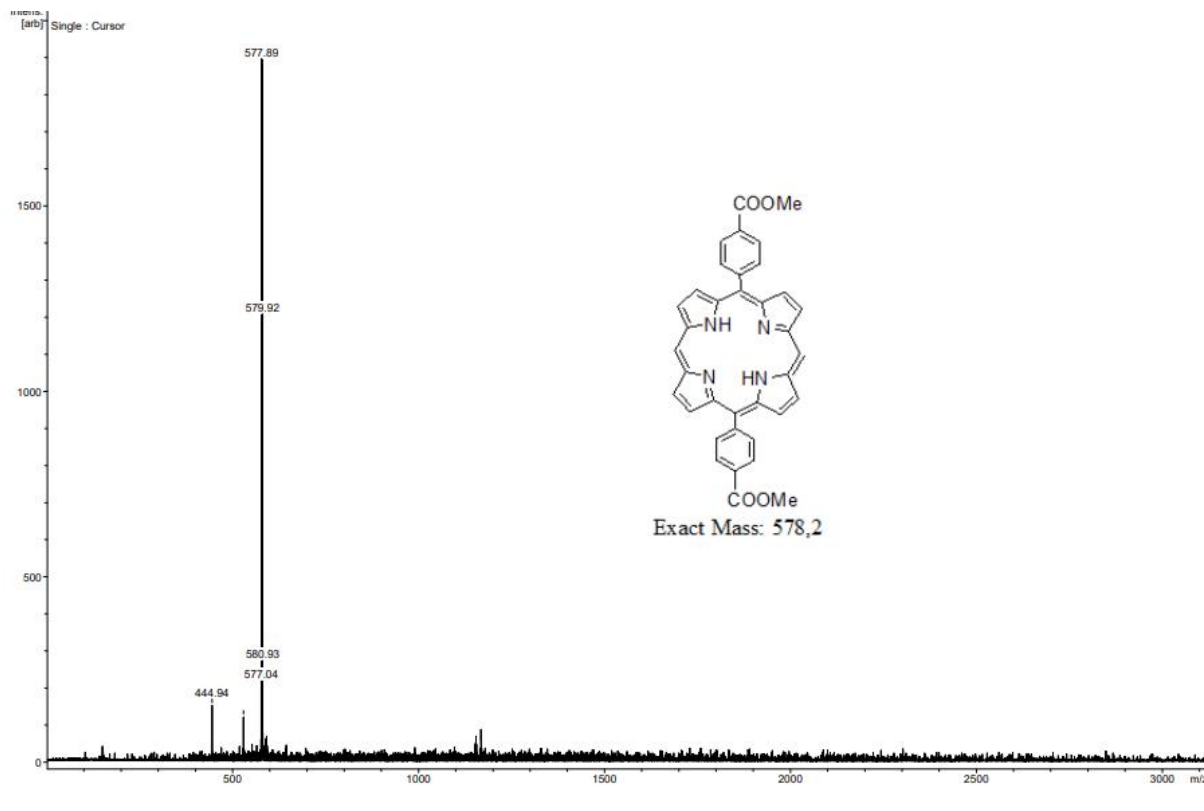


Φάσμα 4: Φάσμα απορρόφησης της H₂CMDMAPP [Soret: 423,75 nm]

Φάσματα MALDI-TOF

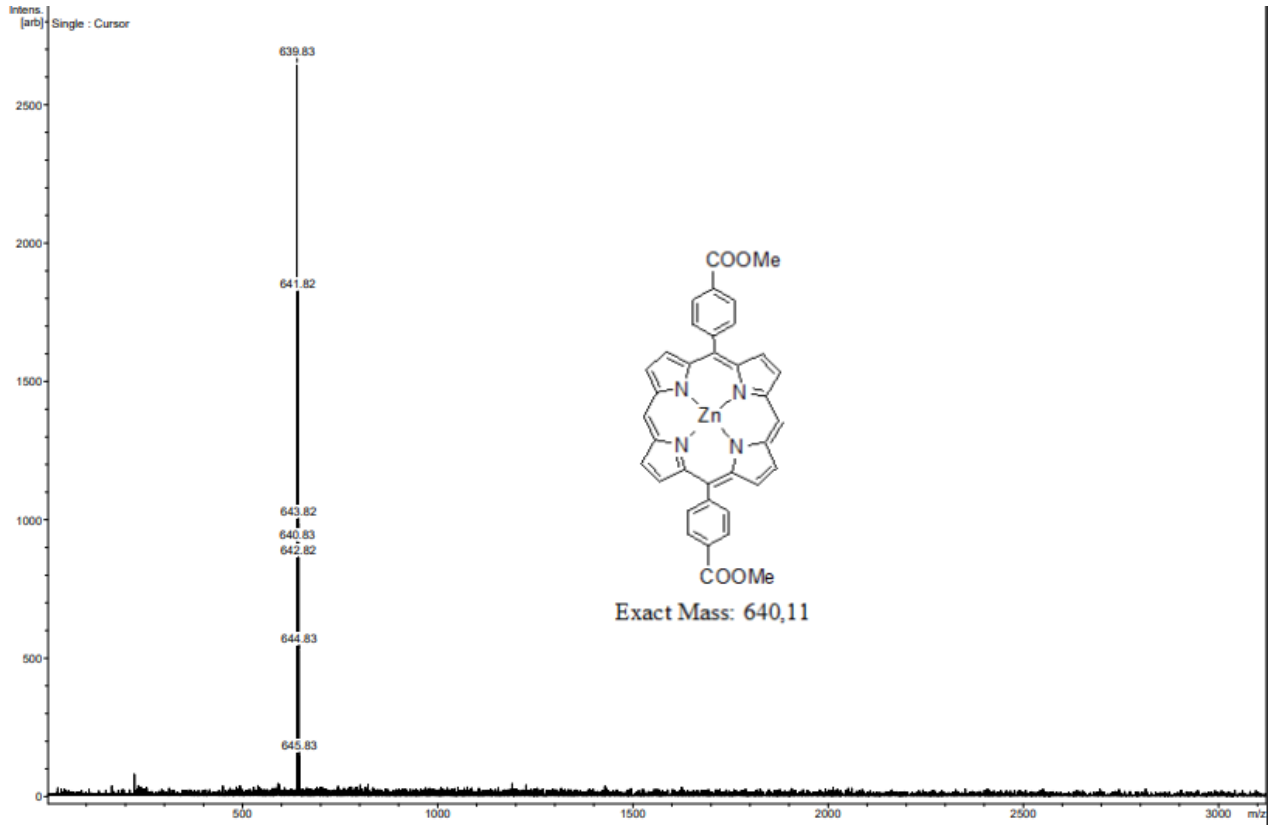
Σύνθεση της ZnBCPP

➤ H₂BCMPP



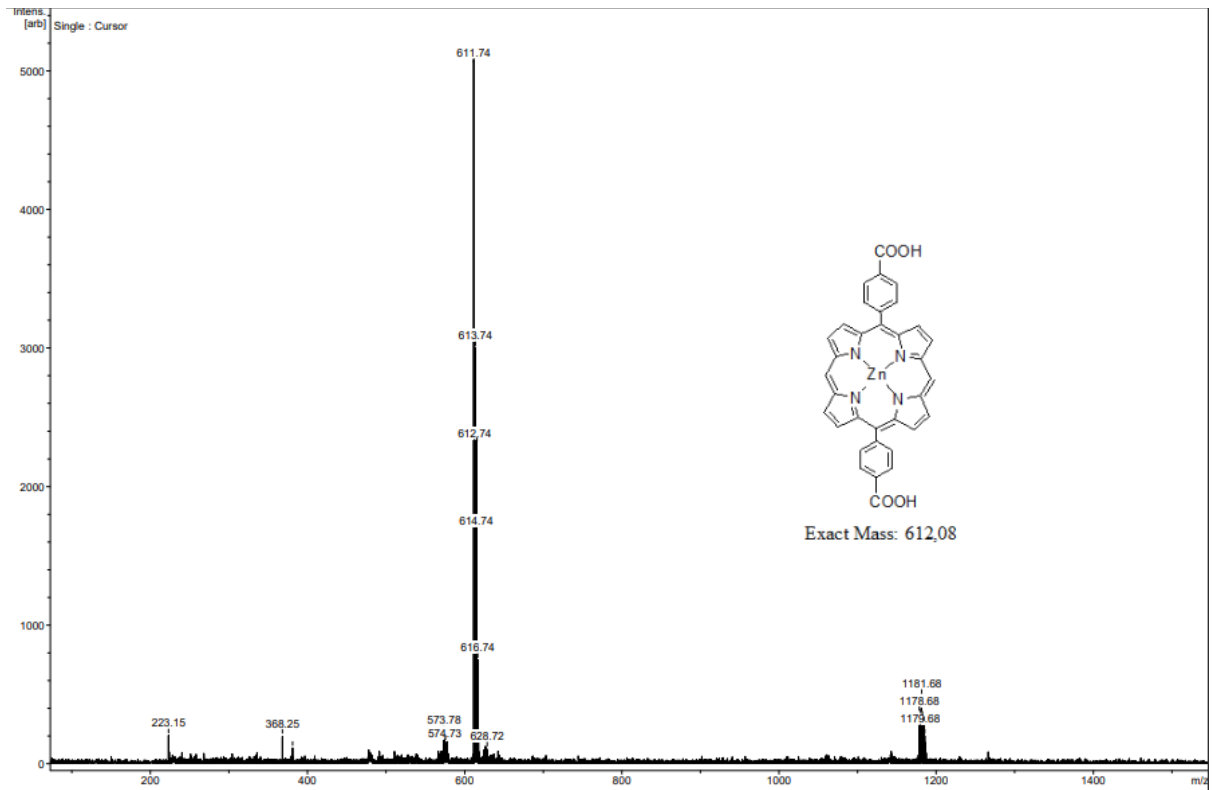
Φάσμα 5: MALDI-TOF της H₂BCMPP

➤ ZnBCMPP



Φάσμα 6: MALDI-TOF της ZnBCMPP

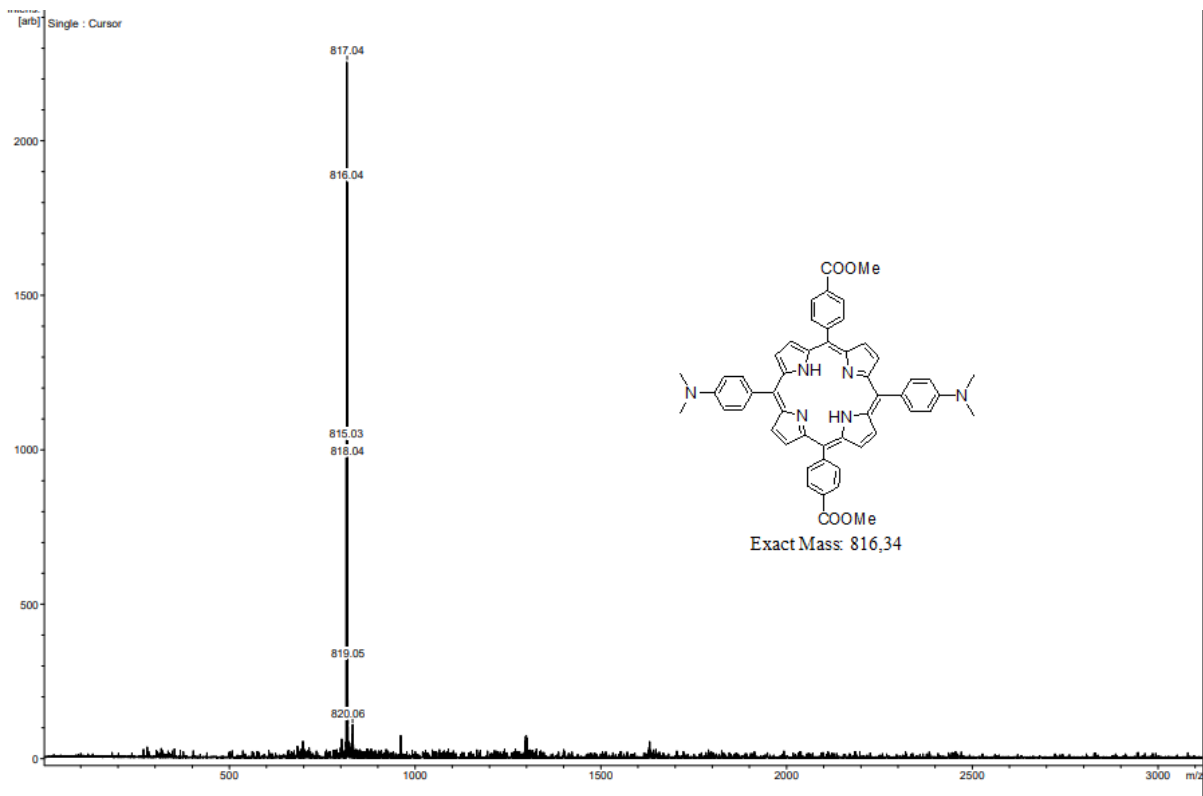
➤ ZnBCPP



Φάσμα7: MALDI-TOFτηςZnBCPP

Σύνθεση της H₂CMDMAPP

➤ H₂CMDMAPP

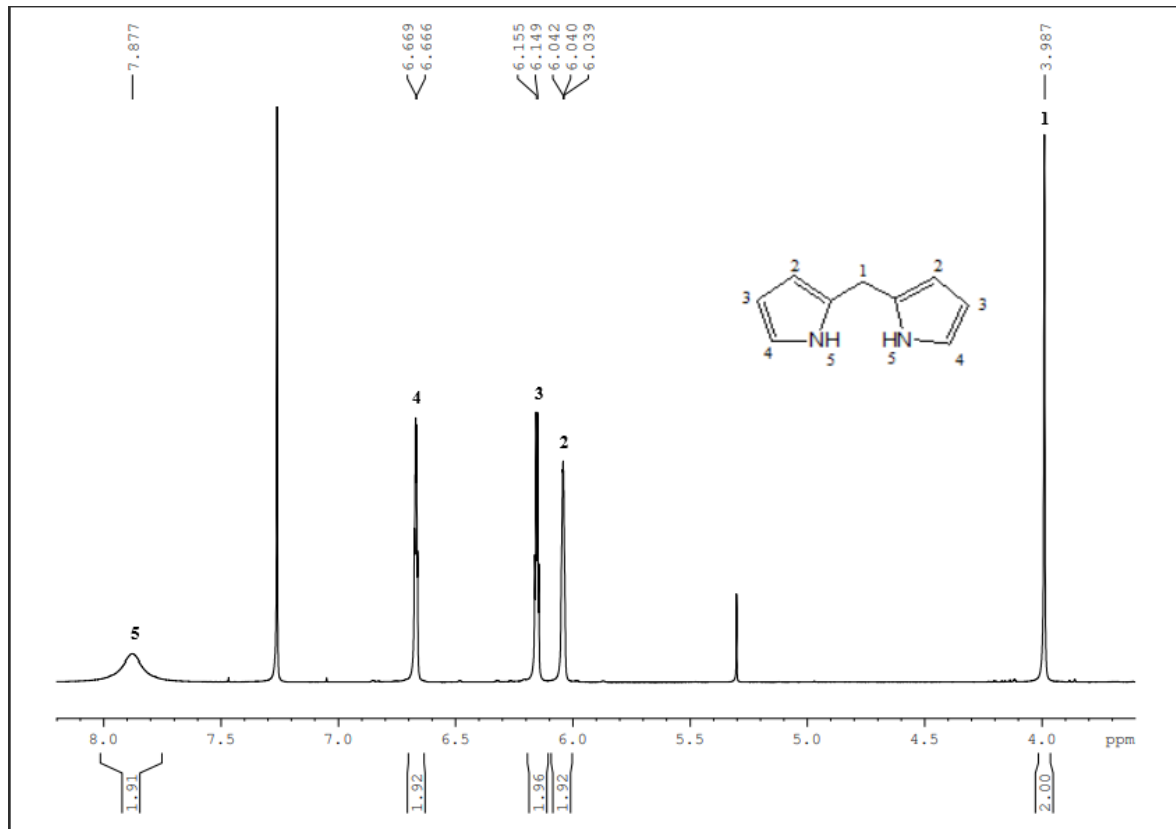


Φάσμα 8: Φάσμα MALDI-TOF της H₂CMDMAPP

Φάσματα $^1\text{H-NMR}$

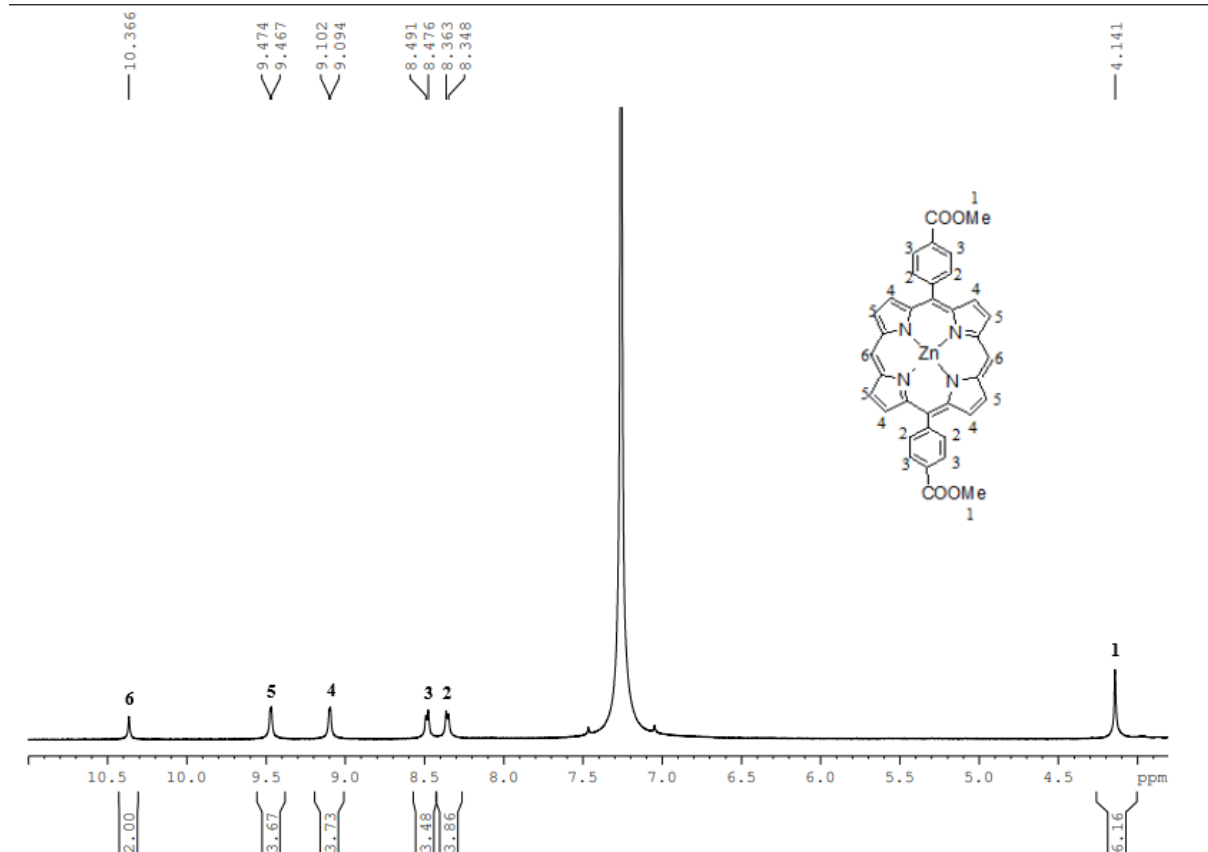
Σύνθεση της ZnBCPP

➤ Dipyrromethane



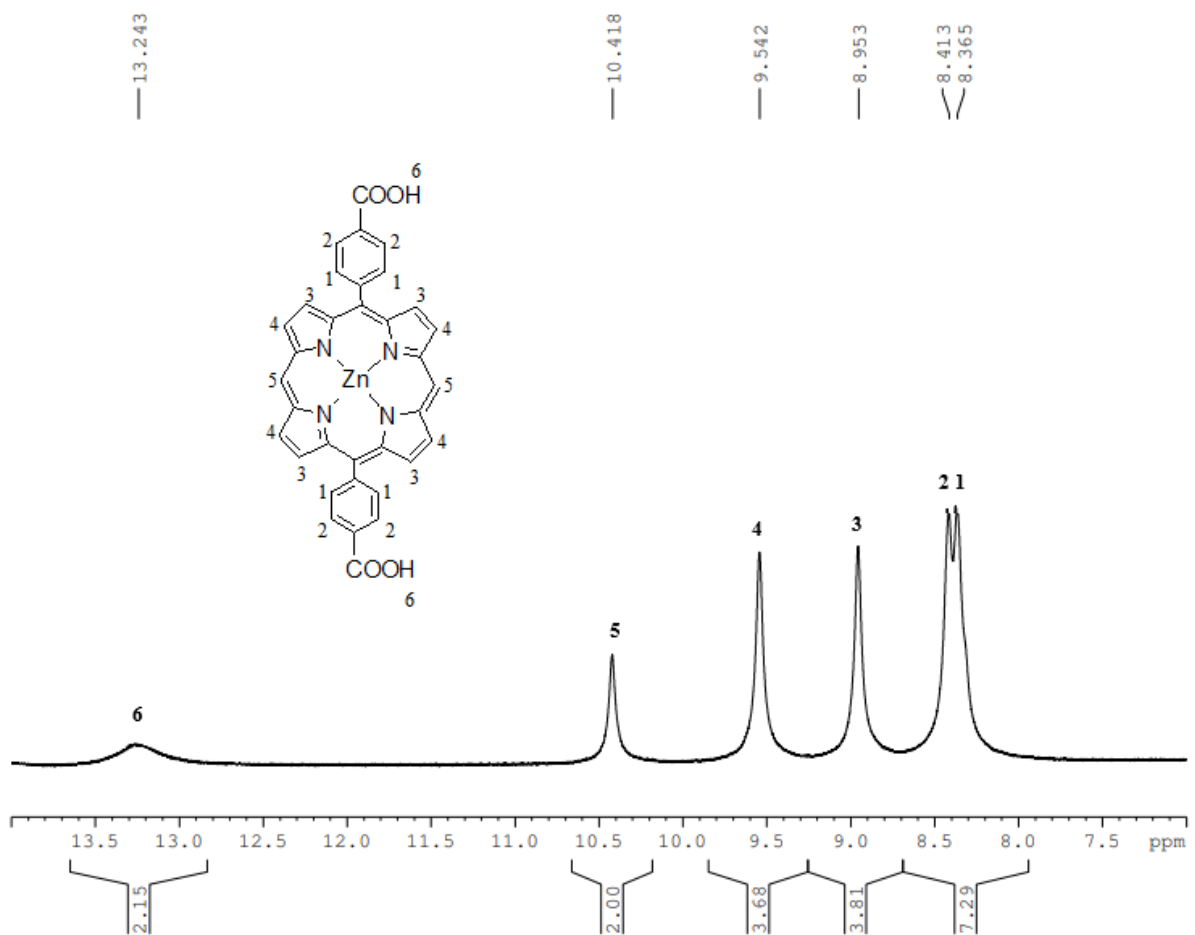
Φάσμα 9: $^1\text{H-NMR}$ του διπυρρομεθανίου σε CDCl_3 , στα 500 MHz.

➤ ZnBCMPP



Φάσμα 10: $^1\text{H-NMR}$ της ZnBCMPP σε CDCl_3 , στα 500 MHz.

➤ ZnBCPP



Φάσμα 11: ¹H-NMR της ZnBCPP σε DMSO-d₆, στα 500 MHz.

VII. Βιβλιογραφία

1. McMurry J., Οργανική Χημεία: Μετάφραση 4 ης Αμερικανικής Έκδοσης, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2015.
2. Skoog A. D. et al, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης: 6 η Έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2007
3. Harris C. D., Ποσοτική Χημική Ανάλυση, Τόμος Β': Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2010.
4. https://www.researchgate.net/figure/a-Diagram-showing-the-reactions-during-water-splitting-on-a-semiconductor_fig4_335061823
5. <https://www.shutterstock.com/search/uv+visible+spectroscopy>
6. Absorption spectra of porphyrins.
7. Available in: https://www.researchgate.net/figure/Normalized-absorption-spectra-of-porphyrins-1-5-compared-with-those-of-H-2-TPP-and-H-2_fig2_329605819
8. Schematic diagram of the photocatalytic system.
9. Available in: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-detailing-the-main-components-of-a-nuclear-magnetic-resonance-NMR_fig1_298906982
10. Σχεδιαγραμματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της φασματοσκοπίας NMR. Available in: <https://byjus.com/chemistry/nmr-spectroscopy/>
11. The process of MALDI-TOF mass spectrometry.

Available in: <https://www.creative-proteomics.com/technology/maldi-tof-mass-spectrometry.htm>)
12. Ionization of analytes by MALDI.

Available in: <https://www.spectra-physics.com/n/maldi/>
13. Georgios Landrou, Athanassios A. Panagiotopoulos, Kalliopi Ladomenou and Athanassios G. Coutsolelos*, Photochemical hydrogen evolution using Sn-porphyrin as photosensitizer and a series of Cobaloximes as catalysts, J. Porphyrins

- Phthalocyanines 2016; 20: 1–8. Bioinorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Voutes Campus, 70013, Heraklion, Crete, Greece)
14. Emmanouil Giannoudis, Elisabetta Benazzi, Joshua Karlsson, Graeme Copley, Stylianos Panagiotakis, Georgios Landrou, Panagiotis Angaridis, Vasilis Nikolaou, Chrysanthi Matthaiaki, Georgios Charalambidis*, Elizabeth A. Gibson*, and Athanassios G. Coutsolelos*, Photosensitizers for H₂ Evolution Based on Charged or Neutral Zn and Sn Porphyrins, *Inorganic Chemistry* 2020, 59, 3, 1611- 1621
 15. Laha J. K. et al, A Scalable Synthesis of Meso-Substituted Dipyrromethanes. *Organic Process Research and Development*, 2003, 7, 799-812.
 16. Lu K.; He C.; Lin W., Nanoscale Metal-Organic Framework for Highly Effective Photodynamic Therapy of Resistant Head and Neck Cancer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 16712-16715.
 17. Zhang N.-n. et al, Synthesis and Characterization of Simple Trans-AB-porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *New J. Chem.*, 2013, 37, 1134-1141.
 18. Panda M. K. et al, A New Family of A₂B₂ Type Porphyrin derivatives: Synthesis, Physicochemical Characterization and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 8092.