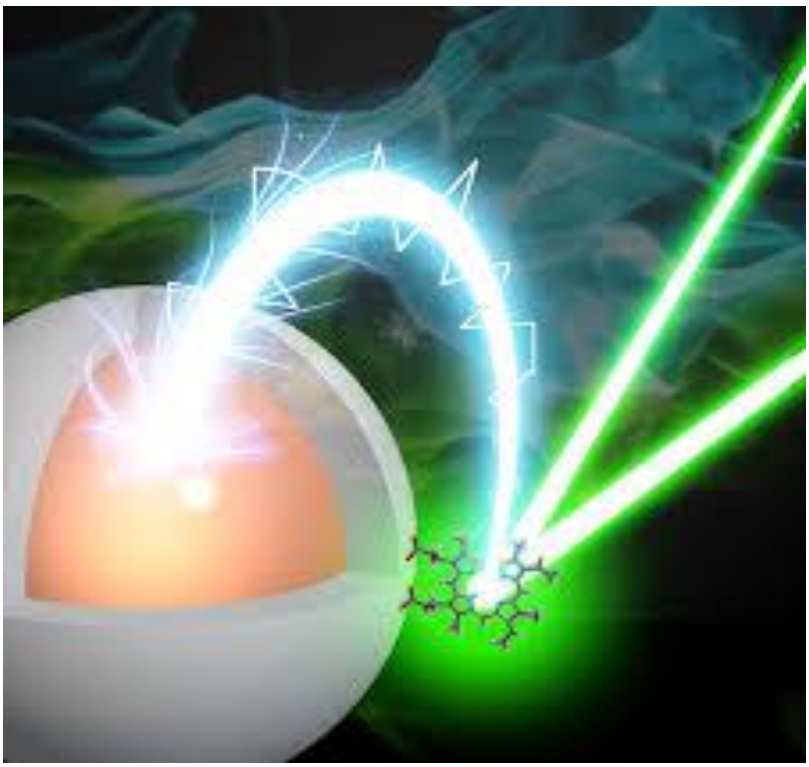
Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

ΒΙΟ ΕΜΠΝΕΥΣΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΓΙΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΗΛΙΑΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΝΟΣΕΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ. ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ

ΝΟΒΑΣ ΠΥΡΡΟΣ **ΑΜ. 1252**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΕΙΕΣ

Θα ήθελα καταρχάς να ευχαριστήσω τον κ. Κουτσολέλο για αυτή την ευκαιρία αλλά και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να δουλέψω στο εργαστήριο της βιοανόργανης χημείας, που ήταν πάντα εκεί για να με επιβλέπει αλλά και για να λύνει όλες τις απορίες μου και να μου δίνει εναλλακτικές και αποτελεσματικές λύσεις σε τυχόν προβλήματα.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Παναγιώτη Αγγαρίδη ο οποίος ήταν ο εργαστηριακός υπεύθυνός μου στο projectκαι με καθοδηγούσε λεπτομερώς σε όλα τα βήματα των πειραμάτων αλλά και στην διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα άτομα του εργαστηρίου, Νικολάου Βασίλης, Κωνσταντίνος Καρίκης, Γιώργος Χαραλαμπίδης, Λαδωμένου Πόπη , Χριστίνα Στάγκελ και Γαλάτεια Σερβάκι , οι οποίοι πέραν από άψογοι συνεργάτες και εργαστηριακοί, συνέβαλαν σε ένα ευχάριστο κλίμα καθημερινής εργασίας.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....5

Ιστορικό υπόβαθρο πορφυρινών 5

Οι πορφυρίνες στη φύση 6

Αρωματικότητα πορφυρινών.....7

Φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά 8

Σύνθεση πορφυρινών 11

Κατάλυση με παλλάδιο για αμίνωση και αμιδίωση.....14

Οι πορφυρίνες σε ευρύτερα συστήματα.....16

Συνδετικές ομάδες πορφυρινών.....18

Πορφυρίνες και η άζωτο συνδετική ομαδα.....23

Ευρύτερες εφαρμογές των πορφυρινών 24

Σκοπός Πειράματος.....29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....30

Step 1 : Σύνθεση διπυρρομεθανίου 30

Step-2 : Παρασκευή αλδεϋδοπυριδίνης.....31

Step 3 : Σύνθεση μεθυλο-διπυριδίνης.....32

Step 3 : Παρασκευή αλδεϋδο-bipy 33

Step 4: Αντίδραση κυκλοποίησης 34

Step 6 : Βρωμίωση της Πορφυρίνης 35

Step 7: Μετάλλωση της πορφυρίνης.....36

Παρατηρήσεις : 37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ 38

Φασματομετρία μάζας.....38

Φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-Χ 39

Κυκλική Βολταμετρία.....40

Φασματοσκοπία DFT 40

Φασματοφωτομετρία UV-VIS 41

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού NMR 42

Πορφυρινικό Ρεύμα Δακτυλίου.....43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΝΟΣΕΩΝ 45

3.Aromatic region of the 1H NMR spectrum of 1b (500 MHz, CDCl3). 47

4. 13C NMR spectrum of 1b(75 MHz, CDCl3). 47

5.Aromatic region of the 13C NMR spectrum of 1b(75 MHz, CDCl3). 48

6. ^{1}H NMR spectrum of 2b (500 MHz, CDCl3). 48

7.^{13}C NMR spectrum of 2b (125 MHz, CDCl3). 49

8.Aromatic region of the 13C NMR spectrum of 2b (125 MHz, CDCl3). 49

9. ^{1}H NMR spectrum of 3b (500 MHz, THF-d8). 50

10. Aromatic region of the 1H NMR spectrum of 3b (500 MHz, THF-d8). 50

13.UV-Vis absorption spectra of (a) Znpor-py (3a) and (b) Znpor-bpy (3b) in THF solutions (black color) and adsorbed onto TiO2 films (red color). 52

14.Fluorescence spectra of Znpor-py (3a) (black color) and Znpor-bpy (3b) (red color) in isoabsorbing THF solutions upon excitation at 565 nm 53

15.Cyclic voltammograms of Znpor-py (3a) (blue color) and Znpor-bpy (3b) (red color) in THF solutions. 54

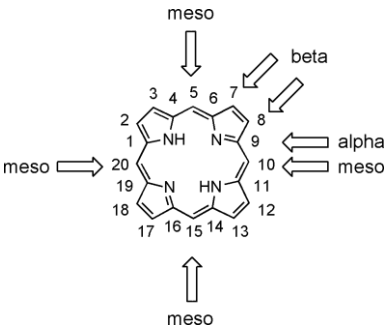
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ιστορικό υπόβαθρο πορφυρινών

Η φύση θεωρείται ο καλύτερος αρχιτέκτονας. Είχε στη διάθεσή της εκατομμύρια χρόνια για να τελειοποιήσει τη τέχνη της.Αρκετό χρόνο να ξεφορτωθεί αποτυχημένα σχέδια, να βελτιώσει αυτά που φαινόντουσαν να δουλεύουν και να παράγει συνεχώς καινούρια. Ένα από τα πολλά σχέδια που πέτυχαν είναι μια μοριακή μονάδα που ονομάζεται πορφυρίνη, ένα σύμπλεγμα τόσο καλοσχεδιασμένο που οφείλεται σε έναν μεγάλο βαθμό στην ίδια τη ζωή στον πλανήτη μας.

Οι πορφυρίνες είναι συμπλέγματα έντονου κόκκινου και μωβ χρώματος , για αυτό και ονομάζονται έτσι από τα αρχαία ελληνικά από την λέξη πορφυρό.



Εικ. 1

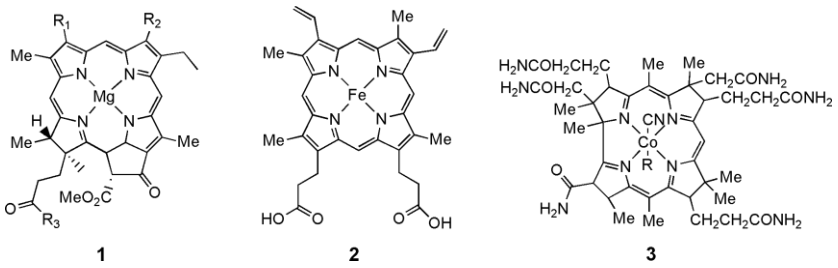
Οι πορφυρίνες ανήκουν στη γενική ομάδα των μακροκυκλικών αρωματικών μορίων.Αποτελούνται από μικρότερα κυκλικά τμήματα για να δημιουργήσουν μια ευρύτερη κυκλική δομή. Το μόριο που κουβαλάει το όνομα πορφυρίνη ή πορφύνη, είναι ένα αμάλγαμα από 4 ομάδες πυρρολίου συνδεδεμένες μεταξύ τους από 4 μεθυν-ομάδες. Λόγω του αριθμού των ατόμων άνθρακα μέσα στο μόριο, χρειάζεται ένας απλός και περιεκτικός τρόπος αναγνώρισης κάθε ατόμου άνθρακα έτσι ώστε να μπορούν να περιγραφούν επιτυχώς οι πολλές μορφές της μονάδας της πορφυρίνης. Το σύστημα αρίθμησης κατά IUPACγια αυτό το μόριο φαίνεται στην εικ. 1 . Οι άνθρακες που είναι σημαντικοί είναι στις θέσεις 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 και 18 καθώς και στις θέσεις 5, 10 , 15 ,20 . Οι θέσεις (5, 10 ...) ονομάζονται *meso* θέσεις ενώ οι υπόλοιπες (2, 3 …) ονομάζονται *beta (βήτα)* θέσεις. Οι *μέσο* και *βήτα* θέσεις μπορούν να αντικατασταθούν με μια πληθώρα χημικών ομάδων. Αυτό ξεκλειδώνει έναν μεγάλο αριθμό δομικών δυνατοτήτων καθώς και μια ποικιλία λειτουργιών. Τα κεντρικά άτομα αζώτου μπορούν να συμπεριφερθούν σαν πρωτονιοδέκτες και να δώσουν ένα πορφυρινικόδικατιόν. Οι κεντρικές NH ομάδες, από την άλλη, μπορούν να δώσουν τα πρωτόνια τους και να δημιουργήσουν με αυτό τον τρόπο ένα πορφυρινικό διανιόν. Αυτό το διανιόν έχει περεταίρω δυνατότητες να δημιουργήσει έναν δεσμό Μετάλλου-αζώτου. Πολλά

διαφορετικά είδη πορφυρινών έχουν συνδυαστεί σχεδόν με όλα τα μέταλλα και μερικά μεταλλοειδή για να δημιουργήσουν τα σύμπλοκα που ονομάζονται μεταλλοπορφυρίνες. Μερικές από αυτές παίζουν κρίσιμο ρόλο στα βιολογικά συστήματα. Η ύπαρξη προφυρινοειδών δομών είχε πρώτα προταθεί από τον Krusterto 1912. Η δομή επιβεβαιώθηκε 17 χρόνια αργότερα από τον Hansfiscehro οποίος κατάφερε να συνθέσει το μόριο της αίμης που βρίσκεται στο αίμα αρχίζοντας από πυρρολικές πρώτες ύλες. Επομένως, η δουλειά που συνδέεται με σύνθεση πορφυρινών, ανάπτυξη αλλά και εφαρμογή είναι μια επέκταση μακράς παράδοσης.

Οι πορφυρίνες στη φύση

Οι μέσο και βήτα θέσεις της μονάδας της πορφυρίνης μπορούν να εμπλουτιστούν με μια πληθώρα υποκαταστατών. Επομένως αυτό σημαίνει ότι ένας τεράστιος αριθμός πορφυρινών και πορφυρινοειδών είναι δυνατός. Καθώς η δομή καθορίζει και τη λειτουργία, αλλάζοντας τους υποκαταστάτες στο μακροκυκλικό υπόστρωμα αλλάζουν και οι ιδιότητες της πορφυρίνης. Για αυτό το λόγο η φύση χρησιμοποιεί τροποποιημένες πορφυρίνες, γνωστές κ ως πορφυρινοειδή, για να επιτελέσει ια πληθώρα λειτουργιών σε διάφορα βιολογικά συστήματα. Τα πορφυρινοειδή σύμπλοκα είναι κοινά στη φύση και εμφανίζονται ως αναπόσπαστα κομμάτια της αίμης, χλωροφύλλης, και βιταμίνης B12 (εικ 1.2)

Εικ 1.2



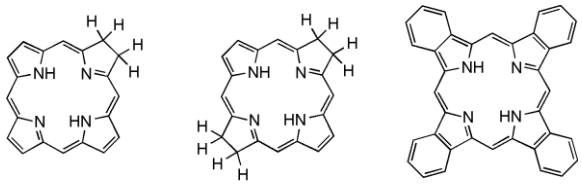
Τα πορφυρινοειδή της αίμης, ένα από τα χαρακτηριστικά της πρωτεΐνης αιμογλοβίνης, επιτρέπουν στο άτομο του σιδήρου να δεθεί αναστρέψιμα στα μόρια του οξυγόνου επιτρέποντας στο αίμα να μεταφέρει οξυγόνο σε όλο το σώμα όπου είναι αναγκαίο. Η αίμη είναι επίσης παρούσα στην πρωτεΐνη της μυογλοβίνης η οποία ευθύνεται για την αποθήκευση του οξυγόνου στους ιστούς.

Τα πορφυρινοειδή σύμπλοκα επίσης εμφανίζονται με τη μορφή μορίων χλωροφύλλης. Είναι σημαντικές χρωστικές ουσίες που βρίσκονται στα φυτά, φύκια και κυανοβακτήρια. Τα μόρια της χλωροφύλλης επιτρέπουν τηνσυγκομιδή φωτός και είναι καίριος παράγοντας στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης χωρίς την οποία δεν θα υπήρχε οξυγόνο στην ατμόσφαιρα της γης.Τέλος, η βιταμίνη B12 είναι έναβαριά τροποποιημένο πορφυρινοειδές σύμπλοκο που περιέχει κοβάλτιο. Είναι σημαντικό στην ωρίμανση των ερυθρών αιμοσφαιρίων και ως ένα συστατικό σε διάφορα ένζυμα.

Λόγω της σύζευξης τους αυτά τα σύμπλοκα ευθύνονται στο έντονο χρώμα των φυτών και του αίματος. Ακόμα και η παραμικρή τροποποίηση του μακροκυκλικού δακτυλίου μπορεί να έχει μεγάλη επίδραση στο χρώμα του συμπλόκου. Το μόριο της αίμης ευθύνεται για το

πλούσιο κόκκινο χρώμα του αίματος καθώς η χλωροφύλλη ευθύνεται για τις ευχάριστες αποχρώσεις του πράσινου. Η κύρια διαφορά, όσον αφορά τον δακτύλιο της πορφυρίνης, είναι ότι η χλωροφύλλη έχει έναν δεσμό ο οποίος έχει αναχθεί. Η αναγωγή ενός δεσμού σημαίνει ότι η χλωροφύλλη, τεχνικά μιλώντας, ανήκει στην ομάδα συμπλόκων της χλωρίνης (εικ. 1,3).

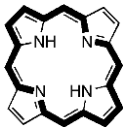
Μια αναγωγή σε άλλον έναν διπλό δεσμό οδηγεί σε ακόμη μια ομάδα πορφυρινοειδών που ονομάζονται βακτηριοχλωρίνες (5). Από την άλλη, μια αύξηση στην σύζευξη με το να ενώσεις τους βενζολικούς δακτυλίους κατά μήκους των δεσμών που ενώνουν τους βήτα άνθρακες οδηγεί στις φθαλοκυανίνες (6). Οι φθαλοκυανίνες δεν εμφανίζονται στη φύση καθώς είναι αποκλειστικά προϊόν της ανθρώπινης δημιουργίας. Τα χρώματά τους, συνήθως έντονο μπλε, τα έχουν τοποθετήσει στον τομέα της βιομηχανίας για χρώματα για ζωγραφική, εκτύπωση και φωτογραφίας.



Εικ. 1.3 χλωρίνες ,βακτηριοχλωρίνες και φθαλοκυανίνες

Αρωματικότητα πορφυρινών

Οι πορφυρίνες δεν είναι μόνο συζευγμένες(conjugated) , είναι και κυκλικές. Εξαιτίας αυτού μπορούν να συγκριθούν με ένα άλλο πιο οικείο σύμπλοκο, το βενζόλιο,το οποίο είναι τελείως αρωματικό. Το βενζόλιο είναι ένα συζευγμένο επίπεδο κυκλικό μόριο που υπακούει τον κανόνα Huckel ο οποίος απαιτεί 4n+2 π-ηλεκτρόνια. Οι πορφυρίνες έχουν κοινά χαρακτηριστικά με το βενζόλιο. Είναι επίπεδες και έχουν 22π ηλεκτρόνια, αν και όπως φαίνεται στην εικ 1,4 μόνο 18 από αυτά είναι μέρος μιας μονοκυκλικής,ηλεκτρονικά δεισπαρμένης διαδρομής. Και στις δυο περιπτώσεις όμως ο κανόνας του Huckelισχύει με το n=4 και n=5 αντίστοιχα.



Εικ. 1.4

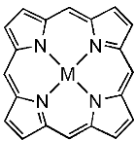
Αυτός είναι ο λόγος που οι χλωρίνες και οι βακτηριοχλωρίνες, με έναν και δυο αναγμένους δεσμούς αντίστοιχα, θεωρούνται αρωματικά. Ωστόσο επειδή παρουσιάζονται σαν αρωματικά δεν σημαίνει ότι απαραίτητα είναι. Από την οπτική γωνιά ενός συνθετικού χημικού, είναι η χημική συμπεριφορά του συμπλόκου που το καθορίζει αυτό. Όντως, οι πορφυρίνες θα δώσουν αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης οι οποίες είναι τοσήμα κατατεθέν για οποιοδήποτε αρωματικό μόριο. Οι πορφυρίνες θα

δώσουν αντιδράσεις προσθήκης στους β-β διπλούς δεσμούς οι οποίοι είναι μοιάζουν πιο πολύ με αλκενικούς διπλούς δεσμούς παρά με αρωματικούς. Με άλλα λόγια , είναι οι μέσο θέσεις του δακτυλικού υποστρώματος που είναι πιο δεκτικές σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης. Επομένως αν οι αντιδράσεις των βενζολίων είναι να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα για τις αντιδράσεις που είναι να γίνουν στις πορφυρίνες, τότε αυτές οι αντιδράσεις θα λαμβάνουν τόπο κυρίως γύρω από τις 5, 10, 15 και 20 θέσεις .

Επιπροσθέτως, οι πορφυρίνες παρουσιάζουν ένα κενό στη μέση που είναι αρκετά μεγάλο για να φιλοξενήσει τα περισσότερα μέταλλα δεδομένου ότι τα εσωτερικά άτομα αζώτου είναι αποπρωτονιομένα. Έτσι, υπάρχουν 2 υποκατηγορίες πορφυρινών, οι ελεύθερες βάσεις οι οποίες δεν έχουν κεντρικό μέταλλο και οι μεταλλοπορφυρίνες των οποίον τα κεντρικά άζωτα έχουν αποπρωτονιωθεί και μετά συνδεθεί σε ένα μεταλλικό ιόν (εικ. 1.5)

Η προσθήκη του μετάλλου στην πορφυρίνη επηρεάζει την λειτουργικότητα ολόκληρου του μορίου. Τα μέταλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ενεργοποιήσουν ή απενεργοποιήσουν θέσεις στον δακτύλιο προσθέτοντας έτσι άλλο ένα εργαλείο στα χέρια του συνθετικού χημικού. Ωστόσο η προσθήκηπαραμαγνητικών μετάλλων όπως ο χαλκός αφαιρεί τη δυνατότητα παρατήρησης ενός NMRφάσματος. Αυτό δεν είναι επιθυμητό καθώς η φασματοσκοπία NMR είναι ένα από τα κύρια εργαλεία που χρησιμοποιούνται για τη διευκρίνιση της δομής των πορφυρινών καθώς οι πορφυρίνες δίνουν τόσο ξεχωριστά και κομψά φάσματα .

Εικ. 1.5



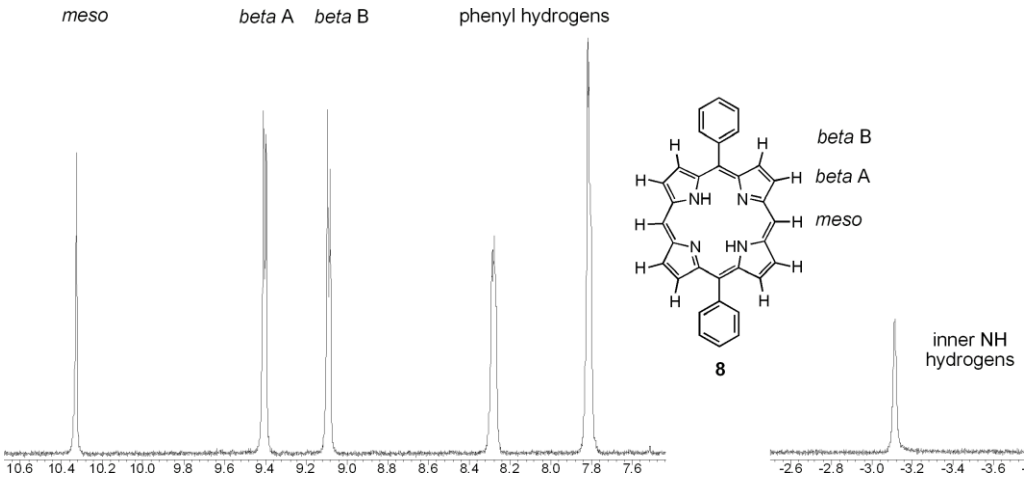
7

Φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά

Τα φάσματα πρωτονίων NMR διάφορων συμπλόκων πορφυρινών έχουν συγκεκριμένα κοινά χαρακτηριστικά. Τα σήματα για τα πρωτόνια που βρίσκονται στις μέσο θέσεις θα εμφανίζονται κάπου στα 9-10 ppm. Τα σήματα για τα β-πρωτόνιαθα είναι στη περιοχή 8-10 ppm, ενώ τα σήματα για τα πολύ προασπισμένα εσωτερικά πρωτόνια που είναι συνδεδεμένα στα άτομα αζώτου θα είναι ανάμεσα στα -2 κ -4 ppm. Η εικόνα 1.6 απεικονίζει αυτά τα σημεία δείχνοντας το φάσμα NMR της 5,15-διφαινυλοπορφυρίνης (5,5H2DPP) (8).

Το γεγονός ότι οι πορφυρίνες έχουν τόσο ευδιάκριτο φάσμα NMR δίνει στον χημικό έναν γρήγορο τρόπο να ξεχωρίσει κάποια χαρακτηριστικά τους. Η έλλειψη των meso θέσεων είναι ενδεικτικό των επιτυχών αντιδράσεων σε αυτές τις θέσεις ενώ ο αριθμός των βήτα κορυφών είναι ενδεικτικό της συμμετρίας του μορίου. Στην περίπτωση του **8**υπάρχουν επίπεδα συμμετρίας κατά μήκος των χκαι γαξόνων δίνοντας μια *μέσο* κορυφή και 2 σετ *β*καραφών. Ωστόσο, εάν ένα από τα υδρογόνα των μέσο θέσεων αντικατασταθεί από μια άλλη ομάδα, η συμμετρία του μορίου θα ελαττωθεί με μόνο ένα επίπεδο συμμετρίας

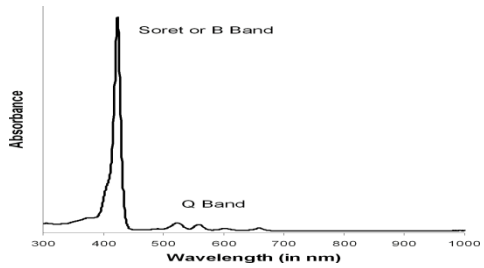
κατά μήκος των x-αξόνων δίνοντας έτσι 4 σετ *β* κορυφών. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι καθώς αυτή η γρήγορη ανάλυση του φάσματος εμφανίζει κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά για το μόριο, μια επιτυχή και περιεκτική ανάλυση μπορεί να επιτευχθεί μόνο με το να δοκιμάσουμε μια σειρά από φασματοσκοπικές τεχνικές.



Εικ. 1.6

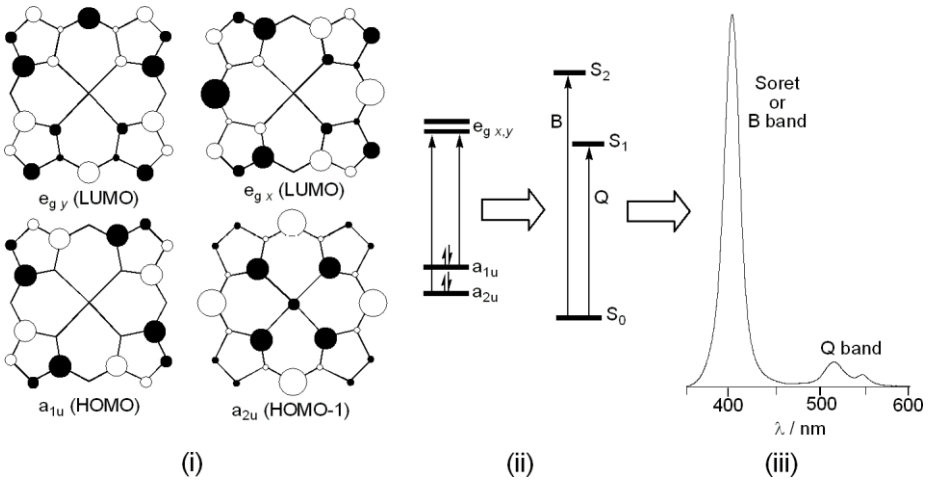
Άλλη μια μορφή φασματοσκοπίας που είναι διάσημη στην ανάλυση των πορφυρινών είναι η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV/vis) . Αυτό δεν μας εκπλήσσει καθώς το χρώμα των πορφυρινών είναι μια απόρροια της δυνατής απορρόφησης του συμπλόκου στη περιοχή του ορατού του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Ένα τυπικό UV/visφάσμα της πορφυρίνης στα 350-800nmδείχνει 2 ξεχωριστές περιοχές, τη δυνατή Soretή B ζώνη περίπου στα 400-450nmπου προέρχεται από τη μετάβαση S_0σε S_2και τις πιο αδύναμες Qζώνες γύρω στα 550-600nmπου προέρχονται από τν S_0-S_1 μετάβαση. Μια γρήγορη μέθοδος για να καθορίσουμε εάν έχει γίνει η μετάλλωση της πορφυρίνες είναι να πάρουμε ένα UV/visφάσμα και να σημειώσουμε τις Q ζώνες. Στη περίπτωση της μεταλλοπορφυρίνης θα έχουμε 2 κορυφές ενώ μια μη-μεταλλωμένη θα δείξει 4 (εικ. 1,7).

Εικ. 1.7



Ηεσωτερική μετατροπή από S2 σε S1 είναι πολύ ταχεία επομένως ο φθορισμός εντοπίζεται μόνο από την S1.Οι B και Q ζώνες είναι ένα απότέλεσμα των π-π*μεταβάσεων. Τομοντέλο 4 τροχιακών κατά Gouterman δείχνει την παρουσία 2 HOMO(π, highestoccupiedmolecularorbitals)και 2 LUMO (π* , lowestunoccupiedmolecularorbitals)(εικ 1,8). Τα 2 π τροχιακά είναι σχεδόν ίδιας ενέργειας, δίνοντας έτσι 2 παρόμοιες ζώνες απορρόφησης, που ονομάζονται a_{1u}σε e_gκαι a_{2u} σε e_g(εικ. 1.8ii) .Η αλληλεπίδραση διαμόρφωσης, που είναι να πει τις αλληλεπιδράσεις

μεταξύ ηλεκτρονίων και αναμιγνύει τις 2 μεταβάσεις και τις χωρίζει, μας δίνει 2 ταινίες (εικ 1.8iii). Ηπρώτη είναι έντονη και μικρών κυμματαριθμών (B-ζώνη)ενώ η δεύτερη είναι λιγότερο έντονη και μεγάλου κυμματαριθμού (Q-ζώνη).



Εικ. 1.8

Μια ελεύθερης-βάσης πορφυρίνη έχει μικρότερη συμμετρία από μια μεταλλοπορφυρίνη.Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του εκφυλισμού στα 2 LUMO. Και τα 2 από αυτά χωρίζονται σε xκαιy συμμετρικά τροχιακά και επομένως 4 Q ταινίες παρατηρούνται. Επιπροσθέτως η Soret (B- ταινία) γίνεται λιγότερο έντονη και πιο φαρδιά.

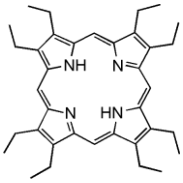
Το μέταλλο της μεταλλοπορφυρίνης μπορεί να έχουν μια επίδραση στο φάσμα UV/vis. Τα dπ τροχιακά (d_{xz}, d_{yz}) με e_g συμμετρία των μετάλλων μετάβασηςεπικαλύπτονται με τα π*τροχιακά της πορφυρίνης. Τα τροχιακά των d^8 μεταλλοϊόντων και τα τροχιακά της πορφυρίνης έχουν σχεδόν ίδια ενέργεια. Ταμερικώς κατειλημμένα dπ τροχιακά των d^1έωςd^5μεταλλοϊόντων επιτρέπουν τη μεταφορά φορτίου από πορφυρίνη σε μέταλλο , ενώ η metal-to-ligandbackbondingείναι εφικτή όταν τα γεμάτα dπ τροχιακά των d6 έως d9μεταλλοιόντων μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα κενά π* τροχιακά της πορφυρίνης. Τα dπτροχιακά του μετάλλου σταθεροποιούνται στο κόστος αύξησης της ενέργειας του π* τροχιακού της πορφυρίνης και έτσι η μετάβαση από π σε π* θα είναι υψηλότερης ενέργειας. Τα dπ τροχιακά των d^{10}μετάλλων μετάβασης δεν επηρεάζουν το φάσμα UV/vistόσο πολύ καθώς βρίσκονται κάτω από τα π τροχιακά της πορφυρίνης.

Οι 2 θέσεις αντιδράσεων του πορφυρινικού υποστρώματος (*μέσο* και *β*) έχουν αναφερθεί παραπάνω. Οι β-θέσεις έχουν μικρότερη διαφορά HOMO LUMO από τις μέσο θέσεις. Έτσι , οι υποκαταστάτες των β θέσεων προκαλούν μια μικρή διατάραξη της ηλεκτρονιακής δομής του μορίου της πορφυρίνης ενώ οι μεγαλύτερων συνοριακών συνθηκών μέσο θέσεις δείχνουν καλύτερη ηλεκτρονιακή κατανομή με τα συζευγμένα υποκατάστατα σε αυτές τις θέσεις. Έτσι υφίσταται ένα κίνητρο για εξερεύνηση πορφυρινικών ολιγομερών που συνδέονται μέσω των μέσο-θέσεων. Ωστόσο πριν να αναλύσουμε φασματοσκοπικά τις πορφυρίνες πρέπει πρώτα να τις συνθέσουμε.

Σύνθεση πορφυρινών

Η σύνθεση των πορφυρινικών συμπλόκων δεν είναι κάτι εύκολο και νέες μέθοδοι συνεχώς ανακαλύπτονται. Πρέπει πρώτα να γίνει ξεκάθαρο ότι η μη-υποκατεστημένη πορφυρίνη δεν είναι πολύ διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες και δεν είναι και το καλύτερο αρχικό υλικό. Οι διαλυτότητες των πορφυρινών που έχουν υποκατασταθεί στις *μέσο* και *β* θέσεις είναι πολύ καλύτερες, κάνοντας τες τα προτιμούμενα αρχικά υλικά.

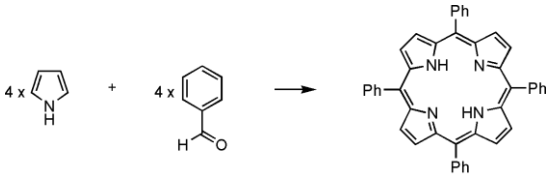
Νωρίτερα είχαμε αναφέρει ότι ο πορφυρινικόςμακρόκυκλος είναι ένα αμάλγαμα από 4 ομάδες πυρρολίου συνδεδεμένες μεταξύ τους με μεθυνο-γέφυρες. Επομένως μια προφανής μέδος παρασκευής τους θα ήταν μέσω μια αντίδρασης 4 ατόμων πυρρολίου. Όντως, αυτό μπορεί να συμβεί και η 2,3,7,8,12,13,17,17-οκταεθυλοπορφυρίνη ή OEP (9) είναι ένα από τα σύμπλοκα που συντίθενται με αυτόν τον τρόπο. Πιο συγκεκριμένα είναι μια αντίδραση τετραμερισμούπου προαπαιτεί τροποποιημένες μονάδες πυρρολίου. Αυτό είναι που κάνει τη διαδικασία επίπονη. Παρόλα αυτά το OEP ήταν ένα από τα αγαπημένα αρχικά υλικά μεταξύ συνθετικών χημικών.



9

εικ. 1.9

Η σύνθεση των πορφυρινών με υποκαταστάτες στις μέσο θέσεις είναι λίγο πιο εύκολη. Προαπαιτεί πυρρόλιο από την αγορά και μια αλδεΰδη που να αντιστοιχεί στις ομάδες που θα είναι υποκαταστάτες στις μέσο θέσεις. Για παράδειγμα, η 5,10,15,20 τετραφαινυλοπορφυρίνη (TPP) (**10**)παρασκευάζεται από μια αντίδραση συμπύκνωσης που καταλύεται από οξύ ακολουθούμενη από μια οξείδωση για να δώσει το επιθυμητό προϊόν (σχήμα 1.1)

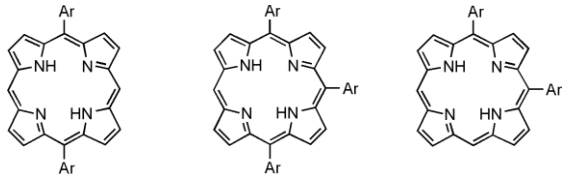


10

Σχημα 1.1

Αν και η σύνθεση της TPP είναι αρκετά απλή, το κύριο πρόβλημα είναι ότι με τις πλέον κατειλημμένες*μέσο*θέσεις, οποιαδήποτε περεταίρω αντίδραση θα λάβει τόπο στις β θέσεις. Αυτό σημαίνει ότι εάν θέλουμε να δουλέψουμε στις *μέσο* θέσεις , αυτή η συνθετική διαδρομή θα μας φέρει σε αδιέξοδο. Οπότε, για να γίνει δουλειά στις *μέσο*θέσεις πρέπει να πάμε ένα βήμα πίσω και να δούμε μερικές επιλογές για τα αρχικά αντιδρώντα. Όσον αφορά τα συστατικά, υπάρχουν 3 επιλογές οι οποίες είναι εξίσου

εύκολα προσβάσιμες εάν κάποιος θέλει να χρησιμοποιήσει *μέσο* αρυλο-υποκατεστημένες, σύμπλοκα 11,12 κ 13 (εικ. 1.10)

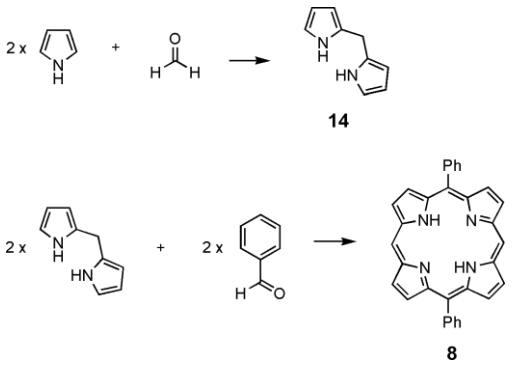


εικ. 1.10

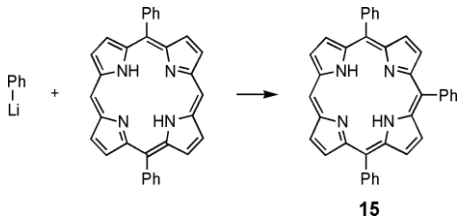
Πρώτα, έχουμε την 5.15 επιλογή (**11**) με τις ομάδες να είναι απομακρυσμένες η μια από την άλλη, παρόμοια με ένα πάρα-υποκατεστημένο βενζόλιο. Υπάρχει η 5,10,15 επιλογή (**12**) με μόνο μια μέσο θέση να έχει μείνει για περεταίρω αντιδράσεις. Τέλος υπάρχει η 5,10 επιλογή (**13**) γνωστή ως γωνιακή πορφυρίνη. Σε αυτή τη περίπτωση οι θέσεις που είναι ελεύθερες για υποκατάσταση είναι δίπλα η μια με την άλλη . Υπάρχει πάντα και η τέταρτη επιλογή, μια 5-μονοαρυλουποκατεστημένη πορφυρίνη με μόνο μια μέσο θέση μπλοκαρισμένη στο πορφυρινικό υπόστρωμα. Η συνηθισμένη μέθοδος που παρασκευάζεται αυτό το σύμπλοκο προαπαιτεί μη-υποκατεστημένη πορφυρίνη που δεν είναι και το πιο διάσημο αρχικό αντιδρών λόγω της διαλυτότητάς της.

Άλλο ένα αρχικό αντιδρών περιέχει την OEP, ωστόσο, αυτό μαζί με άλλα πορφυρινικά ανάλογα με β-υποκαταστάτες, έχει μεγάλο πρόβλημα στερικών παρεμποδίσεων, λόγω των υποκαταστατών αυτών. Αυτές μετά μπορεί να εμποδίσουν τη σύζευξη όταν οι πορφυρίνες είναι δεμένες κοντά η μια με την άλλη οπότε, γενικά οι διαρυλοπορφυρίνες θεωρούνται οι πιο κατάλληλες στη σύνθεση συζευγμένων και ευθέως συνδεδεμένων πορφυρινικών συστοιχιών.

Η 5,15 πορφυρίνη όπως η 5,15 H2DPP που είδαμε νωρίτερα φτιάχνεται μέσω ενός διπυρρομεθανικού ενδιάμεσου (**14**) όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2. Το 5,10,15 μόριο όπως η 5,10,15-τριφαίνυλοπορφυρίνη (TriPP) (**15**) μπορεί να φτιαχτεί από 5,15-H2DPP και τον κατάλληλο οργανολιθικό παράγοντα, στη περίπτωσή μας φαινυλολίθιο (σχημα 1,3)

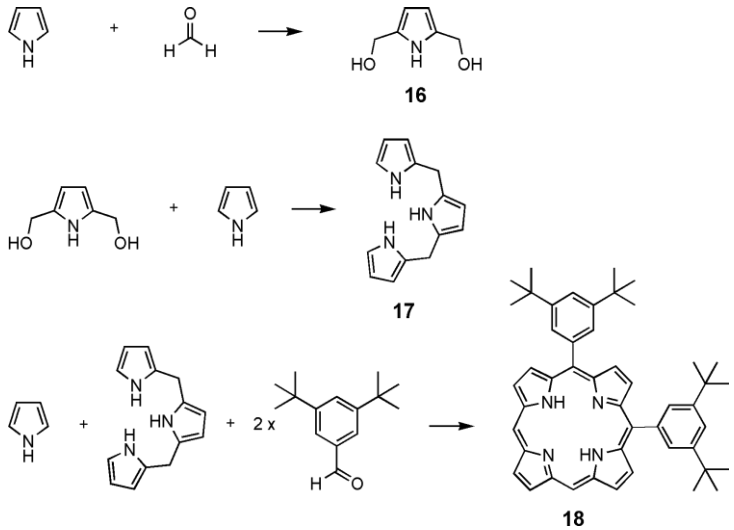


Σχ.1.2



Σχ. 1.3

Τέλος η σύνθεση των γωνιακών πορφυρινών είναι κάτι που διαφέρει λίγο (σχήμα 1.4). Προαπαιτεί καταρχάς τη μετατροπή του πυρρολίου σε 2,5-δι(υδροξυμεθυλο)πυρρόλιο (**16**) το οποίο μετά χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί τριπυρράνιο (**17**) . Τοτριπυρράνιο μόλις ληφθεί σε μια καθαρή και κρυσταλλική μορφή, μπορεί με τη σειρά του να αντιδράσει περεταίρω με πυρρόλιο και την επιθυμητή αλδεΰδη (σε αυτή τη περίπτωση 3,5-δι[τερτ-βουτυλο]βενζαλδεΰδη) για να δώσει 5,10-διαρυλοπορφυρίνη ή 5,10-H2DAP (**18**) , όπως φαίνεται στο παράδειγμα παρακάτω :



Σχ. 1.4

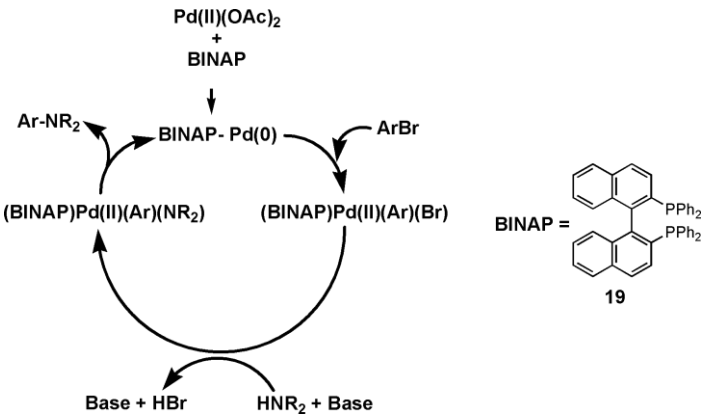
Όταν αυτές οι 3 μέσο υποκατεστημένες πορφυρίνες είναι έτοιμες, νέα και ενδιαφέρουσα χημεία μπορεί να εξερευνηθεί. Αυτό δεν σημαίνει ότι η παραγωγή των αρχικών αντιδρώντων είναι κάτιαπλό , κουραστικό η μέρος της χθεσινής χημείας. Πρέπει να σημειωθεί ότι γρηγορότερες καθαρότερες και πιο αποτελεσματικές τεχνικές για παρασκευή αυτών των πορφυρινών συνεχώς εξερευνούνται. Παρόλα αυτά αυτές οι μέθοδοι επιτρέπουν τη σύνθεση ποσοτήτων που είναι αποδεκτές σε περεταίρω έρευνα με αντιδράσεις στις ελεύθερες μέσο θέσεις.Έχοντας πει αυτά, η πόρτα σε νέα πορφυρινική χημεία ανοίγει απλά με το να κοιτάξει κανείς τις πιθανότητες σύναψης διαφόρων υποκαταστατών στους μέσο άνθρακες.

Μια πολύ καλή μέθοδος για τη δημιουργία πορφυρινικών συμπλόκων είναι η κατάλυση με παλλάδιο, αν και υπάρχουν πολλοί που πιστεύουν ότι η κατάλυση με χαλκό θα παίξει επίσης έναν πολύ σημαντικό ρόλο.

Κατάλυση με παλλάδιο για αμίνωση και αμιδίωση

Η κατάλυση με παλλάδιο επιτρέπει την δημιουργία νέων δεσμών άνθρακα-άνθρακα καθώς και τη δημιουργία δεσμών μεταξύ άνθρακα και άλλων ατόμων όπως το άζωτο και το οξυγόνο

Εικ. 1.11



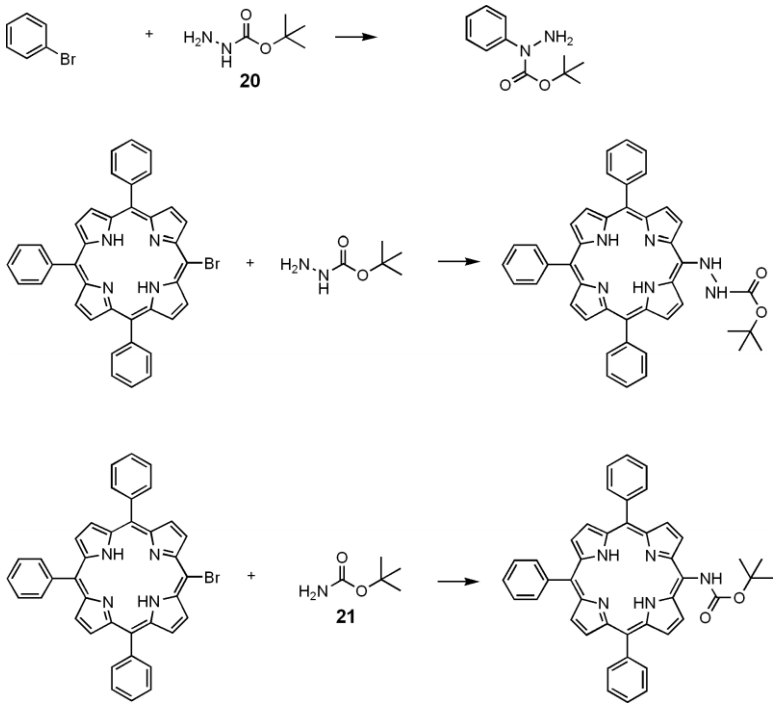
Η δυνατότητα να ενώνεις νέα άτομα άνθρακα μεταξύ τους και να τα συνδέεις μετά σε άλλα άτομα είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για οποιοδήποτε τομέα της συνθετικής Χημείας. Αν και αυτό το συγκεκριμένο εργαλείο αναπτύχθηκεγια απλές αρωματικές ενώσεις, εκμεταλλεύεται και μέσα στον τομέα της χημείας των πορφυρινών όπου καταλυόμενες από παλλάδιο cross-couplinganντιδράσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούνγια να συνδεθούν νέοι υποκαταστάτες στις *μέσο* ή *β* θέσεις . Πολύ ενδιαφέρουσα είναι η αμίνωση των αρυλο που γενικά γίνεται σε 3 βήματα όπως φαίνεται στην εικ. 1.11

Πρώτα γίνεται μια οξειδωτική προσθήκη μιας αρυλ αλδεΰδης στο σύμπλοκο παλλαδίου. Αυτό ακολουθείται από την αντίδραση του συμπλόκου της αρυλ-αλδεΰδης με ένα πυρηνόφιλο το οποίο δημιουργεί ένα ενδιάμεσο με το πυρηνόφιλο να είναι συνδεδεμένο στο παλλάδιο.Τέλος είναι το στάδιο αναγωγικής εξάλειψης όπου το πυρηνόφιλο κάνει δεσμό με την αρυλο-ομάδα και το παλλάδιο αναγεννιέται επιτρέποντας έτσι στον κύκλο να συνεχίσει. Λόγο του γεγονότος ότι το σύμπλοκο παλλαδίου ανακυκλώνεται, η πηγή παλλαδίου χρειάζεται μόνο σε μικρές καταλυτικές ποσότητες.

Ένα από τα αρχικά προβλήματα με αυτή την αντίδραση ήταν ότι τα σύμπλοκα παλλαδίου ήταν ασταθή όταν εκτίθονταν στον αέρα. Ένας τρόπος για να παρακάμψουμε έναν τέτοια ασταθή καταλύτη ήταν να δημιουργήσουμε παλλάδιο από πιο σταθερά άλατα παλλαδίου με μια αναγωγή μέσα στο όργανο αντίδρασης. Αυτή η αντίδραση έχει πλέον γίνει τυπική διαδικασία και χρησιμοποιείται όταν εφαρμόζεται σε σύνθεση *μέσο* υποκατεστημένων πορφυρινών.

Μέχρι στιγμής , οι καλύτερες συνθήκες για την δημιουργία ενός νέου δεσμού άνθρακα-αζώτου στη *μέσο* θέσηέχουν καθιερωθεί χρησιμοποιώντας την κατάλληλα βρωμιομένηπορφυρίνη και το πυρηνόφιλο άζωτο μαζί με άλας παλλαδίου, ρακεμικό 2,2’-bis(diphenylphosphino)-1,1’-binaphthyl ή rac-BINAPκαι cesiumcarbonateσε τετραυδροφουράνιο (THF) στους 68°C.

Μια από τις εστιάσεις των χημικών είναι η αμίνωση και η αμιδίωση με την χρήση προστατευμένων μορίων υδραζινης όπως οι carbazatesγια την αμίνωση και η χρήση carbamatesγια την αμιδίωση. Είναι για άλλη μια φορά σημαντικό να σημειωθεί ότι αυτή η χημεία έχει βασιστεί στα αρωματικά (αρυλ) ανάλογα.Ηκύρια θεωρία πίσω από αυτό είναι ότι αφού και τα αρυλο και οι πορφυρίνες είναι αρωματικά, κάτω από τις ίδιες συνθήκες πειραμάτων οφείλουν να συμπεριφερθούν το ίδιο. Ωστόσο, η διαφορά από τη επίδραση στην αρυλο ήταν ότι οι καταλυόμενες από παλλάδιο αντιδράσεις των πορφυρινών με carbazatesοδηγεί στην αμίνωση αντί για την αναμενόμενη αμιδίωση. Αυτό σημαίνει ότι διαφορετικά άζωτα των carbazateδημιούργησαν τον νέο δεσμό άνθρακα αζώτου ανάλογα εάν χρησιμοποιήθηκαν αρυλ-αλδεΰδες ή προφυρινο-αλδεΰδες (σχημα 1.5)



Σχ. 1.5

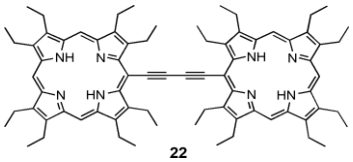
Αμίνωση των γωνιακών πορφυρινών οδηγεί σε σύνθεσηνέων πορφυρινών και ο στόχος είναι να μπορεί κάποιος να συνδέσει μια αμίνη επιλεκτικά , επιτρέποντας έτσι νέες συνθετικές επιλογές. Με αυτόν τον στόχο υπόψη η κατάλυση με παλλάδιο είναι ένα μικρό αλλά σημαντικό βήμα εάν είναι να χρησιμοποιήσουμε προστατευόμενες αμινομάδες.Μόλις η υποψήφια πηγή αμίνωσης συνδεθεί με την γωνιακή πορφυρίνη, η πραγματική πρόκληση είναι να τη μετατρέψουμε επιτυχώς στην αρχική αμίνη. Εναλλακτικά, μια αμινομάδα μπορεί να προσδεθεί στη *μέσο* θέση μιας δι-υποκατεστημένης πορφυρίνηςκάνοντας μια αντίδραση με άζωτο της ελεύθερης πορφυρίνης και μετά ανάγοντας την νιτρική ομάδα που είναι συνδεδεμένη σε μια *μέσο* θέση για να δώσει μια πορφυρίνη με μια μονοαμινομάδα συνδεδεμένη σε αυτή. Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι αυτή η μέθοδος είναι επιτυχής μόνο όταν θέλουμε να φτιάξουμε μια μονο-αμινομένηπορφυρίνη. Στην περίπτωση της 5,15-διυποκατεστημένης

πορφυρίνης η εφαρμογή μιας παρόμοιας μεθόδου δεν δίνει δι-αμινωμένηπορφυρίνη. Πιο συγκεκριμένα, είναι δυνατόν να γίνει αντίδραση με άζωτο στις δυο ελεύθερες *μέσο* θέσεις της πορφυρίνης αλλά η περεταίρω αντίδραση προχωράει πάρα πολύ αργά. Το προϊόν είναι μια αμινο-νιτρο-πορφυρίνη η οποία, αν και δεν είναι το επιθυμητό σύμπλοκο, έχει ενδιαφέρουσες «push-pull» ιδιότητες όποιο η αμινομάδα δανείζει ηλεκτρόνια στο σύστημα ενώ η νιτρική ομάδα αποσύρει τα ηλεκτρόνια από το σύστημα.Τογεγονός ότι μια διάμινο πορφυρίνη δεν μπορεί να επιτευχθεί από έναν συνδυασμό αζώτου/αναγωγής είναι ο λόγος που χρησιμοποιούνται οι προστατευμένες αμίνες και οι hydrazines .Ωστόσο όπως και θα αναφερθεί παρακάτω ακόμα και μια μονό-αμινωμένη πορφυρίνη έχει προοπτική όσον αφορά την δημιουργία συζευγμένων πορφυρινικών συμπλόκων.

Οι πορφυρίνες σε ευρύτερα συστήματα

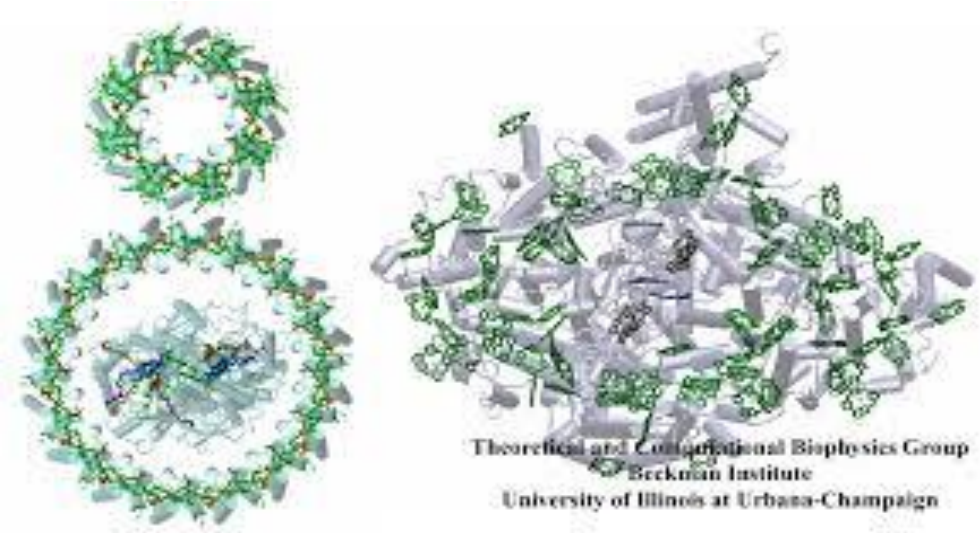
Μια επιτυχώς αμινωμένη γωνιακή πορφυρίνη ξεκλειδώνει κάποιες ενδιαφέρουσες ιδιότητες στον τομέα της χημείας πορφυρινών ειδικά όταν έχει να κάνει με το να συνδέσουμε πάνω από μια πορφυρίνες μαζί. Η ιδέα του να χρησιμοποιήσουμε πορφυρίνες ως μονομερή μιας πολυμερούς αλυσίδας δεν είναι νέα. Ωστόσο η εξερεύνηση συνδετικών ομάδων , η ιδιότητές τους και η γενική επίδραση τους στο ευρύτερο μόριο είναι ένας τομέας υπό εξερεύνηση. Οι συνδετικές ομάδες **(linkergroups)**που μας ενδιαφέρουν είναι εκείνες που δεν εμποδίζουν τη σύζευξη του πορφυρινικού μακρόκυλου αλλά την προωθούν σε όλο το σύστημα. Με πιο απλά λόγια οι linkersαπό μόνοι τους πρέπει να είναι συζευγμένοι. Το πρώτο τέτοιο σύστημα είναι έναβουταδιένιο(butadiyne)συνδεδεμένο από ένα OEP διμερές το 1978 (εικόνα 1.12) . Η αρχική δουλειά ήταν καθαρά θέμα περιέργειας αλλά λόγω της αλλαγής των συνθηκών δεν ολοκληρώθηκε μέχρι αρκετό καιρό αργότερα όταν ασχολήθηκαν αρκετά άτομα στον τομέα τις έρευνας ταυτόχρονα με αυτό. Από τότε έχει υπάρξει ζωηρή δραστηριότητα και ένας «αγώνας δρόμου» για το ποιος θα παράξει πορφυρινικά διμερή τριμερή και μεγαλύτερα πολυμερή που προσφέρουν που προσφέρουν την καλύτερη ηλεκτρονιακή επικοινωνία μέσα από τα συζευγμένα linkerstous. Έτσι ο στόχος είναι να δημιουργηθούν πολυπορφυρινικά συστήματα που συνδέονται με τέτοιο τρόπο ώστε το ηλεκτρονιακό τους νέφος να καλύπτει όλη τη δομή επιτρέποντας σε όλο το σύστημα την ανεμπόδιστη κατανομή των ηλεκτρονίων. Αφού η κατανομή των ηλεκτρονίων σημαίνει πιθανή μεταφορά των πληροφοριών , το πρακτικό αποτέλεσμα τέτοιων ερευνών μπορεί να έχει μια τεράστια επίδραση στον τομέα των ηλεκτρονικών, επιτρέποντας μια παραδειγματική μετάβαση από μηχανική σε βιομετρική μεταφορά πληροφοριών. Επιπροσθέτως συνδεδεμένα πολύ-πορφυρινικά συστήματα μπορεί να έχουν τη δυνατότητα να μιμηθούν επιτυχώς συστήματα μετατροπής ενέργειας στην φωτοσύνθεση. Αυτό, όχι μόνο θα ήταν σημαντικό όσον αφορά την κατανόηση των μηχανισμών του συστήματος της φύσης αλλά μπορεί επίσης να εξυπηρετήσει τις τεχνολογικές εξελίξεις στις μετατροπές ηλιακής ενέργειας.

Εικ. 1.12



22

Νωρίτερα, μιλήσαμε για το πορφυρινικό παράγωγο της χλωροφύλλης που χρειάζεται για την φωτοσύνθεση. Το κλειδί είναι ότι τα μόρια της χλωροφύλλης δεν το επιτυγχάνουν αυτό σε μια βάση μεμονωμένων μορίων αλλά το κάνουν ομαδικά καθώς είναι κοντά το ένα με το άλλο δημιουργώντας έτσι σύμπλεγμα και αποδεικνύοντας για άλλη μια φορά ότι το σύνολο σημαντικότερο από το κάθε κομμάτι μεμονωμένα. Συστήματα αποικοδόμησης φωτός έχουν χαρακτηριστεί σε ατομική κλίμακα και είναι γνωστά ότι έχουν υψηλά οργανωμένη κυκλική αρχιτεκτονική. Η κυκλική δομή επιτρέπει τη δημιουργία συμπαγών συμπλεγμάτων σε φωτοσυνθετικές μεμβράνες καθιστώντας τα αποτελεσματικά όταν έχουμε να κάνουμε με μεταφορά ενέργειας από το ένα σύστημα αποικοδόμησης φωτός (LH) στο άλλο. Μέσα στο LH1 ΥΠΆΡΧΟΥΝ 32 μόρια χλωροφύλλης που δημιουργούν το κέντρο αντίδρασης (reactioncentre), και λειτουργούν ως μια κεραία αποικοδόμησης φωτός (εικ. 1.13)



Εικ. 1.13

Μία μακράς διαρκείας χωρισμένη από φορτία φάση που χρησιμοποιείταιως η πηγή ηλεκτρονίων στον κύκλο $NADP^+$ / NADPHεισάγεται στο κέντρο αντίδρασης μέσα από μια σειρά γρήγορων βημάτων μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τογεγονός ότι τα φύλλα της χλωροφύλλης είναι κοντά το ένα με το άλλο είναι ο κύριος παράγοντας σε όλη τη διαδικασία. Οπότε, για επιτευχθούν και να εκμεταλλευτούν παρόμοιες καταστάσεις, οι

χημικοί πρέπει να καταφέρουν συνθετικά να φέρουν τις πορφυρίνες την μία κοντά στην άλλη.

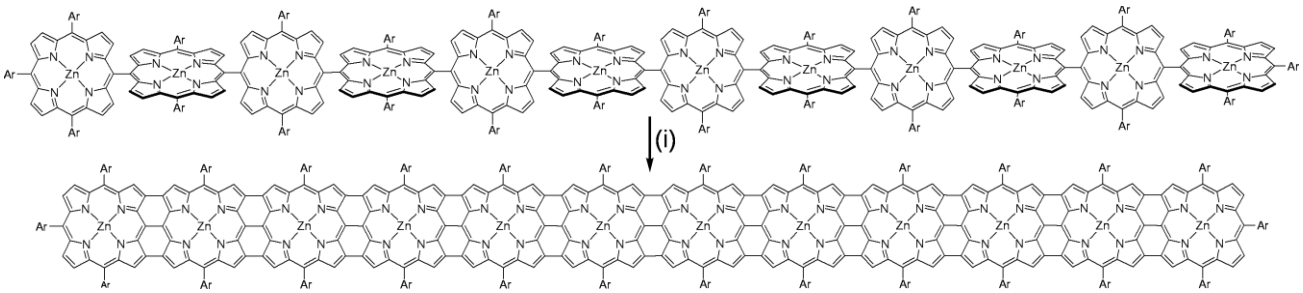
Συνδετικές ομάδες πορφυρινών

Για να έρθουν οι πορφυρίνες κοντά χρειάζονται οι κατάλληλες συνδετικές ομάδες (linkergroups) . Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η αποτελεσματική συνδετική ομάδα είναι μια που δεν θα εμποδίζει την υψηλά συζευγμένη ηλεκτρονική δομή των πορφυρινών αλλά θα την προωθεί.

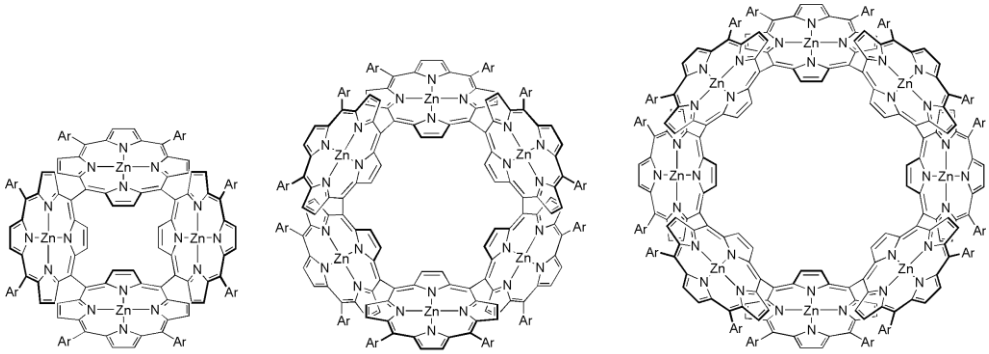
Διαφορετικά είδη πορφυρινών έχουν συνδεθεί μεταξύ τους για να δημιουργήσουν μια πληθώρα πορφυρινικών συστοιχιών . Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα πολύ-πορφυρινικά συστήματα συντίθενται χρησιμοποιώντας 5,15-διαρυλο υποκατεστημένη πορφυρίνηως το μονομερές λόγω της εύκολης διαδικασίας σύνθεσης και ποσότητας που μπορεί να ληφθεί. Οι 5, 10-διαρυλο- υποκατεστημένες πορφυρίνες επίσης χρησιμοποιούνται αλλά όχι τόσο συχνά, λόγω της δυσκολίας σύνθεσης τους και επίσης λαμβάνονται σε συγκριτικά μικρές αποδώσεις. Η πορφύνη (εικ 1.1) γενικά δεν χρησιμοποιείται καθώς φτιάχνεται δύσκολα και είναι μη διαλυτή ως επί το πλείστον . Οι β-υποκατεστημένες πορφυρίνες όπως η OEP δεν χρησιμοποιούνται λόγω των στερικών παρεμποδίσεων που δημιουργούνται από τους υποκαταστάτες και της γενικής κατανομής σύζευξης που προκύπτει στο σύστημα όταν δυο τέτοιες πορφυρίνες έρχονται κοντά.

Ο πρώτος και ίσως ο καλύτερος τρόπος για να φέρεις πορφυρίνες κοντά είναι να δημιουργήσεις μια σύνδεση με έναν μονό δεσμό απευθείας μεταξύ των εκάστοτε τμημάτων. Μια σειρά από τέτοιες *μέσο-μέσο*-συνδεμένες πορφυρινικές συστοιχίες έχουν εξερευνηθεί και φάνηκε ότι το φάσμα απορρόφησης επηρεάστηκε αρκετά από τον τρόπο σύνδεσης. Μεγάλες διασπάσεις κορυφών παρατηρήθηκαν στις B-bandsενώ οιQ-bands ήταν κυρίως ανεπηρέαστες.Δημιουργώντας περαιτέρω συνδέσεις μεταξύ των β-θέσεων μονομερών πορφυρινικών τμημάτων, με απευθείας σύζευξη με *μέσο*-links , ταινίες πορφυρινών μπορούν να συντεθούν (σχήμα 1.6) . Επίσης *μέσο-μέσο* συνδεδεμένοι πορφυρινική δακτύλιοι όπως ο 23, 24 και 25 έχουν δημιουργηθεί (εικόνα 1.14).

Αυτά αναδεικνύουν αποτελεσματικές διαφορές ενέργειας διέγερσης που οφείλονται στη εγγύτητα μεταξύ των πορφυρινών και την ισχυρότερη ηλεκτρονιακήσύζευξη. Εμπνευσμένοι από τις μεγάλες κυκλικές δομές των LH1, κυκλικά πορφυρινικά ολιγομερή (CPO) περιέχοντας 24 και 32 μονάδες πορφυρίνης έχουν συντεθεί. Αυτά τα μεγάλα σύμπλοκα μπορούν να μας βοηθήσουν να καταλάβουμε τους βασικούς μηχανισμούς των ενεργειών διέγερσης στα φωτοσυνθετικά συστήματα της φύσης και μπορεί μάλιστα να χρησιμοποιηθούν σαν καινούρια οπτοηλεκτρονικά υλικά.



Σχ. 1.6



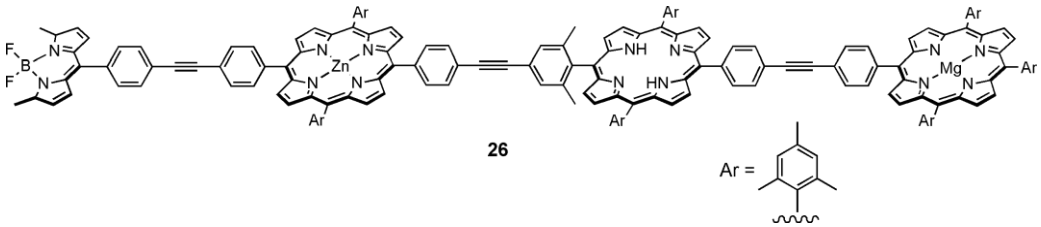
23 **24** **25**

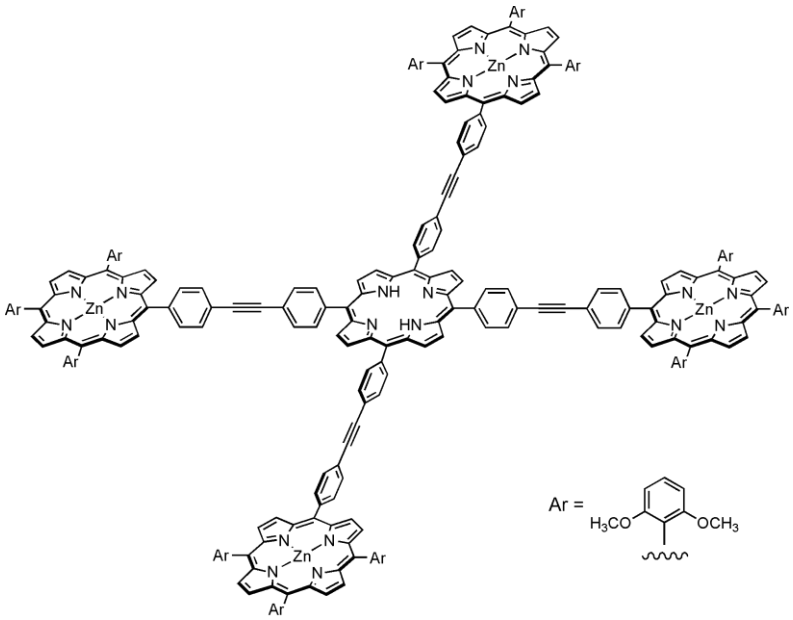
Εικ. 1.14

Η δεύτερη μέθοδος σύνδεσης πορφυρινικών μονομερών είναι μέσω της χρήσης διαφορετικών συνδετικών τμημάτων . Για να παράγει κάποιος ανενόχλητη ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των πορφυρινικών μακρόκυλων πρέπει να έχει την πιο αποτελεσματική γέφυρα. Έτσι οι συζευγμένοι linkersέχουν έρθει στο ραντάρ της επιστημονικής κοινότητας.

Ανεξαρτήτως της πορφυρινικής χημείας, ένας μεγάλος αριθμός συζευγμένων πολυμερών έχουν εξερευνηθεί για την προοπτική τους ως μοριακά σύρματα. Μια αύξηση στο μέγιστο εκπομπής και απορρόφησης παρατηρήθηκε για ολιγομερή με αυξανόμενο μήκος, αν και φτάνουμε σε κάποιο όριο σε αλυσίδες 8 έως 16 μονομερών ανάλογα το μονομερές. Όσον αφορά τις πορφυρίνες παρατηρήθηκε ότι τα συζευγμένα πορφυρινικά συστήματα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Ωστόσο δεν είναι απαραίτητο ότι όλοι οι συζευγμένοι linkersθα οδηγήσουν σε παντελώς συζευγμένα πολύ-πορφυρινικά συστήματα.Πορφυρινικά ολιγομερή που συνδέονται από ημι-άκαμπτες διαρυλ-αιθυν ομάδες έχουν μελετηθεί εκτενώς. Αρκετά συστήματα έχουν συντεθεί και η προοπτική τους για χρήση σε μοριακά σύρματα όπως το **26**(εικόνα 1.15) και κεραίες αποικοδόμησης φωτός όπως το **27** (εικόνα 1.16) έχουν ερευνηθεί.

Αυτές οι δομές έχουν θεσμοθετήσει την αρχή για τη σχεδίαση μιας κλίμακας μοριακών συσκευών για φωτονικές , ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Ωστόσο αυτά τα πορφυρινικά ολιγομερή δεν επιδεικνύουν ολοκληρωτική σύζευξη του όλου συστήματος διότι υπάρχει ελάχιστη π-επικάλυψη μεταξύ του αρυλο-δακτυλίου και της πορφυρίνης. Αυτό οφείλεται σε μεγάλες διεδρικές γωνίες που έχουν απόρροια από τις στερικές αλληλεπίδρασης με τα *β*-υδρογόνα. Απευθείας συνδεδεμένα *μέσο-μέσο* πορφυρινικά συστήματα είναι μη-συζευγμένα για τον ίδιο λόγο.





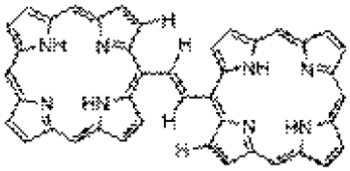
Εικ. 1.15

Εικ. 1.16

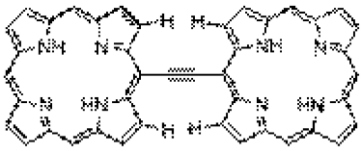
Ηπιο απλή και ίσως η πιο προφανής επιλογή για έναν συζευγμένο linkerπου θα διατηρεί τον sp^2υβριδισμό είναι ένα αλκένιο. Το πρόβλημα είναι ότι οι γέφυρες εθενίου δεν έχουν αποδειχτεί οι πιο αποτελεσματικοί διευκολυντές της συνεχούς ηλεκτρονιακής επικοινωνίας στα οκταεθυλο-πορφυρινικά συστήματα. Η στερική παρεμπόδιση της εθυλο ομάδας δίπλα στην γέφυρα εθενίου εμποδίζει τα πορφυρινικά μακρόκυλκα να κινηθούν εκτός του επιπέδου όσον αφορά τηγέφυρα. Επιπλέον, σε μερικές περιπτώσεις όπου 5,15 διαρυλ-υποκατεστημένες πορφυρίνες χρησιμοποιήθηκαν σε μια απόπειρα να δημιουργηθεί μια εθεν-συνδεδεμένη διπορφυρίνη, το αποτέλεσμα ήταν ένα *μέσο*-β συνδεδεμένο σύστημα παρά το επιθυμητό *μέσο-μέσο* συνδεδεμένο σύστημα.

Η επόμενη επιλογή ήταν μια αλκύνο-γέφυρα. Η αλκύνο-γέφυρα παρουσίασε μεγαλύτερη συγγένεια ως προς την καλή ηλεκτρονιακή επικοινωνία από το αλκενικό ανάλογο του και σε *β*-υποκατεστημένα και σε *β*-μη υποκατεστημένα πορφυρινικά διμερή συστήματα. Έξω από την πορφυρινική χημεία , είναι η γέφυρα αλκενίου παρά αυτή του αλκυνίου που προσφέρει καλύτερη ηλεκτρονιακή επικοινωνία. Ωστόσο στην περίπτωση της πορφυρίνης η γέφυρα αλκυνίου δεν συναντά στερική παρεμπόδιση από τα *β*-υδρογόνα της πορφυρίνης όπως συναντά μια γέφυρα αλκενίου όπως φαίνεται στις δομές **28 κ 29** στις εικόνες 1.17 και 1.18 αντίστοιχα. Η στερική παρεμπόδιση μέσα σε ένα αλκένιο-συνδεδεμένο πορφυρινικό διμερές σημαίνει ότι για ακόμα μια φορά τα μεμονωμένα

μακρόκυκλα δεν θα είναι στο ίδιο επίπεδο όπως η γέφυρα μειώνοντας έτσι την ηλεκτρονιακή επικοινωνία..



Εικ. 1.17

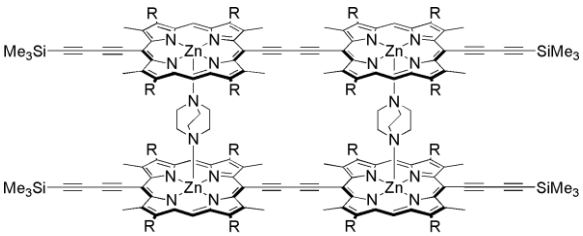


Εικ. 1.18

Ηεξερεύνηση του αλκυνικού ήμισυ ως ένα καλό πιθανό linker για πορφυρινικά συστήματα συμπεριλάμβανε πως η θέση και το μάκρος της γέφυρας επηρέασαν την ηλεκτρονιακή σύζευξη. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση στο μήκος της γέφυρας μείωνε τον βαθμό της ηλεκτρονιακής επικοινωνίας. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η θέση της γέφυρας ήταν πολύ πιο σημαντική από το μήκος όσον αφορά την ηλεκτρονιακή σύζευξη. Έτσι εν απουσία στερικών παρεμποδίσεων, η *μέσο*-σε-*μέσο* σύνδεση επέτρεπε την καλύτερη επικοινωνία, ακολουθούμενη από τη *β*-σε-*μέσο* και τέλος τη *β*-σε-*β.* Οπότε ο στόχος ήταν να εισαχτεί η δυνατότερο μικρή συζευγμένη γέφυρα μεταξύ των *μέσο* θέσεων 2 πορφυρινικών μονάδων. Ενώ τα ολιγομερή με εθυνο γέφυρες φαίνονται οι πιο λογικοί υποψήφιοι για περεταίρω μελέτη των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων τους, η πραγματικότητα της πρακτικής σύνθεσης πορφυρινικών διμερών επιβάλει τη χρήση μιας διαφορετικής γέφυρας.

Από τους πολλούς υποψήφιους linkers, αυτό που έχει μελετηθεί εκτενώς είναι το βουταδιένιο . Πάρα πολλά papers αναφέρουν πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα συνδυασμένα με δικαιολογημένες υποσχέσεις προοπτικής .

Ένας μεγάλος αριθμός ευθέως συνδεδεμένων με βουταδιένιο διμερών, τριμερών και μεγαλύτερων ολιγομερών έχει συντεθεί συμπεριλαμβάνοντας συζευγμένα συστήματα «σκάλας» όπως το **30** που χρησιμοποιεί διαζω-ligands για να συνδέσει δυο πορφυρινικά συστήματα δια μέσο των κεντρικών ατόμων Ψευδαργύρου (εικόνα 1.19)

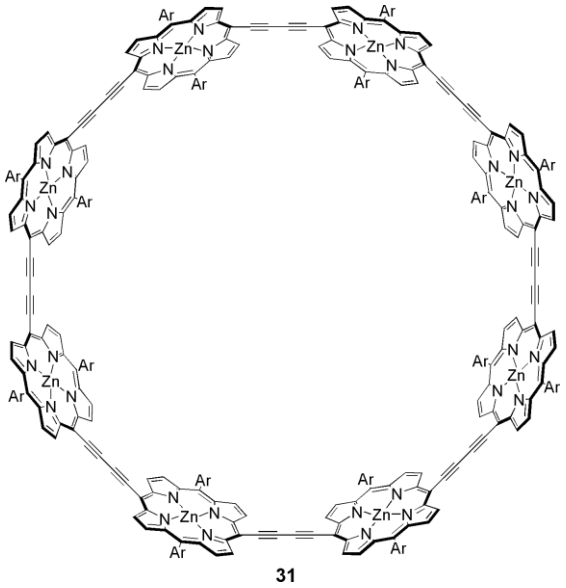


Εικ. 1.19

Πορφυρινικοί νάνο-δακτύλιοι όπως το σύμπλοκο **31** (εικόνα 1.20) δημιουργήθηκαν από ένα πορφυρινικό πρότυπο που επέτρεπε την «κάμψη» των γραμμικών πορφυρινικών ολιγομερών έτσι ώστε τα 2 τελικά αλκύνια να μπορούν να κάνουν οξειδωτική σύζευξη.

Τα συντιθέμενα ολιγομερή έχουν μελετηθείχρησιμοποιώνταςDensityFunctionalTheory (DFT) μετρήσεις, ηλεκτροχημεία και υπολογισμούς ParameterisedModel 3 (PM3) , transientholeburningspectroscopy and pump-probespectroscopytwo- photonabsorption (TPA), και electronparamagneticresonance (EPR) φασματοσκοπία. Οι ιδιότητες των ολιγομερών επιδεικνύουν μια αύξηση στην ηλεκτρονιακή διασπορά και στη σύζευξη του συνολικού συστήματος σε σύγκριση με τα μονομερή από μόνα τους .

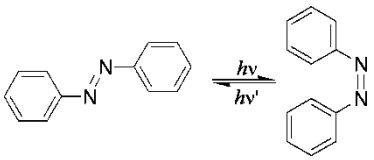
Η θεωρητική δουλειά όμως, προτείνει ότι ένας σύνδεσμος αζώτου θα προσφέρει βέλτιστη ενδοπορφυρινιακή σύζευξη και επομένως ίσως και την καλύτερη γέφυρα για ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των πορφυρινών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ενέργεια διεγερμένης κατάστασης (exitedstateenergytransfer ή EET) σε ομοιοπολικά συνδεδεμένες πορφυρινικές συστοιχίες γίνεται κυρίως μέσω ενός μηχανισμού διάμεσο των γεφυρών καθώς ο βαθμός της μεταφοράς ενέργειας εξαρτάται από την απόσταση των πορφυρινών και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των εμπρόσθιωνπορφυρινικών μοριακών τροχιακών στις θέσεις που είναι συνδεδεμένοι οι linkers. Αυτό σημαίνει ότι οι άζωτο-γέφυρες θα δώσουν την χαμηλότερη σύζευξη των linkerμεταξύ των *μέσο* θέσεων δυο πορφυρινών χωρίς να συναντήσουν στερικές παρεμποδίσεις.



Εικ. 1.20

Πορφυρίνες και η άζωτο συνδετική ομαδα

Το ενδιαφέρον στα άζωτο-συνδεδεμένα (azo-linked) πορφυρινικά συστήματα πηγάζει από τις έρευνες των άζωτο-βενζολίων και την χρήση τους ωςφωτοαποκρινόμενοι μοριακοί διακόπτες. Τα πρώτα άζωτο-βενζόλια δημιουργήθηκα στα μέσα του 19^{ου} αιώνα . Λόγω των φανταχτερών χρωμάτων τους, τα άζωτο-βενζόλια πρώτο χρησιμοποιήθηκαν ως φωτο ανεκτικά και σχετικά φθηνά χρώματα. Κατά τις αρχές του 20^{ου} αιώνα , ο φωτοχημικός *trans-cis*ισομερισμός παρατηρήθηκε. Όταν εκτίθονταν στο ηλιακό φώς, το σύμπλοκο θα άλλαζα από την *trans*-στην *cis*- μορφή του (εικόνα 1.21). Όταν αφαιρούνταν η πηγή φωτός, τα *cis*-αζωτοβενζόλια θα επέστρεφαν πίσω στο αρχικό *trans*ισομερές τους. Από τότε η φωτο-ισομεριστική ιδιότητα των αζωτοβενζολίων μελετήθηκε εκτενώς και έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλούς τομείς για να επιτρέψει τον «Φώτο-έλεγχο» των μοριακών διαδικασιών. Αυτό έχει συμβάλει στην ανάπτυξη των μοριακών αισθητήρων, φωτοβολταϊκών διακοπτών , χρώματα αποθήκευσης οπτικών δεδομένων που χρησιμοποιούνται για συμπαγής δίσκους, και πιθανές μοριακές συσκευές. Ένας μεγάλος αριθμός παραγώγων αζωτοβενζολίων είναι γνωστά , στους οποίους η ενισχυμένη ήλεκτρο-δοτική φύση των δακτυλίων υποκαταστατών αυξάνει και την απορρόφηση σε κυμματαριθμούς των *trans*ισομερών και τον βαθμό του θερμικού πίσω-ισομερισμού από *cis* σε*trans*. Έτσι η εξερεύνηση των αζωτοπορφυρινών δεν είναι απλάμια περιέργεια που αντλήθηκε από την θεωρία, αλλά μια επέκταση δουλειάς με πρακτικές εφαρμογές.

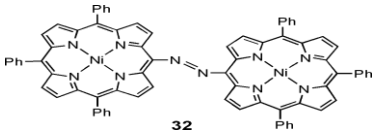


Εικ. 1.21

Για να εξεταστεί η θεωρητική πρόταση, πρέπει να προετοιμαστεί ένα σύστημα διπορφυρινικό συνδεδεμένο από την άζωτο γέφυρα που ενώνει τις *μέσο* θέσεις δυο συγκεκριμένων πορφυρινών. Ανάλογα από τη σταθερότητα τους και τις συνυπάρχουσες λειτουργικές ομάδες τους, τα δίαζο σύμπλοκα μπορεί να παρουσιάσουν μια πρόκληση όσον αφορά την προετοιμασία και την απομόνωσή τους. Ο δρόμος για την σύνθεσή τους έχει αποδειχθεί επιτυχής δίνοντας την πρώτη άζωτο-συνδεδεμένη διπορφυρίνη (32) (εικόνα 1.22).Το κυρίως κομμάτι της διαδικασίας σύνδεσης είναι η σύνθεση μιας αμινομένης πορφυρίνης η οποία έγινε εφικτή μέσα από μια μόνο-νίτρωση (mononitration), ακολουθούμενη από την σύνθεση του μέταλλο συμπλόκου , αναγωγή της νιτρικής ομάδας σε αμνό ομάδα, και τέλος καταλυόμενη από χαλκό σύζευξη. Αυτή η μέθοδος δημιουργίας άζωτο-συνδεδεμένων τριάρυλο πορφυρινικών διμερών έχει βελτιστοποιηθεί και η σύνθεση είναι πολύ αποτελεσματική δίνοντας υψηλές αποδώσεις καθαρού προϊόντος. Από τότε τα άζωτο πορφυρινικά διμερή έχουν επίσης επιτυχώς συντεθεί σε παρόμοια απόδοση χρησιμοποιώντας σύνθεση με σίδηρο.

Η επέκταση αυτών των συστημάτων από διμερή σε ολιγομερή συστοιχία είναι πιο δύσκολη. Τα τριάρυλο πορφυρινικά διμερή που συντέθηκαν μέχρι στιγμής είναι μια πολύ καλή αρχή. Προσφέρουν ένα πρωτότυπο από το οποίο άλλα συστήματα μπορούν να αναπτυχθούν και οι δομικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες αυτής της τάξης των διμερών να εξερευνηθούν περεταίρω. Τα δεδομένα που λήφθηκαν από τα τριάρυλο πορφυρινικά διμερή δείχνουν χαρακτηριστικά αναμενόμενα σύμφωνα με τη θεωρία. Οι B-ζώνες του φάσματος απορρόφησης δείχνουν ένα μεγάλο χώρισμα ενώ οι Q-ζώνες έχουν μετατοπιστεί προς το κόκκινο κομμάτι του φάσματος. Επιπλέον η κυκλική βολταμετρία έδειξε μια μείωση στο κενό μεταξύ HOMOκαι LUMOσημαίνοντας αποτελεσματική αλληλεπίδραση πορφυρίνης-πορφυρίνης. Οι κρυσταλλικές δομές των αζωτοπορφυρινών δείχνουν ότι η διεδρική γωνία μεταξύ των επιπέδων των μαρκόκυκλων ήταν ελάχιστα μικρότερη από αυτή που βρέθηκε

για τα αντίστοιχα εθενο-συνδεδεμένα διμερή.



Εικ. 1.22

Πρέπει να σημειωθεί ότι αν και η ανάπτυξη του πρωτότυπου δεν είναι μικρό κατόρθωμα, η δουλειά συνεχίζεται με σκοπό την επέκταση πέρα από το διμερές σε πιο πολύπλοκα άζωτο συνδεδεμένα συστήματα.

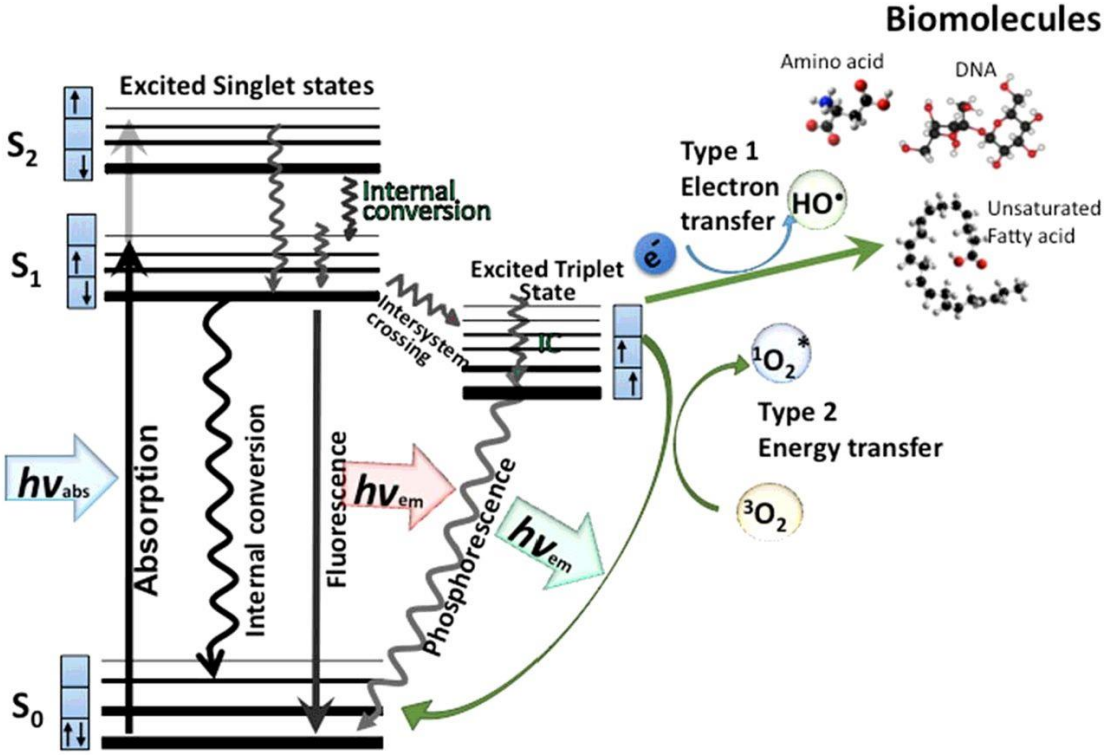
Ευρύτερες εφαρμογές των πορφυρινών

Η σύνθεση και μελέτη των πορφυρινικών συστημάτων είναι σημαντική διότι έχουν παρουσιάσει προοπτική για εφαρμογή σε πολλούς τομείς. Στην ιατρική μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοευαισθητοποιητές, οι οποίοι είναι ένα αναπόσπαστο κομμάτι της φωτοδυναμικής θεραπείας ή PDT . Τα παραδοσιακά αντιμικροβιακά φάρμακα που χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν για να καταπολεμήσουν διάφορες ασθένειες έχουν δημιουργήσει έναν κλάδο από φάρμακο-ανεκτικά παθογόνα. Αυτό σημαίνει ότι η ανάπτυξη φαρμάκων σαν την πενικιλίνη γίνεται ολοένα και πιο ακριβή, δημιουργώντας έτσι την ανάγκη για πιο φθηνές και έξυπνες θεραπείες. HPDTβασίζεται στην αποτελεσματική χρήση των πολλών φωτοευαισθητοποιητών (photosensitisers) που έχουν εξερευνηθεί στο παρελθόν. Ανάμεσα σε αυτά οι πορφυρίνες και τα πορφυρινικά συσχετιζόμενα σύμπλοκα όπως τα παράγωγα της χλωροφύλλης και φθαλοκυανίνων έχουν υπάρξει αποτελεσματικά στην εξόντωση βακτηριακών παθογόνων. Αν και το PDT μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναντίων βακτηριακών μολύνσεων , πρέπει να σημειωθεί ότι

οι περισσότερες έρευνες στοχεύουν στην χρήση PDT ως θεραπεία κατά του καρκίνου η της μοριακής αποσύνθεσης λόγω γερατιάς.

Όταν οι φωτοευαισθητοποιητές έχουν σταλθεί στον κύτταρο στόχο, η διαδικασία περιλαμβάνει αποστολή φωτός κατάλληλου μήκους κύματος για τροποποιήσουν το μόριο του φωτοευαισθητοποιητή στην διεγερμένη singletμορφή η οποία με τη σειρά της μεταπίπτει σε μια πιο σταθερή tripletμορφή. Ο λόγος ο οποίος οι πορφυρίνες έχουν γίνει ενδιαφέρουσες για το PDT είναι ότι μπορούν να διεγερθούν με ορατό φως, έτσι ώστε να μην χρειαστεί να χρησιμοποιηθούν πηγές φωτός επικίνδυνες και ραδιενεργές όπως οι ακτίνες Χ και οι ακτίνες Γ . Η αντίδραση του φωτοευαισθητοποιητή στην διεγερμένη κατάσταση με οξυγόνο μέσα ή γύρω στα κύτταρα στόχους οδηγεί στον θάνατο των κυττάρων. Έχουν αναγνωριστεί 2 ειδών αντιδράσεις (εικόνα 1.23).

HType 1 περιλαμβάνει μια αντίδραση ηλεκτρονιακής μεταφοράς από την tripletκατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή που οδηγεί στην δημιουργία τοξικών μορφών οξυγόνου όπως τα υπεροξείδια ραδιενεργά υδροξύλια και hydrogenperoxide. Η Type 2 από την άλλη περιλαμβάνει μεταφορά ενέργειας από την διεγερμένη tripletκατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή στην βασική μορφή του μοριακού οξυγόνου έτσι ώστε να δώσει ένα μονό οξυγόνο το οποίο επιτίθεται στα πάντα στο διάβα του. Ο κ. Andersonκαι οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι τα συζευγμένα πορφυρινικά διμερή μπορούν να παράγουν μονό οξυγόνο με φωτοευαιστητοποίηση. Ο σκοπός είναι να παραχθούν όσο το δυνατόν περισσότερα singletdioxygenμόρια από σχετικά λίγα μόρια φωτοευαισθητοποιητών στο κόστος ακτινοβολίας ορατού φωτός. Το πλεονέκτημα της φωτοδυναμικής θεραπείας είναι ότι κάποιος χρησιμοποιεί singletdioxygen για να καταστρέψει βακτήρια ή καρκινογόνα κύτταρα, και αφού αυτό το singletdioxygenέχει μικρή διάρκεια ζωής δεν υπάρχει λόγος ανησυχίας ότι θα μεταφερθεί στα υπόλοιπα μέρη του σώματος.

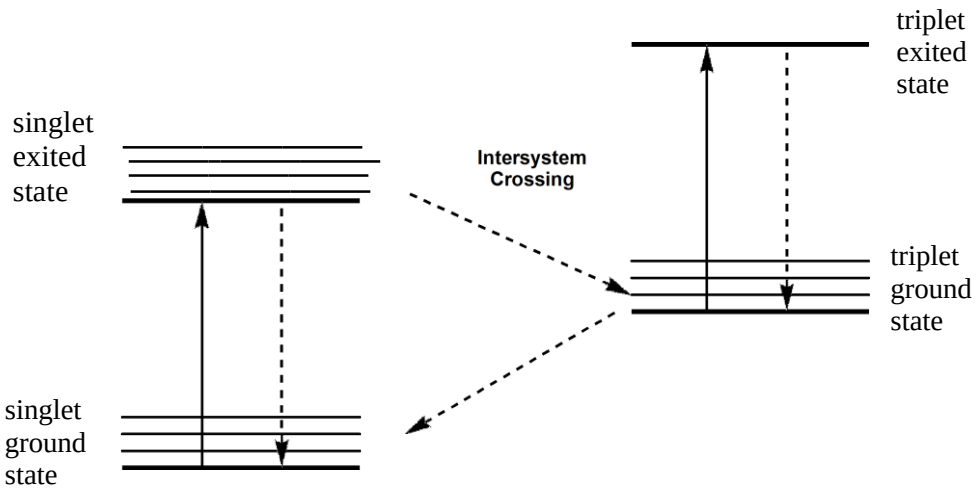


Εικ. 1.23

Οι οπτικές ιδιότητες των πορφυρινών δεν έχουν μόνο εφαρμογή στην ιατρική . Οι πορφυρίνες μαζί με κάποια άλλα συστατικά όπως οι φθαλοκυανίνες και τα φουλλερένια παρουσιάζουν ισχυρές μη γραμμικές οπτικές αποκρίσεις (non-linearopticalresponsesNLO). Οι πορφυρίνες και οι φθαλοκυανίνες μας ενδιαφέρουν περισσότερο διότι οι NLOιδιότητες τους μπορούν να τροποποιηθούν αλλάζοντας τη μακροκυκλική δομή τους. Έτσι τροποποιήσεις στο κεντρικό μέταλλο καθώς και αλλαγές στους υποκαταστάτες στις *μέσο* και *β* θέσεις προσφέρουν έναν εύκολο τρόπο εξερεύνησης των διάφορων NLO ιδιοτήτων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι πορφυρίνες στην βασική τους κατάσταση έχουν μια απορρόφηση που περιορίζεται σε 2 περιοχές, τις Soretκαι τις Qbands . Αυτό επιτρέπει υψηλή εκπομπή στην φασματοσκοπική περιοχή που βρίσκεται μεταξύ αυτών των δύο χαρακτηριστικών ζωνών απορρόφησης. Αυτή η περιοχή είναι ανάμεσα στα 450 και 550nm. Αν και αυτό είναι μόνο περίπου το 1/3 του ορατού φάσματος, η κλίμακα μπορεί να αυξηθεί συνθετικά τροποποιώντας το πορφυρινικό υπόστρωμα.

Έτσι στην πράξη είναι δυνατό να εξερευνήσουμε την χρήση πορφυρινών ως οπτικούς περιοριστές (opticallimiters) . Οι οπτικοί περιοριστές που βασίζονται στην αντίστροφη κορεσμένη απορρόφηση (reversesaturableabsorptionorRSA) είναι πολύ διαυγείς σε αδύναμο φώς και γίνονταιθολά – μη διαπερατά όταν εκτίθενται σε έντονο φώς. Εάν ευτυχώς, συμβεί μόνο RSA , η ποιότητα όρασης δεν χρειάζεται να περιοριστή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οπτικού περιορισμού . Η άμεση εφαρμογή είναι σε έξυπνα γυαλιά ηλίου τα οποία θα γίνονται σκοτεινά καθώς το φώς το ηλίου δυναμώνει ή όταν κάποιος φεύγει από ένα κτήριο και βγαίνει έξω. Άλλη μια εφαρμογή θα ήταν σε

προστατευτικούς φακούς για σένσορες και για το ανθρώπινο μάτι για προστασία από επικίνδυνες επιδράσεις λέιζερ. Ο μηχανισμός για οπτικό περιορισμό μπορεί να περιγραφεί σε έναν αριθμό βημάτων (εικόνα 1.24)



Εικ. 1.24

Καταρχάς, η απορρόφηση ενός φωτονίου διεγείρει το μόρια από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη από την οποία μπορεί να γίνει intersystemcrossingtoοποίο οδηγεί σε μια αύξηση στον πληθυσμό στην triplet κατάσταση. Δεύτερον, απορρόφηση ενός άλλου πρωτονίου από την πρώτη tripletκατάσταση το προωθεί σε μια διεγερμένη tripletκατάσταση. Έτσι καθώς η οπτική ένταση αυξάνεται, περισσότερα μόρια σπρώχνονται στην διεγερμένη κατάσταση δημιουργώντας έτσι υψηλότερη απορρόφηση σε έντονη διέγερση φωτός.

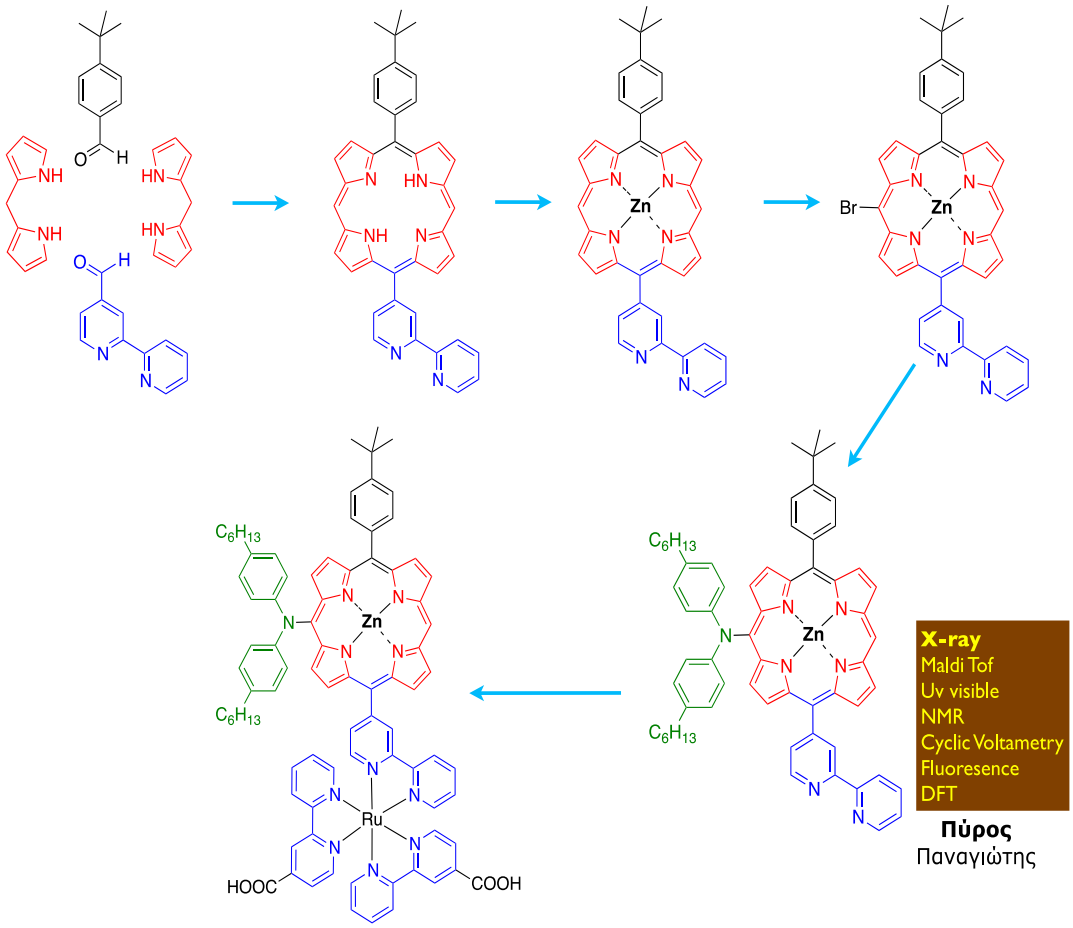
Πέρα από αυτό το σημείο , οι πορφυρίνες ως συστατικά με υψηλές NLO δραστηριότητες μπορούν επίσης να είναι χρήσιμες ως ήλεκτρο-οπτικά στοιχεία switching για τηλεπικοινωνίες και επεξεργασία οπτικών πληροφοριών. Ωστόσο πριν μπορέσει κάποιος να χρησιμοποιήσει τις πορφυρίνες ως switchingστοιχεία η πύλες λογικής (logicgates) , είναι ανάγκη να εξερευνήσουμε τον ρόλο των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων. Με άλλα λόγια , έχοντας ένα μόνο μόριο πορφυρίνης με τις σωστές NLO ιδιότητες μπορεί να έχει πολύ περιορισμένες πρακτικές χρήσεις εάν αυτή η πορφυρίνη είναι απομονωμένη. Η προσοχή πρέπει να δοθεί σε ευρύτερα πορφυρινικά συστήματα , ειδικά αφού οι συσκευές που βασίζονται στα ήλεκτρο-οπτικά πολυμερή έχουν παρουσιάσει μια επίδοση που θα μπορούσε να ξεπεράσει τα αναμενόμενα τωρινά και προαπαιτούμεναμια οπτικής βιομηχανίας επικοινωνιών.

Όπως και να έχει , είναι σημαντικό α σημειώσουμε ότι τα καινούρια οπτο-ηλεκτρονικά συστατικα θα παραχθούν όταν ισχυρές ηλεκοτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πορφυρινών γίνονται, είτε γεφυρόνονταςπορφυρίνες κοντά τη μια με την άλλη ή συνδέοντας τις μεταξύ π-συζευγμένων συστημάτων. Έτσι , το να κυνηγήσουμε τη

διαδικασία της συνθετικής οδού για να συνδέσουμε πορφυρίνες χρησιμοποιώντας την γέφυρα αζώτου γίνεται πιο επίγων.Όπως αναφέραμε προηγουμένως, υπάρχει πολύς χώρος ακόμα στην εξερεύνηση της κοντινής διαμόρφωσης των πορφυρινικών μορίων. Δόθηκε το παράδειγμα των μορίων της χλωροφύλλης και πώς αυτά συνεργάζονται σε clustersμεγάλων αριθμών για να κάνουν φωτοσύνθεση. Η φυσική φωτοσύνθεση χρησιμοποιεί αποτελεσματικές κεραίες συμπλόκων αποικοδόμησης φωτός τα οποία απορροφούν το ορατό φώς και μετά διοχετεύουν την ενέργεια στα ενεργά κεντρα τα οποία μετα βοηθάνε να δημιουργηθούν υδατάνθρακες από νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Ωστόσο οι ρίζες της αποτελεσματικής αποικοδόμησης φωτός μέσα στα φυσικά συστήματα δεν είναι ξεκάθαρες ακόμα. Μέσα από τεχνητά δημιουργούμενα πολύ-πορφυρινικά συστήματα, φαίνεται ότι η ενέργεια μεταφοράς της διεγερμένης κατάστασης σε ομοιοπολικά συνδεδεμένες πορφυρίνες εξαρτάται από τη φύση του linker. Επομένως διαφορετικοί linkers πρέπει να εξερευνηθούν για τις προοπτικές τους στη δημιουργία πορφυρινικών συστοιχιών τα οποία θα μπορούσαν να επιτρέψουν την τεχνητή φωτοσύνθεση και να προσφέρουν μια εναλλακτική πηγή ενέργειας η οποία θα μπορούσε να ικανοποιεί τις ανάγκες του μοντέρνου κόσμου χωρίς να χρειαστεί να θυσιάσουμε το περιβάλλον.

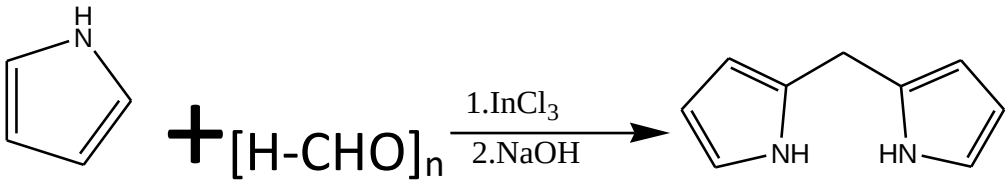
Σκοπός Πειράματος

Ο σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος είναι η σύνθεση νέων πορφυρινικών συμπλόκων για dye sensitized solar cells.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Step1 :Σύνθεση διπυρρομεθανίου



Pyrrole P-formadehydeDipyrromethane

Ποσότητες	Πυρρόλιο	P-φορμαλδεΰδη	$InCl_3$	NaOH
MM(g/mol)	67.9	30.03	221.18	40.00
d (g/mol)	0.967			
equivalents	100	1	0.1	30
M(g or ml)	252ml	1.09g	0.806g	4.357g
Moles	3.5689	0.0363	0.00364	0.1089

Σε σφαιρική δίλαιμη φιάλη (500μλ με μαγνήτη ανάδευσης) μεταφέρθηκαν 252ml (3,589mol) πυρρόλιο και 1,09γρ(0,0363 mol) ρ-φορμαλδεΰδη. Το μείγμα έγινε degassedσε θερμοκρασία δωματίου για 15 λεπτά. Ακολούθησε θέρμανση για άλλα 15 λεπτά στους 55°C υπό ροή αζώτου. Ύστερα έγινε προσθήκη $InCl_3$ 0.806g (5mmol) και το μείγμα αναδεύτηκε στους 55°Cγια 2.5 ώρες. Ακολούθησε προσθήκη NaOH 4,357gσε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα. Τέλος ακολουθεί συμπύκνωση (με απόσταξη) και συγχρόνως ανακύκλωση του πυρρολίου. Το ίζημα φυλάχθηκε στο ψυγείο σε χαμηλή θερμοκρασία για χρήση για την επόμενη ημέρα.

Διαχωρισμός του διπυρρομεθανίου :

. Το ίζημα και το διάλυμα κατεργάστηκε στους υπέρηχους για περίπου 5 λεπτά και έπειτα φορτώθηκε στην κολώνα.

Τα πρώτα 50 ml δεν δείχνουν κάποια ουσία.

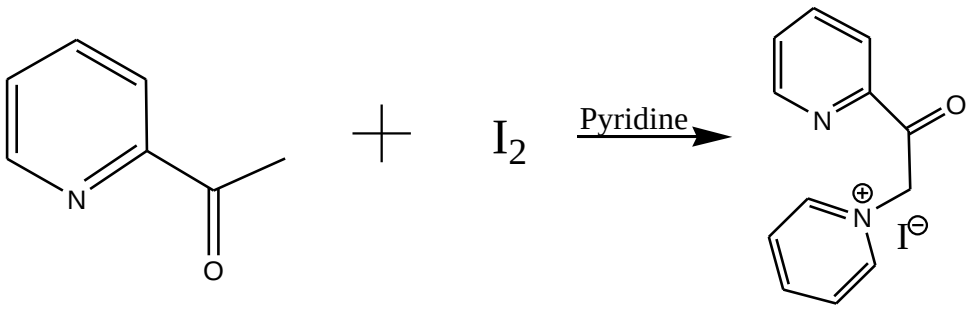
Τα πρώτα 75 ml δεν δείχνουν κάποια ουσία

Στα 110mlβλέπουμε 2 σήματα.

Αρχίσαμε να παίρνουμε κλάσματα σε μικρούς δοκιμαστικούς σωλήνες (λίγο πιο κάτω από τη μέση) . Όταν άρχισε να φαίνεται στο TLCτο προϊόν έγινε η αναλογία του διαλύτη CH2CL2/Hexane/ethylacetate. Συνεχίστηκε η έκλουσημε 30mlδιαλύτη. Οδιαλύτης Εξατμίστηκε υπό ελαττωμένη πίεση στο σύνολο των κλασμάτων που περιείχαν το προϊόν.

Στη συνέχεια συλλέχτηκε ένα ελαιώδες προϊόν. Έγινε προσθήκη περίπου 10mlHexaneκαι το διάλυμα υπέστη ε3άτμιση υπό κενό. Αμέσως καταβυθίστηκε ένα λευκό στερεό. Η ε3άτμίση συνεχίστηκε περίπου στα 3-15mlκαι στη συνέχεια συλλέχθηκε το λευκό στερεό (3,1g) .

Step-2 :Παρασκευή αλδεϋδοπυριδίνης



2-acetyl-pyridine iodide 1-pyridilacetylpyridinium iodide

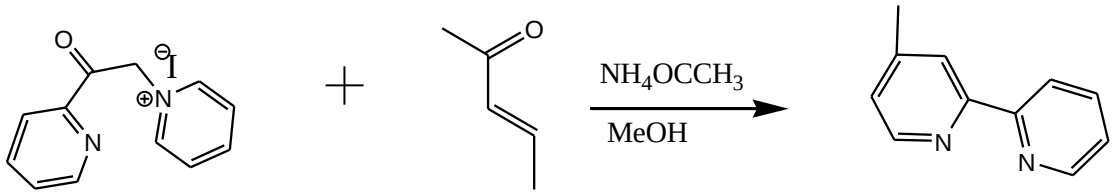
Ποσότητες	2-acetyl-pyridine	I_2	pyridine
MM(g/mol)	121.14	253	90
d (g/mol)	1.08		
equivalents	1	1.1	Περίσσεια
M(g or ml)	9,26ml	23g	Διαλύτης
Moles	0,0826	0,091	-

Σε ένα διάλυμα 2acetylpyridine (10.00g/ 9.26 ml) σε 90 mlpyridineπροστέθηκε I_2(23g) . Τομίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε περίπου στους 100°Cκάτω από N_2 για 2.5 ώρες (με ψυκτήρα) . Στη συνέχεια αφαιρέθηκε τη θέρμανση και το μείγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 15 ώρες δίνοντας ένα μίγμα καφέ-μαύρο χρώματος την επόμενη μέρα.

Το μίγμα αυτό διηθήθηκε με διαιθυλεθέρα και εκλούστηκε 4-5 φορές. Ύστερα το άλας μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη (500 ml) για να ανακρυσταλλωθεί με περίπου

250mlαιθανόλης. Το ίζημα προστέθηκε σιγά σιγά για να έχουμε πιο ομογενής διάλυση. Η ανακρυστάλλωση πραγματοποιήθηκε σε 3 διαφορετικές κωνικές φιάλες (για πρακτικούς λόγους) και ακολούθησε διήθηση. Ύστερα το διήθημα αφέθηκε όλη νύχτα για να κατακαθίσει ένα κυρσταλοπάρσινο στερεό. Το στερεό που πήραμε διαχωρίστηκε με απλή διήθηση και κενό και ύστερα αφέθηκε στο κενό για περίπου μισή ώρα.

Step 3 :Σύνθεση μεθυλο-διπυριδίνης



1-pyridneacetylpyridinium iodideCrotonaldehyde 4-methyl-2,20bipyridine

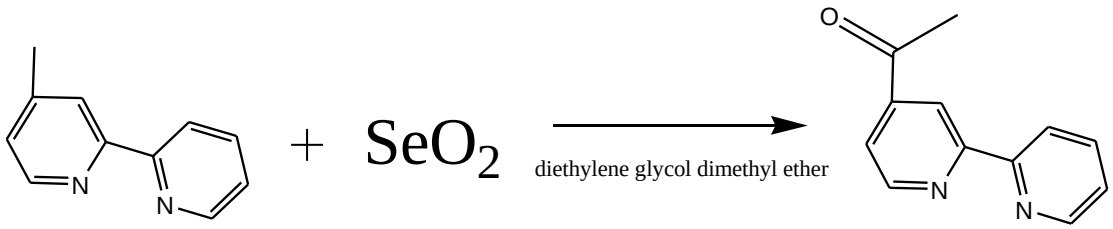
Ποσότητες	1-pyridneacetylpyridinium iodide	Crotonaldehyde	NH4OAc
MM(g/mol)	326	70,09	77,1
d (g/mol)		0,84	
equivalents	10.22	1	4.3
M(g or ml)	15.000g	3.741ml	15.139g
Moles	0.46	0.0448	0.196

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη (250ml, με στρόφιγγα αερίου, ωυκτήρα και septum) έγινε προσθήκη 15.000 gr 1-(2aclylpyridine)-pyridiniumiodidekai 15.139gr$NH_4O_2CCH_3$. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη περίπου 100mlMeOH . Στο μίγμα έγινε προσθήκη 3.741 mlcrotonaldehyde.Το μείγμα της αντίδρασης αφέθηκε όλη νύχτα + το απόγευμα (περίπου 15h) με ανάδευση στους 60°C.

Τοσκούρο-κόκκινο διάλυμα που δημιουργήθηκε χωρίστηκε σε 2 μέρη και το κάθε μέρος εκχυλίστηκε 7-8 φορές με CH_2Cl_2. Συλλέχθηκε η οργανική φάση . Η οργανική φάση αποστάχθηκε και λήφθηκε ένα πορτοκαλί-κόκκινο ελαιώδες υγρό.

.

Step3 :Παρασκευή αλδεϋδο-bipy



4-methyl-2,20bipyridine

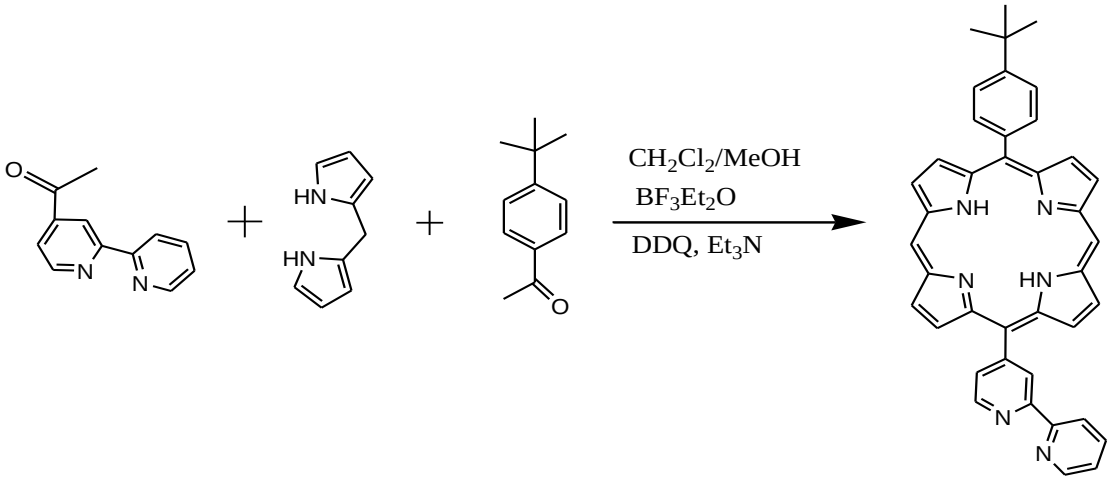
4-carboxylaldehyde-2,2'-bipy

Ποσότητες	4-methyl-2,20bipyridine	SeO_2	Diethylene glycol Dimethyl ether
MM(g/mol)	170.215	110.96	134.75
d (g/mol)			0.939
equivalents	1	2.1	29.81
M(g or ml)	1.00gr	1.43gr	25ml
Moles	0.0059	0.0128	0.175

Σεαπλήσφαιρικήτων 250mlδιαλύθηκαν 1g 4-methyl-2,2'-bipyridinese 25mldiethyleneglycoldiethyletherκαιέγινεπροσθήκηSeO_2 (1,43g) καιτομίγματηςαντίδρασηςτέθηκεγιαανάδευσηυπόσυνθήκεςRefluxγια 4.5h . 'Αρχισε σιγά σιγά να δημιουργείται ένα μαύρο στερεό. Ύστερα το διάλυμα αφέθηκε να φτάσει στους 90°C και έγινε προσθήκη H_2O 5ml . Το μαύρο στερεό που σχηματίστηκε απομακρύνθηκε με διήθηση (celite)και επλύθηκε 2 φορές με 10mlδιοξάνης σύνολο. Το διήθημα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού αφήνοντας ένα κόκκινο στερεό. Στο στερεό έγινε προσθήκη CH_2Cl_2(20ml) και στο μίγμα προστέθηκε διάλυμα K_2CO_3 5% (25ml). Τομίγμα αναδεύτηκε ζωηρά για 20 λεπτά. Στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη και λήφθηκε το οργανικό μέρος. Στο υδατικό μέρος έγινε προθήκη $CH_2Cl_2$20 ml και έγινε ξανά εκχύλιση . Τα δύο οργανικά μέρη συνδυάστηκαν και 3ηράνθηκαν με την προσθήκη $MgSO_4$.

Τοοργανικό μέρος ε3ατμίστηκε. Ακολούθησε ανακρυστάλλωση με ε3άνιο.

Step 4: Αντίδραση κυκλοποίησης



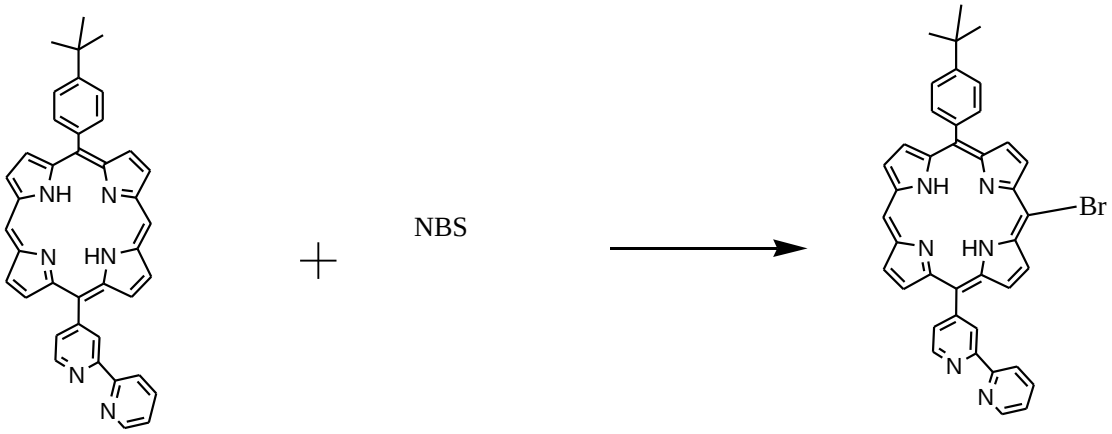
Ποσότητες	Dipyrromethane	CHO-bipy	Tert-butyl benzaldehyde	BF_3Et_2O	DDQ	ET_3N
MM(g/mol)	146,19	185	162.23	141.0	227	101.2
d (g/mol)			0.97	1.15		0.72
equivalents						
M(g or ml)	0.555g	0.351g	0.32ml	2.76ml	1.29g	2.41ml
Moles	0.0038	0.0019	0.0019	0.023		

Σε σφαιρική φιάλη των 500mlμε μαγνήτη ανάδευσης έγινε προσθήκη 300mlCH_2Cl_2και 50ml MeOH . Στο μείγμα έγινε degassμε ροή N2 για περίπου 30min. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη 555mgdipyromethane, 0,351 ChO-bipyκαι 0.32mltert-butlybenzaldehyde. Το διάλυμα σκεπάστηκε με αλουμινόχαρτο και έγινε προσθήκη 2.76 mlDF3OEt2 σε 3 δόσεις σε χρονικό διάστημα 2 ωρών (δλδ 0h-->1h-->2h)

Στην πρώτη προσθήκη έγινε ελαφρά πορτοκαλί. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση (χωρίς ροή N2) για 3 μέρες . Στο τέλος γίνεται σκούρο-καφέ μη διαπερατό από το φώς . Ακολούθησε προσθήκη ddqκαι αφέθηκε υπό ανάδευση για 1 ώρα. Ύστερα έγινε προσθήκη Et3Nκαι ξανά ανάδευση για 1.5 ακόμα ώρα. Ακολούθησε διήθηση με silica-pad (-3cm) . Topad εκπλύθηκε με μείγμα CH_2Cl_2/ MeOH(85/15) . Τοδιάλυμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού στο rotavap. Στη συνέχεια γίνεται κολώνα διαλύτη ελκούσης CH_2Cl_2, με στατική φάση silicagel. Όταν φύγει η συμμετρική η αναλογία γίνεται CH_2Cl_2/MeOH (98/2) και παίρνουμε την πορφυρίνη.

Ακολουθεί κολώνα με aluminabasic. THF/Hex (3/7) κοντή (7cm) . Αρχικά πέρασε ένα κίτρινο-πορτοκαλί προϊόν και στη συνέχεια ένα κόκκινο προϊόν που είναι και αυτό που ψάχνουμε. Στην κολώνα κατακρατείται ένα πράσινο παραπροϊόν . Από το κόκκινο προϊόν εξατμίστηκε ο διαλύτης μας και το στερεό που απέμεινε εκπλυθηκε 2 φορές με εξάνιο (40ml) και μεταφέρθηκε σε vialγια αργή ε3άτμιση.

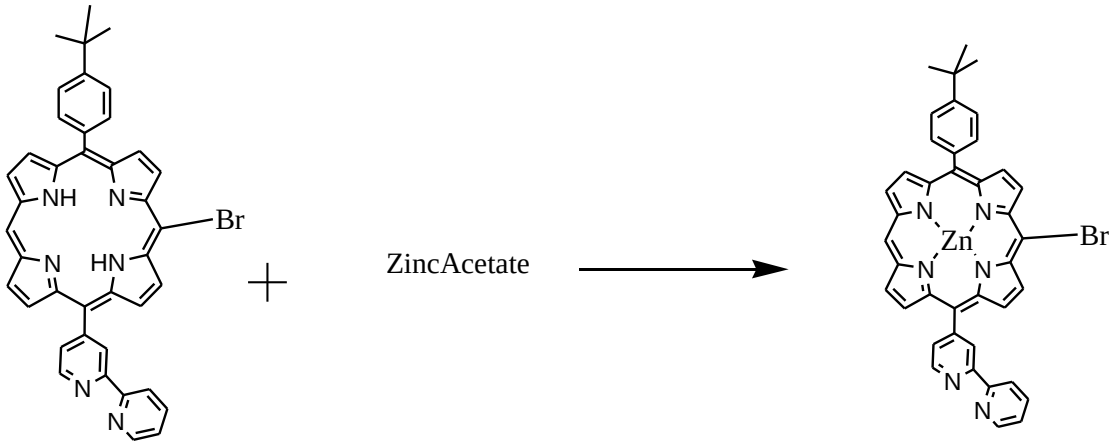
Step 6 :Βρωμίωση της Πορφυρίνης



Ποσότητες	Por2	NBS
MM(g/mol)	598	177.98
d (g/mol)		
equivalents	1	1.2
M(g or ml)	0.2g	0.071
Moles	0.00033	0.00039

Πήραμε 0.200γρ Πορφυρίνης και 0.071γρ NBS .Την πορφυρίνη τη διαλύσαμε σε 320 mlCH_2Cl_2με μαγνήτη ανάδευσης σε σφαιρική των 500ml στους 0^oC με παγόλουτρο και τη βοήθεια αλατιού (NaCl) . Γίνεται προσθήκη του NBS (διαλυμένο σε 50mlCH_2Cl_2)με σύριγγα στο μηχάνημα που κάνει αργή προσθήκη. Μόλις ολοκληρωθεί η προσθήκη του NBS αφήνω 2ώρες ανάδευση ακόμα στους 0^oC . Ακολουθεί χρωματογραφία στήλης (silica, THF/hexane (2/8), και παίρνουμε το επιθυμητό προϊόν .

Step 7:Μετάλλωση της πορφυρίνης



Ποσότητες	Por2	ZincAcetate
MM(g/mol)	677	219
d (g/mol)		
equivalents	1	5
M(g or ml)	0.0076g	0.110g
Moles	0.0001122	0.0005

Σε σφαιρική φιάλη των 250 mlβάλαμε 1 equivalent (0,0076gr) H_2por_2-Brτο οποίο διαλύθηκε με περίπου 60mlCH_2Cl_2 . Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 5eq (0.110gr) $Zn(O_2CCH_3)_2$ το οποίο είχε πρώτα διαλυθεί σε 15mlαιθανόλης. Το διάλυμα αφέθηκε για όλο το βράδυ σε σταθερή θερμοκρασία (50°C) . Ακολούθησαν πολλές εκχυλίσεις με εξάνιο (μόνο με μαγνήτη ανάδευσης το οποίο παίρνει μόνο τις 2 ενώσεις που θέλουμε. Το υπόλοιπο μείγμα είναι διαλυμένο σε αιθανόλη . Στο τέλος της ημέρας και μετά από πάρα πολλές εκχυλίσεις πάρθηκε η επιθυμητή ένωση μαζί με ένα παραπροϊόν .

Το στερεό διαλύθηκε σε CH_2Cl_2 και ακολούθησε εξάχνωση.. Η διαδικασία επαναλήφθηκε με περισσότερες ποσότητες. Εν τέλει συλλέξαμε 1gπροϊόντος

Παρατηρήσεις :

- Από την βιβλιογραφία βρέθηκε ότι για τον καλύτερο διαχωρισμό των μιγμάτων διπυρρομεθανίου χρησιμοποιείται CH2Cl2/hexane/ethylacetate το οποίο είναι το φέρον υγρό για την κολώνα. Η στατική φάση είναι silica 17cm
- !! Ηδιαδικασίατης εξάχνωσης θέλει προσοχή και είναι πάρα πολύ ευαίσθητη. Σε μια σφαιρική δίλαιμη φιάλη (50-250 ml, ανάλογα την ποσότητα) , αφέθηκε το ελαιώδες υγρό υπό γραμμή κενού για 15-20min . Ύστερα βυθίστηκε σε αμμόλουτρο στους 130oCμαζί με τη γραμμή κενού. Εδώ πρέπει να δοθεί έμφαση στις λεπτομέρειες. Το αμμόλουτρο δεν πρέπει να φτάνει στο ύψος του cold – fingerαλλιώς θα έχουμε reflux.!!
- Όταν κάνουμε διήθηση προσέχουμε τα χωνιά να μην βουλώσουν γιατί μπορεί να πάει την αντίδρασή μας πολύ πίσω
- ***Ανακρυστάλλωση*** : Πραγματοποιείται στους 70°C, όπου βράζει η μεθανόλη, με ισχυρή ανάδευση. Μόλις το διάλυμα έχει αποκτήσει διαυγές χρώμα, όπως είναι θερμό το διηθώ . Προσπαθώ να κάνω κορεσμένο το διάλυμα αλλά όχι υπέρκορο
- Η διαδικασία της βρωμίωσης δεν δίνει μόνο το επιθυμητό προϊόν. Δίνει επίσης άλλα δύο παραπροϊόντα (θα δούμε παρακάτω στα διαγράμματα Malditof). Για αυτό και κάνουμε χρωματογραφία στήλης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Σε αυτό το project χρησιμοποιήθηκανή/και μελετήθηκαν οι παρακάτω φασματοσκοπικές τεχνικές :

Φασματομετρία μάζας

Φασματομετρία μάζας (MassSpectrometry, MS) ονομάζεται η αναλυτική τεχνική κατά την οποία τα μόρια (συστατικά) ενός δείγματος μετατρέπονται σε ταχύτατα κινούμενα ιόντα και στη συνέχεια διαχωρίζονται σε σχέση με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/z). Η φασματομετρία μαζών είναι από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές ανάλυσης και εφαρμόζεται, ευρέως, σε πολλούς τομείς τεχνολογίας και έρευνας. Η πρόοδος στη μικροηλεκτρονική και οι αυξανόμενες απαιτήσεις στη χημική ανάλυση, έχουν προωθήσει την ανάπτυξη της τεχνικής και την έχουν καταστήσει απαραίτητο εργαλείο για μεγάλο φάσμα επιστημονικών, ερευνητικών δραστηριοτήτων. Κύριο πεδίο εφαρμογής είναι οι επιστήμες ζωής, των τροφίμων, οι περιβαλλοντικές επιστήμες και οι τεχνολογίες omics. Αυτό συμβαίνει γιατί η φασματομετρία μαζών προσφέρει πληροφορίες για: α) την ποιοτική και ποσοτική σύσταση αγνώστων μιγμάτων, β) τη χημική δομή πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων, γ) την παρουσία και το ποσοστό ισοτόπων, δ) τη δομή και σύσταση επιφανειών με μορφή απεικόνισης (MS Imaging). Η δυναμική της φασματομετρίας μαζών στη βιοανάλυση θα μπορούσε να αποδοθεί στις εξής ιδιότητες:

α) τη μεγάλη εκλεκτικότητα που επιτυγχάνεται με την ακριβή μέτρηση των σχετικών μοριακών μαζών, γεγονός που επιτρέπει την απόλυτη ταυτοποίηση ενώσεων ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η δυνατότητα αυτή έχει ως αποτέλεσμα την απόλυτη κυριαρχία των τεχνικών LC-MS στον έλεγχο τοξικότητας μεταβολισμού φαρμάκων και φαρμακοκινητικής, στη φαρμακευτική βιομηχανία (99% των εφαρμογών είναι σε LC-MS ήδη από το 2008). Αντίστοιχη είναι η εφαρμογή της MS σε περιπτώσεις ελέγχου απαγορευμένων ενώσεων π.χ. anti-doping, έλεγχος ναρκωτικών κ.ά.

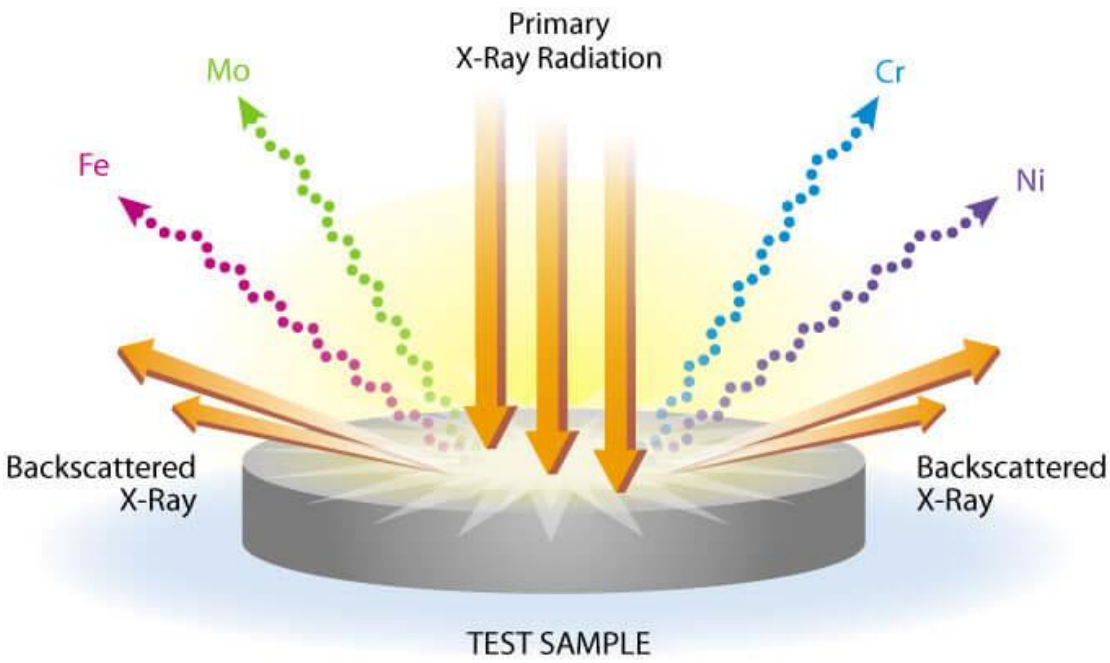
β) την πολύ υψηλή ευαισθησία, που φτάνει έως τα 10-18 mol. 12-2

γ) το γεγονός ότι η φασματομετρία μαζών μπορεί θεωρητικά να δράσει σαν ολικός ανιχνευτής (universal detector) και, επομένως, να εφαρμοστεί για την ανάλυση οποιασδήποτε ενώσεως.

δ) τη δυνατότητα εύρεσης δομής αγνώστων ενώσεων, η οποία έχει βρει μεγάλη εφαρμογή στις τεχνολογίες omics καθώς επιτυγχάνει αποδοτική εύρεση δομής πεπτιδίων, πρωτεϊνών, νουκλεοτιδίων. Πολύ μεγάλο μέρος της έρευνας και των εφαρμογών αναπτύσσεται σε φασματογράφο μαζών. Για παράδειγμα, η μεταβολομική πραγματοποιείται πλέον, κυρίως, με φασματομετρία μαζών. Στην πρωτεομική, η φασματομετρία μαζών εφαρμόζεται σε πολλά διαφορετικά στάδια: εύρεση μοριακών βαρών, ταυτοποίηση και ποσοτική αποτίμηση πεπτιδίων πρωτεϊνών, εύρεση δομής (πρωτοταγούς), μελέτη μεταμεταφραστικών τροποποιήσεων, αλληλεπιδράσεων πρωτεϊνών κλπ

Φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-Χ

Η φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-Χ αποτελεί πειραματική αναλυτική τεχνική, η οποία επιτρέπει την στοιχειακή ανάλυση δείγματος, τόσο ποιοτική όσο και ποσοτική. Βασίζεται στην ακτινοβόληση του δείγματος με ιονίζουσα ακτινοβολία υψηλής ενέργειας. Η πρωτογενής αυτή ακτινοβολία μπορεί να είναι φωτόνια ακτίνων-Χ, φωτόνια ακτίνων-γ, ηλεκτρόνια, πρωτόνια, φορτισμένα σωμάτια. Ο βομβαρδισμός του δείγματος με ενεργητικά σωμάτια (ενέργειες της τάξης των keV ή και μεγαλύτερες) έχει ως αποτέλεσμα τον ιονισμό εσωτερικών τροχιακών των ατόμων. Ακολούθως, τα ιονισμένα άτομα αποδιεγείρονται εκπέμποντας φωτόνια χαρακτηριστικής ενέργειας, για κάθε άτομο του περιοδικού πίνακα. Οι ενέργειες των εκπεμπόμενων από το δείγμα φωτονίων αποτελούν δακτυλικό αποτύπωμα του ατόμου που τα εκπέμπει (σχήμα 1).



Η ενέργεια των εκπεμπόμενων χαρακτηριστικών φωτονίων και η αντίστοιχη έντασή τους (φωτόνια/sec) καταγράφεται με τη βοήθεια κατάλληλης πειραματικής διάταξης, το φασματοσκόπιο. Το αποτέλεσμα της μέτρησης είναι το φάσμα εκπομπής ακτίνων-Χ, το οποίο απεικονίζει την κατανομή της έντασης των μετρούμενων φωτονίων σαν συνάρτηση της ενέργειάς των. Ανάλυση του φάσματος εκπομπής επιτρέπει τόσο την ποιοτική ανάλυση, όσο και την ποσοτική ανάλυση

Η φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-Χ είναι πολυστοιχειακή τεχνική χαρακτηρισμού, μηκαταστροφική, φιλική προς το περιβάλλον, γρήγορη, με υψηλή ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Δυνητικά, όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, από το βηρύλλιο (Z=3) και πάνω, μπορούν να προσδιορισθούν ποιοτικά και ποσοτικά. Τα δείγματα μπορεί να είναι στερεά, όπως γυαλιά, κεραμικά, μέταλλα, πετρώματα, γαιάνθρακες, πλαστικά, τρόφιμα ή φάρμακα. Επίσης, μπορεί να είναι υγρά, όπως πετρέλαιο, έλαια, βαφές, διαλύματα. Λόγω της απλών και μη χρονοβόρων απαιτήσεων προετοιμασίας των δοκιμίων, η φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-Χ αποτελεί γενική μέθοδο ανάλυσης, κοινώς αποδεκτή στα πεδία της έρευνας και των διαδικασιών βιομηχανικού ελέγχου. Για την ποιοτική ανάλυση δεν απαιτείται διάλυση/καταστροφή του δείγματος. Στην ποσοτική ανάλυση η διαδικασία της προετοιμασίας των δοκιμίων είναι τουλάχιστον το ίδιο σημαντική όσο και η ποιότητα των μετρήσεων. Για ποσοτική ανάλυση ένα ιδανικό δοκίμιο πρέπει να είναι προετοιμασμένο έτσι ώστε να είναι : α) αντιπροσωπευτικό του υλικού, β) ομογενές, γ) γνωστού πάχους και δ) να μην εμφανίζει επιφανειακές ανωμαλίες. Τυπικά όρια εντοπισμού ιχνοστοιχείων είναι από 0.1 μέχρι 10 p.p.m1 (εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου και τη σύσταση του δείγματος). Η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων είναι καλύτερη από ±0.1%

Κυκλική Βολταμετρία

Η κυκλική βολταμμετρία αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη ηλεκτροαναλυτική τεχνική για τη μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Με τη μέθοδο αυτή μπορούμε να ελέγξουμε αν μια αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι, να μελετήσουμε την προσρόφηση/εναπόθεση ουσιών στην επιφάνεια ηλεκτροδίων και να υπολογίσουμε τα ανώτατα κατειλημμένα (HOMO) και κατώτατα μη κατειλημμένα (LUMO) μοριακά τροχιακά οργανικών μορίων (πολυμερών, οργανομεταλλικών συμπλόκων κ.ά.) από τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής αντίστοιχα.

Φασματοσκοπία DFT

Η θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την μελέτη ιδιοτήτων σε συστήματα πολλών ηλεκτρονίων στην χαμηλότερη ενεργειακά τους κατάσταση. Η DFT απλοποιεί το πρόβλημα των πολλών σωμάτων, περιγράφοντάς το μέσω της σωματιδιακής πυκνότητας. Δίνοντας πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή και το δυναμικό ανταλλαγής – συσχέτισης των ατόμων, πολλές φυσικές ιδιότητες μπορούν να προσδιοριστούν, όπως οι σταθερές πλέγματος, οι θέσεις ισορροπίας των ατόμων μέσα στο κρύσταλλο ή και ενέργειες που συνδέονται με ελαττώματα ή παραμορφώσεις. Επιπλέον η DFT μπορεί να δώσει πληροφορία για την πυκνότητα του φορτίου, την σταθερότητα των δομών και φυσικά για τις δομές των ενεργειακών ζωνών. Συνεπώς, η DFT είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την μελέτη των ιδιοτήτων νέων υλικών, πριν την δημιουργία τους πειραματικά ή ακόμα για να δώσει περαιτέρω εξηγήσεις σε πειραματικά δεδομένα που εμφανίστηκαν πρόσφατα κατά την μελέτη δισδιάστατων υλικών, όπως το γραφένιο και τα ΔΜΜ, ή να εξηγήσει συμπεριφορές άλλων ελκυστικών υλικών όπως οι τοπολογικοί μονωτές και τα ημιμέταλλαWeyl και Dirac

Φασματοφωτομετρία UV-VIS

Γενικά οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χημικής ανάλυσης, όπου ανήκει και η φασματοφωτομετρία UV-VIS, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, την κινητική, την ταυτοποίηση, την ποσοτική ανάλυση διαφόρων ενώσεων, κ.α. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι

- χρησιμοποιούμε μικρή ποσότητα δείγματος
- δεν καταστρέφεται στο τέλος της ανάλυσης
- μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία
- μικρός χρόνος μέτρησης

Οι περισσότερες από τις φασματοφωτομετρικές μεθόδους βασίζονται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης, που είναι γραμμικό στα άτομα και ταινίες στα μόρια.

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή (ενέργεια περίπου 100 Kcal/mole) προκαλεί μεταβολές ηλεκτρονιακές, δόνησης και περιστροφής. Ο διαχωρισμός των ηλεκτρονιακών και των γειτονικών ταινιών δόνησης και περιστροφής δεν είναι δυνατός, το τελικό αποτέλεσμα είναι η λήψη ευρείων κορυφών. Στο υπεριώδες διακρίνουμε δύο περιοχές: α) το εγγύς υπεριώδες (400 με 190 nm) και β) το άπω υπεριώδες (190 με 100 nm). Η συνήθης οργανολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες, διότι η απορρόφηση κάτω από τα 190 nm α) από το διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζία), υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες τα οπτικά εξαρτήματα (κυψελίδες) και β) από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, δεν επιτρέπει μετρήσεις στο άπω υπεριώδες.

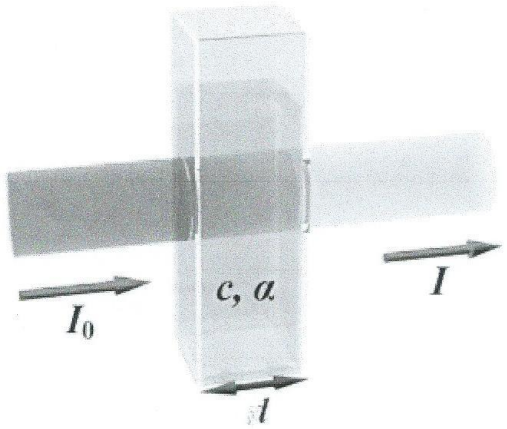
Για να πραγματοποιηθεί απορρόφηση ακτινοβολίας, τα φωτόνια που προσκρούουν στο δείγμα πρέπει να έχουν ενέργεια ίση με αυτή που χρειάζεται για να προκληθεί μια κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή.

Η ενέργεια των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι της τάξης μερικών eV, δίνεται δε από τον τύπο

$$E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \qquad (1)$$

όπου E η ενέργεια, hη σταθερά του Plank, ν η συχνότητα της ακτινοβολίας και λ το μήκος κύματος. Οι ποσοτικές μετρήσεις που δίνει η φασματοφωτομετρία UV-VIS στηρίζεται στο ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία. Η ποσοτική σχέση δίνεται από το νόμο Beer-Lambert :

$$I = I^{o} e^{-\alpha C l}$$



Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού NMR

Η φασματοσκοπία NMR προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την μοριακή δομή πλήθους ενώσεων. Στις πορφυρίνες, ένα φάσμα ^{1}H-NMR δίνει πληροφορίες σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά τους.

Πολλά είδη πυρήνων συμπεριφέρονται σαν να περιστρέφονται γύρω από κάποιο άξονα. Λόγω του θετικού τους φορτίου, οι περιστρεφόμενοι πυρήνες λειτουργούν σαν

μικροσκοπικοί μαγνήτες και κατά συνέπεια αλληλεπιδρούνμεσ ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H_0. Οι πυρήνες συμπεριφέρονται με αυτό τον τρόπο, διαθέτουν σπιν όπως ^{1}H και ^{13}C.

Τα πυρηνικά σπιν προς την διεύθυνση του πεδίου. Για τον πυρήνα του Η, οι δυνατό προσανατολισμοί είναι 2(1/2)+1=2, συνεπώς το δικό του εξαιρετικά μικρό πεδίο μπορεί να διαταχθεί είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα των μαγνητικών πυρήνων προσανατολίζονται απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου κατά τυχαίο τρόπο. Όταν όμως πυρήνες όπως του υδρογόνου, βρεθούν σε εξωτερικό ομογενές πεδίο έντασης H_0, τότε το άνυσμα της στροφορμής τους παίρνει 2I+1 προσανατολισμούς ως προς το εξωτερικό πεδίο.

Σε κάθε προσανατολισμό αντιστοιχεί μια ορισμένη τιμή ενέργειας Ε, άρα δεν είναι εξίσου πιθανοί και οι δύο προσανατολισμοί. Η διαφορά ενέργειας ΔΕ μεταξύ των δύο προσανατολισμών είναι:

$$\Delta E = h*\nu_0 = \mu*H_0/I = \gamma*H*h/2\pi$$

Όπου ν_0 η συχνότητα μεταπτωτικής κίνησης του πυρήνα, μ η πυρηνική ροπή και γ ο γυρομαγνητικός λόγος.

Πορφυρινικό Ρεύμα Δακτυλίου

Στα H^1-φάσματα των πορφυρινών , η συνεισφορά του "ρεύματος" του αρωματικού δακτυλίου στις χημικές μετατοπίσεις αποτελεί των σημαντικότερο παράγοντα που κάνει τις πορφυρίνες να διαφέρουν τόσο από τα υπόλοιπα μη αρωματικά συστήματα .

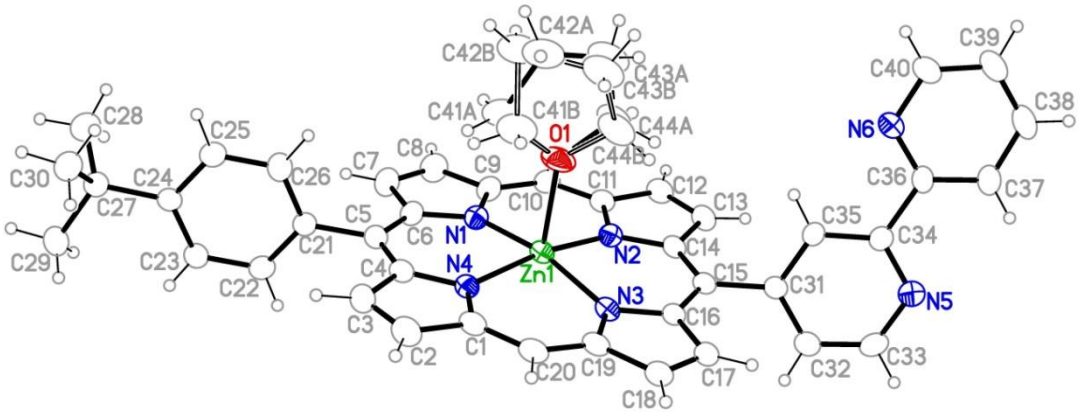
Όταν εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε ένα αρωματικό σύστημα , η κίνηση των απεντοπισμένων π-ηλεκτρονίων , έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία "ρεύματος" δακτυλίου , το οποίο με την σειρά του οδηγεί στη δημιουργία ενός δεύτερου μαγνητικού πεδίου . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι ισχυρά ανισότροπο και να μην δίνει μέσο όρο ίσο με το μηδέν λόγω της τυχαίας κίνησης του μορίου και έτσι οδηγεί σε ανισότροπη προστασία των πυρήνων . Το "ρεύμα" δακτυλίου αποτελεί ένα φαινόμενο που εμφανίζεται σε μοριακά συστήματα τα οποία φέρουν βενζολικούς ή πολυπυρηνικούς αρωματικούς δακτυλίους .

Η πρώτη προσέγγιση για τον υπολογισμό της επίδρασής του ρεύματος δακτυλίου έγινε από τον Pople , ο οποίος θεώρησε ένα κύκλο στην περιφέρεια του πορφυρινικού δακτυλίου ως τροχιά της κίνησης των π-ηλεκτρονίων , όπου το δίπολο της μαγνητικής ροπής του πεδίου βρίσκεται στο κέντρο του δακτυλίου . Το μοντέλο αυτό αναθεωρήθηκε από τους Waugh-Fessenden και Johnson-Bovey οι οποίοι θεώρησαν ότι υπάρχουν δυο κύκλοι συμμετρικά τοποθετημένοι εκατέρωθεν του πορφυρινικού

επιπέδου και σε απόσταση από το επίπεδο αυτό 0,4 $\overset{o}{A}$ και 0,65 $\overset{o}{A}$ αντίστοιχα . Τέλος ο Abraham χρησιμοποίησε ένα πιο πολύπλοκο μοντέλο ,λαμβάνοντας υπ` όψιν του ,τους πυρρολικούς και τους άλλους χειλικούς δακτυλίους του μορίου της πορφυρίνης . Το αποτέλεσμα όμως δεν συμβάδιζε με τα πειραματικά δεδομένα . Τελικά μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με Ν-υποκατεστημένες πορφυρίνες και με αξονικούς υποκαταστάτες , οδήγησαν στην εξαγωγή ,ημιεμπειρικών τύπων που με αρκετή ακρίβεια έδιναν τις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της πορφυρίνης .

Το αποτέλεσμα του ρεύματος δακτυλίου στα πρωτόνια της πορφυρίνης , είναι η μετατόπιση των β-πυρρολικών σε χαμηλότερα επίπεδα κατά 5ppm περίπου , σε σχέση με αυτά του πυρρολίου . Αντίθετα τα Ν-Η μετατοπίζονται κατά 11 ppm περίπου σε υψηλότερά πεδία από τα αντίστοιχα του πυρρολίου .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΝΟΣΕΩΝ

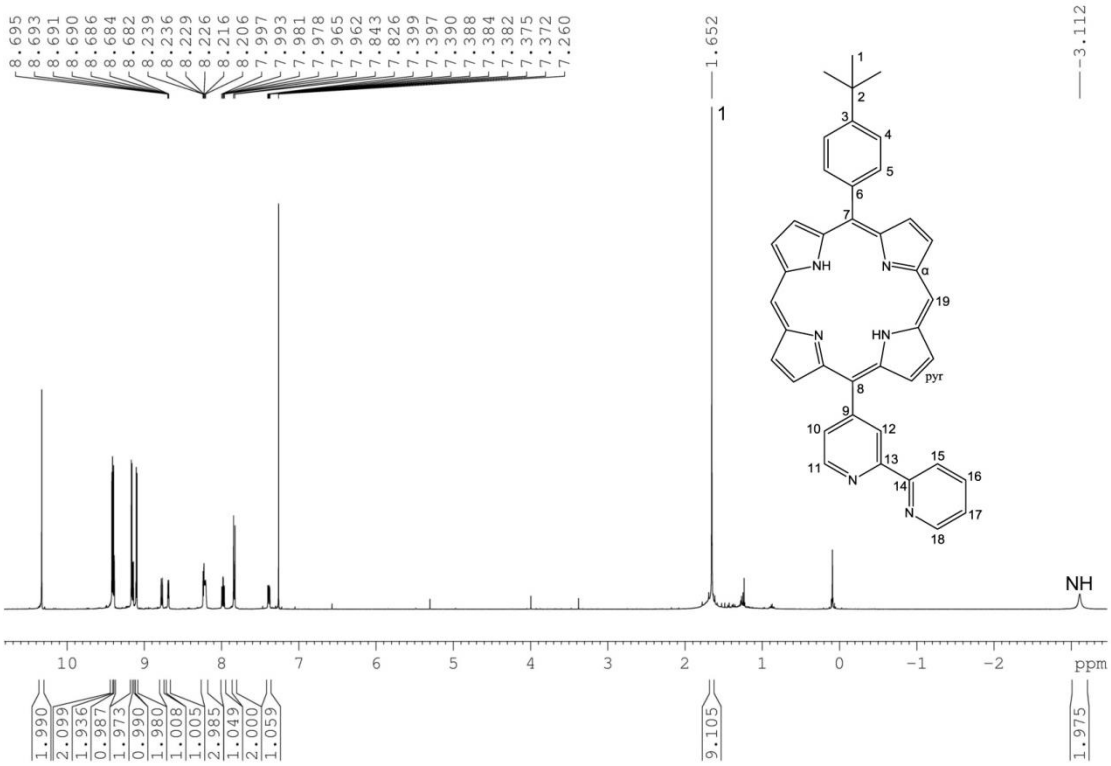


1 ORTEP representation of X-ray crystal structure of 2b(THF) with all atoms represented by thermal ellipsoids at the 35% probability level.

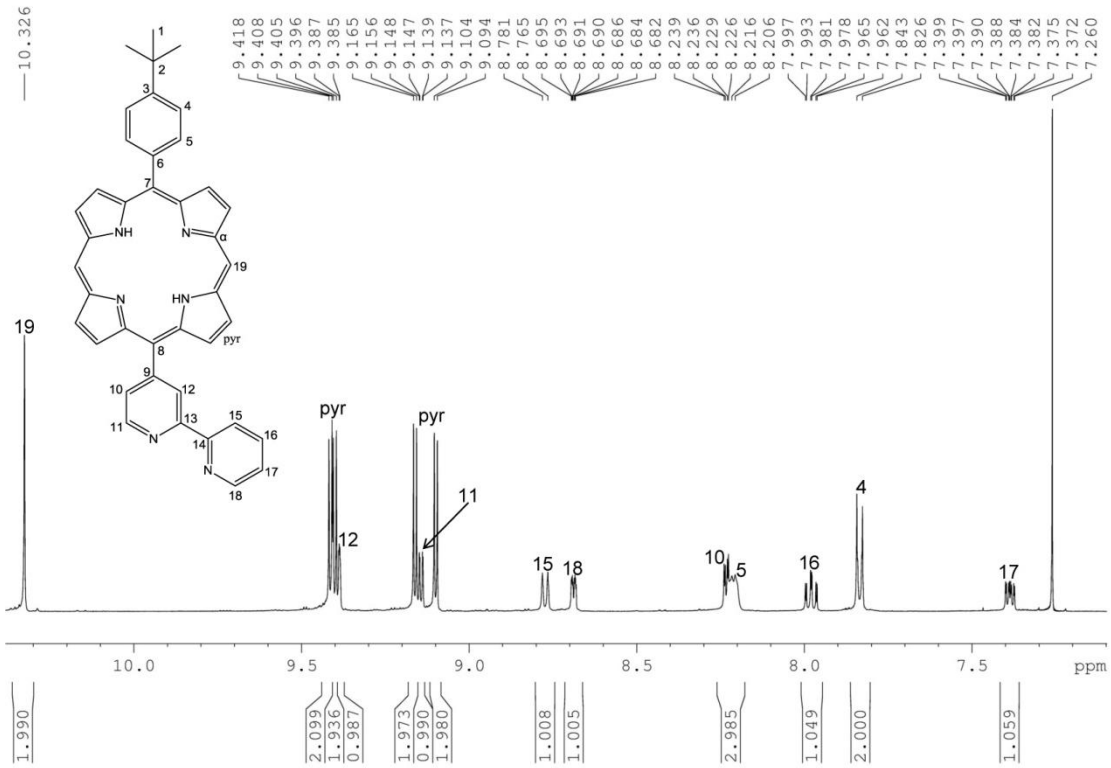
Table S1. Crystal data and structure refinement for **2b**(THF).

Empirical formula	C44 H38 N6 O Zn	
Formula weight	732.17	
Temperature	292(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 21.201(7) Å	α= 90°
	b = 10.863(2) Å	β= 98.94(4)°
	c = 32.160(6) Å	γ = 90°
Volume	7317(3) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.329 g/cm^3	
Absorption coefficient	0.715 mm^{-1}	
F(000)	3056	
Crystal size	0.40 x 0.40 x 0.30 mm^3	
Theta range for data collection	1.94 to 29.37°	
Index ranges	-27<=h<=28, -14<=k<=14, -43<=l<=43	
Reflections collected	47595	
Independent reflections	9536 [R(int) = 0.1188]	

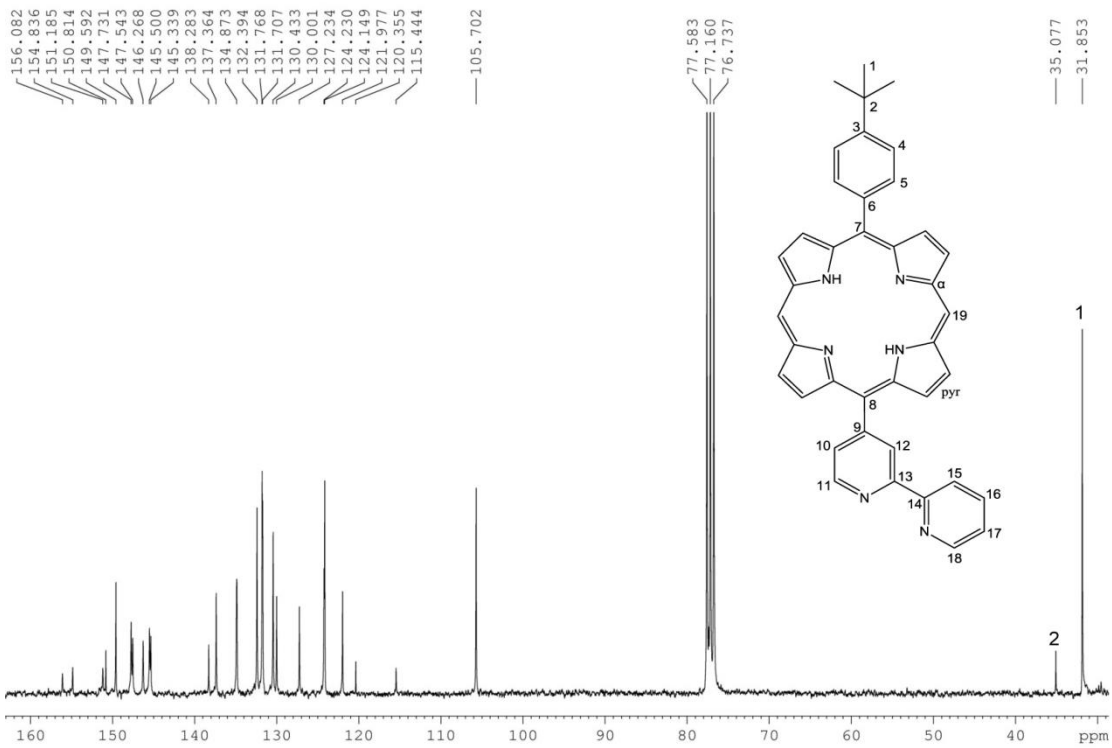
Completeness to theta = 25.00°	99 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.6868 and 0.6203
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	9536 / 0 / 509
Goodness-of-fit on F^2	1.035
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0680, wR2 = 0.0981
R indices (all data)	R1 = 0.1568, wR2 = 0.1178
Largest diff. peak and hole	0.391 and -0.661 e.$Å^{-3}$



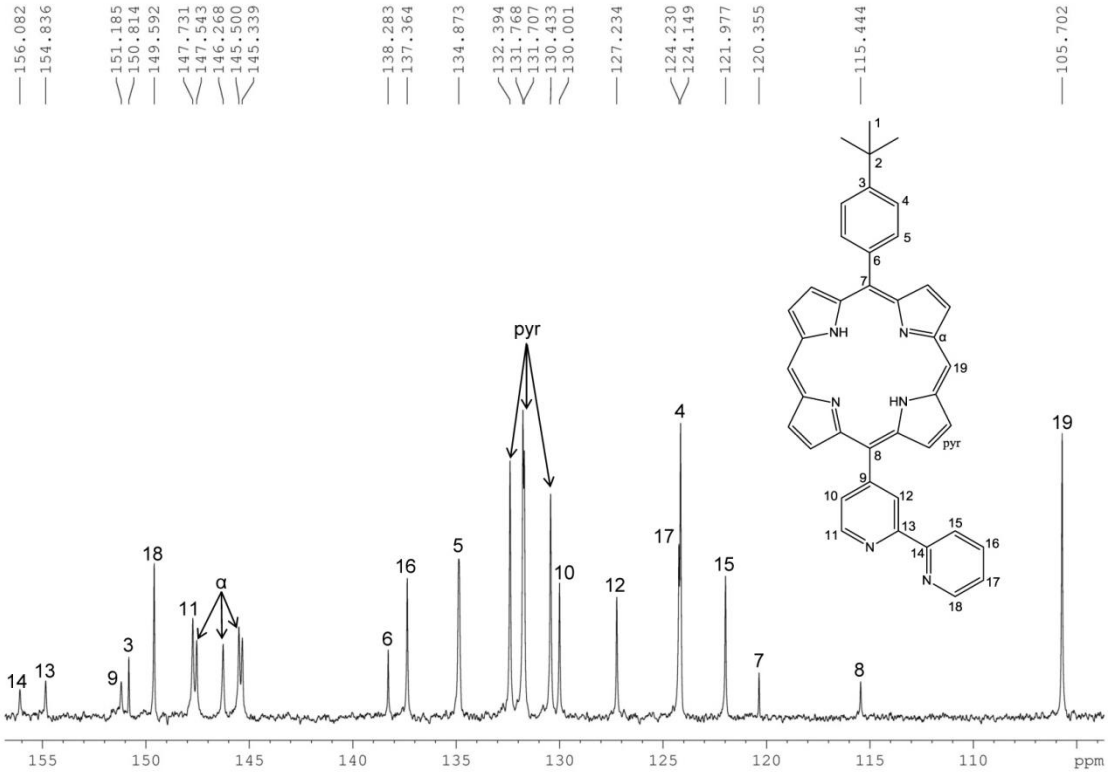
2. 1H NMR spectrum of 1b(500 MHz, CDCl3).



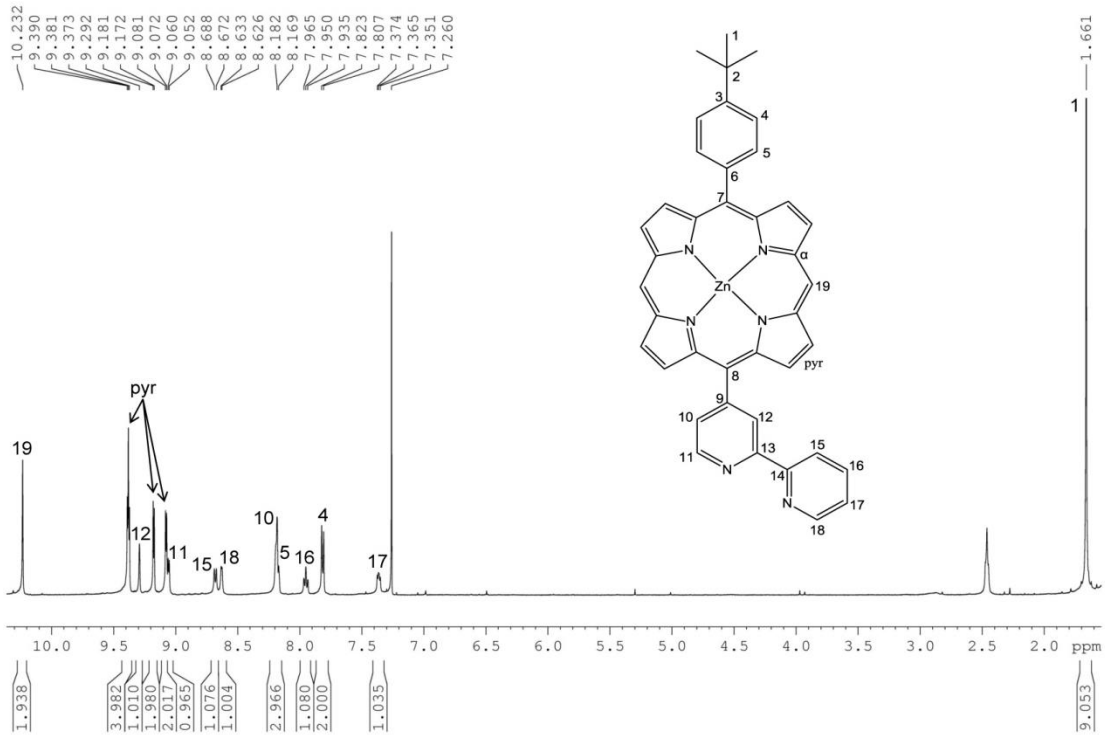
3.Aromatic region of the 1H NMR spectrum of 1b (500 MHz, CDCl3).



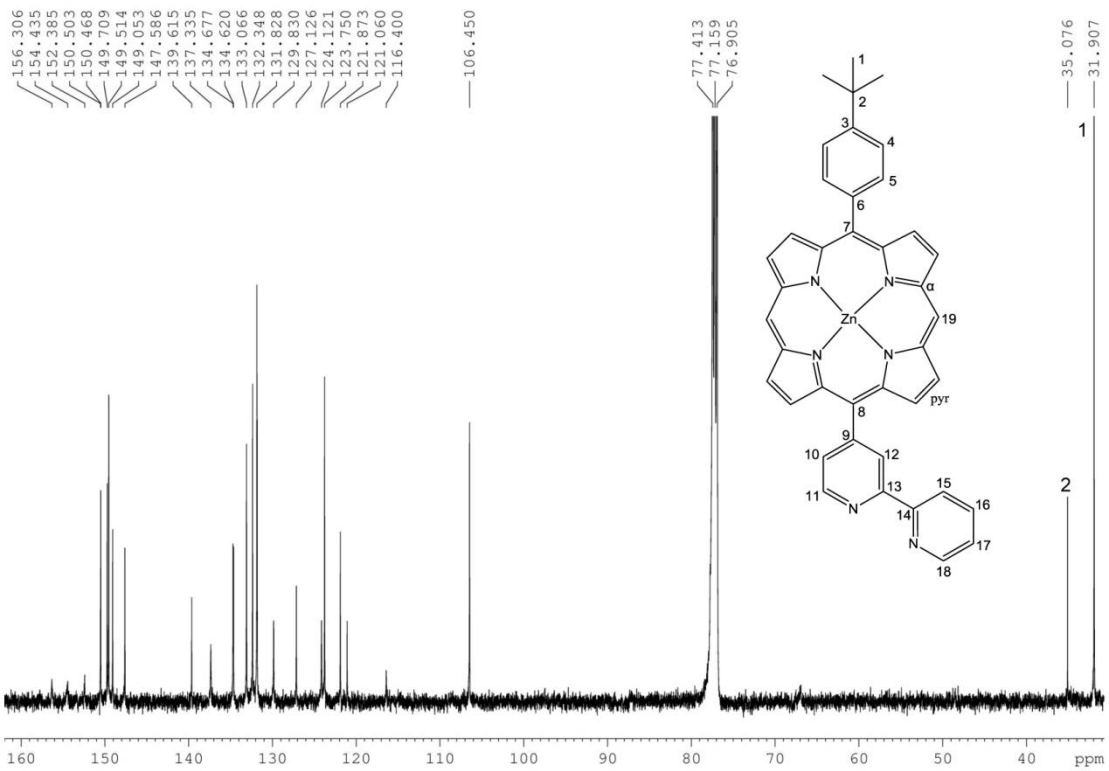
4. 13C NMR spectrum of 1b(75 MHz, CDCl3).



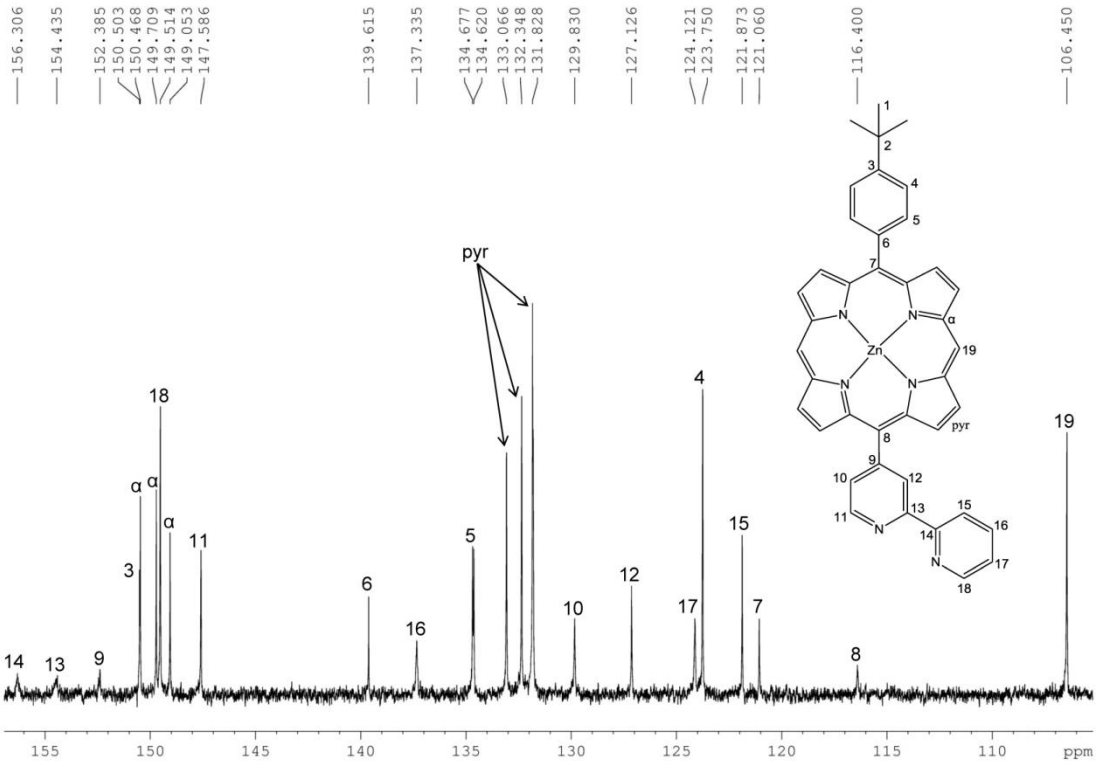
5.Aromatic region of the 13C NMR spectrum of 1b(75 MHz, CDCl3).



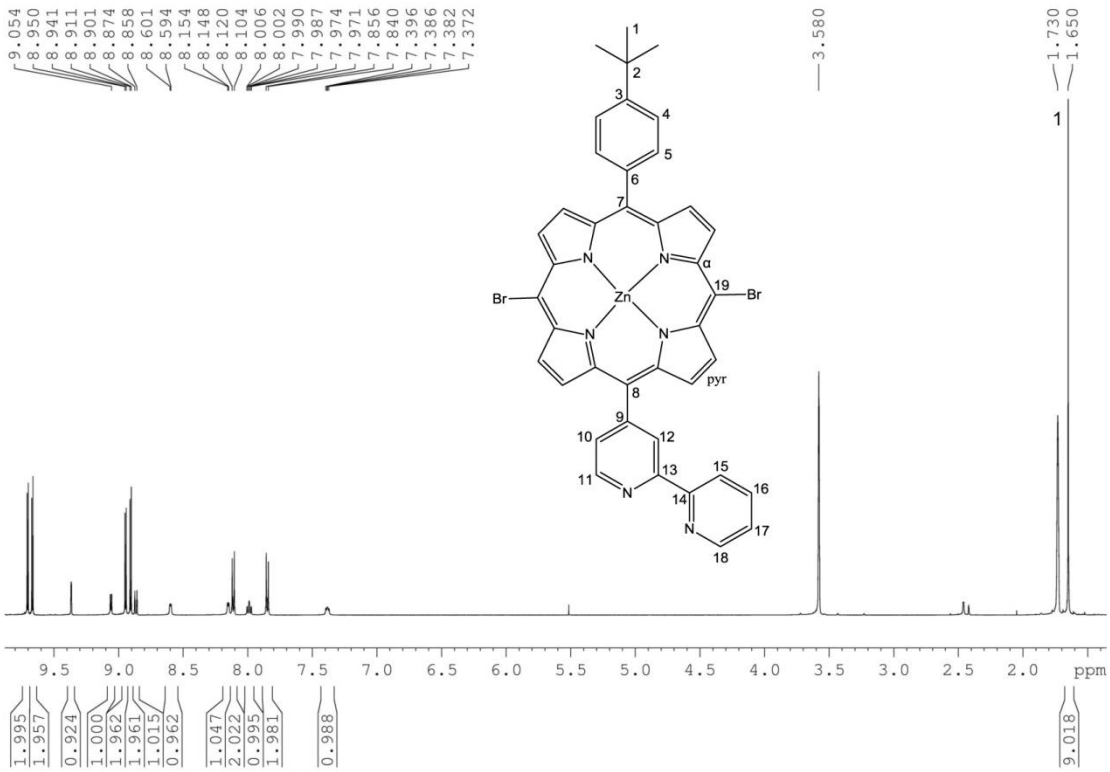
6. ¹H NMR spectrum of 2b (500 MHz, CDCl3).



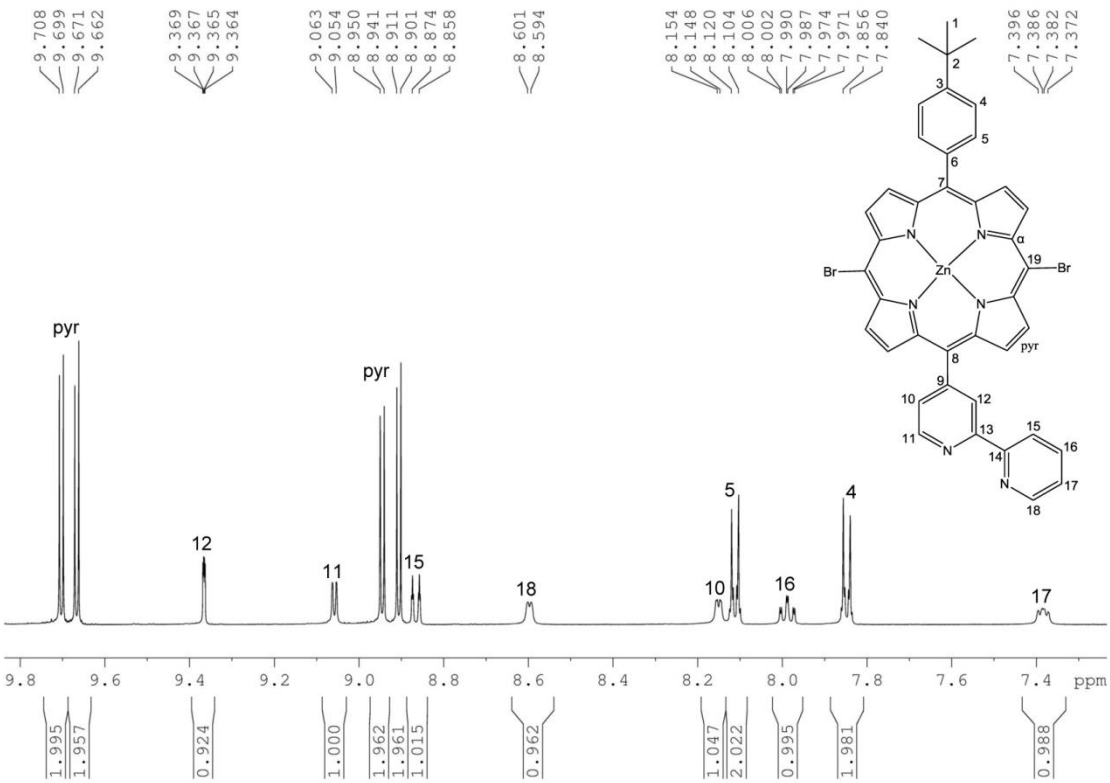
7.^{13}C NMR spectrum of 2b (125 MHz, CDCl3).



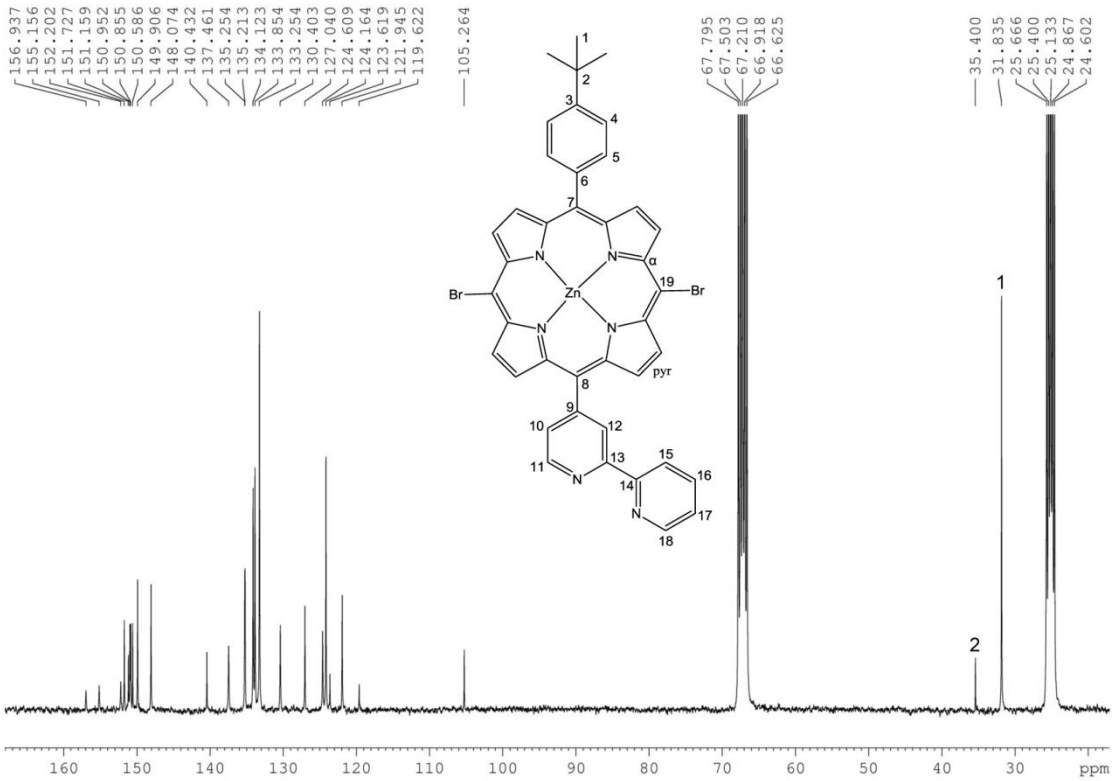
8.Aromatic region of the 13C NMR spectrum of 2b (125 MHz, CDCl3).



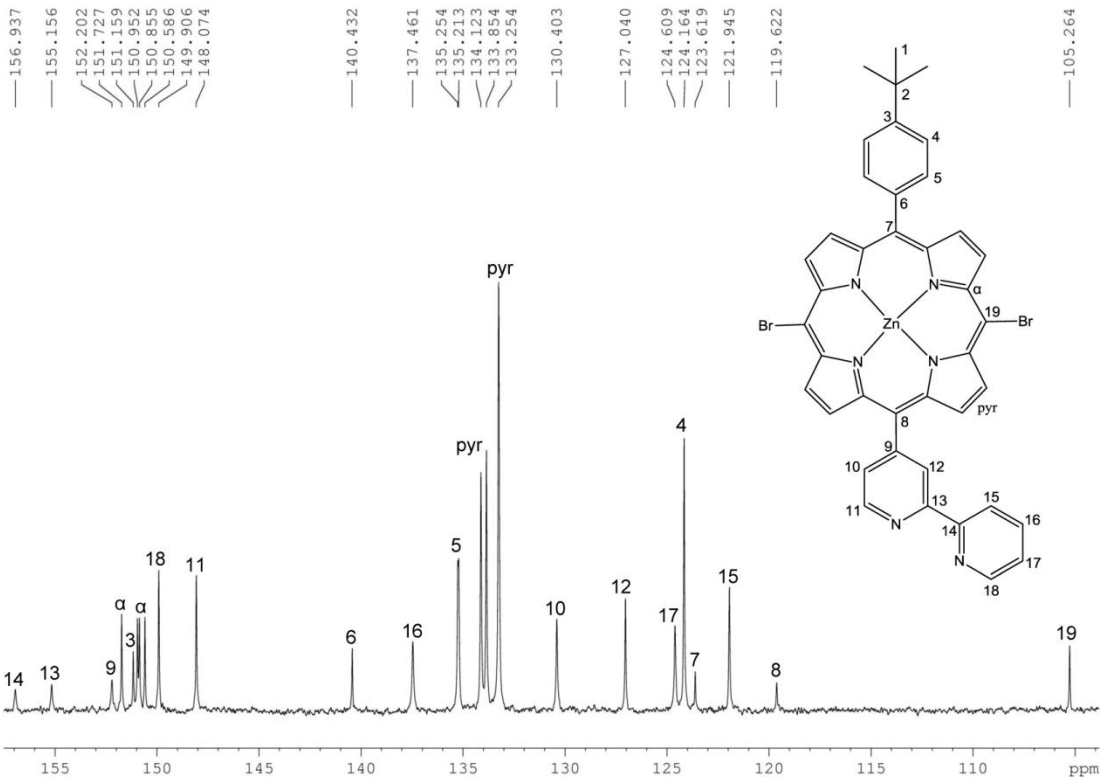
9. ¹H NMR spectrum of 3b (500 MHz, THF-d8).



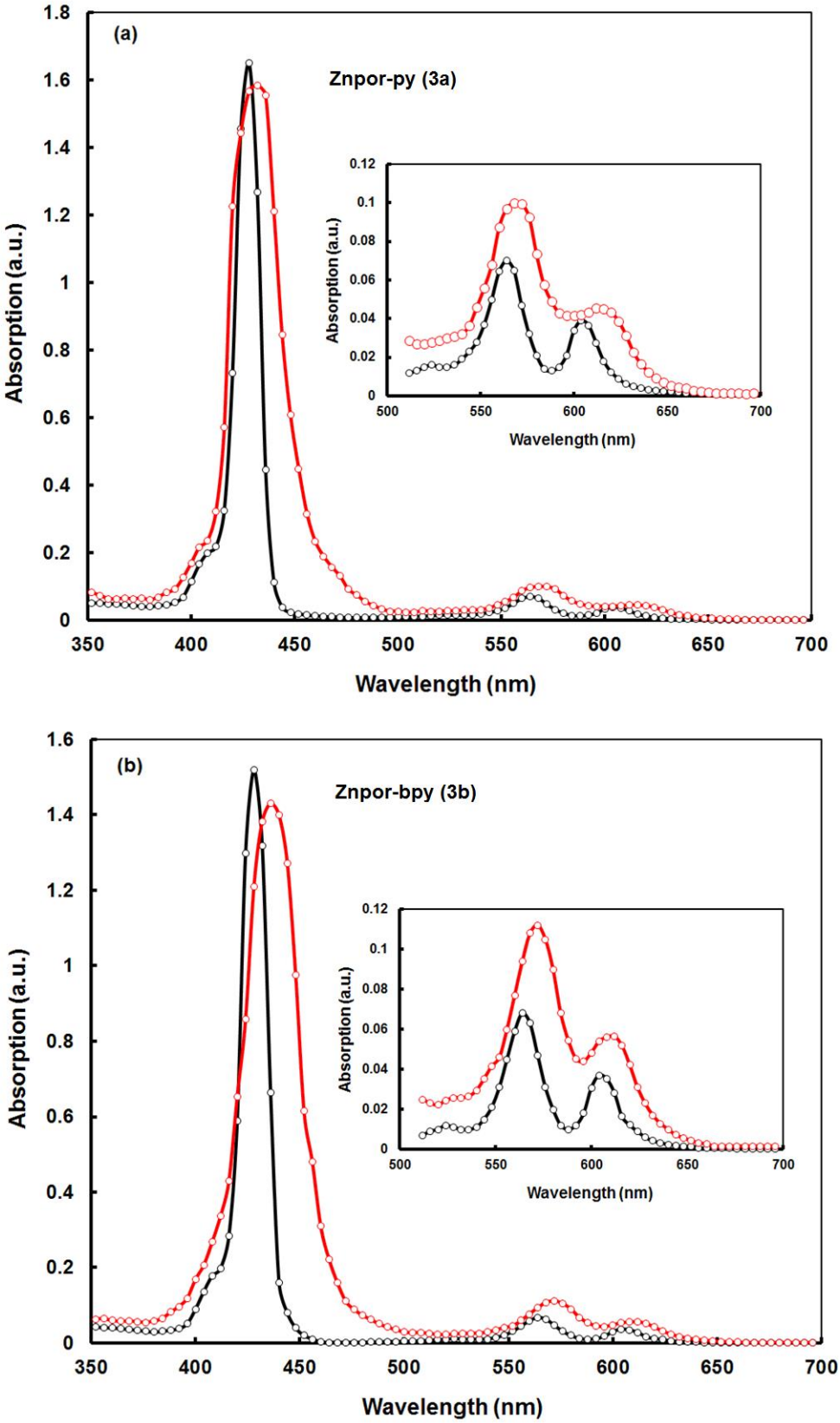
10. Aromatic region of the 1H NMR spectrum of 3b (500 MHz, THF-d8).



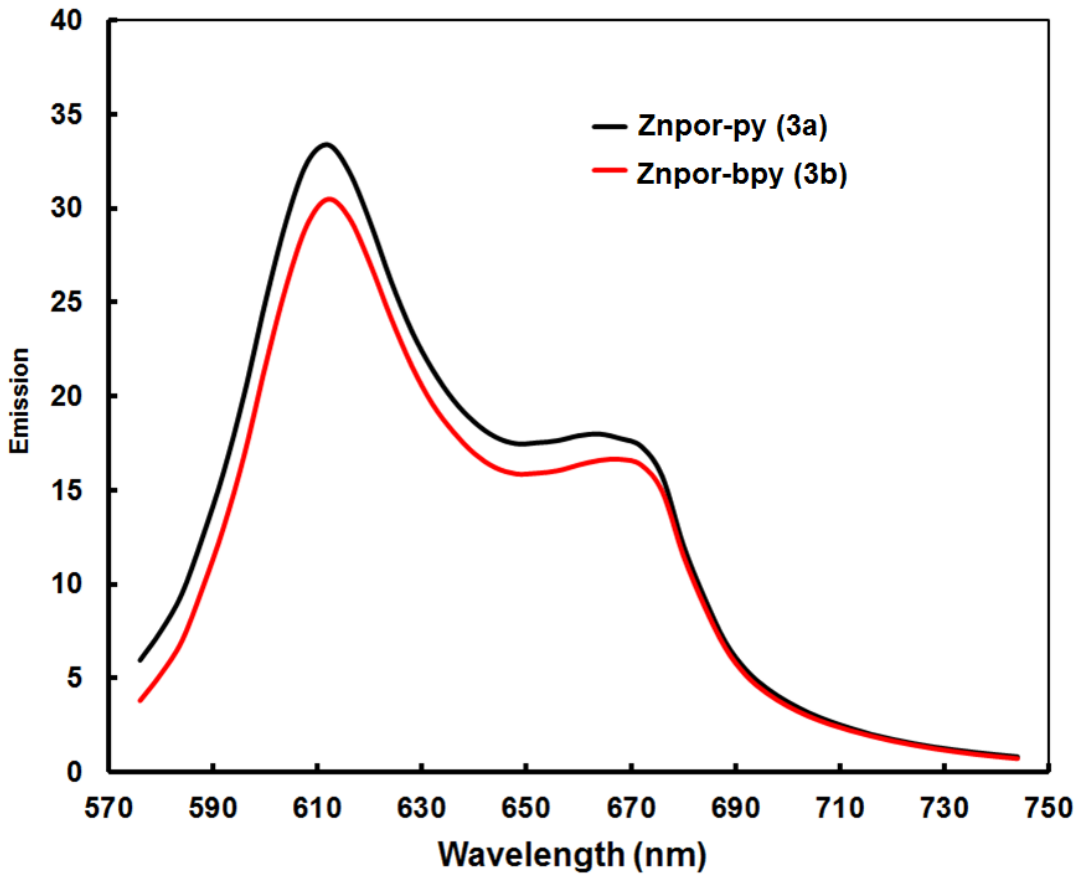
11. 13C NMR spectrum of 3b (75 MHz, THF-d8).



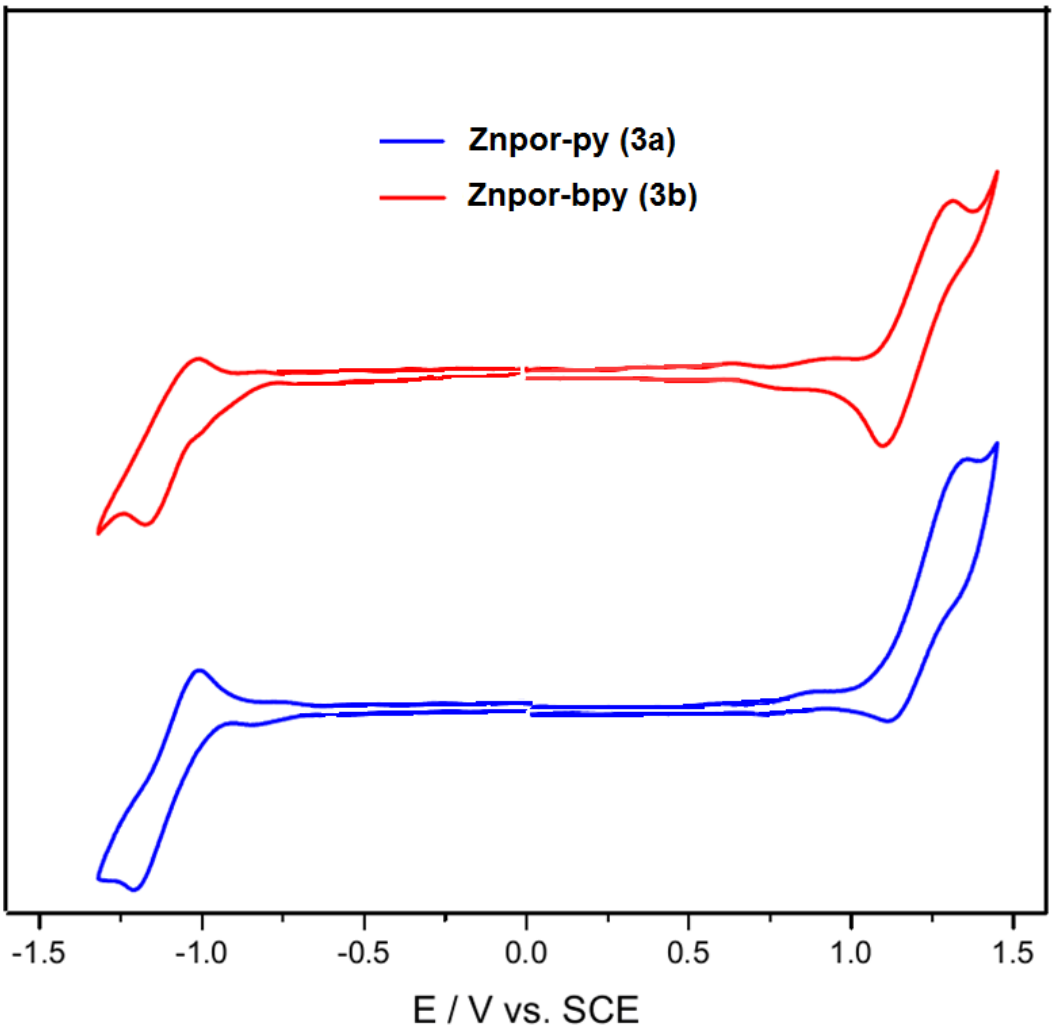
12.Aromatic region of the 13C NMR spectrum of 3b (75 MHz, THF-d8).



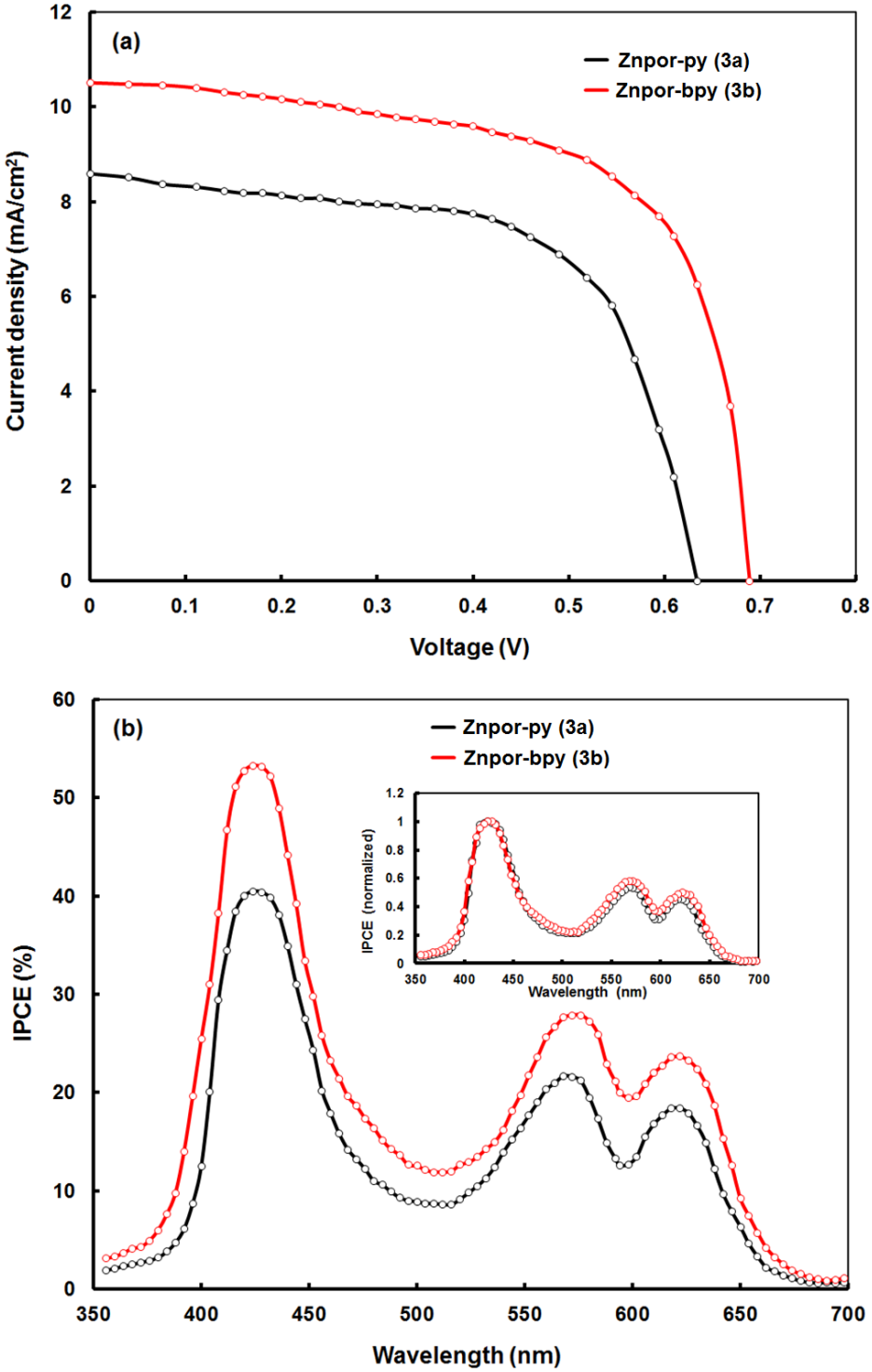
13.UV-Vis absorption spectra of (a) Znpor-py (3a) and (b) Znpor-bpy (3b) in THF solutions (black color) and adsorbed onto TiO2 films (red color).



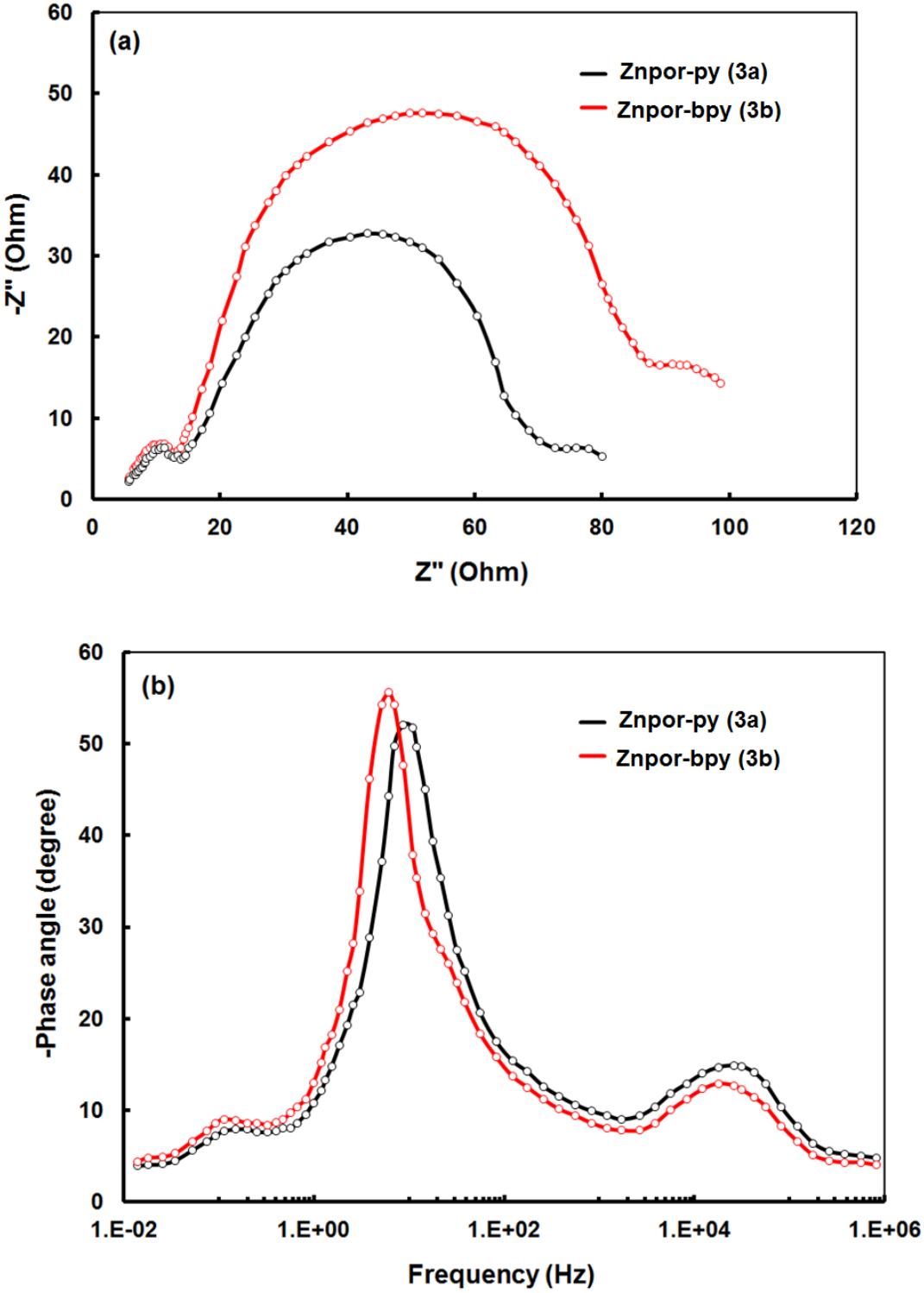
14.Fluorescence spectra of Znpor-py (3a) (black color) and Znpor-bpy (3b) (red color) in isoabsorbing THF solutions upon excitation at 565 nm



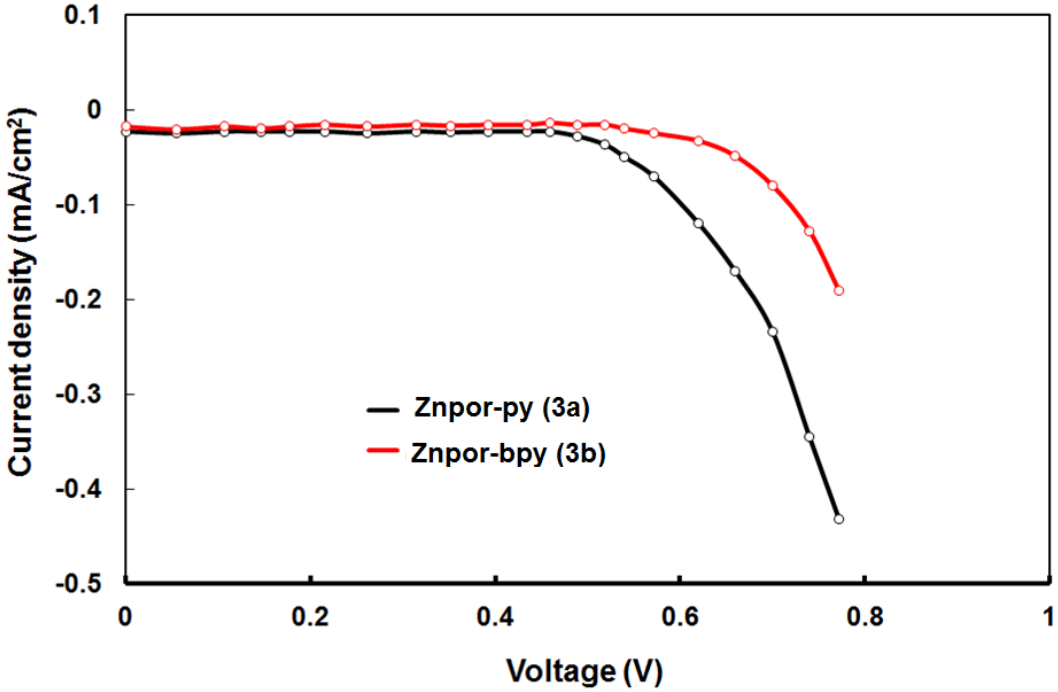
15.Cyclic voltammograms of Znpor-py (3a) (blue color) and Znpor-bpy (3b) (red color) in THF solutions.



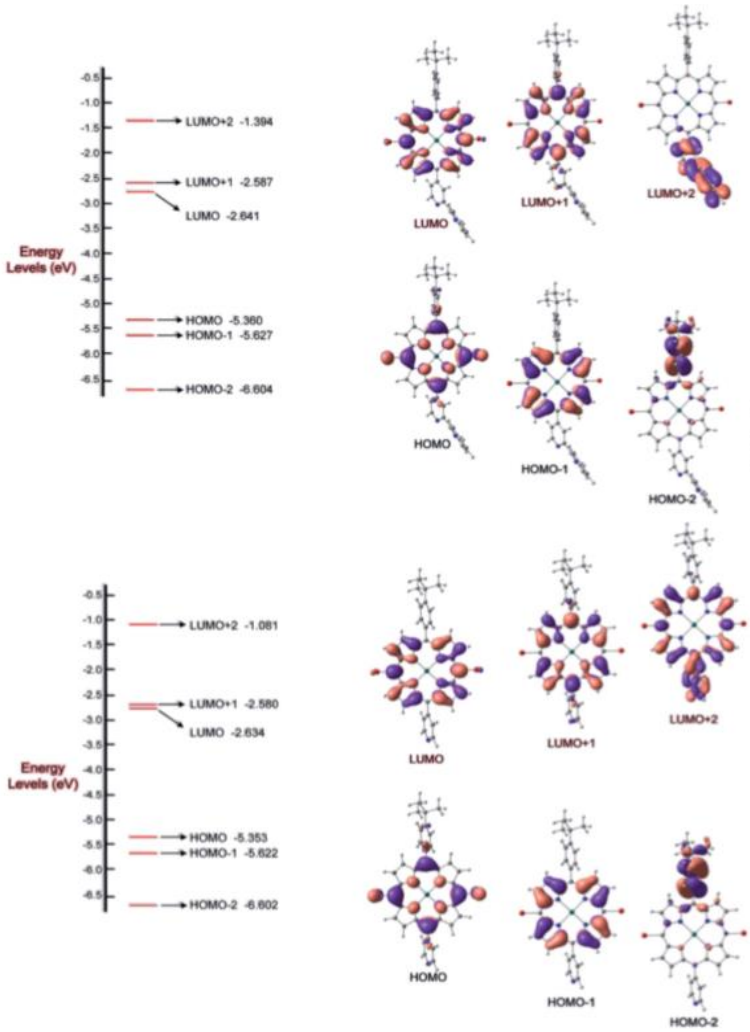
16.(a) Current-voltage (J-V) curves under illumination, and (b) IPCE spectra of DSSCs based on Znpor-py (3a) (black color) and Znpor-bpy (3b) (red color).The inset in IPCE spectra shows normalized IPCE responses at the wavelength region around the Soretand Q bands



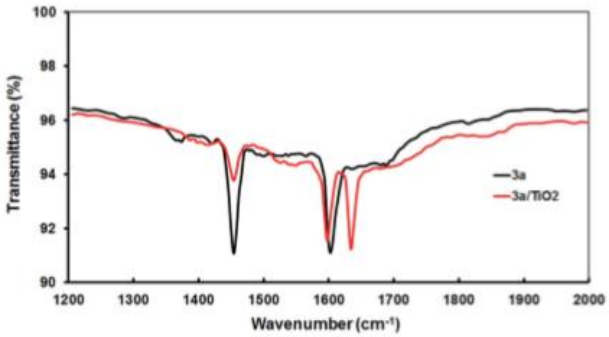
17.(a) Nyquist plots and (b) Bode phase plots of electrochemical impedance spectra of DSSCs sensitized with Znpor-py (3a) (black color) and Znpor-bpy (3b) (red color) in dark at open circuit condition.



18.Current-voltage (J-V) curves in dark of DSSCs sensitized with Znpor-py (3a) (black color) and Znpor-bpy (3b) (red color).



19. Frontiermolecularorbitals of Znpor-py(3a) (upperpart)and Znpor-bpy (3b) (lowerpart) andtheir corresponding energylevels calculated in THF



20.FTIR spectra of pristine 3a and 3a adsorbed onto TiO2 film

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ManasK.Panda,KalliopiLadomenou,AthanassiosG.Coutsolelos*Coordination Chemistry Reviews*256, 2601–2627 **2012**
2. Laha,J.K.;Dhanalekshmi,S.;Taniguchi,M.;Ambroise,A.;Lindsey,J.S. *Org. Pro. Res. Dev.* **2003**, *7*, 799-812.
3. Smith, K. M. *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Elsevier Scientific Publishing: New York,1975.
4. Dolphin, D. *The Porphyrins Volume III*; Academic Press: New York,1978
5. Ryppa, C.; Senge, M. O.; Hatscher, S. S.; Kleinpeter, E.; Wacker, P.; Schilde, U.; Wiehe, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*,3427-3442.
6. Anderson, H. L. *Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330.
7. Senge, M. O.; Feng, X. *Perkin Trans. 1* **2000**, 3615-3621
8. Sugiura, K.-i.; Fujimoto, Y.; Sakata, Y. *Chem. Commun.* **2000**,1105-1106.
9. Taniguchi, S.; Hasegawa, H.; Yanagiya, S.; Tabeta, Y.; Nakano, Y.; Takahashi, M. *Tetrahedron* **2001**, *57*,2103-2108.
10. Brinas, R. P.; Brückner, C. *Tetrahedron* **2002**, *58*,4375-4381.
11. Wolfe, J. P.; Ahman, J.; Sadighi, J. P.; Singer, R. A.; Buchwald, S.L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6367-6370.
12. Wolfe,J.P.;Wagaw,S.;Marcoux,J.F.;Buchwald,S.L.*Acc.Chem.* **1998**, *31*, 805-818.
13. Prim,D.;Campagne,J.M.;Josephe,D.;Andrioletti,B.*Tetrahedron***2002**, *58*, 2041-2074.
14. Hartwig, J. F. *Synlett***2006**, *9*,1283-1294.
15. Takanami, T.; Hayashi, M.; Hino, F.; Suda, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7353-7357.
16. Wang, Z.; Skerlj, R. T.; Bridger, G. J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3543- 3546.
17. Esdaile, L. J. *PhD Thesis, QUT, Brisbane***2007.**
18. Milgrom, L. R. *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*; Oxford University Press: New York, 1997.
19. Anderson, H. L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 972-981.
20. Burrell, A. K.; Officer, D. L.; Plieger, P. G.; Reid, D. C. W. *Chem. Rev.***2001**, *101*, 2751-2796.
21. Screen, T. E. O.; Blake, I. M.; Rees, L. H.; Clegg, W.; Borwick, S. J.; Anderson, H. L. *Perkin Trans. 1* **2002**,320-329.
22. Kato, A.; Sugiura, K.-i.; Miyasaka, H.; Tanaka, H.; Kawai, T.; Sugimoto, M.; Yamashita, M. *Chem. Lett.* **2004**, *33*,578-579.
23. Nakamura, Y.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Takagi, A.; Kawai, T.; Matsumoto,

T.; Yoon, Z. S.; Kim, D. Y.; Ahn, T. K.; Kim, D.; Muranaka, A.; Kobayashi, N.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*,4119-4127.

24. Esdaile, L. J.; Jensen, P.; McMurtrie, J. C.; Arnold, D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*,2090-2093.
25. Aratani, N.; Osuka, A. *Chem. Commun.* **2008**,4067-4069
26. Wu, C.-A.; Chiu, C.-L.; Mai, C.-L.; Lin, Y.-S.; Yeh, C.-Y. *Chem.Eur. J.* **2009**, *15*, 4534-4537.
27. Tsuda, A.; Osuka, A. *Science* **2001**, *293*,79-82.
28. Ikeda,T.;Aratani,N.;Easwaramoorthi,S.;Kim,D.;Osuka,A.*Org.Lett.***2009**, *11*, 3080-3083.
29. Ouyang,Q.;Zhu,Y.-Z.;Zhang,C.-H.;Yan,K.-Q.;Li,Y.-C.;Zheng,J.-Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5266-5269.
30. Yoo, H.; Yang, J.; Nakamura, Y.; Aratani, N.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*,1488-1494.
31. Nakamura, Y.; Hwang, I.-W.; Aratani, N.; Ahn, T. K.; Ko, D. M.; Takagi, A.; Kawai, T.; Matsumoto, T.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 236-246.
32. Hori, T.; Peng, X.; Aratani, N.; Takagi, A.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Zin Seok Yoon; Yoon, M.-C.; Yang, J.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*,582-595.
33. Wagner, R. W.; Seth, J.; Yang, S. I.; Kim, D.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*,5042-5049.
34. Li, J.; Ambroise, A.; Yang, S. I.; Diers, J. R.; Seth, J.; Wack, C. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*,8927-8940.
35. Mongin, O.; Hoyler, N.; Gossauer, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**,1193-1197.
36. Shoji, O.; Okada, S.; Satake, A.; Kobuke, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2201-2210.
37. Cho, H. S.; Rhee, H.; Song, J. K.; Min, C.-K.; Takase, M.; Aratani, N.; Cho, S.; Osuka, A.; Joo, T.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *123*,5849-5860.
38. Baurele, P.; Fisher, T.; Bidlingmeier, B.; Stabel, A.; Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*,303-307.
39. Jones, L.; Schumm, J. S.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*,1388-1410.
40. Schenk, R.; Gregorius, H.; Meerholz, K.; Heinze, J.; Miillen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*,2634-2647.
41. Taylor, P. N.; Huuskonen, J.; Rumbles, G.; Aplin, R. T.; Williams, E.; Anderson, H. L. *Chem. Commun.* **1998**, 909-910
42. Prathapan, S.; Johnson, T. E.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7519-7520.
43. Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*,

11166-11180.

44. Holten, D.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*,57-69.

45. Thamyongkit,P.;Yu,L.;Padmaja,K.;Jiao,J.;Bocian,D.F.;Lindsey,J.S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1156-1171.

46. Wasielewski, M. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**,*1910-1921.*

47. Cheng, L.-T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*,10631-10643.

48. Lin, V. S. Y.; Therien, M. J. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*,645-651

49. Kuebler,S.M.;Denning,R.G.;Anderson,H.L.*J.Am.Chem.Soc.***2000,***122*, 339-347.

50. Screen, T. E. O.; Thorne, J. R. G.; Denning, R. G.; Bucknall, D. G.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*,9712-9713.

51. Drobizhev, M.; Stepanenko, Y.; Dzenis, Y.; Karotki, A.; Rebane, A.; Taylor, P. N.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*,15352-15353.

52. Screen, T. E. O.; Lawton, K. B.; Wilson, G. S.; Dolney, N.; Ispasoiu, R.; Goodson, T.; Martin, S. J.; Bradley, D. D. C.; Anderson, H. L. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*,312-320.

53. Hoffmann, M.; Kornbratt, J.; Chang, M.-H.; Herz, L. M.; Albinsson, B.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*,4993-4996

54. Wilson, G. J.; Arnold, D. P. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6104-6113

55. Susumu, K.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*,8550-8552

56. Rubtsov,I.V.;Susumu,K.;Rubtsov,G.I.;Therien,M.J.*J.Am.Chem.Soc.***2003**, *125*, 2687-2696.

57. Redmore, N. P.; Rubtsov, I. V.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8769-8778.

58. Ogawa, K.; Kobuke, Y. *J. Photochem. Photobio. C* **2006**, *7*,1-16.

59. Susumu,K.;Frail,P.R.;Angiolillo,P.J.;Therien,M.J.*J.Am.Chem.Soc.***2006**, *128*, 8380-8381.

60. Griffiths, J. *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*,481-493

61. Calvete, M.; Yang, G. Y.; Hanack, M. *Synth. Metals* **2004**, *141*,231-243

62. Kuimova, M. K.; Balaz, M.; Anderson, H. L.; Ogilby, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*,7948-7949

63. *Huang T. J. et al Can. J. Chem.* ***1981****, 59, 1689*

64. *Zysman-Colman E. et al Chem. Mater.* ***2008****, 20, 388*

65. *Lepretre et al. Inorg. Chem. Comm.* ***2004****, 7, 47*

66. *http://www.ritsumei.ac.jp/lifescience/achem/kbys/contact1.html*

67. *https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/3677/1/02_chapter_12.pdf*

68. *http://users.ntua.gr/antkar/EDUCATION/diffusion-lab.pdf*