

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



Διπλωματική εργασία

*Σύνθεση πορφυρινικών συμπλόκων για χρήση σε  
ηλιακές κυψελίδες περοβσκίτη*



Επιβλέπων καθηγητής : Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

Μανιώρου Μαρία Α.Μ. 2027

Ηράκλειο 2018

## Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και τον Υπεύθυνο Καθηγητή κύριο Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την Διπλωματική Εργασία στο Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και την άριστη συνεργασία μας καθόλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μιχάλη Παπαδάκη για την πολύτιμη βοήθεια που μου έδωσε και την εξαιρετική συνεργασία μας καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στα μέλη του εργαστηρίου δρ. Γεώργιο Χαραλαμπίδη, τον Στέλιο Χαρισιάδη, την Ελένη Γλυμενάκη, την Αδελαΐδα Τράπαλη, τον Εμμανουήλ Νικολουδάκη, Γεώργιο Λάνδρου και Μάρα Κανδύλη για το εξαιρετικό περιβάλλον.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1.Εισαγωγή</b> .....	<b>5</b>
1.1 Γενικά χαρακτηριστικά πορφυρινών.....	5
1.2 Ονοματολογία πορφυρινών.....	8
1.3 Μεταλλοπορφυρίνες .....	10
1.4 Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των μεταλλοπορφυρινών .....	11
1.5 Φωτοβολταϊκά συστήματα.....	13
1.6 Ηλιακά κελιά περοβσκίτη .....	15
<b>2. Σκοπός</b> .....	<b>18</b>
<b>3. Πειραματικό μέρος</b> .....	<b>19</b>
3.1 Σύνθεση Tetra-Pyridyl-Porphirin (TPyPH <sub>2</sub> ).....	19
3.2 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyridin-4-yl)porphyrin magnesium (II) .....	19
3.3 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra[N-methyl(pyridin-4-yl)]porphyrin magnesium (II) .....	20
3.4 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyridin-4-yl)porphyrin nickel(II).....	20
3.5 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra[N-methyl(pyridin-4-yl)]porphyrin nickel.....	21
3.6 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyridin-4-yl)porphyrin cobalt(II).....	21
3.7 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra[N-methyl(pyridin-4-yl)]porphyrin cobalt(II).....	22
3.8 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyridin-4-yl)porphyrin iron(III).....	22
3.9 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra[N-methyl(pyridin-4-yl)]porphyrin iron(III).....	23
<b>4. Χαρακτηρισμός</b> .....	<b>24</b>
4.1 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους ορατού UV-Vis.....	24
4.2 Φασματομετρία μάζας MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight).....	32
4.3 Αποτελέσματα μετρήσεων.....	34
<b>5.Βιβλιογραφία</b> .....	<b>35</b>

## Περίληψη

Η εξέλιξη της ανθρωπότητας είναι στενά συνδεδεμένη με τη χρήση ενέργειας. Με την πάροδο των χρόνων οι ενεργειακές μας ανάγκες αυξάνονται και τα αποθέματα ορυκτών καυσίμων μειώνονται. Επιπροσθέτως, η κατανάλωση τους απειλεί τη βιωσιμότητα του πλανήτη με την παραγωγή ρύπων κατά την καύση τους. Οι λόγοι αυτοί αποτέλεσαν την κινητήρια δύναμη για την έρευνα και την ανάπτυξη τεχνολογιών που μπορούν να εκμεταλλευτούν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ηλιακή, αιολική, γεωθερμική κτλ.), οι οποίες εκτός από άφθονες, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας δίχως να επιβαρύνουν το περιβάλλον. Ένας από τους αποδοτικότερους τρόπους παραγωγής ενέργειας είναι τα φωτοβολταϊκά κελιά. Τα καλύτερα μέχρι σήμερα εμπορικά διαθέσιμα κελιά έχουν ως βάση το πυρίτιο, όμως η παραγωγή τους είναι αρκετά δύσκολη και ακριβή. Τα φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκιτών είναι μία νέα και παράλληλα πολλά υποσχόμενη τεχνολογία που αποβλέπει προς αυτή την κατεύθυνση. Η συνεχής έρευνα πάνω σε αυτόν τον τομέα έχει οδηγήσει στην κατασκευή συσκευών με αποδόσεις που προσεγγίζουν κατά πολύ αυτές των εμπορικά διαθέσιμων κελιών πυριτίου σε λιγότερο από μια δεκαετία. Μοναδικό μειονέκτημα αυτών των συσκευών αποτελεί η αστάθεια τους. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση τεσσάρων πορφυρινικών συμπλόκων (MgTMePyP, CoTMePyP, NiTMePyP και FeTMePyP) που θα χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες περοβσκίτη. Οι ενώσεις αυτές θα ενσωματωθούν μεταξύ του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων και αυτής του περοβσκίτη με στόχο τη σταθεροποίηση της συσκευής.

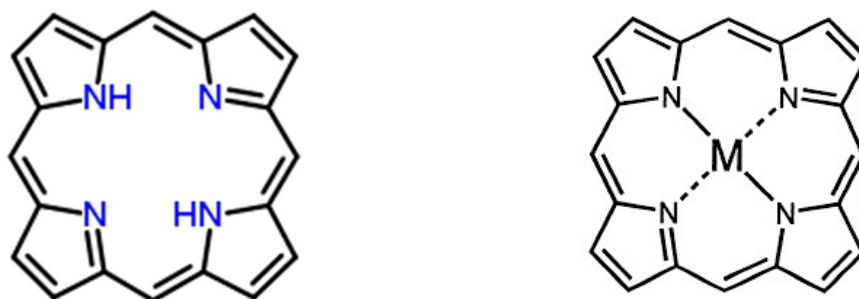
## Abstract

Humanities evolution is closely related to the consumption of energy. With the passing of time energy demands are increases, while fossil fuel reserves are being depleted. In addition, the consumption of fossil fuels produces harmful wastes that endanger the sustainability of life in our planet. These reasons were the driving force for the development of new technologies to harvest renewable energy sources (solar, wind, geothermal etc.). These resources, besides from being abundant, their use for the production of energy bears no consequences for the environment. One of the most efficient way to produce energy are solar cells. The best industrially available solar cells so far are based on silicon, but their production is both complicated and expensive. Perovskite solar cells is a new and quite promising new solar cell technology. In less than a decade, the continues research has given rise to perovskite cells with efficiencies very close to that of industrial silicon ones. Their only major disadvantage being their bad stability. The aim of this work is to synthesize four porphyrin complexes (MgTMePyP, CoTMePyP, NiTMePyP and FeTMePyP) for their use in perovskite solar cells. These complexes will be integrated in devises between the electron transfer layer and the perovskite film.

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή

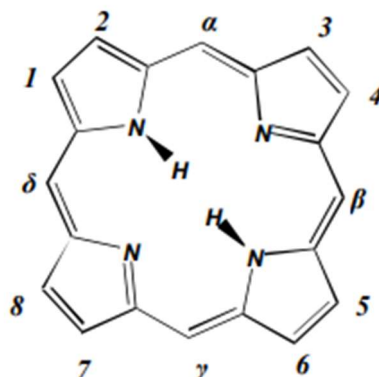
## 1.1 Γενικά χαρακτηριστικά πορφυρινών

Το μόριο της πορφυρίνης είναι ένα τετραπυρρολικό κυκλικό συζυγιακό σύστημα όπου το κάθε πυρρόλιο συνδέεται με το γειτονικό του με μία μεθινική γέφυρα. Η δομή του βασικού μακροκυκλικού δακτυλίου ονομάζεται πορφίνη (Εικόνα 1.1) σύμφωνα με την κατά Fisher<sup>1,2</sup> ονοματολογία που αναπτύχθηκε τις δεκαετίες του '20 και '30. Ωστόσο, το 1943 ο Corwin προσέδωσε στα συζυγή αυτά πυρρολικά συστήματα το όνομα «πορφυρίνες», το οποίο επικρατεί έως και σήμερα. Στις ουδέτερες πορφυρίνες, δηλαδή χωρίς παρουσία μετάλλου, πρωτόνια βρίσκονται συνδεδεμένα στα δυο από τα τέσσερα άζωτα. Όμως, στην ελεύθερη περιοχή στο εσωτερικό του δακτυλίου μπορεί να συνδεθεί ένας τεράστιος αριθμός μεταλλικών ιόντων, συνεπώς όλα τα άζωτα είναι συνδεδεμένα με το μέταλλο. Στην εικόνα 1.1 και 1.2 παρουσιάζονται ένας μη μεταλλωμένος και ένας μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος αντίστοιχα.



**Εικόνα 1.1:** Μη μεταλλωμένος (αριστερά) και μεταλλωμένος (δεξιά) πορφυρινικός δακτύλιος.

Οι διάφορες πορφυρίνες που υπάρχουν, θεωρούνται σαν τυπικά παράγωγα της πορφίνης με αντικατάσταση των exo- υδρογόνων 1,2,...,8 ή των μεθινικών υδρογόνων  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  και  $\delta$  (Εικόνα 1.3). Οι πρώτες είναι γνωστές ως  $\beta$ -υποκατεστημένες πορφυρίνες π.χ. H<sub>2</sub>OEP ενώ οι δεύτερες ως  $\alpha$ - ή meso-υποκατεστημένες πορφυρίνες π.χ. H<sub>2</sub>TPP.



**Εικόνα 1.2:** Θέσεις υποκατάστασης του πορφυρινικού δακτυλίου.

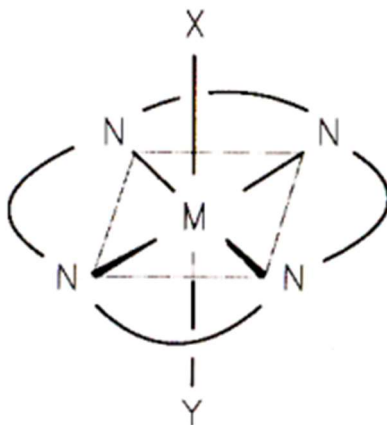
Τα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά που κάνουν τα τετραπυρρολικά αυτά μόρια τόσο μοναδικά και απαραίτητα για τους οργανισμούς είναι:

- 1) Είναι χρωμοφόρες ενώσεις με χαρακτηριστικό χρώμα το έντονο μωβ. Οι πορφυρίνες όπως και τα περισσότερα ανάλογα τετραπυρρολικά συστήματα περιέχουν ένα εκτεταμένο π συζυγιακό σύστημα. Επιπλέον το γεγονός ότι υπακούουν στον κανόνα του Hückel ( $4n+2$ ) προσδίδει ιδιαίτερη σταθερότητα. Ακόμη λόγω της «ετεροατομικότητας» των δακτυλίων υπάρχει μια επιπλέον συνεισφορά στη θερμική τους σταθερότητα. Επίσης, λόγω της εκτεταμένης συζυγίας τους, οι πορφυρίνες καθώς και τα σύμπλοκά τους απορροφούν ισχυρά στην ορατή περιοχή και χαρακτηρίζονται ως «χρωστικές της ζωής» .
- 2) Η σταθερότητα του δακτυλίου σαν ένα σύστημα με κεκλιμένη δομή ή σχεδόν κεκλιμένη επιπεδότητα. Παρόλο που το μόριο της πορφυρίνης θεωρείται επίπεδο, δύο από τους πυρρολικούς δακτυλίους είναι ελαφρώς στραμμένοι προς τα πάνω και δύο ελαφρώς στραμμένοι προς τα κάτω, ούτως ώστε τα τέσσερα άτομα αζώτου να βρίσκονται ελαφρώς εκτός επιπέδου. Τόσο τα άτομα των ανθράκων όσο και των αζώτων που «συμμετέχουν» στον σκελετό της πορφυρίνης έχουν  $sp^2$  υβριδισμό με αποτέλεσμα όλα τα μήκη δεσμών να κυμαίνονται από 134–145 pm και οι γωνίες από 107–126°. Σαν τετραδραστικοί χηλικοί υποκαταστάτες, που είναι, οι τετραπυρρολικοί δακτύλιοι, μπορούν και συναρμόζονται έτσι ώστε να σταθεροποιούν «ασταθή» μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικά ιόντα με μη σύνηθες οξειδωτικές καταστάσεις.
- 3) Τα μακροκυκλικά ligand είναι συνήθως αρκετά επιλεκτικά σε σχέση με το μέγεθος του συναρμολόμενου ιόντος. Αυτό ισχύει και για τους πορφυρινικούς δακτυλίους ενώ τους προσδίδει και μια ιδιαίτερη σταθερότητα, λόγω της συζυγίας των διπλών δεσμών. Δομικές μελέτες και υπολογιστικά μοντέλα έδειξαν ότι σφαιρικά ιόντα με



ακτίνα από 60–70 pm βρίσκονται ακριβώς στην κεντρική κοιλότητα των τετραπυρρολικών δακτυλίων. Όταν το μέγεθος του ιόντος είναι μεγαλύτερο από 70pm, όπως τα ιόντα των λανθανιδών (85–106pm), βρίσκεται έξω από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου.

- 4) Οι πορφυρίνες είναι τετραδραστικά ligand που προτιμούν μια σχεδόν επίπεδη διαμόρφωση, όταν συναρμολογούνται με μεταλλικά ιόντα. Αυτή τους η ιδιότητα, υπό την προϋπόθεση ότι ο αριθμός συναρμογής είναι 6 σε κατά προσέγγιση οκταεδρική διαμόρφωση, αφήνει τις δύο κενές θέσεις συναρμογής X, Y σε αξονικές θέσεις (Εικόνα 1.4). Αυτή η διαμόρφωση είναι επιθυμητή για στοιχειομετρικές ή καταλυτικές αντιδράσεις, όπως συμβαίνει σε διάφορα υποστρώματα. Ο λόγος είναι ότι με την παραπάνω διαμόρφωση «εκμεταλλεύονται» το trans-φαινόμενο των υποκαταστατών στις διάφορες αντιδράσεις.



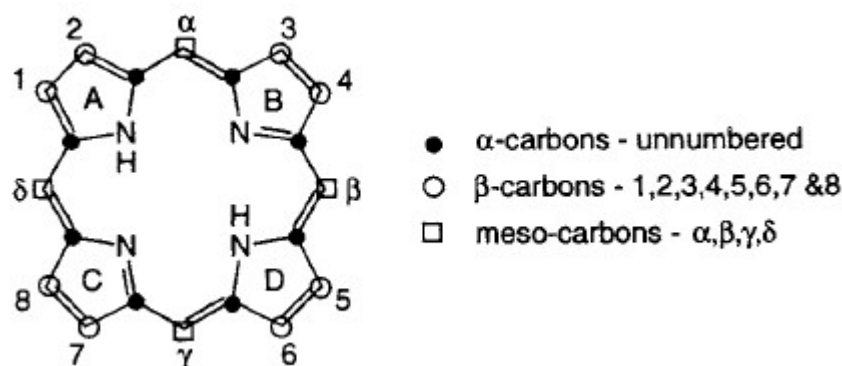
**Εικόνα 1.3:** Αξονικές θέσεις X, Y σε εξασυναρμοσμένο σύμπλοκο.

- 5) Η ικανότητα δράσης ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων. Έτσι, κατά τη φωτοεπαγόμενη μετακίνηση ηλεκτρονίων, οι διεργασίες της πρώτης οξειδωσης και της πρώτης αναγωγής γίνονται με μεγάλη ευκολία, με τα σχηματιζόμενα ανιόντα ή κατιόντα αντίστοιχα, είναι αρκετά σταθερά. Η ιδιότητα των τετραπυρρολικών μορίων να απορροφούν φως και η εύκολη οξειδοαναγωγή τους, τα καθιστά ιδανικά για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική σε βιολογικά συστήματα. Η λειτουργία σημαντικών πρωτεϊνικών συστημάτων όπως της αιμοσφαιρίνης, των κυτοχρωμάτων και των φωτοσυνθετικών κέντρων εντοπίζεται κυρίως στις προσθετικές τους ομάδες, όπως η αίμη και οι χλωροφύλλες που είναι παράγωγα της πορφυρίνης.



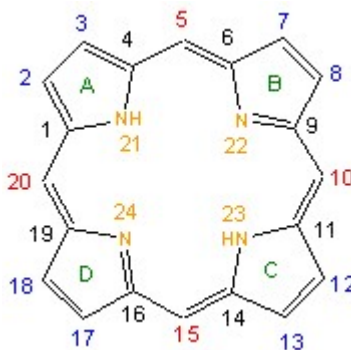
## 1.2 Ονοματολογία πορφυρινών

Ο πρώτος που εφεύρε το σύστημα ονοματολογίας για τις πορφυρίνες ήταν ο Hans Fischer. Οι ονομασίες των ενώσεων αυτών δίνουν πληροφορίες για τις οργανικές πλευρικές ομάδες που είναι συνδεδεμένες στα διάφορα άτομα άνθρακα του πορφυρινικού δακτυλίου. Σύμφωνα με τον Fischer, οι β-υποκατεστημένες θέσεις του δακτυλίου αριθμούνται από το 1 έως 8, οι meso-υποκατεστημένες θέσεις από το α έως δ, ενώ οι α-υποκατεστημένες θέσεις παραμένουν αναρίθμητες (Εικόνα 1.5). Συνήθως οι πορφυρίνες συμμετέχουν σε ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις ή σε αντιδράσεις ριζών λόγω της αρωματικής φύσης του δακτυλίου. Οι meso θέσεις είναι περισσότερο δραστικές λόγω του ότι είναι ηλεκτρονικά πυκνότερες, αλλά σε περίπτωση που είναι κατελιημμένες συμμετέχουν οι β θέσεις.



Εικόνα 1.4: Επισήμανση των α-, β- και meso- ανθράκων του πορφυρινικού δακτυλίου.

Σύμφωνα με το σύστημα IUPAC, αριθμούνται όλα τα άτομα άνθρακα του δακτυλίου καθώς και τα άτομα του αζώτου (Εικόνα 1.6). Ο αριθμός των όμοιων υποκαταστατών υποδηλώνεται με τα αριθμητικά προθέματα δι-, τρι-, τέτρα-, κτλ. Πριν από την ονομασία του συμπλόκου μπορούμε να θέσουμε τα προθέματα cis, trans, fac, mer προκειμένου να υποδηλώσουμε την μορφή της πορφυρίνης.



Εικόνα 1.5: Αρίθμηση των ατόμων άνθρακα και αζώτου σύμφωνα το σύστημα ονοματολογίας IUPAC.

Όταν είναι γνωστή η διάταξη των αξονικών υποκαταστατών, υποδηλώνεται χρησιμοποιώντας τα α και β πριν από το όνομα κάθε αξονικού υποκαταστάτη. Το α δείχνει ότι ο υποκαταστάτης, βρίσκεται κάτω απ' το επίπεδο, ενώ το β ότι βρίσκεται πάνω απ' αυτό. Όταν το μόριο είναι παρόν ως ανιονικός υποκαταστάτης, τότε παίρνει την κατάληξη -άτο. Οπότε η πορφυρίνη ονομάζεται πορφυρινάτο.

Βέβαια, υπάρχουν πορφυρίνες οι οποίες έχουν κοινή ονομασία και αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

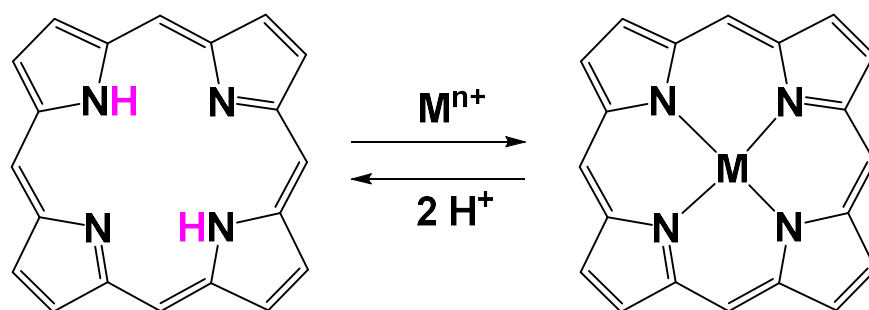
Trivial Name	Rank	Substituents and locants								
		2	3	7	8	12	13	15	17	18
Coproporphyrin I	9	Me	Cet*	Me	Cet	Me	Cet	H	Me	Cet
Cytoporphyrin	11	Me	-CH(OH)CH <sub>2</sub> R'	Me	Vn	Me	Cet	H	Cet	-CHO
Deuteroporphyrin	1	Me	H	Me	H	Me	Cet	H	Cet	Me
Etioporphyrin I	3	Me	Et	Me	Et	Me	Et	H	Me	Et
Hematoporphyrin	8	Me	-CH(OH)CH <sub>3</sub>	Me	-CH(OH)CH <sub>3</sub>	Me	Cet	H	Cet	Me
Mesoporphyrin	7	Me	Et	Me	Et	Me	Cet	H	Cet	Me
Phylloporphyrin	4	Me	Et	Me	Et	Me	H	Me	Cet	Me
Protoporphyrin	6	Me	Vn	Me	Vn	Me	Cet	H	Cet	Me
Pyrroporphyrin	2	Me	Et	Me	Et	Me	H	H	Cet	Me
Rhodoporphyrin	5	Me	Et	Me	Et	Me	-CO <sub>2</sub> H	H	Cet	Me
Tropoporphyrin I	10	Cm	Cet	Cm	Cet	Cm	Cet	H	Cm	Cet
Phytoporphyrin	12	Me	Et	Me	Et	Me	-C(O)-CH <sub>2</sub> -	Cet	Me	

\* Cet = -CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

**Πίνακας 1:** Κοινή ονομασία πορφυρινών και αναλυτική παρουσίαση των υποκαταστατών του πορφυρινικού δακτυλίου.

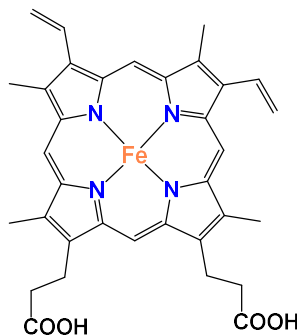
### 1.3 Μεταλλοπορφυρίνες

Οι πορφυρίνες μπορούν να δράσουν ως τετραδοντικοί μακροκυκλικοί υποκαταστάτες, περικλείοντας κυρίως δισθενή μεταλλικά ιόντα που συμπεριφέρονται ως οξέα κατά Lewis. Έτσι, η μετάλλωση γίνεται εύκολη διαδικασία, με την αποχώρηση των δύο εύκολα αποχωρούντων όξινων πρωτονίων που είναι συνδεδεμένα στα δύο από τα τέσσερα άζωτα. Η αντίστροφη διαδικασία ονομάζεται μετάλλωση. Πολλά είδη μετάλλων (π.χ. Zn, Cu, Ni, Sn) μπορούν να εισαχθούν στην πορφυρινική κοιλότητα χρησιμοποιώντας διάφορα άλατα μετάλλων. Η μετάλλωση των πορφυρινών μπορεί να επιτευχθεί μέσω της κατεργασίας τους με οξέα.



Εικόνα 1.6: Αντίδραση μετάλλωσης πορφυρινών

Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι ενώσεις μεταξύ μέταλλο-ιόντων και πορφυρινικών δακτυλίων και αποτελούν την πιο σπουδαία κατηγορία ενώσεων που περιέχουν μέταλλα σε βιολογικά συστήματα. Αυτή η προσθήκη μπορεί να γίνει άμεσα από τους ζωντανούς οργανισμούς (βιοσύνθεση) ή από χημικούς (σύνθεση από την αντίδραση των πορφυρίνης με μεταλλικά άλατα). Οι περισσότερες μεταλλοπορφυρίνες έχουν το μεταλλικό ιόν με αριθμό συναρμογής 4. Μερικές έχουν δομή τετραγωνικής διπυραμίδας με αριθμό συναρμογής 5 ή παραμορφωμένου τετράεδρου με αριθμό συναρμογής 6. Τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται με την προσθήκη ενός ή δυο υποκαταστατών στο μεταλλικό ιόν. Παράδειγμα αποτελεί το σύμπλοκο υψηλού σπίν Fe(III)- πρωτοπορφυρίνη IX (αίμη).



Εικόνα 1.7: Σύμπλοκο Fe- πρωτοπορφυρίνη IX (αίμη)

## 1.4 Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των μεταλλοπορφυρινών

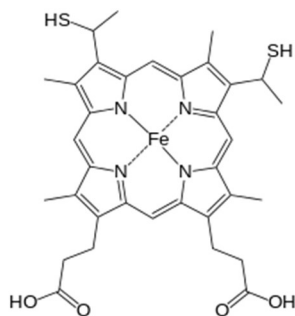
Η μελέτη των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων των μεταλλοπορφυρινών θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική, καθώς βοηθάει στην κατανόηση των δυναμικών οξειδοαναγωγής των κυτοχρωμάτων και άλλων καταλυτών μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τα κυριότερα ένζυμα που συμβάλουν στη μεταφορά ηλεκτρονίων είναι τα κυτοχρώματα. Τα κυτοχρώματα είναι ενώσεις της αιματίνης, που συμμετέχουν σε αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια. Η μεταφορά ηλεκτρονίων έχει σχέση με την παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fe(III)-Fe(II). Τα ακραία μέλη του κυτοχρώματος πρέπει να έχουν την ικανότητα να αντιδρούν απευθείας στον κύκλο του αζώτου και σε ενζυμικές αντιδράσεις, που συνδέονται με τη φωτοσύνθεση. Έχουν χαρακτηριστεί περίπου 50 κυτοχρώματα, από τα οποία έχει μελετηθεί περισσότερο το κυτόχρωμα c. Η κατάταξη των κυτοχρωμάτων στηρίζεται αφενός μεν στη φύση του συστήματος του πορφυρινικού δακτυλίου αφετέρου δε στα φασματοσκοπικά δεδομένα των πυριδικών παραγώγων.

Τα κύρια χαρακτηριστικά των κυτοχρωμάτων:

- είναι αιμοπρωτεΐνες
- μεταφέρουν ηλεκτρόνια σε αερόβια κύτταρα
- συμμετέχουν σε εισαγωγές υδροξυλίων (στεροειδή)
- το σθένος του σιδήρου αλλάζει μεταξύ +2 και +3
- δεν ενώνονται με μοριακό οξυγόνο
- παρουσιάζουν διαφορές στα φάσματα απορρόφησης

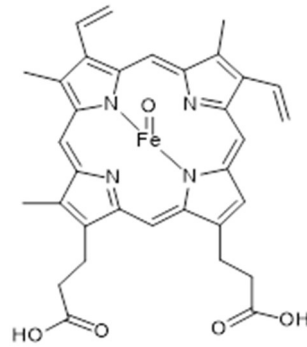
Δύο παραδείγματα κυτοχρωμάτων είναι το **κυτόχρωμα c** και το **κυτόχρωμα P<sub>450</sub>**.

Στο **κυτόχρωμα c** οι υποκαταστάτες της ομάδας της πορφυρίνης έχουν σχέση με την δομή της πρωτεΐνης. Αυτό περιέχει μια ομάδα αίμης συναρμοσμένη ομοιοπολικά με την πρωτεΐνη μέσω θειοαιθερικής γέφυρας και το κυστεϊνικό μέρος της πρωτεΐνης συντονίζεται κατά μήκος των βινυλικών διπλών δεσμών.



**Εικόνα 1.8:** Κυτόχρωμα c

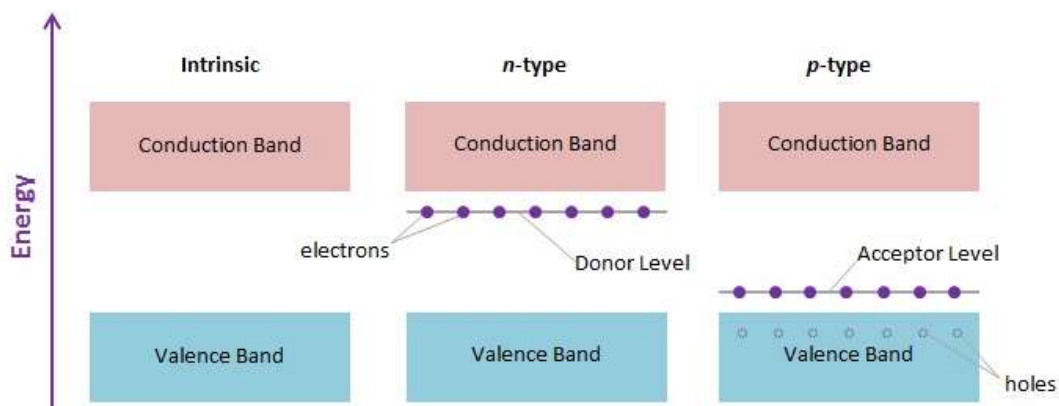
Το **κυτόχρωμα P<sub>450</sub>** συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικά συστήματα, στον κύκλο του αζώτου και σε ενζυμικές αντιδράσεις που συνδέονται με την φωτοσύνθεση. Επίσης είναι ένα ένζυμο που καταλύει την προσθήκη μοριακού οξυγόνου στο υπόστρωμα με ενεργοποίηση του. Τέλος, το κυτόχρωμα P<sub>450</sub>, συναντάται σε φυτά, ζώα, βακτήρια και συμμετέχει σε αρκετές αντιδράσεις μεταβολισμού.



**Εικόνα 1.9:** Κυτόχρωμα P<sub>450</sub>

## 1.5 Φωτοβολταϊκά συστήματα

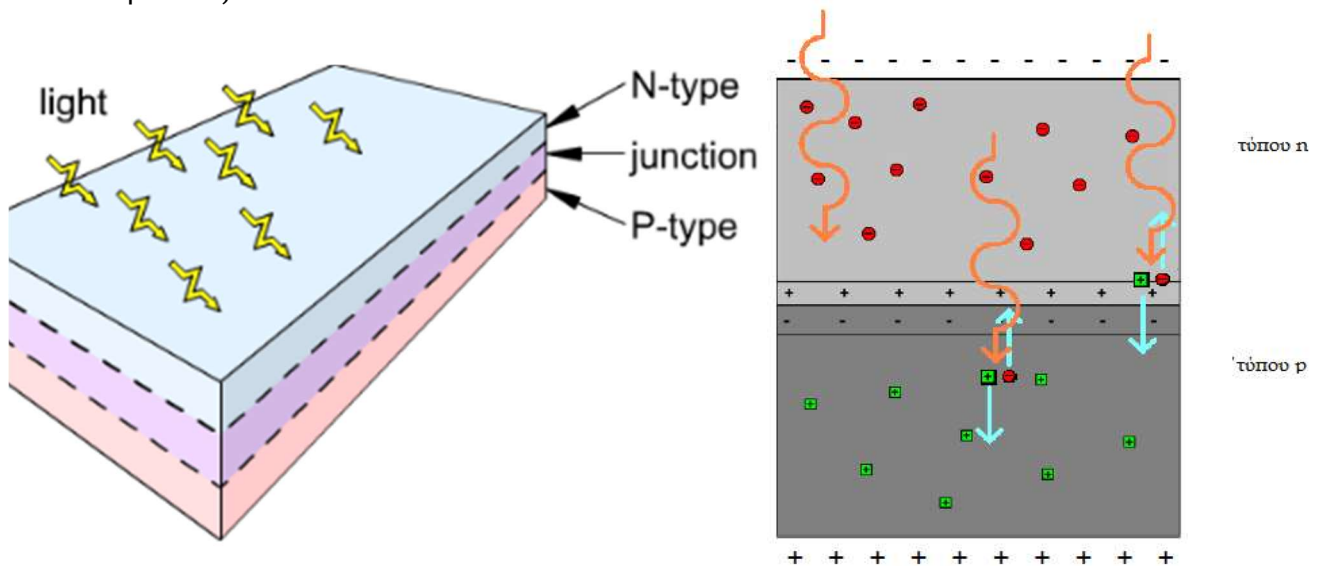
Μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με τεράστιο ενδιαφέρον αποτελούν τα φωτοβολταϊκά συστήματα. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα έχουν καταφέρει να προσελκύσουν την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας. Πρόκειται για διατάξεις που αξιοποιούν τα φωτόνια που προσπίπτουν σε ημιαγωγούς, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και στην περίπτωση ύπαρξης εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου εμφανίζεται ηλεκτρικό δυναμικό στη διεπιφάνειά τους. Με τον όρο ημιαγωγός καλείται το υλικό που έχει την ιδιότητα να μετατρέπει την ενέργεια των φωτονίων που προσπίπτουν πάνω του σε ηλεκτρική. Το πυρίτιο (Si) αποτελεί ένα γνωστό ημιαγωγό. Κύριο χαρακτηριστικό των ημιαγωγών είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη στοιβάδα σθένους ενός ατόμου. Όταν λοιπόν συνυπάρχουν πολλά άτομα μαζί διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε να συνεισφέρουν ηλεκτρόνια με τα γειτονικά τους άτομα και να αποκτήσουν συμπληρωμένη εξωτερική στοιβάδα και κρυσταλλική δομή. Τις ημιαγωγίμες ιδιότητές του το πυρίτιο τις αποκτά με τεχνικό τρόπο. Αυτό πραγματοποιείται με την πρόσμιξη με άλλα στοιχεία τα οποία έχουν ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο είτε ένα λιγότερο στη στοιβάδα σθένους τους. Αυτή η πρόσμιξη τελικά κάνει τον κρύσταλλο δεκτικό είτε σε θετικά φορτία (υλικό τύπου p) είτε σε αρνητικά φορτία (υλικό τύπου n). Για να φτιαχτεί λοιπόν ένας ημιαγωγός τύπου n ή αλλιώς ένας αρνητικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου θα πρέπει να γίνει πρόσμιξη ενός υλικού με 5e- στην εξωτερική του στοιβάδα, όπως για παράδειγμα το Αρσενικό (As). Αντίστοιχα, για να δημιουργήσουμε έναν ημιαγωγό τύπου p ή αλλιώς θετικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου χρειάζεται να γίνει πρόσμιξη στον κρύσταλλο κάποιου υλικού όπως το βόριο (B) που έχει 3e- στην εξωτερική στοιβάδα.



Εικόνα 1.10: Ενεργειακές μπάντες p-type και n-type ημιαγωγών

Με την επαφή ενός κομματιού πυριτίου τύπου n και ενός τύπου p το ένα απέναντι από το άλλο, τότε δημιουργείται μία δίοδος ή αλλιώς ένα ηλεκτρικό πεδίο στην επαφή των δύο υλικών το οποίο επιτρέπει την κίνηση ηλεκτρονίων προς μια κατεύθυνση μόνο.

Η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει στη γη με τη μορφή πακέτων ενέργειας ή αλλιώς φωτονίων. Κάθε φωτόνιο έχοντας την κατάλληλη ενέργειας μπορεί να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Όσο διαρκεί η ακτινοβολία, δημιουργείται περίσσεια φορέων (ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών). Οι φορείς αυτοί, κυκλοφορούν στο στερεό, δέχονται την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου της ένωσης p-n. Εξαιτίας αυτού τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της δίοδου. Αν στους ακροδέκτες αυτούς συνδεθεί κατάλληλο ηλεκτρικό φορτίο παρατηρείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος από τη φωτοβολταϊκή διάταξη προς το φορτίο. Συμπερασματικά, ολόκληρη η διάταξη αποτελεί μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος που διατηρείται για όσο χρονικό διάστημα διαρκεί η πρόσπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της φωτοβολταϊκής κυψελίδας.



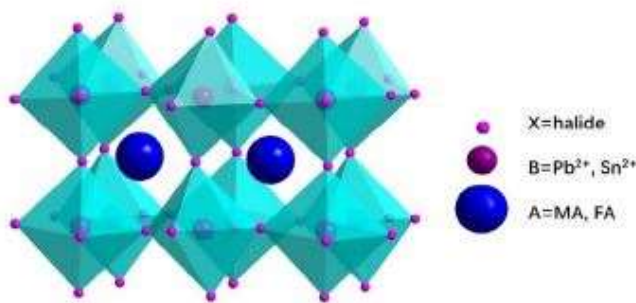
**Εικόνα 1.11:** Αναπαράσταση της κατεύθυνσης των ηλεκτρονίων

Όμως το κάθε υλικό-ημιαγωγός αντιδρά σε διαφορετικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας. Κάποια υλικά αντιδρούν σε ευρύτερα φάσματα ακτινοβολίας από κάποια άλλα. Έτσι ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιούμε μπορούμε να εκμεταλλευτούμε μόνο εκείνο το φάσμα της ακτινοβολίας που αντιδρά με το συγκεκριμένο υλικό. Το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται σε σχέση με την προσπίπτουσα ηλιακή ενέργεια συμβολίζει τον συντελεστή απόδοσης του υλικού.



## 1.6 Ηλιακά κελιά περοβσκίτη

Οι περοβσκίτες περιγράφονται με το γενικό μοριακό τύπο  $ABX_3$  (όπου X= οξυγόνο, άνθρακας, άζωτο ή αλογόνο). Ο περοβσκίτης με μοναδιαία κυψελίδα  $CH_3NH_3PbI_3$  χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Miyasaka και την ομάδα του το 2009 με απόδοση μόλις 3,81%. Σήμερα, λιγότερα από μία δεκαετία μετά, η απόδοση των καλύτερων κελίων περοβσκίτη έχει φτάσει το 22,7%. Αυτή η ραγδαία αύξηση στην απόδοση, σε τόσο μικρό χρονικό διάστημα, έχει κάνει την έρευνα σε αυτή την τεχνολογία αρκετά ελκυστική. Δεκάδες δημοσιεύσεις της επιστημονικής κοινότητας κάθε χρόνο έχουν ως θέμα τους αυτά τα κελιά και τρόπους που μπορούν να τα βελτιώσουν.

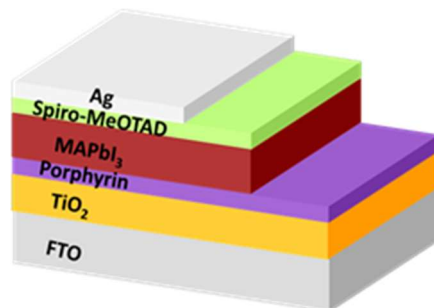


Εικόνα 1.12: Δομή περοβσκίτη

### Δομή ενός φωτοβολταϊκού κελιού περοβσκίτη:

Ένα φωτοβολταϊκό κελί περοβσκίτη περιλαμβάνει τα εξής στρώματα:

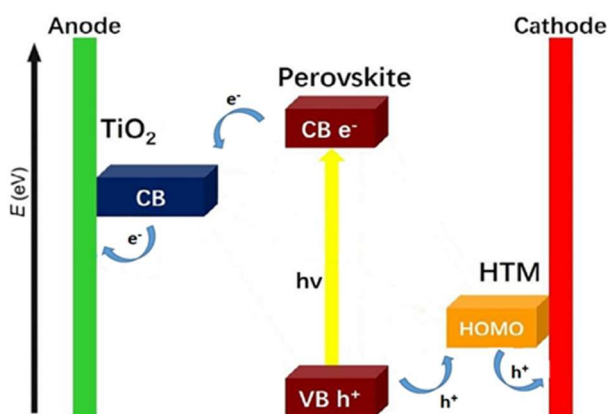
1. Μία κάθοδο FTO (Fluorine doped Tin Oxide).
2. Το υπόστρωμα διέλευσης  $e^-$  (ETL) και συγκεκριμένα το  $TiO_2$
3. Ένα λεπτό στρώμα περοβσκίτη και συγκεκριμένα του  $CH_3NH_3PbI_3$  (ή αλλιώς  $MAPbI_3$ ).
4. Το υπόστρωμα διέλευσης οπών, (hole transporting material-HTM) το οποίο είναι συνήθως το 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxy-phenylamino)- 9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD)
5. Μία άνοδο αποτελούμενη από λεπτά υμένια αργύρου (Ag)



Εικόνα 1.13: Απεικόνιση της διάταξης μιας φωτοβολταϊκής κυψελίδας.

### Λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού κελιού περοβσκίτη:

Κατά την ακτινοβολήση ενός κελιού ο περοβσκίτης απορροφάει ηλιακή ακτινοβολία και ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους του διεγείρετε στην ζώνη αγωγιμότητας. Από εκεί το ηλεκτρόνιο αυτό μεταπηδά στην ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  και στη συνέχεια στο FTO. Αυτή η μεταφορά δημιουργεί ένα σημειακά θετικό φορτίο (οπή ή hole) στον περοβσκίτη. Το HTM δίνει ένα ηλεκτρόνιο του από στον περοβσκίτη για να αναπληρωθεί αυτό που χάθηκε και αποκτάει αυτό πλέον το θετικό φορτίο. Τέλος το ηλεκτρόδιο του αργύρου δίνει ένα ηλεκτρόνιο στο HTM παίρνοντας με τη σειρά του αυτό την οπή και κλείνοντας έτσι το κύκλωμα. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι την αποσύνθεση του κελιού.



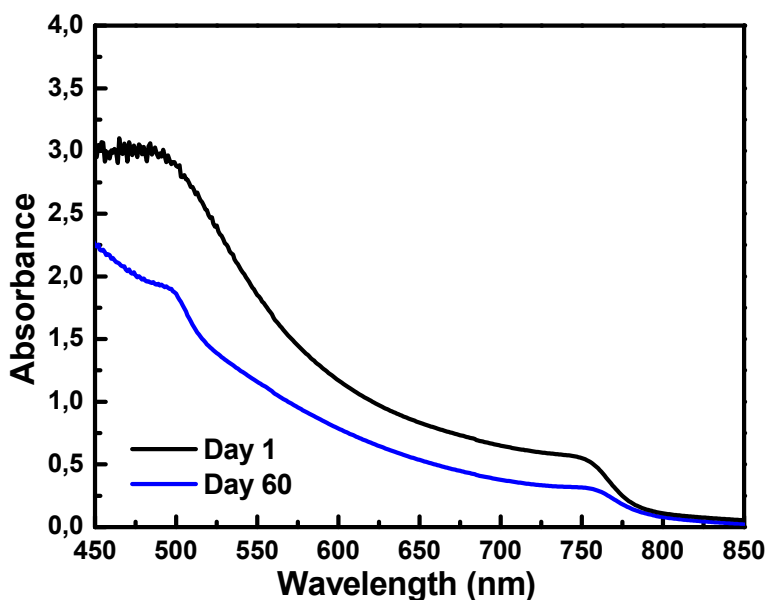
**Εικόνα 1.14:** Απεικόνιση λειτουργίας μίας φωτοβολταϊκής κυψελίδας.

### Διοξείδιο του τιτανίου:

Το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) θεωρείται κυρίαρχο υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων σε μονάδες περοβσκίτη λόγω της εξαιρετικής διαπερατότητάς του, της ανώτερης χημικής σταθερότητας και της κατάλληλης ζώνης αγωγιμότητας που είναι συμβατή με εκείνες των περοβσκίτη. Είναι γνωστό ότι οι παγίδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  (συμπεριλαμβανομένων των αρνητικά φορτισμένων ειδών οξυγόνου) προκαλούν υγρασία η οποία είναι επιζήμια για τη διάρκεια ζωής της συσκευής λόγω διαφόρων μηχανισμών που περιλαμβάνουν την οξειδωτική αποδόμηση του στρώματος του περοβσκίτη. Το μήκος διάχυσης των οπών και η αγωγιμότητα του HTM πρέπει να λαμβάνονται ταυτόχρονα υπόψιν επειδή περιορίζουν το πάχος της μεσοπορώδους  $\text{TiO}_2$ . Το πάχος του φιλμ  $\text{TiO}_2$  είναι αντιστρόφως ανάλογο του συντελεστή απορρόφησης και επομένως όσο υψηλότερος είναι ο συντελεστής απορρόφησης, τόσο λεπτότερο το πάχος του φιλμ  $\text{TiO}_2$ .

### Σταθερότητα ηλιακών κυψελίδων περοβσκίτη:

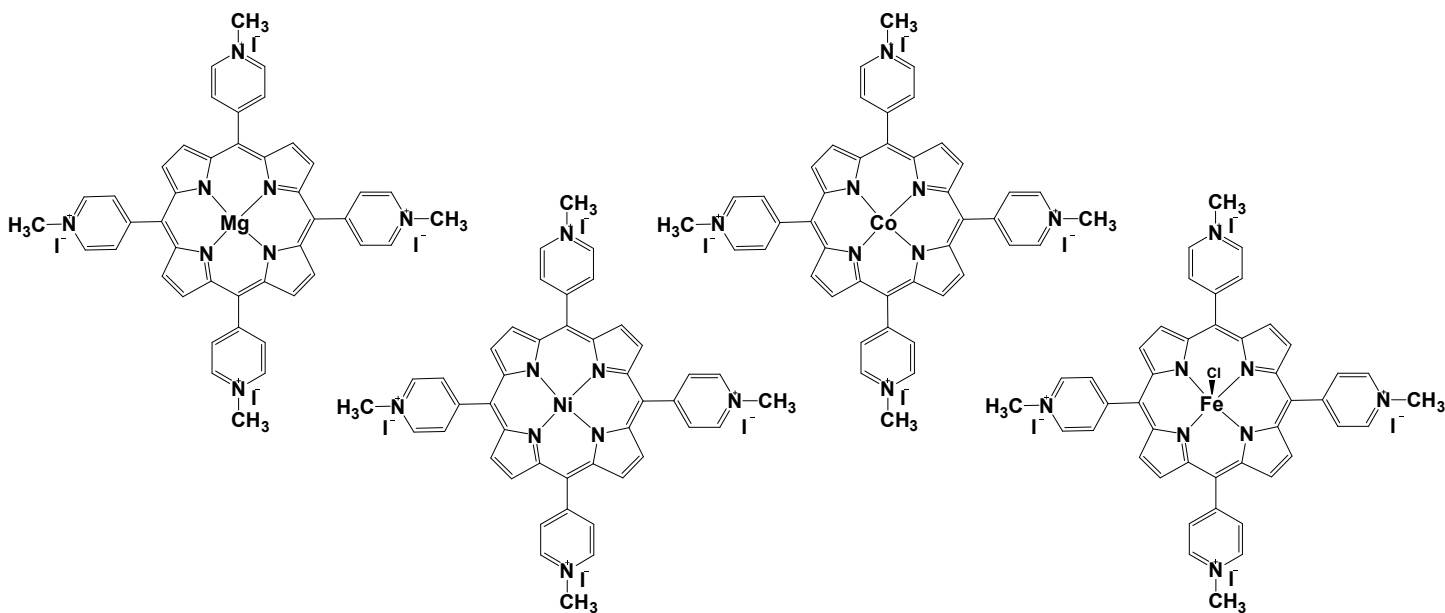
Ένα από τα κύριο μειονεκτήματα στα κελιά αυτά είναι ο πολύ μικρός χρόνος ζωής. Οι περισσότερες κυψελίδες έχουν χρόνο ζωής 100 ώρες συνεχής ακτινοβολίας. Αυτό οφείλεται κυρίως στη σταθερότητα του στρώματος του περοβσκίτη λόγω του ότι ο  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  αποδομείται κατά τη συνεχείς ακτινοβολή σε  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  και  $\text{PbI}_2$ . Η υγρασία της ατμόσφαιρας παίζει ακόμα ένα καταλυτικό ρόλο στο χρόνο ζωής της κυψελίδας καθώς και αυτή επιταχύνει την αποδόμηση του στρώματος του περοβσκίτη. Όπως ήδη έχει αναφερθεί και τα υπόλοιπα στρώματα επηρεάζουν τη σταθερότητα της συσκευής με διάφορους τρόπους επιβαρύνοντας έτσι το χρόνο σωστής λειτουργίας της συσκευής. Για αυτούς τους λόγους μια πληθώρα επιστημονικών δημοσιεύσεων αφοσιώνεται στην ανάπτυξη νέων υλικών και ενώσεων για την βελτίωση όχι μόνο την απόδοσης την ηλιακής κυψελίδας περοβσκίτη αλλά και του χρόνου ζωής της, με ορισμένα να τον δεκαπλασιάζουν (περίπου 1000 ώρες). Υλικά όπως οι πορφυρίνες μπορούν να σταθεροποιήσουν κατά πολύ το κελί.



**Εικόνα 1.15:** Φάσμα απορρόφησης περοβσκίτη την 1<sup>η</sup> και την 60<sup>η</sup> ημέρα της κυψελίδας.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Σκοπός

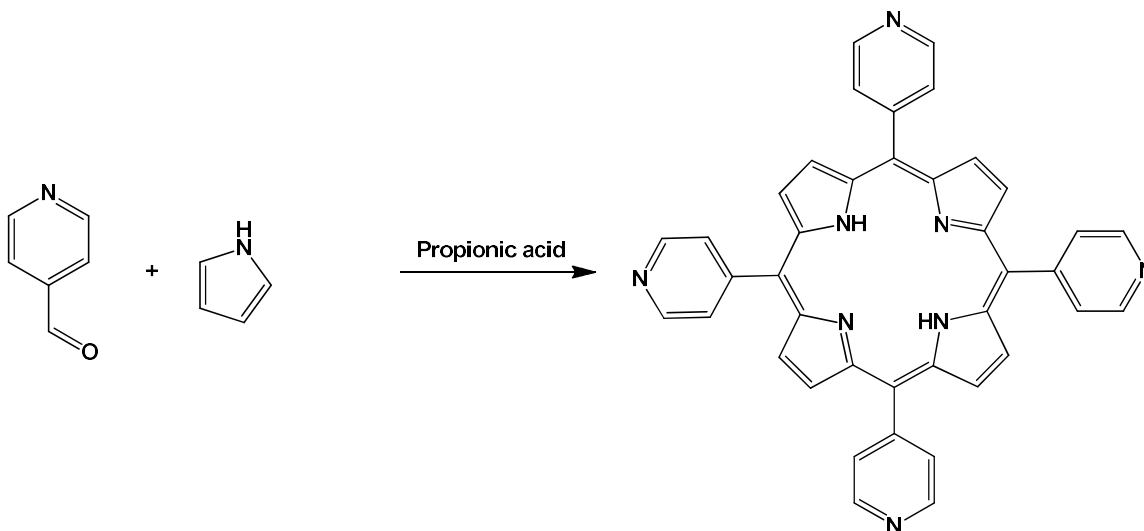
Τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται όλο και πιο έντονη η συζήτηση γύρω από το ενεργειακό πρόβλημα το οποίο εμφανίζεται οξύτερο από ποτέ. Μπορούμε να πούμε ότι η ουσία του ενεργειακού προβλήματος βρίσκεται στη συσχέτιση των ενεργειακών αποθεμάτων που διαρκώς μειώνονται με τις απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας που διαρκώς αυξάνονται. Καθίσταται, λοιπόν, προφανές ότι η ανάπτυξη νέων υλικών, κατάλληλα σχεδιασμένων ώστε να μπορούν να εμπλακούν στην αποθήκευση και εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας, είναι σημαντική αλλά και αναγκαία καθώς οι υπόλοιπες και μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας είτε εξαντλούνται, είτε δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον, ή ακόμα, και χρήζουν άμεσης βελτίωσης. Υπόδειγμα λύσης είναι η ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών συστημάτων όπου μεγάλη επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει τον ενδιαφέρον της στη βελτίωση και στην αύξηση της απόδοσης τους ερευνώντας το σχεδιασμό νέων υλικών. Έτσι λοιπόν σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση τεσσάρων μέταλλο-πορφυρινών (MgTMePyP, CoTMePyP, NiTMePyP και FeTMePyP) που θα χρησιμοποιηθούν ως παρεμβάλλοντα στρώματα μεταξύ του TiO<sub>2</sub> και της ταινίας του περοβσκίτη με στόχο την συνολική βελτίωση της απόδοσης και της σταθερότητας της συσκευής.



Σχήμα 2: Οι μέταλλο-πορφυρίνες που συντέθηκαν και μελετήθηκαν.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Πειραματικό Μέρος

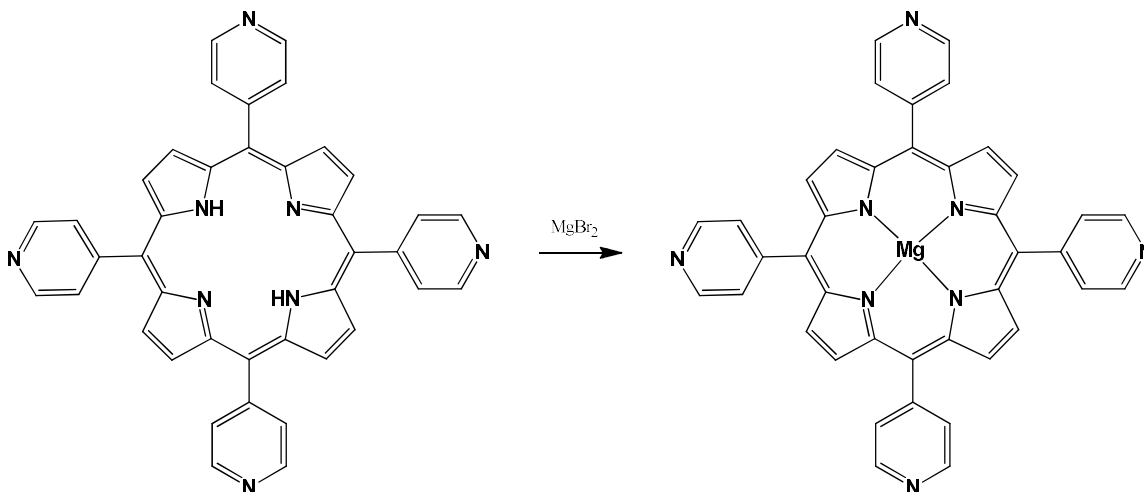
### 3.1 Σύνθεση της 5,10,15,20-tetra(pyridin-4-yl)porphirin (TPyPH<sub>2</sub>)



Σε μία σφαιρική φιάλη των 250ml προσθέτουμε 4,05 gr (37,8 mmol) 4-pyridyl-carboxyaldehyde 2,54 gr (37,8 mmol) πυρρολίου και 125 ml προπιονικού οξέος μαζί με μαγνητικό αναδευτήρα. Καλύπτουμε με αλουμινόχαρτο τη φιάλη και αφήνουμε το μείγμα σε reflux για 1h. Έπειτα, πραγματοποιούμε διήθηση και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, διαιθυλαιθέρα και μεθανόλη.

Απόδοση αντίδρασης 80%.

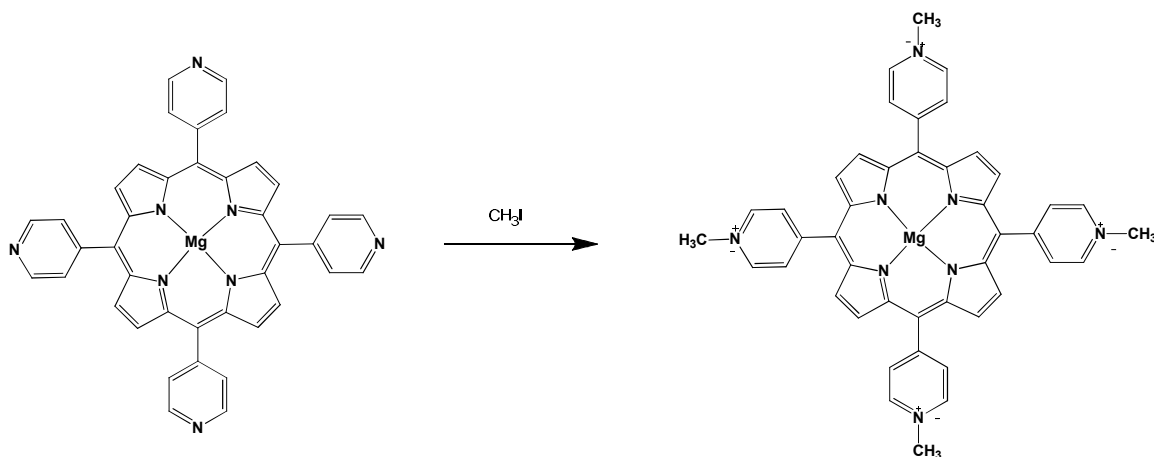
### 3.2 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyridin-4-yl)porphyrin magnesium (II) (MgTPyP)



Σε μία σφαιρική των 25 ml προστίθενται 0,07 gr TPyPH<sub>2</sub> (0,11 mmol), 0,21 gr MgBr<sub>2</sub> (1,1 mmol), 7 ml DMF και μαγνητικός αναδευτήρας. το διάλυμα αγίνεται σε reflux για 24 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό.

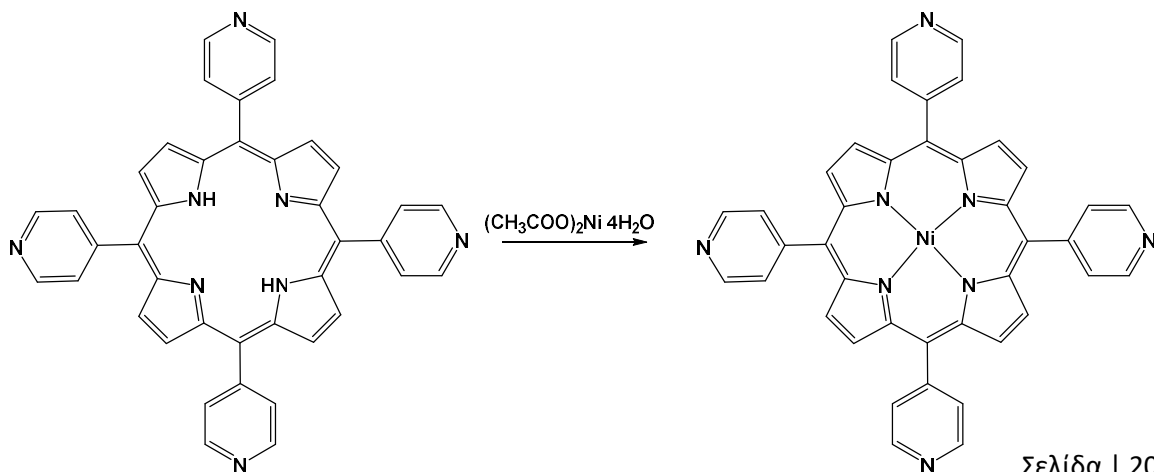
Απόδοση αντίδρασης 70%

### 3.3 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra[N-methyl(pyridin-4-yl)]porphyrin magnesium (II) (MgTMePyP)



Σε σφαιρική φιάλη των 25ml προστίθενται 0,035 gr MgTPyP (0,055mmol), 13,45 gr CH<sub>3</sub>I (94,76 mmol), 5,9 ml DMF και μαγνητικός αναδευτήρας. Το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση για 10 μέρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση, εκπλύσεις με διαιθυλαιθέρα και λίγο εξάνιο.

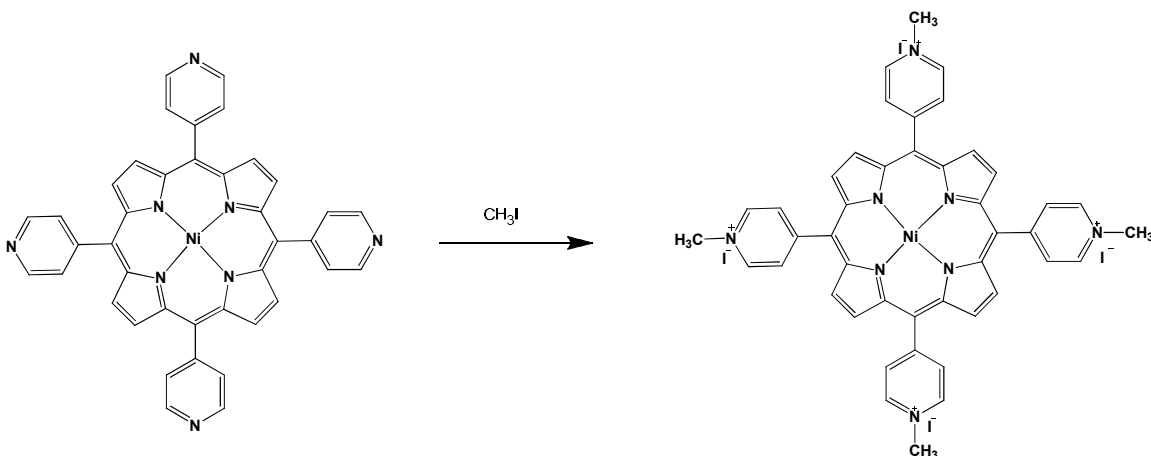
### 3.4 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyridin-4-yl)porphyrin nickel(II) (NiTPyP)



Σε μία σφαιρική των 25 ml προστίθενται 0,07 gr TPyPH<sub>2</sub> (0,11 mmol), 0,28 gr Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,1 mmol), 12 ml φορμικού οξέος και μαγνητικός αναδευτήρας. Το διάλυμα αγώνεται σε reflux για 24 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό.

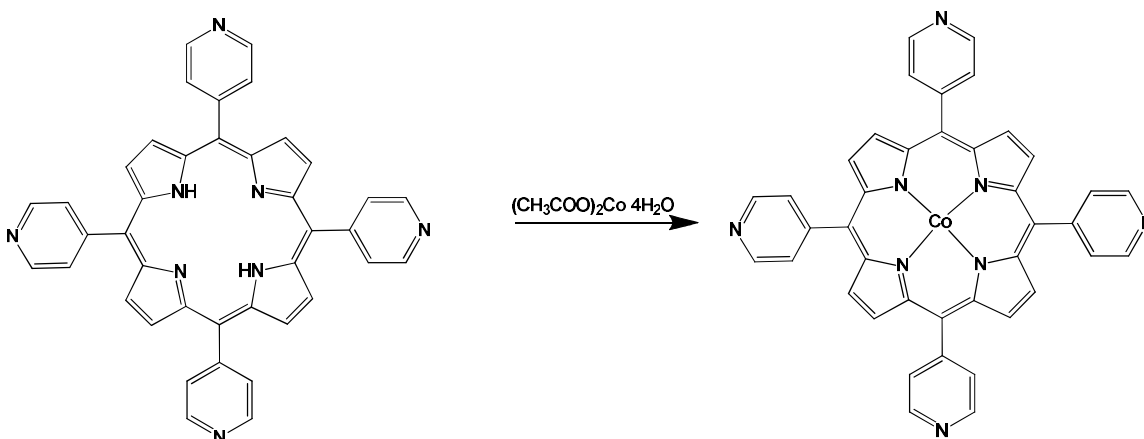
Απόδοση αντίδρασης 75%

### 3.5 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra[N-methyl(pyridin-4-yl)]porphyrin nickel (NiTMePyP)



Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml προστίθενται 0,084 gr NiTPyP (0,125mmol), 30,2 gr CH<sub>3</sub>I (212,5 mmol), 14 ml DMF και μαγνητικός αναδευτήρας. Το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση για 10 μέρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση, εκπλύσεις με διαιθυλαιθέρα και λίγο εξάνιο.

### 3.6 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyridin-4-yl)porphyrin cobalt(II) (CoTPyP)

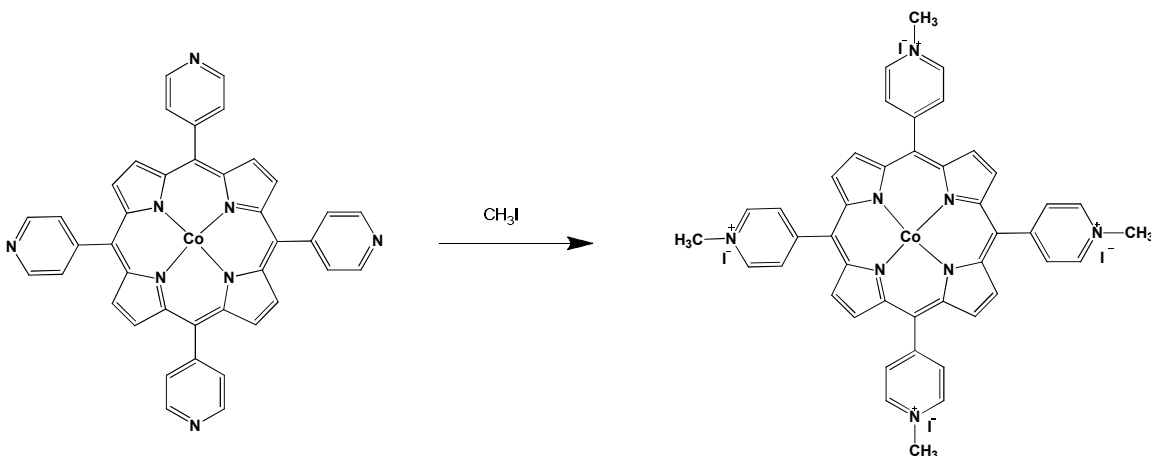




Σε μία σφαιρική των 25 ml προστίθενται 0,1 gr TPyPH<sub>2</sub> (0,16 mmol), 0,427 gr Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,72 mmol), 10,2 ml DMF και μαγνητικός αναδευτήρας. το διάλυμα αφήνεται σε reflux για 24 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό.

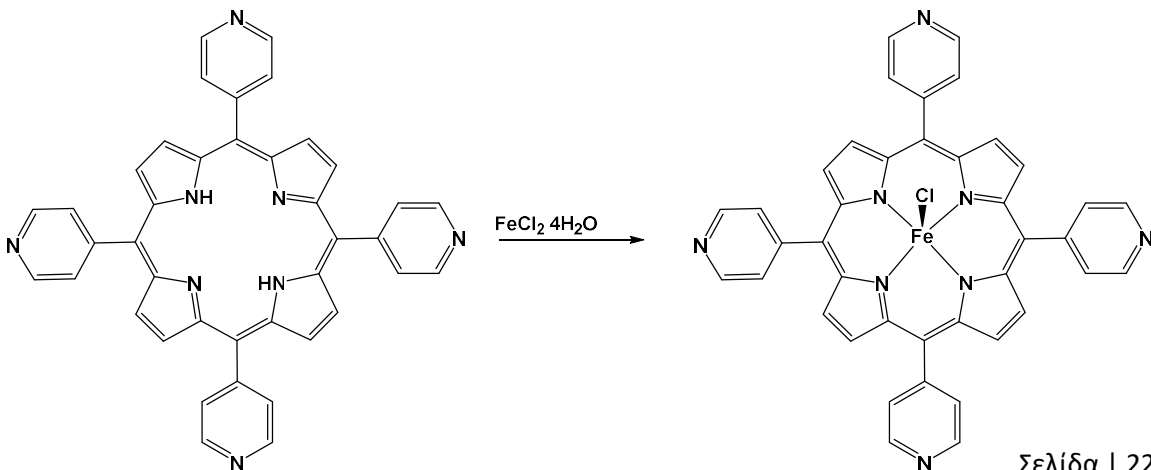
Απόδοση αντίδρασης 75%

### 3.7 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra[N-methyl(pyridin-4-yl)]porphyrin cobalt(II) (CoTMePyP)



Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml προστίθενται 0,24 gr CoTPyP (0,355 mmol), 86,81 gr CH<sub>3</sub>I (611,63 mmol), 25 ml DMF και μαγνητικός αναδευτήρας. Το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση για 10 μέρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση, εκπλύσεις με διαιθυλαιθέρα και λίγο εξάνιο.

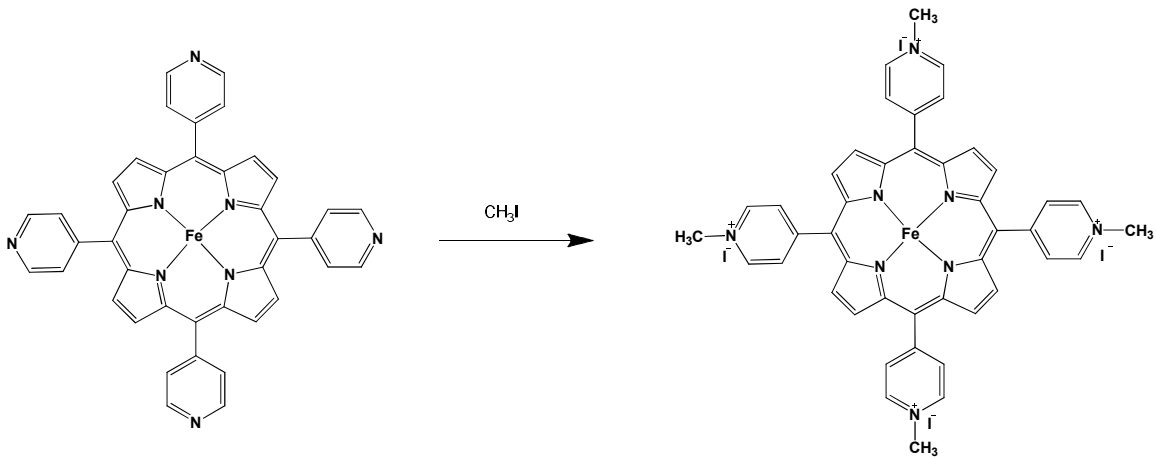
### 3.8 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra(pyridin-4-yl)porphyrin iron(III) (FeTPyP)



Σε μία σφαιρική των 25 ml προστίθενται 0,05 gr TPYPH<sub>2</sub> (0,08 mmol), 0,161 gr FeCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0,8 mmol), 5 ml αιθανόλης και μαγνητικός αναδευτήρας. Το διάλυμα αφήνεται σε reflux για 24 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και αιθανόλη. Τέλος γίνεται κολώνα χρωματογραφίας με υλικό πλήρωσης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και διαλύτη CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 97:3.

Απόδοση αντίδρασης 47,7%

### **3.9 Σύνθεση 5,10,15,20-tetra[N-methyl(pyridin-4-yl)]porphyrin iron(III) (FeTMePyP)**

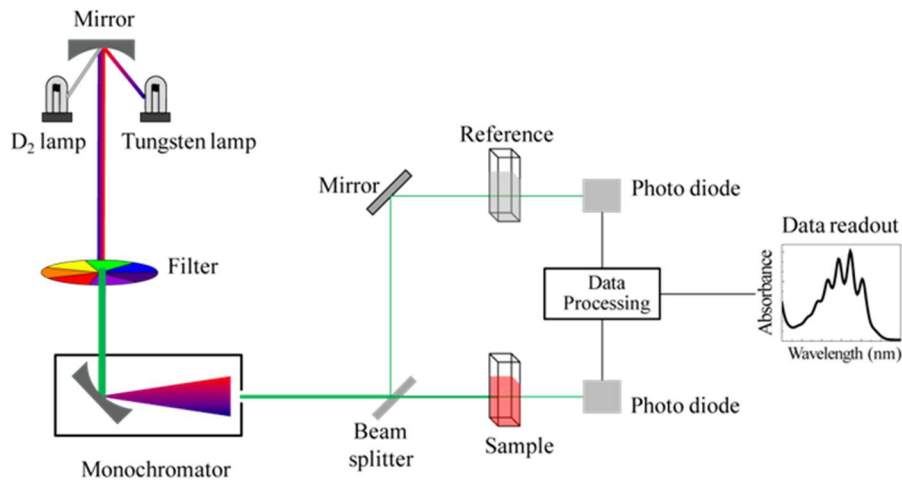


Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml προστίθενται 0,027 gr FeTPyP (0,038 mmol), 6,77 gr CH<sub>3</sub>I (47,72 mmol), 2,97 ml DMF και μαγνητικός αναδευτήρας. Το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση για 10 μέρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση, εκπλύσεις με διαιθυλαιθέρα και λίγο εξάνιο.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Χαρακτηρισμός

Η ταυτοποίηση των συντιθέμενων πορφυρινικών παραγώγων έγινε με τη χρήση UV-Vis και Maldi TOF.

### 4.1 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)



Εικόνα 4.1: Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) παρέχει πληροφορίες για την δομή των ενώσεων έπειτα από μελέτη των φασμάτων της βασικής αλλά και της διεγερμένης κατάστασης. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στις διεγέρσεις αυτές κυμαίνεται μεταξύ 200-800 nm.

Στην φασματοσκοπία UV-Vis χρησιμοποιείται ο νόμος των Beer-Lambert σύμφωνα με τον οποίο η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα δείγμα είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του. Πιο συγκεκριμένα ισχύει:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

όπου

$A$  :απορρόφηση

$b$  : πάχος της κυψελίδας

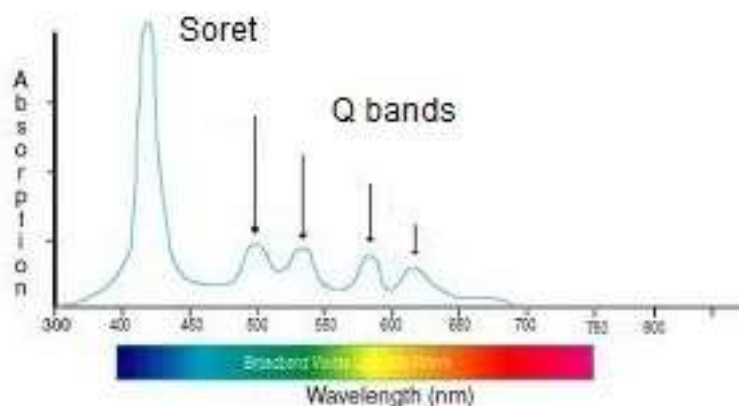
$c$  : συγκέντρωση της ουσίας στο δείγμα

$\epsilon$ : μοριακή απορροφητικότητα.

Η τιμή του συντελεστή  $\epsilon$  σχετίζεται με την συμμετρία του συμπλόκου. Μεγάλες τιμές του συντελεστή αυτού εκφράζουν τις σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Επιπλέον όταν αυξάνεται η τιμή του συντελεστή αυτού αυξάνεται η πιθανότητα μετάπτωσης που αντιστοιχεί σε μείωση της συμμετρίας. Σε ένα φάσμα UV-Vis το μέγιστο μήκος κύματος  $\lambda_{\max}$  απορρόφησης αντιστοιχεί σε ενέργεια ίση με την ενέργεια διαφοροποίησης των d-τροχιακών (10Dq) για κάθε σύμπλοκο. Επιπλέον το διάγραμμα της απορρόφησης (A) ή της διαπερατότητας (T) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος  $\lambda$  βοηθά έτσι ώστε να διαπιστωθεί η παρουσία ή η απουσία χαρακτηριστικών ομάδων.

Οι πορφυρίνες εμφανίζουν έντονη απορρόφηση ακτινοβολίας μήκους κύματος που έγκειται στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην έντονη συζυγία 18π ηλεκτρονίων που εμφανίζουν. Τα ηλεκτρονικά φάσματα των πορφυρινών εμφανίζουν μεγάλο αριθμό ταινιών στην περιοχή του ορατού οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε διαφορετική πορφυρίνη. Τα φάσματα των πορφυρινών εξαρτώνται από τη φύση των υποκαταστατών του πυρρολικού δακτυλίου, από τη φύση του μετάλλου και από τους γύρω υποκαταστάτες. Αποτελούνται από δύο βασικές ομάδες ταινιών απορρόφησης:

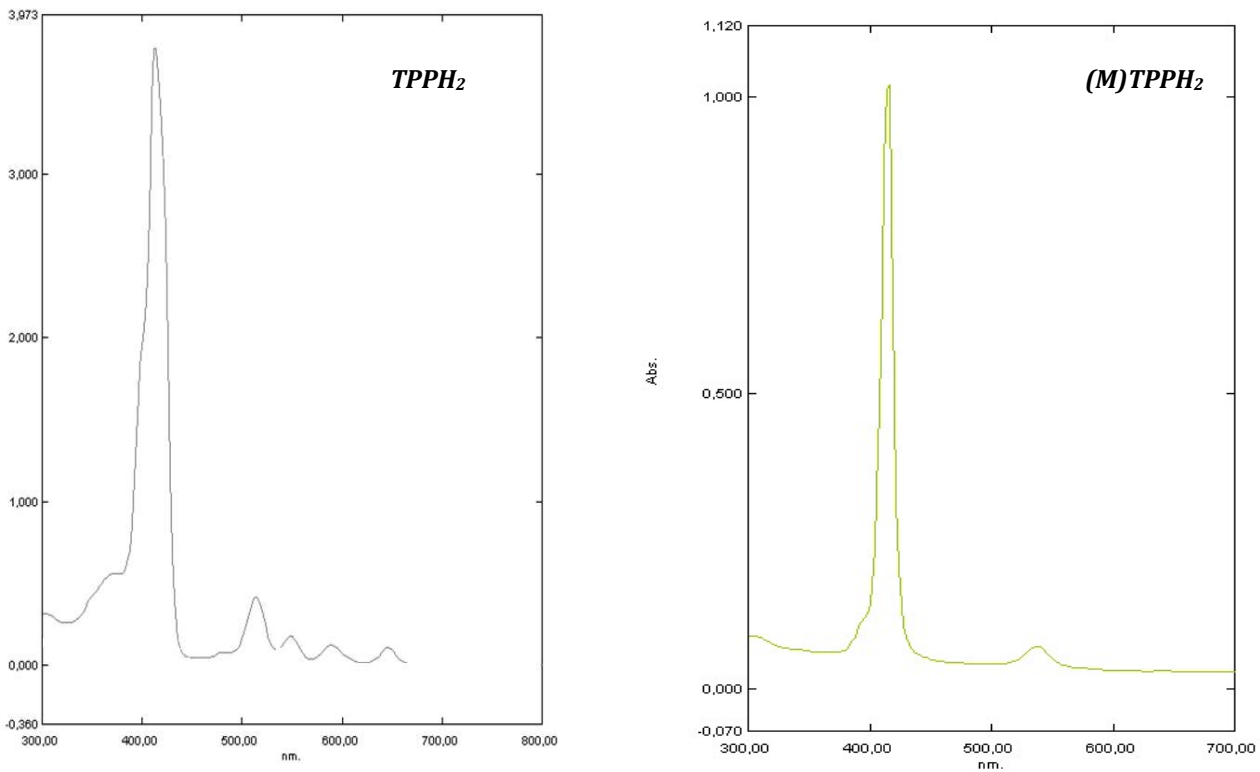
1. Τις Q ταινίες οι οποίες είναι τέσσερις, εμφανίζονται στα 450-700 nm και αντιστοιχούν σε ημιεπιτρεπτές διεγερμένες καταστάσεις.
2. Τις Soret ή B ταινίες οι οποίες είναι ισχυρότερης έντασης, εμφανίζονται στα 320-450 nm και αντιστοιχούν σε ισχυρώς επιτρεπτές μεταβάσεις. Στην περίπτωση των μεταλλοπορφυρινών η Soret ταινία είναι ελαφρώς μετατοπισμένη και οι Q ταινίες μειώνονται σε αριθμό.



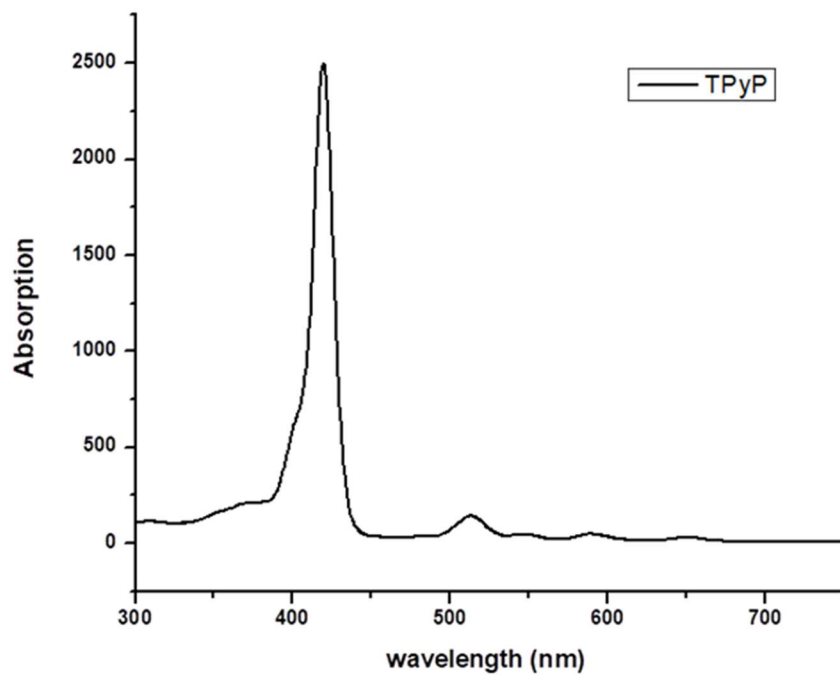
**Εικόνα 4.2:** Ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης μιας αμετάλλωτης πορφυρίνης.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ταινία B αναφέρεται σε ισχυρώς επιτρεπτή μετάβαση ενώ η ομάδα ταινιών Q σε λιγότερο επιτρεπτές μεταβάσεις. Η ύπαρξη υποκαταστατών οι οποίοι είναι ισχυροί σ και π δότες, αυξάνει την ένταση της ταινίας α. Η ομάδα των Q ταινιών αποτελείται από 4 ταινίες μικρής απορρόφησης για την ελεύθερη πορφυρίνη, δηλαδή την πορφυρίνη η οποία δεν έχει συναρμοστεί με μέταλλο. Στο φάσμα των μεταλλοπορφυρινών εμφανίζονται μόνο δύο ταινίες Q διότι η συμμετρία των μεταλλοπορφυρινών είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συμμετρία της μη μεταλλωμένης πορφυρίνης. Οι ταινίες Q εμφανίζονται στην περιοχή 500-700nm. Στην ομάδα των Q ταινιών η ταινία μικρότερης ενέργειας ονομάζεται α και προέρχεται από την ηλεκτρονιακή μετάβαση Q(0,0) της χαμηλότερης ενεργειακά απλής (S) κατάστασης. Η υψηλότερης ενέργειας ταινία ονομάζεται β και προέρχεται από την ηλεκτρονιακή μετάβαση Q(1,0).

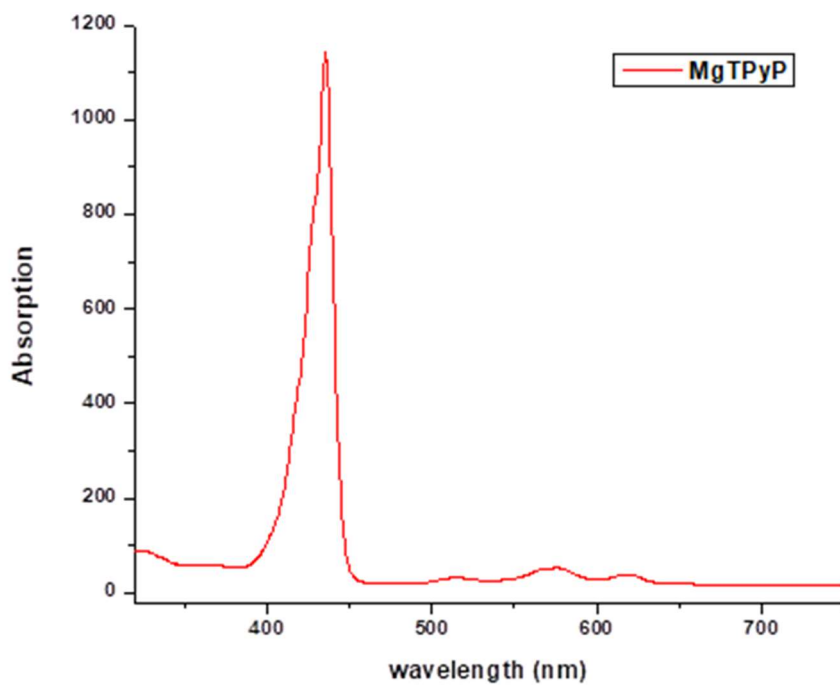
Στις μεταβάσεις που αντιστοιχούν στις ταινίες Q τα δίπολα αλληλοαναιρούνται και για τον λόγο αυτό οι απορροφήσεις είναι χαμηλές, αντίθετα στην μετάβαση που αντιστοιχεί στην ταινία B λαμβάνει χώρα γραμμικός συνδυασμός των δίπολων και έτσι πραγματοποιείται ισχυρή απορρόφηση. Εάν λάβει χώρα μετάλλωση της πορφυρίνης θα αυξηθεί η συμμετρία του μορίου από  $D_{2h}$  σε  $D_{4h}$ , διότι θα απομακρυνθούν τα δύο πρωτόνια. Στην περίπτωση αυτή οι ταινίες Q από 4 μειώνονται σε 2 λόγω του κανόνα Laporte σύμφωνα με τον οποίο καθώς αυξάνεται η συμμετρία μειώνονται οι επιτρεπτές μεταβάσεις ηλεκτρονίων. Επιπλέον θα υπάρχουν μετατοπίσεις των κορυφών αυτών αλλά και της κορυφής Soret λόγω της αλληλεπίδρασης του μετάλλου με τα τροχιακά συμμετρίας  $a_{1u}$  και  $a_{2u}$ .



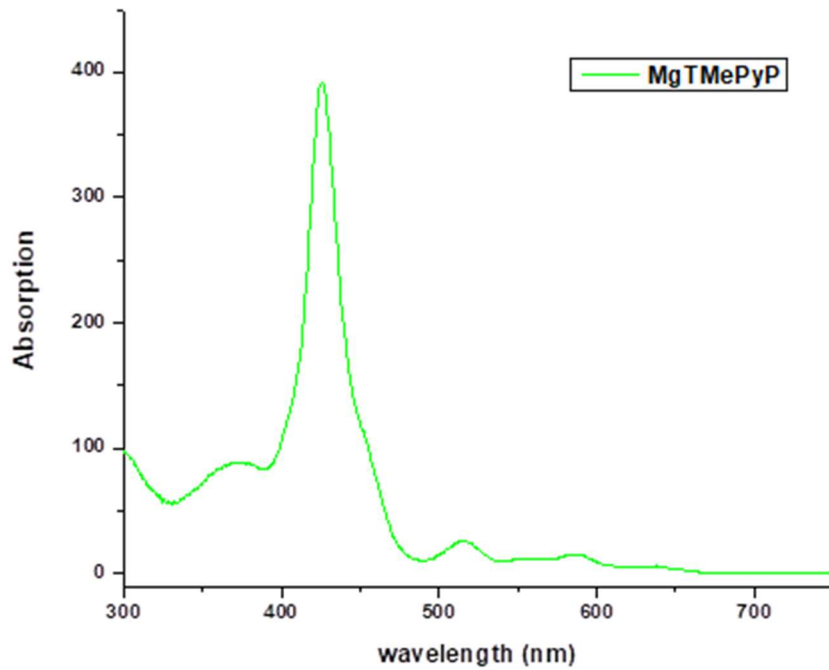
**Εικόνα 4.3:** Φάσμα μιας μη μεταλλωμένης πορφυρίνης (TPPH<sub>2</sub>) και μιας μεταλλωμένης (M)TPP.



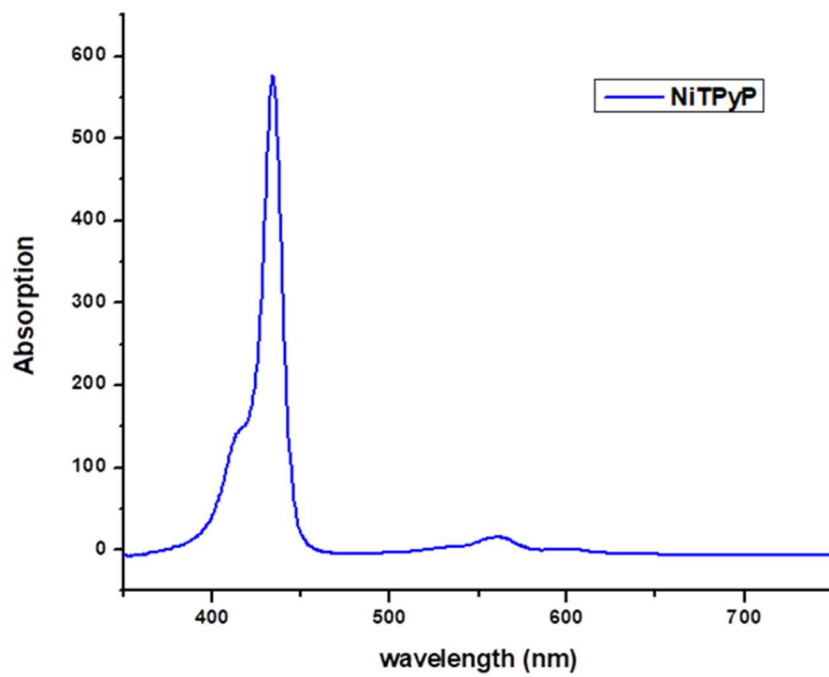
**Φάσμα 4.1:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis TPyP



**Φάσμα 4.2:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis MgTPyP

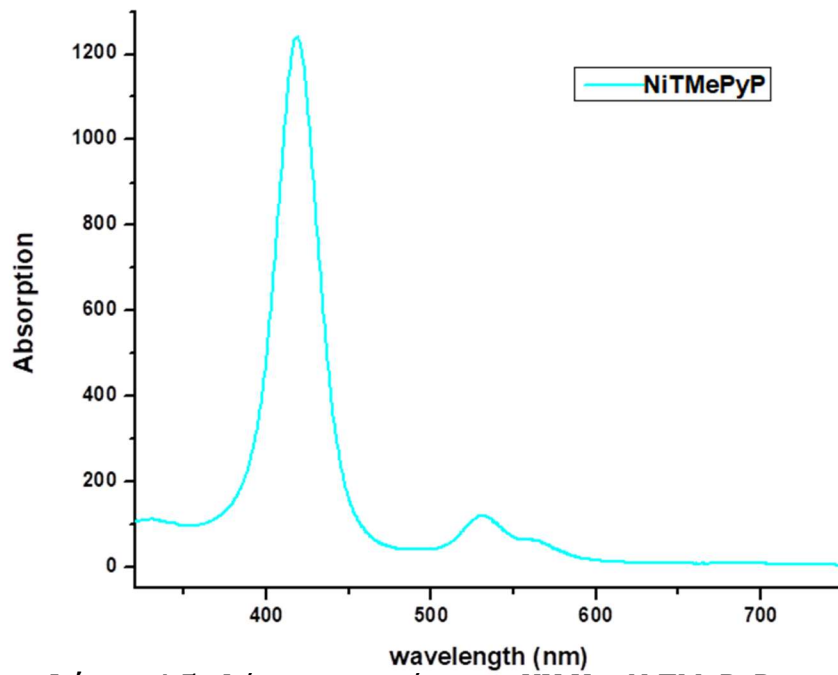


**Φάσμα 4.3:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis MgTMePyP

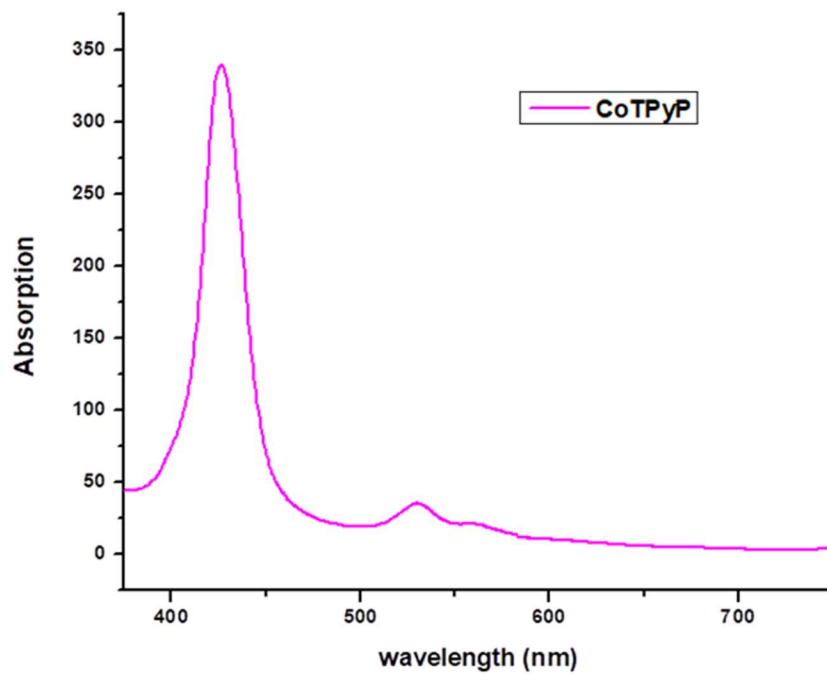


**Φάσμα 4.4:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis NiTPyP

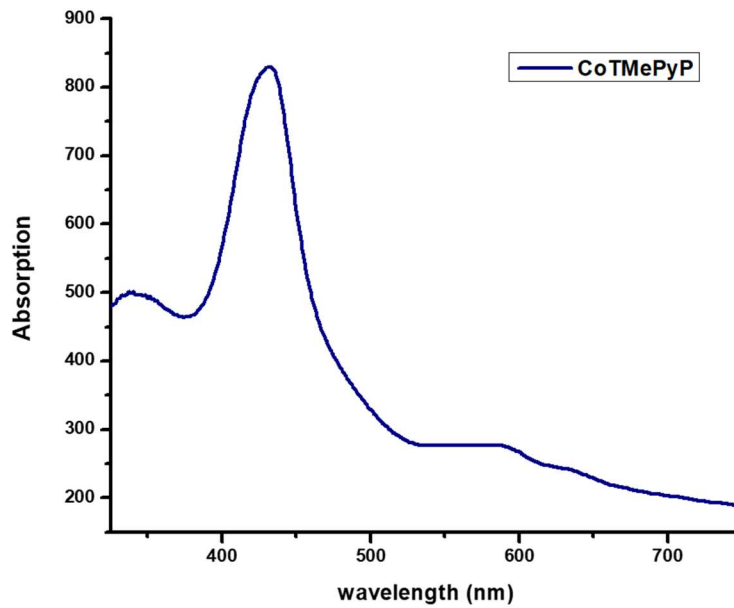




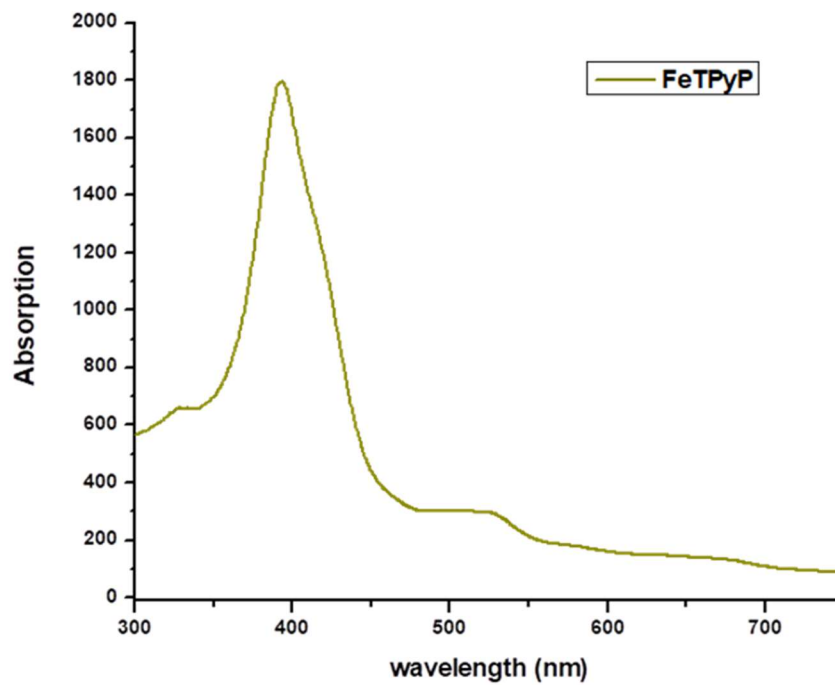
**Φάσμα 4.5:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis NiTMePyP



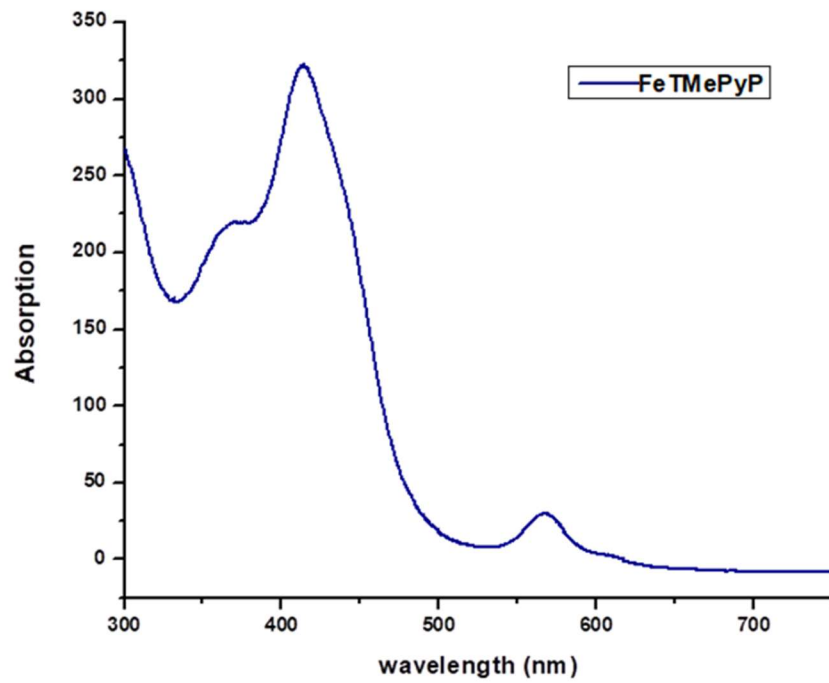
**Φάσμα 4.6:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis CoTPyP



**Φάσμα 4.7:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis CoTMePyP



**Φάσμα 4.8:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis FeTPyP



**Φάσμα 4.9:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis FeTMePyP

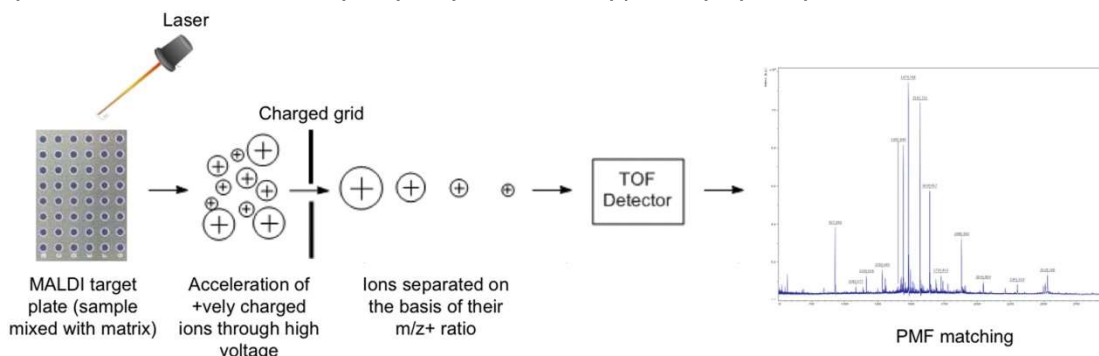
## 4.2 Φασματομετρία μάζας MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight)

Με τη μέθοδο αυτή έχουμε τη δυνατότητα να προσδιορίσουμε μοριακές μάζες συνθετικών πολυμερών με  $MB > 200.000$  Da μέσω ιονισμού και ατομοποίησης αποφεύγοντας την αποικοδόμηση τους. Επιπλέον η μέθοδος αυτή διακρίνεται για τη μεγάλη ταχύτητα και ακρίβεια. Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας πραγματοποιείται πιο εύκολα από τη λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης που ονομάζεται μητρικό ιόν, και που προϋποθέτει την επιβιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η θραυσματοποίηση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, παρέχει πληροφορίες σχετικά με την δομή των χημικών ενώσεων.

Σκοπός της χρήσης της μήτρας είναι:

- η αποφυγή της αποικοδόμησης του πολυμερούς απορροφώντας την ενέργεια της ακτίνας του λέιζερ
- η απορρόφηση στο μήκος κύματος λειτουργίας του laser, στο οποίο ο αναλύτης δεν απορροφά σημαντικά
- η ελαχιστοποίηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων πέρα από αυτές μήτρας-αναλύτη
- η συμμετοχή στη δημιουργία των ιόντων είτε σαν μέσο πρωτονίωσης (ανίχνευση κατιόντων) ή μέσο αποπρωτονίωσης (ανίχνευση ανιόντων)
- η ανίχνευση συγκεντρώσεων της τάξης των picomoles ή και μικρότερων.

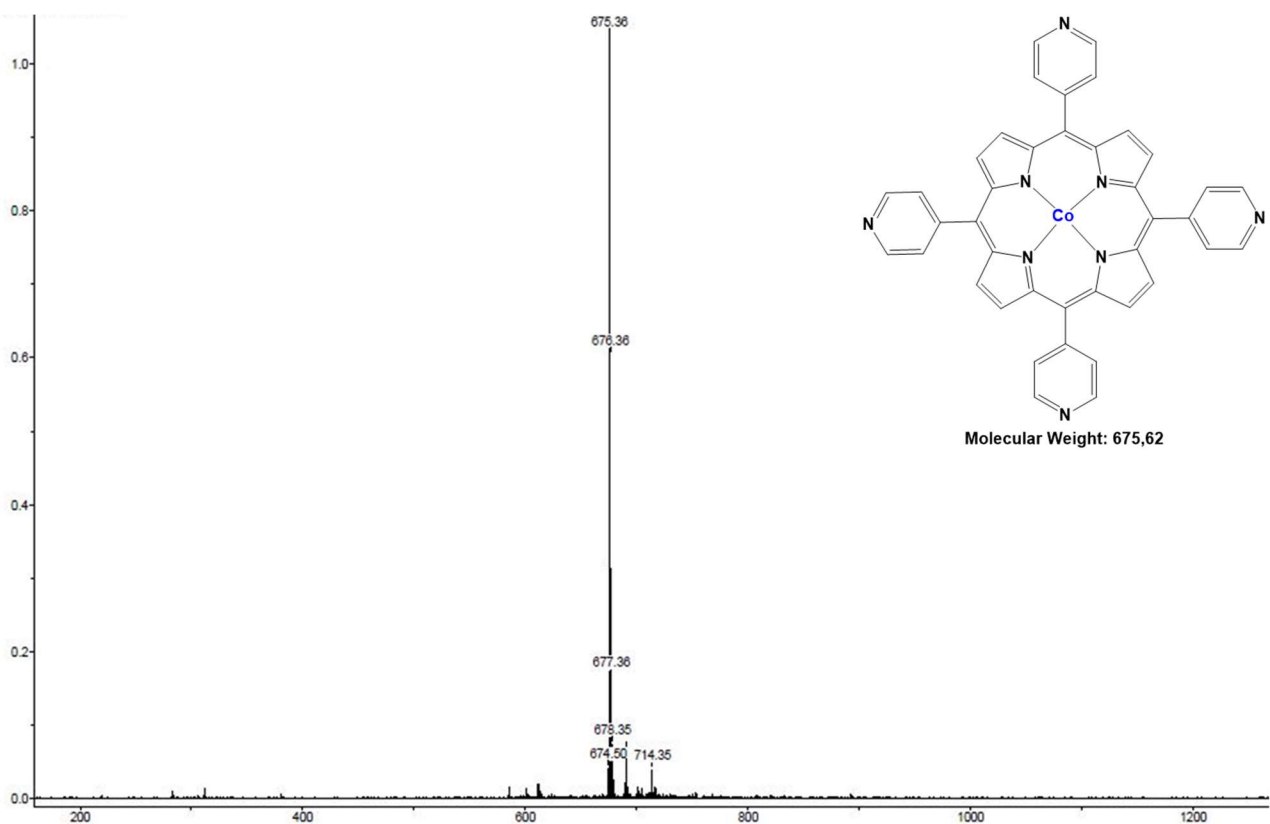
Στα όργανα αυτού του τύπου τα θετικά ιόντα παράγονται περιοδικά μετά από βομβαρδισμό του δείγματος με σύντομους παλμούς ηλεκτρονίων, δευτερογενών ιόντων ή φωτονίων ακτινοβολίας λέιζερ. Τα ιόντα που παράγονται επιταχύνονται και κατόπιν διέρχονται μέσω ενός σωλήνα πορείας. Τα ελαφρύτερα σωματίδια φθάνουν στον ανιχνευτή νωρίτερα σε σχέση με τα βαρύτερα.



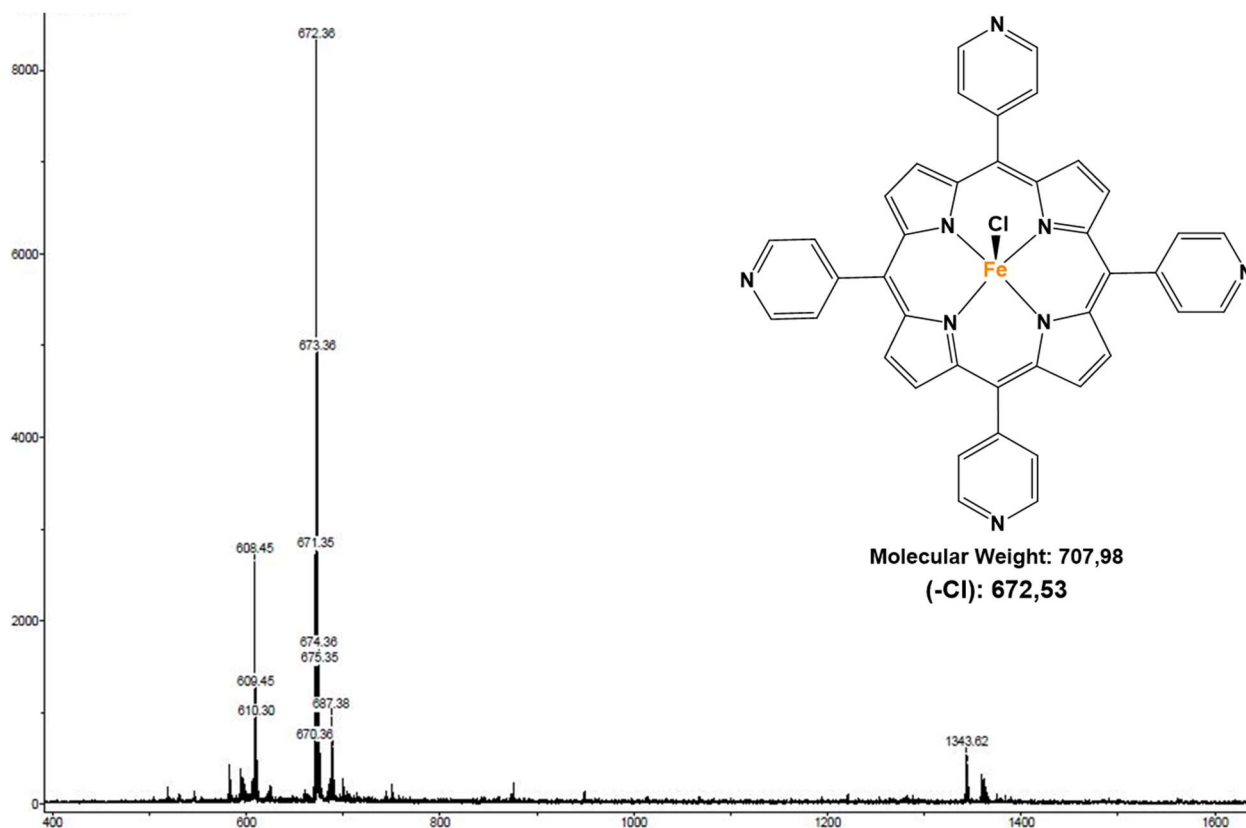
**Εικόνα 4.4 :** Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου MALDI-TOF.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής απαριθμούνται παρακάτω.

- Θεωρητικά έχει άπειρο εύρος τιμών ανιχνευόμενων μαζών.
- Είναι ιδανική όπου έχουμε ιονισμό προκαλούμενο από παλμό ή αυτός είναι χωροταξικά περιορισμένος.
- Λαμβάνεται ολοκληρωμένο φάσμα μαζών για κάθε περίπτωση ιονισμού.
- Παρέχεται υψηλή ακρίβεια λόγω υψηλής ταχύτητας μετάβασης ιόντων προς τον ανιχνευτή και δεν υπάρχει ανάγκη σάρωσης της ακτίνας ιόντων.
- Το φάσμα λαμβάνεται και με εξαιρετικά μικρές ποσότητες δείγματος (<10-18 moles στα πιο σύγχρονα όργανα).
- Το κόστος της μεθόδου είναι σχετικά χαμηλό.



**Φάσμα 4.10:** MALDI-TOF CoTPyP



Φάσμα 4.11: MALDI-TOF FeTPyP

### 4.3 Αποτελέσματα μετρήσεων

Οι πορφυρίνες που συντέθηκαν, στάλθηκαν στο ερευνητικό κέντρο Δημόκριτος στην Αθήνα με σκοπό την εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκιτών. Αναμένονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Βιβλιογραφία

- Lee, U. H., Azmi, R., Sinaga, S., Hwang, S., Eom, S. H., Kim, T. W., ... Jung, I. H. (2017). *Diphenyl-2-pyridylamine-Substituted Porphyrins as Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells*. *ChemSusChem*, 10(19), 3780–3787.
- Chen, S., Liu, P., Hua, Y., Li, Y., Kloo, L., Wang, X., ... Zhu, X. (2017). *Study of Arylamine Substituted Porphyrins as Hole Transporting Materials in High Performance Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Materials & Interfaces*
- Chiang, Y. H., Chou, H. H., Cheng, W. T., Li, Y. R., Yeh, C. Y., & Chen, P. (2018). *Porphyrin Dimers as Hole-Transporting Layers for High-Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells*. *ACS Energy Letters*, 3(7), 1620–1626. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00607>
- Chou, H., Chiang, Y., Li, M., Shen, P., Wei, H.-J., Mai, C.-L., ... Yeh, C.-Y. (2016). *Zinc Porphyrin–Ethynylaniline Conjugates as Novel Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 16.6%*. *ACS Energy Letters*, 1, 956–962.
- Li, B., Zheng, C., Liu, H., Zhu, J., Zhang, H., Gao, D., & Huang, W. (2016). *Large Planar  $\pi$ -Conjugated Porphyrin for Interfacial Engineering in p-i-n Perovskite Solar Cells*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(41), 27438–27443.
- Hiroto, S., Miyake, Y., & Shinokubo, H. (2017). *Synthesis and Functionalization of Porphyrins through Organometallic Methodologies*. *Chemical Reviews*, 117(4), 2910–3043.