

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ - ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

*«Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων διμερών
πορφυρινικών παραγώγων για χρήση σε
φωτονικά συστήματα»*

Ζερβάκη Γαλάτεια

Δεκέμβριος 2009

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στη σύνθεση και μελέτη μοριακών δομών που απορροφούν φως. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν και τα συστήματα που αποτελούνται από δύο πορφυρινικά παράγωγα, ενωμένα ή συνδεδεμένα μεταξύ τους, με ομάδες πλούσιες σε π-ηλεκτρονιακό νέφος στις μεσο- ή β- θέσεις υποκατάστασης. Λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, οι πορφυρινικές αυτές δομές αναμένεται να έχουν άμεσες εφαρμογές σε φωτονικά συστήματα, δηλαδή σε συστήματα που επωφελούνται την ενέργεια των φωτονίων, όπως σε μιμητικά συστήματα τεχνητής φωτοσύνθεσης, στη φωτοδυναμική θεραπεία (PDT) και σε φωτοβολταϊκά κελιά. Ιδιαίτερα στα φωτοβολταϊκά συστήματα, τα διμερή πορφυρινικά παράγωγα αποτελούν σπουδαίες υποψήφιες οργανικές χρωστικές, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοευαίσθητοποιητές, λόγω της έντονης απορρόφησης στην περιοχή του ορατού, λόγω της εξαιρετικής σταθερότητας αλλά και λόγω της εύκολης οξειδοαναγωγής τους.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δύο νέων διμερών πορφυρινικών παραγώγων, όπου τα δύο πορφυρινικά μονομερή είναι συζευγμένα στις μεσο-μεσο θέσεις, μέσω εστερικού δεσμού. Τα δύο αυτά νέα διμερή φέρουν ελεύθερη ομάδα πρόσδεσης, ώστε να υπάρχουν προοπτικές περαιτέρω τροποποιήσεων από αυτό το άκρο. Τα νέα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), μάζας (ESI-MS), φθορισμού και Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Από τα αποτελέσματα των παραπάνω μεθόδων, διαπιστώνεται η επιτυχής σύζευξη των πορφυρινικών μονομερών σε κάθε περίπτωση, καθώς και η ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των πορφυρινικών δακτυλίων, μέσω του εστερικού δεσμού. Επομένως, τα νέα διμερή πορφυρινικά παράγωγα που έχουν συντεθεί επιτυγχάνουν επαρκή μεταφορά φορτίου, οπότε μπορούν να βρουν πιθανή εφαρμογή σε φωτονικά συστήματα.

Λέξεις κλειδιά: διμερή πορφυρινικά παράγωγα, π-ηλεκτρονιακό νέφος, φωτοβολταϊκά συστήματα, οργανικές χρωστικές, διαπορφυρινική επικοινωνία, μεταφορά φορτίου.

ABSTRACT

In the past decade much effort has been devoted to the synthesis and studies of light harvesting molecular systems, comprising two porphyrin units bridged by well-defined π -conjugated spacers at the *meso*- or β -positions. Due to their unique properties, these conjugated systems are expected to have potential applications in photonics, such as mimic artificial photosynthesis systems, photodynamic therapy or photovoltaics. Especially in photovoltaics, these dimer porphyrin moieties act as great organic dyes, which can be used as sensitizers, due to their great stability and ability to absorb light strongly.

In the present study, novel dimer porphyrin moieties have been prepared, where porphyrin units are bridged at the *meso*- positions. These novel dimer moieties carry an anchoring group, in order to be capable for further modifications. All organic compounds were characterized using NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , COSY, HMBC and HMQC), UV-Vis, Fluorescence and Mass (ESI-MS) spectroscopies. Preliminary UV-Vis and fluorescence experiments showed an electronic communication between porphyrin monomers, making these novel porphyrin moieties promising compounds for charge transfer applications and photonics.

Key-words: dimer porphyrin moieties, well-defined π -conjugated spacers, photovoltaics, organic dyes, electronic communication, charge transfer

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Οι πορφυρίνες στη φύση	1
1.2 Εφαρμογές πορφυρινών	2
Βιβλιογραφία	4

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΙΑ

2.1 Γενικά χαρακτηριστικά πορφυρινών	7
2.2 Διμερή πορφυρινικά παράγωγα	12
2.3 Φωτοβολταϊκά συστήματα	27
i. Εισαγωγή.....	27
ii. Λειτουργία ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού.....	29
iii. Οργανικοί ευαίσθητοποιητές χρωστικής.....	32
Βιβλιογραφία	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	39
--------------------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ.....	42
4.1 Σύνθεση διμερούς πορφυρινικού παραγώγου με αιθερική γέφυρα σύζευξης.....	42
4.2 Σύνθεση διμερών πορφυρινικών παραγώγων με εστερική γέφυρα σύζευξης.....	45
Βιβλιογραφία.....	54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)	55
--	----

5.2 Φασματοσκοπία φθορισμού	59
5.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	63
5.4 Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.....	65
5.5 Συμπεράσματα	66
Βιβλιογραφία.....	67

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΤΑΣΗ.....	68
Βιβλιογραφία.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7.1 Σύνθεση του 5-μεσιτυλδιπυρρομεθανίου (1).....	71
7.2 Σύνθεση της 5,10,15-τριφαινυλο-20-(4-υδροξυ)φαινυλο πορφυρίνης (17).....	72
7.3 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10,20-δι(4-καρβοξυμεθυλο)φαινυλο πορφυρίνης (7).....	73
7.4 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10,20-δι(4-καρβοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (8).....	74
7.5 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10-(τετραφαινυλοπορφυρινο-4-ακετυλοφαινυλο)-20-(4-καρβοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (διμερές D2)..	75
7.6 Μετάλλωση διμερούς D2.....	76
7.7 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10,20-δι(4-μεθοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (2).....	77
7.8 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10,20-δι(4-υδροξυ)φαινυλο πορφυρίνης (4).....	78
7.9 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10-(4-μεθοξυ)φαινυλο-20-(αιθοξυ-2-βρομοαιθοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (5).....	80
7.10 Σύνθεση του διμερούς 6.....	81
7.11 Σύνθεση της 5,10,15-τριμεσιτυλο-20-(4-μεθοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (10).....	81
7.12 Σύνθεση της 5,10,15-τριμεσιτυλο-20-(4-υδροξυ)φαινυλο πορφυρίνης (15).....	82

7.13 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10-((5,10,15-τριμεσιτυλο-20-φαιτυλοπορφυρινο)-(4-ακετυλο)φαιτυλο)-20-(4-καρβοξυ)φαιτυλο πορφυρίνης (διμερές D1).....	83
7.14 Σύνθεση της 5,10,15-τριφαιτυλο-20-(4-μεθοξυ)φαιτυλο πορφυρίνης (16).....	84

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ.....	86
---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Οι πορφυρίνες στη φύση

Οι πορφυρίνες αποτελούν μία εξαιρετικά εκτενή ομάδα αρωματικών χημικών ενώσεων, έντονου κόκκινου (πορφυρού) χρώματος, στο οποίο οφείλουν και το όνομά τους. Η δομική τους βάση αποτελείται από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους, οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους μέσω μεθινικών γεφυρών σχηματίζοντας ένα τετραπυρρολικό δακτύλιο. Εξαιτίας του έντονου χρώματός τους και του γεγονότος ότι απαντώνται στα κύτταρα κάθε είδους ζωής του πλανήτη μας, τους έχει αποδοθεί το προσωνύμιο “Το Χρώμα της Ζωής”.¹

Η πρώτη εργαστηριακή τους σύνθεση πραγματοποιήθηκε από τον Γερμανό βιοχημικό Hans Fischer,² κατά τη σύνθεση της αιμίνης (το μη πρωτεϊνικό μέρος της αιμοσφαιρίνης, 1929). Παρά ταύτα, η ύπαρξη των πορφυρινών ήταν γνωστή αρκετά νωρίτερα, όταν ο G. Stokes³ είχε διαχωρίσει τη χλωροφύλλη στα συστατικά της (1864), που τότε ονόμαζε χλωροφύλλη *a* και *b*, αλλά τα τεχνικά μέσα της εποχής απαγόρευαν τη μοριακή ταυτοποίηση τους. Το 1930 ο Fischer συνθέτοντας και απομονώνοντας τόσο την αιμίνη, όσο και τη χλωροφύλλη και χαρακτηρίζοντας την εξαιρετική δομική τους ομοιότητα βραβεύτηκε από τη Σουηδική Ακαδημία με το Nobel Χημείας. Επεκτείνοντας τη μελέτη του, και σε πλήρη συμφωνία με τις παρατηρήσεις του συνεργάτη του Richard Willstätter,⁴ διαπιστώθηκε ότι, τόσο το χρώμα του αίματος, όσο και των φύλλων οφείλονται σε πορφυρινικούς δακτυλίους, που στη μία περίπτωση συναρμολογούνται με σίδηρο, ενώ στην περίπτωση της χλωροφύλλης, με μαγνήσιο.

Η διαπίστωση των Willstätter και Fischer, ότι ο πορφυρινικός σκελετός εντοπίζεται σε όλα τα βιολογικά συστήματα, αποτέλεσε σημείο αναφοράς για τη σύγχρονη επιστήμη. Με τη σύνθεση των κατάλληλων πορφυρινών κατέστη δυνατή η αποκωδικοποίηση πολλών περίπλοκων βιολογικών διεργασιών, σε *in vitro* μελέτες. Συγκεκριμένα, πορφυρίνες κατάλληλα σχεδιασμένης αρχιτεκτονικής, στις οποίες μεταβάλλονται επιλεκτικά ορισμένα δομικά τους χαρακτηριστικά, δρουν ως μιμητές του ενεργού κέντρου ορισμένων ενζύμων. Πληθώρα διαφορετικών μη επίπεδων

διαμορφώσεων του πορφυρινικού δακτυλίου, που εμπλέκεται σε διαδικασίες όπως η φωτοσύνθεση,⁵⁻⁷ η μεταφορά ηλεκτρονίων^{8,9} και η διαδικασία της αναπνοής¹⁰⁻¹³ έχουν προσδιοριστεί σε *in vitro* μελέτες, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες των τετραπυρρολικών δακτυλίων ρυθμίζονται από τις στερικές τους αλληλεπιδράσεις με τον πρωτεϊνικό σκελετό σε μία εσωτερική διεργασία ελεγχόμενου μετασχηματισμού.¹⁴ Σε πλήρη αναλογία, προϊόντα μετασχηματισμών τετραπυρρολικών δακτυλίων έχουν προσδιοριστεί επίσης, σε βιολογικές μελέτες αιμοπρωτεϊνών, όπως το κυτόχρωμα P_{450} και διάφορα άλλα κυτοχρώματα,¹⁵⁻¹⁷ κορρινών, όπως η βιταμίνη B_{12} και η F_{430} ,¹⁸⁻²¹ καθώς επίσης και υδροπορφυρινών²² στη νιτρική και θεική αναγωγή.²³⁻²⁵

1.2 Εφαρμογές πορφυρινών

Την τελευταία δεκαετία ερευνάται η χρηστικότητα των πορφυρινών και των μεταλλοπορφυρινών σαν δομικά συστατικά υλικών με προεπιλεγμένες ιδιότητες.²⁶ Τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά των ιδιοτήτων αυτών σχετίζονται με την μακροσκοπική τους φύση, δηλαδή μηχανικές ιδιότητες, με την επαγωγική τους υπόσταση, δηλαδή την αλληλεπίδρασή τους με ηλεκτρικά, μαγνητικά ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία ή τη χημική τους συμπεριφορά, δηλαδή την αλληλεπίδραση τους με άλλα χημικά μόρια. Έτσι με επιλεγμένη περιφερειακή υποκατάσταση ορισμένων πορφυρινών και μεταλλοπορφυρινών, προκύπτουν υγροί κρύσταλλοι²⁷⁻²⁹ ασυνήθιστης δομής, οι οποίοι προορίζονται για διάφορες οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές.³⁰⁻³¹ Ο υποκαταστάτης του δακτυλίου της πορφυρίνης δρα σαν βάση, από την οποία, με κατάλληλη μοριακή τροποποίηση μπορούν να προκύψουν οι επιθυμητές ιδιότητες, δηλαδή εξαιρετικά μεγάλες διπολικές ροπές,²⁹ πολωσιμότητες και υπερπολωσιμότητες.³²⁻³⁵ Επίσης, οι μη γραμμικές οπτικές τους ιδιότητες τις καθιστούν μοναδικές για τη μεταφορά ενέργειας με μοριακό έλεγχο και μόρια ξεχωριστής δυναμικής στο χώρο της οπτικής τηλεπικοινωνίας, της αποθήκευσης δεδομένων³¹ και της οπτικοηλεκτρονικής επεξεργασίας ψηφιακών σημάτων.³⁰ Επιπλέον, το π -αρωματικό σύστημα, τους προσδίδει εξαιρετική σταθερότητα, επεκτείνοντας περαιτέρω τις εφαρμογές τους, σε διαδικασίες φωτοϊονισμού και φωτοαγωγιμότητας, παρόμοιες με αυτές της φωτογένεσης (photogeneration) και της μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Τέλος, οι πορφυρίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαισθητοποιητές για τη φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου, καθώς πληρούν όλες τις απαραίτητες προϋποθέσεις. Το εκτεταμένο αρωματικό τους σύστημα οδηγεί στην ευρείας ζώνης απορρόφησή τους, στον έντονο φθορισμό τους και στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων κυτταροτοξικών παραγόντων που προσβάλλουν τα καρκινικά κύτταρα. Συγκεκριμένα, επάγουν εκλεκτικά την φωτοχημική απόπτωση των καρκινικών κυττάρων με την παραγωγή μοριακού οξυγόνου στη διεγερμένη του μορφή, το λεγόμενο singlet oxygen (1O_2).³⁶⁻³⁸ Επιπρόσθετα, εξαιτίας της συγγενείας τους με τα συστατικά του ανθρώπινου οργανισμού μπορούν να διαλυθούν εύκολα στον σωματικό ιστό και στη συνέχεια να μεταφερθούν εκλεκτικά στην περιοχή του όγκου. Επίσης, οι πορφυρίνες χρησιμοποιούνται ως φωτοευαισθητοποιητές στην φωτοδυναμική θεραπεία και της αρτηριοσκλήρωσης.³⁹ Η παραγωγή του κυτταροτοξικού singlet oxygen προσβάλλει τη λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας (LDL), που εναποτίθεται στους ιστούς και δημιουργεί την αθηρωματική πλάκα, και την καταστρέφει.⁴⁰

Οι προοπτικές όμως των πορφυρινών φαίνεται ότι διαρκώς διευρύνονται και σε άλλους τομείς διανοίγοντας καινούριους ορίζοντες τόσο σύνθεσης κατάλληλων προδρόμων πορφυρινικών συμπλόκων, όσο και εφαρμογών τους. Η πλέον πρόσφατη αναπτυσσόμενη κατεύθυνση αφορά στη σύνθεση μονομερών και διμερών πορφυρινικών παραγώγων, με άμεσες εφαρμογές σε φωτονικά συστήματα, και πιο συγκεκριμένα στα φωτοβολταϊκά κελιά.⁴¹ Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες που αναφέρθηκαν και παραπάνω, δηλαδή η απορρόφηση ευρείας ζώνης, ο έντονος φθορισμός και η μεγάλη σταθερότητα, που οφείλονται στο εκτεταμένο π-αρωματικό τους σύστημα, καθιστούν τις πορφυρίνες και τα παράγωγά τους κατάλληλες χρωστικές για άμεση εφαρμογή σε συστήματα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική.⁴²

Θα πρέπει να επισημανθεί, ότι η σύνθεση των προδρόμων πορφυρινών για την τελική παρασκευή των επιθυμητών μορίων αποτελεί μία εξαιρετικά επίπονη και μακροσκελή συνθετική πορεία, με σχετικά μικρές αποδόσεις τελικών προϊόντων. Το γεγονός αυτό καθιστά το εμπορικό κόστος των συγκεκριμένων ενώσεων ιδιαίτερα υψηλό και την ανάπτυξη σύντομων και αποδοτικών συνθετικών σχημάτων, ιδιαίτερα αναγκαία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. R. Battersby, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17*, 507.
2. H. Fischer, *Nobel Lecture* **1930**.
3. G. G. Stokes, *J. Chem. Soc.* **1864**, *17*, 304.
4. R. Robinson, *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society* **1953**, *8*, 609.
5. D. E. Tronrud, M. F. Schmid, B. W. Matthews, *J. Mol. Biol.* **1986**, *188*, 443.
6. E. Gudowska-Novak, M. D. Newton, J. Fajer, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5795.
7. S. M. Prince, M. Z. Papiz, A. A. Freer, G. McDermott, A. M. Hawthornwaite-Lawless, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *J. Mol. Biol.* **1997**, *268*, 412.
8. R. Lemberg, J. Barrett, *Cytochromes*, Academic Press, London and New York **1973**.
9. R. Lemberg, J. W. Legge, *Hematin Compounds and Bile Pigments*, Interscience, New York, **1949**.
10. R. Huber, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *187*, 283.
11. M. O. Senge, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1992**, *16*, 3.
12. J. Fajer, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 382.
13. J. C. Kendrew, R. E. Dickerson, B. E. Strandberg, R. G. Hart, D. R. Davies, D. C. Philipps, V. C. Shore, *Nature* **1960**, *185*, 422.
14. M. O. Senge, *The Porphyrin Handbook* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, CA, **1999**, Vol. 1, p. 239–347.
15. Y. Higuchi, M. Kusunoki, Y. Matsuura, N. Yasuoka, M. Kakudo, *J. Mol. Biol.* **1984**, *172*, 109.
16. G. R. Moore, G. W. Pettigrew, *Cytochromes c*. Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
17. M. E. P., Murphy, B. T. Nall, G. D. Brayer, *J. Mol. Biol.* **1992**, *227*, 160.
18. M. K. Geno, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1238.
19. L. Furenliid, M. W. Renner, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8987.
20. M. L. Ludwig, R. G. Matthews, *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, *66*, 269.
21. U. Ermler, W. Grabarse, S. Shima, M. Goubeaud, R. K. Thauer, *Science* **1997**, *278*, 1457.
22. C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, P. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1312.
23. B. R. Crane, L. M. Siegel, E. D. Getzoff, *Science* **1995**, *270*, 59.

24. P. A. Williams, V. Fülöp, E. F. Garman, N. F. W. Saunders, S. J. Ferguson, J. Hajdu, *Nature* **1997**, 389, 406.
25. D. Nurrizo, M.-C. Silvestrini, M. Mathieu, F. Cutruzzolà, D. Bourgeois, V. Fülöp, J. Hajdu, M. Brunori, M. Tegoni, C. Cambillau, *Structure* **1997**, 5, 1158.
26. K. S. Suslick, N. A. Rakow, M. E. Kosal, J-H. Chou, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 407.
27. J-H. Chou, M. E. Kosal, H. S. Nalwa, N. A. Rakow, K. S. Suslick, In *Porphyrin Handbook*, vol. 6. Kadish K, Smith K, Guillard R (eds). Academic Press: New York, **2000**, 43.
28. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, (eds). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol. 1–4, New York, **1992–1996**.
29. B. R. Patel, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11802.
30. C. Y. Liu, H. L. Pan, H. Tang, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7632.
31. C-Y. Liu, H. L. Pan, M. A. Fox, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1422.
32. K. S. Suslick, C. T. Chen, G. R. Meredith, L. T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6928.
33. A. Sen, P. C. Ray, P. K. Das, V. J. Krishnan, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19611.
34. L Karki, F. W. Vance, J. T. Hupp, S. M. LeCoers, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 20, 2606.
35. Z. Peng, Z. Bao, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6003.
36. J. MacDonald, T. J. Dougherty, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 105.
37. B. G. Maiya, "Photodynamic Therapy (PDT)", *RESONANCE*, **2000**
38. I. Sehgal, M. Sibrian-Vazquez, M. G. H. Vicente, *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 6014.
39. Y. You, S. L. Gibson, R. Hilf, S. R. Davies, A. R. Oseroff, I. Roy, T. Y. Ohulchanskyy, E. J. Bergey, M. R. Detty, *J. Med. Chem.* **2003**, 46, 3734.
40. H. E. De Vries, A. C. E. Moor, T. M.A.R. Dubbelman, T. J. C. Van Berkel, J. Kuiper, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* **1999**, 289, 528.
41. F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10720.

42. W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 1363.

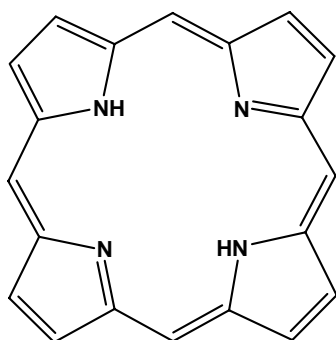
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΙΑ

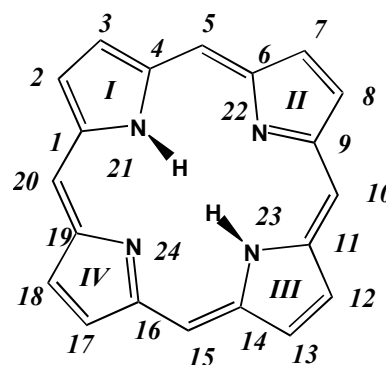
2.1 Γενικά χαρακτηριστικά πορφυρινών

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 (Σχήμα 2.1) σύμφωνα με την κατά Fisher^{1,2} ονοματολογία που αναπτύχθηκε τις δεκαετίες του '20 και '30.

Ωστόσο, το 1943 ο Corwin³ προσέδωσε στα συζυγή αυτά πυρρολικά συστήματα το όνομα «πορφυρίνες», το οποίο επικρατεί έως και σήμερα (Σχήμα 2.2).

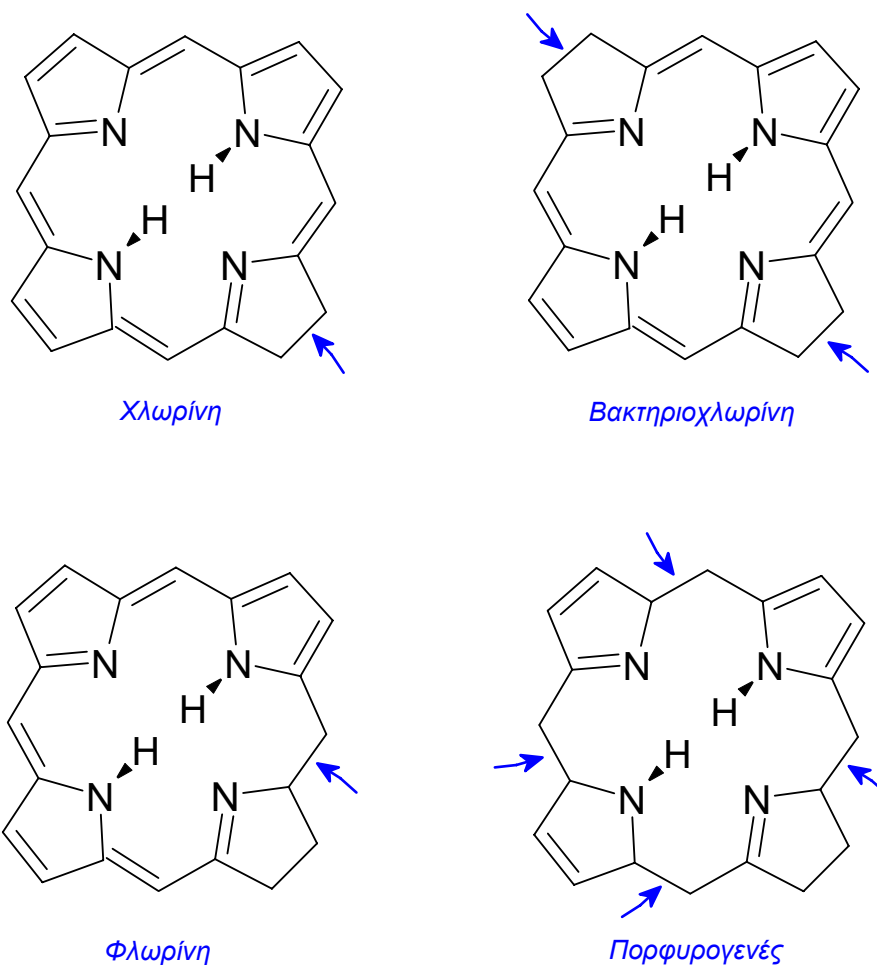


Σχήμα 2.1: Πορφίνη



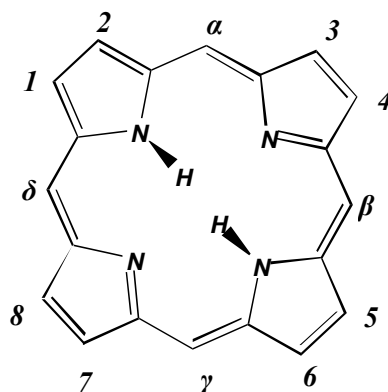
Σχήμα 2.2: Ο σκελετός της πορφυρίνης σύμφωνα με την αρίθμηση που καθιέρωσε ο Corwin.

Επιπλέον, η πορφυρίνη αποτελεί πρόδρομη ένωση πολλών παρεμφερών μακροκυκλικών ενώσεων, με πολλαπλές εφαρμογές, οι οποίες παράγονται με αναγωγή δεσμών, είτε στον ένα πυρρολικό δακτύλιο, είτε σε δύο απέναντι δακτυλίους, είτε στη μία ή και στις τέσσερις γέφυρες άνθρακα. Με τον τρόπο αυτό, προκύπτουν η χλωρίνη, η βακτηριοχλωρίνη, η φλωρίνη και το πορφυρογενές, αντίστοιχα, που αποτελούν τυπικά παραδείγματα μη πλήρως οξειδωμένων μακροκυκλικών δακτυλίων (Σχήμα 2.3).⁴



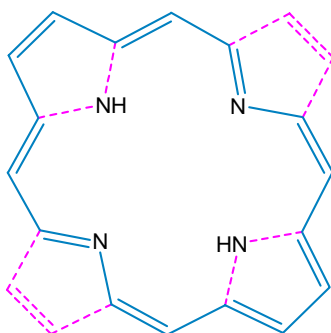
Σχήμα 2.3: Ανηγμένες μορφές της πορφίνης

Οι διάφορες πορφυρίνες που υπάρχουν, θεωρούνται σαν τυπικά παράγωγα της πορφίνης με αντικατάσταση των *exo*- υδρογόνων 1,2,...,8 ή των μεθινικών υδρογόνων α , β , γ και δ (Σχήμα 2.4). Οι πρώτες είναι γνωστές ως β -υποκατεστημένες πορφυρίνες π.χ. H_2OEP ενώ οι δεύτερες ως α - ή *meso*-υποκατεστημένες πορφυρίνες π.χ. H_2TPP .



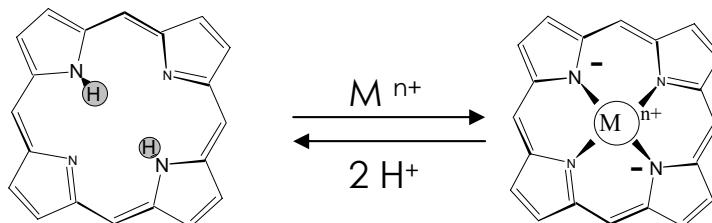
Σχήμα 2.4: Θέσεις υποκατάστασης του πορφυρινικού δακτυλίου

Οι πορφυρίνες είναι αρωματικές ενώσεις και υπακούουν στον κανόνα του Hückel ως προς την αρωματικότητα ($4n+2$). Συνολικά διαθέτουν 18 π ηλεκτρόνια τα οποία είναι απεντοπισμένα σε όλη την περιφέρεια του μακροκυκλικού συστήματος (Σχήμα 2.5). Επομένως οι πορφυρίνες αποτελούν μόρια με υψηλή συζυγία, γεγονός στο οποίο οφείλεται το έντονο πορφυρό χρώμα που διαθέτουν. Το χαρακτηριστικό πορφυρό χρώμα που έχουν είναι υπεύθυνο για το όνομά τους.



Σχήμα 2.5: Ο πορφυρινικός δακτύλιος υπακούει στον κανόνα των $4n + 2$ ηλεκτρονίων του Huckel, όπου οι δεσμοί του συζυγιακού πολυενίου φαίνονται με τη συνεχή μπλε χρώματος γραμμή

Οι πορφυρίνες όπως και όλα τα τετραπυρρολικά συστήματα⁵ είναι ακόρεστα τετραδραστικά μακροκυκλικά ligands τα οποία στην αποπρωτονιομένη μορφή τους μπορούν να δράσουν σαν υποκαταστάτες σε μεταλλικά ιόντα. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται μετάλλωση και γίνεται εύκολα με την αποχώρηση των δύο όξινων πρωτονίων που είναι συνδεδεμένα στα δύο από τα τέσσερα άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου (Σχήμα 2.6).



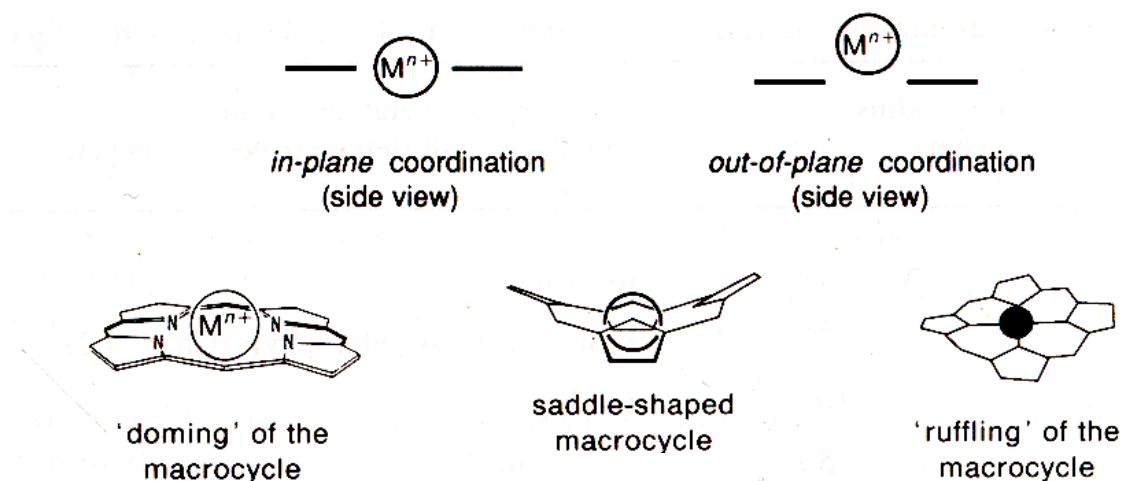
H: όξινα πρωτόνια τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν από μεταλλικά ιόντα.

Σχήμα 2.6: Αντίδραση μετάλλωσης πορφυρινών.

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

1) Η σταθερότητα του δακτυλίου σαν ένα σύστημα με δομή κεκλιμένη ή σχεδόν κεκλιμένη επιπεδότητα.⁶ 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 134–145pm και οι γωνίες από 107–126° (υπάρχει δηλαδή γωνία αναδίπλωσης μικρότερη από 10°). Σαν τετραδραστικοί χηλικοί υποκαταστάτες, που είναι, οι τετραπυρρολικοί δακτύλιοι, μπορούν και συναρμολάζονται έτσι ώστε να σταθεροποιούν «ασταθή» μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικά ιόντα με μη σύνηθες οξειδωτικές καταστάσεις.

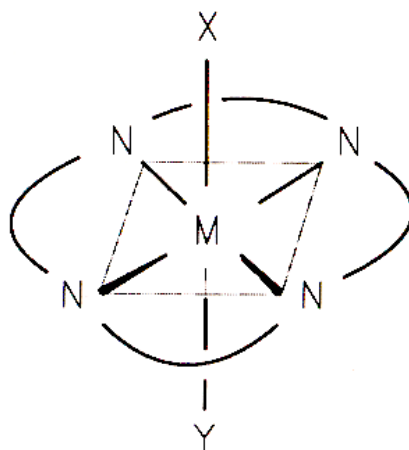
2) Τα μακροκυκλικά ligand είναι συνήθως αρκετά επιλεκτικά σε σχέση με το μέγεθος του συναρμολζόμενου ιόντος. Αυτό ισχύει και για τους πορφυρινικούς δακτυλίους ενώ τους προσδίδει και μια ιδιαίτερη σταθερότητα, λόγω της συζυγίας των διπλών δεσμών. Δομικές μελέτες και υπολογιστικά μοντέλα έδειξαν ότι σφαιρικά ιόντα με ακτίνα από 60–70 pm βρίσκονται ακριβώς στην κεντρική κοιλότητα των τετραπυρρολικών δακτυλίων (Σχήμα 2.7). 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.⁷⁻¹⁰



Σχήμα 2.7: Τοπικές γεωμετρικές διαμορφώσεις τετραπυρρολικών συμπλόκων.

3) Οι πορφυρίνες είναι τετραδραστικά ligand που προτιμούν μια σχεδόν επίπεδη διαμόρφωση, όταν συναρμολάζονται 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 (Σχήμα 2.8). 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.



Σχήμα 2.8: Αξονικές θέσεις X, Y, σε εξασυναρμοσμένο σύμπλοκο.

4) Οι πορφυρίνες όπως και τα περισσότερα ανάλογα τετραπυρρολικά συστήματα περιέχουν ένα εκτεταμένο π συζυγιακό σύστημα. Επιπλέον το γεγονός ότι υπακούουν στον κανόνα του Hückel ($18=4n+2$), από τον 16μελή εσωτερικό δακτύλιο (βλ. σχήμα 2.5), προσδίδει στους δακτυλίους αυτούς μια ιδιαίτερη σταθερότητα. Ακόμη λόγω της «ετεροατομικότητας» των δακτυλίων υπάρχει μια επιπλέον συνεισφορά στη θερμική τους σταθερότητα.¹¹ Επίσης, λόγω της εκτεταμένης συζυγίας τους, οι πορφυρίνες καθώς και τα σύμπλοκά τους απορροφούν ισχυρά στην ορατή περιοχή και χαρακτηρίζονται ως «χρωστικές της ζωής».

5) Είναι μόρια ικανά να «παίρνουν» και να «δίνουν» ηλεκτρόνια και έτσι οι διεργασίες της πρώτης οξειδωσης και της πρώτης αναγωγής γίνονται με μεγάλη ευκολία. Τα σχηματιζόμενα ανιόντα ή κατιόντα αντίστοιχα, είναι αρκετά σταθερά.

Οι δύο τελευταίες διεργασίες, δηλαδή η απορρόφηση του φωτός και η εύκολη οξειδοαναγωγή τους, καθιστά τα τετραπυρρολικά αυτά μόρια, ως τους πιο σπουδαίους ενεργειακούς μετατροπείς σε βιολογικά συστήματα, καθώς και ως δυνατούς υποψήφιους φωτοευαισθητοποιητές σε φωτονικά 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. Ακόμα, οι οργανικές χρωστικές που βρίσκουν εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά κελιά έχουν βασική προϋπόθεση την έντονη απορρόφηση φωτός καθώς και την δυνατότητα εύκολης πρόσληψης-απόδοσης ηλεκτρονιακού φορτίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η περιφερειακή υποκατάσταση που φέρουν τα πορφυρινικά παράγωγα, τους προσδίδει την ικανότητα πρόσληψης-απόδοσης ηλεκτρονιακού φορτίου. Με τον τρόπο αυτό, μπορεί να ρυθμιστεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των μη εντοπισμένων μοριακών τροχιακών του συμπλόκου και να τροποποιηθούν οι ιδιότητές του.¹²

2.2 Διμερή πορφυρινικά παράγωγα

Τα τελευταία χρόνια, πέρα από τις συνήθεις μονομερείς πορφυρίνες, εξαιρετικό ενδιαφέρον συγκεντρώνουν τα διμερή των συγκεκριμένων ενώσεων.¹³⁻²⁶ Συγκεκριμένα, μεγάλη προσπάθεια έχει αφιερωθεί στη σύνθεση και μελέτη μοριακών συστημάτων, αποτελούμενων από πορφυρινικές μονάδες ενωμένες ή συνδεμένες μεταξύ τους με ομάδες πλούσιες σε π-ηλεκτρονιακό νέφος, στις *meso*- ή *β*- θέσεις υποκατάστασης.¹³⁻¹⁶ Αυτά τα συζυγικά διμερή συστήματα αναμένεται να έχουν δυναμικές εφαρμογές σε μοριακούς αγωγούς και σε ηλεκτρονικές συσκευές, λόγω των μοναδικών οπτικών, φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Επίσης, στις αξιοσημείωτες ιδιότητές τους συμπεριλαμβάνονται η μικρή ενεργειακή διαφοροποίηση ανάμεσα στα HOMO-LUMO τροχιακά, το χαμηλό δυναμικό οξειδωσης, καθώς και η δύσκαμπτη δομή, βρίσκοντας έτσι χρήση σε συστήματα μεταφοράς φορτίου.¹⁶

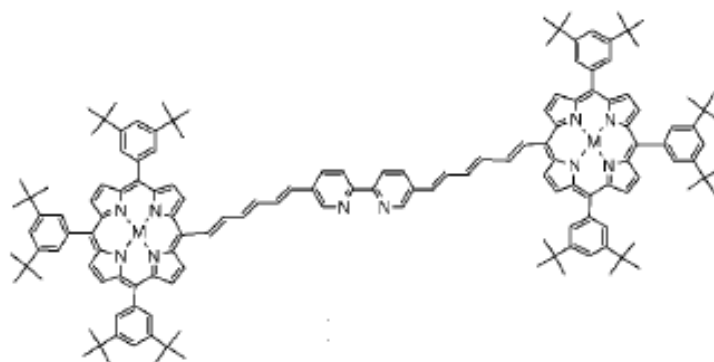
Στις ομοιοπολικά συνδεμένες πολυπορφυρινικές κατασκευές που διαθέτουν ιδιότητες απορρόφησης φωτός, ο σύνδεσμος εξυπηρετεί μηχανικό και ηλεκτρονιακό σκοπό. Ο μηχανικός σκοπός είναι να συγκρατεί τις πορφυρίνες σε σταθερή αρχιτεκτονική. Ο ηλεκτρονιακός σκοπός είναι να παρέχει αγωγό επικοινωνίας μεταξύ των πορφυρινών, βελτιώνοντας έτσι τον ρυθμό και την απόδοση μεταφοράς φορτίου διεγερμένης κατάστασης. Ο ρυθμός αυτής της μεταφοράς φορτίου δύναται να είναι πιο γρήγορος μέσω ομοιοπολικού δεσμού, παρά μέσω διαστήματος.

Ο ιδανικός σύνδεσμος για ομοιοπολική σύζευξη σε δι- ή ακόμα και πολυπορφυρινικά παράγωγα πρέπει να διαθέτει τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- ✓ Να αποδίδει το επιθυμητό προϊόν σε υψηλή απόδοση
- ✓ Η συνθετική πορεία του προϊόντος να πραγματοποιείται υπό ουδέτερες και ήπιες συνθήκες ώστε να μην απομεταλλώνονται τα μονομερή παράγωγα
- ✓ Να παρέχει κατευθυντική διοργάνωση, ώστε να υπάρχει έλλογη σύνθεση του διμερούς, από μονομερή που φέρουν μέταλλα σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις
- ✓ Να παρέχει επαρκή ηλεκτρονιακή επικοινωνία μέσω δεσμού μεταξύ των πορφυρινών
- ✓ Να μη συμμετέχει σε καμία επιβλαβή διαδικασία, που θα μπορούσε να καταστείλει την διεγερμένη κατάσταση
- ✓ Να παραμένει σταθερός σε συνθήκες οξείδωσης και αναγωγής.

Ως τώρα, τα *meso-meso* ομοιοπολικά ενωμένα διμερή πορφυρινικά παράγωγα που έχουν παρασκευαστεί, διαθέτουν ως «γέφυρα» σύζευξης ομάδες πλούσιες σε π-ηλεκτρονιακό νέφος, που φαίνεται να πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις. Οι διαφορετικοί σύνδεσμοι, λοιπόν, που έχουν χρησιμοποιηθεί παρουσιάζονται παρακάτω, δίνοντας έμφαση στη συνθετική πορεία που ακολουθείται, στις εφαρμογές που δύναται να έχουν τα εκάστοτε διμερή πορφυρινικά παράγωγα, αλλά και στο κατά πόσο προσφέρουν μεταφορά φορτίου μεταξύ των πορφυρινών. Για λόγους συντομίας, στις παρακάτω περιπτώσεις διμερών γίνεται επιλεγμένη αναφορά στις μελέτες μεταφοράς φορτίου. Οι μελέτες που αναφέρονται είναι αντιπροσωπευτικές για όλες τις περιπτώσεις.

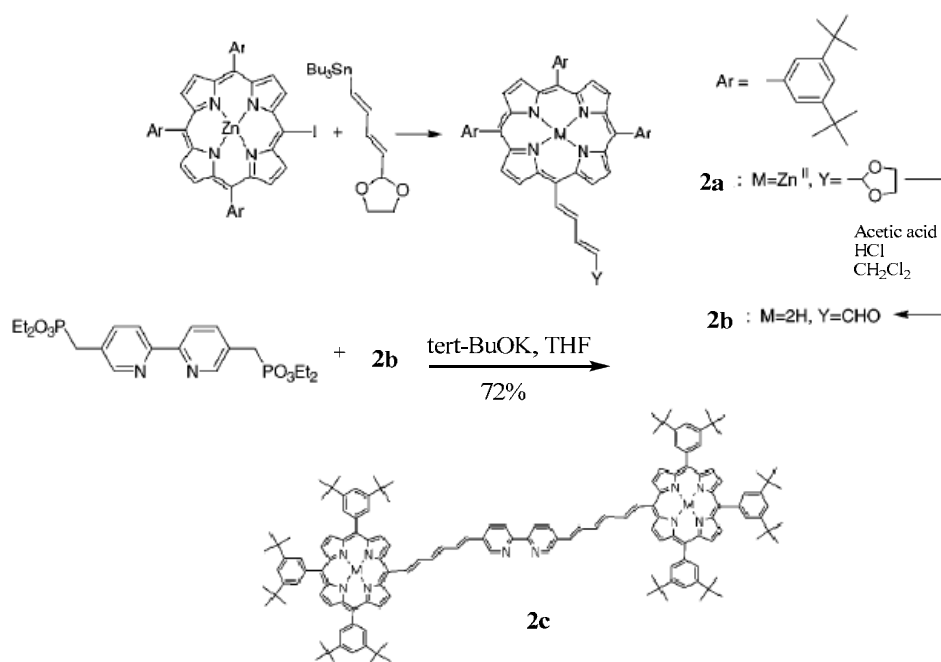
1) Πρόσφατα πραγματοποιήθηκε η σύνθεση *meso-meso* διμερούς πορφυρινικού παραγώγου με γέφυρα σύζευξης μια ομάδα κινόνης,¹³ όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9. Η παρουσία της κινόνης επιτρέπει την αντιστρεπτή εναλλαγή μεταξύ κινόνης και υδροκινόνης, η οποία ελέγχεται με ηλεκτροχημικές μεθόδους. Έτσι, η διαπορφυρινική αλληλεπίδραση δύναται να ανοίγει και να κλείνει ελεγχόμενα, δημιουργώντας ένα μοριακό διακόπτη.



Σχήμα 2.11: Διμερές συζευγμένο με πολυενικό παράγωγο διπυριδίνης

Με αντίδραση σύζευξης τύπου Stille, καταλυόμενη με παλλάδιο, μεταξύ της μεσο-υποκατεστημένης ιοδο-πορφυρίνης και της β-τριβουτυλοστανυλοπενταδιενυλο ακετάλης, παράγεται η υποκατεστημένη πορφυρίνη **2a**, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.12. Με ένυδρο οξικό οξύ επιτυγχάνεται απομετάλλωση του πορφυρινικού δακτυλίου και ταυτόχρονη αποπροστασία της αλδεϋδομάδας, δίνοντας το παράγωγο **2b**. Τέλος, το διφωσφονικό παράγωγο διπυριδίνης αποπρωτονιώνεται με τετραϋδροφουράνιο και με *tert*-BuOK παράγεται το επιθυμητό διμερές **2c**, μέσω μιας Wittig-Horner αντίδρασης, σε απόδοση 72%. Σημειωτέον, η απομετάλλωση της **2a** είναι σημαντική για να αποφευχθεί συναρμογή των φωσφονικών ομάδων στον ψευδάργυρο.

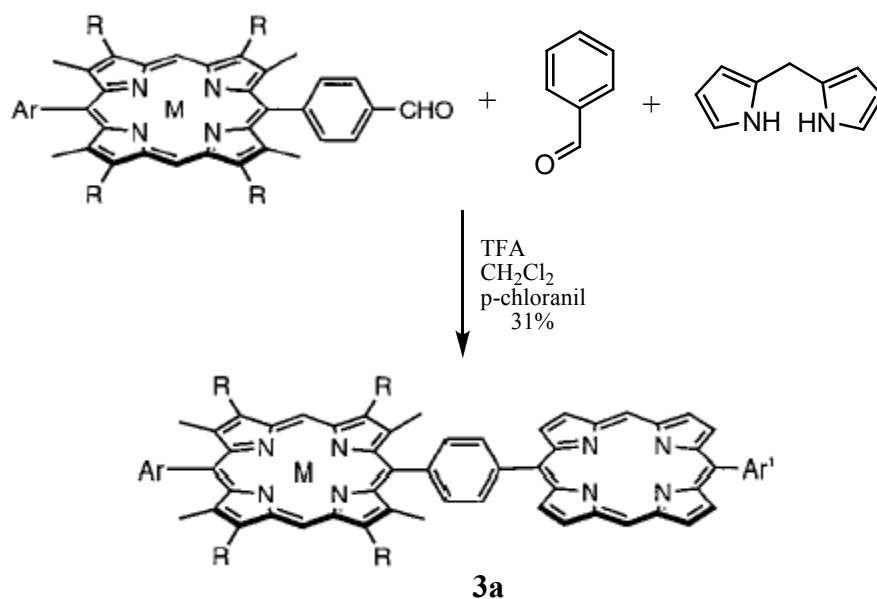
Η παραπάνω συνθετική προσέγγιση δίνει τη δυνατότητα παρασκευής ενός διμερούς πορφυρινικού παραγώγου, το οποίο με συναρμογή ενός μετάλλου μετάπτωσης στη διπυριδίνη της γέφυρας σύζευξης, βρίσκει άμεσες εφαρμογές σε συστήματα που αποθηκεύουν φως. Επίσης, διαπιστώνεται ηλεκτρονική επικοινωνία μεταξύ των πορφυρινικών δακτυλίων, από μελέτες απορρόφησης φωτός και φθορισμού.



Σχήμα 2.12: Συνθετική πορεία διμερούς με σύνδεσμο διπυριδίνης

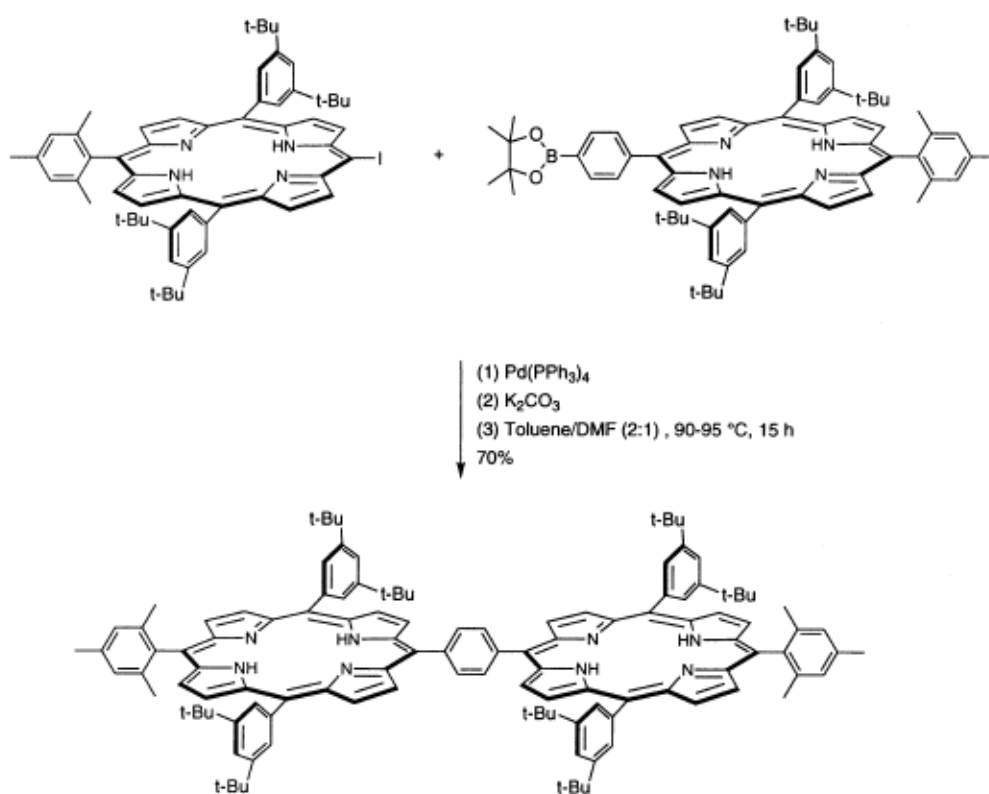
Ως σύνδεσμοι σε διμερή πορφυρινικά παράγωγα έχει χρησιμοποιηθεί και ένα σύνολο από ομάδες, οι οποίες αποτελούνται από κοινό μοτίβο, οι λεγόμενοι φαινολαιθινικοί σύνδεσμοι. Οι ομάδες αυτές αποτελούνται είτε από ένα φαινολικό δακτύλιο,¹⁸ ή από ένα ακετυλένιο ή βουταδιύνιο,²⁰ ή ακόμα και από συνδυασμό φαινολικού δακτυλίου με ακετυλένιο ή βουταδιύνιο.^{21,26}

3) Στην πρώτη περίπτωση,¹⁸ το διμερές πορφυρινικό παράγωγο **3a** συντίθεται με συμπύκνωση μεταξύ της *meso*-υποκατεστημένης φόρμυλο-πορφυρίνης, μιας βενζαλδεύδης και του 2,2-διπυρρομεθανίου, σε μία [2+2] κυκλοπροσθήκη MacDonald, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.13.



Σχήμα 2.13: Σύνθεση διμερούς με φαινολικό σύνδεσμο

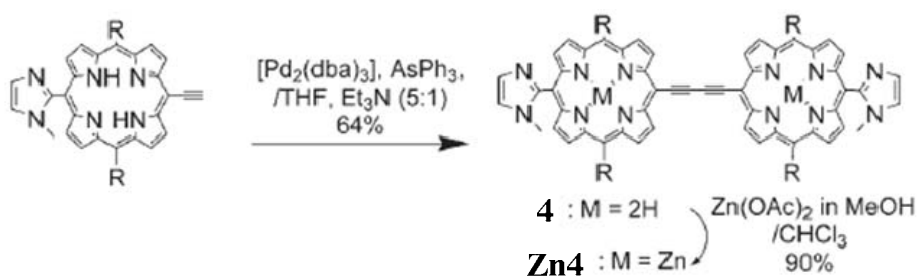
Επίσης, η φαινολομάδα μπορεί να εισαχθεί ως σύνδεσμος μεταξύ δύο πορφυρινικών μονομερών, μέσω αντίδρασης σύζευξης τύπου Suzuki, η οποία αποδίδει το εκάστοτε επιθυμητό διμερές κατά μεγαλύτερο ποσοστό, αλλά απαιτεί δραστικότερες συνθήκες συγκριτικά με άλλες αντιδράσεις σύζευξης (π.χ. Sonogashira).^{26b}



Σχήμα 2.14: Αντίδραση σύζευξης Suzuki

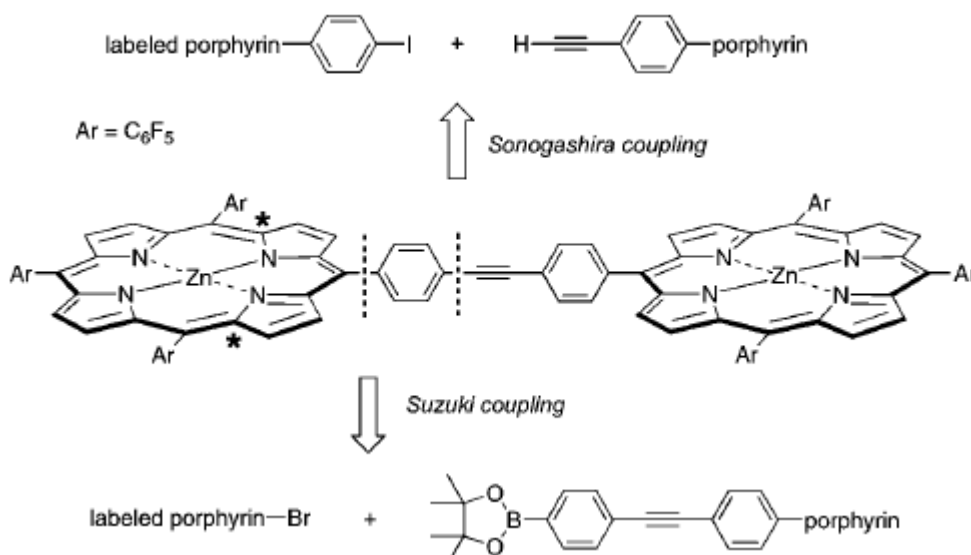
Η παραπάνω αντίδραση περιλαμβάνει τη σύζευξη μεταξύ μιας *meso*-ιοδοπορφυρίνης και μιας πορφυρίνης που φέρει ομάδα διοξαβορολανίου. Η ομάδα αυτή προκύπτει από προστασία της αντίστοιχης ομάδας βορονικού οξέος με πινακόλη σε ξηρό αιθέρα. Οι συνθήκες που απαιτούνται είναι πιο δραστικές από την προηγούμενη συνθετική πορεία (Σχήμα 2.13), γιατί απαιτούν θερμοκρασία 90-95 °C.

4) Στη δεύτερη περίπτωση,²⁰ η *meso*-υποκατεστημένη αιθυνοπορφυρίνη διμερίζεται σε μία αντίδραση σύζευξης Sonogashira, καταλυόμενη με παλλάδιο, δίνοντας σε απόδοση 64% το διμερές πορφυρινικό παράγωγο **4**, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.15.



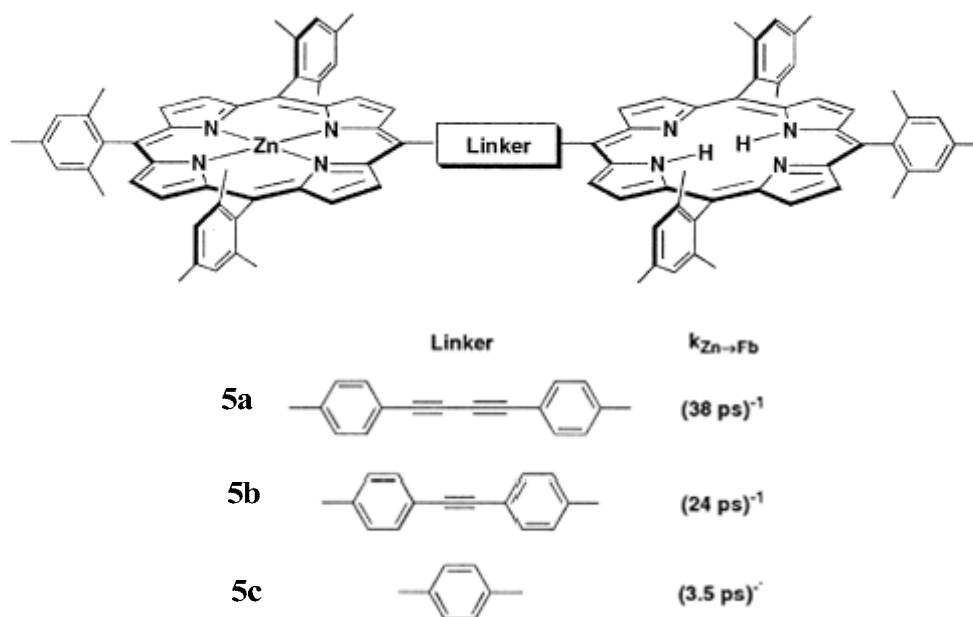
Σχήμα 2.15: Σύνθεση διμερούς με βουταδινικό δεσμό

5) Στην τρίτη περίπτωση, διμερή πορφυρινικά παράγωγα μπορούν να συντεθούν μέσω δύο διαφορετικών πορειών, τις αντιδράσεις σύζευξης Sonogashira και Suzuki.^{21,26}

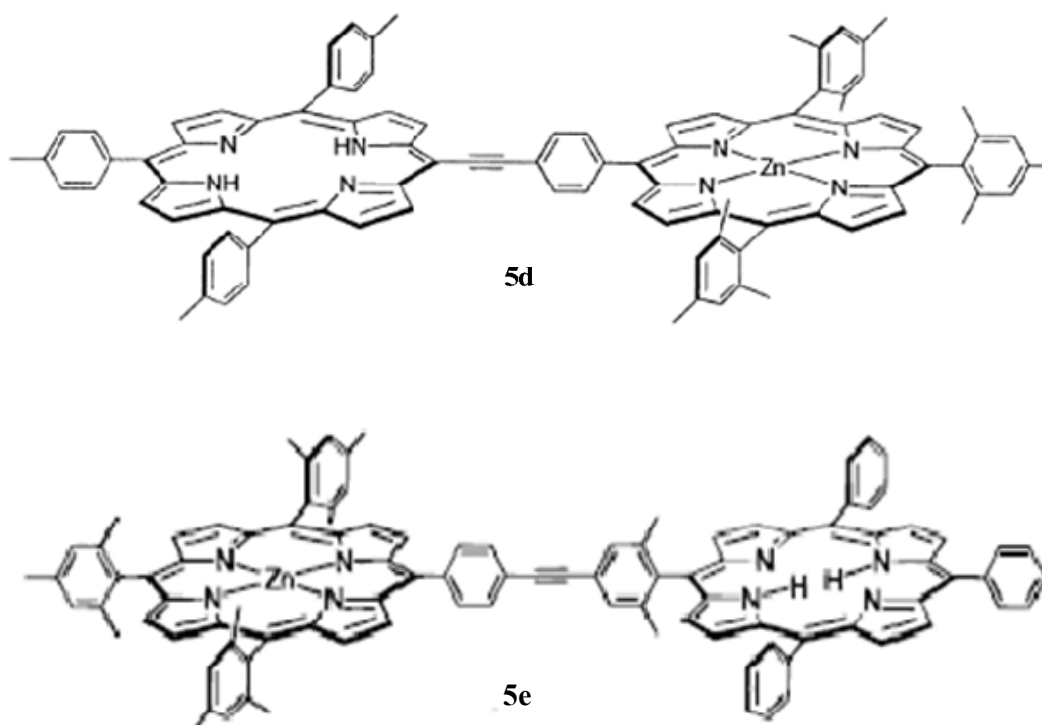


Σχήμα 2.16: Πιθανές συνθετικές πορείες παρασκευής διμερών με φαινυλαιθυνομάδες

Με αυτόν τον τρόπο συντίθενται τα διμερή πορφυρινικά παράγωγα των παρακάτω σχημάτων, χρησιμοποιώντας ως γέφυρες συνδυασμούς ομάδων φαινυλίου και ακετυλενίου.



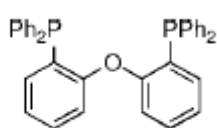
Σχήμα 2.17: Γέφυρες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως σύνδεσμοι



Σχήμα 2.18: Άλλα πορφυρινικά διμερή που έχουν συντεθεί

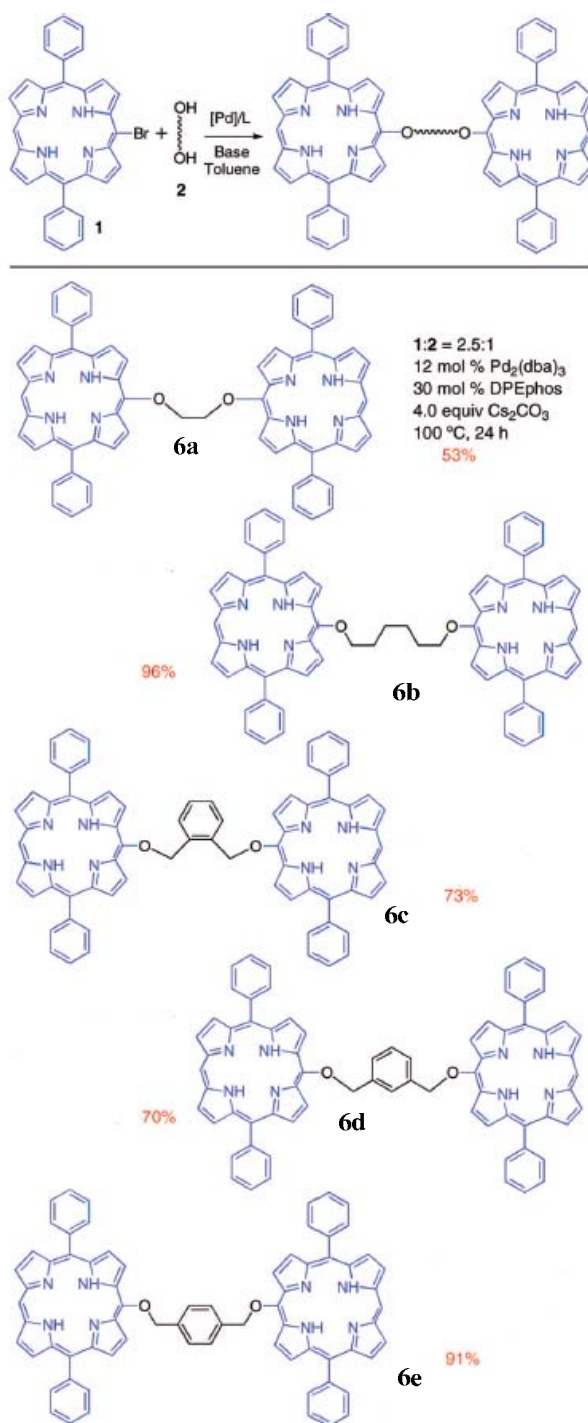
Ένα διαφορετικό σύνολο συνδέσμων που χρησιμοποιούνται ως γέφυρες σε *meso-meso* διμερή πορφυρινικά σύμπλοκα, συμπεριλαμβάνει ομάδες συζευγμένες μεταξύ πορφυρινικά μονομερή μέσω αιθερικών δεσμών. Τέτοιες γέφυρες μπορούν να εισαχθούν με δύο συνθετικές πορείες: είτε αντιδρώντας κάποια διόλη με μία *meso*-βρομο-υποκατεστημένη πορφυρίνη,²² ή αντιδρώντας κάποιο διβρωμίδιο με μία *meso*-υδροξυ-υποκατεστημένη πορφυρίνη.²³ Και στις δύο περιπτώσεις, λαμβάνονται διμερή πορφυρινικά σύμπλοκα ενωμένα μεταξύ τους μέσω C-O δεσμών:

6) Στην πρώτη περίπτωση, μία ποικιλία από διόλες αντιδρά με μία *meso*-υποκατεστημένη βρομοπορφυρίνη με καταλύτη παλλάδιο και παρουσία βάσης. Έτσι, μπορούν να προκύψουν ομογενή διπορφυρινικά σύμπλοκα, δηλαδή σύμπλοκα με ίδια πορφυρινικά μονομερή, αλλά και ετερογενή σύμπλοκα, που περιλαμβάνουν δηλαδή διαφορετικά πορφυρινικά μονομερή. Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι συνθετικές πορείες παρασκευής ομογενών αλλά και ετερογενών διμερών, που συνδέονται μέσω αιθερικών δεσμών. Η αντίδραση σύζευξης καταλύεται με σύμπλοκο παλλαδίου, αλλά για ενίσχυση της καταλυτικής δράσης χρησιμοποιείται ο δι-[2-

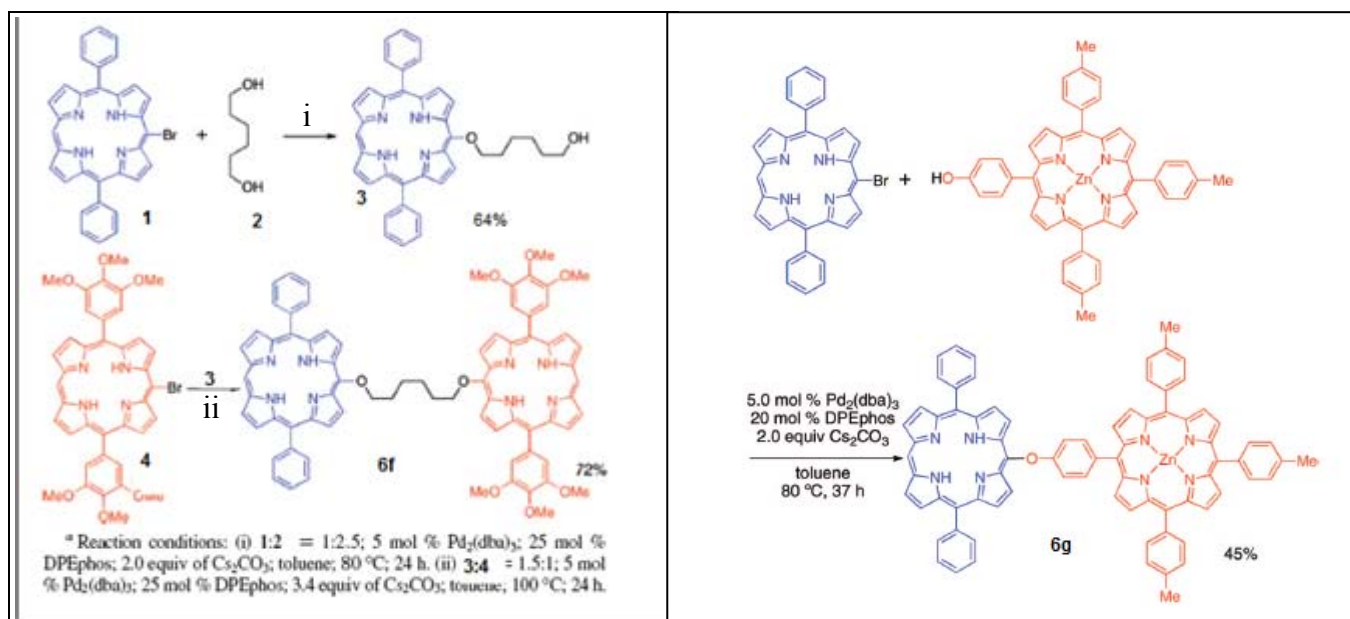


DPEphos

διφαινυλοφωσφινο)φαινυλο]αιθέρας (DPEphos). Στη διόλη που χρησιμοποιείται εκάστοτε, ανάμεσα στις υδροξυ-ομάδες παρεμβάλεται είτε κάποια ανθρακική αλυσίδα, ή κάποιο φαινύλιο, ή ακόμα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.20 για το **6g**, στην αντίδραση συμμετέχει *meso*-υποκατεστημένη υδροξυ-πορφυρίνη.

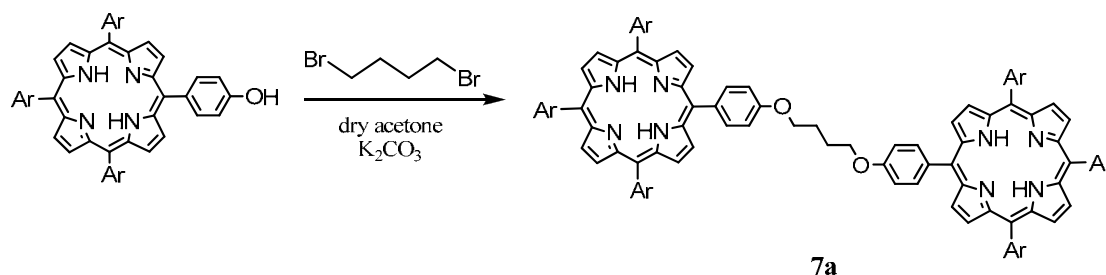


Σχήμα 2.19: Ομογενή διμερή, με αιθερική γέφυρα, που έχουν συντεθεί



Σχήμα 2.20: Ετερογενή διμερή, με αιθερική γέφυρα, που έχουν συντεθεί

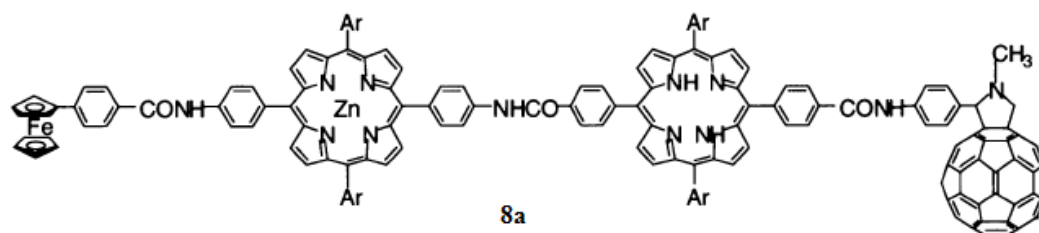
7) Στη δεύτερη περίπτωση,²³ το υδροξύ-άκρο προέρχεται από κάποιο πορφυρινικό μονομερές, το οποίο συζευγνύεται με κάποιο διβρωμίδιο αλκυλίου.



Σχήμα 2.21: Σύνθεση διμερούς με αιθερική γέφυρα

8) Ακόμα, έχουν παρασκευαστεί διμερή που συνδέονται μέσω πεπτιδικού (αλλιώς αμιδικού) δεσμού,²⁴ δηλαδή δεσμού μεταξύ μιας ομάδας αμίνης με μια ομάδα καρβοξυλίου. Η ομάδα καρβοξυλίου μετατρέπεται στο αντίστοιχο ακυλοχλωρίδιο με επεξεργασία με SOCl₂, παρουσία πυριδίνης. Έπειτα, με μια αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ του ακυλοχλωριδίου και της αμίνης, δημιουργείται πεπτιδικός δεσμός.

Στο παρακάτω σχήμα, παριστάνεται ένα υβριδικό παράγωγο που αποτελείται από διμερές πορφυρινικό προϊόν, όπου τα μονομερή ενώνονται μέσω πεπτιδικού δεσμού. Πιο συγκεκριμένα, το ένα πορφυρινικό μονομερές φέρει το καρβοξυλικό άκρο και το άλλο μονομερές φέρει την ομάδα της αμίνης. Επίσης, το υβριδικό

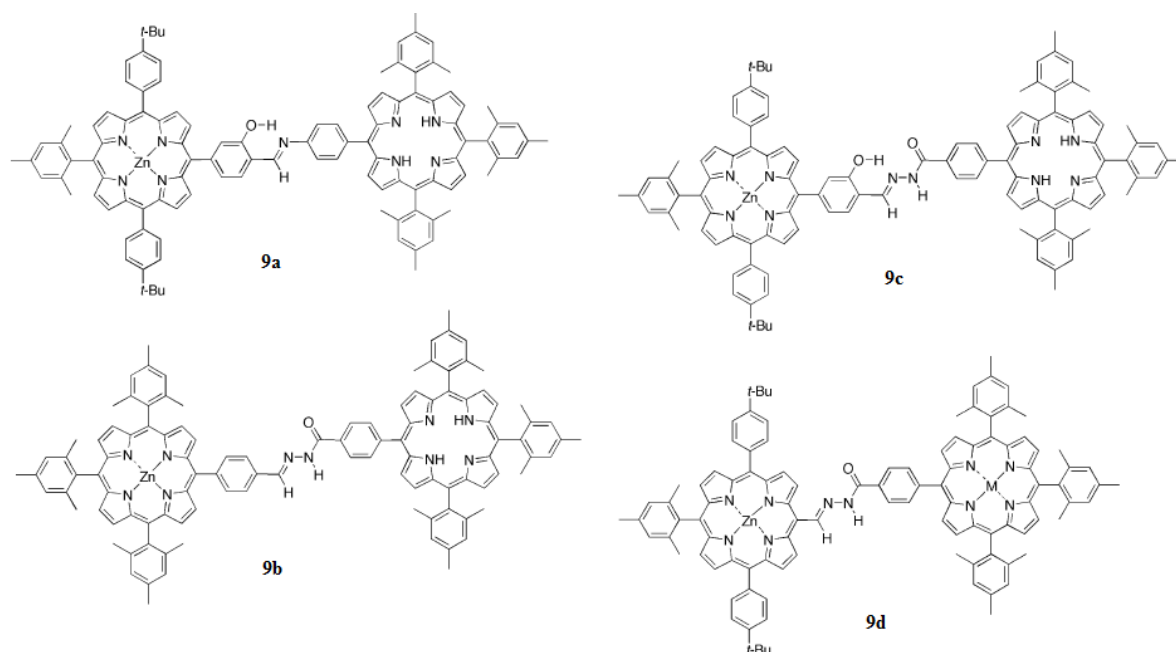


Σχήμα 2.22: Υβριδικό παράγωγο που περιλαμβάνει πορφυρινικό διμερές, συνδεδεμένο μέσω πεπτιδικού δεσμού

παράγωγο φέρει μία ομάδα φερροκενίου καθώς και μία μονάδα φουλλερενίου C₆₀.

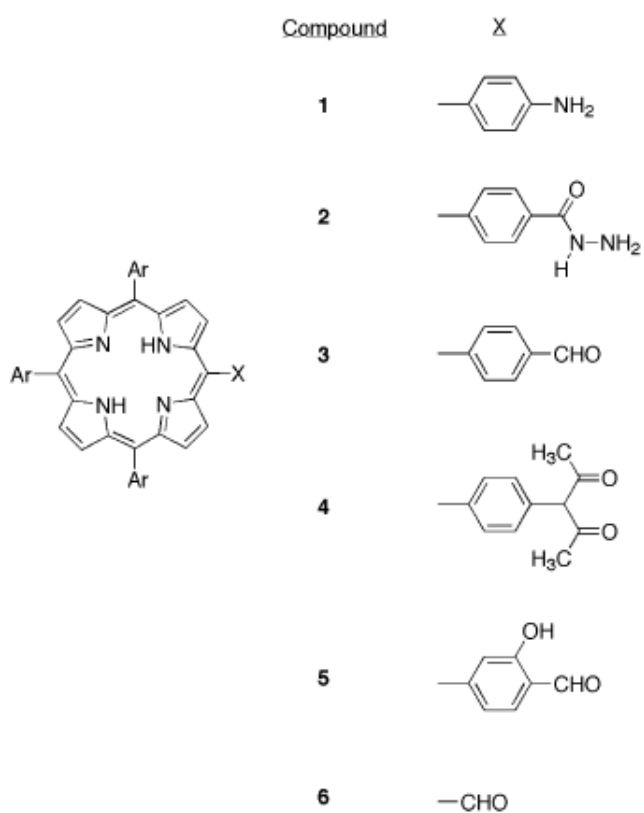
Το συγκεκριμένο υβριδικό παράγωγο βρίσκει εφαρμογές σε συστήματα που απορροφούν φως, καθώς το φερροκένιο λειτουργεί ως σπουδαίος δότης ηλεκτρονίων και το φουλλερένιο ως δέκτης ηλεκτρονίων. Από μελέτες φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance, EPR), time-resolved (συναρτήσεως χρόνου) φασματοσκοπίας απορρόφησης και από μετρήσεις φθορισμού, έχουν ερευνηθεί τα δυναμικά μεταφοράς φορτίου του υβριδικού αυτού παραγώγου και τα ενεργειακά επίπεδα των διεγερμένων καταστάσεων. Έτσι, έχει διαπιστωθεί ότι, λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου από το φερροκένιο στο μεταλλωμένο με Zn²⁺ μονομερές, από κει στο ελεύθερο μονομερές και τέλος στο C₆₀.

9) Επιπροσθέτως, έχουν παρασκευαστεί διμερή με συνδέσμους που περιλαμβάνουν ιμινομάδες.²⁵ Γενικά οι ιμίνες προκύπτουν από πυρηνόφιλη προσθήκη μιας πρωτοταγούς αμίνης σε αλδεύδη ή κετόνη. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τέτοια διμερή που έχουν παρασκευαστεί, τα οποία ενώνονται μέσω γέφυρας ιμίνης.



Σχήμα 2.23: Διμερή που έχουν παρασκευαστεί με γέφυρα μίνης

Για το σκοπό αυτών των συνθέσεων, παρασκευάστηκαν πορφυρινικά μονομερή, μεσο-υποκατεστημένα με τις ομάδες που φαίνονται στο σχήμα 2.24.



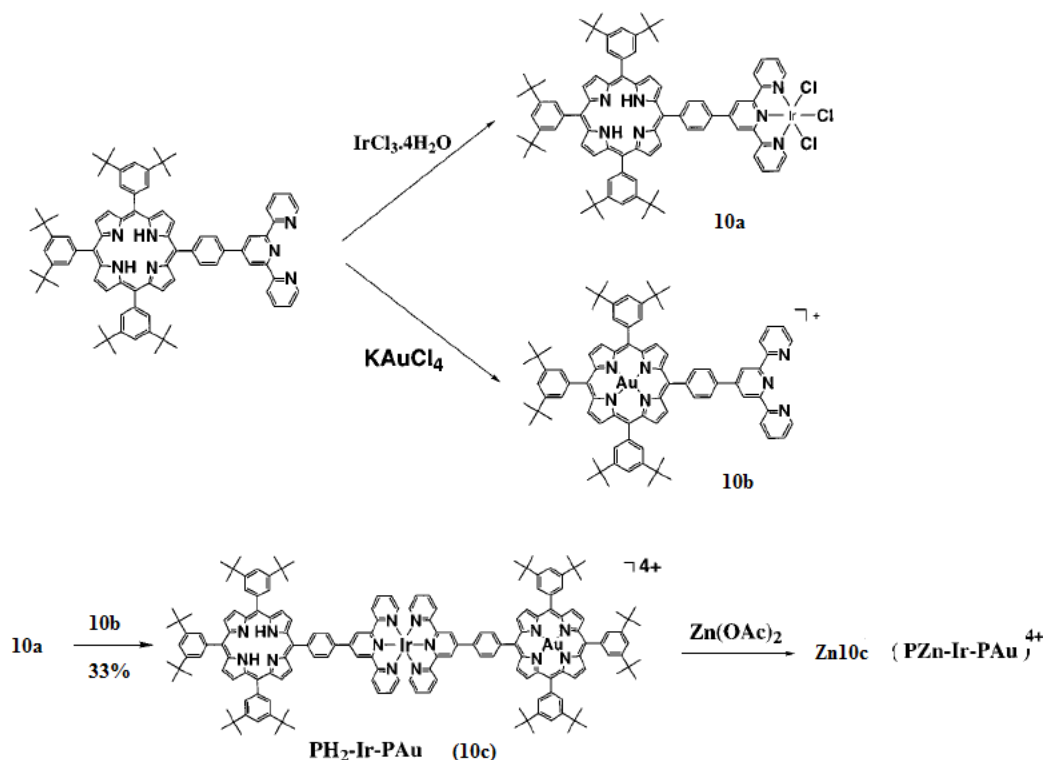
Σχήμα 2.24: Πρόδρομες πορφυρίνες για τη σύνθεση διμερών

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, η ένωση **1** (αμίνη) συμπυκνώνεται με την ένωση **5** (αλδεΐδη), παρουσία του καταλύτη $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ σε THF, δίνοντας το διμερές παράγωγο **9a** (Σχήμα 2.23) σε απόδοση 38%. Αναλόγως συντίθενται και τα υπόλοιπα διμερή (**9b-9d**). Τα διμερή αυτά παράγωγα προσφέρουν επαρκή μεταφορά φορτίου διεγερμένης κατάστασης, διατηρώντας τις διαπορφυρινικές ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις.

Από μελέτες κυκλικής βολταμετρίας, απορρόφησης και φθορισμού των διεγερμένων καταστάσεων, διαπιστώθηκε ότι τα παραπάνω διμερή προσφέρουν επαρκή μεταφορά φορτίου, από το μεταλλωμένο με Zn^{2+} μονομερές προς το ελεύθερο μονομερές.

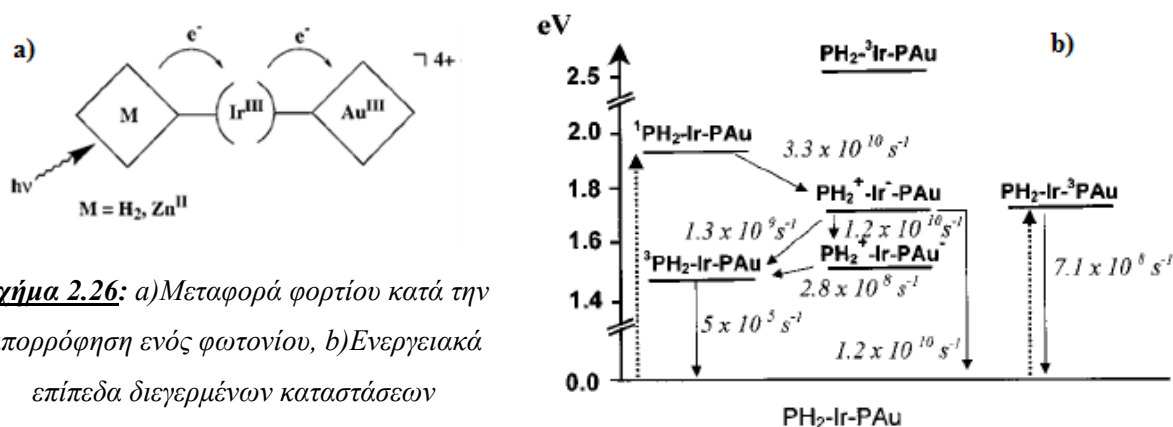
10) Τέλος, πορφυρινικά μονομερή έχουν συνδεθεί μέσω δι- ή τριπυριδινικών συμπλόκων μετάλλων.²⁷ Στο παρακάτω σχήμα, παρουσιάζεται η συνθετική πορεία ενός διμερούς πορφυρινικού παραγώγου, με γέφυρα σύζευξης ένα σύμπλοκο ιριδίου(III). Επίσης τα δύο πορφυρινικά μονομερή είναι μεταλλωμένα με διαφορετικό μέταλλο, το ένα με Zn και το άλλο με Au.

Η ύπαρξη στο σύμπλοκο δύο μετάλλων στις υψηλές οξειδωτικές τους βαθμίδες (Ir^{3+} , Au^{3+}) καθιστά τα μονομερή που τα περιέχουν σπουδαίους δέκτες ηλεκτρονίων, ενώ ως δότης ηλεκτρονίων λειτουργεί η ελεύθερη βάση, δηλαδή το μονομερές που δεν έχει μεταλλωθεί, ή το ίδιο μονομερές μεταλλωμένο με Zn^{2+} .



Σχήμα 2.25: Σύνθεση διμερούς με σύμπλοκο ιριδίου(III)

Από μελέτες time-resolved (συναρτήσε χρόνου) φθορισμού και απορρόφησης του διμερούς **10c**, διαπιστώνονται τα ενεργειακά επίπεδα των διεγερμένων καταστάσεων, καθώς και η διαδικασία μεταφοράς φορτίου, αφού εισαχθεί ένα φωτόνιο, η οποία παριστάνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.26: a) Μεταφορά φορτίου κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου, b) Ενεργειακά επίπεδα διεγερμένων καταστάσεων

Όλα τα παραπάνω διμερή πορφυρινικά παράγωγα έχουν συντεθεί για να συμμετάσχουν στην παρασκευή πιο πολύπλοκων κατασκευών που απορροφούν φως,

με απώτερο σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε φωτονικά συστήματα. Παράδειγμα φωτονικού συστήματος αποτελούν τα φωτοβολταϊκά κελιά, όπου η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική, διαδικασία που βρίσκει στις μέρες μας ισχύουσα σημασία. Παρακάτω γίνεται μια εισαγωγή στη λειτουργία των φωτοβολταϊκών συστημάτων, καθώς αναφέρονται και ουσίες που ήδη χρησιμοποιούνται στον τομέα αυτόν.

2.3 Φωτοβολταϊκά συστήματα

i. Εισαγωγή

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα αποτελούν μία από τις εφαρμογές των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με τεράστιο ενδιαφέρον στην Ελλάδα. Τα φωτοβολταϊκά κελιά (μια ημιαγώγιμη διάταξη που μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρισμό) είναι μια τεχνολογία που λόγω της περιβαλλοντολογικής ευαισθησίας αλλά και λόγω του, πάντα επίκαιρου, ενεργειακού προβλήματος, έχει συγκεντρώσει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο παρατηρήθηκε πρώτα από τον Γάλλο φυσικό Α. Μπεκερέλ το 1839, ενώ το πρώτο ηλιακό κελί, με απόδοση 1%, παρασκευάστηκε αρκετές δεκαετίες αργότερα, το 1883, όταν ο ημιαγωγός Se καλύφθηκε από λεπτό στρώμα χρυσού που είχε τον ρόλο του ηλεκτροδίου από τον Κ. Φριτς. Το ηλιακό κελί με την σημερινή μορφή του αναπτύχθηκε το 1946 και έχει βρει εφαρμογές μεταξύ άλλων και σε διαστημικά προγράμματα.

Τα φωτοβολταϊκά κελιά ουσιαστικά απαρτίζονται μέχρι και σήμερα σχεδόν αποκλειστικά από ανόργανους ημιαγωγούς και η έρευνα επάνω στην βελτιστοποίηση τους συνεχίζεται ακόμα. Η έρευνα για καλύτερες αποδόσεις, όμως, εκτείνεται και στην ανακάλυψη και χρήση νέων υλικών για ηλιακά κελιά.

Οι φωτοβολταϊκές συσκευές μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις γενιές. Στην πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών ανήκουν οι συσκευές μονοκρυστάλλου που αποτελούνται από πυρίτιο. Αυτές οι συσκευές είναι εμπορικά διαθέσιμες και μπορούν να αποδώσουν ενέργεια κατά 15%. Το μειονέκτημα, όμως, που έχουν είναι το υψηλό κόστος κατασκευής και εγκατάστασης.

Η δεύτερη γενιά φωτοβολταϊκών συσκευών περιλαμβάνει λεπτά υμένα πολυκρυσταλλικών ημιαγωγών Χαλκού, Ινδίου, Γαλλίου και Σεληνίου, τα

λεγόμενα CuInGaSe_2 (CIGS), λεπτά υμένια Τελλουριούχου Καδμίου (CdTe), CIS (Χαλκός, Ίνδιο, Σελήνιο) και GaAs (Γάλλιο-Αρσενικό). Η χρήση των ανόργανων αυτών ημιαγωγών κοστολογείται εκπληκτικά χαμηλότερα, όμως η αποδοτικότητά τους σε ηλεκτρική ενέργεια είναι μικρή. Έτσι, για να είναι η χρήση τους πρακτικά βιώσιμη, πρέπει να βελτιωθεί η απόδοσή τους.

Η τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών συσκευών, η οποία αναπτύσσεται στις μέρες μας, δύναται να αποδίδει ηλεκτρική ενέργεια σε υψηλά ποσοστά, καθώς επίσης η χρήση αυτών των συσκευών είναι οικονομικά βιώσιμη. Περιλαμβάνει νανοδομημένους ημιαγωγούς, οργανικά-ανόργανα υβριδικά σύμπλοκα, οργανικές χρωστικές καθώς και οργανικά/πολυμερικά μόρια. Οι οργανικές αυτές φωτοβολταϊκές συσκευές βρίσκονται σε εμβρυακό στάδιο, αλλά προβλέπεται, και βρίσκεται ήδη σε εξέλιξη, η ανάπτυξη και η βελτίωσή τους.

Κύριες κινητήριες δυνάμεις για την ανάπτυξη των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι α) η αναμενόμενη μείωση του κόστους καθώς η κατασκευή των ανόργανων φωτοβολταϊκών διατάξεων απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες ($400 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$), συνθήκες υψηλού κενού, και χρήση λιθογραφικών τεχνικών β) η προοπτική για μεγαλύτερες αποδόσεις, καθώς τα ανόργανα φωτοβολταϊκά βρίσκονται πάρα πολύ κοντά στο θεωρητικό μέγιστο ενεργειακής μετατροπής που μπορούν να επιτύχουν και γ) το γεγονός ότι πρόκειται για συνθετικά υλικά και όχι για κάποιο ορυκτό, με άμεσο αποτέλεσμα την δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων ανάλογα με τις ανάγκες της αγοράς. Την τεχνολογία των οργανικών διατάξεων ανταγωνίζονται πρόσφατες ανακαλύψεις, όπως η δυνατότητα να εναποτίθεται πυρίτιο από διάλυμα (μάλιστα μπορεί να γίνει χρήση τεχνικών όπως απόθεσης με περιστροφή και “inkjet printing”) με εξαιρετικά αποτελέσματα για μια νέα και αναπτυσσομένη τεχνική.

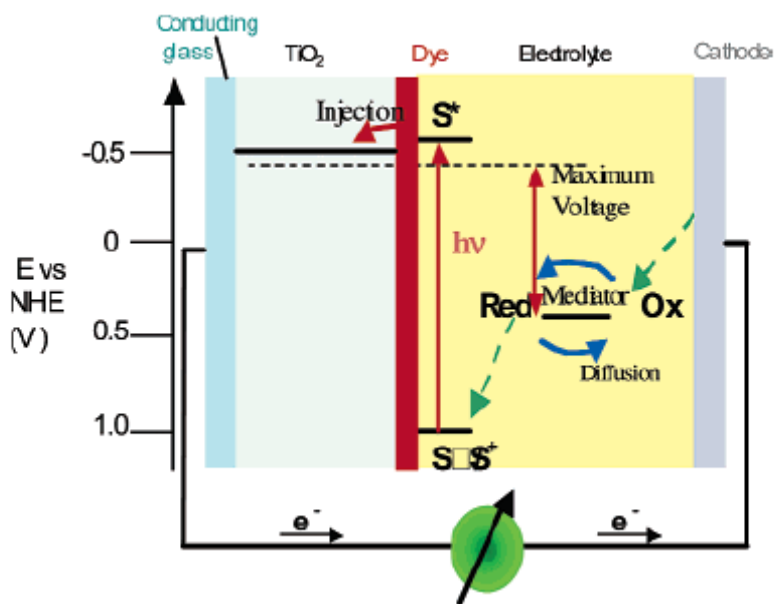
Τα τελευταία χρόνια, διευθετημένες διατάξεις νανοδομημένων ημιαγωγών με μικρό ενεργειακό χάσμα, οι λεγόμενες κβαντικές κουκίδες (quantum dots), θεωρούνται επίσης κατάλληλα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας ορατού φωτός, αν χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά. Συχνά, η χρήση νανοσωματιδίων αποδίδει ελάχιστο ρεύμα, επειδή ο γρήγορος επανασυνδυασμός του φορτίου περιορίζει την αναγέννηση ρεύματος. Όμως, χρησιμοποιώντας σύνθετους ημιαγωγούς υπάρχει πιθανή βελτίωση της αποδοτικότητας του διαχωρισμού φορτίου μέσω της αποκατάστασης φορτίου. Χημικά ή ηλεκτροχημικά εναποθετημένα νανοκρύσταλλα CdS και CdSe είναι

ικανά να εισάγουν ηλεκτρόνια σε υλικά με ευρύτερο ενεργειακό χάσμα, όπως είναι τα TiO_2 , SnO_2 και ZnO , παράγοντας ρεύμα υπό ακτινοβολήση ορατού φωτός. Επίσης, η ιδιότητα κβάντωσης του μεγέθους επιτρέπει τη ρύθμιση της ορατής ανταπόκρισης και ποικίλει τις ενεργειακές αποστάσεις, ώστε να προσαρμοστεί η διανυσματική μεταφορά φορτίου διαμέσου υλικών με διαφορετικό μέγεθος. Παρόλα αυτά, λίγες μελέτες έχουν αναφερθεί στη χρήση ημιαγωγικών κβαντικών κουκίδων σε οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά.²⁸

ii. Λειτουργία ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού

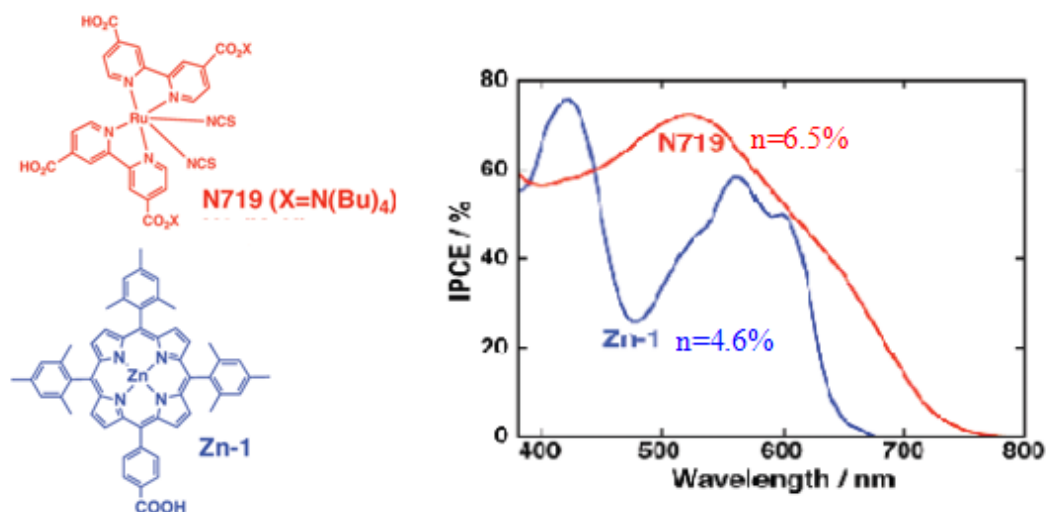
Η αρχή λειτουργίας μιας φωτοβολταϊκής διάταξης προϋποθέτει της ύπαρξη ενός μεσοσκοπικού υμενίου οξειδίου κάποιου ημιαγωγού, το οποίο έχει έρθει σε επαφή με οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη. Συνήθως, υλικά που επιλέγονται να χρησιμοποιηθούν ως ημιαγωγοί έχουν ευρύ ενεργειακό χάσμα, όπως είναι το TiO_2 , το SiO_2 , το ZnO , το Nb_2O_5 . Επίσης, ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται συνήθως είναι ένας οργανικός διαλύτης που φέρει οξειδοαναγωγικό ζεύγος, όπως το ζεύγος I_3^-/I^- . Το υμένιο του ημιαγωγού είναι επιστρωμένο πάνω σε επιφάνεια από γυαλί ή εύκαμπτο πλαστικό, επικαλυμμένο με διαυγές αγωγίμο στρώμα, το οποίο λειτουργεί σαν ηλεκτρόδιο ανόδου οπτικά διαπερατό (optical transparent electrode, OTE). Η επιφάνεια αυτή καθώς και μία δεύτερη, που λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο καθόδου, είναι σε επαφή με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

Ακόμα, το υμένιο του ημιαγωγού έχει επικαλυφθεί με ένα λεπτό στρώμα της οργανικής χρωστικής, που λειτουργεί ως ευαισθητοποιητής. Με φωτοδιέγερση της χρωστικής, ένα ηλεκτρόνιο εισάγεται από τη χρωστική στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και από κει στο ηλεκτρόδιο ανόδου. Όταν το ηλεκτρόνιο φτάσει στην κάθοδο, πραγματοποιείται οξειδοαναγωγή του ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα, το ιόν τριωδιδίου ανάγεται σε ιόν ιωδιδίου και το τελευταίο αμέσως οξειδώνεται σε ιόν τριωδιδίου. Κατά την οξείδωση, το ηλεκτρόνιο που ελευθερώνεται προσλαμβάνεται από την οξειδωμένη χρωστική, η οποία αναπαράγεται. Όλα τα παραπάνω, φαίνονται παραστατικά στο παρακάτω σχήμα.²⁹



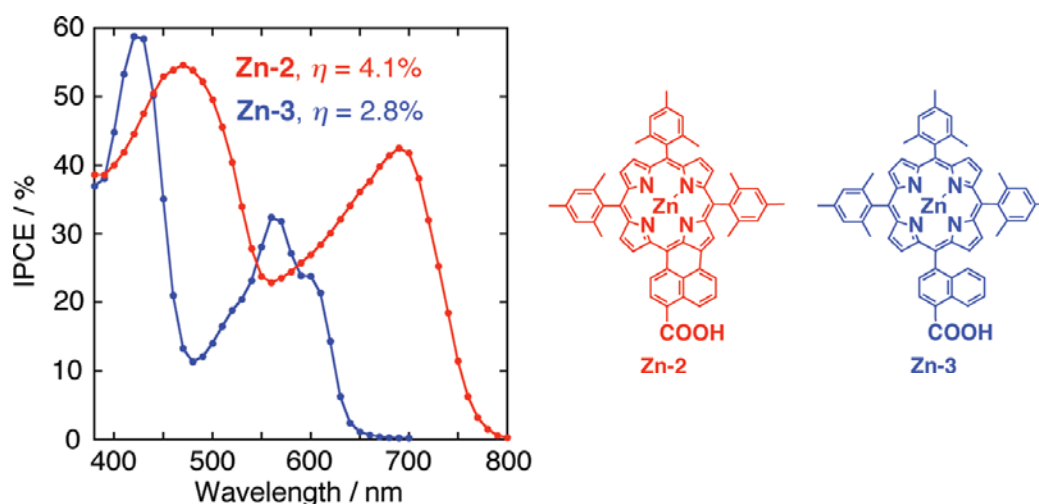
Σχήμα 2.27: Αναπαράσταση λειτουργίας φωτοβολταϊκού κελιού με οργανική χρωστική

Η απόδοση της μετατροπής των προσπίπτοντων φωτονίων σε ρεύμα (incident photon to current conversion efficiency, IPCE) εκφράζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μεταφράζονται ως ηλεκτρικό ρεύμα σχετικά με τη ροή των φωτονίων που προσπίπτουν στο κελί. Αυτός ο παράγοντας μετριέται σε καθορισμένο μήκος κύματος κάθε φορά, δίνοντας τελικά μία καμπύλη της οποίας το μέγιστο λαμβάνεται υπ' όψιν. Στο παρακάτω σχήμα,³⁰ παρατίθεται ένα παράδειγμα μέτρησης της IPCE για μία μεσο-υποκατεστημένη πορφυρίνη (Zn-1) συγκριτικά με ένα σύμπλοκο ρουθηνίου Ru με διπυριδίνες (N719).



Σχήμα 2.28: Μέτρηση της απόδοσης IPCE καθώς και της ολικής απόδοσης n για ένα σύμπλοκο Ru και μία πορφυρίνη

Πιο πρακτική σημασία έχει, όμως, η συνολική απόδοση της μετατροπής της ηλιακής σε ηλεκτρική ενέργεια που εκφράζεται με ένα παράγοντα n . Αυτός ο παράγοντας μετριέται ακτινοβολώντας το κελί με λευκό φως, άρα πολυχρωματική ακτινοβολία. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι, στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις το IPCE φτάνει το 90% ενώ ο παράγοντας n μόλις αγγίζει το 11%. Στο σχήμα 2.28 καθώς και σε αυτό που ακολουθεί, παριστάνονται μετρήσεις αποδοτικότητας IPCE καθώς φαίνεται και η ολική απόδοση σε ηλεκτρικό ρεύμα, n , για πορφυρινικά παράγωγα.



Σχήμα 2.29: Σύγκριση αποδοτικότητας μεταξύ δύο πορφυρινών ως ευαισθητοποιητές σε οργανικό φωτοβολταϊκό κελί

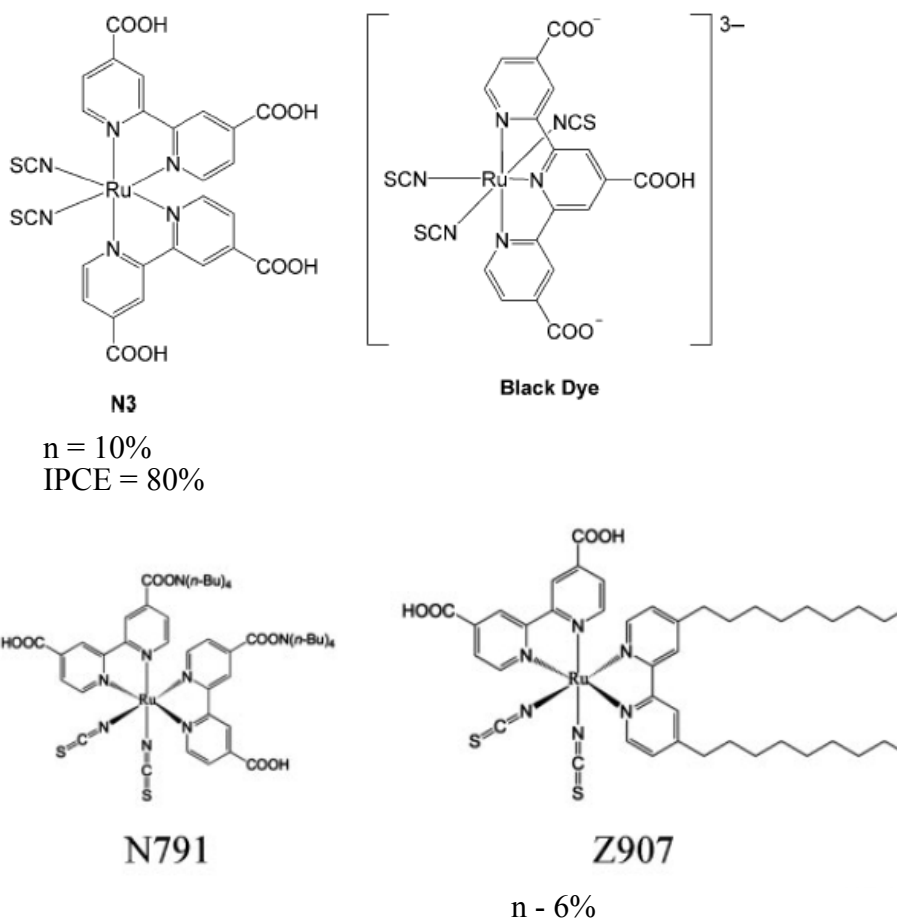
iii. Οργανικοί ευαισθητοποιητές χρωστικής

Στον τομέα των φωτοβολταϊκών διατάξεων έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα πολλές οργανικές χρωστικές προσροφημένες σε ηλεκτρόδια ναοκρυσταλλικού TiO_2 , λόγω της υψηλής απόδοσης μετατροπής του προσπίπτοντος φωτονίου σε ρεύμα αλλά και λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής τους. Παρόλα αυτά, νέες οργανικές χρωστικές συνεχίζουν να συντίθενται στο βωμό βελτίωσης της απόδοσης.

Οι προοπτικές βελτίωσης της απόδοσης βασίζονται στο γεγονός ότι, υπάρχει μεγάλη ποικιλία προδρόμων οργανικών ενώσεων που μπορούν να συνδυαστούν με διαφορετικούς τρόπους, δίνοντας κάθε φορά μία καινούρια ένωση. Οι προϋποθέσεις που θα πρέπει να πληρούν οι οργανικές αυτές χρωστικές για ηλιακά κελιά είναι οι εξής:³¹

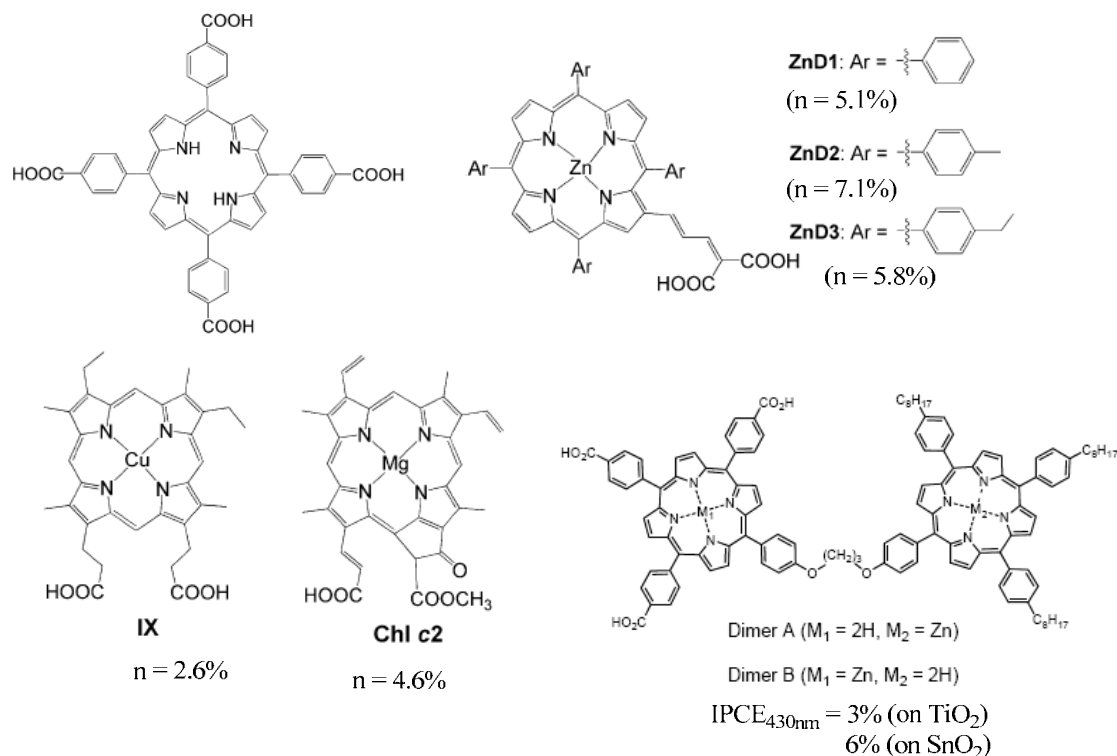
1. Πρέπει να φέρουν τουλάχιστον μία ομάδα πρόσδεσης (όπως $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{OH}$) για απορρόφηση πάνω στην επιφάνεια TiO_2 . Συγκεκριμένα, οι καρβοξυλομάδες σχηματίζουν ισχυρό δεσμό με το TiO_2 παρέχοντας καλή ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ τους.
2. Για επαρκή εισαγωγή ηλεκτρονίου από την οξειδωμένη χρωστική στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) της χρωστικής πρέπει να είναι ψηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Για παρόμοιο λόγο, πρέπει το HOMO της χρωστικής να είναι χαμηλότερα από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους I_3^-/I .
3. Για ηλιακά κελιά μεγάλης διάρκειας, πρέπει να χαρακτηρίζονται από χημική σταθερότητα της διεγερμένης κατάστασης και στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.
4. Επειδή τα συσσωματώματα αποδίδουν μικρό ποσοστό ρεύματος, χρωστικές που αποτελούνται από π-συζευγμένα μόρια δότη-αποδέκτη, ελαχιστοποιούν τη συσσωμάτωση από π-π αλληλεπιδράσεις πάνω στο υπόστρωμα του TiO_2 .
5. Πρέπει να πετυχαίνουν επαρκή διαχωρισμό φορτίου, ώστε να αποφεύγεται ο ανασυνδυασμός εισαχθέντος ηλεκτρονίου και χρωστικής.

Οι πιο επαρκείς οργανικές χρωστικές που έχουν παρασκευαστεί είναι σύμπλοκα ρουθηνίου με διπυριδίνη.^{29,32} Μερικά από αυτά παρουσιάζονται στο επόμενο σχήμα.



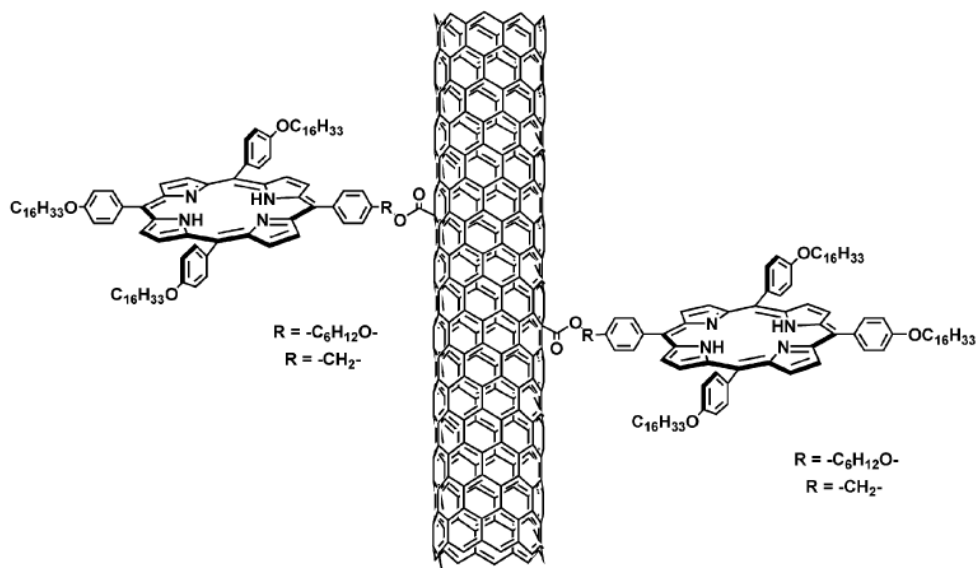
Σχήμα 2.30: Σύμπλοκα Ru που έχουν χρησιμοποιηθεί ως ευαισθητοποιητές σε ηλιακά κελιά

Εκτός, όμως, από τα παραπάνω σύμπλοκα, έχουν χρησιμοποιηθεί και πορφυρίνες^{31,33} ως πολλά υποσχόμενοι ευαισθητοποιητές, αφού προσφέρουν εξαιρετική σταθερότητα, έχουν χαμηλό κόστος παρασκευής και αποδίδουν ρεύμα σε υψηλά ποσοστά, με προοπτικές βελτίωσης. Κάποιες από τις πορφυρίνες που έχουν χρησιμοποιηθεί παρουσιάζονται στο επόμενο σχήμα, καθώς και στα σχήματα 2.28 και 2.29.



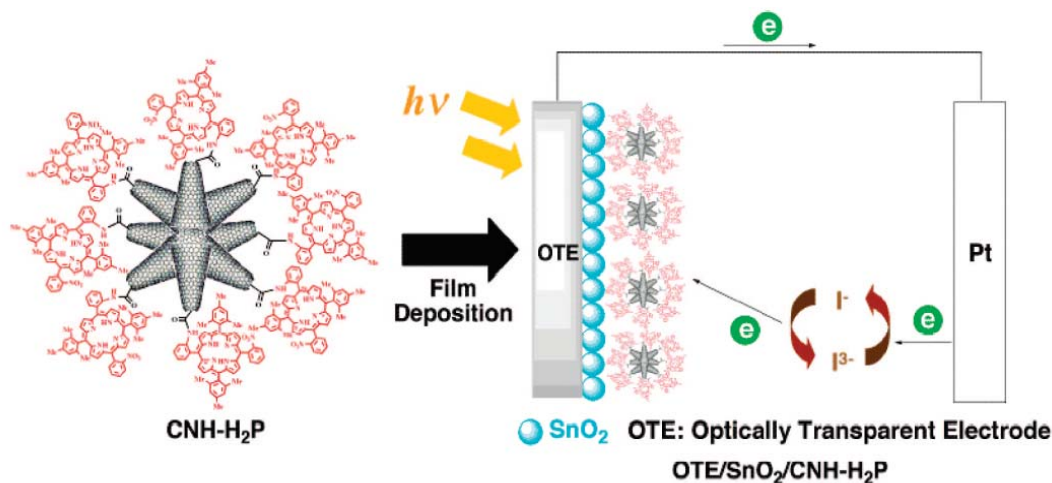
Σχήμα 2.31: Πορφυρίνες που έχουν χρησιμοποιηθεί σε φωτοβολταϊκά κελιά ως χρωστικές

Τέλος, ευρεία χρήση έχουν συναντήσει υβριδικά παράγωγα πορφυρινών με νανοσωλήνες,³⁴ φουλλερένια²⁸ και nano-horns.³⁵ Τα nano-horns μοιάζουν με νανοσωλήνες, αλλά έχουν σχήμα κώνου. Με μετρήσεις απορρόφησης και φθορισμού

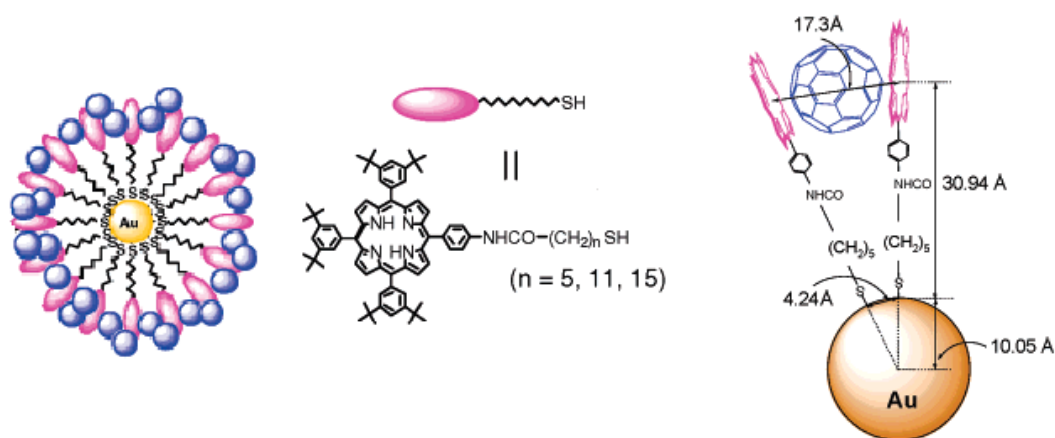


Σχήμα 2.32: Υβριδικό παράγωγο πορφυρίνης-νανοσωλήνα. Από μελέτες αποδεικνύεται ότι καλύτερο υλικό για χρήση σε ηλιακά κελιά είναι αυτό με τη μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα, λόγω καλύτερης ηλεκτρονιακής επικοινωνίας.

προσδιορίζεται αν υπάρχει ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ πορφυρίνης και νανοσωλήνα ή nanohorn.



Σχήμα 2.33: Υβριδικό παράγωγο πορφυρίνης με nanohorn. Η απόδοση του υλικού από ηλιακή σε ηλεκτρική ενέργεια (IPCE) έχει μετρηθεί στο 5.8%.



Σχήμα 2.34: Διάταξη συμπλόκου πορφυρίνης με φουλλερένια. Τα πορφυρινικά παράγωγα συναρμόζονται σε νονασωματίδιο Au μέσω σουλφιδικών δεσμών. Η δεξιά εικόνα παριστάνει τον τρόπο που διατάσσονται οι πορφυρίνες με τα φουλλερένια, μέσω π-π αλληλεπιδράσεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D. Dolphin, “*The Porphyrins*”, Academic Press **1978**, Vol. 1.
2. “*Porphyrins and Metalloporphyrins*”, Elsevier Scientific Publishing Company **1975**, 2-28.
3. F. H. Seyler, *Phys. Chem.* **1987-1988**, *1*, 121.
4. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, “*The Porphyrin Handbook*”, Academic Press **2000**, vol. 1, pp. 183- 186.
5. G. P. Moss, *Nomenclature of tetrapyrroles*, *Pure Appl. Chem.*, **1987**, *59*, 779.
6. P. Schaeffer, R. Ocampo, H. J. Callot, P. Albrecht, *Nature (London)*, *364*, 133.
7. G. A. Spyroulias, A. Despotopoulos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. G. Coutsolelos, *Chem. Commun.*, **1997**, 783.
8. W. K. Wong, L. Zhang, W. T. Wong, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 615.
9. W. K. Wong, L. Zhang, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3053.
10. J. W. Buchler, M. Kihn-Botulinski, J. Löffler, B. Scharbert, *New J. Chem.*, **1992**, *16*, 545.
11. J. H. Fuhrhop, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1974**, *15*, 321.
12. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, “*The Porphyrin Handbook*”, Academic Press **2000**, vol. 1, pp. 186 – 193.
13. C. Mai, Y. Huang, G. Lee, S. Peng, C. Yeh, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5120 – 5124
14. M. Hoffmann, C. J. Wilson, B. Odell, H. L. Anderson, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 3183.
15. N. Hayashi, M. Murayama, K. Mori, A. Matsuda, E. Chikamatsu, K. Tani, K. Miyabayashi, M. Miyake, H. Higuchi, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 6363.
16. D. H. Jeong, S. M. Jang, I.-W. Hwang, D. Kim, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, A. Tsuda, T. Nakamura, A. Osuka, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 5237.
17. F. Odobel, F. Suzenet, E. Blart, J.-P. Quintard, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 131.
18. A. Nakano, A. O., I. Yamazaki, T. Yamazaki, Y. Nishimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3023.

19. R. G. Stomphorst, R. B. M. Koehorst, G. van der Zwan, B. Benthem, T. J. Schaafsma, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, *3*, 346.
20. a) J. T. Dy, K. Ogawa, A. Satake, A. Ishizumi, Y. Kobuke, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 3491 – 3500 b) M. K. Kuimova, S. W. Botchway, A. W. Parker, M. Balaz, H. A. Collins, H. L. Anderson, K. Suhling, P. R. Ogilby, *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 69.
21. a) R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11166-11180, b) A. Z. Muresan, P. Thamyongkit, J. R. Diers, D. Holten, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6947.
22. Guang-Yao Gao, J. V. Ruppel, Kimberly B. Fields, Xue Xu, Ying Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 4855.
23. a) G. Vajjayanthimala, V. Krishnan, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1997**, *1*, 17, b) X.-B. Zhang, C.-C. Guo, Z.-Z. Li, G.-L. Shen, R.-Q. Yu, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 821.
24. a) H. Imahori, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3184, b) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617.
25. I. V. Sazanovich, A. Balakumar, K. Muthukumar, E. Hindin, C. Kirmaier, J. R. Diers, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, D. Holten, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6616.
26. a) K. Tomizaki, A. B. Lysenko, M. Taniguchi, J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 2011, b) L. Yu, J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9285.
27. I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5507.
28. P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834.
29. M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841.
30. H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1809.
31. Y. Ooyama, Y. Harima, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2903.
32. S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1.
33. W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1363.
34. D. Guildi, G. M. Rahman, V. Sgobba, C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 471.

35. G. Pagona, A. Sandanayaka, T. Hasobe, G. Charalampidis, A. Coutsolelos, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15735.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

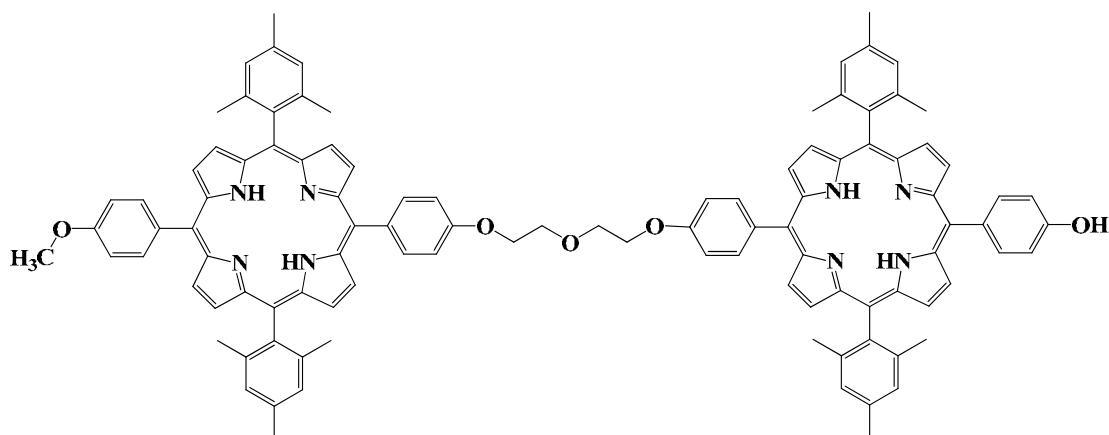
Η ανάγκη για ενέργεια, σε παγκόσμιο επίπεδο, προβλέπεται ότι θα διπλασιασθεί μέχρι το 2050 και θα τριπλασιασθεί μέχρι το τέλος του αιώνα. Οι βελτιώσεις στα υπάρχοντα ενεργειακά δίκτυα δεν θα είναι επαρκείς για να ικανοποιήσουν αυτήν την απαίτηση με έναν βιώσιμο τρόπο. Η εύρεση νέων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, που θα προσφέρουν ικανοποιητικά προμήθειες «καθαρής» ενέργειας για το μέλλον, είναι μια από τις μεγαλύτερες αλλά και τις πιο σημαντικές προκλήσεις της κοινωνίας καθώς καθίσταται μείζονος σημασίας για τον πλανήτη.

Η ηλιακή ενέργεια που προσπίπτει στη Γη φτάνει τα 120000 TW, ενέργεια πολύ περισσότερη συγκριτικά με την ενέργεια που αποθηκεύεται από άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Καθίσταται λοιπόν προφανές ότι η ανάπτυξη νέων υλικών κατάλληλα σχεδιασμένων που μπορούν να εμπλακούν στην αποθήκευση και εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας είναι σημαντική αλλά και αναγκαία καθώς οι υπόλοιπες και μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας εξαντλούνται και δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων μεσο-μεσο διμερών πορφυρινικών παραγώγων, τα οποία διαθέτουν ομάδες πρόσδεσης, κατάλληλες ώστε να υποστηρίξουν περαιτέρω τροποποίηση. Πιο συγκεκριμένα, τα δύο πορφυρινικά μονομερή συνδέονται κάθε φορά μεταξύ τους με σύνδεσμο, πλούσιο σε π-ηλεκτρονιακό νέφος ώστε να προσφέρεται επαρκής ηλεκτρονική επικοινωνία μεταξύ των δακτυλίων. Ακόμα, η συνθετική πορεία που ακολουθείται κάθε φορά πρέπει να αποδίδει σε επαρκή ποσοστά το τελικό διμερές. Τέλος, σε κάθε διμερές πορφυρινικό παράγωγο θα πρέπει να υπάρχει ελεύθερη μία ομάδα πρόσδεσης, από την οποία, σε περαιτέρω αντιδράσεις, να μπορεί να προσδέσεται σε μόρια nanohorn ή νανοσωλήνων. Προϋποτίθεται, λοιπόν, η δυνατότητα σύνθεσης τέτοιων υβριδικών υλικών για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκά κελιά και να έχουν καλή απόδοση.

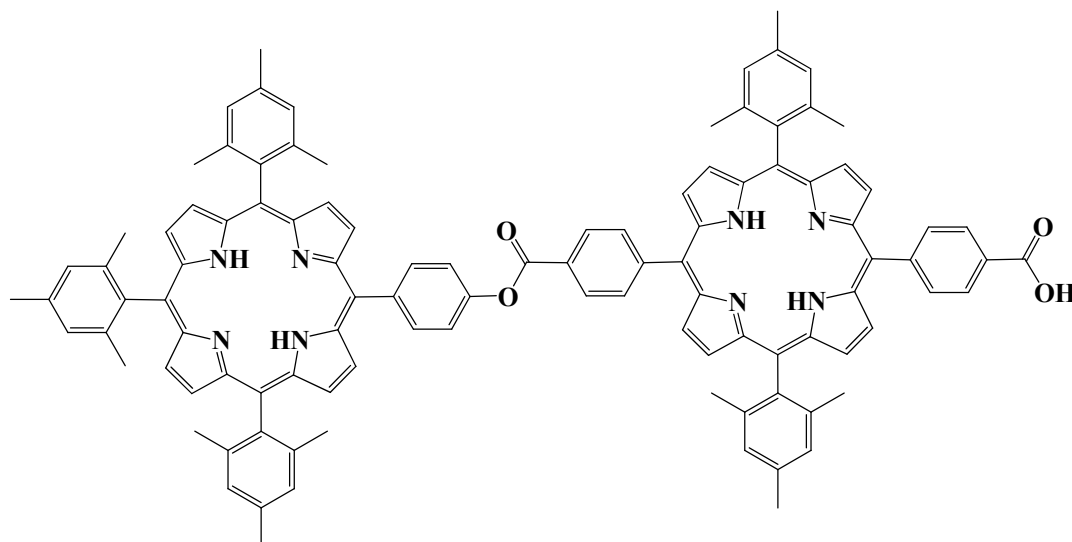
Πραγματοποιείται λοιπόν, η σύνθεση τριών νέων διμερών πορφυρινικών παραγώγων. Στο πρώτο νέο διμερές (σχήμα 3.1) οι πορφυρινικοί δακτύλιοι

συνδέονται μέσω αιθερικής γέφυρας, πλούσιας σε π-ηλεκτρονιακό νέφος. Επίσης, παραμένει ελεύθερη μία υδροξυ-ομάδα, μέσω της οποίας σε περαιτέρω αντιδράσεις, θα γίνει πρόσδεση σε μόρια nanoporous άνθρακα.



Σχήμα 3.1: Νέο διμερές πορφυρινικό παράγωγο με αιθερική γέφυρα

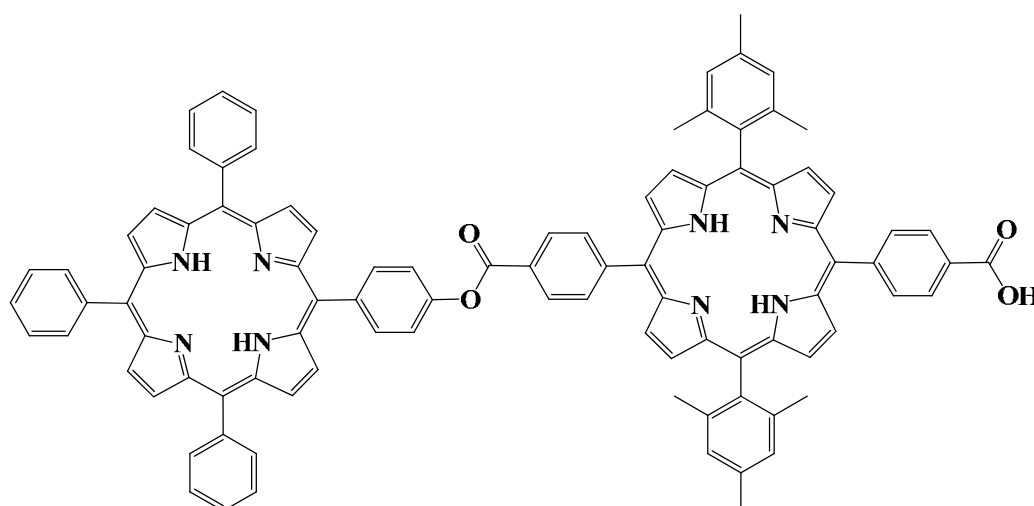
Στα δύο επόμενα νέα διμερή πορφυρινικά παράγωγα, γέφυρα σύζευξης αποτελεί ένας εστερικός δεσμός, επίσης πλούσιος σε π-ηλεκτρονιακό νέφος, οπότε προβλέπεται καλή επικοινωνία μεταξύ των δακτυλίων. Ακόμα, και τα δύο νέα διμερή διαθέτουν ελεύθερη καρβοξυ-ομάδα, η οποία εύκολα μπορεί να προσδεθεί σε μόρια nanoporous ή νανοσωλήνων άνθρακα, σε περαιτέρω αντιδράσεις.



Σχήμα 3.2: Νέο διμερές πορφυρινικό παράγωγο με σύνδεσμο εστερικού δεσμού

Η διαφορά των δύο νέων διμερών βρίσκεται στο ένα εκ των δύο μονομερών πορφυρινών που χρησιμοποιούνται προς σύνθεση διμερούς. Στο ένα διμερές, η μία

προδρομη πορφυρίνη είναι μεσο-υποκατεστημένη με μεσιτυλο-ομάδες, ενώ στο άλλο η μία πρόδρομη πορφυρίνη είναι μεσο-υποκατεστημένη με φαινυλο-ομάδες. Η χρήση φαινυλο-ομάδων συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης της πρόδρομης φαινυλο-υποκατεστημένης πορφυρίνης, και ως εκ τούτου, στην αύξηση της απόδοσης του τελικού διμερούς πορφυρινικού παραγώγου.



Σχήμα 3.3: Νέο διμερές πορφυρινικό παράγωγο με σύνδεσμο εστερικού δεσμού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, σκοπός αυτής της εργασίας είναι η σύνθεση τριών νέων διμερών πορφυρινικών παραγώγων, που διαθέτουν ελεύθερες ομάδες πρόσδεσης, για δυνατότητα περαιτέρω αντιδράσεων. Οι συνθετικές πορείες που περιγράφονται παρακάτω, περιλαμβάνουν όσο δυνατό λιγότερα στάδια.

4.1 Σύνθεση διμερούς πορφυρινικού παραγώγου με αιθερική γέφυρα σύζευξης

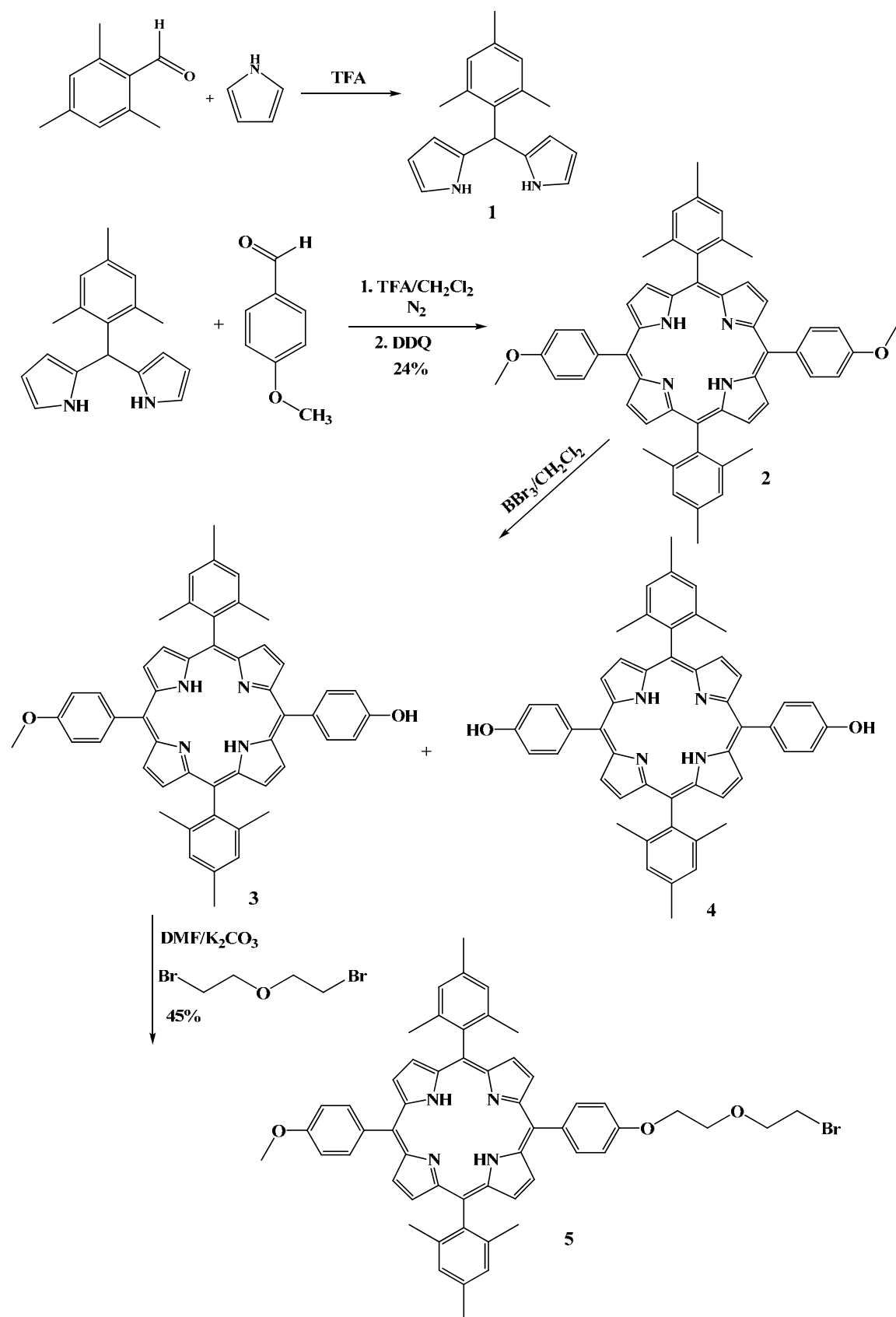
Το πρώτο διμερές πορφυρινικό παράγωγο, του οποίου η σύνθεση επιχειρείται, είναι εκείνο με αιθερική γέφυρα σύζευξης (**6**). Η σύνθεση αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2. Αρχικά, λοιπόν, πρέπει να συντεθούν τα πορφυρινικά μονομερή **4** και **5**, τα οποία στη συνέχεια ενώνονται δίνοντας το επιθυμητό διμερές. Η σύνθεση των μονομερών αυτών φαίνεται στο Σχήμα 4.1.

Για τη σύνθεση των προδρόμων πορφυρινών **4** και **5**, αρχικά συντίθεται το 5-μεσιτυλοδιπυρρομεθάνιο (**1**) (Σχήμα 4.1) με μια όξινα καταλυόμενη αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης σε θερμοκρασία δωματίου ανάμεσα στο πυρρόλιο και τη μεσιτυλαλδεϋδη.¹⁻³ Στο επόμενο στάδιο, η ένωση **1** αντιδρά με τη 4-μεθοξυβενζαλδεϋδη σε μία [2+2] κυκλοπροσθήκη τύπου MacDonald, σχηματίζοντας αρχικά το πορφυρογενές, η οξείδωση του οποίου με 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνη (DDQ) οδηγεί στην πορφυρίνη **2**.⁴

Η επιλογή ενός παρεμποδισμένου διπυρρομεθανίου όπως το **1** για τη σύνθεση της πορφυρίνης **2** οφείλεται σε συγκεκριμένους λόγους. Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία αλλά και από πειραματικά δεδομένα, ότι όταν χρησιμοποιείται μη παρεμποδισμένο διπυρρομεθάνιο λαμβάνει χώρα μια σειρά όξινα καταλυόμενων αντιδράσεων πολυπυρρολικής επαναδιευθέτησης (scrambling) που είναι δύσκολο να κρατηθούν σε χαμηλά επίπεδα. Το γεγονός αυτό έχει σαν συνέπεια την ύπαρξη πολλών παραπροϊόντων καθώς και τη μειωμένη απόδοση της αντίδρασης. Η παρουσία του 5-μεσιτυλοδιπυρρομεθανίου μειώνει το scrambling και καθιστά δυνατή την σύνθεση καθαρών *trans-meso* υποκατεστημένων πορφυρινών σε ικανοποιητικές αποδόσεις.^{4,5}

Η εκλεκτική υδρόλυση του αιθέρα της πορφυρίνης **2** με τριβρωμιούχο βόριο (BBr_3) οδηγεί στην παραλαβή μίγματος δύο προϊόντων, λαμβάνοντας την πορφυρίνη **3** ως κύριο προϊόν και την **4** σε πολύ μικρό ποσοστό. Τα δύο αυτά προϊόντα μπορούν εύκολα να διαχωριστούν με στήλη χρωματογραφίας, εφ' όσον έχουν μεγάλη διαφορά στη διαλυτότητα αλλά και στην πολικότητά τους. Για ελαχιστοποίηση του ποσοστού παραγωγής της **3**, η υδρόλυση πραγματοποιείται με χρήση περίσσειας BBr_3 , οπότε λαμβάνεται ως κύριο προϊόν η πορφυρίνη **4**.⁶

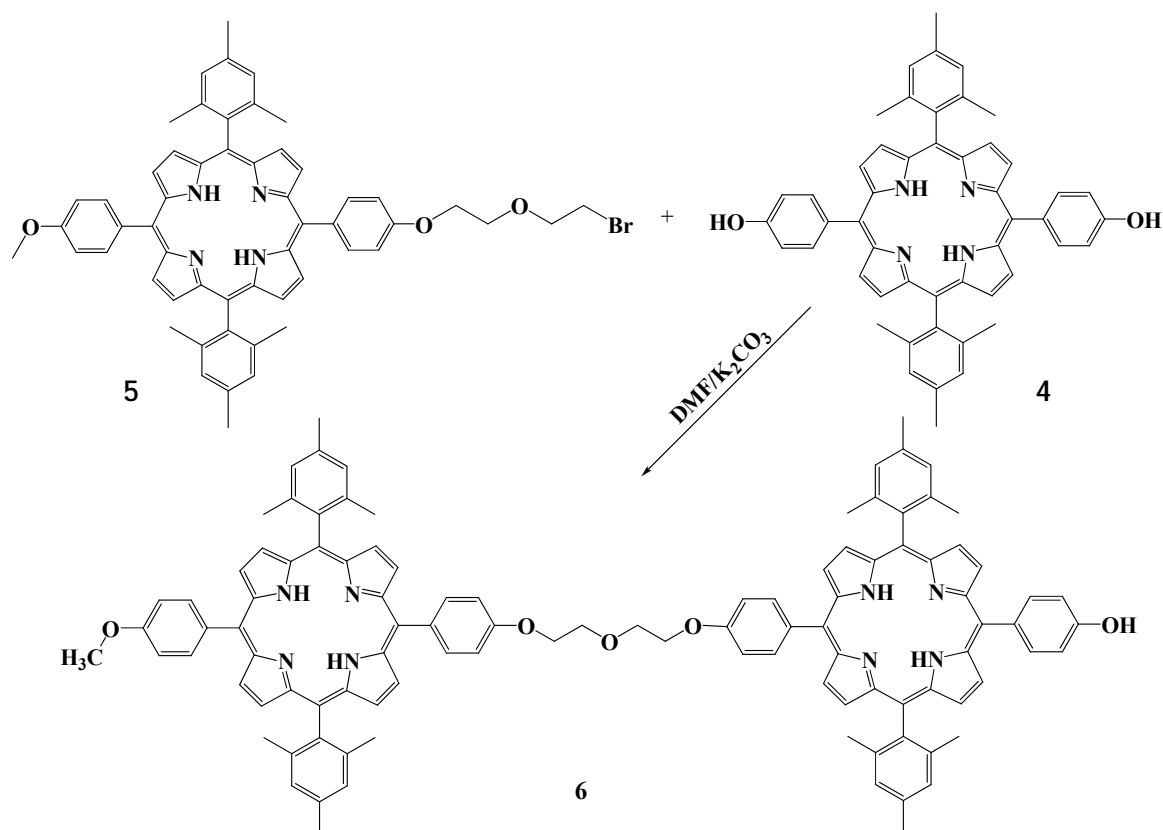
Στη συνέχεια, το υδροξύλιο της πορφυρίνης **3** ενώνεται με το ένα άκρο του δι-2-βρομοαιθυλο αιθέρα, παρουσία K_2CO_3 ,^{7,8} παρασκευάζοντας έτσι την πορφυρίνη **5**. Για την αντίδραση αυτή, αρχικά χρησιμοποιείται ως διαλύτης ακετόνη, η οποία έχει σημείο ζέσεως $56\text{ }^\circ\text{C}$. Κατά τη διάρκεια, λοιπόν, της αντίδρασης η μέγιστη θερμοκρασία που φτάνει το διάλυμα είναι το σημείο ζέσεως του διαλύτη, που στην προκειμένη περίπτωση δεν είναι αρκετή για την διεκπεραίωσή



Σχήμα 4.1: Συνθετική πορεία για την παρασκευή των πορφυρίνων 4 και 5

της. Ως εκ τούτου, η απόδοση της αντίδρασης είναι μικρή. Έτσι, χρησιμοποιείται ως διαλύτης διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) με σημείο βρασμού 153 °C, δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Στο επόμενο στάδιο (Σχήμα 4.2), πραγματοποιείται προσπάθεια σύζευξης του ενός υδροξυλίου της πορφυρίνης **4** με το «βρόμο» άκρο της **5**.⁸ Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη πορφυρίνη (**4**) λόγω της δυνατότητας του ελεύθερου υδροξυλίου, έτσι ώστε να μπορεί το επιθυμητό προϊόν (**6**) να τροποποιηθεί από αυτό το άκρο, σε μετέπειτα αντιδράσεις. Όμως, λόγω μικρής διαλυτότητας της **4** στον επιλεγμένο διαλύτη (DMF), λαμβάνεται πολύ μικρή ποσότητα του επιθυμητού διμερούς **6**, οδηγώντας σε μη ικανοποιητικά αποτελέσματα.



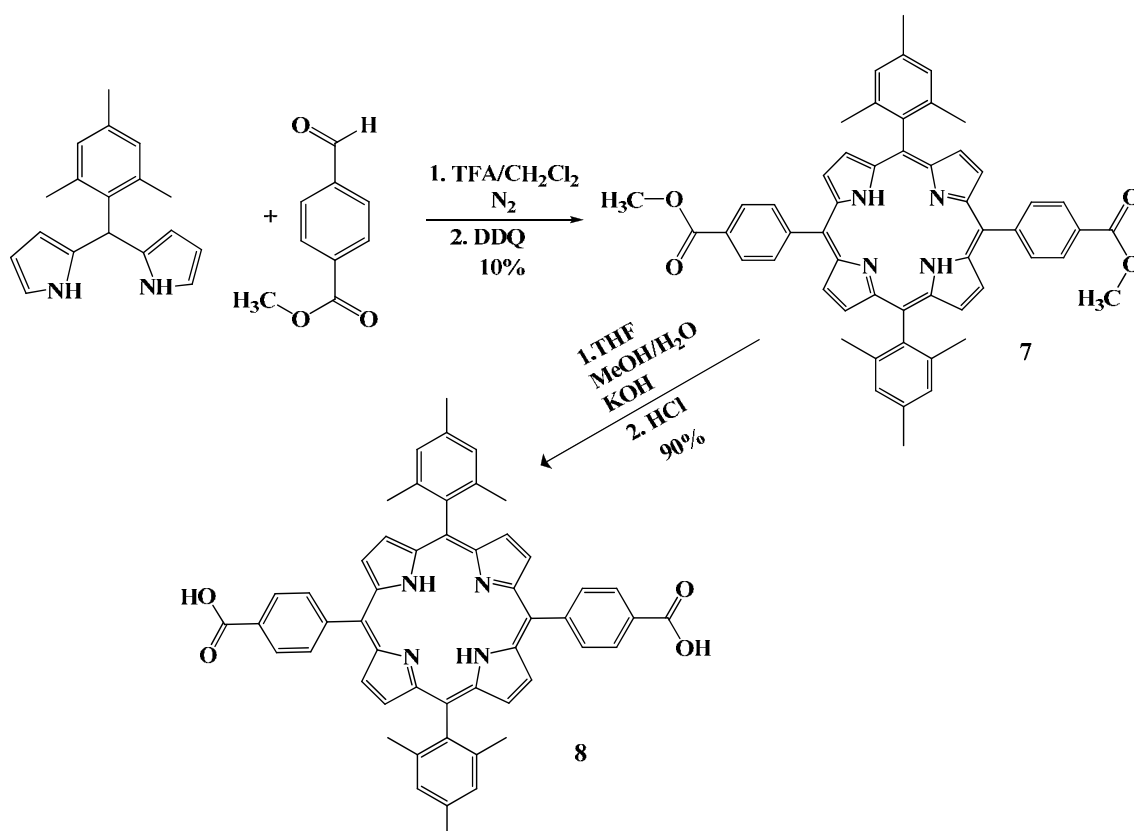
Σχήμα 4.2: Σύνθεση του διμερούς **6**

4.2 Σύνθεση διμερών πορφυρινικών παραγώγων με εστερική γέφυρα σύζευξης

Λόγω των μη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων της προηγούμενης σύνθεσης, δημιουργήθηκε η ανάγκη παρασκευής διαφορετικών μονομερών πορφυρινών, τα οποία να μπορούν να ενωθούν δίνοντας το τελικό προϊόν σε καλή απόδοση και

αφήνοντας κάποιο άκρο ελεύθερο με δυνατότητα περαιτέρω τροποποίησης. Έτσι, προκύπτει το νέο διμερές πορφυρινικό παράγωγο **D1**, του οποίου η σύνθεση παρουσιάζεται στο σχήμα 4.6. Επίσης, προκύπτει το νέο διμερές παράγωγο **D2**, του οποίου η σύνθεση παρουσιάζεται στο σχήμα 4.9.

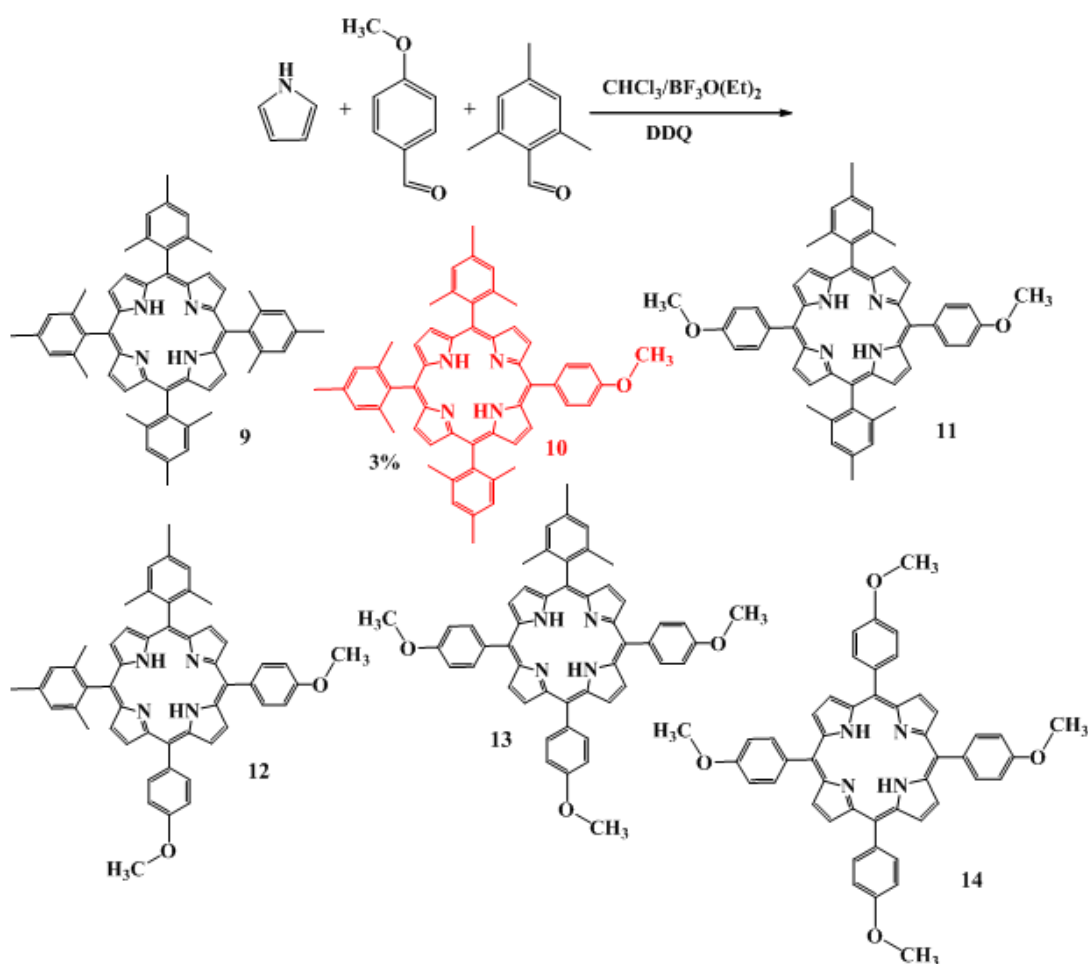
Αρχικά, λοιπόν, απαιτείται η σύνθεση των προδρόμων πορφυρινών **8** (Σχήμα 4.3) και **15** (Σχήμα 4.5), οι οποίες στη συνέχεια ενώνονται παράγοντας το διμερές **D1**. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάζεται η ένωση **1**, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1, και ακολουθεί μία αντίδραση [2+2] κυκλοπροσθήκης τύπου MacDonald ανάμεσα σε αυτήν και στο μεθυλο-4-φορμυλοβενζυλεστέρα, σχηματίζοντας αρχικά το πορφυρογενές, η οξείδωση του οποίου με 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνη (DDQ) οδηγεί στην πορφυρίνη **7** (Σχήμα 4.3). Στο επόμενο στάδιο, με βασική υδρόλυση της **7** παραλαμβάνεται η πορφυρίνη **8**.⁹



Σχήμα 4.3: Συνθετική πορεία για την παραγωγή της πορφυρίνης **8**

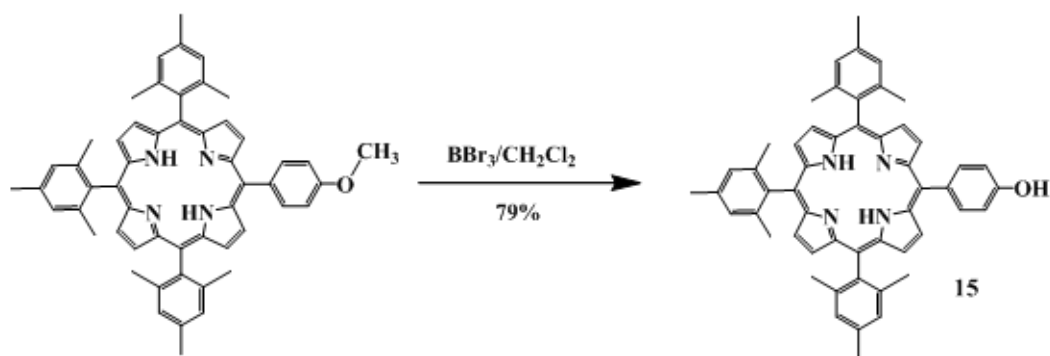
Η συγκεκριμένη πορφυρίνη επιλέχθηκε επειδή είναι δυνατό το ένα καρβοξυλικό άκρο να συζευχθεί με άλλο πορφυρινικό μονομερές, ενώ το άλλο άκρο να μείνει ελεύθερο για μετέπειτα τροποποιήσεις.

Παράλληλα, παρασκευάζεται η *trans-meso* υποκατεστημένη 5,10,15-τριμεσιτυλο-20-μεθοξυ πορφυρίνη (**10**). Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παρασκευής *trans-meso* υποκατεστημένων ασύμμετρων πορφυρινών περιλαμβάνει συμπύκνωση του πυρρολίου με ένα μίγμα δύο αλδευδών.^{9,10} Με τη μέθοδο αυτή, εκτός από την *trans-meso* υποκατεστημένη πορφυρίνη που είναι το επιθυμητό προϊόν, λαμβάνονται και άλλα πέντε πορφυρινικά παράγωγα, όπως φαίνονται στο σχήμα 4.4. Στην παρούσα περίπτωση, το πυρρόλιο συμπυκνώνεται με μεσιτυλαλδεύδη και 4-μεθοξυβενζαλδεύδη. Το επιθυμητό προϊόν (**10**) διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα με στήλη χρωματογραφίας, αλλά η απόδοση φτάνει μόλις τα 3%.



Σχήμα 4.4: Συνθετική πορεία για την πορφυρίνη **10**

Στο επόμενο στάδιο, η πορφυρίνη **10** υφίσταται υδρόλυση παρουσία περίσσειας BBr_3 , δίνοντας την πορφυρίνη **15**, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5, σε καλή απόδοση.



Σχήμα 4.5: Υδρόλυση της μεθοξυ-πορφυρίνης **10**

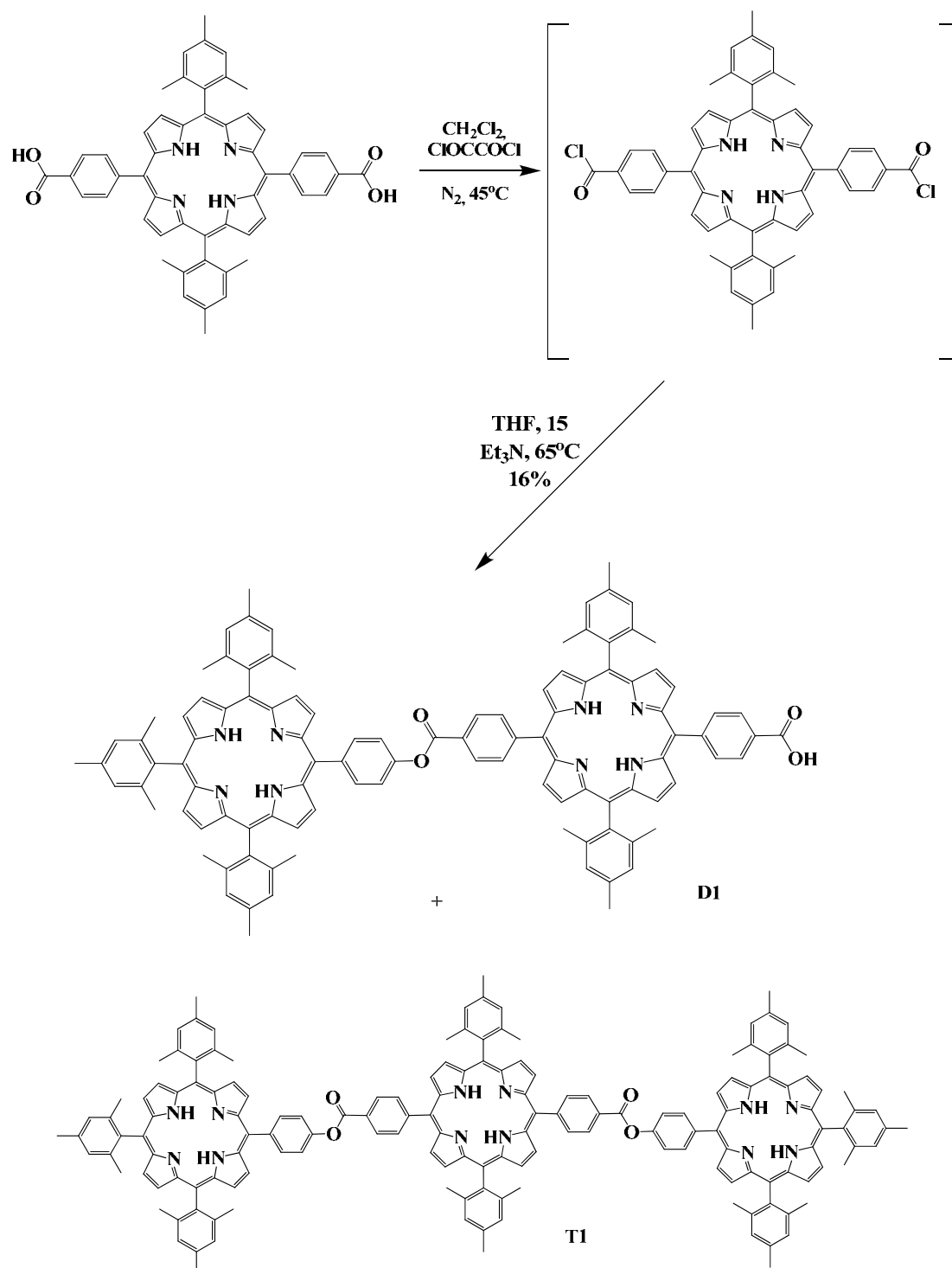
Στη συνέχεια, οι καρβοξυλικές ομάδες της πορφυρίνης **8** μετατρέπονται στα αντίστοιχα ακυλοχλωρίδια με χρήση οξαλυλοχλωριδίου.¹¹ Έπειτα, με την προσθήκη ενός ισοδυνάμου της πορφυρίνης **15**, το ένα εκ των δύο ακυλοχλωριδίων συνδέεται με το υδροξύλιο της **15**, λαμβάνοντας το διμερές **D1** (Σχήμα 4.6). Το δεύτερο άκρο επαναφέρεται στη μορφή του καρβοξυλικού οξέος όταν, μετά το τέλος της αντίδρασης, το προϊόν υφίσταται εκπλύσεις με H₂O για να απομακρυνθούν υπολείμματα τριαιθυλαμίνης. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι, κατά την αντίδραση, εκτός από το επιθυμητό διμερές προϊόν, λαμβάνεται και το αντίστοιχο τριμερές, το οποίο λόγω μικρότερης πολικότητας διαχωρίζεται εύκολα με χρωματογραφία στήλης.

Λόγω της μικρής απόδοσης της πορφυρίνης **10**, δημιουργήθηκε η ανάγκη εύρεσης διαφορετικής πρόδρομης *trans-meso* υποκατεστημένης πορφυρίνης που θα φέρει το υδροξυ- άκρο. Έτσι, απαιτείται αυτή τη φορά η παρασκευή της πρόδρομης πορφυρίνης **17** (Σχήμα 4.8), η οποία όταν ενωθεί με την **8**, οδηγεί στο νέο διμερές **D2**, η σύνθεση του οποίου φαίνεται στο σχήμα 4.9.

Έτσι, αντικαθιστώντας την μεσιτυλαλδεϋδη με βενζαλδεϋδη, παρασκευάζεται η 5,10,15-τριφαινυλο-20-μεθοξυ πορφυρίνη (**16**) ακολουθώντας την ίδια πορεία με την **10**, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι, στο μίγμα των αντιδρώντων προστίθεται μικρή ποσότητα NaCl, διότι βιβλιογραφικά δεδομένα προσδίδουν στην αυξημένη συγκέντρωση οντοτήτων στην αντίδραση, αύξηση αποδόσεων.¹² Παρόλα αυτά, η απόδοση και αυτή τη φορά δεν είναι ικανοποιητική (3%).

Επόμενο βήμα είναι να αλλάξει η αντίδραση που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του μονομερούς που φέρει το υδροξυ-άκρο. Αντί, λοιπόν, αυτό το στάδιο

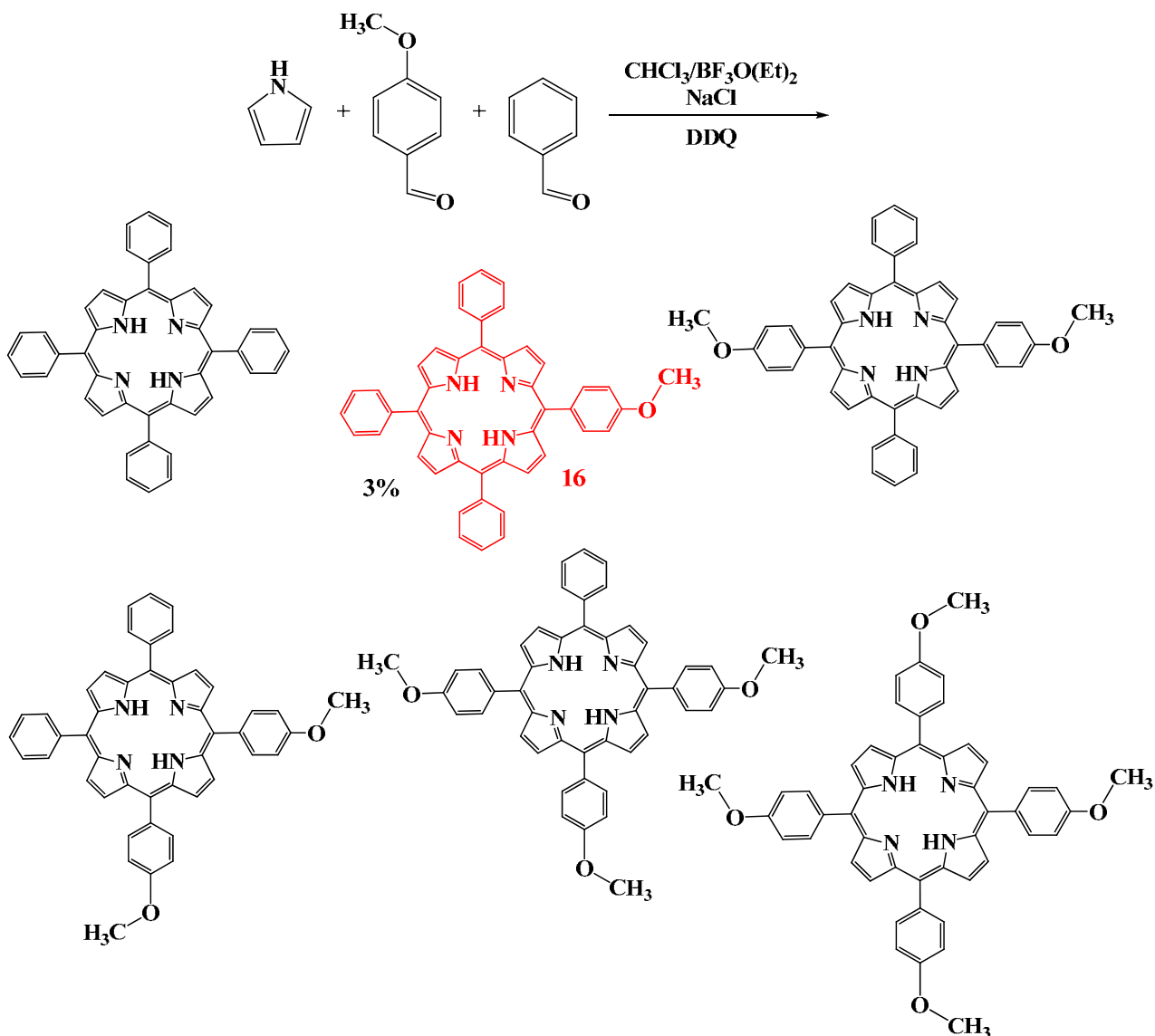
να περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις, την παρασκευή και την υδρόλυση, βρέθηκε ως λύση η παρασκευή απ' ευθείας της υδρόξυ-πορφυρίνης **17**. Πυρρόλιο αντιδρά και πάλι με δύο αλδεΐδες, την 4-υδροξυ-βενζαλδεΐδη και την βενζαλδεΐδη, προς σχηματισμό της επιθυμητής *trans-meso* υποκατεστημένης 5,10,15-τριφαινυλο-20-υδροξυ πορφυρίνης (**17**), έχοντας ως διαλύτη οξικό οξύ.¹³ Το επιθυμητό προϊόν της αντίδρασης διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα πέντε με στήλη χρωματογραφίας. Η



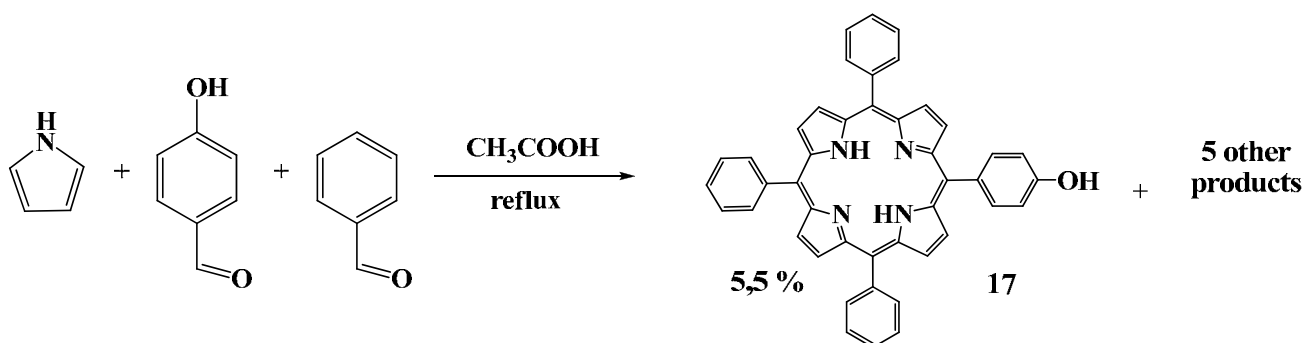
Σχήμα 4.6: Συνθετική πορεία για την παρασκευή του διμερούς **D1**

απόδοση της αντίδρασης είναι ικανοποιητική (σχήμα 4.8). Αξίζει να σημειωθεί ότι, η βενζαλδεΰδη χρησιμοποιείται διότι βιβλιογραφικά δεδομένα προσδίδουν στη χρήση της αυξημένη απόδοση στην παρασκευή *trans-meso* υποκατεστημένων πορφυρινών.¹⁴

Τελικό στάδιο αποτελεί η σύζευξη της πορφυρίνης **8** με την **17**. Πιο συγκεκριμένα, οι καρβοξυλικές ομάδες της **8** μετατρέπονται στα αντίστοιχα ακυλοχλωρίδια με χρήση οξαλυλοχλωριδίου. Έπειτα, με την προσθήκη ενός ισοδυνάμου της πορφυρίνης **17**, το ένα εκ των δύο ακυλοχλωριδίων συνδέεται με το υδροξύλιο της **17**, λαμβάνοντας το διμερές **D2** (Σχήμα 4.9). Το δεύτερο άκρο επαναφέρεται στη μορφή του καρβοξυλικού οξέος όταν, μετά το τέλος της αντίδρασης, το προϊόν υφίσταται εκπλύσεις με H₂O για να απομακρυνθούν



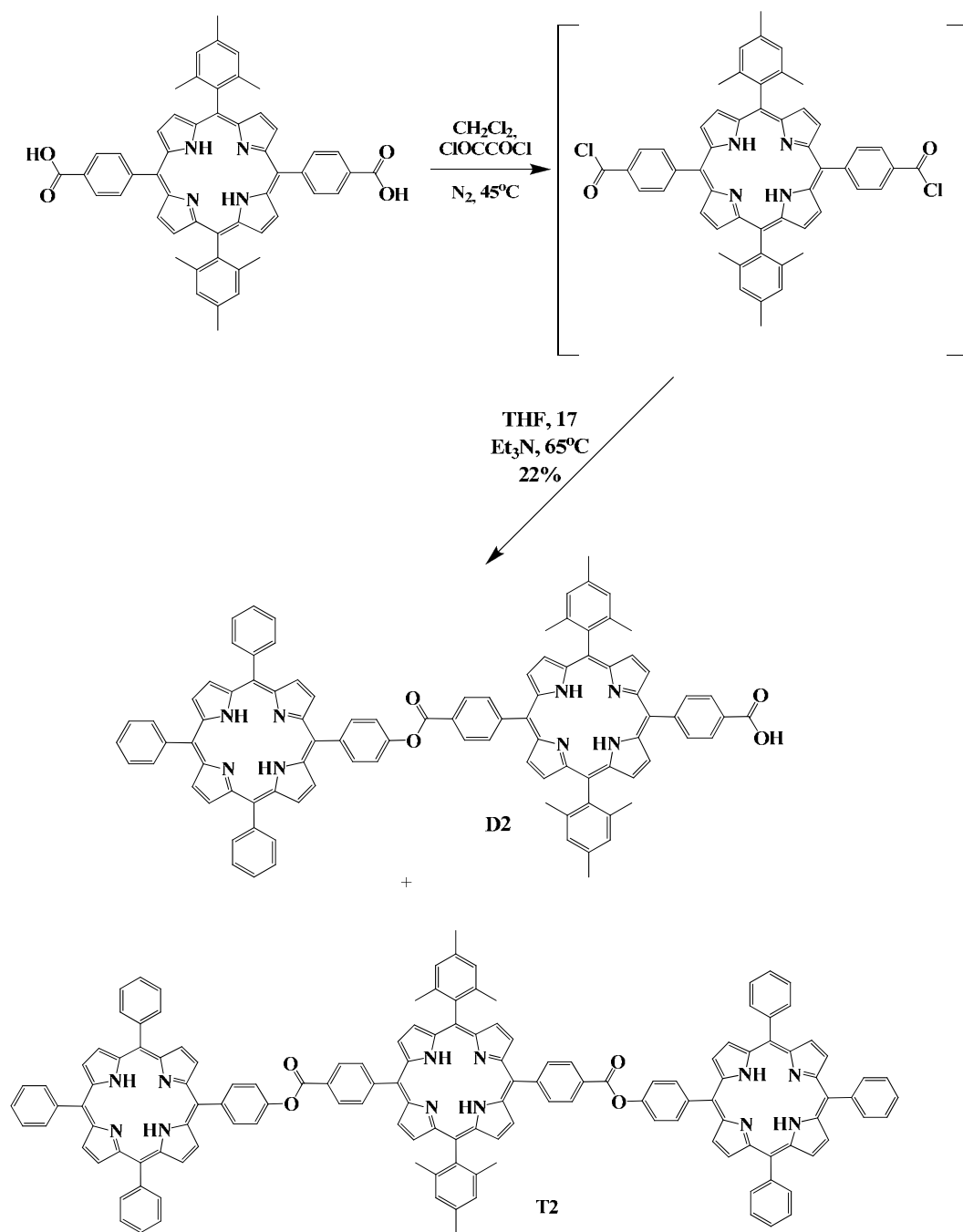
Σχήμα 4.7: Συνθετική πορεία παρασκευής της TPP-MeO (**16**)



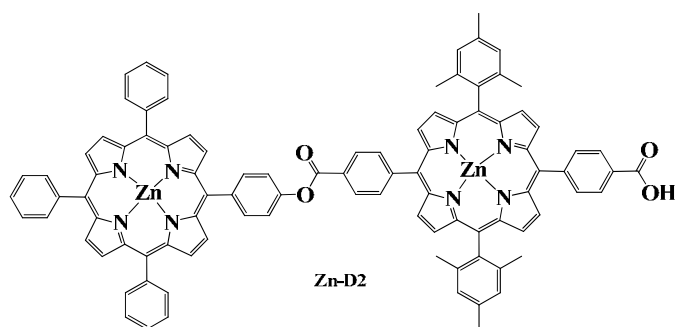
Σχήμα 4.8: Συνθετική πορεία παρασκευής της TPP-OH (17)

υπολείμματα τριαιθυλαμίνης. Η απόδοση της αντίδρασης είναι αρκετά ικανοποιητική, καθώς φτάνει το 22%. Αξίζει να σημειωθεί ότι, κατά την αντίδραση, εκτός από το επιθυμητό προϊόν **D2**, λαμβάνεται και το αντίστοιχο τριμερές **T2**, το οποίο εύκολα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης, λόγω μικρότερης πολικότητας.

Τέλος, το διμερές **D2** διαλύεται σε χλωροφόρμιο και υπό ανάδευση προστίθεται κορεσμένο διάλυμα οξικού ψευδαργύρου σε μεθανόλη. Έπειτα από ανάδευση μίας ώρας σε θερμοκρασία δωματίου, λαμβάνεται το μεταλλωμένο διμερές **Zn-D2** (Σχήμα 4.10), το οποίο διαχωρίζεται από το ελεύθερο διμερές με χρωματογραφία στήλης.



Σχήμα 4.9: Συνθετική πορεία παρασκευής διμερούς **D2**



Σχήμα 4.10: Μεταλλωμένο διμερές **Zn-D2**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C. H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 11427.
2. J. K. Laha, S. D., M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Organic Process Research & Development*, **2003**, *7*, 799.
3. B. J. Littler, M. A. Miller, C. H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1391.
4. B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 2864-2872.
5. P. D. Rao, B. J. Littler, G. R. Geier, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1084.
6. J. P. Collman, R. A. Decréau, S. Costanzo, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 1033.
7. H. Imahori, A. Fujimoto, S. Kang, H. Hotta, K. Yoshida, T. Umeyama, Y. Matano, S. Isoda, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 1955.
8. G. Vaijayanthimala, V. Krishnan, "Covalently Linked Tetraphenylporphyrin Trimers and Tetramers and their Coordination Behaviour." *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1997**, *1*, 17.
9. Jonathan S. Lindsey, S. P., Thomas E. Johnson, Richard W. Wagner, "Porphyrin Building Blocks for Modular Construction of Bioorganic Model Systems." *Tetrahedron*, **1994**, *50*(30), 8941.
10. J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
11. a) T. Hasegawa, M. Umeda, M. Numata, C. Li, A. Bae, S. H. T. Fujisawa, K. Sakuraib, S. Shinkaia, *Carbohydrate Research*, **2006**, *341*, 35, b) C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 10827.
12. F. Li, K. Yang, J. S. Tyhonas, K. A. MacCrum, J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **1997**, Vol. 53, No. 37, pp. 12339-12360
13. F. D'Souza, S. Gadde, M. E. Zandler, K. Arkady, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12393.
14. J. P. C. Tome', M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tome', J. A. S. Cavaleiro, A. F. Mendonca, I. N. Pegado, R. Duarte, M. L. Valdeira, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3878.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 3, στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση νέων διμερών πορφυρινικών παραγώγων. Η ταυτοποίηση των συντιθέμενων διμερών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-vis), φθορισμού, φασματοσκοπία μάζας (ESI-MS) και φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Επίσης, δύο από τις πορφυρίνες που έχουν συντεθεί, η **2** και η **7**, έχουν αναλυθεί κρυσταλλογραφικά.

5.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-vis)

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού είναι φάσματα απορροφήσεως ή εκπομπής, τα οποία λαμβάνονται κατά τη διέγερση ή την αποδιέγερση ενός ατόμου ή μορίου, από την θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση σε μία από τις διεγερμένες καταστάσεις και αντίστροφα. Στα φάσματα αυτά, η μεταβολή της μοριακής απορροφητικότητας ϵ ή της απορρόφησης A εξαρτάται από το μήκος κύματος λ του φωτός.¹ Με άλλα λόγια, ισχύει ο νόμος Lambert-Beer, ο οποίος περιγράφεται από τη έκφραση:

$$A = \log I/I_0 = \epsilon cd$$

όπου, A : η απορρόφηση,

I_0, I : η ένταση της προσπίπτουσας και της διερχόμενης ακτινοβολίας, αντίστοιχα,

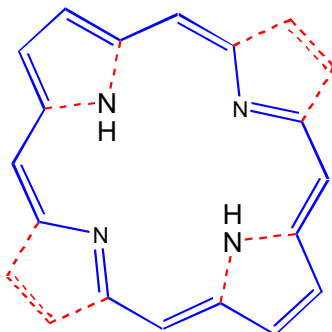
ϵ : η μοριακή απορροφητικότητα ($\text{lt} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c : η συγκέντρωση του διαλύματος (mol/lt)

d : η οπτική διαδρομή (cm)

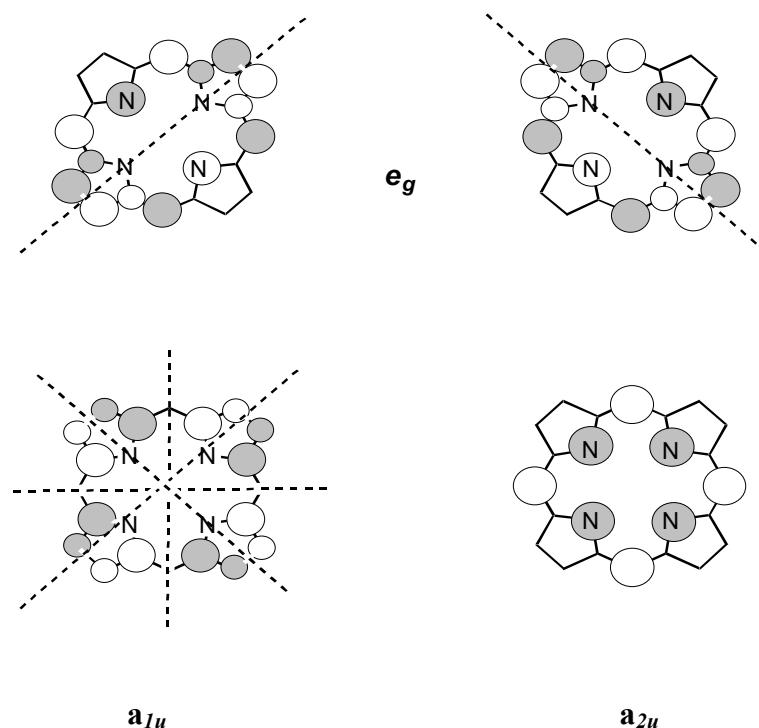
Οι πορφυρίνες είναι γνωστές χρωμοφόρες ενώσεις, με ισχυρές ταινίες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Κβαντοχημικές μελέτες σε πορφυρινικούς δακτυλίους άρχισαν περίπου 50 χρόνια πριν. Η πρώτη αναφορά για την εύρεση λεπτομερώς της μορφής του μορίου της πορφυρίνης, όπου και πρωτοαναφέρεται ότι ο δακτύλιος υπακούει στον κανόνα των $4n+2$ ηλεκτρονίων του Huckel, έγινε από τους Longuet-Higgins et al. το 1950.² Οι ερευνητές αυτοί θεώρησαν ότι τα ηλεκτρόνια 16 ατόμων του πορφυρινικού δακτυλίου, 14 άτομα

άνθρακα και τα 2 κεντρικά άτομα αζώτου που δεν φέρουν πρωτόνια (σχήμα 5.1), σχηματίζουν ένα συζυγιακό πολυένιο $18 e^-$ που υπακούει στον κανόνα του Huckel και που ισχύει για τα πολυένια των $4n+2$ ηλεκτρονίων.



Σχήμα 5.1: Ο πορφυρινικός δακτύλιος υπακούει στον κανόνα του Huckel των $4n+2$ ηλεκτρονίων. Οι δεσμοί του συζυγιακού πολυενιού φαίνονται με συνεχή γραμμή.

Κατά το διάστημα 1961–1963, ο Gouterman έδωσε με αρκετή λεπτομέρεια, ένα θεωρητικό μοντέλο, το ονομαζόμενο τεσσάρων τροχιακών^{3,4} για την περιγραφή των διαφόρων ηλεκτρονιακών καταστάσεων των φασμάτων των πορφυρινών καθώς και των συμπλόκων τους. Με βάση αυτό το μοντέλο τα δύο *HOMO* μοριακά τροχιακά ενός πορφυρινικού δακτυλίου είναι σχεδόν εκφυλισμένα, όπως άλλωστε και τα δύο *LUMO* μοριακά τροχιακά. Τα *HOMO* τροχιακά έχουν συμμετρία a_{1u} και a_{2u} ενώ τα *LUMO* έχουν συμμετρία e_g . Στο σχήμα 5.2 απεικονίζονται τα υψηλότερα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (*HOMO*) και τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (*LUMO*), όπου οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες αντιστοιχούν σε (+), ενώ οι μη σε (-) πρόσημο κυματοσυνάρτησης.



Σχήμα 5.2: Διαγράμματα HOMO (συμμετρίας a_{1u} και a_{2u}) και LUMO (συμμετρίας e_g) τροχιακών.

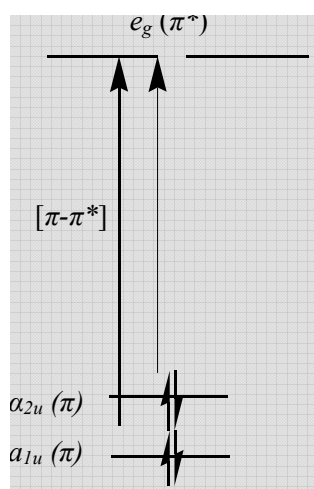
Τα τέσσερα αυτά τροχιακά είναι ευκρινώς διαχωρισμένα από όλα τα άλλα συμπληρωμένα και μη συμπληρωμένα μοριακά τροχιακά. Με το μοντέλο αυτό, όλα τα βασικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρονικών φασμάτων στις πορφυρίνες, οφείλονται κατά προσέγγιση, σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα στα τέσσερα αυτά τροχιακά (σχήμα 5.3).

Το φάσμα των πορφυρινών, λοιπόν, είναι χαρακτηριστικό και αποτελείται από δύο βασικές ομάδες ταινιών απορρόφησης:

- a) Τις Q ταινίες, οι οποίες αποτελούνται από τέσσερις απορροφήσεις [$Q_y(1,0)$, $Q_y(0,0)$, $Q_x(1,0)$ και $Q_x(0,0)$], στη περιοχή του ορατού φάσματος και συγκεκριμένα από τα 450nm έως τα 700nm και αντιστοιχούν σε ημιεπιτρεπτές διεγερμένες καταστάσεις, και
- b) τις B -ταινίες ή ταινίες *Soret*, οι οποίες είναι, ισχυρής έντασης, απορροφήσεις σε μήκος κύματος από 320nm έως 450nm και αντιστοιχούν σε ισχυρώς επιτρεπτές μεταβάσεις.

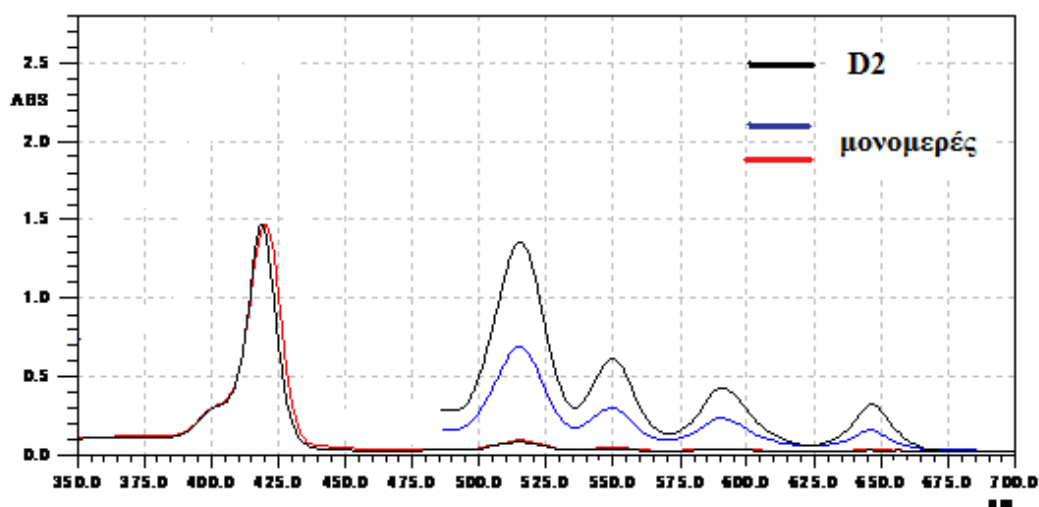
Έτσι λοιπόν, η B -ταινία είναι αποτέλεσμα της ανυσματικής πρόσθεσης των μεταβατικών ροπών της $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάβασης, ενώ, αντίθετα, οι Q -ταινίες, είναι το

αποτέλεσμα της αφαίρεσης των δύο διπολικών ροπών, γεγονός που συνεπάγεται μικρότερη ένταση απορρόφησης σε σχέση με τη B-ταινία.⁵



Σχήμα 5.3: Σχηματική παράσταση των τροχιακών του πορφυρινικού δακτυλίου.

Για τον χαρακτηρισμό των ενώσεων που παρήχθησαν, αρχικά λήφθηκαν φάσματα απορρόφησης UV-Vis. Τα φάσματα λήφθηκαν σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο. Στο παρακάτω σχήμα, παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα απορρόφησης του διμερούς πορφυρινικού παραγώγου D2 και του μονομερούς **8**. Τα φάσματα λήφθηκαν σε δύο φάσεις. Για να είναι ευδιάκριτες οι Q ταινίες χρησιμοποιήθηκε πυκνό διάλυμα καθορισμένης συγκέντρωσης κάθε πορφυρίνης, και για να είναι ξεκάθαρη η Soret ταινία, το ίδιο διάλυμα αραιώθηκε 10 φορές. Σημειωτέον, για ξεκάθαρο αποτέλεσμα της Soret των διμερών, το διάλυμά τους χρειάστηκε να αραιωθεί 20 φορές, λόγω αυξημένης έντασης.

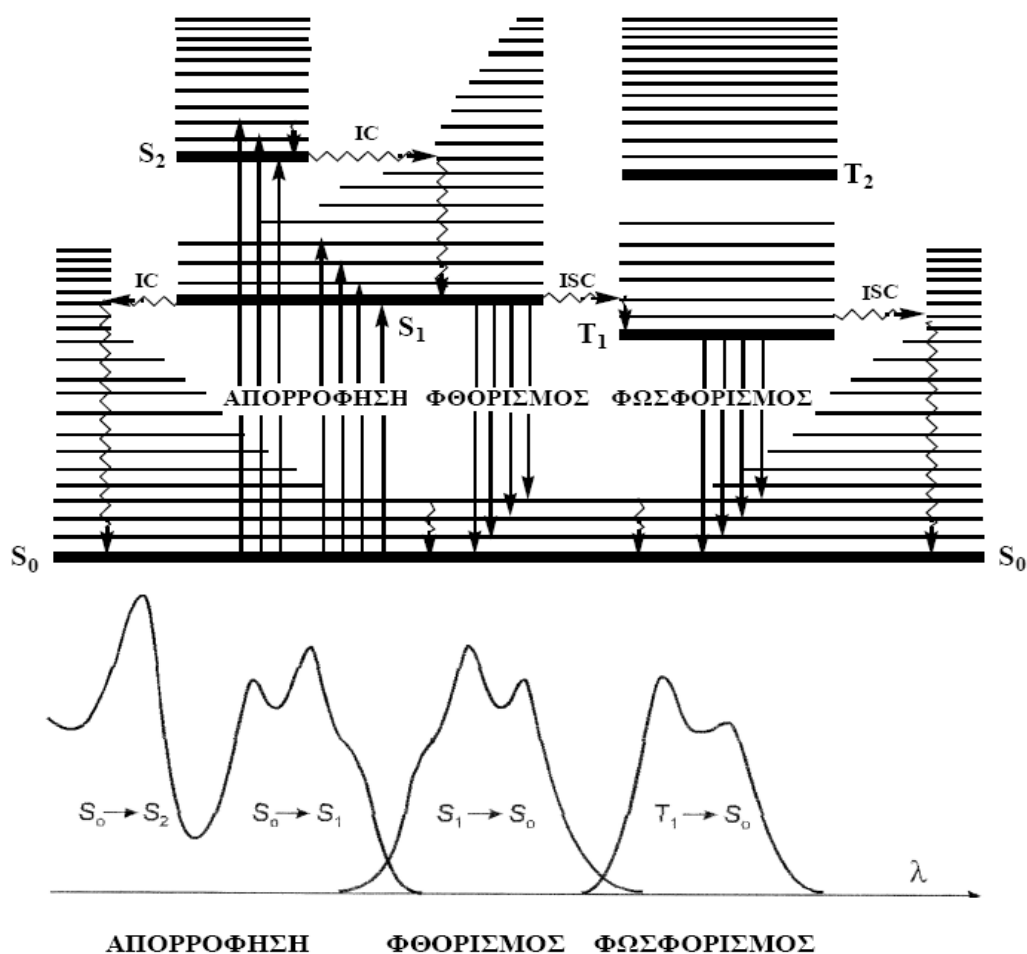


Σχήμα 5.4: Αντιπροσωπευτικό φάσμα απορρόφησης διμερούς και μονομερούς. Η αύξηση της έντασης απορρόφησης του διμερούς διακρίνεται στις Q ταινίες, λόγω ίδιας συγκέντρωσης.

Στο παραπάνω φάσμα, οι Q ταινίες του διμερούς και του μονομερούς αντιπροσωπεύουν διαλύματα ίδιας συγκέντρωσης. Μπορούν λοιπόν, να χρησιμοποιηθούν για σύγκριση της έντασης της απορρόφησης. Όπως είναι εμφανές, το διμερές απορροφά σε αξιοσημείωτα μεγαλύτερη ένταση από το μονομερές. Παρόλα αυτά όμως, δεν παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών, κάτι που ήταν αναμενόμενο. Η αύξηση της έντασης, και κατά συνέπεια η αύξηση του συντελεστή απορρόφησης ϵ , το λεγόμενο υπερχρωμικό φαινόμενο, είναι ισχυρή ένδειξη της ηλεκτρονιακής επικοινωνίας μεταξύ των δακτυλίων του διμερούς, μέσω του εστερικού δεσμού. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και από το διμερές D1.

5.2 Φασματοσκοπία φθορισμού

Οι μεταπτώσεις μεταξύ των ηλεκτρονιακών καταστάσεων, της βασικής S_0 και των απλών (S_1 , S_2 κλπ.) ή τριπλών (T_1 , T_2 κλπ.) διεγερμένων, απεικονίζονται στο διάγραμμα Perrin-Jablonski (σχήμα 5.5).⁶



Σχήμα 5.5: Το διάγραμμα Perrin-Jablonski και οι απεικονίσεις των σχετικών θέσεων των φασμάτων απορρόφησης, φθορισμού και φωσφορισμού.

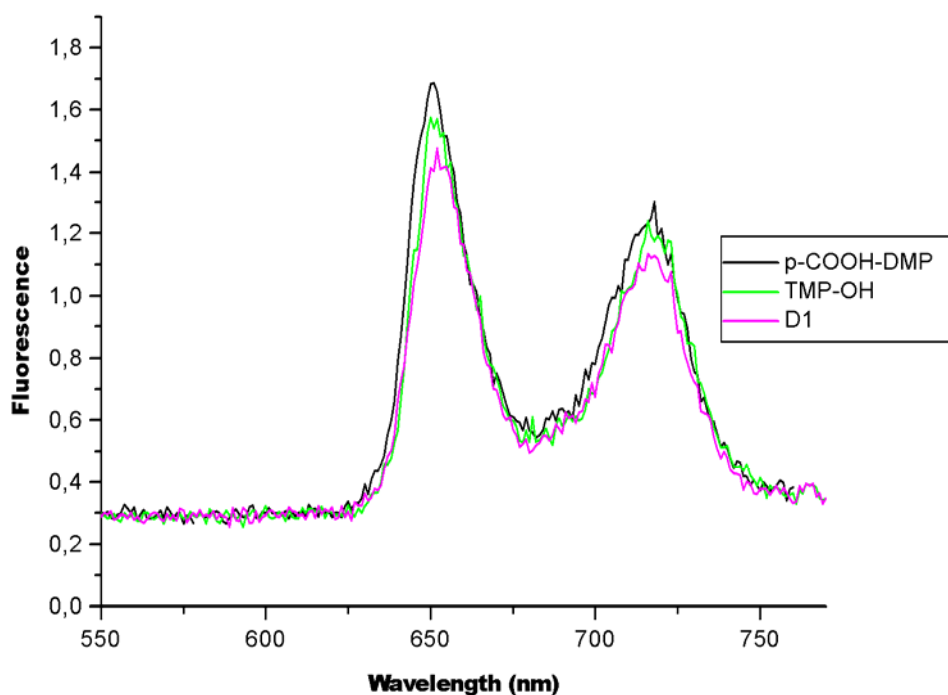
Οι σημαντικότερες από τις διεργασίες αυτές είναι η απορρόφηση φωτονίων, η εσωτερική μετάπτωση (internal conversion, IC), ο φθορισμός, οι οποίες συμβαίνουν μεταξύ καταστάσεων ίδιου spin, η διασυστηματική διασταύρωση (intersystem crossing, ISC) και ο φωσφορισμός, οι οποίες συμβαίνουν σε καταστάσεις διαφορετικού spin. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η απορρόφηση είναι σημαντικά ταχύτερη ($\approx 10^{-15}$ s) συγκρινόμενη με οποιαδήποτε άλλη μετάπτωση.

Η εκπομπή φωτονίων η οποία συνοδεύει την αποδιέγερση $S_1 \rightarrow S_0$ ονομάζεται φθορισμός. Παρά το γεγονός ότι η μετάπτωση 0-0 (δηλαδή μεταξύ των δυο χαμηλότερων επιπέδων των καταστάσεων S_0 και S_1) είναι της ίδιας ενέργειας για την απορρόφηση και τον φθορισμό, εντούτοις το φάσμα φθορισμού εμφανίζεται σε υψηλότερα μήκη κύματος (χαμηλότερη ενέργεια). Αυτό οφείλεται στην απώλεια ενέργειας στη διεγερμένη κατάσταση εξαιτίας της δονητικής αποδιέγερσης.

Σύμφωνα με τον κανόνα Stokes (μια εμπειρική παρατήρηση που προηγήθηκε χρονικά του διαγράμματος Jablonski), το μήκος κύματος φθορισμού θα πρέπει να είναι πάντοτε μεγαλύτερο από εκείνο της απορρόφησης. Σε πολλές περιπτώσεις ωστόσο, το φάσμα απορρόφησης επικαλύπτει μερικώς το φάσμα φθορισμού, επειδή σε ένα μικρό ποσοστό το φως εκπέμπεται σε μικρότερα μήκη κύματος από το απορροφούμενο φως. Μια τέτοια παρατήρηση φαίνεται να είναι σε αντίφαση με τον κανόνα διατήρησης της ενέργειας. Πάντως, μια τέτοια «ενεργειακή ατέλεια» αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι σε θερμοκρασία δωματίου, ένα μικρό ποσοστό μορίων βρίσκεται σε υψηλότερο δονητικό επίπεδο από το μηδενικό τόσο στη βασική όσο και στη διεγερμένη κατάσταση (κατανομή ενεργειακών επιπέδων σύμφωνα με τον κανόνα του Boltzmann). Σε χαμηλή θερμοκρασία η απόκλιση αυτή από τον κανόνα του Stokes θα πρέπει να εξαλείφεται.

Σε γενικές γραμμές, οι διαφορές μεταξύ των δονητικών επιπέδων στη βασική και στις διεγερμένες καταστάσεις είναι παρόμοιες, επομένως το φάσμα φθορισμού συχνά ομοιάζει με την πρώτη ταινία απορρόφησης. Η διαφορά (εκφραζόμενη σε κυματαριθμούς) μεταξύ του μέγιστου της πρώτης ταινίας απορρόφησης και του μέγιστου φθορισμού ονομάζεται μετατόπιση Stokes. Πρέπει να σημειωθεί ότι η εκπομπή και η απορρόφηση φωτονίου είναι εξίσου ταχείες διεργασίες ($\approx 10-15$ s). Ωστόσο τα διεγερμένα μόρια παραμένουν στην S_1 για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, το οποίο κυμαίνεται από μερικά δέκατα των picoseconds έως μερικές εκατοντάδες nanoseconds, πριν εκπέμψουν φωτόνια ή υποστούν άλλες διαδικασίες αποδιέγερσης. Έτσι, μετά την διέγερση ενός πληθυσμού μορίων με έναν σύντομο παλμό φωτός, η ένταση φθορισμού αυξάνεται εκθετικά με χαρακτηριστικό χρόνο αντικατοπτρίζοντας τη μέση διάρκεια ζωής των μορίων στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Ένα χαρακτηριστικό μέγεθος είναι η κβαντική απόδοση φθορισμού Φ , δηλαδή το κλάσμα των διεγερμένων μορίων που επιστρέφουν στη βασική κατάσταση εκπέμποντας φωτόνια φθορισμού. Με άλλα λόγια, η κβαντική απόδοση φθορισμού ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των εκπεμπόμενων φωτονίων προς τον αριθμό των απορροφούμενων φωτονίων.

Στα παρακάτω φάσματα, φαίνεται ο φθορισμός των διμερών πορφυρινικών παραγώγων **D1** και **D2** (σχήματα 5.6 και 5.7, αντίστοιχα), συνοδευόμενα από τον φθορισμό των μονομερών πορφυρινών, από τα οποία συντέθηκαν, για λόγους σύγκρισης.

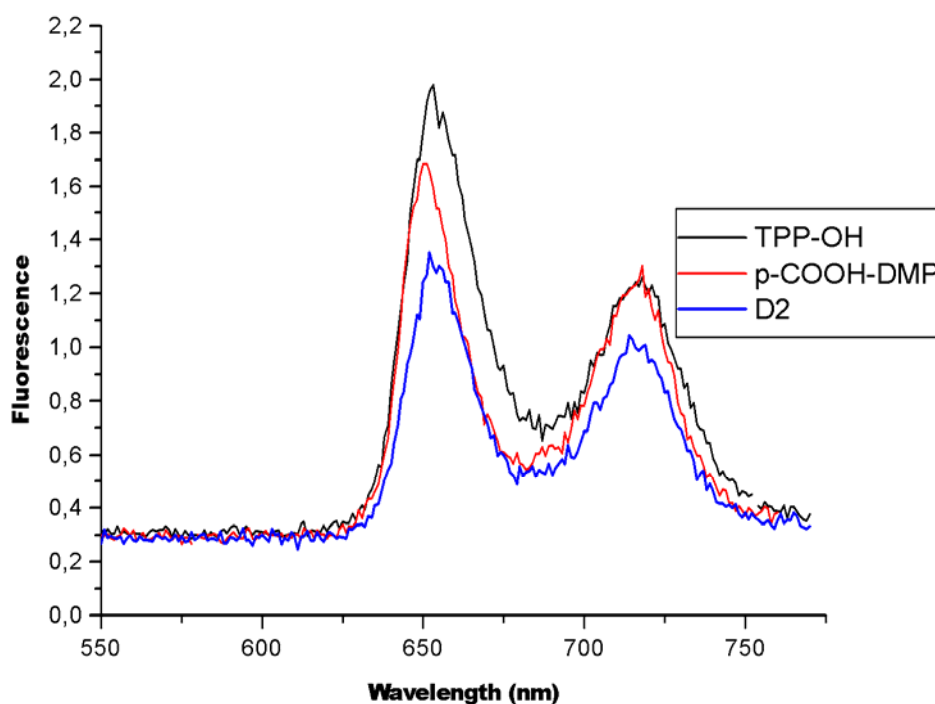


Σχήμα 5.6: Φάσμα φθορισμού διμερούς *D1* και των πορφυρινών από τις οποίες παρασκευάστηκε, *p*-COOH-DMP (**8**) και TMP-OH (**15**)

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι, τα φάσματα αυτά είναι κανονικοποιημένα, δηλαδή η συγκέντρωση των μονομερών πορφυρινών και των διμερών είναι ίδια, καθορισμένη από την απορρόφηση UV-Vis. Επίσης, τα φάσματα λήφθηκαν σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, CH_2Cl_2 .

Στα φάσματα παρατηρούνται δύο κορυφές, μία στα 656 nm και μια δεύτερη στα 730 nm. Τις ίδιες κορυφές δίνουν και τα φάσματα φθορισμού των διμερών παραγώγων, με τη διαφορά ότι στην περίπτωση των διμερών υπάρχει μειωμένη ένταση του φθορισμού. Αυτή η απόσβεση του φθορισμού είναι πιο αισθητή στο φάσμα του διμερούς *D2*, σε σχέση με τα φάσματα των μονομερών πορφυρινών.

Ακόμα, η απόσβεση αυτή είναι μία ισχυρή ένδειξη του ομοιοπολικού μεσο-μεσο δεσμού μεταξύ των πορφυρινικών δακτυλίων, αλλά επίσης, δείχνει την διαπορφυρινική ηλεκτρονιακή επικοινωνία των δακτυλίων μέσω του εστερικού συνδέσμου.



Σχήμα 5.7: Φάσμα φθορισμού διμερούς D2 και των μονομερών πορφυρινών από τις οποίες παρασκευάστηκε, *p*-COOH-DMP (8) και TPP-OH (17)

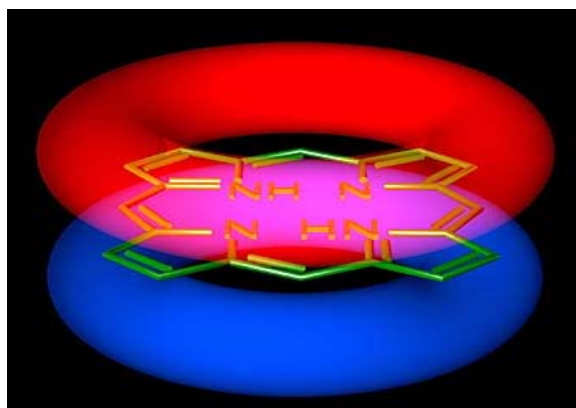
5.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία NMR βασίζεται στις ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες των πυρήνων των στοιχείων. Όταν ένα μόριο βρίσκεται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι πυρήνες του συμπεριφέρονται σαν μαγνήτες. Τα ηλεκτρόνια που κινούνται γύρω από κάθε πυρήνα, επάγουν μικρά τοπικά μαγνητικά πεδία με αποτέλεσμα ο κάθε πυρήνας να «αντιλαμβάνεται» διαφορετικό μαγνητικό πεδίο και να δίνει ξεχωριστό σήμα NMR. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται προστασία του πυρήνα, στην περίπτωση όπου το πεδίο των ηλεκτρονίων είναι αντίθετο από το εξωτερικό πεδίο, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ορίζεται ως αποπροστασία.⁷

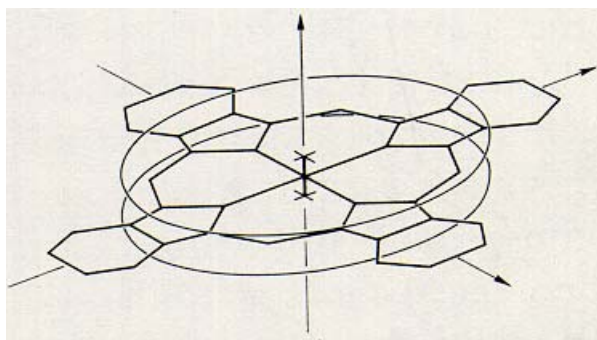
Τα αρωματικά συστήματα παρουσιάζουν το φαινόμενο που καλείται ρεύμα δακτυλίου, το οποίο οφείλεται στην κίνηση των π -ηλεκτρονίων που προκαλούν ένα τοπικό ανισοτροπικό μαγνητικό πεδίο. Μελετώντας το απλό αρωματικό μόριο του

βενζολίου, παρατηρείται ότι τα π -ηλεκτρόνια που περιστρέφονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του μορίου, επάγουν ένα τοπικό μαγνητικό πεδίο, το οποίο είναι αντίθετο στο εξωτερικό πεδίο και ομόρροπο με το πεδίο των βενζολικών πρωτονίων. Το πεδίο αυτό προστατεύει τα πρωτόνια που βρίσκονται εκατέρωθεν του δακτυλίου, μετατοπίζοντας το σήμα τους σε μεγαλύτερες τιμές πεδίου. Αντίθετα, τα πρωτόνια που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με αυτό του δακτυλίου, αποπροστατεύονται και το σήμα τους μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές πεδίου.

Για το μόριο της πορφυρίνης αναπτύχθηκαν διάφορες θεωρίες. Αρχικά, ο Pople⁸ (1956) υπέθεσε ότι τα π -ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα κύκλο περιμετρικά του δακτυλίου της πορφυρίνης, ενώ το άνυσμα της διπολικής ροπής βρίσκεται στο κέντρο του μορίου. Αργότερα, οι Waygh-Fessenden και Jonson-Bovey,^{9,10} βελτίωσαν αυτό το μοντέλο θεωρώντας δύο κύκλους κίνησης των ηλεκτρονίων, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι συμμετρικά και εκατέρωθεν του πορφυρινικού επιπέδου (σχήματα 5.8, 5.9). Ένα πιο πολύπλοκο μοντέλο δημιούργησε ο Abraham, στο οποίο συμπεριέλαβε και τους χηλικούς υποκαταστάτες του μορίου.¹¹



Σχήμα 5.8: Οι δύο κύκλοι κίνησης των ηλεκτρονίων, τοποθετημένοι συμμετρικά και εκατέρωθεν του πορφυρινικού επιπέδου



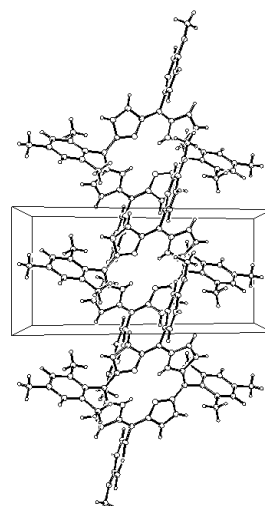
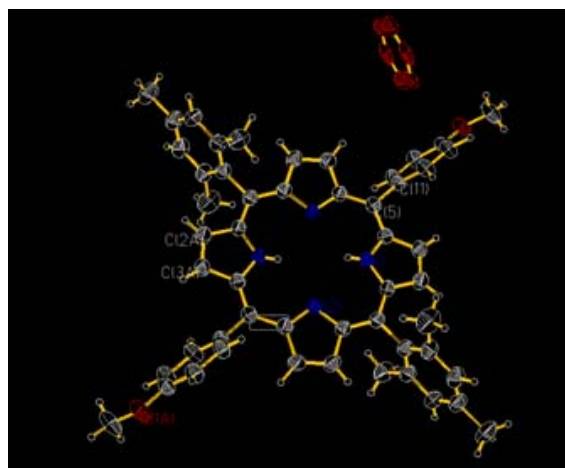
Σχήμα 5.9: Θεωρητικό μοντέλο της τροχιάς των ηλεκτρονίων των *Waugh-Fessenden* και *Johnson-Bovey*, για το μόριο της φθαλοκυανίνης

Από τις παραπάνω θεωρίες διεξήχθησαν ημιεμπειρικοί τύποι, οι οποίοι επέτρεψαν τον υπολογισμό των χημικών μετατοπίσεων των πορφυρινικών πρωτονίων, με μεγάλη ακρίβεια. Συνεπώς, για παράδειγμα τα β -πρωτόνια μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές πεδίου, κατά 5 ppm περίπου σε σχέση με τα πυρρολικά πρωτόνια. Αντίθετα, τα πρωτόνια N-H μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές πεδίου, κατά περίπου 11 ppm από τα αντίστοιχα του πυρρολίου.

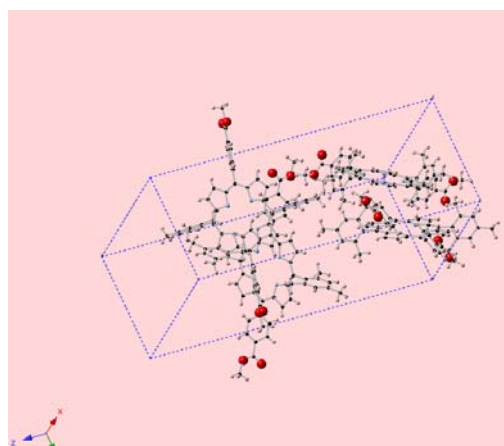
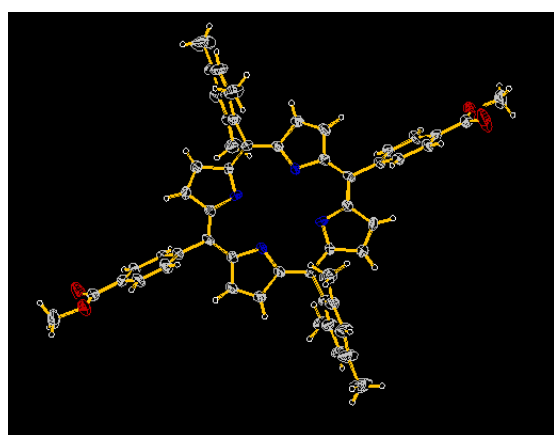
Τα φάσματα NMR των ενώσεων που παρασκευάστηκαν συγκεντρώνονται στο παράρτημα. Σε κάθε φάσμα, απεικονίζεται η ένωση στην οποία αντιστοιχεί, καθώς φαίνεται και η αντιστοιχία των κορυφών στα πρωτόνια, ^1H , ή στους ^{13}C που οφείλονται, στα φάσματα ^1H NMR ή ^{13}C NMR, αντίστοιχα.

5.4 Κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων X

Σε μία κρυσταλλογραφική προσέγγιση, έχει απομονωθεί κρύσταλλος της ένωσης **2** και έχουν αναλυθεί τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του, τα οποία βρίσκονται στο Παράρτημα. Επίσης, έχει πραγματοποιηθεί μία αρχική προσέγγιση για την ένωση **7**, με προοπτικές βελτίωσης. Παρακάτω παρουσιάζονται οι δομές των δύο ενώσεων, από την κρυσταλλογραφική ανάλυση.



Εικόνα 5.1: Η ένωση 2 (*p*-MeO-DMP) και ο τρόπος πακεταρίσματος



Εικόνα 5.2: Η ένωση 7 (*p*-COOMe-DMP) και η μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου

5.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση δύο νέων διμερών πορφυρινικών παραγώγων, τα μονομερή από τα οποία αποτελούνται έχουν συζευχθεί ομοιοπολικά στις μεσο- θέσεις υποκατάστασης. Η γέφυρα σύζευξης που έχει χρησιμοποιηθεί, παρέχει επαρκή ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των δακτυλίων, όπως διαπιστώνεται από τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού των ενώσεων αυτών. Ακόμα, οι συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν για τα συγκεκριμένα διμερή αποδίδουν σε επαρκώς μεγάλα ποσοστά το τελικό προϊόν, παρόλο που περιλαμβάνουν πολλά στάδια. Εκτός από τη φασματοσκοπία απορρόφησης και φθορισμού, η επιτυχημένη σύνθεση των νέων διμερών διαπιστώνεται και από τη φασματοσκοπία μάζας (ESI-MS) και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

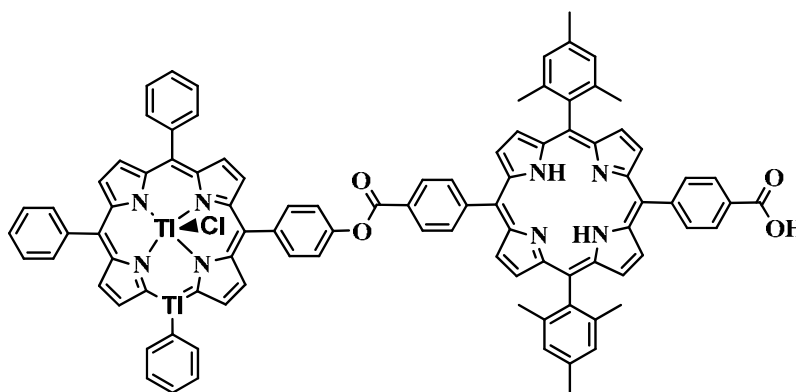
1. Θ. Α. Χατζηϊωάννου, Μ. Α. Κουππαρης, “*Ενόργανη Ανάλυση*” **1990**, Αθήνα
2. H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, 1174.
3. M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, **1961**, *6*, 138.
4. M. Gouterman, G. H. Wagniere, L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.*, **1963**, *11*, 108.
5. K. S. Suslick, R. A. Watson, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 633
6. Bernard Valeur, «*Molecular Fluorescence: Principles and Applications*», Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**
7. R. S. Macomber, “*A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*”, John Wiley , NYC, **1997**
8. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1111
9. J. S. Waugh, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *79*, 846.
10. C. E. Johnson, F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, **1958**, *29*, 1012
11. R. J Abraham, *Mol. Phys.* **1961**, *4*, 145

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΤΑΣΗ

Ως επόμενος στόχος της παρούσης εργασίας αποτελούν διάφορα βήματα, τα οποία περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

Πρώτο βήμα αποτελεί η μετάλλωση του ενός μόνο πορφυρινικού δακτυλίου των διμερών D1 και D2, έτσι ώστε σε κάθε διμερές, οι πορφυρινικοί δακτύλιοι να απορροφούν σε διαφορετικά μέγιστα μήκη κύματος. Το μέταλλο που επιλέγεται είναι το Ti^{3+} , όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 6.1, το οποίο μετατοπίζει βαθοχρωμικά (red shift) την ταινία Soret της πορφυρίνης. Επίσης, έχοντας τη δυνατότητα εύκολης αναγωγής σε Ti^{2+} , το διμερές με τον ένα δακτύλιο μεταλλωμένο αποτελεί αρκετά καλό οξειδοαναγωγικό μέσο.



Σχήμα 6.1: Προτεινόμενο μεταλλωμένο διμερές **D2**

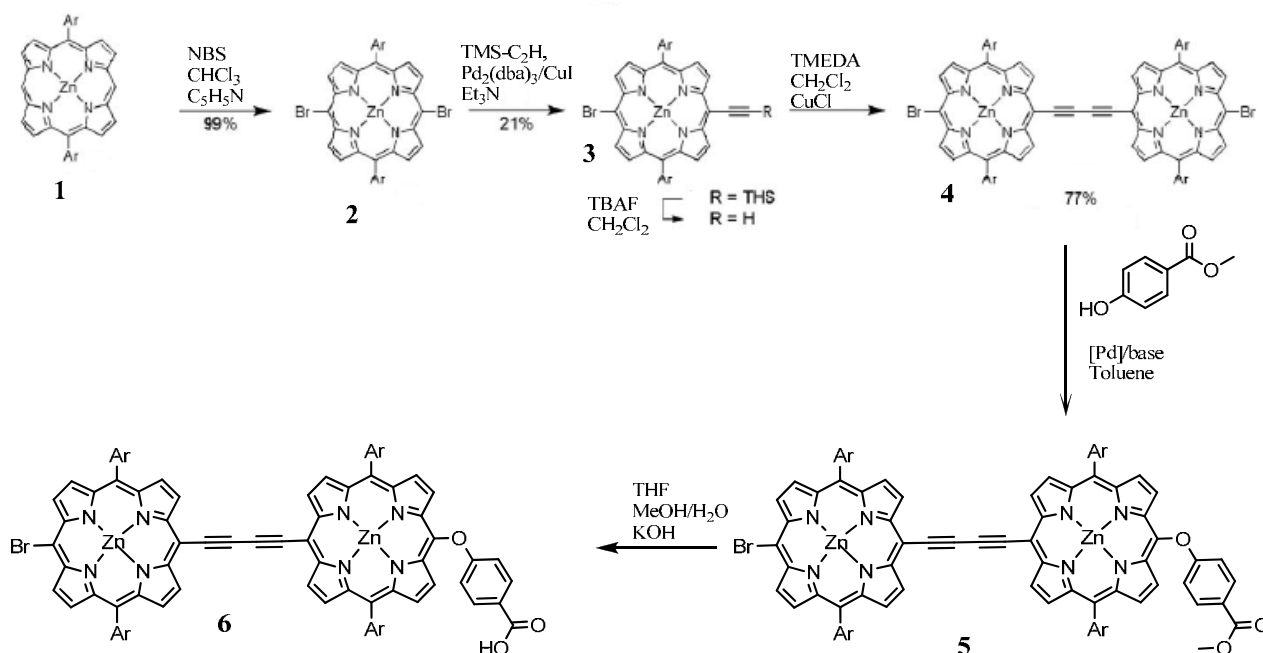
Η μετάλλωση πρόκειται να πραγματοποιηθεί ως εξής: σε διάλυμα πορφυρίνης σε διχλωρομεθάνιο συγκέντρωσης 5 mM, προστίθεται διάλυμα τριοξικού θαλλίου, $Ti(CH_3COO)_3$, σε μεθανόλη (20 mM) και αναδεύεται για 3 ώρες σε θερμοκρασία βρασμού.¹ Το πορφυρινικό μονομερές που θα μεταλλωθεί είναι εκείνο που φέρει το υδροξυ-άκρο, δηλαδή στο D1 η πορφυρίνη **15** και στο D2 η **17**. Ο λόγος που επιλέγεται αυτό το μονομερές είναι ότι, το άλλο μονομερές, **8** και στις δύο περιπτώσεις, υφίσταται ισχυρά όξινης συνθήκες κατά την προσθήκη οξαλυλοχλωριδίου, προς σχηματισμό του αντίστοιχου ακυλοχλωριδίου, με μεγάλη πιθανότητα απομετάλλωσης.

Επόμενο βήμα της παρούσας έρευνας είναι η ομοιοπολική σύζευξη των ελεύθερων και μεταλλωμένων διμερών πορφυρινικών παραγώγων με μόρια nanohorn

άνθρακα, μέσω εστερικού δεσμού. Η δημιουργία, λοιπόν, νέων υβριδικών υλικών, με διμερή πορφυρινών και nanopore, ακολουθείται από τη μελέτη των φωτοφυσικών τους ιδιοτήτων, καθώς και η διαπίστωση της δυνατότητάς τους για χρήση σε συστήματα που αποθηκεύουν και εκμεταλλεύονται την ηλιακή ενέργεια, όπως είναι τα φωτοβολταϊκά κελιά.

Η σύνθεση νέων διμερών πορφυρινικών παραγώγων συνεχίζεται, βελτιώνοντας πιθανώς, τόσο την απόδοση του τελικού προϊόντος, όσο και τις φωτοφυσικές ιδιότητες του διμερούς. Ένα από τα νέα διμερή, του οποίου η σύνθεση βρίσκεται στα σκαριά, είναι εκείνο (**6**, σχήμα 6.2) που φέρει μία ομάδα βουταδιυνίου ως γέφυρα σύζευξης, καθώς και μία ελεύθερη ομάδα πρόσδεσης, όπως είναι ένα καρβοξυ-άκρο. Η επιλογή της συγκεκριμένης γέφυρας βασίζεται στην αυξημένη απόδοση του τελικού προϊόντος, όπως έχει βρεθεί από βιβλιογραφικά δεδομένα,² καθώς και στην απαίτηση μικρού αριθμού σταδίων, κατά την συνθετική πορεία. Ακόμα, η ύπαρξη ελεύθερης ομάδας πρόσδεσης, όπως το καρβοξυ-άκρο, δίνει τη δυνατότητα για περαιτέρω αντιδράσεις.

Η συνθετική πορεία που προτείνεται για το νέο διμερές **6**, παρουσιάζεται στο σχήμα 6.2. Βασίζεται στη σύνθεση των προδρόμων πορφυρινών, οι οποίες συζευγνύονται προς σχηματισμό του διμερούς. Λαμβάνει χώρα, λοιπόν, μία αντίδραση βρωμίωσης της 5,15-διαρυλο πορφυρίνης **1** στις μεσο- θέσεις υποκατάστασης, με χρήση δύο ισοδυνάμων N-βρομο-σουκινιμιδίου (NBS) παρουσία πυριδίνης. Το διβρομο- παράγωγο **2** λαμβάνεται σε πολύ καλή απόδοση. Με μία αντίδραση τύπου Sonogashira, το ένα βρομο- άκρο συνδέεται με μία ομάδα τριμεθυλοσιλυλοακετυλενίου (TMS-C₂H), δίνοντας το παράγωγο **3**. Τέλος, το παράγωγο **4** λαμβάνεται με απομάκρυνση της προστατευτικής ομάδας TMS με χρήση φθοριούχου τετραβουτυλαμμωνίου (TBAF) και με διμερισμό της ακετυλενο-πορφυρίνης μέσω σύζευξης Glaser-Hay. Ακόμα, αντιδρώντας το **4** με ένα ισοδύναμο μεθυλο-4-υδροξυ-βενζυλεστέρα, το ένα βρομο- άκρο ενώνεται με την υδροξυ-ομάδα,³ παρουσία καταλύτη παλλαδίου, οπότε το πορφυρινικό διμερές αποκτά ως άκρο εστέρα. Με βασική υδρόλυση του εστέρα, λαμβάνεται το επιθυμητό προϊόν, με ελεύθερη καρβοξυ- ομάδα πρόσδεσης.



Σχήμα 6.2: Προτεινόμενη συνθετική πορεία για σύνθεση νέου διμερούς (**6**) με γέφυρα βουταδιύνιου και ελεύθερο καρβοξυ- άκρο

Τέλος, ακολουθεί η ομοιοπολική σύζευξη του νέου διμερούς **6** από το καρβοξυ- άκρο με μόρια nanohorn άνθρακα. Τα νέα αυτά υβριδικά υλικά που θα συντεθούν, αναμένεται να μελετηθούν ως προς τις φωτοφυσικές ιδιότητες, για να εξεταστεί η δυνατότητα χρήσης τους σε συστήματα που αποθηκεύουν και μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική, όπως είναι τα φωτοβολταϊκά κελιά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

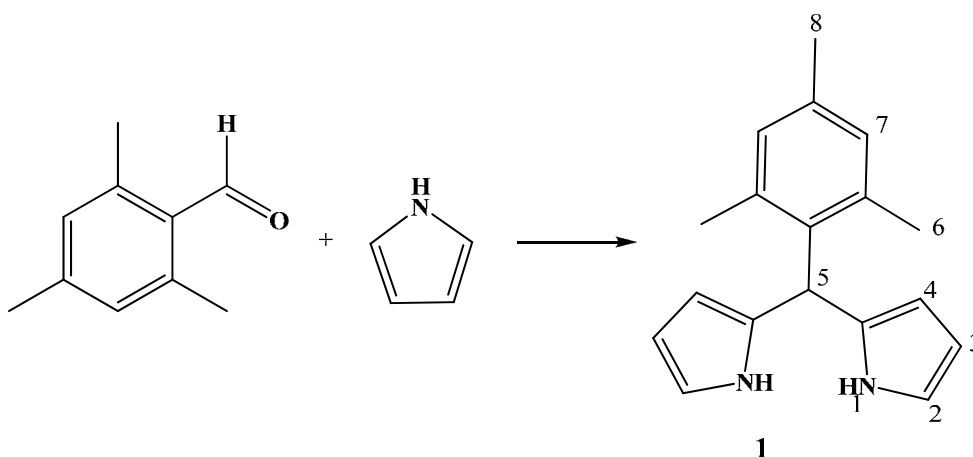
1. F.-A. Yang, K.-Y. Cho, J.-H. Chen, S.-S. Wang, J.-Y. Tung, H.-Y. Hsieh, F.-L. Liao, G.-H. Lee, L.-P. Hwang, S. Elango, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2207–2214
2. M. Balaz, H. A. Collins, E. Dahlstedt, H. L. Anderson, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 874–888
3. Guang-Yao Gao, J. V. Ruppel, Kimberly B. Fields, Xue Xu, Ying Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 4855-4858

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7.1 Σύνθεση του 5-μεσιτυλοδιπυρρομεθανίου (1)

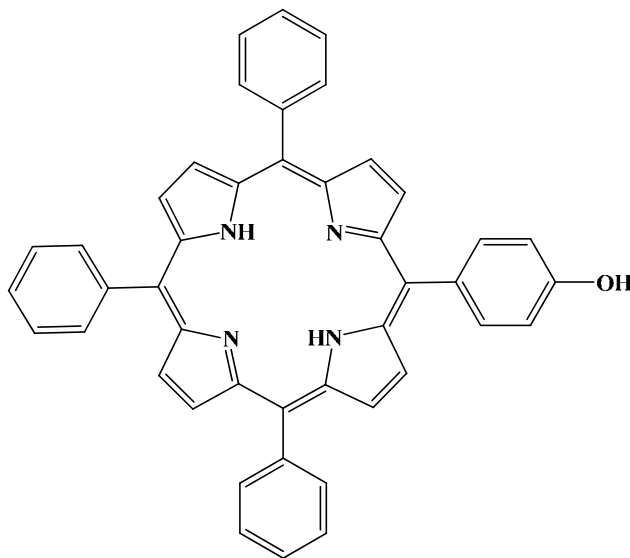
Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Σε ξηρή δίλιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml, προστίθενται 2.65 ml (18 mmole) μεσιτυλαλδεΰδης και 50 ml (720 mmole) πυρρολίου. Το μίγμα υπόκειται σε ανάδευση για 15 λεπτά, υπό ατμόσφαιρα αζώτου και στη συνέχεια προστίθενται 0.138 ml (1.38 mmole) τριφθοροξικού οξέος (TFA). Ακολουθεί ανάδευση για 1 ώρα. Τέλος, για την εξουδετέρωση του TFA, προστίθενται 0.62 ml τριαιθυλαμίνης. Μετά από προσθήκη 120 ml τολουολίου πραγματοποιούνται εκπλύσεις (3x 100 ml) με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl. Η οργανική φάση συλλέγεται, ξηραίνεται με την προσθήκη άνυδρου Na_2SO_4 και αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση. Το στερεό υπόλειμμα διαλύεται σε οξικό αιθυλεστέρα (ethylacetate) και αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση. Ακολουθεί επαναδιάλυση του στερεού υπολείμματος σε μίγμα διαλυτών ethylacetate-εξάνιο (1:1) και απόσταξη του διαλύματος υπό ελαττωμένη πίεση. Το στερεό υπόλειμμα επαναδιαλύεται σε κυκλοεξάνιο και ψύχεται στους 0°C για 30 min. Ακολουθούν διήθηση και εκπλύσεις με ψυχρό κυκλοεξάνιο. Τελικά, το προϊόν που λαμβάνεται είναι στερεό, φέρει υποκίτρινο χρώμα και φυλάσσεται σε σκοτεινό μέρος στους 4°C . Η μάζα του προϊόντος που λαμβάνεται είναι 3 gr και η απόδοση της αντίδρασης είναι 70%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.98 (s br, 2H, H_1), 6.92 (s, 2H, H_9), 6.70 (m, 2H, H_2), 6.23 (m, 2H, H_3), 6.06 (s br, 2H, H_4), 5.97 (s, 1H, H_6), 2.32 (s, 3H, H_{12}), 2.12 (s, 6H, H_{11}). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 138.0 (C_8), 137.0 (C_{10}), 135.0 (C_7), 131.7 (C_5), 130.8 (C_9), 116.6 (C_2), 109.1 (C_3),

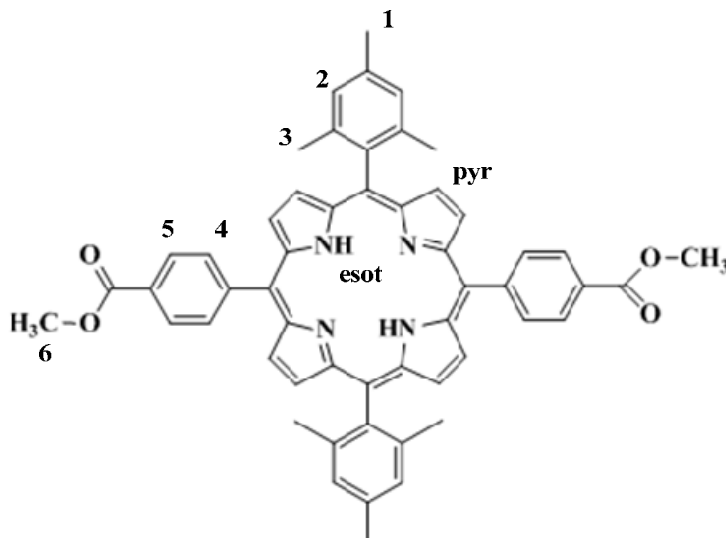
106.9 (C₄), 38.8 (C₆), 21.2 (C₁₂), 21.0 (C₁₁). HRMS (ES⁺): Calcd for C₁₈H₂₀N₂ (M)⁺ 264.1626. Found: 264.1615.

7.2 Σύνθεση της 5,10,15-τριφαινυλο-20-(4-υδροξυ)φαινυλο πορφυρίνης (17)



Σε ξηρή σφαιρική φιάλη των 1000 ml τοποθετούνται 600 ml οξικού οξέος και, εφ' όσον θερμανθούν έως το σημείο βρασμού (118° C), προστίθενται 2.14 gr (0.0175 mol) 4-υδροξυβενζαλδεύδης και 4.38 ml (0.043 mol) βενζαλδεύδης. Τέλος, προστίθενται 4 ml (0.058 mol) πυρρολίου. Η προσθήκη γίνεται στάγδην επειδή λαμβάνει χώρα εξώθερμη αντίδραση. Το διάλυμα αναδεύεται σε reflux για μία ώρα. Έπειτα, ο διαλύτης απομακρύνεται με απόσταξη και ξήρανση υπό ελαττωμένη πίεση. Το επιθυμητό προϊόν διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης, χρησιμοποιώντας αρχικά διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂) ως διαλύτη έκλουσης, και στη συνέχεια αυξάνοντας την πολικότητα με προσθήκη αιθανόλης. Τέλος, ακολουθεί ανακρυστάλλωση του στερεού υπολείμματος με διαλύτες (CHCl₃ + αιθανόλη)/πεντάνιο, ώστε να παραληφθούν 500 mg καθαρού προϊόντος. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 5.5%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8,91 (d, J=4,5Hz, 4H, H_{pyr}), 8,88 (s, 4H, H_{pyr}), 8,25 (d, J=6Hz, 6H, H₁), 8,10 (d, J=8Hz, 2H, H₃), 7,79 (m, J=7Hz, 9H, H₂), 7,20 (d, J=8,5Hz, 2H, H₄), -2,72 (s, 2H, H_{esot}), UV-Vis, λ/nm (ε/M⁻¹*cm⁻¹): 418 (266000), 515 (10780), 551 (4780, 592 (2900), 646 (2220). ESI-MS: m/z = 630.24 [M+H]⁺ (100%) for C₄₄H₃₀N₄O.

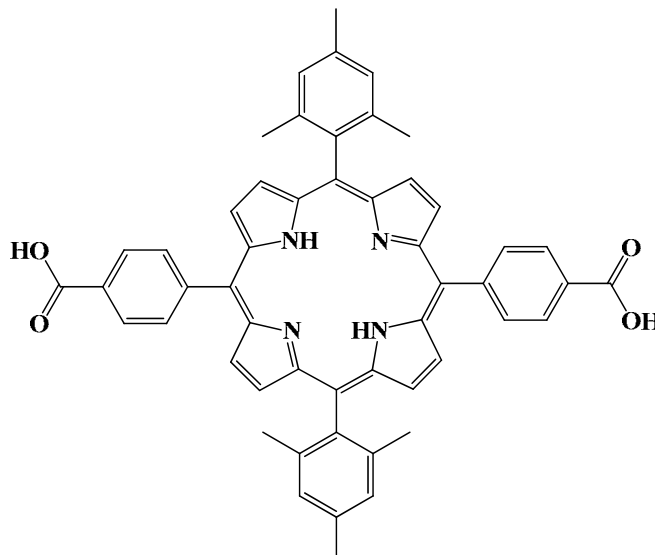
7.3 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10,20-δι(4-καρβοξυμεθυλο)φαινυλο πορφυρίνης (7)



Σε ξηρή δίλιμη σφαιρική φιάλη των 500 ml και υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα N₂), τοποθετούνται 0.702 gr (2.6 mmole) 5-μεσιτυλοδιπυρρομεθανίου και 0.427 gr (2.6 mmole) methyl-4-formyl-benzoate. Επίσης, προστίθενται 276 ml CH₂Cl₂, ώστε η συγκέντρωση καθενός εκ των δύο παραπάνω αντιδραστηρίων, να μην ξεπερνά τα 10 mmole/lit. Τέλος, προστίθενται μετά από 5 min 0.38 ml (4.9 mmole) τριφθοροοξικού οξέος (TFA) και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 45 λεπτά, σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 0.9 gr (3.96 mmole) 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνης (DDQ) και ακολουθεί επιπλέον ανάδευση για 1,5 ώρα. Κατά την προσθήκη της DDQ παρατηρείται χρωματική αλλαγή του μίγματος από κόκκινο-μαύρο σε πράσινο. Τέλος, προστίθεται στο διάλυμα μικρή ποσότητα τριαιθυλαμίνης, ώστε να εξουδετερωθεί το TFA που δεν αντέδρασε. Ακολούθως, πραγματοποιείται συμπύκνωση του μείγματος και στη συνέχεια φιλτράρεται μέσω στήλης χρωματογραφίας, χρησιμοποιώντας ως υλικό πλήρωσης οξειδίο του πυριτίου (SiO₂) και ως διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂. Συλλέγεται το επιθυμητό προϊόν, ενώ τα παραπροϊόντα παραμένουν στη στήλη. Έπειτα το προϊόν αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού. Η μάζα του προϊόντος που λαμβάνεται είναι 200 mg. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 10 %.

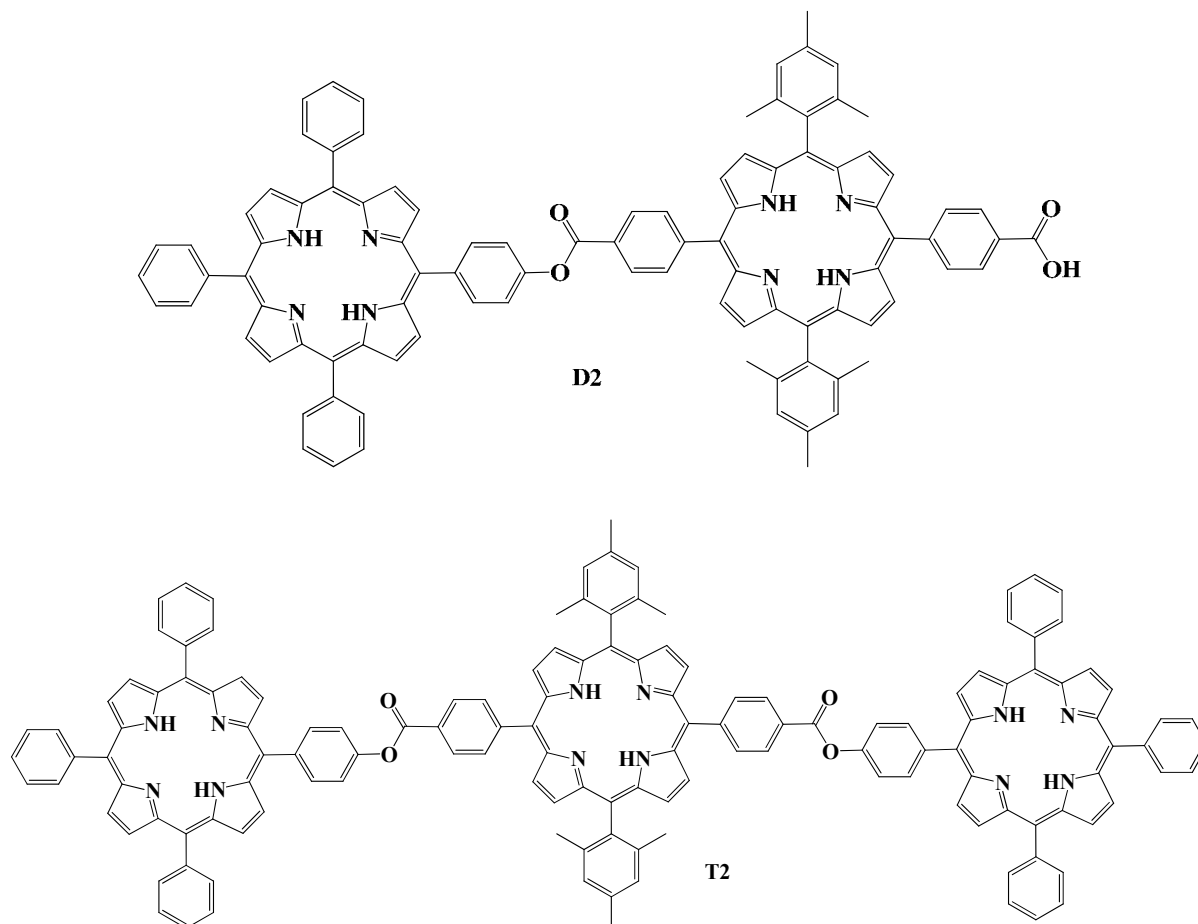
¹H NMR (500MHz, CDCl₃): δ 8,80 (d, J=4,5Hz, 4H, H_{pyr}), 8,77 (d, J=4,5Hz, 4H, H_{pyr}), 8,48 (d, J=8Hz, 4H, H₄), 8,36 (d, J=8Hz, 4H, H₅), 7,31 (d, J=22Hz, 4H, H₂), 4,16 (s, 6H, H₆), 2,68 (s, 6H, H₁), 1,89 (s, 12H, H₃), -2,57 (s, 2H, H_{esot}), ESI-MS: m/z = 814.34 [M+H]⁺ (100%) for C₅₄H₄₆N₄O₄, UV-Vis, λ/nm (ε/M⁻¹*cm⁻¹): 419 (233000), 515 (9072), 549 (5254), 590 (4468), 646 (3220)

7.4 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10,20-δι(4-καρβοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (8)



Σε ξηρή μονόλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml διαλύονται 60 mgr (0.0736 mmole) της πορφυρίνης 7 σε 30 ml THF. Έπειτα, προστίθενται 10 ml μεθανόλης και 0.9 gr (16 mmole) KOH, διαλυμένα σε 12 ml H₂O. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Ακολούθως, προστίθεται στάγδην διάλυμα HCl 1N, έως ότου το pH του διαλύματος να φτάσει το 3-4, οπότε σχηματίζεται ίζημα. Στη συνέχεια, προσθέτοντας στο μίγμα CHCl₃, πραγματοποιούνται εκκλύσεις της οργανικής φάσης με H₂O (3x 20ml). Το επιθυμητό προϊόν ξηραίνεται με προσθήκη Na₂SO₄ και τέλος αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 90%. ¹H NMR (500MHz, DMSO): δ 8,80 (d, J=4,5Hz, 4H, H_{pyr}), 8,65 (d, J=4,5Hz, 4H, H_{pyr}), 8,34 (m, J=6,5Hz, 8H, H_{4,5}), 7,33 (s, 4H, H₂), 2,57 (s, 6H, H₁), 1,75 (s, 12H, H₃), -2,74 (s, 2H, H_{esot}), ESI-MS: m/z = 786.32 [M+H]⁺ (100%) for C₅₂H₄₂N₄O₄, UV-Vis, λ/nm (ε/M⁻¹*cm⁻¹): 418 (295000), 515 (13900), 549 (6120), 590 (4800), 646 (3300)

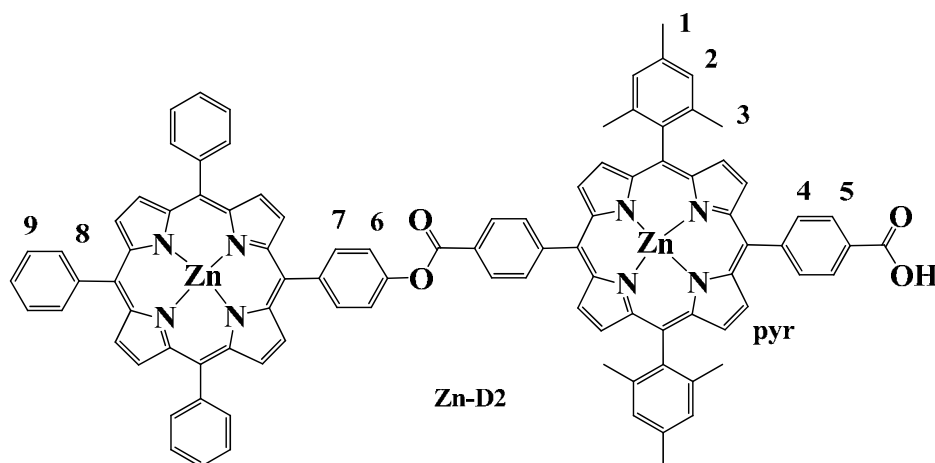
7.5 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10-(τετραφαινυλοπορφυρινο-4-ακετυλοφαινυλο)-20-(4-καρβοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (διμερές D2)



Σε ξηρή, δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 50 ml και υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύονται 140 mg (0.178 mmole) της πορφυρίνης **8** σε 28 ml άνυδρου CH_2Cl_2 και έπειτα προστίθενται 0.14 ml (1.1 mmole) οξαλλοχλωριδίου (ClCOCOC). Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία 45 °C για 2 ώρες. Μετά το πέρας της ώρας, ο διαλύτης και το οξαλλοχλωρίδιο απομακρύνονται με απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση και το εναπομένον στερεό ξηραίνεται για 1 ώρα. Έπειτα, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, το στερεό διαλύεται σε 10 ml άνυδρου THF και προστίθενται στάγδην 112 mg (0.178 mmole) της πορφυρίνης **17**, διαλυμένα σε 13 ml THF. Για εξουδετέρωση του παραγόμενου HCl, στο διάλυμα προστίθενται 1.17 ml άνυδρης τριαιθυλαμίνης. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία 65 °C για 24 ώρες. Ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη, εκπλύσεις με νερό και διαχωρισμός του επιθυμητού προϊόντος με χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO_2 . Ο διαλύτης έκλουσης που χρησιμοποιείται είναι CH_2Cl_2 /ethylacetate (95/5). Αρχικά, εκλούεται το τριμερές, έπειτα η πορφυρίνη **17** που δεν αντέδρασε και στη συνέχεια το επιθυμητό προϊόν. Λαμβάνονται 54

mg επιθυμητού προϊόντος και η απόδοση της αντίδρασης είναι 22%. **D2**: ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 9,01 (d, $J=4,8\text{Hz}$, 2H, H_{pyr}), 8,94 (d, $J=4,8\text{Hz}$, 2H, H_{pyr}), 8,89 (s, 4H, H_{pyr}), 8,81 (m, $J=4,8\text{Hz}$, 8H, $\text{H}_{\text{pyr},6}$), 8,55 (dd, $J=8,1\text{Hz}$, 4H, H_5), 8,41 (dd, $J=6\text{Hz}$, 4H, H_4), 8,26 (m, 4H, H_8), 7,80 (m, 9H, $\text{H}_{9,7}$), 7,34 (s, 4H, H_3), 2,67 (s, 6H, H_1), 1,91 (s, 12H, H_2), -2,55 (s, 2H, H_{esot}), -2,71 (s, 2H, H_{esot}), ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): δ 171.28 (C_{24}), 165.63 (C_{23}), 151.05 (C_{22}), 147.78 (C_{21}), 142.18 (C_{20}), 140.03 (C_{20}), 139.40 (C_{19}), 138.22 (C_{18}), 137.99 (C_{17}), 135.57 (C_{16}), 134.90 (C_{13}), 134.72 (C_{14}), 134.61 (C_{15}), 131.21 (C_{pyr}), 131.32 (C_{12}), 129.06 (C_{11}), 128.72 (C_{10}), 128.62 (C_9), 127.90 (C_7), 127.79 (C_6), 126.76 (C_5), 120.35 (C_4), 120.31 (C_4), 120.16 (C_4), 119.01 (C_3), 118.97 (C_3), 118.15 (C_3), 118.07 (C_3), 21.71 (C_2), 21.52 (C_1), ESI-MS: $[\text{M}]^+ = 1397.5 \text{ m/z}$, calc.: 1399.56 for $\text{C}_{96}\text{H}_{70}\text{N}_8\text{O}_4$, UV-Vis, λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 420 (590800), 515 (27260), 550 (12380), 590 (8580), 646 (6520). **T2**: ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 9,01 (d, $J=4,8\text{Hz}$, 4H, H_{pyr}), 8,94 (m, $J=4,8\text{Hz}$, 18H, H_{pyr}), 8,82 (m, 2H, H_{pyr}), 8,52 (d, $J=8\text{Hz}$, 4H, H_6), 8,40 (d, $J=8\text{Hz}$, 4H, H_5), 8,26 (m, 8H, $\text{H}_{4,7}$), 7,79 (m, 30H, H_8), 7,35 (s, 4H, H_2), 2,68 (s, 6H, H_1), 1,93 (s, 12H, H_3), -2,51 (s, 2H, H_{esot}), -2,72 (s, 4H, H_{esot}).

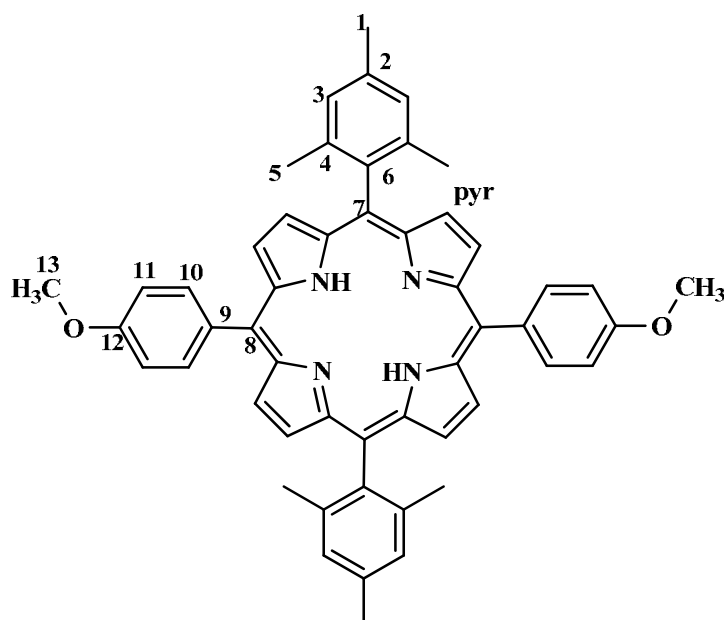
7.6 Μετάλλωση διμερούς D2



Σε ξηρή σφαιρική φιάλη των 10 ml, διαλύονται 25 mg (0.0179 mmoles) της ένωσης **D2** σε 3.5 ml χλωροφορμίου (CHCl_3). Υπό ανάδευση, στο διάλυμα προστίθεται 1.5 ml κορεσμένου διαλύματος $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ σε μεθανόλη (500 mg/20 ml). Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για μία (1) ώρα σε θερμοκρασία δωματίου, έπειτα υφίσταται εκπλύσεις με NaHCO_3 (2x 20 ml) και με H_2O (2x 20 ml) και ξηραίνεται με Na_2SO_4 . Το μεταλλωμένο προϊόν **Zn-D2** διαχωρίζεται από το

αρχικό ελεύθερο με χρωματογραφία στήλης, που φέρει υλικό πλήρωσης SiO₂ και με διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂/ethylacetate (95:5). Το μεταλλωμένο προϊόν που λαμβάνεται έχει μάζα 20 mg και αποδίδεται κατά 73%. ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ 9,09 (s, 4H, H_{pyr}), 9,01 (m, 10H, H_{6,pyr}) 8,90 (s, 4H, H_{pyr}), 8,54 (s, 2H, H₅), 8,37 (d, J=6Hz, 2H, H₄), 8,26 (s, 6H, H₈), 7,81 (m, 8H, H_{9,7}), 7,34 (s, 4H, H₂), 2,69 (s, 6H, H₁), 1,93 (s, 12H, H₃), ESI-MS: [M+H]⁺ = 1525.38 m/z (100%) for C₉₆H₆₆N₈O₄Zn₂.

7.7 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10,20-δι(4-μεθοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (2)

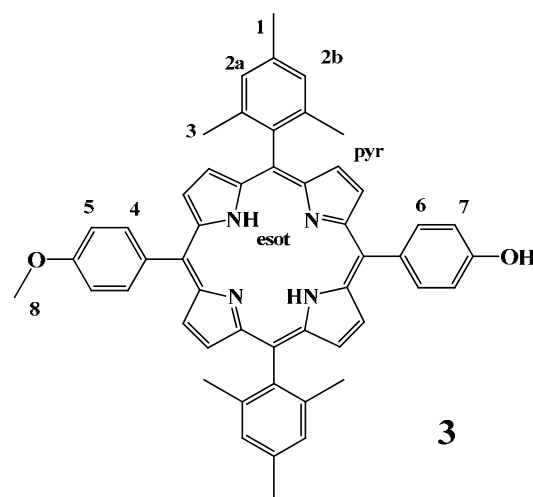
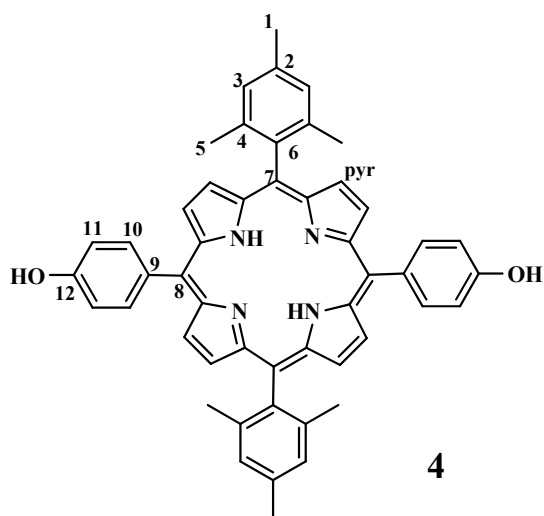


Σε ξηρή δύλαμη σφαιρική φιάλη των 500 ml και υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα N₂), τοποθετούνται 0.702 gr (2.6 mmole) 5-μεσιτυλοδιπυρρομεθανίου και 0.32 ml (2.6 mmole) 4-μεθοξυ-βενζαλδεΐδης. Επίσης, προστίθενται 276 ml CH₂Cl₂, ώστε οι συγκεντρώσεις των δύο παραπάνω αντιδραστηρίων να μην ξεπερνούν τα 10 mmole/lit. Τέλος, προστίθενται μετά από 5 min 0.38 ml (4.9 mmole) τριφθοροοξικού οξέος (TFA) και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 45 λεπτά, σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 0.9 gr (3.96 mmole) 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνης (DDQ) και ακολουθεί επιπλέον ανάδευση για 1,5 ώρα. Κατά την προσθήκη της DDQ παρατηρείται χρωματική αλλαγή του μίγματος από κόκκινο-μαύρο σε πράσινο. Τέλος, προστίθεται στο διάλυμα μικρή ποσότητα τριαιθυλαμίνης, ώστε να εξουδετερωθεί

το TFA που δεν αντέδρασε. Ακολούθως, πραγματοποιείται συμπύκνωση του μείγματος και στη συνέχεια φιλτράρεται μέσω στήλης χρωματογραφίας, χρησιμοποιώντας ως υλικό πλήρωσης οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) και ως διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 . Συλλέγεται το προϊόν, ενώ τα παραπροϊόντα παραμένουν στη στήλη. Έπειτα το προϊόν αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού. Η μάζα που λαμβάνεται είναι 468 mg και η απόδοση της αντίδρασης φτάνει το 24%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.85 (d, $J = 5$ Hz, 4H, H_{pyr}), 8.71 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H_{pyr}), 8.16 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H, H_{10}), 7.30 (m, 8H, $\text{H}_{3,11}$), 4.10 (s, 6H, H_{13}), 2.65 (s, 6H, H_1), 1.87 (s, 12H, H_5), -2.56 (s, 2H, H_{NHpyr}). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 159.79 (C_{12}), 139.85 (C_4), 138.99 (C_6), 138.09 (C_2), 135.93 (C_{10}), 134.84 (C_9), 131.79 (C_{pyr}), 130.28 (C_{pyr}), 128.16 (C_3), 119.48 (C_8), 118.56 (C_7), 112.63 (C_{11}), 55.99 (C_{13}), 22.06 (C_5), 21.90 (C_1). MS(EI): $m/z = 759.36$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100 %) for $\text{C}_{52}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_2$. UV-vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 420 (473.39), 516 (18.76), 552 (8.99), 592 (5.69), 649 (5.23).

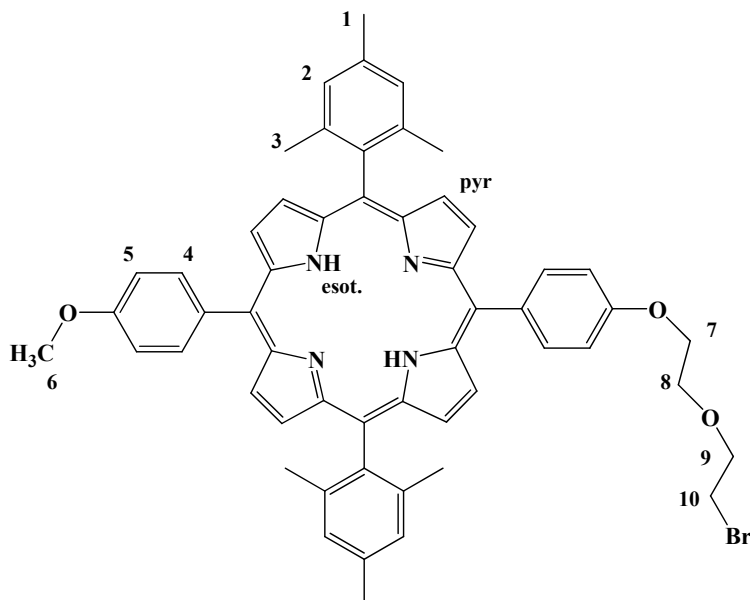
7.8 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10,20-δι(4-υδροξυ)φαινυλο πορφυρίνης (4)



Σε ξηρή δίλιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml και υπό ατμόσφαιρα N_2 διαλύονται 100 mg (0.132 mmole) πορφυρίνης **2** σε 100 ml άνυδρο CH_2Cl_2 και προστίθενται 6 ml (6 mmole) τριβρωμιούχου βορίου (BBr_3). Κατά την προσθήκη αυτή το χρώμα του διαλύματος αλλάζει από κόκκινο σε πράσινο. Το διάλυμα αναδεύεται υπό ατμόσφαιρα αζώτου για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθενται 100 ml CH_2Cl_2 και το διάλυμα ψύχεται στους 0°C για μισή

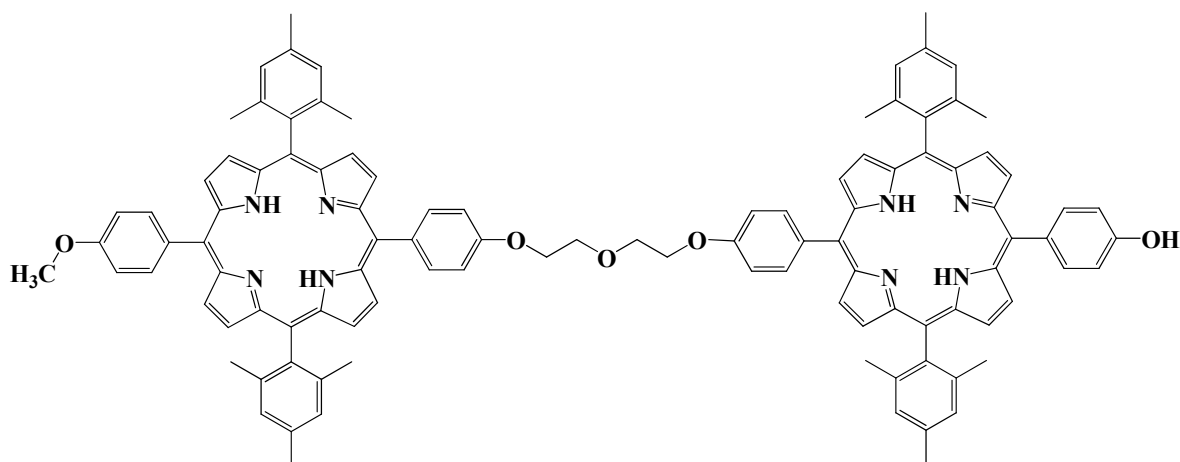
ώρα. Έπειτα προστίθενται 70 ml MeOH και 140 ml H₂O και αφήνεται υπό ανάδευση επιπλέον μισή ώρα. Μετά το πέρας της ώρας και αφού το διάλυμα επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούν εκπλύσεις με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO₃ (3 x 50 ml) και με νερό (2 x 50 ml). Με την προσθήκη του NaHCO₃ το διάλυμα αποκτά και πάλι κόκκινο χρώμα. Η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο Na₂SO₄. Ο διαλύτης αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση αφού πρώτα προστεθεί SiO₂ μέσα στο διάλυμα, για την προσρόφηση της ουσίας σε αυτό. Για τον καθαρισμό του προϊόντος πραγματοποιείται χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO₂, με διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂. Αρχικά εκλύεται η πορφυρίνη **2** που δεν έχει αντιδράσει, έπειτα η πορφυρίνη **3** και στη συνέχεια το επιθυμητό προϊόν **4** με διαλύτη THF. Η μάζα του επιθυμητού προϊόντος είναι 50 mg και η απόδοση της αντίδρασης είναι 52%. **Πορφυρίνη 4:** ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/MeOD): δ 8.77 (s br, 4H, H_{pyr}), 8.59 (s br, 4H, H_{pyr}), 7.95 (d, J=8Hz, 4H, H₁₀), 7.19 (s, 4H, H₃), 7.12 (d, J=8,5Hz, 4H, H₁₁), 2.54 (s, 6H, H₁), 1.74 (s, 12H, H₅), τα εσωτερικά πρωτόνια της πορφυρίνης δεν εμφανίζονται στο φάσμα ¹H-NMR γιατί έχει γίνει ανταλλαγή τους με τα δευτέρια της MeOD. Φάσμα ¹³C δεν ήταν δυνατόν να ληφθεί επειδή η πορφυρίνη δεν ήταν καλά διαλυτή με αποτέλεσμα την δημιουργία ιζήματος κατά τη διάρκεια του πειράματος. MS(EI): m/z = 731.7 [M+H]⁺ (100 %) for C₅₀H₄₃N₄O₂. **Πορφυρίνη 3:** ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8,84 (t, J=4,5Hz, 4H, H_{pyr}), 8,71 (d, J=4,5Hz, 4H, H_{pyr}), 8,16 (d, J=8,5Hz, 2H, H_{2a}), 8,10 (d, J=8,5Hz, 2H, H_{2b}), 7,30 (m, J=1,5Hz, 6H, H_{4,6,7}), 7,19 (d, J=1,5Hz, 2H, H₅), 4,12 (s, 3H, H₈), 2,67 (s, 6H, H₁), 1,87 (s, 12H, H₃), -2,57 (s, 2H, H_{esot}), MS(EI): m/z = 744.35 [M+H]⁺ (100 %) for C₅₁H₄₄N₄O₂.

7.9 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10-(4-μεθοξυ)φαινυλο-20-(αιθοξυ-2-βρομοαιθοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (5)



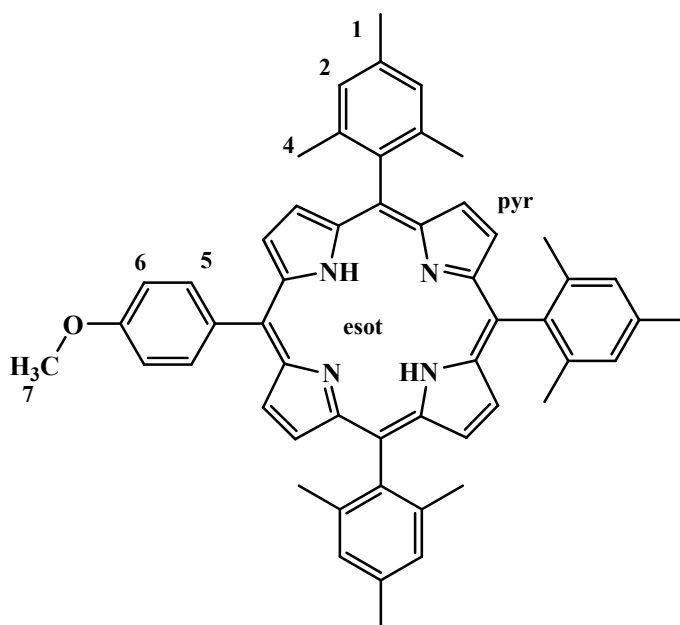
Σε ξηρή δίλιμη σφαιρική φιάλη των 50 ml και υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύονται 20 mg (0.027 mmole) της πορφυρίνης **3** σε 2 ml άνυδρου διμεθυλοφορμαμιδίου (DMF). Στο διάλυμα προστίθενται 10 ml (0.08 mmole) δι-(2-βρομοαιθυλ)αιθέρα καθώς και 500 mg άνυδρου ανθρακικού καλίου (K_2CO_3). Το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία 78 °C, με συνεχή ροή αζώτου, για 24 ώρες. Ακολουθεί απλή διήθηση, ώστε να απομακρυνθεί το K_2CO_3 που δεν αντέδρασε, και προσθέτοντας CH_2Cl_2 και υδατικό διάλυμα $NaHCO_3$, πραγματοποιούνται εκχυλίσεις (3x 50 ml) ώστε το DMF να απομακρυνθεί από την οργανική φάση. Έπειτα, το διάλυμα αποστάζεται και το επιθυμητό προϊόν διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO_2 και με διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 . Το προϊόν της αντίδρασης παραλαμβάνεται καθαρό σε στερεή μορφή, σε απόδοση 45%. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8,85 (t, $J=5,5$ Hz, 4H, H_{pyr}), 8,72 (d, $J=5$ Hz, 4H, H_{pyr}), 8,16 (m, 4H, H_2), 7,32 (t, $J=8$ Hz, 8H, $H_{4,5}$), 4,45 (t, $J=4,5$ Hz, 2H, H_7), 4,12 (s, 3H, H_6), 4,10 (t, $J=4,5$ Hz, 2H, H_{10}), 4,06 (t, $J=6$ Hz, 2H, H_9), 3,64 (t, $J=6$ Hz, 2H, H_8), 2,67 (s, 6H, H_1), 1,88 (s, 12H, H_3), -2,56 (s, 2H, H_{esot}). MS(EI): $m/z = 894.31 [M+H]^+$ (100 %) for $C_{55}H_{51}BrN_4O_3$.

7.10 Σύνθεση του διμερούς 6



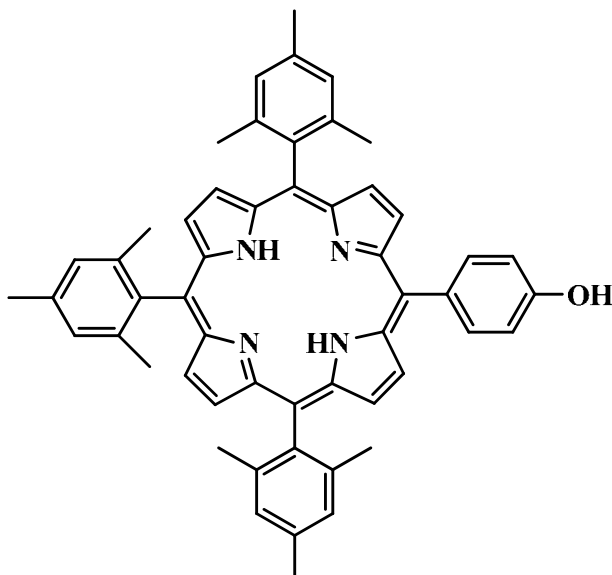
Σε ξηρή σφαιρική φιάλη των 25 ml και υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύονται 10.8 mg (0.0122 mmole) της πορφυρίνης **5** σε 2 ml άνυδρου DMF. Επιπλέον, προστίθενται 250 mg άνυδρου K_2CO_3 και 17.8 mg (0.0244 mmole) της πορφυρίνης **4**. Το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία 80 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου για 48 ώρες. Ακολουθεί ξήρανση του διαλύματος υπό ελαττωμένη πίεση, ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Έπειτα, με στήλη χρωματογραφίας, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO_2 , διαχωρίζεται το επιθυμητό προϊόν. Ως αρχικός διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιείται το CH_2Cl_2 , αλλά σταδιακά αυξάνεται η πολικότητα με προσθήκη μικρής ποσότητας αιθανόλης. Πρώτη εκλύεται η πορφυρίνη **5** που δεν αντέδρασε και ακολουθεί το επιθυμητό προϊόν σε απόδοση 10.6%. MS(EI): $m/z = 1545.72 [M+H]^+$ (100 %) for $C_{105}H_{92}N_8O_5$

7.11 Σύνθεση της 5,10,15-τριμεσιτυλο-20-(4-μεθοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (10)



Σε ξηρή σφαιρική φιάλη των 500 ml και υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα αζώτου), διαλύονται 1.9 ml (12.9 mmole) μεσιτυλαλδεϋδης και 0.526 ml (4.325 mmole) 4-μεθοξυβενζαλδεϋδης σε 100 ml χλωροφόρμιο (CHCl_3). Έπειτα, προστίθεται 1g NaCl και ακολουθεί η προσθήκη 1.2 ml (17.3 mmole) πυρρολίου. Τέλος, στο μίγμα προστίθενται επιπλέον 135 ml CHCl_3 , καθώς και 0.53 ml βοροτριφθοριούχο διαιθυλαιθέρα ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$), και αναδεύεται υπό ροή αζώτου για 18 ώρες. Μετά την πάροδο του χρόνου, προστίθενται στο διάλυμα 2.92 gr (12.8 mmole) 2,3-διγλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνης (DDQ) και ακολουθεί ανάδευση υπό ροή αζώτου για 2 ώρες. Το διάλυμα φιλτράρεται σε στήλη χρωματογραφίας με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 , ώστε να διαχωριστεί το επιθυμητό προϊόν από το σύνολο των έξι προϊόντων της αντίδρασης. Για περαιτέρω καθαρισμό, το στερεό που λαμβάνεται υπόκειται σε δεύτερη στήλη χρωματογραφίας, με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 /εξάνιο (5:5). Λαμβάνονται 102 mg μωβ στερεού σε απόδοση 3%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8,91 (d, $J=4,5\text{Hz}$, 2H, H_{pyr}), 8,78 (d, $J=4,5\text{Hz}$, 2H, H_{pyr}), 8,73 (s, 4H, H_{pyr}), 8,20 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, H_5), 7,36 (m, 4H, $\text{H}_{2,6}$), 4,15 (s, 3H, H_7), 2,70 (d, $J=3,5\text{Hz}$, 9H, H_1), 1,95 (d, $J=3,5\text{Hz}$, 18H, H_4), -2,43 (s, 2H, H_{esot}), UV-Vis, λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 419 (265000), 515 (11260), 549 (4500), 592 (3620), 647 (2520).

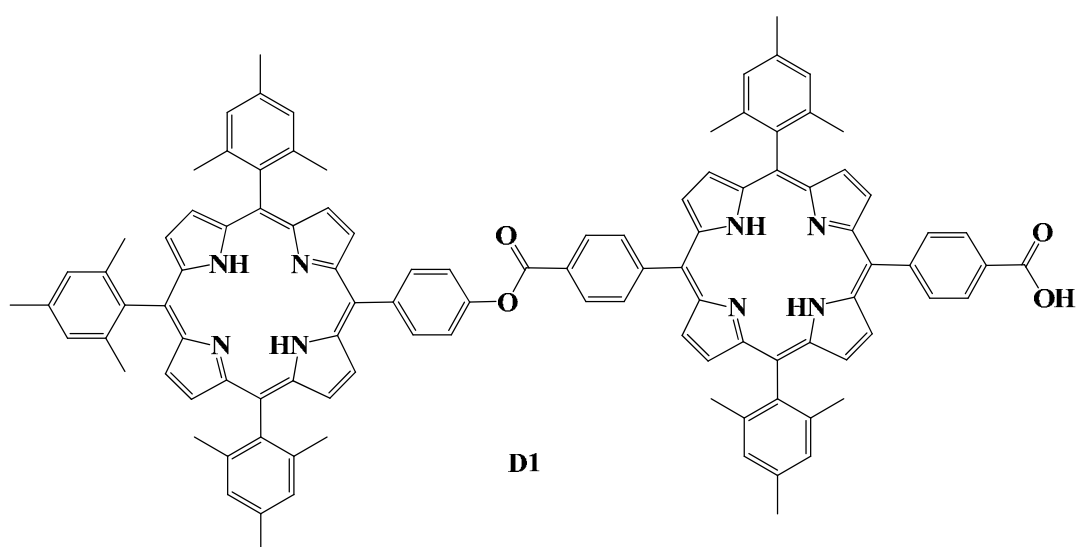
7.12 Σύνθεση της 5,10,15-τριμεσιτυλο-20-(4-υδροξυ)φαινυλο πορφυρίνης (15)



Σε ξηρή δίλαιομη σφαιρική φιάλη των 250 ml και υπό ατμόσφαιρα N_2 διαλύονται 100 mgr (0.129 mmole) πορφυρίνης **10** σε 100 ml άνυδρο CH_2Cl_2 και προστίθενται 6 ml (6 mmole) τριβρωμιούχο βορίου (BBr_3). Κατά την προσθήκη αυτή το χρώμα του διαλύματος αλλάζει από

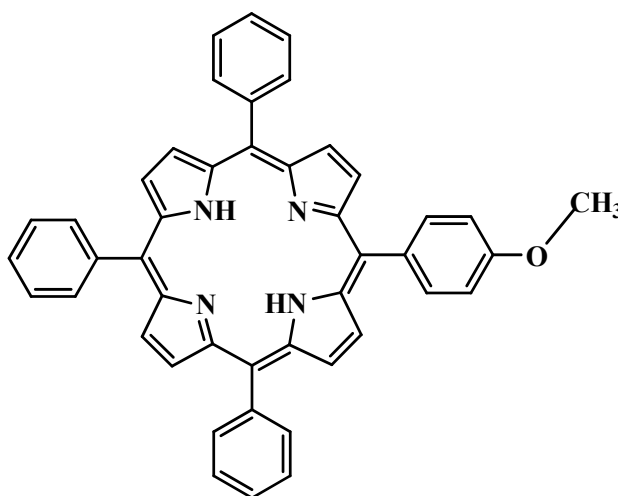
κόκκινο σε πράσινο. Το διάλυμα αναδεύεται υπό ατμόσφαιρα αζώτου για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθενται 100 ml CH_2Cl_2 και το διάλυμα ψύχεται στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ για μισή ώρα. Έπειτα προστίθενται 70 ml MeOH και 140 ml H_2O και αφήνεται υπό ανάδευση επιπλέον μισή ώρα. Μετά το πέρας της ώρας και αφού το διάλυμα επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούν εκπλύσεις με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO_3 (3 x 50 ml) και με νερό (2 x 50 ml). Με την προσθήκη του NaHCO_3 το διάλυμα αποκτά και πάλι κόκκινο χρώμα. Η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο Na_2SO_4 και ο διαλύτης αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση. Για τον καθαρισμό του προϊόντος πραγματοποιείται χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO_2 , με διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 /εξάνιο (3:2). Αρχικά εκλούεται η πορφυρίνη **10** που δεν έχει αντιδράσει και στη συνέχεια, αυξάνοντας την πολικότητα με CH_2Cl_2 , ακολουθεί το επιθυμητό προϊόν. Τελικά λαμβάνονται 78 mg πορφυρίνης. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 79 %. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8,85 (d, $J=4,5\text{Hz}$, 2H, H_{pyr}), 8,67 (d, $J=4,5\text{Hz}$, 2H, H_{pyr}), 8,63 (s, 4H, H_{pyr}), 8,05 (d, $J=8,5\text{Hz}$, 2H, H_5), 7,25 (m, 6H, H_2), 7,19 (d, $J=8,5\text{Hz}$, 2H, H_4), 2,61 (s, 9H, H_1), 1,85 (s, 18H, H_3), -2,57 (s, 2H, H_{NH}), UV-Vis, λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 419 (252400), 515 (10740), 549 (3620), 592 (3000), 647 (1780). MS(EI): $m/z = 756.38$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100 %) for $\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}$.

7.13 Σύνθεση της 5,15-διμεσιτυλο-10-((5,10,15-τριμεσιτυλο-20-φαινυλοπορφυρίνο)-(4-ακετυλο)φαινυλο)-20-(4-καρβοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (διμερές D1)



Σε ξηρή, δίλαιομη σφαιρική φιάλη των 50 ml και υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύονται 140 mg (0.178 mmole) της πορφυρίνης **8** σε 28 ml άνυδρου CH₂Cl₂ και έπειτα προστίθενται 0.14 ml (1.1 mmole) οξαλυλοχλωριδίου (ClCOCOCl). Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία 45 °C για 2 ώρες. Μετά το πέρας της ώρας, ο διαλύτης και το οξαλυλοχλωρίδιο απομακρύνονται με απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση και το εναπομένον στερεό ξηραίνεται για 1 ώρα. Έπειτα, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, το στερεό διαλύεται σε 10 ml άνυδρου THF και προστίθενται στάγδην 134 mg (0.178 mmole) της πορφυρίνης **15**, διαλυμένα σε 13 ml THF. Για εξουδετέρωση του παραγόμενου HCl, στο διάλυμα προστίθενται 1.17 ml άνυδρης τριαιθυλαμίνης. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία 65 °C για 24 ώρες. Ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη, εκλύσεις με νερό και διαχωρισμός του επιθυμητού προϊόντος με χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO₂. Ο διαλύτης έκλουσης που χρησιμοποιείται είναι CH₂Cl₂/ethylacetate (95/5). Αρχικά, εκλούεται το αντίστοιχο τριμερές, έπειτα η πορφυρίνη **15** που δεν αντέδρασε και στη συνέχεια το επιθυμητό προϊόν **D1**. Λαμβάνονται 43 mg επιθυμητού προϊόντος και η απόδοση της αντίδρασης είναι 16%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8,91 (d, J= 4,5Hz, 2H, H_{pyr}), 8,89 (d, J=4,5Hz, 2H, H_{pyr}), 8,82 (m, 2H, H₆), 8,78 (m, 6H, H_{pyr}), 8,69 (s, 4H, H_{pyr}), 8,56 (dd, J=8Hz, 4H, H₄), 8,40 (dd, J=8Hz, 4H, H₅), 7,83 (d, J=8Hz, 2H, H₇), 7,33 (t, J=9Hz, 10H, H₂), 2,64 (s, 15H, H₁), 1,88 (s, 30H, H₃), -2,48 (s, 2H, H_{NH}), -2,53 (s, 2H, H_{NH}), UV-Vis, λ/nm (ε/M⁻¹*cm⁻¹): 420 (532000), 515 (24240), 549 (9920), 590 (7620), 646 (5440), ESI-MS: [M]⁺ = 1525.4 m/z, calc.:1525.7 for C₁₀₅H₈₈N₈O₄

7.14 Σύνθεση της 5,10,15-τριφαινυλο-20-(4-μεθοξυ)φαινυλο πορφυρίνης (16)



Σε ξηρή σφαιρική φιάλη των 500 ml και υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα αζώτου), διαλύονται 1.3 ml (12.5 mmole) βενζαλδεΐδης και 0.526 ml (4.325 mmole) 4-μεθοξυ-βενζαλδεΐδης

σε 100 ml χλωροφόρμιο (CHCl_3). Έπειτα, προστίθεται 1g NaCl και ακολουθεί η προσθήκη 1.2 ml (17.3 mmole) πυρρολίου. Τέλος, στο μίγμα προστίθενται επιπλέον 135 ml CHCl_3 , καθώς και 0.53 ml βοροτριφθοριούχο διαιθυλαιθέρα ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$), και αναδεύεται υπό ροή αζώτου για 18 ώρες. Μετά την πάροδο του χρόνου, προστίθενται στο διάλυμα 2.92 gr (12.8 mmole) 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνης (DDQ) και ακολουθεί ανάδευση υπό ροή αζώτου για 2 ώρες. Για να διαχωριστεί το επιθυμητό προϊόν από το σύνολο των έξι προϊόντων της αντίδρασης, το διάλυμα που λαμβάνεται υπόκειται σε στήλη χρωματογραφίας, με υλικό πλήρωσης SiO_2 και διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 /εξάνιο (3:2), αφού προηγουμένως έχει αποσταχθεί και προσροφηθεί το ίδιο σε SiO_2 . Λαμβάνονται 84 mg του επιθυμητού προϊόντος ως μωβ στερεό σε απόδοση 3%. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8,85 (d, $J=4,5\text{Hz}$, 2H, H_{pyr}), 8,67 (d, $J=4,5\text{Hz}$, 2H, H_{pyr}), 8,63 (s, 4H, H_{pyr}), 8,05 (d, $J=8,5\text{Hz}$, 2H, H_5), 7,25 (m, 6H, H_2), 7,19 (d, $J=8,5\text{Hz}$, 2H, H_4), 2,61 (s, 9H, H_1), 1,85 (s, 18H, H_3), -2,57 (s, 2H, H_{NH}), UV-Vis, λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 418 (388400), 515 (18220), 551 (8540), 591 (5240), 647 (4200).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**ΦΑΣΜΑΤΑ NMR ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ**

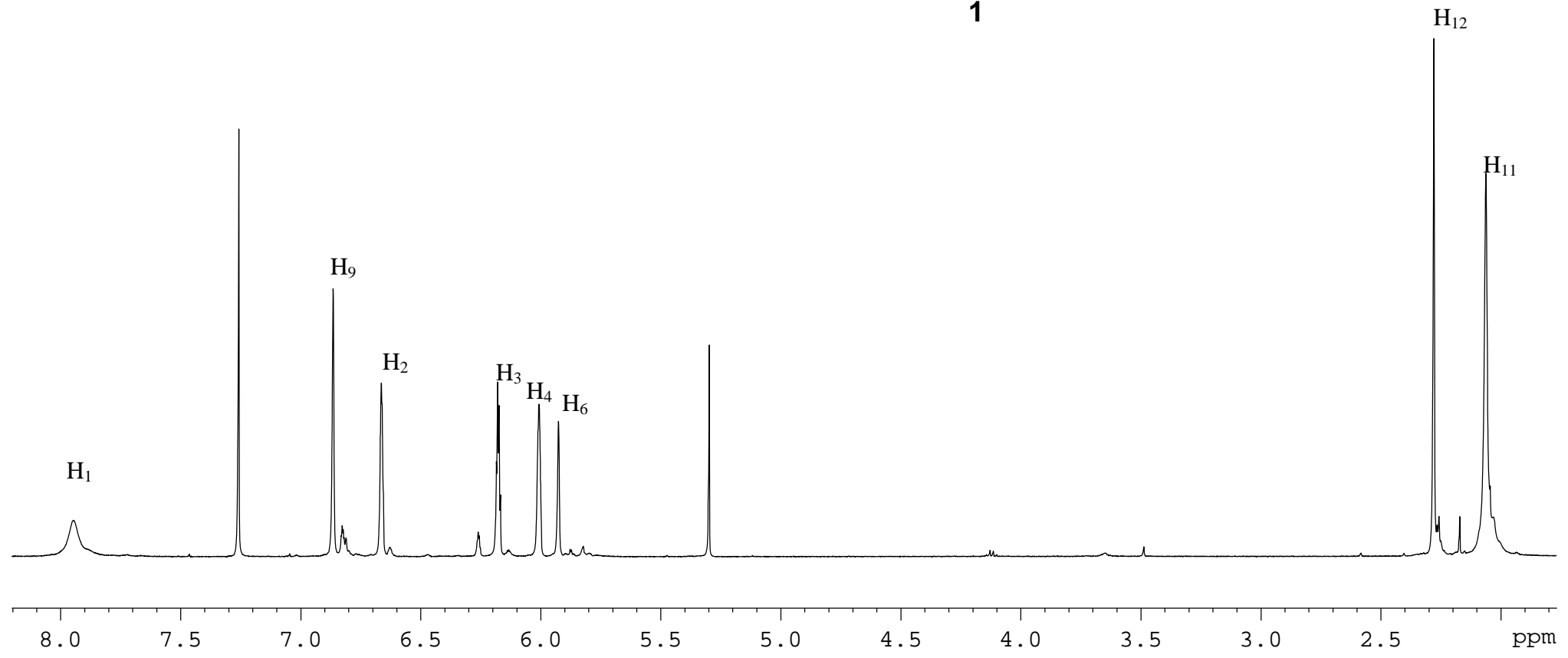
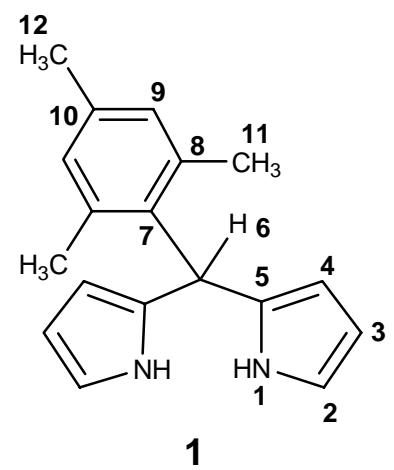
— 7.95

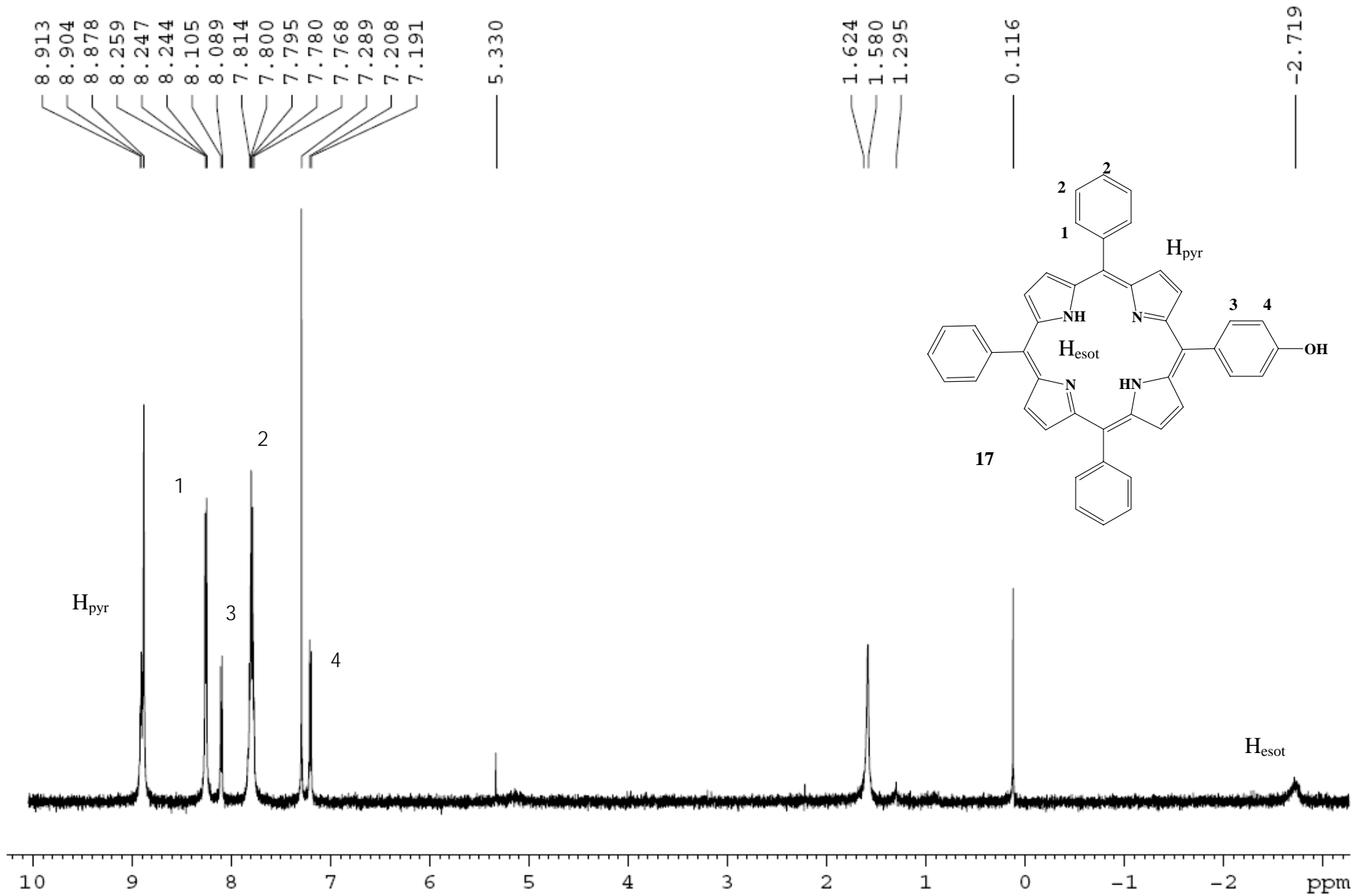
6.87
6.83
6.83
6.67

6.19
6.18
6.18
6.17
6.01
6.01
5.93

— 5.30

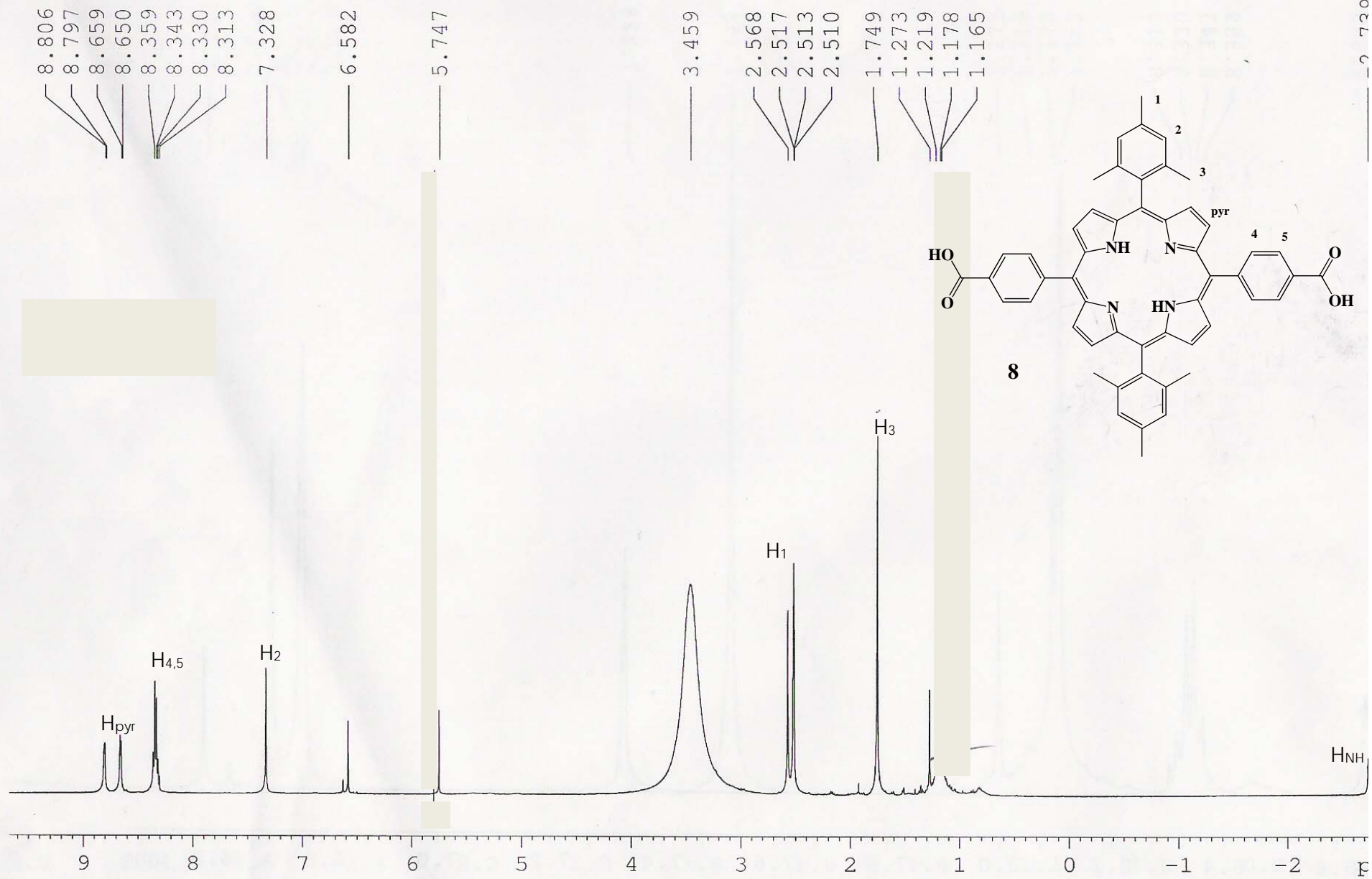
2.27
2.26
2.17
2.05
2.03

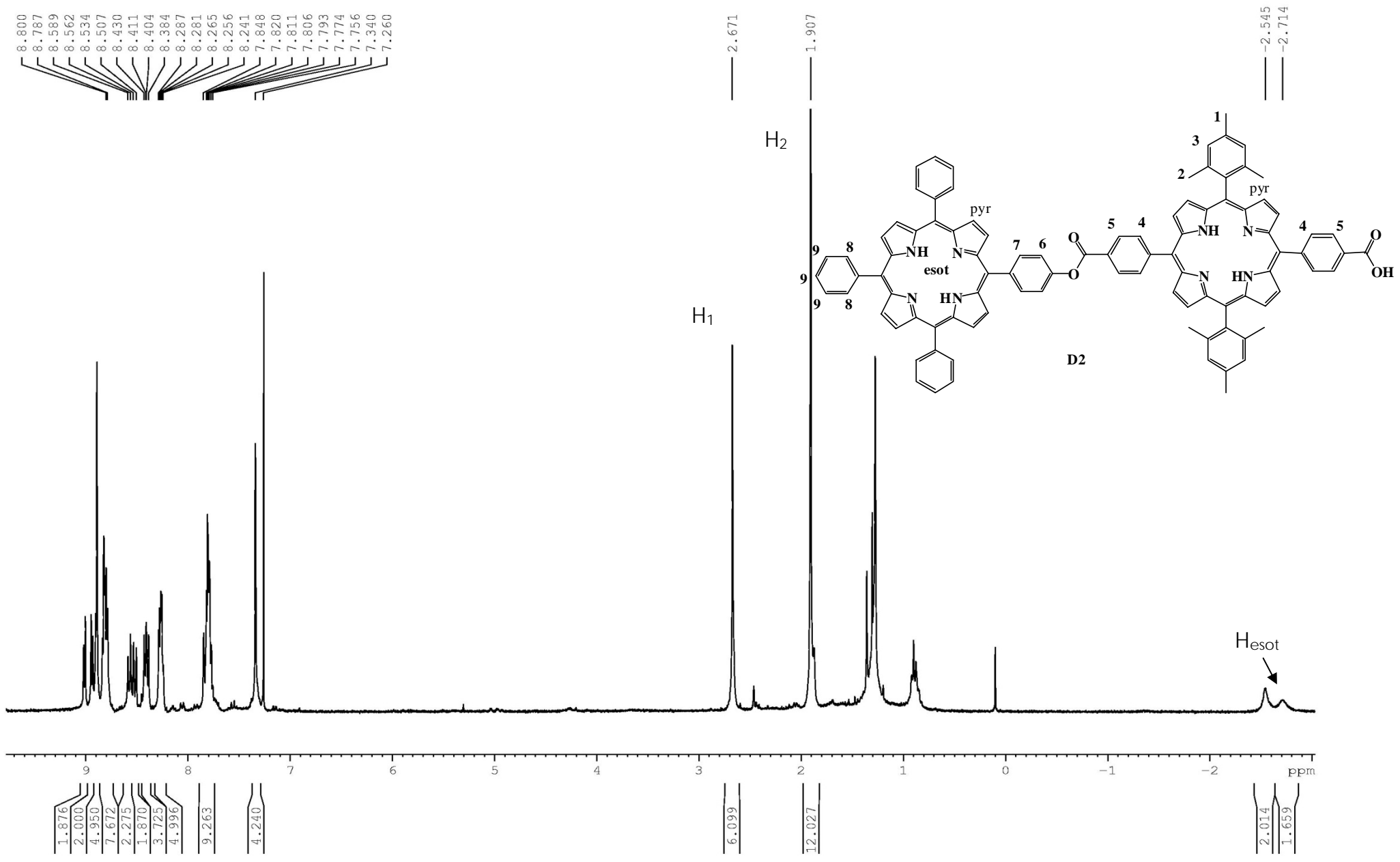


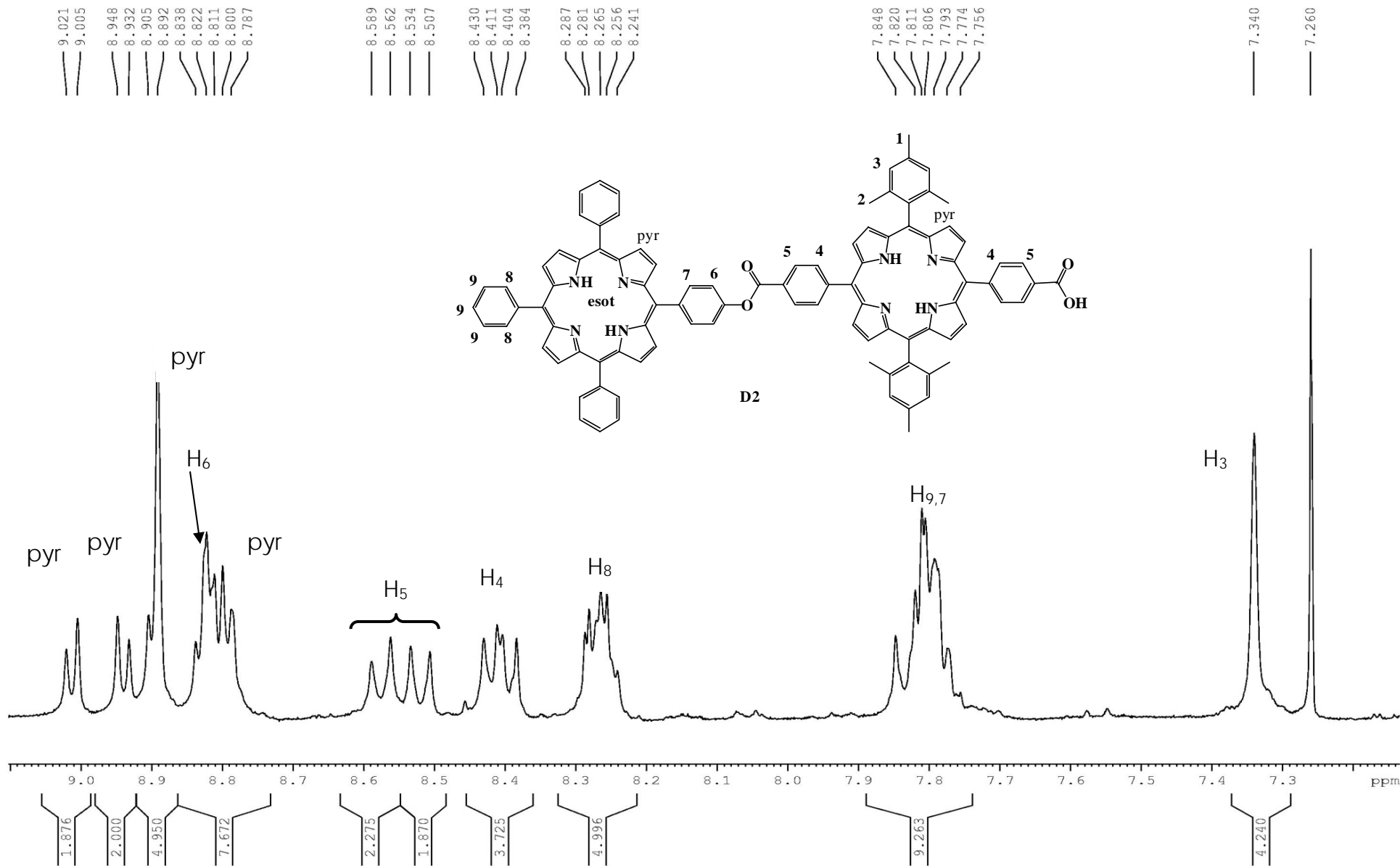


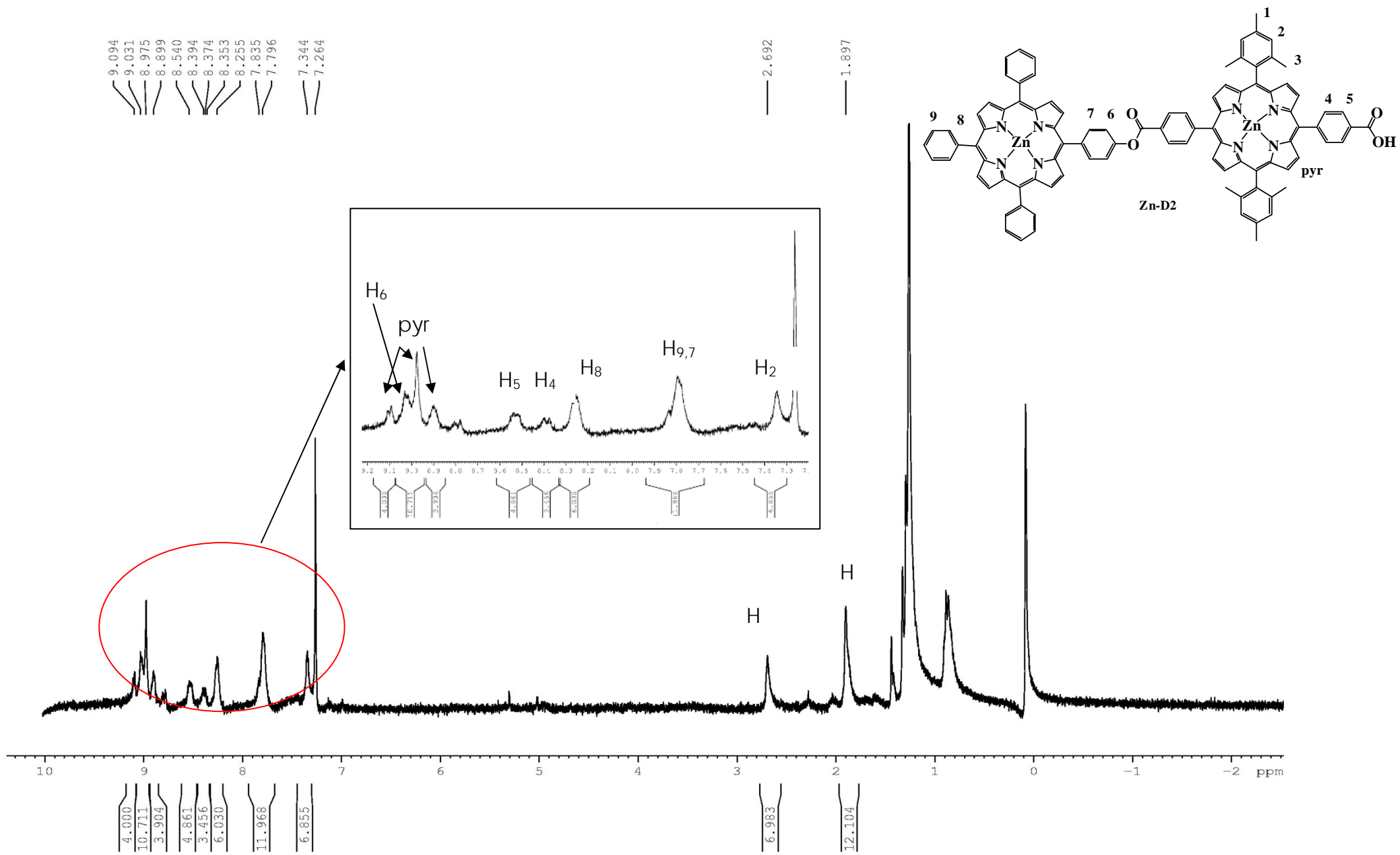
7.930
6.125
2.000
9.230
2.046

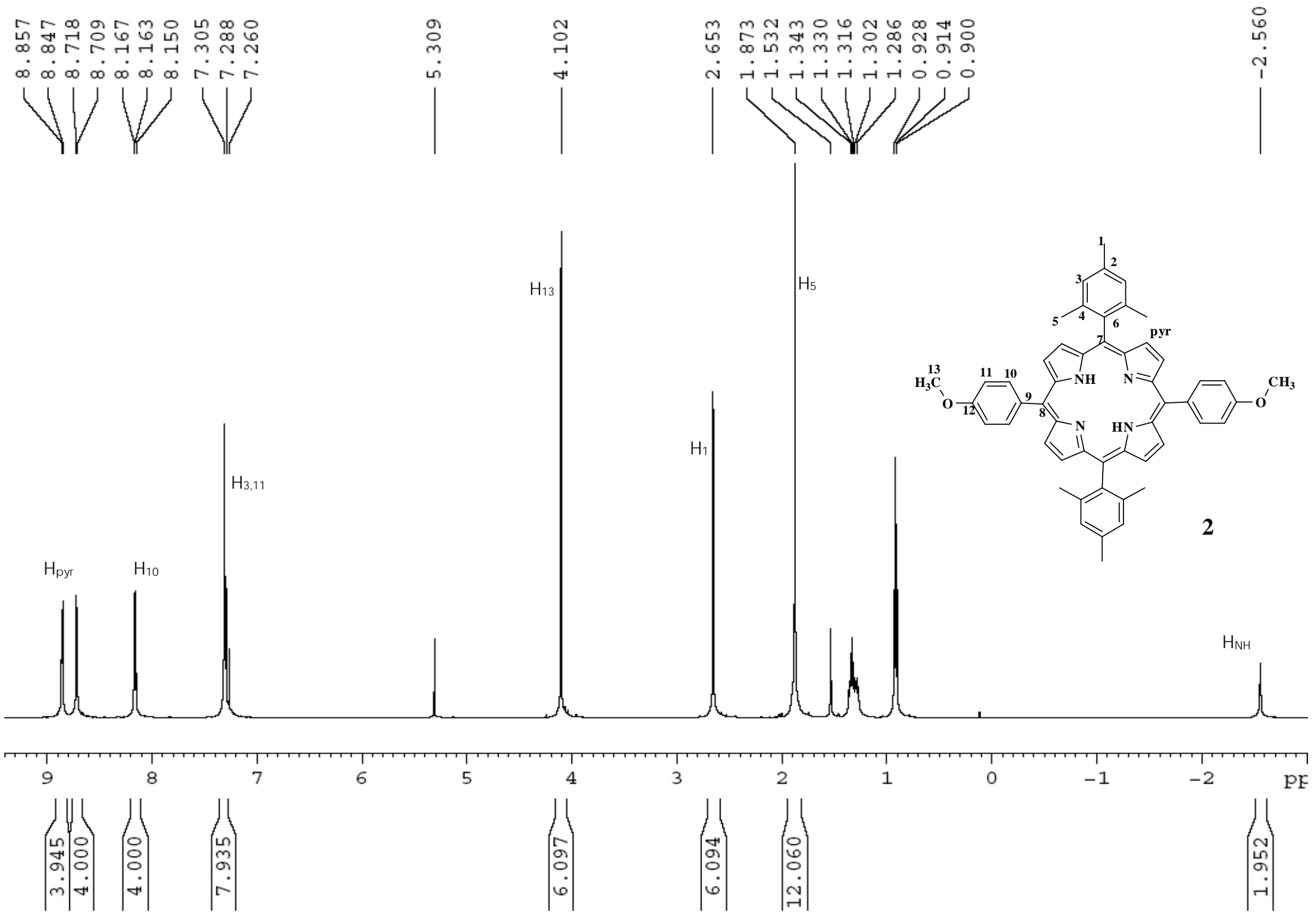
1.795

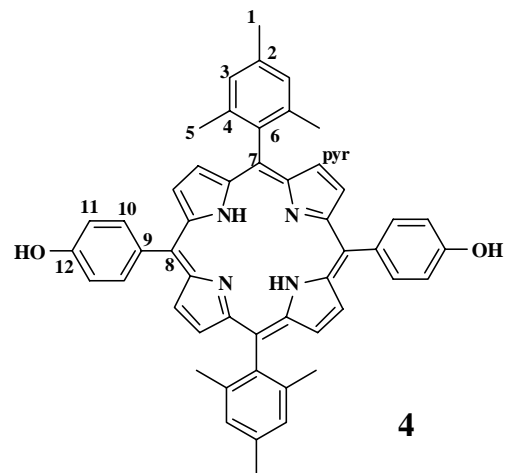
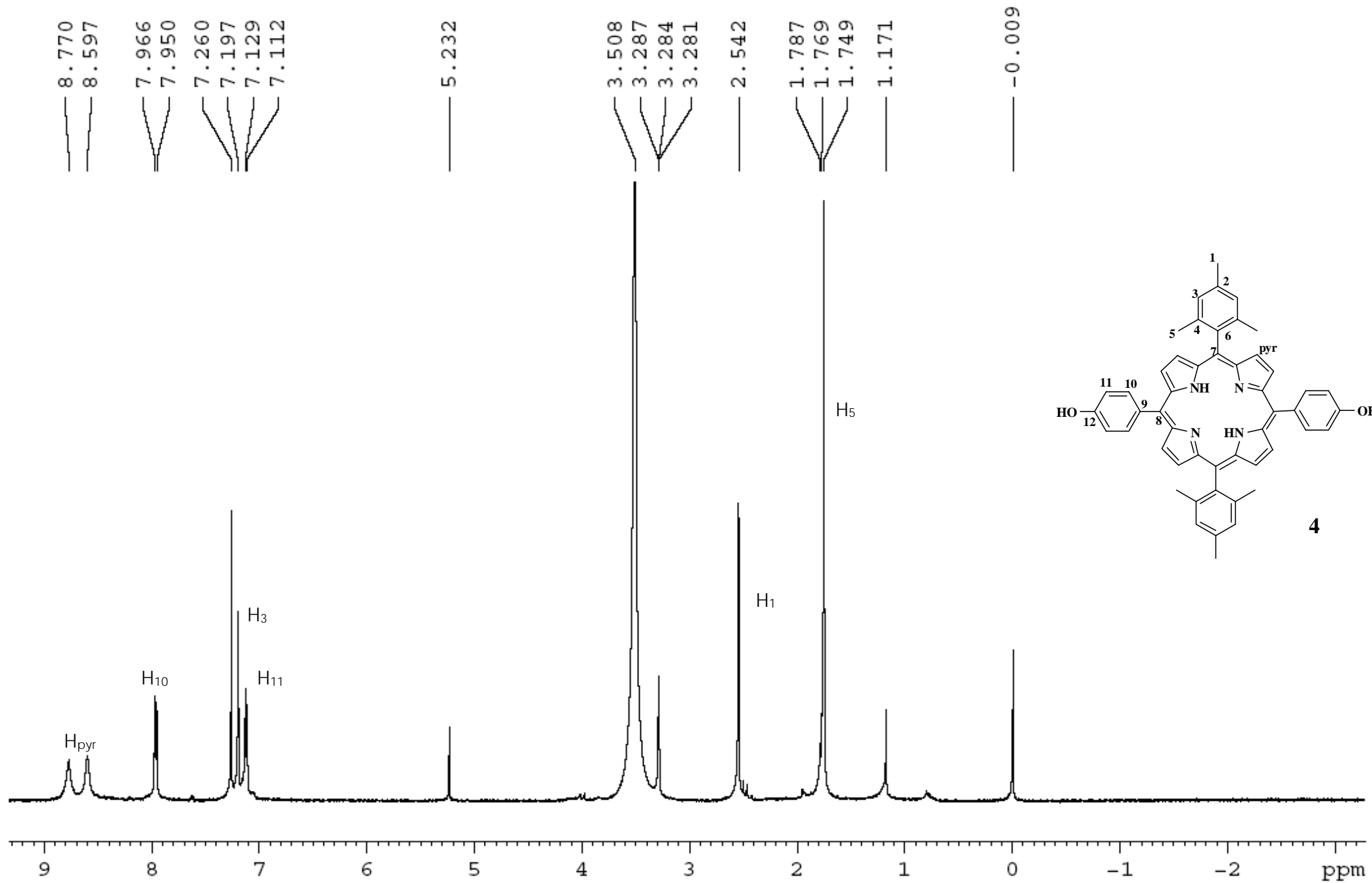












4

8.857
8.848
8.839
8.719
8.710
8.171
8.167
8.154
8.108
8.104
8.091
7.313
7.304
7.300
7.289
7.206
7.189

5.331

4.123

2.687
2.663
2.137
1.873
1.583
1.385
1.293
1.280

0.110

-2.573

H_{pyr}

H_{2a}

H_{2b}

H_{4,6,7}

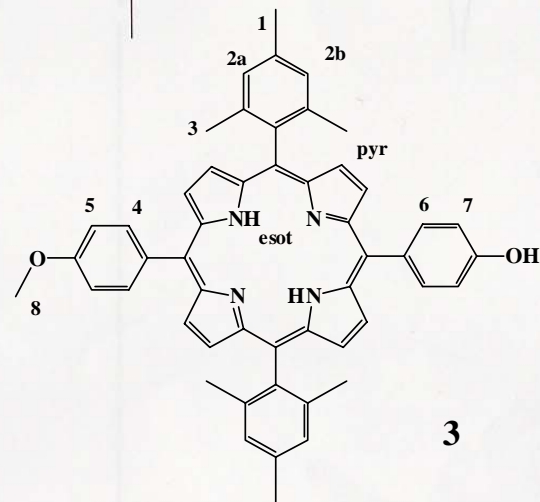
H₅

H₈

H₁

H₃

H_{esot}



3



8.916
8.907
8.783
8.774
8.729
8.216
8.200
7.369
7.362
7.346

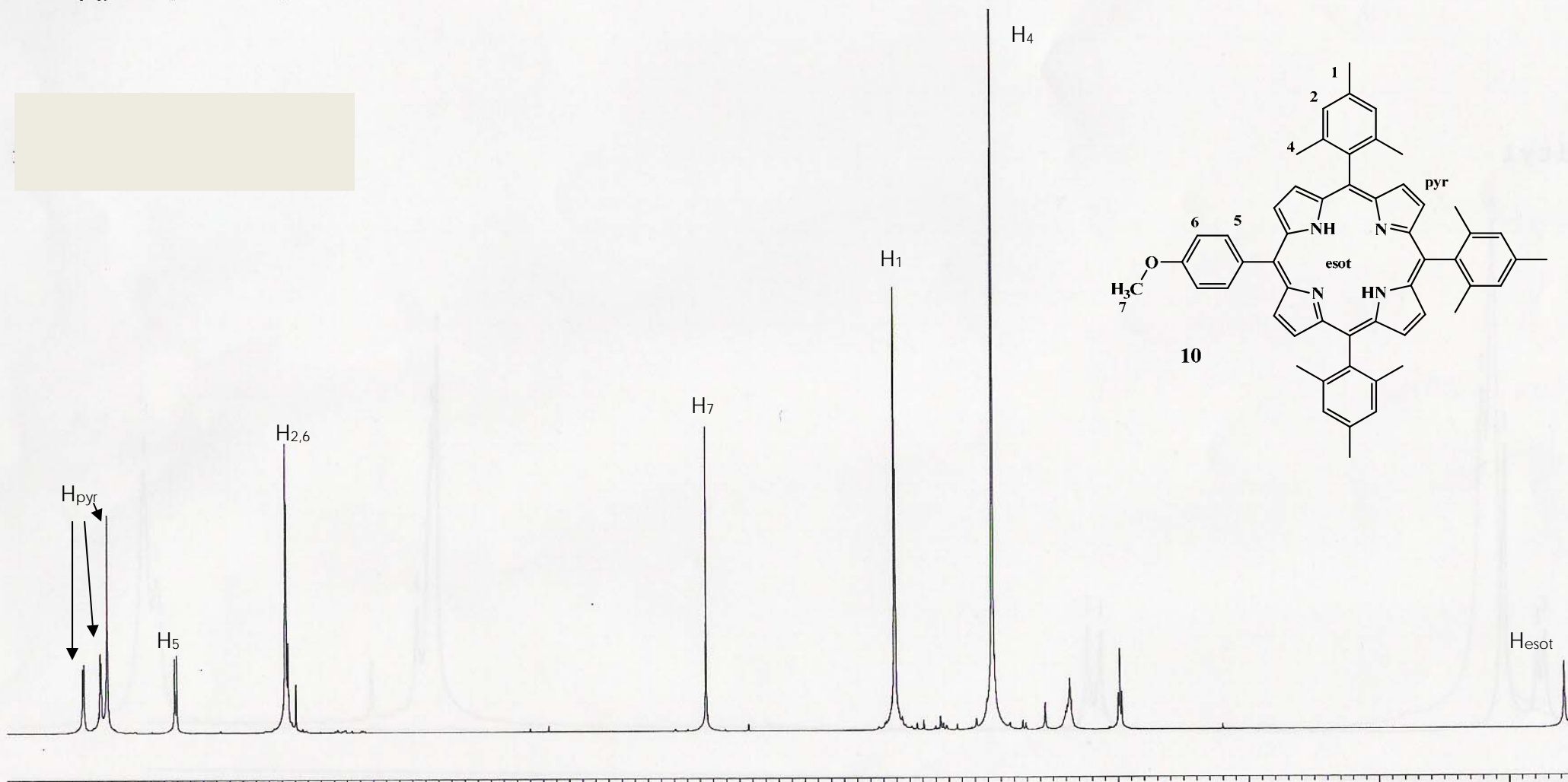
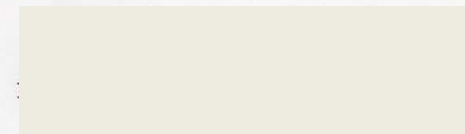
4.154

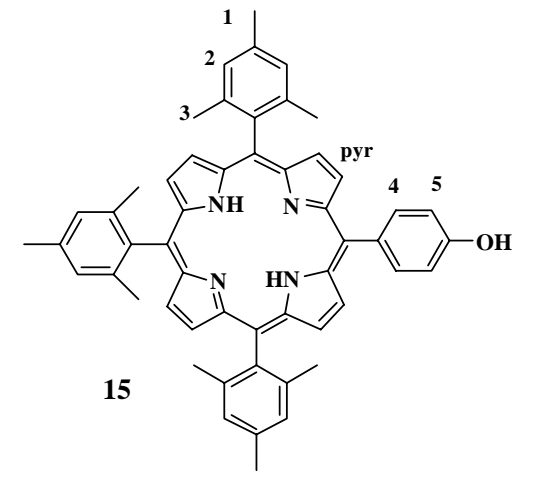
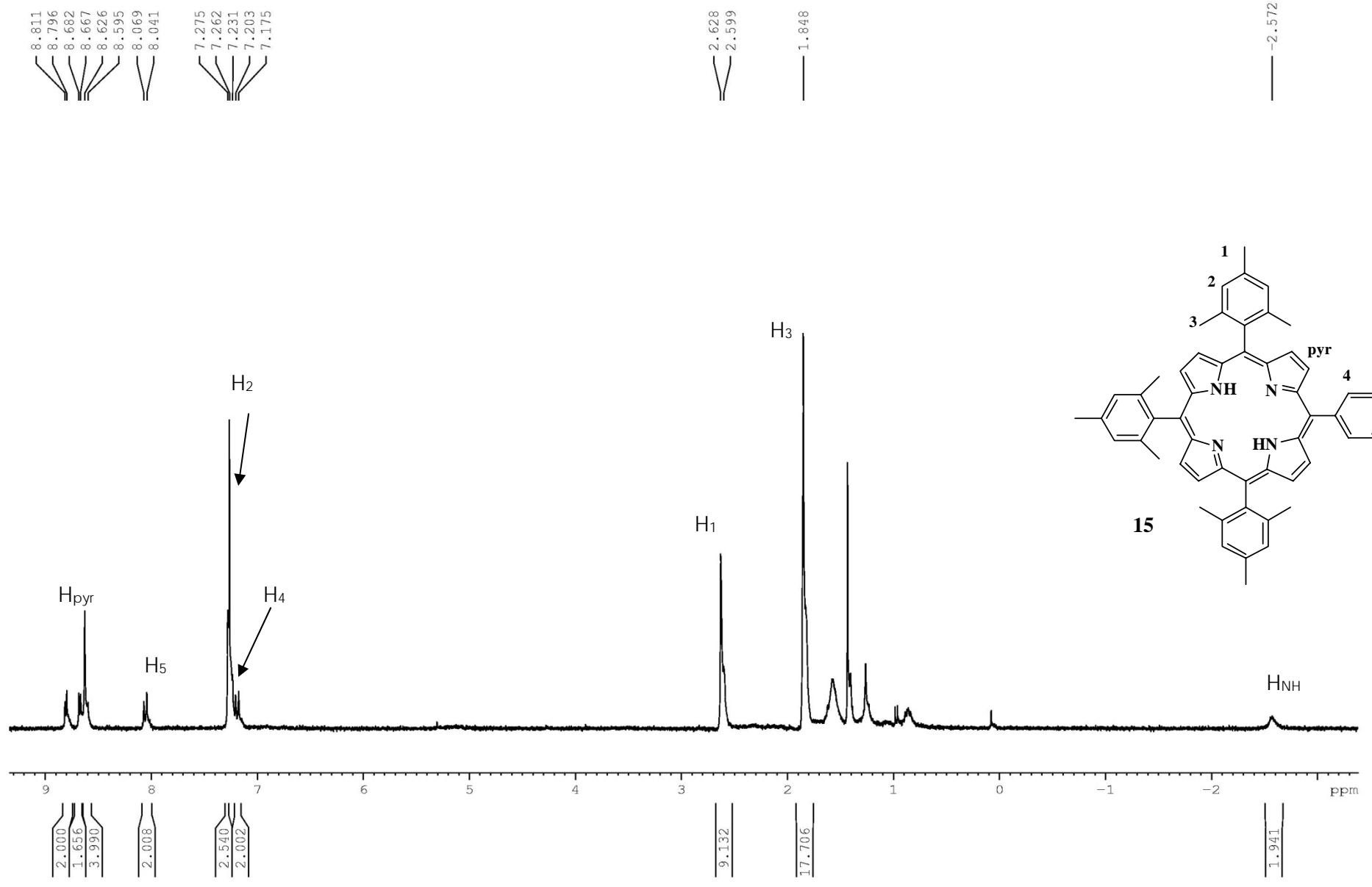
2.710
2.703

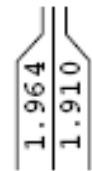
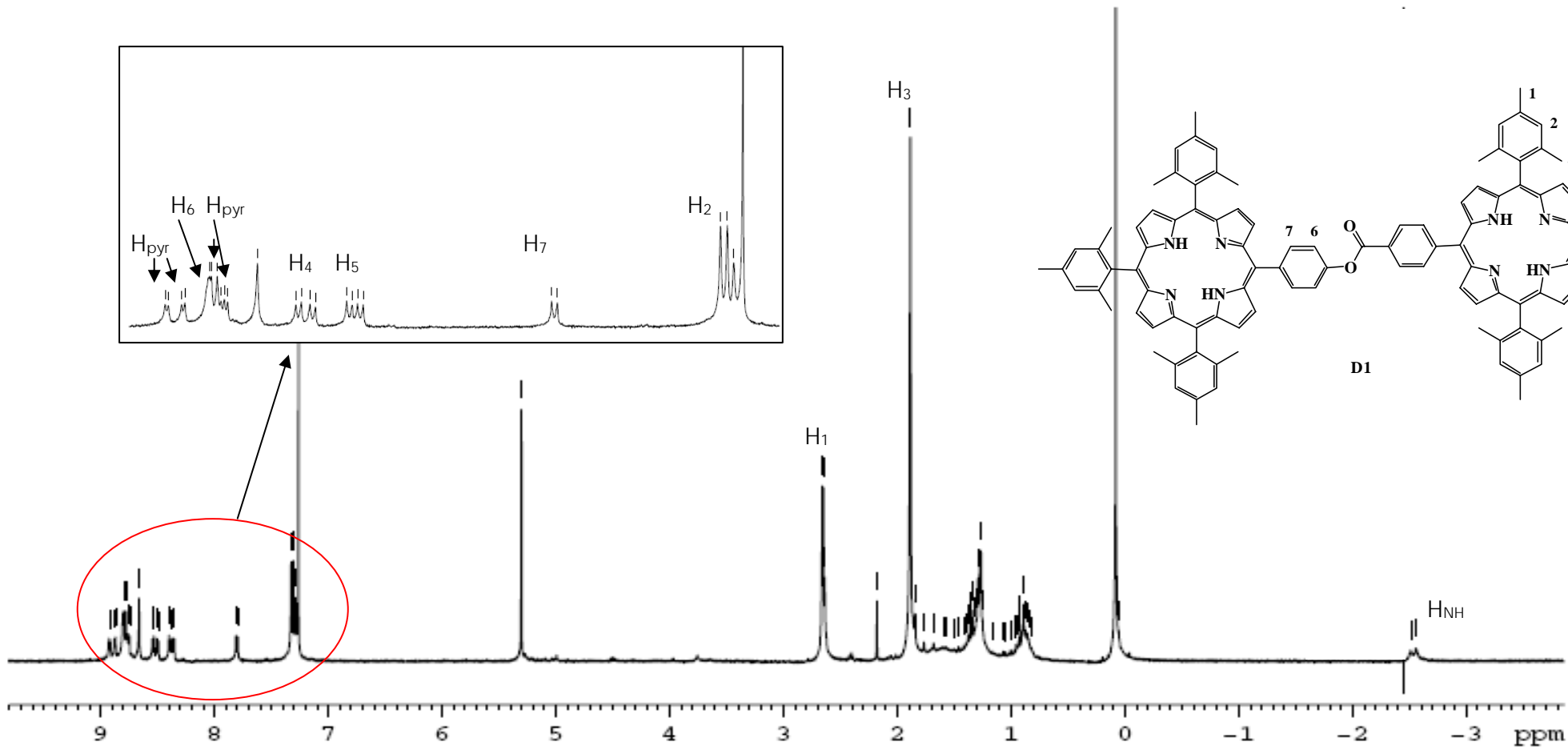
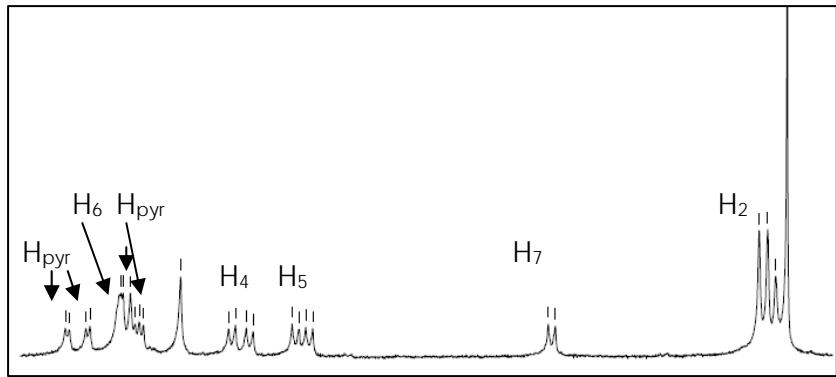
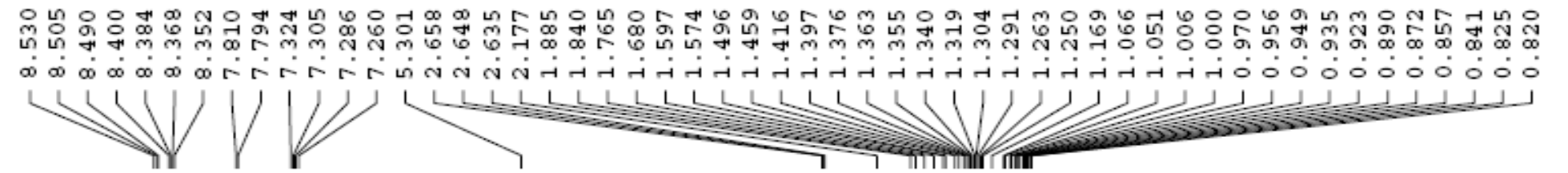
1.962
1.955

0.982

-2.429







8.895
8.879
8.844
8.233
8.214
8.148
8.120
7.769
7.747
7.305
7.276
7.258

4.098

-2.76

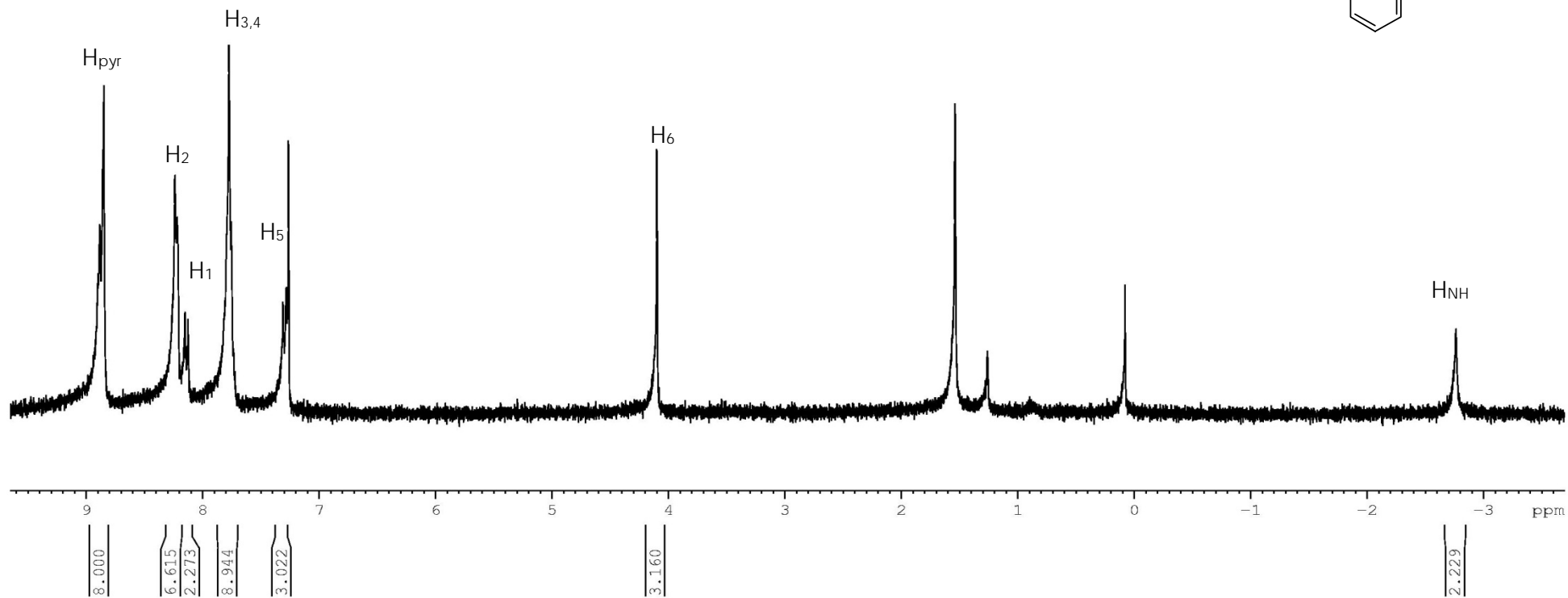
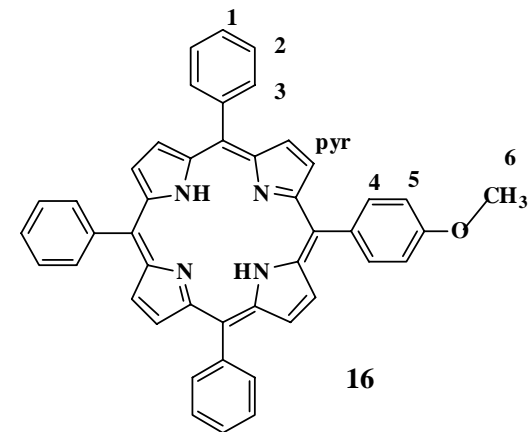


Table 1. Crystal data and structure refinement for p-COOMe-DMP

Identification code	TPPDIESTER
Empirical formula	C ₅₄ H ₄₄ N ₄ O ₄
Formula weight	812.93
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	P-1 P21/C
Unit cell dimensions	a = 12.244(2) Å alpha = 90.00(3) deg.
b = 13.887(3) Å	beta = 113.11(3) deg.
c = 30.959(8) Å	gamma = 90.00(3) deg.
Volume	4841.5(18) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.115 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.071 mm ⁻¹
F(000)	1712
Theta range for data collection	3.02 to 25.00 deg.
Limiting indices	-14<=h<=14, -16<=k<=16, -36<=l<=14
Reflections collected / unique	16437 / 8417 [R(int) = 0.1168]
Completeness to theta = 25.00	98.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8417 / 0 / 567
Goodness-of-fit on F ²	0.847
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1055, wR2 = 0.2274
R indices (all data)	R1 = 0.2483, wR2 = 0.2761
Largest diff. peak and hole	0.445 and -0.289 e.Å ⁻³

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg]

N(1)-C(1)	1.365(7)	C(5)-C(11)	1.500(9)
N(1)-C(4)	1.373(8)	C(6)-C(7)	1.420(9)
N(2)-C(9)	1.362(8)	C(7)-C(8)	1.312(9)
N(2)-C(6)	1.385(8)	C(8)-C(9)	1.455(9)
C(1)-C(10)#1	1.383(9)	C(9)-C(10)	1.408(9)
C(1)-C(2)	1.466(9)	C(10)-C(1)#1	1.383(9)
C(2)-C(3)	1.348(9)	C(10)-C(19)	1.490(9)
C(3)-C(4)	1.425(9)	C(11)-C(12)	1.348(8)
C(4)-C(5)	1.395(8)	C(11)-C(16)	1.399(9)
C(5)-C(6)	1.407(9)	C(12)-C(13)	1.427(9)

C(13)-C(14)	1.348(10)	C(33)-C(34)
C(14)-C(15)	1.407(10)	1.442(9)
C(14)-C(17)	1.481(10)	C(34)-C(35)
C(15)-C(16)	1.383(9)	1.404(9)
C(17)-O(1)	1.171(9)	C(35)-C(36)
C(17)-O(2)	1.344(10)	1.416(9)
O(2)-C(18)		C(35)-C(41)
1.467(9)		1.477(8)
C(19)-C(20)		C(36)-C(37)
1.394(10)		1.408(9)
C(19)-C(24)		C(37)-C(38)
1.403(10)		1.361(10)
C(20)-C(21)		C(38)-C(39)
1.399(11)		1.395(9)
C(20)-C(25)		C(39)-C(40)
1.487(11)		1.397(9)
C(21)-C(22)		C(40)-C(31)#2
1.348(12)		1.379(9)
C(22)-C(23)		C(40)-C(49)
1.402(11)		1.516(9)
C(22)-C(26)		C(41)-C(46)
1.505(11)		1.384(8)
C(23)-C(24)		C(41)-C(42)
1.369(10)		1.396(9)
C(24)-C(27)		C(42)-C(43)
1.502(10)		1.375(10)
N(11)-C(34)		C(43)-C(44)
1.357(8)		1.404(10)
N(11)-C(31)		C(44)-C(45)
1.384(8)		1.381(10)
N(12)-C(36)		C(44)-C(47)
1.374(7)		1.479(10)
N(12)-C(39)		C(45)-C(46)
1.393(8)		1.359(9)
C(31)-C(40)#2		C(47)-O(11)
1.379(9)		1.223(10)
C(31)-C(32)		C(47)-O(12)
1.454(9)		1.300(10)
C(32)-C(33)		O(12)-C(48)
1.351(10)		1.451(10)

C(49)-C(54)	C(4)-C(5)-C(11)
1.363(10)	117.5(6)
C(49)-C(50)	C(6)-C(5)-C(11)
1.420(10)	117.6(5)
C(50)-C(51)	N(2)-C(6)-C(5)
1.402(11)	126.0(6)
C(50)-C(55)	N(2)-C(6)-C(7)
1.494(11)	106.6(6)
C(51)-C(52)	C(5)-C(6)-C(7)
1.339(12)	127.3(6)
C(52)-C(53)	C(8)-C(7)-C(6)
1.434(13)	109.7(6)
C(52)-C(56)	C(7)-C(8)-C(9)
1.522(13)	108.0(6)
C(53)-C(54)	N(2)-C(9)-C(10)
1.354(11)	128.1(6)
C(54)-C(57)	N(2)-C(9)-C(8)
1.568(11)	106.5(6)
	C(10)-C(9)-C(8)
C(1)-N(1)-C(4)	125.3(6)
107.5(5)	C(1)#1-C(10)-C(9)
C(9)-N(2)-C(6)	124.3(6)
109.2(5)	C(1)#1-C(10)-C(19)
N(1)-C(1)-C(10)#1	118.7(6)
128.1(6)	C(9)-C(10)-C(19)
N(1)-C(1)-C(2)	116.9(6)
108.4(5)	C(12)-C(11)-C(16)
C(10)#1-C(1)-C(2)	118.5(6)
123.3(6)	C(12)-C(11)-C(5)
C(3)-C(2)-C(1)	121.0(6)
106.7(6)	C(16)-C(11)-C(5)
C(2)-C(3)-C(4)	120.4(6)
107.9(6)	C(11)-C(12)-C(13)
N(1)-C(4)-C(5)	120.4(7)
125.4(6)	C(14)-C(13)-C(12)
N(1)-C(4)-C(3)	121.2(7)
109.5(6)	C(13)-C(14)-C(15)
C(5)-C(4)-C(3)	118.9(7)
125.1(6)	C(13)-C(14)-C(17)
C(4)-C(5)-C(6)	118.4(8)
124.9(6)	

C(15)-C(14)-C(17)	C(19)-C(24)-C(27)
122.7(8)	121.2(7)
C(16)-C(15)-C(14)	C(34)-N(11)-C(31)
119.4(7)	107.5(5)
C(15)-C(16)-C(11)	C(36)-N(12)-C(39)
121.6(7)	106.0(5)
O(1)-C(17)-O(2)	C(40)#2-C(31)-N(11)
125.7(8)	127.2(6)
O(1)-C(17)-C(14)	C(40)#2-C(31)-C(32)
122.2(9)	124.2(6)
O(2)-C(17)-C(14)	N(11)-C(31)-C(32)
112.1(8)	108.5(6)
C(17)-O(2)-C(18)	C(33)-C(32)-C(31)
116.6(7)	106.8(6)
C(20)-C(19)-C(24)	C(32)-C(33)-C(34)
119.0(6)	107.8(6)
C(20)-C(19)-C(10)	N(11)-C(34)-C(35)
120.7(6)	126.0(6)
C(24)-C(19)-C(10)	N(11)-C(34)-C(33)
120.2(6)	109.4(6)
C(19)-C(20)-C(21)	C(35)-C(34)-C(33)
117.9(7)	124.5(6)
C(19)-C(20)-C(25)	C(34)-C(35)-C(36)
121.9(7)	125.2(6)
C(21)-C(20)-C(25)	C(34)-C(35)-C(41)
120.2(7)	117.8(6)
C(22)-C(21)-C(20)	C(36)-C(35)-C(41)
124.8(8)	116.9(6)
C(21)-C(22)-C(23)	N(12)-C(36)-C(37)
115.7(7)	109.2(6)
C(21)-C(22)-C(26)	N(12)-C(36)-C(35)
124.4(9)	124.0(6)
C(23)-C(22)-C(26)	C(37)-C(36)-C(35)
119.9(9)	126.8(6)
C(24)-C(23)-C(22)	C(38)-C(37)-C(36)
122.8(8)	107.9(6)
C(23)-C(24)-C(19)	C(37)-C(38)-C(39)
119.7(7)	107.3(6)
C(23)-C(24)-C(27)	N(12)-C(39)-C(38)
119.0(7)	109.6(6)

N(12)-C(39)-C(40)	O(12)-C(47)-C(44)
124.9(6)	114.3(8)
C(38)-C(39)-C(40)	C(47)-O(12)-C(48)
125.5(6)	121.1(8)
C(31)#2-C(40)-C(39)	C(54)-C(49)-C(50)
126.3(6)	118.9(7)
C(31)#2-C(40)-C(49)	C(54)-C(49)-C(40)
115.7(6)	123.3(6)
C(39)-C(40)-C(49)	C(50)-C(49)-C(40)
117.9(6)	117.8(6)
C(46)-C(41)-C(42)	C(51)-C(50)-C(49)
116.3(6)	118.0(8)
C(46)-C(41)-C(35)	C(51)-C(50)-C(55)
120.6(6)	120.9(8)
C(42)-C(41)-C(35)	C(49)-C(50)-C(55)
123.0(6)	121.0(7)
C(43)-C(42)-C(41)	C(52)-C(51)-C(50)
123.3(7)	123.6(8)
C(42)-C(43)-C(44)	C(51)-C(52)-C(53)
118.2(7)	116.5(8)
C(45)-C(44)-C(43)	C(51)-C(52)-C(56)
118.8(6)	122.2(10)
C(45)-C(44)-C(47)	C(53)-C(52)-C(56)
121.4(8)	121.3(9)
C(43)-C(44)-C(47)	C(54)-C(53)-C(52)
119.7(8)	121.5(8)
C(46)-C(45)-C(44)	C(53)-C(54)-C(49)
121.5(7)	121.3(8)
C(45)-C(46)-C(41)	C(53)-C(54)-C(57)
121.7(7)	118.7(8)
O(11)-C(47)-O(12)	C(49)-C(54)-C(57)
124.7(8)	120.0(7)
O(11)-C(47)-C(44)	
121.0(9)	

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z #2 -x+2,-y+4,-z

Table 1. Crystal data and structure refinement for p-MeO-DMP

Empirical formula	C ₂₆ H ₂₅ N ₂ O ₂
Formula weight	397.48
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 17.288(4) Å alpha = 90 deg. b = 8.2587(17) Å beta = 106.15(3) deg. c = 17.829(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	2445.1(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.080 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹
F(000)	844
Theta range for data collection	2.90 to 25.00 deg.
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 19, 0 ≤ k ≤ 9, 0 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	4291 / 4291 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4291 / 0 / 336
Goodness-of-fit on F ²	0.988
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0755, wR2 = 0.1962
R indices (all data)	R1 = 0.1234, wR2 = 0.2267
Largest diff. peak and hole	0.598 and -0.227 e.Å ⁻³

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg].

N(1)-C(4)	O(1)-C(14)
1.359(4)	1.371(4)
N(1)-C(1)	O(1)-C(17)
1.380(4)	1.420(5)
N(1)-H(1N)	C(1)-C(10)#1
0.73(4)	1.393(4)
N(2)-C(6)	C(1)-C(2)
1.369(4)	1.422(5)
N(2)-C(9)	C(2)-C(3)
1.378(4)	1.348(5)

C(2)-H(2)	C(14)-C(15)
0.91(5)	1.375(5)
C(3)-C(4)	C(15)-C(16)
1.430(5)	1.387(5)
C(3)-H(3)	C(15)-H(15)
0.93(4)	0.97(4)
C(4)-C(5)	C(16)-H(16)
1.409(4)	0.96(4)
C(5)-C(6)	C(17)-H(17A)
1.402(5)	0.9600
C(5)-C(11)	C(17)-H(17B)
1.493(4)	0.9600
C(6)-C(7)	C(17)-H(17C)
1.451(5)	0.9600
C(7)-C(8)	C(18)-C(19)
1.335(5)	1.396(4)
C(7)-H(7)	C(18)-C(23)
0.96(4)	1.401(5)
C(8)-C(9)	C(19)-C(20)
1.431(5)	1.390(5)
C(8)-H(8)	C(19)-C(24)
0.88(4)	1.515(6)
C(9)-C(10)	C(20)-C(21)
1.395(4)	1.381(6)
C(10)-C(1)#1	C(20)-H(20)
1.393(4)	0.92(5)
C(10)-C(18)	C(21)-C(22)
1.507(4)	1.379(5)
C(11)-C(12)	C(21)-C(25)
1.375(5)	1.518(5)
C(11)-C(16)	C(22)-C(23)
1.394(4)	1.396(5)
C(12)-C(13)	C(22)-H(22)
1.393(5)	1.02(4)
C(12)-H(12)	C(23)-C(26)
1.02(5)	1.509(5)
C(13)-C(14)	C(24)-H(24A)
1.382(5)	0.9600
C(13)-H(13)	C(24)-H(24B)
1.07(4)	0.9600

C(24)-H(24C)	C(3)-C(2)-H(2)
0.9600	128(3)
C(25)-H(25A)	C(1)-C(2)-H(2)
0.9600	123(3)
C(25)-H(25B)	C(2)-C(3)-C(4)
0.9600	107.5(3)
C(25)-H(25C)	C(2)-C(3)-H(3)
0.9600	130(2)
C(26)-H(26A)	C(4)-C(3)-H(3)
0.9600	123(2)
C(26)-H(26B)	N(1)-C(4)-C(5)
0.9600	126.3(3)
C(26)-H(26C)	N(1)-C(4)-C(3)
0.9600	107.4(3)
O(1W)-O(2W)	C(5)-C(4)-C(3)
1.261(18)	126.2(3)
O(1W)-O(3W)	C(6)-C(5)-C(4)
1.51(2)	124.1(3)
O(2W)-O(3W)#2	C(6)-C(5)-C(11)
1.405(19)	118.1(3)
O(3W)-O(2W)#2	C(4)-C(5)-C(11)
1.405(19)	117.8(3)
C(4)-N(1)-C(1)	N(2)-C(6)-C(5)
109.8(3)	126.1(3)
C(4)-N(1)-H(1N)	N(2)-C(6)-C(7)
122(3)	109.2(3)
C(1)-N(1)-H(1N)	C(5)-C(6)-C(7)
128(3)	124.7(3)
C(6)-N(2)-C(9)	C(8)-C(7)-C(6)
106.5(2)	107.0(3)
C(14)-O(1)-C(17)	C(8)-C(7)-H(7)
117.6(3)	129(2)
N(1)-C(1)-C(10)#1	C(6)-C(7)-H(7)
127.1(3)	124(2)
N(1)-C(1)-C(2)	C(7)-C(8)-C(9)
106.4(3)	108.1(3)
C(10)#1-C(1)-C(2)	C(7)-C(8)-H(8)
126.4(3)	129(3)
C(3)-C(2)-C(1)	C(9)-C(8)-H(8)
108.9(3)	123(3)

N(2)-C(9)-C(10)	C(16)-C(15)-H(15)
126.2(3)	124(2)
N(2)-C(9)-C(8)	C(15)-C(16)-C(11)
109.3(3)	120.7(3)
C(10)-C(9)-C(8)	C(15)-C(16)-H(16)
124.5(3)	120(2)
C(1)#1-C(10)-C(9)	C(11)-C(16)-H(16)
126.6(3)	119(2)
C(1)#1-C(10)-C(18)	O(1)-C(17)-H(17A)
116.2(3)	109.5
C(9)-C(10)-C(18)	O(1)-C(17)-H(17B)
117.2(3)	109.5
C(12)-C(11)-C(16)	H(17A)-C(17)-H(17B)
117.7(3)	109.5
C(12)-C(11)-C(5)	O(1)-C(17)-H(17C)
121.7(3)	109.5
C(16)-C(11)-C(5)	H(17A)-C(17)-H(17C)
120.6(3)	109.5
C(11)-C(12)-C(13)	H(17B)-C(17)-H(17C)
122.5(3)	109.5
C(11)-C(12)-H(12)	C(19)-C(18)-C(23)
116(3)	119.8(3)
C(13)-C(12)-H(12)	C(19)-C(18)-C(10)
120(3)	120.7(3)
C(14)-C(13)-C(12)	C(23)-C(18)-C(10)
118.6(3)	119.5(3)
C(14)-C(13)-H(13)	C(20)-C(19)-C(18)
121(2)	118.8(4)
C(12)-C(13)-H(13)	C(20)-C(19)-C(24)
120(2)	120.6(3)
O(1)-C(14)-C(15)	C(18)-C(19)-C(24)
115.8(3)	120.7(3)
O(1)-C(14)-C(13)	C(21)-C(20)-C(19)
124.1(3)	122.5(4)
C(15)-C(14)-C(13)	C(21)-C(20)-H(20)
120.2(3)	109(3)
C(14)-C(15)-C(16)	C(19)-C(20)-H(20)
120.4(3)	128(3)
C(14)-C(15)-H(15)	C(22)-C(21)-C(20)
115(2)	118.0(3)

C(22)-C(21)-C(25)	C(21)-C(25)-H(25B)
121.2(4)	109.5
C(20)-C(21)-C(25)	H(25A)-C(25)-H(25B)
120.8(4)	109.5
C(21)-C(22)-C(23)	C(21)-C(25)-H(25C)
121.7(4)	109.5
C(21)-C(22)-H(22)	H(25A)-C(25)-H(25C)
119(2)	109.5
C(23)-C(22)-H(22)	H(25B)-C(25)-H(25C)
119(2)	109.5
C(22)-C(23)-C(18)	C(23)-C(26)-H(26A)
119.2(3)	109.5
C(22)-C(23)-C(26)	C(23)-C(26)-H(26B)
119.6(4)	109.5
C(18)-C(23)-C(26)	H(26A)-C(26)-H(26B)
121.3(3)	109.5
C(19)-C(24)-H(24A)	C(23)-C(26)-H(26C)
109.5	109.5
C(19)-C(24)-H(24B)	H(26A)-C(26)-H(26C)
109.5	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	H(26B)-C(26)-H(26C)
109.5	109.5
C(19)-C(24)-H(24C)	O(2W)-O(1W)-O(3W)
109.5	122.6(14)
H(24A)-C(24)-H(24C)	O(1W)-O(2W)-O(3W)#2
109.5	124.4(15)
H(24B)-C(24)-H(24C)	O(2W)#2-O(3W)-O(1W)
109.5	113.0(14)
C(21)-C(25)-H(25A)	
109.5	

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x,-y,-z #2 -x+1,-y+2,-z

Table 3. Selected torsion angles [deg].

-176.82 (0.31) C4 - N1 - C1 - C10_\$1	-0.17 (0.41) N1 - C1 - C2 - C3
0.16 (0.37) C4 - N1 - C1 - C2	176.84 (0.34) C10_\$1 - C1 - C2 - C3

0.11 (0.42) C1 - C2 - C3 - C4	-64.06 (0.45) C4 - C5 - C11 -
177.72 (0.30) C1 - N1 - C4 - C5	C12
-0.10 (0.37) C1 - N1 - C4 - C3	-63.45 (0.44) C6 - C5 - C11 -
-0.01 (0.40) C2 - C3 - C4 - N1	C16
-177.83 (0.33) C2 - C3 - C4 -	115.56 (0.36) C4 - C5 - C11 -
C5	C16
-1.35 (0.51) N1 - C4 - C5 - C6	-0.28 (0.59) C16 - C11 - C12 -
176.07 (0.32) C3 - C4 - C5 - C6	C13
179.70 (0.30) N1 - C4 - C5 -	179.36 (0.36) C5 - C11 - C12 -
C11	C13
-2.88 (0.48) C3 - C4 - C5 -	0.42 (0.63) C11 - C12 - C13 -
C11	C14
178.24 (0.30) C9 - N2 - C6 - C5	-177.35 (0.39) C17 - O1 - C14 -
1.17 (0.35) C9 - N2 - C6 - C7	C15
-4.53 (0.51) C4 - C5 - C6 - N2	2.91 (0.58) C17 - O1 - C14 -
174.42 (0.29) C11 - C5 - C6 -	C13
N2	179.63 (0.36) C12 - C13 - C14 -
172.11 (0.33) C4 - C5 - C6 - C7	O1
-8.95 (0.48) C11 - C5 - C6 -	-0.10 (0.59) C12 - C13 - C14 -
C7	C15
-1.42 (0.43) N2 - C6 - C7 - C8	179.92 (0.34) O1 - C14 - C15 -
-178.54 (0.34) C5 - C6 - C7 -	C16
C8	-0.32 (0.59) C13 - C14 - C15 -
1.05 (0.45) C6 - C7 - C8 - C9	C16
-178.18 (0.31) C6 - N2 - C9 -	0.46 (0.59) C14 - C15 - C16 -
C10	C11
-0.53 (0.35) C6 - N2 - C9 - C8	-0.16 (0.55) C12 - C11 - C16 -
-0.36 (0.44) C7 - C8 - C9 - N2	C15
177.34 (0.34) C7 - C8 - C9 -	-179.80 (0.33) C5 - C11 - C16 -
C10	C15
1.67 (0.53) N2 - C9 - C10 -	-85.75 (0.40) C1_\$1 - C10 - C18
C1_\$1	- C19
-175.63 (0.35) C8 - C9 - C10 -	95.93 (0.39) C9 - C10 - C18 -
C1_\$1	C19
179.80 (0.28) N2 - C9 - C10 -	94.61 (0.38) C1_\$1 - C10 - C18 -
C18	C23
2.49 (0.49) C8 - C9 - C10 -	-83.71 (0.39) C9 - C10 - C18 -
C18	C23
116.92 (0.38) C6 - C5 - C11 -	0.09 (0.54) C23 - C18 - C19 -
C12	C20

-179.55 (0.34) C10 - C18 - C19 - C20	1.02 (0.58) C21 - C22 - C23 - C18
-178.44 (0.41) C23 - C18 - C19 - C24	-179.16 (0.39) C21 - C22 - C23 - C26
1.92 (0.57) C10 - C18 - C19 - C24	-0.86 (0.53) C19 - C18 - C23 - C22
0.57 (0.63) C18 - C19 - C20 - C21	178.79 (0.31) C10 - C18 - C23 - C22
179.10 (0.44) C24 - C19 - C20 - C21	179.32 (0.37) C19 - C18 - C23 - C26
-0.43 (0.65) C19 - C20 - C21 - C22	-1.03 (0.52) C10 - C18 - C23 - C26
179.49 (0.40) C19 - C20 - C21 - C25	1.62 (1.89) O3W - O1W - O2W- O3W_\$2
-0.38 (0.61) C20 - C21 - C22 - C23	-1.45 (1.69) O2W - O1W - O3W- O2W_\$2
179.70 (0.39) C25 - C21 - C22 - C23	

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z #2 -x+1,-y+2,-z