

Πανεπιστήμιο Κρήτης  
Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών  
Τμήμα Χημείας



Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας και Ενώσεων  
Συναρμογής

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Σύνθεση νέων πορφυρινικών παραγώγων τύπου “push-pull” με εφαρμογή σε ηλιακές κυψελίδες»

Λαζαρίδη Μαρία Αγάπη  
ΑΜ: 1468

Επιβλέπων καθηγητής: Κουτσολέλος Αθανάσιος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2014

*Στην οικογένειά μου*



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στο εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας και Ενώσεων Συναρμογής του κ. Αθανάσιου Κουτσολέλου, τον οποίο ευχαριστώ ιδιαίτερα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς με δέχτηκε ως προπτυχιακή φοιτήτρια στο εργαστήριό του και με βοήθησε σε κάθε πρόβλημα που προέκυπτε.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δόκτορα Παναγιώτη Αγγαρίδη για τη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Θα ήθελα επίσης ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου τα οποία δημιούργησαν ένα πραγματικά θαυμάσιο κλίμα στο εργαστήριο, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους αγαπημένους μου φίλους, που με στήριξαν κάθε στιγμή, καθ' όλα τα χρόνια φοίτησής μου.

Τελειώνοντας, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου που βρίσκεται πάντα δίπλα μου και αρωγός για να πετύχω το καλύτερο σε ό,τι αποφασίζω να κάνω στη ζωή μου –επαγγελματικά και μη.



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι πορφυρίνες είναι ένα από τα σπουδαιότερα δομικά υλικά της φύσης και παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στα βιολογικά συστήματα, συμπεριλαμβανομένης της μεταφοράς οξυγόνου και στα ένζυμα. Στις πορφυρίνες αποδίδεται και η μίμηση της φυσικής φωτοσύνθεσης. Η ικανότητά τους να απορροφούν φως, διευκολύνει την διαδικασία της οξειδοαναγωγής, και λειτουργούν ως μεταφορείς ενέργειας και ηλεκτρονίων. Η τεχνολογική εφαρμογή τους, κυμαίνεται από την ιατρική μέχρι την επιστήμη υλικών. Πρόσφατα, ενδιαφέρον έχει αποδοθεί στις πορφυρίνες για την μίμηση της φυσικής φωτοσύνθεσης. Ακόμα, η σύνθεση των πορφυρινών και η διερεύνηση των φυσικό- και ηλεκτρο-χημικών ιδιοτήτων τους έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Το εκτενές συζυγιακό π σύστημα των πορφυρινών είναι κατάλληλο για την εφαρμογή τους ως δότες ηλεκτρονίων σε διαδικασίες φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων. Γι' αυτό, οι πορφυρίνες και τα παράγωγά τους, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως φωτοευαίσθητοποιητές λόγω της χημικής σταθερότητάς τους και της απορρόφησής τους στην ορατή περιοχή. Έτσι, λοιπόν, η πορφυρίνη μπορεί να λειτουργήσει ως ένα φωτοβολταϊκό κέντρο όταν ενωθεί με έναν αποδέκτη ηλεκτρονίων.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας προσπαθήσαμε να συνθέσουμε πορφυρίνες τύπου “pull-push”. Η ταυτοποίησή τους έγινε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και με φασματομετρία μάζας (MALDI). Κάποιες από τις συνθετικές προσεγγίσεις που ακολουθήσαμε πέτυχαν κ άλλες όχι (όπως αναφέρονται στα επόμενα κεφάλαια) με αποτέλεσμα την μη ολοκλήρωση της εργασίας.



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## Κεφάλαιο 1

### 1 – Εισαγωγή πορφυρινών

1.1 Το background της πορφυρίνης.....	σελ. 9
1.2 Μηχανισμός σχηματισμού πορφυρίνης (porphyrin-formation mechanism).....	σελ 11
1.3 Μεταλλοπορφυρίνες.....	σελ. 13
1.4 Οι πορφυρίνες στη φύση.....	σελ. 14
1.4.1 Βιοσύνθεση της αίμης.....	σελ. 15
1.4.2 Πορφυρίνες στον άνθρωπο.....	σελ 17
1.4.3 Χλωροφύλλη.....	σελ. 20
1.4.4 Σιδηροπορφυρίνες.....	σελ. 21
1.4.5 Κορρόλες.....	σελ. 26
1.5 Αρωματικότητα της πορφυρίνης.....	σελ. 28
1.6 Φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά.....	σελ. 29
1.7 Σύνθεση πορφυρίνης.....	σελ. 32

### 2 – Φωτοβολταϊκά συστήματα

Ηλιακή ενέργεια και φωτοβολταϊκά.....	σελ. 37
---------------------------------------	---------

## Κεφάλαιο 2

Σκοπότητα εργασίας.....	σελ. 49
-------------------------	---------

### Κεφάλαιο 3 – Πειραματική διαδικασία

#### ΜΕΡΟΣ Α

3.1 <sup>A</sup> Σύνθεση του 1-(δωδεκανόξυ)-4-ιοδοβενζόλιο.....	σελ. 50
3.2 <sup>A</sup> Σύνθεση του Ph-N-(Ph-OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>2</sub> .....	σελ. 52
3.3 <sup>A</sup> Σύνθεση του N,N-Di(4-methoxyphenyl)-4'-iodophenylamin.....	σελ. 53

#### ΜΕΡΟΣ Β

3.1 <sup>B</sup> Σύνθεση του C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> .....	σελ. 54
3.2 <sup>B</sup> Σύνθεση του I-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> .....	σελ. 55
3.3 <sup>B</sup> Σύνθεση του C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N- C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>2</sub> .....	σελ. 56

#### ΜΕΡΟΣ Γ

1 <sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ: Σύνθεση πορφυρίνης με διαφορετικό υποκαταστάτη.....	σελ. 57
2 <sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ: Αντίδραση AB <sub>2</sub> C πορφυρίνης.....	σελ. 59
3 <sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ: Σύνθεση νέας AB <sub>2</sub> C πορφυρίνης.....	σελ. 60

## Κεφάλαιο 4

Συζήτηση και συμπεράσματα.....	σελ. 61
--------------------------------	---------

Παράρτημα.....	σελ. 62
----------------	---------

Βιβλιογραφία.....	σελ. 68
-------------------	---------



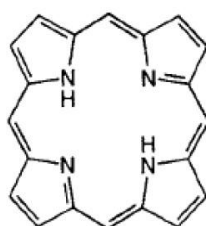


## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ

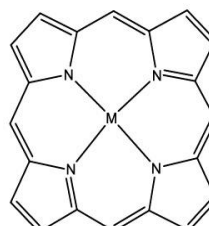
### 1.1 Το background της πορφυρίνης

Η λέξη *πορφυρίνη* προέρχεται από την ελληνική λέξη «πορφύρα», που σημαίνει μωβ. Αυτό συμβαίνει, λόγω του ότι, όλες οι πορφυρινικές δομές είναι έντονα κόκκινες και μωβ.

Οι πορφυρίνες περιλαμβάνουν μία σημαντική κατηγορία μορίων, που εξυπηρετούν τη φύση, με ποικίλους τρόπους και ανήκουν στη γενική κατηγορία των μακροκυκλικών αρωματικών μορίων. Περιλαμβάνουν μικρότερα κυκλικά συστατικά, προκειμένου να φτιάξουν μία μεγαλύτερη κυκλική δομή. Το μόριο που φέρει το όνομα “πορφυρίνη”, είναι ένα τετραπυρρολικό συζυγιακό κυκλικό σύστημα όπου το κάθε πυρρόλιο συνδέεται με το γειτονικό του, με μία μεθυλική γέφυρα. Η βασική δομή του μη υποκατεστημένου μακροκυκλικού δακτυλίου ονομάζεται πορφίνη (Εικόνα α). Στις ουδέτερες πορφυρίνες όπου δεν υπάρχει στο κέντρο του πορφυρινικού δακτυλίου κάποιο μέταλλο, τα πρωτόνια βρίσκονται συνδεδεμένα στα δύο από τα τέσσερα άζωτα. Στην περίπτωση που στο ελεύθερο κέντρο του δακτυλίου υπάρχει κάποιο μέταλλο, τα άζωτα θα συνδέονται με το μέταλλο αυτό (Εικόνα β). Τόσο τα άτομα άνθρακα, όσο και του αζώτου έχουν  $sp^2$  υβριδισμό, ώστε τα μήκη των δεσμών να κυμαίνονται από 134-145 pm και γωνίες 107-126°.



Εικόνα α: Μη μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος

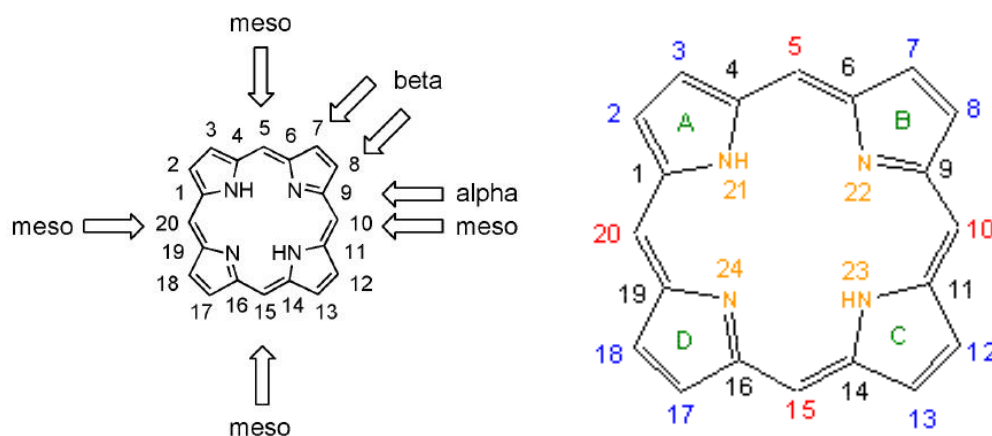


Εικόνα β: Μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος

Λόγω του αριθμού των ατόμων άνθρακα μέσα στο μόριο, είναι απαραίτητος ένας απλός και συνοπτικός τρόπος προσδιορισμού του κάθε άνθρακα, προκειμένου να περιγραφούν αποτελεσματικά οι ποικίλες πορφυρινικές μονάδες. Ο πρώτος που εφηύρε το σύστημα ονοματολογίας για τις πορφυρίνες ήταν ο Hans Fischer. Οι άνθρακες με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, βρίσκονται στις θέσεις 2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 15, 17, 18 και 20. Οι θέσεις των ανθράκων 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 και 18, είναι γνωστές ως *meso*, ενώ οι θέσεις των ανθράκων 5, 10, 15, και 20, είναι γνωστές ως

*beta* ( $\beta$ ). Δηλαδή, οι  $\beta$ -υποκατεστημένες θέσεις του δακτυλίου αριθμούνται από το 1 έως το 8, οι *meso*-υποκατεστημένες από το 9 έως το 12, ενώ οι  $\alpha$ -υποκατεστημένες θέσεις παραμένουν αναρίθμητες. Το σύστημα αρίθμησης, κατά IUPAC, για αυτόν τον τύπομορίου, φαίνεται και παρακάτω στην εικόνα 1.1. Σύμφωνα με το σύστημα IUPAC, αριθμούνται όλα τα άτομα του δακτυλίου συμπεριλαμβανομένων και των αζώτων. Ο αριθμός των όμοιων υποκαταστατών, υποδηλώνεται με τα αριθμητικά προθέματα δι-, τρι-, τέτρα-, ... Πριν την ονομασία του συμπλόκου, μπορούμε να θέσουμε τα προθέματα *cis*, *trans*, *fac*, μετροκειμένου να υποδηλώσουμε την μορφή της πορφυρίνης.

Οι θέσεις *meso*-και *beta*-, μπορούν να υποκατασταθούν από ποικίλες χημικές ομάδες. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι που επιτρέπει την ύπαρξη πολλών πιθανών δομών και έτσι μια ποικιλία λειτουργιών. Τα κεντρικά πυρρολενικά άτομα αζώτου μπορούν να δράσουν ως δέκτες πρωτονίων, δίνοντας έτσι κατιονική πορφυρίνη. Οι κεντρικές NH ομάδες, από την άλλη, μπορούν να δώσουν τα πρωτόνια τους και ως εκ τούτου να σχηματίσουν ένα πορφυρινικό ανιόν. Αυτό το διανιόν, θα μπορούσε ενδεχομένως να σχηματίσει δεσμό μετάλλου-αζώτου. Πολλοί διαφορετικοί τύποι πορφυρινικών μορίων έχουν συνδυαστεί σχεδόν με όλα τα μέταλλα και μερικά μεταλλοειδή, για να φτιάξουν σύμπλοκα, γνωστά ως μεταλλοπορφυρίνες.



Εικόνα 1 Αρίθμηση των πορφυρινικών ανθράκων κατά IUPAC

Πορφυρίνες με κοινή ονομασία, παρατίθενται στον πίνακα παρακάτω.

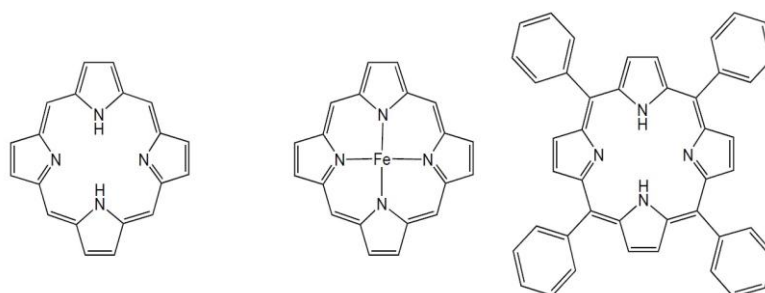
Trivial Name	Rank	Substituents and locants								
		2	3	7	8	12	13	15	17	18
Coproporphyrin I	9	Me	Cet*	Me	Cet	Me	Cet	H	Me	Cet
Cytoporphyrin	11	Me	-CH(OH)CH <sub>2</sub> R'	Me	Vn	Me	Cet	H	Cet	-CHO
Deuteroporphyrin	1	Me	H	Me	H	Me	Cet	H	Cet	Me
Etioporphyrin I	3	Me	Et	Me	Et	Me	Et	H	Me	Et
Hematoporphyrin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

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

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

## 1.2 Μηχανισμός σχηματισμού πορφυρίνης (porphyrin - formation mechanism)

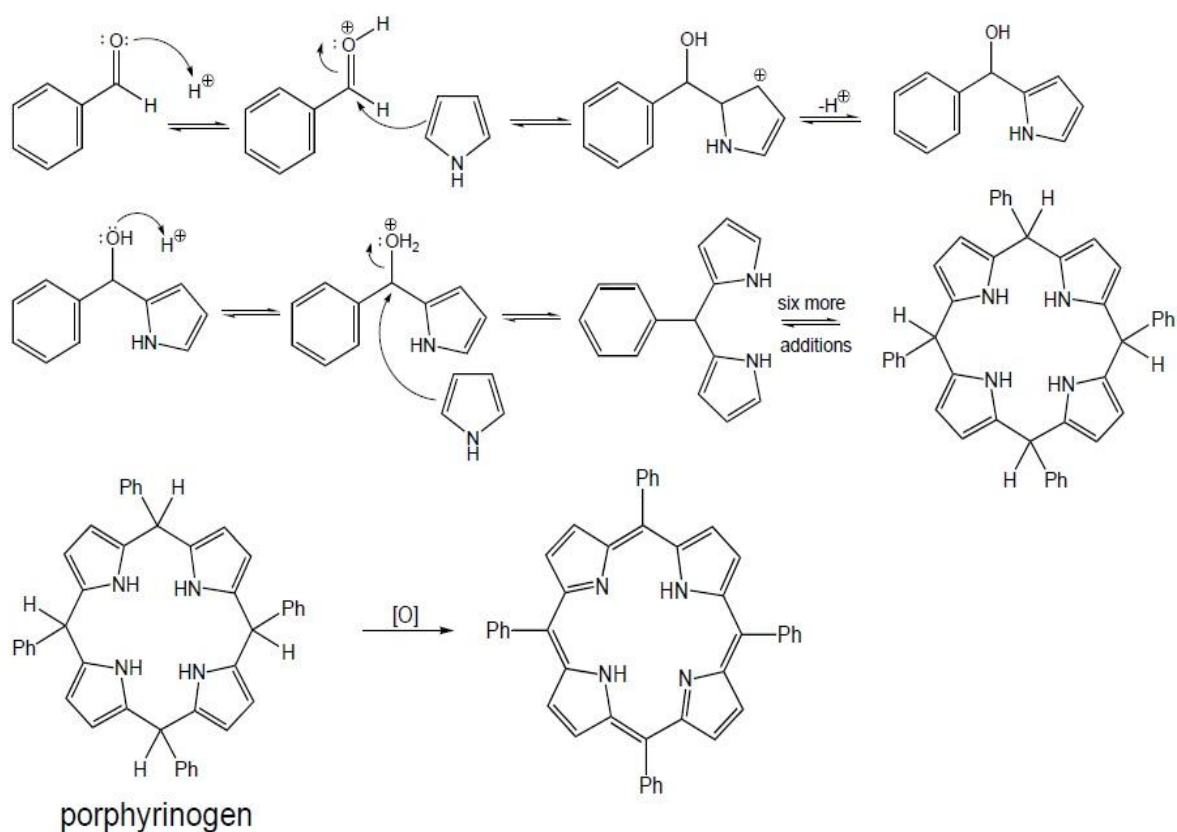
Οι πορφυρίνες, όπως προαναφέρθηκε, διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στους ζωντανούς οργανισμούς. Πολλές από τις πρωτεΐνες στην μιτοχονδριακή αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων, που επίσης περιέχουν πορφυρίνες, όπως συμβαίνει και στα σύμπλοκα που συμμετέχουν στη φωτοσύνθεση. Οι δομές της πορφυρίνης και της τετραφαινυλοπορφυρίνης, φαίνονται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2 Πορφυρίνη (αριστερά), σιδηροπορφυρίνη (κέντρο), και τετραφαινυλοπορφυρίνη (δεξιά)

Η εκτεταμένη π-συζυγία των συστημάτων αυτών, οδηγεί σε απορρόφηση του ορατού φωτός, και οι περισσότερες πορφυρίνες και μεταλλοπορφυρίνες είναι έντονα έγχρωμες, συνήθως σκούρο κόκκινο ή μωβ (όπως αναφέρθηκε και παραπάνω).

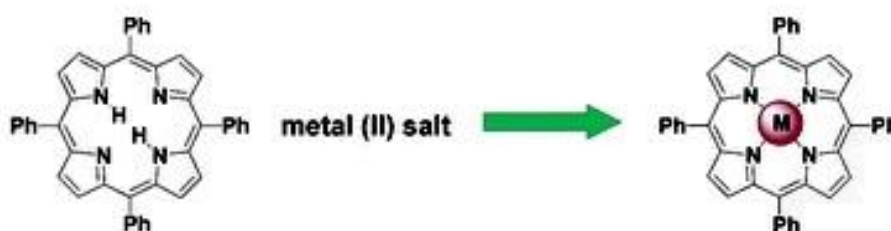
Στο εργαστήριο, οι πορφυρίνες συντίθενται από μικρότερες ενώσεις, από τις οποίες κάθε μία συνεισφέρει στην τελική δομή. Μία αλδεΐδη συμπυκνώνεται με πυρρόλιο σε μια ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση, όπως φαίνεται και στην Εικόνα3. Επαναλαμβανόμενες συμπυκνώσεις, σχηματίζουν ένα μίγμα που μπορεί να επανέρχεται γρήγορα σε ισορροπία από μικρές αλυσίδες πυρρολίου-αλδεΐδης. Το κλείσιμο του δακτυλίου παρουσιάζει μία θερμοδυναμικά ευνοούμενη καταβύθιση για την αντίδραση, και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορούν να αποκτηθούν υψηλά ποσοστά πορφυρινογόνου. Το προϊόν, αυθόρμητα θα οξειδωθεί κατά την έκθεσή του στον αέρα.



Εικόνα 3 Μηχανισμός σχηματισμού του πορφυρινογόνου και της πορφυρίνης, από βενζαλδεΐδη και πυρρόλιο

### 1.3 Μεταλλοπορφυρίνες

Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι ακόρεστα τετραδοντικά μακροκυκλικά ligands που μπορούν να προσδεθούν σαν υποκαταστάτες σε δισθενή μεταλλικά ιόντα που συμπεριφέρονται ως οξέα κατά Lewis. Οι μεταλλοπορφυρίνες από τους γνωστούς υποκαταστάτες ως προς τη θερμοδυναμική σταθερότητα με φυσικές, χημικές, βιολογικές ιδιότητες και είναι χρήσιμες από χημικής, βιομηχανικής και τεχνολογικής άποψης. Χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της κατάλυσης, αλλά και ως μιμητικά μοντέλα των ενζύμων, όπως είναι η καταλάση, οι παροξειδάσες, το κυτόχρωμα P450 ή σαν μέσα διαμεμβρανικής μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η μετάλλωση γίνεται εύκολα με την απομάκρυνση των δύο πρωτονίων στα άζωτα (Εικόνα 4). Μπορούν να δεχτούν δύο ιόντα υδρογόνου και να σχηματίσουν διπρωτικά οξέα με φορτίο +2, ή να δώσουν δύο πρωτόνια και να γίνουν ανιόντα με φορτίο -2. Έχουν χρησιμοποιηθεί, επίσης, και ως συντελεστές βελτίωσης της εικόνας στο NMR, μη γραμμικά οπτικά υλικά και ως μέσα ανοίγματος ή κλεισίματος του DNA.



Εικόνα 4 Αντίδραση μετάλλωσης

Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι ενώσεις μεταξύ μέταλλο-ιόντων και πορφυρινικών δακτυλίων και αποτελούν την πιο σπουδαία κατηγορία ενώσεων που περιέχουν μέταλλα σε βιολογικά συστήματα. Αυτή η προσθήκη μπορεί να γίνει άμεσα από τους ζωντανούς οργανισμούς (βιοσύνθεση) ή από χημικούς (σύνθεση από την αντίδραση των πορφυρινών με μεταλλικά άλατα).

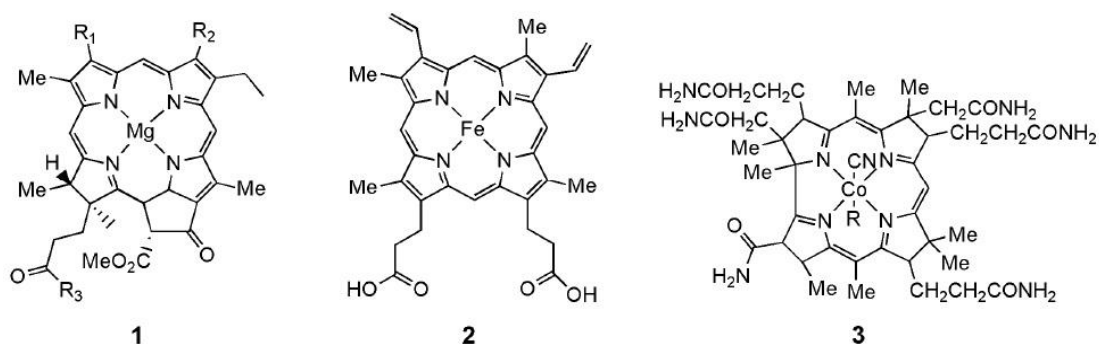
Οι περισσότερες μεταλλοπορφυρίνες έχουν μεταλλικό ιόν με αριθμό συναρμογής 4. Μερικές έχουν δομή τετραγωνικής διπυραμίδας με αριθμό συναρμογής 5 ή παραμορφωμένου τετραέδρου με αριθμό συναρμογής 6. Τα σύμπλοκα, αυτά, δημιουργούνται με την προσθήκη ενός ή δύο υποκαταστατών στο μεταλλικό ιόν. Παράδειγμα αποτελεί το σύμπλοκο υψηλού spin Fe(III)-πρωτοπορφυρίνης IX (αίμη).

Οι μεταλλοπορφυρίνες παρέχουν φάσμα απορρόφησης με δύο ζώνες, οι οποίες ονομάζονται  $\alpha$  και  $\beta$ . Η ζώνη απορροφήσεως με το μεγαλύτερο μήκος κύματος είναι

η  $\alpha$ . Εάν το μέταλλο είναι στενά συνδεδεμένο με το μόριο, όπως ο Cu, η  $\beta$  ζώνη είναι μικρότερη από την  $\alpha$ . Οι μεταλλοπορφυρίνες που είναι ασθενώς συνδεδεμένες με το μόριο μέσα στο μόριο, έχουν την  $\beta$  ζώνη μεγαλύτερη από την  $\alpha$ . Οι δύο ζώνες  $\alpha$  και  $\beta$  είναι σχεδόν ίσες όταν στις μεταλλοπορφυρίνες τα μέταλλα είναι συνδεδεμένα λιγότερο ισχυρά, όπως ο Zn και το Mg (Burnham, 1968).

## 1.4 Οι πορφυρίνες στη φύση

Οι πορφυρίνες αποτελούν μια ομάδα ενώσεων που απαντώνται σε πολλές βιολογικές και χημικές διεργασίες στη φύση. Η κύρια λειτουργία των πορφυρινών στη φύση είναι να ενώνονται με μέταλλα, τα οποία δρουν ως κέντρα για πολλές βιοχημικές διεργασίες. Οι θέσεις *meso*-και *beta*-της πορφυρινικής μονάδας μπορούν να δεχθούν διάφορους υποκαταστάτες. Εφόσον η δομή καθορίζει τη λειτουργία, αλλάζοντας τους υποκαταστάτες στο μακροκυκλικό υπόστρωμα, αλλάζουν και οι ιδιότητες της πορφυρίνης. Λόγω αυτού, η φύση χρησιμοποιεί τροποποιημένες πορφυρίνες, γνωστές και ως πορφυρινοειδή, για να αναπαραστήσει μια ποικιλία λειτουργιών, σε μια σειρά διαφορετικών ζωντανών συστημάτων. Τα πορφυρινικά σύμπλοκα είναι γνωστά στη φύση και απαντούν ως αναπόσπαστα κομμάτια της αίμης (1), της χλωροφύλλης (2) και της βιταμίνης B<sub>12</sub> (3) (Εικόνα 5). Ένα άλλο παράδειγμα αποτελεί η πρωτοπορφυρίνη IX στην αίμη που συνδέει το σίδηρο ο οποίος στην αιμογλοβίνη και τη μυογλοβίνη προσδένει το οξυγόνο για την μεταφορά του στο υπόλοιπο σώμα ή την αποθήκευση στους μυϊκούς ιστούς.



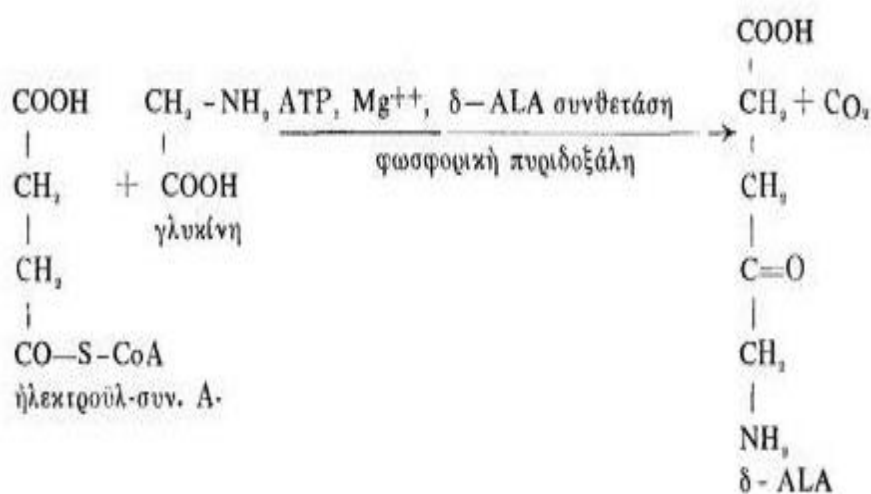
Εικόνα 5 Μερικά πορφυρινοειδή στη φύση

Λόγω της συζυγίας των μορίων, οι δομές των διαφόρων πορφυρινών είναι υπεύθυνες για το έντονο χρώμα στο αίμα και τα φυτά. Μια μικρή τροποποίηση στον μακροκυκλικό δακτύλιο μπορεί να επιφέρει μεγάλες επιπτώσεις στο χρώμα της ένωσης. Το μόριο της αίμης είναι υπεύθυνο για το κόκκινο χρώμα του αίματος, ενώ η χλωροφύλλη είναι υπεύθυνη για τις αποχρώσεις του πράσινου χρώματος.

### 1.4.1 Βιοσύνθεση της αίμης

Οι Shemin και Neuberger στις εργασίες τους απέδειξαν ότι το μόριο της αίμης συντίθεται από δύο απλές πρόδρομες ουσίες: τη γλυκίνη και το ηλεκτρικό οξύ. Οι πρόδρομες, αυτές, ουσίες συνεισφέρουν τα απαιτούμενα άτομα άνθρακα και άζωτα για τον σχηματισμό του δακτυλίου της αίμης.

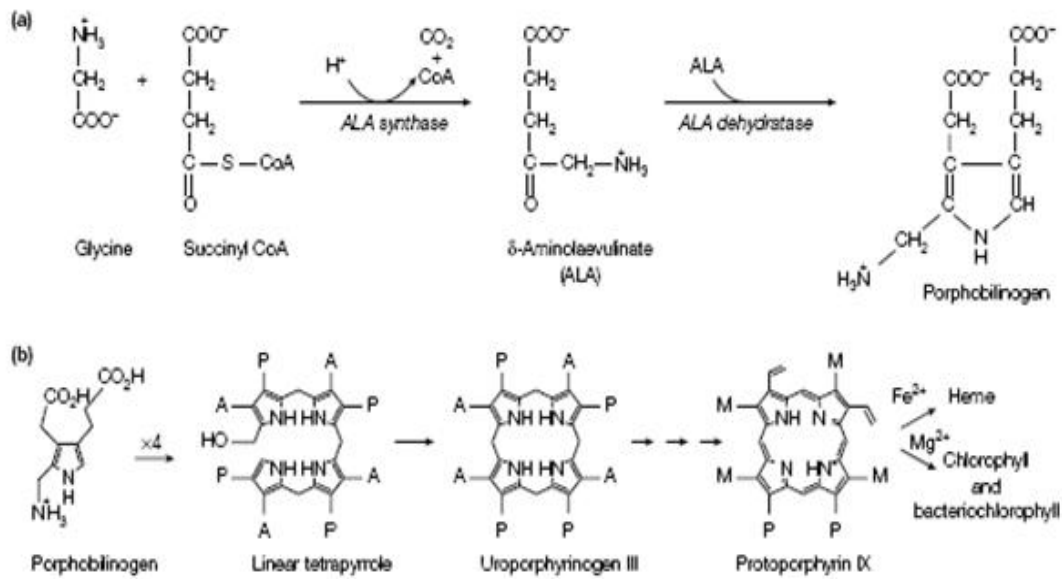
Ο παρακάτω τρόπος βιοσύνθεσης των πορφυρινών είναι κοινός για όλα τα έμβια όντα, τόσο για την σύνθεση της αίμης, όσο και για τη χλωροφύλλη μέχρι το στάδιο της πρωτοπορφυρίνης (Lascelles 1964). Σαν πρώτο βήμα μία από τις πρόδρομες ουσίες, η γλυκίνη, ενεργοποιείται αφού συνδεθεί με τη φωσφορική πυριδοξάλη. Το ηλεκτρικό οξύ, ωστόσο, ενεργοποιείται με σύνδεση αυτού, με το συνένζυμο-A για τον σχηματισμό ηλεκτρούλ-συνένζυμο-A. Η συμπύκνωση της ενεργοποιημένης γλυκίνης λαμβάνει χώρα στα μιτοχόνδρια, με σχηματισμό του δ-αμινολεβουλικού οξέος (δ-ALA), ενός μιτοχονδριακού ενζύμου φωσφορικής πυριδοξάλης, και αποβολή μορίου CO<sub>2</sub> (Εικόνα 6).



Εικόνα 6 Αντίδραση για σχηματισμός δ-ALA

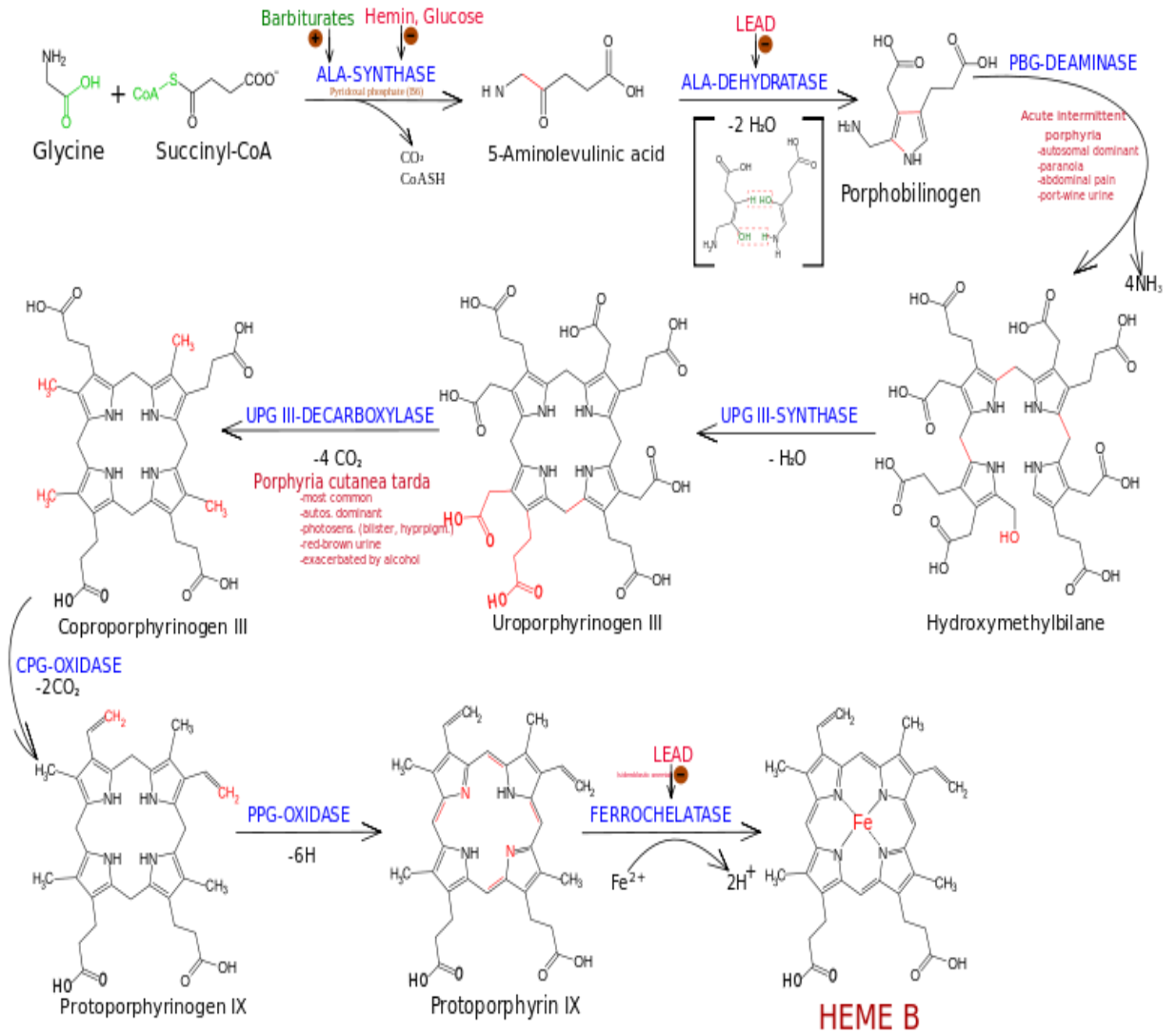
Δύο μόρια δ-αμινολεβουλικού συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν πορφοχολιγόνο -το επόμενο ενδιάμεσο. Τέσσερα μόρια πορφοχολιγόνου στη συνέχεια συμπυκνώνονται κεφαλή-με-ουρά για να σχηματίσουν ένα γραμμικό τετραπυρρόλιο σε μια αντίδραση καταλυόμενη από την απαμινάση του πορφοχολιγόνου. Το δεσμευμένο στο ένζυμο γραμμικό τετραπυρρόλιο στη συνέχεια κυκλοποιείται για τον σχηματισμό του ουροπορφυρινογόνου Ι. Το ουροπορφυρινογόνο ΙΙΙ, είναι επίσης καθοριστικό ενδιάμεσο στη σύνθεση της βιταμίνης B12 από βακτήρια και της χλωροφύλλης από βακτήρια και φυτά.





Εικόνα 7 Σχηματισμός της αίμης με τα παράγωγα μόρια που παράγονται στα μιτοχόνδρια και το κυτταρόπλασμα

Οι επόμενες αντιδράσεις τροποποιούν τις πλευρικές αλυσίδες και τον βαθμό κορεσμού του πορφυρινικού δακτυλίου. Το κοπροπορφυρινογόνο ΙΙΙ σχηματίζεται με αποκαρβοξυλίωση των πλευρικών αλυσίδων του οξικού. Η δημιουργία διπλών δεσμών στον πορφυρινικό δακτύλιο και η μετατροπή των δυο από τις πλευρικές αλυσίδες προπιονικού σε βινυλικές ομάδες, δίνουν πρωτοπορφυρίνη ΙΧ. Η χηλική συμπλοκοποίηση με σίδηρο, αποδίδει τελικά την αίμη. Η εισαγωγή του δισθενούς σιδήρου καταλύεται από τη σιδηροχικάση. Ο σίδηρος μεταφέρεται στο πλάσμα με την τρανσφερρίνη, μια πρωτεΐνη η οποία δεσμεύει δύο ιόντα τρισθενούς σιδήρου και αποθηκεύεται στους ιστούς μέσα σε μόρια φερριτίνης. Η όλη διαδικασία αναφέρεται σχηματικά στην παρακάτω Εικόνα 8.



Εικόνα 8 Διαδικασία σχηματισμού της αίμης

### 1.4.2 Πορφυρίνες στον άνθρωπο

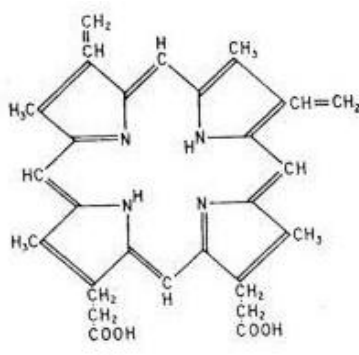
Στις φυσικές μεταλλοπορφυρίνες και οι οκτώ θέσεις συναρμογής των πυρρολικών ατόμων άνθρακα είναι υποκατεστημένες. Επομένως, στον άνθρωπο, οι πορφυρίνες διακρίνονται ανάλογα με τους υποκαταστάτες (1-8), σε

1. Πρωτοπορφυρίνες
2. Ουροπορφυρίνες
3. Κοπροπορφυρίνες

### Πρωτοπορφυρίνη (PP)

Οι πρωτοπορφυρίνες περιέχουν στις  $\beta$  θέσεις 1-8 τέσσερις μεθυλικές ( $-\text{CH}_3$ ), δύο βινυλικές ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) και δύο προπιονικές πλευρικές αλυσίδες ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ). Το άτομο του σιδήρου βρίσκεται στο κέντρο της πρωτοπορφυρίνης ενωμένο με τέσσερα πυρρολικά άτομα αζώτου και, κάτω από κανονικές συνθήκες, είναι στην κατάσταση οξείδωσης  $\text{Fe}^{2+}$ . Το ιόν σιδήρου μπορεί να σχηματίσει δύο επιπρόσθετους δεσμούς, έναν από κάθε πλευρά του επιπέδου της αίμης. Αυτές οι θέσεις πρόσδεσης ονομάζονται η πέμπτη και η έκτη θέση συναρμογής.

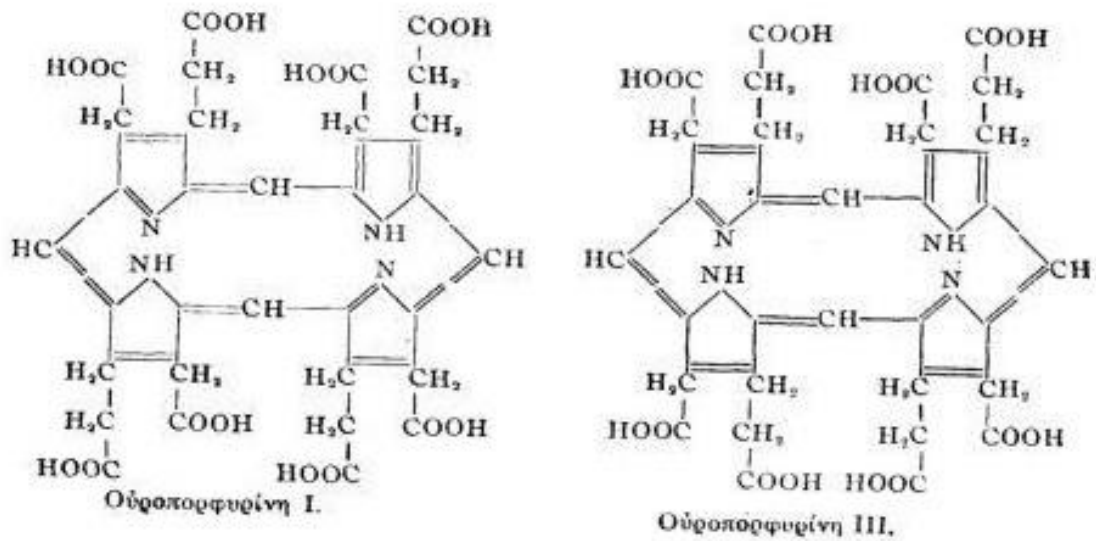
Από τα ισομερή της πρωτοπορφυρίνης, το μόνο που απαντά στη φύση είναι η πρωτοπορφυρίνη IX, της οποίας ο χημικός τύπος είναι 1,3,5,8-τετραμέθυλο-2,4-διβίνυλο-6,7-διπροπιονικό οξύ (Εικόνα 9). Η πρωτοπορφυρίνη IX είναι ευρέως διαδεδομένη στη φύση, είτε στην ελεύθερη μορφή της, είτε ως σύνθετη, με σίδηρο στην αίμη. Απαντά στις καταλάσες, το κυτόχρωμα b, τη γλοβίνη και τις υπεροξειδάσες.



Εικόνα 9 Πρωτοπορφυρίνη

### Ουροπορφυρίνη (UP)

Η ουροπορφυρίνη φέρει τέσσερις μεθυλικές και τέσσερις προπιονικές ρίζες (Εικόνα 10). Είναι η κοινή ονομασία για τρία ισομερή και υπάρχει σε μικρές ποσότητες στα φυσιολογικά ούρα και τα περιττώματα. Έχει 4-προπιονο-4-ακετονο ισομερή I, II και III.



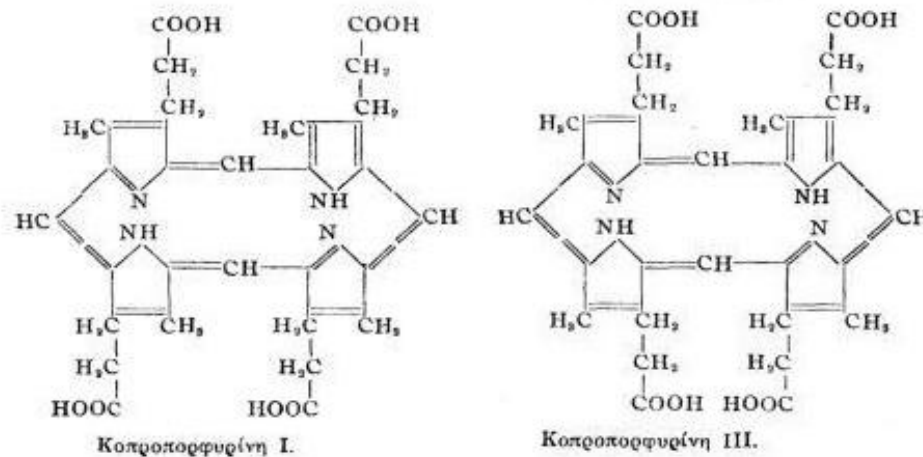
Εικόνα 10 Ούροπορφυρίνη I και III

### Κοπροπορφυρίνη (CP)

Οι κοπροπορφυρίνες είναι χρωμοπρωτεΐνες που προέρχονται από την αιμοσφαιρίνη και βρίσκεται στα κόπρανα και, μερικές φορές, σε παθολογικές καταστάσεις, στα ούρα.

Περιέχουν τέσσερις μεθυλικές και τέσσερις προπιονικές ρίζες (Εικόνα 11). Υπάρχουν κι άλλες κατηγορίες πορφυρινών, όπως οι δευτεροπορφυρίνες, οι ροδοπορφυρίνες κ.ά., οι οποίες, όμως, δεν έχουν σημασία για τους ζωντανούς οργανισμούς.

Η ύπαρξη μικρών ποσοτήτων πορφυρινών μπορεί να προσδιοριστεί μέσω φθορισμού, ο οποίος εκπέμπεται όταν οι πορφυρίνες εκτεθούν στο υπεριώδες φως, και μέσω φάσματος απορρόφησης. Μπορούν να διαχωριστούν με εκχύλιση ή με χρωματογραφικές και μεθόδους και να καθοριστούν ποσοτικά.



Εικόνα 11 Κοπροπορφυρίνη

### 1.4.3 Χλωροφύλλη

Χλωροφύλλη είναι μια παράγωγη μορφή πορφυρίνης και είναι το μόριο που απορροφά φως του ηλίου και χρησιμοποιεί την ενέργεια που λαβαίνει για τη σύνθεση υδατανθράκων από CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Η διαδικασία, αυτή, είναι γνωστή ως φωτοσύνθεση και είναι η βάση για την συντήρηση της ζωής σε όλα τα φυτά, και κατ' επέκταση για κάθε ζωντανό οργανισμό.

Η φωτοσύνθεση, λαμβάνει χώρα στους χλωροπλάστες, όπου ο κύριος φωτοϋποδοχέας είναι η χλωροφύλλη α, ένας υποκατεστημένο τετραπυρρόλιο. Τα τέσσερα άτομα αζώτου των πυρρολίων σχηματίζουν ένα σύμπλοκο συναρμογής με ένα κεντρικό άτομο μαγνησίου Mg<sup>2+</sup>. Σε αντίθεση με μια πορφυρίνη, όπως η αίμη, η χλωροφύλλη έχει ένα ανηγμένο δακτύλιο πυρρολίου. Άλλο ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της χλωροφύλλης είναι η παρουσία φυτολίου, μιας υδρόφοβης αλκοόλης 20 ατόμων άνθρακα, εστεροποιημένης σε μια πλευρική αλυσίδα οξέος.

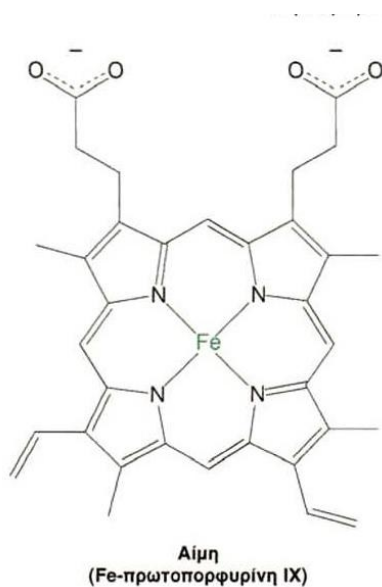
Ο δακτύλιος αιχμαλωτίζει φωτόνια στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους-ορατού, δηλαδή 400 και 650-700 nm (κόκκινο). Η χλωροφύλλη είναι πράσινη, επειδή απορροφά το μπλε και το κόκκινο χρώμα. Έτσι, ανακλάται το πράσινο φως, το οποίο και βλέπουμε. Αυτό συμβαίνει λόγω συζυγίας στο σύστημα των υποκαταστατών και του κεντρικού μετάλλου, αλλά και λόγω της φωτοσύνθεσης, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

#### 1.4.4 Σιδηροπορφυρίνες

Οι κυριότερες σιδηροπορφυρίνες στον άνθρωπο είναι η αιμοσφαιρίνη και η μυοσφαιρίνη, με σημαντικές βιολογικές λειτουργίες και μεταφορείς οξυγόνου. Μια απλή σημαντική ιδιότητα της πορφυρίνης είναι η λειτουργία των ταυτομερών δομών ως συμπαράγοντα οξυγόνωσης σε ένζυμα, όπως είναι το κυτόχρωμα P450.

##### Αιμοσφαιρίνη και μυοσφαιρίνη

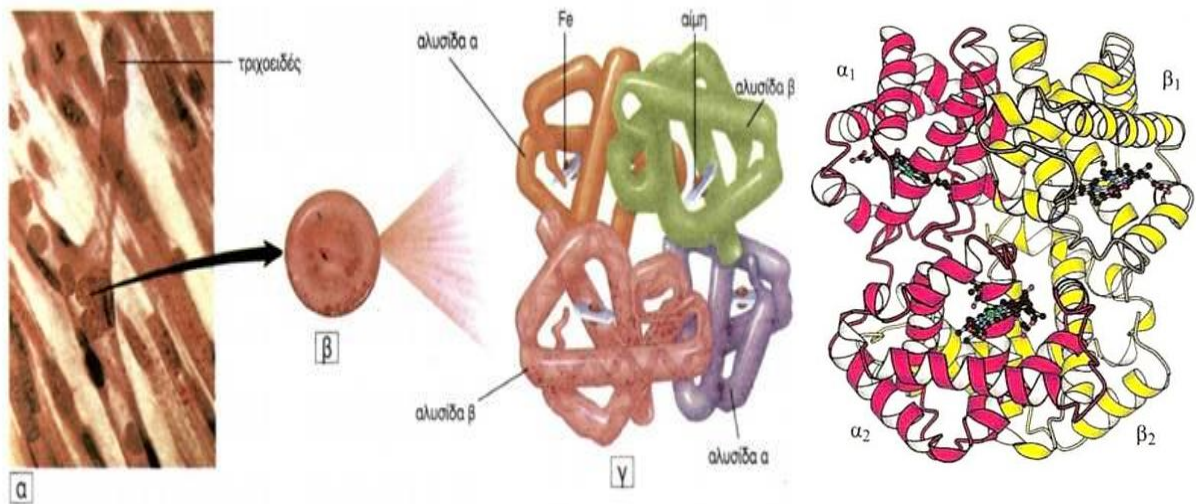
Υπάρχει μια ομάδα πρωτεϊνών που ονομάζονται σφαιρίνες. Η μυοσφαιρίνη είναι μια πρωτεΐνη που δεσμεύει οξυγόνο στους μυς, ενώ η αιμοσφαιρίνη είναι μια πρωτεΐνη που μεταφέρει οξυγόνο στο αίμα. Και οι δύο πρωτεΐνες συγκρατούν μια ομάδα αίμης, ένα σιδηρούχο οργανικό μόριο που δεσμεύει οξυγόνο που η δομή της φαίνεται παρακάτω στην Εικόνα 12.



Εικόνα 12 Δομή της αίμης

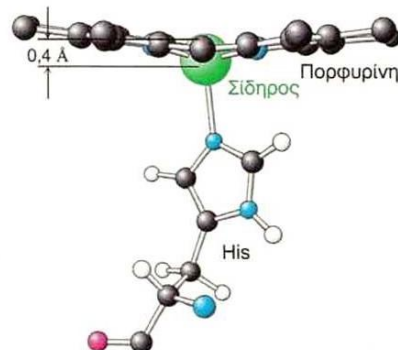
Η **αιμοσφαιρίνη** είναι η κύρια πρωτεΐνη των ερυθρών αιμοσφαιρίων. Τα αποτελέσματα μελετών από τον MaxPerutz αποκάλυψαν τη δομή της αιμοσφαιρίνης σε διάφορες μορφές. Στην ανθρώπινη αιμοσφαιρίνη Α, παρούσα στους ενηλίκους, κάθε μόριο ανθρώπινης αιμοσφαιρίνης αποτελείται από τέσσερις πολυπεπτιδικές αλυσίδες που περιέχουν αίμη, δύο πανομοιότυπες αλυσίδες  $\alpha$  και δύο πανομοιότυπες αλυσίδες  $\beta$ . Οι υπομονάδες, αυτές, είναι ομόλογες και έχουν παρόμοιες τρισδιάστατες δομές. Η ικανότητα της αιμοσφαιρίνης να προσδένει οξυγόνο εξαρτάται από την παρουσία μιας προσδεμένης προσθετικής ομάδας που ονομάζεται αίμη. Η ομάδα αίμης είναι υπεύθυνη για το χαρακτηριστικό χρώμα του αίματος. Αποτελείται από ένα οργανικό συστατικό και ένα κεντρικό άτομο σιδήρου.

Ο σίδηρος στην αίμη σχηματίζει μέχρι 6 δεσμούς: τέσσερις στο επίπεδο του δακτυλίου της πορφίνης και ένας στην πέμπτη θέση συναρμογής που καταλαμβάνεται από τον ιμιδαζολικό δακτύλιο ενός καταλοίπου ιστιδίνης της πρωτεΐνης. (Εικόνα 13)



Εικόνα 13 Η αιμοσφαιρίνη από το ερυθρό αιμοσφαίριο μέχρι την τεταρτοταγή δομής της. Η αιμοσφαιρίνη, η οποία αποτελείται από δύο αλυσίδες α και δύο β, λειτουργεί ως ένα ζεύγος διμερών αβ.

Η έκτη μονάδα συγγένειας μπορεί να συγκρατεί μοριακό οξυγόνο (οξυαιμοσφαιρίνη), να είναι ελεύθερη (δεοξυαιμοσφαιρίνη) και να συγκρατεί μονοξείδιο του άνθρακα (καρβοξυαιμοσφαιρίνη). Στη δεοξυαιμοσφαιρίνη, το ιόν σιδήρου βρίσκεται περίπου 0,4 Å έξω από το επίπεδο της πορφυρίνης, διότι ο σίδηρος στη μορφή αυτή είναι ελαφρώς μεγαλύτερος για να χωρέσει μέσα στην καλά καθορισμένη οπή του πορφυρινικού δακτυλίου (Εικόνα 14).



Εικόνα 14 Η θέση του σιδήρου στη δεοξυαιμοσφαιρίνη. Το ιόν βρίσκεται λίγο έξω από το επίπεδο της πορφυρίνης στην αίμη.

Η πρόσδεση του μορίου του οξυγόνου στην έκτη θέση συναρμογής του ιόντος σιδήρου, ουσιαστικά ανακατανέμει τα ηλεκτρόνια μέσα στον σίδηρο έτσι ώστε το ιόν να γίνεται αποτελεσματικά μικρότερο, γεγονός που του επιτρέπει να κινηθεί μέσα στο επίπεδο της πορφυρίνης. Παράλληλα με την αλλαγή στην ηλεκτρονική δομή, παρατηρούνται αλλαγές στις μαγνητικές ιδιότητες της αιμοσφαιρίνης, οι οποίες είναι η βάση για τις απεικονίσεις του λειτουργικού μαγνητικού συντονισμού (fMRI).

#### *Δομικά χαρακτηριστικά*

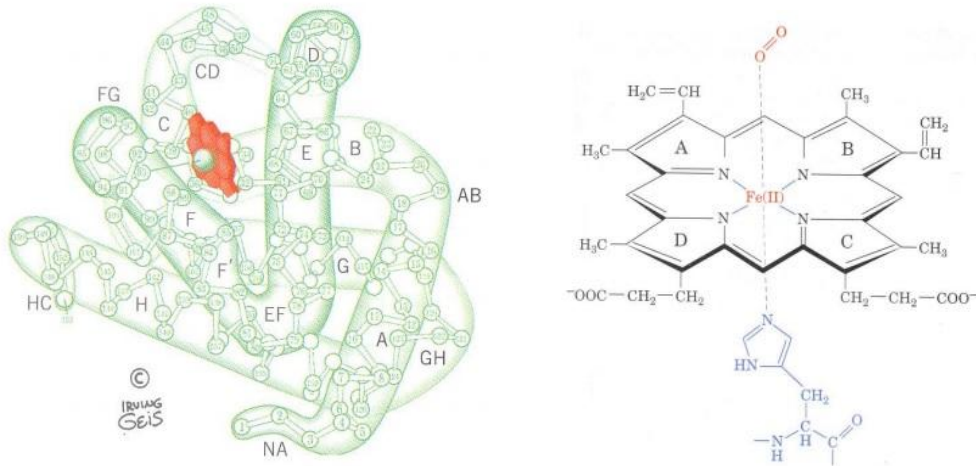
- Έχει τέσσερις πεπτιδικές αλυσίδες, 2 $\alpha$  και 2  $\beta$ ,
- Οι  $\beta$  είναι μεγαλύτερες,
- Κάθε αλυσίδα έχει μια προσθετική ομάδα, και
- Η πεπτιδική αλυσίδα ενώνεται με τον σίδηρο της αίμης.

#### *Φυσιολογική δράση*

- Μεταφορά ενός μορίου οξυγόνου ανά προσθετική ομάδα
- Το επίπεδο του κορεσμού εξαρτάται από την μερική πίεση, και
- Η σιγμοειδής καμπύλη εξυπηρετεί την μεταφορά του οξυγόνου.

Η **μυοσφαιρίνη (Mb)** είναι το αντίστοιχο μονομερές. Είναι η πρωτεΐνη με την οποία συνδέεται το οξυγόνο στις γραμμωτές και λείες μυϊκές ίνες, καθώς και στον καρδιακό μυ. Αποτελείται από  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - και  $\delta$ - αλυσίδες. Αντίθετα, προς την αιμοσφαιρίνη υπάρχει μόνο ως μονομερές για αυτό και το μοριακό της βάρος είναι το  $\frac{1}{4}$  της αιμοσφαιρίνης. Δεν απελευθερώνει οξυγόνο, παρά μόνο σε εξαιρετικά χαμηλή πίεση οξυγόνου. Η διαδικασία της απελευθέρωσης του οξυγόνου γίνεται από το αίμα στα μιτοχόνδρια, για τη χρήση του στην αναπνευστική αλυσίδα. Αποτελείται από μια αλυσίδα 153 περίπου αμινοξέων και από μια ομάδα αίμης, με ομοιοπολικό δεσμό. Αποτελείται από 8 ελικοειδή τμήματα που κάμπτονται με τέτοιο τρόπο για τον σχηματισμό μιας συμπαγούς σχεδόν σφαιρικής τριτοταγούς δομής. Ο σίδηρος της αίμης συνδέεται με τα άζωτα των πυρρολικών δακτυλίων με το ιμιδαζόλιο μιας ιστιδίνης με το οξυγόνο στην οξυμυοσφαιρίνη ή το H<sub>2</sub>O στη δεοξυμυοσφαιρίνη (Εικόνα 15).





Εικόνα 15 Μυοσφαιρίνη

Η μυοσφαιρίνη υιοθετεί την παραπάνω διαμόρφωση διότι με την κατάλληλη κάμψη και περιστροφή της πεπτιδικής αλυσίδας αποκτά την μέγιστη σταθερότητα. Στην σταθεροποίηση της τριτοταγούς δομής των πρωτεϊνών, ιδιαίτερος είναι και ο ρόλος των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, όπου αμινοξέα με μη πολικές πλευρικές αλυσίδες, εκδηλώνουν τάση να συμπύκνωσης μακριά από τα μόρια νερού.

### Κυτοχρώματα

Τα κυτοχρώματα είναι μεμβρανο-συνδεόμενες πρωτεΐνες που περιέχουν τη σιδηρούχο ένωση της αίμης και παίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά ενέργειας στα κύτταρα. Συναντώνται είτε ως μονομερή όπως το κυτόχρωμα c είτε ως τμήμα μιας πιο πολύπλοκης ενζυμικής ένωσης. Βρίσκονται στις μεμβράνες του ενδοπλασματικού δικτύου, των μιτοχονδρίων και των χλωροπλαστών καθώς επίσης και των βακτηρίων. Το είδος του κυτοχρώματος διακρίνεται από την διαφορετική απορρόφηση του σε διάφορα μήκη κύματος όπως μπορεί να δηλώνει και η ονομασία τους, όπως συμβαίνει για παράδειγμα και για το κυτόχρωμα c-550.

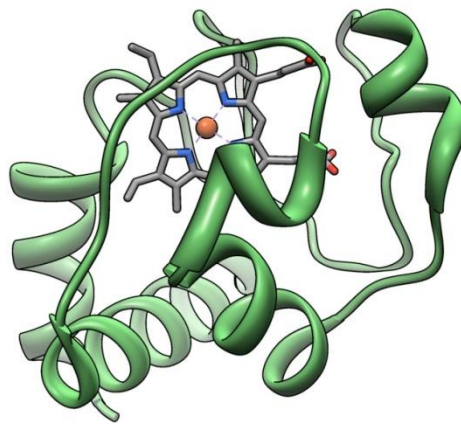
Τα κύρια χαρακτηριστικά των κυτοχρωμάτων είναι:

- Είναι αιμοπρωτεΐνες,
- Μεταφέρουν ηλεκτρόνια σε αερόβια κύτταρα
- Συμμετέχουν σε εισαγωγές υδροξυλίων (στεροειδή), και
- Το σθένος του σιδήρου αλλάζει μεταξύ +2 και +3, δεν ενώνονται με μοριακό οξυγόνο, και
- Παρουσιάζουν διαφορές στα φάσματα απορρόφησης

Δύο παραδείγματα κυτοχρωμάτων είναι το κυτόχρωμα c και το κυτόχρωμα P450.

## Κυτόχρωμα c(Cytc)

Το κυτόχρωμα c(Εικόνα 16)είναι μια υδατοδιαλυτή πρωτεΐνη 104 αμινοξέων που περιέχεται μεταξύ του διαμεμβρανικού χώρου στα μιτοχόνδρια και είναι χαλαρά συνδεδεμένη στη μιτοχονδριακή μεμβράνη.Υπάρχει σε όλους τους οργανισμούς οι οποίοι διαθέτουν μιτοχονδριακές αναπνευστικές αλυσίδες: φυτά, ζώα και ευκαρυωτικούς μικροοργανισμούς.Οι υποκαταστάτες της ομάδας της πορφυρίνης έχουν σχέση με τη δομή της πρωτεΐνης. Αυτό περιέχει μια ομάδα αίμης συναρμοσμένη ομοιοπολικά με την πρωτεΐνη μέσω θειοαιθερικής γέφυρας και τοκυστεϊνικό μέρος της πρωτεΐνης συντονίζεται κατά μήκος των βινυλικών διπλών δεσμών. Στον άνθρωπο είναι περίπου 12,23kDaκαι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην οξειδωτική φωσφορυλίωση και την απόπτωση.



Εικόνα 16 Κυτόχρωμα c

Ως φορέας ηλεκτρονίων στην οξειδωτική φωσφορυλίωση, το κυτόχρωμα μεταφέρει τέσσερα ηλεκτρόνια, ένα κάθε φορά, μέσω της αίμης από το Σύμπλεγμα III (κυτοχρωμική αναγωγή c) στο Σύμπλεγμα IV(κυτοχρωμική οξειδάση c).

Ως κρίσιμο κομμάτι της απόπτωσης, το κυτόχρωμα *ca*πελευθερώνεται στα μιτοχόνδρια, και συγκεκριμένα το κυτοσόλιο όπου προσδένεται σε μια υπομονάδαπροσαρμογέα, APAF-1 παρουσία dATP, οδηγώντας σε ενεργοποίηση της κασπάσης 9. Η κασπάση 9 με τη σειρά της πυροδοτεί την ενεργοποίηση τη διάσπαση και καταστροφή άλλων πρωτεϊνών. Αυτό οδηγεί σε κυτταρικό θάνατο.

## Κυτόχρωμα P450 (CYP)

Το κυτόχρωμα P450 (Εικόνα17),είναι μία ομάδα μονο-οξυγενασών. Στα θηλαστικά, αυτά τα ένζυμα βρίσκονται πρωτίστως στις μεμβράνες του ενδοπλασματικού δικτύου (μικροσώματα) μέσα τα ηπατικά κελιά (ηπατοκύτταρα), όπως και σε άλλου τύπου κελιά. Τα ένζυμα, αυτά, χρησιμοποιούν αιμικό σίδηρο για

οξειδωση μορίων, κάνοντάς τα πιο υδατοδιαλυτά. Αυτό το επιτυγχάνουν είτε προσθέτοντας, είτε αφαιρώντας μία πολική ομάδα. Η αντίδραση κατάλυσης συνοψίζεται παρακάτω:



Στην παραπάνω αντίδραση, R-H είναι το υπόστρωμα και R-OH το οξυγονωμένο υπόστρωμα. Το οξυγόνο είναι ενωμένο στην αίμη, στον πυρήνα του κυτοχρώματος P450. Τα πρωτόνια ( $\text{H}^+$ ) συνήθως μεταφέρονται από τον συμπαράγοντα NADH ή NADPH μέσω συγκεκριμένων αμινοξέων στο ένζυμο CYP, με μεταβίβαση των πρωτονίων στην ενεργή πλευρά, όπου είναι σημαντικά για την αναγωγική διάσπαση του οξυγόνου, ώστε ένα μόνο άτομο να μπορεί να προστεθεί στο υπόστρωμα.

Το κυτόχρωμα P450 συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικά συστήματα, στον κύκλο του αζώτου και σε ενζυμικές αντιδράσεις που συνδέονται με τη φωτοσύνθεση. Επιπλέον, είναι ένα ένζυμο που καταλύει την προσθήκη μοριακού οξυγόνου στο υπόστρωμα με ενεργοποίηση του. Τέλος, το κυτόχρωμα P450, συναντάται σε φυτά, ζώα, βακτήρια και συμμετέχει σε αρκετές αντιδράσεις μεταβολισμού.

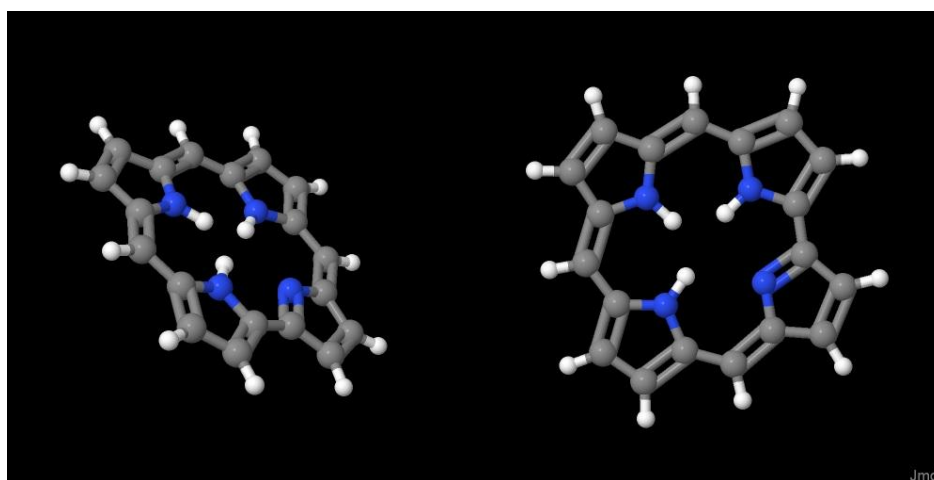
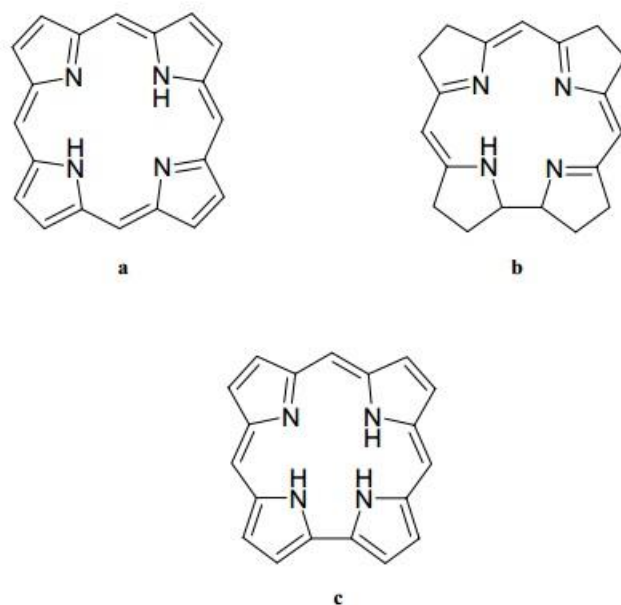


Εικόνα 17 Κυτόχρωμα P450

### 1.4.5 Κορρόλες

Οι κορρόλες είναι τετραπυρρολικά μόρια, που διατηρούν τη δομή της κορρίνης (που είναι η ανηγμένη μορφή των κορρολών) με τρεις meso- θέσεις στο δακτύλιο και ένα δεσμό ανάμεσα σε δυο μόρια πυρρολίου διατηρώντας την αρωματικότητα της πορφυρίνης (Εικόνα 18). Είναι τριβασικές και μπορούν να

σταθεροποιούν υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις όπως ο σίδηρος (IV), το κοβάλτιο (IV) και το κοβάλτιο (V).



Εικόνα 18 Σκελετικές δομές a) πορφυρίνης, b) κορρίνης, και c) κορρόλης.  
(Κάτω δομές) 3D αναπαράσταση κορρολών

Μερικές κορρόλες σχηματίζουν μόρια με πρωτεΐνες με δυνατότητες να χρησιμοποιηθούν σε βιολογικά συστήματα. Επιπλέον, οι υποκαταστάτες είναι ευμετάβλητοι μέσω αντιδράσεων υποκατάστασης και μετάλλωσης, επιτρέποντας το σχηματισμό παραγώγων κορρολών με διαφορετικές ιδιότητες διαλυτότητας.

Οι κορρόλες δείχνουν τον ίδιο τύπο φάσματος με τις πορφυρίνες με υψηλές απορροφήσεις στην ορατή περιοχή που σχετίζεται με το πολύ έντονο χρώμα τους. Επιπλέον, ο δεσμός των δυο πυρρολικών μορίων φαίνεται να δίνει στις κορρόλες ισχυρότερες ιδιότητες φθορισμού σε σχέση με τα μόρια της πορφυρίνης. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν τις κορρόλες ικανές για χρήση σε πολλές εφαρμογές, όπως η διάγνωση και η θεραπεία του καρκίνου και η έρευνα πάνω σε ηλιακές κυψελίδες.

## 1.5 Αρωματικότητα της πορφυρίνης

Οι πορφυρίνες δεν είναι μόνο συζυγείς, αλλά και κυκλικές. Λόγω αυτού, μπορούν να συγκριθούν με το βενζόλιο, το οποίο είναι απόλυτα αρωματικό. Το βενζόλιο είναι μία συζυγής, επίπεδη δομή που υπακούει στο νόμο του Hückel και απαιτεί  $4n+2$  π-ηλεκτρόνια.

Οι πορφυρίνες έχουν τις ιδιότητες ενός αρωματικού βενζολίου. Έχουν, δηλαδή, αρωματικό δακτύλιο που υπακούει στο νόμο του Hückel ( $4n+2$ ). Οι X-ραγκρυσταλλογραφικές μελέτες έχουν δείξει ότι η διαμόρφωση του πορφυρινικού δακτυλίου είναι επίπεδη στο χώρο. Επιπλέον, ο δακτύλιος έχει διαστάσεις 9 Å και διάμετρο 4,2 Å. Έχουν 22 π-ηλεκτρόνια, αν και, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.4, μόνο 18 από αυτά είναι μέρος μιας μονής μονοκυκλικής διαδρομής απεντοπισμού. Και στις δύο περιπτώσεις, ωστόσο, ο κανόνας του Hückel πληροίται με  $n=5$  για την πρώτη περίπτωση και  $n=4$  για την τελευταία.



Εικόνα 19 Διαδρομή απεντοπισμού των ηλεκτρονίων στην πορφυρίνη

Οι πορφυρίνες είναι αρωματικές, εάν μπορούν να υποβληθούν στις ίδιες αντιδράσεις που υποβάλλεται και ένας βενζολικός δακτύλιος. Οι πορφυρίνες υφίστανται, επίσης, ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση, αλλά και αντιδράσεις στους  $\beta$ - $\beta$  διπλούς δεσμούς, που είναι πιο κοινές στους διπλούς δεσμούς των αλκενίων παρά

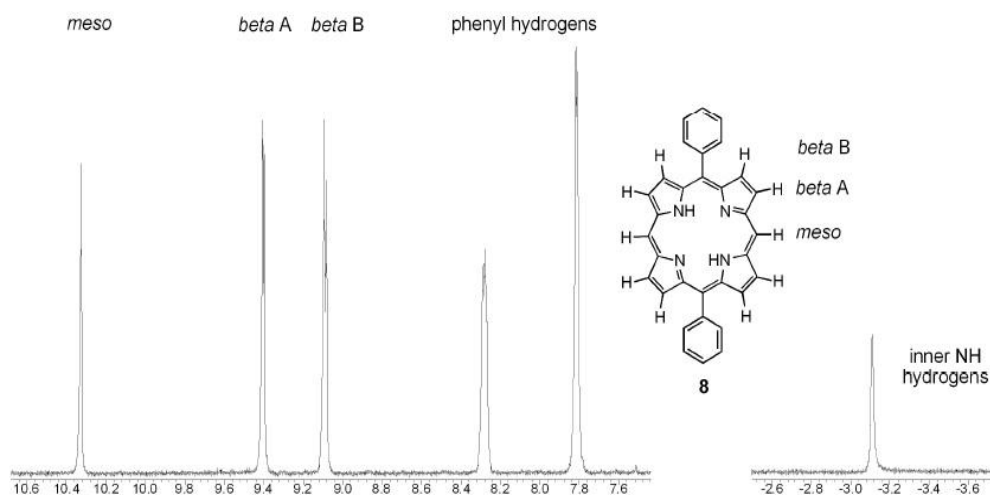
των αρωματικών. Με άλλα λόγια, οι θέσεις *meso*του μακροκυκλικού μορίου είναι πιο εύκολο να δεχτούν ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις υποκατάστασης.

Επιπρόσθετα, οι πορφυρίνες περιέχουν ένα κενό, ελεύθερο χώρο στο κέντρο τους, το οποίο είναι αρκετά μεγάλο, ώστε να δεχτεί μέταλλα, τα οποία έχουν αποπρωτονιωθεί. Ως εκ τούτου, υπάρχουν δύο υποκατηγορίες πορφυρινών. Οι μη υποκατεστημένες δεν έχουν κεντρικό μέταλλο και οι μεταλλοπορφυρίνες, τα άζωτα των οποίων έχουν αποπρωτονιωθεί και έπειτα συνδέθηκαν με ένα μεταλλικό ιόν (βλ. Εικόνα α και Εικόνα β, σελ. 9). Στην περίπτωση αυτή τα δύο πρωτόνια που είναι ενωμένα στα αντιδιαμετρικά άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου είναι όξινα και μπορούν να αντικατασταθούν εύκολα από μεταλλικά ιόντα. Όταν τα σφαιρικά μεταλλικά ιόντα είναι 60-70 pm τότε βρίσκονται στην κεντρική κοιλότητα, ενώ τα ιόντα που είναι μεγαλύτερα από 70 pm βρίσκονται έξω από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άζωτα του δακτυλίου.

Η προσθήκη ενός μετάλλου στην πορφυρίνη επηρεάζει την λειτουργικότητα ολόκληρου του μορίου. Τα μέταλλα συνήθως χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση και απενεργοποίηση των θέσεων στον μακροκυκλικό δακτύλιο. Ωστόσο, η εισαγωγή παραμαγνητικών μετάλλων, όπως ο χαλκός, εμποδίζει την εμφάνιση κορυφής στο φάσμα NMR. Λόγω της υψηλής συζυγίας, τόσο οι πορφυρίνες, όσο και τα παράγωγά τους, δίνουν χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα NMR, στην περιοχή του ορατού.

## 1.6 Φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά

Στο φάσμα  $^1\text{H}$ NMR, οι πορφυρινικές δομές έχουν συγκεκριμένα κοινά χαρακτηριστικά. Τα πρωτόνια που βρίσκονται στις θέσεις *meso* εμφανίζουν την κορυφή ανάμεσα στα 9 και 10 ppm. Τα  $\beta$  πρωτόνια, δίνουν σήμα μεταξύ 8 και 10 ppm, ενώ τα εσωτερικά πρωτόνια που είναι ενωμένα με τα άτομα του αζώτου, δίνουν κορυφές μεταξύ -2 και -4 ppm. Η εικόνα 1.5 αναπαριστά αυτές τις κορυφές, δείχνοντας στο φάσμα  $^1\text{H}$ NMR της 5,15-δифαινυλοπορφυρίνης ή 5,15- $\text{H}_2\text{DPP}$ .

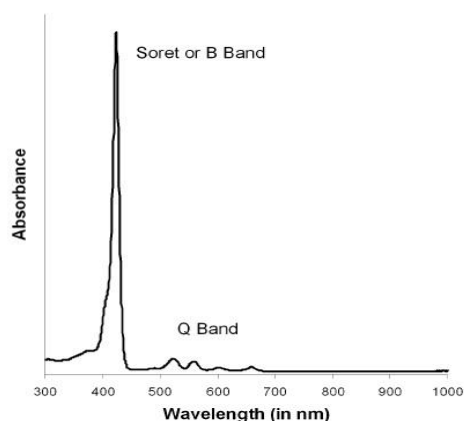


Εικόνα 20 Απορροφήσεις της πορφυρίνης στο φάσμα <sup>1</sup>HNMR

Το γεγονός ότι οι πορφυρίνες έχουν τόσο ευδιάκριτο φάσμα στο NMR, δίνει στον ερευνητή έναν εύκολο και γρήγορο τρόπο να εξακριβώσει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά της πορφυρινικής ένωσης. Η απουσία των κορυφών των θέσεων *meso*, είναι ενδεικτική μιας επιτυχούς αντίδρασης σε αυτές τις θέσεις. Ο αριθμός των *beta* κορυφών είναι ενδεικτικός της συμμετρίας του μορίου. Στην περίπτωση του μορίου 8 της εικόνας 1.5, υπάρχουν επίπεδα συμμετρίας στους άξονες x και y, δίνοντας μία *meso*κορυφή και δύο σετ *betakoρυφών*. Σε περίπτωση που ένα από τα υδρογόνα της θέσης *meso*ποκατασταθεί από άλλη ομάδα, η συμμετρία του μορίου θα μειωθεί, δίνοντας ένα μόνο επίπεδο συμμετρίας κατά μήκος του άξονα x και ως αποτέλεσμα, θα προκύπτουν τέσσερα σετ *betakoρυφών*.

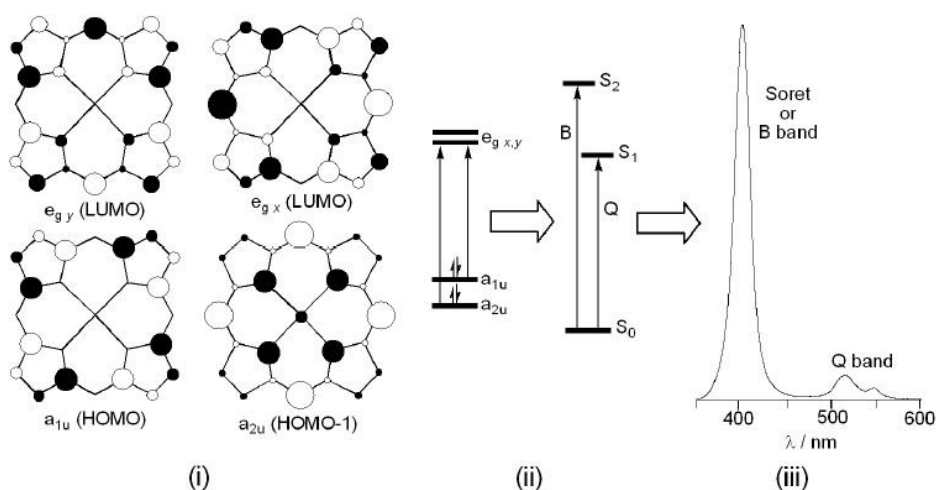
Μία άλλη μορφή φασματοσκοπίας που αφορά την “εξερεύνηση” των πορφυρινών, είναι η φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV/Vis). Η μέθοδος, αυτή, χρησιμοποιείται λόγω του ότι το χαρακτηριστικό χρώμα (μωβ) της πορφυρίνης και των παραγώγων της (που είναι χρωμοφόρες ενώσεις), είναι αποτέλεσμα της μεγάλης απορρόφησης της ένωσης στην περιοχή του ορατού στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Ένα συνηθισμένο UV/Vis φάσμα πορφυρίνης στην περιοχή 350 με 800nm, δείχνει δύο ευδιάκριτες περιοχές: την έντονη κορυφή Soret (ή Bband) περίπου στα 400 με 450nm που προκύπτει από τις μεταβάσεις  $S_0$  και  $S_2$  και την ασθενέστερη Qband γύρω στα 550 με 600 nm που προκύπτει από τις μεταβάσεις  $S_0$  και  $S_1$ .

Μία γρήγορη μέθοδος που βοηθά στο να δει ο ερευνητής αν ήταν επιτυχής η μετάλλωση της πορφυρίνης, είναι με παρατήρηση του φάσματος UV/Vis και των Qbands. Στην περίπτωση των μεταλλοπορφυρινών θα υπάρχουν δύο κορυφές, ενώ μια πορφυρίνη χωρίς μέταλλο θα δώσει τέσσερις (Εικόνα 21).



Εικόνα 21 Φάσμα UV/Vis μιας freebase πορφυρίνης

Οι πορφυρίνες είναι φθορίζουσες οργανικές ενώσεις. Η εσωτερική μετατροπή από την  $S_2$  στην  $S_1$  είναι πολύ γρήγορη και, επομένως, είναι ανιχνεύσιμος ο φθορισμός, μόνο από την  $S_1$ . Οι B και Q bands είναι αποτέλεσμα των μεταβάσεων από  $\pi$  σε  $\pi^*$ . Το μοντέλο των τεσσάρων τροχιακών του Gouterman προτείνει την παρουσία δύο HOMO ( $\pi$ , υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό) και δύο LUMO ( $\pi^*$ , χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό) (Εικόνα 1.7i). Τα δύο  $\pi$  τροχιακά είναι σχεδόν ισοενεργειακά, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα να προκύπτουν δύο σχεδόν ίσες κορυφές απορρόφησης, και συγκεκριμένα η  $a_{1u}$  στην  $e_g$  και η  $a_{2u}$  στην  $e_g$  (Εικόνα 1.7ii). Η πρώτη είναι έντονη και χαμηλού μήκους κύματος (B-band), ενώ η δεύτερη είναι ασθενέστερη και υψηλού μήκους κύματος (Q-band).



Εικόνα 22 (i) Μοριακά τροχιακά μεταλλοπορφυρίνης, (ii) αντίστοιχες καταστάσεις, και (iii) φάσμα απορρόφησης



Μία μη υποκατεστημένη πορφυρίνη έχει χαμηλότερη συμμετρία από μία μεταλλοπορφυρίνη. Αυτό οφείλεται στην απώλεια του εκφυλισμού των δύο LUMO. Και τα δύο διαιρούνται σε κκαι γσυμμετρικά τροχιακά και έτσι παρατηρούνται τέσσερις Qbands. Επιπρόσθετα, η Soret (Bband) γίνεται λιγότερο έντονη και περισσότερο ευρεία.

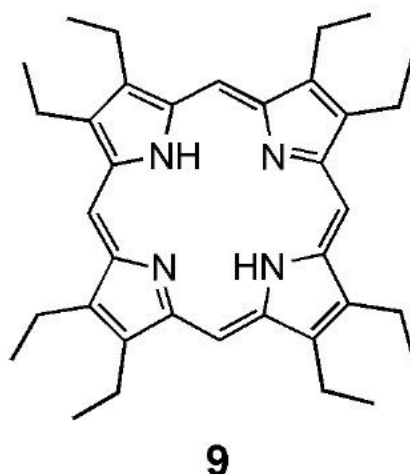
Το μέταλλο της μεταλλοπορφυρίνης μπορεί να επιδράσει στο φάσμα UV/Vis. Τα τροχιακά  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  με συμμετρία  $e_g$  των μεταβατικών μετάλλων καλύπτεται με τα τροχιακά  $\pi^*$  της πορφυρίνης. Τα τροχιακά των  $d^8$  μεταλλικών ιόντων και των πορφυρικών τροχιακών είναι περίπου ισοενεργειακά. Τα μερικώς κατειλημμένα τροχιακά  $d_{xz}$  τροχιακά των  $d^1$  και  $d^5$  μεταλλικών ιόντων, επιτρέπουν την μεταφορά φορτίου μεταξύ πορφυρίνης-μετάλλου, ενώ το backbonding μετάλλου-ligand είναι δυνατό να γίνει όταν τα πλήρη  $d_{xz}$  τροχιακά των  $d^6$  και  $d^9$  μεταλλικών ιόντων μπορούν να συνδεθούν με το κενό  $\pi^*$  τροχιακό της πορφυρίνης. Τα μεταλλικά  $d_{xz}$  τροχιακά σταθεροποιούνται με το να αυξηθεί η ενέργεια του τροχιακού  $\pi^*$  της πορφυρίνης και επομένως η μεταφορά από το  $\pi$  τροχιακό στο  $\pi^*$  θα είναι υψηλότερης ενέργειας. Τα  $d_{xz}$  τροχιακά των  $d^{10}$  μεταβατικών μετάλλων δεν επηρεάζουν το φάσμα UV/Vis όσο είναι χαμηλότερα από τα  $\pi$  τροχιακά της πορφυρίνης.

Οι δύο θέσεις αντίδρασης του πορφυρινικού υποστρώματος, που ονομάζονται *meso*- και  $\beta$ - θέσεις, έχουν αναφερθεί και παραπάνω. Οι  $\beta$ -θέσεις έχουν μικρότερο τροχιακό απ' ότι το αντίστοιχο της *meso*θέσης. Ως αποτέλεσμα, οι υποκαταστάτες της  $\beta$ -θέσης προκαλούν μικρότερη διατάραξη της ηλεκτρονιακής δομής του πορφυρινικού μορίου, ενώ στην περίπτωση των τροχιακών των θέσεων *meso* παρουσιάζεται καλύτερη ηλεκτρονιακή "επικοινωνία" με τους συζευγμένους υποκαταστάτες. Έτσι, παρέχεται καλύτερη "εξερεύνηση" των πορφυρινικών ολιγομερών, τα οποία συνδέονται μέσω των *meso*-θέσεων.

## 1.7 Σύνθεση πορφυρίνης

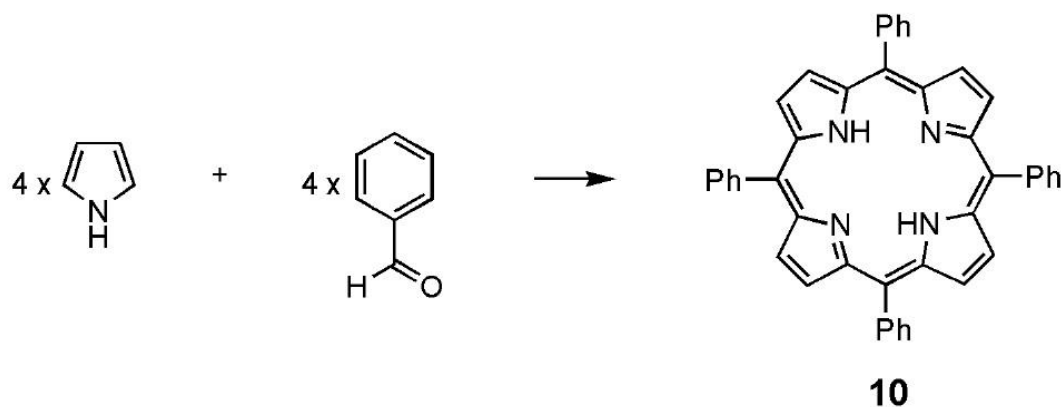
Η σύνθεση των πορφυρινικών συμπλόκων είναι μία, όχι και τόσο, εύκολη υπόθεση και μέχρι τώρα οι μέθοδοι σύνθεσής τους αναπτύσσονται διαρκώς. Η μη υποκατεστημένη πορφυρίνη δεν είναι διαλυτή στους οργανικούς διαλύτες –κάτι που την καθιστά δύσχρηστη πρώτη ύλη. Οι διαλυτότητες των πορφυρινών που είναι υποκατεστημένες στις θέσεις *meso* και  $\beta$  είναι πολύ καλύτερες, κάτι που τις καθιστά καλές πρώτες ύλες.

Το μακρομόριο της πορφυρίνης είναι ένα αμάγαλμα τεσσάρων πυρρολίων ενωμένα μέσω μεθυλικών γεφύρων. Επομένως, ένας τρόπος σύνθεσής τους θα μπορούσε να είναι με αντίδραση τεσσάρων πυρρολικών μονάδων. Πράγματι, αυτό μπορεί να γίνει και το προϊόν μιας τέτοιας αντίδρασης είναι το 2,3,7,8,12,13,17,18-οκτααιθυλοπορφυρίνη ή ΟΕΡ (9). Για την ακρίβεια, είναι μια αντίδραση τετραμερισμού η οποία απαιτεί τροποποιημένες πυρρολικές μονάδες.



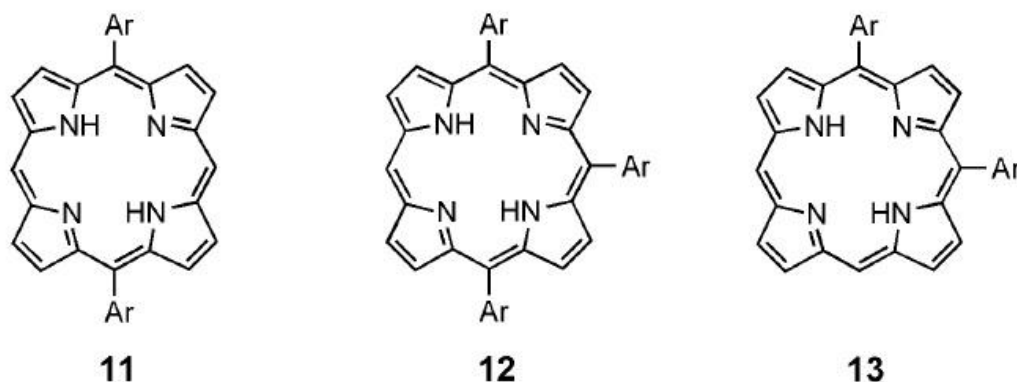
Εικόνα 23 Οκτα-αιθυλοπορφυρίνη

Η σύνθεση των πορφυρινών που είναι υποκατεστημένες στις θέσεις *meso* είναι, κατά κάποιον τρόπο, λιγότερο δύσκολη. Απαιτεί ένα πυρρολικό δακτύλιο και μία αλδεΐδη που θα ανταποκρίνεται στην επιθυμητή ομάδα προς υποκατάσταση για τις θέσεις *meso*. Λόγου χάριν, η 5,10,15,20-τετραφαινυλοπορφυρίνη ή TPP (10) συντίθεται με αντίδραση όξινης καταλυτικής συμπύκνωσης, ακολουθούμενη από μία οξείδωση, που θα δώσει το επιθυμητό προϊόν (Σχήμα 24).



Σχήμα 24 Σχήμα τετραφαινυλοπορφυρινικής αντίδρασης

Αν και η αντίδραση σύνθεσης της TPP είναι απλή, το κύριο πρόβλημα είναι ότι, με τις *meso*θέσεις κατειλημμένες, οποιαδήποτε άλλη αντίδραση, θα γίνει στη θέση του  $\beta$  άνθρακα. Αυτό σημαίνει ότι αν η σύνθεση πρέπει να γίνει στη *meso*θέση, θα καταλήξουμε σε αδιέξοδο. Επομένως, για να γίνει η αντίδραση σε *meso*θέση, χρειάζεται να ελέγξουμε τα αντιδρώντα. Υπάρχουν τρεις *meso*-αρυλοϋποκατεστημένες πορφυρίνες που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε σαν πρώτη ύλη για την αντίδραση: **11**, **12** και **13**, όπως φαίνονται στην εικόνα 1.9.



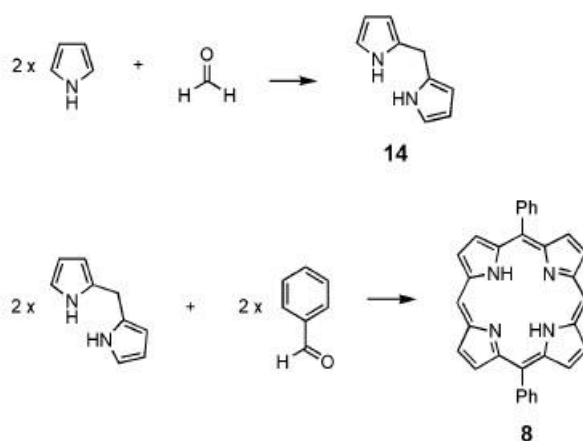
Εικόνα 25 Κοινές *meso*υποκατεστημένες πορφυρίνες

Κατ' αρχάς, υπάρχει η 5,15 επιλογή (11) για την πορφυρίνη με τις ομάδες-παρεμποδιστές απομακρυσμένες η μία από την άλλη, ανάλογη με το *para*υποκατεστημένο βενζόλιο. Επίσης, υπάρχει και η 5,10,15 επιλογή (12) για την πορφυρίνη, με μία μόνο *meso*ελεύθερη θέση για επιπλέον αντιδράσεις. Τέλος, υπάρχει και η 5,10 πιθανότητα (13) για την πορφυρίνη, που είναι γνωστή και ως η *cornerporphyrin*. Στην περίπτωση, αυτή, οι γειτονικές θέσεις για περαιτέρω υποκαταστάσεις είναι ανοιχτές στο μακρομόριο. Η τελευταία επιλογή για υποκατάσταση είναι η 5-μονοαρυλοϋποκατεστημένη πορφυρίνη, με μία μόνο *meso*ομάδα-παρεμποδιστή στο υπόστρωμα της πορφυρίνης. Η συνήθης μέθοδος για την απόκτηση αυτής της ένωσης, απαιτεί την σύνθεση μιας μονοϋποκατεστημένης πορφυρίνης, αν και δεν χρησιμοποιείται ευρέως, λόγω προβλημάτων διαλυτότητας της πορφυρίνης.

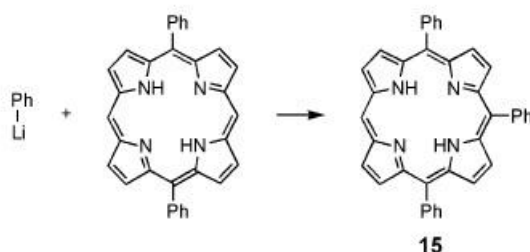
Ένα άλλο αντιδρόν που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη και περιλαμβάνει OEP, μαζί με ανάλογα πορφυρίνης που είναι  $\beta$ -υποκατεστημένα, καταλήγει σε μια πολλές στερικές παρεμποδίσεις εξαιτίας αυτών των υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες, αυτοί, μπορούν να διαταράξουν τη συζυγία όταν

οι υποκαταστάτες βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους, και έτσι, οι διάρυλοπορφυρίνες φαίνεται να είναι οι πιο κατάλληλες για τη σύνθεση.

Η 5,15 πορφυρίνη, όπως η 5,15-H<sub>2</sub>DPP συντίθεται μέσω διπυρρομεθυλικού ενδιαμέσου (14), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.2. Το μόριο 5,10,15 όπως και η 5,10,15-τριμεθυλοπορφυρίνη ή TriPP (15), μπορεί να συντεθεί από 5,15-H<sub>2</sub>DPP και το κατάλληλο οργανολιθικό αντιδραστήριο, το οποίο στην περίπτωση αυτή είναι το φαινυλίθιο (Σχήμα 1.3).

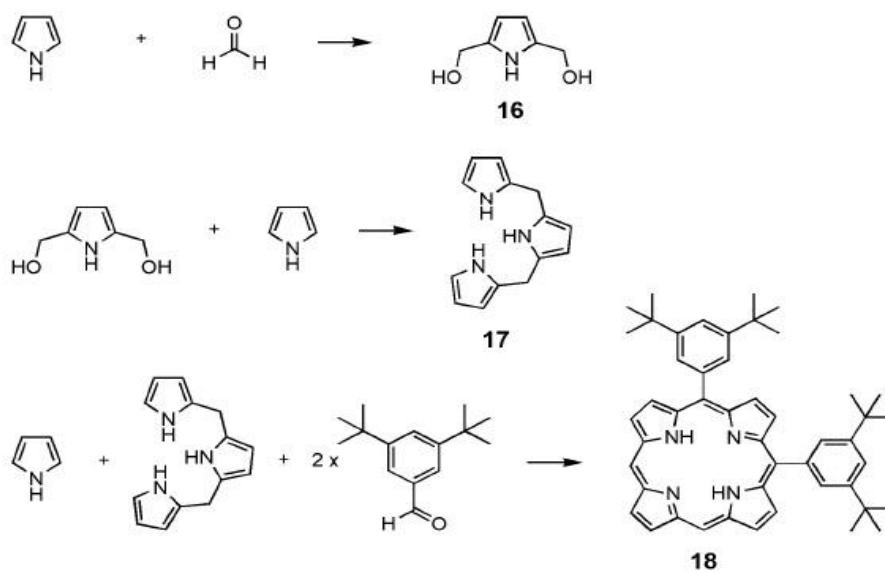


Σχήμα 1.2 Σύνθεση της 5,15-διφαινυλοπορφυρίνης



Σχήμα 1.3 Σύνθεση της 5,10,15-τριφαινυλοπορφυρίνης

Η σύνθεση μιας corneporphyrin είναι μία δυσκολότερη υπόθεση (Σχήμα 1.4). Απαιτεί, κατ' αρχάς, τροποποίηση του πυρρολίου σε 2,5-δισ(υδροξομεθυλο)πυρρόλιο (16) το οποίο χρησιμοποιείται για τη σύνθεση πρόδρομου τριπυρανίου (17). Το τριπυράνιο, αφού ληφθεί σε καθαρή και κρυσταλλική μορφή, μπορεί να αντιδράσει με πυρρόλιο και την επιθυμητή αλδεύδη (στην περίπτωση αυτή με 3,5-δυ(*tert*-βουτυλο)βενζαλδεύδη) για να δώσει ως τελικό προϊόν 5,10-διαρυλοπορφυρίνη ή 5,10-H<sub>2</sub>DAP (18), όπως φαίνεται και στο παρακάτω παράδειγμα.



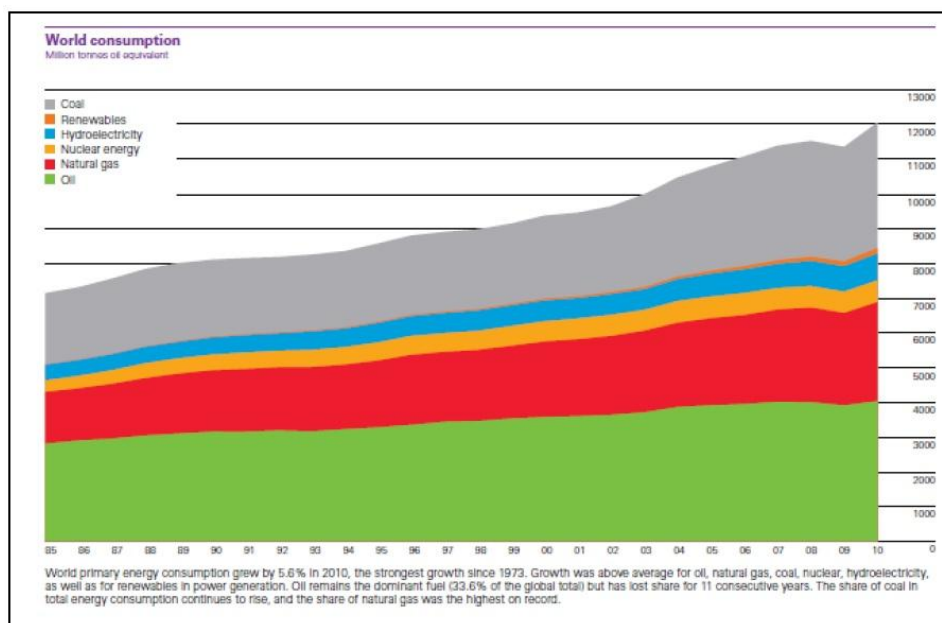
Σχήμα 1.4 Σύνθεση corner porphyrins

## 2. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα έχουν προσελκύσει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον. Σε αυτή την ενότητα θα αναφερθεί η αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών συστημάτων.

### Ηλιακή ενέργεια και φωτοβολταϊκά

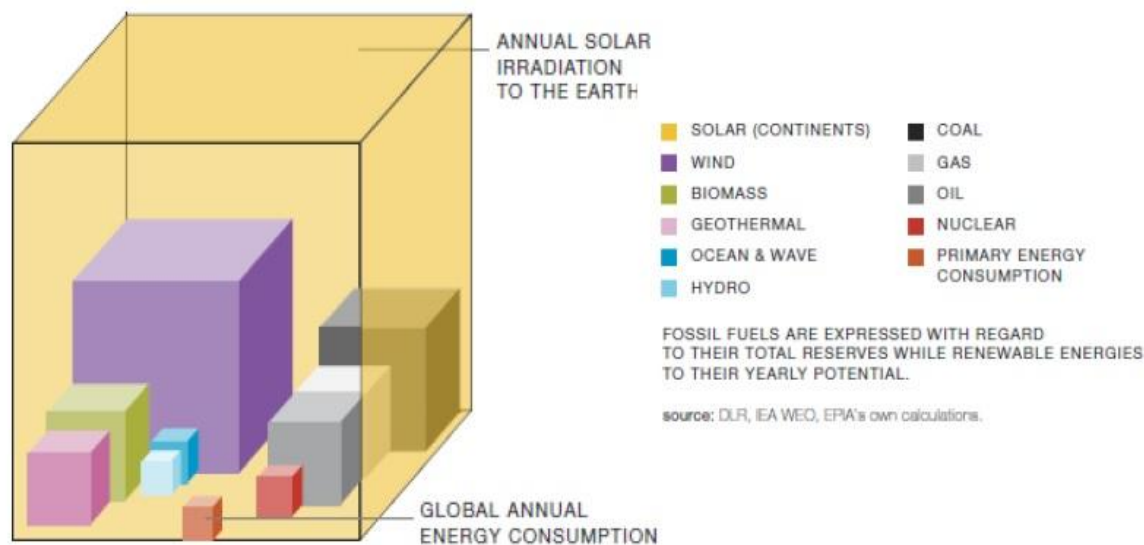
Ένα από τα πιο σημαντικά θέματα τα τελευταία χρόνια είναι η ανησυχία για την ενεργειακή τροφοδοσία. Από τις αρχές του περασμένου αιώνα, οι ενεργειακές απαιτήσεις έχουν αυξηθεί κατά πολύ, κυρίως λόγω της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, κάτι που οδηγεί στην εξάντληση των ορυκτών καυσίμων. Το 2010 η κατανάλωση ενέργειας έφτασε στο 5,6%, που αποτελεί την μεγαλύτερη αύξηση από το 1973. Η αύξηση αφορούσε κάθε μορφή ενέργειας και σε όλες τις περιοχές. Συγκεκριμένα, τα στατιστικά αποτελέσματα φαίνονται και στην Εικόνα 26.



Εικόνα 26 Ποσοστιαία ενεργειακή κατανάλωση

Ο ήλιος είναι από μόνος του ως μια πηγή ενέργειας, που θα χρησίμευε για την κάλυψη των παγκόσμιων απαιτήσεων για ενέργεια. **Η ποσότητα ηλιακής ενέργειας που φτάνει στη γη σε μία μέρα θα μπορούσε να δώσει ενέργεια στον πλανήτη για έναν ολόκληρο χρόνο** (Εικόνα 27). Επιπλέον, ανόμοια με άλλες πηγές ενέργειας, η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών, μπορεί να αναπτυχθεί οπουδήποτε και χρησιμοποιεί

υπάρχουσες τεχνολογικές μεθόδους και διαδικασίες παραγωγής, κάνοντας οικονομική και εφικτή την εφαρμογή τους.



Εικόνα 27 Κατανομή της ηλιακής ενέργειας

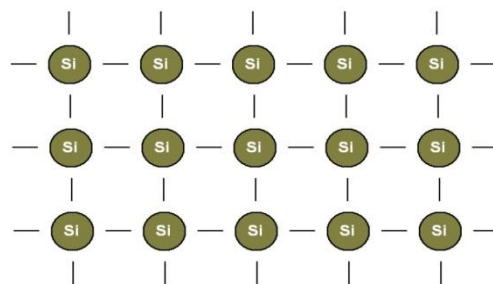
*Ηλιακή κυψελίδα είναι ένας μηχανισμός που επιτρέπει την άμεση μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρισμό, μέσω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου.*

Ένας από τους πρώτους επιστήμονες που έδωσε τον όρο του φωτοβταϊκού φαινομένου ήταν ο LeonB. Linford, στο “Recentdevelopments in the study of the external Photoelectric Effect” το (1933) λέγοντας: “Οποιαδήποτε διαδικασία στην οποία ένα ηλεκτρόνιο απορροφά ένα κβάντο ακτινοβολίας, από την οποία λαμβάνει επαρκή ενέργεια ώστε να ελευθερωθεί από τους περιορισμούς του, μπορεί να θεωρηθεί ως φωτοηλεκτρικό φαινόμενο...έτσι τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται μπορούν να κινούνται σε μια κατάλληλη ηλεκτρική τροχιά και να παράγουν ρεύμα, το οποίο δε θα ρέει στην απουσία της ακτινοβολίας”. Ως εκ τούτου, το φωτοβολταϊκό φαινόμενο αποτελείται από την μετακίνηση και τον περιορισμό των στοιχειωδών ηλεκτρικών φορτίων σε διακριτές περιοχές ενός υλικού όταν αυτό “προσβληθεί” από ηλεκτρομαγνητικά κύματα προκειμένου να παράγει διαφορά δυναμικού.

Τα *φωτοβολταϊκά* είναι διατάξεις που αξιοποιούν το γεγονός ότι φωτόνια που προσπίπτουν σε ημιαγωγό, δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων–οπών και, στην περίπτωση που υπάρχει εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, αυτό το φαινόμενο οδηγεί στην εμφάνιση ηλεκτρικού δυναμικού εγκάρσια στη διεπιφάνειά τους. *Ημιαγωγός* είναι το υλικό που έχει την ιδιότητα να μετατρέπει την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρική. Ένας γνωστός ημιαγωγός είναι το πυρίτιο (Si) (Εικόνα 28).

Στις ημιαγωγές ιδιότητες του το πυρίτιο τις αποκτά με τεχνικό τρόπο. Αυτό πρακτικά γίνεται με την πρόσμειξη με άλλα στοιχεία τα οποία είτε έχουν ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο είτε ένα λιγότερο στην στοιβάδα σθένους τους. Αυτή η πρόσμειξη τελικά κάνει τον κρύσταλλο δεκτικό είτε σε θετικά φορτία (υλικό τύπου p) είτε σε αρνητικά φορτία (υλικό τύπου n).

Χαρακτηριστικό στοιχείο ενός ημιαγωγού, είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων ενός ατόμου που βρίσκεται στη στοιβάδα σθένους. Το (Si) έχει ατομικό αριθμό 14 και έχει στην εξωτερική του στοιβάδα 4 ηλεκτρόνια. Τα ηλιακά στοιχεία είναι δύο ειδών ημιαγωγού με την μορφή ενός δίσκου που δέχεται την



Εικόνα 28 Διάταξη συνδεδεμένων ατόμων πυρίτιου

ηλιακή ακτινοβολία. Κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Έτσι, δημιουργείται κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης, περίσσεια ζευγών φορέων (ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών), πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας.

#### Απορρόφηση της ακτινοβολίας στα φωτοβολταϊκά στοιχεία

Στα φωτοβολταϊκά στοιχεία δεν είναι δυνατή η μετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια του συνόλου της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχονται στην επιφάνειά τους. Ένα μέρος από την ακτινοβολία ανακλάται πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου και διαχέεται πάλι προς το περιβάλλον. Κατόπιν, από την ακτινοβολία που διεισδύει στον ημιαγωγό δεν μπορεί να απορροφηθεί το μέρος που αποτελείται από φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού. Για τα φωτόνια αυτά, ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σα διαφανές σώμα. Έτσι, η αντίστοιχη ακτινοβολία διαπερνά άθικτη το ημιαγωγό υλικό του στοιχείου και απορροφάται τελικά στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο που καλύπτει την πίσω όψη του, με αποτέλεσμα να το θερμαίνει. Και από τα φωτόνια, όμως, που απορροφά ο ημιαγωγός, μόνο με το μέρος εκείνο της ενέργειά τους που ισούται με το ενεργειακό διάκενο συμβάλλει στην εκδήλωση του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Το υπόλοιπο μεταφέρεται, σαν κινητή ενέργεια, στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε από τον δεσμό, και εν τέλει μετατρέπεται σε θερμότητα.

Η ενέργεια ενός φωτονίου  $E$  συνδέεται με τη συχνότητα της ακτινοβολίας  $\nu$  και με το μήκος κύματος  $\lambda$  με τις σχέσεις:

$$E=h\nu=hc/\lambda$$

όπου  $h$  είναι η σταθερά του Planck ( $h=6.3 \cdot 10^{-34}$  JS) και  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός ( $c=3 \cdot 10^8$  m/s). Επομένως, εάν το ενεργειακό διάκενο είναι σε μονάδες



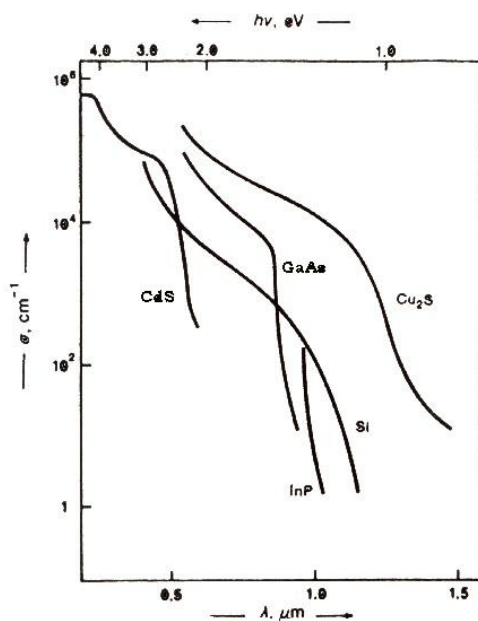
ηλεκτρονιοβόλτα (eV) και το μήκος κύματος σε μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ), τότε το μέγιστο χρησιμοποιήσιμο μήκος κύματος ακτινοβολίας σε έναν ημιαγωγό, ενεργειακού διακενίου  $E_g$ , θα είναι:

$$\lambda_g = 1,238/E_g$$

θεωρώντας ότι στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού διεισδύει μια μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας από όμοια φωτόνια ενέργειας  $h\nu$ , που έχει ροή (ή ένταση) ίση με  $H$  μονάδες ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας. Η ροή των φωτονίων ( $\Phi$ ), δηλαδή το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου, θα είναι:

$$\Phi = H/h\nu = H\lambda/hc.$$

Για σταθερή ένταση  $H$ , η ροή  $\Phi$  είναι αντίστροφα ανάλογη με την ενέργεια των φωτονίων ή με άλλα λόγια, αυξάνει γραμμικά με το  $\lambda$ . Όπως φαίνεται και στην παρακάτω Εικόνα 29, η τιμή του συντελεστή απορρόφησης μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, μηδενίζεται όταν το  $\lambda$  υπερβεί το  $\lambda_g$  του ημιαγωγού, αφού για αυτά τα μήκη κύματος δεν πραγματοποιείται καμία απορρόφηση φωτονίων. Αντίθετα, παίρνει μεγάλες τιμές προς την πλευρά των μικρών μηκών κύματος που σημαίνει ότι η απορρόφηση πρακτικά όλων των αντίστοιχων φωτονίων γίνεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού.



Εικόνα 29 Η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης ( $\alpha$ ) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ( $\lambda$ ), ή την ενέργεια των φωτονίων ( $h\nu$ ) της ακτινοβολίας, για τους κυριότερους ημιαγωγούς των φωτοβολταϊκών διατάξεων

### **Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φωτοβολταϊκών συστημάτων**

Στον παρακάτω Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα διάφορα υλικά -που αποτελούν τα φωτοβολταϊκά κελιά- και η απόδοσή τους.

<b>Τύπος Κελιού</b>	<b>Απόδοση</b>
•Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (c-Si)	22,7%
•Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (Multi c-Si)	15,3%
•Άμορφο πυρίτιο (αSi:H)	10,4%
•GaAs	25,1%
•InP	21,9%
•GaInP/GaAs/Ge	32%
•Cd/Te	16,5%

Πίνακας 2 Φωτοβολταϊκά κελιά και οι αποδόσεις τους

Μεταξύ των υπολοίπων, φαίνεται το GaAs να έχει την μεγαλύτερη απόδοση, καθώς έχει το μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο 1,43 eV –ιδανικό για την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Η χρήση του In ή/και του Ge του αυξάνει την απόδοση και το κάνει ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, το GaAs, έχει υψηλό κόστος. Αντίστοιχα, το Cd/Te έχει ενεργειακό διάκενο στο 1 eV και είναι πολύ κοντά στο ηλιακό φάσμα και γι' αυτό απορροφά το 99% της ηλιακής ακτινοβολίας. Όμως το κάδμιο είναι καρκινογόνο και το τελλούριο είναι δυσεύρετο.

Πλεονεκτήματα:

- Τεχνολογία φιλική στο περιβάλλον καθώς δεν προκαλούνται ρύποι από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.
- Η ηλιακή ενέργεια είναι ανεξάντλητη ενεργειακή πηγή, διατίθεται παντού και δεν στοιχίζει απολύτως τίποτα.
- Η λειτουργία του συστήματος είναι ολοσχερώς αθόρυβη.
- Έχουν σχεδόν μηδενικές απαιτήσεις συντήρησης.
- Έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής γύρω στα 20-30 χρόνια λειτουργίας.

- Υπάρχει πάντα η δυνατότητα μελλοντικής επέκτασης, ώστε να ανταποκρίνονται στις αυξανόμενες ανάγκες των χρηστών.
- Μπορούν να εγκατασταθούν πάνω σε ήδη υπάρχουσες κατασκευές, όπως είναι π.χ. η στέγη ενός σπιτιού ή η πρόσοψη ενός κτιρίου.
- Διαθέτουν ευελιξία στις εφαρμογές: τα φωτοβολταϊκά συστήματα λειτουργούν άριστα τόσο ως αυτόνομα συστήματα, όσο και ως αυτόνομα υβριδικά συστήματα όταν συνδυάζονται με άλλες πηγές ενέργειας (συμβατικές ή ανανεώσιμες) και συσσωρευτές για την αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας.

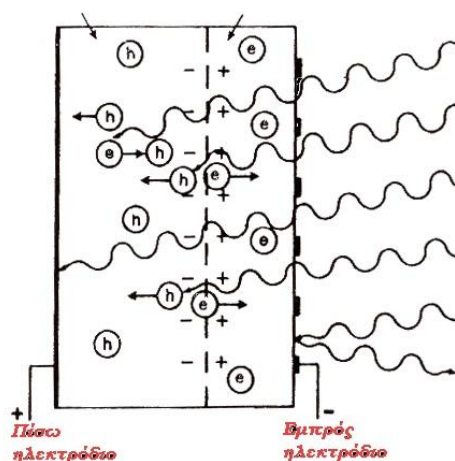
Μειονεκτήματα:

Το υψηλό τους κόστος, το οποίο θα μπορούσε να αποσβεστεί σε περίπου 5-6 χρόνια.

Τα πλεονεκτήματα, είναι πολύ περισσότερα από τα μειονεκτήματα. Παρ' όλα αυτά το κόστος ήταν και είναι, ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αποτελούν τροχοπέδη στην ανάπτυξη και προώθηση των φωτοβολταϊκών στοιχείων.

### Φωτοβολταϊκές κυψελίδες

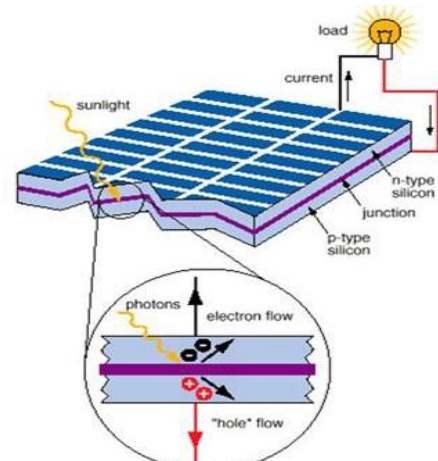
Οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες αποτελούνται από κάποιον αποδοχέα φωτός, είτε αυτός είναι ένας *ανόργανος ημιαγωγός*, είτε μια *οργανική μοριακή δομή*, είτε ένας *συνδυασμός και των δύο*, κάτι που οδηγεί σε απορρόφηση ηλιακών φωτονίων πάνω από μια συγκεκριμένη, ελάχιστη ενέργεια φωτονίων. Η ελάχιστη, αυτή, ενέργεια είναι η “energygap” ή “bandgap”, όπου φωτόνια με ενέργειες κάτω από την bandgap περνούν μέσω του απορροφέα, ενώ ταυτόχρονα, φωτόνια με ενέργειες πάνω από την bandgap απορροφώνται. Η παρακάτω Εικόνα 30 παρουσιάζει σχηματικά και συνοπτικά το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, του οποίου η λειτουργία στις ηλιακές κυψελίδες, θα αναλυθεί παρακάτω.



**Εικόνα 40** Ο μηχανισμός της εκδήλωσης του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ένα ηλιακό στοιχείο. Τα φωτόνια της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο στην εμπρός του όψη, τύπου n, παράγουν ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές). Ένα μέρος από τους φορείς αυτούς διαχωρίζεται με την επίδραση του ενσωματωμένου πεδίου της διόδου και εκτρέπεται προς τα εμπρός (τα ελεύθερα ηλεκτρόνια) ή προς τα πίσω (οι οπές), δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου. Οι υπόλοιποι φορείς επανασυνδέονται και εξαφανίζονται. Επίσης, ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου, ενώ ένα άλλο μέρος της, διέρχεται από το στοιχείο χωρίς να απορροφηθεί, μέχρι να συναντήσει το πίσω ηλεκτρόδιο.

### Ανόργανες κυψελίδες

Μέσα στις ανόργανες κυψελίδες, βρίσκονται πολλά στρώματα ημιαγωγίου υλικού (Εικόνα 31), όπου ένας τύπος αυτών έχει ελεύθερα κινούμενα αρνητικά ηλεκτρόνια (που ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου n), ο άλλος τύπος έχει ελεύθερες κινούμενες θετικές οπές (που ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου p) και τέλος ο τύπος της ρησύνδεσης (που προκύπτει από την σύνδεση των προηγούμενων δύο τύπων).



Εικόνα 31

Για να φτιαχτεί λοιπόν ένας ημιαγωγός τύπου η αλλιώς ένας αρνητικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου θα πρέπει να γίνει πρόσμειξη ενός υλικού με 5e στην εξωτερική του στοιβάδα, όπως για παράδειγμα το Αρσενικό (As). Αντίστοιχα για να δημιουργήσουμε έναν ημιαγωγό τύπου η αλλιώς θετικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου χρειάζεται να γίνει πρόσμειξη στον κρύσταλλο κάποιου υλικού όπως το βόριο (B) που έχει 3e στην εξωτερική του στοιβάδα.

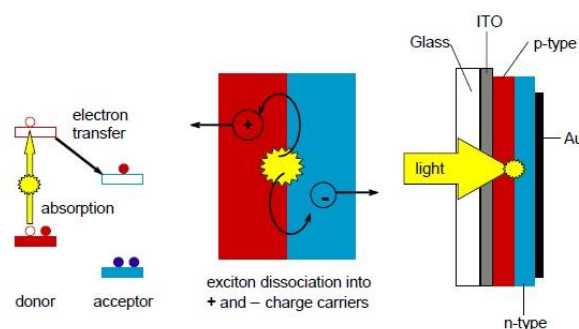
Η λειτουργία είναι σχετικά απλή: Το φως που πέφτει στις κυψελίδες, δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο δια μέσου των στρωμάτων, κάνοντας τον ηλεκτρισμό να ρέει. Πιο συγκεκριμένα, η πρόσληψη φωτός συμβαίνει στην σύνδεση pn. Η ηλιακή ακτινοβολία έρχεται με την μορφή πακέτων ενέργειας ή φωτονίων. Κάθε φωτόνιο με κατάλληλη ενέργεια έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Όσο διαρκεί η ακτινοβολία, δημιουργείται περίσσια φορέων (ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών). Οι φορείς αυτοί, καθώς κυκλοφορούν στο στερεό, δέχονται την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου της ένωσης pn. Εξαιτίας αυτού, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Αν στους ακροδέκτες αυτούς συνδεθεί κατάλληλο ηλεκτρικό φορτίο παρατηρείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος από τη φωτοβολταϊκή διάταξη προς το φορτίο. Ο μηχανισμός αυτός οδηγεί σε διαφορά δυναμικού στην άνοδο και

την κάθοδο, επάγοντας τη ροή ηλεκτρονίων, και με αυτόν τον τρόπο παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα.

Ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιούμε μπορούμε να εκμεταλλευτούμε μόνο εκείνο το φάσμα της ακτινοβολίας που αντιδρά με το συγκεκριμένο υλικό. Το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται σε σχέση με την προσπίπτουσα ηλιακή ενέργεια συμβολίζει τον συντελεστή απόδοσης του υλικού. Οι δύο βασικοί παράγοντες για την απόδοση ενός φωτοβολταϊκού υλικού είναι το ενεργειακό χάσμα του υλικού και ο συντελεστής μετατροπής.

### Οργανικές κυψελίδες

Οι οργανικές κυψελίδες, που έχουν τις ίδιες αρχές λειτουργίας με τις ανόργανες κυψελίδες, αποτελούνται από δύο στρώματα οργανικού υλικού που διαφέρουν στις ιδιότητες της αμοιβαίας ηλεκτρονικής ανταλλαγής. Τα φορτία δημιουργούνται μέσω φωτοεπαγόμενης ηλεκτρονιακής μεταφοράς ανάμεσα στα δύο μέρη. Η φωτοεπαγόμενη ηλεκτρονιακή μεταφορά μεταξύ του δότη και του δέκτη ενισχύει τους

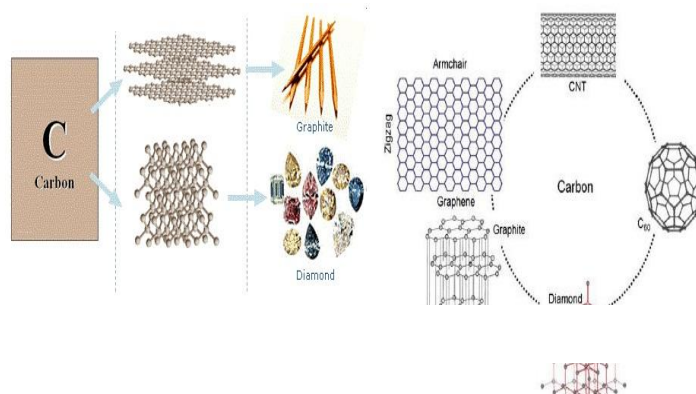


Εικόνα 32

φωτοπαραγόμενους φορείς ελεύθερου φορτίου σε σύγκριση με τα ατομικά, καθαρά υλικά, στα οποία ο σχηματισμός περιορισμένων ζευγών ηλεκτρονίων-ανοιγμάτων, ή διεγερτών, γενικά ευνοείται. Η ενέργεια των φωτονίων πρέπει πρώτα να υπερβεί ένα συγκεκριμένο σημείο για να απορροφηθεί, το οποίο σημείο είναι το energy gap μεταξύ των καταστάσεων LUMO (το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό) και HOMO (το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό). Ειδικότερα, με φωτισμό του στρώματος του δότη (κόκκινο) καταλήγουμε στην φωτοδιεγερμένη κατάσταση στην οποία ένα ηλεκτρόνιο προωθείται από την κατάσταση HOMO στην κατάσταση LUMO του δότη. Στη συνέχεια, το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μεταφέρεται στην κατάσταση LUMO του δέκτη (μπλε), καταλήγοντας με ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο στον δέκτη ( $A^{\bullet-}$ ) και μια οπή στον δότη ( $D^{\bullet+}$ ) (Εικόνα 32). Τα φωτοπαραγόμενα φορτία μεταφέρονται στη συνέχεια και συλλέγονται σε αντίθετα ηλεκτρόδια.

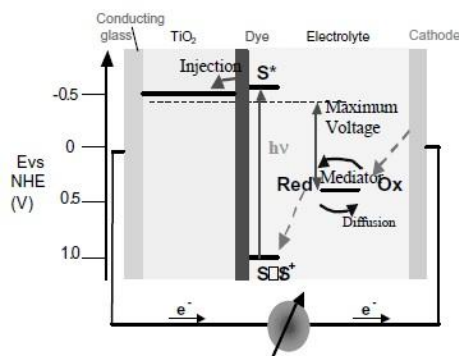
## Υβριδικές οργανικές-ανόργανες κυψελίδες

Οι υβριδικές ανόργανες-οργανικές κυψελίδες (Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs) είναι ένα νέο είδος υλικών, καθώς ασχολείται με τις διάφορες δομές του άνθρακα, ο οποίος –σε σχέση με το πυρίτιο– είναι πιο σταθερός (Εικόνα 33). Τα DSSCs παρέχουν μία, τεχνικά και οικονομικά, αξιόπιστη εναλλακτική ιδέα στη σημερινή εποχή, λόγω της ένωσης p-n, των φωτοβολταϊκών συσκευών. Το στρώμα που απορροφά το φως αποτελείται από ένα



Εικόνα 33

οργανικό χρωμοφόρο (που ονομάζεται και ευαισθητοποιητής) που απορροφάται στην επιφάνεια μιας ευρείας ζώνης ημιαγωγού. Ο διαχωρισμός του φορτίου λαμβάνει χώρα στη διεπαφή, μέσω φωτοεπαγόμενης έγχυσης ηλεκτρονίων από το χρωμοφόρο στη ζώνη αγωγιμότητας του στερεού. Έχει επιτευχθεί, η συνολική μετατροπή φωτός σε ρεύμα, με απόδοση πάνω από 10%. Υπάρχουν καλές προοπτικές για παραγωγή τέτοιου είδους κυψελίδες σε χαμηλότερο κόστος απ' ό,τι οι μηχανές μετατροπών. Η σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας των DSSCs φαίνεται στην Εικόνα 34.



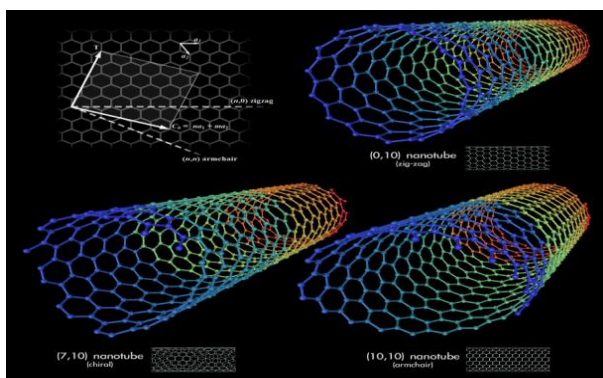
Εικόνα 34 Αρχή λειτουργίας των DSSCs

Στο κέντρο του συστήματος βρίσκεται ένα μεσοπορώδες στρώμα οξειδίου που αποτελείται από σωματίδια μεγέθους νανομέτρων τα οποία έχουν συντηχθεί μαζί, επιτρέποντας να λάβει χώρα ηλεκτρική αγωγιμότητα. Στην παραπάνω Εικόνα 34, η επιλογή του υλικού είναι TiO<sub>2</sub>, ωστόσο, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και άλλα οξείδια όπως ZnO και Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Η αρχή λειτουργίας και το διάγραμμα των στάθμεων ενέργειας των ναοκρυσταλλικών dye-sensitizer ηλιακών κυψελίδων, η

φωτοδιέγερση του ευαισθητοποιητή (S) ακολουθείται από έγχυση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας στο μεσοπορώδες στρώμα οξειδίου. Το χρωμοφόρο μόριο αναγεννάται από το οξειδοαναγωγικό σύστημα, το οποίο αναγεννάται και το ίδιο, στο αντίθετο ηλεκτρόδιο από ηλεκτρόνια που πέρασαν διαμέσου του φορτίου. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος των ηλιακών κυψελίδων αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαμεσολαβητή και του επιπέδου Fermi του νανοκρυσταλλικού φιλμ με μία διακεκομμένη γραμμή.

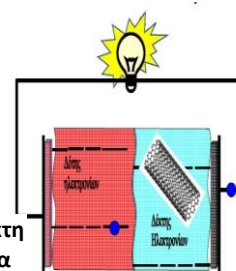
Μεταξύ αυτής της τεχνολογίας και των παραπάνω δύο, η κύρια διαφορά είναι ότι στις ανόργανες και απόλυτα οργανικές κυψελίδες, η απορρόφηση του φωτός και ο διαχωρισμός του φορτίου συζεύγνυνται άμεσα και συμβάλλουν και τα δύο στον ημιαγωγό. Αντίθετα, στα DSSCs οι διαδικασίες αυτές διαχωρίζονται. Η απορρόφηση του φωτός επιτυγχάνεται από το χρωμοφόρο, μετά το διαχωρισμό του φορτίου, όταν η απαραίτητη ηλιακή ενέργεια του διεγερμένου χρωμοφόρου περνά στον ημιαγωγό στην μορφή ενός ηλεκτρονίου.

Μία δομή άνθρακα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φωτοβολταϊκά συστήματα είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα (Εικόνα 35) λόγω του εκτενούς ηλεκτρονικού δικτύου τους, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως δέκτες ηλεκτρονίων. Επιπλέον, λόγω της μεγάλης έκτασής τους, μπορούν να διαχέουν πολύ εύκολα τα ηλεκτρόνια.



Εικόνα 35 Τύποι νανοσωλήνα άνθρακα

Ο δέκτης ηλεκτρονίων για την μεταφορά του ρεύματος θα είναι ο νανοσωλήνας και θα λειτουργεί ως «τύπου p» (Εικόνα 36).



Εικόνα 36 Διάταξη κυκλώματος με δέκτη ηλεκτρονίων το νανοσωλήνα άνθρακα

Ο συνδυασμός των νανοσωλήνων με δότες ηλεκτρονίων δίνει μια καινούργια ερευνητική προσέγγιση αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας και την μετατροπή της σε ηλεκτρική.

### *Οι πορφυρίνες ως συλλέκτες ηλιακού φωτός στα DSSCs*

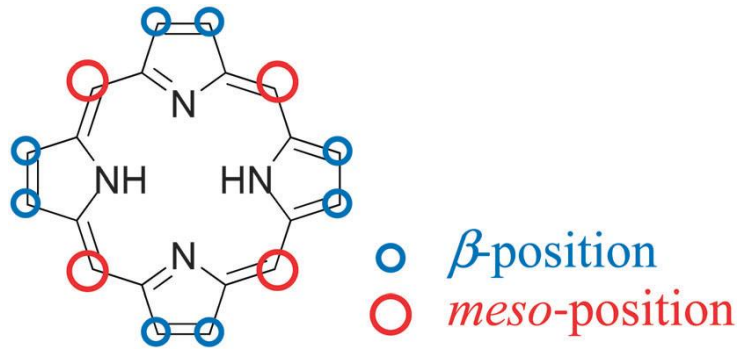
Σαν δότης ηλεκτρονίων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η πορφυρίνη που είναι χρωμοφόρο και έχει την ικανότητα να απορροφά την ακτινοβολία. Η χρήση των πορφυρινών ως συλλέκτες φωτός στα DSSC's παίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο και στη φωτοσύνθεση. Μάλιστα, στο φωτοσυνθετικό πυρήνα των βακτηρίων και των φυτών, η ηλιακή ενέργεια συλλέγεται σε χρωμοφόρα που βασίζονται στην πορφυρίνη, και κατόπιν, η συλλεγόμενη ενέργεια μετατρέπεται σε χημική ενέργεια.

Τα συστήματα αυτά, έχουν δυσδιάκριτη κινητική μεταφοράς φορτίου σε σχέση με τα σύμπλοκα ρουθινίου-πολυπυριδίνης, και υφίσταται εύκολα διαδικασίες αναγωγής και οξειδωσης. Επιπρόσθετα, οι οπτικές, φυσικοχημικές και ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες μπορούν να προσαρμοστούν συστηματικά από τις περιφερικές αντικαταστάσεις ή/και από τα εσωτερικά μεταλλικά σύμπλοκα.

Οι πορφυρίνες, έχουν περιορισμένη απορρόφηση φωτός, κακή αντιστοίχιση με τη διανομή ηλιακού φωτός και, συνεπώς, έχουν μια μη ιδανική τιμή ρεύματος βραχυκύκλωσης. Μέχρι τώρα, η στρατηγική που έχει χρησιμοποιηθεί είναι: επιμήκυνση του π-συστήματος και μείωση της συμμετρίας του μακροκυκλικού συστήματος, ώστε να επιτευχθεί μια σημαντικά διευρυμένη απορρόφηση για την ταινία Soret και την μετατοπισμένη κόκκινη ταινία της Q. Στοχεύοντας στη χαμηλότερη συμμετρία του μακροκυκλικού συστήματος, η ενσωμάτωση των παραγώγων “push-pull” πορφυρινών (D-π-A, D = δότης, π = γέφυρα, A = δέκτης) στα DSSCs οδήγησε σε αξιοσημείωτη πρόοδο στην “οικογένεια” των ευαισθητοποιητών. Τα χρωμοφόρα που βασίζονται στις πορφυρίνες τύπο “push-pull” παρουσιάζουν μεγάλη συζυγία και ισχυρή ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ των χρωμοφόρων D και A, εύκολη κατεύθυνση έγχυσης ηλεκτρονίων, μειωμένη συσσωμάτωση στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>, ρύθμιση του επιπέδου της διεγερμένης κατάστασης και αυξημένη σύζευξη ηλεκτρονίων μεταξύ ευαισθητοποιητών και ημιαγωγού.

Στα DSSCs, είναι απαραίτητη η παρουσία ομάδων στις άκρες του χρωμοφόρου προκειμένου να συνδέονται με τα χρωμοφόρα του ημιαγωγού μέσω χημικού δεσμού. Τα καρβοξυλικά οξέα είναι μεταξύ των καλύτερων ομάδων που εξυπηρετούν τον σκοπό αυτό. Η δομή της πορφυρίνης παρουσιάζει δύο κύρια σημεία στα οποία μπορεί να γίνει ο δεσμός στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>: οι θέσεις -meso και 8 β-θέσεις, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 37.





Εικόνα 37 Συνήθης μορφή πορφυρίνης με τέσσερις *meso*- και 8  $\beta$ -θέσεις που χρησιμοποιούνται για ηλιακές κυψελίδες με πορφύρινο-ευαισθητοποιητές.

*Με το σκεπτικό της ευρείας χρήσης των ιδιοτήτων των πορφυρινών με τους ποικίλους υποκαταστάτες, θα αναλυθεί και ο σκοπός της παρούσας εργασίας, με χρήση των πορφυρινών σε ηλιακές κυψελίδες.*

### ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το ενεργειακό πρόβλημα διατυπώθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1950 και αφορούσε την εξάντληση των ορυκτών πηγών ενέργειας. Στη δεκαετία του 2000 ο υπερπληθυσμός, η άνοδος του βιοτικού επιπέδου, οι αυξημένες ανάγκες των αναπτυσσόμενων χωρών, οι υψηλές τιμές και η οικονομική κρίση είναι κάποιιοι από τους παράγοντες που το προκαλούν. Έτσι, τα ενεργειακά αποθέματα της Γης φαίνεται πως εξαντλούνται, με τα αποθέματα άνθρακα, πετρελαίου και φυσικού αερίου να επαρκούν για ορισμένα έτη. Ωστόσο, η ηλιακή ενέργεια αποτελεί την ανεξάντλητη πηγή ενέργειας για τη Γη, με το να παρέχει ενέργεια εδώ και περίπου πέντε δισεκατομμύρια χρόνια και με την ηλιακή ενέργεια να υπερβαίνει κατά 2500 φορές την ποσότητα που καταναλώνεται ετησίως.

#### *Γεωγραφική κατανομή ηλιακής ακτινοβολίας*

Η ενέργεια που παρέχεται από τον ήλιο ετησίως διαφέρει από περιοχή σε περιοχή, με την μεγαλύτερη ένταση ακτινοβολίας να εντοπίζεται σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη λόγω της απόκλισης του άξονα περιστροφής της Γης. Στην Ελλάδα, η ολική ακτινοβολία στη διάρκεια ενός έτους είναι περίπου  $1400\text{kWh/m}^2$  – ενέργεια που αντιστοιχεί σε 160 λίτρα πετρελαίου θέρμανσης.

#### *Ηλιακές κυψελίδες και Πανεπιστήμιο Κρήτης*

Στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, ο τομέας της Βιοανόργανης Χημείας, έχει δραστηριοποιηθεί σε αυτόν τον τομέα, δημιουργώντας το πρόγραμμα “BIOSOLENUΤI”<sup>1</sup>. Η επιστημονική σημασία του προγράμματος αυτού, προκύπτει από την ανάγκη μιας βιοεμπνεόμενης βασικής έρευνας στη χημεία για την οικονομικώς αποδοτική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την άμεση μετατροπή των ηλιακών φωτονίων.

Στα πλαίσια της αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας με τη χρήση πορφυρινών σε ηλιακές κυψελίδες, στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση υποκατεστημένων πορφυρινικώνσυμπλόκων.

---

<sup>1</sup><http://www.biosolenuti.gr/index.html>

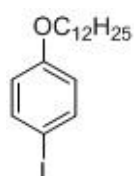
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΑΚΑΣΙΑ

#### ΜΕΡΟΣ Α

#### 3.1<sup>A</sup> Σύνθεση του 1-(δωδεκανόξυ)-4-ιοδοβενζόλιο<sup>2</sup>

	4-ιοδοβενζόλη	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Cl	NaOH
MB (gr/mol)	220.01	138.20	46	204.78	40
M (gr)	1.000	1.884			4
n (mol)	0.0045	0.0136			0.1
V (ml)			10	1.05	100
d (gr/cm <sup>3</sup> )			0.789	0.867	2.13
eq	1.02	3		1	

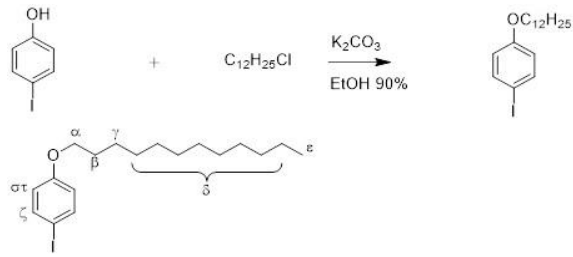


Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL, σε θερμοκρασία δωματίου υπό τη ροή αζώτου, μεταφέρθηκαν 1,000 g (4,55 mmol) 4-ιοδοβενζόλης, 1,884 g (13,6 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και 10 mL αιθανόλης. Στο μίγμα που προέκυψε, προστέθηκαν 1,05mL 1-χλωροδωδεκανίου. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση και σε συνθήκες reflux για 24h. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 100 mL διαλύματος NaOH 1,0 M και το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση, σε θερμοκρασία 85°C για 30min. Κατόπιν<sup>3</sup>, το μίγμα υπέστη εκχυλίσεις εν θερμώ με εξάνιο (2x100 mL, 3x50mL) και διχλωρομεθάνιο (2x50mL). Η οργανική φάση, αφού ξηράθηκε με κατεργασία με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, συμπυκνώθηκε σε μικρό όγκο, απομακρύνοντας τον διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση. Έπειτα από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης σε silicagel και εξάνιο ως διαλύτη έκλουσης, το προϊόν της αντίδρασης ελήφθη με τη μορφή άχρωμου λαδιού. Η ποσότητα του προϊόντος που απομονώθηκε ήταν 0,535g. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.26 (m, 16H), 1.43 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 3.91 (t, J = 6.6Hz, 2H), 6.67 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.53 (d, J = 9.0 Hz, 2H).

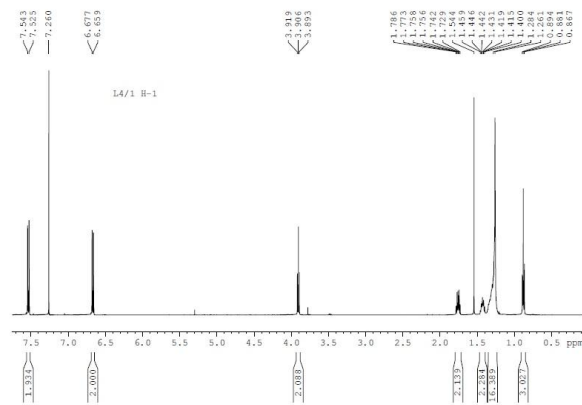
<sup>2</sup>Soo-Byung Ko, An-Na Cho, Mi-Jeong Kim, Chang-Ryul Lee, Nam-Gyu Park, (2012), Alkyloxy substituted organic dyes for high voltage dye-sensitized solar cell: Effect of alkyloxy chain length on open-circuit voltage, *Dyes and Pigments*, **94**, 88-98

<sup>3</sup>Hiroko Yamanishi, Ikuyoshi Tomita, Kazuchika Ohta, Takeshi Endo, (2001), Solid Dimorphism of Tetra Arylcyclobutadienecobalt Derivatives Bearing Long Aliphatic Lateral Groups, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **369(1)**, 47-61

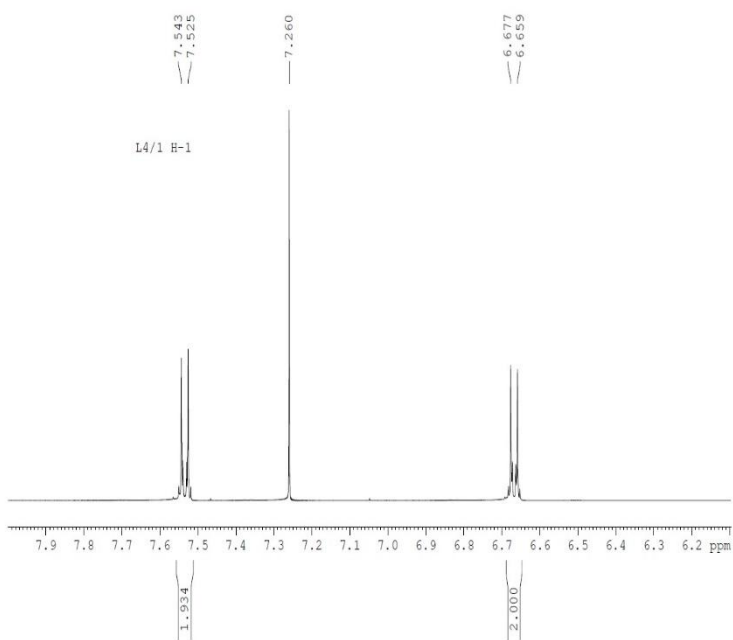
Αντίδραση:



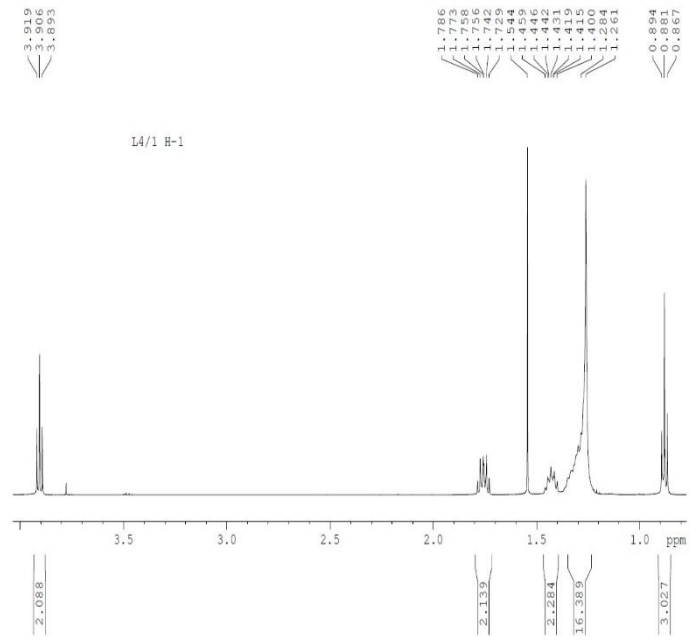
Διάγραμμα ταυτοποίησης



Το παραπάνω διάγραμμα  $^1\text{H NMR}$  αντιστοιχεί στο προϊόν της αντίδρασης.



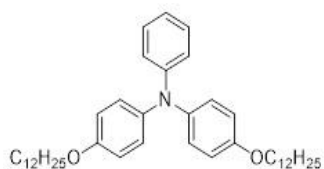
Zoom N° 1 του παραπάνω φάσματος NMR της ένωσης



Zoom N° 2 του παραπάνω φάσματος NMR της ένωσης

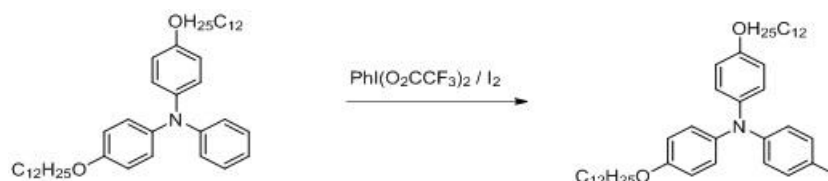
### 3.2<sup>A</sup> Σύνθεση του Ph-N-(Ph-OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub><sup>4</sup>

	1-(δωδεκανόξυ)-4-ιοδοβενζόλιο	Ανιλίνη	1,10-φαινανθρολίνη	CuCl	KOH	Άνυδρο τολουόλιο
MB (g/mol)	388.33	93.13	180.21	98.99	56.11	
m (g)	1.5208	0.146	0.0565	0.016	0.352	
n (mmol)	3.916	1.566	0.313	0.1566	6.266	
V (mL)		0.143				4
d (g/cm <sup>3</sup> )		1.0217				0.87
eq	2.5	1	0.2	0.1	4	



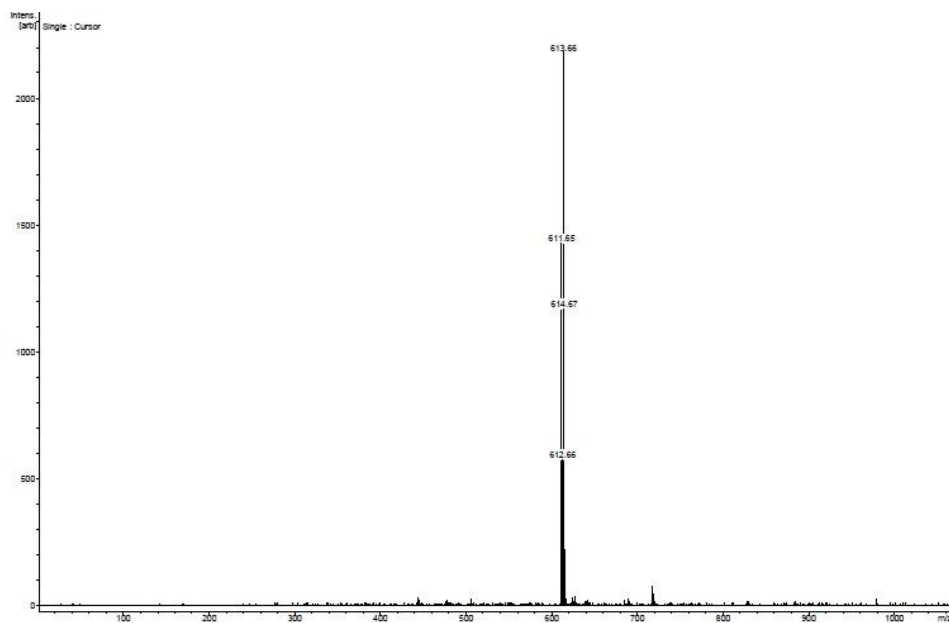
Έγινε έκπλυση του προϊόντος της πρώτης αντίδρασης με πετρελαϊκό αιθέρα. Κατόπιν ελάττωσης του όγκου του και ψύξης του προϊόντος, με τη μορφή λευκών κρυστάλλων, τέθηκε υπό κενό. Στη συνέχεια, σε φιάλη με “T” σε θερμοκρασία δωματίου, αρχικά υπό κενό και έπειτα υπό τη ροή αζώτου, μεταφέρθηκε άνυδρο 4mL τολουόλιο, 1,521 g (3,916 mmol) 1-(δωδεκανόξυ)-4-ιοδοβενζόλιο και 0,146 g (1,566 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση και θέρμανση μέχρι τους 100 °C. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 0,352 g (6,266 mmol) KOH και 0,016 g (0,157 mmol) και το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε σε συνθήκες reflux για 24h. Κατόπιν, προστέθηκαν 4mL H<sub>2</sub>O και το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση. Έπειτα από αυτό, το μίγμα υπέστη εκχλίσεις με διχλωρομεθάνιο (5x50mL) και νερό. Η οργανική φάση, αφού ξηράθηκε με κατεργασία με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, συμπυκνώθηκε σε μικρό όγκο, απομακρύνοντας τον διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση. Το χρώμα του προϊόντος ήταν σκούρο πορτοκαλί/καφέ. Έπειτα, έγινε καθαρισμός με χρωματογραφία στήλης σε silicagel και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexane = 1:1 ως διαλύτη έκλουσης. Η ποσότητα του προϊόντος που απομονώθηκε ήταν 0,1089g.

Αντίδραση:



<sup>4</sup>Hiroko Yamanishi, Ikuyoshi Tomita, Kazuchika Ohta, Takeshi Endo, (2001), Solid Dimorphism of Tetra Arylcyclobutadienecobalt Derivatives Bearing Long Aliphatic Lateral Groups, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **369(1)**, 47-61

### Διάγραμμα ταυτοποίησης



Bruker Daltonics flexControl

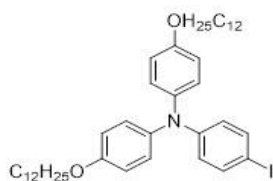
Display Screenshot - Generated On 2013-07-16 17h46m38s

Το παραπάνω Μaldiδιάγραμμα αντιστοιχεί στο προϊόν που απομονώθηκε, καθώς γίνεται φανερή η ύπαρξη κορυφής στα 613 m/z –που αντιστοιχεί στο Μrτης επιθυμητής ένωσης.

### 3.3<sup>Α</sup>Σύνθεση του N,N-Di(4-methoxyphenyl)-4'-iodophenylamin<sup>5</sup>(μη επιτυχής)

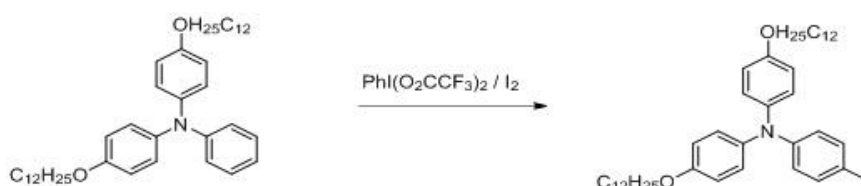
	PhI(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	Amine	Dry CHCl <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	EtOH
<b>MB (g/mol)</b>	430.04	254	613.97	119.38		84.93	46.07
<b>m (g)</b>	0.42	0.025	0.111				
<b>n (mol)</b>	0.0976	0.0976	0.180				
<b>V (mL)</b>							
<b>d (g/cm<sup>3</sup>)</b>				1.483	1.667	1.33	0.789
<b>eq</b>	1	1	1.85				

<sup>5</sup>Christoph Lambert, Gilbert Nöll, Elmar Schmäzlin, Klaus Meerholz, and Christoph Bräuchle, (1998), Synthesis, (Non)Linear Optical and Redox Properties of a Donor-Substituted Truxenone Derivative, *Chem. Eur. J.*, **4(11)**, 2129-2135



Έπειτα από 1h ξήρανσης της ουσίας στο κενό, τοποθετήθηκαν σε slengtube 0,042 g (0.098 mol)  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  και έπειτα από 1h, 5 mL ιωδίου,  $\text{dryCHCl}_3$  και το μίγμα τέθηκε υπό ανάδευση και καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο λόγω της φωτοευαισθησίας του ιωδίου. Στη συνέχεια υπό τη ροή αργού, μεταφέρθηκαν 10 mLdry  $\text{CHCl}_3$ . Κατόπιν, το μίγμα τέθηκε υπό ανάδευση σε ελαιόλουτρο στους  $50\text{ }^\circ\text{C}$  για 1h. . Έπειτα, το μίγμα υπέστη εκχυλίσσεις με  $\text{CHCl}_3$  (2x20mL), αφού πρώτα πλύθηκε με 100 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ξηράθηκε με κατεργασία με  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Τέλος, έγινε καθαρισμός με χρωματογραφία στήλης σε silicagel και  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ως διαλύτη έκλουσης. Η ποσότητα του προϊόντος που απομονώθηκε ήταν 0,1144g, ωστόσο δεν ήταν καθαρή.

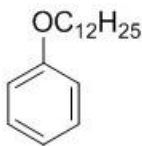
Αντίδραση:



## ΜΕΡΟΣ Β

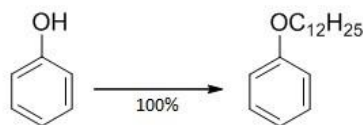
### 3.1<sup>B</sup> Σύνθεση του $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OC}_{12}\text{H}_{25}$

	Φαινόλη	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$	$\text{KOH}$	$\text{EtOH}$
<b>MB (g/mol)</b>	94	204	56.1	46.07
<b>m (g)</b>	3	13.005	3.57	51.285
<b>n (mol)</b>	0.0319	0.06375	0.0636	1.11
<b>V (mL)</b>		15		65
<b>d (g/cm<sup>3</sup>)</b>		0.867		0.789
<b>eq</b>	1	2	2	85.6



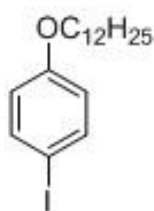
Σε σφαιρική φιάλη Schlenkτων 100 mL, σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση, μεταφέρθηκαν 3,000 g (0.0312mol) φαινόλης, 65mL αιθανόλης, 15 mL  $C_{12}H_{25}Cl$  και 13,005 g (0.0638 mol)  $KOH$ . Το μίγμα αφέθηκε σε συνθήκες reflux για 1 μέρα. Στη συνέχεια, το μίγμα διηθήθηκε με χωνί Büchner, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη νερό. Κατόπιν το μίγμα υπέστη εκχυλίσεις με ethylacetate (4x50-60mL) και νερό. Η οργανική φάση, αφού ξηράθηκε με κατεργασία με  $Na_2SO_4$ , συμπυκνώθηκε σε μικρό όγκο, απομακρύνοντας τον διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση. Έπειτα από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης σε silicagel και εξάνιο ως διαλύτη έκλουσης και απόσταξη, το προϊόν της αντίδρασης ελήφθη με τη μορφή άχρωμου λαδιού.

Αντίδραση:



### 3.2<sup>B</sup> Σύνθεση του $I-C_6H_5-OC_{12}H_{25}$ <sup>6</sup>

	$C_6H_5-OC_{12}H_{25}$	KI	$CH_3OH$	$H_2SO_4$	$H_2O_2$
<b>MB (g/mol)</b>	261.547	166.0028			
<b>m (g)</b>	8.34	5.35			
<b>n (mol)</b>	0.032	0.032			
<b>V (mL)</b>			55.65	2.64	7
<b>d (g/cm<sup>3</sup>)</b>					
<b>eq</b>	1	1.01			



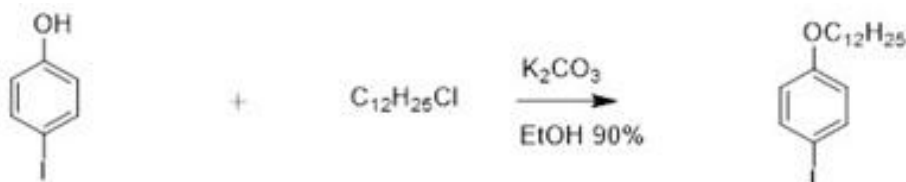
Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL, σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση και ροή αζώτου, μεταφέρθηκαν, 55,65 mL μεθανόλης και 2,64mL  $H_2SO_4$ . Το μίγμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο στους 0 °C, όπου και προστέθηκαν 8,340 g (0,032mol)  $C_6H_5-OC_{12}H_{25}$  και 5,350 g (0.032 mol)  $KI$ . Στη συνέχεια, το μίγμα υπό ανάδευση μέχρις ότου φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και προστέθηκαν σε αυτό 7 mL  $H_2O_2$  στάγδην παρατηρώντας την αλλαγή χρώματος του μίγματος από πορτοκαλί σε σκούρο καφέ. Κατόπιν, το μίγμα της

<sup>6</sup>Chao Teng, Xichuan Yang, Chao Yang, Shifeng Li, Ming Cheng, Anders Hagfeldt and Licheng Sun, (2010), Molecular Design of Anthracene-bridged Organic Dyes for Efficient Dye-sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, **114(19)**, 9101–9110



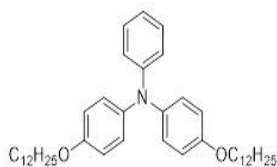
αντίδρασης, αφέθηκε υπό ανάδευση στους 60°C, σε συνθήκες reflux με τοποθετημένο “T” και υπό ανάδευση για 24h. Έπειτα, σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν στο μίγμα 140 mL H<sub>2</sub>O. Στη συνέχεια, το μίγμα υπέστη εκχύλιση με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x30mL). Η οργανική φάση, υπέστη εκχύλιση με 100 mL Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5% w/w για την αποδέσμευση περίσσειας ιωδίου. Παρατηρήθηκε αποχρωματισμός του προϊόντος από μπορντό σε λευκό, λήφθηκε η οργανική φάση η οποία ξηράθηκε με κατεργασία με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, διηθήθηκε και συμπυκνώθηκε σε μικρό όγκο, απομακρύνοντας τον διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση. Έπειτα από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης σε silicagel και εξάνιο ως διαλύτη έκλουσης, και απόσταξη, το προϊόν της αντίδρασης ελήφθη με τη μορφή ροζ λαδιού.

Αντίδραση:



### 3.3<sup>B</sup> Σύνθεση του C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-(OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>

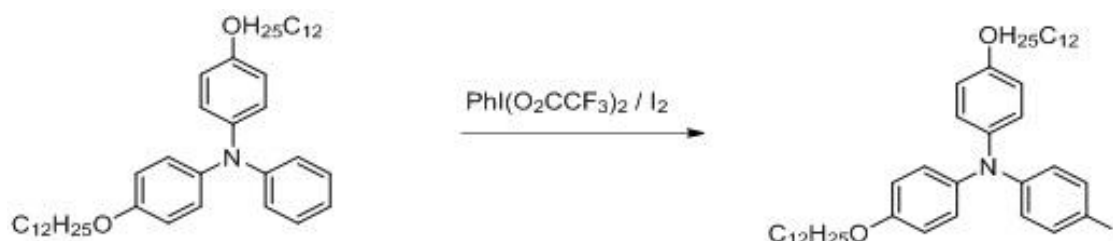
	I-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Ανιλίνη	1,10- φαινανθρολίνη	CuCl	KOH	Άνυδρο τολουόλιο
<b>MB (g/mol)</b>	388,33	93.13	180.21	98.99	56.11	
<b>m (g)</b>	7,0073	0.6722	0.26014	0.07145	1.61998	
<b>n (mmol)</b>	18.045	7.218	1.444	0.722	28.87	
<b>V (mL)</b>		0.6579				18.4306
<b>d (g/cm<sup>3</sup>)</b>		1.0217				0.87
<b>eq</b>	2.5	1	0.2	0.1	4	



Σε αποξειδή σφαιρική των 100 mL μεταφέρονται 0,2601 g (1.444 mmol) 1,10-φαινανθρολίνη και η φιάλη τίθεται υπό κενό. Κατόπιν, υπό τη ροή αζώτου και υψηλής θερμοκρασίας, προστέθηκαν 18,431 mL άνυδρο τολουόλιο, 7,0073 g (18.045 mmol) προϊόν της αντίδρασης 3.2<sup>B</sup> και 0,672 g (7.218 mmol) ανιλίνη. Στη συνέχεια, αφού το μίγμα έφτασε σε θερμοκρασία 100°C προστέθηκαν 0,07145 g (0.722 mmol) CuCl και 1,619 g (28.87 mmol) KOH και αφέθηκε σε συνθήκες reflux για 24h. Κατόπιν, αφού το μίγμα έφτασε σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν 25 mL H<sub>2</sub>O υπό ανάδευση. Κατόπιν, μετά το πέρας 5min, το μίγμα υπέστη εκχύλιση με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5x50mL). Η οργανική φάση, αφού ξηράθηκε με κατεργασία με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, διηθήθηκε και συμπυκνώθηκε σε μικρό όγκο, απομακρύνοντας τον διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση. Έπειτα από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης σε

silicagel και Hexane:ethylacetate = 10:1 ως διαλύτη έκλουσης, το προϊόν της αντίδρασης, έπειτα από συμπύκνωση υπό ελαττωμένη πίεση εξατμίστηκε χωρίς παραλαβή αυτού.

Αντίδραση:

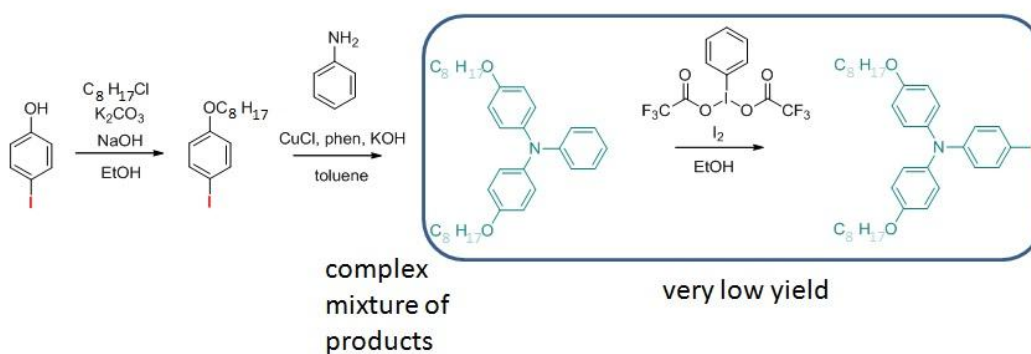


## ΜΕΡΟΣ Γ<sup>7</sup>

*1<sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ: Σύνθεση πορφυρίνης με διαφορετικό υποκαταστάτη*

Πραγματοποιήθηκαν οι εξής αντιδράσεις, όπου λήφθηκαν τα προϊόντα:

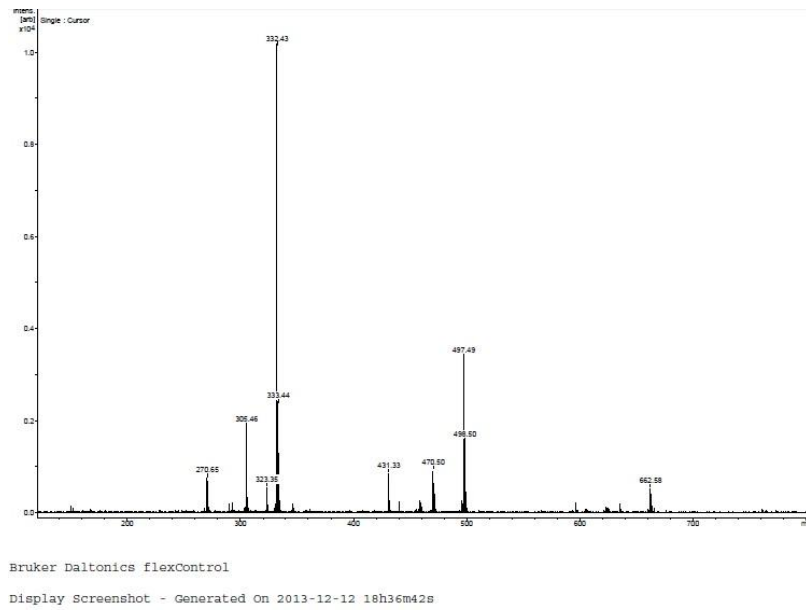
**1-(οκτανο-όξυ)-4-ιοδοβενζόλιο και Ph-N-(Ph-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>.**



Οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν, ήταν ίδιες με αυτές των αντιδράσεων του Α Μέρους.

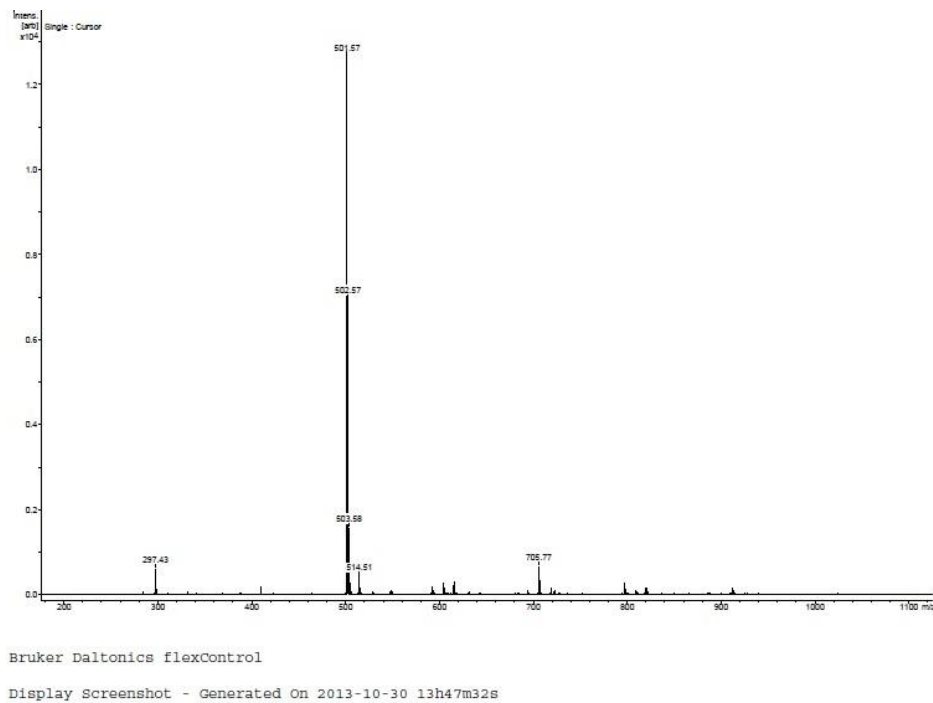
<sup>7</sup> Teresa Ripolles-Sanchis, Bo-Cheng Guo, Hui-Ping Wu, Tsung-Yu Pan, Hsuan-Wei Lee, Sonia R. Raga, Francisco Fabregat-Santiago, Juan Bisquert, Chen-Yu Yeh, and Eric Wei-Guang Diau, (2012), Design and Characterization of Alkoxy-wrapped Push-pull Porphyrins for Dye-sensitized Solar Cells, *The Royal Society of Chemistry*, **48**, 4368-4370

Διάγραμμα Μaldiγια το 1-(οκτανο-όξυ)-4-ιοδοβενζόλιο ( $M_r \approx 332$  amu)



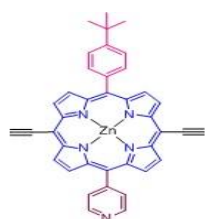
Και

Διάγραμμα Μaldiγια το Ph-N-(Ph-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> ( $M_r \approx 501$  amu).



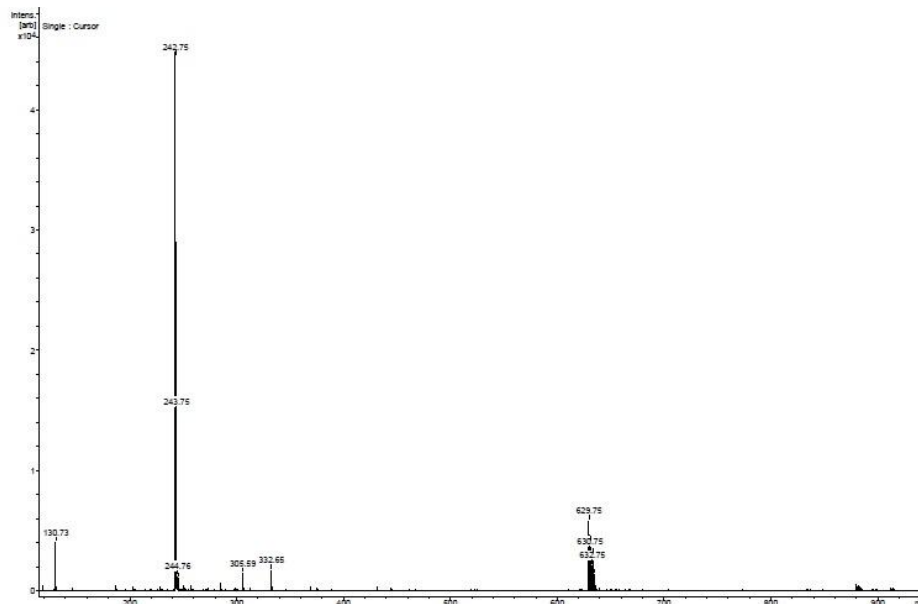
## 2<sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ: Αντίδραση AB<sub>2</sub>C πορφυρίνης

	Zn-πορφυρίνη	TBAF 1.0M	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
MB (g/mol)	775	261.46	84.93
m (mg)	40		
n (mmol)	51.613		
V (mL)		0.5	40
d (g/cm <sup>3</sup> )		0.903	1.3266
eq	1	10	



Σε slengtube, υπό κενό και υπό παροχή αργού, μεταφέρθηκαν 0,040g Zn-πορφυρίνης. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 15 mL dry THF 0,1M και 0,5 mL TBAF. Το μίγμα υπέστη ανάδευση επί 1-1,5h, έπειτα προστέθηκαν σε αυτό 10 mL H<sub>2</sub>O και αφέθηκε πάλι υπό ανάδευση για 15min. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και το μίγμα αφέθηκε και πάλι υπό ανάδευση επί 5min. Κατόπιν, το μίγμα υπέστη εκχυλίσεις με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x50mL), H<sub>2</sub>O (1x50mL), ξηράθηκε με κατεργασία με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και ελήφθη η αποπροστατευμένη πορφυρίνη.

### Διάγραμμα ταυτοποίησης



Bruker Daltonics flexControl

Display Screenshot - Generated On 2013-11-26 15h02m26s

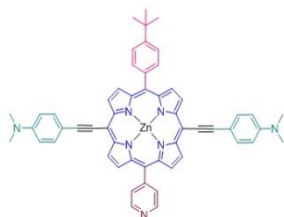
Στο παραπάνω Maldi διάγραμμα, φαίνονται κορυφές στα 629, 630 και 632 m/z, που αποδεικνύει ότι πράγματι λήφθηκε το προϊόν της αντίδρασης, αφού η αποπροστατευμένη πορφυρίνη έχει Mr ≈ 631 amu.

### 3<sup>ο</sup> ΜΕΡΟΣ: Σύνθεση νέας AB<sub>2</sub>C πορφυρίνης

Πρόκειται για καταλυτική αντίδραση της αποπροστατευμένης πορφυρίνης με μία ιωδοένωση. Στην αντίδραση, αυτή, τα mmol της αποπροστατευμένης πορφυρίνης είναι ίσα με τα mmol της πορφυρίνης με TMS.

	Zn- πορφυρίνη	TBAF 1.0M	Ιωδοαμίνη: IC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AsPh <sub>3</sub>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	Dry THF	Et <sub>3</sub> N
<b>MB</b> (g/mol)	775	261.46	247	306.2	915,72		
<b>m</b> (mg)	40		50.9806	31.599	4.721		
<b>n</b> (mmol)	51.613		206.400	103.200	5.160		
<b>V</b> (mL)		0.5				10-15	1,5-2
<b>d</b> (g/cm <sup>3</sup> )		0.903					
<b>eq</b>	1	10	4	2	0.1		

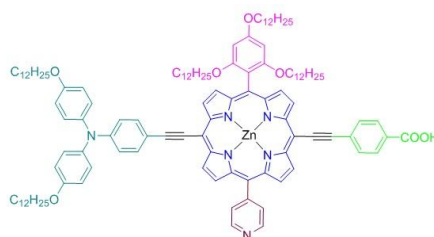
Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται οι ποσότητες των αντιδραστηρίων:



40 mg (51.61 mmol) Zn-πορφυρίνης, 0,5 mL TBAF 1.0M, 50.98 mg (206.400 mmol) ιωδοαμίνης IC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 31.6 mg (206.400 mmol) AsPh<sub>3</sub>, 4.72 mg (5.1600 mmol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 10-15 mL dry THF και 1,5-2 mL Et<sub>3</sub>N. Το μίγμα αφήνεται υπό βρασμό στους 70 °C overnight. Κατόπιν, το μίγμα ξηραίνεται και στη συνέχεια διαλύεται σε μίγμα διαλυτών THF:Hexane = 3:7 και μικρή ποσότητα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Έπειτα, ακολούθησε καθαρισμός με χρωματογραφία στήλης σε silicagel και THF:Hexane = 3:7 ως διαλύτη έκλουσης. Λήφθηκε το κύριο προϊόν σε σκούρο χρώμα.

## ΣΥΖΗΤΗΣΗ και ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

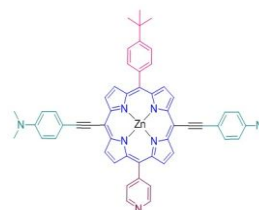
Ο στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση της παρακάτω πορφυρίνης:



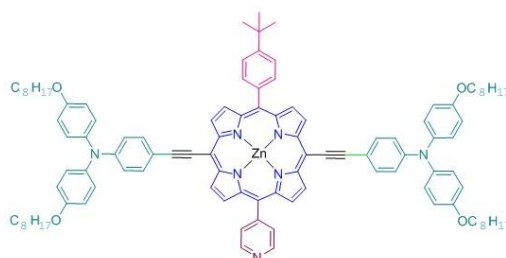
Οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν, παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία.

Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις, παρουσιάστηκαν δυσκολίες, οι οποίες οφείλονταν κατά κύριο λόγο στον μεγάλο όγκο των υποκαταστατών, και ιδιαίτερα αυτού της αμίνης με δώδεκα άνθρακες. Έγιναν αρκετές δοκιμές, κάθε φορά με διαφορετικούς διαλύτες και μίγματα διαλυτών έκλυσης κατά την πραγματοποίηση διαχωρισμού με κολώνα, ωστόσο η ποσότητα απομόνωσης του προϊόντος ήταν πολύ μικρή. Συγκεκριμένα, στο Α Μέρος της πειραματικής διαδικασίας, το ιωδο-προϊόν δεν λήφθηκε με την επιθυμητή μορφή λόγω μη καθαρού αντιδρώντος. Η αντίδραση με το ιώδιο ήταν στοιχειομετρική, οπότε και απαιτούσε απόλυτη καθαρότητα του αντιδρώντος. Κάτι τέτοιο δεν ήταν εφικτό (για τους παραπάνω λόγους), οπότε και η αντίδραση δεν πραγματοποιήθηκε. Επιπρόσθετα, στο Β Μέρος της πειραματικής διαδικασίας, το ιωδο-προϊόν δεν απομονώθηκε καθόλου, οπότε και ήταν αδύνατη η περαιτέρω συνέχιση της πειραματικής διαδικασίας.

Τα μέρη Γ2 και Γ3 είχαν σκοπό την παρασκευή της ένωσης:

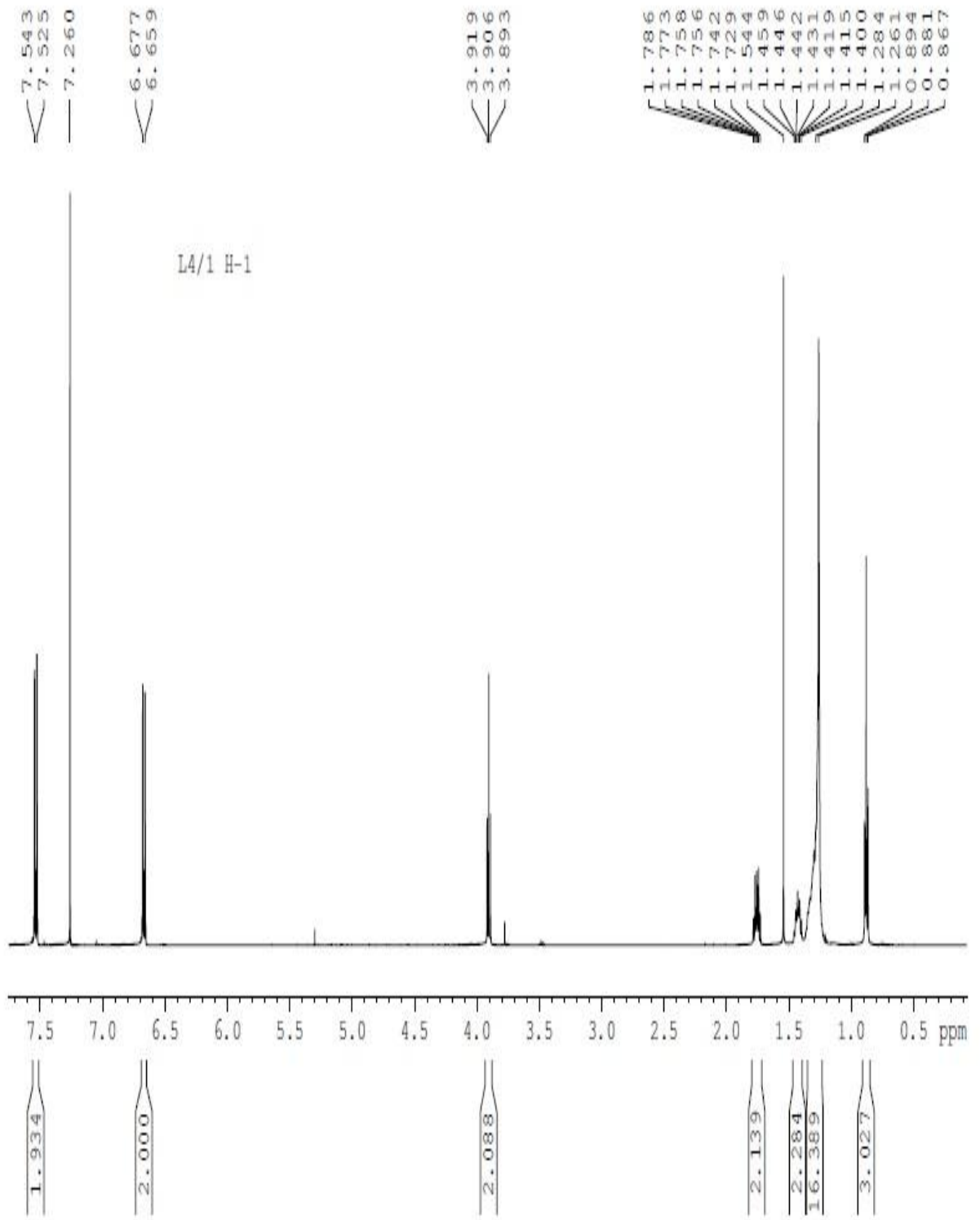


Στο Γ1 Μέρος έγινε η σύνθεση ενώσεων, με υποκαταστάτες που είχαν αντί δώδεκα, οκτώ άνθρακες. Σκοπός των αντιδράσεων, αυτών, ήταν η πραγματοποίηση αντίδρασης της ένωσης Ph-N-(Ph-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> με την αποπροστατευμένη πορφυρίνη του μέρους Γ2 και Γ3. Το προϊόν που θα λαβαίναμε τότε, θα ήταν η παρακάτω ένωση:

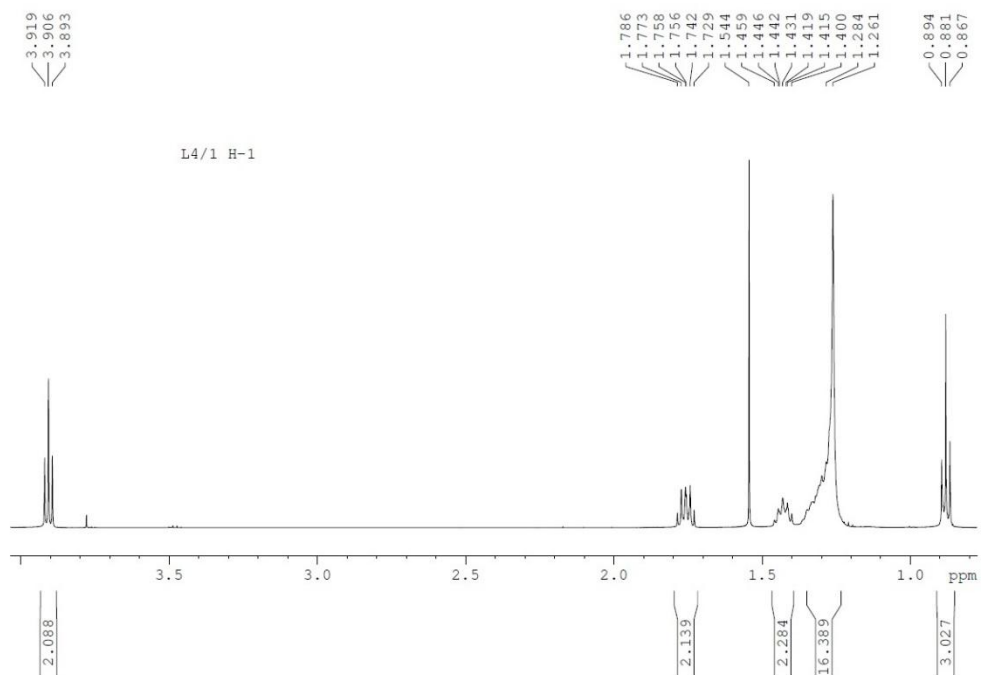
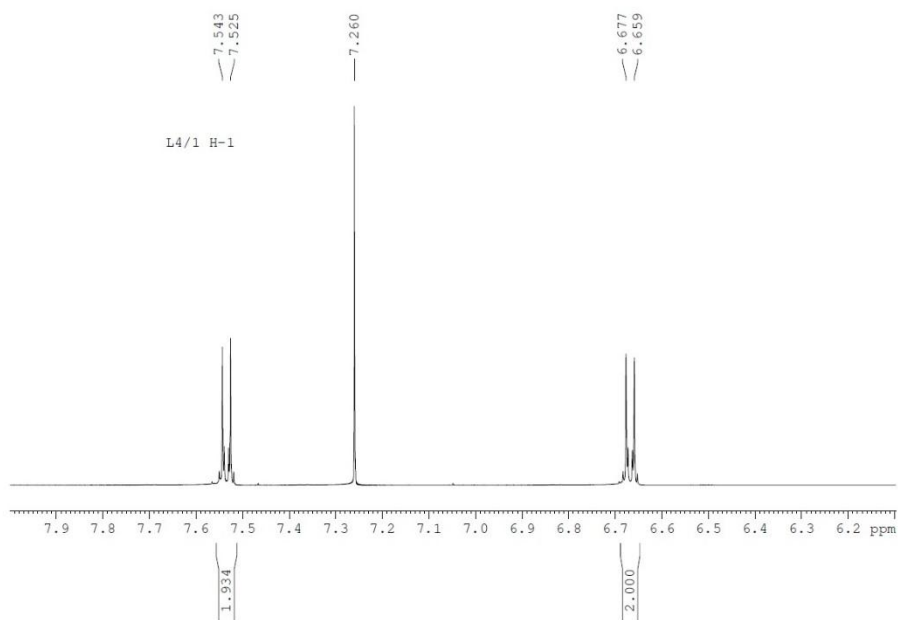


# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Διάγραμμα ταυτοποίησης  $^1\text{H}$ NMR της ένωσης 1-(δωδεκανόξυ)-4-ιοδοβενζόλιο, σελ. 47

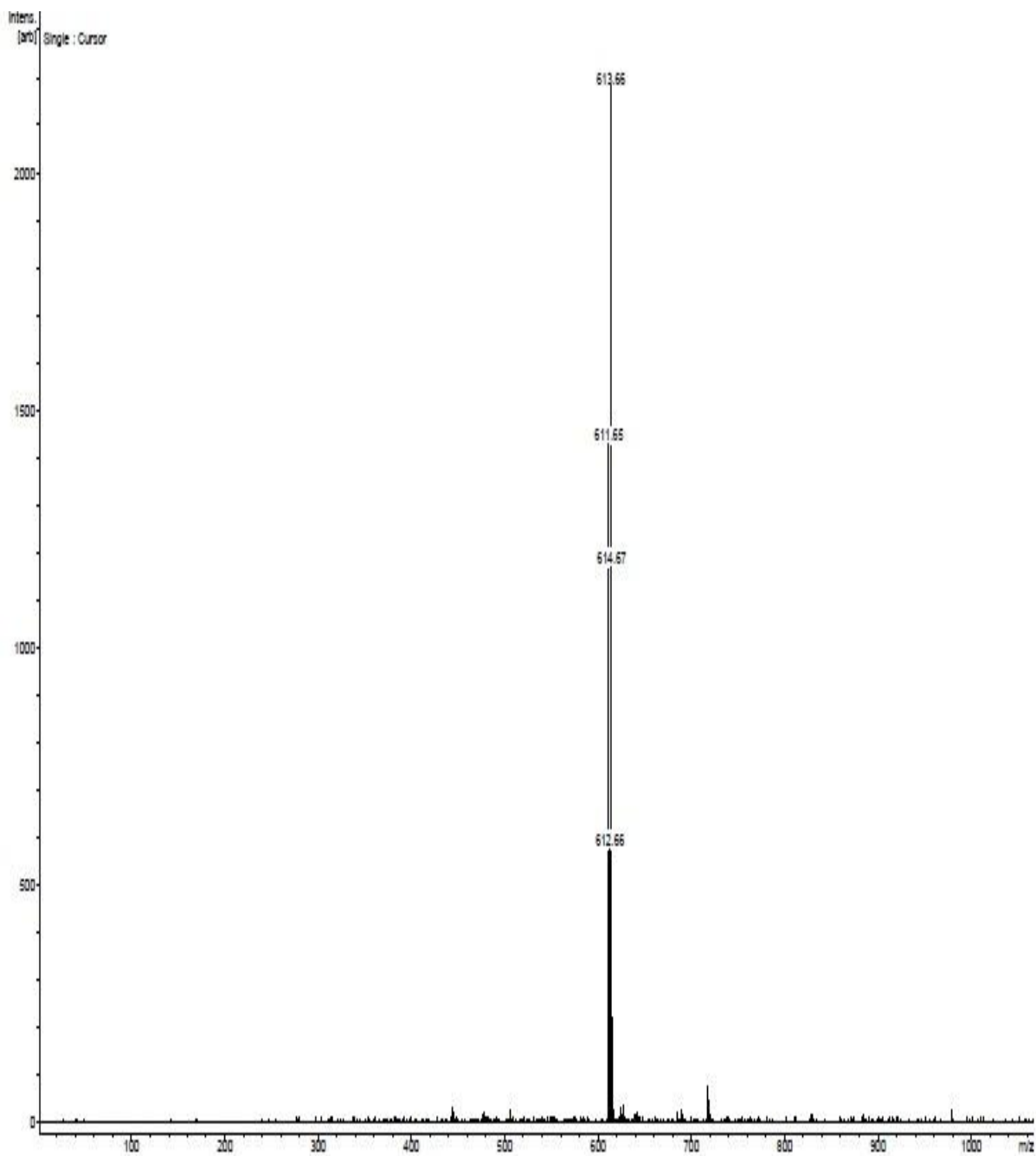


Διάγραμμα ταυτοποίησης  $^1\text{H}$ NMR σε μεγέθυνση (Zoom N° 1 & Zoom N° 2 αντίστοιχα) της ένωσης  
1-(δωδεκανόξυ)-4-ιοδοβενζόλιο, σελ. 47



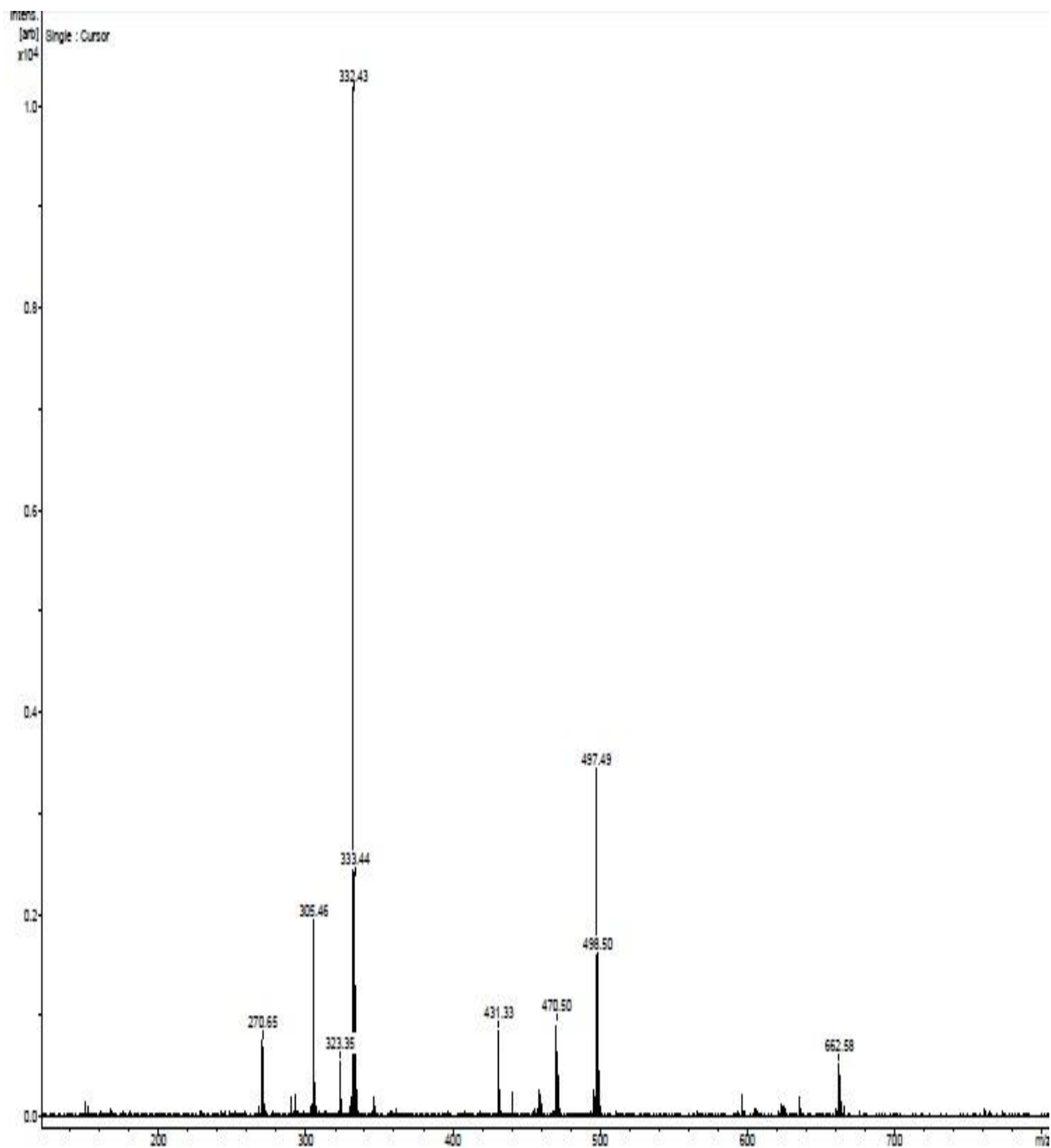


Διάγραμμα ταυτοποίησης Maldi της ένωσης Ph-N-(Ph-OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>, σελ. 49



Bruker Daltonics flexControl

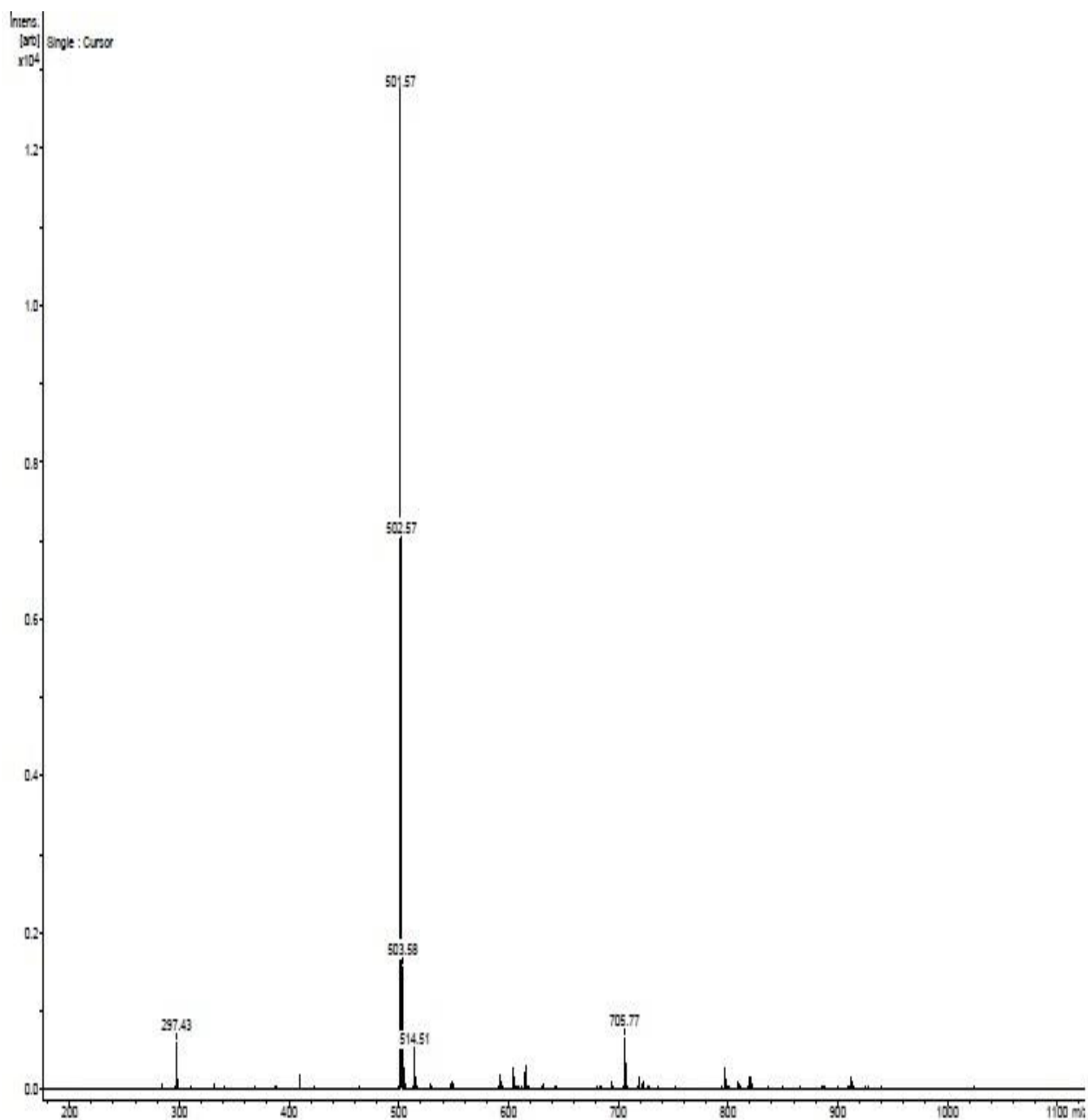
Display Screenshot - Generated On 2013-07-16 17h46m38s



Bruker Daltonics flexControl

Display Screenshot - Generated On 2013-12-12 18h36m42s

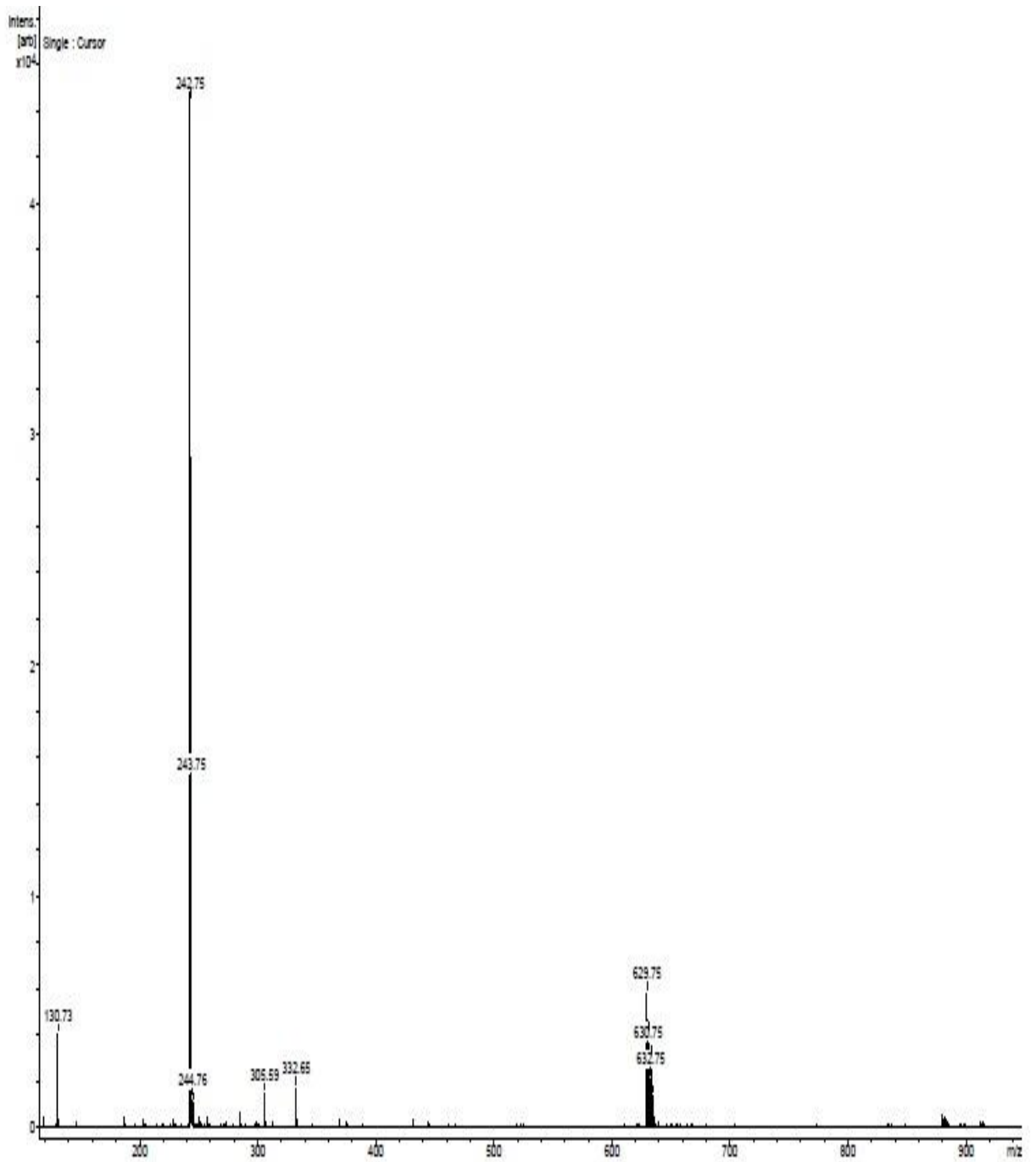
Διάγραμμα ταυτοποίησης Maldi της ένωσης το Ph-N-(Ph-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>, σελ. 54



Bruker Daltonics flexControl

Display Screenshot - Generated On 2013-10-30 13h47m32s

Διάγραμμα ταυτοποίησης Maldi της αποπροστατευμένης πορφύρης, σελ. 55



Bruker Daltonics flexControl

Display Screenshot - Generated On 2013-11-26 15h02m26s

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Berg J., Tymoczko J. and Stryer L., (2012), “Βιοχημεία”, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Π.Ε.Κ.Ι.Τ.Ε., ISBN 978-960-524-189-6
2. Martin Case and Corinne Sadlowski, Synthesis and Column Chromatography of 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin, *Chem143 Lab 10*, 1-4
3. Michael Grätzel, (2003), Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **4**, 145–153
4. Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao, Chenyi Yi, Aravind Kumar Chandiran, Md. Khaja Nazeeruddin, Eric Wei-Guang Diao, Chen-Yu Yeh, Shaik M Zakeeruddin and Michael Grätzel, (2011), Porphyrin Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III) Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency, *Science*, **334**, 629-634
5. Wayne M. Campbell, Anthony K. Burrell, David L. Officer and Kenneth W. Jolley, (2004), Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell, *Coordination Chemistry Reviews*, **248**, 1363–1379
6. Lu-Lin Li and Eric Wei-Guang Diao, (2013), Porphyrin-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 291-304
7. Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Klöö, and Henrik Pettersson, (2010), Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, **110**, 6595–6663
8. Jaber Yousefi-Seyf, Kazem Tajeian, Eskandar Kolvari, Nadiya Koukabi, Ardeshir Khazaei and Mohammad Ali Zolfigol, (2012), A Green Protocol for the Bromination and Iodination of the Aromatic Compounds using H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>/NaBr and H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>/NaI in the Water, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33(8)**, 2619-2622
9. Jiawei Gong, Jing Liang, K. Sumathy, (2012), Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16(8)**, 5848–5860
10. Mohammad A. Khalilzadeh and Abolfazl Hosseini, (2009), An easy, safe and simple method for the iodination of heterocyclic compounds in water, *Iranian Journal of Organic Chemistry*, **4**, 268-270
11. Muthaiah Shellaiiah, Yesudoss Christu Rajan and Hong-Cheu Lin, (2012), Synthesis of novel triarylamine-based dendrimers with N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-dibutyl-1,3,5-triazine-4,6-diamine probe for electron/energy transfers in H-bonded donor–acceptor–donor triads and as efficient Cu<sup>2+</sup> sensors, *J. Mater. Chem.*, **22**, 8976-8987
12. Mohammad Ali Zolfigol, Ardeshir Khazaei, Eskandar Kolvari, Nadiya Koukabi, Hamid Soltani and Maryam Behjuni, (2010), H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>/KI: A New Combination Reagent for Iodination of Aromatic Amines, and Trimethylsilylation of Alcohols and Phenols through in situ Generation of Iodine under Mild Conditions, *Helvetica Chimica Acta*, **93**, 587-594

13. Soo-Byung Ko, An-Na Cho, Mi-Jeong Kim, Chang-Ryul Lee, Nam-Gyu Park, (2012), Alkyloxy substituted organic dyes for high voltage dye-sensitized solar cell: Effect of alkyloxy chain length on open-circuit voltage, *Dyes and Pigments*, **94**, 88-98
  
14. Hiroko Yamanishi, Ikuyoshi Tomita, Kazuchika Ohta, Takeshi Endo, (2001), Solid Dimorphism of Tetra Arylcyclobutadienecobalt Derivatives Bearing Long Aliphatic Lateral Groups, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **369(1)**, 47-61
  
15. Renzhi Li, Jingyuan Liu, Ning Cai, Min Zhang and Peng Wang, (2010), Synchronously Reduced Surface States, Charge Recombination, and Light Absorption Length for High-Performance Organic Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, **114(13)**, 4461-4464
  
16. Subbarayappa Adimurthy, Gadde Ramachandraiah, Pushpito K. Ghosh and Ashutosh V. Bedekar, (2003), A new, environment friendly protocol for iodination of electron-rich aromatic compounds, *Tetrahedron Letters*, **44**, 5099-5101
  
17. Chao Teng, Xichuan Yang, Chao Yang, Shifeng Li, Ming Cheng, Anders Hagfeldt and Licheng Sun, (2010), Molecular Design of Anthracene-bridged Organic Dyes for Efficient Dye-sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, **114(19)**, 9101-9110
  
18. Christoph Lambert, Gilbert Nöll, Elmar Schmäzlin, Klaus Meerholz, and Christoph Bräuchle, (1998), Synthesis, (Non)Linear Optical and Redox Properties of a Donor-Substituted Truxenone Derivative, *Chem. Eur. J.*, **4(11)**, 2129-2135
  
19. M. John Plater, Stuart Aiken and Grant Bourhill, (2002), A new synthetic route to donor-acceptor porphyrins, *Tetrahedron*, **58**, 2405-2413
  
20. Lee, Sonia R. Raga, Francisco Fabregat-Santiago, Juan Bisquert, Chen-Yu Yeh and Eric Wei-Guang Diau, (2012), Design and characterization of alkoxy-wrapped push-pull porphyrins for dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun*, **48**, 4368-4370
  
21. Jianfeng Lu, Xiaobao Xu, Zhihong Li, Kun Cao, Jin Cui, Yibo Zhang, Yan Shen, Yi Li, Jun Zhu, Songyuan Dai, Wei Chen, Yibing Cheng, and Mingkui Wang, (2013), Zinc Porphyrins with a Pyridine-Ring-Anchoring Group for Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Asian J.*, **8(5)**, 956-962
  
22. [http://thesis.library.caltech.edu/1359/2/01jjweaver\\_ch1.pdf](http://thesis.library.caltech.edu/1359/2/01jjweaver_ch1.pdf)
  
23. [http://books.google.gr/books?id=ETjYUzqTC\\_0C&dq=corrines+and+corroles&hl=el&source=gbs\\_navlinks\\_s](http://books.google.gr/books?id=ETjYUzqTC_0C&dq=corrines+and+corroles&hl=el&source=gbs_navlinks_s)