

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΑ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΓΙΑ
ΒΗJ, DSSC ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ Η₂**

ΛΑΝΔΡΟΥ Κ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΑΜ: 782

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Α.Γ. ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015

UNIVERSITY OF CRETE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

**GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME
LABORATORY OF BIOINORGANIC CHEMISTRY**



MASTER THESIS

**WATER SOLUBLE PORPHYRINS FOR BHJ, DSSC AND
H₂ EVOLUTION**

LANDROU K. GEORGIOS

MASTER THESIS SUPERVISOR: A.G. KOUTSOLELOS

HERAKLION 2015

Στη Μιχαέλα-Αρετή ...

«..πιστεύω ότι το νερό κάποια μέρα θα χρησιμοποιείται ως καύσιμο, ότι το Υδρογόνο και το Οξυγόνο που το αποτελούν, είτε μαζί είτε χωριστά, μια μέρα θα χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο, και θα αποτελέσουν μια ανεξάντλητη πηγή θερμότητας και φωτός..»

Ιούλιος Βερν, 1874,

«Η μυστηριώδης νήσος»

Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)

Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

Καθηγητής (Επιβλέπων), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Παναγιώτης Αγγαρίδης

Λέκτορας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Κωνσταντίνος Μήλιος

Μόνιμος Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας στο Πανεπιστήμιο της Κρήτης από τον Σεπτέμβριο του 2013 έως και τον Νοέμβριο του 2015.

Αρχικά θα ήθελα εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Καθηγητή κ. Κουτσολέλο Αθανάσιο για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την μεταπτυχιακή μου εργασία στο εργαστήριό του, για την εμπιστοσύνη του καθώς επίσης και την αμέριστη συμπαράστασή του όλο αυτό το διάστημα.

Οφείλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον διδάκτορα κ. Χαραλαμπίδη Γιώργο, για την καθοδήγησή του σε όλα τα ζητήματα που εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης όλα τα μέλη του εργαστηρίου που καθ' όλη την διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων μου ήταν συνεχώς δίπλα μου προσφέροντας μου τη μέγιστη δυνατή βοήθεια και υποστήριξη.

Δεν θα πρέπει να παραλείψω να ευχαριστήσω τον ερευνητή κ. Αργεΐτη Παναγιώτη από το ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του Εθνικού Κέντρου ερευνών του Δημόκριτου καθώς και την διδάκτωρ. κ. Μαρία Βασιλοπούλου για την φιλοξενία τους και τη δυνατότητα που μου έδωσαν να παρακολουθήσω από κοντά τις πειραματικές τεχνικές και μεθοδολογίες που χρησιμοποιούν, οι οποίες αποτέλεσαν κομμάτι της παρούσας εργασίας.

Βαθιά ευγνωμοσύνη θα ήθελα να εκφράσω στην οικογένεια μου η οποία η οποία με στηρίζει σε κάθε βήμα και απόφασή μου με κάθε δυνατό τρόπο.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Λάνδρου Γεώργιος

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

- Έτος γεννήσεως : 1988
- Τόπος γέννησης : Ρόδος
- Δ/ση κατοικίας : Ν. Καζαντζάκη 12 - Τ.Κ. 71202, Ηράκλειο
- Κιν. : 6945525757
- E-mail : chemgeoland@gmail.com, giorgosland@hotmail.com

ΣΠΟΥΔΕΣ

- Πτυχιούχος του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (Απόκτηση πτυχίου Μάρτιος 2013).
- Κάτοχος Μεταπτυχιακού Διπλώματος του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (ακαδ. έτη 2013-2015).

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΕΙΣ

- Άριστη γνώση Αγγλικής Γλώσσας και επάρκεια προσόντων διδασκαλίας της, πτυχίο: **Certificate of Proficiency in English, University of Michigan.**
- Ικανοποιητική γνώση Γερμανικής Γλώσσας, πτυχίο: **Goethe-Zertifikat B1.**
- Γνώση και χρήση Η/Υ σε περιβάλλον Windows, **ECDL Core:** Βασικές Έννοιες Πληροφορικής, Χρήση Υπολογιστή & Διαχείριση Αρχείων (Windows), Επεξεργασία Κειμένου (Word), Υπολογιστικά Φύλλα (Excel), Βάσεις Δεδομένων (Access), Παρουσιάσεις (Powerpoint), Πληροφορίες & Επικοινωνίες (INTERNET).
- Συμμετοχή στο σεμινάριο "Ασφάλεια Εργαστηρίου IMBB-ITE" (Πυρασφάλεια, Ασφαλής Χρήση Χημικών & Χημικά Απόβλητα, Θέματα Ασφαλείας σε Πειράματα με Ζωντανούς Οργανισμούς)

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ

- Μέλος Ένωσης Ελλήνων Χημικών.
- Δημοσίευση με τίτλο: "**Photophysical, electrochemical and photovoltaic properties of a series of porphyrin dye bearing a different number of pyridyl groups**" Dimitra Daphnomili, Giorgos Landrou, Surya Prakash

- Singh, Anup Thomas, Kada Yesudas, Bhanuprakash K., G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos. *RSC Advances* **2012**, 2, 12899.
- Δημοσίευση με τίτλο: "**Photoinduced Charge Transfer in Porphyrin – Cobaloxime and Corrole–Cobaloxime Hybrids**" Katrin Peuntinger, Theodore Lazarides, Dimitra Dafnomili, Georgios Charalambidis, Georgios Landrou, Axel Kahnt, Randy Pat Sabatini, David W. McCamant, Daniel T. Gryko, Athanassios G. Coutsolelos, and Dirk M. Guldi. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 1647.
 - Δημοσίευση με τίτλο: "**Photochemical hydrogen evolution using Sn-porphyrin as photosensitizer and a series of Cobaloximes as catalysts**" Georgios Landrou, Athanassios A. Panagiotopoulos, Kalliopi Ladomenou, Athanassios G. Coutsolelos. (accepted in Journal of Porphyrins and Phthalocyanines)
 - Poster: "**Supramolecular assembly of porphyrin and corrole chromophores with a cobaloxime catalyst. Photophysics and H₂ evolution**" Dimitra Daphnomili, Georgios Charalambidis, Theodore Lazarides, Georgios Landrou, Agnieszka Nowak-Król, Daniel T. Gryko, Susanne Kuhri, Dirk M. Guldi, Athanassios G. Coutsolelos.

ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας με θέμα: «**Σύνθεση υβριδικού συμπλόκου πορφυρίνης - κοβαλτίου σε καταλυτική παραγωγή H₂**», Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Αθανάσιου Κουτσολέλου.
- Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης με θέμα «**Υδατοδιαλυτά πορφυρινικά σύμπλοκα για BHJ, DSSC και παραγωγή H₂**», Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Αθανάσιου Κουτσολέλου.
- Εργαστηριακός βοηθός στο προπτυχιακό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (δύο εξάμηνα).
- Εκπόνηση έργου: «**Σύνθεση και μελέτη νέων βιο-εμπνεόμενων χρωστικών για την μετατροπή της ηλιακής σε ηλεκτρική ενέργεια**» με κωδικό Κ.Α. 3805 το οποίο χρηματοδοτήθηκε από την ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΡΕΥΝΩΝ (4 μήνες).

ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ

- Υποτροφία Ιδρύματος Σταματίου (2007-2012)

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ

- Αθανάσιος Κουτσολέλος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
E-mail: acoutsol@uoc.gr

Προσωπική Ιστοσελίδα: <http://www.chemistry.uoc.gr/coutsolelos/>
Διεύθυνση: Bioinorganic Chemistry Lab, Voutes Campus Heraklion, Crete,
T.K. 710 03, T.Θ. 2208
Τηλέφωνο: 2810545001 (Φαξ), 2810545045 (Εργασίας)

- Αθανάσιος Ταβουκτσόγλου, Καθηγητής Μαθηματικών & Χημείας του πανεπιστημίου της Κονκόρντια, Έντμοντον
E-mail: tom.tavouktsoglou@concordia.ab.ca
Προσωπική Ιστοσελίδα: tomtavou.concordia.ab.ca/
Διεύθυνση: 7128 Ada Blvd. Edmonton, AB. T5B 4E4 Canada
Τηλέφωνο: +1 780.479.9360

Curriculum Vitae

Landrou Georgios

Personal Details

- **Date of birth: May 27, 1988**
- **Place of Birth : Rhodes - Greece**
- **Address : N. Kazantzaki 12 - Heraklion 71202**
- **Nationality : Greek**
- **Phone : +30 6945525757**
- **E-mail : giorgosland@hotmail.com**

Studies

- Undergraduate student at the Department of Chemistry, University of Crete (March 2013).
- Post Graduate student at the Department of Chemistry, University of Crete. (2013-2015).

Papers in refereed Journals

- **"Photophysical, electrochemical and photovoltaic properties of a series of porphyrin dye bearing a different number of pyridyl groups"** Dimitra Daphnomili, Giorgos Landrou, Surya Prakash Singh, Anup Thomas, Kada Yesudas, Bhanuprakash K., G. D. Sharma, A. G. Coutsolelos. *RSC Advances* **2012**, 2, 12899.
- **"Photoinduced Charge Transfer in Porphyrin – Cobaloxime and Corrole–Cobaloxime Hybrids"** Katrin Peuntinger, Theodore Lazarides, Dimitra Dafnomili, Georgios Charalambidis, Georgios Landrou, Axel Kahnt, Randy Pat Sabatini, David W. McCamant, Daniel T. Gryko, Athanassios G. Coutsolelos, and Dirk M. Guldi. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 1647.
- **"Photochemical hydrogen evolution using Sn-porphyrin as photosensitizer and a series of Cobaloximes as catalysts"** Georgios Landrou, Athanassios A. Panagiotopoulos, Kalliopi Ladomenou, Athanassios G. Coutsolelos. (accepted in Journal of Porphyrins and Phthalocyanines)

- Poster: "**Supramolecular assembly of porphyrin and corrole chromophores with a cobaloxime catalyst. Photophysics and H₂ evolution**" Dimitra Daphnomili, Georgios Charalambidis, Theodore Lazarides, Georgios Landrou, Agnieszka Nowak-Król, Daniel T. Gryko, Susanne Kuhri, Dirk M. Guldi, Athanassios G. Coutsolelos.

Professional experience

- Completion of a diploma thesis entitled "**Synthesis of hybrid complexes porphyrin - cobalt for catalytic H₂ production**", University of Crete, Department of Chemistry, Laboratory of Bioinorganic Chemistry.
- M.Sc. in Inorganic Chemistry: "**Water soluble porphyrins for BHJ, DSSC and H₂ evolution**" University of Crete, Department of Chemistry, Laboratory of Bioinorganic Chemistry, Supervisor: Athanassios G. Coutsolelos.
- Lab. Assistant in Inorganic undergraduate laboratory, University of Crete, Department of Chemistry for two semesters.
- Development project: "**Synthesis and study of new bio-inspired dyes for the conversion of solar energy into electricity**" with code KA 3805 which was funded by the Greek Research Committee (4 months).
- Member of the Association of Greek Chemists.

Honors

- Stamatiou Foundation Fellowship (2007-2012).

Communication Skills

- Fluency in English language, Diploma: Certificate of Proficiency in English, University of Michigan.
- Good knowledge of German language, Diploma: Goethe-Zertifikat B1.

Technical Skills

- Excellent knowledge of computers in Windows environment, Diploma: ECDL Core (Certified, European Computer Driving License syllabus Version:4.0)
- Technical knowledge: NMR, UV-Vis, GC, MALDI tof MS.

Referees:

- Athanassios G. Coutsolelos, Professor of Bioinorganic Chemistry, University of Crete

E-mail: acoutsol@uoc.gr

Website: <http://www.chemistry.uoc.gr/coutsolelos/>

Address: Bioinorganic Chemistry Lab, Voutes Campus Heraklion, Crete,
710 03

Phone: 2810545045(office), Fax: 2810545001

- Athanasios Tavouktsoglou, Professor of Mathematics & Chemistry
Concordia University of Edmonton
E-mail: tom.tavouktsoglou@concordia.ab.ca
Website: tomtavou.concordia.ab.ca/
Address: 7128 Ada Blvd. Edmonton, AB. T5B 4E4 Canada
Phone: +1 780.479.9360

Περίληψη

Η εύρεση νέων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, ικανές να προσφέρουν μελλοντικά σημαντικές ποσότητες «καθαρής» ενέργειας, είναι μια από τις μεγαλύτερες αλλά και τις πιο σημαντικές προκλήσεις της κοινωνίας καθώς καθίσταται μείζονος σημασίας για την βιωσιμότητα του πλανήτη. Συνεπώς, η ανάπτυξη νέων κατάλληλα σχεδιασμένων υλικών με σκοπό τη μετατροπή και την αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας είναι μία πολλά υποσχόμενη λύση. Μιμούμενοι τη λειτουργία της φωτοσύνθεσης, η χρήση της ηλιακής ενέργειας μπορεί να εφαρμοστεί σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες αλλά και στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Προς την κατεύθυνση αυτή η χρήση περιβαλλοντικά φιλικών υδατοδιαλυτών μοριακών μοντέλων της φυσικής χλωροφύλλης, της κύριας φωτοδευσμυτικής ουσίας της φωτοσύνθεσης, αποτελεί μία πρόκληση τόσο για τις εφαρμογές τους στις οργανικές ηλιακές κυψελίδες όσο και για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό υδατοδιαλυτών πορφυρινικών συμπλόκων. Στόχος είναι να χρησιμοποιηθούν ως χρωμοφόρες ενώσεις σε οργανικές ηλιακές κυψελίδες και πιο συγκεκριμένα να μελετηθεί κατά πόσο επηρεάζουν την απόδοσή τους όταν ενσωματωθούν στην κάθοδο ηλιακών κελιών bulk heterojunction. Επιπρόσθετα γίνεται η μελέτη ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος που βασίζεται σε μια μερικώς υδατοδιαλυτή πορφυρίνη του κασσιτέρου ως φωτοευαισθητοποιητή σε συνδυασμό με διάφορα σύμπλοκα κοβαλτίου ως καταλύτες, με σκοπό να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή H_2 .

Λέξεις κλειδιά: υδατοδιαλυτή πορφυρίνη, φωτοσύνθεση, ηλιακή ενέργεια, φωτοβολταϊκές κυψελίδες, κάθοδος, φωτοκαταλυτικό σύστημα, φωτοευαισθητοποιητής, καταλύτης, παραγωγή H_2

Abstract

The research of new renewable energy sources, which will offer calculable supplies of "pure" energy for the future, it is one of the biggest and the most important challenges of our society, as it becomes of major importance for the planet. Therefore, the development of new suitable materials designed in order to transform and storage of solar energy is important and necessary. Emulating the operation of photosynthesis, solar energy can be applied to solar cells and photocatalytic H₂ production. Towards this, the use of environmentally friendly water-soluble molecular models of natural chlorophyll, is a challenge both for applications in organic solar cells and the study of their photocatalytic action.

The present thesis deals with the synthesis and characterization of water-soluble porphyrin complexes. The aim of this study is to use those porphyrin complexes as dyes in organic solar cells. Specifically, examines the change of the efficiency as porphyrin complexes are incorporated in the cathode solar cell bulk heterojunction. Additionally, it contains a study of a photocatalytic system, a partially water-soluble tin porphyrin as a photosensitizer and various cobalt catalysts. The goal once again is to define the most appropriate conditions for the production of H₂.

Keywords: water-soluble porphyrin, photosynthesis, solar energy, photovoltaic cells, cathode, photocatalytic systems, photosensitizer, catalyst, H₂ production

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	1-39
1.1 Χαρακτηριστικά Πορφυρινών	1-8
1.2 Εφαρμογές των πορφυρινών	9
1.3 Σύνθεση Πορφυρινών	9-12
1.4 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	12
1.5 Φωτοβολταϊκά συστήματα.....	12-29
i. Εμπορικά φωτοβολταϊκά συστήματα.....	12-20
ii. Κυψέλες Οργανικών Φωτοβολταϊκών	20-29
1.6 Το H ₂ ως καύσιμο.....	29-39
Κεφάλαιο 2: Σκοπός της Εργασίας.....	40
Κεφάλαιο 3: Ανεστραμμένες συσκευές με TiO₂/Πορφυρίνες ως στοιβάδες για την εξαγωγή ηλεκτρονίων.....	42-51
i. Διαδικασία κατασκευής ανεστραμμένης φωτοβολταϊκής κυψελίδας.....	43
ii. Μέθοδος ανάπτυξης λεπτών υμενίων οργανικών ημιαγωγών.....	43-50
iii. Συμπεράσματα.....	51
Κεφάλαιο 4: Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂.....	52-62
i. Πειραματικό μέρος.....	53-54
ii. Φωτοκαταλυτική παραγωγή H ₂ χρησιμοποιώντας την trans- Dihydroxo[5,10,15,20-tetrakis(4-pyridyl)por-phyrinato]tin(IV)....	54-61
iii. Φωτοκαταλυτική παραγωγή H ₂ χρησιμοποιώντας άλλα πορφυρινικά συστήματα.....	61-62
Κεφάλαιο 5: Συνθετικές Προσεγγίσεις.....	63-64

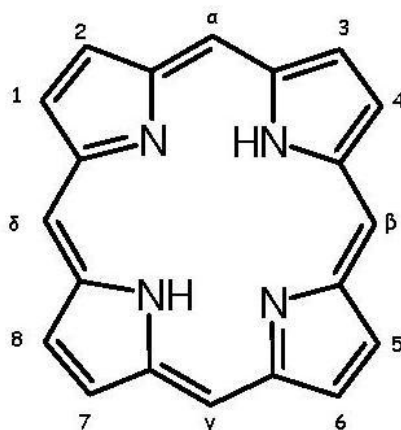
Κεφάλαιο 6: Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....	65-75
i. Φασματοσκοπία Απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-Vis).....	65-71
ii. Φασματομετρία Μάζας.....	72-73
iii. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	73-75
Κεφάλαιο 7: Πειραματικό Μέρος.....	76-89
7.1 Σύνθεση της τετραπυρίδילו πορφυρίνης 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl) porphyrin (H ₂ TPyP).....	76-77
7.2 Σύνθεση της Cobalt-TPyP.....	78-79
7.3 Σύνθεση της Magnesium-TPyP.....	80-81
7.4 Σύνθεση της Nickel-TPyP.....	82-83
7.5 Σύνθεση της Tin-TPyP.....	84-87
7.6 Σύνθεση της Zinc-TPyP.....	88-89
Κεφάλαιο 8: Παράρτημα.....	90-106
Βιβλιογραφία.....	107-110

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Χαρακτηριστικά Πορφυρινών

Οι πορφυρίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις που είναι παράγωγα της πορφίνης και από τις οποίες προέρχονται οι φυσικές χρωστικές ύλες των ζώων και των φυτών. Τα σύμπλοκα τους με μέταλλα αποτελούν το μη πρωτεϊνικό τμήμα της αιμοσφαιρίνης και της χλωροφύλλης και διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε βιολογικές διαδικασίες (π.χ. αναπνοή). Εξαιτίας του έντονου χρώματός τους και του γεγονότος ότι απαντώνται στα κύτταρα κάθε είδους ζωής του πλανήτη μας, τους έχει αποδοθεί το προσωνύμιο "Το Χρώμα της Ζωής".

Ο πορφυρινικός δακτύλιος αποτελείται από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους, οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους μέσω τεσσάρων μεθινικών γεφυρών. Χαρακτηρίζεται από δύο είδη πρωτονίων, τα exo-υδρογόνα 1,2,...,8 και τα μεθινικά υδρογόνα α, β, γ, δ. Οι διάφορες πορφυρίνες που υπάρχουν, θεωρούνται παράγωγα της πορφίνης με αντικατάσταση των exo-υδρογόνων ή των μεθινικών. Οι πρώτες είναι γνωστές ως β-υποκατεστημένες πορφυρίνες ενώ οι δεύτερες ως α- ή meso-υποκατεστημένες πορφυρίνες (π.χ. H₂TPP) (σχήμα 1.1).



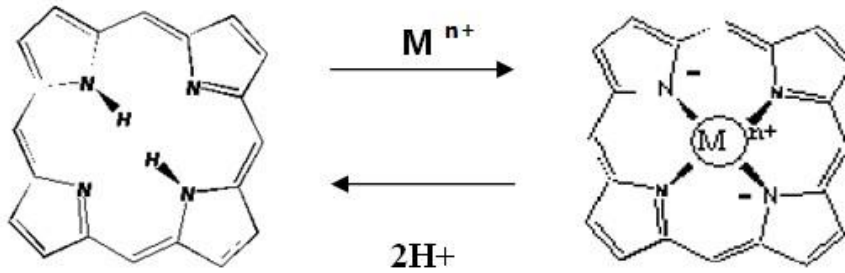
Σχήμα 1.1: Μη μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος
- θέσεις υποκατάστασης

Ο πορφυρινικός δακτύλιος αποτελείται από 22 π ηλεκτρόνια και είναι αρωματικός αφού υπακούει στον κανόνα του Hückel ($4n+2$), έχοντας 18 π απεντοπισμένα ηλεκτρόνια. Συνεπώς οι πορφυρίνες είναι μόρια με μεγάλη συζυγία και απορροφούν ισχυρά στο ορατό προσδίδοντας τους ένα έντονο πορφυρό χρώμα . Το εκτενές απεντοπισμένο σύστημα καθιστά την ένωση έγχρωμη, για αυτό ονομάστηκε έτσι, από το πορφυρό χρώμα. Οι κρυσταλλογραφικές μελέτες ακτίνων-X έχουν δείξει ότι η διαμόρφωση του πορφυρινικού δακτυλίου είναι επίπεδη στο χώρο. 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°.

Συνήθως οι πορφυρίνες συμμετέχουν σε ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις ή σε αντιδράσεις ριζών λόγω της αρωματικής φύσης του δακτυλίου. Οι meso θέσεις είναι περισσότερο δραστικές λόγω του ότι είναι ηλεκτρονικά πυκνότερες, αλλά σε περίπτωση που είναι κατειλημμένες συμμετέχουν οι β θέσεις.¹

Μεταλλοπορφυρίνες

Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι παράγωγα πορφυρινών στα οποία τα κεντρικά άτομα αζώτου συνδέονται με δεσμό συναρμογής με ιόντα μετάλλων. Η μετάλλωση γίνεται εύκολα με την αποχώρηση των δύο εσωτερικών όξινων πρωτονίων που είναι συνδεδεμένα στα δύο απ' τα τέσσερα άζωτα. Η αντίστροφη διαδικασία ονομάζεται απομετάλλωση. Πολλά είδη μετάλλων (Zn, Cu, Ni, Sn) μπορούν να εισαχθούν στην πορφυρινική κοιλότητα χρησιμοποιώντας διάφορα άλατα μετάλλων.² Η απομετάλλωση των πορφυρινών μπορεί να επιτευχθεί μέσω της κατεργασίας τους με οξέα. Διαφορετικά είδη και ισχύος οξέα απαιτούνται για την απομάκρυνση κάθε διαφορετικού είδους μετάλλου (σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2: Αντίδραση μετάλλωσης πορφυρινών

Συγκεκριμένα οι πορφυρίνες μπορούν να δεχτούν δύο ιόντα υδρογόνου, σχηματίζοντας διπρωτικά οξέα με φορτίο +2 ή να δώσουν δύο πρωτόνια δημιουργώντας ανιόντα με φορτίο -2.

Οι περισσότερες μεταλλοπορφυρίνες έχουν το μεταλλικό ιόν με αριθμό συναρμογής 4. Κάποιες έχουν δομή τετραγωνικής διπυραμίδας με αριθμό συναρμογής 5 ή παραμορφωμένου τετράεδρου με αριθμό συναρμογής 6.

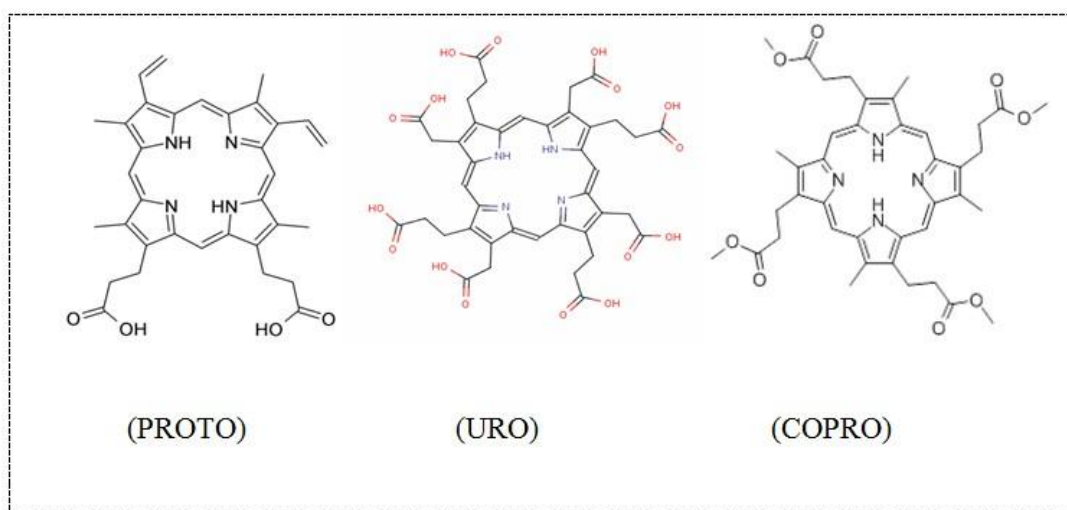
Πορφυρίνες στα βιολογικά συστήματα

Οι πορφυρίνες βρίσκονται σε αφθονία στη φύση, όπου συνήθως εμπλέκονται σε βιοχημικές διαδικασίες και δικαίως ο πορφυρινικός δακτύλιος καλείται ως ο πιο αγαπημένος μακροκυκλικός δακτύλιος της φύσης. Η χλωροφύλλη, για παράδειγμα, που βρίσκεται στα πράσινα φυτά, είναι μια χρωστική ουσία που βασίζεται στην πορφυρίνη. Οι πορφυρίνες είναι επίσης βασικό στοιχείο της αιμοσφαιρίνης, το μόριο που μεταφέρει το οξυγόνο στο αίμα και τη βιταμίνη B12.

Στον ανθρώπινο οργανισμό υπάρχουν τρεις μορφές της πορφυρίνης, η πρωτοπορφυρίνη (PROTO), η ουροπορφυρίνη (URO) και η κόπροπορφυρίνη (COPRO).

Η πρωτοπορφυρίνη είναι 4-προπιόνο-2-βίνιλο-4-μέθυλο ισομερή από το I μέχρι το IX. Βρίσκεται στις καταλάσες, στο κυτόχρωμα b, στην γλοβίνη και στις

υπεροξειδάσες. Η ούροπορφυρίνη είναι 4-προπιόνο-4-ακετόνο ισομερή I,II και III. Η κόπροπορφυρίνη είναι 4-προπιόνο-4-μέθυλο ισομερή I,II και III (σχήμα 1.3).

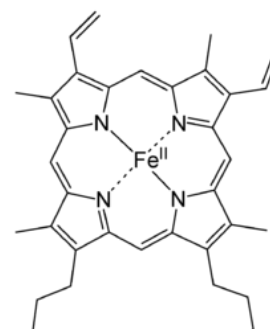


Σχήμα 1.3: Η πρωτοπορφυρίνη (PROTO), η ουροπορφυρίνη (URO) και η κόπροπορφυρίνη (COPRO).

Σιδηροπορφυρίνες

Οι πορφυρίνες στις οποίες στο μεταλλικό κέντρο βρίσκεται ιόν σιδήρου ονομάζονται σιδηροπορφυρίνες. Οι κυριότερες σιδηροπορφυρίνες στον άνθρωπο, είναι η αιμοσφαιρίνη και η μυοσφαιρίνη.

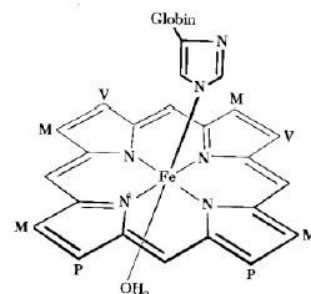
Η αιμοσφαιρίνη αποτελεί πρωτεϊνική (λευκωματούχο) ένωση του αίματος. Σχηματίζεται από δύο ζεύγη διαφορετικών πρωτεϊνικών αλυσίδων και τέσσερις προσθετικές ομάδες, οι οποίες ονομάζονται αίμη (σχήμα 1.4). Καθοριστικό ρόλο παίζει η παρουσία σιδήρου σε αυτές τις προσθετικές ομάδες, ο οποίος έχει υψηλότερη τάση σύνδεσης με το οξυγόνο και χαμηλότερη με το διοξείδιο του άνθρακα. Σύμφωνα με αυτό, γίνεται σύνδεση του οξυγόνου με την αιμοσφαιρίνη στους πνεύμονες, όπου εμφανίζεται και μεγάλη συγκέντρωση



Σχήμα 1.4: Αίμη

οξυγόνου, οπότε και δημιουργείται η οξυαιμοσφαιρίνη. Έτσι, είναι δυνατή η μεταφορά οξυγόνου στα τριχοειδή αγγεία, εκμεταλλευόμενη την ιδιότητα της οξυαιμοσφαιρίνης να αποβάλλει εύκολα οξυγόνο. Το αίμα που έχει κορεστεί από οξυγόνο και έχει μεγάλη ποσότητα οξυαιμοσφαιρίνης λέγεται αρτηριακό αίμα. Αυτό καθώς φτάνει στα λεπτά τριχοειδή αγγεία διασπάται σε αιμοσφαιρίνη και οξυγόνο και έτσι γίνεται η μεταφορά του οξυγόνου στους ιστούς. Αντίστροφα, η απόθεση του διοξειδίου του άνθρακα στις πνευμονικές κυψελίδες γίνεται μέσω της απόθεσης του διοξειδίου του άνθρακα που αποβάλλεται από αυτούς, στην αιμοσφαιρίνη. Η αιμοσφαιρίνη αυτή ονομάζεται ανθρακοαιμοσφαιρίνη και το αίμα που την περιέχει έχει πιο σκοτεινό χρώμα από το αρτηριακό και ονομάζεται φλεβικό. Η ανθρακοαιμοσφαιρίνη διασπάται στους πνεύμονες και αποβάλλεται το διοξείδιο του άνθρακα. Σύμφωνα με την περιγραφή αυτού του κύκλου φαίνεται ότι η λειτουργία της αιμοσφαιρίνης αφορά στη μεταφορά οξυγόνου στους ιστούς και την απαγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από αυτούς καθώς και ότι η αιμοσφαιρίνη υπάρχει μόνο στα ερυθρά αιμοσφαίρια και είναι αυτή ουσιαστικά που δίνει στο αίμα το χαρακτηριστικό του χρώμα, για τον άνθρωπο, τα σπονδυλωτά και κάποια ασπόνδυλα ζώα.

Η μυοσφαιρίνη είναι μια σχετικά μικρή πρωτεΐνη. Η ανθρώπινη μορφή της αποτελείται από 153 αμινοξέα κι έχει μοριακή μάζα 17kDa. Βρίσκεται στους μύες και χρησιμεύει στην παραλαβή οξυγόνου από το αίμα, στην αποθήκευση του και στη μετακίνηση του μέσα στα μυϊκά κύτταρα. Αυτό βοηθάει το μυ να αντιμετωπίζει ξαφνικές αυξήσεις στη ζήτηση οξυγόνου κατά την άσκηση. Ένας ανθρώπινος σκελετικός μυς περιέχει περίπου 18g μυοσφαιρίνης ανά χιλιόγραμμα (σχήμα 1.5).

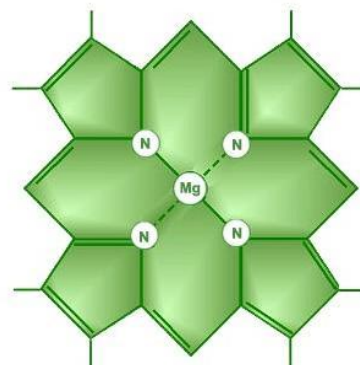


Σχήμα 1.5: Μυοσφαιρίνη

Χλωροφύλλη

Με τον όρο χλωροφύλλη εννοούμε την πράσινη χρωστική ουσία των φυτών. Αποτελείται από άνθρακα, οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο, τοποθετημένα γύρω από

ένα άτομο μαγνησίου. Βρίσκεται μέσα σε ειδικά οργανίδια των φυτικών κυττάρων, τους χλωροπλάστες, που είναι πολυάριθμα στα πράσινα μέρη των φυτών (σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6: Χλωροφύλλη

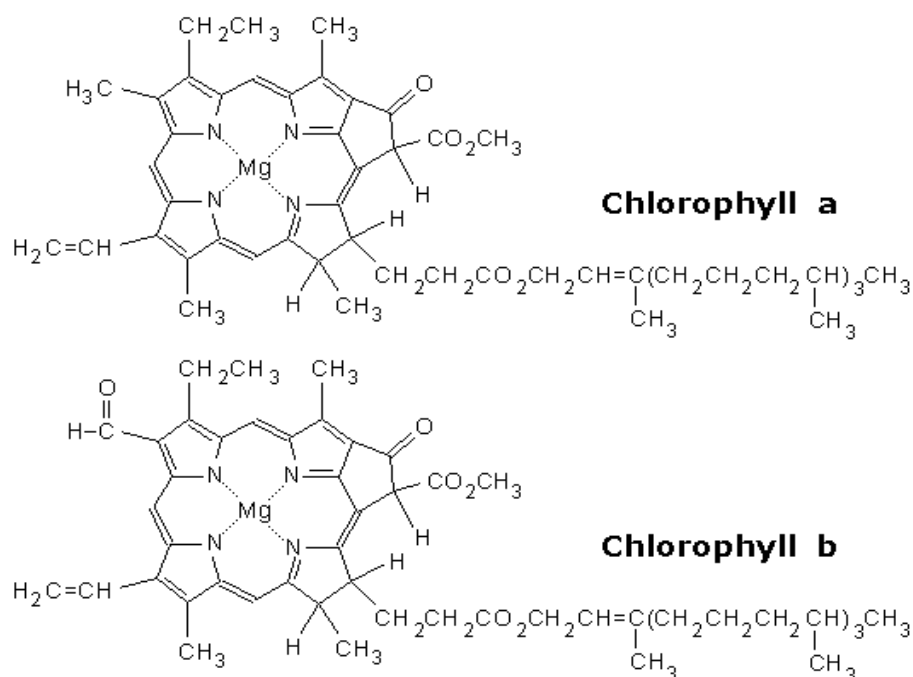
Από τη χλωροφύλλη και ορισμένες άλλες παρόμοιες ουσίες εξαρτάται η επιβίωση των έμβιων όντων του πλανήτη μας. Οι οργανισμοί διακρίνονται σε δυο κατηγορίες: τους ετερότροφους (ζώα) και τους αυτότροφους (τα περισσότερα φυτά). Οι ετερότροφοι για να ζήσουν χρειάζονται ενέργεια την οποία παράγουν με τη διάσπαση πολύπλοκων ανθρακούχων ουσιών, όπως τα σάκχαρα, οι πρωτεΐνες κ.ά. Το ίδιο κάνουν και οι αυτότροφοι οργανισμοί, με τη διαφορά ότι μπορούν να συνθέτουν οι ίδιοι τις ανθρακούχες ενώσεις που χρειάζονται, από πολύ απλές ανόργανες ουσίες, όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Η ικανότητά τους αυτή βασίζεται στην παρουσία της χλωροφύλλης και στην ιδιότητά της να δεσμεύει την ηλιακή ενέργεια και να τη μετατρέπει σε χημική. Έτσι τα χλωροφυλλούχα φυτά μπορούν να σχηματίσουν σάκχαρα με έξι άτομα άνθρακα, όπως η γλυκόζη, με τη δέσμευση της ενέργειας των ηλιακών ακτίνων. Με τον τρόπο αυτό ο ήλιος γίνεται κυριολεκτικά ο ρυθμιστής της ζωής πάνω στη γη. Κάθε μορφή και κάθε εκδήλωση των οργανισμών είναι αδιανόητη χωρίς την επίδρασή του, και φυσικά χωρίς την παρουσία της χλωροφύλλης.

Από χημική άποψη η χλωροφύλλη ανήκει στις τετραπυρρολικές ενώσεις. Διακρίνουμε τέσσερις μορφές χλωροφύλλης, χλωροφύλλη α (κυανοπράσινη), χλωροφύλλη β (κιτρινοπράσινη), χλωροφύλλη γ και χλωροφύλλη δ. Τυπικά, οι χλωροφύλλες α και β παρατηρούνται στα ανώτερα φυτά. Οι χλωροφύλλες γ και δ απαντώνται επιπρόσθετα, στις άλγες. Μια συγγενής χρωστική ουσία είναι η βακτηριοχλωροφύλλη, που απαντάται στα φωτοσυνθετικά βακτήρια, π.χ. στα κυανοβακτήρια. Είδη χλωροφυλλών συναντώνται και στα φωτοσυνθετικά βακτήρια. Η διάσπαση του μορίου των χλωροφυλλών παράγει φαιοφυκίνες και φαιοκαρβίδια.

Τα διαλύματα της χλωροφύλλης φθορίζουν και δίνουν χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης. Ο φθορισμός οφείλεται στην ικανότητά της να μετατρέπει τις ακτίνες μικρού μήκους κύματος (κυανές και ιώδεις) σε ακτίνες μεγαλύτερου μήκους κύματος (ερυθρές), που δε μετατρέπονται σε χημική ενέργεια, αλλά ανακλώνται. Επίσης τα

διαλύματά της απορροφούν το κυανό και ερυθρό χρώμα του φάσματος του φωτός, ενώ αφήνουν το πράσινο να περάσει, πράγμα που εξηγεί το πράσινο χρώμα της.

Η σύνθεση της χλωροφύλλης γίνεται μόνο στο φως και απαιτεί ορισμένες προϋποθέσεις. Για παράδειγμα χρειάζεται σίδηρος που λειτουργεί ως καταλύτης, αν και δε συμμετέχει στο μόριό της, όπως επίσης μαγγάνιο, θείο και φωσφόρος. Τέλος, ο ρυθμός σύνθεσης εξαρτάται από το είδος του φωτός (διάχυτο ή έντονο), την παρουσία οξυγόνου, τη θερμοκρασία και το μήκος κύματος των ακτίνων που επιδρούν.



Σχήμα 1.7: Χλωροφύλλη α και β

Κυτόχρωμα

Κυτοχρώματα είναι μεμβρανο-συνδεόμενες πρωτεΐνες που περιέχουν τη σιδηρούχο ένωση της αίμης και χρησιμεύουν στη μεταφορά ηλεκτρονίων ή πρωτονίων. 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.

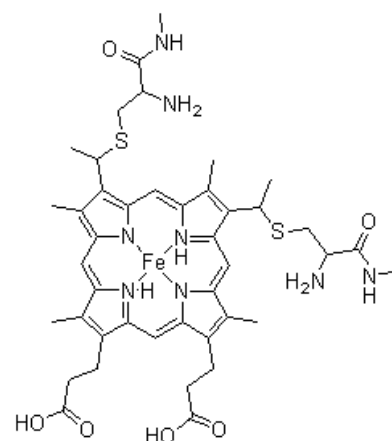
Στα μιτοχόνδρια συμβάλλουν στην παραγωγή ενέργειας από μια ροή ηλεκτρονίων (οξειδωτική φωσφορυλίωση).

Τα κύρια χαρακτηριστικά των κυτοχρωμάτων:

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

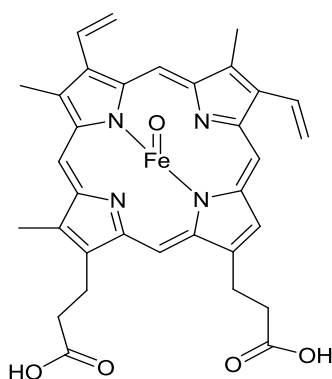
Δύο παραδείγματα κυτοχρωμάτων είναι το κυτόχρωμα *c* και το κυτόχρωμα P-450.

Στο κυτόχρωμα *c* (σχήμα 1.7) οι υποκαταστάτες της ομάδας της πορφυρίνης έχουν σχέση με την δομή της πρωτεΐνης. Αυτό περιέχει μια ομάδα αίμης συναρμοσμένη ομοιοπολικά με την πρωτεΐνη μέσω θειοαιθερικής γέφυρας και το κυστεϊνικό μέρος της πρωτεΐνης συντονίζεται κατά μήκος των βινυλικών διπλών δεσμών.



Σχήμα 1.7: Κυτόχρωμα *c*

Το κυτόχρωμα P-450 (σχήμα 1.8), συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικά συστήματα, στον κύκλο του αζώτου και σε ενζυμικές αντιδράσεις που συνδέονται με την φωτοσύνθεση. Επίσης είναι ένα ένζυμο που καταλύει την προσθήκη μοριακού οξυγόνου στο υπόστρωμα με ενεργοποίηση του. Τέλος, το κυτόχρωμα P-450, συναντάται σε φυτά, ζώα, βακτήρια και συμμετέχει σε αρκετές αντιδράσεις μεταβολισμού.



Σχήμα 1.8: Κυτόχρωμα P-450

1.2 Εφαρμογές των Πορφυρινών

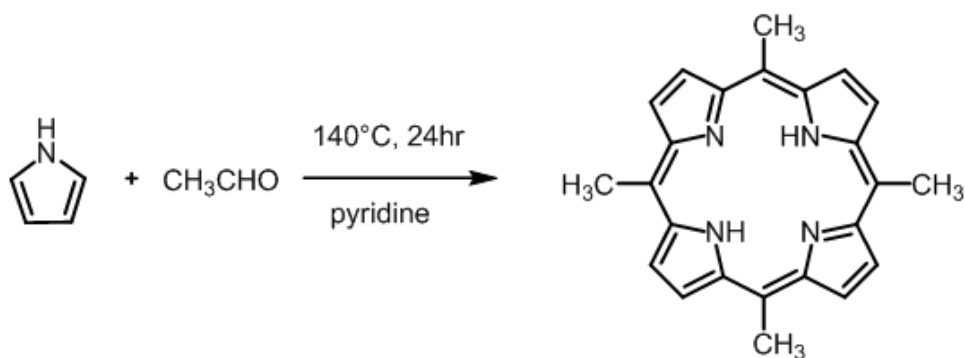
Εκτός από της ζωτικής σημασίας ρόλους των πορφυρινών στα βιολογικά συστήματα, πολλές πορφυρίνες βρίσκουν εφαρμογές εκτός φυσικών συστημάτων. Μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές είναι σε μοριακούς αισθητήρες, μοριακή αναγνώριση, στην φωτοδυναμική θεραπεία (PDT)³, σε καταστροφή ιών, αποθήκευση πληροφοριών και σε μη γραμμική οπτική.⁴

Οι πορφυρίνες και οι μεταλλοπορφυρίνες είναι ιδανικές για την μελέτη συστημάτων συγκομιδής φωτός (light harvesting)⁵, μεταφορά ηλεκτρονίων και κατάλυση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.⁶ Συστήματα βασισμένα σε πορφυρίνες και μοριακά καλώδια έχουν τύχει μεγάλου ενδιαφέροντος. Είναι πολύ σημαντικό να μπορέσουμε να αναγνωρίσουμε πως τα μόρια επικοινωνούν μέσα σε αυτά τα σύνολα μεταξύ τους. Μέχρι τώρα παράγοντες όπως απόσταση, διευθέτηση και γεωμετρία αναγνωρίζονται ως οι καταλυτικοί όροι για τον έλεγχο αυτής της ενδότερης επικοινωνίας.

1.3 Σύνθεση Πορφυρινών

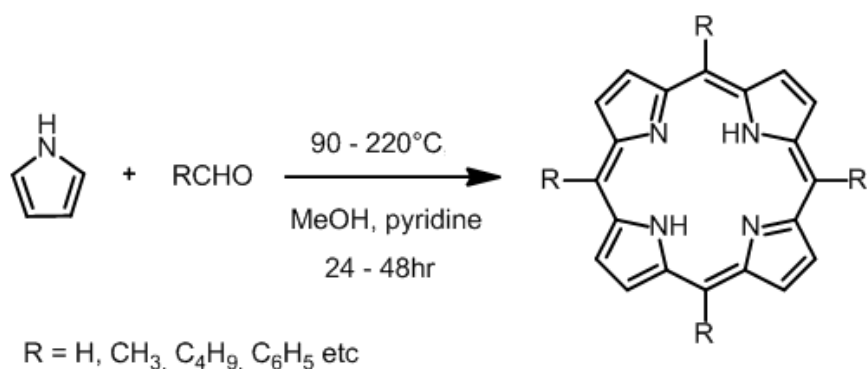
Η σύνθεση των πορφυρινών έχει εξελιχθεί δραματικά τα τελευταία χρόνια.⁷ Σήμερα μπορούμε να συνθέσουμε οποιαδήποτε πορφυρίνη από γνωστές μεθοδολογίες, μερικές από τις οποίες είναι ο τετραμερισμός πυρρολίων, η συμπύκνωση (3+1) και η συμπύκνωση (2+2).⁸

Ο Rothmund,⁹ το 1935 συνέθεσε πορφυρίνη από ανάμειξη αλδεΐδης και πυρρολίου σε πυριδίνη (σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.9: Σύνθεση πορφυρίνης κατά τον Rothemund

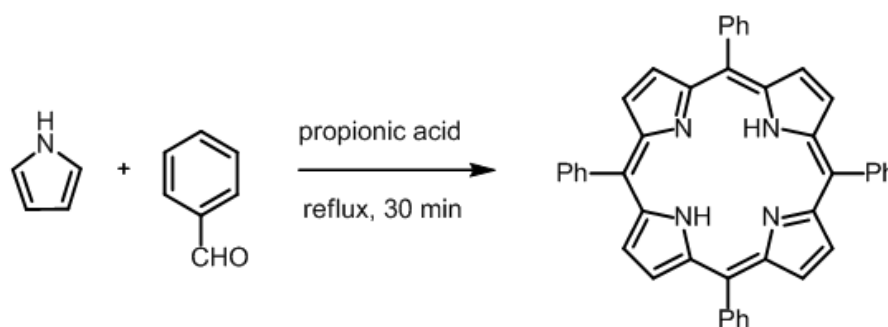
Το 1941 οι Ball, Dorough και Calvi¹⁰ συνέθεσαν την τετραφαίνυλοπορφυρίνη (TPP), με ανάμειξη πυρρολίου, βενζαλδεύδης και πυριδίνης σε μεθανόλη, υπό ατμοσφαιρική πίεση για μερικές μέρες με απόδοση περίπου 10% (σχήμα 1.10).



Σχήμα 1.10: Σύνθεση της τετρα-αρυλοπορφυρίνης

Το 1964 οι Adler και Longo¹¹, για την σύνθεση της τετρα-αρυλοπορφυρίνης πρότειναν την ανάμειξη βενζαλδεύδης και πυρρολίου σε προπιονικό οξύ για 30 λεπτά, σε αερόβιες συνθήκες λαμβάνοντας ικανοποιητική απόδοση, 30-40%. Στην πορεία, οι ερευνητές εφάρμοσαν την μέθοδο του Alder με διάφορες πορφυρίνες και μελέτησαν τους τρόπους με τους οποίους μπορεί να γίνει η αντίδραση με το πυρρόλιο και την πυριδίνη. Με αυτό τον τρόπο συγκέντρωσαν πληροφορίες για τις χημικές

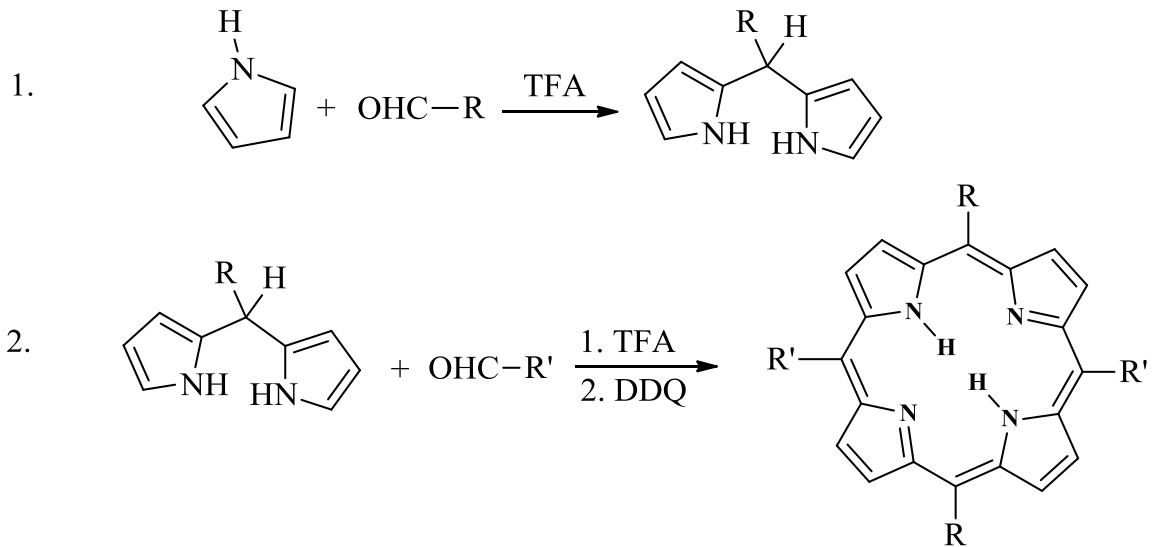
ιδιότητες τόσο των υποκατεστημένων όσο και των μη υποκατεστημένων πορφυρινών (σχήμα 1.11).



Σχήμα 1.11: Σύνθεση πορφυρίνης κατά Adler και Longo

Το 1979 η ομάδα του Lindsey¹² ανέπτυξε μια μέθοδο η οποία έχει μεγαλύτερες αποδόσεις χάρη στην χρήση ενός οξέος κατά Lewis (Trifluoroacetic Acid, TFA ή Boron trifluoride diethyletherate, $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) σαν καταλύτη. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για πολλές αλδεύδες που είναι ασταθείς σε συνθήκες Adler Longo.¹³ Επιπρόσθετα είναι δυνατόν να συντεθούν συμμετρικά υποκατεστημένες πορφυρίνες μέσω μίξης αλδευδών.

Τα τελευταία χρόνια η επικρατέστερη μέθοδος σύνθεσης μέσο-υποκατεστημένων πορφυρινών είναι αυτή που προτάθηκε από τον Lindsey. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει δύο στάδια: το πρώτο στάδιο, αποτελείται από την σύνθεση του διπυρρομεθανίου από πυρρόλιο και μια αλδεύδη, ενώ το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει μια αντίδραση τύπου MacDonald (σχήμα 1.12).



Σχήμα 1.12: Σύνθεση Διπυρρομεθανίου(1), αντίδραση τύπου MacDonald 2+2 συμπύκνωσης(2)

1.4 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Πηγές ενέργειας όπως ο ήλιος, η γεωθερμία ή ο άνεμος παρόλο που μας δίνουν μικρότερα ποσά ενέργειας απ' αυτά που είναι δυνατό να πάρουμε στο ίδιο χρονικό διάστημα από την καύση των γαιανθράκων ή του πετρελαίου, είναι πηγές που δεν εξαντλούνται, αφού ανανεώνονται διαρκώς. Αυτές οι πηγές ενέργειας ονομάζονται ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ). Στην εποχή μας διαπιστώνουμε ότι, καθώς αυξάνονται οι ενεργειακές ανάγκες του ανθρώπου, τα αποθέματα των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας καταναλώνονται όλο και πιο γρήγορα, με αποτέλεσμα πολλές από αυτές να φτάνουν στα όρια εξάντλησής τους. Είναι λοιπόν σαφής ο λόγος για τον οποίο θα πρέπει να υπάρξει στροφή προς τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, σε σύγκριση με τις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εκτός του ότι είναι ανεξάντλητες, έχουν επιπλέον ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα: δε ρυπαίνουν το περιβάλλον όπως δυστυχώς γίνεται με την καύση των γαιανθράκων και του πετρελαίου ή όπως συμβαίνει με την ατομική ενέργεια.

1.5 Φωτοβολταϊκά συστήματα

Εμπορικά φωτοβολταϊκά συστήματα

Μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι τα φωτοβολταϊκά συστήματα, τα οποία μάλιστα εμφανίζουν τεράστιο ενδιαφέρον στην Ελλάδα. Εκμεταλλευόμενο το φωτοβολταϊκό φαινόμενο το οποίο ανακαλύφθηκε από τον Γάλλο φυσικό Αλεξάντερ Μπεκερέλ το 1839, ένα φωτοβολταϊκό σύστημα παράγει ηλεκτρική ενέργεια από την ηλιακή ενέργεια. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και η λειτουργία του φωτοβολταϊκού συστήματος στηρίζεται στις βασικές ιδιότητες των ημιαγωγών υλικών σε ατομικό επίπεδο.

Όταν το φως προσπίπτει σε μια επιφάνεια είτε ανακλάται, είτε την διαπερνά είτε απορροφάται από το υλικό της επιφάνειας. Η απορρόφηση του φωτός ουσιαστικά σημαίνει την μετατροπή του σε μια άλλη μορφή ενέργειας (σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας) η οποία συνήθως είναι η θερμότητα.

Παρόλα αυτά όμως υπάρχουν κάποια υλικά τα οποία έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτά τα υλικά είναι οι ημιαγωγοί και σε αυτά οφείλεται επίσης η τεράστια τεχνολογική πρόοδος που έχει συμβάλλει στον τομέα της ηλεκτρονικής και συνεπακόλουθα στον ευρύτερο χώρο της πληροφορικής και των τηλεπικοινωνιών.

Γενικότερα τα υλικά στην φύση σε σχέση με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους εμπίπτουν σε τρεις κατηγορίες, τους αγωγούς του ηλεκτρισμού, τους μονωτές και τους ημιαγωγούς. Ένας ημιαγωγός έχει την ιδιότητα να μπορεί να ελεγχθεί η ηλεκτρική του αγωγιμότητα είτε μόνιμα είτε δυναμικά.

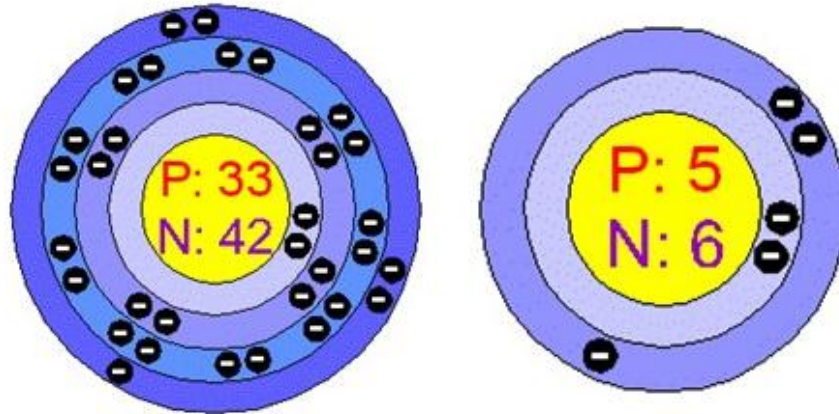
Χαρακτηριστικά Ημιαγωγών

Το χαρακτηριστικό στοιχείο ενός ημιαγωγού που το διαφοροποιεί από τα υπόλοιπα υλικά είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων ενός ατόμου που βρίσκεται στην εξωτερική του στοιβάδα. Ο πιο γνωστός ημιαγωγός είναι το πυρίτιο (Si) που έχει 4 ηλεκτρόνια στο φλοιό σθένους του.

Στο πυρίτιο στην κρυσταλλική στερεά κατάσταση, τα άτομα διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε να συνεισφέρουν ηλεκτρόνια με όλα τα γειτονικά τους άτομα και τελικά με αυτόν τον τρόπο να αποκτούν μια συμπληρωμένη εξωτερική στοιβάδα και κρυσταλλική δομή. Επομένως, το πυρίτιο στην κρυσταλλική στερεά κατάσταση, δεν έχει τάση να προσλάβει ή να αποβάλλει ηλεκτρόνια, γεγονός που ουσιαστικά του δίνει ηλεκτρικά χαρακτηριστικά πολύ κοντά σε αυτά ενός μονωτή αφού δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια για την δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος στο εσωτερικό του.

Το πυρίτιο μπορεί να αποκτήσει ιδιότητες ημιαγωγού με τεχνητό 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). Για να φτιαχτεί ένας ημιαγωγός τύπου n ή αλλιώς ένας αρνητικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου, θα πρέπει να γίνει πρόσμειξη ενός υλικού με 5e στην εξωτερική του στοιβάδα όπως για παράδειγμα το Αρσένικο (As).

Αντίστοιχα για να δημιουργήσουμε έναν ημιαγωγό τύπου p ή αλλιώς ένα θετικά φορτισμένο κρύσταλλο πυριτίου, χρειάζεται να γίνει πρόσμειξη στον κρύσταλλο κάποιου υλικού όπως το βόριο (B) που έχει 3e στην εξωτερική του στοιβάδα (σχήμα 1.13).

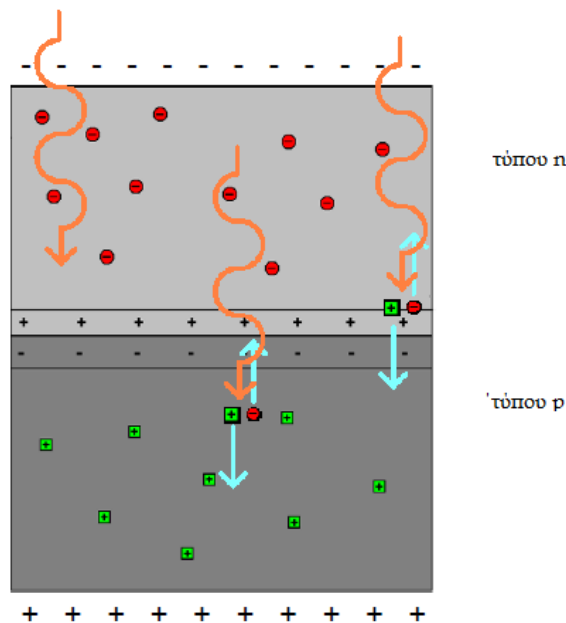


Σχήμα 1.13: Ημιαγωγοί τύπου n και p.

Επαφή Ηλεκτρικού πεδίου

Εάν φέρουμε σε επαφή δύο κομμάτια πυριτίου τύπου n και τύπου p το ένα απέναντι από το άλλο δημιουργείται μια δίοδος ή αλλιώς ένα ηλεκτρικό πεδίο στην επαφή των δύο υλικών το οποίο επιτρέπει την κίνηση ηλεκτρονίων προς μια κατεύθυνση μόνο (σχήμα 1.14).

Τα επιπλέον ηλεκτρόνια του ημιαγωγού τύπου n έλκονται από τις «οπές» του ημιαγωγού τύπου p. Ένα τέτοιο ζεύγος δύο υλικών είναι το δομικό στοιχείο του φωτοβολταϊκού κελιού και η βάση της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

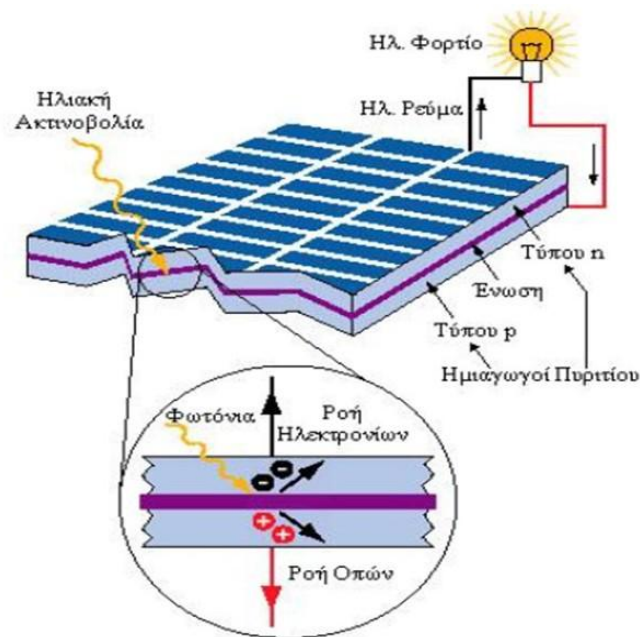


Σχήμα 1.14: Αναπαράσταση της κατεύθυνσης των ηλεκτρονίων ανάμεσα σε δυο υλικά

Όταν ένα τέτοιο ζεύγος υλικών απορροφά φωτόνια, κάποια ηλεκτρόνια διεγείρονται σε υψηλότερη ενέργεια και περνούν στη ζώνη αγωγιμότητας. Όσο διαρκεί η ακτινοβολία, δημιουργείται περίσσια φορέων (ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών) οι οποίοι δέχονται την επίδραση του ηλεκτροστατικού πεδίου της ένωσης p-n.

Πιο συγκεκριμένα, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p (σχήμα 1.15), 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 από τη φωτοβολταϊκή διάταξη προς το φορτίο.

Συνολικά, η όλη διάταξη αποτελεί μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος που διατηρείται για όσο χρονικό διάστημα προσπίπτει ηλιακή ακτινοβολία στην επιφάνεια του φωτοβολταϊκού κύτταρου.



Σχήμα 1.15: Πρόσπτωση φωτός σε ηλιακό πάνελ και κίνηση ηλεκτρονίων/οπών.

Το κάθε ημιαγωγίμο υλικό αλληλεπιδρά σε διαφορετικά μήκη κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ανάλογα με το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO του υλικού. Έτσι ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιούμε μπορούμε να εκμεταλλευτούμε μόνο εκείνο το μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που αλληλεπιδρά 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.

Φωτοβολταϊκά Πάνελ

Τα ηλιακά φωτοβολταϊκά πάνελ είναι το κύριο μέρος ενός φωτοβολταϊκού συστήματος και έχουν την δυνατότητα να παράγουν απ' ευθείας ηλεκτρικό ρεύμα υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας με την χρήση του φωτοβολταϊκού φαινομένου.

Το υλικό που χρησιμοποιείται ευρύτερα για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων σε ευρεία κλίμακα είναι το πυρίτιο. Το πυρίτιο σήμερα αποτελεί την πρώτη ύλη για το 90% της αγοράς των φωτοβολταϊκών. Αυτό οφείλεται κυρίως στα σπουδαία χαρακτηριστικά του πυριτίου. Συγκεκριμένα τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του πυριτίου είναι ότι:

- Έχει μεγάλη αφθονία στη φύση. Είναι το δεύτερο σε αφθονία υλικό που υπάρχει στον πλανήτη μετά το οξυγόνο. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) (ή κοινώς η άμμος) και ο χαλαζίας αποτελούν το 28% του φλοιού της γης. Είναι ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον.

- Μπορεί εύκολα να λιώσει και να μορφοποιηθεί. Επίσης είναι σχετικά εύκολο να μετατραπεί στην μονοκρυσταλλική του μορφή.

- Τέλος οι ηλεκτρικές του ιδιότητες μπορούν να διατηρηθούν μέχρι και στους 125°C κάτι που επιτρέπει την χρήση του πυριτίου σε ιδιαίτερα δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτός είναι και ο λόγος που τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου ανταπεξέρχονται σε ένα ιδιαίτερα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.

Πολύ σημαντικό στοιχείο, που συνέβαλε στην γρήγορη ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών στοιχείων τα τελευταία χρόνια, ήταν επίσης η ήδη αναπτυγμένη τεχνολογία στην βιομηχανία της επεξεργασίας του πυριτίου, στον τομέα της ηλεκτρονικής (υπολογιστές, τηλεοράσεις κλπ). Το 2007 μάλιστα ήταν η πρώτη χρονιά που υπήρχε μεγαλύτερη ζήτηση (σε τόνους κρυσταλλικού πυριτίου) στην αγορά των φωτοβολταϊκών στοιχείων σε σχέση με αυτήν των ημιαγωγών της ηλεκτρονικής.

Κατηγορίες Εμπορικών Φωτοβολταϊκών Στοιχείων

Μια κατηγοριοποίηση για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία θα μπορούσε να γίνει με βάση το πάχος του υλικού που χρησιμοποιείται. Παρακάτω αναφέρονται κάποιοι τύποι φωτοβολταϊκών συστημάτων πυριτίου «μεγάλου πάχους»,

- φωτοβολταϊκά στοιχεία μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Single Crystalline silicon, sc-Si)
- φωτοβολταϊκά κελιά πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Multi Crystalline silicon, mc-Si)
- φωτοβολταϊκά στοιχεία ταινίας πυριτίου (Ribbon Silicon)

Ορισμένοι τύποι φωτοβολταϊκών συστημάτων λεπτής στρώσης (thin-film)

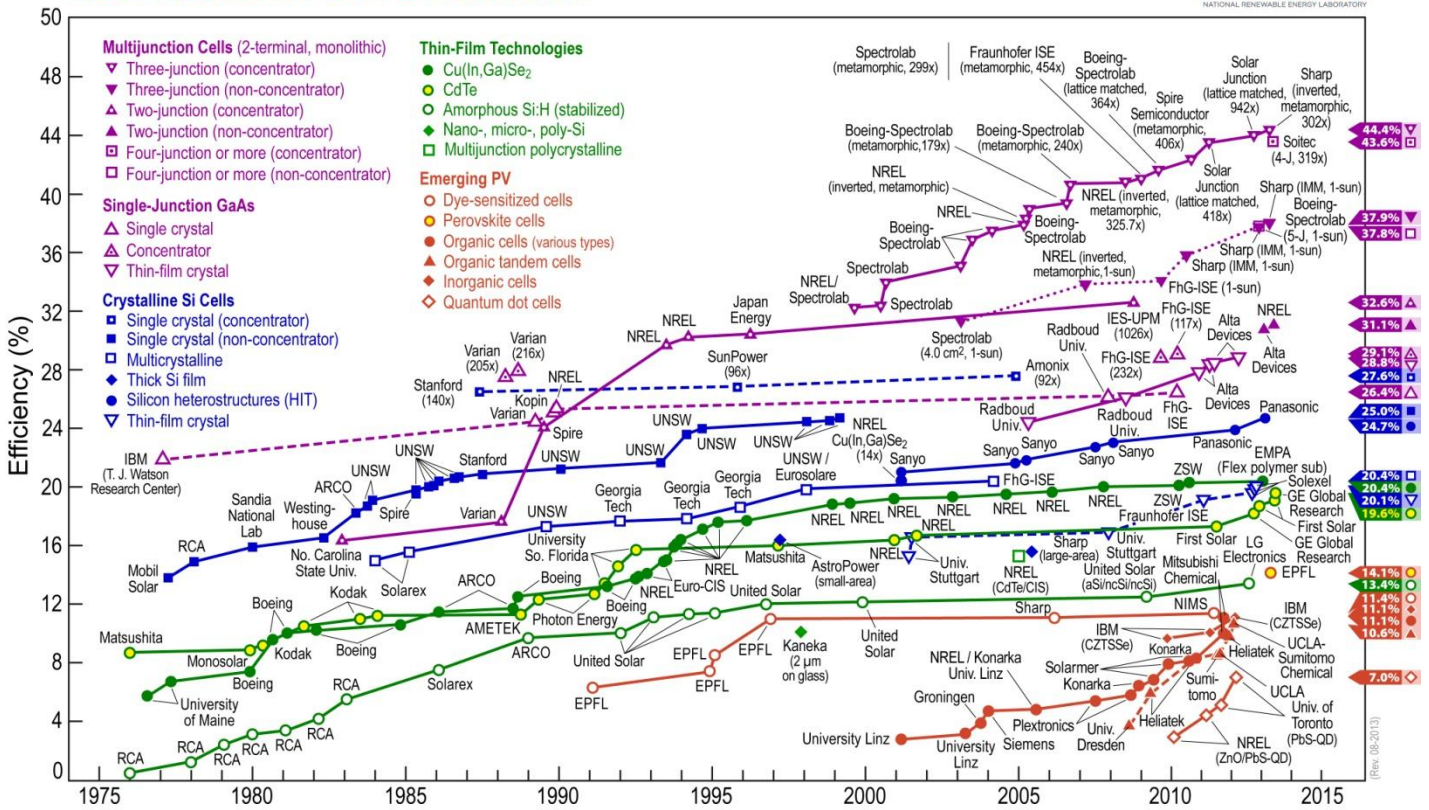
- Δισεληνοινδιούχος Χαλκός (CuInSe₂ ή CIS με προσθήκη γαλλίου CIGS)
- Φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου (Thin film silicon - a-Si)
- Τελουριούχο Κάδμιο (CdTe)
- Αρσενικούχο Γάλλιο (GaAs)

Άλλοι τύποι φωτοβολταϊκών στοιχείων

Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών εξελίσσεται με ραγδαίους ρυθμούς και διάφορα εργαστήρια στον κόσμο παρουσιάζουν νέες πατέντες. Κάποιες από τις τεχνολογίες στα φωτοβολταϊκά στοιχεία που φαίνεται να ξεχωρίζουν και μελλοντικά πιθανώς να γίνει ευρεία η χρήση τους είναι:

- Νανοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου (nc-Si)
- Οργανικά/Πολυμερή στοιχεία

Best Research-Cell Efficiencies



Σχήμα 1.16: Εξέλιξη της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων

Κυψέλες Οργανικών Φωτοβολταϊκών

Τα οργανικά υλικά έχουν την δυνατότητα να αποτελέσουν μια οικονομικά συμφέρουσα λύση για παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας βασισμένη σε περιβαλλοντική ασφάλεια και ανεξάντλητες πρώτες ύλες. Οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν χαμηλότερο κόστος από τους συμβατικούς ανόργανους και μπορούν να έχουν πολύ μεγάλους συντελεστές οπτικής απορρόφησης, γεγονός που δίνει τη δυνατότητα παραγωγής φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτού πάχους. Ανάμεσα στα άλλα χαρακτηριστικά που καθιστούν τα οργανικά υλικά ελκυστικά είναι και η δυνατότητα δημιουργίας ελαστικών συσκευών, σε χαμηλές θερμοκρασίες με roll-to-roll διαδικασίες εκτύπωσης. Η δυνατότητα χρήσης ελαστικών υποστρωμάτων σε διαδικασίες εκτύπωσης υψηλών ταχυτήτων μπορεί εύκολα να μειώσει το κόστος ισοζυγίου των οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων πράγμα που οδηγεί σε πολύ

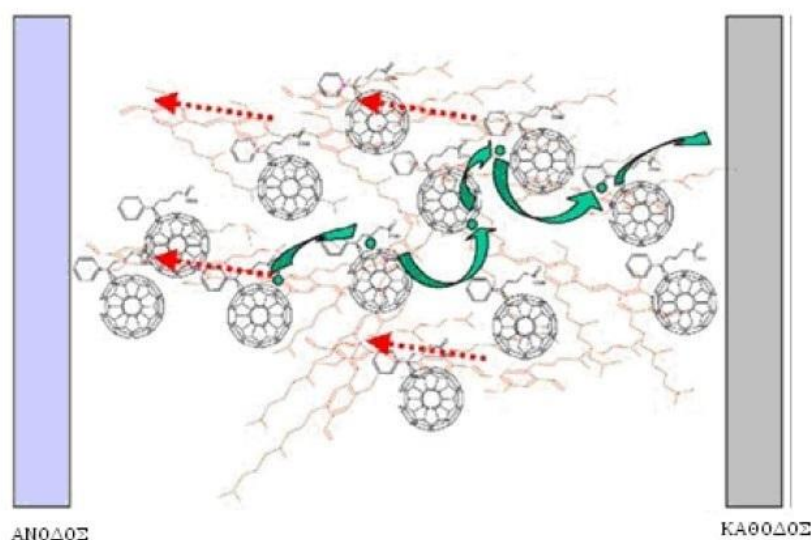
μικρούς χρόνους απόσβεσης τόσο της ενέργειας παραγωγής όσο και του κόστους παραγωγής.



Σχήμα 1.17: Οργανικά φωτοβολταϊκά

Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες οργανικών ηλιακών κυψελίδων, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με τα είδη των υλικών τα οποία μετατρέπουν το ηλιακό φως σε ηλεκτρική ενέργεια. Η πρώτη κατηγορία αναφέρεται ως bulk heterojunction^{14, 15} και αποτελείται από ένα οργανικό αγώγιμο πολυμερές το οποίο είναι υπεύθυνο για την συλλογή των προσπίπτοντων φωτονίων και ένα δέκτη ηλεκτρονίων, όπως για παράδειγμα τα φουλερένια. Η ιδέα πίσω από ένα bulk heterojunction είναι η χρήση δύο υλικών με διαφορετικές ηλεκτροσυγγένειες και δυναμικά ιονισμού. Ένα υλικό ονομάζεται bulk heterojunction αν από οποιοδήποτε σημείο μέσα στο υλικό και σε απόσταση μερικών νανομέτρων συναντούμε διεπιφάνεια δότη/δέκτη ηλεκτρονίων (D/A), αν αυτά δηλαδή εμφανίζονται σαν μίγμα. Τα bulk heterojunction οργανικά φωτοβολταϊκά λόγω της ανάμιξης του δότη/δέκτη ηλεκτρονίων σε ένα στρώμα έχουν μεγαλύτερες διεπιφάνειες διάσπασης εξιτονίων (οπών) πράγμα που σημαίνει μεγαλύτερο πάχος της φωτοενεργής περιοχής και κατ' επέκταση μεγαλύτερη απορρόφηση φωτονίων. Στην D/A διεπιφάνεια, τα δυναμικά που προκύπτουν είναι ισχυρά και ευνοούν τη διάσπαση των εξιτονίων. Το ηλεκτρόνιο τότε, συλλέγεται από το υλικό με τη μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια και η οπή από το υλικό με το χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού. Προϋπόθεση ώστε να γίνει αυτό είναι η διαφορά στα

δυναμικά των δύο υλικών του bulk heterojunction να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύζευξης του εξιτονίου ώστε αυτό να μπορεί να διασπαστεί (σχήμα 1.18).



Σχήμα 1.18: Bulk heterojunction μίγμα δότη και δέκτη ηλεκτρονίων. Τα πράσινα βέλη αντιπροσωπεύουν την κίνηση των ηλεκτρονίων, ενώ τα κόκκινα την κίνηση των οπών.

Μηχανισμός μετατροπής φωτονίου σε ηλεκτρόνιο¹⁶

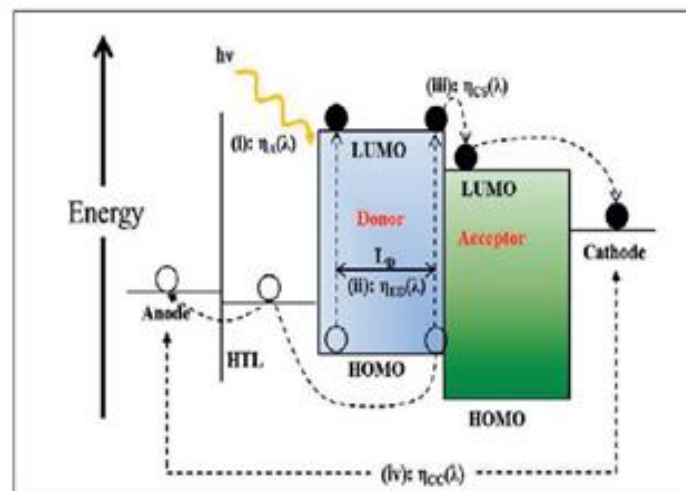
Αρχικά μετά την απορρόφηση φωτός, ένα ηλεκτρόνιο από τον δότη διεγείρεται από την θέση του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) στη θέση του χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (LUMO) του οργανικού υλικού, δημιουργώντας ένα εξιτόνιο. Η αναλογία των παραγόμενων εξιτονίων σε σχέση με το σύνολο των φωτονίων, σε ενεργειακούς όρους, ορίζεται ως η απόδοση απορρόφησης (η_A).

Στην συνέχεια τα εξιτόνια διαχέονται με ένα συγκεκριμένο μήκος διάχυσης (L_D) έτσι ώστε να μην επανέλθουν ξανά στην βασική κατάσταση. Αυτός ο διαχωρισμός των φορτίων γίνεται λόγω της ενεργειακής διαφοράς των LUMO του πολυμερούς δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Επειδή η τιμή του L_D στα

οργανικά υλικά είναι συνήθως 10nm, το ιδανικό μήκος δότη δέκτη είναι μικρότερο από 20 nm. Η αναλογία του αριθμού των εξιτονίων που φθάνουν την διασύνδεση δότη-δέκτη σε σχέση με το σύνολο των φωτοδιεγερμένων εξιτονίων ορίζεται ως απόδοση διάχυσης εξιτόνιο (η_{ED}).

Έπειτα ένα εξιτόνιο από το σύστημα δότη-δέκτη υποβάλλεται σε μία ταχεία διαδικασία μεταφοράς φορτίου (CT) για να σχηματίσει ένα CT εξιτόνιο, όπου η οπή και το ηλεκτρόνιο θα παραμείνουν στο σύστημα δότη-δέκτη και τα οποία θα είναι συνδεδεμένα μέσω δυνάμεων Coulomb. Η αναλογία του αριθμού των εξιτονίων που έχουν υποστεί την CT διαδικασία προς τον αριθμό των εξιτονίων που έχουν φθάσει το σύστημα δότη-δέκτη ονομάζεται απόδοση διαχωρισμού φορτίου (η_{CS}).

Τέλος το CT εξιτόνιο δίσταται, ως αποτέλεσμα του ηλεκτρικού πεδίου, σε οπές και ηλεκτρόνια, τα οποία μεταφέρονται μέσω του συστήματος δότη-δέκτη στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Αυτή η μεταφορά πραγματοποιείται σε μικρό ή ακόμα και σε νάνο δευτερόλεπτα. Η απόδοση της συλλογής του φορτίου (η_{CC}) ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού αυτών που έχουν συλλεχθεί στα ηλεκτρόδια προς τον αριθμό των εξιτονίων που έχουν υποστεί την CT διαδικασία (σχήμα 1.19).

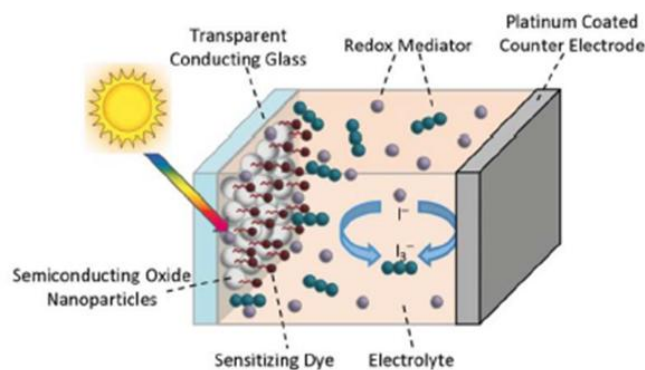


Σχήμα 1.19: Θεμελιώδης μηχανισμός της διαδικασίας μετατροπής των φωτονίων σε ηλεκτρόνιο στα Bulk Heterojunction ηλιακά κύτταρα

Η δεύτερη μεγάλη κατηγορία οργανικών φωτοβολταϊκών είναι οι ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένης χρωστικής (Dye sensitized Solar Cells, DSSC). Ο μηχανισμός λειτουργίας των DSSC στηρίζεται στην αρχή ότι οι βασικές διεργασίες οπτικής απορρόφησης και διαχωρισμού των φορτίων¹⁷ επιτυγχάνονται από τον συνδυασμό ενός φωτοευαισθητοποιητή που παίζει το ρόλο της "φωτοευαίσθητης κεραίας", και ενός ημιαγωγού που λειτουργεί ως "αποθήκη ηλεκτρονίων".

Μηχανισμός λειτουργίας των DSSC

Μία τυπική διάταξη DSSC απαρτίζεται από ένα οπτικά διαπερατό ηλεκτρόδιο εργασίας, την άνοδο και από ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο, επιστρωμένο με λευκόχρυσο, την κάθοδο (σχήμα 1.20). Η άνοδος είναι επικαλυμμένη από ένα λεπτό στρώμα νανοδομημένου ημιαγωγού, συνήθως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), πάνω στον οποίο έχουν προσροφηθεί μόρια κάποιας χρωστικής – ευαισθητοποιητή. Ο χώρος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων καλύπτεται από έναν ηλεκτρολύτη, που συνήθως είναι σύμπλοκα ιωδίου I^-/I_3^- ή κοβαλτίου $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Όταν το σύστημα αυτό εκτεθεί στο φως, τα διεγερμένα στο LUMO τροχιακό ηλεκτρόνια του ευαισθητοποιητή εγχύονται στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 και έπειτα μεταφέρονται στην κάθοδο, μέσω εξωτερικών ηλεκτρικών κυκλωμάτων. Εκεί, μέσω του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη, είτε I^-/I_3^- ή $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, αναγεννάντε η οξειδωμένη χρωστική, δίνοντας την οξειδωμένη μορφή του ηλεκτρολύτη, I_3^- ή Co^{3+} (σχήμα 1.20).



Σχήμα 1.20: Η απεικόνιση ενός τυπικού Dye sensitized Solar Cell (DSSC).

Πορφυρίνες ως φωτοευαισθητοποιητές

Η προσομοίωση του μηχανισμού συλλογής φωτός της χλωροφύλλης έχει εμπνεύσει τους ερευνητές να διερευνήσουν και να παρασκευάσουν πορφυρίνες ως φωτοευαισθητοποιητές σε DSSCs.¹⁸⁻²⁰ Οι πορφυρίνες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του ότι έχουν σχετικά απλή σύνθεση και οπτικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες που μπορούν να ρυθμιστούν μέσω χημικών τροποποιήσεων του πορφυρινικού πυρήνα.²¹ Επίσης είναι εύκολη η μετατροπή του αριθμού και του είδους των υποομάδων της πορφυρίνης²², καθώς και η σύνδεση του πυρήνα τους με ανόργανα οξείδια.²³

Αρχικά είχαν υποθέσει ότι οι πορφυρίνες θα λειτουργούσαν πανομοιότυπα με τα άλλα χρωμοφόρα μέσα σε ένα σύστημα DSSC, ωστόσο εκτεταμένες μελέτες έδειξαν ότι είναι ξεχωριστές και έχουν διαφορετικές φωτοφυσικές ιδιότητες σε σχέση με την πλειονότητα των άλλων φωτοευαισθητοποιητών.²⁴ Κατά συνέπεια οι πορφυρίνες δίνουν μία μοναδική ευκαιρία να κατανοήσουμε κάποιους θεμελιώδεις περιορισμούς των DSSC και να δοκιμάσουμε καινοτόμες στρατηγικές για να χειριστούμε τις ασυνήθιστες φωτοφυσικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα οι πορφυρίνες εμφανίζουν αρκετά ισχυρή απορρόφηση στο ορατό φως, εξαιτίας των π-π* μεταπτώσεων των ηλεκτρονίων του μακροκυκλικού δακτυλίου. Οι οπτικές μεταβάσεις από τα δύο υψηλότερα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (HOMO και HOMO+1) για να εκφυλίζονται στα χαμηλότερα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (LUMO), αλληλεπιδρούν έντονα για να δημιουργήσουν υψηλής ενέργειας S^2 διεγερμένη κατάσταση με μεγάλη ισχύς ταλαντωτή γύρω στα 420nm (Soret band) και μία χαμηλότερης ενέργειας S^1 διεγερμένη κατάσταση με μειωμένη ισχύς ταλαντωτή μεταξύ 500 και 650 nm (Q band). Αρκετές απορροφήσεις των Q-band παρατηρούνται λόγω των δονητικών μεταβάσεων της S^1 διεγερμένης κατάστασης με τον ακριβή αριθμό να εξαρτάται από την συμμετρία του πυρήνα της πορφυρίνης. Η θέση αυτών των ζωνών απορρόφησης μπορεί να συντονιστεί με δομικές τροποποιήσεις στο μόριο πορφυρίνης και έτσι παρέχουν μια εξαιρετικά υποσχόμενη μέθοδο μεγιστοποίησης της απορρόφησης της προσπίπτουσας ροής φωτονίων.

Είναι ενδιαφέρον πως μεταλλοπορφυρίνες και ιδίως πολλές πορφυρίνες ψευδαργύρου μπορούν να εμφανίσουν διπλό φθορισμό, δηλαδή εκπομπή και από τις

δύο διεγερμένες καταστάσεις S^2 και S^1 εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος μεταξύ των S^2 και S^1 διεγερμένων καταστάσεων που προκαλούν αργή εσωτερική μετατροπή. Η δυναμική χαλάρωσης των διεγερμένων συμπλοκών πορφυρίνης είναι καλά εδραιωμένη. Ο χρόνος ζωής της απλής διεγερμένης κατάστασης είναι συνήθως 1 ps (pico second) για την S^2 διεγερμένη κατάσταση και περίπου 2 ns (nano seconds) για την S^1 στις μεταλλοπορφυρίνες, ενώ για τις ελεύθερες βάσεις περίπου 10ns για την S^1 διεγερμένη κατάσταση. Η ηλεκτροχημεία των πορφυρινών είναι αρκετά σταθερή, με τις μεταλλοπορφυρίνες γενικά να εμφανίζουν δυο αντιστρεπτές οξειδώσεις του πορφυρινικού δακτυλίου για να σχηματίσουν μια κατιονική ή δικατιονική ρίζα, ενώ τα μόρια της ελεύθερης πορφυρίνης γενικά εμφανίζουν τουλάχιστον μία ενιαία αντιστρεπτή οξείδωση.²⁵

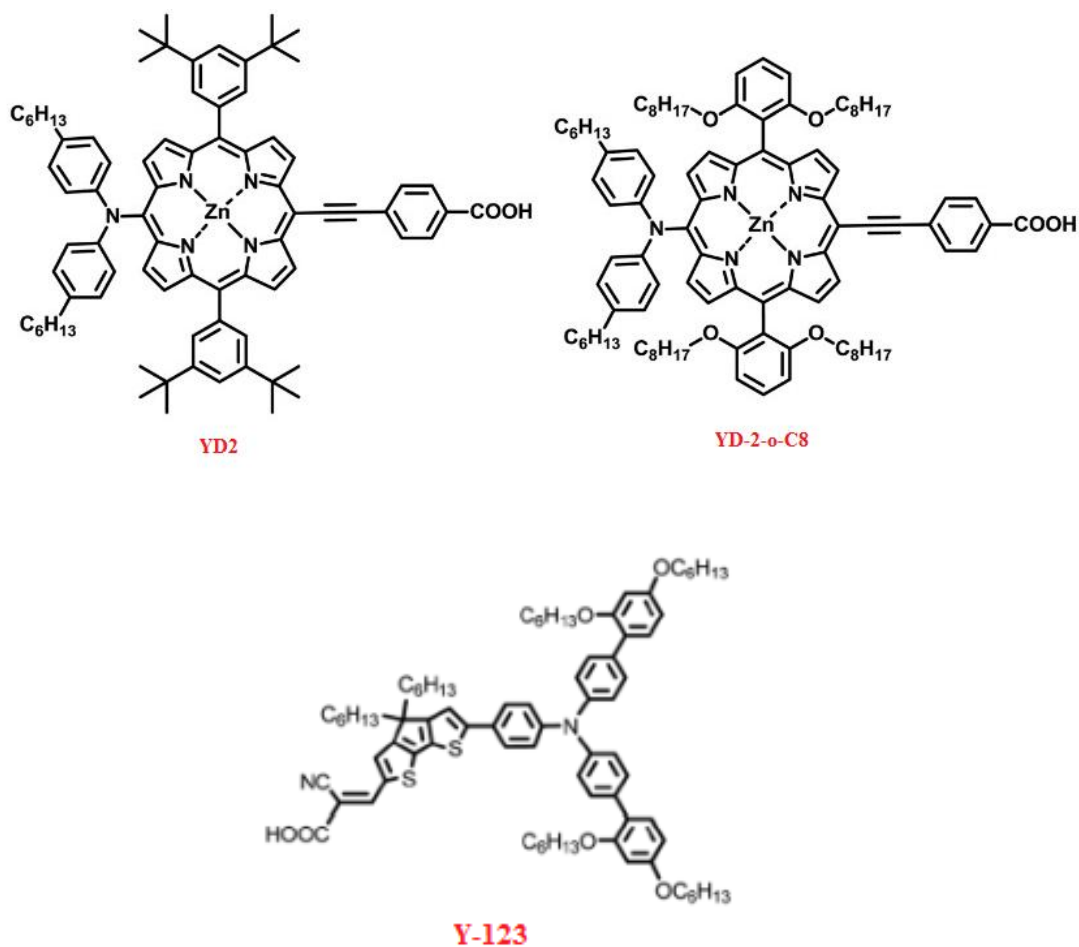
Νέα πορφυρινικά συστήματα

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα στον τομέα των πορφυρινών και ιδιαίτερα σε πορφυρίνες με Zn (II) ως χρωστικές για DSSC έχει σημειώσει αξιοσημείωτη πρόοδο. Χαρακτηριστικά το 2010 η χρωστική YD-2²⁴ επιτυγχάνει απόδοση 11%, ενώ ένα χρόνο αργότερα η ομάδα του Grätzel δημοσίευσε την βελτιωμένη απόδοση, η οποία έφτασε το 12,3% χρησιμοποιώντας μια άλλη πορφυρίνη (YD-2-o-C8).²⁶

Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι η συλλογή του ηλιακού φωτός από την υπεριώδη στην εγγύς υπέρυθη περιοχή είναι μια αρκετά δύσκολη διαδικασία. Παρόμοια δυσκολία αντιμετωπίζουμε και για την διατήρηση της αποτελεσματικής έγχυσης φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων σε φωτοανόδους χρησιμοποιώντας μόνο ένα φωτοευαίσθητοποιητή. Για τον λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι με σκοπό την απορρόφηση ηλιακού φωτός σε όσο το δυνατό μεγαλύτερη περιοχή του ορατού φάσματος, ενισχύοντας την αποτελεσματικότητα των DSSC. Μάλιστα το 2011 η απόδοση ξεπέρασε κάθε ρεκόρ φτάνοντας το 13,1% για DSSC, χρησιμοποιώντας την πορφυρίνη YD2-oC8 μαζί με μία οργανική χρωστική (Y123).²⁷

Ωστόσο, παρά την προχωρημένη κατανόηση και μελέτη των πορφυρινικών συστημάτων η απόδοση των καλύτερων πορφυρινών που δρουν ως

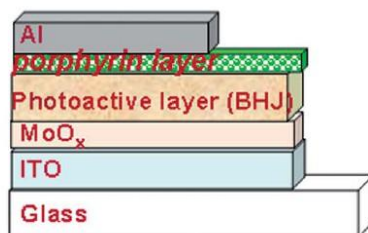
φωτοευαισθητοποιητές παραμένει χαμηλή, απέχοντας πολύ από το υπολογιζόμενο θεωρητικό μέγιστο (σχήμα 1.21).



Σχήμα 1.21: Οι μοριακές δομές των πορφυρινών YD2, YD2-o-C8 και της χρωστικής Y-123

Προσανατολισμένες νανοδομές πορφυρινών στα οργανικά φωτοβολταϊκά^{28, 29}

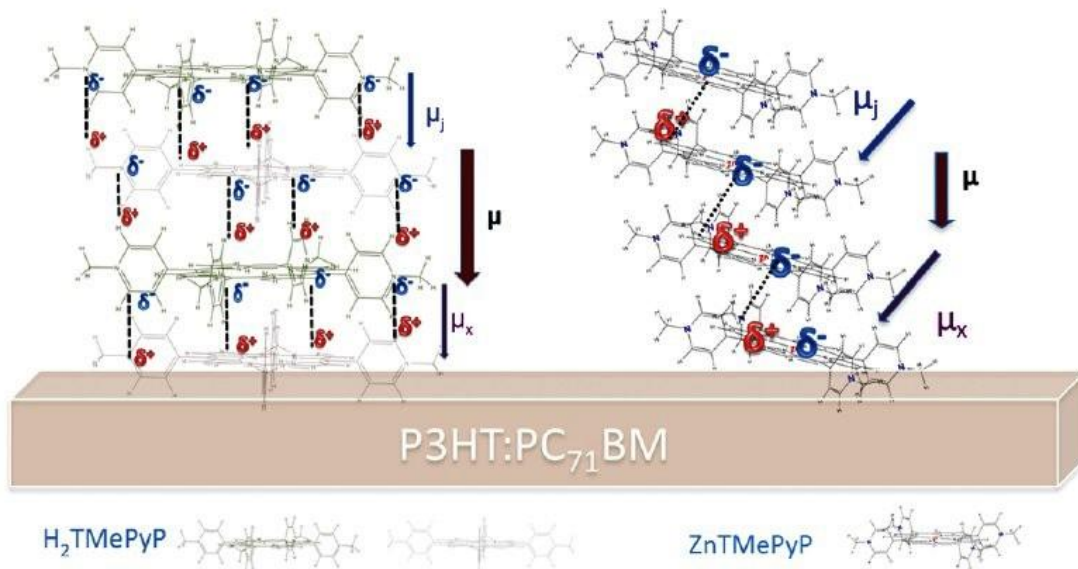
Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι ενσωματώνοντας³⁰ στην κάθοδο των οργανικών ηλιακών κελιών διεπιφάνειες που αποτελούνται από αυτο-οργανώμενες νανοδομές πορφυρινών βελτιώνουν την απόδοση.



Σχήμα 1.22: Σχηματική απεικόνιση της συσκευής

Ειδικότερα, μόρια πορφυρίνης διαλυμένα σε νερό/μεθανόλη, όπως η ελεύθερη μεθυλιωμένη τετραπυρίδιλο πορφυρίνη ($H_2TMePyP$), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ της καθόδου σε bulk heterojunction ηλιακά φωτοβολταϊκά. Αποδεικνύεται ότι η αυτο-οργάνωση της πορφυρίνης σε συσσωματώματα στα οποία τα μόρια υιοθετούν ένα προσανατολισμό "πρόσωπο με πρόσωπο" (face-to-face) παράλληλο με το υπόστρωμα του ημιαγωγού, προκαλεί ένα μεγάλο τοπικό διεπιφανειακό ηλεκτρικό πεδίο που έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική ενίσχυση της διάστασης των εξιτονίων. Ως εκ τούτου έχουμε ενισχυμένη φωτοπαραγωγή ρεύματος και τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{OC}). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συνολική βελτίωση της απόδοσης της συσκευής σε bulk heterojunction οργανικά φωτοβολταϊκά, που αποτελούνται από διάφορα πολυμερή ως δότες και φουλερένια ως δέκτες, ανεξάρτητα από το συνδυασμό δότη-δέκτη που χρησιμοποιείται.

Είναι σημαντικό να τονιστεί η επίδραση του μοριακού προσανατολισμού, καθώς μία δεύτερη πορφυρίνη που μελετήθηκε, η μεθυλιωμένη τετραπυρίδιλο πορφυρίνη μεταλλωμένη με ψευδάργυρο ($ZnTMePyP$), σχηματίζει συσσωματώματα με μοριακή διαμόρφωση "άκρη σε άκρη" (edge-to-edge), με αποτέλεσμα να επάγει μικρότερη αύξηση στην απόδοση της συσκευής.



Σχήμα 1.23 Απεικόνιση της διάταξης "face-to-face" σε συσσωματώματα της TMePyP με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγάλης διπολικής ροπής κάθετης προς το υπόστρωμα που προκαλείται λόγω του δικτύου των δεσμών υδρογόνου. Διάταξη edge-to-edge της ZnTMePyP μέσω των δεσμών ψευδαργύρου-αζώτου, με αποτελέσματα μικρότερο διάνυσμα διπολικής ροπής κάθετο προς το υπόστρωμα.

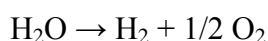
1.6 Το H₂ ως καύσιμο

Το υδρογόνο είναι το πιο απλό και το πιο κοινό στοιχείο στο Σύμπαν και στη Γη. Στην ελεύθερη μορφή του είναι ένα διατομικό αέριο, άχρωμο, άοσμο, άγευστο και μη τοξικό. Αυτό το χημικό στοιχείο αποτελεί μία χρήσιμη "πρώτη ύλη" για ποικίλες βιομηχανικές δραστηριότητες. Συγκεκριμένα είναι ένα σημαντικό καύσιμο που θα μπορούσε να τροφοδοτήσει το σύνολο των δραστηριοτήτων της κοινωνίας, από τις ανάγκες για ηλεκτρικό στα σπίτια, στις επιχειρήσεις, στη βιομηχανία ακόμα και ως καύσιμο στις μεταφορές.

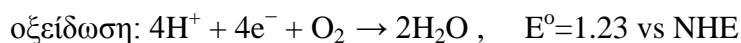
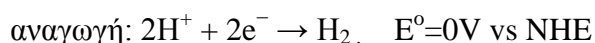
Το υδρογόνο, το οποίο κατέχει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα (120 MJ / kg) από κάθε άλλο καύσιμο και είναι γνωστό ως το καύσιμο το οποίο δεν έχει

κανένα αποτύπωμα άνθρακα, θεωρείται ως ο κορυφαίος υποψήφιος για την κάλυψη μελλοντικών αναγκών σε καύσιμα.³¹ Ο όρος “οικονομία του υδρογόνου” εμφανίστηκε για πρώτη φορά το 1973 και εννοεί τη χρήση του H₂ προς πλήρη ή τουλάχιστον σημαντική αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων³². Η μεγάλη πρόκληση είναι να σχεδιαστεί ένα καταλυτικό σύστημα που να μπορεί να χρησιμοποιήσει αποτελεσματικά το φως του ήλιου και το νερό για να παράγει υδρογόνο και οξυγόνο. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων συστημάτων συλλογής του φωτός, να κατανοηθούν οι διαδικασίες μεταφοράς φορτίου (charge-transfer processes) και να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας διαχωρισμού του νερού (water-splitting).

Ένας τρόπος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί το ηλιακό φως ως πηγή ενέργειας για την παραγωγή H₂ είναι μέσω της αντίδρασης διάσπασης του H₂O:



Θεωρητικά απαιτείται ενέργεια ίση με 1.23 eV για να διαχωριστεί το νερό σε H₂ και O₂. Η αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ένας συνδυασμός 2 οξειδοαναγωγικών πολυηλεκτρονιακών ημιαντιδράσεων:



Για να πραγματοποιηθούν αυτές οι αντιδράσεις απαιτούνται έντονες συνθήκες ή χρήση καταλυτών που σταθεροποιούν τα ενδιάμεσα προϊόντα και χαμηλώνουν την ενέργεια διάσπασης του H₂O επιταχύνοντας τις επιμέρους διαδικασίες.

Η κύρια χρήση του υδρογόνου σήμερα δεν είναι ενεργειακή αλλά χημική. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην παραγωγή αμμωνίας, καθώς και στα διυλιστήρια πετρελαίου. Άλλες διεργασίες μικρότερης κατανάλωσης υδρογόνου πραγματοποιούνται σε άλλους βιομηχανικούς τομείς, όπως στη βιομηχανία τροφίμων.³³

Το υδρογόνο, παράγεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα (κυρίως φυσικό αέριο) μπορεί όμως να παραχθεί και από ανανεώσιμες πηγές όπως η βιομάζα, η ηλιακή και η ατομική ενέργεια. Η μέθοδος παρασκευής του υδρογόνου έχει μεγάλη σημασία για τις επιπτώσεις στο περιβάλλον. Εάν το υδρογόνο παράγεται από ορυκτά καύσιμα

παράγεται ως παραπροϊόν CO₂. Εάν αυτό δεν χρησιμοποιηθεί ή δεν αποθηκευθεί με κάποιο τρόπο ώστε να μην διαφεύγει στην ατμόσφαιρα, τότε τα περιβαλλοντικά οφέλη από την χρήση του υδρογόνου μειώνονται σημαντικά. Αντίθετα, η παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δεν συνοδεύεται από εκπομπές CO₂.³⁴

Ιστορική αναδρομή

Το υδρογόνο ανακαλύφθηκε το 1766 από τον H. Cavendish και χαρακτηρίστηκε σαν εύφλεκτος αέρας. Βρετανοί επιστήμονες ήταν οι πρώτοι που επέδειξαν την ηλεκτρόλυση. Το 1920 και το 1930 υπήρχε σημαντικό ενδιαφέρον στην Αγγλία και την Γερμανία για τη χρήση του υδρογόνου σαν καύσιμο. Μάλιστα το 1923 ο Σκοτσέζος J.B.S. Haldane αναφέρει σε δημοσίευσή του ότι το υδρογόνο είναι το καύσιμο του μέλλοντος, το οποίο θα παράγεται από ανεμόμυλους που θα παράγουν ηλεκτρική ενέργεια και θα διασπούν το νερό ηλεκτρολυτικά σε υδρογόνο και οξυγόνο. Έπειτα το υδρογόνο θα αποθηκεύεται σε δεξαμενές με περίβλημα κενού και θα χρησιμοποιείται σε οξειδωτικές κυψελίδες, την πρόσφατη(τότε) εφεύρεση του Sir William Grove.

Η πρώτη πρακτική χρήση του υδρογόνου ήταν για την ανύψωση αεροστατών. Μέχρι την 6 Μαΐου 1937 είχαν μεταφερθεί με αερόστατα και αεροπλάνα 50.000 άτομα χωρίς καμία θνησιμότητα, την ημέρα αυτή όμως συνέβη το ατύχημα του αεροπλάνου Hindenburg. Από τότε το υδρογόνο είχε χαρακτηριστεί επικίνδυνο στο μυαλό του κόσμου. Ας σημειωθεί ότι το υδρογόνο δεν εξερράγει αλλά κάηκε γρήγορα και το Zeppelin έπεσε αργά στο έδαφος. Ένα ακόμα σημαντικό στοιχείο είναι ότι στα Zeppelin το υδρογόνο χρησιμοποιείται τόσο για ανύψωση όσο και για προώθηση διότι το χρησιμοποιούσαν στους κινητήρες ως καύσιμο. Με αυτό τον τρόπο η άνοση του αερόπλοιου παρέμενε σταθερή παρά τη μείωση της ποσότητας των καυσίμων.

Σημαντική έρευνα(1920-1930) για τη χρήση του υδρογόνου στις μεταφορές έκανε ο Γερμανός μηχανικός Rudolf Eger ο οποίος μετέτρεψε πλήθος κινητήρων για να καίνε υδρογόνο με εφαρμογές σε αυτοκίνητα ή φορτηγά ή τρένα. Μελέτησε ακόμα και τορπίλες που καίνε υδρογόνο για να μην αφήνουν πίσω τους ίχνη από τα

καυσαέρια των συμβατικών κινητήρων τους. Χάρη στην αφθονία και τη χαμηλή τιμή του πετρελαίου μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο το υδρογόνο περιορίστηκε σε ενεργειακές εφαρμογές εργαστηριακής κλίμακας. Η πρώτη χρήση κυψελίδων καυσίμου με καθαρό υδρογόνο έγινε το 1965 στη NASA. Οι αποστολές Gemini και Apollo χρησιμοποίησαν υγροποιημένο υδρογόνο και οξυγόνο για προώθηση στους πυραύλους αλλά και για παραγωγή ισχύος σε κυψελίδες καυσίμου με ταυτόχρονη παραγωγή του πόσιμου νερού των αστροναυτών. Από την δεκαετία του 70 και μετά, το υδρογόνο χρησιμοποιείται πειραματικά στις μεταφορές από διάφορους κατασκευαστές, είτε σε ΚΕΚ ή σε κυψελίδες καυσίμων.



Σχήμα 1.24: Ο στατικός ηλεκτρισμός προκάλεσε πυρκαγιά στο αερόπλοιο.

Φωτοσύνθεση για παραγωγή υδρογόνου

Τα φυτά χρησιμοποιούν τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης για να παράγουν γλυκόζη ώστε να τραφούν. Η διαδικασία της φυσικής φωτοσύνθεσης εκτελείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο τα μόρια της χλωροφύλλης απορροφούν φωτεινή ενέργεια, ενεργοποιούνται και αποβάλλουν ηλεκτρόνια, ιονίζονται. Ένα μέρος της ενέργειας των ενεργοποιημένων μορίων της χλωροφύλλης χρησιμοποιείται για να διασπαστούν μόρια του νερού σε οξυγόνο (O_2) και υδρογόνο (H_2). Το O_2 ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα και το H_2 δεσμεύεται στους χλωροπλάστες. Κατά το

δεύτερο στάδιο με μια σειρά χημικών ενώσεων παράγεται γλυκόζη, η οποία μεταφέρεται σε όλα τα μέρη του φυτού.

Οι επιστήμονες προσπάθησαν να αντιγράψουν τη φυσική φωτοσύνθεση αλλά αντιμετώπισαν προβλήματα καθώς ήταν ιδιαίτερα δύσκολο να βρεθούν υλικά κατάλληλα ώστε να επιτευχθεί ο κύκλος της φωτοσύνθεσης με ικανοποιητικό βαθμό απόδοσης. Όμως οι εξελίξεις τα τελευταία χρόνια ήταν ραγδαίες. Δημιουργήθηκαν τεχνητά φύλλα³⁵ με τη βοήθεια της νανοτεχνολογίας, τα οποία έχουν πολύ καλό βαθμό απόδοσης. Γενικά οι εκτιμήσεις είναι πολύ θετικές για την διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη βοήθεια των τεχνητών φύλλων. Τα προβλήματα που έχουν να επιλύσουν οι επιστήμονες με τα τεχνητά φύλλα, είναι η χαμηλή ανθεκτικότητα των υλικών που τα αποτελούν, καθώς και ότι σε σύντομο χρονικό διάστημα πέφτει σημαντικά η απόδοσή τους.

Μια άλλη καινοτόμος εξέλιξη στο τομέα της τεχνητής φωτοσύνθεσης είναι με τη βοήθεια γενετικά τροποποιημένων ιών. Ερευνητές του MIT³⁶ χαλιναγώγησαν έναν άκακο ιό για να δημιουργήσουν ένα σύστημα που διασπά το νερό και παράγει καύσιμο υδρογόνο με τη βοήθεια του ήλιου. Το νέο σύστημα χρησιμοποιεί έναν ιό των βακτηρίων που ονομάζεται βακτηριοφάγος M13.

Ο βακτηριοφάγος τροποποιήθηκε γενετικά έτσι ώστε η μία πλευρά του να συνδέεται σε μόρια ενός καταλύτη (οξειδίο του ιριδίου) και η άλλη πλευρά να συνδέεται σε μόρια μιας βιολογικής χρωστικής ουσίας (πορφυρίνες που περιέχουν ψευδάργυρο). Η ηλιακή ενέργεια απορροφάται από τα μόρια χρωστικής και διοχετεύεται μέσω του ιού στον καταλύτη, όπου χρησιμοποιείται για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο.

Καταλυτική παραγωγή H₂

Στην καταλυτική παραγωγή H₂ υπάρχουν δύο προσεγγίσεις :

- α. φωτο-ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή H₂,
- β. φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂.

α. Φώτο-ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή H₂

Η πιο απλή χρήση της ηλιακής ενέργειας για ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή H₂ είναι η ηλεκτρόλυση του H₂O. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται μια φωτοβολταϊκή κυψελίδα, στην οποία συλλέγεται η ηλιακή ενέργεια και μετατρέπεται σε ηλεκτρική, η οποία με την σειρά της χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση του H₂O και παραγωγή H₂. Για να είναι αποδοτική η ηλεκτρόλυση απαιτείται η χρήση ηλεκτροδίων πλατίνας (Pt), τα οποία δρουν ως ηλεκτροκαταλύτες, επιταχύνοντας την αργή πολυηλεκτρονιακή ημιαντίδραση αναγωγής του H⁺ και λειτουργεί στο θερμοδυναμικό δυναμικό μετατροπής H⁺/H₂O (0,0 V vs SHE, σε pH = 0). Όμως λόγω του υψηλού κόστους αυτών των ηλεκτροδίων η χρήση τους είναι περιορισμένη.³⁷

Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια από υλικά χαμηλότερου κόστους, τα οποία θα συνδυάζονται με ένα σύμπλοκο μεταβατικού μετάλλου που καταλύει την αντίδραση παραγωγής H₂ σε όσο το δυνατόν χαμηλότερο δυναμικό μετατροπής H⁺/H₂O.

β. Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂

Ο όρος φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται γενικά για να περιγράψει μια διαδικασία στην οποία το φως ενεργοποιεί ένα υλικό, το φωτοκαταλύτη, ο οποίος τότε μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Η κύρια διαφορά μεταξύ ενός συμβατικού θερμικού καταλύτη και ενός φωτοκαταλύτη είναι ότι ο πρώτος ενεργοποιείται από τη θερμότητα ενώ ο δεύτερος από φωτόνια κατάλληλης ενέργειας.^{38, 39}

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις χωρίζονται σε δυο γενικές κατηγορίες, τις ομογενείς όπου ο φωτοκαταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση και στις ετερογενείς όπου βρίσκονται σε διαφορετική φάση.

Η παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού απαιτεί τις παρακάτω λειτουργίες⁴⁰ :

- (i) Απορρόφηση του ορατού φωτός,
- (ii) μετατροπή της ενέργειας διέγερσης σε οξειδοαναγωγική,
- (iii) συντονισμένη μεταφορά πολλών e^- στο H_2O που οδηγεί στο σχηματισμό του O_2 ($4e^-$) και του H_2 ($2e^-$) ως μόριο ενεργειακής αποθήκευσης.

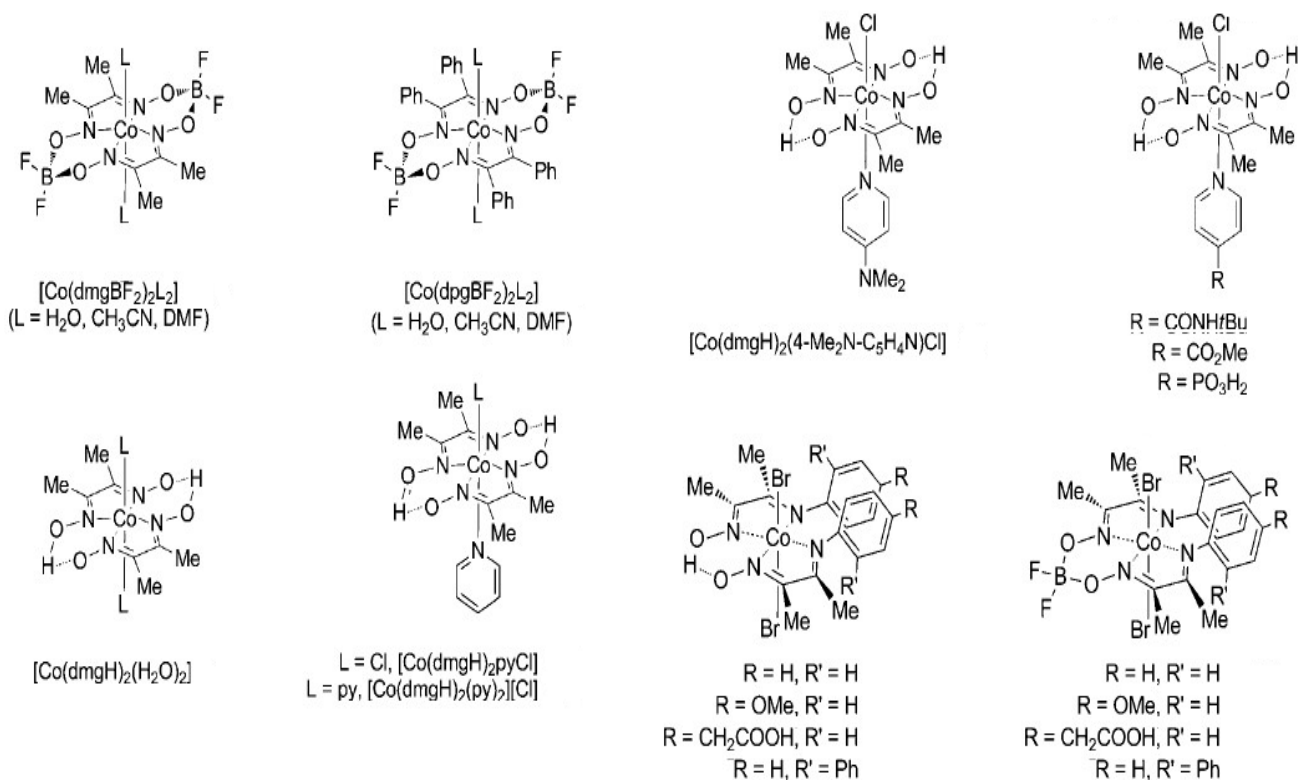
Μία από τις κύριες δυσκολίες στην επίτευξη της διάσπαση του νερού με τη βοήθεια του φωτός, είναι ότι το υδρογόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια:



Η απευθείας μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική περιλαμβάνει τη χρήση μιας ουσίας που απορροφά το ηλιακό φως, τον φωτοευαισθητοποιητή, η οποία αφού δημιουργηθεί ο προαπαιτούμενος διαχωρισμός φορτίου, προκαλεί αναγωγή σε ένα καταλυτικό κέντρο όπου πραγματοποιείται η αναγωγή πρωτονίων (H^+) του H_2O σε H_2 . Η διαδικασία συμβαίνει παρουσία ενός δότη e^- που "θυσιάζεται" ο οποίος παρέχει τα e^- που χρειάζονται για την αναγέννηση του φωτοευαισθητοποιητή.

Τροποποιήσεις/μεταβολές του συστήματος φωτοευαισθητοποιητή-καταλυτικού κέντρου επηρεάζουν την καταλυτική συμπεριφορά του. Συνήθως χρησιμοποιούνται μίγματα συστατικών, όπου το ένα έχει την ιδιότητα να απορροφά το φως και το άλλο λειτουργεί ως το κέντρο της καταλυτικής αντίδρασης παραγωγής H_2 .

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες καταλυτών παραγωγής H_2 , αυτοί που έχουν ως βάση ένα διμεταλλικό πυρήνα $FeFe^{41, 42}$ και αυτοί που βασίζονται σε μονομεταλλικά σύμπλοκα του Co .⁴³⁻⁴⁵ Οι καταλύτες που στηρίζονται στα σύμπλοκα του Co είναι οι πιο ευρέως διαδεδομένοι για καταλυτική παραγωγή H_2 , με την απόδοσή τους να επηρεάζεται από τους υποκαταστάτες του μεταλλικού κέντρου (σχήμα 1.25).



Σχήμα 1.25: Διάφορα σύμπλοκα του Co για καταλυτική παραγωγή H₂

Μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Co με υποκαταστάστες γλυοξίμες (κοβαλοξίμες) αποτελούν πολύ καλούς ηλεκτροκαταλύτες παραγωγής H₂ τόσο για το δυναμικό όσο και για την ταχύτητα της κατάλυσης.⁴⁶⁻⁴⁸ Από τους διάφορους συνδυασμούς συμπλόκων Co με φωτοευαισθητοποιητές σε συστήματα τριών συστατικών, καταλύτη - φωτοευαισθητοποιητή - δότη e⁻, σε συνθήκες ομογενούς φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂, παρατηρήθηκε ότι η σταθερότητα αυτών των συμπλόκων παίζει σημαντικό ρόλο στην δραστηριότητά τους. Επίσης το είδος του φωτοευαισθητοποιητή επηρεάζει την παραγωγή υδρογόνου και κατά συνέπεια τις τιμές TON (Turn Over Number).

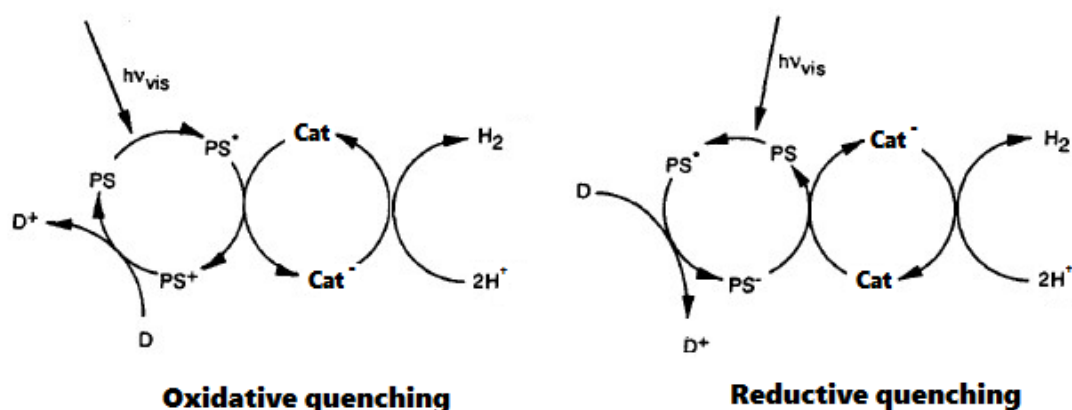
Παρά τη δυναμική των κοβαλοξιμών στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂, η σταθερότητά τους χρειάζεται να βελτιωθεί. Πρέπει να αναπτυχθούν νέα σταθερότερα συστήματα με καλύτερες ιδιότητες έτσι ώστε να έχουν κατάλληλες εφαρμογές.

Μηχανισμός

Για την φωτοκαταλυτική αναγωγή 2H^+ σε H_2 σε συστήματα τριών συστατικών έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί, ο οξειδωτικός μηχανισμός απόσβεσης (oxidative quenching) και ο αναγωγικός μηχανισμός απόσβεσης (reductive quenching)

Στον οξειδωτικό μηχανισμό απόσβεσης ο φωτοευαισθητοποιητής (PS) ακτινοβολείται, απορροφά ένα φωτόνιο και έτσι προκύπτει η διεγερμένη κατάσταση του (PS^*) από την οποία λαμβάνει χώρα μια μεταφορά e^- προς το καταλυτικό κέντρο (Cat) της αντίδρασης με μία διαδικασία οξειδωτικής απόσβεσης (oxidative quenching) που δημιουργεί την ανηγμένη ενεργή μορφή του καταλύτη (Cat^-). Μία δεύτερη μεταφορά e^- από τον δότη (D) e^- προς τον οξειδωμένο φωτοευαισθητοποιητή (PS^+) είναι απαραίτητη για την αναγέννηση του.

Ο δεύτερος μηχανισμός περιλαμβάνει αρχικά την διαδικασία αναγωγικής απόσβεσης (reductive quenching) του διεγερμένου ευαισθητοποιητή (PS^*) από τον δότη e^- και την δημιουργία PS^- που στη συνέχεια μεταφέρει e^- στον καταλύτη προκειμένου να προκύψει η ενεργή ανηγμένη μορφή του. Οι δύο αυτοί διαφορετικοί μηχανισμοί μεταφοράς e^- από τον διεγερμένο φωτοευαισθητοποιητή στο καταλυτικό κέντρο της αντίδρασης παραγωγής H_2 απεικονίζονται στο παρακάτω (σχήμα 1.26).



Σχήμα 1.26: Αναπαράσταση των μηχανισμών oxidative και reductive quenching

Σε κάθε περίπτωση η επικράτηση του ενός μηχανισμού έναντι του άλλου εξαρτάται από τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των διαφορετικών ζευγών PS^+/PS^* , PS^*/PS^- , Cat/Cat^- , και D^+/D και τις σχετικές τους συγκεντρώσεις. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη και η φύση του δότη e^- κατά τη μελέτη του μηχανισμού αντίδρασης παραγωγής H_2 .⁴⁹

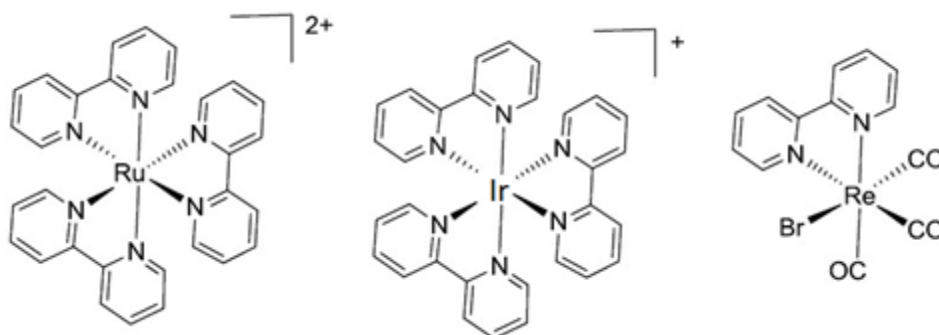
Είναι λοιπόν εμφανές ότι στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 η βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών δεν είναι μία απλή διαδικασία. Η απόδοσή της βασίζεται σε πολλές παραμέτρους που δεν μπορούν να βελτιστοποιηθούν ανεξάρτητα. Το pH του διαλύματος όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος καθώς έχει σχέση με την επιλογή του δότη e^- . Γενικά στις αμίνες δεν παρατηρείται παραγωγή H_2 σε pH κάτω 6 και πάνω από 12. Σε όξινα διαλύματα πραγματοποιείται πρωτονίωση της αμίνης η οποία έχει ως αποτέλεσμα μείωση της βασικότητας της αμίνης που δρα ως e^- δότης για την αναγέννηση του φωτοευαισθητοποιητή, ενώ σε πολύ βασικά διαλύματα δεν ευνοείται η πρωτονίωση του καταλύτη. Ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη και έχει σημαντική επίδραση στο φωτοκαταλυτικό σύστημα είναι η φύση του διαλύτη, όπου έχει βρεθεί ότι είναι αποτελεσματική η χρήση μιγμάτων διαλυτών CH_3CN/H_2O ή ακετόνη/ H_2O .

Τέλος, ένας πολύ σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος είναι η σταθερότητα του φωτοευαισθητοποιητή στις συνθήκες του πειράματος. Έχει παρατηρηθεί ότι μετά από κάποιες ώρες ακτινοβόλησης ο φωτοευαισθητοποιητής αποσυντίθεται, με αποτέλεσμα να διακόπτεται και η παραγωγή H_2 .

Φωτοευαισθητοποιητές

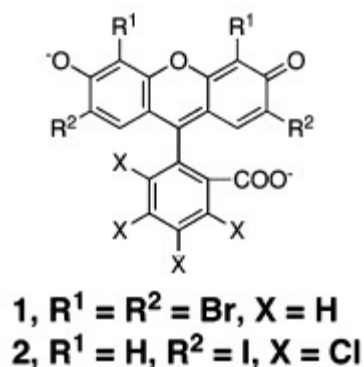
Για αρκετά χρόνια οι περισσότεροι φωτοευαισθητοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 βασίζονταν σε ένα πολυπυριδλικό σύμπλοκο του ρουθηνίου (Ru^{2+}), το $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.⁵⁰ Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και άλλα σύμπλοκα, όπως του ιριδίου (Ir) και του ρηνίου (Re) τα

οποία όπως αποδείχθηκε ήταν πολύ αποδοτικά σε διάφορα συστήματα φωτοκαταλυτικά παραγωγής H_2 ⁵¹⁻⁵⁴ (σχήμα 2).



Σχήμα 1.27: Οι φωτοευαισθητοποιητές $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$ και $[Re(bpy)(CO)_3Br]$

Πρόσφατα η σύνθεση νέων φθινών οργανικών χρωστικών, όπως το Rose Bengal (RB) και το Eosin Y δημιούργησαν νέες προοπτικές στη δημιουργία φωτοευαισθητοποιητών με διάφορες φωτοφυσικές ιδιότητες.⁵⁵



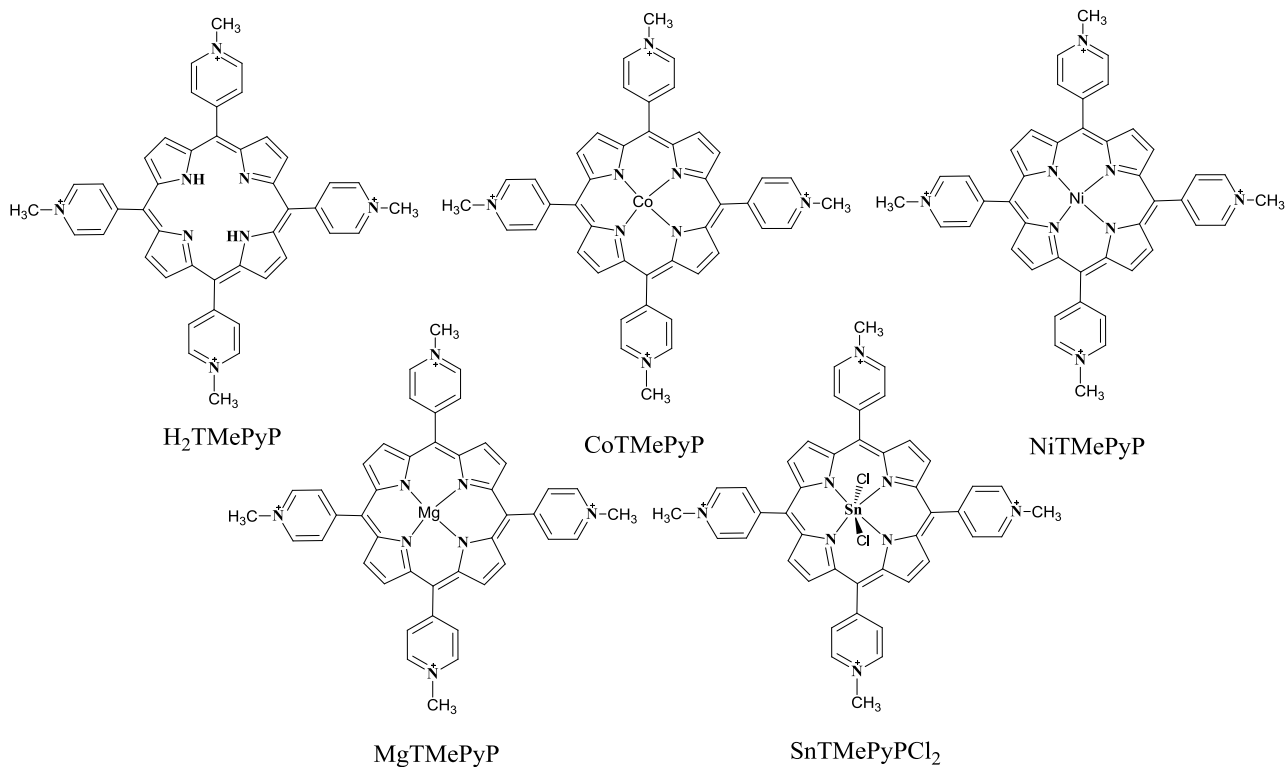
Σχήμα 1.28: Οι χρωστικές Rose Bengal (1) και Eosin Y (2)

Κεφάλαιο 2: Σκοπός της εργασίας

Η ανάγκη για εξεύρεση νέων πηγών ενέργειας, σε παγκόσμιο επίπεδο, προβλέπεται ότι θα διπλασιασθεί μέχρι το 2050 και θα τριπλασιασθεί μέχρι το τέλος του αιώνα. Η εύρεση νέων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, που θα προσφέρουν υπολογίσιμες προμήθειες «καθαρής» ενέργειας για το μέλλον, είναι μια από τις μεγαλύτερες αλλά και τις πιο σημαντικές προκλήσεις της κοινωνίας καθώς καθίσταται μείζονος σημασίας για τον πλανήτη.

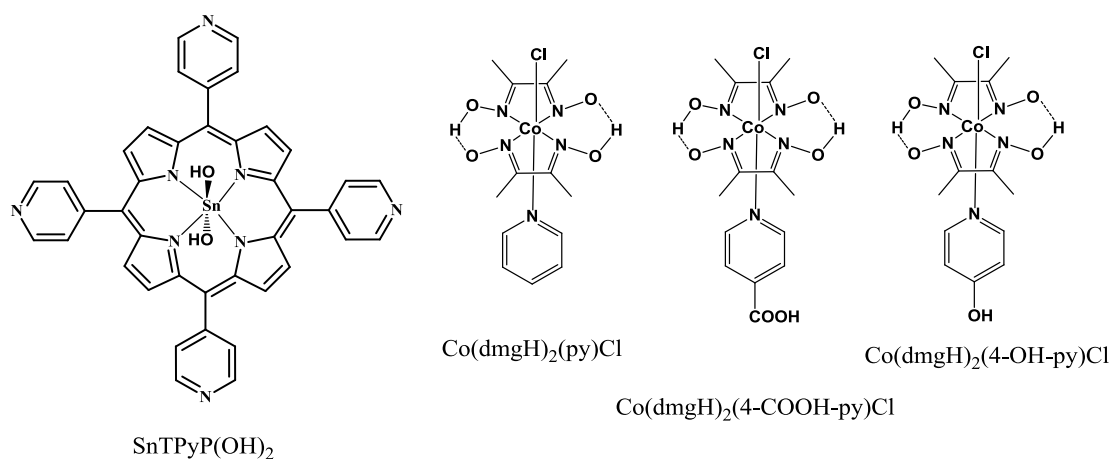
Η ηλιακή ενέργεια που προσπίπτει στη Γη φτάνει τα 120.000 TW, ενέργεια πολύ περισσότερη συγκριτικά με την ενέργεια που είναι διαθέσιμη από άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Καθίσταται, λοιπόν, προφανές ότι η ανάπτυξη νέων υλικών, κατάλληλα σχεδιασμένων ώστε να μπορούν να εμπλακούν στην αποθήκευση και εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας, είναι σημαντική αλλά και αναγκαία καθώς οι υπόλοιπες και μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας είτε εξαντλούνται, είτε δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον, ή ακόμα, και χρήζουν άμεσης βελτίωσης.

Σκοπός της παρούσας Μεταπτυχιακής εργασίας είναι η σύνθεση, η μελέτη και ο χαρακτηρισμός πορφυρινών συμπλόκων και κυρίως υδατοδιαλυτών πορφυρινών, έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χρωμοφόρες ενώσεις σε οργανικές ηλιακές κυψελίδες αλλά και για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Πραγματοποιήθηκε λοιπόν η σύνθεση πέντε υδατοδιαλυτών πορφυρινών, των $H_2TMePyP$, $CoTMePyP$, $NiTMePyP$, $MgTMePyP$ και $SnTMePyP$ και μελετήθηκε κατά πόσο επηρεάζουν την απόδοση εάν αυτές οι πορφυρίνες ενσωματωθούν στην κάθοδο ηλιακών κελιών bulk heterojunction.



Σχήμα 2.1: Οι υδατοδιαλυτές πορφυρίνες που συντέθηκαν και μελετήθηκαν

Στο δεύτερο κομμάτι της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετάται η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 χρησιμοποιώντας μία μερικώς υδατοδιαλυτή πορφυρίνη ως φωτοευαισθητοποιητή, την $\text{SnTPyP}(\text{OH})_2$ και τρεις καταλύτες του κοβαλτίου (κοβαλοξίμες) τις $\text{Co}(\text{dmgH})_2(4\text{-COOH-py})\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{py})$ και $\text{Co}(\text{dmgH})_2(4\text{-OH-py})\text{Cl}$.



Σχήμα 2.2: Η πορφυρίνη-φωτοευαισθητοποιητής και οι τρεις κοβαλοξίμες - καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν

Κεφάλαιο 3: Ανεστραμμένες συσκευές με TiO₂/Πορφυρίνες ως στοιβάδες για την εξαγωγή ηλεκτρονίων

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετώνται οι ανεστραμμένες⁵⁶ συσκευές οργανικών φωτοβολταϊκών bulk heterojunction οι οποίες περιέχουν μία στοιβάδα υδατοδιαλυτής πορφυρίνης η οποία συντελεί στη συνολική βελτίωση της απόδοσης της συσκευής.²⁸

Αντίθετα από τις ορθές συσκευές, οι οποίες αναφέρθηκαν στην εισαγωγή, μία τυπική δομή ανεστραμμένης συσκευής οργανικών φωτοβολταϊκών bulk heterojunction περιλαμβάνει την εξής διάταξη: υπόστρωμα βάσης, κάθοδο, υπόστρωμα διέλευσης e⁻ (ETL), ενεργό υπόστρωμα, υπόστρωμα διέλευσης οπών (HTL) και την άνοδο (σχήμα 3.1). Οι ανεστραμμένες δομές σε σύγκριση με τις ορθές, έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής και είναι σταθερότερες.^{57, 58}



Σχήμα 3.1: Απεικόνιση της ανεστραμμένης διάταξης μίας φωτοβολταϊκής κυψελίδας.

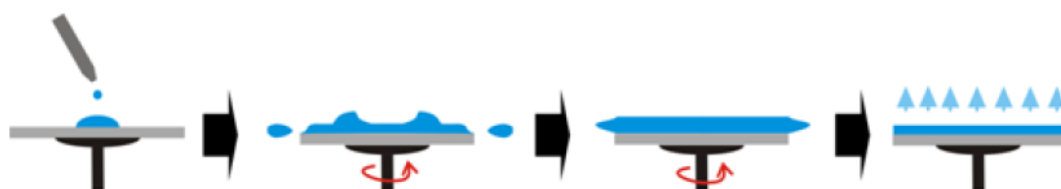
Στα συγκεκριμένα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν το υπόστρωμα βάσης είναι γυαλί, επιστρωμένο με την κάθοδο FTO/TiO₂ (Fluorine doped Tin Oxide/Titanium Dioxide). Το υπόστρωμα διέλευσης e⁻ περιλαμβάνει μία από τις 5 υδατοδιαλυτές πορφυρίνες H₂TMePyP, MgTMePyP, SnTMePyPCl₂, CoTMePyP και NiTMePyP. Το ενεργό υπόστρωμα αποτελείται από ένα μείγμα πολυμερούς (bulk heterojunction) P3HT [Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)] και φουλερενίου PC₇₁MB. Από πάνω βρίσκεται το υπόστρωμα διέλευσης οπών, οξειδίο του μολυβδαινίου (MoOx) και τέλος η άνοδος, αποτελούμενη από λεπτά υμένα αλουμινίου (Al).

Διαδικασία κατασκευής ανεστραμμένης φωτοβολταϊκής κυψελίδας

Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη κατασκευή των αναστραμμένων φωτοβολταϊκών κυψελίδων. Αρχικά προετοιμάζουμε τις κυψελίδες γυαλιού-FTO/TiO₂ οι οποίες καθαρίζονται και τοποθετούνται σε ειδική συσκευή θέρμανσης (Hot plate) για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας και να επεξεργαστούν θερμικά (annealing) για περίπου 20 λεπτά. Στη συνέχεια παρασκευάζονται τα διαλύματα των πορφυρινών και του bulk heterojunction με την επιθυμητή συγκέντρωση. Από κάθε πορφυρίνη ζυγίζονται 4 mg, διαλύονται σε 1 ml μεθανόλης κάθε φορά και το διάλυμα αναδεύεται για ένα μικρό χρονικό διάστημα περίπου 10 λεπτών. Τέλος από το μείγμα του bulk heterojunction P3HT/PC₇₁MB ζυγίζονται 5.5mg και 4.5mg αντίστοιχα, διαλύονται σε 1ml χλωροφορμίου και αναδεύονται με ελαφριά θέρμανση για περίπου μία ώρα έως ότου διαλυθούν πλήρως.

Μέθοδος ανάπτυξης λεπτών υμενίων οργανικών ημιαγωγών:

Μία μέθοδος ανάπτυξης λεπτών υμενίων οργανικών ημιαγωγών είναι η μέθοδος Spin-coating η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, όπου το διάλυμα της ουσίας που θέλουμε να εναποθέσουμε τοποθετείται σε μια περιστρεφόμενη πλάκα με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ομοιόμορφου λεπτού υμενίου (σχήμα 3.2). Το πάχος του υμενίου εξαρτάται από τη σύνθεση της ουσίας, τη συγκέντρωση του διαλύματος της, την ταχύτητα περιστροφής και το ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη.



Σχήμα 3.2: Μέθοδος Spin-coating.

Σύμφωνα με την παραπάνω τεχνική πρώτα γίνεται επίστρωση της κυψελίδας με την πορφυρίνη για 40'' με 2.500 στροφές/λεπτό, έτσι ώστε να δημιουργηθεί μία επιφάνεια πάχους περίπου 30nm. Έπειτα γίνεται η επίστρωση του bulk heterojunction, χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική αλλά ο χρόνος επίστρωσης είναι 30'' με 600 στροφές/λεπτό και έπειτα για άλλα 10'' με 1200 στροφές/λεπτό έτσι ώστε να σχηματιστεί μία επιφάνεια πάχους περίπου 100nm. Τοποθετούμε την κυψελίδα στη συσκευή hot plate για να πραγματοποιηθεί θερμική επεξεργασία για περίπου 10 λεπτά.

Η επόμενη διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η επίστρωση του οξειδίου του μολυβδαινίου (MoO_x) μέσω ενός ειδικού συστήματος εναπόθεσης οξειδίων. Το σύστημα χημικής εναπόθεσης από ατμό χαμηλής πίεσης με το οποίο έγινε η εναπόθεση οξειδίων μολυβδαινίου αποτελείται από τον αντιδραστήρα, τον ηλεκτρονικό υπολογιστή, τις φιάλες αερίων (μείγμα 10% H_2 και 90% N_2), το σύστημα πίεσης και εξόδου των αερίων, το σύστημα ελέγχου και τα ηλεκτρικά μέρη.

Ο αντιδραστήρας του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα (σχήμα 3.3). Ο ανοξείδωτος χάλυβας παρουσιάζει υψηλή θερμική αντοχή οπότε κατά τη διαδικασία θέρμανσης δεν εκπέμπει ιόντα που θα μόλυναν το αναπτυσσόμενο οξείδιο.



Σχήμα 3.3: Αντιδραστήρας συστήματος εναπόθεσης οξειδίου.

Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα βρίσκεται η βάση στην οποία τοποθετούνται τα δείγματα και το νήμα του μετάλλου που θα εναποτεθεί (σχήμα 3.4). Το νήμα είναι τοποθετημένο μερικά εκατοστά πάνω από τα δείγματα ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Θερμαίνοντας το νήμα εξαχνώνεται το υλικό και εναποτίθεται στο υπόστρωμα. Με αυτόν τον τρόπο εναποτίθεται το οξείδιο του μολυβδαινίου πάνω στην κυψελίδα.



Σχήμα 3.4: Εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Τέλος, αφού ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία, οι κυψελίδες τοποθετούνται σε υψηλό κενό μερικές ώρες έτσι ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας και έπειτα τοποθετούνται στον εξαχνωτήρα, όπου επικαλύπτονται με υμένα αλουμινίου. Με αυτό τον τρόπο ολοκληρώνεται η ηλιακή κυψελίδα και είναι έτοιμη για να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις.

Οι μετρήσεις γίνονται πρώτα υπό σκοτάδι και έπειτα υπό φως. Αφού γίνουν οι αρχικές μετρήσεις οι κυψελίδες επεξεργάζονται θερμικά στους 130°C, 140°C και 150°C και λαμβάνονται τα αποτελέσματα, συγκρίνονται μεταξύ τους και επεξεργάζονται.

Οι διατάξεις που μελετήθηκαν είναι οι εξής:

FTO/TiO₂/P3HT:PC₇₁MB/MoO_x/Al

FTO/TiO₂_H₂TMP_yP/P3HT:PC₇₁MB/MoO_x/Al

FTO/TiO₂_TMP_yPMg/ P3HT:PC₇₁MB/MoO_x/Al

FTO/TiO₂_TMP_yPSnCl₂/ P3HT:PC₇₁MB/MoO_x/Al

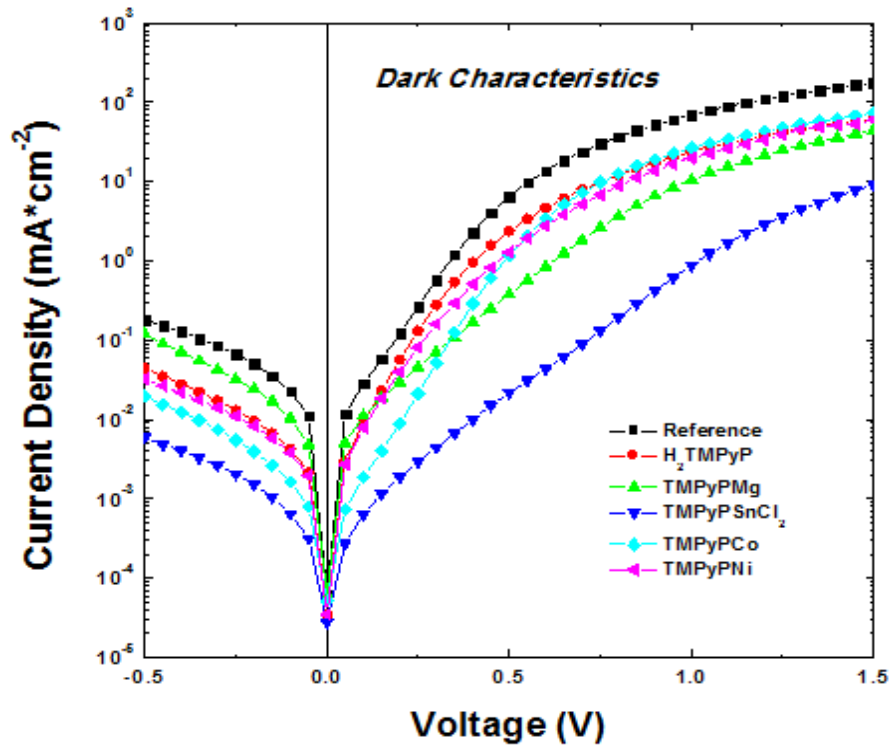
FTO/TiO₂_TMP_yPCo/ P3HT:PC₇₁MB/MoO_x/Al

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες J – V απουσία φωτός, που παρουσιάζονται παρακάτω, είναι χρήσιμες στο να δειχθεί αν η φωτοβολταϊκή διάταξη συμπεριφέρεται σαν δίοδος όταν δεν εκτίθεται στο φως, να βρεθεί σε ποια τάση άγει και να υπολογιστεί η παράλληλη αντίσταση της διάταξης η οποία αναμένεται να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή παρουσίας φωτός, αφού μόνο παρουσία φωτός λαμβάνει χώρα η γένεση φορέων.

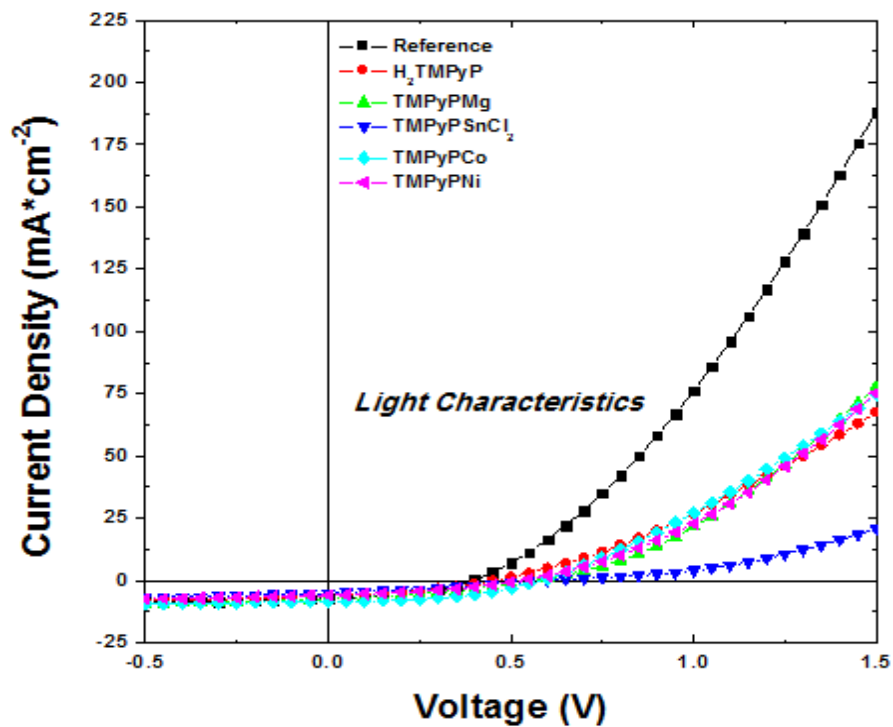
Στο σχήμα 3.4 αναπαριστώνται οι χαρακτηριστικές καμπύλες, παρουσία και απουσία φωτός, των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και οι αποδόσεις τους.

Πίνακας 3.1: ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και οι αποδόσεις των φωτοβολταϊκών διατάξεων με τις πορφυρίνες.

Samples	Voc(V)	Jsc (mA/cm²)	Pmax (mW/cm²)	FF	PCE(%)
Reference	0.396	-7.268	1.229	0.427	1.639
H₂TMePyP	0.451	-6.036	1.020	0.374	1.360
MgTMePyP	0.56	-7.337	1.425	0.346	1.900
SnTMePyPCL₂	0.604	-5.078	0.930	0.303	1.241
CoTMePyP	0.579	-8.595	2.301	0.462	3.068
NiTMePyP	0.529	-5.992	1.196	0.377	1.595



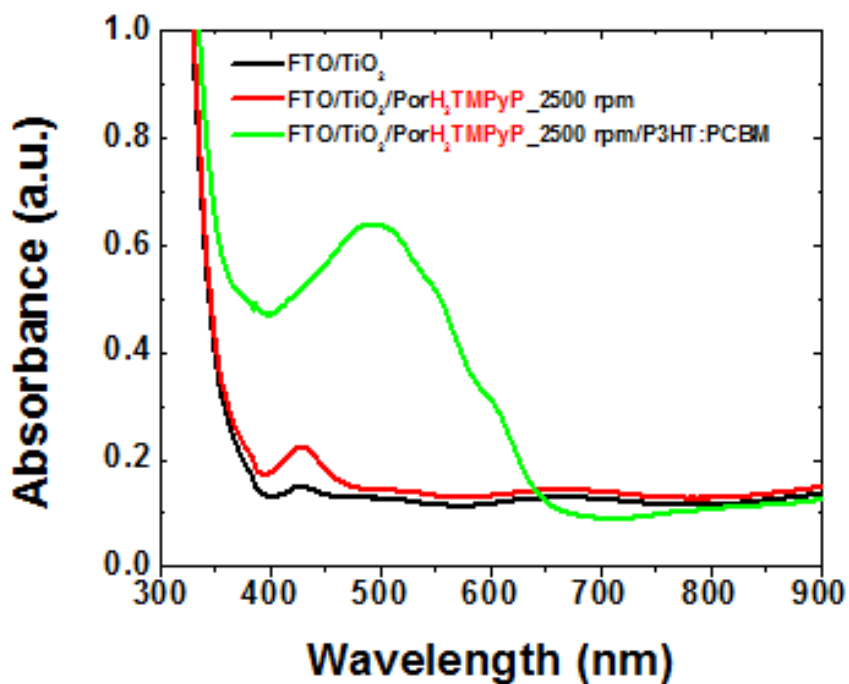
(α)



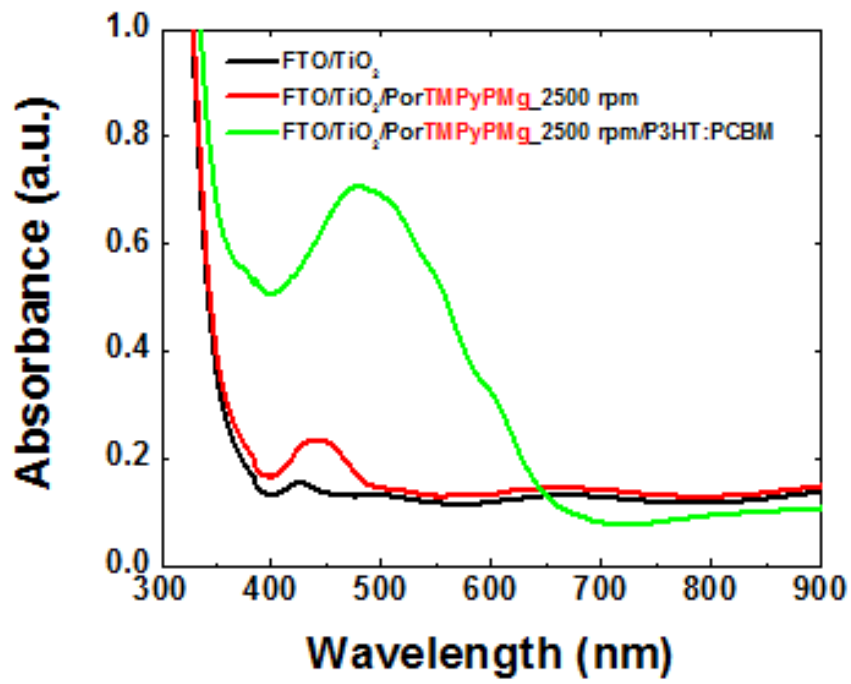
(β)

Σχήμα 3.4: Χαρακτηριστικές καμπύλες J - V απουσία φωτός (α) και παρουσία φωτός (β) φωτοβολταϊκών διατάξεων.

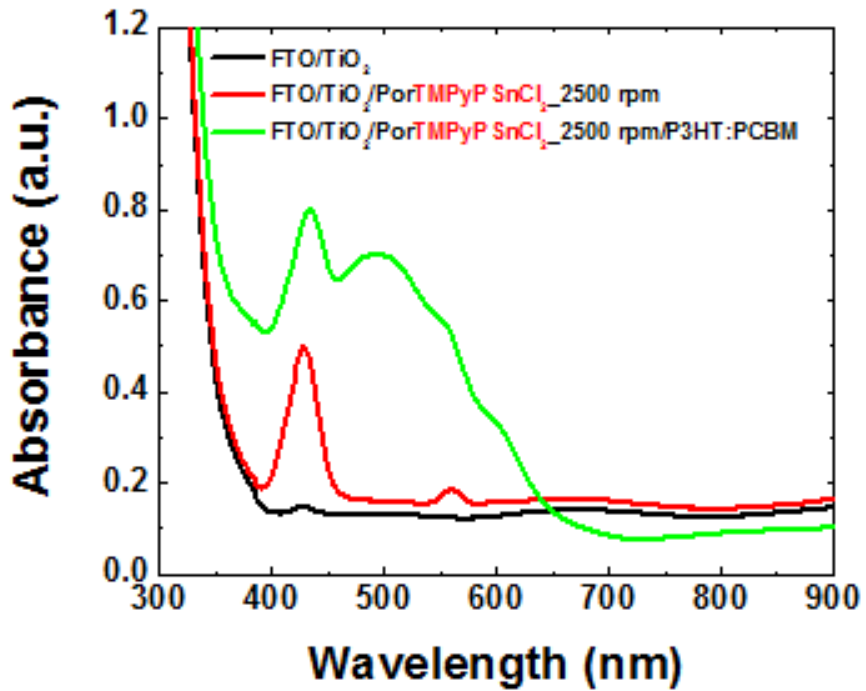
Παρακάτω (σχήμα 3.5) παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος διατάξεων, με στρώματα υμενίων FTO/TiO₂, αφότου προστέθηκε και η πορφυρίνη, καθώς και όταν πραγματοποιήθηκε η επίστρωση του ενεργού στρώματος P3HT/PC71BM. Τα φάσματα απορρόφησης των διατάξεων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lamda 40 UV-Vis. Από την μελέτη των διαγραμμάτων προκύπτει πως η μέγιστη τιμή των καμπυλών απορρόφησης αντιστοιχεί στο μήκος κύματος στο οποίο απορροφά το μείγμα P3HT/PCBM. Η απορρόφηση της διάταξης είναι μια σημαντική παράμετρος καθώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοσή της.



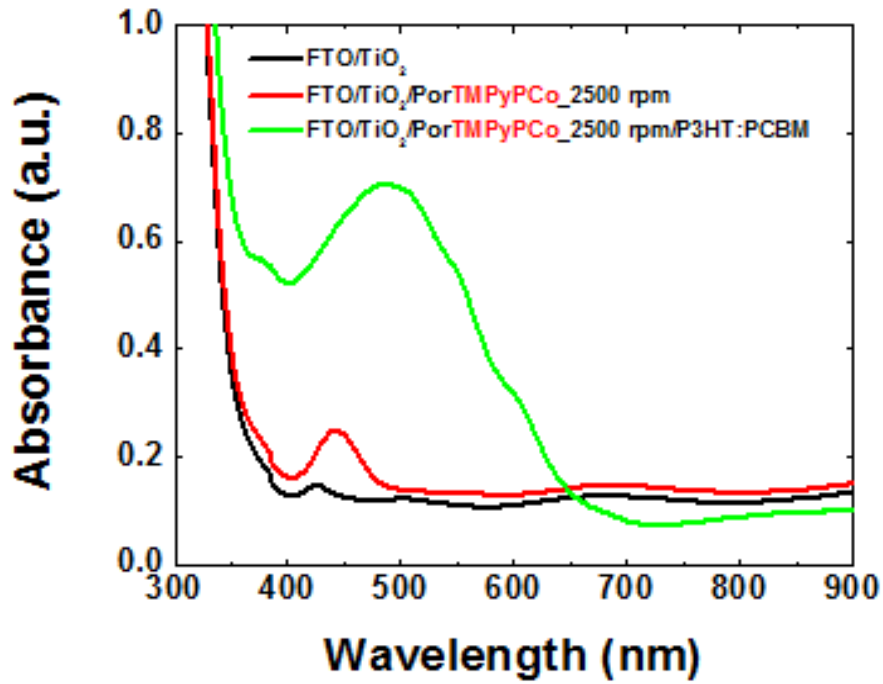
(α)



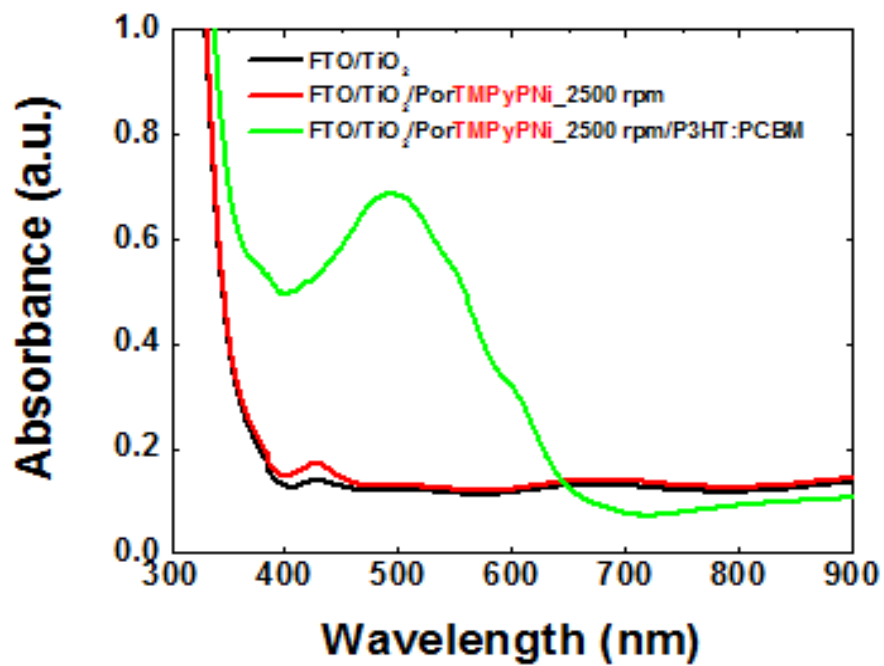
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

Σχήμα 3.5: Διαγράμματα απορρόφησης συναρτήσει μήκους κύματος διατάξεων με στρώματα υμενίων FTO/TiO₂, FTO/TiO₂/Por και FTO/TiO₂/Por/P3HT:PCBM για κάθε πορφυρίνη.

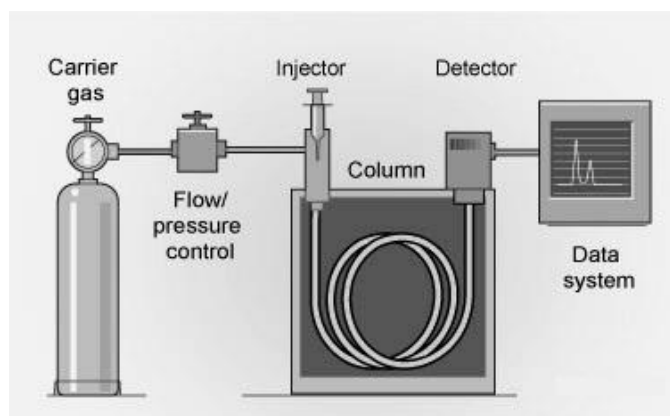
Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1, παρατηρούμε ότι σε όλες τις συσκευές που έχουν επιστρωθεί με πορφυρίνη η τάση του ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) έχει αυξηθεί. Αν και η αύξηση του V_{oc} είναι μία θετική ένδειξη για την αύξηση της συνολικής απόδοσης της συσκευής, αυτό παρατηρείται μόνο στις συσκευές που έχουν επιστρωθεί με τις πορφυρίνες του κοβαλτίου και μαγνησίου. Αυτή η αύξηση στην απόδοση πιθανόν να οφείλεται στον τρόπο με τον οποίο αυτο-οργανώνονται τα μόρια της πορφυρίνης. Όσο ο προσανατολισμός των συσσωματωμάτων της πορφυρίνης τείνει στο να είναι παράλληλος προς το υπόστρωμα του ημιαγωγού, τόσο μεγαλώνει το τοπικό διεπιφανειακό ηλεκτρικό πεδίο με αποτέλεσμα να ενισχύεται η διάσταση των εξιτονίων.²⁸

Για τις υπόλοιπες συσκευές δεν μπορούμε να βγάλουμε απόλυτα συμπεράσματα βασιζόμενοι μόνο στα αποτελέσματα του πίνακα 3.1, διότι οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν ενδεικτικές και δεν υπήρξε επανάληψη των πειραμάτων. Συνεπώς θα πρέπει να γίνει μία σειρά από νέα πειράματα τα οποία θα μας δώσουν πιο ακριβέστερα αποτελέσματα για να βγάλουμε περαιτέρω συμπεράσματα.

Κεφάλαιο 4: Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂

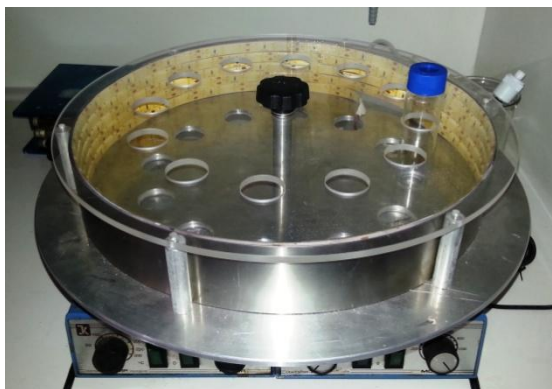
Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται τα αποτελέσματα της παραγωγής H₂ από H₂O, ακτινοβολώντας στην περιοχή του ορατού φωτός ένα σύστημα τριών συστατικών. Το σύστημα αυτό αποτελείται από έναν τεχνητό φωτοευαισθητοποιητή (SnTPyP(OH)₂), έναν καταλύτη παραγωγής H₂ (Co(dmgh)₂(4-COOH-py)Cl ή Co(dmgh)₂(py)Cl ή Co(dmgh)₂(4-OH-py)Cl) και έναν δότη ηλεκτρονίων (TEOA). Σε αυτό το σύστημα πραγματοποιείται συλλογή της ηλιακής ενέργειας και έπειτα απευθείας μετατροπή της σε χημική. Πιο συγκεκριμένα, η πορφυρίνη, ως φωτοευαισθητοποιητής απορροφά ακτινοβολία, πραγματοποιείται διέγερση των ηλεκτρονίων και στη συνέχεια αυτά συμμετέχουν σε μία σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τον καταλύτη μέχρι να προκαλέσουν αναγωγή των πρωτονίων του H₂O σε H₂. Η κατάλυση τροφοδοτείται συνεχώς με ηλεκτρόνια από ένα δότη ηλεκτρονίων, ο οποίος βρίσκεται σε περίσσεια μέσα στην αντίδραση. Η όλη παρακολούθηση της παραγωγής H₂ πραγματοποιείται με αέρια χρωματογραφία.



Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη αέριας χρωματογραφίας

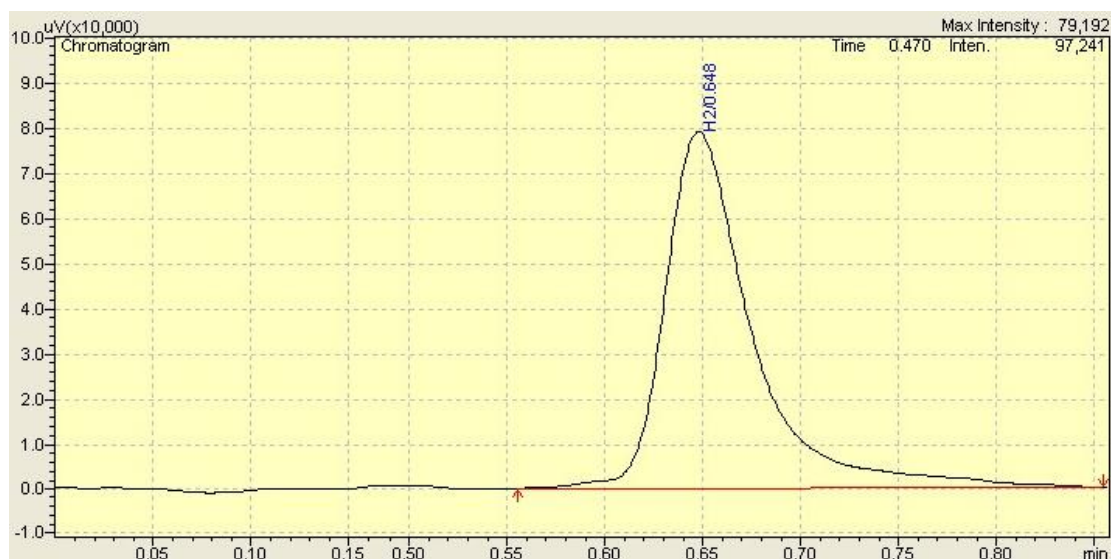
Πειραματικό μέρος

Τα πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 πραγματοποιήθηκαν σε έναν απαγωγό απομονωμένο από το ηλιακό φως, ακτινοβολώντας κάθε φορά τα εκάστοτε διαλύματα με μία σειρά από λαμπτήρες led οι οποίοι εκπέμπουν στο ορατό φως (400-700nm). Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην παρακάτω εικόνα και αποτελείται από μία ταινία λαμπτήρων led τοποθετημένων μέσα σε μία κυκλική μεταλλική κατασκευή δίνοντας έτσι θέση στην ταυτόχρονη φωτοβολήση 13 βιάλς, ενώ από κάτω βρίσκονται δύο αναδευτήρες έτσι ώστε να πραγματοποιείται ομοιόμορφη ανάδευση σε όλη την επιφάνεια.



Σχήμα 4.2: Πειραματική διάταξη παραγωγής H_2

Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα βιάλι (40ml) το οποίο φέρει πλαστικό πώμα με septum. Γενικά κάθε βιάλι περιέχει συγκεκριμένη ποσότητα πορφυρίνης, 5 ml διαλύματος CH_3CN , 5ml υδατικού διαλύματος TEOA 10% συγκεκριμένου pH, την ποσότητα του καταλύτη ή/και νανοσωματίδια TiO_2 . Κάθε βιάλι απερόνεται περίπου για 5 λεπτά χρησιμοποιώντας αέριο N_2 , σφραγίζεται με ταινία parafilm και τοποθετείται στη συσκευή φωτοβολήσης. Έπειτα, ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονται 100μl από το αέριο μίγμα του βιάλι και γίνεται ένεση στον αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC-2010 plus), ο οποίος μας ποσοτικοποιεί το αποτέλεσμα σύμφωνα με το πρότυπο που του έχει προκαθοριστεί.

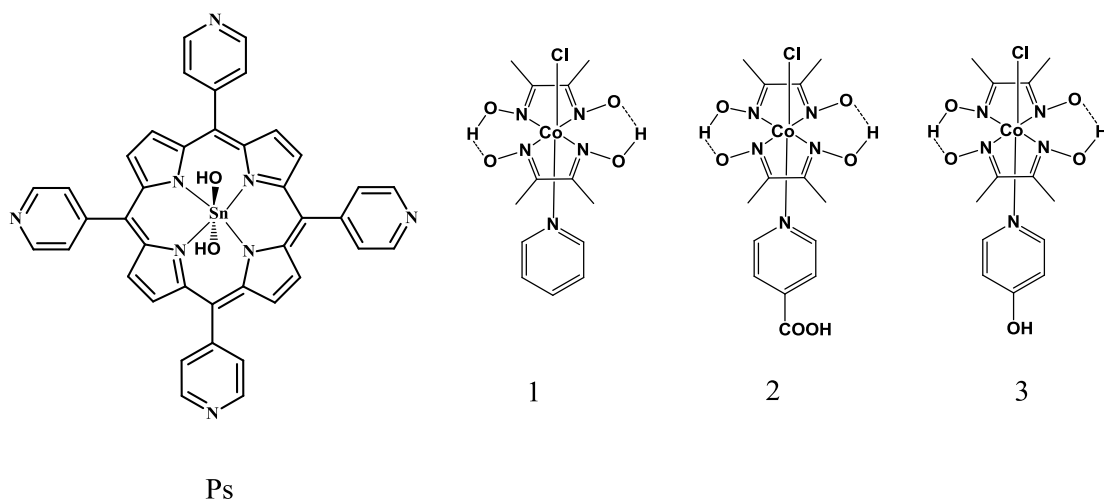


Σχήμα 4.3: Χρωματογράφημα H₂

Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως καταλυτικούς κύκλους (TONs) του H₂ ως προς την πορφυρίνη, δηλαδή ως ο λόγος των moles H₂ που παράγονται προς τα moles της πορφυρίνης που χρησιμοποιήθηκαν. Οι δοκιμές των συστημάτων που πραγματοποιήθηκαν μαζί με τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται παρακάτω.

Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ χρησιμοποιώντας την trans-Dihydroxo[5,10,15,20-tetrakis(4-pyridyl)por-phyrinato]tin(IV)

Εδώ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ χρησιμοποιώντας την πορφυρίνη trans-Dihydroxo[5,10,15,20-tetrakis(4-pyridyl)por-phyrinato]tin(IV)⁵⁹⁻⁶¹ [(SnTPyP(OH)₂)] ως φωτοευαίσθητοποιητή (Ps) μαζί με τους καταλύτες Co(dmgh)₂(py)Cl (1), Co(dmgh)₂(4-COOH-py)Cl (2) και Co(dmgh)₂(4-OH-py)Cl (3) σε διάφορες συνθήκες.



Σχήμα 4.4: Ο φωτοευαισθητοποιητής SnTPyP(OH)₂ και οι 3 καταλύτες που έλαβαν μέρος στην πειραματική διαδικασία.

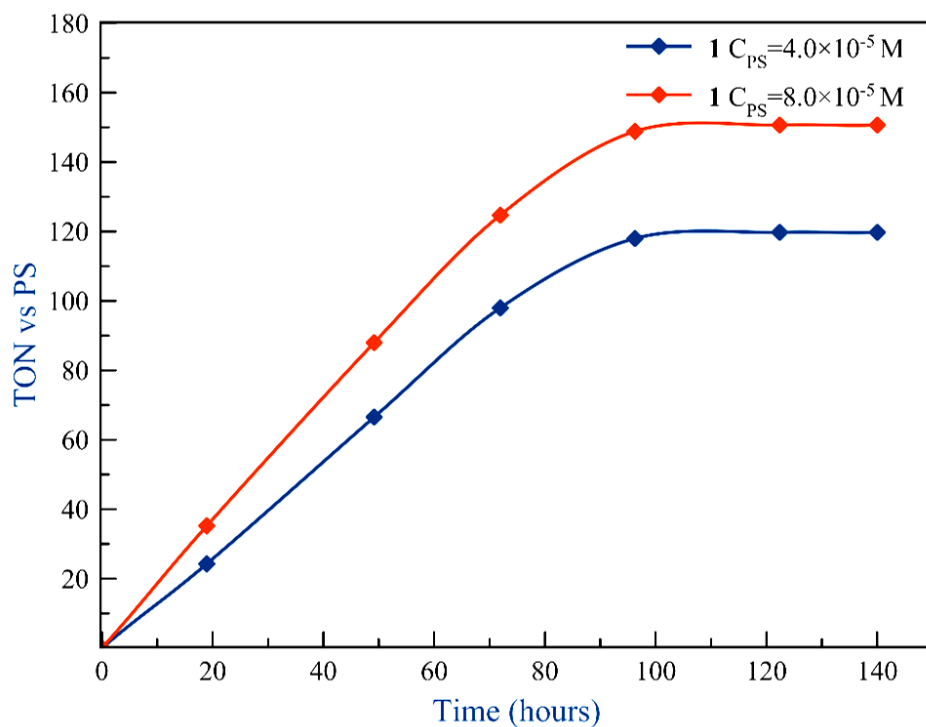
Αρχικά πρέπει να αναφέρουμε ότι ο καταλύτης 3 δεν έδωσε καθόλου H₂ σε όσα πειράματα δοκιμάστηκε, επιβεβαιώνοντας προηγούμενες μελέτες οι οποίες τον θέλουν να σχηματίζει ταυτομερή (4-pyridone)⁶² και έτσι να μην είναι σταθερός, οπότε και δεν θα αναφερθεί καθόλου παρακάτω.

Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη και φωτοευαισθητοποιητή

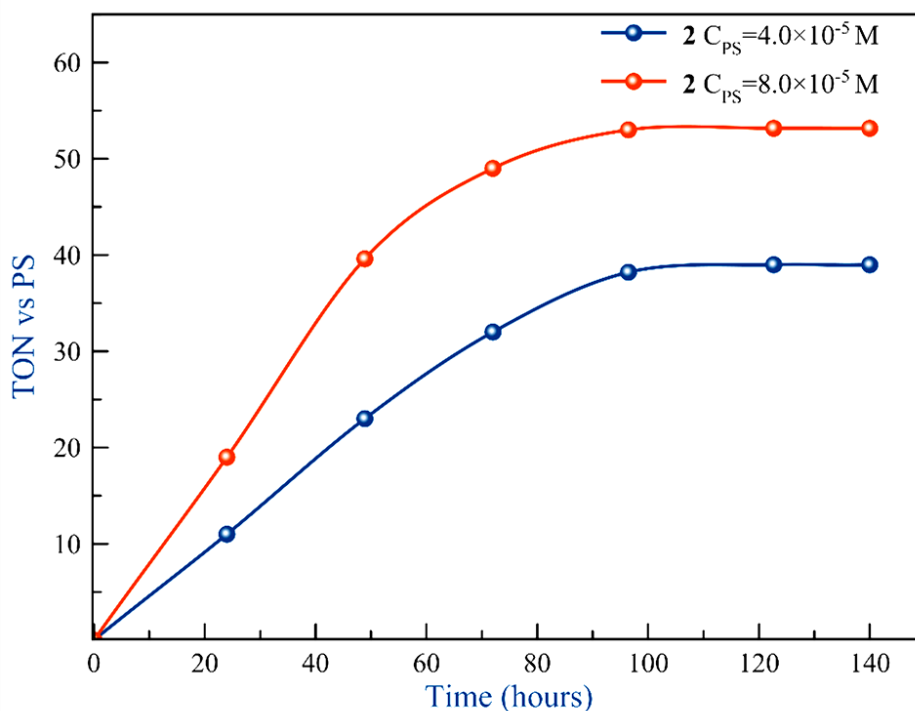
Ο πρώτος παράγοντας που εξετάστηκε ήταν οι συγκεντρώσεις τόσο του καταλύτη όσο και του φωτοευαισθητοποιητή, διατηρώντας σταθερούς όλους τους άλλους παράγοντες pH (pH=7) και τη συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων (TEOA 5% v/v). Αρχικά ακολουθήσαμε τις ίδιες συγκεντρώσεις από μία προηγούμενη δουλειά του εργαστηρίου⁶³, συγκεκριμένα $4.0 \times 10^{-5} \text{M}$ για τον φωτοευαισθητοποιητή και $4.9 \times 10^{-4} \text{M}$ για τον καταλύτη, αλλά διαπιστώσαμε ότι το σύστημα με αυτές τις συγκεντρώσεις δεν παρήγαγε υδρογόνο ακόμα και μετά από την πάροδο αρκετών ωρών συνεχούς ακτινοβολήσης. Διπλασιάζοντας την συγκέντρωση του καταλύτη, αλλά διατηρώντας σταθερή την ποσότητα του φωτοευαισθητοποιητή, το σύστημα μας ξεκίνησε να αποδίδει. Συγκεκριμένα, το φωτοκαταλυτικό σύστημα που

περιλαμβάνει τον καταλύτη 1, διαπιστώθηκε ότι πραγματοποίησε 110 καταλυτικούς κύκλους σε διάστημα 100 ωρών (σχήμα 4.5), ενώ το σύστημα που περιέχει τον καταλύτη 2, διαπιστώθηκε ότι πραγματοποίησε 37 καταλυτικούς κύκλους σε 100 ώρες (σχήμα 4.6). Αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλα συστήματα που περιγράφονται στην βιβλιογραφία, όπου η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης της κοβαλοξίμης μειώνει τον αριθμό των καταλυτικών κύκλων. Για το λόγο αυτό στα συστήματα που χρησιμοποιούν κοβαλοξίμες ως καταλύτες η ποσότητα του καταλύτη πρέπει να είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη του φωτοευαισθητοποιητή.⁶⁴⁻⁶⁶

Ομοίως πραγματοποιήσαμε δοκιμές για να μελετήσουμε την επίδραση του φωτοευαισθητοποιητή, διατηρώντας τις άλλες παραμέτρους σταθερές, pH=7 συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων 5% v/v και τη βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη ($4.9 \times 10^{-4} \text{M}$). Διαπιστώσαμε και σε αυτή την περίπτωση ότι διπλασιάζοντας την αρχική συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή παίρνουμε την βέλτιστη απόδοση. Ειδικότερα το καλύτερο αποτέλεσμα ελήφθη χρησιμοποιώντας $8,0 \times 10^{-5} \text{M}$ του φωτοευαισθητοποιητή δίνοντας 150 TON μετά 100 ώρες, με τη χρήση του καταλύτη 1 (σχήμα 4.5) και 53 TON μετά 100 ώρες στην περίπτωση του καταλύτη 2 (σχήμα 4.6). Αξίζει να σημειωθεί ότι η επιπλέον μείωση ή αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή προκαλούσε μείωση της παραγωγή H_2 . Σύμφωνα με την βιβλιογραφία^{63, 67, 68} η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή πρέπει να έχει μια βέλτιστη τιμή, δεδομένου ότι με μικρή αλλαγή της τιμής αυτής η απόδοση του συστήματος μειώνεται σημαντικά.



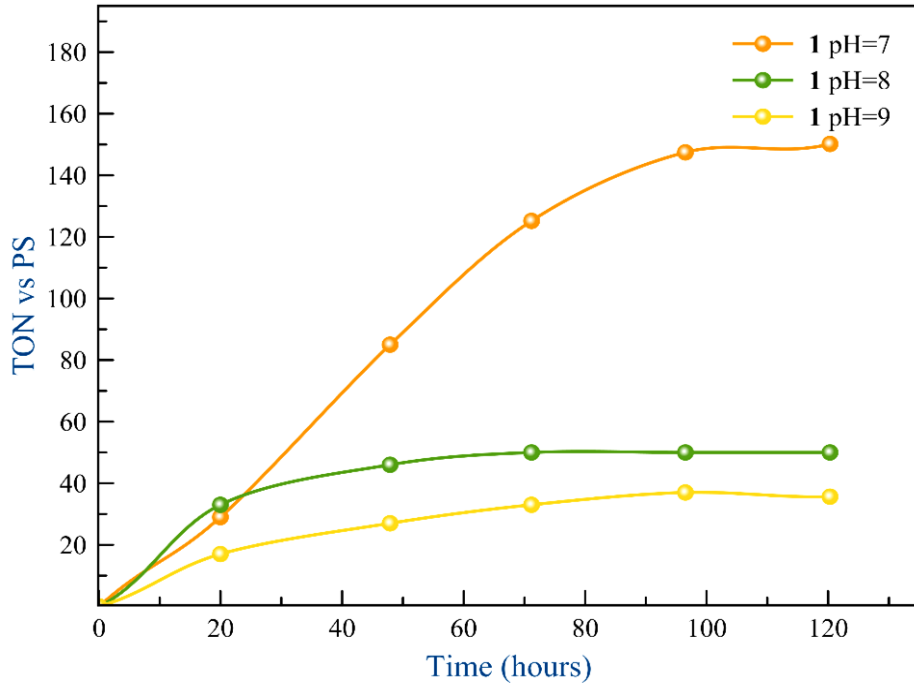
Σχήμα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής H_2 έπειτα από ακτινοβόληση ($\lambda > 440 \text{ nm}$) σε διάλυμα (1:1 acetonitrile/water) που περιέχει PS ($C_{PS} = 4.0 \times 10^{-5} M$ και $C_{PS} = 8.0 \times 10^{-5} M$), 1 ($9.8 \times 10^{-4} M$) και TEOA 10% v/v σε pH 7.



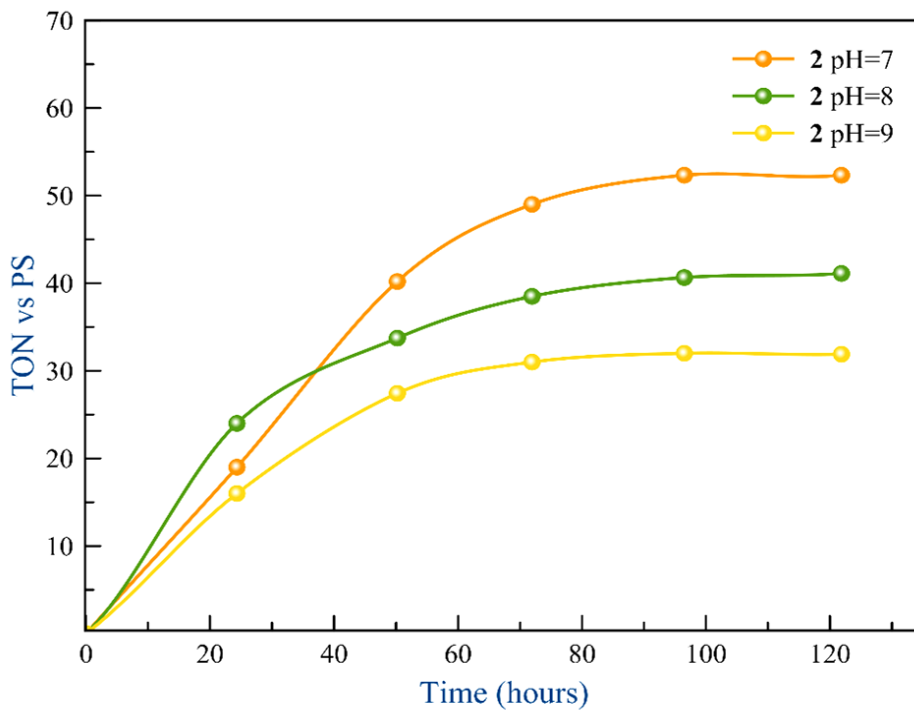
Σχήμα 4.6: Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής H_2 έπειτα από ακτινοβόληση ($\lambda > 440 \text{ nm}$) σε διάλυμα (1:1 acetonitrile/water) που περιέχει PS ($C_{PS} = 4.0 \times 10^{-5} M$ και $C_{PS} = 8.0 \times 10^{-5} M$), 2 ($9.8 \times 10^{-4} M$) και TEOA 10% v/v σε pH 7.

Επίδραση του pH

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για τους δύο καταλύτες σε διαφορετικά pH. Πιο συγκεκριμένα οι αριθμοί TON μετρήθηκαν σε pH 7, 8 και 9. Σημειώνεται ότι σε pH 6 δεν παρατηρήθηκε να απελευθερώνεται υδρογόνο τόσο από την φωτοκαταλυτικό σύστημα που περιέχει τον καταλύτη 1 όσο και από το σύστημα που περιέχει τον καταλύτη 2. Από την άλλη πλευρά, σε pH 7 παρατηρήθηκε η βέλτιστη παραγωγή του υδρογόνου και για τα δύο συστήματα. Ειδικότερα, το σύστημα του καταλύτη 1 έδωσε 150 TON σε διάστημα 100 ωρών, ενώ το σύστημα του καταλύτη 2 έδωσε 53 TON σε 100 ώρες, όπως και φαίνεται στα σχήματα 4.7 και 4.8 αντίστοιχα. Αύξηση του pH στο 8 είχε ως αποτέλεσμα μείωση της συνολικής παραγωγής του υδρογόνου, ωστόσο μειώθηκε ο χρόνος έναρξης της καταλυτικής αντίδρασης. Σε pH 9 παρατηρείται παραγωγή υδρογόνου, ωστόσο, είναι ακόμη πιο μειωμένη σε σχέση με το pH 8. Αυτή η συμπεριφορά έρχεται να επιβεβαιώσει και τη βιβλιογραφία, όπου αναφέρει ότι στα συστήματα που χρησιμοποιούν σύμπλοκα κοβαλτίου ως καταλύτες παραγωγής H₂ ελαττώνεται καθώς αυξάνεται το pH.⁶³



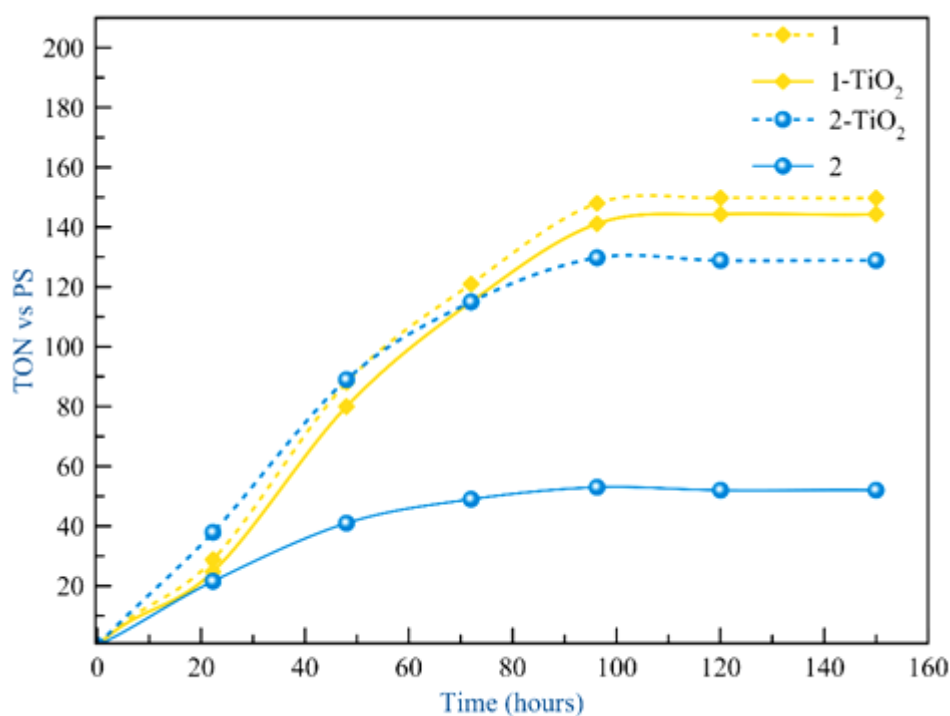
Σχήμα 4.7: Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής H₂ έπειτα από ακτινοβόληση ($\lambda > 440$ nm) σε διάλυμα (1:1 acetonitrile/water) που περιέχει PS (8.0×10^{-5} M), 1 (9.8×10^{-4} M) και TEOA 10% v/v σε pH 7,8,9.



Σχήμα 4.8: Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής H₂ έπειτα από ακτινοβόληση ($\lambda > 440$ nm) σε διάλυμα (1:1 acetonitrile/water) που περιέχει PS (8.0×10^{-5} M), 2 (9.8×10^{-4} M) και TEOA 10% v/v σε pH 7,8,9.

Επίδραση νανοσωματιδίων TiO_2 στην παραγωγή H_2

Τέλος πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσθήκης νανοσωματιδίων TiO_2 στο διάλυμα των καταλυτών 1 και 2, προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η παραγωγή H_2 . Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη TiO_2 αύξησε την παραγωγή υδρογόνου παρουσία του καταλύτη 2, ενώ παρουσία του καταλύτη 1 δεν είχε σχεδόν καμία επίδραση. Η παρουσία του TiO_2 θα επιτρέψει την προσκόλληση μόνο του καταλύτη 2 στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, μέσω του σχηματισμού εστερικών δεσμών λόγω της παρουσίας του καρβοξυλικού οξέως ως ομάδας αγκίστρωσης (anchoring group). Ως εκ τούτου βλέπουμε ότι η απόδοση αυξάνεται έως τρεις φορές στο σύστημα με τον καταλύτη 2, ενώ στο φωτοκαταλυτικό σύστημα το οποίο περιέχει τον καταλύτη 1 και τα νανοσωματίδια TiO_2 δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στην παραγωγή H_2 (σχήμα 4.9).



Σχήμα 4.9: Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής H_2 έπειτα από ακτινοβόληση ($\lambda > 440 \text{ nm}$) σε διάλυμα (1:acetonitrile/water) που περιέχει PS ($8.0 \times 10^{-5} \text{ M}$), 1= $9.8 \times 10^{-4} \text{ M}$), 2($9.8 \times 10^{-4} \text{ M}$) και TEOA 10% v/v σε pH 7 με ή χωρίς προσθήκη TiO_2 .

Συμπεράσματα

Η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 συνδυάζοντας μία μερικώς υδατοδιαλυτή πορφυρίνη του Sn(IV) ως φωτοευαισθητοποιητή, μία κοβαλοξίμη $Co(dmgh)_2Cl(py)$ ως καταλύτη και μία αμίνη TEOA ως δότη ηλεκτρονίων σε ουδέτερο pH μας έδωσε μέγιστη απόδοση 150 TON. Στις ίδιες συνθήκες με την αντικατάσταση της παραπάνω κοβαλοξίμης με την $Co(dmgh)_2Cl(py)COOH$, πήραμε μέγιστη απόδοση 53 TON, ενώ με την προσθήκη νανοσωματιδίων TiO_2 αυξήσαμε την απόδοση στα 131 TON. Η παραγωγή H_2 σταματάει λόγω σταδιακής αποσύνθεσης τόσο του καταλύτη όσο και της πορφυρίνης, εξαιτίας της παρατεταμένης ακτινοβολήσης του μίγματος της αντίδρασης.

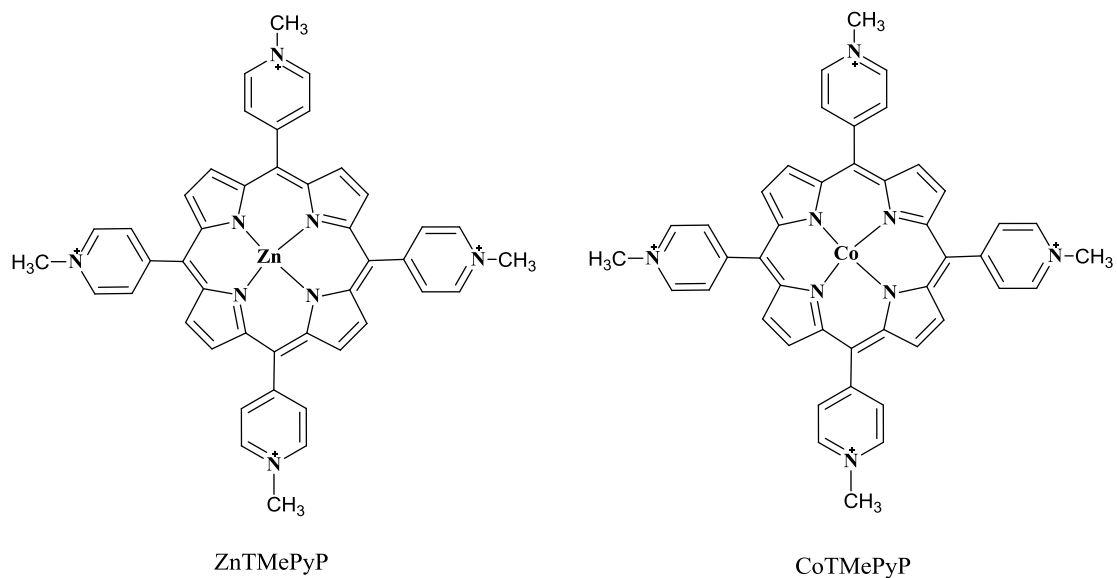
Αξίζει να σημειωθεί ότι αρχικά είχαν γίνει μετρήσεις για παραγωγή H_2 και στην μεθυλιωμένη πορφυρίνη του κασσιτέρου $[SnTMePyP(OH)_2]$ αλλά χωρίς αποτέλεσμα.

Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 χρησιμοποιώντας άλλα πορφυρινικά συστήματα

Οι παρακάτω υδατοδιαλυτές πορφυρίνες (σχήμα 5.9) δοκιμάστηκαν για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με την ίδια πειραματική διάταξη που ακολουθήθηκε και παραπάνω. Σε αυτή την περίπτωση θέλαμε να εξετάσουμε ένα σύστημα που στην ουσία είχε δύο χρωμοφόρα, όπου ως φωτοευαισθητοποιητή θεωρήσαμε την πορφυρίνη $ZnTMePyP$ και ως καταλύτη την πορφυρίνη $CoTMePyP$.

Η διαδικασία προετοιμασίας του μίγματος της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε όπως και σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση του καταλύτη στο τελικό διάλυμα ήταν $4,9 \times 10^{-4} M$, η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή στο τελικό διάλυμα ήταν $4 \times 10^{-5} M$ ενώ σαν pH επιλέχθηκε η τιμή 7. Έπειτα, μετά από την απαέρωση με αέριο N_2 , το βάλιαλ τοποθετήθηκε στη συσκευή φωτοβολήσης. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν ένεση στον αέριο χρωματογράφο για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση του αερίου H_2 που ενδεχομένως θα παραγόταν. Τελικά όμως ακόμα και μετά από αρκετές ώρες

φωτόλυσης το φωτοκαταλυτικό σύστημα μας δεν απέδωσε και δεν παρατηρήθηκε καθόλου παραγωγή H_2 .



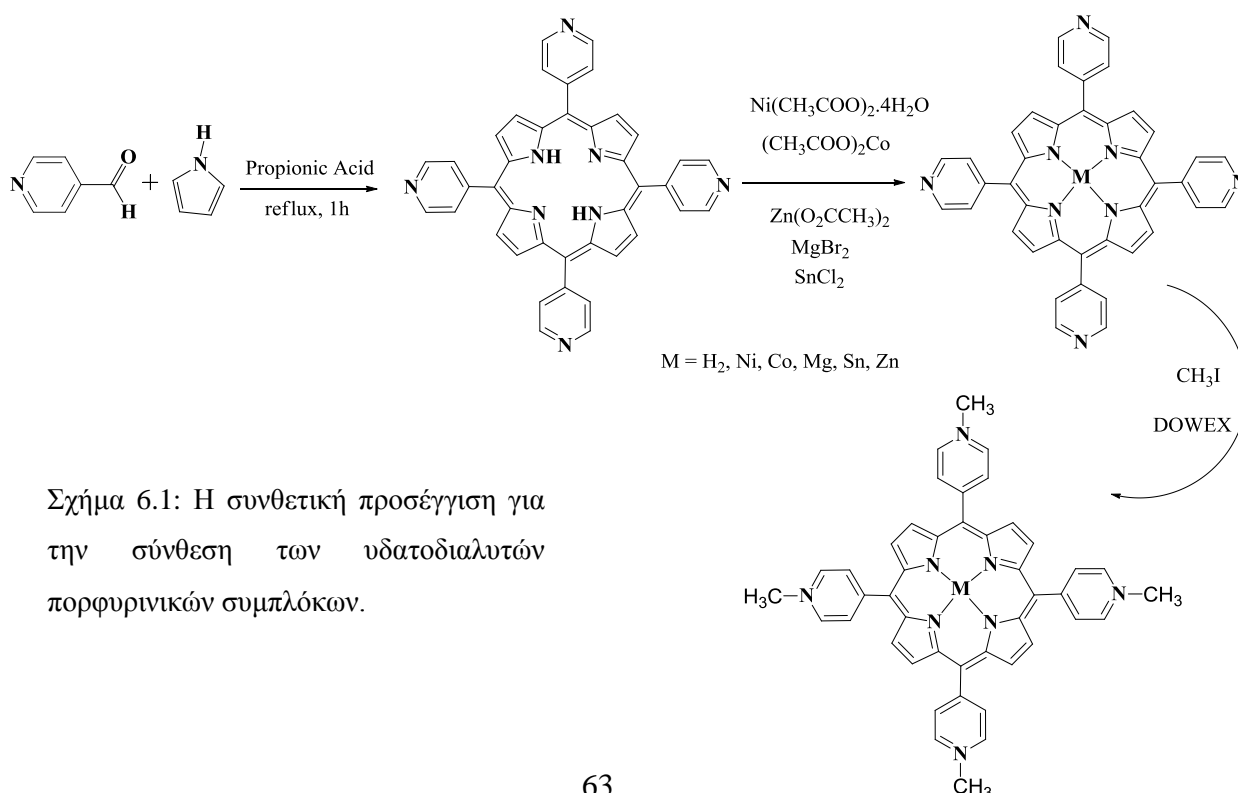
Σχήμα 4.10: Οι πορφυρίνες ZnTMePyP και CoTMePyP που δοκιμάστηκαν για φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Κεφάλαιο 5: Συνθετικές Προσεγγίσεις

Ο σκοπός της παρούσας Μεταπτυχιακής εργασίας, είναι η σύνθεση πορφυρινικών παραγώγων με πυρίδιλο ομάδες και κυρίως υδατοδιαλυτών πορφυρινών, οι οποίες θα μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν σε οργανικές ηλιακές κυψελίδες (bulk heterojunction ή DSSC) αλλά και σε φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 .

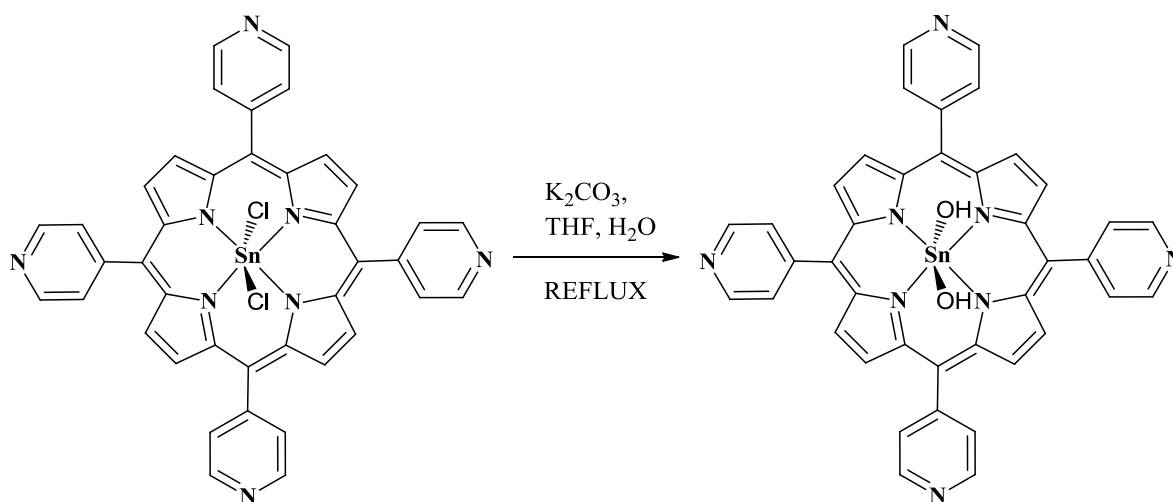
Αρχικά έγινε η σύνθεση της ελεύθερης τετραπυρίδιλο πορφυρίνης σύμφωνα με την μέθοδο των Alder-Longo¹³, με την συμπύκνωση του πυρρολίου και της κατάλληλης αλδεΐδης. Έπειτα η πορφυρίνη μεταλλώθηκε με Zn, Ni, Co, Mg, Sn, χρησιμοποιώντας κάθε φορά το κατάλληλο άλας και τον κατάλληλο διαλύτη σε συνθήκες έντονου βρασμού.⁶⁹

Για να γίνουν οι πυρίδιλο πορφυρίνες διαλύτες στο νερό, αρκεί να μεθυλιώσουμε τα άζωτα σε κάθε μία από τις μέσο θέσεις του πορφυρινικού δακτυλίου.^{70,71} Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση του ιωδομεθανίου (CH_3I) σε μεγάλη περίσσεια, σε θερμοκρασία δωματίου με την πάροδο 4-5 ημερών. Περνώντας την πορφυρίνη μέσα από μία μικρή κολώνα χρωματογραφίας η οποία περιέχει μικρή ποσότητα ιονοανταλλακτικής ρητίνης DOWEX, επιτυγχάνουμε την μέγιστη διαλυτότητα, ανταλλάσσοντας τα ιόντα του ιωδίου με αυτά του χλωρίου. Η συνολική συνθετική προσέγγιση παρουσιάζεται παρακάτω (σχήμα 6.1).



Σχήμα 6.1: Η συνθετική προσέγγιση για την σύνθεση των υδατοδιαλυτών πορφυρινικών συμπλόκων.

Στην τετραπυρίδιλο πορφυρίνη του κασσιτέρου, ο κασσίτερος έχει δύο άτομα χλωρίου ως αξονικούς υποκαταστάτες. Για να αντικαταστήσουμε τα δύο χλώρια με δύο υδροξυλομάδες χρειάστηκε να πραγματοποιήσουμε μία αντίδραση υδρόλυσης, παρουσία ανθρακικού καλίου (K_2CO_3) και μίγματος THF/ H_2O σε συνθήκες έντονου βρασμού⁷² (σχήμα 6.2).



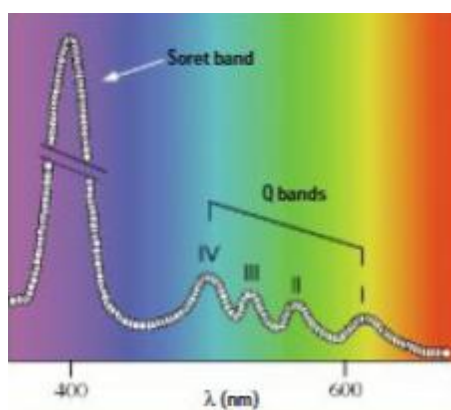
Σχήμα 5.2: Η συνθετική προσέγγιση για την υδρόλυση της $SnTPyPCl_2$.

Εκτός από τις παραπάνω συνθέσεις πραγματοποιήθηκε μία σειρά προσπαθειών για την σύνθεση περαιτέρω πορφυρινικών συμπλόκων, οι οποίες όμως είτε δεν έφτασαν στο τελικό προϊόν είτε τα τελικά προϊόντα δεν είχαν μεγάλη καθαρότητα και δεν μπόρεσαν να χαρακτηριστούν. Για αυτό το λόγο αυτές οι συνθέσεις θα αναφερθούν απλά ενδεικτικά στο παράρτημα της παρούσας εργασίας.

Κεφάλαιο 6: Ανάλυση Αποτελεσμάτων

Φασματοσκοπία Απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-Vis)

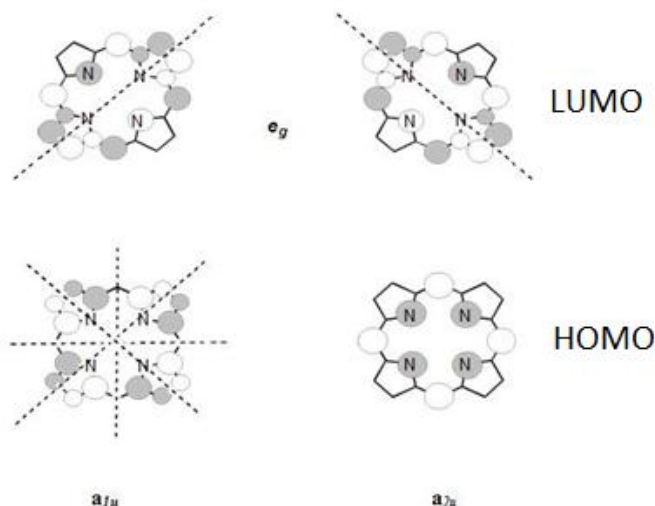
Οι πορφυρίνες είναι γνωστές χρωμοφόρες ενώσεις, με ισχυρές ταινίες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Αυτό οφείλεται στον εσωτερικό 16-μελή δακτύλιο ο οποίος έχει 18 π ηλεκτρόνια και αποτελεί τον ηλεκτρονιακό πυρήνα των πορφυρινών. Το χαρακτηριστικό φάσμα μίας ελεύθερης πορφυρίνης αποτελείται από μία ταινία υψηλής απορρόφησης η οποία βρίσκεται περίπου στα 420nm (Soret band) και άλλες τέσσερις χαμηλότερης απορρόφησης οι οποίες βρίσκονται μεταξύ 500-650 nm (Q bands)⁷³ (σχήμα 6.1). Οι ταινίες απορρόφησης εξαρτώνται μόνο από την δομή του μακροκυκλικού δακτυλίου και όχι από τους περιφερειακούς υποκαταστάτες, αλλάζοντας έτσι τα μήκη κύματος και όχι την δομή του φάσματος.⁷⁴



Σχήμα 6.1: Αναπαράσταση φάσματος ηλεκτρονιακής απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-Vis) μιας ελεύθερης πορφυρίνης.

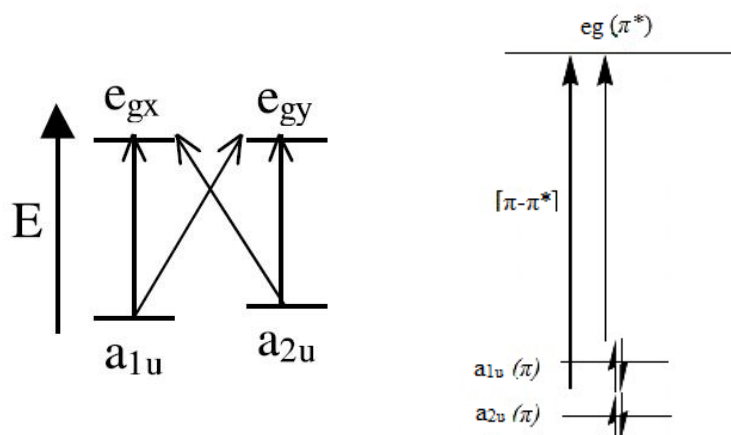
Το χρώμα των πορφυρινών οφείλεται σε απορροφήσεις μέσα στον πορφυρινικό δακτύλιο λόγω των διεγέρσεων $\pi \rightarrow \pi^*$ τροχιακών του δακτυλίου. Για την περιγραφή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων έχουν αναπτυχθεί πολλές θεωρίες. Ένα σημαντικό θεωρητικό μοντέλο δόθηκε το 1961 από τον Gouterman⁷⁵ ο οποίος ανέπτυξε το θεωρητικό μοντέλο των τεσσάρων τροχιακών⁷⁶ για την περιγραφή των διαφόρων ηλεκτρονιακών καταστάσεων των φασμάτων των πορφυρινών καθώς και

των συμπλόκων τους. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο τα δύο HOMO μοριακά τροχιακά ενός πορφυρινικού δακτυλίου είναι σχεδόν εκφυλισμένα όπως και τα δύο LUMO μοριακά τροχιακά του. Τα HOMO τροχιακά παρουσιάζουν συμμετρία a_{1u} και a_{2u} ενώ τα LUMO έχουν συμμετρία e_g (σχήμα 6.2).



Σχήμα 6.2: Αναπαράσταση των τροχιακών HOMO και LUMO, οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες αντιστοιχούν σε (+), ενώ οι μη σε (-) πρόσημο κυματοσυνάρτησης.

Συγκεκριμένα η ταινία Soret προέρχεται από τη μετάπτωση $a_{1u}(\pi) - e_g^*(\pi)$, ενώ οι υπόλοιπες Q ταινίες οφείλονται λόγω μετάπτωσης $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$ (σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3: Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων επιτρεπτών μεταβάσεων ($a_{1u}e_{gx}$), ($a_{2u}e_{gy}$), ($a_{1u}e_{gy}$), ($a_{2u}e_{gx}$) και των μεταπτώσεων $a_{1u}(\pi) - e_g^*(\pi)$ και $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$

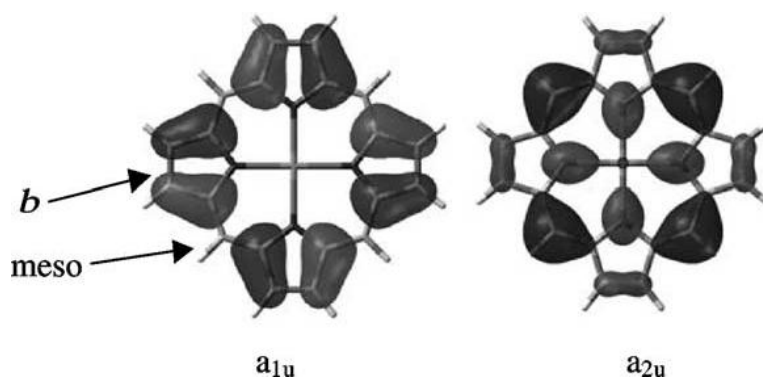
Τα φάσματα UV-Vis είναι φάσματα τα οποία λαμβάνονται κατά τη διέγερση ή την αποδιέγερση ενός ατόμου ή μορίου, δηλαδή φάσματα απορρόφησης ή εκπομπής από την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση σε μία από τις διεγερμένες καταστάσεις και αντίστροφα. Σε τέτοιου είδους φάσματα ισχύει ο νόμος των Beer-Lambert⁷⁷, ο οποίος ορίζει ότι η μεταβολή της μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) ή της απορρόφησης (A) εξαρτάται από το μήκος κύματος λ του φωτός, δηλαδή:

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

όπου A : η απορρόφηση, I_0 : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, I : η ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας, ϵ : η μοριακή απορροφητικότητα ($\text{lt.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), c : η συγκέντρωση του διαλύματος (mol/lt) και d : η οπτική διαδρομή (cm).

Στις μεταλλοπορφυρίνες, το κεντρικό μέρος του πορφυρινικού δακτυλίου καταλαμβάνεται από ένα μεταλλικό ιόν το οποίο είναι συνδεδεμένο με τους πυρρολικούς δακτυλίους. Το μεταλλικό ιόν δεσμεύει τα μονήρη ηλεκτρόνια των αζώτων των πυρρολικών δακτυλίων, ενώ τα ηλεκτρόνια του μεταλλικού ιόντος δωρίζονται στο πορφυρινικό σύστημα σχηματίζοντας π απεντοπισμένους δεσμούς που επιτρέπουν την εύκολη διέλευση των ηλεκτρονίων στο απεντοπισμένο σύστημα.⁷⁸

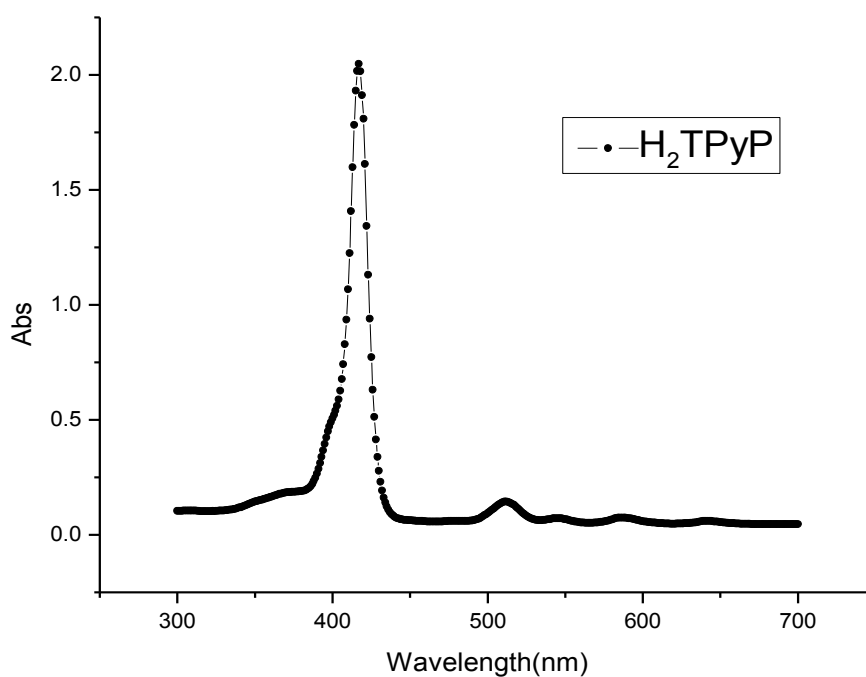
Τα δυο υψηλότερα κατειλημμένα τροχιακά των μεταλλοπορφυρινών a_{1u} και a_{2u} είναι σχεδόν εκφυλισμένα αλλά έχουν διαφορετικές διαμορφώσεις (σχήμα 6.4). Το a_{2u} τροχιακό είναι υψηλά κατειλημμένο στους meso-άνθρακες αλλά έχει μικρή πυκνότητα στους β -άνθρακες. Αντίθετα, το a_{1u} τροχιακό δεν έχει ηλεκτρονιακή πυκνότητα στους meso άνθρακες αλλά στους β -άνθρακες.⁷⁹



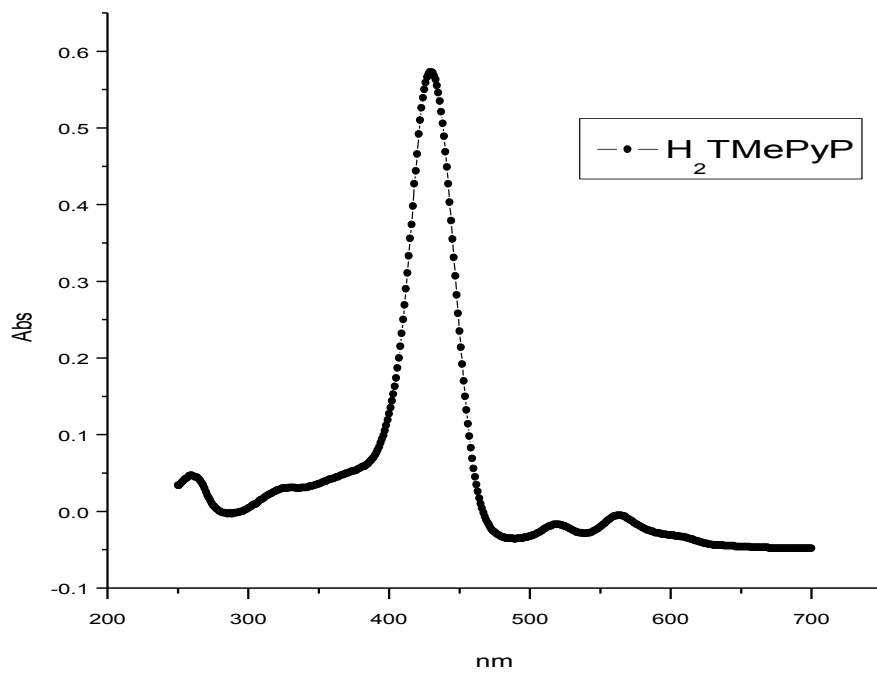
Σχήμα 6.4: Σχηματική αναπαράσταση των τροχιακών HOMO της πορφυρίνης του ψευδαργύρου.

Το φάσμα UV-Vis μιας μεταλλοπορφυρίνης διαφέρει από το φάσμα μιας ελεύθερης πορφυρίνης. Συνήθως στο φάσμα των μεταλλοπορφυρινών διαγράφεται μια ταινία Soret και μια ή δυο Q ταινίες. Αυτό συμβαίνει διότι, όταν το μεταλλικό ιόν συναρμόζεται με τα άτομα αζώτου, η συμμετρία του συστήματος αυξάνεται και συνεπώς ο αριθμός των Q ταινιών μειώνεται.

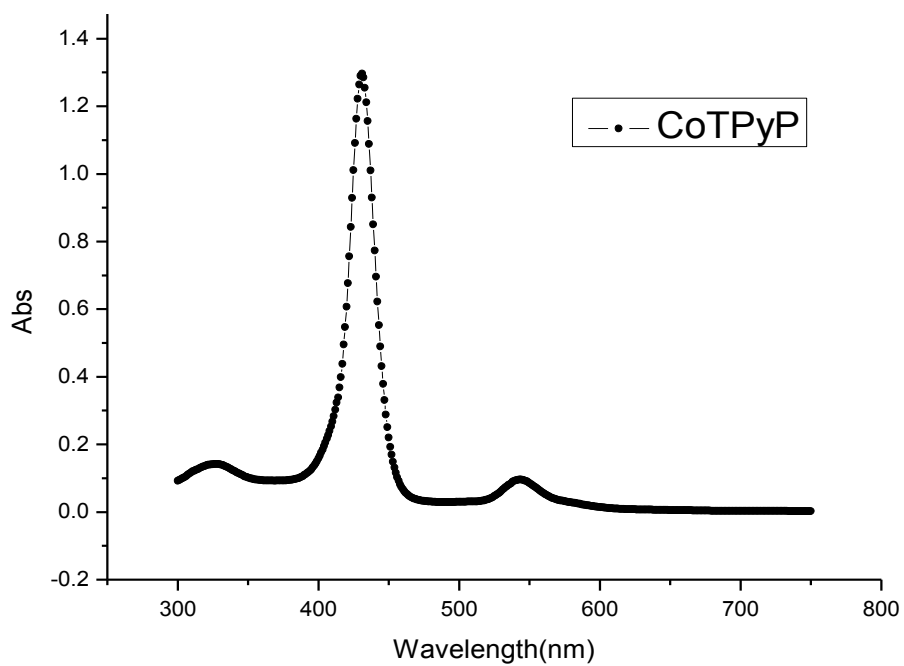
Παρακάτω παρατίθενται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα απορρόφησης των τελικών μας προϊόντων (σχήματα 6.5 - 6.11).



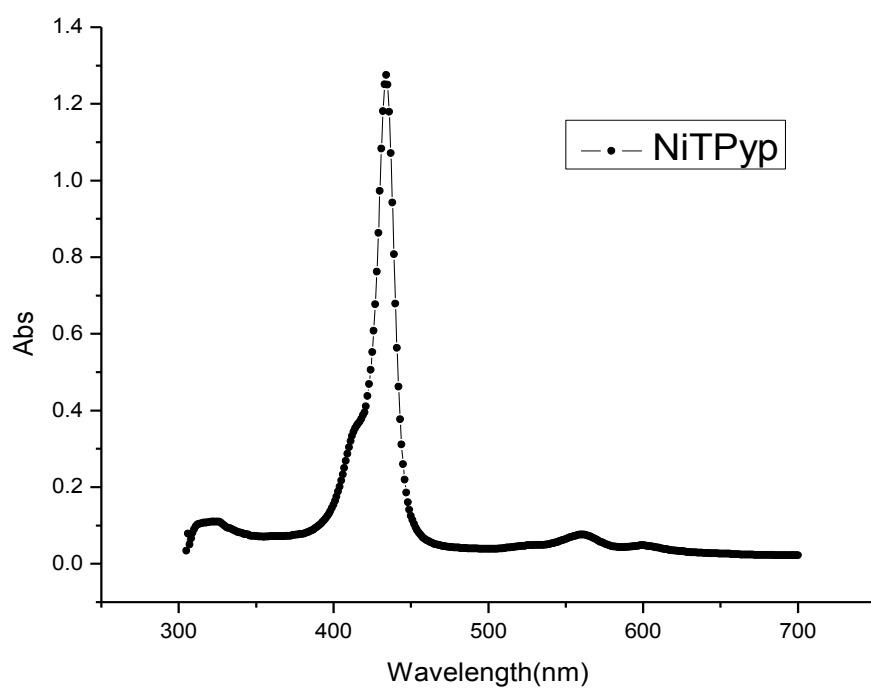
Σχήμα 6.5: Φάσμα απορρόφησης της H₂TPyP



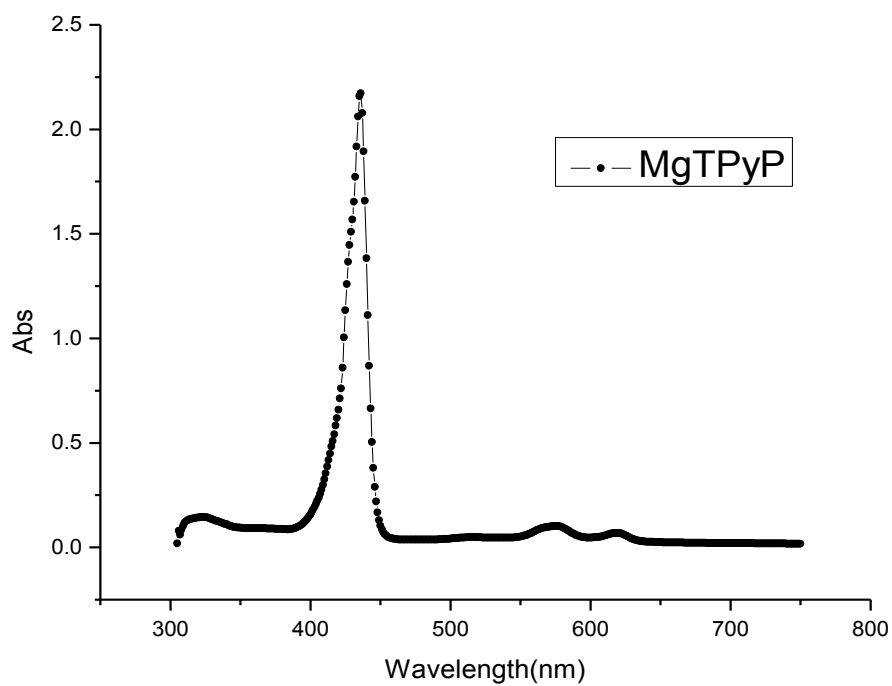
Σχήμα 6.6: Φάσμα απορρόφησης της H₂TMePyP



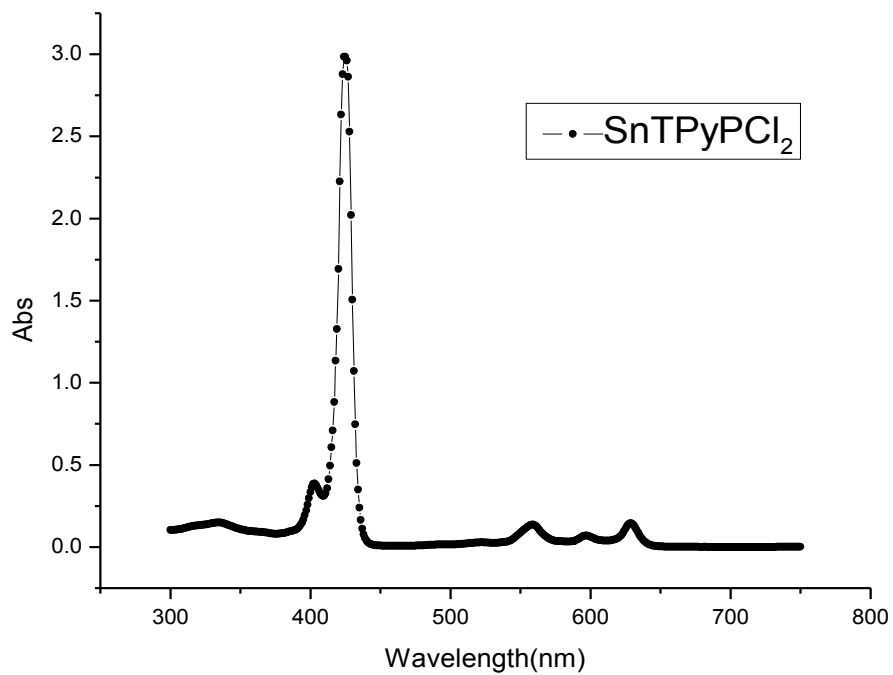
Σχήμα 6.7: Φάσμα απορρόφησης της CoTPyP



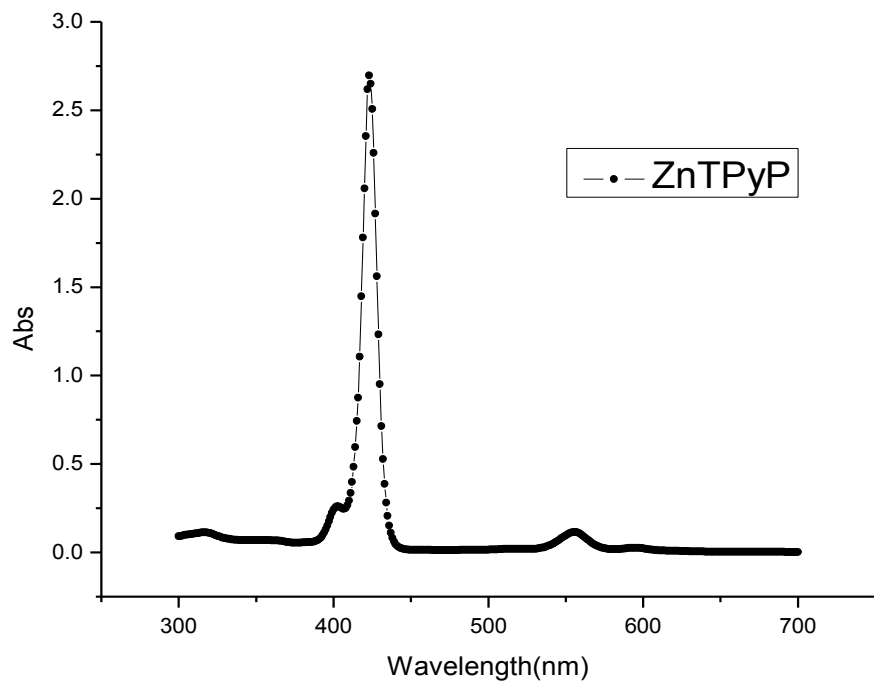
Σχήμα 6.8: Φάσμα απορρόφησης της NiTPyP



Σχήμα 6.9: Φάσμα απορρόφησης της MgTPyP



Σχήμα 6.10: Φάσμα απορρόφησης της SnTPyPCl₂



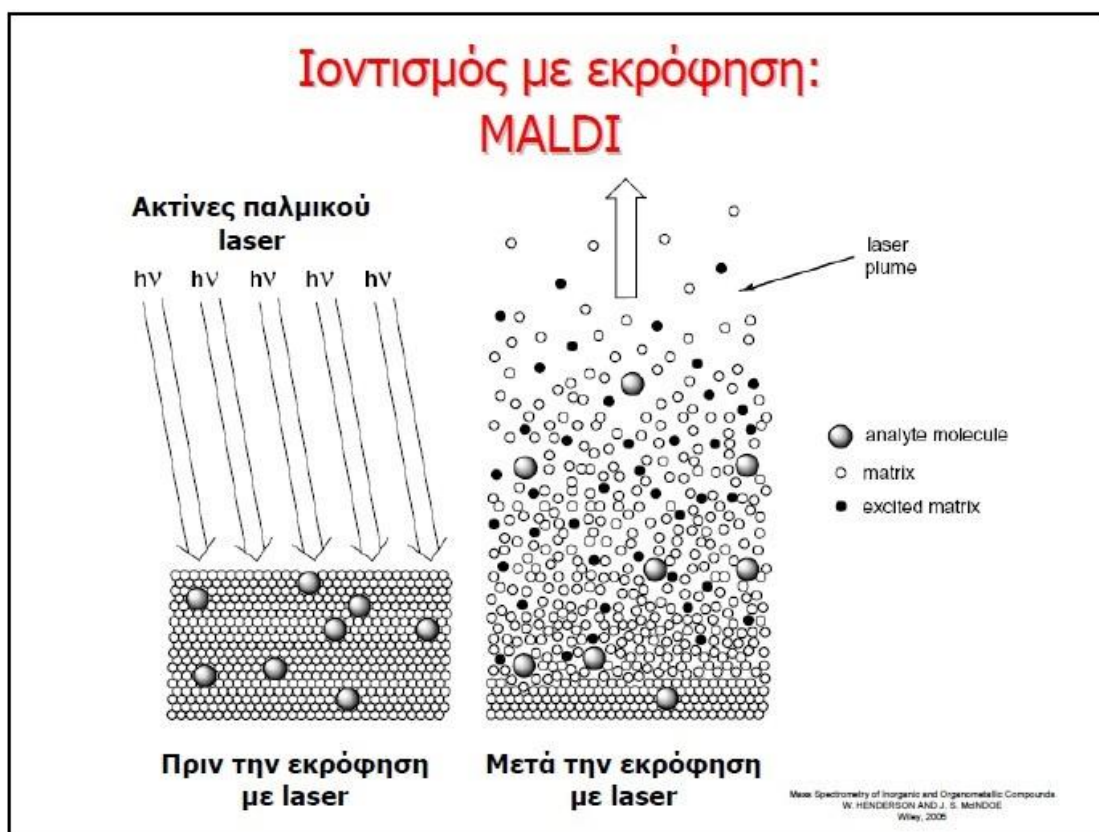
Σχήμα 6.11: Φάσμα απορρόφησης της ZnTPyP

Φασματομετρία Μάζας

Η φασματομετρία μάζας (mass spectrometry) είναι μια από τις σημαντικότερες μεθόδους προσδιορισμού δομής και μοριακού βάρους οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Βασίζεται στη παραγωγή ιόντων κατά τον ιονισμού του μορίου και τον διαχωρισμό τους βάσει του λόγου m/z , όπου m η μάζα του ιόντος και z το φορτίο του ιόντος. Η καταγραφή του φάσματος γίνεται με εξαιρετική ακρίβεια, επιδέχεται διορθώσεις και με τεράστιες βάσεις δεδομένων μπορεί κανείς να έχει τη σύγκριση της αναζητούμενης δομής των οργανικών ενώσεων που αναλύει. Η τεχνική της φασματομετρίας μάζας παρέχει πληροφορίες σχετικά με:

- Τη στοιχειακή σύσταση του δείγματος
- Τη δομή ανόργανων, όργανο-μεταλλικών και βιολογικών μορίων
- Την ποιοτική και ποσοτική σύσταση μιγμάτων
- Τη δομή και τη σύσταση επιφανειών
- Την αναλογία ισοτόπων στοιχείων.

Η τεχνική MALDI είναι μια αναλυτική τεχνική της φασματομετρίας μάζας. Πιο συγκεκριμένα αποτελεί μια τεχνική ιονισμού για τη μελέτη βιοπολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους και ως τεχνική εκρόφησης οδηγεί σε μικρή θραυσματοποίηση. Το δείγμα αναμειγνύεται μ' ένα κατάλληλο οργανικό υλικό μήτρας που απορροφά ακτινοβολία στο UV. Η ενέργεια του λέιζερ απορροφάται από το υλικό της μήτρας και μεταδίδεται στο μόριο το οποίο εκροφάται και ιονίζεται (σχήμα 7.12). Η τεχνική MALDI χρησιμοποιείται κυρίως με αναλυτή μάζας χρόνου-πτήσης ο οποίος λειτουργεί με παλμικό ιονισμό και ενδείκνυται για την ανάλυση μικρών μορίων με μοριακά βάρη μικρότερα των 500Da λόγω της αποσύνθεσης του υλικού της μήτρας.⁸⁰



Σχήμα 6.12: Αρχή λειτουργίας της τεχνικής ιοντισμού με εκρόφιση MALDI.

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι μια μορφή φασματομετρίας απορρόφησης, όπου το δείγμα που βρίσκεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (4 έως 900 MHz) και οι προσανατολισμένοι πυρήνες των ατόμων από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας μεταβαίνουν στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αντιστροφή του spin. Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονισθεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, απ' όπου προκύπτει και ο όρος «συντονισμός».

Η συχνότητα απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που παρατηρείται από την αλληλοεπίδρασή της με τους πυρήνες του αναλύτη, είναι

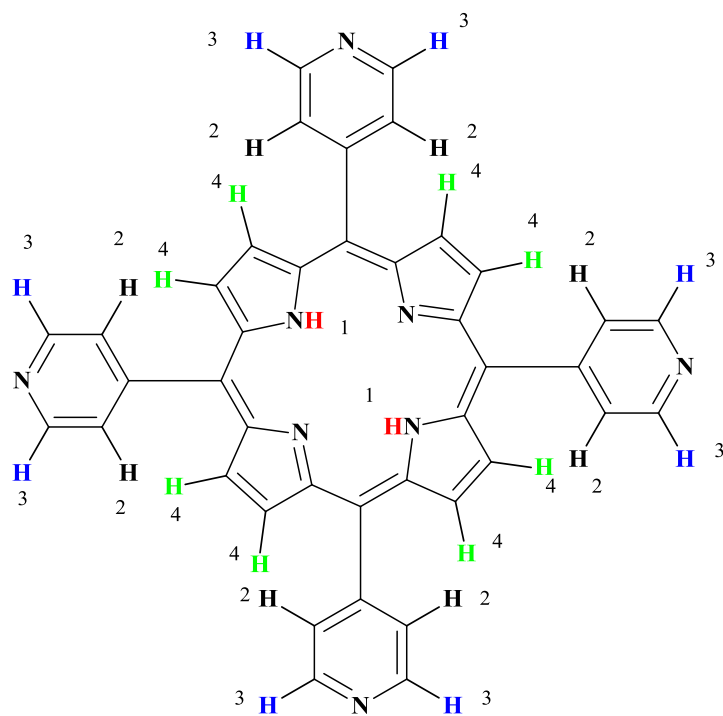
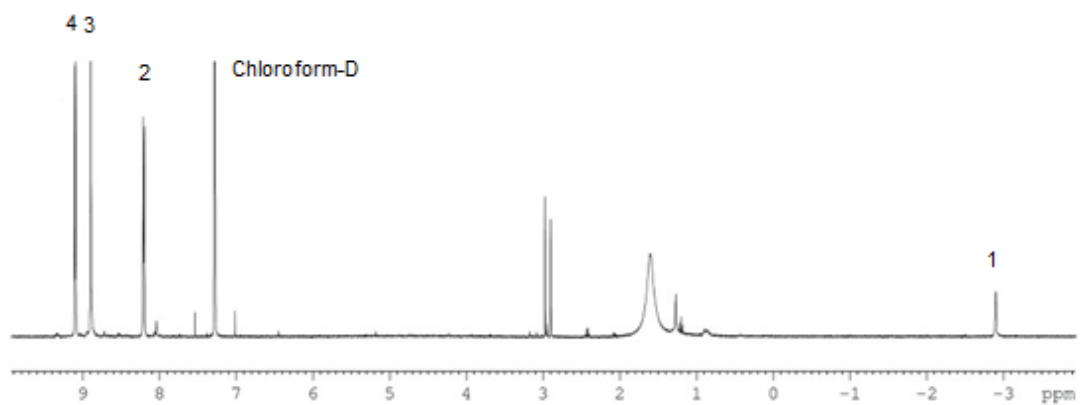
χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα, με αποτέλεσμα η μέθοδος NMR να αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την ταυτοποίηση της δομής οργανικών ενώσεων, για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους και για το χημικό «περιβάλλον» των πυρήνων των ατόμων στα μόρια των χημικών ενώσεων.

Η φασματομετρία NMR είναι συμπληρωματική των άλλων φασματομετρικών μεθόδων, όπως της φασματομετρίας μάζας και της φασματομετρίας υπέρυθρου για την ταυτοποίηση της δομής ακόμα και εξαιρετικά περίπλοκων μορίων. Επιπλέον συμβάλλει στη στερεοχημική ταυτοποίηση των οργανικών ενώσεων παρέχοντας τη συγκεκριμένη στερεοχημική διάταξη του ανθρακικού σκελετού με τα υδρογόνα σε ένα οργανικό μόριο, δεδομένου ότι οι πυρήνες που εξετάζονται ως επί το πλείστον στο NMR για την οργανική ανάλυση είναι το υδρογόνο (^1H) και ο άνθρακας (^{13}C).

Οι καινούριες εξελίξεις στη φασματομετρία NMR, όπως ο συνδυασμός με την τεχνική μετασχηματισμού Fourier (FT-NMR) και η ανάπτυξη δισδιάστατων (2D) και πολυδιάστατων (multidimensional) τεχνικών NMR, έδωσαν άλλες διαστάσεις στη χαρτογράφηση της δομής οργανικών ενώσεων.

Κύριο χαρακτηριστικό του πορφυρινικού δακτυλίου είναι η μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία που προκαλείται από το π-ηλεκτρονιακό νέφος του πορφυρινικού δακτυλίου. Το ηλεκτρονιακό “ρεύμα” του πορφυρινικού δακτυλίου που προκύπτει από το εκτεταμένο π-συζυγιακό κυκλικό σύστημα δημιουργεί είτε επιπλέον προστασία είτε περαιτέρω αποπροστασία στα πρωτόνια του δακτυλίου. Αυτό το γεγονός έχει σαν συνέπεια το πρωτονιακό φάσμα της ελεύθερης βάσης της πορφυρίνης να εκτείνεται σε μία περιοχή 15 ppm, περίπου. Σε αυτή την συνεισφορά ρεύματος οφείλετε η διαφοροποίηση των φασμάτων $^1\text{HNMR}$ των πορφυρινών έναντι άλλων μη αρωματικών.

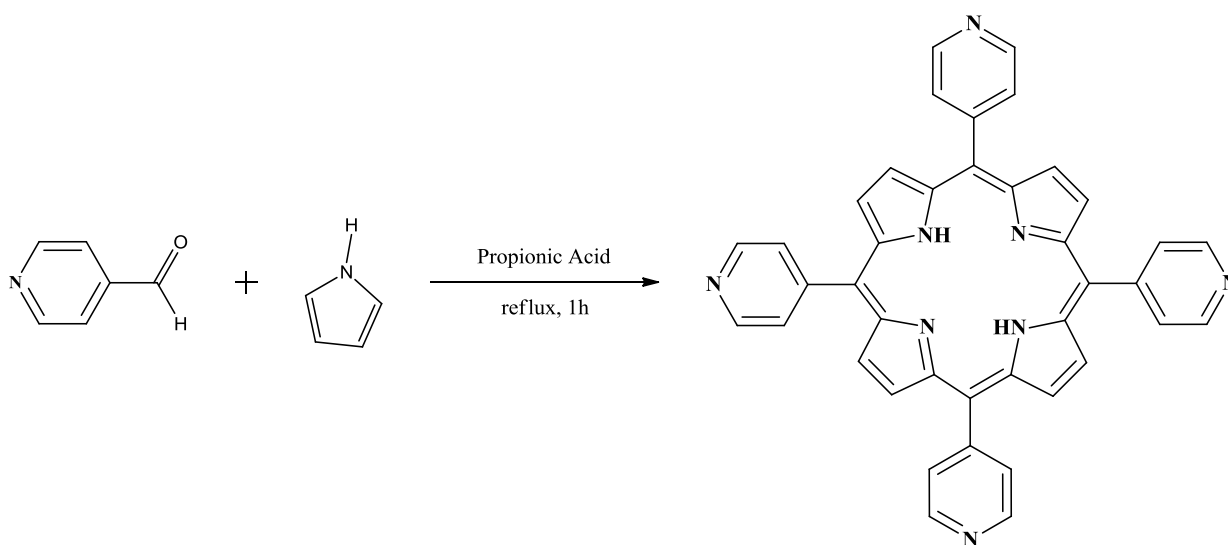
Παρακάτω παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα NMR της ελεύθερης τετραπυριδίλο πορφυρίνης:



^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ ppm: -2.93 (2H, s, NH), 8.15-8.17 (8 *m*-H, dd), 9.06-9.07 (8 *o*-H, dd), 8.87 (8 H_β ,s).

Κεφάλαιο 7: Πειραματικό Μέρος

7.1 Σύνθεση της τετραπυρίδilo πορφυρίνης 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin (H₂TPyP)



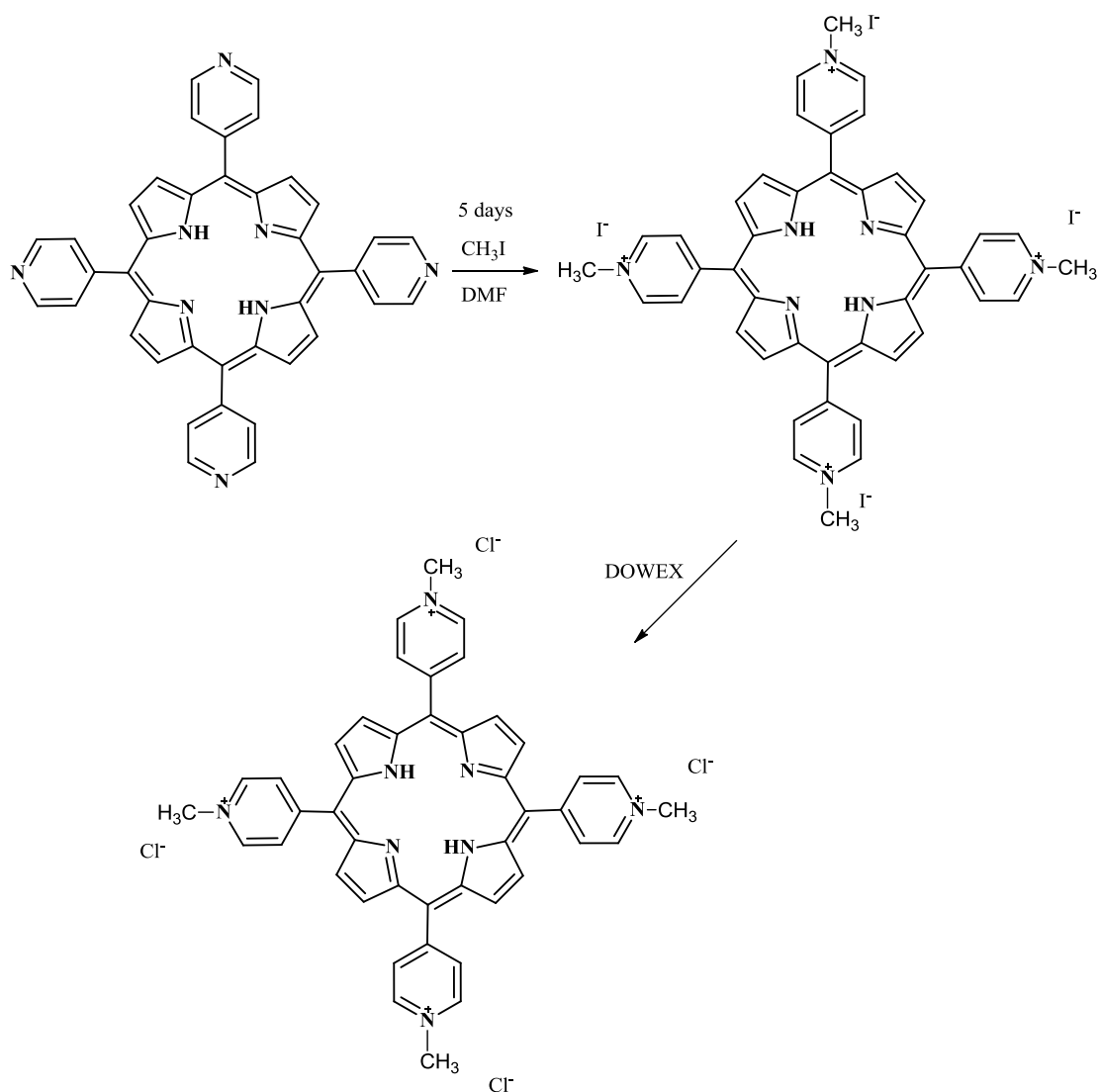
Η σύνθεση της H₂TPyP βασίστηκε στη μέθοδο Alder-Longo.¹³ Η προσθήκη 3.6 ml 4-πυρίдино-καρβόξυ-αλδεϋδης και 2.63ml πυρρολίου σε 125ml προπιονικού οξέος σε συνθήκες έντονου βρασμού είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό της ελεύθερης βάσης. Στη συνέχεια προσθέτοντας 70ml διμέθυλοφορμαμίδιου (DMF) καταβυθίζεται το προϊόν το οποίο φιλτράρεται και ξεπλένεται με νερό και παγωμένο διαιθυλαιθέρα, χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.⁸¹⁻⁸⁴ (Απόδοση 80%)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ ppm: -2.93 (2H, s, NH), 8.15-8.17 (8 *m*-H, dd), 9.06-9.07 (8 *o*-H, dd), 8.87 (8H_β,s).

UV/Vis (CH₂Cl₂), λ, nm: 418, 512, 547, 588, 646.

HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd. for C₄₀H₂₆N₈ 618,23 [M+H]⁺; found 619.45

Μεθυλίωση της H₂TPyP (H₂TMePyP)

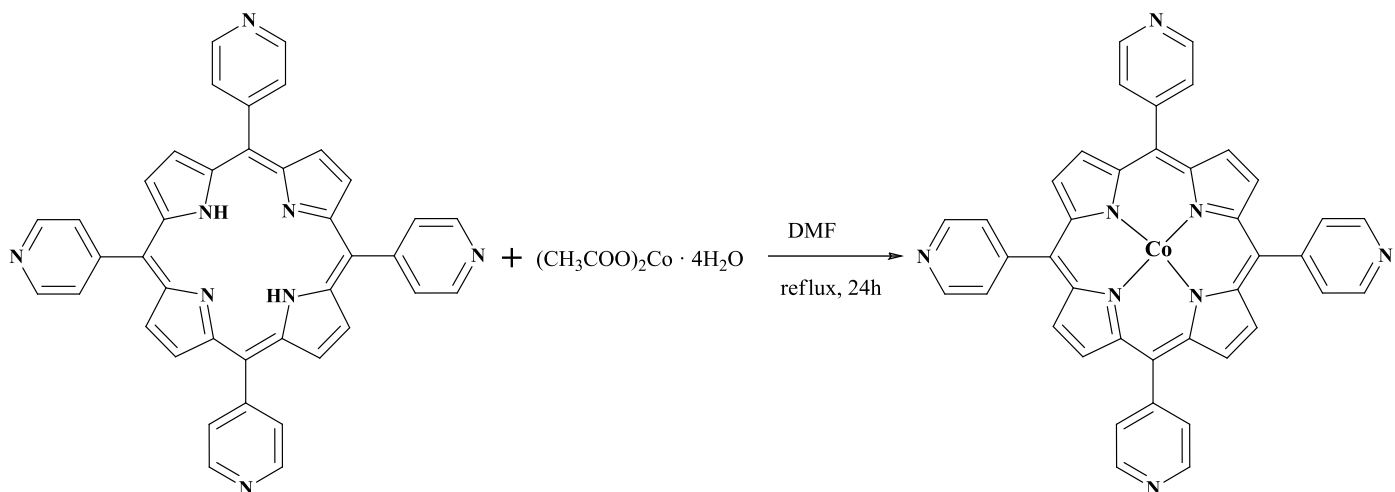


Ο σχηματισμός της H₂TMePyP επιτυγχάνεται με ανάδευση της H₂TPyP πορφυρίνης για 5 ημέρες, σε θερμοκρασία δωματίου, με την προσθήκη περίσσειας ιωδομεθανίου (CH₃I) (1:1700), ενώ τα ιόντα ιωδίου ανταλλάσσονται με ιόντα χλωρίου με την βοήθεια μίας ιονοανταλλακτικής ρητίνης (DOWEX).⁸⁵

UV/Vis (CH₂Cl₂), λ, nm: 420, 517, 556, 583, 648

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for C₄₄H₂₉N₈ 633,25 [M]⁺; found 633,52

7.2 Σύνθεση της Cobalt-TPyP

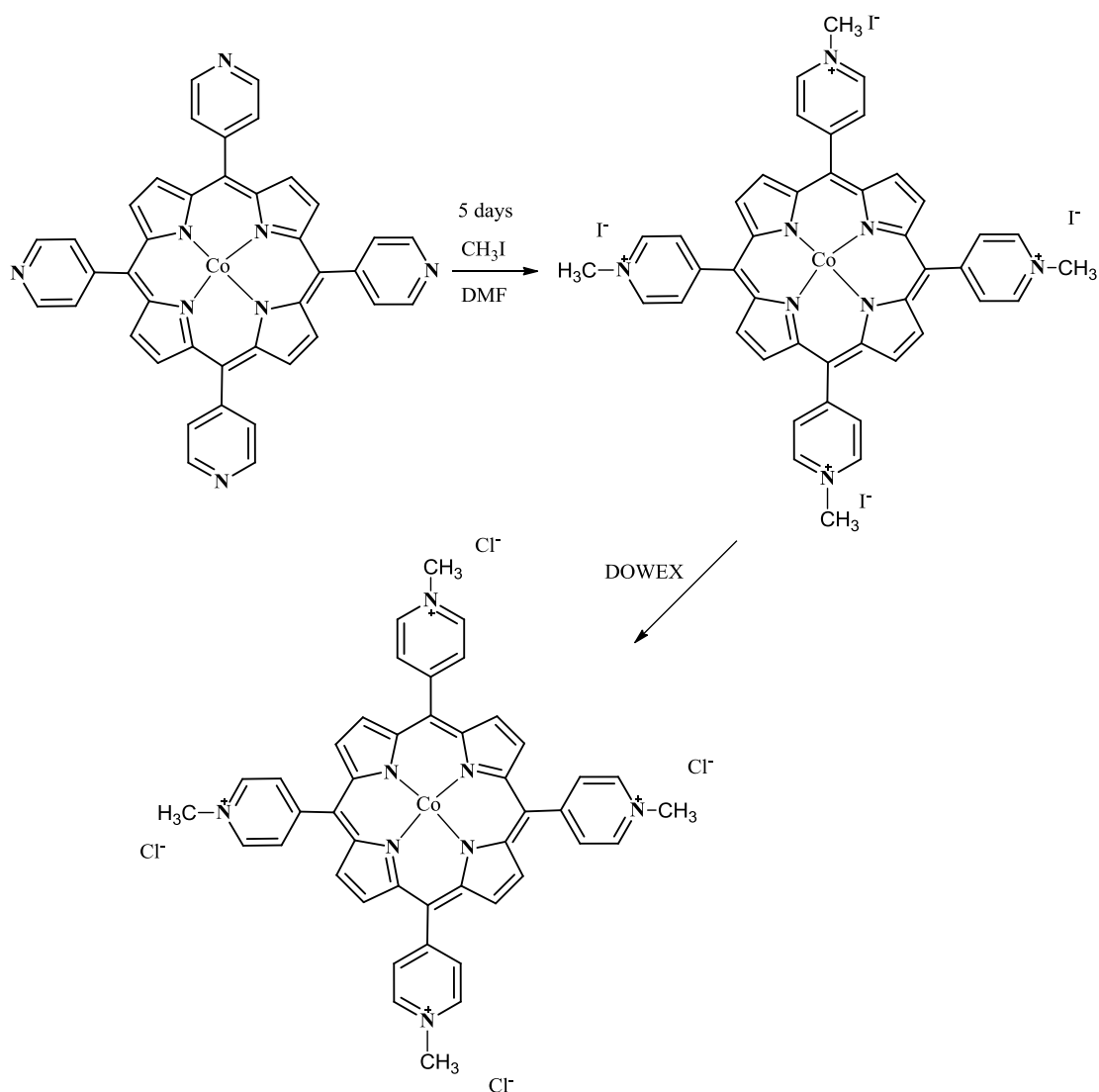


Η σύνθεση της τετραπυρίδιλο πορφυρίνης μεταλλωμένης με κοβάλτιο (CoTPyP) γίνεται με την προσθήκη περίσσειας οξικού κοβαλτίου ((CH₃COO)₂Co·4H₂O) (0.49 mmol) σε ελεύθερη τετραπυρίδιλο πορφυρίνη (0,049 mmol) παρουσία διαλύτη DMF (3ml) σε συνθήκες έντονου βρασμού για 24 ώρες. Με τη προσθήκη νερού η μεταλλοπορφυρίνη καθιζάνει και διαχωρίζεται από τον διαλύτη με ένα χωνί Buchner, ξεπλένεται με απεσταγμένο νερό και διαιθυλαιθέρα.^{83, 86-88} (Απόδοση 75%)

UV/Vis (HCl), λ, nm: 436, 551

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for C₄₀H₂₄CoN₈ 675,15 [M]⁺; found 675,36

Μεθυλίωση της Cobalt-TPyP (CoTMePyP)

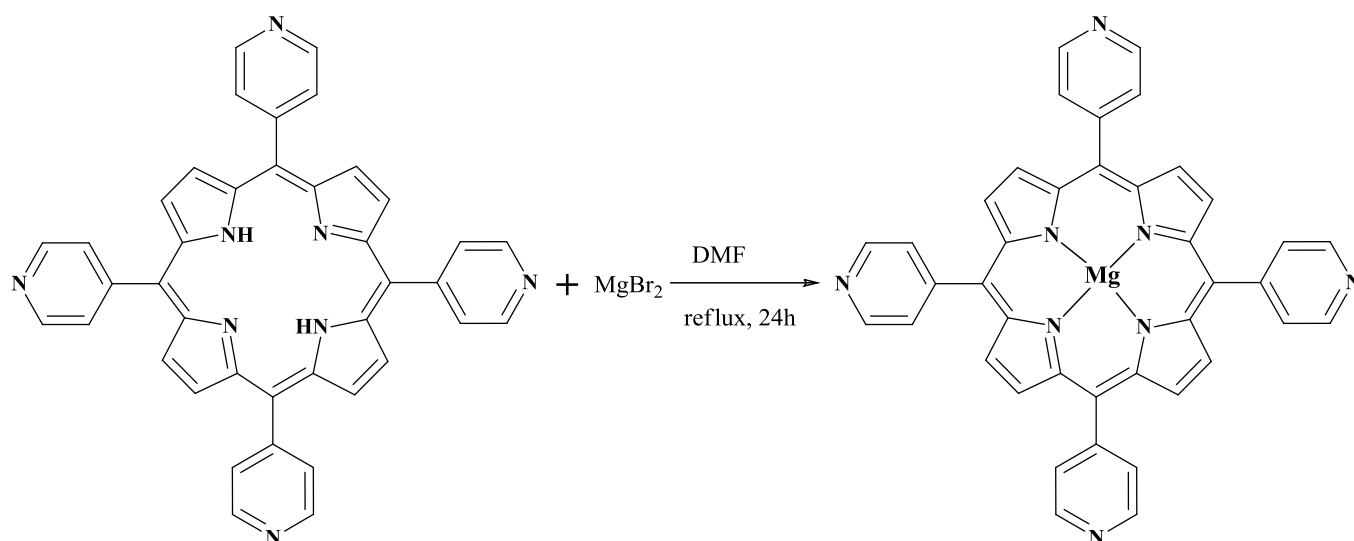


Για τον σχηματισμό της CoTMePyP ακολουθούμε την ίδια διαδικασία μεθυλίωσης που προαναφέρθηκε παραπάνω, με προσθήκη περίσσειας ποσότητας ιωδομεθανίου και τη χρήση ιονανταλλακτικής ρητίνης.

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{41}\text{H}_{27}\text{CoN}_8$ 690,17 $[\text{M}-4\text{Cl}-3\text{CH}_3]^+$; found 691,17

UV/Vis (HCl), λ , nm: 438, 552

7.3 Σύνθεση της Magnesium-TPyP

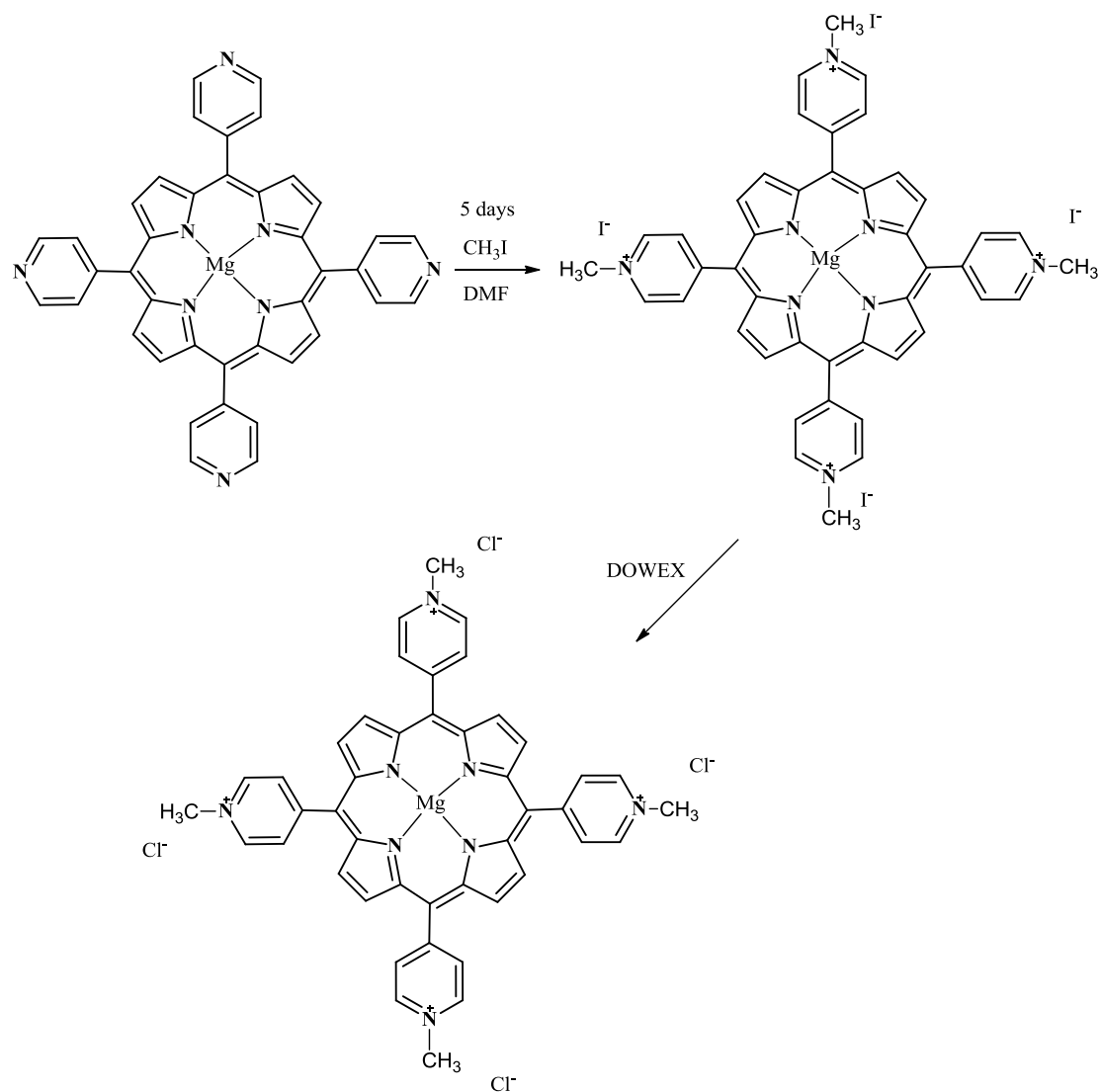


Η σύνθεση της τετραπυρίδilo πορφυρίνης του μαγνησίου (MgTPyP) γίνεται με την προσθήκη περίσσειας βρωμιούχου μαγνησίου (MgBr_2) (0,324 mmol) σε ελεύθερη τετραπυρίδilo πορφυρίνη (0,032 mmol), παρουσία διαλύτη DMF (2 ml) σε συνθήκες έντονου βρασμού για 24 ώρες. Με τη προσθήκη νερού η μεταλλοπορφυρίνη καθιζάνει και διαχωρίζεται από τον διαλύτη με ένα χωνί Buchner, ξεπλένεται με απεσταγμένο νερό και διαιθυλαιθέρα.⁸⁹ (Απόδοση 70%)

UV/Vis (Pyridine) λ nm: 436, 521, 586, 605

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{MgN}_8$ 640.20[M]⁺; found 640.98

Μεθυλίωση της Magnesium-TPyP (MgTMePyP)

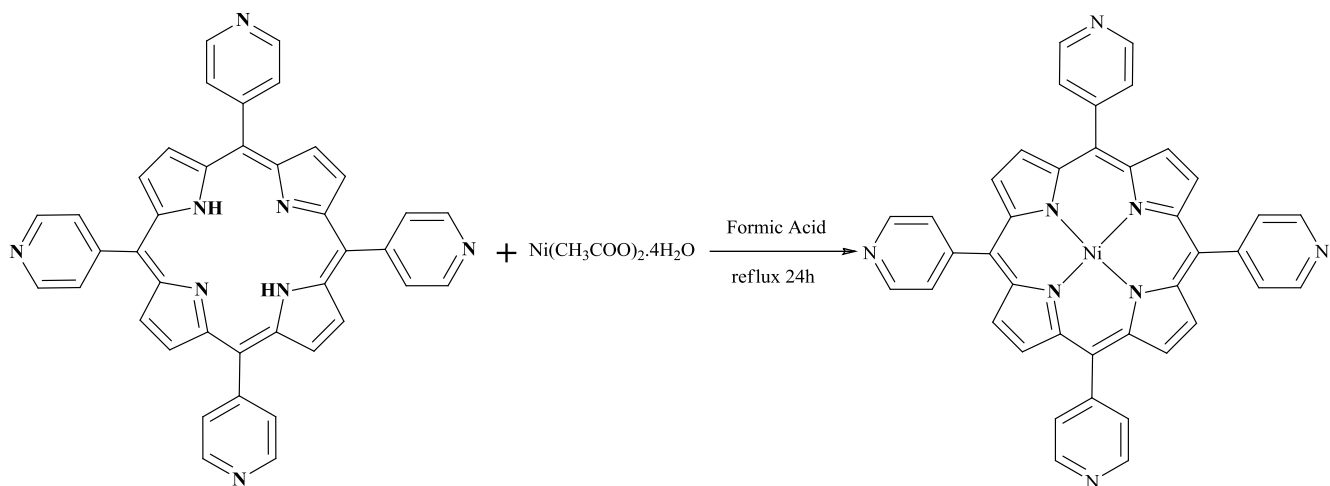


Για τον σχηματισμό της MgTMePyP ακολουθούμε την ίδια διαδικασία που προαναφέρθηκε παραπάνω, με προσθήκη περίσσειας ποσότητας ιωδομεθανίου και τη χρήση ιονοανταλλακτικής ρητίνης.

UV/Vis (H₂O) λ nm: 438, 516, 564, 607

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for C₄₃H₃₃MgN₈ 685,27 [M-4Cl-3CH₃]⁺; found 686,08

7.4 Σύνθεση της Nickel-TPyP

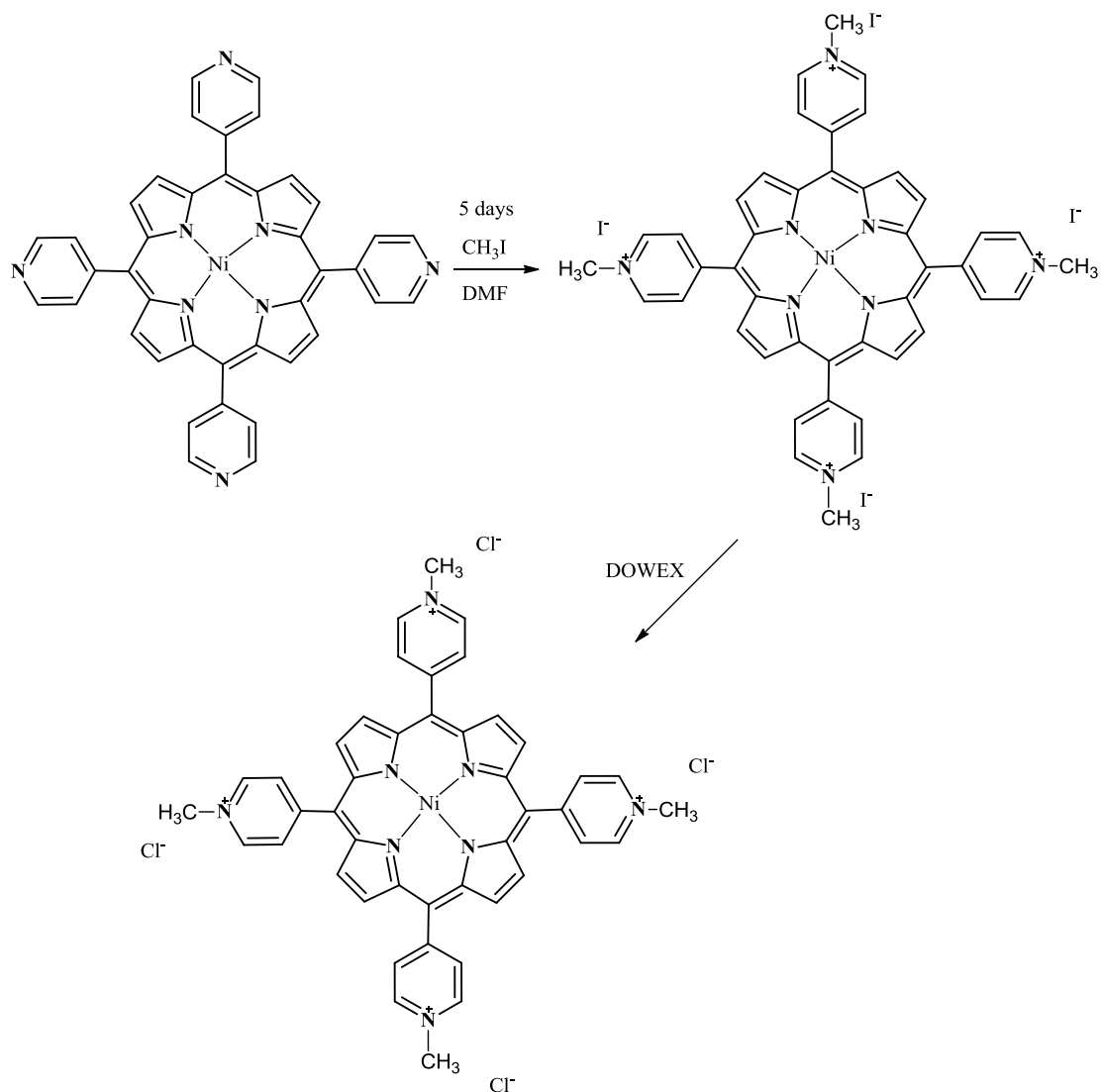


Η σύνθεση της τετραπυρίδילו πορφυρίνης του νικελίου (NiTPyP) γίνεται με την προσθήκη περίσσειας οξικού νικελίου ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (0,40 mmol) σε ελεύθερη τετραπυρίδילו πορφυρίνη (0,040 mmol) παρουσία διαλύτη φορμικού οξέος (85%) (4 ml) σε συνθήκες έντονου βρασμού για 24 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται με απόσταξη σε υψηλό κενό και το οξύ που απομένει το εξουδετερώνουμε με διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3). Το στερεό φιλτράρεται, ξεπλένεται με απεσταγμένο νερό, διαιθυλαιθέρα και τοποθετείται σε φούρνο κενού.⁹⁰ (Απόδοση 75%)

UV/Vis (Pyridine), λ , nm: 433, 562, 604

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Ni}$ 674,15 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 675,45

Μεθυλίωση της Nickel-TPyP (NiTMePyP)

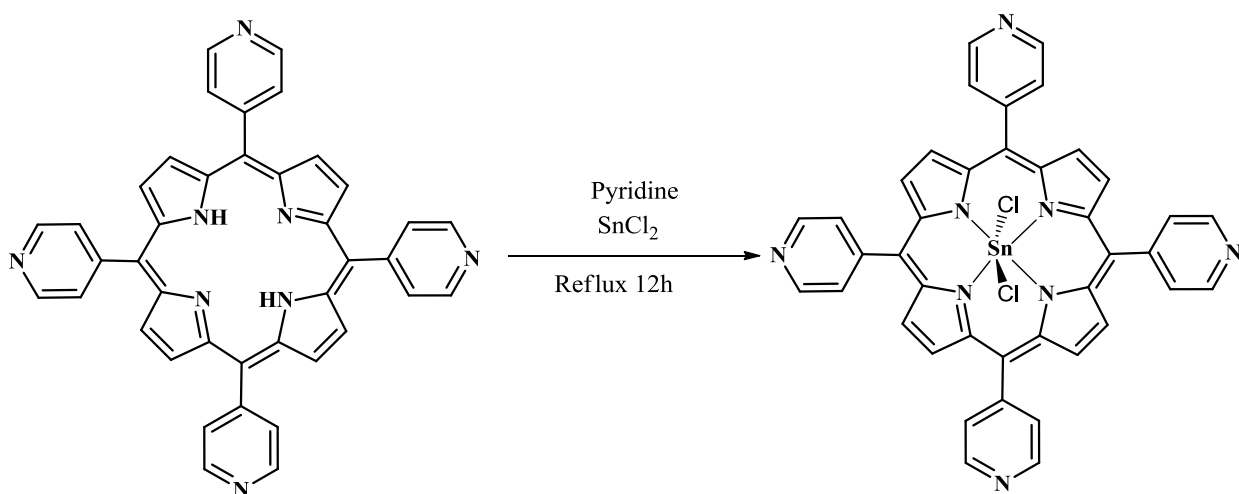


Για τον σχηματισμό της NiTMePyP ακολουθούμε την ίδια διαδικασία που προαναφέρθηκε παραπάνω, με προσθήκη περίσσειας ποσότητας ιωδομεθανείου και τη χρήση ιονοανταλλακτικής ρητίνης.

UV/Vis (DMSO), λ, nm: 418, 530, 560

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for C₄₁H₂₇N₈Ni 689,17 [M-4Cl-3CH₃]⁺; found 689,40

7.5 Σύνθεση της Tin-TPyPCl_2

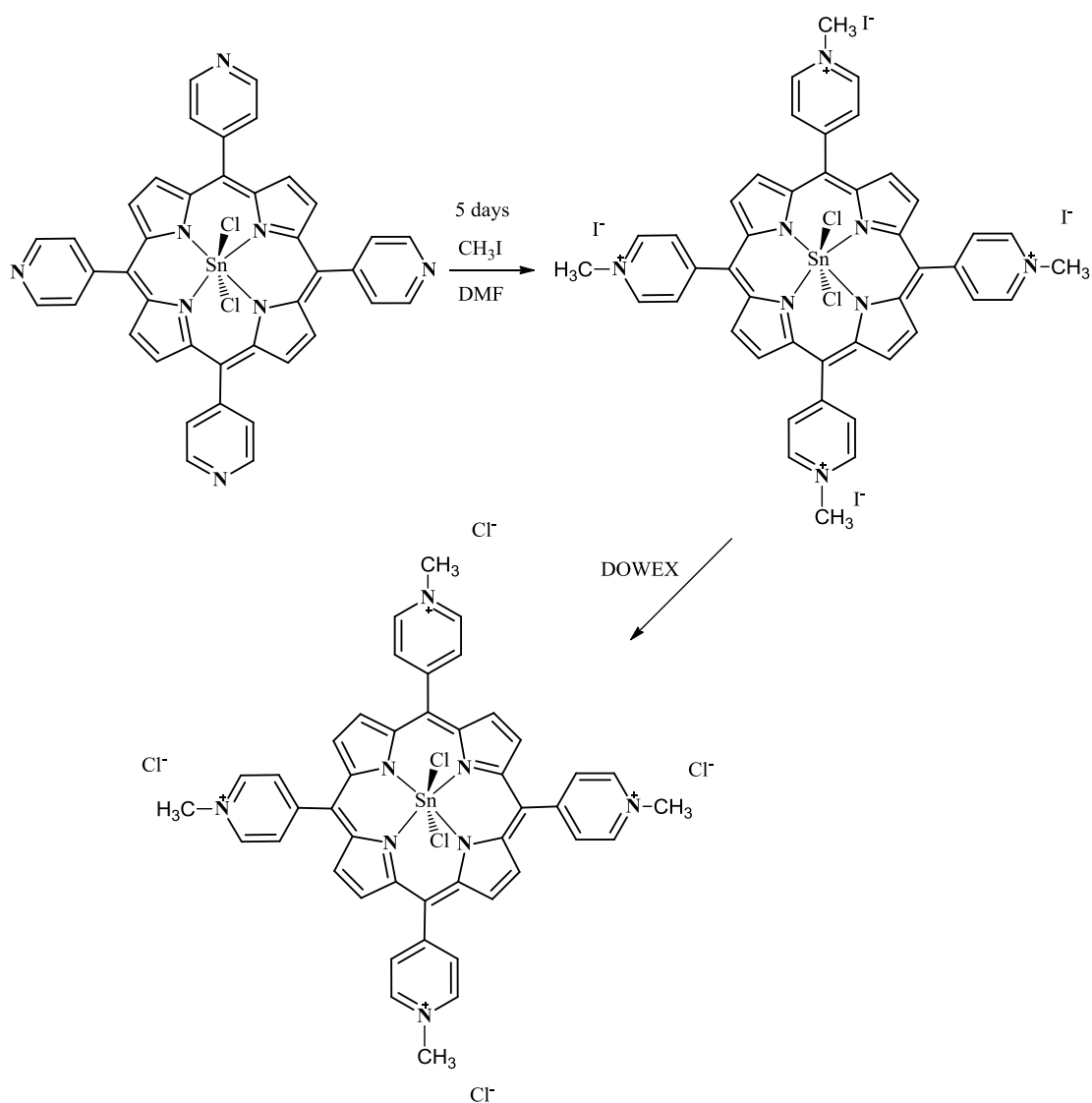


Η σύνθεση της τετραπυρίδilo πορφυρίνης του κασσιτέρου (SnTPyPCl_2) γίνεται με την προσθήκη περίσσειας χλωριούχου κασσιτέρου (SnCl_2) (0,162 mmol) σε ελεύθερη τετραπυρίδilo πορφυρίνη (0,162) παρουσία 30 ml πυριδίνης σε συνθήκες έντονου βρασμού. Μετά από 9 ώρες ο διαλύτης αποστάζεται σε αντλία κενού, και το στερεό που απομένει διαλύεται σε διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) και φιλτράρεται σε celite pad.^{60,91} (Απόδοση 65%)

UV/Vis (CH_2Cl_2), λ , nm: 403, 424, 523, 560, 611, 630

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{ClN}_8\text{Sn}$ 771,08 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; found 771,45

Μεθυλίωση της SnTPyPCl₂ (SnTMePyPCl₂)

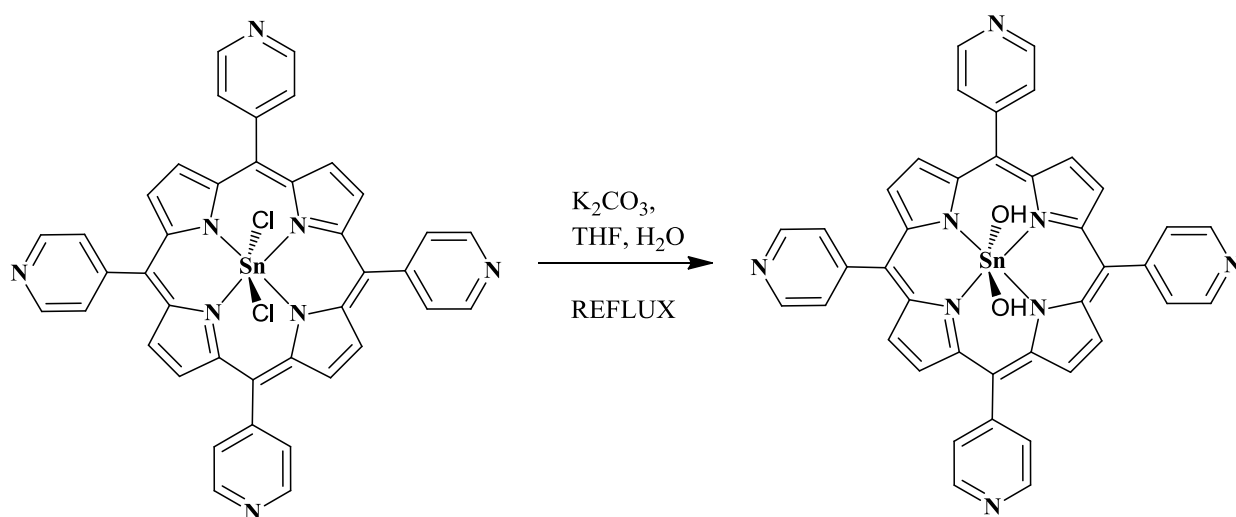


Για τον σχηματισμό της SnTMePyPCl₂ ακολουθούμε την ίδια διαδικασία που προαναφέρθηκε παραπάνω, με προσθήκη περίσσειας ποσότητας ιωδομεθανείου και τη χρήση ιονοανταλλακτικής ρητίνης.

UV/Vis (H₂O), λ, nm: 423, 516, 555, 594, 631

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for C₄₁H₂₇ClN₈Sn 785,87 [M-5Cl-3CH₃]⁺; found 786,10

Σύνθεση της SnTPyP(OH)₂



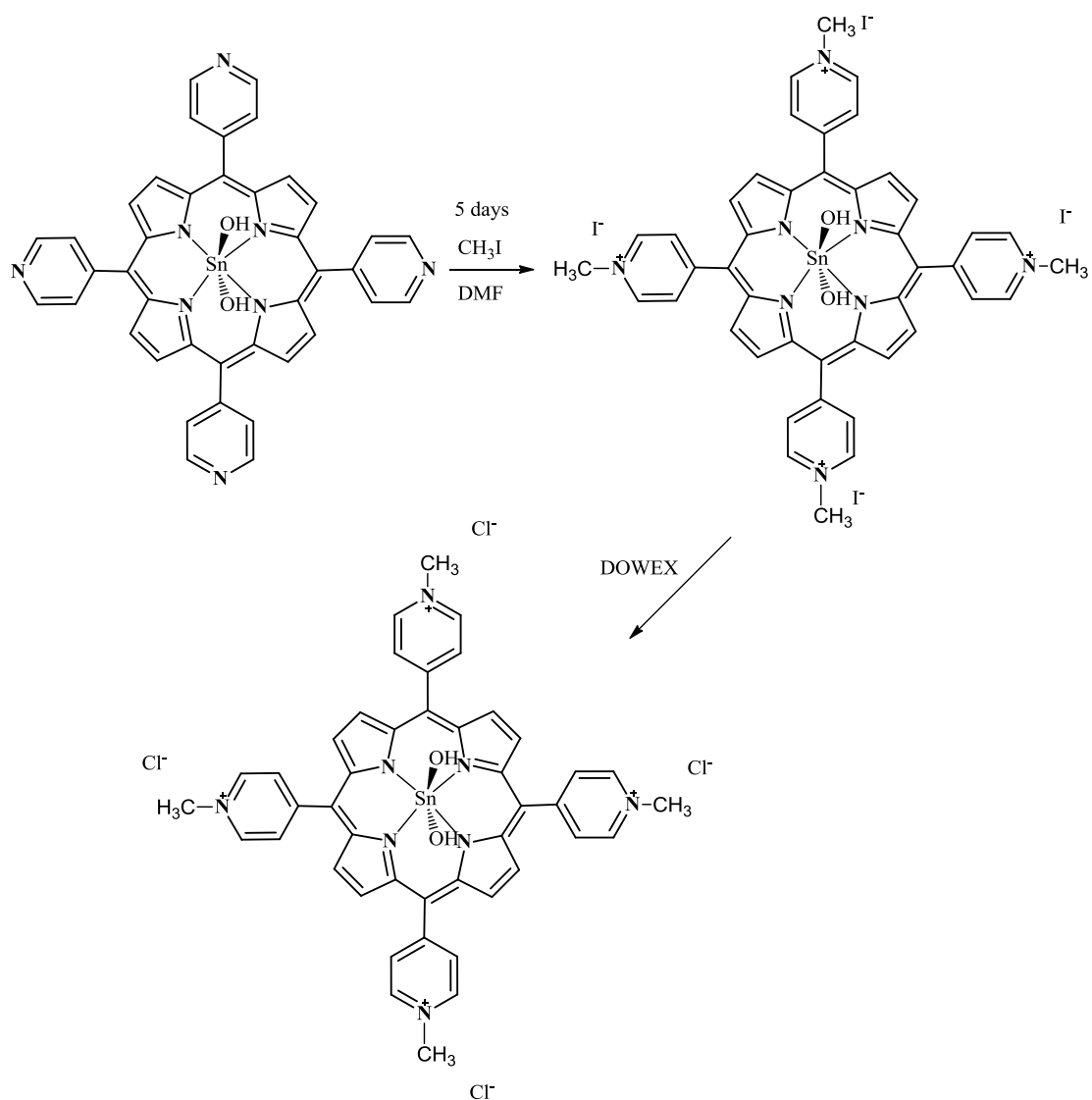
Σε ένα διάλυμα της πορφυρίνης $SnTPyP(Cl)_2$ (60 mg) σε 53.3 ml THF προστέθηκαν 13.3 ml H_2O και 152 mg K_2CO_3 το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 12 ώρες, σε συνθήκες έντονου βρασμού. Μετά το πέρας της αντίδρασης αποστάξαμε το THF και αφήσαμε το διάλυμα να παγώσει στο ψυγείο για μία ημέρα, για να καταβυθιστεί η πορφυρίνη. Έπειτα διηθούμε σε ένα μικρό φίλτρο Buchner και παράλληλα ξεπλένουμε με λίγο παγωμένο νερό, για να λάβουμε το μικροκρυσταλλικό στερεό.^{60, 72, 92, 93} (Απόδοση 85%)

UV/Vis (CH_2Cl_2/DMF), λ , nm: 424, 555, 595

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $C_{40}H_{25}N_8O_1Sn$ 753,12 $[M-OH]^+$; found 753,51

1H NMR (500 MHz, DMSO): δ 9.12 (s, 8H, β -pyrrolic H), 9.11 (d, $J = 3.7$ Hz, 8H, py), 8.30 (d, $J = 3.7$ Hz, 8H, py), -6.06 (s, 2H, OH).

Μεθυλίωση της SnTPyP(OH)₂ (SnTMePyP(OH)₂)

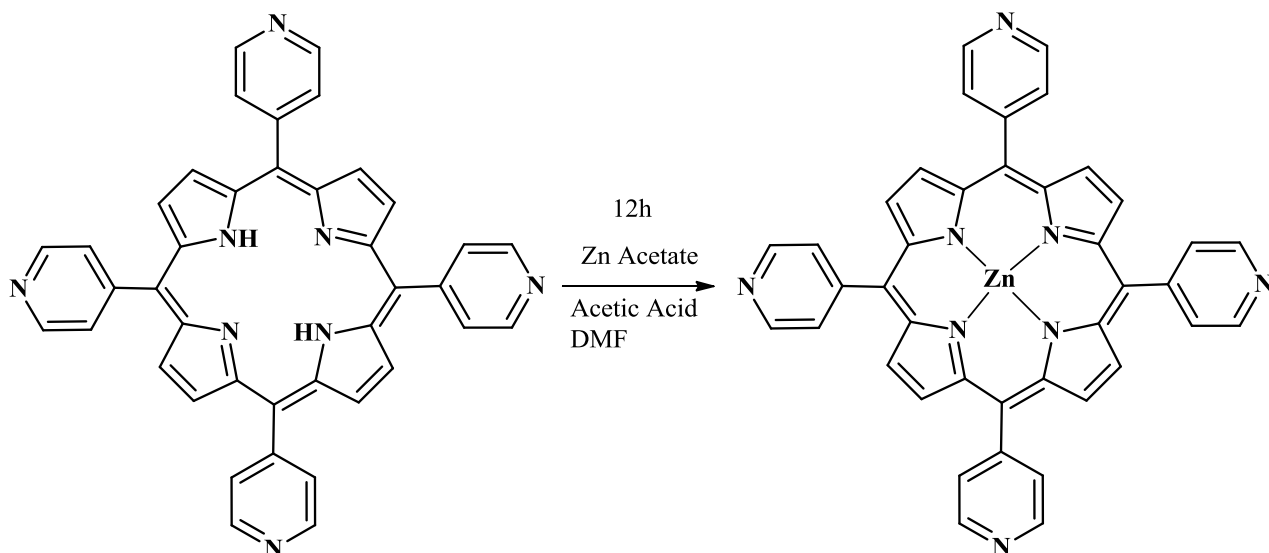


Για τον σχηματισμό της SnTMePy(OH)₂ ακολουθούμε την ίδια διαδικασία που προαναφέρθηκε παραπάνω, με προσθήκη περίσσειας ποσότητας ιωδομεθανίου και τη χρήση ιονοανταλλακτικής ρητίνης.

UV/Vis (CH₂Cl₂/DMF), λ, nm: 424, 555, 595

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for C₄₁H₂₈N₈OSn 767,42 [M+H]⁺, found 768,14

7.6 Σύνθεση της Zinc-TPyP

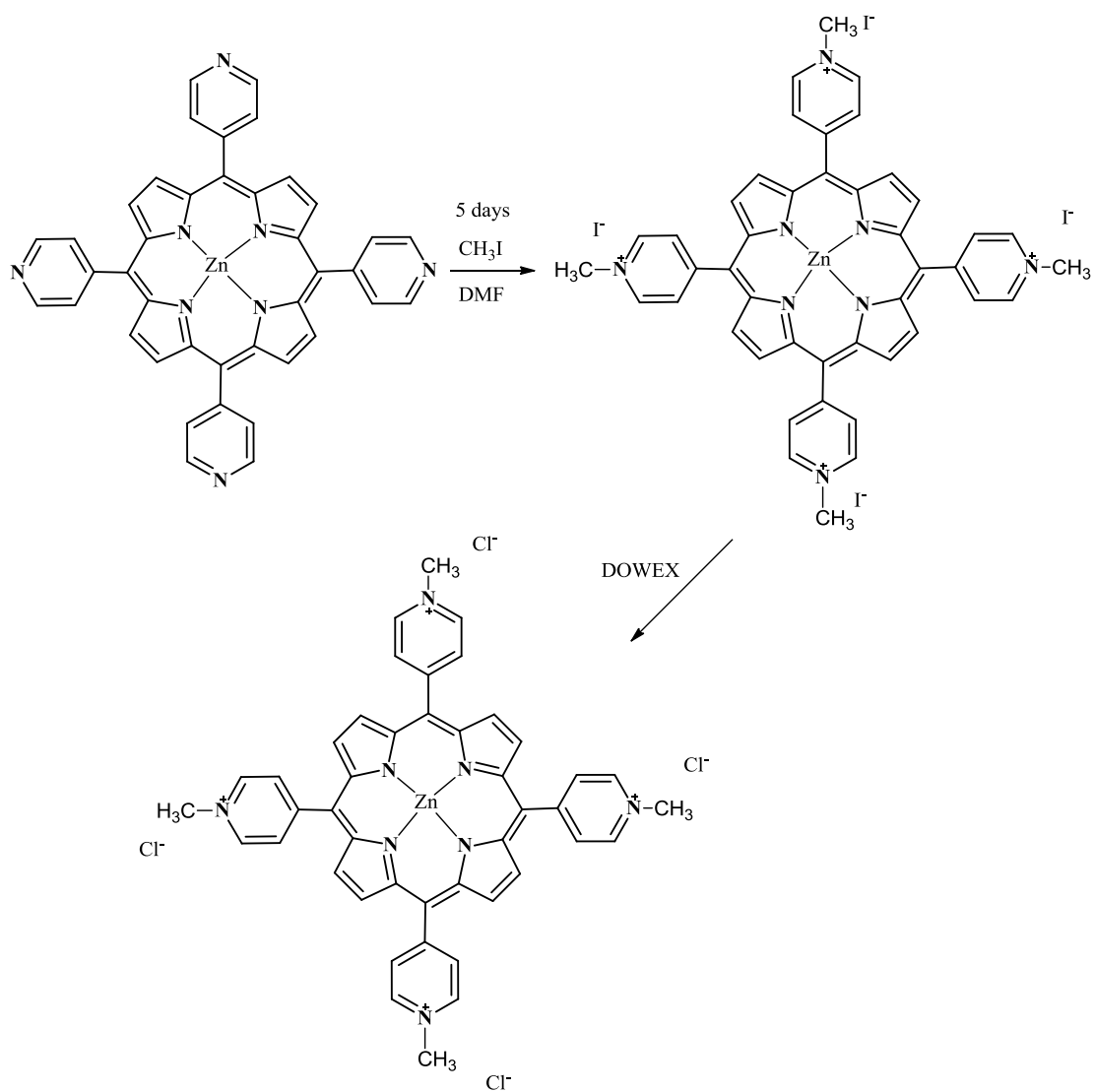


Η σύνθεση της τετραπυρίδιλο πορφυρίνης του ψευδαργύρου (ZnTPyP) γίνεται με την προσθήκη περίσσειας οξικού ψευδαργύρου ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) (1,92 mmol) σε ελεύθερη τετραπυρίδιλο πορφυρίνη (0,128) παρουσία διαλύτη DMF (8 ml) και οξικού οξέος (8 ml) σε συνθήκες έντονου βρασμού.^{69,94} Μετά από 12 ώρες προσθέτουμε απεσταγμένο νερό, η μεταλλοπορφυρίνη καθιζάνει και διαχωρίζεται από τον διαλύτη με ένα χωνί Buchner.

UV/Vis (CH_2Cl_2), λ , nm: 412, 539

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Zn}$ 680,14 $[\text{M}]^+$, found 680,49

Μεθυλίωση της TPyPZn (ZnTMePyP)



Για τον σχηματισμό της $\text{SnTMePyP}(\text{OH})_2$ ακολουθούμε την ίδια διαδικασία που προαναφέρθηκε παραπάνω, με προσθήκη περίσσειας ποσότητας ιωδομεθανείου και τη χρήση ιονοανταλλακτικής ρητίνης.

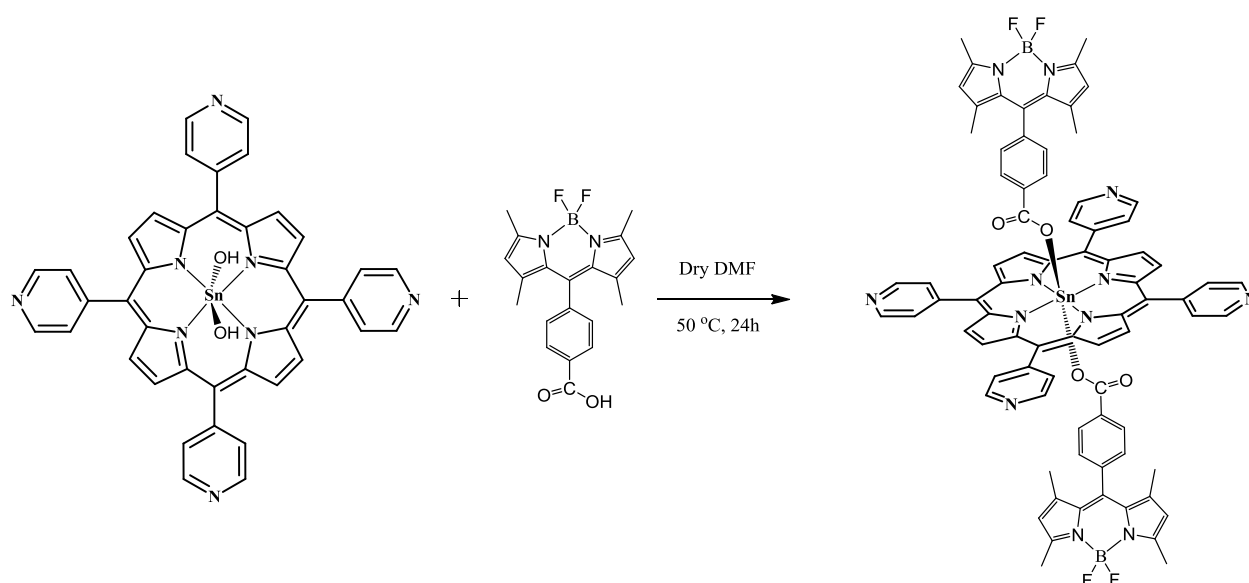
UV/Vis (CH_2Cl_2), λ , nm: 413, 543

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $\text{C}_{41}\text{H}_{27}\text{N}_8\text{Zn}$ 695,16 $[\text{M}-4\text{Cl}-3\text{CH}_3]^+$; found 695,58

Κεφάλαιο 8: Παράρτημα

Εκτός από τα πορφυρινικά σύμπλοκα που αναφέρθηκαν παραπάνω, πραγματοποιήθηκε μία σειρά περαιτέρω πορφυρινικών συμπλόκων, τα οποία όμως είτε δεν έφτασαν στο τελικό προϊόν είτε τα τελικά προϊόντα δεν είχαν μεγάλη καθαρότητα και δεν μπόρεσαν να χαρακτηριστούν. Παρακάτω παρουσιάζονται αυτές οι συνθέσεις.

Σύνθεση τριμερούς SnTPyPSn(OH)₂ Bodipy-COOH



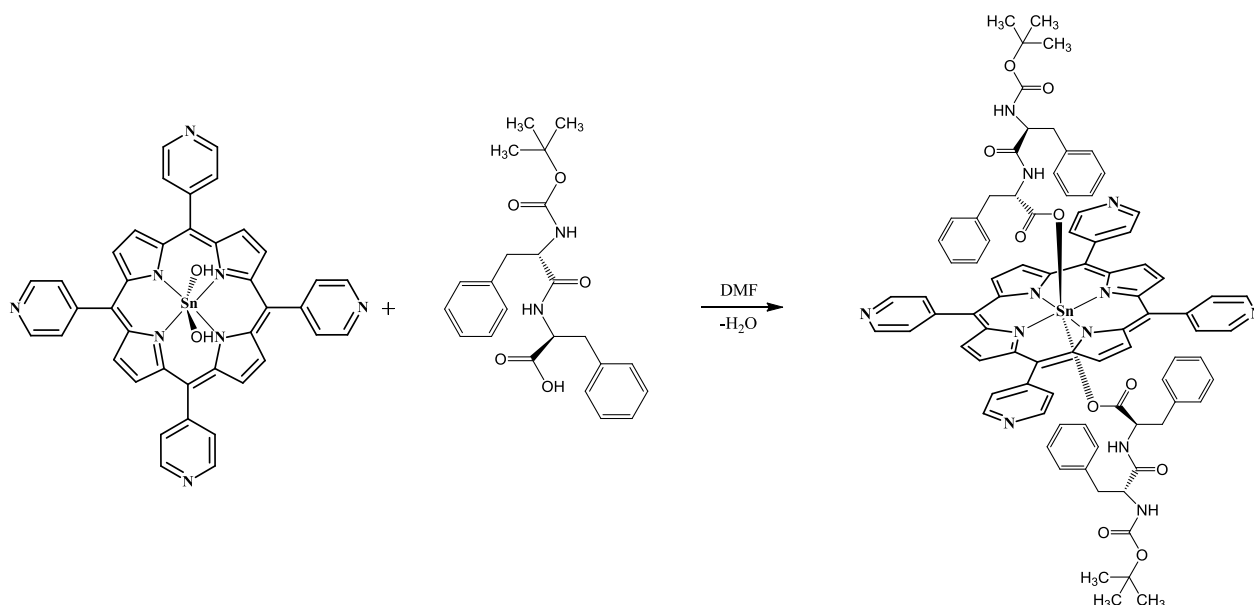
Σε ένα διάλυμα της πορφυρίνης SnTPyP(OH)₂ (10 mg, 0.013mmol) σε 5 ml dry DMF προστέθηκαν 10 mg (0.026mmol) Bodipy-COOH (4,4-difluoro-8-(4'-carboxyphenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza-sindacene) και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 24 ώρες σε συνθήκες χαμηλής θέρμανσης. Στη συνέχεια αποστάξαμε τον διαλύτη και φιλτράραμε την ουσία μας σε celite pad. Για επιπλέον καθαρισμό της ένωσης μας πραγματοποιήσαμε εκπλύσεις με Hexane, καθώς και ανακρυστάλλωση στον ίδιο διαλύτη.^{92, 95}

- ✓ Το NMR δείχνει ότι υπάρχει ελεύθερη Bodipy-COOH, την οποία δεν καταφέραμε να απομακρύνουμε.

- ✓ Δοκιμάσαμε να μεθυλιώσουμε την ένωση μας, αλλά διαπιστώσαμε ότι ο δεσμός Bodipy-πορφυρίνη διασπάται.

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $C_{61}H_{45}BFN_{10}O_2Sn$ 1099,28 $[M-1Bodipy-1F]^+$; found 1089,83

Σύνθεση τριμερούς $SnTPyPSn(OH)_2-[Boc-Phe-Phe-OH]_2$

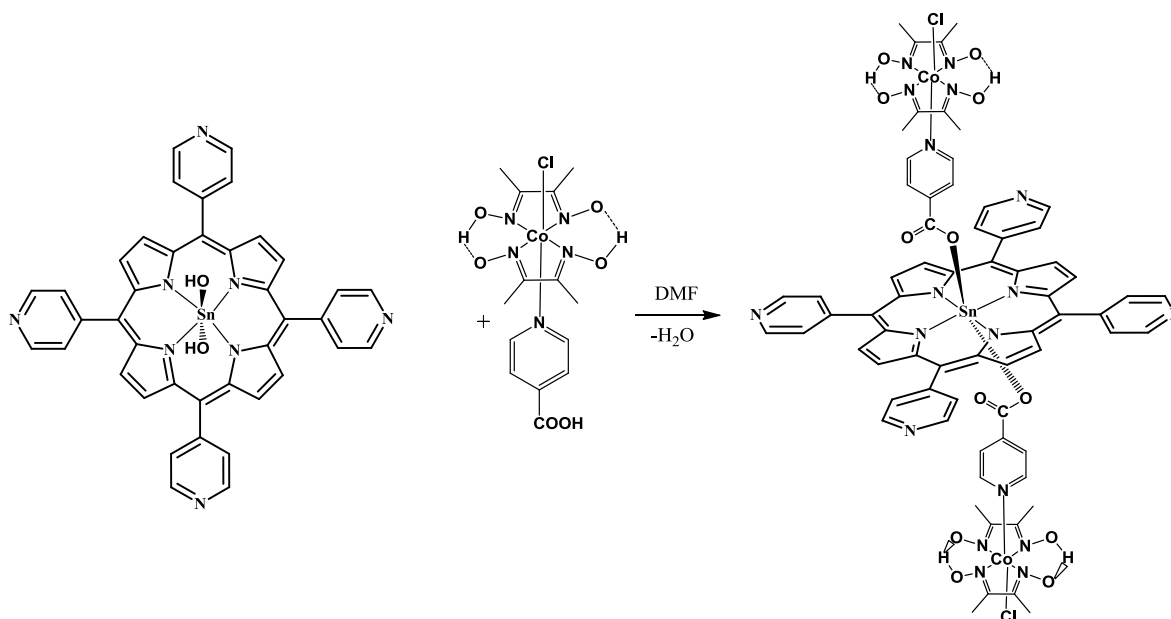


Σε ένα διάλυμα της πορφυρίνης $SnTPyP(OH)_2$ (10 mg, 0.013mmol) σε 5 ml dry DMF προστέθηκαν 10 mg (0.026mmol) διφαινυλαλαίνης (Boc-Phe-Phe-OH) και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 24 ώρες σε συνθήκες χαμηλής θέρμανσης. Στη συνέχεια αποστάξαμε τον διαλύτη και φιλτράραμε την ουσία μας σε celite pad.⁹²

- ✓ Όπως και παραπάνω, η φασματοσκοπία NMR έδειξε ότι υπάρχει μία μικρή ποσότητα διφαινυλαλαίνης η οποία δεν μπορεί να απομακρυνθεί.

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $C_{63}H_{51}N_{10}O_5Sn$ 1146,85 $[M-1(Boc-Phe-Phe-OH)]^+$; found 1147,30

Σύνθεση τριμερούς SnTPyP(OH)₂-[Co(dmgh)₂(4-COOH-py)Cl]₂

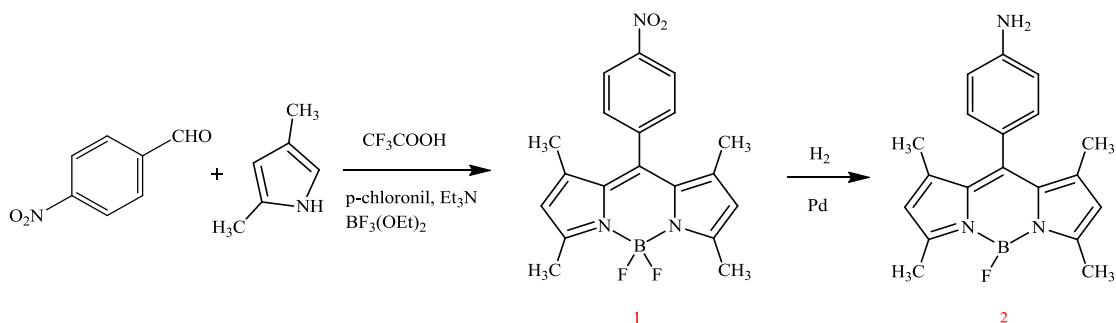


Σε ένα διάλυμα της πορφυρίνης SnTPyP(OH)₂ (10 mg, 0.013mmol) σε 5 ml dry DMF προστέθηκαν 12.42 mg (0.026mmol) [Co(dmgh)₂(4-COOH-py)Cl] και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 24 ώρες σε συνθήκες χαμηλής θέρμανσης. Στη συνέχεια αποστάξαμε τον διαλύτη και φιλτράραμε την ουσία μας σε celite pad.⁹²

- ✓ Όπως και παραπάνω, η φασματοσκοπία NMR έδειξε ότι υπάρχει μία μικρή ποσότητα κοβαλοξίμης η οποία δεν μπορεί να απομακρυνθεί.

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for C₅₄H₄₂Cl₂CoN₁₃O₆Sn 1146,64 [M-1(Co(dmgh)₂(4-COOH-py)Cl)-Cl]⁺, found 1147,15

Σύνθεση Bodipy-NH₂

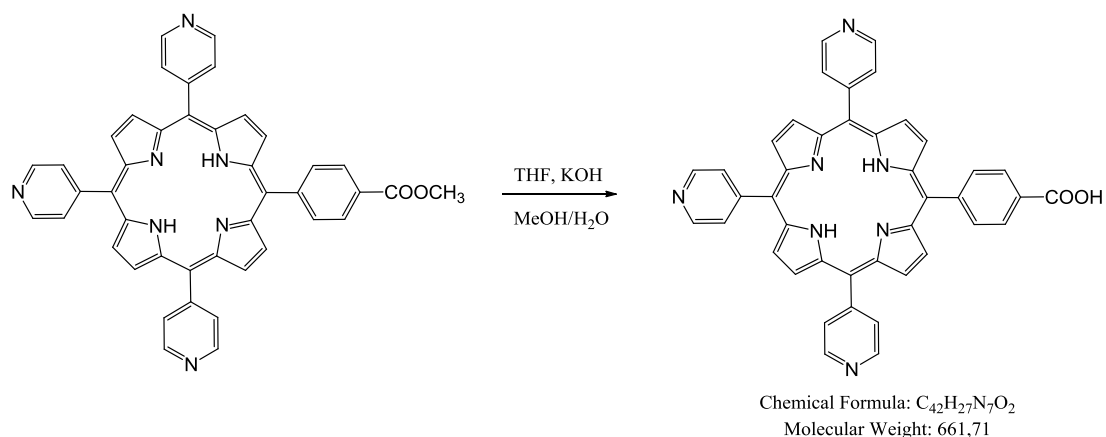


Η σύνθεση της Bodipy-NO₂ πραγματοποιείται με την προσθήκη του 2,4-διμέθυλο πυρρολίου και της 4-νιτροβενζαλεϋδης σε dry διχλωρομεθάνιο κάτω από ατμόσφαιρα υδρογόνου και τριφθοροακετικό οξύ (TFA) σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση για δύο ώρες. Έπειτα προσθέτουμε το p-chloranil στο διάλυμα και αφήνουμε την αντίδραση υπό ανάδευση για άλλα 30 λεπτά. Στη συνέχεια προσθέτουμε την τριεθυλαμίνη (Et₃N) μαζί με το boron trifluoride etherate (BF₃) αφήνουμε την αντίδραση υπό ανάδευση για 6 ώρες. Πραγματοποιούμε 3 εκχυλίσεις με νερό και απομακρύνουμε τους διαλύτες με απόσταξη. Για τον καθαρισμό της ένωσης μας χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης (silica gel, Hexanes/CH₂Cl₂ 60:40 v/v).

Προσθέτουμε την Bodipy 1 σε ένα μείγμα dry THF και Et₃N το οποίο περιέχει 10% Pd/C. Για 3 ώρες το μίγμα της αντίδρασης παρέμεινε υπό συνεχή ανάδευση και κάτω από ατμόσφαιρα υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας Celite pad φιλτράραμε το μίγμα της αντίδρασης και αποστάξαμε μέχρι ξηρού. Για τον καθαρισμό της ένωσής μας χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης (silica gel, Hexanes/CH₂Cl₂ 60:40 v/v).⁹⁶ (Απόδοση 60%)

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for C₁₉H₂₀BF₂N₃ 339,17 [M+H]⁺, found 320,17

Υδρόλυση της 5-(4-methoxy carboxylphenyl)-10,15,20-tris (4-pyridyl) porphine

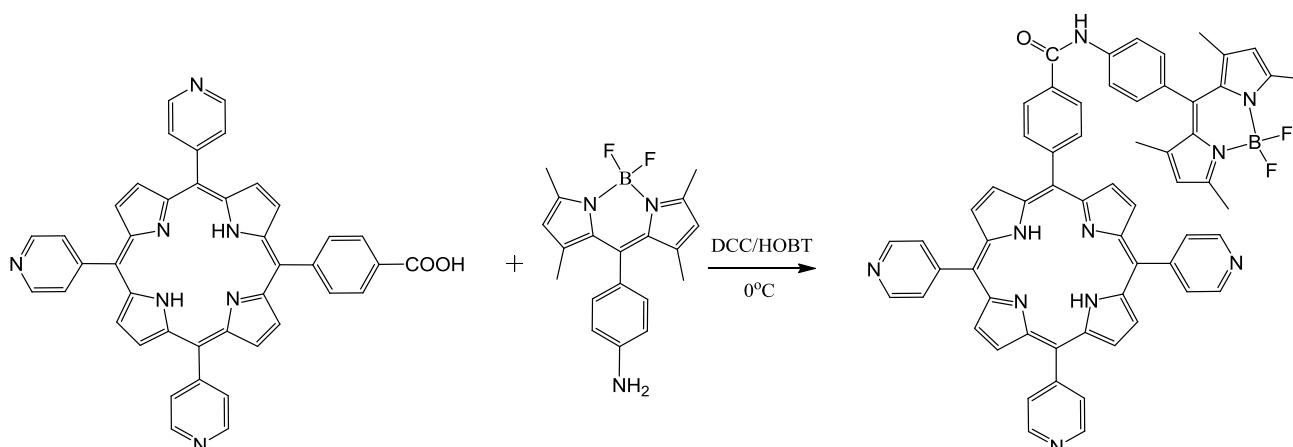


Σε ένα διάλυμα της πορφυρίνης (100 mg) σε 60 ml THF-μεθανόλης (2:1) μίγμα προστέθηκαν 20 ml υδατικού διαλύματος υδατικού διαλύματος KOH (1000 mg, και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 72 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης αποστάξαμε τους διαλύτες και προσθέσαμε 10mL νερού. Για να καταβυθιστεί η πορφυρίνη μας χρησιμοποιήσαμε ένα όξινο μίγμα (HCl 1N). Στην συνέχεια με την βοήθεια ενός φίλτρου ξεπλύνουμε το προϊόν μας με νερό.

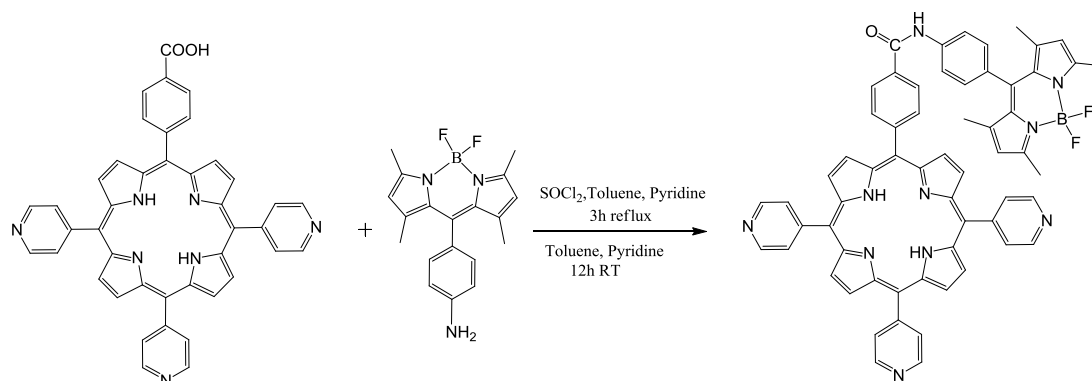
Απόδοση: (70%).

HRMS (MALDI-TOF): m/z calcd. for $C_{42}H_{27}N_7O_2$ 661,22 $[M+H]^+$, found 662,52

Σύνθεση διμερούς πορφυρίνης-Bodipy με αμιδικό δεσμό



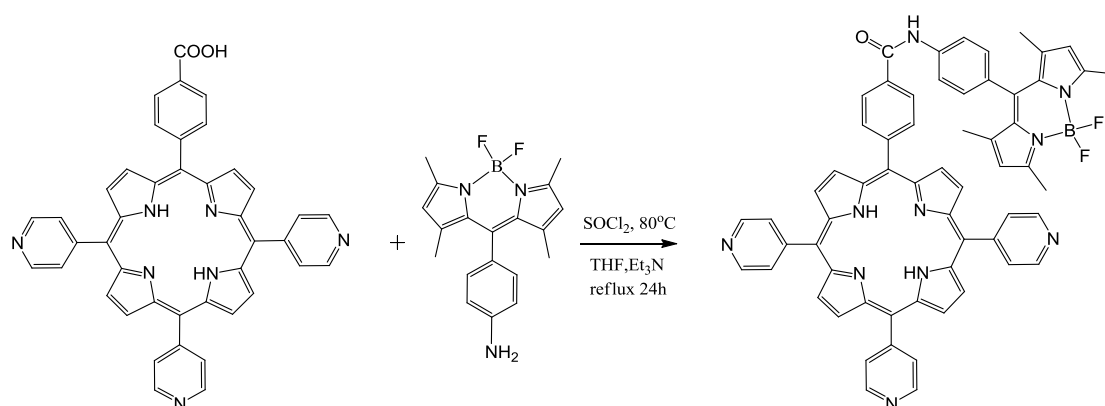
Σε ένα διάλυμα της πορφυρίνης (10 mg, 15 mmol) σε 1 ml THF προστέθηκαν οι καταλύτες - 3.4 mg DCC και 2.2 mg HOBT - και το μείγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε σε παγόλουτρο για 1 ώρα. Στη συνέχεια προσθέσαμε την NH₂Bodipy (6.1 mg, 22.5 mmol) και το νέο μείγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε στους 0 °C. Μετά το πέρας 72 ωρών η πρόοδος της αντίδρασης ελέγχθηκε με TLC, όπου διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση δεν προχώρησε καθόλου και ήταν ανεπιτυχής. Πραγματοποιήθηκαν και άλλες δοκιμές, μεταβάλλοντας τις συνθήκες της αντίδρασης κάθε φορά αλλά σε καμία περίπτωση δεν καταφέραμε να φτάσουμε στην επιθυμητή ένωση. Κάποιες δοκιμές παρουσιάζονται παρακάτω:



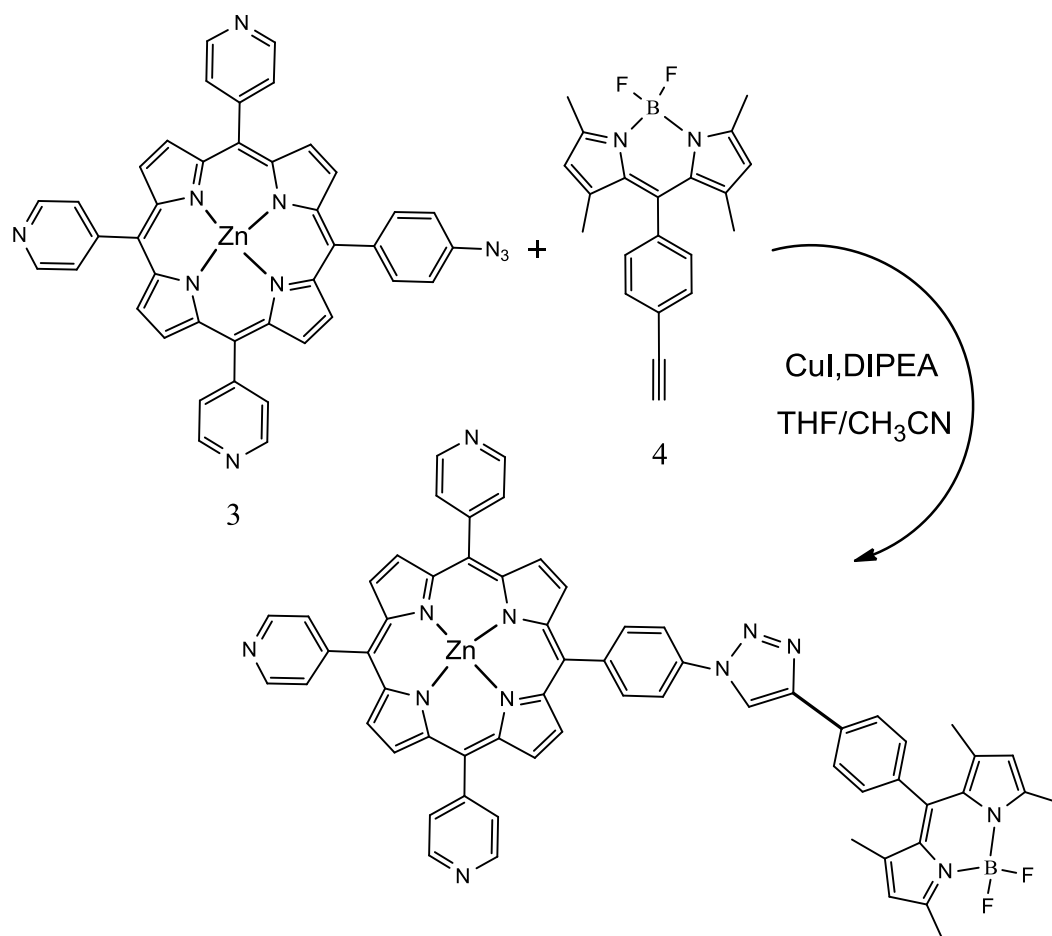
Σε ένα διάλυμα της πορφυρίνης (15 mg, 23 mmol) σε dry τολουόλιο (9.2ml) προσθέτουμε το θειονυλοχλωρίδιο (SOCl₂) (36.8 μl) και την πυριδίνη (36.8 μl), κάτω από ατμόσφαιρα αργού. Το μείγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε σε συνθήκες έντονου βρασμού για 3 ώρες. Έπειτα αποστάξαμε τους διαλύτες και προσθέτουμε 11.5ml dry τολουόλιο, πυριδίνη (119.6 ml) και την bodipy (78 mg, 23 mmol). Το μείγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες.⁹⁷

- ✓ Στην δεύτερη προσθήκη τολουολίου παρατηρήσαμε ότι δεν διαλύει καλά τα αντιδρώντα και έχουμε σχηματισμό ιζήματος, ακόμα και μετά το πέρας των 12 ωρών. Θερμάνουμε ελαφρά προσπαθώντας να αυξήσουμε την διαλυτότητα, χωρίς όμως κάποιο αποτέλεσμα.

- ✓ Λόγω της κακής διαλυτότητας δοκιμάσαμε να αλλάξουμε τον διαλύτη τολουόλιο με THF, χωρίς κανένα επιτυχημένο αποτέλεσμα.

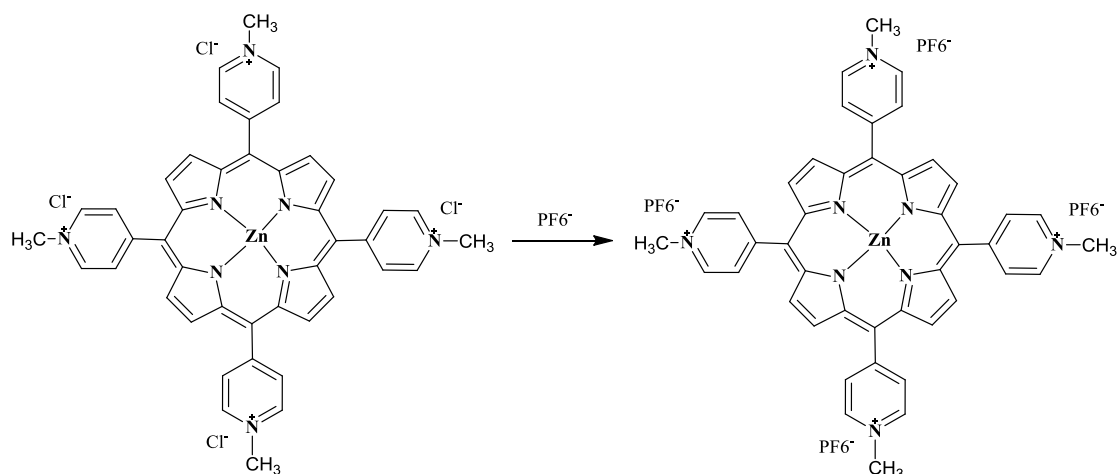


Σύνθεση διμερούς πορφύρινης Bodipy με CLICK αντίδραση



Σε ένα διάλυμα της πορφυρίνης 3 (30 mg) σε 15ml CH₂Cl₂ και 4.2ml MeOH προσθέσαμε 102mg ένυδρο οξικό ψευδάργυρο (Zn(O₂CCH₃)₂(H₂O)₂). Το μείγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε σε συνθήκες έντονου βρασμού για 24 ώρες. Στη συνέχεια δοκιμάσαμε να καθαρίσουμε το προϊόν με χρωματογραφία στήλης με βασική αλουμίνα, αλλά τελικά το προϊόν που λάβαμε ήταν αδιάλυτο σε διαλύτες όπως CH₂Cl₂, THF, Hexane, MeOH, CHCl₃ με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να συνεχίσουμε στην αντίδραση με την Bodipy.

Σύνθεση της TMePyPZn(PF₆⁻)



Η σύνθεση της TMePyPZn(PF₆⁻) γίνεται με την προσθήκη ελάχιστης ποσότητας νερού στην TMePyPZn και στη συνέχεια προσθέτουμε μία μικρή ποσότητα Ammonium hexafluorophosphate (NH₄PF₆).^{96, 98} Παρατηρούμε ότι η ένωση καθιζάνει και διαχωρίζεται από τον διαλύτη με ένα χωνί Buchner.

Παρατηρήσεις:

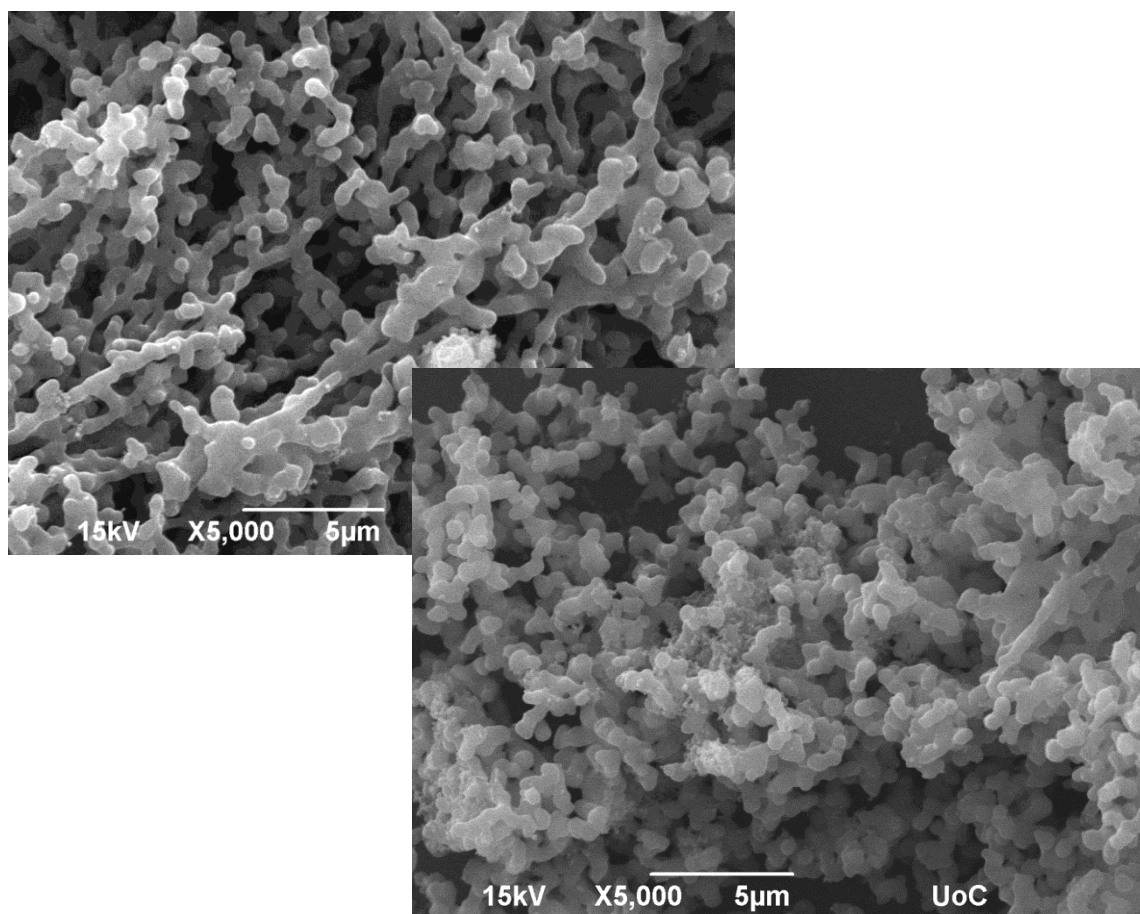
- ✓ Η TMePyPZn(PF₆⁻) είναι διαλυτή σε ακετόνη και ακετονιτρίλιο, ενώ δεν διαλύεται σε τετραϋδροφουράνιο (THF) και διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂).

Αυτό-Οργάνωση Πορφυρινικών παραγώγων

Οι πορφυρίνες διαθέτουν πολλές δομικές και λειτουργικές ιδιότητες και αποτελούν ελκυστικά συστατικά για την παρασκευή αυτο-συναρμολογούμενων νανοϋλικών.⁹⁹⁻¹⁰¹ Αν και οι πορφυρίνες και τα άλλα παραπλήσια με αυτές μόρια είναι γνωστά εδώ και καιρό για τις ιδιότητες τους να αυτο-συναρμολογούνται και να σχηματίζουν μεγάλης κλίμακας συσσωματώματα σε διάλυμα, αυτές οι δομές είναι συνήθως ακανόνιστες και δεν είναι κατάλληλες για πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Έτσι γίνονται προσπάθειες για να δημιουργηθούν και να απομονωθούν καλοσχηματισμένες διακριτές νονοδομές πορφυρινών. Η εύκολη σύνθεση και η σταθερότητα πολλών πορφυρινικών παραγώγων επιτρέπουν την πρόσβαση σε μια νέα κατηγορία των νανοϋλικών με πιθανές εφαρμογές σε σημαντικούς τομείς όπως η κατάλυση, αισθητήρες, και η ηλιακή ενέργεια.

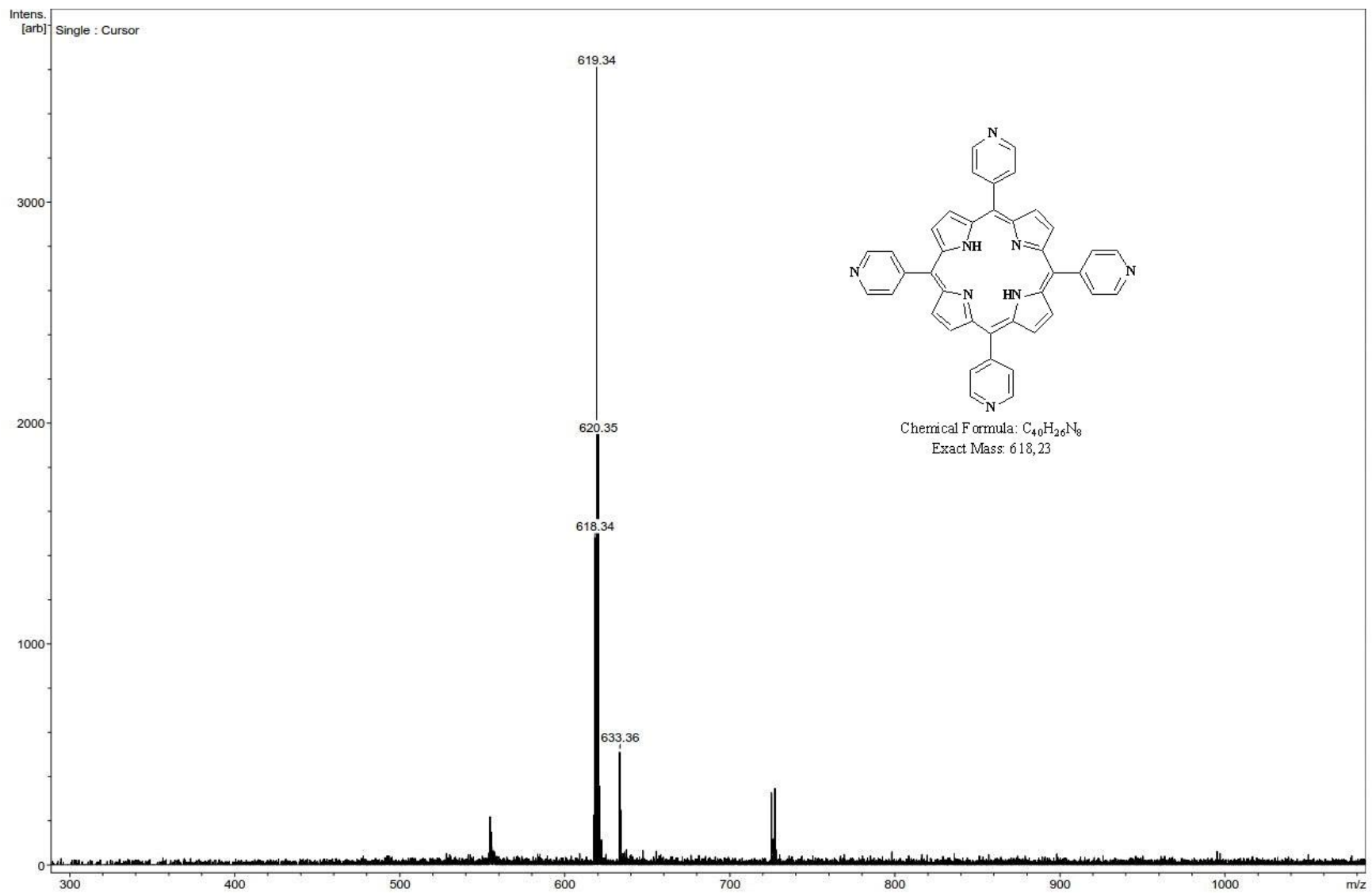
Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μία προσπάθεια να μελετηθεί η ικανότητα δημιουργίας αυτο-οργανώμενων¹⁰² δομών μίας τετραπυρίδιλο πορφυρίνης του κασσιτέρου, της SnTPyP(OH)₂ στην οποία είχαν συναρμοστεί αξονικά δύο διφαινυλαλανίνες (Boc-Phe-Phe-OH), όπως αναφέρθηκε στην αρχή του παραρτήματος. Η διφαινυλαλανίνη επιλέχθηκε επειδή είναι ένα σχετικά απλό αμινοξύ που μπορεί να παράγει μοναδικές νανοδομές με διαρθρωτική ελαστικότητα και ικανότητα μοριακής αναγνώρισης.¹⁰³⁻¹⁰⁷

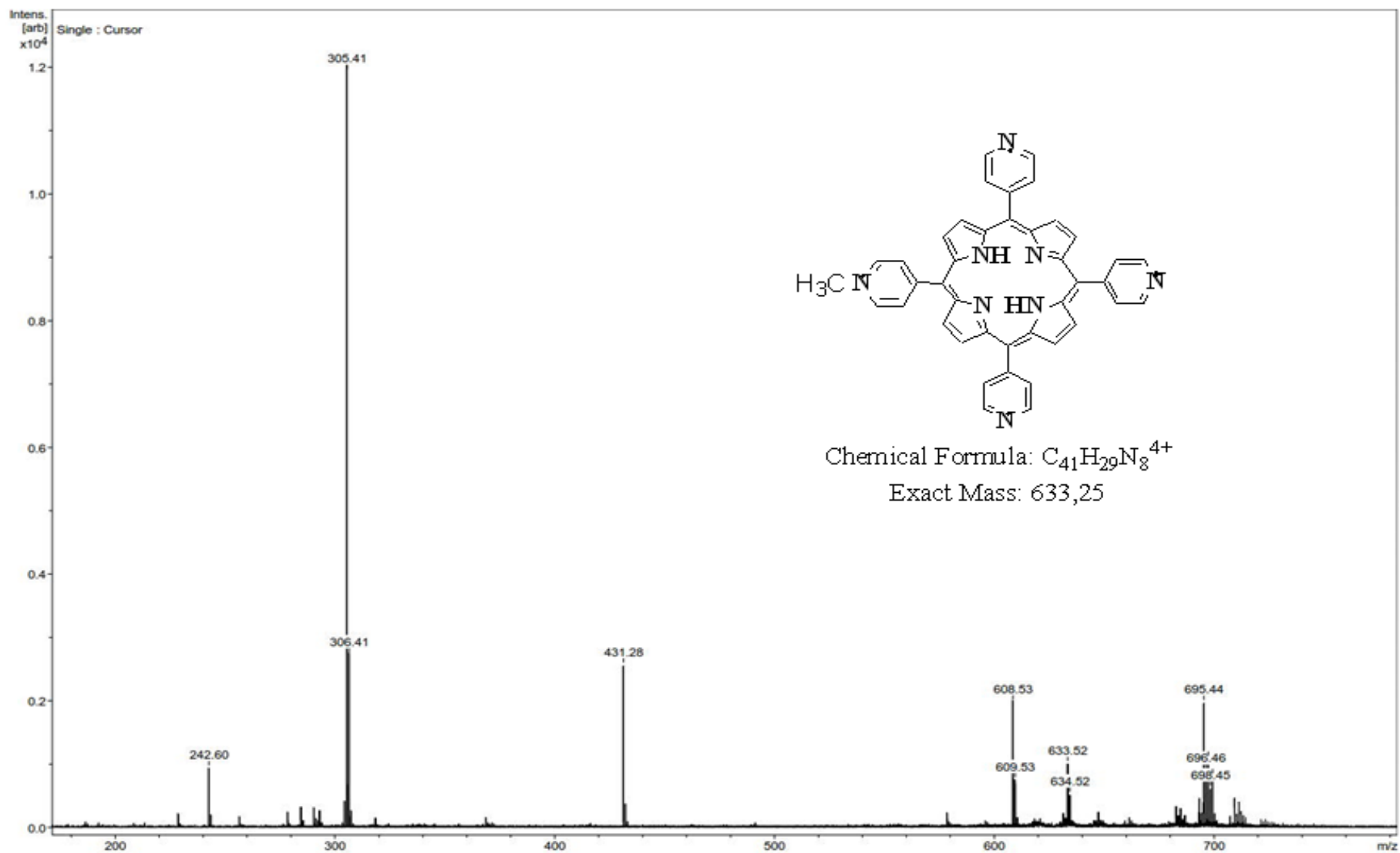
Παρακάτω παρουσιάζεται δύο φωτογραφίες οι οποίες λήφθηκαν με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) (σχήμα 8.1) σε ένα μείγμα διαλυτών CH₂Cl₂/Heptane. Στις εικόνες βλέπουμε ότι το σύστημα τείνει να αυτο-οργανωθεί σε σφαίρες χωρίς όμως αυτό να γίνεται με μεγάλη επιτυχία. Για την καλύτερη μελέτη του συστήματος θα μπορούσαν να γίνουν δοκιμές με άλλους διαλύτες ή διαφορετικές αναλογίες από αυτούς, παρόλα αυτά η μελέτη αυτή δεν ήταν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και δεν έγιναν περαιτέρω δοκιμές.

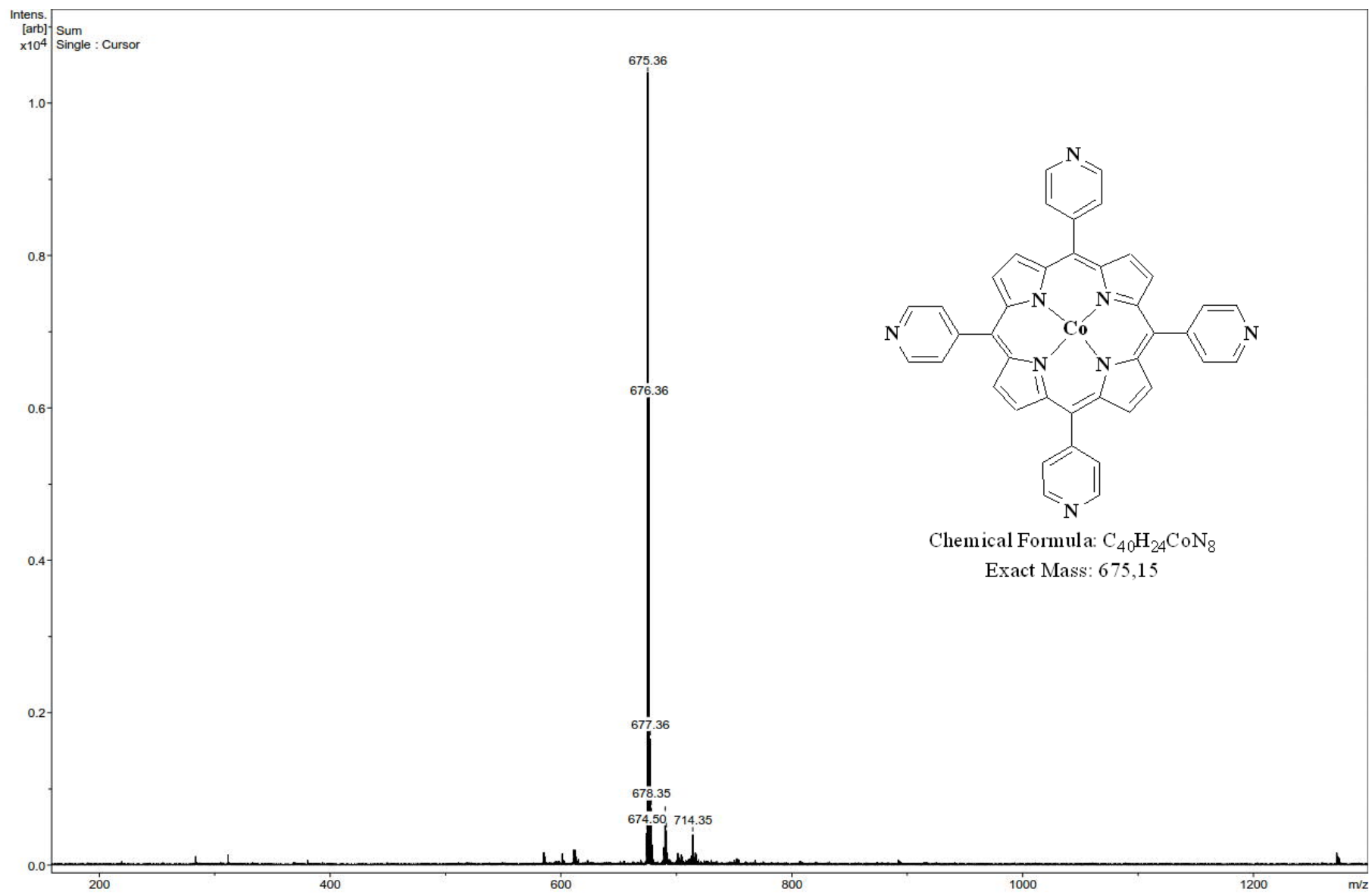


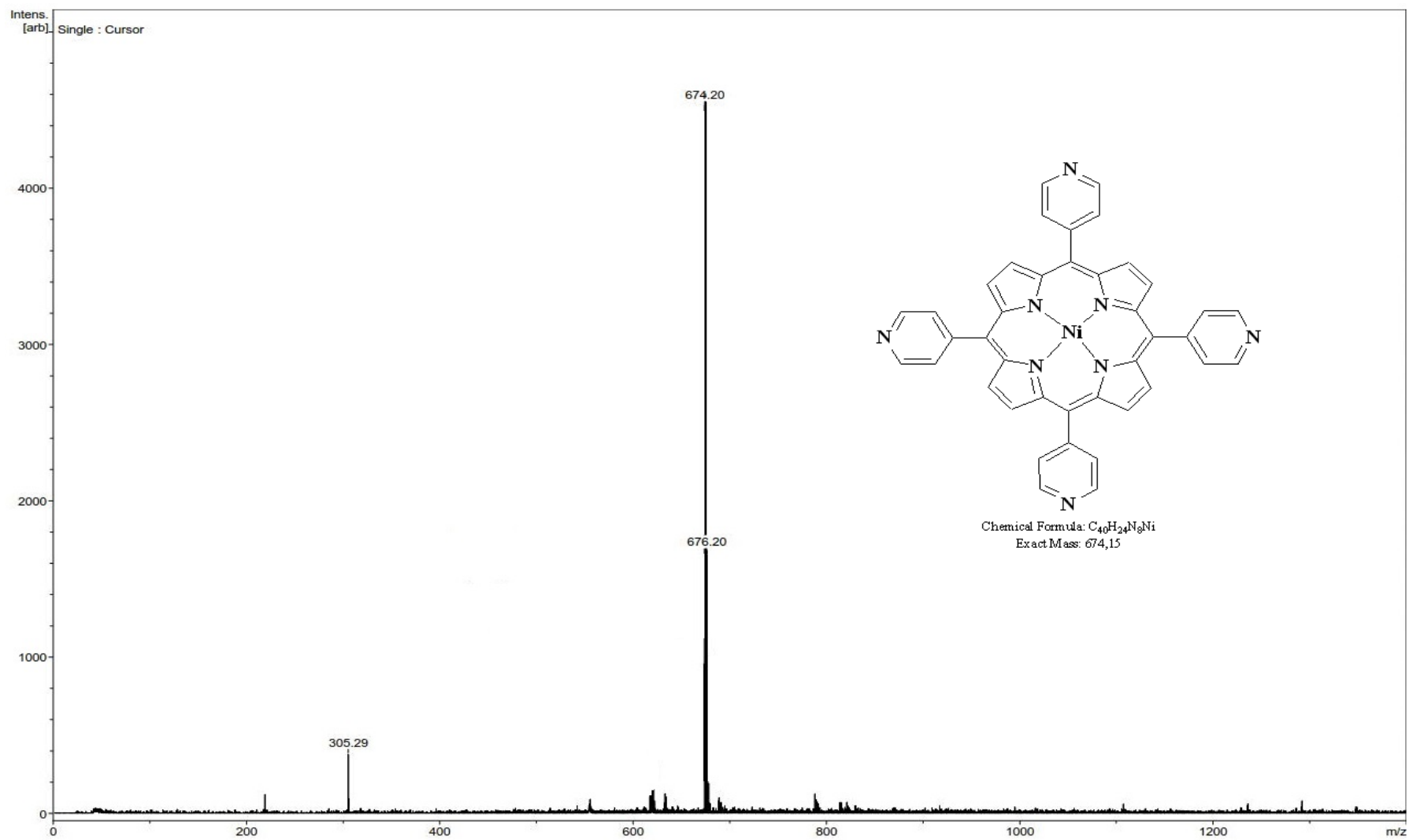
Απεικόνιση αυτο-οργάνωσης πορφυρίνης-δифαινυλαλανίνης.

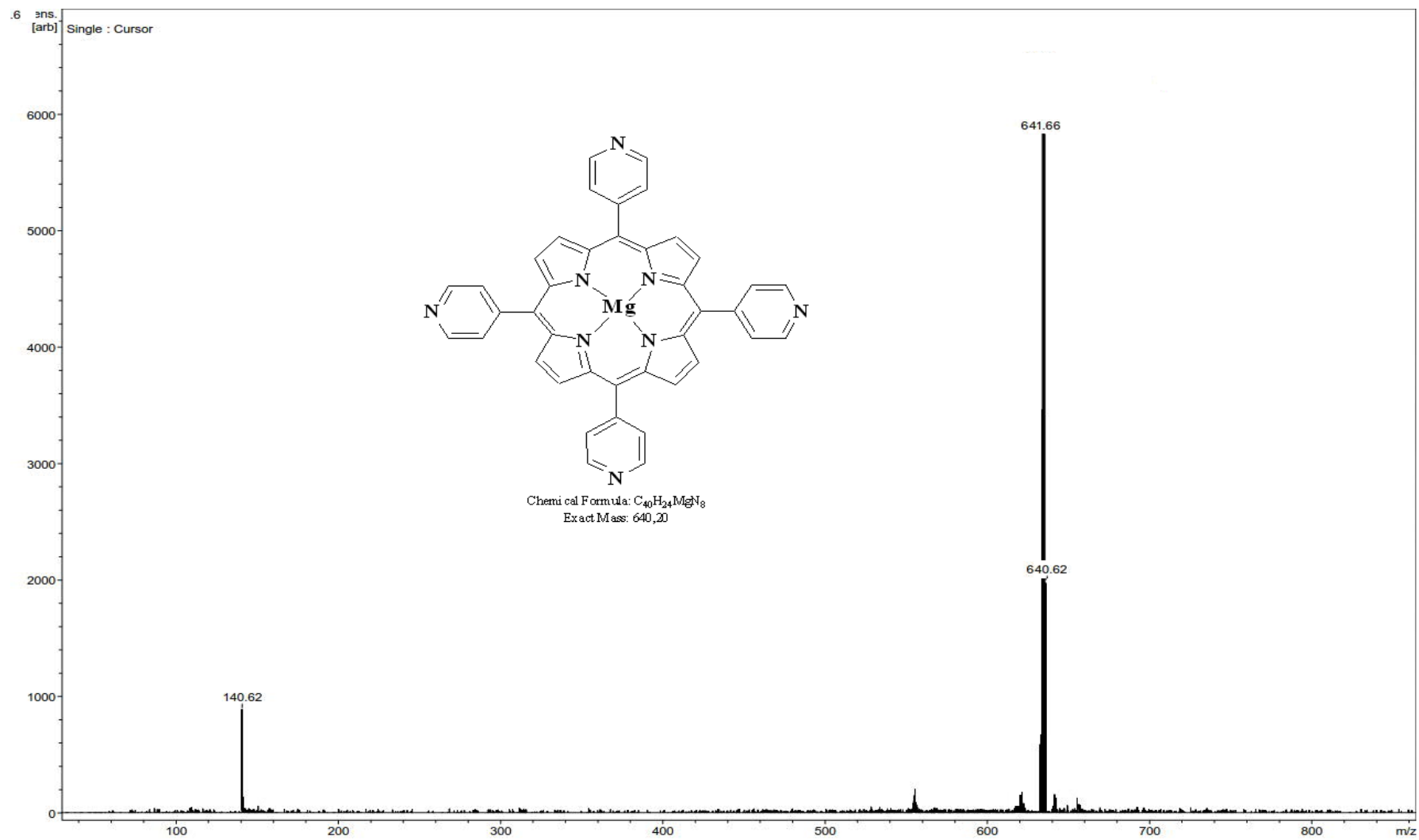
Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά μερικά φάσματα φασματομετρίας μάζας (MALDI-TOF).

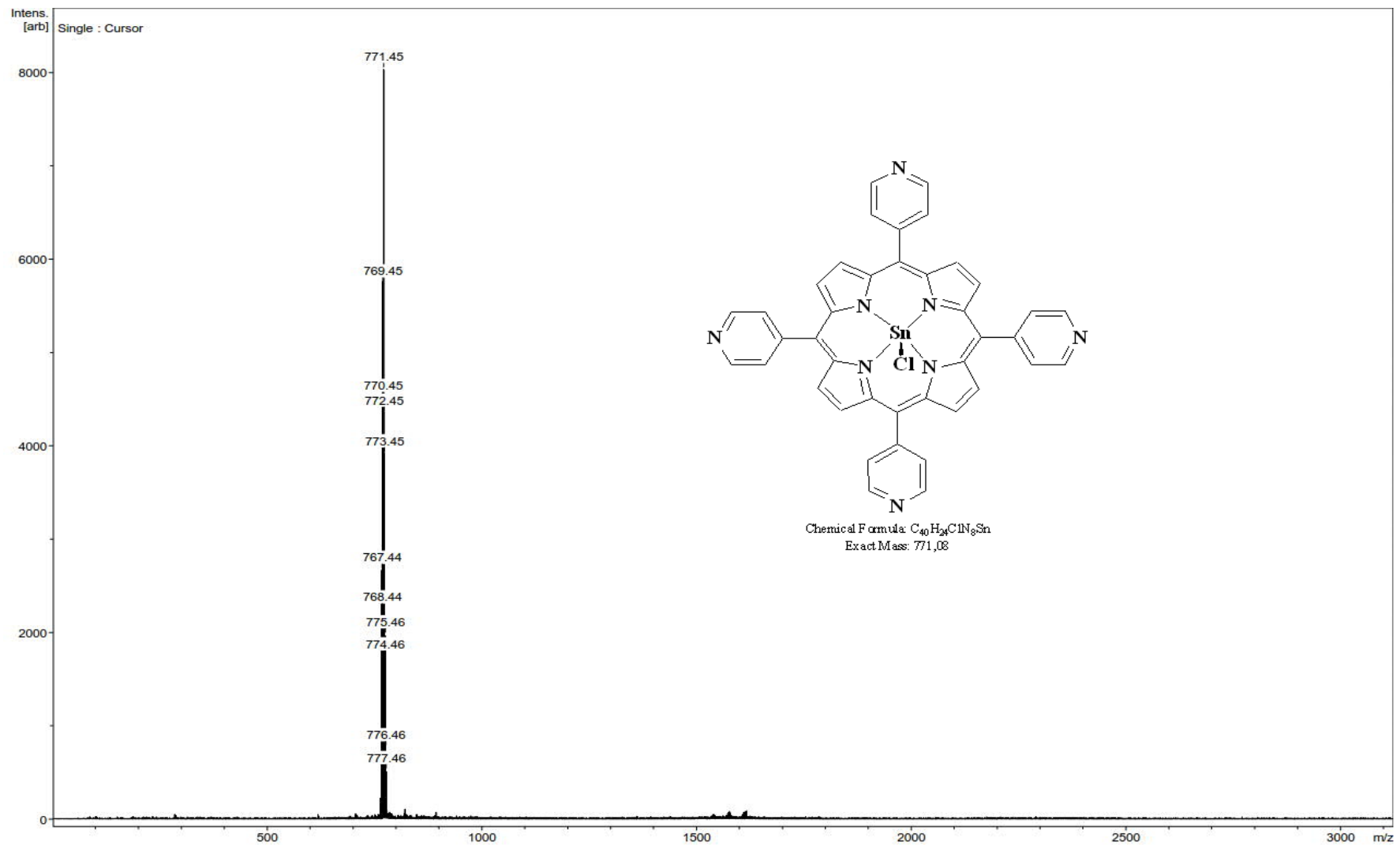


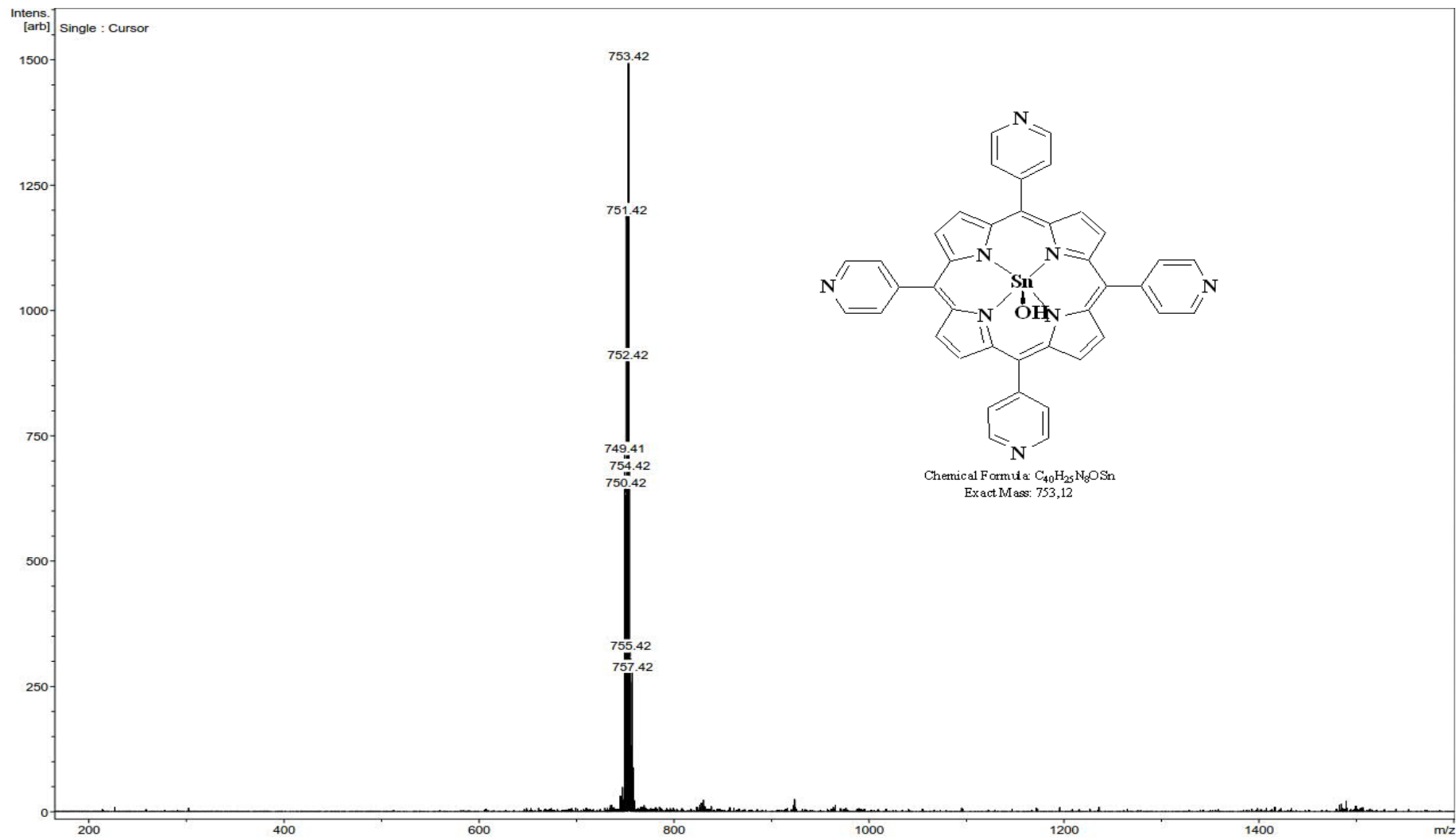












Βιβλιογραφία

1. K. M. S. Kadish, K. M.; Guillard, R. Eds.; 2000-2003, **1-20**.
2. S. K. Buchler J. W., Ed., Elsevier, , *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Amsterdam, 1975.
3. S. C. Banfi, E.; Caprioli, S.; Mazzagatti, L.; Canti, G.; Ravizza, R.; Gariboldi, M.; Monti, , *E. Bioorgan Med Chem*, 2004, **12**, 4853.
4. T. E. O. T. Screen, J. R. G.; Denning, R. G.; Bucknall, D. G.; Anderson,, *H. L. J Mater Chem*, **13**, 2796.
5. M. K. Panda, K. Ladomenou and A. G. Coutsolelos, *Coordin Chem Rev*, 2012, **256**, 2601-2627.
6. V. I. S. Bregadze, I. B.; Gabel, D.; Wohrle, , *D. J Porphyr Phthalocya*, 2001, **5**, 767.
7. M. G. H. S. Vicente, *K. M. Curr. Org. Chem.*, 2000.
8. L. T. S. Nguyen, M. O.; Smith,, *K. M. J Org Chem*, 1996.
9. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2010.
10. R. H. Ball, G. D. Dorough and M. Calvin, *Journal of the American Chemical Society*, 1946, **68**, 2278-2281.
11. A. D. Adler, *J. Org. Chem.*, , 1967, **32**, 476.
12. J. S. Lindsey, H. C. Hsu and I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett*, 1986, **27**, 4969-4970.
13. F. R. L. Alan D. Adler, John D. Finarelli, Joel Goldmacher, Jacques Assour, and Leonard Korsakoff, *The Journal of Organic Chemistry* 1967, **32**, 476-476
14. M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Prog Polym Sci*, 2013, **38**, 1929-1940.
15. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, *Adv Funct Mater*, 2001, **11**, 15-26.
16. Y.-W. Su, S.-C. Lan and K.-H. Wei, *Mater Today*, 2012, **15**, 554-562.
17. S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug and J. R. Durrant, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 3456-3462.
18. W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel and D. L. Officer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 11760-11762.
19. A. L. A. Parussulo, B. A. Iglesias, H. E. Toma and K. Araki, *Chem Commun*, 2012, **48**, 6939-6941.
20. H. Imahori, T. Umeyama and S. Ito, *Accounts Chem Res*, 2009, **42**, 1809-1818.
21. T. D. Santos, A. Morandeira, S. Koops, A. J. Mozer, G. Tsekouras, Y. Dong, P. Wagner, G. Wallace, J. C. Earles, K. C. Gordon, D. Officer and J. R. Durrant, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 3276-3279.
22. A. J. Mozer, M. J. Griffith, G. Tsekouras, P. Wagner, G. G. Wallace, S. Mori, K. Sunahara, M. Miyashita, J. C. Earles, K. C. Gordon, L. Du, R. Katoh, A. Furube and D. L. Officer, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 15621-15623.
23. C.-F. Lo, S.-J. Hsu, C.-L. Wang, Y.-H. Cheng, H.-P. Lu, E. W.-G. Diau and C.-Y. Lin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 12018-12023.

24. T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau and M. Grätzel, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 6646-6649.
25. L. Geng and R. W. Murray, *Inorg Chem*, 1986, **25**, 3115-3120.
26. A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Gratzel, *Science*, 2011, **334**, 629-634.
27. J.-H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.-E. Moser, C. Yi, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nat Commun*, 2012, **3**, 631.
28. M. Vasilopoulou, D. G. Georgiadou, A. M. Douvas, A. Soultati, V. Constantoudis, D. Davazoglou, S. Gardelis, L. C. Palilis, M. Fakis, S. Kennou, T. Lazarides, A. G. Coutsolelos and P. Argitis, *J Mater Chem A*, 2014, **2**, 182-192.
29. M. Vasilopoulou, A. M. Douvas, D. G. Georgiadou, V. Constantoudis, D. Davazoglou, S. Kennou, L. C. Palilis, D. Daphnomili, A. G. Coutsolelos and P. Argitis, *Nano Research*, 2014.
30. S. M. Yoon, S. J. Lou, S. Loser, J. Smith, L. X. Chen, A. Facchetti and T. J. Marks, *Nano Lett*, 2012, **12**, 6315-6321.
31. P. V. Kamat and J. Bisquert, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 14873-14875.
32. G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus and M. V. Buchanan, *Physics Today*, 2004, **57**, 39-44.
33. J. N. Armor, *Applied Catalysis A: General*, 1999, **176**, 159-176.
34. J. Nowotny, C. C. Sorrell, L. R. Sheppard and T. Bak, *Int J Hydrogen Energ*, 2005, **30**, 521-544.
35. D. G. Nocera, *Accounts Chem Res*, 2012, **45**, 767-776.
36. Y. S. Nam, A. P. Magyar, D. Lee, J.-W. Kim, D. S. Yun, H. Park, T. S. Pollom, D. A. Weitz and A. M. Belcher, *Nat Nano*, 2010, **5**, 340-344.
37. R. B. Gordon, M. Bertram and T. E. Graedel, *P Natl Acad Sci USA*, 2006, **103**, 1209-1214.
38. O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, **32**, 33-177.
39. B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, 1991, **353**, 737-740.
40. E. Amouyal, *Sol Energ Mat Sol C*, 1995, **38**, 249-276.
41. J.-F. Capon, F. Gloaguen, F. Y. Pétilion, P. Schollhammer and J. Talarmin, *Coordin Chem Rev*, 2009, **253**, 1476-1494.
42. C. Tard and C. J. Pickett, *Chem Rev*, 2009, **109**, 2245-2274.
43. S. Losse, J. G. Vos and S. Rau, *Coordin Chem Rev*, 2010, **254**, 2492-2504.
44. J. L. Dempsey, B. S. Brunshwig, J. R. Winkler and H. B. Gray, *Accounts Chem Res*, 2009, **42**, 1995-2004.
45. V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**, 7238-7266.
46. M. Razavet, V. Artero and M. Fontecave, *Inorg Chem*, 2005, **44**, 4786-4795.
47. C. Baffert, V. Artero and M. Fontecave, *Inorg Chem*, 2007, **46**, 1817-1824.
48. X. Hu, B. M. Cossairt, B. S. Brunshwig, N. S. Lewis and J. C. Peters, *Chem Commun*, 2005, 4723-4725.
49. S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara and N. Sutin, *Journal of the American Chemical Society*, 1981, **103**, 369-379.
50. S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini and V. Balzani, 2007, **280**, 117-214.

51. J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson and S. Bernhard, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 7502-7510.
52. P. Zhang, M. Wang, Y. Na, X. Li, Y. Jiang and L. Sun, *Dalton T*, 2010, **39**, 1204-1206.
53. A. Fihri, V. Artero, A. Pereira and M. Fontecave, *Dalton T*, 2008, 5567-5569.
54. B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm and R. Alberto, *Inorg Chem*, 2010, **49**, 6453-6460.
55. T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley and R. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 9192-9194.
56. S. Hofle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer and A. Colsmann, *Adv Mater*, 2014, **26**, 2750-2754, 2618.
57. D. Han and S. Yoo, *Sol Energ Mat Sol C*, 2014, **128**, 41-47.
58. I. Litzov and C. Brabec, *Materials*, 2013, **6**, 5796-5820.
59. J. H. Kim, D. H. Nam, Y. W. Lee, Y. S. Nam and C. B. Park, *Small*, 2014, **10**, 1272-1277.
60. R. Patra, H. M. Titi and I. Goldberg, *Cryst Growth Des*, 2013, **13**, 1342-1349.
61. S. J. Langford and C. P. Woodward, *Crystengcomm*, 2007, **9**, 218.
62. C.-n. Chen, M.-c. Wu, A. Yeh and T. Y. R. Tsai, *Inorg Chim Acta*, 1998, **267**, 81-86.
63. T. Lazarides, M. Delor, I. V. Sazanovich, T. M. McCormick, I. Georgakaki, G. Charalambidis, J. A. Weinstein and A. G. Coutsolelos, *Chem Commun*, 2014, **50**, 521-523.
64. K. Peuntinger, T. Lazarides, D. Dafnomili, G. Charalambidis, G. Landrou, A. Kahnt, R. P. Sabatini, D. W. McCamant, D. T. Gryko, A. G. Coutsolelos and D. M. Guldi, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 1647-1655.
65. J. C. Manton, C. Long, J. G. Vos and M. T. Pryce, *Dalton T*, 2014, **43**, 3576-3583.
66. P. Zhang, M. Wang, X. Li, H. Cui, J. Dong and L. Sun, *Science China Chemistry*, 2012, **55**, 1274-1282.
67. M. Natali, A. Luisa, E. Iengo and F. Scandola, *Chem Commun (Camb)*, 2014, **50**, 1842-1844.
68. N. Kaji, S. Aono and I. Okura, *J Mol Catal*, 1986, **36**, 201-203.
69. M. W. Smith, L. G. Lawton and J. Checkoff, *Syn React Inorg Met*, 1993, **23**, 639-651.
70. A. Z. Muresan and J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 11440-11448.
71. K. Kalyanasundaram, *Inorg Chem*, 1984, **23**, 2453-2459.
72. S. H. J. Hwa Jin Jo, and Hee-Joon Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2004, Vol. 25, No. 12, 2004.
73. H. L. Anderson, *Chem Commun*, 1999, 2323-2330.
74. M. Lan, H. Zhao, H. Yuan, C. Jiang, S. Zuo and Y. Jiang, *Dyes Pigments*, 2007, **74**, 357-362.
75. M. Gouterman, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1961, **6**, 138-163.
76. M. Gouterman, G. H. Wagnière and L. C. Snyder, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1963, **11**, 108-127.
77. M. Boyce and C. R. Bertozzi, *Nature methods*, 2011, **8**, 638-642.
78. W. Zheng, N. Shan, L. Yu and X. Wang, *Dyes Pigments*, 2008, **77**, 153-157.
79. H.-H. Tsai and M. C. Simpson, *Chem Phys Lett*, 2002, **353**, 111-118.
80. N. SRINIVASAN, C. A. HANEY, J. S. LINDSEY, W. ZHANG and B. T. CHAIT, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1999, **03**, 283-291.

81. F. G. Gulino, R. Lauceri, L. Frish, T. Evan-Salem, Y. Cohen, R. De Zorzi, S. Geremia, L. Di Costanzo, L. Randaccio, D. Sciotto and R. Purrello, *Chemistry*, 2006, **12**, 2722-2729.
82. S. Zakavi, A. G. Mojarrad and T. M. Yazdely, *Macroheterocycles*, 2012, **5**, 67-71.
83. N. M. B. Neto, L. De Boni, C. R. Mendonca, L. Misoguti, S. L. Queiroz, L. R. Dinelli, A. A. Batista and S. C. Zilio, *J Phys Chem B*, 2005, **109**, 17340-17345.
84. N. M. B. Neto, L. D. Boni, J. J. Rodrigues, L. Misoguti, C. R. Mendonça, L. R. Dinelli, A. A. Batista and S. C. Zilio, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2003, **07**, 452-456.
85. A. Harriman, M. C. Richoux and P. Neta, *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, **87**, 4957-4965.
86. D. Skrzypek, I. Madejska and J. Habdas, *Solid State Sci*, 2007, **9**, 295-302.
87. S. N. Thorgaard and P. Bühlmann, *J Electroanal Chem*, 2012, **664**, 94-99.
88. M. R. Nabid, Z. Zamiraei, R. Sedghi and N. Safari, *Reactive and Functional Polymers*, 2009, **69**, 319-324.
89. A. Ghosh, S. M. Mobin, R. Frohlich, R. J. Butcher, D. K. Maity and M. Ravikanth, *Inorg Chem*, 2010, **49**, 8287-8297.
90. N. Dattagupta, J. C. Fanning and L. L. Dickens, *J Coord Chem*, 1976, **5**, 201-207.
91. J. Z. Jiang, X. L. Jin, C. Li and Z. N. Gu, *J Coord Chem*, 1995, **35**, 313-318.
92. H. K. Soo Hyun Kim, Kimoon Kim and Hee-Joon Kim, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2009, 805–810.
93. J. P. Wooyul Kim, † Hwa Jin Jo, ‡ Hee-Joon Kim, ‡ and Wonyong Choi, 2007.
94. E. B. F. Peter Hambright *Inorg Chem*, 1970, **9**, 1757-1761
95. T. Lazarides, S. Kuhri, G. Charalambidis, M. K. Panda, D. M. Guldi and A. G. Coutsolelos, *Inorg Chem*, 2012, **51**, 4193-4204.
96. E. A. Gibson, A.-K. Duhme-Klair and R. N. Perutz, *New J Chem*, 2010, **34**, 1125.
97. a. T. K. E. Maligaspe, b N. K. Subbaiyan, a M. E. Zandler, a H. Lemmetyinen, b N. V. Tkachenko* b and F. D'Souza* a, *Phys Chem Chem Phys*, 2010, **12**, 7434–7444.
98. I. Batinic-Haberle, L. Benov, I. Spasojevic and I. Fridovich, *J Biol Chem*, 1998, **273**, 24521-24528.
99. J. A. A. W. Elemans, R. van Hameren, R. J. M. Nolte and A. E. Rowan, *Adv Mater*, 2006, **18**, 1251-1266.
100. A. Katsuhiko, P. H. Jonathan, V. L. Michael, V. Ajayan, C. Richard and A. Somobrata, *Sci Technol Adv Mat*, 2008, **9**, 014109.
101. J. A. Shelnutt and C. J. Medforth, in *Organic Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 103-130.
102. G. Charalambidis, E. Kasotakis, T. Lazarides, A. Mitraki and A. G. Coutsolelos, *Chem-Eur J*, 2011, **17**, 7213-7219.
103. M. Reches and E. Gazit, *Science*, 2003, **300**, 625-627.
104. J. Ryu and C. B. Park, *Adv Mater*, 2008, **20**, 3754-3758.
105. L. Adler-Abramovich and E. Gazit, *J Pept Sci*, 2008, **14**, 217-223.
106. J. Ryu, S.-W. Kim, K. Kang and C. B. Park, *Adv Mater*, 2010, **22**, 5537-5541.
107. J. Ryu and C. B. Park, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 4820-4823.

