

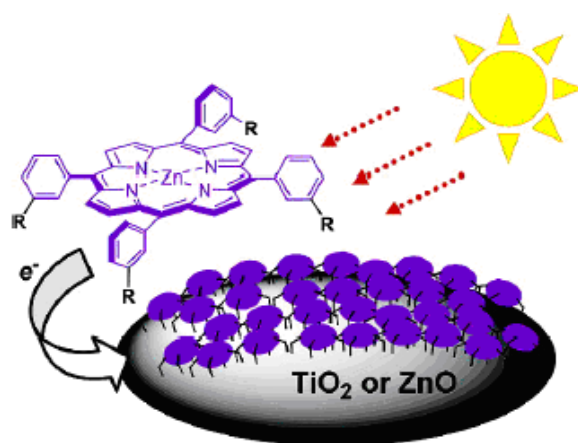
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ - ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

*«Νέα υβριδικά υλικά με κατάλληλα
υποκαταστημένους πορφυρινικούς δακτυλίους
για εφαρμογές σε εναλλακτικές πηγές
ενέργειας»*



Σκόνδρα Αγγελική
Ηράκλειο 2009

ΑΓΓΕΛΙΚΗ ΣΚΟΝΔΡΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ημερομηνία γέννησης: 2 Μαρτίου 1984
Διεύθυνση: Ήλιδος 31
E-mail: askondra@chemistry.uoc.gr
Τηλέφωνο: 6974065227

ΣΠΟΥΔΕΣ

2006- 2009 Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο

2001-2006 Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Σεπτέμβριος 2006 – Απρίλιο 2009 Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης: ‘Νέα υβριδικά υλικά με κατάλληλα υποκαταστημένους πορφυρινικούς δακτυλίους για εφαρμογές σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας’

Απρίλιος 2006 – Αύγουστος 2006 Διπλωματική εργασία στο εργαστήριο Βιοανόργανης χημείας του κ.Κουτσολέλου, με θέμα ‘Πορφυρινικά Σύμπλοκα και εφαρμογές’

Ιούνιος 2004- Αύγουστος 2004 Πρακτική άσκηση στο Αλουμίνιο της Ελλάδος

ΓΕΝΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

Ξένες Γλώσσες: Αγγλικά: Lower (Michigan)

Υπολογιστές: Windows, Word, Origin, Internet Explorer

Τεχνικές δεξιότητες: Χρήση NMR, UV, X-Ray και Mass Spectrometry

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Ioannis D. Kostas,^a Athanasios G. Coutsolelos,^b Georgios Charalampidis^b and Aggeliki Skondra^b Tetrahedron Letters 48 (2007) 6688-6691

ΣΥΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- Economopoulos S., Karousis N., Skondra A., Charalambidis G., Coutsolelos A.G., Tagmatarchis N., “*Porphyrin-Pyrene-Single Walled Carbon Nanotube and Porphyrin-Ferrocene-Single Walled Carbon Nanotubes Triads as Efficient Intrahybrid Electron Transfer Systems*”, XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, 21-24 September 2008, Heraklion, Crete, Greece.

CURRICULUM VITAE

Surname	SKONDRA
First Name	AGGELIKH
Address	31, Ilios street, Ampelokipoi, Greece
Phone Numbers	+30 6974065227, +30 2107713750
E-mail	agelikh_skondra84@hotmail.com
Birth Date	02/03/1984
Nationality	Greek
Marital Status	Single

STUDIES

2001 – 2007: Bachelor in Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Greece

2007 – 2009: M.Sc. in Bioinorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Greece

WORKING EXPERIENCE

Summer 2004: Working as a chemist in ALUMINIUM DE GRECE

LANGUAGES

Diploma: Lower in English by Michigan University

SKILLS

Excellent knowledge of Windows, Internet

Very good knowledge of MS Office

Operational knowledge of NMR, Uv, X-Ray, MS

PUBLICATIONS

Ioannis D. Kostas,^a Athanasios G. Coutsolelos,^b Georgios Charalampidis^b and Aggeliki Skondra^b Tetraedron Letters 48 (2007) 6688-6691

CONFERENCES

Economopoulos S., Karousis N., Skondra A., Charalambidis G., Coutsolelos A.G., Tagmatarchis N., “*Porphyrin-Pyrene-Single Walled Carbon Nanotube and Porphyrin-Ferrocene-Single Walled Carbon Nanotubes Triads as Efficient Intrahybrid Electron Transfer Systems*”, XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, 21-24 September 2008, Heraklion, Crete, Greece

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας και Ενώσεων Συναρμογής του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Αθανασίου Κουτσολέλου τον οποίο ευχαριστώ ιδιαίτερα για την ανάθεση της συγκεκριμένης μελέτης και για την αμέριστη συμπαράστασή του. Στάθηκε δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια της συνεργασίας μας αρωγός και συμπαραστάτης στην πορεία μου με την πολύτιμη του επιστημονική του γνώση.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που με δέχθηκε ως μεταπτυχιακό φοιτητή και για την υλικοτεχνική υποδομή που μου παρείχε κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την εξεταστική μου Επιτροπή η οποία την αποτελούν ο Επίκουρος Καθηγητής του τμήματος Χημείας κ. Τρικαλίτης Παντελής και τον κ. Σάββα Γεωργίου Ερευνητή Β στο Ι.Τ.Ε.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Ερευνητή κ. Νίκο Ταγματάρχη που με δέχθηκε στο εργαστήριο του στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για την πολύτιμη βοήθεια του στις αντιδράσεις συναρμογής των πορφυρινών με τους νανοσωλήνες άνθρακα αλλά και των χαρακτηρισμό των υλικών.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστίσω τον Δόκτορα Χαραλαμπίδη Γεώργιο για την βοήθεια του στα πρώτα μου βήματα στο εργαστήριο.

Θα ήθελα παράλληλα να ευχαριστήσω το σύνολο των ανθρώπων που συνεργάστηκα στο εργαστήριο κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και ειδικότερα την Χριστίνα Στάγγελ, την Μαρία Μαριετάκη, την Φωτεινή Λίτσα και την Γαλάτεια Ζερβάκη. Θα ήταν παράλειψη μου να μην ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου του κ. Ταγματάρχη, Σόλωνα Οικονομόπουλο, Γεωργία Παγώνα, Νικόλαο Καρούση.

Τελειώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους που απέκτησα όλα αυτά τα χρόνια καθώς και την οικογένειά μου για την βοήθεια τους και την αμέριστη υποστήριξη που μου προσέφεραν.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια οι νανοσωλήνες άνθρακα λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων που διαθέτουν έχουν κερδίσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και έχει προταθεί ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες νανο-συσκευές. Συγκεκριμένα, εξαιτίας του εκτενούς ηλεκτρονιακού δικτύου τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δέκτες ηλεκτρονίων στην ενεργή επιφάνεια των φωτοβολταϊκών συστημάτων και λόγω της μεγάλης επιφάνειας τους να διαχέουν τα ηλεκτρόνια στο σύστημα ευνοώντας την δημιουργία ρεύματος. Ωστόσο, για τη λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού συστήματος εκτός από το δέκτη ηλεκτρονίου είναι απαραίτητη και η παρουσία ενός δότη ηλεκτρονίου. Ως δότες ηλεκτρονίων έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μόρια όπως φερροκένιο, πυρένιο, πορφυρίνες κ.α.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νέων πορφυρινικών παραγώγων τα οποία είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα είτε με πυρένιο είτε με φερροκένιο. Η ταυτοποίηση των πορφυρινικών παραγώγων έγινε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας NMR και της φασματομετρίας μάζας. Στο τελικό στάδιο τα νέα πορφυρινικά σύμπλοκα συνδέθηκαν ομοιοπολικά με νανοσωλήνες άνθρακα. Για να είναι δυνατή η ομοιοπολική σύνδεση του δακτυλίου της πορφυρίνης πραγματοποιήθηκε τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα έτσι ώστε να διαθέτουν μια ανθρακική αλυσίδα στο άκρο της οποίας υπάρχει μια αμινομάδα. Ο πλήρης χαρακτηρισμός των νέων υβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματοσκοπιών απορρόφησης, υπερύθρου, Raman, φθορισμού καθώς και θερμοσταθμική ανάλυση. Με τα αποτελέσματα που λάβαμε από τις φασματοσκοπίες απορρόφησης και φθορισμού είδαμε ότι υπάρχει ηλεκτρονιακή επικοινωνία ανάμεσα στην πορφυρίνη και τους νανοσωλήνες άνθρακα στην βασική αλλά και την διεγερμένη κατάσταση. Οπότε τα υλικά μας μπορεί να βρουν πιθανή χρήση σε φωτοβολταϊκά συστήματα.

Λέξεις κλειδιά: νανοσωλήνες άνθρακα, υβριδικά υλικά, πορφυρίνες, φωτοβολταϊκά συστήματα, ενδοϋβριδική επικοινωνία, μεταφορά φορτίου.

Abstract

The outstanding properties of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have aroused tremendous interest to implement this novel carbon allotrope into practical applications such as optoelectronics and photovoltaics. The ability of the SWNTs to accept electrons and the ability of the electrons to readily diffuse with negligible energy loss have inspired the synthesis of donor-acceptor nanosystems utilizing SWNTs and covalently attached ferrocene, pyrene and porphyrins. Functionalizing SWNTs with chromophores is expected to lead to the development of novel nanoconjugate systems that bear great promise in converting solar energy into electricity.

In the present study novel porphyrin derivatives which are covalently attached with pyrene or ferrocene have been prepared. The identification of all organic compounds was achieved by NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , COSY, HMBC and HMQC) and mass spectroscopy. SWNTs were initially functionalized, followed the established methodology of in-situ generated aryl diazonium salts, in order to (i) solubilize them and (ii) introduce free amino-functions where in the following steps the covalently attachment of the porphyrins would be accomplished. The novel hybrid materials were fully characterized by UV-Vis, FT-IR, Raman, fluorescence spectroscopies and TGA as well as HR-TEM. Preliminary UV-vis and fluorescence experiments showed an electronic communication between the porphyrin moieties and nanotubes, making these materials promising for photovoltaic applications.

Key words: carbon nanotubes, hybrid materials, porphyrin, photovoltaics, intramolecular communication, charge transfer

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά χαρακτηριστικά πορφυρινών	1
1.1.1 Οι πορφυρίνες στη φύση	5
1.1.2 Συνθετικές <i>trans-meso</i> - υποκατεστημένες πορφυρίνες	6
1.2 Νανοσωλήνες άνθρακα	7
1.2.1 Δομή και ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα	8
1.2.2 Τρόποι παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα	12
1.2.3 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα	13
1.3 Γενικά για τα φωτοβολταϊκά κελία	14
1.4 Σχετικές μελέτες	16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	20
---------------------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ

3.1 Σύθεση του πορφυρινικού παραγώγου 1	23
3.2 Σύθεση του πορφυρινικού παραγώγου 2	28
3.3 Τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα.....	32
3.3.1 Συναρμογή πορφυρινικών παραγόντων με νανοσωλήνες άνθρακα.....	34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Χαρακτηρισμός των υλικών με τη χρήση φασματοσκοπίας ηλεκτρονιακής απορρόφησης υπεριώδους ορατού	36
4.2 Χαρακτηρισμός των υλικών με τη χρήση δονητικής φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR)	39
4.3 Χαρακτηρισμός των υλικών με τη χρήση της σκέδασης Raman	41

4.4 Χαρακτηρισμός των υλικών με τη χρήση φθορισμού.....	43
4.5 Χαρακτηρισμός των υλικών με τη χρήση θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)	46
4.6 Συμπεράσματα	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Σύνθεση του 5-μεσιτυλδιπυρρομεθανίου (1).....	49
5.2 Σύνθεση 5,15-διμεσίτυλο-10,20(μέθοξυφαίνυλο)πορφυρίνης(9)	50
5.3 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10,20(ύδροξυφαίνυλο) πορφυρίνης(10).....	51
5.4 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(υδροξυ-φαίνυλο)-20(φερρόκενο) πορφυρίνης (11)	53
5.5 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(υδροξυ-φαίνυλο)-20(πυρενο) πορφυρίνης (16)	55
5.6 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(ακετυλο-βένζυλο)-20(πυρενο) πορφυρίνης (18)	57
5.7 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(καρβοξυ)-20(πυρενο) πορφυρίνης (19)	58
5.8 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(ακετυλο-βενζυλο)-20(φερόκενο) πορφυρίνης (13)	59
5.9 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(καρβόξυ)-20(φερόκενο) πορφυρίνης (14)	60
5.10 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10,20(νιτροφαίνυλο) πορφυρίνης (2). 61	
5.11 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10,20(αμινοφαίνυλο)πορφυρίνης(3) 62	
5.12 Σύνθεση της 5,10,15-διμεσίτυλο-20(αμινοφαινυλο) πορφυρίνης (6) 63	
5.13 Αναγωγή οργανικής ένωσης 1	64
5.14 Τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα	65
5.15 Αποπροστασία αμινομάδας.....	66
5.16 Συναρμογή πορφυρινικών παραγόντων με τους νανοσωλήνες άνθρακα	68

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70
---------------------------	----

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ..... 75

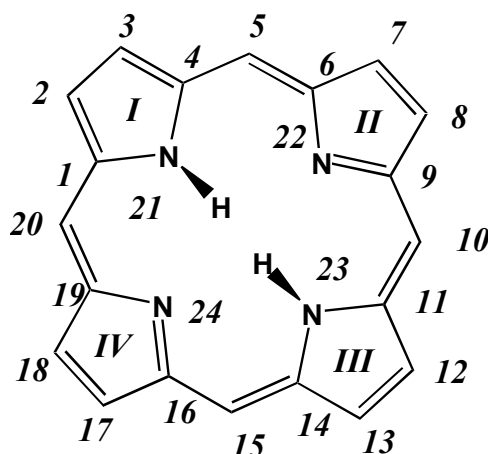
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Γενικά χαρακτηριστικά πορφυρινών

Το μόριο της πορφυρίνης είναι ένα τετραπυρρολικό κυκλικό συζυγιακό σύστημα όπου το κάθε πυρρόλιο συνδέεται με το γειτονικό του με μία μεθινική γέφυρα. Η δομή του βασικού μακροκυκλικού δακτυλίου ονομάζεται πορφίνη σύμφωνα με την κατά Fisher ονοματολογία που αναπτύχθηκε στις δεκαετίες του 20 και του 30.

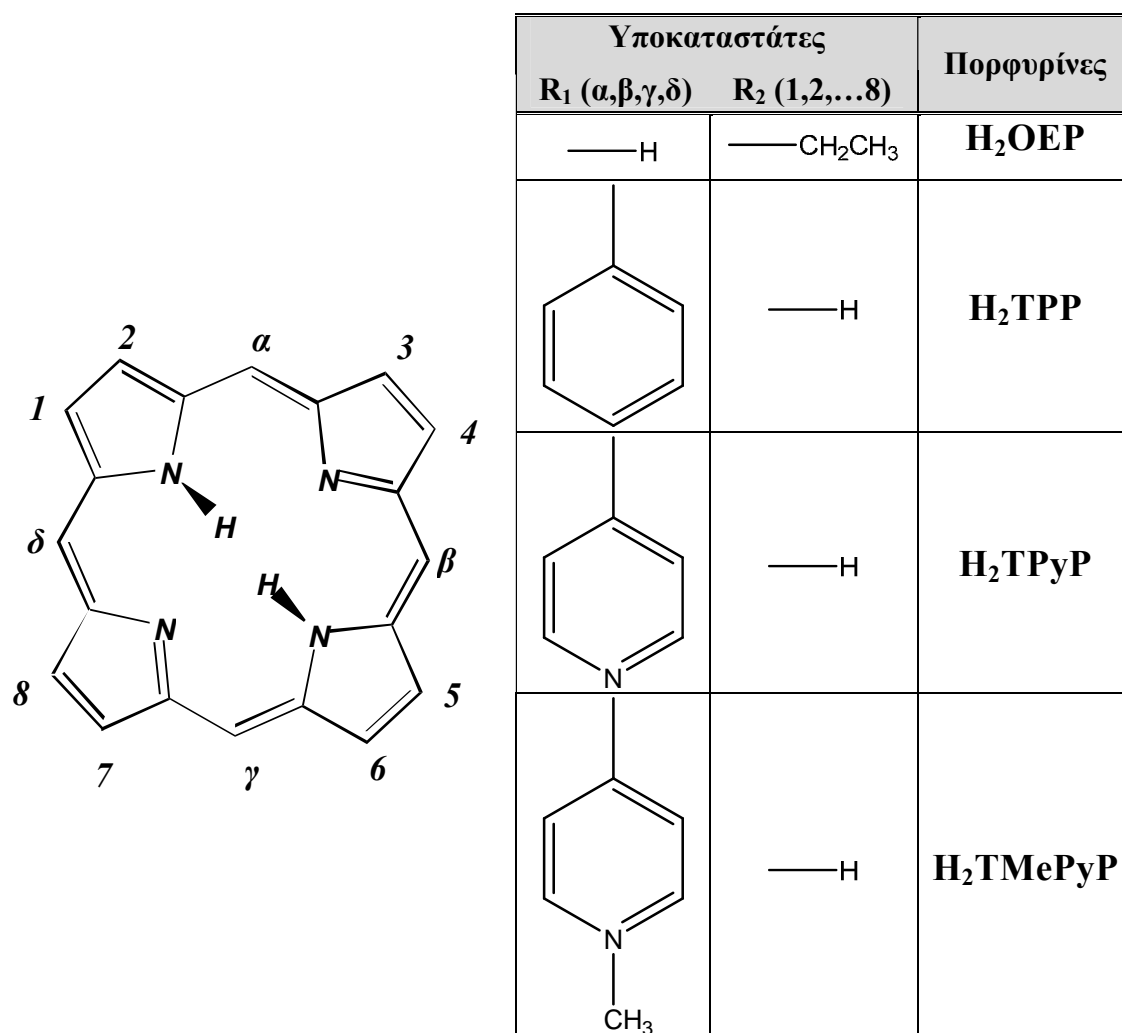
Αργότερα όμως και πιο συγκεκριμένα το 1943 ο Corwin υιοθέτησε για το σύστημα της πορφίνης την ονομασία πορφυρίνη, ένας όρος που είχε πρωτοδιατυπωθεί κάπου ανάμεσα στα 1877 και 1878¹ και ο οποίος επικρατεί μέχρι σήμερα. Παρακάτω δίνεται η αρίθμηση των ατόμων του μορίου της πορφυρίνης καθώς και η διάκριση των πυρρολικών δακτυλίων κατά τον Corwin² (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1: Ο σκελετός της πορφυρίνης σύμφωνα με την αρίθμηση που καθιέρωσε ο Corwin.

Οι διάφορες πορφυρίνες που υπάρχουν, θεωρούνται σαν τυπικά παράγωγα της πορφίνης με αντικατάσταση των *exo*- υδρογόνων 1,2,...,8 ή των μεθινικών υδρογόνων α , β , γ και δ . Οι πρώτες είναι γνωστές ως β -υποκατεστημένες

πορφυρίνες π.χ. H₂OEP ενώ οι δευτερες ως α- ή *meso*- υποκατεστημένες πορφυρίνες π.χ. H₂TPP (Σχήμα 1.2).

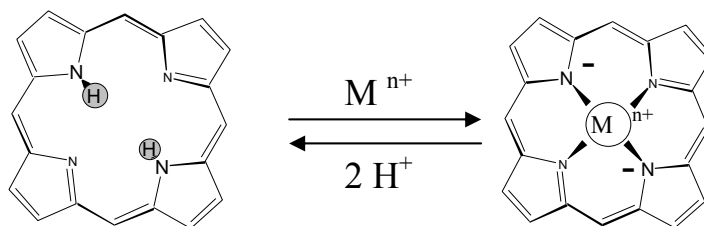


Σχήμα 1.2: Παράγωγα της πορφυρίνης.

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

Οι πορφυρίνες όπως και όλα τα τετραπυρρολικά συστήματα³ είναι ακόρεστα τετραδραστικά μακροκυκλικά ligands τα οποία στην αποπρωτονιομένη μορφή τους μπορούν να δράσουν σαν υποκαταστάτες σε μεταλλικά ιόντα. Η

παραπάνω διαδικασία ονομάζεται μετάλλωση και γίνεται εύκολα με την αποχώρηση των δύο όξινων πρωτονίων που είναι συνδεδεμένα στα δύο από τα τέσσερα άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου (Σχήμα 1.3).

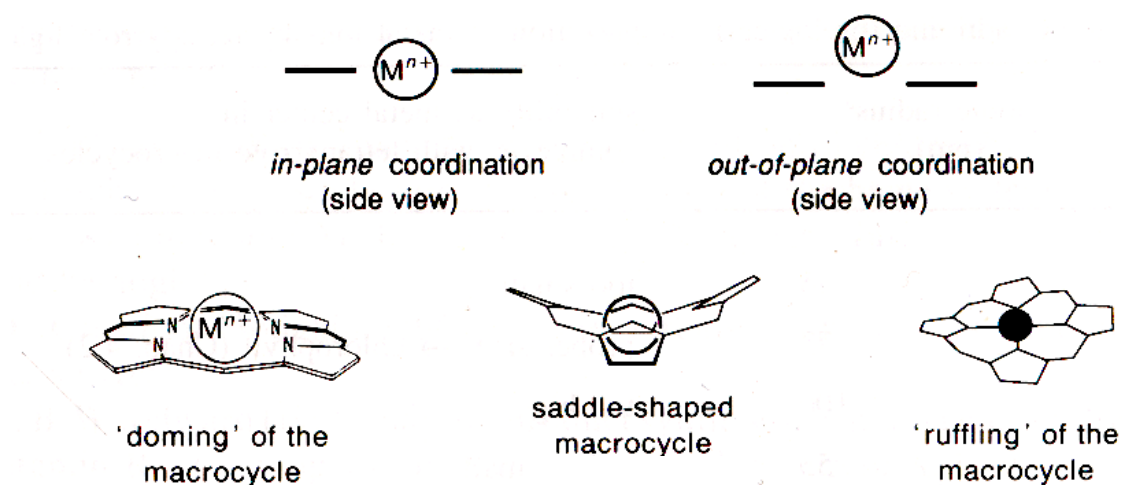


H : όξινα πρωτόνια τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν από μεταλλικά ιόντα.

Σχήμα 1.3: Αντίδραση μετάλλωσης πορφυρινών.

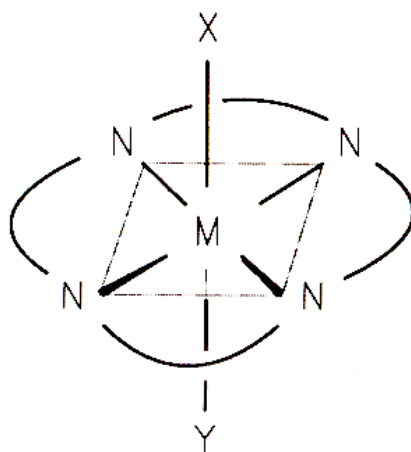
Τα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά που κάνουν τα τετραπυρρολικά αυτά μόρια τόσο μοναδικά και απαραίτητα για τους οργανισμούς είναι:

- 1) Η σταθερότητα του δακτυλίου σαν ένα σύστημα με δομή κεκλιμένη ή σχεδόν κεκλιμένη επιπεδότητα⁴ (Σχήμα 1.4). Τόσο τα άτομα των ανθράκων όσο και των αζώτων που «συμμετέχουν» στον σκελετό της πορφυρίνης έχουν sp^2 υβριδισμό με αποτέλεσμα όλα τα μήκη δεσμών να κυμαίνονται από 134–145pm και οι γωνίες από 107–126° (υπάρχει δηλαδή γωνία αναδίπλωσης μικρότερη από 10°). Σαν τετραδραστικοί χηλικοί υποκαταστάτες, που είναι, οι τετραπυρρολικοί δακτύλιοι, μπορούν και συναρμόζονται έτσι ώστε να σταθεροποιούν «ασταθή» μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικά ιόντα με μη σύνηθες οξειδωτικές καταστάσεις.
- 2) Τα μακροκυκλικά ligand είναι συνήθως αρκετά επιλεκτικά σε σχέση με το μέγεθος του συναρμολζόμενου ιόντος. Αυτό ισχύει και για τους πορφυρινικούς δακτυλίους ενώ τους προσδίδει και μια ιδιαίτερη σταθερότητα, λόγω της συζυγίας των διπλών δεσμών (Σχήμα 1.4). Δομικές μελέτες και υπολογιστικά μοντέλα έδειξαν ότι σφαιρικά ιόντα με ακτίνα από 60–70pm βρίσκονται ακριβώς στην κεντρική κοιλότητα των τετραπυρρολικών δακτυλίων. Όταν το μέγεθος του ιόντος είναι μεγαλύτερο από 70pm, όπως τα ιόντα των λανθανιδών (85–106pm), βρίσκεται έξω από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου.⁵⁻⁸



Σχήμα 1.4: Τυπικές γεωμετρικές διαμορφώσεις τετραπυρρολικών συμπλόκων.

- 3) Οι πορφυρίνες είναι τετραδραστικά ligand που προτιμούν μια σχεδόν επίπεδη διαμόρφωση, όταν συναρμόζονται με μεταλλικά ιόντα. Αυτή τους η ιδιότητα, υπό την προϋπόθεση ότι ο αριθμός συναρμογής είναι 6 σε κατά προσέγγιση οκταεδρική διαμόρφωση, αφήνει τις δύο κενές θέσεις συναρμογής X, Y σε αξονικές θέσεις (Σχήμα 1.5). Αυτή η διαμόρφωση είναι επιθυμητή για στοιχειομετρικές ή καταλυτικές αντιδράσεις, όπως συμβαίνει σε διάφορα υποστρώματα. Ο λόγος είναι ότι με την παραπάνω διαμόρφωση «εκμεταλλεύονται» το *trans*-φαινόμενο των υποκαταστατών στις διάφορες αντιδράσεις.



Σχήμα 1.5: Αξονικές θέσεις X, Y, σε εξασυναρμοσμένο σύμπλοκο.

- 4) Οι πορφυρίνες όπως και τα περισσότερα ανάλογα τετραπυρρολικά συστήματα περιέχουν ένα εκτεταμένο π συζυγιακό σύστημα. Επιπλέον το

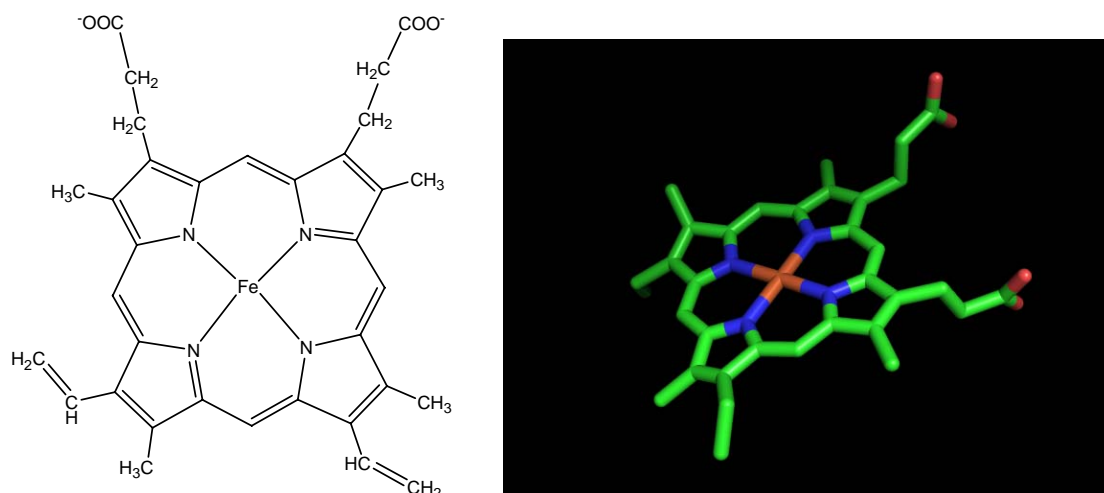
γεγονός ότι υπακούουν στον κανόνα του Hückel ($18=4n+2$), από τον 16μελή εσωτερικό δακτύλιο, προσδίδει στους δακτυλίους αυτούς μια ιδιαίτερη σταθερότητα. Ακόμη λόγω της «ετεροατομικότητας» των δακτυλίων υπάρχει μια επιπλέον συνεισφορά στη θερμική τους σταθερότητα⁹. Επίσης, λόγω της εκτεταμένης συζυγίας τους, οι πορφυρίνες καθώς και τα σύμπλοκά τους απορροφούν ισχυρά στην ορατή περιοχή και χαρακτηρίζονται ως «χρωστικές της ζωής».

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

Οι δύο τελευταίες διεργασίες, δηλαδή η απορρόφηση του φωτός και η εύκολη οξειδοαναγωγή τους, καθιστά τα τετραπυρρολικά αυτά μόρια, σαν τους πιο σπουδαίους ενεργειακούς μετατροπείς σε βιολογικά συστήματα. Η λειτουργία σημαντικών πρωτεϊνικών συστημάτων όπως της αιμοσφαιρίνης, των κυτοχρωμάτων και των φωτοσυνθετικών κέντρων εντοπίζεται κυρίως στις προσθετικές τους ομάδες, όπως η αίμη και οι χλωροφύλλες που είναι παράγωγα της πορφυρίνης.

1.1.1 Οι πορφυρίνες στη φύση

Οι πορφυρίνες απαντώνται ευρέως στη φύση και κατέχουν ρόλους κλειδιά σε αρκετές βιολογικές διεργασίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αίμη (Σχήμα 1.6), ένα σύμπλοκο του Fe(II) με την πρωτοπορφυρίνη IX που αποτελεί μια προσθετική ομάδα χάρη στην οποία η αιμοσφαιρίνη και η μυοσφαιρίνη έχουν την ικανότητα μεταφοράς και αποθήκευσης του οξυγόνου στους ζωντανούς οργανισμούς.¹⁰



Σχήμα 1.6: Η δομή της αίμης.

Επίσης τα κυτοχρώματα, τα οποία συμμετέχουν σε αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια αποτελούν ένα ακόμα παράδειγμα πρωτεϊνών που περιέχουν αίμη.

Τα παράγωγα των πορφυρινών στα οποία μια από τις ομάδες του πυρρολίου έχει υποστεί αναγωγή ονομάζονται χλωρίνες και αποτελούν μια κατηγορία στην οποία ανήκουν οι χλωροφύλλες, που βρίσκονται σε αφθονία στα πράσινα φυτά και όπως είναι γνωστό παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην φωτοσύνθεση. Η αναγωγή μιας επιπλέον ομάδας πυρρολίου (διαγώνια ως προς την πρώτη) δημιουργεί ένα νέο τύπο παραγώγων που ονομάζονται βακτηριοχλωρίνες. Οι βακτηριοχλωροφύλλες αποτελούν βακτηριοχλωρίνες που απαντώνται στη φύση, στα φωτοσυνθετικά βακτήρια.

1.1.2 Συνθετικές *trans-meso*-υποκατεστημένες πορφυρίνες

Meso τετρα-άρυλο-υποκατεστημένες πορφυρίνες έχουν συντεθεί κατά κόρον και έχουν χρησιμοποιηθεί σαν δομικές μονάδες για την παρασκευή σύνθετων δομών που παρουσιάζουν ενδιαφέρον στην βιο-ανόργανη χημεία και την χημεία υλικών.¹¹ Αυτές οι δομές συμπεριλαμβάνουν πολυπορφυρινικά συστήματα,¹² τα οποία αποτελούν βιομιμητικά μοντέλα¹³⁻¹⁵ ή υλικά που μεταφέρουν ενέργεια, φορτίο,¹⁶ μόρια ή ιόντα. Αν και οι περισσότερες *meso*-υποκατεστημένες πορφυρίνες που έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτούς τους σκοπούς έχουν ταυτόσημους υποκαταστάτες (*meso*-A₄), εντούτοις αναμένεται ότι λιγότερο

συμμετρικές πορφυρίνες θα διευκολύνουν την σύνθεση συστημάτων με μεγαλύτερη ποικιλία και πολυπλοκότητα. Ειδικότερα οι *trans-meso* υποκατεστημένες πορφυρίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση συστημάτων που είναι δύσκολο να συντεθούν από τις συνήθεις *meso-A₄* υποκαταστημένες πορφυρίνες. Επίσης οι πορφυρίνες αυτού του τύπου παρέχουν ένα μοτίβο γραμμικής υποκατάστασης, δηλαδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να φτιάξουν δομές καλώς ορισμένες σε μία διάσταση, ενώ παράλληλα δίνουν την δυνατότητα για καλύτερο έλεγχο και των δύο αξονικών θέσεων υποκατάστασης.¹⁷

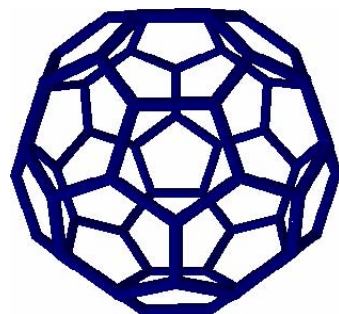
Οι *trans-meso* υποκατεστημένες πορφυρίνες έχουν πολλές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα σε ενώσεις που συμπεριλαμβάνουν συστήματα για τον διαχωρισμό φορτίου που μιμούνται την φωτοσύνθεση,¹⁸ συνθετικά μοντέλα ενζύμων,¹⁹ υλικά με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες,²⁰ χειρόμορφους καταλύτες,²¹ χειρόμορφους αισθητήρες,²² συνθετικούς υποδοχείς μορίων,²³ οπτικό-ηλεκτρονικές συσκευές,²⁴ ευαίσθητοποιητές για την φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου²⁵ και υγρούς κρυστάλλους.²⁶

1.2 Νανοσωλήνες άνθρακα

Την τελευταία δεκαετία μεγάλο μέρος της έρευνας έχει στραφεί στη «νανοτεχνολογία». Ο όρος αυτός αναφέρεται στην κατασκευή νέων υλικών με διαστάσεις μόλις λίγων νανομέτρων. Η μεγάλη στροφή προς τη νανοτεχνολογία έγινε γιατί αυτά τα νέα υλικά, παρουσίαζαν νέες ιδιότητες, που δεν παρατηρούνταν στα μακροσκοπικά υλικά.

Ο Iijima²⁷ και οι συνεργάτες του πρώτοι κατάφεραν να συνθέσουν στον αντιδραστήρα Kratchmer/Huffman τους νανοσωλήνες του άνθρακα. Ήδη από την προηγούμενη δεκαετία είχε δοθεί μεγάλη έμφαση στην μελέτη και σύνθεση κάποιων ιδιαίτερων νανοδομών άνθρακα. Το 1985 συνετέθησαν από την ερευνητική ομάδα των Kroto και Smalley²⁸⁻³¹ τα φουλλερένια του άνθρακα.

Τα φουλλερένια είναι σφαιρικές δομές άνθρακα, που αποτελούνται από πεντάγωνα και εξάγωνα sp^2 υβριδισμένου άνθρακα. Η δομή του φουλλερενίου C_{60} μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου και αποτελείται από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα (Σχήμα 1.7). Ισχύει δηλαδή ο κανόνας του απομονωμένου πενταγώνου,³² όπως προβλέπει το θεώρημα του Euler,³³ όπου κάθε πεντάγωνο γειτονεύει με 5 εξάγωνα.



Σχήμα 1.7: Η δομή του φουλλερενίου C_{60} .

Αυτός ο ορισμός μπορεί να επεκταθεί και για τους νανοσωλήνες του άνθρακα, των οποίων η δομή μπορεί να θεωρηθεί σαν επιμηκυμένο φουλλερένιο. Οι νανοσωλήνες αποτελούνται από ομόκεντρα κυλινδρικά φύλλα γραφίτη, των οποίων τα 2 άκρα καταλήγουν σε ημισφαίρια από φουλλερένια.

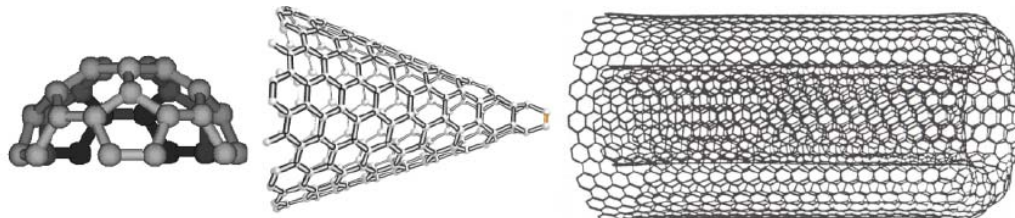
Τόσο θεωρητικές μελέτες όσο και πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η μηχανική αντοχή^{34,35} των σωλήνων και η ευκαμψία τους ξεπερνούσε κατά πολύ οποιαδήποτε άλλη μορφή ίνας άνθρακα. Επίσης προτάθηκαν και ως μέσο αποθήκευσης διαφόρων αερίων.^{36,37} Ιδιαίτερο ενδιαφέρον δόθηκε ακόμα σε πιθανές χρήσεις στη βιολογία, σαν μέσο μεταφοράς αντιβιοτικών ουσιών στα κύτταρα.³⁸

1.2.1 Δομή και ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες αποτελούνται από ομόκεντρα κυλινδρικά φύλλα γραφίτη, που απέχουν μεταξύ τους 3.4 \AA , όπως υπολογίστηκε από τεχνικές διάθλασης ηλεκτρονίων. Αυτή η τιμή είναι λίγο μεγαλύτερη από την τιμή των 3.35 \AA για το γραφίτη. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην καμπυλότητα των κυλίνδρων αλλά και στην ύπαρξη δυνάμεων van der Waals μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων. Όπως στον γραφίτη έτσι και στους νανοσωλήνες, τα άτομα άνθρακα είναι sp^2 υβριδισμένα.

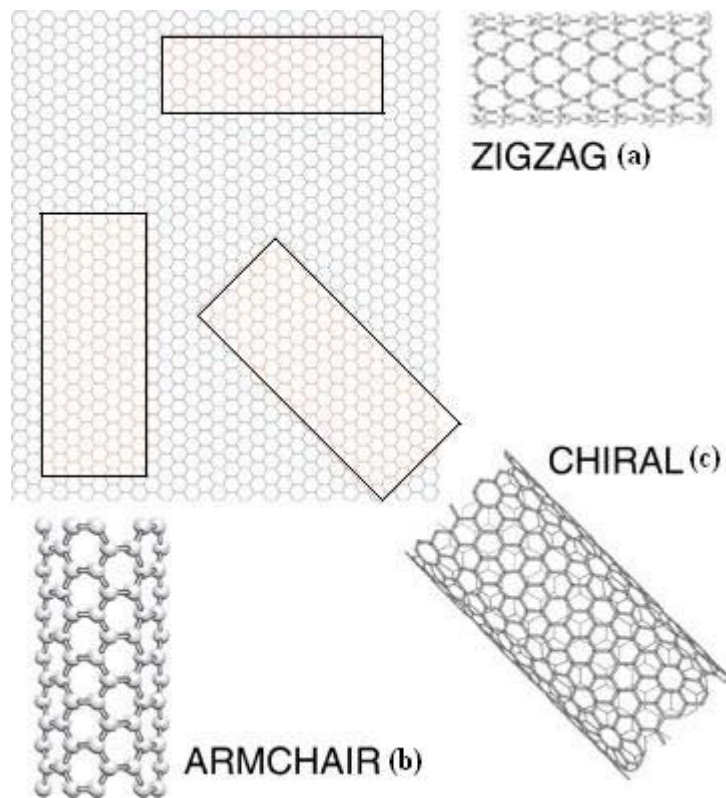
Τα άκρα του νανοσωλήνα τερματίζονται με καπάκια, τα οποία προκύπτουν από τα ημισφαίρια διαφόρων φουλλερενίων με συνδυασμό εξαγώνων και τουλάχιστον 6 πενταγώνων, σύμφωνα με τον κανόνα του Euler. Τα καπάκια επίσης δύναται να είναι και κωνοειδούς μορφής. Τέλος, ο τερματισμός μπορεί να γίνει και με ημι-δακτυλιοειδές καπάκι, που σχηματίζεται όταν δυο ομόκεντροι

σωλήνες ενώνονται μεταξύ τους, στα σύνορά τους, με συνδυασμό πενταγώνων, εξαγώνων και επταγώνων (Σχήμα 1.8).





Σχήμα 1.8: Τρόποι τερματισμού των νανοσωλήνων.

Οι νανοσωλήνες μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτουν από ένα φύλλο γραφίτη, αν αυτό διπλωθεί ώστε τα 2 άκρα του να ενωθούν. Όμως ο τρόπος αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη δεν είναι μοναδικός. Αν η δεξιά πλευρά ενός φύλλου γραφίτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9 περιστραφεί κατά την οριζόντια διεύθυνση ώστε να συμπέσει με την δεξιά πλευρά, τότε προκύπτει ο νανοσωλήνας (b). Αν περιστραφεί η άνω πλευρά κατά την κάθετη διεύθυνση ώστε να συμπέσει με την κάτω πλευρά, τότε δημιουργείται ο σωλήνας τύπου (a). Αν η περιστροφή γίνεται με οποιοδήποτε άλλο τρόπο, π.χ. με τέτοιο τρόπο ώστε το άνω αριστερό άκρο να ενωθεί με το κάτω δεξιό, τότε σχηματίζεται ο σωλήνας τύπου (c). Όλοι αυτοί οι τρόποι αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη συνοψίζονται στο παρακάτω σχήμα:

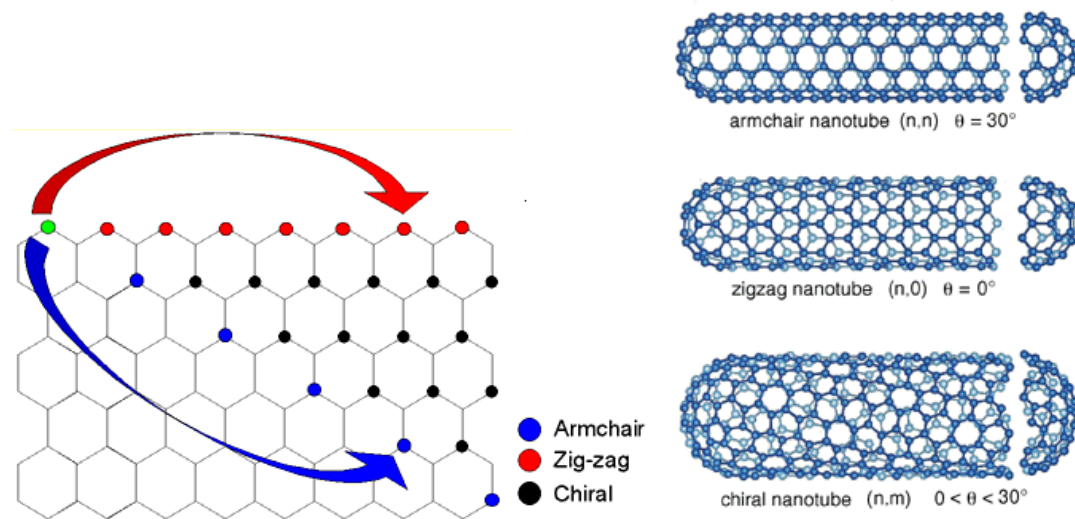


Σχήμα 1.9: Σχηματισμός νανοσωλήνα ύστερα απο δίπλωμα ενός φύλλου γραφίτη.

Ανάλογα με τον τρόπο δίπλωσης προκύπτει επίσης η ονοματολογία και ο χαρακτηρισμός του νανοσωλήνα. Ο γενικός ορισμός των νανοσωλήνων γίνεται σε σχέση με τη διάμετρο dt και την χειρόμορφη (chiral) γωνία θ ,³³⁻³⁹ τα οποία φαίνονται στο σχήμα 1.10. Όταν η γωνία παίρνει την τιμή $\theta = 0^\circ$, τότε ο νανοσωλήνας ονομάζεται *zigzag*. Ονομάστηκε έτσι, γιατί κάθετα στον άξονα του σωλήνα τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν μια ζιγκ-ζαγκ γραμμή (). Όταν η γωνία παίρνει την τιμή $\theta = 30^\circ$, τότε παίρνει την ονομασία *armchair*. Η ονομασία αυτή προέρχεται επειδή το μοτίβο  , το οποίο επαναλαμβάνεται κάθετα στον άξονα του σωλήνα, μοιάζει με μπράτσο πολυθρόνας. Για οποιαδήποτε άλλη τιμή της γωνίας οι νανοσωλήνες ονομάζονται *chiral* (χειρόμορφοι).

Οι δείκτες n , m αντιπροσωπεύουν το επαναλαμβανόμενο κρυσταλλικό πλέγμα, το οποίο καθορίζει την διάμετρο και την ελικοειδή μορφή κατά μήκος του άξονα του σωλήνα (helicity). Αν $m = 0$, τότε ο νανοσωλήνας ονομάζεται $(n,0)$ *zigzag*, ενώ για την περίπτωση $m = n$ ονομάζεται (n,n) *armchair*. Σε οποιαδήποτε

άλλη περίπτωση, ανήκουν στην κατηγορία των chiral νανοσωλήνων ($n \neq m$). Τέλος, το άθροισμα των δεικτών m και n δείχνει τον συνολικό αριθμό ατόμων άνθρακα που παρεμβάλλονται στην περιφέρεια του σωλήνα.



Σχήμα 1.10: Ορισμός νανοσωλήνων από τους δείκτες (n,m) .

Οι δείκτες αυτοί εκτός από την διάμετρο ορίζουν και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες⁴⁰⁻⁴² των νανοσωλήνων. Θεωρητικές εργασίες, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν απλά υπολογιστικά μοντέλα όπως είναι η θεωρία Huckel, έδειξαν ότι οι μισοί νανοσωλήνες εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά και οι υπόλοιποι ημιαγώγιμη. Αργότερα, αυτές οι προβλέψεις επαληθεύτηκαν από πειραματικές μελέτες. Όλοι οι τύπου *armchair* νανοσωλήνες, δηλαδή οι (n,n) σωλήνες έχουν μεταλλική συμπεριφορά. Αντίθετα, στους *zigzag* οι ιδιότητες εξαρτώνται από την διάμετρο του σωλήνα. Βρέθηκε ότι το ένα τρίτο αυτού του είδους σωλήνων έχουν μεταλλική συμπεριφορά ενώ οι υπόλοιποι ημιαγώγιμη. Όταν το n είναι πολλαπλάσιο του 3, τότε οι $(n,0)$ νανοσωλήνες εμφανίζουν μικρό διάκενο ανάμεσα στην ζώνη σθένους των ηλεκτρονίων και στη ζώνη αγωγιμότητας. Εάν, το n δεν είναι πολλαπλάσιο του 3, τότε οι νανοσωλήνες είναι ημιαγωγοί. Τα συμπεράσματα μπορούν να επεκταθούν και στους υπόλοιπους chiral νανοσωλήνες (n,m) , ανάλογα με την τιμή των n, m . Η συμπεριφορά τους θα είναι μεταλλική, όταν το άθροισμα $2n + m$ είναι πολλαπλάσιο του 3. Αν το άθροισμα δεν είναι πολλαπλάσιο του 3 τότε ο νανοσωλήνας είναι ημιαγώγιμος.

Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι πολλαπλού γραφιτικού τοιχώματος (MWNT) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη ή μονού γραφιτικού τοιχώματος (SWNT) όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη. Όταν νανοσωλήνες ομαδοποιούνται έχουμε τις λεγόμενες συστοιχίες νανοσωλήνων.

Ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στον εμπλουτισμό των νανοσωλήνων με διάφορες λειτουργικές ομάδες, οργανικών και βιολογικών μορίων. Ο εμπλουτισμός μπορεί να γίνει τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό τους, είτε με τη δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού ή με την «αγκίστρωση» στην επιφάνεια μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Στην πρώτη περίπτωση δημιουργείται ένα πολύ σταθερό σύμπλοκο, στο οποίο η ύπαρξη του επιπλέον δεσμού μπορεί να μεταβάλλει σημαντικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων. Στη δεύτερη περίπτωση, η παρουσία της προσδεμένης ομάδας δεν επηρεάζει σημαντικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, αλλά αυξάνει σημαντικά την διαλυτότητα των νανοσωλήνων σε νερό και οργανικούς διαλύτες.

Οι καθαροί νανοσωλήνες δεν έχουν μεγάλη δραστηριότητα, αλλά και ούτε σημαντική διαλυτότητα σε νερό και οργανικούς διαλύτες. Αυτό μπορεί να ξεπεραστεί, όταν διάφορες λειτουργικές ομάδες, όπως καρβοξυλομάδες και αμινομάδες, προστεθούν στην επιφάνεια του σωλήνα. Σύμφωνα με τις περισσότερες συνθετικές μεθόδους, οι παραγόμενοι νανοσωλήνες είναι μεγάλης καθαρότητας και δεν περιέχουν δομικές ατέλειες. Συνήθως, συντίθενται δομές με κλειστά άκρα, δηλαδή με καπάκια φουλλερενίων. Τα άκρα τους οξειδώνονται εύκολα και ανοίγουν, με τη χρήση μείγματος θειϊκού και νιτρικού οξέος, με αποτέλεσμα την δημιουργία καρβοξυλομάδων τόσο στα άκρα όσο και στην επιφάνεια.^{43,44} Στη συνέχεια, με διάφορες αντιδράσεις σε αυτές τις ομάδες συντίθενται τα υδρόξυ (-OH) και άμινο (-NH₂) παράγωγα. Όλες αυτές οι ομάδες είναι αρκετά δραστικές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω τροποποίηση.

1.2.2 Τρόποι παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα

Νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν μέσω των παρακάτω τεχνικών:

- Εχάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης.⁴⁵
- Φωτοδιάσπαση γραφίτη με τη χρήση λέιζερ. Ένα κομμάτι άνθρακα εξατμίζεται με ακτινοβολία από λέιζερ σε υψηλή θερμοκρασία και αδρανή ατμόσφαιρα. Οι παραγόμενοι σωλήνες έχουν μικρή διασπορά ως προς τη διάμετρο.^{46,47}
- Καταλυτική χημική απόθεση απο ατμό. Αέριες ενώσεις του άνθρακα (συνήθως υδρογονανθράκων ή μονοξειδίου του άνθρακα) διασπώνται καταλυτικά με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών (Fe, Co, Ni) υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιωρούμενων στην αέρια φάση.^{48,49}

Τα προϊόντα μπορεί να είναι νανοσωλήνες μονού ή πολλαπλού γραφιτικού τοιχώματος ανάλογα με τις παραμέτρους της μεθόδου. Γενικά, ενώ οι νανοσωλήνες πολλαπλού γραφιτικού τοιχώματος μπορούν να συντεθούν και χωρίς τη χρήση καταλύτη, ενώ οι μονού γραφιτικού τοιχώματος απαιτούν την παρουσία του. Το μέγεθος μάλιστα των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζει και τη διάμετρο του νανοσωλήνα.

1.2.3 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον των ερευνητών και των επενδυτών σε παγκόσμιο επίπεδο, λόγω των πολυάριθμων θεωρητικών εφαρμογών τους.⁵⁰⁻⁵⁶ Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες εφαρμογές τους:

- **Ως μέσο για την μεταφορά φαρμάκων.** Η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να τροποποιηθεί και αυτό μας επιτρέπει την χρήση τους σε πολλαπλούς στόχους σε όλο το σώμα. Πιο συχνά χρησιμοποιούνται σε θεραπείες κατά του καρκίνου. Η ικανότητα των νανοσωλήνων άνθρακα να μπορούν να δράσουν σε συγκριμένη περιοχή μειώνει πολύ τη δόση του φαρμάκου. Υπάρχουν δύο τρόποι για την μεταφορά των φαρμάκων. Το φάρμακο να είναι συνδεδεμένο πάνω στους νανοσωλήνες ή το φάρμακο να έχει εισαχθεί μέσα στους νανοσωλήνες. Και οι δύο μέθοδοι είναι

αποτελεσματικές για την παράδοση και τη διανομή των φαρμάκων μέσα στο σώμα.

- **Σε νανοπυκνωτές.** Παρατηρήθηκε ότι με την αντικατάσταση των ηλεκτροδίων άνθρακα από ηλεκτρόδια νανοσωληνων άνθρακα έχουμε πιο αποτελεσματική αποθήκευση του φορτίου.
- **Φωτοβολταϊκά κελία.** Τα φωτοβολταϊκά κελία αναπτύχθηκαν στο Ινστιτούτο Τεχνολογιών του Νιου Τζέρσεϋ με την χρήση συμπλόκων νανοσωληνων άνθρακα, διαμορφωμένων από ένα μείγμα νανοσωληνων άνθρακα και φουλλερενίων ώστε να δημιουργούνται φιδωτές δομές.
- **Άλλες εφαρμογές.** Οι νανοσωληνες άνθρακα έχουν και ένα πλήθος άλλων εφαρμογών. Ενδεικτικά μερικές είναι τα τρανζίστορ, οι κβαντικοί υπολογιστές, οι επίπεδες οργανικές οθόνες, σε ηλεκτρικά καλώδια, νανοαισθητήρες εξαιρετικής ευαισθησίας, σε κυψέλες αποθήκευσης υπερσυμπυκνωμένου υδρογόνου, τεχνητούς μύες καθώς και σε αλεξίσφαιρα.

1.3 Γενικά για τα φωτοβολταϊκά κελία

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

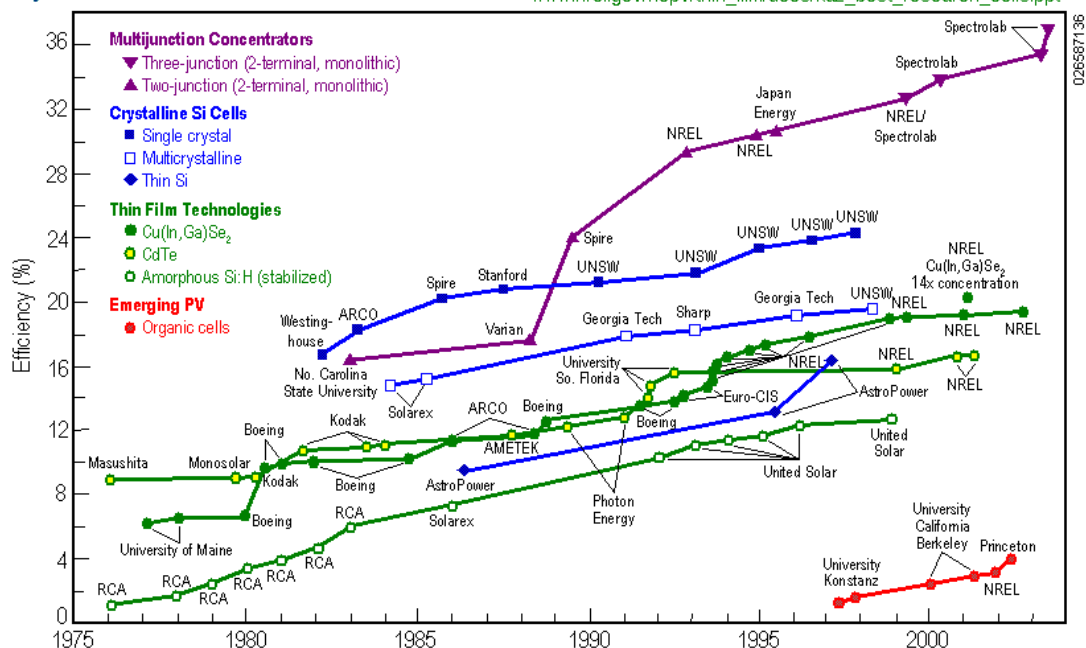
Τα φωτοβολταϊκά κελία ουσιαστικά απαρτίζονται μέχρι και σήμερα σχεδόν αποκλειστικά από ανόργανους ημιαγωγούς και η έρευνα επάνω στην βελτιστοποίηση τους συνεχίζεται ακόμα. Η έρευνα για καλύτερες αποδόσεις,

όμως, εκτείνεται και στην ανακάλυψη και χρήση νέων υλικών για ηλιακά κελιά. Συνοπτικά τα ηλιακά κελιά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τα υλικά πάνω στα οποία στηρίζονται και με βάση την τεχνική που παρασκευάζονται. Ανάλογα με το υλικό που επιλέγεται ακολουθείται και διαφορετική μέθοδος παρασκευής. Έτσι, διατάξεις στηριζόμενες σε ανόργανους ημιαγωγούς μπορούν να παρασκευαστούν από τεχνικές λιθογραφίας/επίταξης, για διατάξεις λεπτών υμενίων χρησιμοποιούνται ανόργανα στρώματα, οργανικές χρωστικές ουσίες και πολυμερή επάνω σε ένα υπόστρωμα, ενώ τέλος μια τρίτη κατηγορία αποτελούν οι κβαντικές κουκίδες (quantum dots) οι οποίες ενσωματώνονται σε μια μήτρα υποστήριξης είτε αγωγίμου πολυμερούς, είτε κάποιου οξειδίου μετάλλου. Τα υλικά τα οποία κυριαρχούν στον τομέα των φωτοβολταϊκών είναι το Γερμάνιο(Ge), το Πυρίτιο(Si), το Τελλουριούχο Κάδμιο (CdTe), το πολυστρωματικό CIGS (συντομογραφία για Χαλκό, Ιώδιο, Γάλλιο, Σελήνιο), το CIS (Χαλκός, Ίνδιο, Σελήνιο), το GaAs (Γάλλιο-Αρσενικό), οργανικές χρωστικές και οργανικά/πολυμερικά μόρια. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται μια σύγκριση με ενεργειακές αποδόσεις των διαφόρων τεχνικών και υλικών που χρησιμοποιούνται στα φωτοβολταϊκά κελιά.



Best Research-Cell Efficiencies

www.nrel.gov/ncpv/thin_film/docs/kaz_best_research_cells.ppt



Σχήμα 1.11: Εξελικτική πορεία των φωτοβολταϊκών διατάξεων. πηγή: Εθνικό Εργαστήριο Ανακυκλώσιμης Ενέργειας (ΗΠΑ).

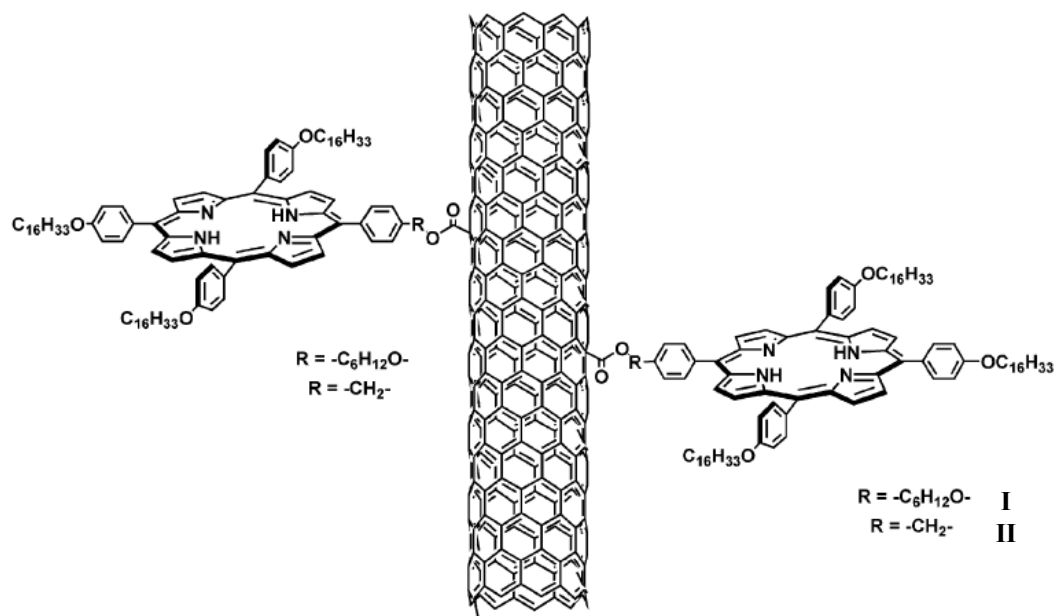
Όπως εύκολα παρατηρείται τα οργανικά ηλιακά κελιά βρίσκονται ουσιαστικά σε εμβρυακό στάδιο σε σχέση με τις άλλες εδραιωμένες τεχνολογίες. Κύριες κινητήριες δυνάμεις για την ανάπτυξη των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι α) η αναμενόμενη μείωση του κόστους καθώς κατασκευή των ανόργανων φωτοβολταϊκών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

1.4 Σχετικές μελέτες

Η τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα έχει προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Η τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα έχει επιτευχθεί τόσο με ομοιοπολική όσο και με μη ομοιοπολική προσθήκη λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια τους. Τα μόρια που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση αυτή είναι οργανικά ή πολυμερή.

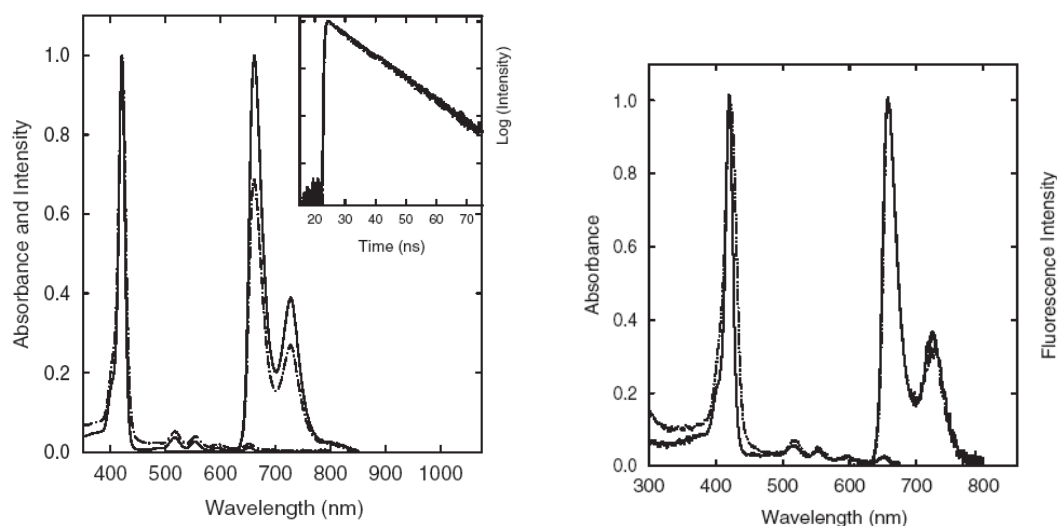
Οι νανοσωλήνες άνθρακα εξαιτίας του εκτενούς ηλεκτρονιακού δικτύου τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δέκτες ηλεκτρονίων στην ενεργή επιφάνεια των φωτοβολταϊκών συστημάτων και λόγω της μεγάλης επιφάνειας τους να διαχέουν τα ηλεκτρόνια στο σύστημα ευνοώντας την δημιουργία ρεύματος. Ωστόσο, για τη λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού συστήματος εκτός από το δέκτη ηλεκτρονίων είναι απαραίτητη και η παρουσία ενός δότη ηλεκτρονίων. Η συναρμογή ενός χρωμοφόρου, το οποίο έχει την δυνατότητα απορρόφησης του φωτός, πάνω στις λειτουργικές ομάδες μέσω ομοιοπολικού δεσμού έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά ηλεκτρονίων από το χρωμοφόρο προς τους νανοσωλήνες μέσω του εκτεταμένου π συζυγιακού συστήματος και την παραγωγή ρεύματος. Οι πορφυρίνες, ως χρωμοφόρες ενώσεις, είναι ένα είδος μορίου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία τέτοιων

υλικών με σκοπό την χρήση τους σε φωτοβολταϊκά κελία. Αυτό αποτέλεσε μία ιδέα για την δημιουργία νέων υλικών τα οποία αποτελούνται από νανοσωλήνες άνθρακα ομοιοπολικά συνδεδεμένους με πορφυρινικά παράγωγα (σχήμα 1.12).⁵⁷



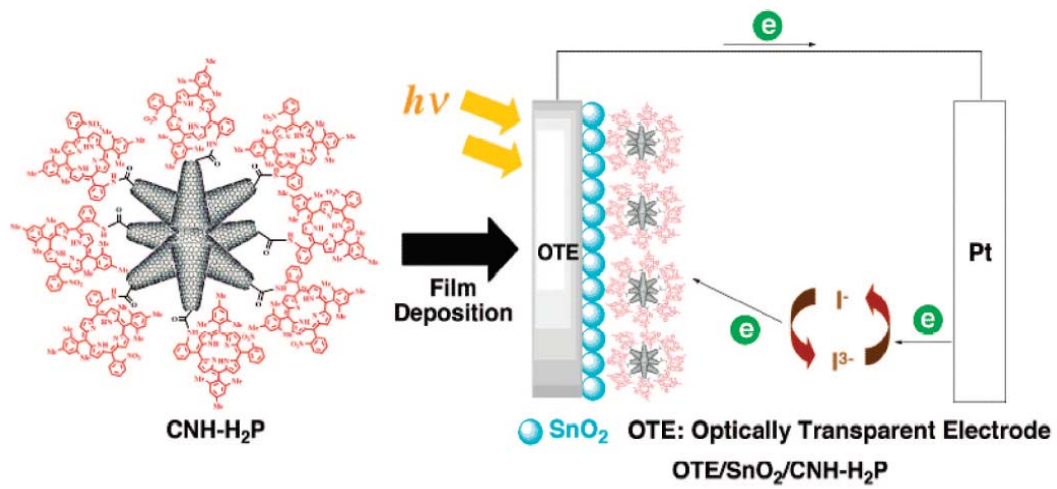
Σχήμα 1.12: Νανοσωλήνες άνθρακα ομοιοπολικά συνδεδεμένοι με πορφυρινικά παράγωγα.

Στη συγκριμένη αναφορά βλέπουμε ότι η σύνδεση των πορφυρινικών συμπλόκων με τους νανοσωλήνες έχει επιτευχθεί με δύο τρόπους. Με την χρήση μιας μικρής ανθρακικής αλυσίδας (ενός άτομου άνθρακα) και μίας μεγαλύτερης (έξι άτομα άνθρακα). Είναι γνωστό ότι η μείωση της έντασης της ταινίας Soret αποτελεί μια ένδειξη ότι υπάρχει «ηλεκτρονιακή επικοινωνία» στη βασική κατάσταση, ανάμεσα στους νανοσωλήνες άνθρακα και την πορφυρίνη (όσο καλύτερη επικοινωνία υπάρχει τόσο μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται στην ταινία Soret). Επιπλέον από το φάσμα φθορισμού είναι δυνατόν να προσδιοριστεί εάν υπάρχει «ηλεκτρονιακή επικοινωνία» στη διεγερμένη κατάσταση του συστήματος. Από τη μελέτη των παραπάνω υλικών (σχήμα 1.13) βρέθηκε ότι και στις δυο περιπτώσεις υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων από την πορφυρίνη προς το νανοσωλήνα άνθρακα. Η μεταφορά αυτή επηρεάζεται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας που γεφυρώνει την πορφυρίνη με το νανοσωλήνα. Καλύτερο υλικό, με σκοπό την χρήση σε φωτοβολταϊκά κελία, είναι αυτό στο οποίο τα πορφυρινικά παράγωγα απέχουν περισσότερο (έξι άτομα άνθρακα) από τους νανοσωλήνες άνθρακα.



Σχήμα 1.13: Φάσμα UV-vis και φθορισμού των υλικών I (αριστερά) και II (δεξιά) με διαλύτη THF. Με διακεκομμένη γραμμή είναι το υλικό ενώ με κανονική η πορφυρίνη πριν τη συναρμογή

Εκτός από τους νανοσωλήνες άνθρακα, πορφυρινικά παράγωγα έχουν ενωθεί ομοιοπολικά μέσω αμιδικού δεσμού με nanohorns, τα οποία είναι ένα είδος νανοσωλήνων με σχήμα κώνου και με τροποποιημένη την μία άκρη τους. Στην εργασία αυτή, μελετήθηκαν τα υβριδικά υλικά με φθορισμό καθώς και με άλλες φυσικοχημικές μελέτες. Από τις μελέτες αυτές βρέθηκε ότι υπάρχει τόσο μεταφορά ενέργειας όσο και μεταφορά φορτίου από την πορφυρίνη στα nanohorn.⁵⁸ Στη συνέχεια το υλικό τοποθετήθηκε πάνω σε ηλεκτρόδιο επικαλυμμένο με διοξείδιο του πυριτίου (σχήμα 1.14) και μετρήθηκε η αποτελεσματικότητα του υλικού ως προς την ικανότητά του να μετατρέπει το ηλιακό φως σε ηλεκτρική ενέργεια, (incident photon-to-photocurrent efficiency (IPCE)) η οποία βρέθηκε ότι είναι 5,8 %. Αποδείχτηκε λοιπόν ότι στο σύστημα κυκλοφορεί ρεύμα με αποτέλεσμα το υλικό να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φωτοβολταϊκά κελία.



Σχήμα 1.14: Το υβριδικό υλικό τοποθετημένο σε ηλεκτρόδιο πυριτίου με σκοπό την μέτρηση της αποτελεσματικότητας του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η ανάγκη για ενέργεια, σε παγκόσμιο επίπεδο, προβλέπεται ότι θα διπλασιασθεί μέχρι το 2050 και θα τριπλασιασθεί μέχρι το τέλος του αιώνα. Οι βελτιώσεις στα υπάρχοντα ενεργειακά δίκτυα δεν θα είναι επαρκείς για να ικανοποιήσουν αυτήν την απαίτηση με έναν βιώσιμο τρόπο. Η εύρεση ικανοποιητικών προμηθειών «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.

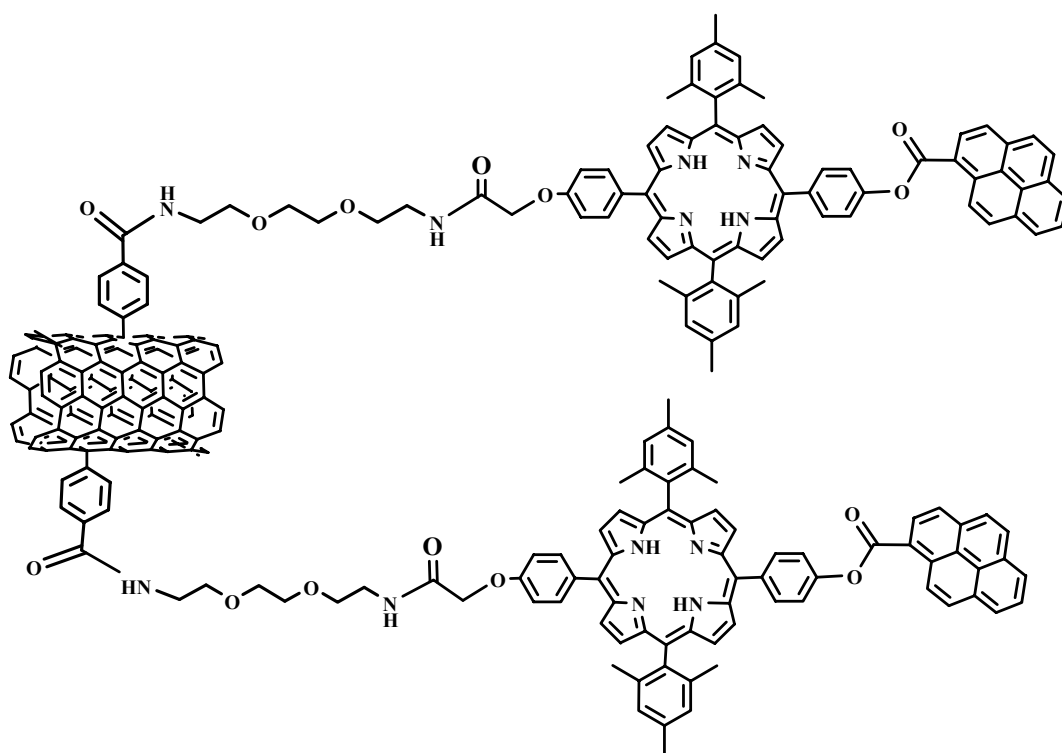
Το φως του ήλιου παρέχει πολύ περισσότερη ενέργεια συγκριτικά τόσο με τον άνθρακα όσο και με αυτήν που προέρχεται από άλλες, ουδέτερες πηγές ενέργειας. Καθίσταται λοιπόν προφανές ότι η ανάπτυξη νέων υλικών κατάλληλα σχεδιασμένων που μπορούν να εμπλακούν σε μετατροπή και εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας είναι σημαντική αλλά και αναγκαία καθώς οι υπόλοιπες και μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας εξαντλούνται και δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και ο πλήρης χαρακτηρισμός καινοτόμων νανοδομημένων υβριδικών υλικών, τύπου δότη-δέκτη ηλεκτρονίων, βασισμένων σε νανοσωλήνες άνθρακα και πορφυρινικά παράγωγα. Τα συστήματα τύπου δότη - δέκτη ηλεκτρονίων, προβλέπεται να έχουν τη δυνατότητα εφαρμογής σε συστήματα μετατροπής ενέργειας (π.χ. φωτοβολταϊκά κελιά, ηλεκτροχημικές κυψελίδες κλπ). Τα δύο συστατικά των υβριδικών υλικών (πορφυρινικά παράγωγα και νανοσωλήνες άνθρακα) θα έρχονται σε επαφή μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικών δεσμών και όχι μέσω π-π αλληλεπιδράσεων. Τέλος τα πορφυρινικά παράγωγα εκτός από τον πορφυρινικό δακτύλιο θα διαθέτουν ένα επιπλέον φωτοευαίσθητο μόριο (πυρένιο ή φερροκένιο).

Όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο δεν έχουν γίνει πολλές μελέτες με πορφυρινικά παράγωγα πάνω σε νανοσωλήνες άνθρακα ομοιοπολικά συνδεδεμένα οπότε είναι ένας τομέας που πρέπει να εξεταστεί περισσότερο. Επίσης είναι σημαντικό τα μόρια που θα φέρουν πάνω στους οι νανοσωλήνες άνθρακα να είναι πλούσια ηλεκτρονιακά και φωτοευαίσθητα για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα

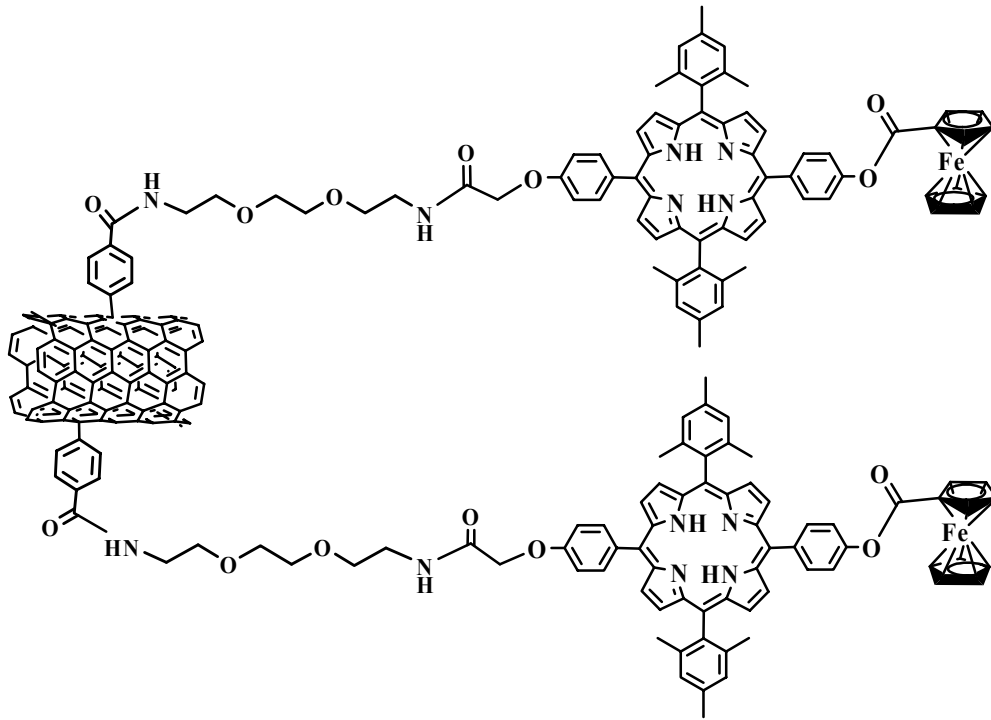
φωτοβολταϊκά κελία και να έχουν καλή απόδοση. Για αυτόν τον λόγο αποφασίσαμε να συνθέσουμε υλικά που τα πορφυρινικά παράγοντα θα φέρουν πάνω τους ένα επιπλέον πλούσια ηλεκτρονιακά μόριο για να ενισχύσουμε το ηλεκτρονιακό νέφος.

Στο πρώτο υλικό (Σχήμα 2.1) χρησιμοποιήσαμε ένα μόριο πυρρενίου. Το πυρρένιο είναι ένα πλούσια ηλεκτρονιακά μόριο το οποίο δρα ως ηλεκτροδότης ενώ σε αντίθεση οι νανοσωλήνες άνθρακα δρουν ως ηλεκτροδέκτες. Οπότε με την χρήση ηλιακού φωτός διεγείρονται τα ηλεκτρόνια του πυρρενίου και κατά την αποδιέγερση τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στους νανοσωλήνες οπότε έχουμε την κυκλοφορία ρεύματος. Επίσης η δομή του πυρρενίου θυμίζει αρκετά το πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη αλληλοεπικάλυψη μέσω π-π αλληλεπιδράσεων οπότε και ηλεκτρονιακή επικοινωνία μέσω αυτών των δυνάμεων.



Σχήμα 2.1: Υβριδικό υλικό SWNTs συναρμοσμένων με πορφυρινικά παράγωγα

Στο δεύτερο υλικό (Σχήμα 2.2) χρησιμοποιήσαμε ένα μόριο φερροκενίου. Το φερροκένιο είναι και αυτό ένα φωτοευαίσθητο μόριο. Επιπλέον είναι πολύ πλούσιο ηλεκτρονιακά και οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στη σύνθεση τέτοιων υλικών λόγω των ιδιοτήτων του.



Σχήμα 2.2: Υβριδικό υλικό SWNTs συναρμοσμένων με πορφυρινικά παράγωγα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

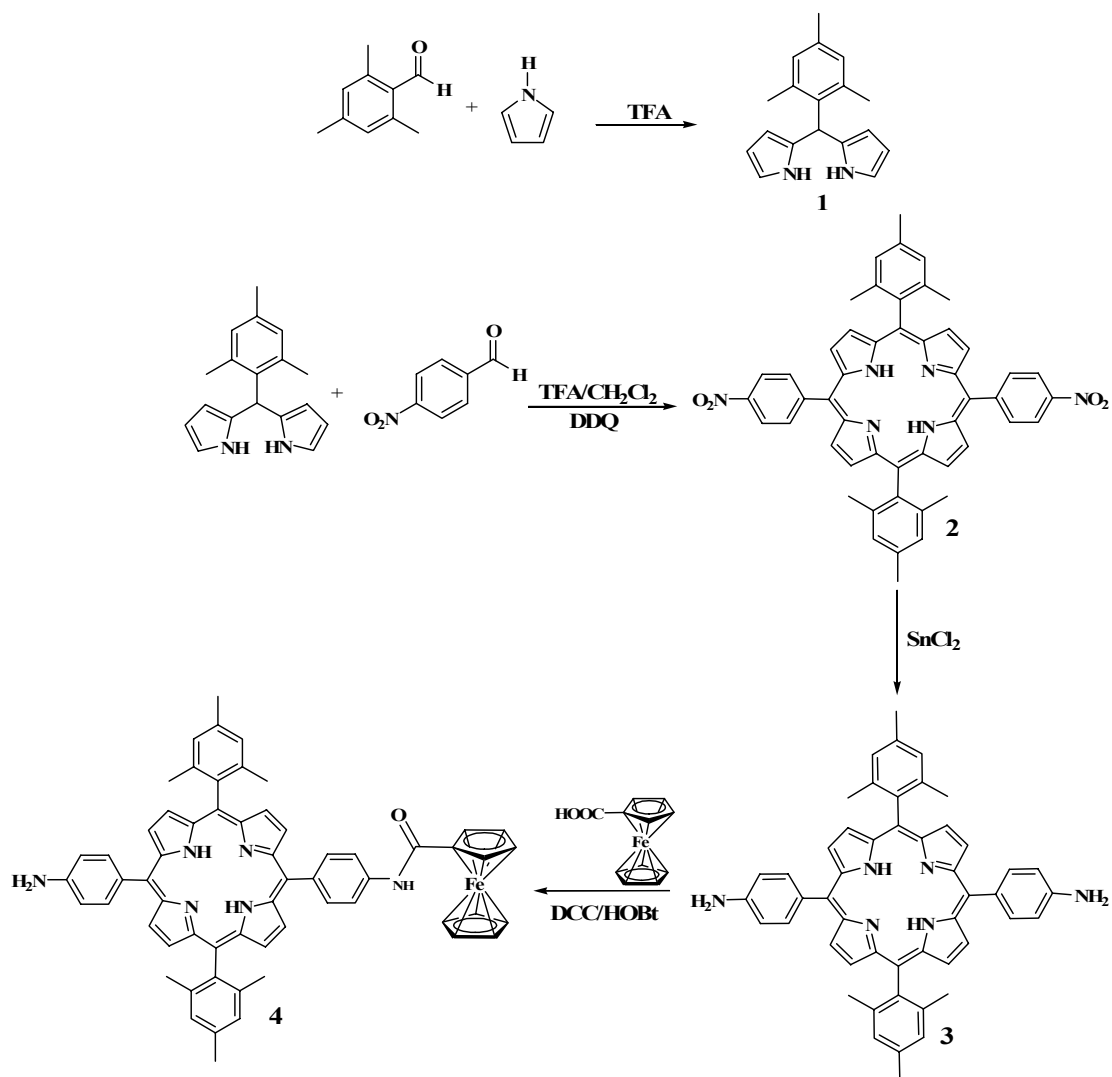
ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ

3.1 Σύνθεση του πορφυρινικού παραγώγου 1

Όπως αναφέρθηκε και στον σκοπό στην παρούσα εργασία θα συντεθούν δύο πορφυρινικά παράγωγα τα οποία στη συνέχεια θα συναρμοστούν πάνω σε νανοσωλήνες άνθρακα. Η αντίδραση σύνθεσης του πορφυρινικού δακτυλίου πραγματοποιείται σε δυο στάδια.⁵⁹ Κατά το πρώτο στάδιο πραγματοποιείται συμπύκνωση ανάμεσα στο πυρρόλιο και μια αλδεΐδη προς το σχηματισμό ενός *meso* υποκατεστημένου διπυρρομεθανίου. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει μια αντίδραση [2+2] κυκλοπροσθήκης τύπου MacDonald ανάμεσα στο διπυρρομεθάνιο και μια αλδεΐδη.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση αρχικά συντέθηκε το 5-μεσιτυλδιπυρρομεθάνιο (**1**) με μια όξινα καταλυόμενη αντίδραση συμπύκνωσης σε θερμοκρασία δωματίου ανάμεσα στο πυρρόλιο και τη μεσιτυλαλδεΐδη.⁶⁰ Στο επόμενο στάδιο, η ένωση **1** αντιδρά με τη 4-νιτροβενζαλδεΐδη σχηματίζοντας αρχικά το πορφυρογενές, η οξείδωση του οποίου με 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνη (DDQ) οδηγεί στην πορφυρίνη **2**.⁶¹

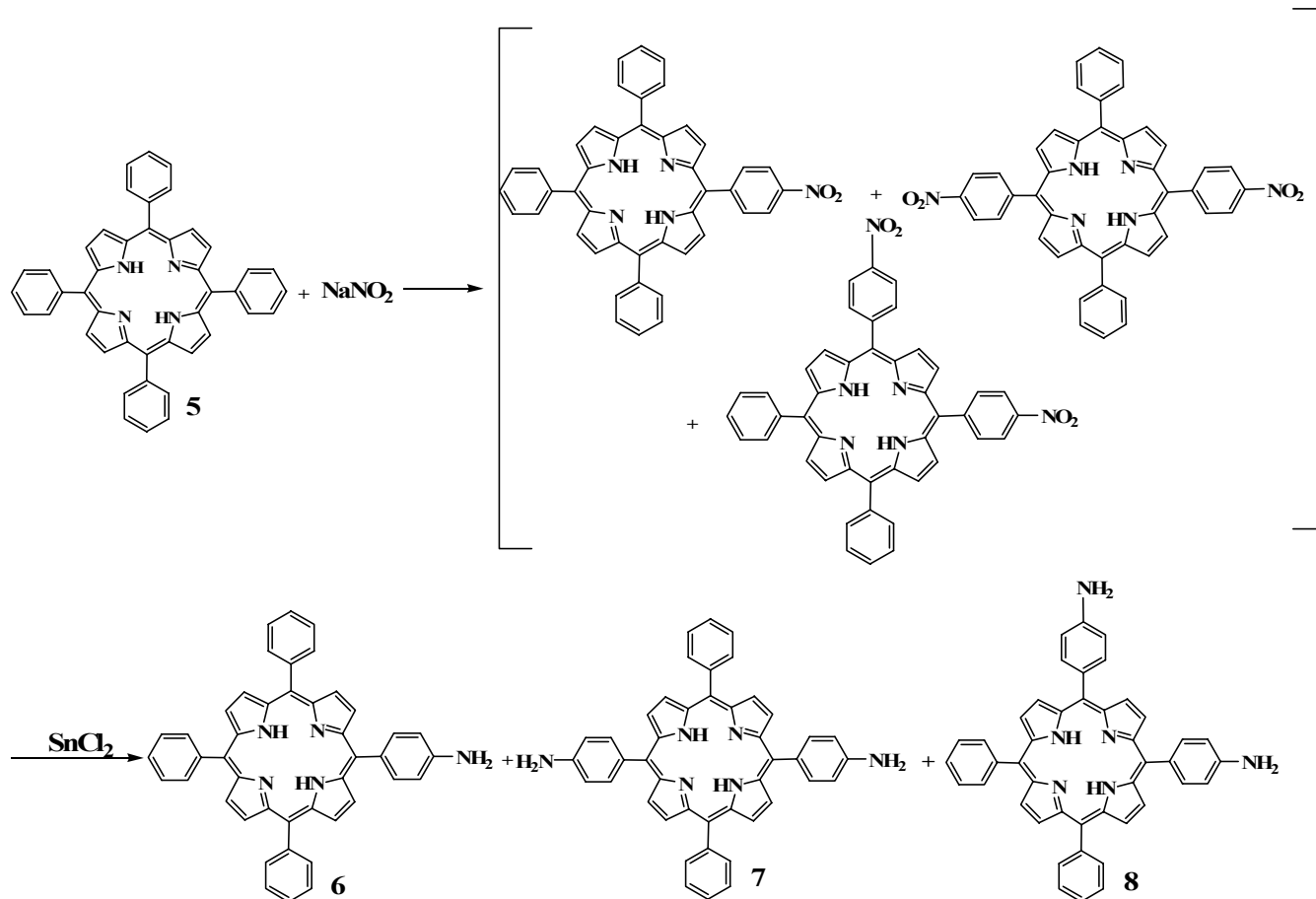
Η επιλογή ενός παρεμποδισμένου διπυρρομεθανίου όπως το **1** για τη σύνθεση της πορφυρίνης **2** οφείλεται σε συγκεκριμένους λόγους. Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία, ότι όταν χρησιμοποιείται μη παρεμποδισμένο διπυρρομεθάνιο λαμβάνει χώρα μια σειρά όξινα καταλυόμενων αντιδράσεων πολυπυρρολικής επαναδιευθέτησης (*scrambling*) που είναι δύσκολο να κρατηθούν σε χαμηλά επίπεδα.⁶² Το γεγονός αυτό έχει σαν συνέπεια την ύπαρξη πολλών παραπροϊόντων καθώς και τη μειωμένη απόδοση της αντίδρασης. Η παρουσία του 5-μεσιτυλδιπυρρομεθανίου μειώνει το *scrambling* και καθιστά δυνατή την σύνθεση καθαρών *trans-meso* υποκατεστημένων πορφυρινών σε ικανοποιητικές αποδόσεις.



Σχήμα 3.1: Συνθετική πορεία για την δημιουργία της πορφυρίνης 4.

Οι μετέπειτα αντιδράσεις που ακολούθησαν φαίνονται στο παραπάνω σχήμα. Η πορφυρίνη 3 συντέθηκε με αναγωγή της πορφυρίνης 2.^{63,64} Η αναγωγή αυτή επιτυγχάνεται με τη χρήση μεγάλης ποσότητας (20 ισοδύναμα) διχλωριούχου κασσιτέρου και διατηρώντας τη θερμοκρασία της αντίδρασης στους 50 °C. Η παρουσία της νιτροομάδας σε πάρα θέση μειώνει αρκετά την δραστηριότητα της με αποτέλεσμα η αναγωγή να πραγματοποιείται πολύ δύσκολα. Για τον ίδιο λόγο η διαλυτότητα της πορφυρίνης 3 είναι ελάχιστη σε οργανικούς διαλύτες με αποτέλεσμα να μην μπορεί να καθαριστεί με χρωματογραφία στήλης, όπως και να ληφθεί φάσμα NMR. Ένα ακόμα πρόβλημα που είχε η σύνθεση της πορφυρίνης 3 ήταν και η πολύ μικρή απόδοση της.

Για τους παραπάνω λόγους δοκιμάστηκε η παρασκευή μιας διαφορετικής διάμμο-πορφυρίνης **7** που είχε όμως την ίδια λειτουργία με την πορφυρίνη **4**.⁶⁵ Η σύνθεση της φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

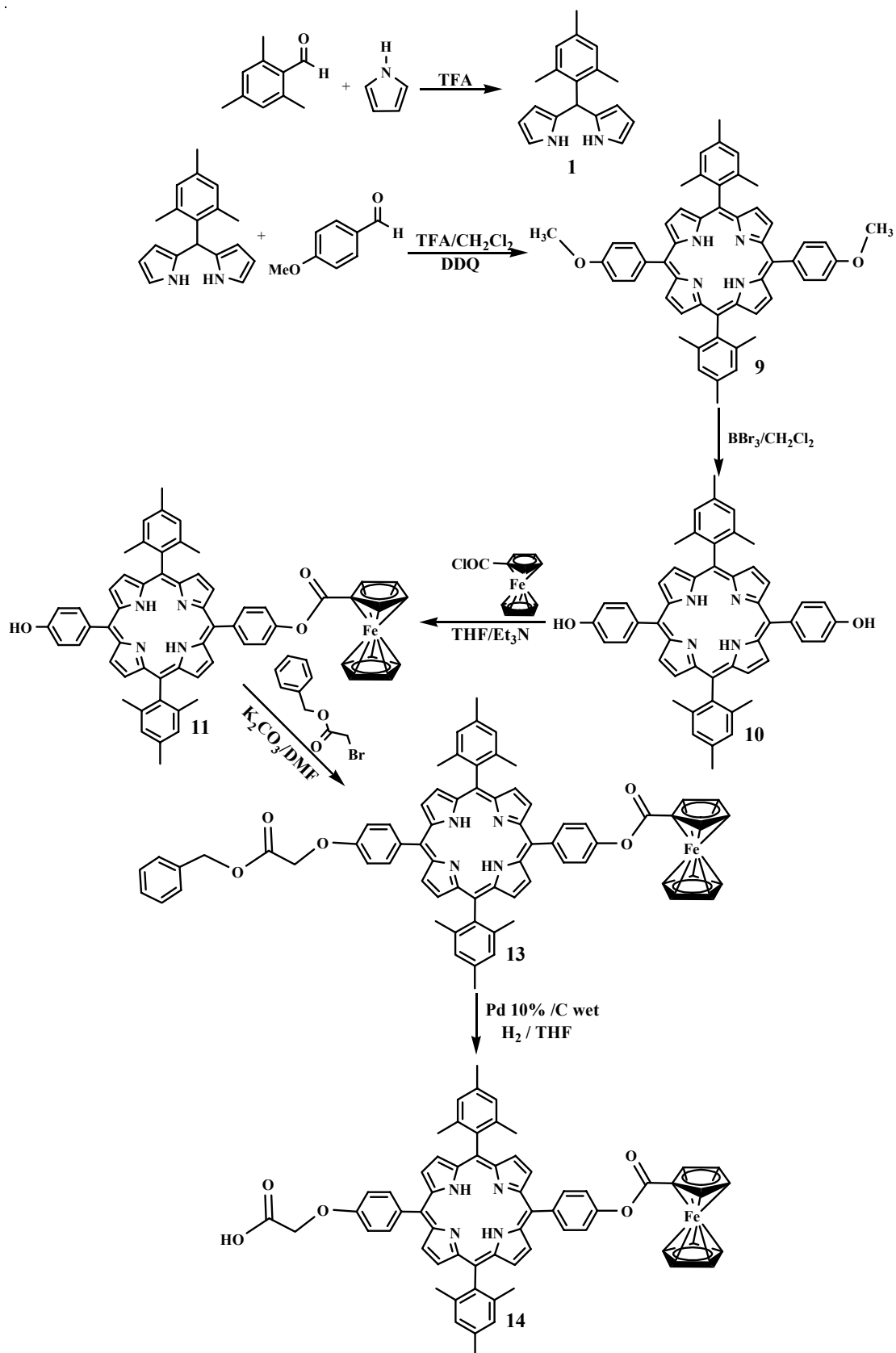


Σχήμα 3.2: Συνθετική πορεία για την δημιουργία της πορφυρίνης **7**.

Η παρασκευή της πορφυρίνης **7** πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη μικρής περισσειας νιτρώδους νατρίου (1,77 ισοδύναμα) στην τετραφαίνυλο πορφυρίνη (**5**), και στη συνέχεια γίνεται η αναγωγή του μείγματος με τη χρήση μικρής περισσειας (5 ισοδύναμα) διχλωριούχου κασσιτέρου και θερμοκρασία 65 °C. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης από την οποία απομονώθηκε η πορφυρίνη **6** ενώ δεν ήταν δυνατός ο διαχωρισμός των πορφυρινών **7** και **8**. Για το διαχωρισμό τους πραγματοποιήθηκε μια ακόμα χρωματογραφία στήλης από την οποία όμως συλλέχθηκε καθαρή μικρή ποσότητα από την επιθυμητή πορφυρίνη **7**. Αυτός ο τρόπος παρασκευής όμως απορρίφτηκε γιατί η απόδοση της πορφυρίνης **7** (trans) ήταν μικρή και ο διαχωρισμός της από το cis ισομερές είναι πολύ δύσκολος.

Τα προβλήματα που αντιμετωπίσαμε στην σύνθεση της πορφυρίνης **7** μας οδήγησαν να χρησιμοποιήσουμε την πορφυρίνη **3** ως βασική δομική μονάδα, με την οποία και πραγματοποιήθηκε η σύνθεση της πορφυρίνης **4**. Για την πραγματοποίηση αυτής της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκαν το αντιδραστήριο σύζευξης δικυκλοεξυλοκαρβοδιμιδίο (DCC) σε συνδυασμό με το πρόσθετο αντιδραστήριο 1-υδροξυβενζοτριάζολιο (HOBt).⁶⁶ Δυστυχώς όμως μόνο μία φορά λήφθηκε το επιθυμητό προϊόν (πορφυρίνη **4**) αν και διατηρήθηκαν οι ίδιες συνθήκες.

Η σύνθεση της πορφυρίνης **4** δεν ήταν δυνατή παραπάνω από μία φορές. Οπότε έπρεπε να βρούμε μία άλλη αρχική πορφυρίνη στην οποία θα συνδέαμε το φερροκένιο. Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



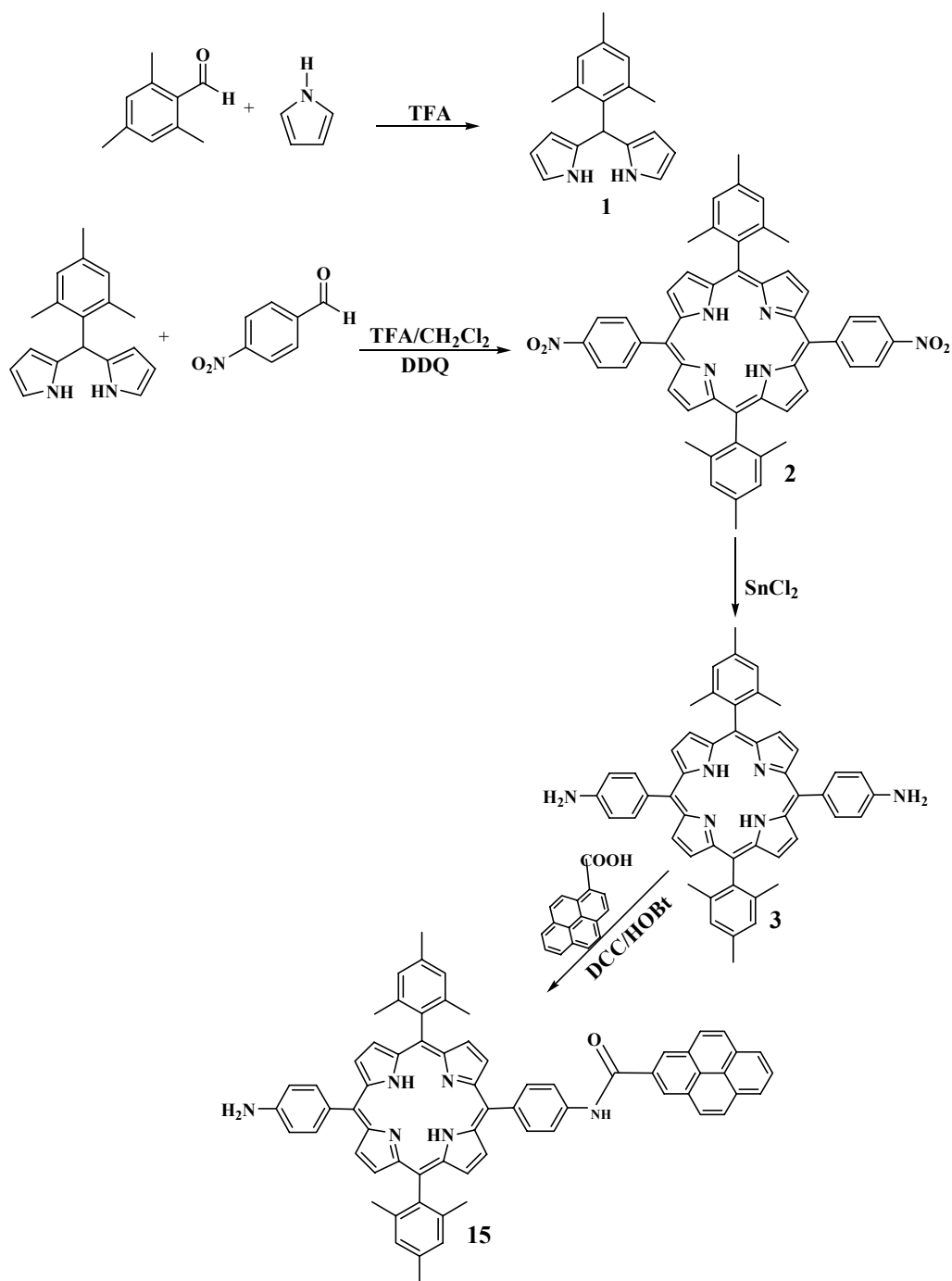
Σχήμα 3.3: Συνθετική πορεία για την δημιουργία του τελικού πορφυρινικού παραγώγου (πορφυρίνη 14).

Αρχικά συνθέσαμε το 5-μεσιτυλδιπυρρομεθάνιο που χρησιμοποιήσαμε και στην σύνθεση της πορφυρίνης **2** για τους ίδιους λόγους. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει μια αντίδραση [2+2] κυκλοπροσθήκης τύπου MacDonald ανάμεσα στο διπυρρομεθάνιο και την 4-μέθοξυ-βενζαλδεύδη σχηματίζοντας αρχικά το πορφυρογενές, η οξείδωση του οποίου με 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνη (DDQ) οδηγεί στην πορφυρίνη **9**. Στο επόμενο στάδιο πραγματοποιείται αναγωγή του αιθέρα σε αλκοόλη με την χρήση περίσσιας τριβρωμιούχου βορίου οπότε έχουμε την σύνθεση της πορφυρίνης **10**.⁶⁷ Η πορφυρίνη **10** καθαρίζεται με τη χρήση χρωματογραφίας στήλης. Έπειτα μετατρέπουμε το καρβοξυλικό οξύ που φέρει το φερροκένιο στο αντίστοιχο ακυλοχλωρίδιο με την χρήση οξαλυλοχλωριδίου και στη συνέχεια συνδέουμε την πορφυρίνη **11** με το φερροκένιο.⁶⁸

Σε αυτό το σημείο της σύνθεσης προσπαθήσαμε να ενώσουμε την αλκοόλη της πορφυρίνης **11** με μια πρωτοταγή αμίνη με τη βοήθεια τριφωσγενίου αλλά η προσπάθεια αυτή ήταν ανεπιτυχής.⁶⁹ Η προσπάθεια αυτή έγινε γιατί οι νανοσωλήνες άνθρακα που θα χρησιμοποιηθούν φέρουν πάνω αμινομάδες. Αυτό μας οδήγησε στο να τροποποιήσουμε την πορφυρίνη **11** μετατρέποντας το αλκοολικό άκρο αρχικά σε ένα βενζυλοεστέρα (πορφυρίνη **13**)⁷⁰ και στη συνέχεια με καταλυτική υδρογόνωση στο αντίστοιχο οξύ (πορφυρίνη **14**).⁷¹ Η επιλογή του βένζυλεστέρα έγινε γιατί σε άλλη περίπτωση η μετατροπή του εστέρα σε οξύ θα γινόταν με βασική υδρόλυση που θα οδηγούσε σε απόσπαση του φερροκενίου.⁷²

3.2 Σύνθεση του πορφυρινικού παραγώγου **2**

Σε αυτή τη σύνθεση, όπως και στη σύνθεση της πορφυρίνης **4**, χρησιμοποιήθηκε σαν πρόδρομη πορφυρίνη η διάμινο πορφυρίνη **3**. Η σύνθεση της αναφέρθηκε παραπάνω, όπως και τα προβλήματα που είχαμε όσον αφορά τη μειωμένη απόδοση στην αντίδραση σύνθεσης της. Στη συνέχεια όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα πραγματοποιείται μία αντίδραση σύζευξης μεταξύ της πορφυρίνης **3** και του πυρρενίου. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης αυτής χρησιμοποιήθηκαν το αντιδραστήριο σύζευξης δικυκλοεξυλοκαρβοδιμιδίο (DCC) σε συνδυασμό με το πρόσθετο αντιδραστήριο 1-υδροξυβενζοτριάζολιο (HOBt).

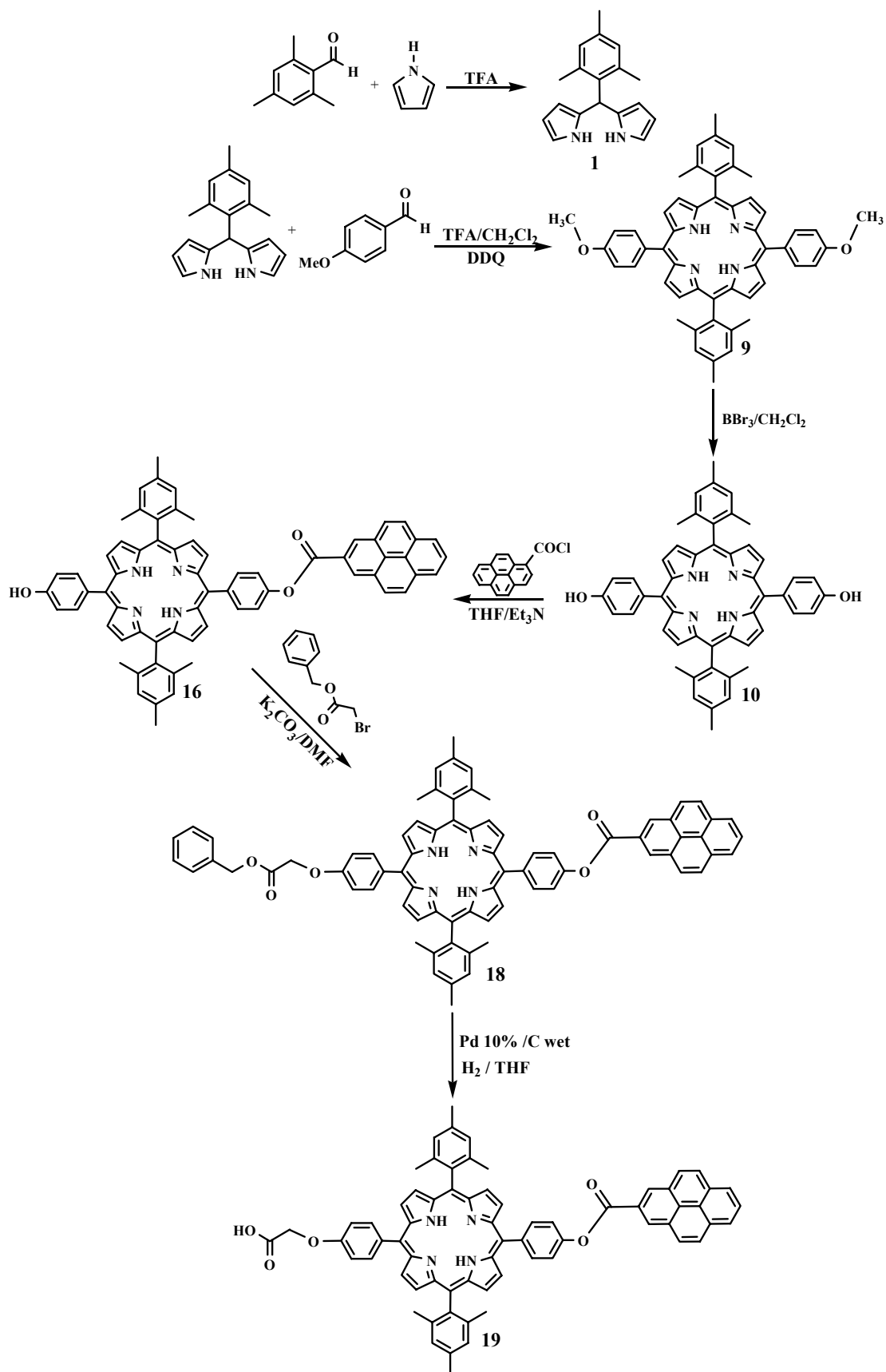


Σχήμα 3.4: Συνθετική πορεία για την δημιουργία της πορφυρίνης **15**.

Σε αυτή την περίπτωση δεν αντιμετωπίσαμε προβλήματα σύζευξης αλλά ενώ νομίζαμε ότι είχε γίνει η σύζευξη όταν λήφθηκε φάσμα NMR παρατηρήθηκε ένα πλήθος κορυφών που δεν μπορούσαν να αποδοθούν στην πορφυρίνη **15**. Μετά την λήψη φάσματος MS οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι κάπου πάνω στην πορφυρίνη

υπάρχει προσκολλημένο το DCC, χωρίς να μπορούμε να συμπεράνουμε σε ποιο σημείο. Αν και προσπαθήσαμε πολλές φορές πάντα λαμβάναμε το ίδιο αποτέλεσμα. Για αυτό το λόγο δοκιμάσαμε και ένα άλλο αντιδραστήριο σύζευξης το EDCI αλλά με την χρήση αυτού του αντιδραστηρίου δεν ήταν δυνατή η σύζευξη.⁷³ Οπότε έπρεπε να βρούμε και εδώ μια εναλλακτική πορφυρίνη για να την ενώσουμε με το πυρρένιο.

Η πορφυρίνη που χρησιμοποιήσαμε ήταν και σε αυτή την περίπτωση η *p*-(OMe)-phenyl-DMP (πορφυρίνη **9**).⁷⁴ Η διαδικασία που ακολουθήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα και είναι παρόμοια με την διαδικασία σύνθεσης του πρώτου πορφυρινικού παραγώγου. Σε αυτήν την συνθετική πορεία το μόνο πρόβλημα που αντιμετωπίσαμε ήταν η προσθήκη ενός ατόμου χλωρίου σε έναν από τους δακτυλίους του πυρρενίου με αποτέλεσμα να λαμβάνουμε μείγμα προϊόντων που δεν ήταν δυνατόν να διαχωριστούν με χρωματογραφία στήλης. Αυτό συνέβαινε όταν κάναμε την μετατροπή σε ακυλοχλωρίδιο με την χρήση θειονυλοχλωριδίου (SOCl₂).⁷⁵ Για αυτόν το λόγο χρησιμοποιήσαμε και σε αυτή την περίπτωση το οξαλυλοχλωρίδιο.



Σχήμα 3.5: Συνθετική πορεία για την δημιουργία του τελικού πορφυρινικού παραγώγου (πορφυρίνη **19**).

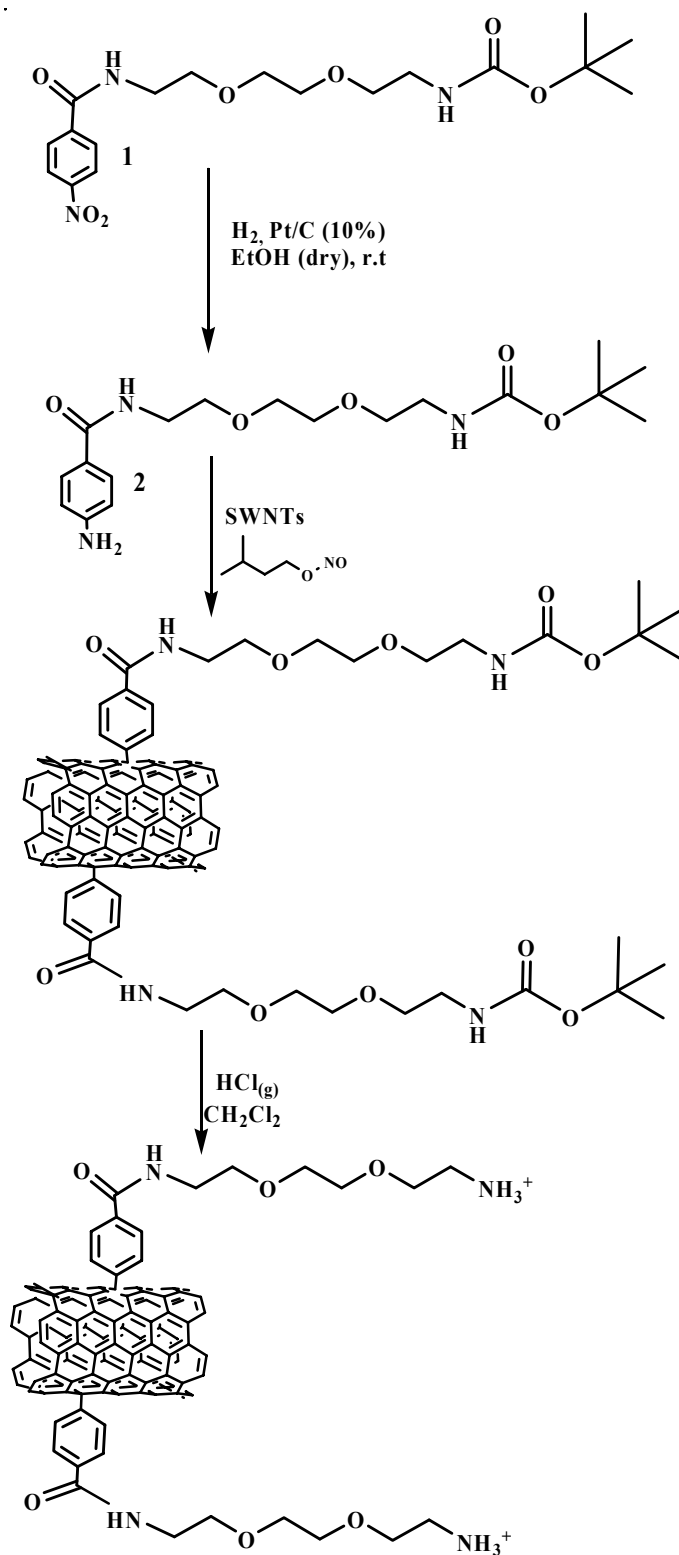
3.3 Τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν φέρουν καμία λειτουργική ομάδα οπότε δεν είναι δυνατή η συναρμογή τους με τα πορφυρινικά παράγωγα. Στην παρούσα εργασία η αρχική ένωση που επιλέχτηκε για την τροποποίηση τους είναι η *tert*-βούτυλο-2-(2-(2-(4-νιτροβενζαμιδο)αιθοξυ)αιθοξυ)αιθυλοκαβαμίδιο (ένωση **1**).^{76,77} Η πορεία που ακολουθήθηκε για την τροποποίηση τους φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Αρχικά ανάγεται η νιτροομάδα της ένωσης **1** με μια αντίδραση καταλυτικής υδρογόνωσης. Στη συνέχεια η ένωση **2** (*tert*-βούτυλο-2-(2-(2-(4-αμινοβενζαμιδο)αιθοξυ)αιθοξυ)αιθυλοκαβαμίδιο) που προκύπτει τοποθετείτε, μαζί με τους νανοσωλήνες άνθρακα και ισοπροπυλαμίνη, στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων (CEM) και αφήνονται εκεί για 25 λεπτά.⁷⁸⁻⁸¹ Μετά το πέρας της ώρας οι νανοσωλήνες ξεπλένονται για την απομάκρυνση της ποσότητας από την ένωση **2** η οποία δεν αντέδρασε. Στη συνέχεια πραγματοποιείται αποπροστασία των αμινών που βρίσκονται στους τροποποιημένους νανοσωλήνες με τη χρήση αέριου υδροχλωρίου. Μετά την αποπροστασία των αμινομάδων πραγματοποιείται Kaiser τεστ για την εύρεση του πλήθους των αμινομάδων.^{82,83} Το πλήθος των αμινομάδων διαφέρει από πείραμα σε πείραμα. Οι καλές αποδόσεις της αντίδρασης κυμαίνονται από 200-400 $\mu\text{mol/g}$. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται για να έχουμε μία ένδειξη για την ποσότητα της πορφυρίνης που πρέπει να χρησιμοποιήσουμε στο επόμενο βήμα και γίνεται με την χρήση του παρακάτω τύπου:

$$\mu\text{mol/gr} = \frac{[Abs_{\text{sample}} - Abs_{\text{blank}}] \times \text{dilution} \times 10^6}{\text{Extinction coefficient} \times \text{sample weight (mg)}}$$

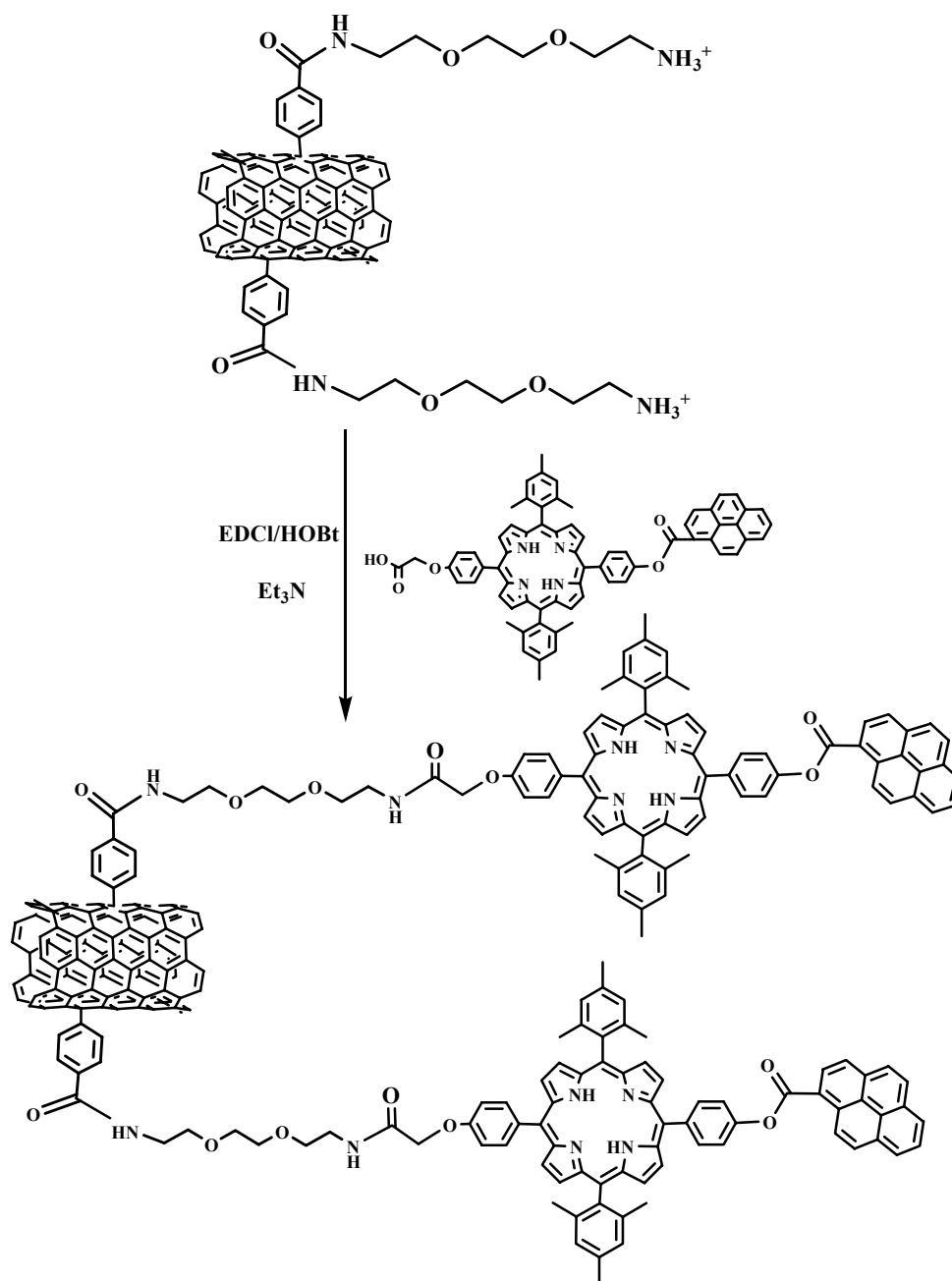
όπου dilution = 5mL και Extinction coefficient = 15000 $\text{m}^{-1}\text{cm}^{-1}$



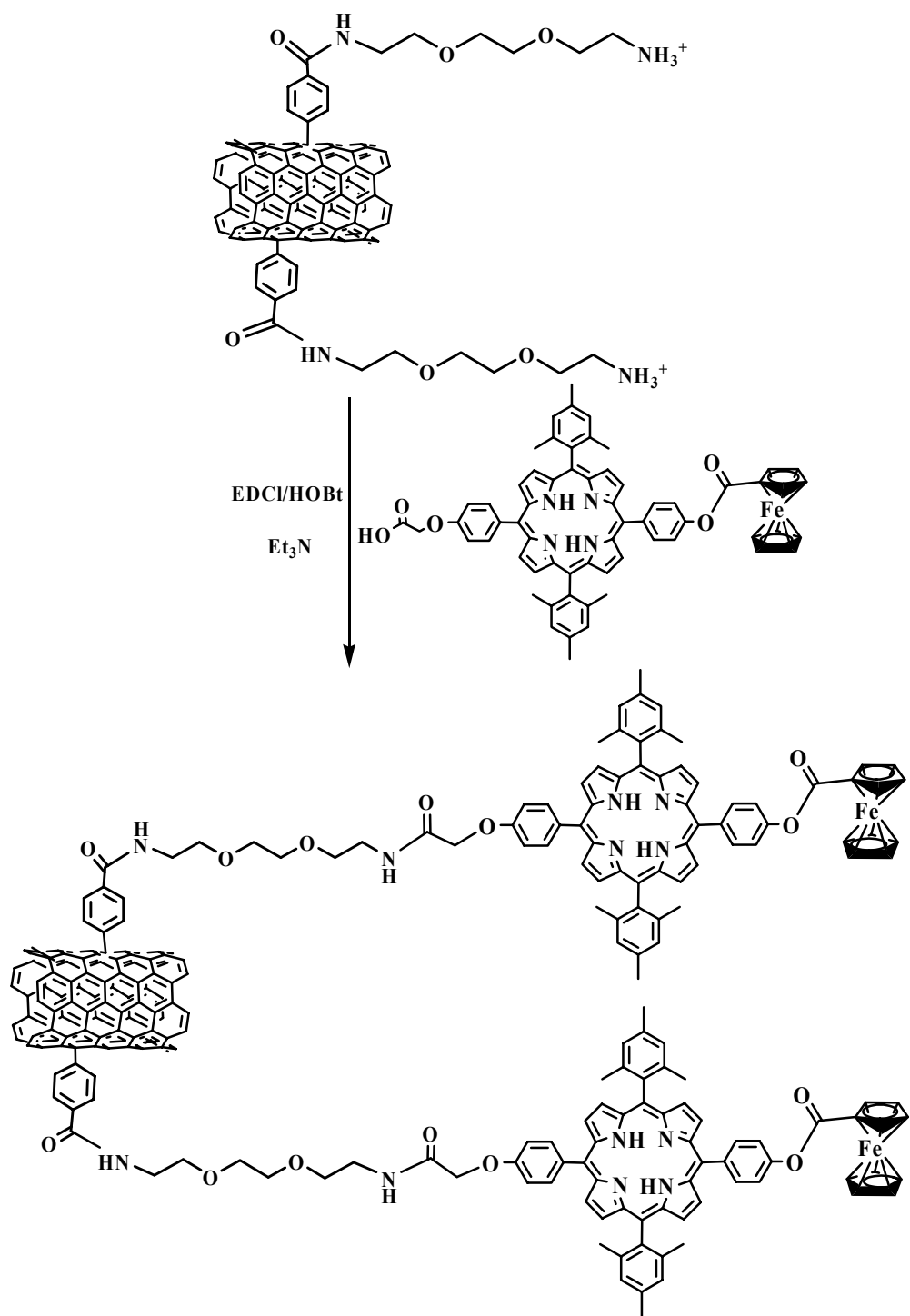
Σχήμα 3.6: Συνθετική πορεία για την τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα.

3.3.1 Συναρμογή πορφυρινικών παραγόντων με τους νανοσωλήνες άνθρακα

Η συναρμογή και στα δύο πορφυρινικά παράγωγα έγινε με τον ίδιο τρόπο και περιγράφεται στα παρακάτω σχήματα. Σε αυτή την αντίδραση σύζευξης χρησιμοποιήθηκαν το EDCI σε συνδυασμό με το πρόσθετο αντιδραστήριο σύζευξης 1-υδροξυβενζοτριάζολιο (HOBT). Το μείγμα αφήνεται αρκετές μέρες υπό ανάδευση.



Σχήμα 3.7: Συναρμογή πορφυρινικού παράγοντος 2 με τους νανοσωλήνες άνθρακα.



Σχήμα 3.8: Συναρμογή πορφυρινικού παράγοντος 1 με τους νανοσωλήνες άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

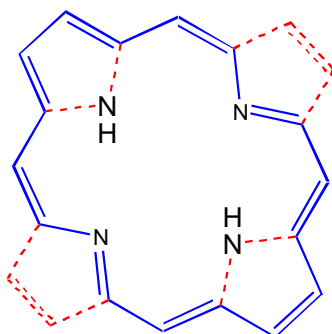
Αποτελέσματα- Συμπεράσματα

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφαλαίο 2 στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση νέων υβριδικών υλικών τα οποία αποτελούνται από νανοσωλήνες άνθρακα ομοιοπολικά συνδεδεμένους με πορφυρινικά παράγωγα. Η ταυτοποίηση των συντιθέμενων υλικών έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας UV-vis, IR, Raman, φθορισμού και με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).

4.1 Χαρακτηρισμός των υλικών με την χρήση φασματοσκοπίας ηλεκτρονιακής απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-vis)

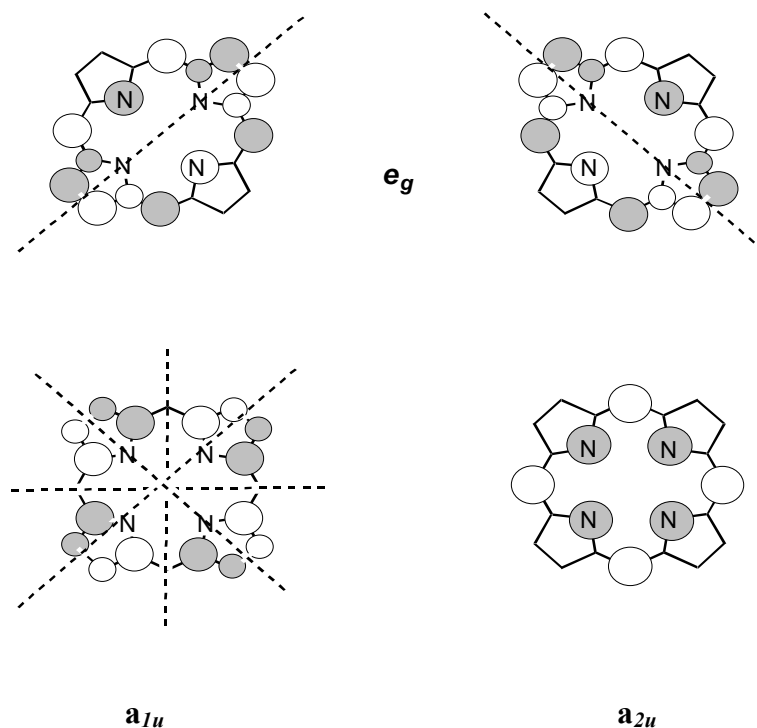
Οι πορφυρίνες είναι γνωστές χρωμοφόρες ενώσεις, με ισχυρές ταινίες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Το φάσμα τους είναι χαρακτηριστικό και αποτελείται από μια ταινία γύρω στα 420 nm η οποία είναι η ισχυρότερη απορρόφηση (Soret band) και τέσσερις ακόμη ταινίες στην περιοχή των 500-650 nm μικρότερης απορρόφησης (Q bands). Η παραπάνω ιδιότητα οφείλεται στον εσωτερικό 16-μελή δακτύλιο με 18 π ηλεκτρόνια που αποτελεί την ηλεκτρονιακή «καρδιά» των πορφυρινών. Επιπλέον τα πορφυρινικού φάσματα Υπεριώδους-Ορατού είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στις διάφορες χημικές μετατροπές στη βασική δομή των συμπλόκων.

Κβαντοχημικές μελέτες σε πορφυρινικούς δακτυλίους άρχισαν περίπου 50 χρόνια πριν. Η πρώτη αναφορά για την εύρεση λεπτομερώς της μορφής του μορίου της πορφυρίνης, όπου και πρωτοαναφέρεται ότι ο δακτύλιος υπακούει στον κανόνα των $4n+2$ ηλεκτρονίων του Huckel, έγινε από τους Longuet-Higgins et al. το 1950.⁸⁴ Οι ερευνητές αυτοί θεώρησαν ότι τα ηλεκτρόνια 16 ατόμων του πορφυρινικού δακτυλίου, 14 άτομα άνθρακα και τα 2 κεντρικά άτομα αζώτου που δεν φέρουν πρωτόνια (Σχήμα 4.1), σχηματίζουν ένα συζυγιακό πολυένιο $18 e^-$ που υπακούει στον κανόνα του Huckel και που ισχύει για τα πολυένια των $4n+2$ ηλεκτρονίων.



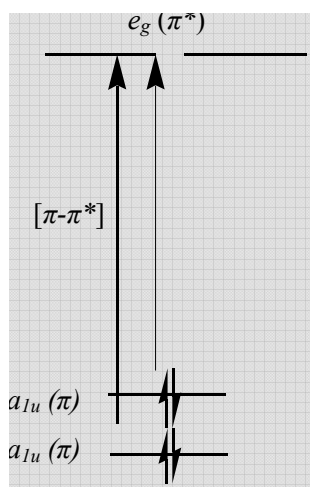
Σχήμα 4.1: Ο πορφυρινικός δακτύλιος υπακούει στον κανόνα του Huckel των $4n+2$ ηλεκτρονίων. Οι δεσμοί του συζυγιακού πολυενιού φαίνονται με συνεχή γραμμή.

Κατά το διάστημα 1961–1963, ο Gouterman έδωσε με αρκετή λεπτομέρεια, ένα θεωρητικό μοντέλο, το ονομαζόμενο τεσσάρων τροχιακών^{85,86} για την περιγραφή των διαφόρων ηλεκτρονιακών καταστάσεων των φασμάτων των πορφυρινών καθώς και των συμπλόκων τους. Με βάση αυτό το μοντέλο τα δύο *HOMO* μοριακά τροχιακά ενός πορφυρινικού δακτυλίου είναι σχεδόν εκφυλισμένα, όπως άλλωστε και τα δύο *LUMO* μοριακά τροχιακά. Τα *HOMO* τροχιακά έχουν συμμετρία a_{1u} και a_{2u} ενώ τα *LUMO* έχουν συμμετρία e_g . Στο σχήμα 4.2 απεικονίζονται τα υψηλότερα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (*HOMO*) και τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (*LUMO*), όπου οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες αντιστοιχούν σε (+), ενώ οι μη σε (-) πρόσημο κυματοσυνάρτησης.



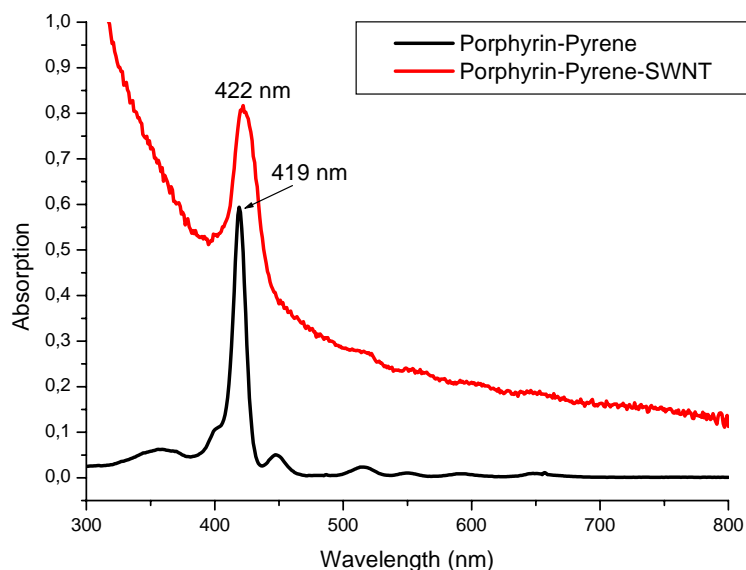
Σχήμα 4.2: Διαγράμματα *HOMO* (συμμετρίας a_{1u} και a_{2u}) και *LUMO* (συμμετρίας e_g) τροχιακών.

Τα τέσσερα αυτά τροχιακά είναι ευκρινώς διαχωρισμένα από όλα τα άλλα συμπληρωμένα και μη συμπληρωμένα μοριακά τροχιακά. Με το μοντέλο αυτό, όλα τα βασικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρονικών φασμάτων στις πορφυρίνες, οφείλονται κατά προσέγγιση, σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα στα τέσσερα αυτά τροχιακά (Σχήμα 4.3).



Σχήμα 4.3: Σχηματική παράσταση των τροχιακών του πορφυρινικού δακτυλίου.

Για τον χαρακτηρισμό των συντιθέμενων υβριδικών υλικών αρχικά χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία οπτικής απορρόφησης. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης της ελεύθερης πορφυρίνης καθώς και μετά την συναρμογή της με τους νανοσωλήνες άνθρακα.

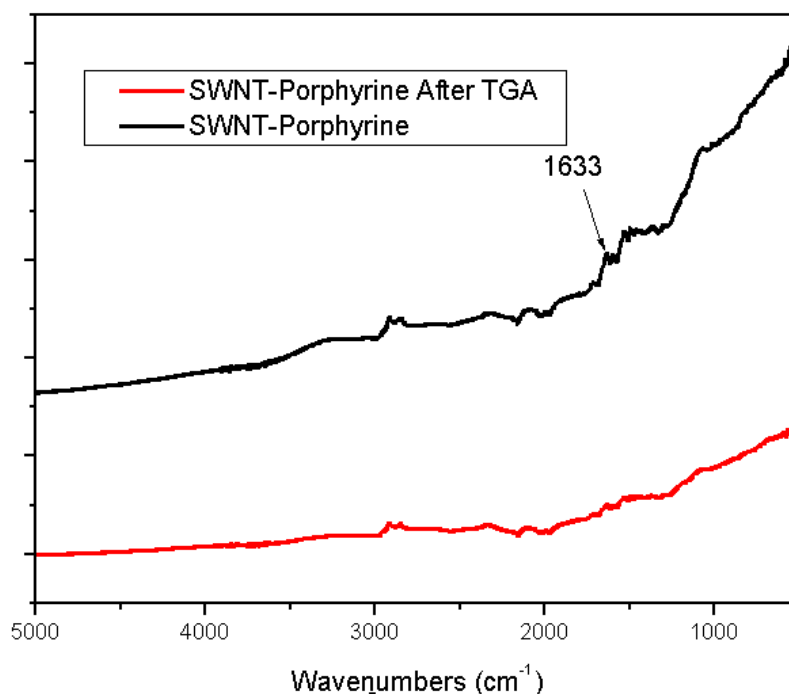


Σχήμα 4.4 Φάσμα απορρόφησης της ελεύθερης πορφυρίνης (μαύρη γραμμή) και της συναρμοσμένης πορφυρίνης σε νανοσωλήνες άνθρακα (κόκκινη γραμμή).

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.4 η ελεύθερη πορφυρίνη έχει χαρακτηριστική απορρόφηση στα 419 nm την οποία διακρίνουμε και στο φάσμα UV-vis της πορφυρίνης με τους νανοσωλήνες άνθρακα ενώ οι μικρότερες (Q-ταινίες) δεν διακρίνονται διότι εμφανίζουν ασθενή απορρόφηση. Επίσης στο φάσμα της πορφυρίνης με τους νανοσωλήνες άνθρακα παρατηρούμε ότι η κορυφή είναι ευρεία και ελαφρώς μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (422 nm). Αυτό συμβαίνει λόγω των αλληλεπιδράσεων της πορφυρίνης και των νανοσωλήνων άνθρακα. Αυτό το φάσμα αποτελεί μία πρώτη ένδειξη ότι έχει γίνει συναρμογή της πορφυρίνης στους νανοσωλήνες άνθρακα, καθώς και ότι υπάρχει ηλεκτρονική «επικοινωνία» ανάμεσα στην πορφυρίνη και τους νανοσωλήνες άνθρακα στη βασική κατάσταση.

4.2 Χαρακτηρισμός των υλικών με την χρήση δονητικής φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR)

Με την χρήση αυτής της μεθόδου θέλουμε να επιβεβαιώσουμε την ομοιοπολική δέσμευση του πορφυρινικού συμπλόκου στους νανοσωλήνες άνθρακα. Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι η δόνηση του καρβονυλίου όταν βρίσκεται σε μορφή καρβοξυλικού οξέος κυμαίνεται από $1705-1720\text{ cm}^{-1}$, ενώ όταν το καρβονύλιο συμμετέχει σε αμιδικό δεσμό κυμαίνεται από 1630 έως 1695 cm^{-1} .^{87,88} Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.5 υπάρχει συναρμογή των νανοσωλήνων με την πορφυρίνη μέσω αμιδικού δεσμού εφόσον διακρίνεται η χαρακτηριστική κορυφή του καρβονυλίου στους 1633 cm^{-1} . Στο ίδιο φάσμα με κόκκινο χρώμα φαίνεται το φάσμα υπερύθρου των νανοσωλήνων άνθρακα μετά από θερμοστατική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε. Το φάσμα αυτό αντιστοιχεί σε φάσμα νανοσωλήνων χωρίς να φέρουν κάποια λειτουργική ομάδα πάνω τους. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η δόνηση στα 1633 cm^{-1} είναι του αμιδικού δεσμού και δεν οφείλεται σε κάποια δόνηση των νανοσωλήνων άνθρακα.

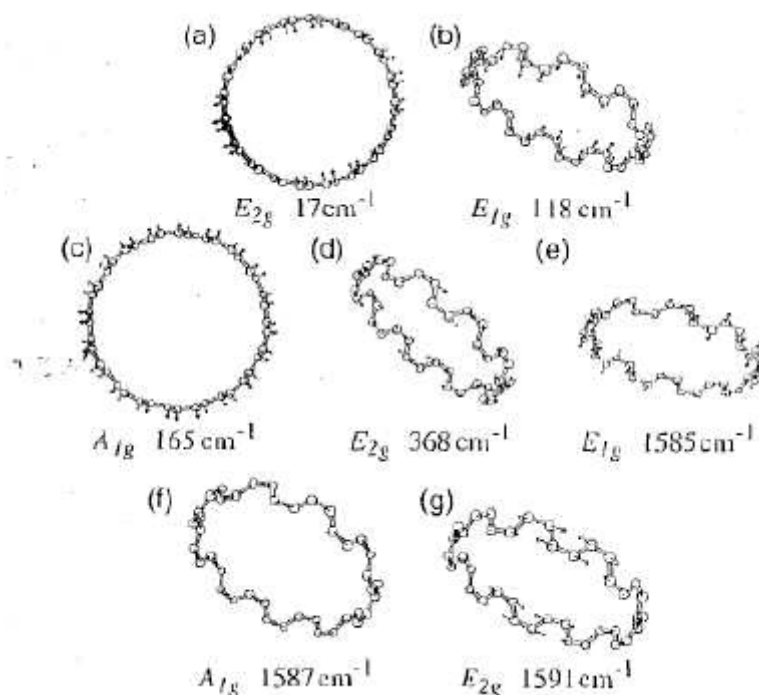


Σχήμα 4.5: Φάσμα υπερύθρου της συναρμοσμένης πορφυρίνης στους νανοσωλήνες άνθρακα (μαύρη γραμμή) και των νανοσωλήνων άνθρακα μετά την θερμοστατική ανάλυση (κόκκινη γραμμή).

4.3 Χαρακτηρισμός των υλικών με την χρήση σκέδασης Raman

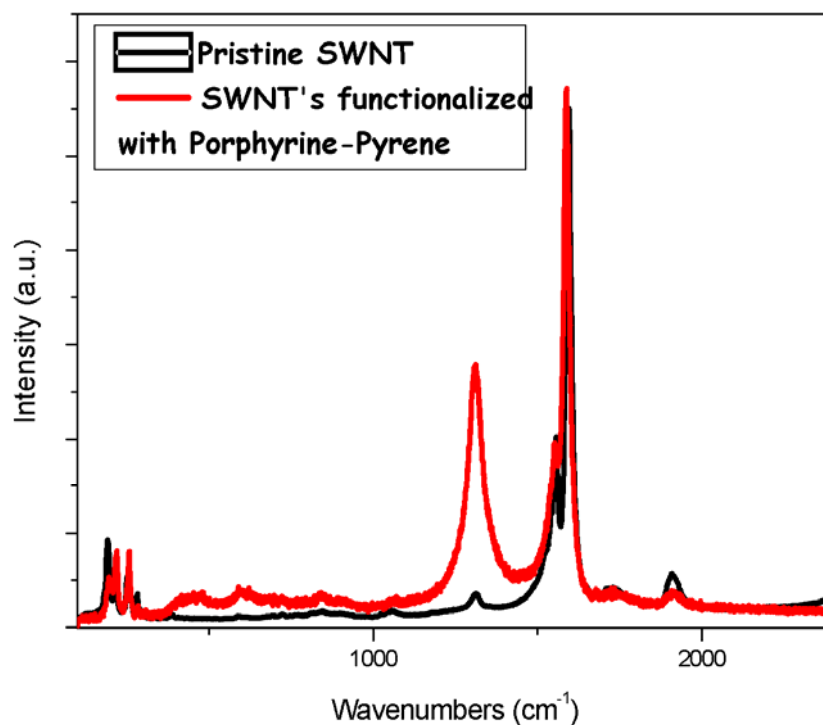
Η σκέδαση Raman είναι μια πολύ χρήσιμη φασματοσκοπική τεχνική για τη μελέτη και αναγνώριση των διαφόρων μορφών άνθρακα. Οι πολλαπλοί τρόποι όπου μπορεί να επιτευχθεί ο δεσμός μεταξύ ατόμων άνθρακα για το σχηματισμό μοριακών και κρυσταλλικών δομών είναι ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του στοιχείου αυτού. Κάθε ιδιαίτερη δομή του δίνει κι ένα ξεχωριστό φάσμα Raman.

Η ανάλυση ορισμένων χαρακτηριστικών στα φάσματα Raman δίνει έναν τρόπο εκτίμησης του μεγέθους των κρυσταλλιτών σε υλικά με άμορφο χαρακτήρα. Παρόλο που ο αριθμός των τρόπων δόνησης αυξάνει με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στην μονοδιάστατη μοναδιαία κυψελίδα, ο αριθμός των ενεργών στο Raman τρόπων παραμένει σταθερός για κάθε συγκεκριμένο είδος νανοσωλήνα. Μπορεί να δειχθεί η εξάρτηση των συχνοτήτων κάποιων ενεργών στο Raman τρόπων από τη διάμετρο ενός νανοσωλήνα. Στο σχήμα 4.6 φαίνονται οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης όπου δίνουν υψηλής έντασης σήμα Raman. Οι πιο έντονες κορυφές για έναν μονοφλοιϊκό νανοσωλήνα αντιστοιχούν στις ακτινικής εκτόπισης κινήσεις (Radial breathing mode, RBM) των ατόμων άνθρακα, κοντά στη συχνότητα των 180 cm^{-1} και στις εφαπτομενικής εκτόπισης κινήσεις στην περιοχή μεταξύ 1500 και 1600 cm^{-1} .⁸⁹



Σχήμα 4.6: Κανονική τρόποι ταλάντωσης νανοσωλήνα άνθρακα.

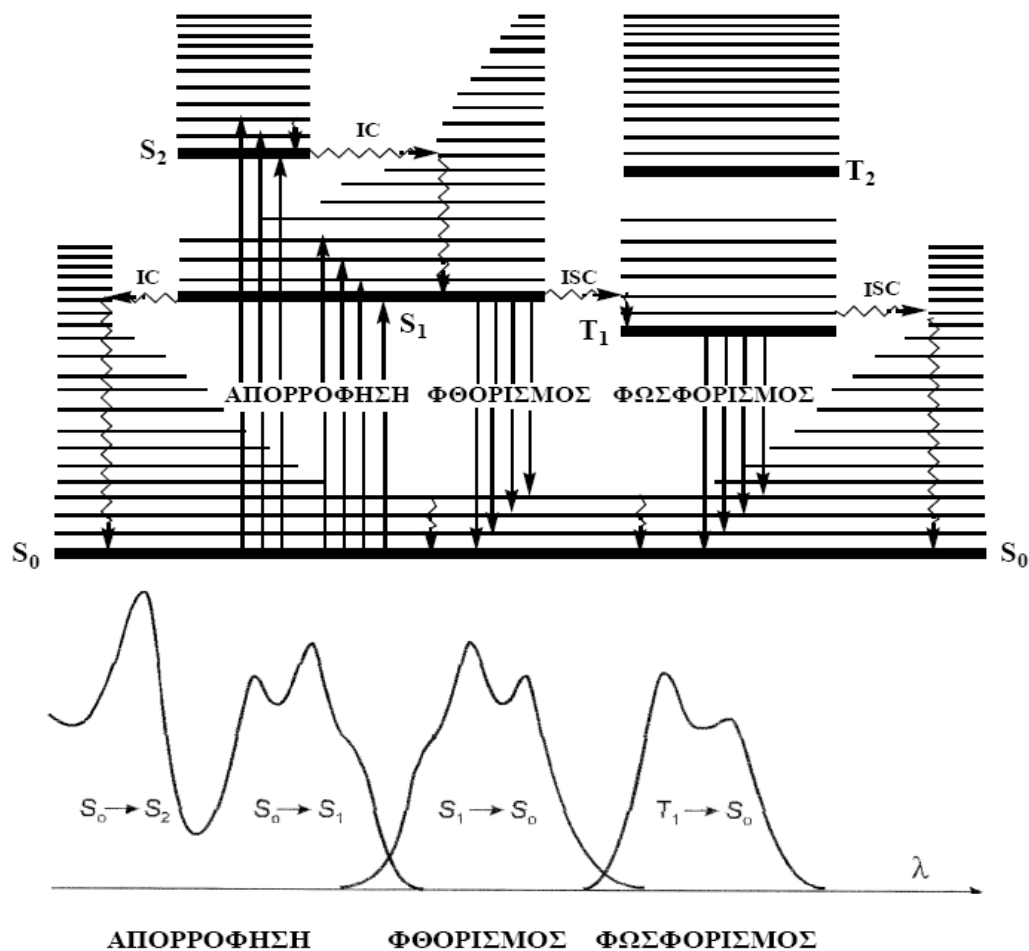
Οι τρόποι δόνησης E_{1g} , A_{1g} , E_{2g} δίνουν μια έντονη φασματική γραμμή στην υψηλή συχνότητα των 1582 cm^{-1} καθώς οι δυνάμεις επαναφοράς ασκούνται στο επίπεδο κάθε του κάθε γραφίτικού φύλλου. Αυτή η ταινία στο φάσμα Raman ονομάζεται γραμμή G (G-band). Επίσης η φασματοσκοπία Raman είναι ένας τρόπος εκτίμησης της τάξη/διαταραχής ενός υλικού. Η ύπαρξη ατελειών δημιουργούν κάποιες δονητικές καταστάσεις σε τέτοιες που δεν υπόκεινται στους κανόνες επιλογής της σκέδασης Raman κι έτσι νέες κορυφές εμφανίζονται στο φάσμα. Στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα οι διαταραχές δίνουν μία νέα γραμμή η οποία δεν είναι εμφανής στο φάσμα του αρχικού νανοσωλήνα όπως παρατηρούμε και στο σχήμα 4.7. Αυτή η γραμμή ονομάζεται γραμμή D (D-band) και η συχνότητα της είναι περίπου 1350 cm^{-1} και οφείλεται στις δονήσεις των sp^3 υβριδισμένων ανθράκων. Οι υβριδισμένοι άνθρακες δημιουργούνται κατά την δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών στο πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα.



Σχήμα 4.7: Φάσμα Raman των αρχικών νανοσωλήνων άνθρακα (μαύρη γραμμή) και των νανοσωλήνων μετά την προσθήκη των λειτουργικών ομάδων (κόκκινη γραμμή).

4.4 Χαρακτηρισμός των υλικών με την χρήση φθορισμού

Οι μεταπτώσεις μεταξύ των ηλεκτρονιακών καταστάσεων, της βασικής S_0 και των απλών (S_1 , S_2 κλπ.) ή τριπλών (T_1 , T_2 κλπ.) διεγερμένων, απεικονίζονται στο διάγραμμα Perrin-Jablonski (Σχήμα 4.8)



Σχήμα 4.8: Το διάγραμμα Perrin-Jablonski και οι απεικονίσεις των σχετικών θέσεων των φασμάτων απορρόφησης, φθορισμού και φωσφορισμού.

Οι σημαντικότερες από τις διεργασίες αυτές είναι η απορρόφηση φωτονίων, η εσωτερική μετάπτωση (internal conversion, IC), η διασυστημική διασταύρωση (intersystem crossing, ISC), ο φωσφορισμός και ο φθορισμός. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η απορρόφηση είναι σημαντικά ταχύτερη ($\approx 10-15$ s) συγκρινόμενη με οποιαδήποτε άλλη μετάπτωση.

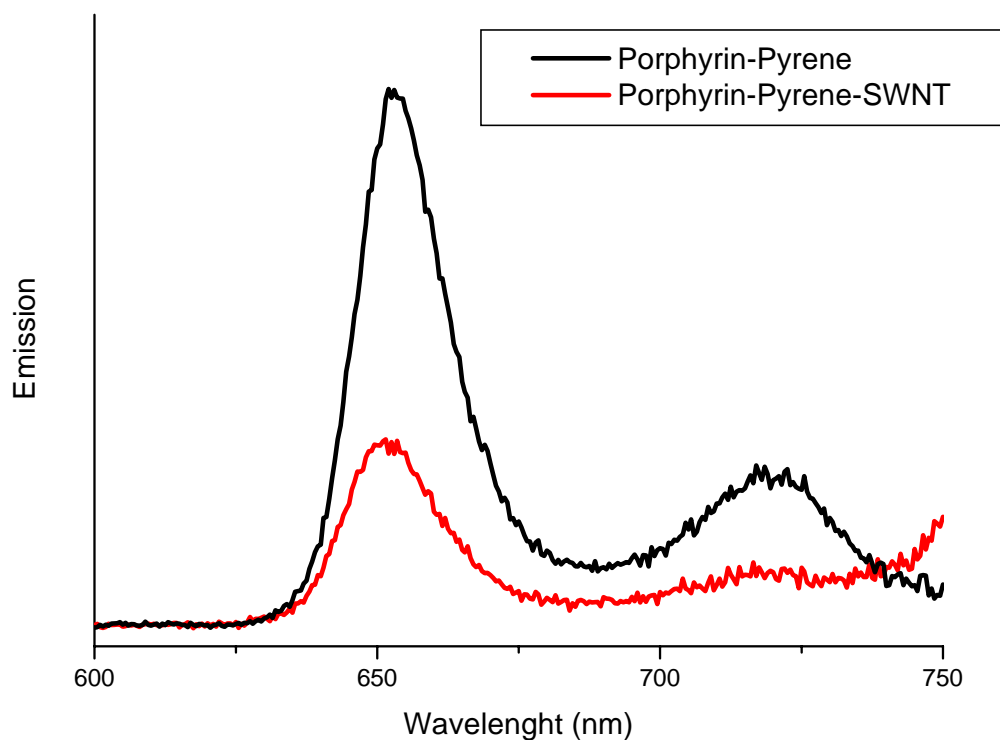
Η εκπομπή φωτονίων η οποία συνοδεύει την αποδιέγερση $S_1 \rightarrow S_0$ ονομάζεται φθορισμός. Παρά το γεγονός ότι η μετάπτωση 0-0 (δηλαδή μεταξύ των δυο χαμηλότερων επιπέδων των καταστάσεων S_0 και S_1) είναι της ίδιας ενέργειας για την απορρόφηση και τον φθορισμό, εντούτοις το φάσμα φθορισμού εμφανίζεται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

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

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

ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των εκπεμπόμενων φωτονίων προς τον αριθμό των απορροφούμενων φωτονίων.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.9 το φάσμα φθορισμού της ελεύθερης πορφυρίνης παρουσιάζει μια έντονη κορυφή στα 655nm και μία μικρότερη κορυφή στα 730nm. Οι ίδιες κορυφές εμφανίζονται και μετά την συναρμογή του πορφυρινικού παραγώγου με τους νανοσωλήνες άνθρακα αν και έχει μειωθεί η έντασή τους. Στα δύο παραπάνω φάσματα έχουμε τις ίδιες συγκεντρώσεις ελεύθερης πορφυρίνης και δεσμευμένης πορφυρίνης πάνω στους νανοσωλήνες άνθρακα βάση των απορροφήσεων UV-vis. Η απόσβεση του φθορισμού εκτός από το ότι είναι μια πολύ ισχυρή ένδειξη για την επιτυχημένη συναρμογή της πορφυρίνης στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι και μία πρώτη ένδειξη για ενδοϋβριδική ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ της πορφυρίνης και των νανοσωλήνων.



Σχήμα 4.9: Φάσμα φθορισμού της ελεύθερης πορφυρίνης (μαύρη γραμμή) και των νανοσωλήνων άνθρακα με συναρμοσμένη την πορφυρίνη (κόκκινη γραμμή).

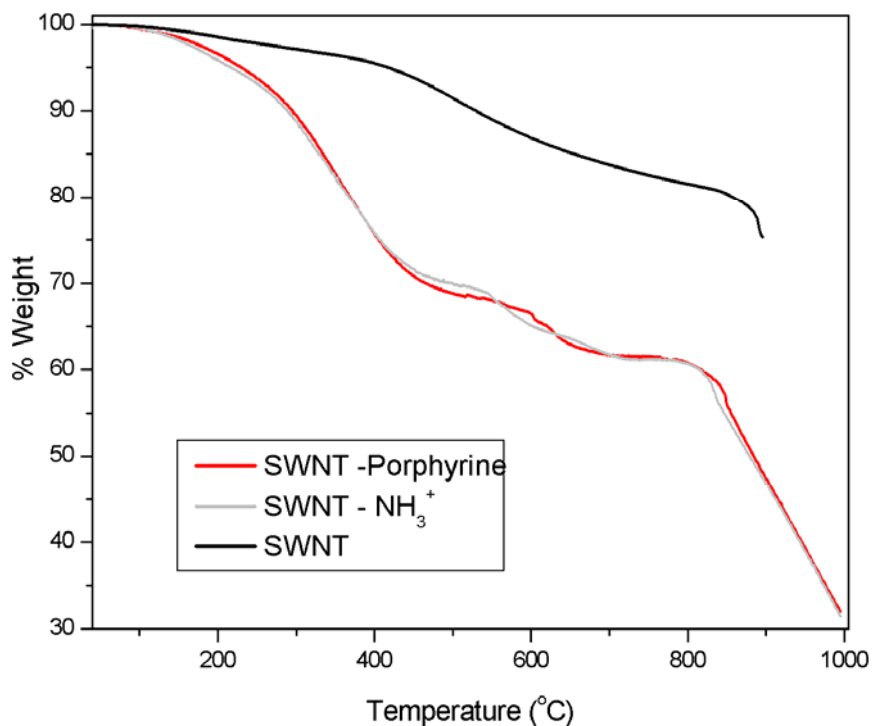
4.5 Χαρακτηρισμός των υλικών με την χρήση θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)

Με την χρήση της θερμοσταθμικής ανάλυσης στερεών μπορούμε να προσδιορίζουμε συνεχώς τις μεταβολές του βάρους του δείγματος ενώ αυτό θερμαίνεται.

Στο σχήμα 4.10 βλέπουμε με μαύρο χρώμα το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης των αρχικών νανοσωλήνων άνθρακα στο οποίο δεν παρατηρείται μεγάλη απώλεια βάρους μέχρι λίγο πάνω από τους 900 °C που το υλικό καταστρέφεται. Με γκρι και κόκκινο χρώμα βλέπουμε τους νανοσωλήνες με τις λειτουργικές ομάδες και τους νανοσωλήνες με συναρμοσμένη την πορφυρίνη. Όπως φαίνεται τα δύο διαγράμματα είναι σχεδόν ίδια. Διαφέρουν σημαντικά όμως στην περιοχή από 450 - 600 °C στην οποία βλέπουμε ότι δεν έχουμε την ίδια απώλεια βάρους και για τα δύο υλικά. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί με τη χρήση της παρακάτω εξίσωσης με την οποία έχουμε τη δυνατότητα να υπολογίσουμε τον αριθμό των οργανικών μονάδων που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα πάνω στους νανοσωλήνες άνθρακα από το ποσοστό της απώλειας βάρους.

$$\text{άνθρακες} / \text{μονάδα οργανικής μονάδας} = \frac{MW_{org.unit} \times (100 - \%WeightLoss)}{(\%WeightLoss) \times 12}$$

Από αυτό μπορούμε να συμπεραίνουμε ότι έχει γίνει η συναρμογή των πορφυρινών με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση βρέθηκε ότι έχουμε ένα μόριο πορφυρίνης ανά 104 άτομα άνθρακα.^{90,91}



Σχήμα 4.10: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των αρχικών νανοσωλήνων (μαύρη γραμμή), των τροποποιημένων νανοσωλήνων (γκρι γραμμή) και των νανοσωλήνων με συναρμοσμένη την πορφυρίνη (κόκκινη γραμμή).

4.6 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν με επιτυχία για πρώτη φορά δυο νέα υβριδικά υλικά βασισμένα σε νανοσωλήνες άνθρακα ομοιοπολικά συνδεδεμένους με δύο φωτο-ηλεκτρο-ενεργά μόρια. Στα υβριδικά υλικά που συντέθηκαν θα μελετηθούν οι φωτοφυσικές τους ιδιότητες και η δυνατότητα εφαρμογής τους σε συστήματα μετατροπής ενέργειας, όπως για παράδειγμα στον τομέα των φωτοβολταϊκών. Τα φωτο-ηλεκτρο-ενεργά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν *trans* υποκατεστημένες πορφυρίνες που έφεραν πάνω τους ένα μόριο πυρενίου ή ένα μόριο φερροκενίου. Οι συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή τους παρά το μεγάλο αριθμό σταδίων που απαιτήθηκε είχαν σχετικά καλές αποδόσεις. Ο χαρακτηρισμός των πορφυρινικών παραγώγων έγινε με τη χρήση

πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και φασματομετρίας μάζας (MS). Για τον πλήρη χαρακτηρισμό τους έγιναν και πειράματα NMR δύο διαστάσεων (COSY, HMQC, HMBC).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα τροποποιήθηκαν κατάλληλα για να είναι σχετικά πιο διαλυτοί σε οργανικούς διαλύτες αλλά και για να είναι δυνατή η συναρμογή των πορφυρινών πάνω τους. Τα υβριδικά αυτά υλικά μελετήθηκαν με τις κλασσικές φασματοσκοπικές μεθόδους συμπεριλαμβανομένου της φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους ορατού, της φασματοσκοπίας υπερύθρου και Raman. Επίσης χρησιμοποιήθηκε η θερμική ανάλυση για τον προσδιορισμό των οργανικών ομάδων αλλά και των πορφυρινών που ενώθηκαν ομοιοπολικά.

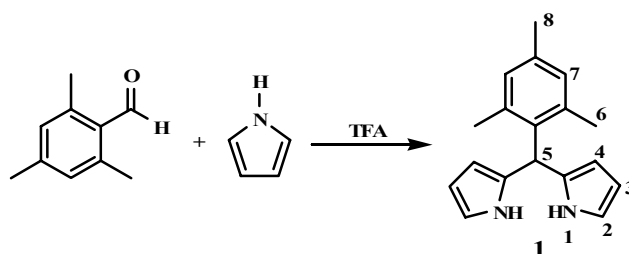
Περιμένουμε λοιπόν ότι τα νέα υβριδικά υλικά που συντέθηκαν λόγω των μορίων που περιλαμβάνουν να αποτελέσουν ιδανικά συστήματα για εφαρμογή στο πεδίο της μετατροπής ενέργειας και στα φωτοβολταϊκά κελιά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Σύνθεση του 5-μεσιτυλοδιπυρρομεθανίου (1)

Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



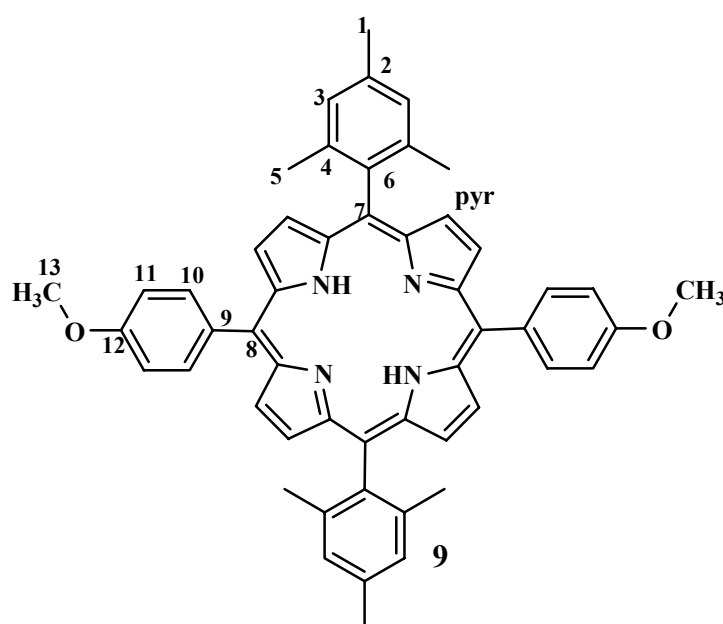
Σε ξηρή δίλιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml, προστίθενται 2,65 ml μεσιτυλαλδεϋδης (18 mmole) και 50 ml πυρρολίου (720 mmole). Το μίγμα υπόκειται σε ανάδευση για 15 λεπτά, υπό ατμόσφαιρα Αργού και στη συνέχεια προστίθενται 0,138 ml τριφθοροοξικού οξέος (TFA) (1,38 mmole). Ακολουθεί ανάδευση για 1 ώρα. Τέλος, για την εξουδετέρωση του TFA προστίθενται 0,62 ml τριαιθυλαμίνης. Στη συνέχεια προστίθενται 120 ml τολουόλιο και πραγματοποιούνται εκπλύσεις (2 x 100 ml) με υδατικό διάλυμα NaOH 10% κ.β. Η οργανική φάση συλλέγεται, ξηραίνεται με την προσθήκη άνυδρου Na₂SO₄ και αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση. Το στερεό υπόλειμμα, διαλύεται σε διγλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂) και φιλτράρεται μέσω κολώνας χρωματογραφίας με υλικό πληρώσεως οξειδίου του πυριτίου (SiO₂) και διαλύτη έκλουσης CH₂Cl₂. Το διάλυμα, που συλλέγεται, αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού και στο στερεό υπόλειμμα που απομένει, προστίθενται 30 ml διαλύματος εξανίου-κυκλοεξανίου (1:1) ώστε να επιτευχθεί η κρυστάλλωση του προϊόντος. Το μίγμα ψύχεται στους 0 °C για 12 ώρες και ακολούθως, υπόκειται σε διήθηση υπό κενό και ξήρανση. Τελικά, λαμβάνεται καθαρό το προϊόν, το οποίο είναι στερεό και φέρει υποκίτρινο χρώμα. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 70 %.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.98 (s br, 2H, H_1), 6.92 (s, 2H, H_9), 6.70 (m, 2H, H_2), 6.23 (m, 2H, H_3), 6.06 (s br, 2H, H_4), 5.97 (s, 1H, H_6), 2.32 (s, 3H, H_{12}), 2.12 (s, 6H, H_{11}).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 138.0 (C_8), 137.0 (C_{10}), 135.0 (C_7), 131.7 (C_5), 130.8 (C_9), 116.6 (C_2), 109.1 (C_3), 106.9 (C_4), 38.8 (C_6), 21.2 (C_{12}), 21.0 (C_{11}).

HRMS (ES^+) Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (M^+)⁺ 264.1626. Found, 264.1615.

5.2 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10,20(μέθοξυ-φαίνυλο) πορφυρίνης (9)



Σε ξηρή δίλιμη σφαιρική φιάλη των 500 ml και υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα N_2), τοποθετούνται 0,702 gr 5-μεσιτυλοδιπυρρομεθανίου (2.6 mmole) και 0,32 ml 4-μεθοξυ-βενζαλδεΰδης (2.6 mmole). Επίσης, προστίθενται 276 ml CH_2Cl_2 , ώστε οι συγκεντρώσεις των δύο παραπάνω αντιδραστηρίων να μην ξεπερνούν τα 10 mmole/l. Τέλος, προστίθενται μετά από 5 min 0,38 ml τριφθοροοξικού οξέος (TFA) (4,9 mmole) και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 45 λεπτά, σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 0,9 gr 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόννη (DDQ) (3,96 mmole) και ακολουθεί επιπλέον ανάδευση για 1,5 ώρα. Κατά την προσθήκη της DDQ παρατηρείται χρωματική αλλαγή του μίγματος από κόκκινο-μαύρο σε πράσινο. Ακολούθως, πραγματοποιείται συμπύκνωση του μείγματος και στη συνέχεια φιλτράρεται μέσω

χρωματογραφικής στήλης, χρησιμοποιώντας ως υλικό πλήρωσης, οξείδιο του αλουμινίου (Al₂O₃) και ως διαλύτη έκλουσης, CH₂Cl₂. Συλλέγεται το προϊόν, ενώ τα παραπροϊόντα παραμένουν στην στήλη. Έπειτα το προϊόν αποστάζεται μέχρι ξηρού. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 18 %.

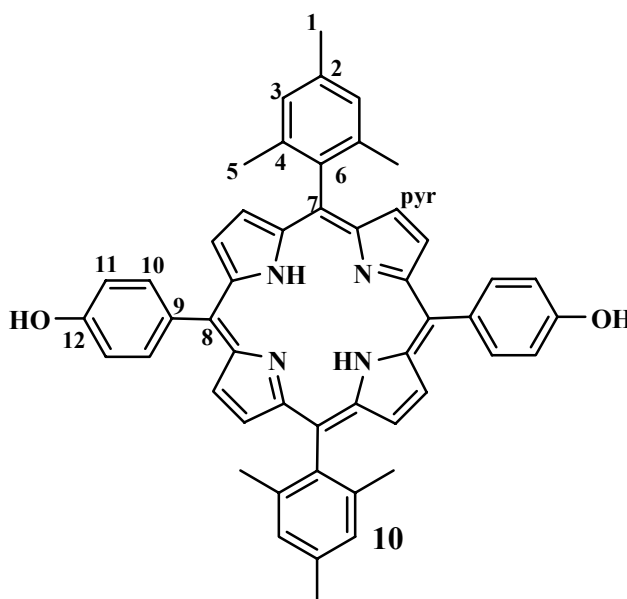
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.85 (d, *J* = 5 Hz, 4H, H_{pyr}), 8.71 (d, *J* = 4.5 Hz, 4H, H_{pyr}), 8.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H, H₁₀), 7.30 (m, 8H, H_{3,11}), 4.10 (s, 6H, H₁₃), 2.65 (s, 6H, H₁), 1.87 (s, 12H, H₅), -2.56 (s, 2H, H_{NHpyr}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 159.79 (C₁₂), 139.85 (C₄), 138.99 (C₆), 138.09 (C₂), 135.93 (C₁₀), 134.84 (C₉), 131.79 (C_{pyr}), 130.28 (C_{pyr}), 128.16 (C₃), 119.48 (C₈), 118.56 (C₇), 112.63 (C₁₁), 55.99 (C₁₃), 22.06 (C₅), 21.90 (C₁).

MS (EI): *m/z* = 759.36 [M+H]⁺ (100 %) for C₅₂H₄₇N₄O₂.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, mM⁻¹ cm⁻¹): 420 (473.39), 516 (18.76), 552 (8.99), 592 (5.69), 649 (5.23).

5.3 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10,20(ύδροξυ-φαίνυλο) πορφυρίνης(10)



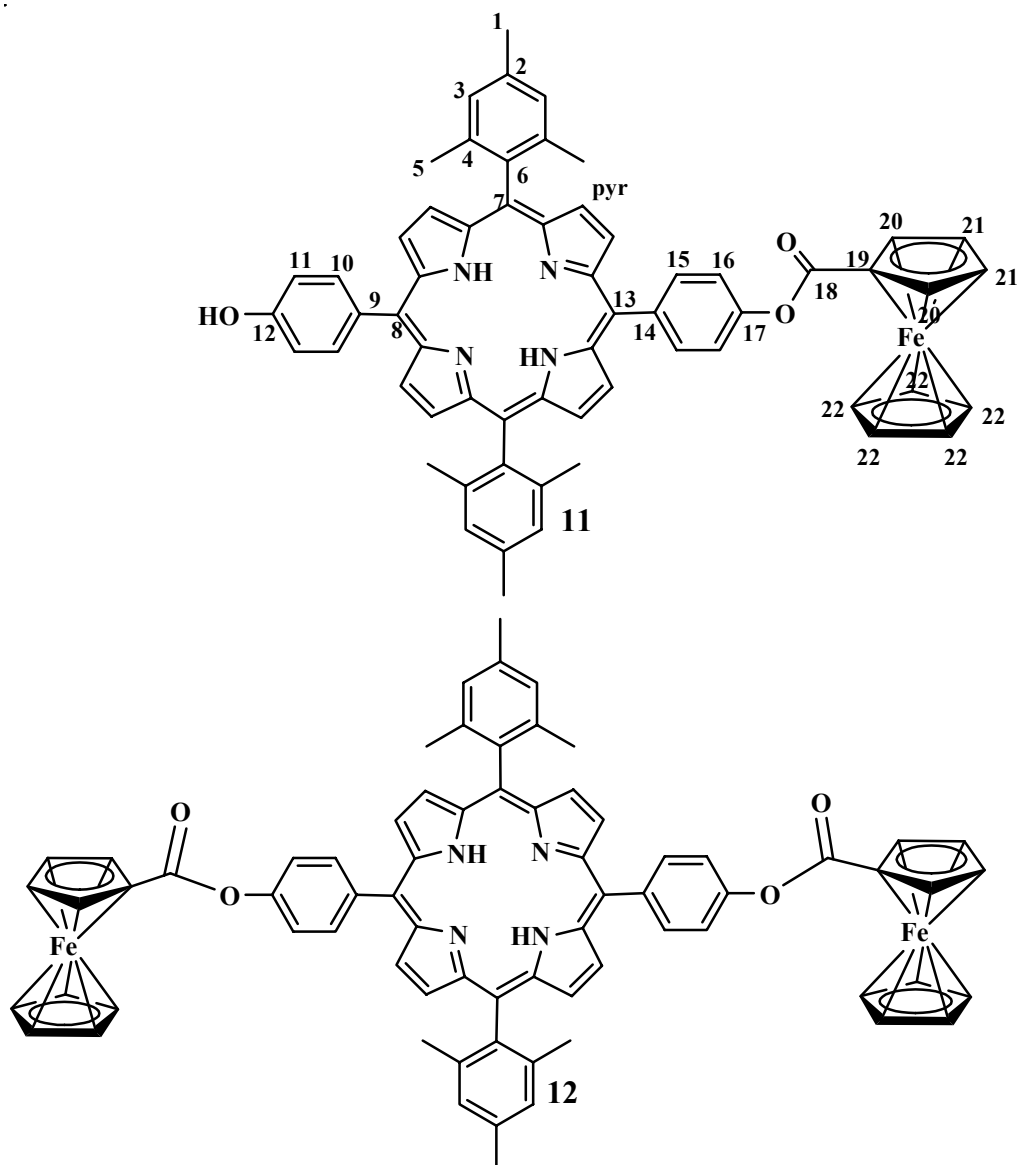
Σε ξηρή δίλιαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml και υπό ατμόσφαιρα N₂ διαλύονται 100 mgr πορφυρίνης **9** (0,132 mmole) σε 100 ml ξηρό CH₂Cl₂ και προστίθενται 6 ml τριβρωμιούχου βορίου (BBr₃) (6 mmole). Κατά την προσθήκη αυτή το χρώμα του διαλύματος αλλάζει από κόκκινο σε πράσινο. Το διάλυμα αναδεύεται υπό ατμόσφαιρα αζώτου για δυο ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθενται 100 ml CH₂Cl₂ και το διάλυμα ψύχεται στους 0 °C για μισή ώρα. Έπειτα

προστίθενται 70 ml MeOH και 140 ml H₂O και αφήνεται υπό ανάδευση άλλη μισή ώρα. Μετά το πέρας της ώρας και αφού το διάλυμα επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούν εκπλύσεις με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO₃ (3 x 50 ml) και με νερό (2 x 50 ml). Με την προσθήκη του NaHCO₃ το διάλυμα αποκτά και πάλι κόκκινο χρώμα. Η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο Na₂SO₄. Ο διαλύτης αποστάζεται μέχρι ξηρού αφού πρώτα προστεθεί SiO₂ μέσα στο διάλυμα. Για τον καθαρισμό του προϊόντος πραγματοποιείται χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO₂, ο διαλύτης έκλουσης είναι CH₂Cl₂. Αρχικά εκλούεται η πορφυρίνη που δεν έχει αντιδράσει και στη συνέχεια το επιθυμητό προϊόν με διαλύτη THF. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 90 %.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/MeOD): δ 8.77 (s br, 4H, H_{pyr}), 8.59 (s br, 4H, H_{pyr}), 7.95 (d, *J*=8Hz, 4H, H₁₀), 7.19 (s, 4H, H₃), 7.12 (d, *J*=8,5Hz, 4H, H₁₁), 2.54 (s, 6H, H₁), 1.74 (s, 12H, H₅), τα εσωτερικά πρωτόνια της πορφυρίνης δεν εμφανίζονται στο φάσμα ¹H-NMR γιατί έχει γίνει ανταλλαγή τους με τα δευτέρια της MeOD. Φάσμα ¹³C δεν ήταν δυνατόν να ληφθεί επειδή η πορφυρίνη δεν ήταν καλά διαλυτή με αποτέλεσμα την δημιουργία ιζήματος κατά τη διάρκεια του πειράματος.

MS (EI): *m/z* = 731.7 [M+H]⁺ (100 %) for C₅₀H₄₃N₄O₂.

5.4 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(υδροξυ-φαινύλο)-20(φερρόκενο)-πορφυρίνης (11)



Σε φιάλη schlenk και υπό ατμόσφαιρα N_2 διαλύονται 12,6 mg καρβοξυλικού οξέος του φερροκενίου (0,055 mmole) σε 0,8 ml ξηρό CH_2Cl_2 και στη συνέχεια προσθέτουμε 7 μ l οξαλυλογλωριδίου (0,0825 mmole) ($ClCOCOC$ l). Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 40 $^{\circ}C$ για μια ώρα. Μετά το πέρας της ώρας απομακρύνεται το CH_2Cl_2 και το οξαλυλογλωρίδιο με απόσταξη υπό κενό και ξηραίνεται για μια ώρα. Έπειτα υπό τη συνεχή ροή N_2 προστίθενται 40 mg porphyrines (0,055 mmole) **10**, 3,3 ml THF και τέλος 0,13 ml τριαιθυλαμίνης και

αφήνεται σε θερμοκρασία 70 °C για δώδεκα ώρες. Ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη και καθαρισμός του προϊόντος με χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO₂. Ο διαλύτης έκλουσης είναι CH₂Cl₂/EtOH (95/5). Αρχικά εκλύεται η πορφυρίνη **12** και στη συνέχεια το επιθυμητό προϊόν (πορφυρίνη **11**). Η απόδοση της αντίδρασης είναι 40 %.

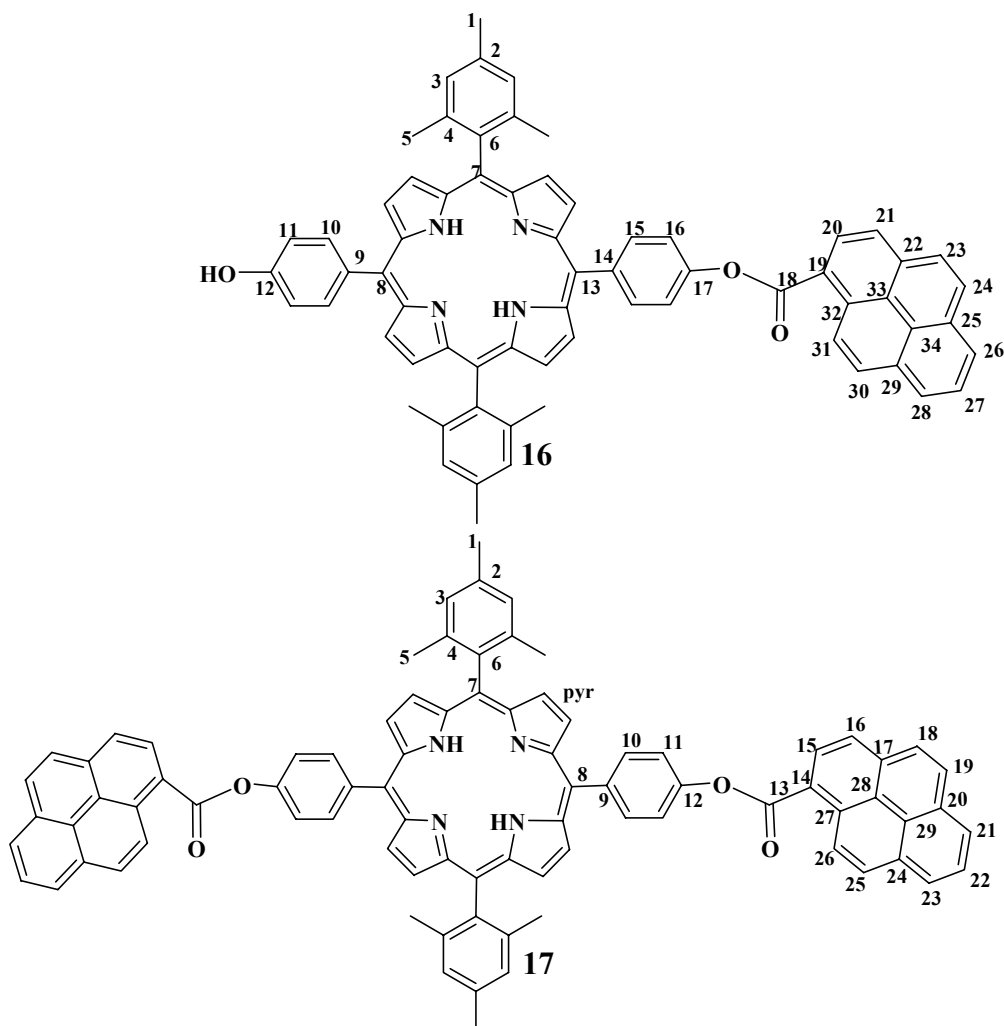
¹H NMR (500MHz, CDCl₃): δ 8.89 (d, *J*=4.5Hz, 2H, H_{pyr}), 8.84 (d, *J*=4.5Hz, 2H, H_{pyr}), 8.74 (d, *J*=4.5Hz, 2H, H_{pyr}), 8.71 (d, *J*=4.5Hz, 2H, H_{pyr}), 8.30 (d, *J*=8Hz, 2H, H₁₀), 8.08 (d, *J*=8Hz, 2H, H₁₅), 7.61 (d, *J*=8.5Hz, 2H, H₁₁), 7.30 (s, 4H, H₃), 7.16 (d, *J*=8.5Hz, 2H, H₁₆), 5.15 (s, 2H, H₂₁), 4.61 (s, 2H, H₂₀), 4.44 (s, 5H, H₂₂), 2.65 (s, 6H, H₁), 1.87 (s, 12H, H₅), -2.57(s, 2H, H_{NHpyr}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 171.20 (C₁₈), 155.86 (C₁₇), 151.20 (C₁₂), 139.84 (C_{9,4}), 138.89 (C₆), 138.16 (C₂), 136.06 (C₁₅), 135.76 (C₁₀), 134.90 (C₁₄), 131.81 (C_{pyr}), 130.57 (C_{pyr}), 128.20 (C₃), 120.44 (C₁₁), 119.65 (C₁₃), 118.76 (C₇), 118.55 (C₈), 114.12(C₁₆), 72.59 (C₂₀), 71.24 (C₂₁), 70.53 (C_{22,19}), 22.07 (C₅), 21.90 (C₁).

MS (EI): *m/z* = 943.32 [M+H]⁺ (100 %) for C₆₁H₅₁FeN₄O₃.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, mM⁻¹ cm⁻¹): 419 (446.11), 447 (24.16), 515 (17.84), 550 (7.47), 591 (5.35), 647 (4.03).

5.5 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(υδροξυ-φαινυλο)-20(πυρρενο) πορφυρίνης (16)



Σε φιάλη schlenk και υπό ατμόσφαιρα N_2 διαλύονται 33,6 mgf καρβοξυλικού οξέος του πυρρενίου (0,137 mmole) σε 2 ml ξηρό CH_2Cl_2 και στη συνέχεια προσθέτουμε 17,9 ml οξαλυλοχλωριδίου ($ClCOCOC$) (0,21 mmole). Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία $40\text{ }^\circ C$ για μια ώρα. Μετά το πέρας της ώρας απομακρύνεται το CH_2Cl_2 και το οξαλυλοχλωρίδιο με απόσταξη υπό κενό και ξηραίνεται για μια ώρα. Έπειτα υπό τη συνεχή ροή N_2 προστίθενται 100 mgf πορφυρίνης **10** (0,137 mmole), 3,3 ml THF και τέλος 0,133 ml τριαιθυλαμίνης και αφήνεται σε θερμοκρασία $70\text{ }^\circ C$ για δώδεκα ώρες. Ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη και καθαρισμός του προϊόντος με χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO_2 . Ο διαλύτης έκλουσης είναι CH_2Cl_2 /Εξανίο (7/3). Αρχικά εκλούεται η

πορφυρίνη **17** και στη συνέχεια το επιθυμητό προϊόν (πορφυρίνη **16**). Η απόδοση της αντίδρασης είναι 53 %.

Πορφυρίνη 16:

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 9.62 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H, H_{31}), 9.13 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H_{20}), 8.98 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.87 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.79 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.75 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.37 (m, 6H, $\text{H}_{10,21,26,28,30}$), 8.28 (d, $J = 9$ Hz, 1H, H_{24}), 8.20 (d, $J = 9$ Hz, 1H, H_{23}), 8.14 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H_{27}), 8.09 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{15}), 7.82 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{11}), 7.33 (s, 4H, H_3), 7.15 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H_{16}), 2.67 (s, 6H, H_1), 1.90 (s, 12H, H_5), -2.52 (s br, 2H, H_{NHpyr}).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 167.01 (C_{18}), 155.85 (C_{17}), 151.51 (C_{12}), 140.20 (C_9), 139.88 (C_4), 138.93 (C_6), 138.20 (C_2), 136.07 (C_{15}), 135.93 (C_{10}), 135.62 (C_{22}), 134.90 (C_{14}), 132.62 (C_{32}), 131.50 (C_{25}), 130.87 (C_{29}), 130.69 (C_{30}), 130.59 (C_{24}), 129.66 (C_{20}), 128.24 (C_3), 127.69 (C_{23}), 127.16 (C_{28}), 127.07 (C_{27}), 126.98 (C_{21}), 128.50 (C_{33}), 125.33 (C_{31}), 124.79 (C_{26}), 124.64 (C_{34}), 122.56 (C_{19}), 120.74 (C_{11}), 119.72 (C_{13}), 118.83 (C_7), 118.57 (C_8), 114.14 (C_{16}), 22.11 (C_5), 21.93 (C_1).

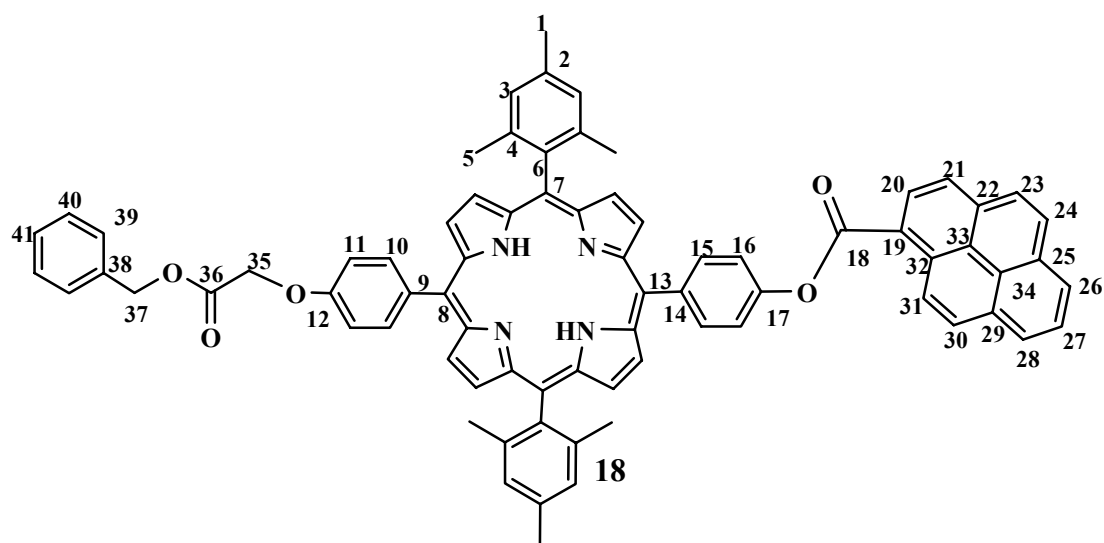
MS (EI): $m/z = 959.39$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100 %) for $\text{C}_{67}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_3$.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 284 (32.37), 357 (33.85), 419 (356.08), 515 (15.08), 550 (6.54), 591 (4.67), 647 (3.66).

Πορφυρίνη 17:

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 9.59 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H, H_{26}), 9.12 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H_{15}), 8.77 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H_{pyr}), 8.27 (m, 18H, $\text{H}_{10,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,27}$), 7.79 (d, $J = 8$ Hz, 4H, H_{11}), 7.33 (s, 4H, H_3), 2.67 (s, 6H, H_1), 1.90 (s, 12H, H_5), -2.54 (s, 2H, H_{NHpyr}).

5.6 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(ακετυλο-βένζυλο)-20(πυρενο) πορφυρίνης (18)

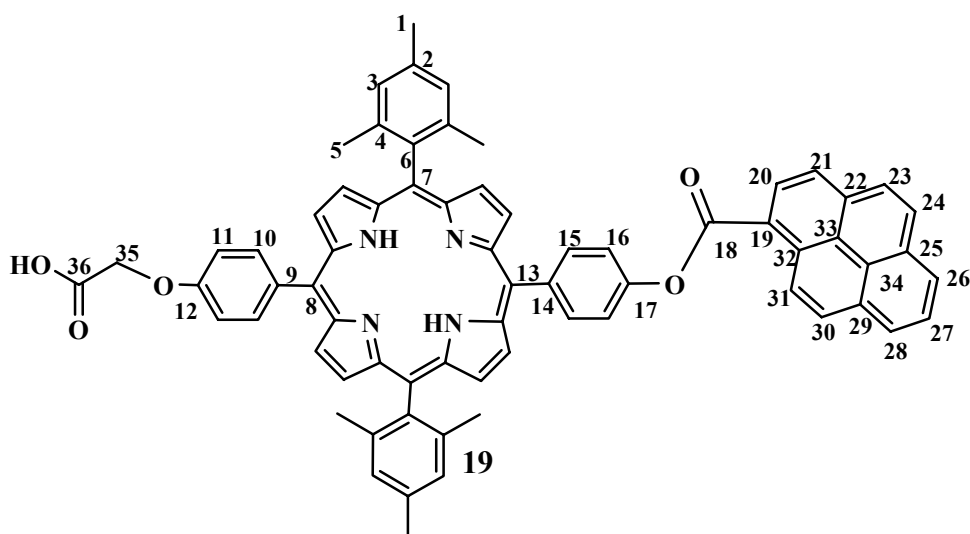


Σε ξηρή δίλαιμη σφαιρική διαλύουμε 36 mgr από την πορφυρίνη **16** (0,037 mmole) σε 3 ml dry DMF και προσθέτω 7,6 mgr K_2CO_3 (0,055 mmole) και αφήνετε υπό ανάδευση για μισή ώρα. Μετά το πέρας της ώρας προσθέτουμε 9 μl βενζυλο-ακετυλοβρωμιδίου (0,055 mmole) και θερμαίνουμε στους 80 °C για είκοσι ώρες. Στη συνέχεια προστίθενται 50 ml CH_2Cl_2 ακολουθούν εκπλήσσεις με νερό για την απομάκρυνση του DMF (4 x 100 ml). Η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο Na_2SO_4 και αποστάζετε ο διαλύτης υπό ελαττωμένη πίεση. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει καθαρίζεται σε χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO_2 , ο διαλύτης έκλουσης είναι μείγμα CH_2Cl_2 - εξάνιο (8:2). Αρχικά εκλούεται η πορφυρίνη **18** και ακολούθως με διαλύτη CH_2Cl_2 εκλούεται η πορφυρίνη **16** που δεν έχει αντιδράσει. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 70 %

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 9.54 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, H_{31}), 9.06 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{20}), 8.89 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.78 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.71 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.66 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.35- 8.04 (m, 11H, $H_{10,21,23,24,26,27,28,30}$), 7.74 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_{11}), 7.37 (m, 5H, $H_{39,40}$), 7.27 (s, 6H, H_3), 7.21 (m, 2H, H_{16}), 5.35 (s, 2H, H_{37}), 4.94 (s, 2H, H_{35}), 2.65 (s, 6H, H_1), 1.88 (s, 12H, H_5), -2.52 (s, 2H, H_{NHpyr}).

MS (EI): $m/z = 1107.44$ [$M+H$]⁺ (100 %) for $C_{76}H_{59}N_4O_5$.

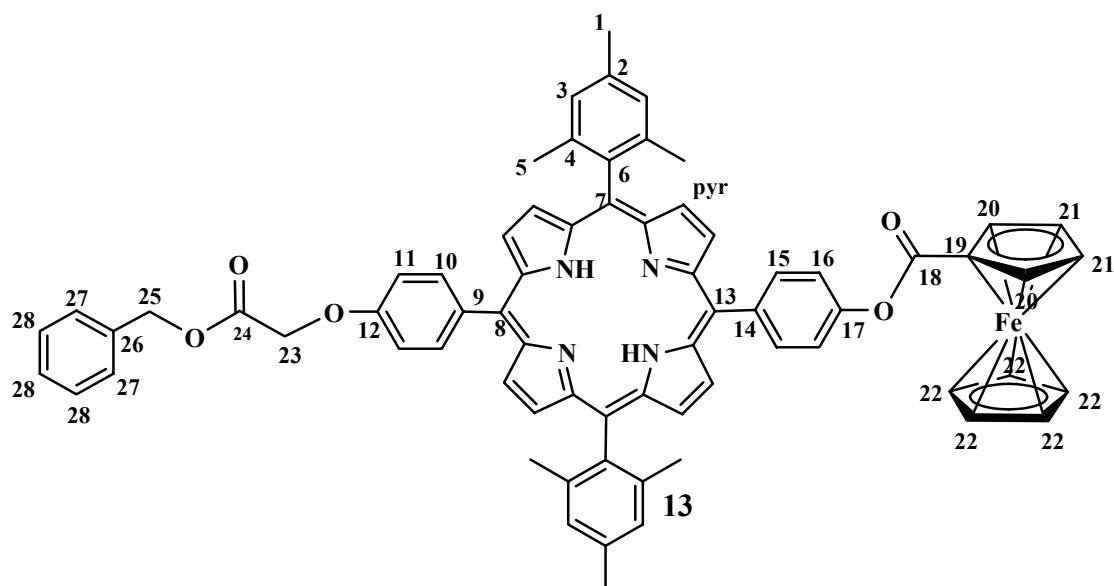
5.7 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(καρβοξύ)-20(πυρενο) πορφυρίνης (19)



Σε σφαιρική των 50 ml διαλύονται 25 mgr από την πορφυρίνη **18** (0,021 mmole) σε 5ml THF και 8 mgr από καταλύτη παλλαδίου 10 % /C wet. Στη συνέχεια γίνεται απαέρωση και αφήνω το διάλυμα να αναδεύεται υπό ατμόσφαιρα H₂ για 20h. Μετά το πέρας της ώρας το διάλυμα φιλτράρεται με τη χρήση celite για να απομακρυνθεί ο καταλύτης. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται στο φιλτράρισμα είναι αρχικά THF και έπειτα MeOH. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάζεται. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει καθαρίζεται σε χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO₂, ο διαλύτης έκλουσης είναι CH₂Cl₂. Το προϊόν εκλούεται με διαλύτη CH₂Cl₂ – MeOH (7:3). Η απόδοση της αντίδρασης είναι 95 %.

MS (EI): m/z = 1017.39 [M+H]⁺ (100 %) for C₆₉H₅₃N₄O₅.

5.8 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(ακετυλο-βενζυλο)-20(φερόκενο)πορφυρίνης (13)

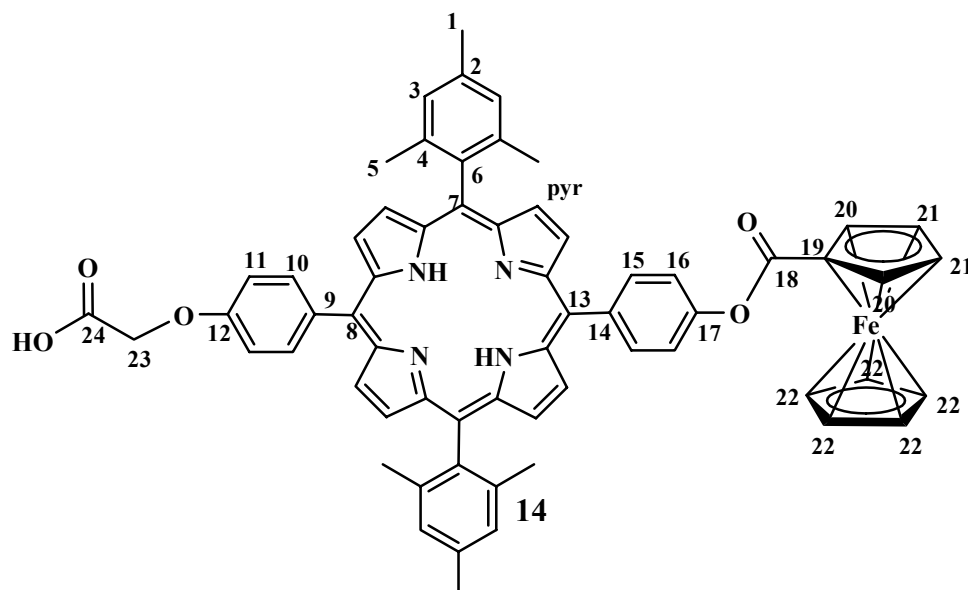


Σε ξηρή δίλιμη σφαιρική διαλύουμε 36 mgr από την πορφυρίνη **11** (0,037 mmole) σε 3 ml dry DMF και προσθέτω 7,6 mgr K_2CO_3 (0,055 mmole) και αφήνετε υπό ανάδευση για μισή ώρα. Μετά το πέρας της ώρας προσθέτουμε 9 μl βενζυλο-ακετυλοβρωμιδίου (0,055 mmole) και θερμαίνουμε στους 80 °C για είκοσι ώρες. Στη συνέχεια προστίθενται 50 ml CH_2Cl_2 ακολουθούν εκπλύσεις με νερό για την απομάκρυνση του DMF (4 x 100ml). Η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο Na_2SO_4 και αποστάζετε ο διαλύτης υπό ελαττωμένη πίεση. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει καθαρίζεται σε χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO_2 , ο διαλύτης έκλουσης είναι μείγμα CH_2Cl_2 -EtOH. Αρχικά εκλούεται η πορφυρίνη **13** και στη συνέχεια με διαλύτη CH_2Cl_2 -EtOH (7:3) εκλούεται η πορφυρίνη **11** που δεν έχει αντιδράσει. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 75 %.

1H NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ 8.85 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.79 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.72 (t, $J=4.5$ Hz, 4H, H_{pyr}), 8.26 (d, $J=8.1$ Hz, 2H, H_{10}), 8.12 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, H_{15}), 7.58 (d, $J=8.1$ Hz, 2H, H_{11}), 7.44 (m, 5H, $H_{27,28}$), 7.29 (s, 6H, $H_{3,16}$), 5.39 (s, 2H, H_{25}), 5.14 (s, 2H, H_{21}), 4.98 (s, 2H, H_{23}), 4.62 (s, 2H, H_{20}), 4.45 (s, 5H, H_{22}), 2.67 (s, 6H, H_1), 1.89 (s, 12H, H_5), -2.57 (s, 2H, H_{NHpyr}).

MS (EI): $m/z = 1082.31 [M+H]^+$ (100 %) for $C_{70}H_{50}FeN_4O_5$.

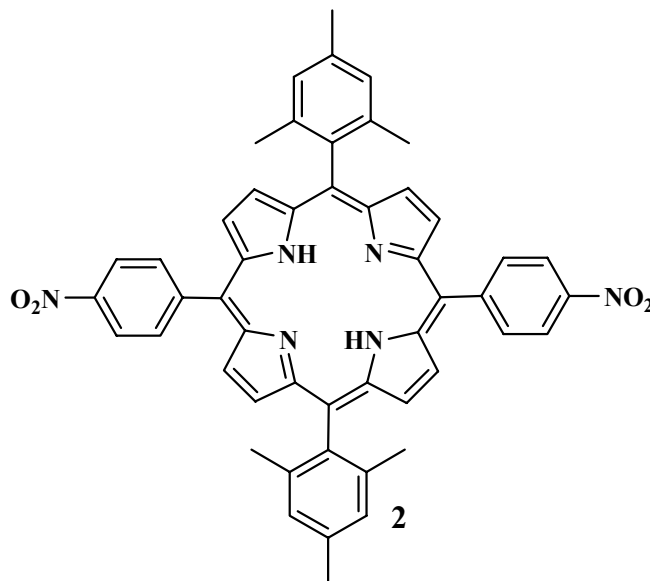
5.9 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10(καρβόξυ)-20(φερόκενο)πορφυρίνης (14)



Σε σφαιρική των 50 ml διαλύονται 15 mgr από την πορφυρίνη **13** (0,014 mmole) σε 5 ml THF και 5 mgr από καταλύτη παλλαδίου 10 % / C wet. Στη συνέχεια κάνω απαέρωση και αφήνω το διάλυμα να αναδεύεται υπό ατμόσφαιρα H_2 για 20h. Μετά το πέρας της ώρας το διάλυμα φιλτράρεται με τη χρήση celite για να απομακρυνθεί ο καταλύτης. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται στο φιλτράρισμα είναι αρχικά THF και έπειτα MeOH. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάζεται. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει καθαρίζεται σε χρωματογραφία στήλης, που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO_2 , ο διαλύτης έκλουσης είναι CH_2Cl_2 . Το προϊόν εκλούεται με διαλύτη $CH_2Cl_2 - MeOH$ (6:4). Η απόδοση της αντίδρασης είναι 95 %.

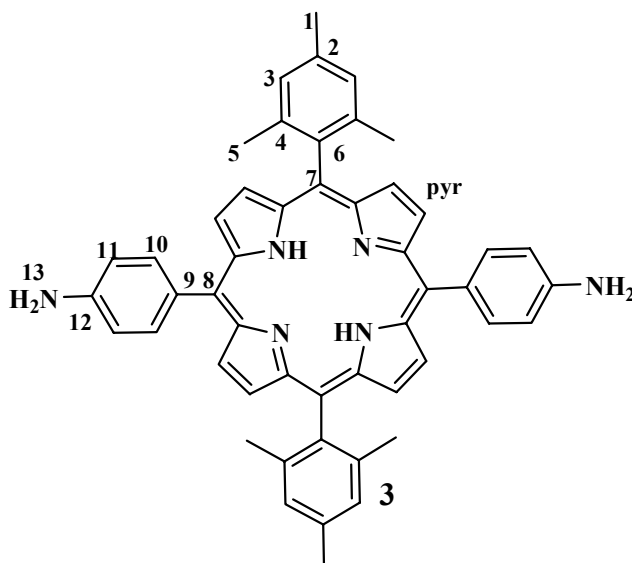
MS (EI): $m/z = 992.26$ $[M+H]^+$ (100 %) for $C_{63}H_{44}FeN_4O_5$.

5.10 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10,20(νιτροφαίνυλο)πορφυρίνης (2)



Σε ξηρή δίλιμη σφαιρική φιάλη των 500 ml και υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα N_2), τοποθετούνται 702 mgr 5-μεσιτυλοδιυρρομεθανίου (2.6 mmole) και 392 mgr 4-νίτρο-βενζαλδεΰδης (2.6 mmole). Επίσης, προστίθενται 276 ml CH_2Cl_2 , ώστε οι συγκεντρώσεις των δύο παραπάνω αντιδραστηρίων να μην ξεπερνούν τα 10 mmole/l. Τέλος, προστίθενται μετά από 5 λεπτά 0,38 ml TFA (4,9 mmole) και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 45 λεπτά, σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 0,9 gr 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνη (DDQ) (3,96 mmole) και ακολουθεί επιπλέον ανάδευση για 1,5 ώρα. Κατά την προσθήκη της DDQ παρατηρείται χρωματική αλλαγή του μίγματος από κόκκινο-μαύρο σε πράσινο. Ακολούθως, πραγματοποιείται συμπύκνωση του μείγματος και στη συνέχεια φιλτράρεται μέσω χρωματογραφικής στήλης, χρησιμοποιώντας ως υλικό πλήρωσης, οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) και ως διαλύτη έκλουσης, CH_2Cl_2 . Συλλέγεται το προϊόν, ενώ τα παραπροϊόντα παραμένουν στην στήλη. Έπειτα το προϊόν αποστάζεται μέχρι ξηρού. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 7%. Δεν ήταν δυνατή η λήψη φάσματος NMR διότι το προϊόν δεν ήταν απόλυτα διαλυτό.

5.11 Σύνθεση της 5,15-διμεσίτυλο-10,20(αμινοφαίνυλο) πορφυρίνης (3)



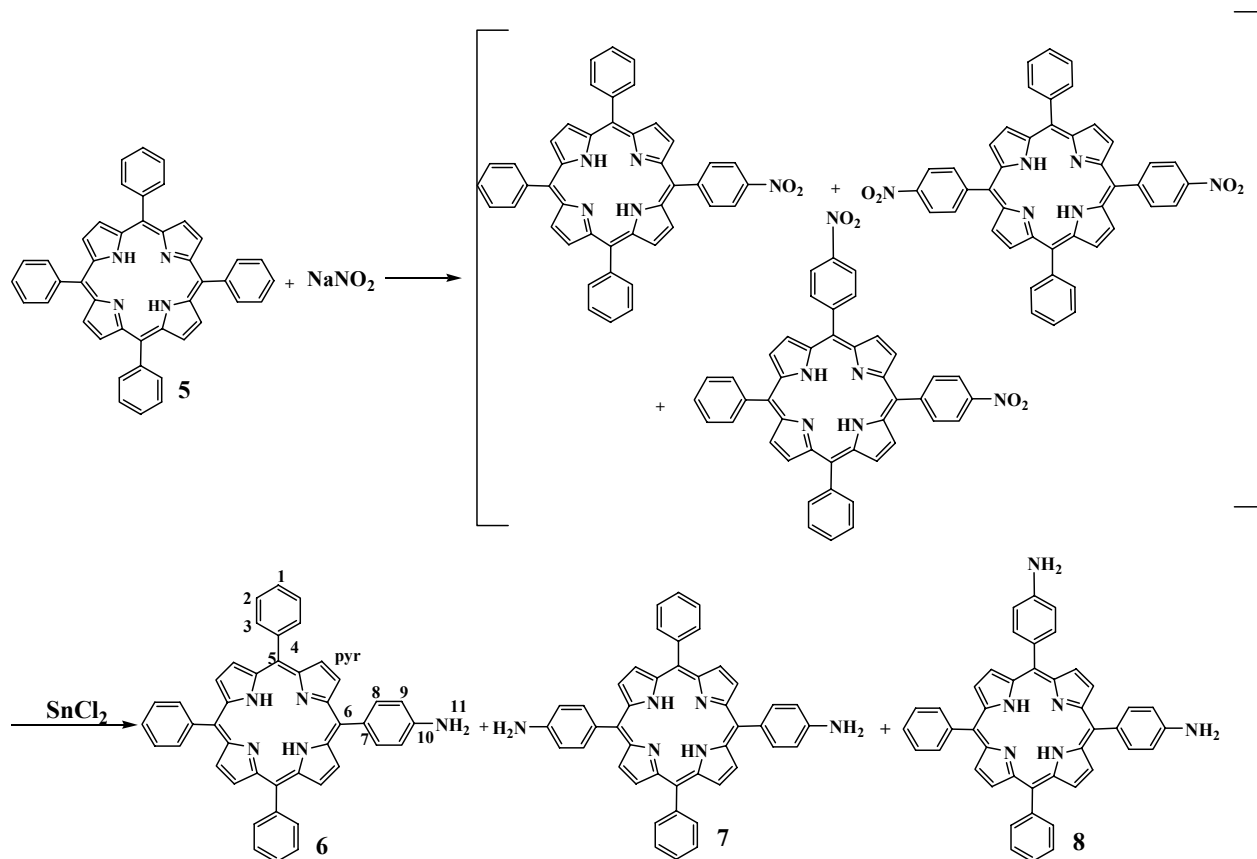
Σε μια δίλαιμη σφαιρική των 100 ml τοποθετούμε 67 mgr από την πορφυρίνη **2** (0,08 mmole) και 20 ml CH_2Cl_2 και στη συνέχεια προσθέτουμε 0,4 gr SnCl_2 (2,11 mmole) και τέλος 10 ml HCl . Αφήνουμε το διάλυμα υπό ανάδευση σε θερμοκρασία $40\text{ }^\circ\text{C}$ για 20h. Με την προσθήκη του HCl το διάλυμα αποκτά πράσινο χρώμα. Μετά το πέρας της αντίδρασης το διάλυμα ψύχεται στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ και εξουδετερώνεται το HCl με προσθήκη διαλύματος NH_3 (10 ml). Ακολουθούν εκπλύσεις με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO_3 (3 x 25 ml) και με κορεσμένο διάλυμα NaCl (2 x 25 ml). Η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο Na_2SO_4 διηθείται και αποστάζεται ο διαλύτης υπό ελαττωμένη πίεση. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει καθαρίζεται επιπλέον με χρωματογραφία στήλης που φέρει ως υλικό πλήρωσης SiO_2 . Ο διαλύτης έκλουσης αρχικά είναι CH_2Cl_2 -εξάνιο (6:4). Το προϊόν εκλύεται με σκέτο CH_2Cl_2 . Η απόδοση της αντίδρασης είναι 85%

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.88 (d, $J = 5$ Hz, 4H, H_{pyr}), 8.68 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H_{pyr}), 8.00 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_{10}), 7.29 (s, 4H, H_3), 7.05 (d, $J = 8$ Hz, 4H, H_{11}), 4.00 (s, 4H, H_{13}), 2.64 (s, 6H, H_1), 1.85 (s, 12H, H_5), -2.55 (s, 2H, H_{NHpyr}).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 146.34 (C_{12}), 139.87 (C_4), 139.13 (C_6), 138.01 (C_2), 136.00 (C_{10}), 132.73 (C_9), 128.13 (C_3), 120.03 (C_8), 118.32 (C_7), 113.90 (C_{11}), 22.05 (C_5), 21.89 (C_1).

MS (EI): $m/z = 729.36$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (100 %) for $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_6$.

5.12 Σύνθεση 5,10,15- διμεσίτυλο- 20(αμινοφαινυλο)πορφυρίνης (6)



- (1) Σε μία σφαιρική των 25 ml διαλύουμε 100 mgr πορφυρίνης **5** (0,061 mmole) σε 10 ml TFA και προσθέτουμε 20 mgr NaNO₂ (0,29 mmole). Αναδεύουμε για 3 min και προσθέτουμε 100 ml H₂O. Ακολουθούν εκπλύσεις με CH₂Cl₂ (25 ml) μέχρι να αποχρωματιστεί η υδατική φάση. Στη συνέχεια στην οργανική φάση γίνονται εκπλύσεις με NaHCO₃ (2 x 25 ml) και με H₂O (2 x 25 ml). Η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο Na₂SO₄ διηθείται και αποστάζεται ο διαλύτης υπό ελαττωμένη πίεση.
- (2) Σε σφαιρική των 50 ml τοποθετείτε το προϊόν της προηγούμενης αντίδρασης το οποίο διαλύεται σε 10 ml HCl και στη συνέχεια προστίθενται στο διάλυμα αργά 220 mgr SnCl₂ (0,975 mmole). Το διάλυμα θερμαίνεται για 3,5 h στους 65 °C. Μετά το πέρας της ώρας προσθέτουμε 100 ml H₂O και 10 ml αμμωνίας. Στη συνέχεια προσθέτουμε 50 ml CH₂Cl₂ και κάνουμε εκπλύσεις στην υδατική φάση μέχρι να αποχρωματιστεί. Έπειτα πραγματοποιείται χρωματογραφία στήλης με

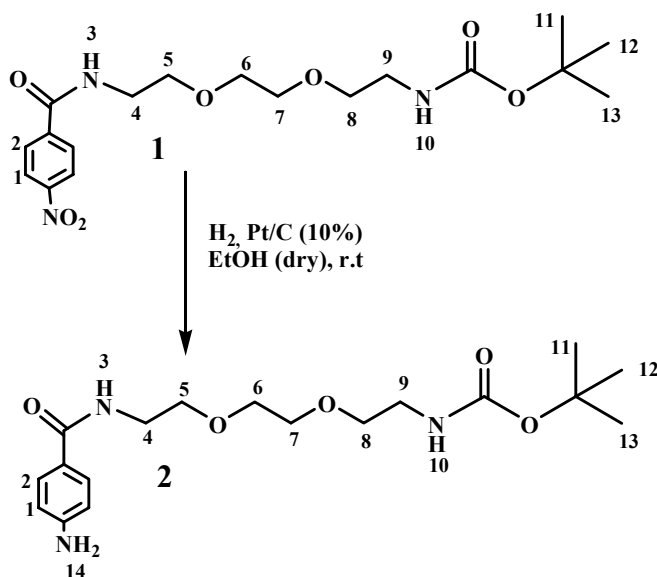
διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 , αρχικά εκλούεται η πορφυρίνη **6** ενώ δεν ήταν δυνατός ο διαχωρισμός των πορφυρινών **7** και **8**. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μια ακόμα χρωματογραφία στήλης με διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 .

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.97 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{pyr}), 8.87 (s, 6H, H_{pyr}), 8.25 (d, $J = 6$ Hz, 6H, H_3), 8.01 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_8), 7.77 (m, 9H, $\text{H}_{1,2}$), 7.03 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_9), 3.96 (s, 2H, H_{11}), -2.29 (s, 2H, H_{NHpyr}).

UV-vis (CDCl_3): λ nm (ϵ , $\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 417 (315.8), 514 (28.9), 551 (20.6), 589 (15.6), 45.5 (12.8).

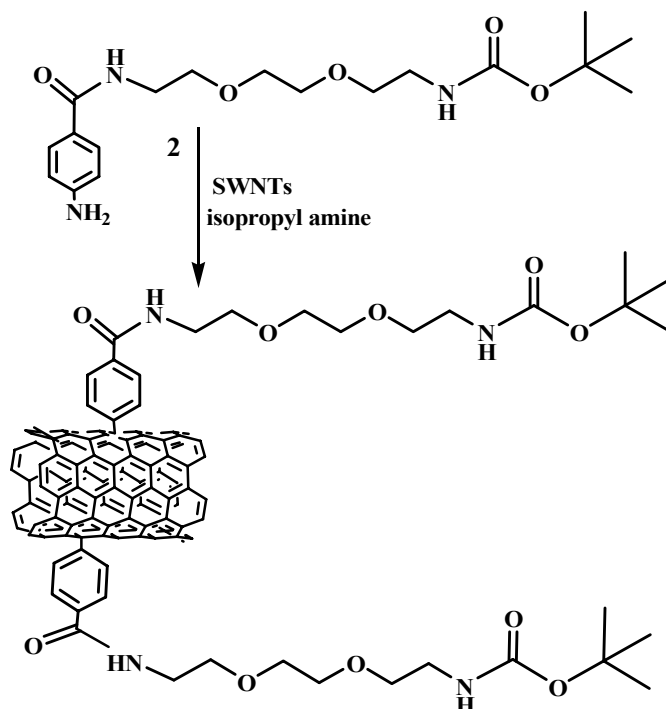
MS (EI): $m/z = 630.26$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (100 %) for $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_6$.

5.13 Αναγωγή οργανικής ένωσης **1**



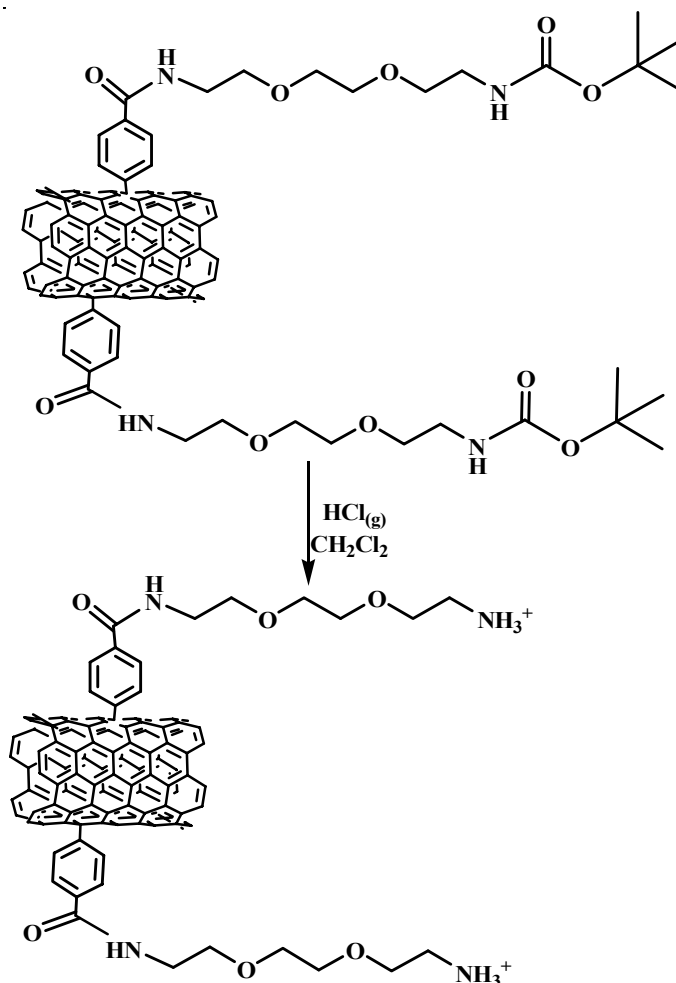
Σε σφαιρική των 250 ml διαλύουμε 200 mgr από την ένωση **1** (5 mmole) σε 100 ml EtOH (dry) και στη συνέχεια προστίθενται 100 mgr από καταλύτη πλατίνας 10% / C. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και σε ατμόσφαιρα H_2 για 24 ώρες. Μετά το πέρας της ώρας το διάλυμα φιλτράρεται με τη χρήση celite για να απομακρυνθεί ο καταλύτης. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται στο φιλτράρισμα είναι αρχικά EtOH και έπειτα MeOH. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάζεται. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 98 %.

5.14 Τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα



Σε δοκιμαστικό σωλήνα που φέρει μαγνητάκι τοποθετούνται 10 mgr SWNTs, 200 mgr από την ένωση 2 και τέλος 100 μl ισοπροπυλαμίνη υπό ατμόσφαιρα N₂. Ο σωλήνας κλείνεται αεροστεγώς. Τοποθετείτε στο μηχάνημα CEM για 25 min (127 °C, 52 psi). Μετά το πέρας της ώρας τα SWNTs φιλτράρονται και ξεπλένονται με σκοπό να απομακρυνθούν οι ουσίες που δεν αντέδρασαν.

5.15 Αποπροστασία αμινομάδας



Τα τροποποιημένα SWNTs διαλύονται σε CH_2Cl_2 και τοποθετούνται σε σφαιρική των 50 ml και αφήνεται 5 min υπό ανάδευση στους $0\text{ }^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια βάζουμε αέριο HCl , η σφαιρική κλείνεται και αφήνεται υπό ανάδευση για 20 h. Μετά το πέρας της ώρας τα SWNTs φιλτράρονται και ξεπλένονται με σκοπό να απομακρυνθούν τα διάφορα παραπροϊόντα της αντίδρασης.

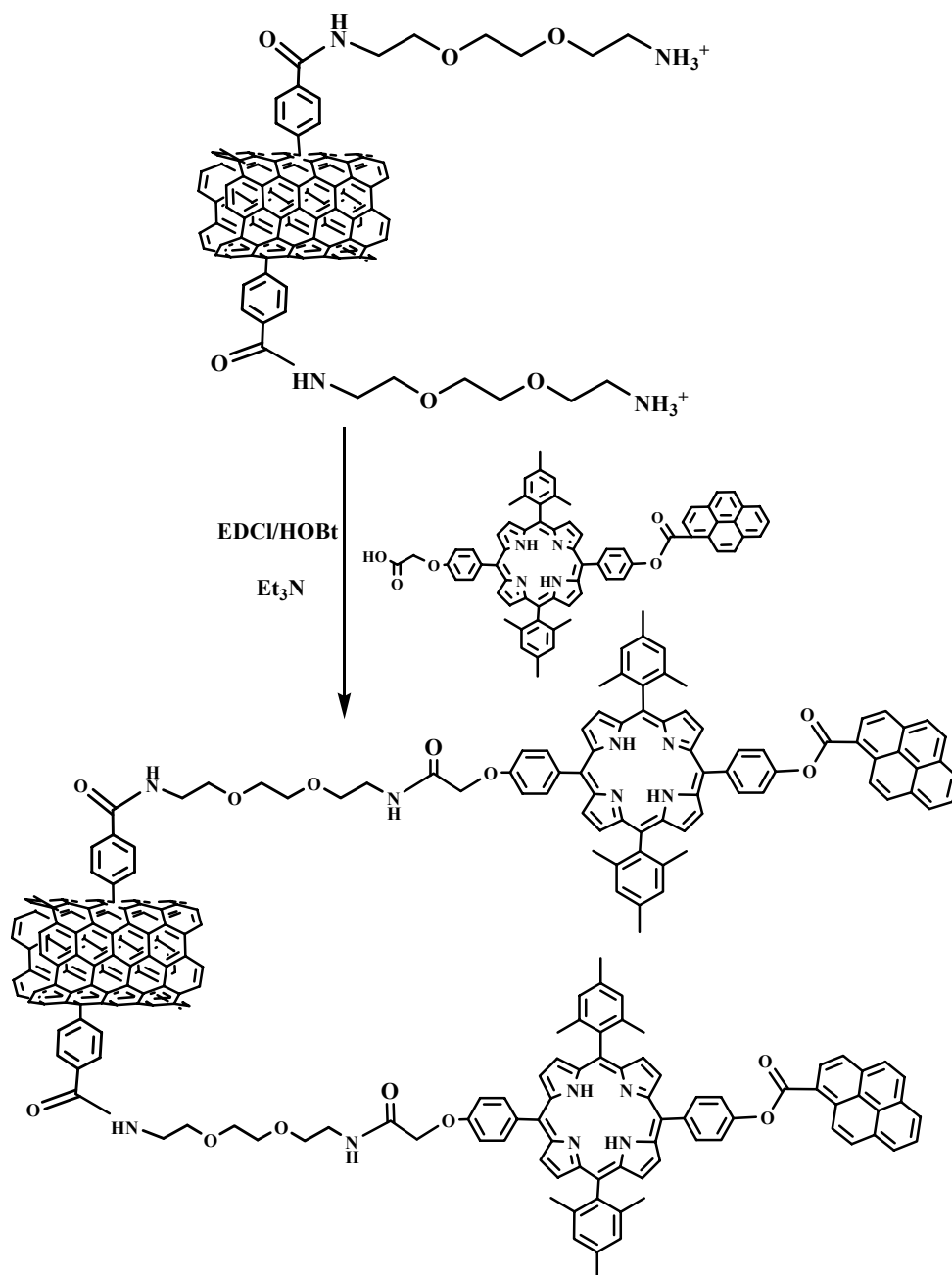
Στη συνέχεια πραγματοποιείται Kaiser test για να βρούμε το πλήθος των ελεύθερων αμινομάδων που υπάρχουν στους νανοσωλήνες άνθρακα. Στο Kaiser test χρησιμοποιούμε τα παρακάτω διαλύματα:

1. 10 g φαινόλης διαλύονται σε 20 ml αιθανόλης
2. 2 ml υδατικού διαλύματος KCN (1mM) διαλύονται σε 98 ml πυριδίνης
3. 1 g νινυδρίνης διαλύονται σε 20 ml αιθανόλης

Ζυγίζονται περίπου 1 mg από τους νανοσωλήνες που παρασκευάσαμε (σημειώνουμε το ακριβές βάρος) και τοποθετούνται σε δοκιμαστικό σωλήνα στον οποίο προσθέτονται με την παρακάτω σειρά 75 μl από το διάλυμα 1, 100 μl από το διάλυμα 2 και 75 μl από το διάλυμα 3. Ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται σε ελαιόλουτρο που έχει θερμοκρασία 100 °C για 7 min ακριβώς. Μετά το πέρας της ώρας προσθέτουμε 4,8 ml αιθανόλης. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται σε νανοσωλήνες που δε φέρουν ελεύθερες αμινομάδες (black). Το διάλυμα έχει μπλε χρώμα ενώ το αρχικό (black) κίτρινο αφού δεν υπάρχουν ελεύθερες αμινομάδες. Λαμβάνεται φάσμα UV/VIS και όλα τα δεδομένα τα βάζουμε στον παρακάτω τύπο με σκοπό να βρούμε πόσα μmol από ελεύθερες αμίνες υπάρχουν ανά γραμμάριο νανοσωλήνων.

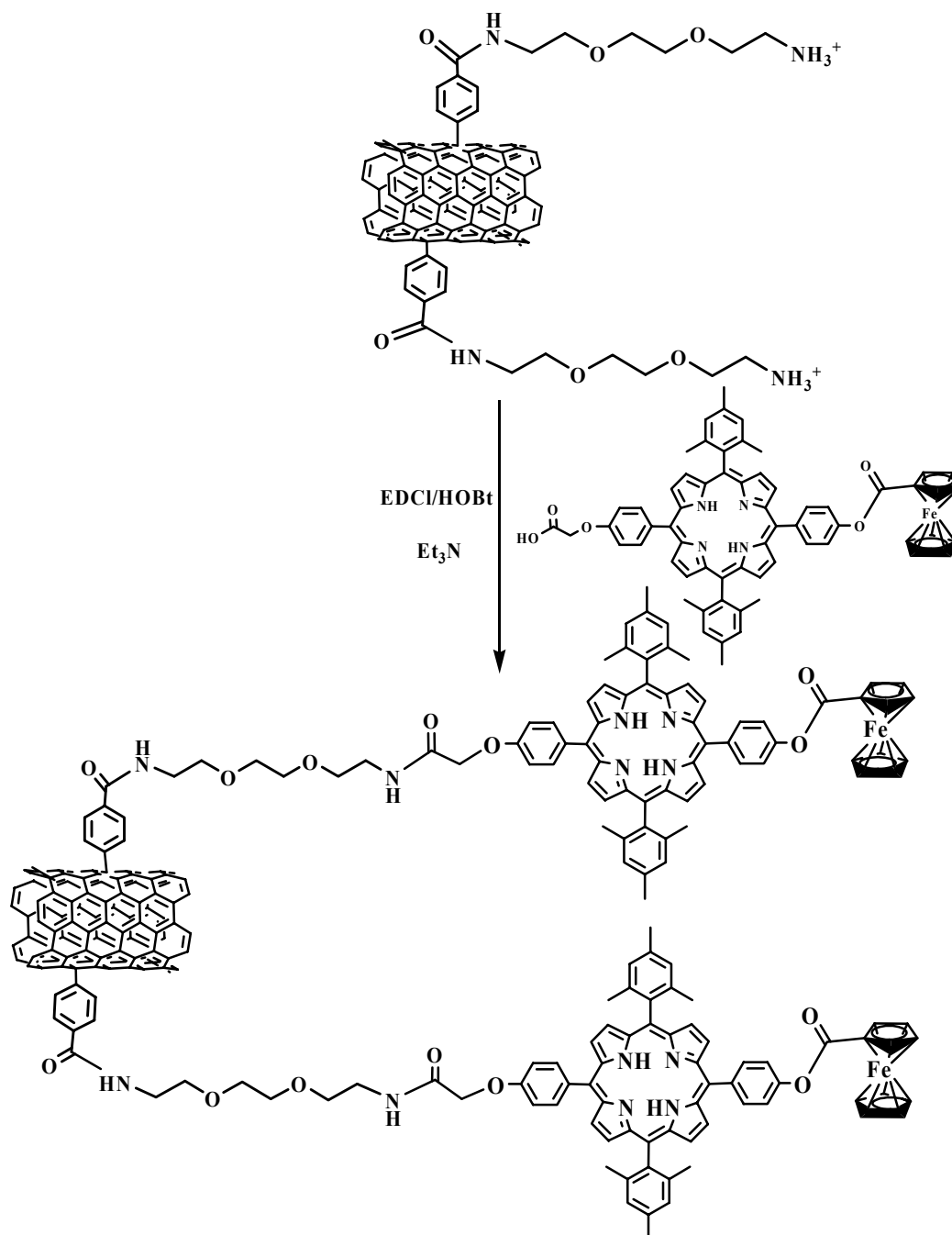
$$\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} = \frac{[Abs_{\text{sample}} - Abs_{\text{blank}}] * \text{dilution}(ml) * 10^6}{\text{Extinctioncoefficient} * \text{sampleweight}(mg)}$$

5.16 Συναρμογή πορφυρινικών παραγόντων με τους νανοσωλήνες άνθρακα

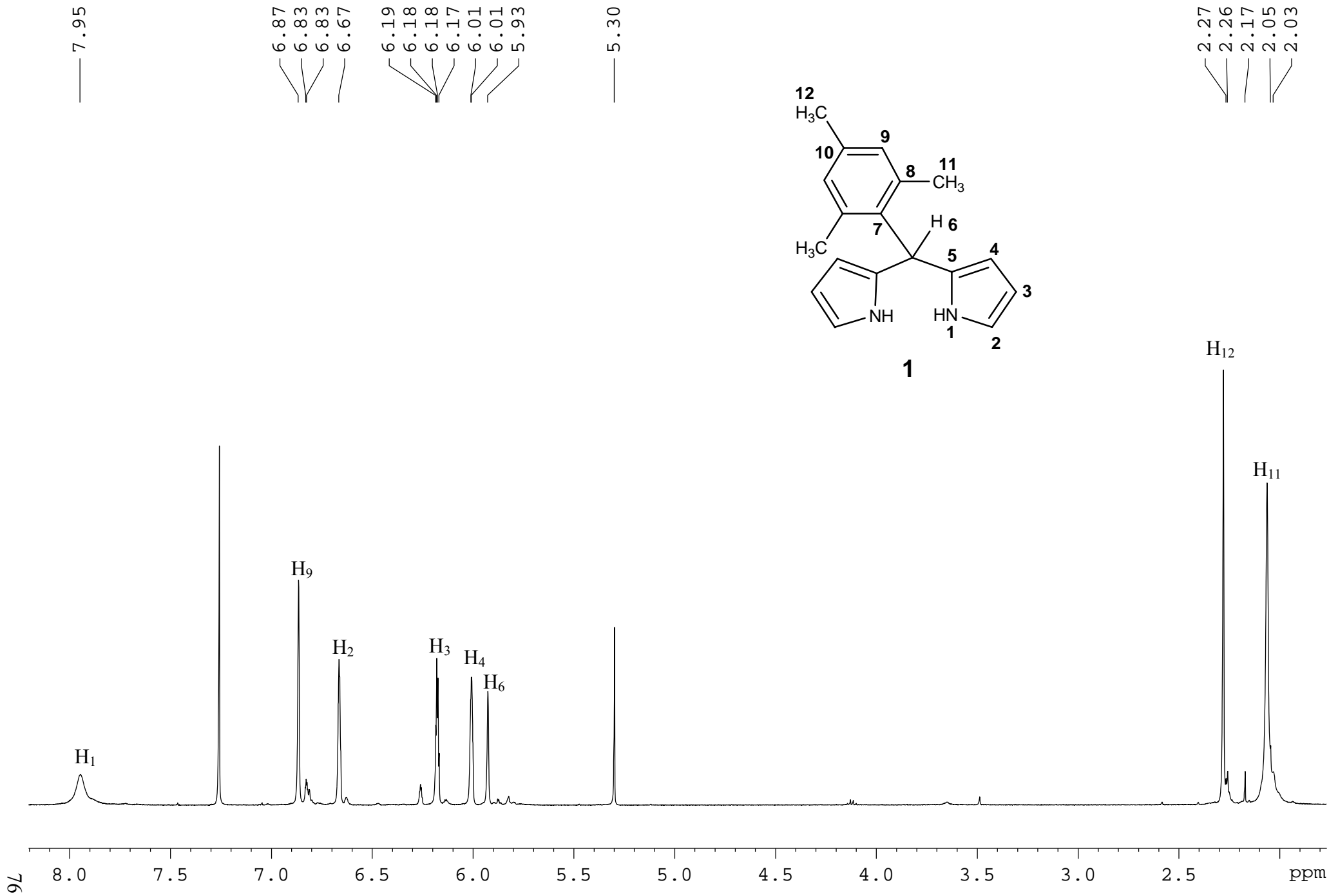


Οι νανοσωλήνες άνθρακα τοποθετούνται σε σφαιρική των 50 ml και προσθέτουμε 5 ml CH₃Cl και 1,4 ml Et₃N. Για να ομογενοποιηθεί το διάλυμα η σφαιρική τοποθετείται σε συσκευή υπερήχων για μισή ώρα. Σε μία άλλη σφαιρική των 50 ml διαλύονται 2 mgr πορφυρίνης (0,003 mmole) σε 10 ml CH₃Cl και προσθέτονται 2 mgr HOBt, 2 mgr EDCI και αναδεύονται για μισή ώρα. Η ποσότητα πορφυρίνης εξαρτάται από τα αποτελέσματα του Kaiser test, του οποίου το αποτέλεσμα για τα SWNTs που χρησιμοποιήσαμε ήταν 200μmol/gr. Μετά το πέρας της ώρας το διάλυμα με τους νανοσωλήνες άνθρακα προσθέτεται στο διάλυμα της

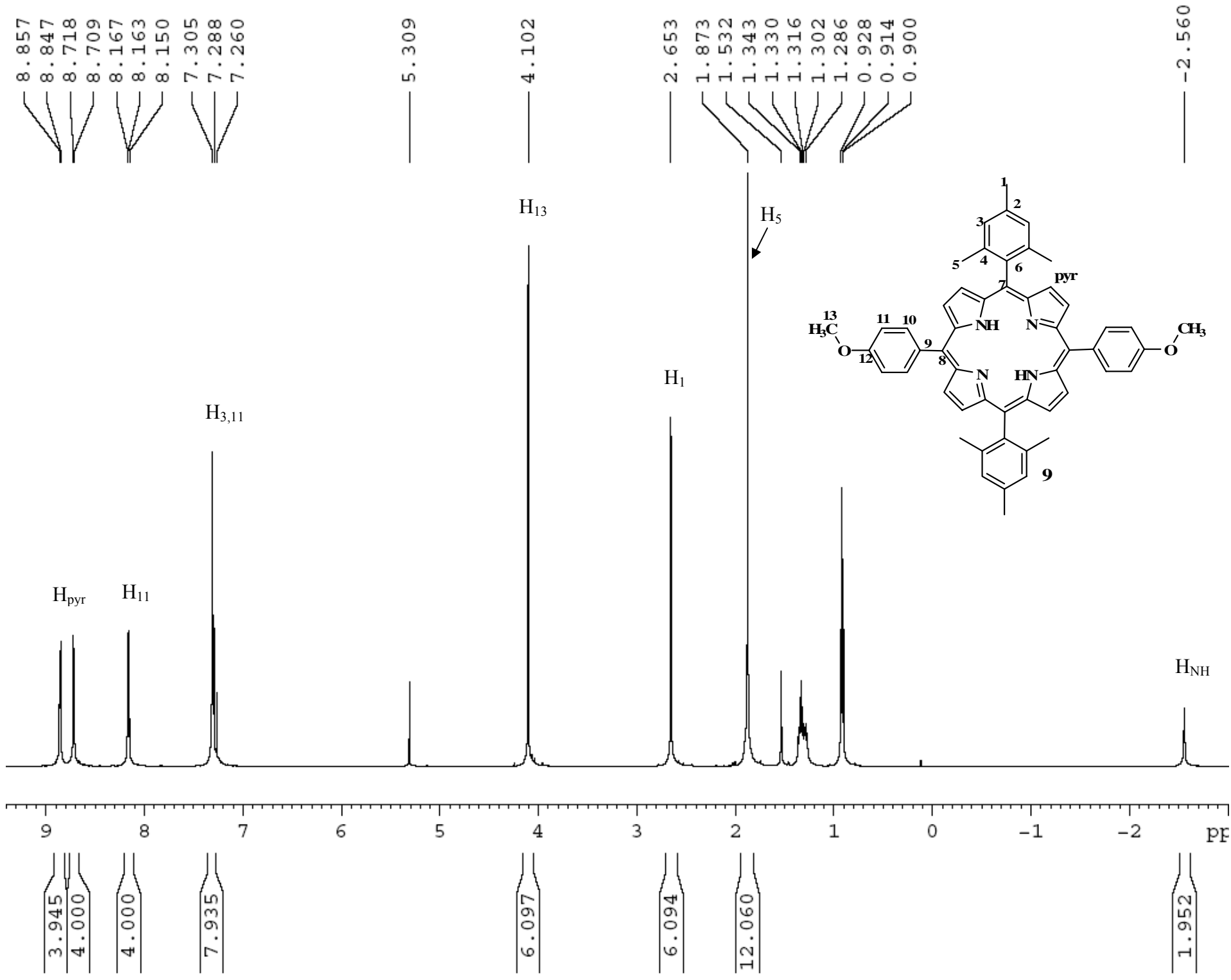
πορφυρίνης και αφήνεται υπό ανάδευση τουλάχιστον πέντε μέρες. Στη συνέχεια το μείγμα φιλτράρεται σε ειδικά φίλτρα και πλένεται για να απομακρυνθεί ότι δεν έχει συναρμοστεί πάνω στους νανοσωλήνες άνθρακα. Το προϊόν συλλέγεται από το φίλτρο με CH_2Cl_2 και φυγοκεντρείται για 5 min. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και για την πορφυρίνη **14** όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

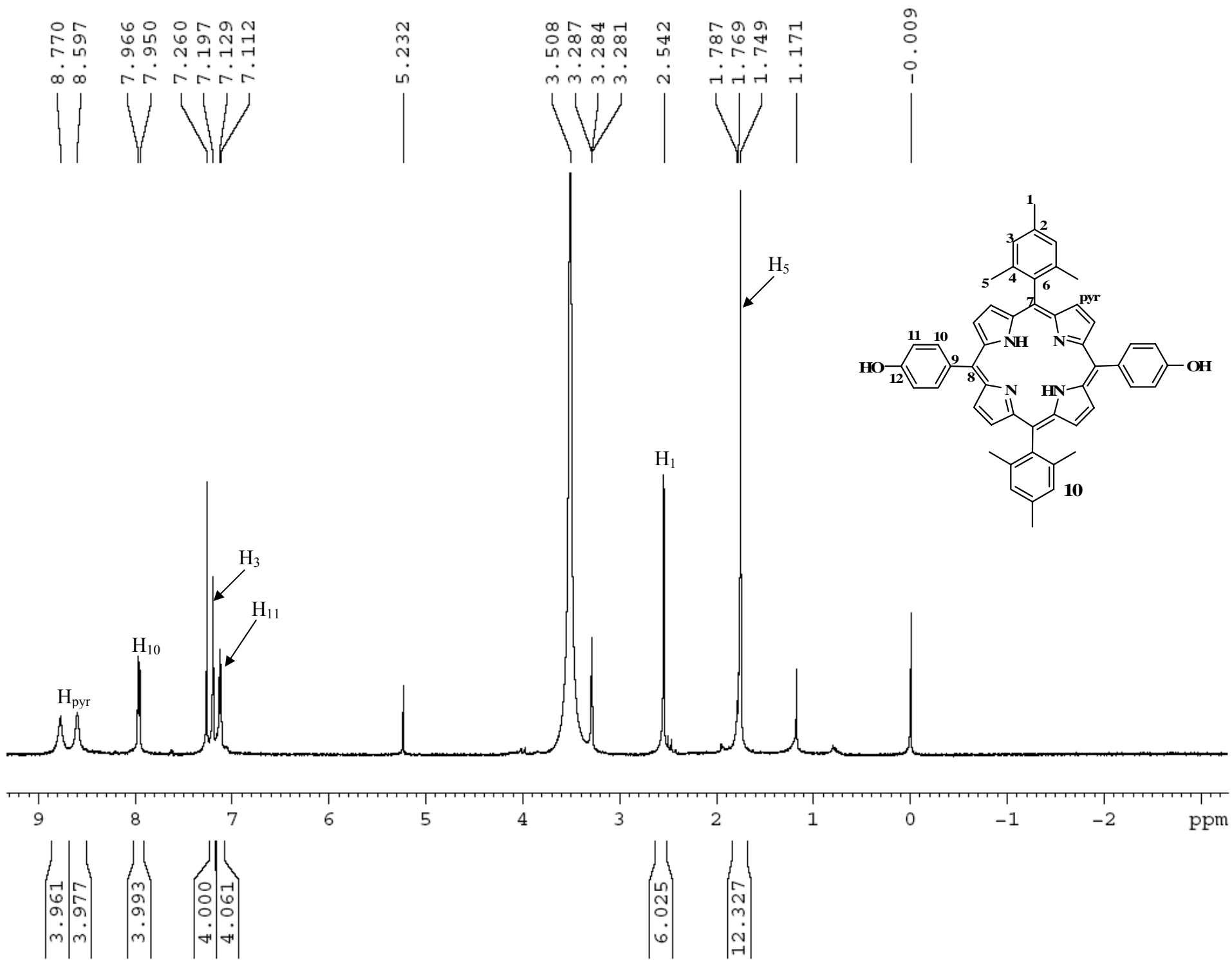


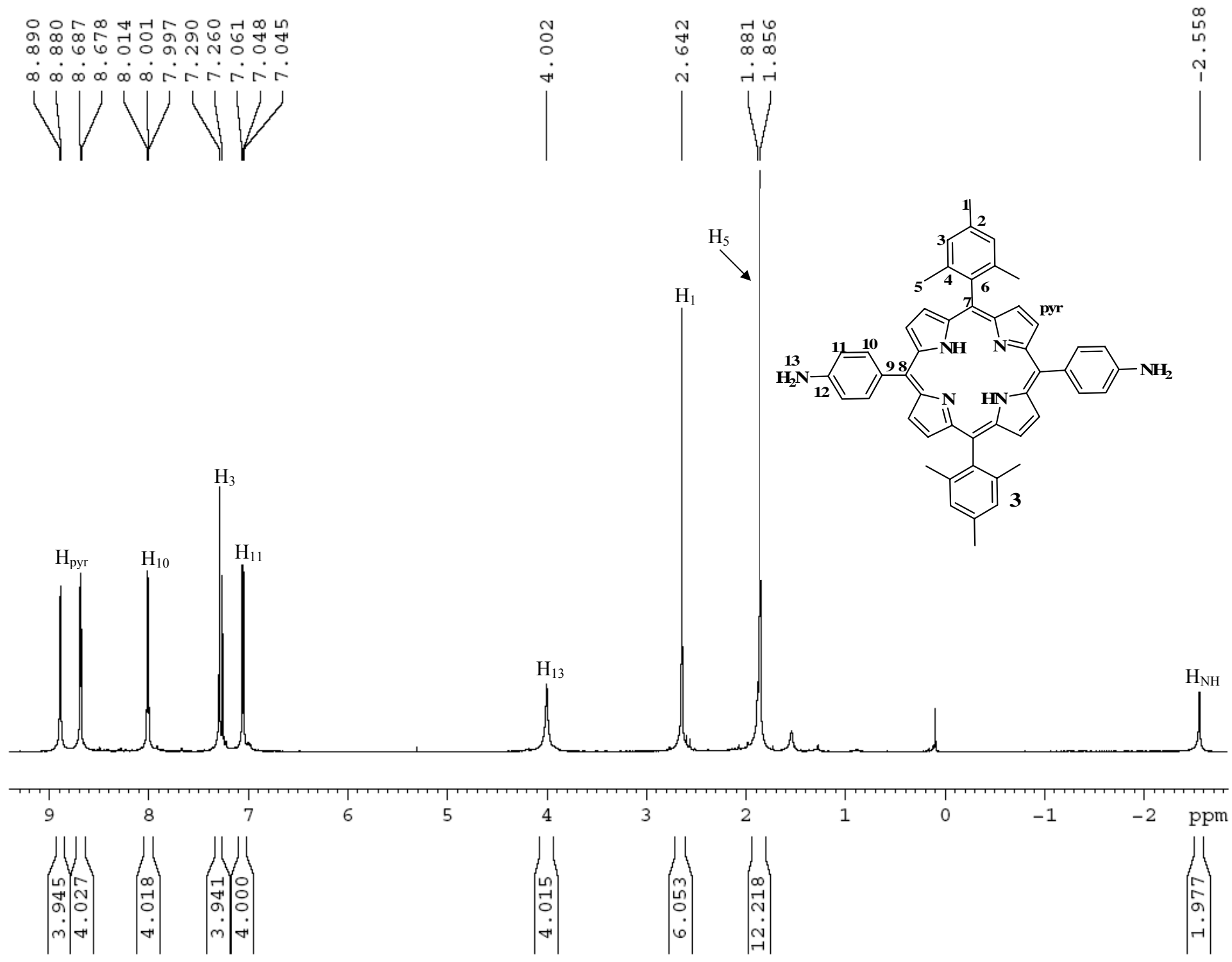
**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΦΑΣΜΑΤΑ NMR ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ**

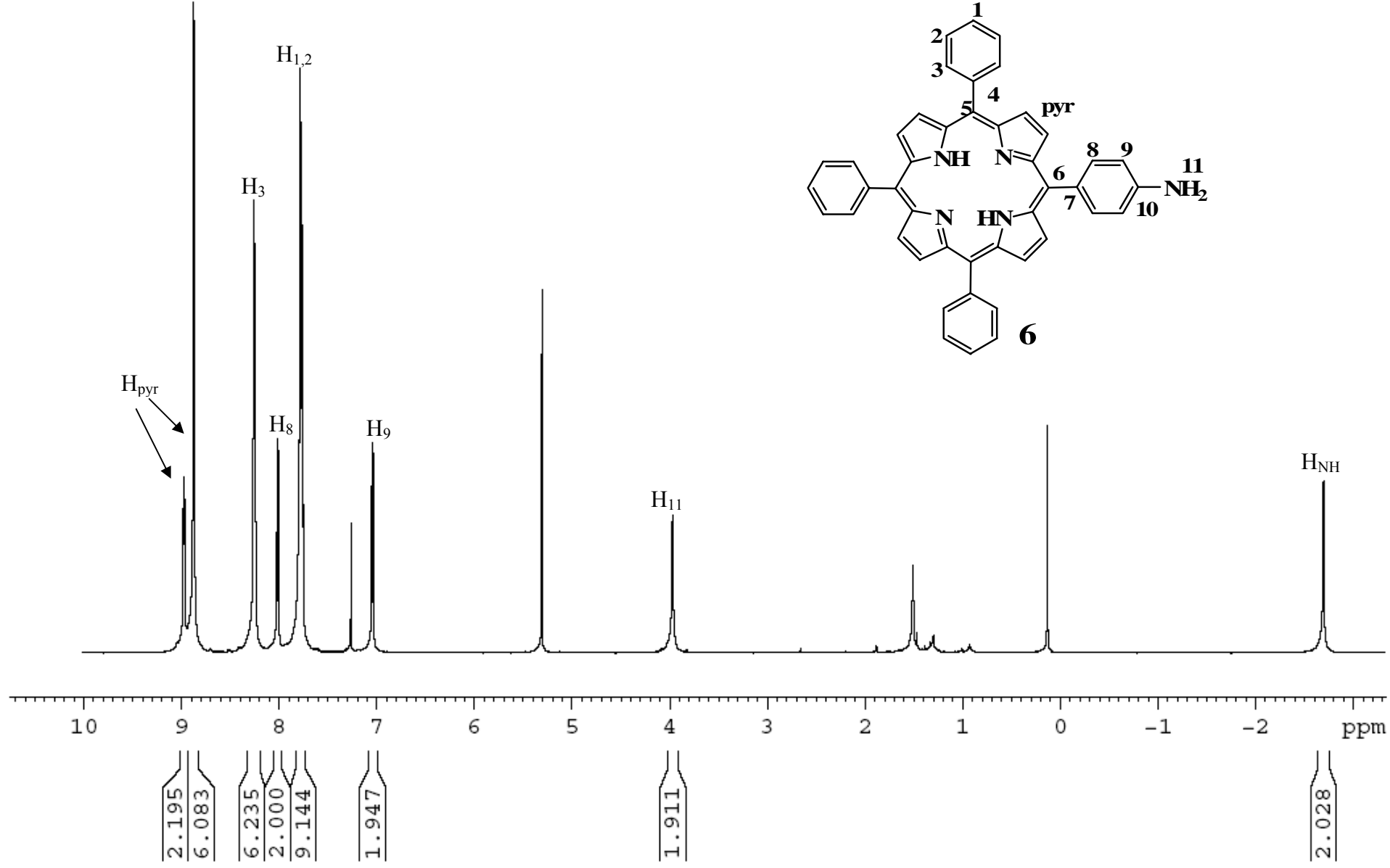


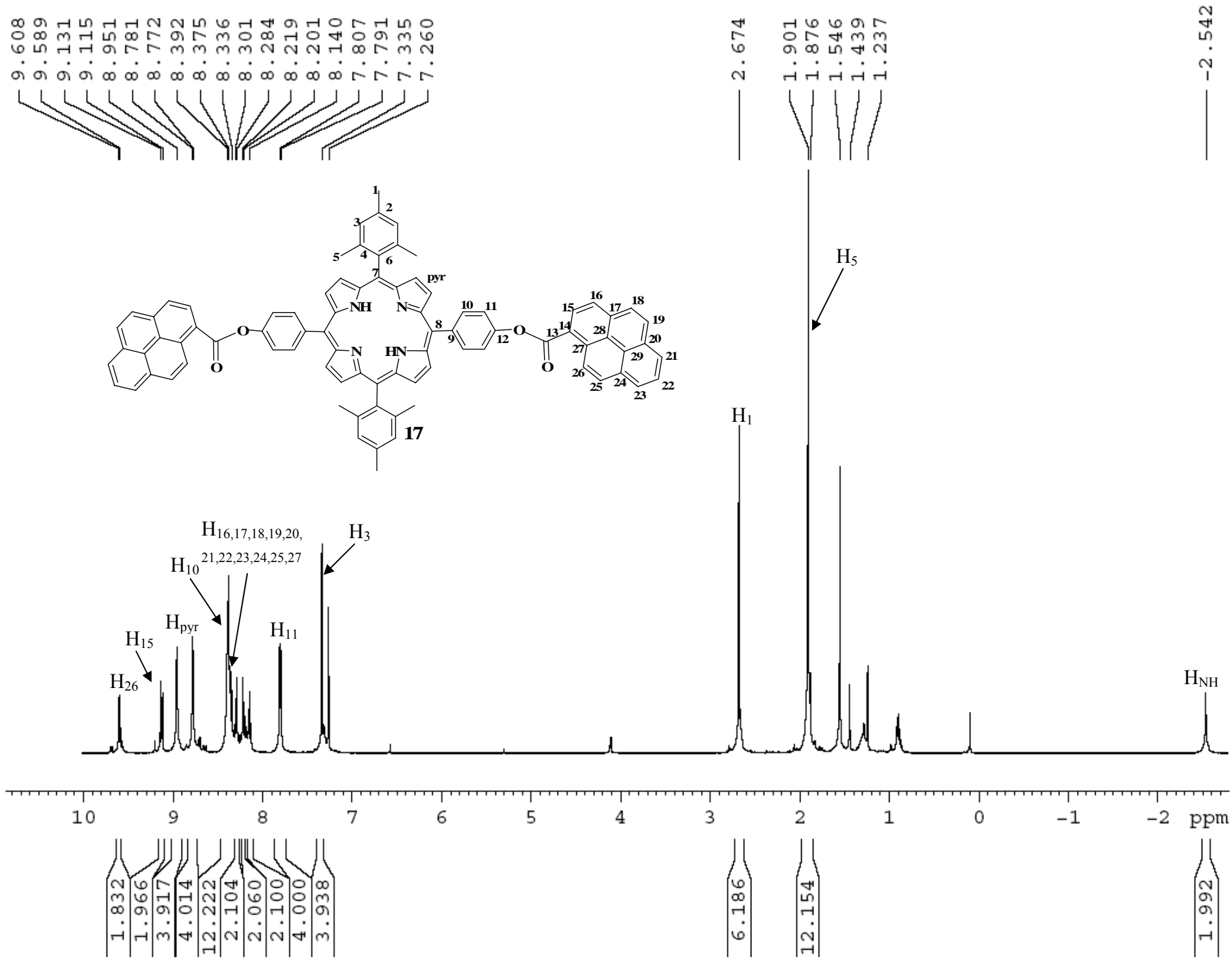
LL

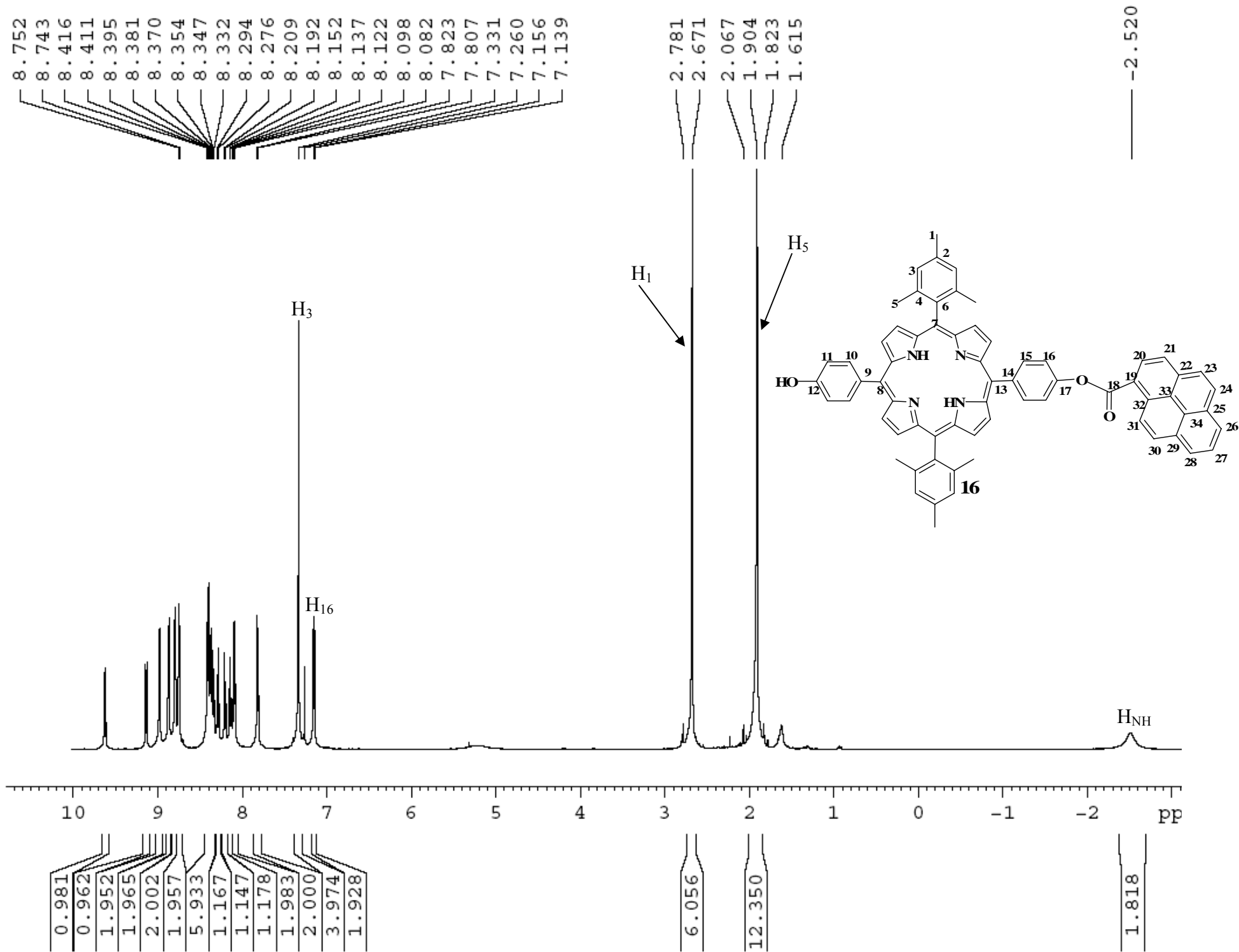








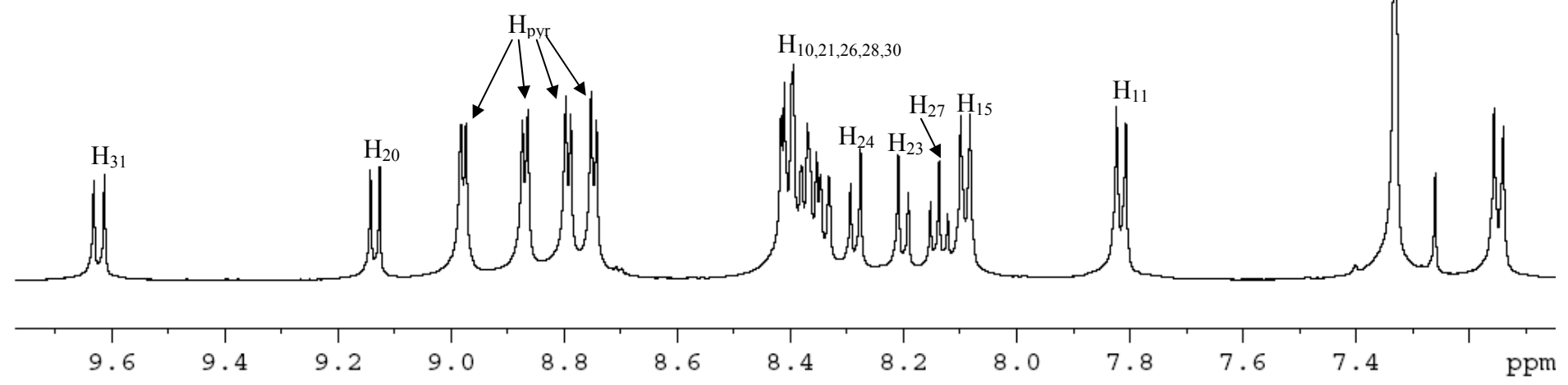
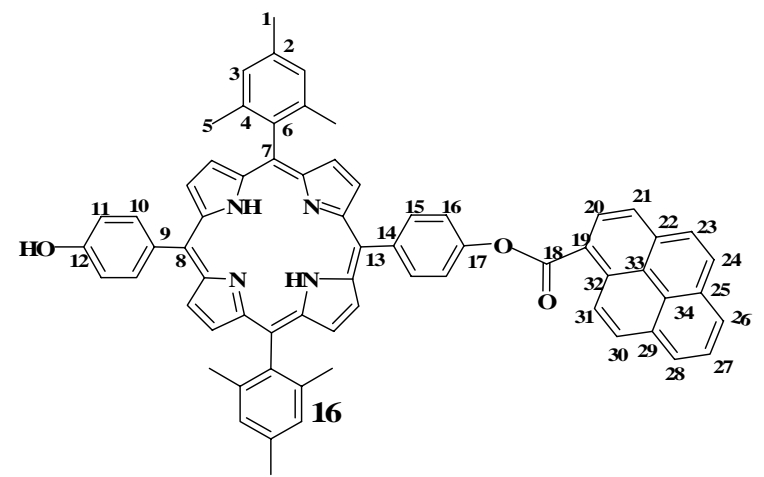




9.632
9.613

9.142
9.126
8.982
8.973
8.873
8.864
8.797
8.788
8.752
8.743
8.416
8.411
8.395
8.381
8.370
8.354
8.347
8.332
8.294
8.276
8.209
8.192
8.152
8.137
8.122
8.098
8.082
7.823
7.807

7.331
7.260
7.156
7.139



0.981

0.962

1.952

1.965

2.002

1.957

5.933

1.167

1.147

1.178

1.983

2.000

3.974

1.928

