



ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός πυριδυλο-φερροκενίου για
χρήση του σε αυτοοργανωμένο σύστημα με
πορφυρινικά σύμπλοκα και εφαρμογή σε dye-sensitized
solar cells**



Παπαδάκης Μιχάλης Α.Μ. 1710

Υπεύθυνος καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

Ηράκλειο

Φεβρουάριος 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή κύριο Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την διπλωματική μου εργασία στο Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και την άριστη συνεργασία μας καθόλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ στους Δρ. Γιώργο Χαραλαμπίδη και Στέλιο Χαρισιάδη για την εποπτεία, την καθοδήγηση, την εξαιρετική συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Ακόμα ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το εξαιρετικό περιβάλλον.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου που όλα αυτά τα χρόνια της φοίτησής μου στο Πανεπιστήμιο Κρήτης στήριξαν ηθικά και υλικά τις επιλογές μου και με βοηθούσαν διαρκώς να πετύχω τους στόχους μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη	σελ.3
Abstract	σελ.4
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή	σελ.5
Κεφάλαιο 2 ^ο : Σκοπόςπτυχιακής εργασίας	σελ.15
Κεφάλαιο 3 ^ο : Σύνθεση – Πειραματικό μέρος	σελ.16
Κεφάλαιο 4 ^ο : Αποτελέσματα και συζήτηση	σελ.20
References	σελ.29

Περίληψη

Στην σύγχρονη εποχή της πληροφορικής, της ψηφιακής τεχνολογίας και της παγκοσμιοποίησης οι ενεργειακές ανάγκες της κοινωνίας συνεχώς αυξάνονται. Οι κύριες πηγές ενέργειας του πλανήτη μας μειώνονται ραγδαία και καταστρέφουν το περιβάλλον με τους ρύπους που παράγει η καύση τους. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια η επιστήμη έχει απασχοληθεί με την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή και η αιολική, οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση δύο συμπλόκων ενώσεων για την χρήση τους σε dye-sensitized solar cells. Το πρώτο μόριο που συντετέθη ήταν ένα μόριο φεροκενίου συνδεδεμένο με μία πυριδίνη σε trans θέση μεταξύ τους, μέσω μιας γέφυρας αιθενίου. Το μόριο αυτό θα συναρμόζεται σε μία πορφυρίνη για τη δημιουργία ενός συστήματος αντένα. Το δεύτερο μόριο που συντετέθη ήταν η bis-(Ph₂N-Ph)-bis-(DoE)-porphyrin, οποία πρόκειται να επιστρωθεί πάνω σε περοβσκίτες.

Αφού τα μόρια συντετέθηκαν απομονώθηκαν μέσω χρωματογραφίας στήλης και χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία NMR καθώς επίσης και την φασματομετρία μάζας MALDI-TOF .

Abstract

In the modern era of information, digital technology and globalization, the energy needs of our society are constantly rising. The main power sources of our planet are decreasing rapidly and also destroy the environment with the pollutants they produce. For this reason, in recent years, science has been employed with the use of renewable energy sources like solar and wind energy, which are environmentally friendly.

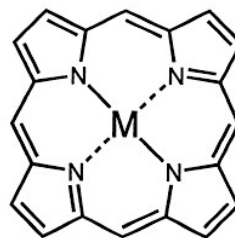
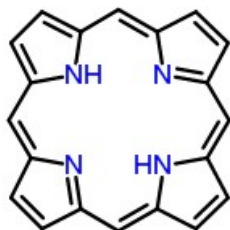
The purpose of this thesis was the synthesis of two complexes for their potential use in dye-sensitized-solar-cells. The first molecule was a ferrocene combined with a pyridine through an ethylene bridge in *trans* position. This molecule was synthesized for a porphyrin antenna system. The second molecule synthesized was the bis-(Ph₂N-Ph)-bis-(DoE)-porphyrin and this porphyrin will be layered on a perovskite solar cell.

After the molecules were synthesized, they were isolated by column chromatography and characterized by NMR spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Πορφυρίνες

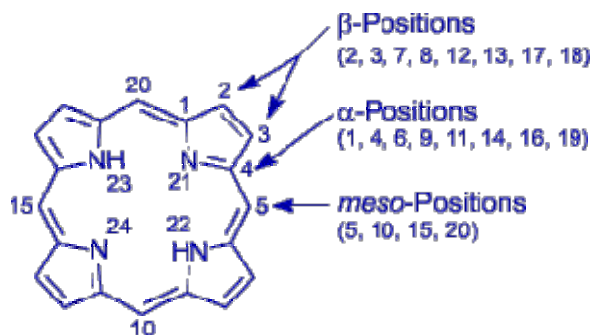
Ο πορφυρινικός δακτύλιος είναι ένα τετραπυρρολικό συζυγιακό κυκλικό σύστημα όπου το κάθε πυρρόλιο συνδέεται με το γειτονικό του με μία μεθινική γέφυρα. Η δομή του μη υποκαταστημένου μακροκυκλικού δακτυλίου ονομάζεται πορφίνη (Εικόνα 1.1). Στις ουδέτερες πορφυρίνες, δηλαδή χωρίς παρουσία μετάλλου, πρωτόνια βρίσκονται συνδεδεμένα στα δυο από τα τέσσερα άζωτα. Όμως, στην ελεύθερη περιοχή στο εσωτερικό του δακτυλίου μπορεί να συνδεθεί ένας τεράστιος αριθμός μεταλλικών ιόντων, συνεπώς όλα τα άζωτα είναι συνδεδεμένα με το μέταλλο. Στην εικόνα 1.1 και 1.2 παρουσιάζονται ένας μη μεταλλωμένος και ένας μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος αντίστοιχα.



Εικόνα 1.1: Μη μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος

Εικόνα 1.2: Μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος

Οι πορφυρίνες τυπικά θεωρούνται σαν παράγωγα της πορφίνης με υποκατάσταση μερικών ή όλων των περιφερειακών θέσεων με διάφορες πλευρικές ομάδες. Παράγωγα πορφυρίνης θεωρούνται τα μόρια με αντικατάσταση των exo-υδρογόνων στις θέσεις 2,3,7,8,12,13,17,18, ή των μεθινικών υδρογόνων στις θέσεις 5,10,15,20. Οι πρώτες είναι γνωστές ως β-υποκατεστημένες και οι δεύτερες ως meso-υποκατεστημένες πορφυρίνες (Εικόνα 1.3).

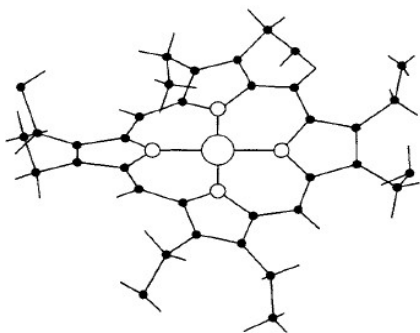


Εικόνα 1.3: α-θέσεις, meso-θέσεις και β-θέσεις των υδρογόνων στον πορφυρινικό δακτύλιο

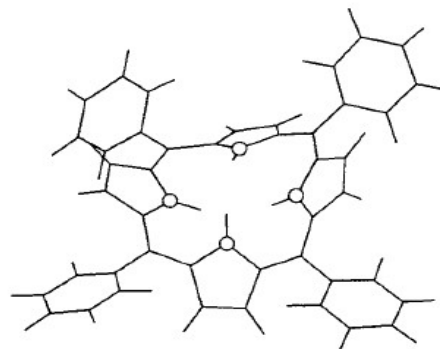
1.1.1 Χαρακτηριστικά

Οι πορφυρίνες έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Οι πορφυρίνες και τα παράγωγά τους είναι χρωμοφόρες ενώσεις με χαρακτηριστικό χρώμα το έντονο μωβ.
- Έχουν αρωματικό δακτύλιο που υπακούει στο νόμο του Hückel($4n+2$).
- Διαθέτουν 18 π ηλεκτρόνια τα οποία είναι απεντοπισμένα σε όλη την περιφέρεια του πορφυρινικού συστήματος.
- Λόγω της υψηλής τους συζυγίας οι πορφυρίνες και τα παράγωγά τους απορροφούν στην ορατή περιοχή.
- Είναι φθορίζουσες κρυσταλλικές οργανικές ενώσεις.
- Οι X-rayκρυσταλλογραφικές μελέτες έχουν δείξει ότι η διαμόρφωση του πορφυρινικού δακτυλίου είναι επίπεδη στο χώρο.
- Τα 2 πρωτόνια που είναι ενωμένα στα αντιδιαμετρικά άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου είναι όξινα και μπορούν να αντικατασταθούν εύκολα από μεταλλικά ιόντα.
- Βέβαια, ο δακτύλιος μετά από τη μετάλλωση (ειδικά για μικρά μέταλλα, όπως το Ni^{2+}) στρέφεται τόσο ώστε να μεγιστοποιήσει το δεσμό του με το μέταλλο χάνοντας το χαρακτηριστικό του επίπεδου μορίου (Εικόνα 1.6). Κάτι παρόμοιο συμβαίνει όταν στις meso θέσεις του δακτυλίου συνδεθούν ογκώδεις υποκαταστάτες(Εικόνα 1.5).



Εικόνα 1.6: Ni- Μεταλλωμένος πορφυρινικός δακτύλιος

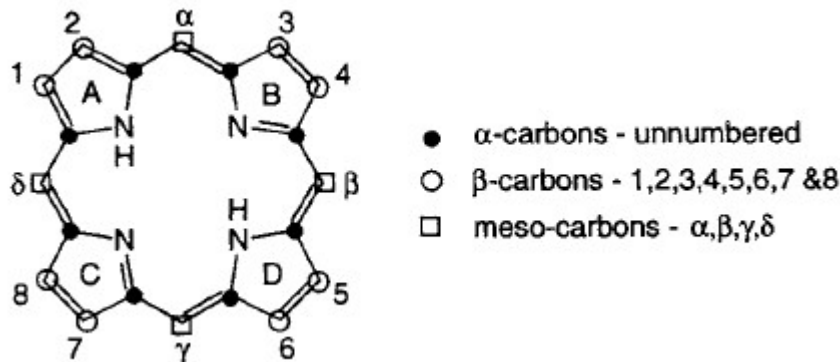


Εικόνα 1.5: Πορφυρινικός δακτύλιος με ογκώδεις υποκαταστάτες

- Ο δακτύλιος έχει διαστάσεις 9 Å και διάμετρο 4,2 Å.
- Τέλος, θεωρούνται ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων για τη φωτο-επαγόμενη μετακίνηση των ηλεκτρονίων που είναι το κλειδί για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική.

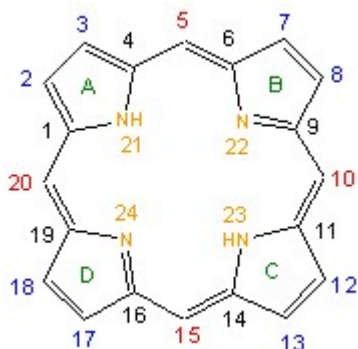
1.1.2 Ονοματολογία

Ο πρώτος που εφεύρε το σύστημα ονοματολογίας για τις πορφυρίνες ήταν ο Hans Fischer. Οι ονομασίες των ενώσεων αυτών δίνουν πληροφορίες για τις οργανικές πλευρικές ομάδες που είναι συνδεδεμένες στα διάφορα άτομα άνθρακα του πορφυρινικού δακτυλίου. Σύμφωνα με τον Fischer, οι β-υποκατεστημένες θέσεις του δακτυλίου αριθμούνται από το 1 έως 8, οι meso-υποκατεστημένες θέσεις από το α έως δ, ενώ οι α-υποκατεστημένες θέσεις παραμένουν αναρίθμητες (Εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.6: Επισήμανση των α-, β- και meso- ανθράκων του πορφυρινικού δακτυλίου

Σύμφωνα με το σύστημα IUPAC, αριθμούνται όλα τα άτομα άνθρακα του δακτυλίου καθώς και τα άτομα του αζώτου (Εικόνα 1.7). Ο αριθμός των όμοιων υποκαταστατών υποδηλώνεται με τα αριθμητικά προθέματα δι-, τρι-, τέτρα-, κτλ. Πριν από την ονομασία του συμπλόκου μπορούμε να θέσουμε τα προθέματα cis, trans, fac, mer προκειμένου να υποδηλώσουμε την μορφή της πορφυρίνης.



Εικόνα 1.7: Αριθμηση των ατόμων άνθρακα και αζώτου σύμφωνα το σύστημα ονοματολογίας IUPAC

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

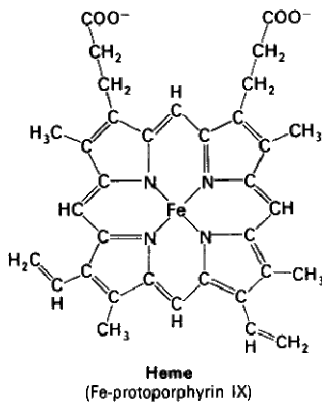
1.1.3 Μεταλλοπορφυρίνες

Οι πορφυρίνες είναι ακόρεστα τετραδοντικά μακροκυκλικά ligands τα οποία μπορούν να προσδεθούν σαν υποκαταστάτες με δισθενή μεταλλικά ιόντα που συμπεριφέρονται ως οξέα κατά Lewis. Η μετάλλωση γίνεται εύκολα με την αποχώρηση των δύο ευκόλως αποχωρούντων πρωτονίων που είναι συνδεδεμένα στα δύο απ' τα άζωτα (Εικόνα 1.8). Επίσης παίζουν σημαντικό ρόλο σε διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων σε ενζυμικά συστήματα και είναι από τους πιο γνωστούς υποκαταστάτες ως προς τη θερμοδυναμική σταθερότητα με φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, οι πορφυρίνες μπορούν να δεχτούν δύο ιόντα υδρογόνου και να σχηματίσουν διπρωτικά οξέα με φορτίο +2, ή να δώσουν δύο πρωτόνια και να γίνουν ανιόντα με φορτίο -2.



Εικόνα 1.8: Αντίδραση μετάλλωσης

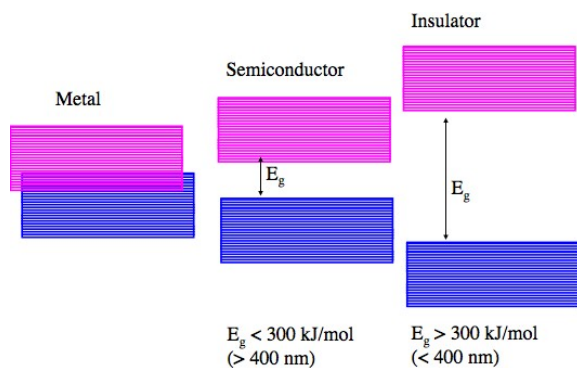
Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι ενώσεις μεταξύ μέταλλο-ιόντων και πορφυρινικών δακτυλίων και αποτελούν την πιο σπουδαία κατηγορία ενώσεων που περιέχουν μέταλλα σε βιολογικά συστήματα. Αυτή η προσθήκη μπορεί να γίνει άμεσα από τους ζωντανούς οργανισμούς (βιοσύνθεση) ή από χημικούς (σύνθεση από την αντίδραση των πορφυρίνης με μεταλλικά άλατα). Οι περισσότερες μεταλλοπορφυρίνες έχουν το μεταλλικό ιόν με αριθμό συναρμογής 4. Μερικές έχουν δομή τετραγωνικής πυραμίδας με αριθμό συναρμογής 5 ή παραμορφωμένου τετράεδρου με αριθμό συναρμογής 6. Τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται με την προσθήκη ενός ή δύο υποκαταστατών στο μεταλλικό ιόν. Παράδειγμα αποτελεί το σύμπλοκο υψηλού σπίν Fe(III)- πρωτοπορφυρίνη IX (αίμη) (Εικόνα 1.9).



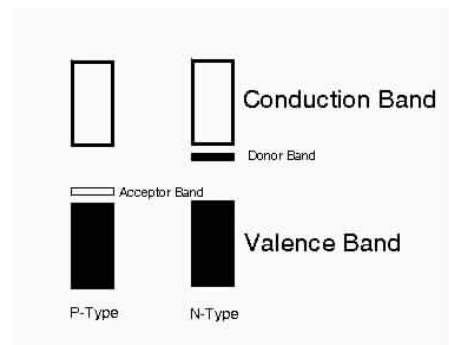
Εικόνα 1.9: Σύμπλοκο Fe- πρωτοπορφυρίνη IX (αίμη)

1.2 Φωτοβολταϊκά Συστήματα

Τα τελευταία χρόνια, τα φωτοβολταϊκά συστήματα έχουν καταφέρει να προσελκύσουν την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας. Πρόκειται για διατάξεις που αξιοποιούν τα φωτόνια που προσπίπτουν σε ημιαγωγούς, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών (Εικόνα 1.9) και στην περίπτωση ύπαρξης εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου εμφανίζεται ηλεκτρικό δυναμικό στη διεπιφάνεια τους. Με τον όρο ημιαγωγός καλείται το υλικό που έχει την ιδιότητα να μετατρέπει την ενέργεια των φωτονίων που προσπίπτουν πάνω του σε ηλεκτρική. Το πυρίτιο (Si) αποτελεί ένα γνωστό ημιαγωγό. Κύριο χαρακτηριστικό των ημιαγωγών είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη στοιβάδα σθένους ενός ατόμου. Όταν λοιπόν συνυπάρχουν πολλά άτομα μαζί διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε να συνεισφέρουν ηλεκτρόνια με τα γειτονικά τους άτομα και να αποκτήσουν συμπληρωμένη εξωτερική στοιβάδα και κρυσταλλική δομή. Τις ημιαγωγίμες ιδιότητές του το πυρίτιο τις αποκτά με τεχνικό τρόπο. Αυτό πραγματοποιείται με την πρόσμιξη με άλλα στοιχεία τα οποία έχουν ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο είτε ένα λιγότερο στη στοιβάδα σθένους τους. Αυτή η πρόσμιξη τελικά κάνει τον κρύσταλλο δεκτικό είτε σε θετικά φορτία (υλικό τύπου p) είτε σε αρνητικά φορτία (υλικό τύπου n) (Εικόνα 1.10). Για να φτιαχτεί λοιπόν ένας ημιαγωγός τύπου n ή αλλιώς ένας αρνητικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου θα πρέπει να γίνει πρόσμιξη ενός υλικού με $5e^-$ στην εξωτερική του στοιβάδα, όπως για παράδειγμα το Αρσενικό (As). Αντίστοιχα, για να δημιουργήσουμε έναν ημιαγωγό τύπου p ή αλλιώς θετικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου χρειάζεται να γίνει πρόσμιξη στον κρύσταλλο κάποιου υλικού όπως το βόριο (B) που έχει $3e^-$ στην εξωτερική στοιβάδα.



Εικόνα 1.9: Ενεργειακές μπαντες μετάλλου ημιαγωγού και μονωτή



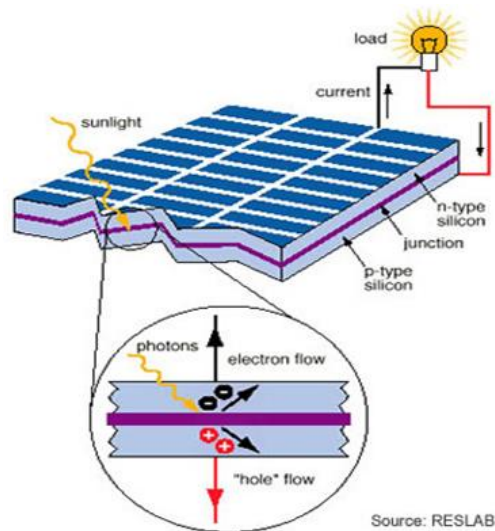
Εικόνα 1.10: Ενεργειακές μπάντες p -τυρεκαι n -τυρεημιαγωγών

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

Γνωρίζουμε ότι η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει στη γη με τη μορφή πακέτων ενέργειας ή αλλιώς φωτονίων. Κάθε φωτόνιο έχοντας την κατάλληλη ενέργεια μπορεί να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Όσο διαρκεί η ακτινοβολία, δημιουργείται περίσσεια φορέων (ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών). Οι φορείς αυτοί, κυκλοφορούν στο στερεό, δέχονται την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου της ένωσης $p-n$.

Εξαιτίας αυτού τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p , με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Αν στους ακροδέκτες αυτούς συνδεθεί κατάλληλο ηλεκτρικό φορτίο παρατηρείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος από τη φωτοβολταϊκή διάταξη προς το φορτίο.

Συμπερασματικά, ολόκληρη η διάταξη αποτελεί μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος που διατηρείται για όσο χρονικό διάστημα διαρκεί η πρόσπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της φωτοβολταϊκής κυψελίδας. Όμως το κάθε υλικό-ημιαγωγός αντιδρά σε διαφορετικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας. Κάποια υλικά αντιδρούν σε ευρύτερα φάσματα ακτινοβολίας από κάποια άλλα.



Εικόνα 1.11: Πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια φωτοβολταϊκού συστήματος

Έτσι ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιούμε μπορούμε να εκμεταλλευτούμε μόνο εκείνο το φάσμα της ακτινοβολίας που αντιδρά με το συγκεκριμένο υλικό. Το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται σε σχέση με την προσπίπτουσα ηλιακή ενέργεια συμβολίζει τον συντελεστή απόδοσης του υλικού. Οι δύο βασικοί παράγοντες για την απόδοση ενός φωτοβολταϊκού υλικού είναι το ενεργειακό χάσμα του υλικού και ο συντελεστής μετατροπής. Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται τα διάφορα υλικά τα οποία αποτελούν τις φωτοβολταϊκές κυψελίδες καθώς και η απόδοσή τους.

Τύπος κυψελίδας	Απόδοση
Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (c-Si)	22,7
Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (Multic-Si)	15,3
Άμορφο πυρίτιο (αSi:H)	10,4
GaAs	25,1
InP	21,9
GaInP/ GaAs/Ge	32
Cd/Te	16,5

Πίνακας 1: Φωτοβολταϊκές κυψελίδες και η απόδοσή τους

Παρατηρείται ότι το GaAs έχει αρκετά καλή απόδοση από τα υπόλοιπα υλικά διότι έχει ενεργειακό διάκενο 1,43eV που είναι ιδανικό για την απορρόφηση της ακτινοβολίας, ενώ παρουσία κάποιων άλλων στοιχείων, όπως In και Ge αυξάνεται η απόδοση και είναι πολύ ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες. Όμως, προβληματίζει το κόστος του GaAs. Αξίζει να σημειωθεί ότι, και το μονο-κρυσταλλικό Si έχει υψηλή απόδοση και πολλά πλεονεκτήματα ως προς τη χρήση του.

- Μπορεί να βρεθεί στη φύση καθώς είναι το δεύτερο σε αφθονία στοιχείο πάνω στον πλανήτη μετά το οξυγόνο. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) και ο χαλαζίτης αποτελούν το 28% του φλοιού της γής.
- Είναι φιλικό προς το περιβάλλον.
- Μπορεί εύκολα να λιώσει και να μορφοποιηθεί.
- Διαθέτει ηλεκτρικές ιδιότητες οι οποίες μπορούν να διατηρηθούν μέχρι και τους 125°C γεγονός που το κάνει αρκετά χρήσιμο σε δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες.
- Πλεονεκτεί σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά καθώς η απόδοσή του είναι αρκετά υψηλή ακόμα και σε περίπτωση συννεφιάς.

Από την άλλη πλευρά, το Cd/Te ενώ απορροφά το 99% της ηλιακής ακτινοβολίας, το Cd είναι καρκινογόνο ενώ το Te είναι δυσεύρετο.

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα φέρουν τα εξής πλεονεκτήματα:

- Δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον σχηματίζοντας ρύπους
- Η ηλιακή ενέργεια είναι ανεξάντλητη ενεργειακή πηγή οπότε διατίθεται παντού και δεν στοιχίζει

- Η λειτουργία του συστήματος είναι αθόρυβη
- Έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής γύρω στα 20-30 χρόνια λειτουργίας
- Υπάρχει η δυνατότητα επέκτασης, ώστε να ανταποκρίνονται στις αυξανόμενες ανάγκες των χρηστών
- Μπορούν να ανταποκριθούν πάνω σε ήδη υπάρχουσες κατασκευές πχ. στέγες σπιτιών
- Διαθέτουν ευελιξία στις εφαρμογές διότι τα φωτοβολταϊκά συστήματα λειτουργούν άριστα τόσο ως αυτόνομα συστήματα, όσο και ως αυτόνομα υβριδικά συστήματα όταν συνδυάζονται με άλλες πηγές ενέργειας (συμβατικές ή ανανεώσιμες) και συσσωρευτές για την αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας

Θα μπορούσε να καταλογίσει κανείς ως μοναδικό μειονέκτημα το υψηλό κόστος το οποίο όμως μπορεί να αποσβεστεί μέσα σε 5-6 χρόνια και το φωτοβολταϊκό σύστημα θα συνεχίζει να παράγει δωρεάν ενέργεια για τουλάχιστον 25 χρόνια ακόμη.

- **Υβριδικά Συστήματα:**

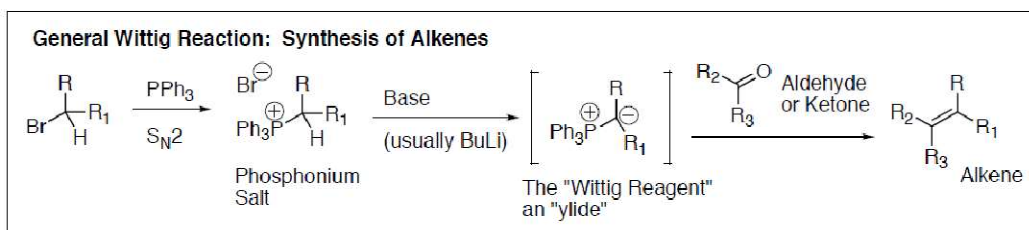
Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, το πυρίτιο χρησιμοποιείται σε φωτοβολταϊκές διατάξεις. Το κόστος ωστόσο, είναι αρκετά υψηλό γι αυτό και είναι σημαντικό να βρεθεί ένα νέο είδος υλικών. Ο άνθρακας καθώς και οι διάφορες μορφές του έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας των μοναδικών δομών, των ιδιοτήτων και των εφαρμογών του στην αποθήκευση και μετατροπή ενέργειας.

- **Φωτοβολταϊκές Κυψελίδες:**

Μία τυπική φωτοβολταϊκή κυψελίδα αποτελείται από ένα πορώδες στρώμα νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), το οποίο επικαλύπτεται από ένα μόριο χρωστικής που απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία όπως συμβαίνει με τη χλωροφύλλη στα φυτά. Το στρώμα του διοξειδίου του τιτανίου βρίσκεται μέσα σε διάλυμα ηλεκτρολύτη, πάνω από το οποίο υπάρχει ένας καταλύτης λευκόχρυσου (Pt). Μεταξύ των δυο πλευρών του ηλεκτρολύτη (αγωγός) τοποθετούνται μια άνοδος (TiO_2) και μια κάθοδος (Pt). Η ηλιακή ακτινοβολία περνά μέσα από το διαφανές ηλεκτρόδιο και φτάνει στη χρωστική όπου προκαλεί διέγερση ηλεκτρονίων τα οποία μεταφέρονται στο TiO_2 . Ύστερα τα ηλεκτρόνια μεταβιβάζονται εντός της κυψελίδας πάνω στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο στο πίσω μέρος, ρέοντας μέσα στον ηλεκτρολύτη. Στη συνέχεια, ο ηλεκτρολύτης επαναφέρει τα ηλεκτρόνια πίσω στη χρωστική.

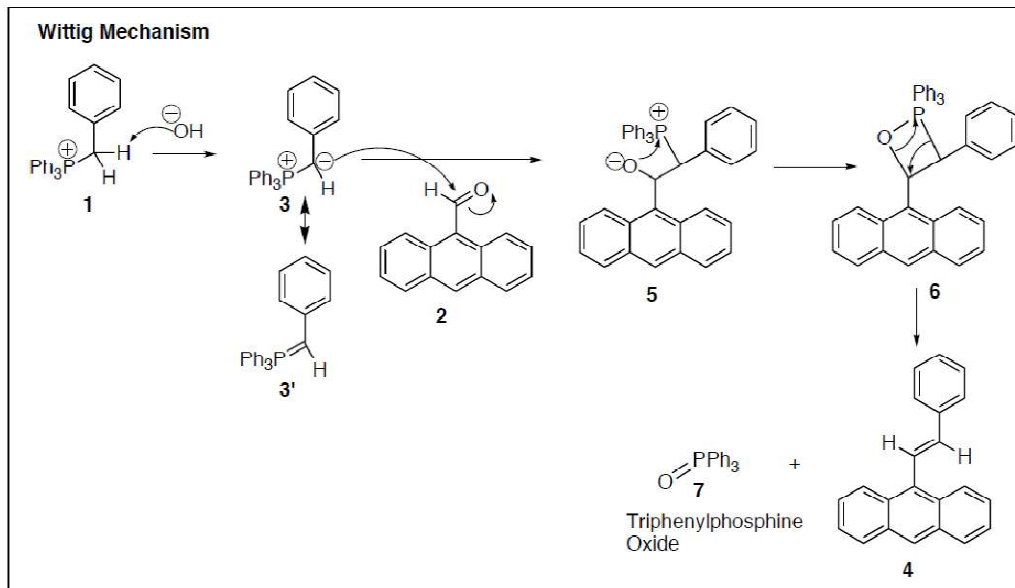
1.3. Αντίδραση Wittig

Η «αντίδραση Wittig» είναι μία από τις κορυφαίες μεθόδους στη σύνθεση των αλκενίων. Χρησιμοποιεί μία ένωση καρβονυλίου ως ηλεκτρονιόφιλο, η οποία προσβάλλεται από ένα "υλίδιο φωσφόρου" (το "αντιδραστήριο Wittig"). Ενώ πολλές άλλες διαδικασίες σύνθεσης αλκενίων προχωρούν μέσω αντιδράσεων αποβολής (E1 ή E2 αντιδράσεις από αλκοόλες ή αλκυλαλογονίδια, για παράδειγμα), σε αντιδράσεις αποβολής ο σκελετός του άνθρακα είναι ήδη προ-συναρμολογημένος. Στην αντίδραση Wittig, ωστόσο, δύο μικρότερες μονάδες άνθρακα ενώνονται για να σχηματίσουν το αλκένιο. Έτσι μόρια αυξανόμενου μεγέθους και πολυπλοκότητας μπορούν να συναρμολογηθούν γρήγορα. Επιπλέον, δεν υπάρχει καμία αμφιβολία σχετικά με τη θέση του διπλού δεσμού (σε αντίθεση με τις αντιδράσεις αποβολής, οι οποίες συχνά δίνουν μίγματα "περισσότερο υποκατεστημένων" και "λιγότερο υποκατεστημένων" δομικών ισομερών). Η αντίδραση Wittig μπορεί εύκολα να θεωρηθεί συμπληρωματική προς την αλδολική συμπύκνωση, στην οποία οι ενώσεις καρβονυλίων προσβάλλονται όχι από ένα υλίδιο του φωσφόρου, αλλά από μια ενολική ένωση. Οι αλδολικές συμπυκνώσεις οδηγούν πάντα σε "ενόνες", αλκένια με ένα συνημμένο καρβονύλιο. Οι αντιδράσεις Wittig είναι πιο γενικές από την άποψη ότι το προϊόν δεν χρειάζεται να έχει ένα συνημμένο καρβονύλιο.



Εικόνα 1.12: Γενική πορεία της αντίδρασης Wittig: Σύνθεση αλκενίων.

Ο γενικός μηχανισμός της αντίδρασης Wittig εμφανίζεται παραπάνω. Το ιόν φωσφονίου αποπρωτονιώνεται από τη βάση. Το θετικά φορτισμένο άτομο φωσφόρου είναι μια ομάδα που έλκει ισχυρά ηλεκτρόνια, η οποία ενεργοποιεί το γειτονικό άτομο άνθρακα ως ένα ασθενές οξύ. Για πολλά ιόντα φωσφονίου, μια πολύ ισχυρή βάση (συνήθως βουτυλολίθιο) απαιτείται προκειμένου να κάνουν την αποπρωτονίωση. Η χρήση τέτοιας ισχυρής βάσης απαιτεί εντελώς ξηρές συνθήκες όπως απαιτούνται για να γίνει η αντίδραση Grignard.



Εικόνα 1.13: Μηχανισμός της αντίδρασης Wittig.

Όπως φαίνεται στο μηχανισμό παραπάνω, το καρβανιόν **3** που παράγεται σταθεροποιείται όχι μόνο από το θετικό φώσφορο, αλλά επίσης και διά συζεύξεως με το δακτύλιο βενζολίου. Παρατηρούμε ότι το καρβανιόν **3** έχει μια δομή συντονισμού, την **3'**, στην οποία δεν είναι απαραίτητο να αποδώσουμε φορτία. Αν και σε όποια εκ των δύο δομών συντονισμού καταλήξουμε είναι λογικό, η δομή **3'** έχει το πλεονέκτημα ότι δε φέρει φορτία, και επίσης έχει ένα διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα στο ίδιο ακριβώς μέρος όπου το τελικό αλκένιο εμφανίζει το διπλό δεσμό $\text{C}=\text{C}$. Ωστόσο η δομή **3'** έχει το μειονέκτημα ότι δεν φαίνεται γιατί ο άνθρακας θα πρέπει να είναι τόσο πυρηνόφιλος. Επιπλέον, περιλαμβάνει ένα άτομο φωσφόρου με πέντε δεσμούς. Η δομή συντονισμού **3** είναι χρήσιμη διότι δείχνει γιατί ο άνθρακας θα πρέπει να είναι τόσο πυρηνόφιλος και επίσης, είναι συνεπής με τον δημοφιλή κανόνα της οκτάδας. Μόλις διαμορφωθεί το καρβανιόν/υλίδιο **3**, είναι ισχυρά πυρηνόφιλο, και προσβάλλει καρβονύλια όπως συμβαίνει και με άλλα ισχυρά πυρηνόφιλα (για παράδειγμα, αντιδραστήρια Grignard), παράγοντας ένα αλκοξειδίο **5**. Το αλκοξειδίο **5** κλείνει γρήγορα πάνω στο φώσφορο για το σχηματισμό του 4-μελούς δακτυλίου **6**, ο οποίος δεν είναι πολύ σταθερός. Η "βεταΐνη" **6**, με τον 4-μελή δακτύλιό της, σπάει γρήγορα για να δώσει το επιθυμητό αλκένιο **4** και ένα οξειδίο της τριφαινυλοφωσφίνης **7** ως παραπροϊόν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΣΚΟΠΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το ενεργειακό πρόβλημα διατυπώθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1950 και αφορούσε την εξάντληση των ορυκτών πηγών ενέργειας. Στη δεκαετία του 2000 ο υπερπληθυσμός, η άνοδος του βιοτικού επιπέδου, οι αυξημένες ανάγκες των αναπτυσσόμενων χωρών, οι υψηλές τιμές και η οικονομική κρίση είναι μερικοί από τους παράγοντες που το διογκώνουν.

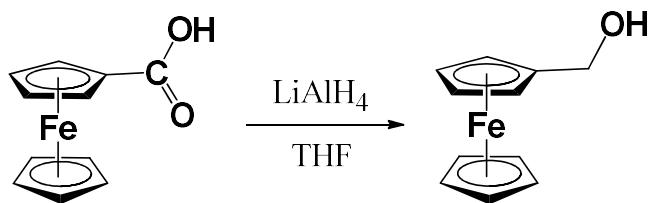
Η ενέργεια που φτάνει ετησίως στη γη από τον ήλιο είναι 89,000 TW περίπου, ενώ η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας είναι 15 TW. Για τη λήψη 20 TW μόνο το 0,16% της γης απαιτείται να καλυφθεί από φωτοβολταϊκά κελιά με απόδοση 10%. Καθίσταται, λοιπόν, αναγκαία η ανάπτυξη υλικών που να εκμεταλλεύονται την ενέργεια του ήλιου.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση δύο συμπλόκων ενώσεων για τη χρήση τους σε dye-sensitized solar cells. Το πρώτο μόριο που συνετέθη ήταν ένα μόριο φεροκενίου συνδεδεμένο με μία πυριδίνη σε trans θέση μεταξύ τους, μέσω μιας γέφυρας αιθενίου. Το μόριο αυτό θα συναρμόζεται σε μία πορφυρίνη για τη δημιουργία ενός συστήματος αντένα. Το δεύτερο μόριο που συνετέθη ήταν η bis-(Ph₂N-Ph)-bis-(DoE)-porphyrin, η οποία θα επιστρωθεί πάνω σε ένα στρώμα περοβσκιτών μίας κυψελίδας Perovskite-DSSC.

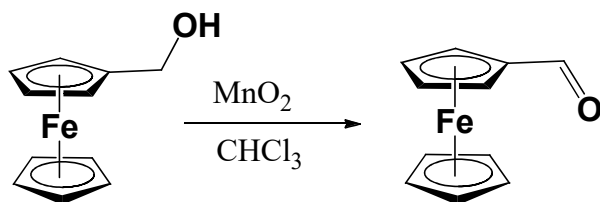
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Σύνδεση πυριδιλο-φεροκενίου

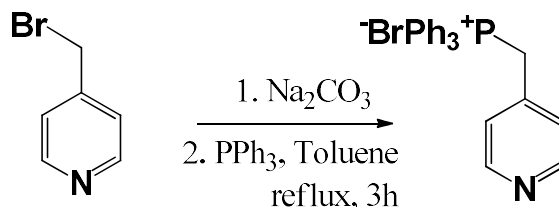
Σε φιάλη schlenk προστέθηκε γυάλινο πώμα και πραγματοποιήθηκε απαέρωση μέσω ροής αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν 0,0534g ferrocenecarboxylic acid (0,2323mmol), 4ml dry THF, 0,104g LiAlH_4 (2,7416mmol) και μαγνητικός αναδευτήρας. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 22 ώρες. Μετά αφέθηκε σε ηρεμία μία ώρα για την καταβύθιση του LiAlH_4 . Προστέθηκαν 10ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M για της εξουδετέρωση του LiAlH_4 . Το διάλυμα διηθήθηκε υπό κενό για την απομάκρυνση του ιζήματος και στη συνέχεια το ίζημα ξεπλύθηκε με λίγο THF και CH_2Cl_2 . Το διάλυμα αποστάχθηκε μέχρι ξηρού. Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου και CH_2Cl_2 . Η υδατική φάση απομακρύνθηκε ενώ η οργανική αποστάχθηκε.



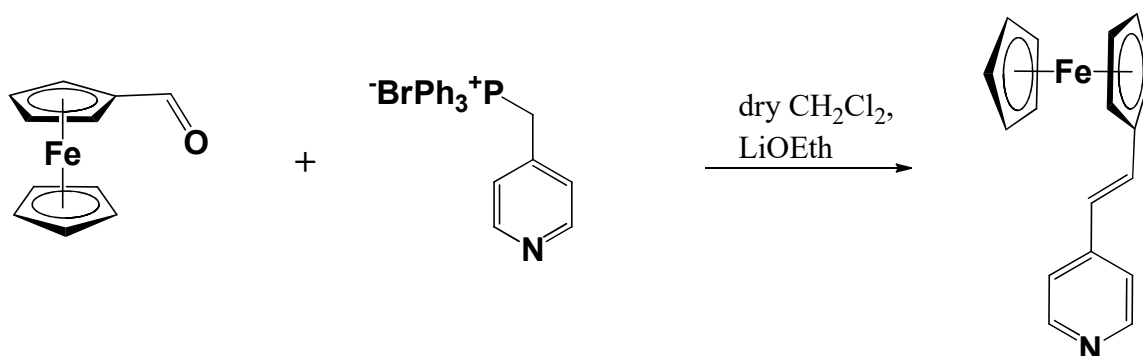
Σε σφαιρική φιάλη των 25ml προστέθηκαν 0,0116g $\text{Fc-CH}_2\text{OH}$ (0,0537mmol), 0,0719g MnO_2 (0,827mmol), 6ml CH_3Cl και μαγνητικό αναδευτήρα. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 2 ώρες. Στη συνέχεια διηθήθηκε υπό κενό σε χωνί το οποίο περιείχε Celite.



0,5gr 4-(bromomethyl)-pyridinehydrobromide (1,977mmol) διαλύθηκαν σε 0,5ml απιονισμένου νερού και 0,210gr Na_2CO_3 (0,505mmol) διαλύθηκαν σε 1ml νερού. Τα δύο διαλύματα αναμείχτηκαν. Το διάλυμα εκχυλίστηκε με diethylether 6 φορές (10ml diethylether κάθε φορά). Η υδατική φάση απομακρύνθηκε. Στη συνέχεια σε χωνί με διηθητικό χαρτί προστέθηκε μικρή ποσότητα Na_2SO_4 . Η οργανική φάση διηθήθηκε στο χωνί και μεταφέρθηκε σε μία σφαιρική φιάλη. Στη σφαιρική προστέθηκαν 15ml toluene και το διάλυμα αποστάχθηκε μέχρι να περιέχει πολύ μικρή ποσότητα διαλύτη.

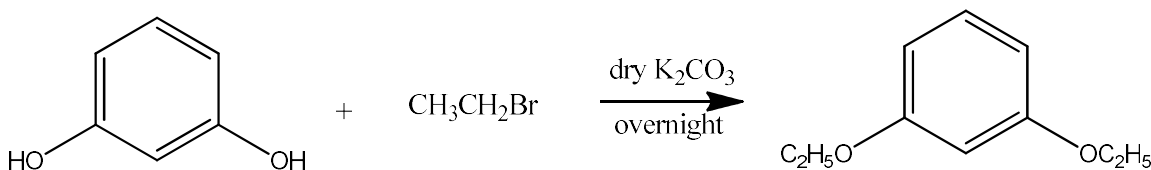


Σε φιάλη schlenk προστέθηκαν 0,1grFcCH=O (0,467mmol), 0,203grpyridyl-phosphite (0,467mmol). Υπό ροή αργού απομακρύνθηκε ο αέρας και προστέθηκαν ακόμα 32ml dryCH₂Cl₂, 1,3mlLiOEt και μαγνητικός αναδευτήρας. το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 2 ώρες. Μετά το πέρας των 2 ωρών το διάλυμα αποσύρθηκε από την ανάδευση και αποστάχθηκε μέχρι ξηρού. Ο πλήρης καθαρισμός της επιθυμητής ένωσης πραγματοποιήθηκε μέσω χρωματογραφίας στήλης (silicagel, διαλύτης έκλουσης CH₂Cl₂:EtOH 9:1).



3.2 ΣύνθεσηDoe-bis-(dimethylamino-phenyl)-porphyrin

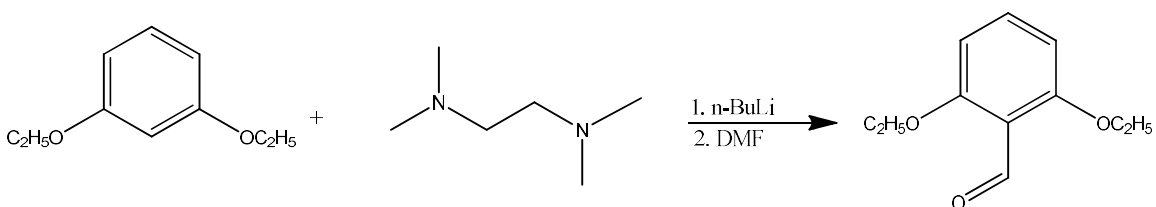
Σε δίλαιομη σφαιρική φιάλη των 50ml προστέθηκαν 2grresorcinol (18,164mmol) και μαγνητικός αναδευτήρας και πραγματοποιήθηκε απαέρωση υπό ροή αζώτου (N₂). Στη συνέχεια προστέθηκαν 8ml dryDMF και 10,041grdryK₂CO₃(72,656mmol) και το διάλυμα θερμάνθηκε για μία ώρα στους 60°C υπό συνεχή ανάδευση. Μετά το πέρας του χρόνου προστέθηκαν 3,39mlbromoethane (45,409mmol). Η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 80°C. Μετά από 24 ώρες πραγματοποιήθηκε απόσταξη υπό κενό στο διάλυμα με θερμοκρασία 80°C. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν 3 εκχυλίσεις με 20ml απιονισμένου νερού και ethylacetate. Η οργανική φάση συλλέχθηκε ενώ η υδατική απομακρύνθηκε.



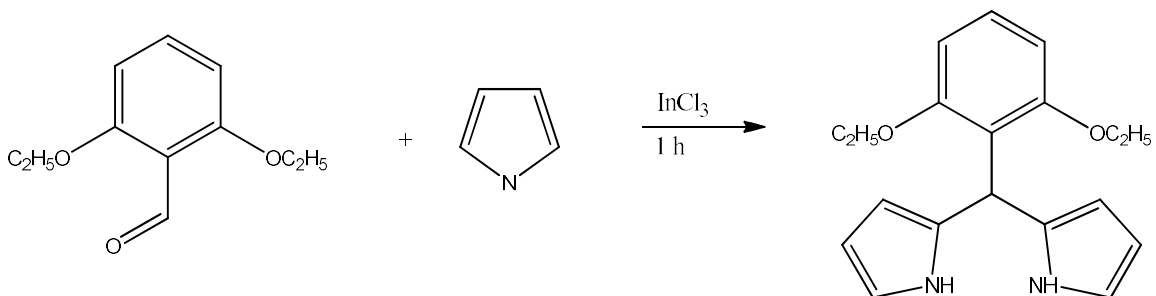
Σε τρίλαιομη σφαιρική φιάλη των 500ml ενσωματώθηκε στα αριστερά threeway στρόφιγγα, στα δεξιά pressure-equalizingadditionfunnel και στο κέντρο προστέθηκε septum. Έπειτα προστέθηκαν 2gr 1,3-bisethoxybenzene (12,032mmol), 1,7grN,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (14,439mmol) και το διάλυμα απαερώθηκε υπό ροή αζώτου (N₂). Στη συνέχεια προστέθηκε 50ml dryEtOEt. Η συσκευή τον υπερήχων τοποθετήθηκε κάτω από την σφαιρική και εφαρμόστηκε βελόνα στο septum. Με τη βοήθεια των υπερήχων και της ροής αζώτου από τη βελόνα το διάλυμα απαερώθηκε ξανά για 10 λεπτά. Στη συνέχεια με βελόνα προστέθηκαν 7,7ml n-BuLi (12,273mmol) στην πλάγια προσθετική φιάλη και η σφαιρική βυθίστηκε σε παγόλουτρο. Η ροή της προσθετικής φιάλης ρυθμίστηκε ώστε το n-BuLi να πέφτει στάγδην για περίπου 20 λεπτά. Μετά από

το χρόνο αυτό το σύστημα παρέμεινε σε ατμόσφαιρα αζώτου και αφέθηκε υπo ανάδευση για 4 ώρες μέσα σε παγόλουτρο. Μετά από τις 4 ώρες το παγόλουτρο απομακρύνθηκε και το σύστημα αφέθηκε να επιστρέψει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστέθηκαν στάγδην 1,5ml DMF (18,769mmol) και το διάλυμα αφέθηκε πάλι για ανάδευση για 2 ώρες. Στο τέλος των 2 ωρών προστέθηκαν 90ml απιονισμένου νερού και το διάλυμα αναδεύτηκε για ακόμα 1 ώρα.

Το διάλυμα εκχυλίστηκε 3 φορές με 30ml απιονισμένου νερού κάθε φορά. Η υδατική φάση απομακρύνθηκε και η οργανική μεταφέρθηκε σε μία σφαιρική φιάλη των 100ml και αποστάχθηκε. Στη συνέχεια προστέθηκαν 20ml ζεστού Hexane. Η σφαιρική καλύφθηκε με γυάλινο πώμα και τοποθετήθηκε στην κατάψυξη. Μετά από 4 ώρες το διάλυμα διηθήθηκε και ξεπλύθηκε με παγωμένο Hexane. Το ίζημα που παρέμεινε στον ηθμό μεταφέρθηκε σε ένα vial.

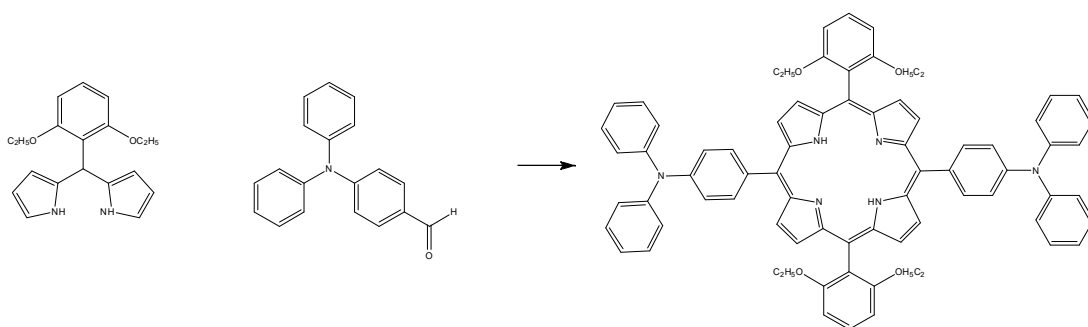


Σε δλίαιμη σφαιρική φιάλη των 250ml τοποθετήθηκε επίθεμα με πιπέτα pasteur. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε 1gr 2,3-bisethoxybenzaldehyde (5,149mmol) και 35,6ml pyrrole (514,93mmol). Το σύστημα απαερώθηκε για 10 λεπτά υπό ροή αζώτου (N₂). Στη συνέχεια η πιπέτα απομακρύνθηκε και προστέθηκε 0,120gr InCl₃ (0,515mmol). Το σύστημα παρέμεινε κλειστό και υπό ανάδευση για 4 ώρες. Μετά το πέρας των 4 ωρών προστέθηκαν 0,620gr NaOH (15,448mmol) και το διάλυμα αναδεύτηκε για ακόμα μία ώρα. Τέλος το διάλυμα διηθήθηκε υπό κενό και ο ηθμός ξεπλύθηκε με 10ml pyrrole. Το διήθημα μεταφέρθηκε σε μία σφαιρική φιάλη των 100ml, η οποία κλείστηκε με ένα γυάλινο πώμα και τοποθετήθηκε στην κατάψυξη. Το διάλυμα στη συνέχεια αποστάχθηκε. Πραγματοποιήθηκε φιλτράρισμα σε στήλη με στεγνή silicagel ύψους 6cm και πάχους 4cm και διαλύτη Hexane/Ethylacetate 2:1. Το διάλυμα που συλλέχθηκε αποστάχθηκε και μεταφέρθηκε σε vial.



Σε δλίαιμη σφαιρική φιάλη των 500ml προστέθηκαν 175ml CH₃Cl, 0,5gr DoE-dipyromethane (1,6108mmol) και 0,240gr 4-(diphenylamino)benzaldehyde (0,886mmol). Το διάλυμα απαερώθηκε για 10 λεπτά υπό ροή αζώτου (N₂). Στη συνέχεια προστέθηκαν 65 μl BF₃OEt₂ και η φιάλη παρέμεινε κλειστή και υπό ανάδευση για 24

ώρες. Μετά τις 24 ώρες προστέθηκαν 0,275grDDQ και το σύστημα αφέθηκε πάλι υπό ανάδευση για άλλες 20 ώρες.



Η ποσότητα της bis-(Ph₂N-Ph)-bis-(DoE)-porphyrinπου απομονώθηκε ήταν 64mgr. Η απόδοση της τελικής αντίδρασης είναι $(0,058/0,443) \cdot 100 = 13,09 \%$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

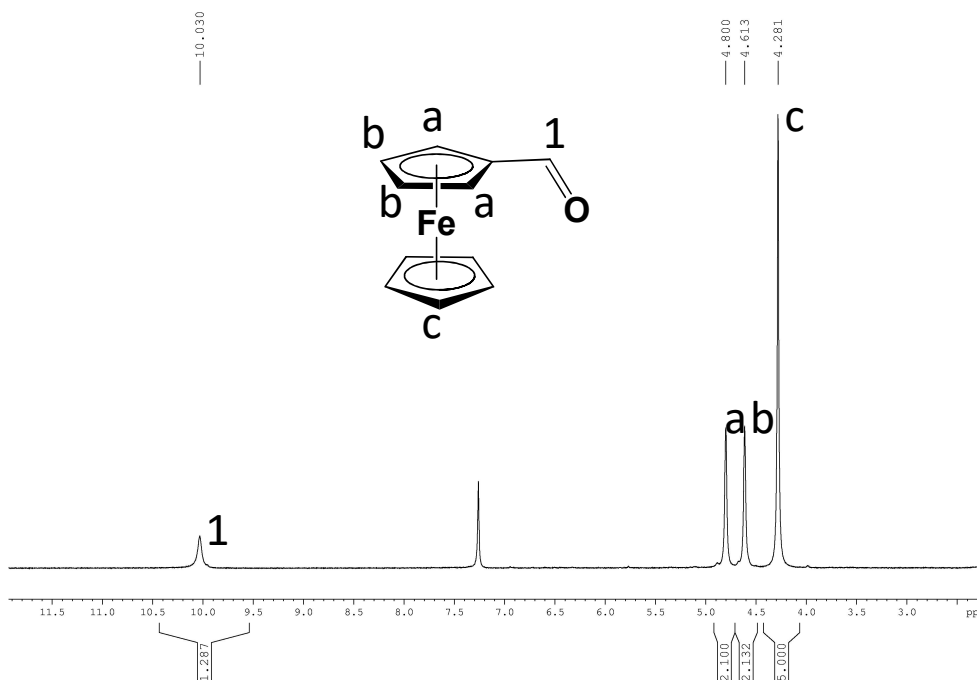
4.1 Προετοιμασία δειγμάτων για χαρακτηρισμό

Για τον χαρακτηρισμό των ενώσεων που παρασκευάστηκαν καθώς και για ταυτοποίηση διαφόρων προϊόντων σε διάφορα ενδιάμεσα βήματα χρησιμοποιήθηκαν η φασματοσκοπία NMR καθώς και η φασματομετρία μάζας MALDI-TOF.

Για την φασματοσκοπία NMR μικρή ποσότητα της κάθε ουσίας (περίπου 1,5mg) διαλύθηκε σε 1 ml CDCl_3 (δευτεριωμένο χλωροφόρμιο). Το κάθε διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα NMR-tube και λήφθηκε το φάσμα της κάθε ένωσης. Όλα τα φάσματα λήφθηκαν σε NMR 500MHz.

Για την φασματομετρία μάζας MALDI-TOF οι ουσίες που χαρακτηρίστηκαν διαλύθηκαν σε CH_2Cl_2 και με μία πιπέτα Gilson έγιναν δύο spots για την κάθε ένωση στην πλακέτα του MALDI-TOF. Ένα spot με την ένωση και ένα spot για την ένωση μαζί με μήτρα.

4.2 Φάσματα στην πορεία σύνθεσης του πυρίδυλο-φεροκενίου

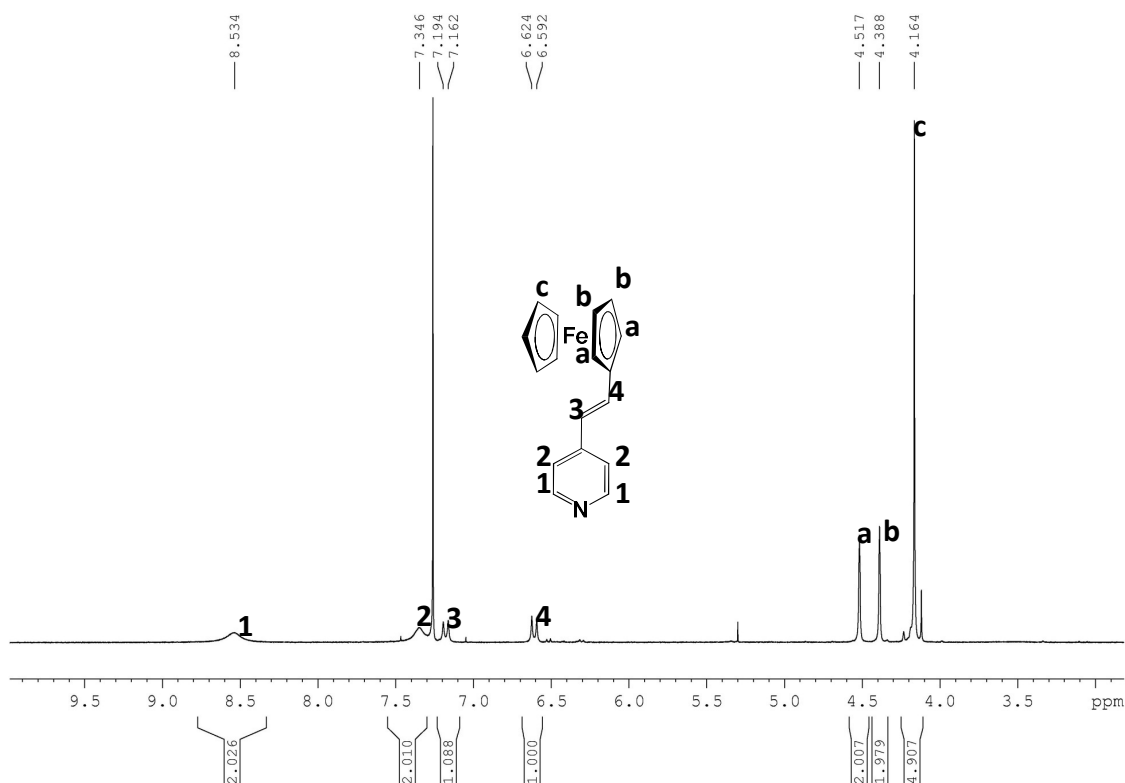


Φάσμα 4.1: Φάσμα NMR πρωτονίου ferrocenecarboxaldehyde

Η πρώτη κορυφή είναι το πρωτόνιο στον άνθρακα της αλδεΐδης το οποίο είναι πολύ αποπροστατευμένο από το οξυγόνο. Οι υπόλοιπες 3 κορυφές είναι τα πρωτόνια του φεροκενίου όπως έχουν ανατεθεί.

Πρωτόνια	ppm	Κορυφή	Ολοκλήρωση
----------	-----	--------	------------

1	10,030	απλή	1
a	4,800	απλή	2
b	4,613	απλή	2
c	4,281	απλή	5

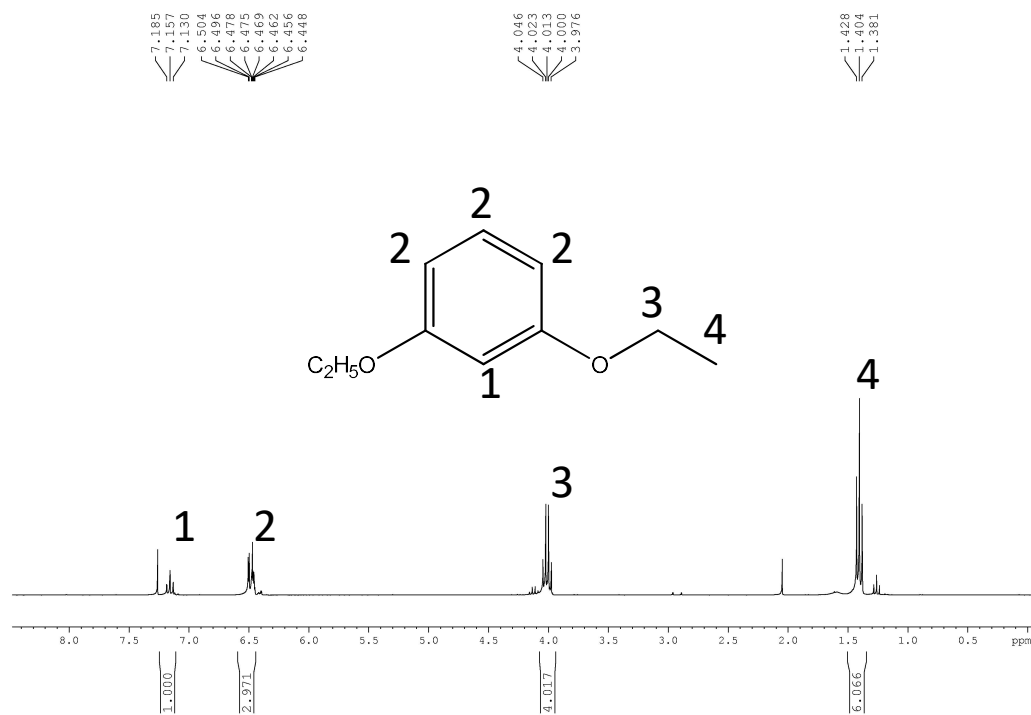


Φάσμα 4.2: Φάσμα NMR πρωτονίουπυριδύλο-φεροκενίου

Η μεγάλη κορυφή στο φάσμα στα 7,26ppm είναι η κορυφή του διαλύτη (CDCl₃) καθώς είναι 99% δευτεριωμένος. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στα δύο πρωτόνια του πυρρολικού δακτυλίου που είναι δίπλα στο άτομο του αζώτου καθώς είναι πιο αποπροστατευμένα. Η δεύτερη κορυφή για τον ίδιο λόγο αντιστοιχεί στα υπόλοιπα 2 πρωτόνια του πυρρολικού δακτυλίου. Οι κορυφές 3 και 4 ανήκουν στα δύο πρωτόνια του βινυλικού δεσμού. Η ταυτοποίηση της transισομέρειας προκύπτει από τη σταθερά σύζευξης των κορυφών αυτών που είναι 16 Hz. Οι επόμενες 3 κορυφές ανήκουν στα πρωτόνια του φεροκενίου με τη σειρά που έχουν ανατεθεί. Η ταυτοποίηση μπορεί να γίνει επίσης και από την ολοκλήρωση των κορυφών.

Πρωτόνια	ppm	Κορυφή	Ολοκλήρωση
1	8,534	απλή	2
2	7,346	απλή	2
3	7,194/7,162	διπλή	1
4	6,624/6,592	διπλή	1
a	4,517	απλή	2
b	4,388	απλή	2
c	4,164	απλή	5

4.3 Φάσματα στην πορεία σύνθεσης της bis-(Ph₂N-Ph)-Bis(Doe)-porphyrin

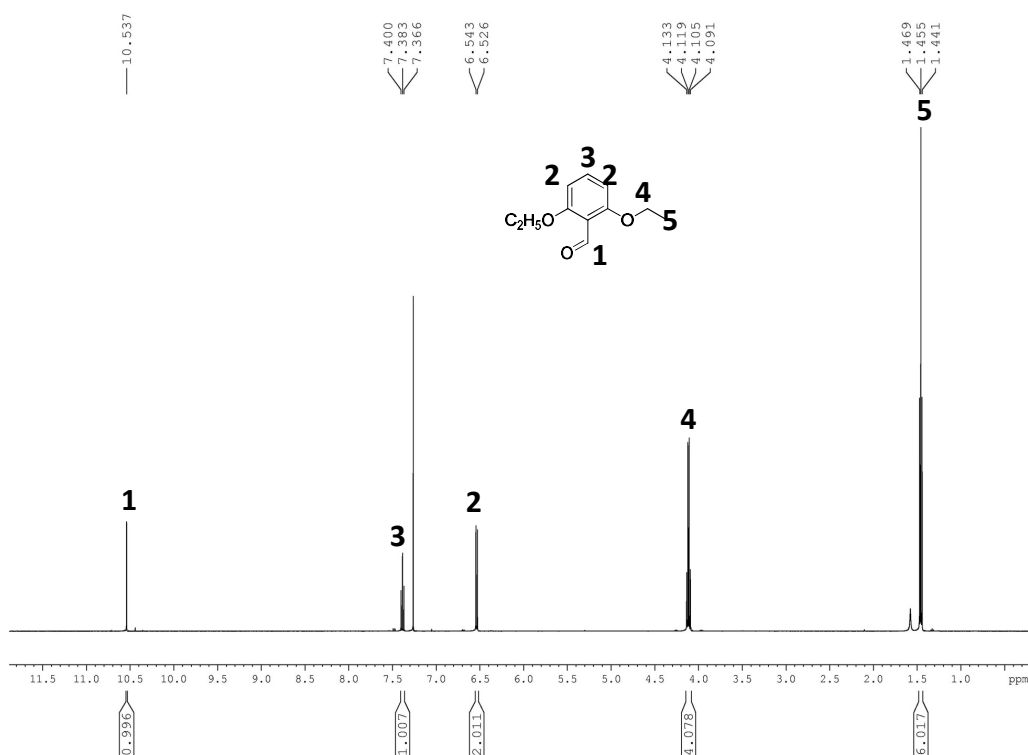


Φάσμα 4.3: Φάσμα NMR πρωτονίου 1,3-bisethoxybenzene

Η πρώτη κορυφή του φάσματος είναι το πρωτόνιο μεταξύ των δύο αλυσίδων του βενζολικού δακτυλίου. Η επόμενη κορυφή είναι τα υπόλοιπα 3 πρωτόνια του δακτυλίου. Οι υπόλοιπες δύο κορυφές είναι τα πρωτόνια των αιθοξυ- αλυσίδων.

Πρωτόνια	ppm	Κορυφή	Ολοκλήρωση
----------	-----	--------	------------

1	7,185/7,157/7,130	τριπλή	1
2	6,504/6,496/6,478/6,475/6,469/6,462/ 6,456/6,448	πολλαπλή	3
3	4,046/4,023/4,000/3,976	πολλαπλή	4
4	1,428/1,404/1,381	τριπλή	6

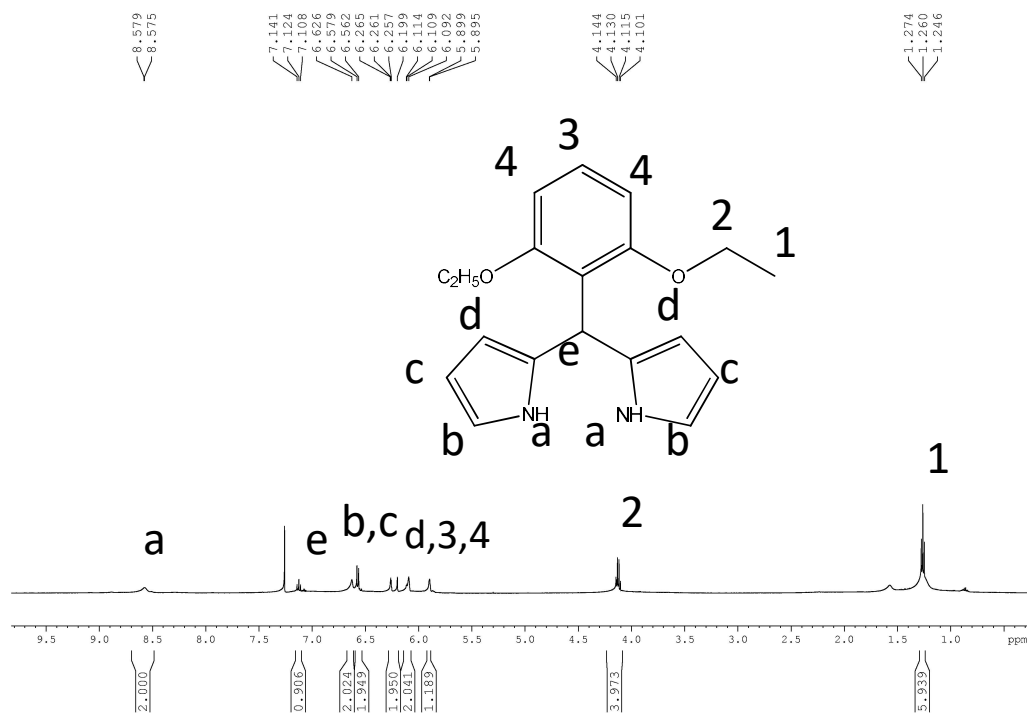


Φάσμα 4.4: Φάσμα NMR πρωτονίου 2,6-bisethoxybenzaldehyde

Η πρώτη κορυφή είναι το αλδεϋδικό πρωτόνιο. Η επόμενη κορυφή είναι το *para*-πρωτόνιο του βενζολικού δακτυλίου και η επόμενη τα *meta*-. Τα πρωτόνια των αλυσίδων βγαίνουν στις επόμενες θέσεις

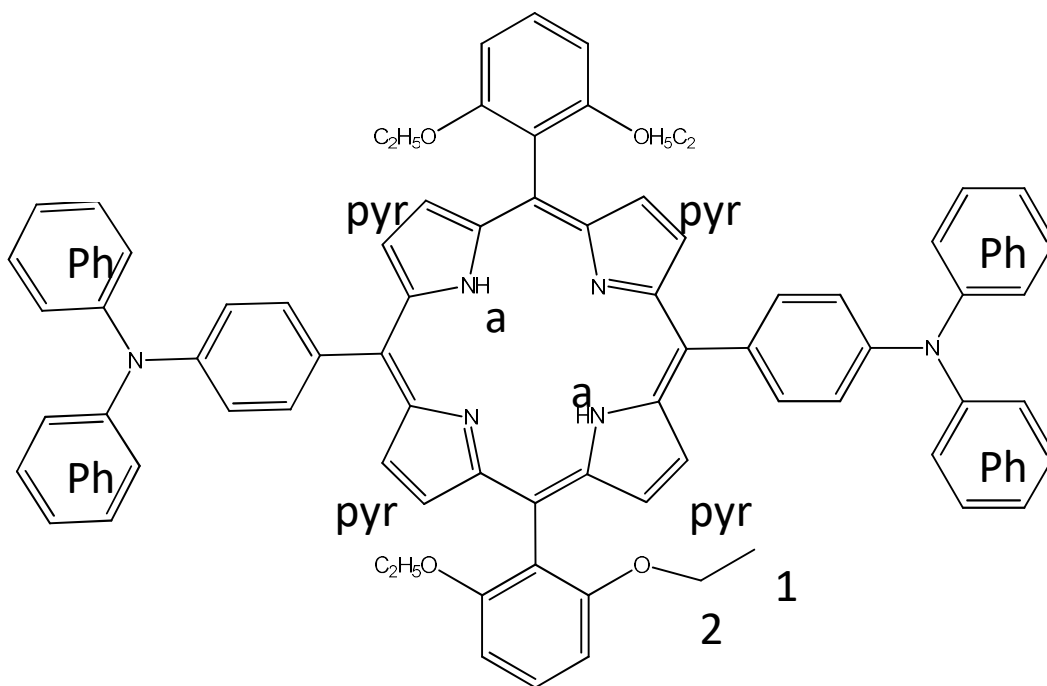
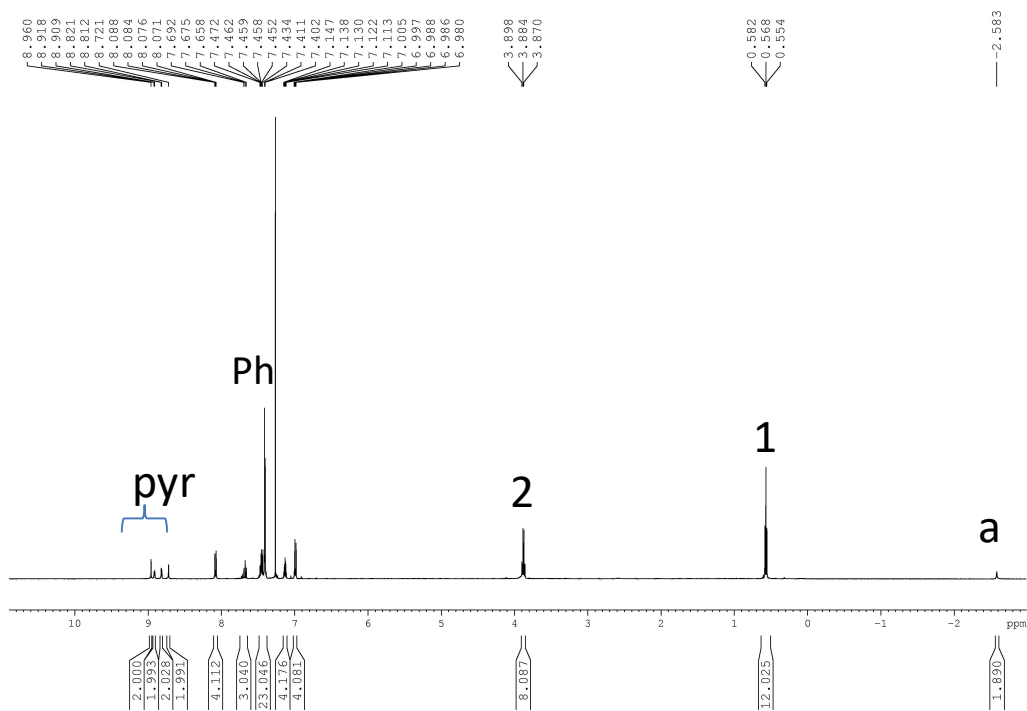
Πρωτόνια	ppm	Κορυφή	Ολοκλήρωση
----------	-----	--------	------------

1	10,537	απλή	1
2	6,543/6,526	διπλή	2
3	7,400/7,383/7,366	τριπλή	1
4	4,133/4,119/4,105/4,091	τετραπλή	4
5	1,469/1,455/1,441	τριπλή	6



Φάσμα4.5: ΦάσμαNMR πρωτονίουDoE-dipyrromethane

Τα πρωτόνια των αζώτων είναι πολύ αποροστατευμένα και για αυτό βγαίνουν και τόσο ψηλά στο φάσμα. Οι δύο τελευταίες κορυφές είναι τα πρωτόνια των αιθόξυ- αλυσίδων όπως έχουν ανατεθεί. Τα υπόλοιπα πρωτόνια βγαίνουν στην αρωματική περιοχή (5,8-7,2 ppm). Για την επαλήθευση της ανάθεσης αυτής πρέπει να ληφθούν φάσματα 2D-NMR.

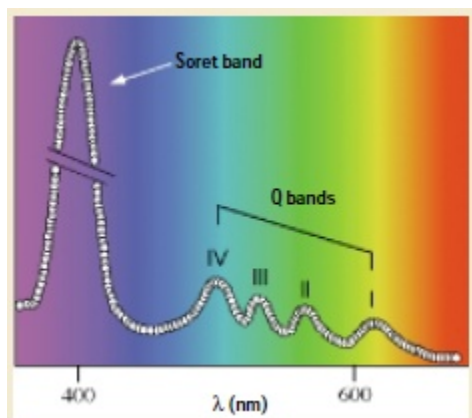


Φάσμα 4.6: Φάσμα NMR πρωτονίου Bis-DoE-Bis-(Ph₂N-Ph)-porphyrin

Οι αναθέσεις που έχουν γίνει φαίνονται στο σχήμα αλλά χρειάζεται λήψη φασμάτων 2D-NMRγια επαλήθευση και ανάθεση των υπόλοιπων κορυφών.

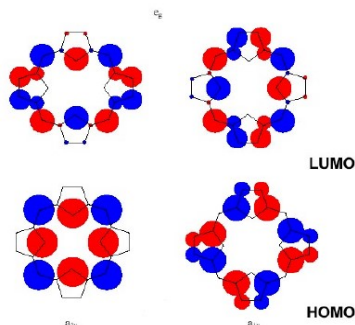
4.4 Φάσμα απορρόφησης UV-Visπορφυρινών

Οι πορφυρίνες είναι χρωμοφόρες ενώσεις, με ισχυρές ταινίες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι πορφυρίνες διαθέτουν εσωτερικό δεκαεξαμελή δακτύλιο με 18 π ηλεκτρόνια τα οποία αποτελούν τον ηλεκτρονικό πυρήνα της. Το χαρακτηριστικό φάσμα μιας ελεύθερης πορφυρίνης αποτελείται από μία ταινία γύρω στα 420 nm (Soret ή Bband) που είναι η υψηλότερη σε ένταση και 4 χαμηλότερες ταινίεςστην περιοχή από 500-650 nm (Qbands).Οι περιφεριακοί υποκαταστάτες δεν αλλάζουν το μοτίβο του φάσματος αλλά τα μήκη κύματος που εμφανίζονται οι ταινίες εξαρτώνται από τη δομή του μακροκυκλικού δακτυλίου.



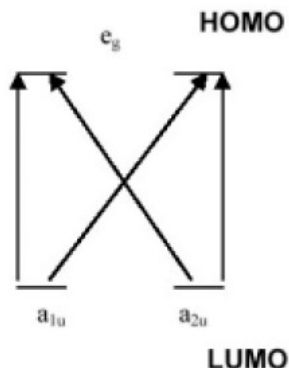
Εικόνα 4.1: Φάσμα απορρόφησης πορφυρίνης

Το χρώμα των πορφυρινών οφείλεται σε απορροφήσεις μέσα στον πορφυρινικό δακτύλιο που περιλαμβάνει τη διέγερση των ηλεκτρονίων από το π τροχιακό στο π^* τροχιακό του δακτυλίου. Για την περιγραφή των ηλεκτρονικών καταστάσεων των πορφυρινών αναπτύχθηκε το μοντέλο των «τεσσάρων τροχιακών» από τον MartinGouterman. Με βάση αυτό το μοντέλο, οι ταινίες απορρόφησης των πορφυρινών προέρχονται από μεταπτώσεις μεταξύ δύο HOMOτροχιακών και δύο LUMOπου ταυτοποιεί το μεταλλικό κέντρο και τους υποκαταστάτες του δακτυλίου που επηρεάζουν τις σχετικές ενέργειες αυτών των μεταπτώσεων. Τα δύο HOMO μοριακά τροχιακά ενός πορφυρινικού δακτυλίου είναι σχεδόν εκφυλισμένα με συμμετρίες a_{1u} και a_{2u} , όπως και τα δύο LUMO έχουν συμμετρία e_g .

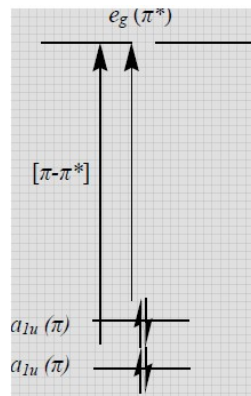


Εικόνα 4.2: Αναπαράσταση των τροχιακών HOMO και LUMO

Συγκεκριμένα η ταινία Soret προέρχεται από τη μετάπτωση $a_{1u}(\pi) - e_g^*(\pi)$, ενώ οι υπόλοιπες Q ταινίες συμβαίνουν λόγω μετάπτωσης $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$ (Εικόνες 3.3 και 3.4).

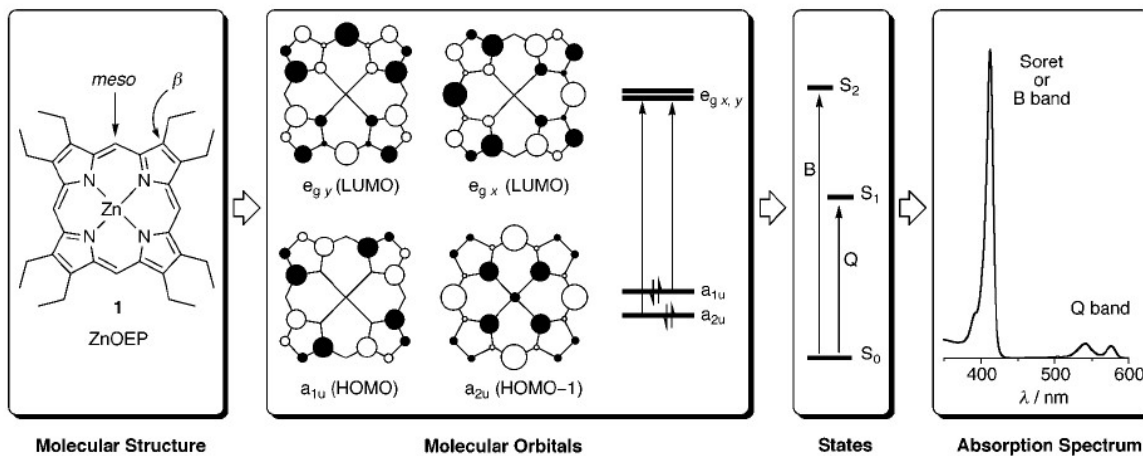


Εικόνα 4.3: 4 επιτρεπτές διαμορφώσεις των μεταπτώσεων



Εικόνα 4.4: Η μετάπτωση $a_{1u}(\pi) - e_g^*(\pi)$ και $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$.

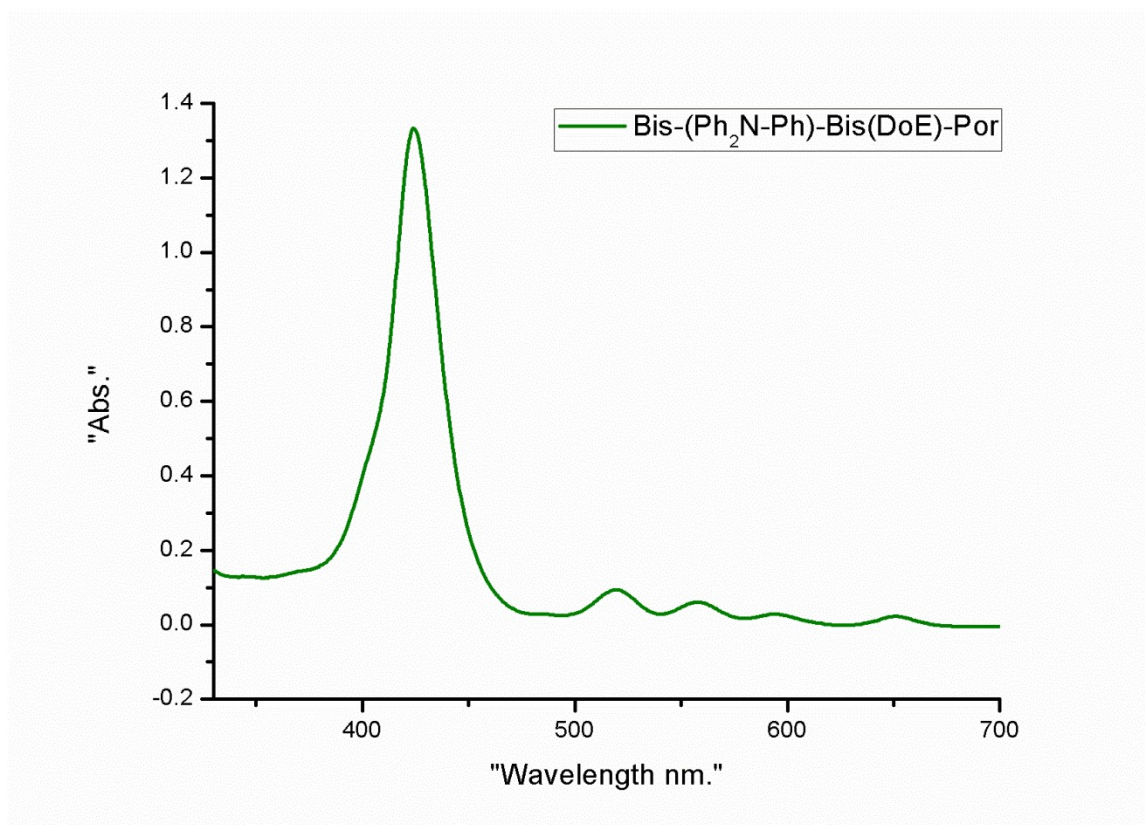
Η μία διαμόρφωση είναι ($a_{1u}e_{gx}$) και η άλλη είναι ($a_{2u}e_{gy}$). Στην πραγματικότητα, αυτές οι διεγερμένες απλές καταστάσεις αν είναι ίσης ενέργειας μπορούν να αναμειχθούν με μια διαδικασία γνωστή ως *configurational interaction* και να σχηματίσουν δύο νέες απλές καταστάσεις οι οποίες είναι σε αναλογία 50:50 των προηγούμενων απλών καταστάσεων. Έτσι θα σχηματίσουν μια χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση, την S_1 κατάσταση που η μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$ είναι ασθενώς επιτρεπτή, και την υψηλότερη ενεργειακά S_2 κατάσταση στην οποία η μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_2$ είναι ισχυρά επιτρεπτή και αντιπροσωπεύει τη Soret ταινία (Εικόνα 3.5).



Εικόνα 4.5: Συσχέτιση των μοριακών τροχιακών με τις ενεργειακές μεταπτώσεις και το φάσμα UV-Vis.

Η ταινία στο UV-vis φάσμα απορρόφησης λόγω μιας μετάβασης στην S_2 κατάσταση είναι η ζώνη Soret, και η ταινία λόγω μιας μετάβασης στην μη δονητική S_1 κατάσταση, είναι η α ζώνη. Όσο μεγαλύτερος ο βαθμός μίξης-δισταύρωσης, τόσο λιγότερο έντονη είναι η α ζώνη σε σχέση με την ζώνη Soret.

Στο UV-ορατό φάσμα της πορφυρίνης, υπάρχει επίσης μια ζώνη αλληλεπίδρασης μεταξύ των δονήσεων των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων (vibronicband), η ζώνη β , η οποία εμφανίζεται στα ελαφρώς χαμηλότερα μήκη κύματος από τη ζώνη α . Η ζώνη β οφείλεται στις μεταβάσεις στα πιο υψηλά δονητικά επίπεδα στην S_1 κατάσταση και χρησιμεύει ως μια ζώνη "κανονικοποίησης" στο φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης. Κατά συνέπεια, η ένταση της ζώνης α σε σχέση με της β μπορεί να χρησιμεύσει ως ένα μέτρο για το πόσο κοντά στην ενέργεια είναι μεταξύ τους τα τροχιακά a_{2u} και a_{1u} .



Φάσμα 4.7: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis Bis-DoE-Bis-(Ph₂N-Ph)-porphyrin

Το φάσμα της bis-(Ph₂N-Ph)-bis-(DoE)-porphyrin είναι ένα χαρακτηριστικό φάσμα αμετάλλωτης πορφυρίνης. Η έντονη ταινία Soret φαίνεται στο φάσμα στα 420 nm περίπου και οι ασθενέστερες ταινίες β φαίνονται στο φάσμα στην περιοχή των 500 nm με 650 nm περίπου.

REFERENCES

- Mata, J. A., Peris, E., Uriel, S., Llusar, R., Asselberghs, I., &Persoons, A. (2001). Preparation and properties of new ferrocenyl heterobimetallic complexes with counterion dependent NLO responses. *Polyhedron*, 20(15–16), 2083–2088. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00808-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00808-7)
- Son, H. J., Jin, S., Patwardhan, S., Wezenberg, S. J., Jeong, N. C., So, M., ... Hupp, J. T. (2013). Light-harvesting and ultrafast energy migration in porphyrin-based metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 135(2), 862–869. <https://doi.org/10.1021/ja310596a>
- Charalambidis, G., Georgilis, E., Panda, M. K., Anson, C. E., Powell, A. K., Doyle, S., Balaban, T. S. (2016). A switchable self-assembling and disassembling chiral system based on a porphyrin-substituted phenylalanine–phenylalanine motif. *Nature Communications*, 7, 12657. <https://doi.org/10.1038/ncomms12657>
- Hongwei Zhu, Jinquan Wei, Kunlin Wang and Dehai Wu, “Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2009), 93, 1461 – 1470
- Skoog, Holler, Nieman, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Πέμπτη Έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκης, 2005
- Daniel C. Harris, Ποσοτική χημική ανάλυση, Τόμος A &B, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2009
- P.W.ATKINS, Φυσικοχημεία, Τόμος I, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις, Ηράκλειο, 2009
- JohnMcMurry, Οργανική Χημεία, Τόμος I, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις, Ηράκλειο, 2009
- Weng Zheng, Ning Shan, Lianxiang Yu and Xingqiao Wang, “UV – Visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins”, *Dyes and Pigments*, (2008), 77, 153 – 157