



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)  
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»**

«Μεταλλοπορφυρίνες και Carbon-dots για την φωτοκαταλυτική παραγωγή  $H_2$ »



Κατερίνα Αχιλλέως

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

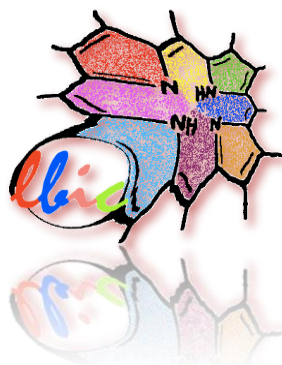




UNIVERSITY OF IOANNINA  
SCHOOL OF PHYSICAL SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

**INTERNATIONAL GRADUATE PROGRAM  
“BIOLOGICAL INORGANIC CHEMISTRY”**

«Metalloporphyrins and Carbon-dots for photocatalytic H<sub>2</sub> production»



Katerina Achilleos

IOANNINA 2023



**Εισαγωγή στο ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)  
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»**

**ΤΟΥ Κ. \_\_\_\_\_**

Επιβλέπων μέλος ΔΕΠ: Κουτσολέλος Γ. Αθανάσιος

Θέμα: «Μεταλλοπορφυρίνες και Carbon-dots για την φωτοκαταλυτική παραγωγή H<sub>2</sub>»

Ορισμός Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής από την Επιτροπή Προγράμματος Σπουδών  
(ΕΠΣ)::.....<sup>Α</sup>/...-...-.....

1 Κουτσολέλος Γ. Αθανάσιος

2 Χατζηκακού Κ. Σωτήρης

3 Λαδωμένου Καλλιόπη

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας στις

\_\_\_\_\_

Ο Διευθυντής του Δ.Π.Μ.Σ.

Καθηγητής \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Ο/Η Γραμματέας

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο, για την ευκαιρία εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας στο εργαστήριο της Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, καθώς και για την καθοδήγηση και την διαρκή υποστήριξη που μου παρείχε.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του τμήματός Χημείας και Διευθυντή του μεταπτυχιακού προγράμματος του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Χατζηκακού Σωτήριο και την επίκουρη καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας του Διεθνούς Πανεπιστημίου της Ελλάδος κα Λαδωμένου Καλλιόπη που δέχτηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

Οπωσδήποτε, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου, παλαιότερα και νεότερα, για το ευχάριστο και φιλικό περιβάλλον που δημιούργησαν. Ειδικότερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Χαραλαμπίδη Γιώργο, τον Δρ. Λάνδρου Γιώργο, τον Δρ. Νικολουδάκη Μάνο, τη Τριανταφύλλου Ευητίνα, τη Τοπούζα Μαγδαληνή, τον Ορφανό Μάνο, την Αγαπάκη Έλενα, τη Γεωργίου Σαλώμη, τη Στουμπίδη Ασπασία και τον Ηλιάκη Αντώνη.

Οφείλω ένα ξεχωριστό μεγάλο ευχαριστώ στην πολυαγαπημένη ομάδα διπλωματικών εργασιών που ανέλαβα για να πορευτούν μαζί μου με ζήλο και κόπο κατά την διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος και χαίρομαι που τους είχα συνεργάτες: τη Κατσαρή Άννα, τη Κοντομανώλη Ειρήνη, το Πανούση Θάνο και τη Χατζηπετρή Φωτεινή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την πολυαγαπημένη μου οικογένεια, την μητέρα μου Έλενα και τον πατέρα μου Μιχάλη, καθώς και τις φίλες μου που είναι πάντα δίπλα μου και με υποστηρίζουν σε ό,τι δρόμο και αν διαλέξω.

## Περίληψη

Την σύγχρονη εποχή η ενέργεια είναι σε τέτοιο βαθμό συνυφασμένη με την καθημερινή μας ζωή που μόνο η έλλειψή της καθιστά πρόδηλη την αναγκαιότητά της. Ο πλανήτης βρίσκεται εν μέσω μίας ταχείας συνεχόμενης παγκόσμιας ενεργειακής κρίσης, αφού αναπόφευκτα η οποιαδήποτε υλιστική και μη ανθρώπινη ενέργεια απαιτεί την παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας. Τα ενεργειακά νομίσματα που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για την κάλυψη των περισσότερων ενεργειακών αναγκών είναι τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία είναι μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και χρειάζονται μερικές εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια για να σχηματιστούν. Ως εκ τούτου, η ενεργειακή κρίση δίνει το έναυσμα και την ώθηση για τη περαιτέρω ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με το παγκόσμιο δυναμικό τους να αναμένεται σχεδόν να διπλασιασθεί την επόμενη πενταετία. Μεταξύ των διαθέσιμων πηγών ενέργειας, η ηλιακή είναι η πιο υποσχόμενη και σε μεγαλύτερη αφθονία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη παραγωγή καύσιμου υδρογόνου, το οποίο αποτελεί το ενεργειακό καύσιμο του μέλλοντος δίνοντας λύση στο πρόβλημα της παγκόσμιας ενεργειακής κρίσης. Η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου ( $H_2$ ) αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την μετατροπή του νερού σε καύσιμο υδρογόνο. Ένα σύστημα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου αποτελείται από τον φωτοευαίσθητοποιητή (PS), τον καταλύτη (CAT) και τον θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SED).

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, αρχικά, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου έξι καταλυτών κοβαλτίου CoTSC-OCH<sub>3</sub>(NCS), CoTSC-Ph-(NCS), CoTSC-SCH<sub>3</sub>(NCS), CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS), CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) και CoTSC-CN(NCS) με φωτοευαίσθητοποιητές τα Nitrogen doped Carbon Dots (NC-Dots), καθώς επίσης πραγματοποιήθηκε και μελέτη εύρεσης της βέλτιστης συγκέντρωσης του καλύτερου από αυτούς συναρτήσει του αριθμού των φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs). Το πιο αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα βρέθηκε να είναι αυτό των 100 nmol του καταλύτη CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS), δίνοντας περίπου 750 φωτοκαταλυτικούς κύκλους (TONs).

Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η παρασκευή των πορφυρινών H<sub>2</sub>-TCPP, Zn-TCPP, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP και Pt-TCPP, οι οποίες χαρακτηρίστηκαν πλήρως με φασματομετρία μάζας με τη μέθοδο ιοντισμού εκρόφησης υποβοηθούμενου από μήτρα (MALDI-ToF), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H-NMR) και φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR). Επίσης, έγινε η σύνθεση των NC-Dots, τα οποία χαρακτηρίστηκαν πλήρως και αυτά με φασματοσκοπία UV-Vis, φθορισμού, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR και Kaiser Test. Έπειτα, έλαβε χώρα η σύζευξη των υβριδίων πορφυρινών με τα NC-Dots: <sub>2</sub>H-TCPP-NC-Dots, Zn-TCPP-NC-Dots, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots και Pt-TCPP-NC-Dots και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία UV-Vis, φθορισμού, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, Kaiser Test και ηλεκτρονική φασματοσκοπία σάρωσης (SEM).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η μελέτη του βέλτιστου φωτοκαταλυτικού συστήματος **α)** των υβριδίων : <sub>2</sub>H-TCPP-NC-Dots και Zn-TCPP-NC-Dots ως φωτοευαίσθητοποιητών, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (nmol) καταλυτών κοβαλτίου CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) και Cat-Co(III)1, **β)** του υβριδίου <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots, ως φωτοευαίσθητοποιητή, με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη κοβαλτίου Cat-Co(III)1 και **γ)** του υβριδίου Pt-TCPP-NC-Dots ως φωτοκαταλύτη με και χωρίς την παρουσία του καταλύτη Cat-Co(III)1. Στην **α)** περίπτωση το πιο αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα ήταν αυτό των 100 nmol του καταλύτη CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS), δίνοντας 310 TONs, στην **β)** ήταν αυτό των 10 nmol του καταλύτη Cat-Co(III)1, δίνοντας 366 TONs και στην **γ)** όσο αφορά το συνολικό σύστημα ήταν αυτό των 10 nmol καταλύτη Cat-Co(III)1, δίνοντας 734 TONs και όσο αφορά  $\mu$ mol H<sub>2</sub>, αυτό των 100 nmol καταλύτη Cat-Co(III)1, δίνοντας 22  $\mu$ mol H<sub>2</sub>. Επίσης, στην **γ)** περίπτωση επιβεβαιώθηκε η φωτοκαταλυτική δράση του υλικού Pt-TCPP-NC-Dots με και χωρίς την προσθήκη του καταλύτη κοβαλτίου, καθώς παρατηρήθηκε και πως όσο αυξάνουμε την ποσότητα του καταλύτη κοβαλτίου, τόσο αυξάνονται τα  $\mu$ mol H<sub>2</sub>, τα οποία παράγονται. Συνολικά, το πιο αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα το οποίο μελετήθηκε μεταξύ των υβριδίων <sub>2</sub>H-TCPP-NC-Dots, Zn-TCPP-NC-Dots, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots και Pt-TCPP-NC-Dots και του καταλύτη Cat-Co(III)1 είναι αυτό με τον συνδυασμό του υβριδίου Pt-TCPP-NC-Dots και των 10 nmol καταλύτη.

## Abstract

Nowadays, energy is so intertwined with our daily lives, that only its lack, makes its necessity obvious. The planet is in the midst of a rapid ongoing global energy crisis, since inevitably any materialistic and non-human energy requires the production and consumption of energy. The energy currencies used extensively to meet most energy needs are fossil fuels, which are non-renewable energy sources and take a hundred million years to form. As a result, the energy crisis, is sparking and impetus for the further development of renewables, with their global potential expected to almost double in the next five years. Among the available energy sources, solar is the most promising and most abundant. It can be used to produce hydrogen fuel, which is the energy fuel of the future, providing a solution to the problem of the global energy crisis. Photocatalytic production of hydrogen ( $H_2$ ) is an efficient method for converting water into hydrogen fuel. A photocatalytic hydrogen generation system consists of the photosensitizer (PS), catalyst (CAT) and sacrificial electron donor (SED).

In this postgraduate thesis, initially, the photocatalytic hydrogen production of six cobalt catalysts CoTSC-OCH<sub>3</sub>(NCS), CoTSC-Ph-(NCS), CoTSC-SCH<sub>3</sub>(NCS), CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS), CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) and CoTSC-CN(NCS) was studied with photosensitizers Nitrogen doped Carbon Dots (NC-Dots), as well as a study to find the optimal concentration of the best of them as a function of the number of photocatalytic cycles (TONs). The most efficient photocatalytic system was found to be that of 100 nmol of the CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN catalyst (NCS), giving about 750 photocatalytic cycles (TONs).

Subsequently, the preparation of the porphyrins H<sub>2</sub>-TCPP, Zn-TCPP, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP and Pt-TCPP was carried out, which were fully characterized by mass spectrometry using the matrix-assisted desorption ionization method (MALDI-ToF), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H-NMR) and infrared spectroscopy (FT-IR). NC-Dots were also synthesized, which were fully characterized by UV-Vis, fluorescence, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR and Kaiser Test spectroscopy. Next, the pairing of porphyrin hybrids with NC-Dots took place: <sub>2</sub>H-TCPP-NC-Dots, Zn-TCPP-NC-Dots, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots and Pt-TCPP-NC-Dots and characterized by UV-Vis, fluorescence, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, Kaiser Test and scanning electronic spectroscopy (SEM). Then, the hybrids of porphyrins were paired with NC-Dots: <sub>2</sub>H-TCPP-NC-Dots, Zn-TCPP-NC-Dots, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots and Pt-TCPP-NC-Dots and characterized by UV-Vis, fluorescence, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, Kaiser Test and scanning electronic spectroscopy (SEM).

Finally, the study of the optimal photocatalytic system was carried out **a**) the <sub>2</sub>H-TCPP-NC-Dots and Zn-TCPP-NC-Dots hybrids, as photosensitizers, at different concentrations (nmol) of cobalt catalysts CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) and Cat-Co(III)1, **b**) the <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots hybrid, as a photosensitizer, with different concentrations of Cat-Co(III)1 cobalt catalyst and **c**) the Pt-TCPP-NC-Dots hybrid as a photocatalyst with and without the presence of the Cat-Co(III)1 catalyst. In **a**) case the most efficient photocatalytic system was that of 100 nmol of the catalyst CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS)), giving 310 TONS, in **b**) it was that of 10 nmol of the catalyst Cat-Co(III)1, giving 366 TONS and in **c**) in terms of the total system it was that of 10 nmol catalyst Cat-Co(III)1, giving 734 TONS and, in terms of  $\mu\text{mol } H_2$ , that of 100 nmol catalyst Cat-Co(III)1, giving 22  $\mu\text{mol } H_2$ . Also, in case **c**) the photocatalytic activity of the material Pt-TCPP-NC-Dots was confirmed with and without the addition of the cobalt catalyst, as it was observed that as we increase the amount of cobalt catalyst, the  $\mu\text{mol } H_2$ , which is produced, increases. Overall, the most efficient photocatalytic system studied between the hybrids <sub>2</sub>H-TCPP-NC-Dots, Zn-TCPP-NC-Dots, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots and Pt-TCPP-NC-Dots and the Cat-Co(III)1 catalyst is the one with the combination of the Pt-TCPP-NC-Dots hybrid and the 10 nmol catalyst.



# Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	Σελίδα
1.1 Ενεργειακή Κρίση.....	1
1.1.2 Ηλιακή Ενέργεια.....	2
1.2 1.1.3 Σύστημα Φωτοκατάλυσης.....	4
1.2 Πορφυρίνες.....	8
1.2.1 Γενικά Χαρακτηριστικά.....	8
1.2.2 Πορφυρίνες στην φύση.....	10
1.2.3 Ονοματολογία πορφυρινών.....	16
1.2.4 Εφαρμογές.....	17
1.3 Carbon Dots.....	19
1.3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά.....	19
1.3.2 Ιδιότητες.....	19
1.3.3 Μέθοδοι Σύνθεσης.....	20
1.3.4 Εφαρμογές.....	21
Βιβλιογραφία.....	22
<b>Κεφάλαιο 2: Σκοπός.....</b>	<b>25</b>
<b>Κεφάλαιο 3: Συνθετικές Προσεγγίσεις.....</b>	<b>27</b>
3.1 Σύνθεση των ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato)) και ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato))-M.....	28
3.2 Σύνθεση των Nitrogen-doped Carbon Dots (N-C- Dots).....	30
3.3 Σύνθεση των Porphyrin based NC-DOTS ((( 5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato))-Nitrogen-doped carbon dots και ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato))-M- Nitrogen-doped carbon dots.....	31
Βιβλιογραφία.....	33
<b>Κεφάλαιο 4: Πειραματικό Μέρος.....</b>	<b>34</b>
4.1.1 Σύνθεση της 5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxycarbonyl-phenyl)-porphyrin (H <sub>2</sub> TEPP).....	35
4.1.2 Σύνθεση της 5,10,15,20-tetrakis-(4-carboxyphenyl)- porphyrin (H <sub>2</sub> -TCPP).....	36
4.1.3 Σύνθεση της 5,10,15,20-tetrakis-(4-methoxycarbonyl-phenyl)-porphyrin (Zn-TEPP)-Zinc(II).....	37
4.1.4 Σύνθεση της ((5,10,15,20-tetrakis-(4-carboxyphenyl)-porphyrin (Zn-TCPP)-Zinc(II).....	38
4.1.5 Σύνθεση της ((5,10,15,20-tetrakis-(4-( methoxycarbonyl)-phenyl))porphyrinato)-Tin(IV).....	39
4.1.6 Σύνθεση του ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl))porphyrinato)-Tin (IV).....	40
4.1.7 Σύνθεση του ((5,10,15,20-tetrakis-(4-( methoxycarbonyl)-phenyl))porphyrinato) Platinum(II).....	41
4.1.8 Σύνθεση του ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl))porphyrinato) Platinum(II).....	42
4.3 Σύνθεση των Nitrogen-Doped Carbon Dots.....	43
4.3.1 Σύνθεση των Nitrogen- carbon (NC-Dots) με την ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy) phenyl)) porphyrinato))-zH-TCPP).....	44
4.3.2 Σύνθεση των Nitrogen- carbon (NC-Dots) με την ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)- phenyl)) porphyrinato))-Zn(II)-(Zn-TCPP).....	45
4.3.3 Σύνθεση των Nitrogen- carbon (NC-Dots) με την ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)- phenyl)) porphyrinato))-Sn (IV) (z(OH)-Sn-TCPP-NC-DOTS).....	46
4.3.4 Σύνθεση των Nitrogen- carbon (NC-Dots) με την ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)- phenyl)) porphyrinato))-Pt (II) (Pt-TCPP-NC-DOTS).....	47
4.5 Πρωτόκολλο Εύρεσης Αμινομάδων-Kaiser-Test.....	48
4.6 Πειράματα Φωτοκαταλυτικής Παραγωγής Υδρογόνου.....	49
Βιβλιογραφία.....	51
<b>Κεφάλαιο 5: Τεχνικές Ανάλυσης.....</b>	<b>52</b>
5.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis).....	53
5.2 Ιοντισμός Εκρόφησης Υποβοηθούμενος Από Μήτρα (MALDI-ToF MS).....	56
5.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....	57
5.4 Φασματοσκοπία φθορισμού (Fluorescence spectroscopy).....	59
5.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR).....	61
5.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Scanning Electron Microscope (SEM).....	63
5.7 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography).....	64
Βιβλιογραφία.....	65
<b>Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα.....</b>	<b>67</b>
<b>Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα.....</b>	<b>111</b>

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## Εισαγωγή

### 1.1 Ενεργειακή Κρίση

Η ενέργεια είναι σε τέτοιο βαθμό συνυφασμένη με την καθημερινή μας ζωή που μόνο η έλλειψή της καθιστά πρόδηλη την αναγκαιότητά της. Σήμερα, ο πλανήτης βρίσκεται εν μέσω μίας ταχείας συνεχόμενης παγκόσμιας ενεργειακής κρίσης, αφού αναπόφευκτα η οποιαδήποτε υλιστική και μη ανθρώπινη ενέργεια απαιτεί τη παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας. Τα ενεργειακά νομίσματα που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για την κάλυψη των περισσότερων ενεργειακών αναγκών είναι τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία είναι μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι οποίες χρειάζονται μερικές εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια για να σχηματιστούν. Η ανεξέλεγκτη και αλόγιστη χρήση τους εγκυμονεί τεράστιους κινδύνους σε ότι αφορά το περιβάλλον και την ανθρώπινη ζωή. Ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της επιταχυνόμενης οικονομικής και βιομηχανικής ανάπτυξης του σύγχρονου κόσμου, οι επιπτώσεις που παρατηρούνται είναι ακόμα πιο έντονες, με πιο διακριτές τα ακραία καιρικά φαινόμενα, τη ρύπανση του περιβάλλοντος και την υπερθέρμανση του πλανήτη. Η υπερθέρμανση του πλανήτη είναι ένα από τα κύρια ζητήματα που απασχολούν την επιστημονική κοινότητα καθώς κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων ελευθερώνονται τα περισσότερα τοξικά αέρια του θερμοκηπίου όπως είναι το διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, τα διοξείδια του αζώτου, οι υδρογονάνθρακες και το διοξείδιο του θείου. Υπολογίζεται πως στο άμεσο μέλλον τα απαιτούμενα ποσά ενέργειας θα έχουν ιλιγγιώδη άνοδο, το οποίο προκύπτει από την αβεβαιότητα της επάρκειας τους στο μέλλον. Ως εκ τούτου, η ενεργειακή κρίση δίνει το έναυσμα και την ώθηση για τη περαιτέρω ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με το παγκόσμιο δυναμικό τους να αναμένεται σχεδόν να διπλασιασθεί την επόμενη πενταετία, όπως επισημαίνεται και από τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (ΔΟΕ).<sup>1,2,3</sup>



Εικόνα 1.1 Ορυκτά καύσιμα: πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κάρβουνο.

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) ή αλλιώς πράσινη ενέργεια αποτελούν ανεξάντλητες πηγές ενέργειας και μπορούν να καλύψουν τις περισσότερες σύγχρονες ενεργειακές απαιτήσεις. Αυτές είναι η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική, η πυρηνική, η υδροηλεκτρική, η παλιρροιακή, η βιομάζα και άλλες.<sup>4,5</sup> Αναμένεται, πως ειδικά η αιολική και η ηλιακή ενέργεια θα γίνουν η πρώτη πηγή ηλεκτρικής ενέργειας στον κόσμο μέχρι το 2025, εκθρονίζοντας τον άνθρακα, καθώς οι χώρες επιδιώκουν να μειώσουν την εξάρτησή τους από τις ορυκτές πηγές, ιδίως μετά την εισβολή της Ρωσίας στην Ουκρανία. Η παγκόσμια δυνατότητα εκμετάλλευσης των ανανεώσιμων πηγών θα αυξηθεί κατά 2.400 gigawatts (GW) την περίοδο 2022-2027, για να φθάσει στο επίπεδο της σημερινής συνολικής παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Κίνας.



Εικόνα 1.2: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας: ηλιακή, αιολική, γεωθερμική.

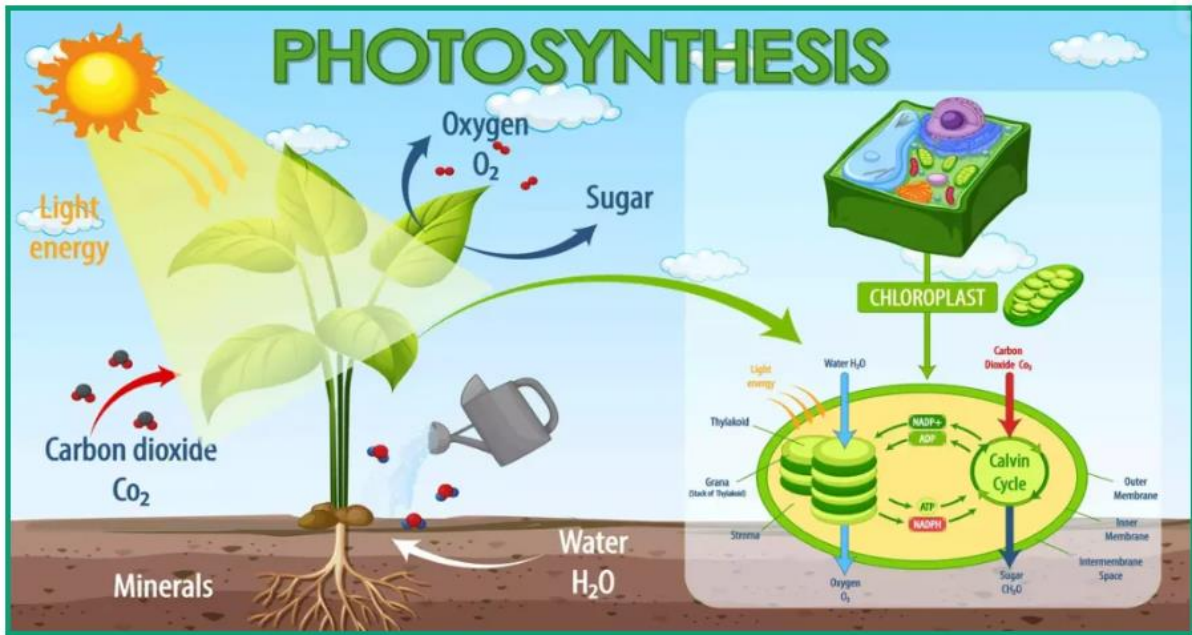
Τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αποτελούν η ηλιακή και η αιολική, καθώς διαμορφώνουν σήμερα τα λιγότερα δαπανηρά μέσα από όλα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στην πλειονότητα των χωρών. Η έκθεση προβλέπει τον τριπλασιασμό του παγκοσμίου φωτοβολταϊκού πάρκου κατά την πενταετία 2022-2027, καθώς οι καταναλωτές επιδιώκουν να μειώσουν τους λογαριασμούς τους, ενώ το δυναμικό της αιολικής ενέργειας αναμένεται να διπλασιασθεί κατά την περίοδο αυτή.<sup>6</sup>

### 1.1.2 Ηλιακή ενέργεια

Ο ήλιος εκπέμπει τεράστια ποσότητα ενέργειας, η οποία είναι η πιο εύκολα εκμεταλλεύσιμη και υποσχόμενη. Συγκεκριμένα, η γη λαμβάνει 174 PW εισερχόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην ανώτερη ατμόσφαιρα και αποτελεί την πιο σημαντική πηγή βιώσιμης ενέργειας, η οποία είναι ικανή να καλύψει όλες τις ανθρώπινες ανάγκες. Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί είναι απαραίτητο να δεσμευτεί, να μετατραπεί σε χρήσιμα καύσιμα και να αποθηκευτεί ώστε να ικανοποιήσει όλες τις σύγχρονες απαιτήσεις.<sup>7</sup>

#### **Φωτοσύνθεση στη φύση**

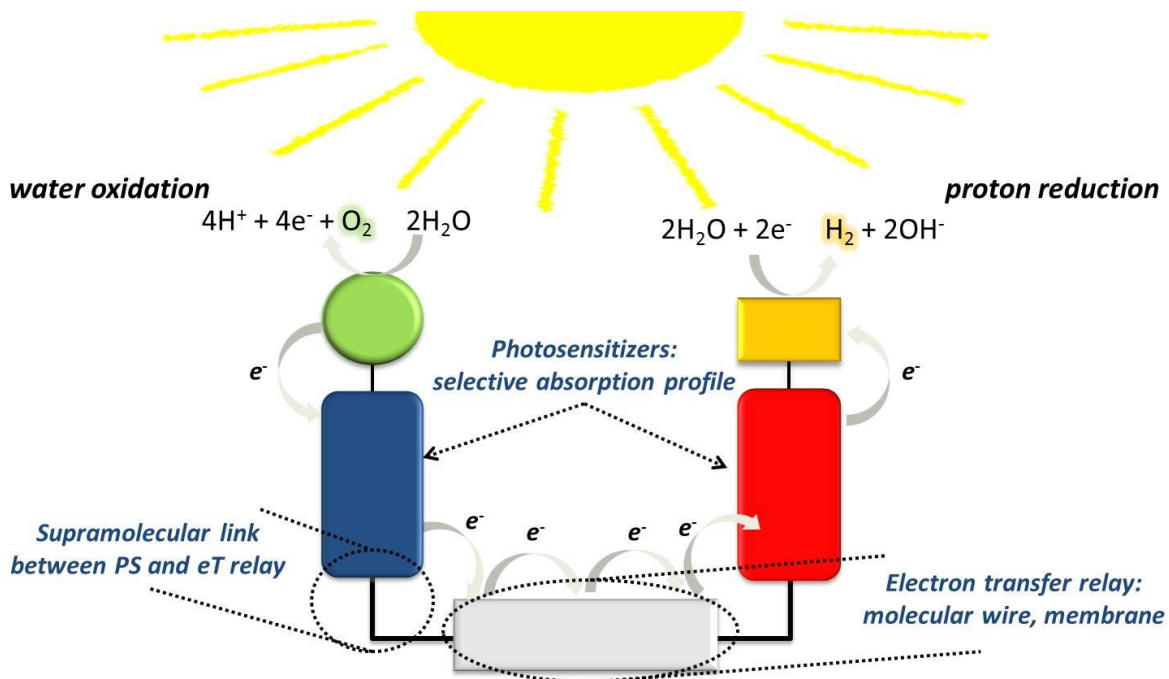
Η φωτοσύνθεση είναι η διαδικασία με την οποία η φύση, εδώ και δισεκατομμύρια χρόνια, έχει αναπτύξει μία μέθοδο μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική. Συγκεκριμένα, κατά την διαδικασία της φωτοσύνθεσης η ηλιακή ενέργεια χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας με σκοπό τη διάσπαση του νερού και τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε υδατάνθρακες και μοριακό οξυγόνο. Τα μόρια χλωροφύλλης χρησιμοποιούνται ως υπερμοριακές κεραίες και συλλέγουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, την οποία την μεταφέρουν στο κέντρο αντίδρασης, όπου και πραγματοποιείται ο φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίων.<sup>8</sup>



Εικόνα 1.3: Σχηματική απεικόνιση της φωτοσύνθεσης

### Τεχνητή φωτοσύνθεση

Η φύση κατάφερε να πυροδοτήσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών ανά τον κόσμο, οι οποίοι στράφηκαν στην μίμηση απλοποιημένων τεχνητών συστημάτων φωτοσύνθεσης, με βασικό σκοπό την αποτελεσματικότερη αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας. Ουσιαστικά, ο ρόλος της τεχνητής φωτοσύνθεσης είναι να συλλέγει το φως και στην συνέχεια το μετατρέπει σε ηλεκτρικό ρεύμα ή ηλιακά καύσιμα. Ένα τυπικό φωτοσυνθετικό μοντέλο αποτελείται από τρία βασικά συστατικά για την μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, τα οποία είναι η συλλογή του φωτός, ο διαχωρισμός φορτίου και η κατάλυση. Αρχικά, για την συλλογή του φωτός χρειάζεται ένα χρωμοφόρο, το οποίο μπορεί να απορροφά την ακτινοβολία, λόγω χάρη είναι τα πορφυρινικά συστήματα ή τα υλικά όπως τα NC-Dots. Πιο συγκεκριμένα, το χρωμοφόρο συνδέεται ομοιοπολικά με ένα ή περισσότερους δέκτες ηλεκτρονίων και δευτερογενής δότες ηλεκτρονίων. Ύστερα από την διέγερση του χρωμοφόρου, η φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων δότη-δέκτη δημιουργεί μία κατάσταση διαχωρισμού φορτίων, η οποία είναι πολύ σημαντική για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος ή καυσίμων. Τέλος, οι καταλύτες έχουν το ρόλο να επάγουν την διάσπαση του νερού. Η απόδοση τέτοιων τεχνητών φωτοσυστημάτων εξαρτάται από τη φύση των συστατικών που συμμετέχουν, τη γεωμετρία τους, τον προσανατολισμό τους, τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά τους καθώς επίσης και τα χαρακτηριστικά απορρόφησης και εκπομπής τους.<sup>9,10,11</sup>



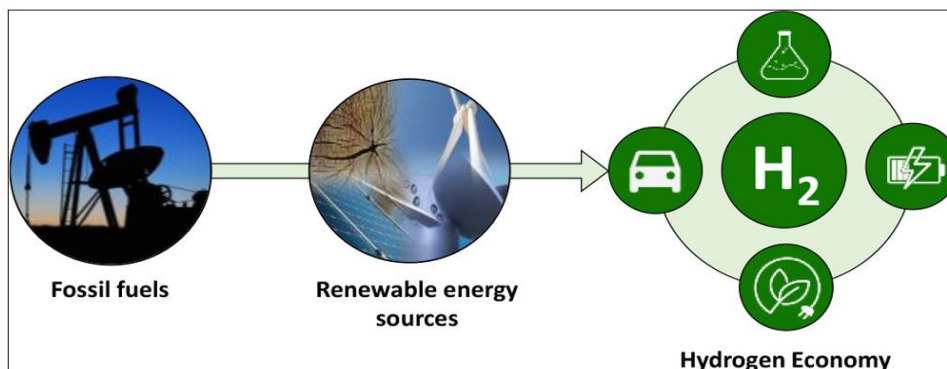
Εικόνα 1.4: Απλοποιημένη μορφή τεχνητής φωτοσύνθεσης.

### 1.1.3 Συστήματα φωτοκατάλυσης

#### Υδρογόνο, το καύσιμο του μέλλοντος

Το υδρογόνο αποτελεί το 90% του σύμπαντος και είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο στην φύση. Εκτιμάται ότι θα αποτελέσει το νέο εναλλακτικό καύσιμο που θα χρησιμοποιηθεί στο μέλλον και θα λάβει τα ινία των μέσων μαζικής μεταφοράς. Σημαντικότερο του πλεονέκτημα είναι ότι με την καύση του δεν ρυπαίνει την ατμόσφαιρα, αφού έχει μηδενική εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και παράγει μόνο θερμότητα και νερό (H<sub>2</sub>O). Στην φύση συναντάται κυρίως σε ενώσεις όπως είναι το νερό, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο κ.α., όπου και χρειάζεται συγκεκριμένη επεξεργασία για να εξαχθεί και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Οι περισσότεροι ερευνητές ανά τον κόσμο έχουν εστιάσει στην αποτελεσματική παραγωγή υδρογόνου από το νερό. Πιο συγκεκριμένα, οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν βασίζονται σε ανανεώσιμες και βιώσιμες πηγές ενέργειας όπως είναι η ηλιακή ενέργεια. Αυτές οι μέθοδοι είναι η ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού, η αναμόρφωση της μάζας και η φωτοκαταλυτική ή φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού.

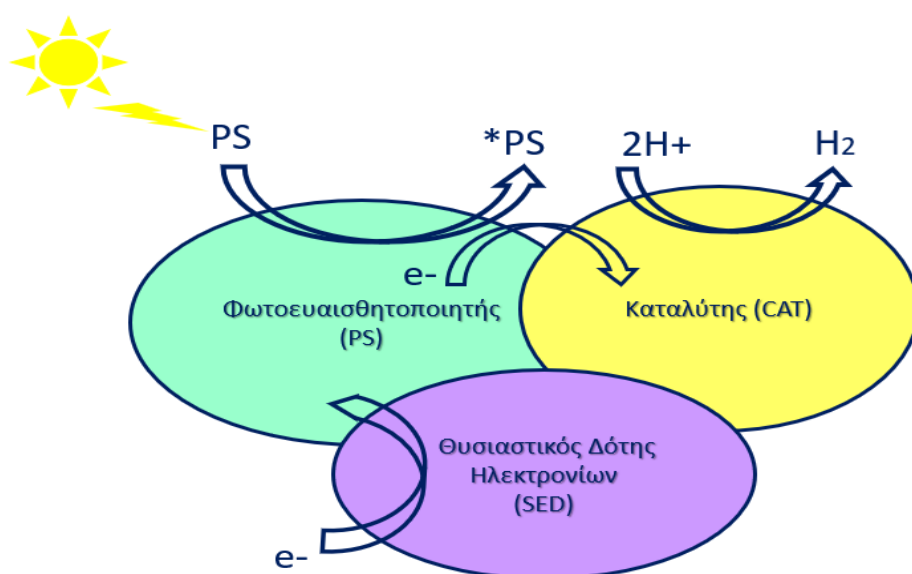
Εικόνα 1.5: Τεχνολογία παραγωγής Υδρογόνου: Από τα ορυκτά καύσιμα στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.





## Φωτοκαταλυτικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου (H<sub>2</sub>)

Η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου προκειμένου να πραγματοποιηθεί χρειάζεται ένα φωτοευαισθητοποιητή (PS), ένα καταλύτη (CAT) και ένα θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SED). Ο φωτοευαισθητοποιητής είναι υπεύθυνος για τη συλλογή της ηλιακής ακτινοβολίας και την μεταφορά των ηλεκτρονίων στον καταλύτη. Στην συνέχεια, ο καταλύτης με την σειρά του ανάγει τα πρωτόνια του νερού, προκειμένου να παραχθεί υδρογόνο. Τέλος, ο θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων είναι υπεύθυνος για την αναγέννηση του συστήματος, παρέχοντας ηλεκτρόνια. Τα πιο αποδοτικά φωτοσυνθετικά μοντέλα είναι απαραίτητο να έχουν γρήγορο διαχωρισμό φορτίου και αργό διαχωρισμό φορτίου.<sup>12,13,14,15</sup>



Εικόνα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.

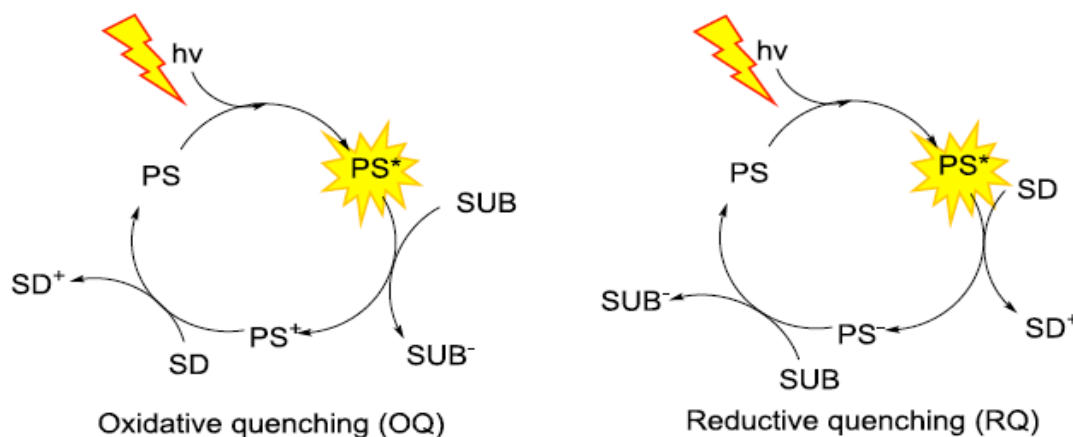
### Φωτοευαισθητοποιητής (PS)

Για την επιλογή ενός κατάλληλου φωτοευαισθητοποιητή για την καλύτερη δυνατή απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος απαιτούνται μερικές προϋποθέσεις. Αρχικά, η απορρόφηση του πρέπει να βρίσκεται σε ένα μεγάλο εύρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με έκφραση στο ορατό και στο υπεριώδες. Επιπρόσθετα, είναι απαραίτητο να είναι σταθερός ακόμα και μετά από πολύωρη ακτινοβολή ή παραμονή του σε διάλυμα.

Ως φωτοευαισθητοποιητές χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις, ημι-αγώγιμα υλικά καθώς και ενώσεις συναρμογής με μέταλλα και υποκαταστάτες. Πολύ γνωστοί μοριακοί φωτοευαισθητοποιητές είναι διάφορα σύμπλοκα ρουθηνίου και ιριδίου τα οποία έχουν μεγάλο χρόνο ημιζωής και καλές φωτο-φυσικές, ηλεκτροχημικές και αναγωγικές ιδιότητες.<sup>16</sup> Ακόμα, έχουν συντεθεί και διάφορα οργανομεταλλικά σύμπλοκα πλατίνας (Pt) για τη χρήση τους στην φωτοκατάλυση.<sup>17</sup> Τα τελευταία χρόνια, σύμπλοκα τα οποία αποτελούνται από πιο φθηνά και άφθονα μέταλλα όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, το νικέλιο, ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος και επίσης άλλες φθηνές οργανικές χρωστικές παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Υπάρχουν δύο πιθανά μονοπάτια για την μεταφορά ηλεκτρονίων στα φωτοκαταλυτικά συστήματα. Το πρώτο είναι το oxidative και το άλλο το reductive quenching. Στην πρώτη περίπτωση, ο φωτοευαισθητοποιητής (PS) απορροφά ένα φωτόνιο, διεγείρεται (PS\*) και μετά μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στον οξειδωμένο καταλύτη (CAT). Στη συνέχεια, ο

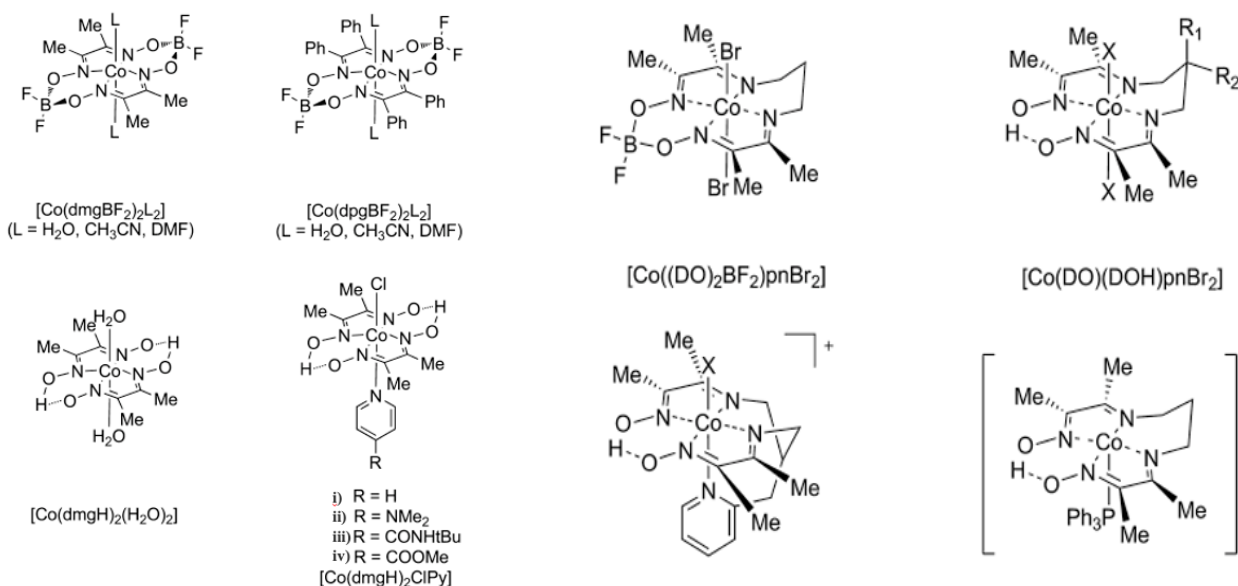
φωτοευαισθητοποιητής (PS<sup>+</sup>), ανάγεται από τον SED και κλείνει ο κύκλος της oxidative quenching. Στη δεύτερη περίπτωση (reductive quenching), ο φωτοευαισθητοποιητής (PS) πρώτα ανάγεται από τον θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SED), μετατρέποντάς τον σε PS<sup>-</sup> και στη συνέχεια πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων προς τον καταλύτη.



Εικόνα 1.7: Σχηματική απεικόνιση του oxidative & του reductive quenching, μηχανισμοί που αναλύονται παραπάνω.

### Καταλύτης (CAT)

Ο καταλύτης είναι μια ουσία που αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης χωρίς όμως ο ίδιος να καταναλώνεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα παραγωγής υδρογόνου, ένας από τους πιο διαδεδομένους καταλύτες είναι τα νανοσωματίδια πλατίνας, τα οποία όμως λόγω του κόστους τους τείνουν να αντικατασταθούν από σύμπλοκα τα οποία φέρουν μέταλλα άφθονα στη φύση όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος. Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες που βασίζονται σε σύμπλοκα κοβαλτίου, για παράδειγμα διάφορες κοβαλοξίμες, δι-αμίνες, δι-οξίμες κ.α., είναι από τους πιο διαδεδομένους στην παραγωγή υδρογόνου.<sup>18,19,20,21</sup>



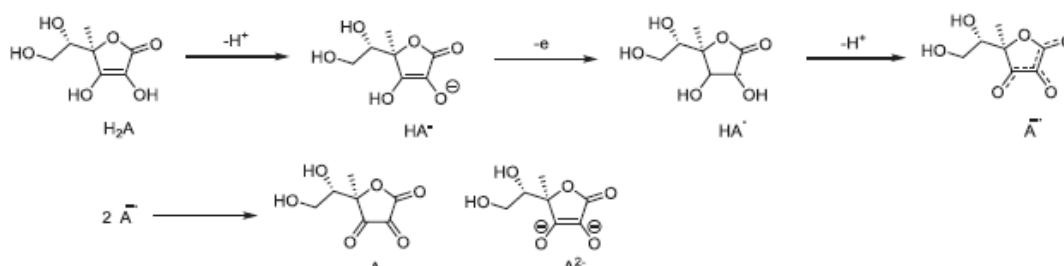
Εικόνα 1.8 Δομές κοβαλοξιμών, δι-αμινών, διοξιμών καταλυτών για φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.



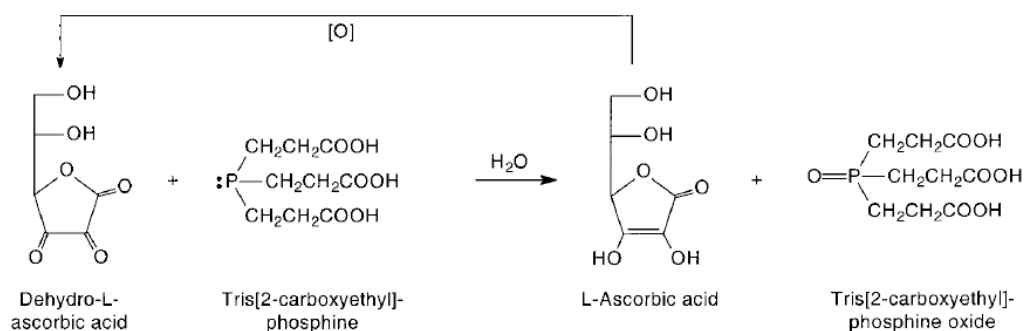
## Θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων (SED)

Οι θυσιαστικοί δότες ηλεκτρονίων έχουν διαφοροποιήσεις, ανάλογα τις συνθήκες φωτοκατάλυσης. Λόγου χάρη, αν η φωτοκατάλυση γίνεται σε υδατικό διάλυμα ή σε οργανικό διαλύτη, αν το pH είναι βασικό ή όξινο, αν πραγματοποιείται φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου ή αναγωγή διοξειδίου του άνθρακα, επιλέγεται και ο κατάλληλος θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων. Βασική προϋπόθεση είναι μία μη αναστρέψιμη διαδικασία αποσύνθεσης κατά την οξείδωσή του. Επιπρόσθετα, μία βασική προϋπόθεση για σωστή ανάλυση των δεδομένων από τις δοκιμές είναι ότι ο ίδιο ο δότης ηλεκτρονίων δεν μπορεί να οδηγήσει την άμεση μεταφορά του ηλεκτρονίου στον καταλύτη, διαφορετικά η αντίδραση είναι μια απλή διαδικασία θερμικής οξειδοαναγωγής.

Ένας από τους πιο σημαντικούς θυσιαστικούς δότες ηλεκτρονίων είναι το ασκορβικό οξύ και η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου να γίνεται σε όξινες ή βασικές συνθήκες. Παρόλα αυτά, παρατηρούμε ότι κατά την αποικοδόμηση του ασκορβικού οξέος δημιουργείται το dehydroascorbic acid, το οποίο συχνά παρεμποδίζει το ασκορβικό οξύ να δώσει ηλεκτρόνια στον φωτοευαίσθητοποιητή με συνέπεια να μειώνει την παραγωγή υδρογόνου. Οπότε, την λύση έρχεται να δώσει η tris(2-carboxyethyl) phosphine (TCEP), η οποία χρησιμοποιείται μαζί με τον θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων και αποικοδομεί το dehydroascorbic acid, με αποτέλεσμα να έχουμε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου.<sup>22,23,24,25</sup>



Εικόνα 1.9: Μηχανισμός αποικοδόμηση του ασκορβικού οξέος



Εικόνα 1.9: Μηχανισμός αποικοδόμησης του dehydroascorbic acid με τη χρήση tris (2-carboxyethyl) phosphine.

## 1.2 Πορφυρίνες

### 1.2.1 Γενικά χαρακτηριστικά

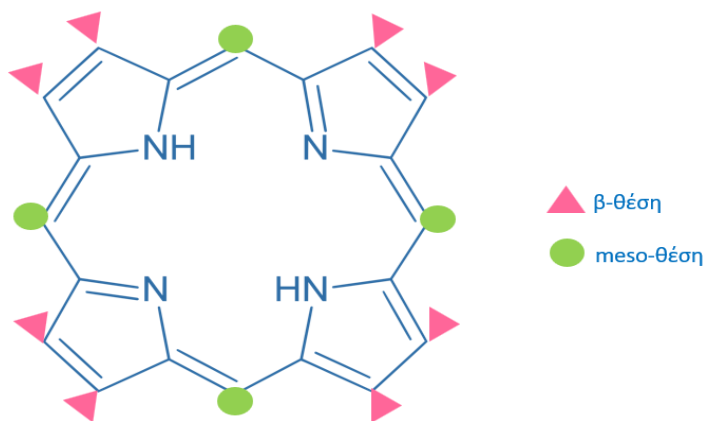
Αρχικά, το όνομα των πορφυρινών προήλθε από την αρχαία Ελληνική λέξη «πορφύρα», η οποία χρησιμοποιούνταν για να περιγράψει το «βασιλικό» μωβ τους χρώμα. Οι πορφυρίνες είναι μια μεγάλη κατηγορία μακροκυκλικών, ετεροκυκλικών, οργανικών, συζυγιακών, χρωστικών ενώσεων. Από αυτές προκύπτουν τα «Χρώματα της ζωής», στα φυτά και τα ζώα. Δίνουν το κόκκινο χρώμα στο αίμα ως πρόδρομα μόρια της αιμοσφαιρίνης και το πράσινο χρώμα στα φύλλα λόγω της χλωροφύλλης. Επίσης, έχουν αξιοσημείωτο ρόλο έχουν και ως πρόδρομα μόρια των κυτοχρωμάτων τα οποία συμμετέχουν στο φαινόμενο της αναπνοής.

Οι πορφυρινικοί δακτύλιοι αποτελούνται από τέσσερις τροποποιημένους πυρρολικούς δακτυλίους συνδεδεμένους σε μία τελική κυκλική δομή μέσω τεσσάρων ριζών μεθυνίου. Είναι αρωματικά συστήματα, τα οποία ακολουθούν τον κανόνα του Huckel, αφού διαθέτουν  $4n + 2$  ηλεκτρόνια στα p-τροχιακά τους. Πιο συγκεκριμένα, μία πορφυρίνη διαθέτει  $22\pi$  ηλεκτρόνια, εκ των οποίων τα 18 από αυτά συμμετέχουν στην αρωματικότητα του δακτυλίου. Το εκτεταμένο αυτό συζυγιακό σύστημα έχει ως απόρροια την εμφάνιση ισχυρών απορροφήσεων στην περιοχή του ορατού φάσματος, κάτι που εξηγεί το έντονο χρώμα τους. Συγκεκριμένα, στο φάσμα ορατού οι πορφυρίνες εμφανίζουν στα 400nm μια έντονη ταινία απορρόφησης η οποία καλείται Soret-Bands ως αποτέλεσμα του απεντοπισμού εξαιτίας του ρεύματος του δακτυλίου των πορφυρινών. Στην περιοχή 450-800 nm εμφανίζονται τέσσερις ασθενείς ταινίες οι οποίες είναι υπεύθυνες για το πλούσιο χρώμα των πορφυρινών και είναι γνωστές ως Q-Bands.



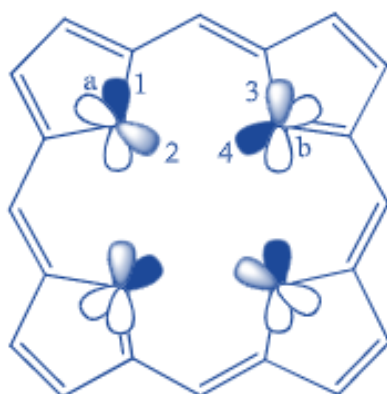
Εικόνα 1.10: Συζυγιακό σύστημα πορφυρίνης

Επιπρόσθετα, αξιοσημείωτο πλεονέκτημα των πορφυρινών είναι το γεγονός ότι μπορούν να φιλοξενήσουν πλήθος υποκαταστατών στις τέσσερις meso- ή στις οκτώ β-θέσεις που διαθέτουν. Οι meso- θέσεις έχουν μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα, συνεπώς είναι περισσότερο δραστικές. Ωστόσο, σε περίπτωση που οι meso-θέσεις είναι κατειλημμένες, οι β- θέσεις μπορούν να συμμετέχουν στις ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις.



Εικόνα 1.11: Πορφυρινικός δακτύλιος και θέσεις υποκατάστασης

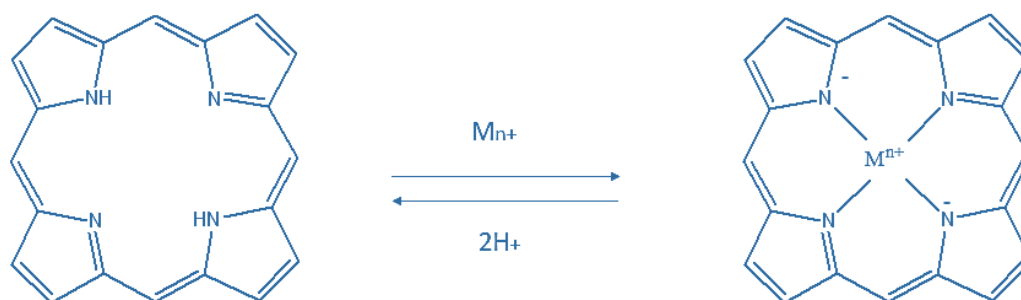
Οι πορφυρίνες έχουν επίπεδη γεωμετρία και το κάθε άτομο άνθρακα του δακτυλίου έχει  $sp^2$  υβριδισμό με αποτέλεσμα να του δίνεται η δυνατότητα να δράσει και σαν δότης αλλά και σαν δέκτης ηλεκτρονίων, ανάλογα την υποκατάσταση. Σε κάθε τροχιακό  $sp^2$  υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο που σχηματίζει σ-δεσμό με δύο άνθρακες και ένα άτομο υδρογόνου. Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων καταλαμβάνει το p τροχιακό (1) που είναι κάθετο στο πορφυρινικό δακτύλιο, έτσι το κάθε άζωτο συνεισφέρει δύο ηλεκτρόνια στο συζυγιακό σύστημα. Τα άζωτα που δεν έχουν δεσμό με το υδρογόνο (τροχιακά 4) έχουν  $sp^2$  υβριδισμό και ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων για την συναρμογή με κάποιο μέταλλο. Στο κάθετο με τον πορφυρινικό δακτύλιο p τροχιακό 3 υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο με το οποίο σχηματίζεται π δεσμός με τον γειτονικό άνθρακα.<sup>26, 27, 28, 29</sup>



Εικόνα 1.12:  $sp^2$  υβριδισμός πορφυρινικού δακτυλίου

Ο πορφυρινικός δακτύλιος είναι γενικά σταθερός κάτω από ισχυρές όξινες ή βασικές συνθήκες. Εάν δεχθεί δύο πρωτόνια, τότε το φορτίο της θα είναι +2 σχηματίζοντας διπρωτικό οξύ. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί προσθέτοντας κάποιο οξύ, όπως είναι το τριφθορό-οξικό οξύ (TFA) με αποτέλεσμα να πρωτονιωθούν τα δύο ελεύθερα άτομα αζώτου και έτσι να σχηματιστεί το δικατιόν. Ενώ, εάν χάσει δύο πρωτόνια το φορτίο θα είναι 2-, σχηματίζοντας

βάση. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη ισχυρών βάσεων όπως είναι τα αλκοξείδια, τα οποία μπορούν να απομακρύνουν δύο πρωτόνια από τα εσωτερικά άτομα N και να σχηματίσουν διανιόν. Τα εσωτερικά πρωτόνια μπορούν να αντικατασταθούν από μέταλλο. Το μέταλλο, το οποίο συνδέεται με το πορφυρινικό δακτύλιο, τις περισσότερες φορές έχει οξειδωτική βαθμίδα +2 ή +3. Τα μέταλλα (Zn, Cu, Ni, Sn) μπορούν να εισαχθούν στην πορφυρινική κοιλότητα χρησιμοποιώντας διάφορα άλατα μετάλλων. Έτσι, οι πορφυρίνες με -2 φορτίο συναρμόζονται μέσω των αζώτων των πυρρολικών δακτυλίων με τα ιόντα των μετάλλων, σχηματίζοντας τα σύμπλοκα μεταλλοπορφυρινών. Η απομετάλλωση των πορφυρινών μπορεί να επιτευχθεί μέσω της κατεργασίας τους με οξέα. Διαφορετικά είδη και ισχύος οξέα απαιτούνται για την απομάκρυνση κάθε διαφορετικού είδους μετάλλου.<sup>30</sup>



Εικόνα 1.13: Γενική αντίδραση μετάλλωσης πορφυρινών

## 1.2.2 Πορφυρίνες στην φύση

Οι πορφυρίνες σχετίζονται άμεσα με τη φωτοσύνθεση και εμφανίζονται σε φωτοσυνθετικά κέντρα και στα ενεργά κέντρα φωτοσυνθετικών βακτηρίων. Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης, είναι στην ουσία ο μόνος τρόπος που έχει η γη να δεσμεύει ενέργεια από τον ήλιο και να την μετατρέπει σε βιοχημική ενέργεια. Στη συνέχεια η βιοχημική ενέργεια χρησιμοποιείται από τα φυτά και μέσω της τροφικής αλυσίδας μεταφέρεται σε όλο το οικοσύστημα.

**Στον άνθρωπο υπάρχουν τρεις μορφές της πορφυρίνης:**

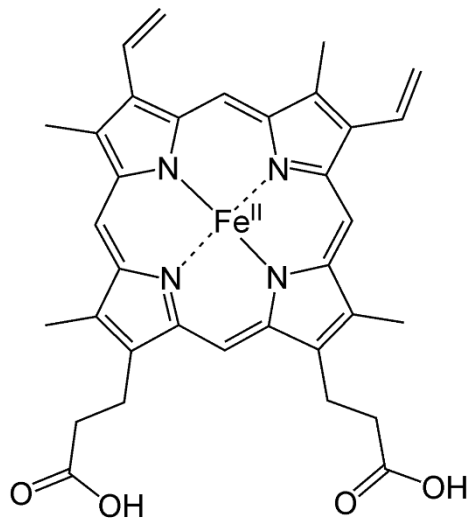
**A) Protoporphyrin (PROTO)**

**B) Uroporphyrin (URO)**

**Γ) Coproporphyrin (COPRO)**

**A) Protoporphyrin (PROTO)**

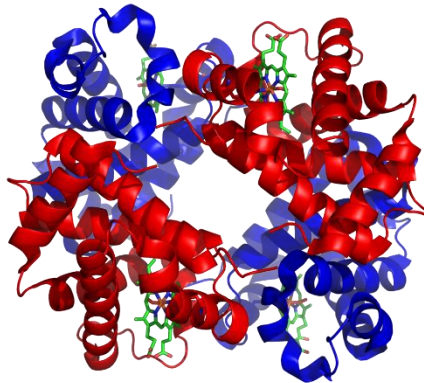
Όταν ένα ιόν σιδήρου συνδέεται με μία πορφυρίνη σχηματίζεται η αίμη, η οποία ονομάζεται πρωτοπορφυρίνη. Η πιο γνωστή πρωτοπορφυρίνη στην φύση είναι η πρωτοπορφυρίνη IX. Η αίμη είναι προσθετική ομάδα σε πολλές πρωτεΐνες όπως: i) η αιμοσφαιρίνη, ii) η μυοσφαιρίνη και στα κυτοχρώματα c iii) των υπεροξειδάσων και iv) των καταλάσων. Τα άτομα του σιδήρου βρίσκονται σε δύο διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις (+2, ή +3). Το οξυγόνο δεσμεύεται μόνο στην οξειδωτική κατάσταση +2. Πιο συγκεκριμένα, στις ελεύθερες αίμες υπάρχουν δύο θέσεις δέσμησης. Όταν το οξυγόνο δεσμευθεί οξειδώνει τον σίδηρο με ένα ηλεκτρόνιο σχηματίζοντας ένα σουπεροξειδίο σιδηρό-αίμης. Η σιδηρό-μορφή της αίμης ονομάζεται αιματίνη. Αυτή η μορφή της προσθετικής ομάδας είναι ανενεργός και δεν μπορεί να δεσμεύσει άλλο οξυγόνο.<sup>31</sup>



Εικόνα 1.14: Μορφή της πρωτοπορφυρίνης

### i) Αιμοσφαιρίνη

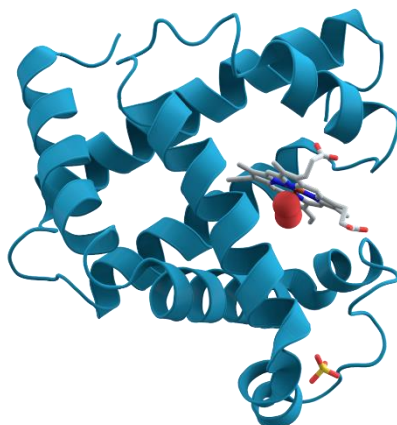
Η αιμοσφαιρίνη ή αιμογλοβίνη βρίσκεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια και είναι μία μεταλλοπρωτεΐνη που με την βοήθεια της επιτυγχάνεται η μεταφορά του οξυγόνου από τους πνεύμονες προς όλους τους υπόλοιπους ιστούς του σώματος. Είναι ένα τετραμερές, δηλαδή αποτελείται από 4 υποομάδες, δύο α και δύο β. Η α υπομονάδα έχει περίπου 141 αμινοξέα, ενώ η β περίπου 146 αμινοξέα και έχει συνολικό μοριακό βάρος 65 000.<sup>34</sup>



Εικόνα 1.15: Τρισδιάστατη μορφή της αιμοσφαιρίνης

### ii) Μυοσφαιρίνη

Η μυοσφαιρίνη ή μυογλοβίνη είναι η πρωτεΐνη με την οποία αποθηκεύεται το οξυγόνο στους μύες. Αποτελείται από μια απλή πολυπεπτιδική αλυσίδα των 153 αμινοξέων, έχει μοριακό βάρος 16700 και περιέχει μια ομοιοπολικά συνδεδεμένη ομάδα αίμης. Ακόμα, η μυοσφαιρίνη έχει μεγαλύτερη συγγένεια με το οξυγόνο από ότι η αιμοσφαιρίνη και μάλιστα μπορεί να δράσει και σε χαμηλές πιέσεις οξυγόνου.<sup>35</sup>



Εικόνα 1.16: Τρισδιάστατη μορφή της μυοσφαιρίνης

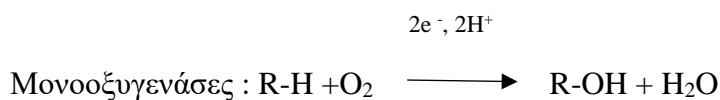
## Κυτοχρώματα

Τα κυτοχρώματα είναι οξειδοαναγωγικές πρωτεΐνες, οι οποίες περιέχουν την αιματίνη. Έχουν την δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων λόγω της παρουσίας του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fe(III)- Fe(II). Τα ακραία μέλη του κυτοχρώματος πρέπει να έχουν την ικανότητα να αντιδρούν απευθείας με το οξυγόνο. Επιπρόσθετα, συμμετέχουν στον κύκλο του αζώτου και σε ενζυμικές αντιδράσεις που συνδέονται με τη φωτοσύνθεση.<sup>26</sup>

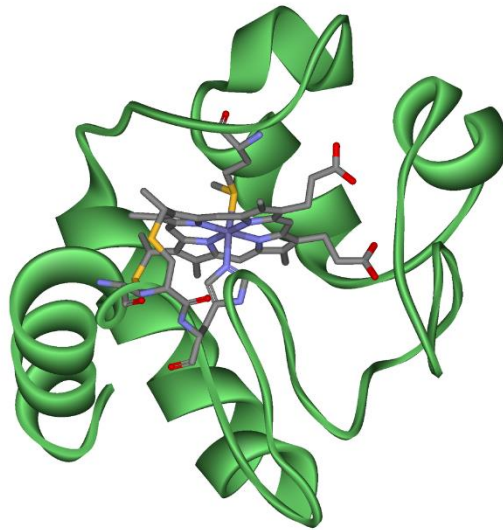
Η κατάταξη των κυτοχρωμάτων στηρίζεται:

- A) Στη φύση του πορφυρινικού δακτυλίου.
- B) Στα φασματοσκοπικά δεδομένα των πυρολικών παραγώγων.

Από τα πιο σημαντικά και γνωστά κυτοχρώματα είναι το κυτόχρωμα P-450. Αποτελεί μέλος της ομάδας των ενζύμων που καταλύουν τη προσθήκη του μοριακού οξυγόνου στο υπόστρωμα με ενεργοποίηση του μοριακού οξυγόνου.



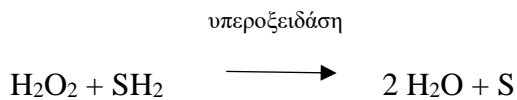
Διοξυγενάσες: εισάγουν και τα δύο άτομα του μοριακού οξυγόνου στο υπόστρωμα



Εικόνα 1.17: Τρισδιάστατη μορφή του κυτοχρώματος

## ii) Υπεροξειδάσες

Οι υπεροξειδάσες είναι πρωτεΐνες τις αίμης, που καταλύουν οξειδώσεις, που γίνονται από το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Όλες οι υπεροξειδάσες, περιέχουν σιδηροπρωτεΐνη ΙΧ.



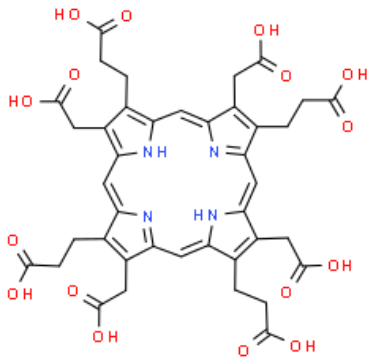
## iv) Καταλάσες

Οι καταλάσες καταλύουν την αποπρωτονίωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και μπορούν να θεωρηθούν σαν ειδικής δράσης υπεροξειδάσες, καθώς το υπόστρωμα που οξειδώνεται είναι ένα άλλο μόριο υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αποτελούνται από 4 ίδιες υποομάδες, που η κάθε μία περιέχει μια αίμη με υψηλού spin Fe(III).

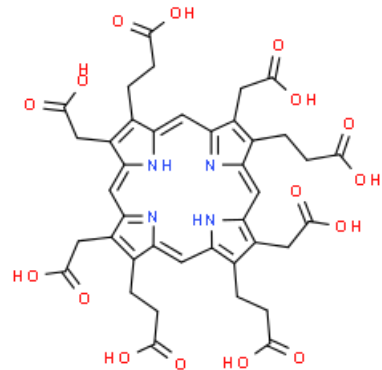


Κύριος ρόλος και των υπεροξειδάσων και των καταλάσων είναι να προστατεύουν τους ζώντες οργανισμούς από την δημιουργία επικίνδυνων συγκεντρώσεων  $\text{H}_2\text{O}_2$ , που θα είχε ως συνέπεια μερική αναγωγή του  $\text{O}_2$  ( $\text{O}_2^-$ ).<sup>26</sup>

## B) Uroporphyrin (URO)



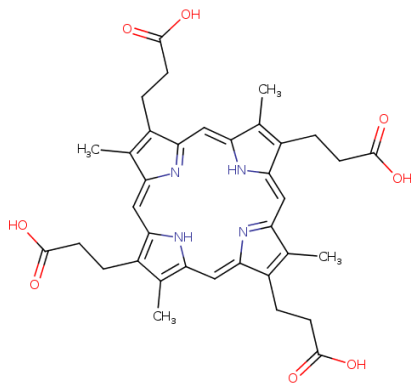
Εικόνα 1.18: Δομή της URO I



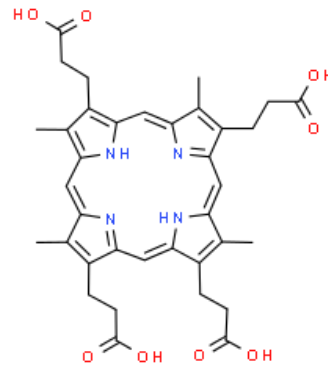
Εικόνα 1.19: Δομή της URO III

## Γ) Coproporphyrin (COPRO)

Εικόνα 1.20: Δομή της COPRO I



Εικόνα 1.22: Δομή της COPRO III



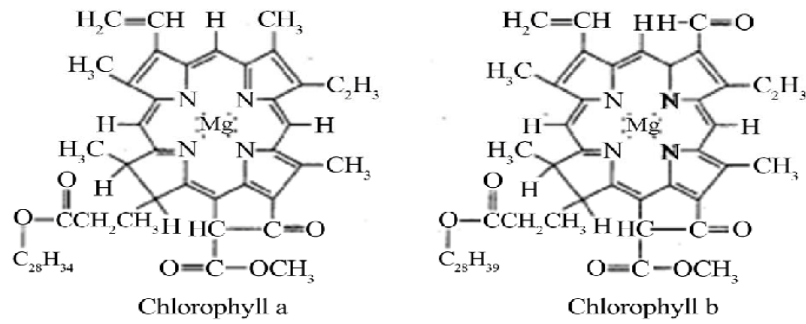
Οι ουροπορφυρίνες και οι κοπροπορφυρίνες βρίσκονται και οι δύο τόσο στα ούρα, όσο και στα κόπρανα. Φυσιολογικά, οι χρωστικές αυτές περιέχονται στα ερυθροκύτταρα σε μικρά ποσοστά, ενώ είναι σε αυξημένα επίπεδα σε περιπτώσεις σιδηροπενίας, μολυβδίασης και σιδηροβλαστικής αναιμίας.<sup>32, 33</sup>

## Χλωροφύλλη

Τα χρώματα των ανωτέρων φυτών οφείλονται στην χλωροφύλλη, η οποία είναι ένα μόριο πράσινης χρωστικής που απορροφά στο ορατό φως και συλλέγει ηλιακή ενέργεια, κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Στα φυτά, οι χρωστικές αυτές βρίσκονται στους χλωροπλάστες των φυτικών κυττάρων και συγκεκριμένα συνδέονται με πρωτεΐνες των θυλακοειδών. Υπάρχουν δύο είδη χλωροφυλλών α και β, οι οποίες είναι σε αναλογία (a:b) περίπου 3:1. Συγκεκριμένα, αποτελούνται από τέσσερις πυρρολικούς δακτύλιους, που ενώνονται με ένα άτομο Mg στο κέντρο και μια μακριά λιπιδική «ουρά», τη φυτόλη. Αυτή η υδρόφοβη πλευρική αλυσίδα υδρογονανθράκων ευθύνεται για τη διαλυτότητα των χλωροφυλλών σε μη πολικούς διαλύτες. Η μόνη διαφορά μεταξύ χλωροφύλλης α και β εντοπίζεται στη θέση 3 του δακτυλίου 3. Η χλωροφύλλη α έχει μια μεθυλομάδα ενώ, η χλωροφύλλη β έχει μια αλδεϋδομάδα. Οι χλωροφύλλες απορροφούν φως στο κυανό (450nm) και στο ερυθρό (650-700nm) τμήμα του ορατού. Η απορρόφηση του φωτός έχει ως



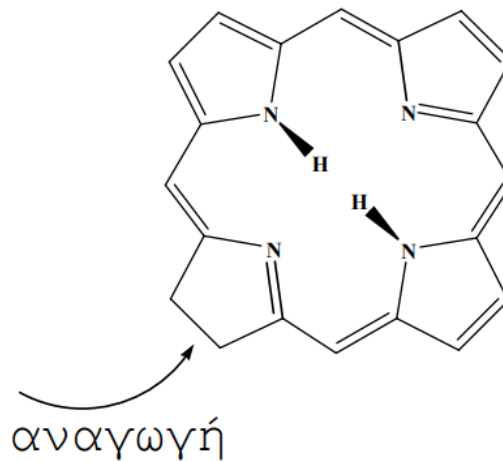
αποτέλεσμα τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου στο μόριο της χλωροφύλλης παρέχοντας έτσι την ενέργεια για την έναρξη της φωτοσυνθετικής διαδικασίας που παράγει NADH και ATP. <sup>36</sup>



Εικόνα 1.23: Δομή των χλωροφυλλών α και β

### Chlorin

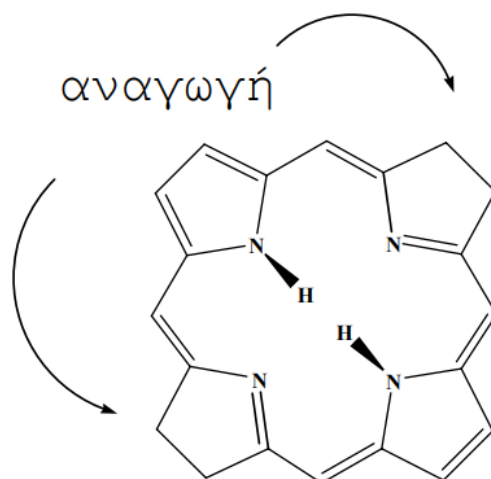
Προέρχεται από το δακτύλιο της πορφυρίνης με αναγωγή ενός πυρρολικού δακτυλίου. Βρίσκεται σε φωτοσυνθετικά κέντρα [Chl a, Chl b, BChl c, BChl d and BChl e]. Ο πυρρολικός δακτύλιος D είναι ενωμένος με μια αλειφατική αλκοόλη όπως η φυτόλη ή φαρνεσόλη.



Εικόνα 1.24: Τρόπος σχηματισμού της χλωρίνης με αναγωγή ενός πυρρολικού δακτυλίου

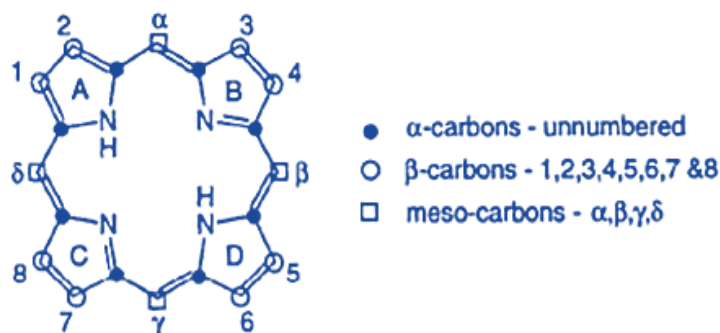
## Bacteriochlorin

Προέρχεται από τη πορφυρίνη με αναγωγή δύο πυρρολικών δακτυλίων. Βρίσκεται σε φωτοσυνθετικά βακτήρια.



Εικόνα 1.25: Τρόπος σχηματισμού της χλωρίνης με αναγωγή δύο πυρρολικών δακτυλίων.

### 1.2.3 Ονοματολογία των πορφυρινών



Εικόνα 1.26: Οι α-υποκατεστημένες, β-υποκατεστημένες και οι meso-υποκατεστημένες θέσεις του πορφυρινικού δακτυλίου

Το σύστημα ονοματολογίας των πορφυρινικών συστημάτων εφηύρε αρχικά ο Hans Fischer, το οποίο έδωσε πληροφορίες για τις οργανικές πλευρικές ομάδες που είναι ενωμένες στα διαφορά άτομα 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.

Στο σύστημα IUPAC, αριθμούνται όλα τα άτομα άνθρακα του δακτυλίου καθώς και τα άτομα του αζώτου. Ο αριθμός των όμοιων υποκαταστατών υποδηλώνεται με τα αριθμητικά προθέματα δι-, τρι-, τέτρα-. κ.τ.λ. Πριν από την ονομασία του συμπλόκου μπορούμε να θέσουμε τα προθέματα cis, trans, fac, mer προκειμένου να υποδηλώσουμε την μορφή της πορφυρίνης. 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 από το επίπεδο, ενώ το β ότι βρίσκεται πάνω από αυτό. Όταν το μόριο είναι παρών ως ανιοντικός υποκαταστάτης, τότε παίρνει την κατάληξη -άτο, δηλαδή η πορφυρίνη ονομάζεται πορφυρινάτο.<sup>37</sup>



Εικόνα 1.27: Αρίθμηση των ατόμων άνθρακα και αζώτου με βάση τους κανόνες της ονοματολογίας IUPAC.

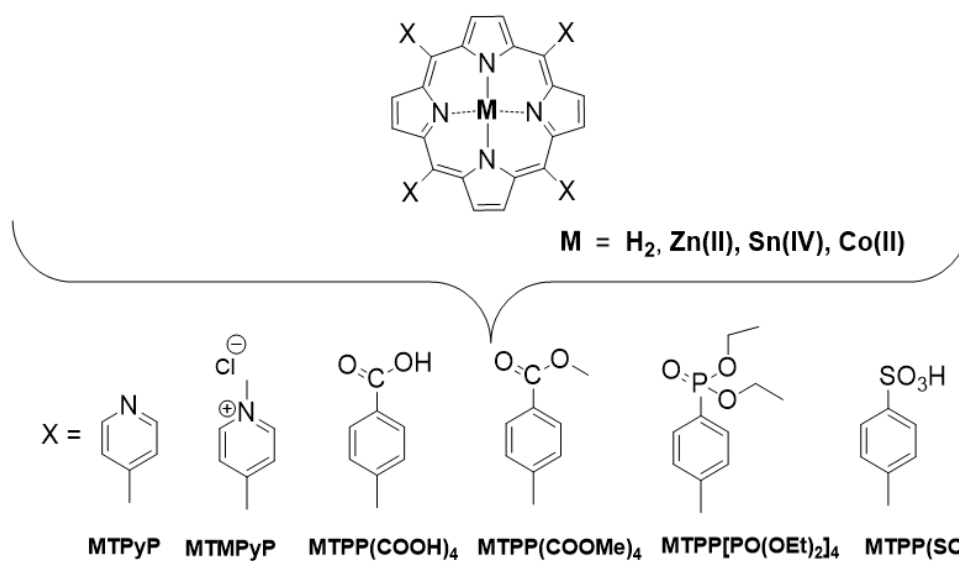
### 1.2.3 Εφαρμογές των πορφυρινικών συστημάτων

#### Γενικές εφαρμογές

Τα πορφυρινικά συστήματα παρουσιάζουν πλήθος εφαρμογών στην χημεία, στην επιστήμη των υλικών, τη φυσική, την βιολογία και την ιατρική. Αρχικά, χρησιμοποιούνται για την επιτάχυνση των αντιδράσεων ως καταλύτες και πιο συγκεκριμένα συμμετέχουν στην βιομιμητική κατάλυση, δηλαδή ως καταλύτες στην οξείδωση ή αναγωγή οργανικών ενώσεων. Επιπρόσθετα, πολύ σημαντική είναι η εφαρμογή τους ως φωτοευαίσθητοποιητές στην φωτοδυναμική θεραπεία (PDT) έναντι στον καρκίνο και στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Αυτή η ιδιότητα των πορφυρινών οφείλεται στο γεγονός ότι παρουσιάζουν μεγάλη απορρόφηση στο ορατό φως, όπου στην συνέχεια μετατρέπεται σε ενέργεια και θερμότητα. Ακόμα, παρουσιάζουν εφαρμογή και ως μοριακοί αισθητήρες, όπου χρησιμοποιούνται συχνά για τον ποσοτικό ή ποιοτικό προσδιορισμό διαφόρων μορίων στα βιολογικά συστήματα. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη κατασκευή νέων φωτοβολταϊκών κυττάρων υψηλής απόδοσης, όπου μπορούν να μιμηθούν την φυσική φωτοσύνθεση μέσω των φωτοχημικών τους ιδιοτήτων. Τέλος, πολύ σημαντική είναι η εφαρμογή των μεταλλοπορφυρινών στην υπερμοριακή χημεία, όπου δημιουργούν αλυσίδες ή συσταδικά πολυμερή (clusters) μέσω της διαδικασίας «self-assembly» ή αυτοοργάνωσης, εκμεταλλευόμενες την οξύτητα κατά Lewis του κεντρικού μεταλλικού ιόντος που φέρουν, έχοντας ταυτόχρονη εφαρμογή με όλα τα παραπάνω πεδία.<sup>38</sup>

## Οι πορφυρίνες ως φωτοευαισθητοποιητές στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου (H<sub>2</sub>) σε ομογενή συστήματα κατάλυσης

Σε ένα ομογενές σύστημα κατάλυσης όλες οι αντιδρώσες ουσίες πρέπει να βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως μέσα σε διαλύματα, σχηματίζοντας ένα ομοιόμορφο μείγμα. Στα συστήματα κατάλυσης που θα μελετηθούν σαν φωτοευαισθητοποιητές χρησιμοποιούνται υβριδικά σύμπλοκα πορφυρινών σε συνδυασμό με άλλες οργανικές ουσίες και απαραίτητα χρησιμοποιείται ένας μοριακός καταλύτης και ένας θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων. Το σημείο, στο οποίο παρουσιάζεται μία δυσκολία συνήθως, σχετίζεται τη σταθερότητα του φωτοευαισθητοποιητή ή του μοριακού καταλύτη. Ωστόσο, παρακάτω θα δούμε πορφυρινικά συστήματα τα οποία έχουν το πλεονέκτημα να παρασκευάζονται με μέταλλα χαμηλού κόστους, τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στην φύση καθώς επίσης χρησιμοποιούνται συνθετικές μέθοδοι, οι οποίες είναι εύκολες, γρήγορες και εξίσου χαμηλού κόστους. Τόσο τα πορφυρινικά αυτά συστήματα είναι υδατοδιαλυτά, όσο και καταλύτης και ο θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων με άμεσο αποτέλεσμα να είναι σε θέση να παράγουν φωτοκαταλυτικά υδρογόνο. Παρακάτω παρουσιάζονται οι πιο γνωστές δομές πορφυρινών ως φωτοευαισθητοποιητές, με το κεντρικό μέταλλο να διαφέρει ανάλογα την χρήση. Οι πορφυρίνες αυτές χρησιμοποιούνται πολύ συχνά σε φωτοκαταλυτικά συστήματα παρουσία καταλυτών κοβαλτίου, οι οποίοι είναι υδατοδιαλυτοί.<sup>39,40,41</sup>

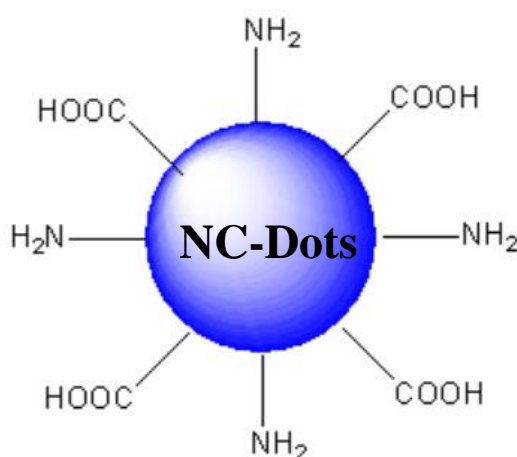


Εικόνα 1.28: Δομές πορφυρινών που χρησιμοποιούνται σαν φωτοευαισθητοποιητές στη φωτοκατάλυση.

## 1.3 Carbon dots (C-dots)

### 1.3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά

Τα Carbon dots (C-dots) είναι νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα με το μέγεθος τους να έχει εύρος από 20 μέχρι και 60 nm. Οι λειτουργικές ομάδες που φέρουν ποικίλουν, μπορεί να είναι υδροξυλομάδες, καρβοξυλομάδες, ομάδες αζώτου, θείου κ.α. Παρουσιάζουν πολλαπλές φυσικοχημικές ιδιότητες, λόγω χάρη υψηλή χημική σταθερότητα, υψηλή φωτοευαισθησία, φθορίζουσες ιδιότητες και τη δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Αξιοσημείωτα είναι και τα χαρακτηριστικά τα οποία παρουσιάζουν, όπως είναι η καλή τους βιοσυμβατότητα, η υψηλή τους διαλυτότητα στο νερό, η χαμηλή τους τοξικότητα και ότι είναι φθηνός ο τρόπος παρασκευής τους με διάφορες τεχνικές.<sup>12, 42,43,44</sup>



Εικόνα 1.29: Σχηματική αναπαράσταση των C-dots που φέρουν ως λειτουργικές ομάδες αμινομάδες και καρβοξυλομάδες.

### 1.3.2 Ιδιότητες

#### Οπτικές ιδιότητες

#### Απορρόφηση

Τα C-dots ανάλογα τον τρόπο σύνθεσης ή τις πηγές άνθρακα από τις οποίες αποτελούνται παρουσιάζουν διαφορετικά φάσματα απορρόφησης. Παρόλα αυτά, αν και διαθέτουν μια ποικιλία δομών οι περισσότερες κορυφές απορρόφησης τους παρατηρούνται στην περιοχή του υπεριώδους από τα 200 nm μέχρι και τα 400 nm, με μια ουρά που εκτείνεται στο ορατό εύρος. Συγκεκριμένα, οι μπάντες απορρόφησης αντιστοιχούν σε π-π\* μεταβάσεις του δεσμού C=C ή σε n-π\* μεταβάσεις των δεσμών C=O ή C=N. Ορισμένα C-dots εμφανίζουν απορροφήσεις με μήκη κύματος 600 – 800 nm, οι οποίες οφείλονται σε δομές που περιέχουν αρωματικούς δακτύλιους. Συμπερασματικά, οι απορροφήσεις των C-dots επηρεάζονται από τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, τις οποίες φέρουν, καθώς επίσης και το μέγεθος των π-συζευγμένων περιοχών.

## Φθορισμός

Η εκπομπή του φθορισμού των C-dots αποτελεί ένα από τα πιο ισχυρά χαρακτηριστικά τους και τον βασικότερο λόγο της εφαρμογής τους σε ένα εύρος εφαρμογών όπως είναι η βιοκατάλυση, η βιοϊατρική και η βιολογική απεικόνιση. Ο φθορισμός των υλικών αυτών εξαρτάται από το μήκος κύματος της εκπομπής τους όταν διεγείρονται. Συγκεκριμένα, η συμπεριφορά των C-dots επηρεάζεται από τη σχέση μεταξύ του πυρήνα του άνθρακα και των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων τις οποίες φέρει. Στα C-dots με μεγάλες π-συζευγμένες περιοχές στον πυρήνα και μικρό ποσοστό επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, το band gap των π-συζευγμένων περιοχών θεωρείται ότι είναι το κέντρο φθορισμού. Οπότε, ανάλογα το μέγεθος των π-συζευγμένων περιοχών και τις τροποποιήσεις των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων των C-dots μπορεί να μετατοπιστεί η εκπομπή και να βελτιωθούν οι ιδιότητες φθορισμού τους. Ειδικά, έχει παρατηρηθεί ότι τα C-dots που φέρουν στην επιφάνειά τους αμινομάδες τείνουν να έχουν καλύτερη απόδοση στις ιδιότητες του φθορισμού τους.

### 1.3.3 Μέθοδοι Σύνθεσης

Οι μέθοδοι σύνθεσης των C-dots ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες τις top-down και τις bottom-up μεθόδους. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει την διάσπαση μεγάλων ανθρακούχων υλικών όπως ο γραφίτης, οι ίνες άνθρακα, οι νανο-σωλήνες άνθρακα και το οξείδιο του γραφενίου σε μικρότερα κομμάτια. Τέτοιες μέθοδοι σύνθεσης top-down είναι η ηλεκτροχημική σύνθεση, η διάσπαση με εκπομπή laser και η εκφόρτιση τόξου. Στην δεύτερη κατηγορία, τα C-dots παράγονται μέσω πολυμερισμού πρόδρομων μοριακών ενώσεων, όπως η γλυκόζη, η σακχαρόζη, η κυτταρίνη και το κιτρικό οξύ. Στις bottom-up μεθόδους ανήκουν η υδροθερμική μέθοδος, η πυρόλυση, η σύνθεση με υπερήχους και η σύνθεση με εφαρμογή υπερήχων.<sup>42,43,44</sup>



Εικόνα 1.30: Συνθετικές μέθοδοι για την παρασκευή των C-dots.

### 1.3.4 Εφαρμογές των C-dots

#### Γενικές Εφαρμογές

Τα C-dots λόγω των οπτικών τους ιδιοτήτων και συγκεκριμένα του φθορισμού τους και επιφανειακών λειτουργικών τους ομάδων που φέρουν, έχουν χρησιμοποιηθεί εντατικά για την ανάπτυξη αισθητήρων φθορισμού. Οι μηχανισμοί ανίχνευσης περιλαμβάνουν, στις περισσότερες περιπτώσεις, φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων (PET) και μεταφορά ενέργεια μέσω φθορισμού (FRET). Μέσω αυτών των ανιχνευτών διάφορα μόρια λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης με τα C-dots, καθώς επίσης και διάφορα μεταλλικά ιόντα και ανιόντα όπως,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{ClO}^-$  και  $\text{ONOO}^-$ .

Τα C-dots έχουν μελετηθεί σε εφαρμογές οπτικής απεικόνισης, αφού παρουσιάζουν υψηλή φωτοσταθερότητα και χαμηλή κυτταροτοξικότητα. Τόσο οι *in vitro*, όσο και *in vivo* μελέτες έδειξαν ότι τα C-dots εγκρίνονται για την χρήση τους σε βιολογικές εφαρμογές λόγω της διέγερσης τους στο ορατό και της εκπομπής τους σε διάφορα μήκη κύματος.<sup>42,43,44</sup>

#### Εφαρμογή των C-dots στην φωτοκαταλύτες και ως φωτοευαισθητοποιητές

Τα C-dots διαθέτουν μοναδικές ιδιότητες φθορισμού και μεταφοράς ηλεκτρονίων και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοκαταλύτες για την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι C-dots με άτομα αζώτου, στις ακραίες θέσεις αρωματικών περιοχών, επιτρέπουν την αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίων και οδηγούν σε αυξημένη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από το νερό. Επομένως, C-dots με αμινομάδες στην επιφάνεια τους εμφανίζουν υψηλότερη καταλυτική δράση από τα μη επιφανειακά τροποποιημένα C-dots. Τα C-dots μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως φωτοευαισθητοποιητές σε συστήματα φωτοκατάλυσης. Συνήθως, τα C-Dots υβριδοποιημένα με άλλα νανοϋλικά ή μόρια χρησιμεύουν στην απορρόφηση φωτός ή και ως δέκτες ηλεκτρονίων, για την βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Λόγου χάρη, έχουν χρησιμοποιηθεί C-Dots ως φωτοευαισθητοποιητές μαζί με  $\text{TiO}_2$  και παρουσία καταλυτών ευγενών μετάλλων. Ακόμα, πραγματοποιήθηκε σύνθεση C-Dots και NC-Dots για την απορρόφηση φωτός κατά την φωτοκατάλυση των πρωτονίων από το νερό σε υδρογόνου με παρουσία καταλυτών κοβαλτίου.<sup>12, 42, 44</sup>

## Βιβλιογραφία

1. ResearchGate. (n.d.). (PDF) *Global energy crisis: impact on the global economy*.
2. Guan, Y., Yan, J., Shan, Y., Zhou, Y., Hang, Y., Li, R., Liu, Y., Liu, B., Nie, Q., Bruckner, B., Feng, K. and Hubacek, K. (2023). Burden of the global energy price crisis on households. *Nature Energy*
3. Das, S. and Wan Daud, W.M.A. (2014). A review on advances in photocatalysts towards CO<sub>2</sub> conversion. *RSC Advances*, 4(40), p.20856.
4. Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M.D., Wagner, N. and Gorini, R. (2019). The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*
5. Spillias, S., Kareiva, P., Ruckelshaus, M. and McDonald-Madden, E. (2020). Renewable energy targets may undermine their sustainability. *Nature Climate Change*
6. Zahedi, A. (2014). Sustainable Power Supply Using Solar Energy and Wind Power Combined with Energy Storage. *Energy Procedia*, 52, pp.642–650.
7. Lewis, N.S. (2007). Toward Cost-Effective Solar Energy Use. *Science*, [online] 315(5813), pp.798–801.
8. Stirbet, A., Lazár, D., Guo, Y. and Govindjee, G. (2020). Photosynthesis: basics, history and modelling. *Annals of Botany*, [online] 126(4), pp.511–537.
9. Calvin, M. (1987). Artificial photosynthesis. *Journal of Membrane Science*, [online] 33(2), pp.137–149.
10. Andreiadis, E.S., Chavarot-Kerlidou, M., Fontecave, M. and Artero, V. (2011). Artificial Photosynthesis: From Molecular Catalysts for Light-driven Water Splitting to Photoelectrochemical Cells. *Photochemistry and Photobiology*, 87(5), pp.946–964.
11. Perathoner S., Centi G. Catalysis, Green Chemistry and Sustainable Energy: Artificial leaves using sunlight to produce fuels, 2020.
12. Ladomenou K., Landrou G., Charalambidis G., Nikoloudakis E., Coutsolelos A.G. Carbon dots for photocatalytic H<sub>2</sub> production in aqueous media with molecular Co catalysts. **Sustainable Energy Fuels**, 2021, **5**, 449-458.
13. Pagliaro M., Konstandopoulos A.G., Ciriminna R., Palmisano G. Solar hydrogen: fuel of the near future. *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, 279–287.
14. Dalle K. E. et al. Electro- and Solar-Driven Fuel Synthesis with First Row Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* 2019, 119, 2752-2875.
15. Andreiadis, E. S., Chavarot-Kerlidou, M., Fontecave, M. & Artero, V. Artificial photosynthesis: From molecular catalysts for light-driven water splitting to photoelectrochemical cells. *Photochem. Photobiol.* 87, 946–964 (2011).
16. Rallidis, L. S. et al. High incidence of dyslipidaemia in the offspring of Greek men with premature coronary artery disease. *Eur. Heart J.* 19, 395–401 (1998).



17. Marcus, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. *J. Chem. Phys.* 24, 541–546 (1956).
18. Dalle, K. E. et al. Electro- and Solar-Driven Fuel Synthesis with First Row Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* 119, 2752–2875 (2019).
19. Chemischer Informationsdienst 1983, 14, No. 40, Abstract 125. 1983 (1983).
20. Fihri, A. et al. Cobaloxime-based photocatalytic devices for hydrogen production. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47, 564–567 (2008).
21. Fihri, A., Artero, V., Pereira, A. & Fontecave, M. Efficient H<sub>2</sub>-producing photocatalytic systems based on cyclometalated iridium- and tricarbonylrhenium-diimine photosensitizers and cobaloxime catalysts. *Dalt. Trans.* 5567–5569 (2008)
22. Oishi, S. A water-soluble Wilkinson's complex as homogeneous catalyst for the photochemical reduction of water. *J. Mol. Catal.* 39, 225–232 (1987).
23. Lykkesfeldt, J. Determination of ascorbic acid and dehydroascorbic acid in biological samples by high-performance liquid chromatography using subtraction methods: Reliable reduction with tris[2-carboxyethyl]phosphine hydrochloride. *Anal. Biochem.* 282, 89–93 (2000).
24. Ladomenou, K., Landrou, G., Charalambidis, G., Nikoloudakis, E. & Coutsolelos, A. G. Carbon dots for photocatalytic H<sub>2</sub> production in aqueous media with molecular Co catalysts. *Sustain. Energy Fuels* 5, 449–458 (2021).
25. KALYANASUNDARAM, K., KIWI, J. & GRAETZEL, M. ChemInform Abstract: HYDROGEN EVOLUTION FROM WATER BY VISIBLE LIGHT, A HOMOGENEOUS THREE COMPONENT TEST SYSTEM FOR REDOX CATALYSIS. *Chem. Informationsd.* 10, 2720–2730 (1979).
26. Κεσσίλογλου Δ., Ψωμάς Γ., "BIOANΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ", εκδόσεις Ζήτη, 2011, 94-107.
27. Nguyen T.Q., Escano M.C.S., Kasai H. *Porphyrins: Chemistry, properties and applications*, 2012.
28. Chandra R., Tiwari M., Kaur P., Sharma M., Jain R., Dass S., METALLOPORPHYRINS - APPLICATIONS AND CLINICAL SIGNIFICANCE. *INDIAN J BIOCHEM*, 2000, 15, 183-199.
29. Higashino, T. & Imahori, H. Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments and insights. *Dalt. Trans.* 44, 448–463 (2015).
30. Park J.M., Hong K.Im., Lee H., Jang W.D. Bioinspired Applications of Porphyrin Derivatives. *Acc Chem Res*, 2021, **54**, 2249-2260.
31. Maitra, D., Pinsky, B.M., Soherawardy, A., Zheng, H., Banerjee, R. and Omary, M.B. (2021). Protein-aggregating ability of different protoporphyrin-IX nanostructures is dependent on their oxidation and protein-binding capacity. *Journal of Biological Chemistry*.
32. Uroporphyrin - an overview | ScienceDirect Topics.
33. Coproporphyrin - an overview | ScienceDirect Topics.

34. Asakura, T. (1978). [47] Hemoglobin porphyrin modification.
35. Jacquez, J.A. (1984). The physiological role of myoglobin: More than a problem in reaction-diffusion kinetics. *Mathematical Biosciences*, 68(1), pp.57–97.
36. Mauzerall, D. (1977). Porphyrins, Chlorophyll, and Photosynthesis. *Photosynthesis I*, pp.117–124.
37. Nasri, H. (2020). Porphyrins and Metalloporphyrins : An Overview. [online] IEEE Xplore.
38. Park, J.M., Hong, K.-I., Lee, H. and Jang, W.-D. (2021). Bioinspired Applications of Porphyrin Derivatives. *Accounts of Chemical Research*, 54(9), pp.2249–2260.
39. Lang, P., Habermehl, J., Troyanov, S. I., Rau, S. & Schwalbe, M. Photocatalytic Generation of Hydrogen Using Dinuclear  $\pi$ -Extended Porphyrin–Platinum Compounds. *Chem. - A Eur. J.* 24, 3225–3233 (2018).
40. Beyene, B. B. & Hung, C. H. Photocatalytic hydrogen evolution from neutral aqueous solution by a water-soluble cobalt(ii) porphyrin. *Sustain. Energy Fuels* 2, 2036–2043 (2018).
41. Natali, M., Luisa, A., Iengo, E. & Scandola, F. Efficient photocatalytic hydrogen generation from water by a cationic cobalt(II) porphyrin. *Chem. Commun.* 50, 1842–1844 (2014).
42. Tuerhong M., Yang X., Xue-Bo Y. Review on Carbon Dots and Their Applications. *Chin J Anal Chem*, 2017, 45, 139-150.
43. Cui L., Ren X., Sun M., Liu H., Xia L. Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications. *Nanomaterials*, 2021, 11, 3419.
44. J.M.BERG , J. L. TYMOCZKO ,G. J. GATTO, L. STRYER , "BIOXHMEIA" ,8ης αμερικανικής έκδοσης ,Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 2018, 201-204, 582-600.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## ΣΚΟΠΟΣ

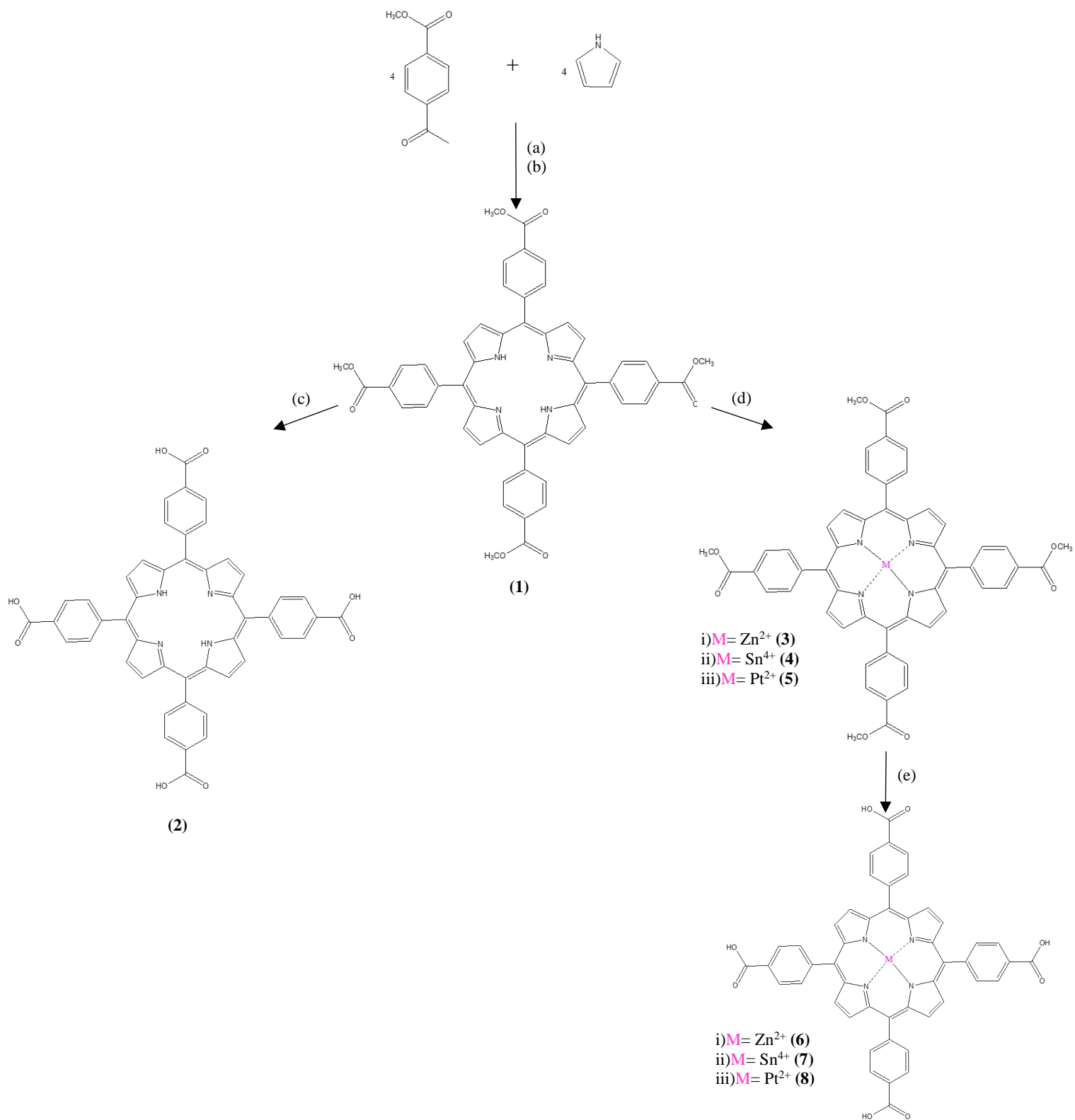
## Σκοπός

Αρχικά, ο σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, είναι να μελετηθεί η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου έξι καταλυτών κοβαλτίου CoTSC-OCH<sub>3</sub>(NCS), CoTSC-Ph-(NCS), CoTSC-SCH<sub>3</sub>(NCS), CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS), CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) και CoTSC-CN(NCS) με φωτοευαισθητοποιητές τα Nitrogen doped Carbon Dots (NC-Dots), καθώς επίσης να βρεθεί η βέλτιστη συγκέντρωση του καλύτερου από αυτούς συναρτήσει του αριθμού των φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs). Στην συνέχεια, στόχος είναι η παρασκευή των πορφυρινών H<sub>2</sub>-TCPP, Zn-TCPP, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP και Pt-TCCP και ο πλήρης χαρακτηρισμός τους με φασματομετρία μάζας με τη μέθοδο ιοντισμού εκρόφησης υποβοηθούμενου από μήτρα (MALDI-ToF), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H-NMR) και φασματοσκοπία υπερώρου (FT-IR). Ακόμα, στόχος είναι η σύνθεση των NC-Dots και ο χαρακτηρισμός τους με φασματοσκοπία UV-Vis, φθορισμού, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR και Kaiser Test. Έπειτα, να πραγματοποιηθεί η σύζευξη των υβριδίων πορφυρινών με τα NC-Dots: <sub>2</sub>H-TCPP-NC-Dots, Zn-TCPP-NC-Dots, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots και Pt-TCPP-NC-Dots και ο χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία UV-Vis, φθορισμού, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, Kaiser Test και ηλεκτρονική φασματοσκοπία (SEM). Τέλος, να πραγματοποιηθεί η μελέτη του βέλτιστου φωτοκαταλυτικού συστήματος **α**) των υβριδίων NC-Dots- <sub>2</sub>H-TCPP, NC-Dots-Zn-TCPP, ως φωτοευαισθητοποιητών, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (nmol) καταλυτών κοβαλτίου CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) και Cat-Co(III)1, **β**) του υβριδίου NC-Dots- Sn-TCPP-(OH)<sub>2</sub> , ως φωτοευαισθητοποιητή, με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη κοβαλτίου Cat-Co(III)1 και **γ**) του υβριδίου NC-Dots- Pt-TCPP ως φωτοκαταλύτη με και χωρίς την παρουσία του καταλύτη Cat-Co(III)1.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ

### 3.1 Σύνθεση των ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato)) και ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato)-M



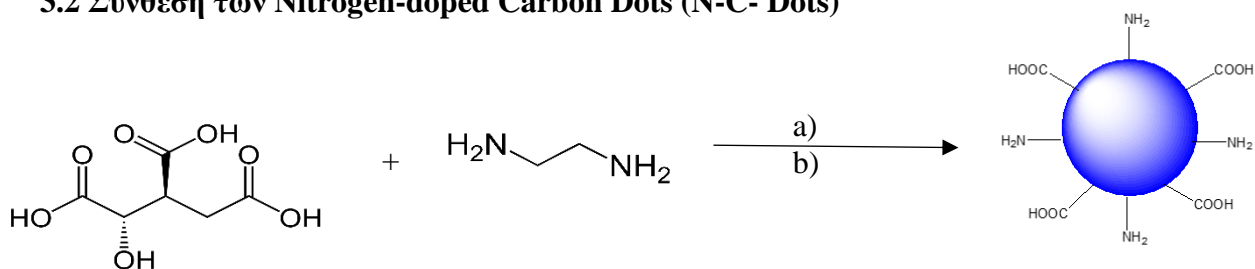
Εικόνα 3.1 Σύνθεση των (( 5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato)) και (( 5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato))-M: a)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ , RT, 1h b) DDQ, TEA, RT 3h c) THF, Methanol, KOH, RT 48h d)i)  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , MeOH, Reflux 60-70 °C 2h d)ii) pyridine,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , reflux 110 °C overnight d)iii) Benzonitrile,  $\text{PtCl}_2$ , Reflux 3h 180-190 °C e) i) ii) iii) THF, Methanol, KOH, RT 48h

Αρχικά, η επιλογή όλων των συνθετικών διαδικασιών, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν, έγινε με προϋποθέσεις την καλύτερη δυνατή απόδοση και τη συντομότερη συνθετική πορεία.

Η σύνθεση όλων των παραπάνω πορφυρινών παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.1.

- a) Αρχικά, για την σύνθεση της πορφυρίνης **(1)** λαμβάνει χώρα η όξινα καταλυόμενη συμπύκνωση, μέσω του  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ , μεταξύ της αλδεΐδης (methyl 4-formyl-benzoate) και του πυρρολίου με διαλύτη το  $\text{CHCl}_3$ , βάσει της μεθόδου Lindsey σε RT συνθήκες.
- b) Στην συνέχεια, χρησιμοποιείται η  $\text{DDQ}^2$ , ως οξειδωτικό και η TEA με σκοπό την εξουδετέρωση.
- c) Για την σύνθεση της πορφυρίνης **(2)**, οι ομάδες εστέρα υδρολύονται παρουσία MeOH, THF και υδατικού διαλύματος KOH.
- d) i) Για την σύνθεση της πορφυρίνης **(3)** πραγματοποιείται μετάλλωση της με μεθανολικό διάλυμα του δισθενούς άλατος οξικού ψευδαργύρου  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) και με διαλύτη το  $\text{CHCl}_3$ .  
ii) Για την σύνθεση της πορφυρίνης **(4)** πραγματοποιείται η μετάλλωση της με πυριδίνη και άνυδρο χλωριούχο δισθενή κασσίτερο  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>3</sup>  
iii) Για την σύνθεση της πορφυρίνης **(5)** πραγματοποιείται η μετάλλωση με διάλυμα βετζονιτριλίου άλας χλωριούχου δισθενούς πλατίνας  $\text{Pt}^+$  ( $\text{PtCl}_2$ ).<sup>4</sup>
- e) i) ii) iii) Για την σύνθεση των πορφυρινών **(6)**, **(7)**, **(8)** οι ομάδες εστέρα υδρολύονται παρουσία MeOH, THF και υδατικού διαλύματος KOH.

### 3.2 Σύνθεση των Nitrogen-doped Carbon Dots (N-C- Dots)



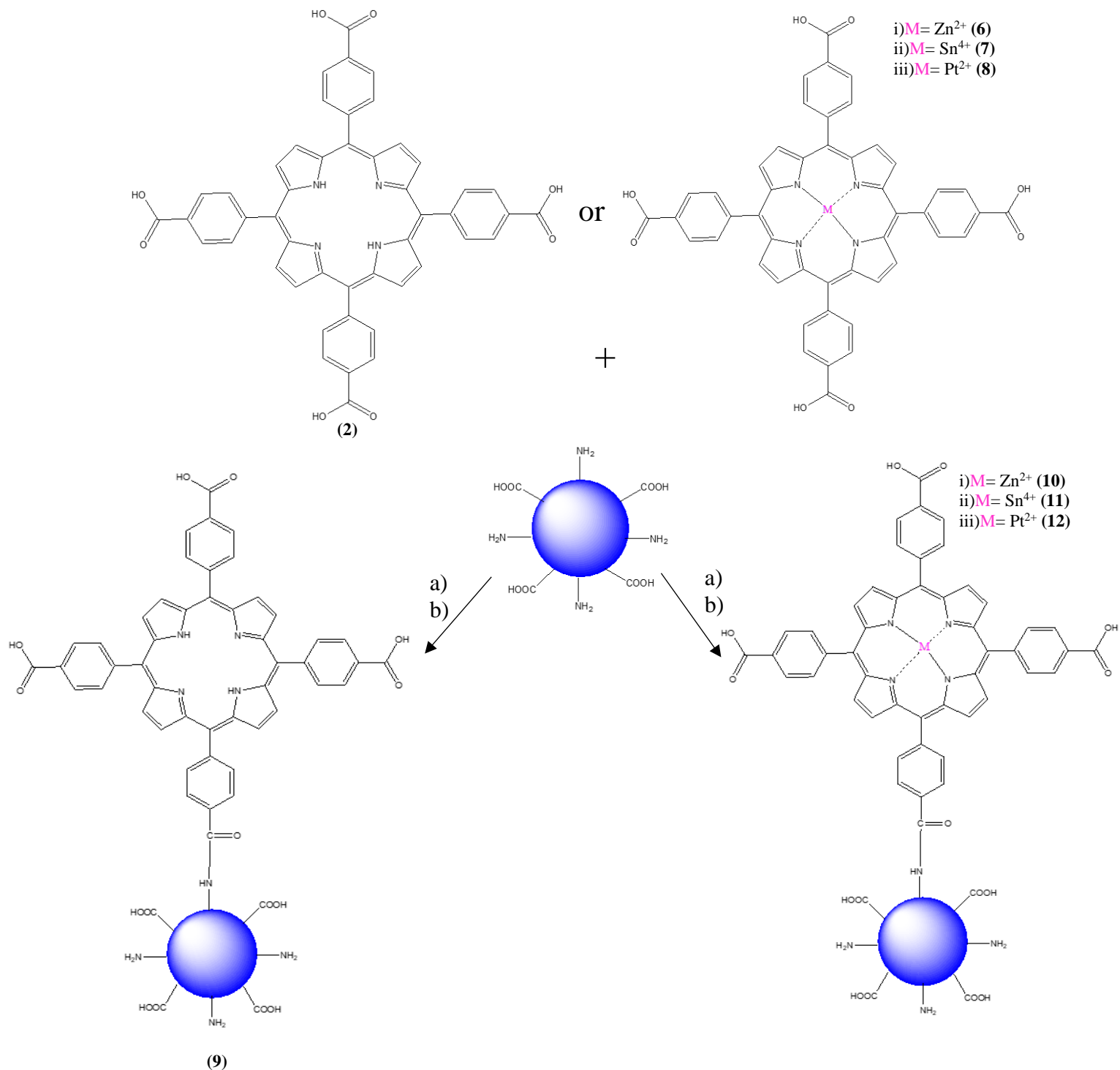
Εικόνα 3.2: Σύζευξη των Nitrogen doped carbon dots: a) nanopure H<sub>2</sub>O b) autoclave, 180 °C, 8h

Η σύνθεση των παραπάνω οργανικών ενώσεων έγινε με την υδροθερμική μέθοδο.

- Αρχικά, το υδατικό διάλυμα κιτρικού οξέος και αυθυλενοδιαμίνης, τα οποία χρησιμοποιούνται ως πηγές καρβοξυλο-ομάδων και αμινο-ομάδων, αντίστοιχα, προστίθενται σε ειδικά δοχεία, τα οποία είναι ανθεκτικά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.
- Στην συνέχεια, τα δοχεία τοποθετούνται σε φούρνο στους 180 °C για 8 ώρες.<sup>5, 6, 7</sup>



### 3.3 Σύνθεση των Porphyrin based NC-DOTS [(5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato)-Nitrogen-doped carbon dots και ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato)-M-Nitrogen-doped carbon dots]



Εικόνα 3.3: Σύνθεση των Porphyrin based NC-DOTS [(5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato)-Nitrogen-doped carbon dots και ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato)-M-Nitrogen-doped carbon dots]: a) HATU, DIPEA, dry DMF b) 72h, RT

Η σύνθεση των Porphyrin based NC-Dots επιτυγχάνεται κάτω από αδρανής συνθήκες με την βοήθεια της γραμμής κενού και της γραμμής αερίου N<sub>2</sub>.

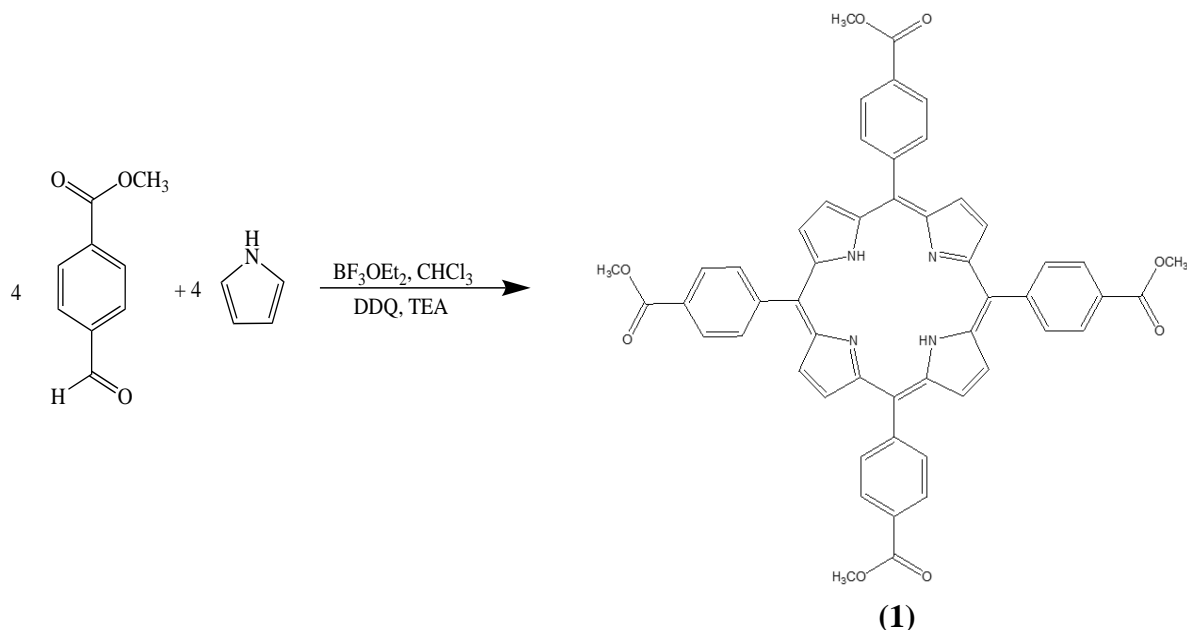
- a) Αρχικά, η εκάστοτε πορφυρίνη **(2)**, **(6)**, **(7)**, **(8)** καθώς επίσης και τα NC-Dots διαλύονται ξεχωριστά σε dry DMF, το οποίο είναι πολικός απρωτικός διαλύτης. Έπειτα, στα διαλύματα των πορφυρινών προστίθεται το HATU και το DIPEA σαν παράγοντες σύζευξης του πεπτιδικού δεσμού. Συγκεκριμένα, το HATU χρησιμοποιείται για την μετατροπή του καρβοξυλικού οξέος σε μορφή ενεργού εστέρα (O-At) και στην συνέχεια πραγματοποιείται η προσθήκη της DIPEA στο διάλυμα του ενεργού εστέρα, η οποία ως πυρηνόφιλη βάση Hugic, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ακυλιωμένου προϊόντος.<sup>8</sup>
- b) Τέλος, αφήνονται για 72 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου με έντονη ανάδευση με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των υβριδίων **(9)**, **(10)**, **(11)** και **(12)**.<sup>9</sup>

## Βιβλιογραφία

- 1) Lindsey, J.S. and Wagner, R.W. (1989). Investigation of the synthesis of ortho-substituted tetraphenylporphyrins. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(4), pp.828–836.
- 2) Alsharif, M.A., Raja, Q.A., Majeed, N.A., Jassas, R.S., Alsimaree, A.A., Sadiq, A., Naeem, N., Mughal, E.U., Alsantali, R.I., Moussa, Z. and Ahmed, S.A. (2021). DDQ as a versatile and easily recyclable oxidant: a systematic review. *RSC Advances*, [online] 11(47), pp.29826–29858.
- 3) Li, L., Li, H., Shi, L., Shi, L. and Li, T. (2022). Tin Porphyrin-Based Nanozymes with Unprecedented Superoxide Dismutase-Mimicking Activities. *Langmuir*, 38(23), pp.7272–7279.
- 4) Stangel, C., Daphnomili, D., Lazarides, T., Drev, M., Krašovec, U.O. and Coutsolelos, A.G. (2013). Noble metal porphyrin derivatives bearing carboxylic groups: Synthesis, characterization and photophysical study. *Polyhedron*, [online] 52, pp.1016–1023.
- 5) Ladomenou K., Landrou G, Charalambidis G., Nikoloudakis E., Coutsolelos A.G. Carbon dots for photocatalytic H<sub>2</sub> production in aqueous media with molecular Co catalysts. **Sustainable Energy Fuels**, 2021, **5**, 449-458.
- 6) Zhu, S., Meng, Q., Wang, L., Zhang, J., Song, Y., Jin, H., Zhang, K., Sun, H., Wang, H. and Yang, B. (2013). Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(14), pp.3953–3957.
- 7) Najafli, M., Shahgolzari, M., Bani, F. and Khosroushahi, A.Y. (2022). Green Synthesis of Near-Infrared Copper-Doped Carbon Dots from Alcea for Cancer Photothermal Therapy. *ACS Omega*, 7(38), pp.34573–34582.
- 8) Carpino, L.A., Imazumi, H., Foxman, B.M., Vela, M.J., Henklein, P., El-Faham, A., Klose, J. and Bienert, M. (2000). Comparison of the Effects of 5- and 6-HOAt on Model Peptide Coupling Reactions Relative to the Cases for the 4- and 7-Isomers,. *Organic Letters*, 2(15), pp.2253–2256.
- 9) Wu, J., Wang, W. and Wang, Z. (2020). Porphin-Based Carbon Dots for ‘Turn Off-On’ Phosphate Sensing and Cell Imaging. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, [online] 10(2), p.E326.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 4.1.1 Σύνθεση της (5,10,15,20-tetrakis-(4-(methoxycarbonyl)-phenyl)porphyrin (1)

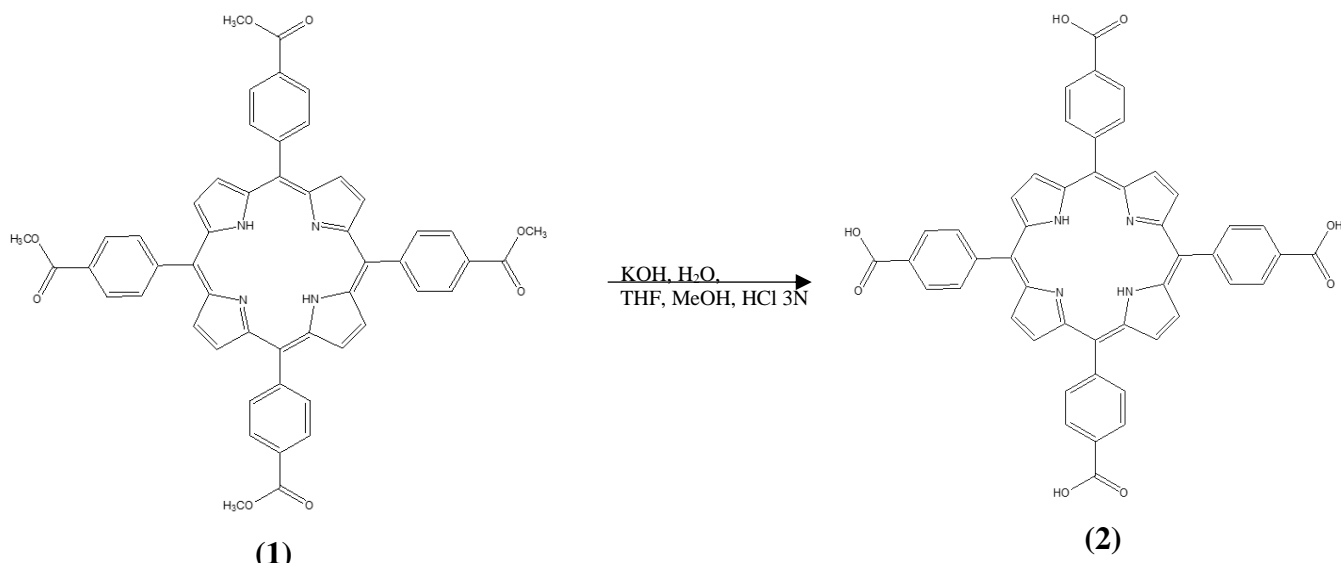


Σε δόλιμη σφαιρική του 1 L προστίθενται 4 eq methyl 4-formylbenzoate (0.66 gr, 4 mmol) σε 400 ml  $\text{CHCl}_3$  και έπειτα προστίθενται στάγδην 4 eq pyrrole (0.28 ml, 4 mmol) Κατόπιν, πραγματοποιείται απαέρωση του διαλύματος με  $\text{N}_2$  για 20 λεπτά. Έπειτα, προστίθεται  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  (0.50 ml, 0.4 mmol) και η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση για 1 h σε RT, όπου παρατηρείται ένα έντονο κόκκινο χρώμα. Μετά το πέρας της 1 h, προστίθεται το 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ, 2.45 gr, 11 mmol) και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται για άλλες 3 h υπό ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από 3 h, προστίθεται triethylamine (5 ml, 3.6 mmol) και πραγματοποιείται φιλτράρισμα για την απομάκρυνση των πολυμερών του πυρρολίου που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση, με χρωματογραφία στήλης ( $\text{SiO}_2$ ) και διαλύτη έκλουσης  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  από όπου και λαμβάνεται ένα κλάσμα το οποίο αποτελείται από το επιθυμητό προϊόν και μίγμα ισομερών του. Κατόπιν, πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη και λαμβάνεται στερεό ιώδους χρώματος. Ακολουθεί χρωματογραφία στήλης ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1 v/v) με ολοένα αυξανόμενη πολικότητα). Τέλος, πραγματοποιείται καταβύθιση του προϊόντος με  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexane 1:3 και ξεπλύματα με MeOH. Το προϊόν (1) ξηραίνεται και συλλέγεται με απόδοση 36.9% (0,3169 gr).

**UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$ , nm:** Soret: 420 Q: 515, 550, 597, 648

**$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  8.81 (s, 8H), 8.46 (d,  $J = 7.6$  Hz, 8H), 8.31 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H), 4.11 (s, 12H), -2.81 (s, 2H) ppm

#### 4.1.2 Σύνθεση του ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl))porphyrinato) (2)

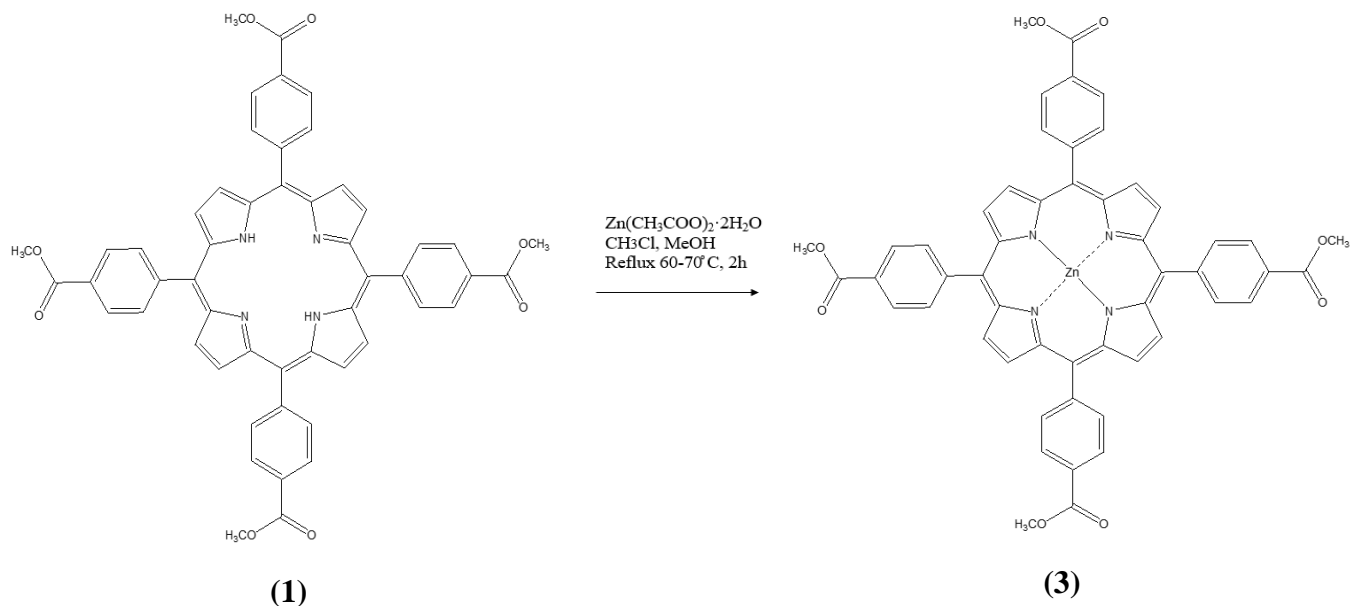


Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml γίνεται προσθήκη 1 eq της πορφυρίνης **(1)**, 37 ml THF, 18.5 ml MeOH σε αναλογία 2:1 v/v. Έπειτα, προστίθενται 335 eq υδατικού διαλύματος KOH και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (RT) για 48 h. Μετά το πέρας των 48 h, ακολουθεί απόσταξη των διαλυτών MeOH και THF. Προστίθεται απιονισμένο H<sub>2</sub>O και HCl 3N προκειμένου να πραγματοποιηθεί εξουδετέρωση (pH≈4-5). Το ίζημα που καταβυθίζεται διηθείται, ενώ παράλληλα εκπλένεται με απιονισμένο H<sub>2</sub>O για να απομακρυνθούν τυχόν άλατα. Η πορφυρίνη καταβυθίζεται με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Hexane και λαμβάνεται ως ένα μωβ στερεό με απόδοση 86% (0,158 gr).

**UV-Vis λ<sub>max</sub>, nm:** Soret: 419 Q: 514, 549, 595, 647

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 8.87 (s, 8H), 8.38 (d, J = 7.6 Hz, 8H), 8.36 (d, J = 8.3Hz, 8H), -2.929 (s, 2H) ppm

#### 4.1.3 Σύνθεση του ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(methoxycarbonyl)-phenyl)) porphyrinato) Zinc(II) (3)

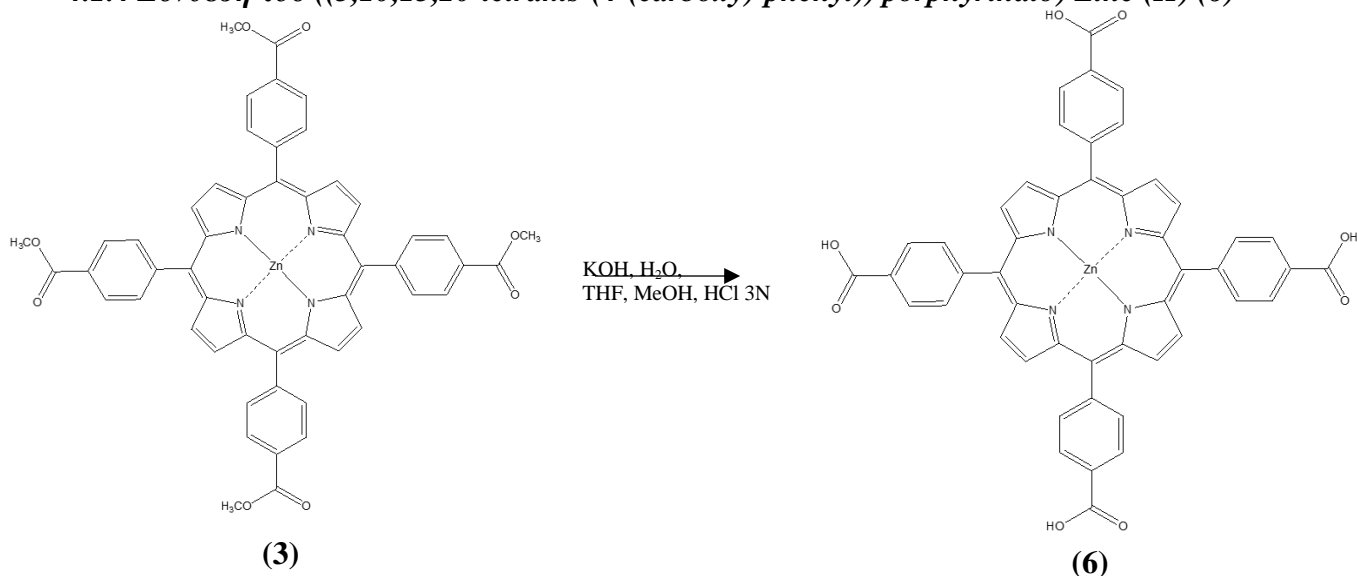


Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml μεταφέρονται 1 eq της πορφυρίνης (0.100 gr, 0.12mmol), 80 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 ml μεθανόλης και 3 eq Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.078 gr, 0.36 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται σε reflux 60-70 °C υπό ανάδευση για 2h. Μόλις ολοκληρωθεί η αντίδραση, πραγματοποιείται απόσταξη του CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και της MeOH και υλοποιούνται εκχυλίσεις με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Ο καθαρισμός του επιθυμητού προϊόντος επιτυγχάνεται μέσω χρωματογραφίας στήλης (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 99:1 v/v). Τέλος, πραγματοποιείται καταβύθιση με διαλύτες 1:3 - CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Hexane και το προϊόν συλλέγεται και ξηραίνεται με απόδοση 92% (0,099 gr).

**UV-Vis λ<sub>max</sub>, nm:** SORET: 422 Q: 553, 592

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 8.78 (s, 8H), 8.39 (d, J = 7.6 Hz, 8H), 8.34 (d, J = 8.3Hz, 8H), 4.12 (s, 12H) ppm

#### 4.1.4 Σύνθεση του ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato) Zinc (II) (6)



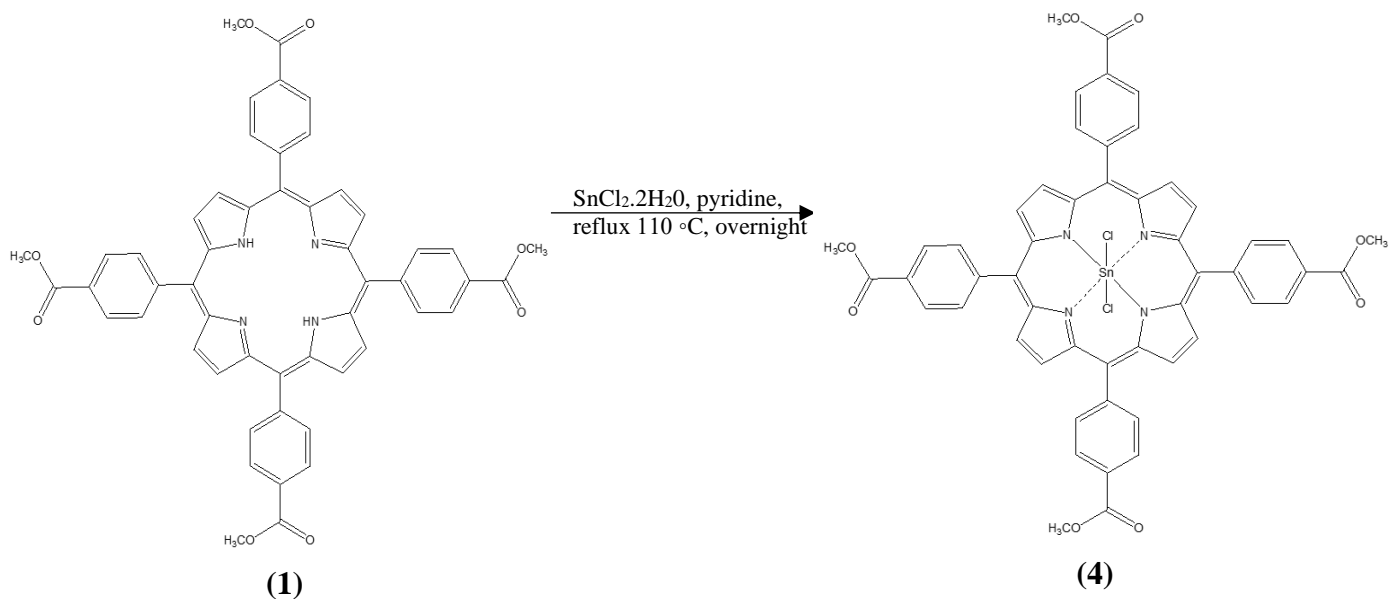
Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml γίνεται προσθήκη 1 eq της πορφυρίνης (0.099 gr, 0.110 mmol), 74 ml THF, 37 ml MeOH σε αναλογία 2:1 v/v. Έπειτα, προστίθενται 335 eq υδατικού διαλύματος KOH (2.04 gr, 20.5 mmol σε 37 mL απιονισμένου H<sub>2</sub>O) και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 48 h. Μετά το πέρας των 48 h, ακολουθεί απόσταξη των διαλυτών MeOH και THF. Προστίθεται απιονισμένο H<sub>2</sub>O και HCl 3N προκειμένου να πραγματοποιηθεί εξουδετέρωση (pH≈3-5). Όταν πραγματοποιηθεί η καταβύθιση του ιζήματος στην συνέχεια διηθείται, ενώ παράλληλα εκπλένεται με απιονισμένο H<sub>2</sub>O για να απομακρυνθούν τα τυχόν άλατα. Η πορφυρίνη καταβυθίζεται με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Hexane και λαμβάνεται ως ένα μωβ στερεό με απόδοση 85,4% (0,080 gr)

**UV-Vis λ<sub>max</sub>, nm:** SORET: 426 Q: 558, 598

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 8.79 (s, 8H), 8.36 (d, 8H), 8.31 (d, 8H) ppm



#### 4.1.5 Σύνθεση της ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(methoxycarbonyl)-phenyl)) porphyrinato) Tin (IV) (4)

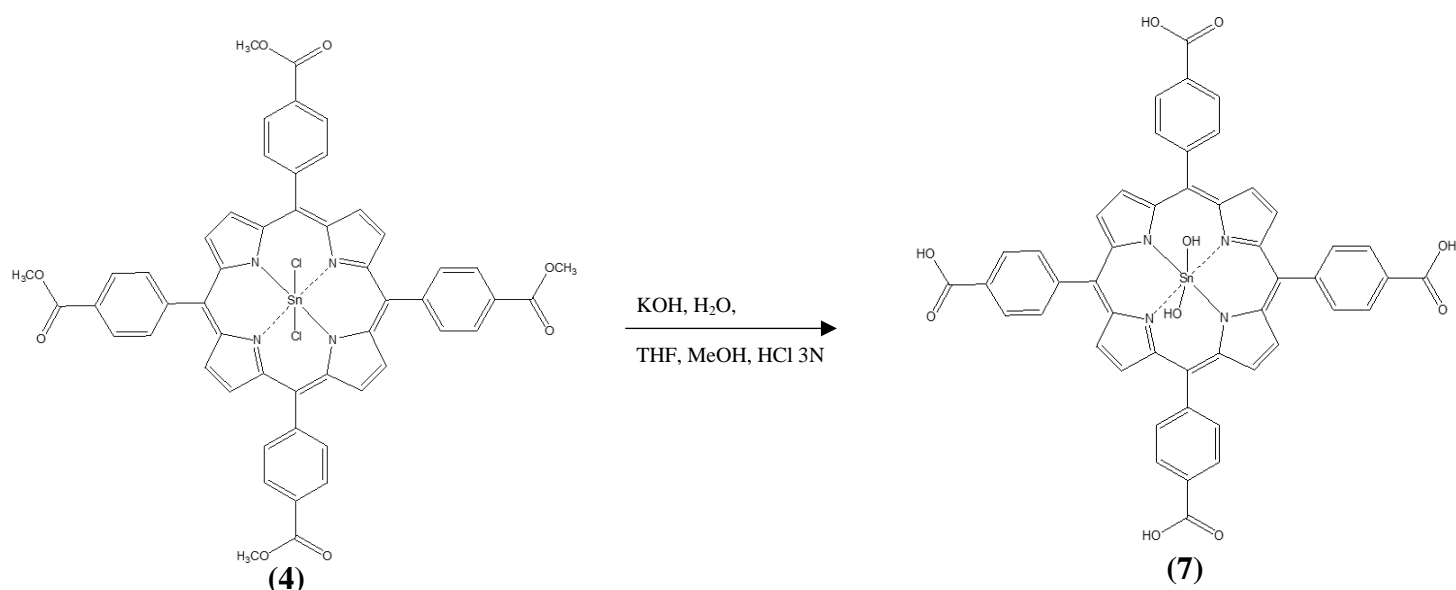


Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL διαλύονται η πορφυρίνη (1) (0,1 mmol, 84,6 mg), καθώς επίσης και το άνυδρο άλας του δισθενούς κασσιτέρου  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  σε 20 mL πυριδίνης και αφήνεται σε συνθήκες reflux στους  $110^\circ\text{C}$  για όλα το βράδυ. Στην συνέχεια, αφού η αντίδραση έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη μέχρι ξηρού. Στην συνέχεια, για την απομάκρυνση των αλάτων, πραγματοποιούνται εκχυλίσεις με  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1:3) και ακολουθεί ξήρανση με άνυδρο  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ακολουθεί, καταβύθιση με επαναδιάλυση του προϊόντος σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  σε αναλογία 1:3 με  $\text{Et}_2\text{O}$ . Μετά, ακολουθεί φιλτράρισμα και εκλύσεις με  $\text{Et}_2\text{O}$  μέχρι να απομακρυνθούν όλα τα άλατα. Τέλος, το προϊόν συλλέγεται και ξηραίνεται με απόδοση 61% (73.2 gr).

**UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$ , nm:** SORET: 428 Q: 562, 600

**$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  9.17 (s, 8H), 8.51 (d, 8H), 8.40 (d, 8H), 4.11 (s, 12H) ppm

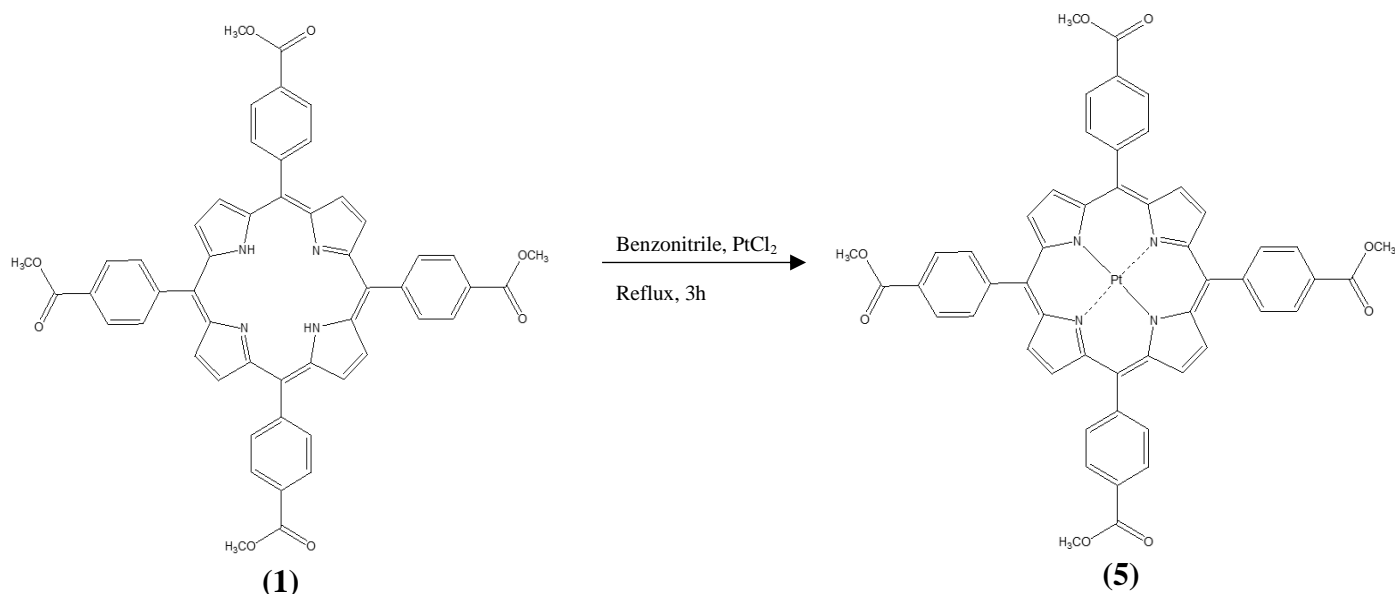
#### 4.1.6 Σύνθεση του ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato) Tin (IV) (7)



Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml γίνεται προσθήκη 1 eq της πορφυρίνης **(4)** (0.099 gr, 0.110 mmol), 74 ml THF, 37 ml MeOH σε αναλογία 2:1 v/v. Έπειτα, προστίθενται 335 eq υδατικού διαλύματος KOH (2.04 gr, 20.5 mmol σε 37 mL απιονισμένου H<sub>2</sub>O) και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 48 h. Μετά το πέρας των 48 h, ακολουθεί απόσταξη των διαλυτών MeOH και THF. Προστίθεται απιονισμένο H<sub>2</sub>O και HCl 3N προκειμένου να πραγματοποιηθεί εξουδετέρωση (pH≈3-5). Όταν πραγματοποιηθεί η καταβύθιση του ιζήματος, στην συνέχεια διηθείται, ενώ παράλληλα εκπλένεται με απιονισμένο H<sub>2</sub>O για να απομακρυνθούν τα τυχόν άλατα. Η πορφυρίνη **(7)** ξηραίνεται και λαμβάνεται ως ένα μωβ στερεό με απόδοση 81.1% (.0,084 gr)

**UV-Vis λ<sub>max</sub>, nm:** SORET: 422 Q: 558, 598

#### 4.1.7 Σύνθεση του ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(methoxycarbonyl)-phenyl)) porphyrinato) Platinum (II) (5)

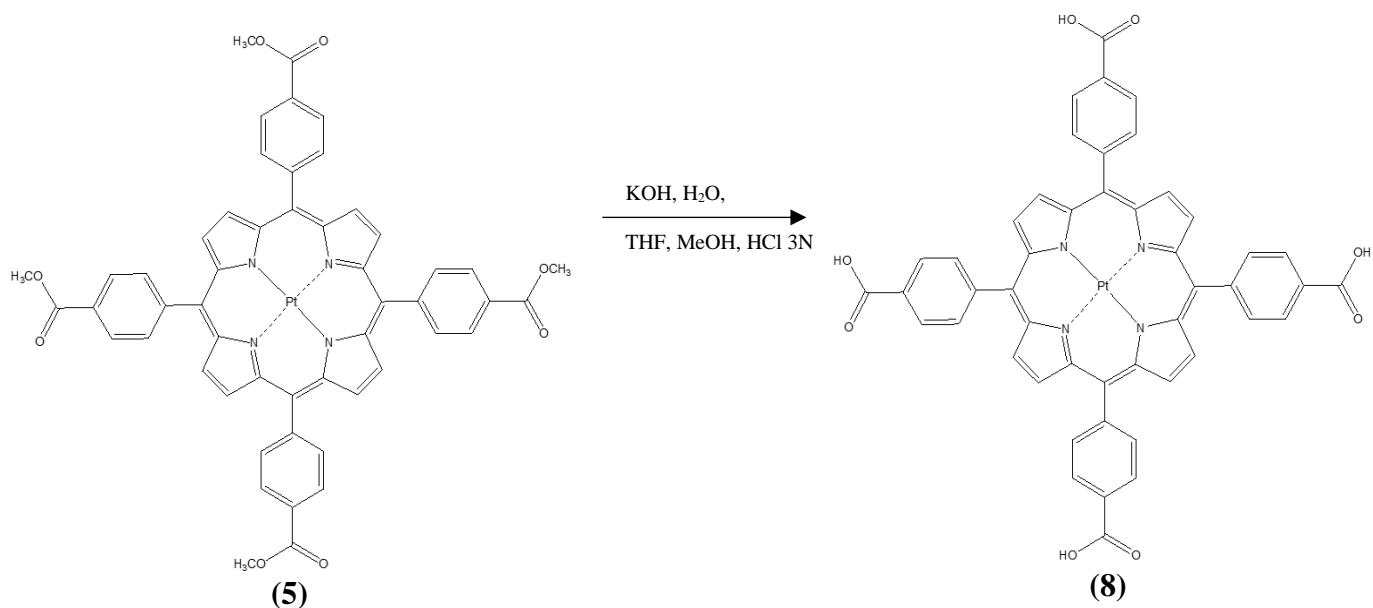


Σε σφαιρική των 50 ml τοποθετούνται 5 eq PtCl<sub>2</sub> (0.2403 gr, 0.90 mmol) σε 35 ml βετζονιτρίλιο και το διάλυμα αφήνεται σε reflux 1 h. Ύστερα από το πέρας της 1 h προστίθεται η πορφυρίνης (0.1503 gr, 0,177 mmol) (1) και το διάλυμα αφήνεται σε reflux συνθήκες για άλλες 2 h. Ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη και το στερεό διαλύεται σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και εκπλένεται αρχικά με υδατικό διάλυμα NaCl (2 x 30 ml) και έπειτα με απιονισμένο H<sub>2</sub>O (3 x 30 ml). Ακολουθεί ξήρανση της οργανικής φάσης με άνυδρο Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και απόσταξη του διαλύτη μέχρι ξηρού. Κατόπιν πραγματοποιείται υγρή χρωματογραφία στήλης με υλικό πλήρωσης SiO<sub>2</sub> και διαλύτη έκλουσης CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 99:1 v/v. Τέλος, το προϊόν (5) ξηραίνεται συλλέγεται με απόδοση 77,3% (0,1422 gr)

**UV-Vis λ<sub>max</sub>, nm:** SORET: 403 Q: 510, 540

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 8.71 (s, 8H), 8.41 (d, 8H), 8.23 (d, 8H), 4.09 (s, 12H) ppm.

#### 4.1.8 Σύνθεση του ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl)) porphyrinato) Platinum (II) (8)

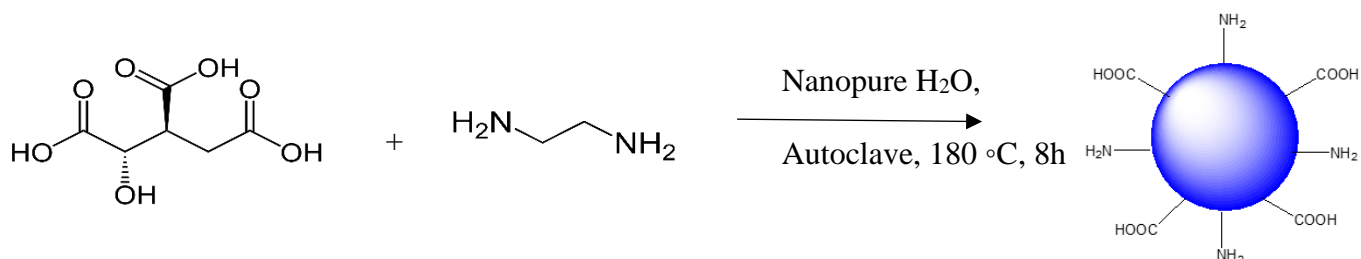


Σε σφαιρική φιάλη των 500 ml γίνεται προσθήκη 1 eq της πορφυρίνης (0.1236 gr, 0.1188 mmol), 90 ml THF, 45 ml MeOH σε αναλογία 2:1 v/v. Έπειτα, προστίθενται 335 eq υδατικού διαλύματος KOH (2.2695 gr, 40.45 mmol) και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 48 h. Μετά το πέρας των 48 h, ακολουθεί απόσταξη των διαλυτών MeOH και THF. Προστίθεται απιονισμένο H<sub>2</sub>O και HCl 3N, προκειμένου να πραγματοποιηθεί εξουδετέρωση (pH ≈ 3-5). Το ίζημα που καταβυθίζεται διηθείται, ενώ παράλληλα εκπλένεται με απιονισμένο H<sub>2</sub>O για να απομακρυνθούν, τυχόν άλατα. Η πορφυρίνη καταβυθίζεται με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Hexane, ξηραίνεται και λαμβάνεται ως ένα πορτοκαλί στερεό με απόδοση 98% (0.1144 gr).

**UV-Vis λ<sub>max</sub>, nm:** SORET:402 Q: 510, 539

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):** δ 8.77 (s, 8H), 8.38 (d, 8H), 8.36(d, 8H) ppm.

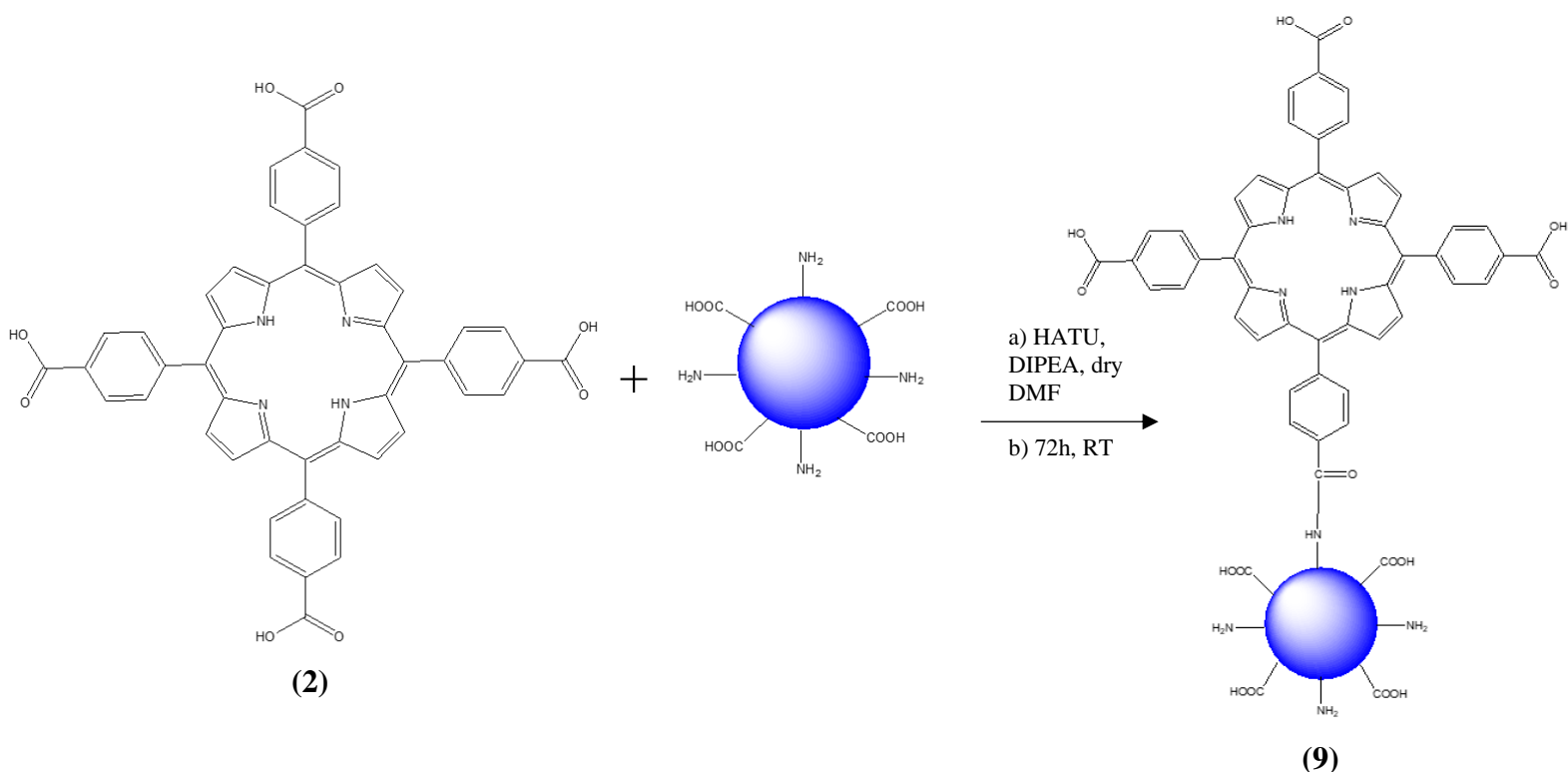
## 4.2 Σύνθεση των Nitrogen-doped Carbon Dots (N-C- Dots)



Αρχικά, το κιτρικό οξύ και η αιθυλό-διαμίνη διαλύονται σε 10 ml υπερκάθαρου νερού σε ειδικά δοχεία που είναι ανθεκτικά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ακολουθεί, η μεταφορά τους σε φούρνο autoclave σε θερμοκρασία  $180\text{ }^\circ\text{C}$  για 8 ώρες. Αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση, το σκούρο καφέ διάλυμα μεταφέρεται σε dialysis tubes 1 kDA για 48 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση των υπολειμάτων κιτρικού οξέος, αιθυλό-διαμίνης και του μικρού μεγέθους προϊόντα. Τέλος, το διάλυμα μεταφέρεται σε σφαιρικές φιάλες και ακολουθεί η διαδικασία της λυοφιλίωσης και τα NC-Dots λαμβάνονται με την μορφή καφέ σκόνη (1.04 gr).

**UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$ , nm:** 227, 339

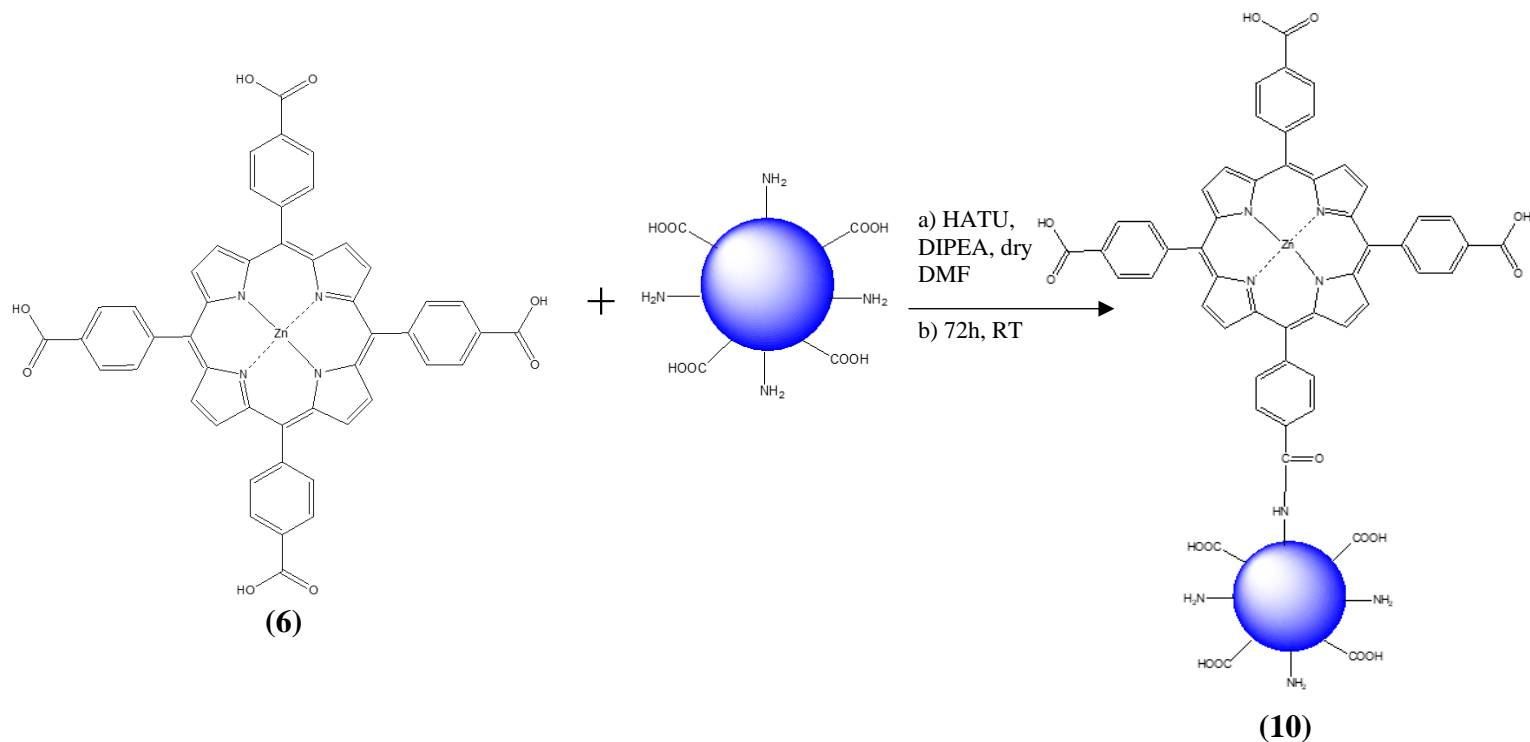
### 4.3.1 Σύζευξη των Nitrogen- carbon (NC-Dots) με την ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)phenyl)porphyrinato)) (2H-TCPP) (9)



Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθεται η H<sub>2</sub>-TCPP (0.060 gr, 0.076 mmol), και διαλύεται σε 6 ml dry DMF υπό ατμόσφαιρα αζώτου και σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια, γίνεται προσθήκη HATU (0.120 gr, 0.318 mmol) και αφού γίνει ανάδευση για 5 λεπτά, προστίθεται DIPEA (0,120 ml, 0.72 mmol). Παράλληλα, σε Schlenk προστίθενται τα NCDots και διαλύονται σε 6 mL dry DMF και αφήνονται υπό ανάδευση μέχρι να διαλυθούν. Έπειτα, τα NC-dots προστίθενται εν στάγδην στην δίλιμη σφαιρική με την H<sub>2</sub>-TCPP και αφήνονται υπό ατμόσφαιρα αζώτου για 72 ώρες. Μετά από 72 ώρες, ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη. Για την απομόνωση του συμπλόκου ακολουθούν φυγοκεντρήσεις με αιθανόλη και νερό 1:1. Το υπερκείμενο, στο οποίο βρίσκεται το προϊόν, συλλέγεται και μετά από την απόσταξη των διαλυτών, ακολουθεί ανακρυστάλλωση με πετρελαϊκό αιθέρα και ξήρανση του προϊόντος (0.100 gr).

**UV-Vis λ<sub>max</sub>, nm:** NC-Dots: 220, 337 **2H-TCPP:** SORET: 425 Q: 514, 555, 597, 648

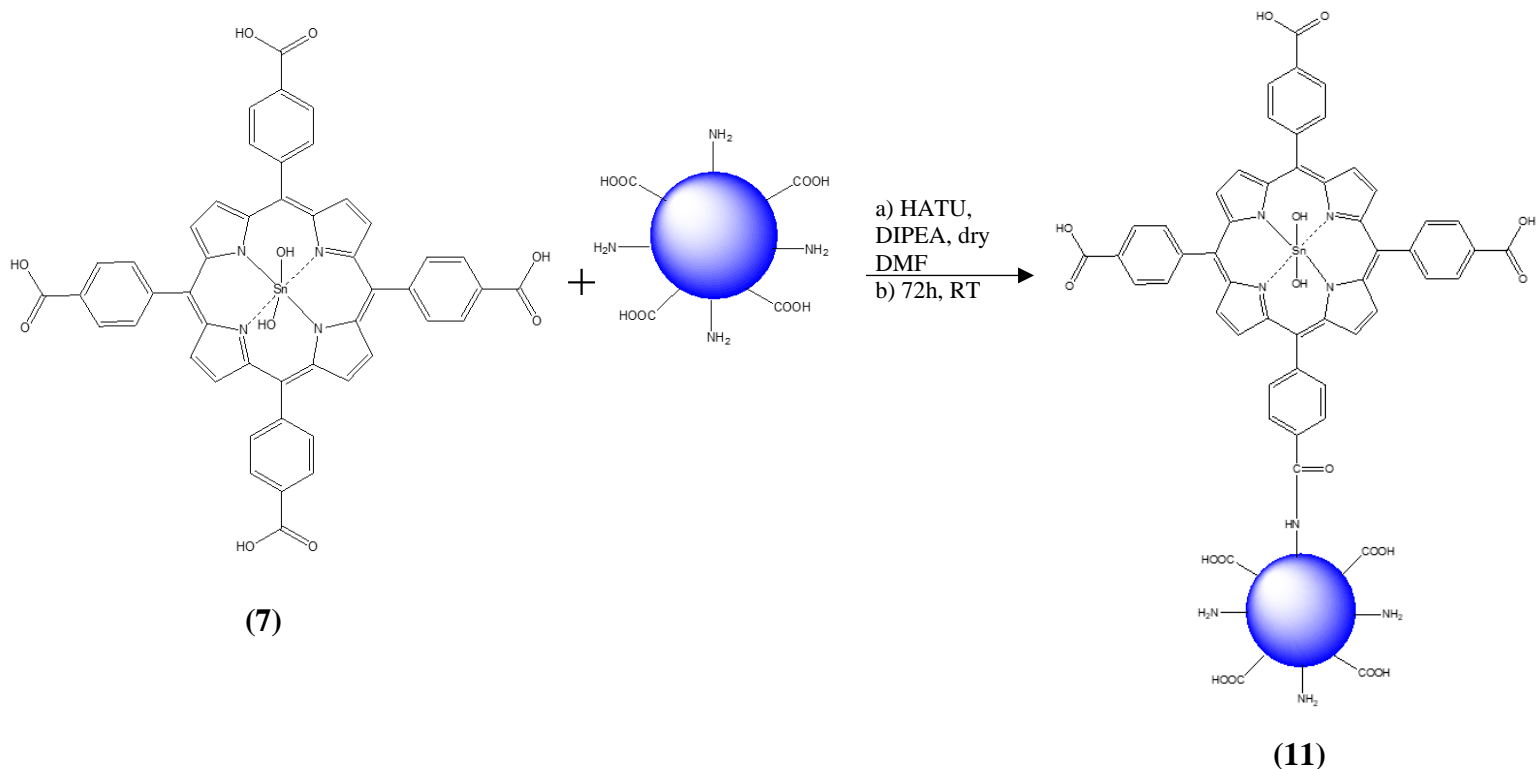
### 4.3.2 Σύζευξη των Nitrogen- carbon (NC-Dots) με την ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl))porphyrinato))-Zn(II) (Zn-TCPP) (10)



Σε δίλαιομη σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθεται Zn-TCPP (0.063 gr, 0.070 mmol), και διαλύεται σε 6 ml dry DMF υπό ατμόσφαιρα αζώτου και σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια, γίνεται προσθήκη HATU (0.120 gr, 0.318 mmol) και αφού γίνει ανάδευση για 5 λεπτά, προστίθεται DIPEA (0,120 ml, 0.72 mmol). Παράλληλα, σε Schlenk προστίθενται τα NCDots και διαλύονται σε 6 mL dry DMF και αφήνονται υπό ανάδευση μέχρι να διαλυθούν. Έπειτα, τα NC-dots προστίθενται εν στάγδην στην δίλαιομη σφαιρική με την Zn-TCPP και αφήνονται υπό ατμόσφαιρα αζώτου για 72 ώρες. Μετά από 72 ώρες, ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη. Για την απομόνωση του συμπλόκου ακολουθούν φυγοκεντρήσεις με αιθανόλη και νερό 1:1. Το υπερκείμενο, στο οποίο βρίσκεται το προϊόν, συλλέγεται και μετά από την απόσταξη των διαλυτών, ακολουθεί ανακρυστάλλωση με πετρελαϊκό αιθέρα και ξήρανση του προϊόντος (0.108 gr).

**UV-Vis λ<sub>max</sub>, nm:** NC-Dots: 221, 327 **Zn-TCPP:** Soret: 426 Q: 560, 596

### 4.3.3 Σύζευξη των Nitrogen- carbon (NC-Dots) με την ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl))porphyrinato)-Sn (IV) (2(OH)-Sn-TCPP-NC-DOTS) (11)

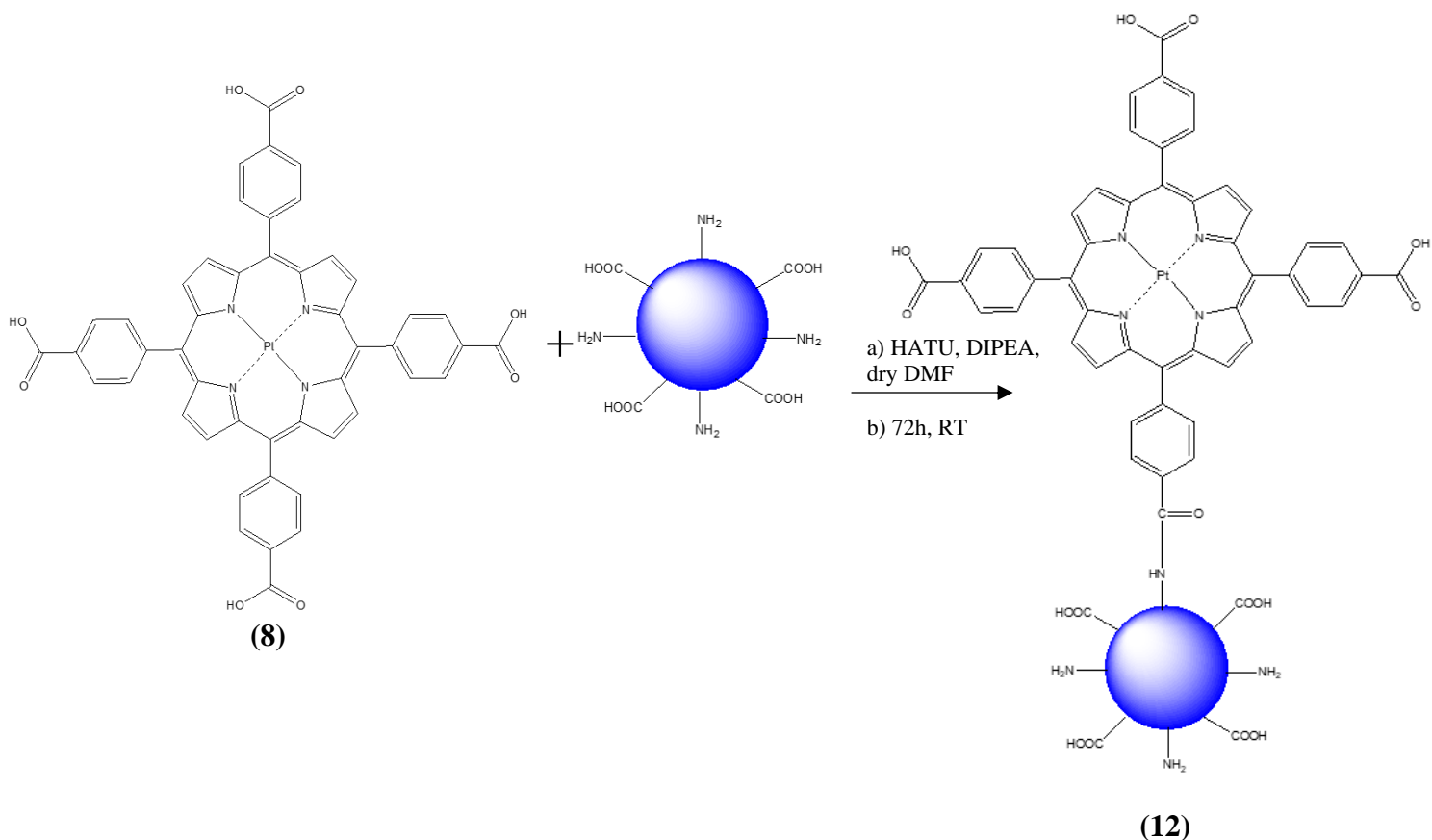


Σε δόλιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθεται  ${}_{2}(\text{OH})\text{-Sn-TCPP}$  (0.0716 gr, 0.076 mmol), και διαλύεται σε 6 ml dry DMF υπό ατμόσφαιρα αζώτου και σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια, γίνεται προσθήκη HATU (0.120 gr, 0.318 mmol) και αφού γίνει ανάδευση για 5 λεπτά, προστίθεται DIPEA (0,120 ml, 0.72 mmol). Παράλληλα, σε Schlenk προστίθενται τα NCDots και διαλύονται σε 6 mL dry DMF και αφήνονται υπό ανάδευση μέχρι να διαλυθούν. Έπειτα, τα NC-dots προστίθενται εν στάγδην στην δόλιμη σφαιρική με την  ${}_{2}(\text{OH})\text{-Sn-TCPP}$  και αφήνονται υπό ατμόσφαιρα αζώτου για 72 ώρες. Μετά από 72 ώρες, ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη. Για την απομόνωση του συμπλόκου ακολουθούν φυγοκεντρήσεις με αιθανόλη και νερό 1:1. Το υπερκείμενο, στο οποίο βρίσκεται το προϊόν, συλλέγεται και μετά από την απόσταξη των διαλυτών, ακολουθεί ανακρυστάλλωση με πετρελαϊκό αιθέρα και ξήρανση του προϊόντος (0,0618 gr).

**UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}$ , nm:** NC-Dots: 224, 330 (OH) ${}_{2}$ -Sn-TCPP: SORET: 421 Q: 558, 596



#### 4.3.4 Σύζευξη των Nitrogen- carbon (NC-Dots) με την ((5,10,15,20-tetrakis-(4-(carboxy)-phenyl))porphyrinato)-Pt (II) (Pt-TCPP-NC-DOTS) (12)

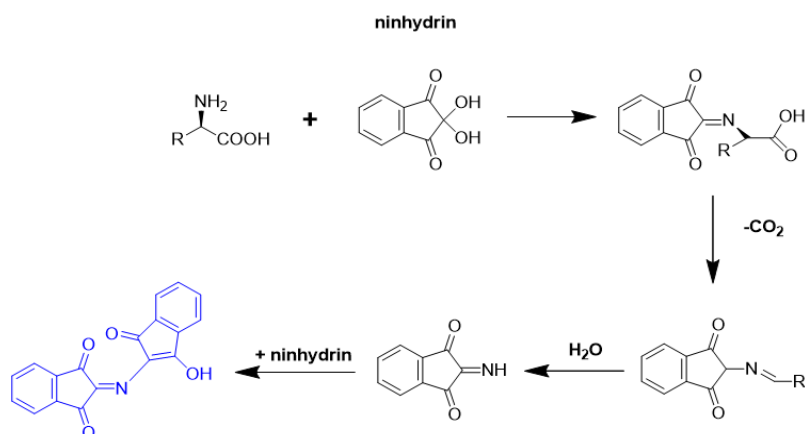


Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθεται Pt-TCPP (0.074 gr, 0.076 mmol), και διαλύεται σε 6 ml dry DMF υπό ατμόσφαιρα αζώτου και σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια, γίνεται προσθήκη HATU (0.120 gr, 0.318 mmol) και αφού γίνει ανάδευση για 5 λεπτά, προστίθεται DIPEA (0,120 ml, 0.72 mmol). Παράλληλα, σε Schlenk προστίθενται τα NCDots και διαλύονται σε 6 mL dry DMF και αφήνονται υπό ανάδευση μέχρι να διαλυθούν. Έπειτα, τα NC-dots προστίθενται εν στάγδην στην δίλιμη σφαιρική με την Pt-TCPP και αφήνονται υπό ατμόσφαιρα αζώτου για 72 ώρες. Μετά από 72 ώρες, ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη. Για την απομόνωση του συμπλόκου ακολουθούν φυγοκεντρήσεις με αιθανόλη και νερό 1:1. Το υπερκείμενο, στο οποίο βρίσκεται το προϊόν, συλλέγεται και μετά από την απόσταξη των διαλυτών, ακολουθεί ανακρυστάλλωση με πετρελαϊκό αιθέρα και ξήρανση του προϊόντος (0,050 gr).

**UV-Vis  $\lambda_{max}$ , nm:** NC-Dots: 223, 337 Pt-TCPP: SORET: 400 Q: 511, 540

#### 4.5 Πρωτόκολλο Εύρεσης Αμινομάδων – Kaiser Test

Για την ποσοτική και ποιοτική ανίχνευση των ελεύθερων αμινομάδων των αντιδρώντων NC-dots καθώς και των τελικών συζευγμένων NC-dots με τα πορφυρινικά συστήματα προϊόντων, χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο εύρεσης αμινομάδων- Kaiser test.<sup>1,2</sup> Ενδείκνυται σαν μέθοδος ανίχνευσης των αμινομάδων, καθώς παρατηρείται τόσο μεταβολή στα χρώματα των διαλυμάτων, όσο και η οπτικοποίηση της μεταβολής αυτής με την χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis, όπου είναι εμφανές η αλλαγή της έντασης της απορρόφησης στα 570nm. Συγκεκριμένα, η ανίχνευση των πρωτοταγών ελεύθερων αμινομάδων των NC-dots βασίζεται στην αντίδραση τους με την νινυδρίνη, η οποία προσδίδει ένα έντονο μπλε χρώμα στο διάλυμα. Στην περίπτωση στην οποία η σύζευξη των NC-dots και των πορφυρινών είναι επιτυχής, παρατηρείται αλλαγή από μπλε χρώμα σε υποκίτρινο, το οποίο είναι και η κύρια ένδειξη της μείωσης του ποσοστού των ελεύθερων αμινομάδων. Αυτό συμβαίνει επειδή δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντίδραση μεταξύ της νινυδρίνης και των δευτεροταγών αμινών, αλλά υπάρχουν και άλλες τεχνικές ανίχνευσης παρόμοια με το Kaiser Test.



Η διαδικασία περιλαμβάνει τη Παρασκευή 3 διαλυμάτων.

- 1) Διάλυση 10 g φαινόλης σε 20 ml υπερκάθαρης αιθανόλης.
- 2) Προσθήκη 2 ml υδατικού διαλύματος KCN (1mM) σε 98 mL πυριδίνης.
- 3) Διάλυση 1g νινυδρίνης σε 20 ml υπερκάθαρης αιθανόλης.

Αρχικά, ζυγίζονται 200 μg από τα NC-Dots και 200 μg από το εκάστοτε υβρίδιο και τοποθετούνται σε ξεχωριστά vial. Σε καθένα από αυτά προστίθεται 75 μl από το διάλυμα (1), 100 μl από το διάλυμα (2) και 75 μl από το διάλυμα (3) και στην συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε ελαιόλουτρο στους 120 °C για 5 λεπτά. Σε κάθε δοχείο προστίθενται ακόμα 4750 μl υπερκάθαρης αιθανόλης, ώστε ο τελικός όγκος κάθε δοχείου να είναι 5 ml. Επιπρόσθετα, πραγματοποιείται φυγοκέντρηση με 15000 rpm μέχρι να αποχρωματιστεί το υπερκείμενο διάλυμα. Από το υπερκείμενο που προκύπτει εξάγεται το φάσμα UV-Vis, στο οποίο η απορρόφηση στα 570 nm σχετίζεται με τις ελεύθερες αμινομάδες στην επιφάνεια των NC-dots.

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε μmol αμινομάδων ανά g υλικού:

$$NH_2(\mu\text{mol/g}) = \frac{[Abs_{\text{sample}} - Abs_{\text{blank}}] \cdot \text{dilution (ml)} \cdot 10^6}{\text{extinction coefficient} \cdot \text{sample weight} (\mu\text{g})}$$

Όπου,

Dilution είναι τα 5 ml και extinction coefficient ο συντελεστής απόσβεσης 15000 m<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

#### 4.6 Πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου

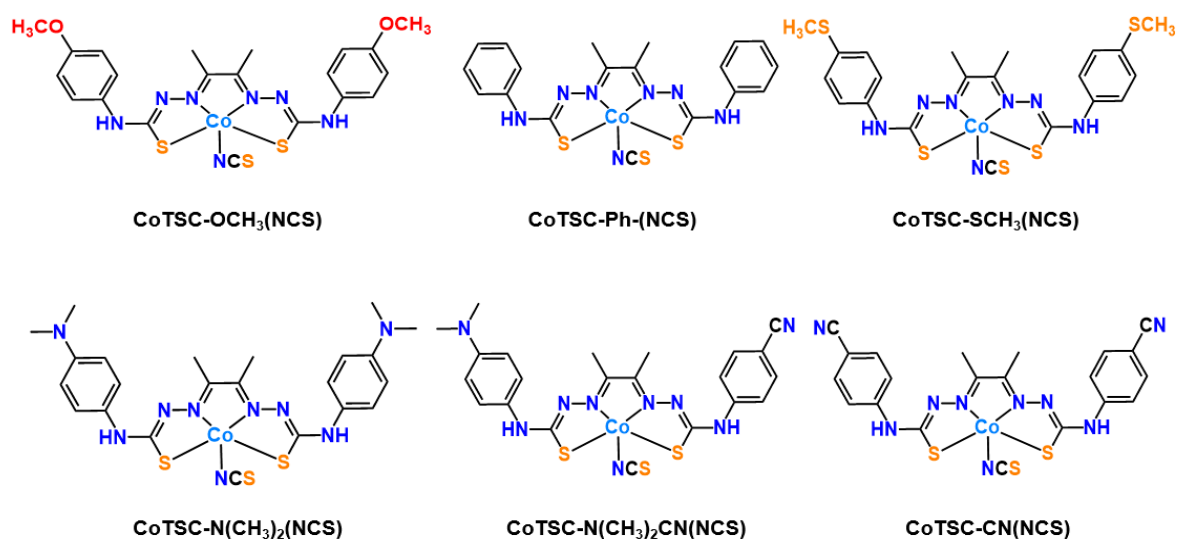
Ένα σύστημα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου (H<sub>2</sub>) αποτελείται από ένα φωτοευαισθητοποιητή (PS), ο οποίος απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, ένα καταλύτη (CAT), ο οποίος ανάγει τα πρωτόνια του νερού σε υδρογόνο και ένα θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SED), ο οποίος προσφέρει ηλεκτρόνια πίσω στον φωτοευαισθητοποιητή για την αναγέννηση του συστήματος.

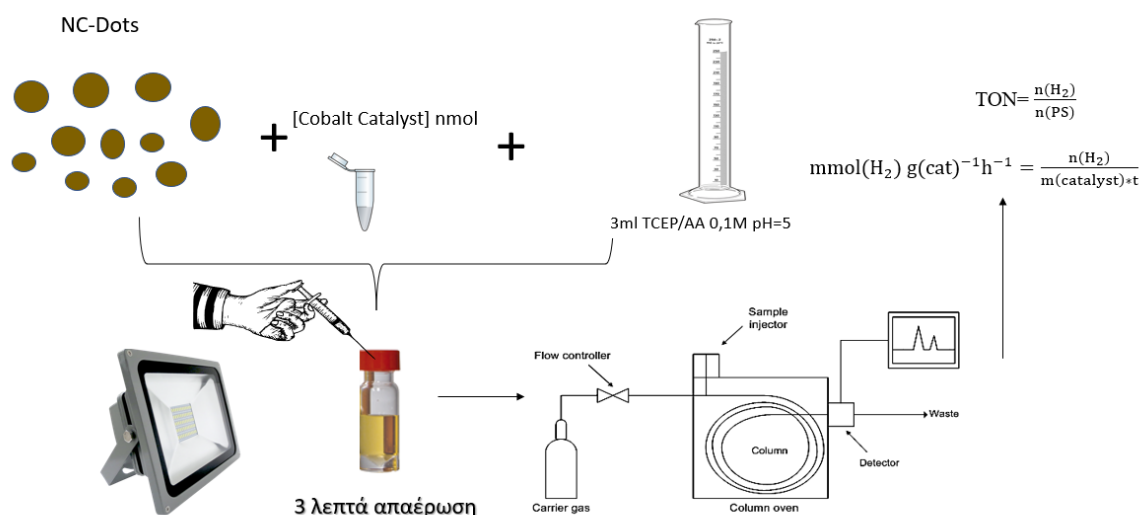
Αρχικά, στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε μία σειρά από έξι καταλύτες κοβαλτίου με σκοπό την εύρεση του καταλύτη με την καλύτερη απόδοση σε TONS (Turn Over Numbers) και της βέλτιστης συγκέντρωσης αυτού. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοευαισθητοποιητές τα NC-Dots, ως καταλύτης ο εκάστοτε καταλύτης κοβαλτίου και ως θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων μία φωσφίνη (TCEP) με ασκορβικό οξύ (AA) σε αναλογία ένα προς ένα (1:1) σε συγκέντρωση 0,1 M σε pH= 5.

Σε ένα γυάλινο φιαλίδιο προστίθενται 3 ml ρυθμιστικού διαλύματος TCEP/AA 0,1 M pH=5, 10 mg φωτοευαισθητοποιητή NC-Dots και συγκεκριμένη συγκέντρωση (nmol) του εκάστοτε καταλύτη που πρόκειται να μελετηθεί. Το δείγμα απαερώνεται για 3 λεπτά υπό ροή αζώτου (N<sub>2</sub>) και σφραγίζεται με septum. Τα δείγματα ακτινοβολούνται με λάμπα ορατού (Vis) 100 kW υπό ανάδευση και λαμβάνεται ένεση κάθε 24 ώρες στον αέριο χρωματογράφο (GC), έως ότου να φτάσουν σε πλατό και αποχρωματιστούν. Από τον αέριο χρωματογράφο λαμβάνεται φάσμα του οποίου το εμβαδόν μέσω μίας εξίσωσης πραγματοποιείται μετατροπή σε αριθμό καταλυτικών κύκλων TONs (Turn Over Numbers).

Η εξίσωση είναι η εξής:  $TON = \frac{n(H_2)}{n(Cat)}$ ,

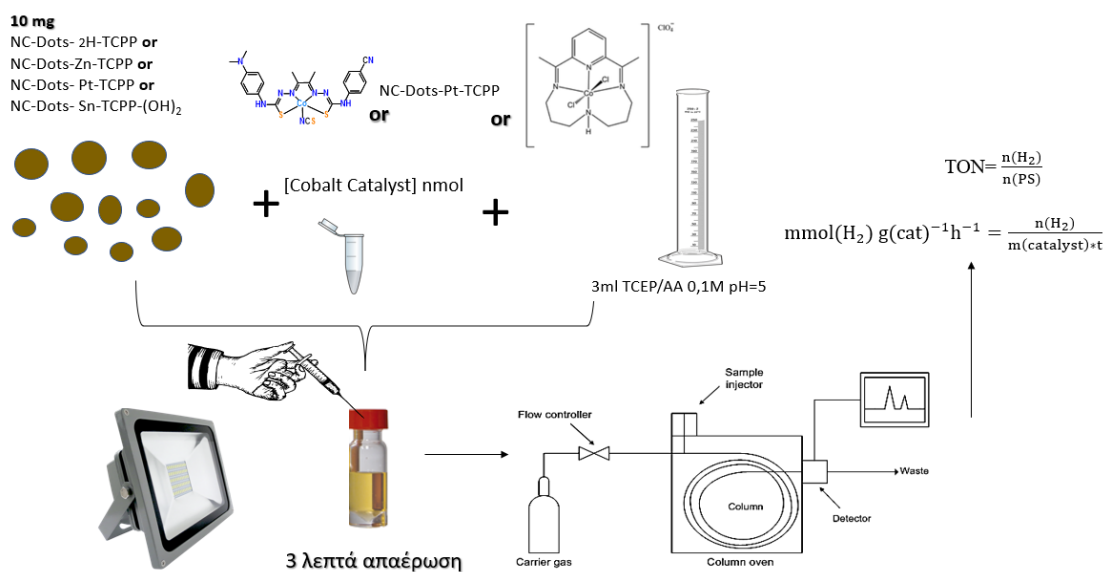
όπου η (H<sub>2</sub>) είναι η συνολική παραγωγή υδρογόνου σε nmol, ενώ (Cat) είναι το συνολικό ποσό του καταλύτη σε nmol.





Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη των φωτοευαιθητοποιητών NC-Dots-  $2\text{H-TCPP}$ , NC-Dots- $\text{Zn-TCPP}$ , NC-Dots-  $\text{Sn-TCPP-(OH)}_2$  και NC-Dots-  $\text{Pt-TCPP}$ . Ως καταλύτες χρησιμοποιούνται δύο καταλύτες κοβαλτίου και ως φωτοκαταλύτης ένα υβρίδιο NC-Dots-  $\text{Pt-TCPP}$ . Τέλος, ως θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε μία φωσφίνη (TCEP) με ασκορβικό οξύ (AA) σε αναλογία ένα προς ένα σε συγκέντρωση 0,1 M σε pH= 5.

Πραγματοποιείται παρόμοια διαδικασία, όπως και παραπάνω, σε ένα γυάλινο φιαλίδιο προστίθενται 3 ml ρυθμιστικού διαλύματος TCEP/AA 0,1 M pH=5, 10 mg του εκάστοτε φωτοευαιθητοποιητή και συγκεκριμένη ποσότητα καταλύτη ή φωτοκαταλύτη, ανάλογα τη συγκέντρωση που πρόκειται να μελετηθεί. Το δείγμα απαερώνεται για 3 λεπτά υπό ροή αζώτου ( $\text{N}_2$ ) και σφραγίζεται με septum. Τα δείγματα ακτινοβολούνται με λάμπα ορατού (Vis) 100 kW υπό ανάδευση και λαμβάνεται ένεση κάθε 24 ώρες στον αέριο χρωματογράφο (GC), έως ότου να φτάσουν σε πλατό και αποχρωματιστούν. Από τον αέριο χρωματογράφο λαμβάνεται φάσμα του οποίου το εμβαδόν μέσω μίας εξίσωσης πραγματοποιείται μετατροπή σε αριθμό



καταλυτικών κύκλων TONs (Turn Over Numbers).

## **Βιβλιογραφία**

1. Kaiser E, Colescott RL, Bossinger CD, Cook PI, *Anal Biochem.*, 1970, 2, 595-598.
2. Menard-Moyon C., Fabbro C., Prato M., Bianco A. One-Pot Triple Functionalization of Carbon Nanotubes. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 3222-3227.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

## 5.1 Φασματοσκοπία Ορατού- Υπεριώδους (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους είναι βασισμένη, κατά κύριο λόγο, στην επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα άτομα ή τα μόρια της ύλης, όπου και προκαλεί ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων και αλλαγές στην περιστροφή και στην δόνηση των μορίων. Ύστερα, τα άτομα και τα μόρια αποβάλλουν το ποσό ενέργειας που απορρόφησαν και με αυτό τον τρόπο επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση. Για την λήψη ενός ηλεκτρονιακού φάσματος απορρόφησης απαιτείται η καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας, το οποίο είναι γραμμικό στα άτομα και ταινίες στα μόρια.

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας επιτυγχάνεται, όταν τα φωτόνια, τα οποία θα προσκρούσουν το δείγμα, έχουν ενέργεια ίση με αυτή που χρειάζεται για να προκληθεί μία κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή.

Η ενέργεια των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων δίδεται από τον τύπο:

$$E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Όπου,

E: ενέργεια

h: σταθερά του Plank

$\nu$ : η συχνότητα της ακτινοβολίας

$\lambda$ : μήκος κύματος

Η φασματοσκοπία UV-Vis βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας, η οποία εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά η ακτινοβολία. Η ποσοτική σχέση δίδεται από τον νόμο Beer-Lambert.

$$A = \epsilon b C$$

Όπου,

$\epsilon$ : συντελεστής απορροφητικότητας ή συντελεστής απόσβεσης σε  $M^{-1} cm^{-1}$  (ο συντελεστής απορροφητικότητας είναι χαρακτηριστικό της ουσίας που δηλώνει πόσο φως απορροφάται σε συγκεκριμένο μήκος κύματος)

b: το μήκος της οπτικής διαδρομής σε cm (αντιστοιχεί στο πάχος της κυψελίδας)

C: η συγκέντρωση της ουσίας σε mol/L (M)

Η φασματοφωτόμετρα UV-Vis αποτελούνται συνήθως από τα εξής μέρη:

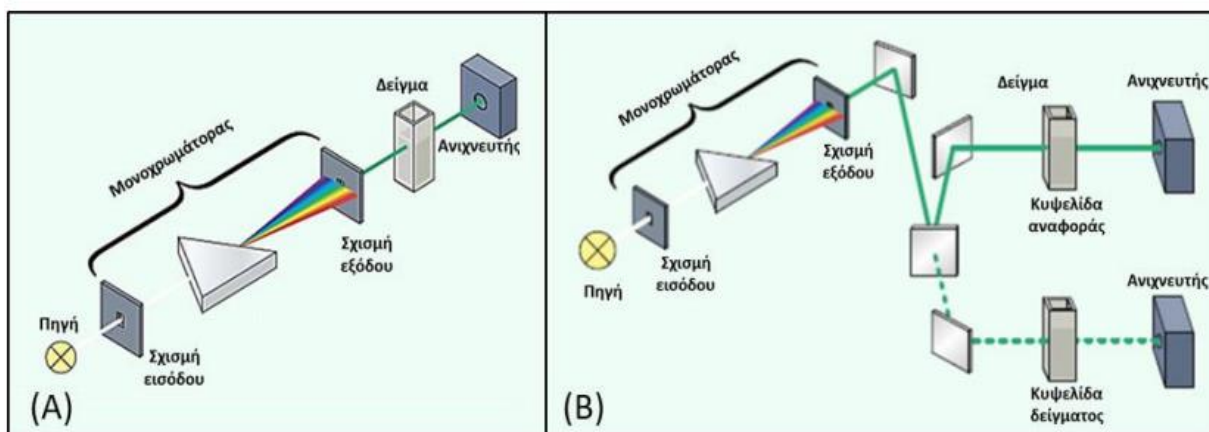
A) Πηγή ακτινοβολίας: Συνήθως χρησιμοποιείται μία λάμπα βολφραμίου (W), η οποία εκπέμπει ορατό φως και μια λάμπα δευτερίου (D), η οποία εκπέμπει υπεριώδες.

B) Μονοχρωμάτορας: Με τον όρο ‘‘μονοχρωματική ακτινοβολία’’ εννοούμε την ακτινοβολία που έχει ένα μόνο μήκος κύματος. Με την χρήση του μονοχρωμάτορα μπορούμε να επιλέξουμε τι μήκος κύματος ακτινοβολία θα περάσει από το δείγμα μας .

Γ) Θάλαμος για τις κυψελίδες: Μεταξύ του μονοχρωμάτορα και του ανιχνευτή υπάρχει ένας θάλαμος, ο οποίος έχει θέσεις για την τοποθέτηση των κυψελιδών. Ανάλογα με το αν έχουν μία ή δύο θέσεις για κυψελίδες, τα φασματοφωτόμετρα UV-Vis διακρίνονται σε μόνης ή διπλής δέσμης αντίστοιχα.

Δ) Ανιχνευτής: Μετατρέπει την ακτινοβολία που εξέρχεται από την κυψελίδα σε ηλεκτρικό σήμα με σκοπό να καταγραφεί. Συνήθως ως ανιχνευτές χρησιμοποιούνται φωτοβολταϊκά κύτταρα, φωτολυχνίες ή φωτοπολλαπλασιαστές.

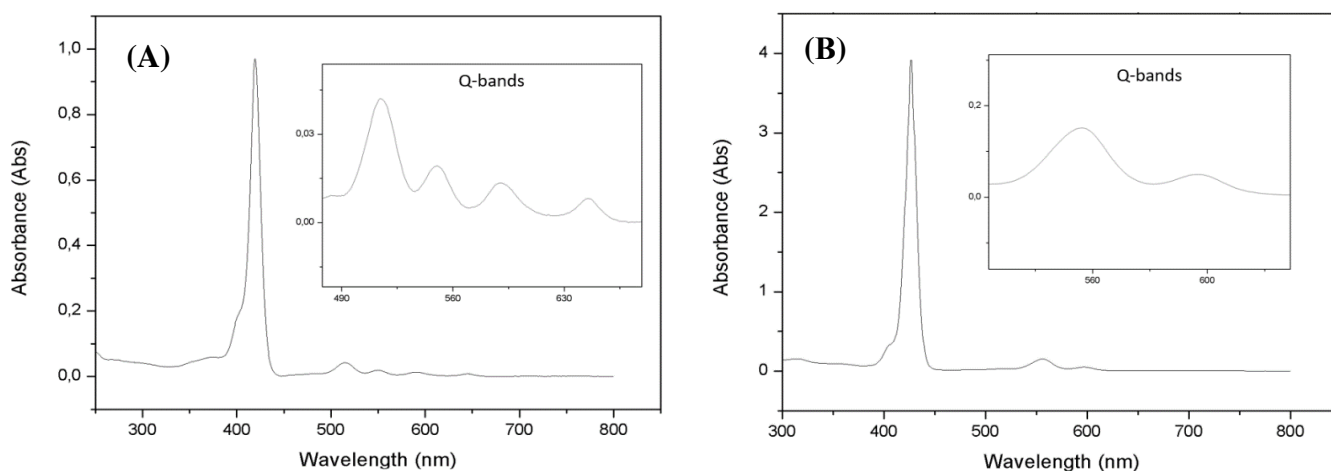
Ε) Καταγραφέας: Λαμβάνει το σήμα από τον ανιχνευτή και εμφανίζει το αποτέλεσμα της μέτρησης.<sup>1,2</sup>



Εικόνα 5.1: Διάταξη φασματοφωτομέτρου UV-Vis (A) μονής δέσμης και (B) διπλής δέσμης (πηγή: Shimadzu)

Οι πορφυρίνες κατέχουν βαρυσήμαντο ρόλο στην φύση λόγω του εκτεταμένου συζυγιακού μακροκυκλικού συστήματος των 18-π ηλεκτρονίων τους, το οποίο τους προσδίδει πολλές οπτικο-ηλεκτρονικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, το πιο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό του αρωματικού συστήματος των πορφυρινών, είναι η ισχυρή απορρόφησης τους στην περιοχή του ορατού (380 - 700 nm) δίνοντας φάσμα απορρόφησης, το οποίο διακρίνεται σε δύο κύριες περιοχές. Στην πρώτη περιοχή (380- 500 nm) παρουσιάζεται μία έντονη ταινία απορρόφησης, η οποία ονομάζεται Soret ή B-ταινία, ενώ στην δεύτερη περιοχή (500-750 nm) παρουσιάζονται ταινίες μικρότερης απορρόφησης, οι οποίες ονομάζονται ταινίες Q. Οι ταινίες απορρόφησης στα πορφυρινικά συστήματα είναι απόρροια των μεταβάσεων μεταξύ των δύο HOMO με  $a_{1u}$  και  $a_{2u}$  συμμετρία και των δύο LUMO τροχιακών, τα οποία αποτελούν ένα εκφυλισμένο σύνολο  $e_g$  τροχιακών. Η Soret ή η B-ταινία οφείλεται στην ηλεκτρονική μετάβαση από την θεμελιώδη κατάσταση στην δεύτερη διεγερμένη ( $S_0 \rightarrow S_2$ ), ενώ οι Q-ταινίες σε ηλεκτρονικές μεταβάσεις από τη θεμελιώδη κατάσταση στην πρώτη διεγερμένη ( $S_0 \rightarrow S_1$ ). Οι σχετικές ενέργειες, τα μήκη κύματος και η ένταση του φάσματος απορρόφησης των μεταβάσεων αυτών, μεταβάλλονται ανάλογα τους υποκαταστάτες και το μεταλλικό κέντρο που φέρει το εκάστοτε πορφυρινικό σύστημα.<sup>3,4,5</sup>

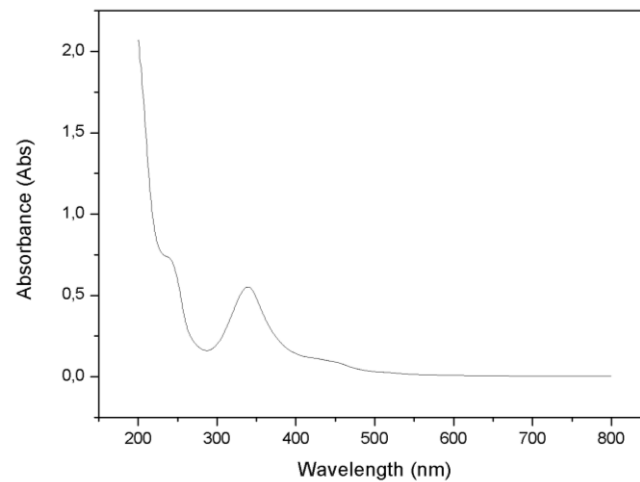
Στην περίπτωση των μεταλλοπορφυρινών, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις, τόσο στη Soret, όσο και στις Q-ταινίες, καθώς αλλάζει η συμμετρία του μορίου από  $D_{2h}$  σε  $D_{4h}$ . Ανάλογα με την φύση του μετάλλου, η Soret είναι ελαφρώς μετατοπισμένη, ενώ ο αριθμός των Q-ταινιών μειώνεται, διότι αυξάνεται η συμμετρία του μορίου.



Εικόνα 5.(A) Φάσμα UV-Vis μη μεταλλωμένης πορφυρίνης (B) Φάσμα UV-Vis μεταλλωμένης πορφυρίνης



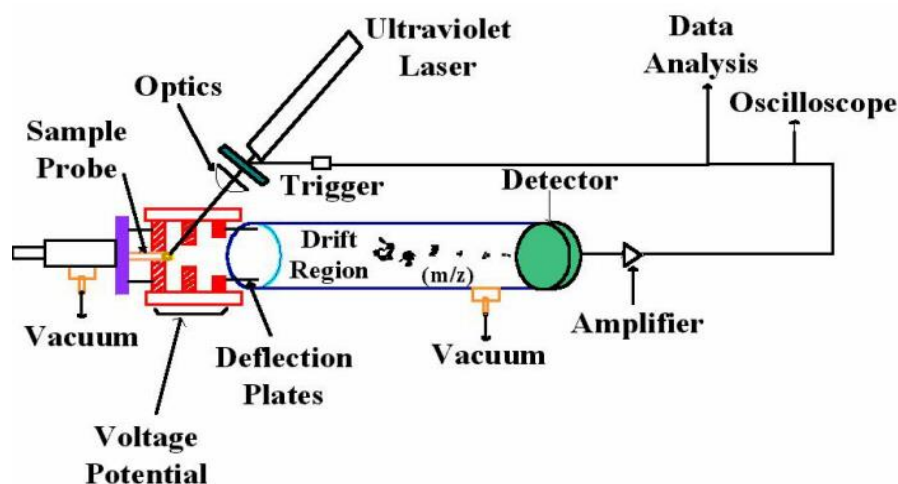
Στα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για τα NC-Dots διακρίνονται δύο ταινίες στην περιοχή του ορατού (200- 400 nm) . Η πρώτη ταινία εμφανίζεται περίπου στα 200 nm και αποδίδεται σε  $\pi \rightarrow \pi^*$  μετάβαση του ακόρεστου διπλού δεσμού C=C. Η δεύτερη ταινία απορρόφησης εμφανίζεται περίπου στα 340 nm και οφείλεται σε  $n \rightarrow \pi^*$  μετάπτωση του δεσμού C=O. Η μετάβαση υψηλής ενέργειας όλων των C-dots οφείλεται στη μεταφορά φορτίου από το εσωτερικό προς το εξωτερικό του  $sp^2$  υβριδισμένου πυρήνα του άνθρακα, ενώ η μετάβαση χαμηλότερης ενέργεια σχετίζεται με τη μετάβαση από τις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας προς τον πυρήνα.<sup>6</sup>



Εικόνα 5.3: Φάσμα UV-Vis των NC-Dots

## 5.2 Ιοντισμός Εκρόφησης Υποβοηθούμενος Από Μήτρα (MALDI-ToF MS)

Η φασματομετρία μάζας (MALDI-ToF) είναι μία αναλυτική τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους δειγμάτων μακρομορίων και συνθετικών πολυμερών. Συγκεκριμένα, προσδιορίζεται ο λόγος της μάζας ως προς το φορτίο τους. Αρχικά, σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας του, είναι απαραίτητη η ανάμιξη της μήτρας και του δείγματος με ένα κατάλληλο διαλύτη για την ομογενή διασπορά των μορίων του δείγματος και η τοποθέτησή τους σε μία ειδική πλάκα. Στην συνέχεια, ακολουθεί η εισαγωγή του δείγματος στη περιοχή ιονισμού σε συνθήκες υψηλού κενού, όπου ακτινοβολείται με παλμικό laser μέχρι την μερική ατμοποίηση του δείγματος με σκοπό να παραχθούν ιόντα και με την βοήθεια του ηλεκτρικού πεδίου να επιταχυνθούν και οδηγηθούν στο φίλτρο μαζών όπου διαχωρίζονται βάσει του λόγου μάζας τους προς το φορτίο ( $m/z$ ). Προς το τέλος της διαδρομής βρίσκεται ο ανιχνευτής ιόντων, ο οποίος καταγράφει τον χρόνο πτήσης και την ένταση των επιμέρους ιόντων που προσπίπτουν σε αυτόν. Κατά την πρόπτωση των ιόντων προκαλείται εκπομπή ηλεκτρονίων από τον ανιχνευτή και με απόρροια την παραγωγή ηλεκτρικού σήματος, το οποίο ενισχύεται και καταγράφεται ως προς το φάσμα μαζών.



Εικόνα 5.4: Αρχή λειτουργίας MALDI-ToF

Η μήτρα έχει τον κύριο ρόλο την απορρόφηση της ενέργειας της ακτίνας, κατά την εφαρμογή του παλμικού laser και επομένως προστατεύει το δείγμα από την αποικοδόμηση του. Επιπρόσθετα, απορροφά ισχυρά στο μήκος κύματος του laser, στο οποίο ο αναλύτης δεν απορροφά σημαντικά. Ακόμα, η μήτρα χρησιμοποιείται για την απομόνωση ενός μορίου του δείγματος από τα άλλα και συμμετέχει στην μείωση της ενέργειας εξαέρωσης μέσω της ελαχιστοποίησης των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων εκτός αυτών μεταξύ της μήτρας και του αναλύτη. Πολύ σημαντικός ρόλος της μήτρας είναι η συμμετοχή της στην δημιουργία ιόντων είτε μέσω πρωτονίωσης ή αποπρωτονίωσης, δηλαδή ανίχνευση κατιόντων ή ανιόντων, αντίστοιχα. Τέλος, μπορεί να ανιχνεύσει συγκεντρώσεις της τάξης των picomoles ή και μικρότερες.

Ιδιότητες ένωσης της μήτρας:

- ✓ Να είναι διαλυτή σε διάλυμα με τον αναλύτη.
- ✓ Να έχει μεγάλο συντελεστή απορρόφησης στο συγκεκριμένο μήκος κύματος λειτουργίας του laser.
- ✓ Η μήτρα θα πρέπει να μην εμφανίζει χημική δραστηριότητα με τον αναλύτη.
- ✓ Να έχει μικρή τάση εξαχνωσης.<sup>7,8</sup>

### 5.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι μία εξειδικευμένη τεχνική χαρακτηρισμού και ανάλυσης, η οποία μέσω της οποίας μπορεί να αποσαφηνιστεί η μοριακή δομή σε ατομικό επίπεδο των φυσικών και συνθετικών οργανικών ενώσεων. Ευρύτερα, χρησιμοποιείται για την μελέτη των δυναμικών φαινομένων όπως είναι χημική δυναμική και ισορροπία, τον προσδιορισμό τρισδιάστατων δομών (πρωτεΐνες, DNA, RNA κ.α.), τον σχεδιασμό φαρμάκων και στην ιατρική στο MRI.

Οι πληροφορίες οι οποίες μπορεί εξαχθούν από τα φάσματα NMR είναι πολυσήμαντες. Αρχικά, με βάση τον αριθμό των σημάτων συντονισμού μπορούν να απαριθμηθούν τα διαφορετικά είδη πρωτονίων. Επιπρόσθετα, η χημική μετατόπιση των σημάτων συντονισμού ( $\delta$ ), προσδιορίζει εάν ο πυρήνας που μελετάται είναι προστατευμένος ή αποπροστατευμένος. Ακόμα, το πλήθος των πρωτονίων ενός συγκεκριμένου είδους αντικατοπτρίζεται από την ολοκλήρωση-ένταση του σήματος. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι λαμβάνονται πληροφορίες για τους γειτονικούς πυρήνες με βάση την σχάση του σήματος, δηλαδή την πολλαπλότητα του σήματος.

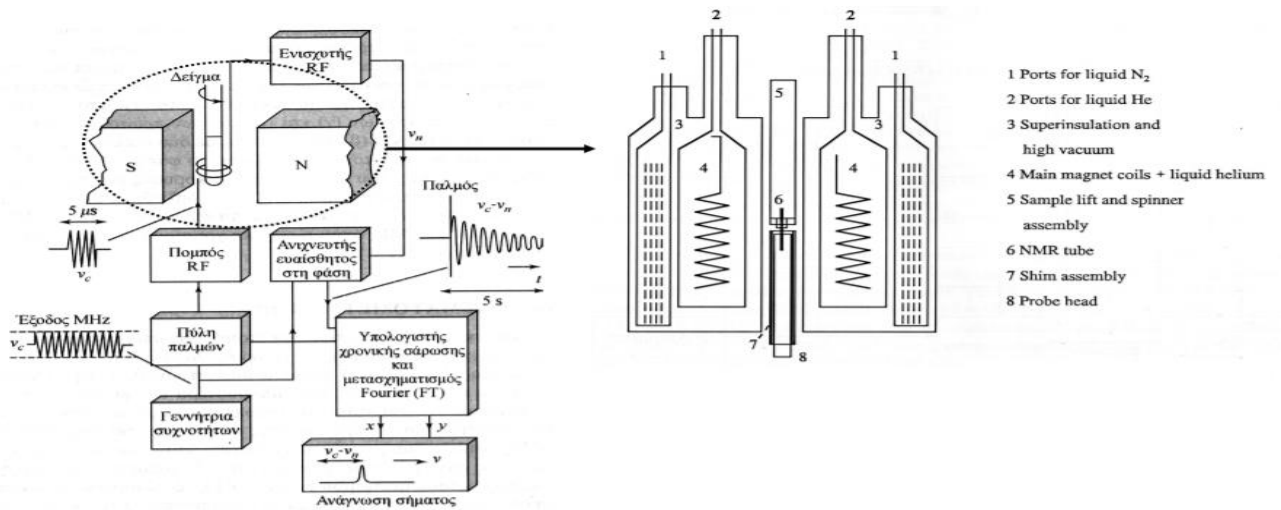
Αφορά τους πυρήνες και όχι τα ηλεκτρόνια. Πιο αναλυτικά, είναι το φαινόμενο κατά το οποίο οι πυρήνες των ατόμων με αυτοστροφορμή (spin), υπό την επίδραση του ισχυρού στατικού μαγνητικού πεδίου, όταν ακτινοβολούνται, διεγείρονται και κατά την αποδιέγερση τους δίνουν σήμα.

Η τεχνική στηρίζεται στο γεγονός ότι οι πυρήνες προσομοιώνουν μικροσκοπικούς πυρήνες, οι οποίοι μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με ένα εξωτερικό, ομογενές, στατικό μαγνητικό πεδίο ( $H_0$ ). Τα ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται γύρω από κάθε πυρήνα, επάγουν μικρά τοπικά μαγνητικά πεδία με αποτέλεσμα ο κάθε πυρήνας να αντιλαμβάνεται διαφορετικό μαγνητικό πεδίο και έτσι να δίνει διαφορετικό σήμα συντονισμού NMR. Όταν το πεδίο των ηλεκτρονίων είναι αντίθετο από το εξωτερικό πεδίο, το φαινόμενο αυτό καλείται προστασία των πυρήνων, ενώ όταν τα δύο πεδία είναι ομόρροπα καλείται αποπροστασία. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως μόνο οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων και νετρονίων εκδηλώνουν μαγνητικές ιδιότητες, για παράδειγμα  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{35}\text{P}$ . Οι δύο προσανατολισμένοι πυρήνες δεν έχουν την ίδια ενέργεια και συνεπώς δεν είναι εξίσου πιθανοί. Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με κατάλληλη συχνότητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, έχουμε απορρόφηση ενέργειας και αναστροφή προς την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας (αναστροφή spin). Όταν πραγματοποιείται η αναστροφή, οι πυρήνες συντονίζονται. Στην περίπτωση του ισχυρού μαγνητικού πεδίου, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων spin είναι μεγάλη, οπότε απαιτείται ακτινοβολία υψηλότερης συχνότητας για να επιτευχθεί η αναστροφή spin.

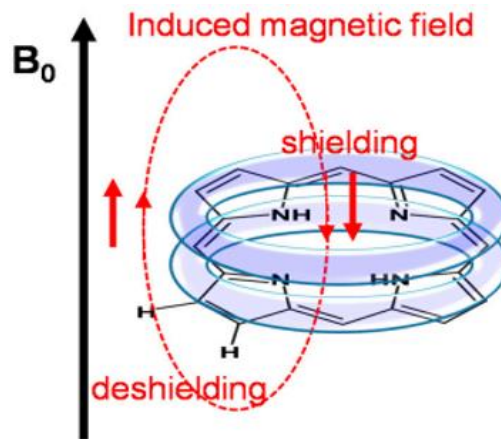
Πιο συγκεκριμένα, εάν όλοι οι πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  ενός μορίου απαιτούσαν την ίδια συχνότητα, τότε θα παρατηρούσαμε μία και μοναδική ταινία απορρόφησης στο φάσμα  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$ . Κάθε πυρήνας βρίσκεται σε διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον με αποτέλεσμα το εφαρμοσμένο μαγνητικό πεδίο να μην είναι το ίδιο κάθε πυρήνα. Αυτό έχει ως απόρροια τις μικρές διαφορές στο εφαρμοσμένο πραγματικό πεδίο, οι οποίες γίνονται αισθητές για κάθε πυρήνα, οπότε λαμβάνουμε διαφορετικό σήμα συντονισμού για κάθε πυρήνα.

Για ένα τυπικό NMR, το μαγνητικό πεδίο αναγκάζει τους πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  να ευθυγραμμιστούν με κάποιον από τους δύο προσανατολισμούς και το δείγμα ακτινοβολείται. Η συχνότητα αυτής της ακτινοβολίας παραμένει σταθερή, ενώ η ισχύς του μαγνητικού πεδίου μεταβάλλεται και έτσι ο κάθε πυρήνας συντονίζεται σε ελαφρώς διαφορετική ισχύ πεδίου. Ένας ανιχνευτής καταγράφει τη απορρόφηση της ενέργειας, το σήμα ενισχύεται και εμφανίζεται ως σήμα συντονισμού στο καταγραφικό.

Στην περίπτωση των πορφυρινών, ως αρωματικά συστήματα, παρατηρείται το φαινόμενο του απεντοπισμού των π-ηλεκτρονίων του αρωματικού δακτυλίου και ο τρόπος με τον οποίο μεταφέρονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου, προκαλεί ένα επαγόμενο μαγνητικό πεδίο, το οποίο ονομάζεται ρεύμα του δακτυλίου. Το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο αντιτίθεται προς το εφαρμοσμένο μαγνητικό πεδίο εντός του δακτυλίου, ενώ ενισχύει το πεδίο στην περιφέρεια του δακτυλίου. Επομένως, το σήμα ενός πρωτονίου που βρίσκεται επάνω από το επίπεδο του αρωματικού συστήματος θα μετατοπίζεται προς υψηλά πεδία. Αντίθετα, πρωτόνια που βρίσκονται στο επίπεδο του αρωματικού δακτυλίου θα αποπροστατεύονται λόγω του φαινομένου ρεύματος του δακτυλίου.<sup>9, 10</sup>



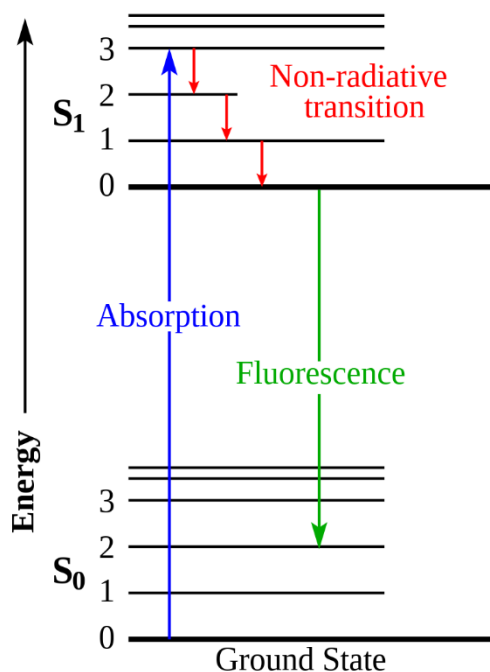
Εικόνα 5.5: Ανατομία ενός φασματομέτρου NMR



Εικόνα 5.6: Ρεύμα δακτυλίου πορφυρινών

## 5.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού (Fluorescence spectroscopy)

Η φασματοσκοπία φθορισμού αναφέρεται στο φαινόμενο κατά το οποίο τα άτομα ή τα μόρια μέσω της εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος απορροφούν ενέργεια και τα ηλεκτρόνια αυτών μεταβαίνουν σε μία υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα. Κατά την επαναφορά των ηλεκτρονίων αυτών στη βασική στοιβάδα (singlet ground state), εκπέμπεται ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος (singlet excited state) και κατά συνέπεια μικρότερης ενέργειας. Αυτό οφείλεται στην απώλεια ενέργειας στη διεγερμένη κατάσταση εξαιτίας της δονητικής αποδιέγερσης. Συγκεκριμένα, η μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος ονομάζεται μετατόπιση Stokes και η εκπομπή των φωτονίων, η οποία συνοδεύει την αποδιέγερση από την διεγερμένη στην θεμελιώδη κατάσταση ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) περιγράφεται από το διάγραμμα Jablonski. Ο χρόνος μεταξύ απορρόφησης και εκπομπής κατά τον φθορισμό



είναι  $10^{-9} - 10^{-12}$  δευτερόλεπτα.

Εικόνα 5.7: Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski

Στον φθορισμό επιδρούν διάφοροι παράμετροι με απόρροια να προκαλούνται διάφορες μετατοπίσεις στο μήκος κύματος των κορυφών απορρόφησης, καθώς επίσης επηρεάζεται και η απόδοση του φθορισμού. Αρχικά, αξιοσημείωτη είναι η επίδραση της δομής της εκάστοτε ένωσης, αφού έντονο φθορισμό παρουσιάζουν ενώσεις οι οποίες περιέχουν αρωματικές ομάδες με χαμηλά ενεργειακά επίπεδα μεταπτώσεων  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ενώ οι απλές ετεροκυκλικές δεν φθορίζουν. Επίσης, έντονο φθορισμό εμφανίζουν και οι ενώσεις με αλειφατικές δομές υψηλής συζυγίας και οι περισσότερες μη υποκατεστημένες αρωματικές ενώσεις με υψηλό βαθμό συμπύκνωσης. Πολυσήμαντη παράμετρος είναι και αυτή την ευκαμψίας σε ένα μόριο, η οποία μπορεί να προκαλέσει ενίσχυση της εσωτερικής μετατροπής και συνεπώς αύξηση της πιθανότητας για μη ακτινοβόλο αποδιέγερση, ενώ αν έχουμε ένα τμήμα εύκαμπτου μορίου μπορεί να εμφανίζει δονήσεις χαμηλής συχνότητας σε σχέση με άλλα τμήματα και να προκαλέσει μερική απώλεια ενέργειας. Εξίσου σημαντική είναι και η επίδραση της θερμοκρασίας και του διαλύτη. Αύξηση της θερμοκρασίας, οδηγεί σε μείωση της έντασης του φθορισμού, λόγω αύξησης των κρούσεων και πιθανότητας αποδιέγερσης με εξωτερική μετατροπή. Αύξηση του ιξώδους του διαλύτη καθώς και οι διαλύτες με βαρεία άτομα (Br ή I),

οδηγούν στην μείωση της έντασης του φθορισμού, λόγω αύξησης της πιθανότητας αποδιέγερσης με εξωτερική μετατροπή. Ακόμα, απαιτείται αυστηρός έλεγχος του pH στις φθορισμομετρικές μεθόδους, αφού ο φθορισμός εξαρτάται από το αυτό σε ενώσεις με όξιους ή βασικούς υποκαταστάτες.

Τα φασματομέτρα φθορισμού αποτελούν ένα εύχρηστο, φθηνό και ανθεκτικό όργανο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοτικές φθορισμομετρικές αναλύσεις. Η οργανολογία του αποτελείται από τα εξής μέρη: πηγές ακτινοβολίας, φίλτρα διεγέρσεως ή μονοχρωμάτορες, κυψελίδες ή διαμερίσματα κυψελίδων, τον ανιχνευτή και το καταγραφικό. Τα φασματοφθορισμόμετρα παράγουν τόσο φάσματα διέγερσης, όσο και φάσματα εκπομπής. Χρησιμοποιούνται δύο μονοχρωμάτορες φράγματος, όπου η ακτινοβολία από τον πρώτο τεμαχίζεται και μέρος αυτής φτάνει στον φωτοπολλαπλασιαστή αναφοράς και μετά προς το δείγμα. Η προκύπτουσα ακτινοβολία, μετά την ανάλυση της ανιχνεύεται και μετρείται από το δεύτερο φωτοπολλαπλασιαστή ή ανιχνευτή και έτσι το σήμα καταγράφεται.<sup>11,12,13</sup>



Εικόνα 5.8: Οργανολογία φασματομέτρου φθορισμού.

Η ιδιότητα του φθορισμού αποτελεί ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό για τα υλικά όπως είναι τα Carbon-dots (C-dots), αφού είναι ρυθμιζόμενη και εξαρτώμενη από το μήκος κύματος της διέγερσης της εκπομπής τους. Συγκεκριμένα, το μήκος κύματος της διέγερσης τους είναι μικρότερο από το μήκος κύματος στο οποίο εκπέμπουν. Γενικότερα, η επίδραση του φθορισμού των C-Dots επηρεάζεται από την σχέση μεταξύ του πυρήνα του άνθρακα και των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων. Όταν έχουν μεγάλες π-συζευγμένες περιοχές και φέρουν στην επιφάνεια τους λιγότερες λειτουργικές χημικές ομάδες, το band gap των π-συζευγμένων περιοχών θεωρείται ότι είναι το κέντρο του φθορισμού των καταστάσεων του πυρήνα του άνθρακα. Κατά συνέπεια, προσαρμόζοντας το μέγεθος των π-συζευγμένων περιοχών, μπορεί να ρυθμιστεί η εκπομπή τους. Τέλος, η τροποποίηση των ομάδων που φέρουν στην επιφάνεια τους μπορεί να αποτελέσει μία βελτιωμένη μέθοδο για τις ιδιότητες τους φθορισμού τους με ευκρινές παράδειγμα αυτό των C-Dots που φέρουν αμινο-ομάδες στην επιφάνεια τους και παρουσιάζουν βελτιωμένη απόδοση φθορισμού.<sup>14</sup>

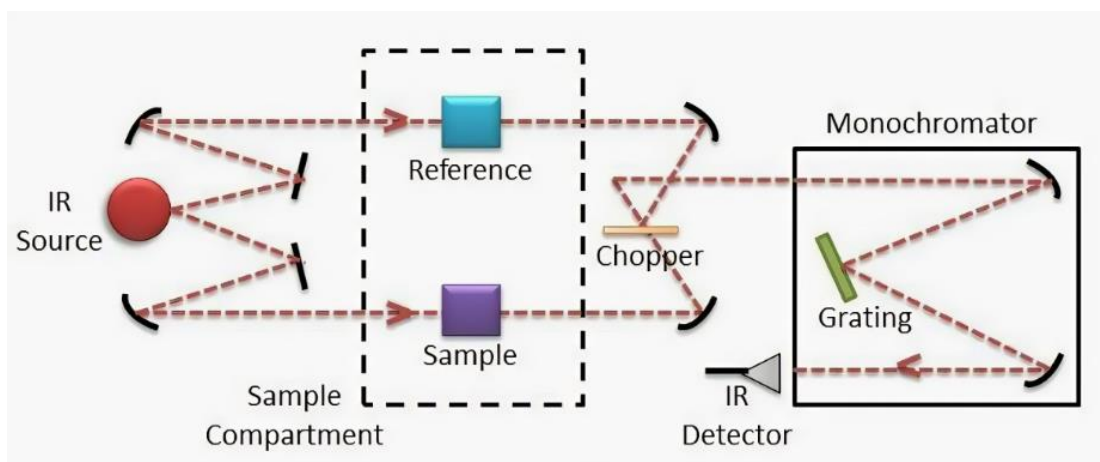
## 5.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου- Infra-red Spectroscopy (IR)

Η φασματοσκοπία IR αποτελεί μία από τις πιο ευκρινές τεχνικές για την ποιοτική ανάλυση, την διερεύνηση της μοριακής δομής και της εύρεσης της ταυτότητας των χημικών στοιχείων, που υπάρχουν στο εκάστοτε δείγμα. Στηρίζεται στην αλληλεπίδραση των μορίων με το υπέρυθρο φως, η οποία προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή των μορίων που μελετώνται, προκαλώντας δονήσεις. Συγκεκριμένα, τα μοριακά φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου οφείλονται σε διεγέρσεις δόνησης, τάσης και κάμψης ή παραμόρφωσης, των δεσμών του μορίου και σε διεγέρσεις περιστροφής του μορίου που γίνονται πάντοτε στη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση  $S_0$ . Οι εντάσεις των ταινιών ταξινομούνται ως ισχυρές, μεσαίες και ασθενείς. Η θέση των ταινιών στο φάσμα IR εξαρτάται από την φύση του δεσμού. Μικρότερου μήκους και ισχυρότεροι δεσμοί εμφανίζονται σε μικρότερο μήκος κύματος, δηλαδή σε υψηλότερη συχνότητα δόνησης.

Στην φασματοσκοπία IR χρησιμοποιούνται δύο τύποι φασματόμετρων: τα όργανα διασποράς και τα όργανα μετασχηματισμού Fourier.

Αρχικά, ένα φασματόμετρο διασποράς αποτελείται από μία πηγή ακτινοβολίας, ένα μονοχρωμάτορα, έναν ανιχνευτή και ένα οπτικό σύστημα κατόπτρων. Η υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή, ανακλάται από ένα σύστημα επίπεδων κατόπτρων. Η υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή ανακλάται από ένα σύστημα επίπεδων κατόπτρων και διαχωρίζεται σε δύο δέσμες. Η μία δέσμη διέρχεται μέσα από το τυφλό, ενώ η άλλη διέρχεται μέσα από το δείγμα. Οι δύο δέσμες ανακλώνται από ένα σύστημα περιστρεφόμενων κατόπτρων, το οποίο εναλλάσσεται προκαλώντας την περιοδική διέλευση της μίας δέσμης μέσω του δείγματος και της άλλης δέσμης μέσω του τυφλού με την τελική πρόσπτωση τους στον μονοχρωμάτορα. Κατά την διάρκεια που οι δέσμες εναλλάσσονται, διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας καταλήγουν στον ανιχνευτή. Το σήμα του ανιχνευτή μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα και καταγράφεται το τελικό φάσμα.

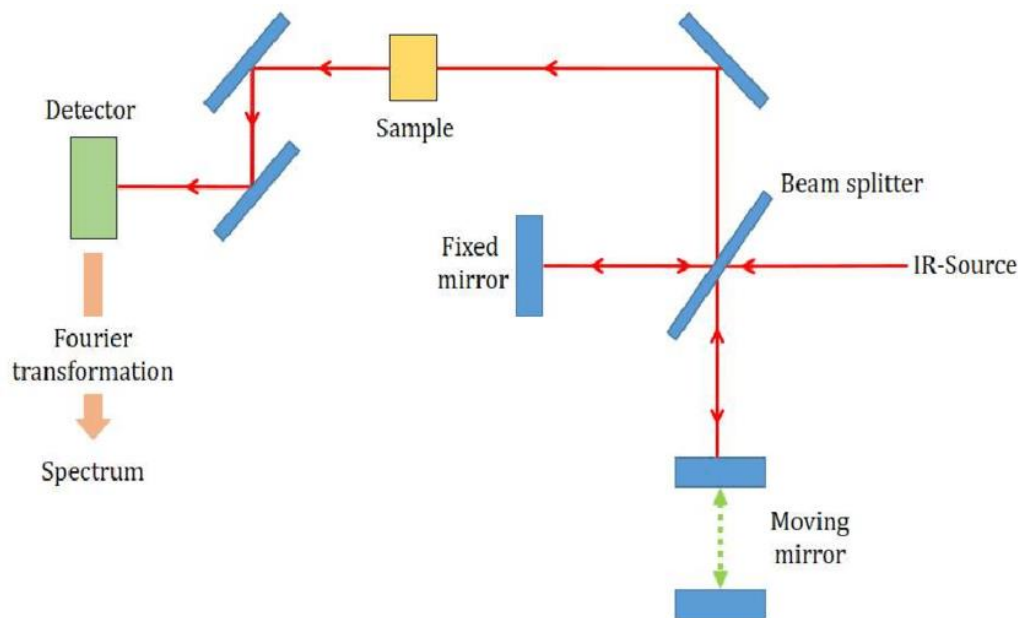
Εικόνα 5.9: Οργανολογία φασματόμετρου διασποράς



Τα τρία βασικά μέρη του φασματόμετρου μετασχηματισμού Fourier είναι η πηγή ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και ο ανιχνευτής υπέρυθρου. Σε ένα φασματόμετρο Fourier αντί του μονοχρωμάτορα χρησιμοποιείται ένα συμβολόμετρο το οποίο δημιουργεί σχηματομορφές συμβολής που περιέχουν τις φασματικές πληροφορίες. Το συμβολόμετρο αποτελείται από δύο κάτοπτρα, ένα σταθερό και ένα κινητό, των οποίων τα επίπεδα είναι κάθετα μεταξύ τους και ανάμεσα τους υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης, ο οποίος δεν απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία. Η υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή οδηγείται στον διαχωριστή δέσμης, όπου διαχωρίζεται σε δύο δέσμες. Η μία δέσμη προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο, ενώ η άλλη στο κινητό και εφόσον ανακλαστούν, επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης όπου και συμβάλλουν. Μετά την συμβολή, ένα μέρος της ακτινοβολίας κατευθύνεται στον θάλαμο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο μέρος επιστρέφει στην πηγή

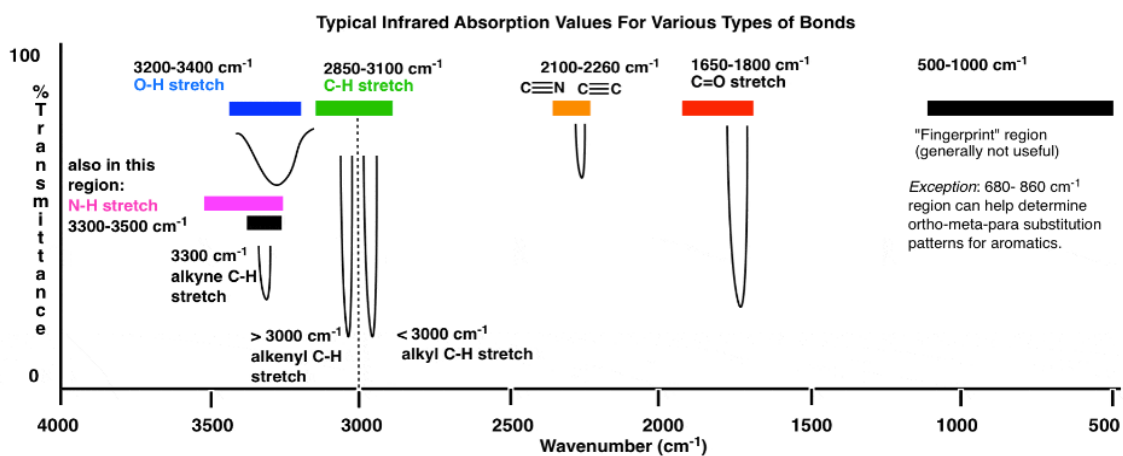


ακτινοβολίας. Στο τέλος της διαδρομής, περίπου το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή. Πρώτα, λαμβάνεται το φάσμα του υποστρώματος και στην συνέχεια το φάσμα του δείγματος και από τον λόγο των φασματικών δεδομένων του δείγματος εκείνων του υποστρώματος καταγράφεται το φάσμα υπέρυθρου.



Εικόνα 5.10: Οργανολογία φασματομέτρου μετασχηματισμού Fourier

Όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες και οι δεσμοί απορροφούν στο υπέρυθρο στην περιοχή  $4000-1250\text{ cm}^{-1}$ , η οποία καλείται ‘περιοχή συχνότητας χαρακτηριστικών ομάδων’. Γενικά, από  $4000-2000\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται οι απλοί δεσμοί, ενώ από  $2000-1250\text{ cm}^{-1}$  οι διπλοί δεσμοί. Στην περιοχή  $1250-400\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται μεγάλος αριθμός δονήσεων κάμψης, χαρακτηριστικών του μορίου σαν σύνολο και όχι των δραστικών που περιλαμβάνει οπότε και καλείται ‘περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος του μορίου.’<sup>14,15,16</sup>



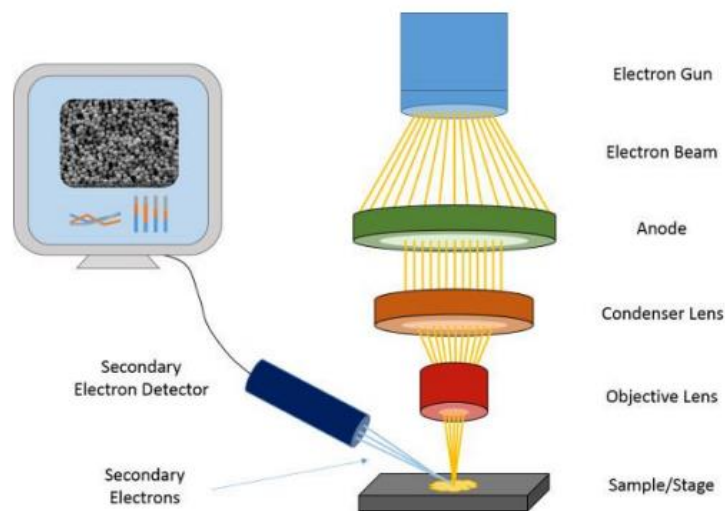
Εικόνα 5.11: Πίνακας τυπικών τιμών απορρόφησης των χαρακτηριστικών δεσμών στην υπέρυθρη ακτινοβολία



## 5.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Scanning Electron Microscope (SEM)

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα ισχυρό μικροσκόπιο, το οποίο χρησιμοποιεί μία δέσμη ηλεκτρονίων αντί για φωτονίων προς τη παραγωγή μίας μεγεθυμένης εικόνας στερεού, η οποία είναι ασπρόμαυρη. Προσφέρει ένα ευρύ φάσμα δυνατοτήτων όπως είναι το μεγάλο βάθος πεδίου, η υψηλή ανάλυση, οι υψηλές μεγεθύνσεις (άνω των 30,000x), η συνολική και η σημειακή ημι-ποσοτική ανάλυση.

Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στο γεγονός ότι η ακτίνα ηλεκτρονίων, η οποία παράγεται μέσω της θέρμανσης ενός μεταλλικού νήματος βολφραμίου και υπό την επίδραση διαφοράς δυναμικού, διοχετεύεται από την κορυφή της στήλης και περνά από σύστημα ηλεκτρομαγνητικών πεδίων και φακών, με αποτέλεσμα την εστίαση της δέσμης απευθείας στο δείγμα. Το όλο σύστημα βρίσκεται σε θάλαμο υπερ-υψηλού κενού και το δείγμα βομβαρδίζεται από ηλεκτρόνια και παράγει ακτίνες X, δευτερογενή και οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, συλλέγονται από τον κατάλληλο ανιχνευτή και μετατρέπονται σε φωτόνια, τα οποία με ενίσχυση, δημιουργούν το σήμα που αποστέλλεται στην οθόνη και αποτυπώνουν τη μικροτοπογραφία του δείγματος. Η ασπρόμαυρη φωτογραφία που αποδίδεται είναι η αντίθεση που παράγεται από περιοχές με λιγότερα ή περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Μία περιοχή στην επιφάνεια του δείγματος, η οποία παράγει περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια θα φαίνεται πιο φωτεινή σε σχέση με μια άλλη η οποία παράγει λιγότερα. Οι παράγοντες που καθορίζουν τα πόσα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται σε κάποιο σημείο εξαρτάται κυρίως από την μορφολογία και την χημική σύσταση στο συγκεκριμένο σημείο.



Εικόνα 5.12: Αναπαράσταση της ανατομίας ενός SEM

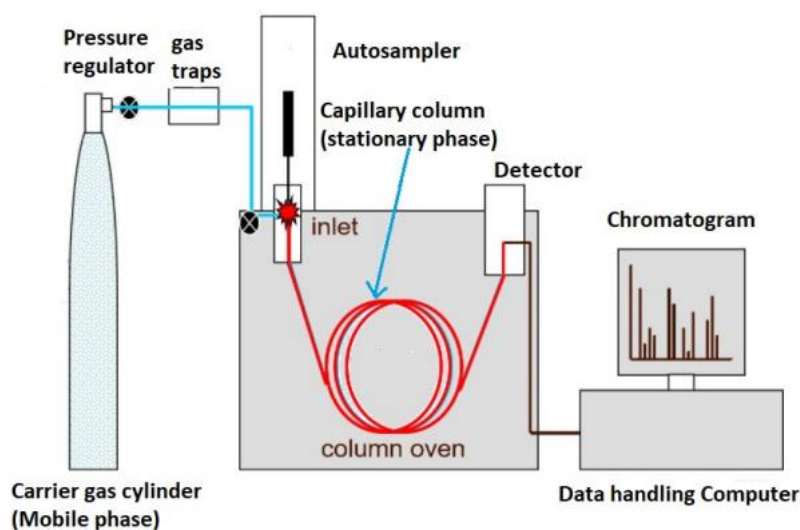
Πολυσήμαντο γεγονός είναι πως πρέπει τα προς εξέταση δείγματα να είναι ηλεκτρικά αγώγιμα, ούτως ώστε να μην προκαλείται συσσώρευση φορτίου στην επιφάνεια (charging), φαινόμενο το οποίο οδηγεί σε μη λήψη εικόνας. Ο λόγος είναι ότι τα ηλεκτρόνια της δέσμης δεν απομακρύνονται με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται πολύ μεγάλος αριθμός από δευτερογενή ηλεκτρόνια, δημιουργώντας μία πολύ έντονα φωτισμένη περιοχή. Στην περίπτωση ηλεκτρικά μη-αγώγιμων δειγμάτων απαιτείται η επικάλυψη τους με ένα πολύ λεπτό στρώμα από ένα αγώγιμο υλικό, το οποίο συνήθως είναι χρυσός ή πλατίνα, δηλαδή το δείγμα “βάφεται” (sputtering), ώστε να καταστεί επιφανειακά αγώγιμο. <sup>18,,19,20,21,22</sup>

## 5.7 Αέρια Χρωματογραφία – Gas Chromatography (GC)

Η αέρια χρωματογραφία (GC) είναι μία αναλυτική τεχνική για τον διαχωρισμό των συστατικών ενός μείγματος και την εν συνεχεία ανίχνευση τους ποσοτικά καθώς επίσης και ποιοτικά. Για μία επιτυχή ανάλυση, τα προς ανάλυση συστατικά πρέπει να είναι πτητικά, με μοριακό βάρος <1250 Da και θερμικά σταθερά, ώστε να μην καταστρέφονται μέσα στην συσκευή.

Αρχικά, το δείγμα εισάγεται στην κορυφή της χρωματογραφικής στήλης με μικρο-σύριγγα. Ο διαχωρισμός γίνεται μέσα σε μία λεπτή τριχοειδή χρωματογραφική στήλη, όπου τα συστατικά του μείγματος συγκρατούνται σε διαφορετικούς βαθμούς από ένα προσροφητικό υλικό, η οποία αποτελεί την στάσιμη φάση, ενώ ταυτόχρονα αναγκάζονται να κινούνται παρασυρόμενα από μια αέρια κινητή φάση (φέρων αέριο: He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar). Τα αέρια αυτά είναι απαραίτητο να είναι υψηλής καθαρότητας ώστε να υπάρχει καθαρό σήμα στον ανιχνευτή και να μην αλληλεπιδρούν με τα μόρια του δείγματος. Τα κλάσματα εξέρχονται ένα-ένα σε διαφορετικούς χρόνους κατακράτησης, φτάνοντας στον ανιχνευτή και εν συνεχεία στο καταγραφικό όπου πραγματοποιείται η λήψη ενός χρωματογραφήματος στο ταυτοποιούνται ή/και προσδιορίζονται ποσοτικά τα συστατικά του μίγματος. Η ποσότητα της ουσίας του δείγματος είναι ανάλογη με το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη που εμφανίζεται στο χρωματογράφημα.

23



Εικόνα 5.13: Σχηματική απεικόνιση αέριου χρωματογράφου (GC)

## Βιβλιογραφία

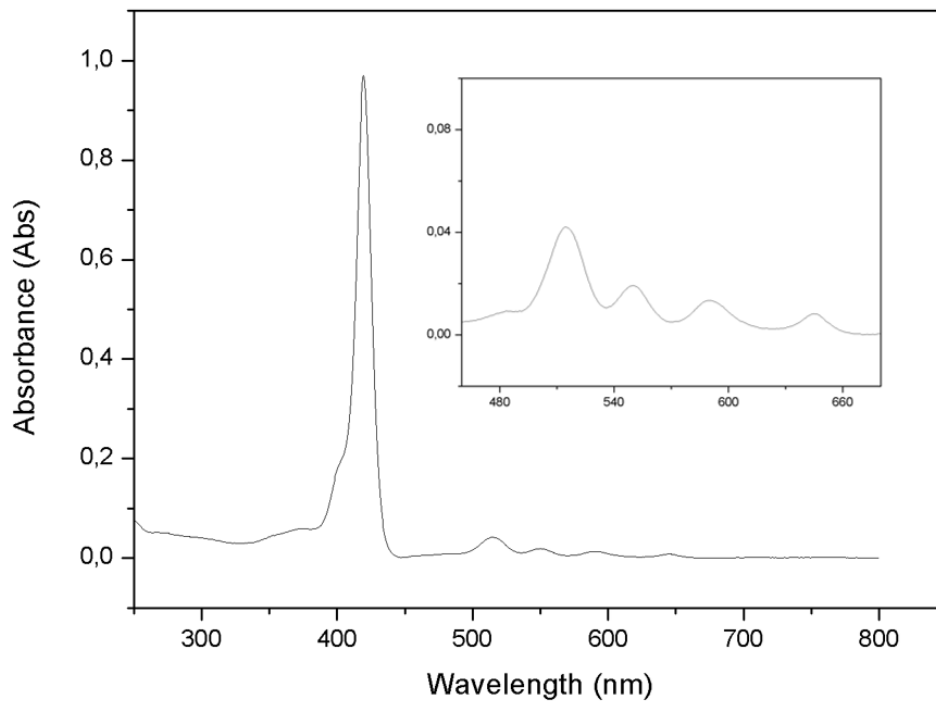
1. R. Pescok, D. Shiels, T. Cairns and I.Mc. William in “Σύγχρονες Μέθοδοι στην Χημική Ανάλυση» (απόδοση στα Ελληνικά από Σ. Βολιώτη), εκδ. Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980, κεφ.9.
2. Κ. Τσιτσιλιάνης, «Σημειώσεις Εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Υλικών ΙΙ», Πάτρα 1990.
3. Giovannetti R. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. 2012, 87-102.
4. Imran M., Ramzan M., Qureshi A.K., Khan M.A., Tariq M. Emerging Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins in Biomedicine and Diagnostic Magnetic Resonance Imaging. Biosensors 2018, 8, 95.
5. Gouterman, M. (1961). Spectra of porphyrins. Journal of Molecular Spectroscopy, [online] 6, pp.138–163.
6. Zhu, S., Meng, Q., Wang, L., Zhang, J., Song, Y., Jin, H., Zhang, K., Sun, H., Wang, H. and Yang, B. (2013). Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. Angewandte Chemie International Edition, 52(14), pp.3953–3957.
7. Singhal, N., Kumar, M., Kanaujia, P.K. and Viridi, J.S. (2015). MALDI-TOF mass spectrometry: an emerging technology for microbial identification and diagnosis. Frontiers in Microbiology, 6(791).
8. Hosseini S., Martinez-Chapa S.O. Fundamentals of MALDI-ToF-MS Analysis Applications in Biodiagnosis, Tissue Engineering and Drug Delivery, Springer, Gateway East, Singapore, 2017
9. Caughey, W.S. and Koski, W.S. (1962). Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Porphyrins\*. 1(5), pp.923–931.
10. Organic Structures from Spectra i Fifth Edition. (n.d.). Available at: <https://faculty.kashanu.ac.ir/file/download/page/1611063130-organic-structures-from-spectra-wiley-2013-5th-ed.pdf> [Accessed 30 May 2023].
11. Lakowicz, J.R., Ray, K., Chowdhury, M., Szmackinski, H., Fu, Y., Zhang, J. and Nowaczyk, K. (2008). Plasmon-controlled fluorescence: a new paradigm in fluorescence spectroscopy. The Analyst, 133(10), p.1308.
12. Bihonegn, T. (2018). Fluorescence Microscope: A Review Article. An International Peer-reviewed Journal, [online] 44.

13. Fluorescence Microscopy in Life Sciences. [online] Available at: <https://benthambooks.com/book/9781681085180/>
14. Tuerhong, M., Xu, Y. and Yin, X.-B. (2017). Review on Carbon Dots and Their Applications. Chinese Journal of Analytical Chemistry, [online] 45(1), pp.139–150.
15. Ashenhurst, J. (2019). Interpreting IR Spectra: A Quick Guide – Master Organic Chemistry. [online] Master Organic Chemistry.
16. Fourier Transform Infrared Spectrometer - an overview | ScienceDirect Topics. [online]
17. Theophanides T. Introduction to Infrared Spectroscopy, 2012.
18. Myscope.training. (2019). Check out MyScope™ online microscopy training tool. [online]
19. Advanced Scanning electron microscopes X-ray microanalysis; Newbury Dale E. (1986)
20. A Guide to materials characterization and chemical analysis; John P. Sibilian Electron probe microanalysis and scanning electron microscopy; National Measurement Laboratory (U.S.). Office of Standard Reference Materials (1981)
21. Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films; C. Richard Brundle, Charles A. Evans Jr., Shaun Wilson and Lee E. Fitzpatrick [electronic resource]
22. Handbook of Sample Preparation for SEM and XRay Microanalysis; Patrick Echlin (2009) [electronic resource]
23. Thet, K. and Woo, N. (2013). Gas Chromatography. [online] Chemistry LibreTexts.

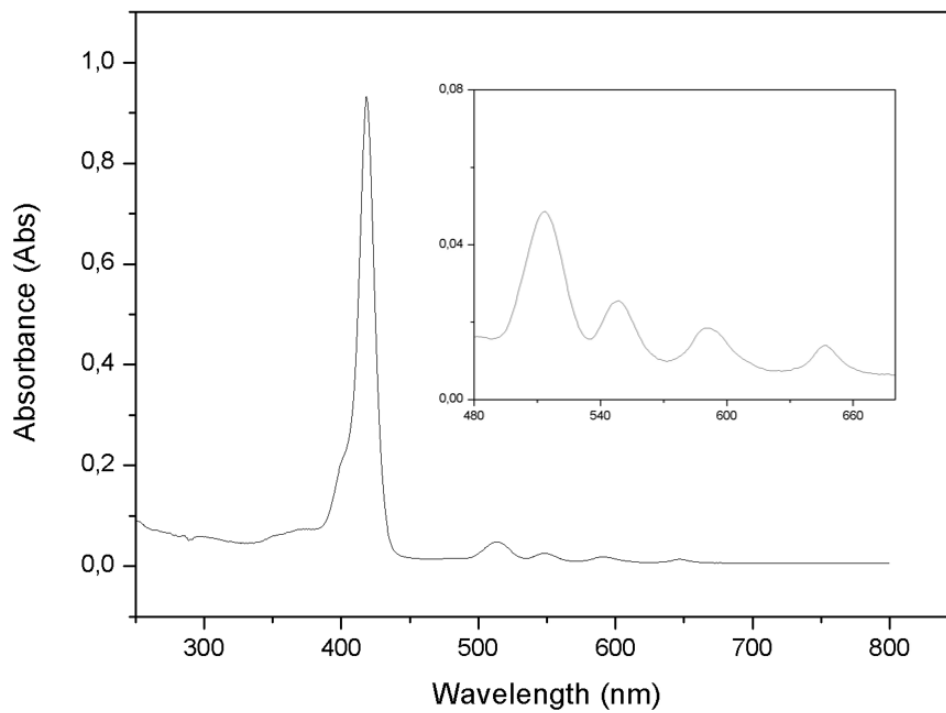
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

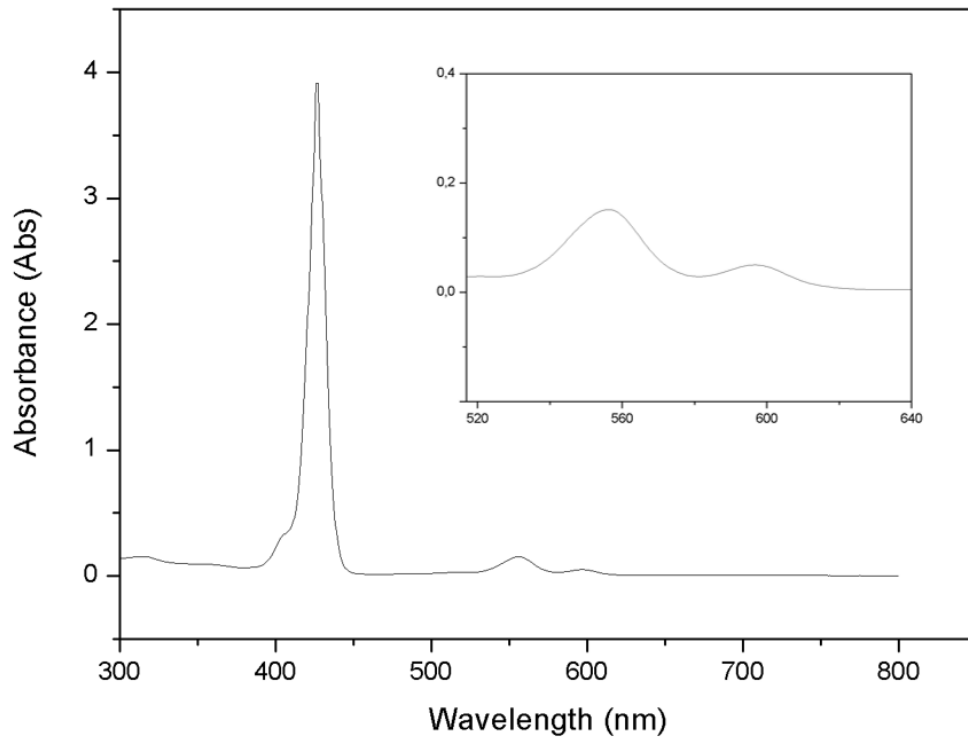
## 6.1 Φάσματα Φασματοσκοπίας Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)



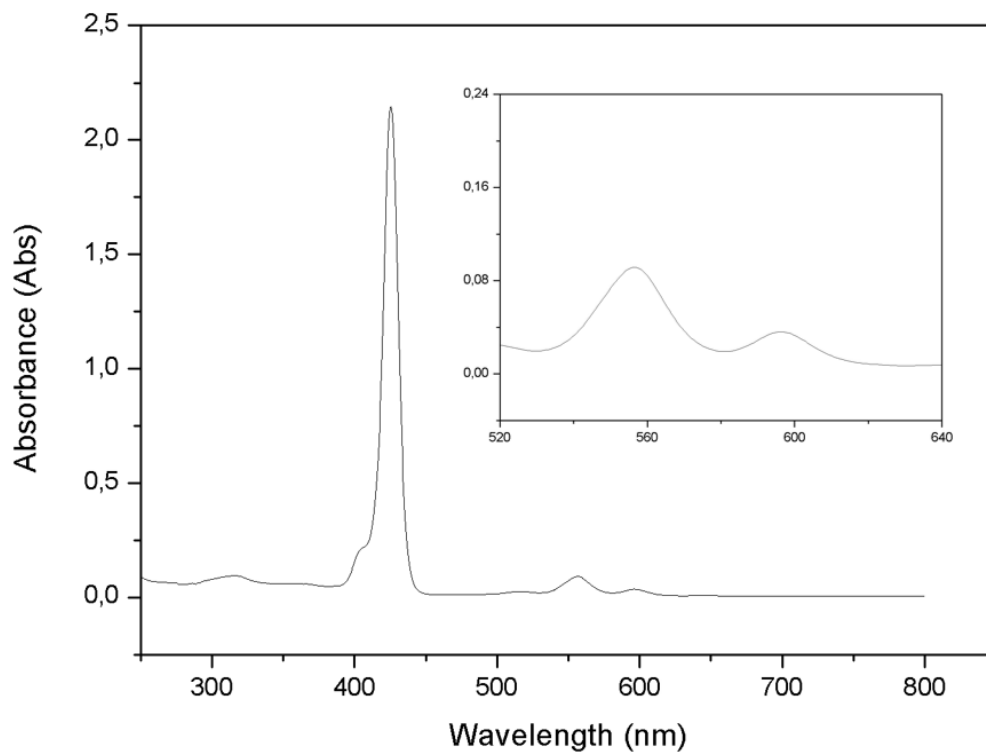
Εικόνα 6.1.1: Φάσμα UV-Vis της 2H-TEPP



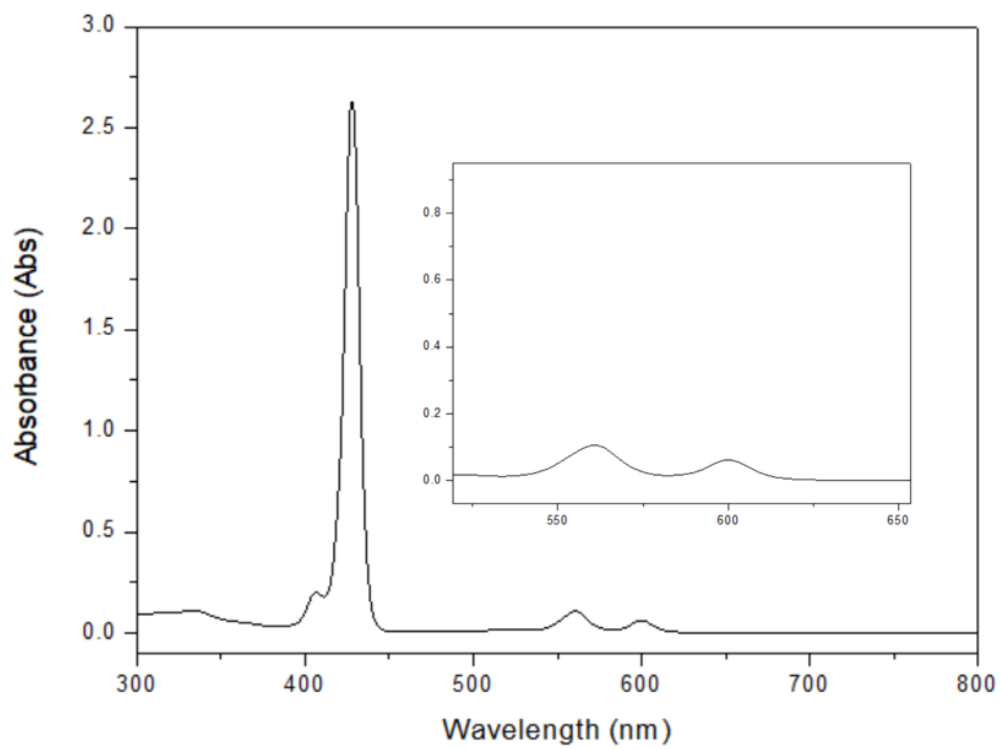
Εικόνα 6.1.2: Φάσμα UV-Vis της 2H-TCPP.



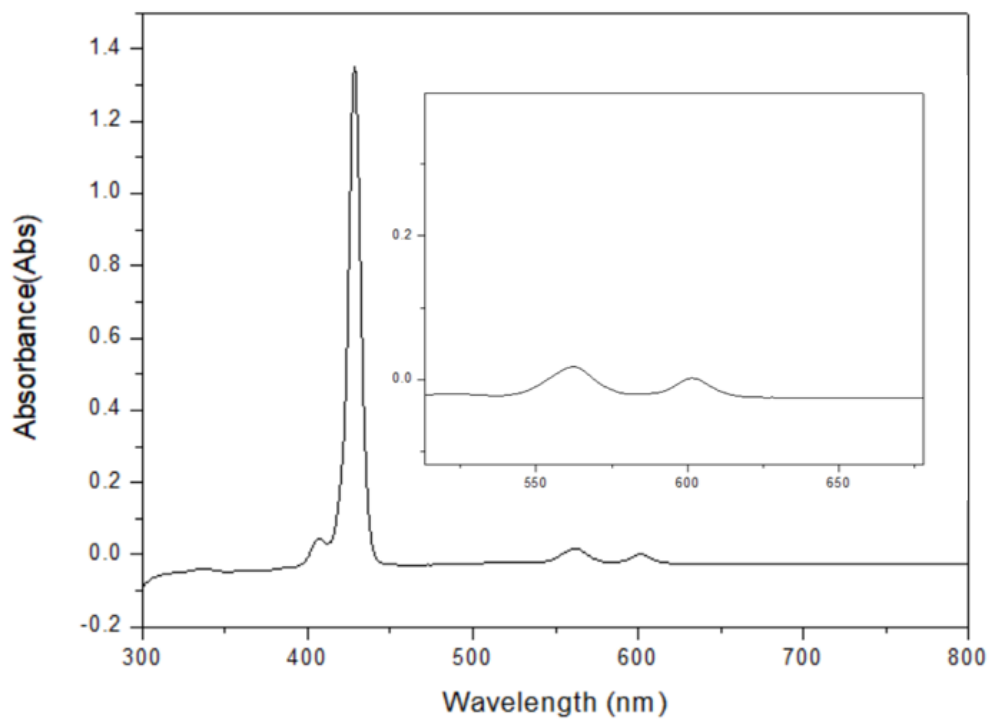
Εικόνα 6.1.3: Φάσμα UV-Vis της Zn-TEPP.



Εικόνα 6.1.4: Φάσμα UV-Vis της Zn-TCPP.

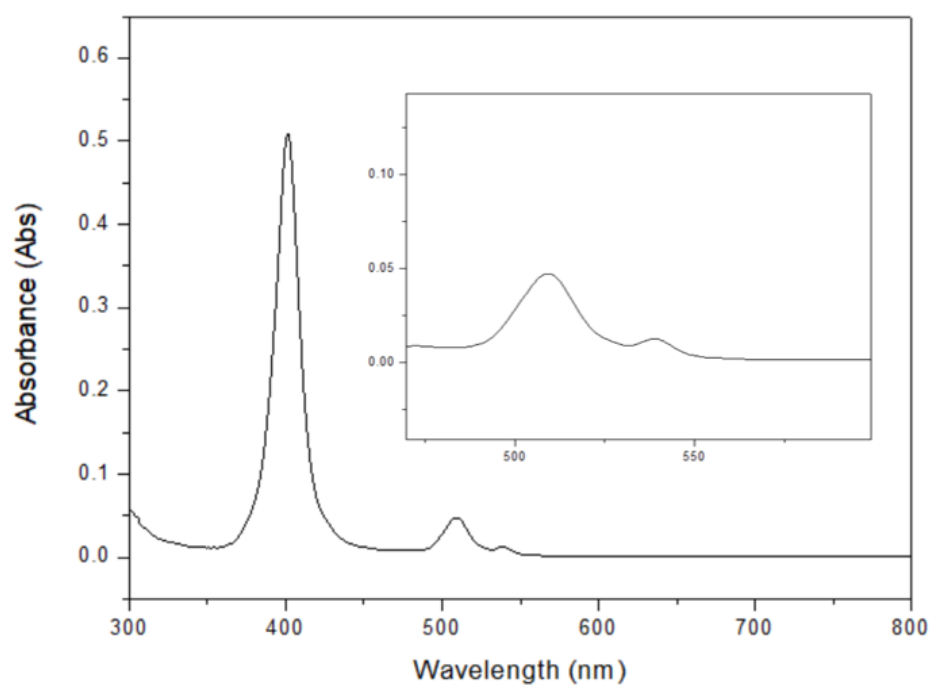


Εικόνα 6.1.5: Φάσμα UV-Vis της  $z(\text{Cl})\text{-Sn-TEPP}$ .

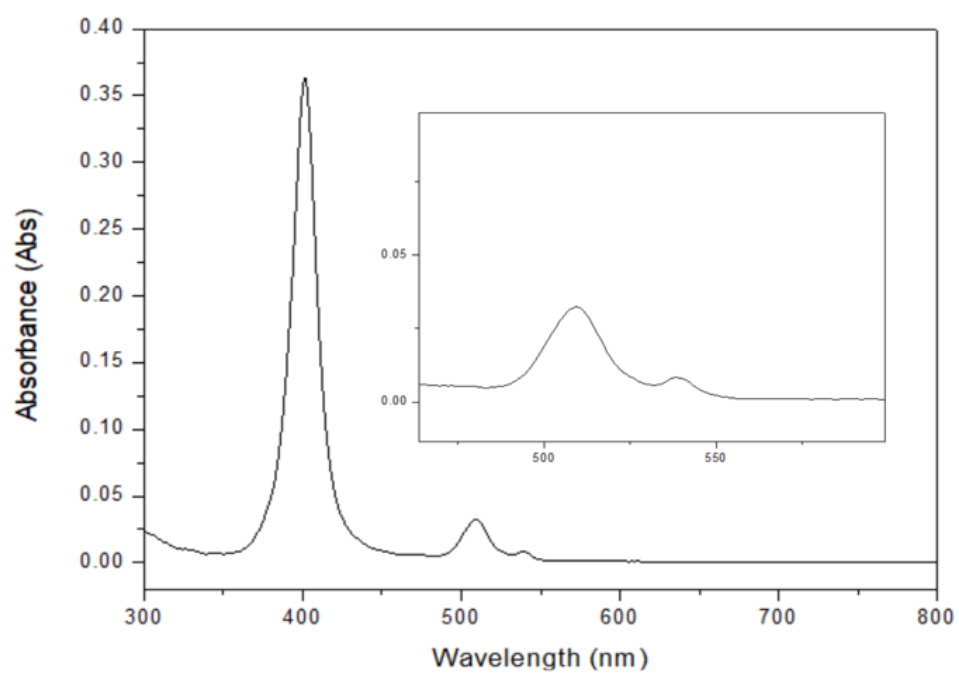


Εικόνα 6.1.6: Φάσμα UV-Vis της  $z(\text{OH})\text{-Sn-TCPP}$ .

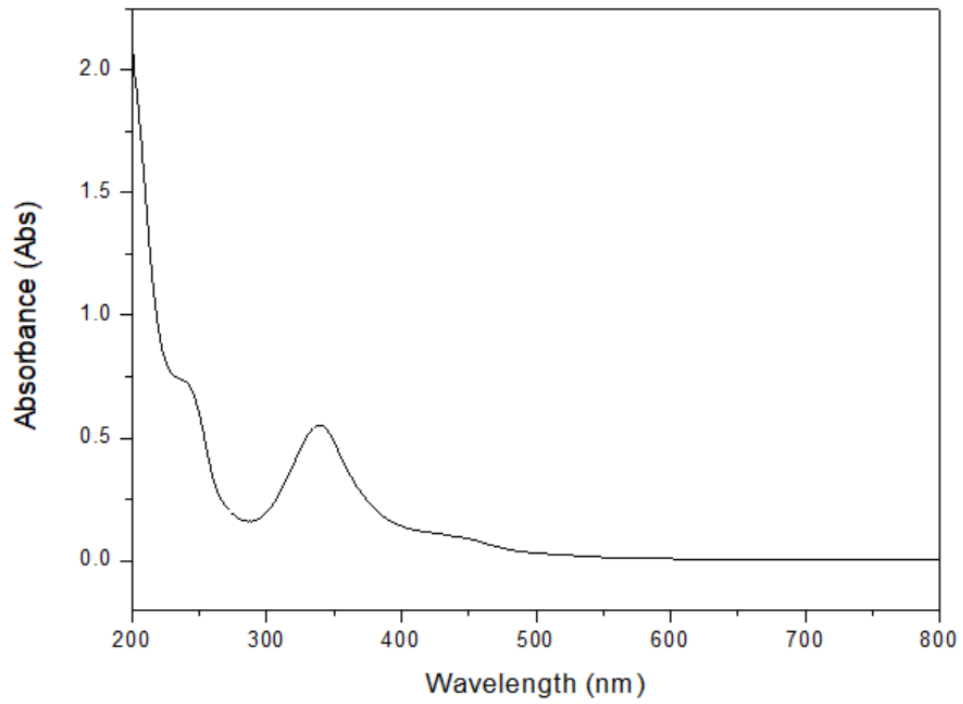




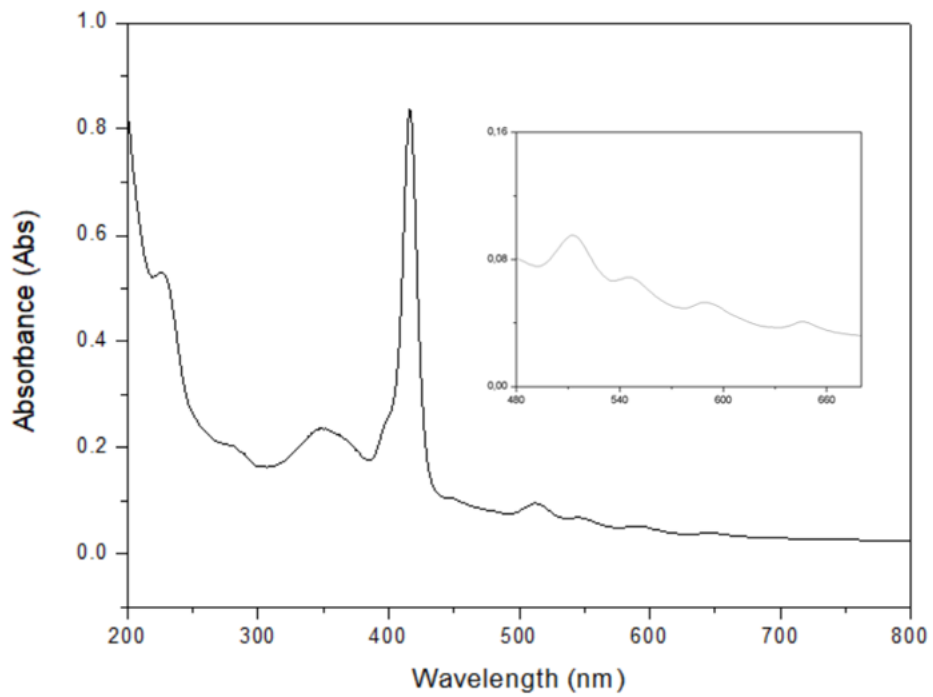
Εικόνα 6.1.7: Φάσμα UV-Vis της Pt-TEPP.



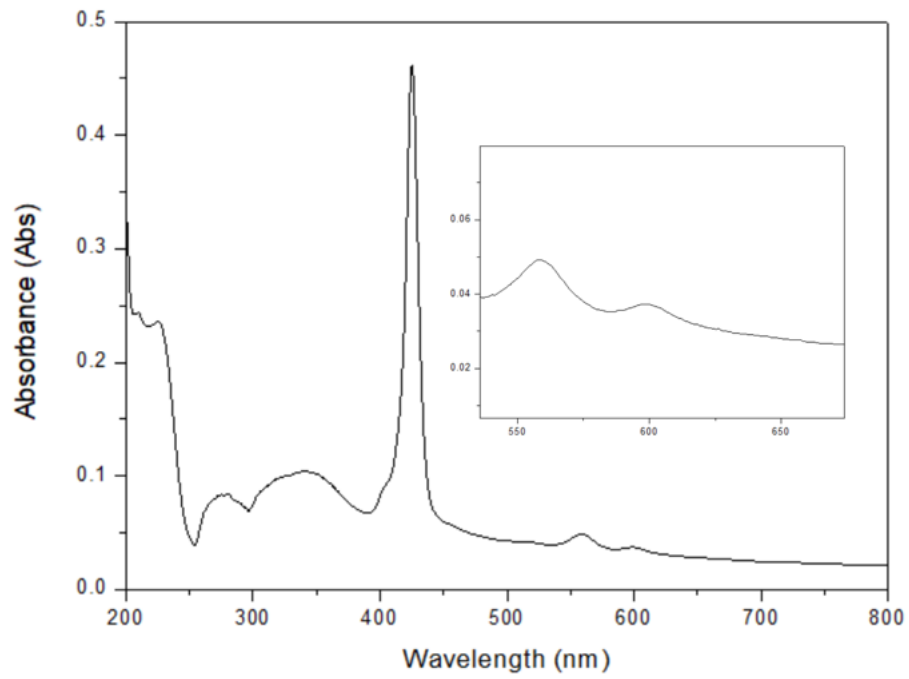
Εικόνα 6.1.8: Φάσμα UV-Vis της Pt-TCP.



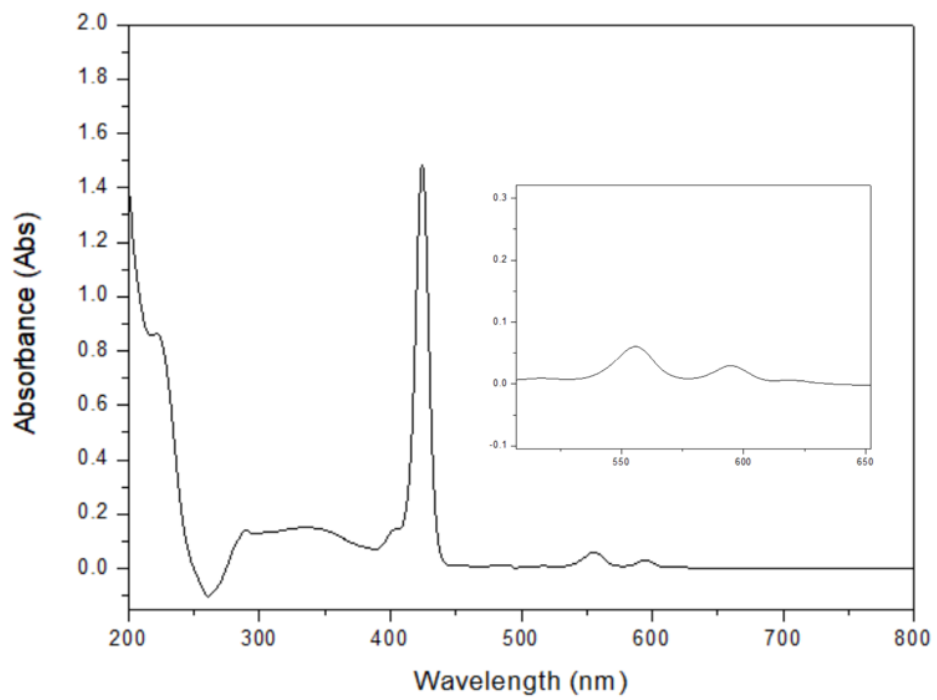
Εικόνα 6.1.9: Φάσμα UV-Vis της NC-Dots.



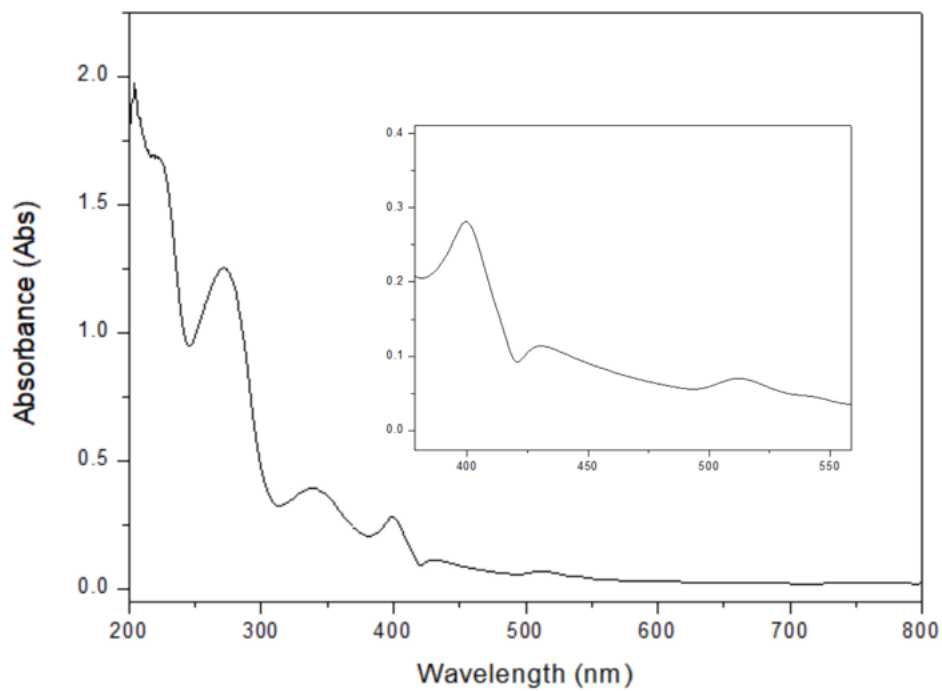
Εικόνα 6.1.10: Φάσμα UV-Vis της 2H-TCPP-NC-Dots.



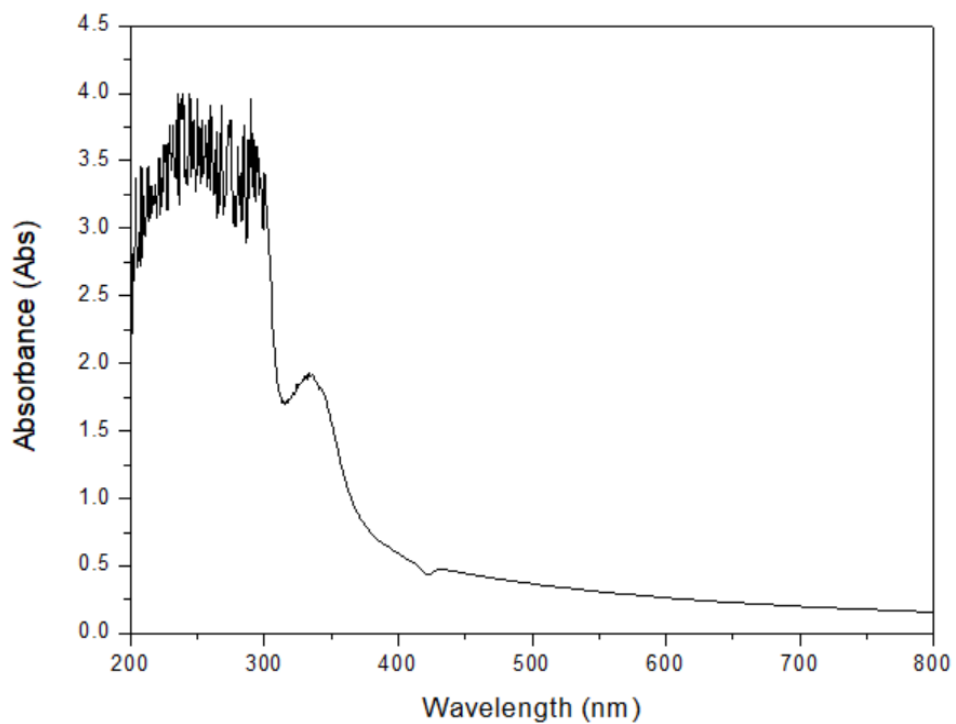
Εικόνα 6.1.11: Φάσμα UV-Vis της Zn-TCPP-NC-Dots.



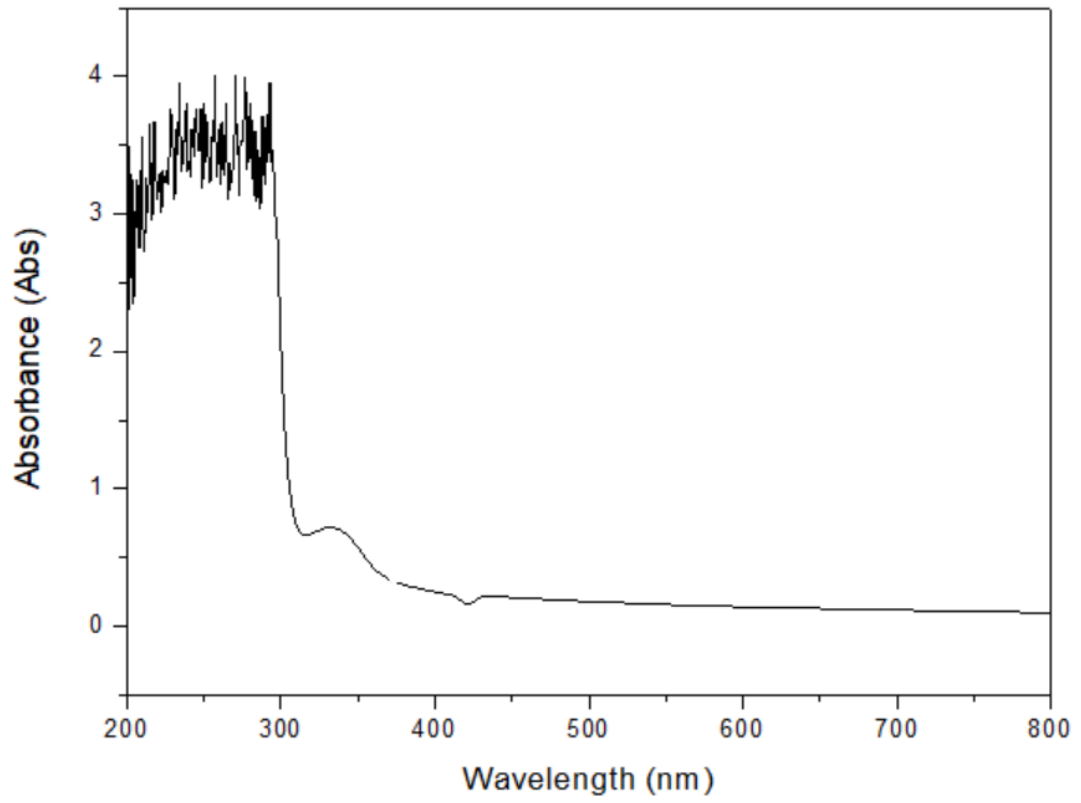
Εικόνα 6.1.12: Φάσμα UV-Vis της 2(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots.



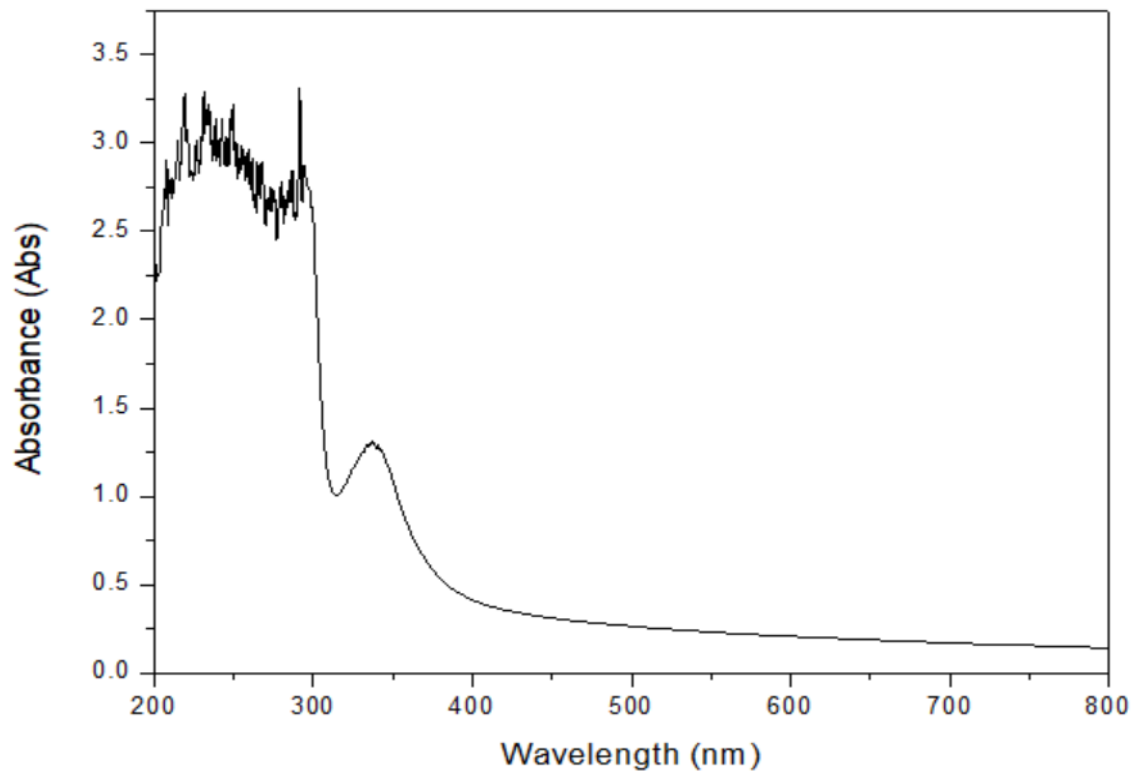
Εικόνα 6.1.13: Φάσμα UV-Vis της Pt-TCPP-NC-Dots.



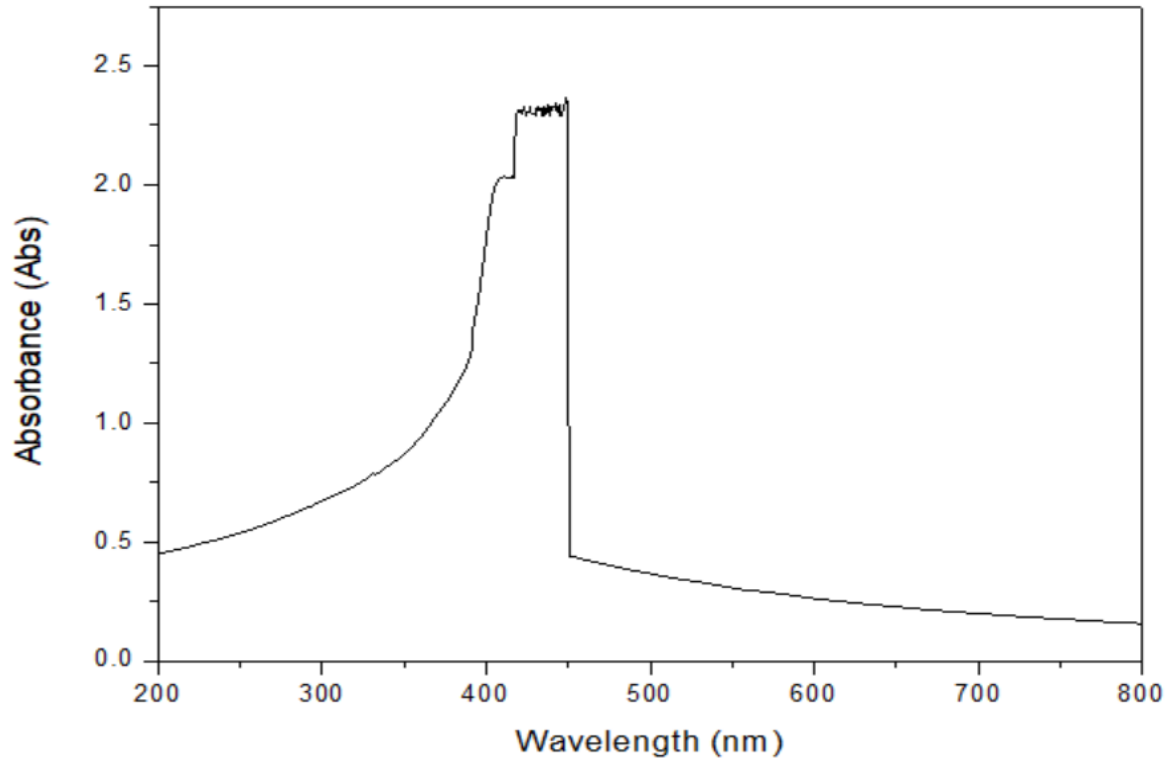
Εικόνα 6.1.14: Φάσμα UV-Vis της 2H-TCPP-NC-Dots μετά την φωτοκατάλυση.



Εικόνα 6.1.15: Φάσμα UV-Vis της Zn-TCPP-NC-Dots μετά την φωτοκατάλυση.

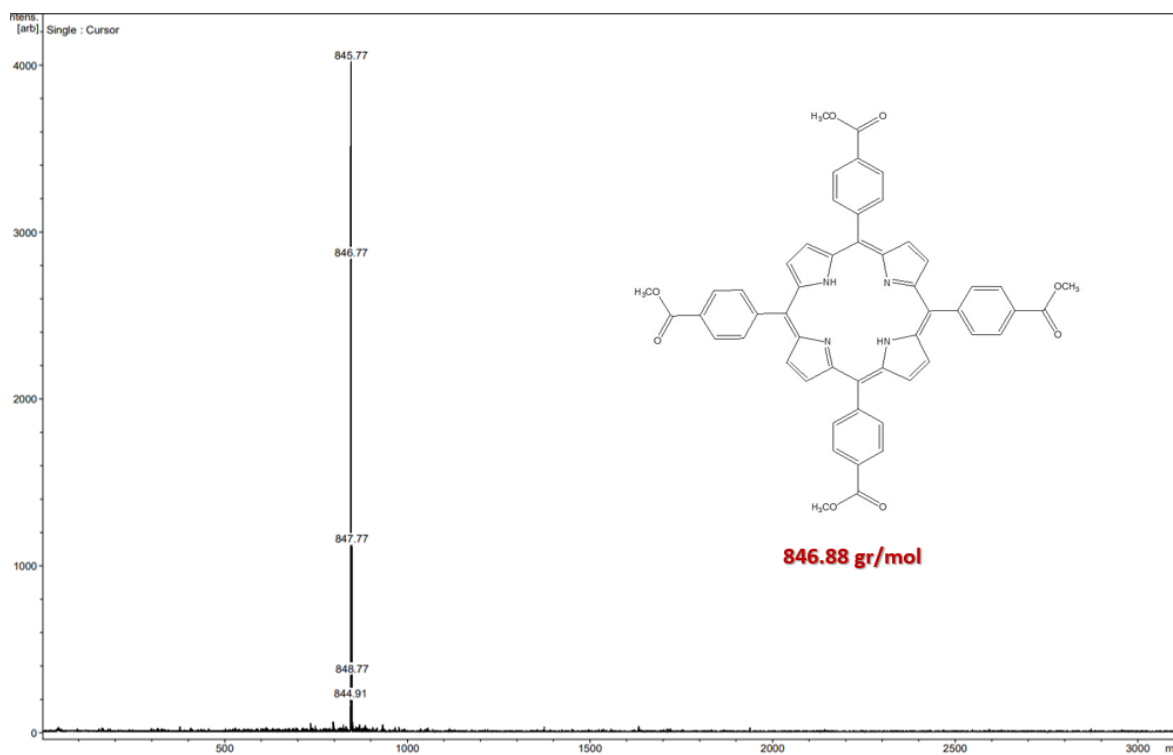


Εικόνα 6.1.16: Φάσμα UV-Vis της 2(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots μετά την φωτοκατάλυση.

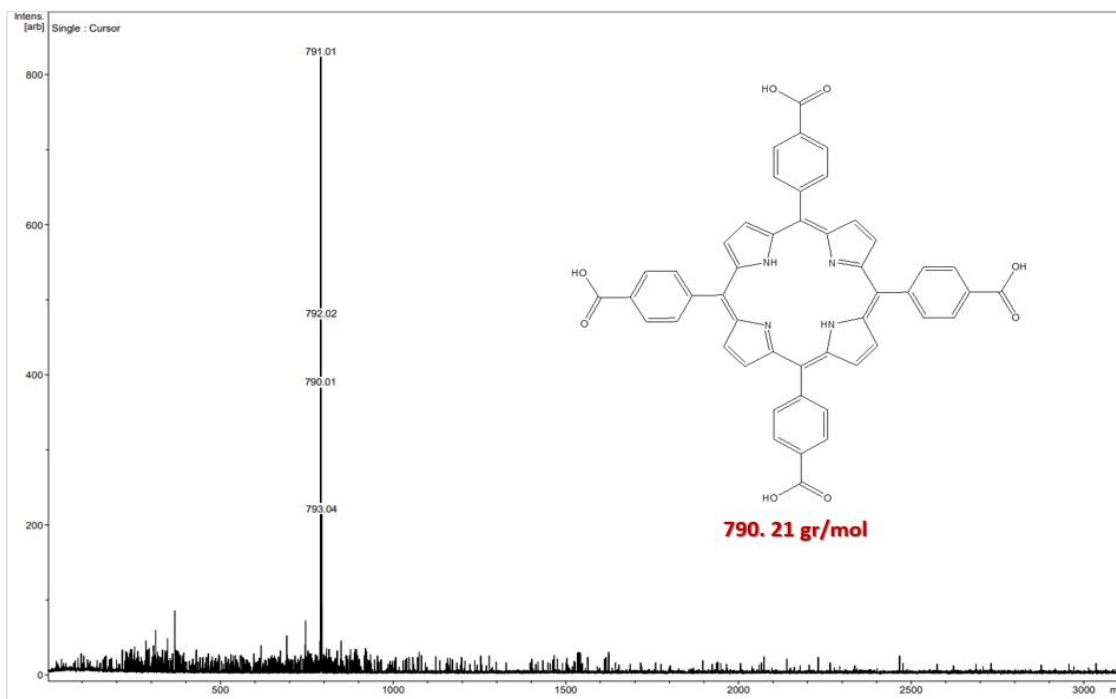


Εικόνα 6.1.17: Φάσμα UV-Vis της Pt-TCPP-NC-Dots μετά την φωτοκατάλυση.

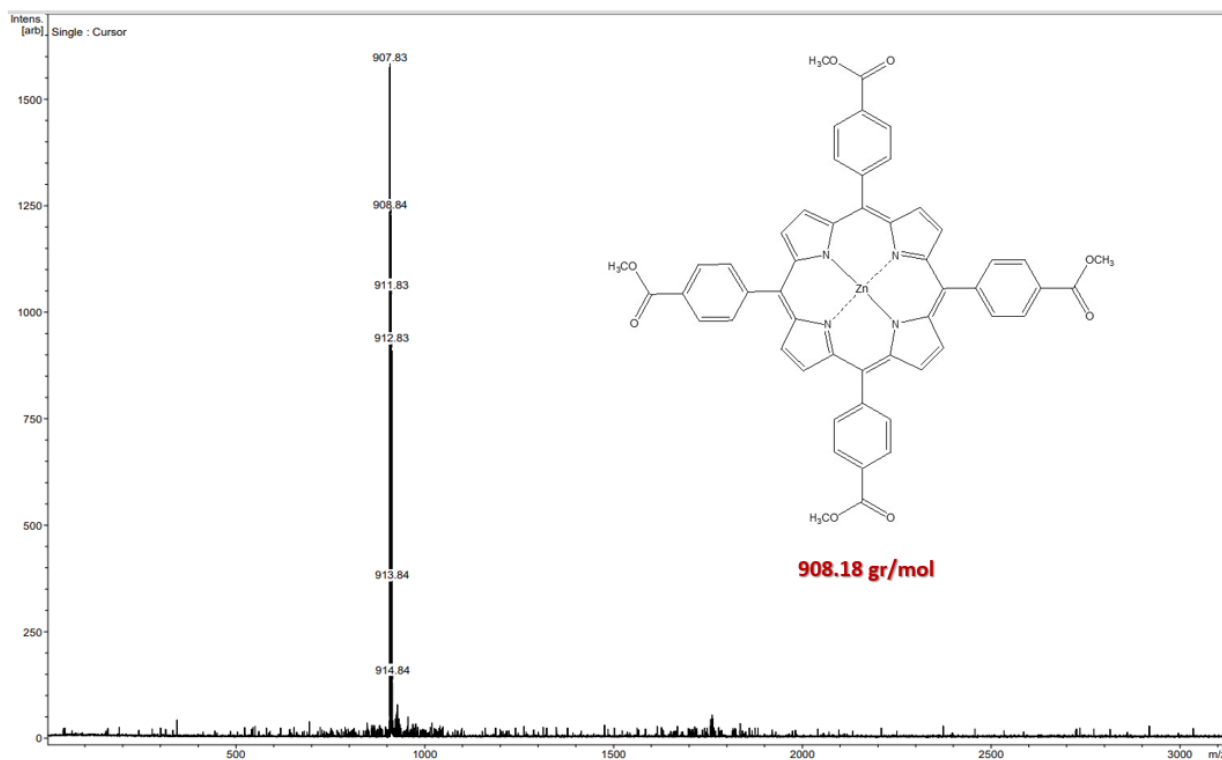
## 6.2 Φάσματα Ιοντισμού Εκρόφησης Υποβοηθούμενου Από Μήτρα (MALDI-TOF MS)



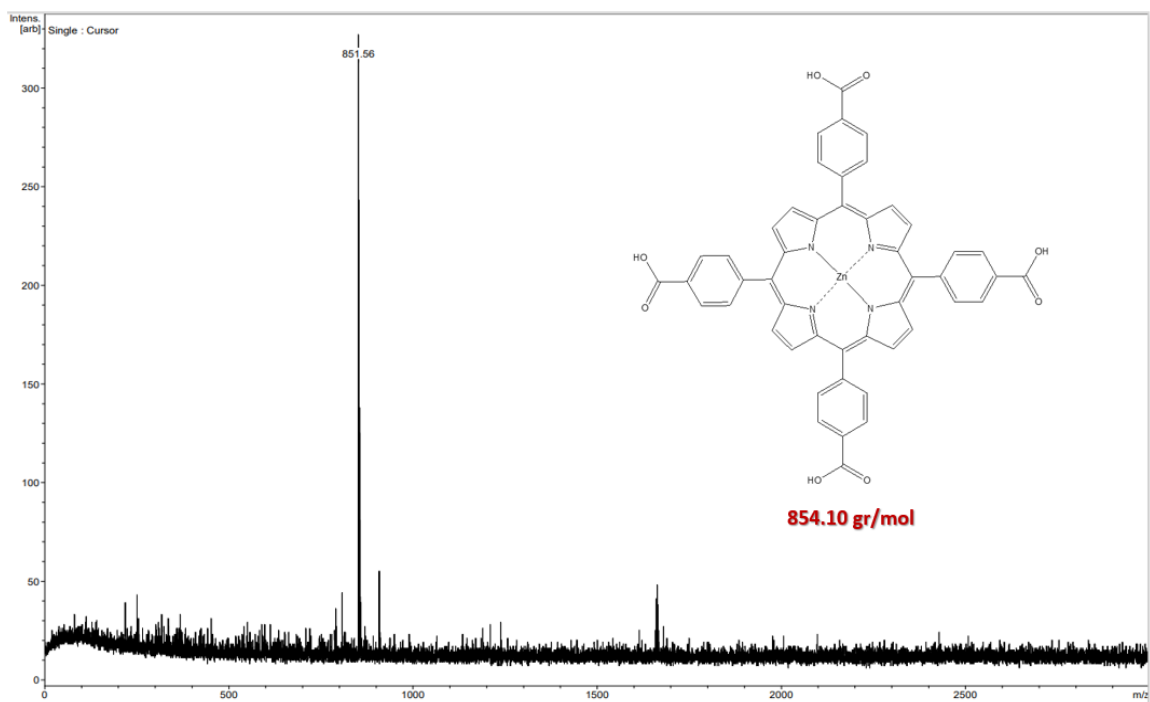
Εικόνα 6.2.1: Φάσμα MALDI-TOF της 2H-TEPP



Εικόνα 6.2.2: Φάσμα MALDI-TOF της 2H-TCPP

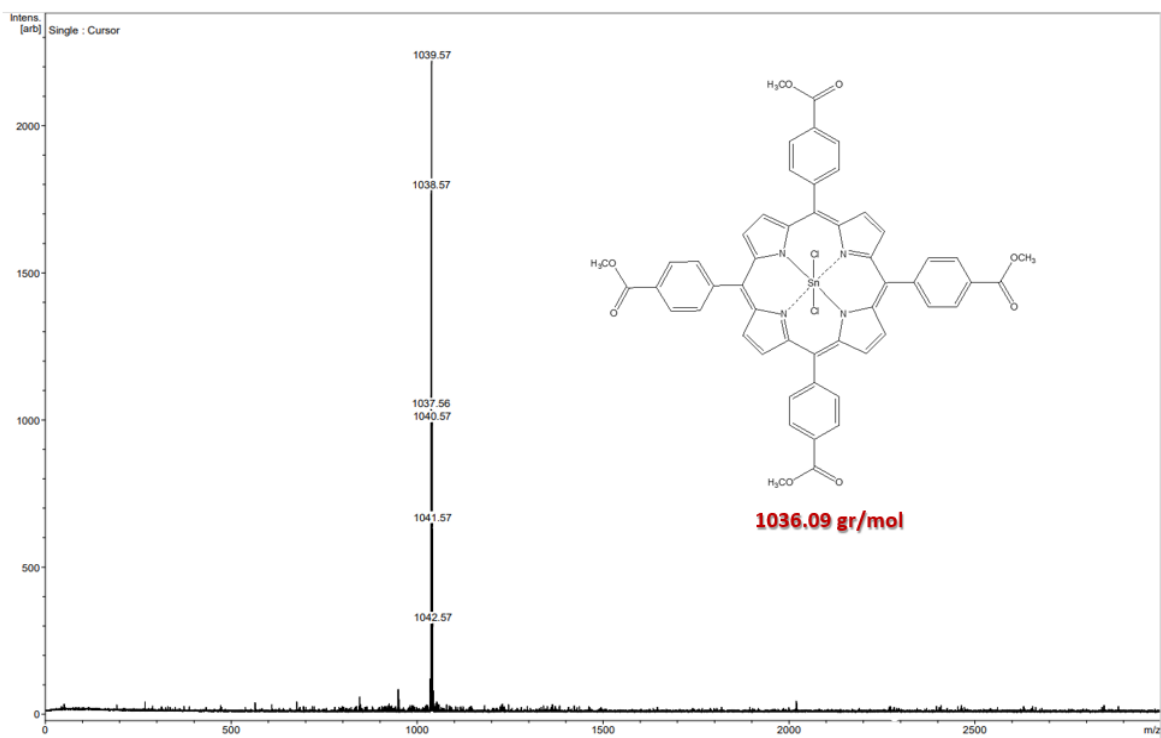


Εικόνα 6.2.3: Φάσμα MALDI-TOF της Zn-TEPP

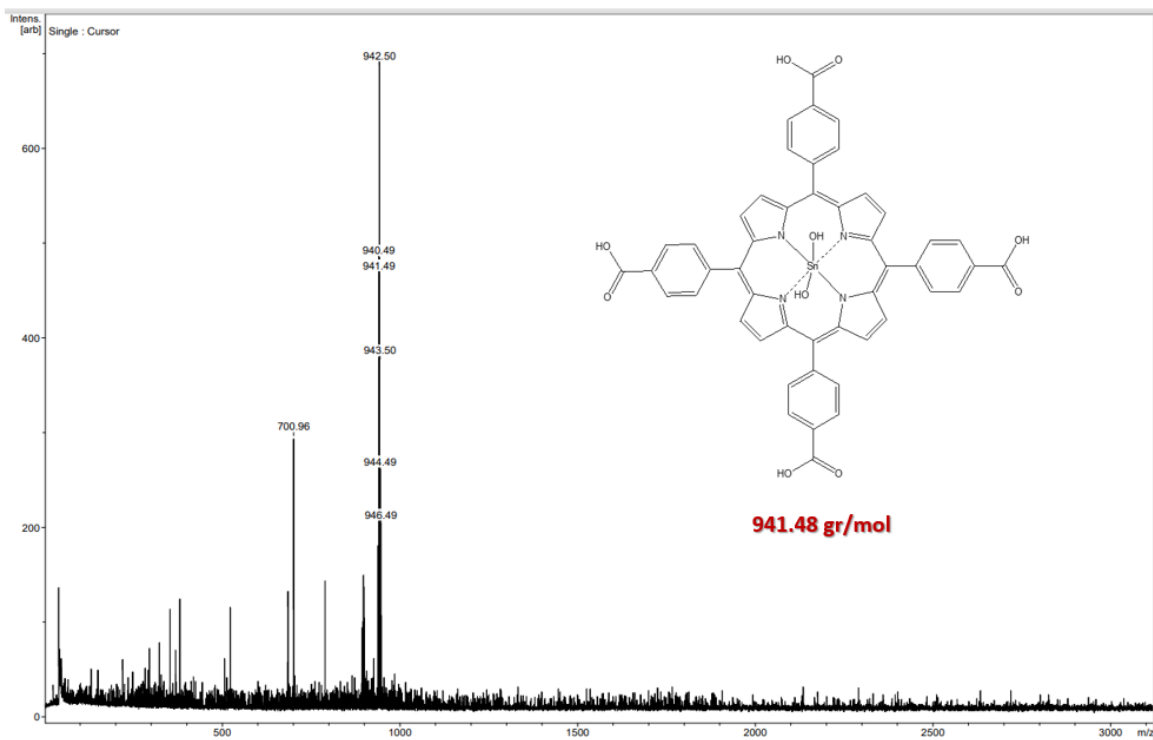


Εικόνα 6.2.4: Φάσμα MALDI-TOF της Zn-TCPP

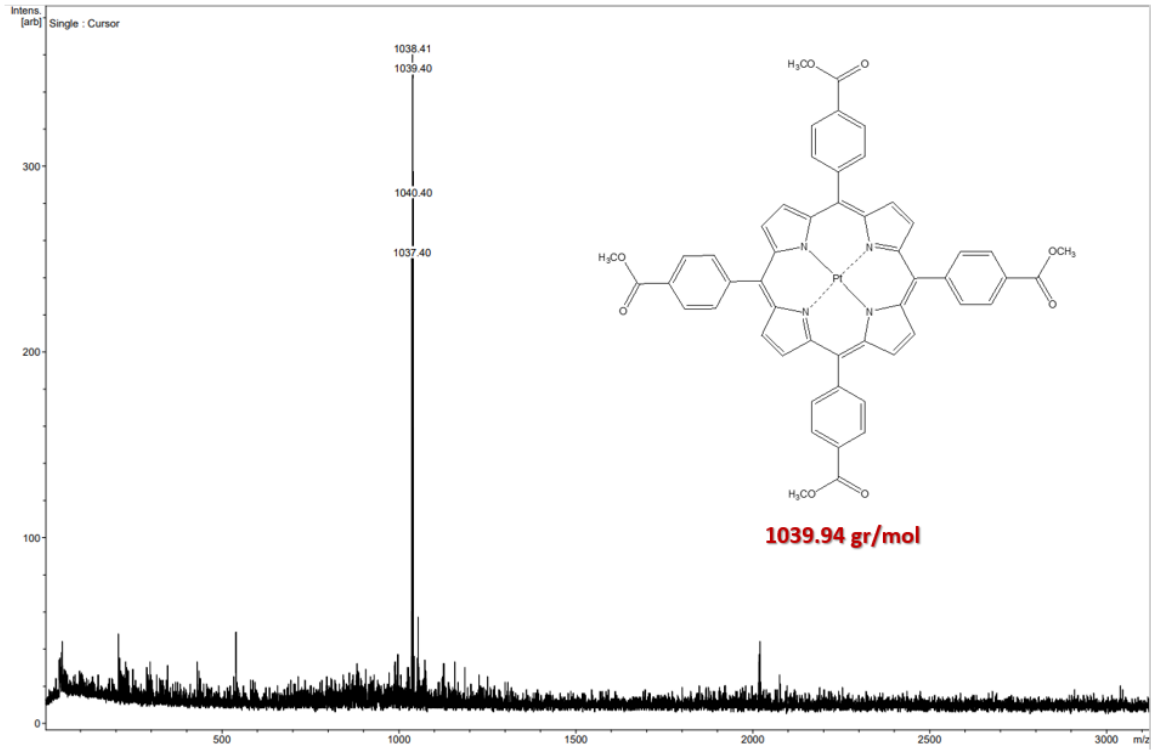




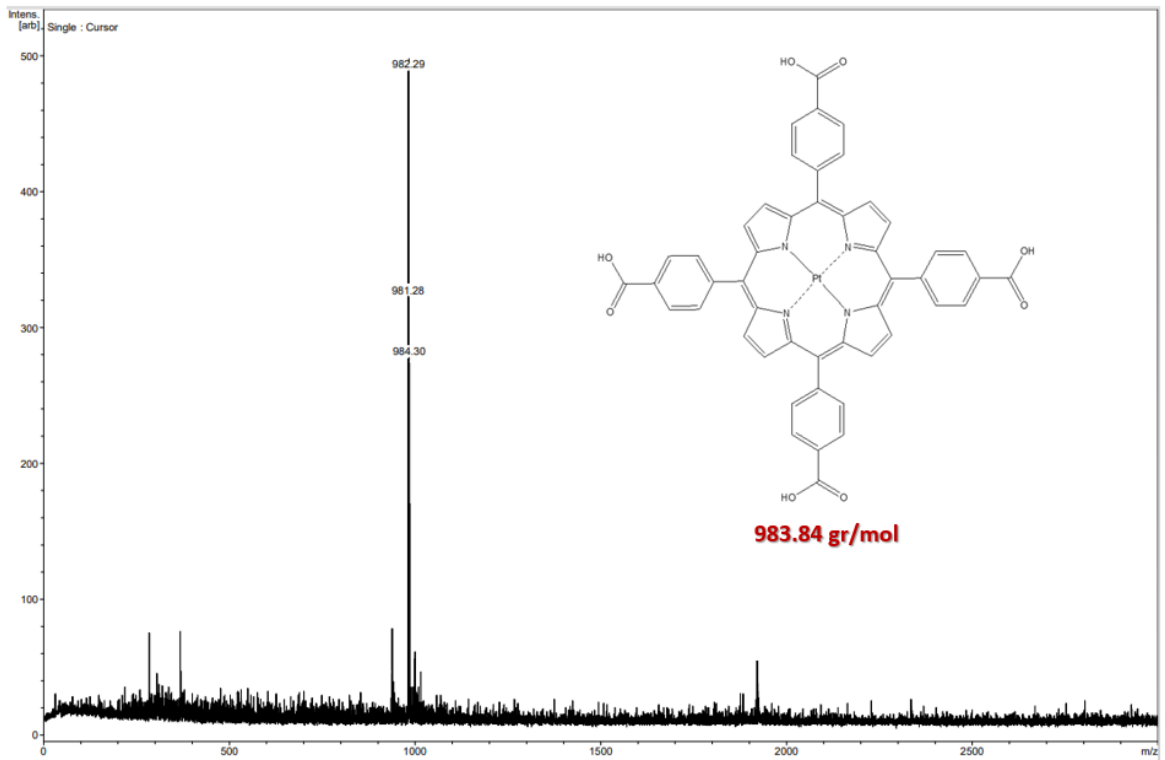
Εικόνα 6.2.5: Φάσμα MALDI-TOF της  $2(\text{Cl})\text{-Sn-TEPP}$



Εικόνα 6.2.6: Φάσμα MALDI-TOF της  $2(\text{OH})\text{-Sn-TCPP}$

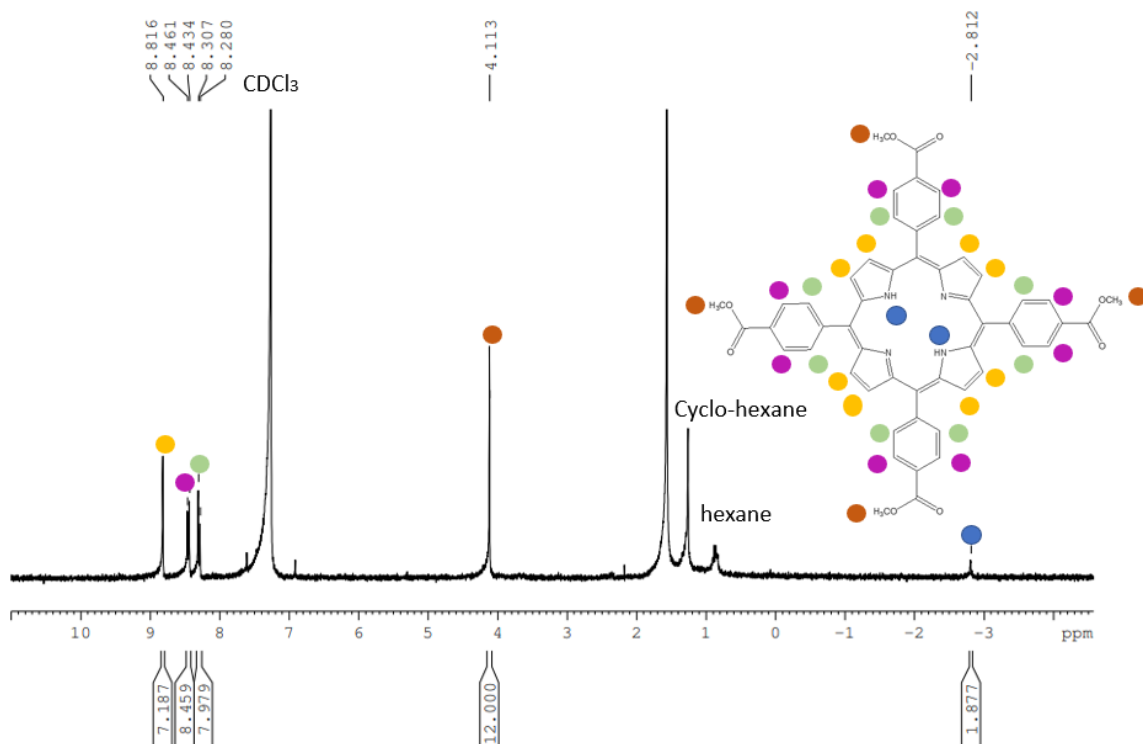


Εικόνα 6.2.7: Φάσμα MALDI-TOF της Pt-TEPP

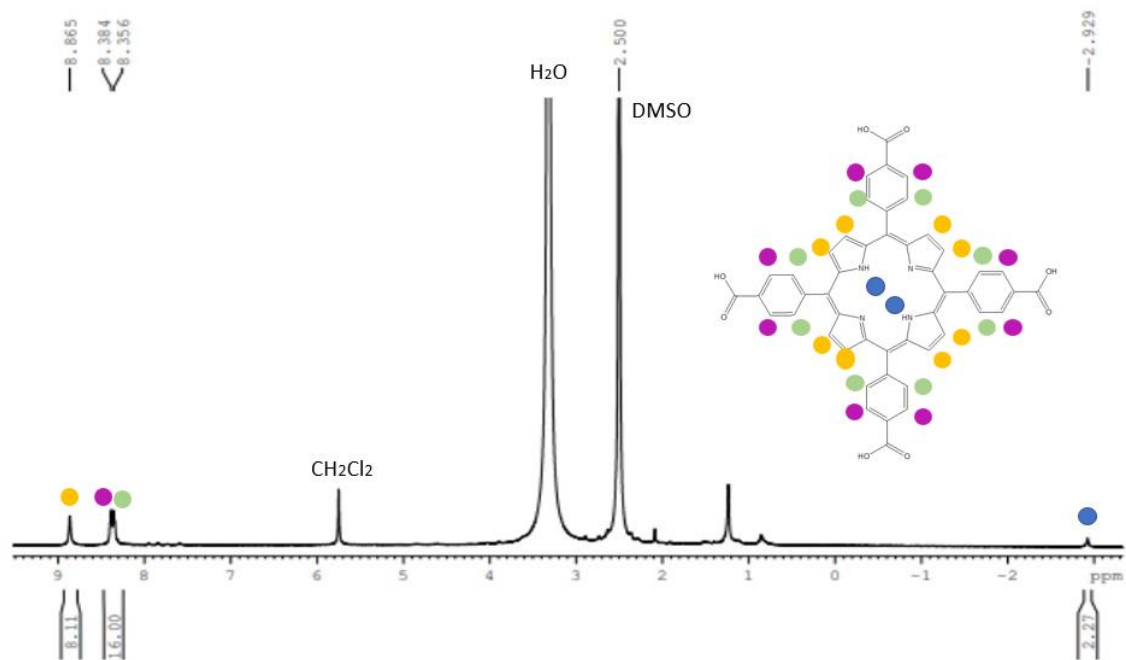


Εικόνα 6.2.8: Φάσμα MALDI-TOF της Pt-TCPP

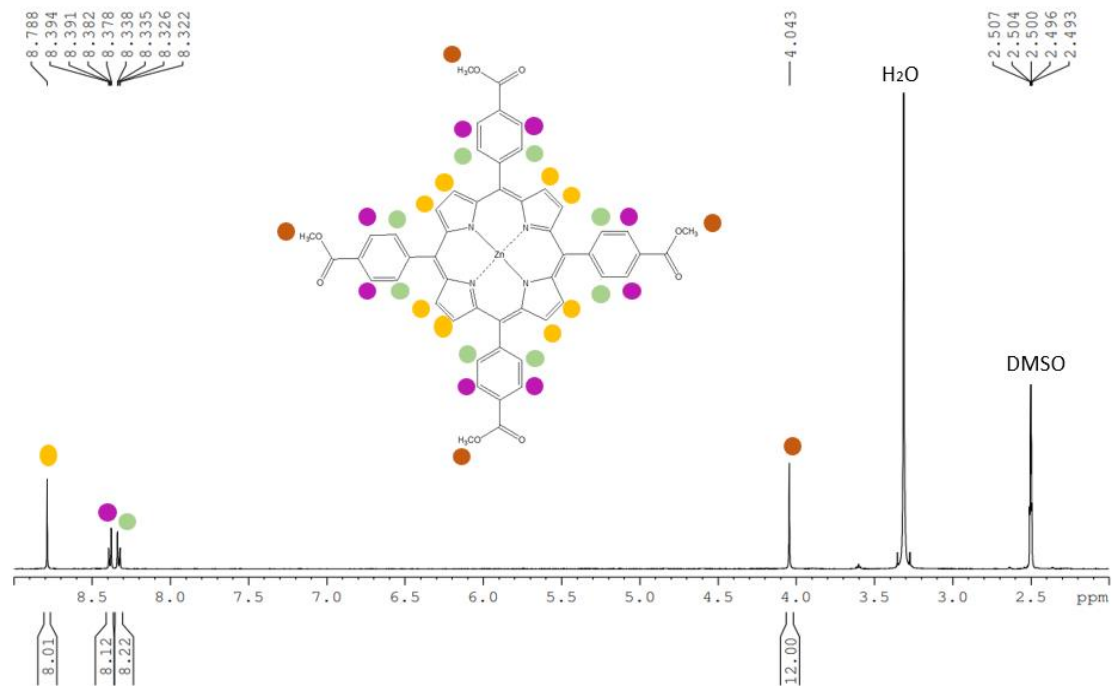
### 6.3 Φάσματα Φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)



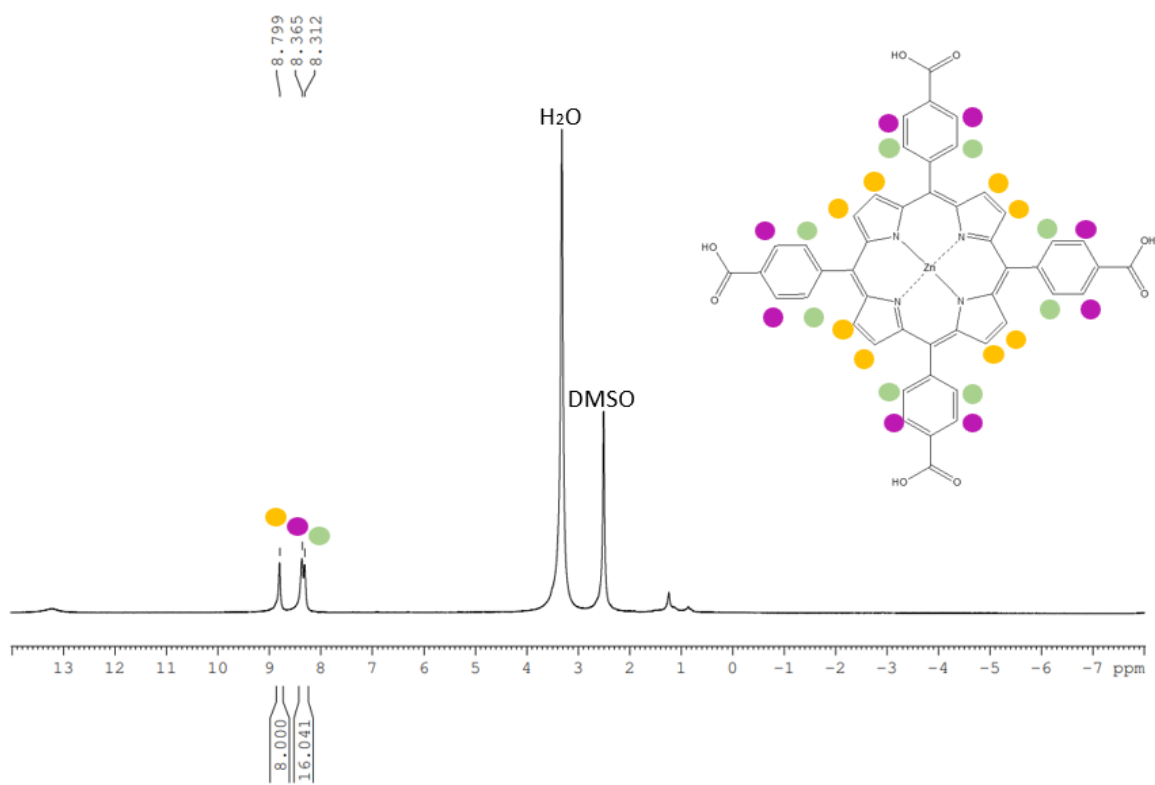
Εικόνα 6.3.1: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της 2H-TEPP



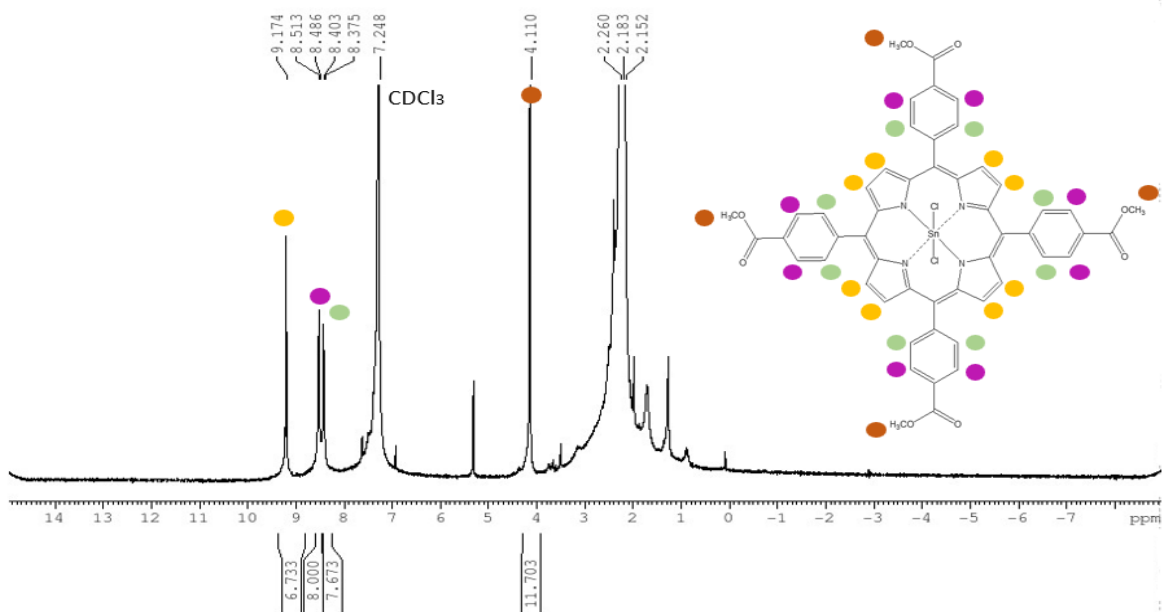
Εικόνα 6.3.2: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της 2H-TCPP



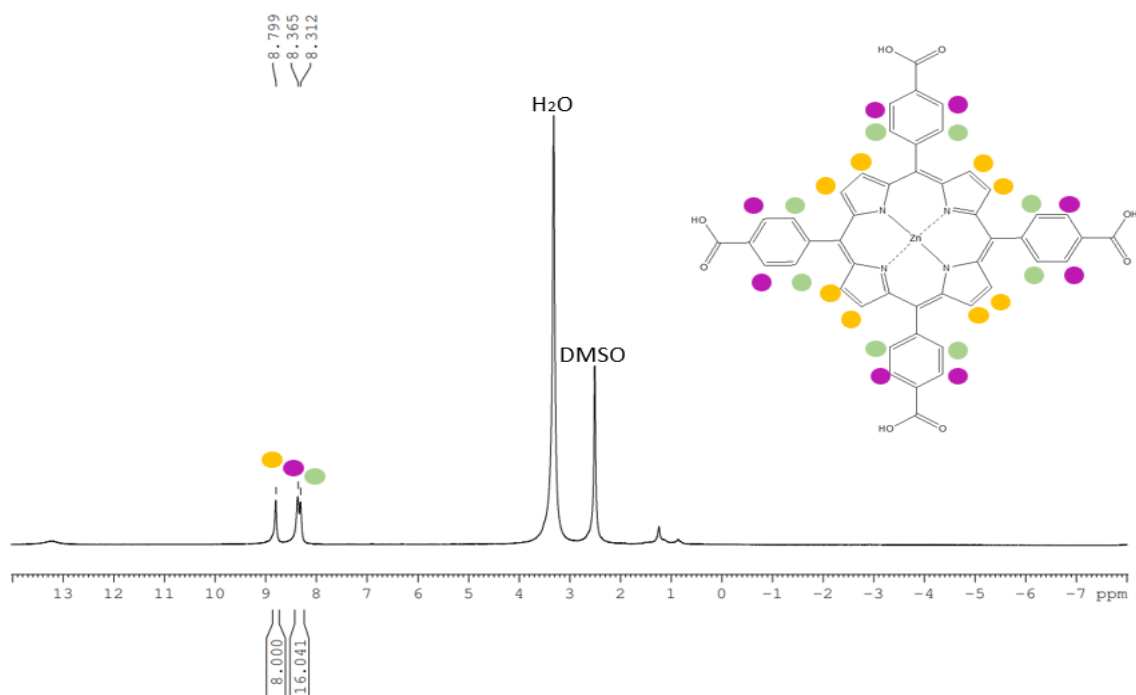
Εικόνα 6.3.3: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της Zn-TEPP



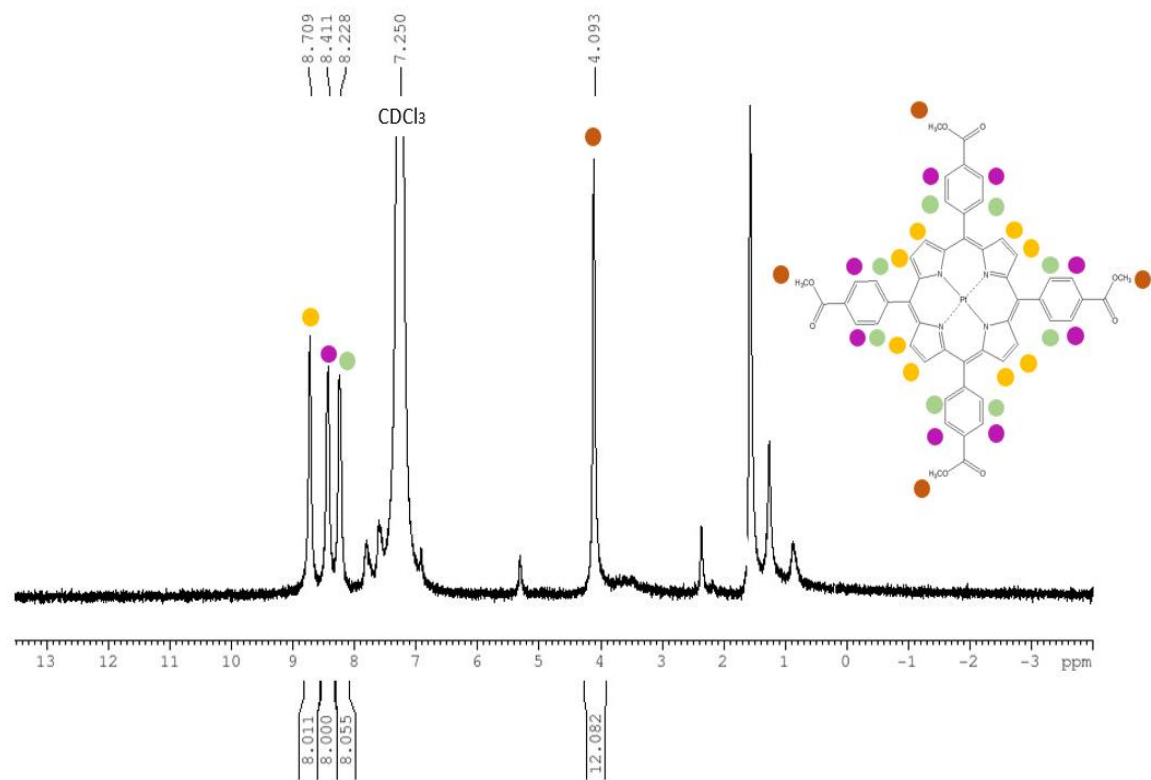
Εικόνα 6.3.4: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της Zn-TCPP



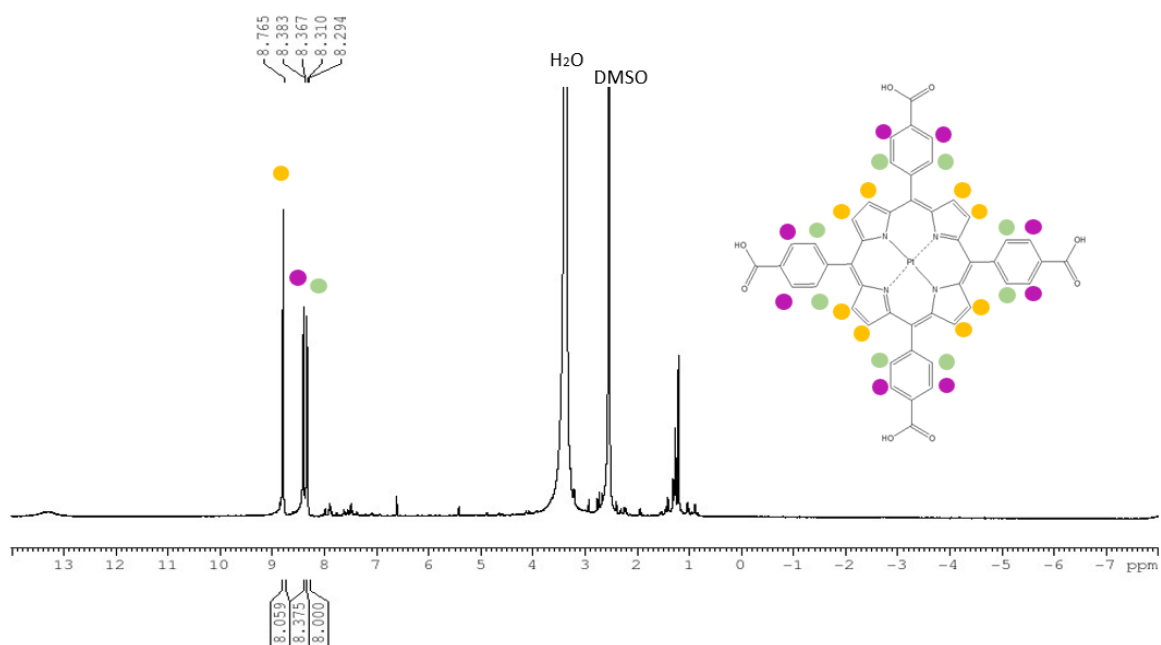
Εικόνα 6.3.5: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της  $2(\text{Cl})\text{-Sn-TEPP}$



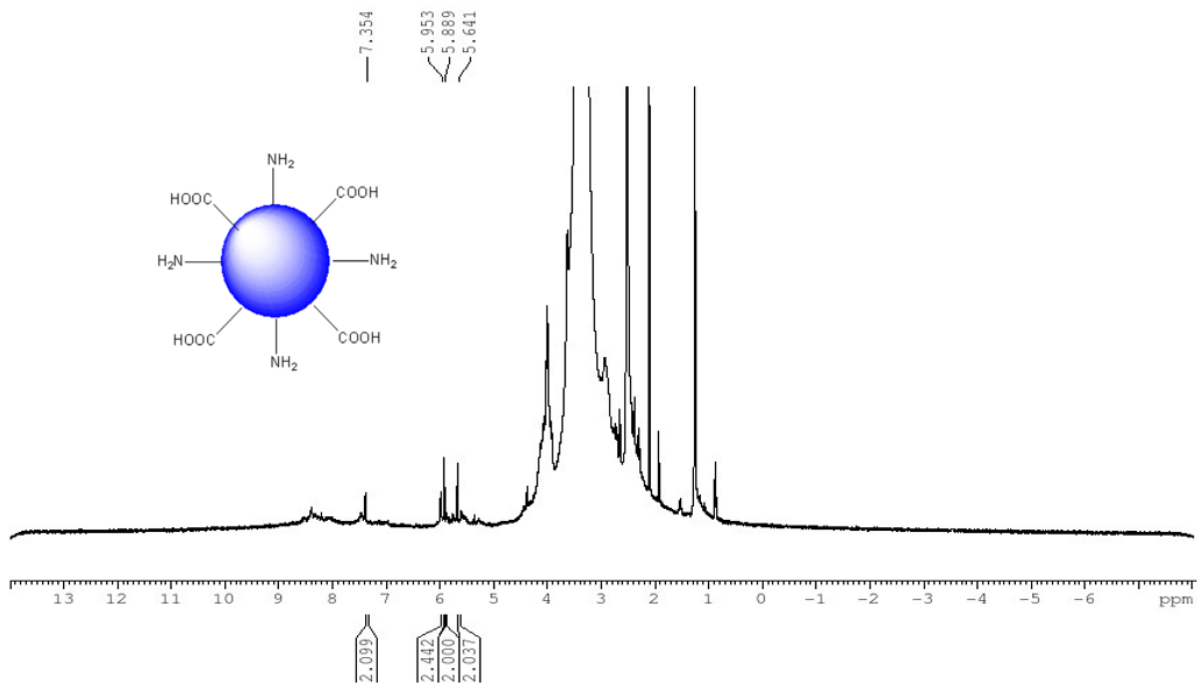
Εικόνα 6.3.6: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της  $2(\text{OH})\text{-Sn-TCPP}$



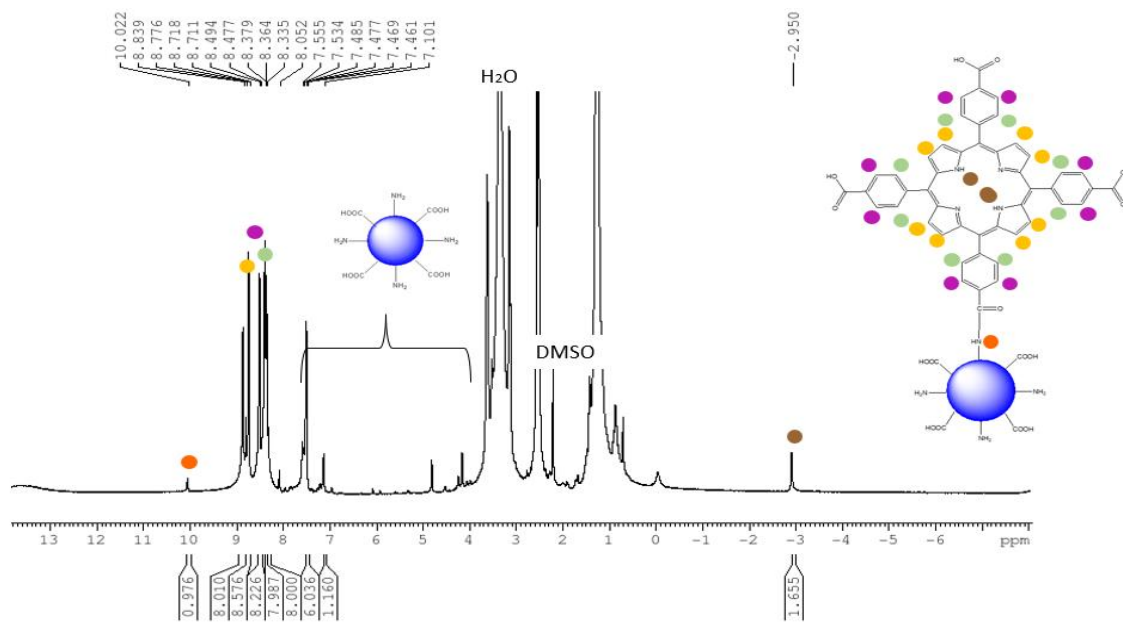
Εικόνα 6.3.7: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της Pt-TEPP



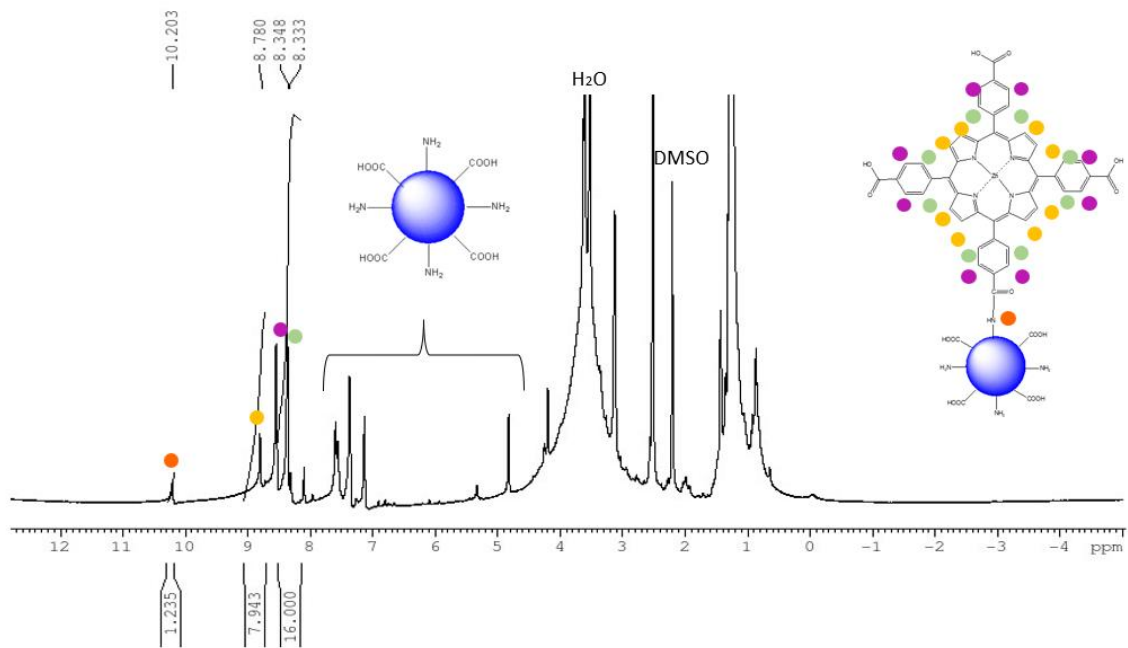
Εικόνα 6.3.8: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της Pt-TCPP



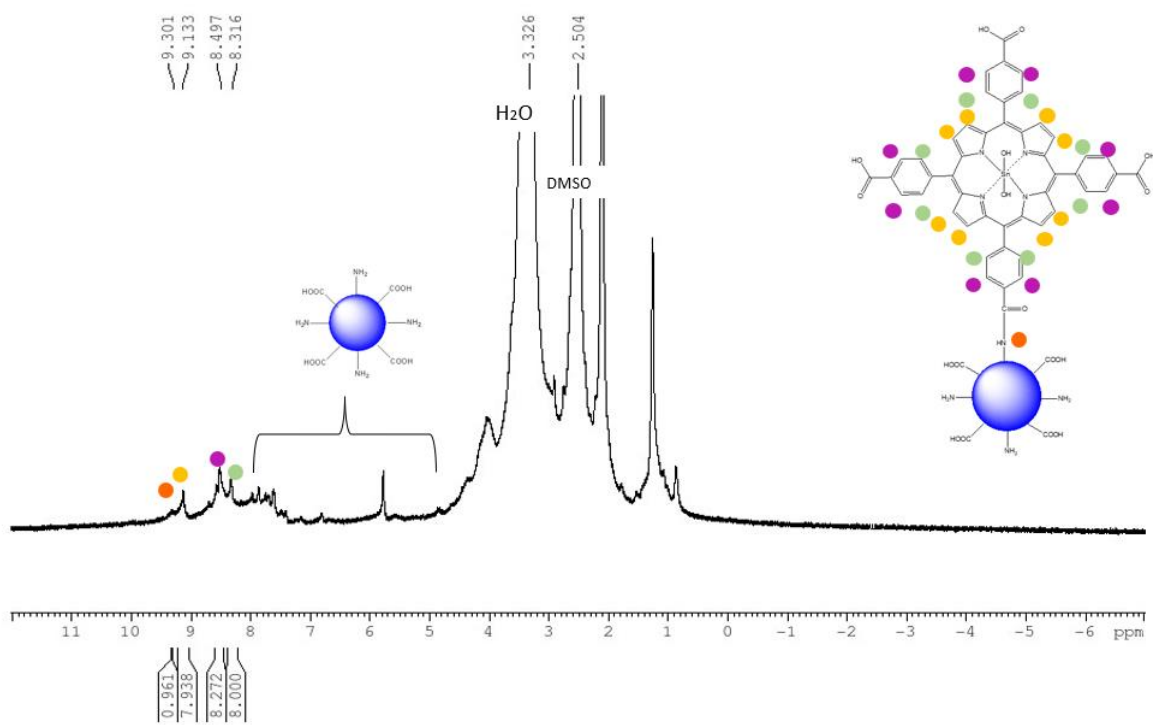
Εικόνα 6.3.9: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR των NC-Dots



Εικόνα 6.3.10: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR των 2H-TCPP-NC-Dots

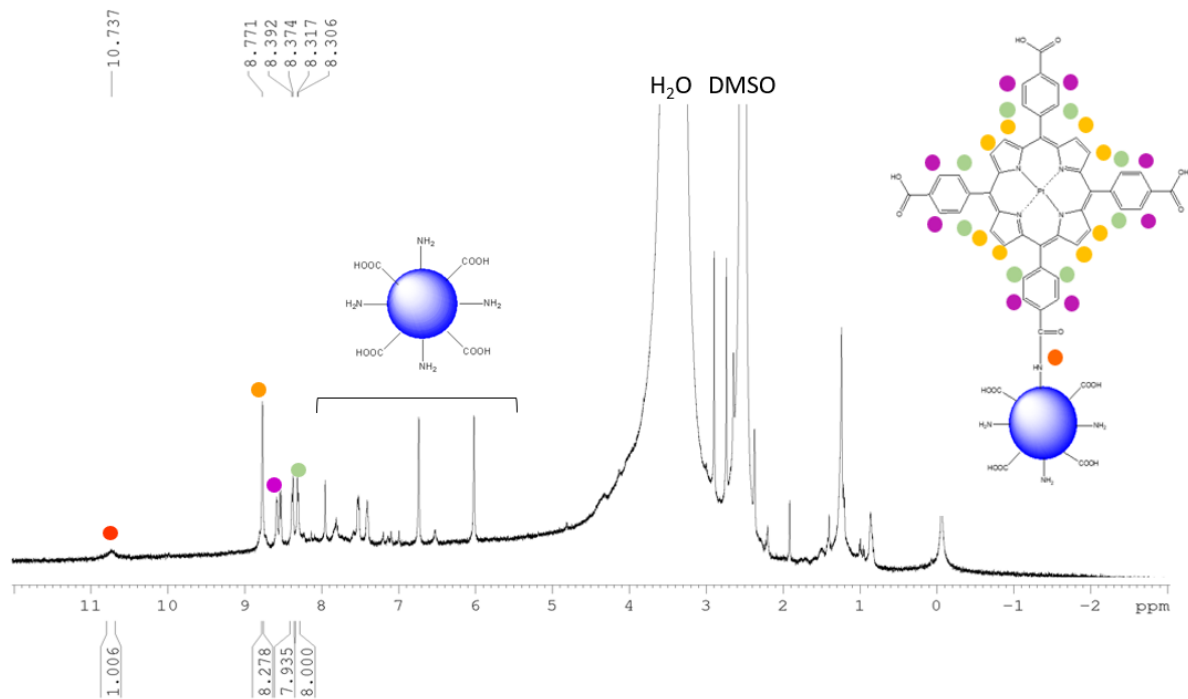


Εικόνα 6.3.11: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR των Zn-TCPP-NC-Dots

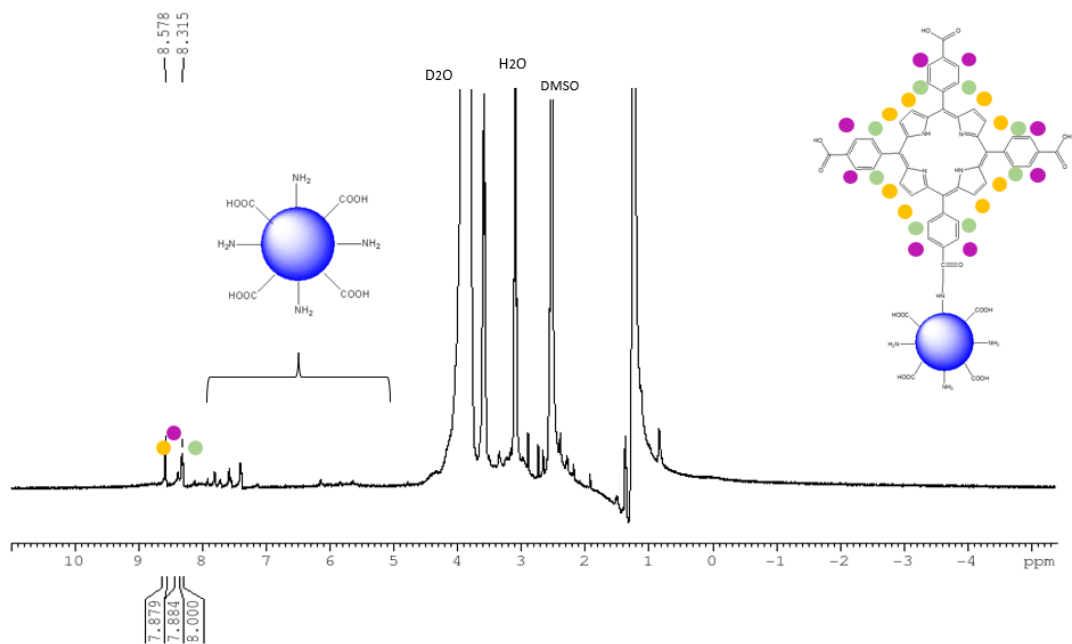


Εικόνα 6.3.12: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR των z(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots

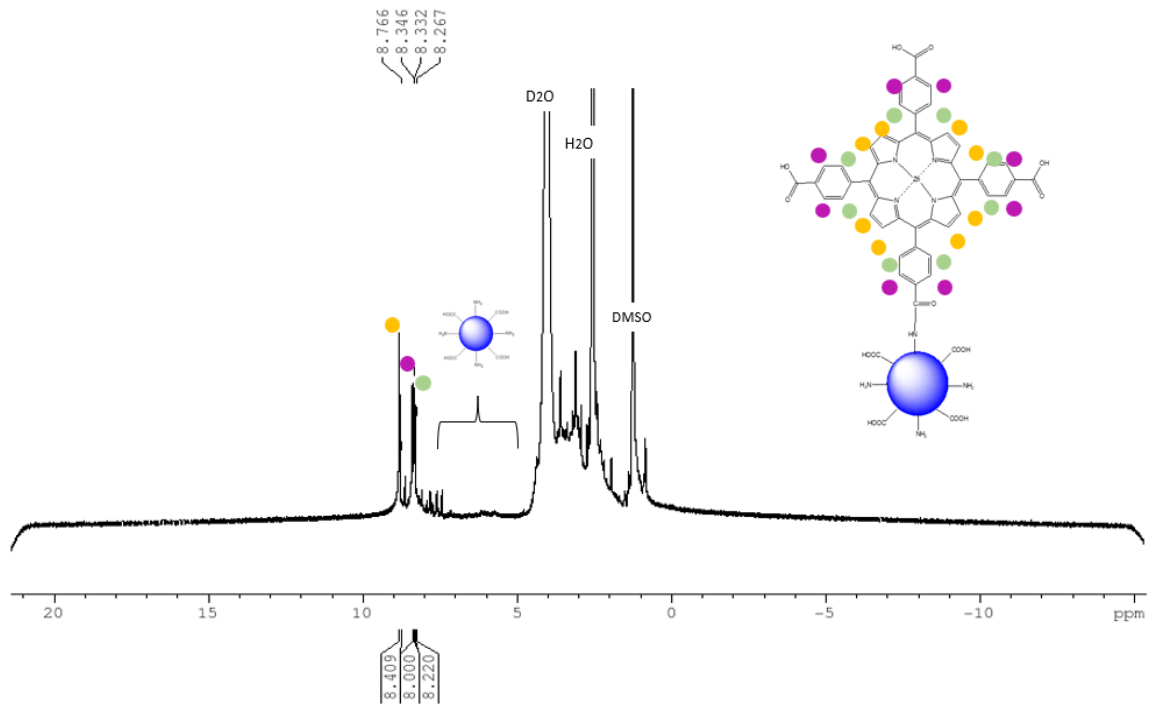




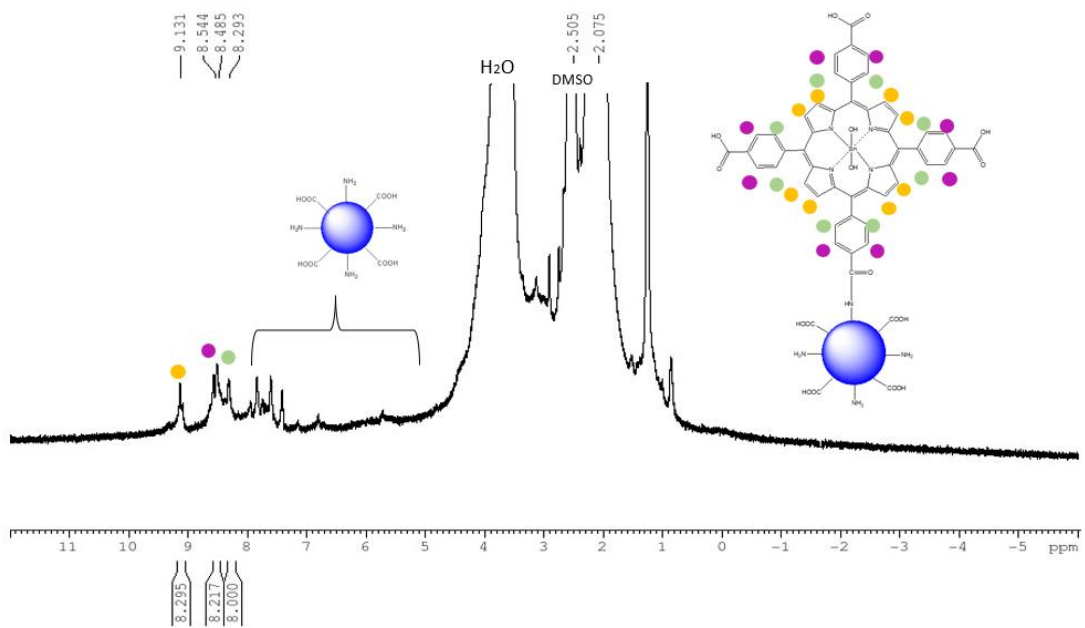
Εικόνα 6.3.13: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR των Pt-TCPP-NC-Dots



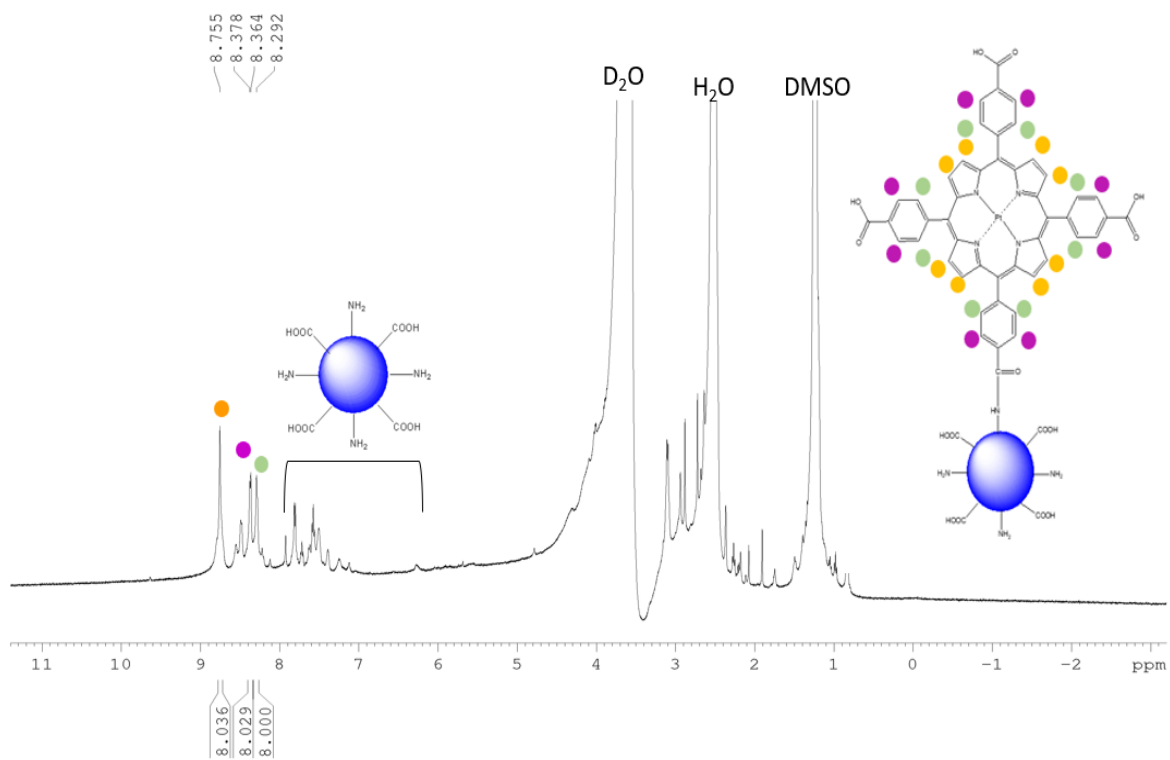
Εικόνα 6.3.14: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR των <sup>2</sup>H-TCPP-NC-Dots DMSO, D<sub>2</sub>O



Εικόνα 6.3.15: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  των Zn-TCPP-NC-Dots DMSO,  $\text{D}_2\text{O}$

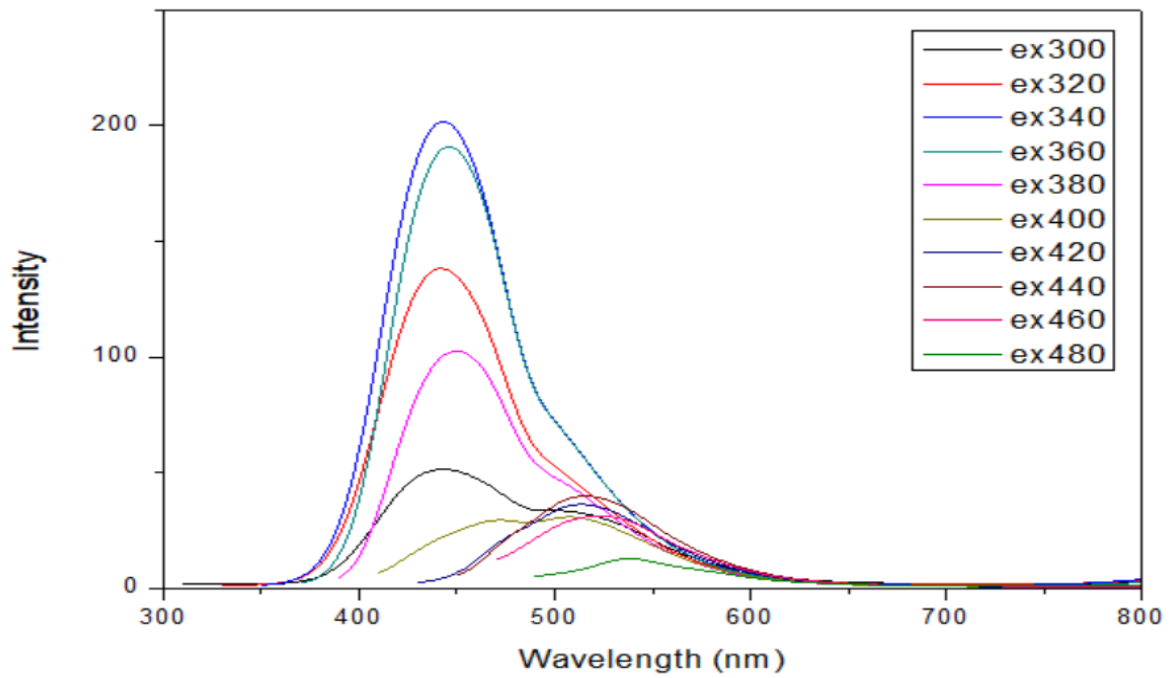


Εικόνα 6.3.16: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  των  $z(\text{OH})\text{-Sn-TCPP-NC-Dots}$  DMSO,  $\text{D}_2\text{O}$

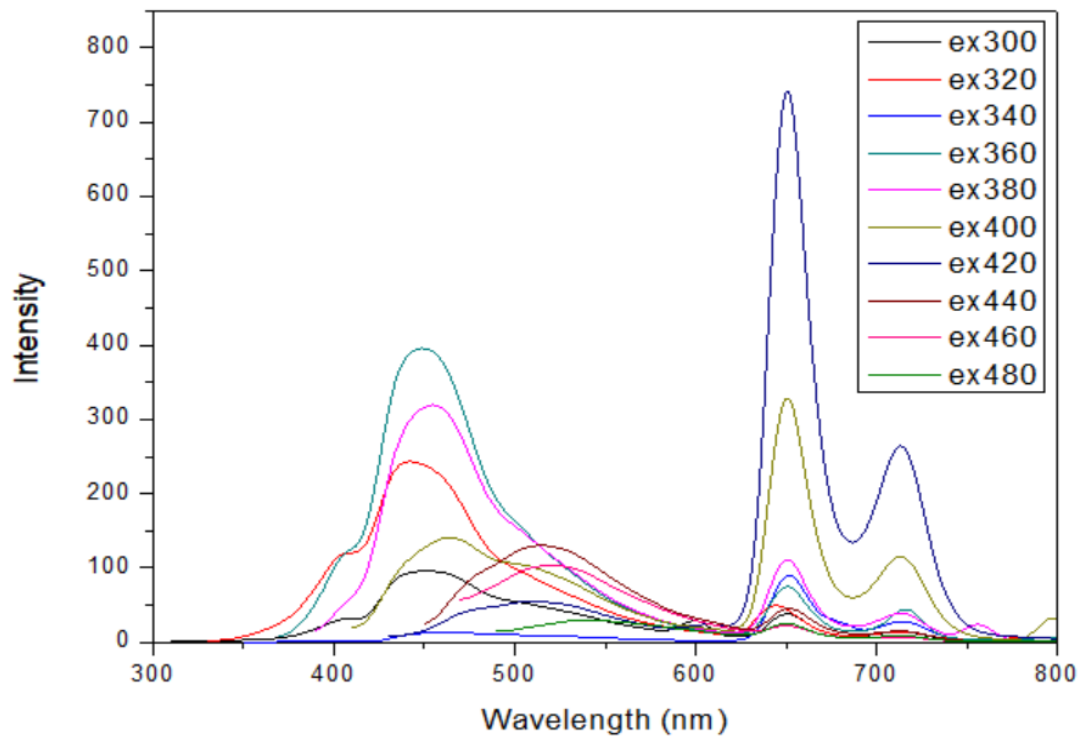


Εικόνα 6.3.17: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  των Pt-TCPP-NC-Dots DMSO,  $\text{D}_2\text{O}$

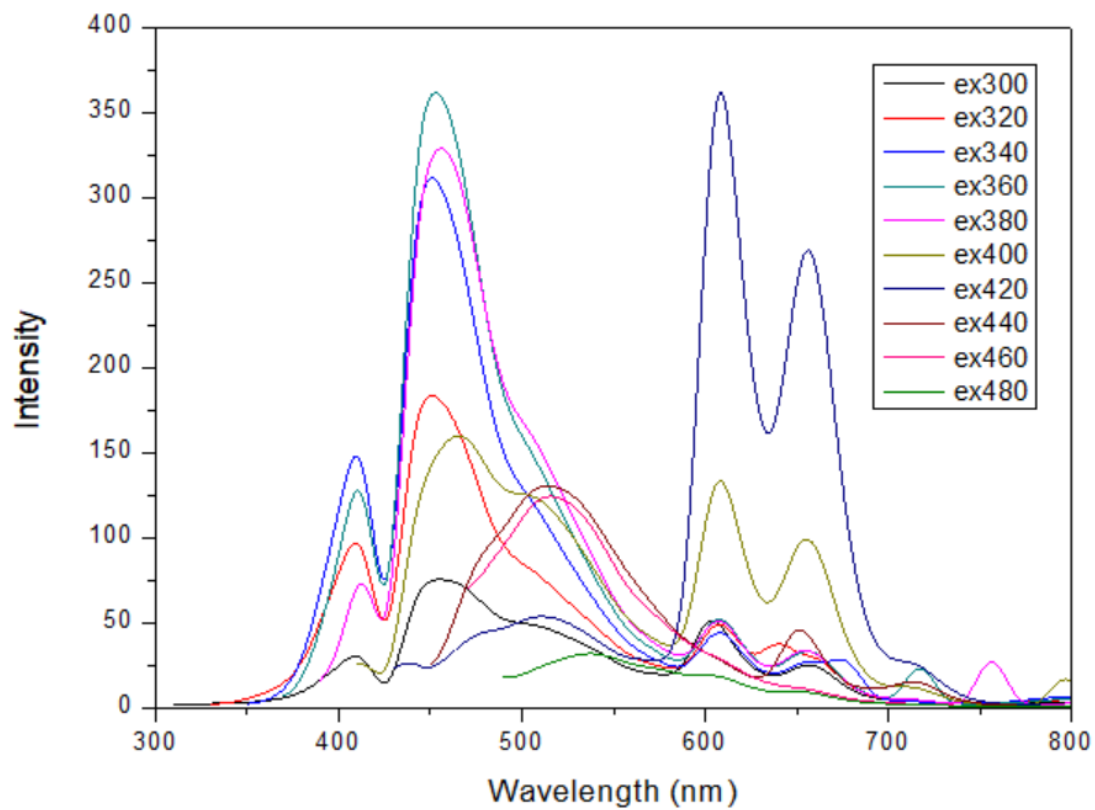
#### 6.4 Φάσματα Φασματοσκοπίας Φθορισμού (Fluorescence spectroscopy)



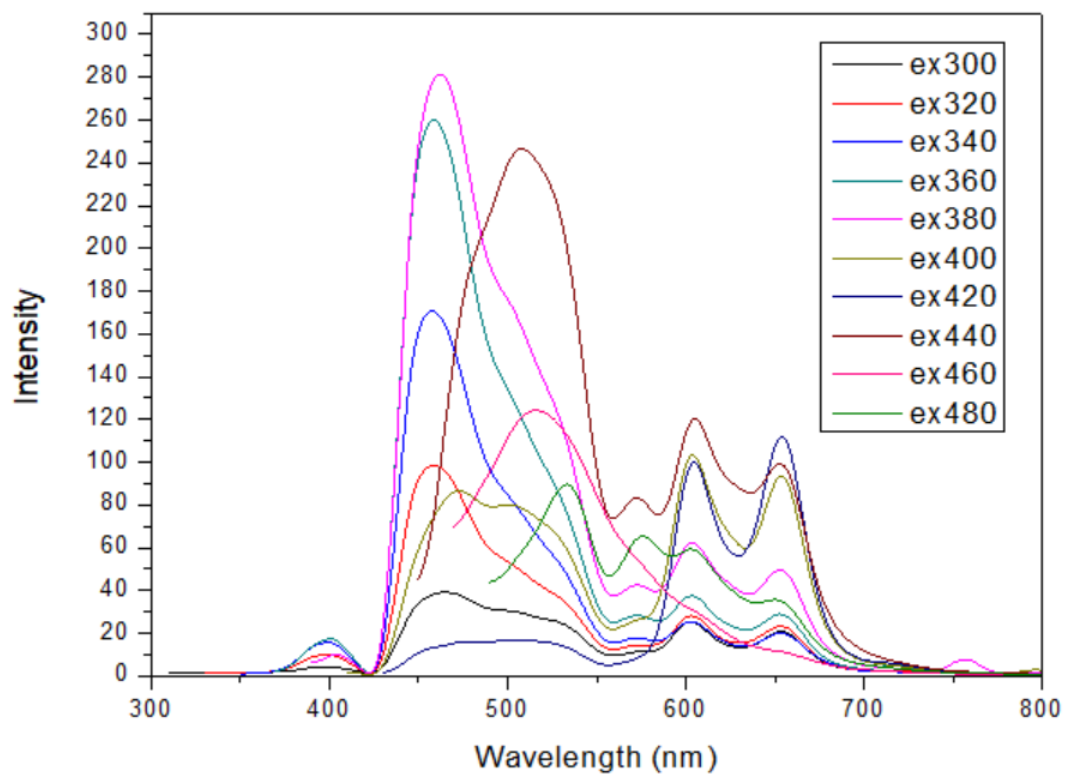
Εικόνα 6.4.1: Φάσμα φθορισμού των NC-Dots



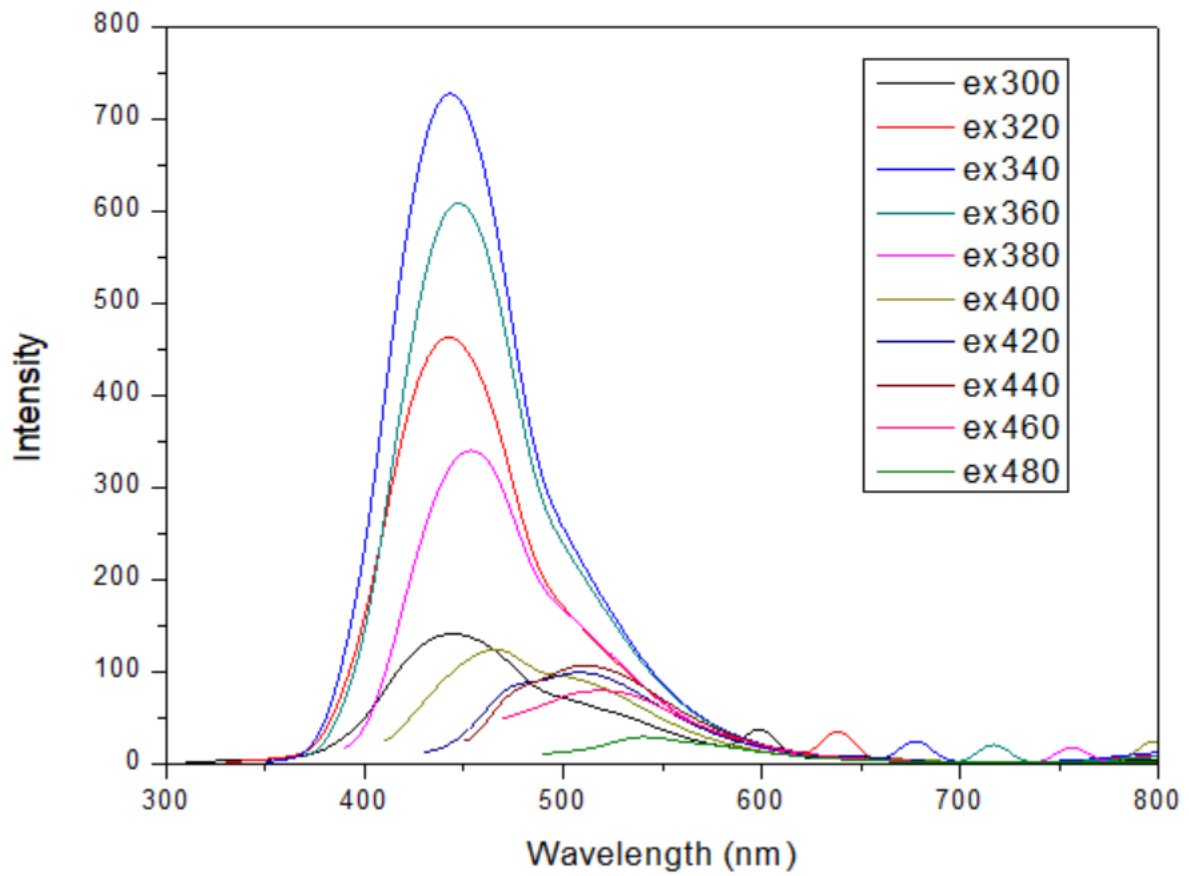
Εικόνα 6.4.2: Φάσμα φθορισμού των 2H-TCPP-NC-Dots



Εικόνα 6.4.3: Φάσμα φθορισμού των Zn-TCPP-NC-Dots

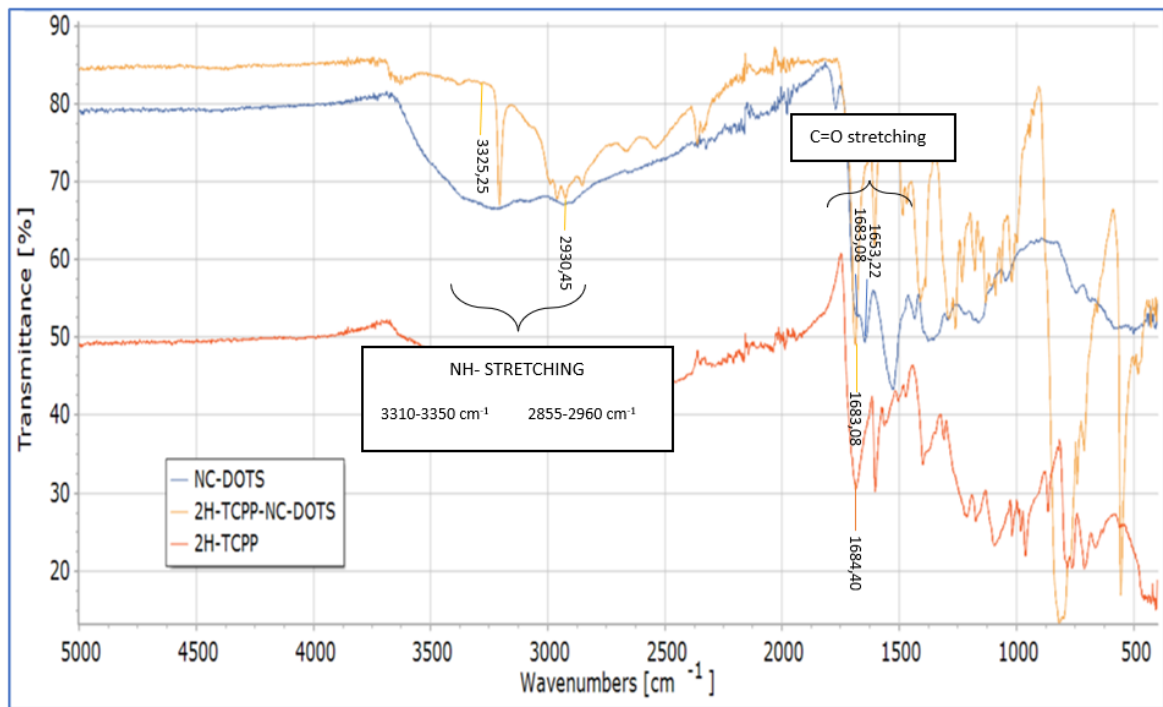


Εικόνα 6.4.4: Φάσμα φθορισμού των z(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots

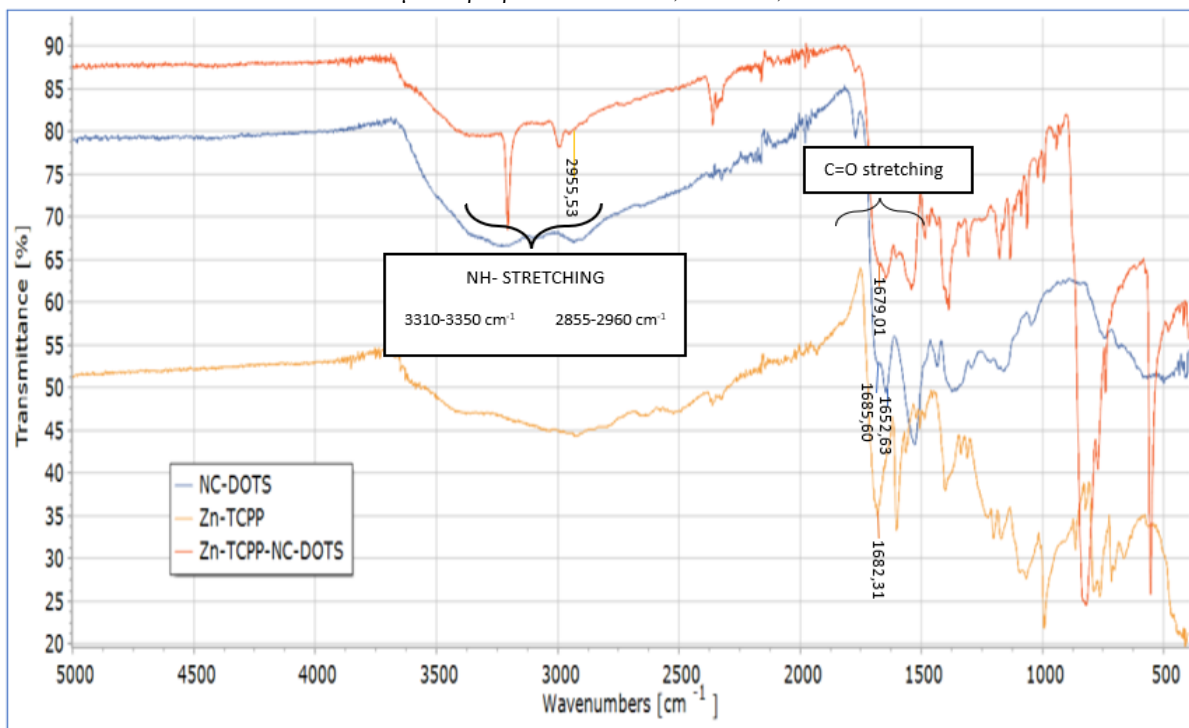


Εικόνα 6.4.5: Φάσμα φθορισμού των Pt-TCPP-NC-Dots

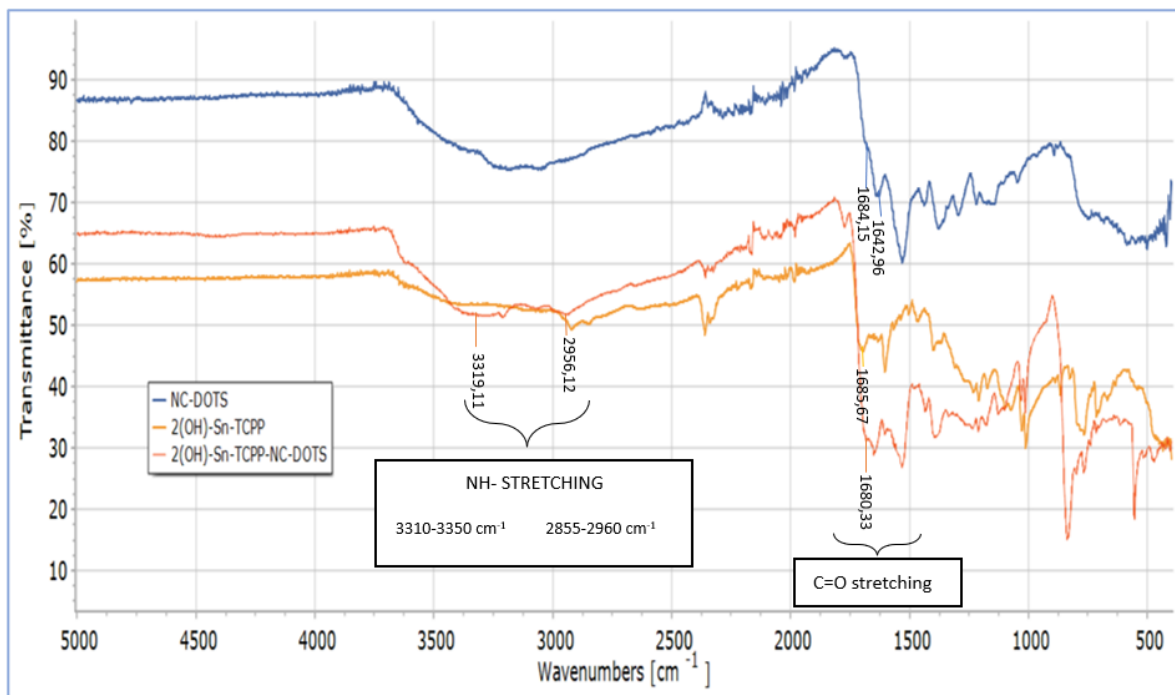
## 6.5 Φάσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR)



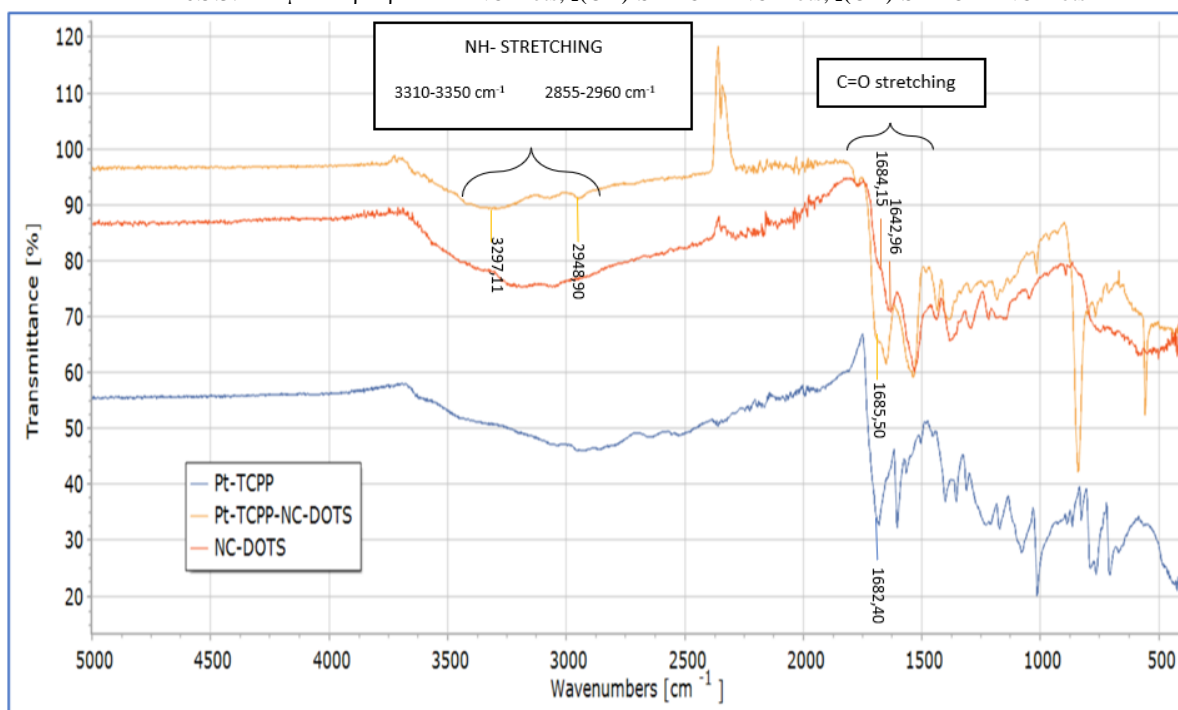
Εικόνα 6.5.1: Φάσμα υπέρυθρου των NC-Dots, 2H-TCPP, 2H-TCPP-NC-Dots



Εικόνα 6.5.2: Φάσμα υπέρυθρου των NC-Dots, Zn-TCPP, Zn-TCPP-NC-Dots



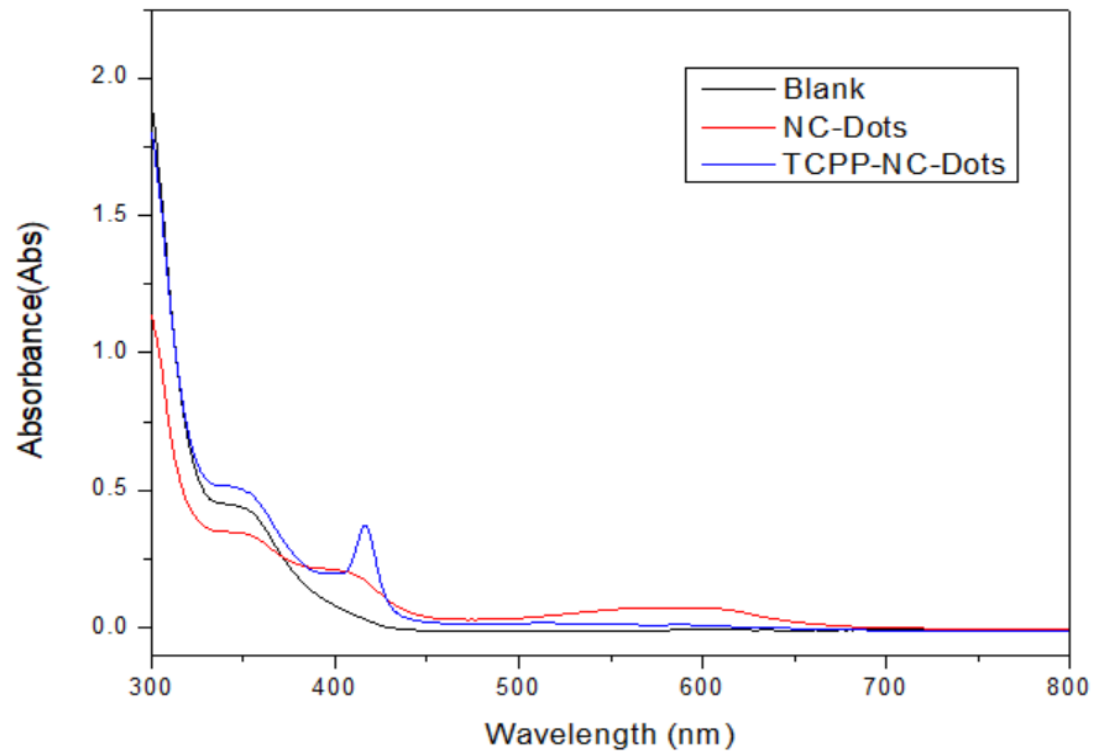
Εικόνα 6.5.3: Φάσμα υπέρυθρου των NC-Dots, 2(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots, 2(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots



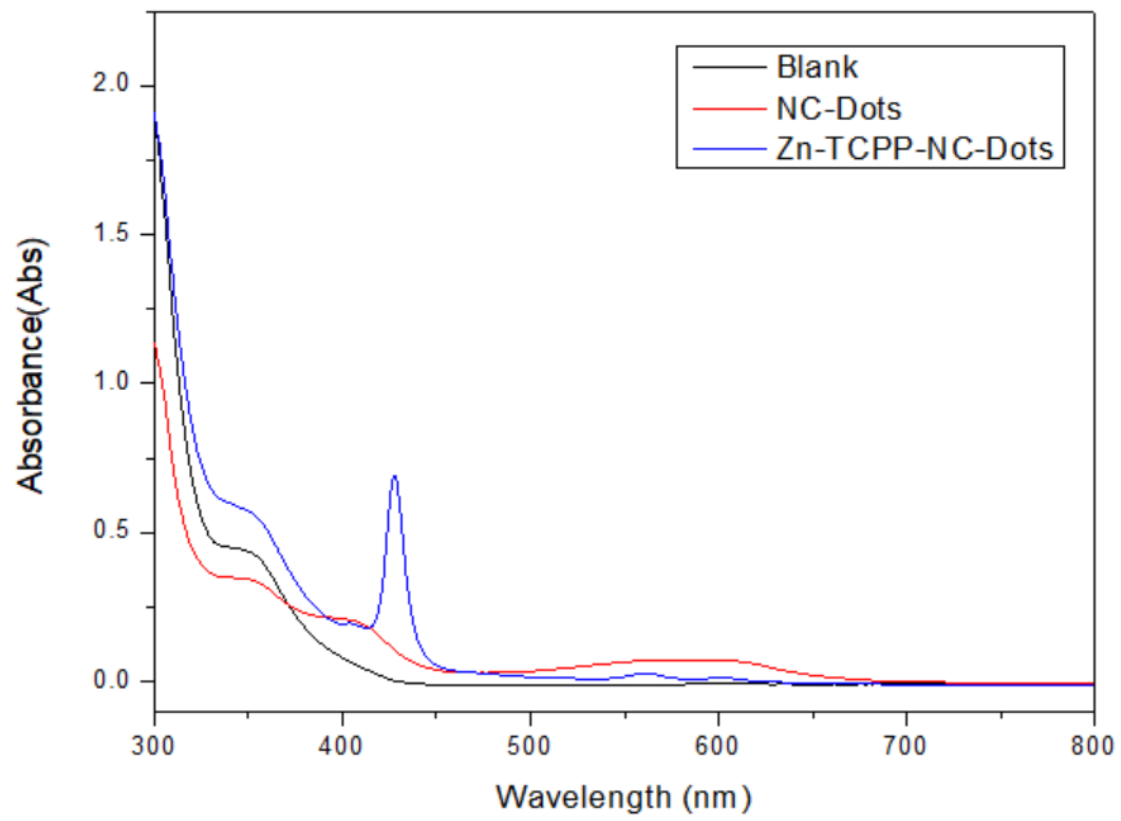
Εικόνα 6.5.4: Φάσμα υπέρυθρου των NC-Dots, Pt-TCPP, Pt-TCPP-NC-Dots



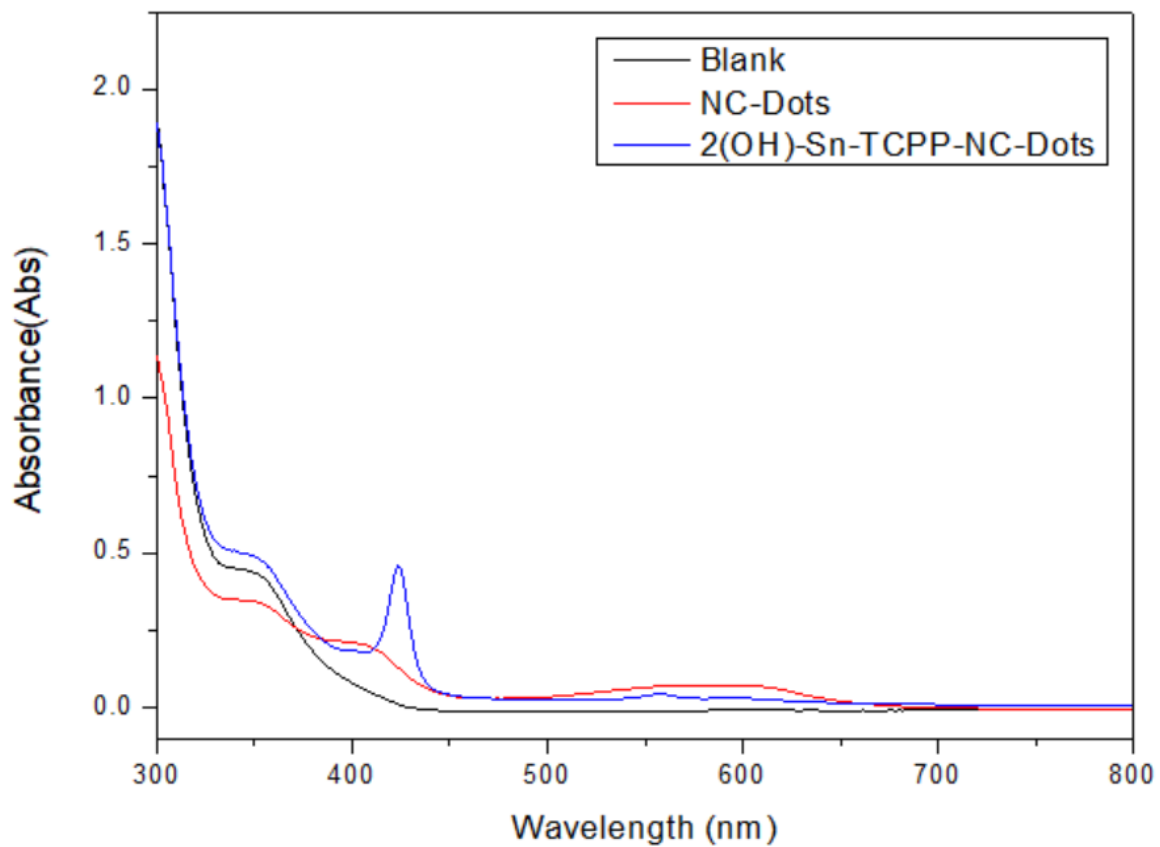
## 6.6 Αποτελέσματα Kaiser Test



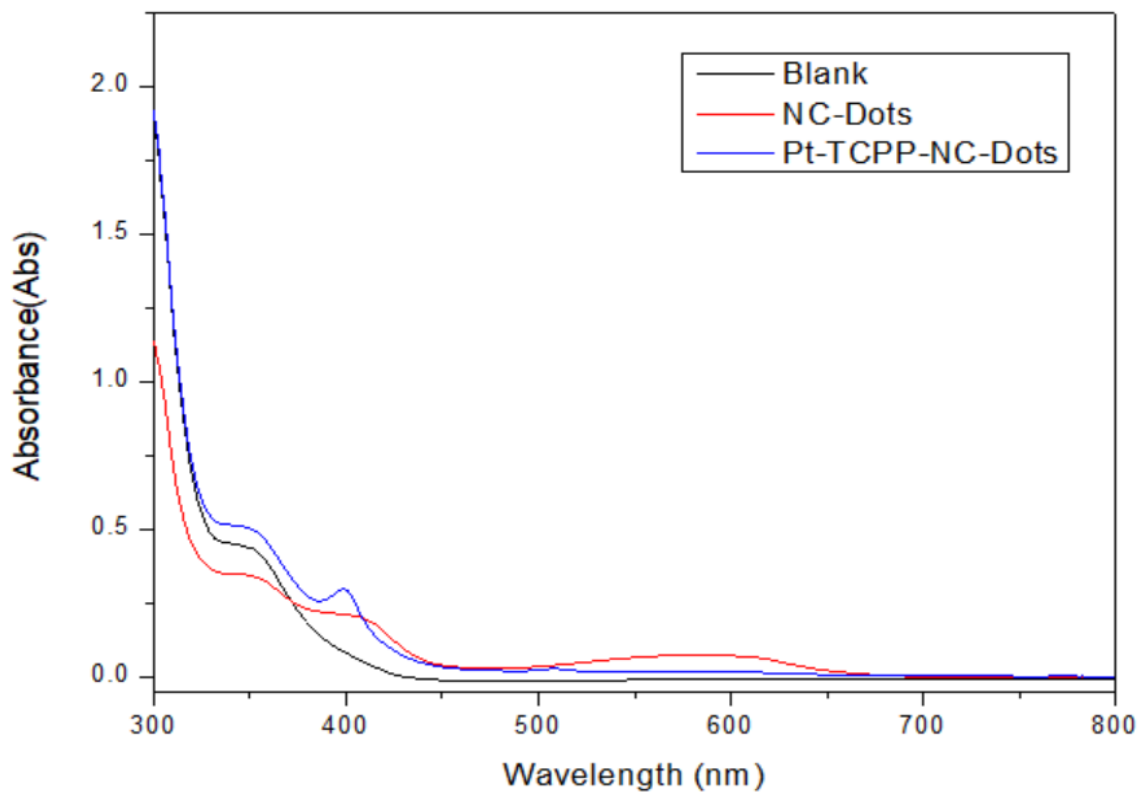
Εικόνα 6.6.1: Φάσμα UV-Vis των Blank, NC-Dots,  $\gamma$ H-TCPP-NC-Dots -Kaiser Test



Εικόνα 6.6.2: Φάσμα UV-Vis των Blank, NC-Dots, Zn-TCPP-NC-Dots -Kaiser Test

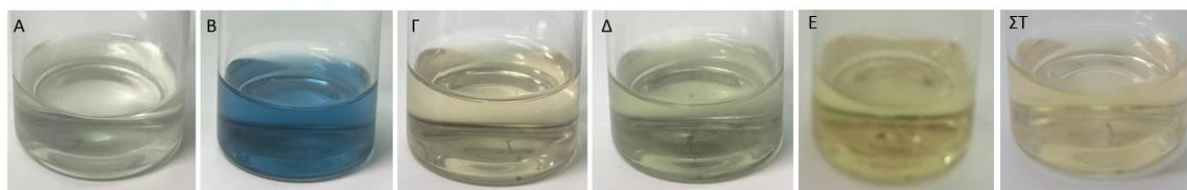


Εικόνα 6.6.3: Φάσμα UV-Vis των Blank, NC-Dots, 2(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots -Kaiser Test



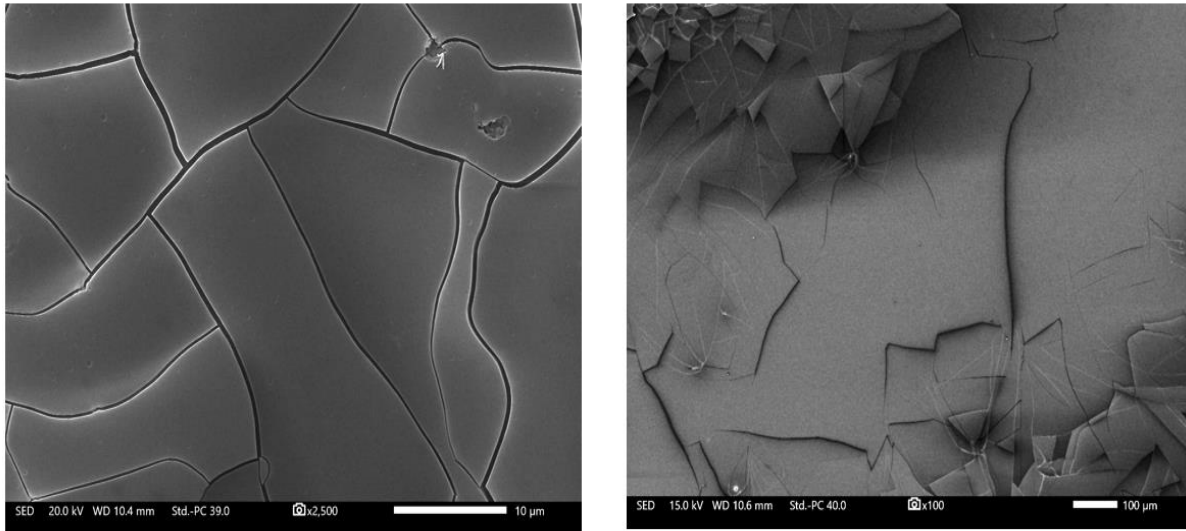
Εικόνα 6.6.4: Φάσμα UV-Vis των Blank, NC-Dots, Pt-TCPP-NC-Dots -Kaiser Test

Ένωση	μmol/gr	% Ελεύθερων -NH <sub>2</sub>
1. NC-Dots	0,14	100
2. <sup>2</sup> H-TCPP-NC-Dots	0,03	23.36
3. Zn-TCPP-NC-Dots	0,05	35.04
4. <sup>2</sup> (OH)-Sn-TCPP-NC-Dots	0,07	51.09
5. Pt-TCPP-NC-Dots	0,05	34.74

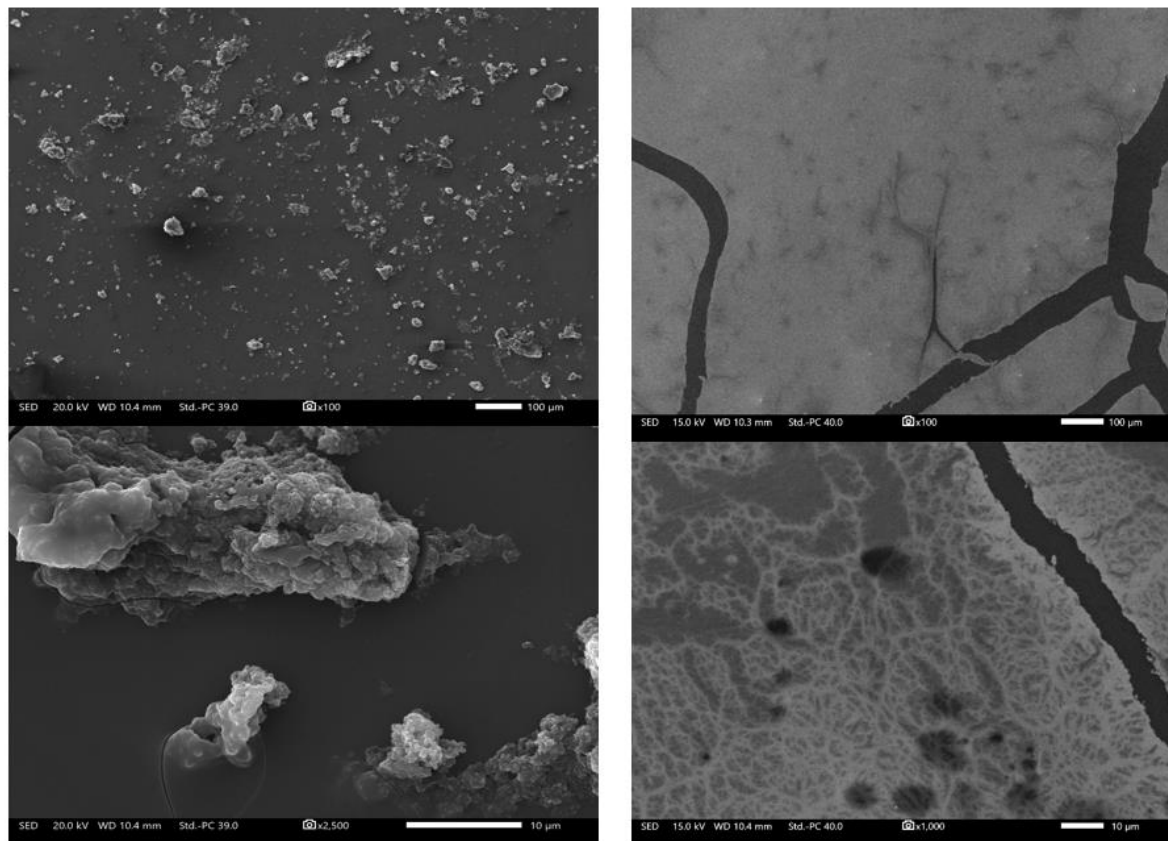


Εικόνα 6.6.5: Α) Τυφλό διάλυμα Β) Διάλυμα με NC-Dots Γ) Διάλυμα με <sup>2</sup>H-TCPP NC-Dots Δ) Διάλυμα με Zn-TCPP- NC-Dots Ε) Διάλυμα με <sup>2</sup>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots ΣΤ) Διάλυμα με Pt-TCPP-NC-Dots

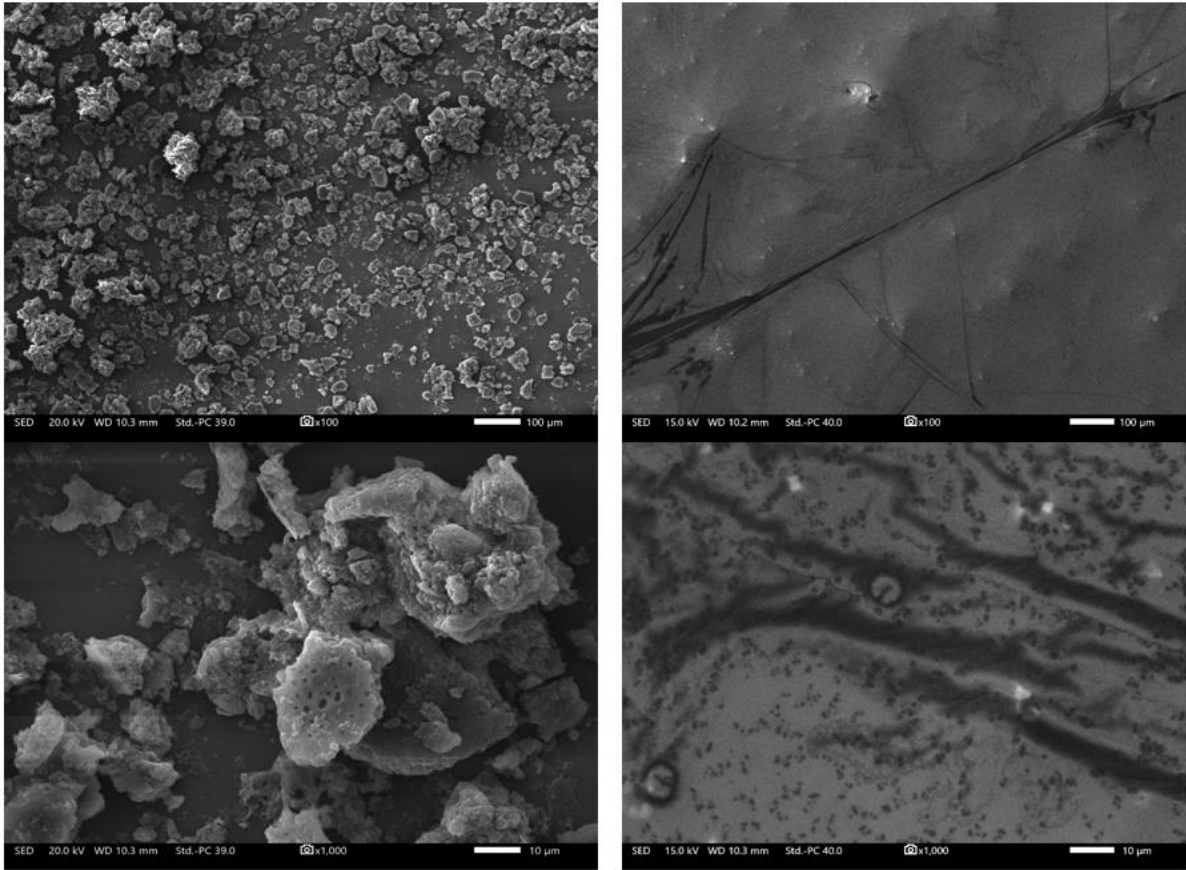
## 6.7 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης – Scanning Electron Microscope (SEM)



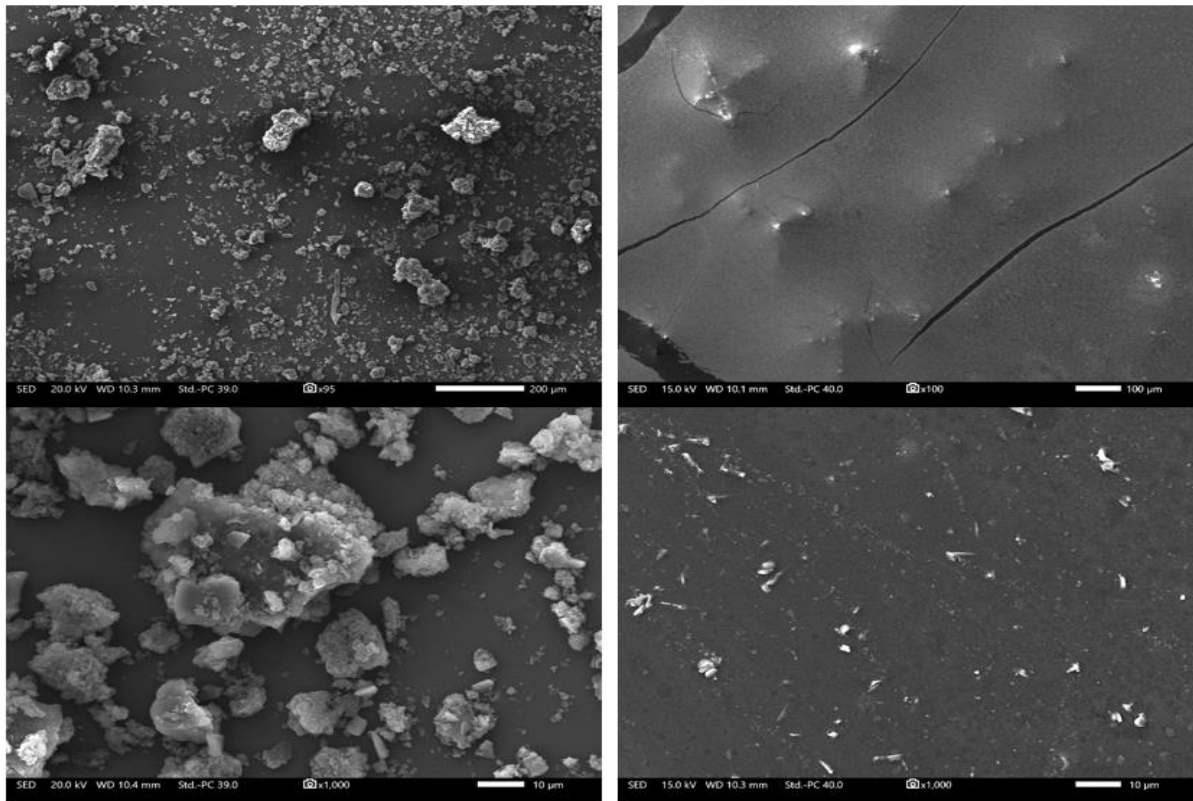
Εικόνα 6.7.1: FESEM των NC-Dots.



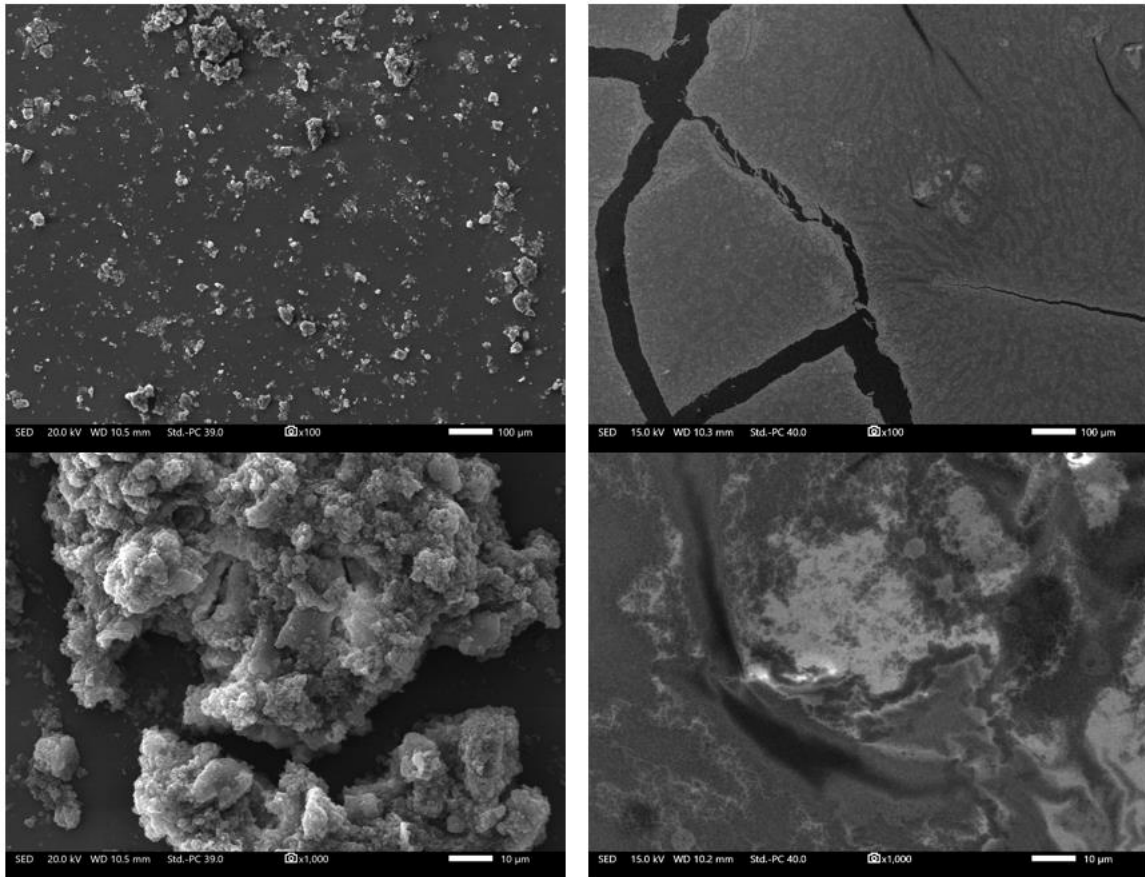
Εικόνα 6.7.2: FESEM των 2H-TCPP-NC-Dots πριν και μετά την φωτοκατάλυση.



Εικόνα 6.7.3: FESEM των Zn-TCPP-NC-Dots πριν και μετά την φωτοκατάλυση.

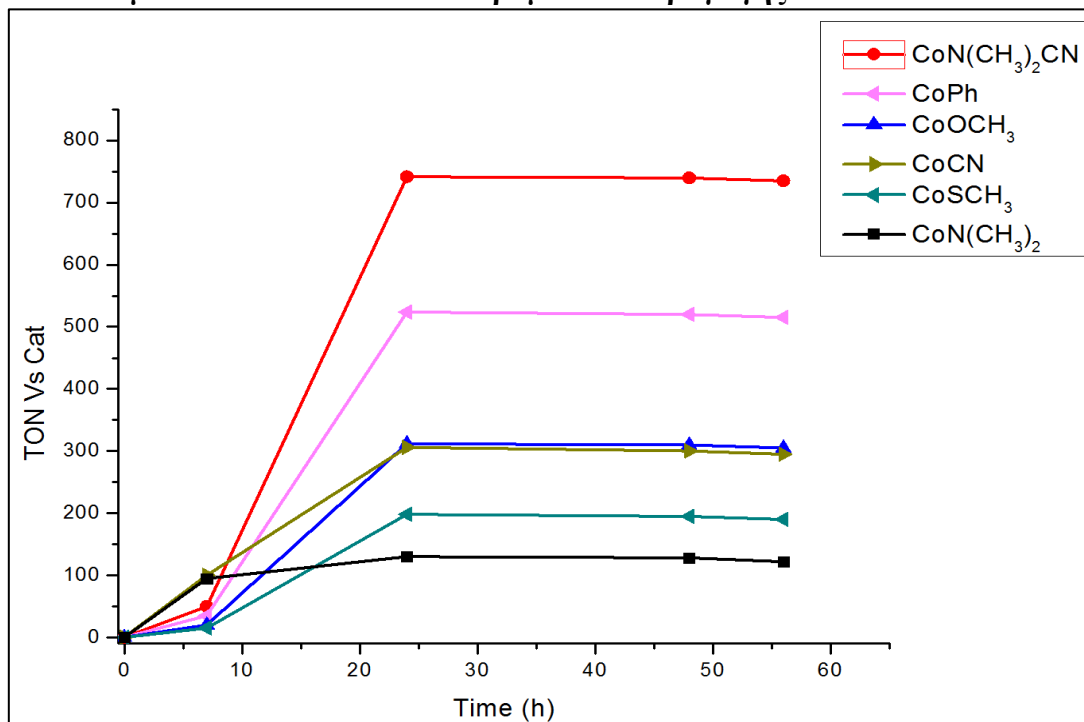


Εικόνα 6.7.4: FESEM των  $\text{Sn}(\text{OH})\text{-TCPP-NC-Dots}$  πριν και μετά την φωτοκατάλυση.

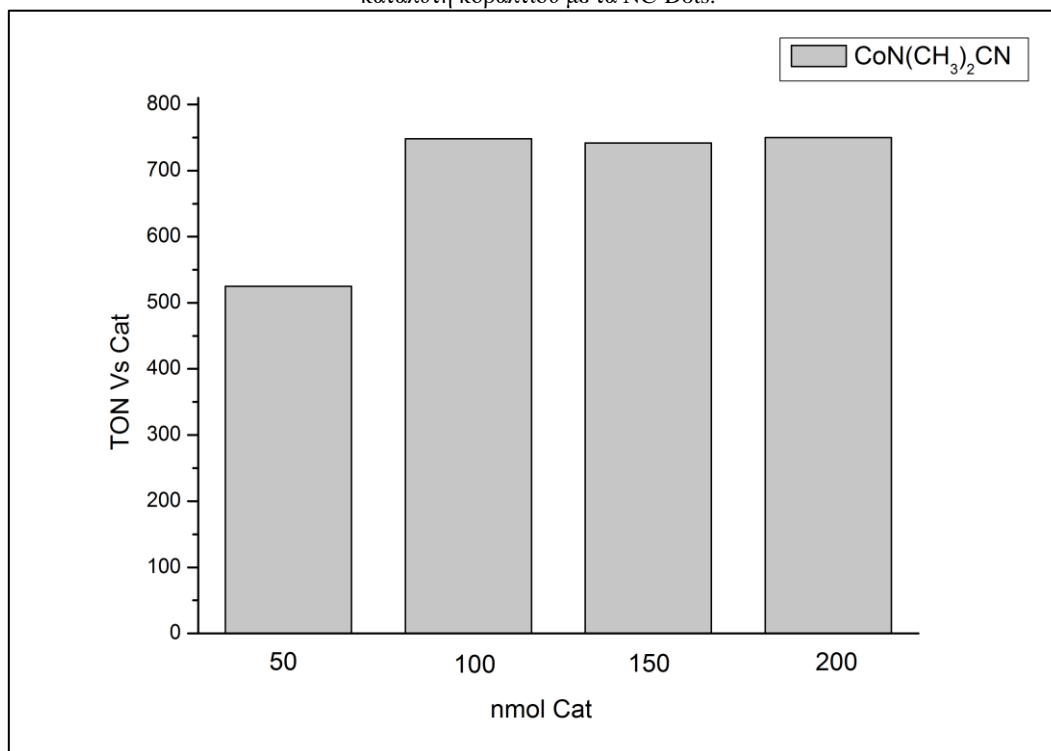


Εικόνα 6.7.5: FESEM των Pt-TCPP-NC-Dots πριν και μετά την φωτοκατάλυση.

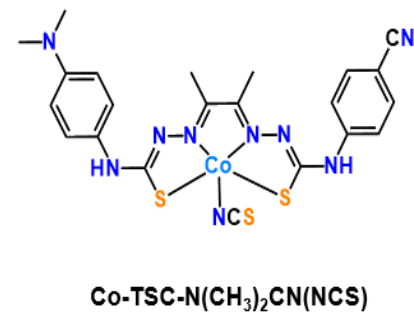
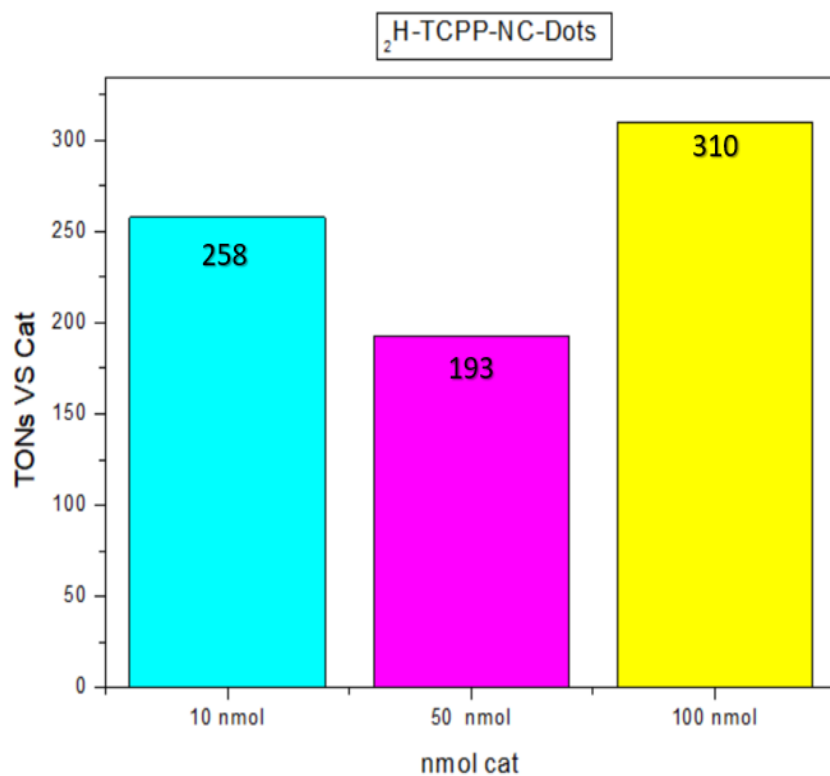
## 6.8 Αποτελέσματα Φωτοκαλυτικών Πειραμάτων Παραγωγής H<sub>2</sub>



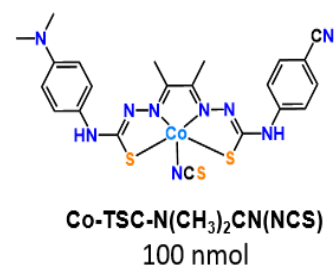
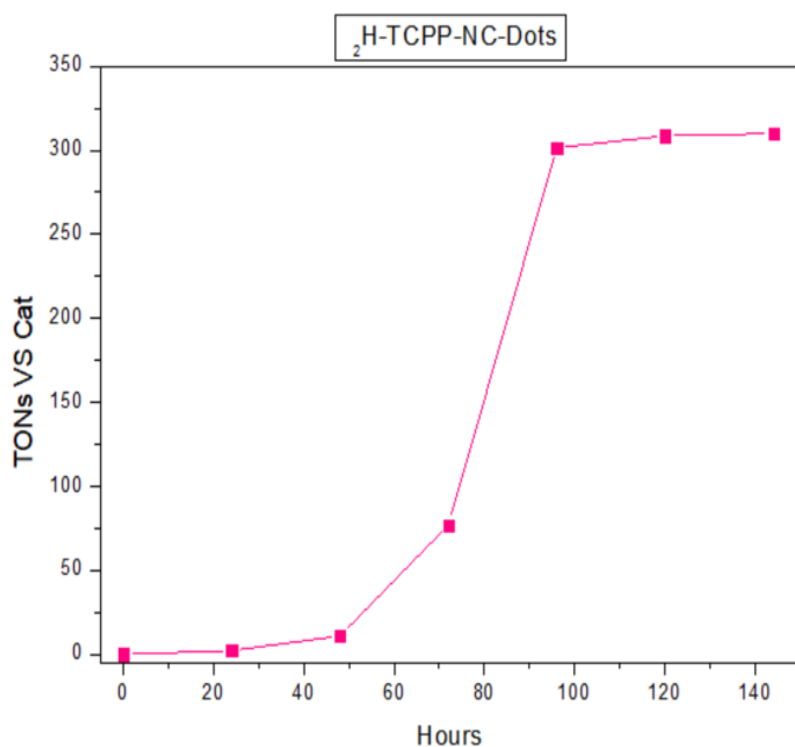
Εικόνα 6.8.1: Διάγραμμα φωτοκαλυτικών κύκλων (TONs) συναρτήσει του χρόνου για την εύρεση του βέλτιστου καταλύτη κοβαλτίου με τα NC-Dots.



Εικόνα 6.8.2: Διάγραμμα φωτοκαλυτικών κύκλων (TONs) για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης του καταλύτη Co-TSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) με τα NC-Dots.

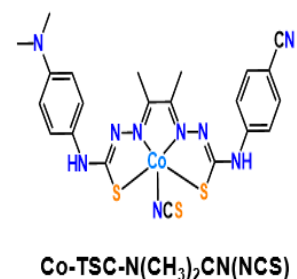
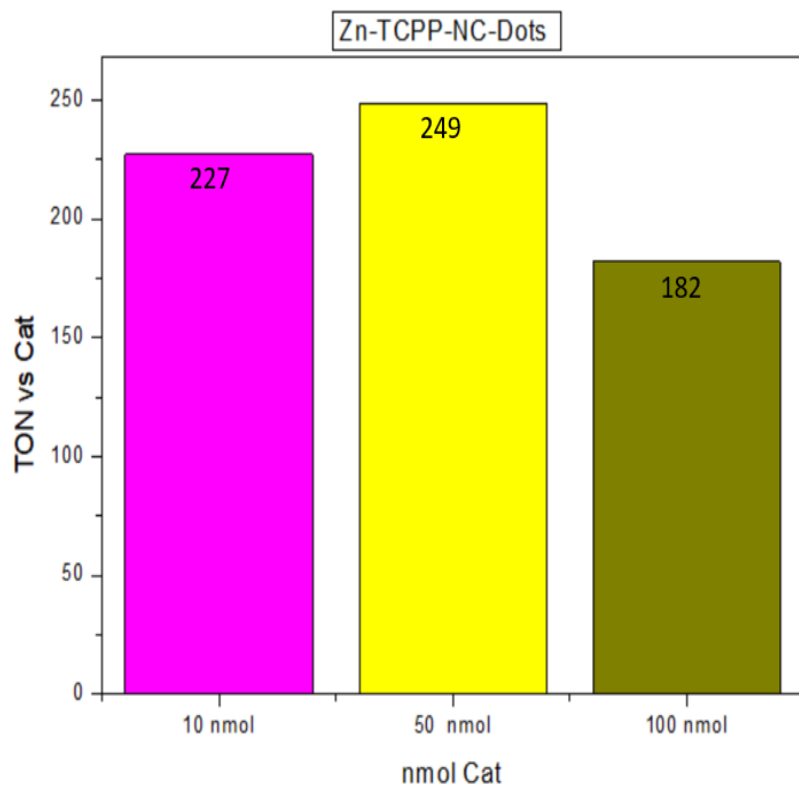


Εικόνα 6.8.3: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης (nmol) του καταλύτη Co-TSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) με τα υβρίδια <sup>2</sup>H-TCPP-NC-Dots.

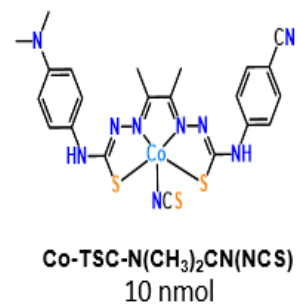
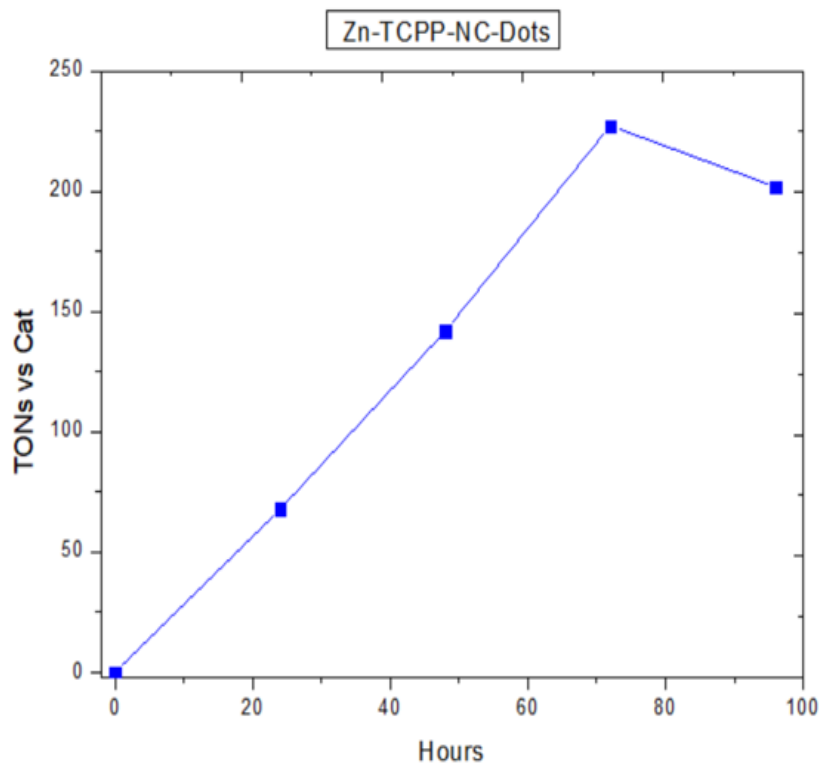


Εικόνα 6.8.4: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) συναρτήσει του χρόνου για την βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη Co-TSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) (100 nmol) με τα υβρίδια <sup>2</sup>H-TCPP-NC-Dots.

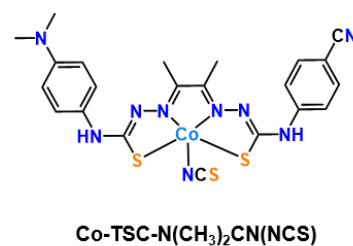
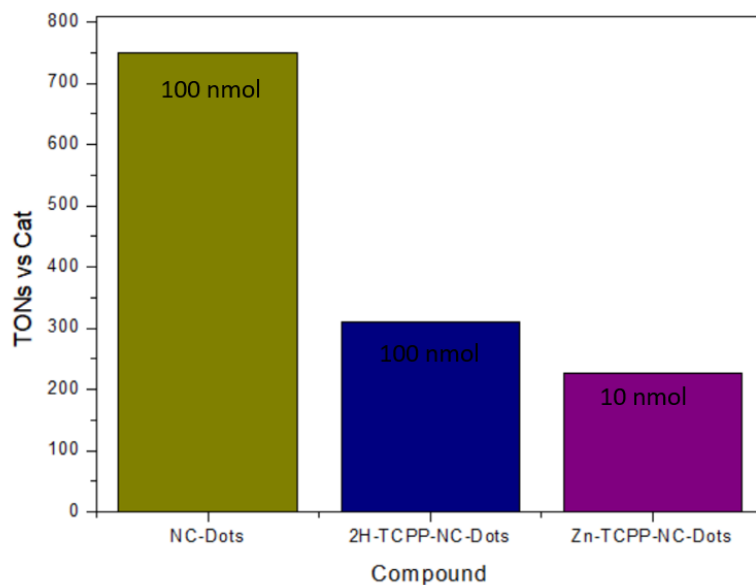




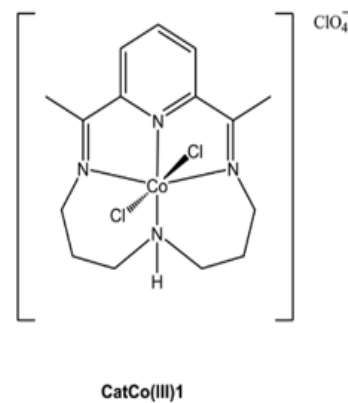
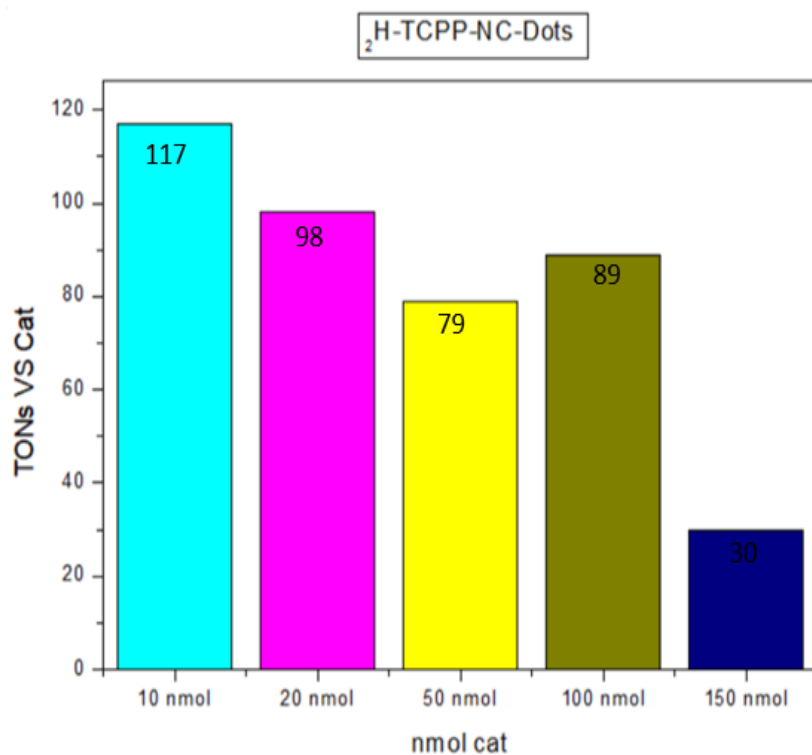
Εικόνα 6.8.5: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης (nmol) του καταλύτη Co-TSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) με τα υβρίδια Zn-TCPP-NC-Dots.



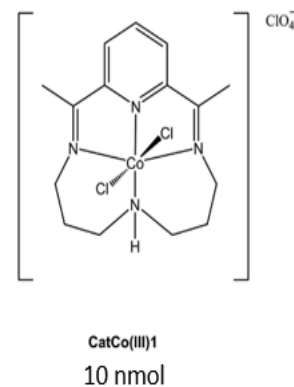
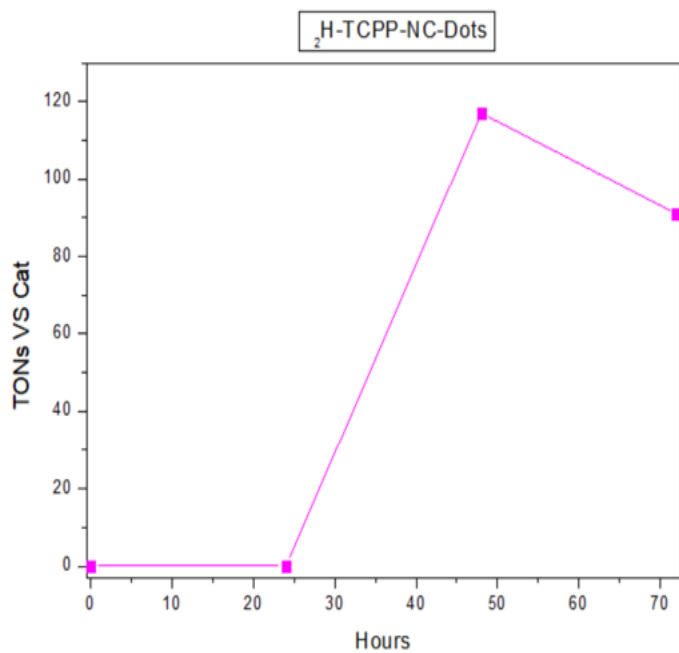
Εικόνα 6.8.6: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) συναρτήσει του χρόνου για την βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη Co-TSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) (10 nmol) με τα υβρίδια Zn-TCPP-NC-Dots.



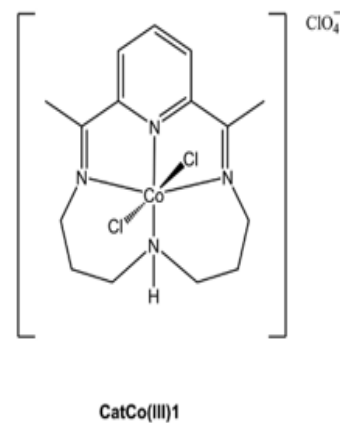
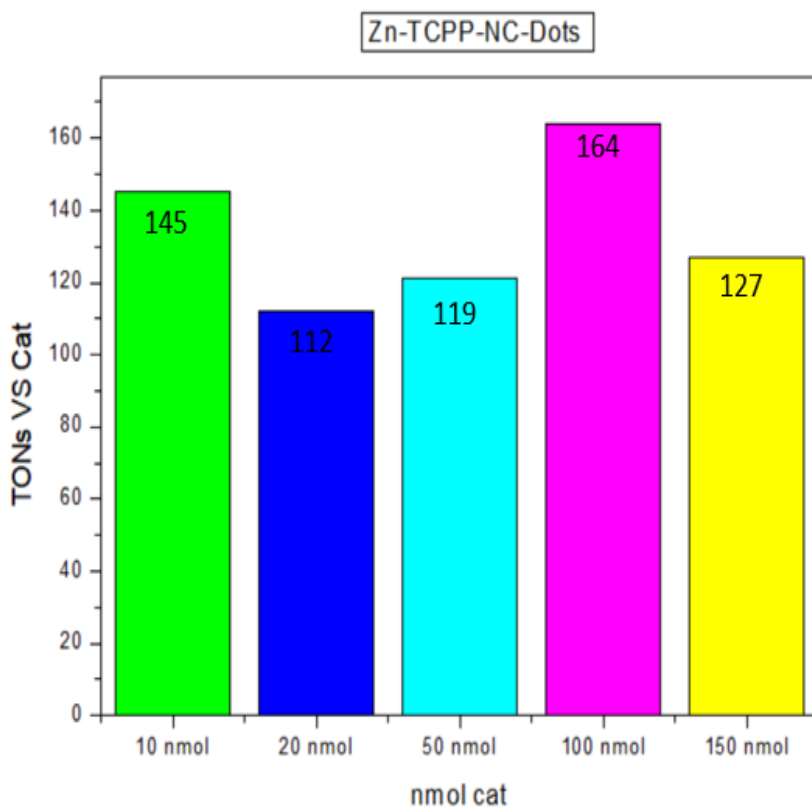
Εικόνα 6.8.7: Διάγραμμα σύγκρισης φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) των NC-Dots , 2H-TCPP-NC-Dots και Zn-TCPP-NC-Dots συναρτήσει της βέλτιστης συγκέντρωσης του καταλύτη Co-TSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) που χρησιμοποιήθηκε στο εκάστοτε υλικό.



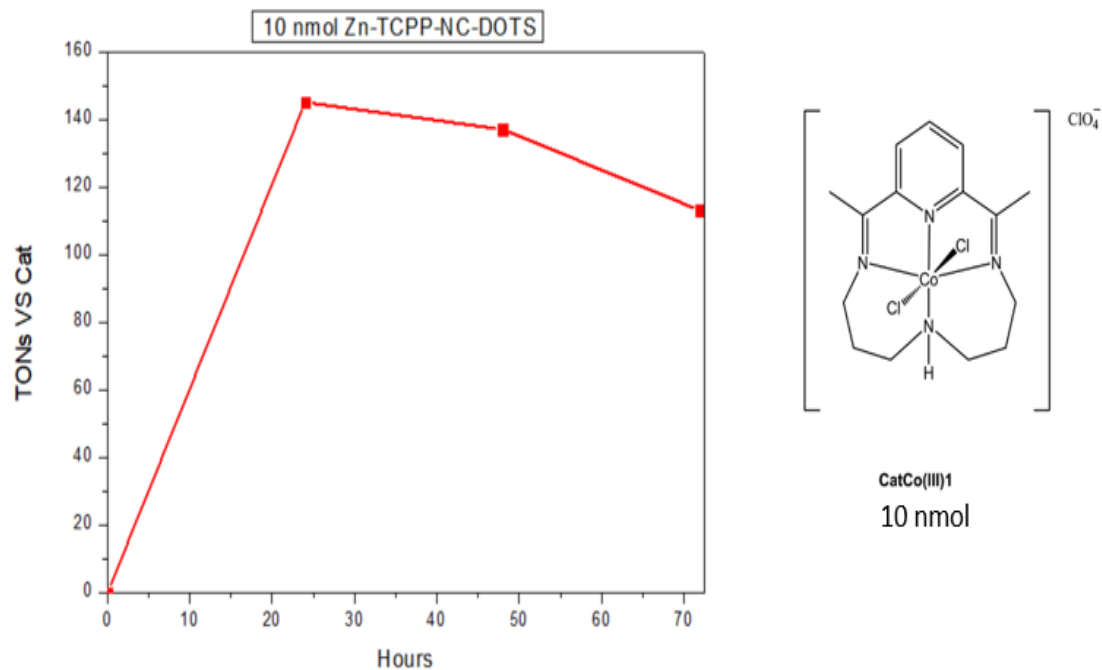
Εικόνα 6.9.8: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης (nmol) του καταλύτη Cat-Co(III)1 με τα υβρίδια 2H-TCPP-NC-Dots.



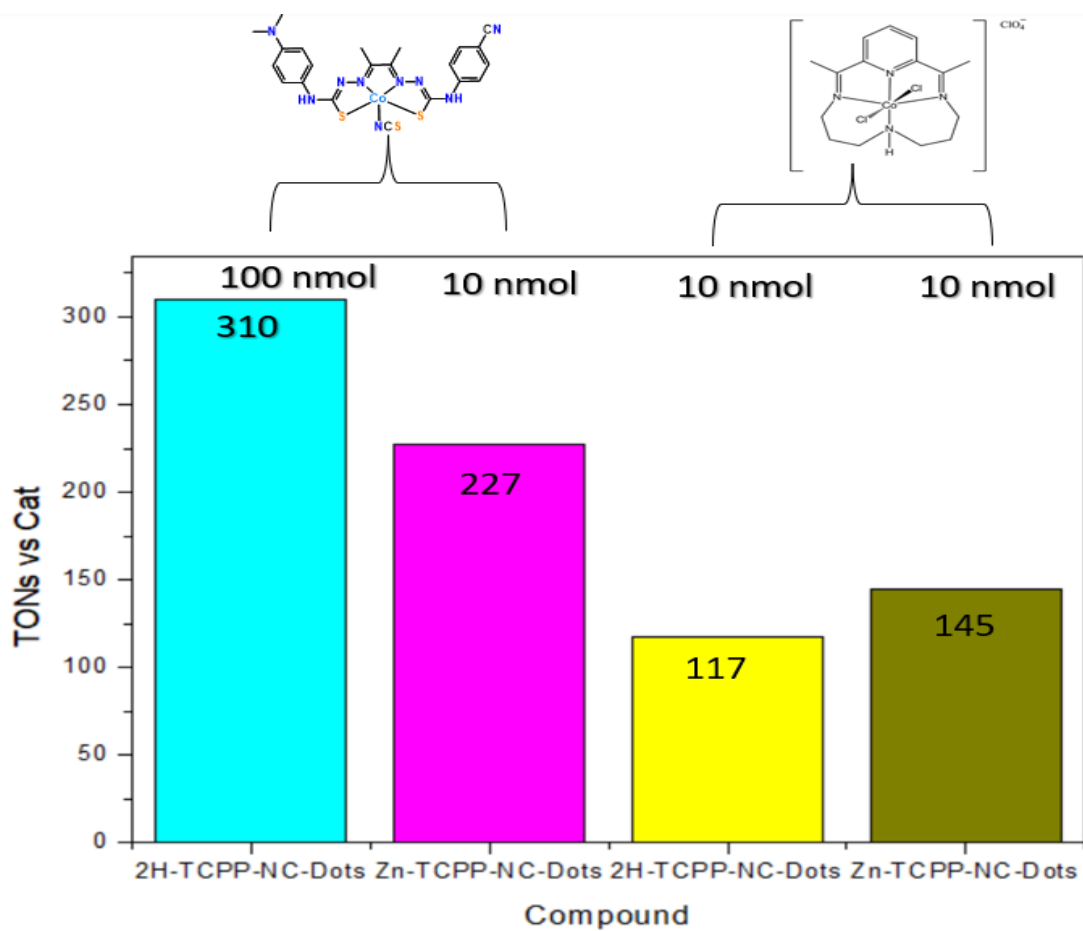
Εικόνα 6.8.9: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) συναρτήσει του χρόνου για την βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη Cat-Co(III)1 (10 nmol) με τα υβρίδια 2H-TCPP-NC-Dots.



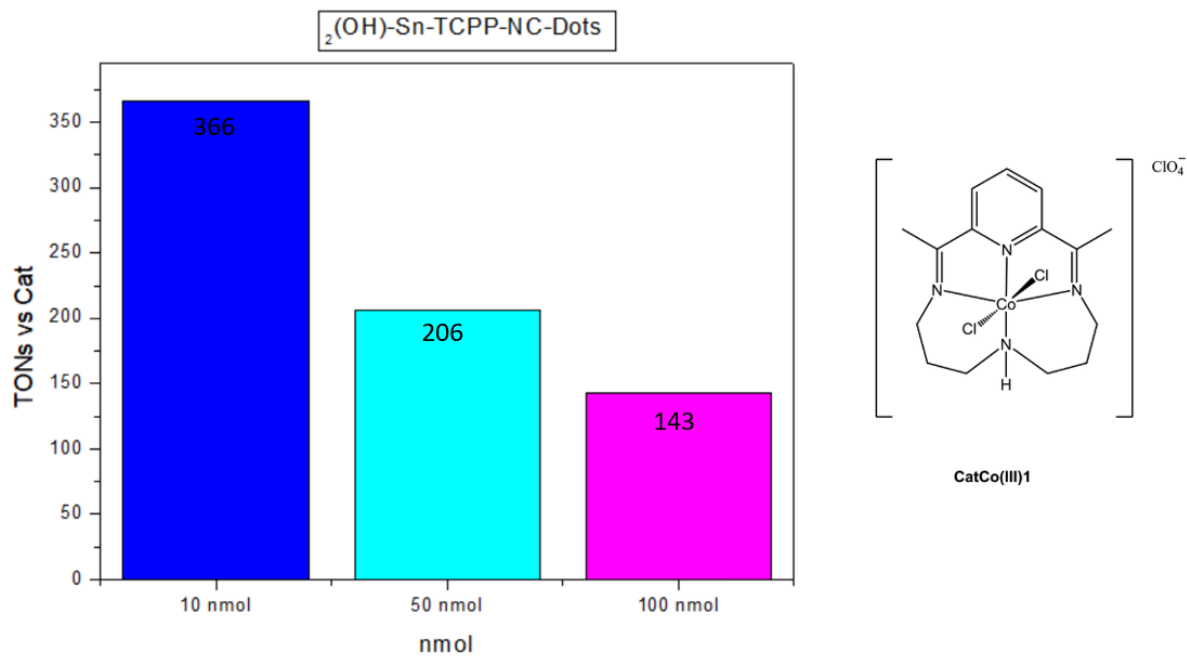
Εικόνα 6.8.10: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης (nmol) του καταλύτη Cat-Co(III)1 με τα υβρίδια Zn-TCPP-NC-Dots.



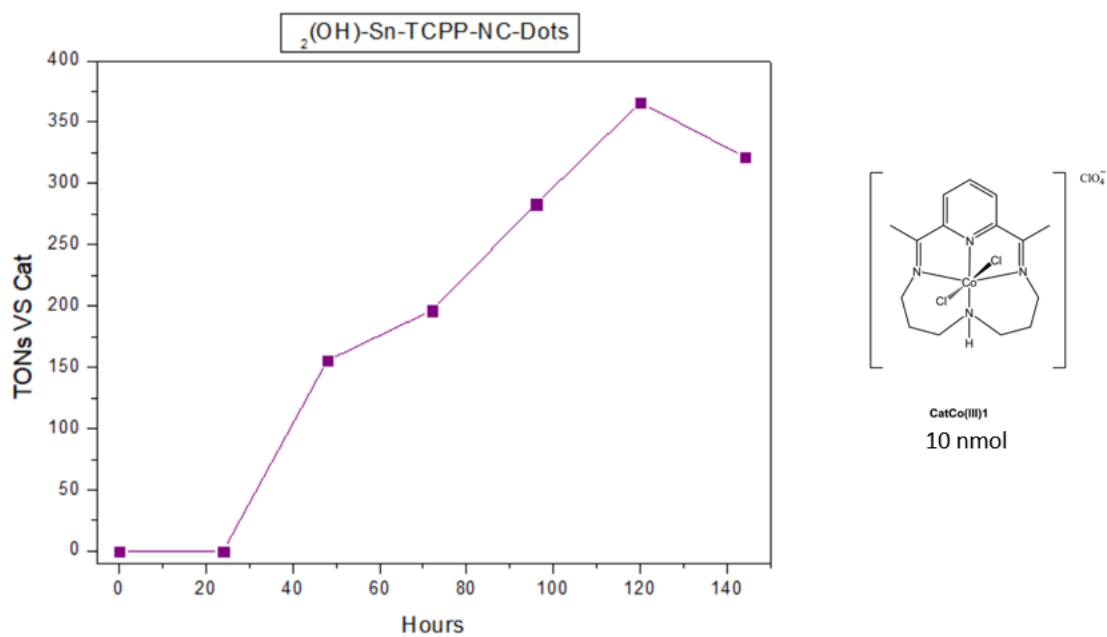
Εικόνα 6.8.11: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) συναρτήσει του χρόνου για την βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη Cat-Co(III)1 (10 nmol) με τα υβρίδια Zn-TCPP-NC-Dots.



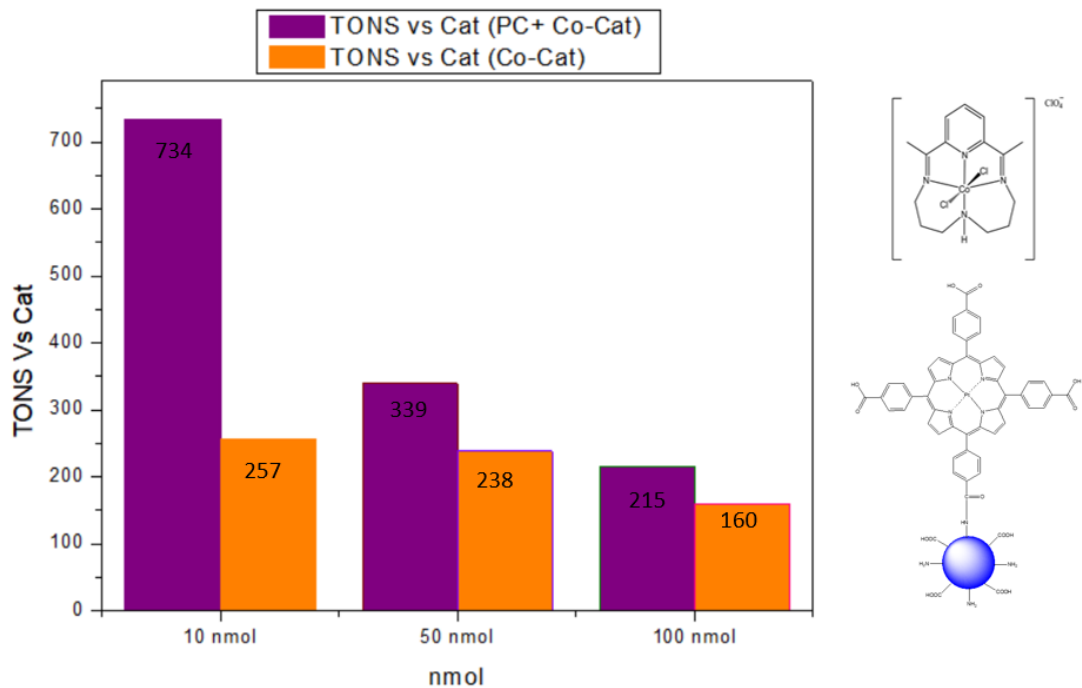
Εικόνα 6.8.12: Διάγραμμα σύγκρισης φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) των υβριδίων 2HTCPP-NC-Dots και Zn-TCPP-NC-Dots συναρτήσει των βέλτιστων συγκεντρώσεων των καταλυτών Co-TSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) και Cat-Co(III)1.



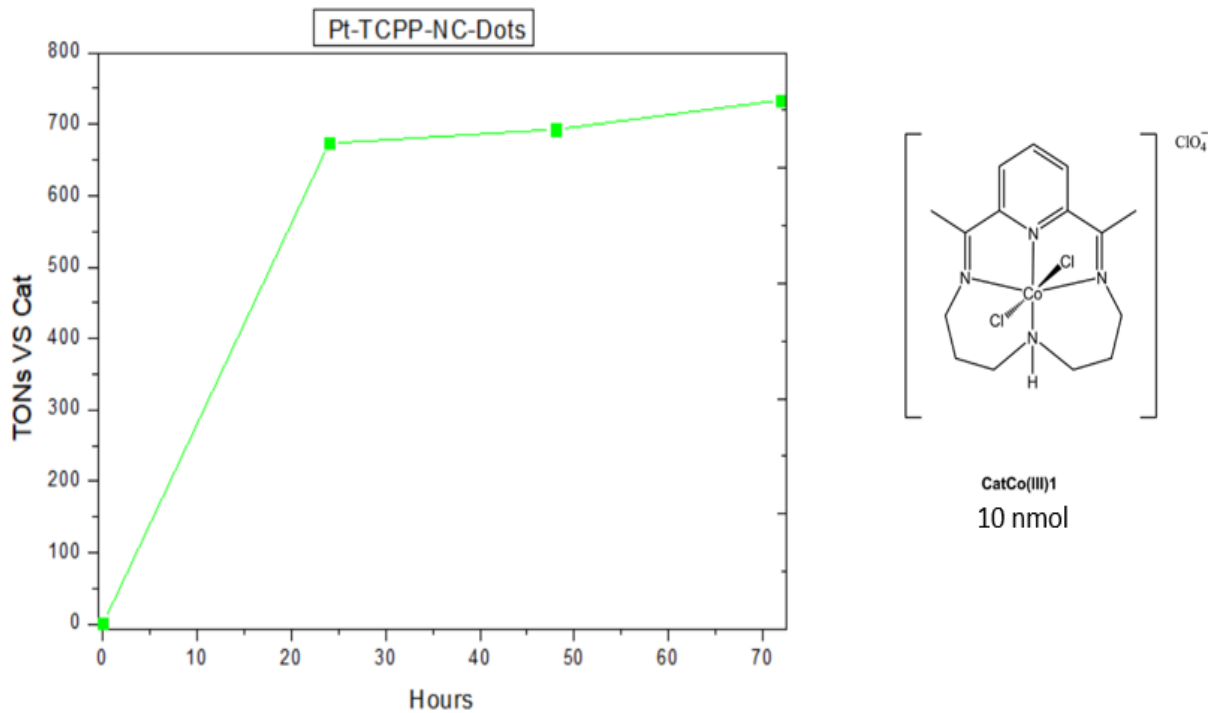
Εικόνα 6.8.13: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης (nmol) του καταλύτη Cat-Co(III)1 με τα υβρίδια  ${}_2(\text{OH})\text{-Sn-TCPP-NC-Dots}$ .



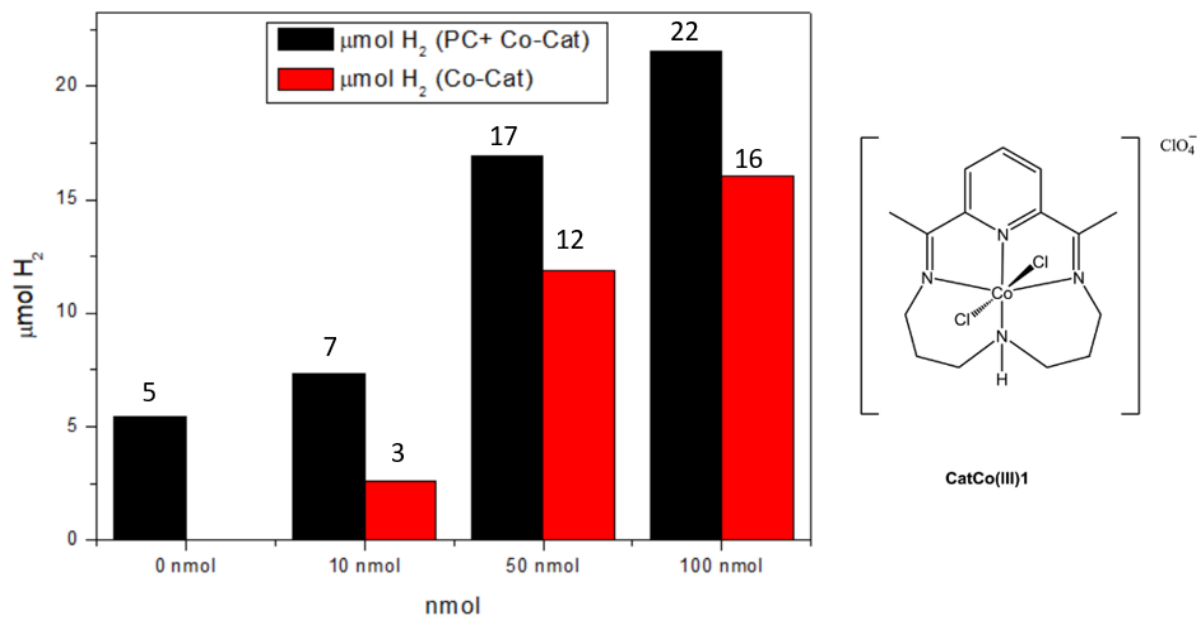
Εικόνα 6.8.14: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) συναρτήσει του χρόνου για την βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη Cat-Co(III)1 (10 nmol) με τα υβρίδια  ${}_2(\text{OH})\text{-Sn-TCPP-NC-Dots}$ .



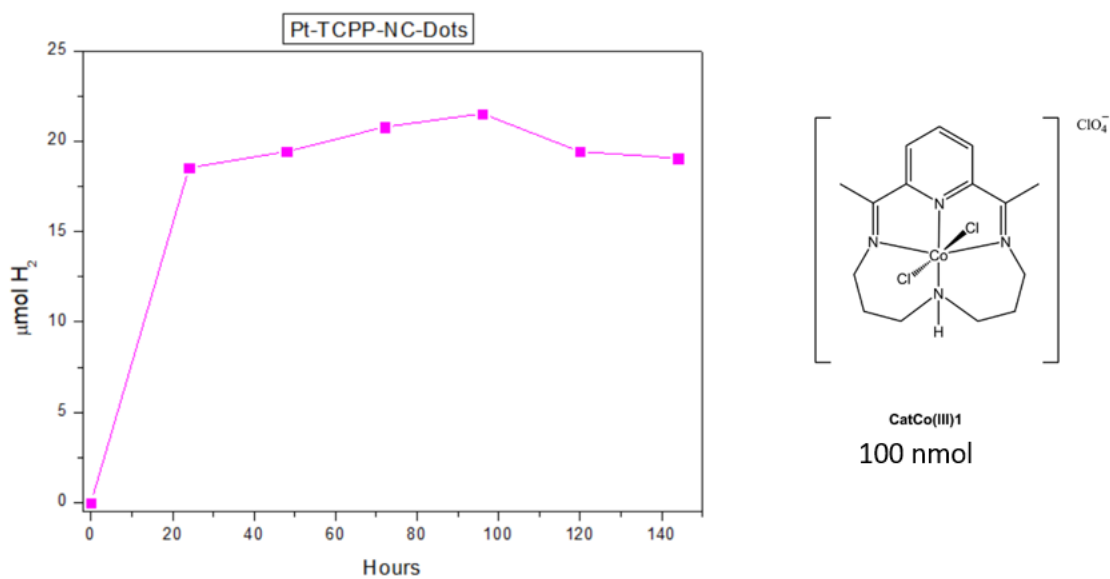
Εικόνα 6.8.15: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης (nmol) του καταλύτη Cat-Co(III)1 με τα υβρίδια Pt-TCPP-NC-Dots. Στις μωβ μπάρες φαίνεται η συνολική συνεισφορά του συστήματος στα TONs, ενώ στις πορτοκαλί μπάρες η συνεισφορά μόνο του Cat-Co(III)1 στο σύστημα.



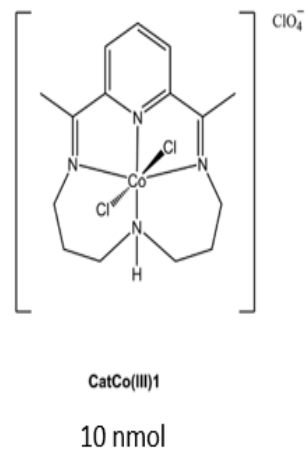
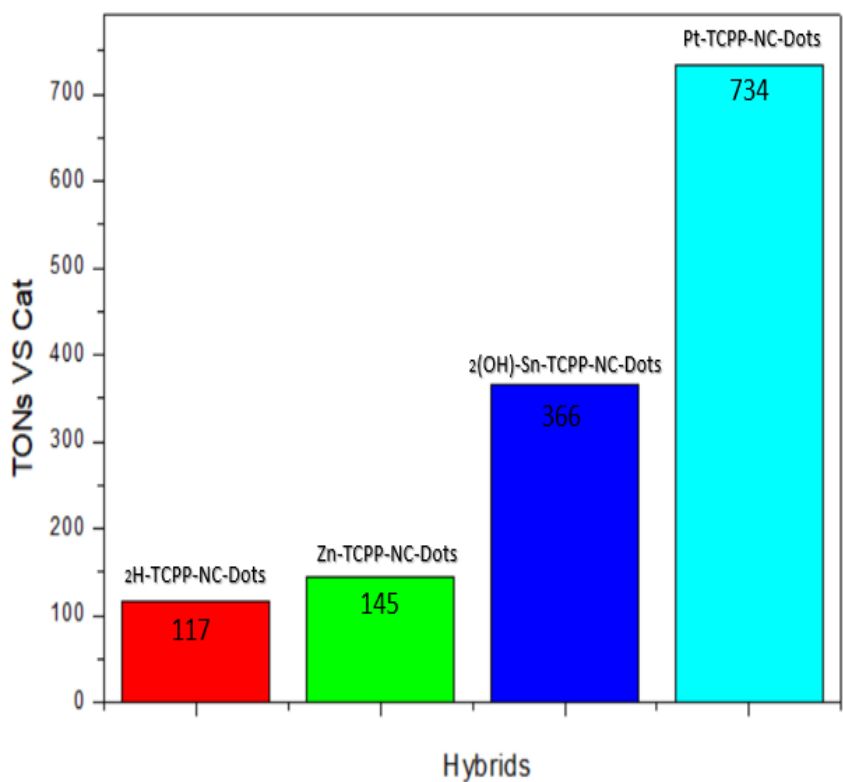
Εικόνα 6.8.16: Διάγραμμα φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) συναρτήσεως του χρόνου για την βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη Cat-Co(III)1 (10 nmol) με τα υβρίδια Pt-TCPP-NC-Dots.



Εικόνα 6.8.17: Διάγραμμα  $\mu\text{mol H}_2$  για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης (nmol) του καταλύτη Cat-Co(III)1 με τα υβρίδια Pt-TCPP-NC-Dots. Στις μαύρες μπάρες φαίνεται η συνολική συνεισφορά του συστήματος για τα  $\mu\text{mol H}_2$ , ενώ στις πορτοκαλί μπάρες η συνεισφορά μόνο του Cat-Co(III)1 στο σύστημα.



Εικόνα 6.8.18: Διάγραμμα  $\mu\text{mol H}_2$  συναρτήσει του χρόνου για την βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη Cat-Co(III)1 (100 nmol) με τα υβρίδια Pt-TCPP-NC-Dots



Εικόνα 6.8.19: Διάγραμμα σύγκρισης φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) των υβριδίων 2H-TCPP-NC-Dots, Zn-TCPP-NC-Dots, 2(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots και Pt-TCPP-NC-Dots συναρτήσει της βέλτιστης συγκέντρωσης του καταλύτη Cat-Co(III)1.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

## Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, αρχικά, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου έξι καταλυτών κοβαλτίου CoTSC-OCH<sub>3</sub>(NCS), CoTSC-Ph-(NCS), CoTSC-SCH<sub>3</sub>(NCS), CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS), CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) και CoTSC-CN(NCS) με φωτοευαισθητοποιητές τα Nitrogen doped Carbon Dots (NC-Dots), καθώς επίσης πραγματοποιήθηκε και μελέτη εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης του καλύτερου από αυτούς συναρτήσει του αριθμού των φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs). Το πιο αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα βρέθηκε να είναι αυτό των 100 nmol του καταλύτη CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS), δίνοντας περίπου 750 φωτοκαταλυτικούς κύκλους (TONs).

Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η παρασκευή των πορφυρινών H<sub>2</sub>-TCPP, Zn-TCPP, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP και Pt-TCCP, οι οποίες χαρακτηρίστηκαν πλήρως με φασματομετρία μάζας με τη μέθοδο ιοντισμού εκρόφησης υποβοηθούμενου από μήτρα (MALDI-ToF), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H-NMR) και φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR). Επίσης, έγινε η σύνθεση των NC-Dots, τα οποία χαρακτηρίστηκαν πλήρως και αυτά με φασματοσκοπία UV-Vis, φθορισμού, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR και Kaiser Test. Έπειτα, έλαβε χώρα η σύζευξη των υβριδίων πορφυρινών με τα NC-Dots: <sub>2</sub>H-TCPP-NC-Dots, Zn-TCPP-NC-Dots, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots και Pt-TCPP-NC-Dots και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία UV-Vis, φθορισμού, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, Kaiser Test και ηλεκτρονική φασματοσκοπία (SEM).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η μελέτη του βέλτιστου φωτοκαταλυτικού συστήματος **α)** των υβριδίων NC-Dots- <sub>2</sub>H-TCPP , NC-Dots-Zn-TCPP, ως φωτοευαισθητοποιητών, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (nmol) καταλυτών κοβαλτίου CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS) και Cat-Co(III)1, **β)** του υβριδίου NC-Dots- Sn-TCPP-(OH)<sub>2</sub> , ως φωτοευαισθητοποιητή, με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη κοβαλτίου Cat-Co(III)1 και **γ)** του υβριδίου NC-Dots-Pt-TCPP ως φωτοκαταλύτη με και χωρίς την παρουσία του καταλύτη Cat-Co(III)1. Στην **α)** περίπτωση το πιο αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα ήταν αυτό των 100 nmol του καταλύτη CoTSC-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(NCS), δίνοντας 310 TONs, στην **β)** ήταν αυτό των 10 nmol του καταλύτη Cat-Co(III)1, δίνοντας 366 TONs και στην **γ)** όσο αφορά το συνολικό σύστημα ήταν αυτό των 10 nmol καταλύτη Cat-Co(III)1, δίνοντας 734 TONs και ,όσο αφορά μmol H<sub>2</sub>, αυτό των 100 nmol καταλύτη Cat-Co(III)1, δίνοντας 22 μmol H<sub>2</sub>. Στην **γ)** περίπτωση επιβεβαιώθηκε η φωτοκαταλυτική δράση του υλικού Pt-TCPP-NC-Dots με και χωρίς την προσθήκη του καταλύτη κοβαλτίου, καθώς επίσης το γεγονός ότι όσο αυξάνουμε την ποσότητα του καταλύτη κοβαλτίου, τόσο αυξάνονται τα μmol H<sub>2</sub>, τα οποία παράγονται. Συνολικά, το πιο αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα το οποίο μελετήθηκε μεταξύ των υβριδίων <sub>2</sub>H-TCPP-NC-Dots, Zn-TCPP-NC-Dots, <sub>2</sub>(OH)-Sn-TCPP-NC-Dots και Pt-TCPP-NC-Dots και του καταλύτη Cat-Co(III)1 είναι αυτό με τον συνδυασμό του υβριδίου Pt-TCPP-NC-Dots και των 10 nmol καταλύτη.