Πανεπιστήμιο Κρήτης Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΥΤΟΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΧΡΩΜΟΦΟΡΩΝ ΜΕ ΑΜΙΝΟΞΕΑ ΚΑΙ ΠΕΠΤΙΔΙΑ

Κωσταντίνος-Τσαμπίκος Καρίκης

Υπεύθυνος Καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

НРАКЛЕІО 2017

University Of Crete Chemistry Department

Laboratory of Bioinorganic Chemistry



Doctoral Thesis

STUDY ON THE SELF-ASSEMBLY OF HYBRID CHROMOPHORES WITH AMINO ACIDS AND PEPTIDES

KONSTANTINOS-TSAMPIKOS KARIKIS

Thesis Supervisor: Athanassios G. Coutsolelos

HERAKLION 2017

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΕΤΑΣΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή της Διδακτορικής Διατριβής του κ. Καρίκη Κωνσταντίνου-Τσαμπίκου, η οποία ορίσθηκε στην από 6/10/2016 συνεδρία της Γ.Σ.Ε.Σ., συνεδρίασε σήμερα Δευτέρα **31 Ιουλίου 2017** να εξετάσει τη διατριβή του υποψήφιου με τίτλο:

«Μελέτη αυτοοργάνωσης υβριδικών χρωμοφόρων με αμινοξέα και πεπτίδια»

Τα παρόντα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής εκφράζουν ομόφωνα την πλήρη ικανοποίησή τους για την υψηλή ποιότητα του περιεχομένου και της υποστήριξης της Διατριβής.

Τα Ερευνητικά αποτελέσματα της εργασίας του κ. Καρίκη Κωνσταντίνου-Τσαμπίκου είναι σημαντικά, πρωτότυπα και διευρύνουν το πεδίο της έρευνας στον Τομέα Ανόργανης Χημείας.

Ως εκ τούτου η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή προτείνει ομόφωνα την απονομή του Διδακτορικού Διπλώματος στον κύριο Καρίκη Κωνσταντίνο-Τσαμπίκο.

Τα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής για την Αξιολόγηση της Διδακτορικής Διατριβής του κυρίου Καρίκη Κωνσταντίνου-Τσαμπίκου:

1.	Κουτσολέλος Αθανάσιος (Επιβλέπων)
	Καθηγητής
	Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
2.	Μήλιος Κωνσταντίνος
	Αναπληρωτής Καθηγητής
-	Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
3.	Τρικαλίτης Παντελής
	Καθηγητής
	Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
4.	Κιτσόπουλος Θεοφάνης
	Καθηγητής
	Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
5.	Μητράκη Άννα
	Καθηγήτρια
	Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης
6.	Αγγαρίδης Παναγιώτης
	Επίκουρος Καθηγητής
	Τμήματος Χημείας ΑΠΘ
7.	Κυμάκης Εμμανουήλ
	Αναπληρωτής Καθηγητής
	Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών ΤΕΙ Κρήτης

Τ.Θ.2208, Τ.Κ.71003 Βούτες, Ηράκλειο, Κρήτη Tel. +30 2810 545131, 545132, 545133, 545134, 545135, 545136 P.O. BOX 2208, 71003 Voutes, Heraklion, Crete, Greece Fax: +30 2810 545166, 545167

e-mail: pantelidaki@chemistry.uoc.gr, nbouranta@chemistry.uoc.gr, tsolis@uoc.gr

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω τη διδακτορική μου διατριβή στο εργαστήριό του και για την αμέριστη συμπαράστασή του. Η επιστημονική του καθοδήγηση και η ηθική του υποστήριξη ήταν πολύτιμες για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Α. Μητράκη του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, καθώς και τα μέλη του εργαστηρίου της για την πραγματοποίηση των πειραμάτων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και κυρίως τον Ευάγγελο Γεωργιλή και τη Χρύσα Κοκκοτίδου, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές τους καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής. Επίσης το προσωπικό του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, κ. Στέφανο Παπαδάκη και την κ. Αλεξάνδρα Σιάκουλη για τη βοήθειά τους στα πειράματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας. Τον καθ. D. Gryko για την πολύτιμη βοήθειά του και τις πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση των κορρολών. Ακόμα, ευχαριστώ τους συνεργάτες μας για τις μελέτες εφαρμογής των χρωστικών σε ηλιακές κυψέλες, τον Dr. F. Odobel στο Πανεπιστήμιο της Nantes και τον Dr.J. Bouclé, στο Πανεπιστήμιο της Limoge. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Jadwiga Frelek και την Δρ. Ε. Στρατάκη για τις μετρήσεις UV-Vis στο Ι.Τ.Ε.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής, τους Καθηγητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, Π. Τρικαλίτη, Θ. Κιτσόπουλο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κ. Μήλιο, τον Π. Αγγαρίδη, Επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και τέλος τον Καθηγητή Ε. Κυμάκη του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τ.Ε.Ι. Κρήτης, που δέχτηκαν να συμμετέχουν στην κρίση της διδακτορικής μου διατριβής.

Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοανόργανης Χημείας, το Δρ. Γιώργο Χαραλαμπίδη, το Βασίλη Νικολάου, το Στέλιο Χαρισιάδη, τη Δρ. Πόπη Λαδωμένου, τη Δρ. Χριστίνα Στάγγελ, τη Δρ. Γαλάτεια Ζερβάκη, την Αθανασία Πέτρου, το Γιώργο Λάνδρου, την Αγάπη Νικηφόρου, τη Σοφία Μαργιώλα, και φυσικά όλα τα παλαιότερα και νεότερα μέλη. Τους ευχαριστώ για τη βοήθεια, τη συνεργασία, και γενικότερα, για το τόσο ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε όλα αυτά τα χρόνια. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου, οι οποίοι με στηρίζουν διαχρονικά σε όλα μου τα βήματα.

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ-ΤΣΑΜΠΙΚΟΣ ΚΑΡΙΚΗΣ

ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ ΒΟDIPY κ.ο.κ. Μaldi-TOF, Κυκλική Βολταμετρία, NMR, Φασματοσκοπία Φθορισμού και UV-Vis, Φασματοσκοπία ΙR, Προετοιμασία δειγμάτων SEM. Σύνθεση και χαρακτηρισμός χρωμοφόρων όπως κορρόλες, πορφυρίνες,

Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), Origin Pro, ChemBioDraw, ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ TopSpin NMR Software, Endnote and Mendeley Citation Manager, ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

ΠΡΟΫΠΗΡΕΣΙΑ ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΆΣΚΗΣΗ – ΒΑΘΜΟΣ: 8.5/ Ι.Τ.Ε, ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

10 Οκτώβριου 2010 - Δεκέμβριος 2010

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΠΡΑΞΗ: «ΑΡΙΣΤΕΙΑ ΙΙ» ΜΕ ΤΙΤΛΟ: «IMPLEMENTING ADVANCED INTERFACIAL ENGINEERING STRATEGIES FOR HIGHLY EFFICIENT HYBRID SOLAR CELLS - ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΓΙΑ ΥΒΡΙΔΙΚΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ», σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο Πατρών

01/2015-07/2015.

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΥΠΟΨΗΦΙΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ 14 ΜΑΪΟΥ 2014 - 2017 ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

M.SC. ΣTH XHMEIA MAPTIO Σ 2011 - MAPTIO Σ 2014 ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ *

Βαθμολογία 7.58 / 10

Μαθήματα: Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Θεωρία και Εφαρμογές, Δομή και Ιδιότητες Χαλαρής και Συμπυκνωμένης Ύλης, Από τη χημεία στη βιολογία και την ιατρική, Εργαστήρια Λέιζερ-Εφαρμογές στη Χημεία, Φασματοσκοπία Υπερύθρου και RAMAN

Θέμα: Σύνθεση νέων πορφυρινικών παραγώγων με δεσμούς θείου για βιοεφαρμογές

Σκοπός: Σύνθεση νέων πορφυρινικών ειδών με θειοακετυλο ομάδες. Μελέτη της ικανότητάς τους να σχηματίζουν υμένια σε επιφάνειες χρυσού. Σύνθεση νέων πορφυρινών με μαλεϊμιδικό τερματικό άκρο και σύζευξή τους με πεπτίδια μέσω δεσμού μαλεϊμιδίου θειόλης.

ΠΤΥΧΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Πτυχίο Χημείας, Βαθμός 6.53

Μαθήματα: Βιοχημεία, Οργανική Χημεία, Αναλυτική Χημεία, Περιβαλλοντική Χημεία, Φυσικοχημεία, Ανόργανη Χημεία

ΓΛΩΣΣΙΚΕΣ	Ελληνικά – Μητρική γλώσσα
ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ	Αγγλικά First Certificate in English B2 (University of
ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΝΤΑ	Cambridge)
ΔΗΜΟΣΙΕΎΣΕΙΣ	Click made porphyrin–corrole dyad: a system for photoinduced charge separation Dalton Trans., 2015, 44, 13473-13479

^{* *} Μάιος 2013-Ιανουάριος 2014 Στρατιωτική θητεία

Corrole and porphyrin amino acid conjugates: Synthesis and physicochemical properties. Chemistry - A European Journal, 22(32), 11245-11252. doi:10.1002/chem.201601026

Cunning metal core: Efficiency/stability dilemma in metallated porphyrin based light-emitting electrochemical cells. Dalton Transactions, 45(34), 13284-13288. doi:10.1039/c6dt02293f

Two new bulky substituted zn porphyrins bearing carboxylate anchoring groups as promising dyes for DSSCs. New Journal of Chemistry, 40(7), 5930-5941. doi:10.1039/c6nj00634e

Supramolecular architectures featuring the antenna effect in solid state DSSCs Sustainable Energy Fuels, 2017 DOI: 10.1039/C6SE00051G

Multifunctional chiral self-assembly of BODIPY bioconjugates in preparation

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ 10ο συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Πανεπιστημίου ΣΥΝΕΔΡΙΑ Κρήτης με Τίτλο ''Χημική Συνείδηση στον 21ο Αιώνα'' Ιούλιος 2-4 2009 Ηράκλειο, Κρήτη

17ο συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Ελλάδας -Κύπρου. Ιούλιος 15-18 2011 Ηράκλειο, Κρήτη

Bioinspired Materials for Solar Energy Utilization Σεπτέμβριος 12-17 2011 Πλατανιάς, Χανιά

''Fibrous Proteins Nanocomposites for Tailored Hybrid Biostructures and Devices'' με παρουσίαση poster ''A Reversible Self-assembling Light-Harvesting System based on a Diphenylalanine – Porphyrin Motif'', Οκτώβριος 8-12, 2012 Daios Cove Resort, Κρήτη

Nikolaou, V.; Karikis, K.; Farre, Y.; Charalambidis, G.; Odobel, F.; Coutsolelos, A.G. "Click made porphyrin-corrole dyad: a system for photo-induced charge separation", International Discussion Meeting, Royal Society, "Solar Fuels: Moving from Materials to Devices", 7-8 July 2015, London, UK. Αναρτημένη παρουσίαση

Karikis K. "Self-Assembly of porhyrin and corrole hybrid derivatives", 18th Conference of Postgraduate Chemistry students, 26-27 March 2016, Heraklion, Greece. Προφορική παρουσίαση. Charisiadis, A.; Nikolaou, V.; Karikis, K.; Giatagana, C.; Chalepli, K.; Ladomenou, K.; Biswas, S.; Sharma, G.D.; Coutsolelos, A.G. "Two new bulky substituted Zn porphyrins bearing carboxylate anchoring groups as promising dyes for DSSCs", COST Action CM1202 - PERSPECT-H2O - Supramolecular photocatalytic water splitting, 4-6 September 2016, Milazzo, Italy. Αναρτημένη παρουσίαση.

K. Karikis, G. Charalambidis, E. Georgilis, B. Louahem M'Sabah, Y. Pellegrin, A. Planchat, B. Lucas, A. Mitraki, J. Bouclé, F. Odobel, A. G. Coutsolelos "Supramolecular architectures featuring antenna effect in solid state DSSC, an artificial leaf case study", "Organic & Perovskite Solar Cells, COST ACTION MP1307", Heraklion, Greece 19-21 September 2016 Αναρτημένη παρουσίαση.

ΕΠΙΠΡΟΣΘΕΤΕΣ	Θερινό Σχολείο "From chemistry to biology and medicine via metalls",
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ	Ιούλιος 4-15 2011 Ηράκλειο Κρήτης
	TUV Hellas ISO 22716:2007«Cosmetics - Guidelines on Good
	Manufacturing Practices» Νοέμβριος 2015

KONSTANTINOS-TSAMPIKOS KARIKIS

SKILLS

TECHNICAL SKILLS	Characterisation techniques: UV-Vis spectroscopy, Maldi-TOF, Cyclic Voltammetry, NMR, Fluorescence spectroscopy, IR spectroscopy, SEM. Proficient in synthesis and characterisation of chromophores such as porphyrins, corroles etc.
COMPUTER AND DATA ANALYSIS	Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), Origin Pro, ChemBioDraw, TopSpin NMR Software, Endnote and Mendeley Citation Manager.

WORK	Internship – Foundation for Research and Technology-Hellas
EXPERIENCE	Heraklion, Greece Institute of Electronic Structure and Laser

OVERALL GRADE: EXCELLENT (SCORE 8.5 OUT OF 10)

OCTOBER 2010 – DECEMBER 2010

«APIΣTEIA II» with title: «Implementing Advanced Interfacial Engineering Strategies for Highly Efficient Hybrid Solar Cells -Προηγμένες Στρατηγικές Τροποποίησης Διεπιφανειών για Υβριδικές Ηλιακές Κυψελίδες Υψηλής Απόδοσης», in collaboration with University of Patra

01/2015-07/2015.

EDUCATION PH.D. CANDIDATE IN CHEMISTRY 14 MAY 2014 - 2017 UNIVERSITY OF CRETE, DEPARTMENT OF CHEMISTRY

M.Sc. in Chemistry 2011 - March 2014 UNIVERSITY OF CRETE, DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Score 7.58 out of 10

Courses: Nmr Spectroscopy: Theory and Practice, Soft Condensed Matter, From Chemistry to Biology and medicine via metals, Laser and mass Spectroscopy, Infra-Red and Raman Spectroscopy

Project title: Synthesis of new porphyrin derivatives bearing sulfur bonds for bio-applications

Project aims:

Synthesis of porphyrins moieties bearing thioacetyl groups

Investigation of their ability to form self-assembled monolayers on gold surfaces

Synthesis of porphyrin derivatives bearing maleimide terminus

Bioconjugation of above mentioned derivatives with peptides via maleimide-thiol coupling

Investigation of their self-organization

B.SC.IN CHEMISTRY UNIVERSITY OF CRETE, DEPARTMENT OF CHEMISTRY 10 SEPTEMBER 2003 – MARCH 2011

Score 6.53 out of 10 Courses: Biochemistry, Bioinorganic Chemistry, Organic Chemistry, Analytical Chemistry, Environmental Chemistry, Physical Chemistry, Inorganic Chemistry, General Chemistry

Language	Skills	Greek - Fluent, Mother tongue
and Qualific	ations	English First Certificate in English B2 (University of Cambridge)
PUBLICAT	IONS	Click made porphyrin-corrole dyad: a system for photoinduced charge
		separation Dalton Trans., 2015, 44, 13473-13479

Corrole and porphyrin amino acid conjugates: Synthesis and physicochemical properties. Chemistry - A European Journal, 22(32), 11245-11252. doi:10.1002/chem.201601026

Cunning metal core: Efficiency/stability dilemma in metallated porphyrin based light-emitting electrochemical cells. Dalton Transactions, 45(34), 13284-13288. doi:10.1039/c6dt02293f

Two new bulky substituted Zn porphyrins bearing carboxylate anchoring groups as promising dyes for DSSCs. New Journal of Chemistry, 40(7), 5930-5941. doi:10.1039/c6nj00634e

Supramolecular architectures featuring the antenna effect in solid state DSSCs Sustainable Energy Fuels, 2017 DOI: 10.1039/C6SE00051G

Multifunctional chiral self-assembly of BODIPY bioconjugates in preparation

Attendance in the "Chemical conscience in the 21st century" 10th PARTICIPATION IN Conference of Postgraduate Chemistry Student hosted by University of Crete July 2-4 2009 Heraklion, Crete CONFERENCE Attendance in the 17th Conference of Postgraduate Students of Cypriot-Greece Chemistry Faculties'. July 15-18 2011 Heraklion, Crete Attendance in the Bioinspired Materials for Solar Energy Utilization Conference September 12-17 2011 Platanias, Chania Participation in the "Fibrous Proteins Nanocomposites for Tailored Hybrid Biostructures and Devices" Conference, by poster "A Reversible Self-assembling Light-Harvesting System based on a Diphenylalanine - Porphyrin Motif", October 8-12, 2012 Daios Cove Resort, Crete Participation in Conference: "Solar Fuels: Moving from Materials to Devices" by Poster: "Click made porphyrin-corrole dyad: a system for photoinduced charge separation", July 7 - 8, 2015 London.

K. Karikis, G. Charalambidis, E. Georgilis, B. Louahem M'Sabah, Y. Pellegrin, A. Planchat, B. Lucas, A. Mitraki, J. Bouclé, F. Odobel, A. G. Coutsolelos "Supramolecular architectures featuring antenna effect in solid state DSSC, an artificial leaf case study", "Organic & Perovskite Solar Cells, COST ACTION MP1307", Heraklion, Greece 19-21 September 2016 Poster Presentation

Charisiadis, A.; Nikolaou, V.; Karikis, K.; Giatagana, C.; Chalepli, K.; Ladomenou, K.; Biswas, S.; Sharma, G.D.; Coutsolelos, A.G. "Two new bulky substituted Zn porphyrins bearing carboxylate anchoring groups as promising dyes for DSSCs", COST Action CM1202 - PERSPECT-H2O - Supramolecular photocatalytic water splitting, 4-6 September 2016, Milazzo, Italy. Poster Presentation.

ADDITIONAL Participation in Erasmus Intensive Program ''From chemistry to biology and medicine via metals", July 4-15 2011 Heraklion Crete
 Project guidance of Undergraduate students and M.Sc. students working for the same group in University of Crete.
 Attendance at the Chemistry Colloquium hosted by the Chemistry Department, University of Crete. The seminars cover a wide range of chemistry aspects
 Attendance seminar TUV Hellas ISO 22716:2007«Cosmetics – Guidelines on Good Manufacturing Practices» November 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αυτοσυγκρότηση χρωμοφόρων αποτελεί μια πολύτιμη μέθοδο, δημιουργίας νέων υλικών, με εφαρμογές που ποικίλουν από φωτοβολταϊκά συστήματα έως και την φωτοδυναμική θεραπεία. Μέσω αυτής γίνεται εφικτός ο έλεγχος των ιδιοτήτων δομών που αποτελούνται από πλειάδες χρωμοφόρων. Αυτά μέσω συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων, αυτοοργανώνονται, αντιγράφοντας την ιδιότητα αυτοοργάνωσης των χλωροφυλλών, σε νανο- και μικροδομές.

Στην παρούσα εργασία, συντέθηκαν μία σειρά βιοσυζευγμάτων, μέσω αμιδικού δεσμού, χρωμοφόρων (πορφυρίνη, 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) και κορρόλη) με ομάδες διφαινυλαλανίνης, οι οποίες αποδείχτηκε ότι μπορούν να σχηματίσουν διάφορες μικροδομές (σφαίρες, ίνες κ.α.), ανάλογα με το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκε για να πραγματοποιηθεί η αυτοοργάνωση. Η μορφολογία των μικροδομών εξετάστηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), ενώ ταυτόχρονα μελετήθηκαν οι φωτοφυσικές ιδιότητές τους μέσω φασματοσκοπιών φθορισμού και απορρόφησης.

Έπειτα πραγματοποιήθηκε σύγκριση των ιδιοτήτων των μονομερών σε διάλυμα, των άμορφων στερεών και των μικροδομών. Εξετάστηκε η επιρροή του αριθμού των διφαινυλαλανινών που είναι προσδεδεμένες στο χρωμοφόρο, ο τρόπος πρόσδεσης του χρωμοφόρου, το είδος του χρωμοφόρου, αλλά και η προστατευτική ομάδα του αμινοξέος, στις ιδιότητες των προκυπτουσών μικροδομών.

Όλες οι ενώσεις που συντέθηκαν και σχημάτιζαν μικροδομές, με διαφορετικές ιδιότητες σε αυτή την κατάσταση σε σχέση με τις αντίστοιχες σε διαλύματα ή τη στερεή κατάσταση. Στην περίπτωση των πορφυρινών και των κορρολών, λαμβάνουμε σφαιρικές δομές με φάσματα απορρόφησης που καλύπτουν σχεδόν όλο το εύρος της ορατής ακτινοβολίας, και βαθυχρωμικές μετατοπίσεις στο φάσμα εκπομπής τους. Η διεύρυνση των ταινιών απορρόφησής τους είναι ιδιαιτέρως μεγάλη, και ειδικότερα στην περίπτωση των κορρολών.

Κατασκευάστηκε στη συνέχεια ένα φωτοβολταϊκό κελί ευαισθητοποιημένης χρωστικής, το οποίο χρησιμοποιεί την αυτοσυγκρότηση χρωμοφόρων, με τη χρήση στερεού ηλεκτρολύτη, το οποίο αποτελείται από δύο πορφυρίνες, μία ελεύθερη βάση και μία μεταλλοπορφυρίνη του Ψευδαργύρου, οι οποίες φέρουν διφαινυλαλανίνη. Η ελεύθερη βάση, προσδένεται σε επιφάνεια διοξειδίου του Τιτανίου και έχει το ρόλο του ικριώματος και του δέκτη ηλεκτρονίων έτσι ώστε η δεύτερη πορφυρίνη, να σχηματίσει αυτοσυγκροτούμενες σφαιρικές δομές και να

λειτουργήσει ως δότης ηλεκτρονίων. Με τη χρήση βιομιμητικών αυτοσυγκροτούμενων χρωμοφόρων αποδείχτηκε επί της αρχής η χρήση υπερμοριακών αυτοοργανώσεων μέσω δεσμών υδρογόνου σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

Τέλος περιγράφηκε η σύνθεση, με απλές αντιδράσεις και υψηλές αποδόσεις, υβριδικών συμπλόκων BODIPY με διφαινυλαλανίνη (FF). Η ενσωμάτωση του πεπτιδίου FF σε BODIPY, είγε ως αποτέλεσμα το συνδυασμό των μοναδικών τους ιδιοτήτων για να δημιουργηθούν αυτοσυγκροτούμενα υλικά υπό ήπιες συνθήκες. Οι μελέτες μέσω SEM αποκάλυψαν την τάση αυτών των βιοσυζευγμάτων να σχηματίσουν σφαιρικές μικροδομές κατά την αυτοσυγκρότηση σε μείγματα διαλυτών ακετονιτρίλιου/νερού. Η σημασία της προστατευτικής ομάδας FF καθώς και του διαλύτη επιβεβαιώθηκε από τις διαφορετικές προκύπτουσες αρχιτεκτονικές (διαφορετική διάμετρος σφαίρας, ομοιογένεια ή σχηματισμός ινιδικών δομών στην περίπτωση tert-βουτυλοξυκαρβονύλιου (Boc) και τις φωτοφυσικές ιδιότητες του των μικροσυγκροτημάτων κατά την εφαρμογή διαφορετικών συστημάτων διαλυτών για το σχηματισμό τους. Οι φωτοφυσικές μελέτες ανέδειξαν βαθυχρωμικές μετατοπίσεις επιβεβαιώνοντας το σγηματισμό συσσωματωμάτων τύπου J με αναστρέψιμο γαρακτήρα. Από όσο γνωρίζουμε, αυτό είναι το πρώτο παράδειγμα της μεταφοράς χειρομορφίας από ένα χειρόμορφο διπεπτίδιο σε μη χειρόμορφη BODIPY κατά την αυτοσυγκρότηση. Συνοψίζοντας, αποδείξαμε ότι ο μοριακός σχεδιασμός μαζί με την επιλογή δομικών στοιχείων είναι ουσιαστικές πτυχές που ελέγχουν τη φύση και τις φωτοφυσικές ιδιότητες των συζευγμάτων BODIPY-FF έτσι ώστε να δημιουργηθούν έξυπνα νανοϋλικά με βελτιωμένες ιδιότητες.

Λέξεις κλειδιά: Χρωμοφόρα, BODIPY, κορρόλη, πορφυρίνη, διφαινυλαλανίνη, αυτοσυγκρότηση, συσσωματώματα, τεχνητή φωτοσύνθεση

ABSTRACT

The function of artificial photosynthesis is based on light collection systems, composed of numerous chromophores, which self-organize through specific interactions, copying the self-organization of chlorophylls, into nano- and micro-structures with the ability to collect light.

In the present study, a series of hybrid chromophores (porphyrin, BODIPY and corrole) were synthesized with diphenylalanine groups, which have been shown to form various microstructures (spheres, fibers etc.), depending on the solvent system that is used to carry out self-organization. The morphology of the microstructures was examined by SEM, while their photophysical properties were examined with fluorescence and absorption spectroscopies. The properties of the microstructures were compared, in solution, solid and self-organized structure. The influence of the number of diphenylalanines attached to the chromophore, the chromophore binding pattern, the chromophore species, and the amino acid protecting group, were examined in the properties of the resulting nanostructures. All those nanostructures can behave as antennas, with superior properties compared to their solution and solid state forms, impressive absorption of light over nearly the whole visible range, exhibiting bathochromic shifts in the emission spectra indicating the formation of aggregates. The broadening of all absorption bands was particularly strong in the case of corroles (among the other substances that were tested). The fluorescence lifetimes of self-assembled species were longer as compared to the solid state form.

Potential applications, exploiting the implementation of nature's basic concept of selforganization of chromophores were created. A state of the art DSSC using solid electrolyte with a supramolecular system comprising of two porphyrins, a free base and its Zinc analogue, bearing diphenylalanine units, was constructed. The first is grafted onto the TiO₂ surface and plays the role of the initiator for the self-assembly of the second, inducing the formation of multi-molecular self-assembled spherical microstructures. The achieved assemblies display antenna effect and are used as biomimetic chromophore systems for dye-sensitized solar cells (DSSCs). This self-assembled antenna system gives a proof of the concept that multichromophoric supramolecular assemblies based on hydrogen bonds can be of practical use for photovoltaic application.

Finally, the synthesis with well-established straightforward reactions and high yields, of BODIPY-FF bioconjugates is outlined. Incorporation of FF peptide to BODIPY species,

transfers combined their unique properties to the bioconjugates in order to create materials by means of self-assembly under mild conditions. SEM analysis confirmed and revealed the tendency of these bioconjugates to form spherical nanostructures upon self-assembly in acetonitrile/H₂O. The importance of the FF protecting group as well as the solvent, was verified by the different resulting architectures (i.e. different sphere diameter, homogeny or formation of fibrilar microstructures in the case of Boc) and varied photophysical properties upon implementation of different solvent systems, for the formation of the microstructures. The photophysical study with bathochromic shifts also confirmed the formation of J-aggregates with reversible nature. To the best of our knowledge, this is the first example of chirality transfer from a chiral dipeptide to an achiral BODIPY upon self-assembly. Summarizing, we demonstrated that the molecular design along with the selection of building blocks are essential aspects that control the nature and the photophysical properties of BODIPY-FF conjugates so as to create smart nanomaterials with enhanced properties.

Keywords: Artificial Photosynthesis, Porphyrin, BODIPY, Corrole, Diphenylalanine, Chromophores, Aggregates, Self-Assembly, nanostructures.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1. Αυτοοργάνωση χρωμοφόρων	1
1.1. Φωτοσύνθεση	1
1.2. Τεχνητά υπερμοριακά συστήματα συλλογής Φωτός	3
1.3. Αυτοσυγκρότηση και αυτοοργάνωση	5
1.4. J και Η διαμορφώσεις συσσωματωμάτων	8
1.5. Χρωμοφόρα	10
1.5.1. Πορφυρίνες	10
1.5.2. Κορρόλες	13
1.5.3. BODIPY	14
1.6. Αυτοσυγκρότηση βιοσυζευγμάτων χρωμοφόρων-αμινοξέων	15
1.6.1. Βιοσυζεύγματα χρωμοφόρων-αμινοξέων	15
1.6.2. Η διφαινυλαλανίνη ως δομικό υλικό	17
1.6.3. Προστατευτικές Ομάδες	17
1.6.4. Υπερμοριακές δομές Χρωμοφόρων με Διφαινυλαλανίνη	19
1.7. Υπερμοριακές Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική (Dy	e-
Sensitized Solar Cells - DSSCs)	22
1.7.1. Φωτοβολταϊκά	22
1.7.2. Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική	22
1.7.3. Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική με χρήση	
αυτοσυγκροτημάτων	25
1.8. Υπερμοριακή Χειρομορφία	25
1.8.1. Αυτοσυγκρότηση με χρήση εκμαγείων	28
1.8.2. Υπερμοριακή χειρομορφία προκαλούμενη από ομοιοπολικά συνδεδεμένο	
χειρόμορφο υποκαταστάτη	30
Κεφάλαιο 2. Σκοπός	33
Κεφάλαιο 3. Σύνθεση βιοσυζευγμάτων πορφυρινών και κορρολών	38
3.1. Συνθετικές Προσεγγίσεις	38
3.2. Φάσματα NMR	41

3.3.	Μελέτη Αυτοοργάνωσης45
3.3.	 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης45
3.3.2	2. Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους46
3.3.3	3. Φασματοσκοπία Φθορισμού
3.4.	Συμπεράσματα49
3.1.	Συνθετικά και πειραματικά Πρωτόκολλα50
Κεφάλαι	ο 4. Ηλιακές Κυψελίδες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική
4.1.	Θεωρητικό υπόβαθρο56
4.2.	Συνθετικές Προσεγγίσεις
4.3.	Φάσματα NMR
4.4.	Φάσματα Απορρόφησης59
4.4.	 Σε διαλύτη
4.4.2	2. Σε επιφάνεια TiO ₂ 60
4.5.	Φασματοσκοπία Φθορισμού61
4.6.	Ηλεκτροχημεία
4.7.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)64
4.8.	Φωτοβολταϊκές Μελέτες65
4.9.	Συμπεράσματα
4.10.	Συνθετικά και πειραματικά πρωτόκολλα69
Κεφάλαι	ο 5. Χειρόμορφες Υπερμοριακές δομές Μορίων BODIPY
5.1.	Εισαγωγή73
5.2.	Συνθετικές Προσεγγίσεις74
5.3.	Φασματοσκοπία NMR75
5.4.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης76
5.5.	Φασματοσκοπία Απορρόφησης και Εκπομπής
5.6.	Κυκλικός Διχρωισμός
5.7.	Μεικτά Υπερμοριακά Συστήματα Πορφυρίνης-BODIPY

5.7.1. Ηλε	εκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης
5.7.2. Φ αα	σματοσκοπία Απορρόφησης86
5.8. Συμπα	εράσματα86
5.9. Συνθε	τικά Πρωτόκολλα
Κεφάλαιο 6.	Συμπεράσματα91
Κεφάλαιο 7.	Προοπτικές94
Βιβλιογραφία	98
Παράρτημα i.	Φάσματα NMRi
Παράρτημα ii.	Φάσματα UV-vis, Φθορισμού και κυκλικού διχρωισμού
Παράρτημα iii.	Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης
Παράρτημα iv.	Δημοσιεύσεις xxxv
Παράρτημα ν.	Ενώσεις που συντέθηκαν παράλληλα με την διατριβή

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1.1. Η βασική αρχή μεταφοράς ενέργειας από τη φωτοσυνθετική κεραία στο κέντρο αντίδρασης. ¹²
Εικόνα 1.2. Σχηματική απεικόνιση της συνολικής δομής της κεραίας συλλογής φωτός της Rps. Acidophila. ^{14,15}
Εικόνα 1.3. (a) Μικροκοιλότητα χλωροσωμάτων (b,c,d) Συσσωματώματα μορίων BChl c. ¹⁶ 3
Εικόνα 1.4. Αυτοοργάνωση βιομιμητικών μοντέλων βακτηριοχλωροφύλλης $c.^{18}$ 4
Εικόνα 1.5. Δομικά Στοιχεία Αυτοσυγκρότησης. ²⁵ 7
Εικόνα 1.6. Ενεργειακά επίπεδα των πιθανών διαμορφώσεων συσσωματωμάτων. (a) Η και J (b) oblique. ¹⁶⁰
Εικόνα 1.7. Απεικόνιση διευθετήσεων Η και J συσσωματωματών. ³⁸ 9
Εικόνα 1.8. Ο σκελετός της πορφυρίνης
Εικόνα 1.9 . Η (αριστερά) και J (δεξιά) διαμόρφωση της 5,10,15-τριφαίνυλο-20-(3,4-διυδρόξυ φαίνυλο) πορφυρίνης (κέντρο) ⁴⁰ 11
Εικόνα 1.10. Ενεργειακά επίπεδα πορφυρίνης και συσχέτιση τους με τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού11
Εικόνα 1.11. Φάσμα απορρόφησης της ένωσης 5,10,15- τριφαίνυλο-20-(3,4-διυδρόξυ φαίνυλο) πορφυρίνης (a) μονομερές σε 5.8 pH (1:1 νερό/αιθανόλη), (b) μονομερές σε 1.8 pH (HCl), (c) J συσσωμάτωμα σε pH 1.8 (HNO ₃), και (d) Η συσσωμάτωμα σε 5.8 pH. ⁴⁰
Εικόνα 1.12. Σύνθεση A2B τύπου κορρόλης με χρήση του πενταφθόρο διπυρρομεθανίου, το οποίο αποδίδει στην κορρόλη σχετική σταθερότητα, με τη μεθοδολογία H2O/MeOH/HCl13
Εικόνα 1.13. Χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης και εκπομπής κορρόλης14
Εικόνα 1.14 Απορρόφηση (διακεκομμένη γραμμή) και φθορισμός (συνεχόμενη γραμμή) της CF3-BODIPY (αριστερά) και της CH3-BODIPY (δεξιά) σε διάλυμα Ακετονιτρίλιου (κόκκινο) και Ακετονιτρίλιου-νερού 1:99 (μπλε). Διέγερση στα 530 nm για την CF3-BODIPY και στα 460 nm για την CH3-BODIPY Στις εσωτερικές εικόνες φαίνονται φωτογραφίες των διαλυμάτων (a: Ακετονιτρίλιου, b: Ακετονιτρίλιου–H ₂ O 1: 99 με ακτινοβολία στα 365 nm. ⁴⁷
Εικόνα 1.15. Συνήθεις λειτουργικές ομάδες σύζευξης πορφυρίνης-αμινοξέων
Εικόνα 1.16. Προτεινόμενο μοντέλο σχηματισμού ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων Πεπτιδίων FF. Τα διπεπτιδικά μονομερή διαλύονται στον οργανικό διαλύτη, εναποτίθενται σε γυαλί και έτσι σχηματίζονται κατακόρυφά ευθυγραμμισμένοι νανοσωλήνες πεπτιδίων. ⁵⁰ 17
Εικόνα 1.17 . Παράγωγα διφαινυλαλανίνης και αυτοσυγκροτήματα των α) Boc-FF, b) Fmoc-FF. ⁶⁶
Εικόνα 1.18 . Πάνω: Μηχανισμός σχηματισμού μικροσφαιρών αποτελούμενων από διφαινυλαλανίνη και υδατοδιαλυτή πορφυρίνη. Κάτω: μικρογράφημα SEM σφαιρών. ⁷³ 19
Εικόνα 1.19. Αριστερά: Δομή των βιοσυζευγμάτων πορφυρίνης και FF-Boc και FF-Fmoc. Δεξιά: SEM και TEM της Boc-FF- πορφυρίνης a) SEM b) HRTEM. ⁶⁶
Εικόνα 1.20. Φάσματα απορρόφησης της πορφυρίνης TPP-FF-Fmoc σε διάλυμα, αυτοσυγκρότηση και στερεή μορφή. ⁶⁶

Εικόνα 1.23. Πάνω: Αυτοσυγκρότηση των χρωμοφόρων με εκμαγείο διφαινυλαλανίνης Κάτω: Φάσμα CD της SuMeS σε pH 2.3 (a, c, e) και 9 (b, d, f) για τα L- και D-συσσωματώματα. Το ένθετο αναφέρει τα φάσματα απορρόφησης σε pH 2,3 (α) και 9 (β), αντίστοιχα.⁹⁰......27

Εικόνα 1.25. Φάσματα CD των L αναλόγων (μπλε) και των D (κόκκινο) του A) C14-FFK και (C) του C14-FK παρουσία ZnTPyP. (B) και (D) είναι οι μεγεθύνσεις που αντιστοιχούν στις διακεκομμένες ορθογώνιες περιοχές που φαίνονται στα (A) και (B), αντίστοιχα.CD φάσματα.

Εικόνα 1.27. Αριστερά Πάνω: Μονοκρυσταλλική δομή ακτίνων Χ της Fmoc-FLFL-TPP. Αριστερά Κάτω: Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου (πράσινες διακεκομμένες γραμμές) μεταξύ των ομάδων -FLFL που σχηματίζουν στοίβες στην κατεύθυνση «β-sheet» Δεξιά: Φάσματα UV-Vis absorption και ECD. Τα μπλε ίγνη προέργονται από το σύζευγμα φυσικού διπεπτιδίου X-FLFL-TPP ενώ τα κόκκινα ίχνη προέρχονται από το X-FDFD-TPP με X=Boc (a) και X=Fmoc (b, c). (A) Νανοδομές που ελήφθησαν με έγχυση 3 ml Boc-FF-TPP από ένα διάλυμα (2,8 mg διαλυμένο σε 350 ml άνυδρου διχλωρομεθανίου) σε άνυδρο n-επτάνιο (400 ml). (B) Νανοδομές που λαμβάνονται με έγχυση 3 ml Fmoc-FF-TPP από ένα διάλυμα (2,8 mg διαλυμένο σε 330 ml άνυδρου διχλωρομεθανίου) σε άνυδρο n-επτάνιο (400 ml). (C) Υμένια επί των τοιχωμάτων της κυψελίδας από την ίδια κυψελίδα όπως στο b μετά την απόχυση του Εικόνα 2.5. Πρόσδεση και αλληλεπιδράσεις πορφυρινών που φέρουν διφαινυλαλανίνη σε Εικόνα 3.3. Σύνθεση της κορρόλης με μαλεϊμιδικό τερματικό άκρο και σύζευξη της

Εικόνα 3.6. Φάσματα ¹ Η NMR των ενώσεων Corr-FF και Corr-CC-FF
Εικόνα 3.7. Φάσματα ¹ Η NMR των ενώσεων TPP-CC-FF και TPP-(FF) ₂
Εικόνα 3.8. Φάσμα ¹ Η NMR της TPP-(Sn)-(FF) ₂
Εικόνα 3.9. Μοτίβο αυτοσυγκρότησης a) Corr-FF HFIP/THF; b) Corr-Cyst HFIP/THF; c) Corr-CC-Gly HFIP/THF; d) Corr-CC-FF HFIP/THF; e) TPP-(FF) ₂ CH ₂ Cl ₂ /Επτάνιο; f) TPP- (FF) ₂ σε HFIP/MeOH; g) TPP-Sn-(FF) ₂ CH ₂ Cl ₂ / Επτάνιο; i) TPP-CC-FF CH ₂ Cl ₂ / Επτάνιο. 45
Εικόνα 3.10. Φάσματα απορρόφησης της Cor-CC-Gly, Corr-FF και Corr-CC-FF σε διχλωρομεθάνιο, υμένιο και αυτοσυγκροτήματα
Εικόνα 3.11. Φάσματα απορρόφησης της TPP-CC-FF, TPPSn-(FF) ₂ και TPP-(FF) ₂ σε διχλωρομεθάνιο, υμένιο και αυτοσυγκροτήματα
Εικόνα 3.12. Φάσματα εκπομπής των TPP-CC-FF, TPPSn-(FF) ₂ , Cor-CC-Gly, Corr-FF, Corr-CC-FF και TPP-(FF) ₂ σε διχλωρομεθάνιο, υμένιο και αυτοσυγκροτήματα
Εικόνα 4.1 Σύνθεση της πορφυρίνης FF-ZnP
Εικόνα 4.2 . Σύνθεση των πορφυρινών FF-ZnP και FF- H ₂ P-COOH58
Εικόνα 4.3. Φάσμα ¹ Η NMR της FF-ZnP
Εικόνα 4.4. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis των FF-ZnP and FF-H ₂ P-COOH σε CH ₂ Cl ₂ 60
Εικόνα 4.5. Αριστερά: Κανονικοποιημένο φάσμα απορρόφησης της FF-H ₂ P-COOH σε TiO ₂ (Μαύρο) και μετά την δημιουργία των νανοδομών FF-ZnP (κόκκινο) Δεξιά : Εικόνες των επιφανειών με την FF-H ₂ P-COOH (αριστερά) και τις νανοδομές FF-H ₂ P-COOH+FF-ZnP (δεξιά)
Εικόνα 4.6. Κανονικοποιημένο Φάσμα Εκπομπής των ενώσεων FF-H ₂ P-COOH και FF-ZnP σε CH ₂ Cl ₂ με διέγερση στα 550 και 515 nm αντίστοιχα62
Εικόνα 4.7. Κυκλική Βολταμετρία (CV) και Βολταμετρία τετραγωνικού παλμού (SQ) της FF- ZnP (αριστερά) και της FF-H ₂ P-COOH (δεξιά)63
Εικόνα 4.8. Μικρογραφήματα SEM του TiO_2 : (a) κενό δείγμα, (b) μετά την πρόσδεση της FF-H2P-COOH , (c) μετά την εναπόθεση της FF-ZnP με καταβύθιση τροποποιημένης επιφάνειας TiO_2 με FF-H2P-COOH (d) εναπόθεση έτοιμων νανοδομών σε τροποποιημένη επιφάνεια TiO_2 με FF-H2P-COOH .
Εικόνα 4.9. Φάσμα IPCE φωτοβολταϊκού κελιού βασισμένο στην FF-H ₂ P-COOH (μαύρο) και στις FF-H ₂ P-COOH+FF-ZnP (κόκκινο)67
Εικόνα 4.10. Κανονικοποιημένο φάσμα IPCE φωτοβολταϊκων βασισμένων στη FF-H ₂ P- COOH (μαύρο) και στα αυτοσυγκροτήματα των FF-H ₂ P-COOH+FF-ZnP (κόκκινο).
Εικόνα 5.1. Συνθήκες αντίδρασης για την παρασκευή των ενώσεων BDP-(L)F(L)-Boc και BDP-F(L)F(L)-Fmoc
Εικόνα 5.2 . Συνθήκες αντίδρασης για την παρασκευή των ενώσεων BDP- $F(D)F(D)$ -Boc και BDP- $F(D)F(D)$ -Fmoc
Εικόνα 5.3 Φάσματα ¹ Η NMR της BDP-F(L)F(L)-Boc (Κάτω) και της BDP-F(D)F(D) -(Πάνω)

Εικόνα 5.8. Φάσμα απορρόφησης της **BDP-F(L)F(L)-Boc** σε ακετονιτρίλιο (μαύρο), σε 1:60 ακετονιτρίλιο/H₂O (κόκκινο) και τα φάσματα εκπομπής σε ακετονιτρίλιο (μπλε), και 1:60 ακετονιτρίλιο/H₂O (πράσινο) σε συγκέντρωση 1.8×10^{-5} M στην περιοχή 400 με 650 nm. 80

Εικόνα 5.10. Φάσματα απορρόφησης της **BDP-F(L)F(L)-Boc** σε διάλυμα ακετονιτρίλιο/H₂O 1:60 με 1,6x10-5 M (μπλε), με προσθήκη 0,7 ml ακετονιτρίλιο (μωβ), 0,9 ml ακετονιτρίλιο (ματζέντα) και 2,2 ml H₂O (κυανό).....82

Εικόνα 5.11. Φάσματα κυκλικού διχρωισμού των μονομερών και των αυτοσυγκροτούμενων δομών συμπλόκων BODIPY σε διαλύματα ακετονιτριλίου και ακετονιτριλίου/νερού.83

Εικόνα 7.2 Προτεινόμενη σύνθεση πορφυρινικού παραγώγου που φέρει ομάδα PNA..........96

Λίστα Εικόνων Παραρτημάτων

Εικόνα Π 1. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης Cor-FF σε CDCl ₃ i
Εικόνα Π 2. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης Cor-Mal σε CDCl ₃ i
Εικόνα Π 3. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης Cor-Cys-OMe σε CDCl ₃ ii
Εικόνα Π 4. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης Cor-CC-FF σε CDCl ₃ ii
Εικόνα Π 5. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης TPP-(FF) ₂ σε CDCl ₃ iii
Εικόνα Π 6. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης TPP-CC-FF σε CDCl ₃ iii
Εικόνα Π 7. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης Cor-CC-Gly σε CDCl ₃ iv
Εικόνα Π 8. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης TPP-Sn-(FF) ₂ σε CDCl ₃ iv
Εικόνα Π 9. Φάσμα ¹ H NMR της ένωσης FF-ZnP σε CDCl ₃ ν
Εικόνα Π 10. Φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης FF-ZnP σε CDCl3ν
Εικόνα Π 11. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης FF-H ₂ P-COOMe σε CDCl ₃ vi
Εικόνα Π 12. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης FF-H ₂ P-COOH σε CDCl ₃
Εικόνα Π 13. Φάσμα 13 C NMR της ένωσης FF-H ₂ P-COOMe σε CDCl ₃ vii
Εικόνα Π 14. Φάσμα $^{13}\mathrm{C}$ NMR της ένωσης FF-H2P-COOH σε CDCl3vii
Εικόνα Π 15. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης BDP- $F(L)F(L)$ -Boc σε CDCl ₃ viii
Εικόνα Π 16. Φάσμα ¹³ C NMR της ένωσης BDP-F(L)F(L)-Boc σε CDCl ₃ viii
Εικόνα Π 17. Φάσμα 13 C NMR της ένωσης BDP-F(D)F(D)-Boc σε CDCl ₃ ix
Εικόνα Π 18. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης BDP- $F(D)F(D)$ -Boc σε CDCl ₃ ix
Εικόνα Π 19. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης BDP-F(L)F(L)-Fmoc σε CDCl ₃ x
Εικόνα Π 20. Φάσμα 13 C NMR της ένωσης BDP-F(L)F(L)-Fmoc σε CDCl ₃ x
Εικόνα Π 21. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης BDP- $F(D)F(D)$ -Fmoc σε CDCl ₃ xi
Εικόνα Π 22. Φάσμα 13 C NMR της ένωσης BDP-F(D)F(D)-Fmoc σε CDCl ₃ xi
Εικόνα Π 23. Φάσμα ¹ Η NMR της ένωσης BDP- $F(D)$ -Fmoc σε CDCl ₃ xii
Εικόνα Π 24. Φάσμα ¹³ C NMR της ένωσης BDP-F(D)-Fmoc σε CDCl ₃ xii
Εικόνα Π 25. Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης της TPPSn-(FF) ₂ σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή)
Εικόνα Π 26. Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής της TPPSn-(FF) ₂ σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή) (διέγερση στα 560 nm)
Εικόνα Π 27. Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής της Corrole-CC-FF σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή) (διέγερση στα 550) nm)xiv
Εικόνα Π 28 . Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής της Corrole-FF σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή) (διέγερση στα 561 nm)xiv

Εικόνα Π 29. Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης της TPP-(FF) ₂ σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή).
Εικόνα Π 30. Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής της TPP-(FF)2 σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή) (διέγερση στα 512 nm)xv
Εικόνα Π 31. Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης της TPP-CC-FF σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή)
Εικόνα Π 32 . Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής της TPP-CC-FF σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή) (διέγερση στα 512 nm)xvi
Εικόνα Π 33. Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης (μαύρο) της FF-H2P-COOH και εκπομπής (κόκκινο) της FF-ZnP σε διχλωρομεθάνιο (διέγερση στα 550 nm)
Εικόνα Π 34. Φάσματα απορρόφησης της BDP-F(L)F(L)-Fmoc σε ακετονιτρίλιο (μαύρο) και ακετονιτρίλιο/νερό 1:60 (κόκκινο) με συγκέντρωση 1.8*10 ⁻⁵ Μ
Εικόνα Π 35. Φάσματα απορρόφησης της BDP-F(L)F(L)-Boc σε ακετονιτρίλιο (μαύρο) και ακετονιτρίλιο/νερό 1:60 (κόκκινο) με συγκέντρωση 1.8*10 ⁻⁵ Μxviii
Εικόνα Π 36 . Φάσματα απορρόφησης της BDP-F(D)F(D)-Boc σε ακετονιτρίλιο (μαύρο) και ακετονιτρίλιο/νερό 1:60 (κόκκινο) με συγκέντρωση $1.8*10^{-5}$ Mxix
Εικόνα Π 37 . Φάσματα απορρόφησης της BDP-F(D)F(D)-Fmoc σε ακετονιτρίλιο (μαύρο) και ακετονιτρίλιο/νερό 1:60 (κόκκινο) με συγκέντρωση $1.8*10^{-5}$ M xix
Εικόνα Π 38 . Φάσματα εκπομπής της BDP-F(D)F(D)-Fmoc σε διάλυμα ακετονιτριλίου, ακετονιτρίλιο / νερό 1:60 με συγκέντρωση $1.8 * 10-5$ M κατά την διέγερση στα 460 nm xx
Εικόνα Π 39 . Φάσματα εκπομπής της BDP-F(L)F(L)-Fmoc σε διάλυμα ακετονιτριλίου, ακετονιτρίλιο / νερό 1:60 με συγκέντρωση $1.8 * 10-5$ M κατά την διέγερση στα 460 nm xx
Εικόνα Π 40 . Φάσματα εκπομπής της BDP-F(L)F(L)-Boc σε διάλυμα ακετονιτριλίου, ακετονιτρίλιο / νερό 1:60 με συγκέντρωση $1.8 * 10-5$ M κατά την διέγερση στα 460 nm xxi
Εικόνα Π 41. Φάσματα εκπομπής της BDP-F(D)F(D)-Boc σε διάλυμα ακετονιτριλίου, ακετονιτρίλιο / νερό 1:60 με συγκέντρωση $1.8 * 10-5$ M κατά την διέγερση στα 460 nmxxi
Εικόνα Π 42. Κανονικοποιημένα Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής της BDP-F(L)F(L)- Fmoc σε διάλυμα διχλωρομεθανίου, υμένιο, σφαιρικές δομές, εναποθετημένες σε Quartz γυαλί
Εικόνα Π 43. Η BDP-NH ₂ σε διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 1 mM.
Εικόνα Π 44. Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα Διχλωρομεθάνιου με συγκέντρωση 1 mM.
Εικόνα Π 45. Η BDP-F(L)F(L)-Fmoc από διάλυμα Διχλωρομεθάνιου με συγκέντρωση 1 mM.
Εικόνα Π 46 . Η BDP-F(L)F(L)-Fmoc από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 1 mM.
Εικόνα Π 47. Η BDP-F(L)F(L)-Fmoc από διάλυμα άνυδρου Δ ιχλωρομεθάνιο/άνυδρου επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 1 mMxxv

Εικόνα Π 48. Η BDP-F(L)F(L)-Fmoc από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 2:8 με συγκέντρωση 1 mM.
Εικόνα Π 49. Η BDP-F(L)F(L)-Fmoc από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/αιθανόλη 1:1 με συγκέντρωση 7 mM.
Εικόνα Π 50. Η BDP-F(D)F(D)-Fmoc από διάλυμα άνυδρο Διχλωρομεθάνιο/άνυδρο επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 1 mM
Εικόνα Π 51 . Η BDP-F(D)F(D)-Fmoc από διάλυμα ακετονιτρίλιο/νερό 1:60 με συγκέντρωση 1 mM.
Εικόνα Π 52. Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 1 mM.
Εικόνα Π 53. Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 2 mM.
Εικόνα Π 54. Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 4 mM.
Εικόνα Π 55. Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/αιθανόλη 2:8 με συγκέντρωση 7 mMxxix
Εικόνα Π 56. Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 1:1 με συγκέντρωση1 mM xxx
Εικόνα Π 57. Η BDP-F(D)F(D)-Boc από διάλυμα ακετονιτριλίου/νερου 1:60 με συγκέντρωση1 mM
Εικόνα Π 58. Η BDP-F(D)F(D)-Boc από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 1:1 με συγκέντρωση 1 mM
Εικόνα Π 59. Η BDP-F(D)F(D)-Boc από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 2:8 με συγκέντρωση 1 mM
Εικόνα Π 60 . Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 2:8 με συγκέντρωση 1 mM
Εικόνα Π 61 . Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 2:8 με συγκέντρωση 1 mM
Εικόνα Π 62. Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 2:8 με συγκέντρωση 1 mM
Εικόνα Π 63. Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 2:8 με συγκέντρωση 1 mM
Εικόνα Π 64. Η BDP-F(L)F(L)-Boc από διάλυμα Διχλωρομεθάνιου/αιθανόλης 2:8 με συγκέντρωση 7 mM

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

br: Ευρεία κορυφή (NMR)

CD: Κυκλικός Διχρωϊσμός

d: Διπλή κορυφή (NMR) ή μέρες

DCC: N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide

equiv.: Ισοδύναμα

g: Γραμμάρια

h: $\Omega\rho\epsilon\varsigma$

HOBt: 1-Hydroxybenzotriazole hydrate

J: Σταθερά σύζευξης

m: Πολλαπλή κορυφή (NMR)

 $[M]^+$: Μοριακό ιόν

MALDI-TOF: Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight

MeCN: Ακετονιτρίλιο

min: Λεπτά

mg: Χιλιοστογραμμάρια

mL: Χιλιοστόλιτρα

mol: Γραμμομόρια

m/z: Λόγος μάζας ως προς φορτίο

NMR: Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Phe: Φαινυλαλανίνη

ppm: Μέρη ανά εκατομμύριο

- r.t.: Θερμοκρασία δωματίου
- s: Απλή κορυφή (NMR)
- SEM: Scanning Electron Microscopy
- TBATB: Tetrabutylammonium tribromide
- THF: Τετραϋδροφουράνιο
- TLC: Χρωματογραφία Λεπτής Στοιβάδας
- °C: Βαθμοί Κελσίου
- δ: Χημική μετατόπιση στο φάσμα NMR
- ε: Συντελεστής απορρόφησης

Κεφάλαιο 1:

Αυτοοργάνωση χρωμοφόρων

Κεφάλαιο 1. Αυτοοργάνωση χρωμοφόρων

1.1. Φωτοσύνθεση

Η ηλιακή ενέργεια είναι η βασική ενεργειακή πηγή στη Γη. Η ζωή στον πλανήτη είναι αποτέλεσμα της φωτοσύνθεσης, μιας πολύπλοκης διαδικασίας πολλαπλών διεργασιών, η οποία αναπτύχθηκε πριν 2.5 δισεκατομμύρια χρόνια, έτσι ώστε να μετατρέπεται η ηλιακή ενέργεια σε βιοχημική.¹⁻³ Ωστόσο, ο σύγχρονος πολιτισμός είναι άμεσα εξαρτώμενος από ορυκτά καύσιμα, μια μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.⁴⁻⁷ Η εξάρτηση αυτή από τα ορυκτά καύσιμα έχει πολλές και σοβαρές συνέπειες στον πλανήτη (φαινόμενο του θερμοκηπίου, υπερθέρμανση του πλανήτη κ.α.).^{8,9} Μία από τις πιο ελκυστικές εναλλακτικές μεθόδους για να σταματήσει η υπερθέρμανση του πλανήτη είναι η αξιοποίηση και μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε καύσιμο.¹⁰

Η συλλογή φωτός, που θα μας απασχολήσει στην παρούσα εργασία, είναι ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά της φωτοσύνθεσης, το πρώτο βήμα μιας πολύπλοκης διαδικασίας, που είτε άμεσα, μέσω οργανισμών που μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε βιοχημική, είτε έμμεσα, μqέσω της τροφικής αλυσίδας, είναι υπεύθυνη για την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη. Η κατανόηση των φυσικών διεργασιών και η αναπαραγωγή τους σε αντίστοιχα τεχνητά συστήματα μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες έτσι ώστε να δημιουργηθούν λειτουργικές συσκευές, όπως φωτοβολταϊκά κελιά, για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε καύσιμο.¹¹



Εικόνα 1.1. Η βασική αρχή μεταφοράς ενέργειας από τη φωτοσυνθετική κεραία στο κέντρο αντίδρασης.¹²

Η ενέργεια από το φως του ήλιου, αρχικά συλλέγεται από φωτοσυνθετικές χρωστικές όπως οι χλωροφύλλες και τα καροτενοϊδή, τα οποία καλύπτουν ένα φάσμα μεγάλου εύρους της ηλιακής ακτινοβολίας. Το φως, μέσω μιας ταχύτατης μεταφοράς ενέργειας διαβιβάζεται στα κέντρα αντίδρασης όπου «παγιδεύεται» και έπειτα μετατρέπεται σε βιοχημική ενέργεια (**Εικόνα 1.1**).¹² Οι χρωστικές και οι πρωτεΐνες που συμμετέχουν σε αυτήν την πρωτεύουσα μεταφορά ηλεκτρονίων ονομάζονται κέντρο αντίδρασης, ενώ ο μεγάλος αριθμός χρωστικών που συνεργιστικά συλλέγει το φως και το μεταφέρει στο ίδιο κέντρο αντίδρασης ονομάζεται κεραία. Ο σκοπός της κεραίας είναι η αποδοτική και γρήγορη μεταφορά ενέργειας στο κέντρο αντίδρασης.¹³

Η διαδικασία μετατροπής της ενέργειας, ουσιαστικά ξεκινάει με τη μεταφορά του συλλεγόμενου φωτός μέσω μιας αλυσιδωτής μεταφοράς ενέργειας, μέσω χρωστικών, οι οποίες εξελίχθηκαν μέσω μιας διαδικασίας που διήρκησε αιώνες, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί στο μέγιστο η ικανότητά τους να συλλέγουν το φως. Αυτές οι χρωστικές συναντώνται στα φωτοσυνθετικά βακτήρια και τα φυτά. Για παράδειγμα τα πράσινα θειώδη βακτήρια της Μαύρης Θάλασσας, τα οποία ζουν σε βάθος 50 m, έχουν τη δυνατότητα παρά το μεγάλο βάθος, να συλλέγουν αποδοτικά το φως. Διαθέτουν κεραία συλλογής φωτός η οποία αποτελείται από χλωροσώματα. Στην επιφάνεια του νερού, υπάρχουν φύκη και κυανοβακτήρια τα οποία διαθέτουν διαφορετικές χρωστικές συλλογής φωτός. Όλα αυτά διαφέρουν στη δομή τους αλλά όχι στην αρχή λειτουργίας τους, σε σχέση με αυτά των φυτών. Προσαρμοζόμενοι σε



Εικόνα 1.2. Σχηματική απεικόνιση της συνολικής δομής της κεραίας συλλογής φωτός της Rps. Acidophila.^{14,15}

διαφορετικά οικοσυστήματα και διαφορετικά φάσματα ακτινοβολίας, οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, ανέπτυξαν διαφορετικές λύσεις για να συλλέγουν φως με επάρκεια.¹² Η Εικόνα 1.2 δίνει μια σχηματική απεικόνιση της δομής του συστήματος συλλογής φωτός από την Rps. Acidophila όπως περιγράφηκε αρχικά από τον Cogdell.^{14,15} Η δομή αντιστοιχεί σε ένα κυκλικό συσσωμάτωμα και σε κάθε υπομονάδα του, αντιστοιχούν τρεις βακτηριοχλωροφύλλες και δύο καροτενοϊδή. Όλες οι χρωστικές είναι διευθετημένες στα τείχη των ελικών.

1.2. Τεχνητά υπερμοριακά συστήματα συλλογής Φωτός

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της εξέλιξης όπως προαναφέρθηκε, ανοργάνωτα μίγματα μορίων και μοριακών δομικών μονάδων, αναδιοργανώθηκαν σε μακρομοριακές δομές με συγκεκριμένες ιδιότητες που ήταν αναγκαίες για την ύπαρξη ζωής. Αυτή η δυνατότητα της φύσης να δημιουργεί δομές με ξεχωριστές ιδιότητες αποτέλεσε πηγή έμπνευσης για την επιστημονική κοινότητα έτσι ώστε να κατασκευαστούν μέσω της αντιγραφής των φυσικών δομικών αραδιοργανώθηκαν στης αντιγραφής των φυσικών δομικών αρχών, ανάλογα τεχνητά υλικά. Τα πράσινα σουλφώδη βακτήρια είναι τα μεγαλύτερα και πιο αποδοτικά συστήματα συλλογής φωτός που υπάρχουν στη φύση. Χαρακτηριστική είναι η δομή της φωτοσυνθετικής τους μονάδας, των χλωροσωμάτων (Εικόνα 1.3).¹⁶ Το σχήμα τους είναι ελλειψοειδές (100-200 nm μήκος και 30-70 nm πλάτος). Αποτελούνται κυρίως από βακτηριοχλωροφύλλες και μικρές ποσότητες άλλων χρωστικών (καροτενοϊδή και κινόνες). Η αποδοτικότητά τους αποδίδεται στην εκλεπτυσμένη τους δομή: ένας μεγάλος αριθμός μορίων βακτηριοχλωροφυλλών (~10⁵) οργανώνονται χωρίς ικριώματα πρωτεϊνών μέσω της διαδικασίας της αυτοοργάνωσης στην οποία σχηματίζονται καλά πακεταρισμένα συσσωματώματα. Οι ανώτερες αυτές δομικές μονάδες ενεργοποιούν τη σύζευξη εξιτονίων[†]



Εικόνα 1.3. (a) Μικροκοιλότητα χλωροσωμάτων (b,c,d) Συσσωματώματα μορίων BChl c.¹⁶

^{*} σύζευξη ηλεκτρονίου και οπής
μεταξύ των χρωμοφόρων και έτσι πραγματοποιείται ταχύτατη μεταφορά ενέργειας από και προς το κέντρο αντίδρασης.

Εάν τα μόρια της χρωστικής δεν είναι καλά οργανωμένα το ένα δίπλα στο άλλο, η μεταφορά εξιτονίων μεταξύ τους, δεν είναι αποτελεσματική. Δεδομένου ότι οι τεχνητές πρωτεΐνες, οι οποίες διατηρούν τη διάταξη των χλωροφυλλών των φυτών για τη σύζευξη εξιτονίων, δεν μπορούν να συντεθούν σε μεγάλη κλίμακα, αξίζει να ρίξουμε μια ματιά στη φύση για να μελετήσουμε πώς οι διάφορες μορφές ζωής επιτυγχάνουν τη διευθέτηση παρόμοιων καλά οργανωμένων δομών χωρίς τη βοήθεια πρωτεϊνών. Όπως γίνεται κατανοητό, η υπερμοριακή οργάνωση των χλωροφυλλών και ο τρόπος που αλληλεπιδρούν είναι κρίσιμος για την αποδοτικότητα των φωτοσυνθετικών διεργασιών. Η προσπάθεια μίμησης αυτής της ιδιότητας των χρωμοφόρων να αυτοοργανώνονται και η δημιουργία τεχνητών συστημάτων συλλογής φωτός, μέσω κατασκευής βιομιμητικών νανοδομών χωρίς δίκτυα πρωτεϊνών με τη δυνατότητα ελέγχου της απόστασης και του προσανατολισμού των χρωμοφόρων, έχει αποτελέσει πηγή έμπνευσης για πολλές ερευνητικές ομάδες.

Οι υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων π.χ. της Bchl-*c* που ευθύνονται για την αυτοοργάνωση τους είναι :

- 1. Η συναρμογή με το μεταλλικό κέντρο
- 2. Οι δεσμοί υδρογόνου
- 3. Οι π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων¹⁷

Ταυτόχρονα σε υπερμοριακά συστήματα συλλογής φωτός μπορούν να παρατηρηθούν και άλλα είδη διαμοριακών δυνάμεων όπως διπόλου- διπόλου και δυνάμεις Van der Waals. Βιομιμητικά συστήματα έχουν βοηθήσει στην κατανόηση και τη δημιουργία λειτουργικών συστημάτων με εφαρμογές όπως η συλλογή φωτός, η αναγωγική ή οξειδωτική διάσπαση του νερού για να



Εικόνα 1.4. Αυτοοργάνωση βιομιμητικών μοντέλων βακτηριοχλωροφύλλης c.¹⁸

παραχθεί υδρογόνο ή μοριακό οξυγόνο, τα φωτοβολταϊκά κ.α. Παράλληλα μέσω της δημιουργίας αυτοοργανωμένων οργανικών χρωστικών αποδείχθηκε η χρησιμότητά τους σε οργανικές ηλεκτρονικές συσκευές, στη φωτοδυναμική θεραπεία κ.α. Στην

Εικόνα 1.4 απεικονίζεται ένα βιομιμητικό μοντέλο των βακτηριοχλωροφυλλών c, d, και e σχεδιασμένο έτσι ώστε να μιμηθεί την ιδιότητα των φυσικών αναλόγων τους να σχηματίζουν χλωροσώματα μέσω αυτοοργάνωσης.¹⁸ Η μετάλλωση της πορφυρίνης με ψευδάργυρο είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων σε άπολους διαλύτες.

1.3. Αυτοσυγκρότηση και αυτοοργάνωση

Σε γενικές γραμμές η δημιουργία δομών συγκεκριμένης αρχιτεκτονικής χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:¹⁹

- Την από πάνω προς τα κάτω (top-down approach), όπου ένα μεγαλύτερο υλικό, κατακερματίζεται σε μικρότερες χαρακτηριστικές δομές. Κύρια μέθοδο εφαρμογής της αποτελεί η λιθογραφία. Εφαρμόζεται κατά κύριο λόγο στη βιομηχανική μικροηλεκτρονική, για την κατασκευή κυκλωμάτων ημιαγωγών.
- Την από κάτω προς τα πάνω (bottom-up approach), που βασίζεται στη μοριακή αναγνώριση και την αυτοσυγκρότηση των μορίων. Μικρότερες δομικές μονάδες σχηματίζουν μέσω συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων μεγαλύτερα λειτουργικά υλικά.

Η bottom up τεχνική, βασίζεται στις αρχές της υπερμοριακής χημείας. Η χημεία των ασθενών αλληλεπιδράσεων, σύμφωνα με τον Jean-Marie Lehn είναι η χημεία πέρα από το μόριο. Βασίζεται όπως προαναφέρθηκε σε ασθενείς αλληλεπιδράσεις όπως δεσμοί υδρογόνου, ηλεκτροστατικές έλξεις, αρωματική επιστοίβαξη, και δυνάμεις Van der Waals ή διασποράς. Η υπερμοριακή χημεία είναι ένα πεδίο το οποίο αναπτύσσεται ταχύτατα και περιλαμβάνει τη δημιουργία μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, σταθερών καλά οργανωμένων νανοδομών. Ο ορισμός αυτός έχει διαφοροποιηθεί και επεκταθεί κατά τη διάρκεια των χρόνων, έτσι ώστε να συμπεριλάβει όλες τις οργανωμένες οντότητες.

Η αυτοσυγκρότηση (self-assembly)^{20–27} και η αυτοοργάνωση (self organization)^{21,28–31} είναι δύο γενικές, διαφορετικές έννοιες που εκ πρώτης όψεως φαίνεται να είναι πολύ παρόμοιες

μεταξύ τους και ως εκ τούτου συχνά συγγέονται στη βιβλιογραφία.[‡] Σύμφωνα με τον Jean-Marie Lehn, η υπερμοριακή αυτοσυγκρότηση βασίζεται σε μη-ομοιοπολική σύνδεση δομικών μονάδων, συγκεκριμένου μεγέθους και αρχιτεκτονικής, μέσω της διαδικασίας μοριακής αναγνώρισης. Μεταγενέστερα, ο Whiteshides,³² ανέφερε ότι ο όρος αυτοσυγκρότηση, χρησιμοποιείται υπερβολικά και πολλές φορές λανθασμένα. Ωστόσο καθορίζεται πλέον ότι ο όρος αυτοσυγκρότηση περιορίζεται έτσι ώστε να περιλαμβάνει διαδικασίες που είναι αναστρέψιμες και μπορούν να ελεγχθούν με το σωστό σχεδιασμό των δομικών στοιχείων. Η μοριακή αυτοσυγκρότηση είναι ένα φαινόμενο που αναπτύχθηκε έντονα μόνο όταν η υπερμοριακή χημεία προσέλκυσε την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας, και οφείλεται κατά κύριο λόγο στη γνώση που προέρχεται από τη φύση. Στην αυτοσυγκρότηση, οι μοριακές μονάδες οργανώνονται αυθόρμητα σε διατεταγμένα σταθερά, οργανωμένα και καθορισμένα συσσωματώματα, χρησιμοποιώντας αναστρέψιμες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Αυτές οι μη ομοιοπολικές δυνάμεις περιλαμβάνουν δεσμούς υδρογόνου,³³ ηλεκτροστατικές και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις,³⁴ δυνάμεις van der Waals, συναρμογή μετάλλων και στερεοχημική αλληλεπίδραση^{35,36} και είναι σγετικά αδύναμες και αναστρέψιμες. Τα βασικά δομικά στοιγεία (Εικόνα 1.5) ενός υλικού, ανεξάρτητα από τον τύπο και το μέγεθος, συγκροτούνται μέσω αυτών των δυνάμεων, οι οποίες δημιουργούν αθροιστικά σημαντικές αλληλεπιδράσεις.³⁵

Η αυτοσυγκρότηση αντικατοπτρίζει κωδικοποιημένες πληροφορίες (σχήμα, ιδιότητες επιφάνειας, φορτίο, πολωσιμότητα, μαγνητικό δίπολο, μάζα κ.λπ.) σε μεμονωμένα συστατικά. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθορίζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Επειδή η αυτοσυγκρότηση απαιτεί την κινητικότητα των συστατικών, λαμβάνει χώρα συνήθως σε υγρές φάσεις ή σε ομαλές επιφάνειες. Το περιβάλλον μπορεί να τροποποιήσει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους συ γρές φάσεις ή σε ομαλές επιφάνειες. Το περιβάλλον μπορεί να τροποποιήσει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων. Συνήθως απαιτείται εξισορρόπηση του συστήματος για την επίτευξη διατεταγμένων δομών. Αν τα συστατικά αλληλεπιδρούν με τρόπο μη αναστρέψιμο, σχηματίζουν για παράδειγμα ένα υμένιο αντί ενός ινιδίου ή κάποιας άλλης δομής. Η αυτοσυγκρότηση απαιτεί την ύπαρξη εξισορρόπησης μεταξύ συσσωματωματικών και μη καταστάσεων. Δύο σημαντικές αλληλεπιδράσεις στο σχεδιασμό των υπερμοριακών συστημάτων είναι οι π-π αλληλεπιδράσεις και οι δεσμοί υδρογόνου. Οι πρώτες προκύπτουν ως αλληλεπιδράσεις επιφανειός (stacking) μεταξύ αρωματικών επιφανειών που προκαλούνται

[‡] Στην παρούσα εργασία όταν αναφέρονται οι όροι αυτοοργάνωση ή αυτοσυγκρότηση θα εννοείται ο αγγλικος όρος Self-assembly.

από την έλξη μεταξύ της θετικά φορτισμένης σ-ραχοκοκαλιάς (σ-backbone) ενός μορίου με το αρνητικά φορτισμένο νέφος π-ηλεκτρονίων του επόμενου.



Εικόνα 1.5. Δομικά Στοιχεία Αυτοσυγκρότησης.²⁵

Οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται όταν ένας δότης με ένα διαθέσιμο όξινο άτομο υδρογόνου αλληλοεπιδρά με ένα δέκτη που φέρει μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Οι δεσμοί υδρογόνου περιλαμβάνουν ιδανικές δευτερεύουσες αλληλεπιδράσεις λόγω της υψηλής επιλεκτικότητας και κατευθυντικότητας τους. Σε ορισμένες σπάνιες περιπτώσεις εμπλέκονται ισχυροί δεσμοί, όπως ομοιοπολικοί, ιονικοί και δεσμοί συναρμογής (π.χ. MOF). Αυτοσυγκροτούμενες μονάδες δημιουργούνται μέσω λεπτής ισορροπίας μεταξύ τουλάχιστον δύο τύπων δυνάμεων. Οι βασικές δομικές μονάδες μπορούν να συνδυαστούν με διάφορους τρόπους και πολλούς πιθανούς συνδυασμούς. Σημαντική προϋπόθεση για την σταθερότητα μιας δομής, αποτελούμενης από πολλά δομικά στοιχεία, είναι η ελαχιστοποίηση της ενέργειας θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Σε αντίθεση με την αυτοσυγκρότηση, η αυτοοργάνωση είναι μια διαδικασία που δεν αντικατοπτρίζει τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αποτελεί μια διεργασία κατά την οποία χρειάζεται εξωτερικό ερέθισμα, ενώ δεν διατηρείται μετα τη διακοπή αυτού. Από την άλλη, συσσωμάτωμα είναι ένας γενικός όρος που περιλαμβάνει συνήθως από άμορφα στερεά έως πλήρως διευθετημένες κρυσταλλικές δομές. Πολλές φορές η αυτόσυγκρότηση και η συσσωμάτωση είναι πιθανόν να χρησιμοποιηθούν ως ταυτόσημες έννοιες, όμως υπάρχει διαφορά στην έννοιά τους. Η αυτοσυγκρότηση όπως προαναφέρθηκε διατηρεί ένα συγκεκριμένο μοτίβο των δομικών στοιχείων και επιτρέπει την πρόβλεψη της συνολικής οργάνωσης. Η συσσωμάτωση ωστόσο είναι λιγότερο χαρακτηριστική και οδηγεί σε μη οργανωμένες δομές. Στην αυτοσυγκρότηση τα δομικά στοιχεία είτε ξεχωριστά είτε συνδεδεμένα, σχηματίζουν κατά έναν αυθόρμητο τρόπο και υπό συγκεκριμένες συνθήκες

1.4. J και Η διαμορφώσεις συσσωματωμάτων

Χρωμοφόρα τα οποία συμμετέχουν σε αυτοσυγκροτούμενες δομές, διατηρούν ως ένα βαθμό την αρχική ηλεκτρονιακή δομή τους. Ωστόσο η αυτοσυγκρότηση έχει χαρακτηριστική επιρροή στα ενεργειακά τους επίπεδα. Κάτι που είναι εμφανές, καθώς το φάσμα απορρόφησής τους διαφοροποιείται από αυτό των μονομερών. Αιτία αποτελεί η αλληλεπίδραση των διπολικών ροπών γειτονικών μορίων, τα οποία ανάλογα με τη διευθέτησή τους και τις αλληλεπιδράσεις των διπολικών ροπών, που οδηγούν σε διαφοροποιημένα φάσματα απορρόφησης. Το 1936 ο Jelly που έδωσε και το όνομά του στα αντίστοιχα συσσωματώματα (τα J aggregates), παρατήρησε ότι μέσω της διαδικασίας καλού-κακού διαλύτη, σχηματίζονται φθορίζοντα συσσωματώματα κυανινών. Η προσέγγιση των μορίων μπορεί να προκαλέσει ισχυρή σύζευξη διπολικής ροπής. Ως αποτέλεσμα η απορρόφηση και ο φθορισμός των αλληλεπιδρώντων μορίων διαφοροποιούνται και μετατοπίζονται σε χαμηλότερες ενέργειες σε σχέση με τα αντίστοιχα των μονομερών. Τη συσχέτιση του σχηματισμού μοριακών συσσωματωμάτων με την επιρροή τους στις οπτικές ιδιότητές τους, ανάπτυξε πρώτος ο Kasha το 1963. Τα αυτοσυγκροτούμενα μοριακά συσσωματώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κυρίες κατηγορίες, βάση της θεωρίας εξιτονίων και ανάλογα με τις σχετικές διαμορφώσεις των διπόλων των μορίων, τα J, τα H και τα oblique. Η σύζευξη εξιτονίων, είναι ο απεντοπισμός της ηλεκτρονιακής διέγερσης, μεταξύ πολλών χρωμοφόρων, λόγω της αλληλεπίδρασης των διπολικών ροπών γειτονικών μορίων.

Το απλούστερο μοντέλο της θεωρίας εξιτονίων είναι το μοριακό διμερές. Σε αυτή την περίπτωση, όταν δύο μονομερή αλληλεπιδρούν σχηματίζοντας μια νέα οντότητα, δημιουργούνται δύο μη εκφυλισμένες ενεργειακές καταστάσεις, μια χαμηλότερη και μια υψηλότερη. Το μέγεθος της ενέργειας αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τον προσανατολισμό των διπολικών ροπών, το μέγεθός τους και την απόσταση μεταξύ των μονομερών. Οι δύο



Εικόνα 1.7. Απεικόνιση διευθετήσεων Η και J συσσωματωματών.³⁸

εξιτονιακές καταστάσεις βρίσκονται είτε σε φάση είτε εκτός φάσης. Η κατάσταση σε φάση είναι επιτρεπτή και η κατάσταση εκτός φάσης είναι μη επιτρεπτή. Στην επιτρεπτή οι διπολικές ροπές προσανατολίζονται προς την ίδια κατεύθυνση, ενώ στην κατάσταση εκτός φάσης τα δίπολα έχουν αντίθετο προσανατολισμό. Στην αλληλεπίδραση τύπου J (από τον Edwin E. Jelley), τα χρωμοφόρα είναι ευθυγραμμισμένα από την κεφαλή προς την ουρά και η κατάσταση εντός φάσης είναι χαμηλότερη ενεργειακά από το αρχικό χρωμοφόρο.³⁷ Στην περίπτωση αυτή, το φάσμα απορρόφησης του διμερούς μετατοπίζεται προς το κόκκινο χρώμα ενώ παρατηρείται ενίσχυση του φθορισμού. Στην αλληλεπίδραση τύπου Η, η κατάσταση εντός φάσης είναι υψηλότερη σε ενέργεια από το αρχικό χρωμοφόρο προκαλώντας μπλε μετατόπιση στο φάσμα απορρόφησης και απόσβεση του φθορισμού (**Εικόνα 1.7**).



Εικόνα 1.6. Ενεργειακά επίπεδα των πιθανών διαμορφώσεων συσσωματωμάτων. (a) Η και J (b) oblique.¹⁶⁰

Στην περίπτωση των oblique, παρατηρούνται κορυφές και μετατοπίσεις που αντιστοιχούν και στις δύο προαναφερθείσες περιπτώσεις. Οι δύο κύριοι τύποι των συσσωματωμάτων, μπορούν να ταξινομηθούν και με τη γωνία των διπολικών ροπών των αλληλεπιδρώντων μονομερών. Με γωνία $\theta > 54.7^{\circ}$, η διαμόρφωση αντιστοιχεί σε Η συσσωματώματα, ενώ με $\theta < 54.7^{\circ}$ σε J συσσωματώματα (**Εικόνα 1.6**) Παραδείγματα συσσωματωμάτων χρωστικών έχουν μελετηθεί ενδελεχώς είτε με διαμόρφωση Η (face to face μτφ. πρόσωπο με πρόσωπο) είτε με διαμόρφωση J (head to tail μτφ. πρόσωπο με ουρά). Και οι δύο διαμορφώσεις έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες, ηλεκτρονιακές και φασματοσκοπικές.³⁸

1.5. Χρωμοφόρα

1.5.1. Πορφυρίνες

Οι πορφυρίνες αποτελούν τη βασική επιλογή στη δημιουργία και μελέτη συστημάτων συλλογής φωτός, μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων, αλλά και σε άλλες εφαρμογές που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα, αποδεικνύοντας τη λειτουργικότητά τους (φωτοβολταϊκά κελιά, OLEDs, PDT κ.α.). Ο βασικός λόγος είναι ότι έχουν παρόμοια δομή και χαρακτηριστικά με τις χλωροφύλλες.

Συνοπτικά αυτά τα χαρακτηριστικά είναι :

- 1. Εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα
- 2. Ευρεία φάσματα απορρόφησης στο ορατό με μεγάλους δείκτες ε
- 3. Φωταύγεια με σχετικά μεγάλους δείκτες Φ (κβαντική απόδοση)
- 4. Οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά
- Τροποποίηση ιδιοτήτων είτε με συναρμογή μετάλλων στο κέντρο της πορφυρίνης είτε με διαφοροποίηση των περιφερειακών υποκαταστατών (Εικόνα 1.8)



Εικόνα 1.8. Ο σκελετός της πορφυρίνης.



Εικόνα 1.9. Η (αριστερά) και J (δεξιά) διαμόρφωση της 5,10,15-τριφαίνυλο-20-(3,4-διυδρόξυ φαίνυλο) πορφυρίνης (κέντρο)⁴⁰

Oi πορφυρίνες χωρίς μεταλλικό κέντρο, φέρουν δύο υδρογόνα στο κέντρο του δακτυλίου και έχουν συμμετρία D_{2h} ενώ με την προσθήκη μεταλλικού κέντρου, π.χ. ψευδαργύρου η συμμετρία μετατρέπεται σε D_{4h} . Το ηλεκτρονιακό φάσμα απορρόφησης των πορφυρινών αναπτύχθηκε από τον Martin Gouterman.³⁹ Αποτελείται από μια έντονη ταινία περίπου στα 420 nm (B ή Soret) που αντιστοιχεί στη μετάβαση από S₀ σε S₂, με συντελεστή μοριακής απορρόφησης (ε) περίπου 5 x10⁵ M⁻¹ cm⁻¹, ενώ έχει και τέσσερις χαμηλότερης έντασης ταινίες απορρόφησης (Q) που αντιστοιχούν στις μεταβάσεις από S₀ σε S₁.

Ο φθορισμός της οφείλεται κυρίως στην αποδιέγερση των Q ταινιών, και αντιστοιχεί στη μετάπτωση από S₁ σε S₀ (**Εικόνα 1.10**). Το φάσμα απορρόφησης εξαρτάται άμεσα από την περιφερειακή υποκατάσταση και το συναρμοσμένο μέταλλο. Οι κβαντικές αποδόσεις



Εικόνα 1.10. Ενεργειακά επίπεδα πορφυρίνης και συσχέτιση τους με τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού.

φωταύγειας σε πορφυρίνες και μεταλλοπορφυρίνες συνήθως κυμαίνονται από 1 εώς 15%, ενώ οι αντίστοιχοι χρόνοι ημιζωής από 1 εώς 15 ns.

Όπως έχει προαναφερθεί προηγουμένως, τα πιο γνωστά παραδείγματα αυτοσυγκρότησης πορφυρινών, βρίσκονται στη φύση. Ωστόσο, η χρήση τεχνητών πορφυρινών αντί των χλωροφυλλών και των βακτηριοχλωροφυλλών, μπορεί να εξηγηθεί από την σταθερότητα των τεχνητών πορφυρινών σε σχέση με αυτή των φυσικών, αλλά και της υψηλής αφθονίας τους λόγω της σχετικά εύκολης σύνθεσής τους. Μέσω της αυτοσυγκρότησης, από αλληλοεπιδρώντα αυτοσυγκροτούμενα μόρια πορφυρινών, οι ηλεκτρονιακές και οπτικές τους ιδιότητες διαφοροποιούνται σε σχέση με τα μονομερή τους, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα J και Η διαμορφώσεις. Στην Εικόνα 1.9 απεικονίζονται οι πιθανές διαμορφώσεις της 5,10,15-τριφαίνυλο-20-(3,4-διυδρόζυ φαίνυλο) πορφυρίνης.⁴⁰ Η μελέτη της συγκεκριμένης πορφυρίνης, ως προς την πιθανότητα αυτοοργάνωσής της σε υδατικά διαλύματα σε σχέση με τις διαφοροποιήσεις του pH και της συγκέντρωσης, έδειξε ότι τα μόρια σε συγκέκριμένες συνθήκες σχηματίζουν αναστρέψιμα J και Η συσσωματώματα, σε συγκέντρωση 20 μM και τιμές pH 1.8 και 5.8 αντίστοιχα. Η μελέτη των συσσωματωμάτων σε συγκέντρωση 20 μM και



Εικόνα 1.11. Φάσμα απορρόφησης της ένωσης 5,10,15- τριφαίνυλο-20-(3,4-διυδρόξυ φαίνυλο) πορφυρίνης (a) μονομερές σε 5.8 pH (1:1 νερό/αιθανόλη), (b) μονομερές σε 1.8 pH (HCl), (c) J συσσωμάτωμα σε pH 1.8 (HNO₃), και (d) Η συσσωμάτωμα σε 5.8 pH.⁴⁰

pH 1.8 με διάλυμα HCl, είχε ως αποτέλεσμα μια βαθυχρωμική μετατόπιση των κορυφών, συγκριτικά με το μονομερές, χαρακτηριστική συμπεριφορά του σχηματισμού J συσσωματωμάτων. Με αύξηση του pH σε τιμή 5.8 μια κορυφή στα 409 nm εμφανίζεται που μπορεί να αποδοθεί στο "face-to-face" πακετάρισμα των μορίων στα H συσσωματώματα (**Εικόνα 1.11**). Οι πορφυρίνες έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία υπερμοριακών δομών όπως καλώδια, σφαίρες, σωλήνες, οργανογέλες, υγροί κρύσταλλοι κ.α..

1.5.2. Κορρόλες

Παρά τη μεγάλη πρόοδο στη μελέτη της αυτοοργάνωσης και αυτοσυγκρότησης τα τελευταία χρόνια, κανένα σύστημα δεν έχει πλησιάσει την πολυπλοκότητα των χλωροφυλλών. Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν ενταχθεί στην οικογένεια των πορφυρινοειδών, οι Κορρόλες. Αρχικά χάρη σε μελέτες για τη βελτίωση των συνθετικών προσεγγίσεων και των ιδιοτήτων τους, έπειτα λόγω των ποικίλων εφαρμογών και τελευταία βάσει της μελέτης αυτοσυγκροτούμενων δομών που προκύπτουν από αυτές. Πρόκειται για τεχνητές χρωστικές, ανάλογες των πορφυρινών, με ένα λιγότερο άνθρακα στη μια *meso*-θέση. Ανακαλύφθηκαν από τους Johnson και Kay τη δεκαετία του 1960, στην προσπάθειά τους να συνθέσουν ανάλογα της Βιταμίνης B12. Εν αντιθέσει με τις πορφυρίνες αποτελούν μη φυσικά μόρια. Έχουν παρόμοιες ιδιότητες με αυτές των πορφυρινών (απορρόφηση στο ορατό, υψηλές κβαντικές αποδόσεις) αλλά μπορούν και σταθεροποιούν μέταλλα υψηλότερης οξειδωτικής βαθμίδας λόγω των τριών



Εικόνα 1.12. Σύνθεση A₂B τύπου κορρόλης με χρήση του πενταφθόρο διπυρρομεθανίου, το οποίο αποδίδει στην κορρόλη σχετική σταθερότητα, με τη μεθοδολογία H₂O/MeOH/HCl.



Εικόνα 1.13. Χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης και εκπομπής κορρόλης.

μεταλλοκορρολών, ήταν απόρροια της βελτίωσης των συνθετικών τους πρωτοκόλλων, αρχικά το 1999 από την ομάδα του Gross, και στη συνέχεια από τις ομάδες του Paolesse και του Gryko (**Εικόνα 1.12**).^{41–46} Υπακούουν στον κανόνα του Hückel για την αρωματικότητα όπως και οι πορφυρίνες, όμως χαρακτηρίζονται από μικρότερη συμμετρία (C_{2v} σε σχέση με την D_{4h} συμμετρία των πορφυρινών). Στην **Εικόνα 1.13** παρατίθενται χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης και εκπομπής κορρόλης.

1.5.3. BODIPY

Η χρωστική BODIPY (4.4-difluoro-4-bora-3a-aza-4a-aza-s-indacene), ανακαλύφθηκε το 1968 από τους Treibs και Kreuze. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μιμητική ένωση των βακτηριοχλωροφυλλών στην τεχνητή φωτοσύνθεση, *χ*λωροφυλλών και των στα φωτοβολταϊκά, σε βιοεφαρμογές κ.ά. Βασικές ιδιότητές της είναι η υψηλή σταθερότητά της, οι υψηλές κβαντικές αποδόσεις (εώς και 100%) και οι μεγάλοι συντελεστές-ε. Η τροποποίηση του σκελετού του μορίου δίνει ενώσεις με χαρακτηριστικές διαφοροποιήσεις στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής. Ωστόσο ένα από τα μειονεκτήματά της είναι η χαμηλή μετατόπιση Stokes. Οι ομοιοπολικές δυάδες BODIPY με διάφορα χρωμοφόρα έχουν μελετηθεί εκτενώς ως τεχνητά συστήματα συλλογής φωτός. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μορίων BODIPY που έχουν την τάση να σχηματίζουν αυτοοργανωμένες δομές, αποτελούν οι CF3-BODIPY και CH3-BODIPY. Η πρώτη παρουσιάζει βαθυχρωμικές μετατοπίσεις όταν αυτοοργανωθεί, σε μείγμα διαλυτών Ακετονιτρίλιο/H2O, τόσο στην απορρόφηση όσο και στο φθορισμό. Ωστόσο η CH3-



Εικόνα 1.14 Απορρόφηση (διακεκομμένη γραμμή) και φθορισμός (συνεχόμενη γραμμή) της CF₃-BODIPY (αριστερά) και της CH₃-BODIPY (δεξιά) σε διάλυμα Ακετονιτρίλιου (κόκκινο) και Ακετονιτρίλιου-νερού 1:99 (μπλε). Διέγερση στα 530 nm για την CF₃-BODIPY και στα 460 nm για την CH₃-BODIPY Στις εσωτερικές εικόνες φαίνονται φωτογραφίες των διαλυμάτων (a: Ακετονιτρίλιου, b: Ακετονιτρίλιου–H₂O 1: 99 με ακτινοβολία στα 365 nm.⁴⁷

BODIPY, παρουσιάζει υψοχρωμικές μετατοπίσεις, με απόσβεση του φθορισμού (Εικόνα 1.14).⁴⁷

1.6. Αυτοσυγκρότηση βιοσυζευγμάτων χρωμοφόρων-αμινοξέων

1.6.1. Βιοσυζεύγματα χρωμοφόρων-αμινοξέων

Τα πεπτίδια και οι πρωτεΐνες αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη κατηγορία βιολογικών ενώσεων, που μέσω της διαδικασίας αυτοσυγκρότησης, έχουν αποδειχθεί χρήσιμα βιολογικά ικριώματα για το σχηματισμό δομών, είτε μέσω ομοιοπολικής σύζευξης με χρωμοφόρα είτε ως υποκινητές σε υπερμοριακά συστήματα με τελικό σκοπό τη συλλογή φωτός δημιουργώντας συστήματα ανάλογα με αυτά των βακτηρίων και των φυτών. Βάσει των λειτουργικών ομάδων που συμμετέχουν στη βιοσύζευξη, οι κύριες συνθετικές προσεγγίσεις είναι οι βιοορθογώνιες αντιδράσεις, ο σχηματισμός αμιδικού δεσμού μεταξύ χρωμοφόρου και αμινοξέος, είτε με το C τερματικό άκρο είτε με το N. Η τελευταία περίπτωση συναντάται στην βιβλιογραφία ως επί το πλείστον, για τη σύνθεση ενώσεων με προστατευμένα ή μη αμινοξέα και πολυπεπτίδια. Υπάρχουν και συνθετικές προσεγγίσεις που στοχεύουν σε συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες όπως για παράδειγμα η αντίδραση θειόλης-μαλεϊμιδίου (**Εικόνα 1.15**).



Εικόνα 1.15. Συνήθεις λειτουργικές ομάδες σύζευξης πορφυρίνης-αμινοξέων.

Η σύζευξη χρωμοφόρων με πεπτίδια και αμινοξέα αποτελεί μια κατεξοχήν επιτυχημένη μέθοδο σύνθεσης υλικών με εφαρμογές στα φωτοβολταϊκά κελιά, τη φωτοδυναμική θεραπεία, τη μεταφορά φαρμάκων, σε αισθητήρες κ.α. Η ομοιοπολική σύζευξη αρωματικών μακροκυκλικών ενώσεων σε πεπτίδια μπορεί να δημιουργήσει νέα φωτοτοξικά είδη για βιοϊατρικές εφαρμογές. Για την κατασκευή ισχυρότερων τεχνητών συστημάτων είναι απαραίτητη η κατανόηση των φυσικών διεργασιών αλλά δεν είναι αναγκαίο να ακολουθηθούν κατά γράμμα. Η σύνθεση ενώσεων με πολυπεπτίδια πενήντα ή περισσοτέρων αμινοξέων είναι εξεζητημένη και μη λειτουργική για εφαρμογές εμπορίου. Τα μικρά πεπτίδια ωστόσο, αποτελούν ελκυστικό αρχικό δομικό υλικό, για την κατασκευή δομών με ανώτερες ιδιότητες, καθώς είναι εύκολο να παραχθούν, ενώ παρουσιάζουν εκτεταμένες χημικές ιδιότητες. Η ανάπτυξη της υπερμοριακής χημείας έχει προσδώσει τις απαραίτητες γνώσεις για το σχηματισμό αυτοσυγκροτούμενων συστημάτων με αποδοτική μεταφορά ενάργειας. Έτσι δημιουργήθηκαν δομές βιομιμητικών παραγώγων που χρησιμοποιούνται όχι μόνο στη διαδικασία συλλογής φωτός, αλλά και σε άλλες εφαρμογές, όπως η βιοαπεικόνιση, οι βιοαισθητήρες και η φωτοδυναμική θεραπεία.

1.6.2. Η διφαινυλαλανίνη ως δομικό υλικό.

Η αυτοσυγκρότηση πεπτιδίων έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω της ικανότητάς τους να σχηματίζουν ποικίλες χρήσιμες δομές. Αυτή η ιδιότητά τους οφείλεται σε μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πεπτιδικών μονομερών σε διάλυμα. Η ικανότητα των πεπτιδίων να συναρμολογούνται μόριο-μόριο, μπορεί να έχει πολλά πλεονεκτήματα για την κατασκευή συμβατικών υλικών με ποικίλες εφαρμογές.⁴⁸ Συστήματα πεπτιδίων μπορούν να σχεδιαστούν έτσι ώστε τα συναρμολογημένα υλικά να είναι προσαρμοσμένα σε συγκεκριμένες ανάγκες, σε κλίμακα νανομέτρων. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η μοριακή αυτοσυγκρότηση είναι ένα ελπιδοφόρο πεδίο έρευνας. Η έρευνα επικεντρώνεται στον τρόπο με τον οποίο οι περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρεάζουν τη δομή και επομένως τον τρόπο με τον οποίο μπορεί να ελεγχθεί η μορφή της προκύπτουσας δομής.^{49,50} Αυτοσυγκροτούμενες δομές βασισμένες σε ομάδες διφαινυλαλανίνης ($\mathbf{F}_L \mathbf{F}_L$, \mathbf{F}_L το φυσικό αμινοξύ), έχουν μελετηθεί εκτενώς την τελευταία δεκαετία (Εικόνα 1.16),⁵¹⁻⁶⁰ δείχνοντας έντονες μηχανικές ιδιότητες, συγκρίσιμες με το μετάξι, τον ιστό της αράχνης και το Kevlar. Ο σχηματισμός καλά οργανωμένων δομών με διακριτές αρχιτεκτονικές εξαιτίας συγκεκριμένης μοριακής αναγνώρισης, προωθείται από μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Με βασικό ικρίωμα τη διφαινυλαλανίνη, έχουν αναφερθεί, σφαίρες, 61 ινίδια, 62 νανοσωλήνες 53 κ.α.



Εικόνα 1.16. Προτεινόμενο μοντέλο σχηματισμού ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων Πεπτιδίων FF. Τα διπεπτιδικά μονομερή διαλύονται στον οργανικό διαλύτη, εναποτίθενται σε γυαλί και έτσι σχηματίζονται κατακόρυφά ευθυγραμμισμένοι νανοσωλήνες πεπτιδίων.⁵⁰

1.6.3. Προστατευτικές Ομάδες

Οι προστατευτικές ομάδες της διφαινυλαλανίνης, επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την προκύπτουσα μορφολογία της υπερμοριακής αυτοσυγκρότησης της (Εικόνα 1.17).

Με αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιώντας τις αρχές της υπερμοριακής χημείας, μέσω της προστασίας είτε της ομάδας του καρβοξυλικού οξέος (-CO₂H) είτε της άμινο ομάδας (-NH₂), ρυθμίζεται κατά κάποιο τρόπο τόσο η ένταση των αλληλεπιδράσεων, όσο και το είδος τους. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτοσυγκρότησης των πεπτιδίων, οι δεσμοί υδρογόνου, οι δυνάμεις Van der Waals και οι *π-π* αλληλεπιδράσεις είναι όλες οι αλληλεπιδράσεις που παίζουν ρόλο στην αυτοσυγκρότηση . Η ισχύς των δυνάμεων Van der Waals και των δεσμών υδρογόνου είναι της τάξεως των 0,1 έως 5 kcal mol⁻¹, ενώ ένας τυπικός ομοιοπολικός δεσμώς μπορεί να ευνοούνται ενεργειακά περισσότερο από την αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πεπτιδίων να ευνοούνται ενεργειακά περισσότερο από την αλληλεπίδραση τους με το διαλύτη. Με την εισαγωγή της προστατευτικής ομάδας του εστέρα στο C τερματικό άκρο ή της Boc ομάδας στο N τερματικό άκρο, επιτυγχάνεται ο έλεγχος των σχηματιζόμενων δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πεπτιδίων, ενώ με την εισαγωγή της Fmoc προστατευτικής ομάδας, ευνοούνται παράλληλα οι *π-π* αλληλεπιδράσεις. Τέλος, κατά τη διαδικασία δημιουργίας υπερμοριακών δομών αποτελούμενων από πεπτίδια, σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν τόσο η συγκέντρωση όσο και το pH.⁶³⁻⁶⁵



Εικόνα 1.17. Παράγωγα διφαινυλαλανίνης και αυτοσυγκροτήματα των α) Boc-FF, b) Fmoc-FF.⁶⁶

1.6.4. Υπερμοριακές δομές Χρωμοφόρων με Διφαινυλαλανίνη

Συνδυάζοντας την FF με διάφορα χρωμοφόρα⁶⁶⁻⁷⁰ είναι δυνατόν είτε μέσω ομοιοπολικής σύζευξης⁶⁶⁻⁷⁰ είτε με μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις,^{67,71,72} να ληφθούν υπερμοριακές δομές καλά οργανωμένων συσσωματωμάτων. Η μη ομοιοπολική ενσωμάτωση υδατοδιαλυτής πορφυρίνης σε διφαινυλαλανίνη, περιγράφηκε ως βιομιμητικό σύστημα συλλογής φωτός, με εφαρμογή στην φωτοκαταλυτική οξείδωση του νερού. Σε όξινα διαλύματα το διπεπτίδιο βρίσκεται στη μορφή $[FF]^+$, ενώ η πορφυρίνη στη μορφή $([H_4 TPPS]^{-2}]$. Η ανάμιξη δύο υδατικών διαλυμάτων των συστατικών, σε pH<2, παράγει μικροσφαίρες αποτελούμενες από τα δύο δομικά συστατικά, με αναλογία 2:3 (Εικόνα 1.18).⁷³ Το 2011 αναφέρθηκε η σύνθεση βιοσυζευγμάτων πορφυρίνης και προστατευμένων ανάλογων της διφαινυλαλανίνης που είχε ως αποτέλεσμα, το σχηματισμό αυτοσυγκροτούμενων νανοδομών (Εικόνα 1.19).⁶⁶ Η διφαινυλαλανίνη ως μονάδα, είχε τη δυνατότητα ανάλογα την προστατευτική ομάδα του Ν τερματικού άκρου να αυτοοργανώνεται είτε σε σφαιρικές δομές στην περίπτωση του Boc, είτε σε ινίδια στην περίπτωση του Fmoc. Η σύζευξη πορφυρίνης-FF είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σφαιρικών νανοδομών, ακολουθώντας τη μέθοδο του καλού-κακού διαλύτη.



Εικόνα 1.18. Πάνω: Μηχανισμός σχηματισμού μικροσφαιρών αποτελούμενων από διφαινυλαλανίνη και υδατοδιαλυτή πορφυρίνη. Κάτω: μικρογράφημα SEM σφαιρών.⁷³



Εικόνα 1.19. Αριστερά: Δομή των βιοσυζευγμάτων πορφυρίνης και FF-Boc και FF-Fmoc. Δεξιά: SEM και TEM της Boc-FF- πορφυρίνης a) SEM b) HRTEM.⁶⁶

Οι δομές, είχαν διακριτές ιδιότητες μεταξύ των διαφόρων καταστάσεών τους. Το φάσμα απορρόφησης της Fmoc-FF πορφυρίνης χαρακτηριζόταν από μετατοπίσεις στην Β ταινία των πορφυρινών, συγκρίνοντας την αυτοσυγκροτούμενη δομή, με τη μονομερική της, αλλά και το φάσμα απορρόφησης σε στερεό (Εικόνα 1.20).



Εικόνα 1.20. Φάσματα απορρόφησης της πορφυρίνης TPP-FF-Fmoc σε διάλυμα, αυτοσυγκρότηση και στερεή μορφή.⁶⁶

Η ερευνητική ομάδα του Yan,⁶⁹ εμπνευσμένη από τη βιολογική οργάνωση πολυπεπτιδίων και πορφυρινών σε βιολογικά συστήματα, ανέπτυξε μέσω μιας υπερμοριακής στρατηγικής φωτοθερμικές νανοτελείες, μέσω της αυτοσυγκρότησης πορφυρινών συζευγμένων με διφαινυλαλανίνη, οι οποίες μπορούν να συλλέξουν τη φωτεινή ενέργεια, να την μετατρέψουν σε θερμότητα και στη συνέχεια να καταστρέψουν καρκινικά κύτταρα και ιστούς (**Εικόνα 1.21**). Οι δομές, σχηματίζονταν μέσω υπομονάδων J συσσωματωμάτων των πορφυρινών, που επί της ουσίας καθιστούν δυνατή την κατασκευή νανοσωματιδίων με πλήρη απόσβεση του φθορισμού τους και την παραγωγή μοριακού οξυγόνου, οδηγώντας, σε εξαιρετικά αποδοτική μετατροπή του φωτός σε θερμότητα. Τα τμήματα του πεπτιδίου όχι μόνο παρέχουν υδατική σταθερότητα για τα νανοσωματίδια μέσω υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων αλλά επίσης παρέχουν ένα χωρικό φράγμα μεταξύ των ομάδων πορφυρίνης για να αναστείλουν την περαιτέρω ανάπτυξη νανοσωματιδίων διαμέσου των ισχυρών π-π αλληλεπιδράσεων. Τα βιοσυμβατές, ότι μπορούν να βρούν εφαρμογή σε φωτοθερμική απεικόνιση αλλά και ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντικαρκινικά φάρμακα.



Εικόνα 1.21. Αυτοσυγκρότηση συζεύγματος πεπτιδίου-πορφυρίνης (TPP-G-FF) σε φωτοθερμικές νανοτελείες πεπτιδίου-πορφυρίνης (PPP-NDs). (Πάνω) Μοριακή δομή του TPP-G-FF και σχηματική απεικόνιση της αυτοσυγκρότησης. (Κάτω αριστερά) εικόνα TEM των PPP-NDs. (Κάτω δεξιά) Η εικόνα AFM των PPP-NDs.

1.7. Υπερμοριακές Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική (Dye-Sensitized Solar Cells - DSSCs)

1.7.1. Φωτοβολταϊκά

Οι συμβατικές ηλιακές κυψελίδες πρώτης γενιάς βασίζονται σε μόνο- ή πολυκρυσταλλικό πυρίτιο. Οι ηλιακές κυψελίδες δεύτερης γενιάς, βασίζονται κυρίως σε νανοκρυσταλλικό πυρίτιο και CdTe.⁷⁴ Καθώς το πυρίτιο είναι μετά το οξυγόνο το πιο άφθονο στοιχείο στη γη και οι κρυσταλλικές ηλιακές κυψελίδες του έχουν υψηλή απόδοση και μακροπρόθεσμη σταθερότητα, αναμένεται να κυριαρχήσει και στις μελλοντικές συσκευές συλλογής ηλιακής ενέργειας. Για πολλές εξειδικευμένες εφαρμογές, χρειάζονται εναλλακτικές λύσεις με μειωμένο κόστος κατασκευής και βάρος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις όπου επιθυμείται η χρήση των φωτοβολταϊκών κυψελίδων σε εσωτερικούς χώρους, απαιτείται αυξημένη ευελιζία ή ακόμη και προσαρμογή χρώματος, η οποία δεν είναι σημαντική μόνο για τις πτυχές του σχεδιασμού αλλά και για διαφορετικές συνθήκες φωτισμού. Οι ηλιακές κυψελίδες τρίτης γενιάς στοχεύουν να ξεπεράσουν το θεωρητικό όριο απόδοσης που είναι περίπου 30%.⁷⁵ Το επίπεδο αυτό μπορεί να προσεγγιστεί χρησιμοποιώντας πολύπλοκες κατασκευές ηλιακών κυψελών που μπορούν να αποδώσουν αποδοτικότητα μετατροπής εξαιρετικά χαμηλού φωτισμού σε λογικό κόστος.

1.7.2. Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική

Οι υψηλότερες αποδόσεις των ηλιακών κυψελίδων με οργανικές χρωστικές έχουν επιτευχθεί με το λεγόμενο DSSC ή κυψέλη Grätzel, η οποία πήρε το όνομα της από τον εφευρέτη της Michael Grätzel, ο οποίος την ανακάλυψε το 1991 μαζί με τον Brian O'Regan (Εικόνα 1.22).^{76,77} Πρόκειται για φωτοβολταϊκές κυψελίδες τρίτης γενιάς που μετατρέπουν οποιοδήποτε ορατή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτή η κατηγορία προηγμένων ηλιακών κυττάρων μπορεί να παρομοιαστεί με την τεχνητή φωτοσύνθεση λόγω του ότι μιμείται τον τρόπο με τον οποίο απορροφά τη φωτεινή ενέργεια η φύση. Το DSSC είναι μια τεχνολογία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα ευρύ φάσμα φωτεινών συνθηκών, σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους, επιτρέποντας στο χρήστη να μετατρέψει τόσο το τεχνητό όσο και το φυσικό φως σε ενέργεια για να τροφοδοτήσει ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρονικών συσκευών. Ένα φωτοευαίσθητο ηλιακώ κύτταρο είναι ένα χαμηλού κόστους ηλιακό κύτταρο που ανήκει στην ομάδα των ηλιακών κυψελίδων λεπτής μεμβράνης.⁷⁸

Αν και η απόδοση μετατροπής είναι μικρότερη από τις άλλες κυψελίδες λεπτής μεμβράνης, θεωρητικά ο λόγος τιμής/απόδοσης, είναι αρκετά καλός ώστε να ανταγωνίζονται την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Οι εμπορικές εφαρμογές τους, οι οποίες δεν έχουν εδραιωθεί λόγω προβλημάτων χημικής σταθερότητας,⁷⁹ προβλέπονται στον χάρτη πορείας της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τη φωτοβολταϊκή ενέργεια, ώστε να συμβάλουν σημαντικά στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στα επόμενα χρόνια.⁸⁰

Ένα πλεονέκτημά τους είναι ότι η παρασκευή τους δεν απαιτεί τεχνικές εναπόθεσης αδρανούς αερίου ή κενού. Τα κοινά DSSC είναι λεπτά πορώδη άχρωμα υποστρώματα TiO₂ με χρώση μονοστοιβάδας οργανικής ή οργανομεταλλικής χρωστικής. Οι οργανικές χρωστικές έχουν τους υψηλότερους συντελεστές απορρόφησης και είναι δυνητικά φθηνές στη σύνθεση, πράγμα που τις καθιστά ελκυστικές για την κατασκευή ηλιακών κυψελίδων χαμηλού κόστους.



Εικόνα 1.22 Πάνω: Σχηματική Απεικόνιση Συσκευής DSSC.⁷⁷ Κάτω: Μια σχηματική απεικόνιση του φωτοηλεκτροδίου με οργανικά μόρια χρωστικής που αγκυρώνονται στην επιφάνεια TiO₂ μέσω ομάδων COOH.¹⁶¹

Γενικά, για να χρησιμοποιηθεί μία ένωση ως φώτοευαισθητοποιητής σε DSSC πρέπει να διαθέτει μία ή περισσότερες ομάδες, μέσω των οποίων θα λάβει χώρα η πρόσδεσή τους στην επιφάνεια του TiO₂. Η καλύτερη και πιο διαδεδομένη, μέχρι τώρα, ομάδα πρόσδεσης θεωρείται η ομάδα του καρβοξυλικού οξέος (Εικόνα 1.22).⁸¹ Το φωτοευαίσθητο χρωμοφόρο αλληλοεπιδρά χημικά μέσω της ομάδας πρόσδεσης, η οποία εγχέει τα διεγερμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO2, αν τα επίπεδα ενέργειας ταιριάζουν. Καθώς αυτή η διαδικασία χρειάζεται χρόνο, της τάξης των picoseconds, μια αποτελεσματική χρωστική χρειάζεται να διατηρήσει τη δυνατότητα διέγερσή της για αρκετό χρόνο. Έτσι, πρέπει να αποφευχθεί ένας μη ακτινοβόλος επανασυνδυασμός των ζευγών των διεγερμένων ηλεκτρονίων-οπών, των αποκαλούμενων εξιτονίων. Αυτός ο επανασυνδυασμός ενισχύεται σημαντικά από επιπρόσθετες δονητικές καταστάσεις οι οποίες προκαλούνται από μη διατεταγμένα συσσωματώματα χρωστικής. Καθώς αυτή η διαδικασία ανασυνδυασμού είναι γρήγορη, μειώνει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της μεταφοράς των ηλεκτρονίων προς την επιθυμητή κατεύθυνση. Λόγω του ότι η συντριπτική πλειοψηφία των οργανικών χρωστικών σχηματίζει μόνο μη διατεταγμένα συσσωματώματα, οι συμβατικές χρωστικές χρησιμοποιούνται συνήθως υπό τη μορφή μονοστοιβάδων που καλύπτουν το TiO2 και όχι ως πολυστρωματικά ή οργανωμένα συσσωματώματα. Εκτός από το ηλεκτρόδιο TiO2 που δρα ως άνοδος, απαραίτητη είναι και η ύπαρξη ενός δεύτερου ηλεκτροδίου επιστρωμένου με λευκόχρυσο, που δρα ως κάθοδος. Η μεταφορά οπών στα DSSCs πραγματοποιείται συνήθως με τη χρήση ηλεκτρολυτών που βασίζονται στο ιώδιο, οι οποίοι βρίσκονται στο χώρο μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και είναι ικανοί να διεισδύσουν στους μικροσκοπικούς πόρους και να έρχονται σε επαφή με κάθε μόριο χρωστικής. Καθώς οι ηλεκτρολύτες αυτοί είναι πτητικοί, είναι προβληματικοί και είναι γνωστό ότι αποτελούν τον κύριο περιοριστικό παράγοντα προς τη διάρκεια ζωής αυτών των ηλιακών κυψελίδων. Συνήθως χρησιμοποιούνται τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη των ιόντων I^{-}/I^{3-} ή κατάλληλων συμπλόκων Co^{2+}/Co^{3+} . Όταν το σύστημα αυτό εκτεθεί στο φως, τα διεγερμένα στο LUMO τροχιακό ηλεκτρόνια του ευαισθητοποιητή, εγχύονται στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO2 και έπειτα μεταφέρονται στην κάθοδο, μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος. Έπειτα, μέσω του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη, αναγεννάται η οξειδωμένη χρωστική, δίνοντας την οξειδωμένη μορφή του ηλεκτρολύτη. Η αποτελεσματικότητα ενός DSSC, και γενικότερα ενός ηλιακού κελιού, μετράται με το η που εκφράζει την ολική απόδοση μετατροπής της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα.

1.7.3. Ηλιακές Κυψέλες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική με χρήση αυτοσυγκροτημάτων

Μία από τις πρώτες απόπειρες χρήσης συσσωματωμάτων χρωστικής σε DSSCs αντί για μονοστοιβάδες πραγματοποιήθηκε το 1996 από τους Nüesch et al.⁸² Οι συγγραφείς *χρησιμοποίησαν* μία αυτοσυγκροτούμενη Μεροκυανίνη, η οποία δημιούργησε συσσωματώματα τύπου J εντός των μεσοπορώδων στιβάδων TiO2. Τα J συσσωματώματα λειτουργούσαν ως ευαισθητοποιητές, αλλά λόγω της υγρασίας στον αέρα, σχηματίζονταν Η συσσωμάτωματα τα οποία είγαν αρνητική επίπτωση στην απόδοση του κελιού. Ο αριθμός των γρωστικών με την ικανότητα αυτοσυναρμολόγησης σε εξαιρετικά διατεταγμένες δομές είναι πολύ μικρός. Για το λόγο αυτό η έρευνα των DSSCs εστιάστηκε στην αποφυγή του σχηματισμού συσσωματωμάτων των χρωστικών και όχι στη βελτίωση του μηχανισμού ανάπτυξης αυτών. Τα άμορφα συσσωματώματα έχουν υψηλό ρυθμό απόσβεσης εξιτονίων λόγω δονητικών αλληλεπιδράσεων. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί, όταν ένα διάλυμα φθοριζόντων μονομερών είναι πολύ πυκνό. Εκτός από τις χρωστικές πολυπυριδίνης του ρουθηνίου, οι συμβατικές χρωστικές πορφυρίνης και φθαλοκυανίνης που χρησιμοποιούνται ως μονοστοιβάδες σε DSSC, επηρεάζονται έντονα από την άμορφη συσσωμάτωση.⁸³ Αντί να επικεντρωθεί η βελτίωση των DSSC, ενάντια σε αυτή τη συσσωμάτωση, θα ήταν δυνατόν να μάθουμε από τη φύση πώς να οδηγηθούμε, με έναν εκλεπτυσμένο τρόπο, στην επίτευξη διατεταγμένων συσσωματωμάτων, τα οποία δεν διαταράσσουν τη λειτουργικότητα των ηλιακών κυττάρων, αλλά τη βελτιώνουν. Σε μια ηλιακή κυψελίδα ευαισθητοποιημένη από χρωστική στερεάς κατάστασης, ο υγρός ηλεκτρολύτης για τη μεταφορά οπών αντικαθίσταται από στερεό υλικό μεταφοράς οπών. Ως αποτέλεσμα επιλύονται τα τεχνολογικά προβλήματα που αντιμετωπίζει ο χειρισμός και η αποθήκευση του υγρού ηλεκτρολύτη, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής της κυψελίδας λόγω της υποβάθμισης του στεγανωτικού υλικού της κυψέλης.⁸⁴

1.8. Υπερμοριακή Χειρομορφία

Στα βιολογικά συστήματα, η παρουσία χειρομορφίας από μοριακή άποψη είναι έντονη. Όλα τα βιοπολυμερή στα ζωντανά συστήματα αποτελούνται από χειρόμορφες δομικές μονάδες (π.χ. αμινοξέα, νουκλεϊκά οξέα, σάκχαρα, λιπίδια, κλπ.) από την πρωτοταγή έως την τεταρτοταγή δομή τους και οι λειτουργίες τους σχετίζονται άμεσα με τις αμοιβαίες υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις τους. Παρόλο που δεν είναι σαφές ποιά είναι τα πλεονεκτήματα (αν ένας χειρόμορφος κόσμος είναι απαραίτητος για τη διατήρηση και την ανάπτυξη της ζωής), οι περισσότερες από τις αντιδράσεις στα ζωντανά συστήματα συμβαίνουν κατά συγκεκριμένο στερεοσκοπικό τρόπο, προτιμώντας μια συγκεκριμένη πορεία. Η σημασία της χειρομορφίας στη χημεία είναι ξεκάθαρη: με μια πληθώρα παραδειγμάτων που παρέχονται από τη Μητέρα Φύση ως αναφορές. Ορισμένοι από τους πιο απαιτητικούς στόχους για τους χημικούς είναι η δημιουργία τεχνητών συστημάτων που μοιάζουν με φυσικά από πλευράς στερεοεκλεκτικότητας. Κάτω από αυτές τις προκλήσεις αναδύεται για τους επιστήμονες το μεγάλο ενδιαφέρον για τη μελέτη της χειρομορφίας, ιδιαίτερα σε φυσικά υπερμοριακά συγκροτήματα.⁸⁵ Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, η υπερμοριακή χημεία, όπως αναπτύχθηκε από τον Jean-Marie Lehn περιλαμβάνει τη δημιουργία μοριακών δομών μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Μέσα στα πλαίσια της υπερμοριακής χημείας αναπτύχθηκε και η υπερμοριακή χειρομορφία που μελετάει τη συμμετρία των δομικών υλικών και των νανοδομών που προκύπτουν από αυτά. Βασίζεται στη μεταφορά της ασσυμετρίας μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων ή/και με τη χρήση εξωτερικών παραγόντων (διαλύτης, εξωτερικές δυνάμεις κ.α.).86 Αυτό το φαινόμενο αναφέρεται συνήθως ως υπερμοριακή χειρογένεση και βρίσκει εφαρμογές στην τεχνολογία των υλικών, τη νανοτεχνολογία, την κατάλυση, τη φαρμακευτική χημεία και στην αποθήκευση πληροφορίας. Στις υπερμοριακές δομές, είναι δυνατόν να υπάρξουν τα εναντιομερή ή διαστερεοϊσομερή ανάλογα. Η υπερμοριακή χειρομορφία είναι αποτέλεσμα τόσο των ιδιοτήτων των δομικών υλικών, όσο και του τρόπου που αυτά αλληλοεπιδρούν. Έτσι μια νανοδομή μπορεί να είναι χειρόμορφη α) όταν ένα δομικό υλικό είναι ασύμμετρο ή/και β) όταν με αλληλεπιδράσεις μεταξύ μη χειρόμορφων υλικών, δημιουργούνται νέες δομές, οι οποίες έχουν διαφορετική συμμετρία, και οδηγούν σε χειρόμορφες συζεύξεις.⁸⁷

Όσον αφορά τις χρωστικές και τα υπερμοριακά συστήματα που προκύπτουν από αυτές, η μεταφορά της χειρομορφίας είναι εφικτή με το συνδυασμό μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει συνήθως:⁸⁸

- (1) Τη συσσωμάτωση χρωμοφόρων με χρήση χειρόμορφων πολυμερικών μητρών
- (2) Τη συναρμογή μετάλλων με χειρόμορφους υποκαταστάτες
- (3) Την αυθόρμητη αλλαγή συμμετρίας επαγόμενη από ανάδευση
- (4) Τις αλληλεπιδράσεις με χειρόμορφες επιφανειοδραστικές ουσίες
- (5) Τη δημιουργία συσσωματωμάτων με παρουσία χειρόμορφων υποκαταστατών στην περιφέρεια του χρωμοφόρου

(6) Το σχηματισμό υμενίων Langmuir-Blodgett

Όταν ένα μόριο είναι οπτικά ενεργό, απορροφάει δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα πολωμένο φως, σε διαφορετικό βαθμό. Ο κυκλικός διχρωισμός είναι η φασματοσκοπία που μας προσδιορίζει το αποτέλεσμα αυτής της ιδιότητας, μας δίνει δηλαδή το άθροισμα των απορροφήσεων δεξιόστροφου και αριστερόστροφου πολωμένου φωτός.

Τα τελευταία χρόνια, η σημαντική πρόοδος στον τομέα της υπερμοριακής χημείας και ο συνδυασμός της με νέες γνώσεις για τη μοριακή χειρομορφία έχουν δημιουργήσει ένα νέο διεπιστημονικό χώρο χημείας-υπερμοριακής χειρογενέσεως. Η ταχεία ανάπτυξη σε αυτόν τον τομέα απορρέει από την άμεση συνάφειά της με πολλές φυσικές διαδικασίες και τεχνητά συστήματα. Επίσης συνδέεται άρρηκτα και με τη σημασία της στην κατανόηση των θεμελιωδών χημικών αρχών και των ζωτικών βιολογικών λειτουργιών και της εφαρμογής της



Εικόνα 1.23. Πάνω: Αυτοσυγκρότηση των χρωμοφόρων με εκμαγείο διφαινυλαλανίνης Κάτω: Φάσμα CD της SuMeS σε pH 2.3 (a, c, e) και 9 (b, d, f) για τα L- και D- συσσωματώματα. Το ένθετο αναφέρει τα φάσματα απορρόφησης σε pH 2,3 (α) και 9 (β), αντίστοιχα.⁹⁰

σε διάφορες συσκευές που χρησιμοποιούν τις βασικές αρχές της χειρομορφίας σε σύγχρονες μοριακές τεχνολογίες και την ιατρική. Αυτό το πεδίο περιλαμβάνει: ⁸⁹

- Τις διεργασίες άμεσης μεταφοράς ασυμμετρίας από χειρόμορφα φιλοξενούμενα μόρια σε μη χειρόμορφους ξενιστές (ή αντίστροφα) μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων
- Την επαγωγή χειρομορφίας σε μη χειρόμορφα υπερμοριακά σύμπλοκα που επηρεάζονται από το εξωτερικό χειρόμορφο πεδίο και περιβάλλον
- 3. Τη διαμόρφωση οπτικής δραστηριότητας σε υπερμοριακά συστήματα με διάφορους παράγοντες ελέγχου, όπως την ενίσχυση της χειρομορφίας ολόκληρων συγκροτημάτων κατά τη σύνδεσή τους με μεμονωμένα στοιχεία με χαμηλό βαθμό ασυμμετρίας και την αυθόρμητη διάκριση των ρακεμικών υπερμοριακών συστημάτων.

1.8.1. Αυτοσυγκρότηση με χρήση εκμαγείων

Χρησιμοποιώντας ως εκμαγείο την L- ή D φαινυλαλανίνη (Phe), η προσθήκη όξινων διαλυμάτων της H₆TPyP⁴⁺ (4 μM) και της CuTPPS (4 μM) σε pH 2.3, σε ένα διάλυμα της Phe, συγκέντρωσης 8 mM, δημιούργησε δομές με σήμα CD στην περιοχή της Soret.⁹⁰ Πρέπει να τονιστεί ότι από μείξη των δύο πορφυρίνων, χωρίς την παρουσία της φαινυλαλανίνης, δεν προκύπτει κάποιο σήμα στον CD. Ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται μετατόπιση της Soret εξαιτίας συσσωμάτωσης (Εικόνα 1.23). Τα προϊόντα αυτοσυγκρότησης



Εικόνα 1.24. (Α) Μοριακή δομή των λιποπεπτιδίων και της πορφυρίνης σε pH 7.0.



Εικόνα 1.25. Φάσματα CD των L αναλόγων (μπλε) και των D (κόκκινο) του A) C14-FFK και (C) του C14-FK παρουσία ZnTPyP. (B) και (D) είναι οι μεγεθύνσεις που αντιστοιχούν στις διακεκομμένες ορθογώνιες περιοχές που φαίνονται στα (A) και (B), αντίστοιχα.CD φάσματα.

λιποπεπτιδίων με ικρίωμα πορφυρίνης, αναφέρθηκαν πρόσφατα από την ερευνητική ομάδα του Gazit (**Εικόνα 1.24**).⁹¹ Ο συνδυασμός της ZnTPyP με δύο λιποπεπτιδικά μόρια, συγκεκριμένα τα C14-FFK και C14-FK, αποτελούμενα από φαινυλαλανίνη και λυσίνη, έδειξαν ότι το C14-FFK αυτοσυναρμολογήθηκε σε ελαφρώς αριστερόχειρες νανοταινίες, ενώ το C14-FK σχημάτιζε δεξιόχειρες νανοΐνες. Η διαφορετική χειρομορφία προήλθε από τις ξεχωριστές κινητήριες δυνάμεις αυτοοργάνωσης. Αυτές οι δομές παρουσίασαν ιδανική ικανότητα ως μαλακά εκμαγεία για την αυτοσυγκρότηση της πορφυρίνης (ZnTPyP) μέσω μη ομοιοπολικών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή αυτοοργάνωσης των φαινολικών ομάδων μέσω ομοιοπολικής σύζευξης στη ραχοκοκαλιά πεπτιδίων. Τα χρωμοφόρα παρουσίασαν σύζευξη εξιτονίων μεταφέροντας τη χειρομορφία των λιποπεπτιδίων σε υπερμοριακό επίπεδο. Μετά την αντικατάσταση των λιποπεπτιδίων με τα D εναντιομερή τους, η χειρομορφία των δομών αναστράφηκε και λήφθηκαν τα κατοπτρικά είδωλα των L αναλόγων στο CD (**Εικόνα 1.25**). Παράλληλα οι δομές προερχόμενες από το C14-FFK απορροφούσαν περισσότερο το δεξιόστροφα πολωμένο φως, ενώ τα συστήματα με το C14-FK απορροφούσαν περισσότερο το αριστερόστροφα πολωμένο φως.

1.8.2. Υπερμοριακή χειρομορφία προκαλούμενη από ομοιοπολικά συνδεδεμένο χειρόμορφο υποκαταστάτη.

Πολλά παραδείγματα διμερών και τριμερών πορφυρινών έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, όπου παρατηρείται η δημιουργία νανοδομών που απορροφούν το κυκλικά πολωμένο φως. Πρόσφατα αναφέρθηκε η σύνθεση ενός τριμερούς πορφυρίνης, το οποίο φέρει οπτικά ενεργές ομάδες στο εξωτερικό μέρος της τριάδας (Εικόνα 1.26).⁹² Αποδείχθηκε ότι οι μοριακές αρχιτεκτονικές που προκύπτουν από αυτά τα τριμερή, είναι το πρώτο παράδειγμα ελικοειδών δομών με τάξη μεγέθους μm, που δεν προκύπτουν από πεπτιδικό σύστημα, με κύρια κατευθυντική δύναμη τις π-π αλληλεπιδράσεις. Παράλληλα, η μεταφορά της χειρομορφίας σε υπερμοριακό επίπεδο, με τη δημιουργία νανοδομών, αποτελούμενων από υβρίδια πορφυρινών με αμινοξέα και πεπτίδια είναι μια διαδικασία με καθορισμένα πρωτόκολλα βάσει της



Εικόνα 1.26. Πάνω: Μοριακή δομή των μη χειρόμορφων και ασύμμετρων C3-συμμετρικών δισκοτικών BTA-πορφυρινών (1α και 1b, αντίστοιχα). B) Εικόνα SEM που δείχνει της νανοδομής που λαμβάνεται από αυτοσυναρμολόγηση του 1b σε επτάνιο (1 mg / mL) Κάτω: CD φάσματα σε 5 μM της 1b σε CHCl₃ και επτάνιο (κόκκινο)

βιβλιογραφίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελεί η μελέτη αυτοοργάνωσης βιοσυζευγμάτων πορφυρίνης με FF (Εικόνα 1.27).⁶⁸ Δομές που δημιουργούνται από την έγχυση διαλύματος άνυδρου διχλωρομεθανίου της Boc-FF-TPP σε άνυδρο *n*-επτάνιο, ήταν οπτικά ενεργές, απορροφώντας κυκλικά πολωμένο φως. Ωστόσο θα πρέπει να τονιστεί, ότι διαλύματα των μονομερών, σε διχλωρομεθάνιο, δεν είναι οπτικά ενεργά.

Η μεταφορά της χειρομορφίας λαμβάνει χώρα μέσω π-π αλληλεπιδράσεων και δεσμών υδρογόνου, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στην εικόνα παραπάνω.



Εικόνα 1.27. Αριστερά Πάνω: Μονοκρυσταλλική δομή ακτίνων X της Fmoc-FLFL-TPP. Αριστερά Κάτω: Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου (πράσινες διακεκομμένες γραμμές) μεταξύ των ομάδων –FLFL που σχηματίζουν στοίβες στην κατεύθυνση «β-sheet» Δεξιά: Φάσματα UV-Vis absorption και ECD. Τα μπλε ίχνη προέρχονται από το σύζευγμα φυσικού διπεπτιδίου X-FLFL-TPP ενώ τα κόκκινα ίχνη προέρχονται από το X-FDFD-TPP με X=Boc (a) και X=Fmoc (b, c). (A) Νανοδομές που ελήφθησαν με έγχυση 3 ml Boc-FF-TPP από ένα διάλυμα (2,8 mg διαλυμένο σε 350 ml άνυδρου διχλωρομεθανίου) σε άνυδρο n-επτάνιο (400 ml). (B) Νανοδομές που λαμβάνονται με έγχυση 3 ml Fmoc-FF-TPP από ένα διάλυμα (2,8 mg διαλυμένο σε 330 ml άνυδρου διχλωρομεθανίου) σε άνυδρο n-επτάνιο (400 ml). (C) Υμένια επί των τοιχωμάτων της κυψελίδας από την ίδια κυψελίδα όπως στο b μετά την απόχυση του διαλύματος.

Κεφάλαιο 2:

Σκοπός

Κεφάλαιο 2. Σκοπός

Η φωτοφυσικών ιδιοτήτων υπερμοριακών κατανόηση των αργιτεκτονικών, αποτελούμενων από αυτοσυγκροτούμενα χρωμοφόρα, με διττή εφαρμογή σε συστήματα συλλογής φωτός, και βιοεφαρμογές, μέσω των αρχών της υπερμοριακής χημείας είναι ο απώτερος στόχος και σκοπός της παρούσας εργασίας. Ως δομικά υλικά θα χρησιμοποιηθούν ενώσεις που μπορούν να μιμηθούν τη λειτουργικότητα των φυσικών χρωστικών. και με κοινό χαρακτηριστικό τη διφαινυλαλανίνη, η οποία θα λειτουργήσει ως υποκινητής δημιουργίας υπερμοριακών δομών. Η διφαινυλαλανίνη, ένα πολυλειτουργικό διπεπτίδιο, που υπό συγκεκριμένες συνθήκες, σχηματίζει ποικίλες δομές, με εξαιρετικές ιδιότητες, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η πλήρης μελέτη των ιδιοτήτων των νανοδομών θα πραγματοποιηθεί αρχικά με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για την παρατήρηση της μορφολογίας των νανοδομών, στη συνέχεια με φασματοσκοπίες απορρόφησης και φθορισμού και τέλος με τον υπολογισμό των χρόνων ημιζωής των ενώσεων.



Εικόνα 2.1. Προτεινόμενες Πρόδρομες ενώσεις.

Για την επίτευξη αυτού του στόχου, αναπτύσσονται πολλές και διαφορετικές προσεγγίσεις σε συνθετικό επίπεδο που περιλαμβάνουν τη σύνθεση και τον πλήρη χαρακτηρισμό ενώσεων κορρολών με δυνατότητα σύζευξης αμινοξέων. Έτσι προτείνεται η σύνθεση των παραγώγων Corr-NH₂, Corr-CC και της κορρόλης με μαλεϊμιδικό τερματικό άκρο αλλά και η σύνθεση της πορφυρίνης TPP-CC, που φέρει ανάλογη ομάδα πρόσδεσης με την κορρόλη Corr-CC, την 2-4-6 τρίχλωρο 1-3-5 τριαζίνη (**Εικόνα 2.1**).



Εικόνα 2.2. Προτεινόμενα υβριδικά σύμπλοκα κορρολών και πορφυρίνης.

Με τη σύζευξη των παραπάνω κορρολών και πορφυρινών με αμινοξέα και πεπτίδια, στόχος είναι η σύνθεση βιομιμητικών ενώσεων που να ευνοούν την δημιουργία δεσμών υδρογόνου και π-π αλληλεπιδράσεων. Η τροποποίηση των περιφερειακών υποκατάστατών και των λειτουργικών ομάδων, δίνει τη δυνατότητα σύζευξης διαφορετικών αμινοξέων, με τέτοιο τρόπο, ώστε να ελεγχθούν οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των αυτοσυγκροτούμενων μορίων, αλλά και η αρχιτεκτονική και η φύση των ιδιοτήτων των νανοδομών που προκύπτουν.

Οι κορρόλες, με χαμηλότερη συμμετρία σε σχέση με τις πορφυρίνες, πιθανόν να σχηματίσουν διαφορετικές δομές, ωστόσο, ανεξαρτήτως αποτελέσματος, θα ληφθούν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο που αλληλοεπιδρά μια νέα οικογένεια χρωμοφόρων σε συνθήκες αυτοσυγκρότησης και πως επηρεάζονται οι ιδιότητες των μορίων σε σχέση με τον βαθμό αυτοσυγκρότησης των ενώσεων.



TPPSn-(FF)₂

Εικόνα 2.3. Προτεινόμενα σύμπλοκα κορρόλης και πορφυρινών.



Εικόνα 2.4. Προτεινόμενες πορφυρίνες για χρήση σε υπερμοριακά κελιά DSSC.

Παράλληλα θα συντεθεί και μια νέα σειρά πορφυρινικών παραγώγων, προκειμένου με τη διαφοροποίηση τόσο του αριθμού των μορίων διφαινυλαλανίνης όσο και του τρόπου πρόσδεσης, να ελεγχθεί η επιρροή αυτών των παραγόντων στη δομή της αυτοοργάνωσης (Εικόνα 2.2, Εικόνα 2.3).

Στη συνέχεια θα εξεταστεί η πιθανότητα χρήσης αναλόγων πορφυρινών, που φέρουν ομάδες διφαινυλαλανίνης, σε υπερμοριακά φωτοβολταϊκά. Για αυτό το σκοπό, θα συντεθούν δύο πορφυρίνες (**Εικόνα 2.4**). Η FF-H₂P-COOH, που με το καρβοξυλικό άκρο, μπορεί να προσδεθεί σε επιφάνεια TiO₂. Η ομάδα διφαινυλαλανίνης θα χρησιμοποιηθεί ως υποκινητής δημιουργίας αυτοσυγκροτούμενων νανοδομών της πορφυρίνης FF-ZnP, που θα λειτουργήσει ως τεχνητή κεραία συλλογής φωτός. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι σε δυάδες μεταλλοπορφυρίνης του ψευδαργύρου και ελεύθερης πορφυρίνης, λαμβάνει χώρα μεταφορά ενέργειας. Έτσι η κατασκευή κελιού DSSC με τις συγκεκριμένες πορφυρίνες, θα προσπαθήσει να αποδείξει επί της αρχής, ότι υπερμοριακά συστήματα πορφυρίνων με ομάδες διφαινυλαλανίνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τεχνητά ανάλογα συλλογής και μετατροπής της ηλιακής ενέργειας (**Εικόνα 2.5**). Τέλος, προτείνεται η σύνθεση δύο βιοσυζευγμάτων, με πρόδρομη ένωση την BDP-NH₂, που φέρουν ομάδες διφαινυλαλανίνης, με διαφορετική προστατευτική ομάδα (Boc ή Fmoc), έτσι ώστε να μελετηθούν τόσο οι ιδιότητες των αυτοσυγκροτημάτων αυτών των ενώσεων όσο και η επιρροή της προστατευτικής ομάδας (**Εικόνα 2.6**).



Εικόνα 2.5. Πρόσδεση και αλληλεπιδράσεις πορφυρινών που φέρουν διφαινυλαλανίνη σε TiO₂.

Για όλες αυτές τις ενώσεις θα πραγματοποιηθεί πλήρης χαρακτηρισμός με φασματοσκοπίες UV-Vis και NMR, φασματομετρία μάζας MALDI-TOF, μετρήσεις φθορισμού και υπολογισμού του χρόνου ημιζωής.



Εικόνα 2.6. Προτεινόμενα υβρίδια BODIPY.

Κεφάλαιο 3:

Σύνθεση βιοσυζευγμάτων πορφυρινών και κορρολών

Κεφάλαιο 3. Σύνθεση βιοσυζευγμάτων πορφυρινών και κορρολών

3.1. Συνθετικές Προσεγγίσεις

Τα πορφυρινοειδή, αποτελούν πολύπλοκες ενώσεις οι οποίες ευνοούν τον σχηματισμό ππ αλληλεπιδράσεων, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυρρολικών NH,⁹³ και το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με τη χρήση των κατάλληλων περιφερειακών υποκαταστατών. Έτσι σχεδιάστηκε μία σειρά βιοσυζευγμάτων με διαφορετικούς τύπους λειτουργικών ομάδων και αμινοξέων. Για τη σύνθεση των επιθυμητών παραγώγων, αρχικά είναι απαραίτητη η σύνθεση των πρόδρομων ενώσεων που φέρουν ομάδες που επιτρέπουν τη σύζευξη με αμινοξέα. Ως κύρια πρόδρομη ένωση στην περίπτωση των κορρολών επιλέχθηκε η *trans*-A₂B άμινο κορρόλη, που φέρει δύο πενταφθόρο-φαίνυλο υποκαταστάτες, οι οποίοι προσδίδουν σταθερότητα στο μόριο, καθώς όσον αφορά τις κορρόλες, πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η σταθερότητα τους σε βάθος χρόνου.⁹⁴⁻⁹⁶ Για τη σύνθεση της συγκεκριμένης κορρόλης απαιτείται αρχικά το 4-νιτρο-φαινυλο παράγωγο, το οποίο συντέθηκε με τη μεθοδολογία H₂O/MeOH/HCl,^{97,98} που στη συνέχεια μέσω αντίδρασης αναγωγής μετατράπηκε στο επιθυμητό προϊόν (

Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1. Σύνθεση της Corr-NH2.

Ως κύριο δομικό συστατικό επιλέχθηκε η L-φαινυλαλανίνη-L-φαινυλαλανίνη (FF). Ένα διπεπτίδιο που είναι γνωστό ότι μέσω ισχυρών δεσμών υδρογόνου και π-π αλληλεπιδράσεων σχηματίζει αυτοσυγκροτήματα νανοσωλήνων.^{53,99} Έτσι αρχικά συντέθηκε η Corr-FF με σύζευξη μέσω αμιδικού δεσμού της άμινο κορρόλης με την Fmoc-F(L)F(L)-OH. Η 2,4,6 τρίχλωρο-1,3,5-τριαζίνη (cyanuric chloride) προτάθηκε ως μια ελκυστική γέφυρα, λόγω της μεγάλης και θερμοεξαρτώμενης δραστικότητάς της, που επιτρέπει τη σταδιακή υποκατάσταση



Εικόνα 3.2. Σύνθεση των υβριδικών παραγώγων κορρολών

των τριών χλωρο-υποκαταστατών της και στη διαδοχική εισαγωγή διαφόρων πυρηνόφιλων ομάδων αλλά ταυτόχρονα μπορεί να προσδώσει στο μόριο, ευελιξία, έτσι ώστε να ευνοηθεί ο σχηματισμός ισχυρών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Μέσω μιας one-pot αντίδρασης, της άμινο κορρόλης, σε άνυδρο THF, παρουσία DIPEA, αρχικά με την 2,4,6 τρίχλωρο-1,3,5τριαζίνη και στη συνέχεια με την FF με προστατευμένο το C τερματικό άκρο, λήφθηκε το παράγωγο Corr-CC-FF (**Εικόνα 3.2**). Επιλέχθηκε παράλληλα η σύνθεση δύο ακόμα αναλόγων κορρολών, εκ των οποίων το ένα φέρει κυστεΐνη και το άλλο γλυκίνη έτσι ώστε να συγκριθούν με τα παράγωγα που φέρουν διφαινυλαλανίνη (**Εικόνα 3.2**, **Εικόνα 3.3**). Η Corr-CC-Gly συντέθηκε με παρόμοιο τρόπο με αυτόν που περιγράφηκε για την Corr-CC-FF.

Η συνθετική μεθοδολογία για την κορρόλη που φέρει μαλεϊμιδικό τερματικό άκρο, προϋποθέτει την αντίδραση της άμινο κορρόλης με μαλεϊκό ανυδρίτη σε οξικό οξύ, σε θερμοκρασία δωματίου για 24h. Στη συνέχεια μετά την απομάκρυνση του οξικού οξέος, το μίγμα διαλύεται σε οξικό ανυδρίτη και μετά την προσθήκη οξικού νατρίου, θερμαίνεται στους 80 °C. Η επιθυμητή μαλεϊμίδιο κορρόλη λαμβάνεται με απόδοση 67% σε 3 h.^{100–102} Η σύζευξή


Εικόνα 3.3. Σύνθεση της κορρόλης με μαλεϊμιδικό τερματικό άκρο και σύζευξη της προστατευμένης κυστεΐνης.

της με την κυστεΐνη (L-Cys-OMe)¹⁰³ λαμβάνει χώρα ποσοτικά, σε διαλύτη DMF σε θερμοκρασία δωματίου για 24h. Στη συνέχεια προτάθηκε η σύνθεση τριών πορφυρινικών παραγώγων, έτσι ώστε να συγκριθεί αρχικά η επιρροή της τριαζίνης στην πιθανή προκύπτουσα νανοδομή, σε σχέση με τις προϋπάρχουσες δημοσιεύσεις. Έτσι με παρόμοιο τρόπο με την Corr-CC-FF συντέθηκε η TPP-CC-FF. Παράλληλα προτάθηκε η μελέτη της επιρροής του αριθμού



Εικόνα 3.4. Συνθετική πορεία παραγώγων πορφυρίνης με διφαινυλαλανίνη.

των ομάδων διφαινυλαλανίνης στην προκύπτουσα αυτοσυγκρότηση και έτσι συντέθηκαν η TPP-(FF)₂ μέσω σχηματισμού αμιδικού δεσμού μεταξύ της διάμινο πορφυρίνης με την Boc-FF-OH. Τέλος, με την αντίδραση της TPPSn¹⁰⁴ με την Boc-FF-OH σε άνυδρο τολουόλιο υπό ατμόσφαιρα αζώτου για 2 ώρες λήφθηκε ποσοτικά η πορφυρίνη TPPSn-(FF)₂ (**Εικόνα 3.4**).

3.2. Φάσματα NMR

Η φασματοσκοπία ¹Η-NMR χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό όλων των ενώσεων. Τα φάσματα των κορρολών και των πορφυρινών αποτιμούνται εύκολα καθώς η συμμετρία τους έχει σαν αποτέλεσμα ένα απλουστευμένο φάσμα NMR. Τα τρία πυρρολικά πρωτόνια που



Εικόνα 3.5. Φάσματα ¹Η NMR των ενώσεων Corr-Mal και Corr-Cys.



Εικόνα 3.6. Φάσματα ¹Η NMR των ενώσεων Corr-FF και Corr-CC-FF.

υπάρχουν στον εσωτερικό πυρήνα του μακροκυκλικού δακτυλίου (δύο στην περίπτωση των πορφυρινών), λόγω της ανισοτροπικής επίδρασης από το ρεύμα δακτυλίου της κορρόλης, με την εκτεταμένη συζυγία και την ύπαρξη των 18π-ηλεκτρονίων, εμφανίζονται σε πολύ υψηλό πεδίο (-2 έως -4 ppm). Ωστόσο, στην περίπτωση των κορρολών, το σήμα τους δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις ορατό. Σε αμφότερες τις περιπτώσεις ωστόσο, τα περιφερειακά πρωτόνια των φαινυλικών περιφερειακών ομάδων εμφανίζονται σε χαμηλό πεδίο (8-10 ppm). Στην περίπτωση των Α₂B κορρολών, εμφανίζονται πέντε σήματα, ένα με ολοκλήρωμα τέσσερα που αντιστοιχεί σε 4 πυρρολικά πρωτόνια, και άλλα τέσσερα φαινυλικά. Η πρόδρομη κορρόλη που



Εικόνα 3.7. Φάσματα ¹Η NMR των ενώσεων TPP-CC-FF και TPP-(FF)2.

φέρει ομάδα μαλεϊμιδίου (Εικόνα 3.5), εμφανίζει μια χαρακτηριστική κορυφή στα 7 ppm, τιμή η οποία είναι χαρακτηριστική των δύο πρωτονίων της συγκεκριμένης ομάδας. Μετά την αντίδραση σύζευξης της κυστεΐνης ως αποτέλεσμα έχουμε την εξαφάνιση του σήματος της κορυφής, ενώ εμφανίζεται στα 3.84 ppm, η χαρακτηριστική κορυφή του μεθυλεστέρα της προστατευτικής ομάδας. Παράλληλα είναι ορατό και το σήμα της χαρακτηριστικής κορυφής των δύο πρωτονίων της σύματος της προστατευτικής ομάδας. Παράλληλα είναι ορατό και το σήμα της χαρακτηριστικής κορυφής των δύο πρωτονίων της ομάδας σύζευξης (Εικόνα 3.5). Για τις κορρόλες Corr-FF και Corr-CC-FF (Εικόνα 3.6), αξίζει να τονιστεί ότι λόγω της στερεοχημείας των ομάδων της διφαινυλαλανίνης, παρατηρούνται δύο διαφορετικές διαμορφώσεις για τα μέτα- και πάρα-πρωτόνια των φαινυλίων. Στην περίπτωση της Corr-CC-FF, η άμινο ομάδα που ενώνει την FF

με την ομάδα της τριαζίνης είναι ορατή στα 3.828 ppm, με μια ευρεία κορυφή, ενώ ο μεθυλεστέρας στα 3.655 ppm. Για την Corr-FF, η πολυπλοκότητα του φάσματος αυξάνεται λόγω της παρουσίας της Fmoc ομάδας, ενώ χαρακτηριστικά είναι τα ευρεία απλά σήματα στα 5.09, 6.46 και 8.10 ppm που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των αμιδικών ομάδων. Η κορυφή στα 8.08 ppm αντιστοιχεί στα δύο εξωτερικά φαινυλικά πρωτόνια της Fmoc ομάδας.

Στην περίπτωση των πορφυρινών, τα πιο χαρακτηριστικά σήματα είναι σίγουρα τα εσωτερικά NH που εμφανίζονται ως απλή κορυφή σε μεγάλα πεδία λόγω προστασίας ρεύματος δακτυλίου (s, 2H). Επισης η ομάδα του μεθυλεστέρα στα 3.692 ppm στην περίπτωση της TPP-CC-FF και οι απλές της tert-βουτυλομάδας στα 1.3 ppm περίπου (**Εικόνα 3.7**). Σε γενικές γραμμές τα φάσματα των πορφυρινών είναι πανομοιότυπα, με ορισμένες διαφορές λόγω της πολυπλοκότητας και των χαρακτηριστικών ομάδων κάθε ένωσης. Ωστόσο για την ένωση TPP-Sn-(FF)₂, τα σήματα των πρωτονίων, που αντιστοιχούν στους τριτοταγείς άνθρακες της διφαινυλαλανίνης που βρίσκονται πλησιέστερα στο μεταλλικό κέντρο του κασσιτέρου, εμφανίζονται στα 0.1 ppm λόγω του ρεύματος δακτυλίου (**Εικόνα 3.8**).



Εικόνα 3.8. Φάσμα ¹Η NMR της TPP-(Sn)-(FF)₂.

3.3. Μελέτη Αυτοοργάνωσης

3.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η μελέτη αυτοοργάνωσης των βιοσυζευγμάτων πραγματοποιήθηκε βάσει καθορισμένων πρωτοκόλλων σύμφωνα με αυτά της βιβλιογραφίας. Για την προετοιμασία των δειγμάτων και το σχηματισμό των νανοδομών, οι ενώσεις διαλύονταν σε ένα χαοτροπικό διαλύτη, είτε το διχλωρομεθάνιο είτε την 1,1,1,3,3,3-εξαφθοροϊσοπροπανόλη (HFIP), και στη συνέχεια προστίθεται ο διαλύτης που επί της ουσίας, προκαλεί την αυτοσυγκρότηση. Επιλέχθηκαν δύο συστήματα που περιλαμβάνουν ως καλούς διαλύτες το CH₂Cl₂ και την HFIP. Ως κακοί διαλύτες επιλέχθηκαν το επτάνιο στην περίπτωση του CH₂Cl₂, με τελική συγκέντρωση 1 mM και το THF ή τη μεθανόλη για το HFIP με αναλογία (2:8) και τελική συγκέντρωση 7 mM.



Εικόνα 3.9. Μοτίβο αυτοσυγκρότησης a) Corr-FF HFIP/THF; b) Corr-Cyst HFIP/THF; c) Corr-CC-Gly HFIP/THF; d) Corr-CC-FF HFIP/THF; e) TPP-(FF)₂ CH₂Cl₂/Επτάνιο; f) TPP-(FF)₂ σε HFIP/MeOH; g) TPP-Sn-(FF)₂ CH₂Cl₂/Επτάνιο; i) TPP-CC-FF CH₂Cl₂/Επτάνιο.

Όπως μπορεί κάποιος πολύ εύκολα να παρατηρήσει από τις παραπάνω εικόνες, για όλες τις ενώσεις που περιλαμβάνουν διφαινυλαλανίνη, προσδεδεμένη είτε ομοιοπολικά είτε ετεροπολικά, το σύνηθες μοτίβο των αρχιτεκτονικών νανοδομών είναι το σφαιρικό. Ωστόσο στην περίπτωση των Corr-Cyst και Corr-CC-Gly δεν παρατηρήθηκε καμία διακριτή δομή (Εικόνα 3.9). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Το διπεπτίδιο της διφαινυλαλανίνης είναι ο κύριος παράγοντας της αυτοσυγκρότησης των χρωμοφόρων. Αυτό επιβεβαιώνεται από την έλλειψη αυτοοργάνωσης στις περιπτώσεις των Corr-Cyst και Corr-CC-Gly. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η διφαινυλαλανίνη σε αντίστοιχα συστήματα όπως HFIP/Mεθανόλη ή HFIP/THF, σχηματίζει είτε νανοσωλήνες είτε ορθογώνιες πλάκες, αντίστοιχα. Ξεκάθαρα η παρουσία των αρωματικών μακροκυκλικών συστημάτων επηρεάζει τον τρόπο αυτοσυγκρότησης. Τα μεγάλα π συζυγιακά συστήματα προκαλούν επιπρόσθετες π-π αλληλεπιδράσεις και επηρεάζουν την προκύπτουσα αυτοσυγκρότηση.

3.3.2. Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους

Η μελέτη των ιδιοτήτων των αυτοσυγκροτημάτων πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια μέσω συγκριτικής μελέτης μέσω φασματοσκοπίας Υπεριώδους Ορατού σε διάλυμα, στερεό[§] και αυτοσυγκροτούμενη δομή^{**}. Τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων σε διάλυμα διχλωρομεθανίου αποτελούνται από μια έντονη Soret ταινία (≈ 420 nm), τυπικά για πορφυρίνες και κορρόλες.^{66,96} Ως στερεά και αυτοσυγκροτήματα, οι ενώσεις υπόκεινται βαθυχρωμικές μετατοπίσεις στα φάσματα απορρόφησης (Εικόνα 3.10, Εικόνα 3.11, Πίνακας 1), δίνοντας



Εικόνα 3.10. Φάσματα απορρόφησης της Cor-CC-Gly, Corr-FF και Corr-CC-FF σε διχλωρομεθάνιο, υμένιο και αυτοσυγκροτήματα.

 $^{^{\$}}$ 20 μL διαλύματος της εκάστοτε ένωσης σε Quartz γυαλί

^{**}Σε συστήματα διαλυτών όπως αναφέρεται στις μελέτες SEM.



Εικόνα 3.11. Φάσματα απορρόφησης της TPP-CC-FF, TPPSn-(FF)₂ και TPP-(FF)₂ σε διχλωρομεθάνιο, υμένιο και αυτοσυγκροτήματα.

ένδειξη για σχηματισμό J συσσωματωμάτων.⁹⁶ Επιπρόσθετα, οι κορρόλες έχουν πιο ευρείες κορυφές. Στην περίπτωση των πορφυρινών οι κορυφές δεν έχουν υποστεί διαπλάτυνση σε μεγάλο βαθμό, ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει αύξηση της έντασης απορρόφησης των ενώσεων. Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται οι κορυφές των ταινιών. Συγκεκριμένα για τις ενώσεις Corr-FF, Corr-CC-FF και TPP-CC-FF η Soret ταινία είναι μετατοπισμένη βαθυχρωμικά, στην περίπτωση όπου τα δείγματα μελετώνται στη στερεή φάση, κατά 7 με 12 nm.

Πίνακας 1. Συγκεντρωτικά δεδομένα απορρόφησης των ενώσεων Corr-CC-FF, TPP-CC-FF, Corr-FF, TPP-(FF)₂ και TPPSn-(FF)₂ σε διχλωρομεθάνιο, στερεό και αυτοσυγκροτημένη δομή.

Ένωση	Διάλυμα, nm	Στερεό, nm	Αυτοσυγκρότηση , nm
Corr-FF	410, 563, 611	420, 571, 628	432, 572, 628,
Corr-CC-FF	412, 562, 613	419, 571, 619	438, 575, 625
TPP-CC-FF	419, 515,551,587, 649	431, 520, 555, 595, 651	435,520, 550, 594, 651
TPPSn-(FF) ₂	423, 557, 597	437, 563, 599	429,561, 600
TPP-(FF) ₂	419, 514, 550, 589 645	426, 519, 555, 594, 650	426, 520, 552,594, 648

Με το σχηματισμό των νανοδομών, οι Soret ταινίες μετατοπίζονται κατά 16 με 22 nm σε σχέση με τα μονομερή, επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό των νανοδομών. Η TPP-(FF)₂ έχει παρόμοιο μοτίβο και στις δύο περιπτώσεις, με μία μετατόπιση της τάξεως των 7 nm. Η Soret ταινία στην περίπτωση της TPPSn-(FF)₂, με τη διφαινυλαλανίνη απευθείας συνδεδεμένη στο μεταλλικό κέντρο της πορφυρίνης, είναι μετατοπισμένη προς το κόκκινο κατά 6 nm στην περίπτωση των αυτοσυγκροτημάτων και κατά 14 nm στην περίπτωση του στερεού. Η διαφορετική μορφολογία της ένωσης πιθανόν να έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό λιγότερων συσσωματωμάτων. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε συμφωνία αναφορικά με το μοτίβο των μετατοπίσεων, με προηγούμενες αναφορές της σύγκρισης των απορροφήσεων των αντίστοιχων ενώσεων στις τρεις μορφές (διάλυμα, άμορφο και οργανωμένο στερεό).⁶⁶

Συμπερασματικά, μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός J συσσωματωμάτων, με βαθυχρωμικές μετατοπίσεις στις ταινίες απορρόφησης και αύξηση της έντασής τους, με εξαίρεση την περίπτωση της TPPSn-(FF)₂. Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί με το σχηματισμό νανοδομών με οργανωμένη διάταξη.

3.3.3. Φασματοσκοπία Φθορισμού

Τα φάσματα εκπομπής των ενώσεων σε διχλωρομεθάνιο είναι τυπικά για βιοσυζεύγματα πορφυρινοειδών με αμινοξέα (Εικόνα 3.12).⁶⁶ Μέσω της μελέτης των χρόνων ημιζωής των ενώσεων σε διάλυμα διχλωρομεθανίου, παρατηρήθηκαν τυπικοί χρόνοι ημιζωής, από 1.3 ns για την TPP-Sn-(FF)₂ έως 9 ns για την TPP-CC-FF (Πίνακας 2) και βρίσκονται σε συμφωνία με τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.^{105–107} Οι χρόνοι ημιζωής για τη στερεή μορφή των ενώσεων, βρέθηκαν μικρότεροι του 1 ns, αποδεικνύοντας ότι τα μονομερή των πορφυρινών αλληλεπιδρούν ισχυρά στη διεγερμένη κατάστασή τους.¹⁰⁸ Στην περίπτωση των σφαιρικών νανοδομών, οι χρόνοι ημιζωής είναι ελαφρώς μεγαλύτεροι, σε σχέση με τα στερεά, και μικρότεροι από τα μονομερή (Πίνακας 2), δηλαδή οι καλά οργανωμένες σφαιρικές δομές έχουν μεγαλύτερους χρόνους ημιζωής από τα μη διευθετημένα είδη.¹⁰⁹



Εικόνα 3.12. Φάσματα εκπομπής των TPP-CC-FF, TPPSn-(FF)₂, Cor-CC-Gly, Corr-FF, Corr-CC-FF και TPP-(FF)₂ σε διχλωρομεθάνιο, υμένιο και αυτοσυγκροτήματα.

3.4. Συμπεράσματα

Συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν πλήρως, πορφυρινοειδή που φέρουν αμινοξέα, όπως Lφαινυλαλανίνη-L-φαινυλαλανίνη, γλυκίνη και κυστεΐνη. Η συνολική μελέτη τους μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, φασματοσκοπίας UV-Vis και φθορισμού, ανέδειξε την επιρροή της L-φαινυλαλανίνης-L-φαινυλαλανίνης, στο σχηματισμό νάνο-συσσωματωμάτων. Μελετήθηκε εκτενώς η επιρροή του τρόπου σύνδεσης της διφαινυλαλανίνης αλλά και του αριθμού των μορίων διφαινυλαλανίνης στην προκύπτουσα αυτοοργάνωση. Σε συστήματα διαλυτών όπως διχλωρομεθάνιο/επτάνιο, HFIP/THF και HFIP/MeOH παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σφαιρικών νανοδομών. Ωστόσο το μοτίβο αυτοσυγκρότησης, δεν επηρεάστηκε από τον τρόπο σύνδεσης ή τον αριθμό διφαινυλαλανινών, μέσω COOH ή NH2 ομάδων. Ωστόσο η συναρμογή σε μεταλλικό κέντρο κασσιτέρου, επηρέασε τις ιδιότητες των νανοδομών. Στην περίπτωση των παραγώγων κορρόλης, παρατηρήθηκαν επίσης βαθυχρωμικές μετατοπίσεις, προφανής ένδειξη σχηματισμού J συσσωματωμάτων.

	Χρόνος ημιζωής, ns			
Ένωση	Διάλυμα	Στερεό	Αυτοσυγκρότηση	
Corr-FF	3.94	< 1	1.31	
Corr-CC-FF	3.86	< 1	1	
TPP-CC-FF	9	< 1	< 1	
TPPSn-(FF) ₂	1.3	< 1	1.05	
TPP-(FF) ₂	8.88	< 1	1.81	

Πίνακας 2. Χρόνοι Ημιζωής των Corr-CC-FF, TPP-CC-FF, Corr-FF, TPP-(FF)₂ και TPPSn-(FF)₂ σε διάλυμα διχλωρομεθανίου, στερεή μορφή και αυτοσυγκροτούμενη δομή.

3.1. Συνθετικά και πειραματικά Πρωτόκολλα

Όλα τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω τροποποίηση. Η Fmoc-FF-OH και η Boc-FF-OH αγοράστηκαν από την Bachem. Οι ακόλουθες ενώσεις συντέθηκαν με βάση τη βιβλιογραφία 5,15-Δι-πενταφθοροφαίνυλο-10-(4-άμινο φαίνυλο)κορρόλη,^{98,110} L-Cysteine-OMe,¹⁰³ FF-OMe,¹¹¹ TPP-NH2¹⁰⁵ και TPPSn.¹⁰⁴ Τα φάσματα ¹H-NMR και ¹³C-NMR ελήφθησαν σε όργανα Bruker AMX-500 και MSL-300. Σε όλες τις περιπτώσεις ο διαλύτης στον οποίο ελήφθησαν τα φάσματα χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση των φασμάτων ως εσωτερικό πρότυπο. Οι ακόλουθες συντομογραφίες χρησιμοποιούνται για να αποδώσουν τις πολλαπλότητες των κορυφών: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, br = broad, sb = simple broad. Η πρόοδος των αντιδράσεων ελεγχόταν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC). Οι χρωματογραφίες στήλης πραγματοποιήθηκαν με χρήση SiO2. Για την παρασκευή των άνυδρων διαλυτών ακολουθήθηκαν οι κατάλληλες διεργασίες. Τα φάσματα οπτικής απορρόφησης καταγράφηκαν σε ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού Shimadzu UV-1700 PharmaSpec. Για τη λήψη των φασμάτων εκπομπής χρησιμοποιήθηκε ένα JASCO FP-6500 φασματοφωτόμετρο φθορισμού εξοπλισμένο (εύρος μήκους κύματος 200-850 nm). Οι μετρήσεις των χρόνων ημιζωής έγιναν σε ένα mini τ (Edinburgh Instruments) εξοπλισμένο με ένα EPL 405 nm laser. Το άνυδρο THF παρασκευάστηκε με απόσταξη από Να/βενζοφαινόνη. Για ολα τα δείγματα που παρατηρήθηκαν μέσω SEM, είχε προηγηθεί ωρίμανση για 24 ώρες. Στη συνέχεια 10 μL τοποθετήθηκαν σε γυάλινο πλακίδιο και αφέθηκαν για ακόμα 24 ώρες για να στεγνώσουν. Κατόπιν μέσω της μεθόδου της εκτίναξης καλύφθηκαν με στρώμα 10 nm χρυσού. Τα πειράματα SEM πραγματοποιήθηκαν σε ένα JEOL JSM-6390LV μικροσκόπιο που λειτουργούσε στα 15 kV. Για τις μετρήσεις UV-Vis και φθορισμού των στερεών, 20 μL διαλύματος της εκάστοτε ένωσης εναποτέθηκαν σε Quartz γυαλί. Στην περίπτωση των νανοδομών, ακολουθήθηκε το πειραματικό όπως περιγράφεται για την προετοιμασία δειγμάτων SEM.

<u>Σύνθεση της Corr-FF.</u> Υδροχλωρικό άλας του 1-(3-διμεθυλαμινοπροπυλο)-3-αιθυλο καρβοδιμίδιο (17.2 mg, 0.09 mmol, 1.2 eq.) και HOBt (13.8 mg, 0.09 mmol, 1.2 eq.) προστίθενται σε διάλυμα της Fmoc-FF-OH (40 mg, 0.075 mmol, 1.0 eq.) σε 20 mL CH₂Cl₂ (άνυδρο) στους 0 °C. Το προκύπτον μείγμα αναδεύεται για 30 λεπτά σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια, η 5,15-Δι-πενταφθοροφαίνυλο-10-(4-άμινοφαίνυλο)-κορρόλη (54 mg, 0.075 mmol, 1 eq.) προστίθεται στο μείγμα αντίδρασης, στους 0 °C για 48 h. Πραγματοποιείται αραίωση με προσθήκη CH₂Cl₂ (100 mL) και εκπλύσεις με νερό. Η οργανική φάση ξηραίνεται σε συνθήκες υψηλού κενού. Χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/THF, 96:4) έδωσε την **Corr-FF** (31 mg, 33%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 9.11 (d, J = 5 Hz, 2H), 8.68 (s, 4H), 8.56 (br s, 2H), 8.32 (br s, 1H), 8.10 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.89 (br s, 2H), 7.73 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.50-7.48 (m, 2H), 7.36-7.28 (m, 8H), 7.19-7.22 (m, 6H), 6.46 (br s, 1H), 5.09 (br s, 1H), 4.78 (br s, 1H), 4.33-4.43 (m, 3H), 4.13-4.17 (m, 1H), 3.23 (m, 2H), 3.11 (br s, 1H) 2.94 (br s, 1H).^{††}

Σύνθεση της Μαλεϊμίδιο Κορρόλης (Corr-Mal)

Μείγμα της 5,15-Δι-πενταφθοροφαίνυλο-10-(4-αμινοφαίνυλο)-κορρόλης (20 mg, 0.027 mmol) και μαλεϊκού ανυδρίτη (15 mg, 0.15 mmol) σε οξικό οξύ (5 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Οι διαλύτες αφαιρούνται υπό συνθήκες υψηλού κενού. Στη συνέχεια το στερεό διαλύεται σε 10 mL οξικού ανυδρίτη και προστίθεται οξικό νάτριο (280 mg, 3.4 mmol). Το προκύπτον μείγμα αναδεύεται στους 80 °C για 3 ώρες. Μετά από απόσταξη των διαλυτών υπό συνθήκες υψηλού κενού και χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/Εξάνιο, 6:4)

^{††} Η ένωση συντέθηκε στο εργαστήριο του καθ. D. Gryko. Για τη συνοχή της εργασίας, αναφέρονται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός της.

λαμβάνεται το επιθυμητό προϊόν ως μωβ στερεό (15 mg, 67%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.12 (s, 2H), 8.75 (s, 4H), 8.58 (s, 2H), 8.29 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.78 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.01 (s, 2H).

Σύνθεση της Corr-Cyst.

H **L-Cysteine-OMe** (7.5 mg, 0.059 mmol) προστίθεται σε διάλυμα της **Corr-Mal** (15 mg 0.0187 mmol) σε 2 mL DMF, και το μείγμα αναδεύεται για 12 h σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από απόσταξη του διαλύτη υπό συνθήκες υψηλού κενού, χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, 99:1) έδωσε την **Corr-Cyst** ως μωβ στερεό (16 mg, 91%). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 9.10 (s, 2H), 8.71 (s, 4H), 8.56 (s, 2H), 8.11 (m, 2H), 7.89 (m, 2H), 6.30 (s, 1H), 4.95 (br s, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.26 (m, 1H), 3.09 (m, 2H), 2.90 (m, 1H).

Σύνθεση της Corr-CC-Gly.

2,4,6-τρίχλωρο-1,3,5-τριαζίνη (3 mg, 0.017 mmol) και DIPEA (22 μL, 0.124 mmol) διαλύονται σε 3 mL άνυδρο THF σε ατμόσφαιρα αργού και ψύχονται σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια προστίθεται η 5,15-Δι-πενταφλουοροφαίνυλο-10-(4-αμινοφαίνυλο)-κορρόλη (12 mg, 0.017 mmol) και το μείγμα αναδεύεται για 15 min στους 0 °C. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το σύστημα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα προστίθεται ο μεθυλεστέρας της γλυκίνης (3 mg, 0.024 mmol) και η DIPEA (22 μL, 0.124 mmol) σε 2 mL THF. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες. Οι διαλύτες απομακρύνονται υπό συνθήκες υψηλού κενού και χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, 99:1) έδωσε το επιθυμητό προϊόν (8 mg, 52%) ¹H NMR (DMSO d6, 500 MHz): δ 10.63 (m, 1H), 9.21 (s, 2H), 8.95 (s, 2H), 8.68 (m, 4H), 8.08 (m, 4H), 4.15 (m, 2H), 3.67 (m, 4H).

Σύνθεση της Corr-CC-FF.

2,4,6-τρίχλωρο-1,3,5-τριαζίνη (12 mg, 0.065 mmol) και DIPEA (88 μL, 0.496 mmol) διαλύονται σε 7 mL άνυδρο THF σε ατμόσφαιρα αργού και ψύχονται σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια προστίθεται 5,15-Δι-πενταφλουοροφαίνυλο-10-(4-αμινοφαίνυλο)-κορρόλη (46 mg, 0.065 mmol) και το μείγμα αναδεύεται για 15 min στους 0 °C. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης (TLC), το σύστημα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα προστίθεται η FF-OMe (40 mg, 0.122 mmol) και DIPEA (44 μL, 0.248 mmol) σε 7 mL άνυδρου THF. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασια δωματιου για 3 ώρες. Οι διαλύτες

αφαιρούνται υπό συνθήκες υψηλού κενού και χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, 98:2) έδωσε το επιθυμητό προϊόν (32 mg, 42%). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 9.01 (s, 2H), 8.72 (m, 4H), 8.57 (s, 2H), 8.16 (m, 2H), 7.88 (m, 2H), 7.64 (s, 1H), 7.18 (m, 8H), 6.90 (s, 2H), 4.74 (m, 2H), 3.83 (m, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.51 (m, 1H), 3.07 (m, 4H)

Σύνθεση της ΤΡΡ-CC-FF.

2,4,6-τρίχλωρο-1,3,5-τριαζίνη (12 mg, 0.065 mmol) και DIPEA (88 μL, 0.496 mmol) διαλύονται σε 7 mL άνυδρο THF σε ατμόσφαιρα αργού και ψύχονται σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια προστίθεται TPP-NH₂ (41 mg, 0.065 mmol) και το μείγμα αναδεύεται για 15 min στους 0 °C. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης (TLC), το σύστημα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα προστίθεται η FF-OMe (41.4 mg, 0.127 mmol) και DIPEA (44 μL, 0.248 mmol) σε 7 mL άνυδρου THF. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου 3 ώρες. Οι διαλύτες αφαιρούνται υπό συνθήκες υψηλού κενού και χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, 99:1) έδωσε το επιθυμητό προϊόν (38.6 mg, 56%). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.88 (m, 8H), 8.24 (m, 8H), 7.90 (br s, 2H), 7.77 (m, 10H), 7.30 (m, 5H), 7.17 (br s, 2H), 7.09 (br s, 1H), 6.95 (s, 2H), 4.87 (m, 2H), 3.85 (m, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.54 (s, 1H), 3.19 (d, J = 5.9 Hz, 4H), -2.73 (s, 2H).

Σύνθεση της TPP-(FF)₂.

DCC (14 mg, 0.058 mmol), HOBt (7.9 mg, 0.058 mmol) και Boc-FF-OH (24 mg, 0.058 mmol) διαλύονται σε 5 mL διχλωρομεθάνιο και ψύχονται σε παγόλουτρο στους 0 °C. Το μείγμα αναδεύεται για 1.5 ώρα.. Στη συνέχεια προστίθεται TPP-(NH₂)₂ (17 mg, 0.026 mmol) και αναδεύεται στους 0 °C για 2 d. Το μείγμα της αντίδρασης αραιώνεται με την προσθήκη 100 mL διχλωρομεθανίου και εκπλένεται με νερό. Η οργανική φάση υπόκειται συμπύκνωση υπό συνθήκες υψηλού κενού και χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 95:5) έδωσε το προϊόν ως μωβ στερεό (15 mg, 41%) ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.98 (d, J = 4.25 Hz, 1H), 8.92 (d, J = 4.35 Hz, 1H), 8.86 (s, 6H), 8.68 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 8.23 (d, J = 6.25 Hz, 6H), 8.07 (d, J = 7.30 Hz, 1H), 8.01 (m, 1H), 7.77 (m, 9H), 7,31 (m, 8H), 7.16 (m, 13H), 6.88 (s, 1H), 5.36 (m, 1H), 4.96 (br s, 1H), 4.75 (m, 1H), 4.44 (m, 1H), 4.32 (m, 1H), 4.01 (m, 1H), 3.46 (m, 1H), 3.14 (m, 7H), 1.40 (m, 9H), 1.28 (m, 9H), -2,77 (s, 2H).

Σύνθεση της TPPSn-(FF)₂.

H Boc-FF-OH (20.6 mg, 0.050 mmol) προστίθεται σε 7mL άνυδρου διαλύματος τολουολίου της TPPSn (19 mg, 0.025 mmol) και αναδεύεται σε r.t για 2 h. Οι διαλύτες αφαιρούνται υπό κενό, και προστίθενται 20 mL τολουολίου. Το διάλυμα φιλτράρεται σε Celite. Το προϊόν λαμβάνεται με απόδοση 90% (35 mg). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 9.25 (m, 8H), 8.24 (d, J = 7.1 Hz, 8H), 7.81 (m, 12H), 6.99 (m, 3H), 6.90 (m, 3H), 6.78 (m, 2H), 6.59 (m, 5H), 6.48 (d, J = 6.65 Hz, 3H), 4.69 (d, J = 7.35 Hz, 4H), 4.30 (d, J = 6.95 Hz, 2H), 4.23 (d, J = 5.30 Hz, 2H), 3.45 (m, 2H), 2.39 (m, 2H), 1.38 (m, 2H), 1.18 (s, 18H), 0.95 (m, 4H), -0,10 (m, 2H).

Κεφάλαιο 4:

Ηλιακές Κυψελίδες

Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική

Κεφάλαιο 4. Ηλιακές Κυψελίδες Ευαισθητοποιούμενες από Χρωστική

4.1. Θεωρητικό υπόβαθρο

Τα τεχνητά συστήματα συλλογής φωτός αποτελούμενα από αυτοσυγκροτούμενες χρωστικές, έχουν ενδιαφέρον στα φωτοβολταϊκά κελιά φωτοευαισθητοποιούμενης χρωστικής. Η ιδιότητά τους να συλλέγουν μεγάλο αριθμό φωτονίων, επιτρέπει την επαρκή μεταφορά ενέργειας σε έναν ημιαγωγό μεγάλου ενεργειακού χάσματος. Τέτοια κελιά μπορούν να λειτουργήσουν κάτω από αμυδρή ακτινοβολία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για οικιακές χρήσεις κ.α. Πολύ σημαντική είναι και η ιδιότητα των συσσωματωμάτων χρωστικών, να απορροφούν σε ευρεία κλίμακα ακτινοβολίας, σχεδόν σε όλο το ορατό εύρος. Είναι απαραίτητο έτσι ώστε οποιοδήποτε σύστημα μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας να μετατρέπει το ηλιακό φως σε ηλεκτρισμό (φωτοβολταϊκό κελί) ή χημικό δυναμικό (τεχνητή φωτοσύνθεση). Τα φυτά,¹¹² και τα μωβ βακτήρια¹⁴ αποτελούν πηγή έμπνευσης για τη μεγιστοποίηση συλλογής φωτός βάσει του φαινομένου της κεραίας (antenae). Η τελευταία λειτουργία βασίζεται στη συλλογή φωτός από πολλές χρωστικές, με συγκεκριμένο φάσμα απορρόφησης, που στη συνέχεια μεταφέρουν την ενέργεια σε ένα δέκτη της. Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, μεγάλος αριθμός χρωμοφόρων (βακτηριοχλωροφύλλες και καροτενοϊδή) αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου και δεσμών συναρμογής και αυτοοργανώνονται εκλεπτυσμένα γύρω από το κέντρο αντίδρασης στις κεραίες συλλογής φωτός. Ωστόσο πολύπλοκα συστήματα με πλειάδες μεγάλων πολυπεπτιδίων είναι μη εφαρμόσιμα για βιομηγανική παραγωγή. Για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητη η δημιουργία βιομιμητικών συστημάτων συλλογής φωτός με μικρότερα πεπτίδια και γενικότερα πιο απλές πρόδρομες ενώσεις. Η ενίσχυση της απόδοσης συλλογής φωτός, σε DSSC, είτε σε υγρή¹¹³⁻¹¹⁷ είτε σε στερεή μορφή,¹¹⁸⁻¹²² με μόρια που προάγουν τη λειτουργία του φαινομένου της κεραίας, έγουν μελετηθεί εκτενώς. Τα μόρια κεραίες τα οποία συλλέγουν το ηλιακό φως και μεταφέρουν την ενέργεια σε μόρια δέκτες, συνήθως είναι ομοιοπολικώς συνδεδεμένα στον ευαισθητοποιητή.¹²³⁻¹²⁵ Ο σχεδιασμός τέτοιων βιομιμητικών συστημάτων κεραίας για εφαρμογή σε DSSCs μέσω μοριακής αυτοσυγκρότησης, αποτελεί σημαντικό κεφάλαιο για την ενίσχυση της αποδοτικότητας των φωτοβολταϊκών κελιών. Μέχρι τώρα, η πιο διαδεδομένη στρατηγική, για τη δημιουργία τέτοιου είδους κελιών, περιλαμβάνει δεσμό συναρμογής μεταξύ κάποιας αμίνης με μεταλλοπορφυρίνη του ψευδαργύρου, στην αξονική θέση του

μετάλλου.¹²⁶⁻¹²⁹ Οι δεσμοί υδρογόνου είναι αδιαμφισβήτητα, το είδος των διαμοριακών δυνάμεων που επηρεάζει περισσότερο τη δημιουργία δομών σε φυσικά συστήματα. Σε αυτό πλαίσιο προτείνεται η κατασκευή, μέσω της χρήσης δεσμών υδρογόνου, το αυτοσυγκροτούμενων νανοδομών που δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως κεραίες περιφερειακά των φωτοευαισθητοποιητών σε DSSCs. Αποτελεί πραγματικότητα ότι μέσω της αυτοσυγκρότησης και της συμπληρωματικότητας των δομικών στοιχείων δημιουργούνται οργανωμένες και πολύπλοκες δομές. Μέσω αυτής της στρατηγικής σχεδιάζονται και δημιουργούνται υλικά με προκαθορισμένες ιδιότητες. Όπως προαναφέρθηκε, υβριδικά συστήματα πορφυρίνης-διφαινυλαλανίνης μέσω της αυτοσυγκρότησης, αυθόρμητα, δημιουργούν καλά σχηματισμένες σφαιρικές δομές. Μία πορφυρίνη που φέρει μια διφαινυλαλανίνη και έχει ένα καρβοξυλικό άκρο ως μέσο πρόσδεσης σε επιφάνεια TiO2 δύναται να χρησιμοποιηθεί ως ικρίωμα, έτσι ώστε να σχηματιστούν πλειάδες αυτοσυγκροτούμενων χρωμοφόρων στην επιφάνεια, με την χρήση μίας δεύτερης πορφυρίνης του ψευδαργύρου που φέρει και αυτή διφαινυλαλανίνη. Με αυτό τον τρόπο, θα δημιουργηθεί ένα βιομιμητικό φωτοβολταϊκό κελί, όπου τα μόρια κεραίες (μεταλλοπορφυρίνη του ψευδαργύρου) θα μεταφέρουν ενέργεια στην προσδεδεμένη πορφυρίνη στο TiO₂. Η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ δύο μεταλλοπορφυρινών του ψευδαργύρου αλλά και μεταξύ ελεύθερης πορφυρίνης και μεταλλοπορφυρίνης του ψευδαργύρου, είναι διεργασίες που έχουν μελετηθεί εκτενώς.130

4.2. Συνθετικές Προσεγγίσεις

Η σύνθεση των πορφυρινικών παραγώγων που φέρουν διφαινυλαλανίνη πραγματοποιήθηκε με παρόμοιο τρόπο, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 2. Στις Εικόνα 4.2-2, απεικονίζεται η συνθετική πορεία για τις ενώσεις FF-ZnP και FF-H₂P-COOH. Όλες οι ενώσεις συντέθηκαν με σχηματισμό αμιδικού δεσμού μεταξύ του καρβοξυλικού άκρου της Boc-F(L)F(L)-OH και της άμινο ομάδας της αντίστοιχης αμετάλλωτης πορφυρίνης.⁶⁶ H FF-



Εικόνα 4.1 Σύνθεση της πορφυρίνης FF-ZnP

ZnP συντέθηκε με πρόδρομη ένωση την TPP-NH₂ πορφυρίνη, ενώ η FF- H₂P-COOH¹³¹ με το trans παράγωγο που φέρει άμινο ομάδα και καρβοξυλικό άκρο. Για τη συναρμογή του ψευδαργύρου στις πορφυρίνες πραγματοποιήθηκε μετάλλωση με οξικό ψευδάργυρο, ενώ η αποπροστασία του μεθυλεστέρα έλαβε χώρα με βασική υδρόλυση με υδροξείδιο του καλίου.



Εικόνα 4.2. Σύνθεση των πορφυρινών FF-ZnP και FF- H2P-COOH.

4.3. Φάσματα NMR

Τα πιο αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά στο φάσμα ¹Η NMR της FF-ZnP (**Εικόνα 4.3**), αποτελούν το χαρακτηριστικό σήμα των πρωτονίων της tert-βουτυλομάδας στα 1.2 ppm (s, 9H), αλλά και το σήμα που αντιστοιχεί στα οκτώ πρωτόνια των πυρρολικών πρωτονίων στα 8.96 ppm. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι, τα σήματα των πρωτονίων, που αντιστοιχούν στον δευτεροταγή άνθρακα της διφαινυλαλανίνης, διαχωρίζονται λόγω της διαμόρφωσης του μορίου. Επιπλέον, όσον αφορά στις **FF-H₂P-COOMe** και **FF-H₂P-COOH**, μετά την υδρόλυση του εστέρα, είναι εμφανής η απουσία του σήματος στα 4.1 ppm των πρωτονίων του μεθυλεστέρα (s, 3H).



Εικόνα 4.3. Φάσμα ¹H NMR της FF-ZnP.

4.4. Φάσματα Απορρόφησης

4.4.1. Σε διαλύτη

Τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων **FF-ZnP** και **FF-H**₂**P-COOH** σε διχλωρομεθάνιο απεικονίζονται στην **Εικόνα 4.4**. Στην περίπτωση της **FF-ZnP**, παρατηρείται μια Soret ταινία στα 420 nm, που αντιστοιχεί στη μετάβαση από S₀ στην S₂ και τρεις δονητικές μεταπτώσεις που αντιστοιχούν στις Q ταινίες στα 548, 587 και 630 nm. Η τελευταία αντιστοιχεί στην ηλεκτρονιακή μετάβαση π - π * της S₂ και της S₁ του πορφυρινικού δακτυλίου. Η **FF-H**₂**P-COOH** παρουσιάζει τυπικό φάσμα ελεύθερης πορφυρίνης, με μια Soret ταινία στα 420 nm και 4 Q-ταινίες στα 515, 550, 591 και 648 nm.



Εικόνα 4.4. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis των FF-ZnP and FF-H₂P-COOH σε CH₂Cl₂.

4.4.2. Σε επιφάνεια ΤίΟ2

Η επίστρωση της επιφάνειας TiO₂ με τα δύο πορφυρινικά παράγωγα και ο σχηματισμός νανοδομών σε αυτή, περιλάμβανε μια διαδικασία δύο βημάτων. Αρχικά, η επιφάνεια TiO₂ καταβυθίζεται σε διάλυμα CH₂Cl₂/Aιθανόλης (1/1) της **FF-H₂P-COOH** για 12 ώρες. Στη συνέχεια τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια καταβυθίζονται σε διάλυμα της **FF-ZnP**, με αναλογία διαλυτών CH₂Cl₂/επτάνιο (2/3).[#] To φάσμα απορρόφησης της επιφάνειας που φέρει μόνο την **FF-H₂P-COOH** παρουσιάζει ίδια χαρακτηριστικά με το φάσμα απορρόφησης της **FF-ZnP** η ένταση των κορυφών είναι μεγαλύτερη, ενώ εμφανίζεται και μια νέα κορυφή στα 630 nm (**Εικόνα 4.5**). Όλα τα παραπάνω, είναι μια ένδειξη για το σχηματισμό νανοδομών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επιπρόσθετα, η έντονη χρωματική διαφοροποίηση των δειγμάτων αποδεικνύει την επιτυχή πρόσδεση και της **FF-ZnP** στην επιφάνεια. Θεωρώντας ότι οι δείκτες απορρόφησης των πορφυρινών δεν έχουν διαφοροποιηθεί μετά την πρόσδεσή τους στην

^{‡‡} Τα πλακίδια μετά από την καταβύθισή τους, εκπλένονται με αιθανόλη στην περίπτωση της **FF-H2P-COOH** και επτάνιο στην περίπτωση της **FF-ZnP**



Εικόνα 4.5. Αριστερά: Κανονικοποιημένο φάσμα απορρόφησης της FF-H₂P-COOH σε TiO₂ (Μαύρο) και μετά την δημιουργία των νανοδομών FF-ZnP (κόκκινο) Δεξιά : Εικόνες των επιφανειών με την FF-H₂P-COOH (αριστερά) και τις νανοδομές FF-H₂P-COOH+FF-ZnP (δεξιά).

επιφάνεια, μπορούμε να υποθέσουμε ότι για κάθε μια FF-ZnP αντιστοιχεί μία FF-H₂P-COOH.

4.5. Φασματοσκοπία Φθορισμού

Η μελέτη των ενώσεων **FF-ZnP** και **FF-H₂P-COOH** μέσω φασματοσκοπίας εκπομπής σε CH₂Cl₂ σε θερμοκρασία δωματίου, (**Eικόνα 4.6**), διεγείροντας στα 550 nm, κατέγραψε ένα τυπικό φάσμα εκπομπής μεταλλοπορφυρίνης του ψευδαργύρου για την **FF-ZnP** με δύο μέγιστα στα 598 και 646 nm. Η **FF-H₂P-COOH** παρουσίασε τυπικό φάσμα φθορισμού ελεύθερης πορφυρίνης με μέγιστα στα 654 και 716 nm, μετά από διέγερση στα 515 nm. Η επικάλυψη των φασμάτων απορρόφησης της πορφυρίνης του ψευδαργύρου ($E_{00}= 2.1 \text{ eV}$)^{\$\$} και της εκπομπής της **FF-H₂P-COOH** ($E_{00}= 1.9 \text{ eV}$) μας δείχνει ότι είναι δυνατή η αποδοτική μεταφορά ενέργειας από την **FF-ZnP** στην **FF-H₂P-COOH**.

^{\$\$} To shielo pou evénontai ta qásmata apordégisiz kai ekpompúz mias énwsiz



Εικόνα 4.6. Κανονικοποιημένο Φάσμα Εκπομπής των ενώσεων FF-H₂P-COOH και FF-ZnP σε CH₂Cl₂ με διέγερση στα 550 και 515 nm αντίστοιχα.

4.6. Ηλεκτροχημεία

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των πορφυρινών **FF-ZnP** και **FF-H**₂**P-COOH** μελετήθηκαν μέσω κυκλικής βολταμμετρίας και βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού σε THF και συνοψίζονται στον **Πίνακα 3** και την **Εικόνα 4.7**. Η **FF-ZnP** παρουσιάζει δύο αντιστρεπτές οξειδώσεις στα 1.02 V και στα 1.32 V και δύο αντιστρεπτές αναγωγές, η πρώτη στα -1.31 V και η δεύτερη στα -1.77 V. Η **FF-H**₂**P-COOH** έχει δύο οξειδώσεις στα 1.27 V και 1.51 V, που οφείλονται στην οξείδωση του πορφυρινικού δακτυλίου. Παράλληλα παρουσιάζει δύο αντιστρεπτές αναγωγές στα -1.16 V και στα -1.55 V. Συνολικά η ελεύθερη πορφυρίνη οξειδώνεται σε μεγαλύτερα δυναμικά, σε σχέση με την **FF-ZnP**.

Πίνακας 3. Ηλεκτρογ	ημικά δεδομένα τη	ις FF-ZnP και της	FF-H₂P-COOH σε THF
~ /			

Ένωση	$E_{1/2}^{Red2}(V)$	$E_{1/2}^{\text{Red1}}(V)$	E _{1/2} ^{Ox1} (V)	E _{1/2} ^{Ox2} (V)
FF-ZnP	-1.77	-1.31	1.02	1.32
FF-H ₂ P-COOH	-1.55	-1.16	1.27	1.51

Τα ενεργειακά επίπεδα των HOMO και LUMO τροχιακών προκύπτουν από το δυναμικό πρώτης οξείδωσης και το δυναμικό πρώτης αναγωγής του ευαισθητοποιητή, αντίστοιχα. Για να διαπιστωθεί αν γίνεται επαρκώς η διείσδυση του ηλεκτρονίου από τον φωτοδιεγερμένο ευαισθητοποιητή στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (TiO₂), πρέπει το ενεργειακό επίπεδο του LUMO του ευαισθητοποιητή να είναι υψηλότερα από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του ΤiO₂, που είναι –0.7 V vs. SCE.



Εικόνα 4.7. Κυκλική Βολταμετρία (CV) και Βολταμετρία τετραγωνικού παλμού (SQ) της FF-ZnP (αριστερά) και της FF-H₂P-COOH (δεξιά).

Από όλα τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι μπορεί να λάβει χώρα επαρκής διείσδυση του ηλεκτρονίου από την **FF-H₂P-COOH** στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού TiO₂ (-0.7 V vs. SCE). Ενώ ακολούθως, το ηλεκτρονιακό έλλειμα που προκύπτει μπορεί να καλυφθεί από την **FF-ZnP**, η οποία μπορεί να παίξει το ρόλο του δεύτερου δότη. Επιπρόσθετα, είναι εφικτή η αναγέννηση των οξειδωμένων ενώσεων καθώς υπάρχει επαρκής κινητήρια δύναμη, διότι το δυναμικό οξείδωσης της **FF-ZnP** είναι μεγαλύτερο από αυτό του ηλεκτρολύτη (0.55 V vs. SCE).

4.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επιλέχθηκε για να μελετηθεί η μορφολογία των τροποποιημένων ηλεκτροδίων TiO₂ με δομές πορφυρινών. Στην Εικόνα 4.8^a απεικονίζεται η μορφολογία της μη τροποποιημένης επιφάνειας TiO₂. Στη συνέχεια, στην Εικόνα 4.8^b, απεικονίζεται το ηλεκτρόδιο μετά την πρόσδεση της FF-H₂P-COOH και έπειτα μετά την καταβύθιση του ηλεκτροδίου σε διάλυμα της FF-ZnP (Εικόνα 4.8^c). Επιπλέον μελετήθηκε και ένα δεύτερο πρωτόκολλο εναπόθεσης της FF-ZnP (Εικόνα 4.8^d), με σφαίρες που έχουν ήδη προετοιμαστεί να εναποτίθενται σε ηλεκτρόδιο τροποποιημένο με την FF-H₂P-COOH. Συνοπτικά, παρατηρήθηκε ότι η πρόσδεση της FF-H₂P-COOH δεν διαφοροποιεί σε μεγάλο βαθμό τη μορφολογία της επιφάνειας, ωστόσο, με την πρώτη μεθοδολογία, παρατηρείται ο σχηματισμός σφαιρικών νανοδομών στην επιφάνεια TiO₂, που φαίνεται να συγκρατούνται μεταξύ τους με ένα δίκτυο ινιδίων. Ωστόσο με το δεύτερο πρωτόκολλο, όπου σφαίρες που έχουν ήδη δημιουργηθεί, εναποτίθενται σε επιφάνεια τροποποιημένη με την FF-H₂P-COOH, οι σφαιρικές δομές φαίνεται να καλύπτουν μέρη της επιφάνειας. Η απλότητα της πρώτης



Εικόνα 4.8. Μικρογραφήματα SEM του TiO₂ : (a) κενό δείγμα, (b) μετά την πρόσδεση της **FF-H₂P-COOH**, (c) μετά την εναπόθεση της **FF-ZnP** με καταβύθιση τροποποιημένης επιφάνειας TiO₂ με **FF-H₂P-COOH** (d) εναπόθεση έτοιμων νανοδομών σε τροποποιημένη επιφάνεια TiO₂ με **FF-H₂P-COOH**.

μεθόδου, αλλά και η δημιουργία ομογενών σφαιρών οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η πρώτη μεθοδολογία είναι ανώτερη της δεύτερης και θα χρησιμοποιηθεί για τις παρακάτω μελέτες.

4.8. Φωτοβολταϊκές Μελέτες***

Αρχικά δημιουργήθηκαν ηλιακές κυψέλες, με την ένωση **FF-H₂P-COOH** ως ευαισθητοποιητή (με χρήση ηλεκτρολύτη σε διάλυμα). Μετρήθηκε η απόδοση της ως προς τη μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα. Οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το DSSC κελί παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4**, όπως η τάση ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage, V_{oc}), η ένταση ρεύματος κλειστού κυκλώματος (short circuit photocurrent, Jsc), ο συντελεστής πλήρωσης (fill factor, συντομογραφικά ff) και η ικανότητα μετατροπής ενέργειας (power conversion efficiency, PCE). Οι μετρήσεις αλλά και η συγκριτική μελέτη του N719^{τττ} συνοψίζονται στον **Πίνακα 4**. Η **FF-H₂P-COOH** μπορεί βάσει των μετρήσεων να λειτουργήσει τόσο ως εγχυτής ηλεκτρονίων στο TiO₂ αλλά και ως δέκτης ενέργειας από την **FF-ZnP**.

Ευαισθητοποιητής	J _{sc}	Voc	ff	РСЕ
	(mA/cm ²)	(mV)	(%)	(%)
FF-H ₂ P-COOH	2.07 ± 0.1	413 ± 10	72 ± 2	0.62 ± 0.3
N719	14.15 ± 0.2	734 ± 10	74 ± 2	7.64 ± 0.5

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά των DSSCs με ηλεκτρολύτη I2/I3.

Στη συνέχεια δημιουργήθηκε το υπερμοριακό σύστημα αποτελούμενο από τις **FF-H₂P-COOH** και **FF-ZnP**, οι οποίες εναποτέθηκαν σε επιφάνεια ηλεκτροδίου TiO₂ και χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοάνοδος σε DSSCs. Όπως ήταν αναμενόμενο οι υπερμοριακές δομές, καταστρέφονταν με τη χρήση διαλύματος ηλεκτρολύτη. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με διαφοροποίηση του διαλύτη, χρησιμοποιώντας διχλωρομεθάνιο ή χλωροβενζόλιο αντί ακετονιτριλίου, αλλά οι

^{†††} Σύμπλοκο του ρουθηνίου (Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'- dicarboxylato)ruthenium(II)) που χρησιμοποιείται ως πρότυπο σε φωτοβολταϊκές μετρήσεις.

δεσμοί υδρογόνου των νανοδομών καταστρέφονταν συστηματικά. Η αντικατάσταση του ηλεκτρολύτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του spiro-OMeTAD.^{132,133} To spiro-OMeTAD διεισδύει στη φωτοάνοδο με τη μέθοδο του spin-coating ενός πυκνού διαλύματος σε χλωροβενζόλιο (200 mg/mL), παρουσία των πολικών προσθέτων Li-TSFI και tertβουτυλοπυριδίνης. Προκαταρκτικές μελέτες με τη χρήση αυτών των συνθηκών, έδειξαν ότι τα υπερμοριακά συστήματα καταστρέφονται πριν την εξάτμιση των διαλυτών. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το ζήτημα, υιοθετήσαμε μία ακολουθία εναπόθεσης δύο σταδίων. Αρχικά, η φωτοάνοδος ΤiO2 που φέρει το υπερμοριακό αυτοσυγκρότημα, υπέστει κατεργασία χρησιμοποιώντας αραιό διάλυμα του spiro-OMeTAD (10 mg/mL) σε μείγμα nεπτανίου/χλωροβενζολίου (60/40), έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα πρώτο στρώμα κάλυψης του spiro-OMeTAD στην επιφάνεια TiO₂/FF-H₂P-COOH+FF-ZnP. Το ποσοστό του n-επτανίου σε χλωροβενζόλιο βελτιστοποιήθηκε για να εξασφαλιστεί η πλήρης διάλυση του spiro-OMeTAD. Μετά από ξήρανση επί πέντε λεπτά σε ατμοσφαιρικό αέρα, συμπυκνωμένο διάλυμα spiro-OMeTAD σε χλωροβενζόλιο (200 mg/mL), είτε χωρίς πρόσθετα είτε με προσμείξεις Li-TSFI και/ή tert-βουτυλο πυριδίνης, επικάλυψε την επιφάνεια με spin coating. Μεταξύ όλων των δοκιμασμένων συνθηκών, παρατηρήσαμε ότι η διαδικασία δύο σταδίων ήταν σε θέση να διατηρήσει το μεγαλύτερο μέρος της υπερμοριακής αυτοσυγκρότησης της FF-H2P-**COOH**+**FF-ZnP**, με προϋπόθεση να μην υπάρχει tert-βουτυλοπυριδίνη κατά την εναπόθεση του συμπυκνωμένου διαλύματος spiro-OMeTAD. Σε αυτή την περίπτωση, η αναλογία των απορροφήσεων στα 518 και 554 nm είναι ελαφρώς μειωμένη σε σύγκριση με δείγμα χωρίς την νανοδομή, κάτι που αντικατοπτρίζει τη μοριακή περιεκτικότητα της FF-ZnP στη νανοδομή. Τέλος, DSSC στερεάς κατάστασης ελήφθησαν με εναπόθεση λεπτού υμενίου χρυσού πάνω από τις τροποποιημένες φωτοανόδους για τη συλλογή των οπών που εγχύθηκαν στο υλικό μεταφοράς οπών (spiro-OMeTAD). Το φάσμα αποδοτικότητας μετατροπής φωτονίων σε ρεύμα (IPCE) των κελιών στερεάς κατάστασης απεικονίζεται στην Εικόνα 4.9, ενώ οι αντίστοιχες φωτοβολταϊκές παράμετροι συνοψίζονται στον Πίνακα 5.



Εικόνα 4.9. Φάσμα IPCE φωτοβολταϊκού κελιού βασισμένο στην **FF-H₂P-COOH** (μαύρο) και στις **FF-H₂P-COOH**+**FF-ZnP** (κόκκινο).

Σαφώς, το κελί που περιέχει την υπερμοριακή δομή **FF-H**₂**P-COOH**+**FF-ZnP** παράγει μια σημαντικά υψηλότερη πυκνότητα φωτορεύματος από το κελί ευαισθητοποιημένο μόνο με την **FF-H**₂**P-COOH** (**Πίνακας 5**). Αυτή είναι η άμεση συνέπεια της υψηλότερης αποτελεσματικότητας συλλογής φωτός λόγω της παρουσίας συμπληρωματικών συλλεκτών φωτός (**FF-ZnP**), οι οποίοι παίζουν το ρόλο της κεραίας και μεταφέρουν την ενέργεια διέγερσης στο φωτοευαισθητοποιητή (**FF-H**₂**P-COOH**) μέσω μεταφοράς ενέργειας. Τα φάσματα IPCE των προαναφερθέντων DSSCs στερεάς κατάστασης επιβεβαιώνουν αυτήν την τάση.

	J _{sc}	V _{oc}	ff	РСЕ
Χρωστικη	(mA/cm ²)	(mV)	(%)	(%)
FF-H ₂ P-COOH	1.39 ± 0.20	298 ± 15	27 ± 2	0.11 ± 0.02
FF-H ₂ P-COOH+FF-ZnP	1.88 ± 0.20	280 ± 15	35 ± 2	0.19 ± 0.02

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά των DSSCs με το spiro-OMeTAD, υπό καταγραφή κάτω από AM1.5 G προσομοιωμένο ηλιακό φως (1000 W/m²).



Εικόνα 4.10. Κανονικοποιημένο φάσμα IPCE φωτοβολταϊκων βασισμένων στη FF-H₂P-COOH (μαύρο) και στα αυτοσυγκροτήματα των FF-H₂P-COOH+FF-ZnP (κόκκινο).

Το κελί με το υπερμοριακό συγκρότημα παρουσιάζει υψηλότερες τιμές IPCE σε σύγκριση με το κελί που περιέχει μόνο την πορφυρίνη **FF-H₂P-COOH**. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τις πληροφορίες που λαμβάνονται από τα κανονικοποιημένα φάσματα IPCE (**Εικόνα 4.10**), όπου η δεύτερη Q ταινία αυξάνεται ελαφρά μετά την αυτοσυγκρότηση της **FF-ZnP**, υποδεικνύοντας τη συμβολή της δεύτερης πορφυρίνης στο φάσμα IPCE. Αυτά τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με τα προηγουμένως αναφερθέντα συστήματα δότη-δέκτη τα οποία ενσωματώνουν και το φαινόμενο της κεραίας.^{134–136} Ωστόσο, στο σύστημα μας το προφίλ IPCE δεν είναι παρόμοιο με το φάσμα απορρόφησης στερεάς κατάστασης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μερική αποσύνθεση των υπερμοριακών συγκροτημάτων μετά την προσθήκη του spiro-OMeTAD. Η σχετικά χαμηλή τάση ανοικτού κυκλώματος που παρατηρήθηκε και για τα δύο κελιά σχετίζεται με την απουσία της tert-βουτυλοπυριδίνης ως πρόσθετου στο διάλυμα spiro-OMeTAD, το οποίο αναστέλλει δραστικά τον ανασυνδυασμό φορέα διεπαφής φορτίου.¹³⁷

4.9. Συμπεράσματα

Συνοπτικά, αναπτύχθηκε μια κομψή μέθοδος κατασκευής υπερμοριακών DSSCs στερεάς κατάστασης με αυτοσυγκρότηση νανοδομών που προσομοιάζουν το φαινόμενο της κεραίας. Τα συζεύγματα διφαινυλαλανίνης-πορφυρίνης **FF-ZnP** αυτοσυγκροτούνται και σχηματίζουν σφαιρικές δομές σε επιφάνεια TiO₂, τροποποιημένη με την **FF-H₂P-COOH**. Από τις μελέτες

φασματοσκοπίας απορρόφησης υπολογίστηκε ότι η αναλογία μεταξύ της FF-H₂P-COOH και της FF-ZnP στην επιφάνεια TiO₂ είναι σχεδόν ένα. Ο σχηματισμός σφαιρικών νανοδομών στην επιφάνεια TiO₂ επιβεβαιώθηκε από μελέτες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Έτσι, ηλεκτρόδια TiO₂ χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή DSSC στερεάς κατάστασης με βάση το μοριακό μεταφορέα οπών spiro-OMeTAD. Οι φωτοβολταϊκές μετρήσεις έδειξαν σημαντική βελτίωση στην απόδοση της συσκευής που περιείχε τις υπερμοριακές δομές αποτελούμενες από FF-H₂P-COOH και FF-ZnP. Η αντίστοιχη απόδοση μετατροπής ισχύος που καταγράφηκε κάτω από την τυπική εκπομπή ηλιακής ακτινοβολίας πολλαπλασιάζεται επί συντελεστή δύο, γεγονός που υποδηλώνει ότι η έννοια της υπερμοριακής κεραίας μπορεί να βρει πρακτική χρήση σε συσκευές DSSCs στερεάς κατάστασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτό είναι το πρώτο παράδειγμα όπου οι υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις μέσω δεσμών υδρογόνου χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη DSSC στερεάς κατάστασης. Η στρατηγική ενσωμάτωσης μίας κεραίας με υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις αποτελεί μια βιώσιμη προσέγγιση για την προετοιμασία υβριδικών συσκευών στερεάς κατάστασης με καλύτερες επιδόσεις για φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

4.10. Συνθετικά και πειραματικά πρωτόκολλα

Οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν για τις μελέτες του κεφαλαίου είναι παρόμοιες με αυτές του Κεφάλαιού 2. Οι πορφυρίνες 1⁹ και 3³¹ προετοιμάστηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας και βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα Potenteostat PGSTAT20 AutoLab. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε THF παρουσία Τετραφθοροβορικού τετραβουτυλαμμωνίου (0.1 M) ως ηλεκτρολύτη υποστήριξης. Χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα με υποδοχή τριών ηλεκτροδίων: ηλεκτρόδιο εργασίας πλατίνας, ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα (SCE) και σύρμα λευκοχρύσου ως αντίστροφο

<u>Σύνθεση της FF-ZnP:</u> Μείγμα της πορφυρίνης 1 (80 mg, 0.078 mmol) και διένυδρου οξικού ψευδάργυρου (200 mg, 0.91 mmol) σε CH₂Cl₂ (30 mL) και MeOH (8 mL) αναδεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνθηκε και η επιθυμητή ένωση απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης SiO₂ και διαλύτες έκλουσης CH₂Cl₂-EtOH (100-2) για να ληφθεί η **FF-ZnP** ως μωβ στερεό (79 mg, 93%). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.96 (s, 8H), 8.24 (m, 6H), 8.11 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.97 (s, 1H),

7.75 (m, 9H), 7.68 (br s, 2H), 7.27 (m, 3H), 7.22 (m, 3H), 6.90 (br s, 2H), 6.85 (br s, 2H), 6.07 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 4.36 (br s, 1H), 3.94 (br s, 1H), 3.72 (br s, 1H), 2.97 (m, 1H), 2.64 (m, 1H), 2.50 (m, 2H), 1.29 (s, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 170.7, 168.5, 155.8, 150.4, 143.1, 139.0, 137.0, 136.0, 135.7, 135.0, 134.7, 132.1, 129.3, 129.2, 129.03, 128.98, 127.6, 127.3, 126.7, 121.2, 120.8, 118.3, 81.2, 56.0, 53.7, 36.9, 28.2. UV/vis (CH₂Cl₂) λ_{max} , nm (ϵ , mM⁻¹ cm⁻¹) 420 (543.8), 548 (21.8), 587 (5.6).

Σύνθεση της Πορφυρίνης 5: Η προστατευμένη με Boc-διφαινυλαλανίνη 4 (18 mg, 0.044 mmol) διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ (2 mL) και το διάλυμα ψύχθηκε στους 0 ° C σε λουτρό πάγου. Προστέθηκαν DCC (11 mg, 0,053 mmol) και ένυδρη 1-υδροξυβενζοτριαζόλη (HOBt, 7 mg, 0,052 mmol) και η ανάδευση συνεχίστηκε για 30 λ επτά στους 0 ° C. Στη συνέχεια προστέθηκε η πορφυρίνη 3 (33 mg, 0,043 mmol) και το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε στους 8 ° C για 48 ώρες. Μετά την προσθήκη CH2Cl2 το διάλυμα πλένεται μία φορά με νερό, η οργανική στιβάδα ξηραίνεται με Na2SO4, διηθείται και συμπυκνώνεται. Η ένωση 5 απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂-EtOH, 100-1) ως μωβ στερεό (46 mg, 89%). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.82 (d, J = 4.7 Hz, 2H), 8.74 (d, J = 4.7 Hz, 2H), 8.70 (m, 4H), 8.60 (s, 1H), 8.43 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.31 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.36 (m, 6H), 7.29 (s, 4H), 7.25 (m, 2H), 7.14 (m, 2H), 6.46 (m, 1H), 5.00 (m, 1H), 4.88 (br s, 1H), 4.39 (m, 1H), 4.11 (s, 3H), 3.52 (m, 1H), 3.11 (m, 3H), 2.63 (s, 6H), 1.84 (s, 12H), 1.34 (s, 9H), -2.63 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 171.3, 169.2, 167.5, 156.2, 147.1, 139.5, 138.5, 137.9, 137.6, 136.3, 135.9, 135.0, 134.7, 130.3, 129.6, 129.5, 129.4, 129.2, 129.1, 128.0, 127.9, 127.7, 127.5, 119.5, 118.7, 118.5, 117.8, 81.5, 56.7, 54.2, 52.6, 37.5, 37.2, 28.3, 21.8, 21.6. UV/vis (CH₂Cl₂) λ_{max} , nm (ϵ , mM⁻¹ cm⁻¹) 420 (427.5), 515 (18.4), 550 (8.5), 591 (5.8), 647 (5.0).

<u>Σύνθεση της FF-H₂P-COOH (6):</u> Η πορφυρίνη **5** (30 mg, 0,026 mmol) διαλύθηκε σε μίγμα τριών διαλυτών THF (10 mL), MeOH (4 mL) και H₂O (5 mL) και προστέθηκε υδροξείδιο του καλίου (0,27 g, 4,81 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου όλη τη νύκτα. Μετά την απομάκρυνση των οργανικών διαλυτών προστέθηκε στάγδην ένα υδατικό διάλυμα HCl (1 N) μέχρις ότου το pH έγινε 6. Δημιουργήθηκε ένα ίζημα, το οποίο διηθήθηκε και πλύθηκε με νερό δίνοντας ένα πορφυρό στερεό (29 mg, 97%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 8.34 (m, 3H), 8.79 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 8.73 (m, 4H), 8.57 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.17 (d,

J = 8.3 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.38 (m, 8H), 7.29 (s, 4H), 7.18 (m, 1H), 7.10 (m, 1H), 6.66-6.44 (m, 1H), 5.24-4.96 (m, 1H), 5.06 (m, 1H), 4.45-4.21 (m, 1H), 3.51 (m, 1H), 3.14 (m, 3H), 2.63 (s, 6H), 1.85 (s, 12H), 1.45 (s, 3H), 1.36 (s, 6H), -2.62 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 172.0, 171.5, 171.0, 169.3, 156.2, 147.9, 139.5, 138.5, 138.1, 138.0, 137.6, 136.4, 136.3, 135.9, 135.0, 134.8, 130.2, 129.7, 129.5, 129.4, 129.2, 129.14, 129.10, 128.8, 128.7, 127.9, 127.7, 127.6, 127.5, 119.6, 118.7, 118.6, 117.7, 81.4, 81.1, 57.6, 56.6, 54.6, 54.3, 37.8, 37.7, 37.3, 37.1, 29.6, 28.3, 21.8, 21.6. UV/vis (CH₂Cl₂) λ_{max} , nm (ϵ , mM⁻¹ cm⁻¹) 420 (411.2), 515 (18.0), 551 (8.2), 591 (5.7), 647 (4.6).

Προετοιμασία νανοδομών σε επιφάνεια TiO2:

πρωτόκολλα ακολουθήθηκαν για την ανάπτυξη αυτοσυναρμολογημένων Δύο νανοδομών στα ηλεκτρόδια TiO2. Το πρώτο πρωτόκολλο περιλαμβάνει εμβάπτιση του ηλεκτροδίου σε διάλυμα 50% αιθανόλης/50% CH₂Cl₂ της ένωσης FF-H₂P-COOH (0.1 mM). Το ηλεκτρόδιο αφέθηκε στο διάλυμα όλη τη νύχτα, πλύθηκε με αιθανόλη, ξηράνθηκε υπό ροή αζώτου και βυθίστηκε σε διάλυμα 40% CH2Cl2/επτανίου της ένωσης FF-ZnP (0,1 mM) για 24 ώρες. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόδια πλύθηκαν με επτάνιο και αφέθηκαν να στεγνώσουν στον αέρα. Στο δεύτερο πρωτόκολλο, τα ηλεκτρόδια βυθίστηκαν σε διάλυμα 50% αιθανόλης/50% CH2Cl2 της ένωσης FF-H2P-COOH (0,1 mM) και παρέμειναν στο διάλυμα όλη τη νύχτα. Τα βαμμένα ηλεκτρόδια πλύθηκαν με αιθανόλη και ξηράνθηκαν υπό ροή αζώτου. Ένα υποπολλαπλάσιο των 100 μL από ένα διάλυμα της ένωσης FF-ZnP (1 mM) σε 30% CH₂Cl₂/70% επτάνιο αποτίθεται πάνω στα ηλεκτρόδια και αφήνεται να ξηρανθεί στον αέρα. Οι δομές των αυτοσυγκροτημάτων που σχηματίστηκαν, παρατηρήθηκαν μέσω SEM με χρήση ενός JEOL JSM-6390LV που λειτουργούσε στα 15-20 kV. Όλα τα δείγματα ξηράνθηκαν όλη τη νύχτα στον αέρα και επικαλύφθηκαν με ένα στρώμα χρυσού 10 nm πριν από την παρατήρηση.

Κεφάλαιο 5:

Χειρόμορφες Υπερμοριακές δομές Μορίων BODIPY

Κεφάλαιο 5. Χειρόμορφες Υπερμοριακές δομές Μορίων BODIPY

5.1. Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε, αυτοσυγκροτούμενες δομές που είναι ικανές να αναπαράγουν τις δομικές και χημικές ιδιότητες των συγκροτημάτων χλωροφύλλης και βακτηριοχλωροφύλλης στη φύση, είναι απαραίτητες για τη δημιουργία βιοεμπνεόμενων υπερμοριακών αρχιτεκτονικών με αποτελεσματική δυνατότητα συγκομιδής φωτός.^{17,138,139} Το κρίσιμο βήμα για την επίτευξη τέτοιων αποτελεσματικών συστημάτων συγκομιδής φωτός είναι η κατάλληλη επιλογή των δομικών στοιχείων.¹⁴⁰ Εκτός από την τεχνητή φωτοσύνθεση, την παραγωγή υδρογόνου^{141,142} και τα φωτοβολταϊκά, ¹⁴³ χρωστικές που σχηματίζουν συσσωματώματα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως ανιχνευτές απεικόνισης.¹⁴⁴ αισθητήρες¹⁴⁵ και στην φωτοδυναμική θεραπεία.¹⁴⁶ Επιπλέον, χειρόμορφα υλικά που αποτελούνται από μικρά μόρια τα οποία μεταφέρουν τη χειρομορφία τους σε υπερμοριακό επίπεδο υπό συγκεκριμένες συνθήκες προσελκύουν τεράστιο ενδιαφέρον λόγω των πιθανών εφαρμογών τους. Οι χρωστικές BODIPY έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μιμητικά χλωροφύλλης και βακτηριοχλωροφύλλης σε τεχνητή φωτοσύνθεση, 147 ως υλικά σήμανσης 148 και στην PDT 149 ως αποτέλεσμα των ιδιοτήτων τους.¹⁵⁰ Η βιοσύζευξη της BODIPY με FF είναι δυνατόν να μεταφέρει ταυτόχρονα στις δυάδες τις ιδιότητες και των δύο. Συγκεκριμένα, οι αυτοσυγκροτούμενες δομές των ενώσεων θα οδηγήσουν σε χαρακτηριστική απορρόφηση και εκπομπή μέσω της ρύθμισης της προκύπτουσας μορφολογίας, η οποία προκαλείται από τον έλεγχο του αριθμού τον σχηματιζόμενων δεσμών υδρογόνου και των π-π αλληλεπιδράσεων.

Στο συγκεκριμμένο κεφάλαιο, θα αναφερθούν οι ιδιότητες των υπερμοριακών συγκροτημάτων που βασίζονται σε BODIPY με την ομοιοπολική τους σύζευξη με το διπεπτίδιο της FF. Με την παρούσα μελέτη, θα ληφθούν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα των ενώσεων που βασίζονται σε FF να σχηματίζουν καλά διατεταγμένες δομές. Έτσι προτάθηκε η σύνθεση δύο διαφορετικών μορίων BODIPY, που φέρουν διαφορετική προστατευτική ομάδα, και συγκεκριμένα τις BDP-(L)F(L)-Boc και BDP-F(L)F(L)-Fmoc Παράλληλα συντέθηκαν και τα μη φυσικά ανάλογα της FF, BDP-F(D)F(D)-Boc και BDP-F(D)F(D)-Fmoc, προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι η χειρομορφία μεταφέρεται από τα μονομερή στα υπερμοριακά συγκροτήματα με φασματοσκοπία κυκλικού διχρωϊσμού.

73

5.2. Συνθετικές Προσεγγίσεις

Οι συνθετικές προσεγγίσεις για τις ενώσεις αυτού του κεφαλαίου περιλάμβαναν συνθετικά πρωτόκολλα όπως περιεγράφηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια και συνοψίζονται αρχικά στην **Εικόνα 5.1** και στη συνέχεια στην **Εικόνα 5.2**. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την σύνθεση της άμινο-υποκατεστημένης BODIPY, **BDP-NH**₂. Η 4-νιτρο-βενζαλδεΰδη μαζί με το 2,4-διμεθυλοπυρρόλιο σχηματίζουν, με μια αντίδραση συμπύκνωσης, διπυρρομεθάνιο το οποίο στη συνέχεια υπόκειται σε κατεργασία με BF₃.OEt₂ και παράγεται η νίτρο-υποκατεστημένη BODIPY, **BDP-NO**₂, σε απόδοση 10%.

Έπειτα, με καταλυτική υδρογόνωση, με καταλύτη 10% Pd προσροφημένο σε άνθρακα, η νίτροομάδα ανάγεται σε άμινο-, παράγοντας την **BDP-NH**² με απόδοση 40%. Τα παράγωγα **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** και **BDP-F(L)F(L)-Boc** προκύπτουν από την αντίδραση της **BDP-NH**² με τα εμπορικά διαθέσιμα Boc-F(L)F(L)-OH και Fmoc-F(L)F(L)-OH με σχηματισμό αμιδικού δεσμού σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές αποδόσεις. Τα D ανάλογα συντέθηκαν με παρόμοιες διεργασίες με περισσότερα βήματα. Συγκεκριμένα με την αντίδραση της **BDP-NH**² με την F(D)-Fmoc, σχηματίστηκε το ενδιάμεσο **BDP-F(D)-Fmoc**, το οποίο μετά από επεξεργασία με πιπεριδίνη σε DMF οδήγησε στην **BDP-F(D)**, η αντίδραση της οποίας με την



Εικόνα 5.1. Συνθήκες αντίδρασης για την παρασκευή των ενώσεων **BDP-(L)F(L)-Boc** και **BDP-F(L)F(L)-Fmoc**

Boc-F(D)-OH και την Fmoc-F(D)-OH, οδήγησε στο σχηματισμό των BDP- F(D)F(D)-Fmoc και BDP- F(D)F(D)-Boc.



Εικόνα 5.2. Συνθήκες αντίδρασης για την παρασκευή των ενώσεων **BDP-F(D)F(D)-Boc** και **BDP-F(D)F(D)-Fmoc**

5.3. Φασματοσκοπία NMR

Η φασματοσκοπία ¹H-NMR χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό όλων των ενώσεων που αναφέρονται στο παρόν κεφάλαιο. Τα φάσματα του συγκεκριμένου τύπου μορίων BODIPY χαρακτηρίζονται από τα σήματα περίπου στα 6 ppm που αντιστοιχούν στα πρωτόνια της *meso*-θέσης της BODIPY. Παράλληλα ευδιάκριτα είναι τα σήματα των μεθυλίων του σκελετού του χρωμοφόρου που λόγω προστασίας ρεύματος δακτυλίου εμφανίζονται σε μεγάλα πεδία, με τα άνωθεν μεθύλια να εμφανίζονται σε μεγαλύτερα πεδία λόγω εντονότερης επιρροής του προαναφερθέντος φαινομένου. Όσον αφορά στην ομάδα της φαινυλαλανίνης, και συγκεκριμένα σε αυτήν με την προστατευτική ομάδα Boc, το χαρακτηριστικό σήμα των 9 πρωτονίων της tert-βουτυλο ομάδας είναι ορατά περίπου στα 2 ppm. Πανομοιότυπα είναι και τα φάσματα της BODIPY που φέρει την Fmoc προστατευτική ομάδα, με μόνες διαφορές τα σήματα που αντιστοιχούν σε αυτή (όπως προαναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2). Ωστόσο, στην περίπτωση των BODIPY που φέρουν τα D ανάλογα της διφαινυλαλανίνης, θα πρέπει να τονιστεί ότι τα σήματα σε σύγκριση με τα L ανάλογα είναι σχεδόν ταυτόσημα, με μόνη διαφορά τη σύζευξη spin μεταξύ συγκεκριμένων κορυφών (π.χ. της άμινο ομάδας της εγγύτερης φαινυλανίνης στο σκελετό του χρωμοφόρου, JL=7.8 Hz, JD =7.35 Hz)


Εικόνα 5.3 Φάσματα ¹Η NMR της **BDP-F(L)F(L)-Boc** (Κάτω) και της **BDP-F(D)F(D)**-(Πάνω).

5.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η τάση των βιοσυζευγμάτων BODIPY να σχηματίζουν ανώτερες δομές επιβεβαιώθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Οι BODIPY παρουσίασαν την ίδια συμπεριφορά χωρίς διαφοροποίηση μεταξύ των αναλόγων L και D. Επιπλέον, για την παρασκευή των νανοδομών χρησιμοποιήθηκε μια μεθοδολογία *καλού-κακού* διαλύτη. Οι BODIPY διαλύθηκαν σε διχλωρομεθάνιο ή ακετονιτρίλιο και ακολούθως αραιώθηκαν με το διαλύτη που προκαλεί την αυτοσυγκρότηση (επτάνιο, H₂O ή αιθανόλη). Όπως ήταν

αναμενόμενο, η **BDP-NH**² σε διαλύματα διχλωρομεθανίου/επτανίου σχηματίζει υμένιο σε γυάλινα πλακίδια μετά από εξάτμιση (**Εικόνα II 43**). Διαλύματα της **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** σε διχλωρομεθάνιο/EtOH με συγκέντρωση 7 mM και αναλογία 2:8, σχημάτισαν σφαίρες με διάμετρο 2 μm έως 3 μm (**Εικόνα 5.4**). Με τη χρήση ενός άπολου διαλύτη αντί της EtOH, σε ένα σύστημα 2:8 διχλωρομεθανίου/επτανίου, παρατηρήθηκαν συσσωματωμένες σφαίρες με διάμετρο > 1 μm (**Εικόνα 5.4** και **Εικόνα II 48**). Η χρήση άνυδρων διαλυτών δεν είχε αξιοσημείωτη επίδραση στο μοτίβο της προκύπτουσας αυτοσυγκρότησης με αναλογία 1:1 ή 2:8 (**Εικόνα II 47** και **Εικόνα 5.5**). Στην περίπτωση διαλύματος 1:60 ακετονιτριλίου/νερού σχηματίστηκαν ασύμμετρες σφαίρες με διάμετρο που κυμαίνεται από 0,2 μm έως 1,5 μm (**Εικόνα 5.5**). Για την **BDP-F(L)F(L)-Boc** παρατηρήθηκαν δομές με παρόμοιες μορφολογίες όπως της **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** (**Εικόνα 5.5**) ακόμα και μετά την εφαρμογή συστημάτων υψηλότερης συγκέντρωσης σε διαλύματα διχλωρομεθανίου/επτανίου (**Εικόνα II 54-49**). Ωστόσο στην περίπτωση των **BDP-F(L)F(L)-Boc** και **BDP-F(D)F(D)-Boc**, κατά τη χρησιμοποίηση άνυδρου διχλωρομεθανίου και επτανίου σε αναλογία 2:8, μετά από επώαση 24 ωρών σχηματίσθηκαν ινίδια (**Εικόνα 5.5**, **Εικόνα II 59-61**).

Σε σύγκριση με προηγούμενες αναφορές, η αραίωση ενός αιθανολικού διαλύματος FF-Boc¹⁵¹ με νερό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σφαιρικών νανοδομών. Από την άλλη, η FF-Fmoc,⁵⁵ σε υδατικά διαλύματα, σχηματίζει υδρογέλες μετά από διαδοχικές αλλαγές στο pH. Οι



Εικόνα 5.4. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** (κάτω πλευρά) και η **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** (άνω πλευρά) σε Ακετονιτρίλιο / H₂O 1:60 1 mM (αριστερά), διχλωρομεθάνιο / αιθανόλη 2: 8 7mM (κέντρο) και διχλωρομεθάνιο / επτάνιο 2: 8 1 mM (δεξιά).



Εικόνα 5.5. Η BDP-F(L)F(L)-Boc (Πάνω) σε άνυδρο διχλωρομεθάνιο / άνυδρο επτάνιο 2: 8 1 mM και η BDP-F(L)F(L)-Fmoc 2: 8 σε άνυδρο διχλωρομεθάνιο / άνυδρο επτάνιο 1 mM (κάτω).

διαφορετικές μορφολογίες που λαμβάνονται για τις αντίστοιχες BODIPY επιβεβαιώνουν τη σημασία του υδρόφοβου βόρον-διπυρρομεθανίου προς τις προκύπτουσες αρχιτεκτονικές. Θα πρέπει να τονιστεί σε αυτό το σημείο, ότι κατά τη διαδικασία σχηματισμού των νανοδομών, με τη χρήση άνυδρων διαλυτών, ο σχηματισμός των ινιδίων στην περίπτωση της **BDP-F(L)F(L)**-



Εικόνα 5.6 Αυτοσυγκρότηση της **BDP-F**(L)**F**(L)-Boc και της (2) σε διάφορα συστήματα διαλυτών.

Boc και της **BDP-F(D)F(D)-Boc** είναι ορατός μέσω της δημιουργίας αιωρήματος που αντιστοιχεί στα ινίδια (Εικόνα 5.6).

5.5. Φασματοσκοπία Απορρόφησης και Εκπομπής

Οι φωτοφυσικές μελέτες των μονομερικών μορφών των ενώσεων BDP-F(L)F(L)-Boc (Εικόνα 5.8) και BDP-F(L)F(L)-Fmoc (Εικόνα Π 34 και Εικόνα Π 38), σε ακετονιτρίλιο, αντιστοιχούν σε τυπικά φάσματα απορρόφησης και εκπομπής μορίων BODIPY σε διάλυμα (Πίνακας 6).^{124,152} Όταν σχηματίζονται οι νανοσφαίρες που σε μείγματα ακετονιτρίλιο/H2O 1:60, υπάρχει μετατόπιση προς το κόκκινο σε σύγκριση με τα μονομερή, περίπου 13 nm και 25 nm αντίστοιχα στην περίπτωση της BDP-F(L)F(L)-Boc ενώ για την BDP-F(L)F(L)-Fmoc, 13 nm και 23 nm. Ο σχηματισμός συγκροτημένων δομών είναι επίσης ορατός από την αλλαγή χρώματος των διαλυμάτων από κίτρινο στην περίπτωση των διαλυμάτων ακετονιτριλίου σε ροζ στο σύστημα ακετονιτρίλιο/H2O (1:60) (Εικόνα 5.7). Τα συσσωματώματα για όλες τις ενώσεις, σε μείγματα ακετονιτρίλιο/H2O 1:60, έχουν ενδιαφέρουσες χαμηλές τιμές PLQY και υψηλότερες μετατοπίσεις. Η γρησιμοποίηση ενός συστήματος διαλυτών διχλωρομεθανίου/επτανίου 2:8 για την παρασκευή των ανάλογων αυτοσυγκροτημάτων, οδήγησε σε δομές με παρόμοια συμπεριφορά. Τα μέγιστα απορρόφησης και εκπομπής για συγκροτήματα με βάση την BDP-F(L)F(L)-Fmoc) εμφανίζουν μετατόπιση 10 nm μεταξύ διαλυμάτων 2:8 και 1:1 διχλωρομεθανίου/επτανίου, που αντιστοιχούν στη διαφορετική μορφολογία των προκύπτοντων συσσωματωμάτων.



Εικόνα 5.7. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** a) σε Ακετονιτρίλιο 1 mM (αριστερά), Ακετονιτρίλιο/H₂O 1:60 1 mM (δεξιά).

Ωστόσο, τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής των ινών προερχόμενων από την αυτοσυγκρότηση της **BDP-F(L)F(L)-Boc**, μετατοπίζονται περισσότερο προς το κόκκινο (**Εικόνα 5.9**).Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τη βιβλιογραφία, αποδεικνύοντας στην περίπτωση των μειγμάτων ακετονιτρίλιου/H₂O το σχηματισμό συσσωματωμάτων τύπου J,¹⁵³ με έντονη επιρροή του H₂O στις ιδιότητές τους, οδηγώντας σε σημαντική μείωση της εκπομπής φθορισμού λόγω αποσβέσεως που προκαλείται από τη συσσωμάτωση.^{69,154–156} Στην τελευταία περίπτωση, σε διαλύματα διχλωρομεθανίου/επτανίου που εναποτέθηκαν σε quartz γυαλί, οι σφαιρικές δομές παρουσίασαν μετατοπίσεις προς το κόκκινο τόσο στις απορροφήσεις όσο και στα μέγιστα εκπομπών, ωστόσο οι ινιδιακές δομές παρουσίασαν εντονότερη συσσωμάτωση τύπου J.



Εικόνα 5.8. Φάσμα απορρόφησης της **BDP-F(L)F(L)-Boc** σε ακετονιτρίλιο (μαύρο), σε 1:60 ακετονιτρίλιο/H₂O (κόκκινο) και τα φάσματα εκπομπής σε ακετονιτρίλιο (μπλε), και 1:60 ακετονιτρίλιο/H₂O (πράσινο) σε συγκέντρωση 1.8×10^{-5} M στην περιοχή 400 με 650 nm.

Η αναστρέψιμη φύση των νανοδομών που αποτελούνται από την **BDP-F(L)F(L)-Boc** επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis (**Εικόνα 5.10**). Σε διάλυμα ακετονιτρίλιο/H₂O με αναλογία 1:60 ($2x10^{-5}$ M), που περιέχει δομές με μέγιστα απορρόφησης περίπου στα 512 nm, αραιώθηκε με προσθήκη ακετονιτριλίου. Η προσθήκη 0,7 ml ακετονιτρίλιο είχε ως αποτέλεσμα μερική αποσυσσωμάτωση των νανοδομών, με την εμφάνιση της κορυφής στα 498 nm που αντιστοιχεί στη μονομερική μορφή της BODIPY και του ώμου στα 512 nm που αντιστοιχεί σε συσσωματωμένα είδη. Απαραίτητη κρίθηκε η προσθήκη περαιτέρω 0,2 ml ακετονιτριλίου για την επίτευξη της πλήρους καταστροφής των συσσωματωμάτων, με αποτέλεσμα την εξαφάνιση της κορυφής που αποδίδεται σε αυτοσυγκροτούμενες δομές και την αύξηση του συντελεστή απορρόφησης. Τέλος, η ανασύσταση των σφαιρικών νανοδομών επιτεύχθηκε μέσω της προσθήκης 2,2 ml H₂O, η οποία οδήγησε στην επανεμφάνιση του μέγιστου απορρόφησης στα 512 nm, δίνοντας ένα πανομοιότυπο φάσμα με το πρωτότυπο (**Εικόνα 5.10**).



Εικόνα 5.9 Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής της **BDP-F(L)F(L)-Boc** σε διάλυμα διχλωρομεθανίου (λ_{ex} = 465 nm), υμένιο, σφαιρικές νανοδομές και ινώδης δομές (λ_{ex} = 485nm), εναποθετημένες σε Quartz.



Εικόνα 5.10. Φάσματα απορρόφησης της **BDP-F**(**L**)**F**(**L**)-**Boc** σε διάλυμα ακετονιτρίλιο/H₂O 1:60 με 1,6x10-5 M (μπλε), με προσθήκη 0,7 ml ακετονιτρίλιο (μωβ), 0,9 ml ακετονιτρίλιο (ματζέντα) και 2,2 ml H₂O (κυανό).

Πίνακας 6. Περίληψη των φασματοσκοπικών δεδομένων για τις BDP-F(L)F(L)-Boc και BDP-F(L)F(L)-Fmoc σε διαλύματα ακετονιτρίλιο και ακετονιτρίλιο/H₂O.

Ένωση	Απορρόφηση		Εκπομπή					
	λ_{max}/nm		λ_{max}/nm		Φ		Stokes Shift /cm ⁻¹	
Διαλύτης	MeCN	MeCN/H ₂ O 1:60	MeCN	MeCN /H ₂ O 1:60	MeCN	MeCN/H ₂ O 1:60	MeCN	MeCN/H ₂ O 1:60
BDP- F(L)F(L)- Boc	497	510	515	540	0.25	0.00062	703	1089
BDP- F(L)F(L)- Fmoc	498	511	515	538	0.24	0.00144	663	982

5.6. Κυκλικός Διχρωισμός^{‡‡‡}

Προκαταρκτικά πειράματα κυκλικού διχρωισμού των συμπλόκων BODIPY σε ακετονιτρίλιο, εμφάνησαν έντονα σήματα στην περιοχή που απορροφούν τα αμινοξέα (200-300 nm), και αδύναμα σήματα στην περιοχή που απορροφάει το χρωμοφόρο (φαινόμενο που αποδίδεται στην έντονη απορρόφηση της BODIPY στη συγκεκριμένη περιοχή). Όσον αφορά το σύστημα διαλυτών ακετονιτρίλιο/νερό, αρχικά για την **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** και στη συνέχεια για την **BDP-F(D)F(D)-Fmoc**, παρατηρείται μεταφορά της χειρομορφίας σε υπερμοριακό επίπεδο, με κατοπτρικά είδωλα μεταξύ των L και D αναλόγων και σήματα στα 480 και 530 nm περίπου. Επαναλαμβάνοντας τα πειράματα για το **BDP-F(L)F(L)-Boc** παράγωγο και D ανάλογο του, παρατηρείται ένα έντονο σήμα στην περιοχή απορρόφησης του χρωμοφόρου και πάλι με κατοπτρικά είδωλα μεταξύ των L και D αναλόγων.



Εικόνα 5.11. Φάσματα κυκλικού διχρωισμού των μονομερών και των αυτοσυγκροτούμενων δομών συμπλόκων BODIPY σε διαλύματα ακετονιτριλίου και ακετονιτριλίου/νερού.

Tα πειράματα κυκλικού διχρωισμού πραγματοποιήθηκαν από την Dr. Aleksandra Butkiewicz στο Ινστιτούτο Οργανικής Χημείας της Πολωνικής Ακαδημίας Επιστημών. Όσα αποτελέσματα αναφέρονται είναι ενδεικτικά καθώς εκκρεμούν μετρήσεις.

Μελετώντας τα Boc παράγωγα σε μονομερική μορφή (Pellet KCl), παρατηρούνται αδύναμα σήματα στην περιοχή που απορροφάει το χρωμοφόρο. Ωστόσο σε αυτοσυγκροτούμενη δομή και αφού εναποτεθούν σε quartz (δομή ινιδίων) παρατηρούνται πολλά έντονα κατοπτρικά σήματα, λόγω σύζευξης εξιτονίων, αποδεικνύοντας επί της αρχής το σχηματισμό δομών υψηλότερης τάξης.



Εικόνα 5.12. Φάσματα κυκλικού διχρωισμού των μονομερών (pellet KCl) και των αυτοσυγκροτούμενων δομών συμπλόκων BODIPY σε αυτοσυγκροτούμενη δομή και αφού εναποτεθούν σε quartz.

5.7. Μεικτά Υπερμοριακά Συστήματα Πορφυρίνης-BODIPY

Στο συγκεκριμμένο υποκεφάλαιο, θα αναφερθεί η μελέτη υπερμοριακών συγκροτημάτων αποτελούμενα BODIPY-FF-Boc και TPP-FF-Boc-Zn (ενώση που προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4). Ως αποτέλεσμα, θα ληφθούν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα των ενώσεων που βασίζονται σε FF να σχηματίζουν διατεταγμένες δομές.

5.7.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Αρχικά μελετήθηκε η ικανότητα αυτοοργάνωσης της FF-ZnP (η BDP-FF-Boc αναφέρεται στο προηγούμενο κεφάλαιο). Στην Εικόνα 5.13 απεικονίζεται η αυτοσυγκρότηση της FF-ZnP σε



Εικόνα 5.13 Αυτοσυγκρότηση της TPP-FF-Boc-Zn σε διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 και συγκέντρωση 1mM. διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 και συγκέντρωση 1mM, όπου παρατηρείται ο σχηματισμός συμμετρικών σφαιρών διαμμέτρου περίπου 0.4 με 0.5 μm.

Η BDP-FF-Boc (Εικόνα 5.4) αυτοοργανώνεται σε ανομοιογενείς σφαιρικές νανοδομές, με

διάμετρο μικρότερη των 150 nm. Ο συνδυασμός των δύο ενώσεων ανέδειξε σφαιρικές νανοδομές διαφόρων μεγεθών, οι οποιες όμως είχαν μεγαλύτερη μέγιστη διάμετρο (12.5 μm, **Εικόνα 5.14**)



Εικόνα 5.14. Αυτοργάνωση μείγματος FF-ZnP και BDP-FF-Boc σε διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 2:8 και συγκέντρωση 1mM.

5.7.2. Φασματοσκοπία Απορρόφησης

Τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων **FF-ZnP** και **BDP-FF-Boc** σε διχλωρομεθάνιο απεικονίζονται στις **Εικόνα 4.4** και **Εικόνα 5.9**. Αντίστοιχα τα κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης των αυτοσυγκροτημάτων τους απεικονίζονται στην **Εικόνα 5.15**



Εικόνα 5.15 Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης των δομών που προκύπτουν από τις **BDP-F(L)F(L)-Boc** και **FF-ZnP** σε σφαιρικές νανοδομές εναποθετημένες σε Quartz.

5.8. Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, περιγράφεται η σύνθεση, με καθιερωμένες και απλές αντιδράσεις, σε υψηλές αποδόσεις, υβριδικών συμπλόκων BODIPY-FF. Η ενσωμάτωση του πεπτιδίου FF σε BODIPY, έχει ως αποτέλεσμα το συνδυασμό των μοναδικών τους ιδιοτήτων έτσι ώστε να δημιουργηθούν υλικά με την ικανότητα της αυτοσυγκρότησης υπό ήπιες συνθήκες. Οι μελέτες μέσω SEM επιβεβαίωσαν την τάση αυτών των υβριδίων να σχηματίζουν σφαιρικές δομές κατά την αυτοσυγκρότησή τους σε ακετονιτρίλιο/H2O. Η σημασία της προστατευτικής ομάδας FF καθώς και του διαλύτη επιβεβαιώθηκε από τις διαφορετικές προκύπτουσες αρχιτεκτονικές (διαφορετική διάμετρος σφαίρας, ομοιογένεια ή σχηματισμός ινιδικών δομών στην περίπτωση του Boc) και διαφορετικές φωτοφυσικές ιδιότητες κατά την εφαρμογή διαφορετικών

συστημάτων διαλυτών, για το σχηματισμό των νανοδομών (διχλωρομεθάνιο/επτάνιο). Οι φωτοφυσικές μελέτες ανέδειξαν βαθυχρωμικές μετατοπίσεις και επιβεβαίωσαν το σχηματισμό J συσσωματωμάτων με αναστρέψιμο χαρακτήρα. Παράλληλα, η μελέτη τέτοιου τύπου συστημάτων αποτελεί το πρώτο παράδειγμα μεταφοράς χειρομορφίας από ένα χειρόμορφο διπεπτίδιο σε μια μη χειρόμορφη BODIPY κατά το σχηματισμό νανοδομών. Συνοψίζοντας, αποδείχτηκε ότι ο μοριακός σχεδιασμός μαζί με τη σωστή επιλογή των δομικών στοιχείων αποτελούν βασικές πτυχές του ελέγχου της φύσης και των φωτοφυσικών ιδιοτήτων, συζευγμάτων BODIPY-FF έτσι ώστε να δημιουργηθούν έξυπνα νανοϋλικά με βελτιωμένες ιδιότητες.

5.9. Συνθετικά Πρωτόκολλα

Όλα τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω τροποποίηση. Η Fmoc-FF-OH και η Boc-FF-OH αγοράστηκαν από την Bachem. Η **BDP-NH**₂ συντέθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.¹⁵⁷ Οι ενώσεις χαρακτηρίστηκαν όπως στο κεφάλαιο 2.

Γενικό συνθετικό πρωτόκολλο σύζευξης φαινυλαλανίνης με BODIPY

Η Boc- ή Fmoc- φαινυλαλανίνη ή διφαινυλαλανίνη (1.2 equiv) διαλύεται σε διχλωρομεθάνιο. Το διάλυμα ψύχεται στους 0 °C με παγόλουτρο. Προστίθενται 1.2 ισοδύναμα DCC και 1.2 ισοδύναμα HOBt. Το διάλυμα αναδεύεται για 30 min στους 0 °C. Στην συνέχεια προστίθεται 1 ισοδύναμο **BDP-NH**₂ και η αντίδραση αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες. Μετά την προσθήκη CH₂CI₂ το διάλυμα πλένεται μία φορά με H₂O και η οργανική στιβάδα ξηραίνεται με Na₂SO₄, διηθείται, συμπυκνώνεται και το υπόλειμμα καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης.

BODIPY-F(L)F(L)-Boc: Ακολουθώντας τη γενική διαδικασία συζεύχθηκε η Bocδιφαινυλαλανίνη (Boc-FF-OH, 43 mg, 0,1 mmol) με την **BDP-NH**² (30 mg, 0.088 mmol) χρησιμοποιώντας DCC (22 mg, 0.1 mmol) και HOBt (14 mg m 0.1 mmol) σε CH₂Cl₂(5 mL). Η επιθυμητή ένωση απομονώθηκε με χρωματογραφία (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOH, 100:0.5 v/v) ως πορτοκαλί στερεό (21 mg, 81 %).%). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) 8.50 (s, 1H), 7.77 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.36 (m, 3H), 7.22 (m, 7H), 7.18 (m, 2H), 6.97 (s, 2H), 6.26 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 5.97 (s, 1H), 4.87 (m, 1H), 4.79 (br s, 1H), 4.28 (m, 1H), 3.43 (m, 1H), 3.01(m, 3H), 2.54 (s, 6H), 1.4 (s, 6H), 1.19 (s, 9H).¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ (ppm) 171.13, 169.00, 156.26, 155.49, 143.24, 141.61, 138.72, 136.04, 135.62, 131.71, 130.67, 129.32, 129.02, 128.53, 127.79, 127.42, 121.28, 120.56, 81.5, 56.7, 53.62, 37.23, 36.82, 28.03, 14.71, λ_{max} (ε/mol⁻¹dm³ cm⁻¹)= 497 (79.244)

BODIPY-F(L)F(L)-Fmoc: Ακολουθώντας τη γενική διαδικασία συζεύχθηκε η Fmocδιφαινυλαλανίνη (Fmoc-FF-OH, 57 mg, 0,1 mmol) με **BDP-NH**² (30 mg, 0,088 mmol) χρησιμοποιώντας DCC (22 mg, 0.1 mmol) και HOBt (14 mg, 0.1 mmol) σε CH₂Cl₂ (5 mL). Η ένωση απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOH, 100:0.5 ν/ν ,) ως πορτοκαλί στερεό (48 mg, 74 %). ¹H NMR (CDCl₃. 500 MHz): δ (ppm) 8.23 (s. 1H), 7.77 (d, *J* = 7.35 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 7.42 (m, 4H), 7.29 (m, 5H),. 7.15 (m, 4H), 7.1 (m, 1H), 6.33 (br s. 1H), 5.96 (s, 2H), 5.01 (br s, 1H), 4.78 (m, 1H), 4.38 (m, 3H), 4.28 (m, 1H), 3.15 (m, 3H), 2.83 (m, 1H), 2.55 (s, 6H), 1.4 (s, 6H) ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ (ppm) 171.23, 168.81, 156.71, 155.59, 143.54, 143.46, 143.22, 141.49, 138.60, 136.34, 135.65, 131.71, 130.86, 129.21, 129.19, 129.16, 128.97, 128.76, 128.09, 128.06, 127.64, 127.37, 127.27, 124.96, 124.87, 121.33, 120.27, 67.36, 56.78, 54.88., 47.18, 37.64, 37.23, 14.75 λ_{max} (ε/mol⁻¹dm³ cm⁻¹) = 498 (85.516)

BODIPY-F(D)-Fmoc: Ακολουθώντας τη γενική διαδικασία, η Fmoc-φαινυλαλανίνη (Fmoc-F (D) -OH, 108 mg, 0.28 mmol) συζεύχθηκε με **BDP-NH**₂ (94 mg, 0.28 mmol) χρησιμοποιώντας DCC (68 mg, 0.32 mmol) και HOBt (44 mg, 0.32 mmol) σε CH₂Cl₂ (16 mL). Η ένωση απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOH, 100:1 *v/v*) ως ένα πορτοκαλί στερεό (155 mg, 79 %). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) 7.77 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.51(m, 4H), 7.40 (m, 2H), 7.30 (m, 4H), 7.18 (m, 5H), 5.97 (s, 2H), 5.40 (br s, 1H), 4.46 (m, 3H), 4.20 (m, 1H), 3.15 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.55 (s, 6H), 1.39 (s, 6H) ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) 169.30, 156.52, 155.66, 143.66, 143.16, 141.46, 141.17, 138.05, 136.34, 131.66, 131.09, 129.43, 129.07, 128.83, 127.99, 127.48, 127.26, 125.04, 121.37, 120.23, 67.46, 57.33, 47.16, 38.39, 14.76.

BODIPY-F(D): BODIPY-F(D)-Fmoc (125 mg 0.18 mmol) διαλύθηκε σε 9 ml DMF και στη συνέχεια προστέθηκαν 1,8 ml πιπεριδίνης (12 mmol). Μετά από ανάδευση για 2 ώρες, οι διαλύτες απομακρύνθηκαν υπό μειωμένη πίεση. Η ένωση απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOH, 100:1 v/v) ως πορτοκαλί στερεό (84 mg, 97%).

BODIPY-F(D)F(D)-Fmoc: Ακολουθώντας τη γενική διαδικασία συζεύχθηκε η Fmocφαινυλαλανίνη (Fmoc-F (D)-OH, 24 mg, 0,06 mmol) με **BODIPY-F(D**) (30 mg, 0.06 mmol) χρησιμοποιώντας DCC (14.8 mg, 0.072 mmol) και HOBt (9,7 mg, 0,072 mmol) σε CH₂Cl₂ (2,5 mL). Η ένωση απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOH, 100:1 *ν/ν*) ως πορτοκαλί στερεό (40 mg, 79%).¹H NMR (CDCl₃. 500 MHz): δ(ppm) 8.26 (s, 1H), 7.77 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H),7.68 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.43 (m, 4H), 7.30 (m, 5H), 7.19 (m, 5H), 7.11 (m, 4H), 6.35 (m, 1H), 5.97 (s, 2H), 5.03 (m, 1H), 4.77 (m, 1H), 4.39 (m, 3H), 4.12 (m, 1H), 3.15 (m, 3H), 2.82 (m, 1H), 2.55 (s, 6H), 1.39 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) 171.25, 168.84, 156.70, 155.60, 143.55, 143.47, 143.23, 141.49, 141.45, 138.61, 136.36, 135.67, 131.47, 130.85, 129.22, 129.17, 128.96, 128.75, 128.09, 128.06, 127.63, 127.36, 127.27, 127.23, 124.97, 124.88, 121.34, 120.27, 111.75, 77.58, 76.74, 67.35, 56.78, 54.91, 54.81, 49.61, 47.18, 37.68, 37.59, 37.25, 33.87, 25.65, 24.98, 14.77. λ_{max} (ε/mol⁻¹dm3 cm⁻¹) = 488 (84.003)

BODIPY-F(D)F(D)-Boc: Ακολουθώντας τη γενική διαδικασία συζεύχθηκε Fmocφαινυλαλανίνη (Boc-F(D)-OH 16 mg, 0,06 mmol) με την **BODIPY-F(D)** (30 mg, 0,06 mmol) χρησιμοποιώντας DCC (14,8 mg, 0.072 mmol) και HOBt (9,7 mg, 0,072 mmol) σε CH₂Cl₂ (2,5 mL). Η ένωση απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOH, 100:1 *v/v*) ως πορτοκαλί στερεό (36 mg, 81 %). ¹H NMR (CDCl₃. 500 MHz): δ (ppm) 8.51 (s, 1H), 7.77 (d, J = 7.65 Hz, 2H), 7.35 (m, 3H), 7.23 (m, 7H), 7.19 (m, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.27 (d, J=7.35 Hz, 1H), 5.97 (s, 2H), 4.87 (m, 1H), 4.7856 (s, 1H), 4.79 (br s, 1H), 4.28 (m, 1H), 3.44 (m, 1H), 3.01 (m, 3H), 2.5430 (s, 6H), 1.3992 (s, 6H), 1.1968 (s, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ (ppm) 171.18, 169.01, 156.27, 155.52, 143.25, 141.62, 138.74, 136.10, 135.67, 131.73, 130.71, 129.39, 129.32, 129.26, 129.02, 127.78, 127.42, 121.29, 120.57, 81.50, 56.71, 53.70, 37.28, 36.87, 28.06, 14.70. λ_{max} (ε/mol⁻¹dm3 cm⁻¹) = 487 (80.334)

Κεφάλαιο 6:

Συμπεράσματα

Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων πορφυρινών, κορρολών και Βορο-διπυρρομεθανίων που φέρουν ομάδες διφαινυλαλανίνης. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρουσιάστηκε η σύνθεση μιας νέας βιβλιοθήκης πορφυρινών και κορρολών, οι οποίες συνδέονται με ομάδες διφαινυλαλανίνης μέσω αμιδικών δεσμών σε περιφερειακούς φαινυλικούς δακτυλίους. Παράλληλα συντέθηκε μία σειρά πορφυρινών και κορρολών, στις οποίες οι δακτύλιοι συνδέονται με διφαινυλαλανίνη μέσω μιας ομάδας τριαζίνης, ενώ συντέθηκαν και ενώσεις που φέρουν κυστεΐνη και γλυκίνη ως συγκριτικά δείγματα. Το ευρύ πεδίο των ενώσεων που συντέθηκαν σε αυτή τη μελέτη μας επέτρεψε να συσχετίσουμε τη δομή και τις ιδιότητες των συγκροτημάτων των πορφυρινοειδών. Αποδείχτηκε ότι στην παρουσία της L-φαινυλαλανίνης-L-φαινυλαλανίνης (FF) οφείλεται η αυτοσυγκρότηση των χρωμοφόρων, πραγματοποιώντας τη σύνθεση παρόμοιων ενώσεων, με διαφοροποιήσεις στον τρόπο σύνδεσης και τον αριθμό των προσδεδεμένων διπεπτιδίων. Ένα αξιοσημείωτο επίτευγμα είναι αδιαμφισβήτητα ότι αν και τα συζεύγματα κορρόλης-FF και πορφυρίνης-FF υποβάλλονται σε αυτοσυγκρότηση, μέσω αυτής προκαλούνται πολύ πιο σημαντικές αλλαγές στην οπτική συμπεριφορά των αυτοοργανωμένων κορρολών, το οποίο είναι ξεκάθαρο δεδομένης της θεαματικής διεύρυνσης των φασμάτων απορρόφησης και των βαθυχρωμικών μετατοπίσεων. Σε αντίθεση με τα τυπικώς μελετημένα βακτηριοχλωροφυλλικά παράγωγα, οι κορρόλες και οι πορφυρίνες μπορούν να συντεθούν σε μεγάλη κλίμακα χρησιμοποιώντας μία βελτιστοποιημένη συνθετική πορεία δύο σταδίων. Συνεπώς, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται ανοίγουν νέες οδούς για το σχεδιασμό και τη σύνθεση αυτοσυναρμολογημένων δομών που δύνανται να βρουν πολλές φωτονικές εφαρμογές.

Στο κεφάλαιο 4, διερευνήθηκε η χρήση παραγώγων πορφυρίνης που έχουν ιδιότητες αυτοσυγκρότησης, για την κατασκευή ηλιακών κυψελίδων ευαισθητοποιημένων από χρωστική στερεάς κατάστασης. Τα συγκεκριμένα DSSCs βασίζονται σε αυτοοργανωμένα πορφυρινικά παράγωγα που παρουσιάζουν φαινόμενο τύπου κεραίας και αντιγράφουν τη διαδικασία της φυσικής φωτοσύνθεσης. Η αποτελεσματική απόδοση συγκομιδής φωτός από μια ελεύθερη βάση πορφυρίνης ενισχύεται με τη συναρμολόγηση συσσωματωμάτων μιας πορφυρίνης του ψευδαργύρου στην κορυφή της μονοστοιβάδας των κύριων ευαισθητοποιητών. Με τη χρήση χρωστικών που ταιριάζουν απόλυτα για την προώθηση της επιθυμητής μεταφοράς ενέργειας και μιας συνολικής βελτίωσης των επιδόσεων των κυψελίδων που ενσωματώνουν τους δύο τύπους χρωστικών, αποδείχτηκε επί της αρχής η ύπαρξη του φαινόμενου της κεραίας εντός αυτού του συστήματος (δηλ. αποτελεσματική συλλογή φωτός από τα συσσωματώματα πορφυρίνης ψευδαργύρου και μεταφορά ενέργειας στους ευαισθητοποιητές ελεύθερης βάσης πορφυρίνης). Η μέγιστη απόδοση PCE του υλικού αυτού βρέθηκε να είναι 0.19 %, που μπορεί να μην είναι μεγάλη απόδοση, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα DSSCs όπου γίνεται χρήση πορφυρινών, αλλά αποδεικνύει την αντιγραφή φυσικών διεργασιών σε φωτοβολταϊκές συσκευές.

Τέλος, περιγράφεται η σύνθεση, με απλές αντιδράσεις και σε υψηλές αποδόσεις, υβριδικών συμπλόκων BODIPY-FF. Η ενσωμάτωση του πεπτιδίου FF σε BODIPY, έχει ως αποτέλεσμα τον συνδυασμό των μοναδικών τους ιδιοτήτων έτσι ώστε να δημιουργηθούν υλικά με την ικανότητα της αυτοσυγκρότησης υπό ήπιες συνθήκες. Οι μελέτες μέσω SEM επιβεβαίωσαν την τάση αυτών των υβριδίων να σχηματίζουν σφαιρικές δομές κατά την αυτοσυγκρότησή τους σε ακετονιτρίλιο/H2O. Επιβεβαιώθηκε η σημασία της προστατευτικής ομάδας FF καθώς και του διαλύτη από τις διαφορετικές προκύπτουσες αρχιτεκτονικές (διαφορετική διάμετρος σφαίρας, ομοιογένεια ή σχηματισμός ινιδικών δομών στην περίπτωση του Boc) και διαφορετικές φωτοφυσικές ιδιότητες κατά την εφαρμογή διαφορετικών συστημάτων διαλυτών για το σχηματισμό των νανοδομών. Οι φωτοφυσικές μελέτες ανέδειξαν βαθυχρωμικές μετατοπίσεις και επιβεβαίωσαν το σχηματισμό J συσσωματωμάτων με αναστρέψιμο χαρακτήρα. Παράλληλα, η μελέτη τέτοιου τύπου συστημάτων αποτελεί το πρώτο παράδειγμα μεταφοράς χειρομορφίας από ένα χειρόμορφο διπεπτίδιο σε μια μη χειρόμορφη BODIPY κατά το σχηματισμό νανοδομών. Συνοψίζοντας, αποδείχτηκε ότι ο μοριακός σχεδιασμός μαζί με τη σωστή επιλογή των δομικών στοιχείων αποτελούν βασικές πτυχές του ελέγχου της φύσης και των φωτοφυσικών ιδιοτήτων, συζευγμάτων BODIPY-FF, έτσι ώστε να δημιουργηθούν έξυπνα νανοϋλικά με βελτιωμένες ιδιότητες.

Κεφάλαιο 7:

Προοπτικές

Κεφάλαιο 7. Προοπτικές

1. Περαιτέρω μελέτη της αυτοσυγκρότησης με χρήση διφαινυλαλανίνης

Για περαιτέρω εκβάθυνση της γνώσης και της πληροφορίας σχετικά με την αυτοσυγκρότηση πορφυρινών σε συνδυασμό με διφαινυλαλανίνη προτείνονται :

- Η σύνθεση νέων Χρωμοφόρων (π.χ. φλορεσίνη) με διφαινυλαλανίνη, αλλά και σύνθεση νέων πορφυρινικών κ.α. χρωμοφόρων με μορφολογικές τροποποιήσεις
- Ο συνδυασμός πορφυρινών και βόρον-διπυρρομεθανίων που φέρουν διφαινυλαλανίνη με ικριώματα πορφυρινών μέσω ηλεκτροστατικών και άλλων αλληλεπιδράσεων.
- Η μελέτη Μεταφοράς Ενέργειας ή ηλεκτρονίων σε αυτοσυγκροτήματα αποτελούμενα από δύο χρωμοφόρα.

2. Μελέτη και άλλων βιολογικών ικριωμάτων

Πρόσφατες μελέτες από την ομάδα του Gazit αποκάλυψαν για πρώτη φορά ότι σύντομες αλληλουχίες πεπτιδικών νουκλεϊνικών οξέων (PNAs) που περιέχουν γουανίνη, μπορούν επίσης να αυτοσυναρμολογηθούν σε διατεταγμένες δομές με μοναδικές οπτικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες της γουανίνης επιτρέπουν να σχηματίζει πολλαπλές μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις, συμπεριλαμβανομένων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, δεσμών υδρογόνου, υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων και αρωματικής επιστοίβαξης. Ως εκ τούτου, παρά το γεγονός ότι είναι ένα από τα απλούστερα δομικά στοιχεία των φυσικών συστημάτων, η γουανίνη χρησιμεύει ως βασικό συστατικό σε ένα ευρύ φάσμα φυσικών και τεχνητών υπερμοριακών αρχιτεκτονικών.¹⁵⁸ Προτείνεται συνεπώς η σύζευξη πορφυρινών και άλλων παραγώγων (π.χ. BODIPY) με μόρια PNA, ώστε να προκύψουν νέες ενώσεις με ιδιότητες αυτοσυγκρότησης, και έπειτα η μελέτη των ιδιοτήτων τους.



Εικόνα 7.1 Δομή του ΡΝΑ και προκύπτουσα αυτοοργάνωση



Εικόνα 7.2 Προτεινόμενη σύνθεση πορφυρινικού παραγώγου που φέρει ομάδα PNA.

Το συγκεκριμμένο παράγωγο έχει ήδη συντεθεί, και έχουν πραγματοποιηθεί προκαταρκτικές μελέτες των ιδιοτήτων αυτοσυγκρότησης σε συστήματα διαλυτών διχλωρομεθάνιο/EtOH και HFIP/EtOH. Προτείνεται η περαιτέρω εκτενής μελέτη των συστημάτων αυτών, η σύνθεση και του παραγώγου με την ομάδα BODIPY.

3. Εφαρμογές

Η υπερβολική χρήση αντιβιοτικών έχει επιτρέψει σε πολλούς παθογόνους οργανισμούς να αναπτύξουν ανθεκτικότητα στα φάρμακα αυτά. Μια εναλλακτική αντιβακτηριακή μέθοδος, που δεν περιλαμβάνει αντιβιοτικά είναι η αντιμικροβιακή φωτοδυναμική θεραπεία (PDT). Η PDT είναι μια πολύ γνωστή τεχνική για τη στοχευμένη καταστροφή κυττάρων και τυπικά χρησιμοποιείται για τη θεραπεία καρκινικών όγκων.

Υδρογέλες (hydrogels) που μπορούν να εγκλωβίσουν χρωστικές με διάφορες θεραπευτικές ιδιότητες και να τις αποδεσμεύουν ελεγχόμενα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες θεραπείες. Προτείνεται η χρησιμοποίηση υδρογελών του πεπτιδίου FF-Fmoc για εγκαψυλίωση πορφυρινών αλλά και άλλων χρωμοφόρων και ελεγχόμενη αποδέσμευσή τους από την υδρογέλη. Αυτές οι υδρογέλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τοπική εφαρμογή σε αντιμικροβιακές θεραπείες, πχ σε θεραπείες ακμής, επούλωση πληγών, φωτοδυναμική θεραπεία σε καρκίνους του δέρματος κλπ. Το πεπτίδιο Fmoc-Phe-Phe έχει επίσης το πλεονέκτημα ότι είναι βιοσυμβατό,

βιοαποικοδομήσιμο και εμπορικά διαθέσιμο σε σχετικά μικρό κόστος για ικανές ποσότητες.

Τα τελευταία χρόνια διάφοροι τύποι υδρογελών που βασιζόνται στην αυτοοργάνωσή τους και τον εγκλεισμό φαρμάκων έχουν κερδίσει τόσο το ενδιαφέρον αλλά και αποτελούν ανταγωνιστές των συμβατών υδρογελών. Οι κύριοι λόγοι είναι η βιοσυμβατότητά τους, η εύκολη παρασκευή τους και η χρήση νερού σαν διαλύτη.¹⁵⁹

Βιβλιογραφία

- 1. McConnell, I., Li, G. & Brudvig, G. Energy conversion in natural and artificial photosynthesis. Chem. Biol. **17**, 434–447 (2010).
- 2. Razeghifard, R. Natural and Artificial Photosynthesis. (2013).
- 3. Yagi, M. et al. Molecular catalysts for wateroxidation toward artificial photosynthesis. Photochem. Photobiol. Sci. **8**, 139–147 (2009).
- 4. Calvin, M. Solar Energy by Photosynthesis Calvin.pdf. Science (80-.). **184,** 375–381 (1974).
- 5. Chow, J. Energy Resources and Global Development. Science (80-.). **302**, 1528–1531 (2003).
- 6. Höök, M. & Tang, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review. Energy Policy **52**, 797–809 (2013).
- 7. Shafiee, S. & Topal, E. When will fossil fuel reserves be diminished? Energy Policy **37**, 181–189 (2009).
- 8. Withagen, C. Pollution and exhaustibility of fossil fuels. Resour. Energy Econ. **16**, 235–242 (1994).
- 9. Barbir, F., Veziroğlu, T. N. & Plass, H. J. Environmental damage due to fossil fuels use. Int. J. Hydrogen Energy **15**, 739–749 (1990).
- 10. Lewis, N. S. & Nocera, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. Proc. Natl. Acad. Sci. **103**, 15729–15735 (2006).
- 11. McConnell, I., Li, G. & Brudvig, G. Energy conversion in natural and artificial photosynthesis. Chem. Biol. **17**, 434–447 (2010).
- 12. Balaban, T. S. in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 4 505 (2004).
- Fukuzumi, S. in Handbook of Porphyrin Science (ed. Karl M. Kadish, K. M. S. and R. G.) 183–243 (World Sceintific, New Jersey, 2010).
- Cogdell, R. J. et al. The structural basis of light-harvesting in purple bacteria. FEBS Lett. 555, 35–39 (2003).
- 15. Sundström, V., Pullerits, T. & van Grondelle, R. Photosynthetic Light-Harvesting: Reconciling Dynamics and Structure of Purple Bacterial LH2 Reveals Function of Photosynthetic Unit. J. Phys. Chem. B **103**, 2327–2346 (1999).
- 16. Coles, D. M. et al. Strong coupling between chlorosomes of photosynthetic bacteria and a confined optical cavity mode. Nat. Commun. **5**, 5561 (2014).

- 17. Balaban, T. S. et al. Controlling chirality and optical properties of artificial antenna systems with self-assembling porphyrins. Angew. Chemie Int. Ed. **42**, 2140–2144 (2003).
- Balaban, T. S. et al. Structural characterization of artificial self-assembling porphyrins that mimic the natural chlorosomal bacteriochlorophylls c, d, and e. Chem. - A Eur. J. 11, 2267–2275 (2005).
- 19. Nanotechnology. Volume 1: Principles and Fundamentals. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008).
- A. Miller. in The development Biology of Plants and Animals (eds. C. F. Graham, P. F. & Wareing) (Blackwell Scientific Publications, 1976).
- 21. Sendova-Franks, A. B. & Franks, N. R. Self-assembly, self-organization and division of labour. Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. **354**, 1395–1405 (1999).
- 22. Mann, S. Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions. Nat Mater **8**, 781–792 (2009).
- 23. Hill, J. P., Shrestha, L. K., Ishihara, S., Ji, Q. & Ariga, K. Self-Assembly: From amphiphiles to chromophores and beyond. Molecules **19**, 8589–8609 (2014).
- 24. Stupp, S. I. & Palmer, L. C. Supramolecular Chemistry and Self-Assembly in Organic Materials Design. Chem. Mater. **26**, 507–518 (2013).
- 25. Mendes, A. C., Baran, E. T., Reis, R. L. & Azevedo, H. S. Self-assembly in nature: Using the principles of nature to create complex nanobiomaterials. Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology **5**, 582–612 (2013).
- 26. Whitesides, G. M., Mathias, J. P. & Seto, C. T. Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures. Science **254**, 1312–9 (1991).
- 27. Tran, P. & Webster, T. Nanotechnology: Nanofabrication, Patterning, and Self Assembly. Nova, New York (2009).
- 28. Lehn, J.-M. Toward complex matter: supramolecular chemistry and self-organization. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **99**, 4763–4768 (2002).
- 29. Northrop, B. H., Zheng, Y. R., Chi, K. W. & Stang, P. J. Self-organization in coordination-driven self-assembly. Acc. Chem. Res. **42**, 1554–1563 (2009).
- 30. Liu, H., Xu, J., Li, Y. & Li, Y. Aggregate nanostructures of organic molecular materials. Acc. Chem. Res. **43**, 1496–1508 (2010).
- 31. Kauffman, S. A. The origins of order; self organization and selection in evolution. **26**, (Oxford University Press, 1993).
- 32. Whitesides, G. M. Self-Assembly at All Scales. Science (80-.). 295, 2418–2421 (2002).
- 33. Karlsruhe, F. & Berichte, W. A Biomimetic Approach for Synthesizing Artificial Light-Harvesting Systems using Self-Assembly. (Universität Karlsruhe (TH), 2005).

- 34. Lodish, H., Berk, A., Zipursky, S. L. Molecular Cell Biology. (Macmillan Education., 2012).
- 35. Lee, Y. S. Self-Assembly and Nanotechnology: A Force Balance Approach (Google eBook). 344 (2008). doi:10.1002/9780470292525
- 36. Lee, Y. S. Self-Assembly and Nanotechnology Systems: Design, Characterization, and Applications. Self-Assembly and Nanotechnology Systems: Design, Characterization, and Applications (2011). doi:10.1002/9781118103708
- 37. Diego, U. C. S. Developing Microalgae as Production Platforms for Natural Products. (UNIVERSITY OF CALIFORNIA, SAN DIEGO, 2013).
- Vagner de Alencar Arnaut de, Toledo; Maria Claudia Colla Ruvolo-Takasusuki; Oliveira, Arildo José Braz de Chambó, Emerson Dechechi; Lopes, and S. M. S. Macro to Nano Spectroscopy, Edited by Jamal Uddin. (2012). doi:10.5772/48043
- 39. Seybold, P. G. & Gouterman, M. Porphyrins. J. Mol. Spectrosc. **31**, 1–13 (1969).
- 40. Verma, S., Ghosh, A., Das, A. & Ghosh, H. N. Ultrafast exciton dynamics of J- and Haggregates of the porphyrin-catechol in aqueous solution. J. Phys. Chem. B **114**, 8327– 8334 (2010).
- 41. Orłowski, R., Gryko, D. & Gryko, D. T. Synthesis of Corroles and Their Heteroanalogs. Chem. Rev. acs.chemrev.6b00434 (2016). doi:10.1021/acs.chemrev.6b00434
- Barata, J. F. B., Neves, M. G. P. M. S., Faustino, M. A. F., Tomé, A. C. & Cavaleiro, J. A. S. Strategies for Corrole Functionalization. Chem. Rev. acs.chemrev.6b00476 (2016). doi:10.1021/acs.chemrev.6b00476
- 43. Paolesse, R., Nardis, S., Sagone, F. & Khoury, R. G. Synthesis and functionalization of meso-aryl-substituted corroles. J. Org. Chem. **66**, 550–556 (2001).
- 44. Paolesse, R. Corrole: The little big porphyrinoid. Synlett 2215–2230 (2008). doi:10.1055/s-2008-1078687
- 45. Paolesse, R., Jaquinod, L., Senge, M. O. & Smith, K. M. Functionalization of Corroles: Formylcorroles. J. Org. Chem. **62**, 6193–6198 (1997).
- 46. Gryko, D. T. Adventures in the synthesis of meso-substituted corroles. J. Porphyr. Phthalocyanines **12**, 906–917 (2008).
- 47. Choi, S., Bouffard, J. & Kim, Y. Aggregation-induced emission enhancement of a mesotrifluoromethyl BODIPY via J-aggregation. Chem. Sci. 5, 751–755 (2014).
- 48. Zhang, S. Building from the bottom up. Materials Today 6, 20–27 (2003).
- 49. Sciences, P., Boothroyd, S. & Science, A. Peptide Self-assembly: Controlling Conformation and Mechanical Properties A thesis submitted to the University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences Stephen Boothroyd. (2011).
- 50. Reches, M. & Gazit, E. Controlled patterning of aligned self-assembled peptide

nanotubes. Nat Nanotechnol 1, 195–200 (2006).

- Görbitz, C. H. The structure of nanotubes formed by diphenylalanine, the core recognition motif of Alzheimer's beta-amyloid polypeptide. Chem. Commun. (Camb). 2332–2334 (2006). doi:10.1039/b603080g
- 52. Gazit, E. A possible role for p-stacking in the self-assembly of amyloid fibrils. FASEB J. **16**, 77–83 (2002).
- 53. Reches, M. & Gazit, E. Casting metal nanowires within discrete self-assembled peptide nanotubes. Science (80-.). **300**, 625–627 (2003).
- 54. Sedman, V. L., Adler-Abramovich, L., Allen, S., Gazit, E. & Tendler, S. J. B. Direct observation of the release of phenylalanine from diphenylalanine nanotubes. J. Am. Chem. Soc. **128**, 6903–6908 (2006).
- 55. Smith, A. M. et al. Fmoc-diphenylalanine self assembles to a hydrogel via a novel architecture based on ??-?? interlocked ??-sheets. Adv. Mater. **20**, 37–41 (2008).
- 56. Kim, J. et al. Role of water in directing diphenylalanine assembly into nanotubes and nanowires. Adv. Mater. **22**, 583–587 (2010).
- 57. Wang, M., Du, L., Wu, X., Xiong, S. & Chu, P. K. Charged diphenylalanine nanotubes and controlled hierarchical self-assembly. ACS Nano **5**, 4448–4454 (2011).
- 58. Chen, J., Qin, S., Wu, X. & Chu, A. P. K. Morphology and Pattern Control of Diphenylalanine Self-Assembly via Evaporative Dewetting. ACS Nano **10**, 832–838 (2016).
- 59. Creasey, R. C. G. et al. Disruption of diphenylalanine assembly by a Boc-modified variant. Soft Matter **12**, 9451–9457 (2016).
- Guo, C. et al. Expanding the Nanoarchitectural Diversity Through Aromatic Di- and Tri-Peptide Coassembly: Nanostructures and Molecular Mechanisms. ACS Nano 10, 8316– 8324 (2016).
- 61. Adler-Abramovich, L. et al. Self-assembled organic nanostructures with metallic-like stiffness. Angew. Chemie Int. Ed. **49**, 9939–9942 (2010).
- 62. Huang, R., Su, R., Qi, W., Zhao, J. & He, Z. Hierarchical, interface-induced selfassembly of diphenylalanine: formation of peptide nanofibers and microvesicles. Nanotechnology **22**, 245609 (2011).
- 63. Tang, C., Smith, A. M., Collins, R. F., Ulijn, R. V. & Saiani, A. Fmoc-Diphenylalanine Self-ASsembly Mechanism Induces Apparent pK a Shifts. Langmuir **25**, 9447–9453 (2009).
- 64. Smith, A. M. et al. Fmoc-Diphenylalanine Self Assembles to a Hydrogel via a Novel Architecture Based on π -π Interlocked β-Sheets. Adv. Mater. **20**, 37–41 (2008).
- 65. Jayawarna, V. et al. Nanostructured hydrogels for three-dimensional cell culture through self-assembly of fluorenylmethoxycarbonyl-dipeptides. Adv. Mater. **18**, 611–614 (2006).

- 66. Charalambidis, G., Kasotakis, E., Lazarides, T., Mitraki, A. & Coutsolelos, A. G. Selfassembly into spheres of a hybrid diphenylalanine-porphyrin: Increased fluorescence lifetime and conserved electronic properties. Chem. - A Eur. J. **17**, 7213–7219 (2011).
- 67. Kostas Karikis et al. Corrole and Porphyrin Amino Acid Conjugates: Synthesis and Physicochemical Properties. Chem. A Eur. J. **22**, 11245–11252 (2016).
- 68. Charalambidis, G. et al. A switchable self-assembling and disassembling chiral system based on a porphyrin-substituted phenylalanine–phenylalanine motif. Nat. Commun. 7, 12657 (2016).
- 69. Zou, Q. et al. Biological Photothermal Nanodots Based on Self-assembly of Peptide-Porphyrin Conjugates for Antitumor Therapy. J. Am. Chem. Soc. jacs.6b11382 (2017). doi:10.1021/jacs.6b11382
- Bobe, M. S. R., Al Kobaisi, M., Bhosale, S. V. & Bhosale, S. V. Solvent-Tuned Self-Assembled Nanostructures of Chiral 1 / d -Phenylalanine Derivatives of Protoporphyrin IX. ChemistryOpen 4, 516–522 (2015).
- 71. Parayil, S. K., Lee, J. & Yoon, M. Highly fluorescent peptide nanoribbon impregnated with Sn-porphyrin as a potent DNA sensor. Photochem Photobiol Sci **12**, 798–804 (2013).
- 72. Kim, J. H., Nam, D. H., Lee, Y. W., Nam, Y. S. & Park, C. B. Self-Assembly of Metalloporphyrins into Light-Harvesting Peptide Nanofiber Hydrogels for Solar Water Oxidation. Small **10**, 1272–1277 (2014).
- 73. Zou, Q. et al. Multifunctional porous microspheres based on peptide-porphyrin hierarchical co-assembly. Angew. Chemie Int. Ed. **53**, 2366–2370 (2014).
- 74. Fahrenbruch, A. L. & Bube, R. H. Fundamentals of Solar Cells. Fundamentals of Solar Cells 161–244 (1983). doi:10.1016/B978-0-12-247680-8.50021-9
- Shockley, W., Queisser, H. & Queisser, H. J. The Shockley-Queisser limit. J. Appl. Phys. 32, 510–519 (1961).
- 76. O Reagen, B. & Gratzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Ti0(2) Films. Nature **353**, 737 (1991).
- 77. Nazeeruddin, M. K., Baranoff, E. & Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. Sol. Energy **85**, 1172–1178 (2011).
- 78. O Reagen, B. & Gratzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Ti0(2) Films. Nature **353**, 737 (1991).
- 79. Djurišić, A. B. et al. Stability issues of the next generation solar cells. Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett. **10**, 281–299 (2016).
- Mohammad Bagher, A. Types of Solar Cells and Application. Am. J. Opt. Photonics 3, 94 (2015).
- 81. Zhang, L. & Cole, J. M. Anchoring groups for dye-sensitized solar cells. ACS Applied Materials and Interfaces **7**, 3427–3455 (2015).

- 82. Nüesch, F., Moser, J. E., Shklover, V. & Gr??tzel, M. Merocyanine aggregation in mesoporous networks. J. Am. Chem. Soc. **118**, 5420–5431 (1996).
- 83. Martínez-Díaz, M. V., Ince, M. & Torres, T. Phthalocyanines: Colorful macroheterocyclic sensitizers for dye-sensitized solar cells. Monatshefte fur Chemie **142**, 699–707 (2011).
- 84. Yum, J., Chen, P., Grätzel, M. & Nazeeruddin, M. K. Recent developments in solid-state dye-sensitized solar cells. ChemSusChem **1**, 699–707 (2008).
- 85. Scarso, A. & Rebek, J. Chiral spaces in supramolecular assemblies. Top. Curr. Chem. **265**, 1–46 (2006).
- 86. Amabilino, D. B. & Veciana, J. Supramolecular chiral functional materials. Top. Curr. Chem. **265**, 253–302 (2006).
- 87. Sunrez, M., Branda, N., Lehn, J.-M., Decian, A. & Fischer, J. Supramolecular Chirality: Chiral hydrogen-bonded supermolecules from achiral molecular components. Helv. Chim. Acta **81**, 1–13 (1998).
- 88. Arteaga, O. et al. Reversible and irreversible emergence of chiroptical signals in Jaggregates of achiral 4-sulfonatophenyl substituted porphyrins: intrinsic chirality vs. chiral ordering in the solution. Chem. Commun. **52**, 10874–10877 (2016).
- 89. Borovkov, V. V. & Inoue, Y. Supramolecular chirogenesis in host-guest systems containing porphyrinoids. Top. Curr. Chem. **265**, 89–146 (2006).
- 90. Mammana, A., D'Urso, A., Lauceri, R. & Purrello, R. Switching off and on the supramolecular chiral memory in porphyrin assemblies. J. Am. Chem. Soc. **129**, 8062–8063 (2007).
- 91. Tao, K., Jacoby, G., Burlaka, L., Beck, R. & Gazit, E. Design of Controllable Bio-Inspired Chiroptic Self-Assemblies. Biomacromolecules **17**, 2937–2945 (2016).
- 92. Berrocal, J. A., Vela, S., Atienza, C., Meijer, E. W. & Martin, N. Mesoscopic helical architectures by self-assembly of porphyrin-based discotic systems. Chem. Commun. (2017). doi:10.1039/C7CC01670K
- 93. Orlowski, R. et al. Self-assembling corroles. Chem Commun 51, 8284–8287 (2015).
- 94. van Hameren, R. et al. Self-assembly of corrole trimers in solution and at the solid-liquid interface. J. Mater. Chem. **19**, 66–69 (2009).
- 95. Stefanelli, M., Monti, D., Venanzi, M. & Paotesse, R. Kinetic and spectroscopic studies on the self-aggregation of a meso-substituted amphiphilic corrole derivative. New J. Chem. **31**, 1722–1725 (2007).
- 96. Gao, D. et al. Light absorption and hole-transport properties of copper corroles: from aggregates to a liquid crystal mesophase. New J. Chem. **39**, 7140–7146 (2015).
- 97. Semenishyn, N., Mahammed, A. & Gross, Z. Corrole-Decorated Porphyrin Dendrimer and Its Selective Metallation. European J. Org. Chem. n/a-n/a (2015). doi:10.1002/ejoc.201500752

- 98. Koszarna, B. & Gryko, D. T. Efficient synthesis of meso-substituted corroles in a H2O-MeOH mixture. J. Org. Chem. **71**, 3707–3717 (2006).
- 99. Görbitz, C. H. Microporous organic materials from hydrophobic dipeptides. Chem. A Eur. J. **13**, 1022–1031 (2007).
- 100. Endo, M., Fujitsuka, M. & Majima, T. Porphyrin light-harvesting arrays constructed in the recombinant tobacco mosaic virus scaffold. Chemistry (Easton). **13**, 8660–8666 (2007).
- 101. Endo, M., Fujitsuka, M. & Majima, T. Diastereochemically controlled porphyrin dimer formation on a DNA duplex scaffold. J. Org. Chem. **73**, 1106–1112 (2008).
- 102. Chen, Y., Parr, T., Holmes, A. E. & Nakanishi, K. Porphyrinmaleimides: towards thiol probes for cysteine residues in proteins. Bioconjug Chem **19**, 5–9 (2008).
- 103. Li, J. & Sha, Y. A Convenient Synthesis of Amino Acid Methyl Esters. Molecules 13, 1111–1119 (2008).
- 104. Lazarides, T. et al. Electron vs energy transfer in arrays featuring two Bodipy chromophores axially bound to a Sn(IV) porphyrin via a phenolate or benzoate bridge. Inorg Chem 51, 4193–4204 (2012).
- 105. Ladomenou, K. et al. Meso-substituted porphyrin derivatives via palladium-catalyzed amination showing wide range visible absorption: synthesis and photophysical studies. Inorg Chem **51**, 10548–10556 (2012).
- 106. Ventura, B., Degli Esposti, A., Koszarna, B., Gryko, D. T. & Flamigni, L. Photophysical characterization of free-base corroles, promising chromophores for light energy conversion and singlet oxygen generation. New J. Chem. **29**, 1559–1566 (2005).
- 107. Beenken, W. et al. Molecular Structures and Absorption Spectra Assignment of Corrole NH Tautomers. J. Phys. Chem. A **118**, 862–871 (2014).
- 108. Kon, H. et al. Structural, redox, and photophysical studies of the tetra(pyridyl)porphyrin complex containing four (2,2???-bipyridine)(2,2???:6???2???-terpyridine)ruthenium(II) groups. Inorg. Chem. **45**, 6875–6883 (2006).
- Balaban, T. S., Linke-Schaetzel, M., Bhise, A. D., Vanthuyne, N. & Roussel, C. Green self-assembling porphyrins and chlorins as mimics of the natural bacteriochlorophylls c, d, and e. European J. Org. Chem. 3919–3930 (2004). doi:10.1002/ejoc.200400151
- 110. Semenishyn, N. & Gross, Z. Lanthanide–corrole conjugates. Dalt. Trans. 42, 3775 (2013).
- 111. Rotas, G. et al. A corrole-azafullerene dyad: synthesis, characterization, electronic interactions and photoinduced charge separation. Chem Commun **49**, 9128–9130 (2013).
- 112. McConnell, I., Li, G. & Brudvig, G. G. W. Energy conversion in natural and artificial photosynthesis. Chem. Biol. **17**, 434–47 (2010).
- 113. Amadelli, R., Argazzi, R., Bignozzi, C. A. & Scandola, F. Design of antenna-sensitizer polynuclear complexes. Sensitization of titanium dioxide with

[Ru(bpy)2(CN)2]2Ru(bpy(COO)2)22-. J. Am. Chem. Soc. 112, 7099–7103 (1990).

- 114. Jeong, N. C. et al. Effective Panchromatic Sensitization of Electrochemical Solar Cells: Strategy and Organizational Rules for Spatial Separation of Complementary Light Harvesters on High-Area Photoelectrodes. J. Am. Chem. Soc. **134**, 19820–19827 (2012).
- 115. Hardin, B. E. et al. Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes. Nat. Photonics **3**, 406–411, S406/1–S406/11 (2009).
- 116. Siegers, C. et al. A Dyadic Sensitizer for Dye Solar Cells with High Energy-Transfer Efficiency in the Device. ChemPhysChem **8**, 1548–1556 (2007).
- 117. Warnan, J., Buchet, F., Pellegrin, Y., Blart, E. & Odobel, F. Panchromatic Trichromophoric Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells Using Antenna Effect. Org. Lett. 13, 3944–3947 (2011).
- Yum, J.-H. et al. Panchromatic Response in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Containing Phosphorescent Energy Relay Dyes. Angew. Chem., Int. Ed. 48, 9277–9280 (2009).
- 119. Louahem M'Sabah, B. et al. Amplification of light collection in solid-state dyesensitized solar cells via the antenna effect through supramolecular assembly. Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 9910–9918 (2015).
- 120. Moon, S.-J. et al. Enhanced light harvesting in mesoporous TiO2/P3HT hybrid solar cells using a porphyrin dye. Chem. Commun. **47**, 8244–8246 (2011).
- 121. Humphry-Baker, N. et al. Time-Evolution of Poly(3-Hexylthiophene) as an Energy Relay Dye in Dye-Sensitized Solar Cells. Nano Lett. **12**, 634–639 (2012).
- 122. Driscoll, K. et al. Enhanced Photoresponse in Solid-State Excitonic Solar Cells via Resonant Energy Transfer and Cascaded Charge Transfer from a Secondary Absorber. Nano Lett. 10, 4981–4988 (2010).
- Odobel, F., Pellegrin, Y. & Warnan, J. Bio-inspired artificial light-harvesting antennas to enhance solar energy capture in dye-sensitized solar cells. Energy Environ. Sci. 6, 2041–2052 (2013).
- 124. Lazarides, T. et al. Promising fast energy transfer system via an easy synthesis: Bodipyporphyrin dyads connected via a cyanuric chloride bridge, their synthesis, and electrochemical and photophysical investigations. Inorg Chem **50**, 8926–8936 (2011).
- 125. Kuhri, S. et al. A new approach for the photosynthetic antenna-reaction center complex with a model organized around an s-triazine linker. Chemistry (Easton). **20**, 2049–2057 (2014).
- Morisue, M., Yamatsu, S., Haruta, N. & Kobuke, Y. Surface-Grafted Multiporphyrin Arrays as Light-Harvesting Antennae to Amplify Photocurrent Generation. Chem. Eur. J 11, 5563–5574 (2005).
- 127. Nomoto, A. & Kobuke, Y. Photocurrent generation system incorporated with antenna function. Chem. Commun. 1104–1105 (2002).

- Warnan, J., Pellegrin, Y., Blart, E. & Odobel, F. Supramolecular light harvesting antenna to enhance absorption cross-section in dye-sensitized solar cells. Chem. Commun. 48, 675–677 (2012).
- 129. Marek, P. L., Hahn, H. & Balaban, T. S. On the way to biomimetic dye aggregate solar cells. Energy Environ. Sci. **4**, 2366–2378 (2011).
- 130. Pettersson, K. et al. Singlet Energy Transfer in Porphyrin-Based Donor-Bridge-Acceptor Systems: Interaction between Bridge Length and Bridge Energy. J. Phys. Chem. A **110**, 310–318 (2006).
- 131. Zervaki, G. E. et al. A Propeller-Shaped, Triazine-Linked Porphyrin Triad as Efficient Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells. Eur. J. Inorg. Chem. **2014**, 1020–1033 (2014).
- 132. Bach, U. et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO2 solar cells with high photonto-electron conversion efficiencies. Nature **395**, 583–585 (1998).
- 133. Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P. & Qiu, Y. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **90**, 549–573 (2006).
- 134. Lee, C. Y. & Hupp, J. T. Dye sensitized solar cells: TiO2 sensitization with a bodipy-porphyrin antenna system. Langmuir **26**, 3760–3765 (2010).
- Miquel Planells, Laia Pellejà, Pablo Ballester & Emilio Palomares. Utilization of a heterosupramolecular self-assembled trisporphyrin complex in dye-sensitised solar cells. Energy Environ. Sci. 4, 528–534 (2011).
- 136. Wu, Y., Zhang, Q., Liu, J.-C., Li, R.-Z. & Jin, N.-Z. A novel self-assembly with two acetohydrazide zinc porphyrins coordination polymer for supramolecular solar cells. Org. Electron. **41**, 60773–60779 (2016).
- 137. Krüger, J. et al. High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination. Appl. Phys. Lett. **79**, 2085–2087 (2001).
- 138. Wasielewski, M. R. Self-assembly strategies for integrating light harvesting and charge separation in artificial photosynthetic systems. Acc. Chem. Res. **42**, 1910–1921 (2009).
- 139. Balaban, T. S. Tailoring porphyrins and chlorins for self-assembly in biomimetic artificial antenna systems. Acc. Chem. Res. **38**, 612–623 (2005).
- 140. Hoeben, F. J. M., Jonkheijm, P., Meijer, E. W. & Schenning, A. P. H. J. About supramolecular assemblies of π -conjugated systems. Chem. Rev. **105**, 1491–1546 (2005).
- 141. Liu, K. et al. Mimicking Primitive Photobacteria: Sustainable Hydrogen Evolution Based on Peptide-Porphyrin Co-Assemblies with a Self-Mineralized Reaction Center. Angew. Chemie - Int. Ed. **55**, 12503–12507 (2016).
- 142. Liu, K., Abass, M., Zou, Q. & Yan, X. Self-assembly of biomimetic light-harvesting complexes capable of hydrogen evolution. Green Energy Environ. (2017). doi:10.1016/j.gee.2016.12.005
- 143. Marek, P. L., Sieger, H., Scherer, T., Hahn, H. & Balaban, T. S. Self-Assembled

Chromophores Within Mesoporous Nanocrystalline TiO2: Towards Biomimetic Solar Cells. J. Nanosci. Nanotechnol. 9, 3708–3713 (2009).

- 144. Ng, K. K., Takada, M., Harmatys, K., Chen, J. & Zheng, G. Chlorosome-Inspired Synthesis of Templated Metallochlorin-Lipid Nanoassemblies for Biomedical Applications. ACS Nano 10, acsnano.5b07151 (2016).
- 145. Peng, H. Q. et al. Biological Applications of Supramolecular Assemblies Designed for Excitation Energy Transfer. Chem Rev (2015). doi:10.1021/cr5007057
- 146. Abbas, M., Zou, Q., Li, S. & Yan, X. Self-Assembled Peptide- and Protein-Based Nanomaterials for Antitumor Photodynamic and Photothermal Therapy. Adv. Mater. 1605021 (2017). doi:10.1002/adma.201605021
- 147. Harriman, A. Artificial light-harvesting arrays for solar energy conversion. Chem. Commun. **51**, 11745–11756 (2015).
- 148. Niu, S. L. et al. Water-soluble red-emitting distyryl-borondipyrromethene (BODIPY) dyes for biolabeling. Chem. A Eur. J. **18**, 7229–7242 (2012).
- 149. Kamkaew, A. et al. BODIPY dyes in photodynamic therapy. Chem. Soc. Rev. 42, 77– 88 (2013).
- 150. Loudet, A. & Burgess, K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties. Chem. Rev. **107**, 4891–4932 (2007).
- 151. Levin, A. et al. Ostwald's rule of stages governs structural transitions and morphology of dipeptide supramolecular polymers. Nat. Commun. **5**, 5219 (2014).
- 152. Karolin, J., Johansson, L. B. a, Strandberg, L. & Ny, T. Fluorescence And Absorption Spectroscopic Properties Of Dipyrrometheneboron Difluoride (Bodipy) Derivatives In Liquids, Lipid-Membranes, And Proteins. J. Am. Chem. Soc. **116**, 7801–7806 (1994).
- 153. Biscaglia, F., Frezza, E., Zurlo, E. & Gobbo, M. Linker dependent chirality of solvent induced self-assembled structures of porphyrin–α-helical peptide conjugates. Org. Biomol. Chem. 14, 9568–9577 (2016).
- 154. Song, X. et al. J-aggregates of organic dye molecules complexed with iron oxide nanoparticles for imaging-guided photothermal therapy under 915-nm light. Small 10, 4362–4370 (2014).
- 155. Lin, W., Sun, T., Xie, Z., Gu, J. & Jing, X. A dual-responsive nanocapsule via disulfideinduced self-assembly for therapeutic agent delivery. Chem. Sci. **0**, 1–7 (2016).
- 156. Lin, W. et al. Effect of Molecular Structure on Stability of Organic Nanoparticles Formed by Bodipy Dimers. Langmuir **32**, 9575–9581 (2016).
- 157. Imahori, H. et al. Light-harvesting and photocurrent generation by gold electrodes modified with mixed self-assembled monolayers of boron-dipyrrin and ferrocene-porphyrin-fullerene triad. J. Am. Chem. Soc. **123**, 100–110 (2001).
- 158. Berger, O., Yoskovitz, E., Adler-Abramovich, L. & Gazit, E. Spectral Transition in Bio-Inspired Self-Assembled Peptide Nucleic Acid Photonic Crystals. Adv. Mater. 2195–

2200 (2016). doi:10.1002/adma.201504160

- 159. Gonçalves, C., Pereira, P. & Gama, M. Self-assembled hydrogel nanoparticles for drug delivery applications. Materials **3**, 1420–1460 (2010).
- 160. Bayda, M. et al. Fluorescent H-aggregates of an asymmetrically substituted mono-amino Zn(II) phthalocyanine. Dalt. Trans. (2017). doi:10.1039/c6dt02651f
- 161. Troshin, P. A. & Sariciftci, N. S. in Supramolecular Chemistry 5, 2725–2788 (2012).

Παράρτημα i. Φάσματα NMR



Φάσματα Ενώσεων 3ου κεφαλαίου.

Εικόνα Π 1. Φάσμα ¹H NMR της ένωσης Cor-FF σε CDCl₃.



Εικόνα Π 2. Φάσμα ¹H NMR της ένωσης Cor-Mal σε CDCl₃.



Εικόνα Π 3. Φάσμα ¹Η NMR της ένωσης Cor-Cys-OMe σε CDCl₃.



Εικόνα Π 4. Φάσμα ¹H NMR της ένωσης Cor-CC-FF σε CDCl₃.



Εικόνα Π 5. Φάσμα ¹H NMR της ένωσης TPP-(FF)₂ σε CDCl₃.



Εικόνα Π 6. Φάσμα ¹H NMR της ένωσης TPP-CC-FF σε CDCl₃.


Εικόνα Π 7. Φάσμα $^1\rm H$ NMR της ένωσης Cor-CC-Gly σε CDCl3



Εικόνα Π 8. Φάσμα ¹H NMR της ένωσης TPP-Sn-(FF)₂ σε CDCl₃.

Φάσματα NMR ενώσεων 4ου κεφαλαίου.



Εικόνα Π 9. Φάσμα ¹H NMR της ένωσης FF-ZnP σε CDCl₃.



Εικόνα Π 10. Φάσμα 13 C NMR της ένωσης FF-ZnP σε CDCl3.



Εικόνα Π 11. Φάσμα ¹Η NMR της ένωσης FF-H₂P-COOMe σε CDCl₃.



Εικόνα Π 12. Φάσμα ¹Η NMR της ένωσης FF-H₂P-COOH σε CDCl₃.



Εικόνα Π 13. Φάσμα 13 C NMR της ένωσης FF-H₂P-COOMe σε CDCl₃.



Εικόνα Π 14. Φάσμα 13 C NMR της ένωσης FF-H₂P-COOH σε CDCl₃.

Φάσματα 5^{ου} Κεφαλαίου



Εικόνα Π 15. Φάσμα ¹H NMR της ένωσης BDP-F(L)F(L)-Boc σε CDCl₃.



Εικόνα Π 16. Φάσμα ¹³C NMR της ένωσης BDP-F(L)F(L)-Boc σε CDCl₃.



Εικόνα Π 18. Φάσμα ¹Η NMR της ένωσης BDP-F(D)F(D)-Boc σε CDCl₃.



Εικόνα Π 17. Φάσμα 13 C NMR της ένωσης **BDP-F(D)F(D)-Boc** σε CDCl₃



Εικόνα Π 19. Φάσμα ¹Η NMR της ένωσης BDP-F(L)F(L)-Fmoc σε CDCl₃.



Εικόνα Π 20. Φάσμα ¹³C NMR της ένωσης BDP-F(L)F(L)-Fmoc σε CDCl₃.



Εικόνα Π 22. Φάσμα ¹³C NMR της ένωσης BDP-F(D)F(D)-Fmoc σε CDCl₃.



Εικόνα Π 23. Φάσμα ¹H NMR της ένωσης BDP-F(D)-Fmoc σε CDCl₃.



Εικόνα Π 24. Φάσμα ¹³C NMR της ένωσης BDP-F(D)-Fmoc σε CDCl₃

Παράρτημα ii. Φάσματα UV-vis, Φθορισμού και κυκλικού διχρωισμού.

Φάσματα 3ου κεφαλαίου



Εικόνα Π 25. Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης της **TPPSn-(FF)**² σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή).



Εικόνα Π 26. Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής της **TPPSn-(FF)**² σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή) (διέγερση στα 560 nm).



Εικόνα ΙΙ 27. Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής της **Corrole-CC-FF** σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή) (διέγερση στα 550) nm).



Εικόνα Π 28. Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής της **Corrole-FF** σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή) (διέγερση στα 561 nm).



Εικόνα Π 29. Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης της **TPP-(FF)**² σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή).



Εικόνα Π 30. Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής της TPP-(FF)₂ σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή) (διέγερση στα 512 nm).



Εικόνα ΙΙ 31. Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης της **TPP-CC-FF** σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή).



Εικόνα Π 32. Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής της TPP-CC-FF σε υμένιο (μπλε γραμμή), αυτοσυγκροτούμενη δομή (κόκκινη γραμμή) και διάλυμα διχλωρομεθάνιου (μαύρη γραμμή) (διέγερση στα 512 nm).

Φάσματα 4ου κεφαλαίου



Εικόνα Π 33. Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης (μαύρο) της FF-H₂P-COOH και εκπομπής (κόκκινο) της FF-ZnP σε διχλωρομεθάνιο (διέγερση στα 550 nm).





Εικόνα Π 34. Φάσματα απορρόφησης της BDP-F(L)F(L)-Fmoc σε ακετονιτρίλιο (μαύρο) και ακετονιτρίλιο/νερό 1:60 (κόκκινο) με συγκέντρωση $1.8*10^{-5}$ M.



Εικόνα Π 35. Φάσματα απορρόφησης της **BDP-F**(L)**F**(L)-**Boc** σε ακετονιτρίλιο (μαύρο) και ακετονιτρίλιο/νερό 1:60 (κόκκινο) με συγκέντρωση **1.8*10⁻⁵ M**.



Εικόνα Π 36. Φάσματα απορρόφησης της **BDP-F(D)F(D)-Boc** σε ακετονιτρίλιο (μαύρο) και ακετονιτρίλιο/νερό 1:60 (κόκκινο) με συγκέντρωση **1.8*10⁻⁵ M**.



Εικόνα Π 37. Φάσματα απορρόφησης της BDP-F(D)F(D)-Fmoc σε ακετονιτρίλιο (μαύρο) και ακετονιτρίλιο/νερό 1:60 (κόκκινο) με συγκέντρωση 1.8*10⁻⁵ Μ.



Εικόνα Π 38. Φάσματα εκπομπής της **BDP-F(D)F(D)-Fmoc** σε διάλυμα ακετονιτριλίου, ακετονιτρίλιο / νερό 1:60 με συγκέντρωση 1.8 * 10-5 M κατά την διέγερση στα 460 nm.



Εικόνα Π 39. Φάσματα εκπομπής της **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** σε διάλυμα ακετονιτριλίου, ακετονιτρίλιο / νερό 1:60 με συγκέντρωση 1.8 * 10-5 M κατά την διέγερση στα 460 nm.



Εικόνα ΙΙ 40. Φάσματα εκπομπής της **BDP-F(L)F(L)-Boc** σε διάλυμα ακετονιτριλίου, ακετονιτρίλιο / νερό 1:60 με συγκέντρωση 1.8 * 10-5 M κατά την διέγερση στα 460 nm.



Εικόνα Π 41. Φάσματα εκπομπής της **BDP-F(D)F(D)-Boc** σε διάλυμα ακετονιτριλίου, ακετονιτρίλιο / νερό 1:60 με συγκέντρωση 1.8 * 10-5 M κατά την διέγερση στα 460 nm.



Εικόνα Π 42. Κανονικοποιημένα Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής της **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** σε διάλυμα διχλωρομεθανίου, υμένιο, σφαιρικές δομές, εναποθετημένες σε Quartz γυαλί.

Παράρτημα iii. Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης

Εικόνες 5ου κεφαλαίου



Εικόνα Π 43. Η **BDP-NH**₂ σε διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 1 mM.



Εικόνα Π 44. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα Διχλωρομεθάνιου με συγκέντρωση 1 mM.



Εικόνα Π 45. Η **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** από διάλυμα Διχλωρομεθάνιου με συγκέντρωση 1 mM.



Εικόνα Π 46. Η **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 1 mM.



Εικόνα Π 47. Η **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιο/άνυδρου επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 1 mM.



Εικόνα Π 48. Η **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 2:8 με συγκέντρωση 1 mM.



Εικόνα Π 49. Η **BDP-F(L)F(L)-Fmoc** από διάλυμα Δ ιχλωρομεθάνιο/αιθανόλη 1:1 με συγκέντρωση 7 mM.



Εικόνα Π 50. Η **BDP-F(D)F(D)-Fmoc** από διάλυμα άνυδρο Διχλωρομεθάνιο/άνυδρο επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 1 mM.



Εικόνα Π 51. Η **BDP-F(D)F(D)-Fmoc** από διάλυμα ακετονιτρίλιο/νερό 1:60 με συγκέντρωση 1 mM.



Εικόνα Π 52. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 1 mM.



Εικόνα Π 53. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 2 mM.



Εικόνα Π 54. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/επτάνιο 1:1 με συγκέντρωση 4 mM.



Εικόνα Π 55. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα Διχλωρομεθάνιο/αιθανόλη 2:8 με συγκέντρωση 7 mM.



Εικόνα Π 56. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 1:1 με συγκέντρωση1 mM.



Εικόνα Π 57. Η **BDP-F(D)F(D)-Boc** από διάλυμα ακετονιτριλίου/νερου 1:60 με συγκέντρωση1 mM.



ΕικόναΠ58.ΗBDP-F(D)F(D)-BocαπόδιάλυμαάνυδρουΔιχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου1:1 με συγκέντρωση1 mM



Εικόνα Π 59. Η **BDP-F(D)F(D)-Boc** από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 2:8 με συγκέντρωση 1 mM



Εικόνα Π 60. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα άνυδρου Δ ιχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 2:8 με συγκέντρωση 1 mM



Εικόνα Π 61. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 2:8 με συγκέντρωση 1 mM



Εικόνα Π 62. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα άνυδρου Δ ιχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 2:8 με συγκέντρωση 1 mM



Εικόνα Π 63. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα άνυδρου Διχλωρομεθάνιου/άνυδρου επτάνιου 2:8 με συγκέντρωση 1 mM



Εικόνα Π 64. Η **BDP-F(L)F(L)-Boc** από διάλυμα Διχλωρομεθάνιου/αιθανόλης 2:8 με συγκέντρωση 7 mM

Παράρτημα iv. Δημοσιεύσεις.

Ατομική Συνεισφορά σε κοινές δημοσιεύσεις

Η συγκεκριμένη εργασία αποτελείται από τρεις ολοκληρωμένες μελέτες, οι οποίες έχουν δημοσιευθεί σε διεθνή περιοδικά. Κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής, συμμετείχα και σε παράλληλες εργασίες, εκ των οποίων τρείς, δημοσιεύτηκαν σε διεθνή περιοδικά.

Στην συνέχεια ακολουθούν αυτοτελής οι δημοσιεύσεις και διευκρινίζεται η συμμετοχή μου σε αυτές.

Δημοσιεύσεις στα πλαίσια τη διατριβής

Κεφάλαιο 3: Η συγκεκριμένη εργασία δημοσιεύτηκε στο Chemistry - A European Journal. Impact Factor: 5.771 και ήταν οπισθόφυλλο στο συγκεκριμμένο τεύχος.

Karikis, K.; Georgilis, E.; Charalambidis, G.; Petrou, A.; Vakuliuk, O.; Chatziioannou, T.; Raptaki, I.; Tsovola, S.; Papakyriacou, I.; Mitraki, A.; *et al.* Corrole and Porphyrin Amino Acid Conjugates: Synthesis and Physicochemical Properties. *Chem. - A Eur. J.* 2016, *22*, 11245–11252.

Η δημοσιεύση βασίζεται σε ενώσεις που συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στα πλαίσια της διατριβής. Η ένωση Corr-FF συντέθηκε στο εργαστήριο του καθ. D. Gryko. Πραγματοποίησα όλες τις μετρήσεις απορρόφησης και φθορισμού, την ανάλυση των φασμάτων και συμμετείχα στην προετοιμασία δειγμάτων και την παρατήρηση τους μέσω SEM. Συνέγραψα το μεγαλύτερο μέρος της δημοσίευσης.

Κεφάλαιο 4: Η συγκεκριμένη εργασία δημοσιεύτηκε στο Sustainable Energy & Fuels.

Charalambidis, G.; **Karikis, K**.; Georgilis, E.; M'Sabah, B. L.; Pellegrin, Y.; Planchat, A.; Lucas, B.; Mitraki, A.; Bouclé, J.; Odobel, F.; et al. Supramolecular Architectures Featuring the Antenna Effect in Solid State DSSCs. Sustain. Energy Fuels 2017

Η δημοσιεύση βασίζεται σε ενώσεις που συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στα πλαίσια της διατριβής. Συμμετείχα στις μετρήσεις απορρόφησης και φθορισμού των ενώσεων, την ανάλυση των φασμάτων, αλλά και στην προετοιμασία των δειγμάτων σε

επιφάνειες TiO₂ και την μελέτη τους μέσω SEM. Συμμετείχα στην συγγραφή μεγάλου μέρους της δημοσίευσης.

Κεφάλαιο 5

Η δημοσιεύση βασίζεται σε ενώσεις που συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στα πλαίσια της διατριβής. Πραγματοποίησα όλες τις μετρήσεις απορρόφησης και φθορισμού, την ανάλυση των φασμάτων και συμμετείχα στην προετοιμασία δειγμάτων και την παρατήρηση τους μέσω SEM. Συνέγραψα το μεγαλύτερο μέρος της δημοσίευσης.

<u>Δημοσιεύσεις παράλληλων εργασιών κατά την εκπόνηση της διατριβής</u>

1. Weber, K. T.; **Karikis, K.;** Weber, M. D.; Coto, P. B.; Charisiadis, A.; Charitaki, D.; Charalambidis, G.; Angaridis, P.; Coutsolelos, A. G.; Costa, R. D. Cunning Metal Core: Efficiency/stability Dilemma in Metallated Porphyrin Based Light-Emitting Electrochemical Cells. Dalt. Trans. 2016, 45, 13284–13288.

Η συγκεκριμένη εργασία δημοσιεύτηκε στο Dalton Transactions. Impact Factor: 4.177 και ήταν στο εμπρόσθιο εσώφυλλο στο συγκεκριμένο τεύχος.

Συνέθεσα τις ενώσεις που μελετήθηκαν στην δημοσιεύση. Χαρακτήρισα τις ενώσεις μέσω φασματοσκοπίας απορρόφησης και φθορισμού σε διαλύματα, και ανέλυσα τα φάσματα που προέκυψαν. Συμμετείχα στην συγγραφή μέρους της δημοσίευσης.

2. Nikolaou, V.; **Karikis, K**.; Farré, Y.; Charalambidis, G.; Odobel, F.; Coutsolelos, A. G. Click Made Porphyrin–corrole Dyad: A System for Photo-Induced Charge Separation. Dalt. Trans. 2015, 44, 13473–13479.

Η συγκεκριμένη εργασία δημοσιεύτηκε στο Dalton Transactions. Impact Factor: 4.177.

Συνέθεσα την κορρόλη που μελετήθηκε στην δημοσιεύση. Συμμετείχα στην συγγραφή μέρους της δημοσίευσης.

3. Charisiadis, A.; Nikolaou, V.; **Karikis,** K.; Giatagana, C.; Chalepli, K.; Ladomenou, K.; Biswas, S.; Sharma, G. D.; Coutsolelos, A. G. Two New Bulky Substituted Zn Porphyrins Bearing Carboxylate Anchoring Groups as Promising Dyes for DSSCs. New J. Chem. 2016, 40, 5930–5941.

Η συγκεκριμένη εργασία δημοσιεύτηκε στο New Journal of Chemistry. Impact Factor: 3.277.

Συμμετείχα στην σύνθεση των ενώσεων και την συγγραφή μέρους της δημοσίευσης.

CHEMISTRY A European Journal

www.chemeurj.org



2016-22/32



Cover Picture:

A. Mitraki, D. T. Gryko, A. G. Coutsolelos et al. Corrole and Porphyrin Amino Acid Conjugates: Synthesis and Physicochemical Properties Supported by ACES Asian Chemical Editorial Society

WILEY-VCH



CHEMISTRY A European Journal Full Paper

Self-Assembly | Hot Paper |

Corrole and Porphyrin Amino Acid Conjugates: Synthesis and Physicochemical Properties

Kostas Karikis,^[a] Evangelos Georgilis,^[b] Georgios Charalambidis,^[a] Athanasia Petrou,^[a] Olena Vakuliuk,^[c] Theodore Chatziioannou,^[a] Iliana Raptaki,^[a] Sofia Tsovola,^[a] Ioanna Papakyriacou,^[b] Anna Mitraki,^{*[b]} Daniel T. Gryko,^{*[c]} and Athanassios G. Coutsolelos^{*[a]}

Abstract: A series of conjugates of amino acids with porphyrins and corroles was synthesized. Their self-assembling ability under defined conditions was investigated by scanning electron microscopy. The morphology and photophysical properties of these molecules were studied by absorption and fluorescence spectroscopy in solid, liquid, and selfassembled forms. We observed that both corrole and porphyrin conjugated with the L-phenylalanine–L-phenylalanine

Introduction

Nature's resourcefulness to self-organize small molecules into more complex structures has inspired research with the aim of designing novel materials with distinct supramolecular architectures.^[1-6] Bacteria living in deep water form chlorosomes, concentric helical nanotubes prepared by the self-organization of bacteriochlorophyll. These self-organized structures are the largest and most efficient light-harvesting dye systems of any known pigment assembly found in nature.^[2] Despite tremendous progress in self-organization in recent years, no artificial system has come close to the complexity of chlorosomes.^[3,7] Given that chlorins are key building blocks in chlorosomes, the closely related porphyrins have been the "work horse" in the investigations of the self-assembly of dyes for many years.^[2a, 7ab,b] Corroles, their one carbon shorter, non-natural analogues^[9] have been almost entirely neglected in this field of

- [a] K. Karikis, G. Charalambidis, A. Petrou, T. Chatziioannou, I. Raptaki, S. Tsovola, Prof. A. G. Coutsolelos Department of Chemistry, University of Crete Laboratory of Bioinorganic Chemistry, Voutes Campus 70013 Heraklion, Crete (Greece) E-mail: coutsole@chemistry.uoc.gr
 [b] E. Georgilis, I. Papakyriacou, Prof. A. Mitraki
- Department of Materials Science and Technology University of Crete and IESL-FORTH, Voutes Campus 70013, Heraklion, Crete (Greece) E-mail: mitraki@materials.uoc.gr
- [c] Dr. O. Vakuliuk, Prof. D. T. Gryko Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw (Poland) E-mail: dtgryko@icho.edu.pl
- Supporting information for this article is available on the WWW under http://dx.doi.org/10.1002/chem.201601026.

Chem. Eur. J. 2016, 22, 11245 - 11252

Wiley Online Library

peptide to form spherical nanostructures with bathochromic shifts in the emission spectra, indicating the formation of aggregates. These aggregates are characterized by the impressive absorption of light over nearly the whole visible range. The broadening of all bands was particularly strong in the case of corroles. The fluorescence lifetimes of self-assembled species were longer as compared to the solid-state form.

study.^[10,11] On the other hand, their coordination chemistry, photophysics, synthesis, chemical transformations, electrochemistry, and other properties have been studied in great detail.^[12] Due to their unique properties, corroles and porphyrins are suitable building blocks for achieving more complex and well-defined nanostructures such as rods, fibers, wires, and spheres.^[3,7,9-11] Aggregation of porphyrinoids typically shifts and broadens their absorption and enhances their photophysical properties.^[13] Adjusting the peripheral substituents and the functional groups imparts the possibility of tuning the noncovalent interactions, thereby allowing the control of the nature of the resulting self-assembly, and, in turn, allowing control of the structural and functional properties.

The linking of photosensitizers with peptides and proteins is a recognized and successful method for enhancing the selectivity and efficiency of photodynamic treatment^[14] and can also be used in drug delivery,^[15] sensors,^[16] and optoelectronic devices,^[17] The covalent attachment of aromatic macrocycles to peptides and proteins can generate new phototoxic species and has opened the door to their medical applications. Inspired by the recent report by Gazit of the self-assembly of Nprotected di-L-phenylalanine peptides,^[18] we reported the synthesis of a series of amino acid/porphyrin conjugates, which can form spherical self-assemblies with unique properties.^[19]

We undertook the current research to address the need to extend our fundamental understanding of the photophysics of nano-objects self-organized from porphyrinoids. We planned to achieve this goal through studies of photophysical properties in the aggregate state by using absorption and scanning electron microscopy (SEM). We focused our work on corroles and second-generation porphyrins decorated with hydrogenbond donors and acceptors. Given that corroles are more acidic and more basic than porphyrins and that they possess

11245

© 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
Sustainable Energy & Fuels





Cite this: DOI: 10.1039/c6se00051g

YAL SOCIETY CHEMISTRY

Supramolecular architectures featuring the antenna effect in solid state DSSCs⁺

Georgios Charalambidis,^a Kostas Karikis,^a Evangelos Georgilis,^b Bilel Louahem M'Sabah,^c Yann Pellegrin,^d Aurélien Planchat,^d Bruno Lucas,^c Anna Mitraki,^{*b} Johann Bouclé,^{*c} Fabrice Odobel^{*d} and Athanassios G. Coutsolelos^{*a}

Published on 18 January 2017. Downloaded on 23/02/2017 14:47:11.

Hybrid artificial antenna systems, with implementation of nature's basic concept of self-organization of chromophores, attract vast interest due to their potential application in solar cells. Herein, we report a new supramolecular system comprising two porphyrins, a free base and its zinc analogue, bearing diphenylalanine units. The first is grafted on the TiO2 surface and plays the role of an initiator in the selfassembly of the second, inducing the formation of multi-molecular self-assembled spherical nanostructures. The achieved assemblies display an antenna effect and are used as biomimetic chromophore systems for dye-sensitized solar cells (DSSCs). This self-assembled antenna system gives a proof of concept that multichromophoric supramolecular assemblies based on hydrogen bonds can be of practical use for photovoltaic applications

Received 11th November 2016 Accepted 16th January 2017 DOI: 10.1039/c6se00051a

rsc.li/sustainable-energy

Introduction

Panchromatic light absorption is the primary function of any solar energy conversion system to efficiently transform the broad band sunlight energy source into electricity (photovoltaic cell) or into chemical potential (artificial photosynthesis). Plants, algae and purple bacteria provide an inspiring strategy to maximize light collection by the antenna effect as illustrated by the function of the light harvesting complexes.¹⁻³ The latter function is based on the initial light collection by multiple dyes featuring distinct absorption spectra, which is then followed by directional energy transfer to a single and terminal energy acceptor.

Hence a myriad of chromophores (bacteriochlorophyll and carotene derivatives) mostly held by hydrogen interactions and coordination bonds are elegantly organized around the photosynthetic reaction center inside the light harvesting antennas. Nature's capability to capture sunlight via supramolecular assemblies is not necessary to be followed likewise, in order to

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 2017

create efficient light harvesting units. Moreover, synthesizing artificial antenna mimics using large polypeptides is expensive and inapplicable. For that reason, self-assemblies of short peptides such as diphenylalanine (I-Phe-I-Phe, FF) have been intensively studied in recent years.4 7

Formation of well-organized nanostructures with distinct architectures due to specific molecular recognition is promoted by non-covalent interactions. Combining the unique properties of FF motifs with various chromophores such as porphyrins and corroles, via covalent attachment or non-covalent interactions. has proven efficient in order to achieve more complex wellordered nano-structures.8-12 The enhancement of the light harvesting cross-section by the antenna effect was previously reported in dve sensitized solar cells (DSSCs) in their liquid¹³⁻¹⁷ and solid-state form,18-22 with antenna molecules that are distinct from the sensitizer. The antenna, whose role is to fuel the sensitizer by energy transfer with the incoming sunlight, was generally covalently linked to the sensitizer.23 25 We have embarked in a program whose objective is to design an antenna for DSSCs through molecular self-assembly similarly as in biological systems. So far, coordination bonds by axial ligation of a heterocyclic amine onto a zinc porphyrin are the most used strategy to tether an antenna to the sensitizer by metallosupramolecular interaction.²⁶⁻²⁹ However, hydrogen bonds are certainly the most ubiquitous noncovalent interaction found in natural systems as they control the structures of proteins and nucleic bases. In this context, we have contemplated the possibility to use H bonds to assemble antenna molecules around the sensitizers in DSSCs. Indeed, self-organization from correctly informed complementary building blocks to generate ordered and complex molecular structures represents

Sustainable Energy Fuels

^{*}University of Crete, Department of Chemistry, Bioinorganic Chemistry Laboratory, Voutes Campus, 70013, Heraklion, Crete, Greece. E-mail: acoutsol@uoc.gr

^{*}University of Crete, Department of Materials Science and Technology, Institute of Electronic Structure and Laser (I.E.S.L.), Foundation for Research and Technology Hellas (FO.R.T.H.), Vassilika Vouton, 70013, Heraklion, Crete, Greece. E-mail: mitraki@materials.uoc.gr

Université de Limoges, CNRS, XLIM, UMR 7252, 123 Avenue Albert Thomas, F-87000 Limoges, France. E-mail: johann.boucle@unilim.fr

⁴Université LUNAM, Université de Nantes, CNRS, Chimie et Interdisciplinarité: Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM), UMR CNRS 6230, 2 rue de la Houssinière, 44322, Nantes cedex 3, France. E-mail: fabrice.odobel@univ-nantes.fr * Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6sc00051g

Παράρτημα ν. Ενώσεις που συντέθηκαν παράλληλα με την διατριβή.

Κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής, πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις ενώσεων γνωστών στην βιβλιογραφία, για να μελετηθούν από συνεργαζόμενα εργαστήρια. Ακολουθούν οι δομές των ενώσεων αυτών και η παραπομπή των συνθετικών πρωτοκόλλων τους.

Σύνθεση της meso-5,10,15,20-tetrakis-(4-aminophenyl) porphyrin

Doktorgrades, E. & Mayer-gall, T. Synthese von Porhyrinen und nanodimensionierten Porphyrin- Arrays als Liganden für Palladium-Nanopartikel und heterogene Katalyse mit Pophyrinen an polymeren Trägern Dissertation. (2010).



Σύνθεση της Bis-5F pyridyl Corrole $^{\$\$\$}$



Σύνθεση της Bis-5F methyl pyridyl Corrole



^{§§§} J. Phys. Chem. C, **2013**, 117 (4), pp 1647–1655

Σύνθεση της Bis-5F-ethynyl phenyl Corrole



Σύνθεση της Bis-5F-ethynyl phenyl Corrole ††††



^{****} Inorg. Chem., 2014, 53 (15), pp 7941–7950

^{††††} Inorg. Chem., 2014, 53 (15), pp 7941–7950

Σύνθεση της BODIPY-CC-Por Δυάδας ‡‡‡



Σύνθεση της ΒΟΟΙΡΥ-CC



Σύνθεση της ΤΡΡ-CC



^{****} Διδακτορική Διατριβή Γ. Ζερβάκη 2015 Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης