



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

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

# ΜΕΛΕΤΗ ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΩΝ ΠΕΠΤΙΔΙΩΝ ΓΙΑ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Παρασκευή – Χριστίνα Τριανταφύλλου – Μαράντου

Υπεύθυνος Καθηγητής: Α.Γ. Κουτσολέλος

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023



**Εισαγωγή στο ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
(Δ.Π.Μ.Σ.) «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»  
της κ. Παρασκευή – Χριστίνα Τριανταφύλλου – Μαράντου**

Επιβλέπων μέλος ΔΕΠ: Αθανάσιος Κουτσολέλος

Θέμα: «Μελέτη αυτο-οργανωμένων πεπτιδίων για βιοτεχνολογικές εφαρμογές»

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

1. Αθανάσιος Κουτσολέλος
2. Άννα Μητράκη
3. Σωτήριος Χατζηκακού

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας στις

---

Ο Διευθυντής του Δ.Π.Μ.Σ.

Καθηγητής \_\_\_\_\_

Ο/Η Γραμματέας

\_\_\_\_\_

# **Εξεταστική Επιτροπή**

**Αθανάσιος Κουτσολέλος**

*Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης*

**Άννα Μητράκη**

*Καθηγήτρια, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης*

**Σωτήριος Χατζηκακού**

*Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων*

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα αρχικά να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Καθηγητή κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο, για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την μεταπτυχιακή μου εργασία στο εργαστήριό του, για την εμπιστοσύνη του καθώς επίσης και την αμέριστη συμπαράστασή του όλο αυτό το διάστημα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Άννα Μητράκη για την συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου εργασίας και τις πολύτιμες συμβουλές της στον τομέα της αυτο-οργάνωσης. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σωτήριο Χατζηκακού που δέχτηκε να αξιολογήσει την ερευνητική εργασία μου.

Οφείλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον κ. Χαραλαμπίδη Γιώργο, Εντεταλμένο Ερευνητή στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, για την καθοδήγησή του και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αλλά και μέχρι το τέλος.

Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την υποστήριξη, την οποιαδήποτε βοήθεια αλλά και το όμορφο κλίμα που υπήρχε καθ' όλη την διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοϋλικών του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών.

Δε θα πρέπει να παραλείψω να ευχαριστήσω την κα. Αλέκα Μανουσάκη, τεχνικό στο εργαστήριο μικροσκοπίας «Β. Γαλανόπουλος» για την άψογη συνεργασία μας.

Τέλος, θέλω να εκφράσω βαθιά ευγνωμοσύνη προς την οικογένειά μου και τους φίλους μου, οι οποίοι με υποστηρίζουν σε κάθε μου βήμα, προσφέροντας μου τη μέγιστη δυνατή υποστήριξη.



# Βιογραφικό Σημείωμα

## Προσωπικές πληροφορίες

---

Όνομα:	Τριανταφύλλου Μαράντου Παρασκευή Χριστίνα (Ευητίνα)
Διεύθυνση:	Αγίας Άννης 1, Αγ. Ιωάννης Ρέντης, Αθήνα, 18233, Ελλάδα
Ημερομηνία γέννησης:	7 Ιανουαρίου 1996
Τόπος γέννησης:	Αθήνα, Ελλάδα
Εθνικότητα:	Ελληνική
Στοιχεία Επικοινωνίας:	τηλέφωνο: +30 6943196029 e-mail: <a href="mailto:evitina.triantafyllou@hotmail.com">evitina.triantafyllou@hotmail.com</a> <a href="mailto:pch300043@uoi.gr">pch300043@uoi.gr</a>

## Εκπαίδευση

---

10/2021 – σήμερα

**Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στην Ανόργανη Βιολογική Χημεία**

Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα.

- ✓ **Τίτλος Μεταπτυχιακής Εργασίας:** *«Μελέτη αυτο-οργανωμένων πεπτιδίων για βιοτεχνολογικές εφαρμογές».*  
Υπεύθυνος Καθηγητής: Αθανάσιος Κουτσολέλος  
Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα.

Μαθήματα: Βιοανόργανη Χημεία, Φυσικοχημικές, Φασματοσκοπικές και Βιοχημικές μέθοδοι στην Βιοανόργανη Χημεία, Ειδικά Θέματα Βιοχημείας – Μοριακής Βιολογίας και Βιοφυσική της Φαρμακευτικής δράσης.

07/2021

**Πιστοποιητικό Παιδαγωγικής και Διδακτικής Επάρκειας**

Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα.

09/2015 – 06/2021

**Πτυχίο στη Χημεία (6.85/10 | 282 ECTS)**

Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών,  
Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα.

Μαθήματα: Αρχές Χημείας, Εισαγωγή στους Ηλεκτρονικούς Υπολογιστές, Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση, Φυσική I & II, Αγγλικά για Χημεία I & II, Εισαγωγή στη Βιολογία, Μαθηματικά I & II, Αναλυτική Χημεία I & II, Οργανική Χημεία I, II & III, Ανόργανη Χημεία I & II, Φυσικοχημεία I & II, Χημεία Περιβάλλοντος, Βιοχημεία I & II, Βιοανόργανη Χημεία, Ανόργανα Βιοϋλικά, Φαρμακευτική Χημεία, Μεταλλικά Ιόντα στην Ιατρική, Χημεία Τροφίμων και Τεχνικές Ανάλυσης Τροφίμων.

Εργαστήρια: Γενικής Χημείας, Οργανικής Χημείας I & II, Ανόργανης Χημείας I & II, Αναλυτικής Χημείας I & II, Φυσικοχημείας I & II και Βιοχημείας.

**Ερευνητική Εμπειρία**

---

05/2021 – 09/2021

**Πρακτικής Άσκηση στο Πανεπιστήμιο της Βιέννης με το πρόγραμμα Erasmus+**

Institute of Inorganic Chemistry, Währinger Straße 42, A-1090 Wien, Austria.

Υπεύθυνος Καθηγητής: Assoc. Prof. Mag. Dr. Michael Reithofer

*“Σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού που σταθεροποιούνται από N-ετεροκυκλικά καρβένια.”*

**Εργασιακή Εμπειρία**

---

07/2020 – 10/2020

**Πρακτική Άσκηση σε φαρμακείο**

Φαρμακείο Ορφανουδάκης Χαράλαμπος & ΣΙΑ ΟΕ, Γεωργίου Γεωργιάδη 55, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα.

Περιγραφή: Παρασκευή γαληνικών και ομοιοπαθητικών φαρμάκων.

## Πρόσθετες πληροφορίες

---

### Δημοσιεύσεις:

**“Highly efficient light-driven hydrogen evolution utilizing porphyrin-based nanoparticles”**, Nikolaou V., Agapaki E., Nikoloudakis E., Achilleos K., Ladomenou K., Charalambidis G., Triantafyllou E. and Coutsolelos A.G., *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 11256-11259.

### Συνέδρια:

- Poster presentation: **“Self-assembly of porphyrin dipeptide conjugates influences the photocatalytic H<sub>2</sub> production efficiency”**, Triantafyllou E., Charalambidis G., Mitraki A., Coutsolelos A.G., 2<sup>nd</sup> Panhellenic Symposium of Inorganic Chemistry, Athens, 28-30 September 2023.
- Public Health Congress on Maritime Transport and Ports 2022: sailing to the post-COVID-19 era, Heraklion, 21-22 October 2022.
- Laboratory Medicine for Mobile Societies in our Area, Heraklion, 2-5 October 2022.
- 21<sup>st</sup> Postgraduate Conference, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, 15-17 May 2019.

### Σεμινάρια:

- «Αναδεικνύοντας την αρωματική και κοσμητολογική διάσταση των φαρμακευτικών φυτών: μια πορεία στον χρόνο», KORRES, Ιατρική Σχολή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα.
- «Δυσλεξία – Μαθησιακές δυσκολίες: Αίτια – Διάγνωση – Αντιμετώπιση – Τεστ & Μέθοδος Παυλίδης», Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα.

## **Γλωσσικές Δεξιότητες:**

**Ελληνικά:** Μητρική γλώσσα

**Αγγλικά:** The Examination for the Certificate of Competency in English (Level B2)

**Ισπανικά:** Βασικές γνώσεις

## **Δεξιότητες Πληροφορικής:**

Πιστοποιητικό γνώσης πληροφορικής και χειρισμού Η/Υ (Πανεπιστήμιο Κρήτης), Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), ChemDraw Professional, OriginPro, TopSpin, MestreNova, Spectragryph, Mercury, Mendeley.

## **Τεχνικές δεξιότητες:**

→ Σύνθεση, καθαρισμός και χαρακτηρισμός χρωμοφόρων.

Σύνθεση κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

→ Αυτοοργάνωση.

→ Φωτοκαταλυτικά πειράματα.

→ Φασματοσκοπίες NMR, UV-Vis, FT-IR και Φθορισμού, GC και MALDI-TOF φασματομετρίες.

## **Memberships:**

Ένωση Ελλήνων Χημικών

## **Εθελοντισμός:**

**06/2019 – 08/2022**

Μέλος της Οργανωτικής ομάδας του TEDx University of Crete | Speakers' Team.

**03/2018 & 04/2019**

Registration assistant | Συνέδριο του TEDx University of Crete, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα.

# Curriculum Vitae

## Personal Information

---

**Name:** Triantafyllou Marantou Paraskevi Christina (Evitina)

**Address:** Agias Annis 1, Athens, 18233, Greece

**Date of Birth:** January 7<sup>th</sup> 1996, Athens, Greece

**Nationality:** Greek

**Contact Information:** *cellular:* +30 6943196029

*e-mail:* [evitina.triantafyllou@hotmail.com](mailto:evitina.triantafyllou@hotmail.com)

[pch300043@uoi.gr](mailto:pch300043@uoi.gr)

## Academic Background

---

**10/2021 – today**

**Master of Science in Biological Inorganic Chemistry**

Department of Chemistry, School of Sciences, University of Ioannina, Ioannina, Greece.

- ✓ **Master thesis title:** “*Study of self-assembling peptides for biotechnological applications*”.

Supervisor: Prof. Athanassios G. Coutsolelos.

Laboratory of Bioinorganic Chemistry, University of Crete, Department of Chemistry, Heraklion.

Courses: Bioinorganic Chemistry, Physicochemical, Spectroscopic and Biochemical Methods in Bioinorganic Chemistry, Special topics in Biochemistry – Molecular Biology and Biophysics of pharmaceutical action.

**07/2021**

**Certificate of Pedagogical and Teaching Adequacy**

Department of Chemistry, School of Sciences & Engineering, University of Crete, Heraklion, Greece.

**09/2015 – 07/2021**

**Bachelor degree in Chemistry (6.85/10 | 282 ECTS)**

Department of Chemistry, School of Sciences & Engineering,  
University of Crete, Heraklion, Greece.

Courses: Principles of Chemistry, Introduction to Computers Science, Qualitative and Quantitative Analysis, Physics I & II, English for Chemistry Foundation I & II, Introduction to Biology, Mathematics I & II, Analytical Chemistry I & II, Organic Chemistry I, II & III, Inorganic Chemistry I & II, Physical Chemistry I & II, Environmental Chemistry, Biochemistry I & II, Bio-inorganic Chemistry, Inorganic Biomaterials, Medicinal Chemistry, Metal Ions in Medicine, Food Chemistry and Food Analysis Techniques.

Laboratories: General Chemistry, Organic Chemistry I & II, Inorganic Chemistry I & II, Analytical Chemistry I & II, Physical Chemistry I & II and Biochemistry.

## Research Experience

---

**05/2021 – 09/2021**

**Internship in University of Vienna with Erasmus+ program**

Institute of Inorganic Chemistry, Währinger Straße 42, A-1090 Wien,  
Austria.

Supervisor: Assoc. Prof. Mag. Dr. Michael Reithofer

*“Synthesis of gold nanoparticles stabilized by N-Heterocyclic carbenes.”*

## Work Experience

---

**07/2020 – 10/2020**

**Traineeship in a laboratory pharmacy**

Pharmacy Orfanoudakis Charalambos & Co., Georgiou Georgiadi 55, Heraklion, Greece.

Description: Production of personalized galenic and homeopathic medicines.

## Additional information

---

### Publications:

**“Highly efficient light-driven hydrogen evolution utilizing porphyrin-based nanoparticles”**, Nikolaou V., Agapaki E., Nikoloudakis E., Achilleos K., Ladomenou K., Charalambidis G., Triantafyllou E. and Coutsolelos A.G., *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 11256-11259.

### Conferences:

- Poster presentation: **“Self-assembly of porphyrin dipeptide conjugates influences the photocatalytic H<sub>2</sub> production efficiency”**, Triantafyllou E., Charalambidis G., Mitraki A., Coutsolelos A.G., 2<sup>nd</sup> Panhellenic Symposium of Inorganic Chemistry, Athens, 28-30 September 2023.
- Public Health Congress on Maritime Transport and Ports 2022: sailing to the post-COVID-19 era, Heraklion, 21-22 October 2022.
- Laboratory Medicine for Mobile Societies in our Area, Heraklion, 2-5 October 2022.
- 21<sup>st</sup> Postgraduate Conference, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, 15-17 May 2019.

### Seminars:

- “Highlighting the aromatic and cosmetic dimension of medicinal plants: a course in time”, KORRES, Medical School, University of Crete, Heraklion, Greece.
- “Dyslexia - Learning Disabilities: Causes - Diagnosis - Treatment - Test & Method Pavlidis”, Heraklion, Greece.

<b>Language skills</b>	<p><b>Greek:</b> Native language</p> <p><b>English:</b> The Examination for the Certificate of Competency in English (Level B2)</p> <p><b>Spanish:</b> Basic knowledge</p>
<b>Computer skills:</b>	Certificate of computer science & computer skills (University of Crete), Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), ChemDraw Professional, OriginPro, TopSpin, MestreNova, Spectragryph, Mercury, Mendeley.
<b>Technical skills:</b>	<p>→ Synthesis, purification and characterization of chromophores. Synthesis under anaerobic conditions.</p> <p>→ Self-assembly structures.</p> <p>→ Photocatalytic experiments.</p> <p>→ NMR, UV-Vis, FT-IR and Fluorescence spectroscopies, GC and MALDI-TOF spectrometries.</p>
<b>Memberships:</b>	Association of Greek Chemists
<b>Volunteering:</b>	
<b>06/2019 – 08/2022</b>	Member of the Organizing Team of TEDx University of Crete   Speakers' Team.
<b>03/2018 &amp; 04/2019</b>	Registration assistant   TEDx University of Crete Conference, Heraklion, Greece.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αυξανόμενη ενεργειακή κατανάλωση παγκοσμίως, έχει οδηγήσει σε μια ενεργειακή κρίση που σχετίζεται με την εξάντληση των παραδοσιακών ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, και τις αρνητικές επιπτώσεις τους στο περιβάλλον. Η επιστημονική κοινότητα, λοιπόν, αναζητά νέους τρόπους για την εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, μια εκ των οποίων είναι η ηλιακή. Στοχεύοντας σε βιομιμητικές προσεγγίσεις, έχουν αναπτυχθεί σύμπλοκα τα οποία μιμούνται τη δομή και τη λειτουργία φυσικών διαδικασιών. Η τεχνητή φωτοσύνθεση είναι μια υποσχόμενη διαδικασία, καθώς κρίσιμο μέρος της αποτελεί η διάσπαση των μορίων του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο χρησιμοποιώντας ηλιακό φως. Μέσω της διαδικασίας αυτής μπορεί να παραχθεί μοριακό υδρογόνο ως καύσιμο, συντελώντας έτσι σε μια πιο φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι χλωροφύλλες που βρίσκονται στους χλωροπλάστες των φυτών και οι βακτηριοχλωροφύλλες στα κυανοβακτήρια. Αυτές απορροφούν αποτελεσματικά την ηλιακή ακτινοβολία με αποτέλεσμα να φωτοσυνθέτουν, ειδικά οι δεύτερες σε μεγάλο βάθος στη θάλασσα. Κοινό τους χαρακτηριστικό είναι οι καλά οργανωμένες δομές που παρουσιάζουν τα μόρια αυτά, καθότι εμφανίζουν ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητες. Η διαδικασία αυτή που συμβαίνει φυσικά, είναι η μοριακή αυτό-οργάνωση, όπου μικρά μόρια που βρίσκονται σε μονομερή, οργανώνονται σε υπερμοριακές δομές σχηματίζοντας έτσι νανοδομές με καθορισμένες ιδιότητες. Εμπνεόμενοι λοιπόν από τη διαδικασία αυτή, εξετάζουμε τη μοριακή αυτό-οργάνωση σε μικρά μόρια όπου προκύπτουν μεγαλύτερες υπερμοριακές δομές, με σκοπό τη βελτίωση βιολογικών λειτουργιών.

Πρώτος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της αυτό-οργάνωσης του διπεπτιδίου Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH. Αφού παρατηρήθηκε ότι το συγκεκριμένο διπεπτίδιο έχει την τάση να σχηματίζει κυρίως ινώδεις δομές, πραγματοποιήθηκε σύζευξη του διπεπτιδίου με τρεις διαφορετικές πορφυρίνες με σκοπό να μελετηθεί η αυτό-οργάνωση των υβριδίων αυτών. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίστηκαν πλήρως με φασματοσκοπίες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR, UV-Vis, φθορισμού καθώς και με φασματομετρία μάζας MALDI-TOF. Η μορφολογία και το μέγεθος των δομών που προέκυψαν μελετήθηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (FESEM). Στη συνέχεια, επιλέχθηκαν οι πιο ενδιαφέρουσες δομές των υβριδίων και μελετήθηκαν ως φωτοευαίσθητοποιητές για φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Πιο αποδοτικό σύστημα ήταν το ZAF-ZnTPP με νανοδομή σωλήνων (tubes) που έδωσε 612 TON vs CAT που αντιστοιχεί σε ρυθμό παραγωγής

32.685  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Συγκρίνοντας τις δομές μεταξύ τους, συμπεραίνουμε ότι παίζει σημαντικό ρόλο η αυτό-οργάνωση στη διαδικασία αυτή, καθότι οι δομές που εμφάνιζαν μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια ήταν πιο αποδοτικές, όπως οι σωλήνες και οι ίνες, συγκριτικά με αυτές που είχαν μικρότερη επιφάνεια, όπως οι σφαίρες.

**Λέξεις κλειδιά:** πορφυρίνες, πεπτίδια, αυτό-οργάνωση, υπερμοριακά συστήματα, φωτοκατάλυση, παραγωγή υδρογόνου

## ABSTRACT

The increasing global energy consumption has led to an energy crisis associated with the depletion of traditional fossil fuels such as oil and natural gas, and their negative environmental impacts. Therefore, the scientific community is exploring new ways to harness renewable energy sources, one of which is solar energy. Targeting biomimetic approaches, complexes have been developed that mimic the structure and function of natural processes. Artificial photosynthesis is a promising process, with a critical component being the splitting of water molecules into hydrogen and oxygen using solar light. Through this process, molecular hydrogen can be produced as a fuel, contributing to a more environmentally friendly approach. A characteristic example is found in chlorophylls in plant chloroplasts and bacteriochlorophylls in cyanobacteria. These molecules efficiently absorb solar radiation, enabling photosynthesis, especially in deep-sea cyanobacteria. A common feature is the well-organized structures of these molecules, exhibiting interesting physicochemical properties. The natural process that occurs is molecular self-organization, where small molecules in monomeric form organize into supramolecular structures, forming nanostructures with defined properties.

Inspired by this process, we examine the self-organization of the dipeptide Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH. Observing that this specific dipeptide tends to predominantly form fibrous structures, it was coupled with three different porphyrins to study the self-organization of these hybrids. These compounds were fully characterized using  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, UV-Vis, fluorescence, and MALDI-TOF mass spectrometry. The morphology and size of the resulting structures were studied using Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). Subsequently, the most interesting structures of the hybrids were selected and studied as photosensitizers for photocatalytic hydrogen production. The most efficient system was ZAF-ZnTPP with nanotube morphology, yielding a turnover number (TON) of 612 vs CAT, corresponding to a hydrogen production rate of  $32.685 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Comparing the structures, it is inferred that self-organization plays a significant role in this process, as structures with larger surface area, such as tubes and fibers, were more efficient compared to those with smaller surface area, such as spheres.

**Key words:** porphyrins, peptides, self – assembly, supramolecular systems, photocatalysis, hydrogen production

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	21
1.1. Αυτό-οργάνωση.....	21
1.2. Πεπτίδια.....	22
1.3. Πορφυρίνες.....	23
1.4. Τεχνητή Φωτοσύνθεση.....	27
1.5. Φωτοκατάλυση.....	27
Κεφάλαιο 2: Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	30
Κεφάλαιο 3: Συνθετικές προσεγγίσεις.....	32
<i>Σύνθεση μονο-άμινο πορφυρινών.....</i>	<i>32</i>
<i>Σύνθεση υβριδίων πεπτιδίου – πορφυρίνης.....</i>	<i>35</i>
<i>Μετάλλωση υβριδίων πεπτιδίου – πορφυρίνης.....</i>	<i>38</i>
Κεφάλαιο 4: Ανάλυση και συζήτηση αποτελεσμάτων.....	39
Ηλεκτρονική μικροσκοπία FESEM.....	39
Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH (ZAF).....	39
ZAF-TPP & ZAF-ZnTPP.....	45
ZAF-TMP & ZAF-ZnTMP.....	56
ZAF-ZnPy <sub>3</sub> P.....	65
Φάσματα απορρόφησης UV-Vis και εκπομπής φθορισμού.....	68
Διερεύνηση επίδρασης υπερήχων.....	70
Φωτοκαταλυτικά πειράματα παραγωγής H <sub>2</sub> .....	74
Ανάκτηση ένωσης μετά τα φωτοκαταλυτικά πειράματα παραγωγής H <sub>2</sub> .....	79
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα.....	82
Κεφάλαιο 6: Πειραματικό μέρος.....	84
6.1 Αναλυτικές μέθοδοι.....	84
6.1.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis).....	84
6.1.2 Φασματοσκοπία φθορισμού.....	86
6.1.3 Φασματοσκοπία Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού (NMR).....	89
6.1.4 Ιοντισμός Εκρόφησης Υποβοηθούμενος από Μήτρα (MALDI-TOF MS).....	91
6.1.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM).....	93
6.1.6 Αέρια Χρωματογραφία.....	96

6.2 Συνθετικές διαδικασίες.....	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	107
Βιβλιογραφία.....	124

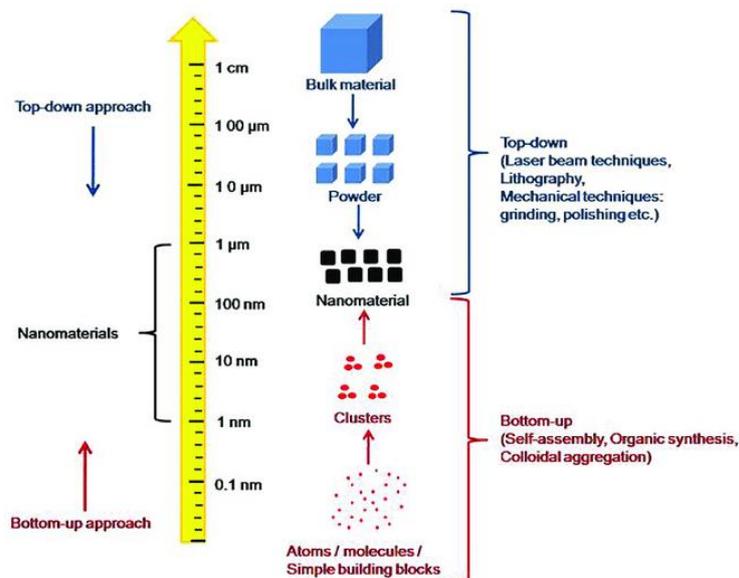
## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

AA	Ascorbic Acid
BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O	Boron trifluoride diethyl etherate
CAT	Catalyst
CDCl <sub>3</sub>	Deuterated chloroform
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichloromethane
DMF	Dimethylformamide
DMSO-d <sub>6</sub>	Deuterated dimethyl sulfoxide
EDS	Electron Dispersive Spectrometry
EtOH	Ethanol
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
Hept	Heptane
HFIP	Hexafluoro-2-propanol
HOBt	Hydroxybenzotriazole
MeCN	Acetonitrile
MALDI-TOF MS	Matrix-assisted laser desorption/ionization Mass Spectroscopy
MeOH	Methanol
NMR	Nuclear magnetic resonance
UV-Vis	Ultraviolet – Visible
PS	Photosensitizer
RT	Room Temperature
SED	Sacrificial Electron Donor
SEM	Scanning Electron Microscopy
THF	Tetrahydrofuran
TON	Turnover number

# Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

## 1.1. Αυτό-οργάνωση

Η αυτό-οργάνωση είναι μία διαδικασία κατά την οποία απλά δομικά στοιχεία ενός συστήματος, οργανώνονται σε πολυπλοκότερα υπερμοριακά συστήματα με καθορισμένες τρισδιάστατες δομές. Οι δομές αυτές είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δομικών στοιχείων του συστήματος, όπως οι δεσμοί υδρογόνου, π-π stacking, μη ομοιοπολικών, υδρόφοβων και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Ακόμα, στη διαμόρφωση των προκυπτουσών δομών συμβάλλει το περιβάλλον του συστήματος, δηλαδή το pH, η θερμοκρασία, οι διαλύτες, η συγκέντρωση αλλά και η φύση των δομικών λίθων. Το φαινόμενο αυτό είναι μία “bottom up” φυσική διαδικασία και συμβαίνει αυθόρμητα. Αντίθετη προσέγγιση είναι η “top down”, όπου για την διαμόρφωση ενός συστήματος ξεκινά από μια προϋπάρχουσα δομή ή μεγαλύτερη οντότητα και σταδιακά τροποποιείται για να προκύψει το επιθυμητό αποτέλεσμα σε μικρότερη κλίμακα. Η τεχνική αυτή δεν είναι αυθόρμητη και απαιτεί τη χρήση μικροτεχνικών, όπως η λιθογραφία. Μέσω της αυτό-οργάνωσης δημιουργούνται νανοϋλικά ή μικροϋλικά με βελτιωμένες ιδιότητες που βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών στην αναγεννητική ιατρική, τη νανοηλεκτρονική και τα νανοβιοϋλικά, καθώς εμφανίζουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες.<sup>[1],[2]</sup>



**Εικόνα 1:** Σχηματική απεικόνιση bottom-up και top-down προσεγγίσεων. <sup>[60]</sup>

## 1.2 Πεπτίδια

Τα πεπτίδια είναι αζωτούχες οργανικές ενώσεις που αποτελούν το δομικό λίθο των πρωτεϊνών. Αποτελούνται από δύο ή περισσότερα αμινοξέα, συνδεδεμένα με πεπτιδικό δεσμό. Η ένωση 2 αμινοξέων πραγματοποιείται με αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ της καρβοξυλομάδας του πρώτου αμινοξέος και της αμινομάδας του δεύτερου αμινοξέος. Ο αριθμός των αμινοξέων ενός πεπτιδίου υποδηλώνεται με το πρόθεμα που του δίνεται, π.χ. διπεπτίδιο (2 αμινοξέα), ή ακόμα ολιγοπεπτίδιο ή πολυπεπτίδιο (περισσότερα από 50 αμινοξέα).

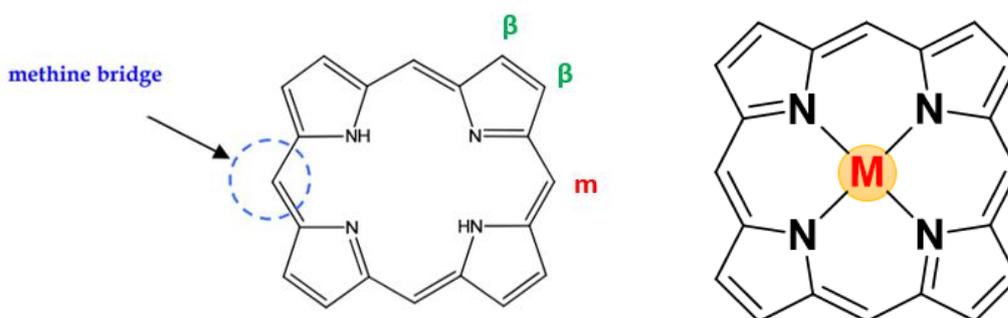
Ένα από τα πλεονεκτήματα των πεπτιδίων είναι η είναι η χημική τους ποικιλότητα συγκριτικά με τα ολιγομερή των νουκλεϊκών οξέων. Τα ολιγομερή του DNA αποτελούνται από 4 αζωτούχες βάσεις, οπότε οι πιθανοί συνδυασμοί είναι  $4^N$ . Αντίθετα, υπάρχουν στη φύση 20 διαφορετικά αμινοξέα, οπότε οι πιθανοί συνδυασμοί είναι  $20^N$ . Επομένως επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ποικιλομορφία ακόμα και με μικρά πεπτίδια. Στην πραγματικότητα, υπάρχει ακόμα μεγαλύτερη πληθώρα συνδυασμών καθώς συναντώνται εκατοντάδες μη φυσικά μονομερή αμινοξέων που είναι εμπορικά διαθέσιμα. Ακόμα, μπορούν να γίνουν πολλές τροποποιήσεις στα τελικά τους άκρα, που μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά τις βιοχημικές και βιοφυσικές τους ιδιότητες. <sup>[1],[3]</sup>

Τα αυτό-οργανωμένα πεπτίδια και τα υβρίδια πεπτιδίων, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω της βιοσυμβατότητας, της βιοαποικοδόμησης και της βιολειτουργικότητας τους. Έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν χρήσιμες και λειτουργικές νανοδομές, αποτελώντας εργαλεία για διάφορες εφαρμογές, όπως στη μηχανική ιστών, στα καλλυντικά, στη μεταφορά φαρμάκου και τη βιοϊατρική.<sup>[4]</sup> Το διπεπτίδιο της διφαινυλαλανίνης (FF) έχει μελετηθεί εκτενώς και έχει αποτελέσει βάση πολλών ερευνών. Αποτελεί πυρήνα του μοτίβου αναγνώρισης των β-αμυλοειδών ινιδίων που σχετίζονται με ασθένειες όπως το Alzheimer, το Parkinson και ο διαβήτης τύπου II. Λόγω των αρωματικών δακτυλίων της φαινυλαλανίνης, έχει την τάση να σχηματίζει καλά διακριτές δομές νανοσωλήνων μεγάλης ανθεκτικότητας.<sup>[1]</sup> Ακόμα, έχουν γίνει αρκετές μελέτες, όπου τόσο η διφαινυλαλανίνη, όσο και άλλα πεπτίδια συνδέονται ομοιοπολικά με άλλες ενώσεις και προκύπτουν διάφορες οργανωμένες δομές. Τέτοιες ενώσεις είναι τετραπυρρόλια (πορφυρίνες,

κορρόλες και φθαλοκυανίνες), βόρο-διπυρρομεθένια (BODIPY)<sup>[5]</sup>, DNA<sup>[6]</sup> και νουκλεϊκά οξέα.<sup>[7]</sup>

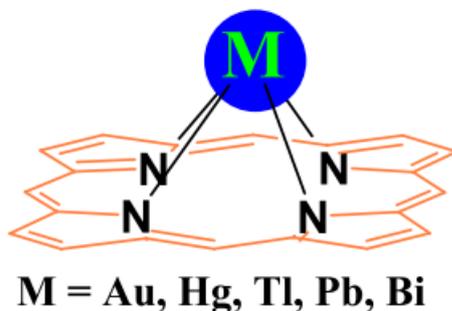
Τα υβρίδια αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί στην φωτοκατάλυση<sup>[8]</sup>, ως κεραίες συλλογής ηλιακής ενέργειας σε φωτοευαίσθητοποιημένα ηλιακά κελιά με χρωστική ουσία (Dye-sensitized Solar Cells, DSSC)<sup>[9]</sup>, ως φάρμακα με αντιμικροβιακές ιδιότητες ή ως αντικαρκινικά στη φωτοδυναμική θεραπεία.<sup>[10],[11]</sup>

### 1.3 Πορφυρίνες



Οι πορφυρίνες είναι αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις που περιέχουν έναν μακροκυκλικό δακτύλιο που αποτελείται από 20 άτομα άνθρακα, 4 άτομα αζώτου και 22 π-ηλεκτρόνια. Τέσσερις πυρρολικοί δακτύλιοι είναι ενωμένοι μεταξύ τους με γέφυρες μεθινίου ( $=C-$ ), ωστόσο μόνο τα 18 π-ηλεκτρόνια συμμετέχουν στην αρωματικότητα, σύμφωνα με τον κανόνα του Hückel ( $4n+2$  απεντοπισμένα π-ηλεκτρόνια, όπου  $n=4$ ). Τόσο τα άτομα άνθρακα, όσο και του αζώτου του δακτυλίου έχουν  $sp^2$  υβριδισμό και η διαμόρφωση του πορφυρινικού δακτυλίου είναι επίπεδη στον χώρο. Τα δύο άζωτα σχηματίζουν σ-δεσμό με υδρογόνο και το μονήρες ζεύγος συμμετέχει στην αρωματικότητα, ενώ τα άλλα δύο άζωτα που δεν συνδέονται με υδρογόνο, μπορούν να προσφέρουν το επιπλέον ζεύγος ηλεκτρονίων τους για συναρμογή με κάποιο μέταλλο. Συμμετέχουν σε ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις αλλά και σε αντιδράσεις ριζών λόγω της αρωματικής φύσης του δακτυλίου. Έτσι, έχουν την ικανότητα να

τροποποιηθούν χημικά στις meso- και β- θέσεις τους, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων εξειδικευμένων χαρακτηριστικών για συγκεκριμένες εφαρμογές.



**Εικόνα 2:** Γενική δομή μιας μεταλλωμένης πορφυρίνης. <sup>[12]</sup>

Μπορούν να συναρμοστούν με όλα σχεδόν τα μέταλλα του Περιοδικού Πίνακα (με αριθμούς οξείδωσης +2, +3), αποτελώντας άριστους υποκαταστάτες, ενώ όταν δεν έχουν συνδεθεί με κάποιο μεταλλικό ιόν αντιμετωπίζονται ως ελεύθερες βάσεις. Μπορούν να εισαχθούν μέταλλα που ανήκουν στον d τομέα (π.χ. Zn, Co, Cu, Ni, Sn), αλλά και μεγαλύτερα μέταλλα που φέρουν f τροχιακά (π.χ. Ru, Rh, Pd, Ir, Pt). Επίσης, είναι δυνατή η συναρμογή ακόμα μεγαλύτερων μετάλλων, όπως Au, Hg, Tl, Pb, Bi, η οποία πραγματοποιείται έξω από τον πορφυρινικό δακτύλιο. <sup>[12]</sup>

Στη φύση συναντώνται σε βιολογικές ενώσεις και παίζουν σημαντικό ρόλο σε διάφορες μεταβολικές διαδικασίες των ζωντανών οργανισμών. Τα πιο συνηθισμένα παραδείγματα είναι οι αίμες (που βρίσκονται σε αιμοσφαιρίνες, μυοσφαιρίνες, κυτοχρώματα, καταλάσες και υπεροξειδάσες), οι χλωροφύλλες και οι βακτηριοχλωροφύλλες. Ο σίδηρος είναι το χηλικό μέταλλο που βρίσκεται στις αίμες, ενώ το μαγνήσιο βρίσκεται στις πολυάριθμες χλωροφύλλες και βακτηριοχλωροφύλλες. Άλλα μέταλλα που συναντώνται είναι το κοβάλτιο στη βιταμίνη B12 και το νικέλιο στον συμπαράγοντα F430. Τα συστήματα αυτά καθώς και οι διεγερμένες καταστάσεις τους, μας επιτρέπουν να κατανοήσουμε μία πληθώρα βιολογικών διεργασιών, όπως η δέσμευση του οξυγόνου, η μεταφορά ηλεκτρονίων, η κατάλυση και το πρώτο φωτοχημικό βήμα της φωτοσύνθεσης. <sup>[13]</sup>

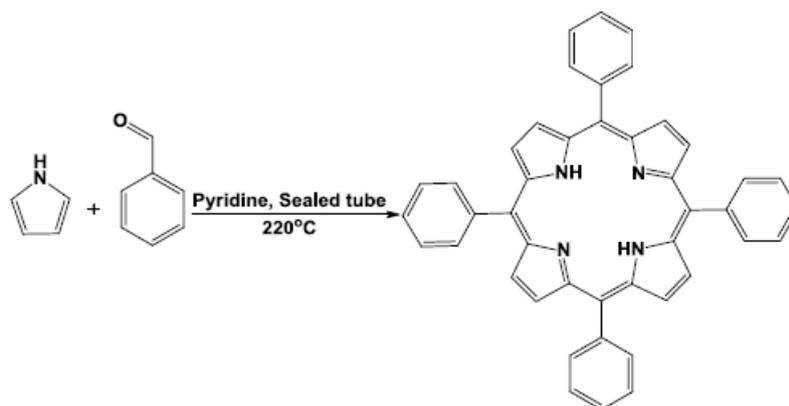
Ως αποτέλεσμα, είναι εξαιρετικά ευέλικτα συνθετικά υλικά που έχουν αξιοποιηθεί ευρέως σε διάφορους τομείς, όπως στην βιοιατρική και την κατάλυση. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη συστημάτων συγκομιδής φωτός,<sup>[14]</sup> ως χημικοί αισθητήρες,<sup>[15]</sup>

ως χρωστικές σε φωτοευαίσθητοποιημένα ηλιακά κελιά με χρωστική ουσία (Dye-sensitized Solar Cells, DSSC),<sup>[16]</sup> ως παράγοντες αντίθεσης στη μαγνητική τομογραφία (MRI) καθώς και στη φωτοδυναμική θεραπεία,<sup>[17]</sup> ενώ εμφανίζουν και αντιμικροβιακές ιδιότητες.<sup>[18]</sup>

### Σύνθεση πορφυρινών

Οι συνθετικές μεθοδολογίες σχετικά με τα πορφυρινικά παράγωγα έχουν αναπτυχθεί δραματικά τα τελευταία 80 χρόνια, από την πρώτη αναφερόμενη σύνθεση πορφυρίνης από τον Rothmund το 1936.<sup>[19]</sup> Έχουν αναφερθεί πολλές συνθετικές διαδικασίες, χρησιμοποιώντας διάφορα δομικά στοιχεία, όπως πυρρόλια, αλδεΐδες, διπυρρομεθάνια, τριπυράνια και γραμμικά τετραπυρρόλια.<sup>[20]</sup>

Η αρχική σύνθεση των meso- υποκατεστημένων πορφυρινών που έγινε από τον Rothmund, ήταν της 5,10,5,20-tetraphenyl-porphyrin (TPP). Χρησιμοποιώντας πυρρόλιο και βενζαλδεΐδη παρουσία πυριδίνης, σε σφραγισμένο σωλήνα στους 220°C, συντέθηκε το προϊόν με απόδοση σχεδόν 10%.

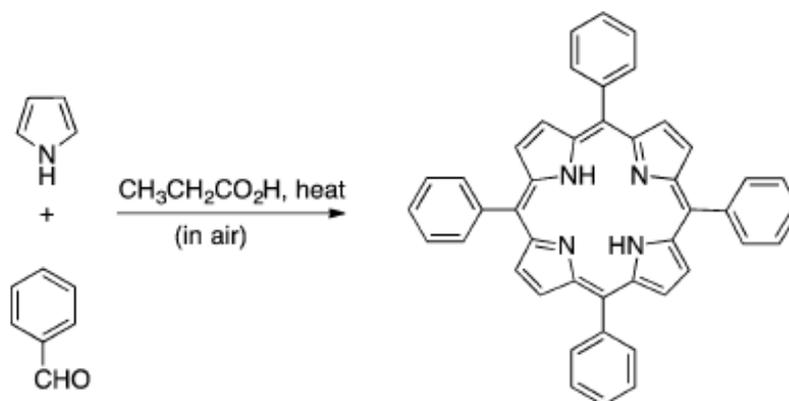


**Εικόνα 3:** Συνθετική προσέγγιση της 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (TPP) από τον Rothmund.

Στη συνέχεια, η μέθοδος αυτή βελτιώθηκε σημαντικά από τους Adler και Longo,<sup>[21]</sup> όπου χρησιμοποίησαν προπιονικό οξύ σε συνθήκες reflux και σε ατμοσφαιρική πίεση. Πρόκειται για μια καταλυόμενη αντίδραση συμπύκνωσης, μεταξύ του πυρρολίου και μιας

αλδεΐδης, όπου το οξύ πρωτονώνει το καρβονύλιο της αλδεΐδης, ενεργοποιώντας την. Η παρουσία όξινων συνθηκών είναι ζωτικής σημασίας και έχει χρησιμοποιηθεί πληθώρα διαλυτών, όπως προπιονικό οξύ, οξικό οξύ, τριφθοροξικό οξύ και βενζόλιο που περιέχει χλωροοξικό οξύ. Ακόμα, δίνεται η δυνατότητα να παρασκευαστούν τόσο συμμετρικές, όσο και μη συμμετρικές πορφυρίνες χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές αλδεΐδες. Το πρωτόκολλο αυτό είναι σχετικά απλό με αποδόσεις περίπου 15% στην περίπτωση των συμμετρικών πορφυρινών. Γενικά, οι συνολικές αποδόσεις είναι σχετικά χαμηλές λόγω του σχηματισμού σημαντικής ποσότητας παραπροϊόντων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας συμύκνωσης.

Αργότερα, η ομάδα του Lindsey ανέπτυξε μια μέθοδο όπου προκύπτουν μεγαλύτερες αποδόσεις, χρησιμοποιώντας στην αντίδραση ένα οξύ κατά Lewis ως καταλύτη (π.χ. Trifluoroacetic Acid, TFA ή Boron trifluoride diethyletherate,  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) και ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται το DDQ ή το p-chloranil. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως για την σύνθεση πορφυρινών που είναι δύσκολο να συντεθούν με άλλες προσεγγίσεις. Και με αυτή τη μέθοδο μπορούν να προκύψουν ασύμμετρες υποκατεστημένες πορφυρίνες με ανάμειξη αλδεϊδών.<sup>[22]</sup>



**Εικόνα 4:** Συνθετική προσέγγιση της 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (TPP) από τους Adler και Longo.

## 1.4 Τεχνητή Φωτοσύνθεση

Η ηλιακή ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε αποθήκες χημικών και καυσίμων μέσω τριών διαδικασιών, της φυσικής φωτοσύνθεσης, της τεχνητής φωτοσύνθεσης και της θερμοχημικής μεθόδου. Στη φύση, τα φυτά και άλλοι ζωντανοί οργανισμοί μετατρέπουν την ενέργεια που λαμβάνουν από το ηλιακό φως σε χημική ενέργεια με τη μορφή σακχάρων, που λειτουργεί ως πηγή ενέργειας για να επιτελέσουν βασικές τους λειτουργίες. Κατά τη διαδικασία αυτή, το ηλιακό φως απορροφάται από οργανικές χρωστικές ενώσεις (χρωμοφόρα) και μετατρέπεται σε χημική ενέργεια στο ενεργό κέντρο της αντίδρασης μέσω μεταφοράς ενέργειας (energy transfer) και ηλεκτρονίων (electron transfer) μεταξύ των χρωστικών. Έτσι, η τεχνητή φωτοσύνθεση στοχεύει στο να μιμηθεί την φυσική και εμφανίζει πολλές δυνατότητες και εφαρμογές. Λαμβάνουν χώρα διαδικασίες απορρόφησης φωτός, μεταφοράς φορτίου, καταλυτικές αναγωγές και οξειδώσεις του νερού και αναγωγές του διοξειδίου του άνθρακα. Επομένως μπορεί να παίξει κρίσιμο ρόλο στον τομέα της ενέργειας και του περιβάλλοντος, καθότι συμβάλει τόσο στην παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων όπως το υδρογόνο, αλλά και στη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. [23]

## 1.5. Φωτοκατάλυση

Η διαδικασία διάσπασης του νερού αποτελεί κρίσιμη διαδικασία στην τεχνητή φωτοσύνθεση που περιλαμβάνει τη διάσπαση των μορίων νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο χρησιμοποιώντας ηλιακό φως. Αυτή η διαδικασία είναι ουσιώδης για την παραγωγή υδρογόνου ως καύσιμο και άλλων προϊόντων με προστιθέμενη αξία, χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η συνολική αντίδραση για τη διάσπαση του νερού μπορεί να αναπαρασταθεί ως εξής:



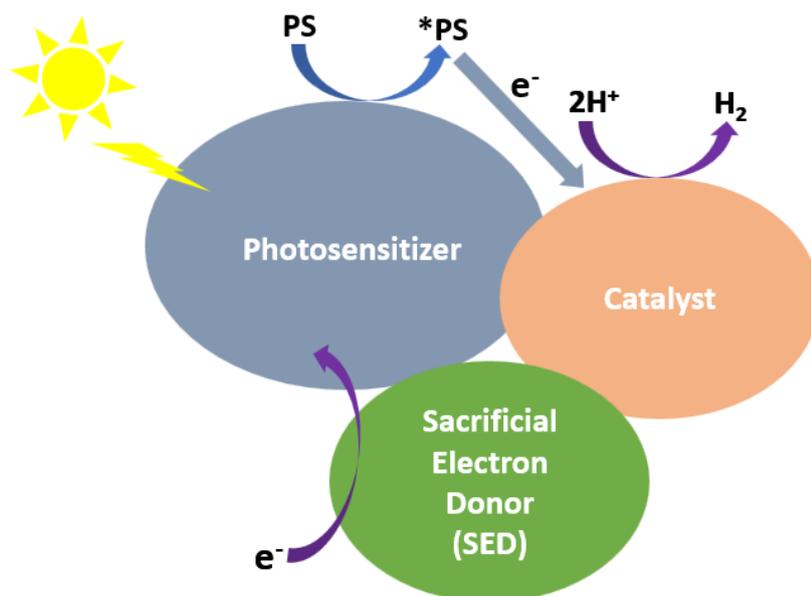
Ουσιαστικά η διαδικασία αυτή αποτελείται από δύο ημι-αντιδράσεις: μια αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction, HER) και μία οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction, OER). Στην αντίδραση παραγωγής υδρογόνου, πρωτόνια και ηλεκτρόνια

μεταφέρονται για την παραγωγή αερίου υδρογόνου, ενώ κατά την αντίδραση παραγωγής, το νερό οξειδώνεται για την παραγωγή αερίου οξυγόνου και πρωτονίων.

Έχουν αναπτυχθεί λοιπόν, σύμπλοκα που μιμούνται τη δομή και τη λειτουργία των ενεργών κέντρων των υδρογενασών και του φωτοσυστήματος II για να καταλύουν αντιδράσεις HER και OER αντίστοιχα. Στόχος είναι οι βιομιμητικοί καταλύτες να εκμεταλλευτούν τους ίδιους μηχανισμούς που χρησιμοποιούν οι αντίστοιχοι φυσικοί, ενισχύοντας έτσι την αποδοτικότητα των αντιδράσεων. [24]

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε με την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Ένα τέτοιο σύστημα απαιτεί τρία βασικά στοιχεία, όπως φαίνεται στην εικόνα 5: έναν φωτοευαισθητοποιητή (PS) ικανό να απορροφήσει στο ορατό φως και να διεγερθεί (PS\*), έναν θυσιαστικό δότη ηλεκτρονίων (SED) που μπορεί να οξειδωθεί και έναν καταλύτη (CAT) ο οποίος θα είναι σε θέση να ανταλλάξει ηλεκτρόνια με το νερό. Πιο συγκεκριμένα, ο φωτοευαισθητοποιητής απορροφώντας φως παράγει ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών, προωθώντας τη μεταφορά φορτίου προς τον καταλύτη (δέκτη ηλεκτρονίων) όπου ανάγει τα πρωτόνια και παράγεται μοριακό υδρογόνο. Τέλος, ο θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων τροφοδοτεί τον φωτοευαισθητοποιητή με ηλεκτρόνια ώστε να ξεκινήσει ένας δεύτερος φωτοκαταλυτικός κύκλος, αναγεννώντας έτσι το σύστημα. Ο φωτοευαισθητοποιητής θα πρέπει να είναι σταθερός, να απορροφά φως σε ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (κυρίως ορατό και UVA) και να εμφανίζει μεγάλους χρόνους ζωής για επαρκή διαχωρισμό των φορτίων. Ακόμα, τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά του φωτοευαισθητοποιητή και του καταλύτη πρέπει να συνδυάζονται κατάλληλα, ώστε η διαδικασία μεταφοράς φορτίου να ευνοείται θερμοδυναμικά και κινητικά. [25]

Η φωτοκατάλυση μπορεί να διεξαχθεί στην ίδια ή σε διαφορετική φάση, ανάλογα με τη φύση των συστατικών, οδηγώντας έτσι σε ομογενή ή ετερογενή κατάλυση. Παραδείγματα της ετερογενούς κατάλυσης αποτελούν οι αυτό-οργανωμένες δομές πορφυρινικών υβριδίων, [8][26] τα μεταλλικά οργανικά πλέγματα (MOFs) [27] που επίσης σχηματίζουν οργανωμένες νανοδομές, τα ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα (COFs) [28] καθώς και οι πορφυρίνες που συνδυάζονται με υλικά δύο διαστάσεων (2D) ή οξειδία μετάλλων όπως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) [29] που έχει μελετηθεί εκτενώς.



**Εικόνα 5:** Σχηματική απεικόνιση φωτοκαταλυτικού συστήματος παραγωγής υδρογόνου.

## Κεφάλαιο 2: Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Οι καλά οργανωμένες δομές που υπάρχουν στη φύση και συντελούν στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, αποτέλεσαν έμπνευση για να σχεδιαστούν μόρια τα οποία μπορούν να αυτό-οργανωθούν σε καλά οργανωμένες νανοδομές. Μελετώντας αρχικά μόρια όπως πεπτίδια, τα οποία έχουν αυτήν την ικανότητα και στη συνέχεια συνδέοντας ομοιοπολικά ένα χρωμοφόρο, όπως μία πορφυρίνη, το υβριδικό μόριο που προκύπτει παρουσιάζει διττή ιδιότητα, τόσο αυτήν της αυτό-οργάνωσης όσο και τη συλλογή φωτός.

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας, είναι να δημιουργηθούν υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες με στόχο να μελετηθούν σε εφαρμογές δέσμευσης και αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας. Μέσω της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου, χρησιμοποιώντας τις αυτό-οργανωμένες δομές ως φωτοευαισθητοποιητές, στοχεύουμε στην αποθήκευση ηλιακής ενέργειας. Η προσέγγιση αυτή είναι αρκετά ενθαρρυντική λόγω της ευρείας και ενισχυμένης απορρόφησης τέτοιων αυτό-οργανωμένων δομών.

Στο εργαστήριο της βιοανόργανης χημείας, το διπεπτίδιο της διφαινυλαλανίνης έχει μελετηθεί εκτενώς καθώς, συνδέοντάς το ομοιοπολικά με χρωμοφόρα όπως πορφυρίνες, βόριο – διπυρρομεθάνια (BODIPYs),<sup>[30]</sup> κορρόλες<sup>[31]</sup> και πολυοξομεταλλικά (POMs)<sup>[32]</sup> δίνοντας καλά οργανωμένες νανοδομές. Ακόμα, έχουν μελετηθεί και αλειφατικά διπεπτίδια, όπως αυτά της Isoleucine-Isoleucine και Isoleucine-Alanine με διάφορες προστατευτικές ομάδες.<sup>[33]</sup>

Πιο συγκεκριμένα, μελετώντας την αυτό-οργάνωση του διπεπτιδίου Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH, παρατηρήθηκε ότι είχε την τάση να σχηματίζει ινώδεις δομές. Αρχικά, παρασκευάστηκε η 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenyl porphyrin (TPP-NH<sub>2</sub>), όπου συζεύχθηκε με το διπεπτίδιο και στη συνέχεια μεταλλώθηκε με ψευδάργυρο. Σκοπός αρχικά ήταν να μελετηθεί το υβρίδιο ZAF-ZnTPP στην αυτό-οργάνωση και τη φωτοκαλυτική παραγωγή υδρογόνου, ώστε να συγκριθεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>[8]</sup> η επίδραση του διπεπτιδίου, έχοντας φαινύλια ως υποκαταστάτες στις *meso*- θέσεις του πορφυρινικού δακτυλίου. Κατόπιν, αλλάξαμε τους *meso*- υποκαταστάτες της πορφυρίνης, χρησιμοποιώντας *mesityl* και *pyridyl* ομάδες, ώστε να διερευνηθεί η επίδρασή τους τόσο στην αυτό-οργάνωση όσο και στην φωτοκατάλυση. Επίσης όλα τα τελικά υβρίδια μεταλλώθηκαν με ψευδάργυρο, καθώς αλλάζει τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά του μορίου, κάνοντάς τα πιο αρνητικά. Η μετάλλωση του πορφυρινικού δακτυλίου με το συγκεκριμένο μέταλλο κρίνεται απαραίτητη

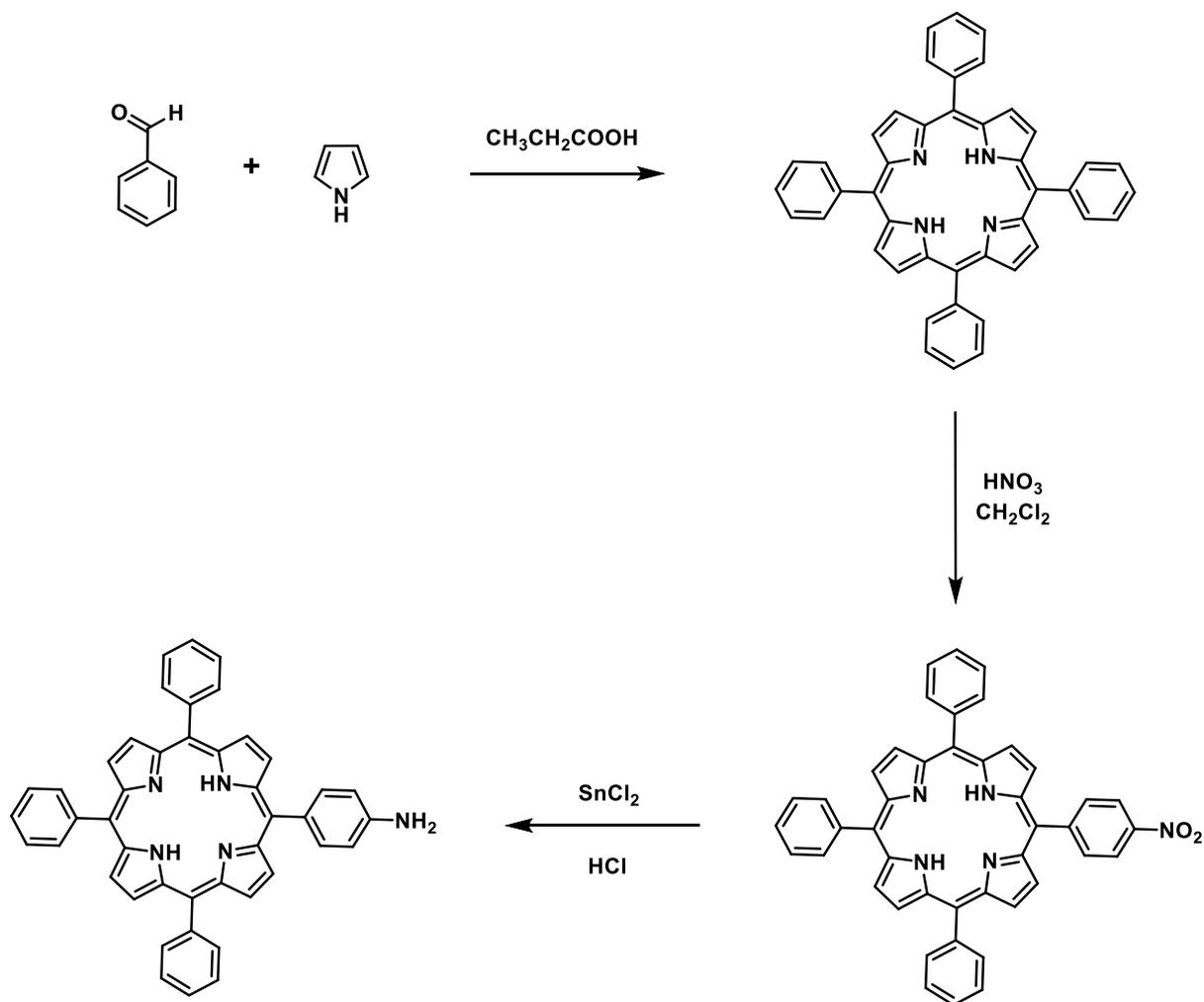
διότι έχει διαπιστωθεί πως τα συγκεκριμένα παράγωγα έχουν μεγαλύτερη τάση να δίνουν ηλεκτρόνια και να δρουν πιο αποτελεσματικά ως φωτοευαισθητοποιητές.<sup>[34],[35]</sup>

## Κεφάλαιο 3: Συνθετικές προσεγγίσεις

Συνολικά συντέθηκαν τρεις μονοάμινο-πορφυρίνες, τρία υβρίδια πορφυρίνης – πεπτιδίου και τρία μεταλλωμένα με ψευδάργυρο υβρίδια πορφυρίνης – πεπτιδίου.

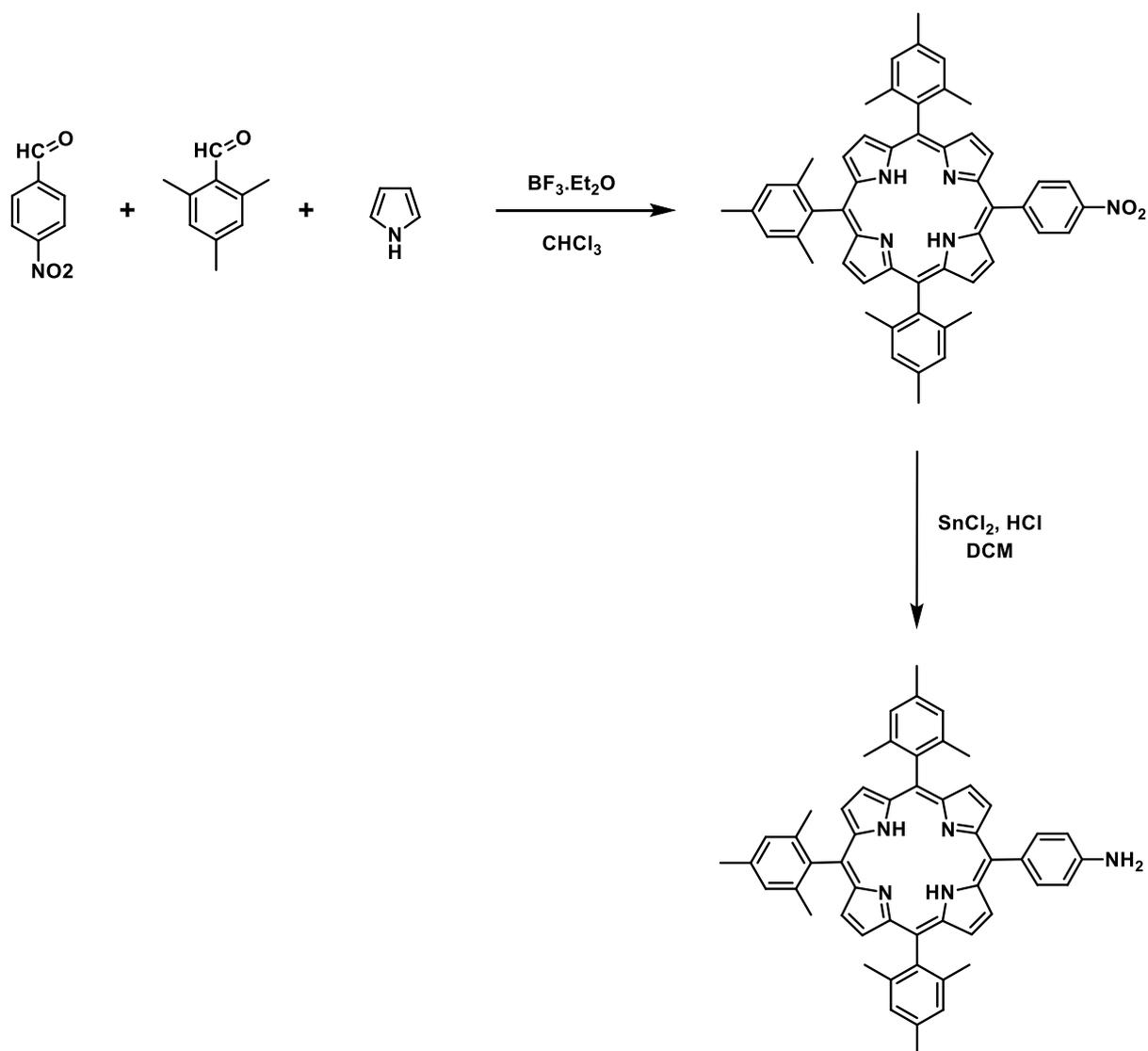
### Σύνθεση μονο-άμινο πορφυρινών

Για την παρασκευή των meso υποκατεστημένων ασύμμετρων πορφυρινών, χρησιμοποιήθηκε συμπύκνωση του πυρρολίου με το επιθυμητό μείγμα αλδευδών.



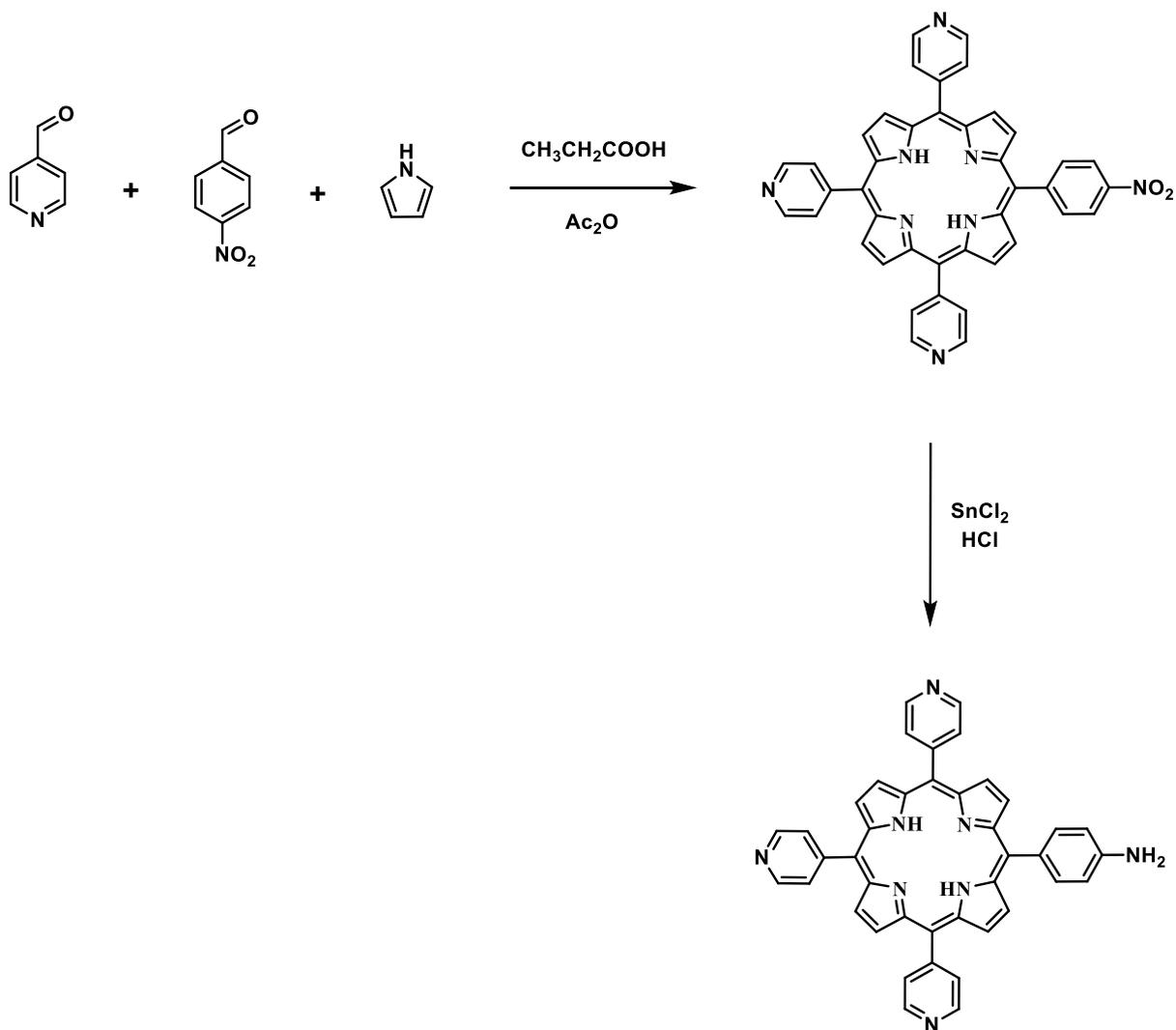
**Εικόνα 6:** Η συνθετική προσέγγιση για τη σύνθεση της 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenyl porphyrin.

Αρχικά, έγινε η σύνθεση της H<sub>2</sub>-TPP από βενζαλδεΐδη και πυρρόλιο σε προπιονικό οξύ. Στη συνέχεια έγινε νίτρωση της H<sub>2</sub>-TPP χρησιμοποιώντας HNO<sub>3</sub> σε DCM και ακολούθησε αναγωγή της νίτρο-ομάδας με περίσσεια διγλωριούχου κασσιτέρου (SnCl<sub>2</sub>) σε HCl.



**Εικόνα 7:** Η συνθετική προσέγγιση για τη σύνθεση της 5,10,15-Tris(mesityl)-20-(4-aminophenyl)-21,23H-porphyrin (TMP-NH<sub>2</sub>).

Με την προσθήκη δύο αλδεϋδών (mesitaldehyde και 4-p-nitrobenzaldehyde) και πυρρολίου σχηματίστηκε η επιθυμητή ένωση και απομονώθηκε μέσω χρωματογραφίας στήλης, καθότι προκύπτουν 6 ισομερή από την αντίδραση κυκλοποίησης. Έπειτα με αναγωγή με περίσσεια SnCl<sub>2</sub> παρουσία HCl, η νίτρο- ομάδα μετατράπηκε σε αμινο-.



**Εικόνα 8:** Η συνθετική προσέγγιση για τη σύνθεση της 5-(p-aminophenyl)-10-15-20-(tri-4-pyridyl)porphyrine (Py<sub>3</sub>P-NH<sub>2</sub>).

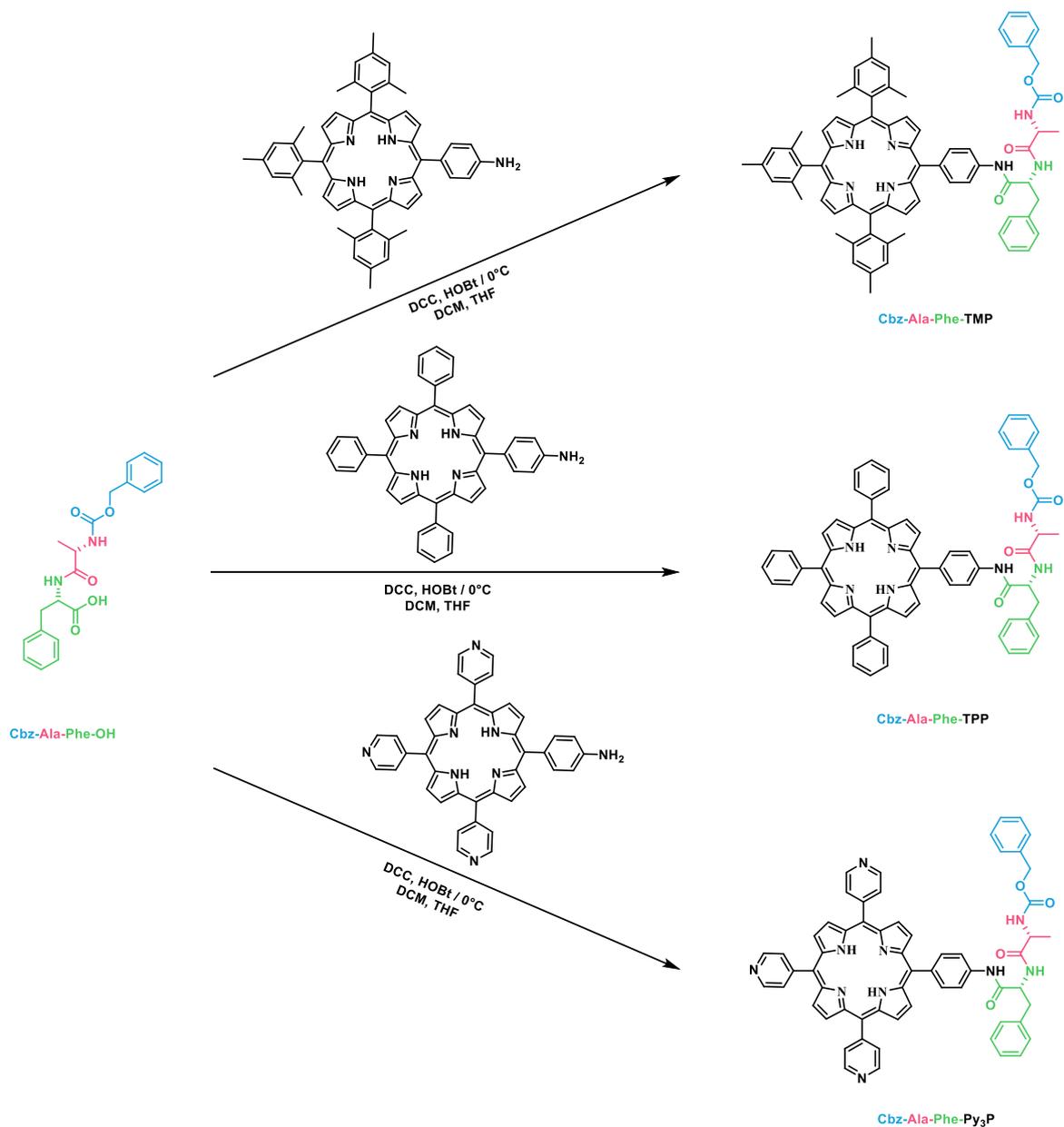
Για τον σχηματισμό της 5-(p-aminophenyl)-10-15-20-(tri-4-pyridyl)porphyrine χρησιμοποιήθηκε μείγμα δύο αλδευδών (4-nitrobenzaldehyde και 4-pyridine carboxaldehyde) και πυρρόλιο. Προκύπτουν 6 ισομερή, οπότε η ένωση απομονώθηκε μέσω χρωματογραφίας στήλης. Για την αναγωγή της νίτρο- ομάδας σε άμινο- έγινε χρήση SnCl<sub>2</sub> παρουσία HCl.

## Σύνθεση υβριδίων πεπτιδίου – πορφυρίνης

Ανάλογα με τις λειτουργικές ομάδες που συμμετέχουν στη σύζευξη μεταξύ πεπτιδίων και πορφυρινών υπάρχουν διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις. Οι τρεις κύριες είναι μέσω αντιδράσεων που βασίζονται σε βιο-ορθογώνια στρατηγική πρόσδεσης, αντιδράσεων με ομάδες θειόλης και αντιδράσεων με αμινομάδες.<sup>[10]</sup> Η τελευταία μέθοδος βασίζεται στη σύζευξη των αμινομάδων των πεπτιδίων (συνήθως των N-τελικών άκρων) με διάφορα παράγωγα ενεργοποιημένου καρβοξυλικού οξέος ή ισοθειοκυανικών, όπου μπορεί να γίνει και επισήμανση των πεπτιδίων. Ως αποτέλεσμα, τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι σημαντικά σταθερά. Για περαιτέρω εκλεκτική αντίδραση της αμινομάδας, είναι δυνατό να προστατευτούν οι αμινομάδες. Ωστόσο, σε αυτήν τη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήσαμε τις αμινομάδες που έφεραν οι πορφυρίνες ώστε να αντιδράσουν με τις καρβόξυ – ομάδες του πεπτιδίου.<sup>[36]</sup>

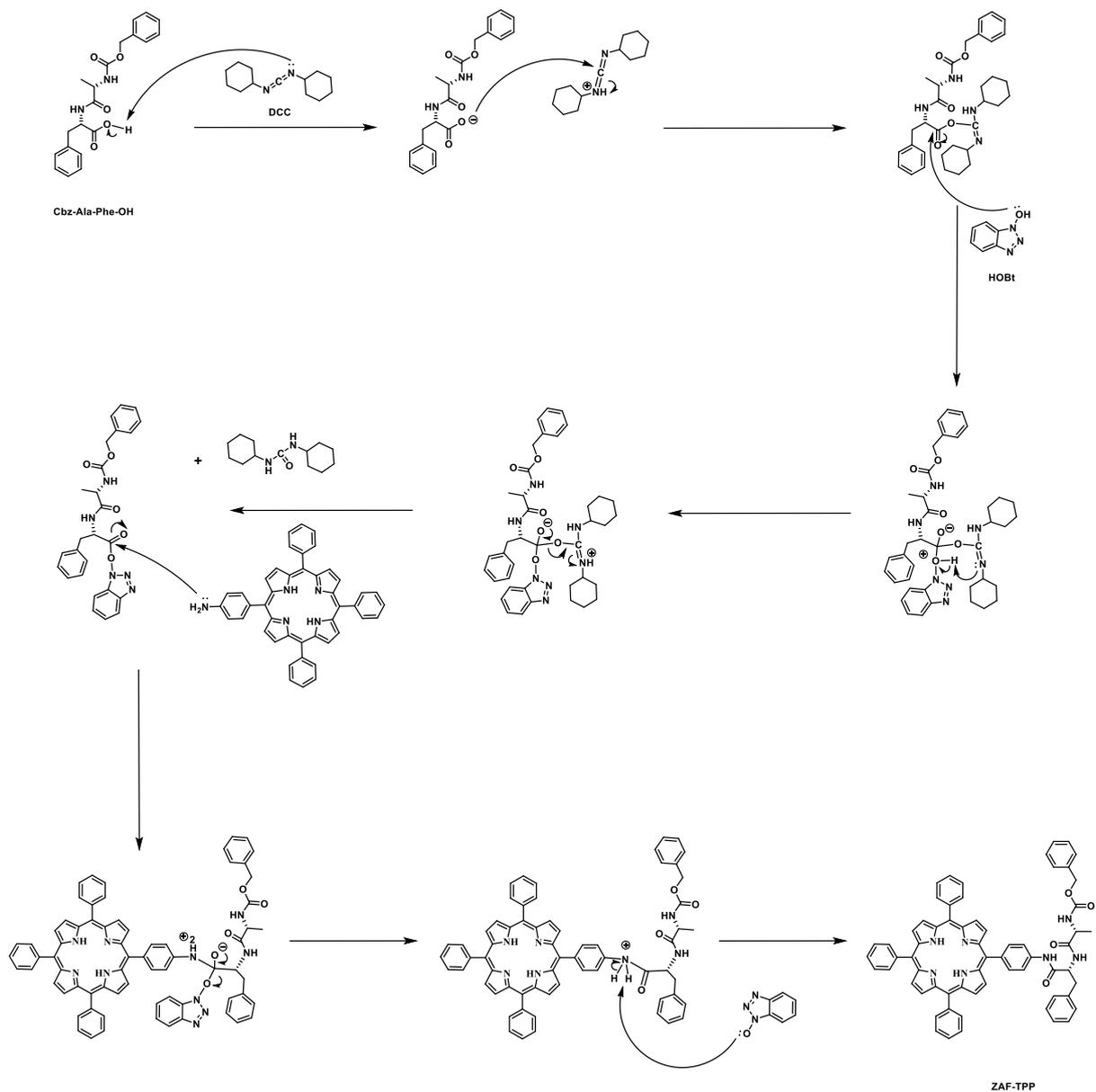
Τα καρβοδιμίδια (π.χ. N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC και N,N'-diisopropylcarbodiimide, DIC) χρησιμοποιούνται για να ενεργοποιήσουν *in situ* καρβοξυλικά οξέα, ώστε να παρασκευαστούν αμίδια, εστέρες και ανυδρίτες οξέων. Ακόμα, μπορούν να μετατρέψουν πρωτοταγή αμίδια σε νιτρίλια, τα οποία μπορούν να είναι χρήσιμα στην οργανική σύνθεση, αλλά σχηματίζονται παραπροϊόντα. Παράλληλα, η ενεργοποίηση των αμινοξέων από τα καρβοδιμίδια συχνά προκαλεί τη μερική ρακεμοποίησή τους. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται το αντιδραστήριο 1-hydroxybenzotriazole (HOBT) που οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης του τελικού προϊόντος και ελαχιστοποιεί τη ρακεμοποίηση.<sup>[37]</sup> Πιο συγκεκριμένα, το DCC σχηματίζει μια καλή αποχωρούσα ομάδα, η οποία μπορεί στη συνέχεια να εκτοπιστεί από μια αμίνη μέσω πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Με την προσθήκη του HOBT, σχηματίζονται OBT εστέρες ως ενδιάμεσα και συζευγνύουν με πρωτοταγείς αμίνες με μικρή ρακεμοποίηση.

Η συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα υβρίδια πεπτιδίου – πορφυρίνης ZAF-TPP, ZAF-TMP ZAF-Py<sub>3</sub>P, φαίνεται στην εικόνα 9. Βασίζεται στον αμιδικό δεσμό που δημιουργείται μεταξύ του ελεύθερου καρβοξυλικού άκρου του πεπτιδίου και της αμινομάδας της πορφυρίνης. Οπότε ξεκινήσαμε από το εμπορικά διαθέσιμο προστετευμένο διπεπτίδιο Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH (ZAF) και το συνδέσαμε ομοιοπολικά με τις τρεις πορφυρίνες που φέρουν μία αμινομάδα, TPP-NH<sub>2</sub>, TMP-NH<sub>2</sub>, Py<sub>3</sub>P-NH<sub>2</sub>. Ως αντιδραστήρια coupling χρησιμοποιήθηκαν τα DCC/HOBT.



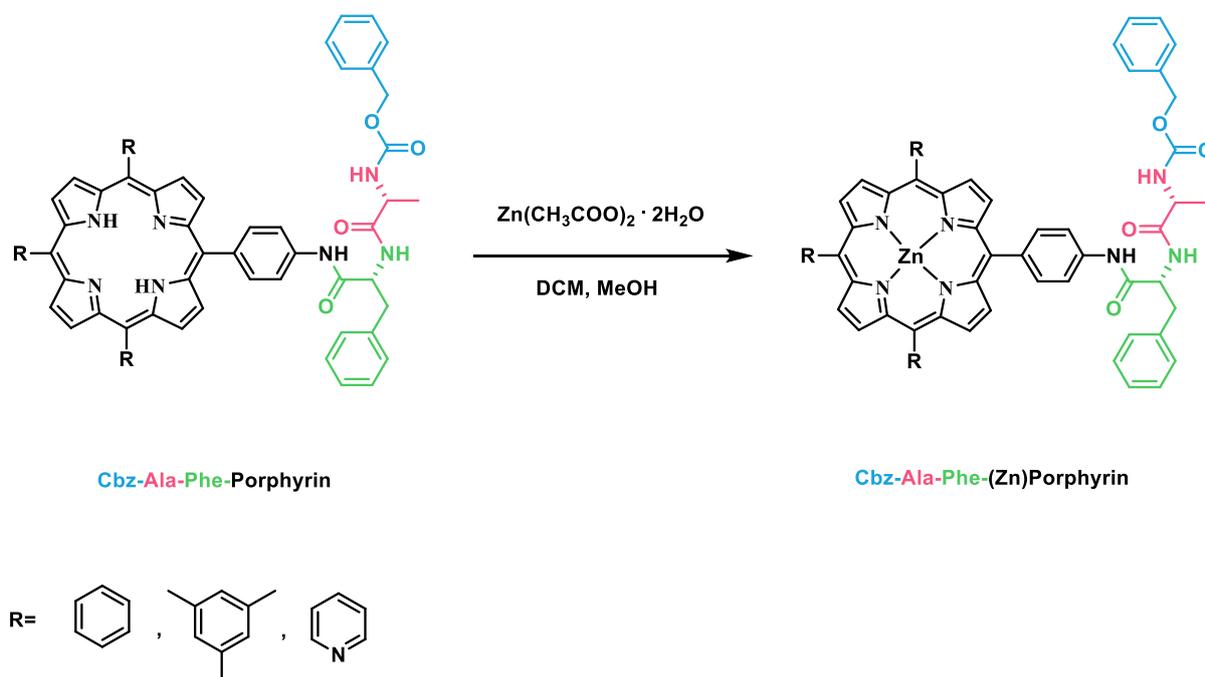
**Εικόνα 9:** Η συνθετική προσέγγιση για τη σύνθεση των υβριδίων πεπτιδίων – πορφυρίνης, ZAF-TPP, ZAF-TMP και ZAF-Py<sub>3</sub>P.

Το προστατευμένο διπεπτίδιο ZAF διαλύθηκε σε DCM και THF στους 0°C, έπειτα προστέθηκαν τα αντιδραστήρια coupling DCC και HOBT και το μείγμα αφέθηκε για ανάδευση 30 λεπτά. Κατόπιν, προστέθηκε η πορφυρίνη και αφέθηκε υπό ανάδευση για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Πραγματοποιούνται εκχυλίσεις με H<sub>2</sub>O και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης. <sup>[38]</sup>



**Εικόνα 10:** Μηχανισμός σύζευξης αμιδικού δεσμού μέσω των αντιδραστηρίων coupling DCC (*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide) και HOBT (1-hydroxybenzotriazole).

## Μετάλλωση υβριδίων πεπτιδίου – πορφυρίνης



**Εικόνα 11:** Η συνθετική προσέγγιση για τη μετάλλωση των υβριδίων πεπτιδίων – πορφυρίνης, ZAF-ZnTPP, ZAF-ZnTMP και ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P.

Η μετάλλωση του υβριδίου πεπτιδίου πορφυρίνης, πραγματοποιείται με άλας οξικού ψευδαργύρου σε διαλύτες DCM και MeOH. Το μείγμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για 16 ώρες υπό ανάδευση. Πραγματοποιούνται εκχυλίσεις με H<sub>2</sub>O και το προϊόν απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης. [8]

Η συναρμογή του ψευδαργύρου, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και σε διάρκεια μίας ώρας υπό συνθήκες reflux, όμως λόγω της παρουσίας του πεπτιδίου, θέλαμε να αποφύγουμε την αποδιάταξή του με την εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας.

## Κεφάλαιο 4: Ανάλυση και συζήτηση αποτελεσμάτων

### Ηλεκτρονική μικροσκοπία FESEM

Για την παρατήρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης πεδίου FESEM JEOL JSM-IT700HR στα 15 kV και JEOL JSM 7000F στα 15 kV, τα οποία βρίσκονται στη Μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας "Βασίλης Γαλανόπουλος" και στο τμήμα Φυσικής αντίστοιχα. Υπεύθυνη για αυτά είναι η ερευνητική ομάδα μικροηλεκτρονικής του Πανεπιστημίου Κρήτης και του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ του Ι.Τ.Ε.

Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαδικασία sputtering, όπου πραγματοποιήθηκε επίστρωση 10 nm με νανοσωματίδια χρυσού – παλλαδίου (Au/Pd) για 64 δευτερόλεπτα, με αργό ως αέριο ιονισμού.

Για την παρασκευή των δειγμάτων η εκάστοτε ένωση διαλύθηκε σε έναν χαοτροπικό «καλό» διαλύτη και στη συνέχεια προστέθηκε ο «κακός» διαλύτης, όπου η ένωση εμφανίζει μικρή ή καθόλου διαλυτότητα, ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της αυτό-οργάνωσης.

Αρχικά, εξετάστηκε η ικανότητα αυτό-οργάνωσης του διπεπτιδίου Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH (ZAF) σε διάφορα συστήματα διαλυτών. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η αυτό-οργάνωση των υβριδίων πεπτιδίου – πορφυρίνης αλλά και των μεταλλωμένων αναλόγων τους.

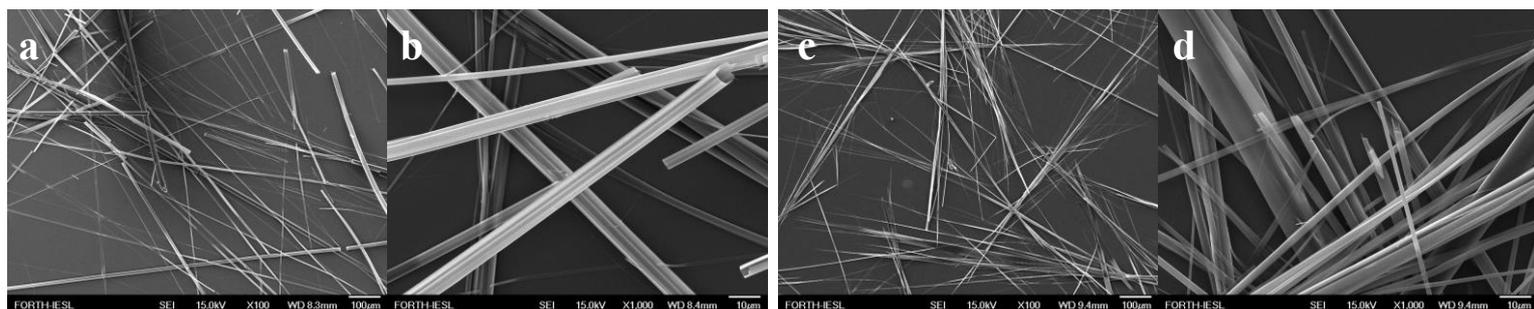
### Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH (ZAF)

Στα πρώτα συστήματα διαλυτών που εξετάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν ως «καλοί» διαλύτες η EtOH, η MeOH, το THF, το HFIP και το DMSO, ενώ ως «κακός» διαλύτης το νερό. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν η EtOH και το DMSO ως «καλοί» διαλύτες, μεταβάλλαμε τη συγκέντρωση του πεπτιδίου σε 2, 3 και 5 mg/ml καθώς και την αναλογία των διαλυτών σε 2:8, 3:7 και 1:9 σε κάποιες περιπτώσεις. Διαπιστώσαμε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις δομές αλλάζοντας την αναλογία και τη συγκέντρωση, οπότε στα επόμενα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ως βέλτιστη συγκέντρωση τα 2 mg/ml και ως αναλογία διαλυτών το 2:8 ώστε να μπορεί να γίνει ευκολότερη σύγκριση των συστημάτων.

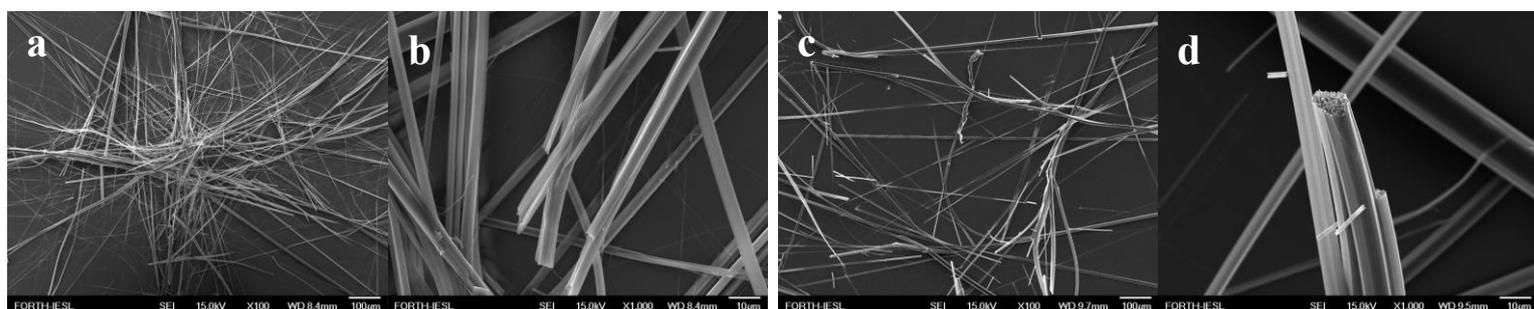
Όπως φαίνεται και στις παρακάτω εικόνες, το διπεπτίδιο ZAF έχει την τάση να αυτό-οργανώνεται σε ινώδεις δομές όταν διαλύεται σε EtOH, MeOH, THF και HFIP. Στην περίπτωση μόνο του DMSO οι δομές διαφέρουν.

Επιπλέον, εξετάστηκαν οι δομές του διπεπτιδίου σε οργανικά συστήματα διαλυτών, όπου ως «καλοί» διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν το DCM, το THF και το HFIP, ενώ ως «κακούς» το Heptane, το ACN, η MeOH και η EtOH για να συγκρίνουμε τα συστήματα αυτά με εκείνα

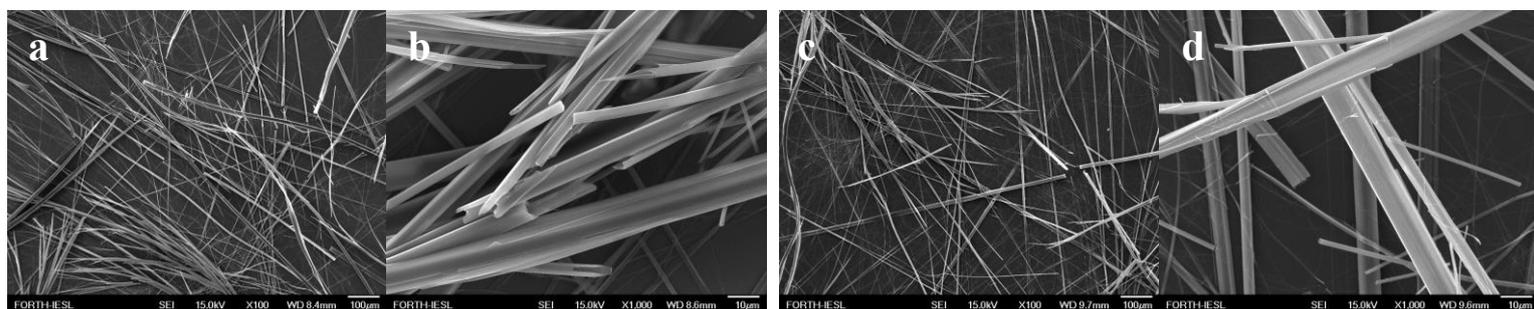
που χρησιμοποιήσαμε για τα πορφυρινικά υβρίδια. Στο σύστημα DCM-Heptane 2:8, παρατηρούνται ινώδεις δομές, ενώ στα υπόλοιπα συστήματα που το επτάνιο είναι ο «κακός» διαλύτης, δεν παρατηρείται κάποια δομή. Όταν χρησιμοποιείται η MeOH ως «κακός» διαλύτης προκύπτει φιλμ. Στα συστήματα HFIP-EtOH 2:8 και THF-ACN 2:8 επίσης δεν παρατηρείται αυτο-οργανωμένη δομή. Τέλος, παρατηρήσαμε ότι όταν το πεπτίδιο διαλύεται σε DCM και THF έχει τη μορφή φιλμ, ενώ σαν στερεό χωρίς την προσθήκη κάποιου διαλύτη, έχει μορφή συμπαγών ινών – ράβδων.



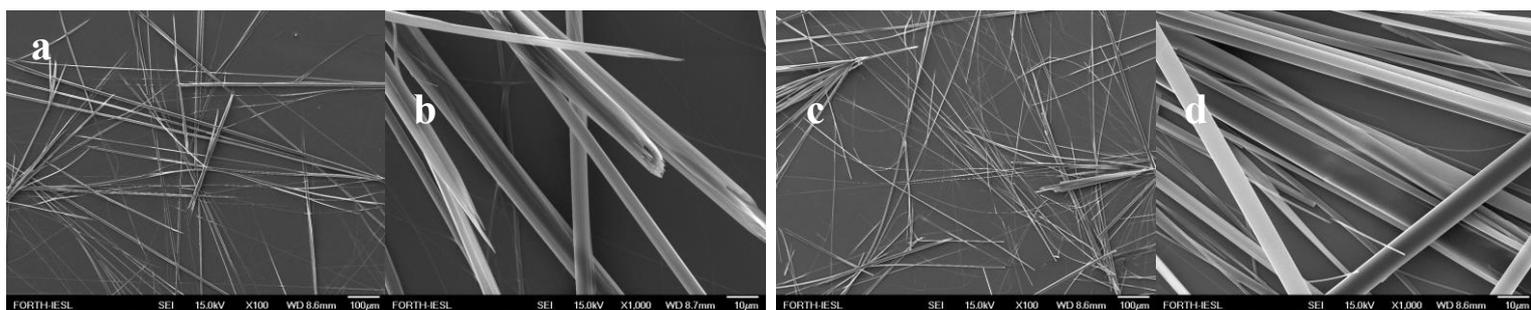
**Εικόνα 12:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml σε διαλύτες EtOH-H<sub>2</sub>O 2:8 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



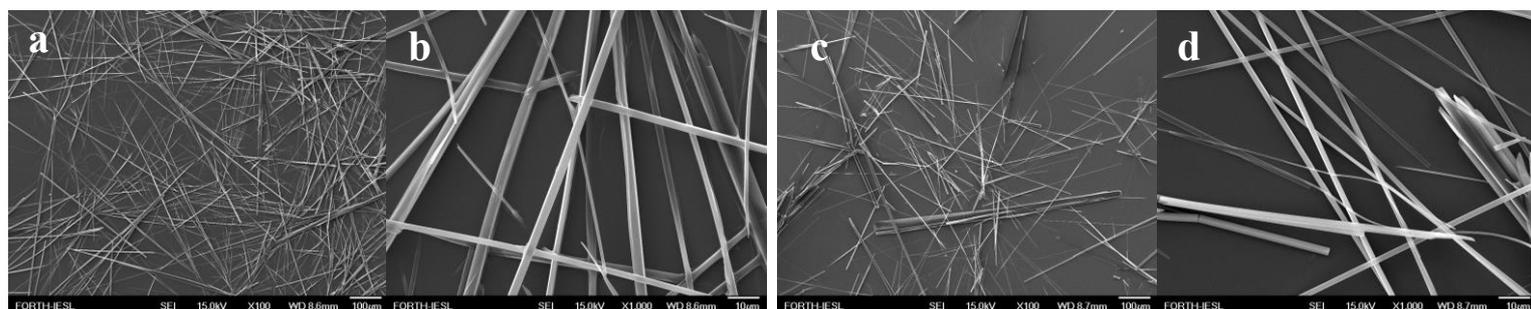
**Εικόνα 13:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 3 mg/ml σε διαλύτες EtOH-H<sub>2</sub>O 2:8 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



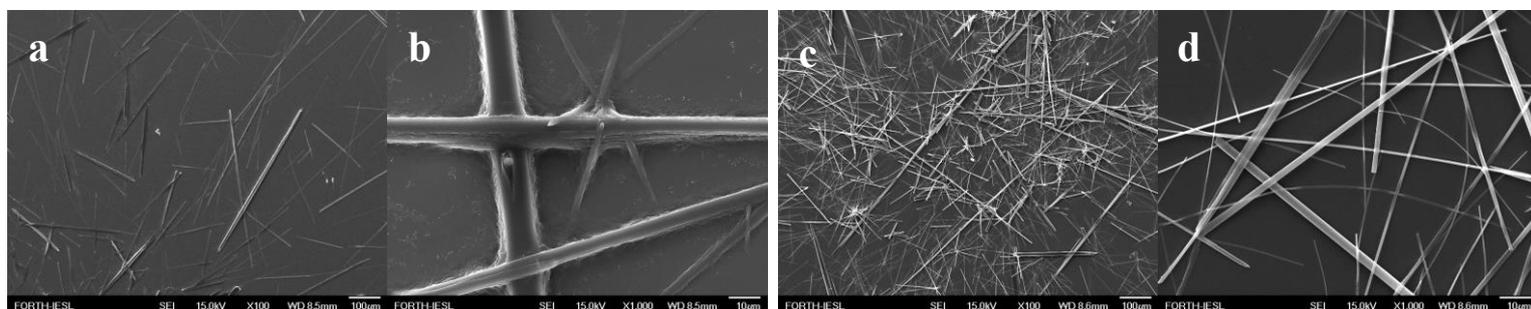
**Εικόνα 14:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 5 mg/ml σε διαλύτες EtOH-H<sub>2</sub>O 2:8 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



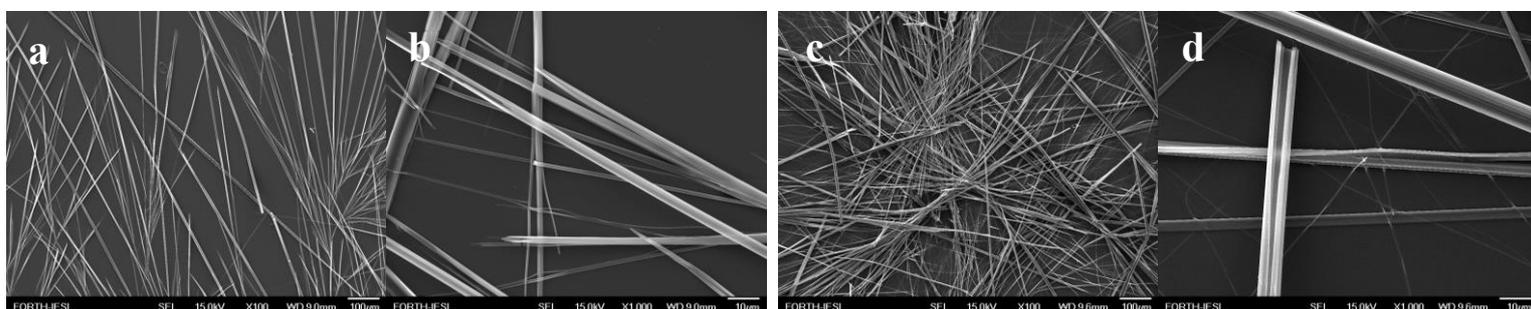
**Εικόνα 15:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml σε διαλύτες EtOH-H<sub>2</sub>O 1:9 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



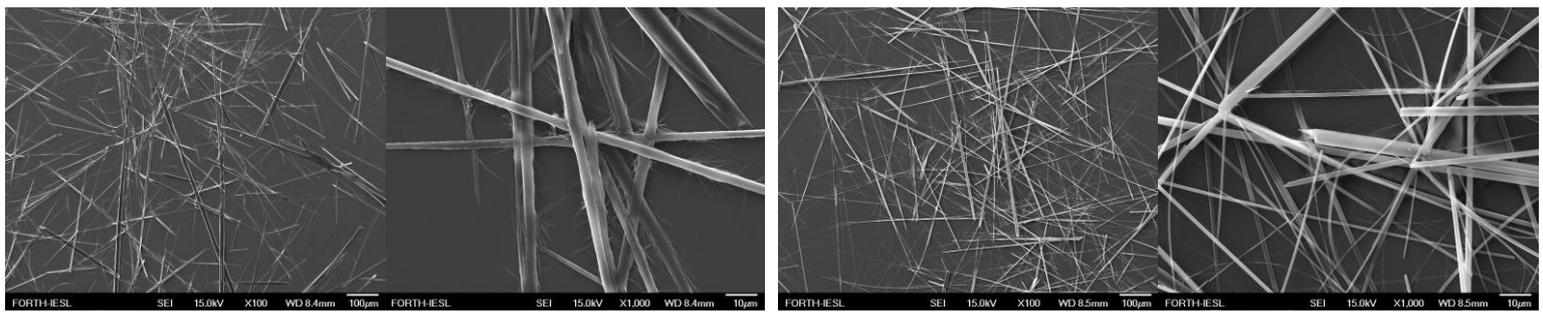
**Εικόνα 16:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 3 mg/ml σε διαλύτες EtOH-H<sub>2</sub>O 1:9 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



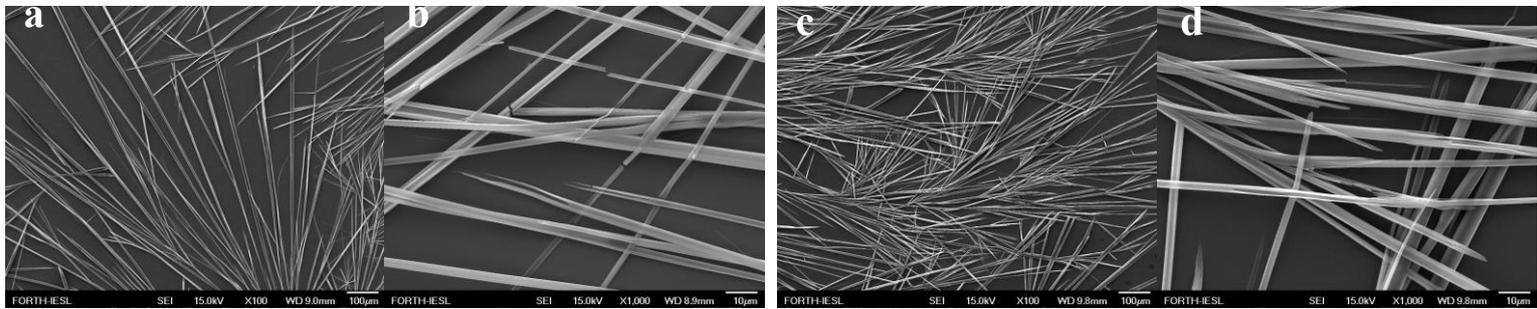
**Εικόνα 17:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 5 mg/ml σε διαλύτες EtOH-H<sub>2</sub>O 1:9 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



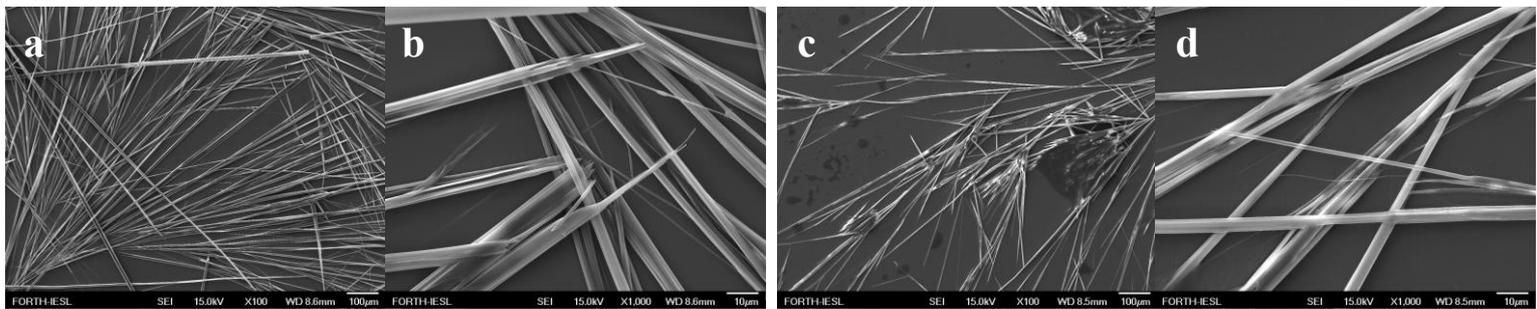
**Εικόνα 18:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml σε διαλύτες EtOH-H<sub>2</sub>O 3:7 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



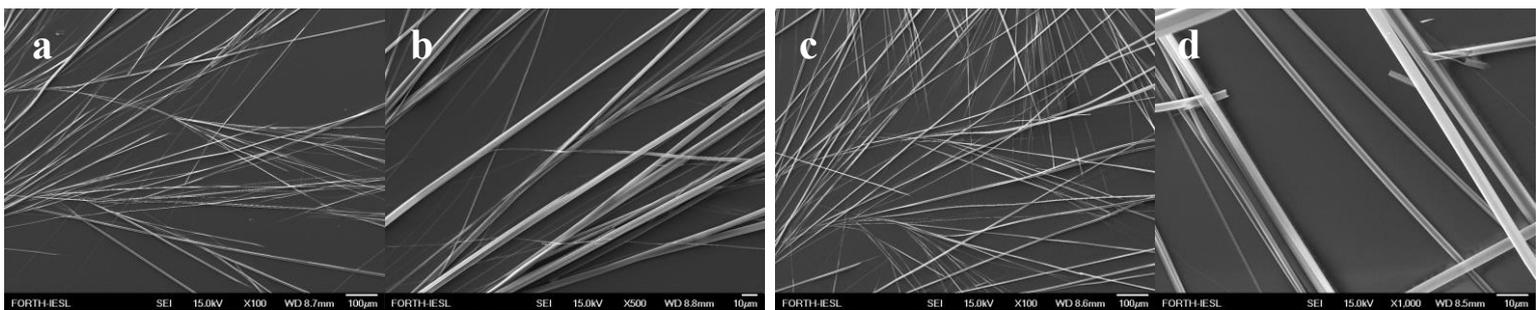
**Εικόνα 19:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 3 mg/ml σε διαλύτες EtOH-H<sub>2</sub>O 3:7 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



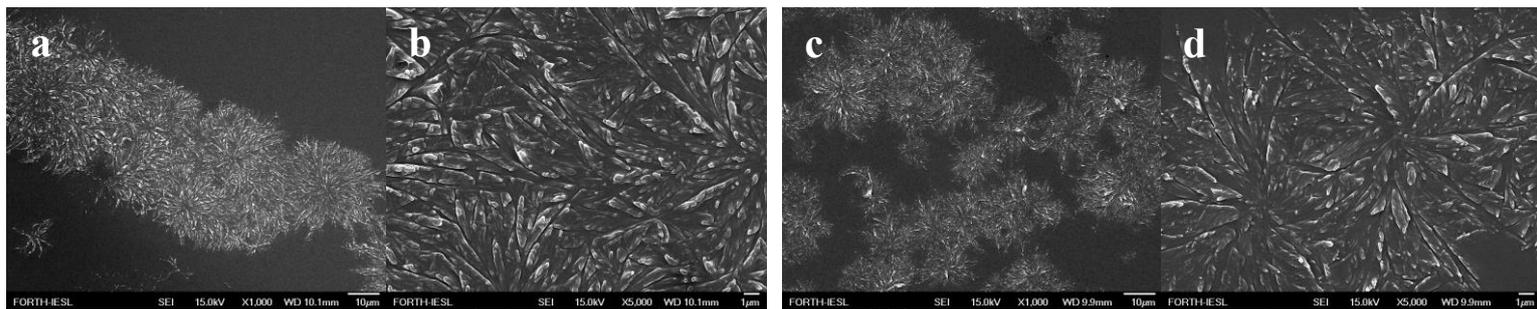
**Εικόνα 20:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml σε διαλύτες MeOH-H<sub>2</sub>O 2:8 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



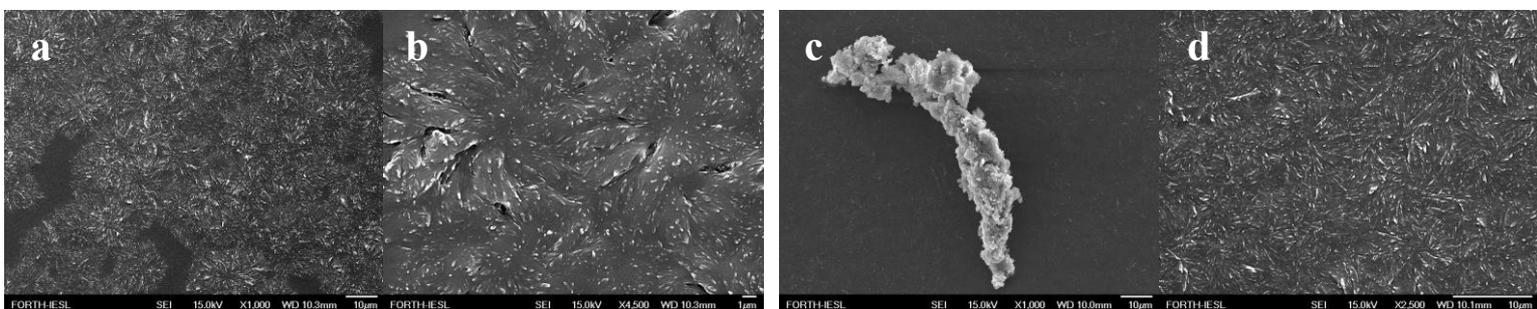
**Εικόνα 21:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml σε διαλύτες THF-H<sub>2</sub>O 2:8 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



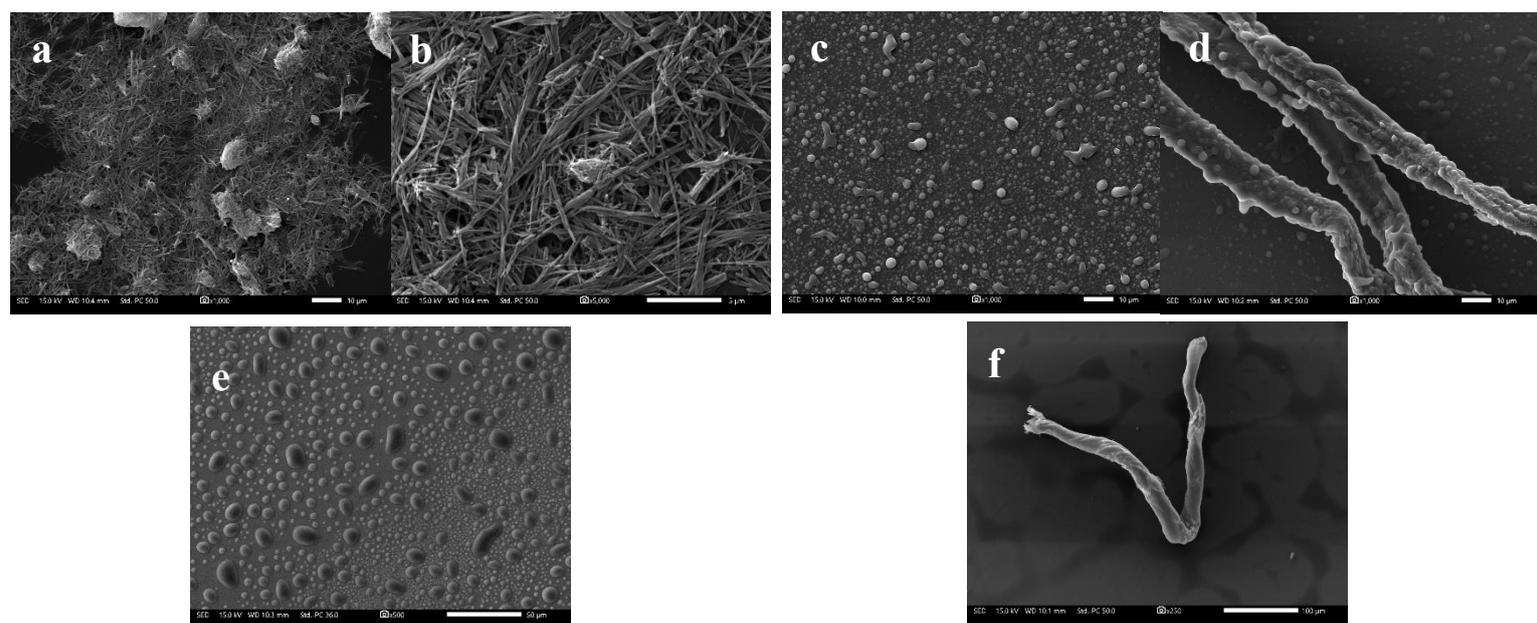
**Εικόνα 22:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml σε διαλύτες HFIP-H<sub>2</sub>O 2:8 μετά από (a)-(b) 1 μέρα, (c)-(d) 7 μέρες.



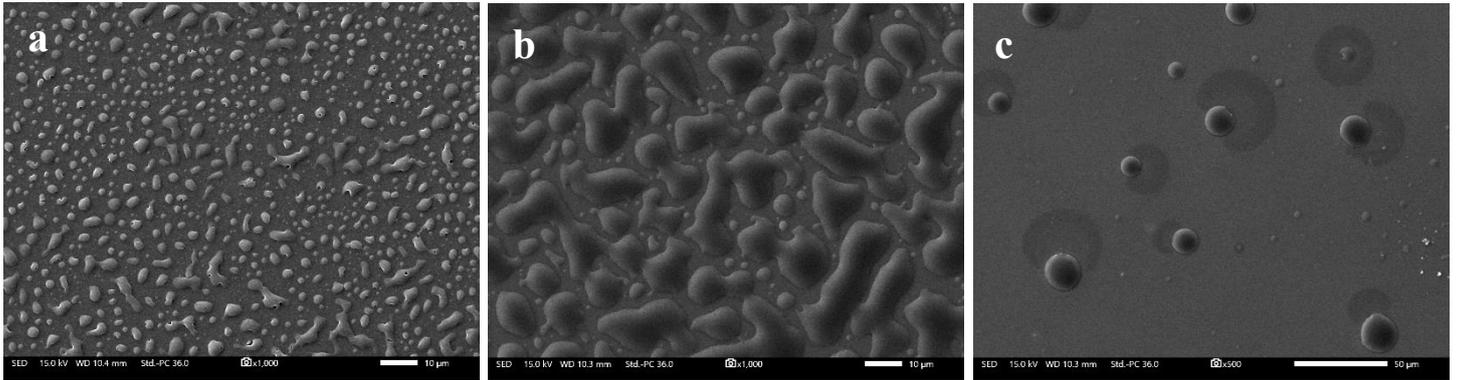
**Εικόνα 23:** Cbz-Ala-Phe-OH σε διαλύτες DMSO-H<sub>2</sub>O 2:8 μετά από 7 μέρες σε συγκέντρωση (a)-(b) 2 mg/ml και (c)-(d) 3 mg/ml.



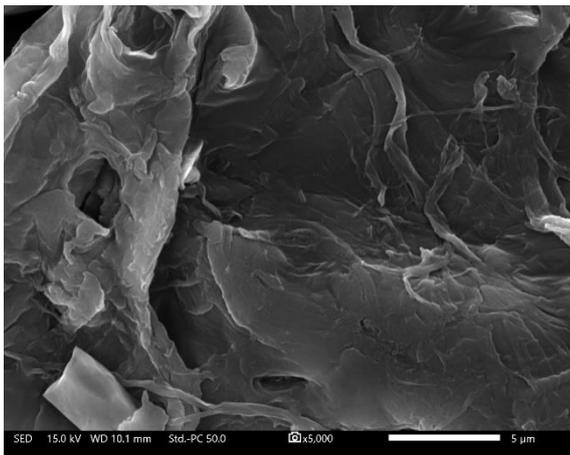
**Εικόνα 24:** Cbz-Ala-Phe-OH σε διαλύτες DMSO-H<sub>2</sub>O 3:7 μετά από 7 μέρες σε συγκέντρωση (a)-(b) 2 mg/ml και (c)-(d) 3 mg/ml.



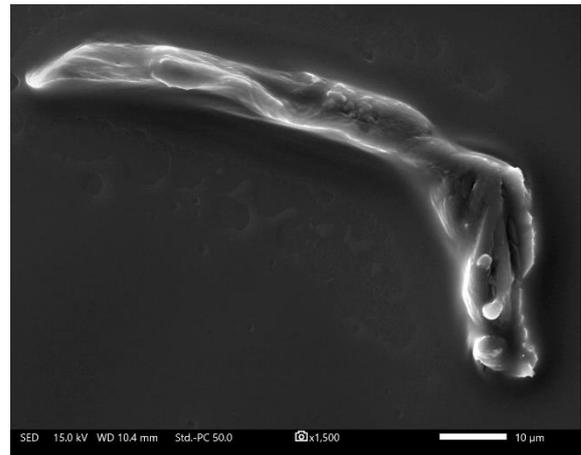
**Εικόνα 25:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a)-(b) DCM-Hept 2:8, (c)-(d) DCM-Hept 1:1, (e) THF-Hept 2:8 (f) HFIP-Hept 2:8.



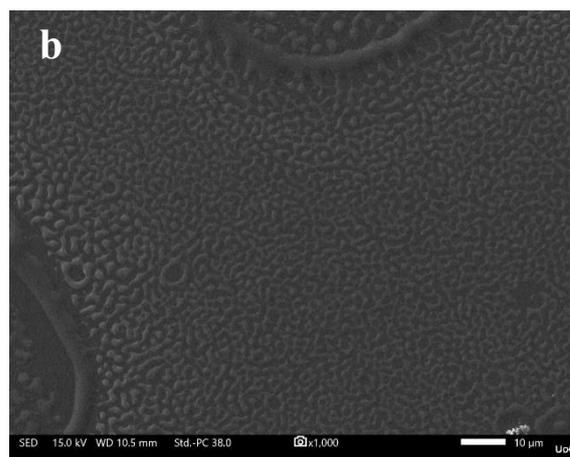
**Εικόνα 26:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a) DCM-MeOH 2:8, (b) THF-MeOH 2:8 και (c) HFIP-MeOH 2:8.



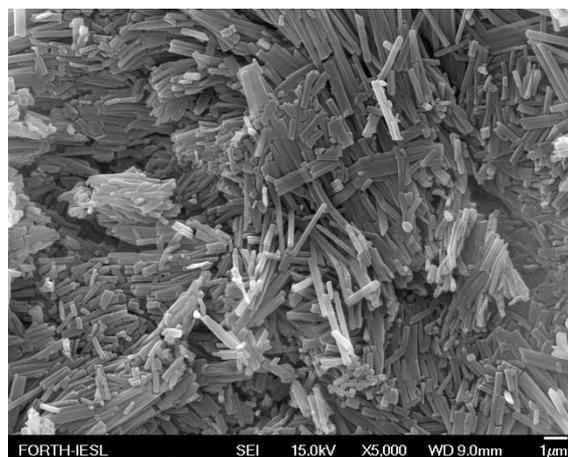
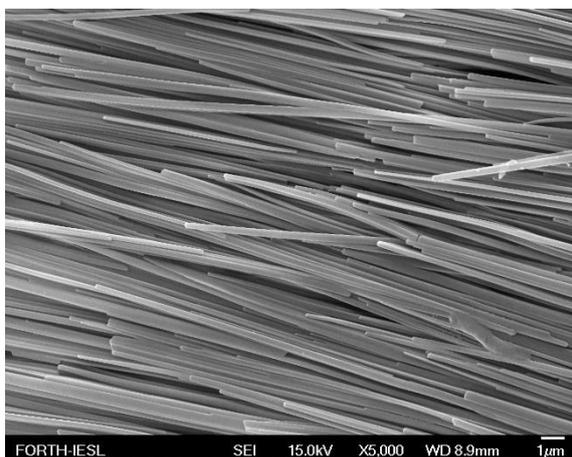
**Εικόνα 27:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες THF-ACN 2:8



**Εικόνα 28:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες HFIP-EtOH 2:8.



**Εικόνα 29:** Cbz-Ala-Phe-OH σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε (a) DCM και (b) THF.



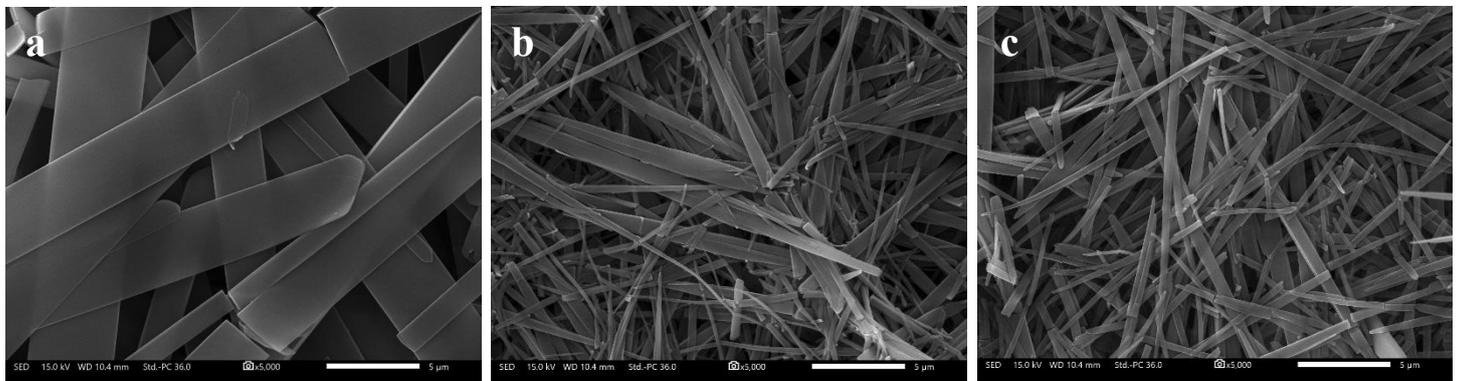
**Εικόνα 30:** Cbz-Ala-Phe-OH ως στερεό, χωρίς να έχει διαλυθεί σε κάποιον διαλύτη.

### ZAF-TPP & ZAF-ZnTPP

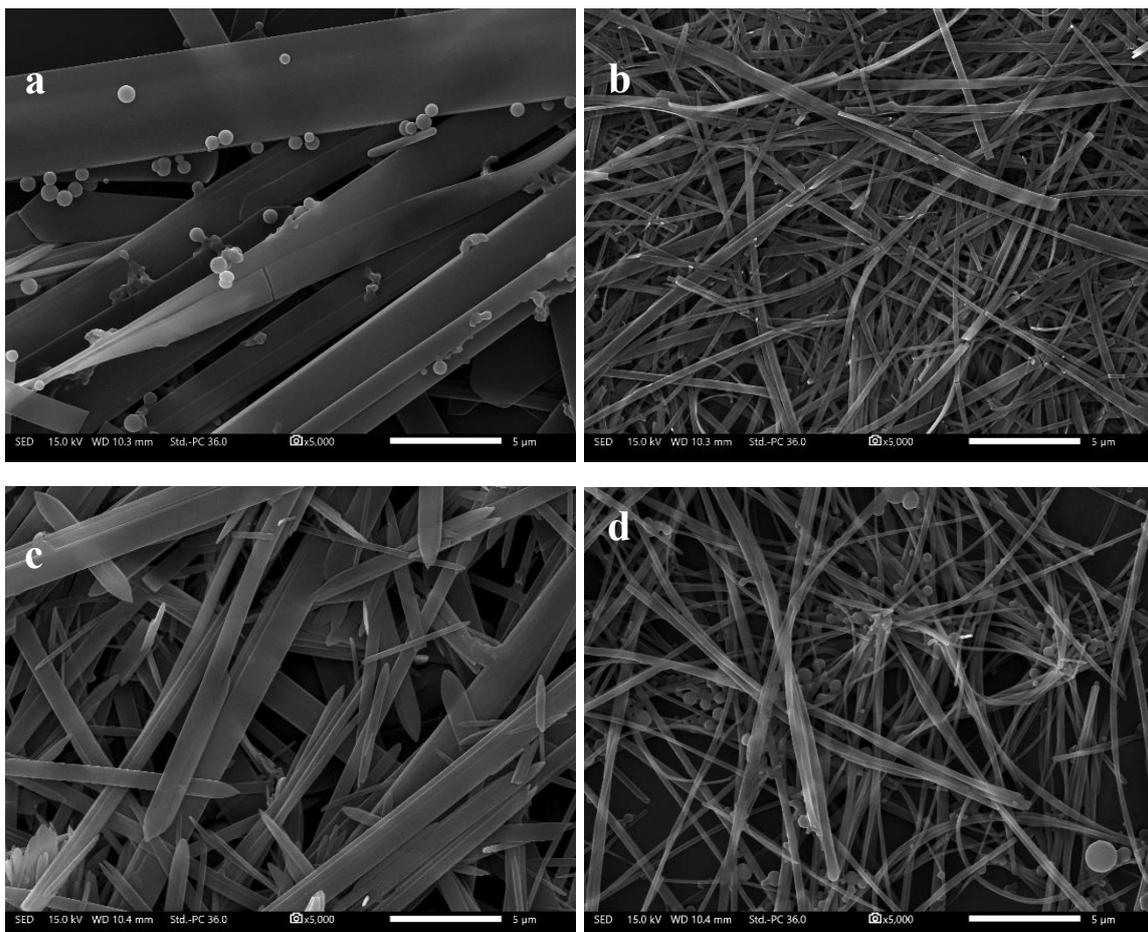
Στα παρακάτω συστήματα διαλυτών χρησιμοποιήθηκαν ως «καλοί» διαλύτες το DCM, το THF και το HFIP, ενώ ως «κακοί» η MeOH, η EtOH το Heptane, το ACN και το H<sub>2</sub>O.

Το ZAF-TPP στα συστήματα που χρησιμοποιείται ως καλός διαλύτης το DCM αυτό-οργανώνεται σε πλατιές ίνες. Παρόμοιες δομές εμφανίζει και με την επίδραση του THF ως καλό διαλύτη, ωστόσο στις περιπτώσεις των συστημάτων THF-MeOH 2:8 και THF-H<sub>2</sub>O 2:8, παρατηρείται συνδυασμός δομών, δηλαδή προκύπτουν ίνες και μικρές σφαίρες. Όσον αφορά τα συστήματα με το HFIP που είναι πιο πολικά, σε HFIP:MeOH 2:8, HFIP:EtOH 2:8 και HFIP:H<sub>2</sub>O 2:8, προκύπτουν spiky σφαίρες που καταλήγουν σε tubes. Χρησιμοποιώντας πολύ

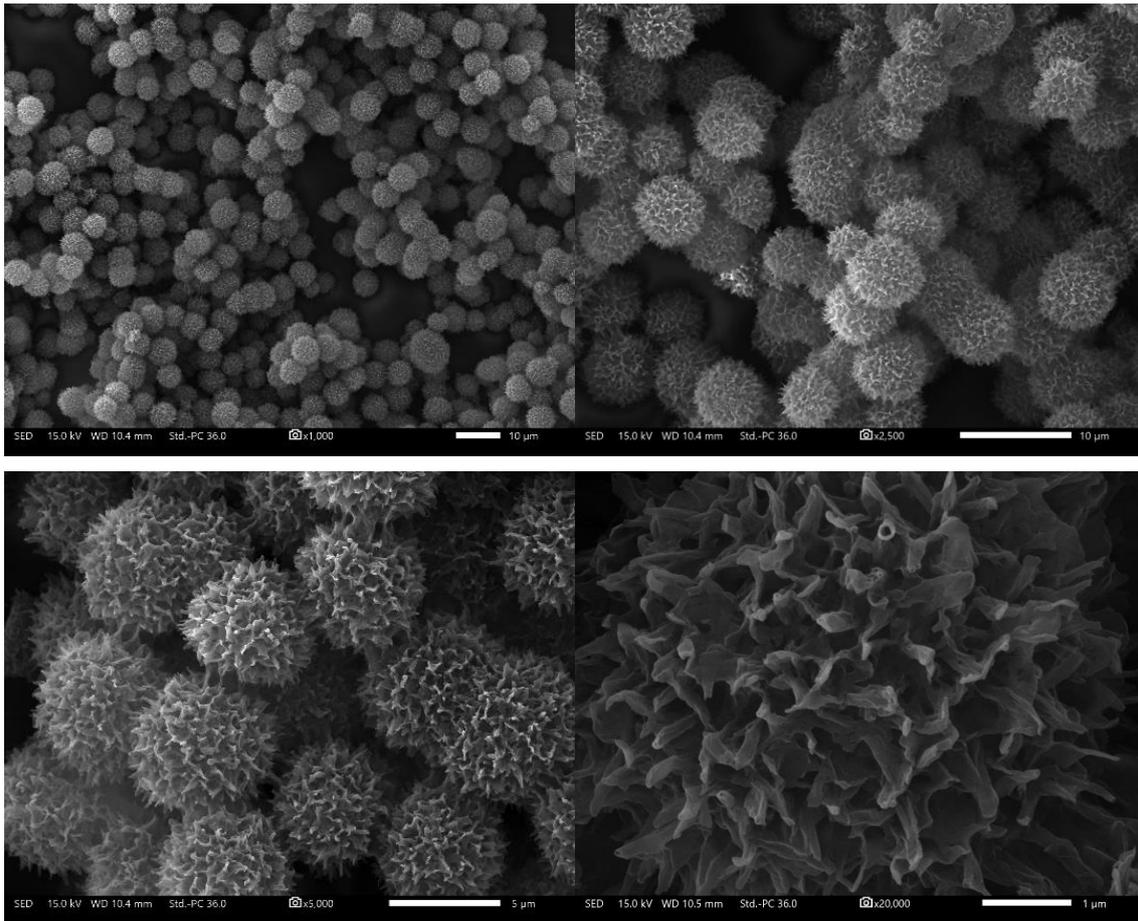
πιο άπολο διαλύτη, στο σύστημα HFIP:Hept 2:8 προκύπτει συνδυασμός μεγάλων ράβδων με σφαίρες. Σε σκέτο διαλύτη DCM φαίνεται να σχηματίζεται συνδυασμός φιλμ και μη οργανωμένης δομής, ενώ σε THF προκύπτει φιλμ.



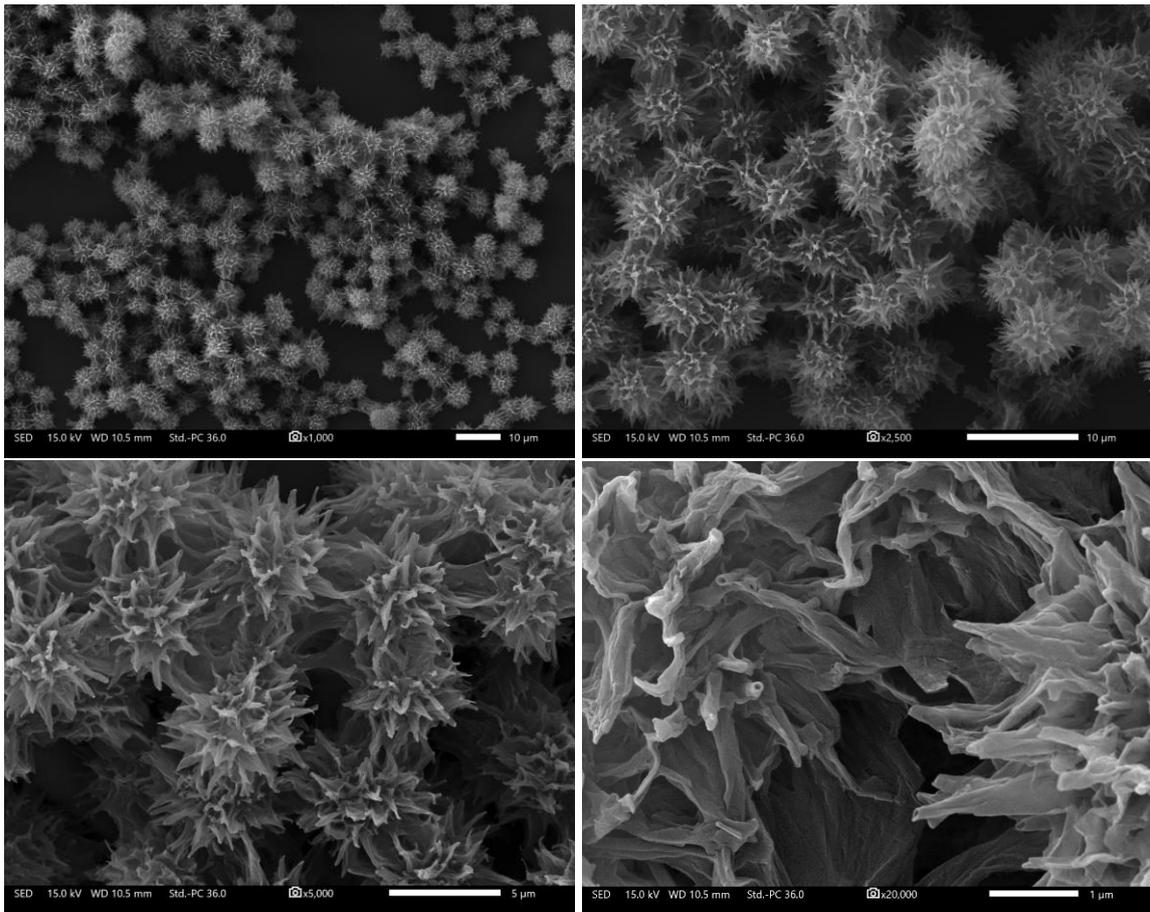
**Εικόνα 31:** ZAF-TPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a) DCM-MeOH 2:8, (b) DCM-Hept 2:8 και (c) DCM-Hept 1:1.



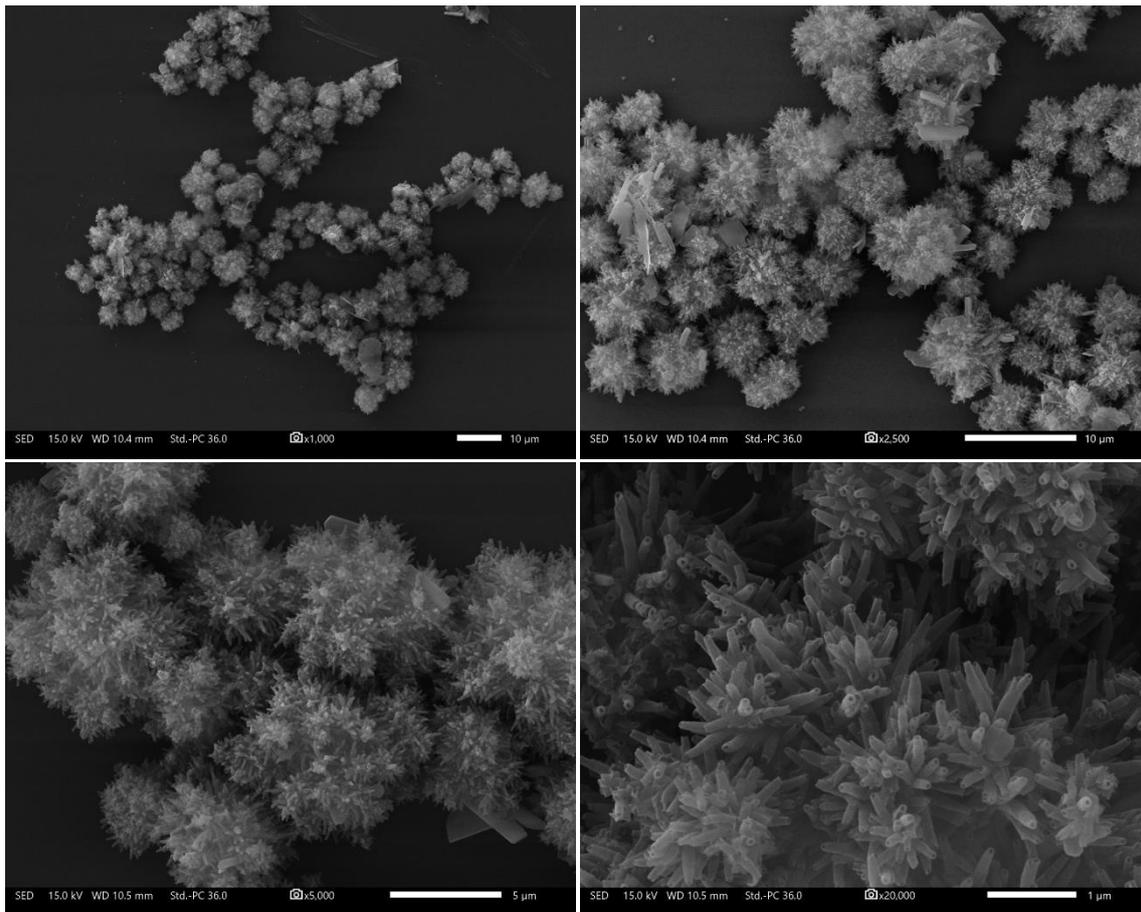
**Εικόνα 32:** ZAF-TPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a) THF-MeOH 2:8, (b) THF-Hept 2:8, (c) THF-ACN 2:8 και (d) THF-H<sub>2</sub>O 2:8.



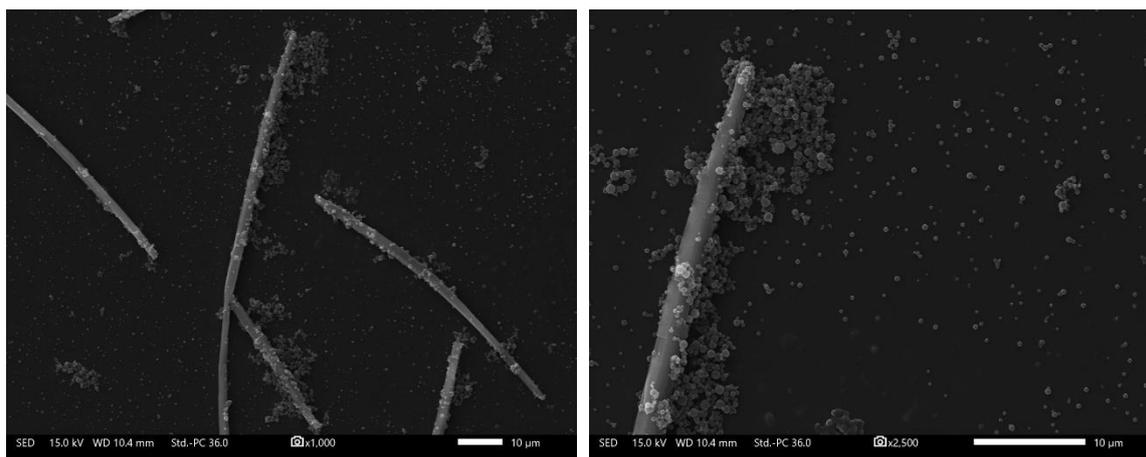
**Εικόνα 33:** ZAF-TPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες HFIP-MeOH 2:8.



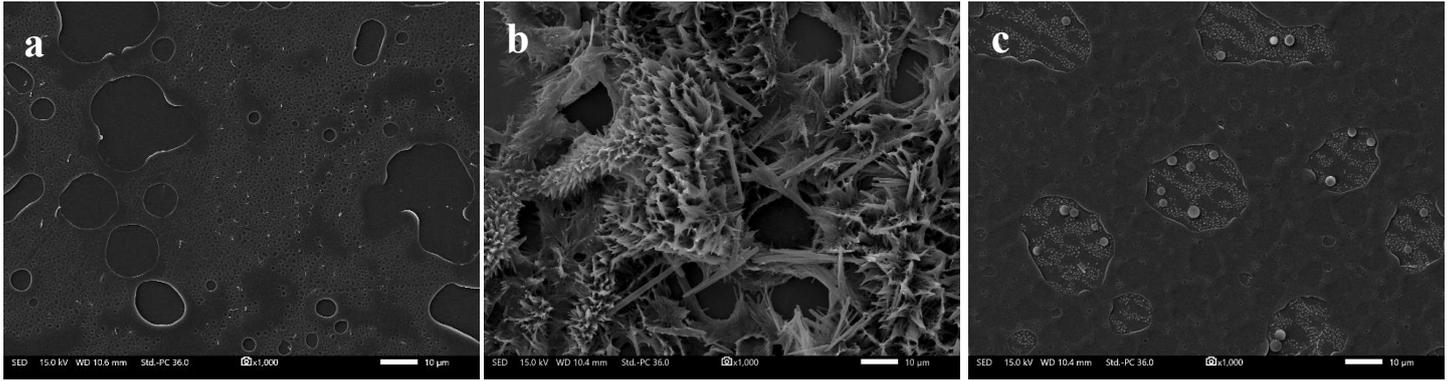
**Εικόνα 34:** ZAF-TPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες HFIP-EtOH 2:8.



**Εικόνα 35:** ZAF-TPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες HFIP-H<sub>2</sub>O 2:8.

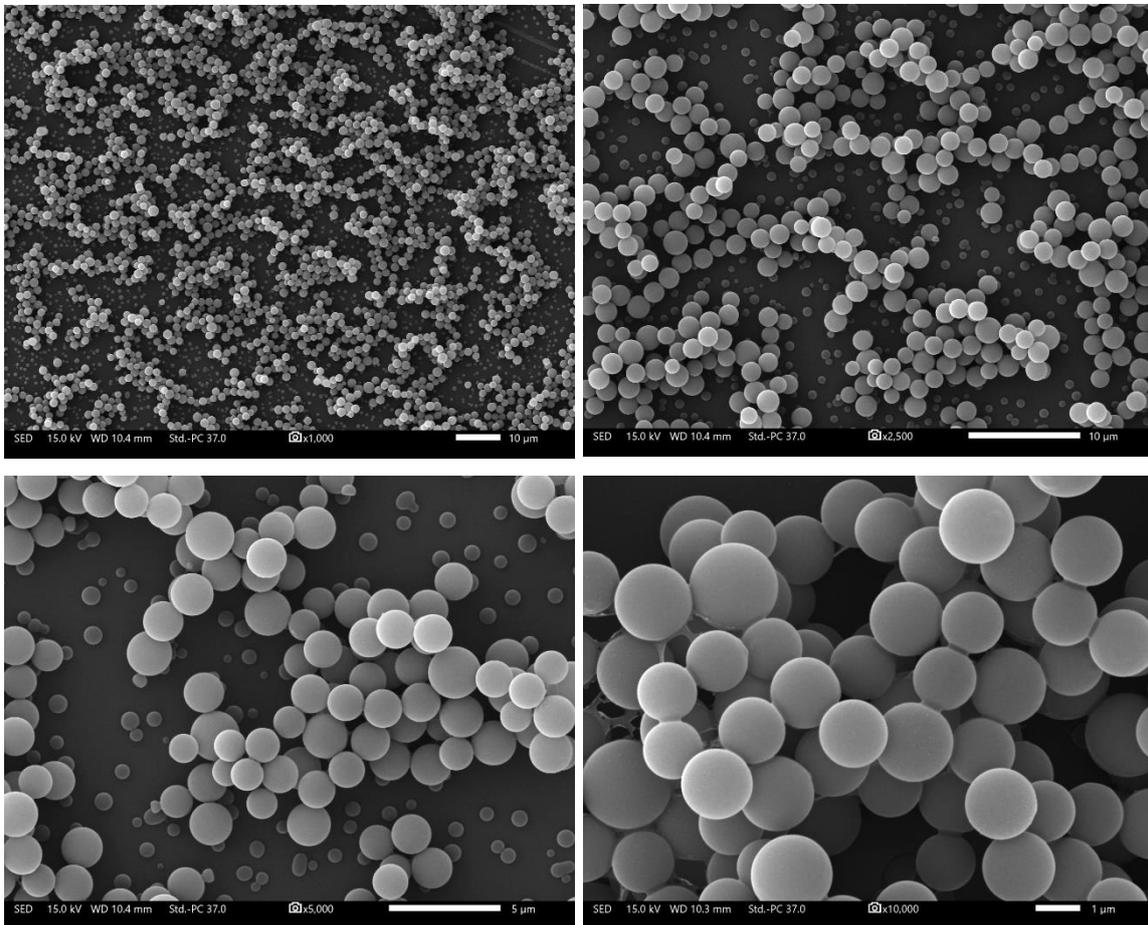


**Εικόνα 36:** ZAF-TPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες HFIP-Hept 2:8.

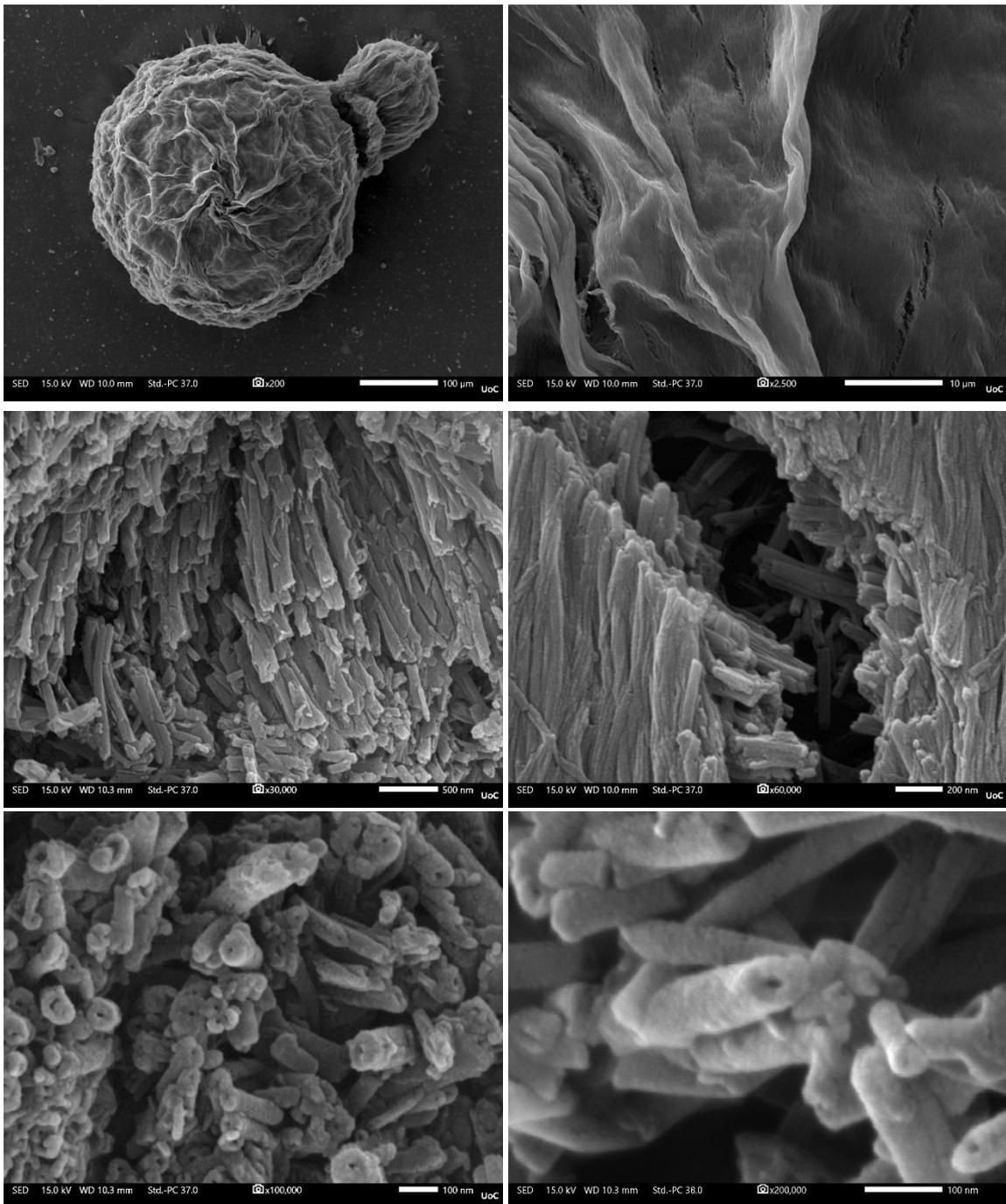


**Εικόνα 37:** ZAF-TPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a)-(b) DCM και (c) THF.

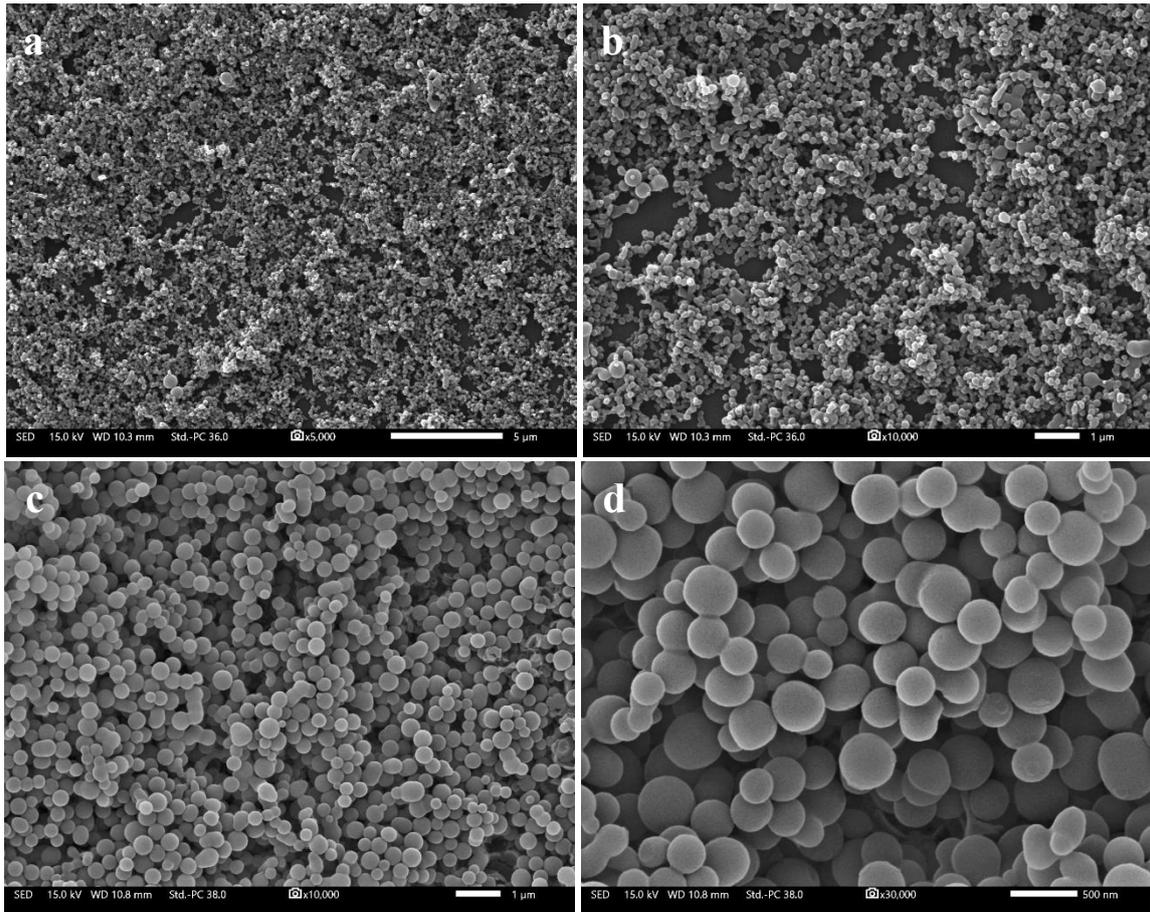
Για το ZAF-ZnTPP παρατηρήθηκε κάτι αρκετά ενδιαφέρον. Στο σύστημα DCM-MeOH 2:8, εμφανίζει δύο διαφορετικές δομές ανάλογα με την ταχύτητα εξάτμισης των διαλυτών. Όταν γίνεται γρήγορη εξάτμιση των διαλυτών (π.χ. με ροή αζώτου) προκύπτουν σφαίρες, ενώ αφήνοντας το σύστημα διαλυτών να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία δωματίου, προκύπτουν tubes. Επομένως, παίζει σημαντικό ρόλο και ο τρόπος εξάτμισης στην αυτό-οργάνωση. Στα συστήματα DCM-HepT σχηματίζονται επίσης σφαιρικές δομές. Σε THF-MeOH 2:8 προκύπτει συνδυασμός δομών, ίνες και μικρές σφαίρες, σε THF-HepT 2:8 δίκτυο ινών, σε THF-ACN 2:8 ίνες με ράβδους και σε THF-H<sub>2</sub>O 2:8 σφαίρες. Όσον αφορά τα συστήματα με το HFIP είναι αρκετά διαφορετικά συγκριτικά με της ελεύθερης βάσης, δεν προκύπτουν οργανωμένες δομές, εκτός από το σύστημα HFIP:HepT 2:8 που παρατηρείται δίκτυο ινών. Σε σκέτο διαλύτη DCM φαίνεται να σχηματίζεται φιλμ.



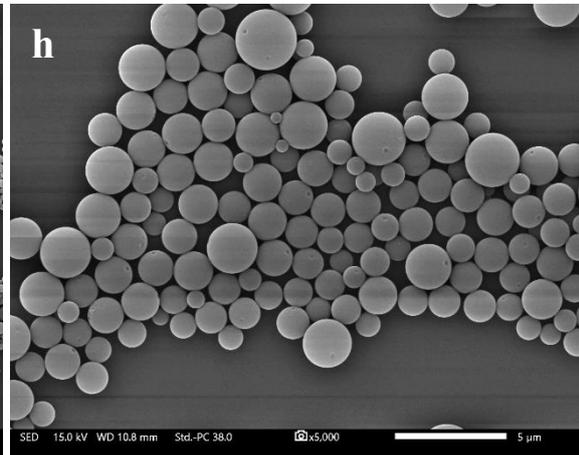
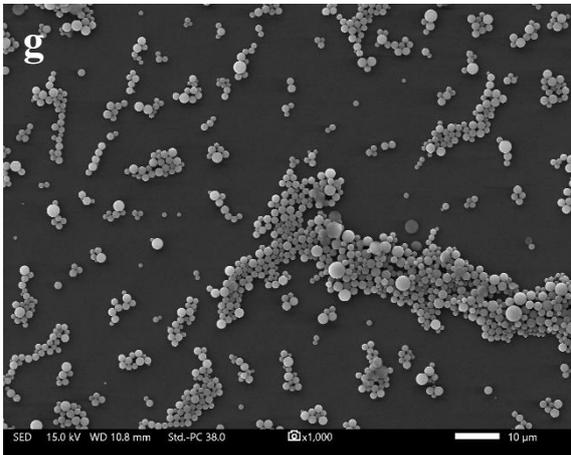
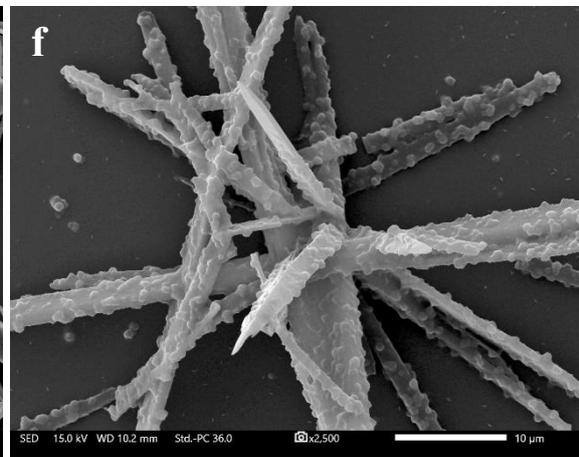
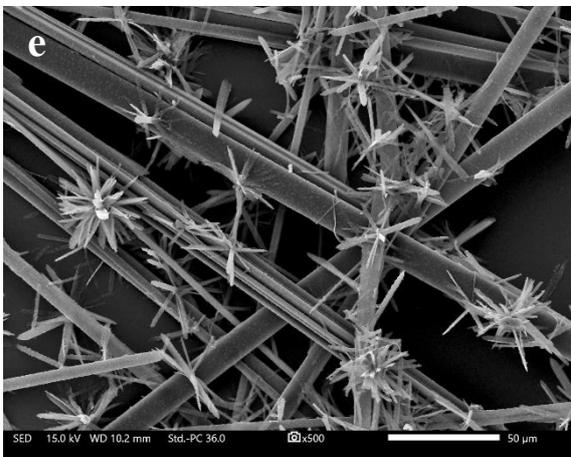
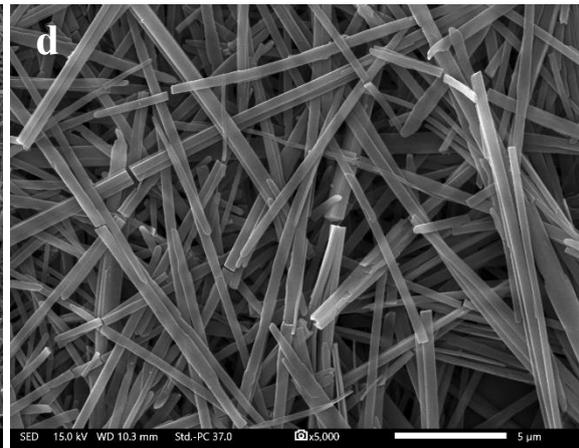
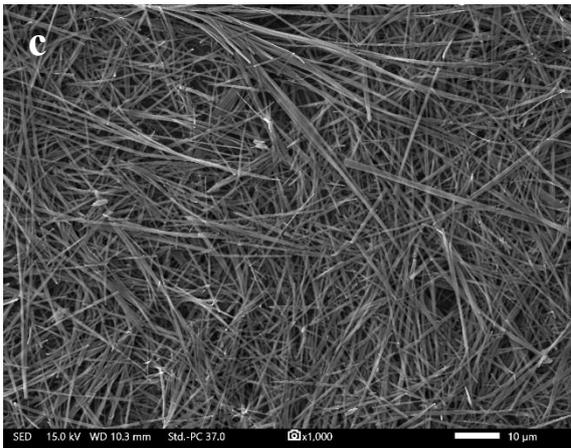
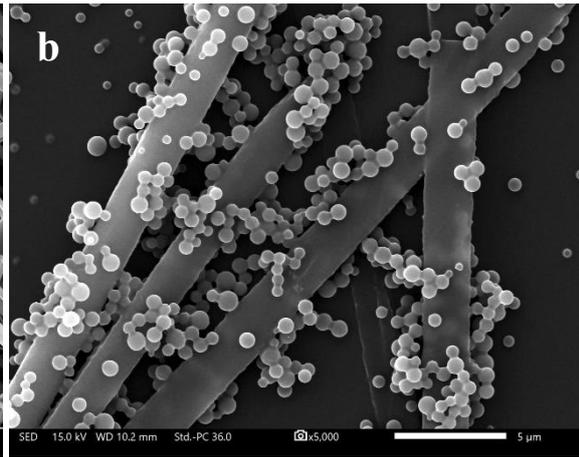
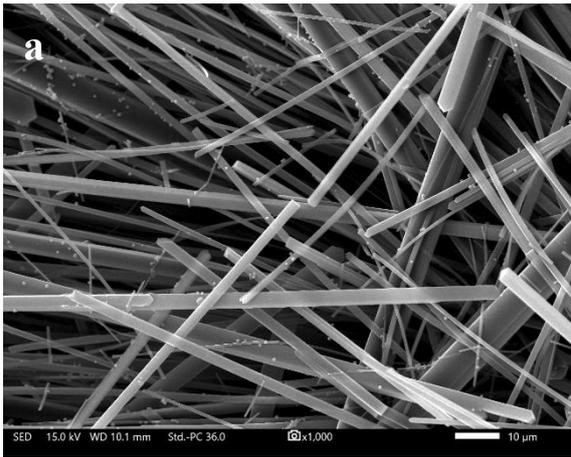
**Εικόνα 38:** ZAF-ZnTPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες DCM-MeOH 2:8 με γρήγορη εξάτμιση των διαλυτών.



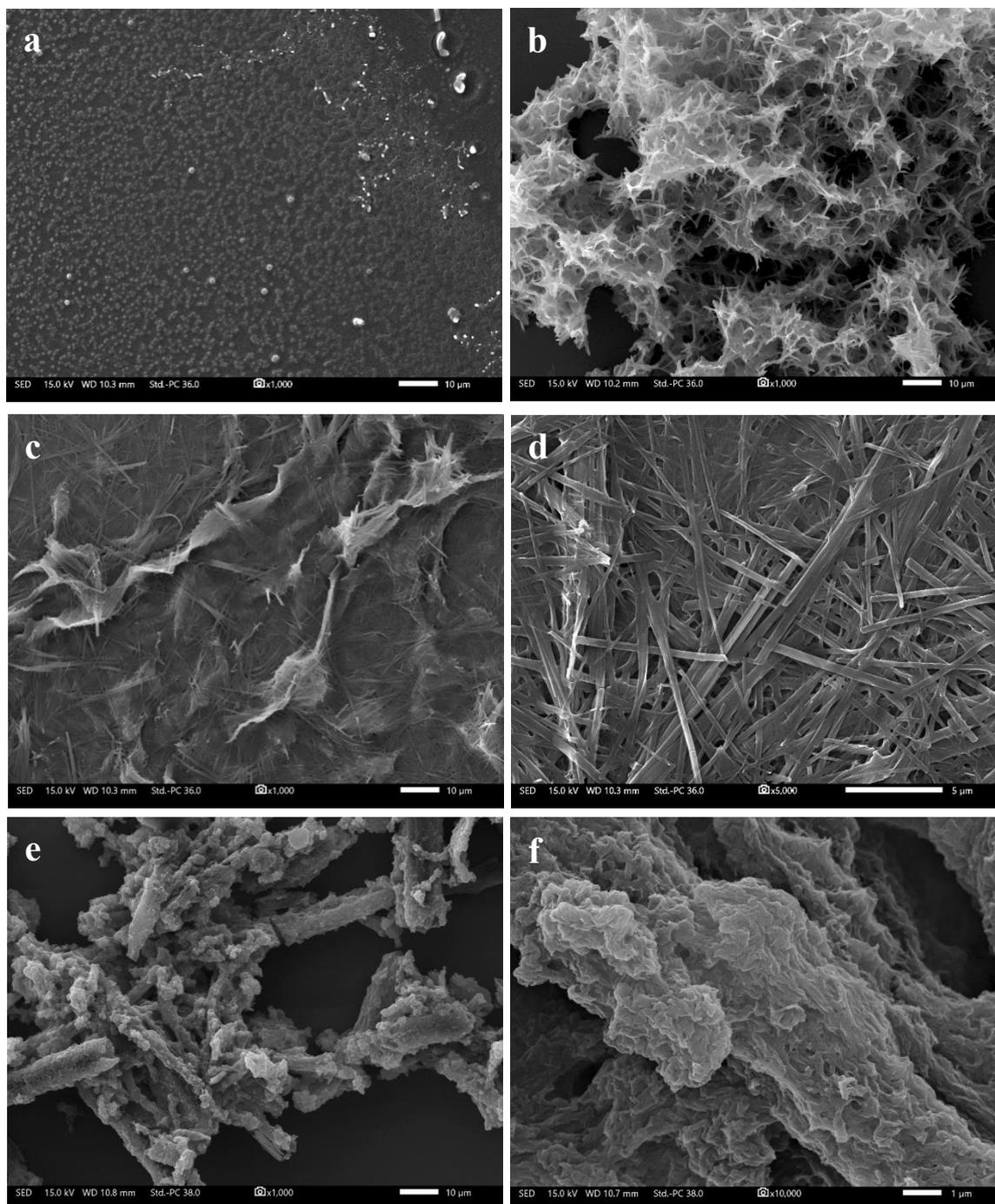
**Εικόνα 39:** ZAF-ZnTPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες DCM-MeOH 2:8 με αργή εξάτμιση των διαλυτών.



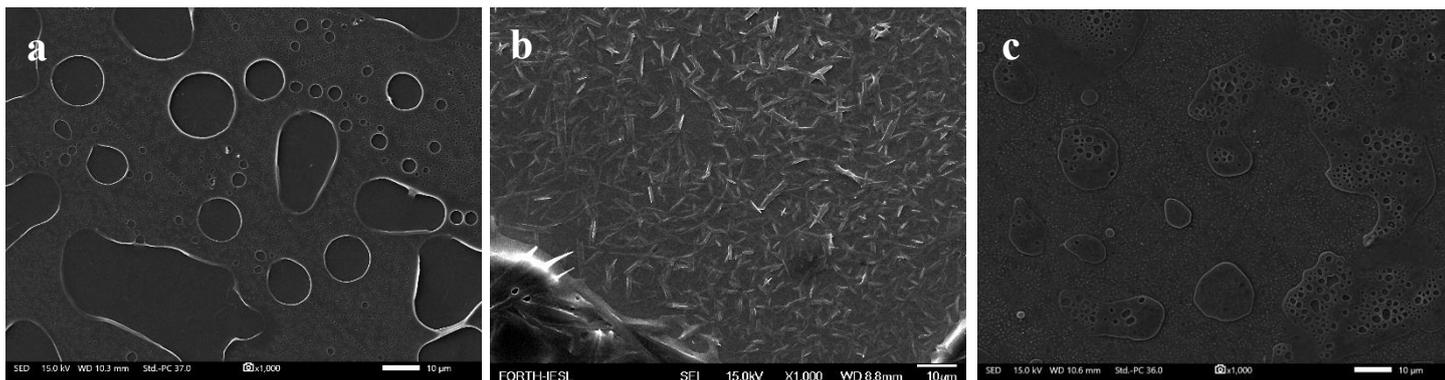
**Εικόνα 40:** ZAF-ZnTPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a)-(b) DCM-Hept 2:8 και (c)-(d) DCM-Hept 1:1.



**Εικόνα 41:** ZAF-ZnTPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a)-(b) THF-MeOH 2:8, (c)-(d) THF-Hept 2:8, (e)-(f) THF-ACN 2:8 και (g)-(h) THF-H<sub>2</sub>O 2:8.



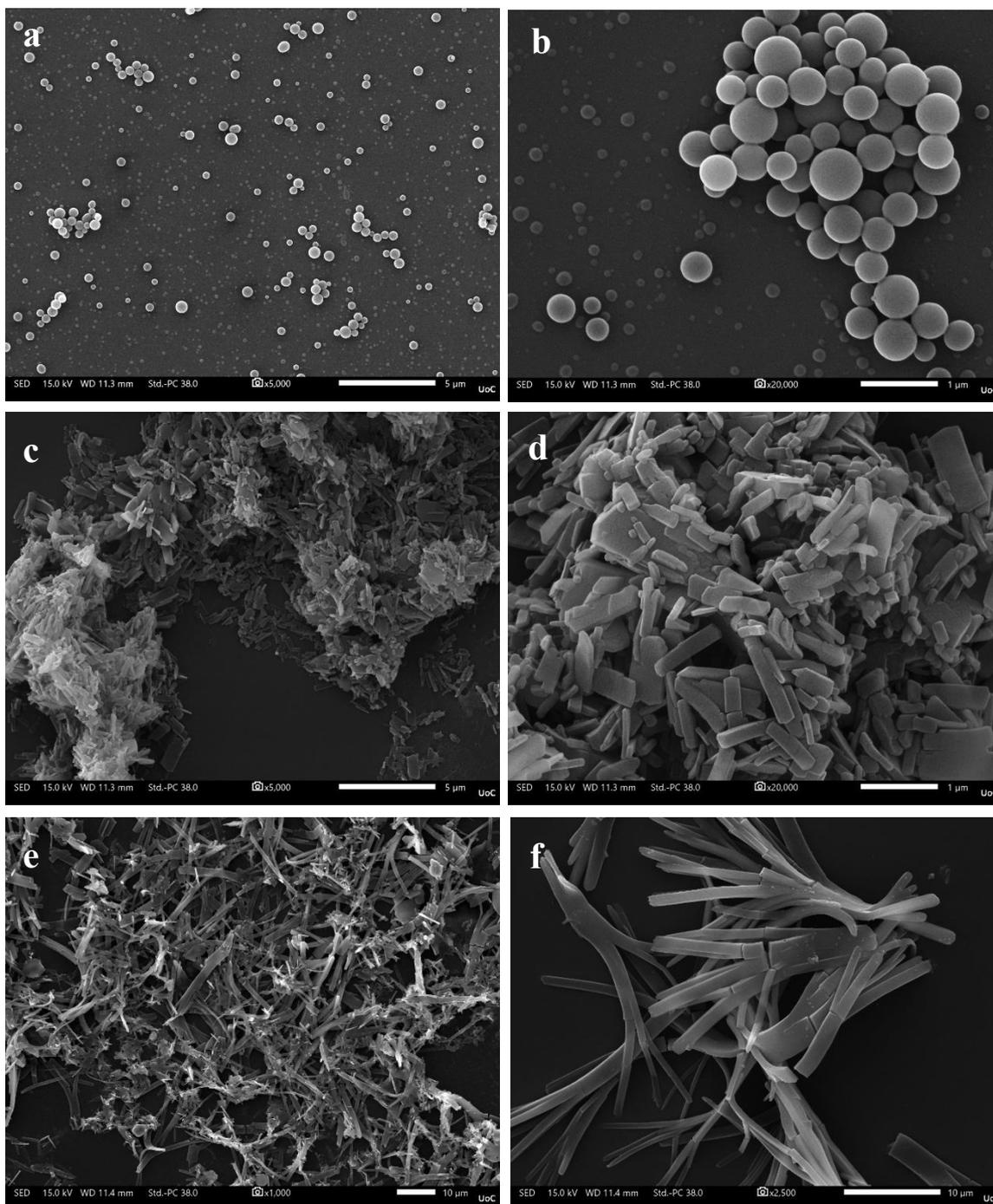
**Εικόνα 42:** ZAF-ZnTPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a) HFIP-MeOH 2:8, (b) HFIP-EtOH 2:8, (c)-(d) HFIP-Hept 2:8, και (e)-(f) HFIP-H<sub>2</sub>O 2:8.



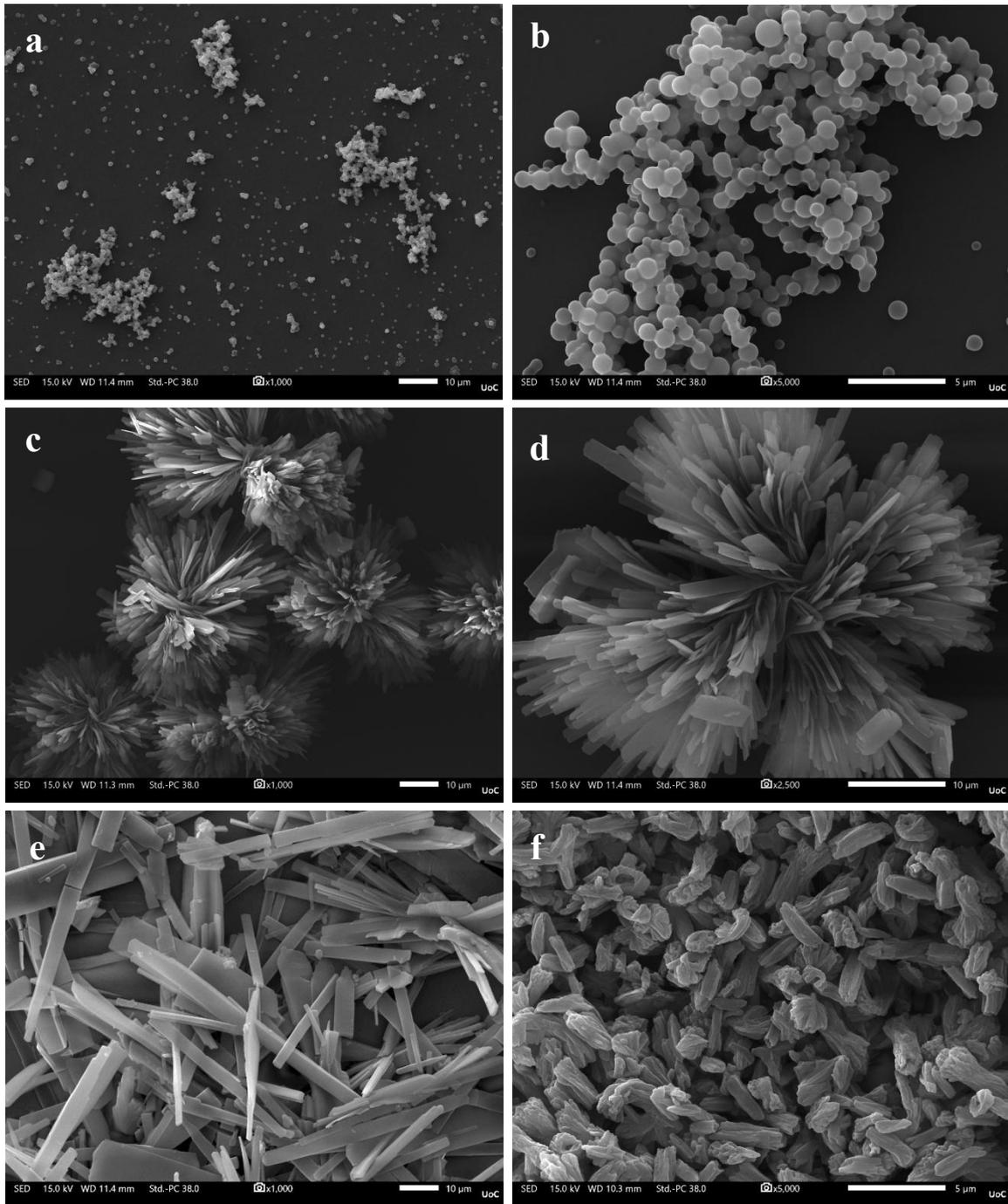
**Εικόνα 43:** ZAF-ZnTPP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε (a) DCM και (b)-(c) THF.

### ZAF-TMP & ZAF-ZnTMP

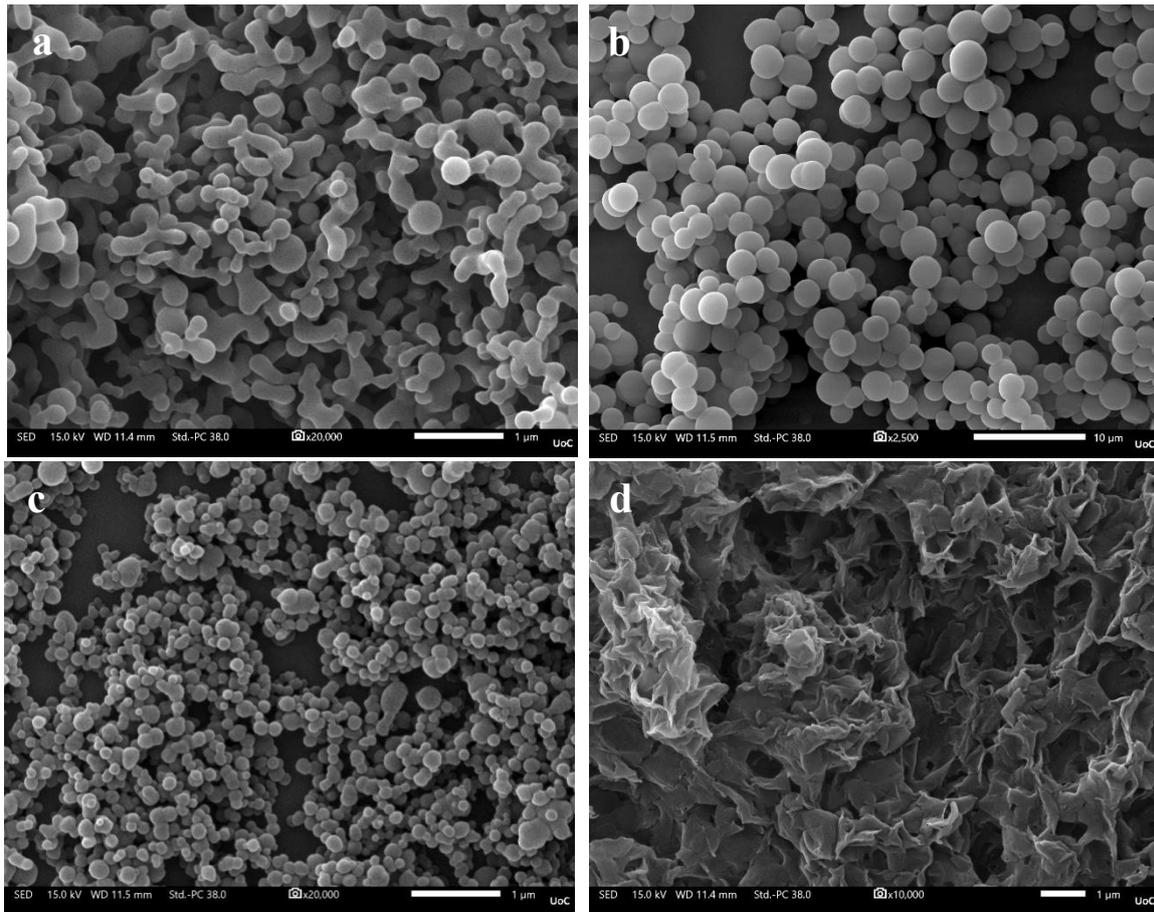
Το ZAF-TMP σε DCM-MeOH 2:8 δίνει σφαίρες, ενώ σε DCM-Hept μη οργανωμένες μικρές ράβδοι. Σε THF-MeOH 2:8 σχηματίζονται επίσης σφαίρες, ενώ στα υπόλοιπα συστήματα THF-Hept 2:8, THF-ACN 2:8 και THF-H<sub>2</sub>O 2:8 κυρίως πιο ραβδοειδείς – ινώδεις δομές. Σε HFIP σχηματίζονται κυρίως σφαιρικές δομές με το σύστημα HFIP-EtOH 2:8 να δίνει τις πιο καλά διακριτές σφαίρες, ενώ σε HFIP- H<sub>2</sub>O 2:8 δεν προκύπτει κάποια οργανωμένη δομή. Σε σκέτο διαλύτη DCM και THF σχηματίζεται φιλμ.



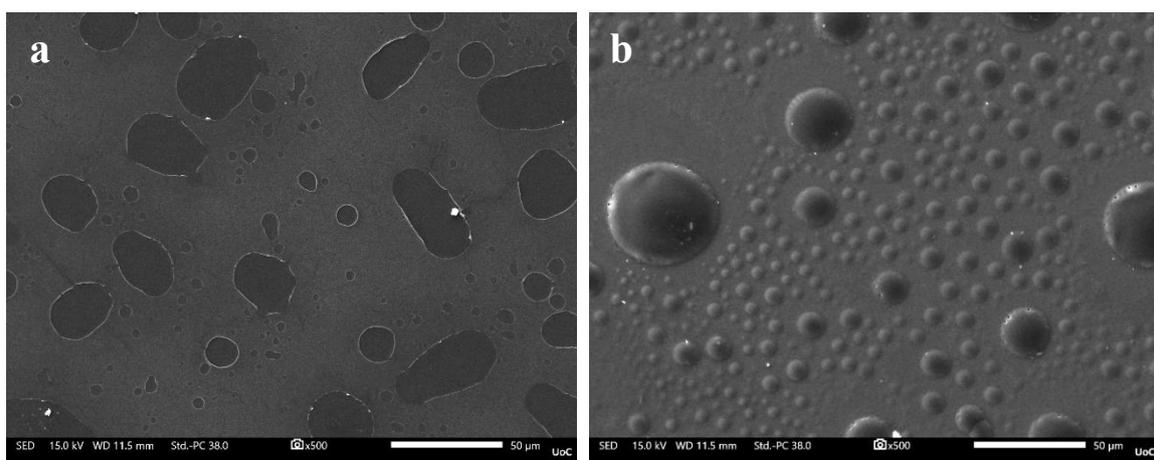
**Εικόνα 44:** ZAF-TMP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a)-(b) DCM-MeOH 2:8, (c)-(d) DCM-Hept 2:8 και (e)-(f) DCM-Hept 1:1.



**Εικόνα 45:** ZAF-TMP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a)-(b) THF-MeOH 2:8, (c)-(d) THF-Hept 2:8, (e) THF-ACN 2:8 και (f) THF-H<sub>2</sub>O 2:8.



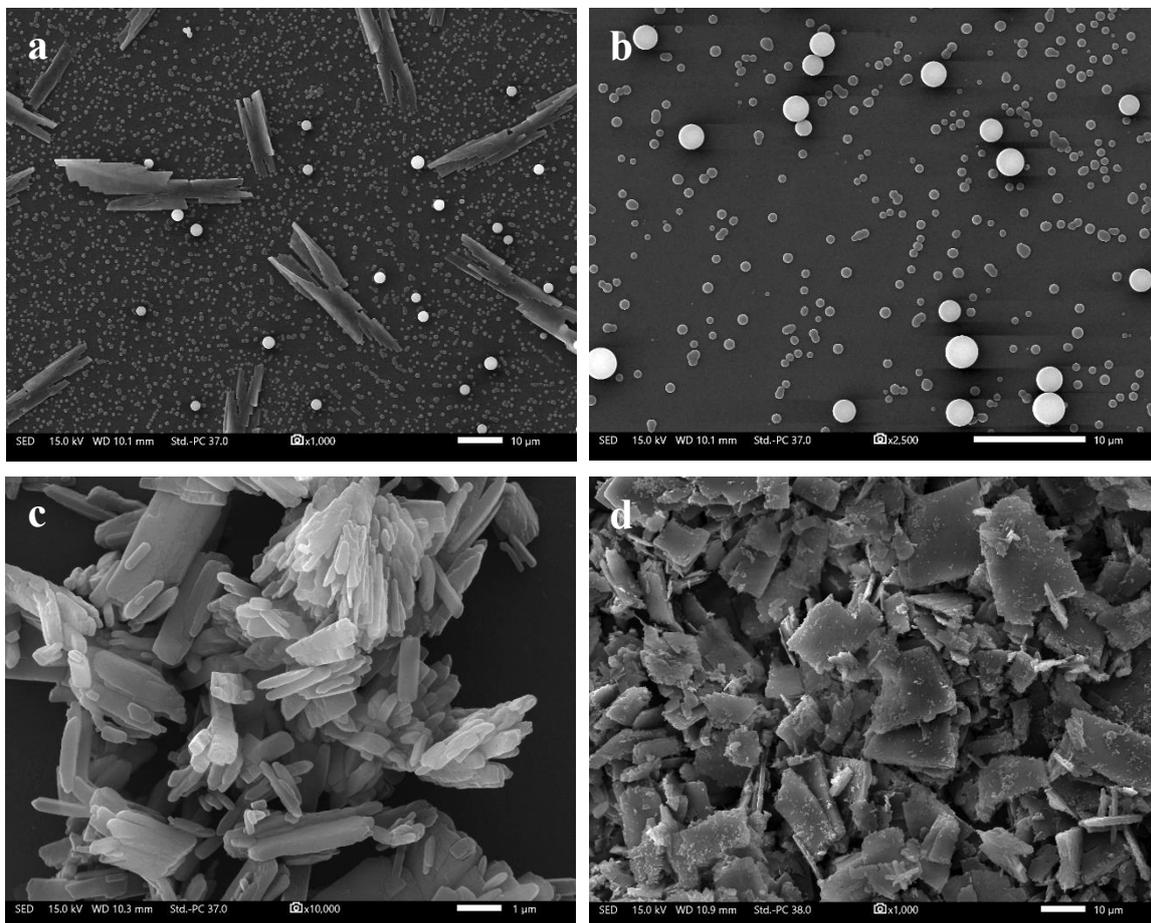
**Εικόνα 46:** ZAF-TMP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a) HFIP-MeOH 2:8, (b) HFIP-EtOH 2:8, (c) HFIP-Hept 2:8 και (d) HFIP- H<sub>2</sub>O 2:8.



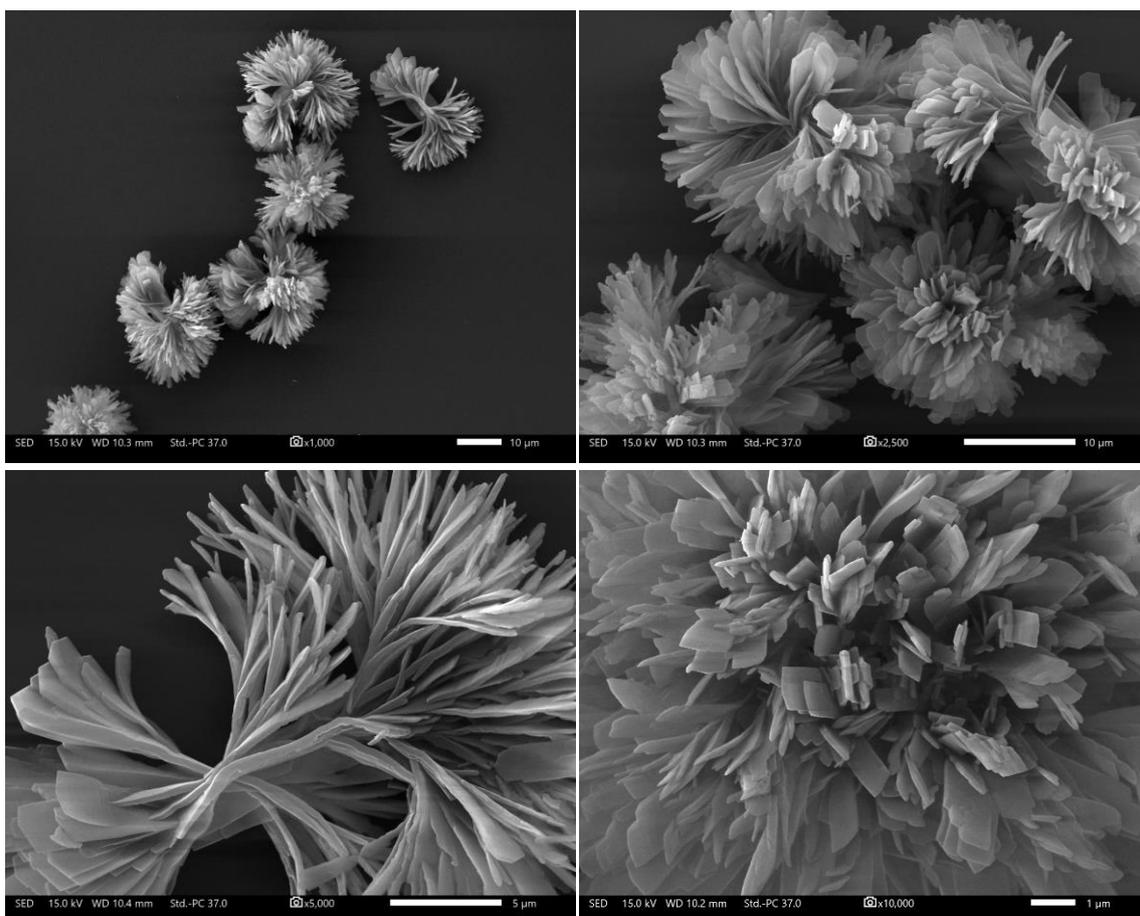
**Εικόνα 47:** ZAF-TMP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε (a) DCM και (b) THF.

Το ZAF-ZnTMP σε DCM-MeOH 2:8 σχηματίζει κυρίως σφαίρες αλλά προκύπτουν και κάποιες πλάκες, ενώ σε DCM-Hept μη καθορισμένες πλάκες, στην αναλογία 2:8 είναι μικρότερες ενώ στην αναλογία 1:1 είναι μεγαλύτερες. Σε THF-Hept 2:8 διακρίνουμε ράβδους που σχηματίζουν δομές σαν λουλούδια («flowers»). Σε THF-ACN 2:8 αυτό-οργανώνεται σε πλατιές ίνες. Σε THF-MeOH 2:8 προκύπτουν δομές ίδιας λογικής με το σύστημα DCM-MeOH 2:8, ενώ στο THF-H<sub>2</sub>O 2:8 συνδυασμός ράβδων και ινών. Στα συστήματα HFIP-MeOH 2:8,

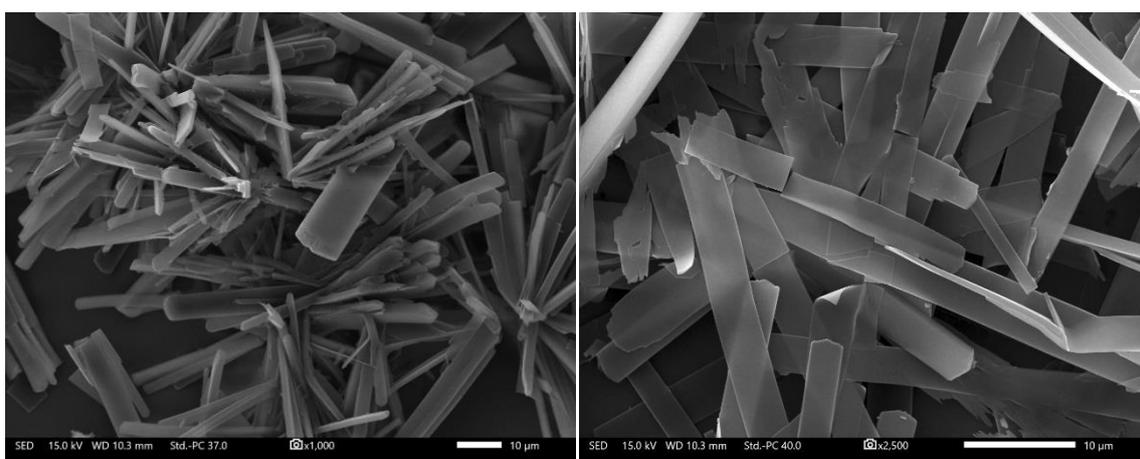
HFIP-EtOH 2:8 και HFIP-H<sub>2</sub>O 2:8 δεν έχουμε κάποια οργανωμένη δομή, ενώ στο HFIP-Hept 2:8 προκύπτουν σφαίρες. Σε DCM προκύπτει επίσης μη οργανωμένη δομή, ενώ σε THF φιλμ.



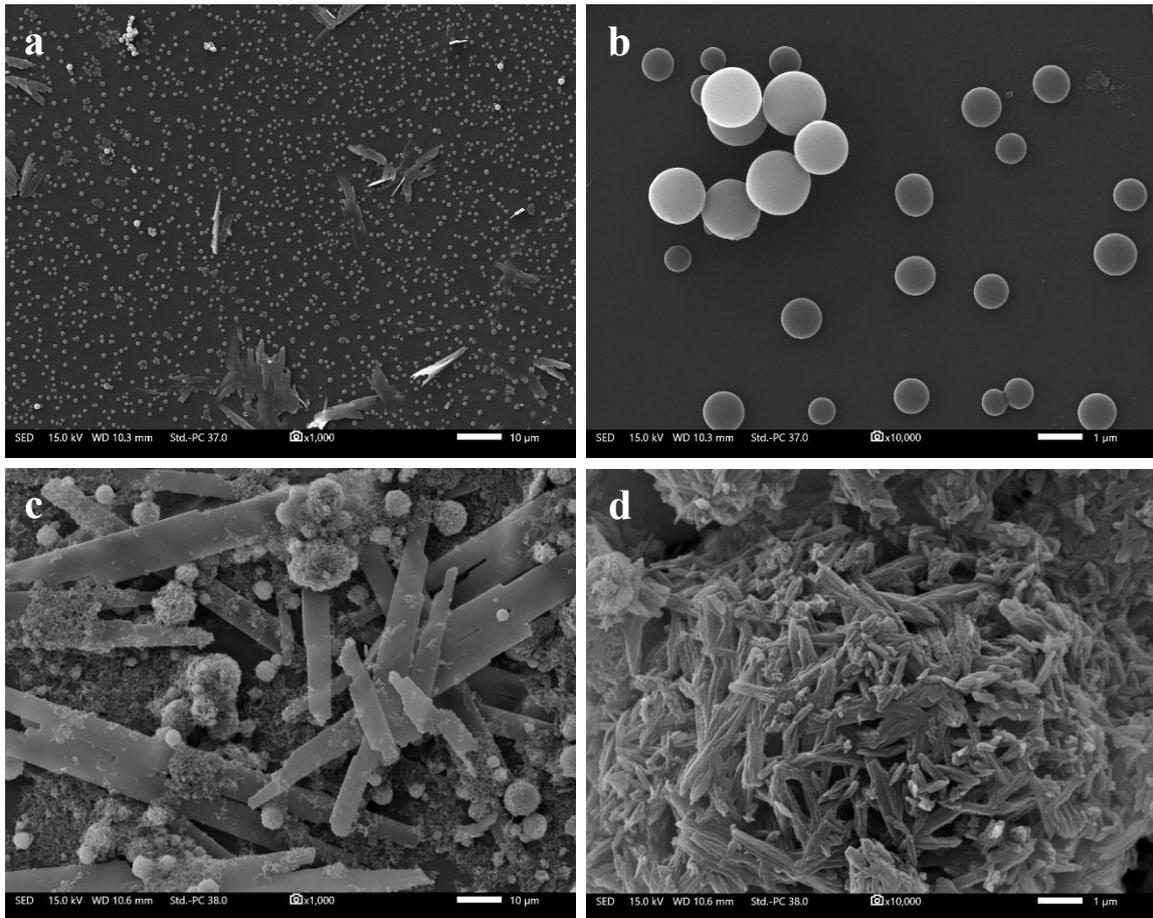
**Εικόνα 48:** ZAF-ZnTMP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a)-(b) DCM-MeOH 2:8, (c) DCM-Hept 2:8 και (d) DCM-Hept 1:1.



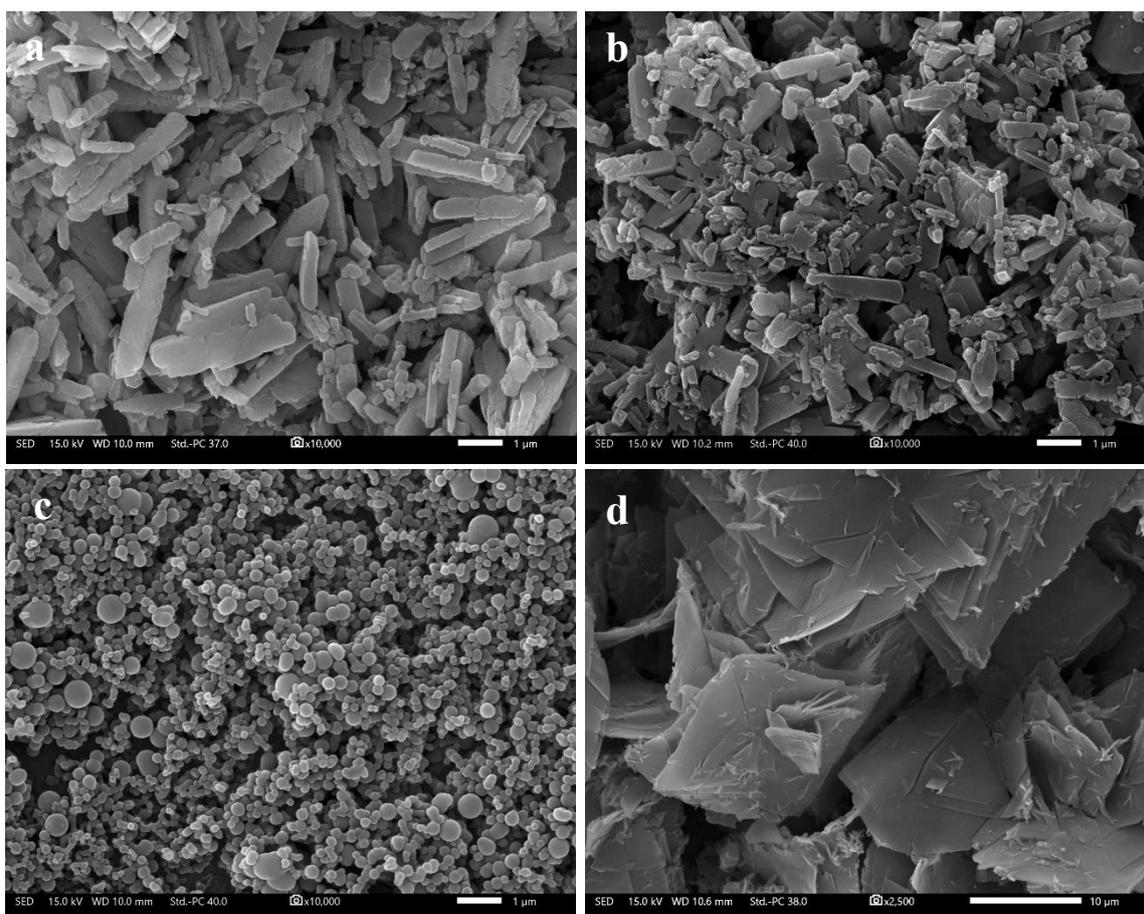
**Εικόνα 49:** ZAF-ZnTMP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες THF-Hept 2:8.



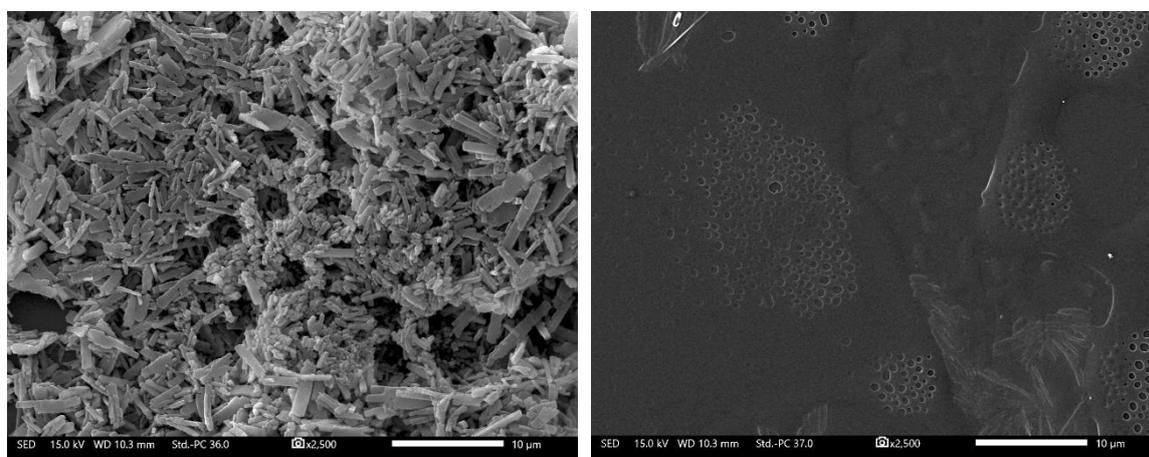
**Εικόνα 50:** ZAF-ZnTMP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες THF-Hept 2:8.



**Εικόνα 51:** ZAF-ZnTMP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a)-(b) THF-MeOH 2:8 και (c)-(d) THF-H<sub>2</sub>O 2:8.



**Εικόνα 52:** ZAF-ZnTMP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a) HFIP-MeOH 2:8, (b) HFIP-EtOH 2:8, (c) HFIP-Hept 2:8 και (d) HFIP-H<sub>2</sub>O 2:8.

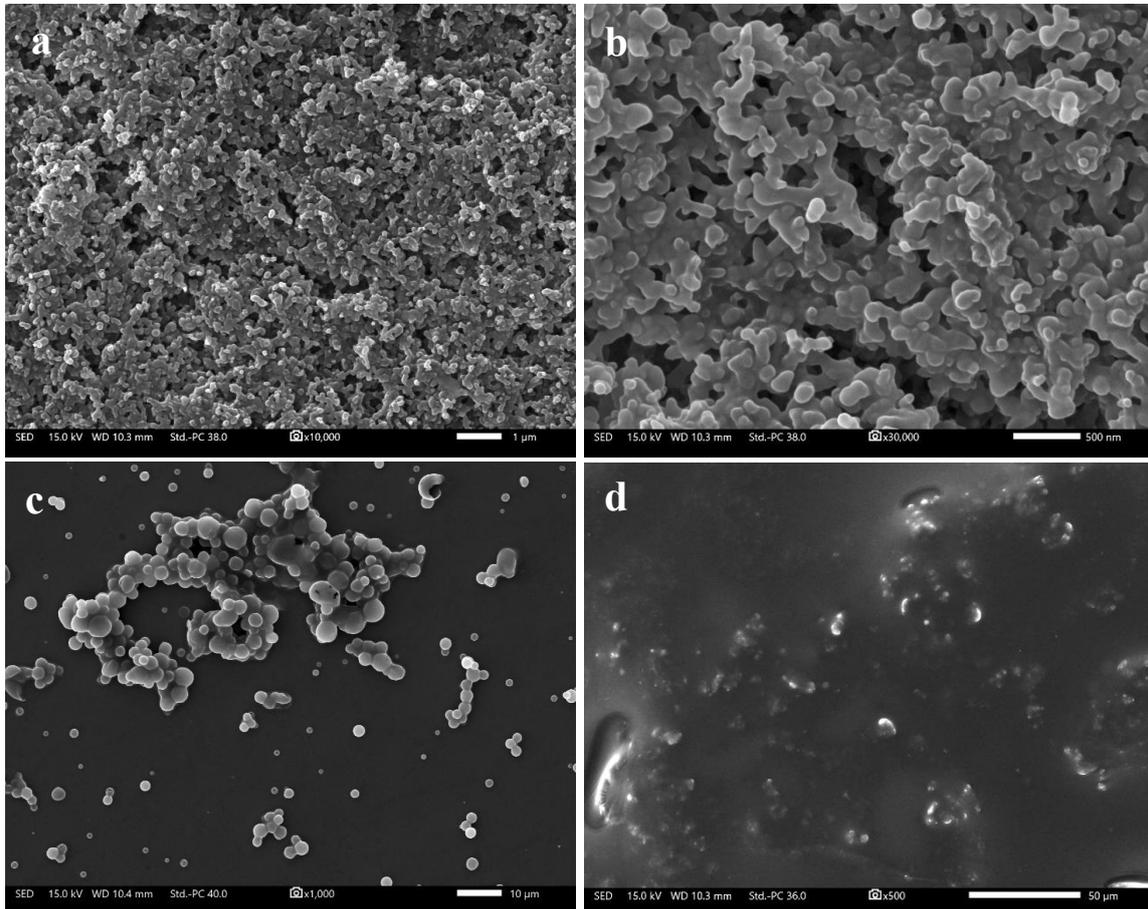


**Εικόνα 53:** ZAF-ZnTMP σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε (a) DCM και (b) THF.

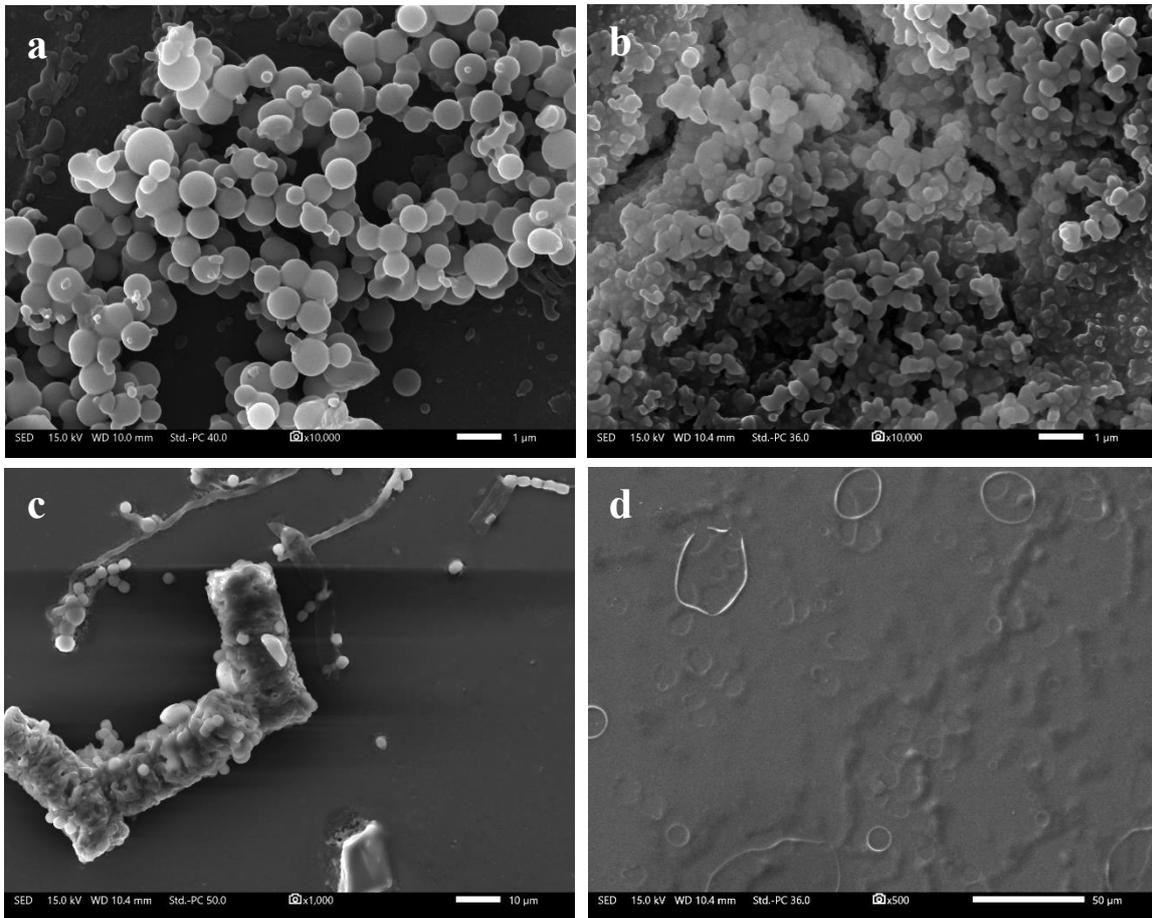
## ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P

Όσον αφορά το υβρίδιο ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P, μελετήθηκε η αυτό-οργάνωση μόνο του μεταλλωμένου παραγωγού, καθότι η σύνθεση ήταν αρκετά δύσκολη και δεν υπήρχε επαρκής ποσότητα. Ακόμα, το υβρίδιο περιέχει προσμείξεις, οπότε τα πειράματα αυτό-οργάνωσης πρέπει να επαναληφθούν ώστε να έχουμε έγκυρα αποτελέσματα. Ωστόσο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα αυτό-οργάνωσης ώστε να έχουμε μια γενικότερη εικόνα. Παρατηρούμε λοιπόν ότι το υβρίδιο έχει τη τάση να παρουσιάζει πιο σφαιρικές δομές, αφού στα περισσότερα συστήματα προκύπτουν «συγκολλημένες» σφαίρες. Καλύτεροι διαλύτες φάνηκαν να είναι το THF και το

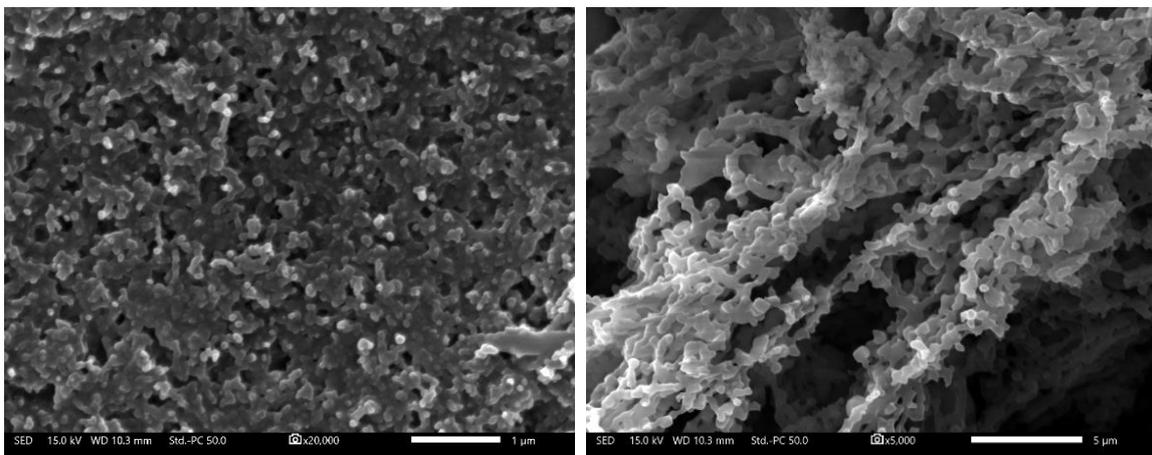
HFIP, ενώ στο DCM γίνεται αρκετά διαλυτό αν το υποβάλουμε σε υπερήχους και αυξάνοντας λίγο τη θερμοκρασία. Σε διαλύτη THF προκύπτει φιλμ.



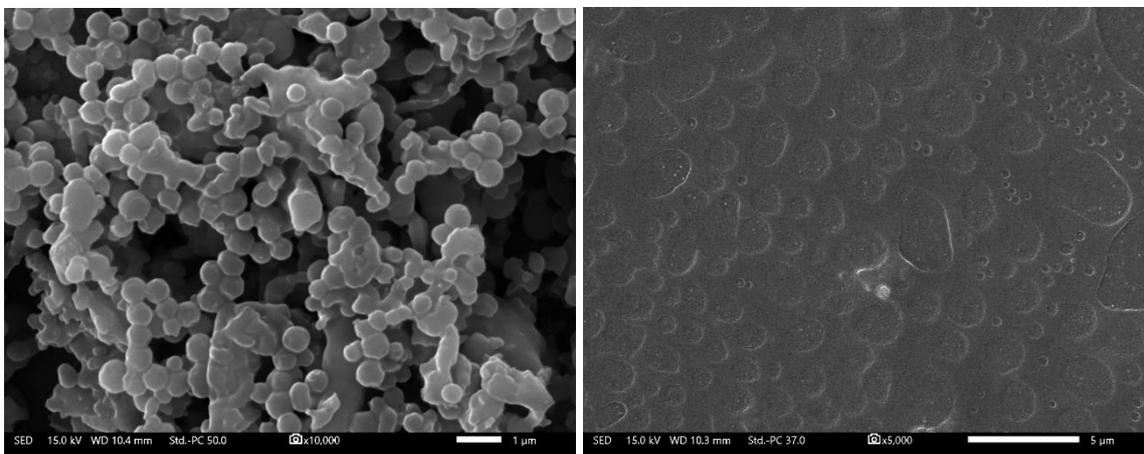
**Εικόνα 54:** ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a)-(b)THF-Hept 2:8, (c) THF-MeOH 2:8 και (d) THF-ACN 2:8.



**Εικόνα 55:** ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a) HFIP-MeOH 2:8, (b) HFIP-EtOH 2:8, (c) HFIP-H<sub>2</sub>O 2:8 και (d) HFIP-Hept 2:8.



**Εικόνα 56:** ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε διαλύτες (a) DCM-Hept 2:8 και (b) DCM-Hept 1:1.



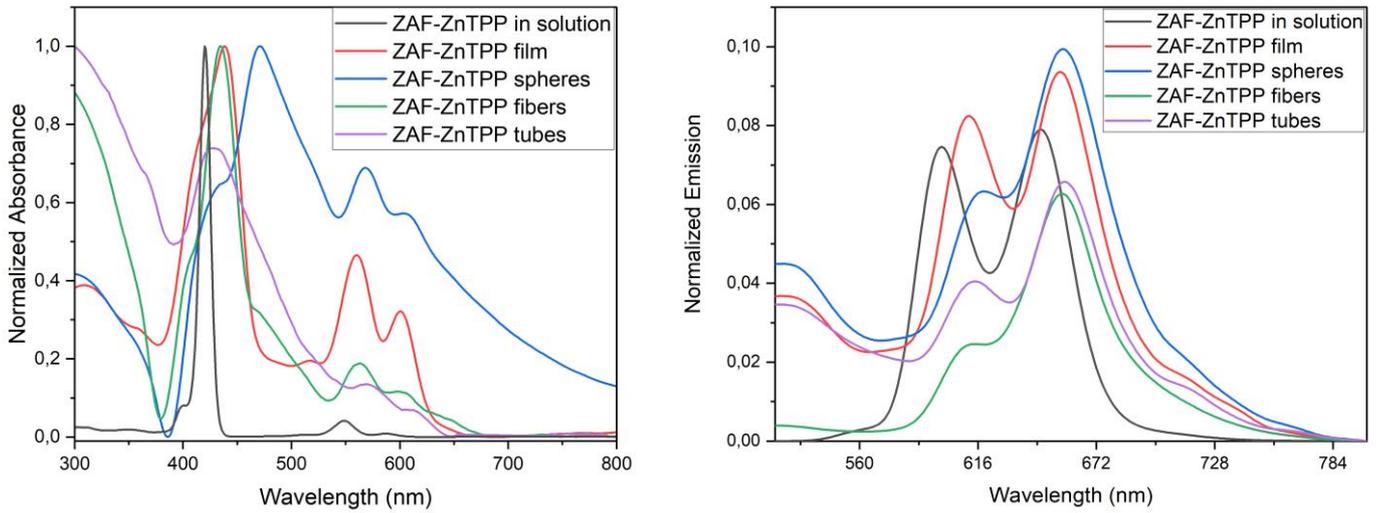
**Εικόνα 57:** ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P σε συγκέντρωση 2 mg/ml μετά από 2 μέρες σε (a) DCM και (b) THF.

### Φάσματα απορρόφησης UV-Vis και εκπομπής φθορισμού

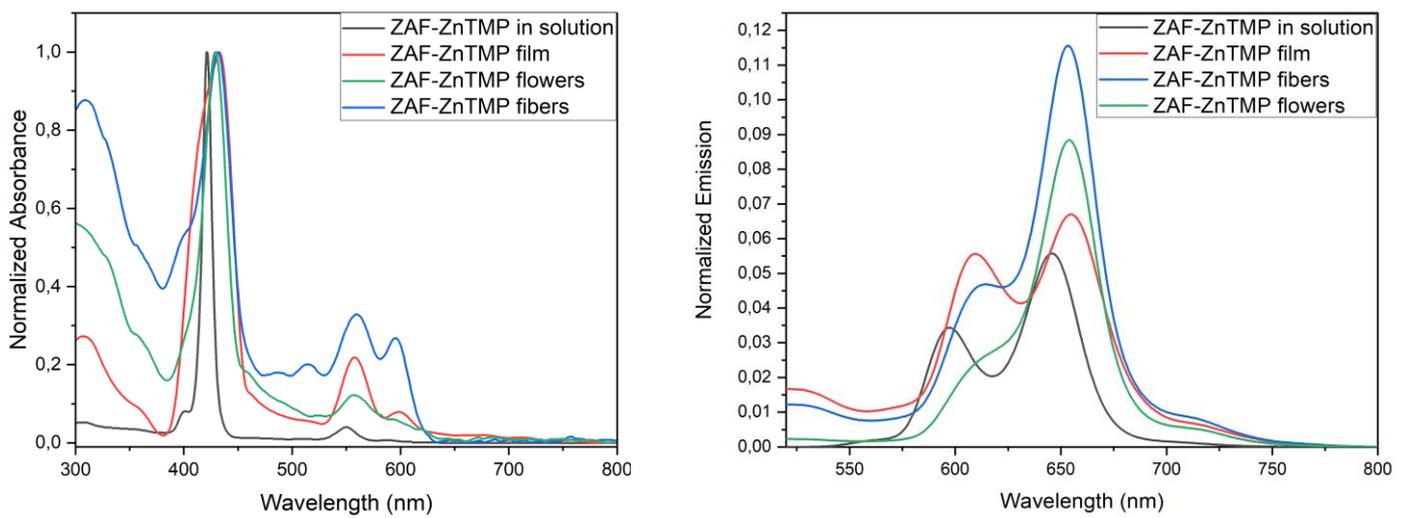
Τα μεταλλωμένα υβρίδια ZAF-ZnTPP, ZAF-ZnTMP και ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P μελετήθηκαν με φασματοσκοπίες απορρόφησης UV-Vis και φθορισμού σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση. Στην περίπτωση των στερεών καταστάσεων εξετάστηκαν τα δείγματα που μελετήθηκαν στη φωτοκατάλυση. Για το ZAF-ZnTPP οι σφαίρες σε DCM-MeOH 2:8, τα tubes σε DCM-MeOH 2:8, οι ίνες σε THF-Hept 2:8 και το φιλμ σε DCM, για το ZAF-ZnTMP τα «flowers» σε THF-ACN 2:8, οι ίνες σε THF-Hept 2:8 και το φιλμ σε THF, ενώ για το ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P μόνο το φιλμ THF.

Σε όλες τις περιπτώσεις που η ένωση βρίσκεται σε διάλυμα, έχουμε χαρακτηριστικό φάσμα μεταλλωμένης με ψευδάργυρο πορφυρίνης, όπου εμφανίζεται μία ταινία Soret υψηλής απορρόφησης και δύο Q ταινίες χαμηλότερης απορρόφησης. Τόσο στο φιλμ, όσο και στις αυτό-οργανωμένες δομές, παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών σε υψηλότερα μήκη κύματος (red shift). Επίσης οι ταινίες απορρόφησης είναι πιο διευρυμένες συγκριτικά με τις πορφυρίνες σε διάλυμα που βρίσκονται στη μονομερή τους μορφή. Οι διευρυμένες κορυφές και οι

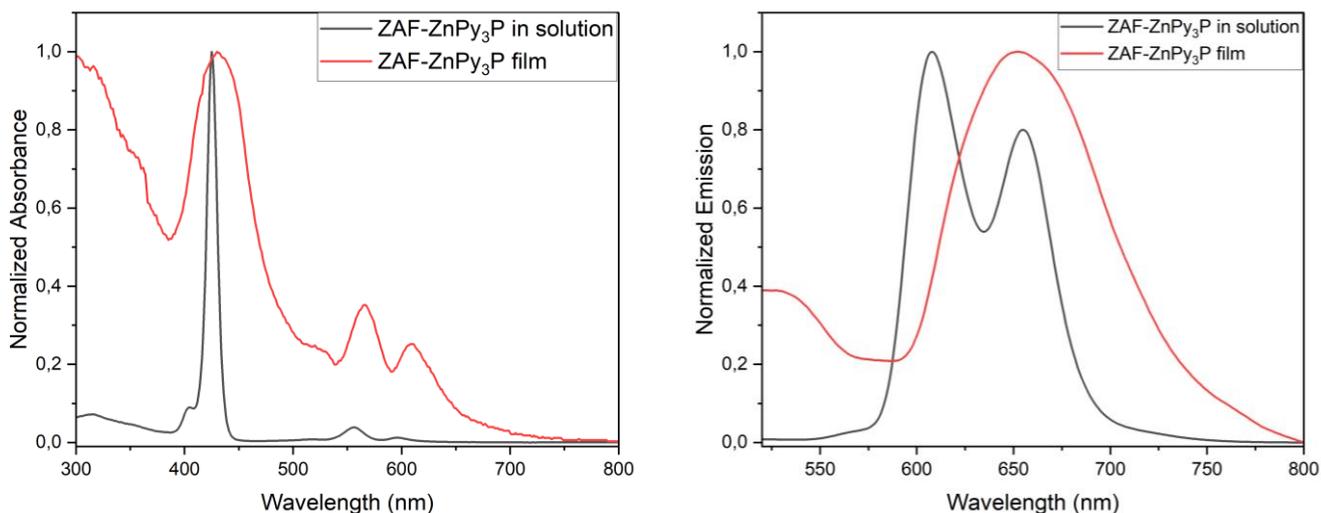
μετατοπίσεις όλων των απορροφήσεων σε υψηλότερα μήκη κύματος, υποδεικνύουν τη δημιουργία *J*-aggregates των αυτο-οργανωμένων πορφυρινικών υβριδίων.<sup>[39]</sup>



**Εικόνα 58:** Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης UV-Vis και εκπομπής φθορισμού του ZAF-ZnTPP σε διάλυμα, σε φιλμ και κατά την αυτό-οργάνωσή του σε σφαίρες, tubes ή ίνες.



**Εικόνα 59:** Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης UV-Vis και εκπομπής φθορισμού του ZAF-ZnTMP σε διάλυμα, σε φιλμ και κατά την αυτό-οργάνωσή του σε «flowers» ή ίνες.

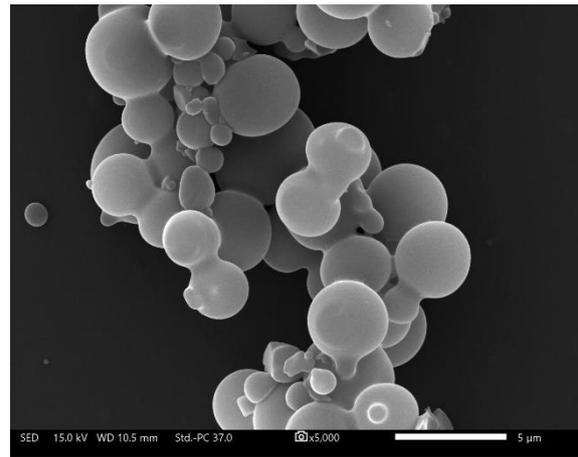
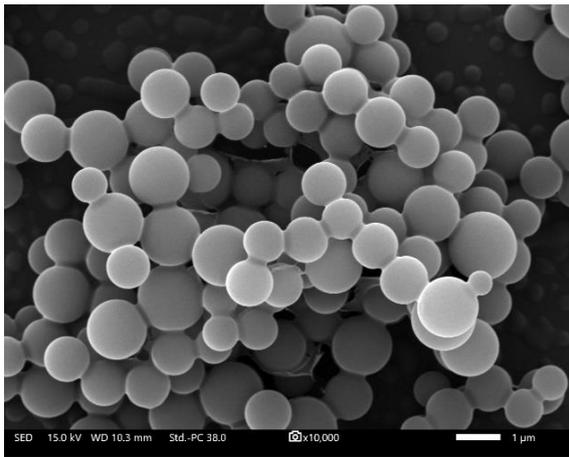


**Εικόνα 60:** Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης UV-Vis και εκπομπής φθορισμού του ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P σε διάλυμα και σε φιλμ.

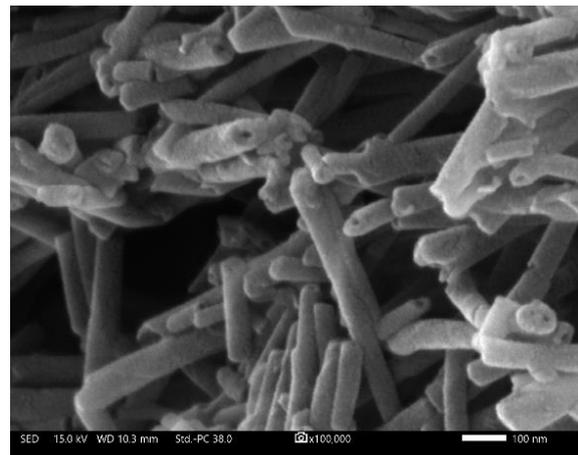
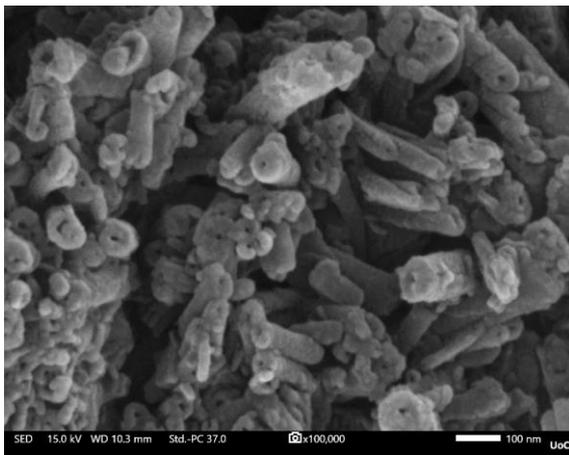
### Διερεύνηση επίδρασης υπερήχων

Προκειμένου να αξιολογηθεί η σταθερότητα των επιλεγμένων αυτο-οργανωμένων δομών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στα φωτοκαταλυτικά πειράματα παραγωγής υδρογόνου, ελέγχθηκε αν διατηρούνται οι δομές όταν εκτεθούν σε υπερήχους. Πριν υποβάλλουμε το σύστημα σε ακτινοβολία, τα φιαλίδια βυθίζονται σε υπερήχους για περίπου 30 δευτερόλεπτα ώστε να επιτευχθεί διασπορά της ουσίας, καθότι η κατάλυση είναι ετερογενής.

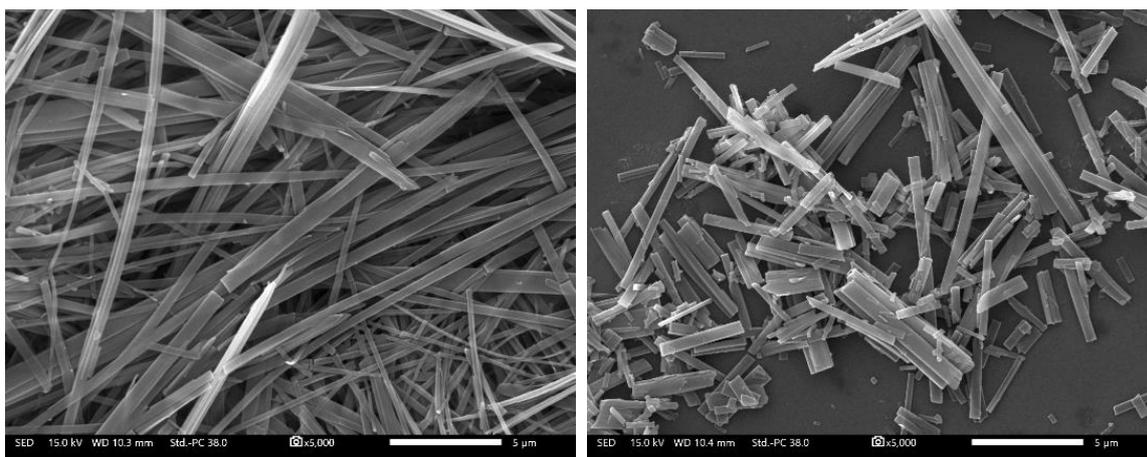
Φαίνεται, λοιπόν, ότι οι δομές διατηρούν τη μορφολογία τους. Όμως αντί για δίκτυο ινών και σφαιρών όπου έχουμε αρχικά, οι δομές «σπάνε» σε μικρότερα κομμάτια. Στην περίπτωση των φιλμ είναι αναμενόμενο να προκύπτουν μη οργανωμένες πλάκες, εφόσον θέλαμε να συγκρίνουμε τις δομές με την κατάσταση που είναι άμορφο.



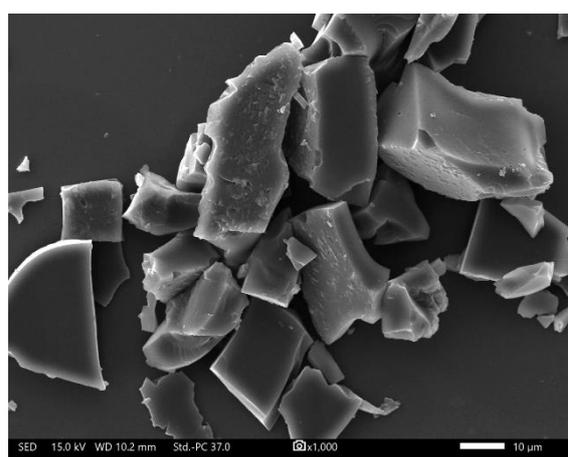
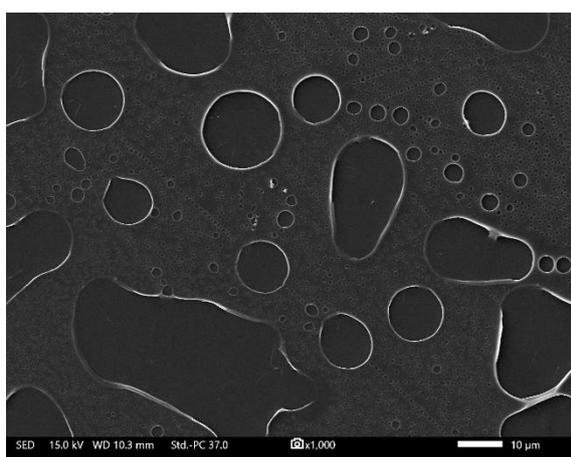
**Εικόνα 61:** ZAF-ZnTPP σε DCM- MeOH 2:8 (γρήγορη εξάτμιση) πριν και μετά την επίδραση των υπερήχων.



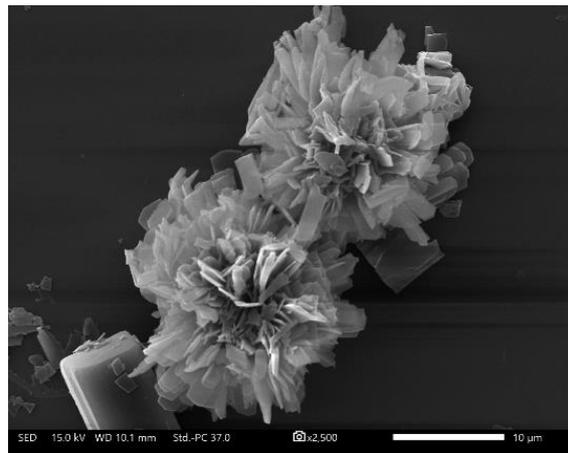
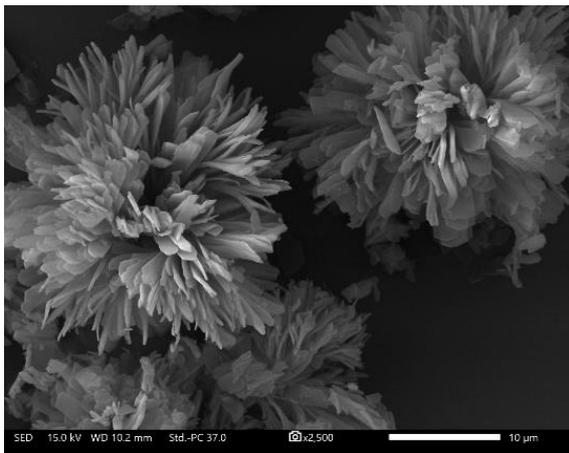
**Εικόνα 62:** ZAF-ZnTPP σε DCM- MeOH 2:8 (αργή εξάτμιση) πριν και μετά την επίδραση των υπερήχων.



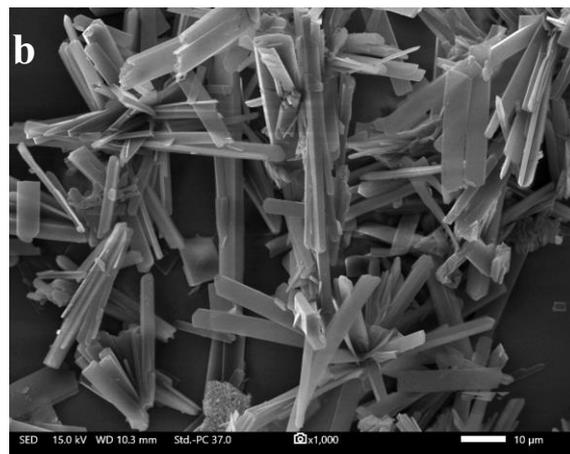
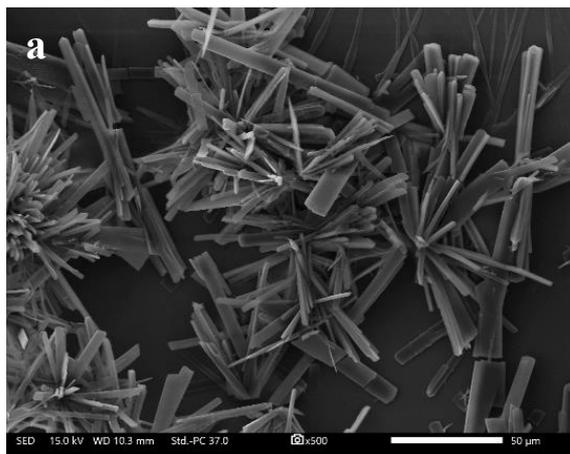
**Εικόνα 63:** ZAF-ZnTPP σε THF-Hep 2:8 πριν και μετά την επίδραση των υπερήχων.



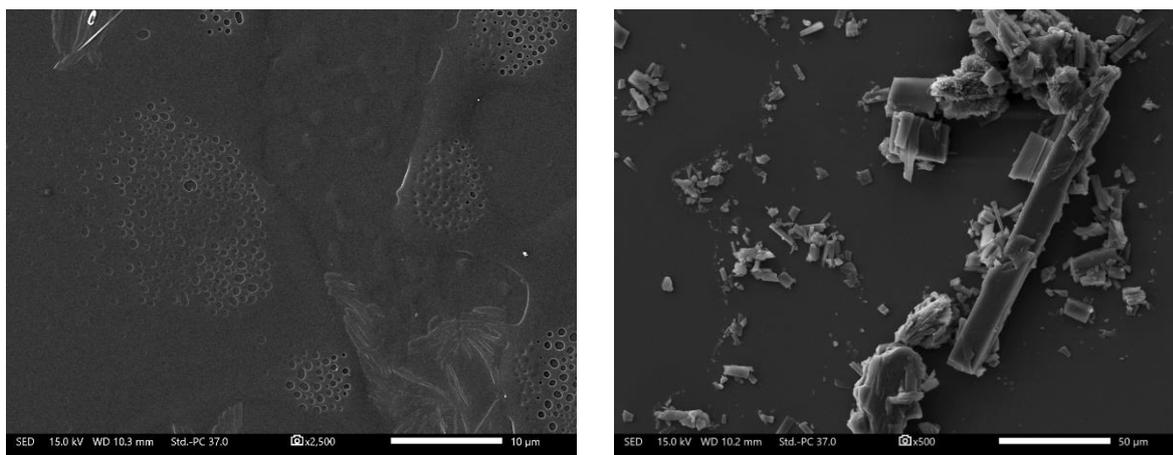
**Εικόνα 64:** ZAF-ZnTPP σε DCM πριν και μετά την επίδραση των υπερήχων.



**Εικόνα 65:** ZAF-ZnTMP σε THF-Hept 2:8 πριν και μετά την επίδραση των υπερήχων.



**Εικόνα 66:** ZAF-ZnTMP σε THF-ACN 2:8 πριν και μετά την επίδραση των υπερήχων.



**Εικόνα 67:** ZAF-ZnTMP σε THF-ACN 2:8 πριν και μετά την επίδραση των υπερήχων.

## Φωτοκαταλυτικά πειράματα παραγωγής H<sub>2</sub>

Η παραγωγή υδρογόνου προσδιορίστηκε μέσω αέριας χρωματογραφίας (GC), χρησιμοποιώντας έναν αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC 2010 plus με TCD ανιχνευτή, κολώνα μοριακού κόσκινου 5 Å (30 m - 0,53 mm) και N<sub>2</sub> ως φέρον αέριο.

Για τα πειράματα φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα φιαλίδια των 10 ml στα οποία εφαρμόστηκαν λαστιχένια πώματα (septums), σε θερμοκρασία δωματίου και σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Επίσης, τα πειράματα επαναλήφθηκαν τρεις φορές ώστε να είναι επαναλήψιμα και αντιπροσωπευτικά.

Ως θυσιαστικός δότης ηλεκτρονίων (SED), χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα ασκορβικού οξέος (AA) 1M σε pH=4, το οποίο ρυθμιζόταν με υδατικό διάλυμα NaOH 1M. Πριν από κάθε πείραμα ετοιμαζόταν νέο ρυθμιστικό διάλυμα, καθότι το ασκορβικό οξύ οξειδώνεται. Ο καταλύτης που επιλέχθηκε ήταν νανοσωματίδια πλατίνας τα οποία δημιουργούνται κατά την κατάλυση (in-situ photo-deposition method) και προέρχονται από το άλας Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Αρχικά, στα γυάλινα φιαλίδια προστέθηκαν 4 mg της εκάστοτε αυτο-οργανωμένης ουσίας, 5 ml υδατικού διαλύματος AA και 0,2 mg 5% (w/w) Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O. Κατόπιν, τα

φιαλίδια βυθίστηκαν σε υπερήχους για περίπου 30 δευτερόλεπτα ώστε να επιτευχθεί διασπορά της ουσίας, εφόσον η κατάλυση είναι ετερογενής. Τέλος, έγινε απαέρωση του συστήματος με ροή αζώτου (N<sub>2</sub>) για 5 λεπτά για να εξασφαλιστούν οι αναερόβιες συνθήκες και σφραγίστηκαν με septums, ενώ παράλληλα τα φιαλίδια ήταν βυθισμένα σε παγόλουτρο για να μην εξατμιστεί έστω και η ελάχιστη ποσότητα νερού.

Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν υπό ανάδευση με μία χαμηλή ισχύος (40 W) LED λάμπα-στεφάνι, με θερμοκρασία χρώματος 6400 K και φωτεινή ροή (lumen) 3800 LM. Για κάθε μέτρηση, λήφθηκαν 100 μL από το αέριο τμήμα μεταξύ του πώματος και του υγρού του φιαλιδίου με σύριγγα, τα οποία εισάγονταν απευθείας στο μηχάνημα του GC.

Για τον προσδιορισμό των φωτοκαταλυτικών κύκλων (TONs) χρησιμοποιήθηκε ο εξής τύπος:

$$TON = \frac{n(H_2)}{n(catalyst)}$$

Όπου,  $n(H_2)$  είναι η συνολική παραγωγή υδρογόνου σε mmol και αντιστοιχεί στις ώρες ακτινοβολήσης, και  $n(catalyst)$  είναι η ποσότητα των νανοσωματιδίων πλατίνας σε mmol.

Όσον αφορά το ρυθμό παραγωγής υδρογόνου, υπολογίζεται ως εξής:

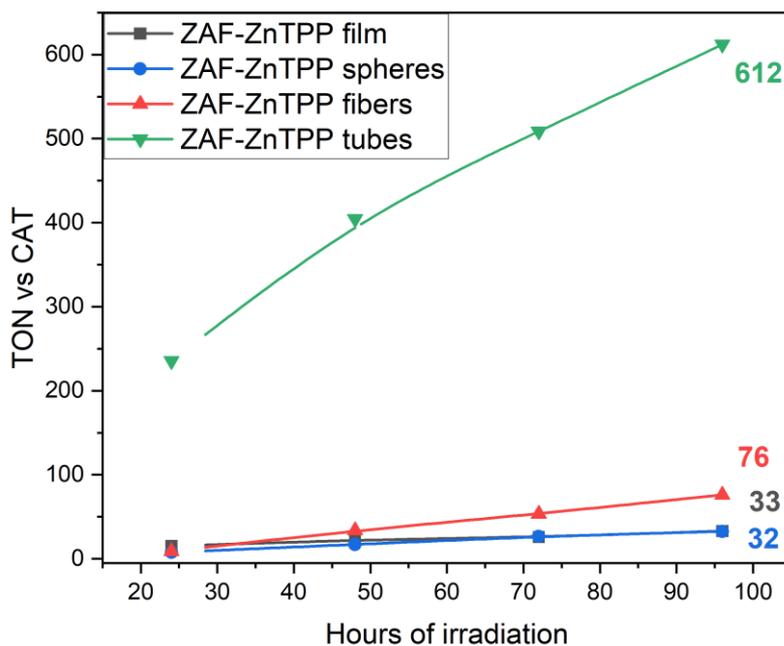
$$H_2 \text{ evolution rate (mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}) = \frac{n(H_2)}{m(catalyst) \times t}$$

Όπου,  $n(H_2)$  είναι η συνολική παραγωγή υδρογόνου σε mmol και αντιστοιχεί στις ώρες ακτινοβολήσης,  $m(catalyst)$  είναι η ποσότητα των νανοσωματιδίων πλατίνας σε γραμμάρια και  $t$  είναι ο χρόνος ακτινοβολήσης.

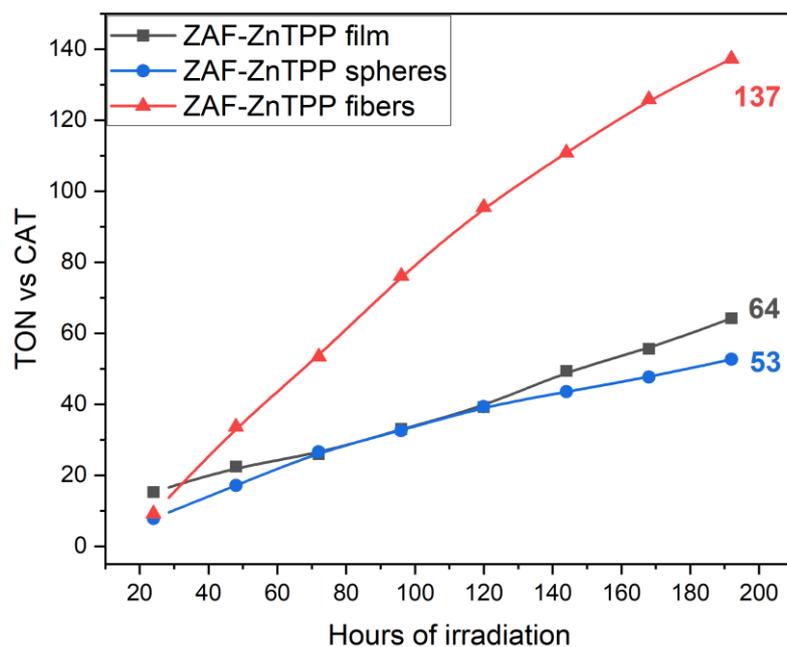
Στα φωτοκαταλυτικά πειράματα το πορφυρινικό υβρίδιο ZAF-ZnTPP χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαισθητοποιητής με τη μορφή τριών διαφορετικών αυτό-οργανωμένων δομών και με τη μορφή φιλμ, ως μη αυτο-οργανωμένης δομής. Όπως φαίνεται στην εικόνα 68, τα tubes (σε σύστημα διαλυτών DCM-MeOH 2:8 με αργή εξάτμιση) επέδειξαν την υψηλότερη απόδοση, παράγοντας 612 TON vs CAT σε 96 ώρες ακτινοβολήσης. Οι ίνες (σε σύστημα διαλυτών THF-Hept 2:8) παρήγαγαν 76 TON vs CAT, οι σφαίρες (σε σύστημα διαλυτών DCM-MeOH 2:8) 32 TON vs CAT και το φιλμ (σε DCM) 33 TON vs CAT.

Στην περίπτωση του ZAF-ZnTMP, εξετάστηκαν δύο αυτο-οργανωμένες δομές και το φιλμ ως φωτοευαισθητοποιητές. Καλύτερη απόδοση είχαν οι δομές «flowers» (σε σύστημα διαλυτών THF-ACN 2:8) με 123 TON vs CAT έπειτα από 192 ώρες ακτινοβολήσης, ακολουθούν οι ίνες (σε σύστημα διαλυτών THF-Hept 2:8) με 97 TON vs CAT και τέλος το φιλμ (σε THF) με 76 TON vs CAT.

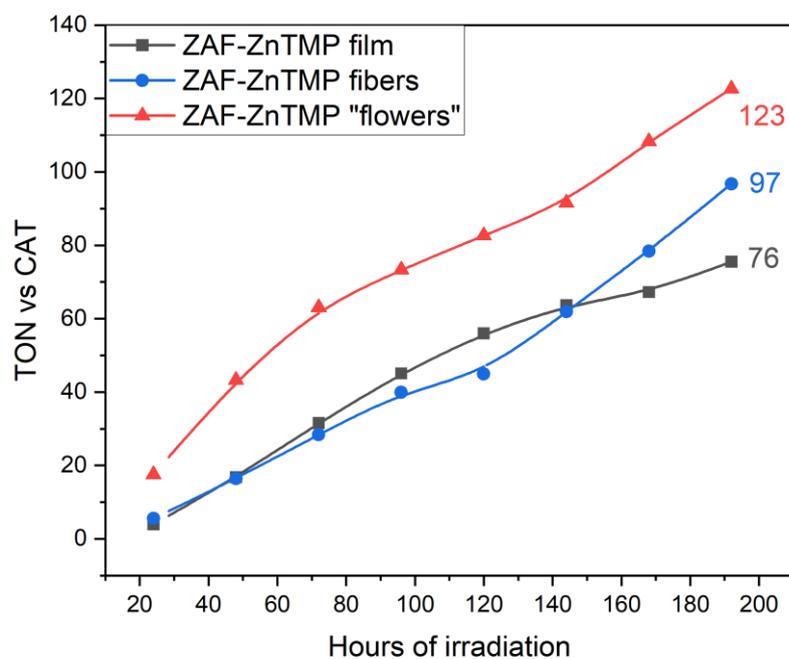
Τέλος, έγινε σύγκριση των τριών διαφορετικών υβριδίων ZAF-ZnTPP, ZAF-ZnTMP και ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P, με τη μορφή φιλμ και όχι στις αυτο-οργανωμένες τους δομές. Σύμφωνα με την εικόνα 72, το υβρίδιο ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P παράγαγε 366 TON vs CAT, το ZAF-ZnTMP 64 TON vs CAT, ενώ το ZAF-ZnTPP έδωσε 49 TON vs CAT στις 144 ώρες ακτινοβολήσης. Συγκρίνοντας τα δύο υβρίδια ZAF-ZnTPP και ZAF-ZnTMP ύστερα από 192 ώρες ακτινοβολήσης (εικόνα 71) παράγαγαν 64 TON vs CAT και 76 TON vs CAT αντίστοιχα, οπότε δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην παραγωγή υδρογόνου αλλάζοντας τους περιφερειακούς υποκαταστάτες από φαινύλια σε mesityl ομάδες.



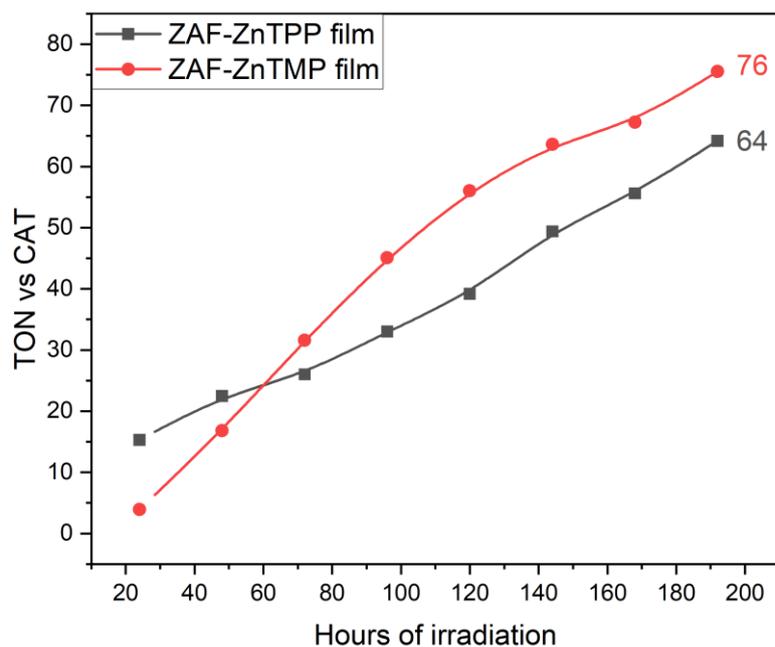
**Εικόνα 68:** Διάγραμμα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H<sub>2</sub> του ZAF-ZnTPP σε αυτό-οργανωμένες δομές και σε στερεά κατάσταση (έως 96 ώρες).



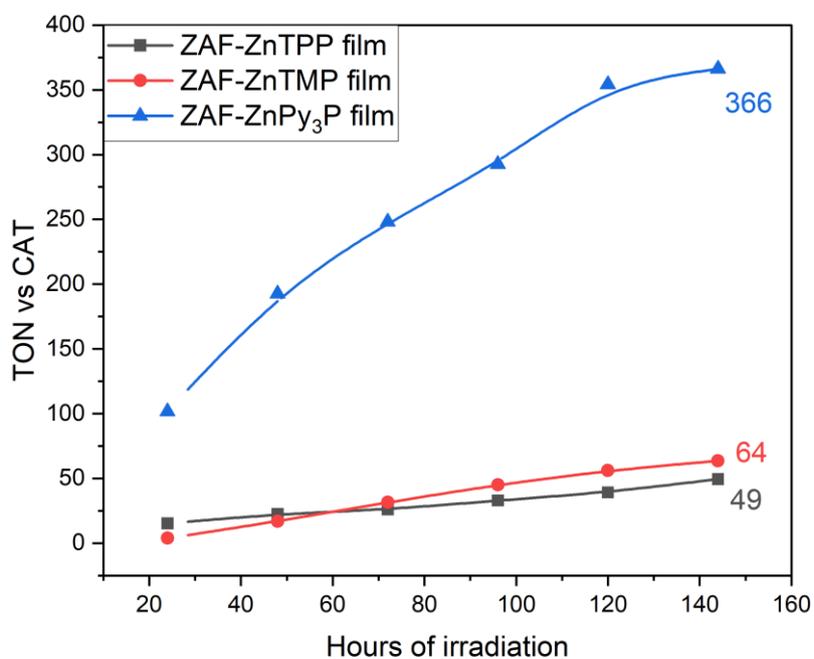
**Εικόνα 69:** Διάγραμμα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H<sub>2</sub> του ZAF-ZnTPP σε αυτό-οργανωμένες δομές και σε στερεά κατάσταση (έως 192 ώρες).



**Εικόνα 70:** Διάγραμμα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H<sub>2</sub> του ZAF-ZnTMP σε αυτό-οργανωμένες δομές και σε στερεά κατάσταση.



**Εικόνα 71:** Διάγραμμα φωτοκαταλυτικής παραγωγής  $H_2$  των ZAF-ZnTPP και ZAF-ZnTMP σε στερεά κατάσταση.

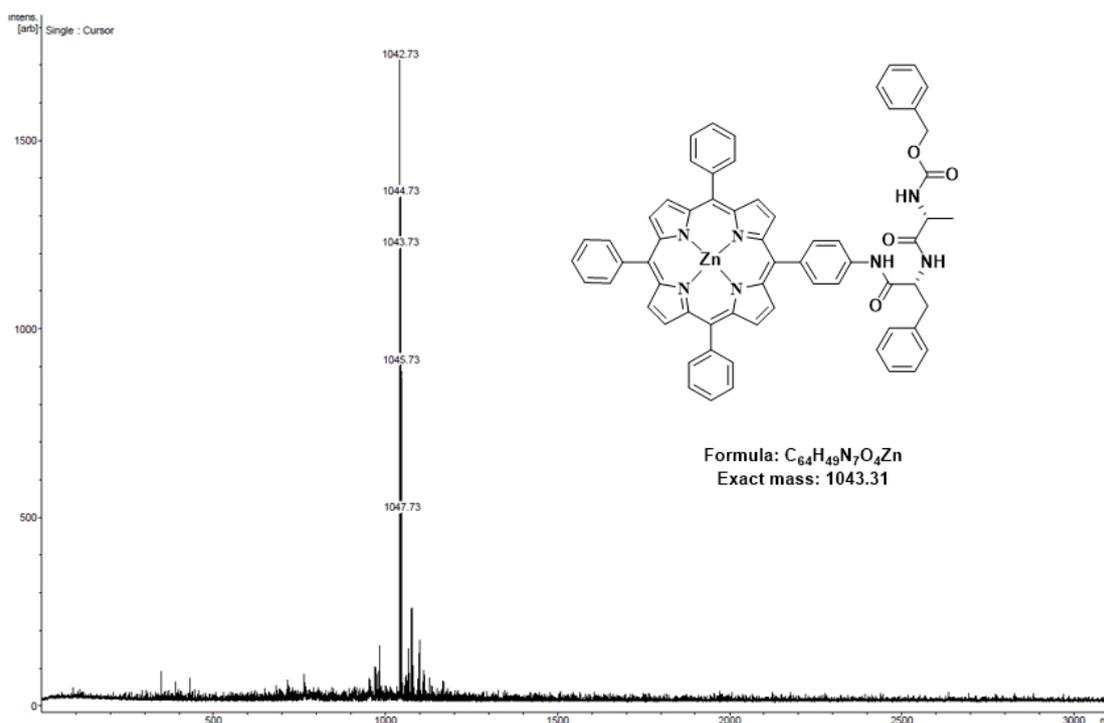


**Εικόνα 72:** Διάγραμμα φωτοκαταλυτικής παραγωγής  $H_2$  των ZAF-ZnTPP, ZAF-ZnTMP και ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P σε στερεά κατάσταση.

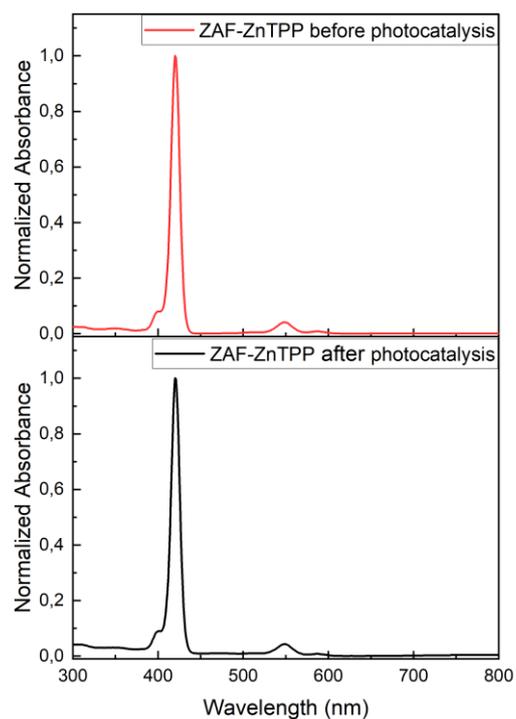
## Ανάκτηση ένωσης μετά τα φωτοκαταλυτικά πειράματα παραγωγής H<sub>2</sub>

Προσπαθήσαμε να ανακτήσουμε τον φωτοευαισθητοποιητή με στόχο την ανακύκλωσή του και επαναχρησιμοποίησή του. Μετά την κατάλυση, ακολούθησαν εκχυλίσεις με DCM/H<sub>2</sub>O και χρωματογραφία στήλης ώστε να ληφθούν οι ενώσεις.

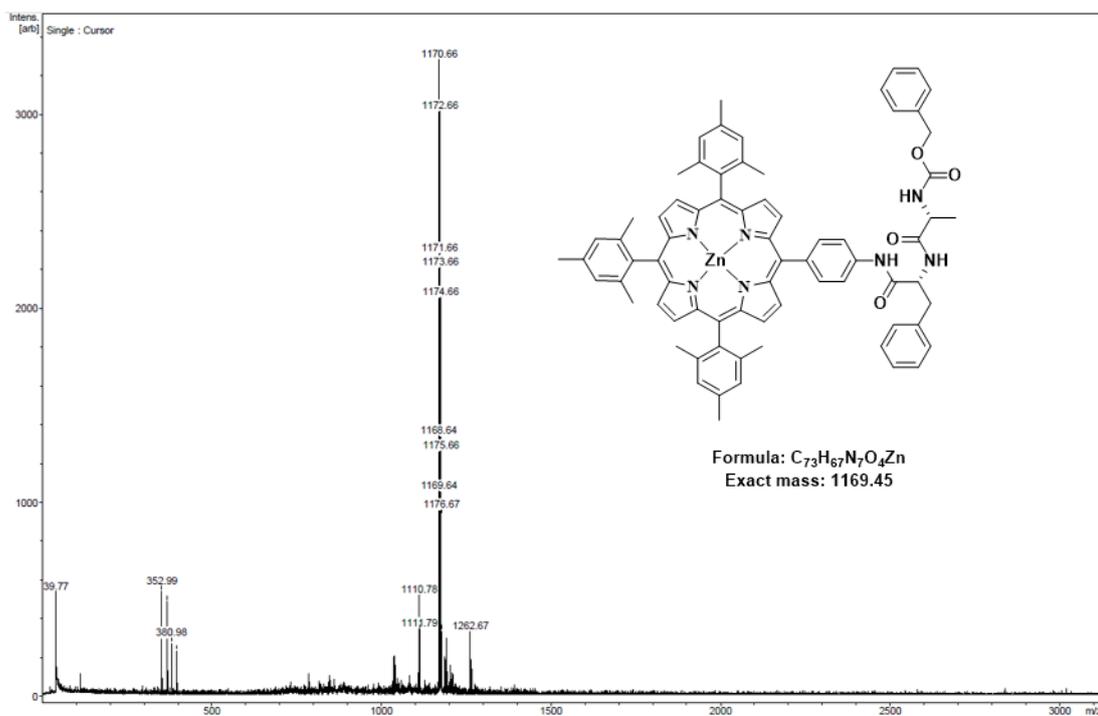
Παρακάτω φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis και μάζας MALDI-TOF των ενώσεων πριν και μετά την κατάλυση. Το ZAF-ZnTPP φαίνεται ότι μετά την κατάλυση δεν έχει καταστραφεί και ανακτάται κανονικά. Όσον αφορά το ZAF-ZnTMP, στο φάσμα μάζας φαίνονται και άλλες κορυφές, ενώ στο φάσμα UV-Vis εμφανίζεται μία τρίτη Q ταινία απορρόφησης. Ενδεχομένως να σχηματίζονται άλλα πορφυρινικά παράγωγα κατά την κατάλυση, που δεν μπορούμε να αποσαφηνίσουμε.



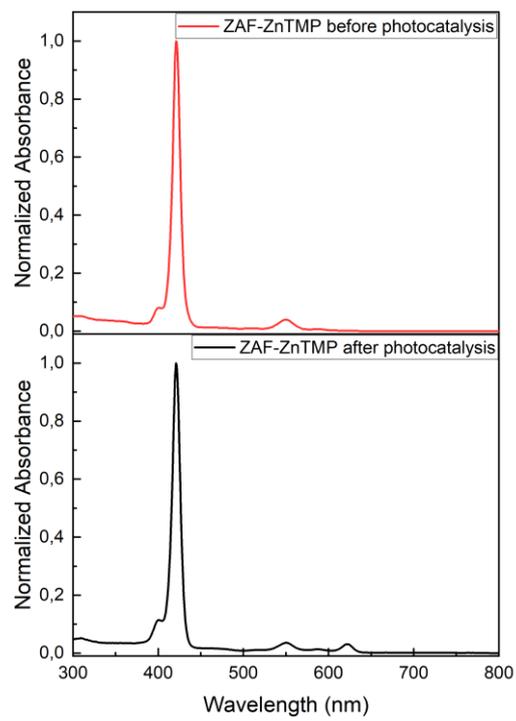
**Εικόνα 73:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF του ZAF-ZnTPP μετά την κατάλυση.



**Εικόνα 74:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του ZAF-ZnTPP μετά την κατάλυση.



**Εικόνα 75:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF του ZAF-ZnTPP μετά την κατάλυση.



**Εικόνα 76:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του ZAF-ZnTMP μετά την κατάλυση.

## Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία αρχικά μελετήθηκε η ικανότητα αυτό-οργάνωσης του διπεπτιδίου Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH σε διάφορα συστήματα διαλυτών. Παρατηρήθηκε ότι στα περισσότερα από αυτά, είχε την τάση να αυτό-οργανώνεται σε ινώδεις δομές. Παίρνοντας έμπνευση από τις διαδικασίες που συμβαίνουν στη φύση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, συνδέσαμε το διπεπτίδιο ομοιοπολικά με τρία πορφυρινικά χρωμοφόρα (TPP-NH<sub>2</sub>, TMP-NH<sub>2</sub> και Py<sub>3</sub>P-NH<sub>2</sub>), τα οποία στη συνέχεια μεταλλώθηκαν με ψευδάργυρο. Όλες οι ενώσεις χαρακτηρίστηκαν πλήρως με φασματοσκοπίες NMR, UV-Vis, φθορισμού και φασματομετρία μάζας MALDI-TOF. Όσον αφορά το υβρίδιο ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P, δεν έχει χαρακτηριστεί πλήρως καθότι κατέστη δύσκολη η απομόνωσή του μέσω χρωματογραφία στήλης. Ωστόσο, όπως φαίνεται στα φάσματα <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR και στο φάσμα μάζας MALDI-TOF, η ένωση έχει συντεθεί.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα αυτο-οργάνωσης των υβριδικών μορίων σύμφωνα με το πρωτόκολλο του «καλού – κακού» διαλύτη σε πληθώρα συστημάτων διαλυτών. Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας FESEM διαπιστώθηκε ότι η αυτο-οργάνωση επηρεάζεται από: i) την ομοιοπολική σύζευξη του πεπτιδίου με τις πορφυρίνες, ii) την αλλαγή των *meso*-υποκαταστατών του πορφυρινικού δακτυλίου και iii) την παρουσία του μετάλλου στον πορφυρινικό δακτύλιο. Στην πλειοψηφία των συστημάτων μετά την αυτο-οργάνωση παρατηρήθηκαν ινώδεις δομές (ίνες, ράβδοι), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις διαπιστώθηκε ο σχηματισμός σφαιρικών δομών. Ενδιαφέρουσες δομές προέκυψαν από το αμετάλλωτο υβρίδιο ZAF-TPP στις περιπτώσεις που ο καλός διαλύτης ήταν το HFIP, όπου παρατηρήθηκαν *spiky* σφαίρες που καταλήγουν σε *tubes*. Επίσης, εξαιρετικά ενδιαφέρον ήταν το γεγονός ότι στο ίδιο σύστημα διαλυτών DCM-MeOH 2:8 για το υβρίδιο ZAF-ZnTPP δημιουργούνται δύο διαφορετικές δομές, αναλόγα με την ταχύτητα εξάτμισης των διαλυτών. Όσον αφορά το υβρίδιο ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P παρατηρήθηκε ότι στα περισσότερα συστήματα έχει την τάση να δίνει σφαιρικές δομές. Επιπλέον, μέσω των φασμάτων απορρόφησης υπεριώδους – ορατού και φθορισμού, επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός *J*-aggregates κατά την αυτο-οργάνωση.

Στα φωτοκαταλυτικά πειράματα παραγωγής υδρογόνου χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοευαίσθητοποιητές τα τρία μεταλλωμένα πορφυρινικά υβρίδια, ZAF-ZnTPP, ZAF-ZnTMP και ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P, σε συνδυασμό με νανοσωματίδια πλατίνας ως καταλύτη. Πιο ενδιαφέρουσες δομές για το ZAF-ZnTPP ήταν οι σφαίρες σε DCM-MeOH 2:8, τα *tubes* σε DCM-MeOH 2:8

και οι ίνες σε THF-Hept 2:8, οπότε και εξετάστηκαν στην φωτοκατάλυση. Προέκυψε ότι τα tubes ήταν το πιο αποδοτικό σύστημα καθότι παρήγαγε 612 TON vs CAT σε 96 ώρες ακτινοβολήσης. Ακολουθούν οι ίνες με 76 TON vs CAT και τέλος οι σφαίρες με 32 TON vs CAT. Όσον αφορά το ZAF-ZnTMP, χρησιμοποιήθηκαν στην κατάλυση οι δομές τύπου «flowers» αποτελούμενα από ράβδους σε THF-ACN 2:8 και οι πιο φαρδιές ίνες σε THF-Hept 2:8. Τα «flowers» είχαν καλύτερη απόδοση από τις ίνες δίνοντας 123 TON vs CAT, ενώ οι ίνες έδωσαν 97 TON vs CAT σε διάστημα 192 ωρών. Στην περίπτωση του ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P δεν εξετάστηκε κάποια δομή, αλλά μόνο το φιλμ σε THF, καθώς το υβρίδιο αυτό περιέχει προσμείξεις και το προϊόν που πήραμε είχε αρκετά μικρή απόδοση. Συγκρίνοντας τις τρεις ενώσεις μεταξύ τους ως φωτοευαίσθητοποιητές χρησιμοποιώντας τα φιλμ, φαίνεται ότι το ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P είναι το πιο αποδοτικό υβρίδιο παράγοντας υδρογόνο με 366 TON vs CAT, και ακολουθούν το ZAF-ZnTMP με 64 TON vs CAT και το ZAF-ZnTPP με 49 TON vs CAT, στις 144 ώρες.

Επίσης εξετάστηκε κατά πόσο επιδρούν οι υπέρηχοι στην αλλαγή των δομών πριν υποστούν ακτινοβολήση τα δείγματα και παρατηρήσαμε ότι οι δομές δεν αλλάζουν σημαντικά. Ωστόσο, όταν πρόκειται για δομές μεγάλου μήκους όπως οι ίνες και τα tubes, «σπάνε» σε μικρότερα μέρη.

Διαπιστώθηκε, λοιπόν, ότι η αυτο-οργάνωση παίζει καθοριστικό ρόλο στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης ενός συστήματος. Ακόμα, παρατηρήθηκε στην περίπτωση του ZAF-ZnTPP ότι όσο αυξάνεται η επιφάνεια της εκάστοτε νανοδομής (tubes και ίνες), τόσο πιο αποτελεσματικά δρα ως φωτοευαίσθητοποιητής. Τέλος, αλλάζοντας τους περιφερειακούς *meso*- υποκαταστάτες του πορφυρινικού δακτυλίου συγκρίναμε τα φιλμ των υβριδίων ZAF-ZnTPP και ZAF-ZnTMP και ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P και όχι τις δομές, ώστε να μην υπάρχει η επίδραση της αυτό-οργάνωσης. Είδαμε μικρή βελτίωση της απόδοσης όταν χρησιμοποιήθηκαν οι *mesityl* ομάδες, ενώ στην περίπτωση της *pyridyl* φάνηκε να είναι αρκετά πιο αποδοτικό το σύστημα.

Επόμενος στόχος αποτελεί ο περαιτέρω καθαρισμός της ένωσης ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P, ώστε να επαναληφθούν τα πειράματα αυτό-οργάνωσης και φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.

## Κεφάλαιο 6: Πειραματικό μέρος

### 6.1 Αναλυτικές μέθοδοι

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

Η φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV-Vis) αναφέρεται στη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της απορρόφησης της φωτεινής ενέργειας από μόρια σε ένα δείγμα σε εύρος μήκους κύματος από το υπεριώδες μέχρι το ορατό φάσμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (200-800 nm). Η τεχνική αυτή είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, την κινητική, την ταυτοποίηση και την ποσοτική ανάλυση διαφόρων ενώσεων. Η μέθοδος αυτή απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος, είναι μη καταστρεπτική, είναι ακριβής, γρήγορη και ευαίσθητη.

Η απορρόφηση ενός διαλύματος συνδέεται γραμμικά με την συγκέντρωσή του σύμφωνα με το νόμο των Beer – Lambert:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot d$$

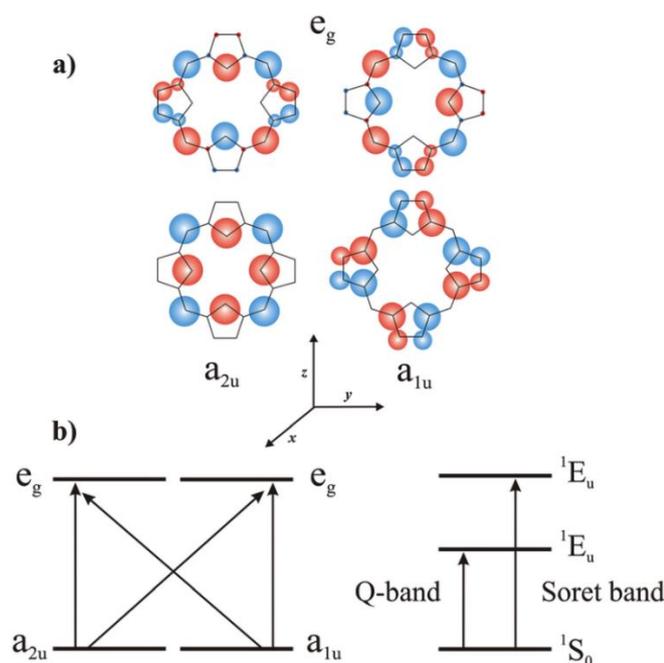
όπου,

$\varepsilon$ : συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

C: συγκέντρωση ( $mol \cdot L^{-1}$ )

d: μήκος οπτικής διαδρομής (cm)

Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας  $\varepsilon$ , εξαρτάται από το μήκος κύματος και τη θερμοκρασία, είναι διαφορετικός για κάθε ένωση και αποτελεί την ταυτότητα της.



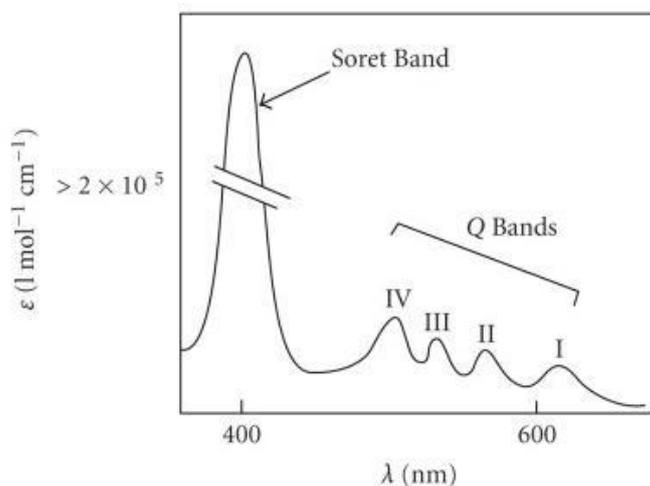
**Εικόνα 77:** (a) Το μοντέλο των τεσσάρων τροχιακών του Gouterman, HOMO ( $a_{1u}$ ,  $a_{2u}$ ) και LUMO ( $e_g$ ), (b) διεγέρσεις μεταξύ HOMO και LUMO τροχιακών (αριστερά) και ηλεκτρονικές μεταβάσεις μεταξύ θεμελιώδους κατάστασης και διεγερμένων καταστάσεων (δεξιά) <sup>[40]</sup>

Οι πορφυρίνες είναι αρωματικές ενώσεις με εκτεταμένο  $\pi$ -συζυγιακό σύστημα και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή του κοντινού υπεριώδους και του ορατού (380-700 nm), γεγονός που προκαλεί τα έντονα χρώματά τους. Ο Gouterman ανέπτυξε ένα θεωρητικό μοντέλο τεσσάρων τροχιακών για την περιγραφή διάφορων ηλεκτρονικών καταστάσεων των φασμάτων των πορφυρινών καθώς και των συμπλόκων τους. Σύμφωνα με αυτό λοιπόν, τα μόρια των πορφυρινών διαθέτουν δύο υψηλότερης ενέργειας κατειλημμένα  $\pi$  μοριακά τροχιακά (HOMOs) και δύο χαμηλότερης ενέργειας  $\pi^*$  μοριακά τροχιακά (LUMOs). Έτσι, οι ταινίες απορρόφησης προκύπτουν από τη διέγερση των ηλεκτρονίων των HOMOs εκφυλισμένων τροχιακών στα LUMOs εκφυλισμένα τροχιακά. Τα HOMOs έχουν συμμετρία  $a_{1u}$  και  $a_{2u}$  ενώ τα LUMOs έχουν  $e_g$ . <sup>[41]</sup>

Εμφανίζουν χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης, το οποίο διακρίνεται σε δύο περιοχές. Η πρώτη περιοχή βρίσκεται μεταξύ 380-500 nm, ανάλογα με το αν η πορφυρίνη είναι *meso*- ή  $\beta$ - υποκατεστημένη και αποτελείται από μία έντονη ταινία απορρόφησης που ονομάζεται Soret. Η δεύτερη περιοχή βρίσκεται μεταξύ 500-750 nm και εμφανίζει ταινίες μικρότερης απορρόφησης που ονομάζονται Q. Ενώ αλλαγές των περιφερειακών υποκαταστατών προκαλούν μικρές αλλαγές στις απορροφήσεις των ταινιών και στα μήκη κύματος, η πρωτονίωση των δύο εσωτερικών αζώτων του δακτυλίου ή η συναρμογή τους με

ένα μεταλλικό ιόν αλλάζει έντονα το φάσμα απορρόφησης. Στο φάσμα UV-Vis μιας ελεύθερης πορφυρίνης οι Soret και Q ταινίες είναι πολύ πιο διακριτές συγκριτικά με το φάσμα μιας μεταλλωμένης πορφυρίνης, όπου οι Q ταινίες είναι πιο ευρείες. Αυτό συμβαίνει διότι το μέταλλο δεσμεύει τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών αζώτων του δακτυλίου, μεταβάλλοντας τη συμμετρία του μορίου συγκριτικά με την ελεύθερη πορφυρίνη και παρατηρούνται δύο Q ταινίες απορρόφησης αντί για τέσσερις.<sup>[42]</sup>

Η Soret οφείλεται στην ηλεκτρονιακή μετάβαση από τη θεμελιώδη κατάσταση στη δεύτερη διεγερμένη ( $S_0 \rightarrow S_2$ ), ενώ οι Q σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από τη θεμελιώδη κατάσταση στην πρώτη διεγερμένη ( $S_0 \rightarrow S_1$ ).<sup>[42]</sup> Στην περίπτωση της αμετάλλωτης πορφυρίνης, εμφανίζονται οι τέσσερις Q ταινίες απορρόφησης (IV, III, II και I), ενώ στη μεταλλωμένη με ψευδάργυρο (Zn) πορφυρίνη, παρατηρούνται οι δύο Q ταινίες απορρόφησης (IV, III) και η συμμετρία του μορίου αλλάζει από  $D_{2h}$  σε  $D_{4h}$ .<sup>[43]</sup> Ακόμα, όταν ο πορφυρινικός δακτύλιος συναρμόζεται με άλλα μέταλλα, όπως για παράδειγμα κασσίτερο (Sn), παρατηρούνται τρεις Q ταινίες απορρόφησης.<sup>[44]</sup>



**Εικόνα 78:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis ελεύθερης πορφυρίνης.

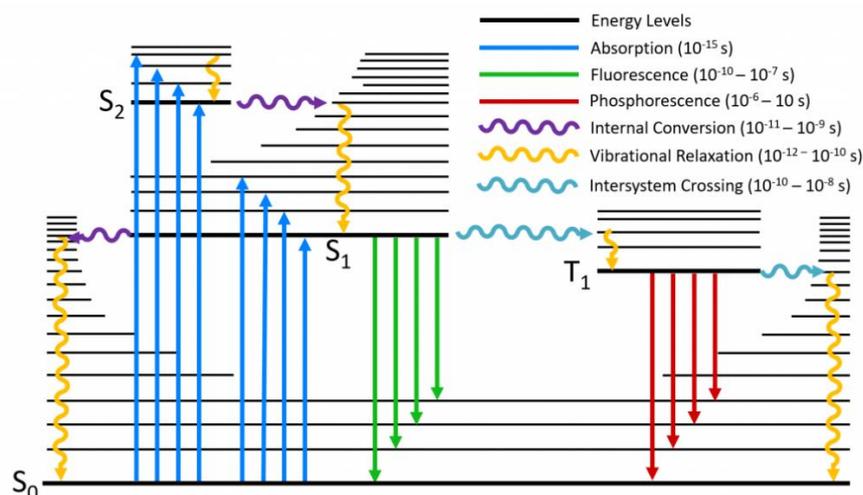
### 6.1.2 Φασματοσκοπία φθορισμού

Η φασματοσκοπία φθορισμού αποτελεί μια βολική επιλογή για την ανίχνευση των πορφυρινών, καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία συγκριτικά με τη φασματοσκοπία

UV-Vis. Μπορούν να ανιχνευθούν σε απειροελάχιστες συγκεντρώσεις (στο εύρος των picomole), επιτρέποντας την εκλεκτική ανίχνευσή τους και μειώνοντας τον πιθανό παρεμβολικό ρόλο μη-φθορίζουσων ενώσεων. <sup>[45]</sup> Για να απεικονιστούν οι ηλεκτρονιακές και δονητικές καταστάσεις ενός μορίου, χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα ενεργειακών επιπέδων Jablonski. Στα διαγράμματα αυτά, αποτυπώνονται διάφορες διαδικασίες, όπως η απορρόφηση φωτονίων, ο φθορισμός, η εσωτερική μετάπτωση (internal conversion, IC), η διασυστηματική διασταύρωση (intersystem crossing ISC) και ο φωσφορισμός. <sup>[46]</sup>

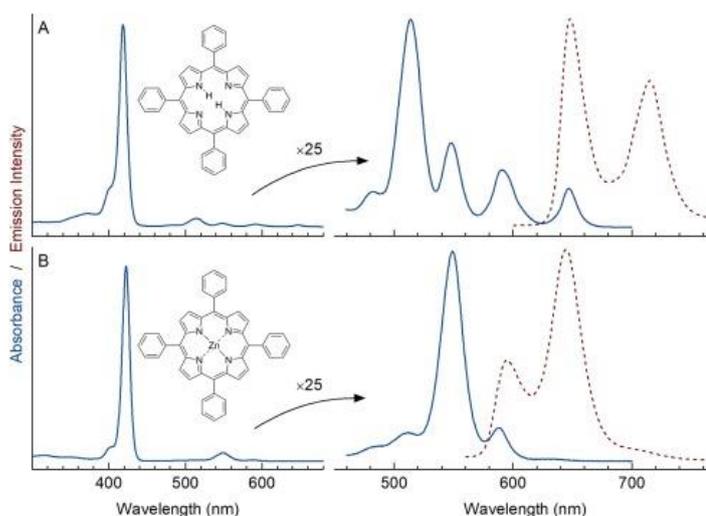
Αρχικά, ένα φωτόνιο που παρέχεται από μια εξωτερική πηγή (λάμπα πυρακτώσεως ή laser) απορροφάται από το χρωμοφόρο, με αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο του μορίου να διεγείρεται από την βασική κατάσταση  $S_0$  σε οποιαδήποτε απλή διεγερμένη  $S_x$  (π.χ.  $S_1$ ). Η εκπομπή φωτονίων ( $h\nu_{EM}$ ) που προκύπτει από την αποδιέγερση  $S_1 \rightarrow S_0$ , ονομάζεται φθορισμός. Λόγω της αποδιέγερσης, η ενέργεια του φωτονίου αυτού είναι χαμηλότερη, οπότε αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο μήκος κύματος από αυτό της διέγερσης ( $h\nu_{EX}$ ). Η διαφορά της ενέργειας ονομάζεται μετατόπιση Stokes ( $h\nu_{EX}-h\nu_{EM}$ ). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το φάσμα εκπομπής να εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από αυτού της διέγερσης. Έτσι, η μέτρηση της έντασης της εκπομπής γίνεται χωρίς την παρεμβολή των φωτονίων της διέγερσης. Η διαδικασία αυτή είναι κυκλική και μπορεί να δώσει επανειλημμένα φθορισμό, εκτός αν το χρωμοφόρο καταστραφεί στη διεγερμένη κατάσταση. <sup>[47]</sup>

Επίσης, τα χαρακτηριστικά του (εκτός από το φαινόμενο της πόλωσης), δεν εξαρτώνται από το μήκος κύματος που διεγείρουμε, με την προϋπόθεση ότι υπάρχει μόνο ένα είδος στη βασική κατάσταση. Όσον αφορά τη μετάβαση  $0 \rightarrow 0$  είναι ίδιας ενέργειας για την απορρόφηση και τον φθορισμό, ωστόσο το φάσμα φθορισμού εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, άρα σε χαμηλότερη ενέργεια. Αυτό συμβαίνει επειδή κατά τη δονητική αποδιέγερση υπάρχει απώλεια ενέργειας στη διεγερμένη κατάσταση. <sup>[48]</sup>



**Εικόνα 79:** Σχηματική απεικόνιση διαγράμματος Jablonski. Τα ευθεία βέλη αντιπροσωπεύουν διεργασίες ακτινοβολίας, ενώ τα κυματιστά, μη ακτινοβολούμενες διεργασίες.

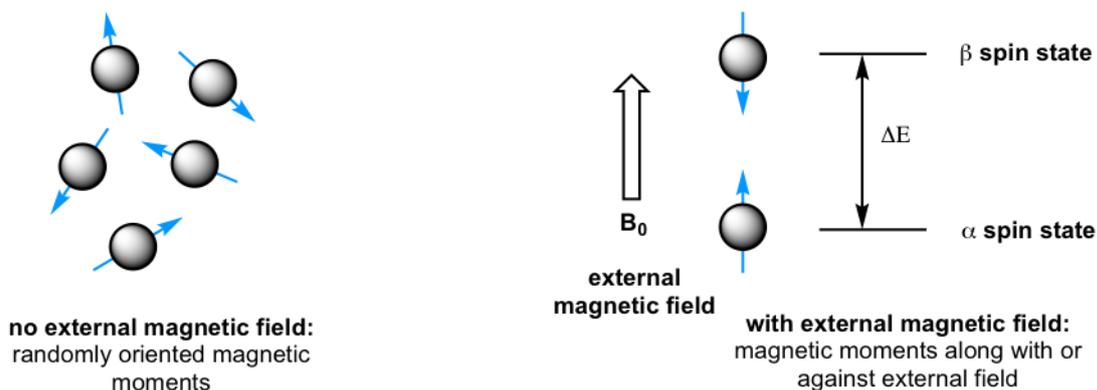
Όλες οι μεταβάσεις προκύπτουν από τις καταστάσεις  $\pi-\pi^*$  του μακροκυκλικού δακτυλίου δακτυλίου της πορφυρίνης.<sup>[49]</sup> Το φάσμα φθορισμού της ελεύθερης πορφυρίνης  $H_2TPP$  από την  $S_1 \rightarrow S_0$ , δείχνει την χαρακτηριστική εκπομπή των δύο ταινιών 660 nm και 720 nm, αντικατοπτρίζοντας μια μετάβαση σε μεγαλύτερο μήκος κύματος (χαμηλότερης ενέργειας). Στο φάσμα φθορισμού της μεταλλωμένης πορφυρίνης  $ZnTPP$  παρατηρούνται οι δύο ταινίες φθορισμού να βρίσκονται στα 600 nm και 650 nm.<sup>[50]</sup> Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα μέταλλα συμβάλλουν σε μικρές ηλεκτρονιακές μεταβολές που διακρίνονται μέσω των φασματοσκοπιών.



**Εικόνα 80:** Τυπικά φάσματα απορρόφησης UV-Vis και φθορισμού μιας ελεύθερης ( $H_2TPP$ ) και μιας μεταλλωμένης πορφυρίνης ψευδαργύρου ( $ZnTPP$ ).<sup>[50]</sup>

### 6.1.3 Φασματοσκοπία Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού (NMR)

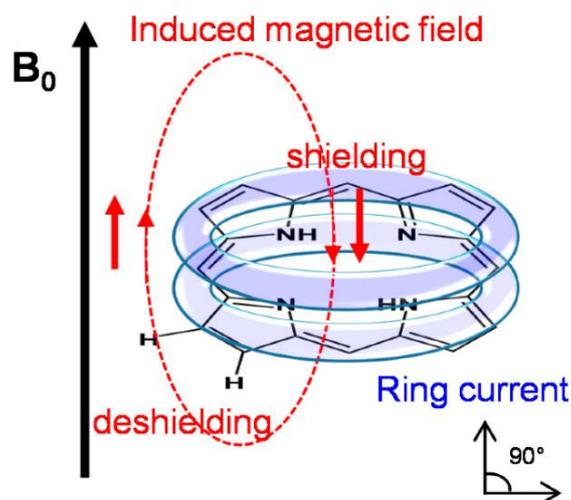
Η φασματοσκοπία Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού (NMR) χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενός μεγάλου αριθμού ενώσεων και αποτελεί μια μη επεμβατική τεχνική. Παρόμοια με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους, στη φασματοσκοπία NMR μελετάται η αλληλεπίδραση μεταξύ της ύλης και συγκεκριμένα των ατομικών πυρήνων με ενεργό spin πυρήνα, - και της ακτινοβολίας μέσω των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων. Εκτός από τη στροφορμή των ηλεκτρονίων υπάρχει και το φαινόμενο της στροφορμής των πυρήνων. Δηλαδή, τόσο τα νετρόνια, όσο και τα πρωτόνια διαθέτουν στροφορμή και η συνισταμένη τους δίνει την στροφορμή του πυρήνα. Όταν οι ιδιοπεριστροφές των πρωτονίων και των νετρονίων δεν είναι συζευγμένες, το ολικό spin του πυρήνα δημιουργεί ένα μαγνητικό δίπολο κατά μήκος του άξονα περιστροφής. Το μέγεθος του δίπολου που δημιουργείται, αποτελεί θεμελιώδη πυρηνική ιδιότητα, τη διπολική ροπή ( $\mu$ ). Πριν εισαχθεί το δείγμα σε μαγνητικό πεδίο  $B_0$ , οι πυρήνες παρουσιάζουν σε όλους τους πιθανούς προσανατολισμούς και δεν παρουσιάζει μαγνήτιση. Όταν όμως εισαχθεί σε μαγνητικό πεδίο  $B_0$ , οι πυρήνες προσανατολίζονται ομόρροπα (χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση) ή αντίρροπα (υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση) σε σχέση με αυτό. Ο προσανατολισμός υπακούει στην στατιστική Boltzmann κατά την οποία υπάρχει περίσσειμα πυρήνων στη βασική κατάσταση με προσανατολισμό παράλληλο προς την ένταση  $B_0$ . Μεταβάσεις μεταξύ των δύο καταστάσεων συμβαίνουν με την απορρόφηση ή εκπομπή κβαντικής ενέργειας ισοδύναμης με την ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων (συχνότητα Larmor). Στην περίπτωση αυτή ο πυρήνας και η ακτινοβολία της πηγής συντονίζονται. Η ακριβής συχνότητα αναστροφής εξαρτάται από την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, το είδος του πυρήνα, καθώς και το ηλεκτρονιακό του περιβάλλον. Σε ένα μόριο θα περιμέναμε οι ομοειδής πυρήνες να συντονίζονται στην ίδια συχνότητα, όμως λόγω του διαφορετικού χημικού περιβάλλοντος, η ένταση του μαγνητικού πεδίου που αντιλαμβάνεται ο εκάστοτε πυρήνας είναι διαφορετική, οπότε εμφανίζονται διαφορετικά σήματα σε ένα φάσμα NMR (χημική μετατόπιση).<sup>[51]</sup>



**Εικόνα 81:** Προσανατολισμοί των πυρήνων πριν και αφού εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. [51]

Φάσματα ουσιών με διπλούς ή/και τριπλούς δεσμούς παρουσιάζουν πρωτονιακά σήματα μακριά από τις αναμενόμενες τυπικές τιμές τους. Για τις ασυνήθιστες τιμές χημικών μετατοπίσεων στις παραπάνω περιπτώσεις οφείλεται η μαγνητική ανισοτροπία λόγω της πολλαπλότητας των διπλών δεσμών (αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα). Σε αρωματικά συστήματα, το μαγνητικό πεδίο, που είναι κάθετο στο επίπεδο δακτυλίου, επάγει ροή π ηλεκτρονίων γύρω από το δακτύλιο για να δημιουργήσει το λεγόμενο ρεύμα δακτυλίου (ring current). Δηλαδή επάγεται ένα δευτερογενές μμαγνητικό πεδίο, το οποίο επηρεάζει τις χημικές μετατοπίσεις κοντινών πυρήνων  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  (είτε μέσω δεσμών είτε μέσω χώρου), είναι τοπικό, αντίρροπο προς την ένταση του εξωτερικού εφαρμοζόμενου πεδίου στο κέντρο του δακτυλίου (χώρος θωράκισης) και ίδιας φοράς στην περιφέρεια του δακτυλίου (χώρος αποπροστασίας).

Έτσι, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) παίζει καθοριστικό ρόλο στην ταυτοποίηση των πορφυρινών. Εμφανίζουν μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία που προκαλείται από το π-ηλεκτρονιακό νέφος του δακτυλίου του πορφυρινικού δακτυλίου και λειτουργεί ως ενσωματωμένος χημικός μετατοπιστής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προκαλεί είτε περεταίρω προστασία ή αποπροστασία στα πρωτόνια του δακτυλίου και το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR να έχει ασυνήθιστα μεγάλο εύρος, όπως της ελεύθερης πορφυρίνης που εκτείνεται σε περίπου 15 ppm. Συγκεκριμένα, τα πρωτόνια που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με τον αρωματικό δακτύλιο αποπροστατεύονται και το σήμα τους μετατοπίζεται σε χαμηλές τιμές πεδίου, ενώ τα πρωτόνια που βρίσκονται εσωτερικά του δακτυλίου προστατεύονται και το σήμα τους μετατοπίζεται σε υψηλές τιμές πεδίου. Χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές των β-πυρρολικών πρωτονίων που βρίσκονται περίπου στα 9 ppm, ενώ των εσωτερικών πρωτονίων των δύο αζώτων της ελεύθερης πορφυρίνης εμφανίζονται περίπου στα -2.8 ppm. [52]



**Εικόνα 82:** Ρεύμα δακτυλίου πορφυρινών. [52]

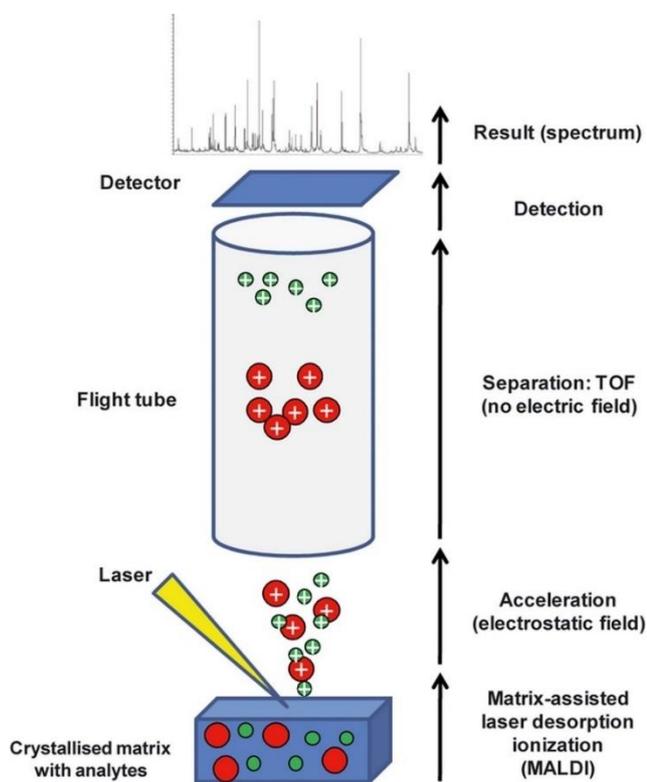
Κατά την παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία NMR ( $^1\text{H}$  NMR και  $^{13}\text{C}$  NMR) για την ταυτοποίηση όλων των ενώσεων. Για την πλήρη αποτίμηση των τελικών υβριδίων, λήφθηκαν ακόμα και φάσματα δύο διαστάσεων (COSY, HSQC και HMBC).

Όλα τα φάσματα NMR λήφθηκαν μέσω των φασματομέτρων Bruker AVANCE III-500 MHz και Bruker DPX-300MHz με χρήση δευτεριωμένων διαλυτών,  $\text{CDCl}_3$  και  $\text{DMSO-d}_6$ . Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$ .

#### 6.1.4 Ιοντισμός Εκρόφησης Υποβοηθούμενος από Μήτρα (MALDI-TOF MS)

Η φασματομετρία μάζας είναι μια αναλυτική τεχνική κατά την οποία τα δείγματα ιονίζονται σε φορτισμένα μόρια και μετράται η αναλογία της μάζας προς το φορτίο τους ( $m/z$ ). Στη φασματομετρία μάζας MALDI (matrix assisted laser desorption ionization) – TOF (time of flight), μια πηγή laser χτυπάει μια μήτρα μορίων που μετατρέπονται σε ιόντα στην αέρια φάση. Αυτά, επιταχύνονται από ένα ηλεκτρικό πεδίο, και μέσω ενός σωλήνα φτάνουν στον ανιχνευτή. Τα μικρότερα ιόντα φτάνουν γρηγορότερα συγκριτικά με τα μεγαλύτερα, οπότε ο χρόνος πτήσης στο ηλεκτρικό πεδίο είναι εξαρτώμενη παράμετρος από τον λόγο  $m/z$ . [53]

Για την προετοιμασία του δείγματος που πρόκειται να αναλυθεί, απαιτείται η ανάμειξή του με ένα διάλυμα μιας οργανικής ένωσης που ονομάζεται μήτρα, σε κατάλληλο διαλύτη. Η μήτρα που χρησιμοποιείται είναι κατάλληλη για να απορροφάει την ενέργεια από το laser και να βοηθάει στη διασπορά των μορίων του δείγματος. Κατά την εξάτμιση του διαλύτη, η μήτρα κρυσταλλώνεται και κατ'επέκταση το δείγμα που είναι παγιδευμένο μέσα σε αυτήν. Το δείγμα αυτό έχει τοποθετηθεί σε μια αγωγήμη πλάκα (target) και αυτή με τη σειρά της στον ειδικό θάλαμο του οργάνου. Μια ακτίνα laser παράγει μεμονωμένα πρωτονιωμένα ιόντα, επιταχύνονται σε ένα σταθερό δυναμικό και διαχωρίζονται με βάση την αναλογία  $m/z$ . Τέλος, τα ιόντα φτάνουν στον ανιχνευτή TOF, όπου η αναλογία  $m/z$  των ιόντων μετράται προσδιορίζοντας τον χρόνο που απαιτείται για να διανύσουν το μήκος του σωλήνα πτήσης.<sup>[54]</sup>



**Εικόνα 83:** Αναπαράσταση της τεχνικής MALDI-TOF MS.<sup>[55]</sup>

Ορισμένα βιομόρια είναι πολύ μεγάλα και μπορούν να αποσυντεθούν όταν θερμανθούν και οι παραδοσιακές τεχνικές θα κατακερματίσουν ή θα καταστρέψουν τα μακρομόρια. Το MALDI όμως, είναι κατάλληλο για την ανάλυση βιομορίων όπως πεπτίδια, λιπίδια, σακχαρίτες, πορφυρίνες κ.ά. καθότι τα μόρια της αναλυόμενης ουσίας δεν αποσυντίθεται ή κατακερματίζονται όταν μεταβαίνουν στην αέρια φάση. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται

ευρέως σε τομείς διάφορους τομείς, όπως στη βιοχημεία, την οργανική χημεία, τη μικροβιολογία, την επιστήμη των πολυμερών, την παρασιτολογία και την ιατρική.

Τα φάσματα μάζας υψηλής ανάλυσης λήφθηκαν μέσω του φασματομέτρου Bruker UltrafleXtreme MALDI-TOF/TOF, χρησιμοποιώντας DCTB ως matrix.

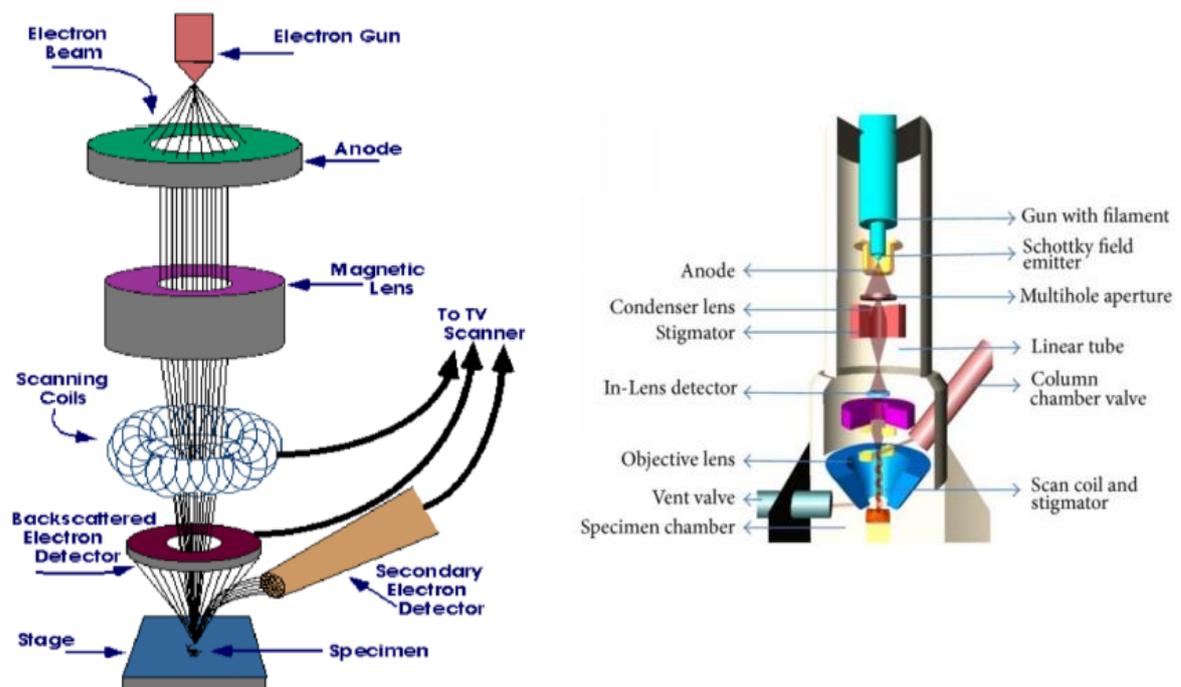
### *6.1.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM)*

Η μικροσκοπία FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) λειτουργεί με ηλεκτρόνια αντί για φως όπως τα οπτικά μικροσκόπια. Επειδή το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος του φωτός, η ανάλυση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι 1000 φορές καλύτερη από ένα οπτικό. Η υψηλή δυνατότητα ανάλυσης που παρέχει το FESEM σε εικόνες 3D, το καθιστά κατάλληλο για την έρευνα νανοϋλικών, στα οποία τα δομικά χαρακτηριστικά σε νανοκλίμακα είναι σημαντικά για τις ιδιότητες και τις λειτουργίες. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος και παράγουν διάφορα σήματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με αυτό, συμπεριλαμβανομένου της υφής, της χημικής σύστασης, της κρυσταλλικής διάταξης και του προσανατολισμού των συστατικών που απαρτίζουν το δείγμα.<sup>[56]</sup> Εκτός από τα νανοϋλικά, μπορεί να αποτελέσει σημαντικό εργαλείο σε τομείς όπως η χημεία, η φυσική, οι βιοεπιστήμες, η ιατρική, η ορυκτολογία, η κεραμική, τα πολυμερή, οι ηλεκτρονικές συσκευές, κ.ά.<sup>[57]</sup> Επιπρόσθετα, η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στον ποιοτικό ή ημιποσοτικό προσδιορισμό μιας χημικής ουσίας (με χρήση EDS), στην κρυσταλλική διάταξη καθώς και στους κρυσταλλικούς προσανατολισμούς (με χρήση EBSD).<sup>[56]</sup>

Σε σύγκριση με τη συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) παρέχει τοπογραφικές και στοιχειώδεις πληροφορίες σε μεγεθύνσεις από 10x έως 300.000x, με απεριόριστο βάθος πεδίου. Ουσιαστικά προκύπτουν πιο καθαρές, λιγότερο ηλεκτροστατικά παραμορφωμένες εικόνες με χωρική ανάλυση έως 1 1/2 nm – τρεις έως έξι φορές καλύτερες. Επίσης, η απεικόνιση της ανάλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με αμελητέα επιτάχυνση της ηλεκτρικής φόρτισης των δειγμάτων (από 0,5 έως 30 kV), ενώ η δέσμη ηλεκτρονίων είναι ευαίσθητη ακόμα

και σε μη αγώγιμα υλικά. Οπότε, δεν είναι αναγκαία η τοποθέτηση αγώγιμων επιστρώσεων σε μονωτικά υλικά.

Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου και επιταχύνονται σε ένα υψηλό ηλεκτρικό πεδίο. Αυτά τα ηλεκτρόνια ονομάζονται πρωτογενή. Εντός της στήλης υψηλού κενού, τα πρωτογενή ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται και εκτρέπονται από ηλεκτρονικούς φακούς για να παράγουν μια στενή δέσμη σάρωσης που βομβαρδίζει το ως προς ανάλυση δείγμα. Ως αποτέλεσμα, εκπέμπονται ηλεκτρόνια από κάθε σημείο του αντικειμένου, τα οποία ονομάζονται δευτερογενή. Η γωνία και η ταχύτητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων σχετίζονται με την επιφανειακή δομή και τη χημική σύσταση του δείγματος. Στη συνέχεια, ένας ανιχνευτής λαμβάνει τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και παράγει ένα ηλεκτρονικό σήμα. Αυτό το σήμα ενισχύεται και μετασχηματίζεται σε βίντεο εικονικής σάρωσης και προβάλλεται σε μια οθόνη ή σε ψηφιακή εικόνα που μπορεί να αποθηκευτεί και να υποβληθεί σε περαιτέρω επεξεργασία. Απαραίτητη προϋπόθεση για να χρησιμοποιηθεί το όργανο και να αποφευχθούν οι παρεμβολές, είναι η στήλη και ο θάλαμος του δείγματος να εκκενωθούν από αέρα.<sup>[57]</sup>

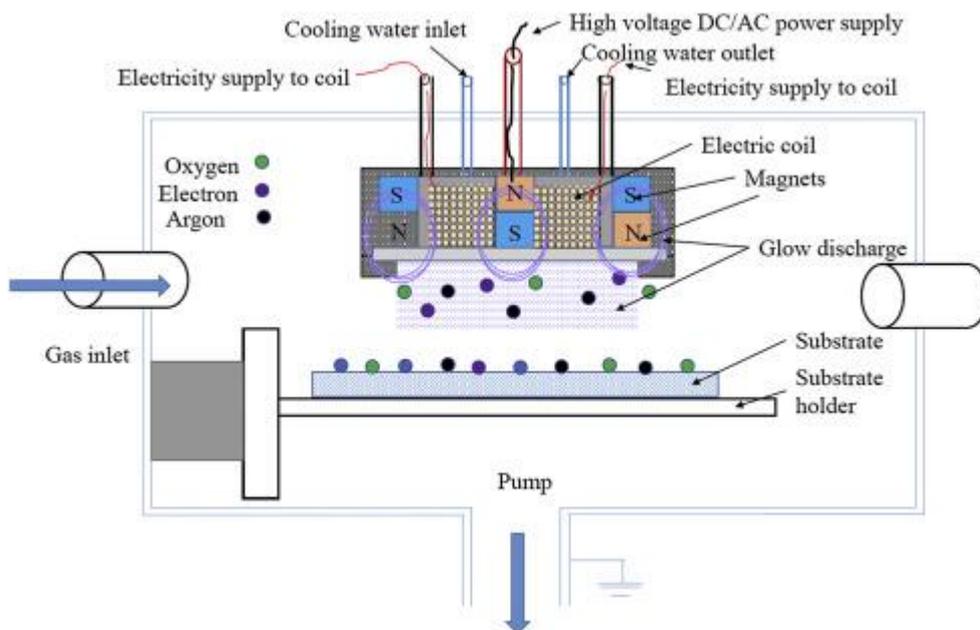


**Εικόνα 84:** Σχηματική απεικόνιση αρχής λειτουργίας μικροσκοπίου FESEM.

## Sputter coating

Όπως προαναφέρθηκε, τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης (SEM) είναι ικανά να απεικονίζουν πολλούς διάφορους τύπους δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένων ημιαγωγών, μετάλλων και κράματων, πολυμερών, κεραμικών και βιολογικών δειγμάτων. Όμως, ορισμένα δείγματα μπορεί να είναι πιο δύσκολο να απεικονιστούν και πρέπει να επικαλυφθούν με ένα στρώμα απεικονιστικού υλικού για να διασφαλιστεί η λήψη μιας εικόνας υψηλής ποιότητας.

Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του DC (Direct Current) Magnetron Sputtering. Η διαδικασία αυτή, περιλαμβάνει ένα θάλαμο κενού που περιέχει το υλικό-στόχο παράλληλα με το υπόστρωμα-στόχο. Ο θάλαμος κενού περιέχει ένα αέριο αδράνειας υψηλής καθαρότητας, όπως το αργό, που φορτίζεται όταν εκτίθεται σε μια παλμική τάση DC. Το μεταλλικό υλικό-στόχο λειτουργεί ως αρνητικός πόλος (κάθοδος), ενώ το υπόστρωμα λειτουργεί ως θετικός πόλος (άνοδος). Ένα συνεχές ρεύμα διέρχεται στο σύστημα, προκαλώντας τον ιονισμό του αργού με αποτέλεσμα τη σύγκρουση των ιόντων με το αρνητικά φορτισμένο μεταλλικό υλικό. Αυτές οι συγκρούσεις απομακρύνουν τα ιόντα μετάλλου από την επιφάνεια του στόχου στο πλάσμα (ένα μείγμα ιόντων ιονισμένου αερίου και ηλεκτρονίων). Το θετικά φορτισμένο υπόστρωμα έλκει το αρνητικά φορτισμένο πλάσμα, το οποίο συμπυκνώνεται στην επιφάνεια του υποστρώματος, σχηματίζοντας μια λεπτή επικάλυψη μεμβράνης της ουδέτερης πηγής. Η επίστρωση (περίπου 10 nm) γίνεται με ένα αγωγίμο μέταλλο, όπως χρώμιο (Cr), πλατίνα (Pt), χρυσός (Au) ή ασήμι (Ag). [58]



**Εικόνα 85:** Σχηματική απεικόνιση τεχνικής sputter coating.

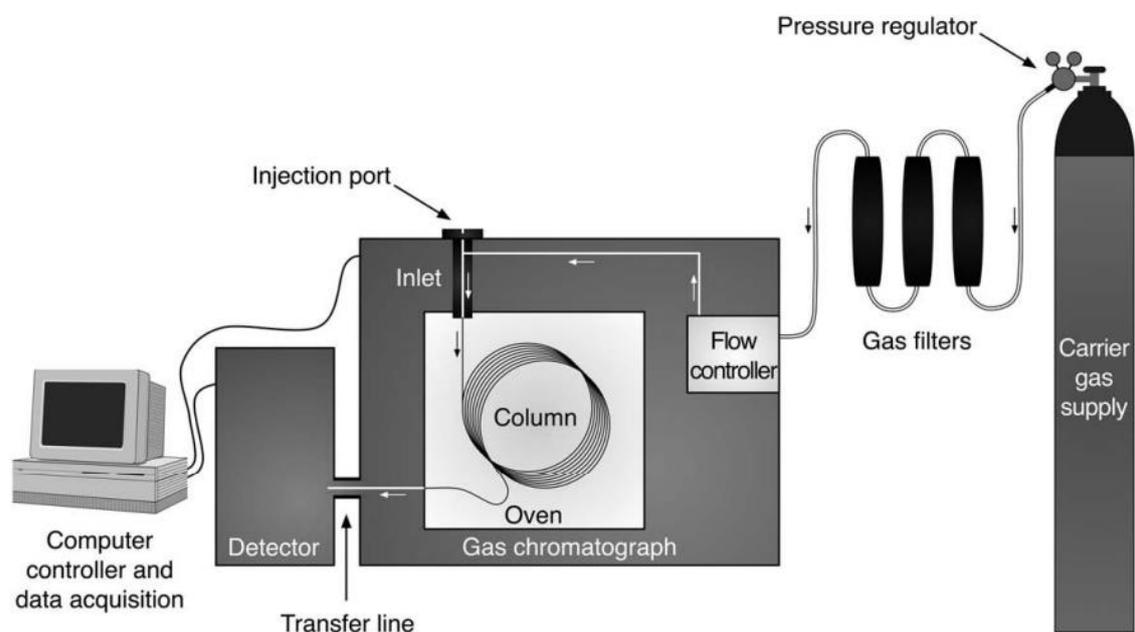
### 6.1.6 Αέρια Χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία (GC) είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και την ανίχνευση των χημικών συστατικών ενός δείγματος από ένα μείγμα, ώστε να προσδιοριστεί η παρουσία ή η απουσία τους και/ή η ποσότητά τους. Αυτά τα χημικά συστατικά είναι συνήθως οργανικά μόρια ή αέρια. Για να είναι επιτυχής η ανάλυση του GC, αυτά τα συστατικά πρέπει να είναι πτητικά, συνήθως με μοριακό βάρος κάτω από 1250 Da, και θερμικά σταθερά, ώστε να μην αποικοδομούνται στο σύστημα GC. Η αέρια χρωματογραφία είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική σε πολλούς κλάδους, όπως στον ποιοτικό έλεγχο προϊόντων από αυτοκίνητα, έως χημικά και φαρμακευτικά προϊόντα, στην έρευνα για την ανάλυση μετεωριτών έως φυσικά προϊόντα, στην ασφάλεια για ανάλυση τροφίμων, περιβαλλοντικών δειγμάτων καθώς και στην εγκληματολογία.

Το GC αποτελείται από πολλά βασικά εξαρτήματα όπως φαίνεται στην εικόνα. Αρχικά το δείγμα εισάγεται με σύριγγα σε μια θύρα έγχυσης (εγχυτήρας). Το φέρον αέριο (συνήθως  $N_2$ , He,  $H_2$  ή Ar) που είναι η κινητή φάση, περνά από την είσοδο και παρασέρνει το δείγμα πάνω στη στήλη, όπου βρίσκεται η στατική φάση. Η στήλη είναι κλεισμένη σε φούρνο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός λαμβάνει χώρα καθώς το μείγμα διασχίζει τη στήλη. Όταν τα διαχωρισμένα συστατικά του δείγματος εξέρχονται από τη στήλη, εισέρχονται σε έναν ανιχνευτή, ο οποίος παρέχει ένα ηλεκτρονικό σήμα ανάλογο της ποσότητας των αναλυτών που εκλούνται. <sup>[59]</sup>

Έτσι, ο υπολογιστής παράγει μια δισδιάστατη γραφική παράσταση που ονομάζεται χρωματογράφημα. Ο άξονας x είναι ο χρόνος κατακράτησης και λαμβάνεται από τη στιγμή που το δείγμα εισάγεται στο GC ( $t_0$ ). Ο άξονας y είναι η μετρούμενη απόκριση της κορυφής της αναλυόμενης ουσίας στον ανιχνευτή. Από το χρωματογράφημα μπορούμε να λάβουμε αρκετές πληροφορίες, όπως για τη φύση του δείγματος, αν αυτό είναι μείγμα ή όχι, τί περιέχει καθώς και για την ποσότητα των ενώσεων που περιέχει. Πιο συγκεκριμένα, κάθε ένωση εμφανίζεται ως μια μοναδική κορυφή με χαρακτηριστικό  $t_R$ . Ακόμα, το εμβαδόν της κορυφής σε ένα χρωματογράφημα είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση του αντίστοιχου δείγματος. Οι σχετικές ποσότητες ενώσεων σε ένα δείγμα μπορούν να προσδιοριστούν συγκρίνοντας τις περιοχές

αιχμής ή μπορείτε να υπολογίσετε τις πραγματικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιώντας μια τυπική καμπύλη βαθμονόμησης.



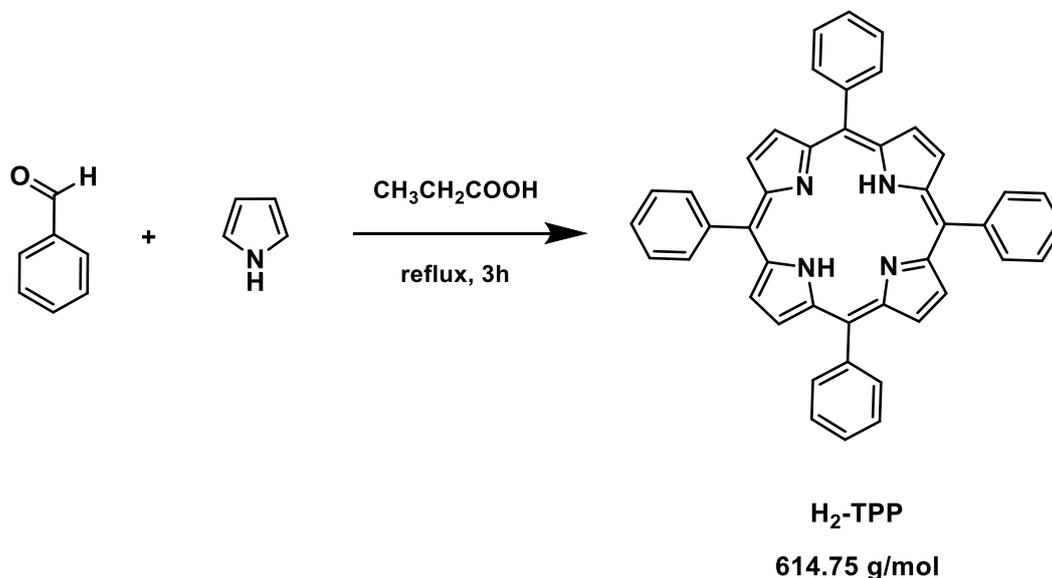
**Εικόνα 86:** Σχηματική απεικόνιση και αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου. [59]

Στα πειράματα που διεξάχθηκαν, χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC 2010 plus με TCD ανιχνευτή (ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας), κολώνα μοριακού κόσκινου 5 Å (30 m - 0,53 mm) και N<sub>2</sub> ως φέρον αέριο.

Έγινε ποσοτικοποίηση της παραγόμενης ποσότητας H<sub>2</sub>, χρησιμοποιώντας μια καμπύλη βαθμονόμησης. Σε όλες τις περιπτώσεις, η αναφερόμενη παραγωγή H<sub>2</sub> και ο turnover number (TON) είναι ο μέσος όρος τριών ανεξάρτητων πειραμάτων.

## 6.2 Συνθετικές διαδικασίες

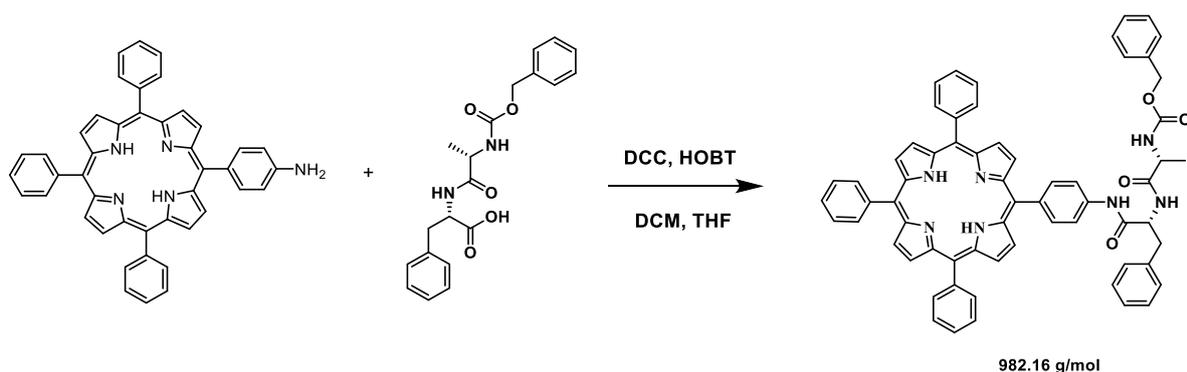
➤ Σύνθεση της *tetraphenylporphyrin* (**H<sub>2</sub>-TPP**)



Σε δύλαμη σφαιρική φιάλη των 1000 ml προστίθενται 4 eq (11 ml, 0.108 mmol) βενζαλδεΐδης και 400 ml προπιονικού οξέος. Η σφαιρική βυθίζεται σε ελαιόλουτρο υπό ανάδευση και σε συνθήκες reflux στους 110°C. Όταν το σύστημα φτάσει τους 110°C, προστίθενται στάγδην 4 eq πυρρόλιο (7.5 ml, 0.108 mmol). Η σφαιρική περιτυλίγεται με αλουμινόχαρτο και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση σε συνθήκες reflux (>150°C) για περίπου 3 ώρες. Στη συνέχεια, το μείγμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Προστίθενται 400 ml απιονισμένο H<sub>2</sub>O, 10 ml μεθανόλης και η σφαιρική τοποθετείται στο ψυγείο για όλο το βράδυ ώστε να καταβυθιστεί η πορφυρίνη. Πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με H<sub>2</sub>O (7x) και κατόπιν με μεθανόλη (4x) προς απομάκρυνση των πολυπυρρολικών που έχουν σχηματιστεί. Το ίζημα αφήνεται στο φούρνο ξήρανσης για όλο το βράδυ στους 60°C. Πραγματοποιείται κολώνα φιλτραρίσματος (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Τέλος, γίνονται εκπλύσεις υπό κενό με μεθανόλη προς περαιτέρω απομάκρυνση των πυρρολικών και ξήρανση του ιζήματος στον φούρνο όλο το βράδυ σε θερμοκρασία 60°C. (α=32%)

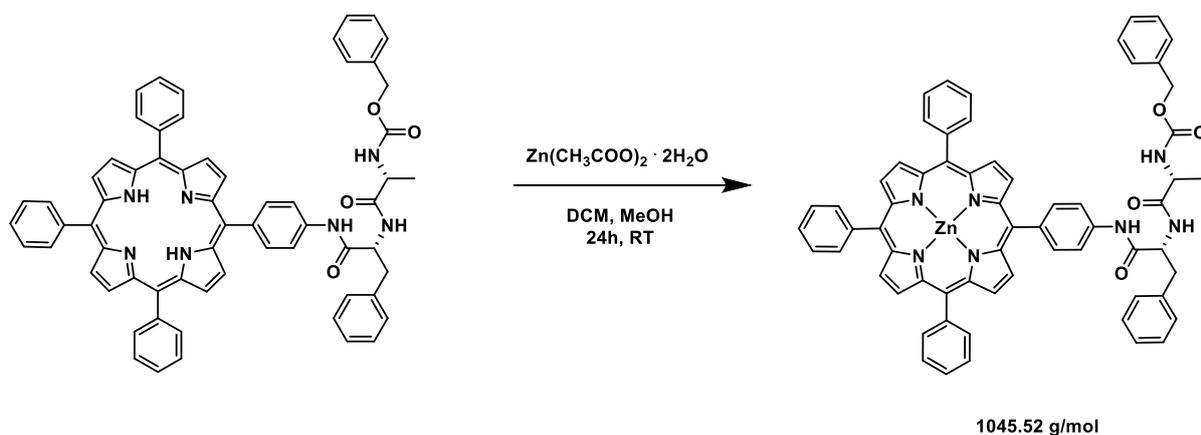


➤ Σύνθεση του υβριδίου **ZAF-TPP**



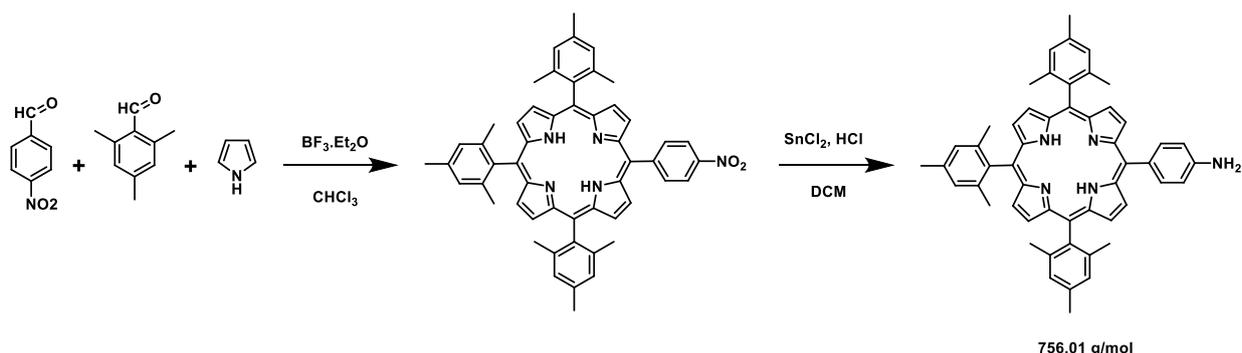
Σε σφαιρική των 50 ml προστίθενται 1.2 eq του διπεπτιδίου Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH (0.0353 gr, 0.0953 mmol), 3 ml DCM και 2 ml THF. Όταν διαλυθεί το πεπτίδιο, προστίθενται στη σφαιρική DCC (0.0953 mmol, 0.0196 g) και HOBT (0.0953 mmol, 0.0128 g), και το μείγμα αφήθηκε υπό ανάδευση στους 0°C για 30 λεπτά. Με το πέρας των 30 λεπτών, το παγόλουτρο απομακρύνεται, προστίθενται 1 eq της TPP-NH<sub>2</sub> (0.05 gr, 0.0794 mmol) και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 16 ώρες. Πραγματοποιούνται εκχυλίσεις με H<sub>2</sub>O (3 x 10 ml), η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται. Κατόπιν, πραγματοποιείται καθαρισμός του πορφυρινικού παραγώγου με χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub> (8x3 cm), DCM/EtOH (99:1 v/v). Τέλος, το προϊόν καταβυθίζεται σε DCM/Hexane και λαμβάνεται ως μωβ στερεό (0.04103 gr, 0.04177 mmol, α=52.6 %)

➤ Σύνθεση του υβριδίου **ZAF-ZnTPP**



Σε σφαιρική των 50 ml προστίθενται 0,02 gr του του υβριδίου TPP-ZAF, 0,06 g  $Zn(CH_3COO) \cdot 2H_2O$ , 7 ml DCM και 2 ml MeOH. Το μείγμα αφέθηκε για ανάδευση overnight σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθούν εκχυλίσεις με  $H_2O$  (3 x 10 ml), η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται. Κατόπιν, πραγματοποιείται καθαρισμός του πορφυρινικού παραγώγου με χρωματογραφία στήλης ( $SiO_2$ , 8x3 cm) με διαλύτη έκλουσης DCM/EtOH (99:1 v/v). Τέλος, το προϊόν ανακρυσταλλώνεται σε DCM/Hexane και λαμβάνεται ως μωβ στερεό (0.05019 g, 0.048 mmol,  $\alpha=78.7\%$ ).

➤ Σύνθεση της 5,10,15-Tris(mesityl)-20-(4-aminophenyl)-21,23H-porphyrin (TMP-NH<sub>2</sub>)

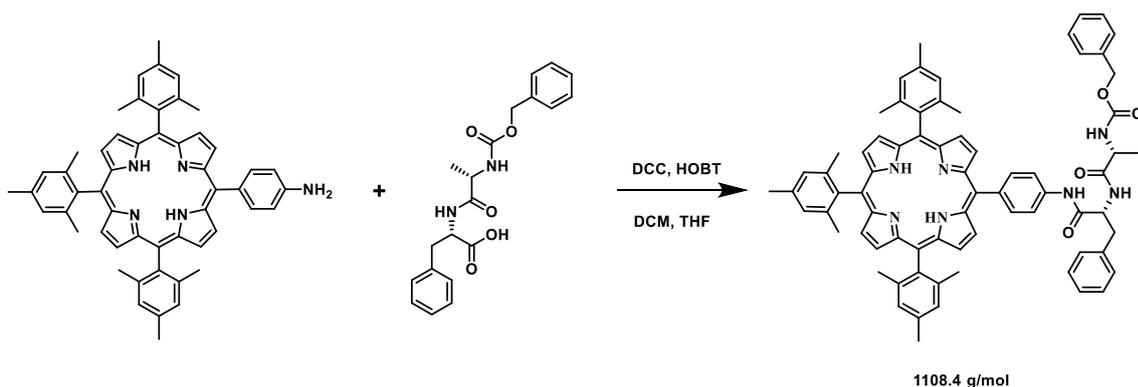


Σε δύλαμη σφαιρική των 1000 ml προστέθηκαν 1 eq 4-nitrobenzaldehyde (0.378g, 2.5 mmol), 4 eq πυρρόλιο (0.7 ml, 10.08 mmol), 3 eq mesitylaldehyde (1.10 ml, 7.4 mmol) και 600 ml  $CHCl_3$  (stabilized με 1% αιθανόλη). Με παράλληλη ροή αζώτου προστίθενται 2 ml  $BF_3 \cdot Et_2O$ , που δρα ως οξύ κατά Lewis και παρατηρείται αλλαγή χρώματος από κίτρινο σε πορτοκαλί. Η σφαιρική καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο (για να αποφευχθεί ο πολυμερισμός του πυρρολίου) και το μείγμα αφήνεται για 1.5 h σε RT υπό ανάδευση. Με το πέρας της 1.5 h, προστίθενται 1.8 g p-chloranil και το μείγμα αφήνεται για ανάδευση σε συνθήκες reflux στους  $100^\circ C$  για 1.5 h. Προκειμένου να σταματήσει η αντίδραση, προστίθενται 0.25 ml  $Et_3N$  που δρα ως βάση κατά Lewis εξουδετερώνοντας το  $BF_3 \cdot Et_2O$ . Το μείγμα είναι πράσινου χρώματος και πραγματοποιείται απόσταξη του διαλύτη. Τέλος, το προϊόν συλλέγεται από χρωματογραφία

στήλης αλλάζοντας σταδιακά την πολικότητα του διαλύτη έκλουσης (SiO<sub>2</sub> (10x3 cm), Hexane/DCM (8:2 έως 7:3 v/v)). Το επιθυμητό κλάσμα συλλέχθηκε και αποστάχθηκε μέχρι ξηρού. Λήφθηκε στερεό μωβ χρώματος (0.38g, α=19.68%).

Σε σφαιρική των 1000 ml προστίθεται η TMP-NO<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> HCl (37% v/v) και αφήνεται για ανάδευση σε συνθήκες reflux στους 80°C overnight. Κατόπιν, η σφαιρική βυθίζεται σε παγολούτρο και προστίθεται NH<sub>3</sub> 25% w/v ώστε να γίνει εξουδετέρωση του μείγματος έως ότου pH=8. Ακολουθούν εκχυλίσεις με DCM (3x60 ml), η οργανική φάση συλλέγεται και απομακρύνεται ο διαλύτης. Τέλος, πραγματοποιείται χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub> (12x4 cm), DCM/Hexane (8:2 έως 6:4 v/v)), αυξάνοντας σταδιακά πολικότητα ώστε να ληφθεί το επιθυμητό προϊόν, όπου οι διαλύτες απομακρύνονται και το ίζημα φυλάγεται σε φούρνο ξήρανσης. Το προϊόν συλλέγεται ως στερεό μωβ χρώματος (0.296 gr, 0.3916 mmol, α=80.99%).

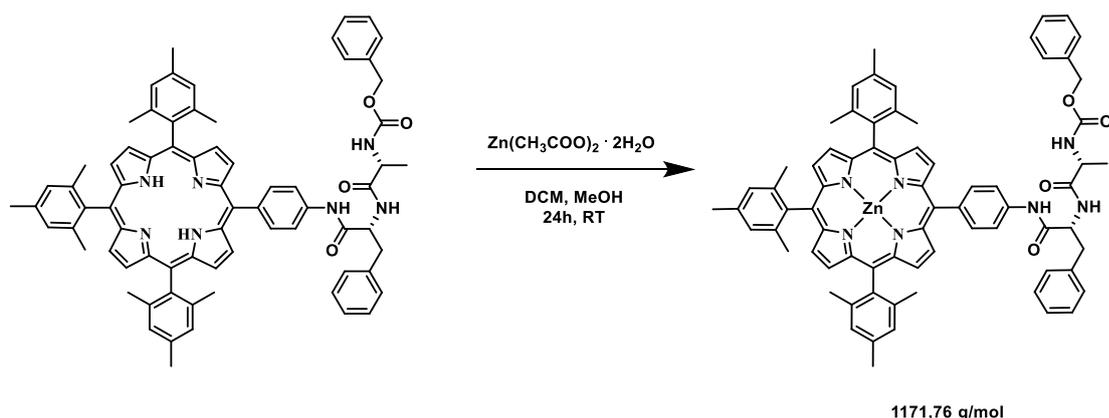
➤ *Σύνθεση του υβριδίου ZAF-TMP*



Σε σφαιρική των 50 ml προστίθενται 1.2 eq του διπεπτιδίου Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH (0.0587 gr, 0.1584 mmol), 6 ml DCM και 4 ml THF. Όταν διαλυθεί το πεπτίδιο, προστίθενται στη σφαιρική DCC (0.2376 mmol, 0.049 g) και HOBT (0.2376 mmol, 0.321 g), και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 0°C για 30 λεπτά. Με το πέρας των 30 λεπτών, το παγολούτρο

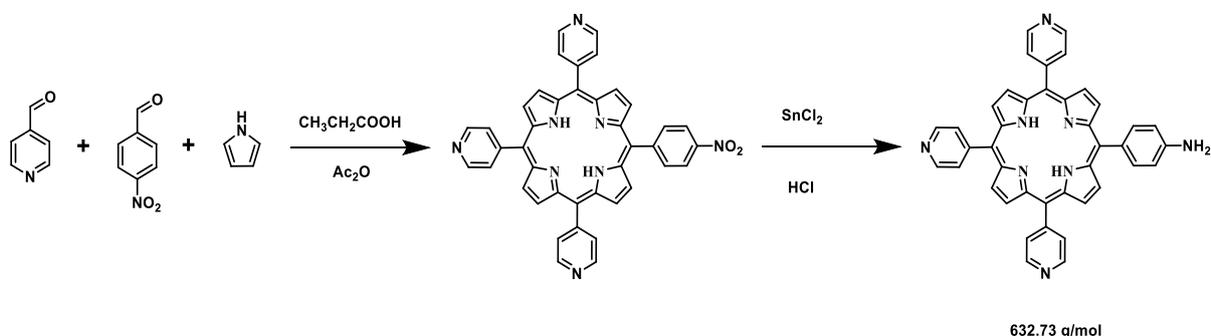
απομακρύνεται, προστίθενται 1 eq της TMP-NH<sub>2</sub> (0.1 gr, 0.132 mmol) και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 16 ώρες. Πραγματοποιούνται εκχυλίσεις με H<sub>2</sub>O (3 x 10 ml), η οργανική φάση συλλέγεται και αποστάζεται. Κατόπιν, πραγματοποιείται καθαρισμός του πορφυρινικού παραγώγου με χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub> (5x2 cm), DCM/EtOH (99:1 v/v)). Τέλος, το προϊόν καταβυθίζεται σε DCM/Hexane και λαμβάνεται ως μωβ στερεό (0.120 gr, α=81.89%).

➤ *Σύνθεση του υβριδίου ZAF-ZnTMP*



Σε σφαιρική των 100 ml προστίθενται 0.1 gr του υβριδίου ZAF-TMP, 0.267 gr Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 35 ml DCM και 10 ml MeOH. Το μείγμα αφέθηκε για ανάδευση overnight σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησαν εκχυλίσεις με H<sub>2</sub>O (3 x 10 ml), η οργανική φάση συλλέχθηκε και αποστάχθηκε. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός του μεταλλωμένου πορφυρινικού παραγώγου με χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub>, 8x3 cm) με διαλύτη έκλυσης DCM/EtOH (99:1 v/v). Τέλος, το προϊόν καταβυθίζεται σε DCM/Hexane και λαμβάνεται ως μωβ στερεό (0.081 gr, 0.06913 mmol, α=76.91%).

➤ Σύνθεση της 5-*p*-Aminophenyl-10-15-20-(tri-4-pyridyl)porphyrine (**Py<sub>3</sub>P-NH<sub>2</sub>**)

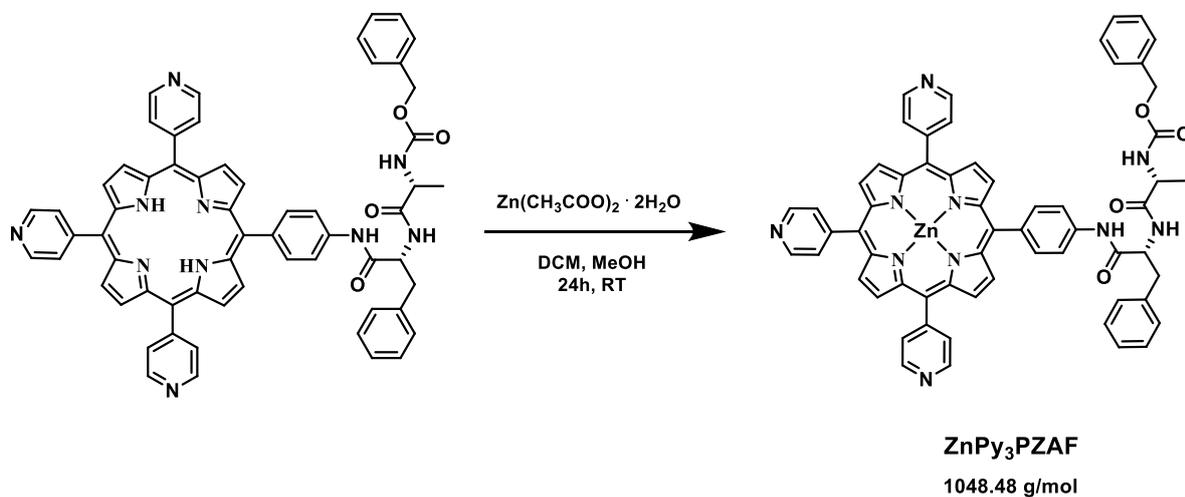


Σε δίλαιμη σφαιρική των 1000 ml προστέθηκαν 1 eq 4-nitrobenzaldehyde (6.42 gr, 42.48 mmol), 3 eq 4-pyridine carboxaldehyde (7.4 ml, 78.5 mmol), 375 ml προπιονικού οξέος και 37.5 ml οξικού ανυδρίτη. Το μείγμα βυθίστηκε σε ελαιόλουτρο μέχρι να φθάσει στους 110°C, όπου προστέθηκαν 4 eq πυρρολίου (7.2 ml, 104 mmol) στάγδην και αφέθηκε υπό ανάδευση σε συνθήκες reflux για 1.5 h. Ακολούθησε απόσταξη υπό κενό του προπιονικού οξέος έως ότου μείνουν περίπου 40 ml διαλύματος. Εφαρμόστηκε παγόλουτρο και το μείγμα εξουδετερώθηκε με 50 ml NaOH 5M, έγινε φιλτράρισμα σε σε ηθμό P3 και εκπλύσεις με NaOH 1M (3x) και H<sub>2</sub>O (3x). Το στερεό αφέθηκε για ξήρανση στο φούρνο overnight. Κατόπιν έγινε φιλτράρισμα υπό κενό του στερεού με DCM για να διαλυθεί και να παρθούν τα πορφυρινικά παράγωγα και αφού συλλέχθηκε το διήθημα, ο διαλύτης απομακρύνθηκε. Πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub> (9x4.5 cm), DCM/EtOH (98:2 v/v έως 95:5 v/v)), ώστε να ληφθεί το επιθυμητό προϊόν (2.1844 gr, 3.296 mmol, α=7.75%).

Σε σφαιρική των 1000 ml προστίθεται η Py<sub>3</sub>P-NO<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, 150 ml HCl 6N και το σύστημα αφήνεται για ανάδευση σε RT για 24 h. Στη συνέχεια, η σφαιρική βυθίζεται σε παγόλουτρο και προστέθηκε NaOH 5M ώστε να γίνει εξουδετέρωση του μείγματος, με το pH ελαφρά βασικό (pH≈8). Προστέθηκαν περίπου 60 ml DCM και ακολούθησαν εκχυλίσες με H<sub>2</sub>O (3x100 ml), η οργανική φάση συλλέχθηκε και αποστάχθηκε. Τέλος, πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub> (12x4 cm), DCM/EtOH (98:2 v/v έως 95:5 v/v)), ώστε να ληφθεί το επιθυμητό προϊόν (0.07382 gr, 0.116 mmol, α=3.54%).

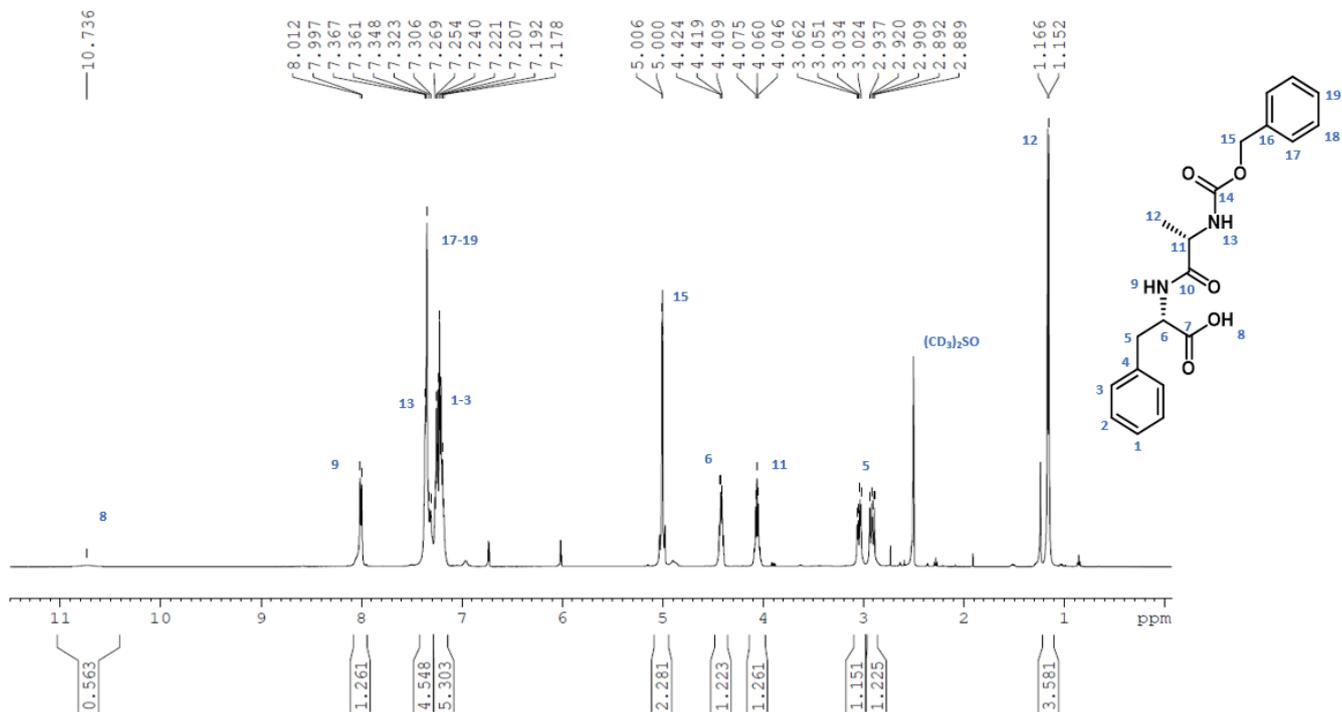


➤ Σύνθεση του υβριδίου **ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P**

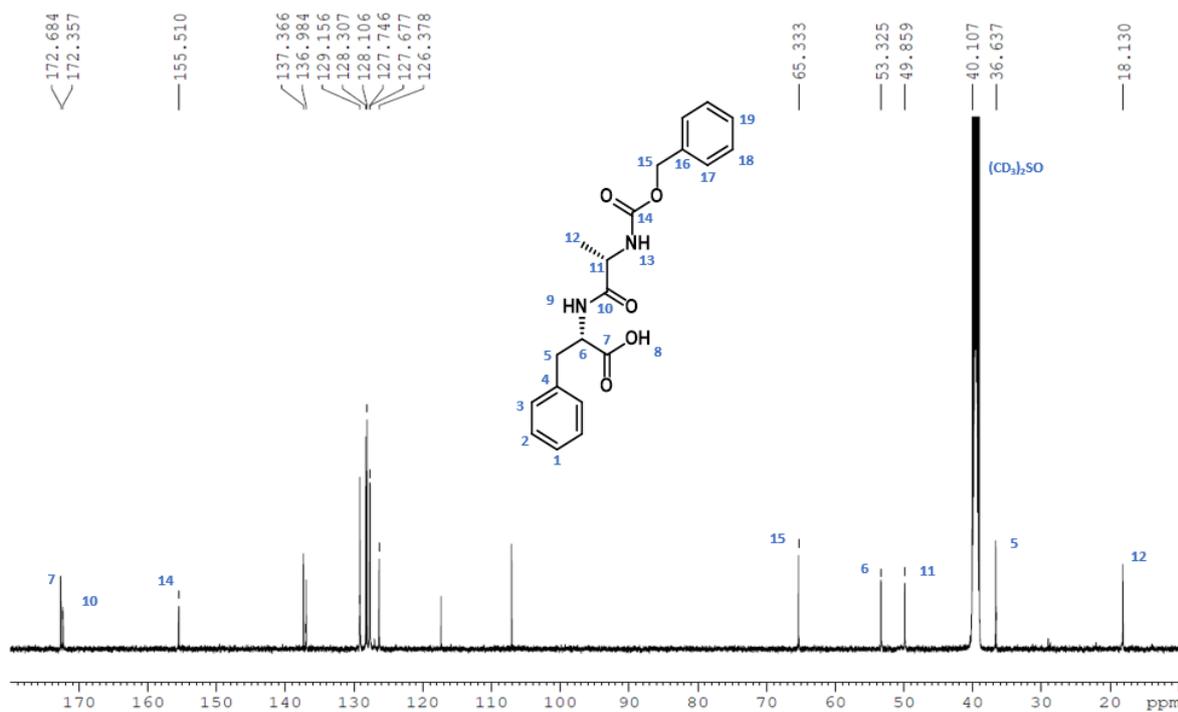


Σε σφαιρική των 50 ml προστίθενται 1 eq του υβριδίου ZAF-Py<sub>3</sub>P (0.05 gr, 0.0507 mmol), Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.15 gr, 0.6852 mmol), 17.5 ml DCM και 5 ml MeOH. Το μείγμα αφέθηκε για ανάδευση overnight σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησαν εκχυλίσεις με H<sub>2</sub>O (3 x 10 ml), η οργανική φάση συλλέχθηκε και ο διαλύτης αποστάχθηκε. Ο καθαρισμός του πορφυρινικού παραγώγου έγινε με χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub> (5x2 cm), DCM/EtOH (98:2 έως 95:5 v/v)). Τέλος, το προϊόν λαμβάνεται ως μωβ-πράσινο στερεό (0.03615 gr, 0.03734 mmol, α=73.6 %).

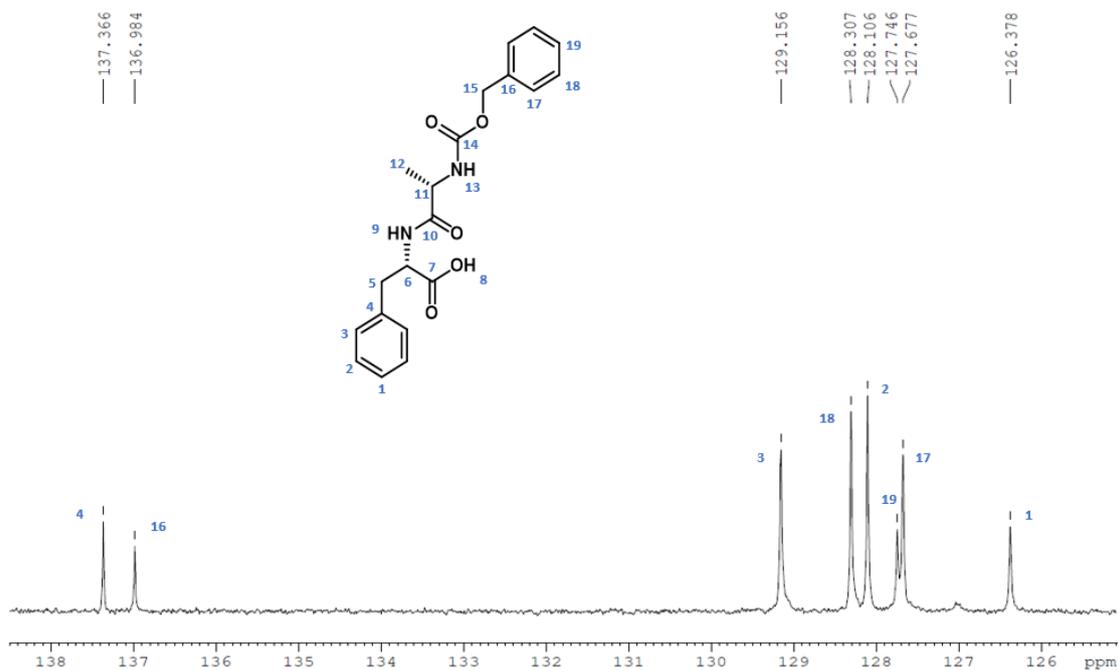
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



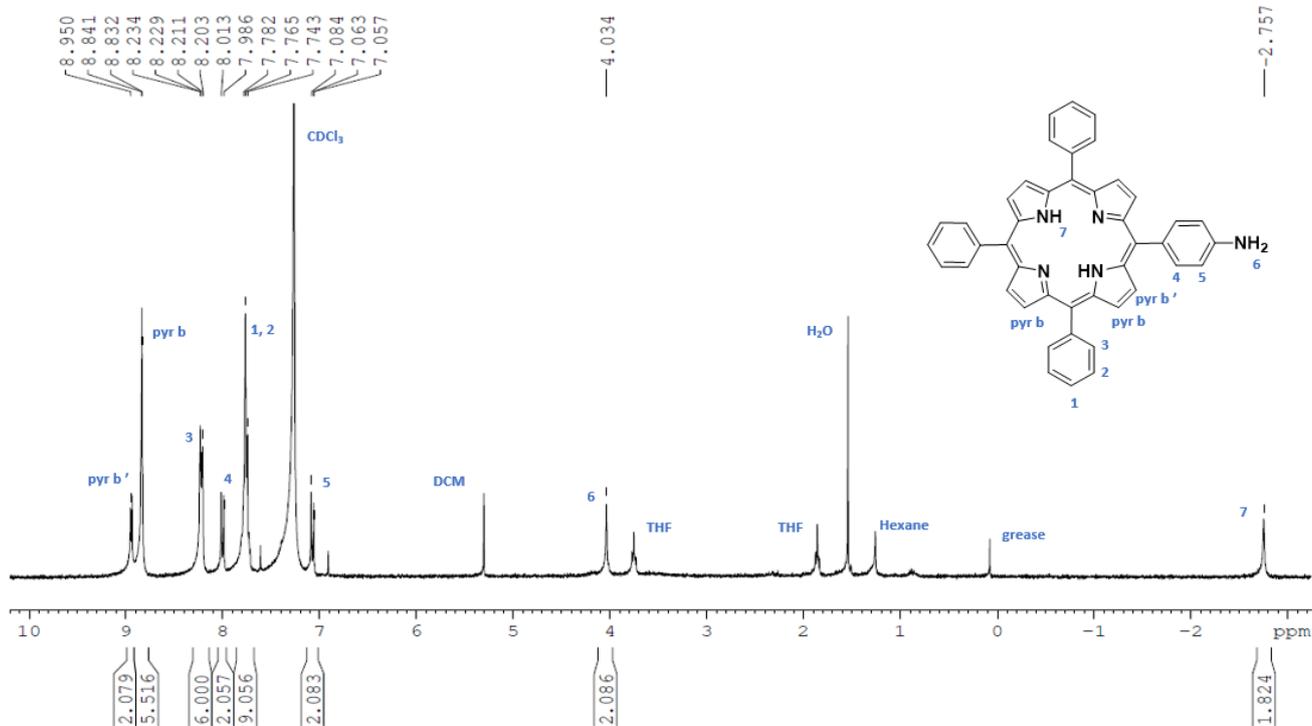
**Εικόνα 87:** Φάσμα  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) του Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH (ZAF).



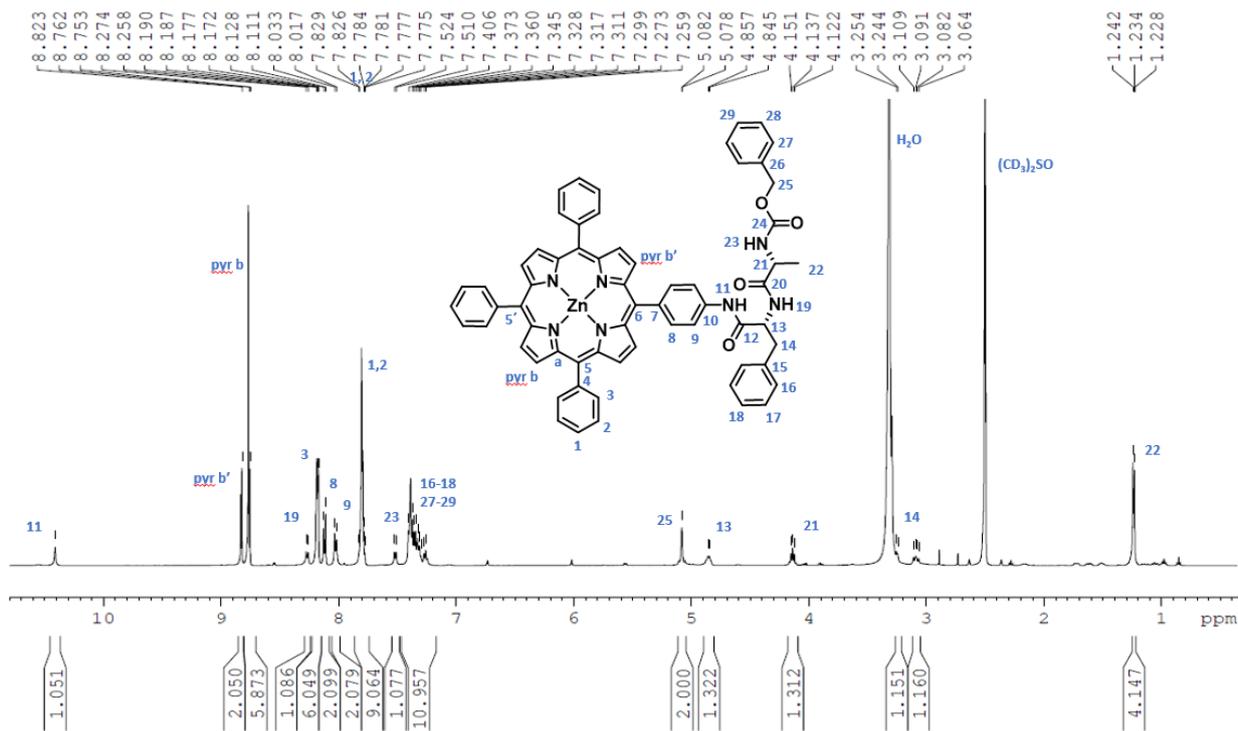
**Εικόνα 88:** Φάσμα  $^{13}\text{C NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) του Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH (ZAF).



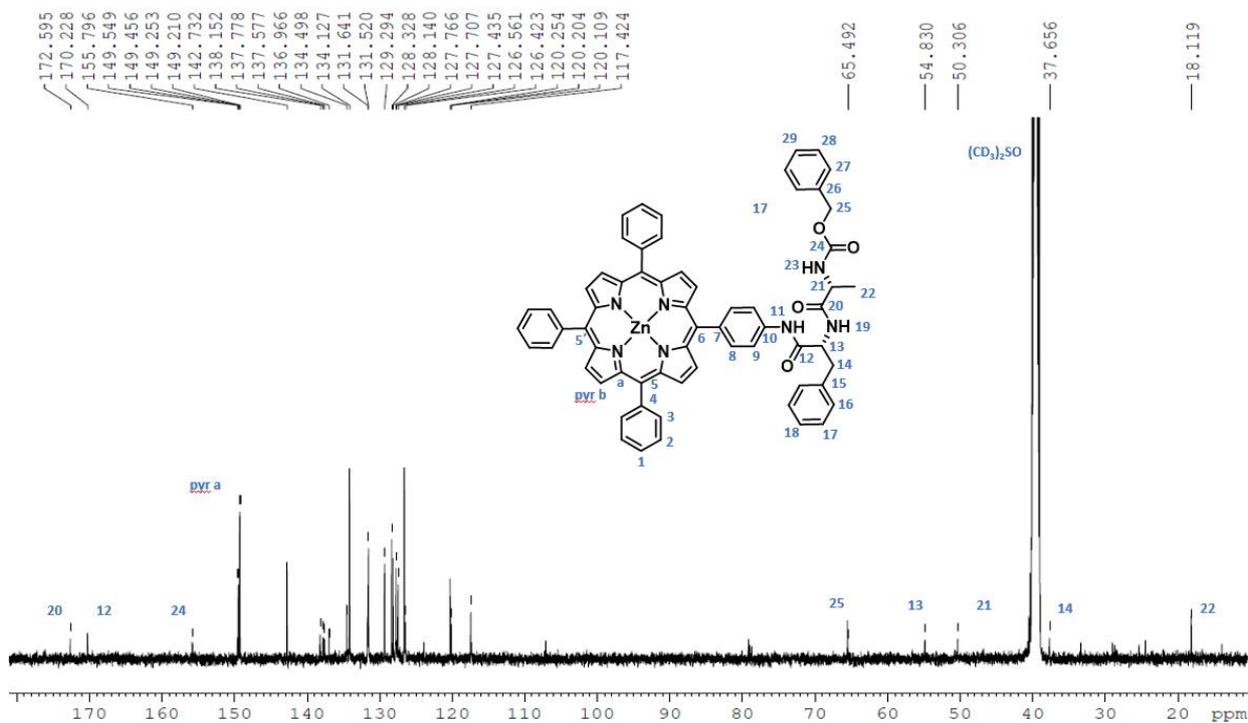
**Εικόνα 89:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) του Cbz-Alanine-Phenylalanine-OH (ZAF).



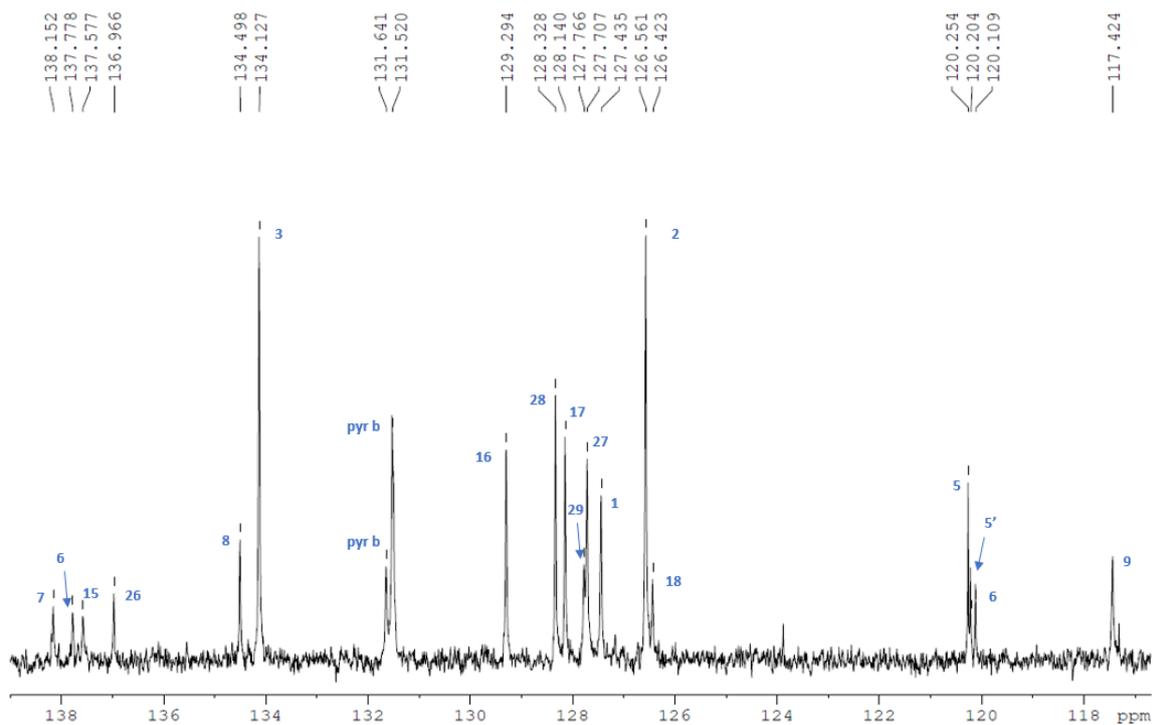
**Εικόνα 90:** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) της TPP-NH<sub>2</sub>.



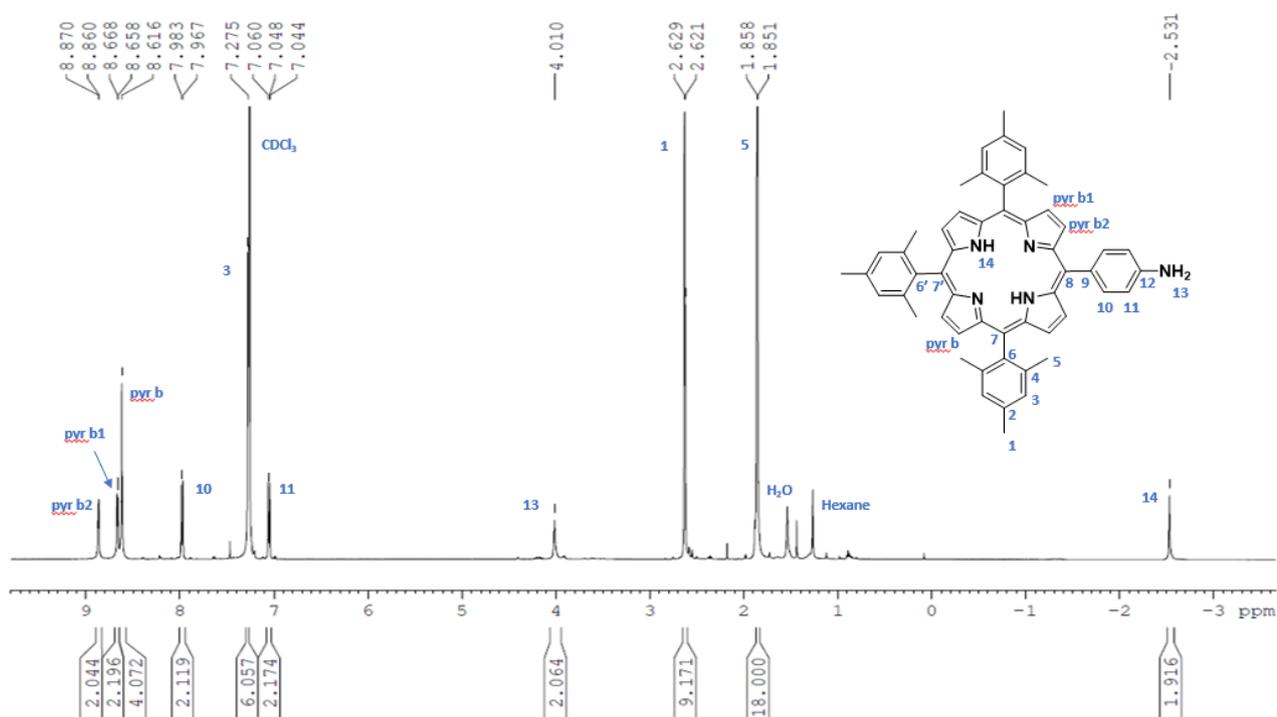
**Εικόνα 91:** Φάσμα <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) του ZAF-ZnTPP.



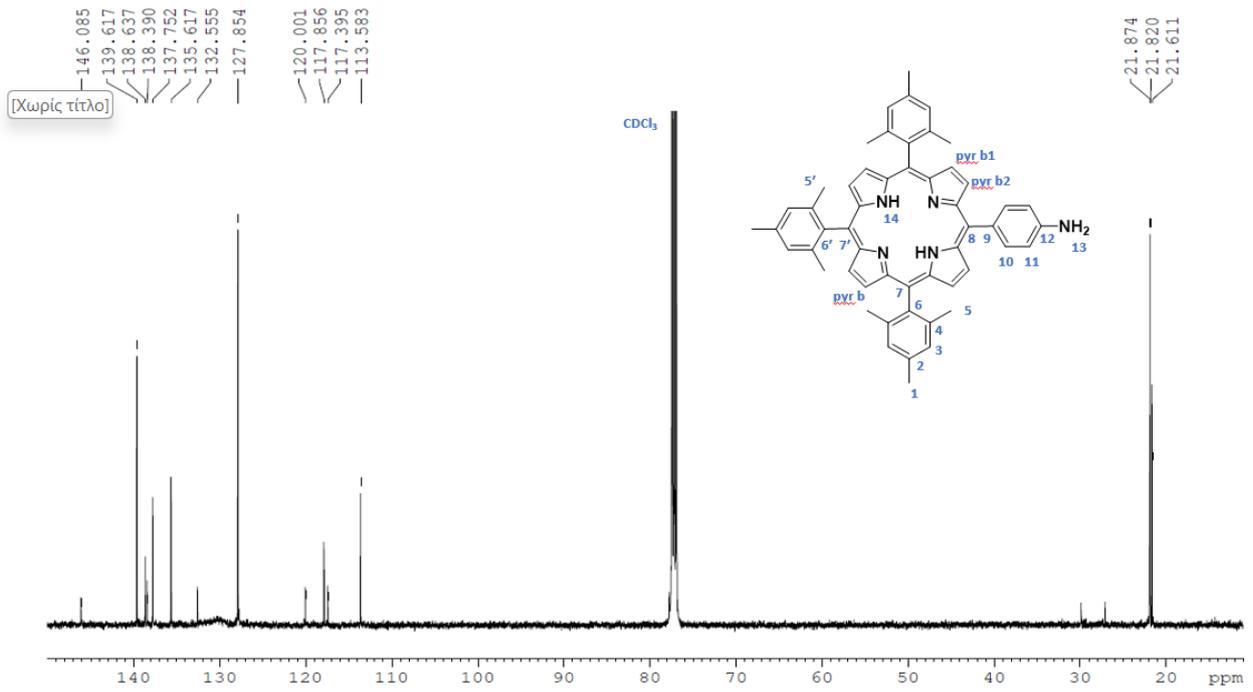
**Εικόνα 92:** Φάσμα <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) του ZAF-ZnTPP.



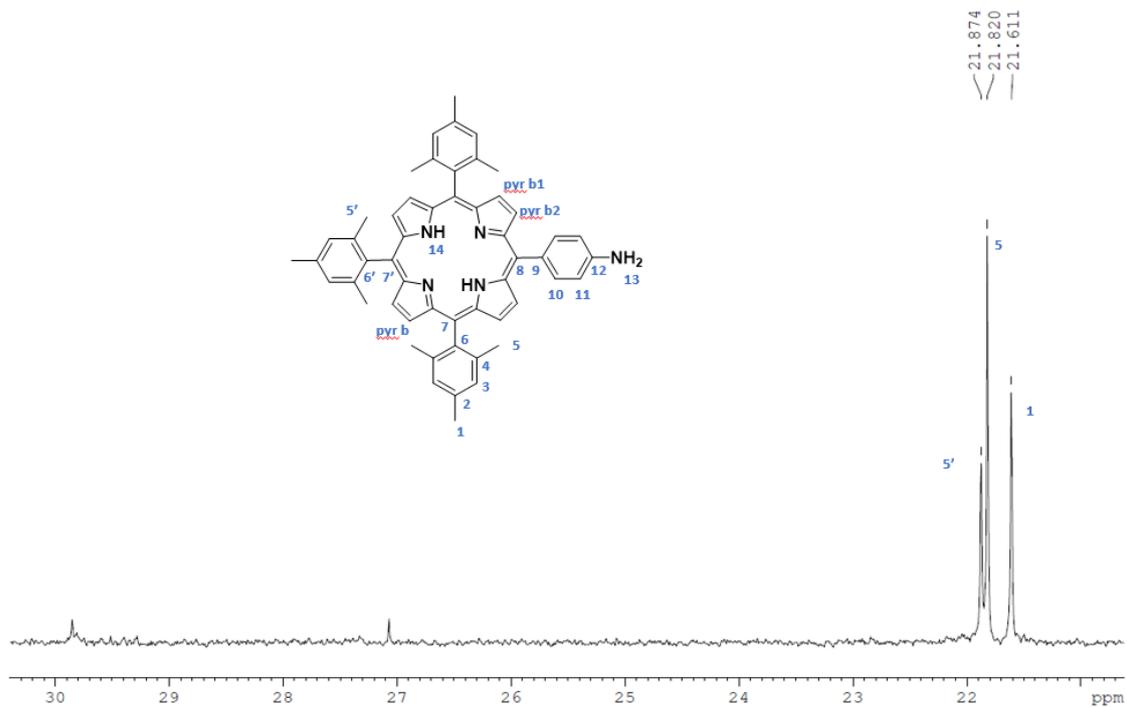
**Εικόνα 93:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) του ZAF-ZnTPP.



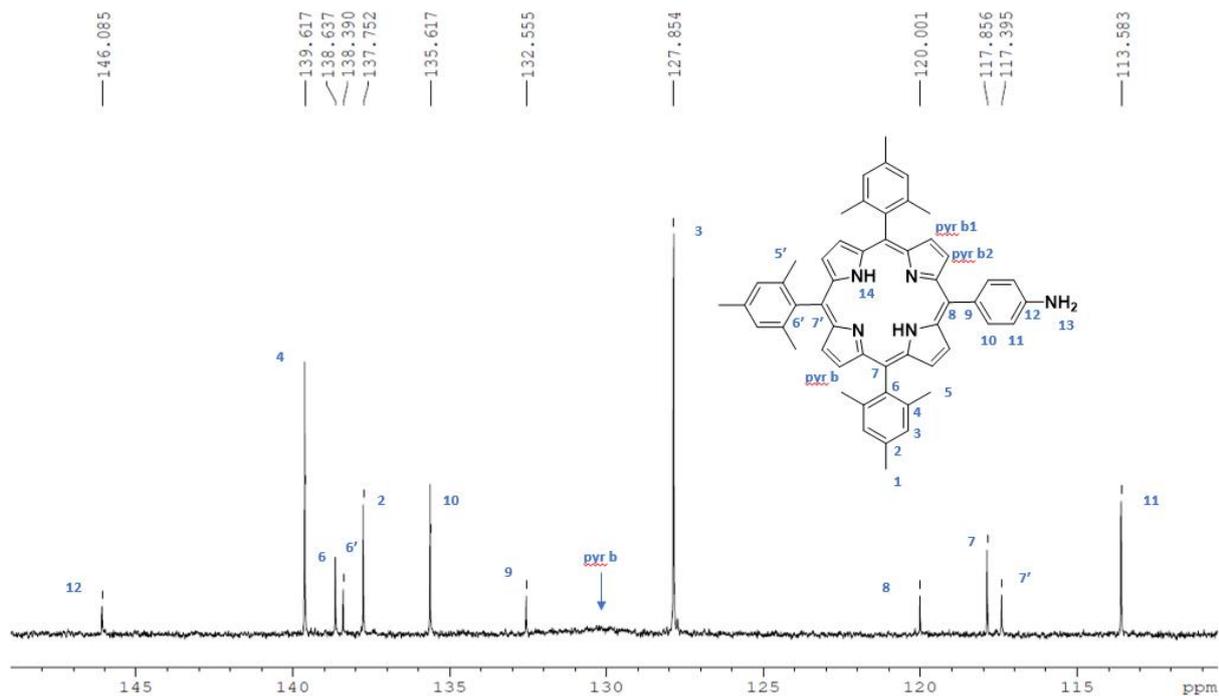
**Εικόνα 94:** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) της TMP-NH $_2$ .



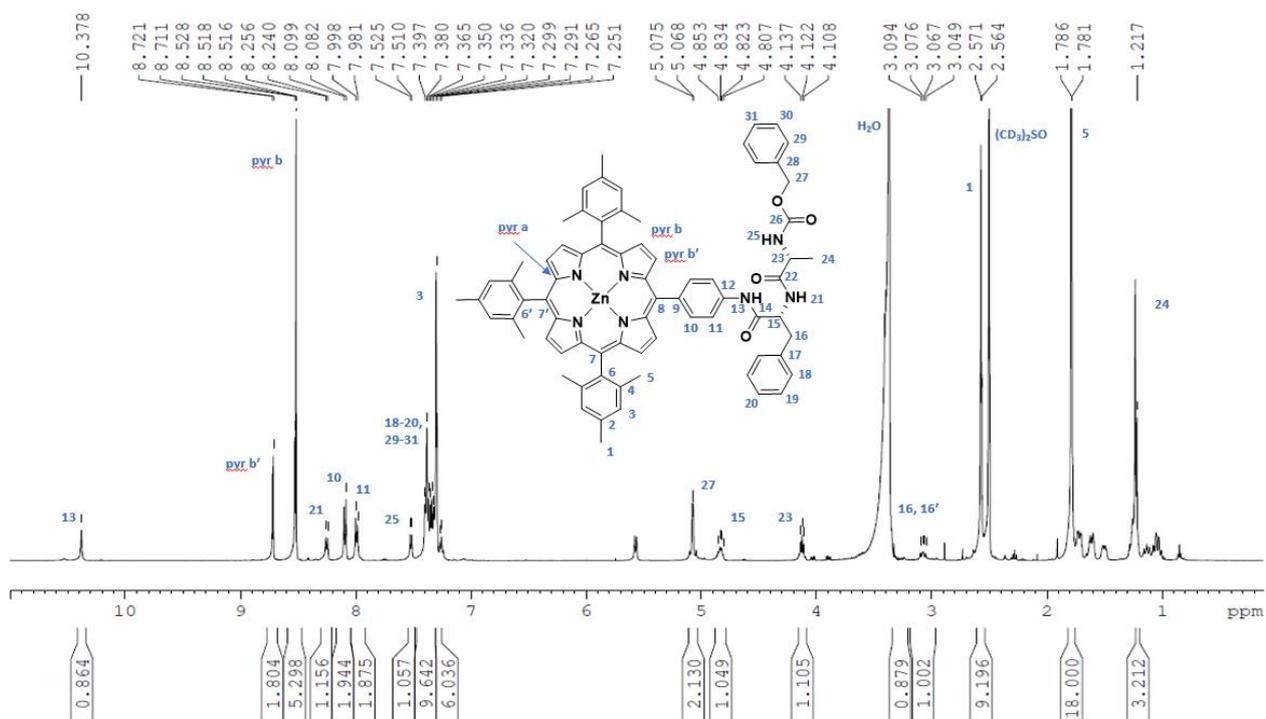
**Εικόνα 95:** Φάσμα <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) της TMP-NH<sub>2</sub>.



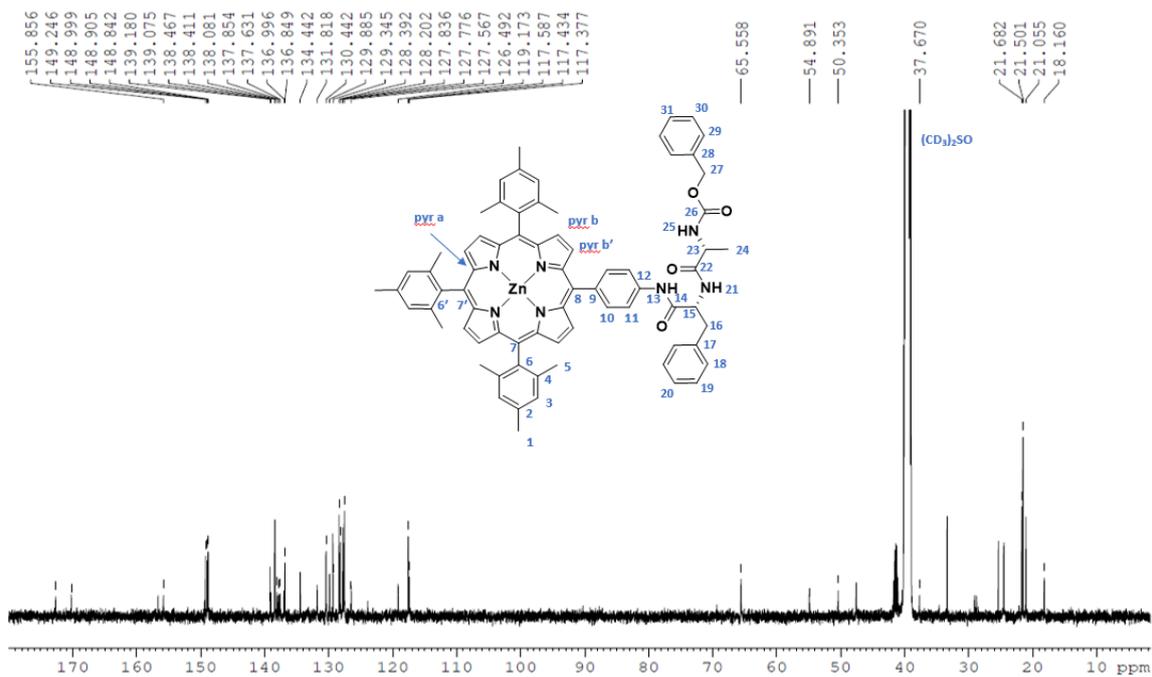
**Εικόνα 96:** Φάσμα <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) της TMP-NH<sub>2</sub>.



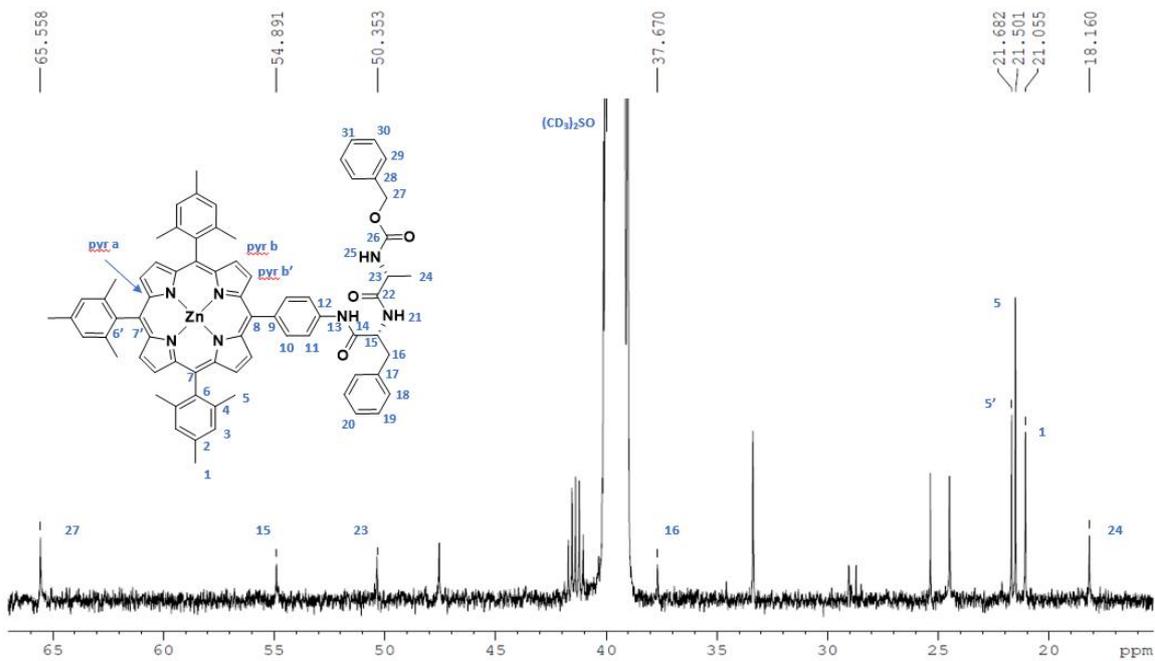
**Εικόνα 97:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) της TMP-NH $_2$ .



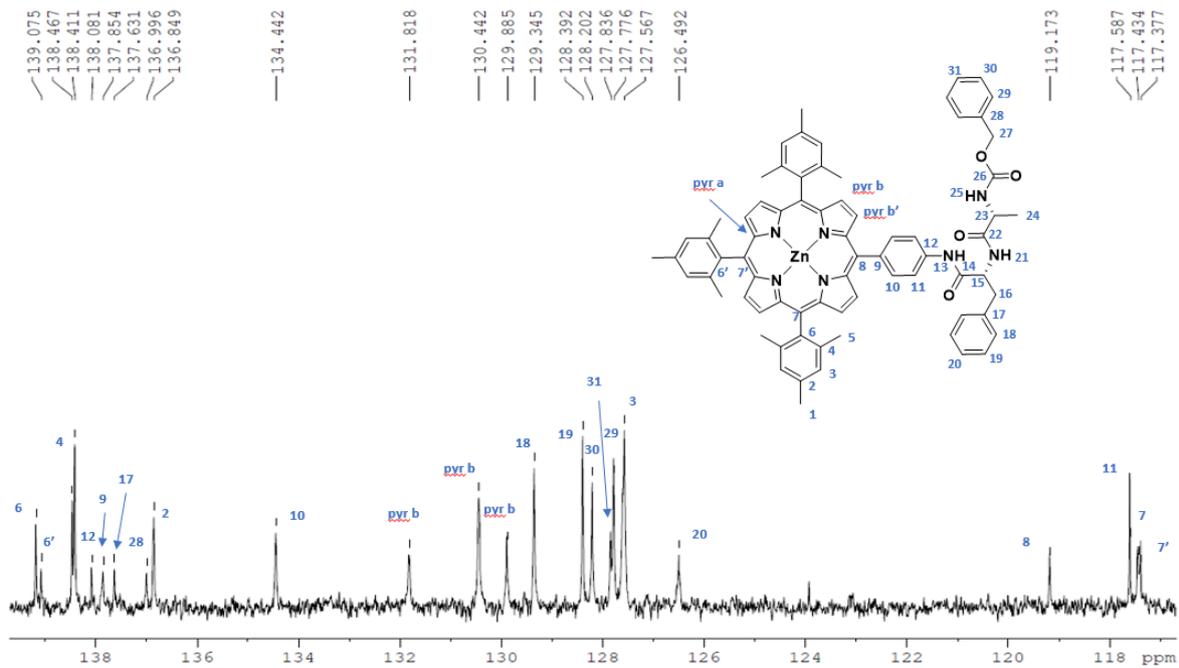
**Εικόνα 98:** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) του ZAF-ZnTMP.



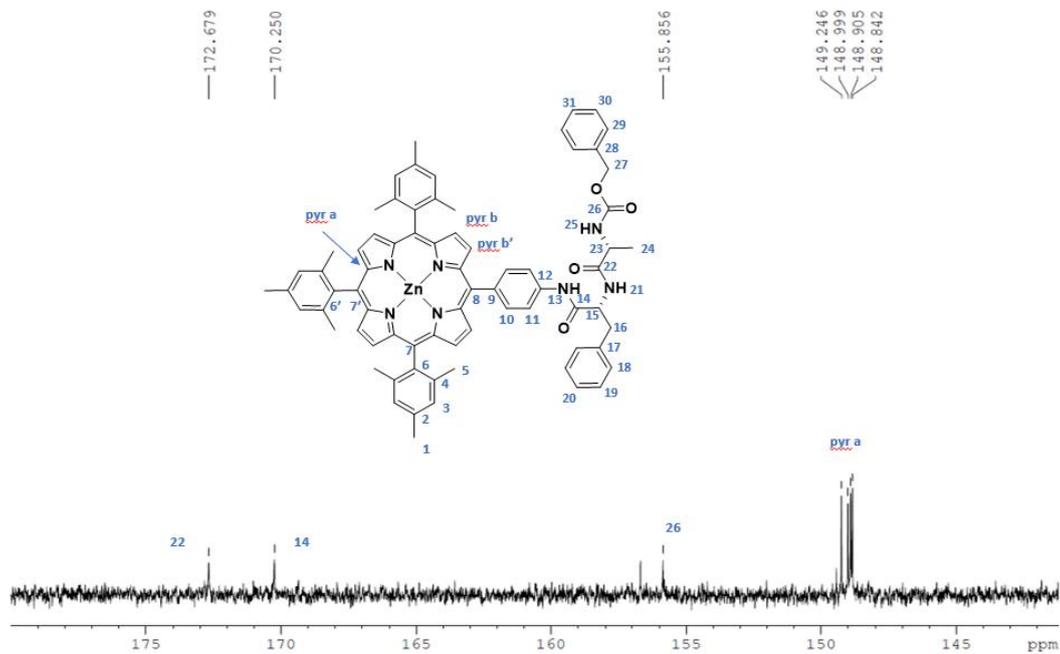
**Εικόνα 99:** Φάσμα <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) του ZAF-ZnTMP.



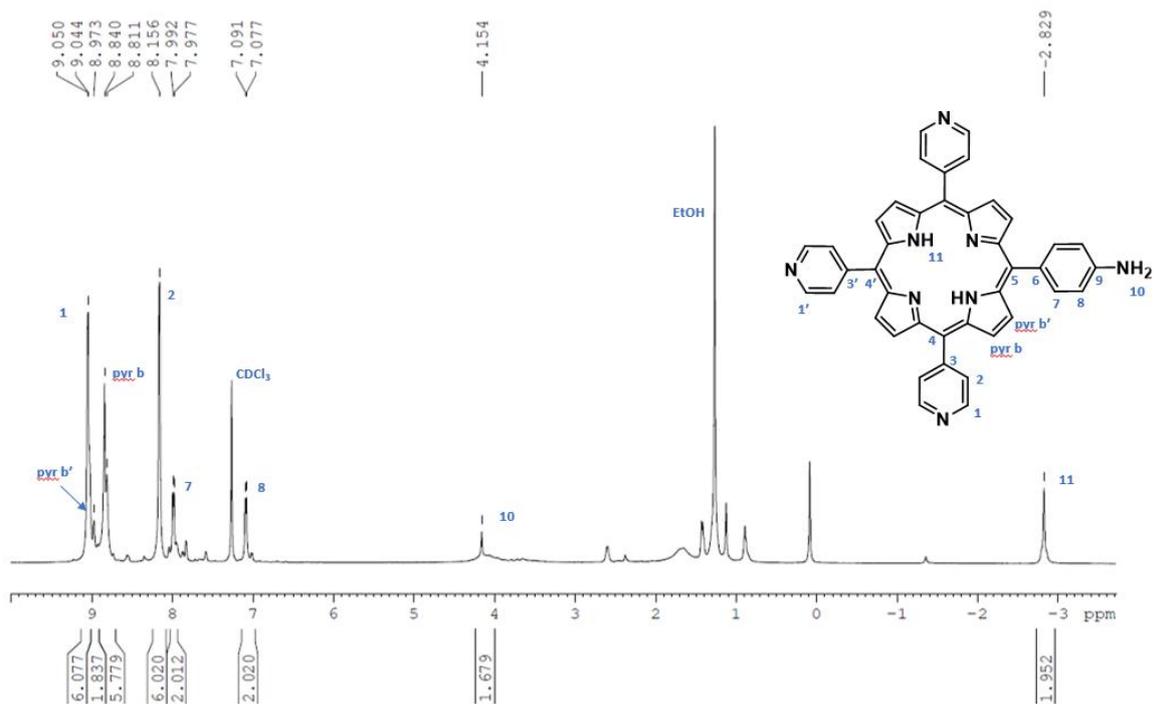
**Εικόνα 100:** Φάσμα <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) του ZAF-ZnTMP.



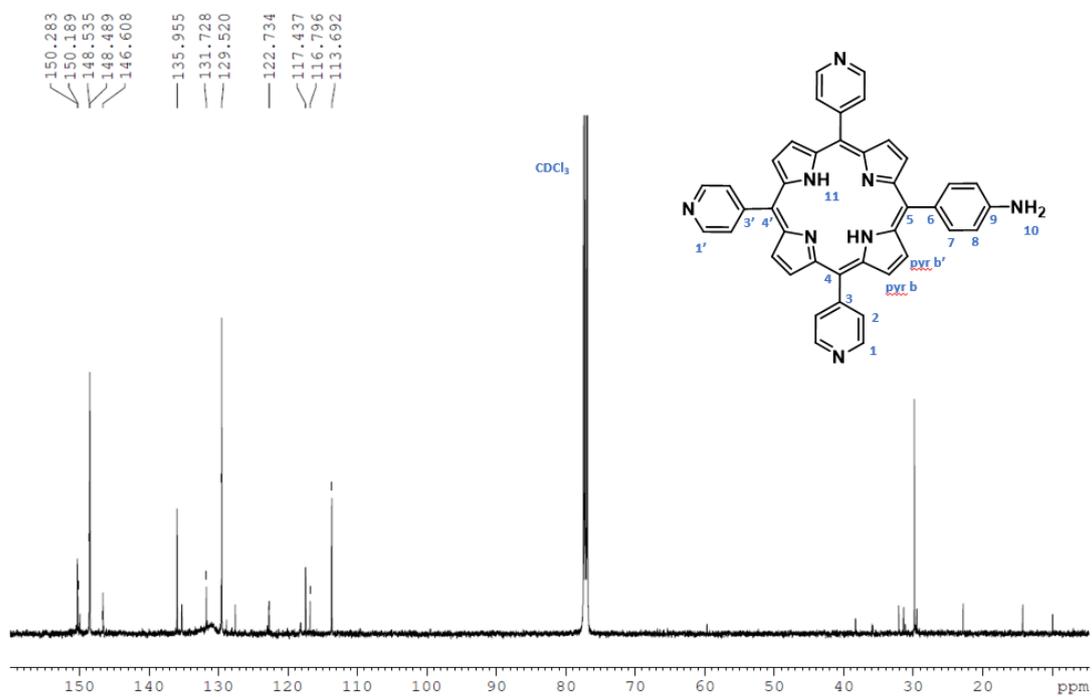
**Εικόνα 101:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) του ZAF-ZnTMP.



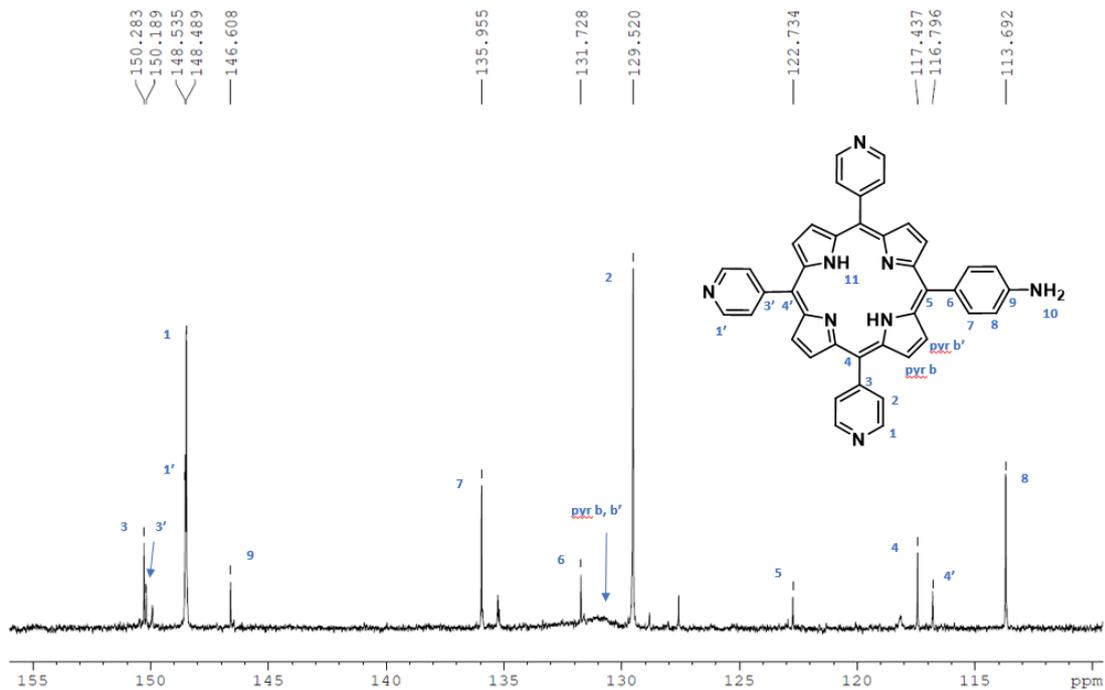
**Εικόνα 102:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) του ZAF-ZnTMP.



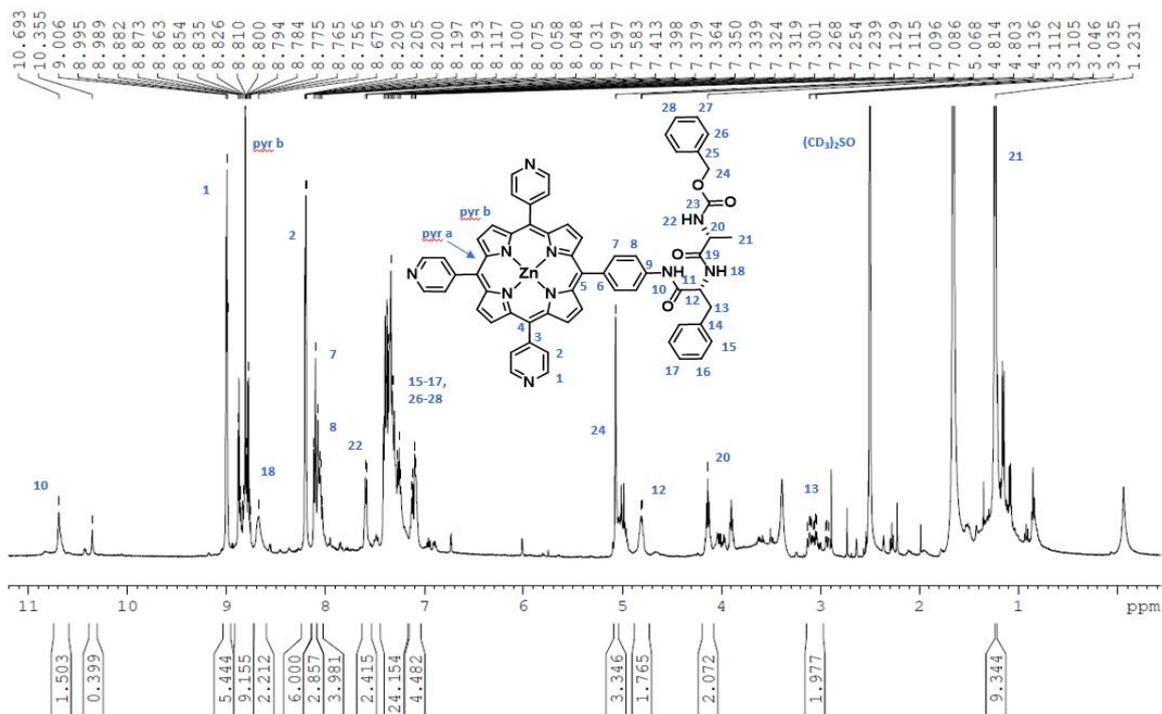
**Εικόνα 103:** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) της  $\text{Py}_3\text{P-NH}_2$ .



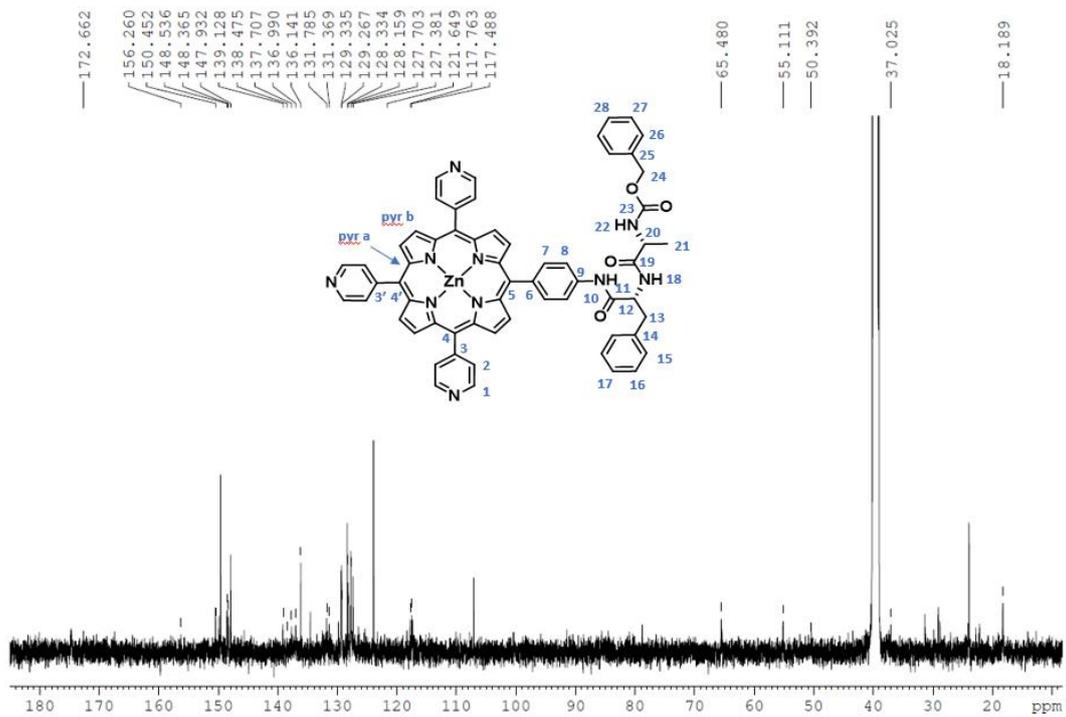
**Εικόνα 104:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) της  $\text{Py}_3\text{P-NH}_2$ .



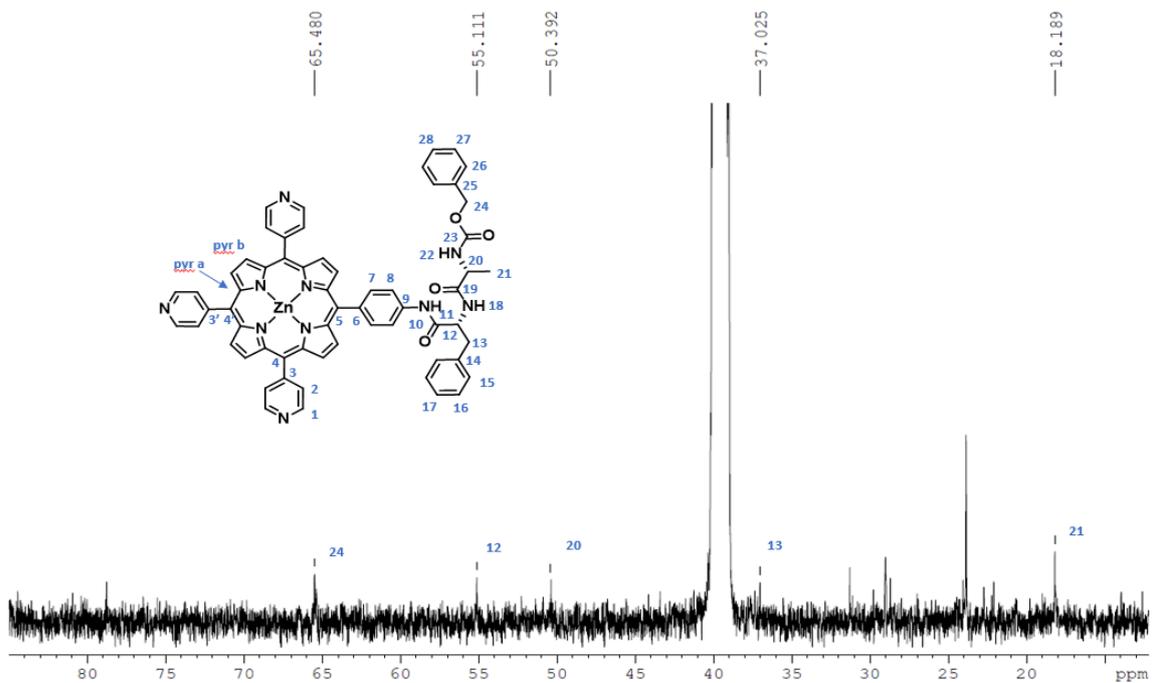
**Εικόνα 105:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) της  $\text{Py}_3\text{P-NH}_2$ .



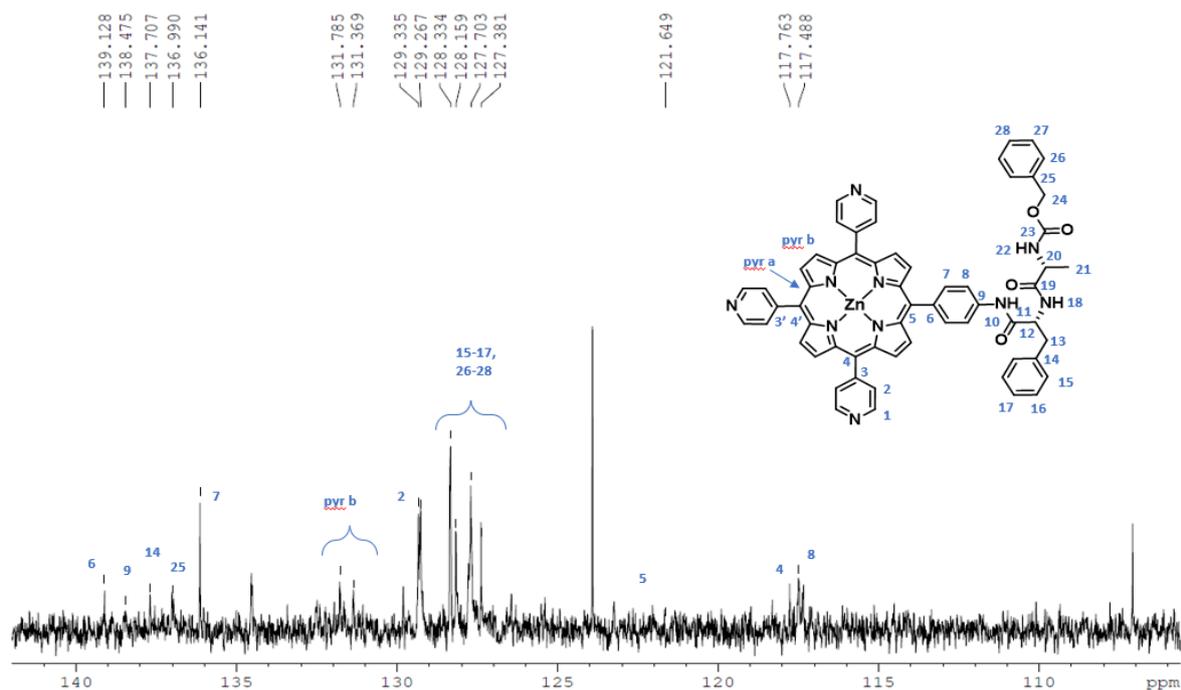
**Εικόνα 106:** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) του  $\text{ZAF-ZnPy}_3\text{P}$ .



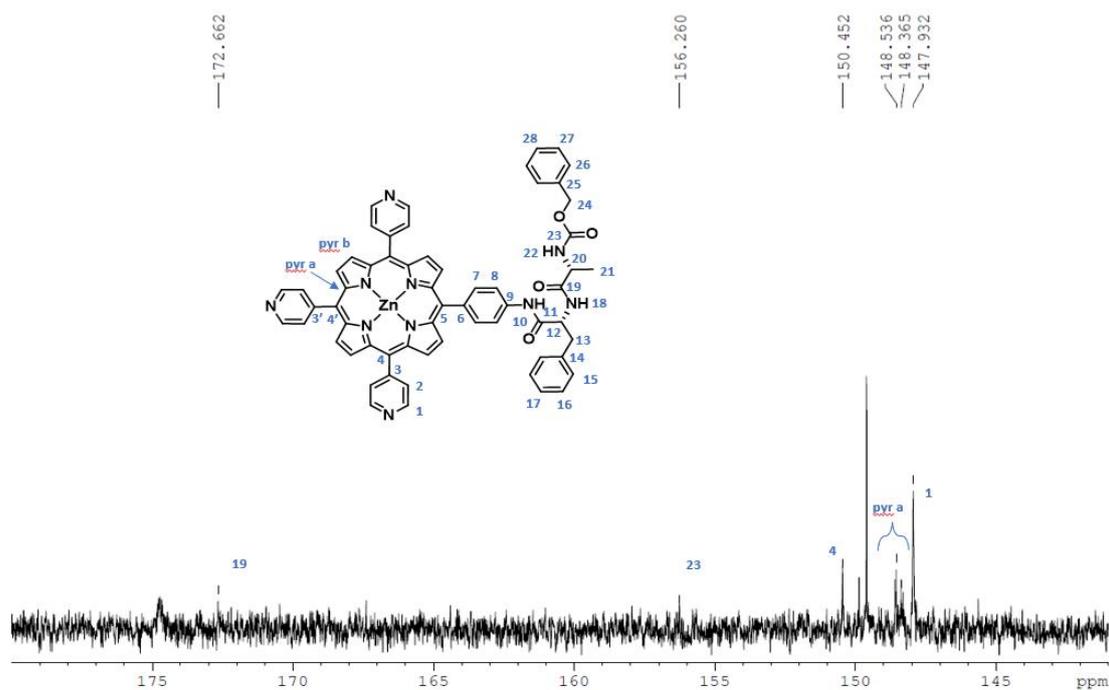
**Εικόνα 107:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) του ZAF-ZnPy3P.



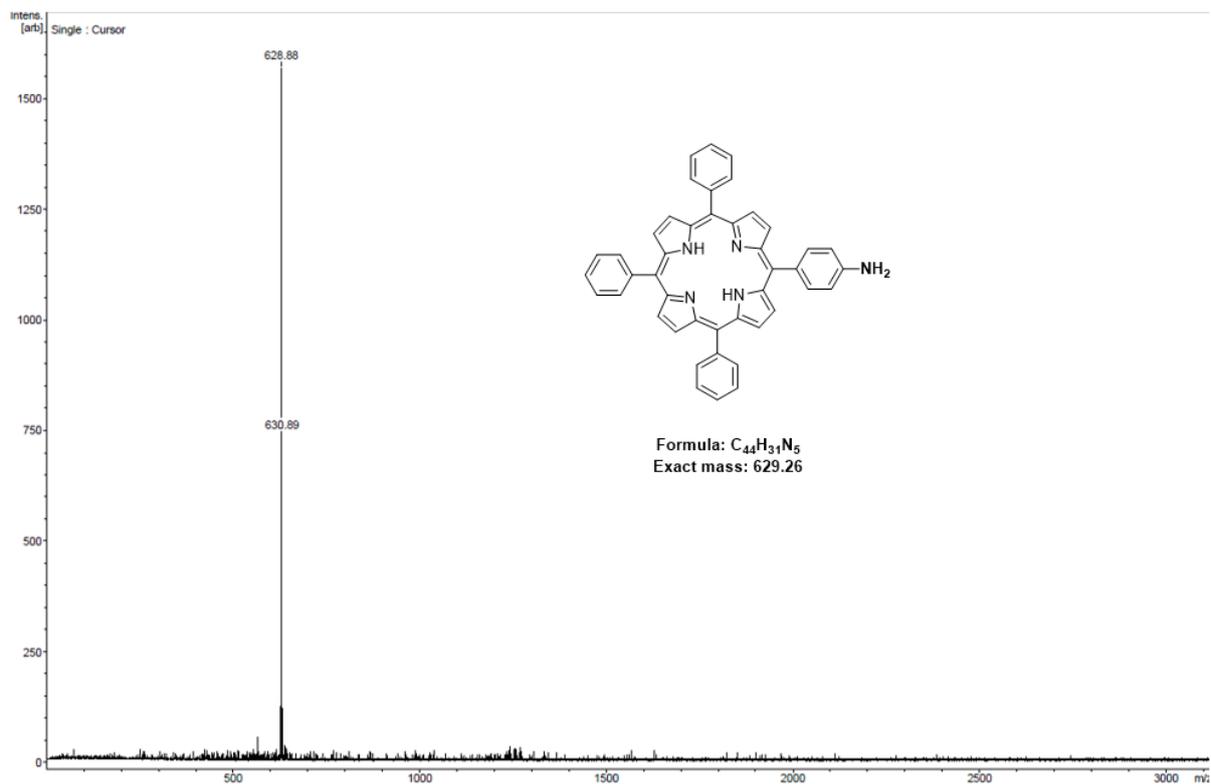
**Εικόνα 108:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) του ZAF-ZnPy3P.



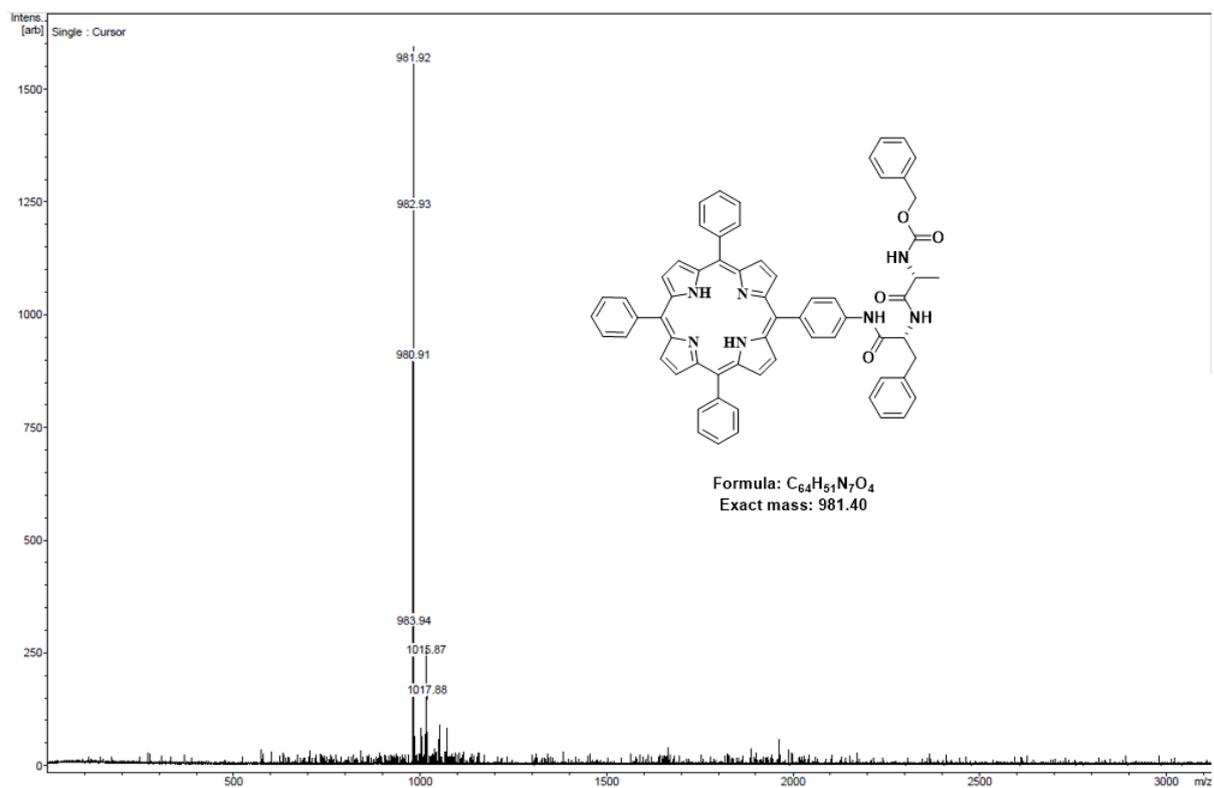
**Εικόνα 109:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) του ZAF-ZnPy3P.



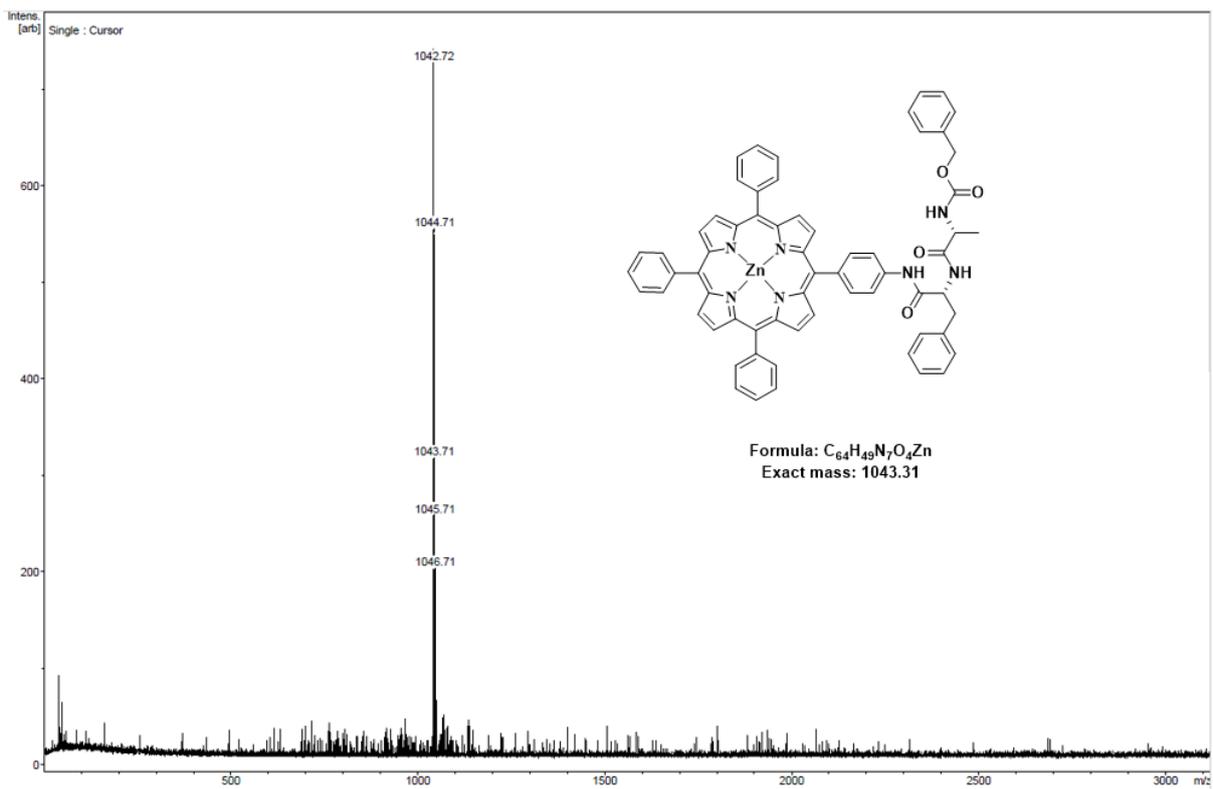
**Εικόνα 110:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) του ZAF-ZnPy3P.



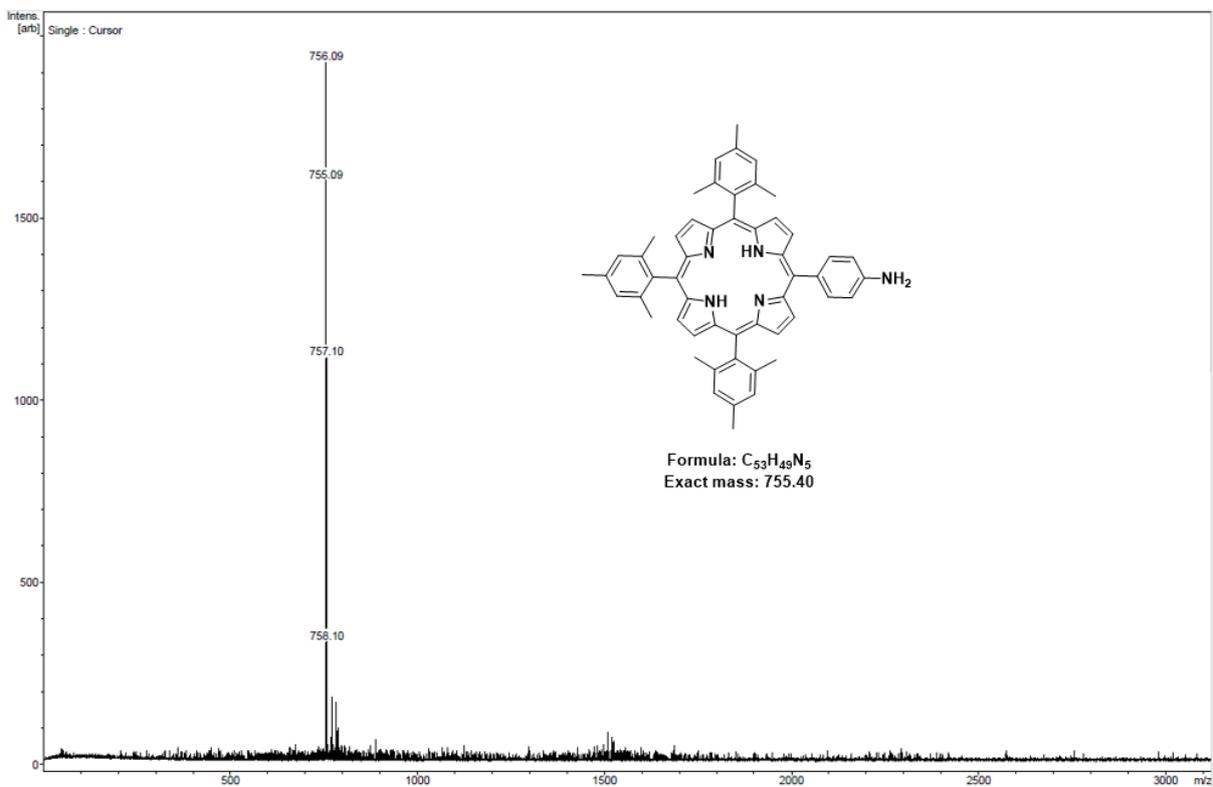
**Εικόνα 111:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF της TPP-NH<sub>2</sub>.



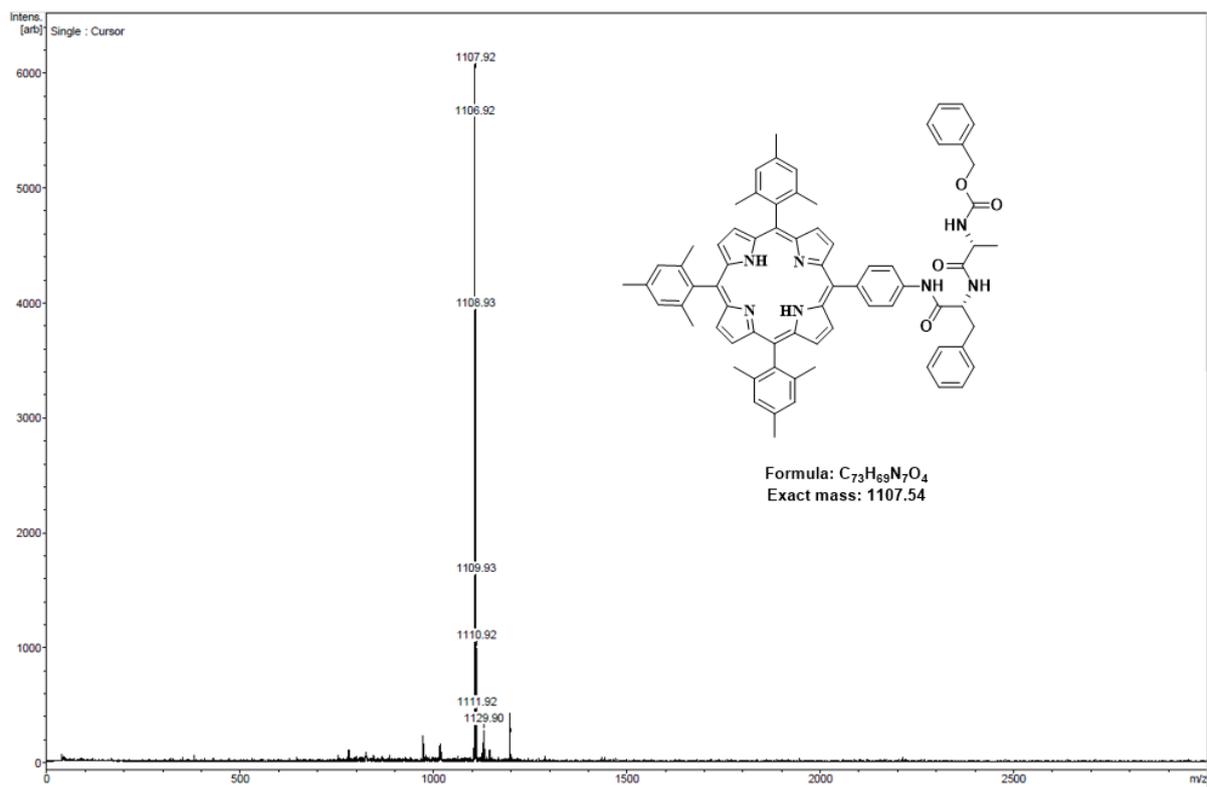
**Εικόνα 112:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF του ZAF-TPP.



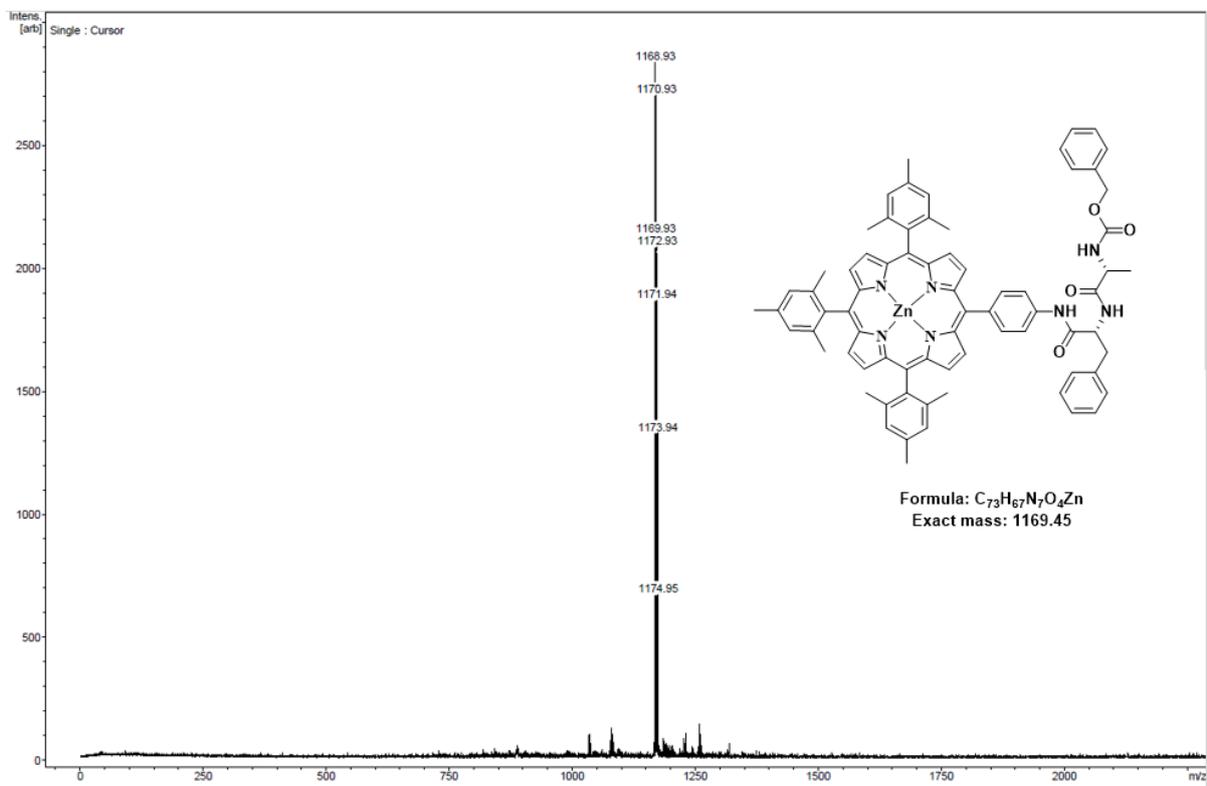
**Εικόνα 113:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF του ZAF-ZnTPP.



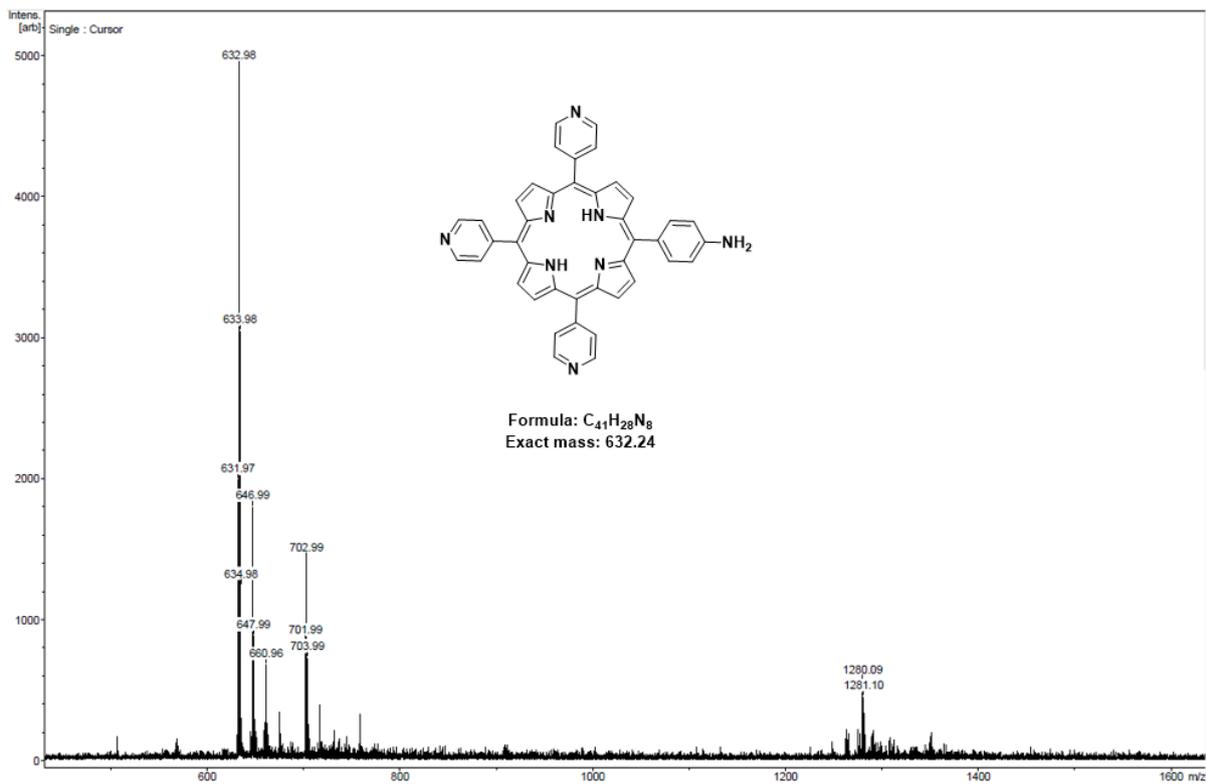
**Εικόνα 114:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF της TMP-NH<sub>2</sub>.



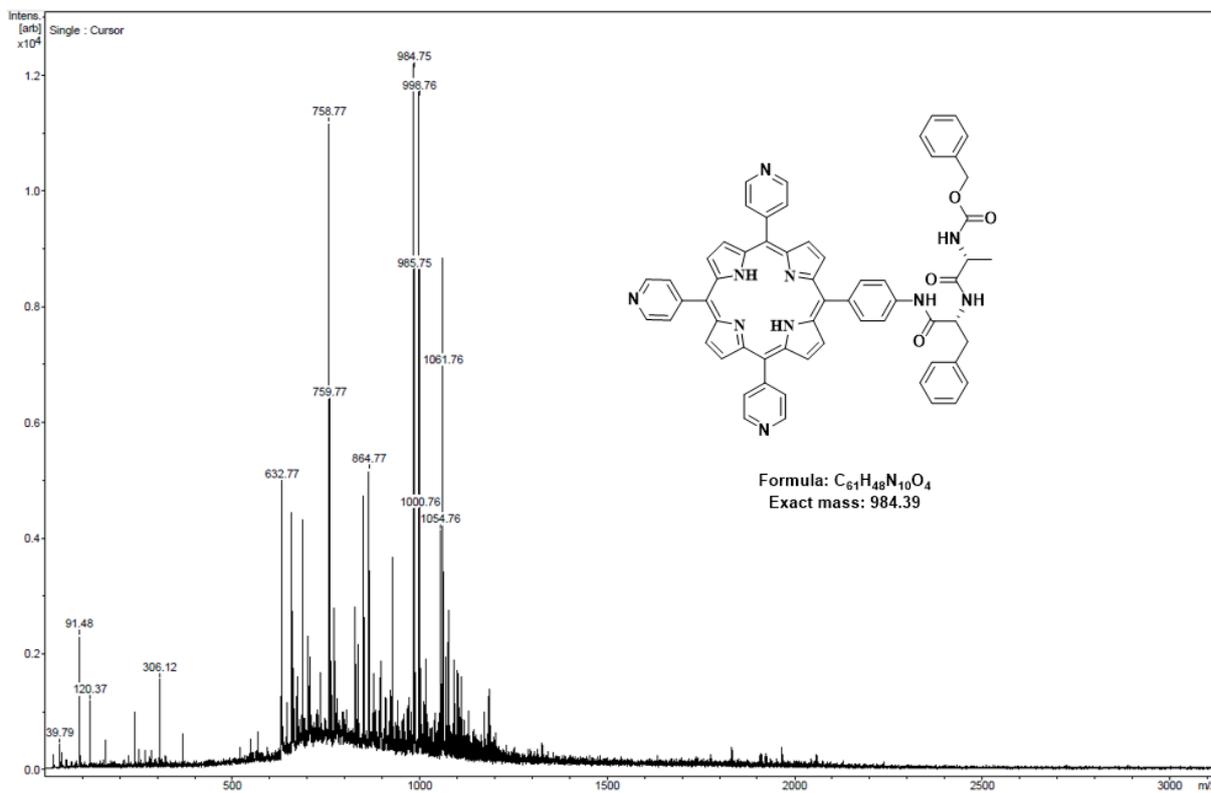
**Εικόνα 115:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF του ZAF-TMP.



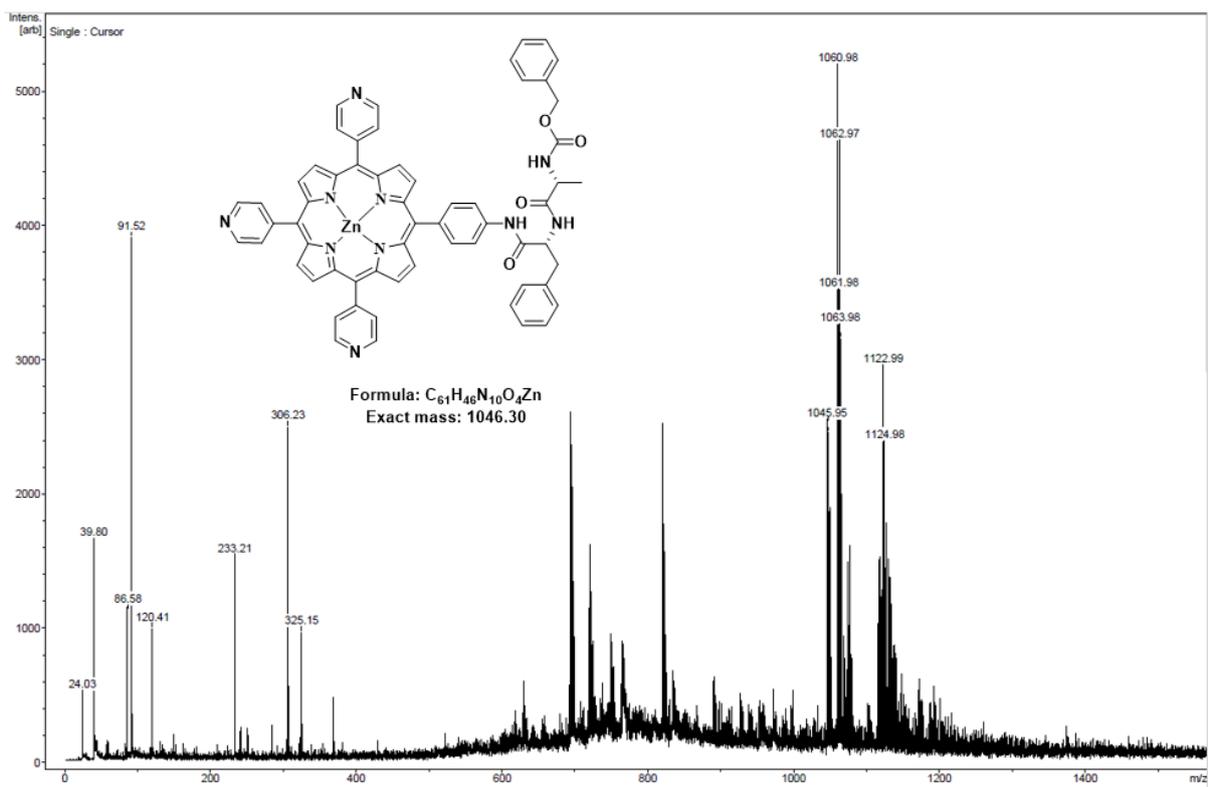
**Εικόνα 116:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF του ZAF-ZnTMP.



**Εικόνα 117:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF της  $Py_3P-NH_2$ .



**Εικόνα 118:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF του ZAF- $Py_3P$ .



**Εικόνα 119:** Φάσμα μάζας MALDI-TOF του ZAF-ZnPy<sub>3</sub>P.

## Βιβλιογραφία

- [1] A. Mitraki, *Plenty of Room for Biology at the Bottom*, **2008**.
- [2] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969–5985.
- [3] E. Gazit, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1263–1269.
- [4] C. J. C. Edwards-Gayle, I. W. Hamley, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 5867–5876.
- [5] P. Dognini, C. R. Coxon, W. A. Alves, *Molecules* **2021**, DOI [doi.org/10.3390/molecules26030693](https://doi.org/10.3390/molecules26030693).
- [6] N. Gour, D. Kedracki, I. Safir, K. X. Ngo, C. Vebert-Nardin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5440–5442.
- [7] O. Berger, E. Gazit, *Biopolymers* **2017**, *108*, 1–6.
- [8] V. Nikolaou, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4055–4058.
- [9] G. Charalambidis, K. Karikis, E. Georgilis, B. L. M'Sabah, Y. Pellegrin, A. Planchat, B. Lucas, A. Mitraki, J. Bouclé, F. Odobel, A. G. Coutsolelos, *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1*, 387–395.
- [10] F. Giuntini, C. M. A. Alonso, R. W. Boyle, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 759–791.
- [11] R. Chang, E. Nikoloudakis, Q. Zou, A. Mitraki, A. G. Coutsolelos, X. Yan, *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 2–9.
- [12] D. A. Gkika, K. Ladomenou, M. Bououdina, A. C. Mitropoulos, G. Z. Kyzas, *Sci. Total Environ.* **2024**, *908*, 168293.
- [13] K. Smith, K. M. uillard, R.; Kadish, K.M.; Smith, *Acad. Press* **1999**.
- [14] Y. Kuroda, K. Sugou, K. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7833–7834.
- [15] C. D. N. Roberto Paolesse 1, Sara Nardis, Donato Monti, Manuela Stefanelli, *Chem. Rev.* **2017**, 2517–2583.

- [16] Ö. Birel, S. Nadeem, H. Duman, *J. Fluoresc.* **2017**, *27*, 1075–1085.
- [17] M. Ethirajan, Y. Chen, P. Joshi, R. K. Pandey, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 340–362.
- [18] I. Stojiljkovic, B. D. Evavold, V. Kumar, *Expert Opin. Investig. Drugs* **2001**, *10*, 309–320.
- [19] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *157*, 625–627.
- [20] K. M. Smith, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 5644–5649.
- [21] and W. S. Alan D. Adler, Frederick R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145–3149.
- [22] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
- [23] E. Nikoloudakis, I. López-Duarte, G. Charalambidis, K. Ladomenou, M. Ince, A. G. Coutsolelos, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 6965–7045.
- [24] A. Machín, M. Cotto, J. Ducongé, F. Márquez, *Biomimetics* **2023**, *8*, DOI 10.3390/biomimetics8030298.
- [25] K. Ladomenou, G. Landrou, G. Charalambidis, E. Nikoloudakis, A. G. Coutsolelos, *Sustain. Energy Fuels* **2021**, *5*, 449–458.
- [26] E. Nikoloudakis, M. Pigiaki, M. N. Polychronaki, A. Margaritopoulou, G. Charalambidis, E. Serpetzoglou, A. Mitraki, P. A. Loukakos, A. G. Coutsolelos, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 7781–7791.
- [27] A. Fateeva, P. A. Chater, C. P. Ireland, A. A. Tahir, Y. Z. Khimyak, P. V. Wiper, J. R. Darwent, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 7440–7444.
- [28] W. Liu, X. Li, C. Wang, H. Pan, W. Liu, K. Wang, Q. Zeng, R. Wang, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17431–17440.
- [29] C. Wang, J. Li, G. Mele, M. yue Duan, X. fei Lü, L. Palmisano, G. Vasapollo, F. xing Zhang, *Dye. Pigment.* **2010**, *84*, 183–189.
- [30] E. Nikoloudakis, E. Orphanos, E. Agapaki, V. Nikolaou, A. Charisiadis, G. Charalambidis, A. Mitraki, A. G. Coutsolelos, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2020**, *24*,

775–785.

- [31] K. Karikis, E. Georgilis, G. Charalambidis, A. Petrou, O. Vakuliuk, T. Chatziioannou, I. Raptaki, S. Tsovola, I. Papakyriacou, A. Mitraki, D. T. Gryko, A. G. Coutsolelos, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 11245–11252.
- [32] E. Nikoloudakis, K. Karikis, M. Laurans, C. Kokotidou, A. Solé-Daura, J. J. Carbó, A. Charisiadis, G. Charalambidis, G. Izzet, A. Mitraki, A. M. Douvas, J. M. Poblet, A. Proust, A. G. Coutsolelos, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 6304–6313.
- [33] E. Nikoloudakis, K. Mitropoulou, G. Landrou, G. Charalambidis, V. Nikolaou, A. Mitraki, A. G. Coutsolelos, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14103–14106.
- [34] J. H. Kim, S. H. Lee, J. S. Lee, M. Lee, C. B. Park, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10227–10229.
- [35] A. Brisach-Wittmeyer, S. Lobstein, M. Gross, A. Giraudeau, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *576*, 129–137.
- [36] P. Pathak, M. A. Zarandi, X. Zhou, J. Jayawickramarajah, *Front. Chem.* **2021**, *9*, 1–30.
- [37] P. Reagents, *Tetrahedron* **1996**, 5603–5606.
- [38] G. Charalambidis, E. Georgilis, M. K. Panda, C. E. Anson, A. K. Powell, S. Doyle, D. Moss, T. Jochum, P. N. Horton, S. J. Coles, M. Linares, D. Beljonne, J. V. Naubron, J. Conradt, H. Kalt, A. Mitraki, A. G. Coutsolelos, T. S. Balaban, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, DOI 10.1038/ncomms12657.
- [39] N. J. Hestand, F. C. Spano, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7069–7163.
- [40] S. Namuangruk, K. Sirithip, R. Rattanatwan, T. Keawin, N. Kungwan, T. Sudyodsuk, V. Promarak, Y. Surakhot, S. Jungsuttiwong, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 9166–9176.
- [41] M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *11*, 108–127.
- [42] R. Giovannetti, *Macro To Nano Spectrosc.* **2012**, DOI 10.5772/38797.
- [43] A. K. Mandal, M. Taniguchi, J. R. Diers, D. M. Niedzwiedzki, **n.d.**, 1–42.
- [44] D. P. Arnold, J. Blok, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 299–319.

- [45] M. Roca, K. Chen, *M. Roca, K. Chen, A. Pérez-Gálvez*, **2016**.
- [46] N. Senesi, V. D’Orazio, *Encycl. Soils Environ.* **2004**, *4*, 35–52.
- [47] Richard Paul Haugland, *The Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, Molecular Probes, **2002**.
- [48] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Mol. Fluoresc.* **2012**, *0*, 53–74.
- [49] M. C. Yoon, D. H. Jeong, S. Cho, D. Kim, H. Rhee, T. Joo, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 164–171.
- [50] M. Taniguchi, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, D. Holten, *Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2021**, *46*, 100401.
- [51] X. Liu, *Organic Chemistry I*, Kwantlen Polytechnic University, **n.d.**
- [52] I. Gjuroski, J. Furrer, M. Vermathen, *Molecules* **2021**, *26*, DOI 10.3390/molecules26071942.
- [53] D. Li, J. Yi, G. Han, L. Qiao, *ACS Meas. Sci. Au* **2022**, *2*, 385–404.
- [54] N. Singhal, M. Kumar, P. K. Kanaujia, J. S. Viridi, *Front. Microbiol.* **2015**, *6*, 1–16.
- [55] A. Croxatto, G. Prod’hom, G. Greub, *FEMS Microbiol. Rev.* **2012**, *36*, 380–407.
- [56] A. Mayeen, L. K. Shaji, A. K. Nair, *Morphological Characterization of Nanomaterials*, Elsevier Ltd., **2018**.
- [57] R. S. Prabhu, R. Priyanka, M. Vijay, G. R. K. Vikashini, **2021**, *11*, 183–187.
- [58] T. Edition, *No Title*, **n.d.**
- [59] M. S. Tswett, **1919**.
- [60] S. Yadav, A. K. Sharma, P. Kumar, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, 1–24.