

ΔΔΜΠΣ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»

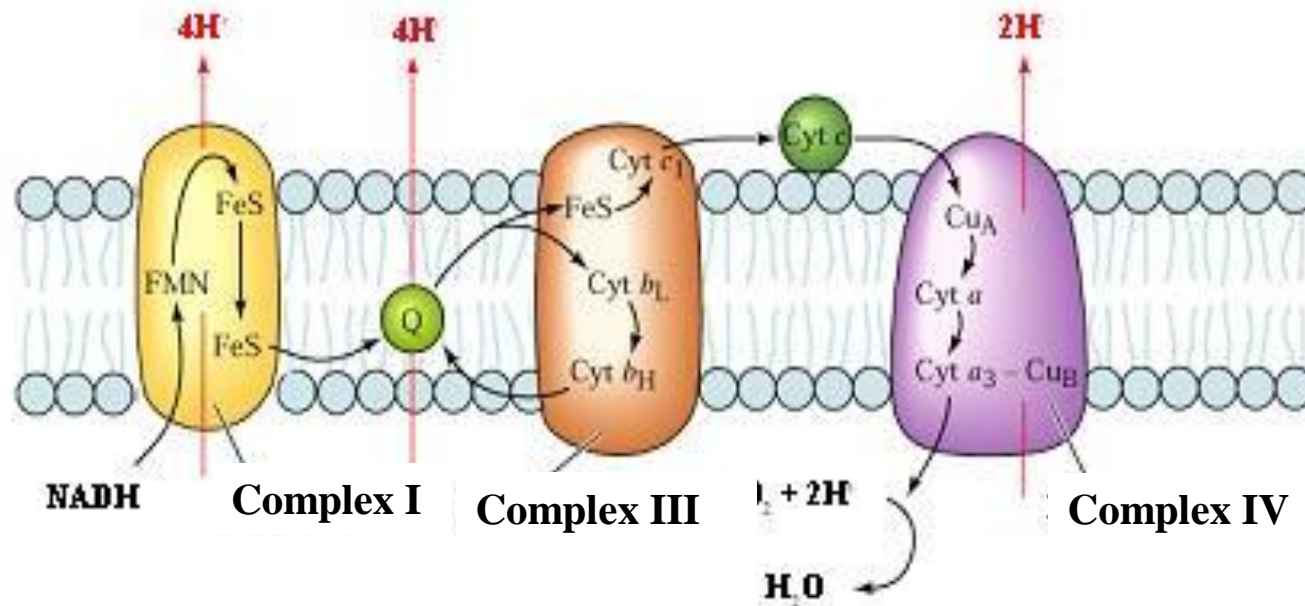
ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

**ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΤΙΚΑ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ

Πρωτεΐνες Μεταφοράς Ηλεκτρονίων

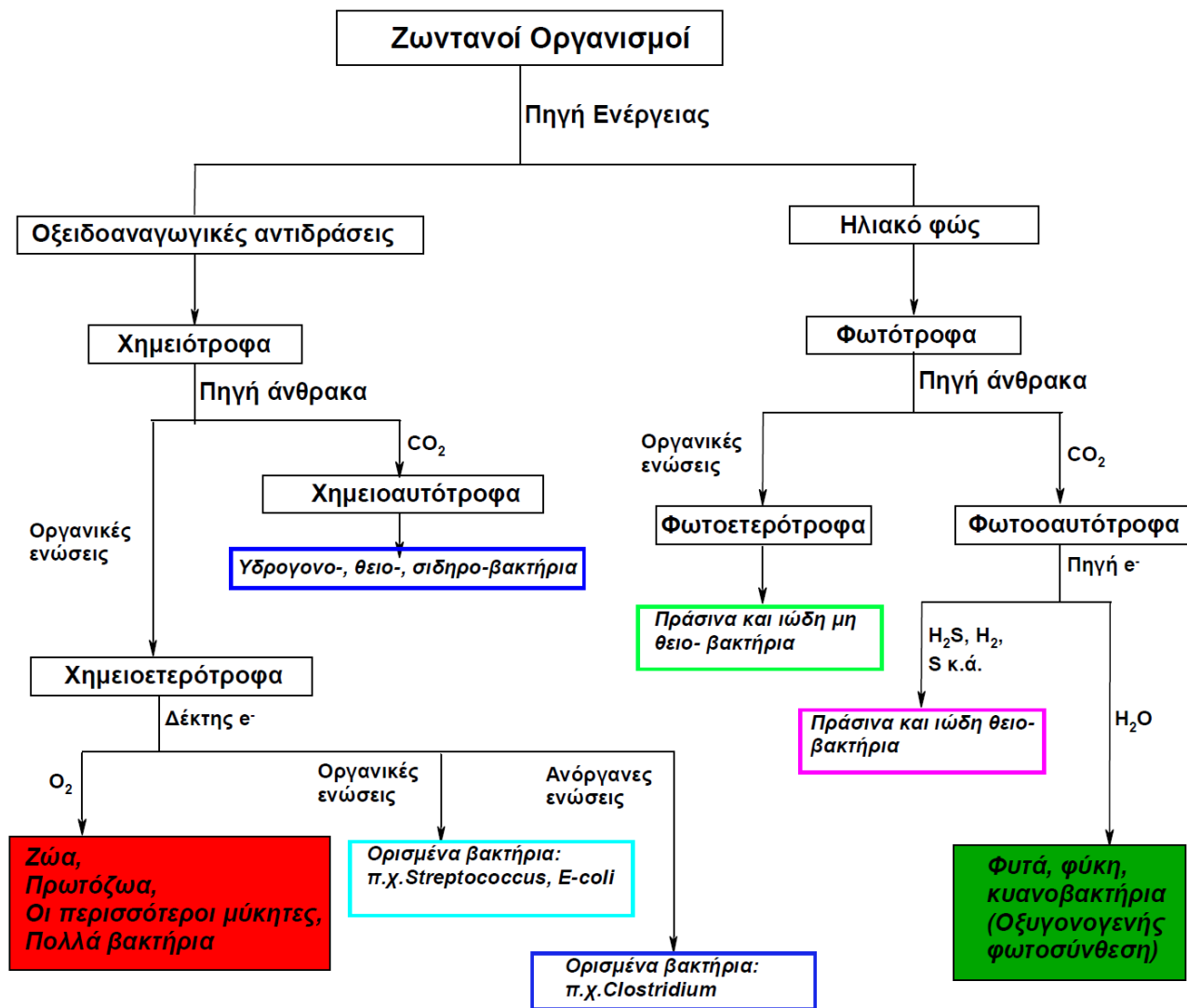
Στα βιολογικά συστήματα είναι δυνατόν να επιτευχθεί η οξείδωση σε απομακρυσμένο σημείο στο χώρο σε σχέση με την αναγωγή με τη βοήθεια μεταλλοπρωτεϊνών μεταφορά φορτίου. Αντίθετα δηλ. από ότι συμβαίνει σε μία χημική αντίδραση.



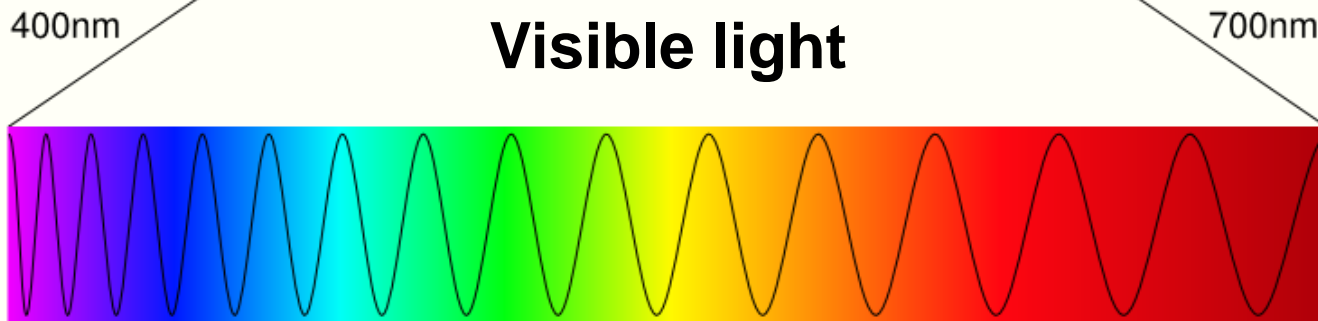
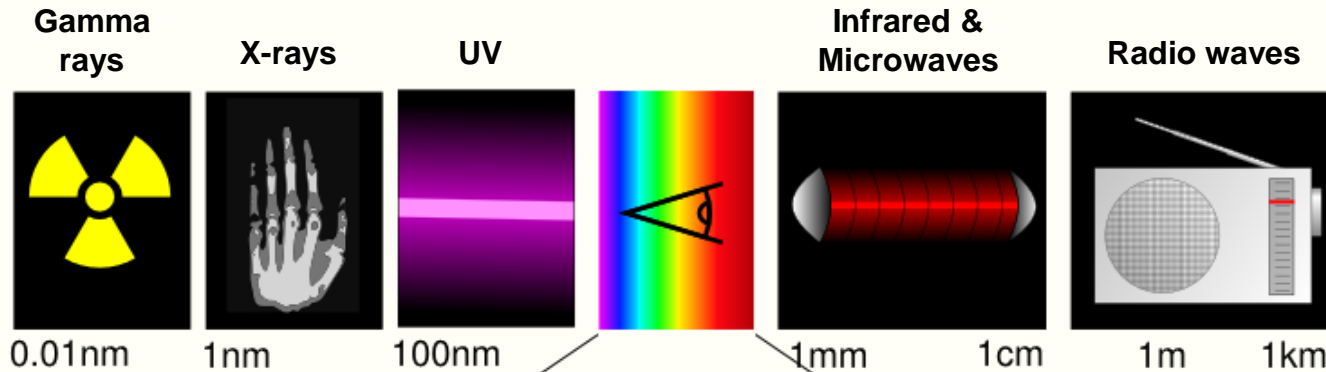
Γράφημα της μιτοχονδριακής αναπνευστικής αλυσίδας

(FMN: flavin mononucleotide, FeS: iron-sulphur protein, Q: ubiquinone, Cyt: cytochrome, Cu_A: type 1 blue copper protein).

ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ



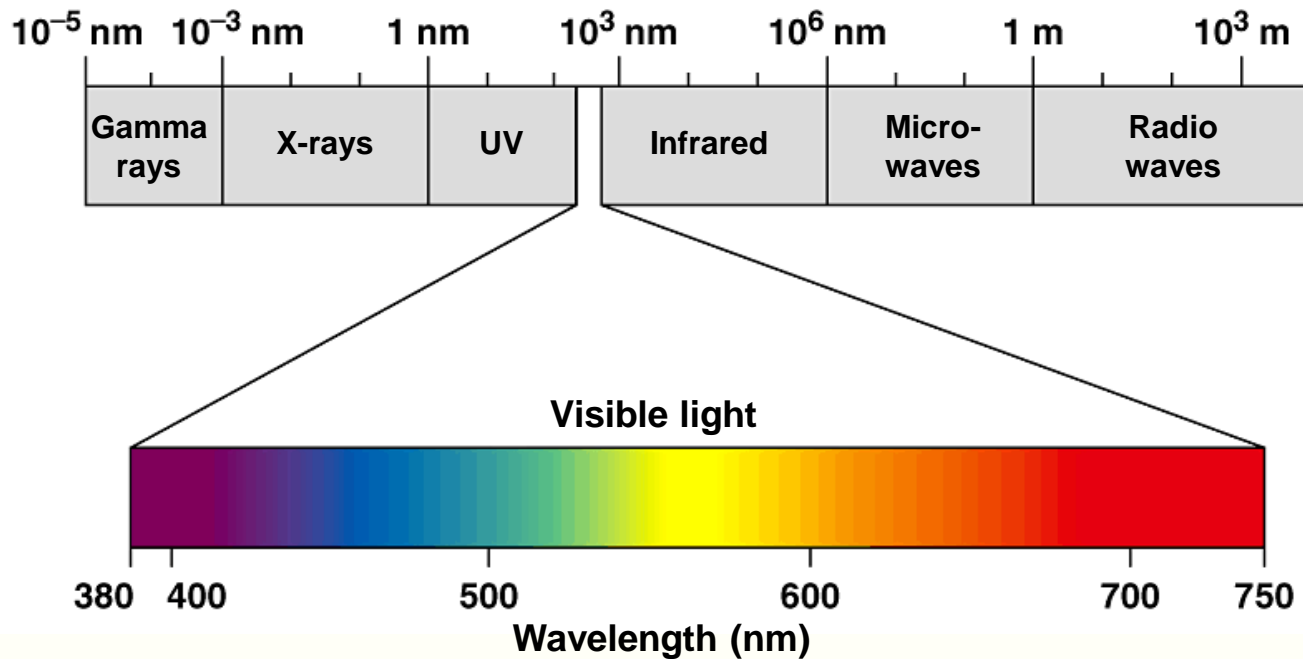
ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ ΚΑΙ ΟΡΑΤΟ ΦΩΣ

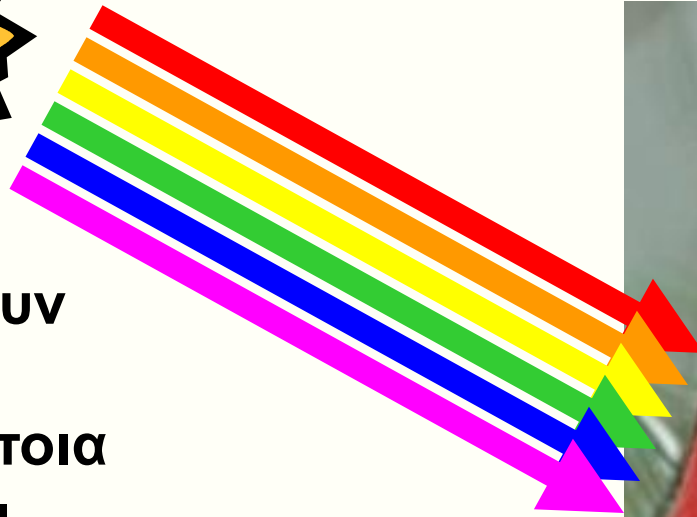
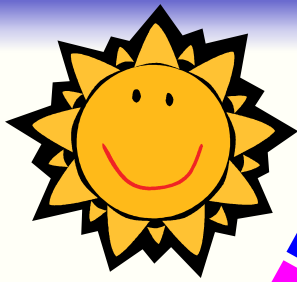


Wavelength (nm)

Γιατί είναι πράσινα τα φυτά?

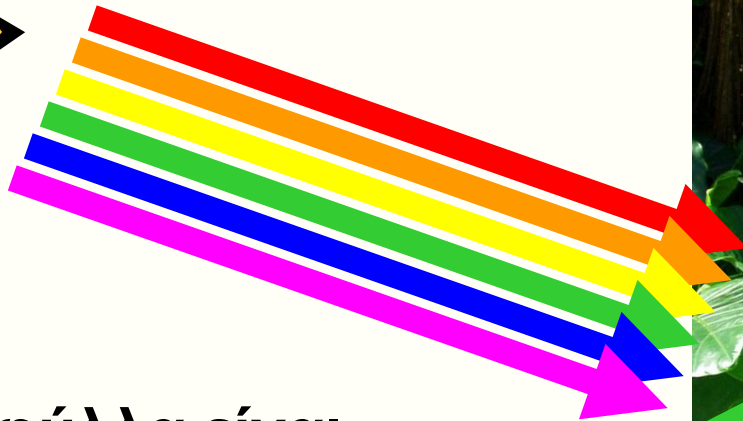
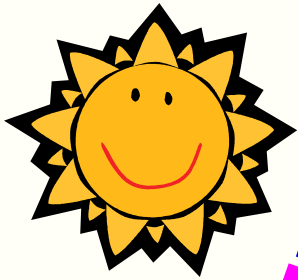
Διαφορετικά μήκη κύματος φαίνονται από το ανθρώπινο μάτι ως διαφορετικά χρώματα.





Τα φτερά διαθέτουν χρωστικές που απορροφούν κάποια μήκη κύματος και αντανακλούν κάποια άλλα.





Γιατί τα φύλλα είναι πράσινα?

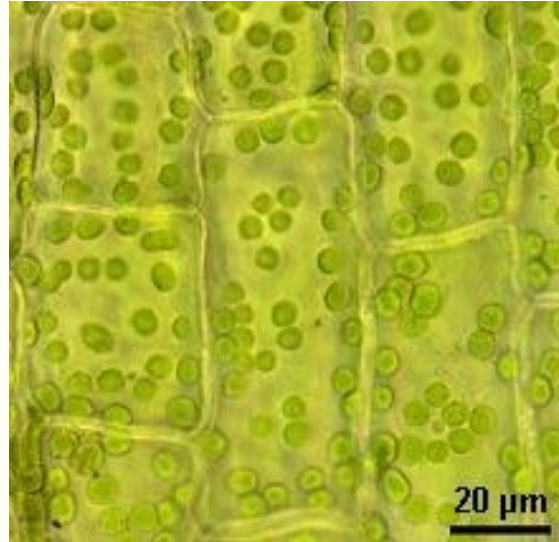


Ανακλώμενο φως

φως που διαπερνά

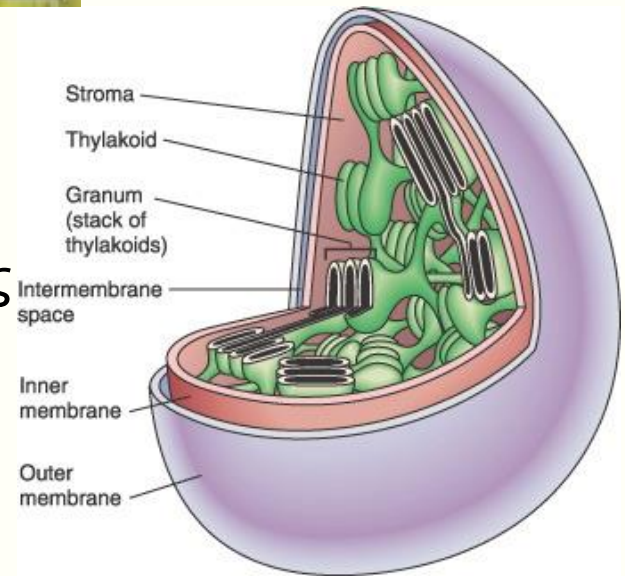


Γιατί είναι πράσινα τα φυτά?



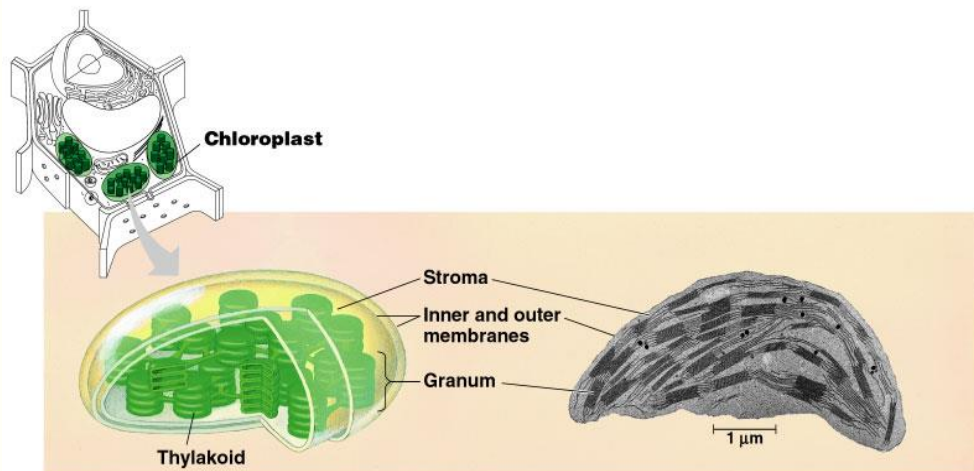
Τα κύτταρα των φυτών έχουν πράσινους χλωροπλάστες

Η θυλακοειδής μεμβράνη των χλωροπλάστων έχει διάφορες χρωστικές (π.χ., χλωροφύλλη, καροτενοειδή κλπ).



Γιατί είναι πράσινα τα φυτά?

- Στα περισσότερα φυτά, η φωτοσύνθεση συμβαίνει κυρίως στα φύλλα, στους χλωροπλάστες
- Ο χλωροπλάστης περιέχει:
 - Στρώμα, ένα υγρό
 - Αυλό, 'στοίβα' από θυλακοειδή
- Ο θυλακοειδής περιέχει χλωροφύλλη
 - Η χλωροφύλλη είναι μία πράσινη χρωστική που απορροφά φως για την φωτοσύνθεση



Μηχανισμός της Φωτοσυνθετικής Διαδικασίας

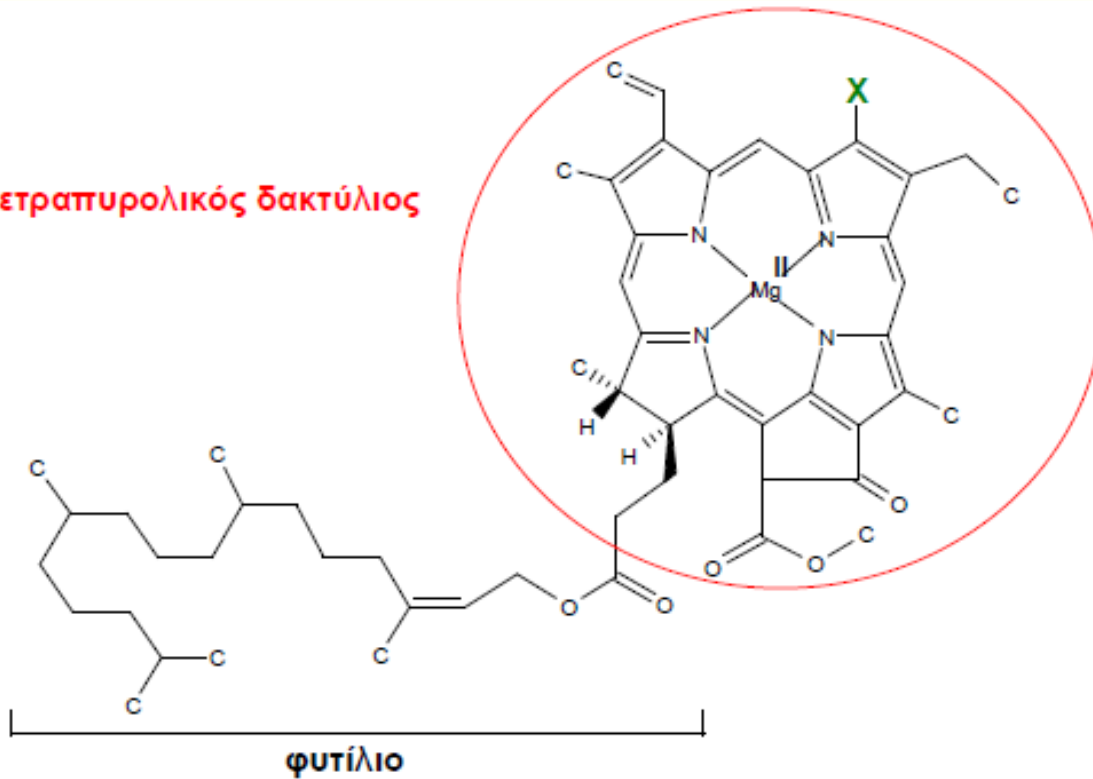
Η φωτοσύνθεση είναι συνδυαστικό αποτέλεσμα επιμέρους διαδικασιών.

Οι κυριότερες από αυτές είναι:

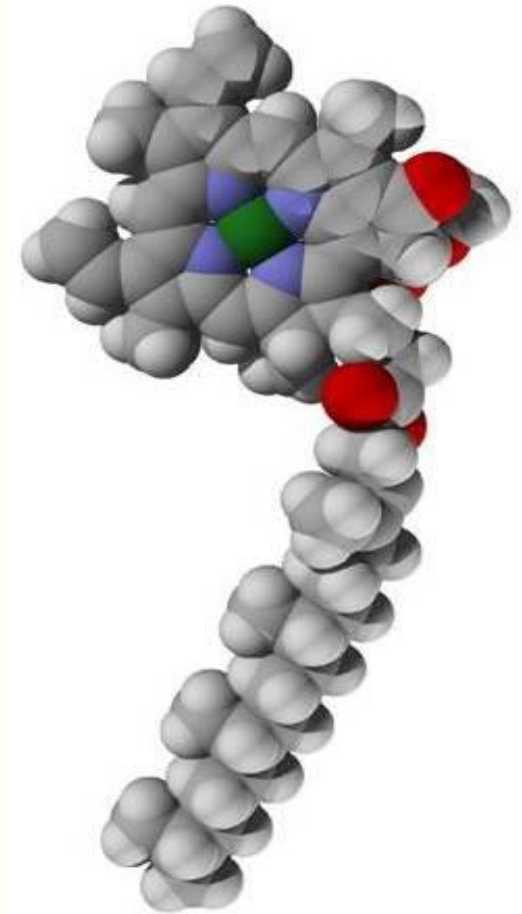
- Η φωτονιακή απορρόφηση από τις φωτοσυνθετικές χρωστικές και η διέγερση τους.
- Η μεταφορά της δεσμευμένης ενέργειας στο σύμπλοκο συλλογής φωτός.
- Η ορθολογική διοχέτευση της δεσμευμένης από το σύμπλοκο συλλογής φωτός ενέργειας στα δύο φωτοσυστήματα και η φωτοσυνθετική ροή ηλεκτρονίων (φωτεινές αντιδράσεις).
- Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική μέσω της φωτοφωσφορυλίωσης, και
- Η επένδυση της χημικής ενέργειας που κερδήθηκε, στην μετατροπή ανόργανου άνθρακα (CO_2) σε οργανική ύλη μέσω του κύκλου του Calvin (σκοτεινές αντιδράσεις).

Η δομή της χλωροφύλλης α και β

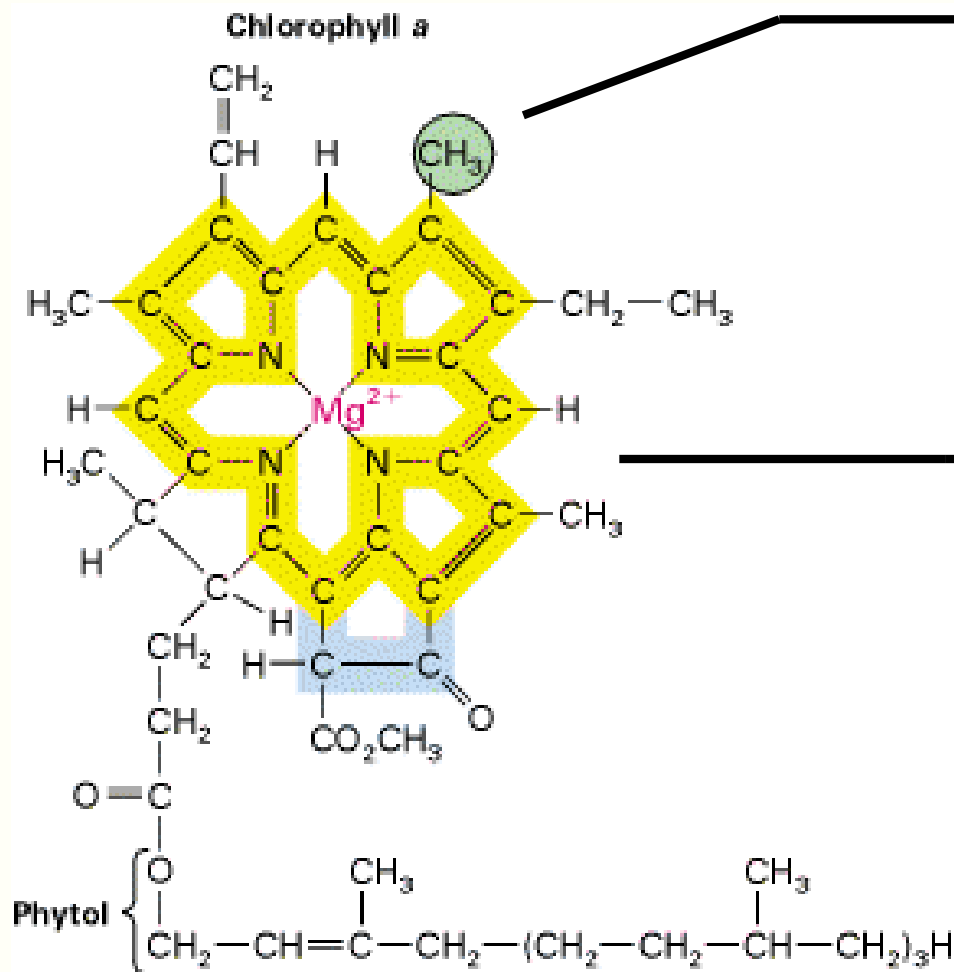
τετραπυρολικός δακτύλιος



X: -CH₃, χλωροφύλλη α
-CHO, χλωροφύλλη β



Η δομή της χλωροφύλλης α και β



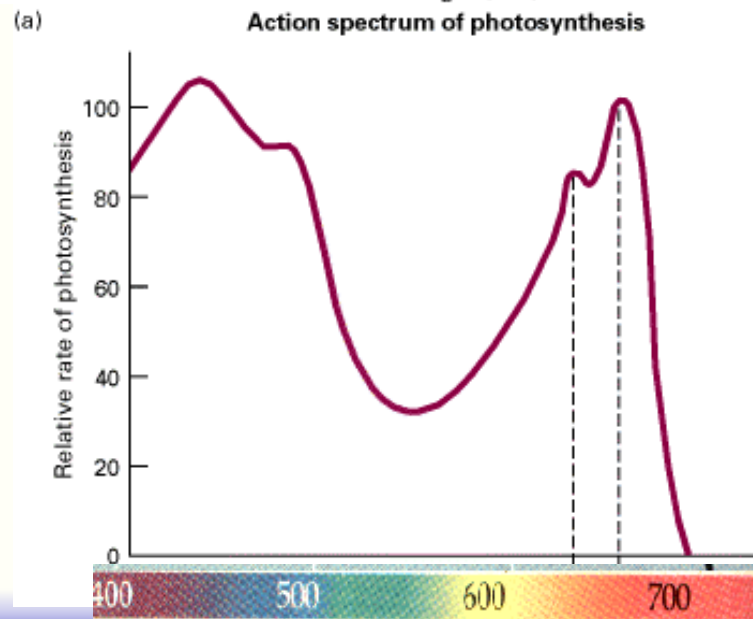
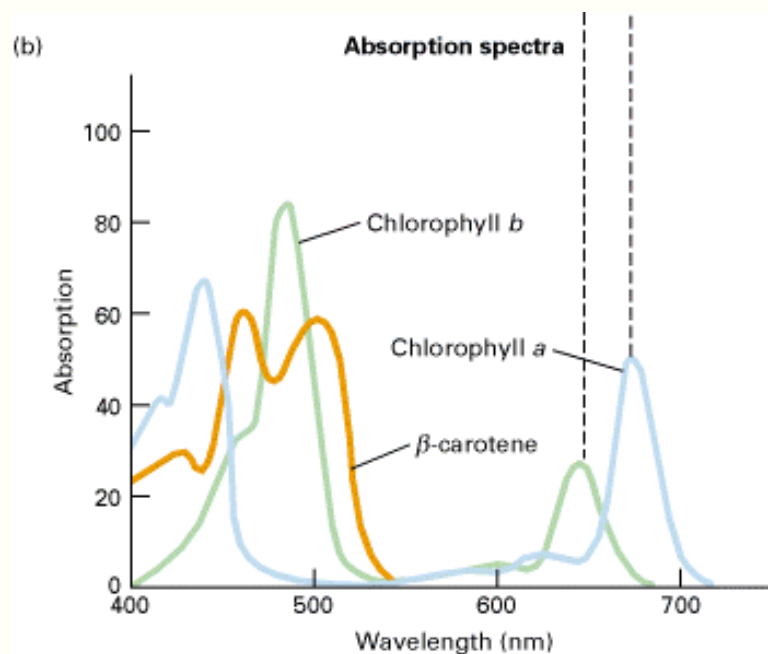
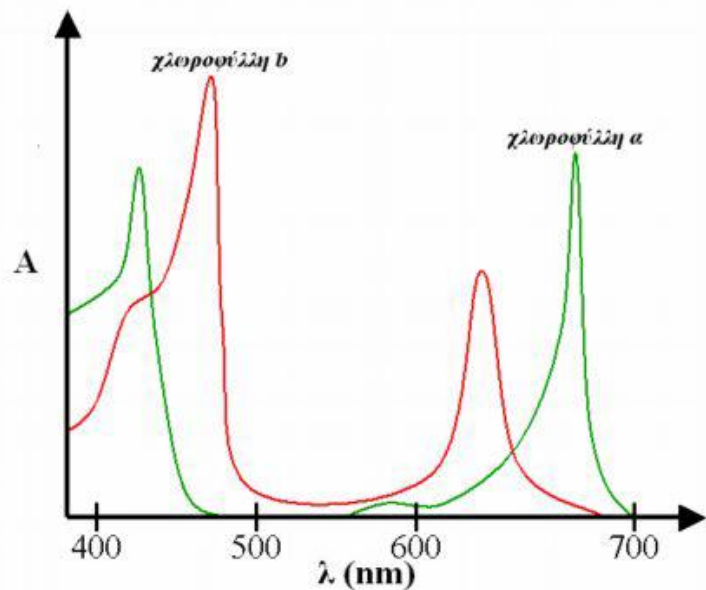
•Chl a : έχει μια $-\text{CH}_3$

•Chl b : έχει μία καρβονυλική ομάδα

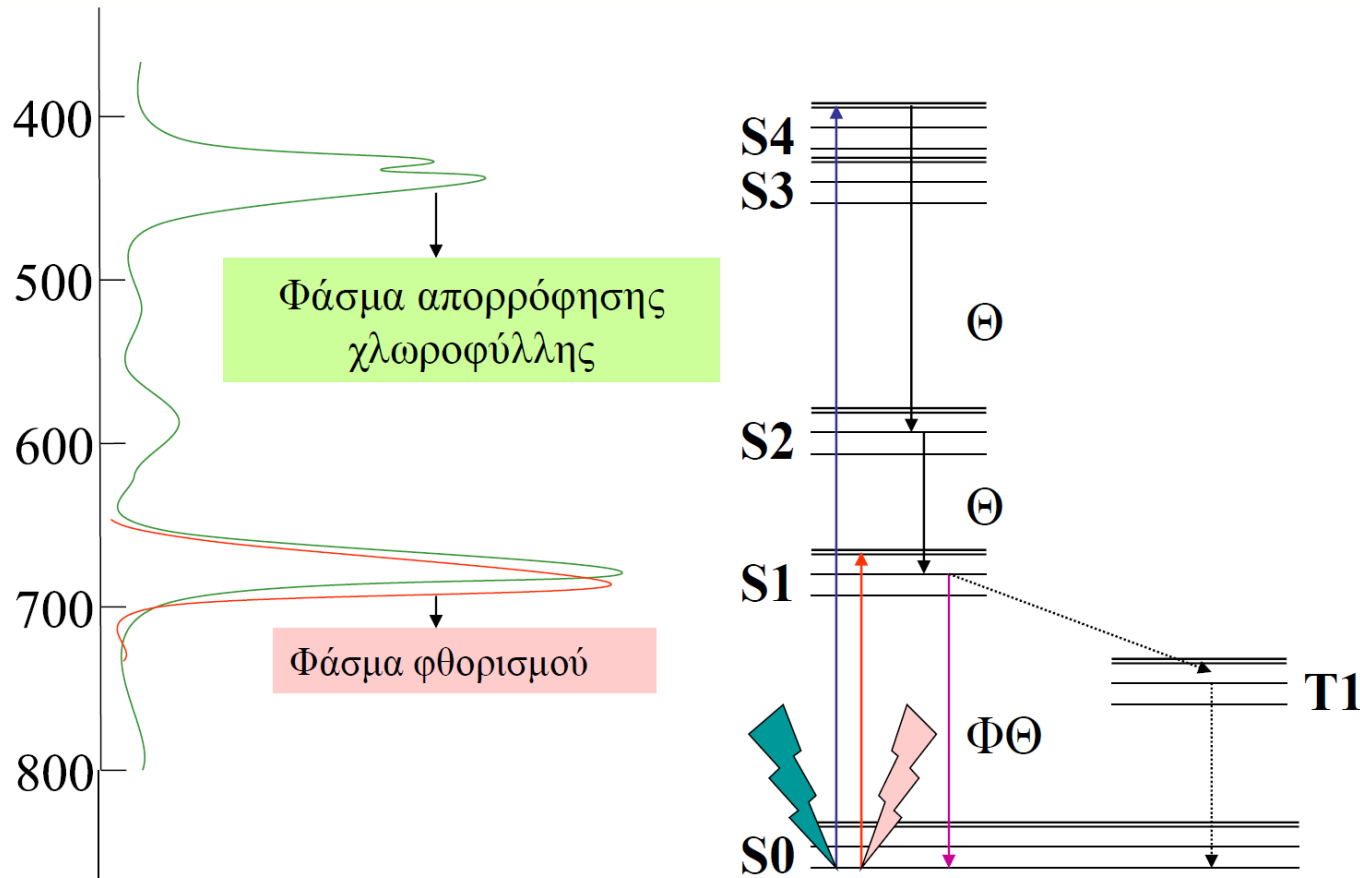
Πορφυρινικός δακτύλιος μη εντοπισμένο e^-

φυτίλιο

Φάσματα Απορρόφησης Χλωροφυλλών *a* και *b* (400-700nm)



Η Φωτονιακή Απορρόφηση και Διέγερση των Μηχανισμών των Φωτοσυνθετικών Διεργασιών



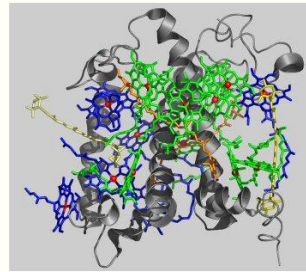
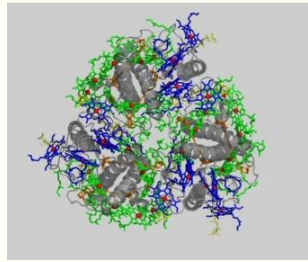
Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων των χλωροφυλλών και σχέση του φάσματος απορρόφησης των χρωστικών με τα ενεργειακά επίπεδα (S_0 , S_1 , S_2 , S_3 & S_4). Θ : η απελευθέρωση της ενέργειας γίνεται υπό την μορφή θερμότητας, $\Phi\Theta$: η απελευθέρωση της ενέργειας κατά την αποδιέγερση $S_1 \rightarrow S_0$ γίνεται υπό την μορφή φθορισμού.

Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης αρχίζει ουσιαστικά με την απορρόφηση φωτονιακής ενέργειας, κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο της χρωστικής, που δέχθηκε το φωτόνιο, παίρνει την επιπλέον ενέργεια και μεταφέρεται σε άλλη ηλεκτρονιακή στοιβάδα, η οποία βρίσκεται σε μεγαλύτερη απόσταση από τον πυρήνα (πρόκειται για την γρηγορότερη αντίδραση στην φωτοσυνθετική διαδικασία: 10^{-15}s).

Αυτό σημαίνει ότι το μόριο από την ενεργειακά βασική του κατάσταση (S_0) μεταβαίνει σε μία διεγερμένη κατάσταση (S_n). Η χημική δομή του μορίου και ιδιαίτερα ο αριθμός των π-ηλεκτρονίων, που εκφράζεται με την εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών, καθορίζουν την ποιότητα των φωτονίων, που μπορούν να διεγείρουν το μόριο, ώστε να φτάσει σε συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο. Όσο περισσότερα π ηλεκτρόνια έχει η χρωστική, τόσο λιγότερη φωτονιακή ενέργεια χρειάζεται για να μεταφερθεί κάποιο ηλεκτρόνιο της χρωστικής σε παραπάνω ενεργειακή στοιβάδα και ως εκ τούτου να διεγερθεί ενεργειακά η χρωστική. Οι φωτοσυνθετικές χρωστικές (χλωροφύλλες και καροτενοειδή), που επιλέχθηκαν από την φύση για την δέσμευση της φωτονιακής ενέργειας, είναι πλούσιες σε π-ηλεκτρόνια και ως εκ τούτου χρειάζονται σχετικά μικρή φωτονιακή ενέργεια για να διεγερθούν.

το φάσμα απορρόφησης υποδηλώνει την ποιότητα των φωτονίων, που μπορούν να διεγείρουν το εν λόγω μόριο. Ξεκινώντας την παρατήρηση από τα μεγάλα μήκη κύματος (χαμηλής ενέργειας) προς τα μικρά (υψηλής ενέργειας), το πρώτο μέγιστο καθορίζει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, που απαιτείται για να μεταφέρει το μόριο στην S_1 κατάσταση. Το δεύτερο μέγιστο καθορίζει την απαιτούμενη ακτινοβολία για τη διέγερση του μορίου στην S_2 κατάσταση, κ.ο.κ. Τα μέγιστα του φάσματος απορρόφησης των χρωστικών *in vivo* είναι μετατοπισμένα προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος λόγω του ότι όλες οι φωτοσυνθετικές χρωστικές *in vivo* με πρωτεΐνες.

➤ Τρόποι μεταφοράς ενέργειας στο σύμπλοκο συλλογής φωτός



Το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας, που χρησιμοποιείται στη φωτοσυνθετική διαδικασία, απορροφάται από τις χρωστικές (χλωροφύλλες και καροτενοειδή) του συμπλόκου συλλογής φωτός LHC II.

Η απορροφηθείσα από τις φωτοσυνθετικές χρωστικές ενέργεια δεν απελευθερώνεται αλλά μεταφέρεται σε γειτονικά μόρια χρωστικών. Επομένως, η διέγερση μεταφέρεται από μόριο σε μόριο χωρίς καμία επίπτωση στη χημική δομή των μορίων, μέχρι να φτάσει στα κέντρα αντίδρασης των φωτοσυστημάτων. Η μεταφορά ενέργειας στο σύμπλοκο συλλογής φωτός μπορεί να ακολουθήσει τους εξής δρόμους:

- ❖ *Μεταφορά ενέργειας μέσω ιδιοσυχνότητας.* Μπορεί να γίνει μεταξύ δύο γειτονικών μορίων χλωροφύλλης με το ίδιο S1 επίπεδο. Η ενέργεια, που ελευθερώνεται κατά την αποδιέγερση του ενός μορίου, διεγείρει το άλλο. Η διαδικασία είναι αμφίδρομη.
- ❖ *Ενεργειακή παγίδα.* Ένα μόριο χρωστικής από το LHC II με μεγαλύτερο S1 επίπεδο κατά την αποδιέγερση του μεταφέρει την διέγερση σε γειτονικό μόριο με χαμηλότερο S1 επίπεδο.
- ❖ Δύο μόρια που βρίσκονται σε T1 ενεργειακό επίπεδο συνεισφέρουν την ενέργεια τους για τη διέγερση ενός γειτονικού μορίου στην S1 κατάσταση.
- ❖ Ένα μόριο, που βρίσκεται σε T1 ενεργειακό επίπεδο με την προσθήκη επιπλέον ενέργειας (θερμική ενέργεια), μπορεί να διεγείρει γειτονικό μόριο στην S1 κατάσταση.

Οι δύο πρώτες περιπτώσεις είναι οι πιο συχνοί τρόποι μεταφοράς ενέργειας από χρωστική σε χρωστική μέσα στο LHC II, ενώ οι δύο τελευταίες είναι πολύ σπάνιες.

Οι φωτεινές αντιδράσεις υπάρχουν σε δύο τύπους φωτοσυστημάτων που συνεργάζονται

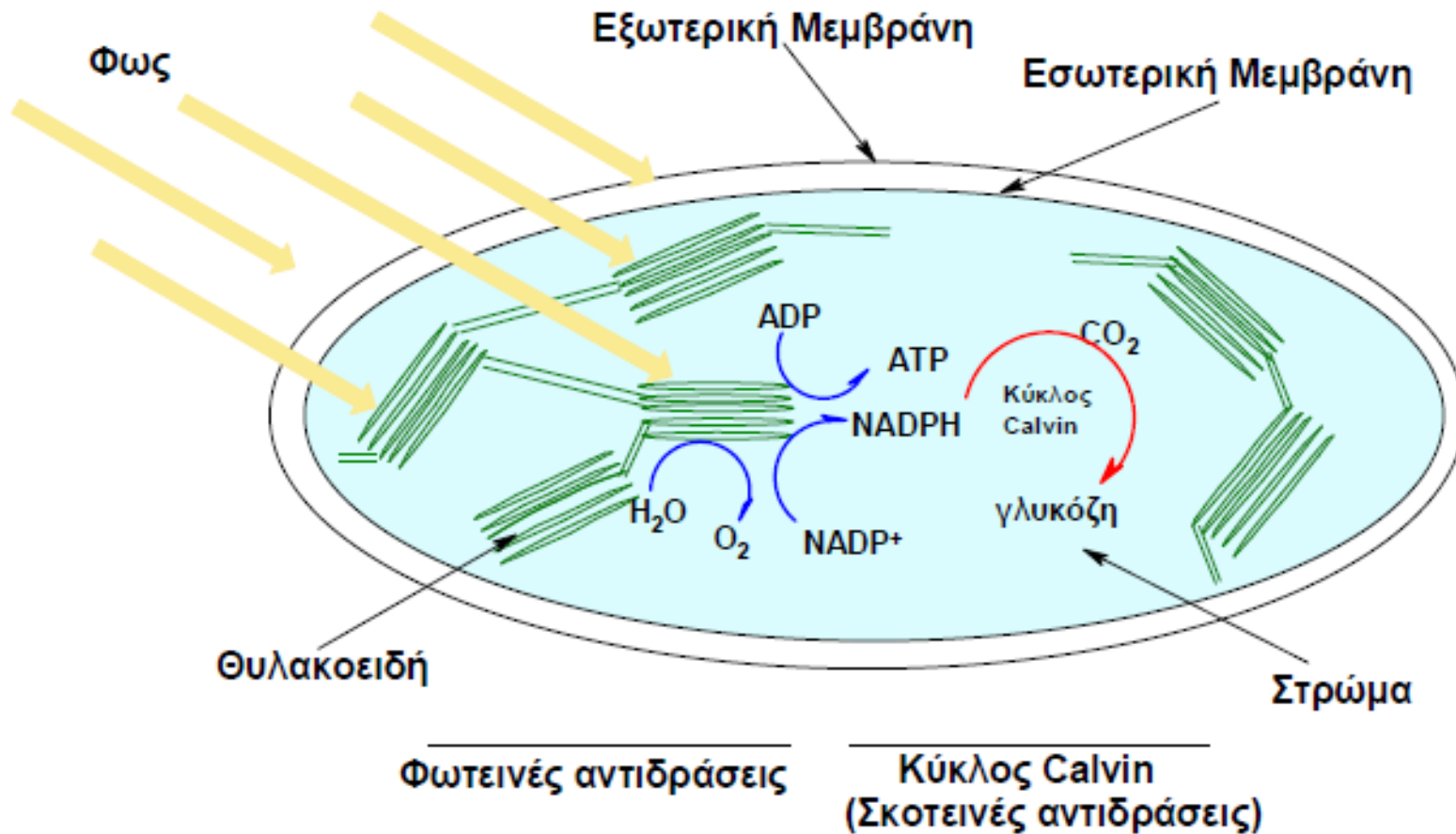


ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ

	PSII	PSI
Δότης ηλεκτρονίων (D) E_o'	$[H_2O \rightarrow \text{πλειάδα } 4Mn \rightarrow \text{Τυροσίνη}]$ $+0,930 \text{ V} \quad +0,9 \text{ V} \quad +1,0 \text{ V}$	Πλαστοκυανίνη (Cu^+) $+0,375 \text{ V}$
Κέντρο αντίδρασης χλωροφύλλης (P) E_o'	P680/P680* $+1,2 \text{ V}$	P700/P700* $+0,45 \text{ V}$
Ενδιάμεσος μεταφορέας ηλεκτρονίου (I) E_o'	Φαιοφυτίνη $-0,66 \text{ V}$	Χλωροφύλλη α, Βιταμίνη Κ $(-1,0 \text{ V}) ?$
Ο πρώτος σταθερός δέκτης ηλεκτρονίων (A) E_o'	Κινόνη Α (Q_A) -0.13 V	Fx ($4Fe-4S$) $(-0,70 \text{ V})$

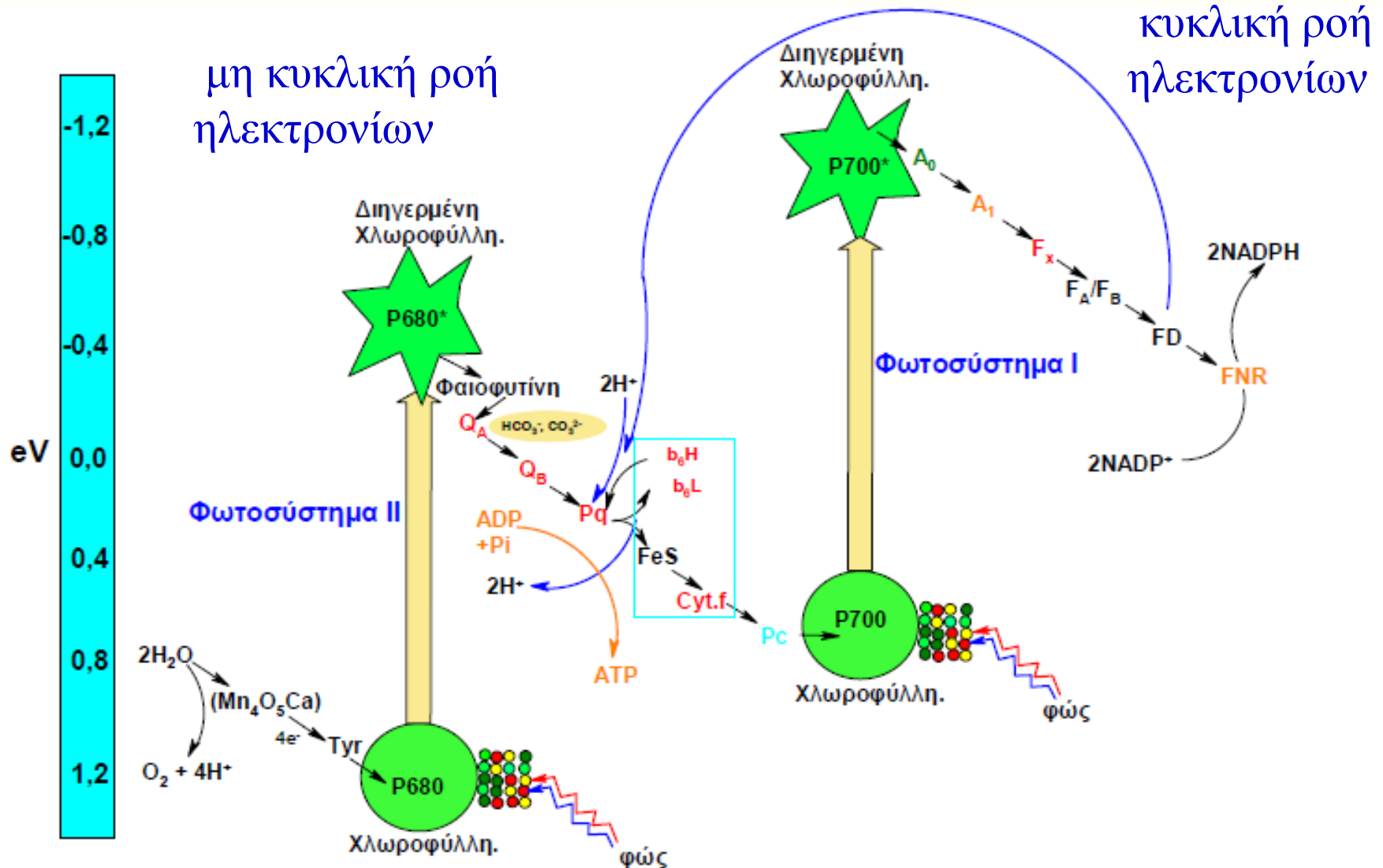
Οι συμπαραγόντες μεταφοράς ηλεκτρονίων των PSII και PSI.

ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ



Σχηματική αναπαράσταση των βασικών χαρακτηριστικών των χλωροπλαστών. Παρουσιάζονται επίσης οι κύριες αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης και το μέρος που λαμβάνουν χώρα

ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ



Το Z-σχήμα της μεταφορά των ηλεκτρονίων στην Φωτοσύνθεση.

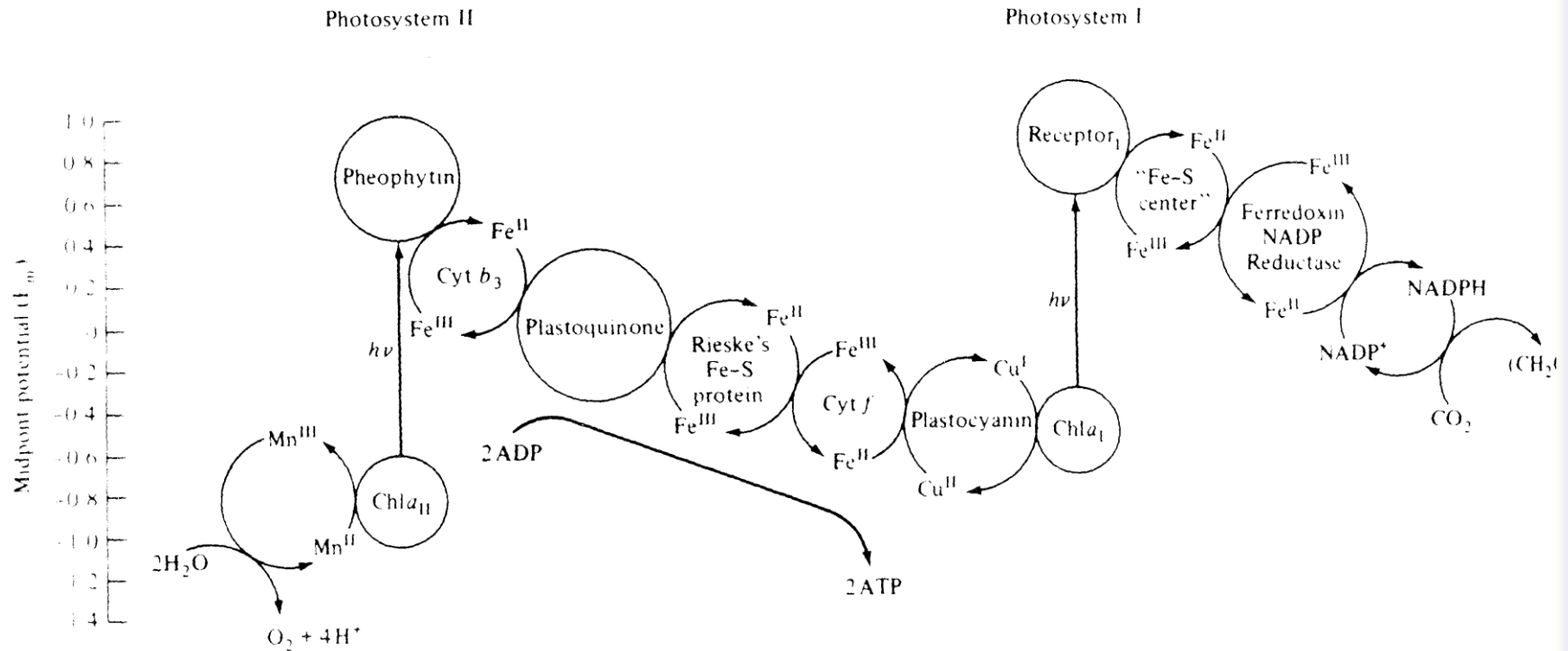
Ο κάθετος άξονας δίνει την περιοχή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού με τα αναγωγικά και τα οξειδωτικά είδη.

Μη κυκλική Ροή Ηλεκτρονίων

- $ADP + \text{P} \rightarrow ATP$
- $NADP^+ + H \rightarrow NADPH$
- Το οξυγόνο προέρχεται από την διάσπαση του H_2O , όχι του CO_2



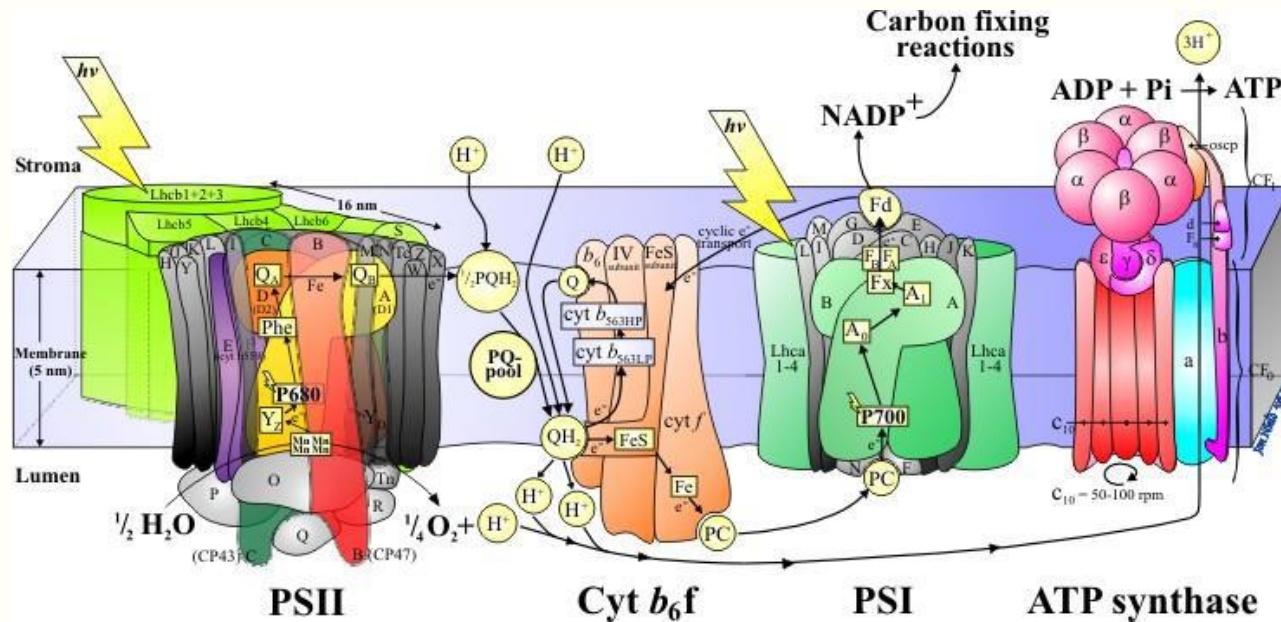
ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ



Το Z-σχήμα ροής ηλεκτρονίων στην Φωτοσύνθεση.

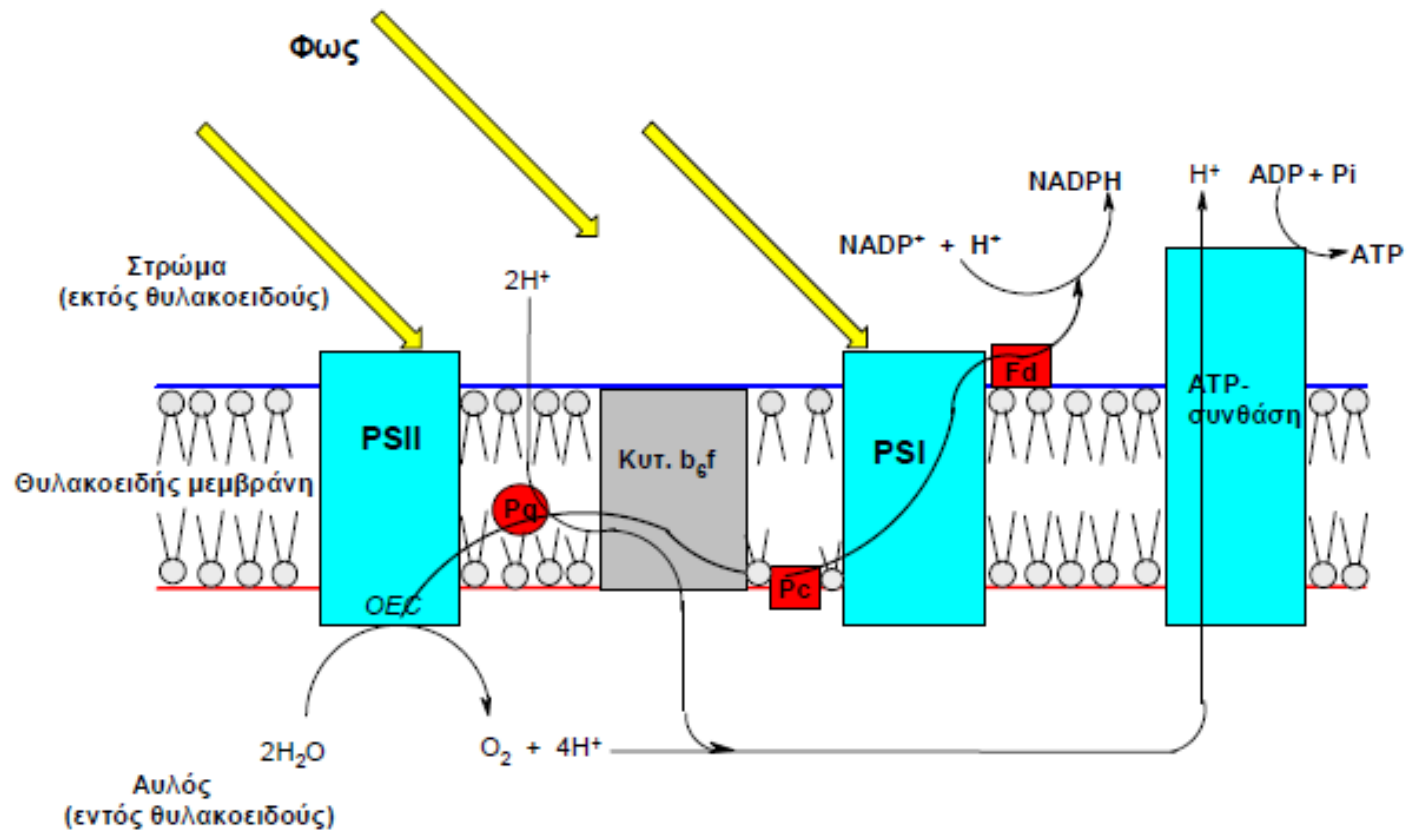
Ο κάθετος άξονας δίνει την περιοχή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού με τα αναγωγικά και τα οξειδωτικά είδη.

✓ Ροή Ηλεκτρονίων και Φωτοφωσφορυλίωση



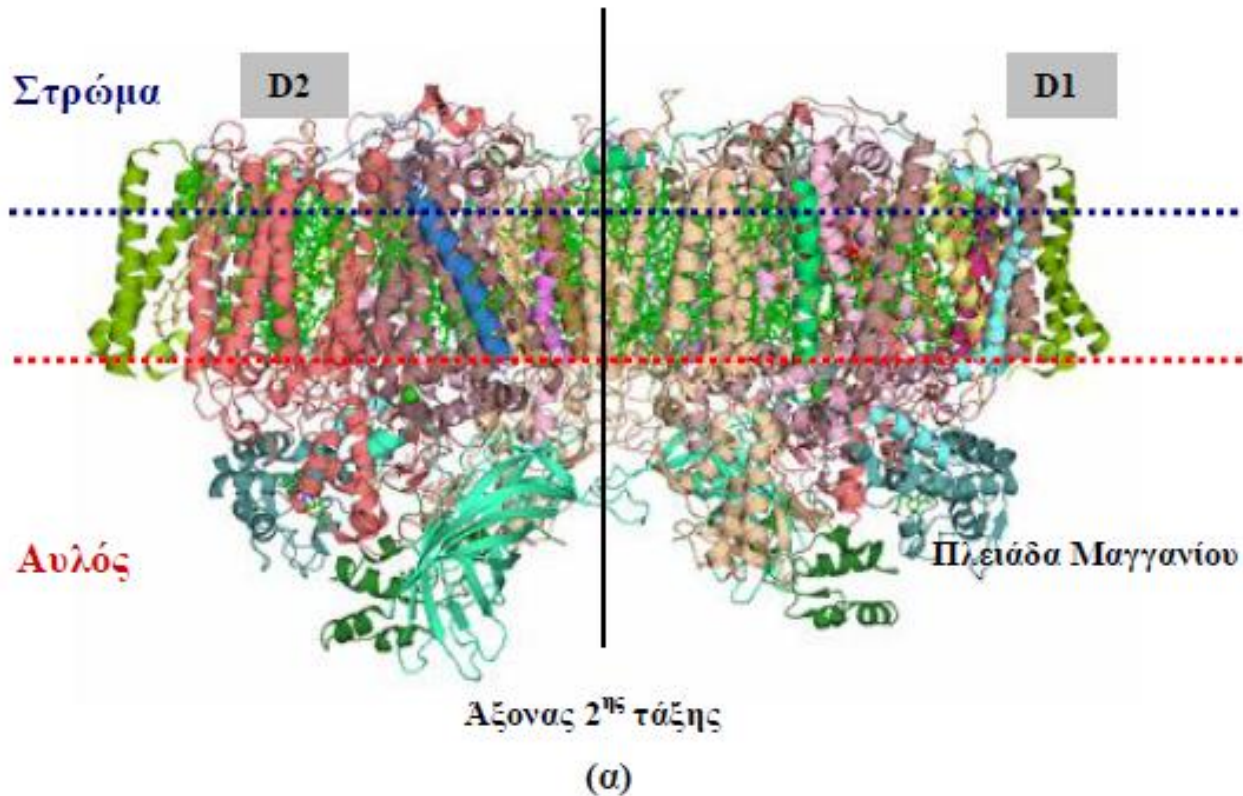
Κατά τη διάρκεια της φωτοσυνθετικής μεταφοράς των ηλεκτρονίων μεταφέρονται H^+ από το στρώμα στο μικροχώρο και ως εκ τούτου δημιουργείται μια διαβάθμιση πρωτονίων μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης των θυλακοειδών (στρώματος και μικροχώρου). Η δύναμη κίνησης πρωτονίων (pmf), που δημιουργείται από τη διαβάθμιση των πρωτονίων ορίζεται από τον παράγοντα του δυναμικού της μεμβράνης ($\Delta\psi$) και τη διαβάθμιση της συγκέντρωσης των H^+ (ΔpH). Η σύνθεση του ATP από ADP, P_i και πρωτόνια καταλύεται από ένα πρωτεϊνικό σύμπλοκο, που είναι γνωστό ως ATP-συνθάση ή ATP-άση. Όταν η παραγωγή ATP γίνεται από τη διαβάθμιση πρωτονίων που προκύπτει από τη μη-κυκλική ροή ηλεκτρονίων τότε μιλάμε για **μη-κυκλική φωτοφωσφορυλίωση**, ενώ αντίστοιχα όταν προκύπτει από την κυκλική ροή ηλεκτρονίων τότε μιλάμε για **κυκλική φωτοφωσφορυλίωση**.

ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ



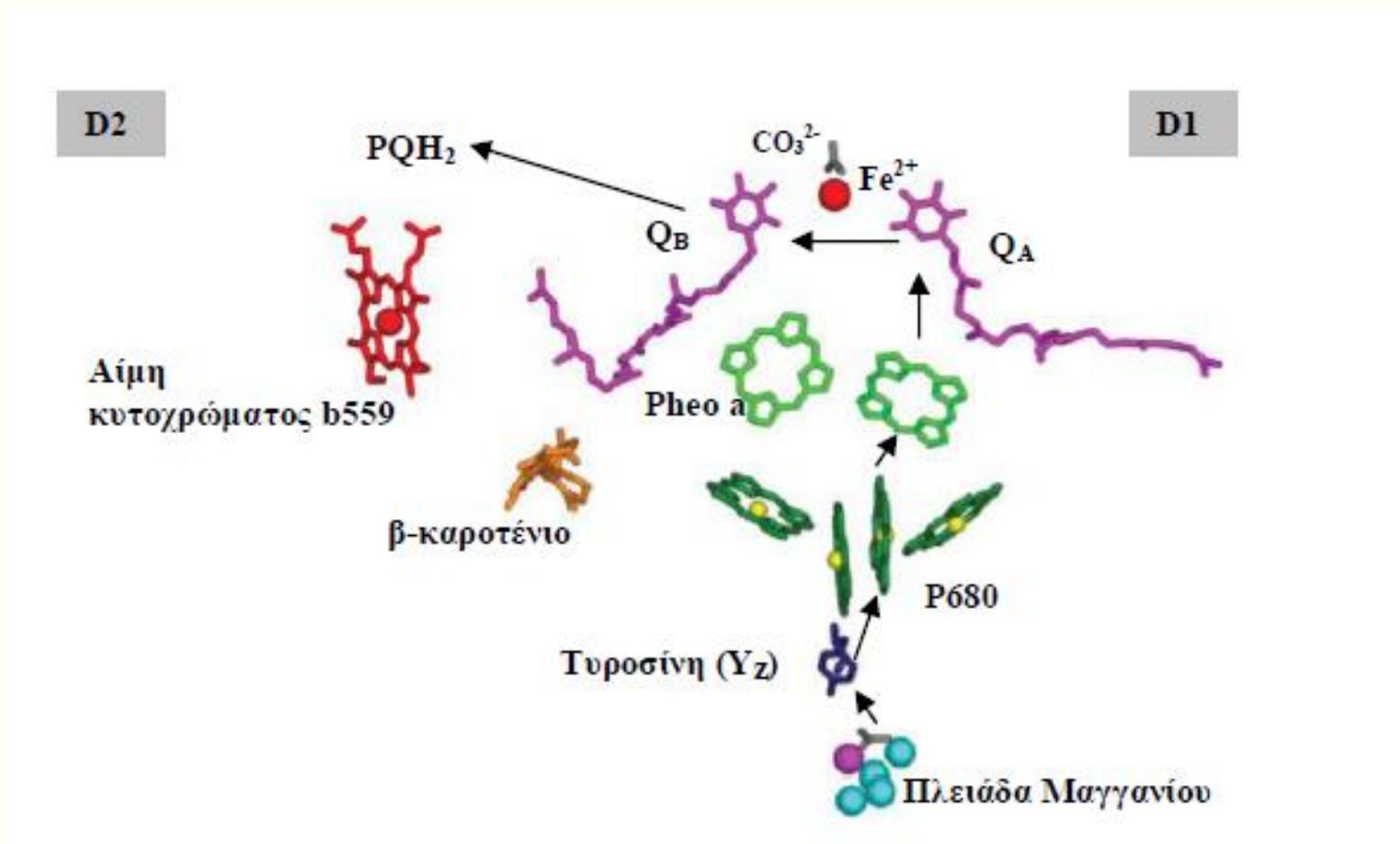
Η οργάνωση των συμπλεγμάτων των πρωτεϊνών που εμπλέκονται στη φωτοσύνθεση των ανώτερων φυτών.

Το Φωτοσύστημα II (PSII)



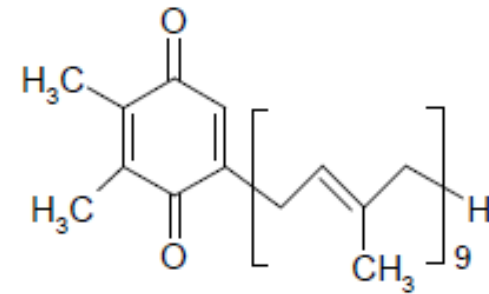
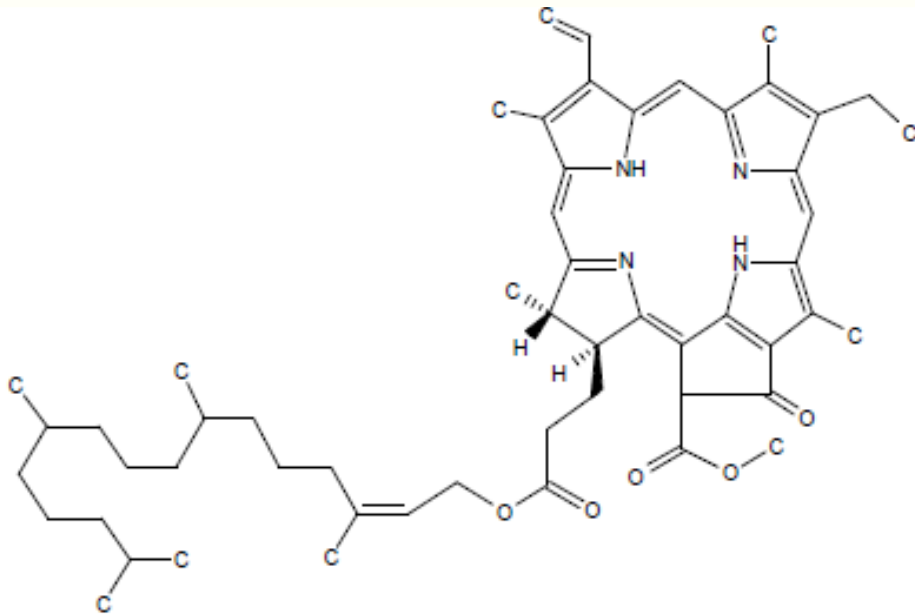
Η δομή του PSII, διακριτικότητα 3,9Å, του θερμοφιλικού κυανοβακτηρίου *T. Elongates*

Το Φωτοσύστημα II (PSII)



Οι συμπράγοντες που εμπλέκονται στην οξείδωση του νερού και την αναγωγή της πλαστοκινόνης

Πρωτεΐνες Μεταφοράς Ηλεκτρονίων I.



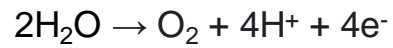
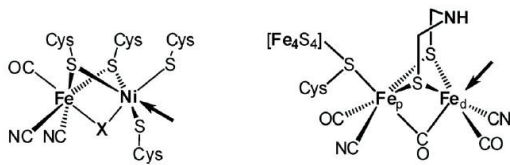
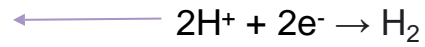
κινόνη Q.

Το μόριο της φαιοφυτίνης α (Pheo a). Πρόκειται για μια χλωροφύλλη α χωρίς το κεντρικό άτομο του Mg_{2+}

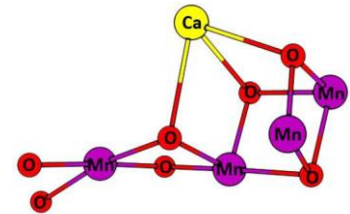
WATER SPLITTING



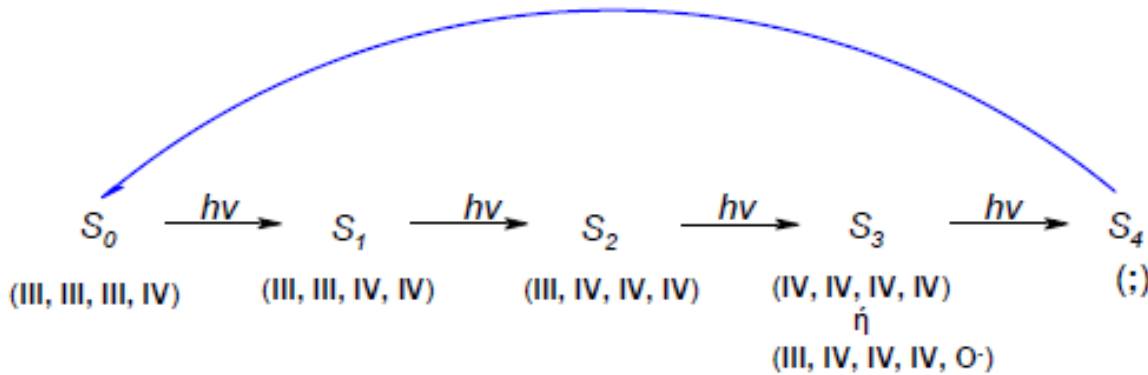
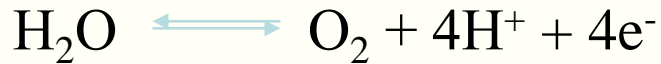
Hydrogenases



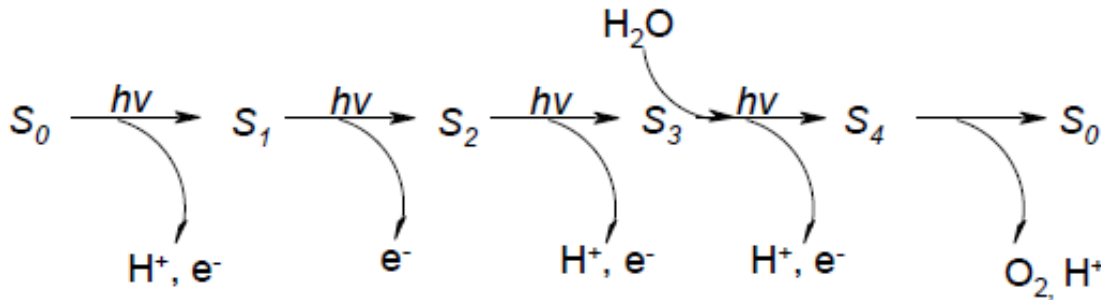
Oxygen Evolving Complex



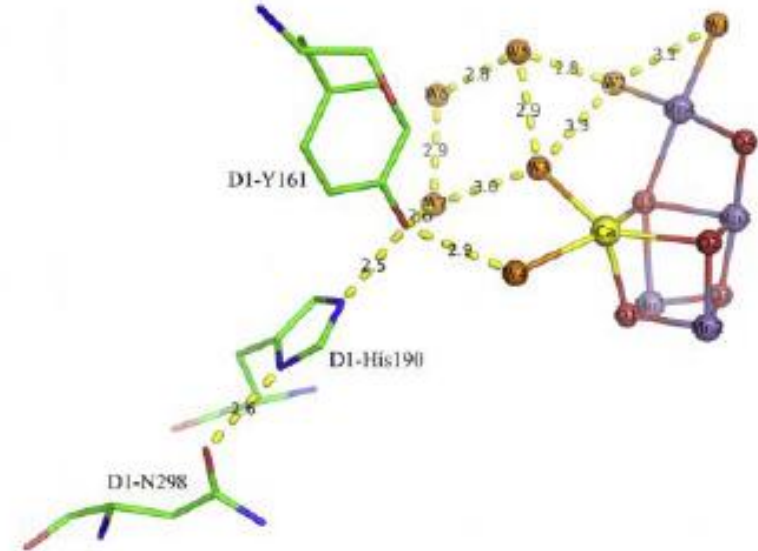
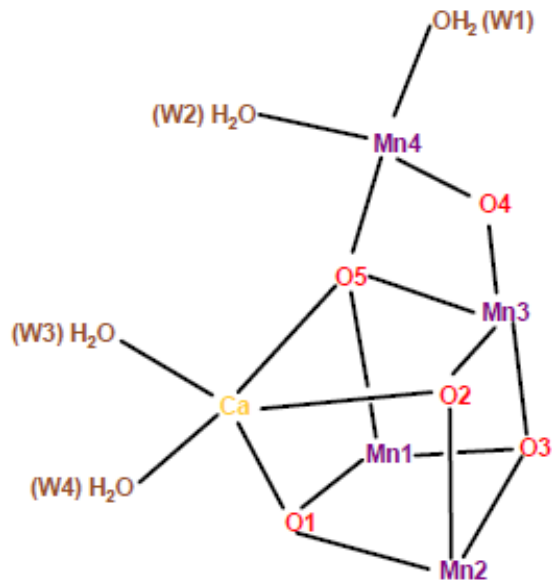
Πιθανός μηχανισμός παραγωγής O₂.



Οι καταστάσεις S_n
 κατά τη συσσώρευση
 των τεσσάρων
 οξειδωτικών
 ισοδυνάμων στο
 OEC. Σε παρένθεση
 οι οξειδωτικές
 καταστάσεις των
 ατόμων του Mn.



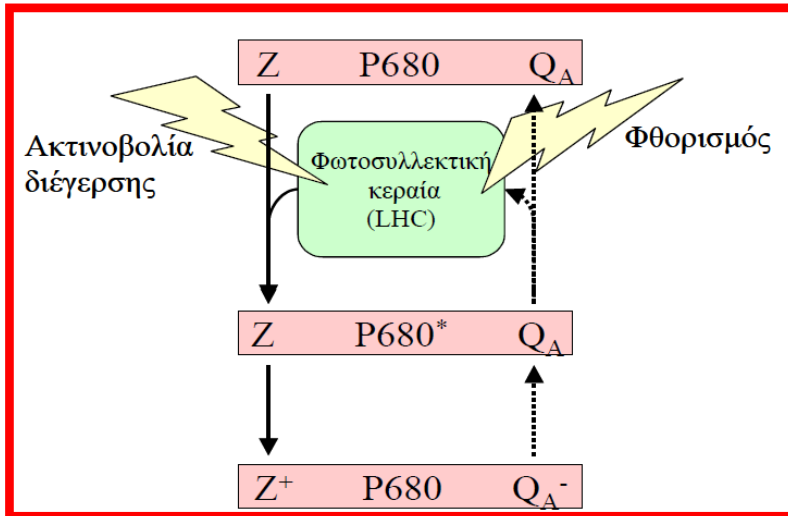
Πλειάδα Mn .



Δομή της πλειάδας Mn₄O₅Ca

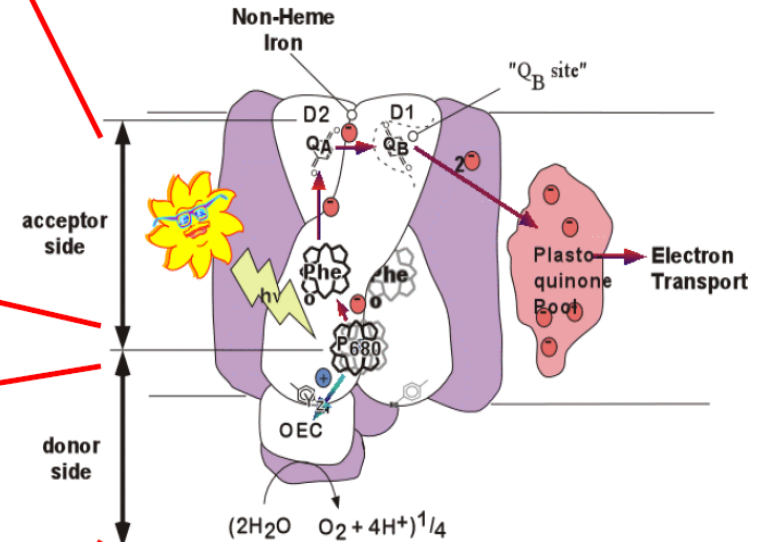
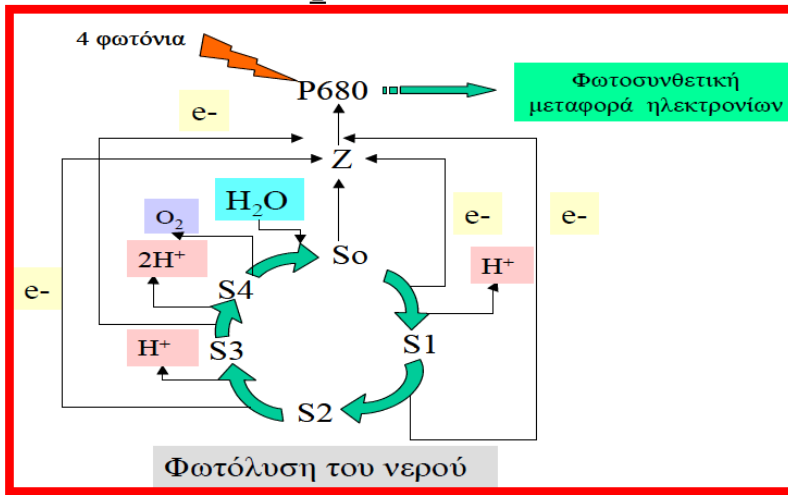
Η σύνδεση της πλειάδας Mn₄O₅Ca με την οξειδοαν/γικά ενεργή τυροσίνη Yz (D1-Y16).

Διαχωρισμός Φορτίου



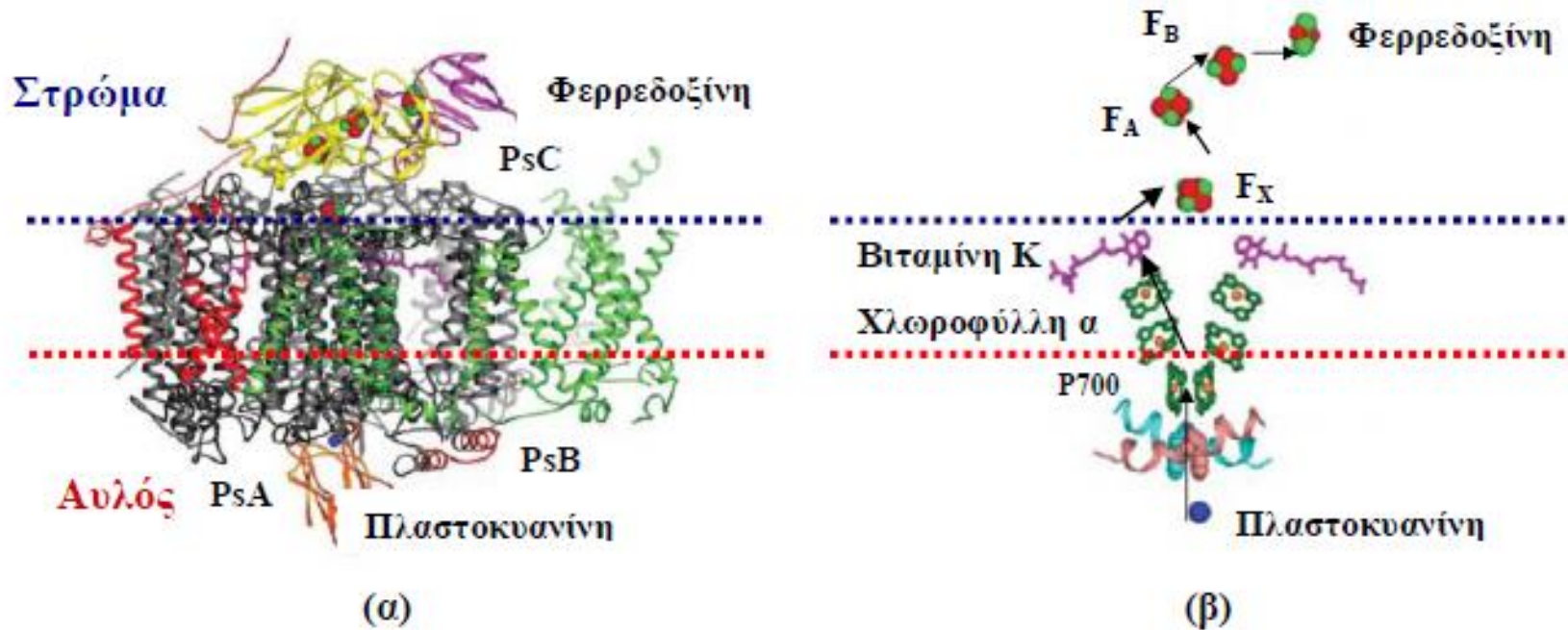
Διαχωρισμός φορτίου μετά την μεταφορά της δεσμευμένης από την φωτοσυλλεκτική κεραία ενέργειας στο κέντρο αντίδρασης του PSII. Η πιθανότητα πραγματοποίησης των αντιδράσεων ανασυνδυασμού φορτίου συμβολίζεται με τη διακεκομμένη γραμμή. Z: τυροζίνη Z, Q_A: κινόνη A

Φωτόλυση του H₂O



Κατά την φωτόλυση του H₂O η απελευθέρωση των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων μέχρι την έκλυση O₂ γίνεται σε τέσσερα στάδια (S1, S2, S3 & S4).

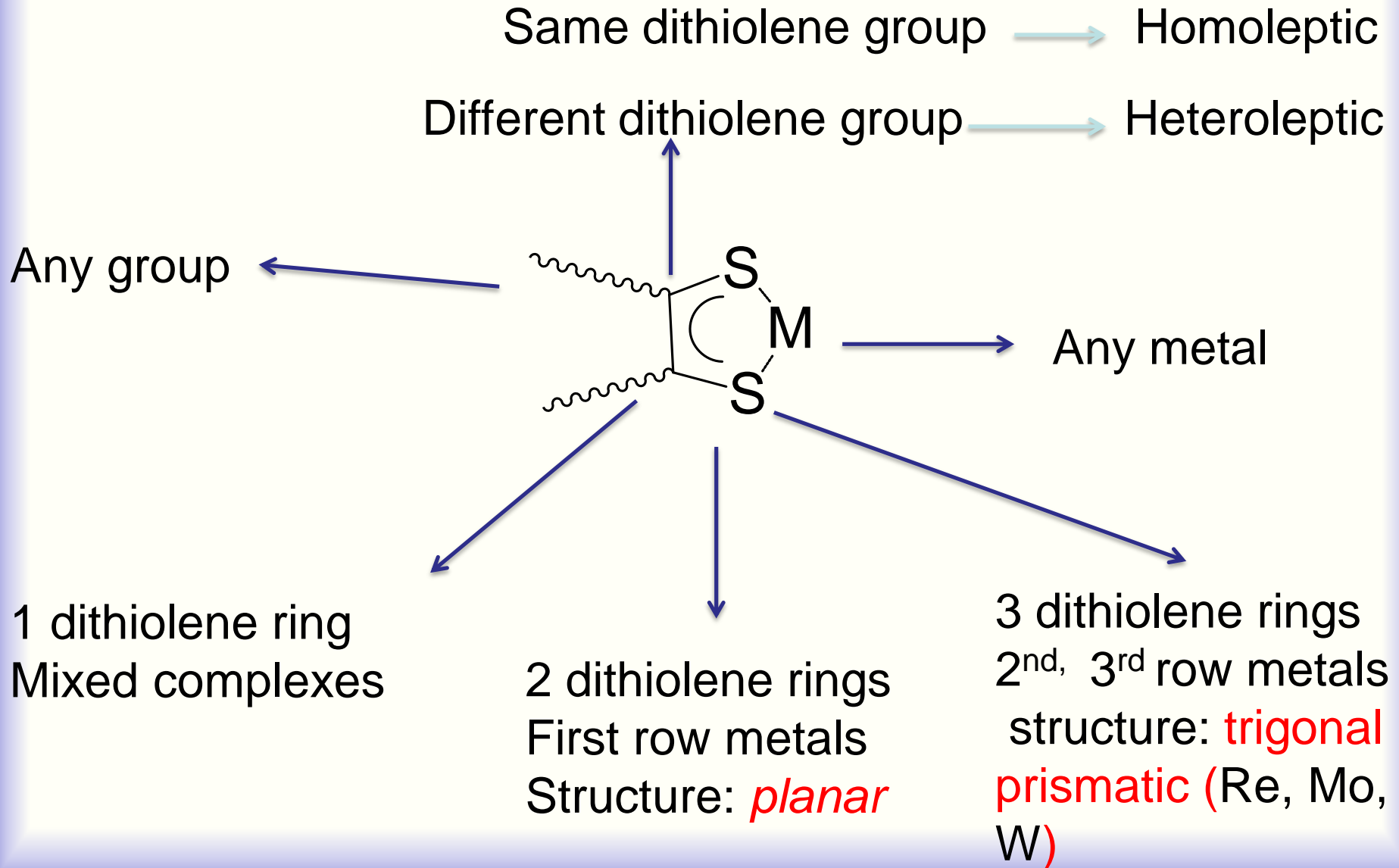
Φωτοσύστημα I.



(α) Η δομή του PSI, και (β) Οι συμπαραγοντες που εμπλέκονται στην μεταφορά των ηλεκτρονίων από την πλαστοκυανίνη έως τη φερρεδοξίνη

**Φωτοκαταλυτική Αναγωγή του H_2O στο ορατό με βιομιμητικά
σύμπλοκα που φέρουν μη-αθώους υποκαταστάτες.**

What is a dithiolene complex ?



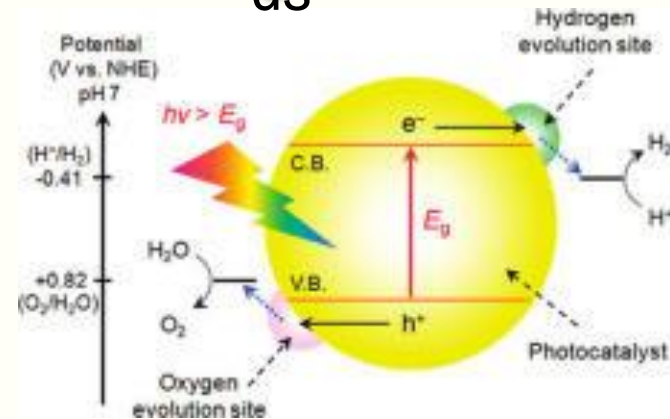
Energy Conversion

H₂ production from photosplitting of water

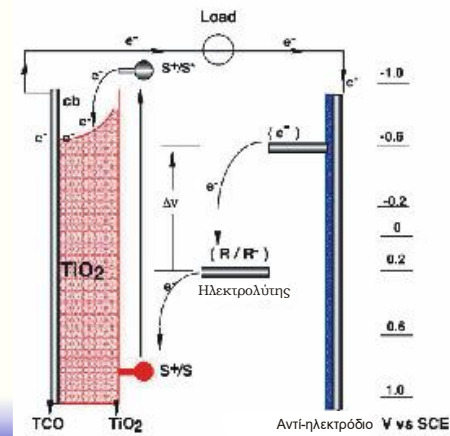
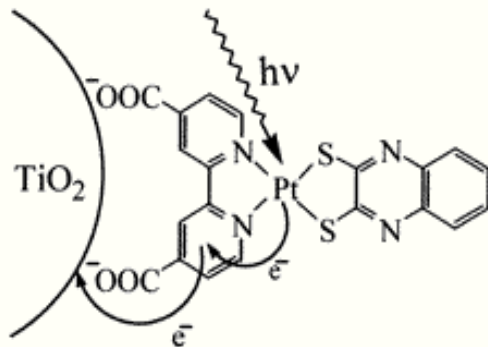
homogeneous



heterogeneous



Solar → Electrical Energy



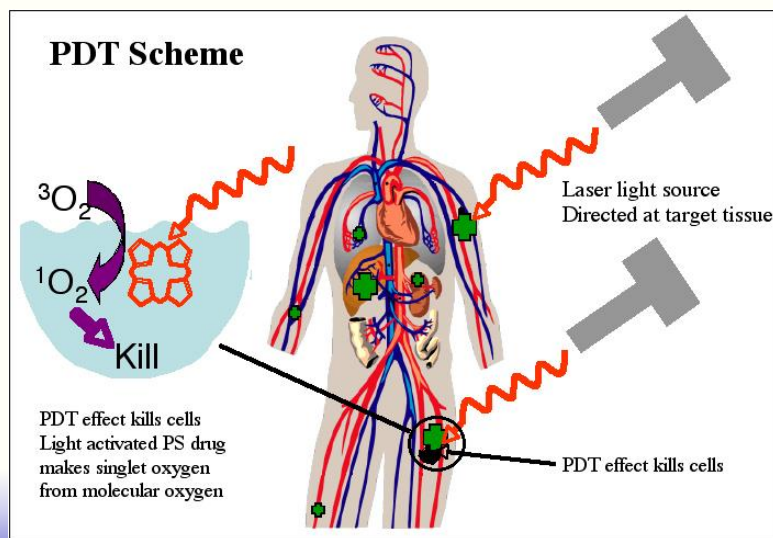
Biological/Bioinorganic Aspects



Pyranopterin dithiolene ligand in the molybdenum cofactor, Moco, the catalytic site in molybdenum enzymes.



Transfer of atoms e.g O



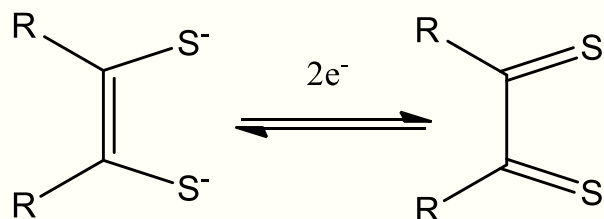
Anticancer Agents

Photodynamic Therapy

Where all this chemistry (applications) comes from?

ene-1,2-dithiolate

1,2-dithione



The **noninnocence** of the dithiolene ligand

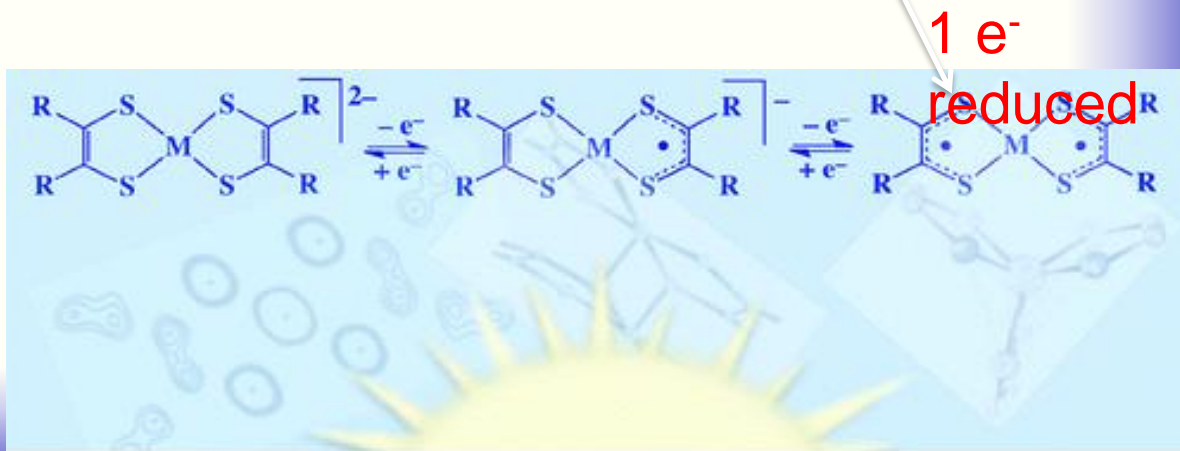
Its dawn is in the early **1960s**

3 independent groups

1962: **Schrauzer and Mayweg** synthesized the $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2$.
Neutral complex: formal Ni^0 , square planar geometry: Ni^{2+}

H. B. Gray, Columbia University, **1962-63**
($\text{R}=\text{CN}$)

R. H. Holm, late **1963**
($\text{R} = \text{CF}_3$)



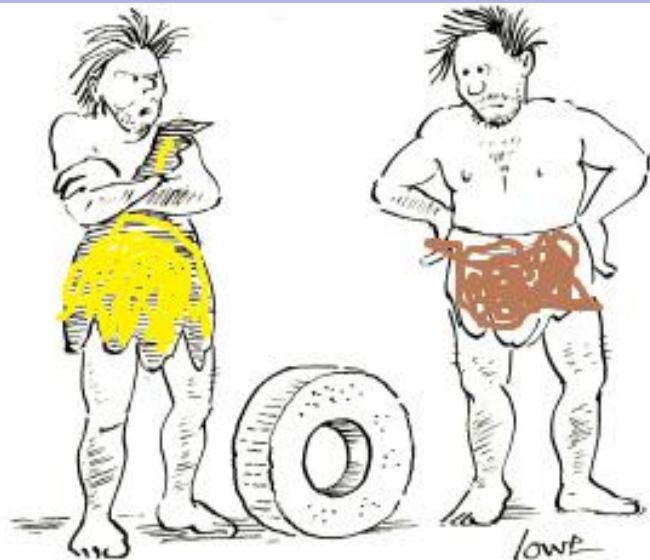
What we mean by the term noninnocent ligand ?

the term “noninnocent” ligand implies and has been taken to mean an uncertainty in oxidation state assignment.

otherwise, the term “noninnocent” has become synonymous with situations where the **formal oxidation state**, the one determined by a prescribed set of rules, **differs** from an oxidation state that is determined **by experiment**.



Redox Active Ligands



"It doesn't do anything, it's just a very pleasing shape!"

the best electronic structural description of a nickel(II) coordination compound



Blossomed into a vibrant and/or controversial, field of inorganic chemistry.



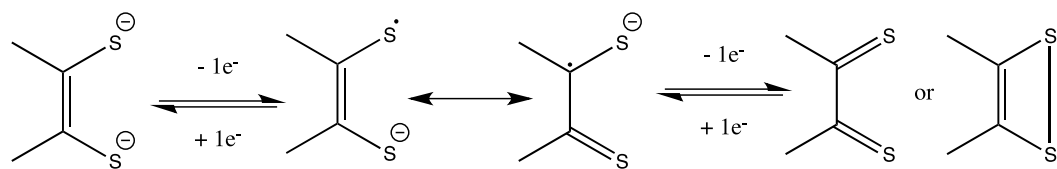
Nowadays it has grown into an interesting **design concept for molecules** whereby **redox** events can occur **at ligands** in concert with or independent from the **metal center**.



This allows chemists to now exploit redox-active ligands and apply these molecules to some of the most challenging problems facing our discipline today

Non-Innocent Ligands

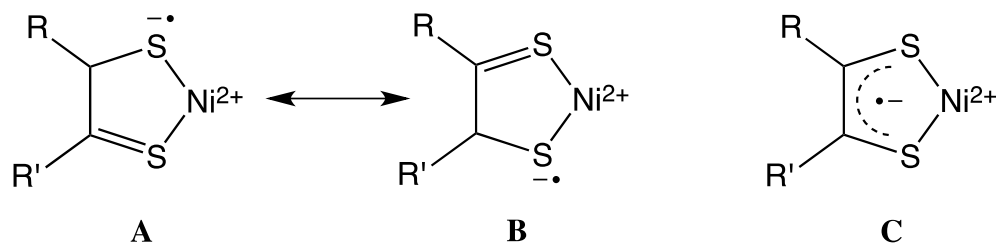
Dithiolene



ene-1,2-dithiolate (-2)

radical (-1)

1,2-dithione (0) 1,2-dithiete (0)

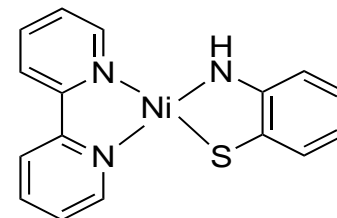


A

B

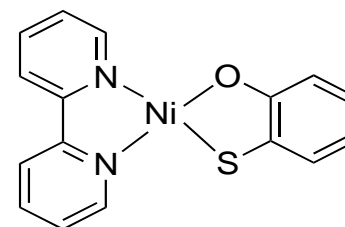
C

Aminothiophenols



5

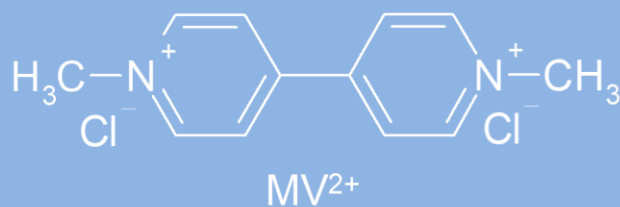
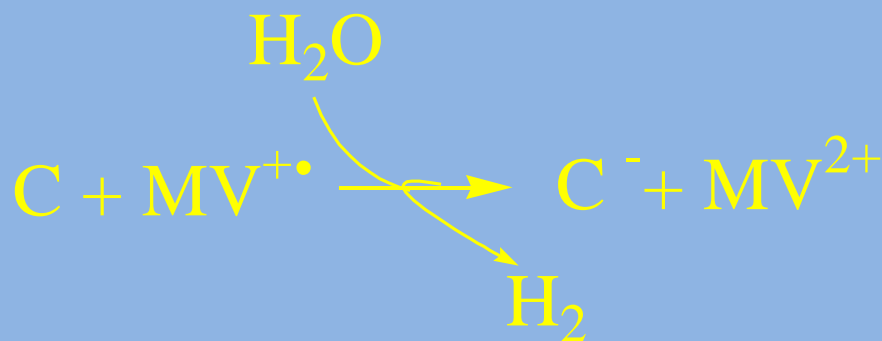
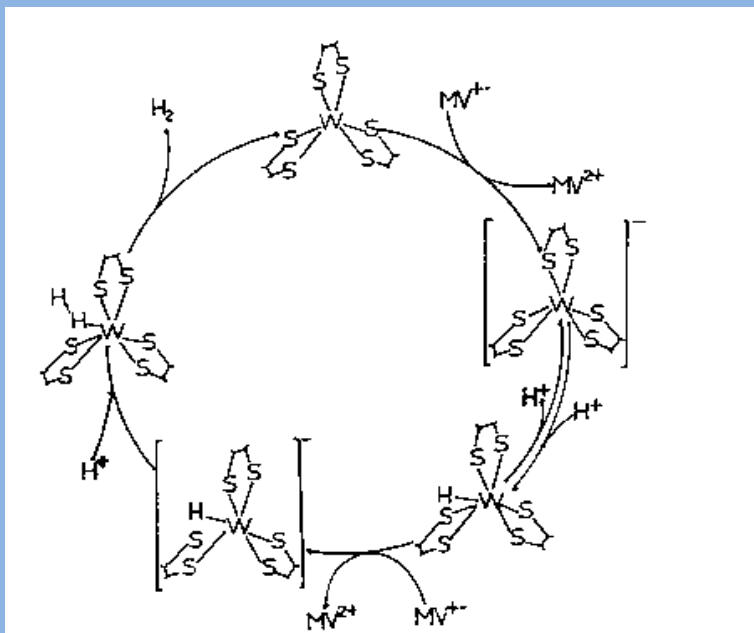
hydroxythiophenols



7

Water splitting - proton reduction with dithiolenes

Bis and tris dithiolene complexes act as catalysts

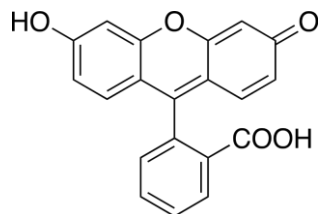


$$v = k[\text{C}][\text{MV}^{2+}]$$

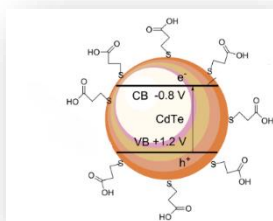
$$k = 4.25 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \quad E_{\alpha} = 45 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Is highly depended on pH

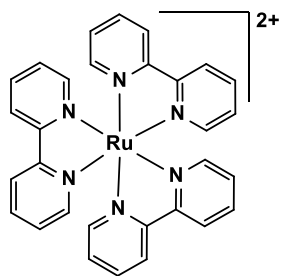
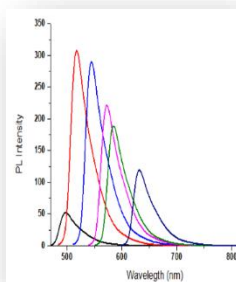
Light Driven Evolution of H₂



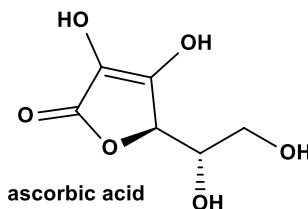
FI⁺



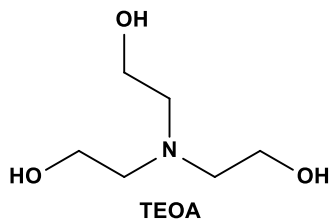
❖ TGA coated Cd-Te QDs



[Ru(bpy)₃]²⁺



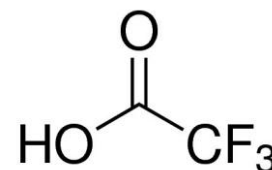
ascorbic acid



TEOA

Radiation, $\lambda > 400\text{nm}$, white led, qualitative and quantitative measurement of H₂ with GC

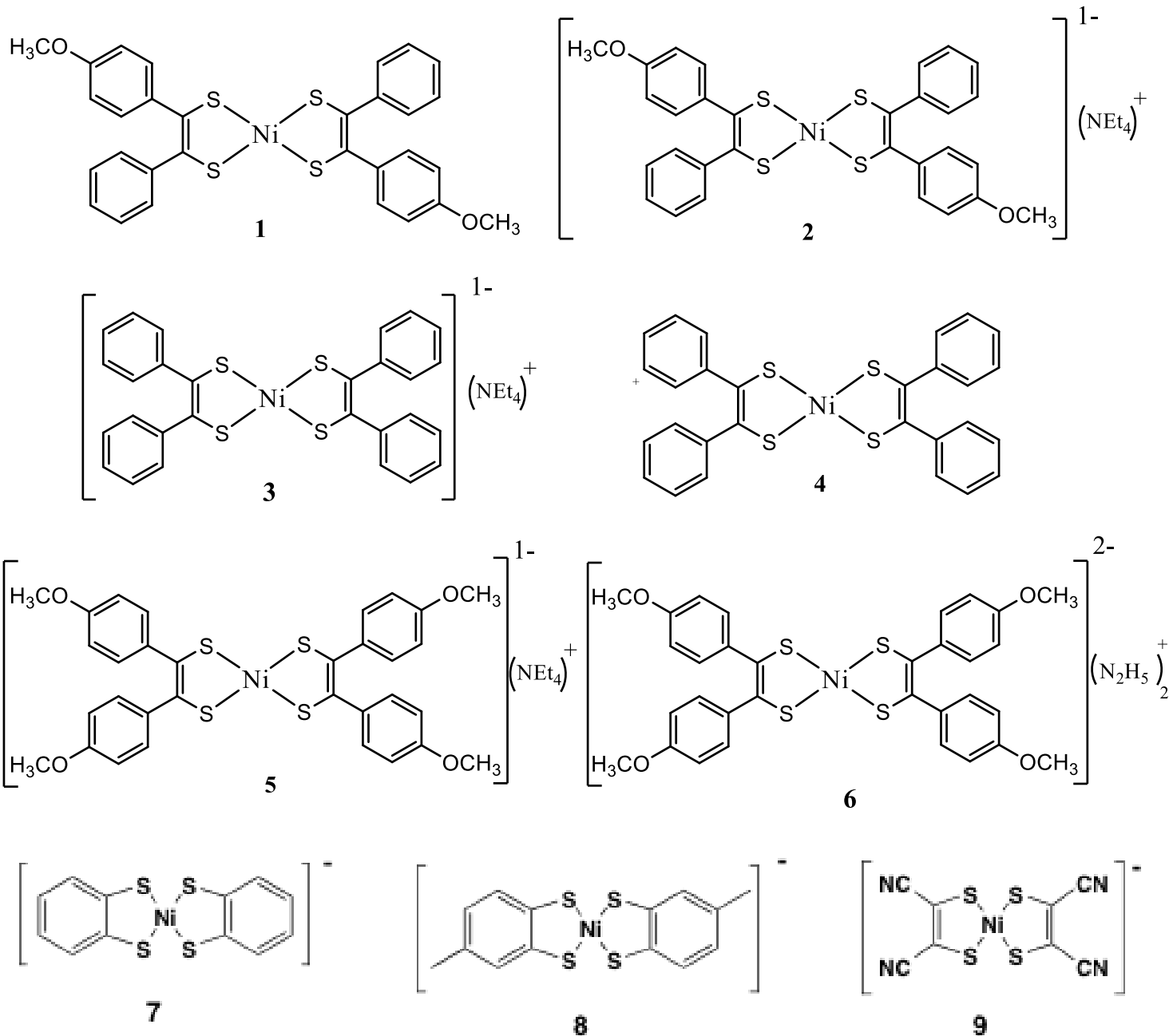
Electrocatalysis HER



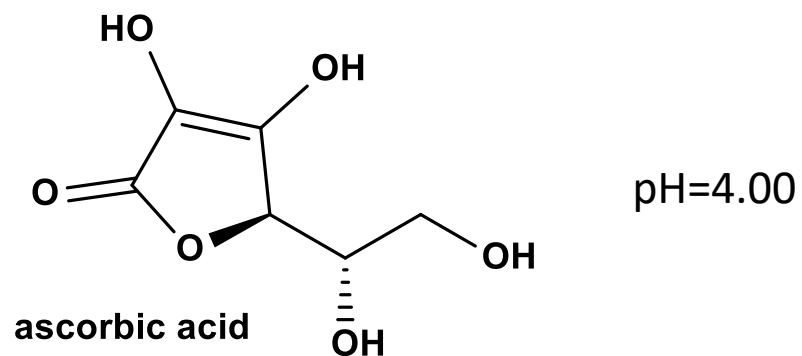
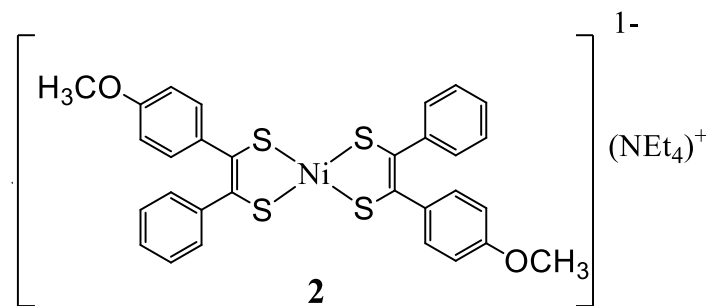
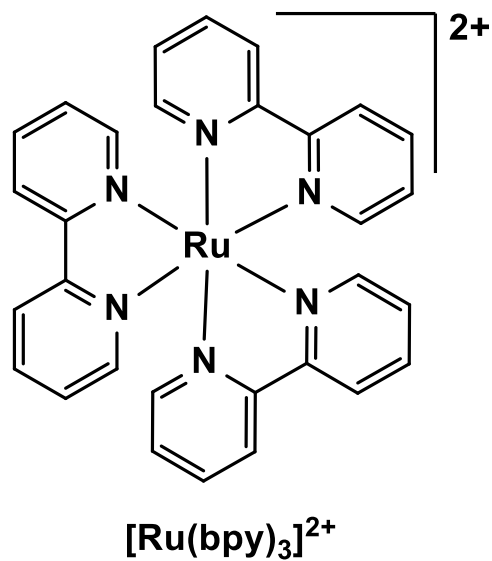
TFA (pka=6.0)

0.1 M TBAPF₆, glassy carbon working electrode, Pt wire counter electrode, Ag/AgCl reference electrode vs Fc

Catalysts (photocatalysis/electrocatalysis)



Ni-dithiolenes as catalysts

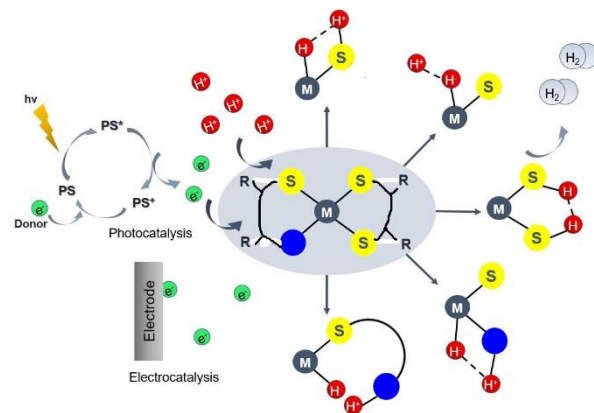
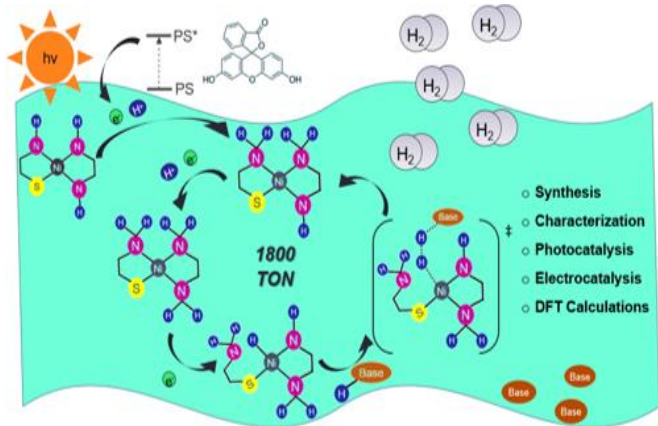


Development of environmentally friendly Molecular Catalysts and Photosensitizers

- H₂ production from water using renewable sources
- CO₂ reduction to liquid fuels



Complexes with non-innocent metals and abundant-lowcost and environmentally friendly metal ions

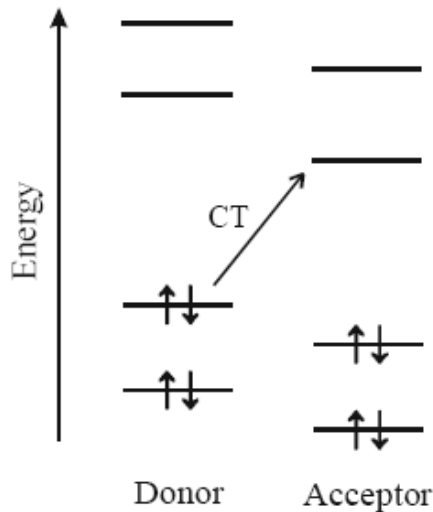
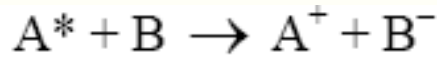


F. Kamatsos, M.Drosou, C.A. Mitsopoulou, *Intern.J,Hydrogen Energy*, 46 (2021) 19705

M Drosou, F Kamatsos, CA Mitsopoulou, *Inorg. Chem. Frontiers* 7 (2020), 37-71

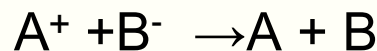
ΦΩΤΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Μεταφορά e⁻



μεταφορά e⁻ κατά την απορρόφηση

- **Θεωρία Marcus** → στο συμπέρασμα ότι οι ταχύτητες των ισχυρά εξώθερμων μεταφορών είναι μικρές (*Marcus invert region*)
- Ο διαχωρισμός μεταξύ απλής και τριπλής κατάστασης στις διπολικές ουσίες είναι μικρός λόγω της χωρικής απόστασης μεταξύ του δότη και του δέκτη.
- **Σημαντικός ο ρόλος αυτού του μηχανισμού στην μετατροπή ηλιακής ενέργεια σε ηλεκτρική (φωτοβολταϊκά) και στην φωτοδιάσπαση του νερού.**
- Ζητούμενο η **παρεμπόδιση της επανασύν-δεσης** μέσω μιας μη ακτινοβολούσας πορείας που αποδίδει την θεμελιώδη κατάσταση και θερμότητα



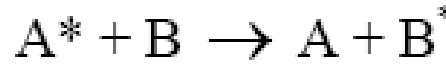
Ενέργεια Gibbs

- $A + D \longrightarrow A^- + D^+$
- $\Delta G^\circ = - F(E^\circ(A^-/A) - E^\circ(D/D^+))$

Διέγερση Φωτοευαίσθητοποιητή (δότη D ή δέκτη A)

- $\Delta G^\circ = - F(E^\circ(A^-/A) - E^\circ(D/D^+)) - E^*_D$
(ισχυρότερος δότης e^-)
- $\Delta G^\circ = - F(E^\circ(A^-/A) - E^\circ(D/D^+)) - E^*_A$
(ισχυρότερος δέκτης e^-)

Μεταφορά Ενέργειας

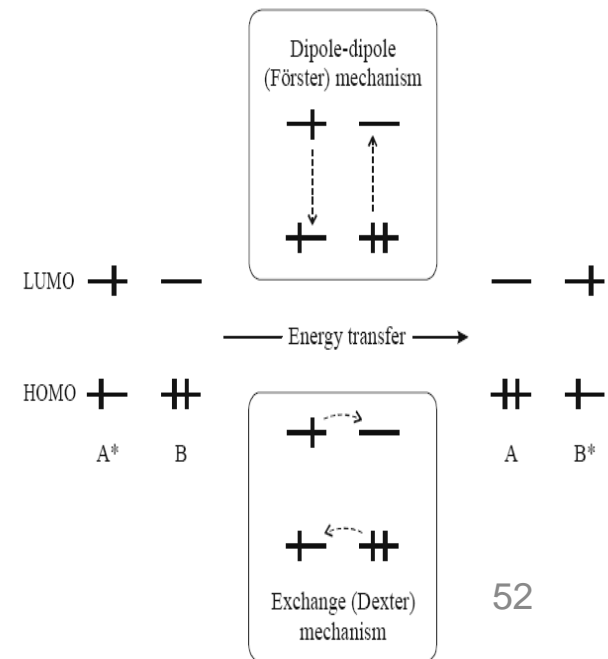


Η διέγερση εντοπίζεται σε διαφορετικά μέρη του ίδιου μορίου ή σε διαφορετικά μόρια

Μηχανισμοί

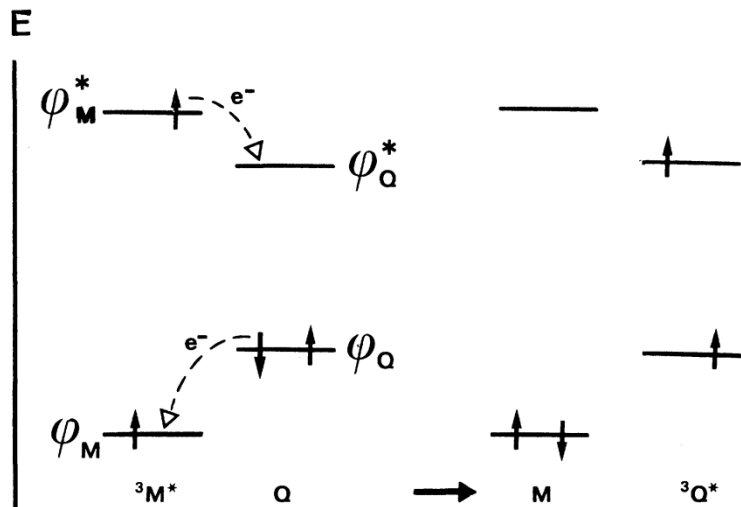
- **Κλασσικός:** 1 μόριο εκπέμπει $h\nu$ το άλλο το απορροφά
- **Förster:** προχωρά μέσω της ηλεκτροστατικής σύζευξης των διπολικών ροπών της μετάπτωσης. Παρατηρείται ως συνεχής μη εκπέμπουσα ακτινοβολία αποδιέγερσης του δότη ενέργειας και ως διέγερση του δέκτη. Δοθέντων των $t_{fluores}$ είναι αποτελεσματικός για αποστάσεις nm. Για να συμβεί, το φάσμα εκπομπής του δότη καλύπτει το φάσμα απορρόφησης του δέκτη. Η μετατροπή είναι αργή (S→T, T→T), αντισταθμίζεται όταν $t_{lif\Delta}$ του δότη είναι μεγάλη.

- **Dexter ή μηχανισμός ανταλλαγής:** μικρής απόστασης. Απαιτεί 'επικάλυψη' των κυματοσυναρτήσεων των 2 χρωμοφόρων. Παρατηρείται ως συνεχής μεταφορά 1 διεγερμένου e^- και την μη διεγερμένη επαναφορά στην αρχική κατάσταση. Ανταγωνισμός του **Förster** για S→T πολύ ταχύτερος για T→Tα

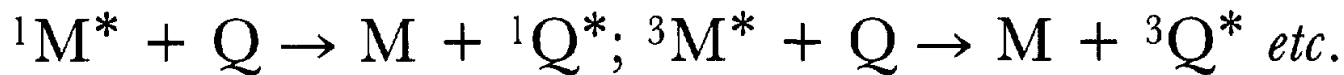


Μηχανισμός Dexter

- Τα HOMO και LUMO του δέκτη (Q) πρέπει να είναι ανάμεσα στα HOMO και LUMO του δότη (M)



Η αποδιέγερση μπορεί να γίνει μέσω οποιαδήποτε πορείας.

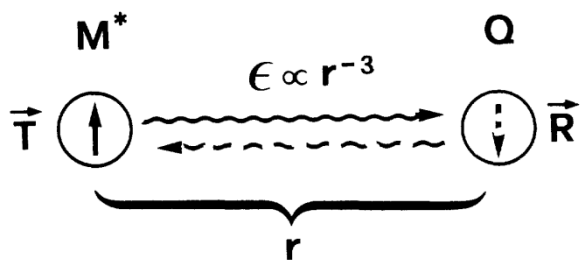


Μηχανισμός Förster

$$k_q = \frac{c\Phi_e k^2}{n^4 \tau r^6} \int_0^\infty f_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$$

Η k μεταφοράς ενέργειας εξαρτάται

- Από την απόσταση r^6 , (η αλληλεπίδραση διπόλου διπόλου μπορεί να είναι αποτελεσματική μέχρι και 100 Å)
- Την Φ_c εκπομπής ενέργειας του δότη
- Το χρόνο ζωής τ της διεγερμένης κατάστασης του δότη
- Την επικάλυψη των φασμάτων διεγερσης του δότη και εκπομπής του δέκτη (αυτό δείχνει το ολοκλήρωμα)
- *Κ είναι ο συντελεστής κατεύθυνσης που η τιμή του εξαρτάται από την γωνία μεταξύ ανυσμάτων της ροπής*



ίου. (συνήθως είναι 2/3)

Η αποδιέγερση της M^* δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο T/r^3 το οποίο διεγείρει τον Q μέσω μετάπτωσης της διπολικής ροπής R

Διάγραμμα Jablonski

Διαφορές Μεταξύ Οργανικών Μορίων και Συμπλόκων

1. Πολ/τητα spin θεμελιώδους κατάστασης

Οργανικά μόρια: Κλειστού-κέλυφους θεμελιώδη κατάσταση, απλή S_0 . χαμηλότερη $S_0 \rightarrow T_1$

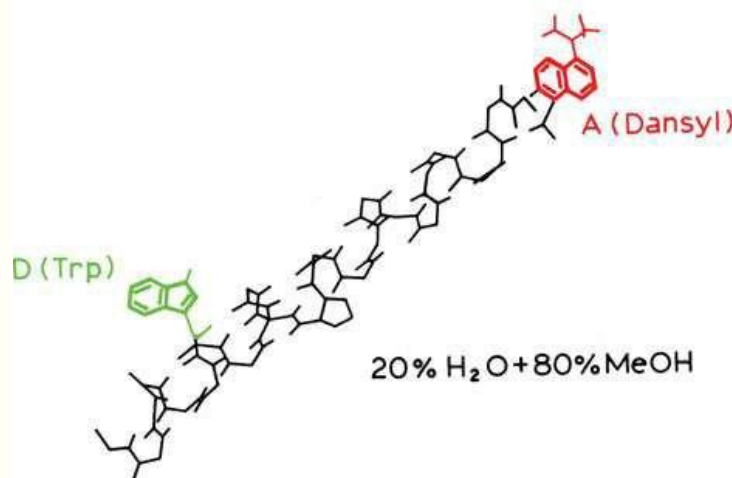
Όταν διεγείρεται $1e^-$ από κατειλημμένο σε ένα μη κατειλημμένο τροχιακό, απλές και τριπλές καταστάσεις συμβαίνουν σε ζεύγη ($S_1, T_1 - S_2, T_2$ κλπ) με την τριπλή κατάσταση να βρίσκεται κατά κανόνα σε χαμηλότερη ενέργεια, εφόσον είναι μικρότερες οι ενδοηλεκτρονιακές απώσεις (μονήρη e^- , παρ/λα spin).

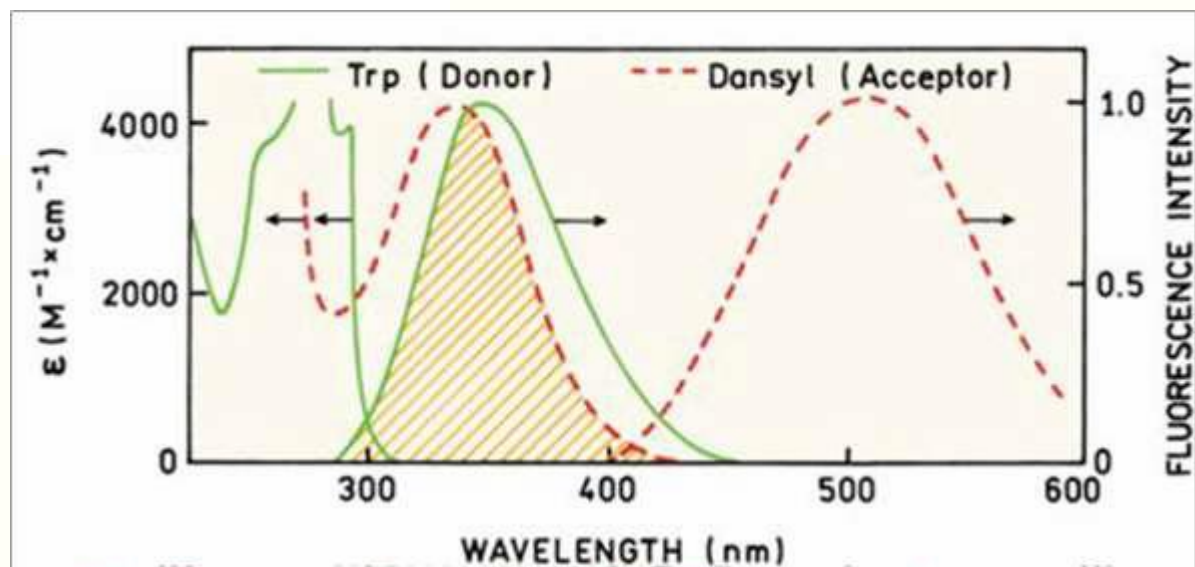
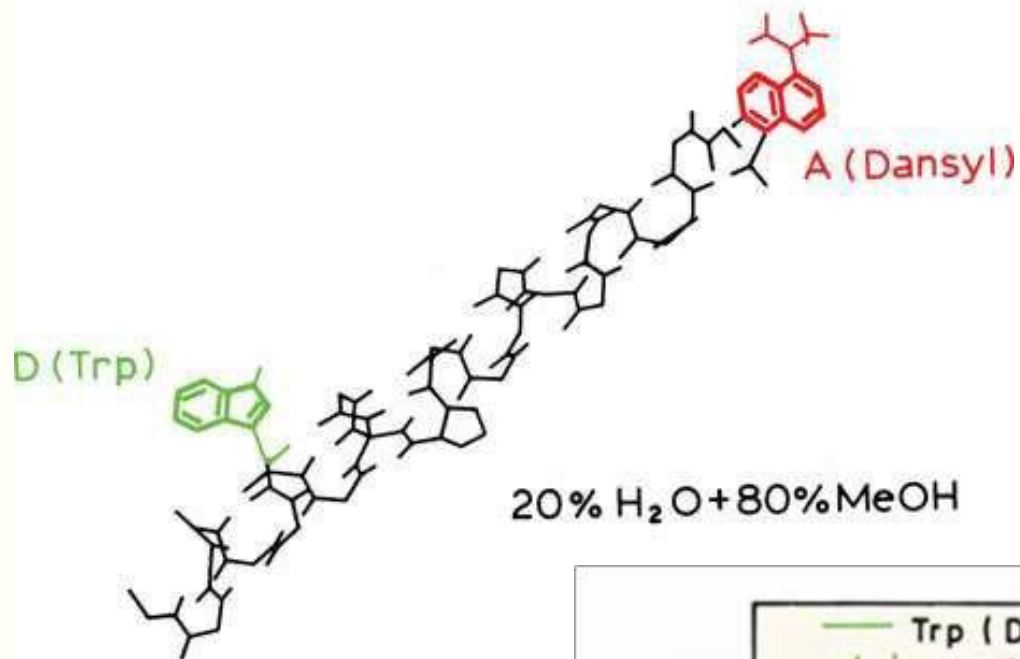
Οργανικά μόρια, χαμηλότερη $S_0 \rightarrow T_1$, απαγορευμένη.

Μεταλλικά Σύμπλοκα: ανοικτού-κέλυφους θεμελιώδη κατάσταση, πολλές φορές \neq απλή S_0 , λόγω ύπαρξης εκφυλισμένων ενεργειακά τροχιακών και του κανόνα του Hund. Επί πλέον η χαμηλότερη ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση δεν είναι κατά ανάγκη διαφορετικής πολλαπλότητας από την θεμελιώδη.

• Η παρατήρηση της μεταφοράς ενέργειας μέσω απλών καταστάσεων βρίσκει εφαρμογή στη μελέτη της δομής των βιομορίων (FRET, Förster Resonant Energy Transfer).

Ένα απλό παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου είναι η εύρεση της απόστασης μεταξύ διαφορετικών αμινοξέων σε μια πρωτεϊνική ή πολυπεπτιδική αλυσίδα, όπως π.χ. στο πολυπεπίδιο μελιτίνη:





Επικάλυψη φασμάτων εκπομπής του D και απορρόφησης του A
στο πεπτιδίο ($R_0 = 23,6 \text{ \AA}$).

Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2006.

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η μεταφορά ενέργειας $T \rightarrow T$ παίζει σπουδαίο ρόλο στις φωτοχημικές αντιδράσεις. Χρησιμοποιείται προκειμένου να διεγερθεί η τριπλή κατάσταση ενός αντιδρώντος (φωτοευαισθητοποίηση). Σε αυτή την περίπτωση ο δότης ${}^3D^*$ καλείται ευαισθητοποιητής τριπλής.

Για να έχει υψηλή απόδοση η μεταφορά ενέργειας $T \rightarrow T$ θα πρέπει:

- Ο ευαισθητοποιητής D να απορροφά σημαντικά στην περιοχή του φάσματος που μας ενδιαφέρει.
- Η απόδοση της πορείας ISC για τη λήψη της κατάστασης ${}^3D^*$ να είναι υψηλή.

Η ενέργεια της κατάστασης 3D να είναι υψηλότερη από την ενέργεια της κατάστασης 3A .

Η ένωση $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ είναι ευρέως γνωστός φωτοευαίσθητοποιητής:



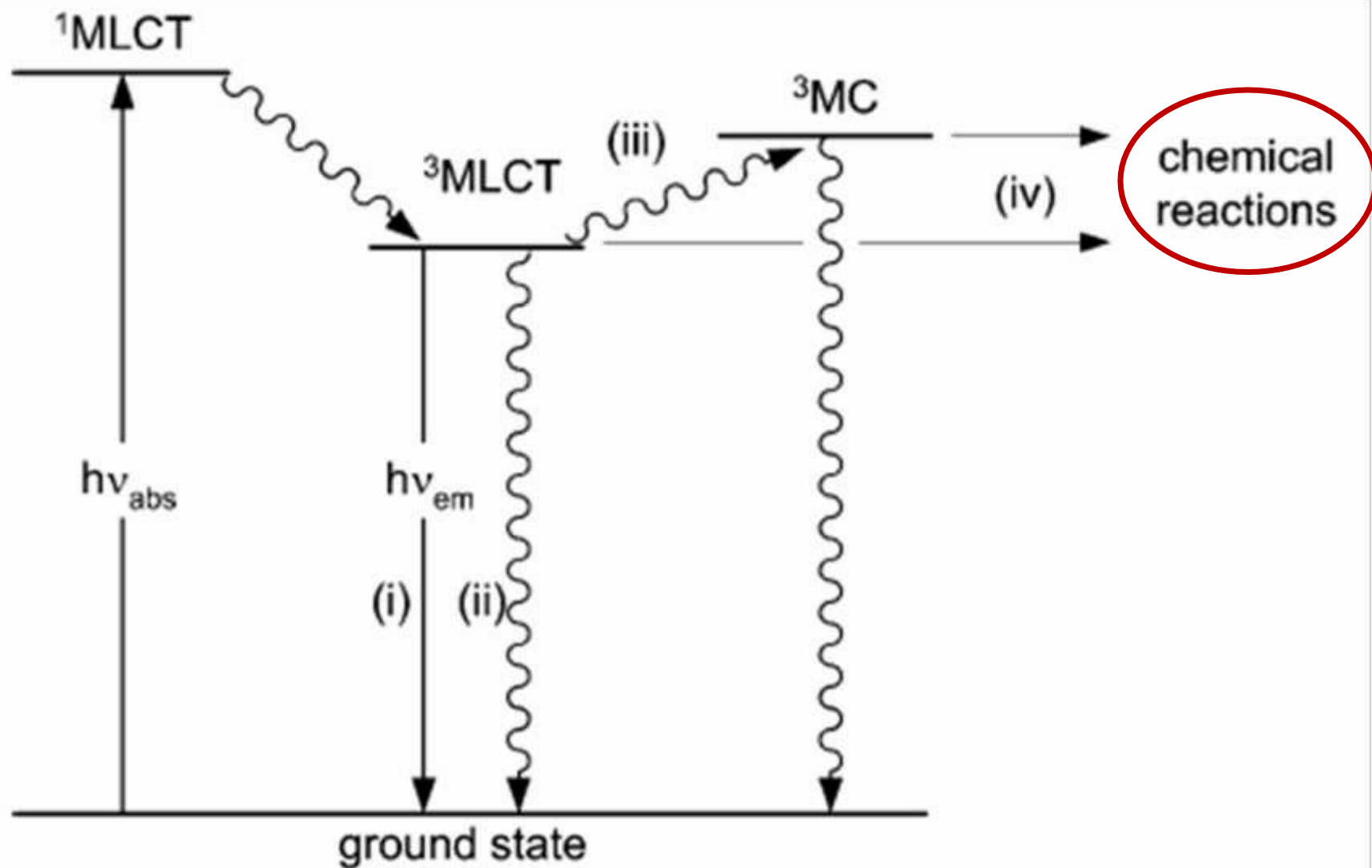


Figure 11. Photophysical processes in the ruthenium(II) polypyridine complexes.¹⁵⁶

Stochel, G. et al. Chem. Rev. 2005, 105, 2647-2694.

Μέθοδοι Θεραπείας Καρκινικών Όγκων

Κλασσικές Μέθοδοι

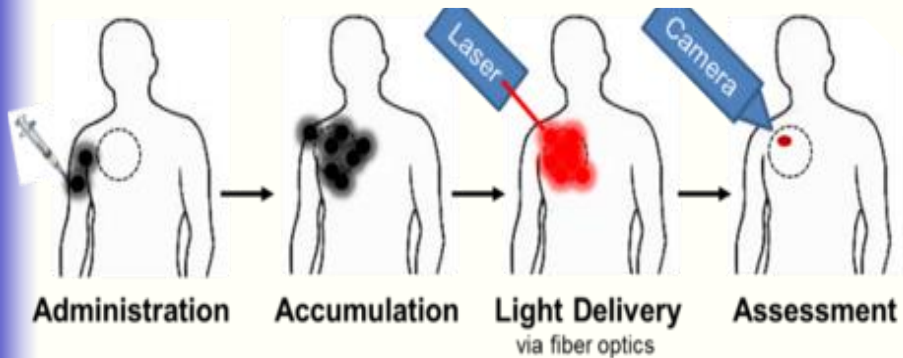
- Χειρουργείο
- Χημειοθεραπεία
- Ραδιοθεραπεία - Ακτινοβολήση

Νέες Μέθοδοι

- Boron neutron capture therapy
- Monoclonal antibody therapy
- Antigene or antisense therapy
- Photodynamic therapy (PDT)

ΦΩΤΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΘΕΡΑΠΕΙΑ

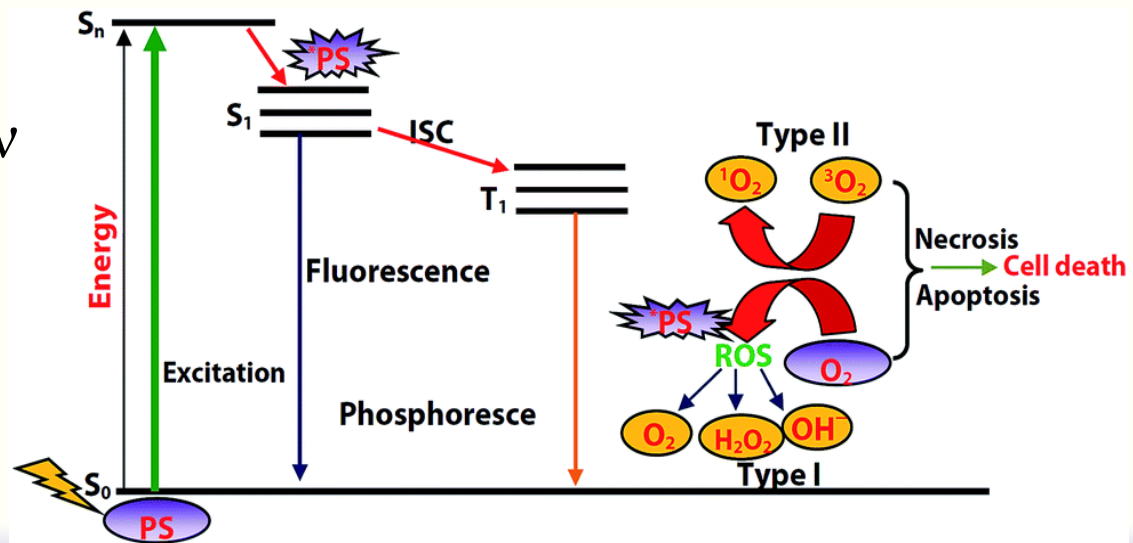
■ Φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου



- Χορήγηση φωτοευαισθητοποιητή
- Εκλεκτική συγκέντρωση στα καρκινικά κύτταρα
- Εφαρμογή ακτινοβολίας

■ Αντίδραση τύπου I: σχηματισμός δραστικών ενώσεων ή ιόντων

■ Αντίδραση τύπου II: σχηματισμός singlet oxygen ($^1\text{O}_2^*$)



Φωτισμός

- Οι συμβατικές, ευρέως φάσματος, πηγές φωτός μειονεκτούν στο ότι δε μπορεί να μετρηθεί η απόδοσή τους.
- Σήμερα στην ΡΤD χρησιμοποιείται λέιζερ που έχει την ιδιότητα να εκπέμπει φως σε ακριβή μήκη κύματος.
- Τα λέιζερ μπορούν να ακτινοβολούν σε μήκη κύματος από 350-1100nm.

Ένταση 5-6 J/cm²

Φωτοευαισθητοποιητές

Ο ιδανικός φωτοευαισθητοποιητής πρέπει

- διαθέσιμος σε καθαρή μορφή, γνωστής χημικής σύστασης
- χαμηλή τοξικότητα, όταν δεν εφαρμόζεται ακτινοβολία
- εξειδίκευση, ώστε να συγκεντρώνεται επιλεκτικά στα καρκινικά κύτταρα
- δυνατότητα ενεργοποίησης του φωτοευαισθητοποιητή σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (680-800 nm), καθώς η ακτινοβολία αυτού του είδους διεισδύει βαθύτερα στους ιστούς
- σχετικά γρήγορη απομάκρυνση από τον οργανισμό, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται ο χρόνος προφύλαξης από το ηλιακό φως μετά τη θεραπεία
- σταθερό και διαλυτό στα βιολογικά υγρά, προκειμένου να εξασφαλίζεται η μεταφορά του στον οργανισμό
- υψηλή κβαντική απόδοση σε $^1\text{O}_2^*$
- φυσικός φθορισμός, για να μπορεί να γίνει αξιολόγηση της επιτυχίας ή αποτυχίας της θεραπείας σε κάθε στάδιο

Φωτοευαισθητοποιητές

Οι φωτοευαισθητοποιητές ταξινομούνται σε τρεις γενεές.

- **Πρώτης γενιάς:** Παράγωγα αιματοπορφυρίνης (HpD) και τα ανάλογα της.
- **Δεύτερης γενιάς:** Δομικά διακριτά σύμπλοκα με απορρόφηση μεγάλου μήκους κύματος

Η εφαρμογή ορισμένων μεταλλικών συμπλόκων στην PDT δεν περιορίζεται στην παραγωγή $^1O_2^$, αλλά μπορεί επίσης να προκαλέσει φωτοεπαγόμενες οξειδοαναγωγικές διαδικασίες*

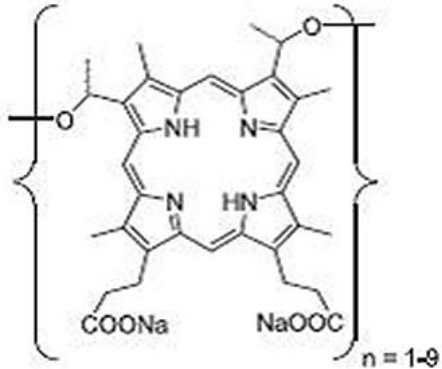
- **Τρίτης γενιάς:** Είναι φωτοευαισθητοποιητές δεύτερης γενιάς που δεσμεύονται στους μεταφορείς για την επιλεκτική συσσωμάτωση με τους όγκους.

Φωτοδυναμική Θεραπεία (PDT)

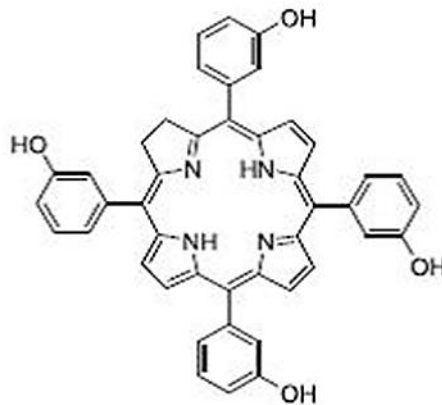
Η PDT επιδεικνύει τριπλή εκλεκτικότητα για τους όγκους:

- ❖ *Βιολογική – τα μόρια των φωτοευαισθητοποιητών συσσωρεύονται εκλεκτικά στους όγκους*
- ❖ *Φωτοφυσική – η ακτινοβόληση περιορίζεται στην περιοχή του όγκου*
- ❖ *Φωτοχημική – τα ROS είναι βραχείας ζωής και επηρεάζουν μόνο τα κοντινά βιομόρια*

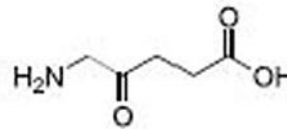
Φωτοδυναμική Θεραπεία (PDT) Φωτοευαισθητοποιητές



1. HPD (porfimer sodium)



2. mTHPC (m-tetra(hydroxyphenyl)chlorin)



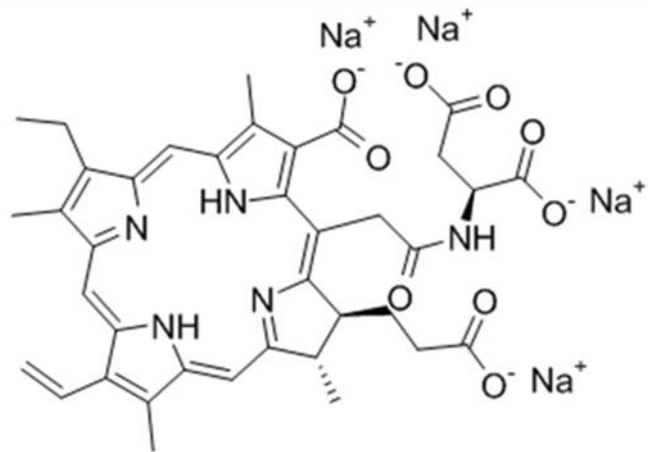
ALA = δ -aminolevulinic acid

3. ALA (δ -aminolevulinic acid)

Φωτοδυναμική θεραπεία (PDT) Φωτοευαισθητοποιητές

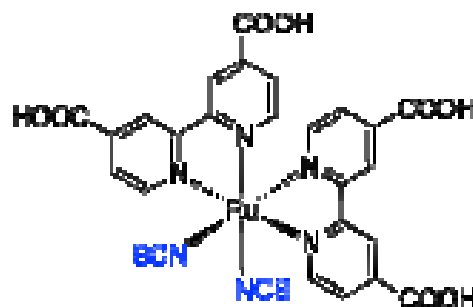


4. Benzoporphyrin derivative (BPD)

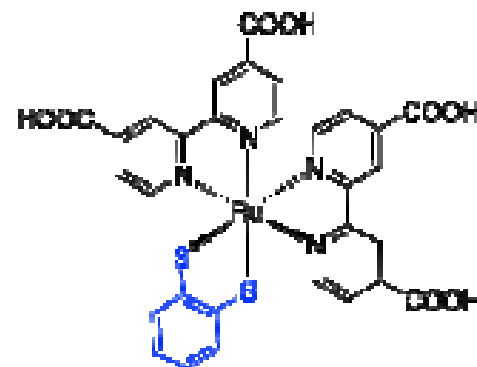


5. Taporphin sodium (mono-L-aspartyl chlorin)

Μεταλλικά Σύμπλοκα στη PDT

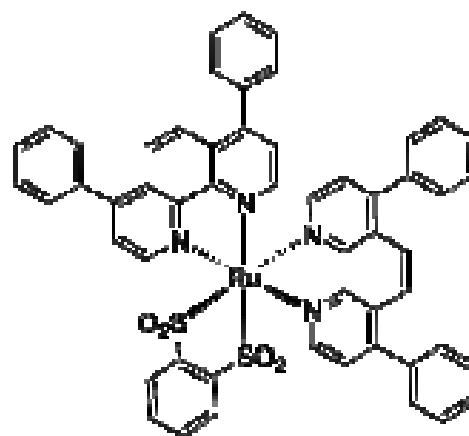


$\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2$
 $\lambda_{\text{max}} = 592 \text{ nm}$

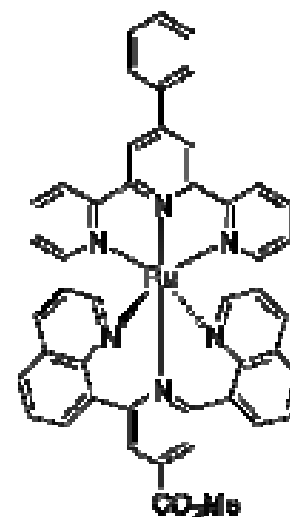


$\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bd})$
 $\lambda_{\text{max}} = 682 \text{ nm}$

2+



1

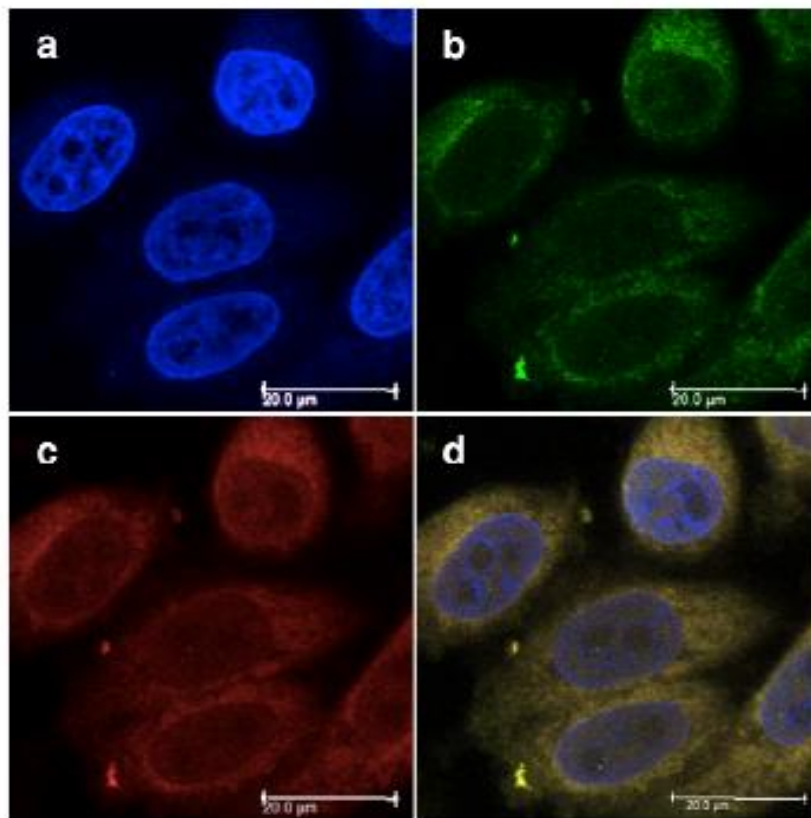


2

Singlet oxygen quantum yields of **1** and **2**, values expressed as mean of three independent experiments (with standard deviation <5%).

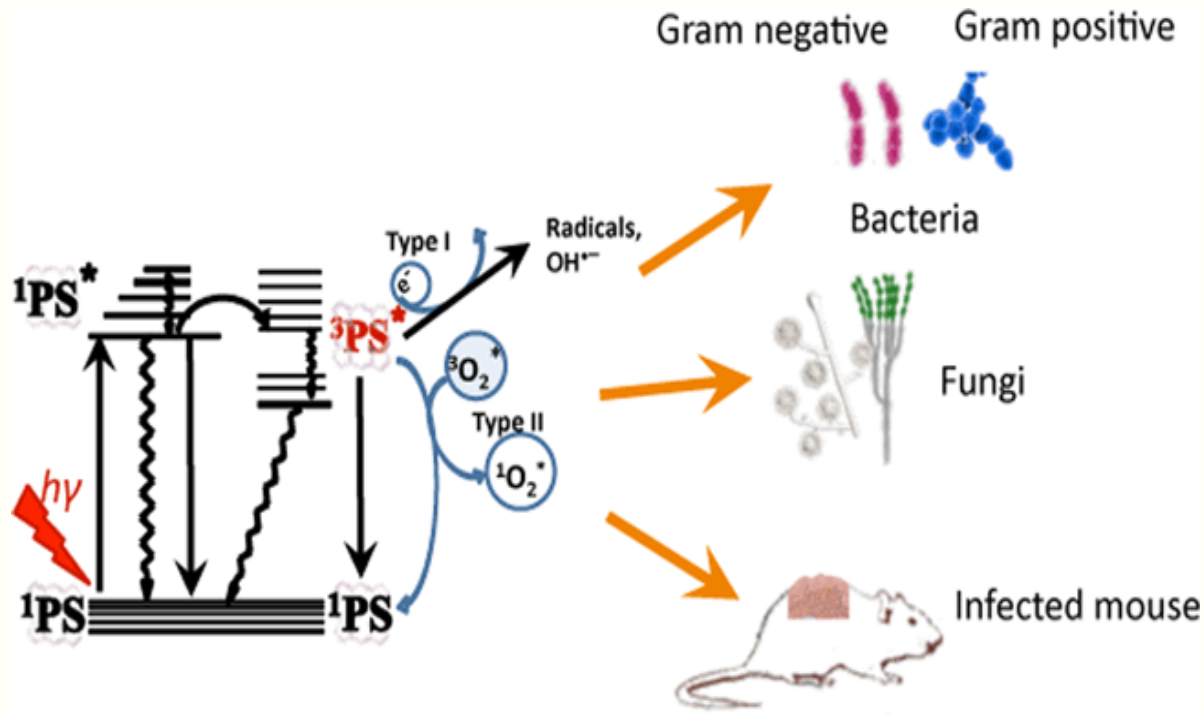
Compound	Solvent	Indirect Method	Direct Method
		$\Phi_{\Delta}(420 \text{ nm})$	$\Phi_{\Delta}(420 \text{ nm})$
1	ACN	0.81	0.92
	PBS	0.04	n.d.*
2	ACN	0.15	n.d.*
	PBS	0.03	n.d.*

*not detected



Fluorescence confocal microscopy images of HeLa cells incubated with 40 μM of **1** for 4 h: a) DAPI staining; b) Mitotracker green FM staining; c) visualization of **1** by excitation at 405 nm. d) overlay of a-c.

■ Αντιμικροβιακή φωτοδυναμική θεραπεία

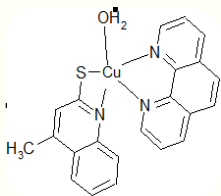
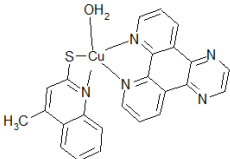
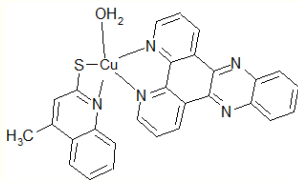


- Ευρύ φάσμα δράσης (βακτήρια, μύκητες, ζύμες, πρωτόζωα)
- Αντιμετωπίζει μικροοργανισμούς ανθεκτικούς στα αντιβιοτικά
- Τα στελέχη δεν αναπτύσσουν ανθεκτικότητα
- Δυνατότητα εξειδικευμένης χορήγησης

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΗ

- Τα χαρακτηριστικά ενός φωτοευαίσθητοποιητή ιδανικού για αντιμικροβιακή χρήση είναι:
- Υψηλή κβαντική απόδοση
- Μεγάλη συγγένεια για μικροβιακά κύτταρα
- Ευρύ φάσμα δράσης προκειμένου να καταστείλουν αποτελεσματικά λοιμώξεις, που περιλαμβάνουν ετερογενή χλωρίδα παθογόνων
- Μηχανισμός κυτταρικής αδρανοποίησης που να μειώνει την πιθανότητα επιλογής ανθεκτικών στελεχών και πρόκλησης μεταλλοξογενέσεων
- Δυνατότητα εκτεταμένης καταστροφής των παθογόνων κυττάρων και πρόληψης αναγέννησής τους

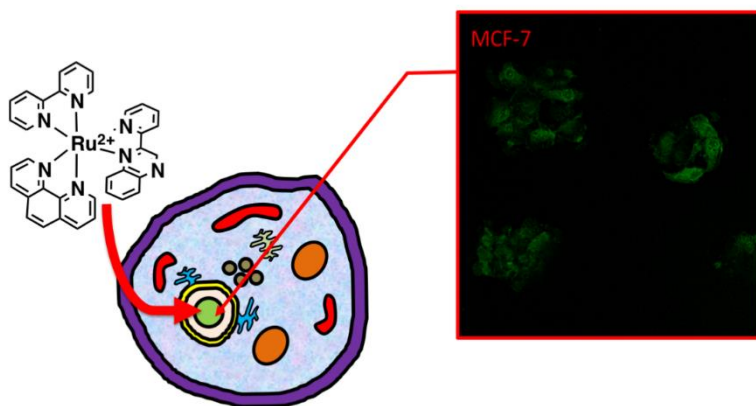
Σύμπλοκα του Cu(II) έναντι βακτηρίου E. Coli

ΣΥΜΠΛΟΚΟ	ΔΟΜΗ	ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ
$[\text{Cu}(\text{mqt})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]$		Escherichia coli παθογόνο, Gram(-) βακτήριο
$[\text{Cu}(\text{mqt})(\text{dpq})\text{H}_2\text{O}]$		
$[\text{Cu}(\text{mqt})(\text{dppz})\text{H}_2\text{O}]$		

Photoproduced Biological Processes with visible light

Complexes with antitumor activity/Photodynamic therapy

- *Synthesis, characterization biological evaluation*



Balou, S., *et al.*, Bioinorganic Chemistry and Applications, 2021

Smart Materials with Antifouling and Antimicrobial Properties

