



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΑΚΡΟΚΥΚΛΙΚΕΣ ΑΥΤΟΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΟΥΜΕΝΕΣ
ΔΟΜΕΣ ΚΛΩΒΩΝ ΑΠΟΤΕΛΟΥΜΕΝΕΣ ΑΠΟ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ
ΒΟΔΙΡΥ ΓΙΑ ΣΥΛΛΟΓΗ ΦΩΤΟΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗ
ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

**ΘΕΟΔΩΡΑ ΜΕΝΙΔΙΑΤΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2023

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μακροκυκλικές Αυτοσυναρμολογούμενες Δομές Κλωβών Αποτελούμενες από Χρωστικές BODIPY για Συλλογή Φωτός και Ελεγχόμενη Μεταφορά Ενέργειας

ΜΕΝΙΔΙΑΤΗ ΘΕΟΔΩΡΑ

A.M.: 202310

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Αργεΐτης Παναγιώτης, Διευθυντής Ερευνών, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Παναγιώτης Αργεΐτης, Διευθυντής Ερευνών, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Γεώργιος Πιστόλης, Ερευνητής Α΄, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 23/02/2023

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να κατασκευαστούν «έξυπνες» τοπολογίες σύνδεσης χρωμοφόρων μεταξύ τους για τη δημιουργία φωτονικών κλωβών, με στόχο την εξάλειψη όλων εκείνων των παραγόντων που παρεμποδίζουν την εκπομπή φωτός από πυκνές διατάξεις χρωμοφόρων που συνδέονται μέσω συνδέσμων βαρέων μετάλλων. Στα επόμενα κεφάλαια παρέχεται η προσπάθεια μέσω της οποίας κατέστη δυνατό να αποκαλυφθεί η πορεία σύνδεσης μέσω αλληλεπιδράσεων συντονισμού, η οποία θα μπορούσε να αποτελέσει τη βάση για τη δημιουργία άκαμπτων τρισδιάστατων υπερδομών με πολύ καλές κβαντικές αποδόσεις φθορισμού.

Τα μόρια που χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη των παραπάνω στόχων είναι οι χρωμοφόρες ενώσεις με την κοινή ονομασία BODIPYs (Boron Dipyrromethene). Τα BODIPYs είναι συμμετρικά, συζυγιακά, αρωματικά συστήματα αποτελούμενα από έναν εξαμελή, δύο πενταμελείς δακτυλίους και την ομάδα $-BF_2$ τα οποία συγκεντρώνουν μερικές εντυπωσιακές και ελκυστικές φωτοφυσικές ιδιότητες ενώ παρέχουν και συνθετική ευελιξία λόγω της επιδεκτικότητάς τους σε πολλαπλές υποκαταστάσεις. Στην εργασία αυτή περιγράφεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη διαφόρων BODIPYs, καθώς και η δημιουργία, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη φωτοφυσικών ιδιοτήτων, νανοδομών των BODIPYs με οργανομεταλλικές ενώσεις, μέσω της τεχνικής της αυτο-συναρμολόγησης.

Σε πρώτο στάδιο, έγινε εκτενής φασματοσκοπική ανάλυση με Φασματοσκοπία Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance – NMR) σε διαλύτες DMSO- d_6 , DMF- d_7 και $CDCl_3$ αλλά και με Φασματοσκοπία Ορατού – Υπεριώδους (UV-Visible Spectroscopy), Φασματοσκοπία Φθορισμού Στατικής Κατάστασης (Steady State Fluorescence Spectroscopy), σε διαλύτες $CHCl_3$, CH_2Cl_2 και DMF. Συντέθηκαν λοιπόν διαφορετικά BODIPYs, τα οποία εμφάνισαν όλα παρόμοιες φωτοφυσικές ιδιότητες, ανάλογες της κατηγορίας τους, με πολύ υψηλές κβαντικές φωτονικές αποδόσεις.

Έπειτα μελετήθηκαν τα αυτοσυναρμολογημένα σύμπλοκα με όλες τις παραπάνω τεχνικές και αποδείχθηκε ότι η αυτοσυναρμολόγησή τους με οργανομεταλλικές ενώσεις του λευκοχρύσου ή του παλλαδίου διατηρεί τις εξαιρετικές φωτοβόλες ιδιότητες. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του διαλύτη στον σχηματισμό των υπερδομών καθώς επίσης αντλήθηκαν για πρώτη φορά σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά την κινητική σχηματισμού και χαλάρωσης των συστημάτων αυτών.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Επιστήμη Πολυμερών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: υπερμοριακή χημεία, μακροκυκλικά συστήματα, αυτοσυναρμολόγηση, χρωμοφόρες, BODIPYs

ABSTRACT

The current research aims to create efficient and functional photonic cages through the use of smart topologies for connecting chromophores. By utilizing a specific binding pathway through resonance interactions, the goal is to form rigid three-dimensional superlattices with high fluorescence quantum yields. To achieve this, the study utilizes the chromophoric compounds known as BODIPYs (Boron Dipyromethene) which are symmetric, conjugated molecules that possess impressive photophysical properties and allow for synthetic flexibility through multiple substitutions. The thesis details the synthesis, characterization, and study of various BODIPYs and their self-assembly with organometallic compounds through the use of techniques such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy, UV-Visible Spectroscopy and Steady State Fluorescence Spectroscopy. The influence of solvents on the formation and relaxation kinetics of the resulting superstructures is also analyzed.

SUBJECT AREA: Polymer Chemistry

KEYWORDS: supramolecular chemistry, macrocyclic systems, self-assembly, fluorescent dyes, BODIPYs

Στην οικογένειά μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	23
1.1 Εισαγωγή.....	23
1.2 Η υποκατάσταση στο BODIPY	24
1.3 Οπτικές ιδιότητες- Μεταφορά ενέργειας.....	27
1.4 Εφαρμογές των χρωμοφόρων BODIPY.....	29
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	31
2.1 Εισαγωγή.....	31
2.2 Αυτοσυναρμολόγηση	32
2.3 Αυτοσυναρμολόγηση καθοδηγούμενη από συναρμογή.....	33
2.4 Αρχές σχεδιασμού	35
2.5 Σύμπλοκα δύο διαστάσεων.....	37
2.6 Σύμπλοκα τριών διαστάσεων.....	38
2.6.1 Κυβικά Συστήματα.....	39
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	41
3.1 Εισαγωγή.....	41
3.2 Ηλεκτρονικές Καταστάσεις.....	41
3.3 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους ορατού UV-VIS.....	43
3.4 Φωτοφωταύγεια.....	45

3.5	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	47
3.5.1	COSY (Correlated Spectroscopy)	49
3.5.2	HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence).....	50
3.5.3	ROESY (Rotating Frame Overhauser Effect Spectroscopy)	50
3.5.4	DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)	51
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	55
4.1	Εισαγωγή.....	55
4.1.1	Σύνθεση του BODIPY 2.....	57
4.1.2	Σύνθεση του BODIPY 3.....	64
4.1.3	Σύνθεση του BODIPY 4.....	67
4.1.4	Σύνθεση του BODIPY 5.....	68
4.1.5	Σύνθεση του BODIPY 6.....	69
4.1.6	Σύνθεση του Pd(NO ₃) ₂	71
4.1.7	Σύνθεση του Pd(MeCN) ₄ (BF ₄) ₂	71
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	73
5.1	Εισαγωγή.....	73
5.2	Σχηματισμός υπερμοριακών δομών μεταξύ του BODIPY 2 και του μεταλλικού κέντρου Pd ²⁺	74
5.3	Συμπλοκοποίηση με το μεταλλικό σύνδεσμο Pd(MeCN) ₄ (BF ₄) ₂	75
5.3.1	Επίδραση της φύσης του διαλυτικού μέσου	81
5.4	Συμπλοκοποίηση με το μεταλλικό σύνδεσμο Pd(NO ₃) ₂	83
5.4.1	Φασματοσκοπική μελέτη του 2 και του μακροκυκλικού κλωβού.....	84
5.5	Συμπλοκοποίηση του BODIPY 6 με το 1,3,5-τρι(1-ιμιδαζολυλ)βενζόλιο.....	86

6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	89
Συμπεράσματα.....	89
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	90
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	92
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	94

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: BODIPY 2.	57
Σχήμα 2: Γενική πορεία ενεργοποίησης της 4-αιθυνυλ-πυριδίνης.....	58
Σχήμα 3: Γενική πορεία σύνθεσης του BODIPY 2.	58
Σχήμα 4: BODIPY 3.	64
Σχήμα 5: Γενική πορεία σύνθεσης του 3.	65
Σχήμα 6: Δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του 3.	66
Σχήμα 7: BODIPY 4.	67
Σχήμα 8: Γενική πορεία σύνθεσης του 4.	67
Σχήμα 9: BODIPY 5.	68
Σχήμα 10: Γενική πορεία σύνθεσης του 5.	68
Σχήμα 11: BODIPY 6.	69
Σχήμα 12: Γενική πορεία σύνθεσης του 6.	70

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Σύστημα αρίθμησης του κορμού του BODIPY και του διπυρρομεθανίου.	23
Εικόνα 2: Θέσεις ενεργοποίησης του κορμού του BODIPY.	24
Εικόνα 3: Παράγωγα BODIPY με υποκατάσταση στην meso-θέση.	25
Εικόνα 4: Παράγωγα BODIPY με υποκατάσταση στις 3,5-θέσεις.	26
Εικόνα 5: Δομή συντονισμού του BODIPY.	27
Εικόνα 6: Παράγωγα BODIPY με υποκατάσταση στην θέση του βορίου.	27
Εικόνα 7: (α) Αυτοσυναρμολόγηση κατευθυνόμενη από συναρμογή χαλκού (I) και υποκαταστάτη ολιγοπυριδίνης για να διαμορφώσει μία μέταλλο-οργανικής υπερμοριακής διπλής έλικας (β) Σχηματική αναπαράσταση της φυσικής διπλής έλικας του DNA.	33
Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση σύνθεσης μέσω αυτοσυναρμολόγησης καθοδηγούμενης από συναρμογή διαφόρων φθορίζοντων μακροκυκλικών συστημάτων ⁵¹	34
Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση αυτοσυναρμολόγησης $M_{24}L_{48}$ κλωβού (επάνω) και $M_{12}L_{24}$ (κάτω).	35
Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση αυτοσυναρμολογούμενων υπερμοριακών συστημάτων.	36
Εικόνα 11: Αναπαράσταση της προσέγγισης αυτοσυναρμολόγησης καθοδηγούμενη από συναρμογή για την κατασκευή δισδιάστατων μεταλλοκυκλικών πολυγώνων από άκαμπτους, προσχεδιασμένους δέκτες (μπλε) και διτοπικούς οργανικούς δότες (κόκκινο).	38
Εικόνα 12: Γενική στρατηγική σχεδιασμού για τη σύνθεση του (α) M_8L_{12} , (b) M_6L_{12} και (c) $M_{12}L_6$ μοριακού κύβου.	40
Εικόνα 13: Απεικόνιση ακτινοβολίας που διαπερνά κυψελίδα.	44

Εικόνα 14: Φασματοφωτόμετρο UV-Vis.	45
Εικόνα 15: Απεικόνιση ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων απορρόφησης, φθορισμού, φωσφορισμού.	46
Εικόνα 16: Παράδειγμα φάσματος DOSY ισομοριακού μίγματος τριών L αμινοξέων αλανίνης (A), βαλίνης (V) και φαινυλαλανίνης (F) σε υδατικό διάλυμα στους 298K. Ο κάτω άξονας αντιπροσωπεύει χημικές μετατοπίσεις και ο δεξιός άξονας δείχνει τη σταθερά διάχυσης των αντίστοιχων θέσεων.	52
Εικόνα 17: Φάσμα ^1H NMR του BODIPY 2 σε DMSO- d_6	59
Εικόνα 18: Φάσμα ^1H NMR του BODIPY 2 σε DMF- d_7	60
Εικόνα 19: Φάσμα ^{13}C NMR του BODIPY 2 σε DMSO- d_6	61
Εικόνα 20: Φάσμα ^1H NMR του BODIPY 6 σε CDCl_3	71
Εικόνα 21: Τριασδιάστατη απεικόνιση μακροκυκλικού κλωβού.	74
Εικόνα 22: Τριασδιάστατη απεικόνιση κλωβού M_6L_{12}	75
Εικόνα 23: Φάσμα ^1H NMR 2.0 mM, DMF- d_7 του 2 (κάτω) και μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ (επάνω).	76
Εικόνα 24: Φάσμα ^1H NMR 2.0 mM, DMF- d_7 του 2 (κάτω) και μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ (επάνω) στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.	77
Εικόνα 25: Φάσμα COSY-NMR του κλωβού σε DMF- d_7 στους 291K.	78
Εικόνα 26: Φάσμα HSQC-NMR του κλωβού σε DMF- d_7 στους 291K.	79
Εικόνα 27: Φάσμα DOSY-NMR της μοριακής υπερδομής σε DMF- d_7 στους 298K.	80
Εικόνα 28: Φάσμα ^1H NMR 2.0 mM, DMF- d_7 του 2 (κάτω) και μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ (επάνω) στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.	81

Εικόνα 29: Φάσμα ^1H NMR 2.0 mM, σε CD_3CN του 2 μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ (επάνω) και σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (κάτω) στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.	82
Εικόνα 30: Φάσμα ^1H NMR 16 mM, DMSO- d_6 του 2 μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	83
Εικόνα 31: Φάσμα ^1H NMR 16 mM, DMSO- d_6 (κάτω) του 2 μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ και 22 mM (επάνω) αντίστοιχα στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.	84
Εικόνα 32: Φάσμα απορρόφησης του BODIPY 2 και του σχηματιζόμενου μακροκυκλικού κλωβού.	85
Εικόνα 33: Φάσμα μοριακής απορροφητικότητας του BODIPY 2 και του σχηματιζόμενου μακροκυκλικού κλωβού.	85
Εικόνα 34: Φάσμα ^1H NMR του 1,3,5-τρι(1-ιμιδαζολυλ)βενζολίου σε DMSO- d_6	86
Εικόνα 35: Φάσμα ^1H NMR BODIPY 6 σε CDCl_3 DMSO- d_6 (επάνω) και μετά από συμπλοκοποίηση με το 1,3,5-τρι(1-ιμιδαζολυλ)βενζόλιο (κάτω) σε μίγμα διαλυτών DMSO d_6 : CDCl_3 (20:80).	87
Εικόνα 36: Η τρισδιάστατη δομή – κλωβός 3 σχεδιασμένη βάσει μοντελοποίησης.	88

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Συνθήκες αντίδρασης και αντιδραστήρια Grignard.....63

Πίνακας 2: Συνθήκες αντίδρασης και οργανολιθικά αντιδραστήρια.....63

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μοριακής Μηχανικής Φωτολειτουργικών Υπερμοριακών Νανοσυστημάτων του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών (ΕΚΕΦΕ) «Δημόκριτος». Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Τον Ερευνητή Α΄ του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», Κον Πιστόλη Γεώργιο για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ιδιαίτερο και καινοτόμο θέμα, για τη συνεχή καθοδήγηση και βοήθεια που μου προσέφερε, καθώς και για τις επιστημονικές συζητήσεις κατά τη διάρκεια της εκπόνησης του πειραματικού μέρους αλλά και της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Τον επιβλέποντά μου, Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», Κον Αργεΐτη Παναγιώτη, για την ουσιαστική υποστήριξη και το ενδιαφέρον του, καθώς και για τη συμβολή του στη διόρθωση της παρούσας εργασίας.

Το τρίτο μέλος της τριμελούς επιτροπής, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Κα Χατζηχρηστίδη Μαργαρίτα για την τιμή που μου έκανε να κρίνει την εργασία μου.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδάκτορα Σάχου Αδελαΐδα για την καθημερινή, άμεση και ανιδιοτελή στήριξή της αρχικά στο εργαστήριο και έπειτα κατά τη διάρκεια της συγγραφής, για την υπομονή της και για το ευχάριστο κλίμα που δημιουργούσε στις καλές αλλά και σε δύσκολες καταστάσεις. Καθώς επίσης, τον υποψήφιο διδάκτορα Πετράκη Βύρωνα για το ευχάριστο κλίμα που δημιουργεί στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την υποστήριξη των επιλογών μου, την υπομονή και τη συμπαράστασή τους με κάθε δυνατό τρόπο.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

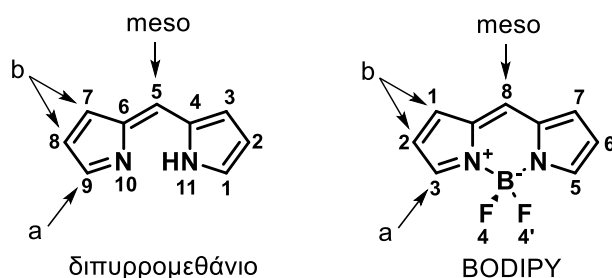
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

4,4-διφθορο-4-βορο-3α,4α-διαζο-s-ινδακένια – BODIPYs

1.1 Εισαγωγή

Τα 4,4-διφθορο-4-βορο-3α,4α-διαζο-s-ινδακένια που απλούστερα αναφέρονται ως BODIPY's είναι μια κατηγορία φθορίζουσων χρωστικών που χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημική έρευνα¹. Οι ιδιότητές τους συνδυάζουν υψηλούς μοριακούς συντελεστές απορρόφησης και υψηλές κβαντικές αποδόσεις φθορισμού με αξιοσέβαστη χημική και φωτοχημική σταθερότητα σε μορφή διάλυματος² αλλά και στη στερεά κατάσταση όπως επίσης παρουσιάζουν αξιοσημείωτα οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά³.

Οι συστηματικές ονομασίες για τους κορμούς του διπυρρομεθανίου και του BODIPY παρουσιάζονται στην (**Εικόνα 1**). Στο BODIPY, οι θέσεις 3 και 5 συμβολίζονται ως άλφα (α), ενώ οι θέσεις 1, 2, 6 και 7 αναφέρονται ως βήτα (β). Η μέσο-θέση βρίσκεται στον άνθρακα 8, ενώ οι θέσεις 4 και 4' είναι τα δύο άτομα φθορίου που συνδέονται με το κέντρο του βορίου.



Εικόνα 1: Σύστημα αρίθμησης του κορμού του BODIPY και του διπυρρομεθανίου.

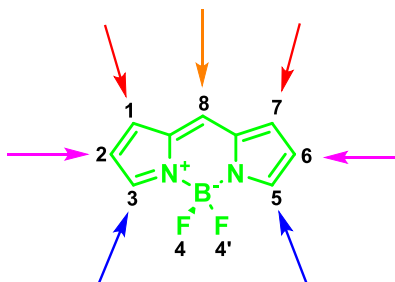
Η πρώτη αναφορά στα BODIPY έγινε το 1968 από τους Treibs και Kreuzer οι οποίοι το συνέθεσαν και διαπίστωσαν ότι αυτή η ισχυρή κατηγορία ενώσεων θα μπορούσε να έχει δυνητική εφαρμογή ως ρυθμιζόμενες χρωστικές λείζερ. Έκτοτε πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν ασχοληθεί με την σύνθεση διάφορων παραγώγων BODIPY για την αξιοποίηση τους σε μία πληθώρα

εφαρμογών όπως η βιοχημική σήμανση, οι συσκευές εκπομπής φωτός, τα υπερμοριακά φθορίζοντα πηκτώματα, τα συστήματα συλλογής φωτός και ως ευαίσθητοποιητές σε ηλιακές κυψέλες⁴⁻⁶.

1.2 Η υποκατάσταση στο BODIPY

Τα BODIPY έχουν γίνει πολύ δημοφιλή τις τελευταίες δεκαετίες διότι με την τροποποίηση της αρχιτεκτονικής τους δομής είναι δυνατόν να μεταβληθούν και οι εξαιρετικές τους ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, η θέση των υποκαταστατών μπορεί να επηρεάσει τις φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιότητες της χρωστικής^{7,8}.

Για παράδειγμα, ορισμένοι υποκαταστάτες στα BODIPY μπορούν να αυξήσουν τη διαλυτότητά τους στο νερό, ενώ άλλοι μπορούν να βελτιώσουν τη σταθερότητά τους ή να μεταβάλουν το φάσμα εκπομπής φθορισμού τους⁹⁻¹². Η θέση αυτών των υποκαταστατών μπορεί επίσης να επηρεάσει την αντιδραστικότητα των BODIPY και μπορεί να επηρεάσει τα είδη των αντιδράσεων στις οποίες μπορεί να υποβληθεί.

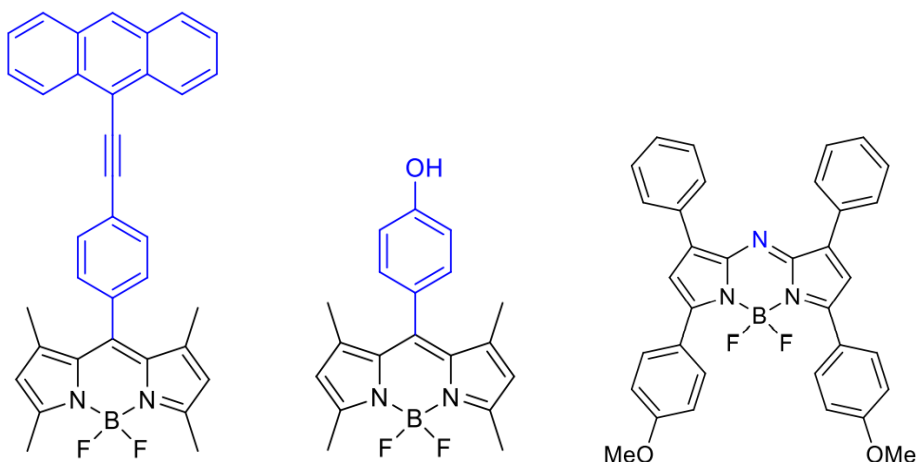


Εικόνα 2: Θέσεις ενεργοποίησης του κορμού του BODIPY.

Οι χρωμοφόρες (*chromophores*) BODIPY μπορούν να προκύψουν από διάφορες προσεγγίσεις: i) πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις ή προσθήκες στυρυλικών ή αλκινυλικών ομάδων στις θέσεις 3,5, ii) ηλεκτρόφιλες υποκαταστάσεις στις θέσεις 2,6, iii) αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης με

παλλάδιο(0) σε αλογονωμένα BODIPY, iv) πυρηνόφιλη υποκατάσταση στο κέντρο βορίου. Οι αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης με τη μεσολάβηση μετάλλων παρέχουν μία από τις πιο βολικές μεθόδους για την ενσωμάτωση λειτουργιών απευθείας στον πυρήνα BODIPY με αλογόνα στις θέσεις 2,3,5,6,8. Τυπικές αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης με τη μεσολάβηση παλλαδίου μπορούν να πραγματοποιηθούν μέσω των μεθόδων Suzuki, Sonagashira, Heck και Stille^{13,14}.

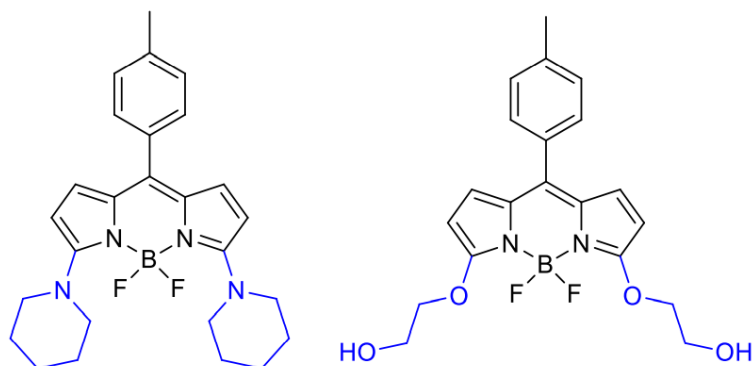
Η μέσο θέση είναι η πιο εύκολα διαθέσιμη θέση για υποκατάσταση από το αρχικό στάδιο σύνθεσης του BODIPY κατά την συμπύκνωση. Ο Boens¹⁵ και οι συνεργάτες του μελέτησαν την επίδραση των ομάδων που δίνουν ηλεκτρόνια και των ομάδων που έλκουν ηλεκτρόνια στη μέσο-θέση και αντίστοιχα παρατηρήθηκε αύξηση στις κβαντικές αποδόσεις φθορισμού των παραγώγων.



Εικόνα 3: Παράγωγα BODIPY με υποκατάσταση στην meso-θέση.

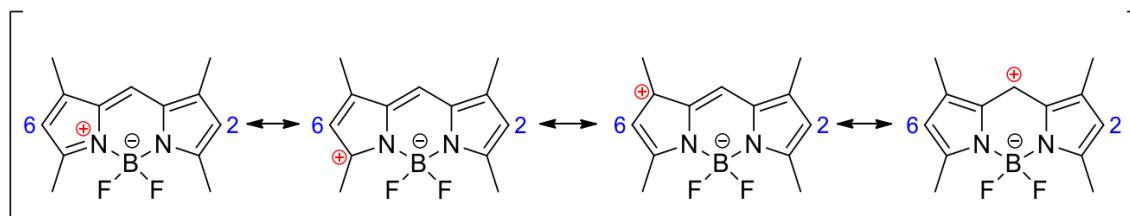
Ανάλογα με άλλα ετεροαρωματικά συστήματα, το μεθύλιο ομάδες στις θέσεις 1, 3, 5 και 7 είναι οι πιο πυρηνόφιλες θέσεις. Οι 3,5-μεθυλομάδες θεωρούνται σχετικά όξινες λόγω του ότι βρίσκονται δίπλα στο πυρρολικό άτομο азώτου. Προκειμένου να επεκταθεί η π-σύνδεσης, οι μεθυλομάδες μπορούν να αποπρωτονιωθούν και να υποστούν συμπύκνωση με ηλεκτρονικά πλούσιες αρωματικές αλδεΐδες μέσω αντιδράσεων Knoevenagel για τη δημιουργία trans-στυρυλικών ομάδων. Ενώ τα πυρηνόφιλα με βάση τον άνθρακα και το οξυγόνο παράγουν BODIPY σε μεγάλο βαθμό με αμετάβλητες $\lambda_{\max}$ στις φασματικές ιδιότητες απορρόφησης και εκπομπής, το άζωτο και το θείο με διαφόρους

υποκαταστάτες στις θέσεις 3,5 έχει αποδειχθεί ότι μετατοπίζουν στο κόκκινο τα φάσματα εκπομπής^{16,17}.



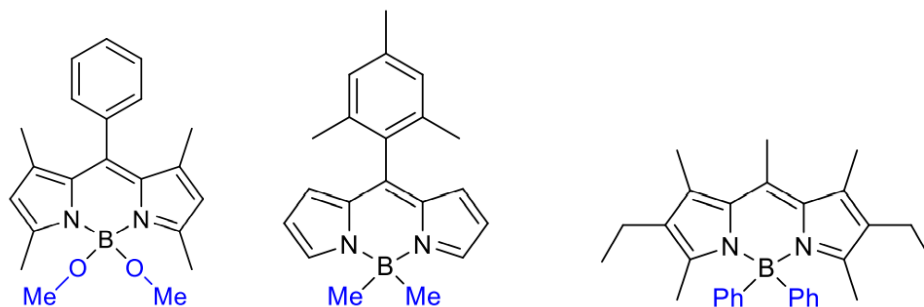
Εικόνα 4: Παράγωγα BODIPY με υποκατάσταση στις 3,5-θέσεις.

Η δραστηριότητα του πυρήνα του BODIPY μπορεί να προβλεφθεί με βάση τη δομή συντονισμού, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 5**, όπου οι θέσεις 2 και 6 περιέχουν το λιγότερο θετικό φορτίο. Για το λόγο αυτό, υφίστανται ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση. Διαφορετικές λειτουργικές ομάδες έχουν εισαχθεί στις θέσεις 2 και 6 μέσω αλογόνωσης, νιτροποίησης, σουλφονίωσης και φορμυλίωσης. Παρόλο που οι σουλφονικές ομάδες δεν επιφέρουν σημαντική αλλαγή στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής, τα BODIPY που περιέχουν αυτές τις ομάδες είναι έντονα φθορίζοντα σε πολικούς διαλύτες και πιο σταθερά από τις πρόδρομες ενώσεις τους. Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη νιτροομάδων στις θέσεις 2,6 μειώνει τις κβαντικές αποδόσεις φθορισμού των BODIPY. Η προσθήκη ομάδων αλογόνου στις θέσεις 2 και 6 μπορεί να προκαλέσει σημαντική ερυθρή μετατόπιση στα μέγιστα απορρόφησης και εκπομπής φθορισμού των BODIPYs, αλλά σβήνει την κβαντική απόδοση λόγω του φαινομένου των βαρέων ατόμων.



Εικόνα 5: Δομή συντονισμού του BODIPY.

Τέλος τα υποκατεστημένα BODIPY στην θέση του βορίου έχουν παρουσιάσει αυξημένο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί για την αύξηση της σταθερότητας των BODIPYs, τις οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες, τις μετατοπίσεις Stokes και την ανάπτυξη συστημάτων δοτών-αποδεκτών. Ο Ziessel^{18–21} και οι συνεργάτες του διερεύνησαν τη σύνθεση 4,4-διακυλ-, 4,4-διαρυλ- και 4,4-δαιθυνυλ-BODIPYs με μεθόδους Grignard και οργανολιθιακών αντιδραστηρίων. Αυτά τα B-αρυλο BODIPYs έχουν μεγαλύτερες μετατοπίσεις Stokes σε σύγκριση με τις πρόδρομες ενώσεις τους με τα φθόρια στην θέση του βορίου. Αντιστοίχως, η υποκατάσταση με άτομα οξυγόνου στο βόριο προσδίδει μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα στην χρωμοφόρα^{22,23}.



Εικόνα 6: Παράγωγα BODIPY με υποκατάσταση στην θέση του βορίου.

1.3 Οπτικές ιδιότητες- Μεταφορά ενέργειας

Το BODIPY και τα παράγωγά του παρουσιάζουν αξιοσημείωτα φωτοφυσικά χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι η έντονη απορρόφηση και εκπομπή στην ορατή περιοχή ($\lambda_{\max} \geq 450 \text{ nm}$), οι υψηλές κβαντικές αποδόσεις φθορισμού, οι υψηλοί μοριακοί συντελεστές απορρόφησης (περίπου 40.000 έως 80.000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και έχουν μεγάλη μετατόπιση Stokes, που σημαίνει ότι το μήκος κύματος της εκπομπής φθορισμού τους διαφέρει σημαντικά

από το μήκος κύματος της απορρόφησής τους. Αυτό επιτρέπει την εύκολη διαφοροποίηση μεταξύ των σημάτων διέγερσης και εκπομπής σε πειράματα φθορισμού. Διάφορες ιδιότητες των BODIPY περιλαμβάνουν εξαιρετική φωτοφυσική σταθερότητα, θερμική και φωτοχημική σταθερότητα σε διαλύματα και στερεές καταστάσεις, υψηλή διαλυτότητα σε πολλούς οργανικούς διαλύτες και αντοχή σε μεταβολές του pH και της πολικότητας του διαλύτη. Η τυπικά ισχυρή έντονη ζώνη απορρόφησης του φθορίζοντος BODIPY στο ορατό προέρχεται από τη μετάβαση S_0-S_1 ($\pi-\pi^*$) που περιέχει έναν ώμο υψηλής ενέργειας γύρω στα 480 nm από τη δονητική μετάβαση 0-1, ενώ μια ευρεία ασθενέστερη ζώνη γύρω στα 350 nm αποδίδεται στη δονητική μετάβαση S_0-S_2 ($\pi-\pi^*$) μετάβαση. Διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο είτε στην κατάσταση S_1 είτε στην κατάσταση S_2 , μια εξίσου στενή ζώνη από τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής γίνεται αντιληπτή από την κατάσταση S_1 . Τα BODIPY που έχουν εκπομπή γύρω στα 500-590 nm έχουν συνήθως κίτρινο έως πράσινο χρώμα. Η προσθήκη λειτουργικών ομάδων στα άτομα άνθρακα στις α -, β - και μεσο-θέσεις, καθώς και στο άτομο βορίου του BODIPY μπορούν να μεταβάλουν τις φωτοφυσικές του ιδιότητες. Η απορρόφηση του BODIPY μπορεί να μετατοπιστεί στην ερυθρή ή την εγγύς υπέρυθρη περιοχή αυξάνοντας τον βαθμό των π -ηλεκτρονίων αποεστίασης. Η ύπαρξη λειτουργικών ομάδων που αποσύρουν ή δίνουν ηλεκτρόνια στο πυρήνα του BODIPY, καθώς και η ενδομοριακή περιστροφή μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απορρόφηση και την ιδιότητες εκπομπής. Σε γενικές γραμμές, οι σταθερές ταχύτητας ακτινοβόλησης είναι αρκετά υψηλές (π.χ. 10^8s^{-1}), κάτι το οποίο οφείλεται στις ισχυρές μεταβάσεις απορρόφησης, ενώ οι σταθερές ταχύτητας για την ενδοσυστημική διασταύρωση η οποία οφείλεται στην τριπλή κατάσταση είναι σχετικά ασήμαντες (π.χ. 10^6s^{-1}). Η διεγερμένη τριπλή κατάσταση μπορεί να ανιχνευθεί με τεχνικές φωτόλυσης *laser* και έχει χρόνο ημιζωής (*lifetime*) της τάξης των ms απουσία μοριακού οξυγόνου. Βιβλιογραφικά, ο φωσφορισμός έχει πειραματικά βρεθεί περίπου στα 780 nm, ενδεικτικό μίας τριπλής κατάστασης χαμηλής ενέργειας^{16,24-26}.

1.4 Εφαρμογές των χρωμοφόρων BODIPY

Οι χρωμοφόρες BODIPY χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές λόγω των μοναδικών οπτικών ιδιοτήτων τους, όπως η υψηλή φωτεινότητα και η φωτοσταθερότητα. Ορισμένα παραδείγματα αυτών των εφαρμογών περιλαμβάνουν:

1. Εφαρμογές ανίχνευσης: Οι χρωμοφόρες BODIPY μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες για διάφορους αναλυτές, όπως το pH, η θερμοκρασία ή τα ιόντα. Η αλλαγή στο περιβάλλον μπορεί να επηρεάσει τον φθορισμό και την απορρόφηση της χρωστικής, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της παρουσίας του αναλύτη^{4,27}.
2. Μικροσκοπία φθορισμού: Στην συγκεκριμένη περίπτωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επισήμανση κυττάρων, πρωτεϊνών ή άλλων βιολογικών μορίων. Η υψηλή φωτεινότητά τους, η φωτοσταθερότητά τους και η μεγάλη μετατόπιση Stokes τις καθιστούν ιδανικές για την απεικόνιση σε ζωντανά κύτταρα²⁸.
3. Οργανικά φωτοβολταϊκά: Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ευαισθητοποιητές στα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPV). Τα BODIPY χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση του φωτός και τη μεταφορά της απορροφούμενης ενέργειας στο ενεργό στρώμα του OPV, όπου μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια^{29,30}.
4. Ηλιακές κυψέλες φωτοευαισθητοποιημένες με χρωμοφόρες (DSSC): Οι χρωμοφόρες BODIPY μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ευαισθητοποιητές σε DSSCs, τα οποία είναι ένας τύπος ηλιακού στοιχείου που χρησιμοποιεί μια χρωστική για να απορροφήσει φως και να μεταφέρει την απορροφημένη ενέργεια σε ένα ημιαγώγιμο υλικό^{31–33}.
5. Φωτοκατάλυση: Τα BODIPY μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απορρόφηση του φωτός και τη μεταφορά της απορροφούμενης ενέργειας στον φωτοκαταλύτη, με αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη και την έναρξη της χημικής αντίδρασης^{34,35}.

6. Μεταφορά φαρμάκων: Είναι δυνατή η δημιουργία νανοσωματιδίων φθορισμού για τη χορήγηση φαρμάκων. Αυτά τα νανοσωματίδια μπορούν να σχεδιαστούν για να στοχεύουν συγκεκριμένα κύτταρα ή ιστούς και να παραδίδουν φάρμακα σε αυτές τις περιοχές^{36,37}.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

2.1 Εισαγωγή

Η υπερμοριακή χημεία είναι η μελέτη των χημικών μακρομοριακών συστημάτων που αποτελούνται από πολλαπλά μη ομοιοπολικά συνδεδεμένα μοριακά συστατικά. Τα συστήματα αυτά συγκρατούνται από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις όπως η ένταξη μετάλλου - ιόντος, οι δεσμοί υδρογόνου, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις, οι αλληλεπιδράσεις δότη - αποδέκτη, δεσμοί van der Waals, αλληλεπιδράσεις διπόλου - διπόλου κ.λπ. Στη φύση, μερικές από αυτές τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολύπλοκων μακρομορίων, όπως το DNA, RNA ή πρωτεϊνών. Η υπερμοριακή χημεία επικεντρώνεται στις ιδιότητες και τη συμπεριφορά αυτών των συστημάτων ως σύνολο και όχι στις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών. Η χημεία αυτή έχει εφαρμογές σε τομείς όπως η επιστήμη των υλικών, η βιοχημεία και η νανοτεχνολογία. Η έννοια της υπερμοριακής χημείας εισήχθη για πρώτη φορά από τον Γάλλο χημικό Jean-Marie Lehn στα τέλη της δεκαετίας του 1970. Ο Lehn χρησιμοποίησε τον όρο "υπερμοριακό" για να περιγράψει χημικά συστήματα που αποτελούνται από πολλαπλά μη ομοιοπολικά συνδεδεμένα μοριακά συστατικά και επικεντρώθηκε στη μελέτη των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς αυτών των συστημάτων. Τα υπερμοριακά συστήματα θεωρούνται γενικά θερμοδυναμικά σταθερά, πράγμα που σημαίνει ότι βρίσκονται σε κατάσταση χαμηλής ενέργειας και τείνουν να διατηρούνται με την πάροδο του χρόνου. Η σταθερότητα ενός υπερμοριακού συστήματος καθορίζεται από την ισχύ των μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων που συγκρατούν τα συστατικά μεταξύ τους. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορεί να είναι σχετικά ασθενείς, όπως οι δεσμοί υδρογόνου ή οι δυνάμεις van der Waals, ή ισχυρότερες, όπως η ένταξη μετάλλου-ιόντος. Ωστόσο, η σταθερότητα ενός συστήματος μπορεί να επηρεαστεί από περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το pH και

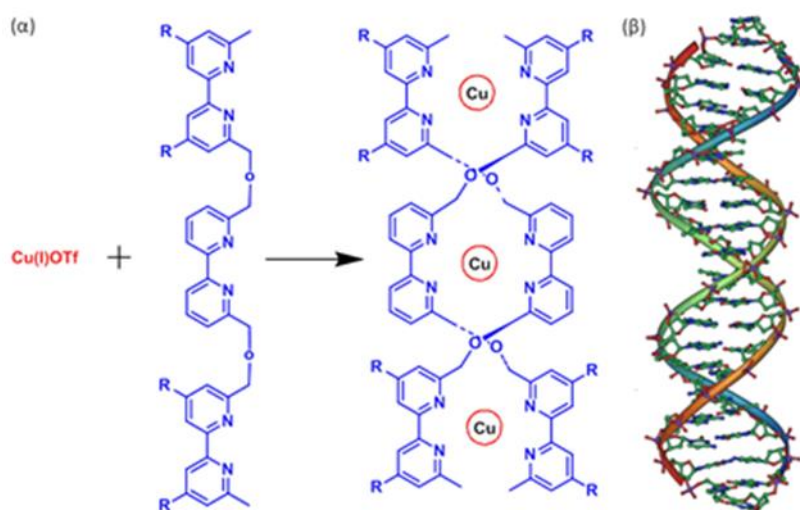
ο διαλύτης. Αυτοί οι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την ισχύ των αλληλεπιδράσεων και να οδηγήσουν σε αλλαγές στο σύστημα, όπως η διάσπαση ή η συσσωμάτωση (*aggregations*). Επιπλέον, η σταθερότητα του συστήματος μπορεί να αλλάξει με την πάροδο του χρόνου λόγω παραγόντων όπως η διάχυση ή οι χημικές αντιδράσεις^{38,39}.

2.2 Αυτοσυναρμολόγηση

Στον τομέα της υπερμοριακής χημείας, η αυτοσυναρμολόγηση (*self-assembly*) αναφέρεται στη διαδικασία κατά την οποία μεμονωμένα μοριακά συστατικά οργανώνονται αυθόρμητα σε συγκεκριμένες, οργανωμένες δομές χωρίς την ανάγκη εξωτερικής παρέμβασης. Η διαδικασία αυτή καθοδηγείται από τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών, όπως ο δεσμός υδρογόνου, η ένταξη μετάλλου-ιόντος και οι υδρόφοβες δυνάμεις κ.α. Ο στόχος της αυτοσυναρμολόγησης στην υπερμοριακή χημεία είναι ο σχεδιασμός και η σύνθεση μοριακών συστατικών που θα αυτοσυναρμολογηθούν σε συγκεκριμένες, επιθυμητές δομές. Ο Jean-Marie Lehn, ο οποίος θεωρείται ο θεμελιωτής της υπερμοριακής χημείας, έχει γράψει εκτενώς για την αυτοσυναρμολόγηση στην έρευνά του. Ο Lehn περιέγραψε την αυτοσυναρμολόγηση ως βασική έννοια της υπερμοριακής χημείας και πρότεινε ότι η αυτοσυναρμολόγηση είναι μια θεμελιώδης διαδικασία στην οργάνωση της ύλης, τόσο στον φυσικό κόσμο όσο και στον σχεδιασμό νέων υλικών και τεχνολογιών και ως επόμενο, οι δομές που προκύπτουν μπορούν να έχουν μοναδικές ιδιότητες και να είναι χρήσιμες σε τομείς όπως η επιστήμη των υλικών⁴⁰, η βιοχημεία και η νανοτεχνολογία^{38,41}.

Τα βιολογικά συστήματα μπορούν να συνθέσουν με ευκολία μοριακά και υπερμοριακά συστήματα εντυπωσιακής πολυπλοκότητας και λειτουργικότητας σε υψηλή απόδοση⁴². Οι μοριακές αλληλεπιδράσεις αποτελούν τη βάση για τις πολύ συγκεκριμένες διαδικασίες αναγνώρισης, αντίδρασης, μεταφοράς, ρύθμισης, που συμβαίνουν στη βιολογία, όπως η πρόσδεση του υποστρώματος σε ένα πρωτεΐνη-υποδοχέα, ενζυμικές αντιδράσεις, συναρμολόγηση συμπλόκων πρωτεΐνης-πρωτεΐνης, ανοσολογικές αντιγόνο-αντίσωμα σύνδεση, διαμοριακή

ανάγνωση, μετάφραση και μεταγραφή του γενετικού κώδικα, επαγωγή σήματος από νευροδιαβιβαστές και κυτταρική αναγνώριση. Ο σχεδιασμός τεχνητών, αβιοτικών μορίων-υποδοχέων ικανών να επιδεικνύουν διεργασίες υψηλότερης απόδοσης και επιλεκτικότητας απαιτεί τον ορθό χειρισμό των ενεργειακών και στερεοχημικών χαρακτηριστικών των μη ομοιοπολικών, διαμοριακών δυνάμεων (ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δεσμοί υδρογόνου, van der Waals δυνάμεις, κ.λπ.) εντός μιας καθορισμένης μοριακής αρχιτεκτονικής^{43,44}. Με τον τρόπο αυτό, ο χημικός μπορεί να εμπνευστεί από την εφευρετικότητα των βιολογικών γεγονότων και ενθάρρυνση στην επίδειξη ότι μπορούν πράγματι να επιτευχθούν τόσο υψηλές αποδόσεις, επιλεκτικότητες και ρυθμοί. Ωστόσο, η χημεία δεν περιορίζεται σε συστήματα παρόμοια με εκείνα που απαντώνται στη βιολογία, αλλά είναι ελεύθερη να δημιουργήσει νέα είδη και να εφεύρει διεργασίες.

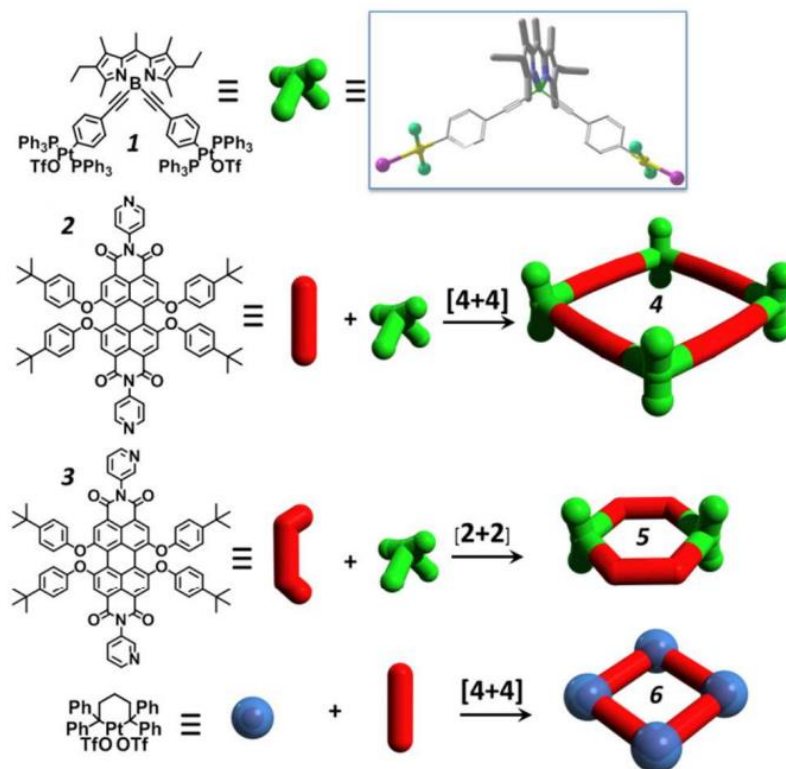


Εικόνα 7: (α) Αυτοσυναρμολόγηση κατευθυνόμενη από συναρμογή χαλκού (I) και υποκαταστάτη ολιγοπυριδίνης για να διαμορφώσει μία μέταλλο-οργανικής υπερμοριακής διπλής έλικας (β) Σχηματική αναπαράσταση της φυσικής διπλής έλικας του DNA.

2.3 Αυτοσυναρμολόγηση καθοδηγούμενη από συναρμογή

Η αυτοσυναρμολόγηση καθοδηγούμενη από συναρμογή είναι μια μέθοδος κατασκευής μεγάλων, άκαμπτων μεταλλο-οργανικών υπερμορίων με καλά καθορισμένα σχήματα και μεγέθη. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αλληλεπίδραση εισαγωγής μετάλλου-υποκαταστάτη, η οποία είναι μια μορφή μη

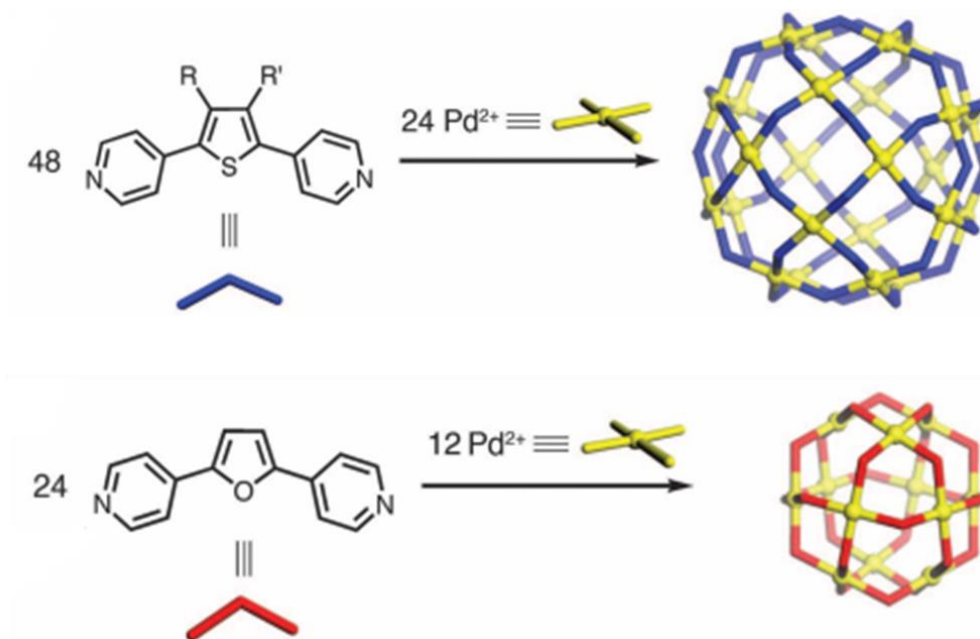
ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων όπου μια βάση Lewis (*ligand*) δίνει ηλεκτρόνια σε ένα οξύ Lewis (*μεταλλικό ιόν*) για να σχηματίσει ένα σύμπλοκο. Η καθοδηγούμενη από συναρμογή, αυτοσυναρμολόγηση, χρησιμοποιεί την ενέργεια του δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη, η οποία είναι ενδιάμεση μεταξύ της ενέργειας των οργανικών ομοιοπολικών δεσμών και των ασθενών μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, όπως οι δεσμοί υδρογόνου και οι δεσμοί van der Waals, για να παρέχει επαρκή σταθερότητα στα προϊόντα και να διαμορφώνει την κινητική της διαδικασίας αυτοσυναρμολόγησης. Η προσέγγιση αυτή επιτρέπει την προβλέψιμη αυτοσυναρμολόγηση ηλεκτρονιόφιλων μεταλλικών κέντρων και πλούσιων σε ηλεκτρόνια οργανικών υποκαταστατών για την παραγωγή οργανομεταλλικών υπερμορίων υψηλής πολυπλοκότητας με απλό και αποτελεσματικό τρόπο^{45,46}. Η μέθοδος αυτή έχει ερευνηθεί και αναπτυχθεί από διάφορους επιστήμονες όπως οι Stang, Fujita, Raymond, Lehn και άλλοι κατά τις τελευταίες τρεις δεκαετίες^{41,47–50}.



Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση σύνθεσης μέσω αυτοσυναρμολόγησης καθοδηγούμενης από συναρμογή διαφόρων φθορίζοντων μακροκυκλικών συστημάτων⁵¹.

2.4 Αρχές σχεδιασμού

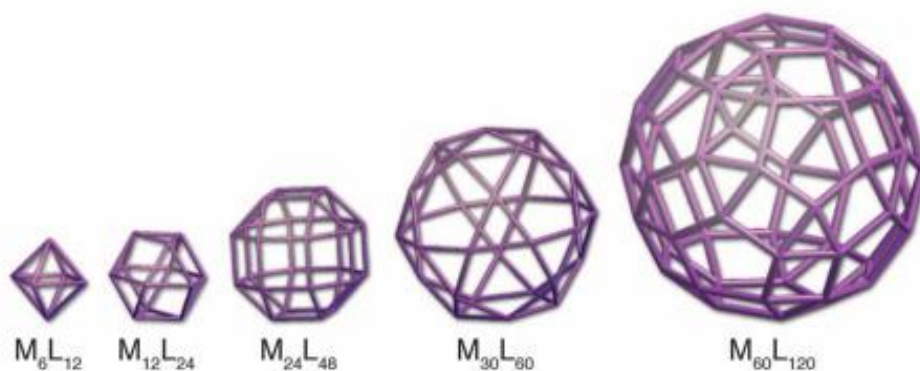
Η χρήση μόνο δύο μοριακών συστατικών, ενός μεταλλικού αποδέκτη και ενός οργανικού δότη, έχει γίνει ένα κοινό μοτίβο στην ανάπτυξη υπερμοριακών προσεγγίσεων τις τελευταίες δύο δεκαετίες λόγω του περιορισμένου αριθμού πιθανών υπερμοριακών προϊόντων και της απλούστευσης του σχεδιασμού υπερμοριακών αρχιτεκτονικών. Η προσέγγιση του κατευθυντικού δεσμού (*directional bonding approach*) επιτρέπει τη δημιουργία μιας συνδυαστικής μοριακής βιβλιοθήκης με τη χρήση συμπληρωματικών δομικών στοιχείων, καθιστώντας δυνατή την αναδρομική σχεδίαση της καλύτερης γεωμετρίας για μια συγκεκριμένη διακριτή συναρμογή. Η προσέγγιση αυτή βασίζεται στην επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ολοκλήρωσης του Pt(II) και του Pd(II) και στον ιδιαίτερα κατευθυντικό δεσμό που σχηματίζεται μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και του άκαμπτου οργανικού υποκαταστάτη^{52–56}.



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση αυτοσυναρμολόγησης $M_{24}L_{48}$ κλωβού (επάνω) και $M_{12}L_{24}$ (κάτω).

Η προσέγγιση της αλληλεπίδρασης συμμετρίας (*symmetry interaction approach*) για το σχεδιασμό υπερμοριακών δομών βασίζεται στη γεωμετρική

σχέση μεταξύ των χηλικών υποκαταστατών και των μεταλλικών αποδεκτών. Η ισχυρή συγγένεια μεταξύ των χηλικών υποκαταστατών και των μεταλλικών κέντρων οδηγεί τη διαδικασία συναρμολόγησης. Ο σχεδιασμός αυτός βασίζεται στην εκτίμηση της συμμετρίας, όπου η αλληλεπίδραση μεταξύ του υποκαταστάτη και του μετάλλου αναπαρίσταται από ένα διάνυσμα συντεταγμένων. Για τους χηλικούς υποκαταστάτες, το ορθογώνιο επίπεδο του βασικού άξονα συμμετρίας του μεταλλικού συμπλόκου είναι το επίπεδο του συμπλόκου, επιτρέποντας έτσι την κατασκευή συμμετρικών συμπλόκων εγκλεισμού με βάση τον προσανατολισμό των χηλικών επιπέδων^{52,57,58}.



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση αυτοσυναρμολογούμενων υπερμοριακών συστημάτων.

Η προσέγγιση της μοριακής πλαισίωσης⁵⁹ (*paneling approach*) χρησιμοποιείται στο σχεδιασμό τρισδιάστατων υπερμοριακών αρχιτεκτονικών που αντιπροσωπεύουν πλατωνικά στερεά. Η προσέγγιση αυτή βασίζεται στην κατανόηση των μοριακών συστατικών των πολυέδρων, όπως τα ισόπλευρα τρίγωνα, τα τετράγωνα και τα πεντάγωνα. Για παράδειγμα, ένα οκτάεδρο μπορεί να σχεδιαστεί με την ένωση έξι τριγωνικών επιπέδων. Οι γωνιακές μονάδες που χρησιμοποιούνται για τη συγκράτηση των επιπέδων μεταξύ τους είναι συνήθως ιόντα επίπεδης γεωμετρίας με *cis*-προστασία, Pt(II) ή Pd(II). Σε αντίθεση με τα

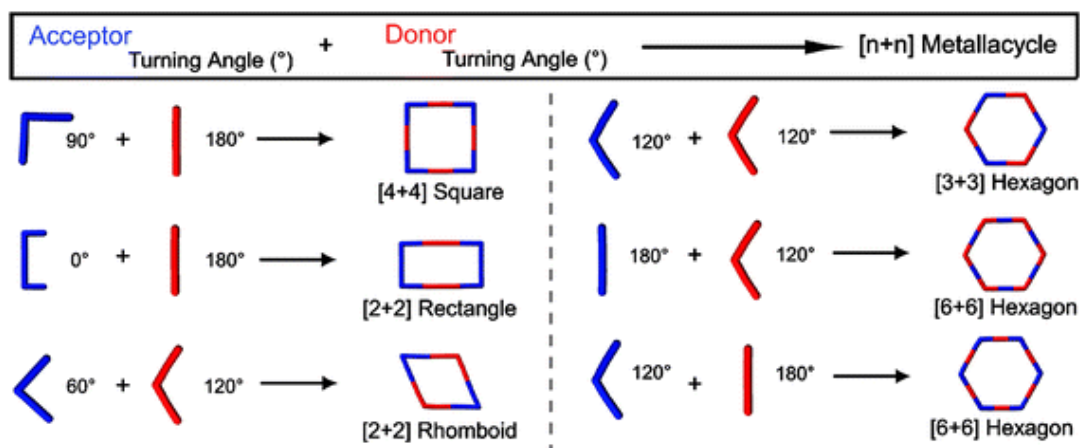
«γυμνά» μεταλλικά κέντρα που χρησιμοποιούνται στην προσέγγιση της αλληλεπίδρασης συμμετρίας, η *cis*-προστασία καθιστά τη γεωμετρία ένταξης γύρω από το μεταλλικό κέντρο συγκλίνουσα, επιτρέποντας τον σχετικά απλό σχεδιασμό των αυτοσυναρμογών^{57,60}.

Αυτές οι τρεις στρατηγικές, μαζί με άλλες, έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές μεθοδολογίες για το σχεδιασμό υπερμοριακών δομών με τη χρήση μόνο δύο μοριακών συστατικών, οδηγώντας στην απόκτηση μιας μεγάλης συλλογής δισδιάστατων και τρισδιάστατων οργανομεταλλικών υπερμοριακών αρχιτεκτονικών^{49,61}.

2.5 Σύμπλοκα δύο διαστάσεων

Τις τελευταίες δεκαετίες, ο τομέας της αυτοσυναρμολόγησης με βάση την συναρμογή έχει προωθηθεί από ερευνητές όπως οι Stang^{47,62,63}, Fujita^{48,49,52}, Mirkin^{64–66}, Raymond^{67–70}, Lehn^{71,72} και άλλων. Η προσέγγιση περιλαμβάνει το συνδυασμό άκαμπτων μεταλλικών κέντρων φτωχών σε ηλεκτρόνια με πλούσιους σε ηλεκτρόνια οργανικούς δότες^{73–75}, με αποτέλεσμα μια ποικιλία διακριτών δισδιάστατων και τρισδιάστατων πολυγωνικών και πολυεδρικών συγκροτημάτων συντονισμού. Η χρήση φτωχών σε ηλεκτρόνια τετραγωνικών επιπέδων μετάλλων Pt(II)^{76–78} και Pd(II)⁷⁹, σε συνδυασμό με πλούσια σε ηλεκτρόνια μόρια που περιέχουν άζωτο, όπως υποκατεστημένες πυριδίνες και νιτρίλια, είναι συνήθης σε αυτή την προσέγγιση^{80,81}. Η αυτοσυναρμολόγηση με γνώμονα την συναρμογή είναι μια δυναμική διαδικασία που οδηγεί στην πιο σταθερή υπερμοριακή δομή, αλλά είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη οι θεωρήσεις συμμετρίας για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Το μέγεθος και το σχήμα των συστατικών δομικών μονάδων παίζουν κρίσιμο ρόλο στον καθορισμό της προκύπτουσας υπερμοριακής δομής. Το σχήμα των δομικών μονάδων καθορίζεται από τη γωνία στροφής, η οποία είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των δύο ανοικτών σθένων ενός διτοπικού δότη ή δέκτη. Για παράδειγμα, ένας διτοπικός γραμμικός αποδέκτης έχει γωνία στροφής 180°, ενώ ένας διτοπικός δότης όπως το 3,5-δι-πυριδυλ-βενζόλιο έχει γωνία στροφής 120°. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση δισδιάστατων

μεταλλοκυκλικών πολυγώνων, όπως τετράγωνα, ορθογώνια, ρομβοειδή, τρίγωνα και εξάγωνα^{63,82,83}.



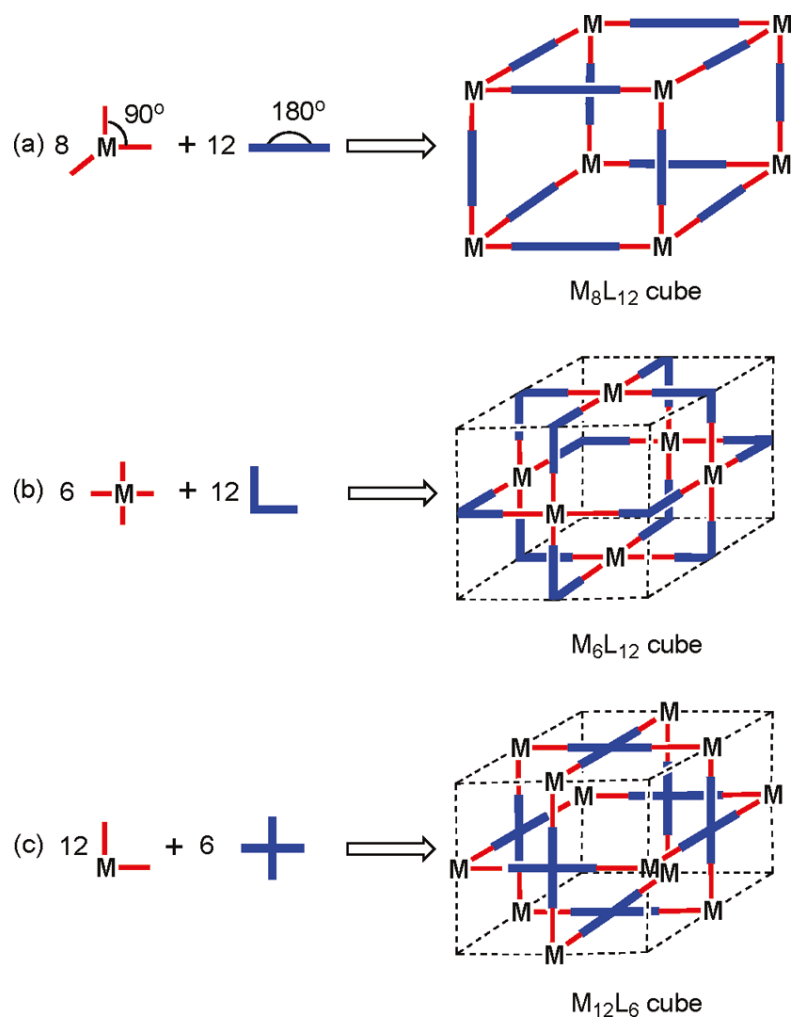
Εικόνα 11: Αναπαράσταση της προσέγγισης αυτοσυναρμολόγησης καθοδηγούμενη από συναρμογή για την κατασκευή δισδιάστατων μεταλλοκυκλικών πολυγώνων από άκαμπτους, προσχεδιασμένους δέκτες (μπλε) και διτοπικούς οργανικούς δότες (κόκκινο).

2.6 Σύμπλοκα τριών διαστάσεων

Ο σχηματισμός πολύπλοκων τρισδιάστατων δομών, όπως τα εικοσαεδρικά ή δωδεκαεδρικά ιικά καψίδια, είναι διαδεδομένος στη φύση μέσω διαδικασιών αυτοσυναρμολόγησης. Ωστόσο, η μη βιολογική παρασκευή τέτοιων δομών έχει αποδειχθεί πρόκληση. Ως αποτέλεσμα, πολλά πρώιμα παραδείγματα πολύπλοκων τρισδιάστατων τοπολογιών ανακαλύφθηκαν κατά τύχη και όχι με σχεδιασμό. Τα τελευταία χρόνια, η πρόοδος στην ανάπτυξη αρχών σχεδιασμού για την παρασκευή ιδιαίτερα συμμετρικών κλωβών μέσω αυτοοργάνωσης οδήγησε σε ένα ευρύ φάσμα δομών, που κυμαίνονται από απλά "Πλατωνικά" στερεά έως πιο σύνθετα "Αρχιμήδεια" στερεά. Αυτό παρέχει συνθετικό έλεγχο σε υπερμοριακό επίπεδο, επιτρέποντας τον ακριβή σχεδιασμό και την κατανόηση των γεωμετρικών απαιτήσεων, λαμβάνοντας παράλληλα υπόψη τις στερεοηλεκτρονικές προτιμήσεις ενός συγκεκριμένου μεταλλικού κέντρου. Στην παρούσα ανασκόπηση συζητούνται οι συνθετικές και τοπογραφικές πτυχές των αυτοσυναρμολογούμενων κλωβών, οι λειτουργικές τους ιδιότητες και οι διάφορες εφαρμογές και χρήσεις^{63,79,82,84–86}.

2.6.1 Κυβικά Συστήματα

Τα υπερμοριακά κυβικά συστήματα μπορούν να υλοποιηθούν μέσω δύο διαφορετικών αλλά συναφών προσεγγίσεων σχεδιασμού: (α) αυτοσυναρμολόγηση με κατεύθυνση τη γωνία και (β) αυτοσυναρμολόγηση με κατεύθυνση την επιφάνεια. Στη γωνιακά κατευθυνόμενη αυτοσυναρμολόγηση, οι ακμές του κύβου ορίζονται από πρόδρομες υπομονάδες. Αυτό επιτυγχάνεται με την αντίδραση οκτώ τριτοπικών (*tritopic*) οργανομεταλλικών υποκαταστατών με προσανατολισμό 90° με δώδεκα διτοπικούς (*ditopic*) γραμμικούς συνδέσμους (**Εικόνα 12a**). Στην αυτοσυναρμολόγηση με κατεύθυνση την επιφάνεια, ορισμένες ή όλες οι επιφάνειες (*έδρες*) των συγκροτημάτων-στόχων καλύπτονται από συνδέσμους, οι οποίοι διατηρούν τη συνολική αρχιτεκτονική. Για παράδειγμα, ένας υπερμοριακός κύβος μπορεί να δημιουργηθεί συνδυάζοντας έξι επίπεδους οργανομεταλλικούς υποκαταστάτες με τέσσερις ελεύθερες περιοχές σθένους προσανατολισμένες στις 90° με δώδεκα υπομονάδες με δύο ελεύθερες περιοχές σθένους επίσης προσανατολισμένες στις 90° (**Εικόνα 12b,c**)^{87–90}.



Εικόνα 12: Γενική στρατηγική σχεδιασμού για τη σύνθεση του (α) M_8L_{12} , (β) M_6L_{12} και (γ) $M_{12}L_6$ μοριακού κύβου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία είναι ένας κλάδος της φυσικής που ασχολείται συγκεκριμένα με τη διερεύνηση και την ανάλυση των ιδιοτήτων, της σύνθεσης και της δομής της ύλης μέσω της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως) με αυτήν.

Είναι μια τεχνική που επιτρέπει την ακριβή μέτρηση της ποσότητας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται από διάφορες χημικές ενώσεις σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων ή μηκών κύματος, παρέχοντας έτσι πολύτιμες πληροφορίες για την επαλήθευση της δομής. Χρησιμοποιείται πληθώρα φασματοσκοπικών μεθόδων σε διάφορες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ωστόσο οι βασικές αρχές παραμένουν σταθερές. Επιπλέον, οι φασματοσκοπικές τεχνικές αποτελούν απαραίτητο εργαλείο για την εξέταση των φωτοδυναμικών ιδιοτήτων των οργανικών μορίων τόσο στη βασική όσο και στη διεγερμένη κατάστασή τους, με στόχο την κατανόηση της συμπεριφοράς τους τόσο σε απλά μοριακά συστήματα όσο και σε πιο σύνθετες οργανωμένες υπερδομές^{91,92}.

3.2 Ηλεκτρονικές Καταστάσεις

Η κβαντομηχανική αποτελεί βασικό εργαλείο για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της συμπεριφοράς των διεγερμένων μορίων, παρά το γεγονός ότι η πλήρης επίλυση των εξισώσεων **Schrödinger** για τα οργανικά μόρια είναι επί του παρόντος ανέφικτη. Οι θεωρητικοί ημιεμπειρικοί υπολογισμοί, μεταξύ άλλων μεθόδων, είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση της συμπεριφοράς τους. Κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα μόριο διαθέτει μια θεμελιώδη ιδιότητα γνωστή ως στροφορμή spin, με τον κβαντικό αριθμό spin να παίρνει τιμές $+\frac{1}{2}$ ή $-\frac{1}{2}$. Ως αποτέλεσμα της αρχής αποκλεισμού του Pauli, σε κάθε τροχιακό μπορούν να υπάρχουν έως και δύο ηλεκτρόνια που διαθέτουν παράλληλο ή αντιπαράλληλο

spin, $[\pm\frac{1}{2} (\uparrow) \text{ ή } -\frac{1}{2} (\downarrow)]$. Η συνολική στροφορμή spin (S) ενός μορίου αναφέρεται ως το διανυσματικό άθροισμα των spin κάθε ηλεκτρονίου και ο αριθμός των καταστάσεων στις οποίες μπορεί να υπάρξει ένα μόριο αναφέρεται ως πολλαπλότητα $(2S+1)$. Εάν σε όλα τα τροχιακά ενός μορίου υπάρχουν ζεύγη ηλεκτρονίων με αντίθετα spin (όπως συμβαίνει στη βασική κατάσταση της πλειονότητας των οργανικών μορίων), τότε $S=0$ και η κατάσταση θα έχει πολλαπλότητα 1. Αυτές οι καταστάσεις ηλεκτρονίων αναφέρονται ως μονήρεις καταστάσεις. Εάν η βασική κατάσταση ενός μορίου είναι μονήρης, τότε συμβολίζεται με S_0 .

Όταν ένα μόριο διεγείρεται με την κατάλληλη ακτινοβολία, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί σε ένα υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Εάν δεν υπάρχει καμία αλλαγή στο spin του ηλεκτρονίου, το συνολικό spin παραμένει στο μηδέν και η κατάσταση είναι μονήρης. Εάν πρόκειται για τη χαμηλότερη ενεργειακά μονήρη διεγερμένη κατάσταση, αναφέρεται ως S_1 . Ωστόσο, αν το spin του διεγερμένου ηλεκτρονίου αλλάξει, γίνεται παράλληλο με το αρχικό συζυγές του, με αποτέλεσμα να προκύπτει μια διεγερμένη κατάσταση με συνολική στροφορμή spin (S) 1, πολλαπλότητα $(2S+1)$ 3, η οποία αναφέρεται ως τριπλή. Η ενεργειακά χαμηλότερη τριπλή κατάσταση συμβολίζεται ως T_1 . Παρατηρείται ότι οι τριπλές καταστάσεις T_1 , T_2 έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τις αντίστοιχες καταστάσεις μονήρους S_1 , S_2 . Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι δύο ηλεκτρόνια με παράλληλο spin δεν μπορούν να καταλάβουν την ίδια κατάσταση, ενώ δεν υπάρχει τέτοιος περιορισμός για τα ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin, επιτρέποντάς τους να βρίσκονται κατά μέσο όρο πιο κοντά το ένα στο άλλο. Ως αποτέλεσμα, η μέση ενέργεια απώθησης Coulomb είναι μεγαλύτερη στη μονήρη κατάσταση, με αποτέλεσμα τη συνολική υψηλότερη ενέργεια. Η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ της μονήρους και της τριπλής κατάστασης ($S-T$) ποικίλλει ανάλογα με το είδος των ηλεκτρονικών μεταβάσεων που λαμβάνουν χώρα στο μόριο^{93,94}.

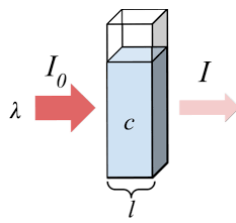
3.3 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους ορατού UV-VIS

Η φασματομετρία υπεριώδους-ορατού βασίζεται στην επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μία ουσία η οποία απορροφάται με την μορφή ενέργειας. Η απορροφούμενη ενέργεια είναι ικανή να προκαλέσει διέγερση στα ηλεκτρόνια σθένους που βρίσκονται στην θεμελιώδη κατάσταση με αποτέλεσμα ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις αλλά και διεγέρσεις δόνησης και περιστροφής στα μόρια. Έπειτα, το ποσό ενέργειας που έχει απορροφηθεί από τα μόρια ή τα άτομα εκπέμπεται καθώς επιστρέφουν στην βασική τους κατάσταση. Συνεπώς, η υπεριώδης φασματοσκοπία είναι εξαιρετικά χρήσιμη στη μελέτη τέτοιων συστημάτων. Κάθε χαρακτηριστική ομάδα που απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού φωτός ονομάζεται χρωμοφόρα.

Η καταγραφή των εντάσεων των απορροφήσεων σε συνάρτηση με τα μήκη κύματος ή τις συχνότητες της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης το οποίο είναι γραμμικό στα άτομα και ταινιωτό στα μόρια. Τα φάσματα απορρόφησης συνήθως περιγράφονται με το μέγιστο ή τα μέγιστα μήκη απορρόφησης και συμβολίζονται με $\lambda_{\max}$, τα οποία είναι χαρακτηριστικά για κάθε ουσία και δίνουν ποιοτικές πληροφορίες για το δείγμα ενώ από το εμβαδόν της κορυφής του φάσματος αντλούμε τις αντίστοιχες ποσοτικές πληροφορίες. Η ένταση της απορρόφησης σε συγκεκριμένο μήκος κύματος $\lambda(nm)$, δίδεται από την κλασσική εξίσωση των **Lambert-Beer, σχέση 1** :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * l \quad (1)$$

Όπου c είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, l είναι το πάχος της κυψελίδας στην οποία τοποθετούμε το δείγμα, I_0 είναι η ένταση του προσπίπτοντος φωτός που διαπερνά το δείγμα (ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται), I η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας και τέλος ε είναι ο συντελεστής απόσβεσης ο οποίος εξαρτάται από τις ιδιότητες του μορίου και την συχνότητα της ακτινοβολίας.

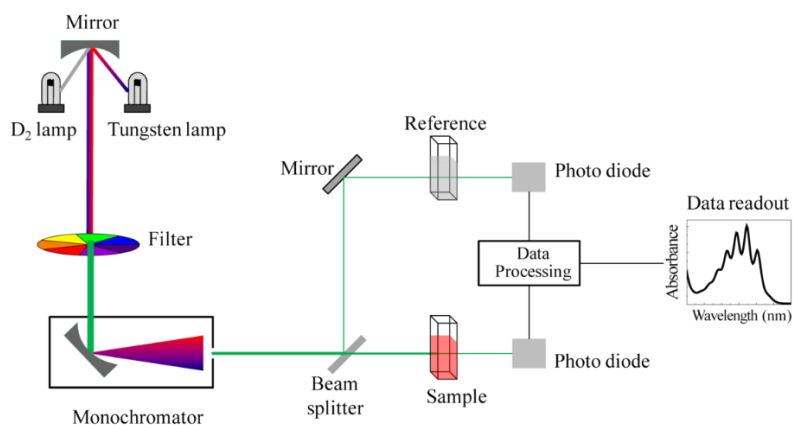


Εικόνα 13: Απεικόνιση ακτινοβολίας που διαπερνά κυψελίδα.

Για να βρίσκεται σε ισχύ ο νόμος του Beer πρέπει να τηρούνται κάποιες προϋποθέσεις, πιο συγκεκριμένα, η ακτινοβολία να είναι μονοχρωματική, τα διαλύματα να μην είναι πυκνά, η κυψελίδα να έχει ομοιόμορφη διατομή και τα μόρια που απορροφούν να μην αντιδρούν μεταξύ τους^{91,92}.

Οι κορυφές απορρόφησης ενός μορίου μπορούν να παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τους τύπους των δεσμών που υπάρχουν σε αυτό και είναι χρήσιμες για τον προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων που περιέχει. Ωστόσο, η θέση του φάσματος μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες, όπως το pH του διαλύματος, η θερμοκρασία, η υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, η παρουσία προσμίξεων και το πλάτος της σχισμής του οργάνου. Στην περίπτωση των διαλυμάτων, η φύση του διαλύτη αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα. Η αρχή Franck-Condon δηλώνει ότι οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις συμβαίνουν τόσο γρήγορα ώστε η διατομική απόσταση σε ένα μόριο να παραμένει σχεδόν σταθερή κατά τη διάρκεια της μετάβασης. Ως αποτέλεσμα, τα ηλεκτρόνια της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη μπορούν να αναδιοργανωθούν, οδηγώντας τις περισσότερες μεταβάσεις σε μια διεγερμένη κατάσταση που είναι πιο πολική από τη βασική κατάσταση. Η αλληλεπίδραση διπόλου - διπόλου μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης. Αυτό οδηγεί σε μια κοινή παρατήρηση υψηλότερης $\lambda_{\max}$ σε πολικά διαλύματα διαλυτών, όπως η αιθανόλη, από ό,τι σε μη πολικά διαλύματα διαλυτών, όπως το εξάνιο. Αυτή η μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος αναφέρεται ως κόκκινη μετατόπιση και η αντίθετη μετατόπιση προς μικρότερα μήκη κύματος αναφέρεται ως μπλε μετατόπιση⁹⁵.

Όσον αφορά την οργανολογική πλευρά του φασματοφωτόμετρου υπεριώδους-ορατού, αποτελείται από δύο πηγές ακτινοβολίας: από μία λυχνία βολφραιμίου η οποία καλύπτει την ορατή περιοχή (visible ή Vis), με μήκος κύματος ακτινοβολίας 380 - 780 nm και μία λυχνία δευτερίου ή υδρογόνου η οποία αντίστοιχα καλύπτει την υπεριώδη περιοχή (ultraviolet ή UV) , με μήκος κύματος 185 -380 nm. Επιπλέον, διαθέτουν φίλτρο ή μονοχρωμάτορα για επιλογή του μήκους κύματος, οπτικό ανιχνευτή για την μετατροπή του σήματος των φωτονίων της ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα για είναι δυνατή η ανάγνωση του φάσματος. Το δείγμα που αναλύεται τοποθετείται σε κυψελίδες κατασκευασμένες από χαλαζία^{91,96}.

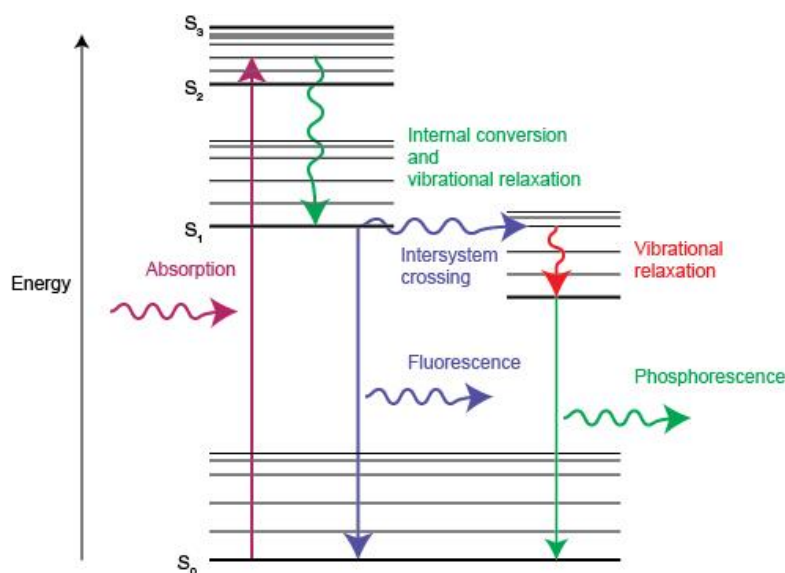


Εικόνα 14: Φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

3.4 Φωτοφωταύγεια

Ο όρος **φωτοφωταύγεια** (*photoluminescence*) αναφέρεται σε δύο φαινόμενα που μοιάζουν αρκετά μεταξύ τους, τον φθορισμό και τον φωσφορισμό για τον λόγο του ότι η διέγερση προκαλείται με απορρόφηση φωτονίων και στις δύο περιπτώσεις. Η κύρια διαφορά τους είναι ότι στο φθορισμό η ηλεκτρονιακή ενεργειακή μετάπτωση δεν περιλαμβάνει μεταβολή του ενεργειακού spin και αυτό διότι η ακτινοβολούσα μετάβαση είναι από την S_1 (απλή διεγερμένη κατάσταση) $\rightarrow S_0$ (βασική θεμελιώδη κατάσταση) σε αντίθεση με τον φωσφορισμό όπου η ακτινοβολούσα μετάβαση είναι από την T_1 (τριπλή διεγερμένη

κατάσταση)→ S_0 . Κατά αυτόν τον τρόπο, ο **φθορισμός** (*fluorescence*) θεωρείται βραχύβιο φαινόμενο με την παραγόμενη φωταύγεια να εξαφανίζεται άμεσα (ο ρυθμός εκπομπής του φθορισμού κυμαίνεται συνήθως γύρω στα 10^8 s^{-1}) και τον **φωσφορισμό** (*phosphorescence*) να εκπέμπει ακτινοβολία που έχει διάρκεια αρκετά δευτερόλεπτα (οι ρυθμοί εκπομπής είναι σχετικά αργοί της τάξης των 10^3 - 10^0 s^{-1})^{94,97}.



Εικόνα 15: Απεικόνιση ηλεκτρονικών μεταπτώσεων απορρόφησης, φθορισμού, φωσφορισμού.

Ο φθορισμός και ο φωσφορισμός συμβαίνουν σε χαμηλότερες ενέργειες από την ενέργεια διέγερσης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ακτινοβολίας των μορίων σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από την ακτινοβολία απορρόφησης. Τα φάσματα φωτοφωταύγειας λαμβάνονται μετρώντας την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος εκπομπής ή διέγερσης. Το φάσμα διέγερσης μεταβάλλεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης, με την ένταση της φωταύγειας να βρίσκεται σε καθορισμένο μήκος κύματος, γεγονός που το παρομοιάζει με ένα φάσμα απορρόφησης. Σε ένα φάσμα εκπομπής το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται

για την διέγερση είναι καθορισμένο και η ένταση της εκπομπής καταγράφεται συναρτήσει του μήκους κύματος.

Η φασματοφωτομετρία φωτοφωταύγειας είναι από τις πιο ευαίσθητες αναλυτικές τεχνικές ανάμεσα σε άλλες φασματοφωτομετρικές μεθόδους που βασίζονται σε μετρήσεις απορρόφησης και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται χαμηλότερες συγκεντρώσεις του αναλύτη. Η οργανολογία τους μοιάζει με εκείνη των φασματοφωτόμετρων υπεριώδους-ορατού και η κυψελίδα που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις του δείγματος είναι κατασκευασμένη και σε αυτήν την περίπτωση από χαλαζία.

3.5 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού οφείλεται σε μετάπτωση μεταξύ επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων του πυρήνα, οι οποίες δημιουργούνται όταν το πυρηνικό spin αλληλεπιδρά με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προκαλεί αυτές τις διεγέρσεις, βρίσκεται στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (3×10^8 - 3×10^6 Hz).

Οι ατομικοί πυρήνες δημιουργούν ένα μαγνητικό δίπολο με **μαγνητική ροπή (μ)**, λόγω της περιστροφής τους γύρω από τον πυρηνικό τους άξονα. Η γωνιακή στροφορμή ή αλλιώς αριθμός ιδιοστροφορμής I του αυτοστρεφόμενου πυρήνα, παίρνει τιμές $0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$,κ.ο.κ. Το πρωτόνιο όπου είναι ο απλούστερος πυρήνας, έχει spin αφού ο ατομικός του αριθμός είναι ίσος με 1. Επομένως, ένας πυρήνας με περιττό ατομικό αριθμό ή περιττό μαζικό αριθμό διαθέτει πυρηνικό spin, άρα και μαγνητικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να μπορεί να παρατηρηθεί από ένα φασματόμετρο NMR. Κάποιοι από τους πιο σημαντικούς πυρήνες στην Οργανική Χημεία και στις οργανομεταλλικές ενώσεις που μπορούν να μελετηθούν μέσω της μεθόδου της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι π.χ $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{14}\text{N-NMR}$, $^{15}\text{N-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$ ⁹⁸.

Τα πρωτόνια των οργανικών ενώσεων περιβάλλονται από e^- , τα οποία με την σειρά τους προστατεύουν ως ένα βαθμό τα πρωτόνια από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται. Η ροή των e^- έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός μικρού επαγόμενου μαγνητικού πεδίου το οποίο με την σειρά του δρα αντίθετα στο εξωτερικό πεδίο. Όπως μπορούμε να κατανοήσουμε η προστατευτική επίδραση των e^- διαφέρει λόγω των πολυποίκιλων δομών των οργανικών ενώσεων επειδή διαφοροποιείται και η θέση. Συνεπώς, πυρήνες ενός μορίου, βρισκόμενοι σε διαφορετικά περιβάλλοντα ενώ εκτίθενται σε σταθερή συχνότητα, απορροφούν την ακτινοβολία σε διαφορετική ισχύ μαγνητικού πεδίου και επομένως έχουμε λήψη διαφορετικών σημάτων. Όμως πυρήνες που είναι χημικά ισοδύναμοι, έχουν και την ίδια απορρόφηση.

Όσον αφορά το χειρισμό του δείγματος, χρησιμοποιούνται διαλύτες που είναι χημικά αδρανείς, μαγνητικά ισότροποι, όπου είναι δυνατό διαλύτες με απουσία υδρογόνων (δευτεριωμένοι) , ειδικά διαλύτες με γνωστές απορροφήσεις και πτητικοί σε περίπτωση που χρειάζεται ανάκτηση του δείγματος. Οι δευτεριωμένοι διαλύτες όπως $CDCl_3$, CD_2Cl_2 , $CDCl_2CDCl_2$, ακετόνη πλήρως δευτεριωμένη CD_3COCD_3 ή ακετόνη- d_6 , βενζόλιο C_6D_6 , διμεθυλοσουλφοξείδιο δευτεριωμένο $(CD_3)_2SO$, μεθανόλη δευτεριωμένη CD_3OD , δευτεριωμένο νερό D_2O (σε περίπτωση δείγματος που διαλύεται μόνο σε ύδωρ), υπερτερούν για φάσματα 1H -NMR επειδή δεν εμφανίζουν ταινίες απορρόφησης πρωτονίου, ενώ συχνά χρησιμοποιούμενοι μη δευτεριωμένοι διαλύτες είναι π.χ CCl_4 , CS_2 , $CFCI_3$ κ.α. Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα στη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) αναφέρεται στη μετατόπιση της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα σε σχέση με μια συχνότητα αναφοράς και μετράται σε μονάδες δ (1 ppm) ενώ είναι ανεξάρτητη της αρχής λειτουργίας του φασματόμετρου. Η χημική μετατόπιση αντιπροσωπεύει τη σχετική μετατόπιση της συχνότητας του πυρήνα σε σύγκριση με ένα πρότυπο αναφοράς, όπως το τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS). Το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από το δείγμα μεταβάλλεται από την παρουσία του πυρήνα, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της συχνότητας του σήματος NMR. Το μέγεθος αυτής της μετατόπισης εξαρτάται

από την κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα και τη χημική ταυτότητα και το περιβάλλον δεσμών του πυρήνα.

Ο δισδιάστατος πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (*2D NMR*) είναι μια ισχυρή και ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική στη φασματοσκοπία NMR που παρέχει λεπτομερείς φασματικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή και τις ιδιότητες των μορίων σε διάλυμα. Σε αντίθεση με το 1D NMR, το οποίο παρέχει πληροφορίες σχετικά με μία μόνο χημική μετατόπιση και ένα μοτίβο σύζευξης για κάθε μόριο σε ένα δείγμα, το 2D NMR παρέχει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της μοριακής δομής και των αλληλεπιδράσεων συνδυάζοντας πληροφορίες από πολλαπλές διαστάσεις. Σε ένα πείραμα 2D NMR, λαμβάνονται δύο ξεχωριστά φάσματα 1D και στη συνέχεια συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα φάσμα 2D. Η πρώτη διάσταση του φάσματος 2D παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη χημική μετατόπιση των μορίων, ενώ η δεύτερη διάσταση παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα μοτίβα σύζευξης μεταξύ των πυρήνων του μορίου. Συνδυάζοντας αυτές τις πληροφορίες, το 2D NMR παρέχει μια λεπτομερή εικόνα της μοριακής δομής, συμπεριλαμβανομένων των σχέσεων μεταξύ των διαφόρων πυρήνων στο μόριο, των τύπων των δεσμών που υπάρχουν, καθώς και του συνολικού σχήματος και μεγέθους του μορίου. Υπάρχουν διάφοροι τύποι τεχνικών 2D NMR, συμπεριλαμβανομένων των τεχνικών COSY, NOESY, ROESY, HSQC και DOSY, καθεμία με τα δικά της πλεονεκτήματα και εφαρμογές.

3.5.1 COSY (Correlated Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία συσχέτισης με βάση τη σύζευξη (COSY) είναι μια καθιερωμένη δισδιάστατη τεχνική πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των σχέσεων μεταξύ διαφορετικών πυρήνων σε ένα μόριο. Σε ένα πείραμα COSY, τα σήματα NMR από δύο πυρήνες συσχετίζονται για να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη σύζευξη μεταξύ αυτών των πυρήνων. Το COSY παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις κλιμακωτές σταθερές σύζευξης, οι οποίες περιγράφουν την ισχύ και το πρόσημο της σύζευξης μεταξύ των πυρήνων, καθώς και τα μοτίβα σύζευξης, τα οποία παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη συνδεσιμότητα μεταξύ των πυρήνων του

μορίου. Αναλύοντας τα φάσματα COSY, οι χημικοί μπορούν να προσδιορίσουν τον αριθμό των δεσμών μεταξύ των πυρήνων, τα είδη των δεσμών που υπάρχουν και τον προσανατολισμό των δεσμών στο μόριο. Το COSY είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό πολύπλοκων ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων φυσικών προϊόντων, συνθετικών ενώσεων και μεγάλων βιολογικών μορίων.

3.5.2 HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence)

Η ετεροπυρηνική κβαντική συνοχή (HSQC) είναι μια δισδιάστατη τεχνική πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) που χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της δομής και των αλληλεπιδράσεων πολύπλοκων μορίων. Σε ένα πείραμα HSQC, τα σήματα NMR από έναν πυρήνα πρωτονίου (^1H) και έναν άλλο πυρήνα, όπως ένας πυρήνας άνθρακα (^{13}C), αζώτου (^{15}N) ή φωσφόρου (^{31}P), συσχετίζονται για να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις χημικές μετατοπίσεις και τα μοτίβα σύζευξης μεταξύ των πυρήνων. Η HSQC παρέχει μια λεπτομερή εικόνα της μοριακής δομής, συμπεριλαμβανομένων των σχέσεων μεταξύ των διαφόρων πυρήνων του μορίου, των τύπων των δεσμών που υπάρχουν και του συνολικού σχήματος και μεγέθους του μορίου. Η τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως στον τομέα της χημείας για τη μελέτη της μοριακής δομής φυσικών προϊόντων, συνθετικών ενώσεων και μεγάλων βιολογικών μορίων, καθώς και για τον προσδιορισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ αυτών των μορίων σε διάλυμα.

3.5.3 ROESY (Rotating Frame Overhauser Effect Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία φαινομένου overhauser με περιστρεφόμενο πλαίσιο (ROESY) είναι μια δισδιάστατη τεχνική πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μοριακής δομής και των αλληλεπιδράσεων πολύπλοκων μορίων σε διάλυμα. Σε ένα πείραμα ROESY, τα σήματα NMR από δύο πυρήνες συσχετίζονται για να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την εγγύτητα και τον προσανατολισμό των πυρήνων στο μόριο. Το ROESY παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον προσανατολισμό των δεσμών

μεταξύ των πυρήνων και το συνολικό σχήμα του μορίου, καθώς και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μορίου και άλλων ενώσεων στο διάλυμα. Η τεχνική είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μελέτη μεγάλων και εύκαμπτων μορίων, όπως οι πρωτεΐνες και οι υδατάνθρακες, και χρησιμοποιείται ευρέως στους τομείς της χημείας και της βιολογίας για τη μελέτη της δομής και της λειτουργίας πολύπλοκων μορίων.

3.5.4 DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)

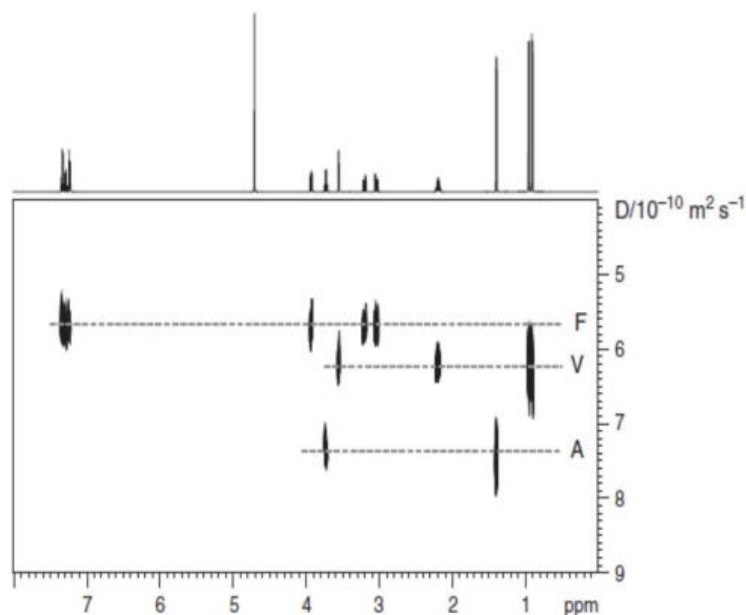
Η φασματοσκοπία διάχυσης (DOSY) είναι μια τεχνική πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της συμπεριφοράς διάχυσης μορίων σε διάλυμα. Σε ένα πείραμα DOSY, το σήμα NMR παρακολουθείται ως συνάρτηση του χρόνου που έχει παρέλθει από την εφαρμογή του παλμού. Αναλύοντας την εξασθένιση του σήματος NMR, μπορεί να προσδιοριστεί ο συντελεστής διάχυσης των μορίων στο διάλυμα. Ο συντελεστής διάχυσης παρέχει πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος, το σχήμα και την κινητικότητα των μορίων στο διάλυμα.

Τα μόρια σε υγρή ή διαλυμένη κατάσταση κινούνται. Αυτή η διαχυτική κίνηση (*translational motion*) αντίθετη με την περιστροφική είναι γνωστή και ως μοριακή κίνηση Brownian ή απλώς διάχυση (*diffusion*) ή αυτο-διάχυση (*self-diffusion*). Εξαρτάται από πολλές φυσικές παραμέτρους, όπως το μέγεθος και το σχήμα του μορίου, η θερμοκρασία και το ιξώδες του διαλύτη. Προϋποθέτοντας τη σφαιρικότητα του μορίου, ο συντελεστής διάχυσης (D) δίνεται από τη σχέση Stokes-Einstein:

$$D = kT / 6\pi\eta r_s \quad (2)$$

k : σταθερά Boltzmann, T : θερμοκρασία, η : ιξώδες διαλύματος, r_s : υδροδυναμική ακτίνα του μορίου.

Με την τεχνική DOSY-NMR λοιπόν καταγράφεται ο συντελεστής διάχυσης σε συγκεκριμένες συνθήκες και μέσω της **σχέσης 2** υπολογίζεται η υδροδυναμική ακτίνα του μορίου, έτσι έχουμε πληροφορίες για το μέγεθος του μορίου. Τελικά, ο συνδυασμός του απλού ^1H NMR με τεχνικές δύο διατάσεων (2D) NMR μπορεί να βοηθήσει καταλυτικά στην εξιχνίαση της δομής ενός σύνθετου υπερμοριακού συστήματος.



Εικόνα 16: Παράδειγμα φάσματος DOSY ισομοριακού μίγματος τριών L αμινοξέων αλανίνης (A), βαλίνης (V) και φαινυλαλανίνης (F) σε υδατικό διάλυμα στους 298K. Ο κάτω άξονας αντιπροσωπεύει χημικές μετατοπίσεις και ο δεξιός άξονας δείχνει τη σταθερά διάχυσης των αντίστοιχων θέσεων.

Εν κατακλείδι, η φασματοσκοπία NMR βρίσκει πολλές εφαρμογές, με κύρια την πιστοποίηση της δομής χημικών ενώσεων συνήθως σε συσχέτισμό με άλλες τεχνικές όπως π.χ την φασματοσκοπία υπεριώδους και υπέρυθρου και την φασματομετρία μαζών, αλλά και σε πολλούς τομείς όπως στην έρευνα, την φαρμακευτική ανάλυση αλλά και την ιατρική για διαγνωστικούς σκοπούς^{98–100}.

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Σύνθεση και μελέτη των BODIPYS

4.1 Εισαγωγή

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στη σύνθεση υποκατεστημένων χρωμοφώρων με τη χρήση BODIPYS, τα οποία είναι γνωστά για το εξαιρετικό τους χαρακτηριστικό της πολλαπλής αντικατάστασης εκτός κύκλου. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την αντικατάσταση του φθορίου που βρίσκεται στο βορονικό κέντρο, ενώ το δεύτερο βήμα περιλαμβάνει την εισαγωγή διαφόρων υποκαταστατών στις 2,6 θέσεις για την ενίσχυση της διαλυτότητας για περαιτέρω συμπλοκοποίηση. Τα παράγωγα αυτά θα χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία φωτοπορωδών οργανομεταλλικών κλωβών μέσω αυτοσυναρμολόγησης. Αναμένεται ότι αυτές οι αντικαταστάσεις θα οδηγήσουν σε παράγωγα BODIPY με διαφορετικές φασματοσκοπικές ιδιότητες, ιδίως όσον αφορά τις μετατοπίσεις των μηκών κύματος απορρόφησης και εκπομπής και την κβαντική απόδοση φθορισμού. Ωστόσο, η σύνθεση έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται οποιαδήποτε απώλεια στην κβαντική απόδοση φθορισμού και να αποφεύγονται σημαντικές μετατοπίσεις στα μήκη κύματος απορρόφησης και εκπομπής.

Οργανολογία και φασματοσκοπικές τεχνικές

Η φασματοσκοπική μελέτη έγινε σε διαλύτες, οι οποίοι καθαρίστηκαν ως εξής: Το διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), το χλωροφόρμιο (CHCl_3) και το ακετονιτρίλιο (CH_3CN) καθαρίστηκαν σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές και αποστάχθηκαν υπό υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) και υπό αργό. Ο διαιθυλαιθέρας (Et_2O) και το τετραϋδροφουράνιο (THF) καθαρίστηκαν σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές και αποστάχθηκαν υπό νάτριο (Na) / βενζοφαινόνη (benzophenone). Το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3) (Eurisotop), το δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) (Sigma-Aldrich), το δευτεριωμένο διμεθυλοφορμαμίδιο $[(\text{CD}_3)_2\text{NCDO}]$ (Sigma-Aldrich), το δευτεριωμένο ακετονιτρίλιο CD_3CN (Sigma-Aldrich) και η δευτεριωμένη ακετόνη $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$

(Sigma-Aldrich) χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Τα εμπορικά αντιδραστήρια ήταν καθαρότητας αντιδραστηρίου ACS (ACS reagent grade) και αποκτήθηκαν ως εξής: 2,4-διμεθυλ-3-αιθυλ-πυρρόλιο (Sigma-Aldrich), ακέτυλοχλωρίδιο (Fluca), βόριο τριφθόριο-δισουλφιδίου (Sigma-Aldrich), χλωριούχος λευκόχρυσος (Riedel de Haën), χλωριούχο παλλάδιο (Sigma-Aldrich), τετράκις-(τριφαινυλοφωσφίνη) πλατίνα(0) (Sigma-Aldrich), τριφθορο-μεθανοσουλφονικός άργυρος (Acros Organics) και 4-αιθυνυλ-πυριδίνη· υδροχλωρικό άλας (TCI) και χρησιμοποιήθηκαν όλα όπως παρελήφθησαν.

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των ουσιών είναι οι παρακάτω:

1. Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ορατού – Υπεριώδους (*UV – Visible Absorption Spectroscopy*). Για τη καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο απορρόφησης τύπου *Perkin-Elmer Lambda-16*.
2. Φασματοσκοπία Φθορισμού Στατικής Κατάστασης (*Steady State Fluorescence Spectroscopy*). Για τη καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο *Edinburgh Instruments Model FS-900*.

Σαν πρότυπο αναφοράς για το προσδιορισμό της κβαντικής απόδοσης, σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ροδαμίνης 6G (*rhodamine 6G*) σε μεθανόλη ($\Phi_s = 0.88 \pm 0.01$). Η Απόλυτη Κβαντική απόδοση σε κάθε διάλυμα, σε θερμοκρασία 296K, υπολογίσθηκε από τον εμπειρικό τύπο:

$$\Phi = \Phi_s \times (OD_s / \text{area}_s) \times (\text{area}/OD) \times (n/n_s)^2$$

Φ , Φ_s : οι κβαντικές αποδόσεις του δείγματος και της πρότυπης ουσίας αντίστοιχα.

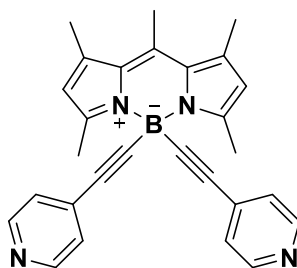
OD, OD_s: οι απορροφήσεις, του δείγματος και της πρότυπης ουσίας αντίστοιχα, στο ίδιο μήκος κύματος λ.

area, area_s: τα εμβαδά, του δείγματος και της πρότυπης ουσίας αντίστοιχα, των φασμάτων εκπομπής μετά από διέγερση σε μήκος κύματος λ.

n, n_s : οι δείκτες διάθλασης του διαλύτη, του δείγματος και της πρότυπης ουσίας αντίστοιχα.

Επιπλέον, προκειμένου να αποφευχθεί οποιαδήποτε απόκλιση στη φασματική ανάλυση, αφαιρέθηκαν τα καθαρά φάσματα εκπομπής των διαλυτών από αυτά των δειγμάτων, σε κάθε θερμοκρασία.

4.1.1 Σύνθεση του BODIPY 2

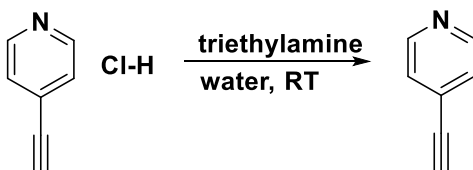


Σχήμα 1: BODIPY 2.

Αρχικά συντέθηκε το **BODIPY 2** (σχήμα 1) για την μετέπειτα φασματοσκοπική του μελέτη αλλά και για την περαιτέρω χρήση του ως αντιδρών στις συμπλοκοποιήσεις προς κλωβούς.

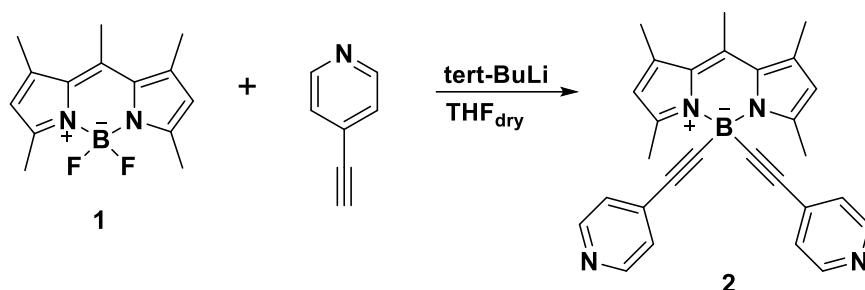
Για την σύνθεση του **BODIPY 2** είναι απαραίτητο στάδιο η ενεργοποίηση του υδροχλωρικού άλατος της 4-αιθυνύλ-πυριδίνης ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη απόδοση της αντίδρασης.

Σύνθεση της 4-αιθυνύλ-πυριδίνης



Σχήμα 2: Γενική πορεία ενεργοποίησης της 4-αιθυνυλ-πυριδίνης.

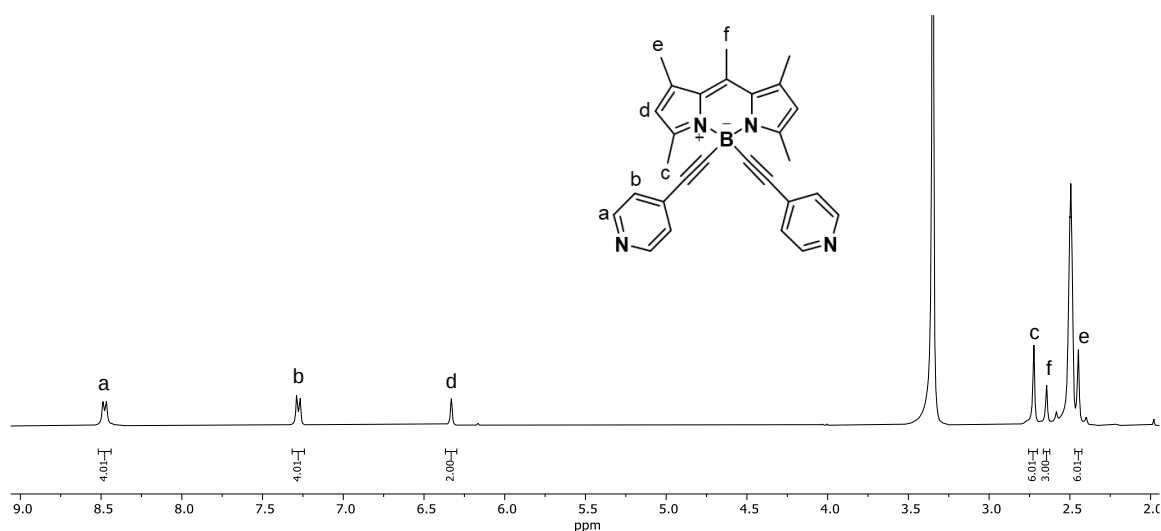
Σε μία κωνική φιάλη των 100 mL εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα προστέθηκε η υδροχλωρική 4-αιθυνύλ-πυριδίνη (0,750 g, 5,53 mmol) η οποία διαλύθηκε σε 37,5 mL απεσταγμένου νερού δίνοντας διάλυμα πράσινου χρώματος. Έπειτα υπό ανάδευση προστέθηκαν στάγδην 37,5 mL φρέσκο απεσταγμένης τριαιθυλαμίνης (NEt_3). Το διάλυμα έγινε καφέ και εκχυλίστηκε με Et_2O (3 x 75 mL). Η οργανική φάση πλύθηκε με H_2O (3 x 37,5 mL), ξηράνθηκε με Na_2SO_4 και διηθήθηκε ενώ οι διαλύτες απομακρύνθηκαν υπό κενό. Το προϊόν εξαχνώθηκε υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου για να δώσει ένα λευκό κρυσταλλικό στερεό (0,325 g, 58,8% απόδοση).



Σχήμα 3: Γενική πορεία σύνθεσης του BODIPY 2.

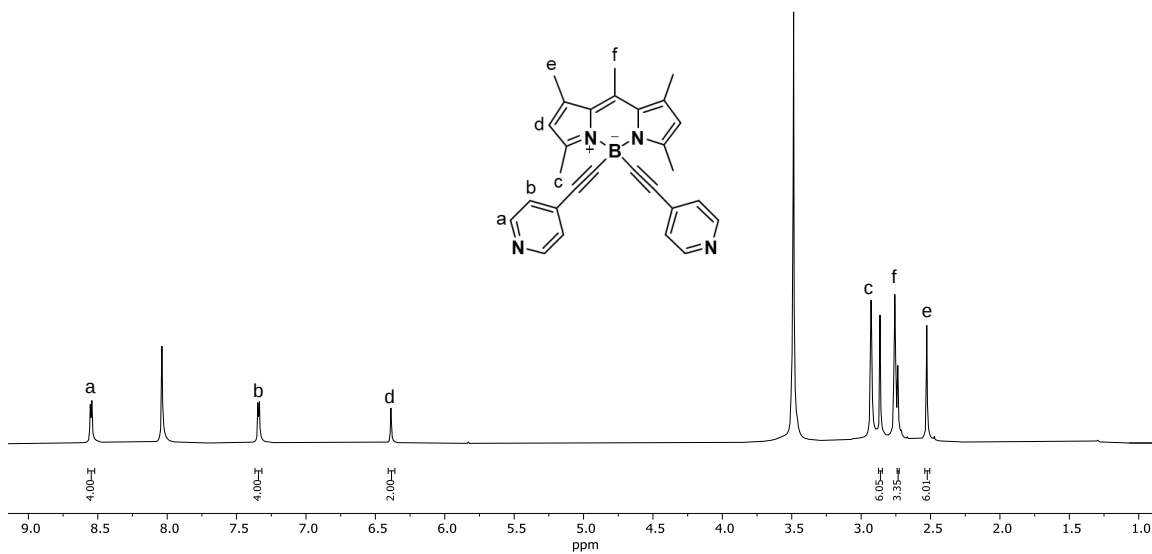
Σε μία δίλαιομη σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθεται μαγνητικός αναδευτήρας και καίγεται καλά υπό κενό ενώ έπειτα απαερώνεται με 3 κύκλους Ar -κενού. Στην συνέχεια προστίθεται η 4-αιθυνύλ-πυριδίνη (0,325 g, 3,15 mmol) και 10 mL THF_{dry} υπό συνεχόμενη ροή Ar ενώ επαναλαμβάνονται κύκλοι Ar -κενού για περαιτέρω απαέρωση. Ακολουθεί η προσθήκη του τερτ-βουτυλολιθίου (1,85 mL, 1,7 M σε πεντάνιο) με σύριγγα αφότου έχει βυθιστεί η σφαιρική φιάλη

σε λουτρό ακετόνης/υγρού αζώτου (N_2) στους $-78^\circ C$ και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 1h. Μετά το πέρας της 1h η σφαιρική αφήνεται για μισή ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Σε μία δεύτερη δίκλαιο σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθεται μαγνητικός αναδευτήρας, καίγεται υπό κενό και απαερώνεται με κύκλους Ar-κενού. Στην συνέχεια προστίθεται το **1** (0,375 g, 1,43 mmol) υπό Ar και 25 mL φρεσκο-απεσταγμένου τετραϋδροφουρανίου (THF_{dry}) και απαερώνεται με 3 κύκλους Ar-κενού. Η προσθήκη του μείγματος στην δεύτερη σφαιρική φιάλη γίνεται μέσω κάνουλας και το τελικό μείγμα αναδεύεται για 1h σε θερμοκρασία δωματίου. Η αντίδραση κόβεται με νερό (H_2O) και ακολουθούν 3 εκχυλίσεις με διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), ξήρανση με θειικό νάτριο (Na_2SO_4) και διήθηση ενώ οι διαλύτες απομακρύνονται υπό κενό. Ακολουθεί στήλη χρωματογραφίας καθαρισμού με οξικό διαιθυλεστέρα και ανακρυστάλλωση από το ίδιο διαλύτη για να δωθεί ερυθρο-καφέ κρυσταλλικό στερεό 0,0698 g (απόδοση 11,4%).



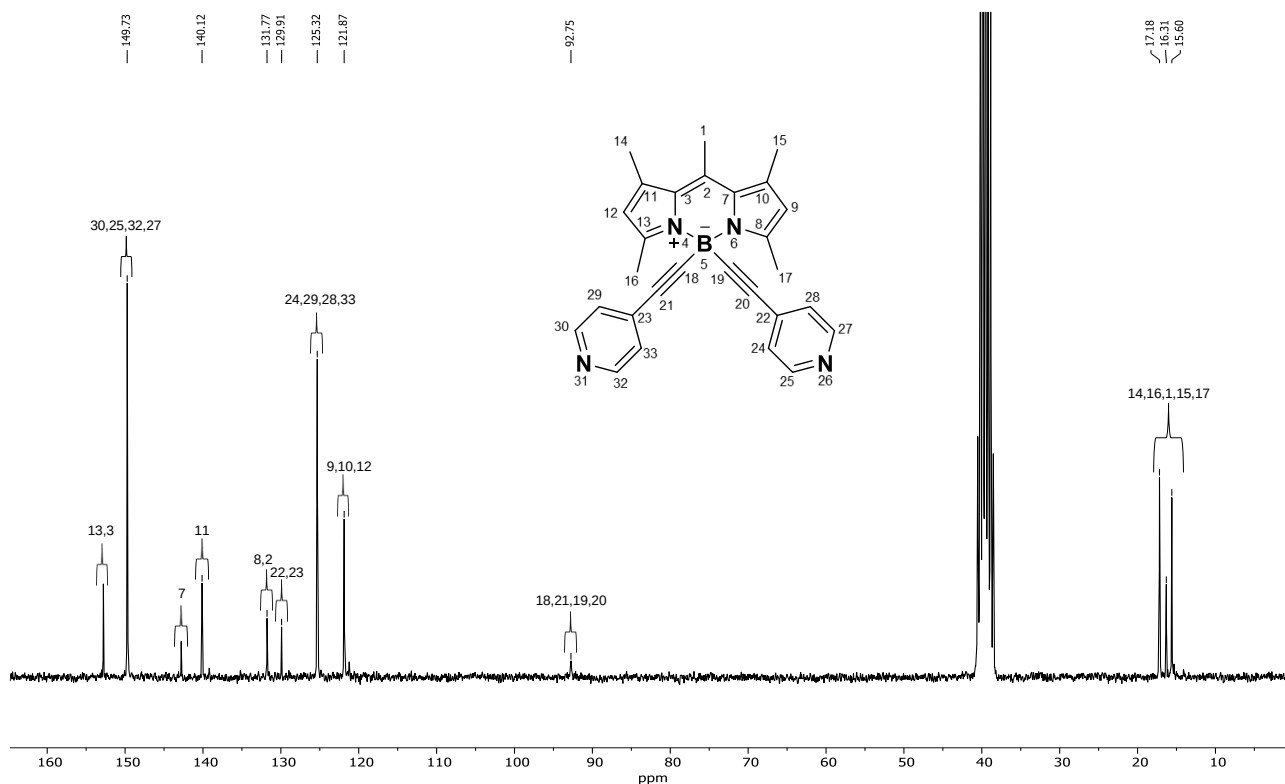
Εικόνα 17: Φάσμα 1H NMR του BODIPY 2 σε $DMSO-d_6$.

1H NMR (250 MHz, $DMSO$) δ 8.51 – 8.44 (m, 4H), 7.31 – 7.24 (m, 4H), 6.33 (s, 2H), 2.72 (s, 6H), 2.64 (s, 3H), 2.45 (s, 6H).



Εικόνα 18: Φάσμα ^1H NMR του BODIPY 2 σε DMF-d_7 .

^1H NMR (500 MHz, DMF) δ 8.57 – 8.52 (m, 4H), 7.37 – 7.31 (m, 4H), 6.39 (s, 2H), 2.86 (s, 6H), 2.74 (s, 3H), 2.53 (s, 6H).



Εικόνα 19: Φάσμα ^{13}C NMR του BODIPY 2 σε $\text{DMSO}-d_6$.

^{13}C NMR (63 MHz, DMSO) δ 152.8, 149.7, 142.8, 140.1, 131.8, 129.9, 125.3, 121.9, 92.8, 17.2, 16.3, 15.6.

- Οι μεθυλικοί άνθρακες εμφανίζονται στα 17.2-15.6.
- Οι άνθρακες 18,21,19,20 των τριπλών δεσμών εμφανίζονται στα 92.8.
- Οι αξονικοί άνθρακες εμφανίζονται στα 121,9.
- Οι άνθρακες 29,24,28,33 της πυριδίνης που είναι μακριά από το άτομο του αζώτου εμφανίζονται στα 125.3.
- Οι άνθρακες 22,23 της πυριδίνης που συνδέονται με τους τριπλούς δεσμούς εμφανίζονται στα 129.9.
- Οι άνθρακες 8 και 2 του κορμού του BODIPY εμφανίζονται στα 131.8.
- Οι άνθρακες 7 και 11 του κορμού του BODIPY εμφανίζονται μόνοι τους στα 142.8 και 140.1 αντίστοιχα.
- Οι άνθρακες 30,32,25,27 της πυριδίνης που βρίσκονται κοντά στο άτομο του αζώτου εμφανίζονται στα 149.7.

- Τέλος, οι άνθρακες του πυρρολικού δακτυλίου του κορμού του BODIPY των θέσεων 13, 3 εμφανίζονται στα 152.8.

4.1.1.1 Σχολιασμός συνθηκών της αντίδρασης

Τα καρβανιόντα μπορούν να προσβάλλουν το κέντρο του βορίου για να αντικαταστήσουν τα άτομα φθορίου, υπό την προϋπόθεση ότι είναι σκληρά πυρηνόφιλα, όπως συμβαίνει με τα αντιδραστήρια Grignard και τα οργανολίθια. Με τον τρόπο αυτό, αρυλικές, αλκινυλικές και αλκυλικές ομάδες θα μπορούσαν να συνδεθούν στη θέση 4 (**Εικόνα 2**). Όσον αφορά τα 4-μονοϋποκατεστημένα BODIPY μπορούν να συντεθούν ως κύρια προϊόντα σε αντιδράσεις με ηπιότερες συνθήκες και λιγότερο δραστικά αντιδραστήρια Grignard αν και είναι αναπόφευκτη η παρουσία αρχικής ένωσης καθώς και 4,4-διυποκατεστημένα BODIPY στο τελικό μίγμα της αντίδρασης. Η αύξηση της θερμοκρασίας και της ποσότητας του αντιδραστηρίου Grignard μειώνει δραματικά την απόδοση των 4-μονοϋποκατεστημένων παραγώγων. Στην περίπτωση των οργανολιθιακών αντιδραστηρίων, τα οποία είναι ισχυρότερα πυρηνόφιλα, δε δίνεται η δυνατότητα σχηματισμού 4-μονοϋποκατεστημένων παραγώγων καθώς έστω και ένα ισοδύναμο οδηγεί στη πλήρη υποκατάσταση των φθορίων στο κέντρο του βορίου^{14,20}.

Η σύνθεση του **BODIPY 2** αποτέλεσε πρόκληση και δοκιμάστηκαν αρκετές συνθετικές πορείες αλλάζοντας διάφορες παραμέτρους μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Παρουσιάζονται στους **Πίνακες 1 και 2** αναλυτικά:

Πίνακας 1: Συνθήκες αντίδρασης και αντιδραστήρια Grignard.

Συνθήκες αντίδρασης	<i>Reflux</i>	<i>Heat (50°C)</i>	<i>RT</i>	<i>1 hour</i>	<i>Overnight</i>
<i>Grignard</i> (προσθήκη σε <i>RT</i>)	+				+
<i>Grignard</i> (προσθήκη σε <i>RT</i>)		+		+	
<i>Grignard</i> (προσθήκη στους -20°C)			+		+
<i>Grignard</i> (προσθήκη στους -20°C)	+				+

Πίνακας 2: Συνθήκες αντίδρασης και οργανολιθιακά αντιδραστήρια.

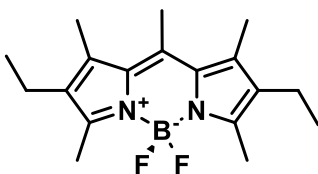
Συνθήκες αντίδρασης	<i>RT</i>	<i>3 hours</i>	<i>Overnight</i>
<i>t-BuLi</i> (προσθήκη στους -78°C)	+	+	
<i>t-BuLi</i> (προσθήκη στους -78°C)	+		+

Υποσημείωση: Η προσθήκη στις θερμοκρασίες περιβάλλοντος, -20°C, -78°C, αφορούν την εκάστοτε προσθήκη των αντιδραστηρίων Grignard ή οργανολιθιακών στην 4-αιθυνυλ-πυριδίνη για την μετατροπή της στην ενεργοποιημένη μορφή της για την προσβολή του βορονικού κέντρου.

Στην προκειμένη περίπτωση, το επιθυμητό προϊόν είναι το 4,4-διυποκατεστημένο **BODIPY 2**. Το γεγονός ότι το μητρικό BODIPY δεν είναι υποκατεστημένο σε μεγάλο βαθμό για να αποτραπεί η προσβολή στο πυρρόλιο ή στους μεσο-άνθρακες προσέδωσε περαιτέρω δυσκολίες στη σύνθεση και απομόνωση του επιθυμητού προϊόντος καθώς είναι αναπόφευκτος ο σχηματισμός παραπροϊόντων με αποτέλεσμα μικρή απόδοση αντίδρασης.

Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος διεξαγωγής της αντίδρασης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο καθώς αν δεν διακοπεί η αντίδραση μέσα στο χρονικό διάστημα μίας ώρας τότε αυξάνεται ο σχηματισμός δευτερογενών πολικών προϊόντων.

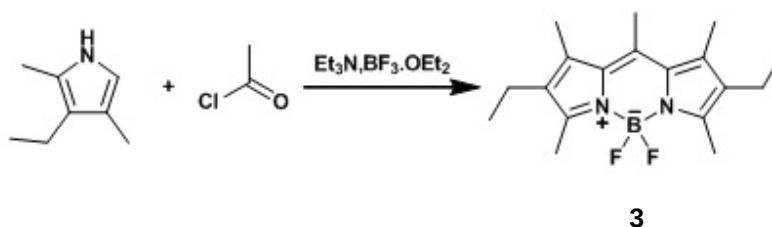
4.1.2 Σύνθεση του BODIPY 3



Σχήμα 4: BODIPY 3.

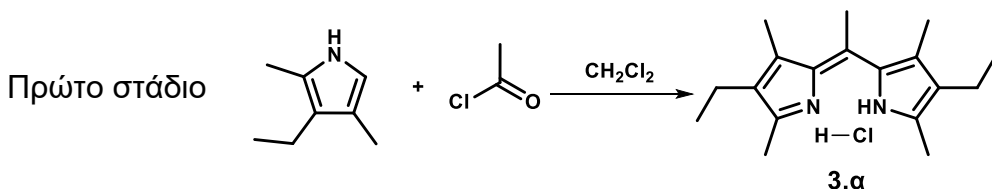
Αρχικά συντέθηκε το **BODIPY 3** (σχήμα 4) με στόχο να χρησιμοποιηθεί ως ένωση αναφοράς για τις φασματοσκοπικές μελέτες, αλλά και ως αντιδρών για μετέπειτα υποκαταστάσεις.

Σύνθεση του 3



Σχήμα 5: Γενική πορεία σύνθεσης του 3.

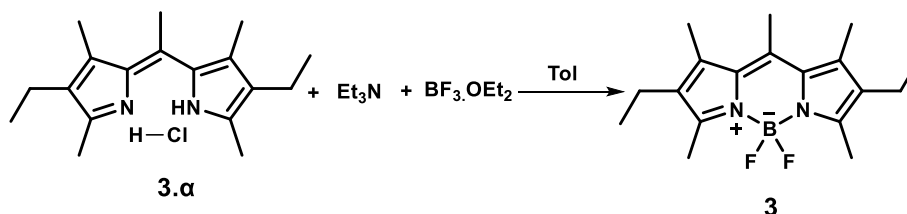
Η σύνθεση του **3** πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια:



3.α Σε δίλαιο σφαιρική φιάλη των 50 mL, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και με ψυκτήρα νερού πραγματοποιούνται τρεις κύκλοι αργού (Ar) – κενού. Υπό συνεχή ροή Ar, στη φιάλη προστίθεται (1,00 g, 8,10 mmol) 3-αιθυλ-2,4-διμεθυλ-πυρρολίου, το οποίο διαλύεται σε 10 mL απεσταγμένου διχλωρομεθανίου (CH_2Cl_2) και δίνει χρώμα ανοιχτό κίτρινο. Έπειτα προστίθενται (1,49 g 18,98 mmol) ακέτυλο-χλωριδίου. Το χρώμα μετατρέπεται σε έντονο κόκκινο. Το διάλυμα ζεσταίνεται στους 40°C ώστε να πραγματοποιηθεί επαναρροή του διαλύτη (*reflux*) και αφήνεται για 3 h. Έπειτα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και προστίθεται πετρελαϊκός αιθέρας (κλάσματα 30°C - 60°C) μέχρι την πλήρωση της φιάλης. Παρατηρείται καταβύθιση ιζήματος ελαιώδους μορφής. Αφήνεται σε πολύ έντονη ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου στον ατμοσφαιρικό αέρα για 16 h. Παρατηρείται καταβύθιση

λεπτόκοκκου κόκκινο ιζήματος το οποίο διηθείται σε γυάλινο ηθμό υπό κενό και πλένεται με πετρελαϊκό αιθέρα (κλάσματα 30°C - 60°C) δύο φορές, απομονώνεται και ξηραίνεται με αντλία ελαίου υπό κενό. Απομονώθηκαν 1,12 g προϊόντος (απόδοση 45%), τα οποία χρησιμοποιούνται άμεσα για το επόμενο στάδιο της αντίδρασης.

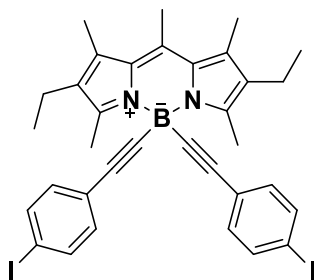
Δεύτερο στάδιο



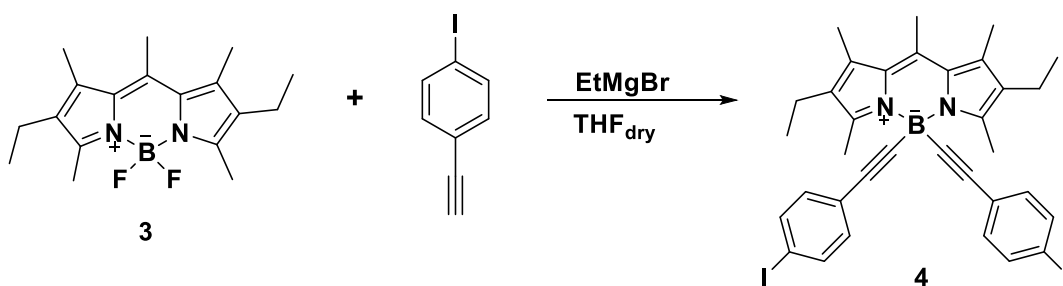
Σχήμα 6: Δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του 3.

3 Σε δίλαιομη σφαιρική φιάλη των 250 mL, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και με ψυκτήρα νερού πραγματοποιούνται τρεις κύκλοι Ar – κενού. Υπό συνεχή ροή Ar, στη φιάλη προστίθενται (1,12 g, 3.65 mmol) ενδιάμεσου υδροχλωρικού άλατος **3.a** και 75 mL απαιερωμένου τολουολίου (*Ph-Me*). Με τη διάλυση του **3.a** προστίθενται στάγδην (1,94 mL, 13,9 mmol) τριαιθυλαμίνης. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 20 min και έπειτα προστίθενται στάγδην (2,56 mL, 20,3 mmol) βορίου τριφθορίου-δισαιθυλ-αιθέρα όπου ακολουθεί θέρμανση στους 80°C για 2 h και έπειτα αφήνεται μέχρι η θερμοκρασία στο ελαιόλουτρο να φτάσει τους 40°C. Ακολουθεί εκχύλιση με χλιαρό απιονισμένο νερό (3 φορές), ξήρανση της οργανικής φάσης με θειικό νάτριο (Na₂SO₄), απομάκρυνση του διαλύτη και χρωματογραφία στήλης (*silica gel*) με διαλύτη έκλουσης διχλωρομεθάνιο. Απομονώθηκαν 0,580 g προϊόντος (απόδοση 50%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.01 (t, 6H), 2.30 (s, 6H), 2.37 (9, 4H), 2.47 (s, 6H), and 2.57 (s, 3H)

4.1.3 Σύνθεση του BODIPY 4



Σχήμα 7: BODIPY 4.

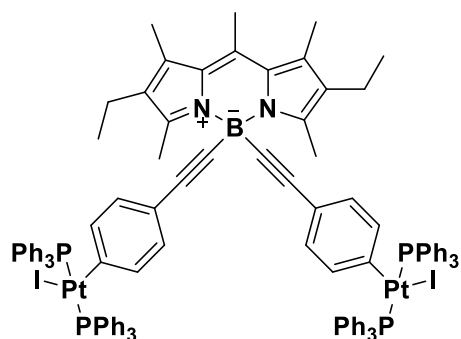


Σχήμα 8: Γενική πορεία σύνθεσης του 4.

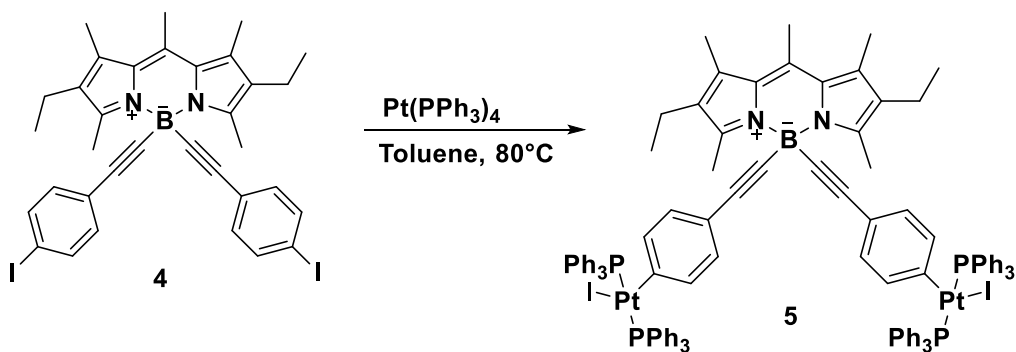
Σε μία δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100mL προστίθεται μαγνητικός αναδευτήρας και καίγεται καλά υπό κενό ενώ έπειτα απαερώνεται με 3 κύκλους Ar-κενού. Στην συνέχεια προστίθεται η 1-αιθυνύλ-4 ιωδοβενζόλιο (0,514 g, 2,25 mmol) και 10 mL THF_{dry} υπό συνεχόμενη ροή Ar ενώ επαναλαμβάνονται κύκλοι Ar-κενού για περαιτέρω απαέρωση. Ακολουθεί η προσθήκη του βρωμιούχου αιθυλομαγνησίου (*Grignard reagent*) (0,9 mL, 3M σε EtO₂) με σύριγγα και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 1h. Σε μία δεύτερη δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθεται μαγνητικός αναδευτήρας, καίγεται υπό κενό και απαερώνεται με κύκλους Ar-κενού. Στην συνέχεια προστίθεται το **3** (0,323 g, 1,02 mmol) υπό Ar και 37 mL φρεσκο-απεσταγμένου τετραϋδροφουρανίου (THF_{dry}) και απαερώνεται με 3 κύκλους Ar-κενού. Η προσθήκη του μίγματος στην δεύτερη σφαιρική φιάλη γίνεται μέσω κάνουλας και το τελικό μίγμα αφήνεται υπό αναδύση overnight υπό reflux. Η αντίδραση κόβεται με νερό (H₂O) και

ακολουθούν 3 εκχυλίσσεις με διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), ξήρανση με θειικό νάτριο (Na_2SO_4) και διήθηση ενώ οι διαλύτες απομακρύνονται υπό κενό. Ακολουθεί στήλη χρωματογραφίας καθαρισμού με οξικό διαιθυλεστέρα για να δοθεί πορτοκαλί κρυσταλλικό στερεό 0,710 g (απόδοση 43%).

4.1.4 Σύνθεση του BODIPY 5



Σχήμα 9: BODIPY 5.

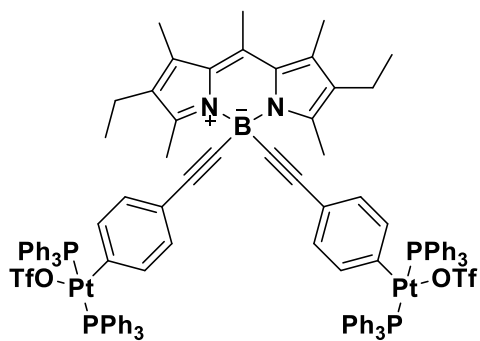


Σχήμα 10: Γενική πορεία σύνθεσης του 5.

Σε μία φιάλη Schlenk των 10 mL προστέθηκαν (0,034 g, 0,046 mmol) του 4 τα οποία διαλύθηκαν σε 4,3 mL τολουολίου και $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ (0,128 g ,0,103 mmol) προστέθηκαν στη συνέχεια. Το μείγμα θερμάνθηκε στους 80°C για 24 ώρες, υπό ανάδευση, στο σκοτάδι. Το εναιώρημα που προέκυψε ψύχθηκε σε

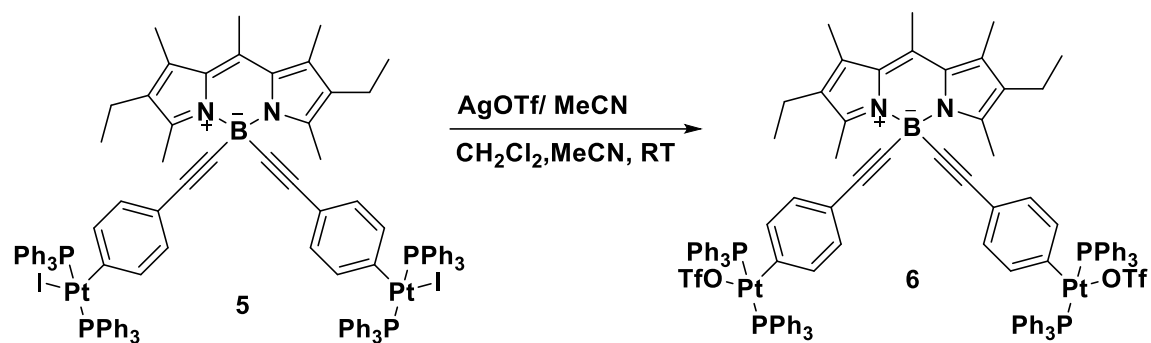
θερμοκρασία δωματίου, συμπυκνώθηκε σε 2 mL και διαιθυλοαιθέρας (5 mL) προστέθηκε υπό ανάδευση. Το στερεό πορτοκαλί προϊόν εκπλύθηκε στη συνέχεια με αιθέρα (2 x 5 mL) και ξηράνθηκε στο κενό. Το προϊόν καθαρίστηκε με χρωματογραφία στήλης, χρησιμοποιώντας CH_2Cl_2 ως διαλύτη έκλουσης. Απομονώθηκαν 0,77 g (απόδοση 77 %). ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.51 (dd, $J=7.5$ Hz, 24H), 7.29 (t, $J=7.5$ Hz, 12H), 7.25 (t, $J=7.5$ Hz, 24H), 6.48 (d, $J=7.5$ Hz, 4H, Ha-PhPt(PPh_3) $_2$ l), 6.15 (d, $J=7.5$ Hz, 4H, Hb-PhPt(PPh_3) $_2$ l), 2.73 (s, 6H), 2.61 (s, 3H), 2.45 (q, $J=7.5$ Hz 4H), 2.34 (s, 6H), 1.06 (t, $J=7.5$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 152.2, 139.9, 135.9, 135.4, 134.2, 132.6, 131.8, 131.6, 131.3, 130.9, 130.5, 130.3, 128.1, 95.8, 17.9, 17.7, 15.5, 14.5, 13.9; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 21.55 (JPt-P=3078 Hz)

4.1.5 Σύνθεση του BODIPY 6



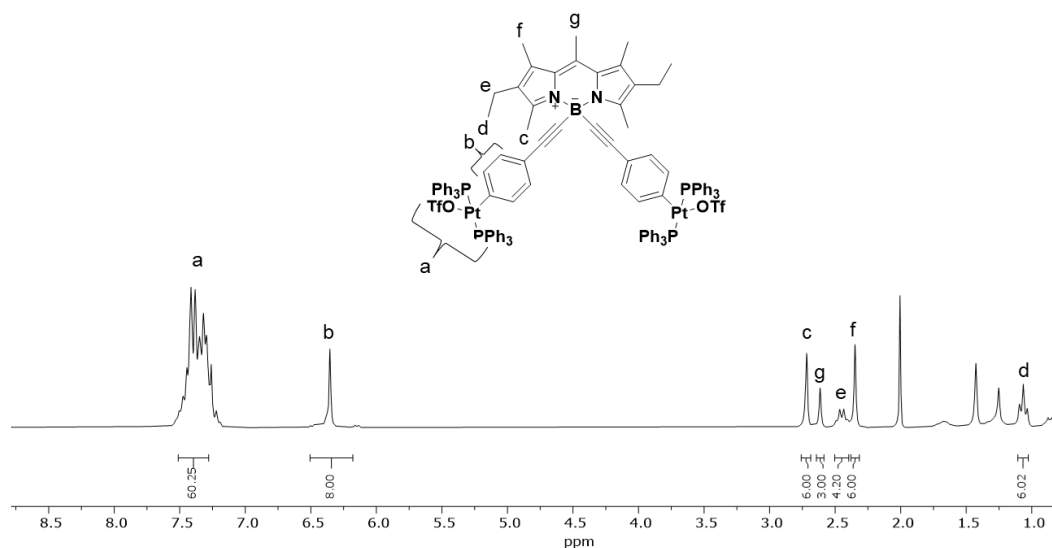
Σχήμα 11: BODIPY 6.

Έπειτα συντέθηκε το **BODIPY 6** (σχήμα 11) όπου το μεταλλικό κέντρο που θα λάβει μέρος στην συμπλοκοποίηση της χρωμοφόρας ως προς κλωβό βρίσκεται επάνω στην ίδια την χρωμοφόρα.



Σχήμα 12: Γενική πορεία σύνθεσης του 6.

Σε μία φιάλη Schlenk των 5 mL εφοδιασμένο με μαγνητικό αναδευτήρα προστίθεται σαν στερεό το **5** (0,027 g, 0,012 mmol, 1.0 eq) και έπειτα 1 mL διχλωρομεθάνιο και 1,5 mL ακετονιτρίλιο. Στην συνέχεια προστίθεται στάγδην ο AgOTf/MeCN (360 μ L, 0,024 mmol, 2.0 eq) ενώ το διάλυμα βρίσκεται υπό συνεχή έντονη ανάδευση και γίνεται απαέρωση με freeze-pump-thaw. Το πορτοκαλί διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε σκοτεινό περιβάλλον σε θερμοκρασία δωματίου για 40min. Ακολουθεί φιλτράρισμα και συμπύκνωση μέχρι ξηρού υπό κενό. Το στερεό συλλέγεται και καθαρίζεται με χρωματογραφική πλάκα με σύστημα διαλυτών έκλουσης DCM 80: MeCN 10: MeOH 10. Απομονώθηκαν 0,025 g (απόδοση 94%).



Εικόνα 20: Φάσμα ^1H NMR του BODIPY 6 σε CDCl_3 .

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7.51 – 7.25 (m, 60H), 6.35 (s, 8H), 2.72(s, 6H), 2.62 (s, 3H), 2.45 (q, J = 7.4 Hz, 4H), 2.35 (s, 6H), 1.06 (t, J = 7.4 Hz, 6H).

Στην συνέχεια συντέθηκαν οι μεταλλικοί σύνδεσμοι που χρησιμοποιήθηκαν για την συμπλοκοποίηση με τις χρωμοφόρες BODIPYs για την δημιουργία των μακροκυκλικών συστημάτων (cages).

4.1.6 Σύνθεση του $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

Σε ένα διάλυμα άνυδρου PdCl_2 (3,6 mg, 0,02 mmol) σε δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO-d_6) (2 mL), προστίθεται AgNO_3 (6,8 mg 0,04 mmol) και το μείγμα αφήνεται σε ελαιόλουτρο ρυθμισμένο στους 70°C για 6h. Έπειτα ακολουθεί φυγοκέντρηση του διαυγούς διαλύματος και φιλτράρισμα για τυχόν περίσσεια ιζήματος AgCl_2 .

4.1.7 Σύνθεση του $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$

Σε μία δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθεται μαγνητικός αναδευτήρας και καίγεται καλά υπό κενό ενώ έπειτα απασερώνεται με 3 κύκλους Ar-κενού. Στην

συνέχεια προστίθεται σαν στερεό το άνυδρο PdCl_2 (0,40 g, 2,25 mmol, 1.0 eq) και φρεσκο-απεσταγμένο άνυδρο ακετονιτρίλιο (MeCN_{dry}) (20 mL) και επαναλαμβάνονται 3 κύκλοι Ar-κενού για απαέρωση του διαλύματος. Έπειτα προστίθεται σαν στερεό ο AgBF_4 (0,85 g, 4,5 mmol, 2.0 eq) και η σφαιρική φιάλη ξεπλένεται με άνυδρο ακετονιτρίλιο (12 mL) ενώ ακολουθεί εκ νέου η διαδικασία της απαέρωσης. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 1,5h σε σκοτεινό περιβάλλον και σε ελαιόλουτρο ρυθμισμένο στους 60 °C. Μετά το πέρας της 1,5h σχηματίσθηκε κιτρινωπό ίζημα το οποίο διηθήθηκε υπό ατμόσφαιρα αργού (Ar) και ο όγκος του διηθήματος μειώθηκε περίπου στο μισό του αρχικού υπό κενό. Κατόπιν προστέθηκε άνυδρος διαιθυλαιθέρας (Et_2O) (50 mL) για την καταβύθιση του προϊόντος και ακολούθησαν εκπλύσεις του στερεού με ($\text{Et}_2\text{O}_{\text{dry}}$) (2 x 10 mL) αφότου διηθήθηκε υπό ατμόσφαιρα αργού. Το γκρίζο-κίτρινο στερεό ξηράνθηκε υπό κενό σε αντλία ελαίου υπό σκοτάδι (0,99 g, 2,25 mmol).

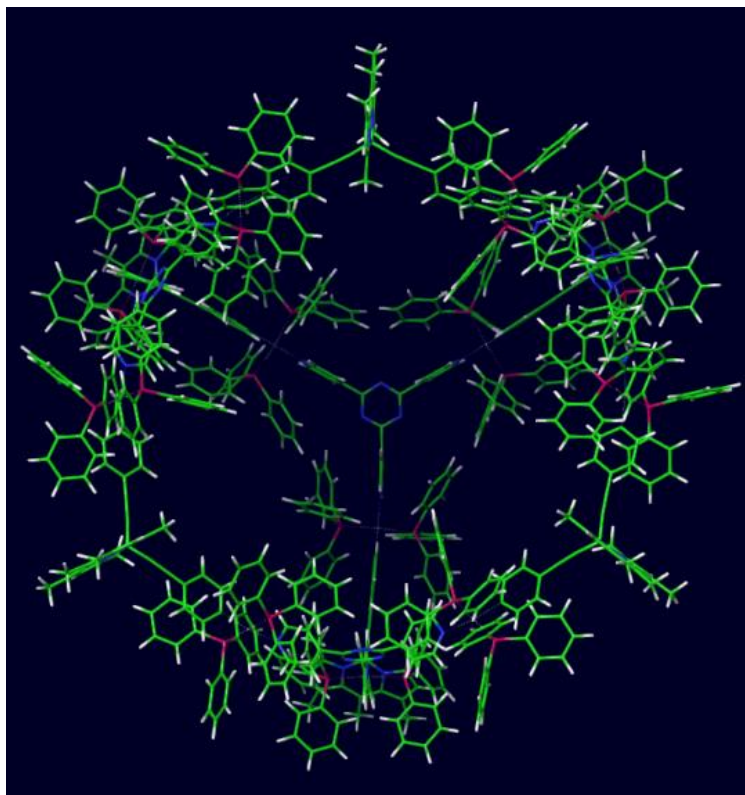
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Σύνθεση και μελέτη αυτοσυναρμολογούμενων φωτονικών οργανομεταλλικών κλωβών

5.1 Εισαγωγή

Η αυτοσυναρμολόγηση φωτοδραστικών συστατικών σε μεγάλες υπερδομές μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση νέων διεγερτικών αλληλεπιδράσεων που δεν μπορούν να προβλεφθούν με την εξέταση των μεμονωμένων συστατικών από μόνα τους. Μεταξύ των διαφόρων πρωτοκόλλων αυτοοργάνωσης, η αυτοσυναρμολόγηση με βάση τον συντονισμό έχει αναδειχθεί ως ένα ισχυρό εργαλείο για την κατασκευή άκαμπτων και συμπαγών μεταλλο-οργανικών υπερμοριακών δομών με σαφώς καθορισμένο σχήμα και μέγεθος. Ωστόσο, όταν χρησιμοποιούνται αυτοσυναρμολογούμενες υπερδομές μετάλλων-υποκαταστατών για την κατασκευή ισχυρά φωτοφωταύγειας υπερδομών, διαπιστώνεται ότι η χημεία των εγκλεισμάτων μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες επιδράσεις που εξασθενίζουν την τοπική κατάσταση εκπομπής.

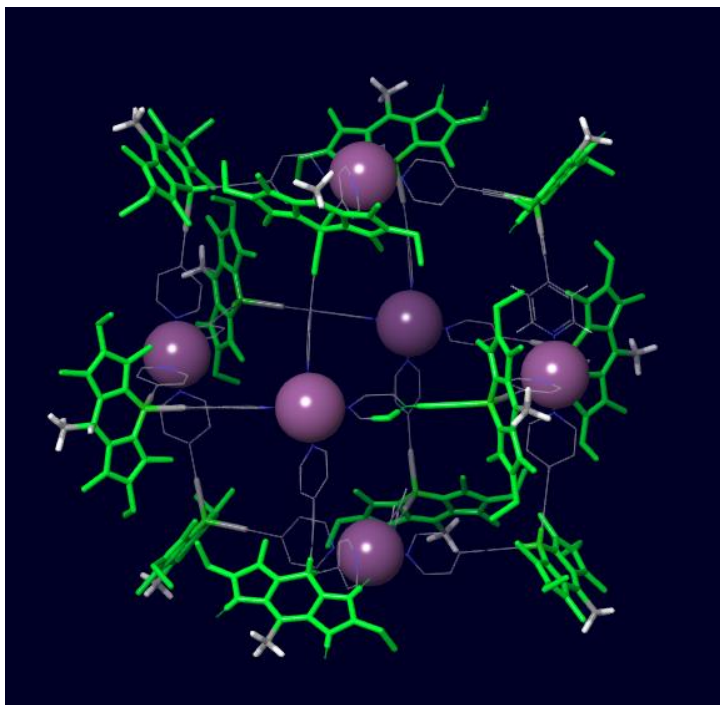
Οι επιδράσεις αυτές επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την ηλεκτρονική φύση της οργανομεταλλικής τοπολογίας των δεσμών μεταξύ των μελών της οργάνωσης. Όταν το ατομικό κέντρο του μετάλλου εμπλέκεται στην ηλεκτρονικά συζευγμένη βασική δομή του χρωμοφόρου, η διέγερση, είτε αποδιεγείρεται γρήγορα στο άτομο του μετάλλου οδηγώντας σε καταστάσεις μεταφοράς φορτίου, είτε μεταφέρεται μέσω εξαιρετικά γρήγορης διασύνδεσης μεταξύ συστημάτων (ISC) στην τριπλή κατάσταση (λόγω ισχυρής σύζευξης spin-τροχιάς με το άτομο του μετάλλου) η οποία στη συνέχεια επιστρέφει στη βασική κατάσταση χωρίς να εκπέμπει φως. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η ηλεκτρονική φύση της οργανομεταλλικής τοπολογίας των δεσμών μεταξύ των μελών της οργάνωσης είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την κατασκευή φωτοφωταύγειας υπερδομών^{49,101,102}.



Εικόνα 21: Τριασδιάστατη απεικόνιση μακροκυκλικού κλωβού.

5.2 Σχηματισμός υπερμοριακών δομών μεταξύ του BODIPY 2 και του μεταλλικού κέντρου Pd^{2+}

Όπως προαναφέρθηκε θεωρούμε πως χρησιμοποιώντας το Pd(II) ως μεταλλικό κέντρο (μέταλλο μετάπτωσης) προσδίδεται στο σύστημα μεγαλύτερη ευελιξία. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μία σειρά νέων πειραμάτων με στόχο την παρασκευή συμπλόκων μεταξύ της φθορίζουσας συνιστώσας BODIPY 2 και των $\text{Pd(MeCN)}_4(\text{BF}_4)_2$ και $\text{Pd(NO}_3)_2$ προσδοκώντας στο σχηματισμό υπερδομών. Δεύτερος στόχος ήταν η εξέταση του κατά πόσο αυτού του είδους η συμπλοκοποίηση μπορεί να επηρεάσει τις φασματοσκοπικές ιδιότητες του 2.



Εικόνα 22: Τριασδιάστατη απεικόνιση κλωβού M_6L_{12} .

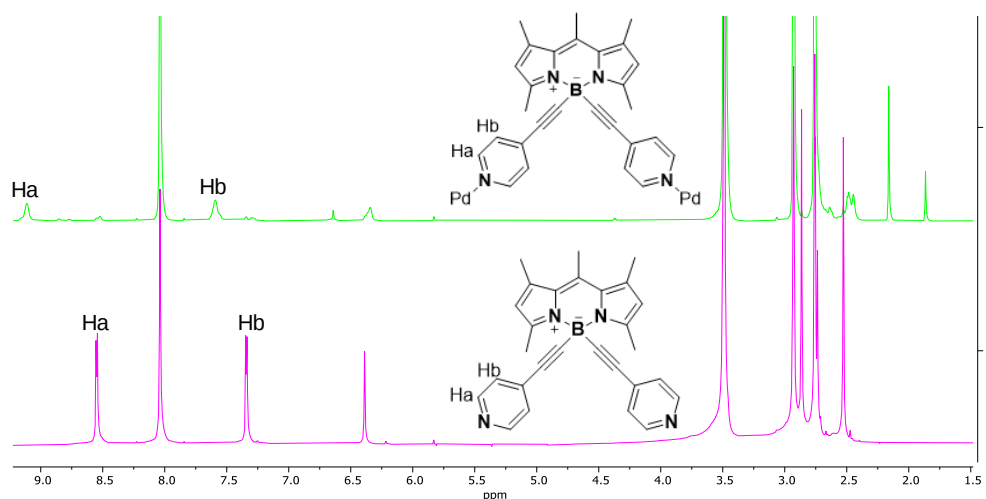
Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας ένα «γυμνό» μεταλλικό κέντρο είναι διαθέσιμες περισσότερες των δύο θέσεων προς συμπλοκοποίηση με μοριακές υπομονάδες που δρούν ως δότες ηλεκτρονίων. Αυτό οδηγεί στην αύξηση της πολυπλοκότητας του συστήματος και στο σχηματισμό μεγαλύτερων υπερμοριακών κλειστών δομών-κλωβών.

Στα πλαίσια αυτά έγινε προσπάθειες συμπλοκοποίησης της φθορίζουσας συνιστώσας **BODIPY 2** με το «γυμνό» μεταλλικό κέντρο Pd, προερχόμενο από δύο διαφορετικούς μεταλλικούς συνδέσμους, το $Pd(MeCN)_4(BF_4)_2$ και το $Pd(NO_3)_2$.

5.3 Συμπλοκοποίηση με το μεταλλικό σύνδεσμο $Pd(MeCN)_4(BF_4)_2$

Αρχικά δοκιμάστηκε η αντίδραση των δομικών συστατικών, **BODIPY 2** και του $Pd(MeCN)_4(BF_4)_2$ σε στοιχειομετρική αναλογία 2:1 με απλή ανάμιξη σε DMF d_7 . Πιο συγκεκριμένα, σε διάλυμα **BODIPY 2** σε DMF d_7 (2×10^{-3} M), το οποίο

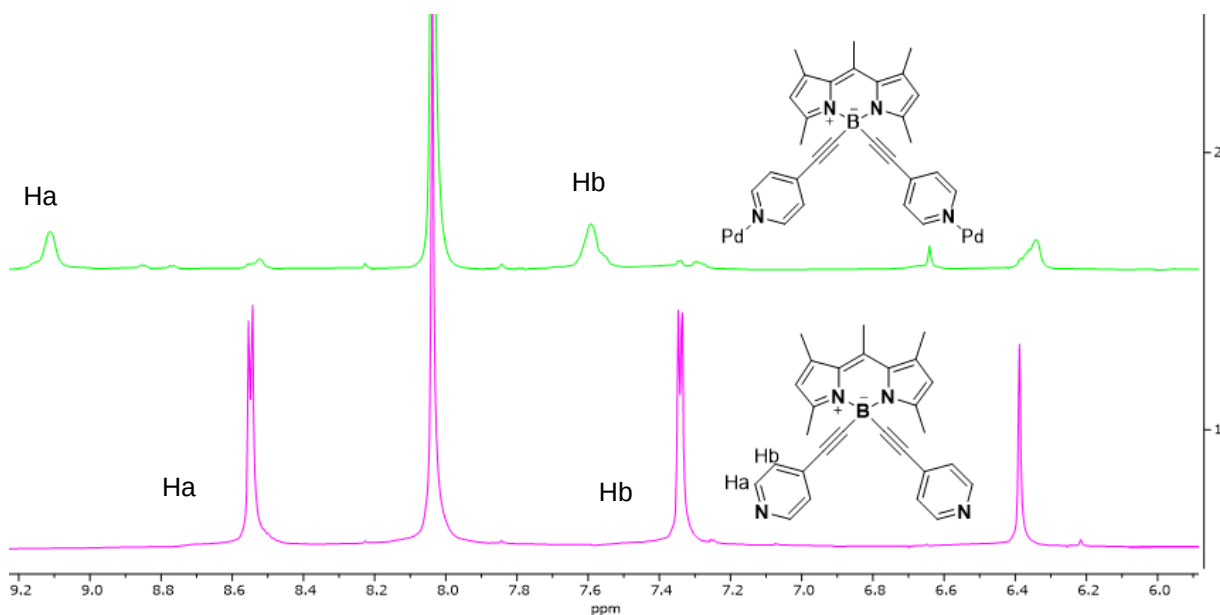
βρίσκεται σε NMR tube, προστέθηκε απευθείας διάλυμα $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ (10^{-3} M) σε DMF d_7 . Ο διαλύτης συμπλοκοποίησης που χρησιμοποιήθηκε είναι από τα πλέον πολικά μέσα και με μεγάλη συμπλεκτική ικανότητα. Η παραπάνω ιδιότητα θα μπορούσε ενδεχομένως να επηρεάσει και να σταθεροποιήσει τις πολικού χαρακτήρα συνδέσεις γύρω από το μεταλλικό κέντρο σύμπλεξης. Καταγράφηκε το ^1H -NMR (**Εικόνα 23**) το οποίο παρατίθεται συγκριτικά με το ^1H -NMR της χρωμοφόρας στον ίδιο διαλύτη.



Εικόνα 23: Φάσμα ^1H NMR 2.0 mM, DMF- d_7 του **2** (κάτω) και μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ (επάνω).

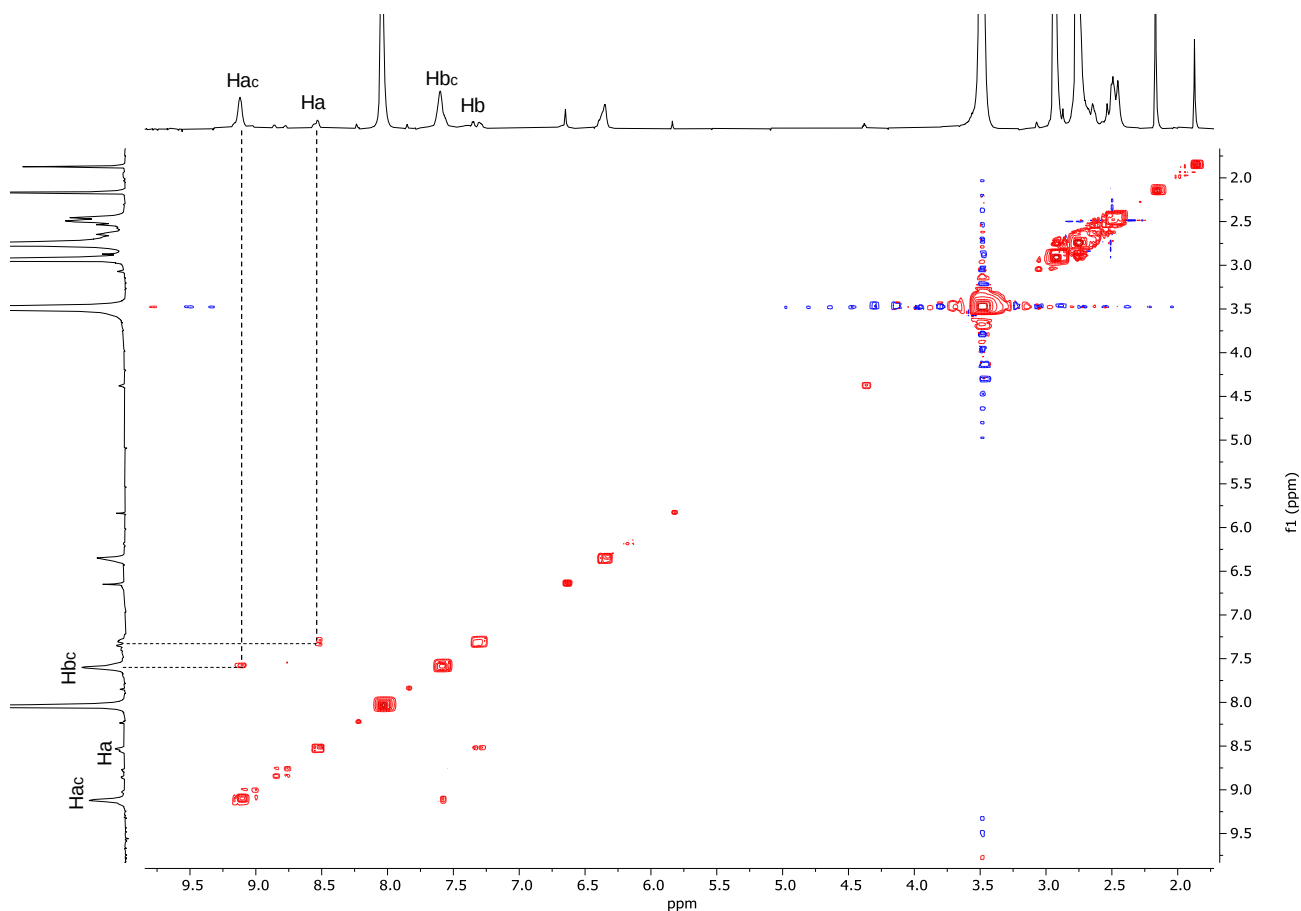
Όπως φαίνεται από τα ανωτέρω φάσματα παρατηρείται η εξαφάνιση χαρακτηριστικών κορυφών της φθορίζουσας στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων και ο σχηματισμός νέων, ελαφρώς μετατοπισμένων κορυφών. Τα αρωματικά πρωτόνια της πυριδίνης του **2** έχουν μία αξιοσημείωτη μετατόπιση σε χαμηλότερα πεδία της τάξης των ~ 0.6 ppm, αποδεικνύοντας απώλεια της πυκνότητας ηλεκτρονίων γύρω από άζωτο της πυριδίνης (λόγω της συναρμογής με το ατομικό κέντρο του Pd). Επιπλέον, τα β αρωματικά πρωτόνια έχουν μετατοπιστεί προς υψηλότερα πεδία κατά $\sim 0,25$ ppm, σε σύγκριση με τη μετατόπισή τους πριν τη συμπλοκοποίηση. Αυτή η ασυνήθιστη μετατόπιση προς

υψηλότερα πεδία των β αρωματικών υδρογόνων της πυριδίνης έχει παρατηρηθεί και προηγουμένως σε παρόμοια συστήματα.



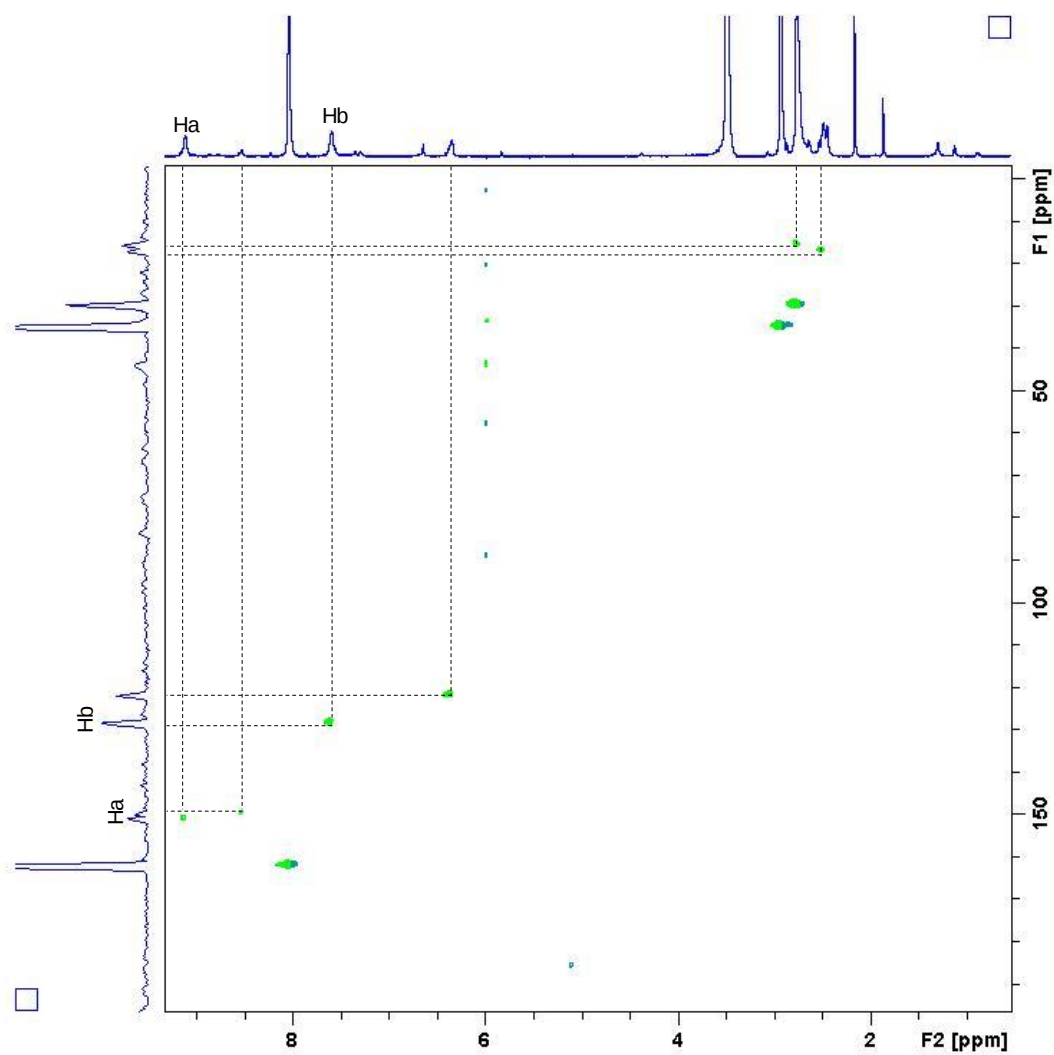
Εικόνα 24: Φάσμα ^1H NMR 2.0 mM, DMF-d_7 του **2** (κάτω) και μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ (επάνω) στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.

Για περαιτέρω χαρακτηρισμό του υπερμοριακού συστήματος-κλωβός **1** χρησιμοποιήσαμε φασματοσκοπία 2D-NMR. Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα COSY-NMR καθώς και HSQC-NMR (**Εικόνα 25,26**).



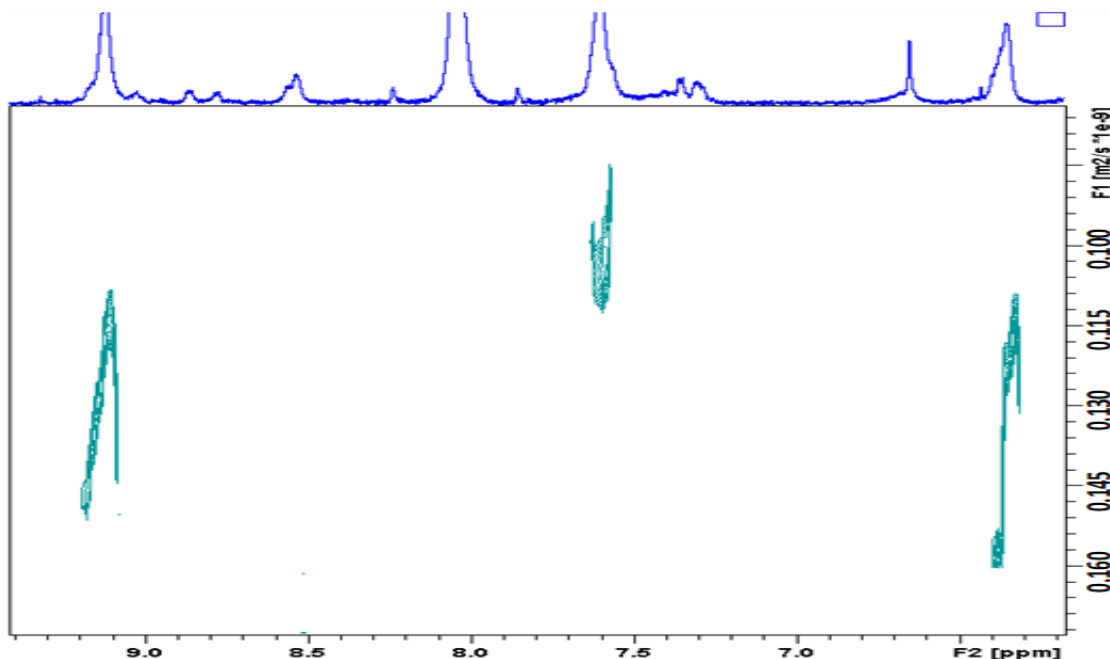
Εικόνα 25: Φάσμα COSY-NMR του κλωβού σε DMF-d7 στους 291K.

Όπως παρατηρείται στην **Εικόνα 25** του φάσματος COSY-NMR το BODIPY 2 δεν έχει συμπλοκοποιηθεί πλήρως για αυτό και βλέπουμε συσχέτιση όχι μόνο μεταξύ των **Ha** και **Hb** πρωτονίων του κλωβού αλλά και του εναπομείναντος μη συμπλοκοποιημένου BODIPY 2.



Εικόνα 26: Φάσμα HSQC-NMR του κλωβού σε DMF-d7 στους 291K.

Στην προσπάθεια μας να εξακριβώσουμε το μέγεθος του κλωβού χρησιμοποιήσαμε φασματοσκοπία DOSY-NMR (**Εικόνα 27**).

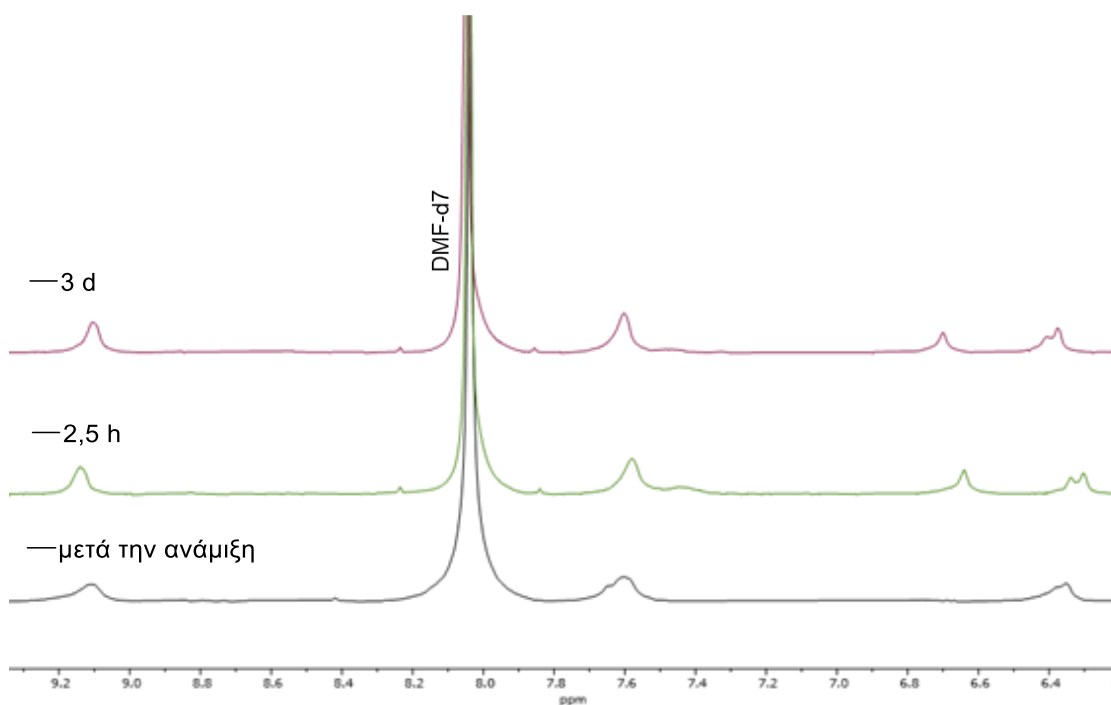


Εικόνα 27: Φάσμα DOSY-NMR της μοριακής υπερδομής σε DMF-d7 στους 298K.

Η σταθερά διάχυσης του κλωβού στο DMF-d7 υπολογίσθηκε $D=(1.15 \pm 0.13) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Η τιμή αυτή παραπέμπει σε διάμετρο σφαιροειδούς $4.65 \pm 0.3 \text{ nm}$, ενδεικτική για το σχηματισμό του κλωβού M_6L_{12} .

Το εν λόγω πείραμα επαναλήφθηκε με τις ίδιες συγκεντρώσεις των διαλυμάτων χρωμοφόρας και μεταλλικού συμπλόκου στο ίδιο πολικό μέσο με την μόνη διαφορά ότι το μέταλλο προστίθεται στάγδην σε αναδευόμενο διάλυμα του BODIPY 2 και αφήνεται υπό έντονη ανάδευση για μερικά λεπτά πριν την λήψη του φάσματος. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρήσαμε ότι καταναλώθηκε πλήρως η πρώτη ύλη.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημάνουμε το γεγονός ότι με την πάροδο του χρόνου η εικόνα του φάσματος ^1H NMR αλλάζει και πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μείωση της έντασης των κορυφών του κλωβού. Εικάζουμε πως αυτό οφείλεται σε αργή συσσωμάτωση των κλωβών λόγω σταδιακής προσρόφησης νερού από το δείγμα.

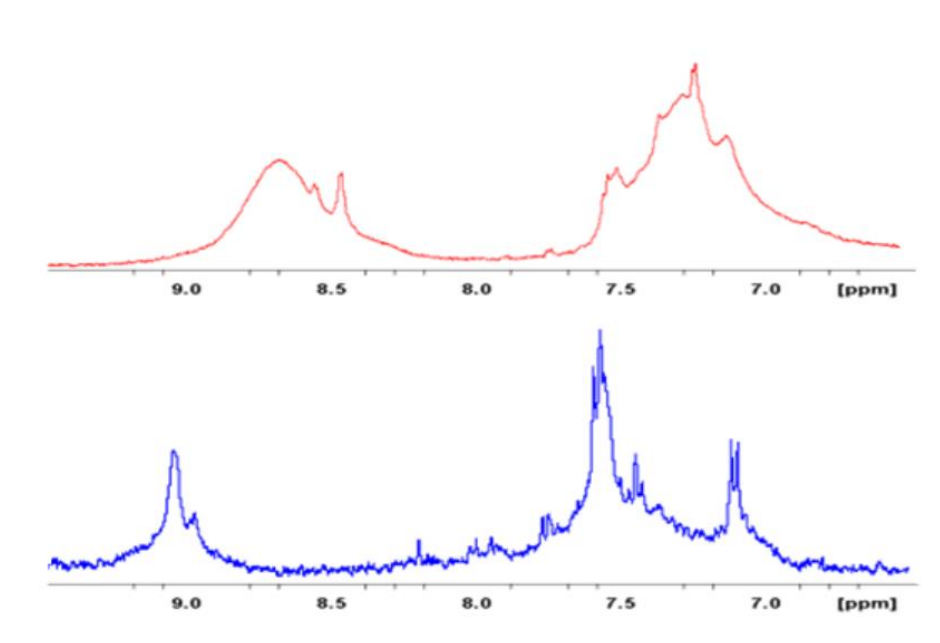


Εικόνα 28: Φάσμα ^1H NMR 2.0 mM, DMF- d_7 του **2** (κάτω) και μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ (επάνω) στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων

5.3.1 Επίδραση της φύσης του διαλυτικού μέσου

Αρχικά δοκιμάστηκε η αντίδραση των δομικών συστατικών, **BODIPY 2** και του $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ σε στοιχειομετρική αναλογία 2:1 με απλή ανάμιξη σε CD_3CN . Πιο συγκεκριμένα, σε διάλυμα **BODIPY 2** σε CD_3CN (2×10^{-3} M), το οποίο βρίσκεται σε NMR tube, προστέθηκε απευθείας διάλυμα $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ (10^{-3} M) σε CD_3CN . Στην συνέχεια δοκιμάστηκε η συμπλοκοποίηση σε ίδιες αναλογίες και συγκεντρώσεις σε ακόμη ένα πολικό μέσο, την $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Όπως παρατηρείται από τα φάσματα ^1H NMR της **Εικόνας 29**, ο σχηματισμός πολλών νέων κορυφών στην περίπτωση δοκιμής της συμπλοκοποίησης σε CD_3CN αλλά και σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στο διάλυμα υπάρχουν πολλές ακαθόριστες δομές πολυμερικού χαρακτήρα μερικώς αδιάλυτες. Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι η επίδραση της θερμοκρασίας δεν έχει κάποιο ουσιαστικό αποτέλεσμα στην σύσταση του διαλύματος.



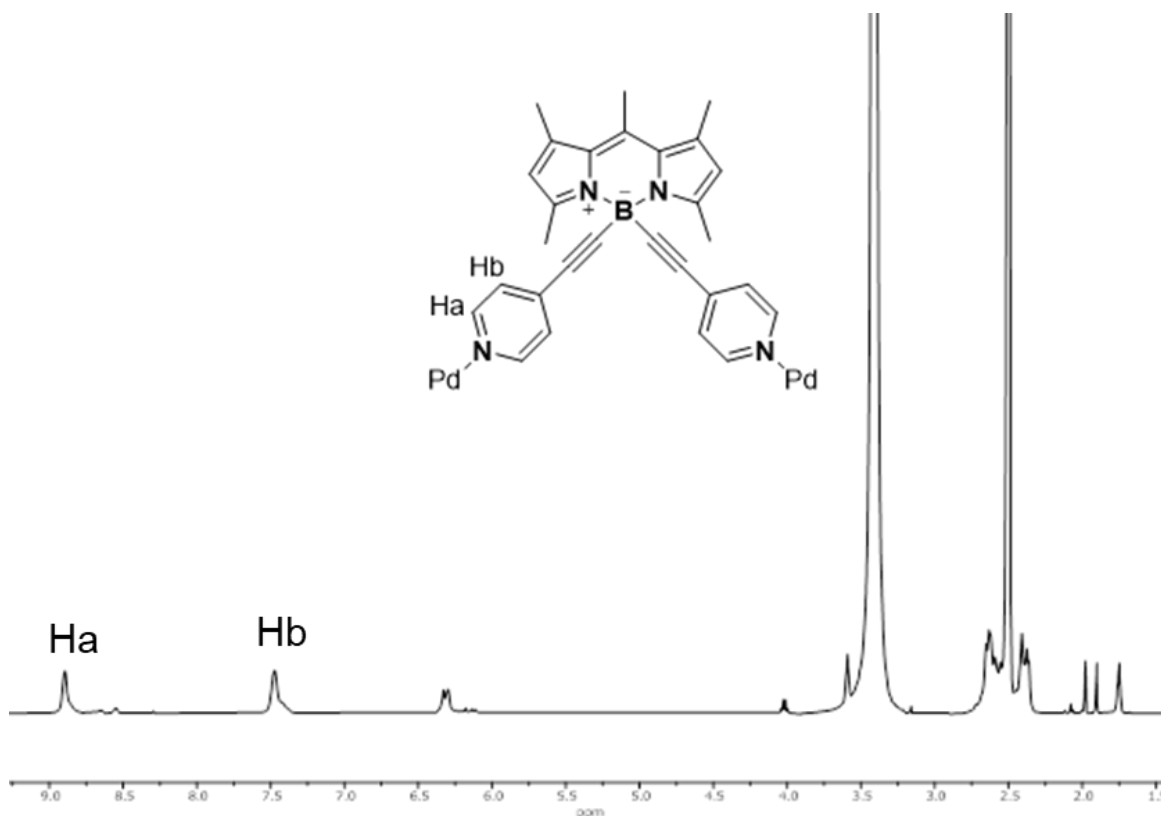
Εικόνα 29: Φάσμα ^1H NMR 2.0 mM, σε CD_3CN του **2** μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$ (επάνω) και σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (κάτω) στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.

Τέτοιες ανοιχτές και ακαθόριστες δομές προσδίδουν μεγάλη ευκινησία στο σύστημα με αποτέλεσμα να ευνοούνται συγκρούσεις και συσσωματώσεις που οδηγούν σχεδόν πλήρως στην απόσβεση (*quenching*) της φωτοεκπομπής των χρωμοφόρων.

Εκείνο το οποίο παρατηρούμε σε αντίθεση με τα αντίστοιχα φάσματα ^1H NMR που καταγράφηκαν στα συγκριτικά μειωμένης πολικής ισχύος μέσα $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ και $\text{CD}_3\text{CN}]$, οι κορυφές ^1H NMR εμφανίζονται εξαιρετικά συμμετρικές, όπως στις περιπτώσεις των συμμετρικών κλωβών που αναπτύχθηκαν στα υποκεφάλαια 5.3 και 5.4. Επιπρόσθετα, το παραπάνω αυτοοργανωμένο υπερμοριακό είδος-κλωβός **1** στο DMF εμφανίζει ισχυρή εκπομπή φωτός στο ορατό (χρώμα πράσινο). Τα δεδομένα υποστηρίζουν τον σχηματισμό μιας κλειστής και ακλόνητης υπερδομής υψηλής συμμετρίας αναλόγου σχήματος όπως αυτό που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 27**.

5.4 Συμπλοκοποίηση με το μεταλλικό σύνδεσμο $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

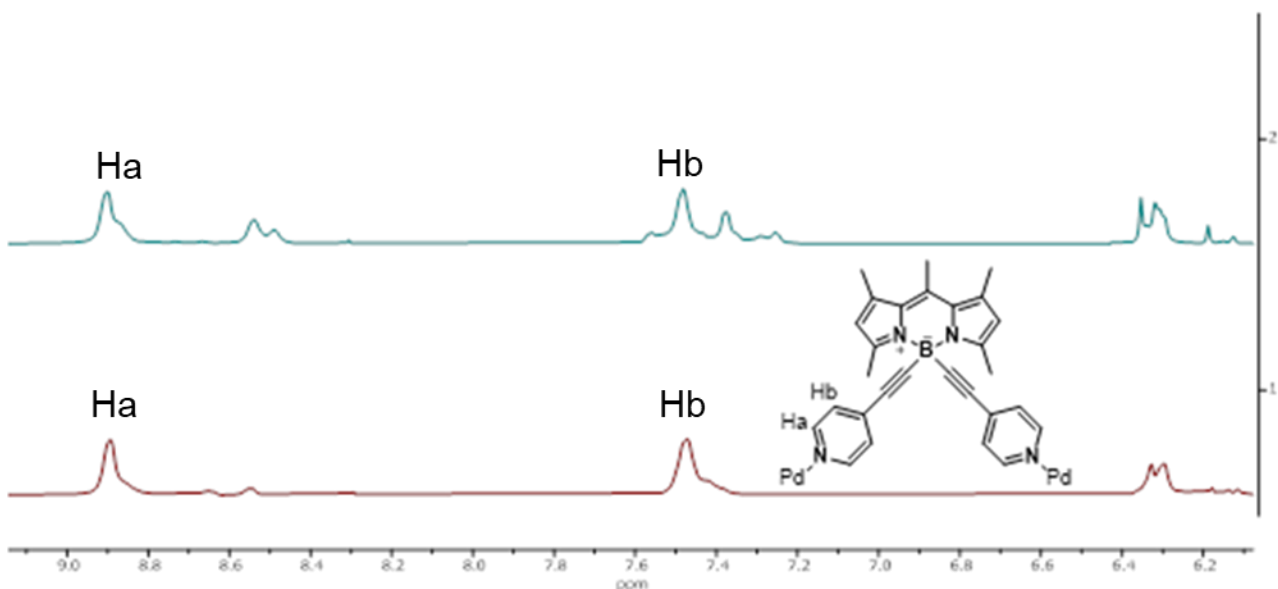
Αρχικά δοκιμάστηκε η αντίδραση των δομικών συστατικών, **BODIPY 2** και του $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ σε στοιχειομετρική αναλογία 2:1 με απλή ανάμιξη σε DMSO d_6 . Πιο συγκεκριμένα, σε διάλυμα **BODIPY 2** σε DMSO d_6 ($1,6 \times 10^{-2}$ M), προστέθηκε απευθείας διάλυμα $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (8×10^{-3} M) σε DMSO d_6 . Καταγράφηκε το ^1H -NMR (**Εικόνα 30**) το οποίο παρατίθεται του σχηματιζόμενου κλωβού **2**.



Εικόνα 30: Φάσμα ^1H NMR 16 mM, DMSO- d_6 του **2** μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

Το ίδιο πείραμα επιχειρήθηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση χρωμοφόρας ($2,2 \times 10^{-2}$ M). Στην συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρήθηκε θόλωμα του διαλύματος στο NMR tube σχεδόν αμέσως μετά την ανάμιξη και καταβύθιση ιζήματος μετά από το πέρας μίας μέρας. Να σημειωθεί ότι η θέρμανση του δεν βοήθησε στην διαλυτοποίηση του ιζήματος και η εικόνα του φάσματος

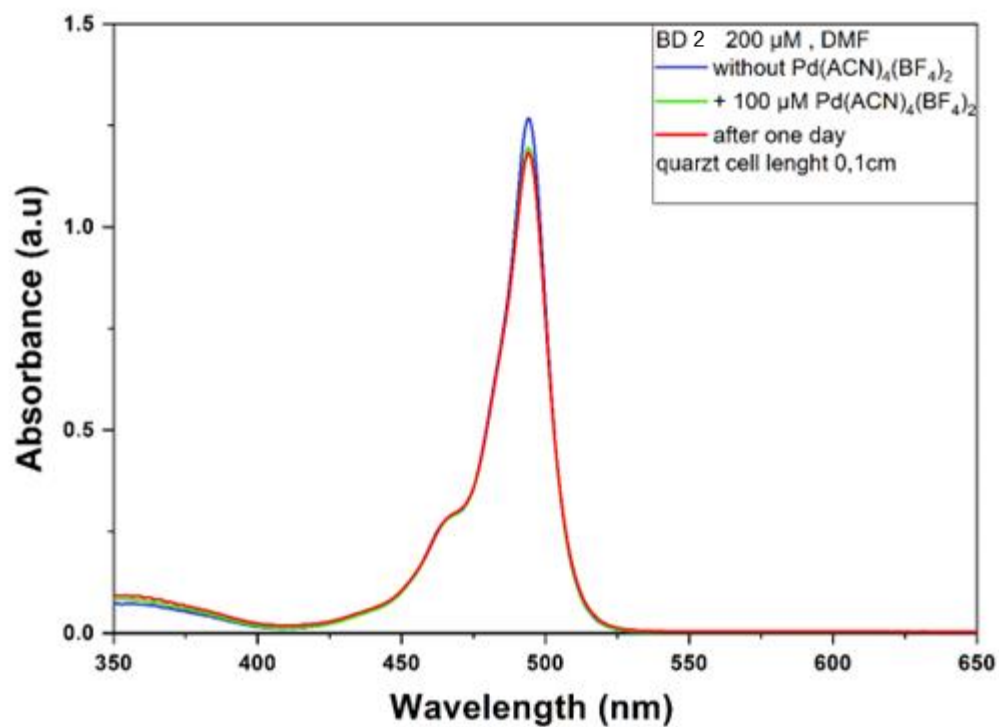
παρατίθεται παρακάτω συγκριτικά με το προηγούμενο φάσμα της ($1,6 \times 10^{-2}$ M) συγκέντρωσης.



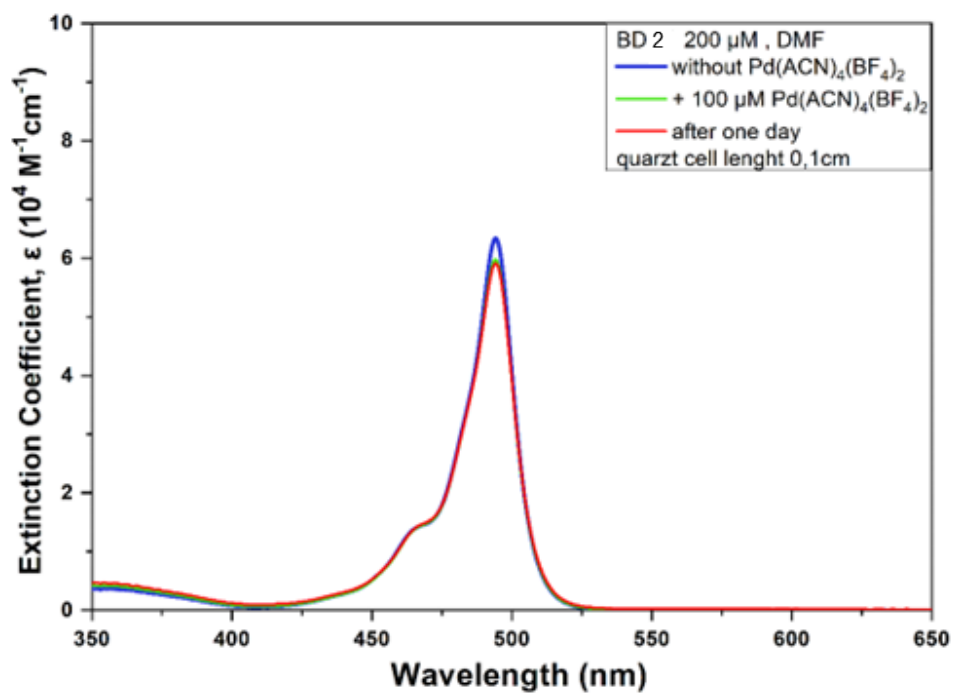
Εικόνα 31: Φάσμα ^1H NMR 16 mM, $\text{DMSO}-d_6$ (κάτω) του 2 μετά από αλληλεπίδραση συναρμογής με το $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ και 22 mM (επάνω) αντίστοιχα στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.

5.4.1 Φασματοσκοπική μελέτη του 2 και του μακροκυκλικού κλωβού

Η επίδραση του μεταλλικού συνδέσμου στις οπτικές ιδιότητες του BODIPY διερευνήθηκαν με φασματοσκοπία απορρόφησης - φθορισμού. Όπως παρουσιάζεται στις **Εικόνες 32 και 33**, η συμπλοκοποίηση επιφέρει πολύ μικρές αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης, ενώ η κβαντική απόδοση φθορισμού μειώθηκε μόλις $\sim 10\%$ συγκριτικά με αυτή του ελεύθερου BODIPY. Τα παραπάνω αποτελέσματα καταδεικνύουν πως όταν οι χρωμοφόρες BODIPY δένονται πάνω σε ένα στιβαρό και άκαμπτο πλαίσιο, οι επιθυμητές τους ιδιότητες παραμένουν σχεδόν αναλλοίωτες, παρόλο την πυκνή κατανομή τους στο χώρο και την παρουσία βαρέος μετάλλου.



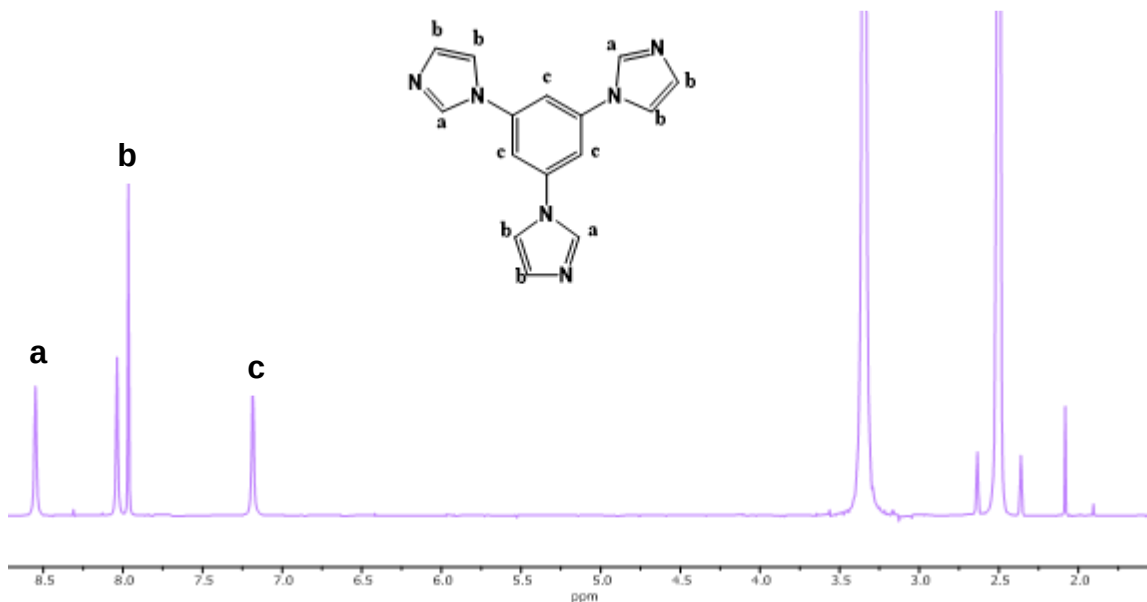
Εικόνα 32: Φάσμα απορρόφησης του BODIPY 2 και του σχηματιζόμενου μακροκυκλικού κλωβού.



Εικόνα 33: Φάσμα μοριακής απορροφητικότητας του BODIPY 2 και του σχηματιζόμενου μακροκυκλικού κλωβού.

5.5 Συμπλοκοποίηση του BODIPY 6 με το 1,3,5-τρι(1-ιμιδαζολυλ)βενζόλιο

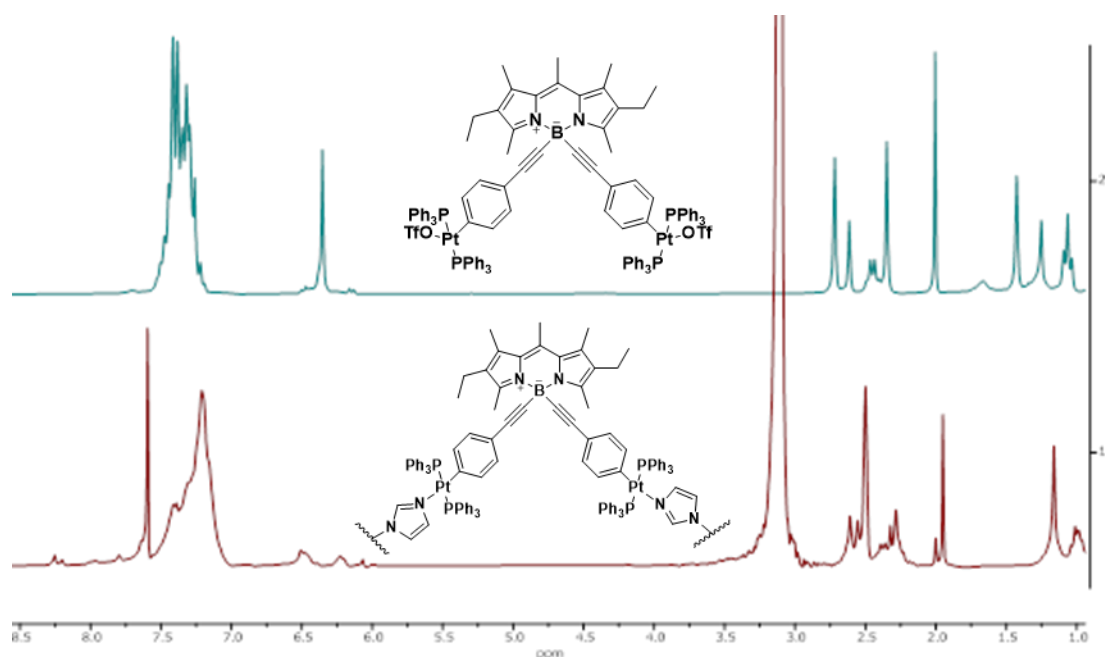
Παρακάτω παρουσιάζεται μία διαφορετική προσέγγιση όπου το μεταλλικό κέντρο το οποίο θα λάβει μέρος στην συμπλοκοποίηση της χρωμοφόρας ως προς οργανομεταλλικό μακροκυκλικό σύστημα βρίσκεται επάνω στην ίδια την χρωμοφόρα. Ως σύνδεσμος χρησιμοποιείται το 1,3,5-τρι(1-ιμιδαζολυλ)βενζόλιο της οποίας το φάσμα ^1H NMR παρατίθεται παρακάτω (**Εικόνα 34**).



Εικόνα 34: Φάσμα ^1H NMR του 1,3,5-τρι(1-ιμιδαζολυλ)βενζολίου σε $\text{DMSO}-d_6$.

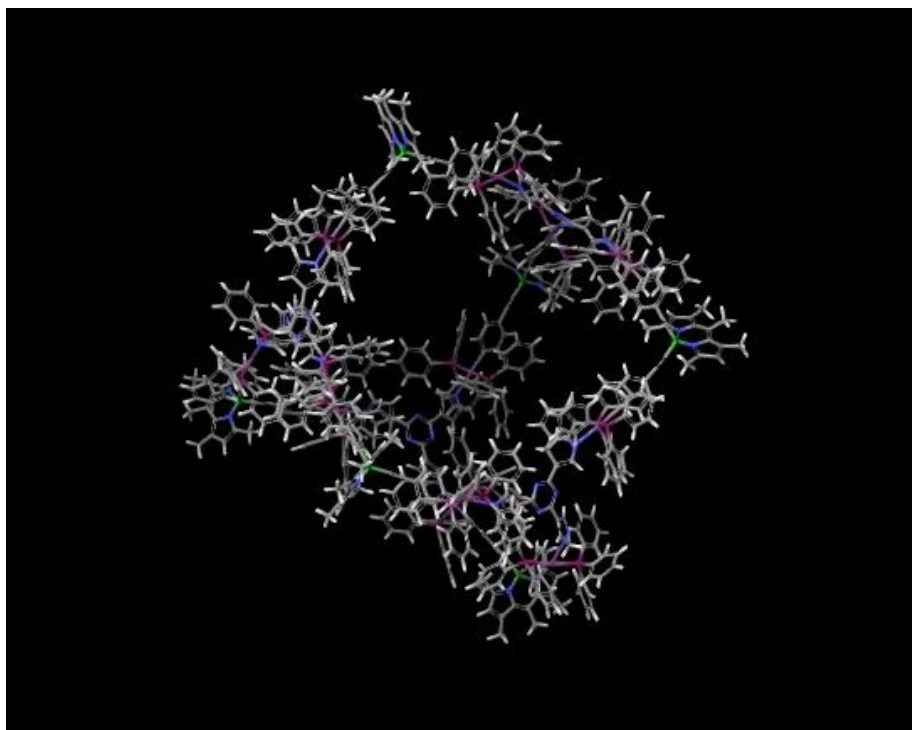
Η αντίδραση των δομικών συστατικών, **BODIPY 6** και του 1,3,5-τρι(1-ιμιδαζολυλ)βενζολίου έλαβε χώρα σε στοιχειομετρική αναλογία 3:2 με απλή ανάμιξη. Σε διάλυμα **BODIPY 6** σε CDCl₃ (3 x 10⁻³ M) προστίθεται ο σύνδεσμος της ιμιδαζόλης σε μίγμα διαλυτών DMSO d₆ : CDCl₃ (20:80) υπό ανάδευση. Το σύστημα των δευτεριωμένων διαλυτών επιλέχθηκε για δύο λόγους. Πρωτίστως, διότι το 1,3,5-τρι(1-ιμιδαζολυλ)βενζόλιο δεν παρουσιάζει διαλυτότητα στο χλωροφόρμιο και κατά δεύτερον το διμέθυλοσουλφοξείδιο προσδίδει στο

σύστημα την πολικότητα που απαιτείται για να συγκροτηθεί το υπερμοριακό σύστημα. Στην **Εικόνα 35** παρουσιάζεται το φάσμα του **BODIPY 6** συγκριτικά με το προϊόν συμπλοκοποίησης-κλωβός **3**.



Εικόνα 35: Φάσμα ^1H NMR **BODIPY 6** σε CDCl_3 DMSO-d_6 (επάνω) και μετά από συμπλοκοποίηση με το 1,3,5-τρι(1-ιμιδαζολυλ)βενζόλιο (κάτω) σε μίγμα διαλυτών DMSO d_6 : CDCl_3 (20:80).

Όπως φαίνεται από την **Εικόνα 35** παρατηρείται ο σχηματισμός πολλών νέων κορυφών οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι στο διάλυμα υπάρχουν πολλές ακαθόριστες δομές πολυμερικού χαρακτήρα σε συμφωνία και με πολύ πρόσφατες παρατηρήσεις από άλλους ερευνητές σε συγγενικά συστήματα. Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι η επίδραση της θερμοκρασίας δεν έχει κάποιο ουσιαστικό αποτέλεσμα στην σύσταση του διαλύματος.



Εικόνα 36: Η τρισδιάστατη δομή – κλωβός 3 σχεδιασμένη βάσει μοντελοποίησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, στην παρούσα ερευνητική εργασία :

1. Συντέθηκαν και μελετήθηκαν φασματοσκοπικά δύο χρωμοφόρες οργανικές ενώσεις (BODIPYs 2 και 6).
2. Πραγματοποιήθηκε ο σχηματισμός και ο πολλαπλός χαρακτηρισμός τριών φωτοβόλων υπερμοριακών μακροκυκλικών δομών, οι οποίες αποτελούνται από ένα κατάλληλα σχεδιασμένο BODIPY που φέρει ζεύγος ηλεκτρονιοδοτών (πυριδίνες) με γωνία εμπλοκής $109,5^\circ$ με τον 90° οργανομεταλλικό αποδέκτη ηλεκτρονίων-παλλάδιο. Αυτού του είδους οι δότες φαίνονται ιδανικοί για τη δημιουργία συμπαγών φωτονικών υλικών, εφ' όσον η $\sim 109^\circ$ γωνιακή τους κατευθυντικότητα μπορεί να οδηγήσει, μέσω καθιερωμένων πρωτοκόλλων συναρμογής, στην κατασκευή μιας πλούσιας ποικιλίας τρισδιάστατων νανοκλωβών με έντονα φωτοβόλα εξωτερικά κελύφη.
3. Μελετήθηκε η επίδραση της φύσης του ενεργού μεταλλικού κέντρου αλλά και της φύσης του διαλύτη στο σχηματισμό μοριακών υπερδομών.
4. Παρουσιάζεται μία υπερμοριακή σύνθεση σε ένα βήμα - μέσω αυθόρμητης συναρμογής εξαρτώμενης από την φύση του διαλύτη - ενός ισχυρού και άκαμπτου τρισδιάστατου φωτοβόλου κλωβού, στον οποίο τα κοντινότερα δίπολα των BODIPYs, απορροφούν και εκπέμπουν έντονα ενώ παρατηρήθηκε ότι η εν λόγω συμπλοκοποίηση επιφέρει πολύ μικρές αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης. Ως εκ τούτου καταδεικνύεται πως όταν οι χρωμοφόρες BODIPY δένονται πάνω σε ένα στιβαρό και άκαμπτο πλαίσιο, οι επιθυμητές τους ιδιότητες παραμένουν σχεδόν αναλλοίωτες, παρά την πυκνή κατανομή τους στο χώρο και την παρουσία βαρέος μετάλλου που συνήθως οδηγεί σε πλήρη απόσβεση της εκπομπής τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος Όρος	Ελληνικός Όρος
Chromophores	Χρωμοφόρες
Light Harvester	Συλλέκτες Φωτός
Cage	Κλωβός
Fluorescence Modulation	Διαμόρφωση Φθορισμού
Organic Light Emitting Diodes	Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός
Electrogenerated Chemiluminescence	Ηλεκτροπαραγόμενη Χημειοφωταύγεια
Dye-Sensitized Solar Cells	Ηλιακές Κυψέλες Φωτοευαίσθητοποιημένες με Χρωμοφόρες
Self – assembly	Αυτοσυναρμολόγηση
Coordination	Συναρμογή
Paneling	Μοριακή Επένδυση
Directional Bonding Approach	Προσέγγιση Κατευθυντικότητας Δεσμών
Ditopic	Διτοπικός
Symmetry Interaction Approach	Προσέγγιση ΣυμμετρίαςΑλληλεπίδρασης
Paneling Approach	Προσέγγιση Μοριακής Επένδυσης
Slit	Σχισμή
Photoluminescence	Φωτοφωταύγεια
Fluorescence	Φθορισμός
Phosphorescence	Φωσφορισμός

Lifetime	Χρόνος Ημιζωής
Quantum Yield	Κβαντική Απόδοση
Quenching	Απόσβεση
Absorption	Απορρόφηση Ακτινοβολίας
Vibrational Relaxation	Δονητική Χαλάρωση
Internal Conversion	Εσωτερική Μετατροπή
Intersystem Crossing	Διασυστημική Διασταύρωση
Stokes Shift	Μετατόπιση Stokes
Exciplexes	Σύμπλοκα Επαφής
Excited State Dimers	Διεγερμένων Διμερών
Translational Motion	Διαχυτική Κίνηση
Diffusion	Διάχυση
Self-diffusion	Αυτο-διάχυση
Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy	Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ορατού – Υπεριώδους
Steady State Fluorescence Spectroscopy	Φασματοσκοπία Φθορισμού Στατικής Κατάστασης
Aggregate Fluorescence	Φθορισμός προερχόμενος από συσσωματώματα ανοιχτών ή/και υπερδιακλαδισμένων μορφών
Exciton Coupling	Εξιτονική Σύζευξη
Reflux	Επαναροή Διαλύτη
Spin	ΣΠΙΝ

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

BODIPY	Boron-dipyrromethene
OLEDs	Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός
ECL	Ηλεκτροπαραγόμενη Χημειοφωταύγεια
DSSC	Ηλιακές Κυψέλες Φωτοευαισθητοποιημένες με Χρωμοφóρες
OPV	Οργανικά Φωτοβολταϊκά
HOMO	Υψηλότερης Ενέργειας Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
LUMO	Χαμηλότερης Ενέργειας μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
eV	Ηλεκτρονιοβόλτ
VR	Δονητική Χαλάρωση
IC	Εσωτερική Μετατροπή
ISC	Διασυστημική Διασταύρωση
NMR	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού
Ppm	Μέρη στο εκατομμύριο
2D - NMR	Δύο Διαστάσεων Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
DOSY	Diffusion Order Spectroscopy
ROESY	Rotating Frame Overhauser Effect Spectroscopy
COSY	Correlated Spectroscopy
NEt ₃	Τριαιθυλαμίνη
OTf	Trifluoromethanesulfate
DMSO	Διμεθυλοσουλφοξείδιο
AgOTf	Τριμεθανοσουλφονικός άργυρος
DMF	N-N-διμεθυλοφορμαμίδιο
THF	Τετραϋδροφουράνιο
ET ₂ O	Διαιθυλαιθέρας
CH ₂ Cl ₂ -DCM	Διχλωρομεθάνιο

CHCl ₃	Χλωροφόρμιο
Tol	Τολουόλιο
MeCN	Ακετονιτρίλιο
MeOH	Μεθανόλη
Ar	Αργό

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Bañuelos, J. BODIPY Dye, the Most Versatile Fluorophore Ever? *Chemical Record* **16**, (2016).
2. Yang, L., Simionescu, R., Lough, A. & Yan, H. Some observations relating to the stability of the BODIPY fluorophore under acidic and basic conditions. *Dyes and Pigments* **91**, 264–267 (2011).
3. Treibs, A. & Kreuzer, F.-H. Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen. *Justus Liebigs Ann Chem* **718**, 208–223 (1968).
4. Turksoy, A., Yildiz, D. & Akkaya, E. U. Photosensitization and controlled photosensitization with BODIPY dyes. *Coord Chem Rev* **379**, 47–64 (2019).
5. Loudet, A. & Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem Rev* **107**, 4891–4932 (2007).
6. Islam, A. *et al.* Dye-sensitized solar cells: Sensitized with triple dyes in ultraviolet to near infrared. in *ICDRET 2016 - 4th International Conference on the Developments in Renewable Energy Technology* (2016). doi:10.1109/ICDRET.2016.7421493.
7. Swavey, S., Quinn, J., Coladipietro, M., Cox, K. G. & Brennaman, M. K. Tuning the photophysical properties of BODIPY dyes through extended aromatic pyrroles. *RSC Adv* **7**, (2017).
8. Jagtap, K. K. *et al.* Change of boron substitution improves the lasing performance of bodipy dyes: A mechanistic rationalisation. *Chemistry - A European Journal* **19**, 702–708 (2013).
9. Zhao, J., Xu, K., Yang, W., Wang, Z. & Zhong, F. The triplet excited state of Bodipy: formation, modulation and application. *Chem Soc Rev* **44**, 8904–8939 (2015).

10. Loudet, A. & Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem Rev* **107**, 4891–4932 (2007).
11. Ulrich, G., Ziessel, R. & Harriman, A. The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 1184–1201 (2008).
12. Alamiry, M. A. H., Harriman, A., Mallon, L. J., Ulrich, G. & Ziessel, R. Energy- and charge-transfer processes in a perylene-BODIPY-pyridine tripartite array. *European J Org Chem* 2774–2782 (2008) doi:10.1002/ejoc.200800159.
13. Rohand, T., Baruah, M., Qin, W., Boens, N. & Dehaen, W. Functionalisation of fluorescent BODIPY dyes by nucleophilic substitution. *Chemical Communications* 266–268 (2006) doi:10.1039/b512756d.
14. Boens, N., Verbelen, B., Ortiz, M. J., Jiao, L. & Dehaen, W. Synthesis of BODIPY dyes through postfunctionalization of the boron dipyrromethene core. *Coordination Chemistry Reviews* vol. 399 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213024> (2019).
15. Boens, N., Verbelen, B., Ortiz, M. J., Jiao, L. & Dehaen, W. *Synthesis of BODIPY dyes through postfunctionalization of the boron dipyrromethene core.* (2018).
16. Tao, J. *et al.* Tuning the photo-physical properties of BODIPY dyes: Effects of 1, 3, 5, 7- substitution on their optical and electrochemical behaviours. *Dyes and Pigments* **168**, 166–174 (2019).
17. Ulrich, G., Ziessel, R. & Haefele, A. A general synthetic route to 3,5-substituted boron dipyrromethenes: Applications and properties. *Journal of Organic Chemistry* **77**, 4298–4311 (2012).
18. Qin, C. *et al.* Molecular engineering of new thienyl-bodipy dyes for highly efficient panchromatic sensitized solar cells. *Adv Energy Mater* **4**, (2014).

19. Rihn, S., Retailleau, P., Bugsaliewicz, N., Nicola, A. de & Ziessel, R. Versatile synthetic methods for the engineering of thiophene-substituted Bodipy dyes. *Tetrahedron Lett* **50**, (2009).
20. Goze, C. *et al.* Synthesis and Photophysical Properties of Borondipyrromethene Dyes Bearing Aryl Substituents at the Boron Center. *J Am Chem Soc* **128**, 10231–10239 (2006).
21. Bodio, E. & Goze, C. Investigation of B-F substitution on BODIPY and aza-BODIPY dyes: Development of B-O and B-C BODIPYs. *Dyes and Pigments* vol. 160 700–710 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.062> (2019).
22. Poirel, A., de Nicola, A., Retailleau, P. & Ziessel, R. Oxidative coupling of 1,7,8-unsubstituted BODIPYs: Synthesis and electrochemical and spectroscopic properties. *Journal of Organic Chemistry* **77**, (2012).
23. Ulrich, G., Goeb, S., de Nicola, A., Retailleau, P. & Ziessel, R. Chemistry at boron: Synthesis and properties of red to near-IR fluorescent dyes based on boron-substituted diisoindolomethene frameworks. *Journal of Organic Chemistry* **76**, 4489–4505 (2011).
24. Liao, J. *et al.* Synthesis, optical and electrochemical properties of novel meso-triphenylamine-BODIPY dyes with aromatic moieties at 3,5-positions. *Tetrahedron* **71**, (2015).
25. Gurubasavaraj, P. M., Sajjan, V. P., Muñoz-Flores, B. M., Jiménez Pérez, V. M. & Hosmane, N. S. Recent Advances in BODIPY Compounds: Synthetic Methods, Optical and Nonlinear Optical Properties, and Their Medical Applications. *Molecules* vol. 27 Preprint at <https://doi.org/10.3390/molecules27061877> (2022).
26. Gemen, J., Ahrens, J., Shimon, L. J. W. & Klajn, R. Modulating the Optical Properties of BODIPY Dyes by Noncovalent Dimerization within a Flexible Coordination Cage. *J Am Chem Soc* **142**, (2020).

27. Bassan, E., Gualandi, A., Cozzi, P. G. & Ceroni, P. Design of BODIPY dyes as triplet photosensitizers: Electronic properties tailored for solar energy conversion, photoredox catalysis and photodynamic therapy. *Chemical Science* vol. 12 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d1sc00732g> (2021).
28. Nguyen, A. L. *LSU Digital Commons Boron Functionalization of BODIPY Dyes, and Their Evaluation as Bioimaging Agents*. https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_dissertations/503.
29. Bessette, A. & Hanan, G. S. Design, synthesis and photophysical studies of dipyrromethene-based materials: Insights into their applications in organic photovoltaic devices. *Chemical Society Reviews* vol. 43 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c3cs60411j> (2014).
30. Aguiar, A. *et al.* Synthesis, characterization and application of meso-substituted fluorinated boron dipyrromethenes (BODIPYs) with different styryl groups in organic photovoltaic cells. *Dyes and Pigments* **168**, (2019).
31. Saravanan, V., Ganesan, S. & Rajakumar, P. Synthesis and DSSC application of BODIPY decorated triazole bridged and benzene nucleus cored conjugated dendrimers. *RSC Adv* **10**, (2020).
32. Ghosh, N. N., Habib, M., Pramanik, A., Sarkar, P. & Pal, S. Tuning the BODIPY core for its potential use in DSSC: A quantum chemical approach. *Bulletin of Materials Science* **41**, (2018).
33. Mao, M. & Song, Q. H. The Structure-property Relationships of D- π -A BODIPY Dyes for Dye-sensitized Solar Cells. *Chemical Record* **16**, (2016).
34. Zhang, C. *et al.* Intramolecular RET enhanced visible light-absorbing bodipy organic triplet photosensitizers and application in photooxidation and triplet-triplet annihilation upconversion. *J Am Chem Soc* **135**, (2013).
35. Abrahamse, H. & Hamblin, M. R. New photosensitizers for photodynamic therapy. *Biochemical Journal* vol. 473 Preprint at <https://doi.org/10.1042/BJ20150942> (2016).

36. Trofymchuk, K. *et al.* BODIPY-loaded polymer nanoparticles: Chemical structure of cargo defines leakage from nanocarrier in living cells. *J Mater Chem B* **7**, (2019).
37. Quan, L. *et al.* Near-infrared emitting fluorescent BODIPY nanovesicles for in vivo molecular imaging and drug delivery. *ACS Appl Mater Interfaces* **6**, (2014).
38. Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture)*. *Chem. Inr Ed. Engl* vol. 27 (1988).
39. Stupp, S. I. & Palmer, L. C. Supramolecular chemistry and self-assembly in organic materials design. *Chemistry of Materials* vol. 26 507–518 Preprint at <https://doi.org/10.1021/cm403028b> (2014).
40. Martínez-Agramunt, V., Gusev, D. G. & Peris, E. A Shape-Adaptable Organometallic Supramolecular Coordination Cage for the Encapsulation of Fullerenes. *Chemistry - A European Journal* **24**, (2018).
41. Lehn, J. M. Beyond Chemical Synthesis: Self-Organization?! *Isr J Chem* **58**, 136–141 (2018).
42. Stang, P. J. Abiological self-assembly via coordination: Formation of 2D metallacycles and 3D metallacages with well-defined shapes and sizes and their chemistry. *Journal of the American Chemical Society* vol. 134 Preprint at <https://doi.org/10.1021/ja3047206> (2012).
43. Sung, J., Kim, P., Fimmel, B., Würthner, F. & Kim, D. Direct observation of ultrafast coherent exciton dynamics in helical π -stacks of self-assembled perylene bisimides. *Nat Commun* **6**, (2015).
44. Mendes, A. C., Baran, E. T., Reis, R. L. & Azevedo, H. S. Self-assembly in nature: Using the principles of nature to create complex nanobiomaterials. *Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol* **5**, (2013).
45. Li, H., Yao, Z. J., Liu, D. & Jin, G. X. Multi-component coordination-driven self-assembly toward heterometallic macrocycles and cages. *Coordination*

46. Zhou, Z. *et al.* Understanding the Effects of Coordination and Self-Assembly on an Emissive Phenothiazine. *J Am Chem Soc* **141**, 3717–3722 (2019).
47. Seidel, S. R. & Stang, P. J. High-symmetry coordination cages via self-assembly. *Acc Chem Res* **35**, 972–983 (2002).
48. Fujita, D., Takahashi, A., Sato, S. & Fujita, M. *Supporting Information Self-assembly of Pt(II) Spherical Complexes via Temporary Labilization of the Metal-Ligand Association in TFE.*
49. Sato, S. & Fujita, M. *METAL-ORGANIC CAGED ASSEMBLIES.* (2013).
50. Caulder, D. L. & Raymond, K. N. Supramolecules by design. *Accounts of Chemical Research* vol. 32 975–982 Preprint at <https://doi.org/10.1021/ar970224v> (1999).
51. Karakostas, N. *et al.* Energy transfer within self-assembled cyclic multichromophoric arrays based on orthogonally arranged donor-acceptor building blocks. *Faraday Discuss* **185**, 433–454 (2015).
52. Fujita, M., Tominaga, M., Hori, A. & Therrien, B. Coordination assemblies from a Pd(II)-cornered square complex. *Acc Chem Res* **38**, 369–378 (2005).
53. Liu, C. L. *et al.* Balancing Ligand Flexibility versus Rigidity for the Stepwise Self-Assembly of M₁₂L₂₄ via M₆L₁₂ Metal–Organic Cages. *Chemistry - A European Journal* **26**, 11960–11965 (2020).
54. Acharyya, K. *et al.* Emissive Platinum(II) Macrocycles as Tunable Cascade Energy Transfer Scaffolds. *Angewandte Chemie - International Edition* **61**, (2022).
55. Stang, P. J., Cao, D. H., Saito, S. & Arif, A. M. *Self-Assembly of Cationic, Tetranuclear, Pt(II) and Pd(II) Macrocyclic Squares. X-ray Crystal*

Structure of [Pt²⁺(dppp)(4,4'-bipyridyl)₂-OSO₂CF₃] *J. Am. Chem. Soc* vol. 117 (1995).

56. Lu, J. *et al.* Octapi interactions: Self-assembly of a Pd-based [2]catenane driven by eightfold π interactions. *J Am Chem Soc* **131**, 10372–10373 (2009).
57. Leininger, S., Olenyuk, B. & Stang, P. J. Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals. *Chem Rev* **100**, 853–908 (2000).
58. Pullen, S., Tessarolo, J. & Clever, G. H. Increasing structural and functional complexity in self-assembled coordination cages. *Chemical Science* vol. 12 7269–7293 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d1sc01226f> (2021).
59. Fujita, M. *et al.* Molecular paneling via coordination. *Chemical Communications* 509–518 (2001) doi:10.1039/b008684n.
60. Caulder, D. L. & Raymond, K. N. Supramolecules by Design. *Acc Chem Res* **32**, 975–982 (1999).
61. Sun, Y., Chen, C., Liu, J. & Stang, P. J. Recent developments in the construction and applications of platinum-based metallacycles and metallacages: Via coordination. *Chemical Society Reviews* vol. 49 3889–3919 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d0cs00038h> (2020).
62. Cook, T. R., Zheng, Y. R. & Stang, P. J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials. *Chemical Reviews* vol. 113 734–777 Preprint at <https://doi.org/10.1021/cr3002824> (2013).
63. Chakrabarty, R., Mukherjee, P. S. & Stang, P. J. Supramolecular coordination: Self-assembly of finite two- and three-dimensional ensembles. *Chemical Reviews* vol. 111 6810–6918 Preprint at <https://doi.org/10.1021/cr200077m> (2011).

64. Holliday, B. J. & Mirkin, C. A. Strategies for the Construction of Supramolecular Compounds through Coordination Chemistry. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 40 Preprint at [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2022::aid-anie2022>3.0.co;2-d](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2022::aid-anie2022>3.0.co;2-d) (2001).
65. Gianneschi, N. C., Masar, M. S. & Mirkin, C. A. Development of a coordination chemistry-based approach for functional supramolecular structures. *Acc Chem Res* **38**, (2005).
66. Wiester, M. J., Ulmann, P. A. & Mirkin, C. A. Enzyme mimics based upon supramolecular coordination chemistry. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 50 Preprint at <https://doi.org/10.1002/anie.201000380> (2011).
67. Pluth, M. D. & Raymond, K. N. Reversible guest exchange mechanisms in supramolecular host–guest assemblies. *Chem Soc Rev* **36**, (2007).
68. Pluth, M. D., Bergman, R. G. & Raymond, K. N. Proton-Mediated Chemistry and Catalysis in a Self-Assembled Supramolecular Host. *Acc Chem Res* **42**, (2009).
69. Hong, C. M., Bergman, R. G., Raymond, K. N. & Toste, F. D. Self-Assembled Tetrahedral Hosts as Supramolecular Catalysts. *Acc Chem Res* **51**, (2018).
70. Levin, M. D. *et al.* Scope and Mechanism of Cooperativity at the Intersection of Organometallic and Supramolecular Catalysis. *J Am Chem Soc* **138**, (2016).
71. Lehn, J. M. Toward self-organization and complex matter. *Science* vol. 295 Preprint at <https://doi.org/10.1126/science.1071063> (2002).
72. Lehn, J. -M. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. *Angewandte Chemie International Edition in English* vol. 29 Preprint at <https://doi.org/10.1002/anie.199013041> (1990).

73. Fulong, C. R. P., Kim, S., Friedman, A. E. & Cook, T. R. Coordination-Driven Self-Assembly of Silver(I) and Gold(I) Rings: Synthesis, Characterization, and Photophysical Studies. *Front Chem* **7**, (2019).
74. Karakostas, N. *et al.* Highly efficient and unidirectional energy transfer within a tightly self-assembled host-guest multichromophoric array. *Chemical Communications* **50**, 1362–1365 (2014).
75. Kaloudi-Chantzea, A. *et al.* Efficient supramolecular synthesis of a robust circular light-harvesting Bodipy-dye based array. *Chemical Communications* **48**, 12213–12215 (2012).
76. Nastasi, F., Puntoriero, F., Campagna, S., Diring, S. & Ziessel, R. Photoinduced intercomponent processes in multichromophoric species made of Pt(II)-terpyridine-acetylide and dipyrromethene-BF₂ subunits. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, (2008).
77. Yan, X., Cook, T. R., Wang, P., Huang, F. & Stang, P. J. Highly emissive platinum(II) metallacages. *Nat Chem* **7**, 342–348 (2015).
78. Sun, Y., Chen, C., Liu, J. & Stang, P. J. Recent developments in the construction and applications of platinum-based metallacycles and metallacages: Via coordination. *Chemical Society Reviews* vol. 49 3889–3919 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d0cs00038h> (2020).
79. Zhang, M. *et al.* Platinum(II)-Based Convex Trigonal-Prismatic Cages via Coordination-Driven Self-Assembly and C₆₀ Encapsulation. *Inorg Chem* **56**, (2017).
80. Sun, Y., Chen, C., Liu, J. & Stang, P. J. Recent developments in the construction and applications of platinum-based metallacycles and metallacages: Via coordination. *Chemical Society Reviews* vol. 49 3889–3919 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d0cs00038h> (2020).
81. Bandi, S. *et al.* Double-Decker Coordination Cages. *Eur J Inorg Chem* **2016**, 2816–2827 (2016).

82. Seidel, S. R. & Stang, P. J. High-Symmetry Coordination Cages via Self-Assembly. *Acc Chem Res* **35**, 972–983 (2002).
83. Saha, M. L., Yan, X. & Stang, P. J. Photophysical Properties of Organoplatinum(II) Compounds and Derived Self-Assembled Metallacycles and Metallacages: Fluorescence and its Applications. *Acc Chem Res* **49**, 2527–2539 (2016).
84. Stang, P. J. Molecular architecture: Coordination as the motif in the rational design and assembly of discrete supramolecular species - Self-assembly of metallacyclic polygons and polyhedra. *Chemistry - A European Journal* **4**, (1998).
85. Zhao, J., Zhou, Z., Li, G., Stang, P. J. & Yan, X. Light-emitting self-assembled metallacages. *Natl Sci Rev* **8**, (2021).
86. Yan, X. *et al.* Responsive supramolecular polymer metallo gel constructed by orthogonal coordination-driven self-assembly and host/guest interactions. *J Am Chem Soc* **136**, (2014).
87. Cook, T. R., Zheng, Y.-R. & Stang, P. J. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. *Chem Rev* **113**, 734–777 (2013).
88. Suzuki, K., Tominaga, M., Kawano, M. & Fujita, M. Self-assembly of an M₆L₁₂ coordination cube. *Chemical Communications* 1638 (2009) doi:10.1039/b822311d.
89. Roche, S., Haslam, C., Heath, S. L. & Thomas, J. A. Self-assembly of a supramolecular cube. *Chemical Communications* 1681–1682 (1998) doi:10.1039/a803318h.
90. Mukherjee, S. & Mukherjee, P. S. Template-free multicomponent coordination-driven self-assembly of Pd(II)/Pt(II) molecular cages. *Chemical Communications* **50**, 2239–2248 (2014).

91. T., O. Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy. *Hewlett-Packard Company* (1996) doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
92. Parson, W. W. *Modern Optical Spectroscopy. Modern Optical Spectroscopy* (2015). doi:10.1007/978-3-662-46777-0.
93. Murphy, W. F. Modern spectroscopy. *Vib Spectrosc* **4**, (1993).
94. Valeur, B. & Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition. Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition* (2012). doi:10.1002/9783527650002.
95. Noda, I. & Ozaki, Y. *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy - Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy. Two-Dimensional Correlation Spectroscopy - Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy* (2005). doi:10.1002/0470012404.
96. Valeur, B. *Molecular Fluorescence - Principles and Applications. Methods* vol. 8 (2001).
97. Pust, O. What is Fluorence Spectroscopy. *Delta* (2019).
98. Macomber, R. S. & Harbison, G. S. A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy . *Phys Today* **52**, (1999).
99. S.L.S. Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists. *J Mol Struct* **189**, (1988).
100. Groves, P. Diffusion ordered spectroscopy (DOSY) as applied to polymers. *Polymer Chemistry* vol. 8 6700–6708 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c7py01577a> (2017).
101. Acharyya, K. et al. Emissive Platinum(II) Macrocycles as Tunable Cascade Energy Transfer Scaffolds. *Angewandte Chemie - International Edition* **61**, (2022).

102. Zhu, J. L. *et al.* Switchable organoplatinum metallacycles with high quantum yields and tunable fluorescence wavelengths. *Nat Commun* **10**, (2019).

