



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Towards artificial photosynthesis : resolving supramolecular packing of artificial antennae chromophores through a hybrid approach

Thomas, B.

Citation

Thomas, B. (2016, November 10). *Towards artificial photosynthesis : resolving supramolecular packing of artificial antennae chromophores through a hybrid approach*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/44146>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/44146>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/44146> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Thomas, B.

Title: Towards artificial photosynthesis : resolving supramolecular packing of artificial antennae chromophores through a hybrid approach

Issue Date: 2016-11-10

Samenvatting

Fotosynthese is een sterk verknoopt proces. Maar, we kunnen een fundamentele set van bouwstenen onderscheiden zoals chlorofyl, die interactie met elkaar hebben om een fotosysteem te vormen dat de complexe functie water splitsen uitvoert. De hoofd uitdaging in artificiële fotosynthese is om te leren hoe een systeem ontworpen kan worden dat zijn topologie kan aanpassen en optimaliseren in lijn met de zelf-assemblage van het natuurlijke fotosysteem. In deze thesis combineer ik de verschillende technieken cross polarisatie Magische hoek spin Nucleair Magnetische Resonantie en Transmissie Elektron Microscopie met simulatie en modelleren, om de globale pakking van moleculen die potentiële kandidaten zijn voor efficiënte biobrandstof cellen op te helderen. Deze thesis focust op de analyse van de pakking van drie dimensionale structuren, die heterogeen in natuur zijn. Ik laat een nieuwe en algemene structuur bepalingmethode zien die, in combinatie met eerste-principe kwantum chemische berekeningen, de structuren van moleculair geordende antennecomplexen die geen lange afstand 3D atomische kristal orde hebben kan vaststellen. Dit is mogelijk ondanks de afwezigheid van a priori informatie over de ruimtelijke groep of atoom coördinaten.

Hoofdstuk 2 beschrijft DATZnS(3'-NMe) parallel stapelen in een antiparallel raamwerk met de P2/c ruimtelijke groep. ¹³C CP/MAS NMR levert een aantal asymmetrische locaties in het structuur- en herkenningmotief op. Dit in conjunctie met eenheidscel parameters en diffractie stippen van de Fourier transformatie van een TEM beeld is gebruikt om de structuur op te helderen. Een supramoleculair herkenningmotief is een eigenschap van de pakking van de van het DATZnS(3'-NMe) molecuul. De moleculaire herkenning en moleculaire symmetrie sturen de pakking naar een racemisch mengsel met een c-glij vlak en inversie symmetrie om de sterische hindering te verminderen. Simulatie van de LGCP opbouw curve tussen specifieke paren en elektron diffractie werden gebruikt om de voorgestelde pakking te bevestigen.

Hoofdstuk 3 beschrijft de center symmetrische dimeer formatie met NMI naar buiten uitstekend om zonne-energie te vangen. MAS NMR chemische verschuiving werden gebruikt om een afgevlakt 1,7-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylische mono-imide dibutylester motief te genereren. Dit motief is verder geoptimaliseerd en gebruikt voor een moleculaire vervangingsbenadering om een partiele 3D elektron dichtheidsbenadering te genereren. De P-1 symmetrie verkregen van Elektron Nano Kristallografie is gebruikt om de naftaleen mono-imide substituties te enten. De alkyl ketens zijn gemodelleerd gebruik makende van de intermoleculaire correlatie geobserveerd in HETCOR. Naftaleen mono-imide antennes die uit de rijen van dimeren bestaande uit staaf type D1A2 steken zouden licht kunnen opvangen en overdragen aan dimeren door FRET.

Tenslotte, in hoofdstuk 4 wordt C_2 moleculaire symmetrie verkregen uit MAS NMR en is DFT modulatie gebruikt als het kern motief om de pakking van de DATZnS(4H) voor te stellen. Intermoleculaire correlaties verkregen uit de HETCOR laten de vouwing van de staarten langs de phenazine eenheid zien. De analoge modeleren liet zien hoe de pakking gestuurd kon worden door de NCH₃ functionele groep tussen anti-parallelle en parallelle dipolen. Dit begrip opent de deur voor het op bewijs gebaseerde ontwerp van de licht oogstende antenne.

Samenvattend, een nieuwe methode om de structuur van chromofoor antennes op te helderen vanuit een structurele achtergrond met statische en dynamische heterogeniteit die sterk de diffractie reactie limiteert wordt weergegeven. Bovendien, ik anticipeer dat de inzichten in de pakking van de antenne de sleutel zijn tot het ontwerp van de organische biobrandstofcellen van de toekomst.