



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΩΝ Zn^{2+} , Cd^{2+} ΜΕ
ΤΗΝ 2,3,9,10,16,17,23,24-ΤΕΤΡΑΚΙΣ [(4,5-ΔΙΜΕΘΥΛ-2,3-
ΔΙΙΛΔΙΘΕΙΟ)-1,3-ΔΙΘΕΙΟΛ] ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΝΗ**

ΕΛΛΗ Ι. ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2014

synthesis, study, characterization and theoretical calculations of
2,3,9,10,16,17,23,24-tetra [(4,5-dimethyl-2,3-diildithio)-1,3-dithiole]
phthalocyanine complexes with Zn²⁺, Cd²⁺

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ
ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΩΝ Zn^{2+} , Cd^{2+} ΜΕ ΤΗΝ 2,3,9,10,16,17,23,24-
ΤΕΤΡΑΚΙΣ [(4,5-ΔΙΜΕΘΥΛ-2,3-ΔΙΗΛΔΙΘΕΙΟ)-1,3-ΔΙΘΕΙΟΛ]
ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΝΗ

ΕΛΛΗ Ι. ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ

A.M.:81206

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΨΑΡΟΥΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ , ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΨΑΡΟΥΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ,
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΚΟΪΝΗΣ ΣΠΥΡΙΔΩΝ,
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΣΗΜΑΝΤΗΡΑΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ,
Β' ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ ΕΙΕ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

24-07-2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε μία νέα φθαλοκυανίνη καθώς και τα σύμπλοκα αυτής με τα ιόντα του Zn^{2+} και του Cd^{2+} . Το μόριο της φθαλοκυανίνης που συντέθηκε, έχει, ανά μονάδα φθαλοκυανίνης, έναν επιπλέον δακτύλιο με δύο άτομα θείου και δύο ομάδες $-SCH_3$ πάνω στον δακτύλιο αυτό. Οι δομές των νέων αυτών ενώσεων προτείνονται βάσει φασματοσκοπικών μεθόδων IR, Raman, 1H -NMR, UV-Vis, και TGA. Επιπλέον, μέσω της φασματοσκοπίας απορρόφησης ορατού-υπεριώδους, διερευνήθηκαν οι συνθήκες που άγουν τη συσσωμάτωση στις μεταλλοφθαλοκυανίνες. Επιπλέον, στο σύμπλοκο του Zn υπολογίστηκε η κβαντική απόδοση φθορισμού. Οι ενώσεις αυτές μελετήθηκαν περεταίρω με θεωρητικούς υπολογισμούς, με χρήση της DFT, όπου υπολογίζονται οι διαμορφώσεις των ενώσεων και τα IR και Raman φάσματα.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Φθαλοκυανίνη, Φασματοσκοπικοί Χαρακτηρισμοί, Κβαντική Απόδοση Φθορισμού, Συσσωμάτωση, DFT

ABSTRACT

In this thesis, a novel phthalocyanine and its complexes with Zn and Cd were synthesized and characterized. The molecule of the synthesized compounds has, per phthalocyanine unit, an additional ring with two sulfur atoms and two-SCH₃ groups on that ring. The structures of these novel compounds were confirmed by spectroscopic methods IR, Raman, ¹H-NMR, UV-Vis, and TGA. Furthermore, the conditions which promote aggregation were investigated via Uv-Vis electronic spectroscopy. In addition, for the zinc metal complex the quantum yield was calculated. Finally, theoretical calculations were also performed, using DFT, and the results support the corresponding proposed structures.

KEYWORDS: Phthalocyanine, Spectroscopic Characterization, Fluorescent Quantum Yield, Aggregation, DFT

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όσους συνέβαλαν με οποιοδήποτε τρόπο, στην ολοκλήρωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας διπλώματος ειδίκευσης και συγκεκριμένα:

Τον Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ψαρουδάκη για την ανάθεση της εργασίας αυτής. Η εμπιστοσύνη που μου έδειξε με βοήθησε να αυτονομηθώ και να αναλάβω πρωτοβουλίες που ίσως υπό άλλες συνθήκες να μην αναλάμβανα.

Τον Δρ. Εμμανουήλ Σημαντήρα για την καθοδήγηση, το ενδιαφέρον, τη βοήθεια του και την υποστήριξη του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Μα πάνω από όλα γιατί με έκανε να γνωρίσω ένα ακόμα πεδίο της επιστήμης της χημείας.

Τον Επίκουρο καθηγητή Σπύρο Κοΐνη, για τη πολύτιμη βοήθεια του κυρίως στο πεδίο της ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας. Ήταν πάντα πρόθυμος να με συμβουλευσει και να ασχοληθεί με το οποιοδήποτε πρόβλημα.

Τον Δρ. Γεώργιο Μούσδη για την βοήθεια στην υλοποίηση μεγάλου μέρους της εργασίας στο Ε.Ι.Ε, το ενδιαφέρον και την αμέριστη υποστήριξή του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Τον μεταδιδακτορικό συνεργάτη του Ε.Ι.Ε. Ελισαίο Σταύρου για το χρόνο και τη βοήθεια που μου παρείχε όσο αφορά στα φάσματα του Raman.

Τον υποψήφιο διδάκτορα Αλέξιο Θυμιόπουλο κυριολεκτικά για όλα. Αν δεν έπρεπε να ακολουθήσω το πρωτόκολλο θα τον ευχαριστούσα πρώτο.

Τους συναδέλφους μεταπτυχιακούς φοιτητές Κωνσταντίνα Κυπραίου και Στράτο Ασημέλλη για την άποψη συνεργασία και τις ευχάριστες εργαστηριακές ώρες.

Το προσωπικό του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας με οποιοδήποτε τρόπο.

Τη διοίκηση του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για τη δυνατότητα που μου έδωσαν να πραγματοποιήσω την παρούσα εργασία στα εργαστήρια τους.

Τέλος την οικογένεια μου και τους φίλους μου. Αν δεν υπήρχε η δική τους αμέριστη συμπαράσταση η προσπάθεια αυτή ίσως είχε μείνει ανολοκλήρωτη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 | 13 |
| ΓΕΝΙΚΑ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΝΕΣ | 13 |
| 1.1 Ιστορική αναδρομή | 13 |
| 1.2 Δομή φθαλοκυανινών | 14 |
| 1.2.1 Πρότυπη φθαλοκυανίνη..... | 14 |
| 1.2.2 Υποκατεστημένες φθαλοκυανίνες και μεταλλοφθαλοκυανίνες..... | 15 |
| 1.3 Ιδιότητες φθαλοκυανινών..... | 19 |
| 1.3.1 Οπτικές ιδιότητες | 19 |
| 1.3.2 Φωτοχημικές ιδιότητες..... | 22 |
| 1.3.3 Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες (NonLinear Optic Properties)..... | 26 |
| 1.3.4 Συσσωματώματα | 27 |
| 1.3.5 Μαγνητικές ιδιότητες..... | 31 |
| 1.3.6 Ηλεκτρική αγωγιμότητα | 32 |
| 1.4 Πορείες σύνθεσης..... | 33 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 | 35 |
| ΧΡΗΣΕΙΣ ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ | 35 |
| 2.1 Χρήση ως χρωστικές | 35 |
| 2.2 Χρήση ως φωτοευαίσθητοποιητές..... | 38 |
| 2.3 Χρήση σε αισθητήρες και ανιχνευτές..... | 41 |
| 2.4 Χρήση σε ηλιακές κυψελίδες..... | 42 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 | 45 |
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ | 45 |
| 3.1 Θεωρία συναρτησοειδούς της πυκνότητας | 45 |
| 3.1.1 Ηλεκτρονιακή πυκνότητα..... | 46 |
| 3.2 Το μοντέλο Thomas-Fermi | 47 |
| 3.3 Θεωρήματα Hohenberg-Kohn | 48 |
| 3.4 Προσέγγιση Kohn-Sham..... | 49 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.1 Η προσέγγιση..... | 49 |
| 3.4.2 Εκτίμηση της ενέργειας στη προσέγγιση Kohn-Sham | 50 |
| 3.5 Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας..... | 52 |
| 3.6 Γενικευμένη προσέγγιση παραγώγων πυκνότητας..... | 53 |
| 3.7 Υβριδικά συναρτησοειδή..... | 55 |
| 3.8 Θεωρητικοί Υπολογισμοί σε Φθαλοκυανίνες..... | 56 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4..... | 59 |
| ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ..... | 59 |
| 4.1 Όργανα και χρησιμοποιούμενες τεχνικές | 59 |
| 4.2 Παρασκευές συμπλόκων | 59 |
| 4.2.1 Παρασκευή 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνης..... | 59 |
| 4.2.1.1 Παρασκευή (Bu ₄ N) ₂ [Zn(dmit) ₂] | 60 |
| 4.2.1.2 Παρασκευή 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-θειόνης.... | 61 |
| 4.2.1.3 Παρασκευή 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνη | 62 |
| 4.2.2 Παρασκευή 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζολίου..... | 63 |
| 4.2.2.1 Παρασκευή 4,5-διχλωρο φθαλικού ανυδρίτη | 64 |
| 4.2.2.2 Παρασκευή 4,5-διχλωρο φθαλιμιδίου | 65 |
| 4.2.2.3 Παρασκευή 4,5-διχλωρο-βενζο-1,2-φορμαμίνης | 66 |
| 4.2.2.4 Παρασκευή 1,2-δικυανο-4,5-διχλωρο βενζόλιο | 67 |
| 4.2.2.5 Παρασκευή 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3- διθειολ] βενζολίου..... | 68 |
| 4.3 Παρασκευή της 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 -τετρακίς[(4, 5- διμεθυλ- 2, 3 διιλδιθειο) -1, 3- διθειολ] φθαλοκυανίνης, H ₂ Pc | 70 |
| 4.4 Παρασκευή της 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 -τετρακίς[(4, 5- διμεθυλ- 2, 3 διιλδιθειο) -1, 3- διθειολ] ψευδάργυρο φθαλοκυανίνης, ZnPc | 72 |
| 4.5 Παρασκευή της 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 -τετρακίς[(4, 5- διμεθυλ- 2, 3 διιλδιθειο) -1, 3- διθειολ] καδμιο φθαλοκυανίνης, CdPc..... | 74 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5..... | 76 |
| ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ | 76 |

| | |
|---|-----|
| 5.1 Πειραματικά αποτελέσματα | 78 |
| 5.1.1 Δονητική Φασματοσκοπία (IR, Raman)..... | 78 |
| 5.1.2 Φασματοσκοπία Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR)..... | 84 |
| 5.1.3 Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία..... | 85 |
| 5.1.3.1 Ορατό-Υπεριώδες (Uv-Vis)..... | 85 |
| 5.1.3.2 Φθορισμός..... | 94 |
| 5.1.3.3 Κβαντικές αποδόσεις φθορισμού..... | 98 |
| 5.1.4 Θερμικές ιδιότητες | 102 |
| 5.2 Θεωρητικοί Υπολογισμοί..... | 105 |
| 5.2.1 Δομή και γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένωσης | 105 |
| 5.2.2 Φασματοσκοπικά Αποτελέσματα..... | 109 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ..... | 120 |
| ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΟΝΥΜΙΑ..... | 121 |
| ΑΝΑΦΟΡΕΣ..... | 122 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

| | |
|--|-----|
| Σχήμα 1.1: Ιμινοϊσοϊνδολική μονάδα της Pc..... | 14 |
| Σχήμα 1.2: Δυνατές θέσεις σύνδεσης υποκαταστατών..... | 15 |
| Σχήμα 1.3: Τετρασουλφωνωμένη Pc, υδατοδιαλυτή..... | 16 |
| Σχήμα 1.4: Τετραάμινο Pc, διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες..... | 16 |
| Σχήμα 1.5: Οι 16 δυνατές θέσεις υποκατάστασης..... | 17 |
| Σχήμα 1.6: Super-Pc..... | 19 |
| Σχήμα 1.7: Sub-Pc..... | 19 |
| Σχήμα 1.8: Δακτύλιοι Pc και Por..... | 19 |
| Σχήμα 1.9: Μοριακά τροχιακά της Pc..... | 20 |
| Σχήμα 1.10: Ενεργειακό διάγραμμα διεγερμένων καταστάσεων..... | 22 |
| Σχήμα 1.11: Προσανατολισμός H- και J-συσσωματώσεων..... | 29 |
| Σχήμα 1.12: Απεικόνιση ενεργειακών σταθμών διμερούς | 30 |
| Σχήμα 1.13: Φθαλοκυανικά παράγωγα και πρόδρομα..... | 34 |
| Σχήμα 2.1: Μεταφορά ενέργειας από τη Pc στο O ₂ | 38 |
| Σχήμα 5.1: Συνοπτική παρουσίαση συνθετικής πορείας..... | 77 |
| Σχήμα 5.2: Επισημασμένα άτομα H ₂ Pc και MPc..... | 106 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

| | |
|---|----|
| Εικόνα 1.1: (α) Φάσμα Uv-Vis, (β) Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις Pc..... | 21 |
| Εικόνα 1.2: Φάσματα Uv-Vis, φθορισμού και φωσφορισμού SiPc..... | 24 |
| Εικόνα 1.3: Απεικόνιση Pc συσσωματωμάτων..... | 27 |
| Εικόνα 1.4: Φάσματα Uv-Vis του 1,1'-δισαιθυλο-2,2'κυανοχλωριδίου | 28 |
| Εικόνα 2.1: C.I. direct blue 86..... | 36 |
| Εικόνα 2.2: C.I. pigment blue 15..... | 37 |
| Εικόνα 2.3: C.I. pigment green C17..... | 38 |
| Εικόνα 2.4: Διεγερμένες καταστάσεις της CuPc..... | 40 |
| Εικόνα 2.5: (α) Δομή RuPc, (β) Ιόντα σε διάλυμα..... | 42 |
| Εικόνα 3.1: Αναπαραστάσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας H ₂ O..... | 47 |
| Εικόνα 5.1: Φάσμα IR της 1..... | 78 |
| Εικόνα 5.2: Φάσμα IR της 3..... | 79 |
| Εικόνα 5.3: Φάσμα IR της 4..... | 80 |
| Εικόνα 5.4: Φάσμα IR της 5..... | 80 |
| Εικόνα 5.5: Φάσμα IR της 6..... | 81 |
| Εικόνα 5.6: Φάσμα Raman της 4..... | 82 |
| Εικόνα 5.7: Φάσμα Raman της 5..... | 82 |
| Εικόνα 5.8: Φάσμα Raman της 6..... | 83 |
| Εικόνα 5.9: Φάσμα ¹ H-NMR της 5..... | 85 |
| Εικόνα 5.10: Φάσμα Uv-Vis της 4..... | 86 |
| Εικόνα 5.11: Φάσμα Uv-Vis της 5..... | 87 |
| Εικόνα 5.12: Διάγραμμα Lambert-Beer της 5..... | 88 |
| Εικόνα 5.13: Φάσμα Uv-Vis της 5 σε film και διάλυμα..... | 89 |
| Εικόνα 5.14: Φάσμα Uv-Vis της 5 σε διάφορους διαλύτες..... | 90 |
| Εικόνα 5.15: Φάσμα Uv-Vis της 6..... | 91 |
| Εικόνα 5.16: : Διάγραμμα Lambert-Beer της 6..... | 92 |
| Εικόνα 5.17: Φάσμα 2 ^{ης} παραγώγου της 6..... | 92 |
| Εικόνα 5.18: Φάσμα Uv-Vis της 6 μετά από παραμονή σε διάλυμα..... | 93 |
| Εικόνα 5.19: Φάσμα Uv-Vis της 6 σε film και διάλυμα..... | 93 |
| Εικόνα 5.20: Φάσμα Uv-Vis της 6 σε διάφορους διαλύτες..... | 94 |
| Εικόνα 5.21: Φάσματα Uv-Vis και φθορισμού της 4..... | 95 |
| Εικόνα 5.22: Φάσματα Uv-Vis και φθορισμού της 5..... | 96 |
| Εικόνα 5.23: Φάσματα Uv-Vis και φθορισμού της 6..... | 97 |

| | |
|--|-----|
| Εικόνα 5.24: Φάσματα UV-Vis και εκπομπής προτύπου και δείγματος... | 99 |
| Εικόνα 5.25: Επιλογή κατάλληλου λ_{ex} | 99 |
| Εικόνα 5.26: Γράφημα απορρόφηση-εμβαδόν κορυφής φθορισμού..... | 101 |
| Εικόνα 5.27: Θερμογράφημα της 4..... | 103 |
| Εικόνα 5.28: Θερμογράφημα της 5..... | 103 |
| Εικόνα 5.29: Θερμογράφημα της 6..... | 104 |
| Εικόνα 5.30: (α) Δομή της 4, (β) επιπεδότητα της 4..... | 107 |
| Εικόνα 5.31: (α) Δομή της 5, (β) επιπεδότητα της 5..... | 107 |
| Εικόνα 5.32: (α) Δομή της 6, (β) άρση επιπεδότητας της 6..... | 107 |
| Εικόνα 5.33: Σύγκριση πειραματικού και θεωρητικού IR της 4..... | 110 |
| Εικόνα 5.34: Σύγκριση πειραματικού και θεωρητικού IR της 5..... | 112 |
| Εικόνα 5.35: Σύγκριση πειραματικού και θεωρητικού IR της 6..... | 113 |
| Εικόνα 5.36: Σύγκριση πειραματικού και θεωρητικού Raman της 4..... | 115 |
| Εικόνα 5.37: Σύγκριση πειραματικού και θεωρητικού Raman της 5..... | 116 |
| Εικόνα 5.38: Σύγκριση πειραματικού και θεωρητικού Raman της 6..... | 117 |
| Εικόνα 5.39: HOMO τροχιακό της 6..... | 118 |
| Εικόνα 5.40: LUMO τροχιακό της 6..... | 119 |
| Εικόνα 5.41: HOMO-1 τροχιακό της 6..... | 119 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 5.1: Φασματοσκοπικά δεδομένα φθορισμού της 5..... | 96 |
| Πίνακας 5.2: Φασματοσκοπικά δεδομένα φθορισμού της 6..... | 97 |
| Πίνακας 5.3: Πειραματικά αποτελέσματα για το πρότυπο..... | 100 |
| Πίνακας 5.4: Πειραματικά αποτελέσματα για το δείγμα..... | 101 |
| Πίνακας 5.5: Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης φθορισμού της 5..... | 102 |
| Πίνακας 5.6: Δεδομένα θερμογραφημάτων ενώσεων 4, 5, 6..... | 103 |
| Πίνακας 5.7: Μήκη δεσμών των ενώσεων 4, 5, 6..... | 108 |
| Πίνακας 5.8: Φασματοσκοπικά δεδομένα IR της 4..... | 110 |
| Πίνακας 5.9: Φασματοσκοπικά δεδομένα IR της 5..... | 112 |
| Πίνακας 5.10: Φασματοσκοπικά δεδομένα IR της 6..... | 113 |
| Πίνακας 5.11: Φασματοσκοπικά δεδομένα Raman της 4..... | 115 |
| Πίνακας 5.12: Φασματοσκοπικά δεδομένα Raman της 5..... | 116 |
| Πίνακας 5.13: Φασματοσκοπικά δεδομένα Raman της 6..... | 117 |

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών σε συνεργασία με το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή Νικόλαου Ψαρουδάκη.

Κύριος στόχος αυτής της μελέτης είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η θεωρητική μελέτη νέων φθαλοκυανικών παραγώγων, αλλά και η διερεύνηση των φασματοσκοπικών και άλλων ιδιοτήτων των μορίων που συντέθηκαν.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΓΕΝΙΚΑ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΝΕΣ

Οι φθαλοκυανίνες (Pcs) αποτελούν μια μεγάλη τάξη αρωματικών μακροκυκλικών ενώσεων, οι οποίες σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Από την ανακάλυψή τους στις αρχές του προηγούμενου αιώνα, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον χημικών, φυσικών αλλά και πολλών άλλων επιστημόνων. Μέχρι και σήμερα αποτελούν αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας, αφού οι ιδιότητες και η ευελιξία που παρουσιάζουν, τις καθιστά ιδανικές υποψηφίους σε πολλές νέες τεχνολογίες και εφαρμογές.

1.1 Ιστορική αναδρομή

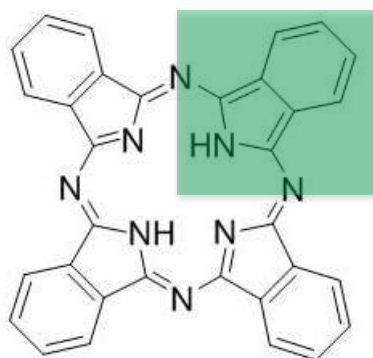
Η λέξη «φθαλοκυανίνη» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1933 από τον καθηγητή Reginald P. Linstead¹. Η πρώτη φθαλοκυανίνη όμως παρασκευάστηκε τυχαία το 1907 από τους Braun και Tcherniac στην εταιρία South Metropolitan Gas Company του Λονδίνου². Εξετάζοντας τις ιδιότητες του ο-κυανοβενζαμιδίου, το οποίο παρελάμβαναν από την αντίδραση οξικού οξέος με το φθαλιμίδιο, παρατήρησαν ένα ίχνος μπλε ουσίας. Η ουσία αυτή προήλθε μετά από βρασμό και ψύξη του ο-κυάνοβενζολίου, διάλυσή του σε αλκοόλη και διήθηση. Το 1927 οι Diesbach και von der Weid στη προσπάθεια τους να παρασκευάσουν βενζονιτρίλια από την αντίδραση του 1,2-διβρωμοβενζολίου με κυανιούχο χαλκό (I), παρέλαβαν επίσης ένα μπλε στερεό³, τη μετά χαλκού φθαλοκυανίνη, σε απόδοση 23%. Τελικά ήταν το 1928 που έγινε η αρχή για τη διαλεύκανση της δομής της φθαλοκυανίνης, όταν στο εργοστάσιο Grangemouth της Scottish Dyes Ltd παρατηρήθηκε μια κυανοπράσινη πρόσμιξη στη μάζα της αντίδρασης φθαλικού ανυδρίτη και αμμωνίας προς φθαλιμίδιο. Αυτή η πρόσμιξη, που αργότερα ταυτοποιήθηκε ως σιδηροφθαλοκυανίνη, σχηματίστηκε από την αντίδραση του φθαλιμιδίου με το δοχείο σιδήρου έπειτα από ρωγμή της εσωτερικής επένδυσης γυαλιού του δοχείου. Το προϊόν αυτό εξετάστηκε από τους Dandridge και Dunsworth⁴, οι οποίοι πιστοποίησαν την ύπαρξη σιδήρου στην ένωση. Τη χρονιά εκείνη η Imperial Chemical Industries (ICI) εξαγόρασε την Scottish Dyes Ltd και

αποσκοπώντας στο να κατανοήσουν τη δομή του προϊόντος αυτού έστειλαν ένα δείγμα στον καθηγητή Jocelyn F. Thorpe του Imperial College στο Λονδίνο. Εκείνος με τη σειρά του ανέθεσε τη μελέτη στον τότε λέκτορα Reginald P. Linstead⁵. Έτσι, το 1933 ήρθε η πλήρης διαλεύκανση της δομής της φθαλοκυανίνης που εν συνεχεία επιβεβαιώθηκε από τον Robertson, δυο χρόνια μετά, με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ⁶. Ο Linstead χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό από στοιχειακή ανάλυση, προσδιορισμό μοριακής μάζας με ζεοσκοπία και οξειδωτικής αποικοδόμησης (όπου παράγεται φθαλιμίδιο), κατέληξε σωστά στη δομή της φθαλοκυανίνης. Έκτοτε πολλές έρευνες έχουν γίνει, και οι φθαλοκυανίνες πλέον ανήκουν στις πιο μελετημένες χρωμοφόρες ενώσεις, με εκτεταμένη βιβλιογραφία αφιερωμένη στη σχέση δομής-ιδιοτήτων τους. Αποτελούν αντικείμενο έρευνας, τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο. Η μελέτη τους εξελίσσεται παράλληλα με τις συνεχείς προόδους στη σύνθεση και παραγωγή τους.

1.2 Δομή φθαλοκυανινών

1.2.1 Πρότυπη φθαλοκυανίνη

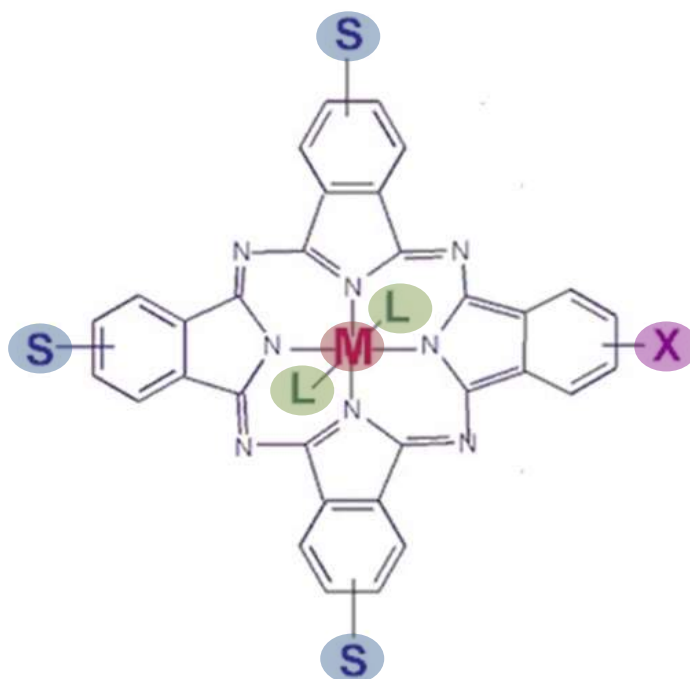
Η φθαλοκυανίνη είναι ένα επίπεδο, υψηλής συμμετρίας, αρωματικό μακροκυκλικό μόριο το οποίο αποτελείται από τέσσερις ιμινοϊσοϊνδολικές μονάδες (Σχήμα 1.1) ενωμένες μεταξύ των με άτομα aza-αζώτου. Όπως τα μόρια των πορφυρινών, των οποίων θεωρούνται συνθετικά ανάλογα, οι φθαλοκυανίνες οφείλουν τις αρωματικές τους ιδιότητες στο συζυγιακό σύστημα των 18 π- ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.1: Ιμινοϊσοϊνδολική μονάδα της Pc

1.2.2 Υποκατεστημένες φθαλοκυανίνες και μεταλλοφθαλοκυανίνες

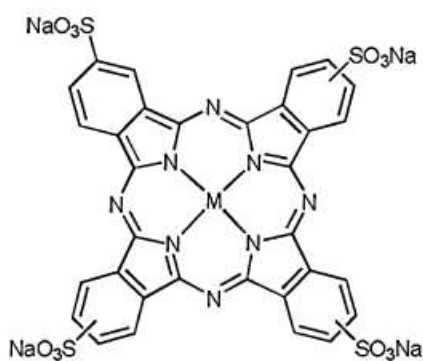
Η φθαλοκυανίνη, χάνοντας τα δύο υδρογόνα της, μπορεί να δράσει ως τετρασχιδής υποκαταστάτης, επιτρέποντας τη πρόσδεση διαφόρων μεταλλικών ιόντων⁷, τα οποία ενώνονται με τα εσωτερικά άζωτα της κοιλότητας του μορίου. Το κεντρικό άτομο μπορεί επιπλέον να σχηματίσει δύο επιπρόσθετους δεσμούς⁸, έναν από κάθε πλευρά του επιπέδου της φθαλοκυανίνης. Εκτός της αξονικής υποκατάστασης, ομάδες ατόμων μπορούν να συνδεθούν μέσω των βενζολίων των ιμινοϊσοϊνδολικών ομάδων και να οδηγήσουν σε νέες υποκατεστημένες φθαλοκυανίνες (Σχήμα 1.2).



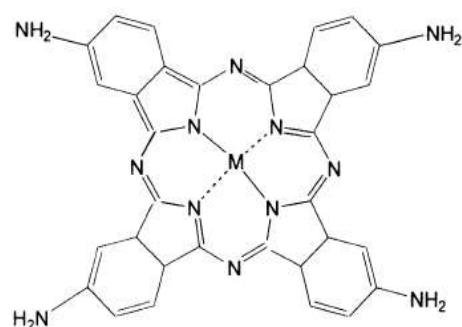
Σχήμα 1.2: Δυνατές θέσεις σύνδεσης : M για το μέταλλο, L για τους αξονικούς υποκαταστάτες και S,X οι θέσεις όπου οι διάφοροι περιφερειακοί υποκαταστάτες μπορούν να προσδεθούν επηρεάζοντας τις ιδιότητες των Pcs (όταν X=S συμμετρικό σύμπλοκο, ενώ όταν X≠S ασύμμετρο)

Στα φθαλοκυανικά υλικά οι δυνατές υποκαταστάσεις, επιφέρουν αλλαγές τόσο στη δομή, όσο και στις ιδιότητες των συμπλόκων που σχηματίζονται, που μπορεί ακόμα και να διαφέρουν κατά πολύ των τυπικών⁹.

Επί παραδείγματι, λειτουργικές ομάδες συνδέονται με φθαλοκυανίνες για να ενισχύσουν τη διαλυτότητά τους. Τέτοιες ομάδες μπορεί να είναι αλυσίδες αλκυλίων, αιθέρες, θειόλες και αμίνες. Η εισαγωγή ομάδων που περιέχουν τεταρτοταγή άζωτα όσο και σουλφονιωμένων ομάδων ενισχύει τη διαλυτότητα στο νερό (Σχήμα 1.3) και σε υδατικά διαλύματα¹⁰, ενώ οργανικές λειτουργικές ομάδες, όπως θειο- και αρυλοξο- ομάδες επηρεάζουν σημαντικά τη διαλυτότητα των μορίων σε οργανικούς διαλύτες¹¹ (Σχήμα 1.4).

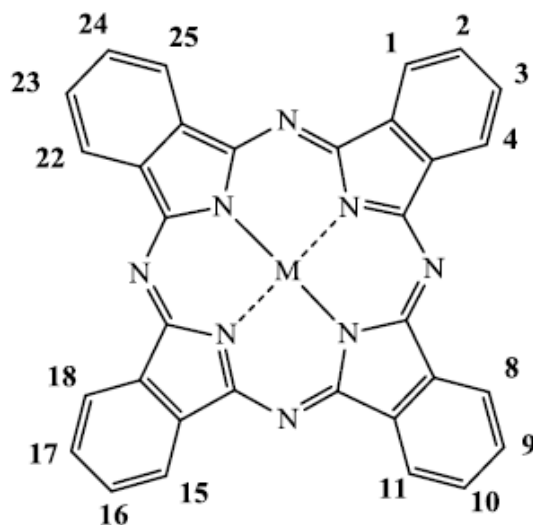


Σχήμα 1.3: Τετρασουλφονιωμένη Pc, υδατοδιαλυτή



Σχήμα 1.4: Τετραάμινο Pc, διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες

Οι υποκαταστάσεις μπορούν να γίνουν απευθείας πάνω στη φθαλοκυανίνη ή στον πρόδρομο φθαλονιτρίλιο πριν από τη συγχώνευση των υπομονάδων για το σχηματισμό του δακτυλίου¹². Η χρήση υποκατεστημένων προδρόμων οδηγεί σε καθαρότερες αντιδράσεις ανάλογα με τον βαθμό υποκατάστασης. Για παράδειγμα, ένα μονο-υποκατεστημένο πρόδρομο μόριο οδηγεί σε τετραυποκατεστημένη φθαλοκυανίνη. Τέτοιες υποκαταστάσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν σε οποιαδήποτε από τις 16 διαθέσιμες θέσεις (Σχήμα 1.5) στο μόριο. Συντακτικά ισομερή λαμβάνονται, παρόλο που ο αριθμός και η θέση των υποκαταστατών που δημιουργούνται με συμπύκνωση είναι γνωστός. Παρ' όλα αυτά, η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμάται για τη δημιουργία υποκατεστημένων φθαλοκυανινών, δίνοντας σύμπλοκα με βελτιωμένες ιδιότητες και επιθυμητές χημικές δομές¹³.



Σχήμα 1.5: Οι 16 δυνατές θέσεις υποκατάστασης. Οι θέσεις 1,4,8,11,15,18,22,25 αναφέρονται ως μη περιφερικές ή α-θέσεις, ενώ οι 2,3,9,10,16,17,23,24 ως περιφερικές ή β-θέσεις

Η πρόσδεση μεταλλικών ιόντων στη κοιλότητα των φθαλοκυανινών επιφέρει επίσης σημαντικές αλλαγές στη δομή και τις ιδιότητες τους. Καταρχήν, με τη σύμπλεξη του ίδιου του μετάλλου, και δευτερευόντως με τυχόν αξονικούς υποκαταστάτες που αυτό μπορεί να δεχθεί.

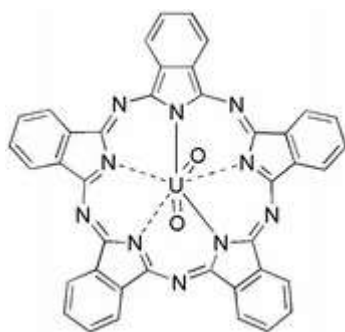
Περισσότερα από 70 μεταλλικά ιόντα έχουν την δυνατότητα να προσδεθούν στο μόριο της φθαλοκυανίνης δίνοντας ένα μεγάλο πλήθος παραγώγων. Η φθαλοκυανίνη, δρούσα ως υποκαταστάτης, είναι ένα διανιόν (Pc^{2-}) και εν γένει συνδέεται με μέταλλα του αντίστοιχου θετικού φορτίου (M^{2+}). Ο δακτύλιος όμως μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί, ηλεκτροχημικά, προς διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις μεταβάλλοντας και το χρώμα της φθαλοκυανίνης. Το φαινόμενο αυτό του ηλεκτροχρωμισμού είναι αντιστρεπτό και συναντάται κυρίως σε φθαλοκυανίνες συμπλεγμένες με λανθανιδικά ιόντα. Άλλα ιόντα, όπως τα δικατιόντα των χαλκού, κοβαλτίου και σιδήρου, δημιουργούν πολύ ισχυρούς δεσμούς με τη Pc^{2-} ώστε είναι αδύνατο να απομακρυνθούν χωρίς τη καταστροφή του.

Σημαντικές παραμορφώσεις στη δομή επιφέρουν ιόντα μεγάλου ατομικού αριθμού, το μέγεθος των οποίων δεν τους επιτρέπει να εισχωρήσουν στη

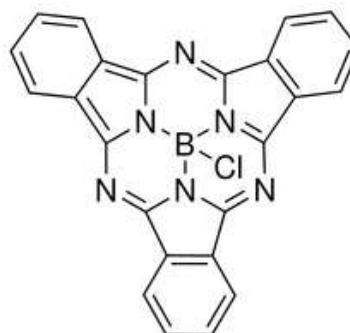
φθαλοκυανική κοιλότητα. Δημιουργείται έτσι, εν τη συνδέσει των, ένα κεκαμμένο μόριο με την επιπεδότητα της φθαλοκυανίνης να έχει καταστραφεί. Ακόμα, μεταλλικά κατιόντα που βρίσκονται κανονικά στην οξειδωτική κατάσταση +1, συνδέονται ανά δύο με τη Pc^{2-} (ομοίως με το H^+). Στην περίπτωση αυτή, κάθε άτομο αζώτου της κεντρικής κοιλότητας είναι ενωμένο με δύο κατιόντα. Δεν μπορούν όμως αμφότερα να προσαρμοστούν ικανοποιητικά σε αυτήν, με αποτέλεσμα τα ιόντα να βρίσκονται έξω από το επίπεδο του δακτυλίου επηρεάζοντας τις διαμοριακές δυνάμεις, οι οποίες ευθύνονται για τη μηδενική διαλυτότητα των περισσότερων μη υποκατεστημένων φθαλοκυανινών.

Κάποια μεταλλικά κατιόντα που ανήκουν στην ομάδα των λανθανίδων και των ακτινιδών, ή είναι μεγάλου μεγέθους, συμπλέκονται κατά προτίμηση με δύο μόρια φθαλοκυανίνης, σχηματίζοντας μια δομή τύπου «σάντουιτς». Δομές τέτοιου τύπου σχηματίζουν ολιγομερή αποτελούμενα από 10 ή και περισσότερες υπομονάδες¹⁴.

Υπερ-φθαλοκυανίνες (super-), αποτελούμενες από πέντε ιμινοϊσοϊνδολικές μονάδες (*Σχήμα 1.6*), αντί των τεσσάρων που περιέχει η συνηθισμένη Pc , μπορεί να σχηματιστεί με αντίδραση της Pc με μεγάλου μεγέθους κατιόντα, όπως του οξειδίου του ουρανίου και του κασσιτέρου (IV)¹⁵. Υπο-φθαλοκυανίνη (sub-), η οποία αποτελείται από τρεις ιμινοϊσοϊνδολικές μονάδες (*Σχήμα 1.7*) μπορεί επίσης να παρασκευαστεί με αντίδραση των φθαλοκυανικών προδρόμων με μικρού μεγέθους κατιόντα όπως αυτό του βορίου. Οι υπο-φθαλοκυανίνες χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση ασύμμετρα υποκατεστημένων φθαλοκυανινών, με μια αντίδραση επέκτασης δακτυλίου με συμπληρωματικά διιμινοϊσοϊνδολικά παράγωγα¹⁶.



Σχήμα 1.6: Super-Pc



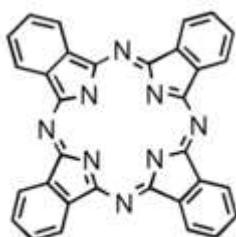
Σχήμα 1.7: Sub-Pc

1.3 Ιδιότητες φθαλοκυανινών

Οι φθαλοκυανίνες είναι από τις λίγες χρωμοφόρες ενώσεις που έχουν λάβει τόσο μεγάλη προσοχή, λόγω των πιθανών εφαρμογών τους σε μια ποικιλία πεδίων. Αυτό οφείλεται στις μοναδικές τους ιδιότητες οι οποίες περιλαμβάνουν εξαιρετική ημιαγωγιμότητα, φωτοαγωγιμότητα, χημική και θερμική σταθερότητα και φυσικά, ως χρωμοφόρα, οπτική απορρόφηση στη Uv-Vis περιοχή.

1.3.1 Οπτικές ιδιότητες

Σημαντικότερο χαρακτηριστικό των φθαλοκυανινών αποτελεί το χρώμα τους. Ιδιότητα που απορρέει από τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που προκύπτουν από τα μοριακά τους τροχιακά, τα οποία διαφοροποιούνται πολύ από εκείνα των πορφυρίνων. Ο φθαλοκυανικός σκελετός συγκρινόμενος με αυτόν της πορφυρίνης (Σχήμα 1.8) παρουσιάζει τις πιο σημαντικές διαφορές στα meso άτομα αζώτου και στους συγχωνευμένους βενζολικούς δακτυλίους.



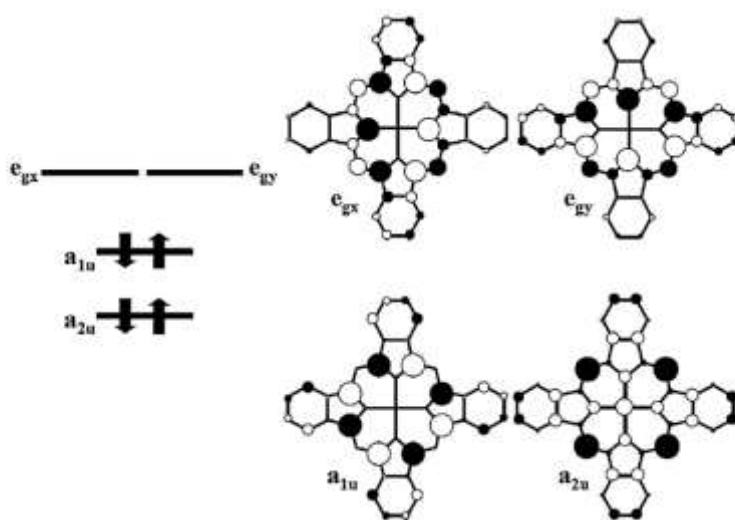
Φθαλοκυανίνη



Πορφυρίνη

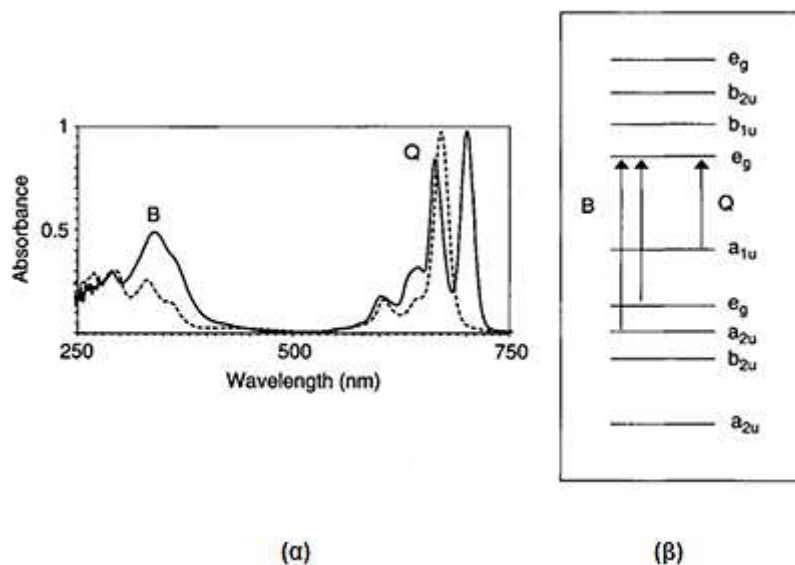
Σχήμα 1.8: Δακτύλιοι των Pc και Por

Τα e_{gx} και e_{gy} τροχιακά είναι εκφυλισμένα σε σύμπλοκα συμμετρίας D_{4h} . Τα a_{2u} , e_{gx} και e_{gy} τροχιακά έχουν την ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα στις meso θέσεις, και ως εκ τούτου σταθεροποιούνται από την εκεί ύπαρξη των ατόμων του αζώτου (σε σχέση με τα άτομα άνθρακα που υπάρχουν στις πορφυρίνες), τα οποία είναι ιδιαίτερος ηλεκτραρνητικά. Από την άλλη μεριά όμως, οι συγχωνευμένοι βενζολικοί δακτύλιοι αποσταθεροποιούν τα τροχιακά a_{1u} , e_{gx} και e_{gy} . Συνολικά, για το a_{1u} η ενέργεια αποσταθεροποίησης είναι μεγαλύτερη από ότι για τα e_g ¹⁷. Έτσι, μια από τις πιο σημαντικές ηλεκτρονιακές ιδιότητες των φθαλοκυανινών είναι η μεγάλη ενεργειακή διαφορά των τροχιακών a_{2u} και a_{1u} σε αντίθεση με αυτή των πορφυρινών, όπου τα δύο αυτά τροχιακά είναι πρακτικά εκφυλισμένα (Σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.9: Μοριακά τροχιακά της Pc

Έτσι, στο φάσμα απορρόφησης των φθαλοκυανινών παρατηρείται μια έντονη ταινία Q στην περιοχή του ορατού η οποία συνήθως βρίσκεται σε περιοχή μήκους κύματος από 620 ως 700nm.



Εικόνα 1.1: (α) Φάσμα UV-Vis ελεύθερης Pc (συνεχόμενη γραμμή) και MPc (διακεκομμένη γραμμή) (β) Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων και των μεταπτώσεων (ταινίες Q και B) μιας MPc

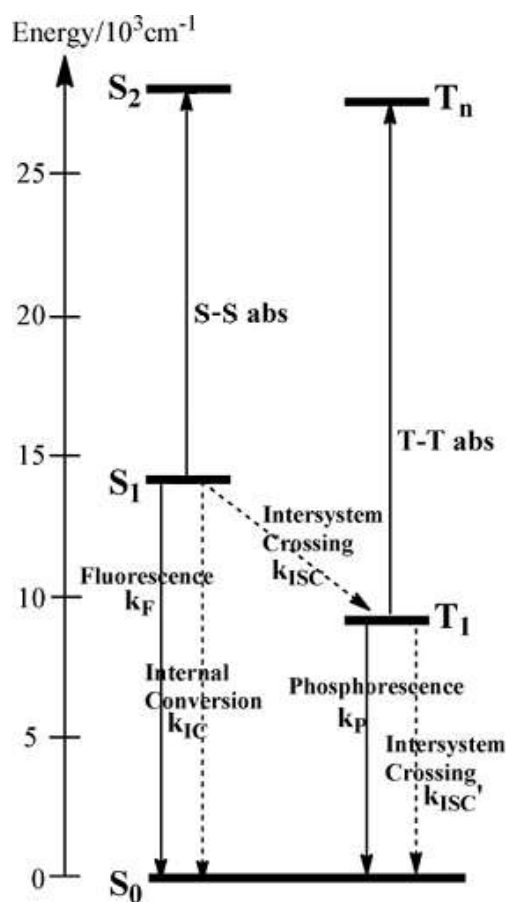
Η κύρια ταινία Q αποδίδεται σε π - π^* ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό HOMO, συμμετρίας a_{1u} , στο χαμηλότερο κενό μοριακό τροχιακό LUMO, συμμετρίας e_g . Προκύπτει έτσι μία διπλά εκφυλισμένη κατάσταση συμμετρίας 1E_u . Για τις ελεύθερες φθαλοκυανίνες, η χαμηλότερη συμμετρία των μορίων προκαλεί άρση του εκφυλισμού των μοριακών τροχιακών και η ταινία Q διασχίζεται στα δυο. Επιπλέον, η ευρεία ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται κοντά στο υπεριώδες και ονομάζεται B ζώνη (ή Soret) οφείλεται σε π - π^* μεταπτώσεις από κατειλημμένα, χαμηλότερης ενέργειας τροχιακά προς τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα e_g μοριακά τροχιακά (LUMO). Η απορρόφηση αυτή είναι που ευθύνεται για το χαρακτηριστικό μπλε τους χρώμα. Η Q ταινία οφείλεται σε ηλεκτρονική μετάπτωση στην S_1 κατάσταση, ενώ η Soret στην S_2 ¹⁸.

Η θέση της Q ταινίας απορρόφησης των μέταλλο-φθαλοκυανινών εξαρτάται από την φύση του κεντρικού μεταλλικού ιόντος¹⁹, τους υποκαταστάτες των εξωτερικών δακτυλίων και τον βαθμό υποκατάστασης του δακτυλίου. Υποκαταστάσεις κοντά στο κέντρο του μορίου επηρεάζουν αισθητά το ενεργειακό επίπεδο των μοριακών τροχιακών και ως εκ τούτου, το φάσμα απορρόφησης. Αντιθέτως, η παρουσία απομακρυσμένων από το κέντρο υποκαταστατών, έχει ελάχιστη επίδραση στη θέση της χαρακτηριστικής

ταινίας απορρόφησης. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση όπου υπάρχει αλληλεπίδραση π-τροχιακών, μεταξύ των απομακρυσμένων υποκαταστατών και των βενζολικών δακτυλίων.

1.3.2 Φωτοχημικές ιδιότητες

Οι φθαλοκυανίνες αποτελούν εξαιρετικά καλούς φωτοευαίσθητοποιητές, λόγω των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών των μοριακών τροχιακών τους. Αποτέλεσμα τούτου είναι να φωτοδιεγείρονται ακόμη και από ακτινοβολία που ανήκει στην ορατή περιοχή του φάσματος. Κατά τη αποδιέγερση, το ηλεκτρόνιο μπορεί να ακολουθήσει διάφορες δυνατές πορείες για να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση. Η θεμελιώδης κατάσταση των φθαλοκυανινών είναι, όπως και των περισσοτέρων συστημάτων, μία απλή S_0 κατάσταση.



Σχήμα 1.10: Ενεργειακό διάγραμμα διεγερμένων καταστάσεων και κινητικά χαρακτηριστικά αποδιέγερσης Pc

Οι πιο σημαντικές φωτοφυσικές πορείες μετά τη διέγερση, κατηγοριοποιούνται σε αποδιεγέρσεις που συνοδεύονται από εκπομπή φωτονίου (radiative decay) και αποδιεγέρσεις κατά τις οποίες δεν υπάρχει εκπομπή (non-radiative decay). Αυτές είναι οι εξής:

1. Φθορισμός, επιτρεπτή singlet-singlet εκπομπή ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) που χαρακτηρίζεται από τη σταθερά ταχύτητας k_F

2. Φωσφορισμός, απαγορευμένη triplet-singlet εκπομπή ($T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) που χαρακτηρίζεται από τη σταθερά ταχύτητας k_P

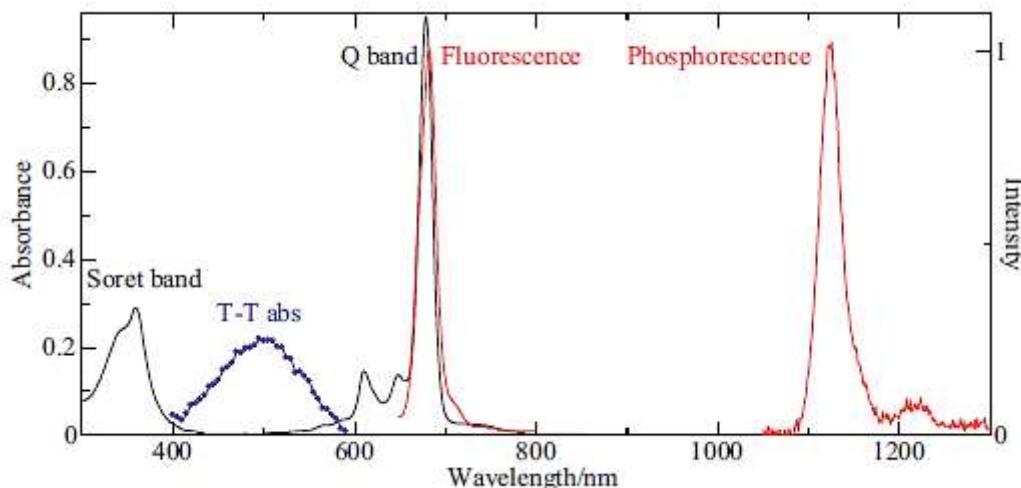
3. Internal Conversion (IC), επιτρεπτές μεταπτώσεις μεταξύ καταστάσεων ίδιου spin ($S_1 \rightarrow S_0 + \text{heat}$) που χαρακτηρίζεται από τη σταθερά ταχύτητας k_{IC}

4. Intersystem Crossing (ISC), απαγορευμένες triplet-singlet μεταπτώσεις ($S_1 \rightarrow T_1 + \text{heat}$, $T_1 \rightarrow S_0 + \text{heat}$) που χαρακτηρίζεται από τη σταθερά ταχύτητας k_{ISC} και k'_{ISC}

Η σταθερά ταχύτητας για αποδιεγέρσεις που συνοδεύονται από εκπομπή φωτονίου, συνδέεται με το συντελεστή απόσβεσης της ηλεκτρονιακής απορρόφησης. Για μη εκπέμπουσες αποδιεγέρσεις, η αντίστοιχη σταθερά σχετίζεται με την Franck-Condon επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων των πυρήνων. Όσο αυξάνεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των σταθμών τόσο αυξάνεται και ο παράγοντας Franck-Condon, εις βάρος όμως της ταχύτητας της μετάπτωσης, με αποτέλεσμα αυτή, να μειώνεται εκθετικά. Το ISC, πιθανότατα συμβαίνει μέσω του μηχανισμού του Spin-Orbit Coupling (SOC, σύζευξη τροχιακής στροφορμής και στροφορμής spin). Κατά τον μηχανισμό αυτό, η μαγνητική ροπή spin του ηλεκτρονίου αντιστρέφεται, ενώ ταυτόχρονα, αυτό μεταπίπτει σε τροχιακό διαφορετικού spin, για διατήρηση της συνολικής στροφορμής του συστήματος. Με άλλα λόγια, η αλλαγή της στροφορμής λόγω spin μπορεί και εξισορροπείται ακριβώς λόγω μίας επαγόμενης αλλαγής στη τροχιακή στροφορμή.

Φθορισμός παρατηρείται γύρω στα 700nm και ο χρόνος απόσβεσης του αντιστοιχεί στο χρόνο ζωής της S_1 κατάσταση. Η μετατόπιση Stokes είναι μικρή λόγω του ότι ο βαθμός αναδιάταξης των ατομικών συντεταγμένων λόγω της φωτοδιέγερσης είναι μικρός.

Στους 77 K παρατηρείται και φωσφορισμός γύρω στα 1100 nm. Επειδή είναι δύσκολο να δούμε το φωσφορισμό σε θερμοκρασία δωματίου, ο χρόνος ζωής της T_1 κατάσταση καθορίζεται βάσει της T-T απορρόφησης στα 500 nm περίπου. Οι καταστάσεις S_2 , S_1 και T_1 στους 29 000 , 14 000 και 9 000 cm^{-1} αντίστοιχα. Η T_1 προέρχεται κυρίως από την απεικόνιση ($a_{1u} e_g$) και επομένως οι S_2 , S_1 και T_1 ανήκουν στην εκφυλισμένη E στις φθαλοκυανίνες με συμμετρία D_{4h} .



Εικόνα 1.2: Ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης (μαύρο), φθορισμού και φωσφορισμού (κόκκινο) και της T-T απορρόφησης (μπλε) της Sit-BuPc(OH)₂

Οι σχέσεις μεταξύ των S_1 και T_1 ²⁰ χαρακτηρίζονται χρησιμοποιώντας τους χρόνους ζωής των διεγερμένων καταστάσεων (τ_S , τ_F , τ_T , τ_P), κβαντικές αποδόσεις φωταύγειας (Φ_F , Φ_P) και triplet yield (Φ_T).

$$\tau_F = \tau_S = \frac{1}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (1.1)$$

$$\tau_T = \frac{1}{k_P + k'_{ISC}} \quad (1.2)$$

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (1.3)$$

$$\Phi_T = \frac{k_{ISC}}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (1.4)$$

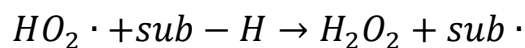
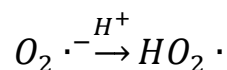
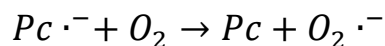
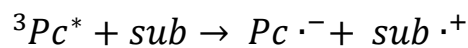
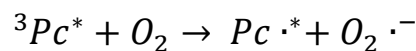
$$\tau_T = \frac{k_{ISC}}{k_P \times k'_{ISC}} \quad (1.5)$$

Οι δείκτες S και T αφορούν στην απλή S₁ και στη τριπλή T₁ διεγερμένες αντίστοιχα· οι δείκτες F και P στον φθορισμό και στον φωσφορισμό, αντίστοιχα.

Οι φθαλοκυανίνες είναι τόσο καλοί φωτοευαισθητοποιητές που μπορούν να παράγουν απλό οξυγόνο (singlet oxygen) από το οξυγόνο του περιβάλλοντος και το ορατό φως. Το singlet oxygen προκύπτει μέσω δύο μηχανισμών που οφείλονται στη τριπλή κατάσταση, T₁, η οποία δημιουργείται μέσω intersystem crossing. Ο χρόνος ζωής της T₁ είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν της S₁, της τάξης των μs και ns αντίστοιχα, επιτρέποντας στη διεγερμένη κατάσταση να αντιδράσει με δύο διαφορετικούς τρόπους οι οποίοι ορίζονται ως μηχανισμοί τύπου I και τύπου II²¹.

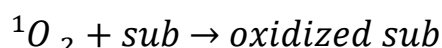
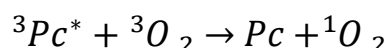
Ο μηχανισμός τύπου I περιλαμβάνει αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου ή μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ του διεγερμένου ευαισθητοποιητή και ενός υποστρώματος, αποδίδοντας ελεύθερες ρίζες. Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζονται ενώσεις τύπου ROS όπως ανιοντικές ρίζες σουπεροξειδίου.

Μηχανισμός Τύπου I



Κατά το μηχανισμό τύπου II, το οξυγόνο στην απλή διεγερμένη κατάσταση παράγεται μέσω μιας διαδικασίας μεταφοράς ενέργειας κατά τη διάρκεια κρούσης του διεγερμένου ευαισθητοποιητή με το 3O_2 .

Μηχανισμός Τύπου II



1.3.3 Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες (NonLinear Optic Properties)

Η αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης, συνήθως περιγράφεται από την επαγόμενη ηλεκτρική πόλωση, P^{22} . Σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, αυτή η πόλωση είναι μια γραμμική συνάρτηση του κυματικού πεδίου E ,

$$P = \chi^{(1)} \cdot E \quad (1.6)$$

Όπου $\chi^{(1)}$, είναι η γραμμική επιδεκτικότητα. Ωστόσο, όταν το υλικό υποβάλλεται σε ένα ισχυρό πεδίο φωτός (π.χ. laser), η πόλωση παύει να είναι γραμμική συνάρτηση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Τότε, η μη γραμμική πλέον πόλωση εκφράζεται ως,

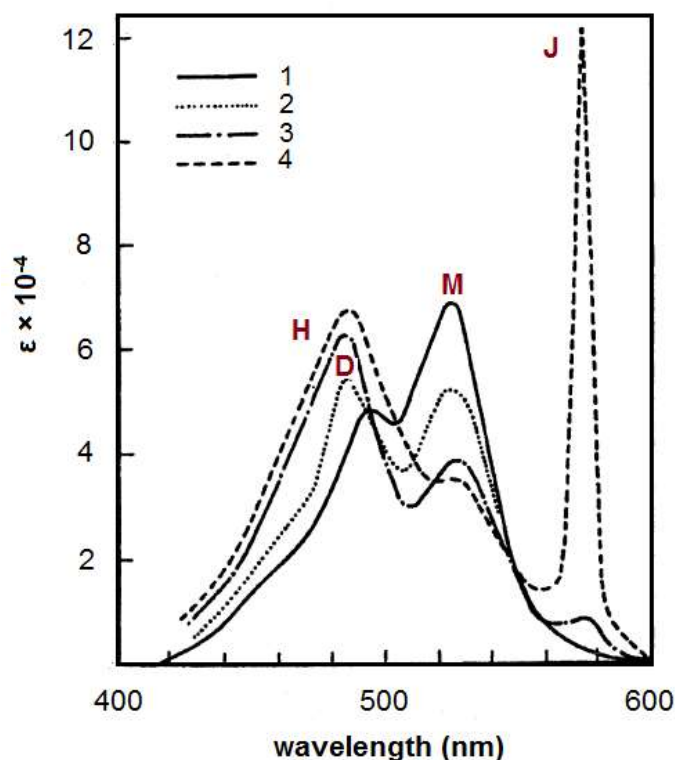
$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots (1.7)$$

Όπου $\chi^{(2)}$ και $\chi^{(3)}$ είναι, αντίστοιχα, η τετραγωνική (πρώτης τάξης) και κυβική (δεύτερης τάξης) επιδεκτικότητα, παράμετροι που καθορίζουν το μέγεθος της δεύτερης και τρίτης τάξης, μη γραμμικής απόκρισης.

Υλικά που παρουσιάζουν μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, χρησιμοποιούνται στη τροποποίηση του οπτικού σήματος σε συστήματα τηλεπικοινωνίας καθώς και σε άλλες εφαρμογές επεξεργασίας οπτικού σήματος²³. Περί τα μέσα της δεκαετίας του 1980, υλικά οργανικής φύσης άρχισαν να βρίσκουν εφαρμογή ως μη γραμμικά οπτικά μέσα διότι εμφανίζουν αυξημένη και γρήγορη μη

Αν στο μονομερές είναι ενσωματωμένο μεταλλικό ιόν, τότε αυτό θεωρείται ελεύθερο αξονικών υποκαταστατών, οι οποίοι θα εμπόδιζαν στη προσέγγιση ενός δεύτερου μονομερούς. Η θεώρηση αυτή εξαιρεί τα μέταλλα της ομάδας IV του περιοδικού πίνακα, τα σύμπλοκα των οποίων είναι κατά κανόνα οκταεδρικά. Σε αυτή τη περίπτωση, οι αξονικοί υποκαταστάτες μπλοκάρουν τη διαμοριακή αλληλεπίδραση και οδηγούν σε αύξηση της διαλυτότητας σε κοινούς οργανικούς διαλύτες²⁸. Βάσει της γεωμετρίας με την οποία είναι διευθετημένα τα μονομερή, το πολυμερές χαρακτηρίζεται ως Η- ή J-συσσωματωμένο.

Οι περισσότερες οργανικές χρωστικές, συμπεριλαμβανομένων και των φθαλοκυανινών, παρόλο που εμφανίζουν μη ομαλές οπτικές ιδιότητες στα φάσματα ορατού, παρουσιάζουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά. Σημαντικότερο εξ αυτών, είναι η συμπεριφορά που επιδεικνύουν δεδομένες ταινίες απορρόφησης μεταβαλλόμενης της συγκέντρωσης. Τυπικό παράδειγμα (*Εικόνα 1.4*) αυτής της συμπεριφοράς αποτελεί και το φάσμα Uv-Vis του 1,1'-διαίθυλο-2,2'-κυανινοχλωριδίου²⁹.



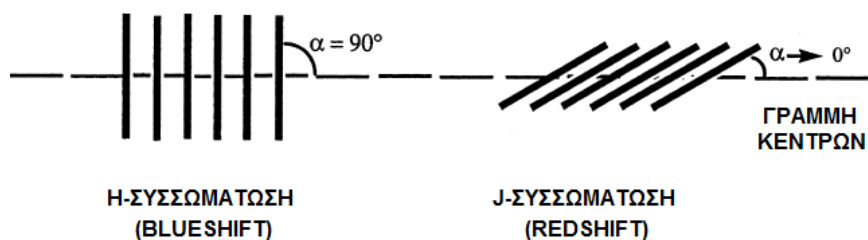
Εικόνα 1.4: Φάσμα απορρόφησης υδατικών διαλυμάτων του 1,1'-διαίθυλο-2,2'-κυανινοχλωριδίου σε συγκεντρώσεις: (1) 1.3×10^{-5} M, (2) 1.3×10^{-4} M, (3) 7.1×10^{-3} M και (4) 1.4×10^{-2} M

Η κορυφή που χαρακτηρίζεται ως **M**, αποδίδεται στο μονομερές και εμφανίζεται ισχυρή μόνο στις χαμηλότερες περιοχές συγκεντρώσεων. Όσο όμως η συγκέντρωση αυξάνεται, η ένταση της μειώνεται και μία καινούργια κορυφή εμφανίζεται αριστερά της, σε χαμηλότερα μήκη κύματος. Αυτή η κορυφή αναφέρεται ως **D** και σχετίζεται με την ύπαρξη της διμερούς μορφής στο διάλυμα. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί στη δημιουργία χημικών ειδών υψηλότερου βαθμού συσσωμάτωσης (H-συσσωμάτωση), τα οποία αποδίδουν στο φάσμα ορατού ταινία ή ώμο **H**, σε μήκη κύματος μικρότερα της D. Αυτές οι νέες κορυφές δεν πρέπει να θεωρούνται ως ενισχύσεις των ήδη προϋπαρχόντων ώμων στο φάσμα του μονομερούς, οι οποίοι προκύπτουν από δονητικά συζευγμένες μεταπτώσεις σε αυτό. Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις και σε συγκεκριμένα είδη κυανικών χρωστικών, μία οξεία και έντονη κορυφή εμφανίζεται δεξιά της M, σε υψηλά μήκη κύματος. Η κορυφή αυτή ορίζεται ως **J**, και αφορά συσσωμάτωση που προκαλείται από πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής συνοδεύεται από ισχυρό φθορισμό και αύξηση στο ιζώδες³⁰. Όταν οι συγκεντρώσεις αλλάζουν σταδιακά, εμφανίζονται μειούμενες και αυξανόμενες κορυφές που δημιουργούν μία ομάδα καμπυλών απορρόφησης με ένα ή περισσότερα ισοσβεστικά σημεία, τα οποία υποδεικνύουν τα χημικά είδη που βρίσκονται σε ισορροπία.

Η H-συσσωμάτωση είναι μία γενικότερη συμπεριφορά πολλών οργανικών χρωστικών. Αντίθετα, η J-συσσωμάτωση παρατηρείται σε συγκεκριμένες μόνο χρωστικές και κάτω από ένα στενό εύρος συνθηκών. Υπάρχουν και φθαλοκυανίνες που επιδεικνύουν ανάλογη συμπεριφορά, με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται η J κορυφή στο φάσμα ορατού τους.

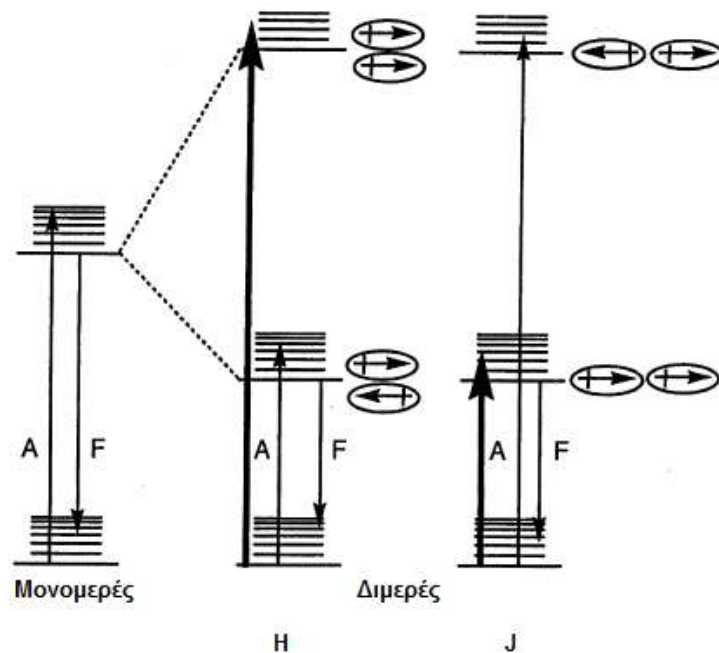
Βάσει της δομής του πολυμερούς και χρησιμοποιώντας το μοριακό εξιτονικό μοντέλο³¹, ερμηνεύονται οι μετατοπίσεις των ταινιών προς μικρότερα (blueshift) ή μεγαλύτερα (redshift) μήκη κύματος, λόγω της δημιουργίας H- ή J-συσσωμάτωσης, αντίστοιχα. Μία γωνιακώς εξαρτώμενη σύζευξη λαμβάνει χώρα μεταξύ των μεταπτώτικων διπολικών ροπών (transition dipole moment) γειτονικών μορίων, κατά μήκος του άξονα τοποθέτησης των μονομερών του συσσωματώματος. Αυτή η σύζευξη εξαρτάται από την γωνία κλίσης α (γωνία μεταξύ του άξονα ενός επιμέρους μορίου και του άξονα του

συσσωματώματος). Ο άξονας του συσσωματώματος (Σχήμα 1.11) ορίζεται από μία ευθεία γραμμή που διέρχεται από το κέντρο του κάθε μορίου στο συσσωμάτωμα. Η γωνία κλίσης μπορεί να πάρει τιμές από 90° στην Η-συσσωμάτωση, και να φτάνει στην J- ως και 0° και όσο αυτά τα δύο ακραία προσεγγίζονται η ένταση της μετάπτωσης του εξιτονίου (exciton) μετατοπίζεται είτε προς το μπλε, είτε προς το κόκκινο.



Σχήμα 1.11: Προσανατολισμός Η- και J-συσσωματώσεων

Στο μονομερές υπάρχει μία μοναδική διεγερμένη κατάσταση. Εξετάζοντας το διμερές, τόσο στην Η- όσο και στην J- μορφή του, παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο πιθανές διεγερμένες καταστάσεις (Σχήμα 1.12): μία όπου οι μεταπτωτικές διπολικές ροπές των δύο μορίων είναι παράλληλες και μία όπου είναι αντιπαράλληλες. Στο Η- διμερές η υψηλότερα ενεργειακά κατάσταση είναι αυτή όπου οι ροπές είναι παράλληλες, επομένως η μετάπτωση σε αυτήν είναι ισχυρά επιτρεπτή. Λόγω όμως της μεγαλύτερης ενεργειακής διαφοράς, αυτής της μετάπτωσης από την αντίστοιχη στο μονομερές, η κορυφή της εμφανίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος (blueshift). Το αντίθετο συμβαίνει στη περίπτωση του J- διμερούς, με την μικρότερη ενεργειακά μετάπτωση να είναι εδώ η επιτρεπτή και έτσι η κορυφή μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (redshift).



Σχήμα 1.12: Απεικόνιση των ενεργειακών σταθμών του διμερούς που οφείλονται σε παράλληλες ή αντιπαράλληλες κατευθύνσεις μεταπτώτικων διπολικών ροπών. (το έντονο βέλος υποδεικνύει την επιτρεπτή μετάπτωση)

Το μέγεθος και η κατεύθυνση της μετατόπισης της μετάπτωσης του διμερούς σε σχέση με το μονομερές εξαρτάται από την γωνία α και να έχει ποσοτικοποιηθεί για διμερή συστήματα σύμφωνα με την εξίσωση³²:

$$\Delta\nu = h^{-1} \frac{\{m^2\}}{r^3} (1 - 3\cos^2\alpha) \quad (1.8)$$

Όπου, $\Delta\nu$ είναι η φασματική μετατόπιση (shift) σε σχέση με τη κορυφή του μονομερούς, h η σταθερά του Planck, r είναι η απόσταση των μοριακών κέντρων και $\{m^2\}$ η μεταπτώτικη διπολική ροπή του μονομερούς.

Όταν η γωνία α είναι 57° δεν υπάρχει φασματική μετατόπιση (shift=0).

1.3.5 Μαγνητικές ιδιότητες

Οι μεταλλοφθαλοκυανίνες με ένα ή δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια εν γένει συμπεριφέρονται ως απλά παραμαγνητικά υλικά. Παρόλα αυτά, μερικά τους σύμπλοκα δρουν ως «μαγνήτες» οι οποίοι εμφανίζουν αυθόρμητη μαγνήτιση³³. Δύο είναι οι γνωστοί τύποι τέτοιου είδους μαγνητών· οι

σίδηρομαγνήτες (ferromagnets) και οι μαγνήτες μοναδικού μορίου (single molecular magnets).

Οι φθαλοκυανίνες με δισθενή μεταλλικά ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης (της 3d ομάδας), μπορούν να σχηματίσουν επίπεδα μόρια, χωρίς αξονικούς υποκαταστάτες. Αυτά στους κρυστάλλους, στοιβάζονται σε στήλες ποικίλων δομών, με διαφορετικές γωνίες κλίσης και ενδοπλεγματικές αποστάσεις. Υπό αυτές τις συνθήκες οι μαγνητικές ροπές των ατόμων, κατά περιοχές, αλληλεπιδρούν πολύ ισχυρά μεταξύ των και τείνουν να γίνονται παράλληλες. Έτσι δημιουργούνται περιοχές με ευθυγραμμισμένες τις μαγνητικές ροπές (μαγνητικές περιοχές). Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτή η αλληλεπίδραση είναι τόσο ισχυρή που οδηγεί σε σιδηρομαγνητική μαγνητική διάταξη ακόμα και κάτω από τη θερμοκρασία Curie (η χαμηλότερη θερμοκρασία όπου το υλικό διατηρεί τις σιδηρομαγνητικές τους ιδιότητες) και αυθόρμητη μαγνήτιση απουσία εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου.

Οι μαγνήτες μοναδικού μορίου επίσης παρουσιάζουν αυθόρμητη μαγνήτιση, χωρίς όμως να απαιτείται συλλογική μαγνητική διάταξη. Διάφοροι τύποι μαγνητών μοναδικού μορίου που βασίζονται σε 3d μεταλλικές πλειάδες έχουν αναφερθεί. Η πρώτη όμως αναφορά που εισάγει τις φθαλοκυανίνες σε αυτού του είδους τους μαγνήτες αφορά σε μία double-decker φθαλοκυανίνη με κεντρικό ιόν αυτό του λανθανίου³⁴. Παρά το γεγονός ότι υπήρχε μόνο ένα μαγνητικό ιόν στο μόριο, το οποίο διέφερε των τυπικών 3d μετάλλων, η ένωση παρουσίασε συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου με σημαντικά μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος από οποιοδήποτε άλλο σύστημα γνωστό μέχρι τότε.

1.3.6 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Ιδιότητες ημιαγωγού μπορεί να παρουσιάσει κάποιο υλικό έπειτα από θερμική διέγερση, από προκαθορισμένη προσθήκη προσμίξεων, από ελαττώματα στο πλέγμα ή τη μη ύπαρξη στοιχειομετρίας. Ένας ημιαγωγός υψηλής καθαρότητας εμφανίζει ενδογενή αγωγιμότητα. Στην θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο εμφανίζεται η ενδογενής αγωγιμότητα, οι ηλεκτρικές ιδιότητες του κρυστάλλου δεν επηρεάζονται από τις προσμίξεις. Στους ημιαγωγούς, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από το απόλυτο μηδέν, τα ηλεκτρόνια διεγείρονται

θερμικά από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Οι κενές θέσεις (οπές) στη ζώνη σθένους και τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας συμβάλλουν στην αγωγιμότητα σ ,

$$\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_h) \quad (1.9)$$

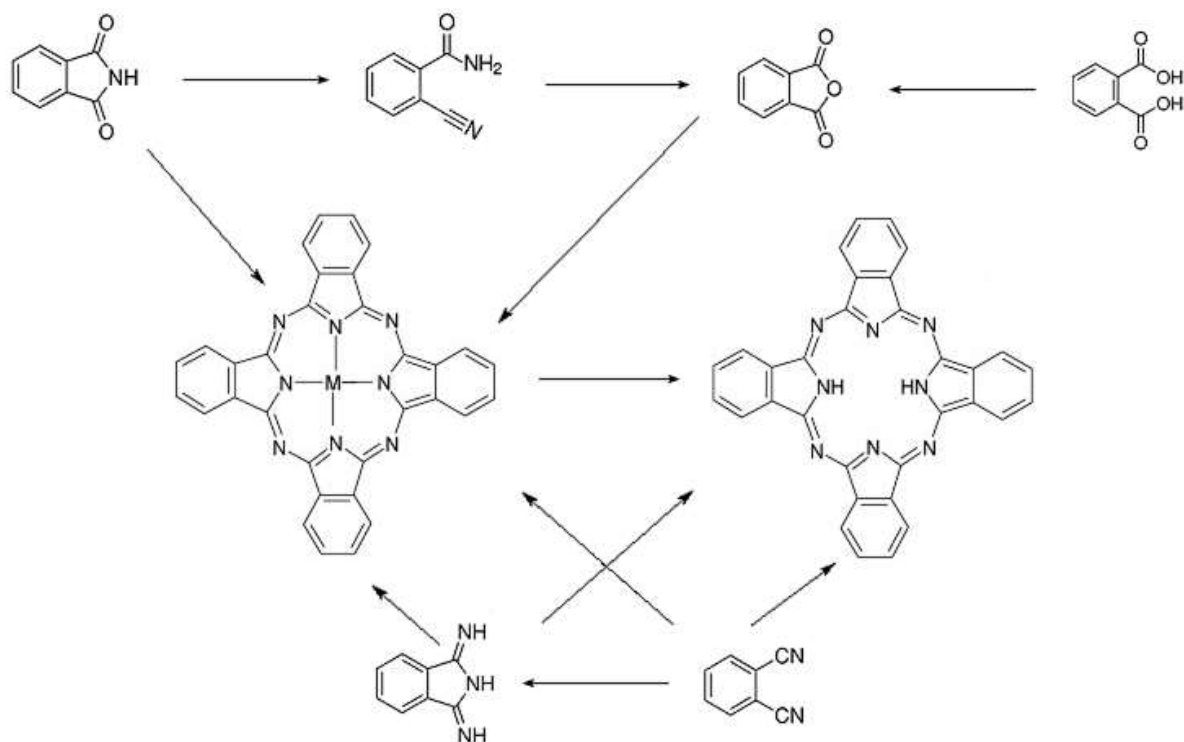
όπου, n και μ_e είναι η συγκέντρωση του φορέα φορτίου και η κινητικότητα των ηλεκτρονίων, ενώ p και μ_h οι αντίστοιχες ποσότητες για τις οπές. Σε έναν ενδογενή ημιαγωγό, ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών. Η αγωγιμότητα στις φθαλοκυανίνες οφείλεται τόσο στη μετακίνηση φορτίου μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων, όσο και στην αναπήδηση των οπών³⁵.

Οι συμβατικές μεταλλοφθαλοκυανίνες (MPc, M= Zn, Cu, Ni, ...) δρουν ως μονωτές όταν δε περιέχουν προσμίξεις. Ωστόσο, διαθέτουν προσβάσιμα π και π^* τροχιακά που καθιστούν, τουλάχιστον μερικώς, δυνατή την οξειδωση ή την αναγωγή του μακροκυκλικού συστήματος, όταν στη φθαλοκυανίνη εισαχθούν προσμίξεις τύπου p (p-doping, δέκτες e^-) ή τύπου n (n-doping, δότες e^-). Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων προσμίξεων είναι τα O_3 και NO_2 , τα οποία με την εισαγωγή τους σε φθαλοκυανικό δείγμα οδηγούν στην απόδοση αγώγιμου μοριακού υλικού. Η αντίσταση τους είναι, συνεπώς, η συγκέντρωση των οξειδωμένων ή ανηγμένων ειδών που είναι παρόντα στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα³⁶. Στην περίπτωση των σπάνιων γαιών και ιδιαίτερα του παραγωγού του λουτετίου, η εγγενής πυκνότητα των φορέων φορτίου δεν είναι πλέον αμελητέα και τα αντίστοιχα λεπτά φιλμ και οι κρύσταλλοι είναι ημιαγωγοί. Αέρια όπως NO_2 , σε μέτριες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες, μπορούν να αποδώσουν πλήρως οξειδωμένα υλικά. Η διαδικασία της εισαγωγής προσμίξεων, η οποία αυξάνει την αγωγιμότητα επομένως ακολουθείται από μια αύξηση και στην αντίσταση.

1.4 Πορείες σύνθεσης

Υπάρχουν πολλοί τρόποι παρασκευής φθαλοκυανικών παραγώγων που είτε εφαρμόζονται εργαστηριακά είτε στη βιομηχανία, έχουν ως κύριο γνώρισμα το

κυκλοτετραμερισμό παραγώγων του βενζοϊκού οξέος³⁷ (Σχήμα 1.13). Το φθαλονιτρίλιο παρουσία βάσης ή άλλου αναγωγικού μέσου και η διιμινοϊσοϊνδολίνη χρησιμοποιούνται στη παρασκευή ελευθέρων μετάλλου φθαλοκυανινών. Τα συγκεκριμένα πρόδρομα όμως μπορούν να οδηγήσουν και στο σχηματισμό μετάλλοφθαλοκυανίνης, παρουσία ιοντικού διαλύματος μετάλλου. Μεταλλοφθαλοκυανίνες προκύπτουν επίσης από το φθαλιμίδιο, το φθαλικό οξύ, τον ανυδρίτη του καθώς και το 1,2-κυανοβενζαμίδιο. Ενώ μία φθαλοκυανίνη, μπορεί να σχηματίσει και την αντίστοιχη μεταλλοφθαλοκυανίνη, το αντίστροφο ισχύει μόνο στη περίπτωση που το μεταλλικό ιόν είναι ασθενώς συνδεδεμένο στο δακτύλιο. Τα συγκεκριμένα σύμπλοκα, μπορούν να οδηγήσουν το ίδιο εύκολα σε έτερες μεταλλοφθαλοκυανίνες, μέσω αντίδρασης ανταλλαγής μετάλλου. Εν γένει οι φθαλοκυανίνες είναι δομικώς τροποποιήσιμα μόρια και οποιαδήποτε μπορεί, έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία να οδηγήσει σε διαφορετικό φθαλοκυανικό παράγωγο.



Σχήμα 1.13: Φθαλοκυανικά παράγωγα και πρόδρομα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΧΡΗΣΕΙΣ ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ

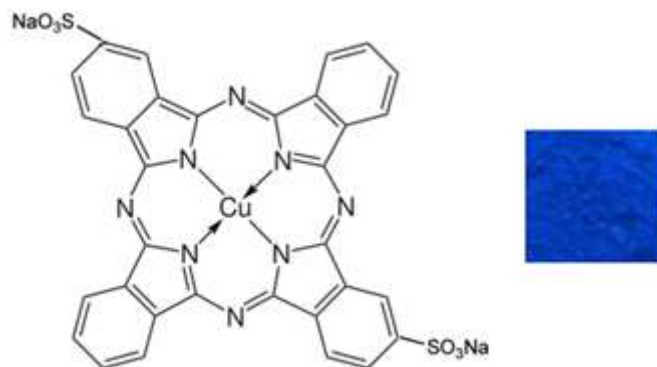
Λόγω των ενδιαφερουσών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν και δεδομένου ότι βρίσκονται στο προσκήνιο από τις αρχές του εικοστού αιώνα, οι φθαλοκυανίνες έχουν βρει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας. Νέες τεχνολογίες και υλικά βασισμένα σε αυτές έχουν αναπτυχθεί και συνεχίζουν να αναπτύσσονται εκμεταλλευόμενα τις ιδιότητές των, ξεπερνώντας παρασάγγας την αρχική χρήση των ενώσεων αυτών ως βιομηχανικές χρωστικές.

2.1 Χρήση ως χρωστικές

Η θέση των ταινιών απορρόφησης³⁸ των μεταλλοφθαλοκυανών εξαρτάται από το είδος του κεντρικού μεταλλικού ιόντος και του χημικού περιβάλλοντος στους εξωτερικούς δακτυλίους. Ανάμεσα στις πιο μελετημένες μετάλλοφθαλοκυανίνες είναι αυτές της πρώτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης και ιδιαίτερες αυτές των χαλκού, σιδήρου, κοβαλτίου, νικελίου και ψευδαργύρου. Στη σειρά αυτή, το κεντρικό ιόν ελάχιστα επηρεάζει το χρώμα με τα λ_{\max} να βρίσκονται στη περιοχή των 670-685 nm. Ανάμεσα στις μη υποκατεστημένες φθαλοκυανίνες, η πιο υποχρωμική είναι αυτή του λευκόχρυσου ($\lambda_{\max} = 652$ nm) ενώ η πιο βαθυχρωμική αυτή του μολύβδου ($\lambda_{\max} = 714$ nm). Καμία από τις δύο όμως δε παρουσιάζει εμπορικό ενδιαφέρον λόγω είτε παραγόντων κόστους είτε τοξικότητας. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το βαθυχρωμικό φαινόμενο του παραγώγου του βαναδυλίου, VOPc ($\lambda_{\max} = 701$ nm) από τη σκοπιά της διεύρυνσης της περιοχής απορρόφησης των φθαλοκυανινών. Υποκαταστάσεις στους εξωτερικούς αρωματικούς δακτυλίους μετατοπίζουν κατά κανόνα την απορρόφηση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η δεκαεξαχλωροφθαλοκυανίνη του χαλκού επί παραδείγματι απορροφά στα 720 nm σε διαλύτη 1-χλωροναφθαλένιο, δίνοντας πράσινο χρώμα. Επεκτείνοντας το σύστημα των δακτυλίων με συγχώνευση επιπλέον δακτυλίων, η απορρόφηση τείνει να μετατοπίζεται

βαθυχρωμικά. Έτσι, η ναφθαλοκυανίνη του χαλκού απορροφά στα 784 nm, ενώ το αντίστοιχο βαναδυλικό παράγωγο στα 817 nm.

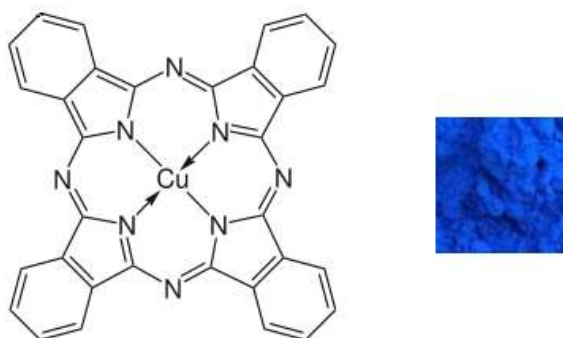
Οι βαφές υφασμάτων που βασίζονται σε φθαλοκυανίνες δεν είναι ιδιαίτερης σημασίας αφού λόγω μεγέθους είναι δύσκολο να διεισδύσουν σε πολλές ίνες. Μία από τις λίγες που χρησιμοποιούνται ως χρωστικές είναι η δισουλφονιωμένη φθαλοκυανίνη του χαλκού, C.I. direct blue 8 (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: C.I. direct blue 86

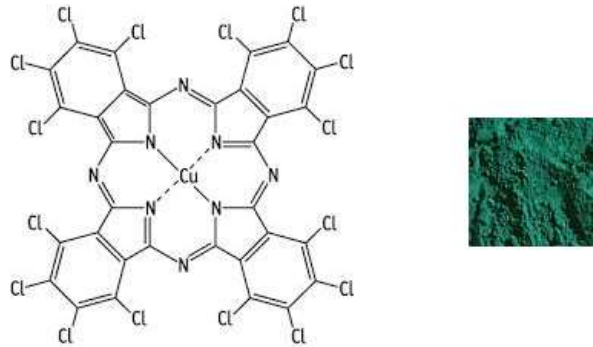
Μολαταύτα, οι φθαλοκυανίνες παρέχουν τις πιο σημαντικές μπλε και πράσινες οργανικές χρωστικές. Πιο συγκεκριμένα, η φθαλοκυανίνη του χαλκού C.I. pigment blue 15 (Εικόνα 2.2) είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μπλε χρωστική, βρίσκοντας εφαρμογή σε μια ευρεία γκάμα βαφών και χρωμάτων, σε μελάνια εκτυπωτών και στη βιομηχανία πλαστικού. Κατέχει αυτή τη κύρια θέση τόσο λόγω του έντονου μπλε χρώματος της, όσο και των εξαιρετικών τεχνικών της επιδόσεων. Η συγκεκριμένη χρωστική επιδεικνύει εξαιρετική σταθερότητα στο φως, στις υψηλές θερμοκρασίες, σε οξέα και βάσεις και διάφορους διαλύτες. Επιπροσθέτως, η χαλκοφθαλοκυανίνη³⁹ είναι προϊόν σχετικά χαμηλού κόστους αφού η παρασκευή της είναι απλή, δίνοντας υψηλές αποδόσεις από πρόδρομα χαμηλού κόστους. Η φθαλοκυανίνη του χαλκού παρουσιάζει πολυμορφισμό και μπορεί να βρεθεί σε πολλές κρυσταλλικές μορφές, οι πιο σημαντικές εξ αυτών είναι η α- και β- μορφές. Η β- μορφή είναι πιο σταθερή και το μπλε της χρώμα έχει μια πράσινη χροιά, ενώ η μπλε

απόχρωση της α- μορφής κοκκινίζει. Χρησιμοποιούνται και οι δύο ως βιομηχανικές χρωστικές.



Εικόνα 2.2: C.I. pigment blue 15

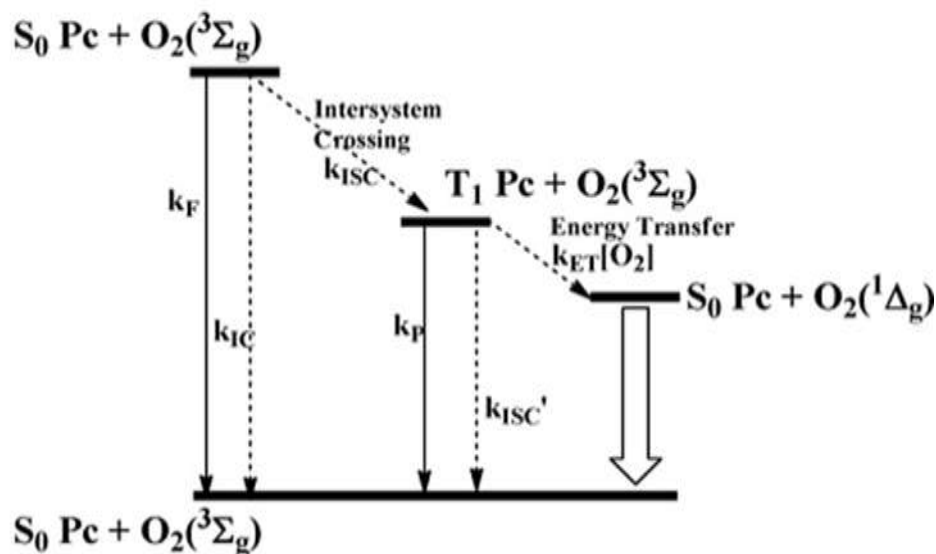
Οι φθαλοκυανίνες δίνουν και πράσινες οργανικές χρωστικές με τα ίδια τεχνικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν και οι μπλε, εκ των οποίων προέρχονται. Οι σημαντικότερες πράσινες οργανικές χρωστικές είναι η χλωριωμένη⁴⁰ φθαλοκυανίνη του χαλκού, pigment green C.I. 7 (Εικόνα 2.3), στην οποία τα δεκαέξι άτομα υδρογόνου που βρίσκονται στους δακτυλίους είναι πρακτικά αντικατεστημένα από χλώρια και η χρωστική pigment green 36, η οποία είναι μείξη βρωμο- και βρωμοχλωριωμένων χαλκοφθαλοκυανινών. Οι χρωστικές αυτές αποκτούν όλο και πιο κίτρινη χροιά, με προοδευτική υποκατάσταση ιόντων βρωμίου. Παρόλο που φθαλοκυανικά παράγωγα σχεδόν όλων των μεταλλικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα έχουν παρασκευαστεί, μόνο μερικά του χαλκού είναι εμπορικής σημασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί ο χαλκός παρέχει το πιο αποτελεσματικό συνδυασμό χρώματος-τεχνικών ιδιοτήτων. Σε λιγότερο ευρεία κλίμακα, για μπλε χρωστικές με πράσινη χροιά και υψηλή σταθερότητα, χρησιμοποιείται και η ελεύθερης μετάλλου φθαλοκυανίνη.



Εικόνα 2.3: pigment green C.I. 7

2.2 Χρήση ως φωτοευαισθητοποιητές

Οι εξαιρετικές φωτοχημικές ιδιότητες των φθαλοκυανινών τις καθιστούν εξαιρετικές υποψηφίους για τη φωτοχημική παρασκευή διαφόρων χημικών ειδών και ιδιαίτερως οξυγόνου στην απλή διεγερμένη του κατάσταση, $^1\Delta_g$. Το οξυγόνο σε αυτή τη μορφή, όντας πολύ ενεργό χημικό είδος βρίσκει πολλές εφαρμογές, όπως στη φωτοδυναμική θεραπεία⁴¹ (PDT), στη φωτοοξείδωση τοξικών μορίων⁴² και στη παραγωγή ενδιάμεσων, σημαντικών για πολλές χημικές αντιδράσεις λόγω της υψηλής οξειδωτικής του ικανότητας.



Σχήμα 2.1: Μεταφορά ενέργειας από τη Pc στο O_2

Όταν μεταφέρεται η ενέργεια από τη T_1 της Pc στο O_2 ($^3\Sigma_g$) (*Σχήμα 2.4*), ο χρόνος ζωής της T_1 και η κβαντική απόδοση του singlet οξυγόνου δίνονται από τους τύπους $1/(k_{ET}[O_2] + 1/\tau_T)$ (2.1) και $\Phi_\Delta = \Phi_{ET} \times \Phi_T$ (2.2) αντίστοιχα (όπου ET αναφέρεται στην ενέργεια μεταφοράς). Επομένως είναι απαραίτητο να ελέγχουμε τις Φ_{ET} και Φ_T , ώστε να παράγουμε αποτελεσματικά singlet oxygen. Όμως,

$$\Phi_{ET} = k_{ET}[O_2] / (k_{ET}[O_2] + 1/\tau_T) \quad (2.3)$$

Επομένως η παραγωγή singlet oxygen εξαρτάται από τον χρόνο τ_T και την Φ_T .

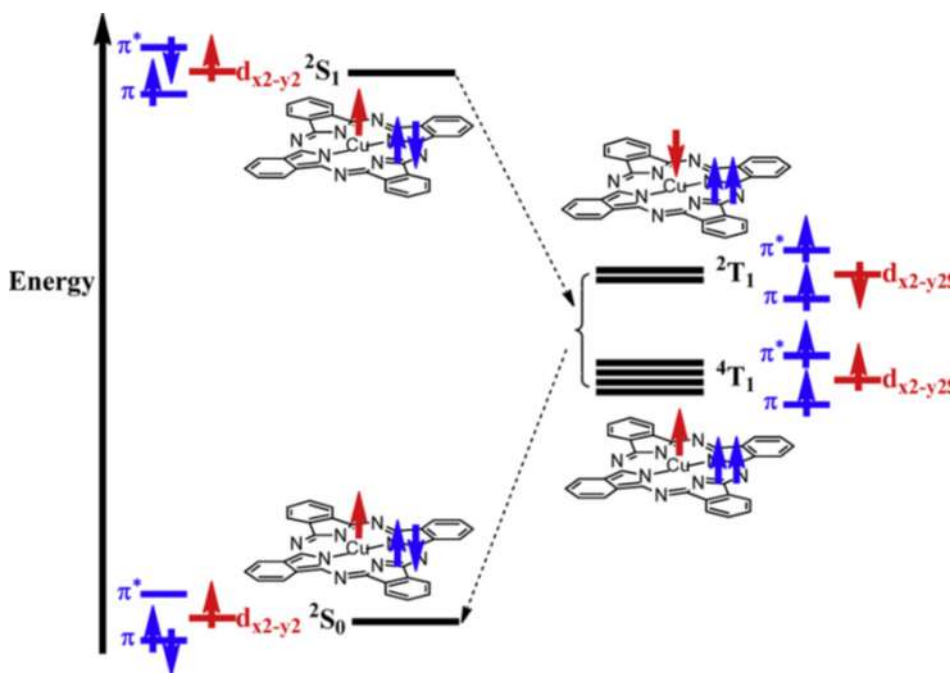
Ο κύριος τρόπος φωτοχημικής παρασκευής του singlet οξυγόνου είναι μέσω εκμετάλλευσης του heavy atom effect. Ως heavy-atom effect ορίζεται η ενίσχυση μιας απαγορευμένης λόγω spin διεργασίας από τη παρουσία ενός ατόμου με μεγάλο ατομικό αριθμό (τα τροχιακά του οποίου μπορούν να λαμβάνουν μέρος ή όχι, στη διεγερμένη κατάσταση). Μηχανιστικά παρουσιάζεται σαν ενίσχυση του spin orbit coupling η οποία οφείλεται στη παρουσία ενός τέτοιου ατόμου.

Επειδή το ISC είναι ο κύριος παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η Φ_T και το ίδιο με τη σειρά του επηρεάζεται κυρίως από το spin-orbit coupling, οι ιδιότητες του φθορισμού στις Pcs καταλήγουν να εξαρτώνται από το κεντρικό άτομο. Επομένως το heavy-atom effect παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα μιας φθαλοκυανίνης για παραγωγή singlet oxygen.

Διαμαγνητικά σύμπλοκα των φθαλοκυανινών της δεύτερης και τρίτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης⁴³, όπως τα Ru(II), Pt(II), Pd(II), Ir(III), and Rh(III), παρουσιάζουν έντονο φωσφορισμό λόγω του ότι η κατάσταση T_1 εμπλέκεται με την S_1 μέσω spin orbit coupling των d_{xz} και d_{yz} τροχιακών του κεντρικού ατόμου. Έτσι λόγω των υψηλών τ_T και Φ_T οι συγκεκριμένες φθαλοκυανίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή 1O_2 .

Από την άλλη μεριά οι χρόνοι ζωής των διεγερμένων καταστάσεων στις NiPc, CoPc, και FePc είναι πολύ μικροί⁴⁴. Τα παραμαγνητικά CuPc (*Εικόνα 2.4*)

και VOPc έχουν ένα ασύζευκτο d ηλεκτρόνιο και επομένως η πολλαπλότητα του spin στη διεγερμένη κατάσταση είναι περίπλοκη. Η θεμελιώδης κατάσταση του CuPc έχει πολλαπλότητα 2 (2S_0) λόγω του ασύζευκτου spin στο $d_{x^2-y^2}$ τροχιακό. Όταν ο υποκαταστάτης της Pc είναι στην S_1 κατάσταση η διεγερμένη διπλή κατάσταση καλείται sing-doublet (2S_1). Τότε το ασύζευτο ηλεκτρόνιο του Cu(II) αλληλεπιδρά με το μακροκυκλικό π-σύστημα και σαν αποτέλεσμα έχουμε διάσχιση⁴⁵ των όρων της τριπλής T_1 , σε trip-doublet (2T_1) και trip-quartet (4T_1). Το ISC ανάμεσα στην απλή και τη τριπλή κατάσταση στη Pc μετατρέπεται σε μετάπτωση μεταξύ καταστάσεων διπλής πολλαπλότητας spin ($^2S_1 \rightarrow ^2T_1$, $^2T_1 \rightarrow ^2S_0$) και οι χρόνοι ζωής των διεγερμένων καταστάσεων μειώνονται δραματικά⁴⁶. Έτσι αυτές οι φθαλοκυανίνες δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή singlet oxygen.



Εικόνα 2.4: Διεγερμένες καταστάσεις της CuPc

Προκειμένου να αυξηθεί η κβαντική απόδοση του singlet oxygen ($^1\Delta_g$) που παράγεται από τη μεταφορά ενέργειας από ένα φωτοευαίσθητοποιητή στην κατάσταση T_1 , το heavy-atom effect που βασίζεται στην SOC, η οποία μπορεί να αυξήσει την τιμή της Φ_T , γενικώς χρησιμοποιείται. Έτσι ο μοριακός σχεδιασμός είναι αυστηρά περιορισμένος από την ανάγκη χρήσης βαριών

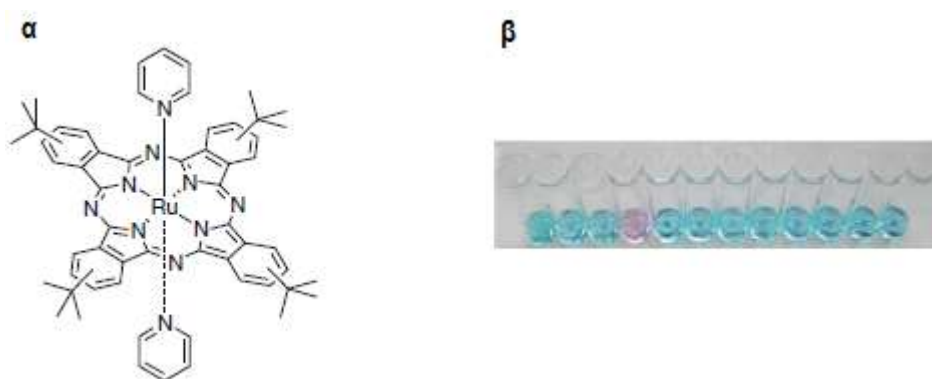
ατόμων ούτως ώστε να αυξηθεί η τιμή της Φ_T . Πρόσφατες μέθοδοι χρησιμοποιούνται ως εναλλακτικές στο heavy-atom effect κάνοντας χρήση οργανικών παραμαγνητικών ριζών και ελέγχοντας το π-συζυγιακό σύστημα με αποτέλεσμα να αυξάνουν τη τιμή της Φ_Δ . Έτσι, φθαλοκυανίνες συνδεδεμένες με ρίζες νιτροξειδίου⁴⁷, ή υβριδοποιημένες⁴⁸ με στερεά υλικά και χαμηλής συμμετρίας φθαλοκυανικά παράγωγα μπορούν να δράσουν ως φωτοευαίσθητοποιητές στη παρασκευή singlet oxygen.

2.3 Χρήση σε αισθητήρες και ανιχνευτές

Η ενσωμάτωση φθαλοκυανικών υλικών σε εμπορικά βιώσιμους αισθητήρες είναι πολύ επιθυμητή και ιδιαίτερα απασχολεί η ανάπτυξη ηλεκτρονικών μυτών⁴⁹ που βασίζονται σε αυτές. Λεπτά film φθαλοκυανινών, ελευθέρων μετάλλου και μη, έχουν χρησιμοποιηθεί ως αισθητήρες αερίων τύπου αντίστασης, πετυχαίνοντας ευαισθησία της τάξης των μερικών εκατοντάδων p/pb και ικανοποιητική αντιστρεπτότητα⁵⁰. Σε τέτοιου είδους συστήματα, η αγωγιμότητα αυξάνει παρουσία οξειδωτικών αερίων, τα οποία δημιουργούν φορείς φορτίου⁵¹ (οπές), ενώ μειώνεται σε περιβάλλον αερίων πλούσιων σε ηλεκτρόνια, τα οποία παγιδεύουν τους φορείς φορτίου. Κατά τη διαδικασία αυτή σχηματίζονται σύμπλοκες ενώσεις που αποτελούνται από πέντε, ακόμη και έξι χημικά είδη. Έχουν αναφερθεί αρκετά φθαλοκυανικά film τα οποία παρουσιάζουν ιδιότητες αισθητήρων αερίου⁵² και είναι αποτελεσματικά στην ανίχνευση διαφόρων οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Ομοίως, πολυτροπικοί αισθητήρες αερίου βασισμένοι σε φθαλοκυανίνες είναι σε θέση να ανταποκρίνονται στην παρουσία δύο διαφορετικών αερίων, διακριτής φύσης⁵³. Έτσι, έχουν αναπτυχθεί αισθητήρες αμμωνίας-όζοντος ($\text{NH}_3 - \text{O}_3$) και αμμωνίας-διοξειδίου του αζώτου ($\text{NH}_3\text{-NO}_2$). Σε τέτοια συστήματα, το πάχος του φιλμ και η μορφολογία κρυστάλλου αποτελούν τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά αισθητήρα.

Χρωματομετρικοί μοριακοί ανιχνευτές για τον εντοπισμό μεταλλικών ιόντων αναπτύσσονται για πιθανή εφαρμογή σε αναλυτικές συσκευές⁵⁴. Σε αυτά τα

πλαίσια, οι φθαλοκυανίνες χρησιμοποιούνται επίσης, λόγω των μοναδικών φυσικών ιδιοτήτων τους, όπως η υψηλή θερμική σταθερότητα, η ισχυρή απορρόφηση στο άπω ορατό τμήμα του φάσματος και η ικανότητα τους για αντιστρεπτές οξειδοαναγωγικές διεργασίες. Το τελευταίο τους χαρακτηριστικό είναι και το πιο ενδιαφέρον όσο αφορά σε αυτού του είδους τους ανίχνευτές, αφού συχνά αλλαγές στην οξειδωτική κατάσταση των φθαλοκυανινών συνοδεύονται από αλλαγές στο χρώμα τους⁵⁵. Λεπτά φθαλοκυανικά film έχουν δείξει ότι υφίστανται αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αλλαγές, αναλόγως της οξειδωτικής τους κατάστασης. Έχει επίσης πρόσφατα αναφερθεί παράδειγμα ανίχνευσης ιόντων από φθαλοκυανίνη σε υδατικό διάλυμα. Σε ένα τέτοιο σύστημα⁵⁶, φθαλοκυανίνη του ρουθηνίου (RuPc) (*Εικόνα 2.6(α)*) αλλάζει δραματικά χρώμα(*Εικόνα 2.6(β)*), λόγω της οξείδωσης ενός ηλεκτρονίου του μακροκυκλικού συστήματος που προωθείται από ιόντα δισθενούς χαλκού (Cu^{2+}), παρέχοντας έτσι ένα χρήσιμο εργαλείο για την επιλεκτική και εξαιρετικά ευαίσθητη χρωματομετρική ανίχνευση ιόντων χαλκού (II) σε υδατικό διάλυμα.



Εικόνα 2.5: (α) Σχηματική μοριακή δομή της RuPc (β) μεταλλικά ιόντα σε διάλυμα, από αριστερά προς τα δεξιά: τυφλό, Hg (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II), Pb (II), Fe (III), Ni (II), Mg (II), Ca (II), Li (I), K (I)

2.4 Χρήση σε ηλιακές κυψελίδες

Η αυξανόμενη ανησυχία σχετικά με την χρήση των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας όσον αφορά τόσο τη διαθεσιμότητα των, όσο και περιβαλλοντικά ζητήματα, έχουν ωθήσει στην αναζήτηση νέων τεχνολογιών για την παραγωγή «καθαρών» πηγών ενέργειας. Σε αυτό

πλαίσιο, η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας αποτελεί μία από τις πιο ελπιδοφόρα και βιώσιμες τεχνολογίες για την επίτευξη του στόχου αυτού.

Μέσα στην μεγάλη ποικιλία των ηλιακών κυψελών, οι οργανικές ηλιακές κυψέλες κάνουν σημαντικά άλματα στην απόδοση μετατροπής τους, κάτι που ενδεχομένως τις καθιστά, μία ανταγωνιστική εναλλακτική λύση έναντι των ηλιακών κυψελών πυριτίου. Επιπλέον, η τάξη αυτή των ηλιακών κυψελών παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα ανόργανα ομόλογά τους, όπως το χαμηλό κόστος παραγωγής, η εύκολη κατασκευή, και μικρό βάρος· όλα τα χαρακτηριστικά που θα μπορούσαν να επιτρέψουν τη κατασκευή μεγάλης έκτασης, πτυσσόμενων, και ευέλικτων φωτοβολταϊκών συσκευών. Ωστόσο, ένα σοβαρό μειονέκτημα για την παρασκευή αποτελεσματικών οργανικών φωτοβολταϊκών κυψελών προκύπτει από τη χαμηλή οπτική απορρόφηση στην ερυθρή/εγγύς-υπέρυθρη περιοχή του φάσματος, καθώς επίσης και από τους χαμηλούς συντελεστές απόσβεσης.

Για τους λόγους αυτούς⁵⁷, οι φθαλοκυανίνες αποτελούν ιδανικούς υποψηφίους για τη δημιουργία φωτοβολταϊκών κυψελών, καθώς παρουσιάζουν έντονη απορρόφηση στη υπεριώδη/μπλε και στην ερυθρή/εγγύς-υπέρυθρη περιοχή του φάσματος, διατηρώντας παράλληλα πλούσια οξειδοαναγωγική χημεία και ιδιότητες ημιαγωγού p-τύπου.

Σε μία φωτοβολταϊκή συσκευή, η φθαλοκυανίνη, που δρα ως μονάδα συλλογής φωτός και ως μονάδα δότης, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με ημιαγώγιμα πολυμερή ή/και με μόρια δέκτες, όπως φουλερένια. Χρησιμοποιείται επίσης είτε σε διαμοριακά μικτές στοιβάδες δότη/δέκτη ή σε διακριτές και διαχωρισμένες στοιβάδες δοτών και δεκτών. Σε τέτοια συστήματα, αρκετές είναι οι παράμετροι που πρέπει να ρυθιστούν προκειμένου να αποκτήσουν υψηλές αποδόσεις, με τα πιο σημαντικά εξ αυτών να είναι τα ηλεκτρονικά επίπεδα των μονάδων δότη και δέκτη και η μορφολογική τους διάταξη μέσα στην ενεργή οργανική στοιβάδα.

Συσκευές ηλιακών κυψελών βασισμένες σε φθαλοκυανίνη του χαλκού (CuPc) και σε C60 φουλερένιο⁵⁸ έχουν πετύχει αποδόσεις μετατροπής ενέργειας άνω του 5%, η υψηλότερη απόδοση για κυψέλες αυτού του είδους. Το φωτοβολταϊκό σύστημα συγκροτείται από δύο «συζευγμένες» κυψέλες, όπου

η κάθε μία έχει τη εξής μορφή. Μία μεικτή στοιβάδα δότη/δέκτη, CuPc/C60, βρίσκεται στο κέντρο και περιβάλλεται από δύο ομογενείς στοιβάδες, μία δότη και μία δέκτη αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Βάση όλων των σύγχρονων θεωρητικών υπολογισμών αποτελεί η εξίσωση του Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

όπου, Ψ είναι οι ιδιοσυναρτήσεις που περιγράφουν το σύστημα, \hat{H} είναι ο χαμιλτώνειος τελεστής και E η ιδιοτιμή (ενέργεια) του συστήματος.

Το μεγαλύτερο μέρος της μοριακής κβαντικής μηχανικής αφορά στη λύση της εξίσωσης Schrödinger, η πολυπλοκότητα της οποίας δεν επιτρέπει τη λύση της για συστήματα μεγαλύτερα από αυτό του ατομικού υδρογόνου. Έτσι, σε πολυατομικά συστήματα, θεωρητικές μέθοδοι εφαρμόζονται, προσπαθώντας να προσεγγίσουν τη πραγματική ιδιοτιμή της εξίσωσης αυτής.

Οι θεωρητικές μέθοδοι χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις *ab initio* και τις ημιεμπειρικές. Στις *ab initio* μεθόδους οι μόνες παράμετροι που χρησιμοποιούνται είναι φυσικές σταθερές. Επομένως πλεονεκτούν ως προς την ακρίβεια έναντι των ημιεμπειρικών μεθόδων, των οποίων οι παράμετροι είναι σταθερές, που η τιμή τους όμως καθορίζεται βάσει πειραματικών δεδομένων. Οι ημιεμπειρικές όμως μέθοδοι εφαρμόζονται πολύ πιο εύκολα από τις *ab initio* και χρειάζονται μικρότερους χρόνους υπολογισμού. Χαρακτηριστικά που τις καθιστούν απαραίτητο εργαλείο σε υπολογισμούς πολύ μεγάλων μορίων.

3.1 Θεωρία συναρτησοειδούς της πυκνότητας

Η θεωρία του συναρτησοειδούς της πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT), αποτελεί τη κύρια μέθοδο υπολογισμού ηλεκτρονικής δομής στη φυσική στερεάς κατάστασης και σχετικά πιο πρόσφατα (1990 και έπειτα) έγινε πολύ δημοφιλής και στο πεδίο της κβαντικής χημείας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα προσεγγιστικά συναρτησοειδή παρέχουν ισορροπία μεταξύ ακρίβειας και υπολογιστικού κόστους. Αυτό επέτρεψε να μπορέσουν να μελετηθούν

πολύ μεγαλύτερα συστήματα, διατηρώντας μεγάλο μέρος της ακρίβειάς του υπολογισμού.

Οι παραδοσιακές μέθοδοι κυματοσυναρτήσεων, είτε παραλλαγών είτε διαταραχών, μπορούν να εφαρμοστούν για να υπολογίσουν ιδιοτιμές εξαιρετικά ακριβείς σε μικρότερα συστήματα, παρέχοντας ταυτόχρονα σημεία αναφοράς για την ανάπτυξη συναρτησοειδών πυκνότητας, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να εφαρμοστούν σε πολύ μεγαλύτερα συστήματα. Στη μέθοδο αυτή γίνεται χρήση της χωρικής εξαρτώμενης συνάρτησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητα $\rho(\vec{r})$ ως βασικής μεταβλητής.

3.1.1 Ηλεκτρονιακή πυκνότητα

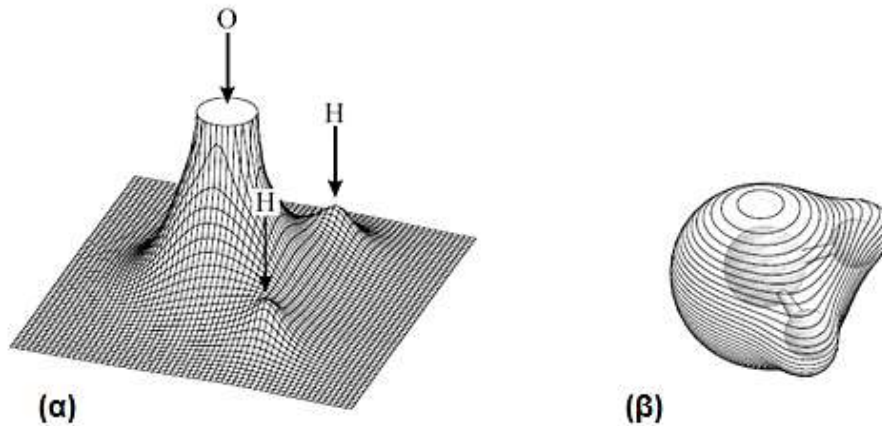
Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα⁵⁹ ορίζεται ως το κάτωθι πολλαπλό ολοκλήρωμα επί των συντεταγμένων του spin των ηλεκτρονίων και επί όλων των χωρικών, εκτός μίας, μεταβλητών ($\vec{x} \equiv \vec{r}, s$):

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n \quad (3.2)$$

Ορίζει τη πιθανότητα να βρεθεί ένα οποιοδήποτε ηλεκτρόνιο ενός πλήθους N ηλεκτρονίων εντός χώρου $d\vec{r}_1$, έχοντας όμως αυθαίρετο spin, ενώ τα υπόλοιπα $N-1$ ηλεκτρόνια έχουν αυθαίρετες θέσεις και spin σε κατάσταση που ορίζεται από τη κυματοσυνάρτηση Ψ .

Πρέπει να σημειωθεί ότι το πολλαπλό ολοκλήρωμα ως έχει, περιγράφει τη πιθανότητα ενός συγκεκριμένου ηλεκτρονίου να βρεθεί σε δεδομένο χώρο. Ωστόσο, επειδή τα ηλεκτρόνια είναι μη διακρίσιμα μεταξύ τους, η πιθανότητα εύρεσης οποιουδήποτε ηλεκτρονίου σε αυτή τη θέση είναι ακριβώς N φορές η πιθανότητα για ένα συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο.

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με τη κυματοσυνάρτηση Ψ , από την οποία προκύπτει, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι ένα μετρήσιμο μέγεθος και υπολογίζεται, επί παραδείγματι, μέσω πειραμάτων περίθλασης ακτίνων Χ. Συνεπώς, αναπαράσταση της στο χώρο⁶⁰ (*Εικόνα 3.1*) είναι δυνατόν να δώσει πληροφορίες για τη δομή και τη σχετική θέση των ατόμων στο μόριο.



Εικόνα 3.1: Αναπαραστάσεις της πυκνότητας ηλεκτρονίων του μορίου του νερού: (α) ανάγλυφος χάρτης δείχνει τιμές της $\rho(r)$ που προβάλλεται σε επίπεδο, το οποίο περιέχει τους πυρήνες (οι μεγάλες τιμές κοντά στο άτομο οξυγόνου αποκρίπτονται), (β) τρισδιάστατο μοριακό σχήμα το οποίο αντιπροσωπεύεται από ένα περίβλημα σταθερής ηλεκτρονιακής πυκνότητας (0,001 a.u.)

3.2 Το μοντέλο Thomas-Fermi

Οι πρώτες προσπάθειες να χρησιμοποιηθεί η πυκνότητα των ηλεκτρονίων και όχι η κυματοσυνάρτηση για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με ατομικά και μοριακά συστήματα εμφανίστηκε κιάλας από το 1927 στην πρώιμη δουλειά των Thomas⁶¹ και Fermi⁶². Στο παρόν πλαίσιο, η προσέγγισή τους έχει μόνο ιστορικό ενδιαφέρον. Στο κέντρο της προσέγγισης των Thomas και Fermi είναι ένα κβαντικό στατιστικό μοντέλο ηλεκτρονίων, το οποίο, στην αρχική διατύπωσή του, λαμβάνει υπόψιν μόνο την κινητική ενέργεια ενώ διαχειρίζεται τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πυρήνων-ηλεκτρονίων και ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων με ένα εντελώς κλασικό τρόπο. Στο μοντέλο, φτάνουν σε μία πολύ απλή έκφραση⁶³ για την κινητική ενέργεια βασιζόμενοι στο ομογενές αέριο ηλεκτρονίων, ένα πλασματικό μοντέλο σταθερής ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.3)$$

Η σημασία αυτής της εξίσωσης δε βρίσκεται στο πόσο καλά είναι σε θέση να περιγράψει πραγματικά την ενέργεια ενός ατόμου, αλλά στο ότι αυτή δίνεται πλήρως μέσω της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Στην πραγματικότητα έχει μόνο περιορισμένη χρήση, διότι προσεγγίζει μόνο αδρομερώς την πραγματική κινητική ενέργεια, ενώ αποκλείει τελείως την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης

(exchange-correlation energy). Αποτελεί όμως το πρώτο παράδειγμα συναρτησοειδούς αμιγώς για τη πυκνότητα που υπολογίζει την ενέργεια συστήματος. Ειδικότερα, δε χρησιμοποιείται κανένας όρος της κυματοσυνάρτησης Ψ και θεωρείται έτσι πρόδρομος της DFT.

3.3 Θεωρήματα Hohenberg-Kohn

Η θεωρία του συναρτησοειδούς της πυκνότητας, όπως τη γνωρίζουμε σήμερα, γεννήθηκε το 1964, όταν μία εργασία ορόσημο⁶⁴ των Hohenberg και Kohn δημοσιεύθηκε στο Physical Review. Τα θεωρήματα αυτά αποτελούν τους σημαντικότερους θεωρητικούς πυλώνες πάνω στους οποίους βασίζονται όλες οι σύγχρονες DFT θεωρίες.

Το εξωτερικό δυναμικό καθορίζει καταρχήν όλες τις ιδιότητες του συστήματος. Αυτή είναι η φυσιολογική προσέγγιση σε προβλήματα κβαντικής μηχανικής, λύνοντας την εξίσωση Schrödinger για τις ιδιοκαταστάσεις του συστήματος.

Το πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn παρέχει την απόδειξη ότι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων μοναδικά προσδιορίζει τον τελεστή της χαμιλτωνιανής και ως εκ τούτου όλες οι ιδιότητες του συστήματος. Αυτό αποδεικνύεται αφαιρώντας από τη χαμιλτωνιανή την κινητική ενέργεια καθώς και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις coulomb.

$$H = T + V + U \quad (3.4)$$

Όπου, T είναι η κινητική ενέργεια, V το δυναμικό και U ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb. Τότε, το εξωτερικό δυναμικό $V(r)$ που μένει είναι ένα μοναδικό συναρτησοειδές της πυκνότητας $\rho(r)$. Προκύπτει λοιπόν αυτόματα ότι αφού το $V(r)$ είναι συναρτησοειδές της $\rho(r)$ τότε και ο χαμιλτώνιος τελεστής H θα είναι συναρτησοειδές της πυκνότητας $\rho(r)$.

Οι Hohenberg και Kohn επίσης απέδειξαν ότι μπορούμε να φτάσουμε σε μία ιδιοτιμή για το σύστημα χρησιμοποιώντας τη θεωρία των παραλλαγών, παρακάμπτοντας την εξίσωση του Schrodinger. Με άλλα λόγια, το δεύτερο θεώρημα H-K δηλώνει ότι το συναρτησοειδές⁶⁵ $F_{HK}[\rho]$ που αποδίδει τη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος, αποδίδει και τη χαμηλότερη ενέργεια,

εάν και μόνο αν, σαν μεταβλητή χρησιμοποιηθεί η πραγματική πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης, ρ_0 .

Έτσι οι Hohenberg και Kohn απέδειξαν καταρχάς, ότι μια ακριβής περιγραφή των ιδιοτήτων της θεμελιώδους κατάστασης ενός πολυσωματιδιακού συστήματος είναι εφικτή χρησιμοποιώντας μόνο την ηλεκτρονική πυκνότητα, και δεύτερον ότι η ακριβής ηλεκτρονική πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης μπορεί να υπολογισθεί χωρίς την βοήθεια της εξισώσεως Schrödinger, μόνο με τη θεωρία παραλλαγών.

3.4 Προσέγγιση Kohn-Sham

Η προσέγγιση των Kohn-Sham⁶⁶ αποτελεί το δεύτερο σημαντικότερο ορόσημο της σύγχρονης DFT και δημοσιεύθηκε περίπου ένα χρόνο μετά την πρωτοποριακή συμβολή των Hohenberg και Kohn. Στην εργασία αυτή, οι Kohn και Sham, πρότειναν ένα τρόπο για το πώς το μέχρι τότε άγνωστο σύμπαν των συναρτησοειδών μπορεί να προσεγγιστεί. Στο κέντρο της έξυπνης ιδέας τους είναι η συνειδητοποίηση ότι τα περισσότερα από τα προβλήματα με τα άμεσα συναρτησοειδή της πυκνότητας όπως αυτό των Thomas-Fermi συνδέονται με τον τρόπο που καθορίζεται η κινητική ενέργεια. Με σκοπό να λύσουν το πρόβλημα και ταυτόχρονα αντιλαμβανόμενοι ότι οι προσεγγίσεις που βασίζονται σε τροχιακά, όπως η μέθοδος Hartree-Fock, αποδίδουν καλύτερα, οι Kohn και Sham εισήγαγαν την έννοια των μη αλληλεπιδρώντων συστημάτων αναφοράς, δομημένων από τροχιακά (επί παραδείγματι μονοηλεκτρονικές συναρτήσεις), με τέτοιο τρόπο ώστε η κινητική ενέργεια να μπορεί να υπολογιστεί με πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια.

3.4.1 Η προσέγγιση

Η λογική είναι ότι εφόσον στο υπάρχον σύστημα στο οποίο επιδρά εξωτερικό δυναμικό, δε μπορεί να λυθεί το πρόβλημα έτσι ώστε να δώσει την ηλεκτρονική πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης θα δημιουργηθεί νέο σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων με διαφορετικό εξωτερικό δυναμικό που όμως θα δίνει για τη πυκνότητα την ίδια ιδιοτιμή. Σύμφωνα με τους Hohenberg και Kohn θα πρέπει για την πυκνότητα της θεμελιώδους

καταστάσεως να έχω την ελάχιστη ενέργεια. Ο τελεστής που χρησιμοποιείται είναι μονοηλεκτρονιακός,

$$\widehat{H}_s = \widehat{T}_s + V_{s,0}(r) \quad (3.5)$$

δίνει σαν λύση μια κυματοσυνάρτηση, με την μορφή ορίζουσας Slater, η οποία θα παράγει την ίδια ηλεκτρονική πυκνότητα με την θεμελιώδη κατάσταση του πραγματικού μας προβλήματος. Έτσι η κυματοσυνάρτηση K-S είναι:

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + u_s(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

όπου, ε_i είναι η ενέργεια των αντίστοιχων τροχιακών Kohn-Sham(φ_i) και ο δείκτης s δηλώνει ότι πρόκειται για μονοηλεκτρονιακές συναρτήσεις. Η πυκνότητα για ένα σύστημα N-σωματιδίων είναι:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.7)$$

ενώ, η κινητική ενέργεια που προκύπτει για το σύστημα είναι:

$$T = \sum_i^N \left\langle \varphi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (3.8)$$

Καταλήγουμε ότι η κυματοσυνάρτηση Kohn-Sham της πυκνότητας $\rho(r)$, είναι η κυματοσυνάρτηση που αποδίδει $\rho(r)$ και έχει την ελάχιστη κινητική ενέργεια.

Οι Kohn και Sham πρότειναν τον τρόπο για την εφαρμογή των θεωρημάτων Hohenberg-Kohn και ταυτόχρονα έθεσαν τις βάσεις για την εισαγωγή εμπειρικών παραμέτρων στις θεωρητικές μεθόδους υπολογισμού.

3.4.2 Εκτίμηση της ενέργειας στη προσέγγιση Kohn-Sham

Η συνολική ενέργεια του συστήματος, χωρίζεται σε επιμέρους ενέργειες, ούτως ώστε να μπορέσουν να υπολογιστούν όλες οι παράμετροι⁶⁷.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_c[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.9)$$

Οι λοιπές ενέργειες υπολογίζονται βάσει διαφορικών εξισώσεων.

Η ενέργεια coulomb, E_c δίνει το μέγεθος των ηλεκτρονιακών απώσεων στο σύστημα και υπολογίζεται:

$$E_c = \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} drdr' \quad (3.10)$$

Η ενέργεια που προκύπτει από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα πυρήνα ορίζεται ως E_{ext} και υπολογίζεται:

$$E_{ext} = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (3.11)$$

ενώ το εξωτερικό δυναμικό, V_{ext} δίνεται από τη σχέση:

$$V_{ext} = \sum_A \frac{z_A e^2}{|r-R_A|} \quad (3.12)$$

Τέλος η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης υπολογίζεται βάσει του ολοκληρώματος:

$$E_{xc} = \int V_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (3.13)$$

όπου, V_{xc} είναι το δυναμικό ανταλλαγής συσχέτισης και εμπεριέχει την όλη πολυπλοκότητα του συστήματος, που προκύπτει από τη πολυηλεκτρονιακή του φύση.

Έπειτα από ελαχιστοποίηση της ενέργειας με τη θεωρία των παραλλαγών, καταλήγουμε στην έκφραση:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(\rho,r) + V_{ext}(\rho,r) + V_{xc}(\rho,r) \right] \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (3.14)$$

Οδηγούμαστε δηλαδή σε συναρτήσεις που έχουν μία κάποια αντιστοιχία με τις Hartree-Fock των μοριακών τροχιακών. Παρόλα αυτά έχουν τελείως διαφορετική προέλευση.

3.5 Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας

Ενώ η DFT καταρχήν δίνει μια καλή περιγραφή για τις ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης, οι πρακτικές της εφαρμογές βασίζονται σε προσεγγίσεις που αφορούν στο δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης. Το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης περιγράφει τις επιπτώσεις της αρχής του Pauli και του δυναμικό Coulomb πέραν της απλής ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων. Γνωρίζοντας την ακριβή τιμή του δυναμικού αυτού θα μας επέτρεπε τη λύση του προβλήματος των πολυσωματιδιακών συστημάτων.

Μια κοινή προσέγγιση είναι η λεγόμενη προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation), LDA. Στο κέντρο αυτού του μοντέλου βρίσκεται η ιδέα του ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων ενός συστήματος στο οποίο τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα σε μια θετική κατανομή φορτίου τέτοια ώστε το συνολικό σύστημα να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων N , όσο και ο όγκος του αερίου V , θεωρείται ότι τείνουν στο άπειρο, ενώ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα παραμένει πεπερασμένη, διατηρώντας παντού σταθερή τιμή. Το μοντέλο αυτό ανταποκρίνεται καλά σε απλά μέταλλα, αφού ομοιάζει με το μοντέλο εκείνο του ιδανικού μετάλλου. Απέχει όμως παρασάγγας από οποιαδήποτε πραγματική κατάσταση σε άτομα και μόρια, τα οποία χαρακτηρίζονται από ταχέως μεταβαλλόμενες πυκνότητες. Ο λόγος λοιπόν για τον οποίο κρατά τόσο εξέχουσα θέση στη DFT είναι ότι αποτελεί το μοναδικό σύστημα για το οποίο γνωρίζουμε ακριβώς τη μορφή των συναρτησοειδών για το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης. Βάσει λοιπόν του μοντέλου αυτού, η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης μπορεί να περιγραφεί απλά μέσω της σχέσης :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.15)$$

όπου, ο όρος $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ περιγράφει την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά σωματίδιο. Αυτή η ενέργεια σταθμίζεται με τη πιθανότητα, $\rho(\vec{r})$ ότι υπάρχει στη πραγματικότητα ένα ηλεκτρόνιο στη συγκεκριμένη θέση. Εξ ου και ο όρος προσέγγιση τοπικής πυκνότητας.

Ενώ πολλές ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης περιγράφονται επαρκώς με χρήση της LDA, η διηλεκτρική σταθερά συνήθως υπερεκτιμάται σε ένα ποσοστό που μπορεί να φτάσει ακόμα και το 40% σε σύγκριση με το πείραμα. Το σφάλμα πηγάζει από τη παράληψη ενός όρου που θα σχετίζεται με την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης που προκύπτει από τη πόλωση του πεδίου. Η μέθοδος μπορεί να βελτιωθεί περιλαμβάνοντας τη παράγωγο της πυκνότητας στο συναρτησοειδές. Η γενικευμένη προσέγγιση παραγώγων, GGA είναι ένα παράδειγμα αυτού του τύπου προσέγγισης.

3.6 Γενικευμένη προσέγγιση παραγώγων πυκνότητας

Η πρώτη επιτυχημένη απόπειρα να επεκταθεί η καθαρά τοπική φύση της LDA πραγματοποιήθηκε στα μέσα της δεκαετίας του ογδόντα. Το πρώτο λογικό βήμα προς αυτή την κατεύθυνση ήταν η πρόταση να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο οι πληροφορίες σχετικά με την πυκνότητα, $\rho(\vec{r})$ σε ένα συγκεκριμένο σημείο \vec{r} , αλλά μάλλον να συμπληρωθεί η πυκνότητα με πληροφορίες σχετικά με τη βαθμιαία μεταβολή της, $\nabla\rho(\vec{r})$ ούτως ώστε λαμβάνεται υπ' όψιν η μη ομοιογένεια της πραγματικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Με άλλα λόγια, η LDA ερμηνεύεται ως ο πρώτος όρος ενός αναπτύγματος Taylor για την ομογενή πυκνότητα, και αναμένεται να αποδίδει καλύτερες προσεγγίσεις για το συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης, επεκτείνοντας τη σειρά με τον αμέσως επόμενο χαμηλότερο όρο. Έτσι φτάνουμε στην έκφραση⁶⁸ (όπου τα σ και σ' υποδεικνύουν α ή β spin):

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla\rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\vec{r} + \dots \quad (3.16)$$

Αυτή η μορφή συναρτησοειδούς είναι γνωστή ως προσέγγιση επέκτασης παραγώγων (gradient expansion approximation), GEA και απευθύνεται σε μοντέλα όπου η πυκνότητα ομοιόμορφη, αλλά αργά μεταβαλλόμενη.

Δυστυχώς, φαίνεται εξ αρχής, ότι αν η GEA χρησιμοποιηθεί σε πραγματικά μοριακά συστήματα, δε παράγει μια επιθυμητή βελτίωση στην ακρίβεια και πολύ μάλιστα, αποδίδει χειρότερα από την απλή LDA. Ο λόγος για αυτή την αποτυχία είναι ότι οι οπές ανταλλαγής-συσχέτισης έχουν χάσει πολλές από τις ιδιότητες που έκαναν την LDA φυσικά δυνατή.

Η λύση στο πρόβλημα δόθηκε επιβάλλοντας τους περιορισμούς που ισχύουν για τις πραγματικές οπές, σε αυτές των μεταγενέστερων LDA συναρτησοειδών. Έτσι, αν υπάρχουν μέρη στις οπές ανταλλαγής της GEA που παραβιάζουν τη προϋπόθεση να είναι παντού αρνητικές, απλά θέτονται ως μηδέν. Προκειμένου να παραχθεί η σωστή συμπεριφορά συνολικά, οπές ανταλλαγής και συσχέτισης που περιέχουν ηλεκτρονιακό φορτίο ένα και μηδέν, αντίστοιχα, απορρίπτονται. Συναρτησοειδή που περιέχουν αυτού του τύπου τις προσεγγίσεις υπάγονται στη κατηγορία της γενικευμένης προσέγγισης παραγώγων (generalized gradient approximations), GGA. Τα συγκεκριμένα συναρτησοειδή, αποτελούν τον ακρογωνιαίο λίθο της σύγχρονης DFT και γενικά μπορούν να φραφούν:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (3.17)$$

Υπάρχουν πολλές προτάσεις για την ολοκλήρωση της f επί των πυκνοτήτων, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν και ημιεμπειρικά συναρτησοειδή, που περιέχουν παραμέτρους οι οποίες βαθμονομούνται έναντι τιμών αναφοράς και δε προκύπτουν από κύριες αρχές. Στη πράξη, η E_{XC}^{GGA} συνήθως χωρίζεται στις συνεισφορές ανταλλαγής και συσχέτισης. Έτσι, τα σύγχρονα συναρτησοειδή αποτελούνται από δύο κομμάτια, ένα της ανταλλαγής και ένα της συσχέτισης. Κατά σύμβαση το κομμάτι της ανταλλαγής επιλέγεται να είναι συναρτησοειδές Becke (B88) το οποίο συχνά συνδυάζεται με συναρτησοειδή τύπου LYP παράγοντας το BLYP⁶⁹.

3.7 Υβριδικά συναρτησοειδή

Τα υβριδικά συναρτησοειδή αποτελούν άλλον ένα τρόπο προσέγγισης της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης. Ενοποιούν ένα τμήμα της ακριβούς ανταλλαγής από τη θεωρία Hartree-Fock και ιδιοτιμές ανταλλαγής και συσχέτισης, υπολογισμένες από άλλες πηγές (ab initio ή εμπειρικές). Εμπλέκονται πλέον και οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου μέσω ενός παράγοντα λ , ως προς τον οποίο η ενέργεια ανταλλαγής συσχέτισης έχει γραμμική εξάρτηση.

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{xc}(\lambda) | \Psi_\lambda \rangle d\lambda \quad (3.18)$$

Και θεωρώντας την εξάρτηση γραμμική, καταλήγουμε:

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} E_{xc}(0) + \frac{1}{2} E_{xc}(1) \quad (3.19)$$

Στην περίπτωση όπου δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων το $\lambda=0$, και η ενέργεια συσχέτισης είναι μηδενική. Επομένως μένει μόνο η ενέργεια ανταλλαγής το οποίο υπολογίζεται από τις εξισώσεις Kohn-Sham. Όταν το $\lambda=1$ χρησιμοποιείται ένα συναρτησοειδές για την προσέγγιση των όρων ενέργειας για παράδειγμα το LDA. Αυτός ο συνδυασμός ακριβούς ενέργειας ανταλλαγής και συναρτησοειδούς ανταλλαγής-συσχέτισης προτάθηκε από τον Becke, ενώ σε ένα επόμενο στάδιο εισήγαγε και ημιεμπειρικούς συντελεστές για καλύτερη απόδοση των επιδράσεων δημιουργώντας το συναρτησοειδές Becke 3(B3).

Μοντέλα αυτής της μορφής ονομάστηκαν υβριδικά συναρτησοειδή καθώς συνδυάζουν την θεωρία των H-F για την ακριβή ενέργεια ανταλλαγής και συναρτησοειδή για την έκφραση της συσχέτισης. Το πιο διαδεδομένο συναρτησοειδές είναι το B3LYP⁷⁰, το οποίο έχει σφάλμα μικρότερο του 2 kcal/mol στην ενέργεια δεσμού και το καθιστά αρκετά καλό.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + \\ (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (3.20)$$

Οι παράμετροι a , b και c προσδιορίστηκαν μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα και εξαρτώνται από την μορφή των E_x και E_c , με τυπικές τιμές τους το $a=0,2$, $b=0,7$ και $c=0,8$.

3.8 Θεωρητικοί Υπολογισμοί σε Φθαλοκυανίνες

Οι Pc έχουν διάφορες ιδιότητες που παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για τις τεχνολογικές εφαρμογές. Η δομή των μορίων αυτών χαρακτηρίζεται από μια ή περισσότερες μακροκυκλικές υπομονάδες, οι οποίες περιέχουν νέφη π απεντοπισμένων ηλεκτρονίων, και από ένα κεντρικό μέταλλο ή μια ομάδα που συνήθως περιέχει μέταλλο. Σχεδόν όλα τα μέταλλα που υπάρχουν στον περιοδικό πίνακα έχουν χρησιμοποιηθεί για να συντεθούν διαφορετικά είδη μορίων MPc, όπου γενικά παίζουν το ρόλο δότη ηλεκτρονίων στις υπομονάδες. Εν συντομία οι παρακάτω ιδιότητες των φθαλοκυανινών μπορεί να σχετίζονται με μια τέτοια ιδιόμορφη δομή:

- Τα π απεντοπισμένα νέφη παρουσιάζουν υψηλή πολωσιμότητα και μια αξιοσημείωτη μη γραμμική οπτική ενεργότητα (NLO)⁷¹.
- Οξειδωμένοι⁷² κρύσταλλοι Pc είναι ημιαγωγοί. Τα υλικά των φθαλοκυανινών είναι ενδιαφέροντα εξ αιτίας των οπτικοηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων και της εξωγενούς αγωγιμότητας τους όταν κατεργάζονται με δέκτες ηλεκτρονίων (p-doping) ή δότες (n-doping). Τέτοια σύμπλοκα παρουσιάζουν ιδιότητες ανάλογες με τις μεταλλικές. Επιπλέον, ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό γνώρισμα της αγωγιμότητας των καλά διαταγμένων φθαλοκυανικών υλικών είναι η ανισοτροπία, η οποία δεν παρατηρείται συνήθως στα μέταλλα και στους συμβατικούς ανόργανους ημιαγωγούς. Οι οπές μάλιστα δείχνουν υψηλής κινητικότητα (μ) που μπορεί να φτάσει τιμές της τάξεως του $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁷³. Οι Pc μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστατικά των οργανικών ηλεκτρονικών συσκευών όπως OFETs (organic field-effect transistors) και OLED (organic light-emitting devices)⁷⁴.
- Οι υψηλής απορρόφησης συντελεστές έχουν μετρηθεί στο ορατό φάσμα φωτός για $\pi \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Η φθαλοκυανική στοιβάδα μπορεί να χρησιμοποιεί το φως για να παράγει φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια και οπές) που μπορούν να διαχωριστούν από την εσωτερικά

παραγόμενη τάση (V_{bi}) κατά μήκος ενός συνδέσμου και, ως εκ τούτου, παράγουν ένα φωτορεύμα και τροφοδοτούν ένα εξωτερικό ηλεκτρονικό κύκλωμα. Μόρια Pc, συνεπώς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χρωστικές ουσίες-ευαισθητοποιητές για υβριδικές ηλιακές κυψέλες⁷⁵.

- Μέταλλα των στοιχείων μεταπτώσεως με ασύζευκτα d ηλεκτρόνια σε σύμπλοκα υψηλού spin (π.χ., Fe, Co, Ni, Mn, Ru, V, κλπ.) προκαλούν τοπικές μαγνητικές ροπές στο μόριο της Pc⁷⁶. Έχει αναφερθεί ότι κάποια παραμαγνητικά μόρια φθαλοκυανινών εκδηλώνουν σιδηρομαγνητικές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις στη στερεή φάση. Ο β-τύπος της MnPc θα μπορούσε να συμπεριφερθεί ως σιδηρομαγνητικό υλικό, με κρίσιμη θερμοκρασία αυτή των 8.6 K, επάνω από την οποία το υλικό εκδηλώνει μόνο παραμαγνητική συμπεριφορά. Σε αυτό το πλαίσιο, οι πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι μοριακοί μαγνήτες, οι οποίοι συνδυάζουν το μαγνητισμό με ιδιότητες των υλικών διαφορετικών από αυτών των συμβατικών μεταλλικών συστημάτων, όπως είναι η διαλυτότητα, η οπτική διαπερατότητα, μπορούν να ανοίξουν το δρόμο για μια νέα κατηγορία μαγνητικών συσκευών⁷⁷.

Συνεπώς προκύπτει η αναγκαιότητα θεωρητικών μελετών νέων φθαλοκυανινών μορίων, ώστε να καταλήξουμε στη βέλτιστη δομή, να υπολογίσουμε τόσο γεωμετρικά δεδομένα όσο και τα HOMO και LUMO τροχιακά, καθώς και να συγκρίνουμε θεωρητικά υπολογιζόμενα δεδομένα με τα αντίστοιχα πειραματικά. Αποτέλεσμα αυτών θα είναι τόσο η σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων, όσο και η πρόβλεψη ιδιοτήτων νέων φθαλοκυανινικών μορίων χωρίς το κόστος και τον χρόνο της πειραματικής διαδικασίας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

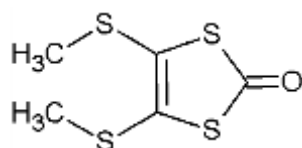
ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ

4.1 Όργανα και χρησιμοποιούμενες τεχνικές

Οι διαλύτες και τα αντιδραστήρια αγοράστηκαν από την Sigma-Aldrich. Οι συνθέσεις έλαβαν χώρα σε γραμμή κενού/αδρανούς ατμόσφαιρας χρησιμοποιώντας τεχνικές Schlenk, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Τα σημεία τήξης μετρώνται με συσκευή Buchi (pat. 320-338) και ταχύτητα θέρμανσης 120(a.u.) χωρίς διόρθωση ως προς τη πίεση. Τα φάσματα UV/Vis καταγράφονται με φασματοφωτόμετρα Hitachi U-2000 και Varian Cary 3E UV/Visible. Τα φάσματα ^1H και ^{13}C NMR σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καταγράφονται σε φασματοφωτόμετρο Varian 300 Unity Plus, που λειτουργεί στη συχνότητα των 299,948 MHz για το ^1H και των 75,421 MHz για τον ^{13}C . Σε όλες τις περιπτώσεις οι χημικές μετατοπίσεις αναφέρονται με βάση τον δευτεριωμένο διαλύτη (CDCl_3). Τα φάσματα υπερύθρου (IR) καταγράφονται στο φασματόμετρο Shimadzu IR Afiinity-1 σαν παστίλιες KBr. Τα φάσματα Raman καταγράφονται με συσκευή φασματοσκοπίας Renishaw inVia Raman microscope, στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών (ΕΙΕ). Τα φάσματα φθορισμού καταγράφονται με το φασματοφθορισμόμετρο Shimadzu RF-5301PC. Τα θερμογραφήματα καταγράφονται με το METTLER/TOLEDO TGA/DSC1 Star^e System. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί έγιναν με DFT και χρήση του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 09⁷⁸, του συναρτησοειδούς B3LYP⁷⁹ και για την βέλτιστη σχέση ακρίβειας-ταχύτητας επιλέχθηκαν οι βάσεις SVP⁸⁰ και 6-311G(2d,2p)⁸¹. Ο υπολογισμός έγινε στο υπολογιστικό cluster του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, που αποτελείται από 15 μονάδες SUN X4100 με τέσσερις επεξεργαστικούς πυρήνες η κάθε μία.

4.2 Παρασκευές συμπλόκων

4.2.1 Παρασκευή 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνης

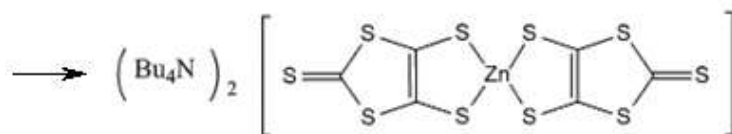
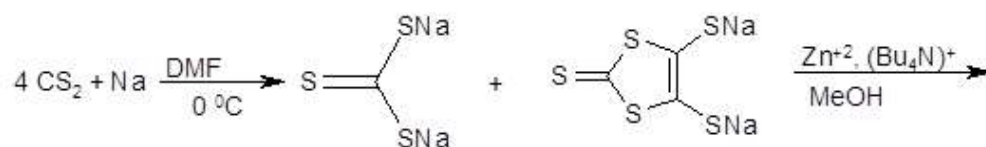


4.2.1.1 Παρασκευή $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ ⁸²



Mr=941.37

Αντίδραση



Αντιδραστήρια

1. CS_2
2. DMF
3. Na
4. $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$
5. $[\text{ZnSO}_4] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
6. H_2O
7. Ισοπροπανόλη
8. Διαιθυλαιθέρας

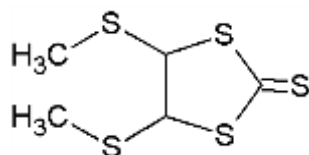
Μέθοδος Παρασκευής

Σε κωνική φιάλη του 1 L προστίθεται ο CS_2 (200 mL) και το DMF (400 mL) και

το διάλυμα ψύχεται με πάγο στο οποίο προστίθεται, υπό ατμόσφαιρα N₂, το Na (12.0 g, 521.7 mmol) σε πολύ μικρά κομμάτια. Ακολουθεί ανάδευση για τέσσερις με πέντε ώρες μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση με το Na. Στη συνέχεια διηθείται υπό ατμόσφαιρα N₂ σε σφαιρική φιάλη και στο διήθημα προστίθενται 10.0 mL EtOH και έπειτα το διάλυμα συμπυκνώνεται με απόσταξη υπό κενό σε θερμοκρασία 40 °C σε περιστροφικό συμπυκνωτήρα ελαττωμένης πίεσης. Εν συνεχεία ψύχεται και προστίθεται το (Bu₄N)Br (45.0 g, 139.4 mol) διαλυμένο σε 100 mL H₂O, ακολούθως ο ZnSO₄·7 H₂O (25.0 g, 87.3 mmol) διαλυμένο σε 200 mL NH₃ 25% w/w. Το διάλυμα αναδεύεται για 15 min και αφήνεται δύο ώρες για κροκίδωση. Διηθείται και εκπλένεται πολύ καλά με H₂O, ισοπροπανόλη, αιθέρα και αφήνεται να στεγνώσει. Τέλος ανακρυσταλλώνεται από μείγμα ισοπροπανόλης-ακετόνης σε αναλογία 50:50.

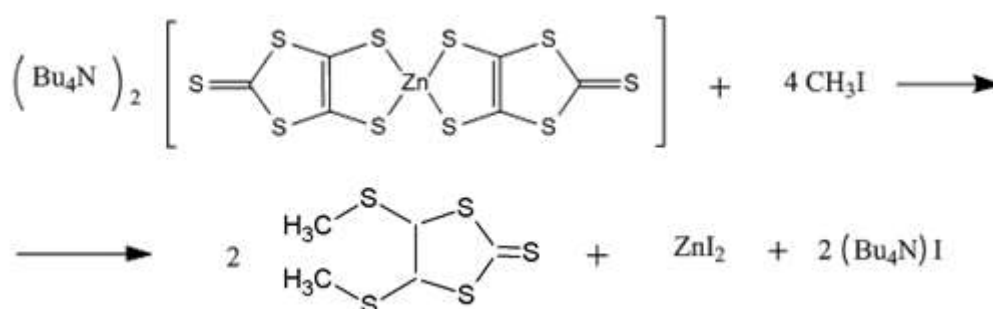
| | | |
|---------------|----------|-------|
| mp=174-175 °C | m=56,3 g | α=57% |
|---------------|----------|-------|

4.2.1.2 Παρασκευή 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-θειόνης



Mr=226.39

Αντίδραση



Αντιδραστήρια

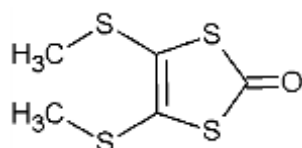
1. CH₃I
2. (Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂]
3. Ακετόνη
4. Μεθανόλη
5. CH₂Cl₂

Μέθοδος Παρασκευής

Το (Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂] (1.0 g, 1.06 mmol) προστίθεται σε 50mL ακετόνης και θερμαίνεται ήπια υπό συνεχή ανάδευση. Σχεδόν ταυτόχρονα προστίθενται 0.26 mL CH₃I. Αφήνουμε το διάλυμα υπό ανάδευση έως ότου το κόκκινο χρώμα του μετατραπεί σε σκούρο πράσινο. Ο διαλύτης απομακρύνεται, με απόσταξη υπό κενό, και ακολουθεί ανακρυστάλλωση από MeOH. Τέλος, με διήθηση παραλαμβάνεται κίτρινο κρυσταλλικό προϊόν.

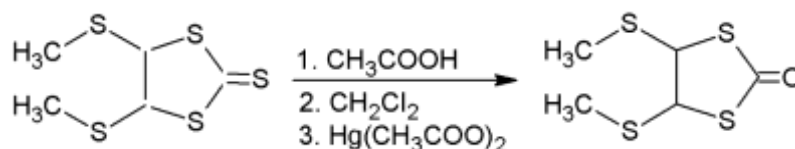
| | | |
|------------|----------|-------|
| mp=92-93°C | m=0.37 g | α=79% |
|------------|----------|-------|

4.2.1.3 Παρασκευή 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνη



Mr=210.38

Αντίδραση



Αντιδραστήρια

1. 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-θειόνη
2. CH₂Cl₂

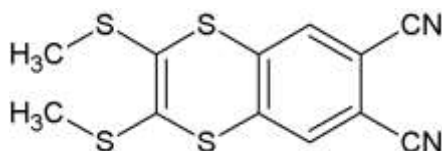
3. CH₃COOH
4. [(CH₃COO)₂Hg] (φωτοευαίσθητος)

Μέθοδος Παρασκευής

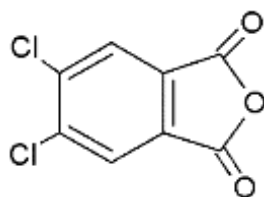
Ποσότητα 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-θειόνης (0.41g, 1.8 mmol) διαλύονται σε 30 mL CH₂Cl₂. Κατόπιν προστίθενται 10,0 mL CH₃COOH και το διάλυμα αναδεύεται. Ακολουθεί η προσθήκη του [(CH₃COO)₂Hg] (0.68 g, 1.8 mmol) και το διάλυμα χρωματίζεται πορτοκαλί. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης, το χρώμα του διαλύματος μεταβάλλεται από πορτοκαλοκόκκινο τελικά σε λευκό γαλακτώδες. Κατόπιν διηθείται με ηθμό G4, έτσι ώστε να συγκρατηθούν οι ενώσεις του υδραργύρου. Το διήθημα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και εκπλένεται 3 φορές με H₂O, για να απομακρυνθεί το CH₃COOH. Στην οργανική στιβάδα προστίθεται ενεργός άνθρακας, προς απομάκρυνση των έγχρωμων προσμίξεων, και ακολουθεί διήθηση και ξήρανση με MgSO₄. Το διαυγές διήθημα συμπυκνώνεται σχεδόν μέχρι ξηρού και η παραλαβή του προϊόντος γίνεται αφού αφεθεί για κάποια ώρα έως ότου εξατμιστεί όλη η ποσότητα του διαλύτη.

| | | |
|----------|----------|-------|
| mp=125°C | m=0.31 g | α=83% |
|----------|----------|-------|

4.2.2 Παρασκευή 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζολίου

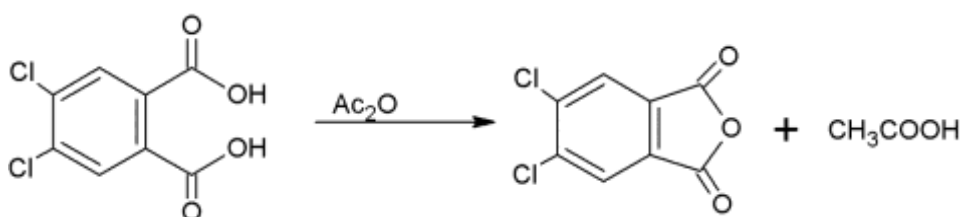


4.2.2.1 Παρασκευή 4,5-διχλωρο φθαλικού ανυδρίτη



Mr= 217,01

Αντίδραση



Αντιδραστήρια

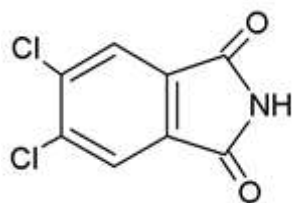
1. 5,6-διχλωρο-φθαλικό οξύ
2. Ac_2O
3. Εξάνιο

Μέθοδος παρασκευής

Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται το 4,5-διχλωρο φθαλικό οξύ (15.5 g, 67.0 mmol) και 30.0 mL οξικού ανυδρίτη (0.320 mol) και βράζονται ήπια με επαναροή για 5 ώρες, με παράλληλη αργή απόσταξη του παραγόμενου οξικού οξέος. Μετά το τέλος του βρασμού, ακολουθεί ψύξη του διαλύματος, το οποίο διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται διεξοδικά με εξάνιο (5x30 mL). Το τελικό λευκό προϊόν ξηραίνεται υπό κενό.

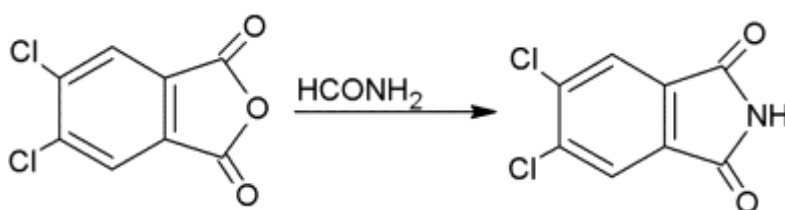
| | | |
|---------------|-----------|-------|
| mp=186-187 °C | m=13.70 g | α=96% |
|---------------|-----------|-------|

4.2.2.2 Παρασκευή 4,5-διχλωρο φθαλιμιδίου



Mr= 216.02

Αντίδραση



Αντιδραστήρια

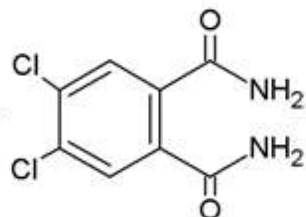
1. 4,5-διχλωρο φθαλικός ανυδρίτης
2. HCONH₂

Μέθοδος παρασκευής

Σε σφαιρική φιάλη προστίθεται ο 4,5-διχλωρο φθαλικός ανυδρίτης (24.0 g, 111 mmol) και 80.0 mL HCONH₂ και βράζονται ήπια με επαναρροή για 3 ώρες. Μετά το τέλος του βρασμού, ακολουθεί ψύξη του διαλύματος, το οποίο διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται πολύ καλά με απεσταγμένο H₂O (5x 30 mL). Το τελικό λευκό προϊόν ξηραίνεται πολύ καλά υπό κενό.

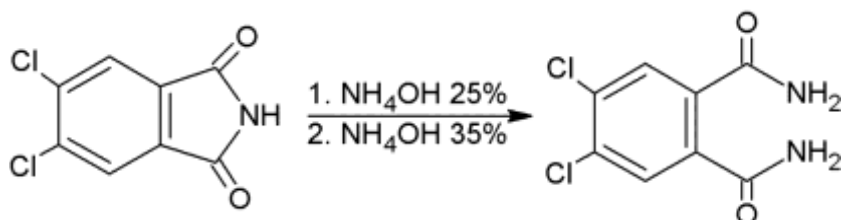
| | | |
|-----------|----------|---------|
| mp=209 °C | m=21,7 g | α=90,5% |
|-----------|----------|---------|

4.2.2.3 Παρασκευή 4,5-διχλωρο-βενζο-1,2-φορμαμίνης



Mr= 233,05

Αντίδραση



Αντιδραστήρια

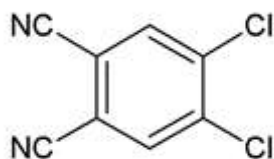
1. 4,5-διχλωρο φθαλιμίδιο
2. Υδατικό διάλυμα NH₃ 25% w/w
3. Υδατικό διάλυμα NH₃ 33% w/w

Μέθοδος παρασκευής

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL προστίθενται 4,5-διχλωρο φθαλιμίδιο (11.8 g, 54.6 mmol) και 300 mL υδατικού διαλύματος NH₃ 25% w/w. Η φιάλη πωματίζεται και αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθενται 100 mL υδατικού διαλύματος NH₃ 33% w/w και η ανάδευση συνεχίζεται για άλλες 24 ώρες. Το τελικό προϊόν λευκού χρώματος διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner, εκπλένεται με H₂O (5x 30 mL) και ξηραίνεται υπό κενό.

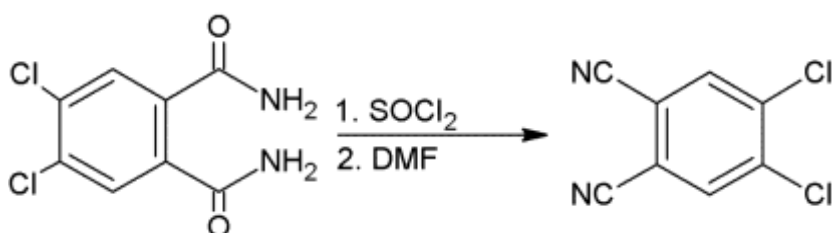
| | | |
|-----------|-----------|-------|
| mp=235 °C | m=12,73 g | α=71% |
|-----------|-----------|-------|

4.2.2.4 Παρασκευή 1,2-δικυανο-4,5-διχλωρο βενζόλιο



Mr=197,02

Αντίδραση



Αντιδραστήρια

1. 4,5-διχλωρο-βενζο-1,2-φορμαμίνη
2. SOCl₂
3. ξηρό DMF

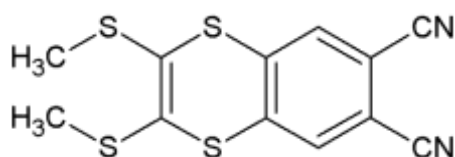
Μέθοδος παρασκευής

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 mL εφοδιασμένη με παγίδα υγρασίας P₂O₅ προστίθενται 30.0 mL ξηρού DMF και η διάταξη ψύχεται στους 0 °C (παγόνερο). Στη συνέχεια προστίθενται κάτω από ανάδευση 20.0 mL SOCl₂. Το διάλυμα αναδεύεται για 2 ώρες στους 0 °C και στη συνέχεια προστίθεται η 4,5-διχλωρο-βενζο-1,2-φορμαμίνη (6.80 g, 27.0 mmol) και η ανάδευση συνεχίζεται για 5 ώρες ακόμα ενώ η θερμοκρασία διατηρείται στους 0-5 °C. Μετά το πέρας αυτού του διαστήματος, αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και η ανάδευση συνεχίζεται για 24 ακόμα ώρες. Το μείγμα της αντίδρασης αποχύνεται σε 400 mL παγόνερο, υπό ανάδευση, για να εξουδετερωθεί η περίσσεια του SOCl₂ (πρόκειται για βίαιη, εξώθερμη

αντίδραση). Το ανωτέρω μείγμα διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται με H₂O (3x10 mL). Στη συνέχεια ανακρυσταλλώνεται 2 φορές από μεθανόλη και ξηραίνεται στο κενό.

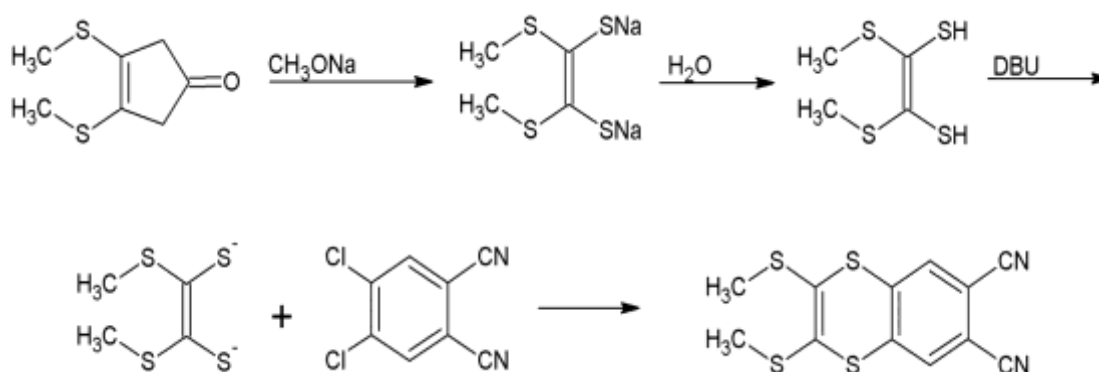
| | | |
|-----------|---------|-------|
| mp=183 °C | m=4,0 g | α=79% |
|-----------|---------|-------|

4.2.2.5 Παρασκευή 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διηλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζολίου



Mr=308.47

Αντίδραση



Αντιδραστήρια

1. 4,5-(διεθυλ-2,3-διηλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνη
2. Na
3. MeOH
4. 1,2-δικυανο-4,5-διχλωροβενζόλιο
5. DBU
6. H₂O

7. DMF

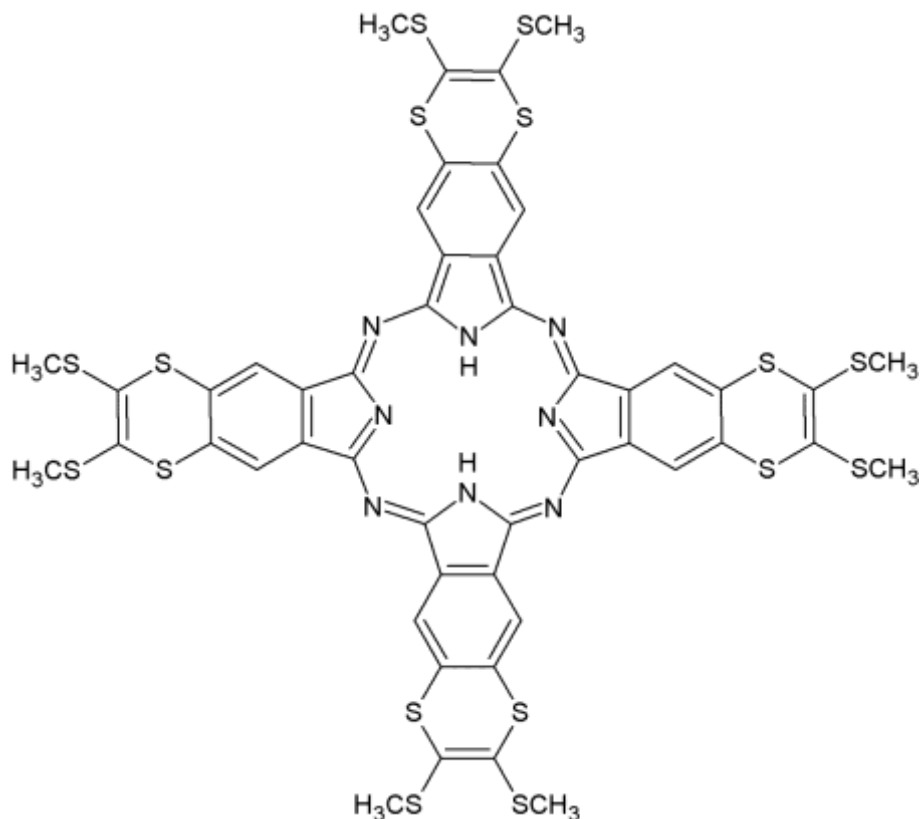
8. CH₂Cl₂

Μέθοδος παρασκευής

Σε φιάλη Schlenk των 250 mL που περιέχει 10.0 mL αποξυγονωμένης και απεσταγμένης MeOH προστίθεται Na (25.1 mg, 1.09 mmol) υπό ατμόσφαιρα Ar και ακολουθεί ανάδευση έως ότου το Na αντιδράσει πλήρως. Ακολούθως και κάτω από τις ίδιες συνθήκες, προστίθεται η 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνη (98.4 mg, 0.47 mmol) και η ανάδευση συνεχίζεται για μία ακόμα ώρα. Μετά το πέρας της αντίδρασης ο διαλύτης απομακρύνεται υπό κενό και υπό αδρανείς συνθήκες και στο προκύπτον ίζημα προστίθεται αποξυγονωμένο μείγμα των DMF, DBU και H₂O (7 mL, 450 μL, 60 μL αντίστοιχα). Το διάλυμα χρωματίζεται πορτοκαλί και αμέσως γίνεται και η προσθήκη του 1,2-δικυανο-4,5-διχλωροβενζολίου (91.8 mg, 0.47 mmol). Αφήνεται για ανάδευση 12 ώρες σε θερμοκρασία 5-10°C (με παγόλουτρο). Μετά το πέρας των 12 ωρών, στη φιάλη schlenk προστίθεται αργά και υπό ανάδευση παγωμένο H₂O και καταβυθίζεται ίζημα καφέ χρώματος. Το παραχθέν ίζημα διηθείται υπό κενό και περνά από στήλη χρωματογραφίας με silica από όπου και παραλαμβάνεται με CH₂Cl₂.

| | | |
|-----------------------|-------------------|---------------|
| mp =290-293 °C | m =98.6 mg | α =68% |
|-----------------------|-------------------|---------------|

4.3 Παρασκευή της 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 -τετρακίς[(4, 5- διμεθυλ- 2, 3 διιλδιθειο) -1, 3- διθειολ] φθαλοκυανίνης, H₂Pc



C₄₈H₃₄N₈S₁₆

Mr=1235.88

Αντιδραστήρια

1. 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζόλιο
2. Li
3. 1-πεντανόλη
4. CH₃COOH
5. MeOH

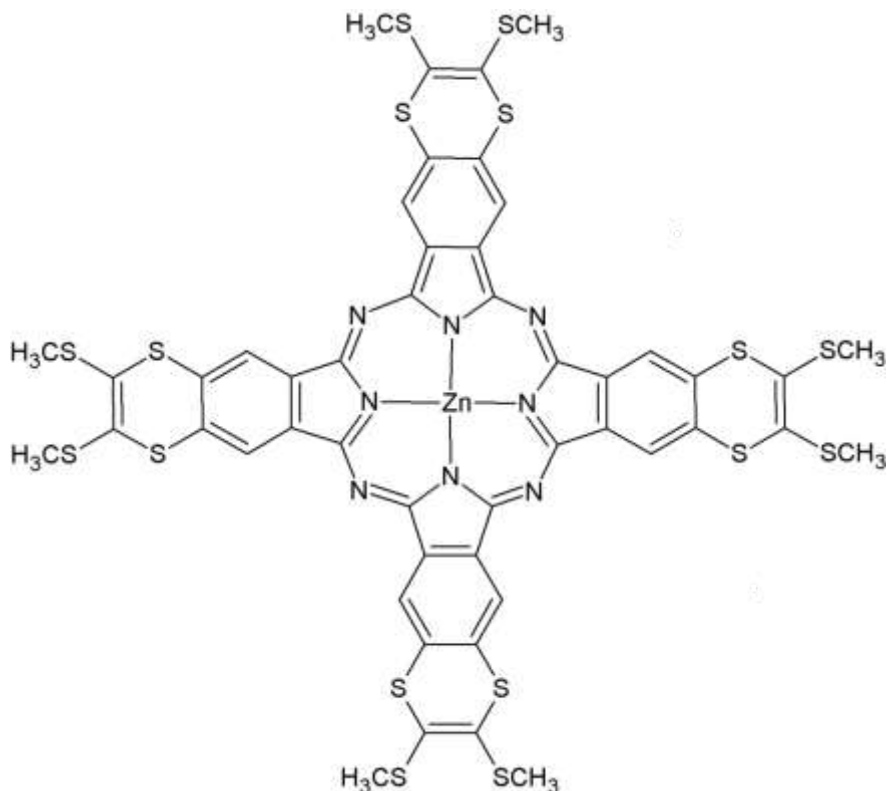
Μέθοδος παρασκευής

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη των 10 mL προστίθεται η 1-πεντανόλη (3 mL) και αποξυγονώνεται με ροή αργού. Η φιάλη τοποθετείται σε εστία και ξεκινά βρασμός με ήπια ανάδευση. Ακολουθεί η προσθήκη του Li (4.8 mg, 0.69 mmol), υπό αδρανείς συνθήκες, και μόλις αυτό αντιδράσει πλήρως προστίθεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, το 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζόλιο (44.3 mg, 0.13 mmol). Το διάλυμα

χρωματίζεται σκούρο πράσινο εντός μερικών δευτερολέπτων. Ο βρασμός συνεχίζεται για 1 ώρα και έπειτα το μείγμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τότε προστίθεται το οξικό οξύ (3-4 σταγόνες), και η μεθανόλη. Το ίζημα που σχηματίστηκε, περνά από ηθμό Buchner εκπλένεται διεξοδικά με θερμή μεθανόλη (5x10.0 mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Τα προκύπτον προϊόν καθαρίζεται περαιτέρω μέσω στήλης χρωματογραφίας με silica και συλλέγεται με διαλύτη DMSO. Το κλάσμα του DMSO εξατμίζεται μέχρι ξηρού, υπό κενό, και παραλαμβάνεται σκούρο πράσινο στερεό.

| | | |
|----------------------------------|-------------------|---------------|
| mp >350°C (αποσύνθεση) | m =11.5 mg | α =27% |
|----------------------------------|-------------------|---------------|

4.4 Παρασκευή της 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 -τετρακίς[(4, 5- διμεθυλ- 2, 3 διιλδιθειο) -1, 3- διθειολ] ψευδάργυρο φθαλοκυανίνης, ZnPc



C₄₈H₃₂N₈S₁₆Zn

Mr= 1299.27

Αντιδραστήρια

1. 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζόλιο
2. Zn(CH₃COO)₂
3. DMAE
4. MeOH

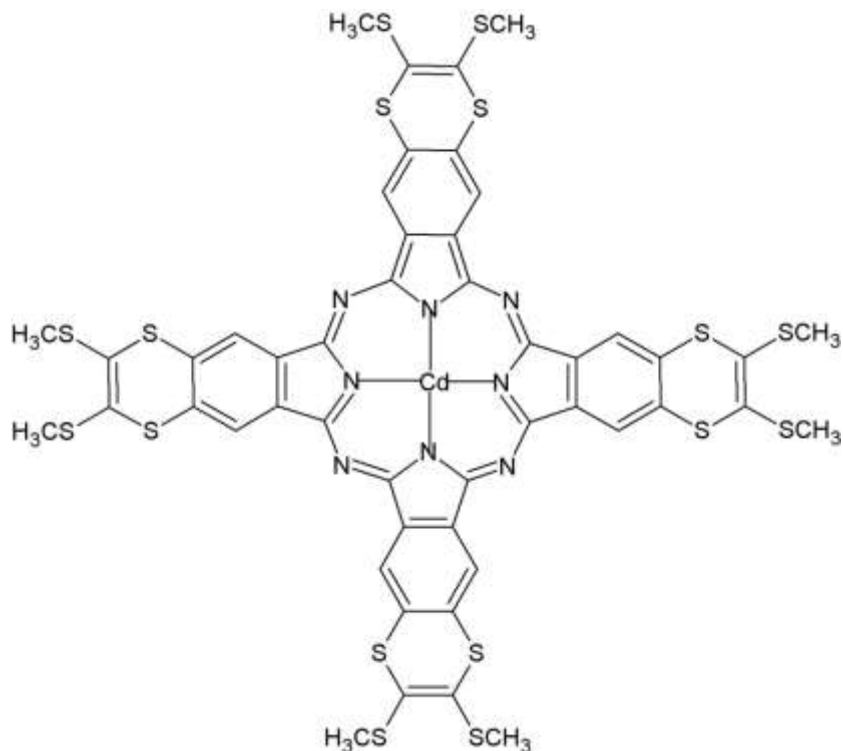
Μέθοδος παρασκευής

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη που περιέχει DMAE (15.0 mL), προστίθεται το 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζόλιο (58.8 mg, 0.19 mmol) και ο άνυδρος Zn(CH₃COO)₂ (8.9 mg 0.049 mmol). Η κωνική φιάλη τοποθετείται στο θάλαμο φούρνου μικροκυμάτων ύστερα από αποξυγόνωση με αργό για 20 λεπτά. Στη συνέχεια ακτινοβολείται με ισχύ 350 W για 30 λεπτά με ταυτόχρονη διαβίβαση Ar. Η αντίδραση παρακολουθείτε

κάθε 2 λεπτά. Το διάλυμα στη συνέχεια αφήνεται έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Στο μίγμα της αντίδρασης προστίθενται 20.0 mL μεθανόλη και βράζεται ήπια με επαναρροή για μία ώρα. Αφού ψυχθεί το μείγμα το παραγόμενο πράσινο στερεό διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner εκπλένεται διεξοδικά με θερμή μεθανόλη (5x10.0 mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Το προκύπτον προϊόν καθαρίζεται περαιτέρω μέσω στήλης χρωματογραφίας με silica, από όπου με THF παραλαμβάνεται το τελικό προϊόν, πράσινου σμαραγδί χρώματος.

| | | |
|----------------------------------|----------------|---------------|
| mp >350°C (αποσύνθεση) | m =18mg | α =29% |
|----------------------------------|----------------|---------------|

4.5 Παρασκευή της 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 -τετρακισ[(4, 5- διμεθυλ- 2, 3 διιλδιθειο) -1, 3- διθειολ] καδμιο φθαλοκυανίνης, CdPc



$C_{48}H_{32}N_8S_{16}Cd$

Mr= 1346.27

Αντιδραστήρια

1. 1,2-δικουανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζόλιο
2. DMAE
3. $CdCl_2 \cdot H_2O$
4. MeOH

Μέθοδος παρασκευής

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη που περιέχει DMAE (15.0 mL), προστίθεται το 1,2-δικουανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζόλιο (49.7 mg, 0.16 mmol) και ο άνυδρος $CdCl_2 \cdot H_2O$ (11.6 mg 0.057 mmol). Η κωνική φιάλη τοποθετείται στο θάλαμο φούρνου μικροκυμάτων ύστερα από αποξυγόνωση με αργό για 20 λεπτά. Στη συνέχεια ακτινοβολείται με ισχύ 350 W για 30 λεπτά με ταυτόχρονη διαβίβαση Ar. Η αντίδραση παρακολουθείτε κάθε 2

λεπτά. Το διάλυμα στη συνέχεια αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Στο μίγμα της αντίδρασης προστίθενται 20.0 mL μεθανόλη και βράζεται ήπια με επαναροή για μία ώρα. Αφού ψυχθεί το μείγμα το παραγόμενο πράσινο στερεό διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner εκπλένεται διεξοδικά με θερμή μεθανόλη (5x10.0 mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Το προκύπτον προϊόν καθαρίζεται περαιτέρω μέσω στήλης χρωματογραφίας με silica, από όπου με THF παραλαμβάνεται το τελικό προϊόν, πράσινου κυπαρισσί χρώματος.

| | | |
|----------------------------------|-------------------|---------------|
| mp >350°C (αποσύνθεση) | m =23.4 mg | α =43% |
|----------------------------------|-------------------|---------------|

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε μία νέα φθαλοκυανίνη ($H_2Pc-t-DMT$) καθώς και τα σύμπλοκα αυτής με ψευδάργυρο και κάδμιο ($MPc-t-DMT$, $M=Zn, Cd$). Το μόριο της φθαλοκυανίνης έχει έναν επιπλέον εξαμελή δακτύλιο με δύο άτομα θείου στον οποίο είναι ενωμένες δύο ομάδες $-SCH_3$. Συνολικά, υπάρχουν στο σύμπλοκο τέσσερα άτομα θείου ανά υπομονάδα φθαλοκυανίνης.

Ο τρόπος παρασκευής των προδρόμων και των τελικών συμπλόκων παρουσιάζεται συνοπτικά (*Σχήμα 5.1*) κάτωθι. Η 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνη **(1)** καθώς και το 1,2-δικύανο-4,5-διχλωρο βενζόλιο **(2)** παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

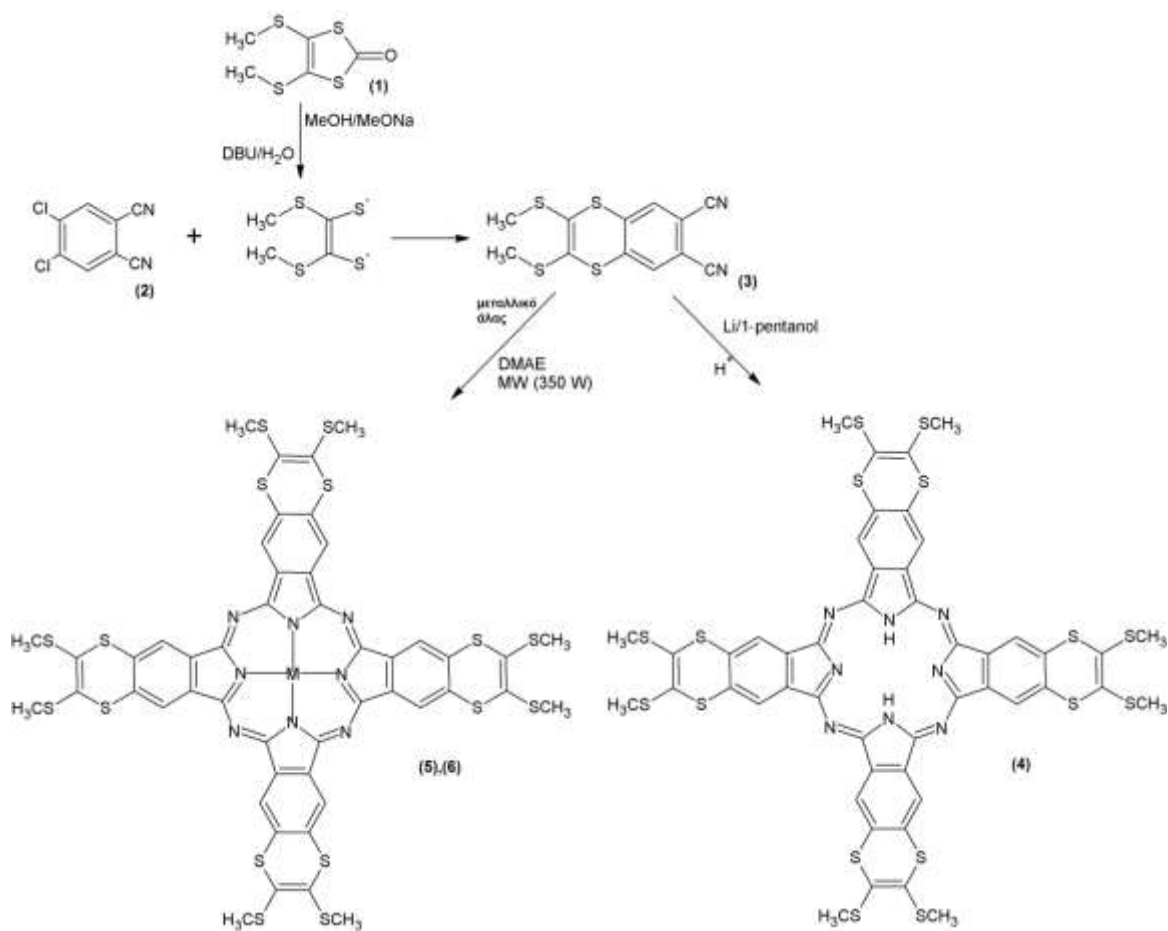
Το 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο) -1,3-διθειολ] βενζόλιο **(3)** παρασκευάστηκε από την 4,5-(διμεθυλ-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνη **(1)** και το 1,2-δικυανο-4,5-διχλωροβενζόλιο **(2)** μέσω μίας πυρηνόφιλης αρωματικής υποκατάστασης.

Η παρασκευή της ελεύθερης μετάλλου φθαλοκυανίνης **(4)** επιτυγχάνεται μέσω της μεθόδου του Linstead, με χρήση ασταθούς κεντρικού μεταλλικού ιόντος (Li^+) και επακόλουθη αντικατάσταση του από τα υδρογονοκατιόντα του οξέος.

Ο κυκλοτετραμερισμός του φθαλονιτριλίου **(3)** για να παραχθούν οι φθαλοκυανίνες του ψευδαργύρου **(5)** και του καδμίου **(6)** επιτεύχθηκε θερμικά σε διαλύτη DMAE, με χρήση μικροκυμάτων, παρουσία των κατάλληλων μεταλλικών αλάτων ($ZnCl_2$ και $CdCl_2 \cdot H_2O$ αντίστοιχα).

Ο καθαρισμός και η απομόνωση των τελικών προϊόντων επιτεύχθηκε με χρήση στήλης χρωματογραφίας με silica. Στη περίπτωση των μεταλλικών συμπλόκων ο διαλύτης έκλουσης ήταν το THF, ενώ του ελεύθερου υποκαταστάτη το DMSO.

Οι δομές και η σύνθεση των καινούριων συμπλόκων επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπία IR, Raman, 1H NMR, UV-Vis, και TGA. Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών DFT βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, επιβεβαιώνοντας τα.

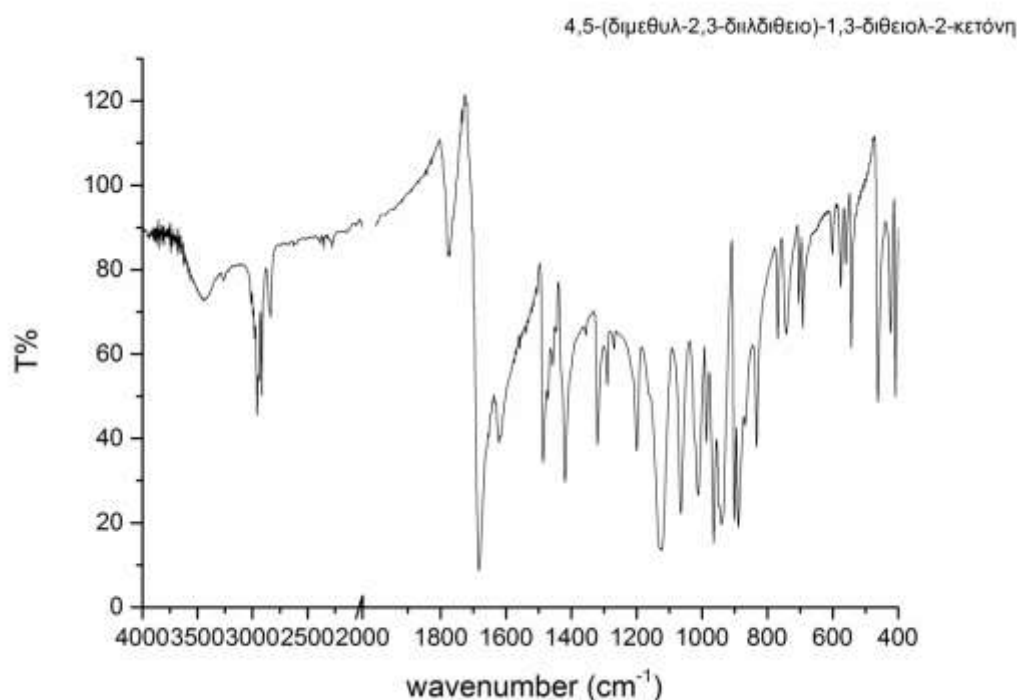


Σχήμα 5.1: Συνοπτική παρουσίαση συνθετικής πορείας

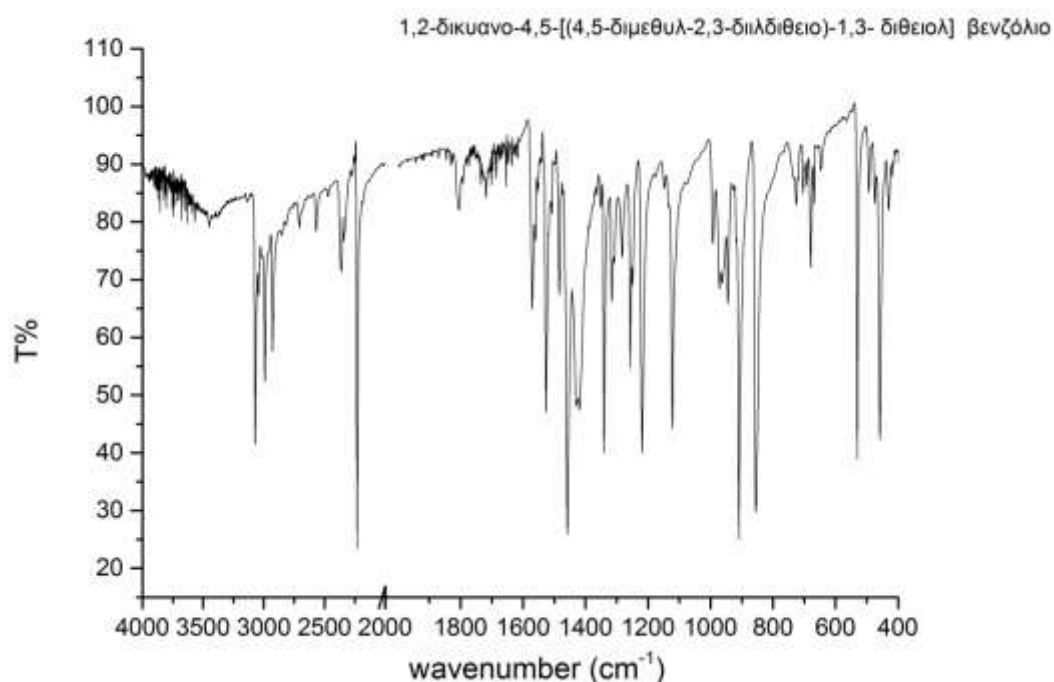
5.1 Πειραματικά αποτελέσματα

5.1.1 Δονητική Φασματοσκοπία (IR, Raman)

Ξεκινώντας με τα φάσματα υπερύθρου (IR) ελέγχεται αδρομερώς η σύνθεση αλλά και η καθαρότητα των προϊόντων. Η σύνθεση της κετόνης **(1)** (*Εικόνα 5.1*) επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση στο φάσμα, ευρείας ταινίας μεγάλης έντασης στους 1679 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού C=O. Η εξαφάνιση της συγκεκριμένης ταινίας καθώς και αυτής στους 684 cm^{-1} (ταινία που οφείλεται στην έκταση δεσμού C-Cl και απαντάται στο φάσμα του 1,2-δικύανο-4,5-διχλωρο βενζολίου **(2)**, στο φθαλονιτρίλιο **(3)** (*Εικόνα 5.2*), καθώς επίσης και η εμφάνιση μιας νέας κορυφής στους 2229 cm^{-1} , που αφορά στις εκτάσεις του δεσμού C≡N, πιστοποιούν τη σύνθεση του. Η καθαρότητα των συμπλόκων **(5),(6)** καθώς και της ελεύθερης μετάλλου φθαλοκυανίνης **(4)** ελέγχεται αρχικά από την απουσία της οξείας ταινίας του C≡N στο IR λόγω του κυκλοτρετραμερισμού του δινιτρίλιου **(3)**. Τέλος η σύμπλεξη του μετάλλου επιβεβαιώνεται με την απουσία ταινίας περί τους 3278 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στην έκταση του δεσμού N-H του φθαλοκυανικού δακτυλίου και εμφανίζεται μόνο στο φάσμα της **(4)** .



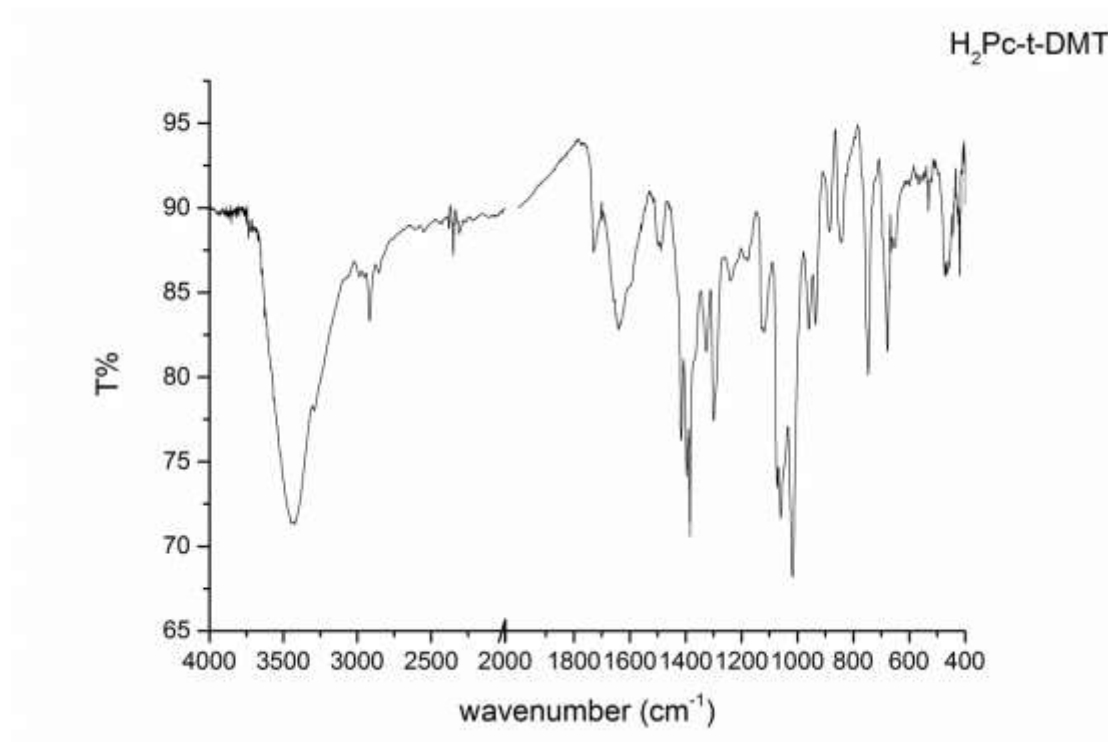
Εικόνα 5.1: Φάσμα IR της **1**



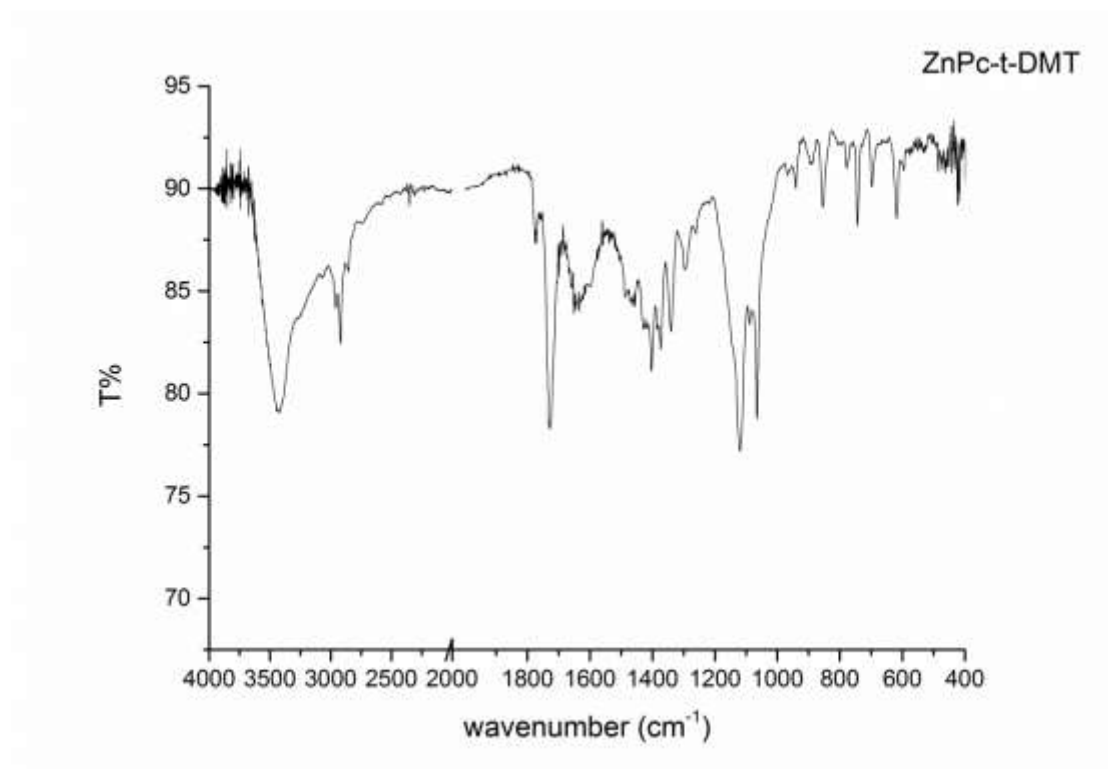
Εικόνα 5.2: Φάσμα IR της 3

Οι χαρακτηριστικές ταινίες που εμφανίζονται στα φάσματα IR των φθαλοκυανινών, εμφανίζονται και εδώ (*Εικόνες 5.3-5.5*). Οι δονήσεις που αφορούν στην αναπνοή του φθαλοκυανικού δακτυλίου, εμφανίζονται σε χαμηλή φασματική περιοχή, και μέχρι τους 650 cm^{-1} , και οφείλονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις, τόσο εντός όσο και εκτός του επιπέδου των μορίων. Οι σκελετικές δονήσεις έκτασης των δεσμών του μορίου παρατηρούνται στους 950 cm^{-1} . Τα πυρρόλια δίνουν κορυφή στους 800 cm^{-1} που οφείλεται σε συμμετρική δόνηση τους, ενώ η αντίστοιχη αντισυμμετρική δόνηση εμφανίζεται περίπου στους 1100 cm^{-1} και είναι μικρότερης έντασης. Μια χαρακτηριστική απορρόφηση στα περίπου 740 cm^{-1} αποδίδεται στην εγκάρσια παλινδρομική κάμψη γωνιών (*wag*) των αρωματικών υδρογόνων. Η συμμετρική έκταση δεσμών της άζα ομάδας του κεντρικού δακτυλίου στους 1394 cm^{-1} είναι η πιο χαρακτηριστική μιας τετραπλέτας κορυφών στη περιοχή των $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, μαζί με τις κορυφές της συμμετρικής δόνησης έκτασης των μεθυλικών υδρογόνων των τερματικών υπομονάδων, τη συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου των βενζολικών υδρογόνων και τη συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου των βενζολίων. Οι δονήσεις έκτασης των δεσμών C–S εμφανίζονται με μία κορυφή μικρής έντασης στους 760 cm^{-1} . Τέλος, τα

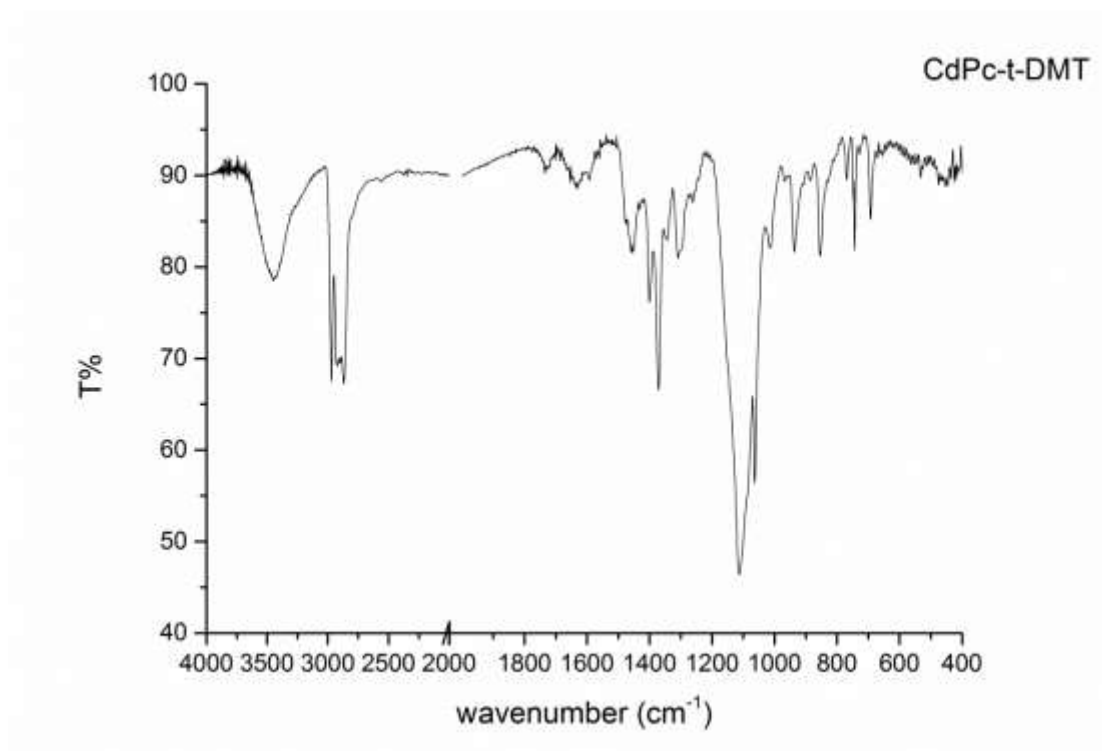
μεθυλικά υδρογόνα εμφανίζονται και στους 2900 cm^{-1} , ενώ σε αυτή τη περιοχή, σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς, και μόνο στο φάσμα της ελεύθερης μετάλλου φθαλοκυανίνης εμφανίζεται η κορυφή της έκταση του δεσμού N–H.



Εικόνα 5.3: Φάσμα IR της 4



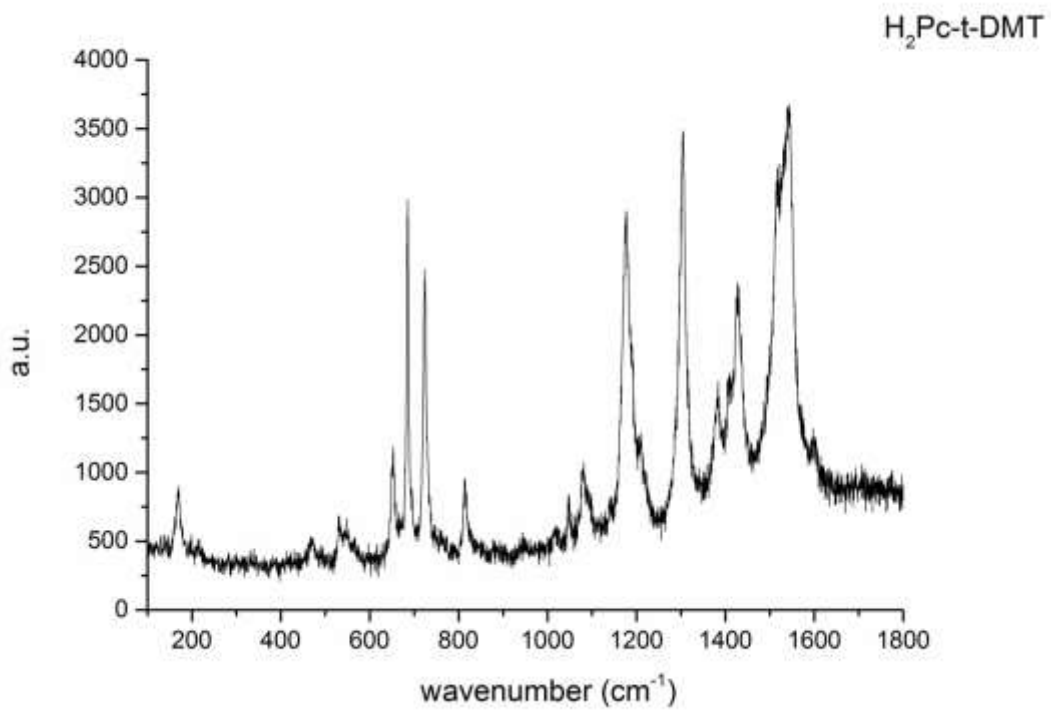
Εικόνα 5.4: Φάσμα IR της 5



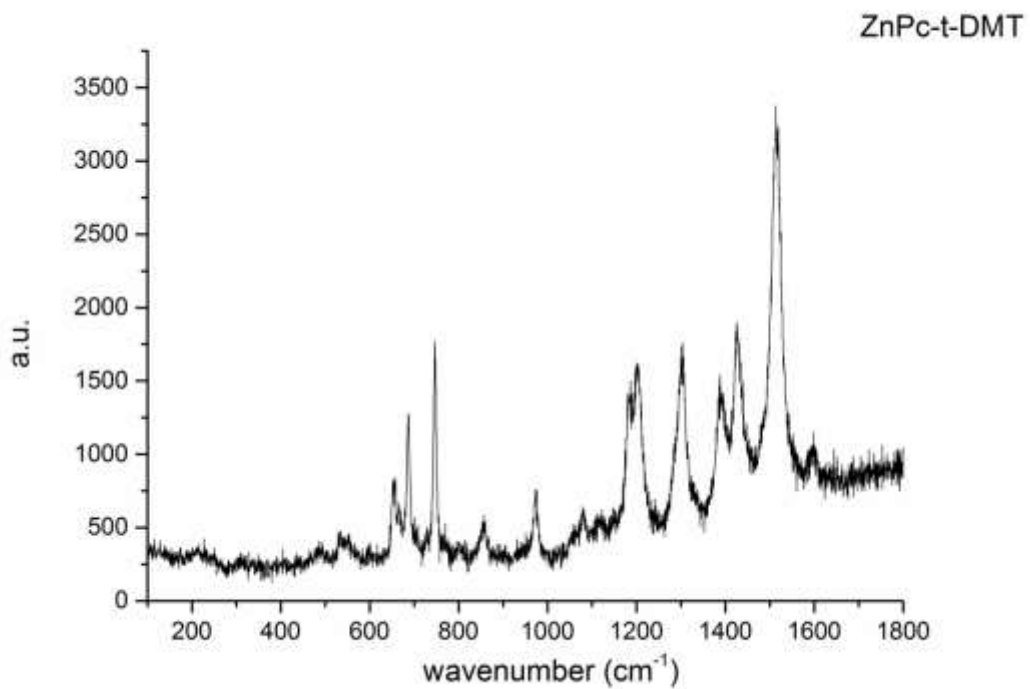
Εικόνα 5.5: Φάσμα IR της 6

Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν υπό διαφορετικές συνθήκες το καθένα. Για τα φάσματα των **(4)** και **(5)** χρησιμοποιήθηκε laser He/Ne συνολικής ισχύος 3.3 mW. Το μήκος κύματος διέγερσης είναι στα 633 nm, ενώ η ένταση της ακτινοβολίας είναι 10% για τη φθαλοκυανίνη (*Εικόνα 5.6*), ενώ είναι 5% για το σύμπλοκο του ψευδαργύρου (*Εικόνα 5.7*). Σε ακτινοβολία ισχυρότερη του 50% και υπό αυτές τις συνθήκες τα δείγματα καίγονται. Για το δείγμα της φθαλοκυανίνης του καδμίου **(6)** (*Εικόνα 5.8*) χρειάστηκε laser He/Ne αλλά και Ar, η ισχύ του οποίου είναι στα 3.5 mW. Το μήκος κύματος διέγερσης είναι στα 633 και 488 nm αντίστοιχα, ενώ η ένταση της ακτινοβολίας είναι 10% για το laser He/Ne ενώ για το laser Ar είναι 5%. Ο λόγος για τη χρήση και των δύο laser, έγκειται στο γεγονός ότι με το μεν He/Ne εμφανίζονται οι κορυφές στους χαμηλότερους κυματαριθμούς, χάνονται όμως αυτές, σε υψηλότερους λόγω του ότι πέφτουμε σε περιοχή φωταύγειας. Το φάσμα αντίθετα με το laser του Ar, δεν εμφανίζει φωταύγεια, αλλά επίσης έχει χάσει όλες τις κορυφές από τους 1000 cm^{-1} και κάτω. Όσο αφορά στο συγκεκριμένο

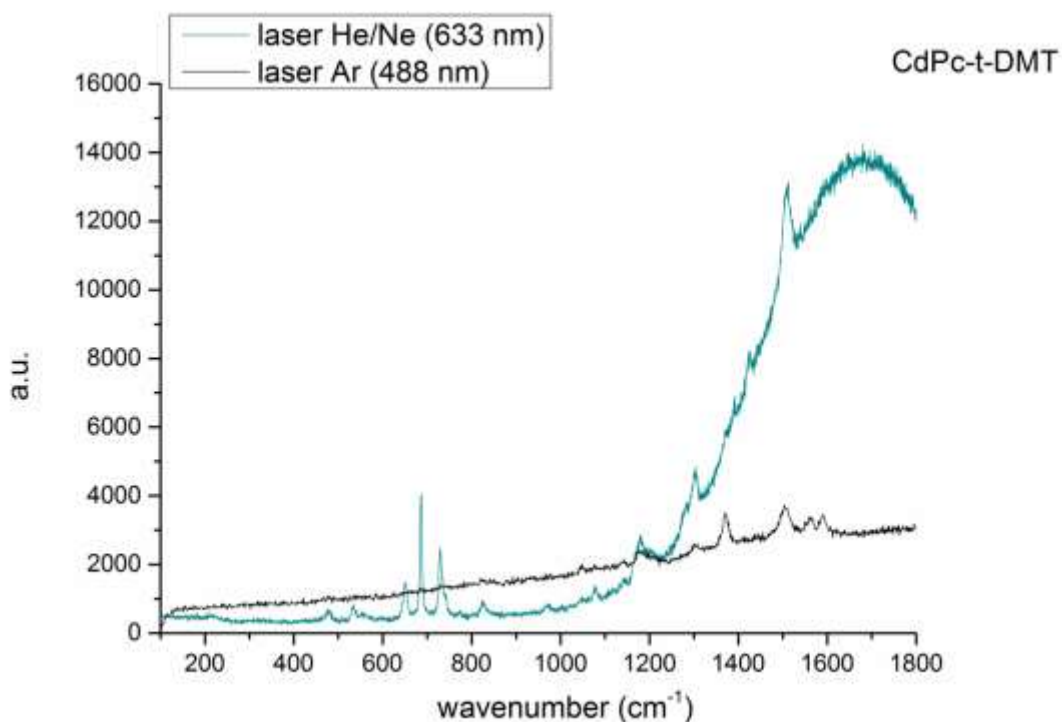
laser, το δείγμα καταστρέφεται όταν η ένταση της ακτινοβολίας ξεπεράσει το 15% της συνολικής ισχύος του.



Εικόνα 5.6: Φάσμα Raman της 4



Εικόνα 5.7: Φάσμα Raman της 5



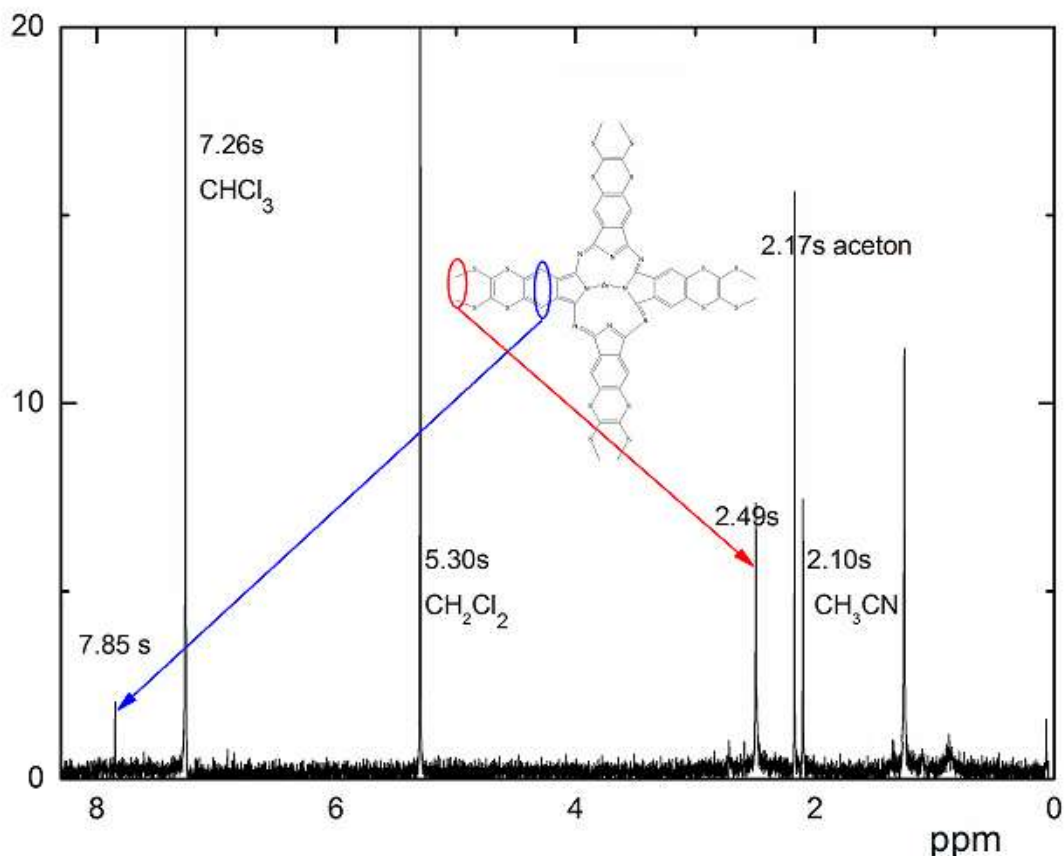
Εικόνα 5.8: Φάσμα Raman της 6

Τα φάσματα Raman των τριών ενώσεων, παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες μεταξύ τους και είναι χαρακτηριστικά για τη συγκεκριμένη οικογένεια ενώσεων. Επιπροσθέτως και σε αντιδιαστολή με τα φάσματα του IR έχουν πολύ πιο λίγες και καλύτερα διαχωρισμένες κορυφές κάνοντας το χαρακτηρισμός τους όχι μόνο πιο εύκολο, αλλά και πιο αξιόπιστο. Έτσι, η κορυφή που απαντάται περί τους 1520 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις των βενζολίων των ισοϊνδολικών μονάδων, ενώ η διπλή κορυφή στους 1400 cm^{-1} οφείλεται στις εκτάσεις της C= N αζα ομάδας. Η κορυφή που βρίσκεται κοντά στους 1300 cm^{-1} , η οποία έχει και πολύ μεγάλη ένταση είναι απόρροια της έκτασης του δεσμού C=C του πυρρολίου. Χαμηλότερα και σε περιοχή $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, περιέχονται κορυφές που οφείλονται κυρίως σε εντός επιπέδου, κάμψεις δεσμών C-H, ενώ η εγκάρσια παλινδρομική κάμψη τους εμφανίζεται περί τους 750 cm^{-1} . Τέλος, οι δονήσεις ανάμεσα στους 500 και 700 κυματαριθμούς, οφείλονται στην αναπνοή του φθαλοκυανικού δακτυλίου.

5.1.2 Φασματοσκοπία Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹H-NMR)

Στο ¹H-NMR φάσμα της **(5)** (*Εικόνα 5.9*) παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 2.49 ppm που σχετίζονται με τα μεθυλικά πρωτόνια των περιφερειακών διθείο δακτυλίων, ενώ στα 7.85 ppm η εξίσου απλή κορυφή σχετίζεται με τα αρωματικά πρωτόνια του φθαλοκυανικού σκελετού. Η αναλογία των εμβαδών των δύο κορυφών είναι 3(CH₃) : 1(Ar-H), όπως και είναι αναμενόμενο. Το φάσμα έχει ληφθεί σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃). Στο φάσμα επίσης εμφανίζονται και κάποιες κορυφές διαλυτών, που πιθανότατα οφείλονται στον καθαρισμό της ουσίας με στήλη χρωματογραφίας. Ξήρανση του δείγματος σε φούρνο και επανάληψη του φάσματος δε βελτιώνει το αποτέλεσμα. Παρόλα αυτά οι χημικές τους μετατοπίσεις, που συμφωνούν απολύτως με τις μετατοπίσεις του εκάστοτε διαλύτη σε περιβάλλον χλωροφορμίου, καθώς και οι μεγάλες εντάσεις των κορυφών τους, μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι δεν οφείλονται σε κάποια άλλη αιτία.

Τα φαινόμενα συσσωμάτωσης που παρουσιάζονται σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις στην ελεύθερη φθαλοκυανίνη **(4)**, αλλά και στο σύμπλοκο του καδμίου **(6)** δεν μας επιτρέπουν να έχουμε εξίσου καθαρά φάσματα. Συγκεκριμένα, στην ένωση **(4)** όπου λόγω της περιορισμένης της διαλυτότητας, χρησιμοποιείται σαν διαλύτης δευτεριωμένο DMSO, το οποίο προάγει περαιτέρω τη συσσωμάτωση (όπως θα δούμε και παρακάτω) δεν εμφανίζεται ουδεμία κορυφή της ένωσης, και το φάσμα περιέχει μονάχα κορυφές διαλυτών. Στο φάσμα του καδμίου υπάρχει μόνο η κορυφή των μεθυλικών υδρογόνων, και αυτή σε πολύ χαμηλή ένταση.



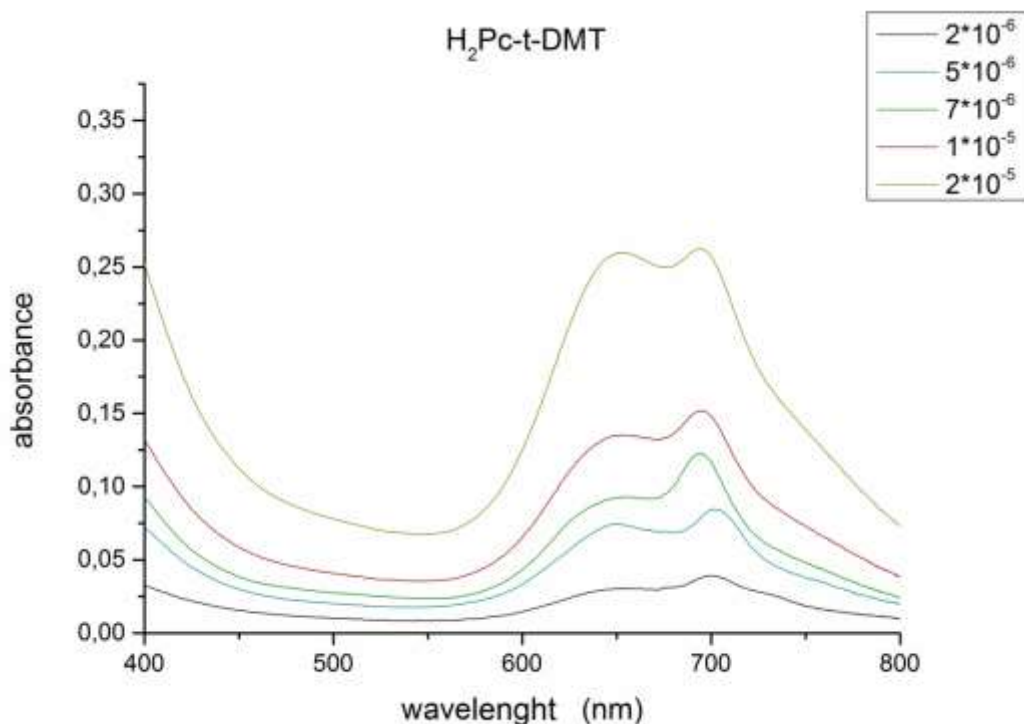
Εικόνα 5.9: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της 5

5.1.3 Ηλεκτρονική φασματοσκοπία

5.1.3.1 Ορατό-Υπεριώδες (Uv-Vis)

Δεδομένου ότι οι οπτικές ιδιότητες των φθαλοκυανινών είναι και οι πλέον χαρακτηριστικές, πολλά συμπεράσματα προκύπτουν από την ανάλυση αυτού του είδους των φασμάτων. Ο διαλύτης για τα φάσματα του οργανικού υποκαταστάτη, είναι το DMSO, ενώ για τα σύμπλοκα το THF.

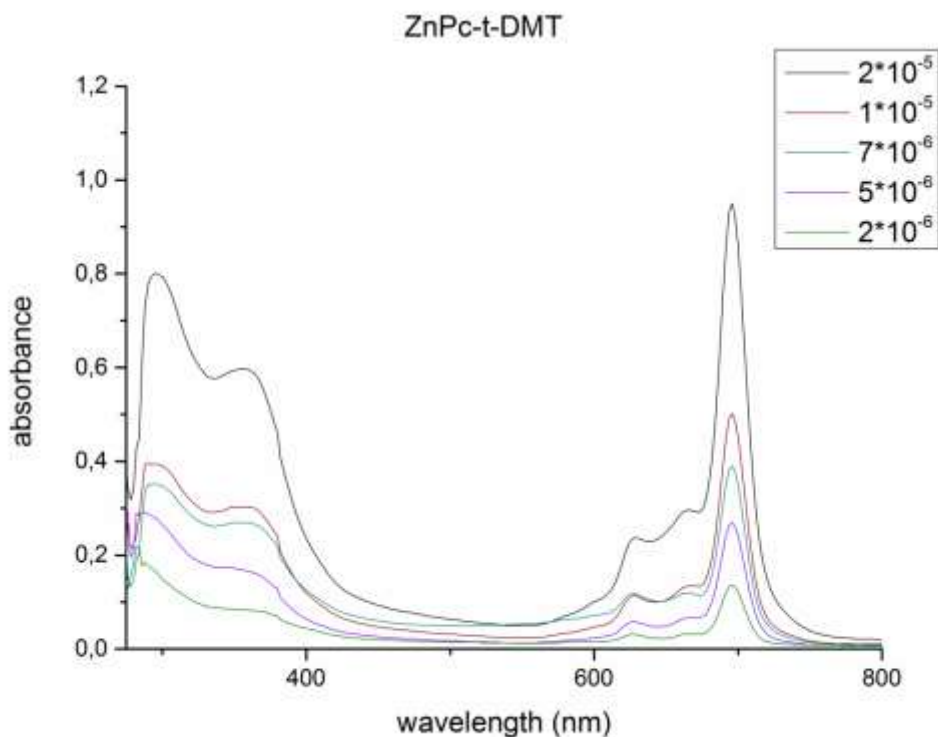
Τα φάσματα ορατού υπεριώδους παρουσιάζουν ομοιότητες, αλλά οι διαφορές τους είναι πολύ πιο έντονες. Η ελεύθερης μετάλλου φθαλοκυανίνη (**4**) και αυτή του ψευδαργύρου (**5**), παρουσιάζουν ακραίες συμπεριφορές, ενώ το σύμπλοκο με το κάδμιο (**6**) βρίσκει τις ιδιότητες του ανάμεσα στις δύο προηγούμενες. Η περιορισμένη διαλυτότητα της (**4**) δεν επέτρεψε ανάλυση τόσο εκτενή, όσο έγινε για τα σύμπλοκα, οδήγησε όμως σε συμπεράσματα για τη συμπεριφορά της.



Εικόνα 5.10: Φάσμα Uv-Vis της 4

Λόγω του διαλύτη δεν παίρνουμε αξιόπιστη μέτρηση για τη Soret ταινία της συγκεκριμένης ένωσης. Παρατηρείται όμως πολύ ενδιαφέρουσα συμπεριφορά στη Q ταινία (*Εικόνα 5.10*), καθώς όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, η κορυφή από τα 701 μετακινείται στα 694 nm. Η κορυφή που υπάρχει αριστερά της, παραμένει σταθερή στα 649 nm. Οι σχετικές εντάσεις των δύο αυτών κορυφών μεταβάλλονται ανομοιόμορφα. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική συμπεριφορά συσσωμάτωσης και πιθανότατα, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, το σύστημα περνά σε μεγαλύτερου βαθμού συσσωματωμένα συστήματα. Επιπλέον το φάσμα δεν υποστηρίζει την ύπαρξη μονομερούς μορφής, ούτε και στη χαμηλότερη συγκέντρωση καθώς ούτε εκεί είναι διακριτή η Q ταινία. Η συμπεριφορά αυτή βέβαια είναι πιθανό να οφείλεται και στο διαλύτη, δεδομένου όμως ότι η διαλυτότητα είναι μικρή στους λοιπούς κοινούς οργανικούς διαλύτες, δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα.

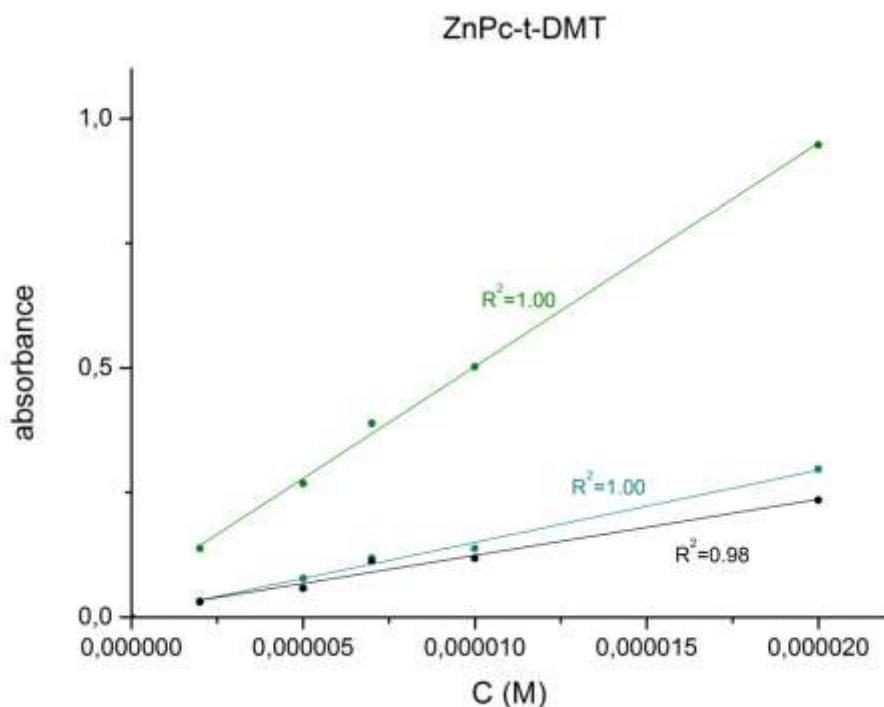
Περνώντας στο σύμπλοκο **(5)**, τα φάσματα είναι πολύ καλύτερα. Η Q ταινία εμφανίζεται στα 696 nm, με δύο ώμους στα 665 και 628 nm. Η Soret περιοχή εμφανίζει δύο ώμους στα 295 και 359 nm.



Εικόνα 5.11: Φάσμα Uv-Vis της 5

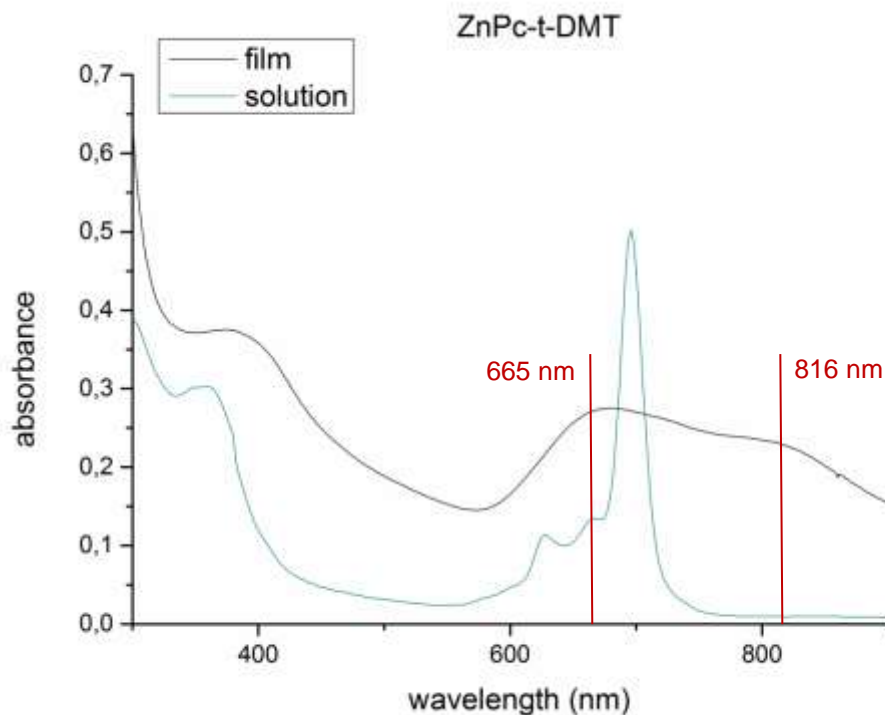
Η συμπεριφορά αυτή του συμπλόκου (*Εικόνα 5.11*) του ψευδαργύρου είναι και η αναμενόμενη, δεδομένου ότι το συγκεκριμένο σύμπλοκο είναι το μοναδικό που δίνει σήμα στο NMR και για τις δύο ομάδες υδρογόνων, ενώ στα άλλα δύο, η έλλειψη σήματος αποδόθηκε στη συσσωμάτωση. Όμως δε μπορεί να θεωρηθεί ότι το σύμπλοκο δε δημιουργεί ποτέ συσσωματώματα. Πρέπει να διερευνηθούν διάφορες παράμετροι.

Αρχικά, ο νόμος των Lambert-Beer, αποτελεί μία ένδειξη για το πόσα χημικά είδη παράγουν το φάσμα του Uv-Vis. Στη περίπτωση του συμπλόκου το ψευδαργύρου, ο νόμος ακολουθείται με το διάγραμμα της απορρόφησης ως προς τη συγκέντρωση να είναι ευθεία τόσο για την κύρια Q ταινία, όσο και για τους δύο ώμους στα 665 και 628 nm (*Εικόνα 5.12*). Η γραμμική αυτή μεταβολή της απορρόφησης δείχνει ότι δε μεταβάλλεται ενδογενώς η σύσταση του διαλύματος και υποδεικνύει την ύπαρξη ενός μόνο απορρόφητη στο διάλυμα. Δεδομένου όμως ότι τα προς εξέταση δείγματα ανήκουν σε ένα μικρό εύρος συγκεντρώσεων, δε μπορεί να θεωρηθεί η συμπεριφορά αυτή καθολική. Με άλλα λόγια, το σύμπλοκο είναι πιθανό, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να συσσωματώνεται.



Εικόνα 5.12: Διάγραμμα Lambert-Beer για την Q ταινία (πράσινο) και τους ώμους στα 665 (μπλε) και 628 (μαύρο) nm για την 5

Θα πρέπει λοιπόν οι ιδιότητες του συμπλόκου να εξεταστούν και υπό διαφορετικές συνθήκες, όπως, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, διαφορετικοί διαλύτες και τέλος να μελετήσουμε τη σταθερότητα των διαλυμάτων του στο χρόνο. Αρχίζοντας από το τέλος, τα φάσματα των ίδιων διαλυμάτων της εικόνας 5.11 επαναμετρήθηκαν μετά από μεγάλο διάστημα και το σύμπλοκο βρέθηκε σταθερό σε συνθήκες διαλύματος. Τα φάσματα δεν έχουν διαφορές και μία ελάχιστη αύξηση της απορρόφησης οφείλεται στο ότι ένα μέρος του THF όντας πολύ πτητικό έχει εξατμιστεί. Όσο αφορά στη συγκέντρωση, τα ήδη υπάρχοντα διαλύματα έχουν υψηλή απορρόφηση και οποιαδήποτε μέτρηση από αυτήν και πάνω δεν θα είναι ιδιαίτερα αξιόπιστη. Δεδομένης και της καλής διαλυτότητας του συμπλόκου σε πτητικούς διαλύτες, δημιουργήθηκαν υμένια του, και η απορρόφηση μετρήθηκε πια απευθείας στο στερεό (*Εικόνα 5.13*).

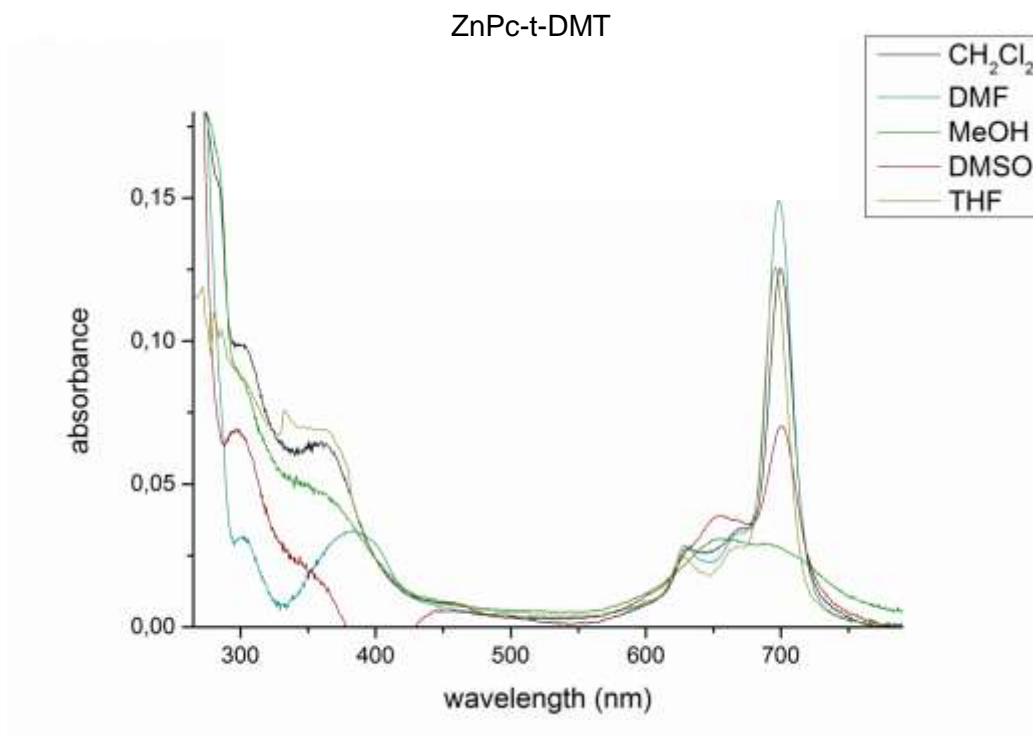


Εικόνα 5.13: Φάσμα Uv-Vis της 5 σε film και διάλυμα

Στη περίπτωση αυτή, τα πράγματα είναι κατηγορηματικά, και το σύμπλοκο του ψευδαργύρου δημιουργεί συσσωματωμένες δομές. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 665 nm είναι μάλλον ενδεικτική Η συσσωμάτωσης, ενώ πολύ ενδιαφέρον παρουσιάζει και η κορυφή στα 816 nm που οφείλεται σε J συσσωμάτωση, καθώς σπάνια παρατηρείται τέτοιου είδους συμπεριφορά στις φθαλοκυανίνες.

Τέλος, φάσματα Uv-Vis ελήφθησαν για το σύμπλοκο σε διάφορους διαλύτες (*Εικόνα 5.14*). Να επισημανθεί εδώ ότι, τα διαλύματα όλα προέρχονται από αραιώσεις πυκνότερου διαλύματος THF και τα μετρούμενα διαλύματα είναι περιεκτικότητας 1% σε αυτό. Επιπλέον στη MeOH το σύμπλοκο, χωρίς τη παρουσία του THF, δε θα ήταν διαλυτό. Παρατηρείται εδώ, ότι, σε διαλύτες χαμηλής έως και μέτριας πολικότητας, η μορφή του φάσματος δεν αλλάζει ιδιαίτερα και οι ελαφριές μετατοπίσεις της Q μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Σε πιο πολικούς διαλύτες όμως, τα φάσματα αλλάζουν άρδην, αρχίζει να εμφανίζεται η κορυφή της συσσωματωμένης μορφής, έως ότου

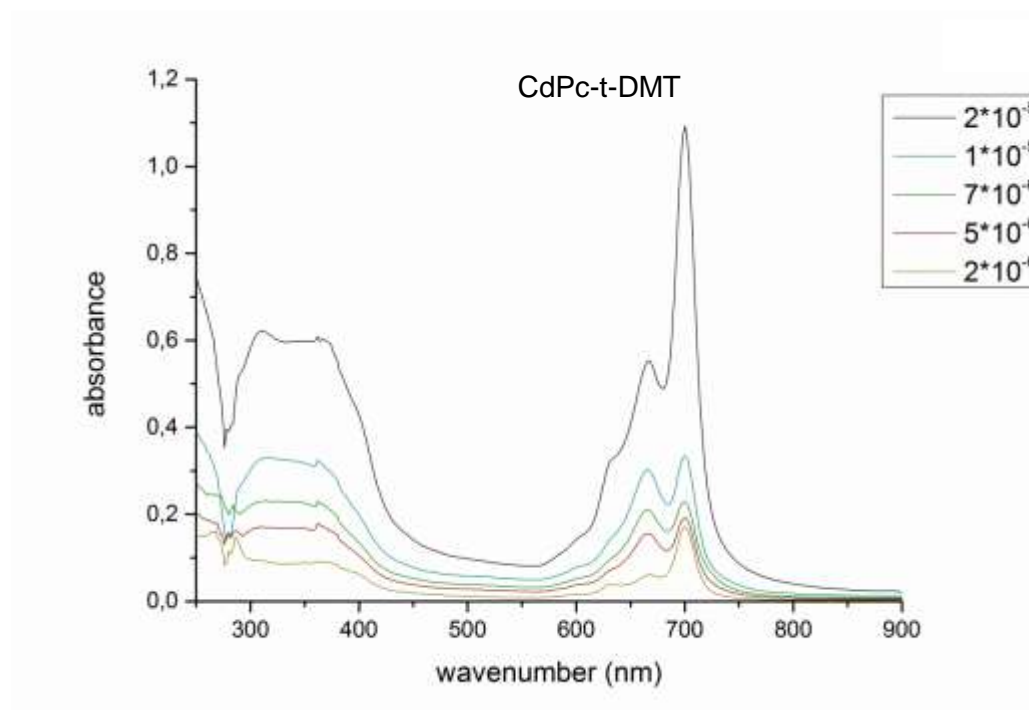
φτάσουμε στην πολικότερη όλων MeOH, όπου πλέον η ταινία Q έχει πρακτικά εξαφανιστεί.



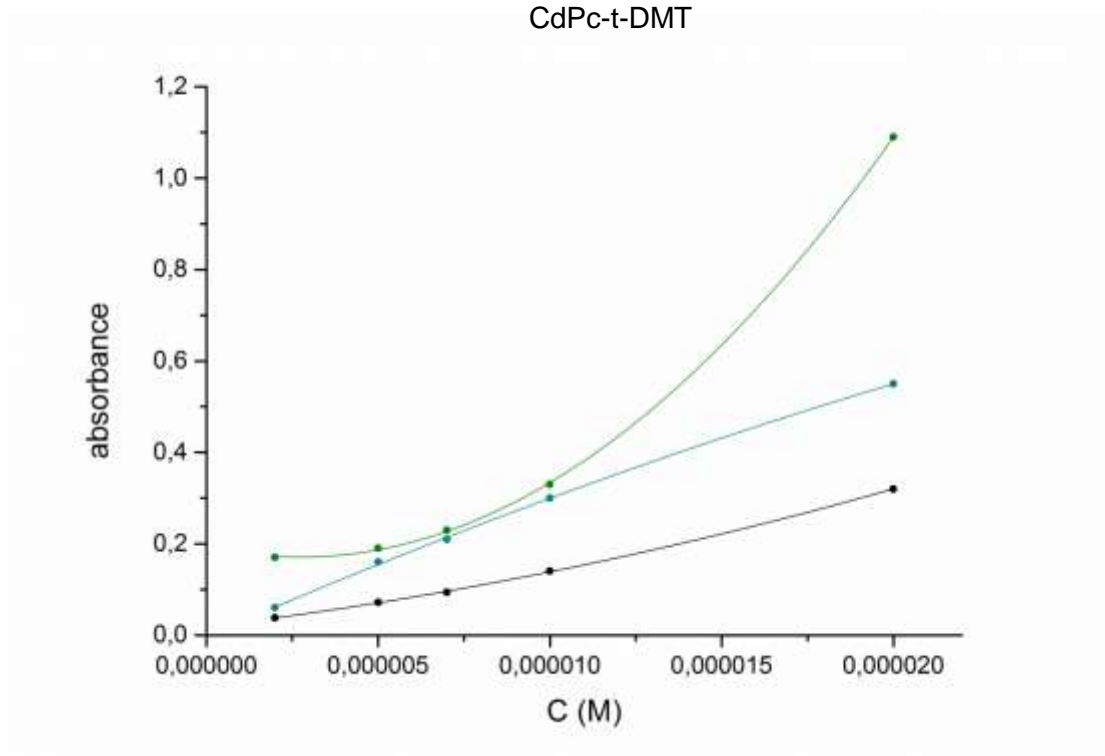
Εικόνα 5.14: Φάσμα Uv-Vis της 5 σε διάφορους διαλύτες συγκέντρωσης $C=2 \cdot 10^{-6}$ M

Ενδιάμεση συμπεριφορά παρουσιάζει το σύμπλοκο του καδμίου. Το φάσμα του (*Εικόνα 5.15*) έχει σταθερή Q ταινία στα 700 nm, με δύο ώμους στα 666 και 630 nm, ενώ η Soret περιοχή εμφανίζει 2 ταινίες στα 310 και 367 nm. Οι κορυφές όμως αυξάνονται δυσανάλογα, τόσο με την αύξηση της συγκέντρωσης, όσο και μεταξύ τους. Εδώ, ο νόμος των Lambert-Beer (*Εικόνα 5.16*) δεν ακολουθείται. Η κύρια Q ταινία και ο ώμος στα 630 nm παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις, ενώ, αντίθετα, ο όμως στα 666 nm αρνητικές. Αυτό υποδηλώνει, τόσο την ύπαρξη περισσότερων του ενός απορροφητών στα διαλύματα, άλλα και έναν μεταβλητό βαθμό στη μεταξύ τους ισορροπία. Στα διαλύματα λοιπόν του εν λόγω συμπλόκου παρουσιάζεται συσσωμάτωση από αυτές κιάλας τις περιοχές συγκεντρώσεων. Φάσματα δεύτερης παραγώγου (*Εικόνα 5.17*) αποδεικνύουν ότι δεν υπάρχουν επιπλέον ταινίες που τυχόν αλληλοεπικαλύπτονται και ότι οι απορροφήσεις και οι αποκλίσεις που εμφανίζονται αφορούν στη Q ταινία και στους δύο ώμους. Συνεχίζοντας, και

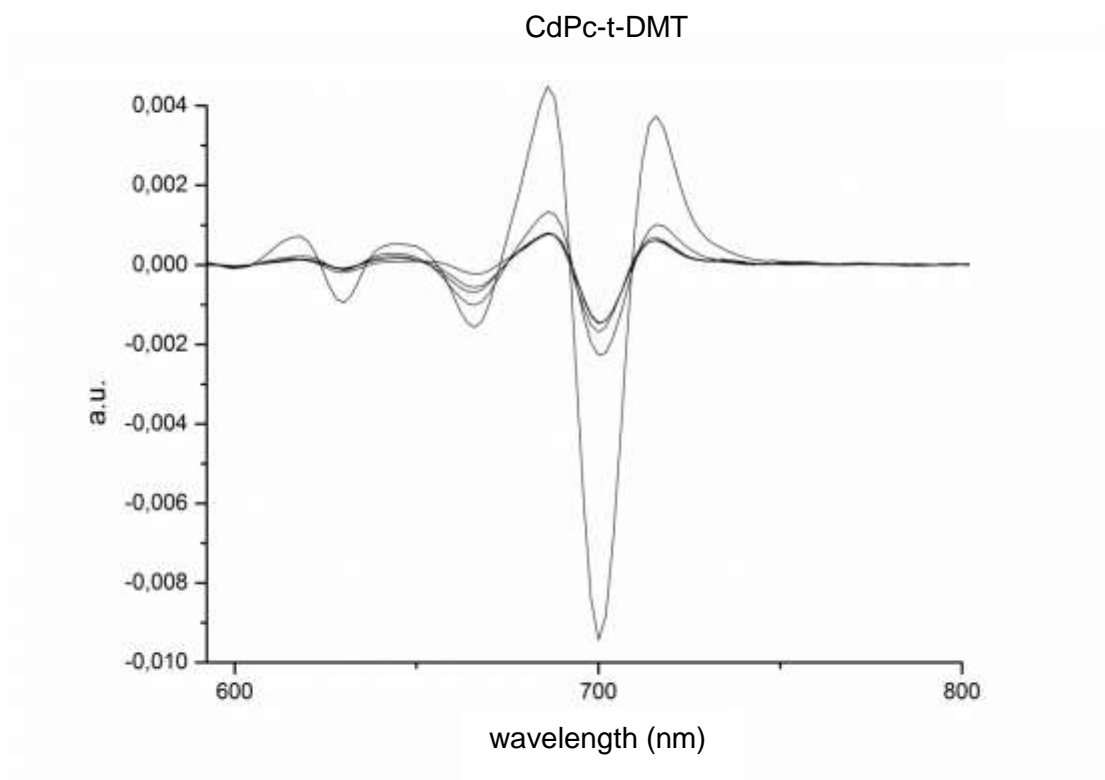
όσο αφορά στη σταθερότητα του συμπλόκου εν διαλύσει, τα αποτελέσματα δείχνουν (*Εικόνα 5.18*) , ότι με το πέρασ μεγάλου χρονικού διαστήματος αρχίζει να συσσωματώνεται με αποτέλεσμα να δημιουργείται και στερεό στη φιάλη, φαινόμενο που δε παρατηρήθηκε στη ZnPc, αν και είναι λιγότερο διαλύτη από τη CdPc. Δυνατότητα υπήρξε και εδώ για δημιουργία υμενίου και λήψη Uv-Vis φάσματος(*Εικόνα 5.19*) στο στερεό. Στο φάσμα αυτό παρουσιάζεται κορυφή στα 671 nm η οποία οφείλεται σε Η συσσωμάτωση. Η κορυφή όμως που παρουσιάζεται στα 710 nm δε μπορεί να αποδοθεί σε J συσσωμάτωση, αλλά μάλλον σε μία μετατόπιση της Q περνώντας στο στερεό από το διάλυμα.. Τέλος, διαλύματα της **(6)** σε διάφορους διαλύτες (*Εικόνα 5.20*) (επίσης 1% THF), δείχνουν ότι το σύμπλοκο σε αυτή τη περίπτωση επηρεάζεται περισσότερο από το διαλύτη και συσσωμάτωση εμφανίζεται σε μικρότερες ποικότητες σε σχέση με τη **(5)**. Το πιο ενδιαφέρον όμως στοιχείο των φασμάτων αυτών είναι η ταινία που εμφανίζεται στα 665 nm, είτε σαν κορυφή, είτε σαν ώμος, σε όλα τα φάσματα. Η κορυφή αυτή είναι αυτή που παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στο νόμο του Beer από τις άλλες δύο και το γεγονός ότι εμφανίζεται και εδώ μας οδηγεί να συμπεράνουμε ότι είναι αυτή που σχετίζεται περισσότερο με τη συσσωμάτωση.



Εικόνα 5.15: Φάσμα Uv-Vis της 6

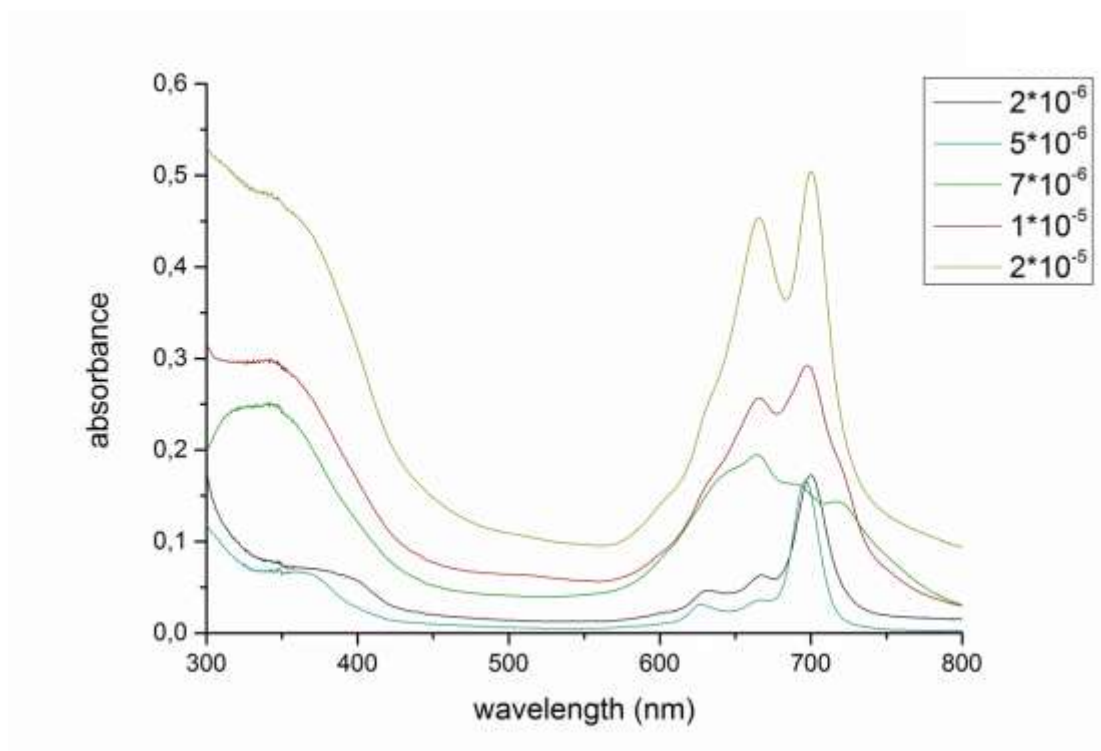


Εικόνα 5.16: Διάγραμμα Lambert-Beer για την Q ταινία (πράσινο) και τους ώμους στα 666 (μπλε) και 630 (μαύρο) nm για την 6

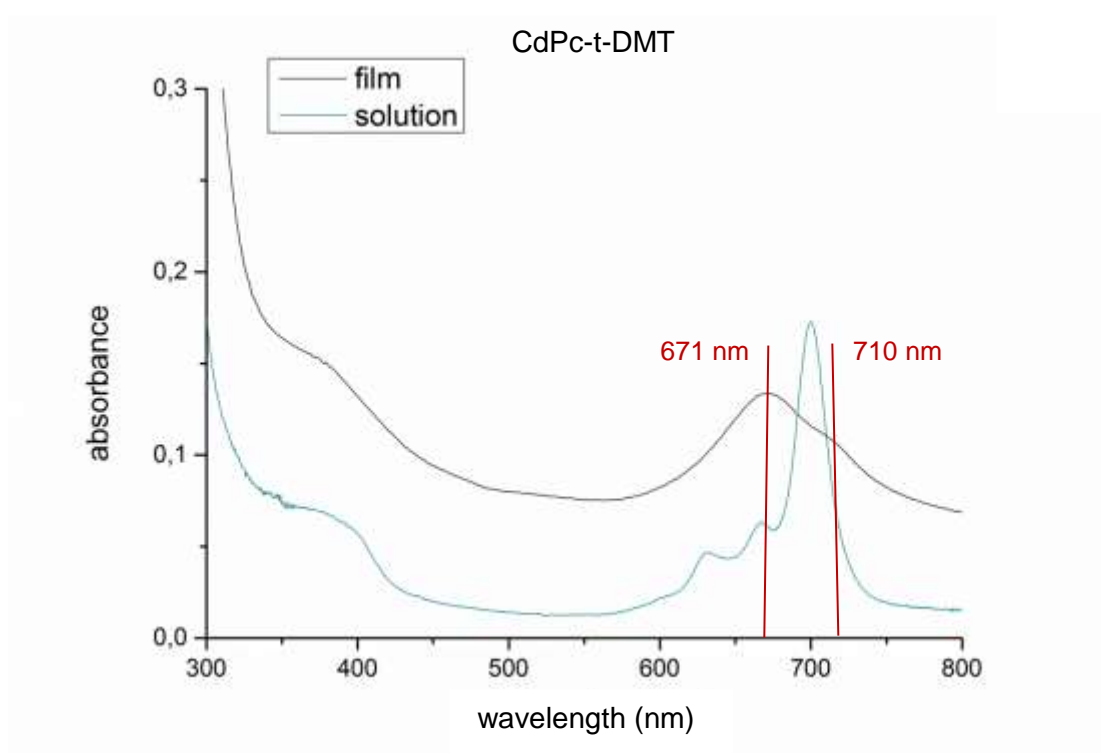


Εικόνα 5.17: Φάσμα δεύτερης παραγώγου της 6

CdPc-t-DMT

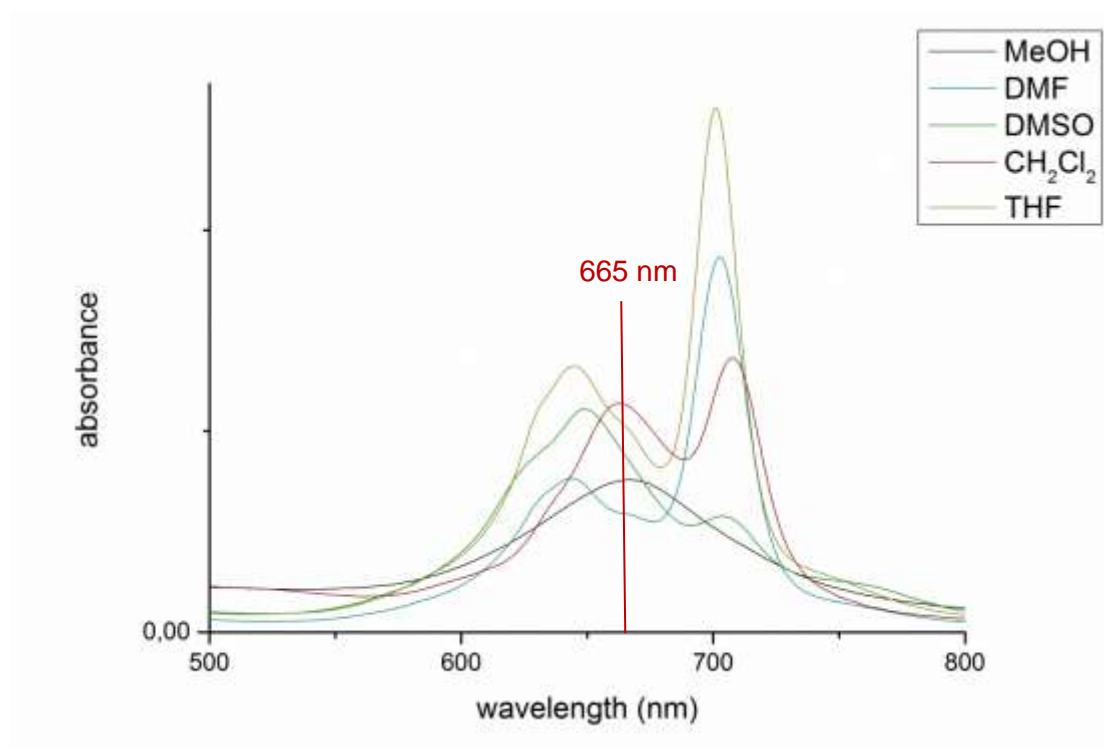


Εικόνα 5.18: Φάσμα UV-Vis της 6 μετά από παραμονή σε διάλυμα



Εικόνα 5.19: Φάσμα UV-Vis της 6 σε film και διάλυμα

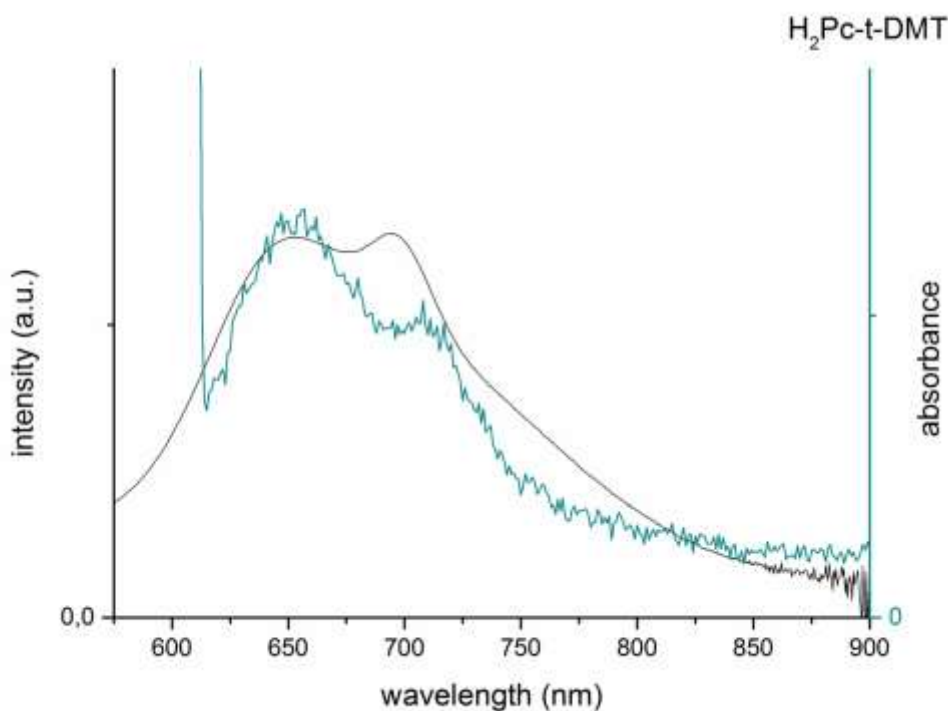
CdPc-t-DMT



Εικόνα 5.20: Φάσμα Uv-Vis της 6 σε διάφορους διαλύτες συγκέντρωσης $C=2 \cdot 10^{-6}$ M

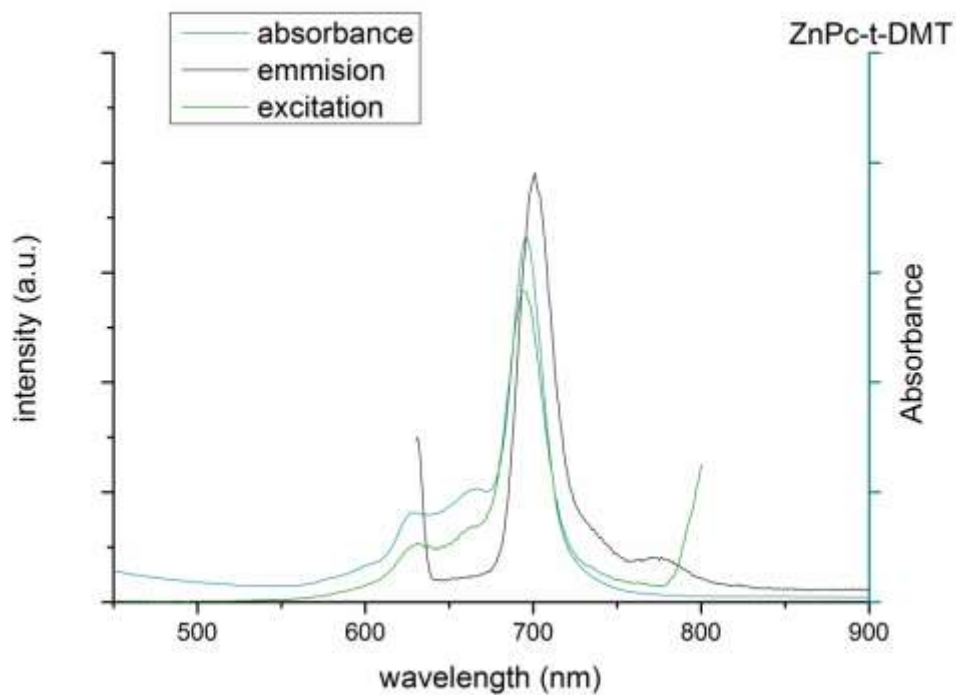
5.1.3.2 Φθορισμός

Τα φάσματα φθορισμού της ελεύθερης φθαλοκυανίνης (*Εικόνα 5.21*) ελήφθησαν σε διαλύτη DMSO και σε συγκέντρωση, $C=2 \cdot 10^{-5}$ M και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον. Καταρχάς, η καταγραφή φάσματος διέγερσης (excitation spectrum) ήταν αδύνατη. Αυτή η συμπεριφορά είναι τυπική μίας Η-συσσωμάτωσης. Συνήθως όμως στο διάλυμα υπάρχει, έστω και σε μικρή συγκέντρωση, το μονομερές και έτσι το φάσμα διέγερσης, λόγω του μονομερούς, εμφανίζεται. Παρόλα αυτά εδώ δεν ήταν δυνατή η καταγραφή του. Δεύτερον, στα φάσματα εκπομπής (emission spectra) εμφανίζεται ισοσβεστικό σημείο, το οποίο εξαρτάται από το μήκος κύματος διέγερσης. Όσο αυτό πηγαίνει προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, αυξάνει η ένταση της δεξιά κορυφής της Q ταινίας και μειώνεται αντίστοιχα της αριστερής. Επομένως το φάσμα δεν εμφανίζει η τυπική κατοπτρική εικόνα απορρόφησης-εκπομπής άλλα ούτε μετατόπιση Stoke.



Εικόνα 5.21: Φάσματα εκπομπής και απορρόφησης της 4

Όσο αφορά στις μεταλλοφθαλοκυανίνες, τα φάσματα (*Εικόνες 5.22-5.23*) ελήφθησαν σε διαλύτη THF και σε συγκεντρώσεις $C=5 \cdot 10^{-6}$. Εδώ τα αποτελέσματα είναι τα αναμενόμενα και τα φάσματα είναι τυπικά φάσματα διέγερσης και εκπομπής. Τα μεν φάσματα διέγερσης δεν παρουσιάζουν διαφορές από τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης, γεγονός που μας ωθεί στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές μεταξύ θεμελιώδους και διεγερμένης καταστάσεως. Τα δε φάσματα εκπομπής δείχνουν μια μετατόπιση της κορυφής προς το κόκκινο. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται αφού καταγράφεται πρώτα το φάσμα εκπομπής βασισμένο στις κορυφές της Soret ταινίας των συμπλόκων, έπειτα καταγράφεται το φάσμα διέγερσης βάσει των κορυφών που προκύπτουν από το φάσμα εκπομπής, και τέλος λαμβάνεται το τελικό φάσμα εκπομπής.

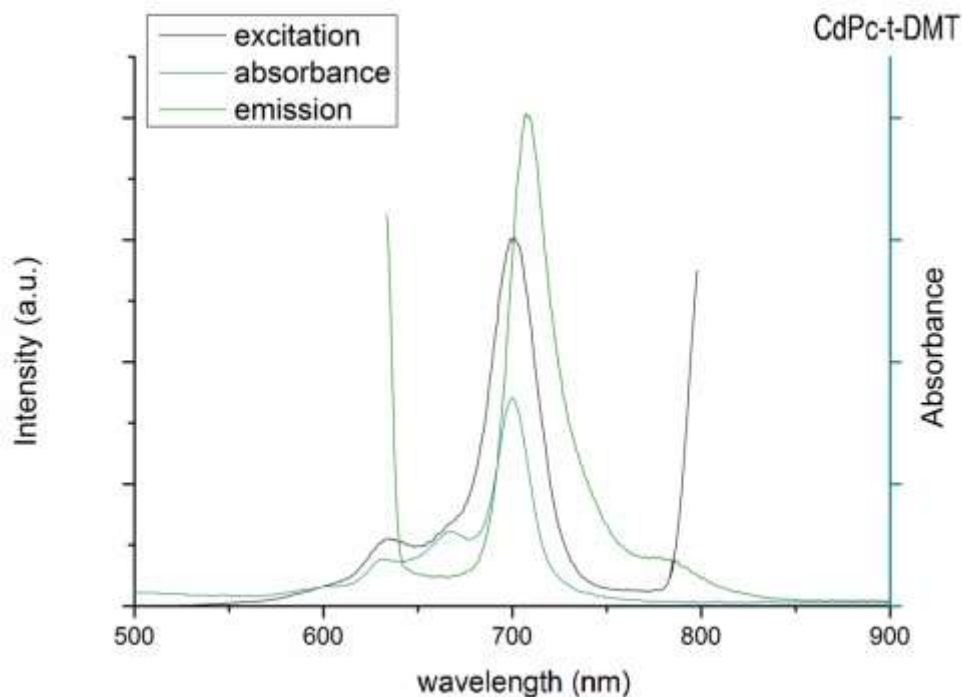


Εικόνα 5.22: Φάσματα απορρόφησης (μπλε), εκπομπής (μαύρο) και διέγερσης (πράσινο) της **5**

Τα πειραματικά δεδομένα για τη **(5)** των τελικών φασμάτων εκπομπής και διέγερσης συνοψίζονται στο *πίνακα 5.1*.

Πίνακας 5.1: Φασματοσκοπικά δεδομένα φθορισμού συμπλόκου **5**

| ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ | | ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ | |
|-----------------------|-----------------|--------------------------|----------------------|
| λ_{ex} , (nm) | Κορυφές, (nm) | λ_{em} , (nm) | Κορυφές, (nm) |
| 241, 261, 288 | 608, 698 | 775 | 628, 665, 696 |
| 349, 316 | 700, 780 | Stoke Shift= 4 nm | |
| 580, 588, 595 | 621, 697, 778 | | |
| 627, 664 | 700, 775 | | |



Εικόνα 5.23: Φάσματα απορρόφησης (μπλε), εκπομπής (πράσινο) και διέγερσης (μαύρο) της **6**

Τα πειραματικά δεδομένα την **(6)** των τελικών φασμάτων εκπομπής και διέγερσης συνοψίζονται στο *πίνακα 5.2*.

Πίνακας 5.2: Φασματοσκοπικά δεδομένα φθορισμού συμπλόκου **6**

| ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ | | ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ | |
|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|
| λ_{ex} , (nm) | Κορυφές, (nm) | λ_{em} , (nm) | Κορυφές, (nm) |
| 240, 262, 288 | 309, 609, 706 | 783 | 630, 666, 700 |
| 550 | 622, 669 | Stoke Shift= 8 nm | |
| 599 | 623, 669, 706 | | |
| 629, 667 | 708, 783 | | |

5.1.3.3 Κβαντικές αποδόσεις φθορισμού

Δεδομένου ότι οι ενώσεις **(5)** και **(6)** παρουσιάζουν συσσωμάτωση, δεν μετρήθηκαν οι κβαντικές τους αποδόσεις.

Για το σύμπλοκο του ψευδαργύρου, οι μετρήσεις έγιναν σε κυψελίδες (απορρόφησης και φθορισμού) οπτικής διαδρομής 10mm, και σε θερμοκρασία 27 °C. Το πρότυπο που χρησιμοποιείται ως αναφορά είναι η απλή φθαλοκυανίνη που ψευδαργύρου (ZnPc standard) και ο διαλύτης, τόσο για το πρότυπο, όσο και για το δείγμα είναι το THF. Η κβαντική απόδοση του προτύπου δίνεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁸³ $\Phi_{f(st)}=0.23 (\pm 0.03)$ με τη Q ταινία να εμφανίζεται στα 667 nm και η μετατόπιση Stoke να είναι 5 nm. Η διαδικασία για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης είναι η εξής:

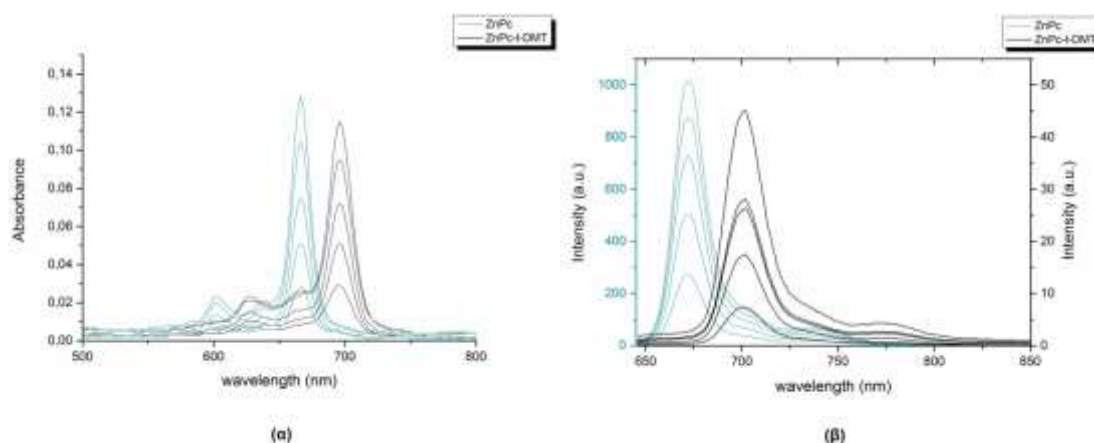
1. Προκαταρκτική καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής για το δείγμα.
2. Επιλογή κατάλληλου προτύπου και προκαταρκτική καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής του.
3. Επιλογή των κατάλληλων συνθηκών μέτρησης και καταγραφή των αντίστοιχων φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής (*Εικόνα 5.24*) για το πρότυπο και το δείγμα.
4. Εκτίμηση των αποτελεσμάτων και υπολογισμός της Φ_f για το δείγμα, βάσει της εξίσωσης⁸⁴:

$$\Phi_{f,x} = \Phi_{f,st} \frac{F_x f_{st}(\lambda_{ex,st}) n_x^2 q_{p,st}(\lambda_{ex,st})}{F_{st} f_x(\lambda_{ex,x}) n_{st}^2 q_{p,x}(\lambda_{ex,x})} \quad (5.1)$$

Στην εξίσωση, οι δείκτες st, x αναφέρονται αντίστοιχα στο πρότυπο και στο δείγμα, ενώ ο δείκτης ex αναφέρεται στη διέγερση.

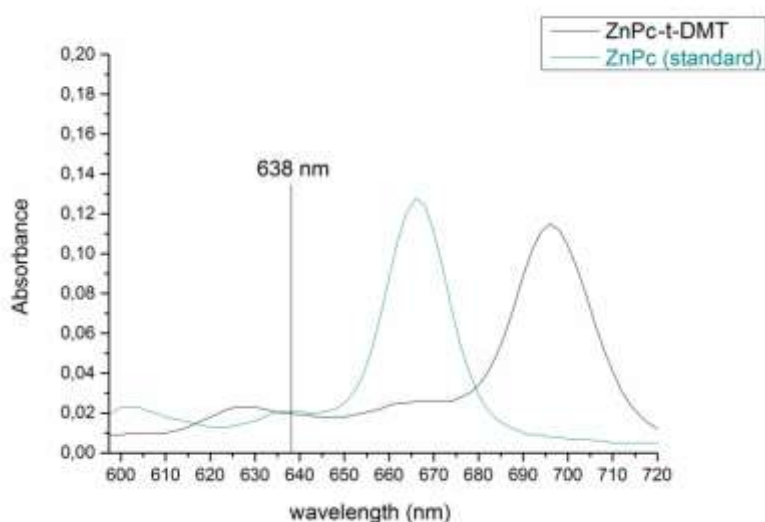
Έτσι, η σχετική κβαντική απόδοση φθορισμού $\Phi_{f,x}$ υπολογίζεται βάσει της κβαντικής απόδοσης $\Phi_{f,st}$ του προτύπου και των ολοκληρωμένων εντάσεων των κορυφών των φασμάτων εκπομπής, F_x, F_{st} . Ο δεύτερος κλασματικός όρος διορθώνει ως προς την απορρόφηση στο μήκος κύματος που επιλέχθηκε να γίνει η διέγερση, ενώ ο επόμενος αφορά στον δείκτη διάθλασης των διαλυτών. Δεδομένου ότι ο διαλύτης για το πρότυπο και για το δείγμα

είναι ο ίδιος, ο όρος αυτός ισούται με τη μονάδα. Ο τελευταίος όρος της εξίσωσης χρησιμοποιείται εφόσον έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης για το πρότυπο και το δείγμα, επομένως, στη προκειμένη περίπτωση, παραλείπεται.



Εικόνα 5.24: Φάσματα απορρόφησης (α) και εκπομπής (β) προτύπου (μπλε) και δείγματος (μαύρο)

Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί στο μήκος κύματος που θα επιλεγεί για τη διέγερση των δειγμάτων, στα φάσματα εκπομπής. Γενικότερα, προτιμάται το μήκος κύματος να βρίσκεται σε περιοχή όπου ομοιάζει με plateau στο φάσμα απορρόφησης των δύο ενώσεων, εφόσον κάτι τέτοιο είναι εφικτό. Σε αντίθετη περίπτωση, πρέπει η κλίση στο επιλεγόμενο μήκος κύματος, στο φάσμα να είναι αρκούτως επίπεδη.



Εικόνα 5.25: Επιλογή κατάλληλου μήκους κύματος διέγερσης

Βάσει των φασμάτων απορρόφησης επιλέγεται ως καταλληλότερο μήκος κύματος διέγερσης τα 638 nm (*Εικόνα 5.25*). Επιπλέον συνθήκες που πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν είναι η αποξυγόνωση των δειγμάτων καθώς οι φθαλοκυανίνες είναι καλοί φωτοευαίσθητοποιητές, και σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις όπου υπάρχει μεγάλη περίσσεια σε οξυγόνο, ενδέχεται να παραχθεί singlet oxygen.

Στη συνέχεια, τα όργανα φθορισμού και απορρόφησης ρυθμίζονται κατάλληλα και οι παράμετροι μένουν σταθερές για όλα τα δείγματα. Το εύρος της σχισμής (slit width) κατά το φθορισμό ρυθμίζεται όσο μικρότερο γίνεται, ούτως ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αβεβαιότητα που οφείλεται στα διαφορετικά slit widths στους μονοχρωμάτορες απορρόφησης και εκπομπής. Τέλος, καταγράφονται τα φάσματα εκπομπής, με μήκος κύματος διέγερσης στα 638 nm και καταμετράται το εμβαδόν της κάθε μίας κορυφής. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται σε πίνακες (*Πίνακες 5.3 και 5.4*)

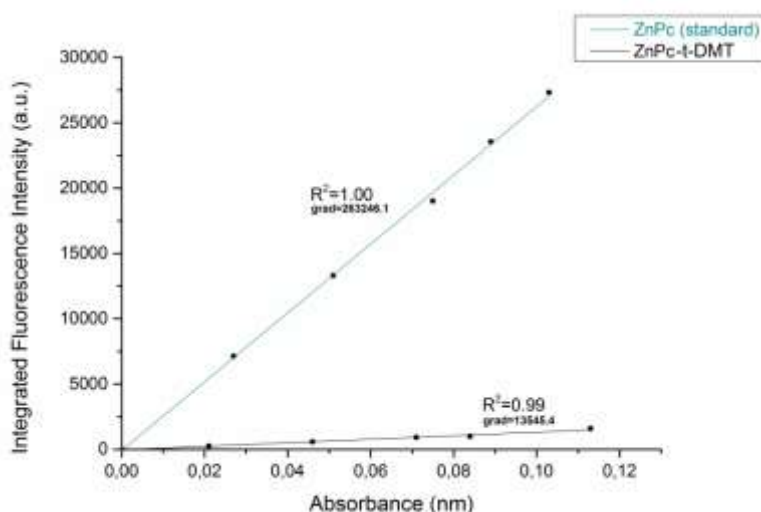
Πίνακας 5.3: Πειραματικά αποτελέσματα για το πρότυπο

| ΔΕΙΓΜΑ | C (M) | Abs. (nm) | ΕΜΒΑΔΟΝ ΚΟΡΥΦΗΣ(a.u.) | ΛΟΙΠΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|---|
| 1 | $3.55 \cdot 10^{-7}$ | 0.103 | 27316.75 | $\epsilon=2.9 \cdot 10^5 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| 2 | $3.08 \cdot 10^{-7}$ | 0.089 | 23548.93 | |
| 3 | $2.59 \cdot 10^{-7}$ | 0.075 | 19007.42 | Q: 666 nm |
| 4 | $1.73 \cdot 10^{-7}$ | 0.051 | 1300.93 | |
| 5 | $0.97 \cdot 10^{-7}$ | 0.027 | 7137.61 | Stoke Shift=6 nm |

Πίνακας 5.4: Πειραματικά αποτελέσματα για το δείγμα

| ΔΕΙΓΜΑ | C (M) | Abs. (nm) | ΕΜΒΑΔΟΝ ΚΟΡΥΦΗΣ(a.u.) | ΛΟΙΠΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ |
|--------|----------------------|-----------|-----------------------|---|
| 1 | $1.83 \cdot 10^{-6}$ | 0.113 | 1591.66 | $\epsilon=6.3 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| 2 | $1.34 \cdot 10^{-6}$ | 0.084 | 991.70 | |
| 3 | $1.15 \cdot 10^{-6}$ | 0.071 | 907.94 | Q: 696 nm |
| 4 | $0.73 \cdot 10^{-6}$ | 0.046 | 583.86 | |
| 5 | $0.33 \cdot 10^{-6}$ | 0.021 | 253.97 | Stoke Shift=4 nm |

Τέλος παρασκευάζεται το γράφημα απορρόφησης-εμβαδόν κορυφής φθορισμού (*Εικόνα 5.26*). Φαίνεται ότι υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των απορροφήσεων και των αντίστοιχων τους εκπομπών, επομένως μπορεί να γίνει εφαρμογή της εξίσωσης 5.1 στο κάθε δείγμα, όπου ο μέσος όρος θα δώσει τη τελική σχετική κβαντική απόδοση φθορισμού για την ZnPc-t-DMT. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται σε πίνακα (*Πίνακα 5.5*).



Εικόνα 5.26: γράφημα απορρόφησης-εμβαδού κορυφής φθορισμού για το πρότυπο (μπλε) και το δείγμα (μαύρο)

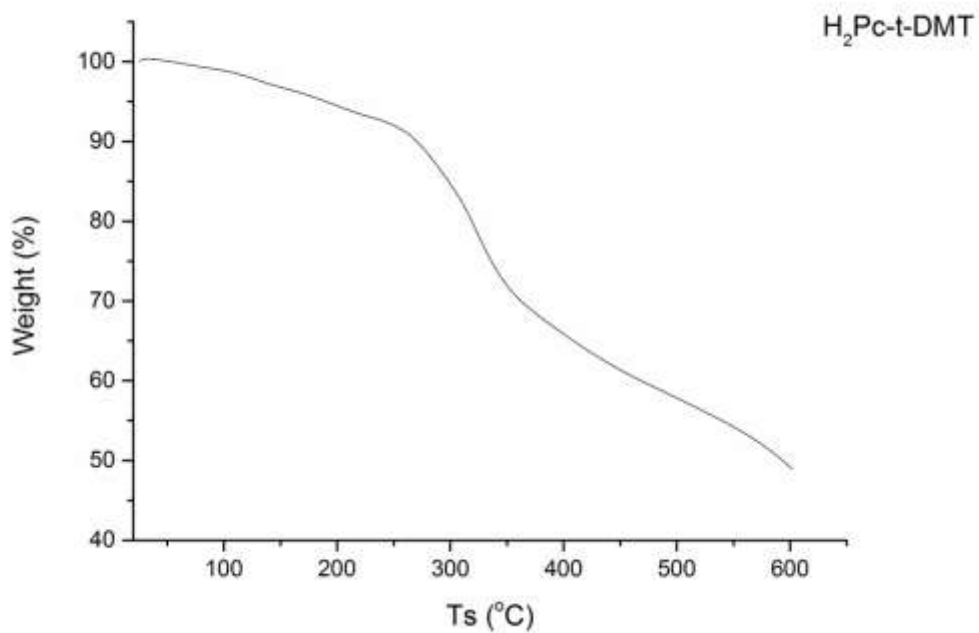
Πίνακας 5.5: Υπολογισμός σχετικής κβαντικής απόδοσης φθορισμού ZnPc-t-DMT

| ΔΕΙΓΜΑΤΑ (st,x) | $\Phi_{f,x}$ | $\Phi_{f,x}$ (Μ.Ο.) |
|-----------------|--------------|---------------------|
| 1,1 | 0.011 | 0.011 |
| 2,2 | 0.009 | |
| 3,3 | 0.011 | |
| 4,4 | 0.010 | |
| 5,5 | 0.013 | |

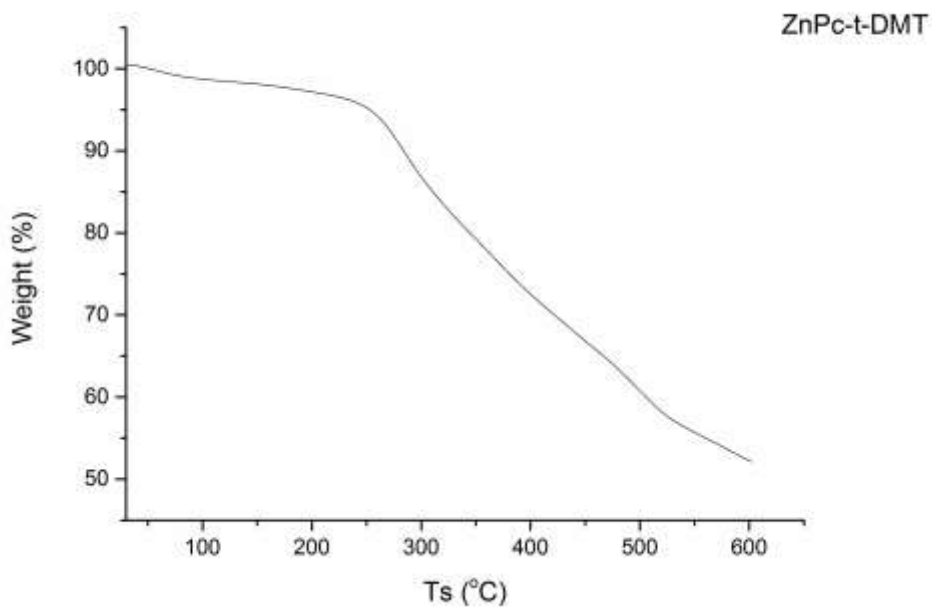
Επομένως, $\Phi_f(\text{Zn-t-DMT}) = 0.011$

5.1.4 Θερμικές ιδιότητες

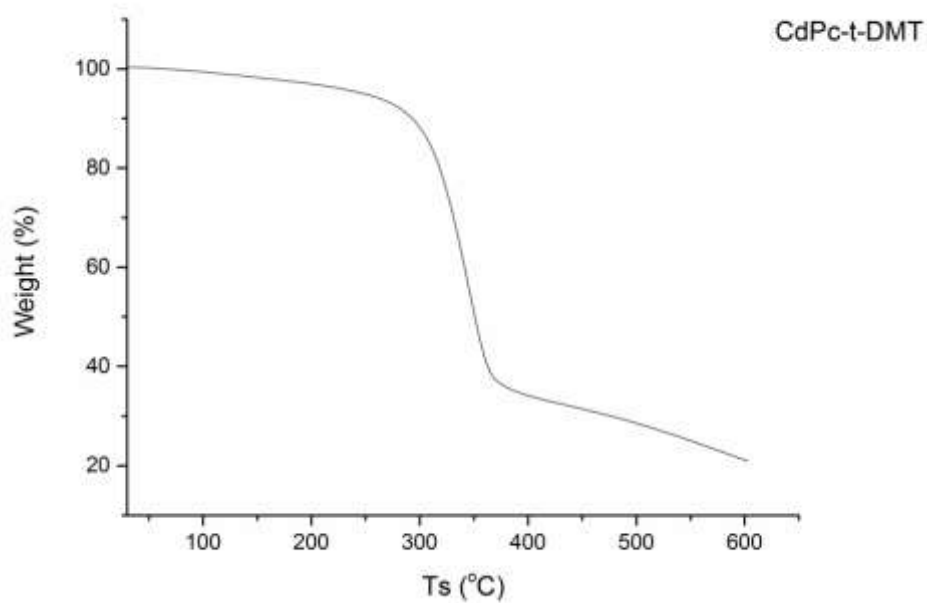
Οι θερμικές ιδιότητες των φθαλοκυανινών μελετήθηκαν μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) με αύξηση της θερμοκρασίας 10 °C το λεπτό, ξεκινώντας από αρχική θερμοκρασία 25°C και φτάνοντας προοδευτικά μέχρι τους 600°C. Η αρχική μείωση της μάζας παρουσιάζεται σε περιοχή θερμοκρασιών 50-210 °C και πιθανότατα οφείλεται σε διαλύτες. Από εκεί και πέρα εμφανίζεται μία αρκετά μεγάλη μείωση της μάζας, της τάξης του 45 % για τις ενώσεις **(4)** και **(5)** και του 75 % για την **(6)**, σε θερμοκρασίες γύρω στους 260 °C. Ως γνωστόν το κεντρικό μέταλλο της φθαλοκυανίνης επηρεάζει την θερμική σταθερότητα. Αυτό γίνεται έκδηλο και από τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία συνηγορούν στο ότι η φθαλοκυανίνη που δεν έχει μέταλλο είναι η πιο σταθερή (*Εικόνα 5.27*) (αφού μετά το τέλος της διαδικασίας έχει αποσυντεθεί στο μικρότερο ποσοστό), ακολουθεί η του ψευδαργύρου (*Εικόνα 5.28*), και τέλος πιο ασταθές παρουσιάζεται το σύμπλοκο του καδμίου (*Εικόνα 5.29*), το οποίο είναι και το μοναδικό που διασπάται πλήρως στο δοθέν θερμοκρασιακό εύρος. Έτσι, όσο μετακινούμαστε προς τα κάτω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα, μειώνεται η θερμική σταθερότητα των συμπλόκων. Τα δεδομένα παρουσιάζονται συνοπτικά στον *Πίνακα 5.6*.



Εικόνα 5.27: Θερμογράφημα της 4



Εικόνα 5.28: Θερμογράφημα της 5



Εικόνα 5.29: Θερμογράφημα της 6

Πίνακας 5.6: Δεδομένα των θερμογραφημάτων των ενώσεων 4, 5 και 6

| ΕΝΩΣΗ | $m_{in.}$ (mg) | Step (mg) | $T_{in.}$ (°C) | $T_f.$ (°C) |
|-------|----------------|-----------|----------------|-------------|
| 4 | 3.646 | -1.614 | 240 | 520 |
| 5 | 3.254 | -1.446 | 244 | 403 |
| 6 | 4.668 | -3.519 | 259 | 370 |

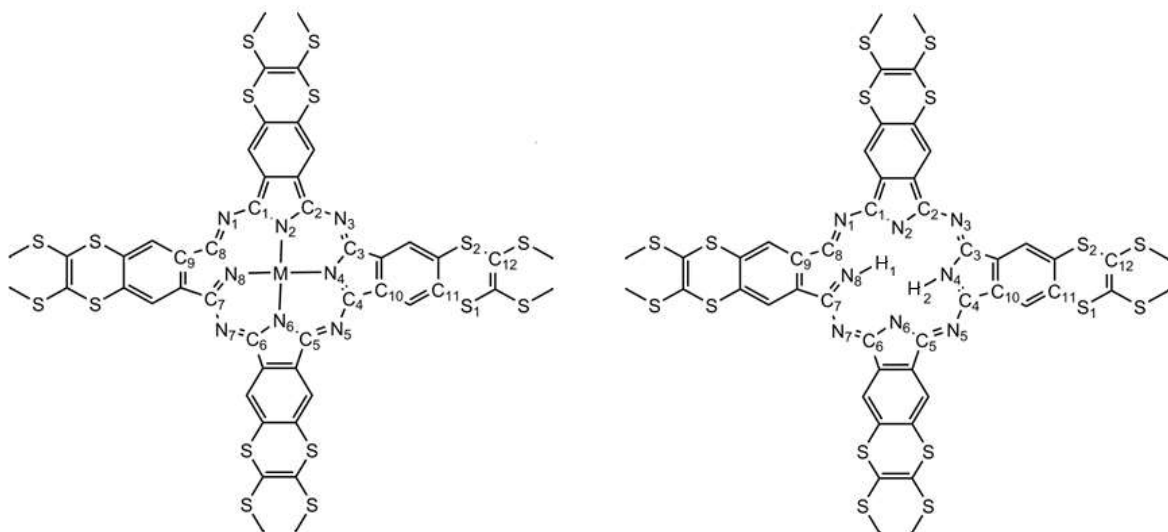
5.2 Θεωρητικοί Υπολογισμοί

Οι υπολογισμοί έγιναν με χρήση της μεθόδου DFT με χρήση του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 0987. Ως συναρτησοειδές επιλέχθηκε το B3LYP88. Το συναρτησοειδές B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) έχει εδραιωθεί στη DFT για τα πολύ καλά αποτελέσματα που δίνει σε δύσκολες χημικές εφαρμογές όπως είναι οι υπολογισμοί σε οργανικά μόρια και σε στοιχεία μετάπτωσης. Επίσης μέσω του B3LYP μπορούμε να έχουμε καλή πρόβλεψη για τα φάσματα υπερύθρου, καθώς είναι γνωστό ότι δίνει αποτελέσματα μέσα σε αποδεκτά όρια σφάλματος.

Για την βέλτιστη σχέση ακρίβειας-ταχύτητας επιλέχθηκε η βάση SVP89. Τα μόρια στα όποια εφαρμόζονται οι θεωρητικοί υπολογισμοί στην παρούσα διατριβή, αποτελούνται από 105 ή 106 άτομα κάτι το οποίο δεν μας επιτρέπει την χρήση πολύ μεγάλης βάσης. Για αυτό χρησιμοποιήθηκε η SVP (Split-Valence Polarization) η οποία είναι μια σχετικά μικρή βάση και περιγράφει καλά τα στοιχεία μεταπτώσεως. Για περιγραφή των IR φασμάτων επανελήφθησαν οι θεωρητικοί υπολογισμοί, στην βέλτιστη δομή που προέκυψε από την SVP, με χρήση της βάσης 6-311G(2d, 2p)90. Και οι δύο αυτές βάσεις ανήκουν στη κατηγορία των CGF (Contracted Gaussian Function) βάσεων, οι οποίες προκύπτουν από το γραμμικό συνδυασμό στοιχειωδών συναρτήσεων Gauss. Ισοδύναμα που αποτελούνται από δύο STO (Slater Type Orbital) συναρτήσεις ανά ατομικό τροχιακό, ή από δύο αριθμητικές συναρτήσεις είναι εξίσου σημαντικές στα αντίστοιχα πεδία τους.

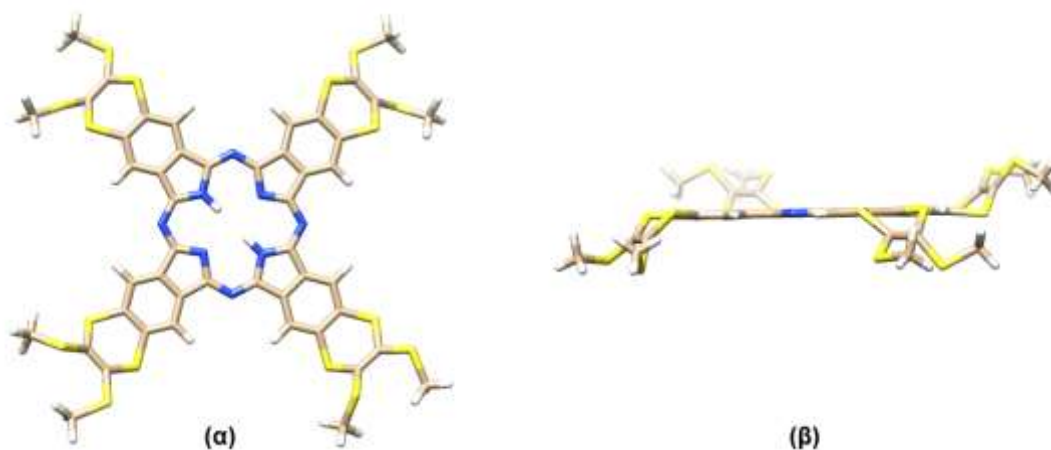
5.2.1 Δομή και γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένωσης

Η βέλτιστη γεωμετρία αντιστοιχεί στο ελάχιστο της ενέργειας ως προς τις χωρικές συντεταγμένες. Οι δομές της ελεύθερης και των συμπλοκοποιημένων φθαλοκυανίνων υποβλήθηκαν στην διαδικασία της ελαχιστοποίησης της ενέργειας για τον προσδιορισμό των βέλτιστων γεωμετριών. Οι δομές υπολογίζονται στην αέρια φάση, χωρίς παρουσία διαλύτη. Για λόγους διευκόλυνσης οι ονομασίες των δεσμών βασίζονται στο Σχήμα 5.2.

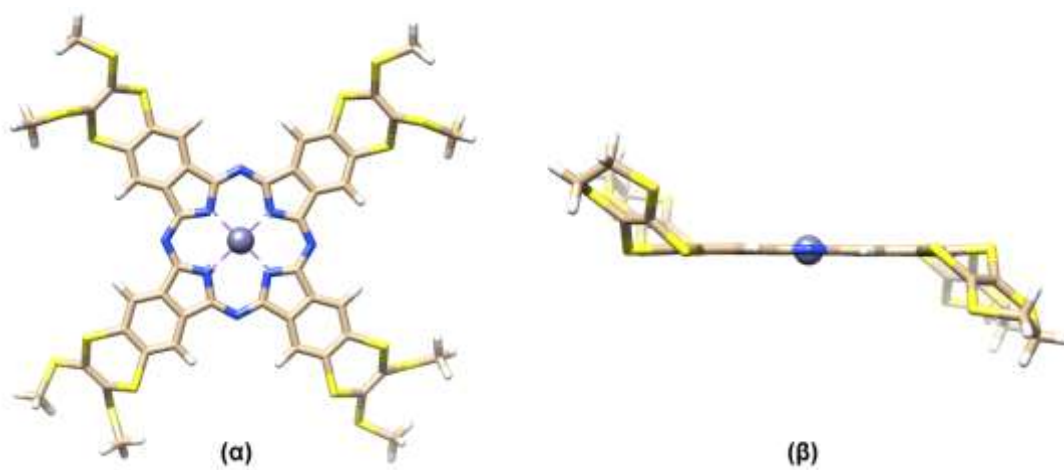


Σχήμα 5.2: Επισημασμένα άτομα ελεύθερης και συμπλοκοποιημένης φθαλοκυανίνης

Βάσει προηγούμενης εργασίας⁸⁵, έχει βρεθεί ότι σε αυτού του τύπου τις φθαλοκυανίνες το μόριο κάμπτεται σε κάθε ένα από τους διθειο-δακτυλίους που περιέχουν τα θεία, επισημασμένα ως S₁ και S₂. Αποτέλεσμα τούτου είναι στο επίπεδο του δακτυλίου που κάμπτεται, οι υποκαταστάτες να λαμβάνουν διάφορες διευθετήσεις στο χώρο. Όλες όμως, κατά την ελαχιστοποίηση της ενέργειας, δεν διαφέρουν περισσότερο των 0.03 kcal/mol μεταξύ των, και έτσι οι δομές θεωρούνται πρακτικά ισοενεργειακές. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι οι συγκεκριμένες φθαλοκυανίνες έχουν ελευθερία κινήσεων και οι υποκαταστάτες μπορούν να βρεθούν σε οποιαδήποτε από τις πιθανές θέσεις (πάνω ή κάτω του επιπέδου του δακτυλίου). Επίσης, αποδεικνύεται η επιπεδότητα του φθαλοκυανικού δακτυλίου για την ελεύθερη φθαλοκυανίνη, με τη δίεδρη γωνία του επιπέδου των N₁-N₃-N₅-N₇ να είναι 179.99°, και τη φθαλοκυανίνη του ψευδαργύρου, με τη γωνία N-Zn-N να βρίσκεται κατά μέσο όρο στις 179.97°. Αντίθετα, και ως αναμένετο, στο σύμπλοκο του καδμίου αίρεται η επιπεδότητα, δεδομένου του μεγάλου μεγέθους του ιόντος του μετάλλου, και η γωνία N-Cd-N είναι 149.74°. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται δομές για τη κάθε μία από τις τρεις ενώσεις (*Εικόνες 5.30-5.32*).



Εικόνα 5.30: (α): δομή της 4, (β): επιπεδότητα της 4 στο χώρο



Εικόνα 5.31: (α): δομή της 5, (β): επιπεδότητα της 5 στο χώρο



Εικόνα 5.32: (α): δομή της 6, (β): άρση της επιπεδότητας της 6 στο χώρο

Οι ενέργειες οι οποίες μετρήθηκαν είναι $E = -8659.66060149 E_h$ για την ελεύθερη φθαλοκυανίνη, $E = -10437.8646951 E_h$ για το σύμπλοκο του ψευδαργύρου και, τέλος, $E = -8826.25432140 E_h$ για το αντίστοιχο του καδμίου. Παρατηρούμε ότι η φθαλοκυανίνη του ψευδαργύρου σταθεροποιείται σε ενέργεια χαμηλότερη αυτών του καδμίου και της ελεύθερης. Το αποτέλεσμα είναι λογικό, καθώς η εισαγωγή του ιόντος του ψευδαργύρου σταθεροποιεί το δακτύλιο, όντας ενωμένο με τέσσερα άτομα αζώτου έναντι των δύο, στην ελεύθερη, και η ενέργεια της δομής πέφτει. Η εισαγωγή του καδμίου όμως προκαλεί κάμψη του δακτυλίου και η ενέργεια αυξάνεται. Τα μήκη των δεσμών παρουσιάζονται στο Πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.7: Μήκη δεσμών των ενώσεων 4-6

| ΔΕΣΜΟΣ | ΜΗΚΟΣ (Å) | | |
|--------------------------------|-------------------------|------------|------------|
| | H ₂ Pc-t-DMT | ZnPc-t-DMT | CdPc-t-DMT |
| N ₁ -C ₁ | 1.33 | 1.33 | 1.33 |
| C ₁ -N ₂ | 1.36 | 1.37 | 1.37 |
| N ₂ -C ₂ | 1.36 | 1.37 | 1.36 |
| C ₂ -N ₃ | 1.33 | 1.33 | 1.33 |
| N ₃ -C ₃ | 1.31 | 1.33 | 1.33 |
| C ₃ -N ₄ | 1.37 | 1.37 | 1.37 |
| N ₄ -C ₄ | 1.37 | 1.37 | 1.36 |
| C ₄ -N ₅ | 1.31 | 1.33 | 1.3 |
| N ₅ -C ₅ | 1.33 | 1.33 | 1.33 |
| C ₅ -N ₆ | 1.36 | 1.37 | 1.36 |
| N ₆ -C ₆ | 1.36 | 1.37 | 1.37 |

| | | | |
|---------------------------------|------|------|------|
| C ₆ -N ₇ | 1.33 | 1.33 | 1.33 |
| N ₇ -C ₇ | 1.31 | 1.33 | 1.33 |
| C ₇ -N ₈ | 1.38 | 1.37 | 1.36 |
| N ₈ -C ₈ | 1.37 | 1.37 | 1.37 |
| C ₈ -N ₁ | 1.35 | 1.33 | 1.33 |
| N ₄ -M | - | 1.99 | 2.16 |
| N ₈ -M | - | 1.99 | 2.16 |
| N ₄ -H ₂ | 1.01 | - | - |
| N ₈ -H ₁ | 1.01 | - | - |
| S ₁ -C ₁₁ | 1.78 | 1.80 | 1.80 |
| S ₂ -C ₁₂ | 1.78 | 1.79 | 1.80 |

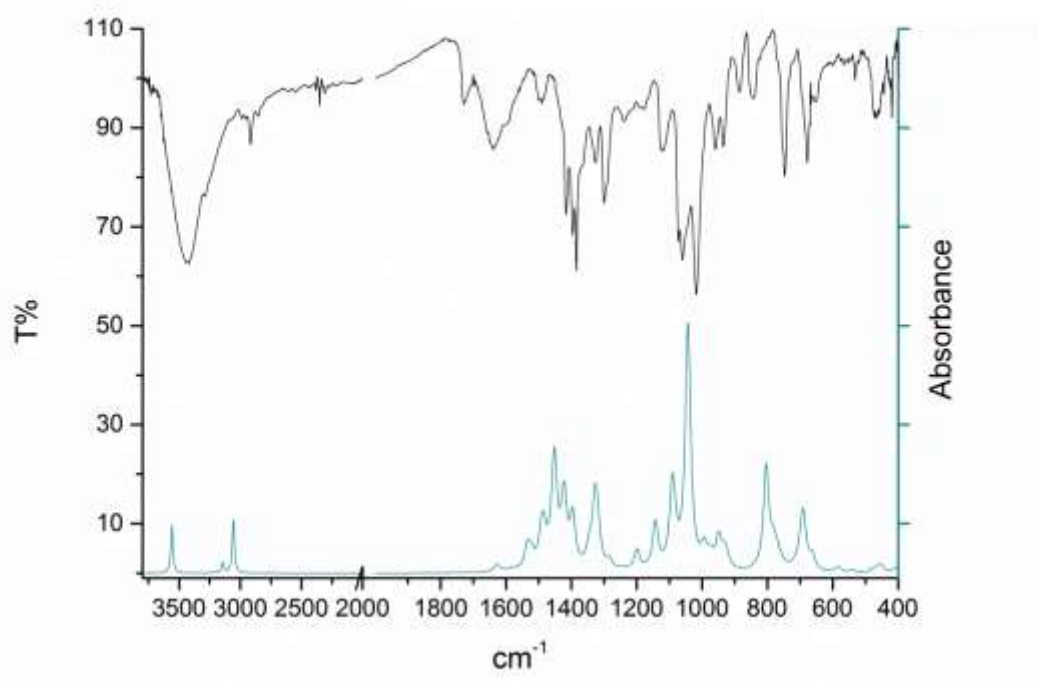
Από τις βελτιστοποιημένες δομές που προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς παρατηρείται ότι ως επί το πλείστον εμφανίζονται διαφορές στα μήκη δεσμών των αζώτων που είναι ενωμένα με το μέταλλο. Η διαφορά είναι κατά 0.17 Å μεγαλύτερη στο σύμπλοκο του καδμίου από ότι στο αντίστοιχο του ψευδαργύρου. Απώροια φυσικά του μεγέθους του καδμίου και της κάμψης του δακτυλίου.

5.2.2 Φασματοσκοπικά Αποτελέσματα

Στα ελάχιστα της δυναμική επιφάνειας έγινε ο υπολογισμός των συχνοτήτων και των εντάσεων για τα φάσματα IR και Raman, με τη βάση 6-311G (2d, 2p). Τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών έρχονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά με μικρές αποκλίσεις, οι οποίες είναι στα πλαίσια του λογικού σφάλματος το οποίο υπάρχει κατά τον υπολογισμό. Οι αποκλίσεις αυτές, μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων, οφείλονται στο

γεγονός ότι οι υπολογισμοί γίνονται στο απομονωμένο μόριο σε αέρια φάση. Ωστόσο παρατηρούμε μια πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών συχνοτήτων στα IR, και ακόμα καλύτερη όσο αφορά στα Raman, γεγονός που μας επιτρέπει να θεωρήσουμε τη σύνθεση επιτυχημένη. Δια του λόγου το αληθές, έγινε οπτικοποίηση των εντάσεων που προέκυψαν από τη βάση 6-311G(2d,2p), με τη χρήση μιας λορετζιανής συνάρτησης κατανομής, χρησιμοποιώντας ένα εύρος 5 κυματαριθμών και υπό μορφή φάσματος IR (*Εικόνες 5.33-5.35*) και Raman (*Εικόνες 5.36-5.38*) συγκρίνονται τα πειραματικά με τα θεωρητικά αποτελέσματα.

H₂Pc-t-DMT



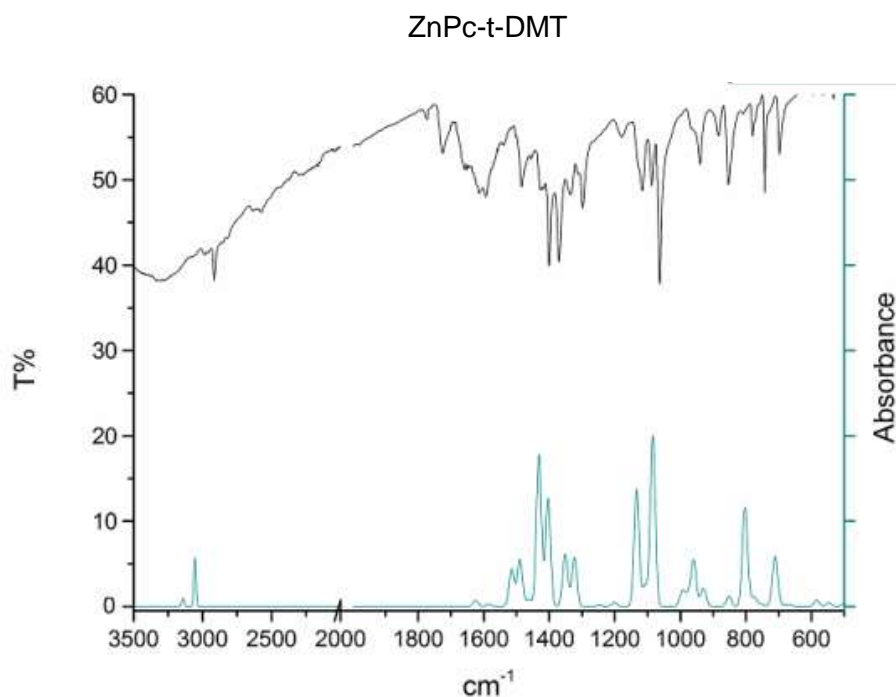
Εικόνα 5.33: Σύγκριση πειραματικού (μαύρο) και θεωρητικού (μπλε) IR φάσματος για την 4

Πίνακας 5.8: Φασματοσκοπικά δεδομένα IR της 4

| EXPERIMENTAL (cm ⁻¹) | THEORETICAL (cm ⁻¹) | ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΝΗΣΗΣ |
|-------------------------------------|------------------------------------|---|
| 672 (m) | 691 (m) | συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου κεντρικού δακτυλίου |
| 753 (sh) | 775 (w) | συμμετρική δόνηση εκτός επιπέδου του ισοϊνδολικού δακτυλίου |
| 849 (s) | 803 (s) | συμμετρική δόνηση των πυρρολίων |

| | | |
|------------------------------|-----------------------------|--|
| 936 (m) | 945 (w) | σκελετικές δονήσεις έκτασης δεσμών του μορίου |
| 1017(s), 1056 (s), 1400(s) | 1040(s), 1092 (s), 1430(s) | συμμετρικές δονήσεις εντός επιπέδου βενζολικών υδρογόνων |
| 1115 (m) | 1134 (s) | δονήσεις έκτασης φθαλοκυανικού δακτυλίου |
| 1299 (m), 1383 (m), 2917 (m) | 1325 (m), 1396 (m) 3058 (m) | συμμετρικές εκτάσεις δόνησης υδρογόνων των -CH ₃ υπομονάδων |
| 1393 (m) | 1396 (m) | συμμετρική έκταση δεσμών άζα υπομονάδας του κεντρικού δακτυλίου |
| 1416(m),1494(w) | 1451(s),1485(m) | συμμετρική δόνηση εκτός επιπέδου βενζολίων |
| 1493 (m) | 1535 (m) | κάμψη του δεσμού N-H |
| 3290 (sh) | 3560 (m) | συμμετρική δόνηση έκτασης δεσμού N-H |

Οι σημαντικότερες δονήσεις παρατίθενται στον ανωτέρω πίνακα (Πίνακας 5.7). Στις παρενθέσεις εμφανίζεται ο χαρακτηρισμός των κορυφών (s: ισχυρή, m: μεσαία, w: αδύναμη και sh: ώμος). Η ακρίβεια των υπολογισμένων εντάσεων δεν αναμένεται να είναι το ίδιο καλή με τις αντίστοιχες θεωρητικές συχνότητες, και δίνει μονάχα μια ποιοτική εικόνα της προβλεπόμενης έντασης της κάθε κορυφής. Έτσι, κάποιες δονήσεις που εμφανίζονται ισχυρές στο πειραματικό φάσμα δεν έχουν αντιστοιχία με το θεωρητικό καθώς η ένταση τους ήταν τόσο μικρή ώστε να θεωρούνται πρακτικά ανύπαρκτες. Ακολουθούν τα φάσματα και οι πίνακες και για τα σύμπλοκα των μετάλλων (Πίνακες 5.8-5.9).

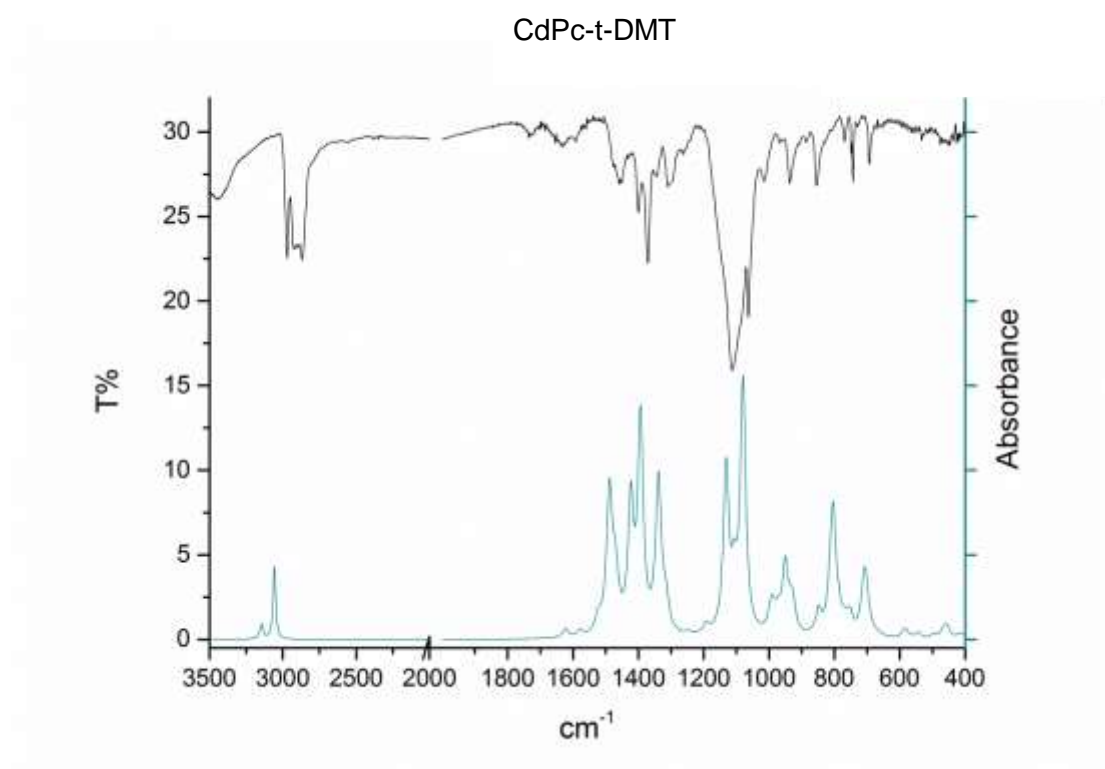


Εικόνα 5.34: Σύγκριση πειραματικού (μαύρο) και θεωρητικού (μπλε) IR φάσματος για την 5

Πίνακας 5.9: Φασματοσκοπικά δεδομένα IR της 5

| EXPERIMENTAL (cm ⁻¹) | THEORETICAL (cm ⁻¹) | ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΝΗΣΗΣ |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--|
| 698 (m) | 709 (m) | συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου κεντρικού δακτυλίου |
| 742 (m) | 767 (w) | συμμετρική δόνηση εκτός επιπέδου του ισοϊνδολικού δακτυλίου |
| 779 (m) | 801 (m) | συμμετρική δόνηση των πυρρολίων |
| 853(m), 1298 (m), 1335(m), 2914(m) | 852 (w), 1322 (m), 1352 (m), 3053 (m) | συμμετρικές εκτάσεις δόνησης υδρογόνων των -CH ₃ υπομονάδων |
| 940 (m) | 959 (m) | σκελετικές δονήσεις έκτασης δεσμών του μορίου |
| 1063(s), 1400(s) | 1086(s), 1430(s) | συμμετρικές δονήσεις εντός επιπέδου βενζολικών υδρογόνων |
| 1115 (m) | 1134 (s) | δονήσεις έκτασης φθαλοκυανικού δακτυλίου |
| 1370 (s) | 1403 (s) | συμμετρική έκταση δεσμών άζα υπομονάδας του κεντρικού δακτυλίου |

| | | |
|-----------------|-----------------|--|
| 1455(w),1483(m) | 1488(m),1518(m) | συμμετρική δόνηση εκτός επιπέδου βενζολίων |
|-----------------|-----------------|--|



Εικόνα 5.35: Σύγκριση πειραματικού (μαύρο) και θεωρητικού (μπλε) IR φάσματος για την 6

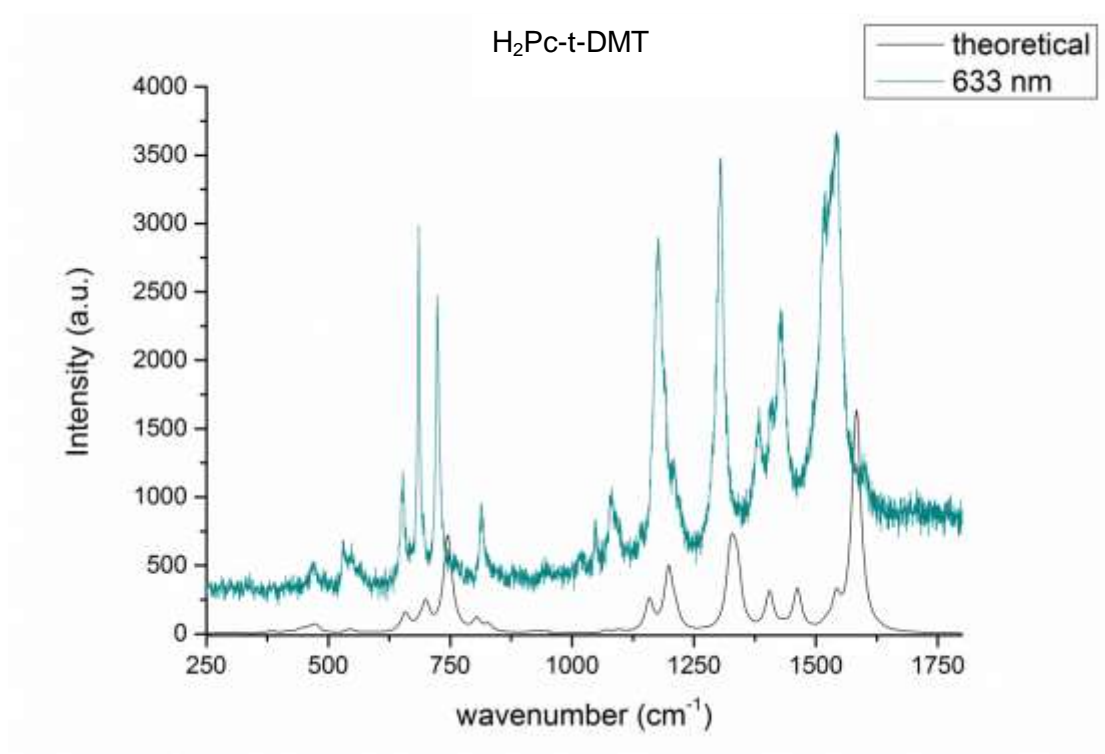
Πίνακας 5.10: Φασματοσκοπικά δεδομένα IR της 6

| EXPERIMENTAL (cm ⁻¹) | THEORETICAL (cm ⁻¹) | ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΝΗΣΗΣ |
|-------------------------------------|------------------------------------|---|
| 694 (m) | 706 (m) | συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου κεντρικού δακτυλίου |
| 742 (m) | 753 (w) | συμμετρική δόνηση εκτός επιπέδου του ισοϊνδολικού δακτυλίου |
| 849 (m) | 803 (m) | συμμετρική δόνηση των πυρρολίων |
| 932 (m) | 951 (m) | σκελετικές δονήσεις έκτασης δεσμών του μορίου |

| | | |
|-----------------------------|-----------------------------|--|
| 1063 (s),1083 (sh),1399 (s) | 1079 (s),1107 (sh),1421 (s) | συμμετρικές δονήσεις εντός επιπέδου βενζολικών υδρογόνων |
| 1112 (m) | 1131 (s) | δονήσεις έκτασης φθαλοκυανικού δακτυλίου |
| 1308(s), 2977(m) | 1336(s),3062(m) | συμμετρικές εκτάσεις δόνησης υδρογόνων των -CH ₃ υπομονάδων |
| 1370 (s) | 1392 (s) | συμμετρική έκταση δεσμών άζα υπομονάδας του κεντρικού δακτυλίου |
| 1457 (m) | 1488 (m) | συμμετρική δόνηση εκτός επιπέδου βενζολίων |

Περνώντας στα φάσματα του Raman, υπάρχει αύξηση της συμφωνίας θεωρητικού και πειραματικού φάσματος, τόσο στην αναλογία των εντάσεων των κορυφών (όπου στο IR δεν υπάρχει απόλυτη αντιστοιχία), όσο και στη θέση τους. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται, αντιστοίχως του IR, σε πίνακες (Πίνακες 5.10-5.12).

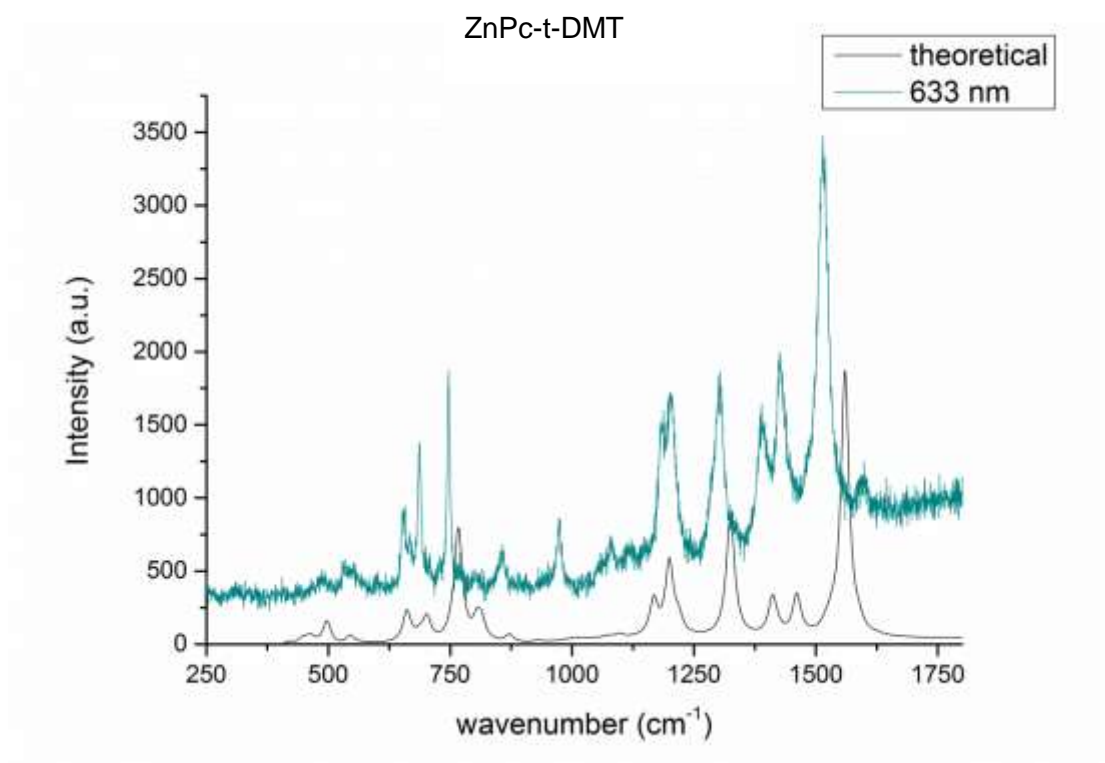
Δεδομένου ότι οι συγκεκριμένες ενώσεις παρουσιάζουν ισχυρή φωταύγεια, δε κατέστη δυνατή η αναπαραγωγή του πειραματικού φάσματος σε κυματαριθμούς μεγαλύτερους των 2000 cm⁻¹. Έτσι τα φάσματα παρουσιάζονται σε πεδίο χαμηλότερων συχνοτήτων και κάποιες κορυφές, όπως αυτές της έκτασης των C-H, που εμφανίζονται στη περιοχή των 3000 cm⁻¹ περίπου, χάνονται. Παρόλα αυτά θεωρητικά υπολογίζονται αν και δε συμπεριλαμβάνονται στους πίνακες, εφόσον δεν υπάρχει αντιστοιχία με το πείραμα.



Εικόνα 5.36: Σύγκριση πειραματικού (μαύρο) και θεωρητικού (μπλε) Raman φάσματος για την 4

Πίνακας 5.11: Φασματοσκοπικά δεδομένα Raman της 4

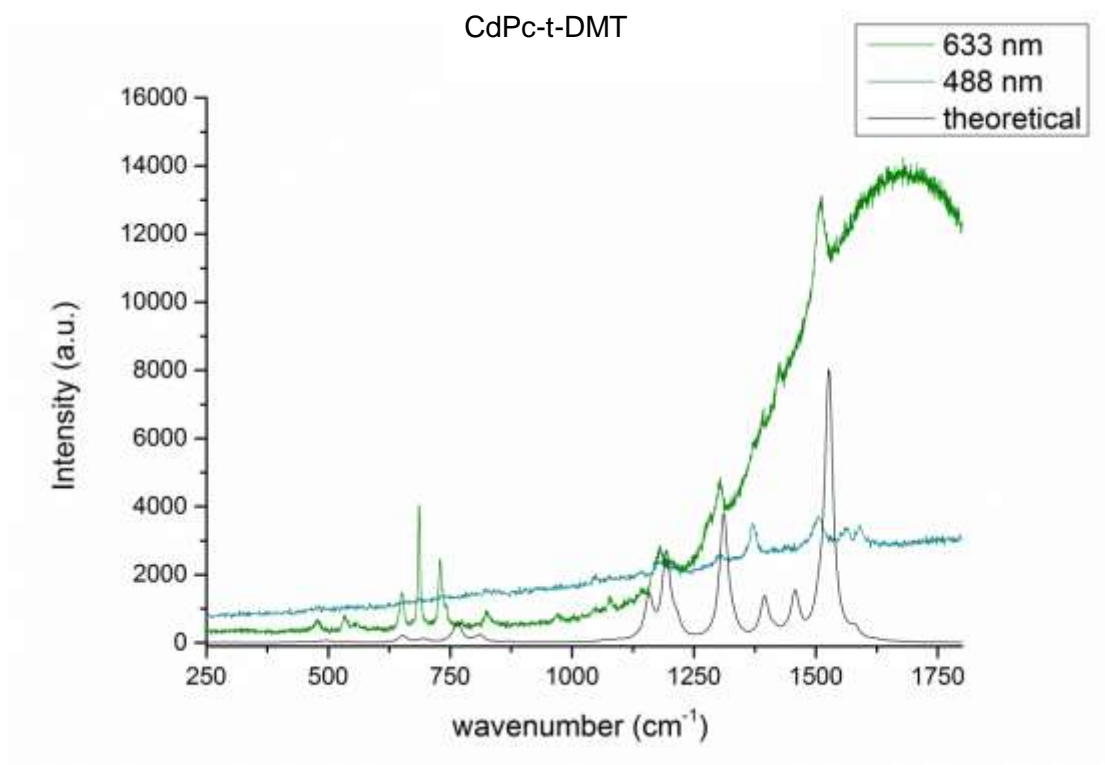
| EXPERIMENTAL (cm ⁻¹) | THEORETICAL (cm ⁻¹) | ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΝΗΣΗΣ |
|-------------------------------------|------------------------------------|---|
| 653, 686 | 658, 700 | αναπνοή φθαλοκυανικού δακτυλίου |
| 724 | 745 | εγκάρσια παλινδρομική κάμψη C-H |
| 1081, 1177 | 1158, 1198 | εντός επιπέδου κάμψεις C-H |
| 1305 | 1328 | συμμετρική δόνηση των πυρρολίων |
| 1384, 1427 | 1401, 1462 | συμμετρική έκταση δεσμών άζα υπομονάδας του κεντρικού δακτυλίου |
| 1543 | 1583 | συμμετρική δόνηση βενζολίων των ισοϊνδολικών μονάδων |



Εικόνα 5.37: Σύγκριση πειραματικού (μαύρο) και θεωρητικού (μπλε) Raman φάσματος για την 5

Πίνακας 5.12: Φασματοσκοπικά δεδομένα Raman της 5

| EXPERIMENTAL (cm ⁻¹) | THEORETICAL (cm ⁻¹) | ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΝΗΣΗΣ |
|-------------------------------------|------------------------------------|---|
| 655, 688 | 660, 702 | αναπνοή φθαλοκυανικού δακτυλίου |
| 745 | 767 | εγκάρσια παλινδρομική κάμψη C-H |
| 1184, 12003 | 1168, 1200 | εντός επιπέδου κάμψεις C-H |
| 1303 | 1325 | συμμετρική δόνηση των πυρρολίων |
| 1388, 1426 | 1411, 1461 | συμμετρική έκταση δεσμών άζα υπομονάδας του κεντρικού δακτυλίου |
| 1515 | 1560 | συμμετρική δόνηση βενζολίων των ισοϊνδολικών μονάδων |



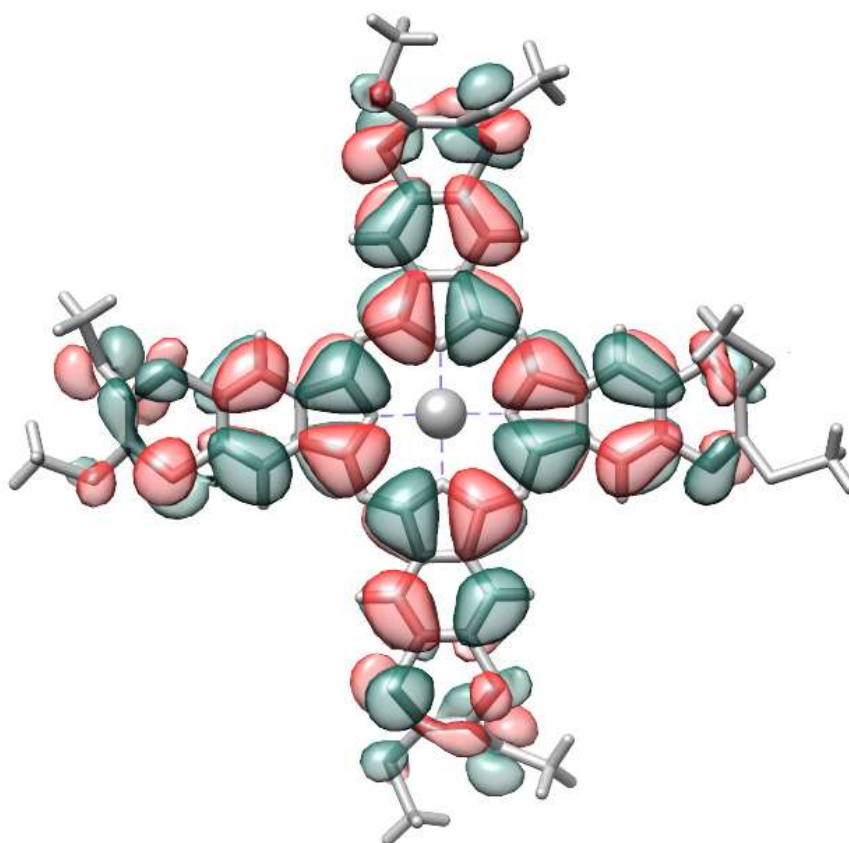
Εικόνα 5.38: Σύγκριση πειραματικού (μαύρο) και θεωρητικού (μπλε και πράσινου) Raman φάσματος για την 6

Πίνακας 5.13: Φασματοσκοπικά δεδομένα Raman της 6

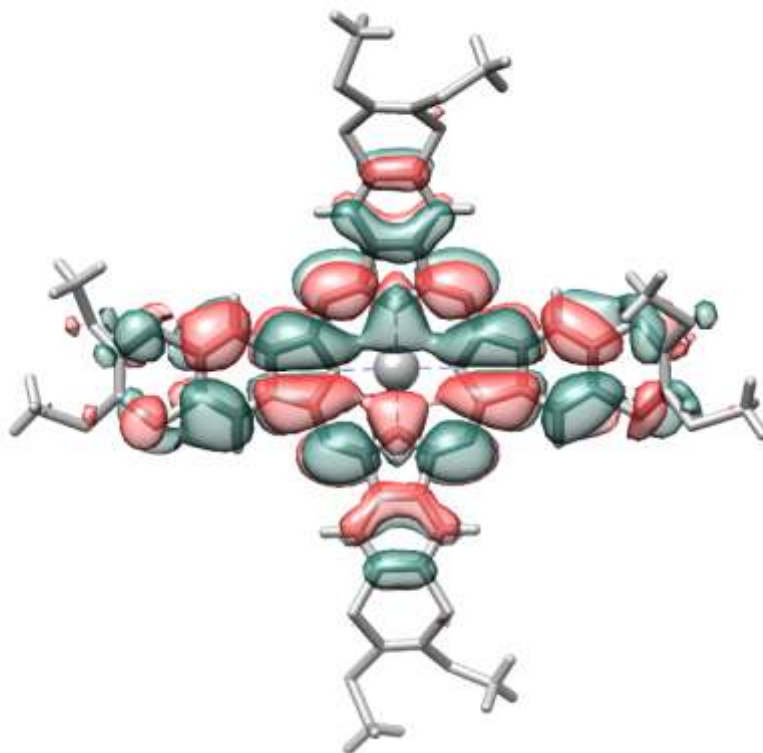
| EXPERIMENTAL (cm ⁻¹) | THEORETICAL (cm ⁻¹) | ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΝΗΣΗΣ |
|-------------------------------------|------------------------------------|---|
| 651, 686 | 653, 696 | αναπνοή φθαλοκυανικού δακτυλίου |
| 728 | 728 | εγκάρσια παλινδρομική κάμψη C-H |
| 1179 | 1158, 1192 | εντός επιπέδου κάμψεις C-H |
| 1302 | 1311 | συμμετρική δόνηση των πυρρολίων |
| 1370, 1423 | 1370, 1457 | συμμετρική έκταση δεσμών άζα υπομονάδας του κεντρικού δακτυλίου |
| 1509 | 1527 | συμμετρική δόνηση βενζολίων των ισοϊνδολικών μονάδων |

Μέρος των θεωρητικών υπολογισμών ήταν και η time-depended DFT για τον υπολογισμό των διεγερμένων καταστάσεων και κατ' επέκταση των φασμάτων

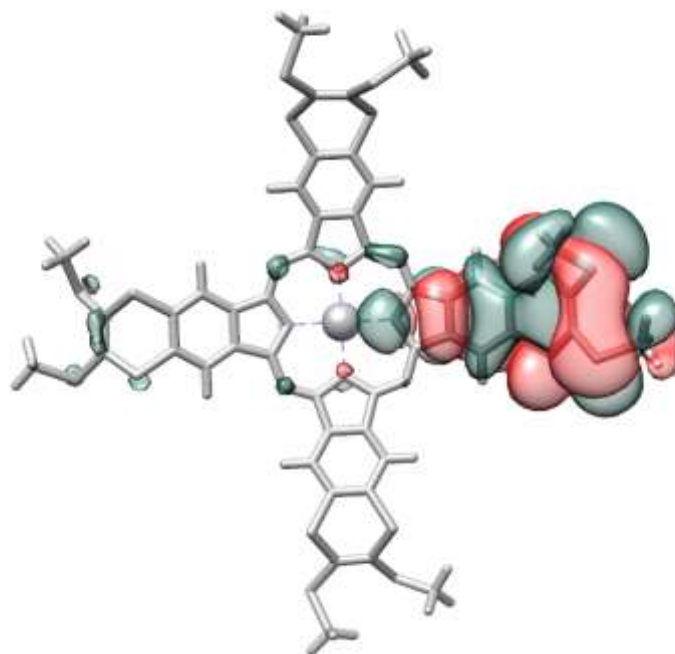
ορατού-υπεριώδους. Τα αποτελέσματα όμως δεν ήταν τα αναμενόμενα και με χρήση της βάσης που χρησιμοποιήθηκε για τα IR και Raman φάσματα, υπήρχαν αποκλίσεις έως και 50 nm μεταξύ πειράματος και θεωρίας. Αλλαγή της βάσης με μία μεγαλύτερη, την def2-tzvp, βελτιώνει το αποτέλεσμα μόνο κατά 5-10 nm και ταυτόχρονα αυξάνει υπερβολικά τον υπολογιστικό χρόνο. Τα αποτελέσματα επομένως δεν είναι άξια αναφοράς, ενδεικτικά όμως παρουσιάζονται τα τροχιακά HOMO και LUMO (*Εικόνες 5.39-5.40*), η π - π^* μετάπτωση των οποίων παράγει τη ταινία Q. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί έδειξαν επίσης ότι στη μετάπτωση συμμετέχει και το HOMO-1 τροχιακό (*Εικόνα 5.41*), το οποίο είναι τροχιακό του υποκαταστάτη.



Εικόνα 5.39: HOMO τροχιακό της 6



Εικόνα 5.40: LUMO τροχιακό της 6



Εικόνα 5.41: HOMO-1 τροχιακό της 6

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

| | |
|-------------------------|---|
| Ab initio | Εξ αρχής |
| Aggregation | Συσσωμάτωση |
| Doping | Εισαγωγή προσμίξεων |
| Emission | Εκπομπή |
| Exchange-corrlation | Ανταλλαγή-συσχέτιση |
| Excitation | Διέγερση |
| Exciton | Εξιτόνιο |
| Ferromagnet | Σιδηρομαγνήτης |
| Heavy atom effect | Επίδραση βαρέος ατόμου |
| Internal conversion | Εσωτερική μετατροπή |
| Intersystem crossing | Ενδοσυστηματική διασταύρωση |
| Quantum yield | Κβαντική απόδοση |
| Radiative decay | Αποδιέγερση με εκπομπή φωτονίου |
| Shift | Μετατόπιση |
| Single molecular magnet | Μαγνήτης μοναδικού μορίου |
| Singlet oxygen | Απλό οξυγόνο |
| Spin orbit coupling | Σύζευξη τροχιακήςστροφορμής και στροφορμής spin |

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

| | |
|------|--|
| C60 | Φουλερένιο-60 |
| DFT | Θεωρία συναρτησοειδούς της πυκνότητας |
| DMAE | Διμεθυλαμινο μεθανόλη |
| DMF | Διμεθυλοφορμαμίδιο |
| DMSO | Διμεθυλοσουλφοξειδίο |
| GEA | Προσέγγιση επέκτασης παραγώγων |
| GGA | Γενικευμένη προσέγγιση παραγώγων |
| HOMO | Ενεργειακά υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό |
| IR | Υπέρυθρου ακτινοβολία |
| LDA | Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας |
| LUMO | Ενεργειακά χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό |
| NLOP | Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες |
| Pc | Φθαλοκυανίνη |
| PDT | Φωτοδυναμική Θεραπεία |
| Por | Πορφυρίνη |
| THF | Τετραϋδροφουράνιο |
| TGA | Θερμοσταθμική ανάλυση |
| Uv | Υπεριώδης ακτινοβολία |

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, J. Chem. Soc., 1016, (1934)
2. A. Braun, J. Tcherniac, Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709, (1907)
3. H. de Diesbach, E. von der Weid, Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, Helv. Chim. Acta, 10, 886, (1927)
4. Dandridge, A.G., Drescher, H.A.E., and Thomas, J., Dyes. British Patent, 322, 169, (1929)
5. Barton, D.H.R., Rydon, H.N., Elvidge, J.A., and Linstead, R.P., Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society, 14, 309, (1968)
6. J. M. Robertson, An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, J. Chem. Soc., 615, (1935)
7. B. P. Lever, The Phthalocyanines, Adv. Inorg. Radiochem., 7, 27, (1965)
8. M. Hanack, H. Heckmann, R. Polley, in Methoden der Organischen Chemie (Houben–Weyl), vol. E9d; 4th Ed.; Thieme Verlag :Stuttgart, (1997)
9. Keiichi Sakamoto, Eiko Ohno-Okumura, Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines, Materials, 2, 1127, (2009)
10. Hasrat Ali, Nicole Cauchon and Johan E. van Lier, Pd-catalyzed Heck reaction for the synthesis of isomeric metallo tetravinylsulfo phthalocyanines and their photosensitizing properties, Photochem. Photobiol. Sci., 8, 868, (2009)
11. Sin-Hye Jung, Jae-Ho Choi, Sung-Man Yang, Won-Jei Cho, Chang-Sik Ha, Syntheses and characterization of soluble phthalocyanine derivatives for

organic electroluminescent devices, *Materials Science and Engineering: B*, 85, 2-3, 160, (2001)

12. Li, H.; Jensen, T. J.; Fronczek, F. R.; Vicente, M. G. H., Syntheses and Properties of a Series of Cationic Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, 51 (3), 502, (2008)

13. Arnida; Nishiyama, N.; Kanayama, N.; Jang, W-D.; Yamasaki, Y.; Kataoka, K., PEGylated gene nanocarriers based on block cationomers bearing ethylenediamine repeating units directed to remarkable enhancement of photochemical transfection, *J. Controlled Release*, 115 (2), 208, (2006)

14. George, R.D., Snow, A., McMillan, P.F., and Burrows, V.A., Synthesis and characterization of an oligomeric mercury-bridged phthalocyanine, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 8286, (1992)

15. Day, W.W., Marks, T.J., and Wachter, W.A., Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4519, (1975)

16. Kobayashi, N., and Lever, A.B.P., New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 9640, (1990)

17. K. Ishii, Functional singlet oxygen generators based on phthalocyanines, *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 1556–68, (2012)

18. Rudolf Lehnig, Mikhail Slipchenko, Susumu Kuma, Takamasa Momose, Boris Sartakov, Andrey Vilesov, Fine structure of the ($S_1 \leftarrow S_0$) band origins of phthalocyanine molecules in helium droplets, *J. Chem. Phys.*, 121, 9396, (2004)

19. N. Kobayashi, H. Konami, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines Properties and Applications*, vol. 4, VCH, New York, 343, (1996)

-
20. K. Ishii, N. Kobayashi, in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard (Eds.), The photophysical properties of phthalocyanines and related compounds, The Porphyrin Handbook, 16 102 , 3, (2003)
21. Maria C. DeRosa, Robert J. Crutchley, Photosensitized singlet oxygen and its applications, Coordination Chemistry Reviews 233-234, 351, (2002)
22. Gema de la Torre, Purificacion Vazquez, F. Agullo-Lopez, and Tomas Torres, Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds, Chem. Rev., 104, 3723, (2004)
23. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*; Academic Press: San Diego, CA, (1992)
24. Chemla, D. S., Zyss, J., Eds. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals; Academic Press: Orlando, FL, Vols. 1 and 2, (1987)
25. Gema de la Torre, Purificacion Vazquez, F. Agullo-Lopez, and Tomas Torres, Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds, Chem. Rev., 104, 3738, (2004)
26. Yuen-Ron Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Wiley-Interscience, (2002)
27. de la Torre, G.; Nicolau, M.; Torres, T. In Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials; Nalwa, H. S., Ed.; Academic Press: San Diego, CA, (2001)
28. McKeown, N. B. Phthalocyanine Materials. Cambridge University Press: Cambridge, Chapter 2, 16 (1998)
29. West, W.; Carroll, B.H. In The Theory of the Photographic Process. Mees, C. E. K., Ed.; The Macmillan Company: New York, 450, (1954)
30. Jelley, E. E., Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State, Nature, 138, 1009, (1936)
31. Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A., The exciton model in molecular spectroscopy, Pure and Appl. Chem., 11, 371, (1965)

-
32. Emerson, E. S.; Conlin, M. A.; Rosenoff, A. E.; Norland, K. S.; Rodriguez, H.; Chin, D.; Bird, G. R., The geometrical structure and absorption spectrum of a cyanine dye aggregate, *J. Phys. Chem.*, 71, 2396, (1967)
33. Naoto Ishikawa, Phthalocyanine-Based Magnets, *Struct Bond* 135: 211, (2010)
34. Ishikawa N, Sugita M, Ishikawa T, Koshihara S, Kaizu Y, Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level, *J Am Chem Soc* 125:8694, (2003)
35. L. E. Lyons, Studies of Organic Semiconductors for 40 Years—IV, *Mol. Cryst. Lq. Cryst.*, 171, 53 (1989)
36. G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain, Metallophthalocyanines Gas sensors, resistors and field effect transistors, *Coordination Chemistry Reviews* 178–180, 1433, (1998)
37. Neil B. McKeown, The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines, *The Porphyrin Handbook*, Volume 15 (98)
38. R. M. Christie, *Colour Chemistry*, The royal society of chemistry, 92, (2001)
39. Crownshaw, C.J.T., Les phthalocyanines. *Endeavour*, 79, (1942)
40. Moser, F.H., and Thomas, A.L., *The Phthalocyanines, Volume II: Manufacture and Applications*, Boca Raton, Florida, CRC Press, (1983)
41. D. Kessel, *Photodynamic Therapy of neoplastic disease*, CRC Press, (1990)
42. N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, (1991)
43. Hideya Miwa, Kazuyuki Ishii, Nagao Kobayashi, Electronic Structures of Zinc and Palladium Tetraazaporphyrin Derivatives Controlled by Fused Benzo Rings, *Chem. Eur. J.* 10, 4422, (2004)

-
44. R.R. Millard, B.I. Greene, Direct determination of nonradiative relaxation rates in nonfluorescent metallophthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, 89, 2976, (1985)
45. P.S. Vincett, E.M. Voigt, K.E. Rieckhoff, 1968 *J. Chem. Phys.* 55, 4131, (1971)
46. A.V. Nikolaitchik, O. Korth, M.A.J. Rodgers, Crown Ether Substituted Monomeric and Cofacial Dimeric Metallophthalocyanines. 1. Photophysical Studies of the Free Base, Zinc(II), and Copper(II) Variants, *J. Phys. Chem. A* 103, 7587, (1999)
47. K. Ishii, S. Takeuchi, S. Shimizu, N. Kobayashi, A Concept for Controlling Singlet Oxygen ($^1\Delta_g$) Yields Using Nitroxide Radicals: Phthalocyaninatosilicon Covalently Linked to Nitroxide Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 2082, (2004)
48. D.C. Hone, P.I. Walker, R.E. Gowing, S. FitzGerald, A. Beeby, I. Chambrier, M.J. Cook, D.A. Russell, Generation of Cytotoxic Singlet Oxygen via Phthalocyanine-Stabilized Gold Nanoparticles: A Potential Delivery Vehicle for Photodynamic Therapy, *Langmuir* 18, 2985, (2002)
49. de Saja JA, Rodriguez-Mendez ML, Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines, *Adv Colloid Interface Sci* 116:1, (2005)
50. Snow AW, Barger WR In: Leznoff CC, Lever ABP (eds) *Phthalocyanines: properties and applications*, vol 1. Wiley, New York, 341, (1989)
51. Bohrer FI, Sharoni A, Colesniuc C, Park J, Schuller IK, Kummel AC, Trogler WC, Gas Sensing Mechanism in Chemiresistive Cobalt and Metal-Free Phthalocyanine Thin Films, *J Am Chem Soc* 129:5640, (2007)
52. Generosi A, Paci B, Rossi Albertini V, Perfetti P, Pennesi G, Paoletti AM, Rossi G, Capobianchi A, Caminiti R, Experimental evidence of a two-step reversible absorption/desorption process in ruthenium phthalocyanine gas sensing films by *in situ* energy dispersive x-ray reflectometry, *Appl Phys Lett* 86:114106/1, (2005)

-
53. Muzikante I, Parra V, Dobulans R, Fonavs E, Latvels J, Bouvet M, A Novel Gas Sensor Transducer Based on Phthalocyanine Heterojunction Devices, *Sensors* 7:2984, (2007)
54. Palomares E, Martinez-Diaz MV, Torres T, Coronado E, A Highly Sensitive Hybrid Colorimetric and Fluorometric Molecular Probe for Cyanide Sensing Based on a Subphthalocyanine Dye, *Adv Funct Mater* 16:1166, (2006)
55. Mortimer RJ, Electrochromic materials, *Chem Soc Rev* 26:147, (1997)
56. Rodriguez-Morgade MS, PlanellsM, Torres T, Ballester P, Palomares E, A colorimetric molecular probe for Cu(II) ions based on the redox properties of Ru(II) phthalocyanines, *JMater Chem* 18:176, (2008)
57. Gema de la Torre, Giovanni Bottari, Uwe Hahn, and Tomas Torres, Functional Phthalocyanines: Synthesis, Nanostructuration, and Electro-Optical Applications, *Struct Bond* 135: 1–44, (2010)
58. Xue J, Uchida S, Rand BP, Forrest SR, Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions, *Appl Phys Lett* 85:5757, (2004)
59. Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. 19-20
60. J. R. Van Wazer, I. Absar, Electron Densities in Molecules and Molecular Orbitals, Academic Press Inc., 20
61. L.H.Thomas, The calculation of atomic fields *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23 542 (1927)
62. Fermi, E., Un Metodo Statistiche per la Determinazione di Alcune Proprieta dell' Atomo, *Rend. Accad. Lincei*, 6, 602., (1927)
63. Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH Verlag GmbH, p. 31

-
64. Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, 136, B864 (1964)
65. Helmut Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory*, TEUBNER-TEXTE zur Physik, 74-79 (1996)
66. Kohn, W., Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965)
67. Parr, Robert G., Yang, Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press., (1994)
68. Kieron Burke, *The ABC of DFT*, Department of Chemistry, University of California, Irvine
69. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B:Condens. Matter Mater. Phys.*, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, 37(2), 785, (1988)
70. A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993), 564871. T. Inabe and H. Tajima, Theory of Mechanism of π -d Interaction in Iron-Phthalocyanine, *Chem. Rev.* 104, 5503 (2004)
71. C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanine Properties and Applications* (VCH Publisher, 1989-1996).
72. T. Inabe and H. Tajima, Theory of Mechanism of π -d Interaction in Iron-Phthalocyanine, *Chem. Rev.* 104, 5503 (2004).
73. Z. Bao, A. J. Lovinger, and A. Dodabalapur, Printable organic and polymeric semiconducting materials and devices, *Adv. Mater.* 9, 42 (1997).
74. G. Horowitz, Organic Field-Effect Transistors, *Adv. Mater.* 10, 365 (1998).
75. J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Nelson, X. Li, N. J. Long, and J. R. Durrant, Molecular Control of Recombination Dynamics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Free Energy vs Distance Dependence, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 5225 (2004).

-
76. M.-S. Liao and S. Scheiner, Comparative study of metal-porphyrins, -porphyrazines, and -phthalocyanines, *J. Comput. Chem.* 23, 1391(2002).
77. A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, *Nature Mater.* 4, 335(2005)
78. Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)
79. F. Weigend & R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3297 (2005)
80. Becke, A. D. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, 1988, 38, 3098 B) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, , 37(2), 785-789, (1988)
81. P. J. Hay, "Gaussian basis sets for molecular calculations - representation of 3D orbitals in transition-metal atoms," *J. Chem. Phys.*, 66, 4377, (1977)

-
82. G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, 1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiolat aus schwefelkohlenstoff und alkalimetall, *Phosphorus and Sulfur*, 7, 49, (1979)
83. A. Ogunsipe, D. Marre, T. Nyokong, Solvent effects on the photochemical fluorescent properties of zinc phthalocyanine derivatives, *J. Mol. Str.* 650, 131, (2003)
84. Glenn A. Crosby, James N. Demas, Measurement of photoluminescence quantum yields, *J. Phys. Chem.*, 75, 991, (1971)
85. A. Thimiopoulos, Synthesis, characterization and theoretical studies of novel phthalocyanine complexes, *In. Chim. Acta*, 412, 121, (2014)