



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
ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ
ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑ Zn^{2+} , Cd^{2+} ΟΣΟ ΚΑΙ
ΑΠΟΥΣΙΑ ΑΥΤΩΝ ΣΤΟ 1,2-ΔΙΚΥΑΝΟ 4,5-[(4,5-
ΠΡΟΠΥΛΕΝ-2,3-ΔΙΗΛΔΙΘΕΙΟ)-1,3-ΔΙΘΕΙΟΛ]ΒΕΝΖΟΛΙΟ**

ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ Χ. ΑΣΗΜΕΛΛΗΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2014

Synthesis, study and characterization of phthalocyanine complexes, produced with or without the presence of Zn^{2+} , Cd^{2+} with 1,2-dicyano-4,5-[(4,5-propylen-2,3-diildithio)-1,3-dithiole] benzene

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑ Zn^{2+} , Cd^{2+} ΟΣΟ ΚΑΙ ΑΠΟΥΣΙΑ ΑΥΤΩΝ ΣΤΟ
1,2-δικυανο 4,5-[(4,5-προπυλεν-2,3-διηλδίθειο)-1,3-διθειολ]βενζόλιο**

ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ Χ. ΑΣΗΜΕΛΛΗΣ

A.M.:81208

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΨΑΡΟΥΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ , ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΚΠΑ**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**ΨΑΡΟΥΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ,
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΜΕΘΕΝΙΤΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΣΗΜΑΝΤΗΡΑΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ
Β' ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Ε.Ι.Ε.**

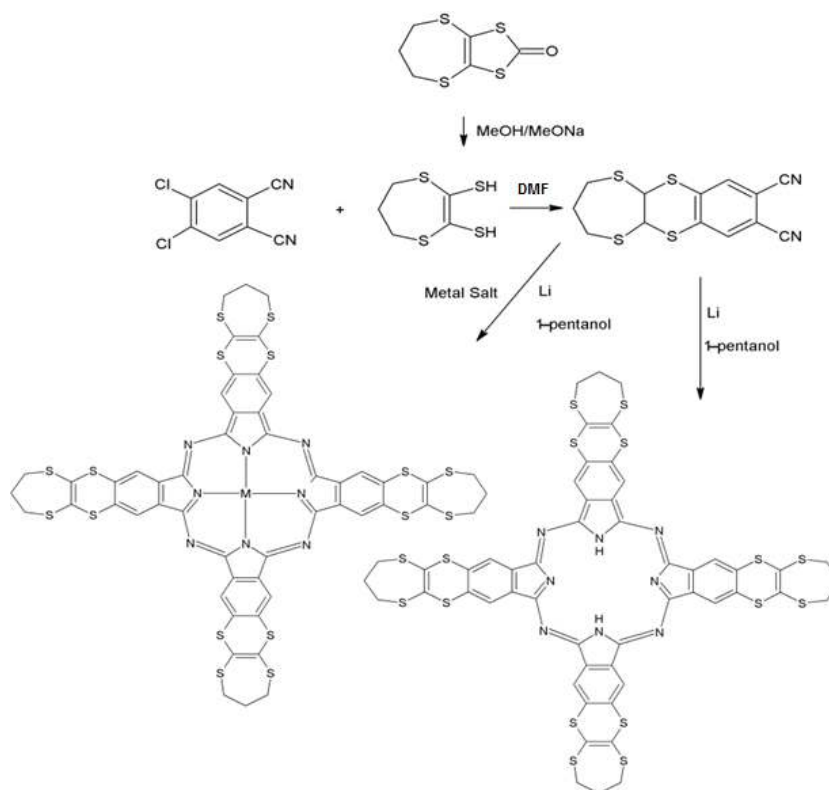
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

26-09-2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν μια φθαλοκυανίνη και δύο νέα φθαλοκυανικά σύμπλοκά της, με Zn^{2+} , Cd^{2+} . Το μόριο της φθαλοκυανίνης που συντέθηκε, έχει δύο επιπλέον δακτυλίους με τέσσερα άτομα θείου ανά υπομονάδα φθαλοκυανίνης. Ο τρόπος παρασκευής των μέταλλο-φθαλοκυανινών που παρασκευάστηκαν παρουσιάζεται στο *Σχήμα 1*. Η σύνθεση έγινε παρουσία των κατάλληλων μεταλλικών αλάτων ($CdCl_2 \cdot H_2O$ ή $Zn(CH_3COO)_2$). Οι δομές και η σύνθεση των καινούριων συμπλόκων επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους IR, Raman, UV-Vis, καθώς και TGA. Τα ανωτέρω σύμπλοκα μελετήθηκαν με την βοήθεια θεωρητικών υπολογισμών, οι οποίοι υποστηρίζουν τις προτεινόμενες δομές των ενώσεων.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Φθαλοκυανίνη, Σύμπλοκα των στοιχείων μεταπτώσεως, IR, Θεωρητικοί Υπολογισμοί, DFT

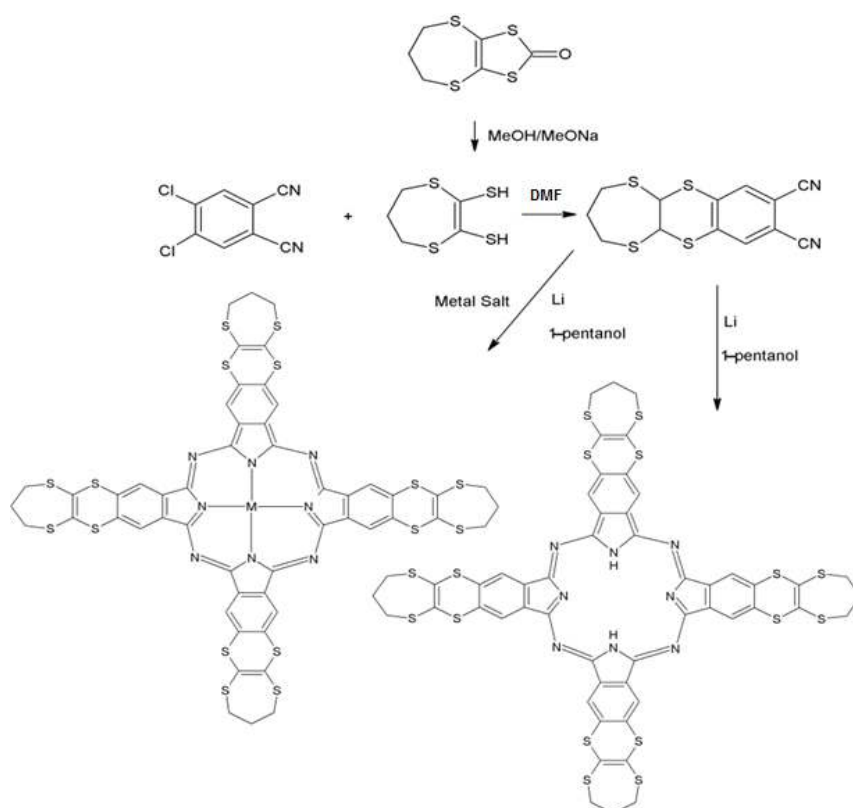


Σχήμα 1: Συνθετική πορεία φθαλοκυανικών συμπλόκων

ABSTRACT

In this thesis metal free and two new phthalocyanine complexes with Zn^{2+} , Cd^{2+} were synthesized and characterized. These phthalocyanine complexes contain two additional rings with four sulfur atoms per phthalocyanine substructure. The synthetic route of the complexes appears diagrammatically in *Scheme 1*. The synthesis took place in presence of appropriate metal salts ($CdCl_2 \cdot H_2O$ or $Zn(CH_3COO)_2$). The structures and synthesis of the new complexes were confirmed by IR, Raman, UV-Vis spectroscopy and TGA. Finally, theoretical calculations were also performed to complexes and the results supported the corresponding experimental data.

KEYWORDS: Phthalocyanine, Transition Metal Complexes, IR, Theoretical Calculations, DFT



Scheme 1: Synthetic route of phthalocyanine complexes

**Αφιερωμένο στην οικογένεια
που με έφερε στον κόσμο και
στην οικογένεια που δημιουργήσαμε με την Ελένη. Ούτως ή άλλως,
η ζωή μου είναι αφιερωμένη σε αυτούς...**

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, για την αδιάκοπη υποστήριξη του σε όλη τη διάρκεια της, την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Μα πάνω από όλα τον ευχαριστώ γιατί με τιμά -χρόνια τώρα- με τη φιλία του.

Τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κωνσταντίνο Μεθενίτη, για τις δημιουργικές παρεμβάσεις του στη φάση πραγματοποίησης της εργασίας και για την προσβασιμότητα που παρείχε πάντα, για επίλυση της οποιασδήποτε απορίας.

Τον Δρ. Εμμανουήλ Σημαντήρα για την καθοδήγηση, το ενδιαφέρον, τις εύστοχες παρατηρήσεις του και την υποστήριξη του σε όλη τη διάρκεια της εργασίας. Οι γνώσεις που μου μετέδωσε πάνω στην Υπολογιστική Χημεία αποτελούν για μένα ένα σημαντικό εφόδιο.

Τον Δρ. Γεώργιο Μούσδη για την βοήθεια στην υλοποίηση μέρους αυτής 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.

Τη συνάδελφο μεταπτυχιακή φοιτήτρια Έλλη Παπαδοπούλου για την άψογη συνεργασία και τις ευχάριστες εργαστηριακές ώρες που μοιραστήκαμε. Η υποστήριξη και η επιστημονική επιμονή που επέδειξε είναι αξιοζήλευτες.

Τον υποψήφιο διδάκτορα Αλέξη Θυμιόπουλο για το χρόνο, την υπομονή του και την απεριόριστη υποστήριξή του. Οι γνώσεις και η εμπειρία του στο αντικείμενο λειτούργησαν καταλυτικά.

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 μέρος της παρούσας εργασίας στα εργαστήρια τους.

Τέλος την οικογένεια μου, αυτήν από την οποία προέρχομαι και αυτή την οποία δημιούργησα. Η παρουσία τους και η διαρκής υποστήριξή τους αποτέλεσε καθοριστικό παράγοντα για την υλοποίηση αυτής της εργασίας.

Χάρη, Γιάννη και Χριστιάννα, ο μπαμπάς θα έχει στο εξής λίγο παραπάνω ελεύθερο χρόνο...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	1
ΓΕΝΙΚΑ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΝΕΣ	1
1.1 Ιστορικά Στοιχεία.....	1
1.2 Δομή των φθαλοκυανινών	3
1.2.2 Ηλεκτρονιακή δομή των φθαλοκυανινών	13
1.3 Σύνθεση των φθαλοκυανινών	16
1.4 Εφαρμογές των φθαλοκυανινών.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	22
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΝΩΝ	22
2.1 Ηλεκτροχημεία των φθαλοκυανινών	22
2.2 Εφαρμογές φθαλοκυανινών στις φωτοβολταϊκές κυψελίδες	23
2.3 Πολυμερισμός φθαλοκυανινών.....	27
2.4 Οπτικές Ιδιότητες – Φάσματα P _c και MP _c	30
2.6 Οι Φθαλοκυανίνες στην απεικόνιση φθορισμού, στη φωτοχημική εσωτερικήευση και στη φωτοδυναμική θεραπεία	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	55
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ	55
3.1 Θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας – DFT	55
3.2 Θεωρήματα Hohenberg - Kohn.....	57
3.2.1 Πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn.....	57
3.2.2 Δεύτερο θεώρημα Hohenberg-Kohn.....	57
3.3 Μέθοδοι	58
3.3.1 Μέθοδος Kohn-Sham	58
3.3.2 Μέθοδοι τοπικής πυκνότητας (LDA).....	59
3.3.3 Μέθοδοι προσέγγισης γενικευμένων παραγώγων– GGA.....	59
3.3.4 Υβριδικές μέθοδοι.....	59
3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της DFT	59
3.4.1 Πλεονεκτήματα της DFT	59
3.4.2 Μειονεκτήματα	60
3.5 Η μέθοδος DFT στις φθαλοκυανίνες	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	61
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	61
4.1. Όργανα και χρησιμοποιούμενες τεχνικές	61
4.2. Παρασκευές συμπλόκων	62
4.2.1 Παρασκευή 4,5-(προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνης... ..	62

4.2.1.1	Παρασκευή $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ ($M_r=941,37$).....	62
4.2.1.2	Παρασκευή 4,5-(προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-θειόνης ($M_r=238.44$).....	64
4.2.1.3	Παρασκευή 4,5-(προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνης ($M_r=224.39$).....	65
4.2.2	Παρασκευή 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-προπυλεν-2,3-διιλδιθειο) -1,3-διθειολ] βενζολίου.....	66
4.2.2.1	Παρασκευή 4,5-διχλωρο φθαλικού ανυδρίτη ($M_r: 217,01$)	66
4.2.2.2	Παρασκευή 4,5-διχλωρο φθαλιμιδίου ($M_r: 216,02$)	68
4.2.2.3	Παρασκευή 4,5-διχλωρο-βενζο-1,2-φορμαμίνης ($M_r: 233,05$)....	69
4.2.2.4	Παρασκευή 1,2-δικυανο-4,5-διχλωρο βενζολίου ($M_r=197,02$)....	70
4.2.2.5	Παρασκευή 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζολίου ($M_r=320.46$)	71
4.3	Παρασκευή της 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 -τετρακίς[(4, 5-προπυλεν- 2, 3 διιλδιθειο) -1, 3- διθειολ] φθαλοκυανίνης, H_2Pc	73
4.4	Παρασκευή της 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 -τετρακίς[(4, 5-προπυλεν- 2, 3 διιλδιθειο) -1, 3- διθειολ] ψευδάργυρο φθαλοκυανίνης, ZnPc 75	
4.5	Παρασκευή της 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- τετρακίς[(4, 5-προπυλεν- 2, 3- διιλδιθειο) -1, 3- διθειολ] κάδμιο φθαλοκυανίνης, CdPc 77	
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο	79
	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	79
5.1	Πειραματικά αποτελέσματα.....	81
5.1.1	Δονητική Φασματοσκοπία (IR, Raman).....	81
5.1.2	Φασματοσκοπία Ορατού/Υπεριώδους (UV/Vis).....	85
5.1.3	Φασματοσκοπία φθορισμού.....	90
5.1.4	Θερμικές Ιδιότητες.....	92
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	95
	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ	95
6.1	Δομή και γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένωσης.....	96
6.2	Φασματοσκοπικά αποτελέσματα.....	100
	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	108
	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	109
	ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	110

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα1.1: Χρονολογική επισκόπηση του πλήθους των δημοσιεύσεων και των κρυσταλλικών δομών φθαλοκυανίνης που έχουν προσδιοριστεί.....	02
Σχήμα1.2:Οι δομές των H_2Pc και MPc	03
Σχήμα 1.3:Ορισμόςτωνγεωμετρικών παραμέτρωνπου χαρακτηρίζουν τη μοριακή δομή της Pc	04
Σχήμα 1.4:Μοριακές δομές διαφόρων συμπλόκων με γενικό τύπο PcM_mX_n .	05
Σχήμα 1.5: Απεικονίσεις της γεωμετρίας της X^- , α - και β - μορφής των διμερών $LiPc$	07
Σχήμα 1.6:Απεικόνιση αξόνων N_i και N_{br}	08
Σχήμα 1.7: Κύριο μοτίβο συναρμογής ενός κεντρικού ατόμου στο μόριο της φθαλοκυανίνης.....	08
Σχήμα 1.8:Επισκόπηση των βασικών δομών φθαλοκυανικών συμπλόκων...	12
Σχήμα 1.9:Σχηματική απεικόνιση των ενεργειακών επιπέδων στις μεταλλοφθαλοκυανίνες.....	16
Σχημα1.10:Σύνθεση των MPc	17
Σχήμα 1.11: Σύνθεση MPc από φθαλονιτρίλιο και μέταλλο.....	18
Σχήμα 1.12: Οι εφαρμογές των Pc	21
Σχήμα 2.1: Η δομή της πορφυρίνης και της H_2Pc	23
Σχήμα 2.2: Κανονικοποιημένες απορροφήσεις τετραπυρολίων και το φάσμα του ηλιακού φωτός.....	24
Σχήμα 2.3: Η μετανάστευση του εξιόντιου και ο διαχωρισμός του φορτίου σε ένα $bulkheterojunctioncell$	25
Σχήμα 2.4: Τάση ανοιχτού κυκλώματος σε μια μοριακή ηλιακή κυψελίδα.....	26

Σχήμα 2.5: Δύο trans υποκατεστημένες φθαλοκυανίνες.....	29
Σχήμα 2.6: Φάσμα απορρόφησης της GePcOPM σε ύδωρ.....	30
Σχήμα 2.7: Συμμετρίες για την H ₂ Pc, τη MPc.....	31
Σχήμα 2.8: Προέλευση της απορρόφησης και τα τροχιακά που εμπλέκονται στις Q και B band μεταπτώσεις μιας φθαλοκυανίνης.....	32
Σχήμα 2.9: Αλληλεπίδραση δύο συνεπίπεδων D _{4h} δακτυλίων MPc.....	33
Σχήμα 2.10: Σχηματική απεικόνιση της συσσωμάτωσης φθαλοκυανινών.....	35
Σχήμα 2.11: Έξι παραδείγματα συσσωμάτωσης φθαλοκυανινών.....	41
Σχήμα 2.12: Φάσμα απορρόφησης υδατικών διαλυμάτων 1,1'-δισουλφ-2,2'-κυανινο-χλωριδίου.....	43
Σχήμα 2.13: Προσανατολισμός της διπολικής ροπής των μεταπτώσεων για γραμμικά H- και J- συσσωματώματα.....	45
Σχήμα 2.14: Απλουστευμένη απεικόνιση των ενεργειακών σταθμών κατά το σχηματισμό διμερών με παράλληλο και αντιπαράλληλο προσανατολισμό.....	47
Σχήμα 2.15: Σχηματική αναπαράσταση της PDT.....	51
Σχήμα 2.16: Τυπικό φάσμα απορρόφησης και εκπομπής μιας MPc.....	53
Σχήμα 5.1: Πορεία σύνθεσης φθαλοκυανικών συμπλόκων.....	80
Σχήμα 5.2: Επισημασμένα άτομα Pc.....	96

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 5.1: Φάσματα IR της ένωσης 4.....	82
Εικόνα 5.2: Φάσματα IR του συμπλόκου 5.....	83
Εικόνα 5.3: Φάσματα IR του συμπλόκου 6.....	83
Εικόνα 5.4: Φάσματα Raman της ένωσης 4.....	84
Εικόνα 5.5: Φάσματα Raman του συμπλόκου 5.....	84
Εικόνα 5.6: Φάσματα Raman του συμπλόκου 6.....	85
Εικόνα 5.7: Φάσματα UV/Vis της ένωσης 4.....	86
Εικόνα 5.8: Φάσματα UV/Vis του συμπλόκου 5.....	87
Εικόνα 5.9: Νόμος Lambert-Beer του συμπλόκου 5.....	88
Εικόνα 5.10: Φάσματα UV/Vis του συμπλόκου 6.....	89
Εικόνα 5.11 Λόγος της έντασης της κορυφής στα 672nm έναντι αυτής στα 707nm, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος CdPc.....	89
Εικόνα 5.12: Φάσμα απορρόφησης, διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου 5.....	91
Εικόνα 5.13: Φάσμα απορρόφησης, διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου 6	91
Εικόνα 5.14: Θερμογράφημα της ένωσης 4.....	93
Εικόνα 5.15: Θερμογράφημα του συμπλόκου 5.....	93
Εικόνα 5.16: Θερμογράφημα του συμπλόκου 6.....	94
Εικόνα 6.1: Θεωρητικά Βέλτιστη δομή της ένωσης 4.....	99
Εικόνα 6.2: Θεωρητικά Βέλτιστη δομή του συμπλόκου 5.....	99
Εικόνα 6.3: Θεωρητικά Βέλτιστη δομή του συμπλόκου 6.....	100

Εικόνα 6.4: Σύγκριση πειραματικού φάσματος IR και θεωρητικού φάσματος, της ένωσης 4.....	104
Εικόνα 6.5: Σύγκριση πειραματικού φάσματος IR και θεωρητικού φάσματος, του συμπλόκου 5.....	105
Εικόνα 6.6: Σύγκριση πειραματικού φάσματος IR και θεωρητικού φάσματος, του συμπλόκου 6.....	105
Εικόνα 6.7: Σύγκριση πειραματικού φάσματος Raman και θεωρητικού φάσματος, της ένωσης 4.....	106
Εικόνα 6.8: Σύγκριση πειραματικού φάσματος Raman και θεωρητικού φάσματος, του συμπλόκου 5.....	106
Εικόνα 6.9: Σύγκριση πειραματικού φάσματος Raman και θεωρητικού φάσματος, του συμπλόκου 6.....	107

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Τιμές των γεωμετρικών παραμέτρων για τη μη υποκατεστημένη Pc.....	04
Πίνακας 1.2: Θεωρητικές ενεργειακές στάθμες για τα HOMO και LUMO MO του διανιόντος Pc.....	14
Πίνακας 1.3: Επιτρεπτές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις ανάμεσα στο υψηλότερο κατειλημμένο (π) και το χαμηλότερο (π^*) μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (MO) για το διανιόν Pc.....	15
Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα φασματοσκοπίας UV/Vis του συμπλόκου 5	87
Πίνακας 5.2: Φασματοσκοπικά δεδομένα των συμπλόκων 5 και 6.....	92
Πίνακας 5.3: Θερμοκρασίες αποσύνθεσης για την ένωση 4 και τα σύμπλοκα 5 και 6.....	92
Πίνακας 6.1: Ενέργεια των θεωρητικά προβλεπόμενων δομών.....	97
Πίνακας 6.2: Θεωρητικά υπολογισμένα μήκη δεσμών για τα σύμπλοκα 5 και 6.....	97
Πίνακας 6.3: Φασματοσκοπικά δεδομένα του συμπλόκου 5.....	101
Πίνακας 6.4: Φασματοσκοπικά δεδομένα του συμπλόκου 6.....	102

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 Νικολάου Ψαρουδάκη.

Ο κύριος στόχος αυτής της μελέτης είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η θεωρητική μελέτη μιας νέας φθαλοκυανίνης και δύο συμπλόκων της με Zn^{2+} και Cd^{2+} .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΓΕΝΙΚΑ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΝΕΣ

1.1 Ιστορικά Στοιχεία

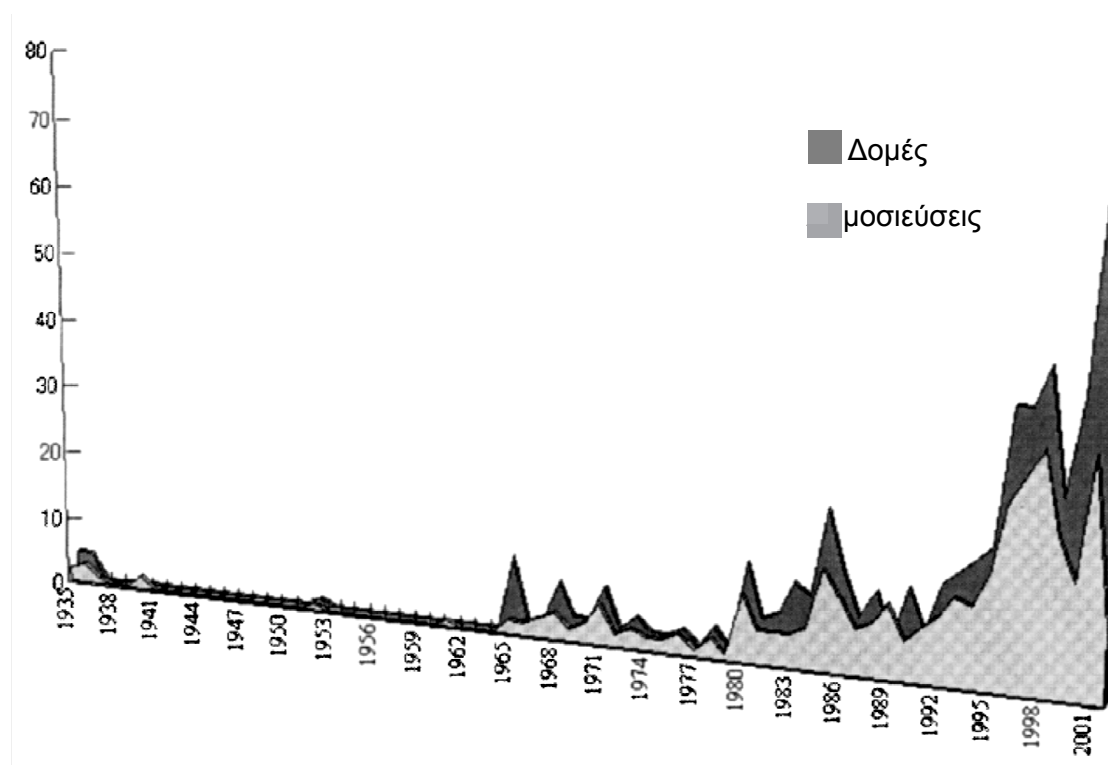
Οι φθαλοκυανίνες (Pc), παρατηρήθηκαν πρώτα ως ένα παραπροϊόν έντονου χρώματος, κατά τη χημική μετατροπή ορισμένων όρθο-(1,2)-διυποκατεστημένων βενζολικών παραγώγων.

Οι Braun και Tcherniac (1907), ενώ εργάζονταν στην εταιρεία SouthMetropolitanGas του Λονδίνου, παρατήρησαν την παραγωγή μιας σκουρόχρωμης και αδιάλυτης ουσίας¹ κατά τη διάρκεια παρασκευής του όρθο-κυανοβενζαμιδίου, από φθαλιμιδίο και οξικό οξύ. Παρομοίως οι deDiesbach και vonderWeid (1927), του Πανεπιστημίου του Fribourg, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του όρθο-διβρωμοβενζαμιδίου με κυανιούχο χαλκό παρουσία πυριδίνης, παρατήρησαν παραγωγή με απόδοση 23%, μιας εξαιρετικά σταθερής μπλε ουσίας². Εκ των υστέρων, είμαστε σε θέση να θεωρήσουμε ότι αυτά τα παραπροϊόντα ήταν αντίστοιχα η ελεύθερη μέταλλου φθαλοκυανίνη και η Cu(II)Pc.

Η αλυσίδα των γεγονότων που τελικά οδήγησε στην πλήρη αποσαφήνιση της δομής των φθαλοκυανινών, ξεκίνησε το 1928 στις εγκαταστάσεις της ScottishDyesLtd, στη διάρκεια βιομηχανικής παρασκευής φθαλιμιδίου, από φθαλικό ανυδρίτη (Cronshaw, 1942). Η γυάλινη επένδυση του δοχείου της αντίδρασης έσπασε, εκθέτοντας το εξωτερικό μεταλλικό περίβλημα του στο διάλυμα της αντίδρασης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός μπλε-πράσινου προϊόντος. Το προϊόν εξετάστηκε από δύο υπαλλήλους της εταιρείας, τους Dandridge και Dunsworth, των οποίων η προκαταρκτική μελέτη φανέρωσε ότι το παραπροϊόν ήταν εξαιρετικά σταθερό, αδιάλυτο και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική ουσία. Το 1929 καταχωρήθηκε πατέντα για την παρασκευή και τις ιδιότητες της ουσίας³. Η εταιρεία ScottishDyes εξαγοράστηκε το 1928 από την ImperialChemicalIndustries (ICI). Η ICIαδημονούσε να προσδιορίσει τη δομή του καινοφανούς αυτού προϊόντος

και έτσι έστειλε ένα δείγμα στον καθηγητή Jocelyn F. Thorpe, στο Imperial College του Λονδίνου. Αυτός με τη σειρά του το έδωσε για έρευνα στο λέκτορα Reginald P. Linstead (1902-1966), με τη σημείωση ότι «όπως φαίνεται το προϊόν ενδεχομένως να παρουσιάζει ακαδημαϊκό ενδιαφέρον⁴». Έτσι ξεκίνησε η συνεργασία μεταξύ Linstead και ICI, η οποία είχε ως αποτέλεσμα τη δημοσίευση έξι εργασιών στο Journal of the Chemical Society⁵, που περιγράφουν τη δομή της Pc και τη σύνθεση μερικών μεταλλικών παραγώγων της.

Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται χρονολογικά, μια γραφική επισκόπηση του πλήθους των δημοσιευμένων άρθρων και των κρυσταλλικών δομών φθαλοκυανίνης που έχουν προσδιοριστεί.

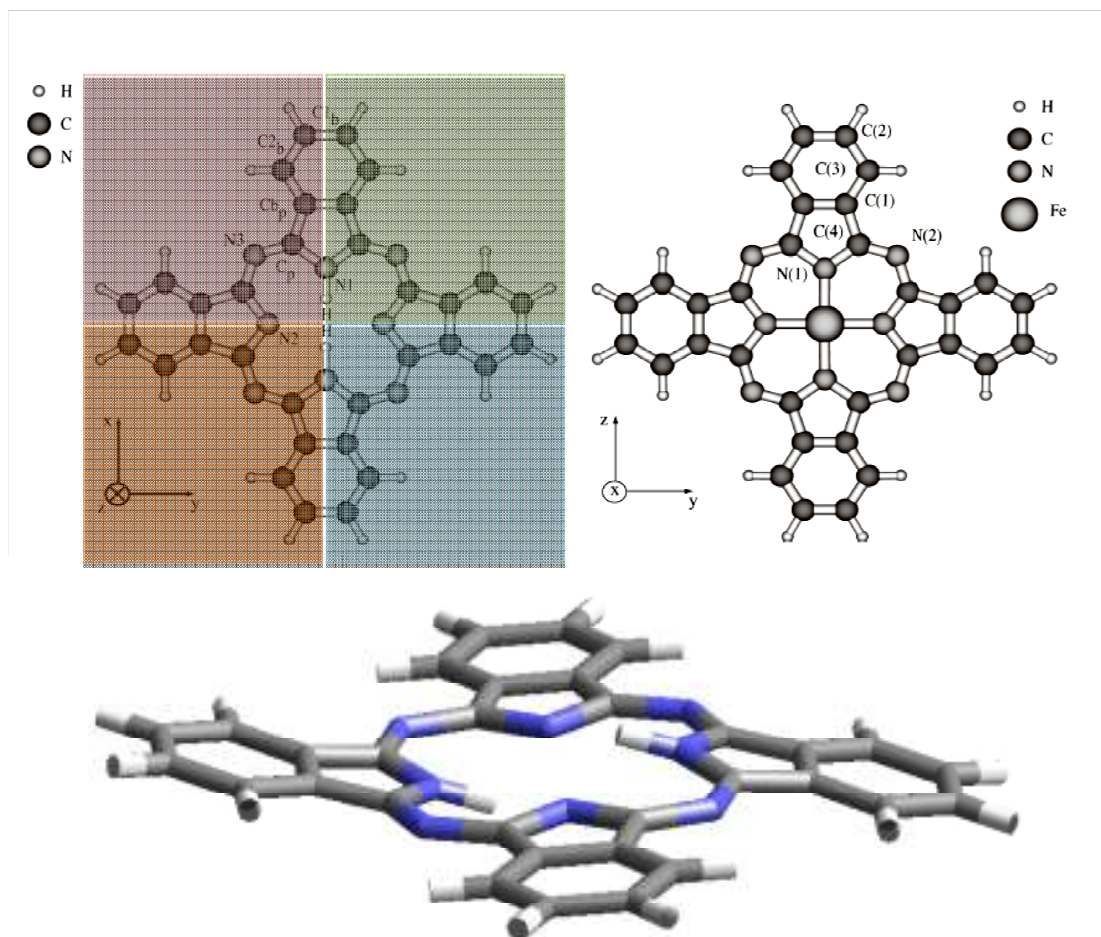


Σχήμα 1.1. Χρονολογική επισκόπηση του πλήθους των δημοσιεύσεων και των κρυσταλλικών δομών φθαλοκυανίνης που έχουν προσδιοριστεί.

1.2 Δομή των φθαλοκυανινών

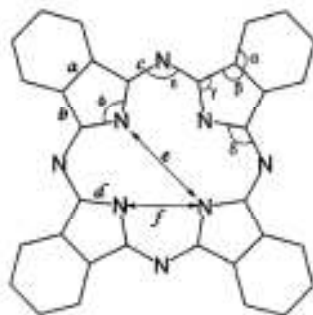
1.2.1 Γενικά περί δομής των φθαλοκυανινών

Οι φθαλοκυανίνες είναι επίπεδα μόρια, που σχηματίζονται από τέσσερις ισοϊνδολικές ομάδες, η κάθε μία εκ των οποίων αποτελείται από μια ομάδα πυρρολίου σε συνδυασμό με ένα δακτύλιο βενζολίου. Αυτές οι ισοϊνδολικές ομάδες, που συνδέονται μέσω αζώτου γεφύρωσης (N3 στο σχήμα 1.2), σχηματίζουν ένα μακροκυκλικό μόριο με ένα κενό στο κέντρο⁶. Ένα άτομο μετάλλου μπορεί να δεσμευτεί στην κεντρική αυτή κοιλότητα δίνοντας μια μέταλλο-φθαλοκυανίνη⁷ (MPc) με τετραπλή συμμετρία. Στις φθαλοκυανίνες (H_2Pc), τα άτομα υδρογόνου συνδέονται με δύο από τα άτομα αζώτου (N1) στο κέντρο του μορίου και σχηματίζουν ένα συμμετρικό μόριο. Το σχήμα 2 δείχνει αντίστοιχα τη δομή των H_2Pc και MPc.



Σχήμα 1.2: Οι δομές των H_2Pc και MPc. Τα N1, N2 και N3 είναι μη ισοδύναμα άτομα αζώτου, ενώ τα C_p και C_b αντιστοιχούν στα άτομα άνθρακα του πυρρολίου και του βενζολίου αντίστοιχα.

Η γεωμετρία των μη υποκατεστημένων δακτυλίων Pc έχει περιγραφεί από διάφορους συγγραφείς με βάση μελέτες σε κρυστάλλους Pc. Στο σχήμα 1.3 παρουσιάζονται οι γεωμετρικές παράμετροι του μη υποκατεστημένου δακτυλίου Pc, ενώ οι αντίστοιχες σχετικές τιμές τους αναφέρονται στον Πίνακα 1.1.



Σχήμα 1.3. Ορισμός των γεωμετρικών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τη μοριακή δομή της Pc.

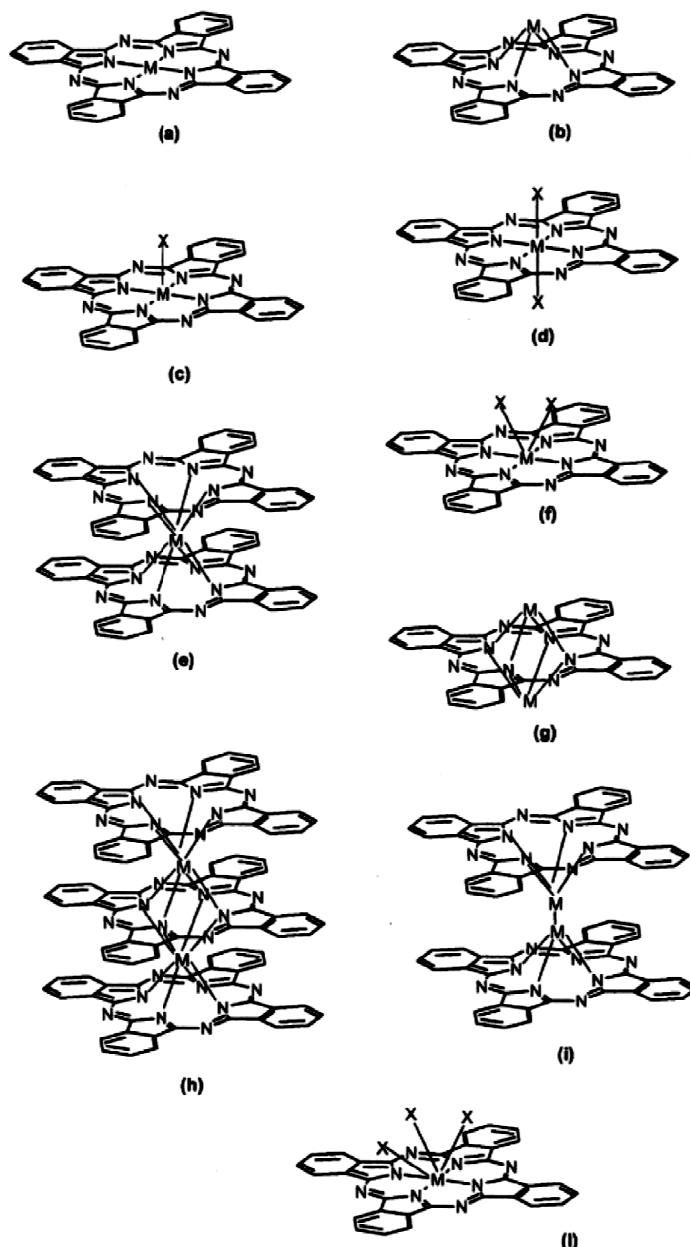
Πίνακας 1.1. Τιμές των γεωμετρικών παραμέτρων που ορίστηκαν στο σχήμα 1.3, για τη μη υποκατεστημένη Pc.

Παράμετρος	Μήκος (pm)	Γωνία (μοίρες)
A	140	-
B	150	-
C	140	-
D	135	-
E	365-450	-
F	260-285	-
A	-	120
B	-	105
Γ	-	110
Δ	-	120-130
E	-	115-125
Φ	-	100-110

Ορισμένες τιμές παραμέτρων δίδονται σε εύρος διαστήματος, λόγω της εξάρτησής τους από το μέγεθος του κεντρικού ατόμου M.

Το σύνηθες φορτίο της Pc είναι -2. Αυτό επιβάλλει τη σύνδεση στην κεντρική κοιλότητα ενός δισθενούς ατόμου M ή για την περίπτωση που το M έχει οξειδωτική κατάσταση διαφορετική από +2, το αποτέλεσμα είναι ο

σχηματισμός του προϊόντος $Pc_kM_mX_n$. Ο αριθμός οξειδωσης του κεντρικού ατόμου ποικίλει από +1, ως και +5. Μια τέτοια μεταβλητότητα, συνεπάγεται την ύπαρξη ημποκαταστατών X , που λειτουργούν ως αντισταθμιστικοί παράγοντες στην παρατηρούμενη διαφορά φορτίου, μεταξύ Pc και M . Ο πλούτος των προκυπτόντων μοριακών δομών των συμπλοκών με γενικό τύπο $Pc_kM_mX_n$, καλύπτεται μόνο εν μέρει από τα παραδείγματα που αναφέρονται στο σχήμα 1.4.

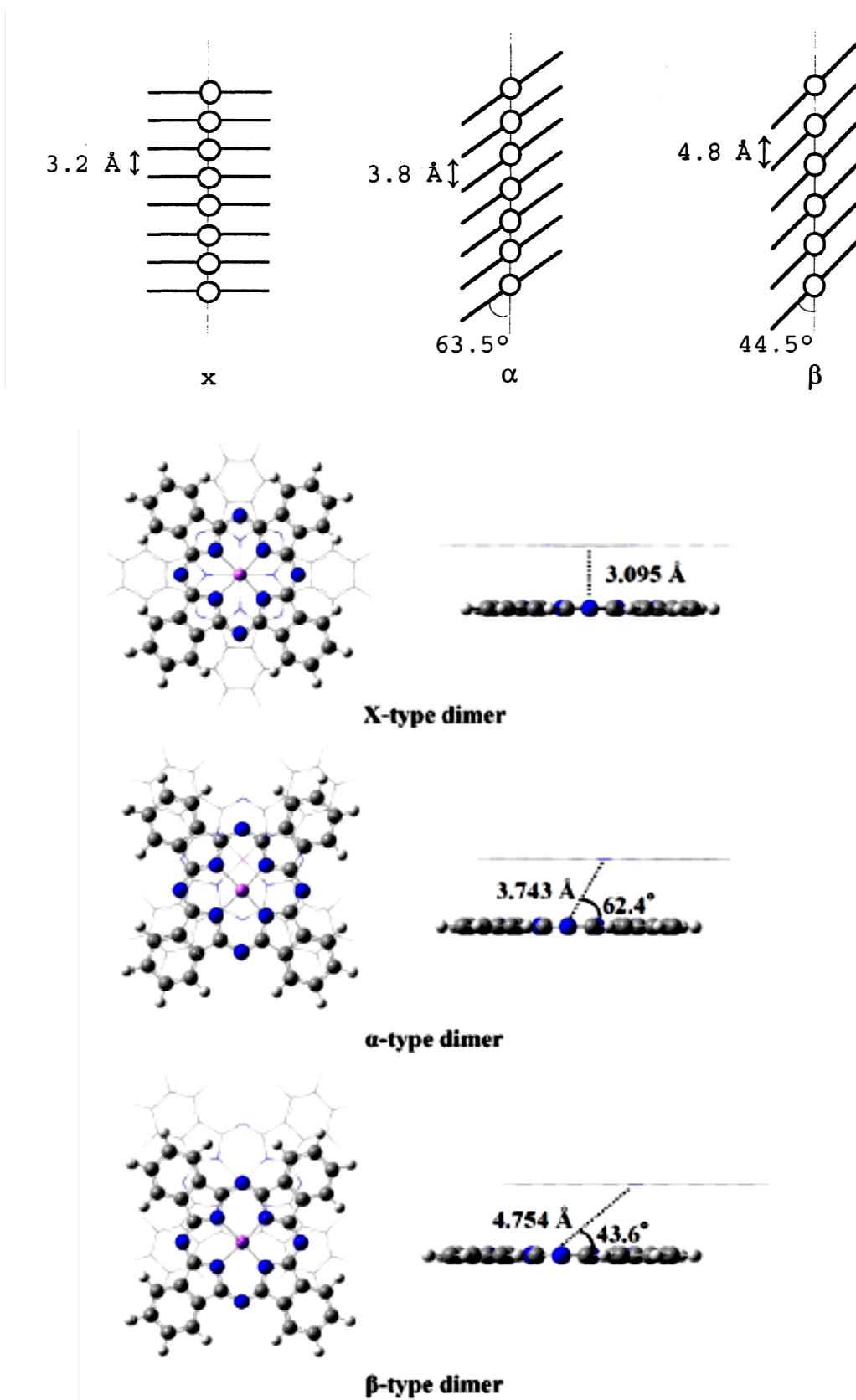


Σχήμα 1.4. Μοριακές δομές διαφόρων συμπλοκών με γενικό τύπο $Pc_kM_mX_n$, για διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις του M [+1 στο (g), +2 στα (a), (b), +3 στα (c), (h), +4 στα (c), (d), (e), (f), (i), +5 στα (c) και (l).

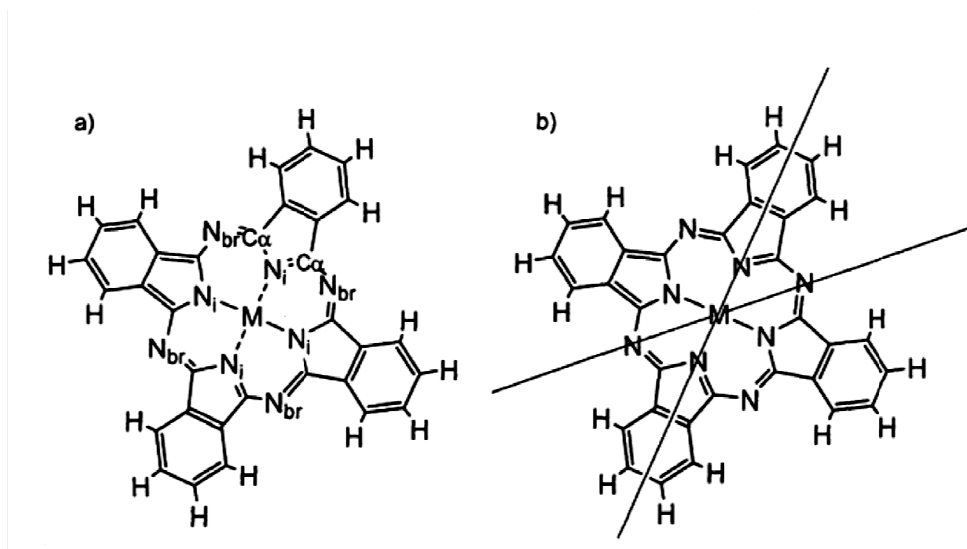
Οι πιο κοινά εμφανιζόμενοι τρόποι σύνδεσης μεταξύ των μορίων Pcs, ονομάζονται φάσεις α και β ^{8,9}. Σε αυτές τις δύο φάσεις, τα μόρια διατάσσονται σε διαμόρφωση στήλης και οι μοριακές στοίβες είναι παράλληλες μεταξύ τους. Οι φάσεις α και β , διακρίνονται από τη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της καθέτου στο μοριακό επίπεδο και της κατεύθυνσης της στοίβας των μορίων¹⁰ (σχήμα 1.5). Επιπλέον, έχει αναφερθεί η χ -φάση, που αποτελεί ένα ανδιάμεσο στάδιο, μεταξύ των φάσεων α και β .

Για την αποσαφήνιση των δομικών σχέσεων ανάμεσα στα σύμπλοκα φθαλοκυανινών έχει καθιερωθεί ένα νέο σύστημα ταξινόμησης που αξιοποιεί το σχήμα των μορίων. Το σχήμα συνδέεται άμεσα με τα κεντρικά άτομα (που μπορεί να είναι ένα ή περισσότερα), τον αριθμό των πρόσθετων υποκαταστατών που είναι συνδεδεμένοι με το κεντρικό άτομο και τη γεωμετρία των υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό μέταλλο. Η διάταξη των μορίων στον κρύσταλλο μπορεί να προβλεφθεί από το σχήμα του μορίου. Ωστόσο, εάν μια φθαλοκυανίνη συγκρυσταλλωθεί με μόρια διαλύτη ή αντισταθμιστικά ιόντα, η μορφή της διευθέτησης επηρεάζεται, με αποτέλεσμα να γίνεται δύσκολη η πρόγνωση της δομής των κρυστάλλων που θα προκύψουν.

Η βασική δομή ενός μορίου φθαλοκυανίνης (Σχήμα 1.6a) αποτελείται από τέσσερις ισοϊνδολικές μονάδες, συνδεδεμένες κυκλικά μέσω αζαμεθινικών γεφυρών (N_{br}). Η ομοιότητα με τις πορφυρίνες έχει γίνει το αντικείμενο πολλών μελετών και συνεισέφερε σε μεγάλο βαθμό στο ενδιαφέρον για τα μόρια των φθαλοκυανινών. Έχουν δημοσιευτεί συγκρίσεις ανάμεσα στα βασικά χαρακτηριστικά της δομής των πορφυρινών και των φθαλοκυανινών. Ένα κοινό τους δομικό χαρακτηριστικό είναι η κοιλότητα στο κέντρο του μορίου, στην οποία μπορούν να προσαρμοστούν ένα ή δύο κεντρικά άτομα. Ουσιαστικά, οι τρόποι που ένα κεντρικό άτομο μπορεί να συναρμοστεί με τη φθαλοκυανίνη-υποκαταστάτη είναι περιορισμένοι (Σχήμα 1.7), είτε α) εντός του μοριακού επιπέδου του μακρόκυκλου είτε β - γ) με συναρμογή εκτός του επιπέδου, δηλ. το άτομο να βρίσκεται σε κάποια απόσταση από το επίπεδο του μακρόκυκλου.

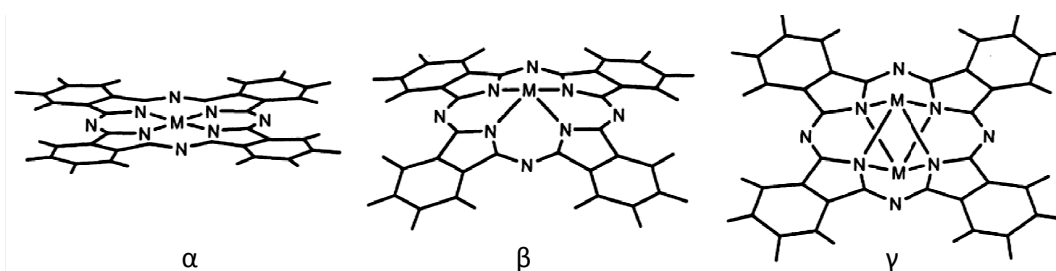


Σχήμα 1.5. Απεικονίσεις της γεωμετρίας της X-, α- και β- μορφής των διμερών LiPc



Σχήμα 1.6. (a) Η βασική μοριακή δομή μιας ελεύθερης μετάλλου φθαλοκυανίνης και μιας MPc. (b) Απεικόνιση ενός εκ των δύο αξόνων Ni και ενός εκ των δύο αξόνων N_{br}.

Αν εξαιρέσουμε τα σύμπλοκα των φθαλοκυανινών που δεν περιέχουν μέταλλα μεταπτώσεως, μόνο ένα άτομο συναρμόζεται στο εσωτερικό της κεντρικής κοιλότητας, π.χ. ένα άτομο Co στη φθαλοκυανίνη κοβαλτίου CoPc. Εντοπίζεται ακριβώς στο κέντρο του μορίου της φθαλοκυανίνης και συναρμόζεται με τα δύο ζευγάρια κεντροσυμμετρικά τοποθετημένων ισοϊνδολικών ατόμων αζώτου, είτε με ομοιοπολικούς δεσμούς είτε με δεσμούς σύνταξης (Σχήμα 1.6a).



Σχήμα 1.7. Κύριο μοτίβο συναρμογής ενός κεντρικού ατόμου στο μόριο της φθαλοκυανίνης (a) στο επίπεδο (b) εκτός επιπέδου (c) με δύο άτομα συνδεδεμένα σε αντίθετες πλευρές του μακροκυκλικού μορίου

Στην περίπτωση της φθαλοκυανίνης H₂Pc, που δεν περιέχει μέταλλο, τα δύο κεντρικά άτομα είναι υδρογόνα, αρκετά μικρού μεγέθους ώστε να μπορούν να συναρμοστούν στο εσωτερικό της κεντρικής κοιλότητας. Τα άτομα υδρογόνου είναι συναρμοσμένα είτε α) με το ένα ζευγάρι κεντροσυμμετρικά τοποθετημένων ισοϊνδολικών ατόμων αζώτου

(εντοπισμένα άτομα υδρογόνου) είτε β) και με τα δύο ζευγάρια (άτακτα διευθετημένα άτομα "ημι-υδρογόνου", κάτι που σημαίνει ότι κάθε ισοϊνδολικό άτομο αζώτου είναι συναρμοσμένο με το 50% ενός από τα εσωτερικά άτομα υδρογόνου). Στη βιβλιογραφία έχει γίνει εκτενής συζήτηση για το κατά πόσο αυτή η αταξία είναι δυναμική (οπότε θα πρόκειται για μια μοριακή ιδιότητα, όπου οι θέσεις των ατόμων υδρογόνου εναλλάσσονται σταθερά) ή στατική (οπότε θα υπάρχουν άτακτα διευθετημένα μόρια με εντοπισμένα άτομα υδρογόνου). Σύμφωνα με την τρέχουσα αντίληψη, η φύση αυτής της αταξίας είναι μοριακή. Έχει προταθεί ότι τα άτομα υδρογόνου είναι εντοπισμένα, δηλ. βρίσκονται σε τάξη ως προς τη θέση τους, εφόσον το μόριο διαθέτει δύο διακριτούς μοριακούς άξονες. Αναμένεται ότι τότε τα άτομα υδρογόνου θα καταλαμβάνουν θέσεις πάνω στον άξονα που τους παρέχει επαρκή χώρο ώστε να προσαρμοστούν. Όσο αυξάνεται η διαφορά ανάμεσα στους δύο άξονες (μία παράμετρος που συχνά είναι ίση με την αύξηση της παραμόρφωσης του μακρόκυκλου), αυξάνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης ανάμεσα στις δύο καταστάσεις της δυναμικής ισορροπίας, και ο εντοπισμός γίνεται πιο πιθανός. Οι πρώτες δομές φθαλοκυανινών που ταυτοποιήθηκαν και έδειξαν ότι έχουν εντοπισμένα άτομα υδρογόνου ανήκαν σε δύο οκτω-υποκατεστημένες φθαλοκυανίνες και σε ένα μικτό μακρόκυκλο φθαλοκυανίνης-πορφυραζίνης που αναφέρεται και ως νορ-φθαλοκυανίνη. Πιο πρόσφατα μία ακόμη δομή, παράγωγο της μητρικής-μη υποκατεστημένης φθαλοκυανίνης, ταυτοποιήθηκε ως έχουσα εντοπισμένα άτομα υδρογόνου, και μάλιστα η ανάλυση της δομής της επιβεβαιώνει την υπόθεση των διαφορετικών αξόνων. Εάν οι άξονες δεν διαφέρουν, δηλ. οι θεωρητικές θέσεις των ατόμων υδρογόνου στους δύο άξονες βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους, τότε τα υποκατεστημένα σύμπλοκα φθαλοκυανινών με παραμορφωμένους μακρόκυκλους εμφανίζουν επίσης άτομα "ημι-υδρογόνου".

Στην περίπτωση που υπάρχει μόνο ένα κεντρικό άτομο, η συναρμογή εντός της εσωτερικής κοιλότητας εξαρτάται από το μέγεθος του ιόντος. Από γεωμετρικές εκτιμήσεις υπολογίστηκε ότι η ακτίνα κέντρο-N_i, με ελαχιστοποιημένη τη διάσταση του σχετικά άκαμπτου μακρόκυκλου, είναι περίπου 1,90 Å. Εάν το ιόν είναι μικρότερο ή μεγαλύτερο από το βέλτιστο

μέγεθος, η προσθήκη του ιόντος στην κοιλότητα εισάγει μια τάση διαμόρφωσης, την οποία ο μακρόκυκλος μπορεί να περιορίσει μετακινώντας τα ισοϊνδολικά άτομα αζώτου πιο κοντά ή πιο μακριά στο κέντρο, ανάλογα με την περίπτωση. Ωστόσο, αν το ιόν είναι πολύ μεγάλο και δεν χωρά να εισέλθει στην κοιλότητα, η συναρμογή του γίνεται εκτός επιπέδου. Ο μακρόκυκλος προσαρμόζεται σε αυτή την ειδική δεσμική κατάσταση με παραμόρφωση. Ειδική περίπτωση αυτής της μ-συναρμογής (Σχήμα1.7c) είναι εκείνη όπου ο υποκαταστάτης της φθαλοκυανίνης συναρμόζεται με δύο εκτός επιπέδου μεταλλικά ιόντα που βρίσκονται εκατέρωθεν του μακρόκυκλου, όπως στις $Pc(M\{L\})_2$ [π.χ. $PcTi_2$ ή $Pc(Na-OPc_3)_2$] ή στις *tris*-φθαλοκυανίνες. Στην τελευταία περίπτωση, είναι γνωστή τόσο η συμμετρική όσο και η μη συμμετρική συναρμογή του κεντρικού μετάλλου με τα ισοϊνδολικά άτομα αζώτου από τον μ-συναρμοσμένο μακρόκυκλο: συμμετρική στην περίπτωση των Pc_3Bi_2 (Σχήμα1.8k), όπου κάθε άτομο Bi συναρμόζεται συμμετρικά με τα τέσσερα ισοϊνδολικά άτομα άνθρακα της εσωτερικής φθαλοκυανίνης και αντίστοιχα μη συμμετρική στην περίπτωση της Pc_3In_2 (Σχήμα1.8l), όπου κάθε άτομο In συναρμόζεται με δύο από τα τέσσερα ισοϊνδολικά άτομα αζώτου πιο ισχυρά απ' ό,τι με τα άλλα δύο. Στην περίπτωση της συμμετρικής μ-συναρμογής, ο εσωτερικός μακρόκυκλος παραμένει ουσιαστικά επίπεδος, ενώ στην περίπτωση της ασύμμετρης μ-συναρμογής παραμορφώνεται περισσότερο, κατά τρόπο που θυμίζει τα εκτός επιπέδου συναρμοσμένα σύμπλοκα.

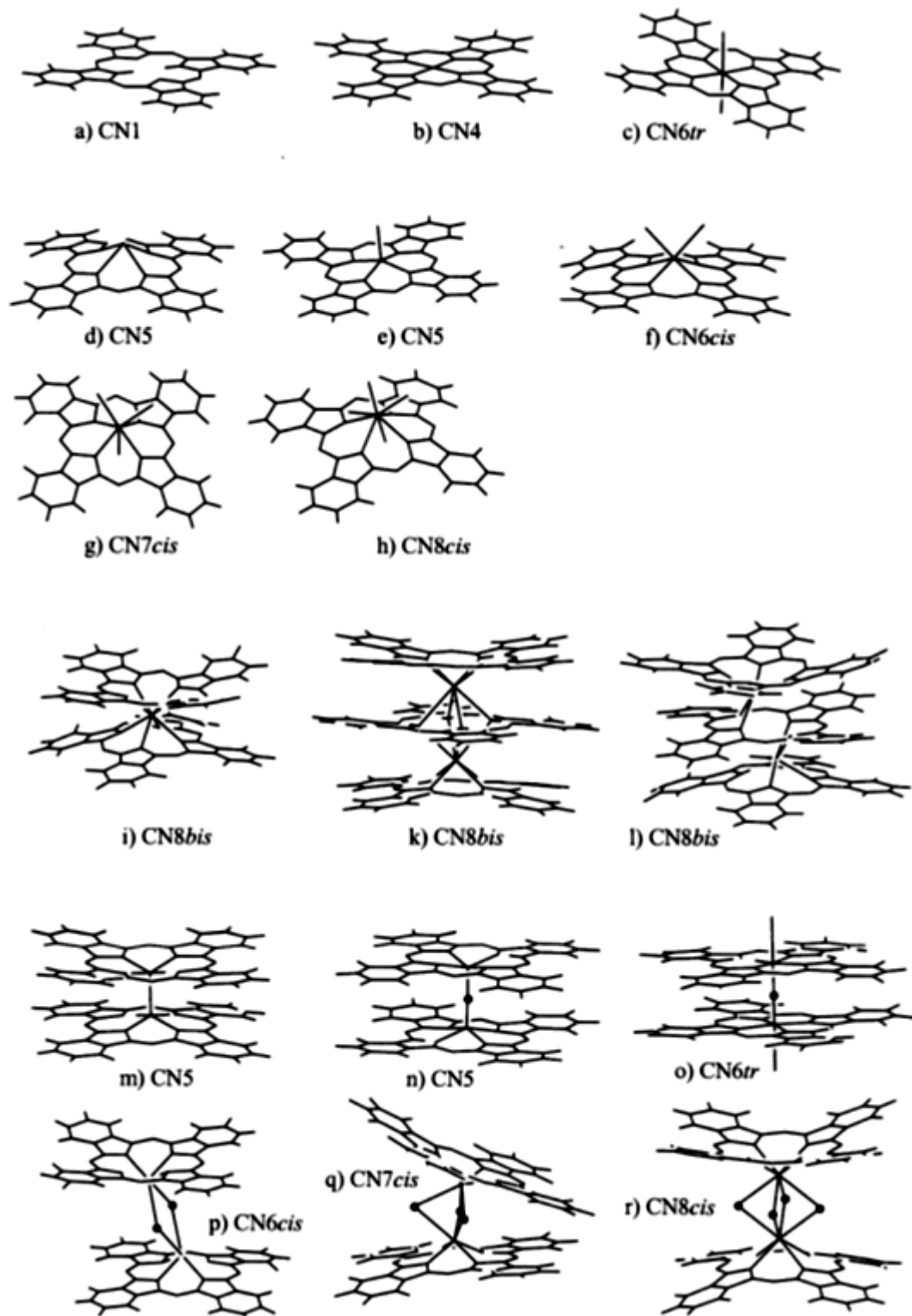
Η εποπτική παρουσίαση των μοριακών δομών που μπορεί να λάβουν τα σύμπλοκα των φθαλοκυανινών (Σχήμα1.8) δείχνει ότι ουσιαστικά αποτελούν παράγωγα δύο τύπων δομών, είτε από μόρια με μακρόκυκλο κατά προσέγγιση επίπεδο είτε από μόρια με κεκαμμένο μακρόκυκλο.

Εκείνα από τα μόρια που υιοθετούν διαμόρφωση επίπεδου μακρόκυκλου διαιρούνται σε υποκατηγορίες ανάλογα με τη στερεοχημεία των υποκαταστατών του κεντρικού ατόμου. Τα σύμπλοκα στα οποία η κεντρική κοιλότητα περιλαμβάνει δύο άτομα υδρογόνου συναρμοσμένα με τα ισοϊνδολικά άτομα αζώτου αναφέρονται ως σύμπλοκα CN1 (Σχήμα1.8a), όσα περιλαμβάνουν ένα μεταλλικό άτομο αναφέρονται ως σύμπλοκα CN4 (Σχήμα1.8b), ενώ όσα περιλαμβάνουν ένα μεταλλικό άτομο με δύο κάθετους

αξονικούς υποκαταστάτες εκατέρωθεν του δακτυλίου της φθαλοκυανίνης αναφέρονται ως σύμπλοκα $CN6tr$ (Σχήμα 1.8c). Τα διμερή (Σχήμα 1.8o) ή μεγαλύτερα ολιγομερή μπορούν να προκύψουν από το μόριο που φαίνεται στο σχήμα 1.8c όταν ένας αξονικός υποκαταστάτης (ή περισσότεροι) είναι μ -συναρμοσμένος με δύο μονάδες μεταλλοφθαλοκυανίνης, $X-PcM-[Y-PcM]_{n \geq 1}-Z$.

Εξίσου χρήσιμη είναι μια παρόμοια διαίρεση σε υποκατηγορίες των μορίων με κεκαμμένους μακρόκυκλους. Σε αυτές τις κατηγορίες, ο κεκαμμένος μακρόκυκλος βρίσκεται πάντοτε αποκλειστικά στη μία πλευρά του κεντρικού ατόμου, ενώ οι πρόσθετοι αξονικοί υποκαταστάτες στην άλλη πλευρά. Γι' αυτό τον λόγο, τα σύμπλοκα αυτά αναφέρονται ως *cis* σύμπλοκα. Περιλαμβάνουν επίσης την περίπτωση ενός μοναδικού αξονικού υποκαταστάτη $PcM-X$ (σύμπλοκο $CN5$, Σχήμα 1.8e) και την ειδική περίπτωση PcM (Σχήμα 1.8d), όπου ένα ζεύγος ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου θεωρείται ότι είναι ο αξονικός υποκαταστάτης. Άλλα *cis* σύμπλοκα ανήκουν στην περίπτωση που υπάρχουν δύο επιπλέον υποκαταστάτες, *cis*- $PcMX_2$ (σύμπλοκο $CN6cis$, Σχήμα 1.8f), τρεις επιπλέον υποκαταστάτες, *cis*- $PcMX_3$ (σύμπλοκο $CN7cis$, Σχήμα 1.8g) ή τέσσερις επιπλέον υποκαταστάτες, $PcMX_4$ (σύμπλοκο $CN8cis$, Σχήμα 1.8h).

Τη θέση δύο μονοσχιδών αξονικών υποκαταστατών μπορεί ισάξια να πάρει ένας δισχιδής υποκαταστάτης. Ειδικές περιπτώσεις είναι π.χ. οι *bis*-φθαλοκυανίνες (σύμπλοκο $CN8bis$, Σχήμα 1.8i) όπου δύο κεκαμμένοι μακρόκυκλοι συναρμόζονται με το ίδιο κεντρικό άτομο και οι *tris*-φθαλοκυανίνες (Σχήμα 1.8k,l), όπου οι τερματικοί μακρόκυκλοι είναι κεκαμμένοι ενώ ο μ -συναρμοσμένος μεσαίος μακρόκυκλος είναι πολύ λιγότερο παραμορφωμένος. Παρόμοια με τα προαναφερθέντα διμερή, είναι επίσης γνωστά διμερή που αποτελούν παράγωγα συμπλόκων με κεκαμμένους μακρόκυκλους όπου δύο μονάδες MPc ενώνονται μέσω ενός απλού δεσμού, π.χ. $PcM-MPc$ (Σχήμα 1.8m) ή μέσω ενός μ -συναρμοσμένου αξονικού υποκαταστάτη π.χ. $PcM-X-MPc$ (Σχήμα 1.8n). Είναι γνωστές επίσης μεταλλοφθαλοκυανίνες που ενώνονται μέσω περισσοτέρων του ενός δεσμών.



Σχήμα 1.8. Επισκόπηση των βασικών δομών φθαλοκυανικών συμπλόκων.

1.2.2 Ηλεκτρονιακή δομή των φθαλοκυανινών

Ο μη υποκατεστημένος δακτύλιος Pc έχει φορτίο -2 απαρτίζεται από τριάντα δύο άτομα άνθρακα και οκτώ άτομα αζώτου. Διαθέτει 40 π-ηλεκτρόνια καταναμεμημένα σε μοριακή επιφάνεια περίπου $55 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, με επιφανειακή ηλεκτρονιακή πυκνότητα η οποία αντιστοιχεί σε περίπου $7,5 \times 10^{19}$ χαλαρά δεσμευμένων ηλεκτρονίων ανά τετραγωνικό μέτρο του δακτυλίου Pc. Η ηλεκτρονιακή δομή αυτού του συστήματος, όσον αφορά τα π-ηλεκτρόνια, υπολογίστηκε αρχικά λαμβάνοντας υπόψη στην κατασκευή των μοριακών τροχιακών(MO) μόνο τα 2p τροχιακά των ατόμων αζώτου και τα 2p και 2s τροχιακά των ατόμων άνθρακα. Στην καλύτερη αποσαφήνιση της ηλεκτρονιακής δομής των δακτυλίων Pc, μέσω ερμηνείας των φασμάτων απορρόφησής τους στην αέρια φάση, έχουν συνεισφέρει διάφορες προσεγγίσεις π.χ. η μέθοδος Hückel, η extended μέθοδος Hückel, η μέθοδος Pariser-Parr-Pople(PPP) και η μέθοδος CNDO. Ουσιαστικά, όλες αυτές οι μέθοδοι δίνουν έμφαση στον προσδιορισμό των υψηλότερων κατειλημμένων και των χαμηλότερων μη κατειλημμένων ενεργειακών σταθμών, χωρίς να λαμβάνουν υπόψη τις χαμηλά διεγερμένες (low-lying) ενεργειακές στάθμες. Το υπολογιστικό αυτό εγχείρημα παρουσιάζεται συνοπτικά στα δεδομένα του Πίνακα 1.2, όπου παρατίθενται οι σχετικές ενεργειακές στάθμες των υψηλότερων κατειλημμένων και χαμηλότερων μη κατειλημμένων MO του διανιόντος Pc, με καθορισμό της συμμετρίας των MO.

Οι ενεργειακές στάθμες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 δίνουν γένεση σε χαρακτηριστικές ενεργειακές μεταπτώσεις ανάμεσα σε κατειλημμένες δεσμικές π-καταστάσεις και κενές αντιδεσμικές π*-καταστάσεις (Πίνακας 1.3). Αυτού του είδους οι μεταπτώσεις καθορίζουν τις τέσσερις οικογένειες απορρόφησης, που δηλώνονται από τις ταινίες Q, B (ή Soret), N και L (Πίνακας 1.3).

Πίνακας 1.2. Θεωρητικές ενεργειακές στάθμες για τα υψηλότερα κατειλημμένα και χαμηλότερα μη κατειλημμένα MO του διανιόντος Pc. Η στάθμη μηδενικής ενέργειας συνδέεται με τη μη δεσμική κατάσταση

Συμμετρία τροχιακού	Τιμή σχετικής ενέργειας (eV)
$b_{2u}(\pi)$	-4,7
$e_g(\pi)$	-4,5
$a_{2u}(\pi)$	-3,4
$a_{1u}(\pi)$	-1,4
$e_g(\pi^*)$	+2,2
$b_{1u}(\pi^*)$	+3,3
$b_{2u}(\pi^*)$	+3,5
$a_{2u}(\pi^*)$	+3,6
$e_g(\pi^*)$	+3,6

Σε όλες τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που δίνουν τις τέσσερις τυπικές ταινίες των Pc ενέχονται τροχιακά τα οποία συνδέονται κατά κύριο λόγο με τους εσωτερικούς πυρρολικούς δακτυλίους του μακρόκυκλου Pc. Λόγου χάρη, η ταινία Q προκύπτει ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τον πυρρολικό σκελετό προς τους συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους. Οι διακυμάνσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας λόγω της μετάπτωσης στην ταινία Q δεν επάγουν μια τοπική περίσσεια φορτίου αλλά την εξάπλωση του φορτίου σε ολόκληρο το μόριο. Από την άλλη πλευρά, η ταινία B προκαλεί ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, με επακόλουθο την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατ'αντιστοιχία με τα άτομα γεφύρωσης της ομάδας της αζαμεθίνης. Η φύση της ταινίας N σχετίζεται ισχυρά με τις διακυμάνσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας πάνω στα άτομα αζώτου των πυρρολικών δακτυλίων. Αυτά είναι τα άτομα που ευθύνονται για τη συναρμογή του κεντρικού ατόμου κατά τον σχηματισμό του συμπλόκου MPc. Επομένως, αναμένεται ότι στις μεταλλοφθαλοκυανίνες η φύση του μετάλλου M θα συνεισφέρει καθοριστικά στον καθορισμό των χαρακτηριστικών της ταινίας N. Τέλος, όπως φαίνεται

από τον Πίνακα 1.3, δεν είναι απόλυτα σαφής η αντιστοίχιση της ταινίας L, καθώς η ενεργειακή τιμή της θα μπορούσε να αποδοθεί σε συνδυασμό διαφόρων μεταπτώσεων.

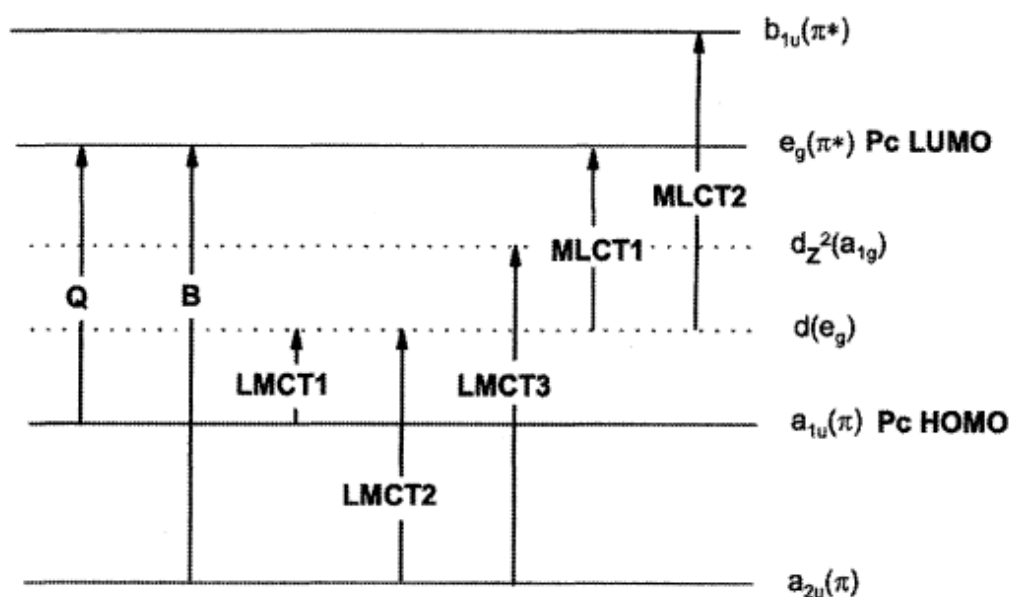
Πίνακας 1.3. Επιτρεπτές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις ανάμεσα στο υψηλότερο κατειλημμένο (π) και το χαμηλότερο (π^*) μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (MO) για το διανιόν Pc (βλ. Πίνακα 2). Παρατίθενται επίσης οι ενέργειες μετάπτωσης και οι χαρακτηριστικές ονομασίες που συνδέονται με αυτές τις μεταπτώσεις

Μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$	Ενέργεια μετάπτωσης (eV)	Ονομασία
$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$	3,6	ταινία Q
$a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$	5,6	ταινίαB
$b_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$	6,9	ταινίαN
$a_{2u}(\pi)/ b_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$	10,5	ταινίαL

Η εισαγωγή του κεντρικού ατόμου M στον δακτύλιο της Pc συνεπάγεται ότι πρέπει να ληφθούν υπόψη εκείνα τα ατομικά τροχιακά του M που διαθέτουν κατάλληλη συμμετρία ώστε να συνδυαστούν με τα μοριακά τροχιακά του υποκαταστάτη Pc. Στην περίπτωση που τα κεντρικά άτομα ανήκουν στην πρώτη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης, η συνεισφορά τους περιορίζεται κυρίως στα τροχιακά 3d, 4s και 4p. Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα MO ενός μορίου MPc, όπου $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ και Cu^{2+} , περιγράφονται από μια σειρά κυματοσυναρτήσεων Ψ_{MO} οι οποίες προκύπτουν άμεσα από γραμμικούς συνδυασμούς των προαναφερθέντων ατομικών τροχιακών με τα ηλεκτρονικά τροχιακά του δακτυλίου Pc. Έτσι προκύπτει το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών σε εγγύτητα με το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) που παρουσιάζεται στο σχήμα 1.9.

Η παρουσία του κεντρικού ατόμου εισάγει νέες μοριακές καταστάσεις που εμφανίζουν έντονες ομοιότητες με τις μητρικές ηλεκτρονιακές

καταστάσεις του κεντρικού ατόμου (σχήμα 1.9). Για τις περιπτώσεις MPC όπου $M^{II} = Cr, Mn, Fe$ και Co , αυτές οι καταστάσεις έχουν



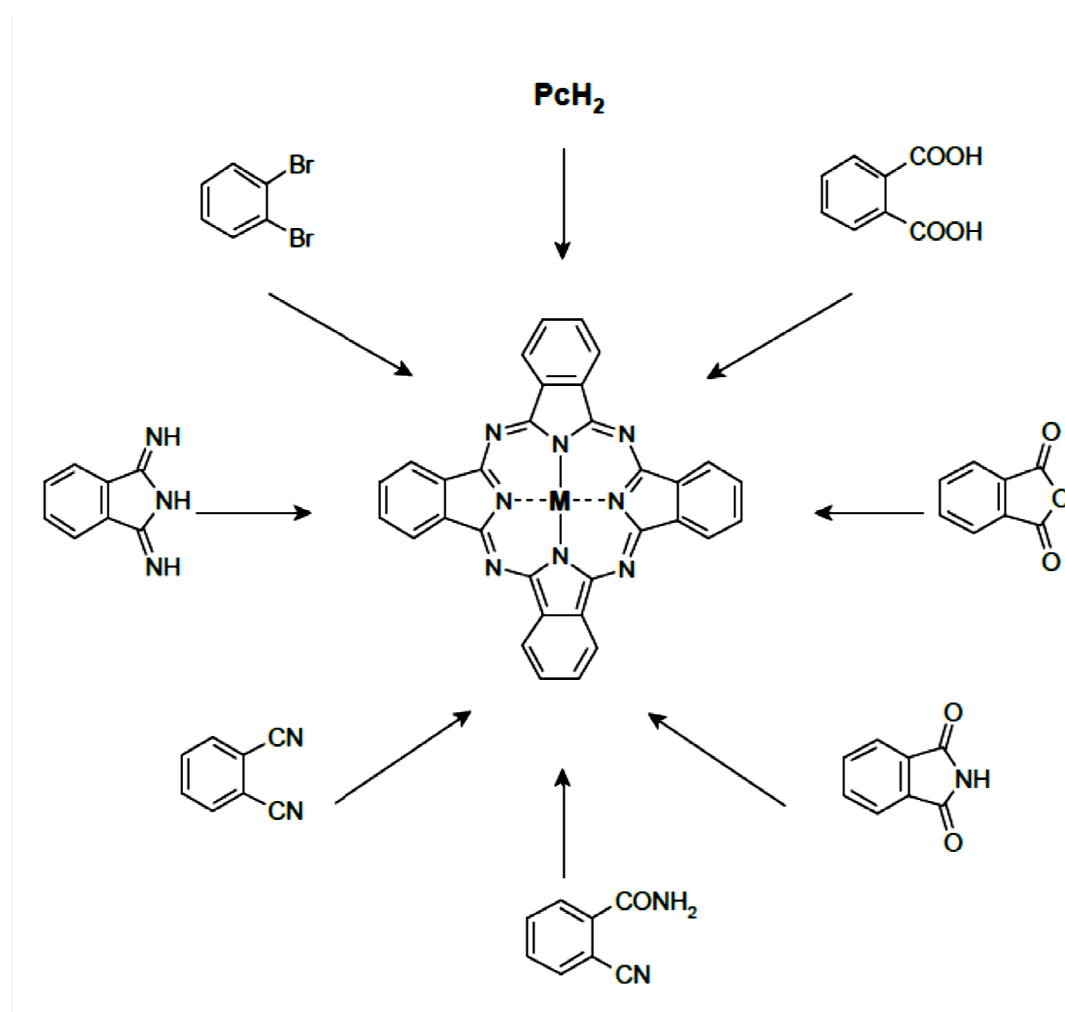
Σχήμα 1.9. Σχηματική απεικόνιση των ενεργειακών επιπέδων στις μεταλλοφθαλοκυανίνες. Περιλαμβάνονται όσα ενεργειακά επίπεδα συνδέονται με τα ατομικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου. Στο σχήμα εμφανίζονται οι μεταπτώσεις Q και B καθώς και οι διαφορετικές δυνατές μεταφορές φορτίου από υποκαταστάτη προς μέταλλο (LMCT) και από μέταλλο προς υποκαταστάτη (MLCT).

ενεργειακές στάθμες που βρίσκονται ανάμεσα στο χάσμα HOMO-LUMO, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9. Η κατάσταση αυτή μπορεί να προκαλέσει επιπρόσθετες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, τις επονομαζόμενες μεταφορές φορτίου από υποκαταστάτη προς μέταλλο και από μέταλλο προς υποκαταστάτη (LMCT και MLCT), οι οποίες επαληθεύονται σε περιοχές σχετικά χαμηλής ενέργειας του φάσματος της MPC.

1.3 Σύνθεση των φθαλοκυανινών

Διάφορα πρόδρομα μόρια των 1,2-διυποκατεστημένων βενζολίων έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τη σύνθεση φθαλοκυανινών, όπως το φθαλονιτρίλιο, ισοϊνδολίνη, φθαλιμίδιο, φθαλικό οξύ, 1,2-δίβρωμοβενζόλιο και 2-κυανοβενζαμίδιο¹¹ (σχήμα 1.10). Ανάλογα με το πρόδρομο μόριο και τη φύση των υποκαταστατών και του μετάλλου που θα εισαχθεί στο

μακροκυκλικό μόριο, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες συνθήκες σύνθεσης, που αφορούν μια ποικιλία από διαλύτες, καταλύτες, βάσεις και εναλλακτικές τιμές θερμοκρασίας.



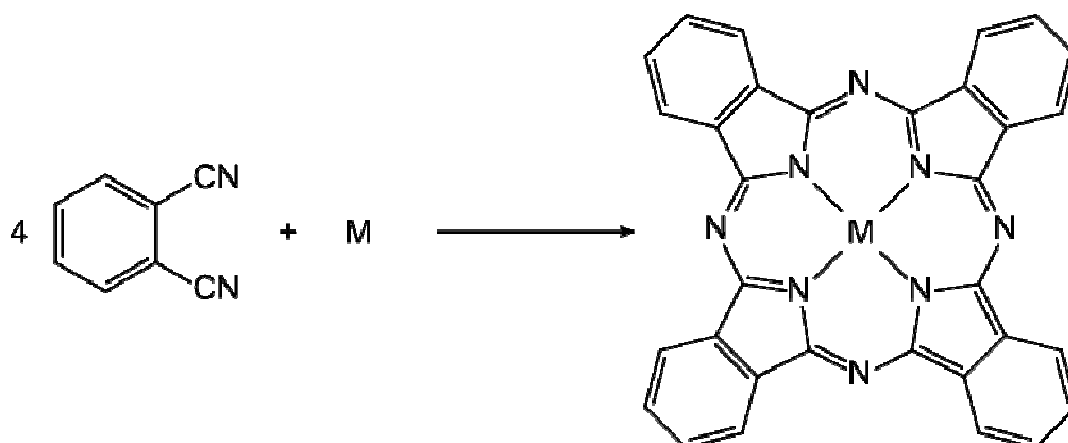
Σχήμα 1.10: Σύνθεση των MPc

Μία αρκετά ήπια, καθαρή και άμεση μέθοδος για τη σύνθεση H_2Pc , περιλαμβάνει τη θέρμανση του φθαλονιτριλίου παρουσία μίας βάσης (DBU, DBN ή NH_3), σε ένα διαλύτη (π.χ. 1-πεντανόλη), ή χρήση του βασικού διαλύτη N,N -διμεθυλαμινοαιθανόλη (DMAE).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος στην οποία χρησιμοποιούνται αλκοξείδια του λιθίου, νατρίου ή του μαγνησίου σε πρωταγείς αλκοόλες (συνήθως η- ή ισο-πενταν-1-όλη) ώστε να επιτευχθεί ο κυκλοτετραμερισμός. Στη συνέχεια τα μεταλλικά ιόντα απομακρύνονται εύκολα δίνοντας H_2Pc σε ουδέτερο ή όξινο περιβάλλον. Μια άλλη προσέγγιση

περιλαμβάνει αναγωγικό παράγοντα (συνήθως τη χαμηλού κόστους υδροκινόνη) που συντήκεται μαζί με φθαλονιτρίλιο. Ο κυκλοτετραμερισμός της 1,3-ισοϊνδολινοδιαμίνης συνήθως εκτελείται με θέρμανση υπό επαναροή DMAE.

Μια άμεση και σε ορισμένες περιπτώσεις βολική μέθοδος για τη σύνθεση MP_C , είναι η θέρμανση του φθαλονιτρίλιου με ένα μέταλλο ή άλας μετάλλου (σχήμα 1.11). Ωστόσο, δεν είναι κατάλληλη για υποκαταστάτες με χαμηλή θερμική σταθερότητα, καθώς απαιτείται υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, ο κυκλοτετραμερισμός του φθαλονιτρίλιου με άλας μετάλλου, μπορεί να επιτευχθεί σε διαλύτη με υψηλό σημείο ζέσης, όπως σε κινολίνη, DMF, 1-χλωροναφθαλένιο και DMAE. Σε μία παραλλαγή αυτής της μεθόδου, χρησιμοποιούνται οι οργανικές «υπερ-βάσεις» DBU και DBN, σε συνδυασμό με ένα άλας μετάλλου και ένα διαλύτη, δίνοντας καλά αποτελέσματα σε πολλές περιπτώσεις.



Σχήμα 1.11. Σύνθεση MP_C από φθαλονιτρίλιο και μέταλλο

Για τη σύνθεση των MP_C έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία φθαλιμίδιο, φθαλικός ανυδρίτης και φθαλικό οξύ. Τέτοιες αντιδράσεις συνήθως διεξάγονται σε τήγματος, η οποία χρησιμοποιεί και ως πηγή αζώτου. Εκτός από το κατάλληλο άλας μετάλλου, συνήθως προστίθεται ως καταλύτης και μολυβδαινικό αμμώνιο. Σε ορισμένες περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης νιτροβενζόλιο.

Η ισοϊνδολινοδιαμίνη, που παρασκευάζεται από την αντίδραση του φθαλονιτριλίου και της αμμωνίας υπό την παρουσία ποσότητας μεθοξειδίου του νατρίου ως καταλύτη, αποδείχθηκε ότι είναι ένα εξαιρετικό πρόδρομο μόριο για τη σύνθεση φθαλοκυανινών που περιέχουν μέταλλο.

Συνήθης επίσης είναι η σύνθεση $CuPc$ απευθείας από το 1,2-διβρωμοβενζόλιο. Αυτή η αντίδραση περιλαμβάνει θέρμανση του διβρωμιδίου με $CuCN$ σε διαλύτη DMF ή κινολίνη.

Ιστορικά, η παλαιότερη μέθοδος σύνθεσης Pc είναι η αντίδραση του 2-κυανοβενζαμιδίου παρουσία μετάλλου ή αλάτος μετάλλου, σε διάλυμα. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή περιορίζεται σε πολύ λίγες περιπτώσεις και δεν εφαρμόζεται ευρέως στην καθημερινή εργαστηριακή πρακτική.

Η συμπλοκοποίηση των H_2Pc είναι συνήθως μια καθαρή και υψηλής απόδοσης αντίδραση.

1.4 Εφαρμογές των φθαλοκυανινών

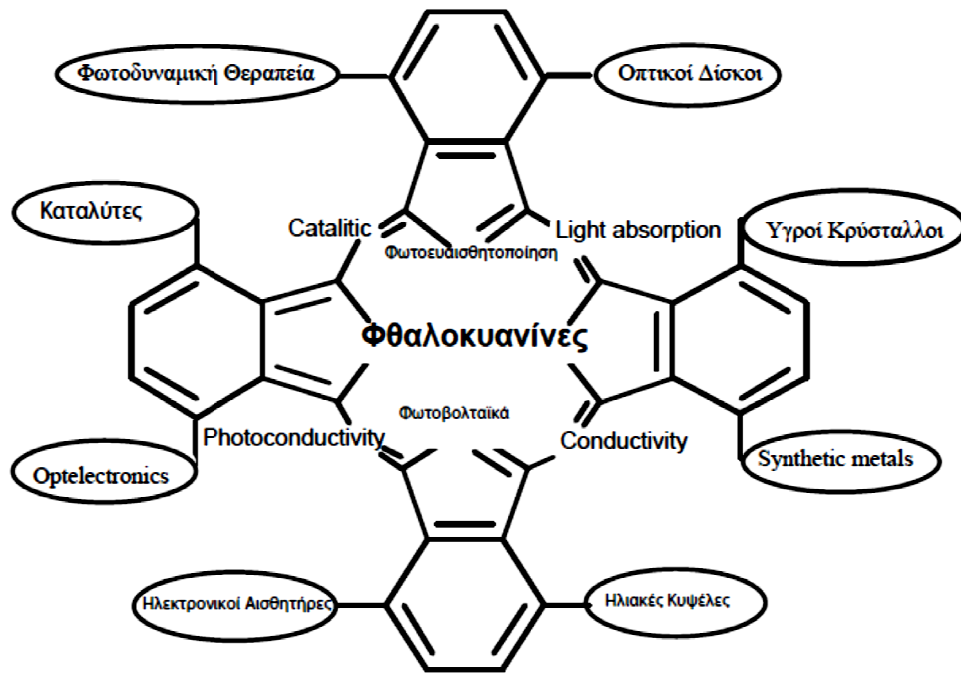
Ο κατάλογος των εφαρμογών των Pcs είναι πάρα πολύ μεγάλος. Παρακάτω αναφέρονται επιλεκτικά, τα συνήθη παραδείγματα χρήσης τους:

- Λόγω του όμορφου χρώματός τους, συνήθως μπλε ή πράσινου, και τη μεγάλη χημική και φωτοχημική σταθερότητά τους, οι Pcs χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες. Πρόκειται για ένα σημαντικό βιομηχανικό προϊόν, αν αναλογιστεί κανείς ότι το 1987 σημειώθηκε παραγωγή 45000 τόνων. Οι Pcs χρησιμοποιούνται ευρέως σε μελάνια (στυλό, μελάνια εκτύπωσης, κλπ.), ως χρωστικές για τα πλαστικά και τις μεταλλικές επιφάνειες, καθώς και για χρώση τζιν και άλλων ρούχων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή χαλκοφθαλοκυανίνης ως χρωστική ουσία τροφίμων στη Γερμανία και για το χρωματισμό των φακών επαφής στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής¹².
- Η φωτοδυναμική θεραπεία (PDT) χρησιμοποιεί συνδυασμό ενός φαρμάκου φωτοευαίσθητοποίησης (χρωστική) και το φως, υπό την παρουσία μοριακού οξυγόνου, για να ληφθεί ένα θεραπευτικό αποτέλεσμα, που εξαρτάται από την επιλεκτική κυτταρική βλάβη. Η PDT έχει αναπτυχθεί ως μια εναλλακτική λύση στις συμβατικές

θεραπείες, όπως η ακτινοθεραπεία και η χημειοθεραπεία. Ο φωτοευαισθητοποιητής είναι αδρανής, εκτός εάν ενεργοποιηθεί από το φως. Το φως μπορεί να εφαρμοστεί επιλεκτικά, ως εκ τούτου να εστιάσει επί του όγκου μέσω μιας οπτικής ίνας, και να έχει ως επακόλουθο την ενεργοποίηση του φωτοευαισθητοποιητή, με συνέπεια την καταστροφή των κυττάρων που υπάρχουν σε μία προκαθορισμένη περιοχή. Μεταξύ των δεύτερης γενιάς φωτοευαισθητοποιητών για τη φωτοδυναμική θεραπεία, οι Pcs έχουν λάβει εξέχουσα θέση, λόγω του υψηλού συντελεστή μοριακής απορρόφησης τους ($10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) στην ερυθρή περιοχή του φάσματος (640-710 nm), η οποία επιτρέπει την αύξηση της διείσδυσης του φωτός στον ιστό. Η χαμηλή τοξικότητα των φθαλοκυανινών, τις καθιστούν ελπιδοφόρες για την εφαρμογή PDT. Αμφότερες οι λιπόφιλες και υδατοδιαλυτές Pc θεωρήθηκαν ως υποψήφιοι για PDT^{13,14,15}.

- Λόγω του στενού εύρους της ταινίας και της εξαιρετικής θερμικής, χημικής καθώς και φωτοχημικής σταθερότητας και συμβατότητας με λέιζερ διόδου ημιαγωγού, οι φθαλοκυανίνες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς ως μέσα εγγραφής οπτικών δίσκων. Είναι ιδιαίτερα ελκυστικοί υποψήφιοι για εφαρμογές σε μακροχρόνια αποθήκευση οπτικών δεδομένων¹⁶.
- Πολλές Pcs είναι γνωστές για τις ηλεκτροχρωμικές τους ιδιότητες. Ημένιαβαφών μπορούν να αλλάξουν πολλά χρώματα, καθιστώντας τα χρήσιμα για συσκευές απεικόνισης¹⁷.
- Εκτός αυτού, οι Pcs βρίσκουν χρήσεις στη βιομηχανία πετρελαίου ως καταλύτες, κατά την οξειδωση ενώσεων θείου^{18,19,20,21,22} (διαδικασία Mercox). Ειδικά, το σύμπλοκο κοβαλτίου παράγεται σε μεγάλη κλίμακα από την UOP για την καταλυτική οξειδωση των μερκαπτανών σε αποσταγμάτα πετρελαίου.
- Οι MPCs έχουν πολλές πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της μετατροπής της ενέργειας^{23,24,25}, των οθόνων υγρών κρυστάλλων^{26,27,28}, την ανίχνευση φυσικού αερίου^{29,30} και των καταλυτών σε κυψέλες καυσίμου^{31,32}. Επιπλέον, οι

ΜΡεχρησιμοποιούνται ευρέως ως φωτοαγωγοί στη βιομηχανία εκτυπωτών και φωτοτυπικών μηχανημάτων^{33,34}.



Σχήμα 1.12. Οι εφαρμογές των Pc

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΦΘΑΛΟΚΥΑΝΙΝΩΝ

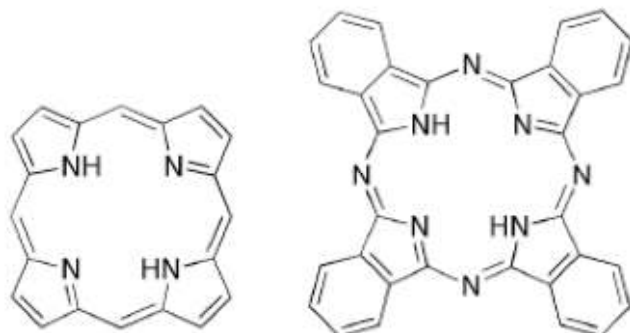
2.1 Ηλεκτροχημεία των φθαλοκυανινών

Οι Pcs, λόγω της τάσης τους να συσσωματώνονται στα διαλύματα, δεν έχουν καλή συμπεριφορά στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Το φαινόμενο αυτό και η επίδρασή του στις ηλεκτροχημικές μελέτες των Pcs, οδήγησε σε διαφωνία αποτυπωμένη στη βιβλιογραφία, σχετικά με τη δυνατότητα οξειδωσης των Pcs. Το δυναμικό ημίσιου κύματος της πρώτης οξειδωτικής κατάστασης μιας οργανικής ένωσης, σχετίζεται με το ενεργειακό επίπεδο HOMO της εν λόγω ένωσης. Μέθοδοι, όπως η κυκλική βολταμετρία μπορούν να προσδιορίσουν τις δυνατότητες οξειδωσης/αναγωγής των οργανικών ενώσεων.

Υπάρχουν δημοσιεύσεις που δείχνουν ότι τα δυναμικά πρώτης οξειδωσης των Pcs είναι λιγότερο θετικά, από τα αντίστοιχα δυναμικά οξειδωσης των πορφυρινών. Αυτό είναι ένα αντιφατικό αποτέλεσμα, επειδή στη δομή της Pcs περιλαμβάνονται επιπλέον τέσσερα άτομα αζώτου, ενώ στις αντίστοιχες θέσεις μιας πορφυρίνης υπάρχουν άτομα άνθρακα (Σχήμα 2.1). Το άζωτο είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό από τον άνθρακα, και ως εκ τούτου θα πρέπει να επηρεάζει τις Pcs, καθιστώντας τις πιο δύσκολο να οξειδωθούν σε σχέση με τις αντίστοιχες πορφυρίνες. Μια σημαντική παρατήρηση για την υποστήριξη αυτής της άποψης, απαντάται στη μελέτη μίας συστοιχίας τεσσάρων πορφυρινών συνδεδεμένων σε μια Pc, μία ένωση που έχει παρασκευαστεί από την ερευνητική ομάδα Lindsey. Όταν η ένωση υποβληθεί σε οξείδωση ενός ηλεκτρονίου και μελετηθεί από EPR, παρατηρείται ότι η "οπή" παραμένει μόνο στις πορφυρίνες³⁵.

Αυτό έδειξε ότι η Pc δεν ήταν ικανή να μεταφέρει ένα θεμελιώδους κατάστασης ηλεκτρόνιο σε μία οξειδωμένη πορφυρίνη και ως εκ τούτου, πρέπει να έχει πιο θετικό δυναμικό οξειδωσης (και αντίστοιχα χαμηλότερη ενέργεια του HOMO). Αν και η παρατήρηση αυτή είναι ενθαρρυντική όσον αφορά τη χρήση των Pc σε συνδυασμό με πορφυρίνες σε μια υπέρλεπτη

ηλιακή κυψέλη, δεν επιτρέπει την εύρεση του ακριβούς δυναμικού οξειδωσης της Pc.



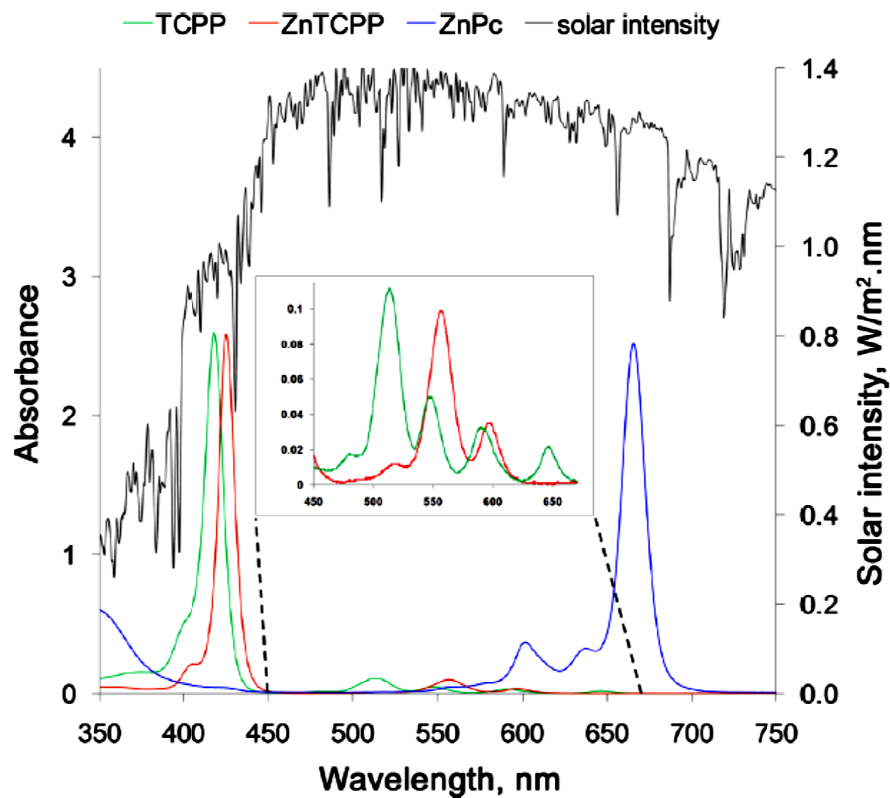
Σχήμα 2.1: Η δομή της πορφυρίνης και της H₂Pc

2.2 Εφαρμογές φθαλοκυανινών στις φωτοβολταϊκές κυψελίδες

Η πρώτη προϋπόθεση λειτουργίας των φωτοβολταϊκών κυψελίδων, είναι η ικανότητα τους για δέσμευση της ηλιακής ακτινοβολίας. Περισσότερη από τη μισή ηλιακή ακτινοβολία, έχει μήκη κύματος κάτω από τα 700 nm, περιοχή που καλύπτεται εξαιρετικά από τις φθαλοκυανίνες (Σχήμα 2.2).

Επιπλέον απορρόφηση ακτινοβολίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, μπορεί να αυξήσει την απόδοση της κυψέλης, αλλά το θεωρητικό όριο είναι στα 1.1 eV (1100 nm) και η υψηλότερη απόδοση στα 33%³⁶.

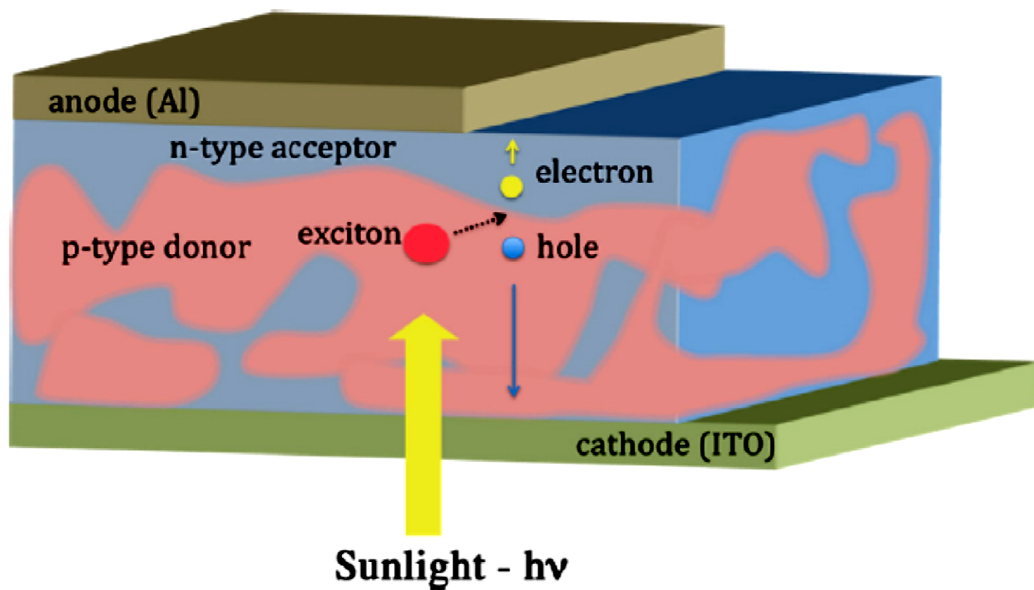
Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει το διαχωρισμό φορτίου. Αυτό τυπικά απαιτεί μια ενδιάμεση στοιβάδα που αποτελείται από διαφορετικά μεταξύ τους υλικά. Οι διεγερμένες καταστάσεις που προκύπτουν από τη δέσμευση φωτός, πρέπει να μεταφέρουν ένα ηλεκτρόνιο ώστε να παραχθούν αντίθετα φορτία. Βασική προϋπόθεση είναι τα δύο υλικά που αποτελούν την ενδιάμεση στοιβάδα, να έχουν ενεργειακά επίπεδα κατάλληλα για τη γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίου, ώστε να μπορούν να προλάβουν να εκμεταλλευτούν τη διεγερμένη κατάσταση, πριν λάβει χώρα η ταχύτατη αποδιέγερσή της (συνήθως σε nanoseconds).



Σχήμα 2.2 Κανονικοποιημένες απορροφήσεις τετραπυρρολίων και το φάσμα του ηλιακού φωτός. TCPP: tetra(4-carboxylphenyl)porphyrin ZnPc: zincphthalocyanine

Εναλλακτικά, ο έλεγχος των φορτίων που επάγονται από το φως, μπορεί να γίνει με κυψελίδα bulkheterojunction(BHJ). Μια BHJαποτελείται από ένα μείγμα δύο διαφορετικών υλικών, έτσι ώστε η απορρόφηση φωτός από καθένα από αυτά, να παράγει διεγερμένες καταστάσεις, στις οποίες να είναι εφικτός ο διαχωρισμός φορτίου (Σχήμα 2.3).

Μια κινητή διεγερμένη κατάσταση εντός ενός σταθερού υλικού καλείται εξιτόνιο (exciton). Τα εξιτόνια έχουν μικρή διάρκεια ζωής, παραπλήσιες με τους αντίστοιχους χρόνους των διεγερμένων καταστάσεων.

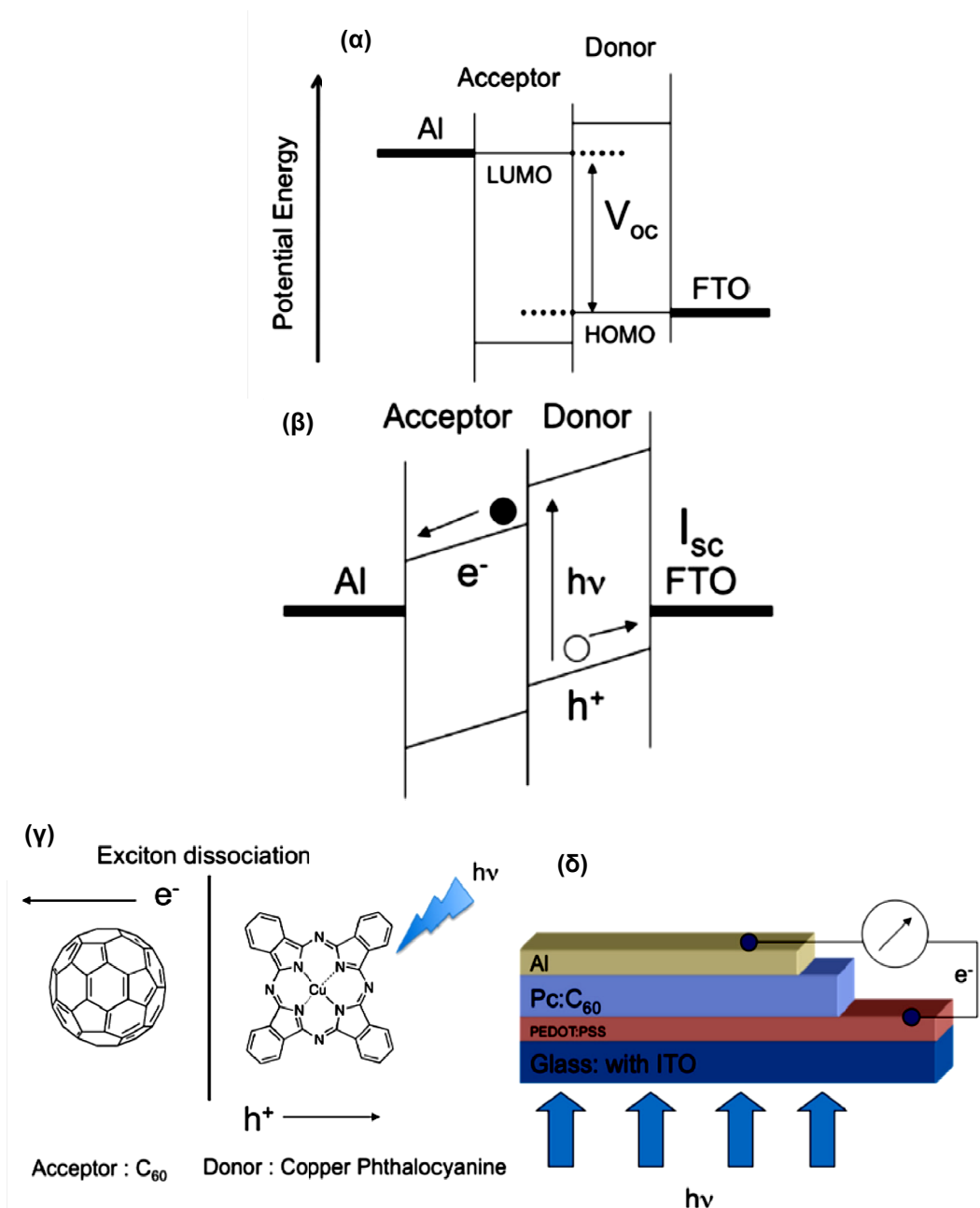


Σχήμα 2.3 Η μετανάστευση του εξιτονίου και ο διαχωρισμός του φορτίου σε ένα bulkheterojunctioncell

Τέλος, τα διαχωρισμένα φορτία (οπές και ηλεκτρόνια), θα πρέπει να είναι ικανά να ταξιδέψουν αποστάσεις τουλάχιστον μερικών μm , ώστε να φτάσουν στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, από όπου θα δεσμευτούν.

Ένα βασικό σύστημα φωτοβολταϊκής κυψέλης, περιλαμβάνει μια ετερογενή διπλοστοιβάδα που προκύπτει από διαδοχικές στρώσεις τόσο του δότη, όσο και του δέκτη ηλεκτρονίων πάνω σε μια διάφανη και αγωγίμη επιφάνεια ITO (σχήμα 2.4.δ).

Κρίσιμη για την επιτυχή λειτουργία τέτοιων διατάξεων είναι η δημιουργία μιας φωτοενεργούς στοιβάδας ανάμεσα στο δότη και τον δέκτη, για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των εξιτονίων και για τη καλύτερη συλλογή των ελεύθερων φορτίων (ηλεκτρονίων και οπών), ενώ επιπλέον πρέπει να είναι ικανά λεπτή ώστε να δεσμεύει το φως αποτελεσματικά. Η ικανότητα δέσμευσης του φωτός από τις φωτοβολταϊκές κυψέλες, εξαρτάται από το πάχος της ενεργούς στοιβάδας και τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις του δότη και του δέκτη. Ο διαχωρισμός του φορτίου και η ικανότητα συλλογής εξαρτάται από το κατά πόσο η δομή του περιβάλλοντος σχετίζεται με τη διασπορά των μηκών κύματος διέγερσης, καθώς και τις κινητικότητες τόσο του φορτίου των οπών στο δότη p-τύπου, όσο και των ηλεκτρονίων στους



Σχήμα 2.4. (α) Τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) σε μια μοριακή ηλιακή κυψελίδα. (β) Βραχυκυκλωμένη κατάσταση, κατά την οποία ένα εξιτόνιο διασπάται στη διεπαφή (γ) οι ελεύθεροι φορτίου μεταφορείς, καθώς μετακινούνται στη φάση του δότη (οπές) και του δέκτη (ηλεκτρόνια) προς τα ηλεκτρόδια (δ) Η διαμόρφωση μιας ηλιακής κυψελίδας με ενεργές στοιβάδες (φθαλοκυανίνη: C_{60}) οι οποίες έχουν εναποτεθεί επί ενός ITO-αγώγιμου ηλεκτροδίου υάλου που προηγουμένως έχει επικαλυφθεί με ένα αγώγιμο πολυμερές (PEDOT: PSS)

δέκτες n-τύπου. Το φωτοδυναμικό περιορίζεται από τα ενεργειακά επίπεδα HOMO του δότη και LUMO του δέκτη³⁷ (σχήμα 2.4.α).

Η αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού του φορτίου σχετίζεται επιπλέον με τη διαφορά των ενεργειακών επιπέδων μεταξύ των HOMO και LUMO τροχιακών του δότη και του δέκτη.

Η απαιτούμενη ενέργεια για τον επιτυχή διαχωρισμό ενός εξιτονίου σε οπή και ηλεκτρόνιο, πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη δύναμη Coulomb μεταξύ της οπής και του ηλεκτρονίου, δηλαδή περίπου 0.3-0.4 eV³⁸. Όταν παραχθεί μια διεγερμένη κατάσταση, είτε στο δότη είτε στο δέκτη, μπορεί να μεταφερθεί στο ενδιάμεσο μεταξύ των δύο υλικών και να διαχωριστεί σε οπή και ηλεκτρόνιο, αρκεί το ενδιάμεσο αυτό υλικό να βρίσκεται εντός αυτών των μηκών (L_{exc}). Τα μήκη αυτά εξαρτώνται από τη φύση και τη μοριακή δομή του υλικού της φωτοενεργούς στοιβάδας.

Οι φθαλοκυανίνες έχουν εξαιρετικά υψηλές τιμές L_{exc} , αφού λόγω της επίπεδης μοριακής τους δομής, δίνουν καλύτερο πακετάρισμα, επιτρέποντας έτσι ισχυρότερες διαμοριακές ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις. Για την CuPc μετρήθηκε L_{exc} της τάξης των 68 nm³⁹.

Στην προσπάθεια βελτίωσης της λειτουργίας των ηλιακών κυψελίδων, χρησιμοποιήθηκαν διάφορα υλικά για την ενδιάμεση φωτοενεργή στοιβάδα. Εντούτοις, το μείγμα φθαλοκυανίνης:C₆₀ είναι το πλέον διαδεδομένο, δίνοντας μεγάλο εύρος αποδόσεων. Η χρήση φθαλοκυανινών δίνει ευρύτερη περιοχή φάσματος, μεγαλύτερα μήκη L_{exc} και υψηλότερη κινητικότητα των οπών.

Το 2001, οι Peumans και Forrest παρουσίασαν μια κυψελίδα, στην οποία είχαν χρησιμοποιήσει CuPc:C₆₀, που είχε απόδοση 3.6% υπό φωτισμό 150mW·cm⁻² και $V_{OC}=0.58V$ ⁴⁰.

2.3 Πολυμερισμός φθαλοκυανινών.

Ένας λόγος χρήσης των Pc στα μοριακά καλώδια, είναι η καταλληλότητά της δομής τους. Υπάρχει ζήτηση για Pc που φέρουν χρήσιμους υποκαταστάτες σε κατάλληλες θέσεις, ώστε να μπορούν να ενσωματωθούν ως χρωστικές σε μακρομόρια. Πρέπει να αναπτυχθούν νέες μέθοδοι, για τον επιτυχή πολυμερισμό των Pc, ώστε να παρασκευαστούν ραβδόμορφα μοριακά σύρματα. Ο πολυμερισμός των Pc, διακρίνεται από τις συνδεδεμένες αξονικά Pc, όπου κάθε μονομερές συνδέεται μέσω του κεντρικού ατόμου⁴¹. Ο πολυμερισμός των Pc είναι δύσκολος, εν μέρει λόγω της περιορισμένης

διαλυτότητας των περισσοτέρων Pc και εν μέρει λόγω των περιορισμών στη γεωμετρία των Pc.

Τα πλεονεκτήματα των πολυμερών των Pc, σε σχέση με μη ομοιοπολικά συνδεδεμένες Pc, είναι:

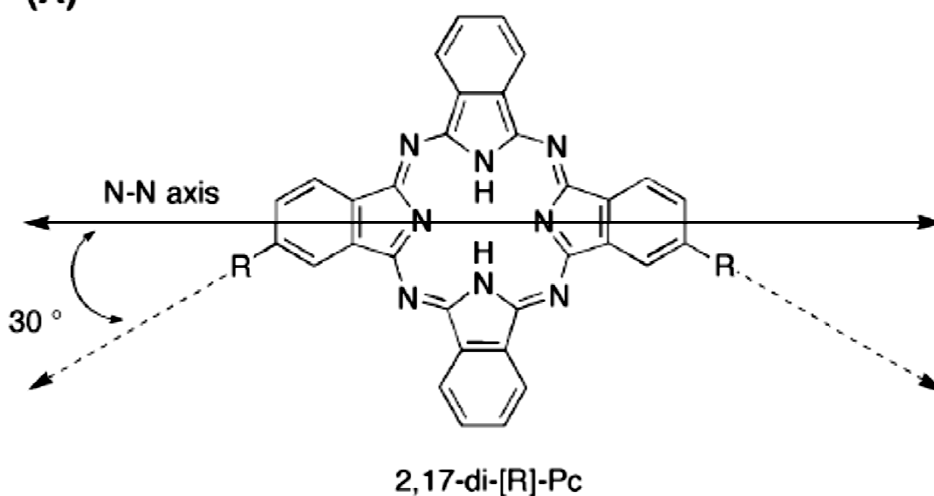
- η βελτιωμένη θερμική και χημική σταθερότητα της βραχείας και μακράς δομής,
- η ικανότητα πραγματοποίησης της σύνθεσης, χωρίς τη χρήση ακριβών ή εξεζητημένων οργάνων, και
- μερικές φορές, εκτός από την αλληλεπίδραση των μονομερών, παρατηρείται συμπληρωματικά και η ανάπτυξη μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας ή/και αγωγιμότητας με το περιβάλλον του πολυμερούς.

Οι περισσότερες προσπάθειες για τη σύνθεση πολυμερών Pc, έχουν γίνει με χρήση της αντίδρασης μακροκυκλοποίησης των Pc, ως το στάδιο διαμόρφωσης του μακρομορίου, με γεφυρωμένα ή διμερισμένα δομικά στοιχεία, όπως του 1,2,4,5-τετρακύανο βενζολίου ή των δικυανοβενζολίων συνδεδεμένων με αλυσίδες αλκυλίου ή άλλες ενδιάμεσες ομάδες^{42,43}. Η στρατηγική αυτή συνήθως έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή φύλλων δύο διαστάσεων από συγχωνευμένες ή συνδεδεμένες χρωστικές ουσίες. Μια άλλη προσέγγιση είναι να γίνει παρασκευή τετραγωνικών ολιγομερών, της fusedPc με τελικές ομάδες που είναι ικανές να πολυμεριστούν^{44,45}, διαδικασία από την οποία επίσης λαμβάνουμε προϊόντα δύο διαστάσεων. Τα ladder ολιγομερή που έχουν παρασκευαστεί από τον Hanack και τους συνεργάτες του, είναι το καλύτερο παράδειγμα ενός γραμμικού παραγωγού Pc, μιας διάστασης⁴⁶. Ωστόσο, η σταδιακή σύνθεση που χρησιμοποιείται για τέτοια ολιγομερή, δεν είναι κατάλληλη για την παρασκευή πολυμερών που φέρουν πολλές Pc. Οι Kingsborough και Swager παρασκεύασαν ένα πολυμερές μιας MPc που έφερε ομάδες θειοφαινίου, μέσω της σύνδεσης των οποίων επιτεύχθηκε ο πολυμερισμός⁴⁷. Το υλικό αναφέρεται ως «σχεδόν γραμμικό», αλλά επειδή το πολυμερές επιτρέπει την περιστροφή των Pc, δεν είναι δυνατό να έχει σταθερό σχήμα. Οι ηλεκτρικά ενεργές ομάδες, παίζουν μεγάλο ρόλο στο χαρακτήρα του προκύπτοντος πολυμερούς.

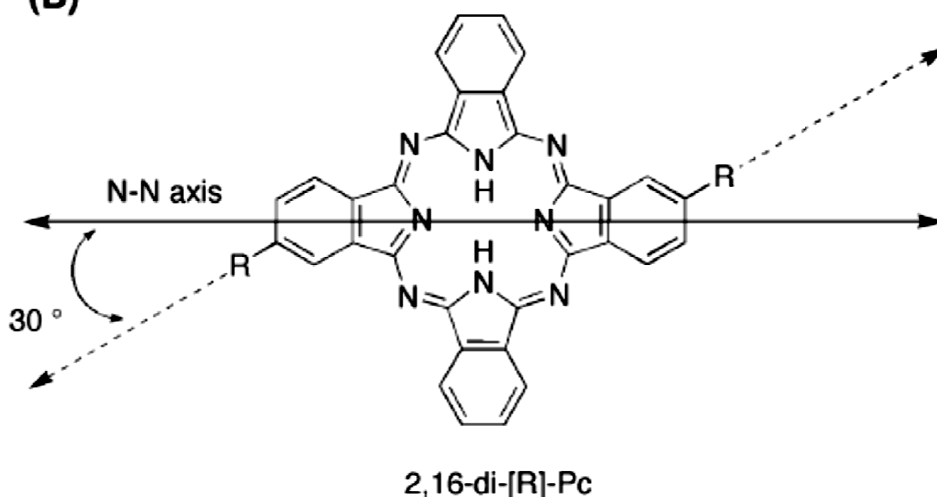
Ο Lindsey και οι συνεργάτες του έχουν συνθέσει πολυμερή των διαίθυνο-υλπορφουρινών, με χημικό, αλλά και θερμικό πολυμερισμό⁴⁸⁴⁹. Χημικά πολυμερισμένες σπορφυρίνες έχουν ενδιαφέρονως «ράβδοι συγκομιδής φωτός» στη δέσμευση της ηλιακής ενέργειας, ενώ οι θερμικά πολυμερισμένες σπορφυρίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτροταίνιες για αποθήκευση πληροφοριών.

Η εγγενής γεωμετρία των φθαλοκυανινών αποτελεί σημαντικό παράγοντα όσον αφορά την ικανότητα προσέγγισης των γραμμικών πολυμερών των Pc.

(A)



(B)

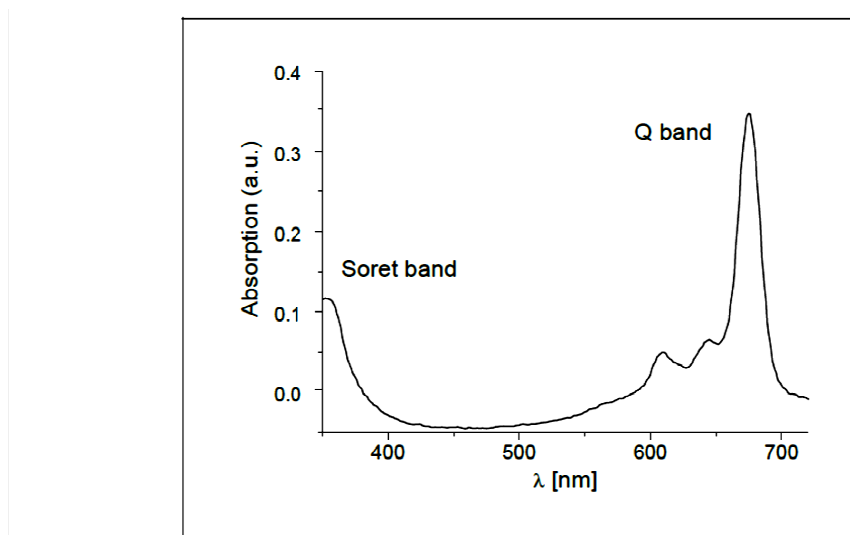


Σχήμα 2.5. Δύο trans υποκατεστημένες φθαλοκυανίνες

Στο σχήμα 2.5, παρουσιάζονται οι δύο πιθανές φθαλοκυανίνες ABAB, έχοντας 2,16 - και 2,17- μοτίβο υποκατάστασης. Οι υποκαταστάτες του ισομερούς 2,17 βρίσκονται σε γωνία 120° σε σχέση με κάθε επόμενο, ενώ εκείνα του 2,16-ισομερούς είναι παράλληλα, αλλά όχι συγγραμμικά. Αυτό είναι το αποτέλεσμα του γεγονότος, ότι κάθε ένας από τους περιφερειακούς υποκαταστάτες που υπάρχουν σε αυτές τις δομές, είναι μετατοπισμένος σε σχέση με έναν από τους κεντρικούς άξονες N-N κατά μια γωνία 30° (βλέπε Σχήμα 1 για τον ορισμό του άξονα N-N). Ένα πολυμερές που παρασκευάζεται από ένα μίγμα αυτών των ισομερών, δεν αναμένεται να δώσει γραμμική διαμόρφωση. Ακόμα, ένα πολυμερές που παράγεται αποκλειστικά από το 2,17-ισομερές θα ήταν απίθανο να δώσει διαμόρφωση 180° μεγάλης εμβέλειας, λόγω της περιστροφής γύρω από τους δεσμούς μεταξύ των Pc και των διασυνδέσεών τους.

2.4 Οπτικές Ιδιότητες – Φάσματα Pc και MPC

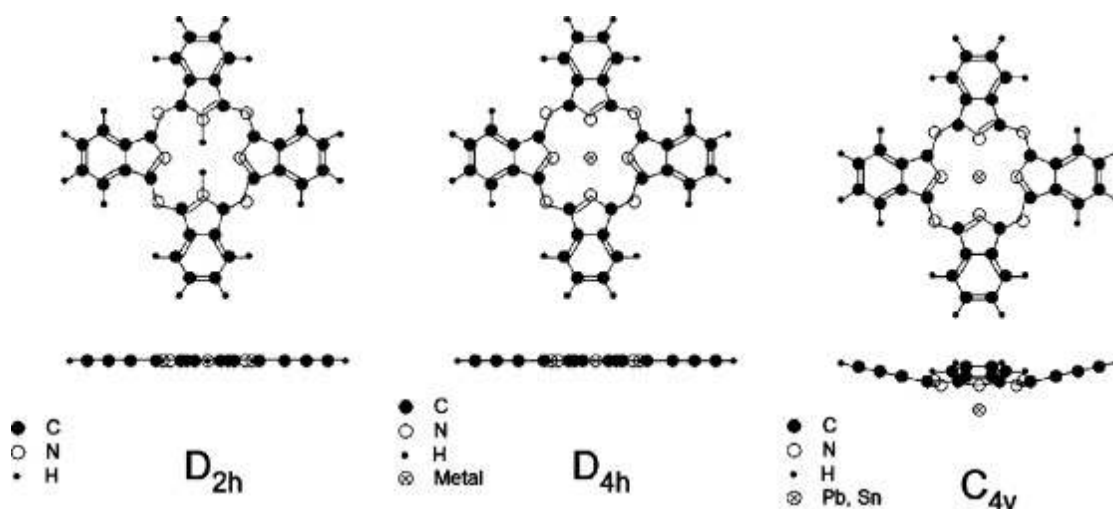
Το κύριο χαρακτηριστικό των φασμάτων απορρόφησης των φθαλοκυανινών, είναι η παρουσία δύο ταινιών: μία στην περιοχή του ορατού που ονομάζεται Q-band και μια ασθενέστερη ταινία στη UVπεριοχή, που



Σχήμα 2.6. Τυπικό φάσμα απορρόφησης μιας Pc σε ύδωρ. Η μεγάλη απορρόφηση αντιστοιχεί στην ταινία Q και η μικρή στην ταινία Soret.

ονομάζεται B ή Soret band (σχήμα 2.6). Χάρη στο σύστημα των 18 ηλεκτρονίων που διαθέτουν, οι φθαλοκυανίνες έχουν υψηλό συντελεστή απόσβεσης περίπου $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^{50,51}.

Όταν μεταβαίνουμε από την H_2Pc , στη MPc , με ένα μέταλλο που διατηρεί την επιπεδότητα, το μόριο αυξάνει τη συμμετρία του από την D_{2h} της H_2Pc , σε D_{4h} στη MPc . Ωστόσο, η συμμετρία πέφτει στο C_{4v} για τα μέταλλα που δεν ταιριάζουν ακριβώς στην κοιλότητα του δακτυλίου της Pc (σχήμα 2.7). Ως εκ τούτου, τα φάσματα απορρόφησης των MPc , αποτελούνται από δύο πολύ έντονες ταινίες: την ταινία Q και την ταινία B.



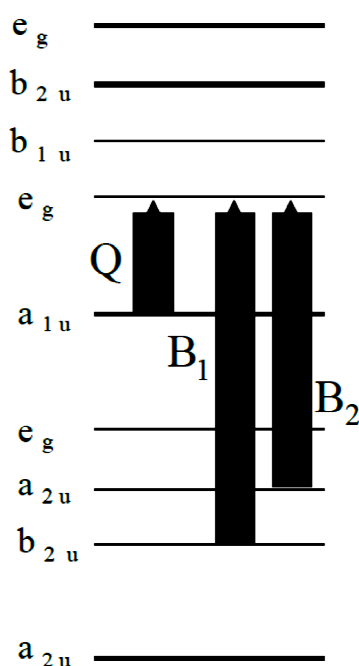
Σχήμα 2.7 Συμμετρίες για την H_2Pc , τη MPc με μέταλλο που ταιριάζει στην κεντρική κοιλότητα και τη MPc με μέταλλο που δεν ταιριάζει ακριβώς στην κεντρική κοιλότητα

Η ταινία Q εκφράζει την απορρόφηση του φωτός και συνεπώς τη διέγερση των ηλεκτρονίων από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO), δηλαδή το $a_{1u}(\pi)$, στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO), δηλαδή το $e_g(\pi^*)$. Επιπλέον, η μετάβαση από το a_{2u} στο e_g , έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό της ταινίας B (σχήμα 2.8).

Ενδιαφέρον αποτελεί, πως στην H_2Pc , η ταινία Q χωρίζεται σε μια διπλέτα. Ο διαχωρισμός της ταινίας Q που παρατηρείται στην H_2Pc , προκύπτει από τη χαμηλότερη συμμετρία (D_{2h}) της, σε σύγκριση με τις επίπεδες MPc (D_{4h}). Κατά συνέπεια, το LUMO τροχιακό χάνει τον εκφυλισμό του, δίνοντας τις καταστάσεις Q_x και Q_y . Διαπιστώθηκε ότι το μέτρο της έντασης της Q-band των MPc , είναι περίπου διπλάσιο από αυτό των H_2Pc .

Η θέση, η μορφή και η ένταση των ταινιών εξαρτάται από την περιφερική υποκατάσταση, την παρουσία ή απουσία μετάλλου στην κεντρική κοιλότητα της Pc, το διαλύτη καθώς και το βαθμό συσσωμάτωσης των μορίων.

Ο διμερισμός συμμετρικά υποκατεστημένων Pc, προκαλεί έντονες φασματικές αλλαγές που εκτείνονται από τη διεύρυνση της ταινίας, προς μικρότερα μήκη κύματος των ταινιών Q και B, ως και σε μια παρατηρούμενη διάσπαση της ταινίας Q και μερικές φορές της ταινίας B (σχήμα 2.9). Το φαινόμενο της διεύρυνσης της ταινίας που προέρχεται από το διμερισμό, εξαρτάται από την εγγύτητα της προσέγγισης των δακτυλίων, τη θέση επικάλυψης, τη γωνία κλίσης που υιοθετούν οι δακτύλιοι, του μεγάλου όγκου των περιφερειακών υποκαταστατών.

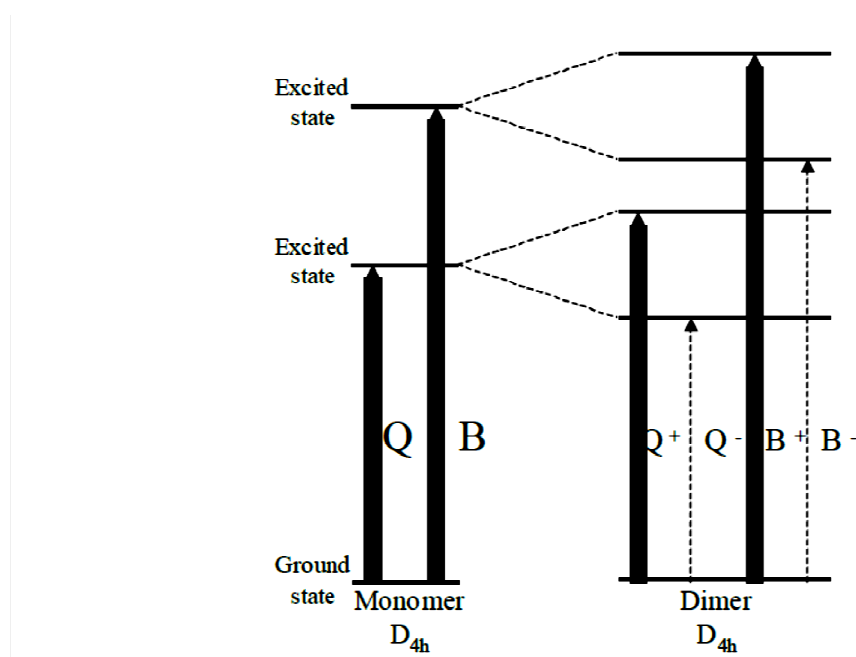


Σχήμα 2.9. Προέλευση της απορρόφησης και τα τροχιακά που εμπλέκονται στις Q και B band μεταπτώσεις μιας φθαλοκυανίνης.

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής των MPc κυριαρχούνται από την εμφάνιση ή μορφοχρωματισμένων διαλυμάτων, με θεαματικές αλλαγές στην απόχρωση, κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης των αντιδράσεων και μέχρι την ολοκλήρωσή τους. Χημικά ενεργοί στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι τόσο ο δακτύλιος, όσο και το κεντρικό μέταλλο. Αναγωγή του

κεντρικούμετάλλουσυνήθως οδηγεί σε μιαμετατόπιση τηςταινίας Qχωρίς σημαντική αλλαγήστην ένταση.

Σε αντίθεση με την αναγωγή του μετάλλου, η αναγωγή του δακτυλίου της φθαλοκυανίνης εκδηλώνεται με το σχηματισμό νέων ταινιών μεταξύ 500 και 600 nm, ενώ η απορρόφηση των αρχικών χαρακτηριστικών ταινιών είναι σημαντικά ασθενέστερη για τις MPc^{2-} . Η φθαλοκυανίνη είναι σε θέση να αποκτήσει μέχρι και τέσσερα επιπλέον ηλεκτρόνια, οπότε λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός της MPc^{6-} . Η οξειδωση πραγματοποιείται μέσω της αφαίρεσης ενός ή δύο ηλεκτρονίων από το HOMO. Η ένταση της κορυφής μειώνεται, ενώ σχηματίζεται μια νέα ευρεία ταινία μεταξύ 700 και 800 nm και μιας άλλης στα 500 nm.



Σχήμα 2.9. Αλληλεπίδραση δύο συνεπίπεδων D_{4h} δακτυλίων MPc (τα συνεχή βέλη και τα διακεκομμένα βέλη δείχνουν αντίστοιχα τις επιτρεπτές και απαγορευμένες μεταπτώσεις).

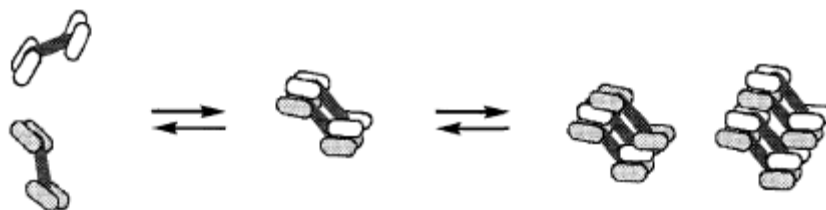
2.5 Συσσωμάτωση των φθαλοκυανινών

Γενικά, αυτό που γίνεται αντιληπτό ως συσσωμάτωση είναι η σύνδεση μορίων που βρίσκονται σε διαλυμένη κατάσταση, όπως φαίνεται στο

σχήμα 2.10. Οι πρώτες έρευνες επί των Pcs, έγιναν σε κρυστάλλους τους, ενώ σε ελάχιστες μόνο περιπτώσεις (π.χ. Pcs λιθίου ή μαγνησίου),σεδιαλύματά τους. Μάλιστα, η πρώτη μέτρηση της σχετικής μοριακής μάζας μιας φθαλοκυανίνης έγινε στο εργαστήριο του Linstead, με πείραμα ανύψωσης του σημείου ζέσεως, το οποίο διενεργήθηκε σε φθαλοκυανίνη μαγνησίου διαλυμένη σε ναφθαλένιο.Η μέτρηση αυτή αντιστοιχεί σε Pc μαγνησίου, ευρισκόμενη σε μονομερή μορφή. Ως εκ τούτου, δεν υπήρξε παρατήρηση ή υποψία της συσσωμάτωσης των φθαλοκυανινών, παρά μόνον όταν έγιναν διαθέσιμες και μελετήθηκαν φασματοσκοπικά οι διαλυτές φθαλοκυανίνες. Οι πρώτες υδατοδιαλυτές φθαλοκυανίνες που μελετήθηκαν ήταν αυτές που είχανως περιφερική υποκατάσταση σουλφονικέςζομάδες. Χάρη σε αυτή την εξέλιξη, οι φθαλοκυανίνες εντάχθηκαν στην οικογένεια των ιοντικών χρωστικών, για τις οποίες το φαινόμενο της συσσωμάτωσης ήταν γνωστό και μελετημένο ήδη από τις αρχές του 20ού αιώνα. Τα μοναδικά χαρακτηριστικά των φθαλοκυανινών -συμμετρία, σχηματισμός συμπλόκων με μέταλλα- καθιστούν το σύστημά τους μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα περίπτωση στη μελέτη της συσσωμάτωσης χρωστικών. Περαιτέρω εξελίξεις ως προς τη φύση (ουδέτερη, κατιονική, συναρμοσμένη με μέταλλα κ.λπ.) το μέγεθος, τη θέση της υποκατάστασης και τον αριθμό των περιφερικών υποκαταστατών επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το φαινόμενο της συσσωμάτωσης. Στη συσσωματωμένη κατάσταση, οι ηλεκτρονιακές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τροποποιούν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες συγκριτικά με τη μη συσσωματωμένη κατάσταση. Πρόκειται για μεταβολές στο χρώμα και την καταλυτική δραστηριότητα. Μεγάλης σπουδαιότητας είναι οι συσχετιζόμενες εφαρμογές σε τομείς όπως οι βαφές, τα οπτικά φίλτρα, οι οπτικοί περιοριστές και η φωτοδυναμική θεραπεία.

Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης οργανικών χρωστικών στα διαλύματα είναι γνωστό από πολύ παλιά, και μάλιστα πριν από το 1907, οπότε ανακαλύφθηκαν οι φθαλοκυανίνες. Η παρατήρηση ότι μια αλλαγή στο χρώμα κάποιας χρωστικής που είναι διαλυμένη, ως συνάρτηση της μεταβολής του διαλύτη ή της θερμοκρασίας, μπορεί να συσχετιστεί με τη

συσσωμάτωση των μορίων αυτής της χρωστικής προτάθηκε για πρώτη φορά το 1888. Τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των αντιστρεπτών μεταβολών του χρώματος που οφείλονται σε μεταβολές της συγκέντρωσης, σε διαφορετικούς συνδυασμούς αλκοόλης-νερού, στην προσθήκη αλάτων και στη διακύμανση της θερμοκρασίας αναφέρθηκαν



Μονομερές

Διμερές

Ανώτερα συσσωματώματα

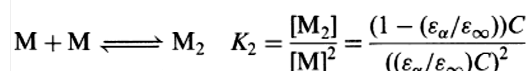
Σχήμα 2.10. Σχηματική απεικόνιση της συσσωμάτωσης των φθαλοκυανινών.

για μεγάλο αριθμό υδατοδιαλυτών οργανικών χρωστικών το 1908, και μάλιστα προτάθηκε ότι οι μεταβολές αυτές οφείλονται σε μια αντιστρεπτή διαδικασία αποσυσσωμάτωσης της διαλυμένης ουσίας. Στα 25 χρόνια που επακολούθησαν, μελετήθηκαν εκατοντάδες οργανικές χρωστικές και διαπιστώθηκε ότι ελάχιστες από αυτές ακολουθούν με ακρίβεια τον Νόμο του Beer σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Η απόκλιση από την, προβλεπόμενη από το Νόμο του Beer, γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης, συνοδευόταν συνήθως από μια, εξαρτημένη από τη συγκέντρωση, μεταβολή στο σχήμα του φάσματος της χρωστικής.

Κατά την περίοδο 1927-1929 έγινε η παρασκευή και απομόνωση των φθαλοκυανινών χαλκού και σιδήρου, ενώ ο Linstead άρχισε να εργάζεται για την αποσαφήνιση της δομής τους. Από τότε και για τα επόμενα 10 χρόνια, έκαναν την εμφάνισή τους στη βιβλιογραφία πατεντών αναφορές για τη διαλυτοποίηση φθαλοκυανινών μέσω αντιδράσεων περιφερειακής υποκατάστασης. Για την επίτευξη διαλυτότητας στο νερό και την αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν υποκαταστάτες όπως σουλφονικές και καρβοξυλικές ομάδες, ενώ σε λιγότερο πολικούς διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν η μεθοξυ-, η αιθοξυ- και η φαινοξυ-ομάδα. Το πρώτο φάσμα ορατού μιας φθαλοκυανίνης, που δημοσιεύτηκε το 1937, παρουσιάζει σαφείς ενδείξεις

συσσωμάτωσης, ωστόσο αυτό δεν έγινε αντιληπτό τότε. Το φάσμα της σουλφονιωμένης φθαλοκυανίνης ψευδαργύρου μελετήθηκε σε πιο ποσοτική βάση επτά χρόνια αργότερα, οπότε και βρέθηκε ότι η συσσωμάτωση της ένωσης αυτής εξαρτάται από τον διαλύτη (μεθανόλη έναντι νερού), τη θερμοκρασία και το pH. Αυτή ήταν η πρώτη δημοσίευση στην οποία ιδέες όπως το μέγεθος και η δομή του συσσωματώματος χρωστικής εφαρμόζονται από κοινού με έννοιες όπως «διμερές», «συνεπίπεδο» και «οπτική σύζευξη» σε μια φθαλοκυανίνη.

Η αρχή για την ποσοτική κατανόηση της συσσωμάτωσης των οργανικών χρωστικών έγινε το 1938 με το αξίωμα του Scheibe, σύμφωνα με το οποίο για την ανάπτυξη μιας δεύτερης ταινίας β ευθύνεται ένας αντιστρεπτός διμερισμός, ενώ για την εμφάνιση μιας τρίτης ταινίας γ ευθύνονται συσσωματώματα ανώτερων πολυμερών. Αυτές οι ζώνες γίνονται εντονότερες συγκριτικά με τη ταινία α όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της χρωστικής. Για να ελέγξει την ισχύ του αξιώματός του, ο Scheibe εφάρμοσε το νόμο δράσης των μαζών στην ισορροπία διμερισμού, κάνοντας την παραδοχή ότι η απορρόφηση της ταινίας α είναι ευθέως ανάλογη προς τη συγκέντρωση της μονομερούς μορφής της χρωστικής [M]:



όπου [M₂] είναι η συγκέντρωση του διμερούς, K₂ η σταθερά διμερισμού, ε_α ο συντελεστής απόσβεσης της ταινίας α, ε_∞ ο συντελεστής απόσβεσης της ταινίας α σε άπειρη αραιώση και C η αναλυτική συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας. Χρησιμοποιώντας λογαριθμική κλίμακα, πέτυχε την επιζητούμενη γραμμική σχέση ανάμεσα στα μεγέθη (1-(ε_α/ε_∞))C και (ε_α/ε_∞)C για περιορισμένη περιοχή τιμών της συγκέντρωσης. Η μη γραμμική συμπεριφορά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αποδόθηκε στον σχηματισμό ανώτερων «πολυμερών». Η έννοια του «πολυμερισμού» απέχει σημαντικά από την άποψη που διατυπώθηκε από τον Holmes και άλλους ερευνητές των πρώτων εκείνων χρόνων, ότι δηλαδή αυτή η ανωμαλία στο φάσμα των οργανικών

χρωστικών οφείλεται σε ισορροπία ταυτομέρειας. Το 1941, οι Rabinowitch και Epstein εμβάθυναν και διεύρυναν σημαντικά αυτή την έννοια της συσσωμάτωσης των «πολυμερισμένων χρωστικών». Εφαρμόζοντας το νόμο δράσης των μαζών σε ισορροπίες μονομερών-διμερών και προβαίνοντας σε απόδοση φασματικών ζωνών προσδιόρισαν ποσοτικά τις σταθερές διμερισμού, ενώ λαμβάνοντας μετρήσεις υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες θερμοκρασίας συσχέτισαν τις σταθερές διμερισμού με τις μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας κατά τη διεργασία. Το μέγεθος αυτών των θερμοδυναμικών παραμέτρων (-7 kcal/mol) βρέθηκε συγκρίσιμο με εκείνο που παρατηρείται για τους δεσμούς υδρογόνου. Ενώ είχε διατυπωθεί η πρόταση ότι ο διμερισμός προχωρά μέσω της αθροιστικής επίδρασης ασθενών δυνάμεων τύπου Van der Waals, δείχθηκε με ποιο τρόπο αυτές ενισχύονται από τη δομή της χρωστικής σε συνεπίπεδη επιστοιβαγμένη διάταξη. Οι δυνάμεις αυτές προσεγγίστηκαν με ένα όρο που περιλαμβάνει την ισχύ του ταλαντωτή και το μήκος κύματος της απορρόφησης ($f^2 \cdot \lambda^3$) στη θεωρία δυνάμεων διασποράς London, από τον οποίο εξήχθη ένα ιδιαίτερα χρήσιμο διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας για τη διεργασία του διμερισμού. Η απόσταση μέγιστης προσέγγισης και η επίδραση της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου προσδιορίστηκαν ποσοτικά με τη βοήθεια του διαγράμματος. Ένα άλλο κεντρικό εύρημα ήταν η απόσβεση του φθορισμού του μονομερούς λόγω σχηματισμού του διμερούς.

Το 1944, οι Sheppard και Geddes διατύπωσαν την άποψη ότι η χρήση του νόμου δράσης των μαζών από μόνη της δεν επαρκεί για την ποσοτική περιγραφή της συσσωμάτωσης οργανικών χρωστικών. Χρησιμοποιώντας δεδομένα των Rabinowitch και Epstein σε συνδυασμό με τα δικά τους έδειξαν ότι, αν και προκύπτει το γραμμικό-λογαριθμικό σχεδιάγραμμα που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η κλίση της ευθείας δεν ισούται αυστηρά με 2, όπως θα ήταν το ζητούμενο για την αντίδραση διμερισμού. Οι τιμές κυμάνθηκαν μεταξύ 1,4 και 1,9 και εξαρτήθηκαν από τον τρόπο προσδιορισμού του ϵ_∞ (εφαρμόστηκαν δύο ανεξάρτητες μέθοδοι) καθώς και από την περιοχή τιμών της συγκέντρωσης για τα σημεία που συμπεριλήφθηκαν στη γραφική παράσταση. Το ζήτημα αυτό, αν και μοιάζει να αποτελεί μικρή τεχνική λεπτομέρεια, δεν έχει διαλευκανθεί πλήρως και

εξακολουθεί να δυσχεραίνει τον ακριβή προσδιορισμό των σταθερών ισορροπίας και αριθμών συσσωμάτωσης με εφαρμογή της συγκεκριμένης φασματοσκοπικής μεθόδου. Οι Sheppard και Geddes κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, παρά την απόκλιση από το νόμο δράσης των μαζών, η υπόθεση περί διμερισμού είναι αυτή που ερμηνεύει καλύτερα την έλλειψη κανονικότητας κατά τη διάλυση οργανικών χρωστικών. Μάλιστα, συνέστησαν τη χρήση ενός «παράγοντα ενεργότητας» που θα σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις διαλύτη-χρωστικής, ώστε να υπάρξει αυστηρή συμμόρφωση στον νόμο δράσης των μαζών. Άλλοι ερευνητές επίσης κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το να ομιλούμε για μια απλή ισορροπία μονομερούς-διμερούς δεν είναι παρά υπεραπλούστευση. Στη διάρκεια της δεκαετίας που ακολούθησε, δημοσιεύτηκαν μελέτες για πολλές οργανικές χρωστικές που υποστήριζαν την ύπαρξη διμερών, βασίζοντας τη θέση αυτή στην παρατηρούμενη συμμόρφωση με το νόμο δράσης των μαζών. Επίσης, εμφανίστηκαν δύο σημαντικές δημοσιεύσεις που έδωσαν έμφαση στις μεθόδους χειρισμού των δεδομένων. Στη διάρκεια των τελευταίων 40 χρόνων έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες πάνω στη συσσωμάτωση των οργανικών χρωστικών γενικότερα και των φθαλοκυανινών ειδικότερα. Οι εξελίξεις αυτές θα παρουσιαστούν με χρονολογική σειρά, ως σημαντικά ιστορικά γεγονότα σε αυτούς τους τομείς της χημείας των φθαλοκυανινών.

Η πρώτη αναφορά σε σταθερές διμερισμού φθαλοκυανινών εμφανίστηκε το 1961 και αφορούσε μια σειρά από τετρασουλφονιωμένες ενώσεις διαλυμένες σε νερό. Ένα χρόνο αργότερα, ακολούθησε μια αναφορά στις σταθερές διαδοχικών ισορροπιών μεταξύ μονομερούς, διμερούς και τετραμερούς για μια τετρασουλφονιωμένη φθαλοκυανίνη, διαλυμένη στο νερό. Οι σταθερές διμερισμού για το υδατικό σύστημα είναι της τάξης του 10^6 έως 10^7 M^{-1} , ενώ η αλλαγή του διαλύτη σε αιθανόλη μειώνει τη σταθερά διμερισμού κατά παράγοντα ίσο με 5.000. Η σταθερά τετραμερισμού είναι της τάξης του $5 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$. Το 1970 προσδιορίστηκαν οι κινητικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός υδατικού συστήματος τετρασουλφονιωμένης φθαλοκυανίνης κοβαλτίου. Και πάλι, η σταθερά διμερισμού που προσδιορίστηκε με τις μεθόδους αυτές προσέγγιζε την περιοχή του 10^6 έως 10^7 M^{-1} , ενώ αναφέρθηκαν τιμές ενθαλπίας -14 kcal/mol . Οι τιμές αυτές προσεγγίζουν εκείνες που αναμένονται

γενικά, σύμφωνα με την προαναφερθείσα εργασία των Rabinowitch και Epstein για τις οργανικές χρωστικές. Οι πρώτες μετρήσεις της συσσωμάτωσης σε ουδέτερη χρωστική φθαλοκυανίνης διαλυμένη σε οργανικό διαλύτη έγιναν το 1972, με αντικατάσταση της περιφερικής σουλφονικής ομάδας από μια οκταδεκυλο-σουλφαμιδική ομάδα. Αν κι επρόκειτο για μια έντονα πολική ομάδα, ο ιοντικός της χαρακτήρας είχε αναιρεθεί. Η σταθερά διμερισμού παρέμεινε υψηλή (10^6 M^{-1} στον τετραχλωράνθρακα) αλλά έδειξε ευαισθησία στον διαλύτη (10^4 M^{-1} στο βενζόλιο). Συνήθως, οι λιγότερο πολικοί υποκαταστάτες στην ίδια θέση μειώνουν τη σταθερά διμερισμού σε 10^3 σε μη πολικούς διαλύτες.

Αν και η ηλεκτρονική φασματοσκοπία παραμένει η κυριότερη μέθοδος για τον χαρακτηρισμό της συσσωμάτωσης των φθαλοκυανινών, υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι που εφαρμόζονται για τη μελέτη του διμερισμού και για τη διάκρισή του από τη συσσωμάτωση ανώτερης τάξης. Επιπλέον, αυτές οι μέθοδοι παρέχουν συμπληρωματικές πληροφορίες για τη δομή του συσσωματώματος. Παραδείγματα τέτοιων μεθόδων είναι ο ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός (EPR), ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR), η φασματοσκοπία φθορισμού, η φασματοσκοπία μάζας, η σκέδαση ακτίνων Χ, η σκέδαση φωτός, η θερμιδομετρία, η διάχυση, η ωσμωμετρία και η τάση ατμών.

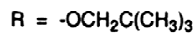
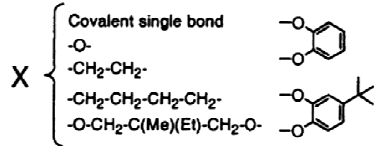
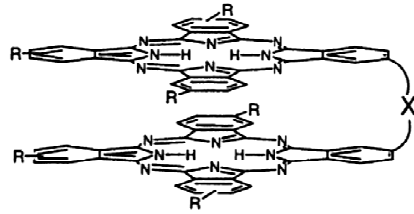
Στο πλαίσιο των προσπαθειών να σχεδιαστούν φθαλοκυανίνες με πρωτοποριακή δομή, υπήρξαν μερικές εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδέες για το πώς μπορεί να επηρεαστεί ή να ελεγχθεί η συσσωμάτωση. Έξι σχετικά παραδείγματα παρουσιάζονται στο σχήμα 2.11. Η πρώτη σύνθεση διπυρηνικών και πολυπυρηνικών φθαλοκυανινών έγινε το 1985 και το 1987. Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν διαφορετικού βαθμού ενδομοριακή και διαμοριακή σύνδεση, που εξαρτάται από τα δομικά χαρακτηριστικά των γεφυρών που συνδέουν τους δακτυλίους της φθαλοκυανίνης καθώς και από τη συγκέντρωση. Το 1986 έγινε σύνθεση φθαλοκυανινών με υποκαταστάτες αιθέρες-στέμματα, σε μια προσπάθεια να ληφθούν σαφώς καθορισμένες συσσωματωμένες δομές με ελεγχόμενη πολυδιασπορά. Ο σχηματισμός και η δομή των συσσωματωμάτων ρυθμίζονται με την εισαγωγή ιόντων αλκαλίων, τα οποία συμπλοκοποιούνται στις περιφερικές θέσεις όπου βρίσκονται οι

αιθέρες-στέμματα. Οι προσπάθειες για περιορισμό ή άρση της συσσωμάτωσης εστίασαν, μεταξύ άλλων, στον στερεοχημικό συνωστισμό των δακτυλίων της φθαλοκυανίνης με υποκατάσταση στις περιφερικές α-θέσεις, οπότε δημιουργείται ένα περιφερικό δενδριμερές ή μια άλλη ογκώδης περιφερική δομή που παρεμποδίζει στερεοχημικά τη σύνδεση των δακτυλίων της φθαλοκυανίνης και μπλοκάρει τη μια όψη του δακτυλίου, σχηματίζοντας ένα ομοιοπολικά συνδεδεμένο «κάλυμμα». Οι οκτα-α-υποκατεστημένες φθαλοκυανίνες, γνωστές ήδη από το 1987, εμφανίζουν ελαττωμένη τάση για συσσωμάτωση, η οποία εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας του υποκαταστάτη. Το 1997 αναφέρθηκε για πρώτη φορά η ανάπτυξη δενδριμερικών υποκαταστατών στην περιφέρεια του δακτυλίου της φθαλοκυανίνης, ως μέθοδος για την καταστολή της συσσωμάτωσης.

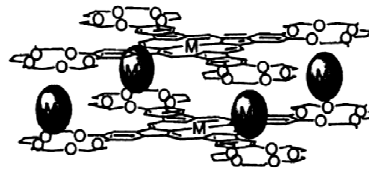
Υποσχόμενη θεωρείται επίσης μια παρόμοια προσέγγιση (βασισμένη στη στερεοχημική παρεμπόδιση), με χρήση υποκαταστατών πενταφαινυλοβενζολίου σε τέσσερις β-περιφερικές θέσεις, οπότε αποτέλεσμα να καταστέλλεται η συσσωμάτωση. Το μπλοκάρισμα της μιας όψης της δομής της φθαλοκυανίνης με ένα «κάλυμμα» αποτελεί μια μέθοδο με την οποία περιορίζεται η συσσωμάτωση προς σχηματισμό διμερών.

Η συσσωμάτωση των φθαλοκυανινών απεικονίζεται συνήθως ως μια προοδευτική συνεπίπεδη σύνδεση δακτυλίων που προχωρά από μονομερές προς διμερές προς ανώτερης τάξης σύμπλοκα και καθοδηγείται από μη δεσμικές ελκτικές αλληλεπιδράσεις. Στο σχήμα 2.10 παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση της διεργασίας, η οποία προϋποθέτει ορισμένες παραδοχές σχετικά με τη χημική δομή (τόσο των μονομερών όσο και των συσσωματωμάτων) και τη δυναμική. Η δομή του μονομερούς, εφόσον ενσωματώνει ένα συμπλοκοποιημένο μεταλλικό ιόν, θεωρείται ότι είναι ελεύθερη από ομοιοπολικά συνδεδεμένους αξονικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι θα παρακώλυαν τη στενή προσέγγιση ενός δεύτερου μονομερούς.

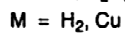
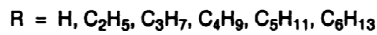
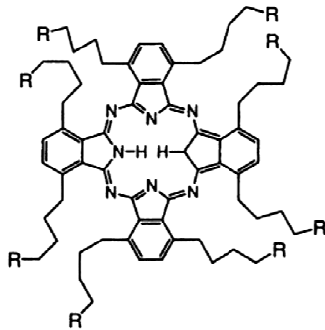
(A)



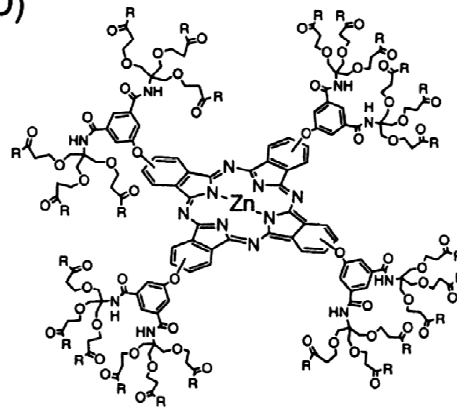
(B)



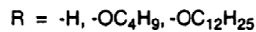
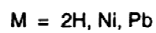
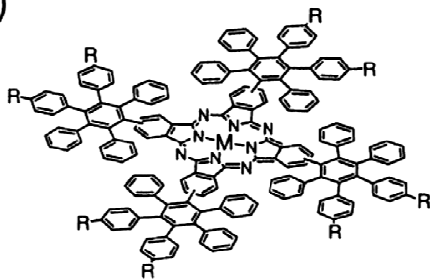
(C)



(D)



(E)

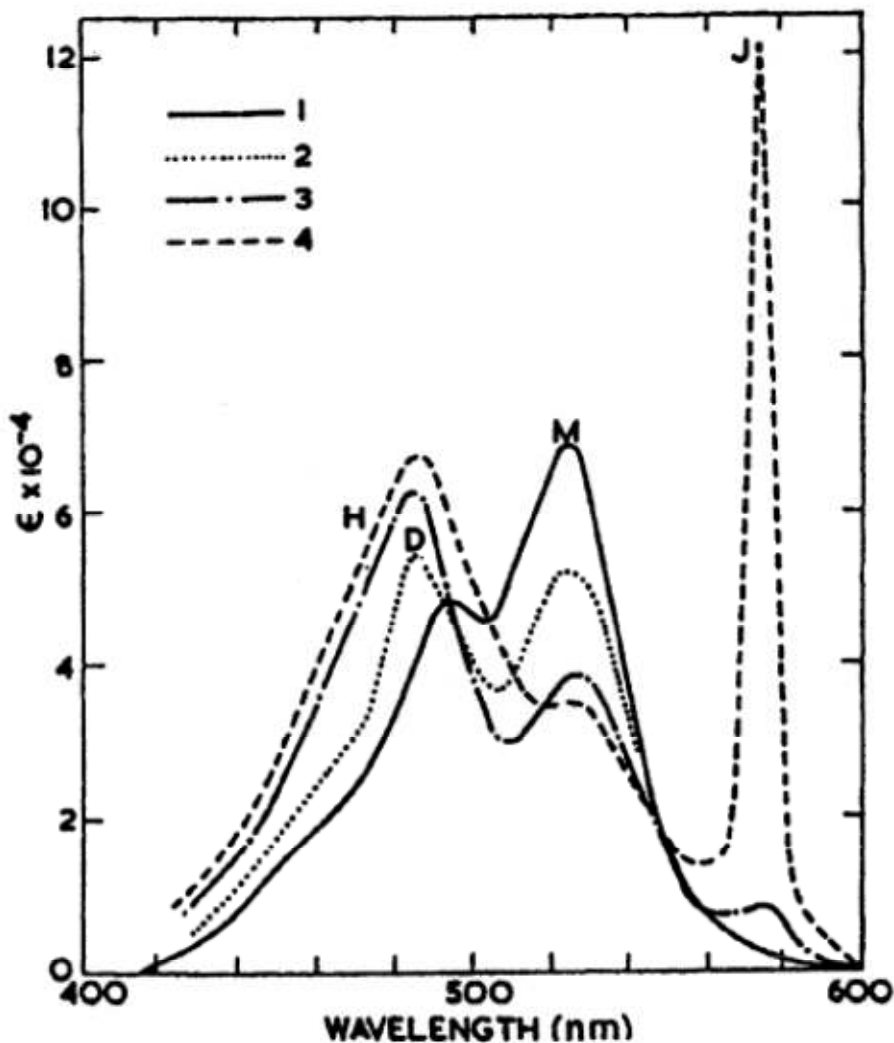


Σχήμα 2.11. Έξι παραδείγματα συσσωμάτωσης φθαλοκυανινών
(A) Διπυρηνικές φθαλοκυανίνες (B) Αιθέρες στέματα Pc (C) Οκτα- α -
υποκατεστημένο διμερές Pc (D) Δενδρομερές Pc (E) Πενταφαίνυλοβενζολικά υποκατεστημένες Pc

Σε διαλυμένη κατάσταση, από την παραδοχή αυτή γενικά εξαιρούνται τα οκταεδρικής σύνταξης συμπλοκοποιημένα ιόντα φθαλοκυανίνης με στοιχεία της ομάδας IV, ιδιαίτερα με πυρίτιο. Στην περίπτωση αυτή, οι αξονικοί

υποκαταστάτες μπλοκάρουν τις συν-μετωπικές (cofacial) αλληλεπιδράσεις και προάγουν αυξημένη διαλυτότητα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Η δομή των συσσωματωμάτων εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, στο πεδίο των οργανικών χρωστικών γενικότερα και των φθαλοκυανινών ειδικότερα. Ανάλογα με τη γεωμετρία της επιστοιβαγμένης διάταξης, οι δομές αυτές αναφέρονται ως H- και J-συσσωματώματα και θα περιγραφούν παρακάτω. Ο αριθμός συσσωμάτωσης, που στην απλούστερη περίπτωση αφορά διμερή και συνήθως δεν ξεπερνά το 10-20, αποτελεί σημαντικό γνώρισμα της δομής, αλλά και της δυναμικής. Η δυναμική που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.10 αντιπροσωπεύει δύο διαδοχικά και αντιστρέψιμα βήματα σύνδεσης, που γίνεται παραδεκτό ότι συνήθως ακολουθούν τον νόμο δράσης των μαζών. Κατά τον σχηματισμό συσσωματωμάτων που είναι μεγαλύτερα από το διμερές, παρατηρείται συνήθως μια κατανομή μεγεθών, το πλάτος της οποίας εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος των σταθερών σχηματισμού για τα επιμέρους συσσωματώματα. Στην περίπτωση της συγκεκριμένης δυναμικής, θεωρείται σκόπιμο και απλό να χρησιμοποιείται στην πράξη ένα μοντέλο υπό κατάλληλες συνθήκες, με την παρουσία μόνο μονομερών ή διμερών, ή όπου τα συσσωματώματα πολυδιάσπαρτων μεγεθών μπορούν να αντιμετωπιστούν ως ένα ή δύο επιμέρους χημικά είδη. Σε φασματοσκοπικές αναλύσεις UV-Vis και NMR, αυτή η επεξεργασία των δεδομένων λειτούργησε αρκετά καλά.

Οι περισσότερες οργανικές χρωστικές, συμπεριλαμβανομένων των φθαλοκυανινών, μοιράζονται αρκετά κοινά χαρακτηριστικά στα φάσματά τους. Αυτά τα μη φυσιολογικά χαρακτηριστικά εμφανίζονται ως εξαρτώμενες από τη συγκέντρωση ζώνες που συμβολίζονται με τα γράμματα M, D, H και J. Αυτή η ονοματολογία προέκυψε από τη μελέτη των χρωστικών κυανίνης, ορισμένα μέλη των οποίων εμφανίζουν την κάθε ταινία σε διαφορετικές περιοχές συγκεντρώσεων.



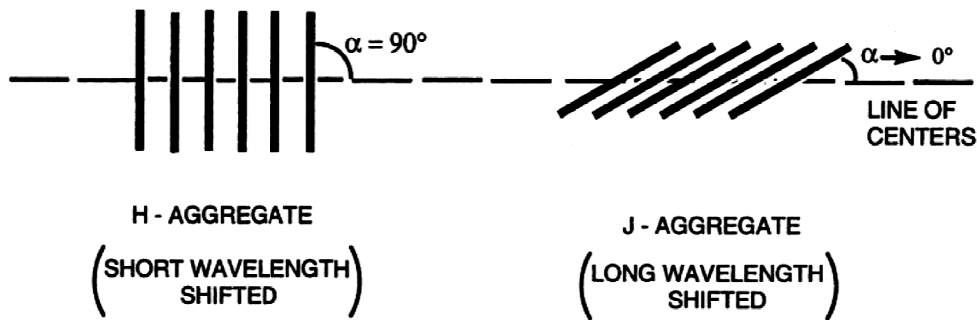
Σχήμα 2.12. Φάσμα απορρόφησης υδατικών διαλυμάτων 1,1'-διαιθυλ- 2,2'-κυανινο-χλωριδίου όπου φαίνονται οι ζώνες του μονομερούς M, του διμερούς D, του συσσωματώματος H (με μετατόπιση προς το κυανό) και του συσσωματώματος J (με μετατόπιση προς το ερυθρό): (1) $1,3 \times 10^{-5}$ M, (2) $1,3 \times 10^{-4}$ M, (3) $7,1 \times 10^{-3}$ M, (4) $1,4 \times 10^{-2}$ M.

Ένα αντιπροσωπευτικό τέτοιο παράδειγμα αποτελεί το φάσμα απορρόφησης του 1,1'-διαιθυλ-2,2' κυανινο-χλωριδίου, που φαίνεται στο σχήμα 2.12 για την περιοχή συγκεντρώσεων στην οποία παρατηρούνται όλες αυτές οι ταινίες. Στην ελάχιστη συγκέντρωση, η ταινία M αποδίδεται στη μονομερή μορφή της χρωστικής. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, η ταινία αυτή χάνει σε ένταση, ενώ μια νέα ταινία εμφανίζεται σε μήκος κύματος μικρότερο από εκείνο της ταινία M. Αυτή αναφέρεται ως ταινία D και αποδίδεται στο διμερές της χρωστικής. Με περαιτέρω αύξηση της

συγκέντρωσης, ενδέχεται να εμφανιστεί μια τρίτη, δευτερεύουσα (ώμοι) ταινία σε μήκος κύματος μικρότερο από εκείνο της ταινία D. Η ταινία αυτή αναφέρεται ως ταινία H (όπου "H" σημαίνει "hypsochromic", δηλαδή υποχρωμική) και συνδέεται με μεγαλύτερα συσσωματώματα. Αυτές οι νέες ζώνες δεν πρέπει να θεωρηθεί ότι αποτελούν ενίσχυση των δευτερευουσών κορυφών (shoulders) που είναι ήδη ορατές στην ταινία M, οι οποίες προκύπτουν ως αποτέλεσμα των δονητικά συζευγμένων μεταπτώσεων που συνδέονται με το μονομερές (αν και μια τέτοια ερμηνεία είχε προταθεί προτάθηκε από τους Sheppard και Geddes). Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, τα φάσματα ορισμένων χρωστικών κυανινών εμφανίζουν μια στενή έντονη ταινία, σε μήκος κύματος μεγαλύτερο από εκείνο της ταινίας M. Η ταινία αυτή χαρακτηρίζεται ταινία J (πιθανότατα προς τιμήν του Jelley - ενός από τους πρώτους ερευνητές που μελέτησαν αυτή τη ταινία μετατόπισης προς το ερυθρό) και αποδίδεται σε πολυμερή συσσωματώματα με πολύ μεγάλο αριθμό μορίων. Η εμφάνιση αυτής της εντυπωσιακής ταινίας J συνοδεύεται από έντονο φθορισμό και αύξηση του ιξώδους. Καθώς μεταβάλλονται σταδιακά οι συγκεντρώσεις, ανάμεσα στην ελάττωση της έντασης των ζωνών και την εμφάνιση νέων, λαμβάνεται μια οικογένεια καμπυλών απορρόφησης με δύο ή περισσότερα ισοσβεστικά σημεία, γεγονός που δείχνει ότι υπάρχουν δύο έγχρωμα χημικά είδη σε κατάσταση ισορροπίας. Επομένως, οι δομές που αντιστοιχούν σε αυτές τις ταινίες είναι με διαδοχική σειρά: το μονομερές, το διμερές, το H-συσσωμάτωμα (ολιγομερές) και το J-συσσωμάτωμα (πολυμερές).

Η ταινία H (και αντίστοιχα το H-συσσωμάτωμα) παρατηρείται γενικά σε πολλές οργανικές χρωστικές εκτός των φθαλοκυανινών, ενώ η J ταινία (και αντίστοιχα το J-συσσωμάτωμα) παρατηρείται σε πολύ περιορισμένο σύνολο συνθηκών και μόνο για επιλεγμένες χρωστικές, μερικές από τις οποίες είναι γνωστό ανήκουν στις φθαλοκυανίνες. Η κατεύθυνση προς την οποία μετατοπίζεται το μήκος κύματος αυτών των «συσσωματωμένων» ζωνών αποτελεί συνέπεια των σχετικών προσανατολισμών που έχουν οι δομές των φθαλοκυανινών μέσα στο συσσωμάτωμα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.13, τέτοια συσσωματώματα απεικονίζονται ως μια γραμμική επιστοίβαξη συνεπίπεδων μοριακών μονάδων, με απόσταση διαχωρισμού περίπου 3,3 Å.

LINEAR POLYMERIC AGGREGATES:
ARRANGEMENT OF MOLECULAR LONG AXES



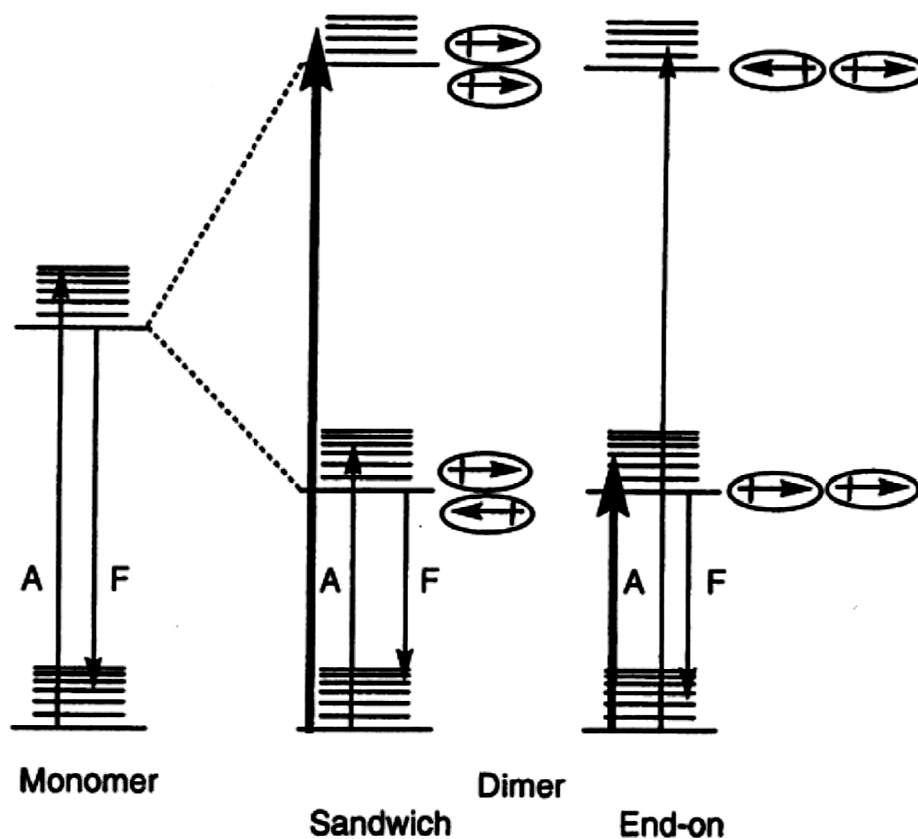
Σχήμα2.13. Προσανατολισμός της διπολικής ροπής των μεταπτώσεων (ή των μεγάλων μοριακών αξόνων) για γραμμικά H- και J- συσσωματώματα.

Η τιμή αυτή είναι παρόμοια με την απόσταση που βρίσκεται από κρυσταλλογραφικές μελέτες. Με χρήση αυτής της πολυμερούς δομής, ερμηνεύτηκαν οι φασματικές μετατοπίσεις προς το κυανό και το ερυθρό που οφείλονται στον σχηματισμό των H- και J-συσσωματωμάτων, με εφαρμογή του μοριακού μοντέλου εξιτονίου. Μια εξαρτημένη από τη γωνία σύζευξη συμβαίνει ανάμεσα στις διπολικές ροπές μετάπτωσης (σε σύμπτωση με τους επιμήκεις μοριακούς άξονες) γειτονικών δομών των χρωστικών κατά μήκος του άξονα επιστοίβαξης του συσσωματώματος. Η σύζευξη αυτή εξαρτάται από τη γωνία κλίσης α (η γωνία ανάμεσα στον επιμήκη άξονα ενός επιμέρους μορίου και τον άξονα του συσσωματώματος). Ο άξονας του συσσωματώματος ορίζεται από μια ευθεία γραμμή που διατρέχει τα κέντρα του κάθε μορίου στο «επιστοίβαγμα» του συσσωματώματος. Η γωνία κλίσης μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 90° για ένα H-συσσωμάτωμα και μιας τιμής που προσεγγίζει τις 0° για ένα J-συσσωμάτωμα, ενώ η ένταση μετάπτωσης του εξιτονίου συγκεντρώνεται στην αντίστοιχη κατεύθυνση της μετατόπισης, είτε προς το κυανό είτε προς το ερυθρό, καθώς η γωνία προσεγγίζει αυτές τις ακραίες τιμές. Στο σχήμα 2.14 αποτυπώνονται ποιοτικά οι ενεργειακές στάθμες για τη μετάβαση από ένα μονομερές σύστημα σε ένα διμερές σύστημα, όπου δύο ισοδύναμα μόρια χρωστικής σχηματίζουν ένα διμερές συσσωμάτωμα υιοθετώντας δύο ακραίες διαμορφώσεις, αυτή του διμερούς "sandwich" και εκείνη του διμερούς "end-on". Ενώ το μονομερές έχει μόνο μία διεγερμένη κατάσταση, το κάθε διμερές

διαθέτει δύο πιθανές διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις: στη μία οι ροπές μετάπτωσης των δύο μορίων είναι παράλληλες και στην άλλη είναι αντιπαράλληλες. Στο διμερές «sandwich», η υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση είναι αυτή στην οποία οι ροπές μετάπτωσης είναι παράλληλες, οπότε η μετάπτωση αυτή είναι έντονα επιτρεπτή, με μετατόπιση προς το κυανό. Το αντίθετο ισχύει για το διμερές "end-on", για το οποίο περισσότερο επιτρεπτή είναι μετάπτωση προς τη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Το μέγεθος και η διεύθυνση της μετατόπισης του διμερούς σε σχέση με το μονομερές εξαρτάται από τη γωνία α και ο ποσοτικός της υπολογισμός για ένα διμερές σύστημα γίνεται βάσει της ακόλουθης εξίσωσης:

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

όπου $\Delta\nu$ είναι η φασματική μετατόπιση από την απορρόφηση του μονομερούς, h είναι η σταθερά του Planck, r είναι ο διαχωρισμός των μοριακών κέντρων και $\langle m^2 \rangle$ είναι η διπολική ροπή της μετάπτωσης του μονομερούς. Αντιστοίχως, σε γωνία κλίσης 57° η μετατόπιση του εξιτονίου είναι μηδενική. Εάν γνωρίζουμε την πλεγματική απόσταση και με μέτρηση της $\Delta\nu$, είναι δυνατόν να υπολογίσουμε τα a και r για τη δομή του συσσωματώματος χρησιμοποιώντας το συγκεκριμένο μοντέλο. Σε μια ιδιαίτερα κομψή μελέτη, η εξίσωση αυτή χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ενός νέου συστήματος ναφθαλοκυανινών, στο οποίο έχουν παρατηρηθεί τόσο H- όσο και J-συσσωματώματα. Η αύξηση του όγκου των περιφερικών ομάδων (μεθυλ- \rightarrow αιθυλ- \rightarrow βουτυλ- \rightarrow εξυλ-) οδήγησε σε συστηματική μεταβολή της $\Delta\nu$ από 62 σε 18 nm, με αντίστοιχη μεταβολή των a και r από 15,5 σε 9.9° και από 15,0 σε 23.3 Å αντίστοιχα.



Σχήμα 2.14. Απλουστευμένη απεικόνιση των ενεργειακών σταθμών κατά το σχηματισμό διμερών με παράλληλο και αντιπαράλληλο προσανατολισμό των ροπών μοριακής μετάπτωσης, σε δομές H- και J-συσσωματωμάτων.

2.6 Οι Φθαλοκυανίνες στην απεικόνιση φθορισμού, στη φωτοχημική εσωτερική και στη φωτοδυναμική θεραπεία

Το ενδιαφέρον για τις φθαλοκυανίνες, στη φωτοβιολογία γενικότερα και στη φωτοδυναμική θεραπεία (PDT) ειδικότερα, ξεκίνησε το 1985, μετά τη διαπίστωση ότι ορισμένες Pc φωτοευαισθητοποιούν την αδρανοποίηση κυττάρων θηλαστικών. Η PDT είναι μια νέα θεραπευτική μέθοδος, κατά την οποία χορηγείται στον ασθενή μια χρωστική που χρησιμοποιείται ως φωτοευαισθητοποιητής. Μεσολαβεί ένα χρονικό διάστημα ώστε η χρωστική να συγκεντρωθεί στον ιστό που νοσεί, και στη συνέχεια ο ιστός αυτός εκτίθεται σε φωτεινή ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος. Η

διέγερση της χρωστικής παρουσία οξυγόνου, παράγει ενεργές μορφές οξυγόνου (ROS) και τελικά οδηγεί στην καταστροφή των ιστών. Στις μέρες μας, η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του καρκίνου αλλά και της σχετιζόμενης με την ηλικία εκφύλισης ωχράς κηλίδας (HEΩ), που αποτελεί τη βασική αιτία τύφλωσης στους ηλικιωμένους ασθενείς. Το κυριότερο πλεονέκτημα που κάνει τις Pc κατάλληλες για χρήση στη PDT είναι ότι απορροφούν έντονα στο άπω άκρο του ερυθρού φάσματος, περιοχή όπου η διαφάνεια των ιστών μεγιστοποιείται. Επιπλέον, οι Pc συσσωρεύονται στον ιστό που νοσεί και είναι σχετικά μη τοξικές στο σκοτάδι. Πολλές Pc μπορούν εύκολα να απομονωθούν σε καθαρή μορφή, αντίθετα απ' ό,τι ισχύει για το Photofrin (παράγωγο της φωτοπορφυρίνης), ένα αντικαρκινικό φάρμακο που χρησιμοποιείται στη PDT. Επειδή ο μακρόκυκλος των Pc έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει παράγωγα με πολλούς διαφορετικούς τρόπους (αλλαγή του κεντρικού ατόμου μετάλλου, προσθήκη ομάδων στους εξωτερικούς δακτυλίους και αξονικών ομάδων στο κεντρικό άτομο μετάλλου), προκύπτει μια μεγάλη σειρά από Pc των οποίων η δομή μπορεί να μελετηθεί, με στόχο την επίτευξη της βέλτιστης δομής για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Οι τρεις παραπάνω μορφές τροποποίησης επηρεάζουν τις ιδιότητες των Pc με συγκεκριμένους τρόπους. Έτσι, με την εισαγωγή διαμαγνητικών μετάλλων ενισχύεται η φωτοδραστικότητα εξαιτίας της μακρόβιας τριπλής κατάστασης, ενώ αντίθετα τα παραμαγνητικά μέταλλα καθιστούν τις Pc φωτοχημικά αδρανείς. Οι αξονικές και οι πλευρικές ομάδες δεν έχουν καμία επίδραση στις πρωτογενείς φωτοχημικές ιδιότητες, αλλά τροποποιούν τη διαλυτότητα και τις αλληλεπιδράσεις των μορίων Pc με τα βιολογικά συστήματα.

Η φωτοευαισθητοποίηση από μια Pc είναι μια φωτοδυναμική αντίδραση, δηλαδή για την αντίδραση αυτή απαιτείται οξυγόνο. Η διεργασία μπορεί να προχωρά μέσω μηχανισμού τύπου I ή II. Συνοπτικά, η απορρόφηση του φωτός από τη Pc και η παραγωγή μιας μακρόβιας διεγερμένης τριπλής κατάστασης είναι τα πρώτα βήματα, κοινά και στους δύο μηχανισμούς. Στον μηχανισμό τύπου I, ο διεγερμένος ευαισθητοποιητής υποβάλλεται σε πρωτογενή αντίδραση με

ένα βιομόριο-στόχο με το οποίο βρίσκεται σε γειννίαση, δίνοντας αντίδραση απόσπασσης ατόμου υδρογόνου ή μεταφοράς ηλεκτρονίων. Οι ρίζες που προκύπτουν αντιδρούν με μοριακό οξυγόνο και παράγουν πολλαπλά οξειδωμένα προϊόντα. Στο μηχανισμό τύπου II, η διεγερμένη Pc αλληλεπιδρά απευθείας με το μοριακό οξυγόνο και σχηματίζει την ηλεκτρονιακά διεγερμένη μονή κατάσταση του οξυγόνου μέσω μεταφοράς ενέργειας. Στη συνέχεια, το οξυγόνο απλής κατάστασης ($^1\text{O}_2$) αντιδρά με πλούσιες σε ηλεκτρόνια περιοχές των βιολογικών μορίων και παράγει οξειδωμένα χημικά είδη. Η υψηλή δραστηριότητα του $^1\text{O}_2$ με τα βιολογικά υποστρώματα οφείλεται στο ότι τα δύο του ηλεκτρόνια με την υψηλότερη ενέργεια σχηματίζουν ζεύγος στο ίδιο τροχιακό, γεγονός που οδηγεί σε διοντική δραστηριότητα. Μια λιγότερο συχνή οδός της αντίδρασης τύπου II είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ευαισθητοποιητή προς το οξυγόνο, που οδηγεί σε μετατροπή του τελευταίου σε ανιοντική ρίζα υπεροξειδίου. Οι φθαλοκυανίνες με μακρόβιες διεγερμένες τριπλές καταστάσεις παράγουν $^1\text{O}_2$ με κβαντική απόδοση 0,18-0,62. Αντίστοιχα, οι ίδιες Pc (με Zn, Al και Ga ως κεντρικό άτομο μετάλλου) παράγουν ανιόν υπεροξειδίου με κβαντική απόδοση που κυμαίνεται από 0,00042 έως 0,00001.

Έως πρόσφατα θεωρούνταν γενικά αποδεκτό ότι το οξυγόνο σε μονή διεγερμένη κατάσταση είναι το κυρίαρχο χημικό είδος κατά τη PDT. Στην περίπτωση της PDT στην οποία χρησιμοποιείται Pc, αυτό δε συμβαίνει πάντοτε. Ο μηχανισμός που θα επικρατήσει εξαρτάται από τα επίπεδα του οξυγόνου (ο μηχανισμός τύπου II ευνοείται όταν είναι υψηλότερη η μερική πίεση του οξυγόνου), από το βιολογικό σύστημα, όπως επίσης και από το παράγωγο της Pc. Έτσι, σε μελέτες Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR) των $[(\text{nhex})_3\text{SiO}]_2\text{SiPc}$, ZnPcCl_{16} , AlPcCl_{16} και $\text{HSO}_4\text{AlPcCl}_{16}$, φαίνεται ότι κυριαρχεί ένας μηχανισμός τύπου II όταν η ακτινοβολήση γίνεται σε DMF. Η παγίδευση του παραγωγού SiPc σε λιποσώματα δεν αλλάζει τα αποτελέσματα. Αντίθετα, ευνοείται ένας μηχανισμός τύπου I για όλες τις λιποσωματικές χλωριωμένες Pc, ενώ η φωτοδυναμική δράση της ZnPcCl_{16} δεν εξαρτάται από το $^1\text{O}_2$. Σε γενικές γραμμές, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι ανεπαρκείς για τον καθορισμό του μηχανισμού σε ένα σύνθετο

βιολογικό σύστημα όπως είναι το κύτταρο. Ωστόσο, με φασματοσκοπία EPR και χρήση δεσμευτή ριζών (spin-trap), προτάθηκε ότι οι ενώσεις AlPcS_4 και ZnPcS_4 δίνουν ως προϊόντα ελεύθερες ρίζες, π.χ. OH , σε κύτταρα λεμφώματος μετά από την έκθεσή τους στο φως. Για να γίνει διάκριση ανάμεσα στις διαφορετικές πορείες, χρησιμοποιούνται τρεις βασικές διαγνωστικές δοκιμασίες. Η πρώτη είναι η αντικατάσταση του διαλύτη, με χρήση δευτεριωμένου νερού (D_2O) αντί για H_2O . Στο δευτεριωμένο νερό, ο χρόνος ημισείας ζωής του $^1\text{O}_2$ είναι 65 μs , σε σύγκριση με 4 μs στο νερό. Η δεύτερη μέθοδος είναι η χρήση αποσβεστών που είναι ειδικοί για μια σειρά από ROS. Η τρίτη μέθοδος είναι η ταυτοποίηση των προϊόντων που προκύπτουν από αντιδράσεις οι οποίες προχωρούν ειδικά μέσω του οξυγόνου μονής κατάστασης, π.χ. η φωτοοξειδωση της χοληστερόλης.

Οι φθαλοκυανίνες που απορροφούν στο NIR δίνουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες φωτοϊατρικές εφαρμογές όπως την απεικόνιση φθορισμού (fluorescence imaging), τη φωτοχημική εσωτερίκευση (PCI), και τη φωτοδυναμική θεραπεία (PDT)⁵²⁵³⁵⁴⁵⁵⁵⁶⁵⁷.

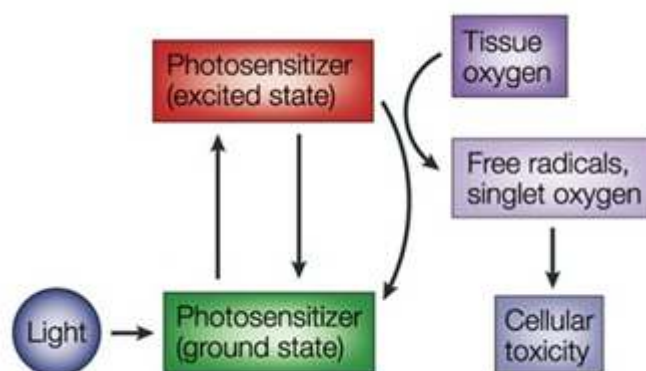
Μόλις πρόσφατα, η φωτοχημική εσωτερίκευση (PCI), μία νέα μέθοδος χορήγησης φαρμάκων, ανέδειξε τη σημασία των φθαλοκυανινών και των εφαρμογών τους στην ογκολογία⁵⁸⁵⁹⁶⁰. Η τεχνολογία PCI βασίζεται στην ταυτόχρονη χορήγηση ενός θεραπευτικού παράγοντα και ενός φωτοευαισθητοποιητή.

Όταν το φάρμακο εσωτερικεύεται με ενδοκυττάρωση και συνεπώς είναι εντοπισμένο στα ενδοσώματα ή/και στα λυσοσώματα, η ενεργοποίηση του φωτοευαισθητοποιητή (PS) οδηγεί σε απελευθέρωση του θεραπευτικού παράγοντα. Πράγματι, η τεχνολογία PCI, επιτρέπει την απελευθέρωση των ενδοκυττάρωτων φαρμάκων πριν από τη λυσοσωματική τους υποβάθμιση, κατά συνέπεια, την αύξηση της θεραπευτικής αποτελεσματικότητας τους, εντός των κυττάρων-στόχων.

Η ταυτόχρονη χορήγηση ενός φαρμάκου, όπως η γελονίνη ή η βλεομυκίνη^{61, 62}, ύστερα από εσωτερίκευση, οδηγεί σε ενδοκυτταρική απελευθέρωση του φαρμάκου κατά την ενεργοποίηση από το φως^{63, 64}.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι φθαλοκυανίνες απορροφούν έντονα στο NIR, και έχουν προταθεί για τη φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου

(PDT), ήδη από το 1985^{65, 66}. Υπό ορισμένες συνθήκες η PDT παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών θεραπειών του καρκίνου, όπως η χημειοθεραπεία, η ακτινοβολία και οι χειρουργικές επεμβάσεις. Επιτρέπει την επιλεκτική καταστροφή των κακοήθων ιστών χάρη στην ειδική αλληλεπίδραση των ανεξάρτητων μη-τοξικών συστατικών, δηλαδή του φωτοευαισθητοποιητή (PS), του φωτός και του οξυγόνου. Η επιλεκτική συσσώρευση φωτοευαισθητοποιητή στους όγκους, σε συνδυασμό με την ελεγχόμενη ενεργοποίησή του με φως, επιτρέπει την επιλεκτική καταστροφή των όγκων, διαφυλάσσοντας τον γειτονικό υγιή ιστό.



Σχήμα 2.15 Σχηματική αναπαράσταση της PDT

Αν και σήμερα η εκλεκτικότητα των PS δεν είναι πλήρως κατανοητή, πιστεύεται ότι είναι μια πολυπαραγοντική διαδικασία, συμπεριλαμβανομένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων και σύνδεσης με τις πρωτεΐνες του πλάσματος, καθώς και των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών των όγκων. Ανάλογα με τον κυτταρικό και ενδοκυτταρικό εντοπισμό/απεντοπισμό, ο PS οδηγεί σε άμεση ή έμμεση θανάτωση κυττάρων, αγγειακή απόφραξη, απελευθέρωση κυτοκινών και απόκριση του ανοσοποιητικού συστήματος^{67, 68}.

Η Photofrin® ήταν ο πρώτος φωτοευαισθητοποιητής που εγκρίθηκε για κλινική χρήση το 1993 για την αγωγή του καρκίνου της ουροδόχου κύστης. Από τότε που εισήχθη στην αγορά, χρησιμοποιήθηκε και για τη θεραπεία διαφόρων καρκίνων, όπως αυτή του πρώιμου σταδίου του οισοφάγου, του στομάχου, του τραχήλου της μήτρας και των πνευμόνων. Ωστόσο, αυτή η πρώτη γενιά φωτοευαισθητοποιητών είχε αρκετούς περιορισμούς σε σχέση με την κλινική χρήση τους, δεδομένου ότι^{69, 70, 71, 72}:

- Αποτελούνται από ένα απροσδιόριστο μείγμα παραγώγων αιματοπορφυρίνης (HPD)
- Προκαλούν μια μακροχρόνια φωτοευαισθησία του δέρματος (2 έως 3 μήνες μετά την ένεση)
- Εμφανίζουν μια περιορισμένη επιλεκτικότητα για τον ιστό στόχο.

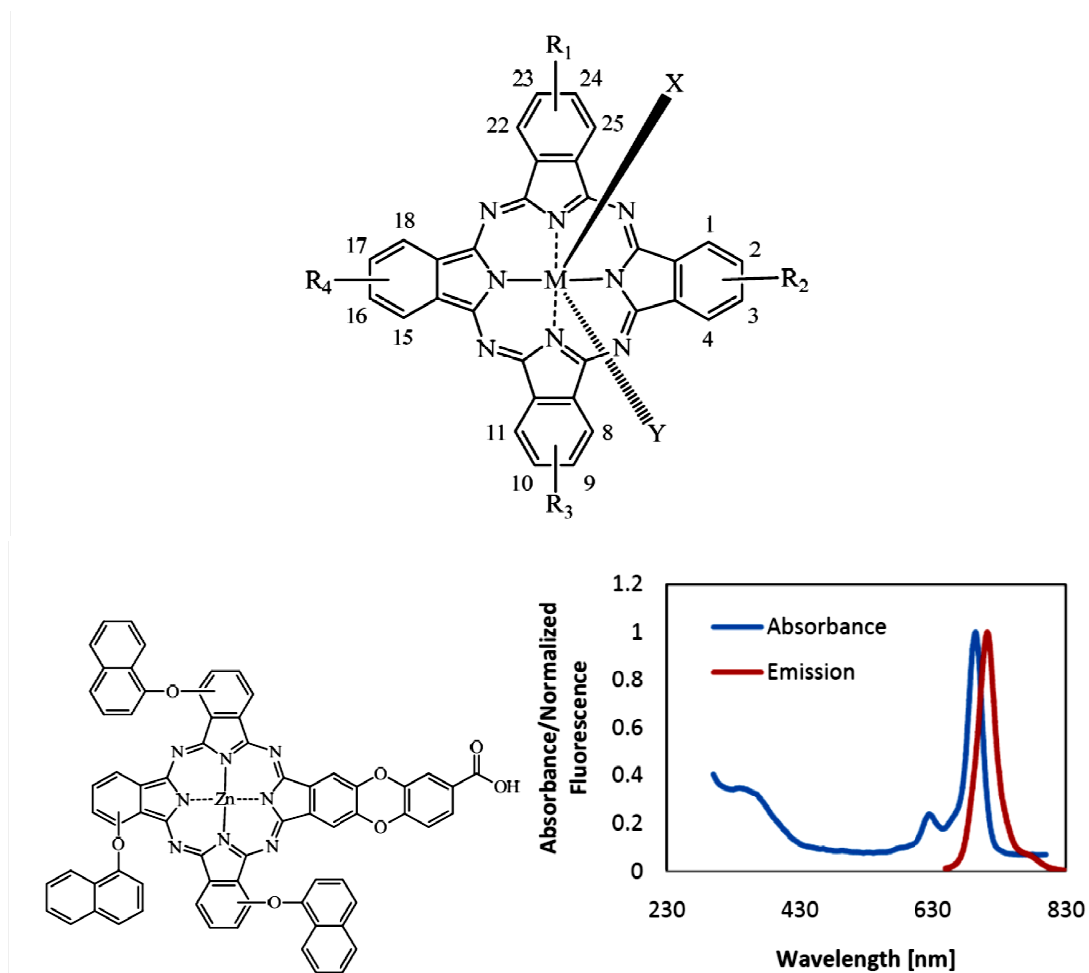
Ως εκ τούτου, έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες για την προετοιμασία 2ης γενιάς PS με περισσότερα κατάλληλα χαρακτηριστικά^{73, 74, 75}, όπως:

- Ενιαία και χημικά καθαρή ένωση
- Σταθερότητα και καλή διαλυτότητα σε φαρμακευτικώς αποδεκτά σκευάσματα
- Χαμηλή τάση συσσώρευσης
- Φωτοσταθερότητα
- Χαμηλή φωτοτοξικότητα προς τους υγιείς ιστούς
- Γρήγορη κάθαρση από τα υγιή μέρη του σώματος και ειδική κατακράτηση σε νοσούντες ιστούς
- Ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή NIR και ελάχιστη απορρόφηση μεταξύ 400 και 600 nm

Προκειμένου να αποφευχθεί η φωτοευαισθητοποίηση του δέρματος, ο PS πρέπει να παρουσιάζει τη χαμηλότερη απορρόφηση στην φασματική περιοχή στην οποία η ένταση φωτός κατά τη διάρκεια της ημέρας είναι η υψηλότερη, δηλαδή, μεταξύ 400 και 600 nm. Επιπλέον, η ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή NIR μεταξύ 600 και 900 nm, ευνοεί τη βέλτιστη διείσδυση του φωτός σε ιστούς, με αποτέλεσμα την πιο αποτελεσματική PDT κατά τη θεραπεία σε βαθύτερες βλάβες. Ωστόσο, η απορρόφηση από τα μόρια του νερού αυξάνει για μήκη κύματος άνω των 800 nm και σε μεγαλύτερα μήκη κύματος η μεταφορά ενέργειας στο μοριακό οξυγόνο είναι υποβέλτιστη. Ως εκ τούτου, το περιθώριο για βέλτιστη διείσδυση φωτός κυμαίνεται από 600 έως 800 nm και αυτές οι εκτιμήσεις βασίζονται στην υπόθεση ότι οι υγιείς και προσβεβλημένοι ιστοί, έχουν την ίδια απορρόφηση του φωτός, κάτι που στην πραγματικότητα δεν ισχύει. Τέλος, η ενέργεια των 94 kJ/mol φαίνεται να είναι η ελάχιστη που

απαιτείται από ένα φωτόνιο για να επάγει το σχηματισμό singlet οξυγόνου $^1\text{O}_2$. Αυτή η ενέργεια αντιστοιχεί σε ένα μήκος κύματος περίπου 1270 nm^{76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83}.

Οι Ρσνήκουνστη 2η γενιά φωτοευαίσθητοποιητών. Τροποποιήσιτων αξονικώνκαι περιφερειακώνυποκαταστατώνδιαμορφώνειτην τάσηγιασυσσωμάτωση, τη φαρμακοκινητική, τη βιοκατανομή, τη διαλυτότητα, καθώς επίσης ρυθμίζειτην απορρόφηση στοNIR⁸⁴. Αυτοί οι φωτοευαίσθητοποιητές προσομοιάζουν με την πορφυρίνη, εμφανίζοντας τετραπυρρολικούς, αρωματικούς δακτυλίους με τονκάθε δακτύλιο νασυνδέεταιμε τον άλλο μέσωατόμων αζώτου. Η σύνδεση καθενόςπυρρολικούδακτυλίουμεένα βενζολικό δακτύλιο οδηγεί σε μια



μετατόπιση των ζωνών απορρόφησης προς Σχήμα 2.16. (α) Χημική δομή της MPc (β) Τυπικό φάσμα απορρόφησης και εκπομπής μιας MPc (εδώ η ZnPc σε DMSO)

μεγαλύτερα μήκη κύματος^{85, 86}. Το σχήμα 2.16 δείχνει τη γενικήχημική δομή των Pc, καθώς και τα τυπικάφάσματα απορρόφησης και εκπομπής.

Μείωση της συμμετρίας του μορίου της φθαλοκυανίνης έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό (ή τη διεύρυνση) των ζωνών Q. Αυτός ο διαχωρισμός γίνεται, λόγω της άρσης του εκφυλισμού του χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (LUMO). Όμως, η διεύρυνση της π σύζευξης στις Pc, οδηγεί σε μετατόπιση της ταινίας Q προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η επέκταση του συστήματος σύζευξης συνοδεύεται από την αλλαγή χρώματος από μπλε/πράσινο, σε χρώματα όπως καφέ, κόκκινο ή μοβ. Η θέση της ταινίας Q στα σύμπλοκα Pc μπορεί να ρυθμιστεί μέσω της σύνδεσης σε αυτά, κατάλληλων υποκαταστατών, επί των περιφερειακών και μη περιφερειακών θέσεων του δακτυλίου, και από την _(α) αλλαγή στη φύση, το μέγεθος και το πλήθος των υποκαταστατών. Προσθήκη ομάδων δοτών ηλεκτρονίων όπως -NH₂, -OR και -SR σε μη περιφερειακές (1,4,8,11,15,18,22,25) ή σε περιφερειακές (2,3,9,10,16,17, 23,24) θέσεις του δακτυλίου της Pc, έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των ζωνών απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, κοντά στην περιοχή του NIR. Υποκατάσταση σε μη περιφερειακές θέσεις δίνει μεγαλύτερες μετατοπίσεις σε σχέση με υποκατάσταση σε περιφερειακές θέσεις⁸⁷.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ

3.1 Θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας – DFT

Η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (densityfunctionaltheory, DFT), είναι νέα μέθοδος, παρόλο που η θεωρία στην οποία βασίζεται υφίσταται εδώ και σχεδόν 40 χρόνια. Πρόκειται για μια κβαντομηχανική μέθοδο μοντελοποίησης, που στόχο έχει τον προσδιορισμό της ηλεκτρονιακής δομής πολύ-σωματιδιακών συστημάτων⁸⁸. Τα θεμέλια για αυτή έθεσαν οι Hohenberg και Kohn το 1964. Η μέθοδος απαντά σε ένα από τα πιο βασικά προβλήματα των abinitio μεθόδων. Σε αυτές, η ενέργεια του μορίου και οι τιμές όλων των παράγωγων μεγεθών βασίζονται στον προσδιορισμό της κυματοσυνάρτησης. Το πρόβλημα έγκειται στο ότι η κυματοσυνάρτηση δεν έχει φυσικό νόημα, μια και είναι καθαρά ένα μαθηματικό κατασκεύασμα. Ακόμη όμως κι έτσι, ο μαθηματικός προσδιορισμός της (και μαζί με αυτή, τα ατομικά και μοριακά τροχιακά) δίνει μια καλή προσέγγιση της ενέργειας και άλλων πραγματικών χαρακτηριστικών του μορίου. Όμως η πολυπλοκότητα των κυματοσυναρτήσεων αυξάνει, με την αύξηση του πλήθους των ηλεκτρονίων στο άτομο. Ο Kohn μάλιστα αναφέρθηκε σε εκθετικό τοίχο, θέλοντας να αναδείξει το πρόβλημα αυτό.

Για μεγάλο χρονικό διάστημα, έχουν γίνει προσπάθειες προσδιορισμού κάποιας υπαρκτής ιδιότητας των ατόμων και των μορίων, η οποία να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων της ενέργειας και των παράγωγων μεγεθών της, για τα άτομα και τα μόρια. Ο Llewellyn Thomas και ο Enrico Fermi προσδιόρισαν την ύπαρξη ένα-προς-ένα αντιστοιχίας μεταξύ της ηλεκτρονιακής πυκνότητας n_0 της θεμελιώδους κατάστασης και των κυματοσυναρτήσεων της θεμελιώδους κατάστασης Ψ_0 . Από την εργασία τους διαπιστώθηκε ότι, αν μπορούμε να προσδιορίσουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενός μορίου, μπορούμε να έχουμε πολλές πληροφορίες για το μόριο, και αυτό αποτελεί τη βάση για τη DFT.

Υπάρχουν αρκετά σημαντικά πλεονεκτήματα αυτής της προσέγγισης:

- η μέθοδος βασίζεται σε μια ιδιότητα που υπάρχει πραγματικά στα μόρια, όχι μια καθαρά μαθηματική επινόηση
- η κυματοσυνάρτηση γίνεται πιο περίπλοκη μαθηματικά καθώς το πλήθος των ηλεκτρονίων στο μόριο αυξάνεται. Στη DFT, η πυκνότητα εξαρτάται μόνο από τις συντεταγμένες θέσης x , y , και z των ηλεκτρονίων του ατόμου. Με πρακτικούς όρους, η DFT είναι μια μέθοδος που βασίζεται στις τρεις διαστάσεις, σε αντίθεση με τις *ab initio* μεθόδους, που αναφέρονται στις τέσσερις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι υπολογισμοί στη DFT να είναι πιο γρήγοροι και πιο ακριβείς.

Η μέθοδος DFT, βασίζεται στην έννοια του συναρτησιακού. Συναρτησιακό, είναι ένας κανόνας με τον οποίο παράγεται ένας αριθμός από μια συνάρτηση, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από μεταβλητές, σε αντίθεση με μια συνάρτηση, στην οποία παράγεται ένας αριθμός από ένα σύνολο μεταβλητών. Έτσι, μια κυματοσυνάρτηση και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα⁸⁹ είναι συναρτήσεις, ενώ η ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κυματοσυνάρτηση ή την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, είναι συναρτησιακό.

Από μαθηματική άποψη, ένα συναρτησιακό συμβολίζεται ως εξής:

$$y = F[f(x)]$$

Σε αυτή τη σημειογραφία, η τιμή του y εξαρτάται από μια άλλη συνάρτηση. Ανεξάρτητα από το πλήθος των ηλεκτρονίων, η συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, εξαρτάται πάντα από τις τρεις μεταβλητές θέσης του ηλεκτρονίου. Το συναρτησιακό (F) της πυκνότητας των ηλεκτρονίων, μας δίνει την ενέργεια του μορίου.

$$\text{Ηλεκτρονιακή πυκνότητα} = \rho(x, y, z)$$

$$\text{Ενέργεια} = F[\rho(x, y, z)]$$

Ο στόχος της DFT είναι να προσδιορίσει την τιμή του συναρτησιακού F , και για να επιτευχθεί αυτό πρέπει να γίνουν προσεγγίσεις. Πράγματι, ένας από τους λόγους για τους οποίους υπάρχουν τόσες πολλές διαφορετικές μέθοδοι DFT, είναι ότι υπάρχουν πολλοί τρόποι προσέγγισης του συναρτησιακού.

Στη δεκαετία του 1960, οι Hohenberg και Kohn, χρησιμοποίησαν το θεώρημα Thomas-Fermi⁹⁰ για να αναπτύξουν μια πιο λεπτομερή εκδοχή της θεωρίας. Στη συνέχεια οι Kohn και Sham (1965), χρησιμοποίησαν τη θεωρία,

αναπτύσσοντας μια πρακτική εκδοχή της DFT. Η θεωρία των Kohn και Sham, η οποία περιγράφει τη μαθηματική προσέγγιση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και την επακόλουθη συσχέτισή της με την ενέργεια του μορίου, λαμβάνει στην απλούστερη εκδοχή της την παρακάτω μορφή:

$$H=T+V+U$$

όπου T είναι η κινητική ενέργεια του συστήματος, U η δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης Coulomb ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και V είναι η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με το εξωτερικό δυναμικό $u(r)$.

3.2 Θεωρήματα Hohenberg - Kohn

3.2.1 Πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn⁹¹

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης $n(r)$ ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων σε ένα εξωτερικό δυναμικό $u(r)$, καθορίζει πλήρως το δυναμικό αυτό (μέχρι μια προσθετική σταθερά)⁹².

Σύμφωνα με το θεώρημα αυτό, η πυκνότητα $n(r)$ καθορίζει πλήρως το εξωτερικό δυναμικό $u(r)$, που με τη σειρά του καθορίζει τη Hamiltonian του συστήματος. Έτσι, η $n(r)$ καθορίζει έμμεσα όλες τις ιδιότητες που μπορούν να προκύψουν από τη γνώση της Hamiltonian, όπως είναι οι πολυηλεκτρονιακές ιδιοκαταστάσεις Ψ_0, Ψ_1, \dots . Με άλλα λόγια, τόσο η ενέργεια όσο και οι κυματοσυναρτήσεις είναι συναρτησιακά της πυκνότητας $n(r)$.

3.2.2 Δεύτερο θεώρημα Hohenberg-Kohn

Για μια δοκιμαστική πυκνότητα $n(r)$, τέτοια ώστε $n(r) \geq 0$ και $\int n(r)dr = N$, ισχύει $E_0 \leq E_v[n]$, όπου $E_v[n]$ είναι το συναρτησιακό της ενέργειας και E_0 είναι η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης.

Πρακτικά το παραπάνω θεώρημα αποδεικνύει ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα που ελαχιστοποιεί την ενέργεια του ατόμου ή του μορίου, είναι αυτή της θεμελιώδους κατάστασης.

3.3 Μέθοδοι

Αν ήταν γνωστή η μορφή του συναρτησιακού ανταλλαγής-συσχέτισης E_{xc} τότε η DFT θα ήταν ακριβής θεωρία. Οι προσπάθειες βελτίωσης της DFT εστιάζονται στην εύρεση όλο και καλύτερων E_{xc} . Αντίθετα με τις μεθόδους κυματοσυναρτήσεων, δηλαδή με τη δημιουργία προσεγγιστικών κυματοσυναρτήσεων που πλησιάζουν την ακριβή, όπως η περίπτωση της fullCI, στη DFT η βελτίωση των E_{xc} είναι περισσότερο θέμα φυσικής διαίσθησης, ενώ ακολουθείται συχνά μεθοδολογία δοκιμής και σφάλματος. Υπάρχουν κάποιοι φυσικοί περιορισμοί, αλλά και συνθήκες που πρέπει να πληρούνται και βοηθούνστη διαδικασία του σχεδιασμού των συναρτησιακών. Οι συνθήκες αυτές όμως δεν είναι δεσμευτικές, καθώς μερικά από τα ακριβέστερα συναρτησιακά παραβιάζουν πολλούς από αυτούς τους περιορισμούς. Συνηθίζεται ο χωρισμός της $E_{xc}[n]$ σε δύο ξεχωριστούς όρους, έναν αμιγώς ανταλλαγής E_x και έναν E_c συσχέτισης, αν και δεν είναι ξεκάθαρο το κατά πόσο ένας τέτοιος διαχωρισμός είναι ορθός.

Οι μέθοδοι DFT είναι πολύπλοκες και ποικίλες, αλλά μπορεί να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες:

3.3.1 Μέθοδος Kohn-Sham

Το πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn εγγυάται την ύπαρξη του συναρτησιακού, χωρίς να παρέχει τη μορφή του. Η κύρια δυσκολία εύρεσης της μορφής του, είναι ο όρος της κινητικής ενέργειας. Οι Kohn και Sham^{93,94} προσέγγισαν το πρόβλημα με τέτοιο τρόπο, ώστε η κινητική ενέργεια να μπορεί να υπολογιστεί με καλή ακρίβεια. Έτσι, το συναρτησιακό της ενέργειας δίνεται από τη σχέση:

$$E_v[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + \int v(r)n(r)dr$$

όπου E_{xc} είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού, που περιέχει τη διαφορά μεταξύ της κινητικής ενέργειας T , με την κινητική ενέργεια T_s , καθώς επίσης και το μη κλασικό μέρος του δυναμικού.

3.3.2 Μέθοδοι τοπικής πυκνότητας (LDA)

Στην προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (local density approximation, LDA), γίνεται η υπόθεση ότι η πυκνότητα μπορεί τοπικά να θεωρηθεί ως ομογενές αέριο ηλεκτρονίων, ή αλλιώς, ότι η πυκνότητα είναι αργά μεταβαλλόμενη συνάρτηση. Στην πραγματικότητα όμως, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα άτομα και τα μόρια, μεταβάλλεται δραστικά με την απόσταση. Η σπουδαιότητα του μοντέλου έγκειται στο ότι είναι το μόνο σύστημα για το οποίο γνωρίζουμε ακριβώς την έκφραση για τον όρο ανταλλαγής.

3.3.3 Μέθοδοι προσέγγισης γενικευμένων παραγώγων – GGA

Βελτίωση επί των μεθόδων LDA παρέχουν μέθοδοι που θεωρούν μη ομογενές το αέριο ηλεκτρονίων. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι τα συναρτησιακά ενεργειών ανταλλαγής και συσχετισμού, να εξαρτώνται όχι μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, αλλά επιπλέον και από την παράγωγο της πυκνότητας.

3.3.4 Υβριδικές μέθοδοι

Μέθοδοι που είναι ένας συνδυασμός μιας προσέγγισης Hartree-Fock και μιας DFT. Αυτές οι μέθοδοι είναι γνωστές ως υβριδικές, και είναι οι πιο δημοφιλείς.

3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της DFT

3.4.1 Πλεονεκτήματα της DFT

Οι υπολογισμοί με μέθοδο DFT είναι πιο γρήγοροι και με καλύτερη ακρίβεια σε σχέση με τις ab initio μεθόδους, δεδομένου ότι χρησιμοποιούνται μόνο οι μεταβλητές θέσης, έναντι των τεσσάρων μεταβλητών των τελευταίων. Ίσως όμως το πιο σημαντικό πλεονέκτημα των μεθόδων DFT, είναι ότι

υπερκέρασαν ένα από τα κύρια μειονεκτήματα των ab initio μεθόδων, όπως η Hartree-Fock: την πλήρη αγνόηση της συσχέτισης των ηλεκτρονίων. Ως ηλεκτρονιακή συσχέτιση ορίζεται η διαφορά μεταξύ της ενέργειας Hartree-Fock και της ακριβούς λύσης της εξίσωσης Schrödinger.

Επιπλέον, η μέθοδος DFT μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε ορισμένα μόρια που δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστούν ab initio υπολογιστικές μέθοδοι, κυρίως σε ενώσεις με στοιχεία μετάπτωσης.

3.4.2 Μειονεκτήματα

Σε αντίθεση με άλλες μεθόδους, στη DFT πρέπει να λαμβάνεται απόφαση σχετικά με το ποια μέθοδος της θα ακολουθηθεί για κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή. Για παράδειγμα, η μέθοδος BLYP θεωρείται κατάλληλη για εφαρμογές μετάλλων μετάπτωσης, αλλά όχι για τις οργανικές ενώσεις. Η B3LYP, από την άλλη πλευρά, έχει τα αντίθετα χαρακτηριστικά. Η MPW1K, είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για χρήση στην κινητική μοντελοποίηση των αντιδράσεων.

3.5 Η μέθοδος DFT στις φθαλοκυανίνες

Η εφαρμογή θεωρητικών μεθόδων, όπως της DFT, κατά τη σύνθεση νέων μορίων Pc, κρίνεται απαραίτητη ώστε:

- να προσδιορίζονται με ακρίβεια τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μορίων και των HOMO και LUMO τροχιακών τους
- να γίνεται εφικτή η εύρεση της βέλτιστης δομής των μορίων
- να καθίσταται δυνατή η σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων⁹⁵.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

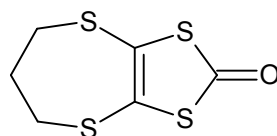
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. Όργανα και χρησιμοποιούμενες τεχνικές

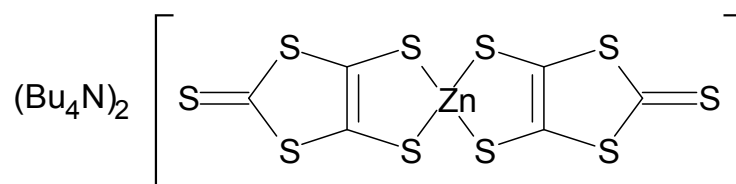
Οι διαλύτες και τα αντιδραστήρια αγοράστηκαν από την Sigma-Aldrich. Οι συνθέσεις έλαβαν χώρα σε γραμμή κενού/αδρανούς ατμόσφαιρας χρησιμοποιώντας τεχνικές Shlenk, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Οι διαλύτες αποστάζονται σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Τα φάσματα UV/Vis μετρήθηκαν με τα φασματοφωτόμετρα HitachiU-2000 και VarianCary 3EUV/Visible. Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν με συσκευή φασματοσκοπίαςRenishawInViaRamanMicroscope στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών. Τα φάσματα υπερύθρου (IR) μετρήθηκαν στο φασματόμετρο ShimadzuIRAffinity-1 ως παστίλιες KBr. Τα φάσματα φθορισμού μετρήθηκαν με το φασματοφθορισμόμετρο ShimadzuRF-5301PC. Το TGA μετρήθηκε με το METTLER/TOLEDO TGA/DSC1 Star^e System. Οι υπολογισμοί έγιναν μέσω της μεθόδου DFT με χρήση του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 09⁹⁶, του συναρτησοειδούς B3LYP⁹⁷ και για την βέλτιστη σχέση ακρίβειας-ταχύτητας επιλέχθηκαν οι βάσειςSVP⁹⁸ και 6-311G(2d,2p)⁹⁹. Ο υπολογισμός έγινε στο υπολογιστικό cluster του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (EIE), που αποτελείται από 15 μονάδες SUNX4100 με τέσσερις επεξεργαστικούς πυρήνες η κάθε μία.

4.2. Παρασκευές συμπλόκων

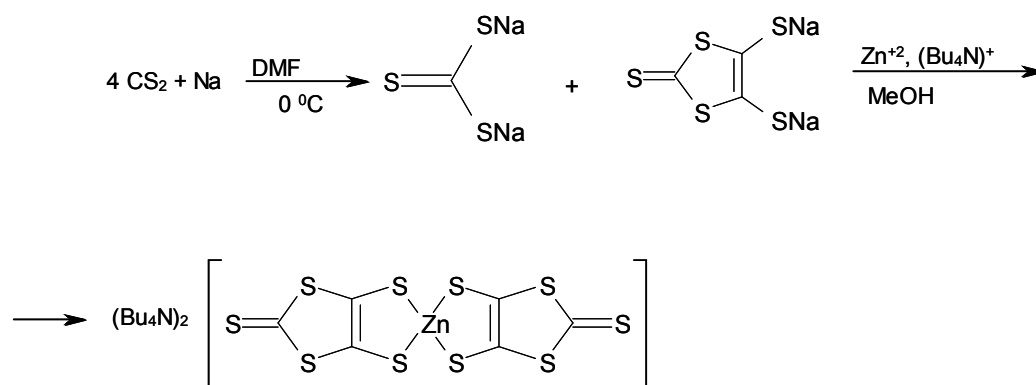
4.2.1 Παρασκευή 4,5-(προπυλεν-2,3-διηλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνης



4.2.1.1 Παρασκευή $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ ($M_r=941,37$)



Αντίδραση



Αντιδραστήρια

1. CS_2
2. DMF
3. Na
4. $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$

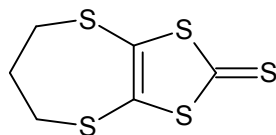
5. $[\text{ZnSO}_4] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
6. H_2O
7. Ισοπροπανόλη
8. Διαιθυλαιθέρας

Μέθοδος Παρασκευής

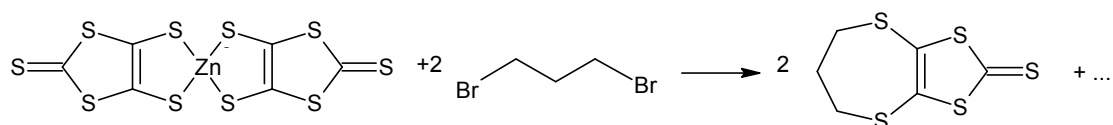
Σε κωνική φιάλη του 1L προστίθεται ο CS_2 (200 mL) και το DMF (400 mL) και το διάλυμα ψύχεται με πάγο, και προστίθεται το Na (12,0 g, 52,0 mmol) σε πολύ μικρά κομμάτια υπό ατμόσφαιρα N_2 . Αναδεύεται για τέσσερις με πέντε ώρες μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση με το Na. Στη συνέχεια διηθείται υπό ατμόσφαιρα N_2 σε σφαιρική φιάλη και στο διήθημα προστίθενται 10,0 mL EtOH. Στη συνέχεια το διάλυμα συμπυκνώνεται σε περιστροφικό συμπυκνωτή, με απόσταξη υπό κενό σε θερμοκρασία 40°C . Στη συνέχεια ψύχεται και προστίθεται το $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$ διαλυμένο σε 100 mL H_2O , ακολούθως $[\text{ZnSO}_4] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (25,0 g, 87,0 mmol) διαλυμένος σε 200 mL NH_3 25% w/w. Το διάλυμα αναδεύεται για 15 min και αφήνεται για κροκίδωση για δύο ώρες. Διηθείται ⁽¹⁾ και ξεπλένεται πολύ καλά με H_2O , ισοπροπανόλη, αιθέρα και αφήνεται να στεγνώσει. Ακολουθεί ανακρυστάλλωση με ισοπροπανόλη-ακετόνη σε αναλογία 50:50.

mp =174-175°C	m =69,5 g	α =57%
----------------------	------------------	---------------

4.2.1.2 Παρασκευή 4,5-(προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-θειόνης (Mr=238.44)



Αντίδραση



Αντιδραστήρια

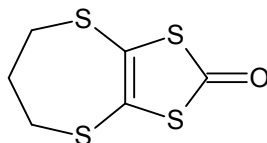
1. $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$
2. 1,3-διβρωμοπροπάνιο
3. Ακετόνη
4. Αιθανόλη

Μέθοδος παρασκευής

10,0 g $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ (10.6 mmol) διαλύονται σε 60,0 mL ακετόνης και θερμαίνονται ήπια υπό συνεχή ανάδευση. Σχεδόν ταυτόχρονα προστίθεται 1,47mL 1,2-διβρωμοπροπάνιο (3,20 g, 15,9 mmol). Η αντίδραση περατώνεται όταν το αρχικό κόκκινο χρώμα του διαλύματος μετατραπεί σε κίτρινο (κιτρινοπράσινο). Στη συνέχεια προστίθεται στο διάλυμα αιθανόλη (300 mL) και βράζεται ήπια με επαναροή για 10 min. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθείται εν θερμώ, σε ηθμό G3, ψύχεται στους 0 °C και διηθείται σε κενό σε ηθμό G3. Το προϊόν ανακρυσταλλώνεται από αιθανόλη.

mp=119-121 °C	m=2 g	α=56%
---------------	-------	-------

4.2.1.3 Παρασκευή 4,5-(προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνης (Mr=224.39)



Αντιδραστήρια

1. 4,5-(προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-θειόνη
2. CH₂Cl₂
3. CH₃COOH
4. [(CH₃COO)₂Hg] (φωτοευαίσθητος)

Μέθοδος παρασκευής

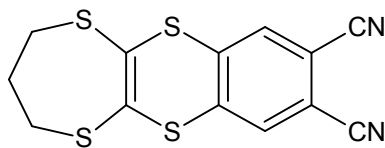
4,00 g 4,5-(προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-θειόνης (16.8 mmol) διαλύονται σε 100 mL CH₂Cl₂. Κατόπιν προστίθενται 20,0 mL CH₃COOH και το διάλυμα αναδεύεται. Στη συνέχεια προστίθενται 4,00 g [(CH₃COO)₂Hg] (9,20 mmol) και αφήνεται να αναδεύεται, ενώ το διάλυμα χρωματίζεται έντονα κόκκινο. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης, το χρώμα του διαλύματος μεταβάλλεται από κίτρινο σε πορτοκαλοκόκκινο και τελικά σε λευκό γαλακτώδες. Κατόπιν διηθείται με ηθμό G 4, έτσι ώστε να παρακρατηθούν οι ενώσεις του υδραργύρου. Το διήθημα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και εκχυλίζεται 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

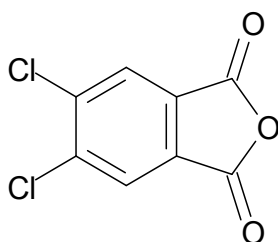
m=2,3 g

α=42%

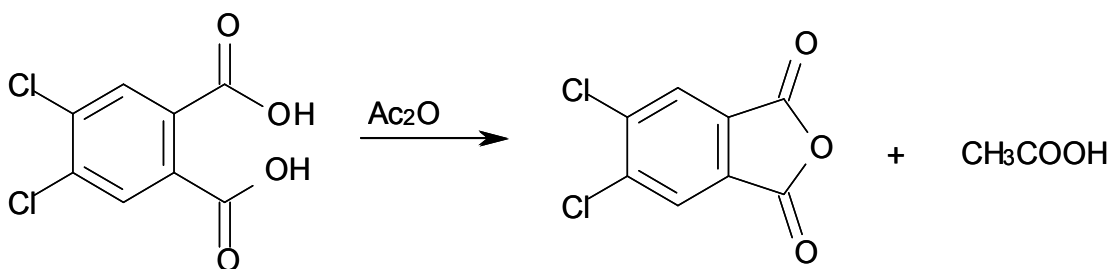
4.2.2 Παρασκευή 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-προπυλεν-2,3-διιλδιθειο) -1,3-διθειολ] βενζολίου



4.2.2.1 Παρασκευή 4,5-διχλωρο φθαλικού ανυδρίτη (Mr: 217,01)



Αντίδραση



Αντιδραστήρια

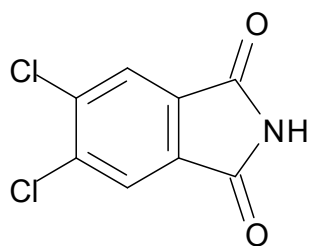
1. 5,6-διχλωρο-φθαλικό οξύ
2. Ac₂O
3. Εξάνιο

Μέθοδος παρασκευής

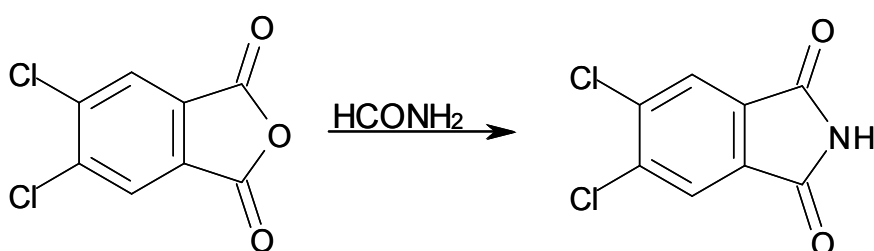
Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται το 4,5-διχλωρο φθαλικό οξύ (15,5 g, 67,0 mmol) και 30,0 mL οξικού ανυδρίτη(0,320 mol) και βράζονται ήπια με επαναροή για 5 ώρες, με παράλληλη αργή απόσταξη του παραγόμενου οξικού οξέος. Μετά το τέλος του βρασμού, ακολουθεί ψύξη του διαλύματος, το οποίο διηθείται υπό κενό 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

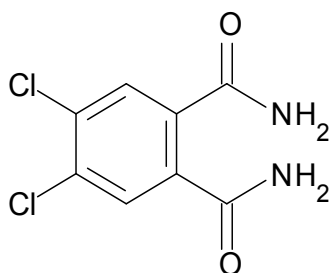
1. 4,5-διχλωρο φθαλικός ανυδρίτης
2. HCONH₂

Μέθοδος παρασκευής

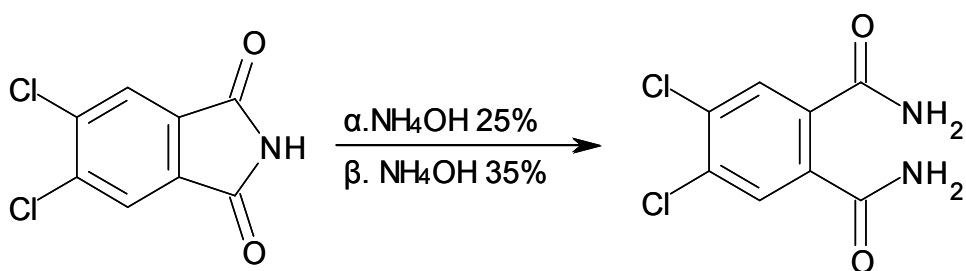
Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται 24,0 g 4,5-διχλωρο φθαλικού ανυδρίτη (111 mmol) και 80,0 mL HCONH₂ και βράζονται ήπια με επαναροή για 3 ώρες. Μετά το τέλος του βρασμού, ακολουθεί ψύξη του διαλύματος, το οποίο διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται πολύ καλά με αποσταγμένο H₂O (5x 30 ml). Το 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

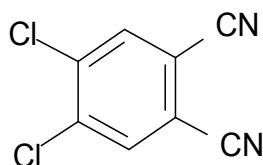
1. 4,5-διχλωρο φθαλιμίδιο
2. Υδατικό διάλυμα NH₃ 25% w/w
3. Υδατικό διάλυμα NH₃ 33% w/w

Μέθοδος παρασκευής

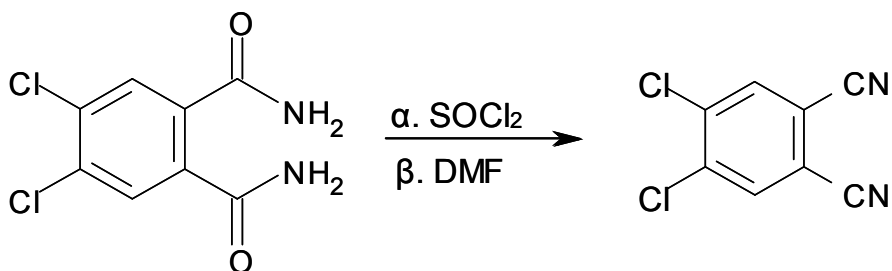
Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL προστίθενται 11,8 g 4,5-διχλωρο φθαλιμιδίου (54,6 mmol) και 300 mL υδατικού διαλύματος NH₃ 25% w/w, η φιάλη πωματίζεται και αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθενται 100 mL υδατικού διαλύματος NH₃ 33% w/w και η ανάδευση συνεχίζεται για άλλες 24 ώρες. Το τελικό προϊόν χρώματος λευκού 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 βενζολίου(Mr=197,02)



Αντίδραση



Αντιδραστήρια

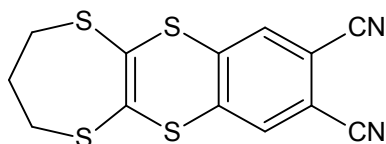
1. 4,5-διχλωρο-βενζο-1,2-φορμαμίνη
2. SOCl₂
3. ξηρό DMF

Μέθοδος παρασκευής

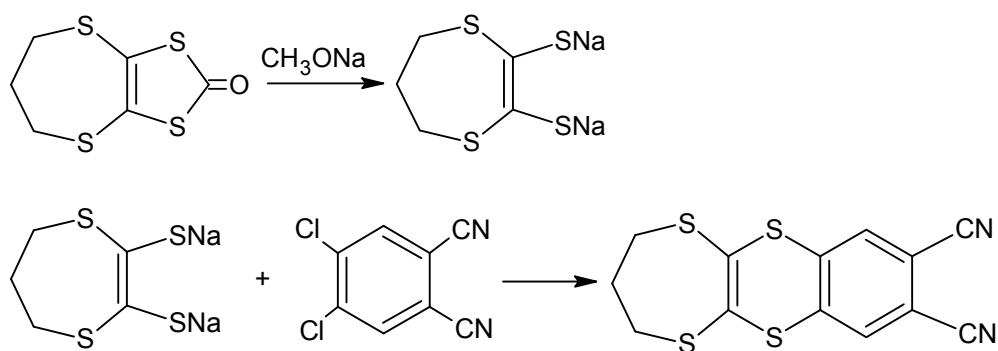
Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 mL εφοδιασμένη με παγίδα υγρασίας P₂O₅ προστίθεται 30,0 ml ξηρού DMF και η διάταξη ψύχεται στους 0°C (παγόνερο). Στη συνέχεια προστίθενται υπό ανάδευση 20,0 mL SOCl₂. Το διάλυμα αναδεύεται για 2 ώρες στους 0°C και στη συνέχεια προστίθενται 6,80 g 4,5-διχλωρο-βενζο-1,2-φορμαμίνης (27,0 mmol) και η ανάδευση συνεχίζεται για 5 ώρες ακόμα ενώ η θερμοκρασία διατηρείται στους 0-5 °C. Στη συνέχεια αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου και η ανάδευση συνεχίζεται για 24 ώρες ακόμα. Το μίγμα της αντίδρασης αποχύνεται σε 400 mL παγόνερο, υπό ανάδευση, για να εξουδετερωθεί η περίσσεια του SOCl₂ (Προσοχή πρόκειται για βίαιη, εξώθερμη αντίδραση). Το ανωτέρω μίγμα 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-προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζολίου (Mr=320.46)



Αντίδραση



Αντιδραστήρια

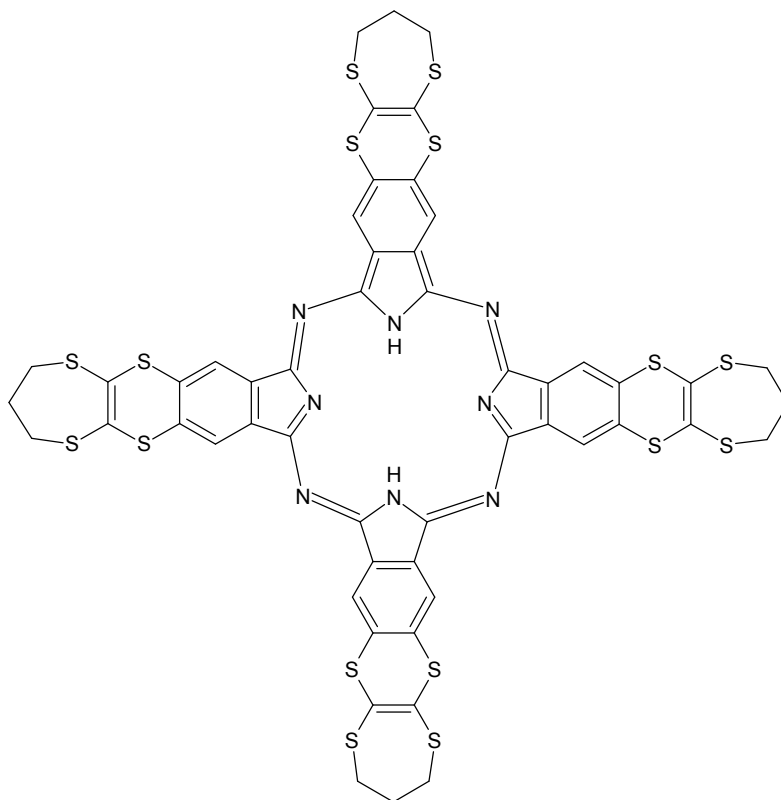
1. 4,5-(προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνης
2. Na
3. MeOH
4. 1,2-δικυανο-4,5-διχλωροβενζόλιο
5. DMF
6. NaH

Μέθοδος παρασκευής

Σε φιάλη Schlenk των 250 mL που περιέχει 10,0 mL αποξυγονωμένη MeOH υπό ατμόσφαιρα Ar, προστίθενται 38,9 mg Na (1,69 mmol) και ακολουθεί ανάδευση, μέχρι το Na να αντιδράσει πλήρως. Ακολούθως και κάτω από τις ίδιες συνθήκες, προστίθενται 186,0 mg 4,5-(προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνης (0,84 mmol) και η ανάδευση συνεχίζεται για μία ώρα ακόμα. Μετά το πέρας της αντίδρασης προστίθενται 40,0 mL αποξυγονωμένου Et₂O και το προκύπτον λευκό στερεό διηθείται υπό αδρανείς συνθήκες και εκπλένεται 3 φορές με 5,0 mL αποξυγονωμένου Et₂O. Έπειτα απομακρύνεται το προϊόν ξηραίνεται υπό κενό και υπό αδρανείς συνθήκες και στο προκύπτον ίζημα προστίθενται 10,0 mL DMF και 165,5 mg 1,2-δικυανο-4,5-διχλωροβενζόλιο (0,84 mmol) και το διάλυμα αφήνεται να αναδευτεί για 12 ώρες. Το διάλυμα αποχύνεται σε παγωμένο νερό (200,0 mL). Το παραχθέν ίζημα διηθείται υπό κενό και ανακρυσταλλώνεται από ακετονιτρίλιο (CH₃CN), για να δώσει κίτρινους βελονοειδείς κρυστάλλους.

mp =290-293°C	m =159 mg	α =60%
----------------------	------------------	---------------

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



C₅₂H₃₄N₈S₁₆

Mr=1283,92

Αντιδραστήρια

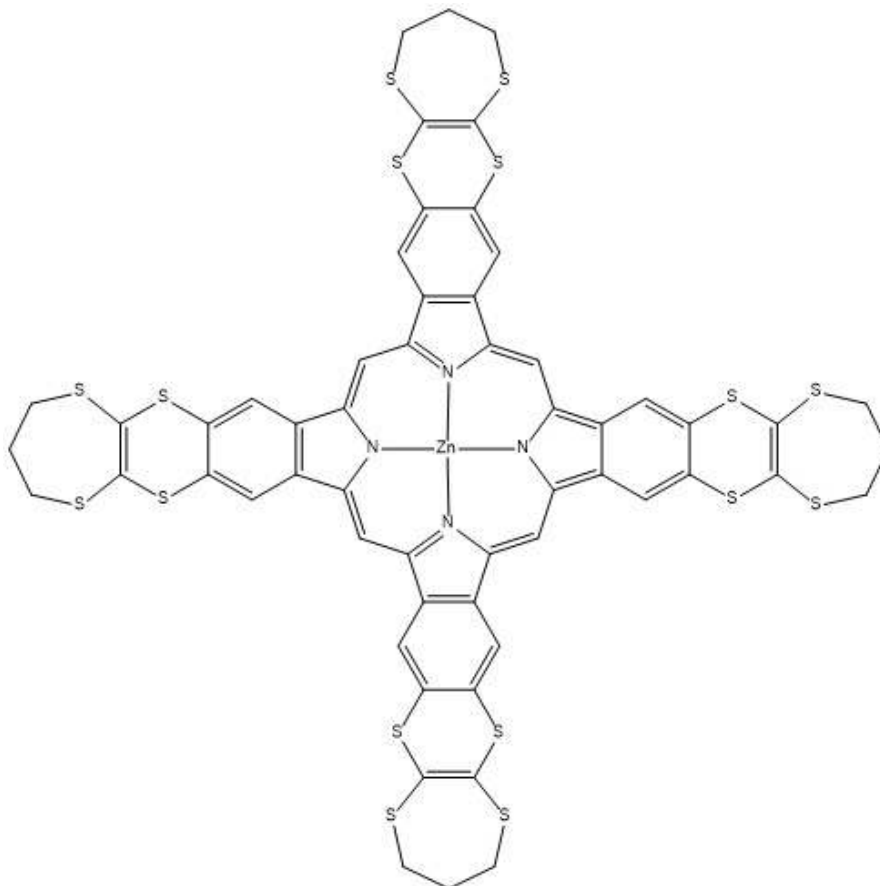
1. 1,2-δίκυανο-4,5-[(4,5-προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειοιλ] βενζόλιο
2. Li
3. 1-πεντανόλη
4. μεθανόλη

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), σε περίσσεια), υπό αδρανείς συνθήκες, και μόλις αυτό αντιδράσει πλήρως προστίθεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, το 1,2-δίκυανο-4,5-[(4,5-

προπυλεν-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 συσκευής συνεχούς εκχύλισης με επαναροή Soxhlet με $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) σαν διαλύτη έκλουσης. Παραλαμβάνεται σκούρο πράσινο στερεό.

4.4 Παρασκευής 2,3,9,10,16,17,23,24-τετρακίς[(4,5-προπυλεν-2,3-διηλδιθειο)-1,3-διθειολ] ψευδάργυρο φθαλοκυανίνης, ZnPc



$C_{52}H_{32}N_8S_{16}Zn$

Mr=1345,4

Αντιδραστήρια

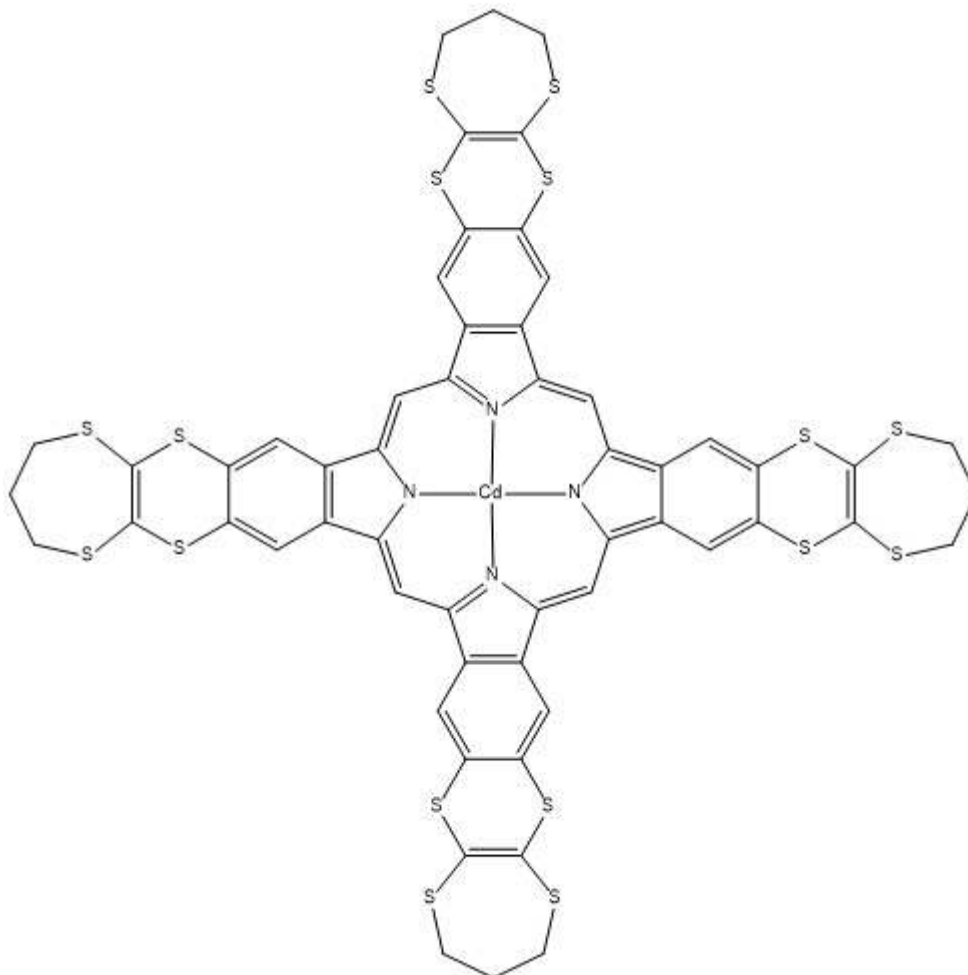
5. 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-προπυλεν-2,3-διηλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζόλιο
6. Li
7. $Zn(CH_3COO)_2$
8. 1-πεντανόλη
9. μεθανόλη

Μέθοδος παρασκευής

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη προστίθενται 24,8 mg 1,2-δικοανο-4,5-[(4,5-προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζολίου (0,08 mmol) και 3 mL 1-πεντανόλης, και αποξυγονώνονται με αργό για 20 λεπτά. Στη συνέχεια θερμαίνουμε το μίγμα και μόλις το νιτρίλιο διαλυθεί, προστίθενται 3,1mgLi (0,44 mmol) Η αντίδραση παρακολουθείται κάθε 2 λεπτά. Όταν το χρώμα του διαλύματος γίνει πράσινο, προστίθενται στη φιάλη 5,1 mgZn(CH₃COO)₂ (0,03 mmol). Ο βρασμός συνεχίζεται για μία ώρα. Μετά το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος, το μίγμα αφήνεται να αποκτήσει τη θερμοκρασία δωματίου. Αφού ψυχθεί το μίγμα το παραγόμενο στερεό διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner εκπλένεται διεξοδικά με θερμή μεθανόλη (5x10,0 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Τα προκύπτον προϊόν καθαρίζεται περαιτέρω μέσω συσκευής συνεχούς εκχύλισης με επαναροή Soxhlet με CHCl₃/MeOH (2:1) σαν διαλύτη έκλουσης.

mp >350°C (αποσύνθεση)	m =4,5mg	α =17%
----------------------------------	-----------------	---------------

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



$C_{52}H_{32}N_8S_{16}Cd$

Mr=1392,4

Αντιδραστήρια

1. 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζόλιο
2. Li
3. $CdCl_2 \cdot H_2O$
4. 1-πεντανόλη
5. Μεθανόλη

Μέθοδος παρασκευής

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη προστίθενται 58,3 mg 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ] βενζολίου (0,18 mmol) και 3 mL 1-πεντανόλης και η κωνική φιάλη αποξυγονώνεται με αργό για 20 λεπτά. Θερμαίνουμε το μίγμα. Η αντίδραση παρακολουθείται κάθε 2 λεπτά. Μόλις το νιτρίλιο διαλυθεί πλήρως, προστίθενται στη φιάλη 5,2 mg (0,74 mmol) Li. Όταν το διάλυμα αποκτήσει πράσινο χρώμα, προστίθενται στη φιάλη 8,2 mg $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,05 mmol). Ο βρασμός συνεχίζεται για μία ώρα. Κατόπιν, το διάλυμα αφήνεται να αποκτήσει τη θερμοκρασία δωματίου. Αφού ψυχθεί το μίγμα το παραγόμενο στερεό διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner εκπλένεται διεξοδικά με θερμή μεθανόλη (5x10,0 mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Τα προκύπτον προϊόν καθαρίζεται περαιτέρω μέσω συσκευής συνεχούς εκχύλισης με επαναροή Soxhlet με $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) σαν διαλύτη έκλουσης.

mp >350°C (αποσύνθεση)	m =52,3mg	α =84%
----------------------------------	------------------	---------------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε μια νέα φθαλοκυανίνη, καθώς και τα σύμπλοκά της με Zn^{2+} και Cd^{2+} . Το μόριο της Ρσέχει δύο επιπλέον δακτυλίους με τέσσερα άτομα θείου ανά υπομονάδα φθαλοκυανίνης.

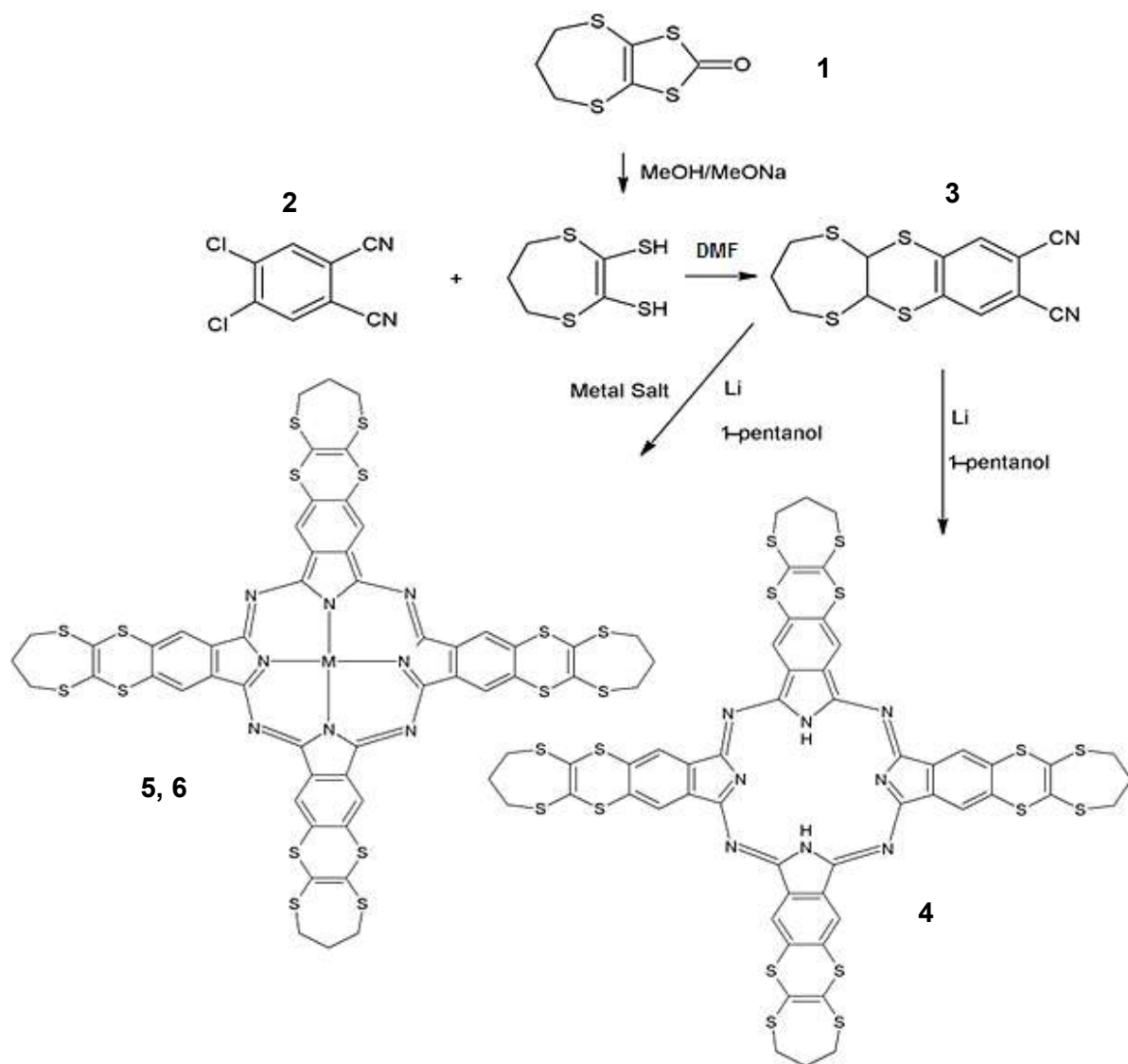
Ο τρόπος σύνθεσης της φθαλοκυανίνης και των μέταλλο-φθαλοκυανινών που παρασκευάστηκαν, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Το 1,2-δικυανο-4,5-[(4,5-προπυλεν-2,3-διιλδιθειο) -1,3-διθειολ] βενζόλιο (**3**) παρασκευάστηκε από την 4,5-(προπυλεν-2,3-διιλδιθειο)-1,3-διθειολ-2-κετόνης (**1**) και το 1,2-δικυανο-4,5-διχλωροβενζόλιο (**2**) μέσω μίας πυρηνόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Η απομόνωση του διανιόντος κρίθηκε αναγκαία κατά την διαδικασία παρασκευής. Η πολύ μεγάλη ευαισθησία που παρουσιάζει στην παρουσία τόσο ιχνών οξυγόνου όσο και υγρασίας μας υποχρεώνει να επιτελέσουμε την αντίδραση σύζευξης σε ατμόσφαιρα αργού και σε αυστηρά άνυδρες συνθήκες.

Ο κυκλοτετραμερισμός του φθαλονιτριλίου (**3**) για να παραχθεί η ελεύθερη μέταλλου φθαλοκυανίνη επιτεύχθηκε θερμικά σε διαλύτη 1-πεντανόλη, παρουσία Li^+ ως καλούπι για τη σύνθεση του κεντρικού δακτυλίου και στη συνέχεια αντικατάσταση του με H^+ με τη χρήση οξέος, ενώ τα αντίστοιχα σύμπλοκα παρουσία των κατάλληλων μεταλλικών αλάτων ($CdCl_2 \cdot H_2O$ ή $Zn(CH_3COO)_2$).

Οι ενώσεις που προκύπτουν είναι εξαιρετικά δυσδιάλυτες στην πλειονότητα των ευρέως χρησιμοποιούμενων διαλυτών, ενώ εμφανίζουν κάποια διαλυτότητα στην πυριδίνη.

Ο καθαρισμός και η απομόνωση των συμπλόκων επιτεύχθηκε με τη βοήθεια συσκευής συνεχούς εκχύλισης με επαναροή Soxhlet με $CHCl_3/MeOH$ (2:1) σαν διαλύτη έκλουσης για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων.

Οι δομές και η σύνθεση των καινούριων συμπλόκων επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπία IR, Raman, UV-Vis και TGA.



Compound	4	5	6
M	2H^+	Zn^{2+}	Cd^{2+}

Σχήμα 5.1: Πορεία σύνθεσης της φθαλοκυανίνης και των φθαλοκυανικών συμπλόκων

5.1 Πειραματικά αποτελέσματα

5.1.1 Δονητική Φασματοσκοπία (IR, Raman)

Η καθαρότητα του φθαλονιτριλίου **3** ελέγχεται με την εξαφάνιση ταινίας στα 684 cm^{-1} του 1,2-δικύανο-4,5-διχλωρο βενζολίου που οφείλεται στην έκταση δεσμού C-Cl που υπάρχει στο IR φάσμα της **2**, καθώς επίσης και με την εμφάνιση μιας νέας απορρόφησης στα 2229 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). Ο έλεγχος της καθαρότητας των συμπλόκων **4-5-6** ελέγχεται αρχικά από την απουσία της οξείας ταινίας του $\text{C}\equiv\text{N}$ στο IR λόγω του κυκλοτρετραμερισμού του δινιτριλίου **3**. Τέλος η σύμπλεξη του μετάλλου επιβεβαιώνεται με την απουσία της ταινίας στα 3294 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στην έκταση του N-H του φθαλοκυανικού δακτυλίου.

Οι δονήσεις του μορίου που εμφανίζονται στην φασματική περιοχή των $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, οφείλονται κυρίως στις δονήσεις αναπνοής του φθαλοκυανικού δακτυλίου, ενώ περίπου στα 970 cm^{-1} εμφανίζονται σκελετικές δονήσεις. Ο ισοϊνδολικός δακτύλιος διακρίνεται από την ταινία στα 1127 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις αναπνοής του, ενώ ταινίες στα $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ και $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις έκτασης του. Οι δονήσεις έκτασης του πυρρολίου εντοπίζονται περίπου στα 880 cm^{-1} . Απορροφήσεις στην φασματική περιοχή $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται επίσης σε δονήσεις του πυρρολίου. Η δόνηση έκτασης της C=N αζα ομάδας εμφανίζεται περί των $1370\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ καθώς και ασθενέστερες απορροφήσεις στα 1500 cm^{-1} .

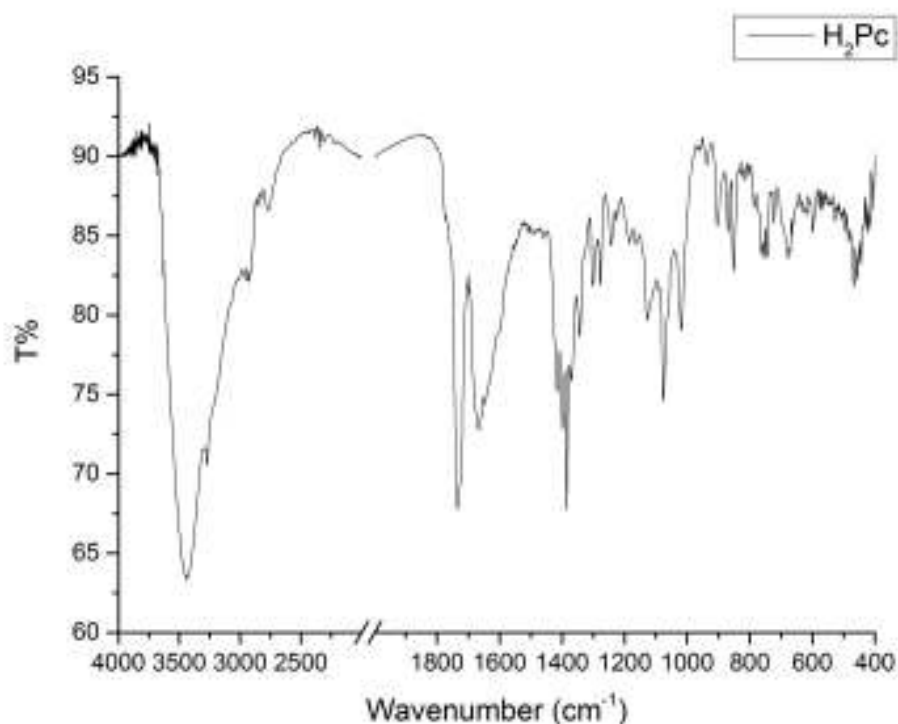
Τα βενζολικά υδρογόνα του ισοϊνδολικού βενζολίου οφείλονται επίσης για αρκετές ταινίες στο φάσμα υπερύθρου. Μια χαρακτηριστική απορρόφηση στα περίπου 728 cm^{-1} αποδίδεται στην εγκάρσια παλινδρομική κάμψη γωνιών (wag) των αρωματικών υδρογόνων. Δονήσεις έκτασης των βενζολικών υδρογόνων είναι υπεύθυνες για αρκετές ταινίες στην περιοχή των $850\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

Οι περιφερειακοί διθείο υποκαταστάτες του κεντρικού φθαλοκυανικού δακτυλίου εμφανίζουν επίσης δονήσεις στο IR όπως συμμετρικές δονήσεις έκτασης των μεθυλικών ομάδων στα 2900 cm^{-1} , ασθενέστερες ταινίες στην

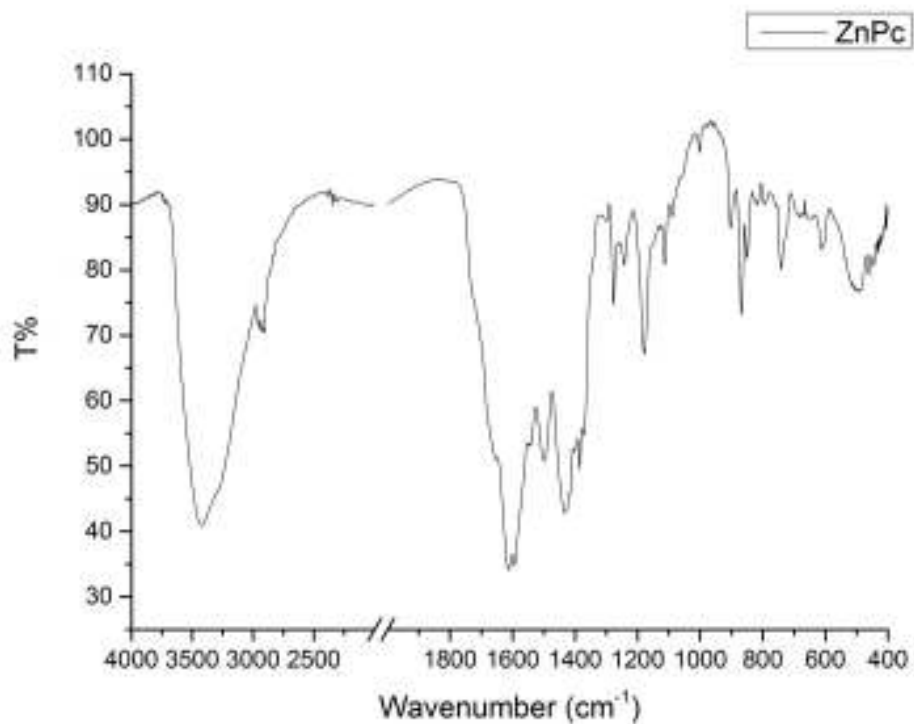
περιοχή των $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ καθώς και περίπου στα 1200 cm^{-1} . Ο διπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα εμφανίζεται περίπου στα $840\text{-}850\text{ cm}^{-1}$.

Για την καταγραφή των φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκε laser He/Ne με το μήκος κύματος διέγερσης να είναι στα 633nm .

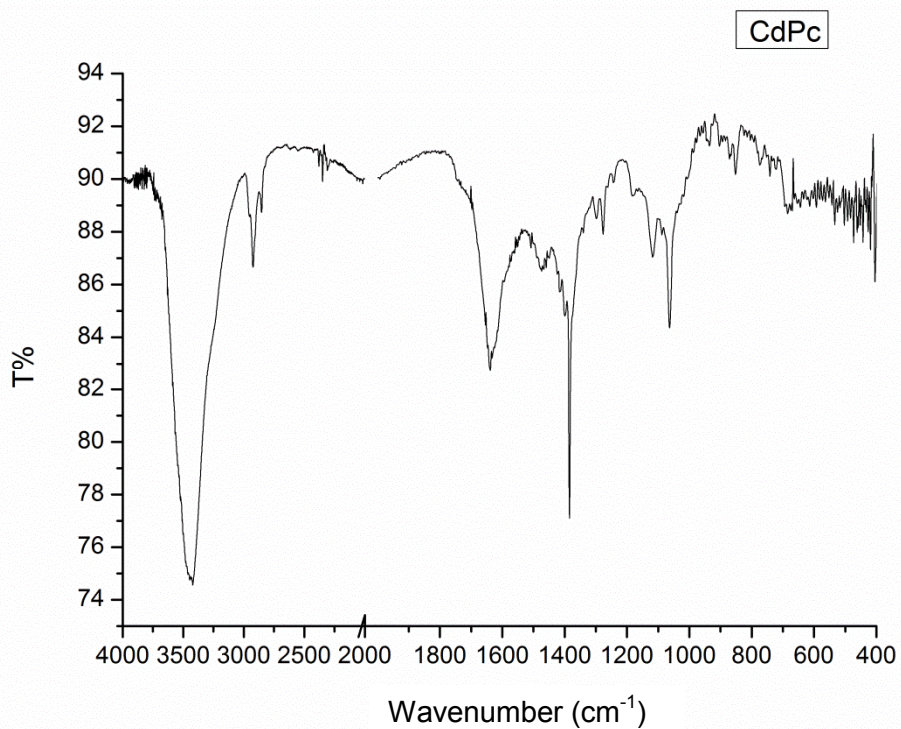
Τα φάσματα Raman των ενώσεων **5** και **6** παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες. Στα 1588 cm^{-1} εμφανίζεται η δονήσεις των βενζολίων των ισοϊνδολικών μονάδων ενώ οι κάμψεις των αρωματικών C-H εμφανίζονται στην περιοχή $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Ο διπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα του πυρρολίου εμφανίζεται στα 1303 cm^{-1} . Οι δονήσεις έκτασης του πυρρολίου και η έκταση της C= N αζα ομάδας εμφανίζονται και στα δύο σύμπλοκα στα 1170 και 1515 cm^{-1} αντίστοιχα. Οι δονήσεις «αναπνοής» του φθαλοκυανικού δακτυλίου και η εγκάρσια παλινδρομική κάμψη γωνιών των C-H εμφανίζονται στα 595 και 728 cm^{-1} αντίστοιχα και για τα δύο σύμπλοκα.



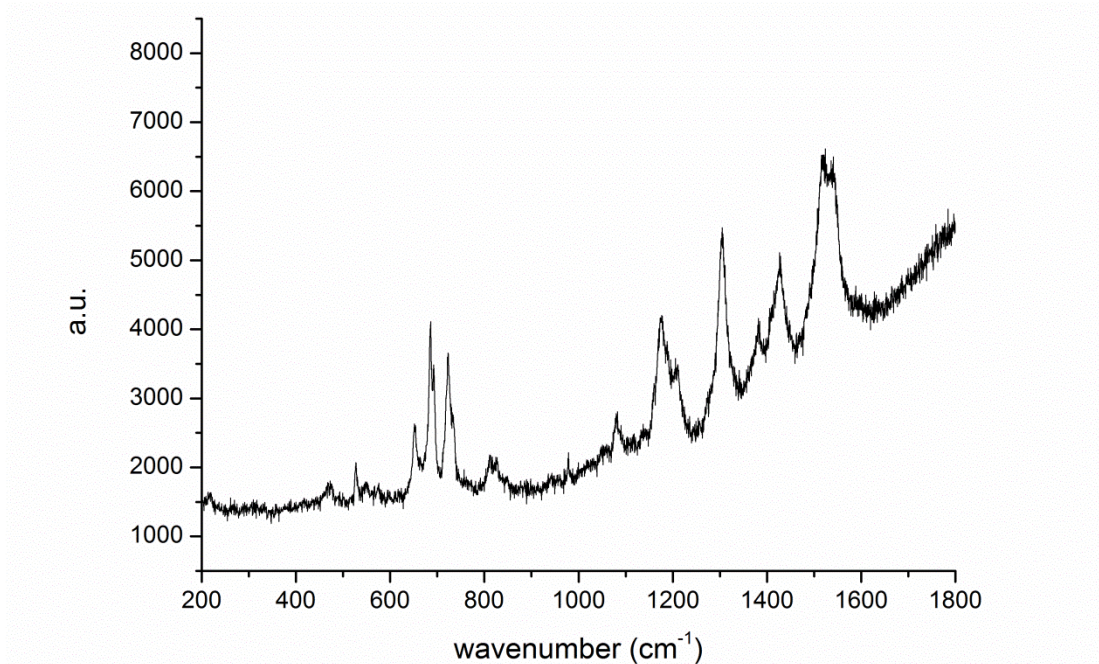
Εικόνα 5.1 Φάσμα IR της ένωσης 4



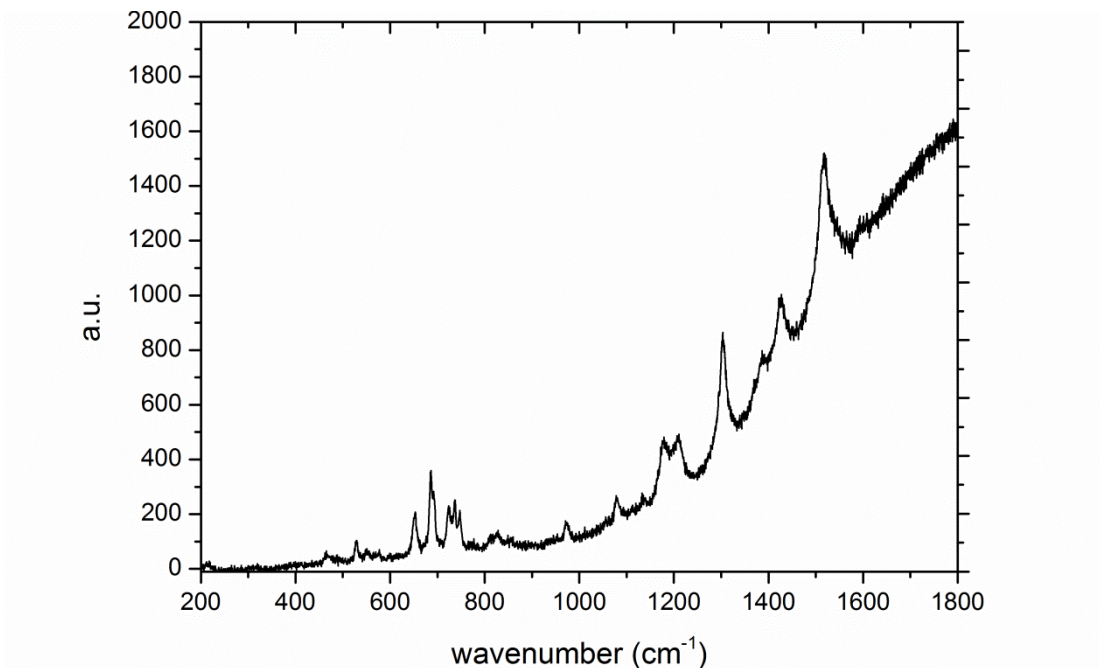
Εικόνα 5.2: Φάσμα IR του συμπλόκου 5



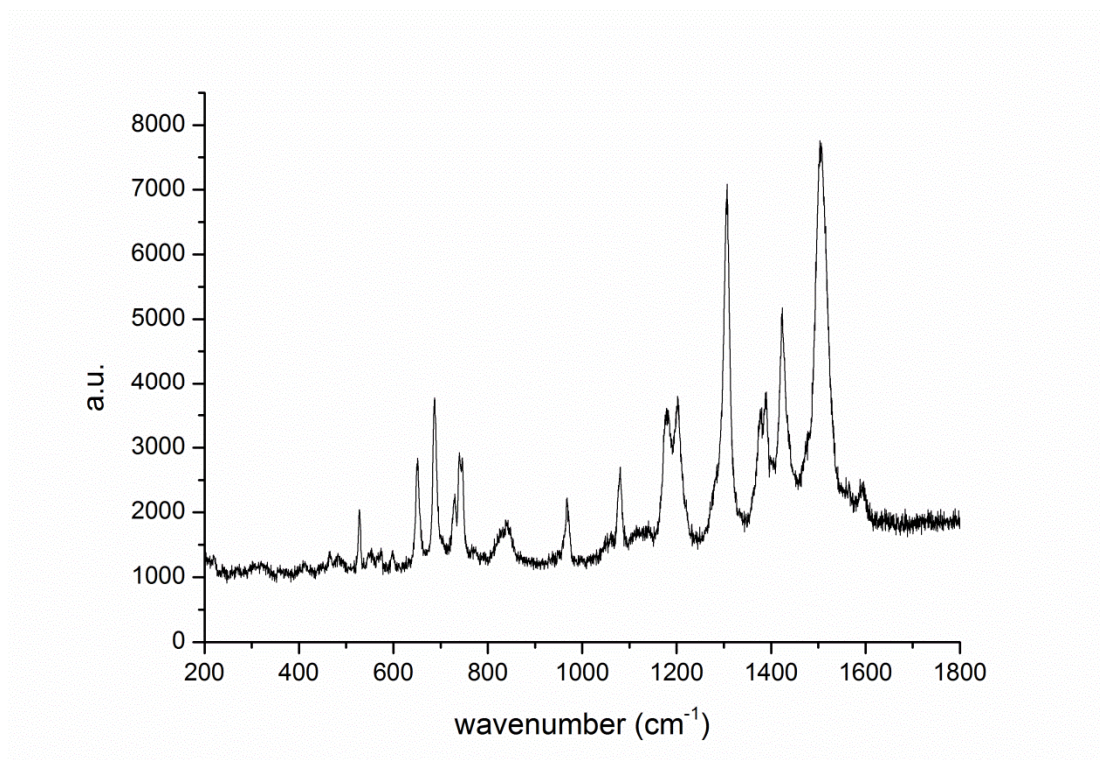
Εικόνα 5.3: Φάσμα IR του συμπλόκου 6



Εικόνα 5.4: Φάσμα Raman της ένωσης 4



Εικόνα 5.5: Φάσμα Raman του συμπλόκου 5

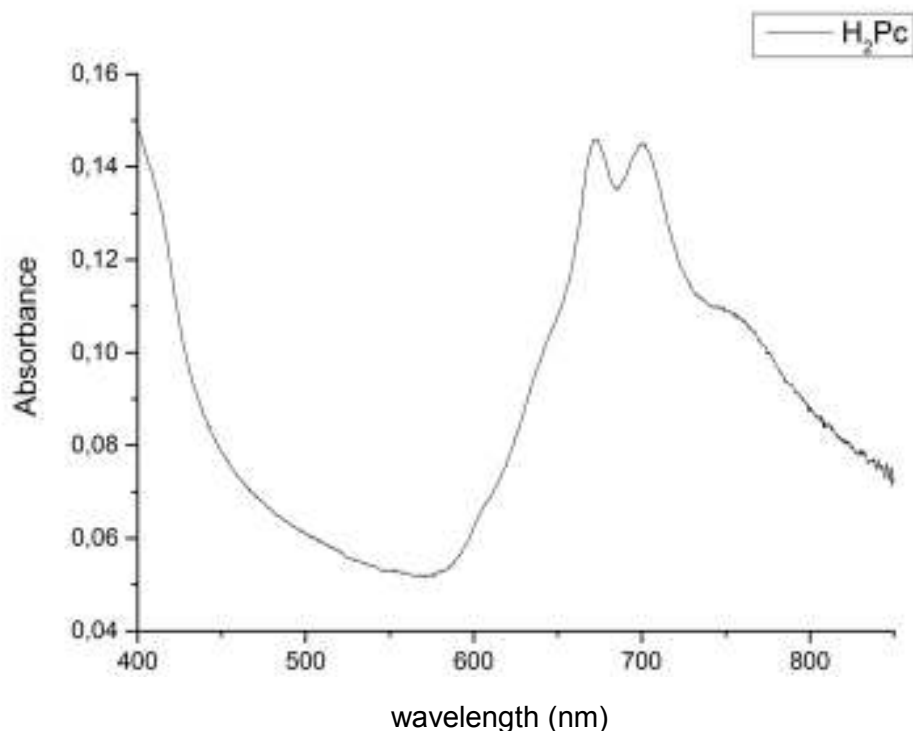


Εικόνα 5.6 :Φάσμα Raman του συμπλόκου 6

5.1.2 Φασματοσκοπία Ορατού/Υπεριώδους (UV/Vis)

Στα φάσματα UV/Vis της φθαλοκυανίνης (**4**) και των συμπλόκων **5** και **6** εμφανίζονται ταινίες Q και B, χαρακτηριστικές για τα MPC σύμπλοκα.

Το φάσμα UV/Vis της ένωσης **4** φαίνεται στην *Εικόνα 5.7*. Λόγω της εξαιρετικά μειωμένης διαλυτότητας του συμπλόκου ήταν δυνατή η λήψη μόνο ενός φάσματος συγκέντρωσης $7 \cdot 10^{-6}$ M. Η μορφή της Q ταινίας, μας επιτρέπει να υποθέσουμε ύπαρξη Η συσσωμάτωσης. Επιπλέον, ο ώμος περί των 750nm είναι χαρακτηριστικός J συσσωμάτωσης, που αποτελεί αξιοσημείωτη παρατήρηση για τόσο αραιό διάλυμα, όπως αυτό το δείγματος.

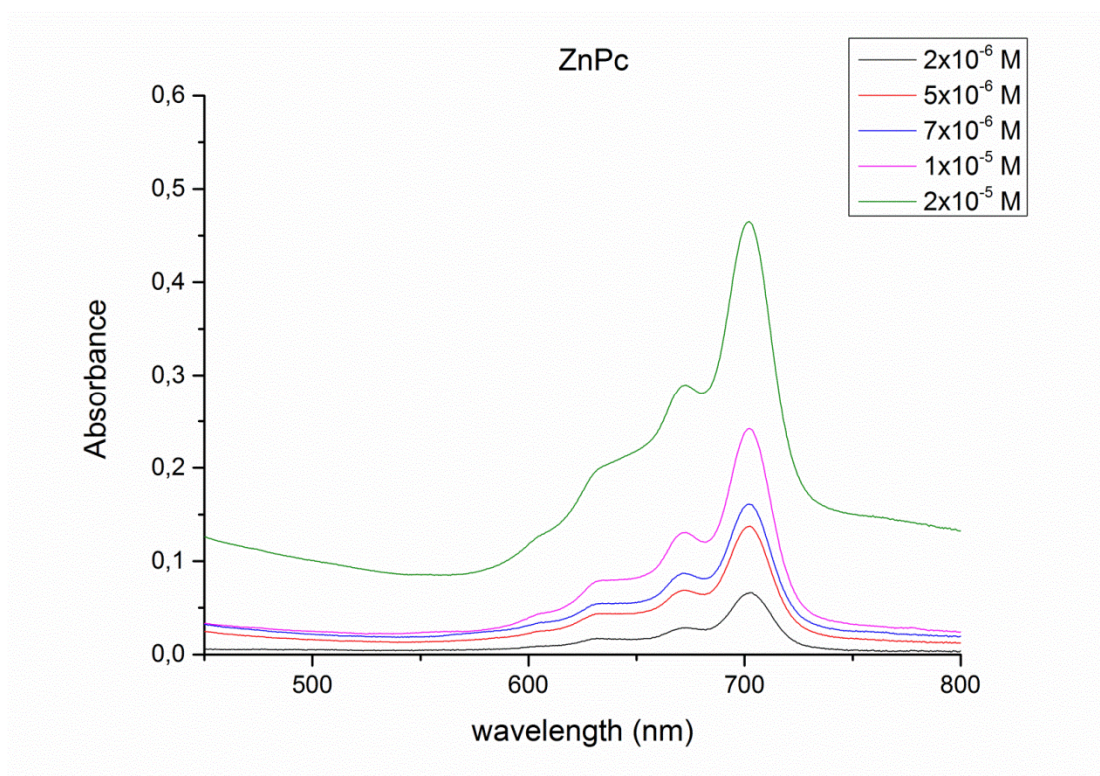


Εικόνα 5.7 Φάσμα UV/Vis της H₂Pc

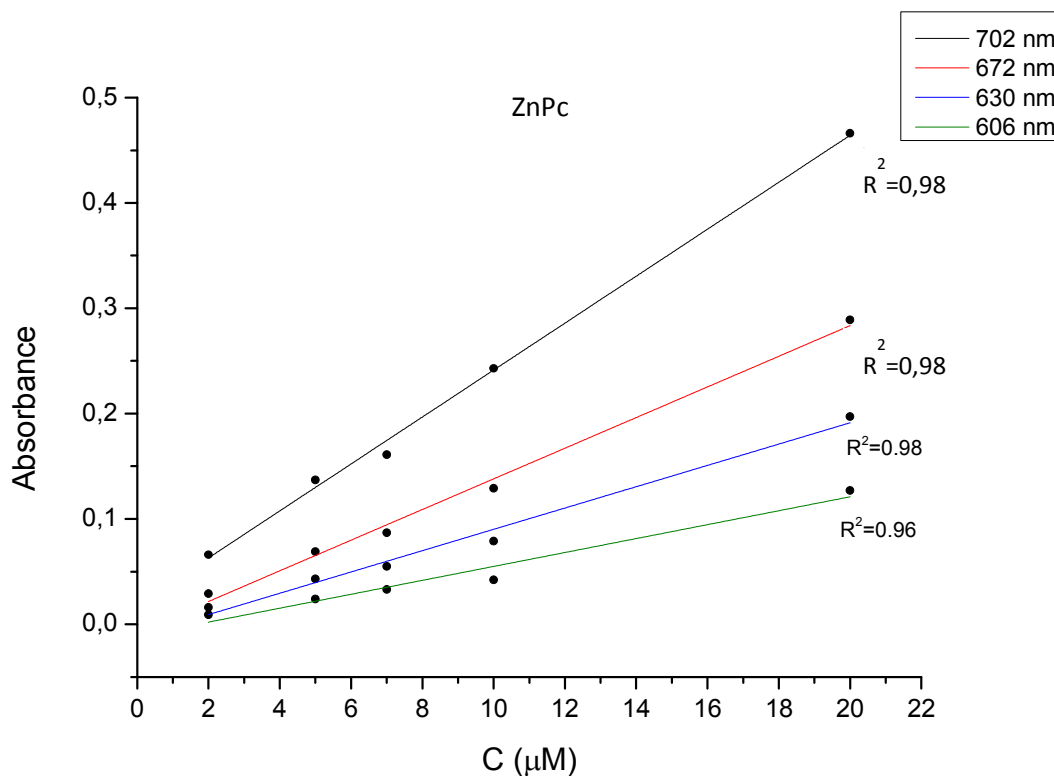
Οι απορροφήσεις της Qταινίας στο φάσμα UV/Vis της ένωσης **5** σε διαλύτηπυριδίνη παρατηρήθηκαν στα 606, 630, 672 και η κύρια κορυφή στα 702nm. Στο φάσμα ελέγχθηκε η γραμμικότητα του συμπλόκου με την μέθοδο Lambert- Beer. Το σύμπλοκο ακολουθεί τον νόμο Lambert- Beerγια όλες τις κορυφές που εμφανίζονται, χωρίς αποκλίσεις. (Πίνακας 5.1). Το γεγονός ότι ακολουθείται ο νόμος Lambert-Beer, μας επιτρέπει να ισχυριστούμε ότι η σύσταση του διαλύματος παρέμεινε σταθερή, σε όλο το εύρος των τιμών συγκεντρώσεων που μελετήθηκε.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα φασματοσκοπίας UV/Vis για το σύμπλοκο 5

Σύμπλοκο 5	λ_{\max} (nm)			
	606	630	672	702
c (M)	606	630	672	702
$2 \cdot 10^{-5}$	0,127	0,197	0,289	0,466
$1 \cdot 10^{-5}$	0,042	0,079	0,129	0,243
$7 \cdot 10^{-6}$	0,033	0,055	0,087	0,161
$5 \cdot 10^{-6}$	0,024	0,043	0,069	0,137
$2 \cdot 10^{-6}$	0,009	0,016	0,029	0,066
	$y=4816 \cdot x-0,0005$	$y=10204 \cdot x-0,009$	$y=14547 \cdot x-0,007$	$y=22303 \cdot x+0,018$
	$R^2=0,98$	$R^2=0,98$	$R^2=0,98$	$R^2=0,96$

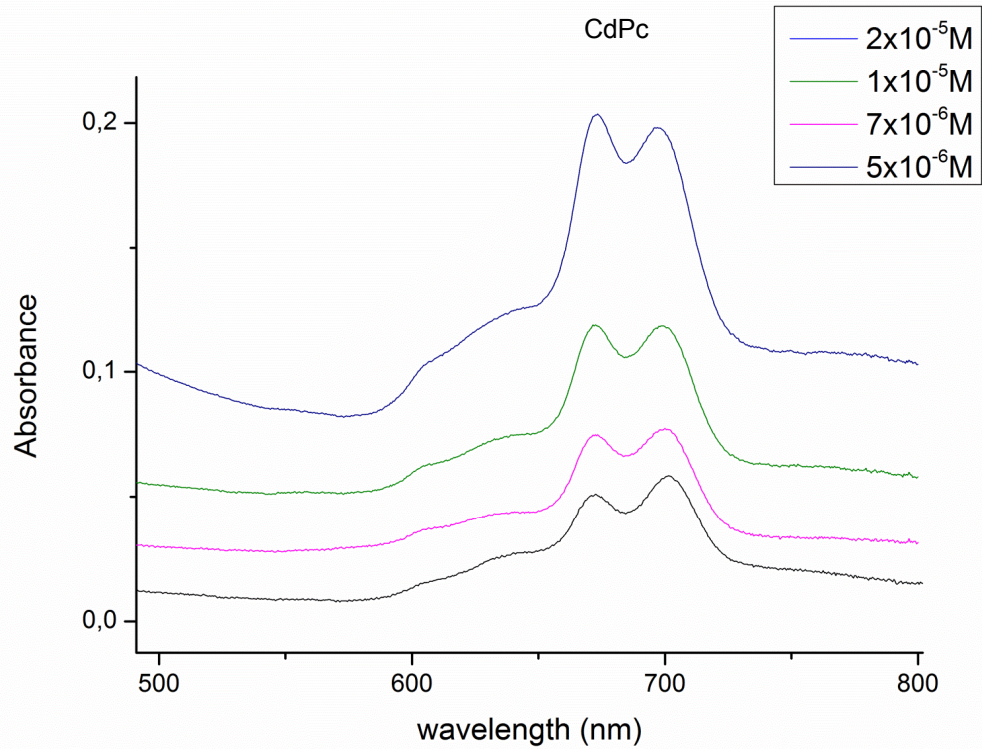


Εικόνα 5.8: Φάσμα UV/Vis του συμπλόκου 5, σε διάφορες συγκεντρώσεις

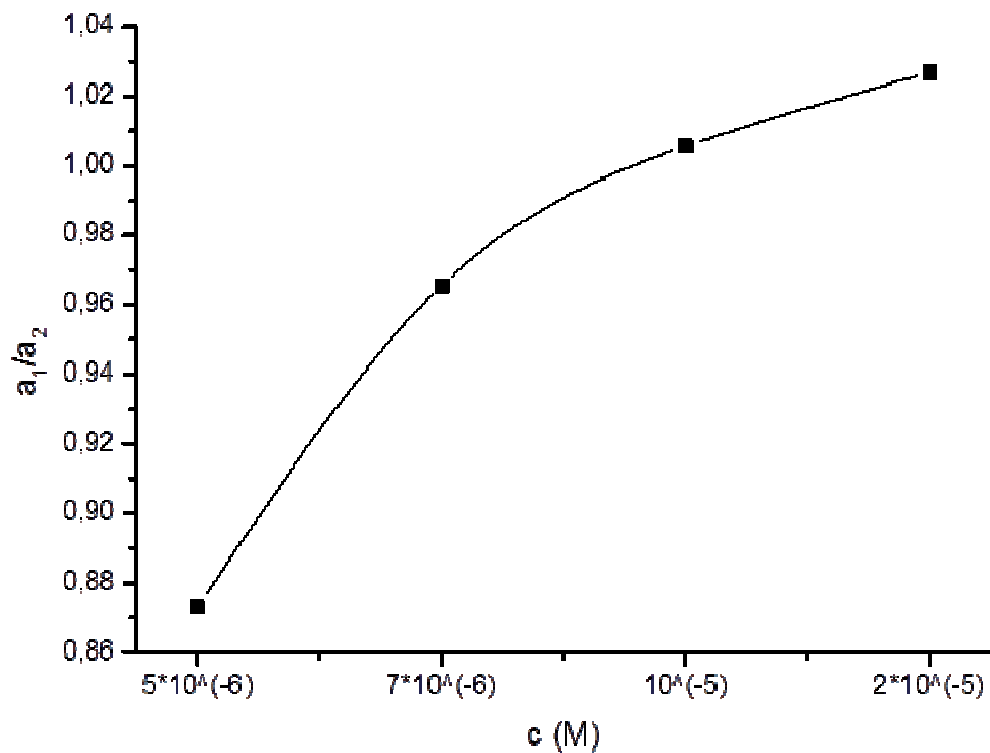


Εικόνα 5.9: Νόμος Lambert-Beer στο σύμπλοκο 5

Το φάσμα ορατού-υπεριώδους του συμπλόκου **6** (Εικόνα 5.10) εμφανίζει στην περιοχή δύο κύριες ταινίες, στα 672 (a1) και στα 707 nm (a2) σε διαλύτη πυριδίνη. Με την αύξηση της συγκέντρωσης παρατηρείται ενίσχυση της έντασης της ταινίας στα 672nm έναντι αυτής των 707nm. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι σε μεγαλύτερες τάξεις συγκέντρωσης η συσσωμάτωση λαμβάνει χώρα και το ποσοστό των μη συσσωματωμένων μορίων μικραίνει. Η συμπεριφορά αυτή των ταινιών απορρόφησης αποδεικνύεται από τη μορφή του γραφήματος του λόγου της έντασής τους, σε σχέση με τη συγκέντρωση του διαλύματος (Εικόνα 5.11).



Εικόνα 5.10: Φάσμα UV/Vis του συμπλόκου 6



Εικόνα 5.11: Λόγος της έντασης της κορυφής στα 672nm(a1) έναντι αυτής στα 707nm (a2) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος CdPc

5.1.3 Φασματοσκοπία φθορισμού

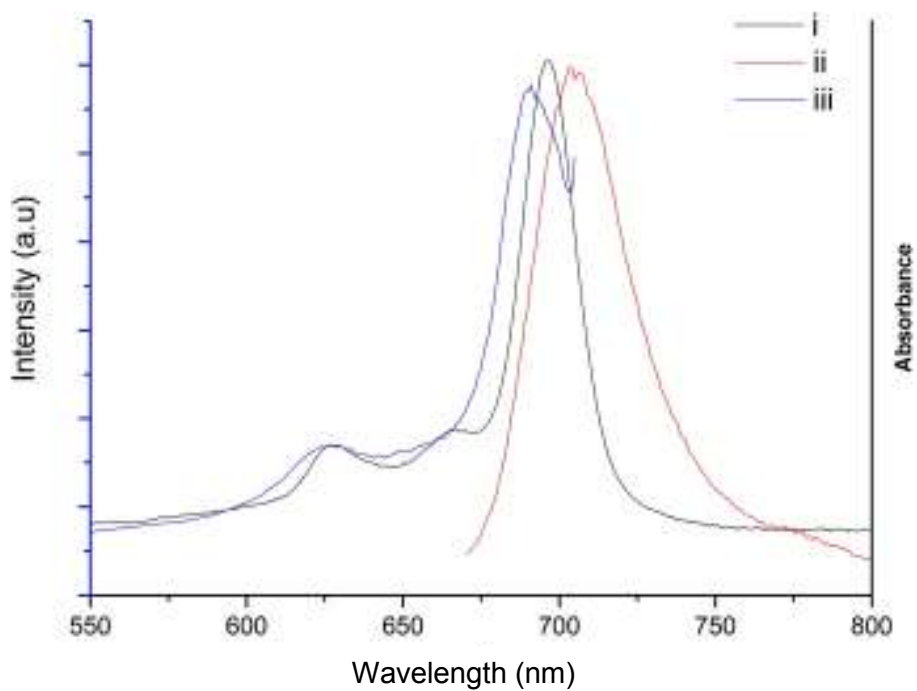
Στα σύμπλοκα **5** και **6** μετρήθηκαν τα φάσματα φθορισμού σε διαλύτη πυριδίνη (*Εικόνες 5.12* και *5.13*). Η αναμενόμενη μορφή του φάσματος διέγερσης είναι όμοια με αυτή του φάσματος απορρόφησης, ενώ το φάσμα εκπομπής θα πρέπει να αποτελεί κατοπτρικό είδωλο του φάσματος απορρόφησης.

Πράγματι, για την περίπτωση του φάσματος **5**, με μήκος κύματος εκπομπής στα 710nm λαμβάνουμε φάσμα διέγερσης όμοιας μορφής με το φάσμα απορρόφησης, με κορυφή στα 675nm, ενώ με $\lambda_{exc}=660\text{nm}$, παίρνουμε φάσμα εκπομπής κατοπτρικό του φάσματος απορρόφησης, που εμφανίζει κορυφή στα 710nm. Παρατηρείται μετατόπιση Stoke των 35nm.

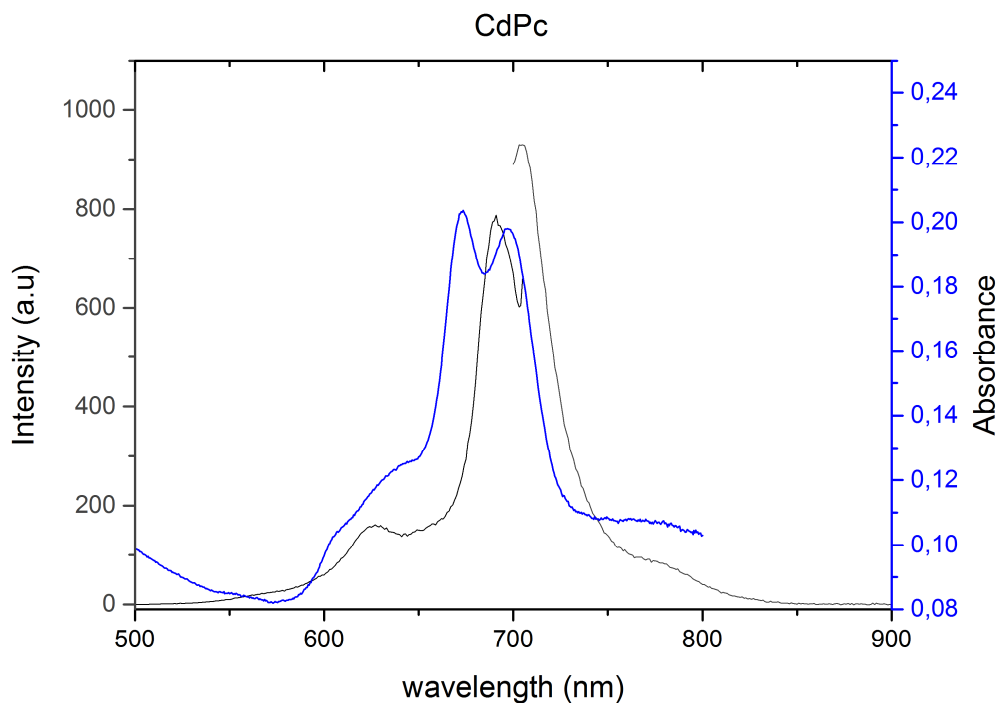
Στην σύμπλοκο **6**, το φάσμα διέγερσης δεν έχει όμοια μορφή με το φάσμα απορρόφησης. Συγκεκριμένα, το φάσμα διέγερσης εμφανίζει μόνο μια κορυφή στα 691nm, με μήκος κύματος εκπομπής τα 704nm. Η κορυφή αυτή αποδίδεται στο μονομερές. Δεύτερη κορυφή δεν εμφανίζεται και δεδομένου ότι Η-συσσωματώματα δε φθορίζουν, είμαστε σε θέση να ενισχύσουμε περαιτέρω την υπόθεση μας ότι η κορυφή που εμφανίζεται στα 691nm στο φάσμα απορρόφησης, οφείλεται στην ύπαρξη συσσωματωμένης μορφής στο διάλυμα. Αντίστοιχα, στο φάσμα εκπομπής, με $\lambda_{exc}=691\text{nm}$ λαμβάνουμε μόνο μια κορυφή στα 705nm και η μετατόπιση Stoke μετρήθηκε στα 14nm.

Η μετατόπιση Stoke και στα δύο σύμπλοκα, δείχνει πως δε λαμβάνουν χώρα φαινόμενα φωσφορισμού..

Τα δεδομένα παρουσιάζονται στον *Πίνακα 5.2*.



Εικόνα 5.12 Φάσματα απορρόφησης (i), διέγερσης (ii) και εκπομπής (iii) του συμπλόκου 5. $\lambda_{em}=710\text{ nm}$, $\lambda_{ex}=660\text{ nm}$



Εικόνα 5.13 Φάσματα απορρόφησης (i), διέγερσης (ii) και εκπομπής (iii) του συμπλόκου 6. $\lambda_{em}=704\text{ nm}$, $\lambda_{ex}=691\text{ nm}$

Πίνακας 5.2: Φασματοσκοπικά δεδομένα των συμπλόκων 5 και 6.

Ένωση	Μήκος Κύματος Μέγιστης Διέγερσης λ_{ex} (nm)	Μήκος Κύματος Μέγιστης Εκπομπής λ_{em} (nm)	Μετατόπιση Stoke (nm)
5	660	710	35
6	691	704	14

5.1.4 Θερμικές Ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες των φθαλοκυανινών μελετήθηκαν μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) με αύξηση της θερμοκρασίας 10°C το λεπτό. Το κεντρικό μέταλλο της φθαλοκυανίνης επηρεάζει την θερμική σταθερότητα¹⁰⁰.

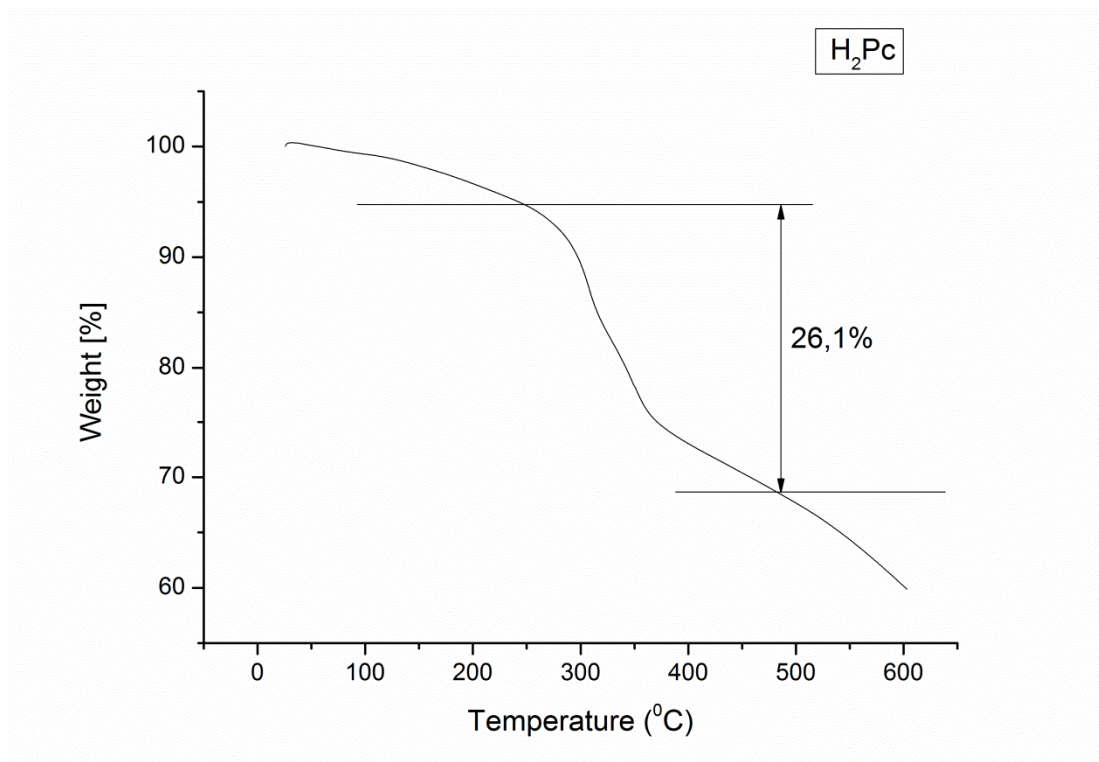
Από τα δεδομένα φαίνεται πως το μέταλλο μειώνει την αρχική θερμοκρασία διάσπασης όσο μετακινούμαστε προς τα κάτω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα, δεδομένου ότι η ελεύθερη φθαλοκυανίνη έχει αρχική θερμοκρασία αποσύνθεσης στους 250 °C.

Επιπλέον από τα θερμογραφήματα ταυτοποιήθηκε η καθαρότητα των συμπλόκων καθώς και η μη ύπαρξη διαλύτη ως αξονικού υποκαταστάτη.

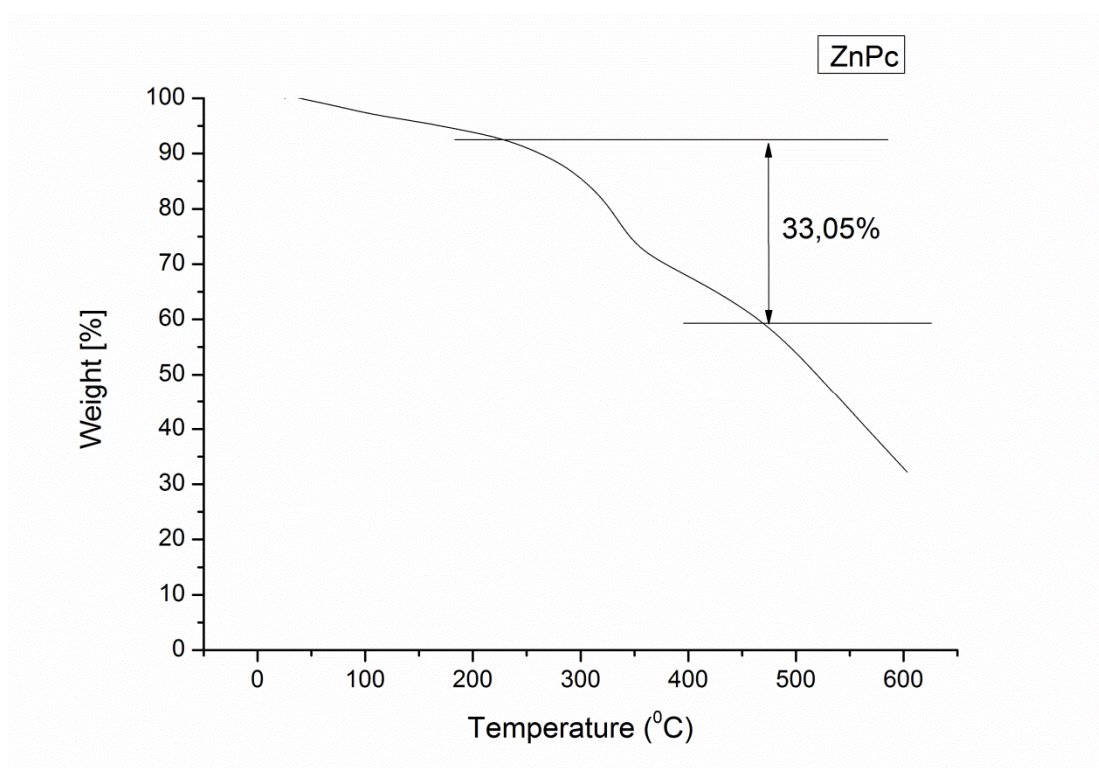
Τα δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3: Θερμοκρασίες αποσύνθεσης για τα σύμπλοκα 5 και 6

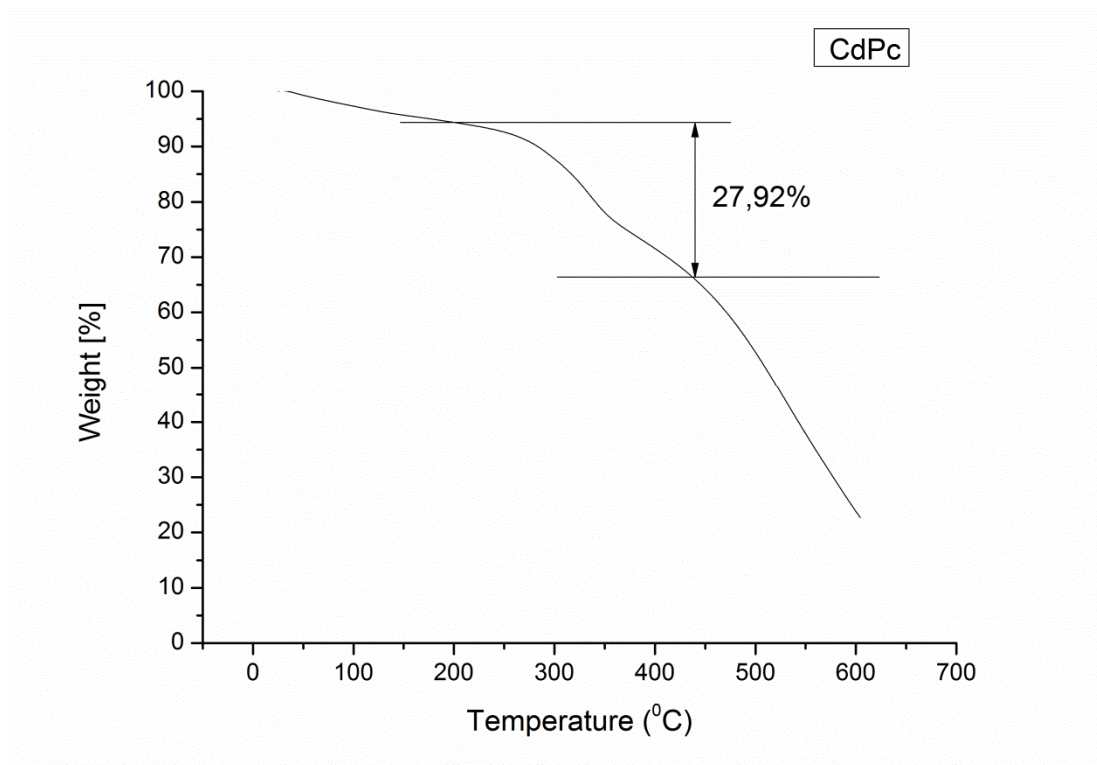
T(°C)		
Ένωση	Αρχική θερμοκρασία	Τελική θερμοκρασία
H ₂ Pc	250	482
5	231	470
6	199	437



Εικόνα 5.14: Θερμογράφηματης ένωσης 4



Εικόνα 5.15: Θερμογράφημα του συμπλόκου 5



Εικόνα 5.16: Θερμογράφημα του συμπλόκου 6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

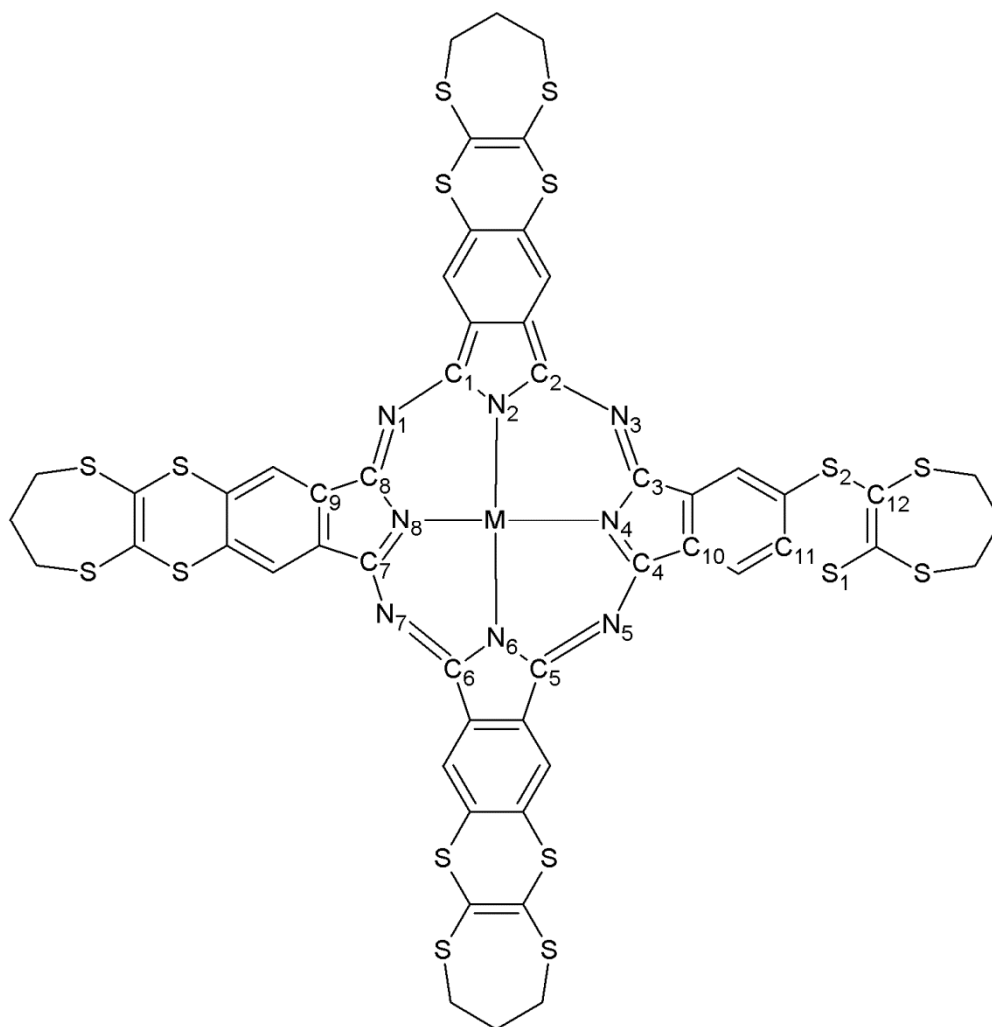
Οι υπολογισμοί έγιναν μέσω της μεθόδου DFT με χρήση του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 09⁸⁷. Ως συναρτησοειδές επιλέχθηκε το B3LYP⁸⁸. Το συναρτησοειδές B3LYP είναι εδραιωμένο για τα πολύ καλά αποτελέσματα που δίνει για οργανικά μόρια και τα αρκετά καλά αποτελέσματα για τα στοιχεία μετάπτωσης. Επίσης 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 οποία εφαρμόζονται οι θεωρητικοί υπολογισμοί στην παρούσα διατριβή, αποτελούνται από 110 άτομα κάτι το οποίο δεν μας επιτρέπει την χρήση πολύ μεγάλης βάσης. Για αυτό χρησιμοποιήθηκε η SVP η οποία είναι μια σχετικά μικρή βάση και περιγράφει καλά τα στοιχεία μεταπτώσεως.

Για την περιγραφή των IR φασμάτων έγινε χρήση της βάσης 6-311G(2d, 2p)⁹⁰.

6.1 Δομή και γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένωσης

Η βέλτιστη γεωμετρία αντιστοιχεί στο ελάχιστο της ενέργειας ως προς τις χωρικές συντεταγμένες. Οι δομές της ελεύθερης και της συμπλοκοποιημένης φθαλοκυανίνης υποβλήθηκαν στην διαδικασία της ελαχιστοποίησης της ενέργειας για τον προσδιορισμό των βέλτιστων γεωμετριών. Για λόγους διευκόλυνσης οι ονομασίες των δεσμών βασίζονται στην *Σχήμα 6.1*.



Σχήμα 6.1: Επισημασμένα άτομα φθαλοκυανίνης

Οι δομές υπολογίστηκαν στην αέρια φάση, χωρίς παρουσία διαλύτη. Σύμφωνα με τη βελτιστοποίηση της δομής ο διθειό δακτύλιος που περιέχει τα άτομα S₂, S₁ δεν είναι επίπεδος, αλλά κάμπτεται έχοντας τέσσερις πιθανές

διευθετήσεις των οποίων η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δομών δεν είναι πάνω από 0,02kcal/mol, διαφορά η οποία μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά αμελητέα. Καταλήγουμε έτσι στο συμπέρασμα ότι οι περιφερειακοί υποκαταστάτες έχουν ελευθερία κινήσεων και δεν υπάρχει διαφοροποίηση στην δομή που θα επιλέξουν. Ωστόσο ενεργειακά το μόριο της ZnPc είναι σταθερότερο από τα άλλα δύο κατά περίπου 2000E_h(Πίνακας 6.1).

Πίνακας 6.1 : Ενέργεια των θεωρητικά προβλεπόμενων δομών.

Μόριο	Ενέργεια (E_h)
H ₂ Pc	-8650,42522428
ZnPc	-10590,3233388
CdPc	-8978,71943135

Από τον υπολογισμό της δομής προέκυψαν γεωμετρικά στοιχεία τα οποία παραθέτονται στον παρακάτω πίνακα(Πίνακας 6.2).

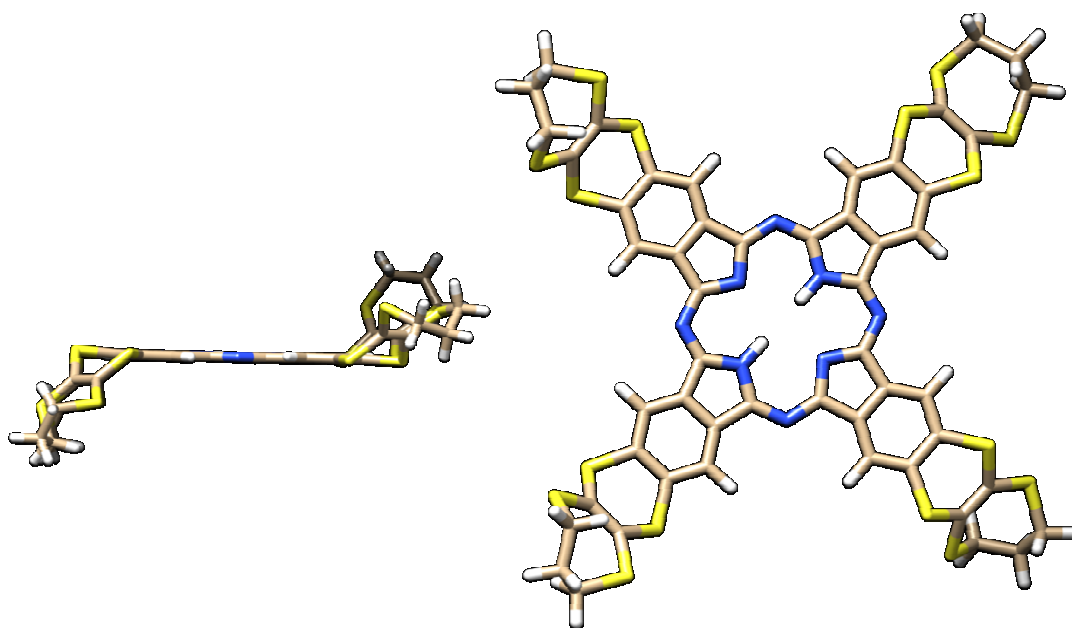
Πίνακας 6.2: Θεωρητικά υπολογισμένα μήκη δεσμών για την H₂Pc και τα σύμπλοκα 5 &

6

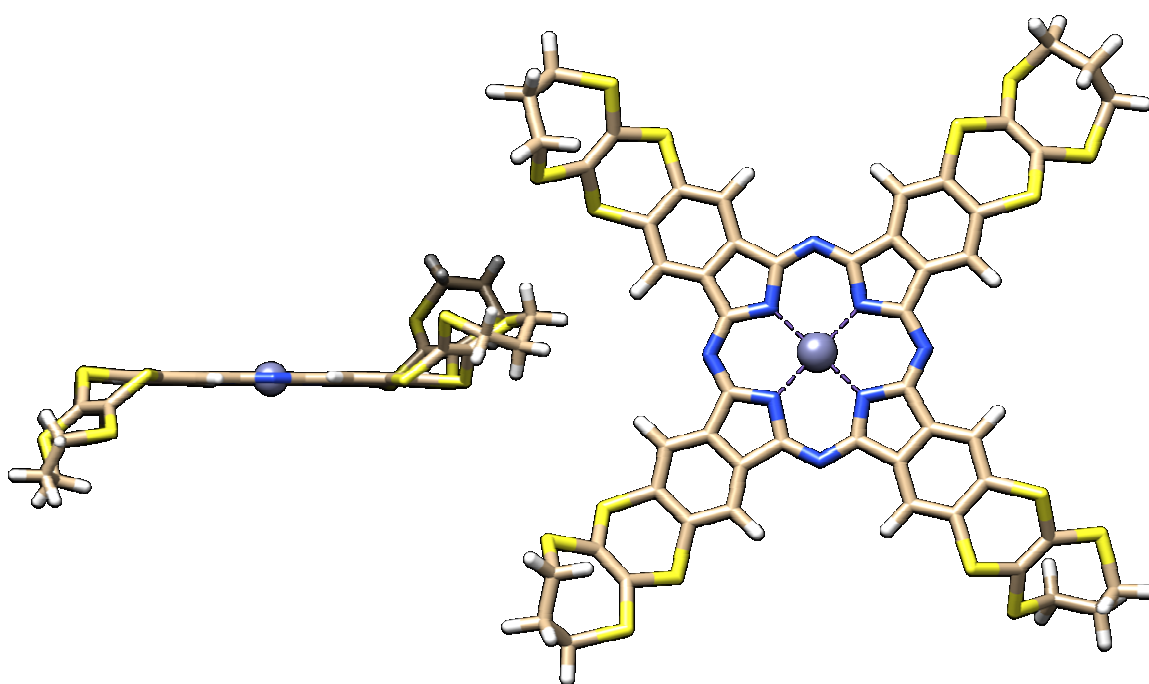
Σύμπλοκο	4	5	6
Μήκος(Å)			
N ₁ -C ₁	1.33	1.33	1.33
C ₁ -N ₂	1.37	1.37	1.37
N ₂ -C ₂	1.37	1.37	1.37
C ₂ -N ₃	1.33	1.33	1.33
N ₃ -C ₃	1.33	1.33	1.33
C ₃ -N ₄	1.37	1.37	1.37

N ₄ -C ₄	1.37	1.37	1.37
C ₄ -N ₅	1.33	1.33	1.33
N ₅ -C ₅	1.33	1.33	1.33
C ₅ -N ₆	1.37	1.37	1.37
N ₆ -C ₆	1.37	1.37	1.37
C ₆ -N ₇	1.33	1.33	1.33
N ₇ -C ₇	1.33	1.33	1.33
C ₇ -N ₈	1.37	1.37	1.37
N ₈ -C ₈	1.37	1.37	1.37
C ₈ -N ₁	1.33	1.33	1.33
N ₄ -Zn	-	1.99	-
N ₈ -Zn	-	1.99	-
N ₄ -Cd	-	-	2.00
N ₈ -Cd	-	-	2.00

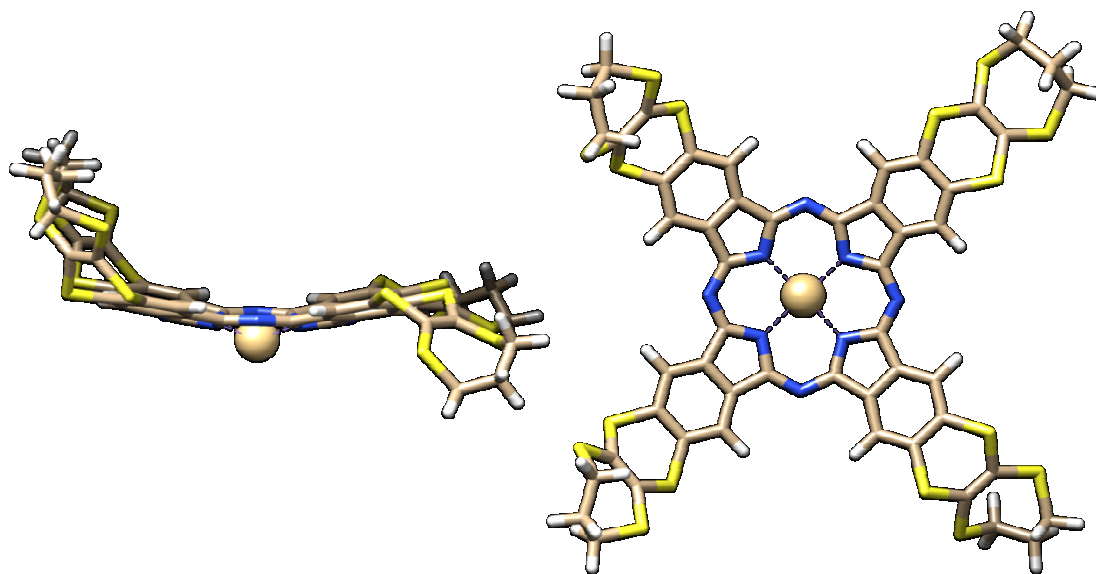
Η σύγκριση των δομών δείχνει ότι τα μόρια παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες και μια σημαντική διαφορά στη γεωμετρία τους. Το ιόν του Cd²⁺ είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του ψευδαργύρου, συνεπώς λόγω του μεγέθους του προεξέχει του κεντρικού δακτυλίου προκαλώντας παραμόρφωση της επίπεδης δομής του (Εικόνα 6.3). Πιο συγκεκριμένα στην H₂Pc καθώς και στο αντίστοιχο σύμπλοκο του ψευδαργύρου η διέδρη γωνία C₉-N₂-N₆-C₁₀ του εσωτερικού φθαλοκυανικού δακτυλίου μετρήθηκε στις 179.9°. Αντιθέτως στο σύμπλοκο του καδμίου μετρήθηκε στις 167.9° με το κεντρικό μέταλλο να προεξέχει κατά 0,62 Å από το κεντρικό φθαλοκυανικό επίπεδο.



Εικόνα 6.1: Θεωρητικά Βέλτιστη δομή της ένωσης H_2Pc



Εικόνα 6.2: Θεωρητικά Βέλτιστη δομή της ένωσης $ZnPc$



Εικόνα 6.3: Θεωρητικά Βέλτιστη δομή της ένωσης CdPc

6.2 Φασματοσκοπικά αποτελέσματα

Στα ελάχιστα της δυναμική επιφάνειας κατά τη βελτιστοποίηση των δομών έγινε ο υπολογισμός των συχνοτήτων και των εντάσεων για το φάσμα IR με 6-311G (2d, 2p) βάση. Τα αποτελέσματα παρατίθενται παρακάτω (Πίνακας 6.3 & 6.4).

Στον πίνακα εμφανίζονται οι πειραματικά παρατηρούμενες εντάσεις καθώς και οι ολοκληρωμένες εντάσεις στο θεωρητικό φάσμα οι οποίες εκφράζονται σε μονάδες km/mol . Η ακρίβεια των υπολογισμένων εντάσεων δεν αναμένεται να είναι το ίδιο καλή με τις αντίστοιχες θεωρητικές συχνότητες ούτε να ταυτίζεται απόλυτα με την πειραματικά παρατηρούμενη ένταση, αλλά δίνει μια σχετικά καλή ποιοτική εικόνα της προβλεπόμενης έντασης της κάθε κορυφής.

Συχνότητες μεγαλύτερες των 2000 cm^{-1} δεν χαρακτηρίζονται παρόλο που υπάρχει σχετική συμφωνία, όπως φαίνεται και παρακάτω. Ωστόσο τόσο η ύπαρξη υγρασίας στο πειραματικό δείγμα όσο και η αναρμονικότητα που υπάρχει κατά τους θεωρητικούς υπολογισμούς μας σε αυτά τα μήκη κύματος δυσκολεύει στην εξαγωγή σωστών συμπερασμάτων.

Πίνακας 6.3 Φασματοσκοπικά δεδομένα του συμπλόκου 5

ZnPc (exp)	Πειραματική Ένταση	ZnPc (6-311G(2d, 2p))	Ολοκληρωμένη Ένταση (km/mol)	Περιγραφή Δόνησης
489	m	459,4039	77,1802	Ασύμμετρη δόνηση εντός επιπέδου του μορίου
610	m	565,6047	39,85926	Συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου του κεντρικού δακτυλίου
739	m	711	381,5668	Εγκάρσια παλινδρομική κάμψη γωνιών των βενζολίων
795	w	793	470,3887	Συμμετρική δόνηση εκτός επιπέδου του ισοϊνδολικού δακτυλίου
812	w	817	264,817	Συμμετρική δόνηση των υπομονάδων S-C=C-S
868	m	856,8003	111,4853	Δονήσεις έκτασης των υδρογόνων των προπυλέν- υπομονάδων
903	m	934,7379	174,0638	Ασύμμετρη δόνηση εκτός επιπέδου των βενζολικών υδρογόνων
1110	m	1085	1244,405	Δονήσεις έκτασης του φθαλοκυανικού δακτυλίου
1179	m	1133	918,9145	Ασύμμετρη δόνηση των πυρρολίων του κεντρικού δακτυλίου
1274	m	1323	537,6058	Συμμετρική δόνηση έκτασης των υδρογόνων των προπυλέν- υπομονάδων
1381	s	1346	588,6592	Συμμετρική έκταση

				δεσμών της άζα ομάδας του κεντρικού δακτυλίου
1410	s	1405	966,4492	Συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου των βενζολικών υδρογόνων
1433	s	1433	1111,497	Συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου των βενζολικών υδρογόνων
1498	s	1489	288,363	Συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου των βενζολίων

Πίνακας 6.4 Φασματοσκοπικά δεδομένα του συμπλόκου 6

CdPc (exp)	Πειραματική Ένταση	CdPc (6-311G(2d, 2p))	Ολοκληρωμένη Ένταση (km/mol)	Περιγραφή Δόνησης
683	w	667	54,15841	Συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου του κεντρικού δακτυλίου
743	w	753	125,7821	Εγκάρσια παλινδρομική κάμψη γωνιών των βενζολίων
773	m	791	414,7739	Συμμετρική δόνηση εκτός επιπέδου του ισοϊνδολικού δακτυλίου
851	w	819	260,1623	Συμμετρική δόνηση των υπομονάδων S-C=C-S
873	w	843	150,1634	Δονήσεις έκτασης των υδρογόνων των προπυλέν-υπομονάδων
933	w	932	247,6063	Ασύμμετρη δόνηση εκτός επιπέδου των βενζολικών

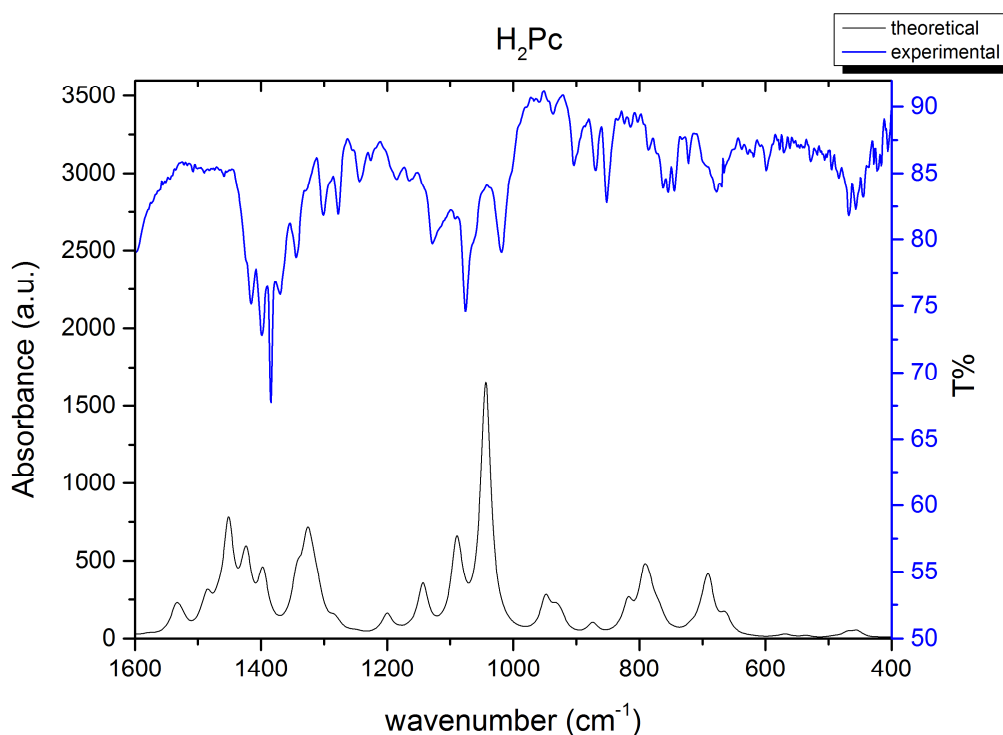
				υδρογόνων
946	w	950	364,9805	Σκελετικές δονήσεις έκτασης δεσμών του μορίου
1067	s	1080	1179,608	Συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου των βενζολικών υδρογόνων
1118	m	1107	465,3682	Δονήσεις έκτασης του φθαλοκυανικού δακτυλίου
1183	w	1131	832,5862	Ασύμμετρη δόνηση των πυρρολίων του κεντρικού δακτυλίου
1278	m	1313	388,2957	Συμμετρική δόνηση έκτασης των υδρογόνων των προπυλέν- υπομονάδων
1300	m	1338	949,4227	Συμμετρική έκταση δεσμών εντός επιπέδου του ισοϊνδολικού βενζολίου
1381	s	1394	1071,526	Συμμετρική έκταση δεσμών της άζα ομάδας του κεντρικού δακτυλίου
1403	m	1424	656,887	Συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου των βενζολικών υδρογόνων
1477	m	1487	586,6269	Συμμετρική δόνηση εντός επιπέδου των βενζολίων

Οι θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές έρχονται σε αρκετά καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα. Τυχόν διαφορές οφείλονται στο γεγονός ότι κατά τον θεωρητικό υπολογισμό το μόριο είναι απομονωμένο, στην αέρια φάση.

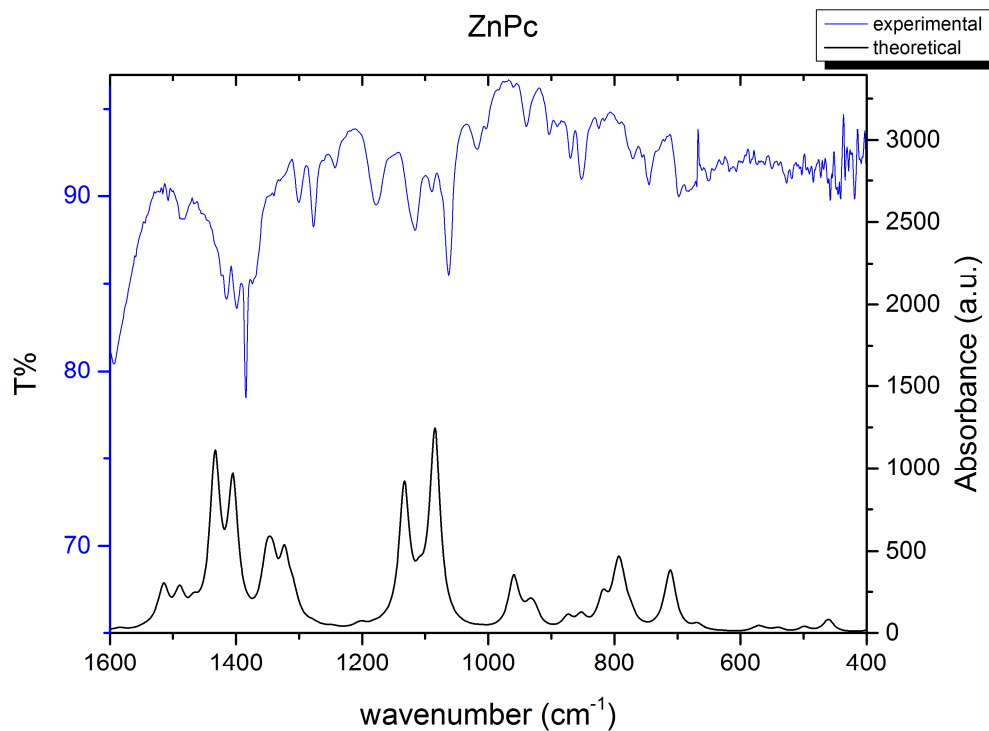
Ωστόσο είναι λογικό να υπάρχουν διαφορές μεταξύ των συμπλόκων 5 και 6 λόγω της καταστροφής της επιπεδότητας στην περίπτωση του τελευταίου.

Έτσι κυματαριθμοί οι οποίοι εκφράζουν ίδιες δονήσεις τείνουν να διαφέρουν κατά μερικές δεκάδες από το ένα σύμπλοκο στο άλλο. Αυτό επιβεβαιώνεται αρκετά καλά από τα θεωρητικώς προβλεπόμενα αποτελέσματα.

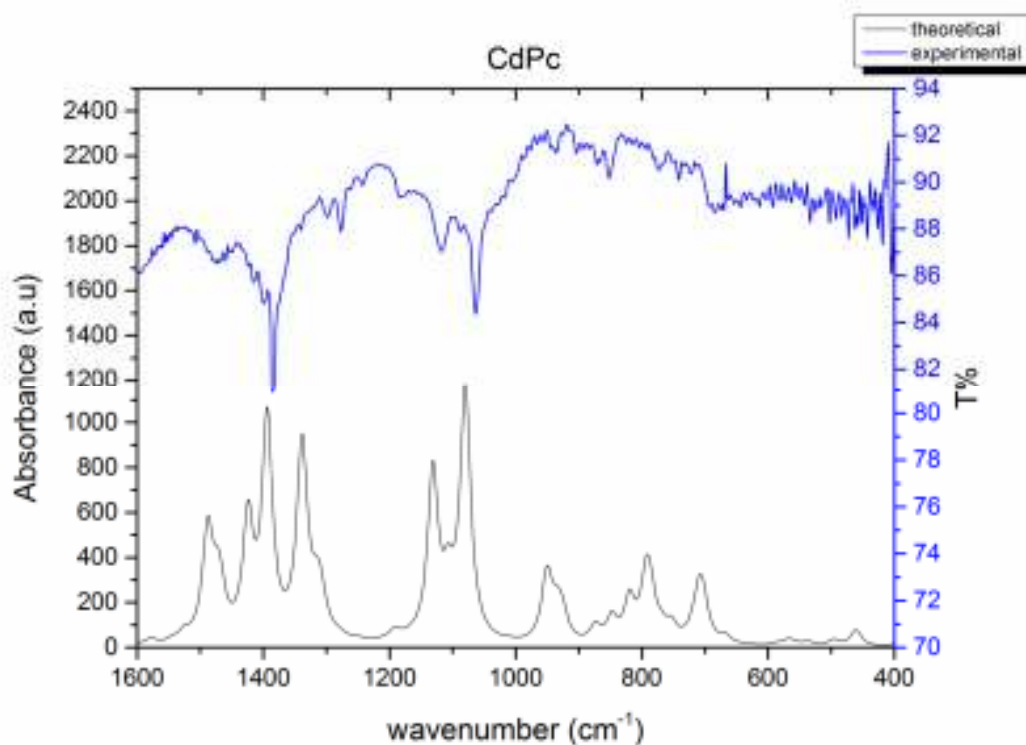
Με τη χρήση μιας λορετζιανής συνάρτησης κατανομής, χρησιμοποιώντας ένα ημιέυρος 5 κυματαριθμών έγινε οπτικοποίηση των εντάσεων που προέκυψαν από τη βάση 6-311G(2d,2p), υπό μορφή φάσματος υπερύθρου σε μορφή συγκρίσιμη με το πειραματικό φάσμα(Εικόνες 6.4 ως 6.9). Παρατηρούμε λοιπόν, όπως προαναφέρθηκε, μια εξαιρετική ομοιότητα των δύο φασμάτων επιβεβαιώνοντας έτσι τόσο την επιτυχή σύνθεση των μορίων όσο και την προτεινόμενη δομή.



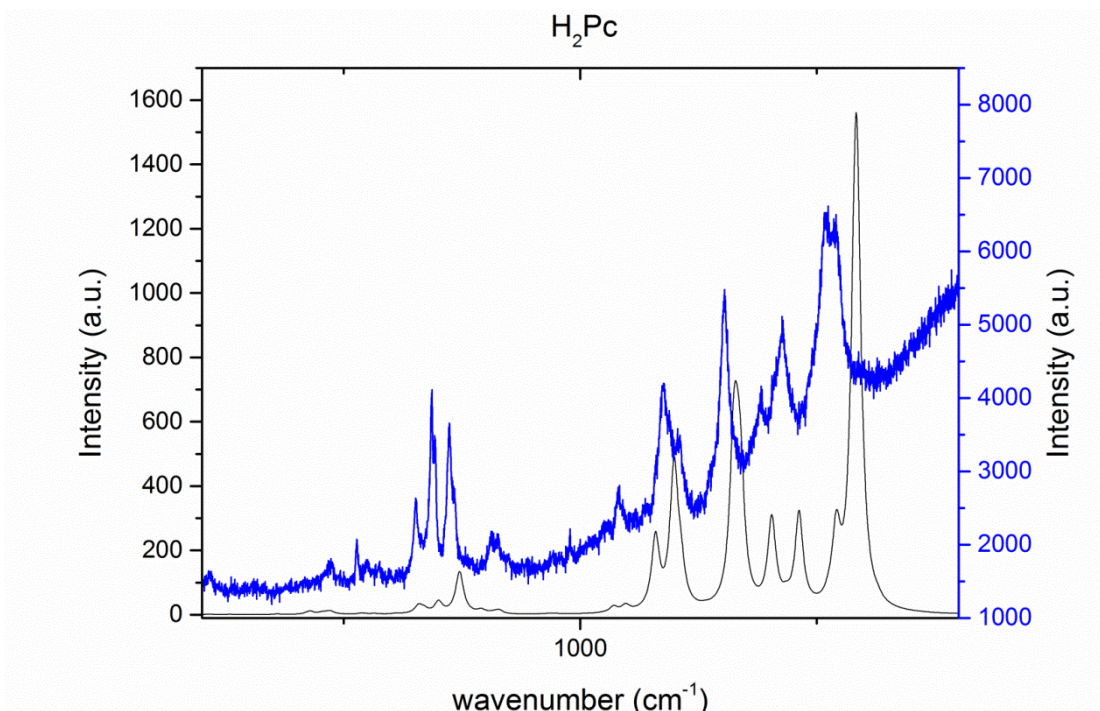
Εικόνα 6.4 Σύγκριση πειραματικού φάσματος IR(μπλε) και θεωρητικού φάσματος με βάση 6-311G(2d,2p) (μαύρο) της ένωσης 4



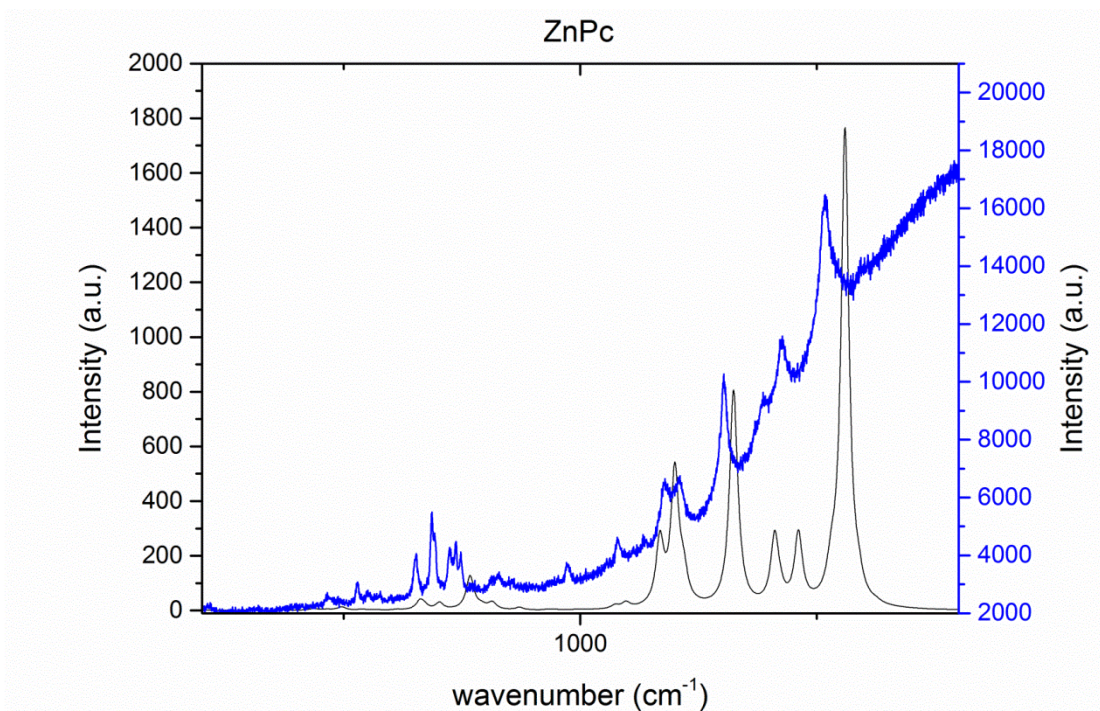
Εικόνα 6.5 Σύγκριση πειραματικού φάσματος IR (μπλε) και θεωρητικού φάσματος με βάση 6-311G(2d,2p) (μαύρο) του συμπλόκου 5



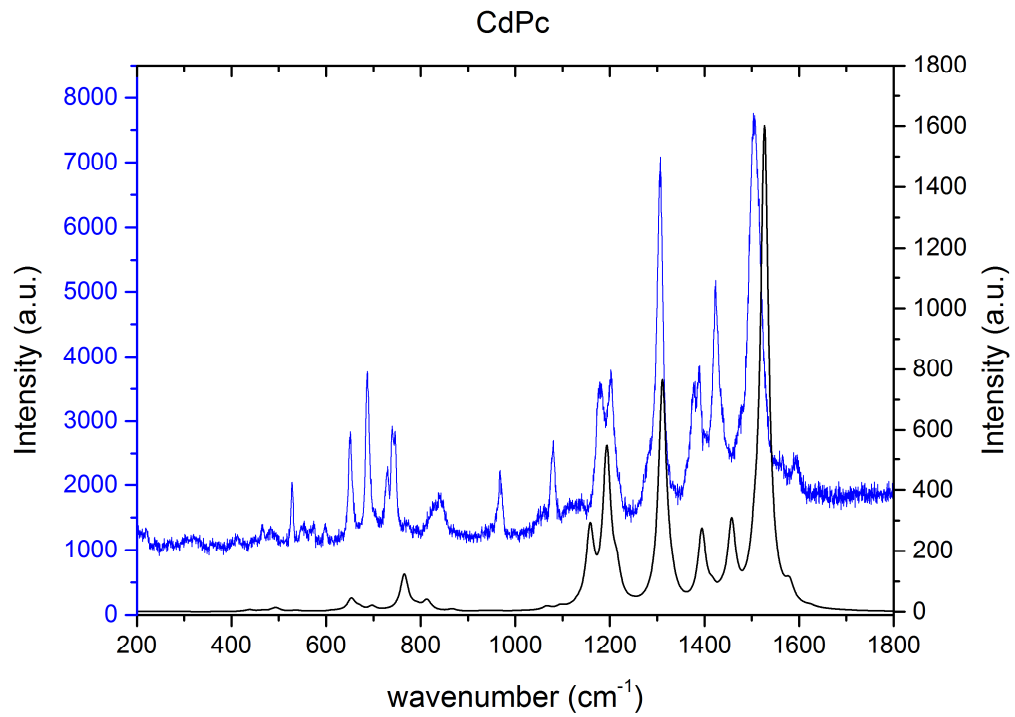
Εικόνα 6.6 Σύγκριση πειραματικού φάσματος IR (μπλε) και θεωρητικού φάσματος με βάση 6-311G(2d,2p) (μαύρο) του συμπλόκου 6



Εικόνα 6.7 Σύγκριση πειραματικού φάσματος Raman (μπλε) και θεωρητικού φάσματος με βάση 6-311G(2d,2p) (μαύρο) της ένωσης 4



Εικόνα 6.8 Σύγκριση πειραματικού φάσματος Raman (μπλε) και θεωρητικού φάσματος με βάση 6-311G(2d,2p) (μαύρο) του συμπλόκου 5



Εικόνα 6.9 Σύγκριση πειραματικού φάσματος Raman (μπλε) και θεωρητικού φάσματος με βάση 6-311G(2d,2p) (μαύρο) του συμπλόκου 6

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Abinitio	Εξ αρχής
Aggregation	Συσσωμάτωση
CV	Κυκλική βολταμμετρία
DFT	Density Functional Theory
Doping	Εισαγωγή προσμίξεων
Emission	Εκπομπή
Excitation	Διέγερση
Exciton	Εξιτόνιο
HOMO	Ενεργειακά υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
ICI	Imperial Chemical Industries
LUMO	Ενεργειακά χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
Shift	Μετατόπιση
Singlet oxygen	Απλό οξυγόνο

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Å	Μονάδα Angström (10^{-10} m)
DMAE	Διμεθυλάμινο εθανόλη
DMSO	Διμέθυλοσουλφοξείδιο
DMF	Διμέθυλοφορμαμίδιο
H ₂ Pc	ελεύθερη μετάλλου φθαλοκυανίνη
H-K	Hohenberg-Kohn
IR	υπέρυθρη ακτινοβολία
K-S	Kohn-Sham
MPc	μέταλλο-φθαλοκυανίνη
Pc	φθαλοκυανίνη
T	θερμοκρασία
TGA	Θερμοσταθμική ανάλυση
UV	υπεριώδης ακτινοβολία

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1) N. B. Mckeown, Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge, 1-10, (1998)
- 2) H. de Diesbach, E. von der Weid, Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le euivre et la pyridine, Helv. Chim. Acta, 10, 886, (1927)
- 3) Dandridge, A.G., Drescher, H.A.E., and Thomas, J., Dyes. British Patent, 169, (1929)
- 4) 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)
- 5) α) Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, J. Chem. Soc., 1016, (1934)
β) Linstead, R.P., and Lowe, A.R., Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide, J. Chem. Soc., 1022, (1934)
γ) Linstead, R.P., and Lowe, A.R., Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, J. Chem. Soc., 1031, (1934)
δ) Byrne, G.T., Linstead, R.P., and Lowe, A.R., Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine, J. Chem. Soc., 1071, (1934)
- 6) A. B. P. Lever, The Phthalocyanines, Adv. Inorg. Radiochem., 7 , 27, (1965)
- 7) M. Hanack, H. Heckmann, R. Polley, in Methoden der Organischen Chemie (Houben–Weyl), vol. E9d; 4th Ed.; Thieme Verlag :Stuttgart, (1997)
- 8) J. H. Sharp and M. Larsson, Synthesis and photophysics of diaza-crown ether-based bisporphyrins, J. Phys. Chem. 72, 3230, (1968)

-
- 9) D. Verma, R. Dash, K. S. Katti, D. L. Schulz and A. N. Caruso, Molecular interactions in intercalated organically modified clay and clay-polycaprolactam nanocomposites: experiments and modeling, *Spectrochimica*, (2006)
 - 10) F. Iwatsu, Size effects on the alpha- beta transformation of the phthalocyanine crystals, *J. Phys. Chem.* 92, 1678 (1988)
 - 11) Egerton, A. C.; Everett, A. J.; Minkoff, G. J.; Rudarakanchana, S.; Salooja, K. C., The chromatographic analysis of organic peroxides, *Anal. Chim. Acta.* 10, 422, (1954)
 - 12) Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P.; *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol.1, VCH, (1989)
 - 13) Rosenthal, I.; Ben-Hur, E.; in Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P.; *Phthalocyanines Properties and Applications* VCH, Vol. 1 393-425, (1989)
 - 14) Rosenthal, I., *Phthalocyanines as Photodynamic Sensitizers*, *Photochem. Photobiol.*, 53, 859-870, (1991)
 - 15) Henderson, B. W.; Dougherty, T. J., *Photodynamic Therapy Using Endogenous Photosensitization for Gastrointestinal Tumors*, *Photochem. Photobiol.*, 55, 145-157, (1992)
 - 16) Emmelius, M. K.; Pawlowski, G.; Vollmann, H., *Soluble and Stable Near-Infrared Dyes Based on Polycyclic Aromatics*, *Angew. Chem.*, 28, 1445-1470, (1989)
 - 17) Nicolson, M. M.; in Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P.; *Phthalocyanines Properties and Applications*, New York, VCH, Vol. 3, 75-117, (1993)
 - 18) Brown, K. M.; Gleim, K. T.; Urban, P., *Soluble Phthalocyanines and related compounds*, *Oil Gas* , 57, 73-78 (1959)
 - 19) Salazar, P.; In UOP Mercox process. *Handbook of Petroleum Process*, R. A. Meyers, Part 9, McGraw-Hill, New York, (1992)
 - 20) Schneider, G.; Wohrle, D.; Spiller, W.; Stark, J.; Schulz-Ekloff, G.; *Photochemistry and Photobiology*, 60, 333-342, (1994)
 - 21) Gerdes, R.; Bartels, O.; Schneider, G.; Wohrle, D.; Schulz-Ekloff, G.; *Photooxidation of sulfide, thiol, phenols, and cyclopentadiene by artificial*

-
- light and solar light irradiation, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 1, 41-47,(1999)
- 22) Wohrle, D.; Suvorova, O.; Gerdes, R.; Bartels, O.; Lapok, L.; Baziakina, N.; Makarov, S.; Slodek, A.; *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 3(10), 30- 46,(2002)
- 23) Wohrle, D.; Meissner, D.; *Organic solar cells*, in *Adv. Mater.*, 3, 129-138. 44 Łukasz Łapok, (1991)
- 24) Nazeeruddin, Md. K.; Humphry-Baker, M.; Gratzel, M.; Murrer, B. A., *Polymers functionalized with chromophores for applications in photovoltaics, photonics and medicine*, *Chem. Commun.*, 719-720,(1998)
- 25) Nazeeruddin, Md. K.; Humphry-Baker, M.; Gratzel, M.; Wohrle, D.; Schnurpfeil, G.; Schneider, G.; Hirth, A.; Trombach, N., *Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by zinc and aluminum phthalocyanines*, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, 230-237,(1999)
- 26) Piechocki, C.; Simon, J.; Skoulios, A.; Guillon, D.; Weber, P., *Synthesis of a new water-soluble octa-cationic phthalocyanine derivative for PDT*, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5245,(1982)
- 27) Cammidge, A. N.; Cook, M. J.; Harrison, K. J.; McKeown, N. B.; *Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa (alkoxymethyl)phthalocyanines; a new series of discotic liquid crystals*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 3053, (1991)
- 28) Van der Pol, J. F.; Neeleman, E.; Zwikker, J. W.; Notte, R. J. M.; Drenth, W.; Aerts, J.; Visser, R.; Picken, S. J., *Soluble Phthalocyanines and Related Compounds*, *Liq. Cryst.*, 6, 577,(1989)
- 29) Batey, J.; Petty, M. C.; Roberts, G. G.; Wright, D. R.; *Electronic devices incorporating stable phthalocyanine Langmuir-Blodgett films*, *Electron. Lett.* 20, 489,(1984)
- 30) Zagal, J. H.; *Electrocatalysis of hydrazine electrooxidation by phthalocyanines adsorbed on graphite*, *J. Electroanal. Chem.*, 109, 389,(1980)
- 31) Kikuchi, T.; Sasaki, H.; Toshima, S.; *Laser-induced polymerization of SiI₄*, *Chem. Lett.*, 5,(1980)

-
- 32) Nicolson, M. M.; in Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P.; Phthalocyanine: Properties and Applications, New York, VCH, Vol. 4, 79-181,(1996)
- 33) Ahuja, R. C.; Hauffe, K.; Ber., Charge Transfer across Organic Photoconductor/Insulating Liquid Interface. Part IQ Metal Free Phthalocyanine/Alkanes, Bunsenges. Phys. Chem., 84, 68,(1980)
- 34) Nelson J. In The Physics of Solar Cells, Imperial College Press, pp 17–39, (2002)
- 35) Scharber MC, Muehlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger AJ and Brabec CJ., Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells, Adv. Mater; 18: 789–794, (2006)
- 36) Winder C, Matt G, Hummelen JC, Janssen RAJ, Sariciftci NS and Brabec CJ., Proceedings of Symposium P on Thin Film Materials for Photovoltaics, Thin Solid Films; 403–404: 373–379,(2002)
- 37) Stubinger T and Brutting W., Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells, *J. Appl. Phys.*; 90: 3632–3641,(2001)
- 38) Peumans P and Forrest SR., High-resolution transmission electron microscopy of structural changes at and near surfaces of ZnTe crystals, *Appl. Phys. Lett.*, 79: 125,(1996)
- 39) Hanack, M.; Hees, M.; Stihler, P.; Winter, G.; Subramanian, L. R. In Handbook of Conducting Polymers, Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., and Reynolds, J. R., Eds., Marcel Dekker, New York, 381, (1998)
- 40) Gürek, A. G.; Bekaroglu, Synthesis of dihydroxy silicon phthalocyanine tetrasulfonic acid and poly- μ -oxo silicon phthalocyanine tetrasulfonic acid, *O. J. Porphyrins Phthalocyanines* 1997, 1, 67–76.
- 41) Wörhle, D.; Benters, R.; Suvorova, O.; Schurpfeil, G.; Trombach, N.; Bogdahn-Rai, T., Syntheses of structurally uniform polymeric phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 491–497, (2000)
- 42) Achar, B. N.; Fohlen, F. M.; Parker, J. A., Phthalocyanine polymers II. Synthesis and characterization of some metal phthalocyanine sheet oligomers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 20, 1785–1790,(1982)

-
- 43) Venkatachalam, S.; Rao, K. V. C.; Manoharan, P. T., ESR and magnetic properties of electrically conducting metallophthalocyanine polymers, *J. Polym. Sci. Part B*, 32, 37-52,(1994)
- 44) Kingsborough, R. P.; Swager, T. M. *Angew.*, A Highly Conductive Macrocycle-Linked Metallophthalocyanine Polymer, *Chem. Int. Ed.*, 39, 2897–2900,(2000)
- 45) Loewe, R. S.; Tomizaki, K.; Youngblood, W. J.; Bo, Z.; Lindsey, Synthesis of Perylene-Porphyrin Building Blocks and Rod-Like Oligomers for Light-Harvesting Applications, *J. S. J. Mater. Chem.*, 12, 3438–3451,(2002)
- 46) Liu, Z.; Schmidt, I.; Thamyongkit, P.; Loewe, R. S.; Syomin, D.; Diers, J. R.; Zhao, Q.; Misra, V.; Lindsey, J. S., Bocian, D. F., Synthesis and film-forming properties of Ethynylporphyrins, *Chem. Mater.*, in press. 26, (2005)
- 47) Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P.; *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol.1, VCH, (1989)
- 48) Berezin, B. D.; *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, John Wiley & Sons, (1981)
- 49) Ali, H.; van Lier, J.E. Porphyrins and phthalocyanines as photosensitizers and radiosensitizers. In *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medecine*; Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R., Eds.; World Scientific: Singapore, pp. 1-119, (2010)
- 50) Alonso, C.; Boyle, R.W. Bioconjugates of porphyrins and related molecules for photodynamic Therapy. In *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medecine*; Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R., Eds.; World Scientific: Singapore, pp. 121-190, (2010)
- 51) Ethirajan, M.; Patel, N.J.; Pandey, R.K. Porphyrin-based multifunctional agents for tumor imaging and photodynamic therapy (PDT). In *Handbook of Porphyrin Science with Applicationsto Chemistry, Physics, Materials*

-
- Science, Engineering, Biology and Medicine; Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R., Eds.; World Scientific: Singapore, pp. 249-323, (2010)
- 52) Jux, N.; Röder, B. Targeting strategies for tetrapyrrole-based photodynamic therapy. In Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine; Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R., Eds.; World Scientific: Singapore, pp. 325-401, (2010)
- 53) Nyokong, T.; Antunes, E. Photochemical and photophysical properties of metallophthalocyanines. In Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine; Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R., Eds.; World Scientific: Singapore, 247-349, (2010)
- 54) Fukuda, T.; Kobayashi, N. UV-visible absorption spectroscopic properties of phthalocyanines and related macrocycles. In Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine; Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R., Eds.; World Scientific: Singapore, 1-645, (2010)
- 55) Dietze, A.; Peng, Q.; Selbo, P.K.; Kaalhus, O.; Muller, C.; Bown, S.; Berg, K. Enhanced photodynamic destruction of a transplantable fibrosarcoma using photochemical internalisation of gelonin. *Br. J. Cancer*, 92, 2004-2009, (2005)
- 56) Selbo, P.K.; Sivam, G.; Fodstad, O.; Sandvig, K.; Berg, K. In vivo documentation of photochemical internalization, a novel approach to site specific cancer therapy. *Int. J. Cancer*, 92, 761-766, (2001)
- 57) Adigbli, D.K.; Wilson, D.G.; Farooqui, N.; Sousi, E.; Risley, P.; Taylor, I.; Macrobert, A.J.; Loizidou, M. Photochemical internalisation of chemotherapy potentiates killing of multidrug resistant breast and bladder cancer cells. *Br. J. Cancer*, 97, 502-512. *Molecules*, 17129, (2012)
- 58) Norum, O.J.; Selbo, P.K.; Weyergang, A.; Giercksky, K.E.; Berg, K. Photochemical internalization (PCI) in cancer therapy: From bench towards bedside medicine. *J. Photochem. Photobiol. B*, 96, 83-92, (2009)
- 59) Norum, O.J.; Bruland, O.S.; Gorunova, L.; Berg, K. Photochemical internalization of bleomycin before external-beam radiotherapy improves

-
- locoregional control in a human sarcoma model. *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, 75, 878-885,(2009)
- 60) Prasmickaite, L.; Hogset, A.; Selbo, P.K.; Engesaeter, B.O.; Hellum, M.; Berg, K. Photochemical disruption of endocytic vesicles before delivery of drugs: A new strategy for cancer therapy. *Br. J. Cancer*, 86, 652-657, (2002)
- 61) Hogset, A.; Prasmickaite, L.; Selbo, P.K.; Hellum, M.; Engesaeter, B.O.; Bonsted, A.; Berg, K. Photochemical internalisation in drug and gene delivery. *Adv. Drug Deliv.*, 56, 95-115,(2004)
- 62) Ben-Hur, E.; Rosenthal, I. The phthalocyanines: A new class of mammalian cells photosensitizers with a potential for cancer phototherapy. *Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys. Chem. Med.*, 47, 145-147,(1985)
- 63) Brasseur, N.; Ali, H.; Autenrieth, D.; Langlois, R.; van Lier, J.E. Biological activities of phthalocyanines-III. Photoinactivation of V-79 Chinese hamster cells by tetrasulfophthalocyanines. *Photochem. Photobiol.*, 42, 515-521,(1985)
- 64) Ackroyd, R.; Kelty, C.; Brown, N.; Reed, M. The history of photodetection and photodynamic therapy. *Photochem. Photobiol.*, 74, 656-669, (2001)
- 65) Dolmans, D.E.; Fukumura, D.; Jain, R.K. Photodynamic therapy for cancer. *Nat. Rev. Cancer*, 3, 380-387, (2003)
- 66) Sharman, W.M.; Allen, C.M.; van Lier, J.E. Photodynamic therapeutics: Basic principles and clinical applications. *Drug Discov. Today*, 4, 507-517,(1999)
- 67) Allen, C.M.; Langlois, R.; Sharman, W.M.; La, M.C.; van Lier, J.E. Photodynamic properties of amphiphilic derivatives of aluminum tetrasulfophthalocyanine. *Photochem. Photobiol.*, 76, 208-216,(2002)
- 68) Brown, S.B.; Brown, J.E.; Vernon, D.I. Photosensitising drugs—Their potential in oncology. *Expert Opin. Invest. Drugs*, 8, 1967-1979,(1999)
- 69) Allison, R.R. Photosensitizers in clinical PDT. *Photodiag. Photod. Ther.*, 1, 27-42,(2004)
- 70) Lange, N. Controlled drug delivery in photodynamic therapy and fluorescence-based diagnosis of cancer. In *Handbook of Biomedical*

-
- Fluorescence; Mary-Ann, M., Brian, W.P., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 563-635, (2003)
- 71) Josefsen, L.B.; Boyle, R.W. Photodynamic therapy and the development of metal-based photosensitisers. *Met. Based Drugs*, 1-24,(2008)
- 72) Ethirajan, M.; Saenz, C.; Gupta, A.; Dobhal, M.P.; Pandey, R.K. Photosensitizers for photodynamic therapy and imaging. In *Advances in Photodynamic Therapy: Basic, Translational, and Clinical*; Michael, R.H., Pawel, M., Eds.; Artech House: Boston, MA, USA, 13-39,(2008)
- 73) Stolik, S.; Delgado, J.A.; Perez, A.; Anasagasti, L. Measurement of the penetration depths of red and near infrared light in human "ex vivo" tissues. *J. Photochem. Photobiol. B* 2000, 57, 90-93. *Molecules*, 17130, (2012)
- 74) Sevick-Muraca, E.M.; Godavarty, A.; Houston, J.P.; Thompson, A.B.; Roy, R. Near-infrared imaging with fluorescent contrast agents. In *Handbook of Biomedical Fluorescence*; Mycek, M.-A., Pogue, B.W., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA,445-527, (2003)
- 75) MacDonald, I.J.; Dougherty, T.J. Basic principles of photodynamic therapy. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 5, 105-129,(2001)
- 76) Lang, K.; Mosinger, J.; Wagnerova, D.M. Photophysical properties of porphyrinoid sensitizers non-covalently bound to host molecules, models for photodynamic therapy. *Coord. Chem. Rev.*, 248, 321-350,(2004)
- 77) Jori, G. Far-red-absorbing photosensitizers—Their use in the photodynamic therapy of tumors. *J. Photochem. Photobiol. A*, 62, 371-378,(1992)
- 78) Haddad, R.; Blumenfeld, A.; Siegal, A.; Kaplan, O.; Cohen, M.; Skornick, Y.; Kashtan, H. In vitro and in vivo effects of photodynamic therapy on murine malignant melanoma. *Ann. Surg.Oncol.*, 5, 241-247,(1998)
- 79) Boyle, R.W.; Dolphin, D. Structure and biodistribution relationships of photodynamic sensitizers. *Photochem. Photobiol.*, 64, 469-485,(1996)
- 80) Bonnett, R. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.*, 24, 19-33, (1995)
- 81) Rio, Y.; Rodriguez-Morgade, M.S.; Torres, T. Modulating the electronic properties of porphyrinoids: A voyage from the violet to the infrared

-
- regions of the electromagnetic spectrum. *Org. Biomol.Chem.*, 6, 1877-1894,(2008)
- 82) Ali, H.; van Lier, J.E. Metal complexes as photo- and radiosensitizers. *Chem. Rev.*, 99, 2379-2450,(1999)
- 83) Claessens, C.G.; Blau, W.J.; Cook, M.; Hanack, M.; Nolte, R.J.M.; Torres, T.; Whörle, D. Phthalocyanines and phthalocyanine analogues: The quest for applicable optical properties. *Monatsh. Chem./Chem. Monthly*, 132, 3 11, (2001)
- 84) Nyokong, T.; Isago, H. The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 8, 1083-1090, (2004)
- 85) Foley, M.S.; Beeby, A.; Parker, A.W.; Bishop, S.M.; Phillips, D. Excited triplet state photophysics of the sulphonated aluminium phthalocyanines bound to human serum albumin. *J. Photochem. Photobiol. B*, 38, 10-17, (1997)
- 86) Feofanov, A.; Grichine, A.; Karmakova, T.; Kazachkina, N.; Pecherskih, E.; Yakubovskaya, R.; Luk'yanets, E.; Derkacheva, V.; Egret-Charlier, M.; Vigny, P. Chelation with metal is not essential for antitumor photodynamic activity of sulfonated phthalocyanines. *Photochem. Photobiol.*, 75, 527-533, (2002)
- 87)N. Argaman and G. Makov, arXiv:physics/9806013v2 (1999)
- 88)L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542-548, (1927)
- 89) Helmut Eschrig, "The Fundamentals of Density Functional Theory",TEUBNER-TEXTE zur Physik,74-79, (1996)
- 90)Kohn, Walter; Sham, Lu Jeu. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Physical Review*,140 (4A): A1133–A1138,(1965)

-
- 91) Parr, Robert G.; Yang, Weitao. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press.,(1994)
- 92) B. Brena, C. Puglia, M. de Simone, M. Coreno, K. Tarafder, V. Feyer, R. Banerjee, E. Göthelid, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, and O. Eriksson, J. Chem. Phys. 134, 074312 (2011)
- 93) 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)
- 94) A) Becke, A. D. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, 38, 3098, (1988)
- 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)
- 95) P. J. Hay, Gaussian basis sets for molecular calculations - representation of 3D orbitals in transition-metal atoms, J. Chem. Phys., 66, 4377-84, (1977)
- 96) W.J. Schutte, M.S. Rehbach, J.H. Sluyters, Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, Journal of Physical Chemistry 97, 6069-6073, (1993)