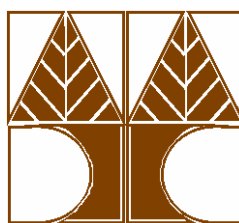


ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

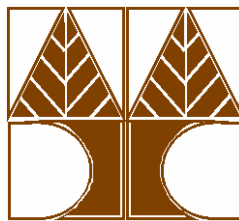
**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΩΝ ΜΕ
ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΟΥΣ
ΑΖΟΪΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΜΕ
ΒΕΛΤΙΩΜΕΝΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

ΛΕΥΚΙΑ Α. ΠΑΝΑΓΙΩΤΙΔΟΥ



**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ**

Νοέμβριος 2006



**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΛΕΥΚΙΑ Α. ΠΑΝΑΓΙΩΤΙΔΟΥ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΩΝ
ΛΑΝΘΑΝΙΔΩΝ ΜΕ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΟΥΣ
ΑΖΟΪΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΜΕ ΒΕΛΤΙΩΜΕΝΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Ερευνητικός Σύμβουλος: Αναπλ. Καθ. Δρ. Αναστάσιος Δ. Κεραμιδάς

Εξεταστική Επιτροπή:

- 1) Καθηγήτρια Δρ. Δήμητρα Κόβαλα-Δεμερτζή**
- 2) Επίκ. Καθηγητής Δρ. Ιωάννης Χ. Πλακατούρας**
- 3) Λέκτ. Δρ. Σοφία Χ. Hayes**
- 4) Επίκ. Καθηγητής Δρ. Ιωάννης Πασχαλίδης**
- 5) Αναπλ. Καθηγητής Δρ. Αναστάσιος Δ. Κεραμιδάς**

Στους γονείς μου,
Ανδρέα και Ανδρούλα Παναγιωτίδη

Πρόλογος

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη στο Ερευνητικό Εργαστήριο Ανόργανης και Βιοανόργανης Σύνθεσης στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Αναστάσιου Δ. Κεραμιδά (Σεπτέμβριος 2001 – Ιούνιος 2006).

Τελειώνοντας την Διδακτορική μου Διατριβή θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, Δρ. Αναστάσιο Δ. Κεραμιδά, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου, για την καθοδήγηση την οποία μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια καθώς και τις πολύτιμες συμβουλές του οι οποίες αποσκοπούσαν πάντα στο βελτιστοποίηση του τελικού μου στόχου, της Διατριβής.

Ευχαριστώ τον Δρ. Παναγιώτη Λιανό, Καθηγητή του Γενικού Τμήματος της Πολυτεχνικής Σχολής Πανεπιστημίου Πατρών καθώς και τον Δρ. Ηλία Σταθάτο για τις μετρήσεις φθορισμού και την συνεργασία την οποία είχαμε. Επίσης ευχαριστώ το Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας για την επί μέρους χρηματοδότηση της Διδακτορικής μου Διατριβής μέσω του Ερευνητικού Προγράμματος Ακτινοβολία (ΚΥ-ΕΛ/0603/130).

Επίσης, θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην εξεταστική επιτροπή, Επικ. Καθηγήτρια Δρ. Δήμητρα Κόβαλα-Δεμερτζή, Επικ. Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πλακατούρα, Επικ. Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη, Λεκτ. Δρ. Σοφία Χ. Hayes για τις υποδείξεις στην επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διατριβής.

Δήλωση για την Διεξαγωγή Πειραματικών Διαδικασιών

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός (Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, Φασματοσκοπία Υπεριώδους, Φασματοσκοπία Φθορισμού) των υποκαταστατών και των συμπλόκων έγιναν από εμένα στο Εργαστήριο Συνθετικής και Βιοανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου.

Η μέτρηση των τριπλών καταστάσεων των μορίων έγινε από εμένα στο εργαστήριο του Μηχανολογικού Τμήματος της Πολυτεχνικής Σχολής Πανεπιστημίου Πατρών σε συνεργασία με τον Δρ. Ηλία Σταθάτο, υπό την ευθύνη του Καθηγητή Δρ. Παναγιώτη Λιανού. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν μέσα στα πλαίσια συνεργασίας του Προγράμματος Κύπρου-Ελλάδας «Ακτινοβολία» (ΚΥ-ΕΛ/0603/130) με χρηματοδότηση του Ιδρύματος Προώθησης Ερευνών.

Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών έγινε στο Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου από τον Αναπλ. Καθηγητή Δρ. Αναστάσιο Δ. Κεραμιδά.

Οι στοιχειακές αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν στο Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου από την Δρ. Χρυσούλα Δρούζα.

Ημερομηνία 22/10/2006

Υπογραφή _____

Περίληψη

Στην εργασία αυτή συντέθηκαν καινούργιοι υποκαταστάτες με άτομα δότες ηλεκτρονίων άζωτα και οξυγόνα οι οποίοι μπορούν να μεταφέρουν φορτίο. Συντέθηκαν υποκαταστάτες παράγωγα των τριαζινών, της τριαζόλης, της τετραζίνης, ιμιδαζολικού τύπου και βάσεις Schiff. Οι υποκαταστάτες αυτοί συμπλοκοποιήθηκαν με τα μέταλλα των λανθανιδών και έδωσαν μονοπυρηνικά και διπυρηνικά σύμπλοκα. Την σφαίρα ένταξης των μετάλλων συμπλήρωσαν μόρια β-δικετόνης, γνωστά για την σταθερότητα των συμπλόκων που σχηματίζουν με μεταλλοϊόντα, ώστε να αποφευχθεί η ένταξη μορίων διαλύτη στα μέταλλα τα οποία προκαλούν απόσβεση του φθορισμού.

Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων αυτών στην στερεή κατάσταση έγινε με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD) ενώ η μελέτη των συμπλόκων στο διάλυμα έγινε με φασματοσκοπία παραμαγνητικού Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR), φασματοσκοπία Υπεριώδους και φασματοσκοπία Φθορισμού. Η φασματοσκοπία υπεριώδους έδειξε ότι οι αρωματικοί υποκαταστάτες απορροφούν ενέργεια στην υπεριώδη περιοχή. Οι μετρήσεις φθορισμού έδειξαν ότι η ενέργεια την οποία απορροφούν οι αρωματικοί υποκαταστάτες μεταφέρεται αποτελεσματικά στα λανθανιδικά ιόντα ενώ η κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ έδωσε πληροφορίες για το πως μπορεί να γίνεται η μεταφορά ενέργειας.

Ελάχιστη μεταβολή στην δομή του αρωματικού υποκαταστάτη βρέθηκε ότι προκαλεί μεγάλες αλλαγές στον φθορισμό του συμπλόκου.

Οι σχετικές αποδόσεις φθορισμού κάποιων από τα λανθανιδικά σύμπλοκα, είναι μεγαλύτερες από τις αποδόσεις φθορισμού παρόμοιων συμπλόκων της μέχρι στιγμής βιβλιογραφίας.

Abstract

They have been synthesized novel aromatic nitrogen and oxygen donor ligands which they can act as charge transfers. The new ligands are -1,3,5-triazine, -1,2,4-triazine and triazole type ligands as well as tetrazine, imidazole and Schiff bases derivatives. Reaction of aromatic ligands with lanthanides(III) lead to the formation of ternary mono- and di-nuclear complexes. Coordination sphere of each metal is completed by β -diketone molecules in order to avoid the coordination of solvent molecules which they quench fluorescence.

Complexes were characterized with X-Ray Diffraction in the solid state while solutions of the complexes were characterized using paramagnetic Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and UV spectroscopy. Fluorescence measurements were also performed.

UV spectroscopy showed that the new ligands absorb energy while fluorescence measurements revealed that there's an excellent energy transfer from aromatic ligand to the metal ion. Crystallographic data has shown possible paths for energy transfer and illustrated how energy transfer can be more effective.

We've noticed that only a relatively minor change in the structure of the ligand results in a striking difference in the luminescence observed from the complex when irradiated with ultraviolet light.

Some of the complexes, have relative fluorescence yields much greater than that of closely related complexes arising from bibliographic data until now.

Περιεχόμενα	Σελ.
Πρόλογος	1
Δήλωση για την Διεξαγωγή Πειραματικών Διαδικασιών	2
Περίληψη	3
Abstract	4
Περιεχόμενα	5
Περιεχόμενα Σχημάτων	8
Περιεχόμενα Πινάκων	17
1 Εισαγωγή	21
1.1 Στόχος	21
1.2 Χημεία Λανθανιδών	23
1.2.1 Φθορισμός Μετάλλων των Λανθανιδών	26
1.3 Εφαρμογές Συμπλόκων Λανθανιδών	26
1.3.1 Βιολογικές Εφαρμογές	27
1.3.2 Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (OLEDs)	34
1.4 Μελέτες Φθορισμού Λανθανιδικών Συμπλόκων Με Ετεροκυκλικούς Αζοϋποκαταστάτες	36
1.4.1 Ο Ρόλος των β-Δικετονών	48
1.5 Θεωρία Φθορισμού	49
1.5.1 Διάγραμμα Jablonski	50
1.5.2 Μεταφορά Ενέργειας Από το Μέταλλο στον Υποκαταστάτη (LMCT) μέσω Φαινομένου Αντένας (Antenna Effect)	53
1.5.3 Κανόνας Kasha (Kasha's Rule)	58
1.5.4 Φθορισμός Λανθανιδών	58
1.5.5 Απόσβεση Φθορισμού (Quenching)	59
2 Πειραματικό Μέρος	60
2.1 Αντιδραστήρια	60
2.2 Σύνθεση Υποκαταστατών	61
2.2.1 Σύνθεση Τριαζινικών, Τριαζολικού και Τετραζινικού Υποκαταστάτη	61
2.2.2 Σύνθεση Ιμιδαζολικών Υποκαταστατών	64
2.2.3 Σύνθεση Υποκαταστατών Τύπου Βάσεων Schiff	67

2.3	Σύνθεση Λανθανιδικών Συμπλόκων	71
2.3.1	Σύνθεση Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τις Τριαζίνες και την Τριαζόλη	71
2.3.2	Σύνθεση Διπυρηνικών Συμπλόκων με την Τετραζίνη	74
2.3.3	Σύνθεση Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τους Ιμιδαζολικούς Υποκαταστάτες	76
2.3.4	Σύνθεση Συμπλόκων με τους Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεων Schiff	79
2.4	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	76
2.4.1	Φασματοσκοπία ^1H -NMR	82
2.4.2	Φασματοσκοπία Παραμαγνητικού ^1H -NMR	83
2.4.3	Προετοιμασία Δειγμάτων για ^1H -NMR, Παραμαγνητικό ^1H -NMR και ^{13}C NMR	83
2.4.4	Μέθοδος Υπολογισμού Χρόνου Επαναφοράς T_1 (Spin-Lattice Relaxation)	83
2.4.5	Θεωρία Παραμαγνητικού Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	85
2.4.5.1	Contact Shift	85
2.4.5.2	Pseudocontact Shift	86
2.4.5.3	NMR – Σύμπλοκα Λανθανιδών	88
2.5	Φασματοσκοπία Υπεριώδους (UV)	88
2.5.1	Προετοιμασία Δειγμάτων για Φασματοσκοπία Υπεριώδους	88
2.6	Φασματοσκοπία Φθορισμού	89
2.6.1	Προετοιμασία Δειγμάτων για Φασματοσκοπία Φθορισμού	89
2.6.2	Πειραματικός Υπολογισμός Τριπλής Κατάστασης T_1	90
2.6.3	Θεωρητικός Υπολογισμός Απλής S_1 , Τριπλής Κατάστασης T_1 (ZINDO)	90
2.6.3.1	Υπολογισμός Ενέργειας HOMO, LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών	90
2.6.3.2	Θεωρία Μοριακών Τροχιακών Hartree – Fock	91
2.7	Προσδιορισμός Κρυσταλλικής Δομής με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)	91
3	Συζήτηση Αποτελεσμάτων Τριαζινικών και Τριαζολικού Υποκαταστάτη και Συμπλόκων	93
3.1	Σύνθεση Υποκαταστατών	93
3.1.1	Σύνθεση 1,2,4-Τριαζινικών Υποκαταστατών	93
3.2	Σύνθεση Μονοπυρηνικών Συμπλόκων	94
3.3	Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X	96
3.4	Φασματοσκοπία ^1H -NMR και Παραμαγνητικό ^1H -NMR	108

3.5	Φασματοσκοπία Υπεριώδους	118
3.6	Φασματοσκοπία Φθορισμού	123
3.6.1	Υπολογισμός Απλών (S_1) Διεγερμένων Καταστάσεων	147
3.6.2	Φωσφορισμός – Υπολογισμός Τριπλών (T_1) Διεγερμένων Καταστάσεων	147
3.7	Υπολογισμός Ενέργειας HOMO–LUMO Υποκαταστατών L_1 – L_6	157
4	Συζήτηση Αποτελεσμάτων Τετραζινικού Υποκαταστάτη και Συμπλόκων	161
4.1	Σύνθεση Διπυρηνικών Συμπλόκων	161
4.2	Προτεινόμενος Μηχανισμός Υδρόλυσης Τετραζίνης	162
4.3	Κρυσταλλογραφία Ακτίνων–Χ	164
4.4	Φασματοσκοπία ^1H –NMR και Παραμαγνητικό ^1H –NMR	175
4.5	Φασματοσκοπία Υπεριώδους	177
4.6	Φασματοσκοπία Φθορισμού	180
5	Συζήτηση Αποτελεσμάτων Ιμιδαζολικών Υποκαταστατών και Συμπλόκων	199
5.1	Σύνθεση Υποκαταστατών	199
5.2	Σύνθεση Μονοπυρηνικών Συμπλόκων	200
5.3	Φασματοσκοπία ^1H –NMR και Παραμαγνητικό ^1H –NMR	201
5.4	Φασματοσκοπία Υπεριώδους	210
5.5	Φασματοσκοπία Φθορισμού	218
5.5.1	Υπολογισμός Απλών (S_1) Διεγερμένων Καταστάσεων	225
5.5.2	Φωσφορισμός – Υπολογισμός Τριπλών (T_1) Διεγερμένων Καταστάσεων	226
5.6	Υπολογισμός Ενέργειας HOMO–LUMO Υποκαταστατών L_8 – L_{15}	232
6	Συζήτηση Αποτελεσμάτων Υποκαταστατών Τύπου Βάσεων Schiff και Συμπλόκων	235
6.1	Σύνθεση Υποκαταστατών	235
6.2	Σύνθεση Συμπλόκων	235
6.3	Φασματοσκοπία ^1H –NMR και Παραμαγνητικό ^1H –NMR	237
6.4	Φασματοσκοπία Υπεριώδους	253
7	Συμπεράσματα	254
8	Μελλοντική Εργασία	260
	Βιβλιογραφία	262
	Συντμήσεις	272

Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα		Σελ.
1.2.1	Σχηματική Παράσταση των f Τροχιακών	23
1.3.1.1	Χρήση Ανιχνευτή για το Χρωμόσωμα 21	28
1.3.1.2	Υποκαταστάτες των οποίων τα Σύμπλοκα με το Tb^{3+} Έχουν Μεγαλύτερη Ευαισθησία στην Μέθοδο FISH από ότι οι Μέχρι Στιγμής Φθορίζουσες Ουσίες	29
1.3.1.3	α) Υποκαταστάτης ο Οποίος Σχηματίζει Διπυρηνικά Σύμπλοκα με το Όλμιο (Ho^{3+}) και Έρβιο (Er^{3+}) τα οποία δρουν ως Καταλύτες στην Διάσπαση του DNA β) Προτεινόμενος Μηχανισμός Υδρόλυσης Διάσπασης Φωσφοδιεστερικών Δεσμών του DNA με Λανθανιδικό Διπυρηνικό-Υδροξο Σύμπλοκο	30
1.3.1.4	Σχηματική Παράσταση του Μηχανισμού Αποδιέγερσης σε Υδατικό Διάλυμα το Οποίο Περιέχει Χηλικό Σύμπλοκο Gd^{3+}	31
1.3.1.5	MRI Κεφαλής με Πολλαπλές Μεταστάσεις στον Έγκεφαλο από Καρκίνο του Στήθους	32
1.3.1.6	Σύμπλοκα Ευρωπαίου και Γαδολινίου τα Οποία Χρησιμοποιούνται Ως Παράγοντες Ευκρίνειας στο MRI	33
1.3.2.1	Τεχνολογία OLEDs	34
1.3.2.2	Δομή Κελλιού OLED	35
1.3.2.3	Σύμπλοκα Λανθανιδών τα οποία Χρησιμοποιούνται σε OLEDs	36
1.4.1	Αζωτούχοι Αρωματικοί Υποκαταστάτες οι οποίοι Σχηματίζουν Σταθερά Σύμπλοκα με τα Τρικατιόντα των Λανθανιδών	37
1.4.2	Λανθανιδικό Σύμπλοκο με Τερφαινυλενικού Τύπου Υποκαταστάτη	39
1.4.3	Τρόποι Ένταξης του Μετάλλου στον Υποκαταστάτη 2,4,6-τρις(α-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη	40
1.4.4	Υποκαταστάτης Τύπου Τριαζίνης	41
1.4.5	Σχηματική Απεικόνιση Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη trptz	41
1.4.6	Μόρια με Μεγάλες Τιμές Κβαντικής Απόδοσης Φθορισμού q	42
1.4.7	Μόρια τα Οποία Αποτελούνται από Ιμιδαζολικού Τύπου Υποκαταστάτη	43
1.4.8	Διπυρηνικά Σύμπλοκα Λανθανιδών	45

1.4.9	Σύμπλοκα Λανθανιδών με Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεις Schiff	47
1.4.1.1	Δομές Συντονισμού β-Δικετόνης	48
1.4.1.2	Δομές Συντονισμού Συμπλόκου με β-Δικετόνη	48
1.5.1	Σχηματικό Διάγραμμα Φθορισμού – Φωσφορισμού	49
1.5.1.1	Διάγραμμα Jabloński	51
1.5.1.2	Κανόνας Ειδώλου-Αντικειμένου	52
1.5.2.1	Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Μεταφοράς Ενέργειας Λανθανιδικών Συμπλόκων	54
1.5.2.2	Ενεργειακά Επίπεδα των Τρικατιόντων των Λανθανιδών (Ln^{3+})	56
2.2.1.1	Υποκαταστάτες Παράγωγα της Τριαζίνης (L_1-L_5), Τριαζόλης (L_6) και Τετραζίνης (L_7)	61
2.2.2.1	Υποκαταστάτες Ιμιδαζολικού Τύπου (L_8-L_{15})	64
2.2.3.1	Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεων Schiff ($L_{16}-L_{21}$, $L_{23}-L_{29}$)	67
2.4.4.1	Ακολουθία Παλμών Τεχνικής Υπολογισμού T_1 (Inversion Recovery)	83
2.4.4.2	Σχηματική Απεικόνιση Μεταφοράς Διανύσματος Μαγνητισμού στον Άξονα y (παλμός 90°_x) για Διαφορετικούς Χρόνους τ	84
2.4.5.2.1	Η Διπολική Ενεργειακή Αλληλεπίδραση Μεταξύ Ηλεκτρονιακού και Πυρηνικού Διπόλου	87
2.4.5.2.2	Καθορισμός των Παραμέτρων ϕ , θ και r της Εξίσωσης 2.4.1.5.8	87
3.1.1.1	Μηχανισμός Συμπύκνωσης «Benzoin»	93
3.1.1.2	Αντίδραση Σχηματισμού Υδραζιδίνης	94
3.1.1.3	Αντίδραση Σχηματισμού του Υποκαταστάτη 3,5,6-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_2)	94
3.2.1	Αντιπροσωπευτικό Παράδειγμα Γενικής Πορείας Σύνθεσης Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με Ένα και Δύο Είδη Υποκαταστατών	95
3.3.1	Σχηματικά Διαγράμματα Κρυσταλλικής Δομής των Συμπλόκων α) 2 [$Sm(L_1)(acacF_3)_2(NO_3)$] β) και 4 [$Eu(L_1)(acacF_3)_2(MeOH)_2$]	96
3.3.2	Σχηματικά Διαγράμματα Κρυσταλλικής Δομής των Συμπλόκων α) 7 [$Sm(L_2)(acacF_3)_3$] και β) 9 [$Eu(L_2)(acacF_3)_3$]	98
3.3.3	Σχηματικό Διάγραμμα Κρυσταλλικής Δομής του Συμπλόκου 10 [$Sm(L_3)_2(NO_3)_3$]	99
3.3.4	Σχηματικό Διάγραμμα Κρυσταλλικής Δομής του Συμπλόκου 25	100

	$[\text{Eu}(\text{L}_6)\text{Cl}_2(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{Cl})$	
3.4.1	Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_1 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$	108
3.4.2	Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_2 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$	109
3.4.3	Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_3 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$	111
3.4.4	Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_4 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$, $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Tb}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$	103
3.4.5	Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_5 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_5)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{MeOH})$, $[\text{Sm}(\text{L}_5)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	104
3.4.6	Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_6 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_6)\text{Cl}_2(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{Cl})$ και $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	105
3.5.1	Φάσματα Απορρόφησης Υποκαταστατών $\text{L}_1\text{-L}_3$ και των Συμπλόκων $[\text{Ln}(\text{L}_x)_n]$ και $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{acacF}_3)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$, $x = 1\text{-}3$, $n = 1, 2$) σε Μεθανόλη Συγκέντρωσης $1 \times 10^{-5} \text{ M}$	119
3.5.2	Φάσματα Απορρόφησης Υποκαταστατών L_4 , L_5 και L_6 και των Συμπλόκων $[\text{Ln}(\text{L}_x)_n]$ και $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{acacF}_3)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$, $x = 4\text{-}6$, $n = 1, 2$) σε Μεθανόλη Συγκέντρωσης $5 \times 10^{-6} \text{ M}$	121
3.6.1	Εκπομπή Κόκκινου Φωτός του Συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ με Διεγέρση σε Λάμπα UV	123
3.6.2A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_1 και των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$	125
3.6.2	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$	126
3.6.3A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_1 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ και $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$	127
3.6.3	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ και $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$	128
3.6.4A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_2 και των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$	129
3.6.4	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων	129

	[Sm(L ₂)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)].2H ₂ O και [Sm(L ₂)(acacF ₃) ₃]	
3.6.5A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L ₂ των Συμπλόκων [Eu(L ₂)Cl ₃ (MeOH) ₂].(MeOH) και [Eu(L ₂)(acacF ₃) ₃]	130
3.6.5	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Eu(L ₂)Cl ₃ (MeOH) ₂].(MeOH) και [Eu(L ₂)(acacF ₃) ₃]	131
3.6.6A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L ₃ των Συμπλόκων [Sm(L ₃) ₂ (NO ₃) ₃] και [Sm(L ₃)(acacF ₃) ₃]	132
3.6.6	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Sm(L ₃) ₂ (NO ₃) ₃] και [Sm(L ₃)(acacF ₃) ₃]	133
3.6.7A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L ₃ και των Συμπλόκων [Eu(L ₃)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH) και [Eu(L ₃)(acacF ₃) ₃]	134
3.6.7	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Eu(L ₃)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH) και [Eu(L ₃)(acacF ₃) ₃]	134
3.6.7.1	Σχηματική Παράσταση Απεντοπισμένου Ηλεκτρονιακού Νέφους στα Δύο Μόρια Υποκαταστάτη L ₃ στο Σύμπλοκο [Eu(L ₃) ₂ Cl ₂ (MeOH) ₂] και Μεταφορά Ενέργειας (LMCT) στο Μέταλλο	135
3.6.8A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L ₄ και των Συμπλόκων [Sm(L ₄)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] και [Sm(L ₄)(acacF ₃) ₃]	136
3.6.8	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Sm(L ₄)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] και [Sm(L ₄)(acacF ₃) ₃]	137
3.6.9A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L ₄ και των Συμπλόκων [Eu(L ₄)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH) και [Eu(L ₄)(acacF ₃) ₃]	138
3.6.9	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Eu(L ₄)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH) και [Eu(L ₄)(acacF ₃) ₃]	139
3.6.10A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L ₅ και των Συμπλόκων [Sm(L ₅)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] και [Sm(L ₅)(acacF ₃) ₃]	140
3.6.10	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Sm(L ₅)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] και [Sm(L ₅)(acacF ₃) ₃]	141
3.6.11A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L ₅ και των Συμπλόκων [Eu(L ₅)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH) και [Eu(L ₅)(acacF ₃) ₃]	142
3.6.11	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Eu(L ₅)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH) και [Eu(L ₅)(acacF ₃) ₃]	142

3.6.12A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_6 και των Συμπλόκων $[Sm(L_6)(NO_3)_3(H_2O)].2H_2O$ και $[Sm(L_6)(acacF_3)_3]$	143
3.6.12	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων $[Sm(L_6)(NO_3)_3(H_2O)].2H_2O$ και $[Sm(L_6)(acacF_3)_3]$	144
3.6.13A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_6 και των Συμπλόκων $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3].(Cl^-)$ και $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$	145
3.6.13	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3].(Cl^-)$ και $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$	145
3.6.1.1	Φάσματα Απορρόφησης των Υποκαταστατών L_1-L_6	147
3.6.2.1	Φάσματα Φωσφορισμού των Συμπλόκων $[Gd(L_x)(NO_3)_3(H_2O)]$ ($x=2-6$) στους 77K	148
3.6.2.2	Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Τριπλών Διεγερμένων Καταστάσεων (T_1) της Βενζόυλο-τρίφθορο-ακετόνης στο οποίο Φαίνεται η Μείωση της T_1 Μετά από Εισαγωγή ενός Χλωρίου και ενός Φαινυλίου	150
3.6.2.3	Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Τριπλών Διεγερμένων Καταστάσεων (T_1) των Υποκαταστατών L_1-L_6	152
3.6.2.4	Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Μεταφοράς Ενέργειας από τους Υποκαταστάτες L_1-L_6 στα Μέταλλα Sm^{3+} και Eu^{3+}	153
3.7.1	Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα HOMO–LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L_1-L_6	159
3.7.2	Ενεργειακά Διαγράμματα HOMO–LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L_1-L_6 σε Σχέση με την Απόδοση Φθορισμού των Συμπλόκων	160
4.2.1	Πιθανός Μηχανισμός Υδρόλυσης 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνης και Συμπλοκοποίηση με τον Χαλκό (II)	162
4.2.2	Προτεινόμενος Μηχανισμός Υδρόλυσης 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνης και Σχηματισμός Συμπλόκου	163
4.3.1	Σχηματικό Διάγραμμα Κρυσταλλικής Δομής του Συμπλόκου 28 $[Sm_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$	165
4.3.2	Σχηματικό Διάγραμμα Κρυσταλλικής Δομής του Συμπλόκου 33 $[Pr_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$	166
4.3.3	Σχηματικά Διαγράμματα Κρυσταλλικών Δομών των Συμπλόκων α) 34	166

	[Sm ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄] και β) 35 [Eu ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	
4.3.4	α) Μέσο Μήκος Δεσμού Ln-O (οξυγόνα β-δικετόνης) Συναρτήσει της Ιοντικής Ακτίνας Ln ³⁺ και β) Απόσταση Ln ³⁺ ...Ln ³⁺ Συναρτήσει της Ιοντικής Ακτίνας Ln ³⁺	168
4.4.1	Φάσματα ¹ H-NMR του Υποκαταστάτη L ₇ και των Συμπλόκων [Pr ₂ (L ₇) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)], [Sm ₂ (L ₇) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)], [Eu ₂ (L ₇) ₂ Cl ₄ (MeOH) ₄]	175
4.5.1	Φάσματα Απορρόφησης του Υποκαταστάτη 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη (L ₇) και του Διπυρηνικού Συμπλόκου με το Pr ³⁺ με το Προϊόν Υδρόλυσης της Τετραζίνης (L ₇)	178
4.5.2	Φάσματα Απορρόφησης Διπυρηνικών Συμπλόκων [Ln ₂ (L ₇) ₂ X _n] (X = NO ₃ , Cl, n = 4) (Σειρά Α) και [Ln ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄] (Σειρά Β) με το Προϊόν Υδρόλυσης της Τετραζίνης L ₇ σε Μεθανόλη Συγκέντρωσης 1×10 ⁻⁵ M	179
4.6.1A	Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων [Pr ₂ (L ₇) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Pr ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	182
4.6.1	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Pr ₂ (L ₇) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Pr ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	183
4.6.2A	Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων [Sm ₂ (L ₇) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Sm ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	184
4.6.2	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Sm ₂ (L ₇) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Sm ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	184
4.6.3A	Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων [Eu ₂ (L ₇) ₂ Cl ₄ (MeOH) ₄] και [Eu ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	185
4.6.3	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Eu ₂ (L ₇) ₂ Cl ₄ (MeOH) ₄] και [Eu ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	186
4.6.4A	Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων [Gd ₂ (L ₇) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Gd ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	187
4.6.4	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Gd ₂ (L ₇) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Gd ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	188
4.6.5A	Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων [Tb ₂ (L ₇) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Tb ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	189
4.6.5	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Tb ₂ (L ₇) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Tb ₂ (L ₇) ₂ (acacF ₃) ₄]	190

	[Tb ₂ (L _{7'}) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Tb ₂ (L _{7'}) ₂ (acacF ₃) ₄]	
4.6.6A	Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων [Dy ₂ (L _{7'}) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Dy ₂ (L _{7'}) ₂ (acacF ₃) ₄]	191
4.6.6	Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων [Dy ₂ (L _{7'}) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] και [Dy ₂ (L _{7'}) ₂ (acacF ₃) ₄]	192
5.1.1	Αντίδραση Σχηματισμού Ιμιδαζολικών Υποκαταστατών	199
5.1.2	Μηχανισμός Σχηματισμού Ιμιδαζολικών Υποκαταστατών	200
5.2.1	Πορεία Σύνθεσης Συμπλόκων με Ιμιδαζολικού Τύπου Υποκαταστάτες	201
5.3.1	Φάσματα ¹ H-NMR του Υποκαταστάτη L₈ και των Συμπλόκων με β-δικετόνες [Sm(L₈)(acacF ₃) ₃], [Eu(L₈)(acacF ₃) ₃] και χωρίς β-δικετόνες [Pr(L₈)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)], [Eu(L₈)Cl ₃ (MeOH) ₃].	202
5.3.2	Φάσματα ¹ H-NMR του Υποκαταστάτη L₉ και των Συμπλόκων [Sm(L₉)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] και [Eu(L₉)Cl ₃ (MeOH) ₃]	204
5.3.3	Φάσματα ¹ H-NMR του Υποκαταστάτη L₁₀ και των Συμπλόκων [Sm(L₁₀)(acacF ₃) ₃] και [Eu(L₁₀)(acacF ₃) ₃].	206
5.3.4	Φάσματα ¹ H-NMR του Υποκαταστάτη L₁₁ και του Συμπλόκου [Eu(L₁₁)(acacF ₃) ₃]	207
5.3.5	Φάσμα ¹ H-NMR του Υποκαταστάτη L₁₄ και του Συμπλόκου [Eu(L₁₄)Cl ₃ (MeOH) ₃]	209
5.4.1	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκων [Ln(L₈)(acacF ₃) ₃] (Ln=Sm ³⁺ , Eu ³⁺) με τον Υποκαταστάτη L₈	211
5.4.2	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Tb(L₈)(acacF ₃) ₃] με τον Υποκαταστάτη L₈	212
5.4.3	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκων [Ln(L₉)X _n] (Ln=Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , x=NO ₃ ⁻ , Cl, MeOH, H ₂ O, n=4-6) με τον Υποκαταστάτη L₉	212
5.4.4	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκων [Ln(L₁₀)(acacF ₃) ₃] (Ln=Sm ³⁺ , Eu ³⁺) με τον Υποκαταστάτη L₁₀	213
5.4.5	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Eu ³⁺ (L₁₁)(acacF ₃) ₃] με τον Υποκαταστάτη L₁₁	214
5.4.6	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Pr ³⁺ (L₁₂)(acacF ₃) ₃] με τον Υποκαταστάτη L₁₂	215
5.4.7	Μόρια στα Οποία Μελετήθηκε η Επίδραση της Εισαγωγής Ομάδων	216

	Διαφορετικής Ηλεκτραρνητικότητας στην Ενεργειακή Διαφορά HOMO–LUMO	
5.5.1	Εκπομπή έντονου μπλε φωτός από το σύμπλοκο [Sm(L ₁₄)(acacF ₃) ₃] κατά την διέγερση του με ακτινοβολία UV (λ _{exc} =365 nm), το οποίο αποδίδεται στον υποκαταστάτη L ₁₄ , χαρακτηριστικό όλων των ιμιδαζολικού τύπου Υποκαταστατών (L ₈ –L ₁₅)	218
5.5.2A	Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L ₈ και των Συμπλόκων [Eu(L ₈)Cl ₃ (MeOH) ₃] και [Eu(L ₈)(acacF ₃) ₃]	220
5.5.2	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Sm(L ₈)(acacF ₃) ₃] και [Eu(L ₈)(acacF ₃) ₃]	221
5.5.3	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Tb(L ₈)(acacF ₃) ₃] και [Eu(L ₉)(acacF ₃) ₃]	222
5.5.4	Φάσματα Διέγερσης και Εκπομπής των Συμπλόκων [Ln(L ₁₀)(acacF ₃) ₃] (Ln=Sm ³⁺ , Eu ³⁺)	224
5.5.1.1	Φάσματα Απορρόφησης των Υποκαταστατών L ₈ –L ₁₂	226
5.5.2.1	Φάσματα Φωσφορισμού των Υποκαταστατών L ₈ και L ₁₀ στους 77K	227
5.5.2.2	Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Πειραματικών Τριπλών Διεγερμένων Καταστάσεων (T ₁) των Υποκαταστατών L ₈ και L ₁₀	229
5.5.2.3	Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Υπολογισμένων (Gaussian) Τριπλών Διεγερμένων Καταστάσεων (T ₁) των Υποκαταστατών L ₈ –L ₁₅	230
5.6.1	Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα HOMO–LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L ₈ –L ₁₅	233
5.6.2	Ενεργειακά Διαγράμματα HOMO–LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L ₁ –L ₆ σε Σχέση με την Απόδοση Φθορισμού των Συμπλόκων	233
6.1.1	Μηχανισμός Σχηματισμού Υποκαταστατών Τύπου Βάσεων Schiff (L ₁₆ –L ₂₁ , L ₂₃ –L ₂₉)	235
6.2.1	Στρατηγικές Σύνθεσης Συμπλόκων	236
6.2.2	Πορεία Σύνθεσης Συμπλόκων με Υποκαταστάτες Βάσεις Schiff	237
6.3.1	Φάσματα ¹ H-NMR του Υποκαταστάτη L ₁₆ και των Συμπλόκων [Pr(L ₁₆) ₃] και [Eu(L ₁₆) ₃]	238
6.3.2	Φάσματα ¹ H-NMR του Υποκαταστάτη L ₂₀ και των Συμπλόκων	239

	[Pr(L ₂₀) ₂ (o-phen)] και [Sm(L ₂₀) ₃]	
6.3.3	Φάσματα ¹ H-NMR του Υποκαταστάτη L ₂₃ και των Συμπλόκων [Sm ₂ (L ₂₃)(NO ₃) ₈] και [Eu ₂ (L ₂₃)Cl ₆ (CH ₃ OH) ₆]	250
6.3.4	Φάσματα ¹ H-NMR του Υποκαταστάτη L ₂₅ και του Συμπλόκου [Eu ₂ (L ₂₅)Cl ₆ (CH ₃ OH) ₆]	242
6.4.1	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκων [Ln ³⁺ (L ₁₆) ₃] (Ln ³⁺ =Pr, Sm, Eu) με τον Υποκαταστάτη L ₁₆	243
6.4.2	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκων [Ln ³⁺ (L ₂₀) ₃] (Ln ³⁺ =Pr, Sm) με τον Υποκαταστάτη L ₂₀	244
6.4.3	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Pr(L ₂₀) ₂ (o-phen)] με τον Υποκαταστάτη L ₂₀	245
6.4.4	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Pr(L ₂₂) ₂ (NO ₃)] με τον Υποκαταστάτη L ₂₂	246
6.4.5	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Pr ₂ (L ₂₃)(acacF ₃) ₆] με τον Υποκαταστάτη L ₂₃	247
6.4.6	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Tb ₂ (L ₂₃)(acac) ₆] με τον Υποκαταστάτη L ₂₃	248
6.4.7	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Pr ₂ (L ₂₅)(acacF ₃) ₆] με τον Υποκαταστάτη L ₂₅	249
6.4.8	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Sm ₂ (L ₂₅)(NO ₃) ₈] με τον Υποκαταστάτη L ₂₅	249
6.4.9	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Eu ₂ (L ₂₅)Cl ₆ (CH ₃ OH) ₆] με τον Υποκαταστάτη L ₂₅	250
6.4.10	Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου [Dy ₂ (L ₂₅)(NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)] με τον Υποκαταστάτη L ₂₅	251
7.1	Μεγαλύτερες Τιμές Απόδοσης Φθορισμού Όλων των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων	257
7.2	Μεγαλύτερες Τιμές Απόδοσης Φθορισμού Διπυρηνικών Συμπλόκων	258
8.1	Καινούργιοι Υποκαταστάτες οι Οποίοι Μπορούν να Συμπλοκοποιήσουν Περισσότερα από Δύο Μέταλλα	260
8.2	Υποκαταστάτες Παράγωγα της Τετραζίνης με Ενταγμένες Ομάδες Ναφθελενίου και Ανθρακενίου	261

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας		Σελ.
1.2.1	Αριθμός Ένταξης και Γεωμετρία Ιόντων των Λανθανιδών	25
1.4.1	Χρόνοι Ζωής Διεγερμένης Κατάστασης Συμπλόκων με Τερφαινυλενικού Τύπου Υποκαταστάτη στην Κανονική και Δευτεριωμένη του Μορφή	39
1.5.1.1	Ρυθμοί Διαδικασιών Φθορισμού	53
2.2.1.1	Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης των Υποκατεστημένων Βενζυλίων	62
2.2.1.2	Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης των 3-(2-πυριδύλ)-5,6-Δι(R)-1,2,4-τριαζινών	63
2.2.2.1	Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης των Ιμιδαζολικού Τύπου Υποκαταστατών	65
2.3.1.1	Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τις Τριαζίνες και την Τριαζόλη	72
2.3.1.2	Εμπειρικός Τύπος, Στοιχειακή Ανάλυση Συμπλόκων με την Τριαζίνη και την Τριαζόλη	73
2.3.2.1	Μοριακή Αγωγιμότητα, Απόδοση και Χρώμα Διπυρηνικών Συμπλόκων με την Τετραζίνη (L ₇)	75
2.3.2.2	Εμπειρικός Τύπος, Στοιχειακή Ανάλυση Συμπλόκων με την Υδρολυμένη Τετραζίνη	76
2.3.3.1	Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τους Υποκαταστάτες Ιμιδαζολικού Τύπου	77
2.3.3.2	Εμπειρικός Τύπος, Στοιχειακή Ανάλυση Συμπλόκων με τους Υποκαταστάτες Ιμιδαζολικού Τύπου	78
2.3.4.1	Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης Συμπλόκων με τους Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεων Schiff	80
2.3.4.2	Εμπειρικός Τύπος, Στοιχειακή Ανάλυση Συμπλόκων με τους Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεων Schiff	82
3.3.1	Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα των Ενώσεων 2 [Sm(L ₁)(acacF ₃) ₂ (NO ₃)], 4 [Eu(L ₁)(acacF ₃) ₂ (MeOH) ₂], 7 [Sm(L ₂)(acacF ₃) ₃], 9 [Eu(L ₂)(acacF ₃) ₃], 10 [Sm(L ₃) ₂ (NO ₃) ₃], 25 [Eu(L ₆)Cl ₂ (MeOH) ₃].(Cl), L₃ 5,6-Διφαίνυλ-3-	102

	(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη	
3.3.2	Μήκη Δεσμών (Å) και γωνίες (deg) Ενώσεων 2 [Sm(L ₁)(acacF ₃) ₂ (NO ₃)], 4 [Eu(L ₁)(acacF ₃) ₂ (MeOH) ₂], 7 [Sm(L ₂)(acacF ₃) ₃], 9 [Eu(L ₂)(acacF ₃) ₃], 10 [Sm(L ₃) ₂ (NO ₃) ₃], 25 [Eu(L ₆)Cl ₂ (MeOH) ₃].(Cl ⁻).	104
3.3.3	Μέσο Μήκος Δεσμών (Å) των Ενώσεων 2 [Sm(L ₁)(acacF ₃) ₂ (NO ₃)], 4 [Eu(L ₁)(acacF ₃) ₂ (MeOH) ₂], 7 [Sm(L ₂)(acacF ₃) ₃], 9 [Eu(L ₂)(acacF ₃) ₃], 10 [Sm(L ₃) ₂ (NO ₃) ₃], 25 [Eu(L ₆)Cl ₂ (MeOH) ₃].(Cl ⁻) και Συμπλόκων από την Βιβλιογραφία	107
3.4.1	Χημικές Μετατοπίσεις ¹ H-NMR των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L ₁	110
3.4.2	Χημικές Μετατοπίσεις ¹ H-NMR των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L ₂	110
3.4.3	Χημικές Μετατοπίσεις ¹ H-NMR των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L ₃	112
3.4.4	Χημικές Μετατοπίσεις ¹ H-NMR των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L ₄	113
3.4.5	Χημικές Μετατοπίσεις ¹ H-NMR των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L ₅	114
3.4.6	Χημικές Μετατοπίσεις ¹ H-NMR των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L ₆	116
3.5.1	Απορρόφηση Συμπλόκων [Ln(L _x) _n] και [Ln(L _x)(acacF ₃) ₃] (Ln = Sm, Eu, x = 1-6, n = 1, 2) με τους Υποκαταστάτες L ₁ -L ₆	122
3.6.1	Μήκη κύματος διέγερσης (λ _{exc.}), εκπομπής (λ _{em.}), μοριακή απορροφητικότητα (ε), απορρόφηση στο λ _{exc} (A), εμβαδόν της πιο έντονης κορυφής των μεταπτώσεων των Ln ³⁺ (F) [*] , απόδοση φθορισμού (Φ %) των συμπλόκων [Ln(L _x) _n] (x = 1-6, n = 1 ή 2) και [Ln(L _x)(acacF ₃) _n] (x = 1-6, n = 1 ή 2)	146
3.6.2.1	Φωτοφυσικές Ιδιότητες των Συμπλόκων [Gd(L _x)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] (x=1-6) και των Υποκαταστατών L ₁ -L ₆	149
3.6.2.2	Απόδοση Φθορισμού (Φ%) Συμπλόκων με τους υποκαταστάτες L ₃ , L ₄ και L ₅	155
3.6.3	Συντελεστής Μοριακής Απορρόφησης (ε), Μέγιστο Μήκος Κύματος στο	157

	οποίο απορροφά ο υποκαταστάτης και στο οποίο υπολογίστηκε το (ϵ) (λ_{\max}), Διαλύτης και Απόδοση Φθορισμού (Φ) συμπλόκων από την βιβλιογραφία	
3.7.1	Ενέργεια HOMO και LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L_1 – L_6	158
4.3.1	Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα των Σύμπλοκων Ενώσεων 28 $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, 33 $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, 34 $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, 35 $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	170
4.3.2	Μήκη Δεσμών (\AA) και γωνίες (deg) Ενώσεων 28 $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, 33 $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, 34 $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, 35 $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	171
4.3.3	Μέσο Μήκος Δεσμών (\AA) των Ενώσεων 2 $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$, 4 $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$, 7 $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$, 9 $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$, 10 $[\text{Sm}(\text{L}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$, 25 $[\text{Eu}(\text{L}_6)\text{Cl}_2(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{Cl}^-)$ και Συμπλόκων από την Βιβλιογραφία	174
4.4.1	Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ των Διπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_7	176
4.5.1	Απορρόφηση Διπυρηνικών Συμπλόκων $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2\text{X}_n]$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, n = 4$) (Σειρά Α) και $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ (Σειρά Β) με το Προϊόν Υδρόλυσης της Τετραζίνης (L_7) ($C=1 \times 10^{-5}$ M σε μεθανόλη)	180
4.6.1	Μήκη κύματος διέγερσης (λ_{exc}), εκπομπής (λ_{em}), μοριακή απορροφητικότητα (ϵ), απορρόφηση στο λ_{exc} (A), εμβαδόν της πιο έντονης κορυφής των μεταπτώσεων των Ln^{3+} (F)*, απόδοση φθορισμού (Φ %) των συμπλόκων $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2\text{X}_n]$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, n = 4$) (Σειρά Α) και $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ (Σειρά Β)	193
4.6.2	Ηλεκτρονιακή Διαμόρφωση, Ιοντική Ακτίνα και Ενεργειακή Κατάσταση Εκπομπής των Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).	194
4.6.3	Απόδοση Φθορισμού Μονοπυρηνικών και Διπυρηνικών Συμπλόκων του Eu^{3+} και Sm^{3+}	196
4.6.4	Σύμπλοκο και Απόδοση Φθορισμού (Φ) Συμπλόκων από την Βιβλιογραφία	198
5.3.1	Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_8	203

5.3.2	Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_9	204
5.3.3	Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_{10}	206
5.3.4	Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Μονοπυρηνικού Συμπλόκου με τον Υποκαταστάτη L_{11}	207
5.3.5	Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Μονοπυρηνικού Συμπλόκου με τον Υποκαταστάτη L_{14}	209
5.4.1	Απορρόφηση Συμπλόκων $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{acacF}_3)_3]$ ($x = 8-15$) με Ιμιδαζολικούς Υποκαταστάτες	217
5.5.1	Μήκη κύματος διέγερσης ($\lambda_{\text{exc.}}$), εκπομπής ($\lambda_{\text{em.}}$), μοριακή απορροφητικότητα (ϵ), απορρόφηση στο λ_{exc} (A), εμβαδόν της πιο έντονης κορυφής των μεταπτώσεων των Ln^{3+} (F)*, απόδοση φθορισμού (Φ %) των συμπλόκων $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{acacF}_3)_3]$ ($x = 8-10$)	225
5.5.2.1	Φωτοφυσικές Ιδιότητες των Υποκαταστατών L_8 και L_{10}	228
5.5.2.2	Συντελεστής Μοριακής Απορρόφησης (ϵ), Μέγιστο Μήκος Κύματος στο οποίο απορροφά ο υποκαταστάτης και στο οποίο υπολογίστηκε το (ϵ) (λ_{max}), Διαλύτης και Απόδοση Φθορισμού (Φ) συμπλόκων από την βιβλιογραφία	231
5.6.1	Ενέργεια HOMO και LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L_8 – L_{15}	232
6.3.1	Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Μονοπυρηνικού Συμπλόκου με τον Υποκαταστάτη L_{16}	238
6.3.2	Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_{20}	239
6.3.3	Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Διπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_{23}	241
6.3.4	Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Διπυρηνικού Συμπλόκου με τον Υποκαταστάτη L_{25}	242
6.4.1	Μέγιστα Απορρόφησης Συμπλόκων $[\text{Ln}(\text{L}_x)_n]$ ($x=16-29$, $n=1, 2, 3$), $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{L})]$ ($x=16-29$, $\text{L}=\beta$ -δικετόνη, ο-φαινανθρολίνη, 2,2-διπυριδίνη) και $[\text{Ln}_2(\text{L}_x)]$ ($x = 23-25$) με Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεων Schiff	253

1. Εισαγωγή

1.1 Στόχος

Παρόλο που η επίδραση των αζώτων των ετεροκυκλικών αζοϋποκαταστατών, καθώς και η προσθήκη ηλεκτραρνητικών και ηλεκτροθετικών ομάδων σε αυτούς είναι πολύ σημαντική, ίσως με ρυθμιστικό ρόλο, στις οπτικές ιδιότητες των λανθανιδικών συμπλόκων, εντούτοις η βιβλιογραφία αναφέρει πολύ λίγα παραδείγματα.

Η θέση των αζώτων στους αρωματικούς υποκαταστάτες, ο αριθμός τους, το φορτίο το οποίο φέρουν και ο απεντοπισμός του ηλεκτρονιακού νέφους το οποίο προσφέρουν στο λανθανιδικό κέντρο, μπορούν να καθορίσουν την απόδοση φθορισμού του συμπλόκου καθώς και την αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας η οποία γίνεται από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο. Μια μικρή αλλαγή στην δομή του υποκαταστάτη, μπορεί να επιφέρει μεγάλες αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες του συμπλόκου. Η μελέτη της απόδοσης φθορισμού και η μεταφορά ενέργειας από τους ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες προς το μέταλλο μπορούν να μας βοηθήσουν να κατανοήσουμε τι είναι αυτό το οποίο αυξάνει την απόδοση φθορισμού τέτοιων συμπλόκων και επομένως να οδηγήσουν στην τεχνολογία σχεδιασμού και βιομηχανοποίησης υλικών με βέλτιστες οπτικές ιδιότητες.

Οι προϋποθέσεις τις οποίες πρέπει να πληρούν οι υποκαταστάτες οι οποίοι θα λειτουργήσουν σαν αντένες μέσα στο σύμπλοκο είναι: α) Να απορροφούν ενέργεια στην υπεριώδη περιοχή, β) Να έχουν μεγάλο απεντοπισμό ηλεκτρονιακού νέφους (υποκαταστάτες με αρωματικούς δακτυλίους και συζυγίες διπλών δεσμών), γ) Να έχουν φορτίο (το οποίο δημιουργείται λόγω των αζώτων) ώστε να ικανοποιείται η μεταφορά φορτίου προς το μέταλλο (LMCT),^{1,2} δ) Οι θέσεις ένταξης του μετάλλου να συμπληρώνονται από άτομα δότες του υποκαταστάτη και όχι μόρια διαλύτη (ειδικά νερού) τα οποία μέσω των δονήσεων του δεσμού O-H αποδιεγείρουν την διεγερμένη κατάσταση, ε) Η τριπλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση του υποκαταστάτη να έχει ιδανική διαφορά ενέργειας με την ενεργειακή κατάσταση εκπομπής του λανθανιδικού ιόντος και στ) Να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα μέταλλα.

Υποκαταστάτες οι οποίοι πληρούν τις πιο πάνω προϋποθέσεις είναι και αζωτούχοι αρωματικοί υποκαταστάτες παράγωγα των 1,3,5-τριαζινών, 1,2,4-τριαζινών, παράγωγα της τριαζόλης και του ιμιδαζολίου, καθώς και βάσεις Schiff.

Η βιβλιογραφία αναφέρει πολλά παραδείγματα μελέτης φθορισμού συμπλόκων στα οποία το μέταλλο περιβάλλεται από μόρια β-δικετόνης^{3,4,5,6} ή από μόρια ετεροκυκλικών

αζοϋποκαταστατών ή από μόρια στα οποία το μέταλλο περιβάλλεται και από τα δύο είδη υποκαταστατών. Οι μελέτες φθορισμού οι οποίες έχουν γίνει μέχρι στιγμής αφορούν παραδείγματα συμπλόκων στα οποία με μικρή αλλαγή στα μόρια β-δικετόνης παρατηρείται αλλαγή στον φθορισμό του συμπλόκου. Εντούτοις δεν αναφέρονται συγκριτικές μελέτες φθορισμού στις οποίες να εξετάζεται πως ο οργανικός αζωτούχος αρωματικός υποκαταστάτης και συγκεκριμένα πως η θέση, ο αριθμός των αζώτων και η εισαγωγή ηλεκτραρνητικών και ηλεκτροθετικών ομάδων επηρεάζουν τις οπτικές ιδιότητες του συμπλόκου.

Εμείς θέλαμε να μελετήσουμε πως οι πιο πάνω αλλαγές στην δομή του υποκαταστάτη επηρεάζουν την μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο και την απόδοση φθορισμού των συμπλόκων.

Για τον σκοπό αυτό συνθέσαμε λανθανιδικά σύμπλοκα με ετεροκυκλικούς αζοϋποκαταστάτες τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την θέση των αζώτων, τον αριθμό τους και την γεωμετρία τους γύρω από το μέταλλο. Συντέθηκαν επίσης σύμπλοκα των λανθανιδών με υποκαταστάτες οι οποίοι διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το ότι περιέχουν ομάδες διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας (N, -Cl, -OCH₃, -OH). Τα σύμπλοκα αυτά είναι σταθερά και μπορεί να γίνει αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας από τον αρωματικό υποκαταστάτη προς το λανθανιδικό κέντρο. Αυτά που θέλαμε κυρίως να μελετήσουμε είναι πως η μεταφορά ενέργειας εξαρτάται α) από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του υποκαταστάτη και της κατάστασης εμπομπής του μετάλλου β) από το μήκος δεσμού του μετάλλου με το άτομο δότη του υποκαταστάτη γ) από το τι περικλείεται στην σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Αφού η κατάσταση εκπομπής του μετάλλου είναι σταθερή, στόχος μας ήταν να μελετήσουμε τις ενεργειακές αυξομειώσεις της διεγερμένης κατάστασης του υποκαταστάτη, οι οποίες προκαλούνται αλλάζοντας την θέση και τον αριθμό των αζώτων όπως επίσης και εισάγοντας διάφορες ομάδες. Κατά συνέπεια, μελετούμε την αντίστοιχη αποτελεσματικότητα της μεταφοράς ενέργειας.

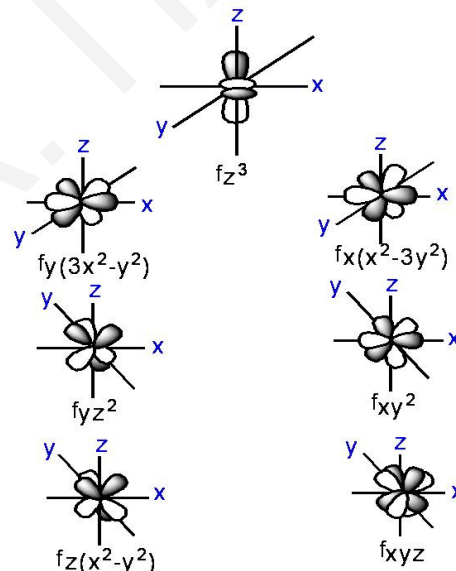
Στην εργασία αυτή γίνεται η σύνθεση καινούργιων συμπλόκων των τρικατιόντων των λανθανιδών με ετεροκυκλικούς αζοϋποκαταστάτες και μελετάται η απόδοση φθορισμού των συμπλόκων μέσω της μεταφοράς ενέργειας από τους υποκαταστάτες στο μέταλλο. Τα μόρια αυτά μελετήθηκαν στην στερεά κατάσταση με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD) και στο διάλυμα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ¹H και ¹³C-NMR, φασματοσκοπία υπεριώδους (UV) και φασματοσκοπία φθορισμού. Η μελέτη της μεταφοράς ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο ολοκληρώθηκε με τον πειραματικό και θεωρητικό υπολογισμό

των τριπλών καταστάσεων των υποκαταστατών και τον υπολογισμό των σχετικών αποδόσεων φθορισμού των συμπλόκων.

1.2 Χημεία Λανθανιδών

Λανθανίδες ονομάζονται τα στοιχεία από το λανθάνιο μέχρι και το λουτέτιο, με βαθμιαία προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στα 4f τροχιακά. Το γενικό τους όνομα, *λανθανίδες*, προέρχεται από το θεωρούμενο πρώτο στοιχείο της σειράς το λανθάνιο, το οποίο ανακαλύφθηκε από τον K. Mossander το 1839 (θα μπορούσε να θεωρηθεί ως το πρώτο στοιχείο της 3^{ης} σειράς των μετάλλων μετάπτωσης). Ονομάστηκε έτσι από το ελληνικό ρήμα «λανθάνω» το οποίο σημαίνει μένω απαρατήρητος, επειδή είναι δύσκολο να πιστοποιηθεί στα ορυκτά που βρίσκεται.

Χαρακτηρίζονται ακόμη και ως *εσωτερικά στοιχεία μετάπτωσης* λόγω της χρησιμοποίησης των 4f τροχιακών (**Σχήμα 1.2.1**), τα οποία βρίσκονται «βαθεία» στην δομή του μετάλλου και περιβάλλονται από τα εξώτερα 6s τροχιακά και σε ορισμένες περιπτώσεις και από τα 5d π.χ. λανθάνιο, γαδολίνιο, λουτέτιο. Χαρακτηρίστηκαν επίσης ως *σπάνιες γαίες*, παρ' όλο που δεν είναι σπάνια στοιχεία. Μόνη εξαίρεση αποτελεί το προμήθειο (Pm), το οποίο είναι τεχνητό στοιχείο και παρασκευάζεται από τα προϊόντα σχάσης του ²³⁵U.



Σχήμα 1.2.1 Σχηματική Παράσταση των f Τροχιακών.

Όσο προχωρούμε από το La προς το Lu, η πυκνότητα των μετάλλων των λανθανιδινών αυξάνει. Αυτό είναι συνέπεια της της μείωσης του μεγέθους τους (λανθανιδική συστολή) και αύξησης της μάζας τους. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των f ηλεκτρονίων, το αποτελεσματικό πυρηνικό φορτίο αυξάνεται επειδή τα ηλεκτρόνια γεμίζουν τα d και f τροχιακά, τα οποία προκαλούν αποπροστασία του πυρηνικού φορτίου. Η ιονική ακτίνα μειώνεται λόγω της ισχυρής έλξης από το φορτίο του πυρήνα.

Χαρακτηριστικό στοιχείο των λανθανιδών είναι το ψηλό σημείο τήξεως. Οι ανωμαλίες οι οποίες παρατηρούνται στο σημείο τήξεως των μετάλλων του ευρωπίου και υττερβίου οφείλονται στην κατασκευή του μεταλλικού πλέγματος στο οποίο περιέχονται.

Η χαρακτηριστική κατάσταση οξειδώσεως των στοιχείων των λανθανιδών είναι η +3. Η σταθερότητα της +3 κατάστασης είναι συνέπεια: α) του ιονισμού των δύο 6s ηλεκτρονίων και ενός 5d ηλεκτρονίου, εφ' όσον υπάρχει, και ενός από τα 4f ηλεκτρόνια β) της τυχαίας ισοστάθμισης μεταξύ της ενέργειας ιονισμού και της ενέργειας εφυδάτωσης των ιόντων. Παρ'όλο που τα δυναμικά ιονισμού για να παραχθεί η +3 οξειδωτική κατάσταση είναι αρκετά ψηλά, εντούτοις η οξειδωτική αυτή κατάσταση λαμβάνεται εύκολα στις λανθανίδες επειδή «αντισταθμίζεται» από τις μεγάλες ενέργειες εφυδατώσεως.

Εκτός από την κοινή οξειδωτική κατάσταση +3 παρουσιάζονται και άλλες δύο οξειδωτικές καταστάσεις, οι οποίες εξηγούνται σύμφωνα με την αρχή της σταθερότητας των τελείως συμπληρωμένων, ημισυμπληρωμένων και τελείως κενών τροχιακών. Το Ce^{4+} είναι σταθερό λόγω των τελείως κενών f τροχιακών. Η σταθερότητα των Eu^{2+} και Tb^{4+} οφείλεται στα ημισυμπληρωμένα f τροχιακά και το Yb^{2+} είναι σταθερό λόγω της πλήρους συμπλήρωσης των τροχιακών του. Ακόμα και οι άλλες οξειδωτικές καταστάσεις, οι οποίες είναι σχετικά σπάνιες, έχουν τέτοιες ηλεκτρονιακές δομές ώστε να βρίσκονται κοντά σε τελείως συμπληρωμένα f τροχιακά (π.χ. $f^{13} Yb^{3+}$) ή ημισυμπληρωμένα f τροχιακά ($f^8 Tb^{3+}$, $f^6 Eu^{3+}$) ή τελείως ασυμπλήρωτα f τροχιακά ($f^1 Ce^{3+}$). Τα κυριότερα γνωρίσματα των τρικατιόντων των λανθανιδών είναι:

α) Τα λανθανοϊόντα, παρόλο το ψηλό τους φορτίο στην οξειδωτική κατάσταση +3, δεν επιφέρουν σημαντικές πλώσεις στο χώρο γύρω από το κατιόν, επειδή έχουν μια αρκετά μεγάλη ακτίνα. Από όλες τις λανθανίδες, μόνο το Ce^{4+} , λόγω του υψηλού του φορτίου, προκαλεί υδρόλυση και παράγει υδρόξο και όξο κατιόντα π.χ. το $[Ce(OH)]^{3+}$.

β) Τα τρικατιόντα των λανθανιδών δεν σχηματίζουν εύκολα σύμπλοκα σε υδατικά διαλύματα εξ' αιτίας της μικρής πλώσης που προκαλούν στον περιβάλλοντα χώρο. Σχηματίζουν σύμπλοκα μόνο όταν αντιδράσουν με πολυδοντικούς χηλικούς υποκαταστάτες. Γι' αυτό τον

λόγο σχηματίζουν σύμπλοκα με τα οξαλικά, κιτρικά και τρυγικά ανιόντα καθώς επίσης με β-δικετόνες, το EDTA, και τα ανιόντα των αμινοξέων. Τα κιτρικά, τρυγικά και το EDTA δίνουν ευδιάλυτα σύμπλοκα, ενώ οι δικετόνες όπως η ακετυλακετόνη δίνουν αδιάλυτα ουδέτερα σύμπλοκα του τύπου $\text{Ln}(\text{acac})_3$.

γ) Οι λανθανίδες, τόσο στα απλά όσο και στα σύμπλοκα άλατα τους παρουσιάζουν συχνά αριθμό μοριακής ένταξης μεγαλύτερο του 6. Σημαντικοί αριθμοί ένταξης είναι οι 7, 8 και 9.

Οι λανθανίδες συμπεριφέρονται σαν τυπικά σκληρά οξέα και συνδέονται κατά προτίμηση με υποκαταστάτες οι οποίοι έχουν δότες άτομα φθορίου, αζώτου και οξυγόνου. Παρουσία νερού, σύμπλοκα με δότες άζωτο, θείο και αλογόνο έχουν μειωμένη σταθερότητα επειδή το μέταλλο θα προτιμήσει να κάνει δεσμό με το οξυγόνο του νερού. Τα 4f τροχιακά στις λανθανίδες είναι «βαθεία θαμμένα» μέσα στο άτομο, αφού πιο έξω από αυτά υπάρχουν άλλα τροχιακά, συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια, όπως τα $5s^2$, $5p^6$ και $6s^2$ και επομένως προστατεύονται από τις εξωτερικές επιδράσεις του υποκαταστάτη (σε αντίθεση με τα μέταλλα μετάπτωσης στα οποία υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση τροχιακών μετάλλου-υποκαταστάτη). Αυτή η απουσία ικανοποιητικής αλληλεπίδρασης με τα 4f τροχιακά, ελαχιστοποιεί το φαινόμενο σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου. Η έλλειψη της Ενέργειας Σταθεροποίησης Κρυσταλλικού Πεδίου (ΕΣΚΠ) μειώνει την συνολική σταθερότητα των συμπλόκων των λανθανιδών, παρέχει όμως μεγαλύτερη ευελιξία στην γεωμετρία και τους αριθμούς ένταξης (Πίνακας 1.2.1), αφού δεν χάνεται η ΕΣΚΠ για παράδειγμα όταν ένα οκταεδρικό σύμπλοκο μετατρέπεται σε τριγωνικό πρίσμα ή τετραγωνικό αντίπρισμα.

Πίνακας 1.2.1 Αριθμός Ένταξης και Γεωμετρία Ιόντων των Λανθανιδών.

Οξειδωτική Κατάσταση	Αριθμός Ένταξης	Γεωμετρία
Ln^{2+}	6	Κυβικό
Ln^{3+}	6	Οκτάεδρο
	7	Παραμορφωμένο οκτάεδρο
	8	Παραμορφωμένο τετραγωνικό Πρίσμα
	8	Δωδεκάεδρο
	9	Τριεπιστεγασμένο Τριγωνικό πρίσμα
	12	Παραμορφωμένο εικοσάεδρο

Ln^{4+}	6	Οκτάεδρο
	8	Παραμορφωμένο τετραγωνικό Πρίσμα
	12	Παραμορφωμένο εικοσάεδρο

1.2.1 Φθορισμός Μετάλλων των Λανθανιδών

Ο φθορισμός των ιόντων των λανθανιδών (μη-συμπλοκοποιημένων) προκύπτει από τις $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, οι οποίες είναι πολύ ασθενείς απουσία υποκαστατών (όπως και οι $d \rightarrow d$ μεταπτώσεις των μετάλλων μετάπτωσης, τις οποίες όμως τελικά παρατηρούμε λόγω παραμόρφωσης της δομής). Οι $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, είναι συμμετρικώς απαγορευμένες και πιο σπάνια sp απαγορευμένες (Κανόνας Laporte).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα ηλεκτρόνια των 4f τροχιακών είναι προστατευμένα από τις εξωτερικές επιδράσεις επειδή είναι τοποθετημένα σε εσωτερικά τροχιακά, έξω από τα οποία υπάρχουν άλλα τροχιακά συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια όπως τα $5s^2$, $5p^6$ και $6s^2$. Για τον λόγο αυτό τα f ηλεκτρόνια δεν αλληλεπιδρούν εύκολα με το ηλεκτρονιακό νέφος του υποκαταστάτη. Για να «ευνοηθούν» οι $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (ποτέ όμως δεν γίνονται επιτρεπτές), και επομένως να αυξηθεί ο φθορισμός των μορίων, πρέπει ο υποκαταστάτης να έχει μεγάλο απεντοπισμένο ηλεκτρονιακό νέφος ώστε να σταθεροποιεί το σύμπλοκο αλλά και να υπάρχει ικανοποιητική μεταφορά φορτίου από αυτόν προς το μέταλλο. Ο υποκαταστάτης προκαλεί δονήσεις στο μόριο, με αποτέλεσμα η γεωμετρία του συμπλόκου να παραμορφώνεται και επομένως οι $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις να εντείνονται σε κάποιο βαθμό.

1.3 Εφαρμογές Συμπλόκων Λανθανιδών

Η χημεία των συμπλοκών ενώσεων των λανθανιδών αποτελεί αντικείμενο έρευνας πολλών ερευνητικών ομάδων καθώς καλύπτει ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Το ενδιαφέρον για τα λανθανιδικά σύμπλοκα οφείλεται εν μέρει τόσο στα λιγοστά που ξέρουμε μέχρι σήμερα για τον ρόλο και την συμμετοχή των f τροχιακών τους στα σύμπλοκα όσο και στις διάφορες φυσικές και οπτικές τους ιδιότητες όπως φθορισμός, ηλεκτροφθορισμός, μαγνητισμός οι οποίες βρίσκουν πολλές εφαρμογές. Σημαντικότερες από αυτές είναι η δημιουργία

καινούργιων μαγνητικών υλικών,⁷ η λειτουργία τους ως βιολογικοί δείκτες πρωτεϊνών και αμινοξέων,^{8,9} η χρησιμοποίησή τους ως ηλεκτροφθορίζοντα υλικά στην δημιουργία οργανικών διόδων (OLEDs),¹⁰ η εφαρμογή τους ως έγχρωμες συσκευές σε υλικά LCD,¹¹ και ως παράγοντες ευκρίνειας στο MRI (Magnetic Resonance Image).¹²

1.3.1 Βιολογικές Εφαρμογές

Οι σημαντικότερες από τις εφαρμογές συμπλόκων των λανθανιδών στον **βιολογικό τομέα** είναι στους τομείς: α) Βιοαναλυτική Έρευνα, β) Τεχνολογία DNA, γ) Καταλυτική Δράση στην Διάσπαση του DNA και δ) ως Παράγοντες Ευκρίνειας στο MRI.

α) Βιοαναλυτική Έρευνα

Η εισαγωγή των λανθανιδών σε διάφορα βιολογικά συστήματα παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον, όπως π.χ η χρήση τους για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων και λειτουργιών βιοχημικών συστημάτων και στον καθορισμό βιολογικά ενεργών υποστρωμάτων.^{13,14} Η μέθοδος του φθορισμού για την μελέτη των βιοχημικών συστημάτων, είναι αρκετά σημαντική, λόγω των πολλών πιθανών εφαρμογών και της σχετικά απλής οργανολογίας. Οι λανθανίδες σχηματίζουν σύμπλοκα με πολλές βιολογικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένου ομάδες δότες με αρνητικά φορτισμένο άτομο οξυγόνου (αμινοξέα, νουκλεοτίδια). Τα λανθανιδικά ιόντα σχηματίζουν επίσης σύμπλοκα με το οξυγόνο των καρβονυλομάδων ή υδροξυλομάδων σε σάκχαρα ή νουκλεομάδες.

Ο τρόπος με τον οποίο οι λανθανίδες λαμβάνουν μέρος σε αντιδράσεις με βιολογικά ενεργά σύμπλοκα, είναι με αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου Ca^{2+} . Τα ιόντα Ca^{2+} και Ln^{3+} , παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες όπως: μεγεθος, σχηματισμό δεσμού σε βιολογικά συστήματα και προτίμηση για άτομα δότες οξυγόνου. Έχουν παρόμοια ιοντική ακτίνα (0,100-0,118nm για Ca^{2+} , 0,086-0,122nm για Ln^{3+}).¹⁵ Οι διαφορές μεταξύ των δύο ιόντων παρουσιάζονται κυρίως στις φασματοσκοπικές τους ιδιότητες. Το Ca^{2+} είναι άχρωμο, διαμαγνητικό και δεν παρουσιάζει φθορισμό. Σε αντίθεση, τα ιόντα της σειράς των λανθανιδών (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}) εμφανίζουν χαρακτηριστικό χρώμα, είναι παραμαγνητικά και φθορίζουν έντονα σε συγκεκριμένα μήκη κύματος.

Λόγω των πιο πάνω φασματοσκοπικών ιδιοτήτων των λανθανιδών, η αντικατάσταση των Ca^{2+} από Ln^{3+} , δίνει σημαντικές πληροφορίες και για τα ίδια τα σύμπλοκα αλλά και για τις βιοχημικές διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν μέρος στα βιολογικά συστήματα.¹⁶

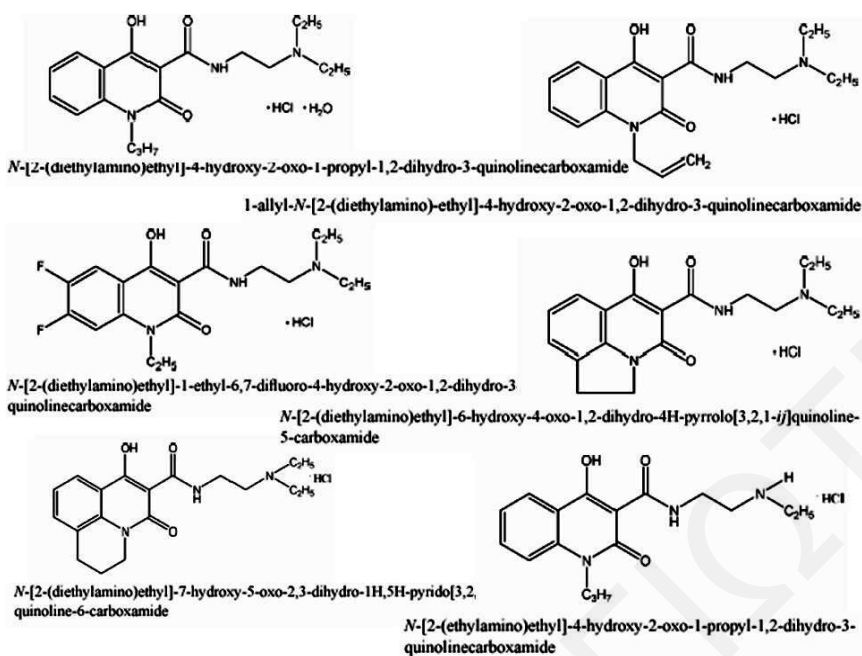
β) Τεχνολογία DNA

Ο φθορισμός των συμπλόκων των λανθανιδών χρησιμοποιείται ως εργαλείο για βιολογική ιχνηθέτηση και ειδικότερα στην αναγνώριση χρωμοσώματος στο οποίο βρίσκεται ένα συγκεκριμένο γονίδιο.¹⁷ Η τεχνική ονομάζεται FISH (Fluorescence In Situ Hybridization) και αν χρησιμοποιηθεί ανιχνευτής ο οποίος φθορίζει μπορεί να εντοπιστεί το χρωμόσωμα στο οποίο βρίσκεται το γονίδιο.



Σχήμα 1.3.1.1. Χρήση Ανιχνευτή για το Χρωμόσωμα 21 το Οποίο Υπάρχει σε Τρία Αντίγραφα στο Σύνδρομο Down.

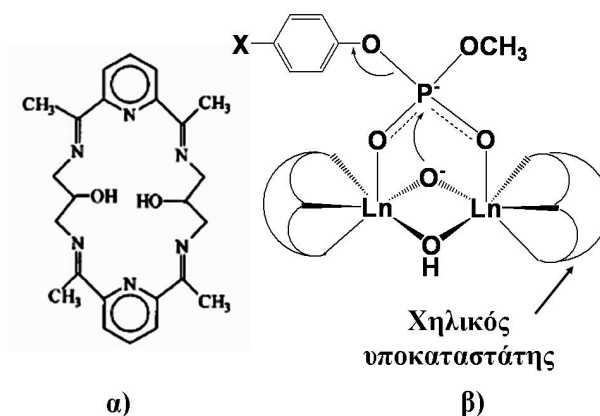
Μία από τις ευρέως χρησιμοποιημένες φθορίζουσες ουσίες, είναι το βρωμιούχο εθίδιο (EB).¹⁸ Παρουσιάζει αδύνατο φθορισμό στο νερό, του οποίου η ένταση αυξάνει με τη δέσμευση του στο DNA. Είναι επίπεδο μόριο το οποίο δεσμεύεται στο DNA εισερχόμενο μεταξύ των ζευγών των βάσεων. Αναμιγνύεται συνήθως με την πηκτή αгарόζης και δεσμεύεται στο DNA κατά την ηλεκτροφόρηση. Με έκθεση σε UV ακτινοβολία, αναγνωρίζονται οι φθορίζουσες ζώνες του DNA. Η ανάλυση όμως σε πηκτή αгарόζης προσφέρει χαμηλή διαχωριστική ικανότητα και η ανίχνευση με βρωμιούχο εθίδιο δεν είναι ευαίσθητη. Πρόσφατα, έχουν χρησιμοποιηθεί σύμπλοκα του Tb^{3+} τα οποία δεσμεύονται στο DNA με μεγαλύτερη ευαισθησία, με υποκαταστάτες όπως αυτούς οι οποίοι φαίνονται στο **Σχήμα 1.3.1.2**.¹⁹ Τα σύμπλοκα αυτά έχουν μεγάλη απόδοση φθορισμού, μεγάλη σταθερότητα και φυσικά είναι διαλυτά στο νερό.



Σχήμα 1.3.1.2 Υποκαταστάτες των οποίων τα Σύμπλοκα με το Tb^{3+} Έχουν Μεγαλύτερη Ευαισθησία στην Μέθοδο FISH απ'ότι οι Μέχρι Στιγμής Φθορίζουσες Ουσίες.

γ) Καταλυτική Δράση στην Διάσπαση του DNA

Η υδρόλυση του DNA είναι πολύ σημαντική επειδή μας βοηθά να κατανοήσουμε την υδρόλυση των φωσφορικών εστέρων η οποία συμβαίνει σε διάφορες διεργασίες στην φύση και στον σχεδιασμό καινούργιων ενζύμων με εξειδικευμένες ιδιότητες.²⁰ Ο εξαιρετικά μεγάλος χρόνος ημιζωής του DNA, προσεγγίζει χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από 100 εκατομμύρια χρόνια για πλήρη ενζυματική υδρόλυση μέσω των φωσφορικών.²¹ Το γεγονός αυτό προκαλεί την δημιουργία κατάλληλα σχεδιασμένων καταλυτών οι οποίοι βοηθούν στην γρηγορότερη υδρόλυση του DNA. Μελέτες έχουν δείξει ότι κατιόντα με μεγάλο φορτίο, όπως για παράδειγμα τα λανθανοκατιόντα Ln^{3+} , μπορούν να επιταχύνουν αυτή την διαδικασία υδρόλυσης.^{22,23,16} Η βιβλιογραφία αναφέρει διάφορα διπυρηνικά²⁴ και τετραπυρηνικά²⁵ λανθανιδικά σύμπλοκα τα οποία μπορούν να καταλύσουν την υδρόλυση του DNA. Στο **Σχήμα 1.3.1.3 α)** φαίνεται ένας υποκαταστάτης ο οποίος σχηματίζει τέτοια διπυρηνικά σύμπλοκα και στο **Σχήμα 1.3.1.3 β)** ο προτεινόμενος μηχανισμός υδρόλυσης.²³



Σχήμα 1.3.1.3. α) Υποκαταστάτης ο Οποίος Σχηματίζει Διπυρηνικά Σύμπλοκα με το Όλμιο (Ho^{3+}) και Έρβιο (Er^{3+}) τα οποία δρουν ως Καταλύτες στην Διάσπαση του DNA **β)** Προτεινόμενος Μηχανισμός Υδρόλυσης Διάσπασης Φωσφοδιεστερικών Δεσμών του DNA με Λανθανιδικό Διπυρηνικό-Υδροξο Σύμπλοκο.²³

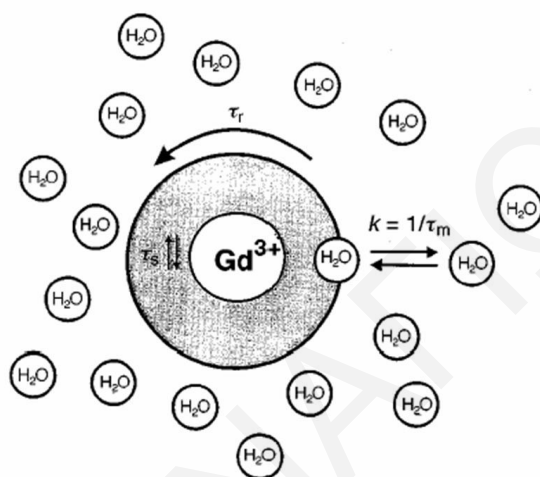
Τα πιο πάνω σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται είναι σταθερά. Ο μηχανισμός με τον οποίο δρουν είναι η ένταξη των φωσφορικών του DNA στα λανθανιδικά ιόντα του συμπλόκου και αμέσως μετά η κατεύθυνση των μετάλλων προς τα άτομα φωσφόρου. Έχουν προταθεί παρόμοιοι μηχανισμοί για τη υδρόλυση του DNA μέσω των δεσμών P-O των νουκλεοτιδίων.²⁶ Η κατάλυση παραγματοποιείται μέσω ενεργοποίησης του υποστρώματος των φωσφορικών από τα ηλεκτροθετικά λανθανιδικά ιόντα και στην συνέχεια γίνεται πυρηνόφιλη προσθήκη από τους ενεργοποιημένους ύδροξο υποκαταστάτες (**Σχήμα 1.3.1.3 β**).²³

δ) Λανθανιδικά Σύμπλοκα ως Παράγοντες Ευκρίνειας στο MRI (MRI contrast agents)

Οι παράγοντες ευκρίνειας είναι ουσίες οι οποίες χορηγούνται στον ασθενή, πριν να υποβληθεί σε Μαγνητική Τομογραφία (MRI) για να αυξήσουν την διαφορά (ευκρίνεια) της εικόνας ανάμεσα στους φυσιολογικούς και μη-φυσιολογικούς ιστούς.

Τα σύμπλοκα των λανθανιδών, ειδικά αυτά του γαδολινίου, χρησιμοποιούνται για να αυξάνουν την ευκρίνεια στην Μαγνητική Τομογραφία Συντονισμού (Magnetic Resonance Tomography) ή Εικόνα Μαγνητικού Συντονισμού (Magnetic Resonance Imaging) ή αλλιώς **MRI**.

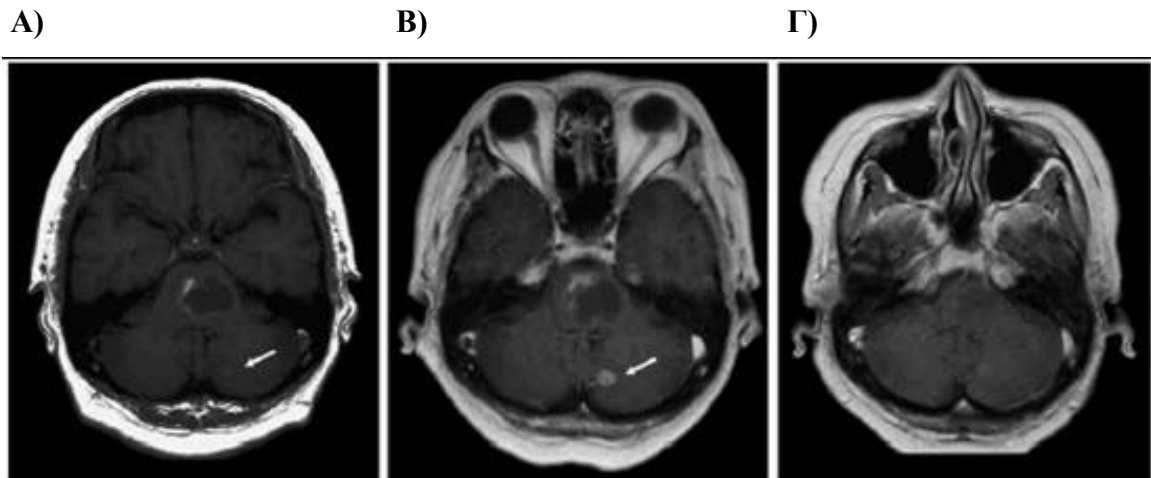
Επειδή οι ζωντανοί οργανισμοί πάντοτε περικλείουν ποσότητες νερού, οι πρώτες μελέτες έγιναν βασισμένες στην κατανομή του νερού στον οργανισμό. Οι παράγοντες ευκρίνειας περιέχουν στην εσωτερική σφαίρα ένταξης τους ένα μόριο νερού το οποίο ανταλλάσσεται με ένα άλλο μόριο νερού στο διάλυμα (εξωτερική σφαίρα).²⁷ Η αποδιέγερση εκφράζει το κατά πόσον το ιόν γαδολινίου μπορεί να ανταλλάξει τον ρυθμό αποδιέγερσης των πρωτονίων του νερού του διαλύματος (**Σχήμα 1.3.1.4**).



Σχήμα 1.3.1.4 Σχηματική Παράσταση του Μηχανισμού Αποδιέγερσης σε Υδατικό Διάλυμα το Οποίο Περιέχει Χηλικό Σύμπλοκο Gd^{3+} .²⁸

Αυξημένη αποδιέγερση επιτρέπει στον παράγοντα ευκρίνειας (σύμπλοκο Gd^{3+}) να χορηγείται σε μικρότερες δόσεις. Ο επικρατέστερος μηχανισμός αποδιέγερσης προτείνει ότι ο σημαντικότερος παράγοντας στον χρόνο αποδιέγερσης είναι η απόσταση του πρωτονίου του νερού της εσωτερικής σφαίρας με το Gd^{3+} . Η αλληλεπίδραση είναι διπόλου-διπόλου και εξαρτάται από το $1/r^6$, όπου r είναι η απόσταση $Gd-H$.²⁹ Η απόσταση r_{Gd-H} είναι πολύ σημαντική όσον αφορά τον σχεδιασμό βελτιωμένων παραγόντων ευκρίνειας.

Στην Εικόνα Μαγνητικού Συντονισμού (MRI) περιμένει κανείς να δει ισχυρά σήματα σε σημεία του ζωντανού οργανισμού τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες νερού και πολύ μικρότερης έντασης σήματα σε περιοχή του οργανισμού η οποία περιέχει μικρότερες ποσότητες νερού, όπως είναι τα κόκκαλα. Τα λανθανιδικά σύμπλοκα τα οποία χρησιμοποιούνται στο MRI ονομάζονται **παράγοντες ευκρίνειας** (contrast agents) επειδή αυξάνουν την αντίθεση της εικόνας μεταξύ φυσιολογικών και άρρωστων κυττάρων (**Σχήμα 1.3.1.5**). Με τον τρόπο αυτό υποδικνύουν την κατάσταση του οργάνου ή την ροή του αίματος με το να αλλάζουν τους χρόνους αποδιέγερσης των πρωτονίων του νερού.^{30,31}



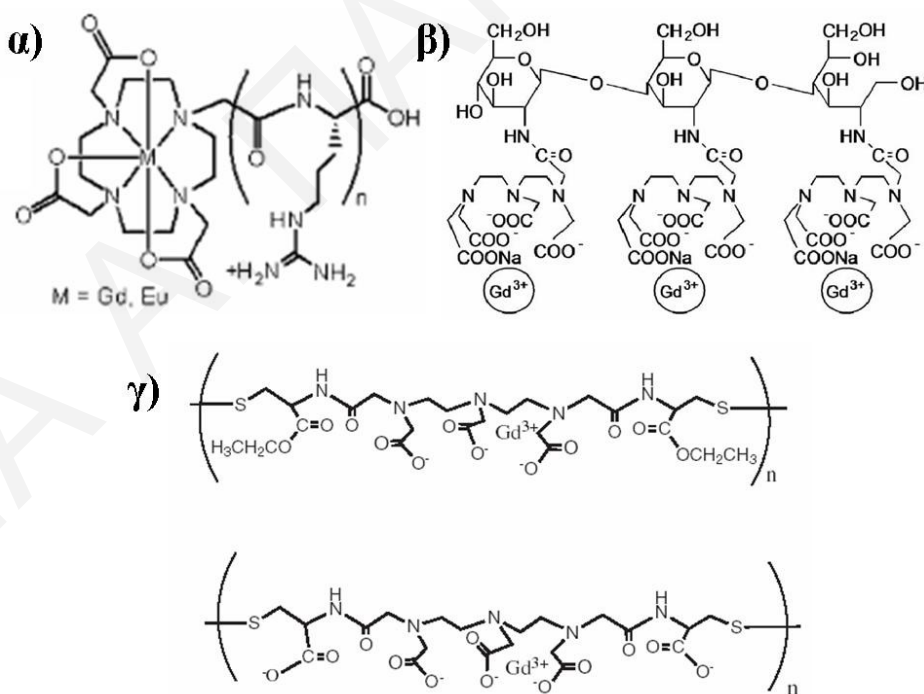
Σχήμα 1.3.1.5 MRI Κεφαλής με Πολλαπλές Μεταστάσεις στον Έγκεφαλο από Καρκίνο του Στήθους (με μικρό άσπρο βέλος υποδικνύονται τα καρκινικά κύτταρα). Α) Με Χορήγηση Συμπλόκου (Gd-DTPA) δύο Εβδομάδες πριν την Ραδιοθεραπεία, Β) Με Χορήγηση Συμπλόκου NMS60 τρεις Μέρες μετά την Ραδιοθεραπεία και Γ) Με Χορήγηση Συμπλόκου (Gd-DTPA) τρεις Μήνες μετά την Ραδιοθεραπεία.³²

Παρουσία παραμαγνητικών ειδών, ο χρόνος αποδιέγερσης των πρωτονίων του νερού T_1 (spin-lattice) και ο χρόνος αποδιέγερσης T_2 (spin-spin) μειώνονται. Η μείωση του χρόνου αποδιέγερσης T_1 προκαλεί αύξηση στην ένταση του σήματος ενώ η μείωση του χρόνου T_2 προκαλεί διαπλάτυνση των κορυφών μειωμένης έντασης.³³ Το τελικό αποτέλεσμα είναι μία μη-γραμμική σχέση ανάμεσα στην ένταση του σήματος και την συγκέντρωση του παράγοντα ευκρίνειας.³⁴ Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αύξηση στην συγκέντρωση του παράγοντα ευκρίνειας οδηγεί σε αύξηση της έντασης του σήματος, λόγω του T_1 , μέχρι να επιτευχθεί η ιδανική συγκέντρωση.²⁹ Παιρετέρω αύξηση της συγκέντρωση του παράγοντα ευκρίνειας μειώνει την ένταση του σήματος λόγω της επίδρασης του T_2 . Επομένως, στην κλινική παρακτική, είναι δυνατόν να επιτευχθεί σχεδόν ιδανική ευκρίνεια. Αυτό επιβάλλει την χρησιμοποίηση μορίων τα οποία επηρεάζουν περισσότερο τον χρόνο αποδιέγερσης T_1 από τον χρόνο T_2 . Οι ουσίες οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά τον χρόνο T_1 είναι παραμαγνητικά μόρια, όπως τα σύμπλοκα του γαδολινίου.

Το κυριότερο χαρακτηριστικό του τρικατιόντος του γαδολινίου (Gd^{3+}) είναι ο μεγάλος αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων που διαθέτει (επτά). Το Gd^{3+} διατηρεί έναν αριθμό ασύζευκτων spin ακόμη και όταν συμπλοκοποιείται με υποκαταστάτες. Πολλά από τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζει είναι σταθερά και επομένως η τοξικότητα του ελεύθερου Gd^{3+} μειώνεται.

Τα σύμπλοκα του γαδολινίου τα οποία χρησιμοποιούνται κλινικά είναι επτά και είναι βασισμένα στα (Gd-DTPA), με τον υποκαταστάτη διαιθυλένο-τριάμινο-πενταοξικό οξύ (DTPA), και (Gd-DOTA) με τον υποκαταστάτη 1,4,7,10-τετραάζα-κυκλο-δωδεκάνιο- N,N',N'',N''' -τετραοξικό οξύ (DOTA).

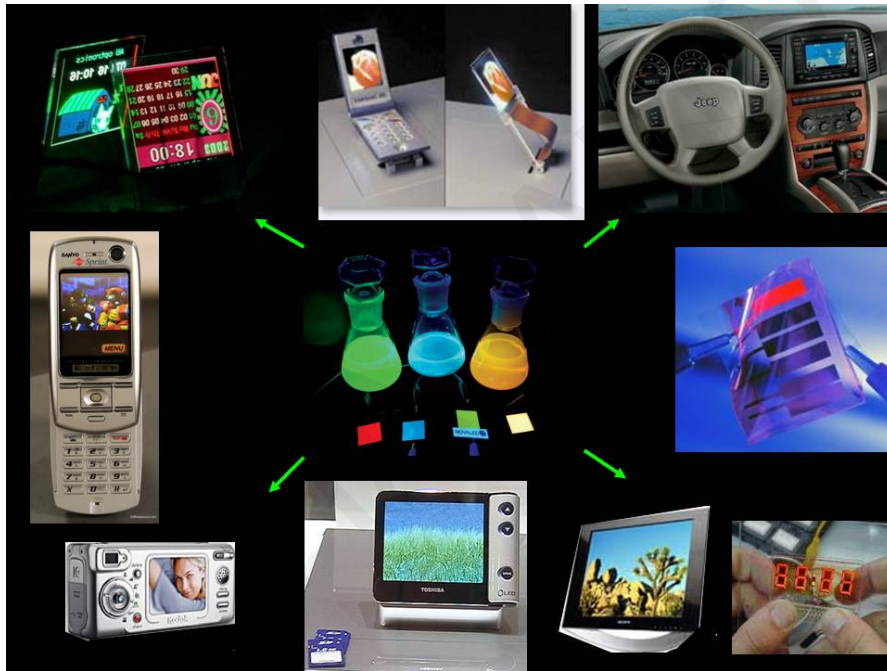
Τα σύμπλοκα αυτά έχουν μικρό μοριακό βάρος, είναι ιοντικά και κατά την χορήγηση τους κατανέμονται μέσα στο πλάσμα και αποβάλλονται πολύ γρήγορα (~μερικά λεπτά-6 ώρες) από τους νεφρούς.³⁵ Για να σχεδιάσει κανείς σύμπλοκα τα οποία να δρουν σαν παράγοντες ευκρίνειας, πρέπει να λάβει υπόψιν του τρεις σημαντικούς παράγοντες: α) Τον ιοντικό χαρακτήρα του συμπλόκου β) Τις συγκεκριμένες ιδιότητες του ιστού και γ) Τις μακρομοριακές ιδιότητες του συμπλόκου.³⁶ Τέτοια σύμπλοκα έχουν συντεθεί και χρησιμοποιούνται πλέον και με το ευρώπιο, με υποκαταστάτες παρόμοιους με τους DTPA (Σχήμα 1.3.1.6.α)³⁷ ή σε αλυσίδες πολυμερών (Σχήμα 1.3.1.6.γ).³⁸ Το καινούργιο ολιγομερές σύμπλοκο NMS60, το οποίο έχει τρία μέταλλα Gd^{3+} , αποδείχτηκε ότι προσδίδει μεγαλύτερη ευκρίνεια από το κλασσικό σύμπλοκο (Gd-DTPA) και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (Σχήμα 1.3.1.6.β).³²



Σχήμα 1.3.1.6 Σύμπλοκα Ευρώπιου και Γαδολινίου τα Οποία Χρησιμοποιούνται Ως Παράγοντες Ευκρίνειας στο MRI.

1.3.2 Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (OLEDs)

Οι οργανικές φωτοδιόδοι είναι η καινούργια τεχνολογία των σύγχρονων έγχρωμων επίπεδων διατάξεων³⁹ οι οποίες βασίζονται στο φαινόμενο του ηλεκτροφθορισμού. Διαρκείς και συνεχόμενες εξελίξεις στα υλικά και τις τεχνικές βιομηχανοποίησης οδήγησαν στην εμπορευσιμότητα αυτής της τεχνολογίας και οι οργανικές φωτοδιόδοι (OLEDs) βρίσκουν εφαρμογή στις οθόνες κινητών τηλεφώνων, στα στερεοφωνικά αυτοκινήτων και στις ψηφιακές κινηματογραφικές μηχανές (Σχήμα 1.3.2.1).³⁹



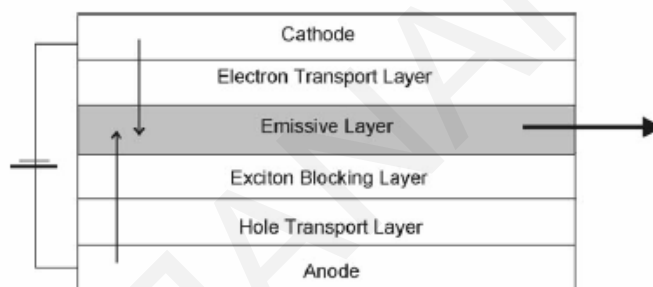
Σχήμα 1.3.2.1 Τεχνολογία OLEDs Εφαρμοσμένη σε Κινητά Τηλεφωνα, Στερεοφωνικά Αυτοκινήτων, Ψηφιακές Κάμερες και Ελαστικά Υλικά.

Η τεχνολογία των OLEDs έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παλαιότερες Διατάξεις Υγρών Κρυστάλλων LCD (Liquid Crystal Display). Τα OLEDs είναι πολύ πιο λεπτά, πιο ελαφριά και με μεγαλύτερη απόδοση από τα LCDs. Το φως εκπέμπεται μόνο από τα ψηφιακά κελιά (cells) και όχι από ολόκληρη την συσκευή, μειώνοντας έτσι την συνολική κατανάλωση ρεύματος κατά 20-80%.³⁹ Τα OLEDs είναι πολύ ευέλικτα ως προς την επεξεργασία τους και μπορούν να εναποθετηθούν πάνω στις περισσότερες επιφάνειες, σε τελείως σκληρή ή ελαστική μορφή.

Η γρήγορα αναπτυσσόμενη αγορά της τεχνολογίας OLED, οδηγεί τον ακαδημαϊκό κόσμο και τους βιομηχανικούς ερευνητές και την βιομηχανοποίηση της τεχνολογίας τους. Οι απαιτήσεις αυτής της τεχνολογίας επικεντρώνονται σε καινούργια φθορίζοντα υλικά τα οποία να μπορούν να ανταπεξέλθουν την διαδικασία βιομηχανοποίησης και να πληρούν τις επιθυμητές φωτοφυσικές ιδιότητες.

Δομή OLED

Στο **Σχήμα 1.3.2.2** φαίνεται μια τυπική συσκευή OLED η οποία αποτελείται από διάφορα στρώματα. Η βασική δομή αποτελείται από ενωμένα οργανικά υποστρώματα σε μορφή «sandwich» τα οποία βρίσκονται μεταξύ μίας **καθόδου** (ITO-Indium Tin Oxide) και μίας μεταλλικής **ανόδου** Mg-Ag ή Li-Al.



Σχήμα 1.3.2.2 Δομή Κελλιού OLED.

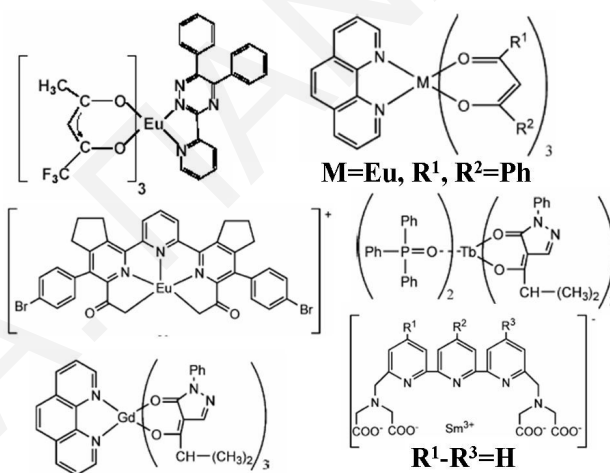
Τα οργανικά υποστρώματα συνήθως αποτελούνται από ένα στρώμα «**μεταφοράς οπών**», ένα στρώμα **μεταφοράς ηλεκτρονίων** και ένα στρώμα παρεμποδισμού **εξιτονίων*** όπως είναι το 2,9-διμέθυλο-4,7-διφαινύλιο-1,10-φαινανθρολίνη (BCP) το οποίο απελευθερώνει εξιτόνια στο **οργανικό στρώμα εκπομπής** (emissive layer) βελτιώνοντας έτσι την απόδοση ηλεκτροφθορισμού.^{40,41,42,43} Το οργανικό στρώμα εκπομπής βρίσκεται ή ακριβώς ανάμεσα στα αγωγικά στρώματα ή, πιο συνηθισμένα, είναι εφαρμοσμένο μέσα στο υπόστρωμα μεταφοράς ηλεκτρονίων, το οποίο συνήθως είναι τρις-(8-ύδροξυ-κινολίνο) αλουμίνιο (Alq_3).⁴⁴ Εφαρμογή εξωτερικής τάσης προκαλεί μεταφορά οπών από την άνοδο και ηλεκτρονίων από την κάθοδο. Οι οπές περνούν μέσα από το στρώμα μεταφοράς οπών. Καθώς τα ηλεκτρόνια και οι οπές μετακινούνται από την μια πλευρά στην άλλη, πολύ συχνά βρίσκονται ακριβώς στο ίδιο σημείο, δημιουργώντας έτσι μια καθαρά ουδέτερη κατάσταση, ή αλλιώς ένα εξιτόνιο.

* **εξιτόνιο:** είναι ο συνδυασμός ενός ηλεκτρονίου και μιας θετικής οπής (μια κατάσταση «άδειου» ηλεκτρονίου) το οποίο είναι ελεύθερο να κινείται μέσω ενός μη-μεταλλικού σώματος.

Μετά γίνεται αποδιέγερση από την διεγερμένη κατάσταση στην βασική, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός.

Όταν το οργανικό στρώμα εκπομπής είναι τοποθετημένο σε ένα **στρώμα λανθανιδικού συμπλόκου** η δημιουργία εξιτονίων επιτυγχάνεται μέσα στο στρώμα του συμπλόκου και η ενέργεια διέγερσης πρέπει να μεταφερθεί αποτελεσματικά στην διεγερμένη κατάσταση του μετάλλου (Ln^{3+}) η οποία αποδιεγείρεται στην βασική κατάσταση με **εκπομπή φωτός** (φθορισμού). Η ενέργεια απορροφάται από τον οργανικό υποκαταστάτη του συμπλόκου και μεταφέρεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 του συμπλόκου⁴⁵ μέσω αλλαγής του spin. Η ενέργεια μεταφέρεται ενδομοριακά στο επίπεδο συντονισμού (κατάσταση εκπομπής) του ιόντος Ln^{3+} το οποίο αποδιεγείρεται εκπέμποντας **φθορισμό**.

Τα σύμπλοκα των λανθανιδών τα οποία χρησιμοποιούνται σε OLEDs περιέχουν ισχυρούς δεσμούς N-Ln^{3+} και O-Ln^{3+} . Οι υποκαταστάτες αυτοί συνήθως είναι καλιξαρένια,^{46,47} 1,3-δικετόνες,⁴⁸ μακροκυκλικοί υποκαταστάτες,^{46,47} παράγωγα καρβοξυλικών οξέων⁴⁹ (**Σχήμα 1.3.2.3**).



Σχήμα 1.3.2.3 Σύμπλοκα Λανθανιδών τα οποία Χρησιμοποιούνται σε OLEDs.⁴⁴

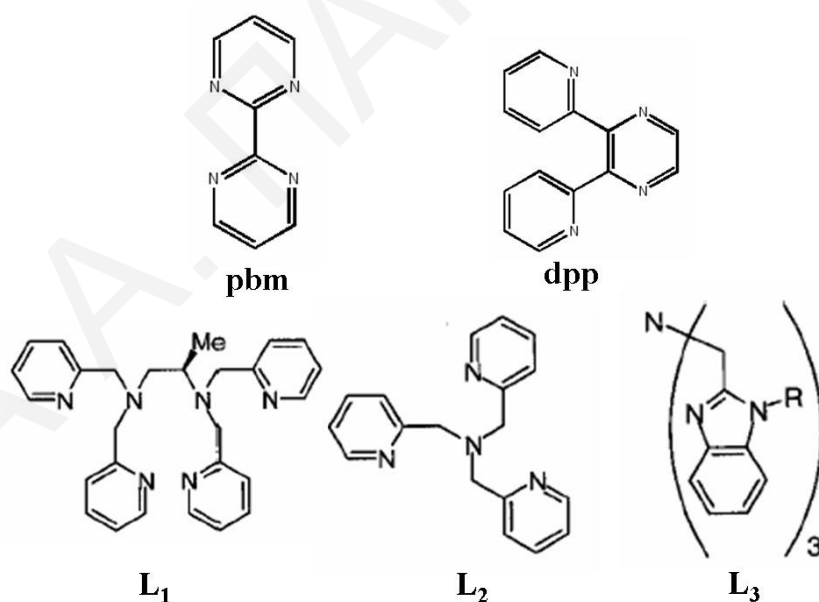
1.4 Μελέτες Φθορισμού Λανθανιδικών Συμπλόκων Με Ετεροκυκλικούς Αζοϋποκαταστάτες

Τα σύμπλοκα των λανθανιδών με ετεροκυκλικούς αζοϋποκαταστάτες και β-δικετόνες μελετούνται εδώ και δεκαετίες με μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των πολλών και ποικιλών εφαρμογών τους.^{50,51,52,53} Η ιδιότητα φθορισμού των συμπλόκων αυτών χρησιμοποιείται από

διάφορους τομείς όπως για παράδειγμα στην ιατρική,⁵⁴ φαρμακευτική⁵⁵ και στον τομέα της τεχνολογίας καινούργιων υλικών.⁵⁶

Τα περισσότερα βιβλιογραφικά παραδείγματα λανθανιδικών συμπλόκων με αζούποκαταστάτες αφορούν υποκαταστάτες παράγωγα πυριδίνης,^{53,57} όπως αυτούς οι οποίοι φαίνονται στο **Σχήμα 1.4.1**. Οι υποκαταστάτες αυτοί μπορεί να συμπλοκοποιούν ένα ή δύο μέταλλα.

Τα λανθανιδικά σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες 2,2'-διπυριμιδίνη (pbm) και 2,3-δισ(2-πυριδύλ) πυραζίνη (dpp) έχουν μελετηθεί κυρίως για την ικανότητα τους να μεταφέρουν ενέργεια προς το μέταλλο.^{58,59,60} (**Σχήμα 1.4.1**). Ο υποκαταστάτης pbm συμπλοκοποιεί δύο μέταλλα, ένα από κάθε μία πλευρά και ο υποκαταστάτης dpp, ο οποίος δρα σαν γέφυρα, συμπλοκοποιεί δύο μέταλλα μέσω ενός πυριδινικού και ενός πυραζινικού αζώτου. Μελέτες φθορισμού των συμπλόκων με τους υποκαταστάτες pbm⁶¹ και dpp⁶² έδειξαν τις χαρακτηριστικές οξείες κορυφές εκπομπής των λανθανιδών, μετά από διέγερση σε μήκος κύματος στο οποίο απορροφούν οι υποκαταστάτες αποδεικνύοντας έτσι την ικανότητα τους να μεταφέρουν ενέργεια (LMCT).



Σχήμα 1.4.1. Αζωτούχοι Αρωματικοί Υποκαταστάτες οι οποίοι Σχηματίζουν Σταθερά Σύμπλοκα με τα Τρικατιόντα των Λανθανιδών

Τα λανθανιδικά σύμπλοκα του τετρα-πυριδινικού υποκαταστάτη R-tpbn (**Σχήμα 1.4.1**) χαρακτηρίζονται από μεγάλη σταθερότητα και συγκεκριμένα το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]^+$

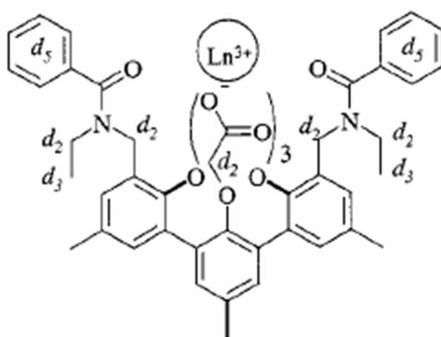
χρησιμοποιείται ως NMR shift reagent για τα αμινοξέα (**Σχήμα 1.4.1**).⁶³ Η χημεία ένταξης του υποκαταστάτη τρις(2-πυριδυλομέθυλ)αμίνη (L_2), με τα τρικατιόντα των λανθανιδών έχει μελετηθεί ευρέως. Οι μετρήσεις φθορισμού οι οποίες έγιναν για τα λανθανιδικά σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_2 έδειξαν ότι ο φθορισμός είναι ανάλογος της στερεοχημείας του υποκαταστάτη.⁶⁴ Ο βενζιμιδαζολικός υποκαταστάτης L_3 (**Σχήμα 1.4.1**) σχηματίζει χηλικά σύμπλοκα του τύπου $[Ln(L_3)_2]^{3+}$ και όταν $R=-CH_3$ τα σύμπλοκα σχηματίζουν ενταντιομερείς κρυστάλλους.

Γενικά η σταθερότητα των λανθανιδικών συμπλόκων προσδίδεται από την χηλικότητα του υποκαταστάτη. Ο τύπος του υποκαταστάτη (πυριδινικός, τριαζινικός, ιμιδαζολικός) είναι αυτός ο οποίος καθορίζει τις ιδιότητες του συμπλόκου.

Σύμπλοκα στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της β-Δικετονής ή Αντικατάσταση από $-CH_3$ σε $-CF_3$.

Η βιβλιογραφία αναφέρει την σύνθεση και τις μετρήσεις φθορισμού συμπλόκων στα οποία το μέταλλο περιβάλλεται από ετεροκυκλικούς αζωτούχους υποκαταστάτες και β-δικετόνες. Οι μετρήσεις φθορισμού οι οποίες έγιναν αφορούν την επίδραση της β-δικετόνης στις οπτικές ιδιότητες του μετάλλου και όχι των αρωματικών υποκαταστατών. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι τα σύμπλοκα $[Eu(\beta\text{-δικετόνη})_3(\text{phen})]$ και $[Eu(\beta\text{-δικετόνη})_3.\text{bipy}]$ όπου (β-δικετόνη=ακέτυλ-ακετόνη, βενζοϋλο-ακετόνη, θενοϋλο-τριφθορο-ακετόνη).^{3,65} Οι δονητικές μελέτες των πιο πάνω συμπλόκων έδειξαν ότι η προσθήκη ηλεκτραρνητικών ατόμων (προσθήκη F) στην β-δικετόνη μετατοπίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τα άτομα οξυγόνου των κέτο- ομάδων στο π-ηλεκτρονιακό νέφος του εξαμελούς δακτυλίου ο οποίος υπάρχει μεταξύ οξυγόνων-μετάλλου. Ως αποτέλεσμα, αυξάνεται η δόνηση του δεσμού C–O και μειώνεται η δόνηση του δεσμού C–H και Eu–O.

Η μείωση δόνησης του δεσμού C–H προκαλεί αύξηση του φθορισμού του λανθανιδικού συμπλόκου επειδή μειώνει την απόσβεση φθορισμού μέσω δονήσεων.^{66,67,68,69} Αυτό απέδειξε μια άλλη ερευνητική ομάδα μέσω αντικατάστασης του ατόμου H με D και F στους δεσμούς C–H με C–D και C–F αντίστοιχα σε λανθανιδικά σύμπλοκα με τερφαινυλενικούς υποκαταστάτες (**Σχήμα 1.4.2**).



Σχήμα 1.4.2 Λανθανιδικό Σύμπλοκο με Τερφαινυλενικού Τύπου Υποκαταστάτη.

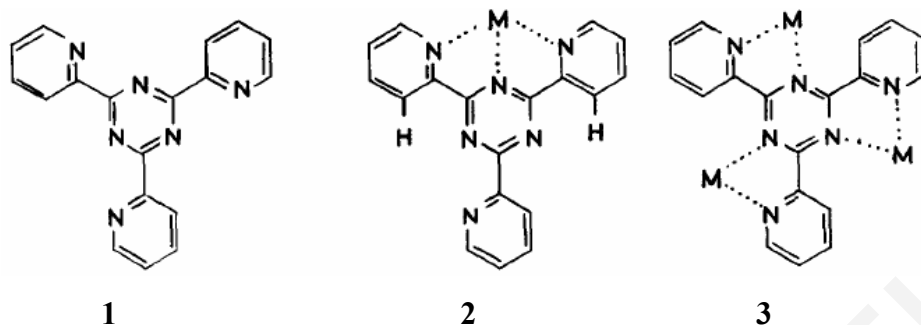
Οι υποκαταστάτες αυτοί συμπληρώνουν πλήρως την σφαίρα ένταξης του μετάλλου ώστε να μην υπάρχουν μόρια διαλύτη ενταγμένα στο μέταλλο τα οποία αποσβάνουν τον φθορισμό μέσω των ισχυρών τους δονήσεων.⁷⁰ Επομένως η μόνη απόσβεση φθορισμού των συμπλόκων η οποία μπορεί να προκληθεί από δονήσεις δεσμών είναι η δόνηση του δεσμού C–H. Οι δεσμοί C–D ($2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, IR) και C–F δονούνται σε μικρότερη ενέργεια απ’ ότι ο δεσμός C–H και επομένως η απόσβεση της διεγερμένης κατάστασης του συμπλόκου μειώνεται. Στον **Πίνακα 1.4.1** φαίνονται οι χρόνοι ζωής (τ) της διεγερμένης κατάστασης των συμπλόκων με τον υποκαταστάτη από το **Σχήμα 1.4.2**, σε κανονική και δευτεριωμένη μορφή. Παρατηρούμε ότι ο χρόνοι ζωής όλων των συμπλόκων είναι μεγαλύτεροι με τον δευτεριωμένο υποκαταστάτη (C–D) σε σχέση με τον κανονικό (C–H) λόγω της μείωσης της ενέργειας δόνησης και επομένως της μείωσης της απόσβεσης φθορισμού. Συγκεκριμένα για το σύμπλοκο με το έρβιο, ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης αυξάνεται σχεδόν κατά έξι φορές.

Πίνακας 1.4.1 Χρόνοι Ζωής Διεγερμένης Κατάστασης Συμπλόκων με Τερφαινυλενικού Τύπου Υποκαταστάτη στην Κανονική και Δευτεριωμένη του Μορφή.

	τ (μs) Ln = Nd ³⁺	τ (μs) Ln = Er ³⁺	τ (μs) Ln = Yb ³⁺
Υποκαταστάτης-H	2.5	3.3	19.0
Υποκαταστάτης-D	5.5	5.4	52.3

Μονοπυρηνικά Σύμπλοκα με Υποκαταστάτες Τύπου Τριαζίνης

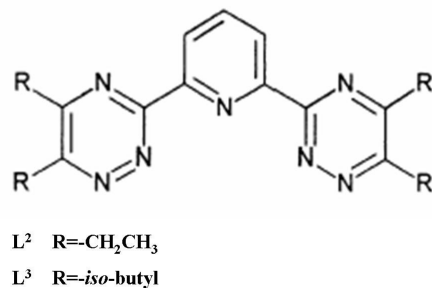
Ο υποκαταστάτης 2,4,6-τρिस(α-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη μπορεί να εντάξει ένα μέταλλο με διαφορετικούς τρόπους. Οι δύο από αυτούς δίνουν 1:1 και ο άλλος 1:3 αναλογίες μέταλλο:υποκαταστάτη (**Σχήμα 1.4.3**).⁷¹



Σχήμα 1.4.3 Τρόποι Ένταξης του Μετάλλου στον Υποκαταστάτη 2,4,6-τρεις(α-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη.

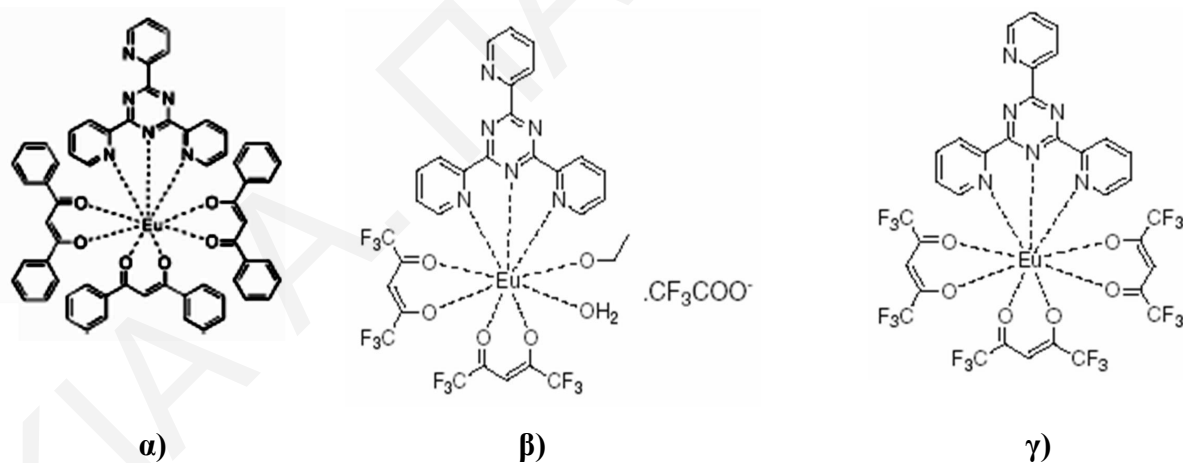
Οι ιδιότητες ένταξης της τριαζίνης ως προς τα ιόντα των λανθανιδών μοιάζουν με τον τρόπο με τον οποίο εντάσσονται παρόμοια μόρια όπως είναι 2,2'-διπυριδίνη⁷¹ και η τερπυριδίνη.⁷² Ο τρόπος με τον οποίο το μέταλλο εντάσσεται στην τριαζίνη είναι ο δεύτερος (Σχήμα 1.4.3 2) για τους εξείς λόγους: Κατ' αρχήν περιμένουμε ότι το μέταλλο θα ενταχθεί στον υποκαταστάτη με όλα τα άτομα δότες εάν δεν υπάρχει στεreoχημική παρεμπόδιση (τρία άτομα δότες, Σχήμα 1.4.3 2). Εάν συμβεί αυτό (ένταξη από τρία άζωτα), δεν περιμένουμε να ενταχθεί και δεύτερο μέταλλο λόγω α) απενεργοποίησης των υπόλοιπων τριών αζώτων λόγω της ένταξης του πρώτου μετάλλου και β) στεreoχημικής παρεμπόδισης μεταξύ των ατόμων υδρογόνου (Σχήμα 1.4.3 2) και του μεταλλοϊόντος. Εάν υπάρχουν νιτρικά ιόντα ή χλώρια στο μέταλλο παραμένουν ενταγμένα. Στην περίπτωση την οποία έχουμε ένυδρα μέταλλα, τότε τα μόρια του νερού εντάσσονται μέχρι να έχουμε αριθμούς ένταξης δέκα (εάν υπάρχουν νιτρικά) και οκτώ ή εννιά (εάν υπάρχουν χλώρια).

Η βιβλιογραφία αναφέρει την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TPTZ=2,4,6-τρεις(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη)⁷³ και $[\text{Eu}(\text{tptz})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ ⁷⁴ αλλά δεν έγιναν οποιεσδήποτε μετρήσεις φθορισμού για τα σύμπλοκα αυτά. Το ίδιο ισχύει και για τα σύμπλοκα $[\text{Nd}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_3(\text{HOEt})]$ και $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2]^+$ ⁷⁵ με παρόμοιους υποκαταστάτες όπως αυτόν ο οποίος φαίνεται στο Σχήμα 1.4.4.



Σχήμα 1.4.4 Υποκαταστάτης Τύπου Τριαζίνης.

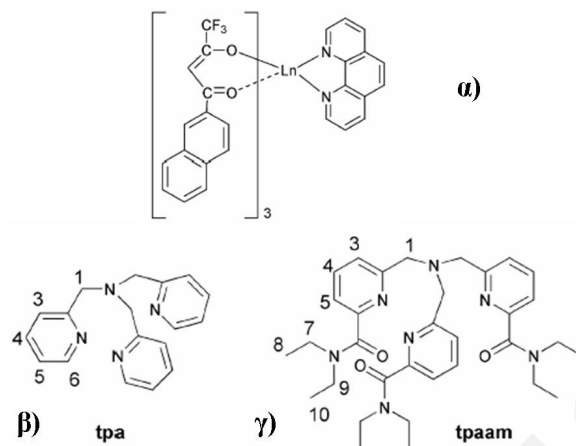
Το μοναδικά βιβλιογραφικά παραδείγματα με μετρήσεις φθορισμού είναι των συμπλόκων [Eu(DBM)₃(TPT)] (DBM:διβενζοϋλονατο, TPTZ: 2,4,6-τρις(2-πυρίδυλο)-1,3,5-τριαζίνη)⁷⁶ (**Σχήμα 1.4.5 α**), [Eu(hfac)₂(H₂O)(EtOH)(tptz)[CF₃CO₂]⁷⁷ (**Σχήμα 1.4.5 β**) και [Eu(hfac)₃(tptz)·EtOH]⁷⁷ (**Σχήμα 1.4.5 γ**) (hfac=1,1,1,5,5,5-εξαφθόρο-2,4-πεντανεδιόνη). Για το σύμπλοκο [Eu(DBM)₃(TPT)] αναφέρονται οι χαρακτηριστικές κορυφές εκπομπής του ευρωπαϊού Eu³⁺ χωρίς όμως οποιουσδήποτε υπολογισμούς απόδοσης φθορισμού. Για τα άλλα δύο σύμπλοκα, [Eu(hfac)₂(H₂O)(EtOH)(tptz)[CF₃CO₂]⁷⁷ και [Eu(hfac)₃(tptz)·EtOH]⁷⁷ οι αποδόσεις φθορισμού είναι Φ=0.52 και Φ=0.60 αντίστοιχα.



Σχήμα 1.4.5 Σχηματική Απεικόνιση Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη tptz.

Τα σύμπλοκα [Ln(NTA)₃.phen] (Ln=Eu, Gd, NTA=1-(2-ναφθύλο)-3,3,3-τρίφθορο-ακετόνη)⁴ (**Σχήμα 1.4.6 α**) έδωσαν πολύ καλές τιμές κβαντικής απόδοσης φθορισμού. Τα μέταλλα εντάσσονται με τα δύο άζωτα της ο-φαινανθρολίνης και έξι οξυγόνα από τρία μόρια β-δικετόνης. Τα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων έδειξαν τις χαρακτηριστικές

κορυφές των μετάλλων. Η κβαντική απόδοση φθορισμού του συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot\text{phen}]$ είναι 45% σε αιθανολικό διάλυμα.



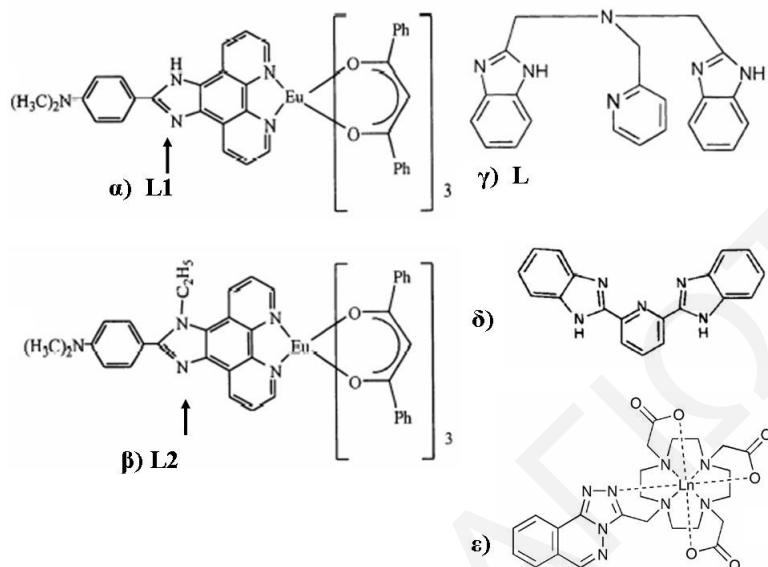
Σχήμα 1.4.6 Μόρια με Μεγάλες Τιμές Κβαντικής Απόδοσης Φθορισμού α) $[\text{Ln}(\text{NTA})_3\cdot\text{phen}]$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}$, $\text{NTA}=\text{1-(2-ναφθύλο)-3,3,3-τρίφθορο-ακετόνη}$), β) $[\text{Eu}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ και γ) $[\text{Eu}(\text{tpaam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$.

Τα σύμπλοκα $[\text{Eu}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ ($\text{tpa}=\text{τρεις}[(2\text{-πυρίδυλο})\text{μέθυλ}]\text{αμίνη}$) και $[\text{Eu}(\text{tpaam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ($\text{tpaam}=\text{τρεις}[6\text{-}((2\text{-}N,N\text{-διαίθυλ-καρβαμόυλ})\text{πυρίδυλο})\text{μέθυλο}] \text{αμίνη}$)⁷⁸ (Σχήμα 1.4.6 β, γ) περιέχουν ουδέτερου φορτίου υποκαταστάτες. Οι χρόνοι ζωής φθορισμού των συμπλόκων είναι 0.22 ms για το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ και 0.34 ms για το $[\text{Eu}(\text{tpaam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. Παρατηρούμε ότι το πρώτο σύμπλοκο στο οποίο είναι ενταγμένα πέντε μόρια νερού έχει μικρότερο χρόνο φθορισμού από το δεύτερο σύμπλοκο στο οποίο υπάρχουν ενταγμένα μόνο δύο μόρια νερού. Όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, οι δονήσεις δεσμού O-H του νερού αποσβαίνουν τον φθορισμό με αποτέλεσμα σύμπλοκα στα οποία υπάρχουν πολλά ενταγμένα μόρια νερού στο μέταλλο να έχουν μικρότερης διάρκειας φθορισμό σε σχέση με σύμπλοκα με λιγότερα μόρια νερού.

Σύμπλοκα με Υποκαταστάτες Παράγωγα Ιμιδαζολίου

Η εισαγωγή ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτες σε τρις-(β-δικετονάτο) λανθανιδικά σύμπλοκα αυξάνει την αποτελεσματικότητα μεταφοράς φορτίου στο μέταλλο και επομένως την απόδοση φθορισμού του συμπλόκου.^{79,80,81,82,83} Λόγω της ασυμμετρίας του ιμιδαζολικού δακτυλίου και επομένως της ασύμμετρης κατανομής του απεντοπισμένου ηλεκτρονιακού νέφους, η μεταφορά ενέργειας γίνεται ευκολότερα από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο σε σχέση με έναν τελείως συμμετρικό αρωματικό αζοϋποκαταστάτη. Για τον λόγο αυτό η

βιβλιογραφία προσφέρει αρκετά παραδείγματα συμπλόκων στα οποία υπάρχει υποκαταστάτης τύπου ιμιδαζολικού δακτυλίου (Σχήμα 1.4.7) αλλά ελάχιστα στα οποία να υπάρχει και αυτό το είδος υποκαταστάτη και β-δικετόνες.



Σχήμα 1.4.7 Μέρια τα Οποία Αποτελούνται από Ιμιδαζολικού Τύπου Υποκαταστάτη.

Τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων Eu-(DBM)₃(L1) και Eu(DBM)₃(L2) όπου DBM=1,3-διφαινύλ-προπανοδιόνη-1,3 και L1=2-(4'-διμέθυλο-άμινο-φαινύλο)ιμιδαζο[4,5-f]1,10-φαινανθρολίνη και L2=3-αιθύλ-2-(4'-διμέθυλο-άμινο-φαινύλο) ιμιδαζο[4,5-f]1,10-φαινανθρολίνη (Σχήμα 1.4.7 α, β)⁷⁹ έδειξαν να γίνεται πλήρης μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο ευρώπιο αφού η κορυφή η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη μηδενίζεται. Τα ίδια φάσματα έδειξαν τις χαρακτηριστικές οξείες κορυφές των μεταπτώσεων του ευρωπίου. Οι απαγορευμένες f → f μεταπτώσεις του ευρωπίου είναι πολύ ευαίσθητες στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου. Η ασυμμετρία του ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτη προκαλεί πόλωση του Eu³⁺ με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα των μεταπτώσεων του. Το ενδιαφέρον είναι ότι η ένταση φθορισμού του συμπλόκου Eu(DBM)₃(L2) είναι 18 φορές μεγαλύτερη από την ένταση φθορισμού του συμπλόκου Eu-(DBM)₃(L1). Αυτό οφείλεται σε δύο λόγους: α) Οι μεγάλης ενέργειας δονήσεις του δεσμού N-H, οι οποίες δονήσεις προκαλούν απόσβεση του φθορισμού, δεν υπάρχουν λόγω της αντικατάστασης του υδρογόνου στο άζωτο από την αιθυλική ομάδα. β) Η μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη L2 στο Eu³⁺ είναι πιο αποτελεσματική απ' ότι από τον υποκαταστάτη L1 λόγω του ενεργειακού επιπέδου της τριπλής διεγερμένης κατάστασης και λόγω μεγαλύτερης απορρόφησης ενέργειας.

Ένα ακόμη παράδειγμα συμπλόκων με ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτη είναι τα $[LnL(NO_3)_3].C_2H_5OH$ ($Ln = La, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm$) και $[LnLCl_3(H_2O)].C_2H_5OH$ ($Ln = La, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho$) όπου $L=$ δισ(2-βενζιμιδαζολύλ-μέθυλ)(2-πυριδύλο-μέθυλ)αμίνη (**Σχήμα 1.4.7 γ**) στα οποία ο υποκαταστάτης L «εγκλωβίζει» το μέταλλο και δεν αφήνει μόρια διαλύτη να ενταχθούν σε αυτό. Ο υποκαταστάτης L έχει πολλές ομάδες οι οποίες μπορούν να απορροφήσουν ενέργεια και να την μεταφέρουν στο λανθανοϊόν. Οι μετρήσεις φθορισμού των πιο πάνω συμπλόκων έδειξαν ότι την μεγαλύτερη σχετική απόδοση φθορισμού έχει το σύμπλοκο $[TbL(NO_3)_3].C_2H_5OH$ με απόδοση φθορισμού $\Phi=0.38\%$. Οι υπόλοιπες τιμές απόδοσης φθορισμού είναι $\Phi=0.031$ για το σύμπλοκο $[EuL(NO_3)_3].C_2H_5OH$, $\Phi=0.001$ για το $[EuLCl_3].C_2H_5OH$ και $\Phi=0.18$ για το $[TbLCl_3].C_2H_5OH$. Οι αποδόσεις φθορισμού για τα σύμπλοκα $[LnLCl_3(H_2O)].C_2H_5OH$ είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις τιμές των συμπλόκων $[LnL(NO_3)_3].C_2H_5OH$ λόγω του ενταγμένου νερού στο μέταλλο το οποίο αποσβάνει τον φθορισμό μέσω της δόνησης του δεσμού $O-H$.

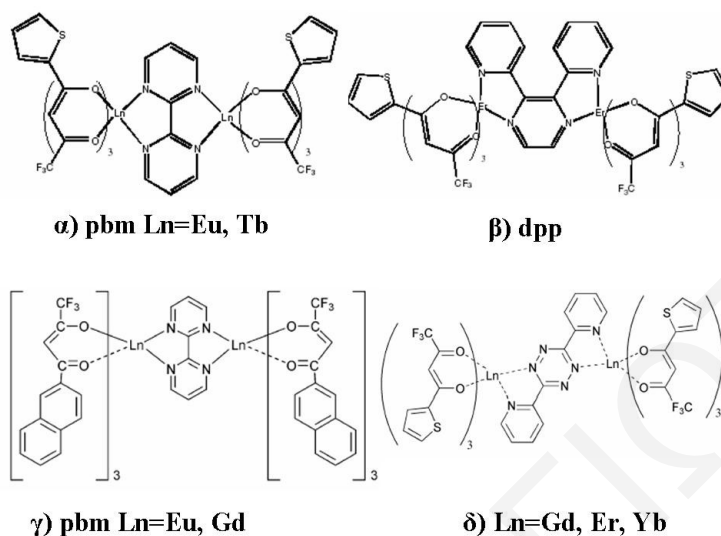
Παρόμοια μόρια τα οποία έχουν συντεθεί είναι ο υποκαταστάτης ο οποίος φαίνεται στο **Σχήμα 1.4.7 δ**⁸⁴ και το σύμπλοκο στο **Σχήμα 1.4.7 ε**.⁸⁵

Διπυρηνικά Σύμπλοκα με Υποκαταστάτες Τύπου Τετραζίνης

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υποκαταστατών οι οποίοι λειτουργούν ως γέφυρες και μπορούν να συμπλοκοποιήσουν δύο μέταλλα λανθανιδών.^{86,87,88,89} Στους υποκαταστάτες αυτούς, η γέφυρα η οποία σχηματίζεται βοηθά στην καλύτερη μεταφορά ενέργειας ανάμεσα στα δύο μεταλλικά κέντρα. Η ύπαρξη δύο μεταλλικών κέντρων στο σύμπλοκο αναμένεται να αυξάνει τον φθορισμό του συμπλόκου καθώς υπάρχει διπλάσιος αριθμός «πηγών φθορισμού». Ο σχεδιασμός συμπλόκων με υποκαταστάτες οι οποίοι μπορούν να συμπλοκοποιήσουν δύο μέταλλα και παράγωγα β-δικετονών, αναμένεται να δίνει ψηλές αποδόσεις φθορισμού.

Τέτοιοι υποκαταστάτες είναι ο 2,2'-δι-πυριμιδίνη (bpm) και 2,3-δισ(2-πυριδύλο)πυραζίνη (dpp) οι οποίοι λειτουργούν ως μεταφορείς ενέργειας.⁹⁰ Ο υποκαταστάτης bpm ενώνεται σε κάθε μεταλλικό κέντρο με δύο χημικά ισοδύναμα άζωτα ενώ ο υποκαταστάτης dpp ενώνει δύο μέταλλα μέσω ενός πυριδινικού δακτυλίου και ενός πυραζινικού αζώτου. Οι μετρήσεις φθορισμού των συμπλόκων $[Eu(tta)_3]_2bpm$, $[Tb(tta)_3]_2bpm$ και $[Er(tta)_3]_2dpp$, (**Σχήμα 1.4.8 α β**) έδειξαν να γίνεται πλήρης μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στα μέταλλα με αποτέλεσμα στα φάσματα εκπομπής φθορισμού να φαίνονται μόνο οι χαρακτηριστικές

κορυφές εκπομπής του τερβίου και του ευρωπίου. Δεν έγιναν υπολογισμοί απόδοσης φθορισμού.



Σχήμα 1.4.8 Διπυρηνικά Σύμπλοκα Λανθανιδών.

Με τον ίδιο υποκαταστάτη, 2,2'-δι-πυριμιδίνη (bpm), αλλά διαφορετική β-δικετόνη, έγιναν οι μετρήσεις φθορισμού των συμπλόκων $[Ln(NTA)_3]_2 \cdot bpm$ όπου $Ln=Eu, Gd$ και $NTA=1-(2-ναφθούλο)-3,3,3-τριφθοροακετόνη$ (Σχήμα 1.4.8 γ).⁴ Το κάθε μέταλλο ενώνεται με δύο άζωτα από τον αρωματικό υποκαταστάτη και έξι οξυγόνα από τρία μόρια β-δικετόνης. Η κβαντική απόδοση φθορισμού του συμπλόκου $[Eu(NTA)_3]_2 \cdot bpm$ υπολογίστηκε σε αιθανολικό διάλυμα και βρέθηκε ίση με 42.2%! Η τιμή αυτή είναι πολύ μεγάλη λόγω του ότι η τριπλή ενεργειακή κατάσταση του υποκαταστάτη 2,2'-δι-πυριμιδίνη (bpm) βρίσκεται πολύ κοντά στην κατάσταση εκπομπής του ευρωπίου.

Ένας ακόμη υποκαταστάτης ο οποίος έχει συμπλοκοποιηθεί με τα περισσότερα μέταλλα, είναι ο 3,6-δισ(2-πυριδύλ)τετραζίνη (BPTZ). Ο υποκαταστάτης αυτός έχει ισχυρή απορρόφηση στην υπεριώδη περιοχή και μπορεί μέσω του φαινομένου αντένας να μεταφέρει την ενέργεια του στα μέταλλα τα οποία συμπλοκοποιεί. Η τριπλή ενεργειακή κατάσταση εκπομπής του BPTZ βρίσκεται λίγο πιο πάνω από την κατάσταση εκπομπής των λανθανιδών.⁹¹ Για τον σκοπό αυτό συντέθηκαν τα σύμπλοκα $[Ln\{(tta)_3\}_2 (\mu-BPTZ)]$ όπου $tta=θενούλο-τριφθοροακετόνη$ και $Ln=Gd, Er, Yb$ (Σχήμα 1.4.8 δ).⁹² Ο υποκαταστάτης αυτός (BPTZ) έχει δύο ρόλους: α) Κάνει δεσμούς με τα μέταλλα χρησιμοποιώντας τα τέσσερα άζωτα και από τις δύο

πλευρές και β) Σε αντίθεση με υποκαταστάτες όπως είναι η 2,2'-διπυριδίνη και η 1,10-φαινανθρολίνη, ο υποκαταστάτης BPTZ είναι χρωμοφόρα ομάδα χαμηλής ενέργειας (έχει μέγιστο απορρόφησης στα 550 nm) κάτι το οποίο βοηθά στην αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας στα μέταλλα. Οι μετρήσεις φθορισμού των συμπλόκων σε διάλυμα έδωσαν τιμές απόδοσης φθορισμού $\Phi=7 \times 10^{-3}$ για το σύμπλοκο $[\text{Yb}\{(\text{tta})_3\}_2(\mu\text{-BPTZ})]$ και $\Phi=1.2 \times 10^{-4}$ για το $[\text{Er}\{(\text{tta})_3\}_2(\mu\text{-BPTZ})]$.

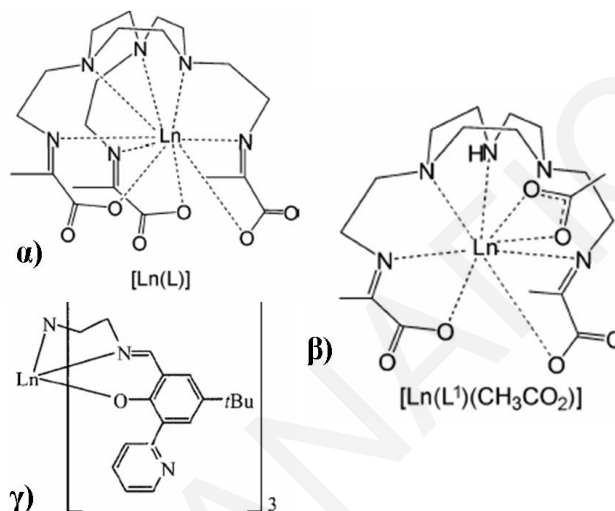
Σύμπλοκα με Υποκαταστάτες Βάσεις Schiff

Οι υποκαταστάτες τύπου Βάσεων Schiff έχουν άτομα δότες άζωτα και οξυγόνα τα οποία συμπλοκοποιούν το μέταλλο και σχηματίζουν πολύ σταθερά σύμπλοκα. Τα πλεονεκτήματα των λανθανιδικών συμπλόκων με βάσεις Schiff, όσον αφορά τις μελέτες φθορισμού τους, επικεντρώνονται στα εξής σημεία: **α)** Ο σκληρός βασικός χαρακτήρας του οξυγόνου και ο σκληρός όξινος χαρακτήρας του τρικατιόντος της λανθανίδας, Ln^{3+} , υπακούουν τον κανόνα ότι σκληρές βάσεις σχηματίζουν σταθερούς δεσμούς με σκληρά οξέα με αποτέλεσμα να σχηματίζονται σύμπλοκα με μεγάλη θερμοδυναμική σταθερότητα. **β)** Οι υποκαταστάτες βάσεις Schiff μπορούν να έχουν τέσσερα, πέντε ή και πολύ περισσότερα άτομα δότες, κάτι το οποίο προσδίδει μεγάλη σταθερότητα στο λανθανιδικό σύμπλοκο στο διάλυμα, σε σχέση με άλλα είδη συμπλόκων (π.χ. με β-δικετόνες).⁹³ **γ)** Οι υποκαταστάτες βάσεις Schiff συνήθως έχουν μεγάλες τιμές συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) στην υπεριώδη-ορατή περιοχή. Αυτό συνεπάγεται μεγάλη απορρόφηση ενέργειας και αποτελεσματικότερη μεταφορά της από τους υποκαταστάτες στα ενταγμένα λανθανοϊόντα. **δ)** Τα πολλά άτομα δότες τα υπάρχουν σε έναν υποκαταστάτη τύπου βάση Schiff, σχηματίζουν λανθανιδικά σύμπλοκα στα οποία το τρικατιόν Ln^{3+} περιβάλλεται μόνο από άτομα δότες του υποκαταστάτη και όχι μόρια διαλύτη.^{94,95} Η μη-ένταξη μορίων διαλύτη στο λανθανιδικό κέντρο αυξάνει την απόδοση φθορισμού των συμπλόκων επειδή έτσι αποφεύγονται οι δονήσεις από τα μόρια του διαλύτη οι οποίες προκαλούν απόσβεση του φθορισμού.^{96,97}

Η ένταση του φθορισμού των συμπλόκων με υποκαταστάτες βάσεις Schiff εξαρτάται κυρίως από την απορρόφηση του υποκαταστάτη και την αποτελεσματικότητα μεταφοράς ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο.⁹³ Η βιβλιογραφία προσφέρει πολλά παραδείγματα συμπλόκων των λανθανιδών με υποκαταστάτες βάσεις Schiff.^{98,99,100,101}

Για τους πιο πάνω λόγους έχουν συντεθεί τα σύμπλοκα $[\text{Ln}(\text{L})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Dy}$) και $[\text{Ln}(\text{L}^1)\text{X}]$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{X}=\text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$) με L παράγωγο του 1,4,7-

τριαζακυκλονονάνιο⁹³ (Σχήμα 1.4.9 α β). Τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων έδειξαν ότι η ένταση του φθορισμού εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων νερού τα οποία βρίσκονται ενταγμένα στο σύμπλοκο. Τα σύμπλοκα $[Ln(L)]$ έχουν μεγαλύτερη ένταση φθορισμού σε σχέση με τα $[Ln(L^1)X]$ ($X=CH_3COO^-$) επειδή είναι εννιά-ενταγμένα και δεν υπάρχουν μόρια CH_3COO^- στην σφαίρα ένταξης του μετάλλου τα οποία να αποδιεγείρουν τον φθορισμό μέσω των δονήσεων O...H.



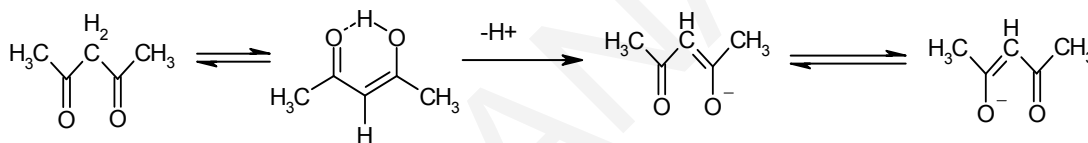
Σχήμα 1.4.9 Σύμπλοκα Λανθανιδών με Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεις Schiff.

Μελετήθηκαν επίσης τα σύμπλοκα $[Ln(III)L]$ όπου $Ln=La, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$ και $L=tris\{[3'-(2''-πυριδύλο)-5'-tert-βούτυλο-2'-υδροξυβενζιλιδενο-2-ίμινο]αίθυλ\}αμίνη$ ¹⁰² (Σχήμα 1.4.9 γ). Σε κάθε μέταλλο εντάσσονται τρία μόρια υποκαταστάτη ο οποίος εντάσσεται από δύο άζωτα και ένα οξυγόνο. Με διέγερση στα 380 nm (μέγιστο απορρόφησης υποκαταστάτη) οι αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων σε μεθανολικά διαλύματα είναι $\Phi=1.36\%$ για το σύμπλοκο με το La, $\Phi=0.46\%$ με το Eu, $\Phi=0.21\%$ με το Gd, $\Phi=2.38\%$ με το Tb, $\Phi=1.27\%$ με το Dy και $\Phi=5.57\%$ με το Ho. Η μεγάλη απόδοση φθορισμού η οποία χαρακτηρίζει κάποια από αυτά τα σύμπλοκα, οφείλεται στην τριπλή ενεργειακή κατάσταση του υποκαταστάτη η οποία βρίσκεται πολύ κοντά στην κατάσταση εκπομπής του μετάλλου.

1.4.1 Ο ρόλος των β-Δικετονών

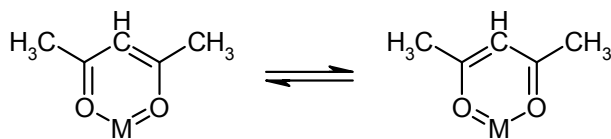
Η σημαντικότερη ιδιότητα των τρις-β-δικετονάτο λανθανιδικών συμπλόκων $\text{Ln}(\text{dik})_3$ είναι ότι στο τρικατιόν μπορεί να προστεθεί υποκαταστάτης ουδέτερου φορτίου (Q) και να σχηματιστούν καινούργια σύμπλοκα του τύπου $[\text{Ln}(\text{dik})_3(\text{Q})_n]$.^{103,104} Ο συνδυασμός των δύο διαφορετικού τύπου υποκαταστατών, β-δικετόνη και Q, προσφέρει ένα μεγάλο εύρος ποικίλων ιδιοτήτων των συμπλόκων. Σημαντικότερη από αυτές είναι αύξηση στην πτητικότητα των συμπλόκων η οποία επιτυγχάνεται από την μετατροπή του τρις-β-δικετονάτο λανθανιδικού συμπλόκου στο μεικτό σύμπλοκο $[\text{Ln}(\text{dik})_3(\text{Q})_n]$.¹⁰⁵

Η ακετυλ-ακετόνη είναι χηλικός υποκαταστάτης ο οποίος είναι ιδιαίτερα σταθερός, λόγω συντονισμού, ως αποτέλεσμα του σχηματισμού εξαμελών δακτυλίων που έχουν κάποιο αρωματικό χαρακτήρα. Η ακετυλ-ακετόνη (2,4-πεντανεδιόνη) δρα ως υποκαταστάτης μέσω της όξινης ενολικής μορφής της:



Σχήμα 1.4.1.1 Δομές Συντονισμού β-Δικετόνης.

Κατά την συμπλοκοποίηση των β-δικετονών, το ενολικό υδρογόνο της β-δικετόνης αντικαθίσταται από ένα μεταλλοκατιόν και σχηματίζει έναν εξαμελή μεταλλοκυκλικό δαχτύλιο. Το αρνητικό φορτίο βρίσκεται απεντοπισμένο στον εξαμελή δαχτύλιο (Σχήμα 1.4.1.2).¹⁰⁶



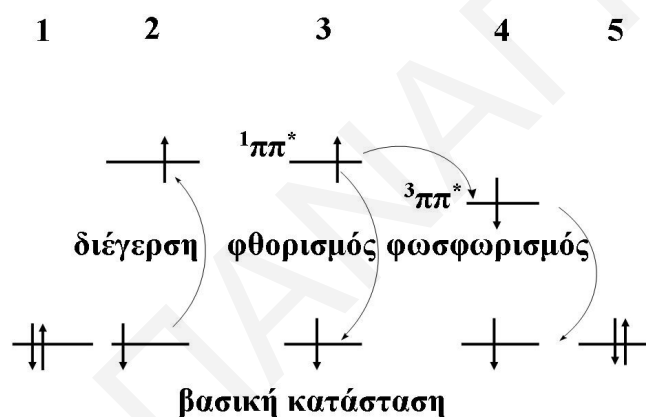
Σχήμα 1.4.1.2 Δομές Συντονισμού Συμπλόκου με β-Δικετόνη.

Ως αποτέλεσμα των π δεσμών ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερος στο χηλικό δαχτύλιο από ότι στην ελεύθερη ενόλη και έτσι το σύμπλοκο σταθεροποιείται

περισσότερο λόγω συντονισμού. Ο συντονισμός σταθεροποιεί την ενολική μορφή περισσότερο απ' ό τι την κετονική.

1.5 Θεωρία Φθορισμού

Φθορισμός είναι η εκπομπή φωτός από μια ουσία η οποία προκύπτει από ηλεκτρονιακά διεγερμένες καταστάσεις. Στην διεγερμένη απλή κατάσταση, το ηλεκτρόνιο στο διεγερμένο τροχιακό είναι συζευγμένο (έχουν αντίθετα spin) με το ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στο τροχιακό της βασικής κατάστασης (Σχήμα 1.5.1, στάδιο 2) . Επομένως, η αποδιέγερση και η επιστροφή του ηλεκτρονίου στην βασική κατάσταση είναι spin επιτρεπτή και γίνεται γρήγορα με την εκπομπή ενός φωτονίου (Σχήμα 1.5.1, στάδιο 3).



Σχήμα 1.5.1. Σχηματικό Διάγραμμα Φθορισμού – Φωσφορισμού

Ο χρόνος ο οποίος χρειάζεται το ηλεκτρόνιο για να επιστρέψει στην βασική κατάσταση είναι της τάξης των 10^{-9} s και η διάρκεια ζωής του φθορισμού (τ) είναι της τάξης των 10×10^{-9} s. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού (τ) ορίζεται ως τον χρόνο τον οποίο το ηλεκτρόνιο μένει στην διεγερμένη κατάσταση. Φωσφορισμός είναι η εκπομπή φωτός από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση (Σχήμα 1.5.1 στάδιο 4), στην οποία το ηλεκτρόνιο έχει το ίδιο spin με το spin του ηλεκτρονίου το οποίο βρίσκεται στην βασική κατάσταση.

Η μετάπτωση του ηλεκτρονίου στην απλή κατάσταση είναι spin απαγορευμένη (Σχήμα 1.5.1) γι' αυτό και ο ρυθμός αποδιέγερσης του φωσφορισμού είναι πιο αργός, της τάξης του $10^3 - 10^0$ s^{-1} και η διάρκεια ζωής του φωσφορισμού είναι της τάξεως των ms-sec. Ο χρόνος ζωής του φωσφορισμού μπορεί να είναι και μεγαλύτερος, όπως φαίνεται από παιχνίδια τα οποία

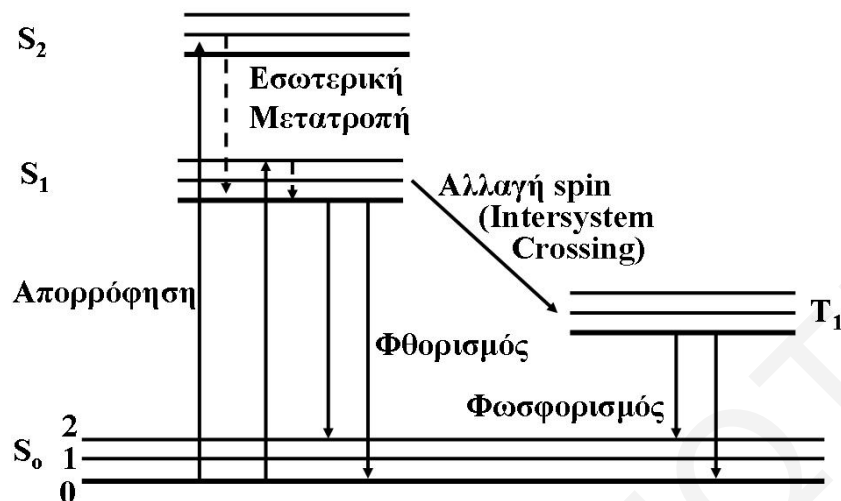
ονομάζονται «glow-in-dark toys» στα οποία οι ουσίες φωσφόρου τις οποίες περιέχουν, μετά από έκθεση τους στο φως, φωσφορίζουν για αρκετά λεπτά πριν επιστρέψουν στην βασική κατάσταση.

Στις μετρήσεις φθορισμού συνήθως κανείς χρειάζεται και το φάσμα εκπομπής του μορίου, για να δει σε ποια τιμή μήκους κύματος (λ) εκπέμπει και με πόση ένταση (I) και το φάσμα διέγερσης της ουσίας το οποίο δείχνει σε ποιο μήκος κύματος απορροφά η ουσία η οποία προκαλεί τον φθορισμό. **Φάσμα εκπομπής** είναι η σάρωση του μήκους κύματος (λ_{em}) κατά την εκπομπή η οποία έγινε με συγκεκριμένο μήκος κύματος διέγερσης (λ_{ex}). Αντίθετα, το **φάσμα διέγερσης** μας δείχνει πως η έντασης εκπομπής εξαρτάται από το λ_{ex} . Δηλαδή, στο φάσμα διέγερσης επιλέγουμε σε ποιο μήκος κύματος θα εκπεμψει το μόριο (λ_{em}) (π.χ. για τα σύμπλοκα του Eu^{3+} ορίζουμε το $\lambda_{em}=613$ nm) και βλέπουμε πως μεταβάλλεται ένταση σε σχέση με το λ_{ex} . Με το φάσμα διέγερσης βλέπουμε σε ποιο κομμάτι του συμπλόκου οφείλεται ο φθορισμός.

Σε ένα ιδανικό φθορισμόμετρο, το **φάσμα εκπομπής** θα μας έδειχνε τον ρυθμό εκπομπής του φωτονίου σε κάθε μήκος κύματος και το **φάσμα διέγερσης** θα μας έδειχνε την ένταση φθορισμού του μορίου το οποίο απορροφά ενέργεια (οργανικός υποκαταστάτης) σε κάθε μήκος κύματος διέγερσης.

1.5.1 Διάγραμμα Jabłoński

Η διαδικασία η οποία συμβαίνει μεταξύ της απορρόφησης ενέργειας και της εκπομπής φωτός, συνήθως περιγράφεται με το διάγραμμα Jabłoński. Τα διαγράμματα Jabłoński υπάρχουν σε πολλές μορφές για να εξυπηρετήσουν διαφορετικές διαδικασίες των μορίων οι οποίες αφορούν τις διεγερμένες καταστάσεις. Αυτά τα διαγράμματα πήραν το όνομα τους από τον Καθηγητή **Alexander Jabłoński**. Στο **Σχήμα 1.5.1.1** φαίνεται ένα κλασσικό διάγραμμα Jabłoński.



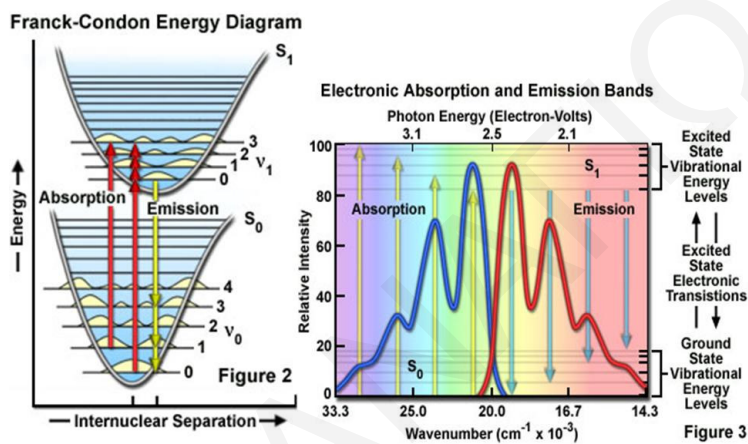
Σχήμα 1.5.1.1. Διάγραμμα Jabłoński.

Η απλή βασική ενεργειακή κατάσταση συμβολίζεται με S_0 , η απλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση με S_1 και η απλή δεύτερη διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση με S_2 . Σε κάθε ένα από αυτά τα ηλεκτρονιακά ενεργειακά επίπεδα, το φθορίζον μόριο μπορεί να υπάρξει σε διαφορετικά δονητικά ενεργειακά επίπεδα τα οποία συμβολίζονται με 0, 1, 2. Οι μεταπτώσεις στο πιο πάνω διάγραμμα αναπαρίστανται με κάθετα βέλη και δείχνουν ανάλογα την απορρόφηση ή την εκπομπή φωτός. Οι μεταπτώσεις οι οποίες συμβαίνουν είναι της τάξης των 10^{-15} s.

Στην θερμοκρασία δωματίου, στην οποία γίνονται οι μετρήσεις φθορισμού, η θερμική ενέργεια δεν είναι αρκετή ώστε οι διεγερμένες δονητικές καταστάσεις να γεμίσουν με ηλεκτρόνια.

Μετά την **απορρόφηση** φωτός, μπορούν να γίνουν πολλές διαδικασίες στο μόριο. Το μόριο συνήθως διεγείρεται σε ένα δονητικό επίπεδο μεγαλύτερης ενέργειας στην S_1 ή την S_2 κατάσταση, το οποίο πολύ γρήγορα μεταπίπτει στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της S_1 . Αυτή διαδικασία ονομάζεται **εσωτερική μετατροπή** και γίνεται σε χρόνο μικρότερο από 10^{-12} s. Αφού ο χρόνος ζωής του φθορισμού είναι γύρω στα 10^{-8} s, η εσωτερική μετατροπή ολοκληρώνεται πριν να γίνει εκπομπή. Επομένως, η εκπομπή του **φθορισμού**, ξεκινά από μια θερμικά ισορροπημένη κατάσταση, η οποία είναι η χαμηλότερη δονητική ενεργειακή κατάσταση της απλή διεγερμένης κατάστασης S_1 .

Η επιστροφή στην βασική κατάσταση S_0 συνήθως γίνεται σε ψηλότερα δονητικά επίπεδα, τα οποία όμως φτάνουν γρήγορα σε θερμική ισορροπία (10^{-12} s) και καταλήγουν στην χαμηλότερη δονητική κατάσταση της S_0 . Ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα της εκπομπής σε ψηλότερο δονητικό επίπεδο της S_0 είναι ότι το φάσμα εκπομπής έχει σχέση ειδώλου-αντικειμένου με το φάσμα απορρόφησης της $S_0 \rightarrow S_1$ μετάπτωσης. Επομένως, η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα δονητικά επίπεδα της διεγερμένης κατάστασης είναι παρόμοια με την διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα δονητικά επίπεδα της βασικής κατάστασης.



<http://www.olympusfluoview.com/theory/fluoroexciteemit.html>

Σχήμα 1.5.1.2 Κανόνας Ειδώλου-Αντικειμένου.

Τα μόρια τα οποία βρίσκονται στην απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 , μπορούν επίσης να υποστούν αλλαγή spin (**intersystem crossing**) και να μεταφερθούν στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 . Η εκπομπή από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 ονομάζεται **φωσφορισμός** και είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (μικρότερη ενέργεια) σε σχέση με τον φθορισμό. Η μετατροπή από την απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 ονομάζεται intersystem crossing. Η μετάπτωση από την T_1 στην απλή βασική κατάσταση είναι απαγορευμένη με αποτέλεσμα ο φωσφορισμός να πραγματοποιείται σε μεγαλύτερους χρόνους απ' ότι ο φθορισμός (**Πίνακας 1.5.1.1**).

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 1.5.1.2**, η ενέργεια της εκπομπής είναι μικρότερη από την ενέργεια της απορρόφησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο φθορισμός να γίνεται σε χαμηλότερες ενέργειες (ή αλλιώς σε μεγαλύτερα μήκη κύματος). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **Μετατόπιση Stokes** (Stoke's Shift).

Πίνακας 1.5.1.1 Ρυθμοί Διαδικασιών Φθορισμού.

Μετάπτωση	Διαδικασία	Ρυθμός (s)
$S_0 \rightarrow S_1$ ή S_n	Απορρόφηση (Διέγερση)	10^{-15}
$S_n \rightarrow S_1$	Εσωτερική Μετατροπή (Internal Conversion)	10^{-14} - 10^{-10}
$S_1 \rightarrow S_1$	Δονητική Χαλάρωση	10^{-12} - 10^{-10}
$S_1 \rightarrow S_0$	Φθορισμός	10^{-9} - 10^{-7}
$S_n \rightarrow T_1$	Αλλαγή spin (Intersystem Crossing)	10^{-10} - 10^{-8}
$S_1 \rightarrow S_0$	Απόσβεση	10^{-7} - 10^{-5}
$T_1 \rightarrow S_0$	Φωσφορισμός	10^{-3} -100
$T_1 \rightarrow S_0$	Απόσβεση	10^{-3} -100

1.5.2 Μεταφορά Ενέργειας Από το Μέταλλο στον Υποκαταστάτη (LMCT) μέσω Φαινομένου Αντένας (Antenna Effect)

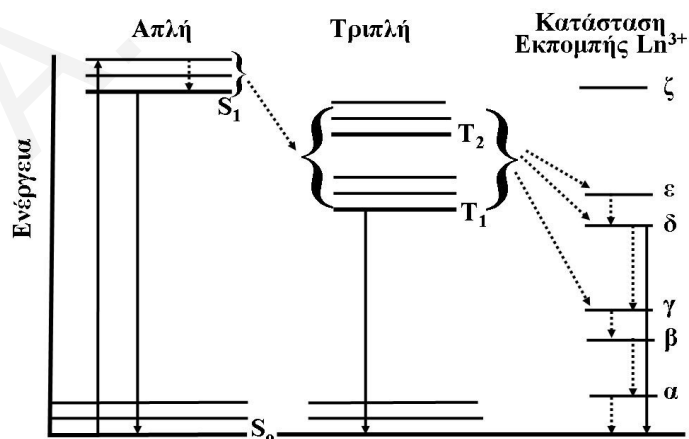
Ο σχεδιασμός μικρών συστημάτων «αντένας», δηλαδή λανθανιδικών συμπλόκων με χηλικούς αρωματικούς υποκαταστάτες, στα οποία ο αρωματικός υποκαταστάτης μαζεύει φως και το μετατρέπει σε φθορισμό του μετάλλου, αποτελεί μια σειρά υποσχόμενων υλικών από τον ακαδημαϊκό στον βιομηχανικό τομέα.^{107,108,109} Όταν ο υποκαταστάτης απορροφά φως, λειτουργεί σαν αντένα και μεταφέρει την ενέργεια αυτή στο μέταλλο, το οποίο στην συνέχεια θα εκπέμψει φθορισμό.¹¹⁰ Η μεταφορά ενέργειας γίνεται από την διεγερμένη κατάσταση του δότη (D) (Donor) στον δέκτη (A) (Acceptor). Σε ένα λανθανιδικό σύμπλοκο με αζωτούχο χηλικό αρωματικό υποκαταστάτη, ο δότης είναι ο αρωματικός υποκαταστάτης και ο δέκτης ένα μέταλλο από την σειρά των λανθανιδών. Η αλληλεπίδραση η οποία υπάρχει μεταξύ δότη – δέκτη (για να γίνει μεταφορά ενέργειας) είναι πολύ ασθενής αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου. Ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας εξαρτάται από τους εξείς παράγοντες: α) Το μήκος κύματος στο οποίο απορροφά ο δότης και το μήκος κύματος στο οποίο εκπέμπει ο δέκτης β) την απόδοση φθορισμού του δότη γ) την διαμόρφωση στον χώρο που έχουν τα δίπολα δότη – δέκτη και δ) την απόσταση μεταξύ δότη – δέκτη. Η μεταφορά ενέργειας, γίνεται από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 του υποκαταστάτη στην κατάσταση εκπομπής του μετάλλου.

Τον μηχανισμό της ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο πρότεινε για πρώτη φορά ο Crosby.^{111,112}

Ο ακριβής μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο δεν είναι ακόμη πλήρως ξεκάθαρος.¹¹³ Οι δύο επικραστέστεροι προτινόμενοι μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο είναι: α) Μέσω δεσμού και β) Μέσω χώρου με αλληλεπίδραση διπόλου – διπόλου.^{114,115} Μεγαλύτερη σημασία για τον μηχανισμό διπόλου – διπόλου, έχει η απόσταση μεταξύ του χρωμοφόρου μορίου και του μετάλλου ενώ η κύρια παράμετρος στο μηχανισμό μέσω δεσμού είναι ο αριθμός των δεσμών ανάμεσα στο χρωμοφόρο μόριο (αρωματικό υποκαταστάτη) και το μέταλλο.

Οι προϋποθέσεις τις οποίες πρέπει να πληρούν οι υποκαταστάτες οι οποίοι θα λειτουργήσουν σαν αντένες είναι: α) Να απορροφούν ενέργεια στην υπεριώδη περιοχή, β) Να έχουν μεγάλο απεντοπισμό ηλεκτρονιακού νέφους (υποκαταστάτες με αρωματικούς δακτυλίους και συζυγίες διπλών δεσμών), γ) Να έχουν φορτίο (το οποίο δημιουργείται λόγω των αζώτων) ώστε να ικανοποιεί την μεταφορά φορτίου προς το μέταλλο (LMCT),^{1,2} δ) Οι θέσεις ένταξης του μετάλλου να συμπληρώνονται από άτομα δότες του υποκαταστάτη και όχι μόρια διαλύτη (ειδικά νερού) τα οποία μπορούν μέσω των δονήσεων του δεσμού O–H να αποδιεγείρουν τον φθορισμό, ε) Η τριπλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση του υποκαταστάτη να έχει ιδανική διαφορά ενέργειας με την ενεργειακή κατάσταση εκπομπής του λανθανιδικού ιόντος και στ) Να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα μέταλλα.

Ο καλύτερος τρόπος να περιγραφούν οι πιθανοί «δρόμοι» της μεταφοράς ενέργειας σε ένα λανθανιδικό σύμπλοκο είναι το ενεργειακό διάγραμμα από το **Σχήμα 1.5.2.1**.



Σχήμα 1.5.2.1 Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Μεταφοράς Ενέργειας Λανθανιδικών Συμπλόκων (→ μεταπτώσεις με εκπομπή ακτινοβολίας, ⋯► μεταπτώσεις χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας).

Ο υποκαταστάτης απορροφά ενέργεια και μεταπίπτει σε ένα δονητικό επίπεδο της πρώτης διεγερμένης απλής κατάστασης ($S_0 \rightarrow S_1$). Μετά, με μια εσωτερική μετατροπή (**internal conversion**), μέσω αλληλεπίδρασης του με μόρια διαλύτη, ο υποκαταστάτης μεταπίπτει σε χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της απλής διεγερμένης κατάστασης. Η διεγερμένη απλή κατάσταση μπορεί να αποδιεγερθεί με δύο τρόπους: α) Να επιστρέψει στην βασική κατάσταση ($S_1 \rightarrow S_0$) και να εκπέμψει **μοριακό φθορισμό** ή β) να βρεθεί στην διεγερμένη τριπλή κατάσταση T_1 (χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας) μέσω μιας μετάπτωσης στην οποία αλλάζει το spin (**intersystem crossing**). Μετά, πάλι με εσωτερική μετατροπή (internal conversion) μεταπίπτει στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της τριπλής κατάστασης. Από αυτό το σημείο (T_1) μπορεί α) να επιστρέψει στην βασική κατάσταση ($S_0 \leftarrow T_1$), η οποία είναι απαγορευμένη, με την εκπομπή **μοριακού φωσφορισμού** ή β) με μετάπτωση να μεταφερθεί σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση εκπομπής του λανθανοϊόντος Ln^{3+} (**α, β, γ, δ, ε, ζ**).¹¹⁶ Οι καταστάσεις εκπομπής των συμπλοκοποιημένων λανθανιδικών ιόντων προκύπτουν από την 4f ηλεκτρονιακή τους διαμόρφωση. Μετά από αυτή την «έμμεση» διέγερση με μεταφορά ενέργειας, το λανθανοϊόν μπορεί α) να αποδιεγερθεί σε μια χαμηλότερης ενέργειας ενεργειακή κατάσταση του λανθανοϊόντος και να δώσει τις χαρακτηριστικές οξείες κορυφές εκπομπής **φθορισμού συντονισμού** ή β) να αποδιεγερθεί χωρίς την εκπομπή φθορισμού. Η απ' ευθείας μεταφορά ενέργειας από την απλή διεγερμένη κατάσταση του υποκαταστάτη στην χαμηλής ενέργειας κατάσταση εκπομπής του ιόντος έχει αποδειχθεί ότι είναι αμελητέα¹¹⁶ επειδή το ποσοστό ενέργειας το οποίο μεταφέρεται είναι πολύ μικρό σε σχέση με το ποσοστό ενέργειας το οποίο χάνεται μέχρι να γίνει η μεταφορά ενέργειας. Παρομοίως, αμελητέα είναι και η απ' ευθείας διέγερση στην κατάσταση εκπομπής του μετάλλου.

Προηγούμενη δουλειά σε ανόργανα άλατα των λανθανιδών έδειξε ότι οι οξείες χαρακτηριστικές κορυφές εκπομπής των μετάλλων, προκύπτουν μόνο από συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα, τα οποία ονομάζονται **επίπεδα συντονισμού** (resonance levels). Αν το μεταλλοϊόν διεγερθεί (άμεσα ή έμμεσα) σε κατάσταση εκπομπής από την οποία δεν προκύπτει φθορισμός (π.χ. ε, γ), τότε η ενέργεια διέγερσης «μεταφέρεται» σε χαμηλότερα επίπεδα του Ln^{3+} (χωρίς εκπομπή φθορισμού συντονισμού) μέχρι να βρεθεί το κατάλληλο επίπεδο συντονισμού (resonance level). Στην συνέχεια οι μεταπτώσεις δίνουν τις κορυφές εκπομπής φθορισμού, χαρακτηριστικές για κάθε μέταλλο. Οι μεταπτώσεις αυτές φαίνονται στο **Σχήμα 1.5.2.2**.

Προκειμένου να έχουμε τις χαρακτηριστικές κορυφές φθορισμού από ένα λανθανοϊόν, είναι απαραίτητο να διεγείρουμε ένα συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο συντονισμού. Αντίθετα, για την διέγερση ενός λανθανιδικού ιόντος με μεταφορά ενέργειας από ένα διεγερμένο μόριο υποκαταστάτη στο μέταλλο, με αποτέλεσμα τις χαρακτηριστικές οξείες κορυφές, **είναι απαραίτητο η χαμηλότερη δονητικά τριπλή ενεργειακή κατάσταση του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο, να είναι σχεδόν ίση ή λίγο πιο πάνω από το επίπεδο συντονισμού (κατάσταση εκπομπής) του μετάλλου.** Διαφορετικά, αν αυτή η διαφορά ενέργειας (τριπλή κατάσταση υποκαταστάτη-κατάσταση εκπομπής μετάλλου), δεν είναι μικρή, ακόμη και μεγάλο ποσό ενέργειας να απορρόφησε ο υποκαταστάτης, θα ήταν αδύνατο να επιτευχθεί μεταφορά ενέργειας στο μέταλλο και επομένως δεν θα υπάρξει φθορισμός. Γι' αυτό τον λόγο ο φθορισμός ενός συμπλόκου εξαρτάται τόσο πολύ από την διαφορά ενέργειας της χαμηλότερης δονητικά τριπλής ενεργειακής κατάστασης του υποκαταστάτη και του ενεργειακού επιπέδου συντονισμού του μετάλλου στο σύμπλοκο. Συνεπώς, **η ένταση της εκπομπής φθορισμού για ένα συγκεκριμένο μέταλλο, μπορεί να ρυθμιστεί διαφοροποιώντας τον υποκαταστάτη και επομένως την θέση της τριπλής κατάστασης του συμπλόκου.** Η εκπομπή δηλαδή ενός λανθανοϊόντος μπορεί να ρυθμιστεί επιλέγοντας τον κατάλληλο υποκαταστάτη ο οποίος θα το συμπλοκοποιήσει. **Μια πολύ μικρή αλλαγή στην στην δομή του υποκαταστάτη μπορεί να επιφέρει πολύ μεγάλες αλλαγές στον φθορισμό του συμπλόκου.**¹¹⁷

Έχει βρεθεί ότι η μεγαλύτερη επιτρεπτή διαφορά ενέργειας μεταξύ της τριπλής κατάστασης του υποκαταστάτη και της κατάστασης εκπομπής του ευρωπαϊού για να γίνει μεταφορά ενέργειας είναι $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ ενώ η βέλτιστη διαφορά ενέργειας είναι $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$.^{118,119} Αν η διαφορά αυτή είναι μικρότερη από $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$ τότε η ενέργεια θα επιστρέψει πίσω, δηλαδή από την κατάσταση εκπομπής του μετάλλου στην τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη.¹¹⁹ Ο Reinhoudt επίσης πρότεινε ότι αποτελεσματικότερη μεταφορά ενέργειας υπάρχει όταν η διαφορά ενέργειας μεταξύ της απλής και τριπλής διεγερμένης κατάστασης του υποκαταστάτη $\Delta E ({}^1\pi^* - {}^3\pi^*)$ είναι τουλάχιστον $5\,000 \text{ cm}^{-1}$.¹¹⁸

Επίσης, αν η τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από την κατάσταση εκπομπής του μετάλλου, δεν θα γίνει μεταφορά ενέργειας. Σε αυτή την περίπτωση (πολύ χαμηλή T_1) τότε στον υποκαταστάτη εισάγεται μια ηλεκτροθετική ομάδα (π.χ. -R) ώστε η ενέργεια να αυξηθεί. Αν η τριπλή κατάσταση εκπομπής του υποκαταστάτη βρίσκεται ενεργειακά πολύ πιο ψηλά από την κατάσταση εκπομπής του μετάλλου, τότε εισάγεται στον υποκαταστάτη μια ηλεκτραρνητική ομάδα (π.χ. F, Cl,) η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την

μετάβαση της T_1 σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Έτσι η μεταφορά ενέργειας (LMCT) γίνεται αποτελεσματικότερη και ο φθορισμός του μετάλλου αυξάνεται.

Τα σύμπλοκα των λανθανιδών και συγκεκριμένα οι υποκαταστάτες αυτών, αποτελούν μια ομάδα μορίων εξαιρετικά χρήσιμων ως προς την μελέτη της μεταφοράς ενέργειας στα σύμπλοκα. Λόγω των σημαντικών οπτικών ιδιοτήτων των μετάλλων των λανθανιδών, τα σύμπλοκα τους αποκτούν ένα μοναδικό ρόλο ως «εσωτερικοί δείκτες» για τις διαδικασίες φθορισμού. Επίσης, το φαινόμενο μεταφοράς ενέργειας, επιτρέπει εκλεκτική διέγερση των λανθανοϊοντών και παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τον υπολογισμό της χαμηλότερης τριπλής ενεργειακής κατάστασης των συμπλόκων τους.

1.5.3 Κανόνας Kasha (Kasha's Rule)

Μια γενική ιδιότητα του φθορισμού είναι ότι το φάσμα εκπομπής είναι σχεδόν το ίδιο, ανεξάρτητα με το μήκος κύματος διέγερσης λ_{ex} . Ο κανόνας αυτός είναι γνωστός ως **Κανόνας Kasha** (Kasha' Rule). Κατά τη διέγερση σε υψηλότερα ηλεκτρονιακά και δονητικά επίπεδα, το μόριο επιστρέφει γρήγορα στο ενεργειακά χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της διεγερμένης κατάστασης S_1 . Αυτή η δονητική χαλάρωση συμβαίνει σε χρόνο 10^{-12} s και είναι αποτέλεσμα της ισχυρής αλληλεπίδρασης πολλών ενεργειακών καταστάσεων παρόμοιας ενέργειας. Λόγω της γρήγορης δονητικής αποδιέγερσης, τα φάσματα εκπομπής είναι ανεξάρτητα από το μήκος κύματος διέγερσης λ_{ex} .

1.5.4 Φθορισμός Λανθανιδών

Οι λανθανίδες είναι μοναδικά μέταλλα τα οποία φθορίζουν στο διάλυμα και έχουν χρόνους αποδιέγερσης της τάξης των 0.5-3 ms. Η εκπομπή φωτός προκύπτει από τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα f τροχιακά, οι οποίες μεταπτώσεις είναι απαγορευμένες. Ως αποτέλεσμα, οι ρυθμοί εκπομπής είναι αργοί, κάτι που συνεπάγεται μεγάλους χρόνους ζωής (τ) του φθορισμού τους. Στα φάσματα εκπομπής των λανθανιδών παρατηρούμε οξείες κορυφές. Τα μέταλλα των λανθανιδών στα σύμπλοκα διεγείρονται μέσω του αρωματικού υποκαταστάτη, ο οποίος μεταφέρει την ενέργεια την οποία απορρόφησε στο μέταλλο και αυτό με την σειρά του εκπέμπει. Επομένως, τα φάσματα διέγερσης των συμπλόκων των λανθανιδών, εκφράζουν το φάσμα απορρόφησης του οργανικού υποκαταστάτη και όχι του μετάλλου.

1.5.5 Απόσβεση Φθορισμού (Quenching)

Η απόσβεση φθορισμού αναφέρεται σε οποιαδήποτε διαδικασία η οποία μειώνει την ένταση φθορισμού του δείγματος. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν στην απόσβεση του φθορισμού. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν αντιδράσεις στις διεγερμένες καταστάσεις, μοριακές ανακατανομές, μεταφορά ενέργειας, σχηματισμό καινούργιου συμπλόκου στην βασική κατάσταση και συγκρούσεις μέσα στο διάλυμα. Οι συγκρούσεις μεταξύ του συμπλόκου και του «αποσβέστη» (ο όρος αποσβέστης χρησιμοποιείται με επιφύλαξη-η πραγματική λέξη είναι quencher) είναι ο σημαντικότερος και συνηθέστερος τρόπος να αποσβέσει ο φθορισμός μιας ουσίας και ονομάζεται *απόσβεση μέσω συγκρούσεων* ή *δυναμική απόσβεση*. Η **στατική απόσβεση φθορισμού** συμβαίνει όταν υπάρχει δεσμός μεταξύ του αποσβέστη και του φθορίζοντος μορίου. Για παράδειγμα, στα σύμπλοκα των λανθανιδών, σημαντική στατική απόσβεση φθορισμού προκαλούν τα μόρια νερού (quencher) τα οποία υπάρχουν στην σφαίρα ένταξης του μετάλλου (φθορίζον μόριο). Η απόσβεση προκαλείται από την δόνηση του δεσμού O-H. Πολύ μικρή απόσβεση φθορισμού μπορεί να προκαλέσει και η πολύ μεγάλη συγκέντρωση του δείγματος στο διάλυμα. Η απόσβεση όμως η οποία προκαλείται είναι ασήμαντη και για να υπολογιστεί απαιτούνται μοριακές πληροφορίες. Ο σημαντικότερος αποσβέστης ο οποίος υπάρχει, όσον αφορά την απόσβεση μέσω συγκρούσεων είναι το μοριακό οξυγόνο. Αποσβαίνει τον φθορισμό σχεδόν όλων των φθορίζοντων μορίων. Ο πιο πιθανός μηχανισμός απόσβεσης του φθορισμού από το οξυγόνο είναι ότι το παραμαγνητικό οξυγόνο προκαλεί εσωτερική μετατροπή στην τριπλή κατάσταση του φθορίζοντος μορίου. Εδικά στο διάλυμα, η τριπλή κατάσταση αποσβαίνει τελείως με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται φωσφορισμός.

Όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω, στα σύμπλοκα των λανθανιδών, ο σημαντικότερος αποσβεστής είναι τα ενταγμένα μόρια νερού στην σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Οι ισχυρές δονήσεις του δεσμού O-H αποδιεγείρουν την διεγερμένη κατάσταση του μετάλλου και επομένως τον φθορισμό. Αντικατάσταση του υδρογόνου με ένα άτομο το οποίο προκαλεί μικρότερη απόσβεση, όπως είναι το δευτέριο, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ένταξης του φθορισμού του συμπλόκου και κατά συνέπεια της απόδοσης φθορισμού.

2. Πειραματικό Μέρος

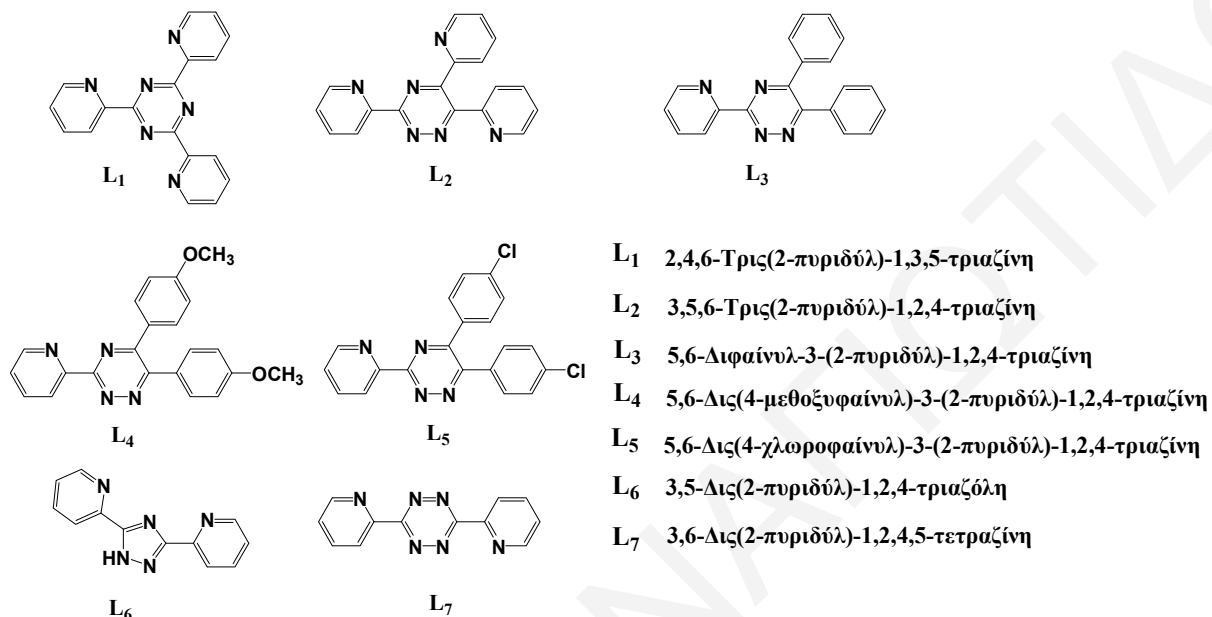
2.1. Αντιδραστήρια

2-Κυανοπυριδίνη 99%, υδρίδιο του νατρίου 60%, 2,2'-πυριδύλ 97%, βενζύλιο 98%, 4,4'-διμεθοξυβενζύλιο 98%, 4-χλωροβενζαλδεΐδη 97%, ένυδρη υδραζίνη 98%, βενζαλδεΐδη 99%, 4-υδροξυβενζαλδεΐδη 98%, 4-μεθοξυβενζαλδεΐδη 98%, 2-υδροξυβενζαλδεΐδη 98%, 2-χλωροβενζαλδεΐδη 99%, 3,4-διυδροξυβενζαλδεΐδη 97%, φορμαλδεΐδη 37%, 2-πυριδυλκαρβοξυαλδεΐδη 99%, γλυοξάλη 40%, 2-(αμινομέθυλ)-πυριδίνη 99%, 2,4-πεντανεδιόνη 99+%, 2-αμινοφαινόλη 99%, ο-φαινανθρολίνη 99%, 2,2-διπυριδίνη 99+%, 1,2-φαιθυλενοδιαμίνη 99.5%, 2,6-διάμινο-πυριδίνη 98%, βενζυλική ακετόνη-1 99%, 1,1,1-τρίφθορο-1-(2-ναφθυλο)-1,3-βουτανεδιόνη 99%, νιτριλοτριοξικό οξύ 98+%, αιθυλενοδιαμίνη 99%, παλλάδιο 10% σε ενεργό άνθρακα, διυδροχλωρική N-1-(ναφθυλο)αιθυλενοδιαμίνη 98%, 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνη (HacacF₃) 98%, ένυδρο νιτρικό πρρασεοδύμιο Pr(NO₃).6H₂O 99.9%, ένυδρο νιτρικό σαμάριο Sm(NO₃).6H₂O 99.9%, ένυδρο χλωριούχο ευρώπιο EuCl₃.6H₂O 99.9%, ένυδρο νιτρικό γαδολίνιο Gd(NO₃).6H₂O 99.9%, ένυδρο νιτρικό τέρβιο Tb(NO₃).5H₂O 99.9% και ένυδρο νιτρικό δυσπρόσιο Dy(NO₃).5H₂O 99.9% αγοράστηκαν από την Aldrich.

Διαλύτες και εμπορικά διαθέσιμες ουσίες όπως άλατα, οξέα, βάσεις, χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Όπου ήταν απαραίτητο χρησιμοποιήθηκαν συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας και χρησιμοποιήθηκε αέριο Ar/N₂.

2.2. Σύνθεση Υποκαταστατών

2.2.1 Σύνθεση Τριαζινικών, Τριαζολικών και Τετραζινικών Υποκαταστατών



Σχήμα 2.2.1.1. Υποκαταστάτες Παράγωγα της Τριαζίνης (L₁-L₅), Τριαζόλης (L₆) και Τετραζίνης (L₇).

2,4,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη (L₁) Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία από την βιβλιογραφία.¹²⁰ Απόδοση 0.82 g (55%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 Κ: 8.97 (d, 3H), 8.89 (d, 3H), 7.99 (m, 3H), 7.58 (m, 3H). ¹H-NMR (δ, CD₃OD) at 298 Κ: 9.08 (d, 3H), 8.86 (d, 3H), 8.16 (m, 3H), 7.74 (m, 3H). ¹³C-NMR (δ, CD₃OD) at 298 Κ: 171.75 (3C), 152.45 (3C), 149.82 (3C), 138.38 (3C), 127.62 (3C), 125.89 (3C). Λ_M στους 298 Κ σε μεθανόλη: 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹. C₁₈H₁₂N₆: C, 69.22; H, 3.87; N, 26.91.

Σύνθεση Υδραζιδίνης¹²¹

Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται 2-κυανοπυριδίνη (5.2 g, 50 mmol), αιθανόλη (9 ml) και ένυδρη υδραζίνη (15 ml, 0.31 mol). Το μείγμα αναδεύεται για δύο ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια εκχυλίζεται με μείγμα νερού/αιθέρα και η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο θειικό νάτριο. Το διάλυμα του αφήνεται να εξατμιστεί σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από δύο/τρεις ώρες σχηματίζεται άσπρο στερεό το οποίο διηθείται και

ανακρυσταλλώνεται από τολουόλιο. (66.7%). ¹H-NMR (δ, D₂O) στους 298 K: 8.40 (d, 1H), 7.75 (m, 1H), 7.66 (m, 1H), 7.35 (m, 1H).

Σύνθεση Υποκατεστημένων Βενζυλίων

Τα υποκατεστημένα βενζύλια συντέθηκαν με αλδολική συμπύκνωση της κατάλληλης αλδεΐδης με γνωστή μεθοδολογία από την βιβλιογραφία.¹²² (Πίνακας 2.2.1.1). R=2-πυριδύλιο: ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.60 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 7.93 (m, 1H), 7.50 (m, 1H). R=4-μεθοξυφαινύλιο: ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 7.98 (d, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.01 (d, 1H), 6.97 (d, 1H). R=4-χλωροφαινύλιο: ¹H-NMR (δ, CDCl₃) at 298 K: 7.82 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 7.01 (d, 1H).

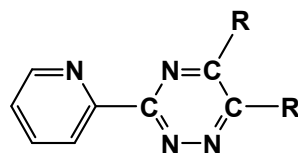
Πίνακας 2.2.1.1. Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης των Υποκατεστημένων Βενζυλίων.

R	Απόδοση %	Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης
	35.3	αιθανόλη
	32.0	αιθανόλη / νερό
	27.1	αιθανόλη / νερό

Σύνθεση 3-(R)-5,6-Δι(R1)-1,2,4-τριαζινών¹²¹

Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται υδραζιδίνη (0.50 mmol) και 1,2-Δι-(R)-1,2-αιθανοδιόνη (0.50 mmol) (υποκατεστημένο βενζύλιο) (R=2-πυριδύλιο, 4-μεθοξυφαινύλιο, 4-χλωροφαινύλιο) σε 25 ml αιθανόλης. Το μείγμα αφήνεται υπόανάδευση για μία μέρα. Το στερεό το οποίο σχηματίζεται διηθείται υπό κενό και κρυσταλλώνεται από τον διαλύτη ο οποίος φαίνεται στον Πίνακα 2.2.1.2.

Πίνακας 2.2.1.2. Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης των 3-(2-πυριδύλ)-5,6-Δι(R)-1,2,4-τριαζινών.



R	Απόδοση %	Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης	Υποκαταστάτης
	47.1	2-μεθόξυ-αιθανόλη	L ₂
	56.7	αιθανόλη	L ₃
	56.2	αιθανόλη	L ₄
	56.2	αιθανόλη	L ₅

3,5,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L₂) Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε ακολουθώντας γνωστή μεθοδολογία από την βιβλιογραφία.¹²¹ ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.96 (d, 1H), 8.75 (d, 1H), 8.36 (d, 2H), 8.27 (d, 2H), 7.90 (m, 3H), 7.51 (m, 1H), 7.30 (m, 2H). Λ_M στους 298 K σε μεθανόλη: 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹. C₁₈H₁₂N₆: C, 69.22; H, 3.87; N, 26.91.

5,6-Διφαίνυλ-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L₃) Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε ακολουθώντας γνωστή μεθοδολογία από την βιβλιογραφία.¹²¹ ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.95 (d, 1H), 8.74 (d, 1H), 7.96 (m, 1H), 7.68 (m, 4H, Ph-H), 7.43 (m, 7H, Ph-H). Λ_M στους 298 K σε μεθανόλη: 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹. C₂₀H₁₄N₄: C, 77.40; H, 4.55; N, 18.05.

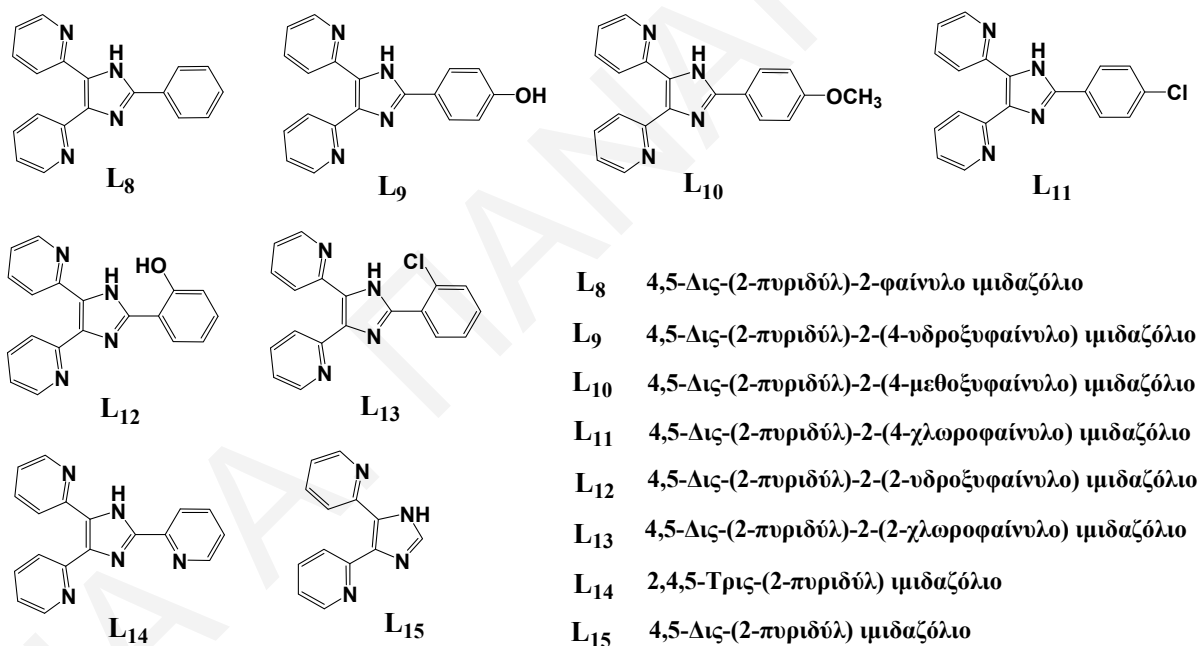
5,6-Δις(4-μεθοξυφαίνυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L₄) ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.92 (d, 1H), 8.69 (d, 1H), 7.93 (t, 1H), 7.72 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.48 (m, 2H), 6.92 (m, 4H), 3.85 (d, 6H, -OCH₃). C₂₂H₁₈N₄O₂: C, 71.34; H, 4.90; N, 15.13.

5,6-Δις(4-χλωροφαίνυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L₅) ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.67 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.38 (m, 2H), 7.78 (m, 2H), 7.41 (m, 2H), 6.38 (s, 4H). C₂₀H₁₂Cl₂N₄: C, 63.34; H, 3.19; N, 14.77.

3,5-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζόλη (L₆) Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε ακολουθώντας γνωστή μεθοδολογία από την βιβλιογραφία.¹²³ ¹H-NMR (δ, MeOD) στους 298 Κ: 8.71 (d, 2H), 8.26 (m, 2H), 7.99 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 4.65 (s, 1H). C₁₂H₁₉N₅: C, 64.56; H, 4.06; N, 31.37.

3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη (L₇) Η σύνθεση αυτού του υποκαταστάτη έγινε ακολουθώντας γνωστή μεθοδολογία από την βιβλιογραφία.¹²⁴ ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 Κ: 9.01 (d, 2H), 8.77 (d, 2H), 8.02 (m, 2H), 7.60 (m, 2H). Λ_M στους 298 Κ σε μεθανόλη: 5.25 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹. C₁₂H₈N₆: C, 61.01; H, 3.41; N, 35.58.

2.2.2 Σύνθεση Ιμιδαζολικών Υποκαταστατών



Σχήμα 2.2.2.1. Υποκαταστάτες Ιμιδαζολικού Τύπου (L₈-L₁₅)

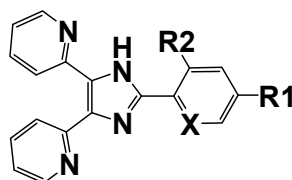
Σύνθεση Ιμιδαζολικών Υποκαταστατών

Οι υποκαταστάτες αυτοί συντέθηκαν με την πιο κάτω μέθοδο.^{125,126,127}

Σε θερμό διάλυμα οξικού αμμωνίου (4.50 mmol) σε οξικό οξύ προστίθεται στάγδην διάλυμα βενζυλίου (1.00 mmol) και αλδεΐδης (1.10 mmol) σε οξικό οξύ υπό ανάδευση. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη για μία μέρα. Το σκούρο πράσινο διάλυμα χύνεται αργά σε διάλυμα αμμωνίας (~4 M, 2L) μέχρι τον σχηματισμό

στερεού, το οποίο διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηραθεί σε κενό. Οι διαλύτες ανακρυστάλλωσης καθώς και οι αποδόσεις της αντίδρασης φαίνονται στον **Πίνακα 2.2.2.1**.

Πίνακας 2.2.2.1. Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης των Ιμιδαζολικού Τύπου Υποκαταστατών.



R1	R2	X	Απόδοση %	Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης	Υποκαταστάτης
-H	-H	-H	37.5	προπανόλη-2	L ₈
-OH	-H	-H	22.3	χλωροφόρμιο / εξάνιο	L ₉
-OCH ₃	-H	-H	31.7	προπανόλη-2	L ₁₀
-Cl	-H	-H	34.4	αιθανόλη	L ₁₁
-H	-OH	-H	20.9	χλωροφόρμιο / εξάνιο	L ₁₂
-H	-Cl	-H	21.5	αιθανόλη	L ₁₃
-H	-H	-N	37.2	προπανόλη-2	L ₁₄
-	-	-	21.9	χλωροφόρμιο / εξάνιο	L ₁₅

4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-φαίνυλο ιμιδαζόλιο (L₈).^{126,127} ¹H-NMR (δ, CD₃CN) στους 298 K: 8.62 (d, 2H), 8.38 (d, 2H), 8.09 (t, 2H), 7.83 (m, 2H), 7.51 (m, 3H), 7.31 (m, 2H), 3.49 (s, 1H, -NH). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 9.13 (s, 2H), 8.19 (s, 1H), 8.16 (d, 1H), 8.04 (d, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.44 (m, 3H), 7.01 (d, 2H). ¹H-NMR (δ, CD₃OD) στους 298 K: 8.60 (d, 2H), 8.07 (m, 2H), 7.78 (sh, 4H), 7.50 (m, 3H), 7.37 (t, 2H). C₁₉H₁₄N₄: C, 76.49; H, 4.73; N, 18.78.

4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(4-υδροξυφαίνυλο) ιμιδαζόλιο (L₉) ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.63 (s, 2H), 8.46 (s, 1H), 7.89 (d, 2H), 7.74 (t, 2H), 7.24 (d, 2H), 6.93 (d, 2H), 6.82 (d, 1H), 3.76 (s, 1H, -NH). ¹H-NMR (δ, D₂O/DCl) στους 298 K: 8.22 (d, 2H), 7.74 (t, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.28 (t, 2H), 6.77 (d, 2H), 6.09 (d, 2H), 4.78 (s, 1H, -NH). C₁₉H₁₄N₄O: C, 72.60; H, 4.49; N, 17.82.

4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(4-μεθοξυφαινόλο) μιδαζόλιο (L₁₀). ^{126,127} ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.62 (d, 2H), 8.32 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 7.77 (m, 2H), 7.24 (m, 2H), 7.02 (d, 2H), 3.90 (s, 3H, -OCH₃). C₂₀H₁₆N₄O: C, 73.15; H, 4.91; N, 17.06.

4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(4-χλωροφαινόλο) μιδαζόλιο (L₁₁). ¹²⁶ ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.67 (m, 3H), 8.30 (s, 1H), 7.96 (d, 2H), 7.81 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 7.26 (s, 2H), 3.51 (s, 1H, -NH). C₁₉H₁₃ClN₄: C, 68.57; H, 3.94; N, 16.84.

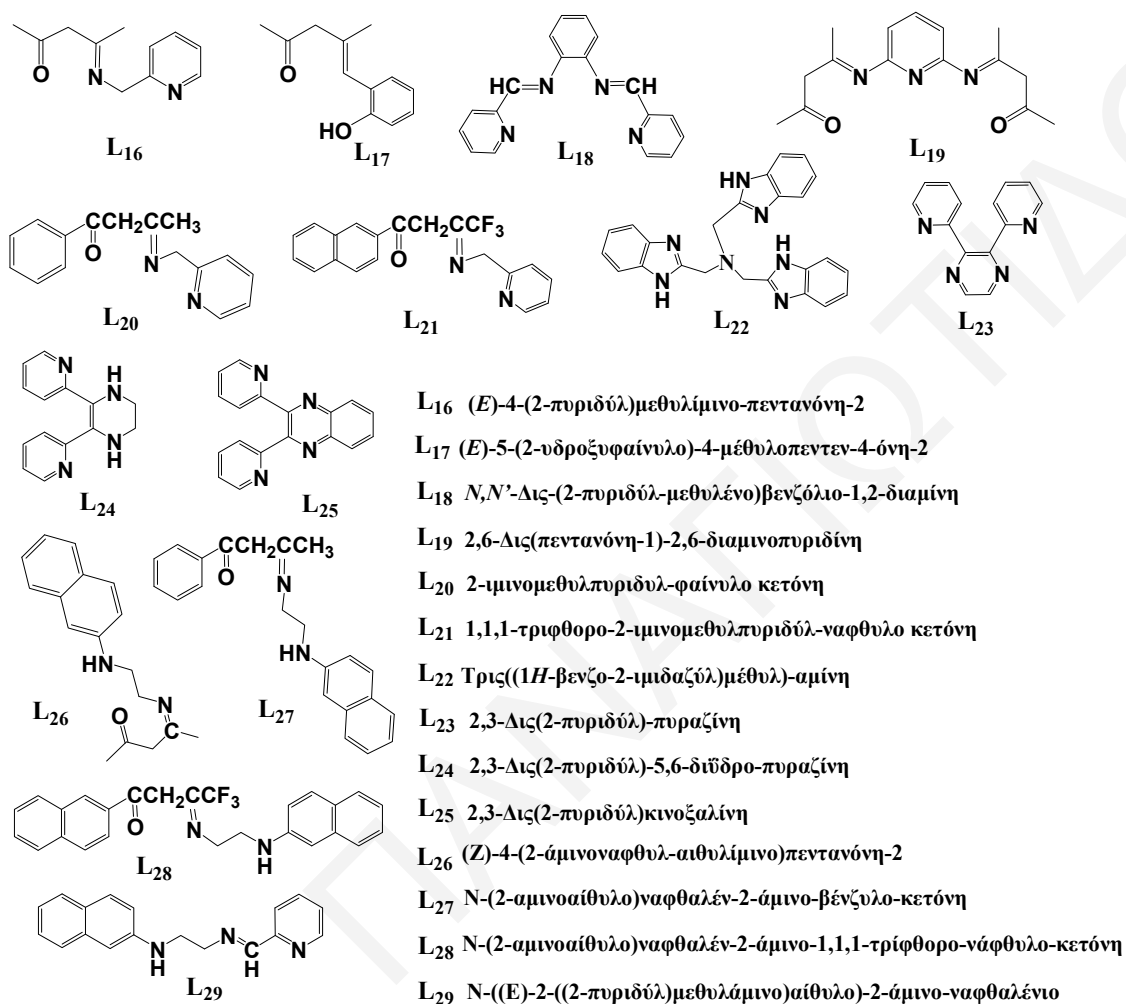
4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(2-υδροξυφαινόλο) μιδαζόλιο (L₁₂). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.63 (m, 2H), 7.63 (m, 2H), 7.15 (d, 2H), 7.10 (d, 2H), 7.03 (d, 1H), 6.97 (t, 1H), 6.74 (t, 1H), 6.63 (d, 1H), 3.53 (s, 1H, -NH). C₁₉H₁₄N₄O: C, 72.60; H, 4.49; N, 17.82.

4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(2-χλωροφαινόλο) μιδαζόλιο (L₁₃). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.62 (m, 2H), 7.61 (m, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.08 (m, 4H), 7.07 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 3.53 (s, 1H, -NH). C₁₉H₁₃ClN₄: C, 68.57; H, 3.94; N, 16.84.

2,4,5-Τρις-(2-πυριδύλ) μιδαζόλιο (L₁₄). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.41 (d, 3H), 8.07 (d, 3H), 7.83 (t, 3H), 7.26 (t, 3H), 3.49 (s, 1H, -NH). ¹H-NMR (δ, CD₃OD) at 298 K: 8.34 (m, 3H), 8.09 (m, 3H), 7.96 (m, 3H), 7.40 (m, 3H). C₁₈H₁₃N₅: C, 72.23; H, 4.38; N, 23.40.

4,5-Δις-(2-πυριδύλ) μιδαζόλιο (L₁₅). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.41 (t, 2H), 8.06 (d, 2H), 7.81 (t, 2H), 7.23 (d, 2H), 6.41 (s, 1H), 4.14 (s, 1H, -NH). C₁₃H₁₀N₄: C, 70.26; H, 4.54; N, 25.21.

2.2.3 Σύνθεση Υποκαταστατών Τύπου Βάσεων Schiff



Σχήμα 2.2.3.1. Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεων Schiff (L₁₆-L₂₁, L₂₃-L₂₉).

(*E*)-4-(2-πυριδύλ)μεθυλίμινο-πεντανόνη-2 (L₁₆) 2-(Αμινομέθυλ)-πυριδίνη (0.50 g, 4.6 mmol) και 2,4-πεντανεδιόνη (0.46 g, 4.6 mmol) σε μεθανόλη αφήνονται υπό ανάδευση με θέρμανση στους 65 °C για μία μέρα. Μόλις το διάλυμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζεται κίτρινο κρυσταλλικό στερεό το οποίο διηθείται και ξηραίνεται. Απόδοση 0.61 g (70%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.54 (d, 1H), 7.67 (t, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.17 (t, 1H), 5.07 (s, 2H), 4.57 (s, 2H, -CH₂_{μιν.}), 2.01 (s, 6H, -CH₃). ¹H-NMR (δ, CD₃CN) στους 298 K: 8.56 (t, 1H), 7.66 (t, 1H), 7.27 (d, 1H), 7.18 (d, 1H), 5.07 (s, 2H), 4.58 (s, 2H, -CH₂_{μιν.}), 2.03 (s, 6H, -CH₃). C₁₁H₁₄N₂O: C, 69.45; H, 7.42; N, 14.73.

(E)-5-(2-υδροξυφαίνυλο)-4-μέθυλοπεντεν-4-όνη-2 (L₁₇) 2-Αμινοφαινόλη (0.33 g, 1.0 mmol) και 2,4-πεντανεδιόνη (0.30 g, 3.0 mmol) σε μεθανόλη αφήνονται υπό ανάδευση με θέρμανση στους 65 °C για μία μέρα. Μόλις το διάλυμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζεται κίτρινο κρυσταλλικό στερεό το οποίο διηθείται και ξηραίνεται. Απόδοση 0.40 g (71%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 11.76 (s, 1H, -OH), 7.21 (d, 1H), 7.04 (t, 1H), 6.90 (d, 1H), 6.75 (t, 1H), 5.25 (s, 2H, -CH₂), 2.01 (s, 6H, -CH₃). C₁₂H₁₄O₂: C, 75.76; H, 7.42.

N,N'-Δις(2-πυριδύλμεθυλένο)βενζόλιο-1,2-διαμίνη (L₁₈) 1,2-Φαινυλενοδιαμίνη (0.50 g, 4.6 mmol) και 2-πυριδυλκαρβοξαλδεύδη (1.00 g, 9.25 mmol) σε μεθανόλη αφήνονται υπό ανάδευση με θέρμανση στους 65 °C για μία μέρα. Το διάλυμα ψύχεται στους 0 °C και σχηματίζεται πορτοκαλί κρυσταλλικό στερεό το οποίο διηθείται και ξηραίνεται. Απόδοση 0.90 g (68%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 12.38 (d, 1H), 12.25 (d, 1H), 11.62 (m, 1H), 11.47 (s, 1H), 11.31 (d, 1H), 11.07 (m, 4H), 10.68 (d, 1H), 10.08 (s, 1H), 9.83 (s, 1H), 3.85 (s, 2H, -CH). C₁₈H₁₄N₄: C, 75.50; H, 4.93; N, 19.57.

2,6-Δις(πεντανόνη-1)-2,6-διαμινοπυριδίνη (L₁₉) 2,4-Πεντανεδιόνη (3.00 g, 30.0 mmol) και 2,6-διάμινοπυριδίνη (1.63 g, 14.9 mmol) σε μεθανόλη αφήνονται υπό ανάδευση με θέρμανση στους 65 °C για μία μέρα. Με την προσθήκη διαίθυλ-αιθέρα καταβυθίζεται στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, ξηραίνεται και ανακρυσταλλώνεται με προπανόλη-2. Απόδοση 2.48 g (62%). ¹H-NMR (δ, D₂O) στους 298 K: 7.28 (t, 1H), 6.39 (t, 1H), 5.99 (d, 1H), 5.28 (s, 4H, -CH₂), 2.09 (s, 6H, -CH₃). C₁₅H₁₉N₃O₂: C, 65.91; H, 7.01; N, 15.37.

2-αμινομέθυλ-πυριδύλ-φαίνυλο κετόνη (L₂₀) Βενζυλική ακετόνη-1 (0.10 g, 0.62 mmol) και 2-αμινομέθυλ-πυριδίνη (0.07 g, 0.62 mmol) σε μεθανόλη αφήνονται υπό ανάδευση με θέρμανση στους 65 °C για μία μέρα. Το διάλυμα ψύχεται στους 0 °C και σχηματίζεται κίτρινο λάδι το οποίο στερεοποιείται με την προσθήκη εξανίου. Το στερεό διηθείται υπό κενό, ξηραίνεται και ανακρυσταλλώνεται με προπανόλη-2. Απόδοση 0.09 g (58%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.61 (d, 1H), 7.91 (m, 2H), 7.71 (d, 1H), 7.41 (d, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.25 (t, 1H), 5.80 (s, 2H, -CH₂), 4.70 (s, 2H, -CH₂_{μιν.}), 2.11 (s, 3H, -CH₃). C₁₆H₁₆N₂O: C, 76.16; H, 6.39; N, 11.10.

1,1,1-τρίφθορο-2-ιμινομεθυλπυριδύλ-ναφθυλο κετόνη (L₂₁) 1,1,1-Τρίφθορο-1-(2-ναφθυλο)-1,3-βουτανεδιόνη (0.10 g, 0.37 mmol) και 2-αμινομέθυλ-πυριδίνη (0.04 g, 0.37 mmol) σε μεθανόλη αφήνονται υπό ανάδευση με θέρμανση στους 65 °C για μία μέρα. Το διάλυμα ψύχεται στους 0 °C και σχηματίζεται κίτρινο λάδι το οποίο στερεοποιείται με την προσθήκη διαίθυλ αιθέρα. Το στερεό διηθείται υπό κενό, ξηραίνεται και ανακρυσταλλώνεται με προπανόλη-2. Απόδοση 0.07 g (57%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.59 (m, 2H), 7.82 (m, 2H), 7.67 (t, 1H), 7.38 (d, 2H), 7.27 (t, 2H), 7.19 (t, 1H), 4.68 (s, 2H, -CH₂). C₂₀H₁₅F₃N₂O: C, 67.41; H, 4.24; N, 7.86.

Τρις((1H-βενζο-2-ιμιδαζόλ)μέθυλ)-αμίνη (L₂₂) Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με μικρή παραλλαγή της γνωστής μεθοδολογίας από την βιβλιογραφία.¹²⁸ Νιτριλοτριοξικό οξύ (1.17 g, 6.16 mmol) προστίθεται σε διάλυμα 1,2-φαινυλενοδιαμίνης (2.00 g, 18.4 mmol) σε π.HCl (32%). Το μείγμα αναδεύεται και θερμαίνεται μέχρι το σ.ζ. του διαλύτη για μία μέρα. Το σκούρο πράσινο στερεό το οποίο σχηματίζεται διηθείται υπό κενό και ξεπλένεται με 0.1 M HCl. Το στερεό επαναδιαλύεται σε νερό και προστίθεται διάλυμα NaOH μέχρι το pH να γίνει ~ 10-11. Το χρώματος καφέ στερεό το οποίο σχηματίζεται διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηραθεί στο κενό. Το στερεό ανακρυσταλλώνεται με μεθανόλη. Απόδοση 2.08 g (83%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 7.67 (m, 6H), 7.31 (m, 6H), 3.95 (t, 3H, -NH), 3.68 (s, 6H, -CH₂). C₂₄H₂₁N₇: C, 70.74; H, 5.19; N, 24.06.

2,3-Δις(2-πυριδύλ)-πυραζίνη (L₂₃) Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία από την βιβλιογραφία.¹²⁹ Απόδοση (51%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.71 (s, 2H), 8.40 (m, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.24 (m, 2H). C₁₄H₁₀N₄: C, 71.78; H, 4.30; N, 23.92.

2,3-Δις(2-πυριδύλ)-5,6-διϋδρο-πυραζίνη (L₂₄) Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία από την βιβλιογραφία.¹²⁹ Απόδοση (52%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.19 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 7.78 (t, 2H), 7.19 (t, 2H), 2.18 (s, 4H, -CH₂). C₁₄H₁₄N₄: C, 70.57; H, 5.92; N, 23.51.

2,3-Δις(2-πυριδύλ)-κινοξαλίνη (L₂₅) Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία από την βιβλιογραφία.¹²⁹ Απόδοση (51%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K:

8.40 (m, 2H), 8.25 (m, 2H), 7.98 (m, 2H), 7.86 (m, 2H), 7.82 (m, 2H), 7.25 (m, 2H).
C₁₈H₁₂N₄: C, 76.04; H, 4.25; N, 19.71.

(Z)-4-(2-άμινοναφθυλ-αιθυλίμινο)πεντανόνη-2 (L₂₆) Ακέτυλο-ακετόνη (1.50 g, 15.0 mmol) και διϋδροχλωρική *N*-1-(ναφθυλο)αιθυλενοδιαμίνη (3.88 g, 15.0 mmol) σε μεθανόλη αφήνονται υπό ανάδευση με θέρμανση στους 65 °C για μία μέρα. Μόλις το σκούρο πορτοκαλί διάλυμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζεται στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, ξηραίνεται και ανακρυσταλλώνεται με αιθανόλη. Απόδοση 2.01 g (50%). ¹H-NMR (δ, D₂O) στους 298 K: 7.96 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.54 (t, 3H), 7.43 (d, 1H), 6.97 (d, 1H), 3.69 (m, 6H, -CH₂), 3.38 (t, 6H, -CH₃), 3.27 (s, 1H, -NH). C₁₇H₂₀N₂O: C, 76.09; H, 7.51; N, 10.44.

***N*-(2-αμινοαίθυλο)ναφθαλέν-2-άμινο-βένζυλο-κετόνη** (L₂₇) Βενζυλική ακετόνη-1 (0.10 g, 0.62 mmol), διϋδροχλωρική *N*-1-(ναφθυλο)αιθυλενοδιαμίνη (0.16 g, 0.62 mmol) και μεθοξείδιο του νατρίου (0.03 g, 0.65 mmol) σε μεθανόλη αφήνονται υπό ανάδευση με θέρμανση στους 65 °C για μία μέρα. Μόλις το διάλυμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζεται στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, ξηραίνεται και ανακρυσταλλώνεται με αιθανόλη. Απόδοση 0.10 g (48%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.58 (d, 2H), 7.90 (m, 2H), 7.69 (d, 1H), 7.40 (m, 3H), 7.29 (t, 2H), 7.26 (t, 1H), 4.72 (s, 6H, -CH₂), 3.35 (s, 3H, -CH₃), 3.26 (s, 1H, -NH). C₂₂H₂₂N₂O: C, 79.97; H, 6.71; N, 8.48.

***N*-(2-αμινοαίθυλο)ναφθαλέν-2-άμινο-1,1,1-τρίφθορο-νάφθυλο-κετόνη** (L₂₈) 1,1,1-τρίφθορο-1-(2-ναφθυλο)-1,3-βουτανεδιόνη (0.10 g, 0.37 mmol), διϋδροχλωρική *N*-1-(ναφθυλο)αιθυλενοδιαμίνη (0.09 g, 0.37 mmol) και μεθοξείδιο του νατρίου (0.02 g, 0.4 mmol) σε μεθανόλη αφήνονται υπό ανάδευση με θέρμανση στους 65 °C για μία μέρα. Μόλις το διάλυμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζεται στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, ξηραίνεται και ανακρυσταλλώνεται με αιθανόλη. Απόδοση 0.07 g (47%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) στους 298 K: 8.61 (d, 2H), 7.86 (m, 2H), 7.65 (d, 1H), 7.37 (m, 3H), 7.27 (t, 2H), 7.23 (m, 2H), 4.71 (s, 6H, -CH₂), 3.24 (s, 1H, -NH). C₂₆H₂₁F₃N₂O: C, 71.88; H, 4.87; N, 6.45.

***N*-((E)-2-((2-πυριδύλ)μεθυλάμινο)αίθυλο)-2-άμινο-ναφθαλένιο** (L₂₉) 2-πυριδυλκαρβοξαλδεΰδη (0.21 g, 1.93 mmol), διϋδροχλωρική *N*-1-(ναφθυλο)αιθυλενοδιαμίνη (0.50 g, 1.93 mmol) και μεθοξείδιο του νατρίου (0.10 g, 1.95 mmol) σε μεθανόλη αφήνονται

υπό ανάδευση με θέρμανση στους 65 °C για μία μέρα. Το διάλυμα ψύχεται στους 0 °C και σχηματίζεται στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, ξηραίνεται και ανακρυσταλλώνεται με προπανόλη-2. Απόδοση 0.34 g (65%). ¹H-NMR (δ, D₂O) στους 298 K: 8.58 (d, 1H), 7.71 (m, 2H), 7.49 (d, 2H), 7.43 (m, 2H), 7.24 (m, 2H), 7.05 (d, 1H), 6.67 (t, 1H), 5.71 (s, 1H, -CH), 3.46 (s, 4H, -CH₂), 3.26 (s, 2H, -NH). C₁₈H₁₇N₃: C, 78.52; H, 6.22; N, 15.26.

2.3. Σύνθεση Λανθανιδικών Συμπλόκων

2.3.1 Σύνθεση Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τις Τριαζίνες και την Τριαζόλη

Σύνθεση Συμπλόκων του Γενικού Τύπου [Ln(L_x)_n] (x = 1-7, n = 1 ή 2)

Μεθανολικό διάλυμα του λανθανιδικού τρικατιόντος {Sm(NO₃), 6H₂O, EuCl₃, 6H₂O, Gd(NO₃), 6H₂O, Tb(NO₃), 5H₂O} (3.00 mmol) προστίθεται στάγδην σε μεθανολικό διάλυμα του υποκαταστάτη L_x (x = 1-7) (3.00 mmol) υπό ανάδευση. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση για 24 ώρες. Το διάλυμα αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και προστίθεται διαίθυλ αιθέρας μέχρι να σχηματιστεί ίζημα. Το στερεό διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηρανθεί στο κενό. Οι αποδόσεις και οι διαλύτες ανακρυστάλλωσης των συμπλόκων φαίνονται στον Πίνακα 2.3.1.1.

Σύνθεση Συμπλόκων του Γενικού Τύπου [Ln(L_x)(acacF₃)_n] (x = 1-6, n = 2 ή 3)

1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνη (2.00 mmol) και υδατικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 1M (2.00 mmol) σε περίπου 10 ml μεθανόλη προστίθενται στάγδην υπό ανάδευση σε μεθανολικό διάλυμα του συμπλόκου [Ln(L_x)_n] (x = 1-6, n = 1 ή 2) (0.66 mmol). Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση για 24 ώρες. Το διάλυμα αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και προστίθεται νερό μέχρι να σχηματιστεί ίζημα και για να απομακρυνθεί το άλας το οποίο σχηματίστηκε (NaNO₃ ή NaCl). Το στερεό διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηρανθεί στο κενό. Οι αποδόσεις και οι διαλύτες ανακρυστάλλωσης των συμπλόκων φαίνονται στον Πίνακα 2.3.1.1.

Σύνθεση Συμπλόκων του Γενικού Τύπου [Gd(L_x)_n(NO₃)₃(H₂O)] (x=2-6, n=1 ή 2)

Σε μεθανολικό διάλυμα (~ 10 ml) υποκαταστάτη L_x (1.6 mmol) προστίθεται στάγδην μεθανολικό διάλυμα ένυδρου νιτρικού γαδολινίου Gd(NO₃), 6H₂O (1.6 mmol). Το μείγμα αφαιρείται υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση για 24 ώρες. Το διάλυμα αφήνεται να φτάσει σε

θερμοκρασία δωματίου και προστίθεται διαίθυλ αιθέρας μέχρι να σχηματιστεί ίζημα. Το στερεό διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηρανθεί στο κενό. Οι αποδόσεις και οι διαλύτες ανακρυστάλλωσης των συμπλόκων φαίνονται στον **Πίνακα 2.3.1.1**.

Πίνακας 2.3.1.1. Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τις Τριαζίνες και την Τριαζόλη.

Αρ.	Σύμπλοκο	Απόδοση (%)	Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης
L₁			
1	⁷³ [Sm(L ₁)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)].2H ₂ O	68	προπανόλη-2
2	[Sm(L ₁)(acacF ₃) ₂ (NO ₃)]	63	προπανόλη-2/νιτρομεθάνιο
3	⁷⁴ [Eu(L ₁)Cl ₃ (MeOH) ₂].(MeOH)	70	προπανόλη-2
4	[Eu(L ₁)(acacF ₃) ₂ (MeOH) ₂]	63	προπανόλη-2/νιτρομεθάνιο
5	[Tb(L ₁)(acacF ₃) ₂ (NO ₃)]	61	αιθανόλη
L₂			
6	[Sm(L ₂)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)].2H ₂ O	67	προπανόλη-2
7	[Sm(L ₂)(acacF ₃) ₃]	66	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
8	[Eu(L ₂)Cl ₃ (MeOH) ₂].(MeOH)	70	προπανόλη-2
9	[Eu(L ₂)(acacF ₃) ₃]	68	αιθανόλη
L₃			
10	[Sm(L ₃) ₂ (NO ₃) ₃]	67	ακετονιτρίλιο
11	[Sm(L ₃)(acacF ₃) ₃]	65	ακετονιτρίλιο
12	[Eu(L ₃) ₂ Cl ₂ (MeOH) ₂]	68	προπανόλη-2
13	[Eu(L ₃)(acacF ₃) ₃]	67	προπανόλη-2
L₄			
14	[Sm(L ₄)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	68	προπανόλη-2
15	[Sm(L ₄)(acacF ₃) ₃]	66	αιθανόλη
16	[Eu(L ₄)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH)	69	ακετονιτρίλιο
17	[Eu(L ₄)(acacF ₃) ₃]	66	αιθανόλη
18	[Tb(L ₄)(acacF ₃) ₃]	64	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
L₅			
19	[Sm(L ₅)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	66	ακετονιτρίλιο

20	$[\text{Sm}(\text{L}_5)(\text{acacF}_3)_3]$	63	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
21	$[\text{Eu}(\text{L}_5)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{MeOH})$	67	ακετονιτρίλιο
22	$[\text{Eu}(\text{L}_5)(\text{acacF}_3)_3]$	64	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
L₆			
23	$[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	64	αιθανόλη
24	$[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$	67	αιθανόλη
25	$[\text{Eu}(\text{L}_6)\text{Cl}_2(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{Cl}^-)$	70	μεθανόλη/διαίθυλ-αιθέρας
26	$[\text{Eu}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$	65	μεθανόλη
(Gd1)	$[\text{Gd}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	67	αιθανόλη
(Gd2)	$[\text{Gd}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	67	αιθανόλη
(Gd3)	$[\text{Gd}(\text{L}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$	65	ακετονιτρίλιο
(Gd4)	$[\text{Gd}(\text{L}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	66	προπανόλη-2
(Gd5)	$[\text{Gd}(\text{L}_5)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	63	προπανόλη-2
(Gd6)	$[\text{Gd}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	63	μεθανόλη

Πίνακας 2.3.1.2 Εμπειρικός Τύπος, Στοιχειακή Ανάλυση Συμπλόκων με την Τριαζίνη και την Τριαζόλη.

Σύμπλοκο	Εμπειρικός Τύπος	Στοιχειακή Ανάλυση (C, H, N)%
$[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Sm}$	28.80, 2.42, 16.79
$[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_7\text{O}_8\text{Sm}$	39.52, 2.84, 11.52
$[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_3\text{Eu}$	37.83, 3.63, 12.60
$[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_6\text{Eu}$	42.97, 3.85, 10.02
$[\text{Tb}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_7\text{O}_8\text{Tb}$	39.13, 2.81, 11.41
$[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Sm}$	28.80, 2.42, 16.79
$[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{F}_9\text{N}_6\text{O}_6\text{Sm}$	42.71, 3.26, 9.06
$[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_3\text{Eu}$	37.83, 3.63, 12.60
$[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{F}_9\text{N}_6\text{O}_6\text{Eu}$	42.64, 3.25, 9.04
$[\text{Sm}(\text{L}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$	$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_{11}\text{O}_9\text{Sm}$	35.56, 2.61, 16.15
$[\text{Sm}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$	$\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{F}_9\text{N}_4\text{O}_6\text{Sm}$	45.40, 3.48, 6.05
$[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$	$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{Eu}$	55.58, 4.00, 12.35
$[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$	$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{F}_9\text{N}_4\text{O}_6\text{Eu}$	45.62, 2.84, 6.08
$[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_7\text{O}_{15}\text{Sm}$	34.19, 2.61, 12.69

[Sm(L ₄)(acacF ₃) ₃]	C ₃₇ H ₃₀ F ₉ N ₄ O ₈ Sm	45.35, 3.09, 5.72
[Eu(L ₄)Cl ₃ (MeOH) ₂].(MeOH)	C ₂₅ H ₃₀ Cl ₃ N ₄ O ₅ Eu	41.42, 4.17, 7.73
[Eu(L ₄)(acacF ₃) ₃]	C ₃₇ H ₃₀ F ₉ N ₄ O ₈ Eu	45.27, 3.08, 5.71
[Tb(L ₄)(acacF ₃) ₃]	C ₃₇ H ₃₆ F ₉ N ₄ O ₈ Tb	44.68, 3.65, 5.63
[Sm(L ₅)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₇ O ₁₃ Sm	30.73, 1.81, 12.54
[Sm(L ₅)(acacF ₃) ₃]	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ F ₉ N ₄ O ₆ Sm	42.51, 2.45, 5.67
[Eu(L ₅)Cl ₃ (MeOH) ₂].(MeOH)	C ₂₅ H ₃₀ Cl ₃ N ₄ O ₅ Eu	37.73, 3.80, 7.04
[Eu(L ₅)(acacF ₃) ₃]	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ F ₉ N ₄ O ₆ Eu	42.44, 2.44, 5.66
[Sm(L ₆)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	C ₁₂ H ₁₁ N ₈ O ₁₀ Sm	24.95, 1.92, 19.40
[Sm(L ₆)(acacF ₃) ₃]	C ₂₇ H ₂₇ F ₉ N ₅ O ₆ Sm	38.66, 3.24, 8.35
[Eu(L ₆)Cl ₂ (MeOH) ₃].(Cl ⁻)	C ₁₅ H ₂₁ Cl ₃ N ₅ O ₃ Eu	31.19, 3.66, 12.12
[Eu(L ₆)(acacF ₃) ₃]	C ₂₇ H ₂₇ F ₉ N ₅ O ₆ Eu	38.58, 3.24, 8.33
[Gd(L ₁)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)].2H ₂ O	C ₁₈ H ₁₈ N ₉ O ₁₅ Gd	28.54, 2.39, 16.64
[Gd(L ₂)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)].2H ₂ O	C ₁₈ H ₁₈ N ₉ O ₁₅ Gd	28.54, 2.39, 16.64
[Gd(L ₃) ₂ (NO ₃) ₃]	C ₄₀ H ₂₈ N ₁₁ O ₉ Gd	49.84, 2.93, 15.98
[Gd(L ₄)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	C ₂₂ H ₂₀ N ₇ O ₁₅ Gd	33.89, 2.59, 12.58
[Gd(L ₅)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₇ O ₁₃ Gd	30.46, 1.79, 12.43
[Gd(L ₆)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	C ₁₂ H ₁₁ N ₈ O ₁₀ Gd	24.66, 1.90, 19.17

2.3.2 Σύνθεση Διπυρηνικών Συμπλόκων με την Τετραζίνη

Σύνθεση Συμπλόκων του Γενικού Τύπου [Ln₂(L₇)₂X_n] (X = ⁻NO₃, ⁻Cl, n = 4) (Σειρά Α)

(L₇ = το μόριο υδρόλυσης το οποίο προκύπτει κατά την συμπλοκοποίηση με τον L₇)

Μεθανολικό διάλυμα του λανθανιδικού τρικατιόντος {Pr(NO₃).6H₂O, Sm(NO₃).6H₂O, EuCl₃.6H₂O, Gd(NO₃).6H₂O, Tb(NO₃).5H₂O, Dy(NO₃).5H₂O, Tb(NO₃).5H₂O} (3.00 mmol) προστίθεται στάγδην σε μεθανολικό διάλυμα του υποκαταστάτη L₈ (1.50 mmol) υπό ανάδευση. Το τελικό διάλυμα έχει κόκκινο χρώμα, το ίδιο με το διάλυμα του υποκαταστάτη L₇. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση για τρεις μέρες. Η αλλαγές του χρώματος από κόκκινο σε άλλο χρώμα, για κάθε σύμπλοκο, φαίνονται στον **Πίνακα 2.3.2.1**. Το στερεό το οποίο σχηματίζεται διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηραθεί στο κενό. Όλα τα σύμπλοκα ανακρυσταλλώθηκαν με μεθανόλη. Οι αποδόσεις φαίνονται στον **Πίνακα 2.3.2.1**.

Σύνθεση Συμπλόκων του Γενικού Τύπου $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ (Σειρά Β)

1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνη (2.00 mmol) και υδατικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 1M (2.00 mmol) σε περίπου 10 ml μεθανόλη προστίθενται στάγδην υπό ανάδευση σε μεθανολικό διάλυμα του συμπλόκου $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2\text{X}_n]$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, n = 4$) (0.33 mmol). Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση για 24 ώρες. Το διάλυμα αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και προστίθεται νερό μέχρι να σχηματιστεί ίζημα και για να απομακρυνθεί το άλας το οποίο σχηματίστηκε (NaNO_3 ή NaCl). Το στερεό διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηρανθεί στο κενό. Όλα τα σύμπλοκα ανακρυσταλλώθηκαν με μεθανόλη. Οι αποδόσεις φαίνονται στον Πίνακα 2.3.2.1.

Πίνακας 2.3.2.1. Μοριακή Αγωγιμότητα, Απόδοση και Χρώμα Διπυρηνικών Συμπλόκων με την Τετραζίνη (L_7).

Αρ.	Σύμπλοκο	$\Lambda_M (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$ (αρ. ιόντων)	Απόδοση (%)	Χρώμα
Σειρά Α				
27	$[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	199.2 (3)	72	πράσινο ανοιχτό
28	$[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	173.1 (3)	72	άσπρο
29	$[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$	172.8 (3)	73	κίτρινο ανοιχτό
30	$[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	109.7 (2)	68	κίτρινο σκούρο
31	$[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	96.1 (2)	69	πράσινο σκούρο
32	$[\text{Dy}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	222.9 (3)	68	κίτρινο σκούρο
Σειρά Β				
33	$[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	23.4	73	πράσινο ανοιχτό
34	$[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	20.8	74	άσπρο
35	$[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	23.3	74	άσπρο
36	$[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	25.8	71	καφέ ανοιχτό
37	$[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	10.2	72	άσπρο
38	$[\text{Dy}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	11.7	71	κίτρινο ανοιχτό

Πίνακας 2.3.2.2 Εμπειρικός Τύπος, Στοιχειακή Ανάλυση Συμπλόκων με την Υδρολυμένη Τετραζίνη.

Σύμπλοκο	Εμπειρικός Τύπος	Στοιχειακή Ανάλυση (C, H, N)%
[Pr ₂ (L _{7'}) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)]	C ₂₅ H ₂₂ N ₁₂ O ₁₅ Pr ₂	29.66, 2.19, 16.60
[Sm ₂ (L _{7'}) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)]	C ₂₅ H ₂₂ N ₁₂ O ₁₅ Sm ₂	29.12, 2.15, 16.30
[Eu ₂ (L _{7'}) ₂ Cl ₄ (MeOH) ₄]	C ₂₈ H ₃₄ Cl ₄ N ₈ O ₆ Eu ₂	32.83, 3.35, 10.94
[Gd ₂ (L _{7'}) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)]	C ₂₅ H ₂₂ N ₁₂ O ₁₅ Gd ₂	28.73, 2.12, 16.08
[Tb ₂ (L _{7'}) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)]	C ₂₅ H ₂₂ N ₁₂ O ₁₅ Tb ₂	28.64, 2.12, 16.03
[Dy ₂ (L _{7'}) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)]	C ₂₅ H ₂₂ N ₁₂ O ₁₅ Dy ₂	28.45, 2.10, 15.92
[Pr ₂ (L _{7'}) ₂ (acacF ₃) ₄]	C ₄₄ H ₃₂ N ₈ O ₁₀ F ₁₂ Pr ₂	39.18, 3.14, 10.39
[Sm ₂ (L _{7'}) ₂ (acacF ₃) ₄]	C ₄₄ H ₃₂ N ₈ O ₁₀ F ₁₂ Sm ₂	38.64, 3.10, 10.24
[Eu ₂ (L _{7'}) ₂ (acacF ₃) ₄]	C ₄₄ H ₃₂ N ₈ O ₁₀ F ₁₂ Eu ₂	38.55, 3.09, 10.22
[Gd ₂ (L _{7'}) ₂ (acacF ₃) ₄]	C ₄₄ H ₃₂ N ₈ O ₁₀ F ₁₂ Gd ₂	38.26, 3.06, 10.14
[Tb ₂ (L _{7'}) ₂ (acacF ₃) ₄]	C ₄₄ H ₃₂ N ₈ O ₁₀ F ₁₂ Tb ₂	38.17, 3.06, 10.12
[Dy ₂ (L _{7'}) ₂ (acacF ₃) ₄]	C ₄₄ H ₃₂ N ₈ O ₁₀ F ₁₂ Dy ₂	37.97, 3.04, 10.06

2.3.3 Σύνθεση Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τους Ιμιδαζολικούς Υποκαταστάτες

Σύνθεση Συμπλόκων του Γενικού Τύπου [Ln(L_x)] (x = 8-15)

Αιθανολικό διάλυμα του λανθανιδικού τρικατιόντος {Pr(NO₃).6H₂O, Sm(NO₃).6H₂O, EuCl₃.6H₂O, Gd(NO₃).6H₂O, Tb(NO₃).5H₂O, Dy(NO₃).5H₂O, Tb(NO₃).5H₂O} (1.00 mmol) προστίθεται στάγδην σε μεθανολικό διάλυμα του υποκαταστάτη L_x (x = 8-15) (1.00 mmol) υπό ανάδευση. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση για 24 ώρες. Μόλις το διάλυμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζεται στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηρανθεί στο κενό. Στην περίπτωση την οποία δεν σχηματίζεται στερεό αλλά λάδι, το λάδι στερεοποιείται ή με την προσθήκη του κατάλληλου διαλύτη (συνήθως διαίθυλ αιθέρα ή εξάνιο) ή την πλήρη ξήρανση του σε ξηραντήρα κενού για 2-3 μέρες. Οι αποδόσεις και οι διαλύτες ανακρυστάλλωσης των συμπλόκων φαίνονται στον **Πίνακα 2.3.3.1**.

Σύνθεση Συμπλόκων του Γενικού Τύπου [Ln(L_x)(acacF₃)₃] (x = 8-15)

1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνη (2.00 mmol) και υδατικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 1M (2.00 mmol) σε περίπου 10 ml αιθανόλη προστίθενται στάγδην υπό ανάδευση σε αιθανολικό διάλυμα του συμπλόκου [Ln(L_x)] (x = 8-15) (0.66 mmol). Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση

και ήπια θέρμανση για 24 ώρες. Μόλις το διάλυμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζεται στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηρανθεί στο κενό. Στην περίπτωση την οποία δεν σχηματίζεται στερεό αλλά λάδι, το λάδι στερεοποιείται ή με την προσθήκη του κατάλληλου διαλύτη (συνήθως διαίθυλ αιθέρα ή εξάνιο) ή την πλήρη ξήρανση του σε ξηραντήρα κενού για 2-3 μέρες. Οι αποδόσεις και οι διαλύτες ανακρυστάλλωσης των συμπλόκων φαίνονται στον **Πίνακα 2.3.3.1**.

Πίνακας 2.3.3.1. Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τους Υποκαταστάτες Ιμιδαζολικού Τύπου.

Αρ.	Σύμπλοκο	Απόδοση (%)	Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης
L₈			
39	[Pr(L ₈)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	53	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
40	[Pr(L ₈)(acacF ₃) ₃]	52	ακετονιτρίλιο
41	[Sm(L ₈)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	51	προπανόλη-2
42	[Sm(L ₈)(acacF ₃) ₃]	49	ακετονιτρίλιο
43	[Eu(L ₈)Cl ₃ (MeOH) ₃]		μεθανόλη
44	[Eu(L ₈)(acacF ₃) ₃]	52	προπανόλη-2
45	[Gd(L ₈)(acacF ₃) ₃]	49	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
46	[Tb(L ₈)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	50	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
47	[Tb(L ₈)(acacF ₃) ₃]	48	μεθανόλη
L₉			
48	[Sm(L ₉)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	48	προπανόλη-2
49	[Eu(L ₉)Cl ₃ (MeOH) ₃]	47	ακετονιτρίλιο
50	[Eu(L ₉)(acacF ₃) ₃]	45	προπανόλη-2
L₁₀			
51	[Sm(L ₁₀)(acacF ₃) ₃]	45	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
52	[Eu(L ₁₀)(acacF ₃) ₃]	43	αιθανόλη
L₁₁			
53	[Sm(L ₁₁)(acacF ₃) ₃]	44	αιθανόλη
54	[Eu(L ₁₁)(acacF ₃) ₃]	43	αιθανόλη
L₁₂			
55	[Pr(L ₁₂)(acacF ₃) ₃]	42	αιθανόλη

	L₁₃		
56	[Pr(L ₁₃)(acacF ₃) ₃]	42	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
	L₁₄		
57	[Pr(L ₁₄)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	46	αιθανόλη
58	[Sm(L ₁₄)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	45	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
59	[Sm(L ₁₄)(acacF ₃) ₃]	44	αιθανόλη
60	[Eu(L ₁₄)Cl ₃ (MeOH) ₃]	46	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
61	[Eu(L ₁₄)(acacF ₃) ₃]	43	προπανόλη-2
	L₁₅		
62	[Eu(L ₁₅)Cl ₃ (MeOH) ₃]	41	μεθανόλη/ακετονιτρίλιο

Πίνακας 2.3.3.2. Εμπειρικός Τύπος, Στοιχειακή Ανάλυση Συμπλόκων με τους Υποκαταστάτες Ιμιδαζολικού Τύπου.

Σύμπλοκο	Εμπειρικός Τύπος	Στοιχειακή Ανάλυση (C, H, N)%
[Pr(L ₈)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	C ₁₉ H ₁₆ N ₇ O ₁₀ Pr	35.48, 2.51, 15.25
[Pr(L ₈)(acacF ₃) ₃]	C ₃₄ H ₃₂ F ₉ N ₄ O ₆ Pr	45.15, 3.57, 6.19
[Sm(L ₈)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	C ₁₉ H ₁₆ N ₇ O ₁₀ Sm	34.96, 2.47, 15.02
[Sm(L ₈)(acacF ₃) ₃]	C ₃₄ H ₃₂ F ₉ N ₄ O ₆ Sm	44.68, 3.53, 6.13
[Eu(L ₈)Cl ₃ (MeOH) ₃]	C ₂₂ H ₂₆ Cl ₃ N ₄ O ₃ Eu	40.48, 4.01, 8.58
[Eu(L ₈)(acacF ₃) ₃]	C ₃₄ H ₃₂ F ₉ N ₄ O ₆ Eu	44.60, 3.52, 6.12
[Gd(L ₈)(acacF ₃) ₃]	C ₃₄ H ₃₂ F ₉ N ₄ O ₆ Gd	44.35, 3.50, 6.08
[Tb(L ₈)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	C ₁₉ H ₁₆ N ₇ O ₁₀ Tb	34.51, 2.44, 14.83
[Tb(L ₈)(acacF ₃) ₃]	C ₃₄ H ₃₂ F ₉ N ₄ O ₆ Tb	44.26, 3.50, 6.07
[Sm(L ₉)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	C ₁₉ H ₁₆ N ₇ O ₁₁ Sm	34.12, 2.41, 14.66
[Eu(L ₉)Cl ₃ (MeOH) ₃]	C ₂₂ H ₂₆ Cl ₃ N ₄ O ₄ Eu	39.51, 3.92, 8.38
[Eu(L ₉)(acacF ₃) ₃]	C ₃₄ H ₃₂ F ₉ N ₄ O ₇ Eu	43.84, 3.46, 6.01
[Sm(L ₁₀)(acacF ₃) ₃]	C ₃₅ H ₃₄ F ₉ N ₄ O ₇ Sm	44.53, 3.63, 5.93
[Eu(L ₁₀)(acacF ₃) ₃]	C ₃₅ H ₃₄ F ₉ N ₄ O ₇ Eu	44.46, 3.62, 5.92
[Sm(L ₁₁)(acacF ₃) ₃]	C ₃₄ H ₃₁ ClF ₉ N ₄ O ₆ Sm	43.06, 3.29, 5.91
[Eu(L ₁₁)(acacF ₃) ₃]	C ₃₄ H ₃₁ ClF ₉ N ₄ O ₆ Eu	42.98, 3.29, 5.90
[Pr(L ₁₂)(acacF ₃) ₃]	C ₃₄ H ₃₁ F ₉ N ₄ O ₇ Pr	44.41, 3.40, 6.09
[Pr(L ₁₃)(acacF ₃) ₃]	C ₃₄ H ₃₁ ClF ₉ N ₄ O ₆ Pr	43.49, 3.33, 5.97

$[\text{Pr}(\text{L}_{14})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Pr}$	33.56, 2.35, 17.39
$[\text{Sm}(\text{L}_{14})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Sm}$	33.07, 2.31, 17.14
$[\text{Sm}(\text{L}_{14})(\text{acacF}_3)_3]$	$\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{F}_9\text{N}_5\text{O}_6\text{Sm}$	43.77, 3.45, 7.73
$[\text{Eu}(\text{L}_{14})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3]$	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}_3\text{Eu}$	38.58, 3.85, 10.71
$[\text{Eu}(\text{L}_{14})(\text{acacF}_3)_3]$	$\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{F}_9\text{N}_5\text{O}_6\text{Eu}$	43.24, 3.41, 7.64
$[\text{Eu}(\text{L}_{15})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3]$	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{Eu}$	33.32, 3.85, 9.72

2.3.4 Σύνθεση Συμπλόκων με τους Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεων Schiff

Σύνθεση Συμπλόκων του Γενικού Τύπου $[\text{Ln}(\text{L}_x)_n]$ ($x = 16-29$, $n=1, 2, 3$)

Αιθανολικό διάλυμα του λανθανιδικού τρικατιόντος $\{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ (1.00 mmol) προστίθεται στάγδην σε αιθανολικό διάλυμα το οποίο περιέχει τον υποκαταστάτη L_x ($x = 17-30$) (3.00 mmol) και υδατικό διάλυμα NaOH (3.00 mmol) (όπου αυτό είναι απαραίτητο) υπό ανάδευση. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση για 24 ώρες. Μόλις το διάλυμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζεται στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηραθεί στο κενό. Οι αποδόσεις και οι διαλύτες ανακρυστάλλωσης των συμπλόκων φαίνονται στον Πίνακα 2.3.4.1.

Σύνθεση Συμπλόκων του Γενικού Τύπου $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{L})]$ ($x = 16-29$, $\text{L}=\beta$ -δικετόνη, ο-φαινανθρολίνη, 2,2-διπυριδίνη)

Τα σύμπλοκα $[\text{Ln}(\text{L}_x)_n]$ ($x = 16-29$, $n=1, 2, 3$) συντήθενται όπως περιγράφεται πιο πάνω. Αιθανολικό διάλυμα του υποκαταστάτη L (1.00 mmol) προστίθεται στάγδην σε αιθανολικό διάλυμα του συμπλόκου $[\text{Ln}(\text{L}_x)_n]$ ($x = 16-29$, $n=1, 2, 3$) (1.00 mmol) υπό ανάδευση. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση για 24 ώρες. Μόλις το διάλυμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζεται στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηραθεί στο κενό. Οι αποδόσεις και οι διαλύτες ανακρυστάλλωσης των συμπλόκων φαίνονται στον Πίνακα 2.3.4.1.

Σύνθεση Διπυρηνικών Συμπλόκων του Γενικού Τύπου $[(\text{Ln})_2(\text{L}_x)]$ ($x = 23-25$)

Αιθανολικό διάλυμα του λανθανιδικού τρικατιόντος $\{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ (2.00 mmol) προστίθεται στάγδην σε αιθανολικό διάλυμα του υποκαταστάτη L_x ($x = 23-25$) (1.00 mmol)

υπό ανάδευση. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση για 24 ώρες. Μόλις το διάλυμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου σχηματίζεται στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό και αφήνεται να ξηραθεί στο κενό. Οι αποδόσεις και οι διαλύτες ανακρυστάλλωσης των συμπλόκων φαίνονται στον **Πίνακα 2.3.4.1**.

Πίνακας 2.3.4.1. Απόδοση και Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης Συμπλόκων με τους Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεων Schiff.

Αρ.	Σύμπλοκο	Απόδοση (%)	Διαλύτης Ανακρυστάλλωσης
L₁₆			
63	[Pr(L ₁₆) ₃]	68	προπανόλη-2
64	[Pr(L ₁₆) ₃ (bipy)]	68	αιθανόλη
65	[Sm(L ₁₆) ₃]	62	προπανόλη-2
66	[Eu(L ₁₆) ₃]	61	αιθανόλη
L₁₇			
67	[Pr(L ₁₇) ₃ (NO ₃) ₂]	67	προπανόλη-2
68	[Sm(L ₁₇) ₃ (NO ₃) ₂]	66	αιθανόλη
69	[Eu(L ₁₇) ₃ Cl ₂ (CH ₃ OH)]	65	προπανόλη-2
L₁₈			
70	52[Pr(L ₁₈) ₂ (NO ₃)]	59	προπανόλη-2
L₁₉			
71	[Pr(L ₁₉)(NO ₃) ₂]	58	ακετονιτρίλιο
L₂₀			
72	[Pr(L ₂₀) ₃]	59	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
73	[Pr(L ₂₀) ₂ (o-phen)]	61	αιθανόλη
74	[Sm(L ₂₀) ₃]	60	αιθανόλη
L₂₁			
75	[Pr(L ₂₁) ₂ (NO ₃) ₂]	56	αιθανόλη
L₂₂			
76	53[Pr(L ₂₂) ₂ (NO ₃)]	55	προπανόλη-2
L₂₃			
77	[Pr ₂ (L ₂₃)(acacF ₃) ₆]	70	αιθανόλη
78	[Sm ₂ (L ₂₃)(NO ₃) ₈]	69	αιθανόλη

79	$[\text{Sm}_2(\text{L}_{23})(\text{acacF}_3)_6]$	71	αιθανόλη
80	$[\text{Eu}_2(\text{L}_{23})\text{Cl}_6(\text{CH}_3\text{OH})_6]$	73	αιθανόλη
81	$[\text{Tb}_2(\text{L}_{23})(\text{acac})_6]$	70	αιθανόλη
82	$[\text{Dy}_2(\text{L}_{23})(\text{acac})_6]$	67	αιθανόλη
	L₂₄		
83	$[\text{Pr}_2(\text{L}_{24})(\text{acacF}_3)_6]$	57	αιθανόλη
	L₂₅		
84	$[\text{Pr}_2(\text{L}_{25})(\text{acacF}_3)_6]$	69	μεθανόλη
85	$[\text{Sm}_2(\text{L}_{25})(\text{NO}_3)_8]$	66	αιθανόλη
86	$[\text{Eu}_2(\text{L}_{25})\text{Cl}_6(\text{CH}_3\text{OH})_6]$	68	μεθανόλη
87	$[\text{Eu}_2(\text{L}_{25})(\text{acacF}_3)_6]$	70	αιθανόλη
88	$[\text{Dy}_2(\text{L}_{25})(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	55	μεθανόλη
	L₂₆		
89	$[\text{Pr}(\text{L}_{26})_2(\text{NO}_3)_2]$	56	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
90	$[\text{Eu}(\text{L}_{26})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})]$	54	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
	L₂₇		
91	$[\text{Pr}(\text{L}_{27})_2(\text{NO}_3)_2]$	58	αιθανόλη
92	$[\text{Sm}(\text{L}_{27})_2(\text{NO}_3)_2]$	56	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο
	L₂₈		
93	$[\text{Pr}(\text{L}_{28})_2(\text{NO}_3)_2]$	54	αιθανόλη
	L₂₉		
94	$[\text{Pr}(\text{L}_{29})_2(\text{NO}_3)_2]$	54	προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο

Πίνακας 2.3.4.2. Εμπειρικός Τύπος, Στοιχειακή Ανάλυση Συμπλόκων με τους Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεων Schiff.

Σύμπλοκο	Εμπειρικός Τύπος	Στοιχειακή Ανάλυση (C, H, N)%
$[\text{Pr}(\text{L}_{16})_3]$	$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_3\text{Pr}$	55.93, 5.55, 11.86
$[\text{Pr}(\text{L}_{16})_3(\text{bipy})]$	$\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_8\text{O}_3\text{Pr}$	59.72, 5.48, 12.96
$[\text{Sm}(\text{L}_{16})_3]$	$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_3\text{Sm}$	55.20, 5.47, 11.70
$[\text{Eu}(\text{L}_{16})_3]$	$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_3\text{Eu}$	55.07, 5.46, 11.68
$[\text{Pr}(\text{L}_{17})_3(\text{NO}_3)_2]$	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Pr}$	52.12, 4.37, 3.38
$[\text{Sm}(\text{L}_{17})_3(\text{NO}_3)_2]$	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Sm}$	51.53, 4.32, 3.34

[Eu(L ₁₇) ₃ Cl ₂ (CH ₃ OH)]	C ₃₇ H ₄₀ Cl ₂ O ₇ Eu	54.22, 4.92
[Pr(L ₁₈) ₂ (NO ₃) ₂]	C ₃₆ H ₂₈ N ₉ O ₃ Pr	55.75, 3.64, 16.25
[Pr(L ₁₉)(NO ₃) ₂]	C ₁₅ H ₁₇ N ₅ O ₈ Pr	33.60, 3.20, 13.06
[Pr(L ₂₀) ₃]	C ₄₈ H ₄₅ N ₆ O ₃ Pr	64.43, 5.07, 9.39
[Pr(L ₂₀) ₂ (o-phen)]	C ₄₄ H ₃₈ N ₆ O ₂ Pr	63.43, 4.60, 10.09
[Sm(L ₂₀) ₃]	C ₄₈ H ₄₅ N ₆ O ₃ Sm	63.75, 5.02, 9.29
[Pr(L ₂₁) ₂ (NO ₃) ₂]	C ₄₀ H ₂₈ F ₆ N ₆ O ₆ Pr	50.92, 2.99, 8.91
[Pr(L ₂₂) ₂ (NO ₃) ₂]	C ₄₈ H ₄₀ N ₁₅ O ₂ Pr	57.66, 4.03, 21.01
[Pr ₂ (L ₂₃)(acacF ₃) ₆]	C ₄₄ H ₄₆ F ₁₈ N ₄ O ₁₂ Pr ₂	36.53, 3.21, 3.87
[Sm ₂ (L ₂₃)(NO ₃) ₈]	C ₁₄ H ₁₀ N ₁₂ O ₂₄ Sm ₂	16.31, 0.98, 16.30
[Sm ₂ (L ₂₃)(acacF ₃) ₆]	C ₄₄ H ₄₆ F ₁₈ N ₄ O ₁₂ Sm ₂	36.06, 3.16, 3.82
[Eu ₂ (L ₂₃)Cl ₆ (CH ₃ OH) ₆]	C ₂₀ H ₃₁ Cl ₆ N ₄ O ₆ Eu ₂	25.55, 3.32, 5.96
[Tb ₂ (L ₂₃)(acac) ₆]	C ₄₄ H ₆₄ N ₄ O ₁₂ Tb ₂	45.60, 5.57, 4.83
[Dy ₂ (L ₂₃)(acac) ₆]	C ₄₄ H ₄₆ N ₁₄ O ₁₂ Dy ₂	45.32, 5.53, 4.81
[Pr ₂ (L ₂₄)(acacF ₃) ₆]	C ₄₄ H ₄₈ F ₁₈ N ₄ O ₁₂ Pr ₂	36.48, 3.34, 3.87
[Pr ₂ (L ₂₅)(acacF ₃) ₆]	C ₄₈ H ₄₈ F ₁₈ N ₄ O ₁₂ Pr ₂	38.52, 3.23, 3.74
[Sm ₂ (L ₂₅)(NO ₃) ₈]	C ₁₈ H ₁₂ N ₁₂ O ₂₄ Sm ₂	20.01, 1.12, 15.55
[Eu ₂ (L ₂₅)Cl ₆ (CH ₃ OH) ₆]	C ₂₄ H ₃₃ Cl ₆ N ₄ O ₆ Eu ₂	29.11, 3.36, 5.66
[Eu ₂ (L ₂₅)(acacF ₃) ₆]	C ₄₄ H ₄₆ F ₁₈ N ₄ O ₁₂ Eu ₂	37.96, 3.19, 3.69
[Dy ₂ (L ₂₅)(NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)]	C ₁₃ H ₁₆ N ₈ O ₁₃ Dy ₂	19.10, 1.97, 13.71
[Pr(L ₂₆) ₂ (NO ₃) ₂]	C ₃₄ H ₃₆ N ₆ O ₈ Pr	51.20, 4.55, 10.54
[Eu(L ₂₆) ₂ Cl ₂ (CH ₃ OH)]	C ₃₅ H ₄₀ Cl ₂ N ₄ O ₃ Eu	53.37, 5.12, 7.11
[Pr(L ₂₇) ₂ (NO ₃) ₂]	C ₄₄ H ₄₀ N ₆ O ₈ Pr	57.33, 4.37, 9.12
[Sm(L ₂₇) ₂ (NO ₃) ₂]	C ₄₄ H ₄₀ N ₆ O ₈ Sm	56.75, 4.33, 9.03
[Pr(L ₂₈) ₂ (NO ₃) ₂]	C ₅₂ H ₃₈ F ₆ N ₆ O ₈ Pr	55.28, 3.39, 7.44
[Pr(L ₂₉) ₂ (NO ₃) ₂]	C ₃₆ H ₃₂ N ₈ O ₆ Pr	53.14, 3.96, 13.77

2.4. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

2.4.1 Φασματοσκοπία ¹H-NMR

Τα φάσματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού διεξήχθησαν σε φασματοφωτόμετρο Bruker Avance 300 συχνότητας 300.12 MHz. Τα φάσματα ¹H και ¹³C NMR λήφθηκαν σε

συχνότητες 300.13 και 75.476 MHz αντίστοιχα. Για την διέγερση των πυρηνών χρησιμοποιήθηκε παλμός 30°. Ο χρόνος συλλογής των δεδομένων για τον πυρήνα ^1H ήταν 0.3 sec και ο χρόνος καθυστέρησης 1 s. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με το πρόγραμμα Bruker XWIN-NMR.

2.4.2 Φασματοσκοπία Παραμαγνητικού ^1H -NMR

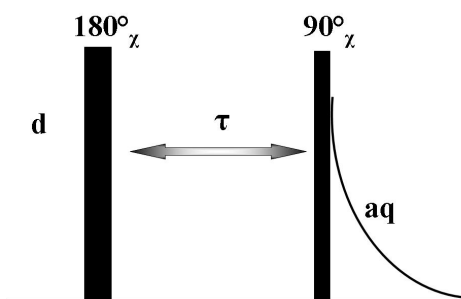
Τα φάσματα ^1H NMR των παραμαγνητικών μορίων διεξήχθησαν σε συχνότητα 300.13 MHz. Για την διέγερση των πυρηνών χρησιμοποιήθηκε παλμός 30°. Ο χρόνος συλλογής των δεδομένων για τον πυρήνα ^1H ήταν 0.3 sec και ο χρόνος καθυστέρησης 0.1 s. Πυρήνες με πυρηνικό σπιν $I > 1/2$, όπως τα μέταλλα των λανθανιδών, παύουν να είναι συμμετρικοί παρουσιάζοντας μεγάλη τετραπολική ροπή, με αποτέλεσμα οι πυρήνες αυτοί να έχουν μικρό χρόνο αποδιέγερσης, να αποδιεγείρονται πολύ γρήγορα και οι κορυφές να εμφανίζονται πλατιές.^{130,33} Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με το πρόγραμμα Bruker XWIN-NMR.

2.4.3 Προετοιμασία Δειγμάτων για ^1H -NMR, Παραμαγνητικό ^1H -NMR και ^{13}C NMR

Όλα τα διαλύματα για NMR παρασκευάστηκαν από καθαρές ενώσεις σε D_2O , CD_3OD , CDCl_3 και CD_3CN σε θερμοκρασία δωματίου. Τα διαλύματα για την λήψη των φασμάτων ^1H -NMR και παραμαγνητικού ^1H -NMR παρασκευάστηκαν σε συγκέντρωση 5.0 mM ενώ τα διαλύματα για την λήψη των φασμάτων ^{13}C NMR είχαν συγκέντρωση 200-400 mM.

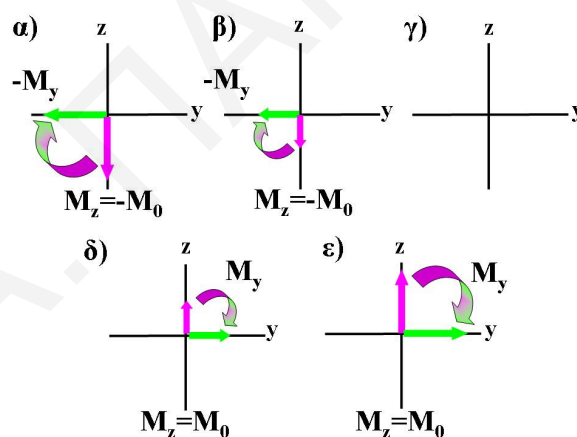
2.4.4 Μέθοδος Υπολογισμού Χρόνου Επαναφοράς T_1 (Spin-Lattice Relaxation)

Ο χρόνος επαναφοράς T_1 (Spin-Lattice) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αναστροφής ανάκτησης (Inversion Recovery). Κάθε πρωτόνιο του μορίου έχει διαφορετικό T_1 . Η ακολουθία παλμών η οποία χρησιμοποιείται για τα πειράματα Inversion Recovery είναι: 180_χ - τ - 90_χ -aq (Σχήμα 2.4.4.1).



Σχήμα 2.4.4.1. Ακολουθία Παλμών Τεχνικής Υπολογισμού T_1 (Inversion Recovery)

Εφαρμόζεται παλμός 180° και το διάνυσμα μαγνητισμού αντιστρέφεται. Μετά από χρόνο καθυστέρησης τ , εφαρμόζεται παλμός 90°_x . Με την εφαρμογή του παλμού 180°_x το διάνυσμα μαγνητισμού μεταφέρεται στον άξονα $-z$ ($M_z=-M_0$). Στην περίπτωση την οποία ο χρόνος τ είναι πολύ μικρός, τότε το διάνυσμα μαγνητισμού δεν προλαμβάνει να αντιστραφεί και έχει αρνητική τιμή ($-M_z$). Με εφαρμογή παλμού 90°_x το διάνυσμα μεταφέρεται στον άξονα $-y$ με αποτέλεσμα οι κορυφές του φάσματος να είναι αντιστραμμένες. Στην περίπτωση την οποία ο χρόνος τ είναι μεγάλος, τότε το διάνυσμα μαγνητισμού προλαβαίνει να αντιστραφεί και έχει θετική τιμή ($+M_z$). Εφαρμόζοντας παλμό 90°_x το διάνυσμα μεταφέρεται στον άξονα $+y$ και οι κορυφές του φάσματος γίνονται θετικές. Στο **Σχήμα 2.4.4.1** φαίνεται η μεταφορά του διανύσματος για πέντε διαφορετικούς χρόνους τ : α) Για χρόνο $\tau=0 \Rightarrow M_z=-M_0$. β) Όταν το τ είναι πολύ μικρό το διάνυσμα μαγνητισμού εξακολουθεί να είναι αρνητικό. γ) Όταν $M_z=0$ οι κορυφές του φάσματος μηδενίζονται (προσδιορισμός T_1). δ) Το τ είναι μεγαλύτερο και το μαγνητικό διάνυσμα προλαβαίνει να αντιστραφεί. Με εφαρμογή παλμού 90°_x μεταφέρεται στον άξονα $+y$. Τέλος, ε) το τ είναι αρκετά μεγάλο ώστε το μαγνητικό διάνυσμα να αντιστρέφεται πλήρως ($M_z=+M_0$). Με εφαρμογή παλμού 90°_x μεταφέρεται στον άξονα $+y$.



Σχήμα 2.4.4.2. Σχηματική Απεικόνιση Μεταφοράς Διανύσματος Μαγνητισμού στον Άξονα y (παλμός 90°_x) για Διαφορετικούς Χρόνους τ

Όπου και $M_z=0$ είναι ο χρόνος καθυστέρησης στον οποίο το φάσμα μηδενίζεται συμβολίζεται με τ_{zero} . Ο χρόνος επαναφοράς T_1 μπορεί να υπολογιστεί από την τιμή τ_{zero} χρησιμοποιώντας την σχέση:

$$T_{\text{zero}} = T_1 \ln 2$$

2.4.5 Θεωρία Παραμαγνητικού Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Στα σύμπλοκα των λανθανιδών, στα οποία υπάρχουν πολλά ασύζευκτα ηλεκτρόνια, η ηλεκτρονιακή αυτοστροφορμή (electron spin moment) είναι μεγάλη λόγω της περιστροφής του ηλεκτρονίου γύρω από τον εαυτό του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να επιταχύνεται η αποδιέγερση των πυρήνων και να μειώνεται το T_1 . Στα παραμαγνητικά σύμπλοκα των λανθανιδών, αυτό συνεπάγεται στην διαπλάτυνση των κορυφών στα φάσματα NMR. Στις περιπτώσεις τις οποίες το T_1 είναι πολύ μικρό, η διαπλάτυνση η οποία προκαλείται είναι τόσο μεγάλη ώστε οι κορυφές να μην μπορούν να διακριθούν στο φάσμα.

Ο μαγνητικός πυρήνας σε ένα παραμαγνητικό μόριο, αλληλεπιδρά με τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια ακριβώς όπως αλληλεπιδρούν μεταξύ τους δύο μαγνητικά δίπολα. Η αλληλεπίδραση αυτή χωρίζεται σε δύο μέρη: α) Αυτή στην οποία η ηλεκτρονιακή πυκνότητα βρίσκεται στο παραμαγνητικό άτομο και β) αυτή στην οποία η ηλεκτρονιακή πυκνότητα βρίσκεται στο υπόλοιπο μόριο. Η πρώτη ονομάζεται αλληλεπίδραση Fermi (Fermi contact) και η δεύτερη διπολική αλληλεπίδραση μέσω χώρου (pseudocontact shift).

2.4.5.1 Contact Shift

Η επί πλέον μεταβολή στην χημική μετατόπιση (contact shift) μιας κορυφής στο φάσμα ^1H NMR των παραμαγνητικών μορίων πηγάζει από την παρουσία ασύζευκτων ηλεκτρονίων στον πυρήνα τον οποίο οφείλεται η κορυφή και είναι ανάλογη της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Ονομάζεται επίσης και Fermi contact shift. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα ενός ατόμου σε ένα υποκαταστάτη, είναι ένα μικρό κλάσμα ενός ηλεκτρονίου το οποίο στην παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου \mathbf{B}_0 αναπτύσσει ένα επιπρόσθετο μόνιμο μαγνητικό πεδίο το οποίο προστίθεται στο συνολικό. Λόγω λοιπόν της μεταβολής στο συνολικό μαγνητικό πεδίο που επιδρά σε ένα πυρήνα, η συχνότητα συντονισμού του πυρήνα αυτού, και επομένως η μετατόπιση του μεταβάλλεται. Η μεταβολή λοιπόν λόγω παραμαγνητισμού στην χημική μετατόπιση μιας κορυφής, οφείλεται στο επιπρόσθετο μαγνητικό πεδίο το οποίο προκύπτει από την περιστροφή του ασύζευκτου ηλεκτρονίου γύρω από τον εαυτό του. Το επιπρόσθετο-καινούργιο μαγνητικό πεδίο, B' , υπολογίζεται από την πιο κάτω εξίσωση:

$$B' = g\mu_B \langle S_z \rangle \Psi(0)^2 = g^2 \mu_B B_0 S(S+1) \Psi(0)^2 / 3kT \quad \text{Εξ. 2.4.5.1.1}$$

όπου $\Psi(0)^2 =$ ηλεκτρονιακή πυκνότητα του κάθε πυρήνα και $0 =$ απόσταση από τον πυρήνα. Για περισσότερα από ένα ασύζευκτα ηλεκτρόνια, στην πιο πάνω εξίσωση πρέπει να συμπεριληφθεί ένας όρος κανονικοποίησης $(\frac{1}{2})S$. Η χημική μετατόπιση εκφράζεται με την Εξίσωση Εξ. 2.4.1.5.2

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{\Delta B}{B_0} = \frac{1}{2S} g^2 \mu_B^2 \frac{S(S+1)}{3kT} \Sigma\Psi(0)^2 \quad \text{Εξ. 2.4.5.1.2}$$

όπου $\Sigma\Psi(0)^2$ είναι το άθροισμα όλων των μοριακών τροχιακών τα οποία έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Από την Εξίσωση 2.4.1.5.3

$$\hat{H} = A_c I \cdot S \quad \text{Εξ. 2.4.5.1.3}$$

όπου A_c είναι μια σταθερά η οποία δείχνει ότι μπορεί να υπάρχουν περισσότερα από ένα ασύζευκτα ηλεκτρόνια στο μόριο ή το μεταλλοϊόν. Το A_c ορίζεται ως:

$$A_c = \frac{\mu_o}{3S} g_N \mu_N g \mu_B \Psi(0)^2 \quad \text{Εξ. 2.4.5.1.4}$$

Συνδυάζοντας την Εξίσωση 2.4.1.5.4 με την Εξίσωση 2.4.1.5.2, τότε ο τύπος ο οποίος δίνει την χημική μετατόπιση, λαμβάνοντας υπόψιν ότι μπορεί να υπάρχουν περισσότερα από ένα ασύζευκτα ηλεκτρόνια είναι:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{\Delta B}{B_0} = A_c \frac{g \mu_B S(S+1)}{g_N \mu_N 3kT} = -\frac{A_c}{g_N \mu_N B_0} \langle S_z \rangle \quad \text{Εξ. 2.4.5.1.5}$$

Από τον πιο πάνω τύπο βλέπουμε ότι πολύ μικρή τιμή A_c μπορεί να δώσει πολύ μεγάλες χημικές μετατοπίσεις. Για παράδειγμα για $A_c = 12^{-27}$ η μετατόπιση είναι 40 ppm.

2.4.5.2 Pseudocontact Shift

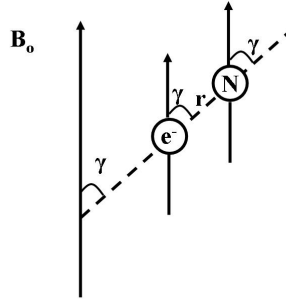
Οι μαγνητικές ροπές οι οποίες εμφανίζονται κατά μήκος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και προκύπτουν από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε όλο το μόριο (εκτός από τον αναφερόμενο πυρήνα) μπορούν επίσης να συζευχθούν με την πυρηνική μαγνητική ροπή. Η σύζευξη αυτή είναι σύζευξη διπόλου-διπόλου. Η γενική εξίσωση για την σύζευξη δύο μαγνητικών ροπών $\mu_1 = g_N \mu_N \mathbf{I}$ και $\mu_2 = g \mu_B \mathbf{S}$ δίνεται από την εξίσωση:

$$\hat{H}_{dip} = -g \mu_B g_N \mu_N \left(\frac{S \cdot I}{r^3} - \frac{3(S \cdot r)(I \cdot r)}{r^5} \right) \quad \text{Εξ. 2.4.5.2.1}$$

Όταν τα I και S ευθυγραμμίζονται κατά μήκος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου η ενέργεια της αλληλεπίδρασης δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{dip} = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} (3 \cos^2 \gamma - 1) \quad \text{Εξ. 2.4.5.2.2}$$

όπου $\mu_1 =$ πυρηνική μαγνητική ροπή, $\mu_2 =$ ηλεκτρονιακή μαγνητική ροπή και $r =$ απόσταση μεταξύ των δύο διανυσμάτων. Η γωνία γ φαίνεται στο **Σχήμα 2.4.5.2.1**



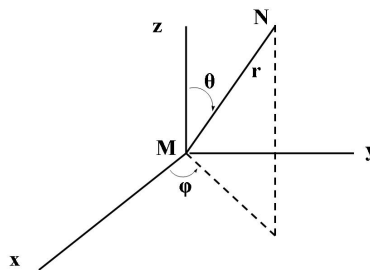
Σχήμα 2.4.5.2.1 Η Διπολική Ενεργειακή Αλληλεπίδραση Μεταξύ Ηλεκτρονιακού και Πυρηνικού Διπόλου Εξαρτάται από την Γωνία γ Μεταξύ του Διανύσματος Ηλεκτρονίου-Πυρήνα (r) και του Εξωτερικού Μαγνητικού Πεδίου B_0 .

Για μια ολοκληρωμένη εκτίμηση της pseudocontact shift χρειάζεται κανείς να γνωρίζει την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε ολόκληρο το μόριο. Επειδή συνήθως η πληροφορία αυτή είναι πολύ δύσκολο να βρεθεί, γίνεται η υπόθεση ότι τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια είναι εντοπισμένα μόνο στο μεταλλοϊόν. Η μεταβολή στην χημική μετατόπιση υπολογίζεται από την Εξίσωση 2.4.1.5.8.

Εξίσωση 2.4.5.2.3

$$\frac{\Delta V_{i(pc)}}{\nu} = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{3} N_A \right) \left[\chi_{zz} - \frac{1}{2} (\chi_{xx} + \chi_{yy}) \right] \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{2} N_A \right) (\chi_{xx} + \chi_{yy}) \frac{\sin^2 \theta_i \cos 2\phi_i}{r_i^3}$$

όπου N_A είναι η σταθερά Avogadro, χ_{xx} , χ_{yy} και χ_{zz} είναι οι συνιστώσες της μαγνητικής επιδεκτικότητας και οι γωνίες θ και ϕ ορίζονται στο **Σχήμα 2.4.5.2.2**



Σχήμα 2.4.5.2.2 Καθορισμός των Παραμέτρων ϕ , θ και r της Εξίσωσης 2.4.5.2.3

2.4.5.3 NMR – Σύμπλοκα Λανθανιδών

Τα μέταλλα των λανθανιδών χαρακτηρίζονται από μεγάλες αλληλεπιδράσεις spin-τροχιακού. Αυτό σημαίνει ότι για κάθε ηλεκτρόνιο, οι διάφορες διευθετήσεις της τροχιακής γωνιακής στροφορμής m_l θα αλληλεπιδρούν διαφορετικά με τις διάφορες διευθετήσεις της γωνιακής στροφορμής του spin, m_s . Η συνολική γωνιακή στροφορμή ισούται με $m_l + m_s = m_j$. Ως γνωστό τα f τροχιακά των λανθανιδών δεν σχηματίζουν εύκολα ομοιοπολικούς δεσμούς με τα άτομα δότες του υποκαταστάτη. Ως αποτέλεσμα αυτής της έλλειψης αλληλεπίδρασης, ο λίγος απεντοπισμός από το μέταλλο ο οποίος υπάρχει στον υποκαταστάτη, κάνει την contact αλληλεπίδραση συχνά να αγνοείται. Η εγκυρότητα όμως αυτής της υπόθεσης εξαρτάται από τον αριθμό και το είδος των δεσμών μεταξύ του μεταλλοϊόντος και του υπό μελέτη πυρήνα. Λόγω της μικρής συνεισφοράς από την contact αλληλεπίδραση, η χρησιμοποίηση του όρου «δίπολο» στην pseudocontact αλληλεπίδραση είναι καλύτερη εκτίμηση για τα μέταλλα των λανθανιδών απ' ότι για τα μέταλλα μετάπτωσης.

2.5 Φασματοσκοπία Υπεριώδους (UV)

Τα φάσματα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-1601.

2.5.1 Προετοιμασία Δειγμάτων για Φασματοσκοπία Υπεριώδους

Για τον χαρακτηρισμό των λανθανιδικών συμπλόκων και των υποκαταστατών με φασματοσκοπία UV ετοιμάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 1×10^{-5} - 1×10^{-6} M σε δαλύτες μεθανόλη και χλωροφόρμιο. Τα φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν σε κυβελίδες χαλαζία διαμέτρου 1 cm. Από την εξίσωση του νόμου Beer-Lambert

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

(όπου A απορρόφηση, ϵ μοριακός συντελεστής απορρόφησης και C η συγκέντρωση των διαλυμάτων των συμπλόκων), υπολογίστηκαν οι μοριακοί συντελεστές απορρόφησης ϵ για απορροφήσεις $C=1 \times 10^{-5}$ - 1×10^{-6} M. Στην συνέχεια υπολογίστηκε η απορρόφηση A για συγκέντρωση $C=1$ mM, στην οποία έγιναν οι μετρήσεις φθορισμού ώστε να υπολογιστεί η απόδοση φθορισμού.

2.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού

Οι μετρήσεις φθορισμού έγιναν σε φασματοφθορισμόμετρο Jasco FP-6300. Η τριπλή κατάσταση των υποκαταστατών μετρήθηκε χρησιμοποιώντας πηγή διέγερσης παλμικό laser N₂ Oriel ($\lambda_{\text{exc}}=337$ nm) και καταγράφηκε χρησιμοποιώντας διάταξη Ocean Optics S-2000 Diode Array Spectrophotometer.

2.6.1 Προετοιμασία Δειγμάτων για Φασματοσκοπία Φθορισμού

Για την λήψη των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής φθορισμού παρασκευάστηκαν διαλύματα των υποκαταστατών και των συμπλόκων σε μεθανόλη σε συγκέντρωση 1 mM. Παρ' όλο που το νερό ήταν πολύ καλός διαλύτης για κάποια από τα σύμπλοκα, εντούτοις αποφεύχθηκε λόγω της απόσβεσης φθορισμού την οποία προκαλεί μέσω των δονήσεων του δεσμού του υδροξυλίου. Οι μετρήσεις φθορισμού έγιναν αμέσως μετά την παρασκευή των διαλυμάτων.

Τα φάσματα εκπομπής φθορισμού των υποκαταστατών λήφθηκαν διεγείροντας στην περιοχή όπου απορροφούν ενέργεια στο υπεριώδες με $\lambda_{\text{exc.}}=280-350$ nm. Τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων λήφθηκαν διεγείροντας στην ίδια περιοχή ($\lambda_{\text{exc.}}=280-350$ nm), δηλαδή εκεί όπου απορροφά ενέργεια ο υποκαταστάτης ώστε να την απορροφήσει και να την μεταφέρει στο μέταλλο. Για τα σύμπλοκα, έγιναν μετρήσεις φθορισμού ξεκινώντας από $\lambda_{\text{exc.}}=220$ nm και καταλήγοντας σε $\lambda_{\text{exc.}}=380$ nm, διεγείροντας κάθε 20 nm ή κάθε 10 nm. Από τα φάσματα εκπομπής επιλέχθηκαν αυτά που είχαν την μέγιστη ένταση φθορισμού.

Τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής φθορισμού λήφθηκαν με εύρος παραθύρου διέγερσης 10 nm και εύρος παραθύρου εκπομπής 5 nm σε συγκέντρωση $C=1 \times 10^{-3}$ M σε μεθανόλη. Η απόδοση φθορισμού υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας σαν πρότυπο το σύμπλοκο Eu(acac)₃·3H₂O (1×10^{-3} mol/L, $\Phi_{\text{ref}}=0.05$).¹³¹ Η απόδοση φθορισμού των συμπλόκων υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση.¹³²

$$\Phi_{\lambda} = \frac{A_{\text{sta}}}{A_{\lambda}} \cdot \frac{F_{\lambda}}{F_{\text{sta}}} \left(\frac{n_{\lambda}}{n_{\text{sta}}} \right)^2 \Phi_{\text{sta}}$$

Όπου Φ είναι η κβαντική απόδοση, A είναι η απορρόφηση στο μήκος κύματος διέγερσης, F είναι το εμβαδόν στο φάσμα εκπομπής της πιο έντονης κορυφής (Pr³⁺—619 nm, Sm³⁺—647 nm, Eu³⁺—613 nm, Gd³⁺—585 nm, Tb³⁺—546 nm, Dy³⁺—575 nm) και n είναι ο δείκτης

διάθλασης. Όπου “ x ” για το άγνωστο και όπου “ sta ” για το πρότυπο διάλυμα. Προκειμένου να ελεγχθεί η εγκυρότητα του υπολογισμού της απόδοσης φθορισμού στα δικά μας σύμπλοκα, υπολογίστηκε η απόδοση φθορισμού της Ροδαμίνης 6G συγκέντρωσης 1×10^{-5} M σε ακετονιτρίλιο και βρέθηκε $\Phi=0.94$, η οποία τιμή είναι σύμφωνη με την βιβλιογραφία.¹³³ Οι μετρήσεις φθορισμού έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου.

2.6.2 Πειραματικός Υπολογισμός Τριπλής Κατάστασης T_1

Η τριπλή κατάσταση T_1 των αρωματικών υποκαταστατών υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τα αντίστοιχα σύμπλοκα με το γαδολίνιο σε μεθανολικά διαλύματα συγκέντρωσης 1 mM και στην στερεά κατάσταση. Στην περίπτωση την οποία τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν σε υγρή μορφή τοποθετήθηκαν σε πλαστική κυψελίδα ενώ για τα δείγματα σε στερεά κατάσταση χρησιμοποιήθηκαν ή πλαστική κυψελίδα ή εναπόθεση του δείγματος ανάμεσα σε δύο γυάλινες πλάκες. Το δείγμα παγώνεται σε υγρό N_2 (77 K) και διεγείρεται αμέσως με παλμικό laser N_2 με μήκος κύματος διεγέρσης $\lambda=337$ nm. Το εκπεμπόμενο φως από το δείγμα μετρείται από μια οπτική ίνα η οποία καταγράφεται σε φασματοφωτόμετρο. Το μέγιστο της κορυφής αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 του υποκαταστάτη ($1/\lambda$ (nm) $=10^6$ cm⁻¹).

2.6.3 Θεωρητικός Υπολογισμός Απλής S_1 , Τριπλής Κατάστασης T_1 (ZINDO)

Οι απλές ($^1\pi^*$) και τριπλές ($^3\pi^*$) διεγερμένες καταστάσεις των αρωματικών υποκαταστατών υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα ZINDO. Αρχικά υπολογίστηκε το ελάχιστο της ενέργειας του οργανικού μορίου με εξισώσεις Hartree-Fock (6-31G, polarization ++) και στην συνέχεια οι απλές και τριπλές καταστάσεις με το πρόγραμμα ZINDO (Gaussian 98).¹³⁴

2.6.3.1 Υπολογισμός Ενέργειας HOMO, LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών

Οι ενέργειες των HOMO και LUMO τροχιακών των υποκαταστατών έγιναν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ZINDO. Αρχικά υπολογίστηκε το ελάχιστο της ενέργειας του οργανικού μορίου με εξισώσεις Hartree-Fock (6-31G, polarization ++) και στην συνέχεια οι ενέργειες των HOMO, LUMO τροχιακών των υποκαταστατών.

2.6.3.2 Θεωρία Μοριακών Τροχιακών Hartree – Fock

Η θεωρία Hartree – Fock προσαρμόζεται στη θεωρία της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης του ατόμου.^{135,136} Βασίζεται στην Θεωρία Μοριακών Τροχιακών η οποία υποστηρίζει ότι η κίνηση κάθε ηλεκτρονίου μπορεί περιγραφεί από μια ανεξάρτητη ξεχωριστή συνάρτηση (τροχιακό) και η οποία δεν εξαρτάται από την κινήση των υπόλοιπων ηλεκτρονίων. Αυτά τα τροχιακά εκφράζονται με μαθηματικές εξισώσεις οι οποίες απλά προσεγγίζουν την πραγματικότητα. Μόνο για το άτομο του υδρογόνου (ή άλλα συστήματα ενός ηλεκτρονίου, όπως το He^+) τα τροχιακά είναι ακριβείς συναρτήσεις της πλήρους Hamiltonian εξίσωσης. Αν θεωρήσουμε ότι γεωμετρικά τα μόρια βρίσκονται σε ισορροπία, τότε η θεωρία Hartree – Fock προσφέρει ένα καλό σημείο εκκίνησης για πιο πολύπλοκες θεωρητικές μεθόδους οι οποίες είναι καλύτερες προσεγγίσεις ως προς την εξίσωση Schrödinger. Πιο κάτω θα αναπτυχθεί πως υπολογίζονται τα μοριακά τροχιακά χρησιμοποιώντας την θεωρία Hartree – Fock.

Η θεωρία Hartree – Fock αναπτύχθηκε για να λύσει την εξίσωση Schrödinger. Η βασική ιδέα της θεωρίας Hartree – Fock έχει ως εξής: Είναι γνωστό πως μπορεί να λυθεί η εξίσωση Schrödinger για το πιο απλό άτομο, το υδρογόνο, το οποίο έχει ένα ηλεκτρόνιο. Φανταζόμαστε ότι αν προσθέταμε ακόμα ένα ηλεκτρόνιο στο υδρογόνο, για να παράξουμε το H^- , τότε θα ήταν λογικό να ξεκινήσουμε από την προσέγγιση ότι τα δύο ηλεκτρόνια δεν αλληλεπιδρούν το ένα με το άλλο. Αν αυτό αλήθευε, τότε η Hamiltonian εξίσωση θα ήταν ξεχωριστή για το κάθε ηλεκτρόνιο. Η συνάρτηση η οποία θεωρεί ανεξάρτητα τα δύο ηλεκτρόνια ονομάζεται Εξίσωση Hartree.

Η υπόθεση ότι τα δύο ηλεκτρόνια μπορούν να περιγραφούν ξεχωριστά είναι ίδια με την υπόθεση ότι το κάθε ηλεκτρόνιο κινείται ανεξάρτητα από τα άλλα εκτός του ότι επιδρούν σε αυτό οι αλληλεπιδράσεις Coulomb λόγω του μέσου όρου της θέσης όλων των ηλεκτρονίων. Επομένως η θεωρία Hartree – Fock αναφέρεται και ως Μοντέλο Ανεξάρτητου Μέρους ή Θεωρία Μέσου Πεδίου.

2.7 Προσδιορισμός Κρυσταλλικής Δομής με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Με τεχνικές αργής εξάτμισης και αργής διάχυσης λήφθηκαν κρύσταλλοι κατάλληλοι για χαρακτηρισμό με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Για τα δεδομένα των κρυσταλλικών δομών χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο (4-cycle) XCalibur III. Η επίλυση των κρυσταλλικών

δομών έγινε με χρήση του προγράμματος SHELX-86¹³⁷ και η βελτιστοποίηση τους έγινε με τεχνικές ελαχιστών τετραγώνων SHELX-97.¹³⁸

ΛΕΥΚΚΙΑ Α. ΠΑΝΑΓΙΩΤΙΔΟΥ

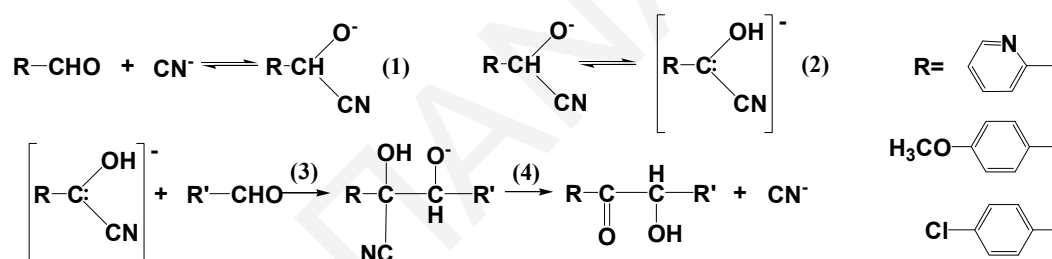
3. Συζήτηση Αποτελεσμάτων Τριαζιλικών και Τριαζολικού Υποκαταστάτη και Συμπλόκων

3.1. Σύνθεση Υποκαταστατών

3.1.1 Σύνθεση 1,2,4-Τριαζιλικών Υποκαταστατών

Σύνθεση Βενζυλίων

Η σύνθεση των βενζυλίων έγινε με αλδολική συμπύκνωση της αντίστοιχης αλδεύδης η οποία καταλύεται από το κυανιούχο ιόν CN^- , όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.1.1.1**.¹³⁹ Ο καταλυτικός ρόλος του κυανιούχου ιόντος έγκειται στο ότι όχι μόνο δρα σαν πυρηνόφιλο (Στάδιο 1) αλλά σταθεροποιεί και την αρνητική μορφή της αλδεύδης στο ενδιάμεσο Στάδιο 2. Η οξείδωση του τελικού μορίου επιτυγχάνεται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με έντονη αναδύση.



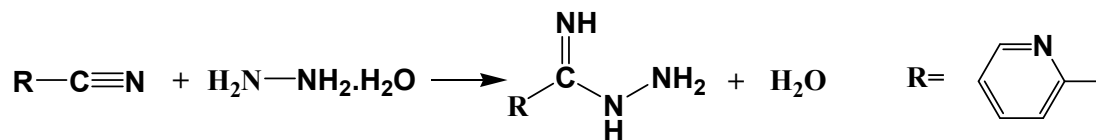
Σχήμα 3.1.1.1. Μηχανισμός Συμπύκνωσης «Benzoin».

Στην αντίδραση την οποία $\text{R}=2$ -πυριδύλ, το επιθυμητό προϊόν, 2,2'-πυριδύλιο, σχηματίστηκε αμέσως σε μορφή κρυστάλλων χρώματος πορτοκαλί. Στις αντιδράσεις τις οποίες $\text{R}=4$ -μέθοξυ-φαινύλιο, 4-χλώρο-φαινύλιο, τα επιθυμητά προϊόντα Δις-(4-μέθοξυ)-βενζύλιο και Δις-(4-χλώρο)-βενζύλιο αντίστοιχα σχηματίστηκαν σε μορφή λαδιού τα οποία στερεοποιήθηκαν αφού έμειναν πολλές μέρες σε ξηραντήρα κενού.

Σύνθεση Υδραζιδινών

Η σύνθεση των υδραζιδινών του γενικού τύπου $\text{RC}(\text{=NH})\text{NHNH}_2$ έγινε με αντίδραση ένυδρης υδραζίνης με νιτρίλιο όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.1.1.2**. Το επιθυμητό προϊόν σχηματίζεται

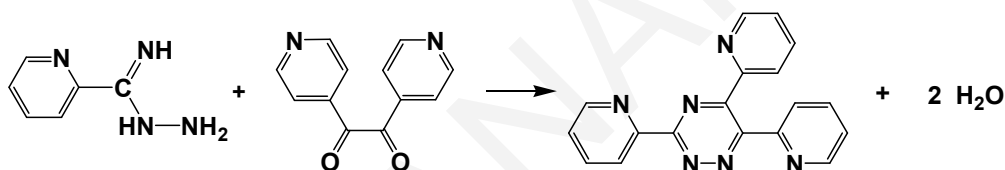
εύκολα σε μορφή διαυγών κρυστάλλων μετά από δύο ώρες ανάδευσης το οποίο συλλέγεται και επεξεργάζεται όπως περιγράφεται στο Πειραματικό Μέρος.



Σχήμα 3.1.1.2. Αντίδραση Σχηματισμού Υδραζιδίνης.

Σύνθεση 1,2,4-Τριαζινικών Υποκαταστατών

Η σύνθεση των τελικών 1,2,4-τριαζινικών υποκαταστατών έγινε με αντίδραση της υδραζίνης στο νιτρίλιο. Στο Σχήμα 3.1.1.3 φαίνεται ένα παράδειγμα σχηματισμού των 1,2,4-τριαζινικών υποκαταστατών. Με τον ίδιο τρόπο συντέθηκαν οι υποκαταστάτες L₂-L₅.



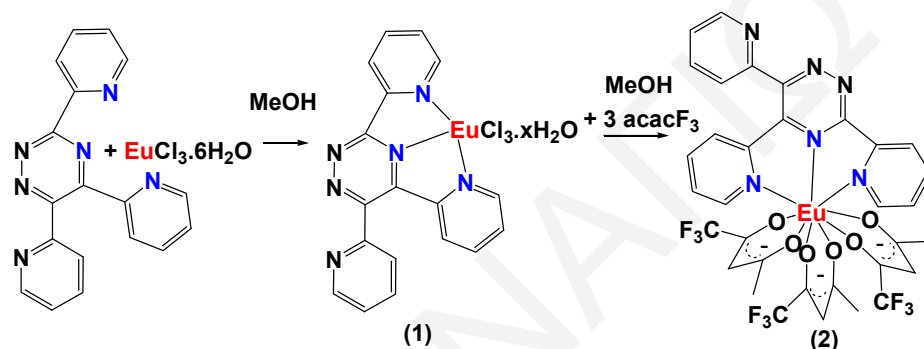
Σχήμα 3.1.1.3. Αντίδραση Σχηματισμού του Υποκαταστάτη 3,5,6-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L₂).

Οι οργανικοί υποκαταστάτες L₁-L₅, καθώς και ο τριαζολικός υποκαταστάτης L₆ είναι σταθερά μόρια στην στερεά κατάσταση και στο διάλυμα. Διαλύονται σε διαλύτες όπως είναι το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο και το ακετονιτρίλιο όπως επίσης και σε αλκοόλες. Διαλύονται σε αιθανόλη και ισοπροπανόλη αλλά καλύτερη διαλυτότητα έχουν στην μεθανόλη.

3.2 Σύνθεση Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τις Τριαζίνες και την Τριαζόλη

Με τους υποκαταστάτες των τριαζινών και της τριαζόλης συντέθηκαν δύο είδη συμπλόκων. Το ένα είδος συμπλόκων, [L_n(L_x)_n] (x = 1-6, n = 1 ή 2), περιέχει μόνο τον αρωματικό αζωτούχο υποκαταστάτη (L₁-L₆) ενταγμένο στο μέταλλο ο οποίος περιέχει δύο ή τρία άτομα δότες ηλεκτρονίων (άζωτα). Τα σύμπλοκα αυτά απομονώθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και στην

συνέχεια προστέθηκαν σε αυτά μόρια της 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πενταεδιόνης για να σχηματιστεί το δεύτερο είδος συμπλόκων (Σχήμα 3.2.1). Η δεύτερη σειρά συμπλόκων, $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{acacF}_3)_n]$ ($x = 1-6$, $n = 1$ ή 2), περιέχει και τον αρωματικό υποκαταστάτη (L_1-L_6) και μόρια β-δικετόνης ενταγμένα στο μέταλλο. Οι διάφοροι αρωματικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθεί πως αυτοί επηρεάζουν την μεταφορά ενέργειας προς το λανθανιδικό ιόν (antenna effect) ενώ η β-δικετόνη για να συμπληρώσει τις θέσεις ένταξης του μετάλλου, για να είναι σταθερά τα σύμπλοκα και για να αποφευχθεί η ένταξη μορίων διαλύτη στο μέταλλο η οποία αποδιεγείρει τον φθορισμό.



Σχήμα 3.2.1. Αντιπροσωπευτικό Παράδειγμα Γενικής Πορείας Σύνθεσης Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με Ένα (1) και Δύο Είδη Υποκαταστατών (2).

Όλα τα σύμπλοκα είναι σταθερά στην στερεά κατάσταση και στο διάλυμα. Εξαιρέση παρουσιάζουν τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_3 , τα οποία δεν είναι σταθερά στο διάλυμα. Σε πολύ πολικούς διαλύτες όπως είναι οι αλκοόλες και κυρίως η μεθανόλη, σχηματίζεται άσπρο στερεό ενώ το σύμπλοκο μένει στο μεθανολικό διάλυμα.

Όλα τα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[\text{Ln}(\text{L}_x)_n]$ ($x = 1-6$, $n = 1$ ή 2), τα οποία περιέχουν μόνο τον αρωματικό αζωτούχο υποκαταστάτη (L_1-L_6) ενταγμένο στο μέταλλο, είναι διαλυτά στο νερό. Τα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{acacF}_3)_n]$ ($x = 1-6$, $n = 1$ ή 2), τα οποία περιέχουν και τον αρωματικό υποκαταστάτη (L_1-L_6) και μόρια β-δικετόνης ενταγμένα στο μέταλλο, είναι αδιάλυτα στο νερό και διαλύονται σε διαλύτες όπως είναι το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο, το ακετονιτρίλιο αλλά και σε αλκοόλες (αιθανόλη, ισοπροπανόλη), κυρίως στην μεθανόλη.

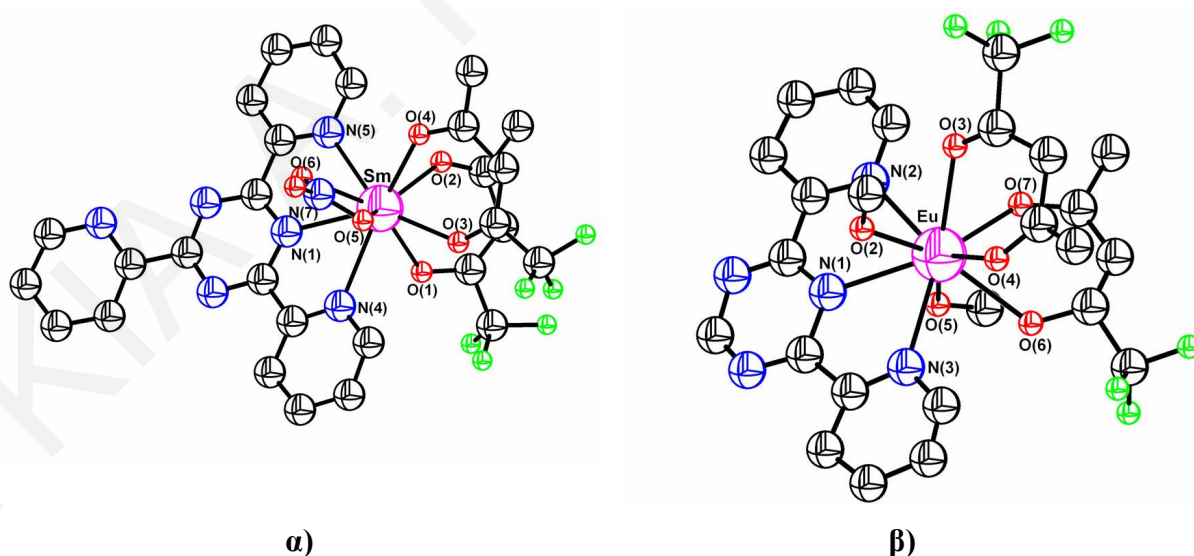
Όλα τα σύμπλοκα (1-26) απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με τις μεθόδους οι οποίες περιγράφονται στην συνέχεια.

3.3 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

Τα σχηματικά διαγράμματα της κρυσταλλικής δομής των συμπλόκων με τους τριαζινικούς υποκαταστάτες φαίνονται στα **Σχήματα 3.3.1–3.3.6** και τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα στον **Πίνακα 3.3.1**. Τα μήκη-γωνίες δεσμών φαίνονται στον **Πίνακα 3.3.2** και το μέσος μήκος επιλεγμένων δεσμών στον **Πίνακα 3.3.3**. Από τα σύμπλοκα με την σειρά υποκαταστατών L_1-L_6 έχουν απομονωθεί κρύσταλλοι από έξι σύμπλοκα των οποίων η δομή προσδιορίστηκε με περίθλαση Ακτίνων-Χ.

Με τον υποκαταστάτη L_1 απομονώθηκαν κρύσταλλοι με αργή διάχυση σε σύστημα προπανόλη-2/νιτρομεθάνιο των συμπλόκων **2** [$\text{Sm}(L_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)$] (**Σχήμα 3.3.1 α**) και **4** [$\text{Eu}(L_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2$] (**Σχήμα 3.3.1 β**).

Το Sm^{3+} έχει αριθμό ένταξης εννιά και περιβάλλεται από τρία άζωτα (από τον υποκαταστάτη L_1), τέσσερα οξυγόνα (από δύο μόρια 1,1,1-τρίφθορο-πεντανεδιόνης) και δύο οξυγόνα από ένα μόριο νιτρικών. Το Eu^{3+} έχει αριθμό ένταξης εννιά και περιβάλλεται από τρία άζωτα (από τον υποκαταστάτη L_1), τέσσερα οξυγόνα (από δύο μόρια 1,1,1-τρίφθορο-πεντανεδιόνης) και δύο οξυγόνα από δύο μόρια μεθανόλης. Η γεωμετρία γύρω από τα δύο μέταλλα είναι παραμορφωμένο τριγωνικό πρίσμα.



Σχήμα 3.3.1 Σχηματικά Διαγράμματα Κρυσταλλικής Δομής των Συμπλόκων **α)** **2** [$\text{Sm}(L_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)$] **β)** και **4** [$\text{Eu}(L_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2$] (Πρόγραμμα Diamond).

Το μέσο μήκος δεσμού του δεσμού Sm-N (2.630 Å) είναι ελάχιστα πιο μεγάλο από το μέσο μήκος δεσμού Eu-N (2.585 Å), ως αποτέλεσμα της λανθανιδικής συστολής (**Πίνακας 3.3.3**). Το μήκος του δεσμού Sm-N(1) (τριαζινικό άζωτο) (2.620 Å) είναι μικρότερο από τα μήκη δεσμών Sm-N(4) (2.631 Å) και Sm-N(5) (2.639 Å) (πυριδινικά άζωτα). Το ίδιο συμβαίνει και με το αντίστοιχο σύμπλοκο του ευρωπαϊού, στο οποίο το μήκος του δεσμού Eu-N(1) (τριαζινικό άζωτο) (2.554 Å) είναι μικρότερο από τα μήκη δεσμών Eu-N(2) (2.567 Å) και Eu-N(3) (2.634 Å) (πυριδινικά άζωτα).

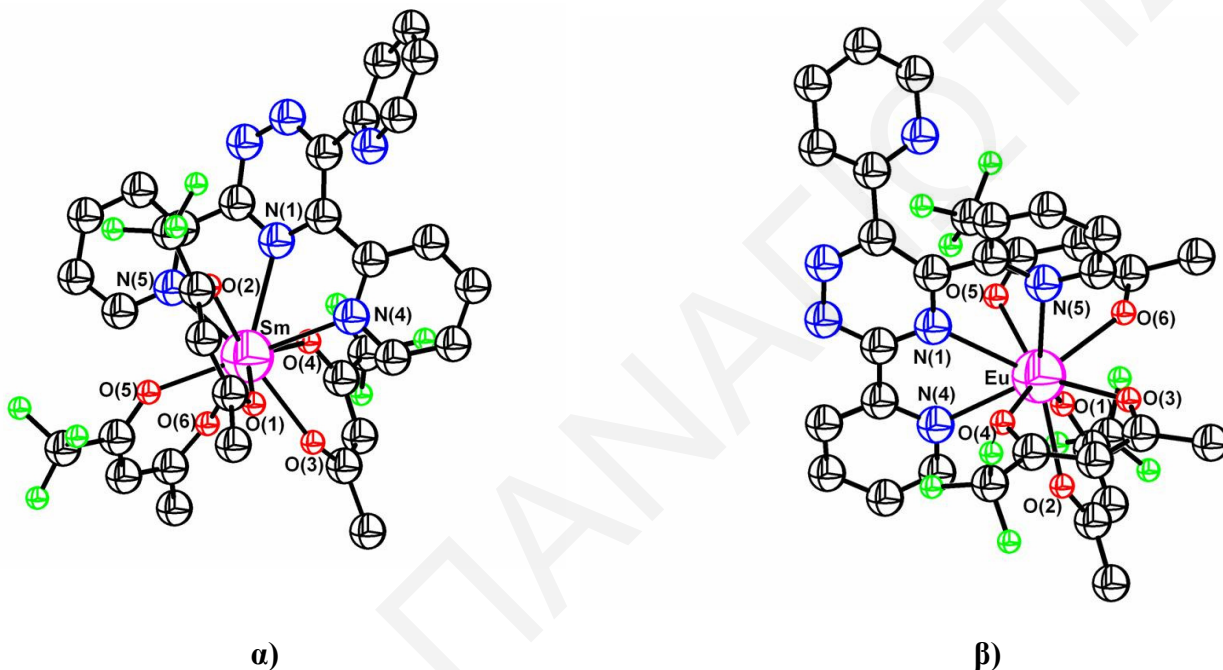
Την ίδια συμπεριφορά εμφανίζουν και τρία πολύ παρόμοια σύμπλοκα, τα $[\text{Sm}(\mathbf{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{73}$ (όπου $\mathbf{L}_1=2,4,6\text{-τρις-(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη}$) $[\text{Eu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})(\mathbf{L}_1)][\text{CF}_3\text{CO}_2]^{-77}$ και $\text{Eu}(\text{hfac})_3(\mathbf{L}_1) \cdot \text{EtOH}^{77}$ (όπου $\mathbf{L}_1=2,4,6\text{-τρις-(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη}$, $\text{hfac}=1,1,1,5,5,5\text{-εξαφθόρο-2,4-πεντανεδιόνη}$). Στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\mathbf{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{73}$ το μήκος δεσμού Sm-N (τριαζινικό) (2.571 Å) είναι μικρότερο από τα μήκη δεσμών Sm-N (πυριδινικά) (2.644 Å) και (2.631) Å. Το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})(\text{tptz})][\text{CF}_3\text{CO}_2]^{-77}$ έχει μήκος δεσμών Eu-N (κεντρικό τριαζινικό άζωτο) (2.534 Å), Eu-N (πυριδινικό άζωτο) (2.570 και 2.581 Å) και το σύμπλοκο $\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{tptz}) \cdot \text{EtOH}$ έχει μήκος δεσμών Eu-N (τριαζινικό άζωτο) (2.539 Å), Eu-N (πυριδινικά άζωτα) (2.581 και 2.576 Å). Συνεπάγεται ότι στα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη \mathbf{L}_1 , **2** $[\text{Sm}(\mathbf{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ και **4** $[\text{Eu}(\mathbf{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$, τα μέταλλα έχουν ισχυρότερη αλληλεπίδραση με το τριαζινικό άζωτο απ'ότι με τα πυριδινικά άζωτα.

Το μέσο μήκος δεσμού Sm-O (2.392 Å) (οξυγόνο β-δικετόνης) του συμπλόκου **2** $[\text{Sm}(\mathbf{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ είναι περίπου ίσο με το μέσο μήκος δεσμού του αντίστοιχου δεσμού του συμπλόκου **4** $[\text{Eu}(\mathbf{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ Eu-O (2.403 Å). Η τιμή Sm-O (2.392 Å) είναι πολύ κοντά στις τιμές του μέσου μήκους δεσμού Sm-O (2.313 Å) (οξυγόνο β-δικετόνης) του συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{terpy})(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]^{140}$ (όπου $\text{terpy}=\text{τερπυριδίνη}$) και των συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})(\mathbf{L}_1)][\text{CF}_3\text{CO}_2]^{-77}$ Eu-O (2.418 Å) και $\text{Eu}(\text{hfac})_3(\mathbf{L}_1) \cdot \text{EtOH}^{77}$ Eu-O (2.411 Å).

Το μέσο μήκος δεσμού Sm-O (νιτρικά) (2.532 Å) στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\mathbf{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ είναι περίπου ίσο με το μέσο μήκος δεσμού των αντίστοιχων δεσμών στα σύμπλοκα $[\text{Sm}(\mathbf{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{73}$ Sm-O (νιτρικά) (2.553 Å) και $[\text{Sm}(\text{terpy})(\text{acac})(\text{NO}_3)_2]^{140}$ Sm-O (νιτρικά) (2.520 Å).

Το μέσο μήκος δεσμού Eu-O (2.461 Å) (οξυγόνο μεθανόλης) του συμπλόκου **4** $[\text{Eu}(\mathbf{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ είναι περίπου ίσο με το μέσο μήκος δεσμού του αντίστοιχου δεσμού του συμπλόκου $[\text{Eu}(\mathbf{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot \text{MeOH}^{74}$ Eu-O (2.485 Å).

Με τον υποκαταστάτη L_2 απομονώθηκαν κρύσταλλοι με αργή διάχυση σε σύστημα προπανόλη-2/ακετονιτρίλιο του συμπλόκου **7** $[\text{Sm}(L_2)(\text{acacF}_3)_3]$ (Σχήμα 3.3.2 α) και με αργή εξάτμιση σε αιθανόλη του συμπλόκου **9** $[\text{Eu}(L_2)(\text{acacF}_3)_3]$ (Σχήμα 3.3.2 β). Τα μέταλλα Sm^{3+} και Eu^{3+} έχουν αριθμό ένταξης εννιά και περιβάλλονται από τρία άζωτα (από τον υποκαταστάτη L_2) και έξι οξυγόνα (από τρία μόρια 1,1,1-τριφθορο-πεντανεδιόνης). Η γεωμετρία γύρω από τα μέταλλα είναι παραμορφωμένο τριγωνικό πρίσμα.



Σχήμα 3.3.2 Σχηματικά Διαγράμματα Κρυσταλλικής Δομής των Συμπλόκων **α)** $[\text{Sm}(L_2)(\text{acacF}_3)_3]$ και **β)** $[\text{Eu}(L_2)(\text{acacF}_3)_3]$ (Πρόγραμμα Diamond).

Το μέσο μήκος του δεσμού Sm-N (2.644 Å) είναι ελάχιστα πιο μεγάλο από το μέσο μήκος δεσμού Eu-N (2.628 Å), ως αποτέλεσμα της λανθανιδικής συστολής (**Πίνακας 3.3.3**).

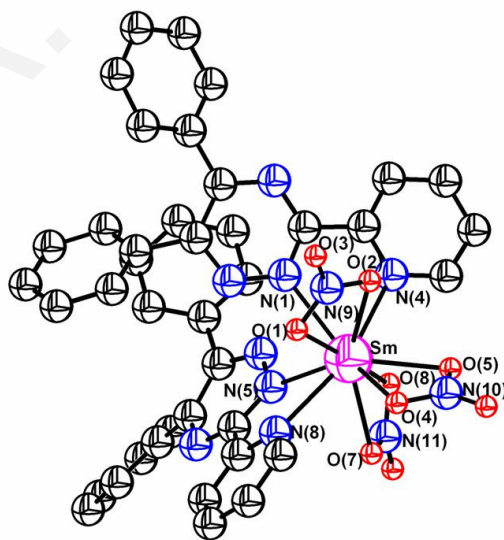
Το μήκος του δεσμού Sm-N(1) (τριαζινικό άζωτο) (2.655 Å) είναι μεγαλύτερο από τα μήκη δεσμών Sm-N(4) (2.649 Å) και Sm-N(5) (2.627 Å) (πυριδινικά άζωτα). Το ίδιο συμβαίνει και με το αντίστοιχο σύμπλοκο του ευρωπίου, στο οποίο το μήκος του δεσμού Eu-N(1) (τριαζινικό άζωτο) (2.641 Å) είναι μεγαλύτερο από το μήκος δεσμών Eu-N(4) (2.608 Å) και Eu-N(5) (2.634 Å) (πυριδινικά άζωτα). Σε αντίθεση με τα προηγούμενα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_1 , στα σύμπλοκα **7** $[\text{Sm}(L_2)(\text{acacF}_3)_3]$ και **9** $[\text{Eu}(L_2)(\text{acacF}_3)_3]$ με τον

υποκαταστάτη L_2 , τα μέταλλα έχουν ασθενέστερη αλληλεπίδραση με το τριαζινικό άζωτο απ'ότι με τα πυριδινικά άζωτα.

Το μέσο μήκος δεσμού Sm-O (2.404 Å) (οξυγόνο β-δικετόνης) του συμπλόκου **7** $[Sm(L_2)(acacF_3)_3]$ είναι λίγο μεγαλύτερο από το μέσο μήκος δεσμού του αντίστοιχου δεσμού του συμπλόκου **9** $[Eu(L_2)(acacF_3)_3]$ Eu-O (2.396 Å) (Πίνακας 3.3.3).

Από το σύμπλοκο **10** $[Sm(L_3)_2(NO_3)_3]$ απομονώθηκαν κρύσταλλοι με αργή εξάτμιση σε ακετονιτρίλιο. Το Sm^{3+} έχει αριθμό ένταξης δέκα και περιβάλλεται από τέσσερα άζωτα (από δύο μόρια υποκαταστάτη L_3) και έξι οξυγόνα (από τρία μόρια νιτρικών) (Σχήμα 3.3.3). Οι δύο υποκαταστάτες L_3 οι οποίοι είναι ενταγμένοι στο σαμάριο δεν είναι παράλληλοι ο ένας ως προς τον άλλο.

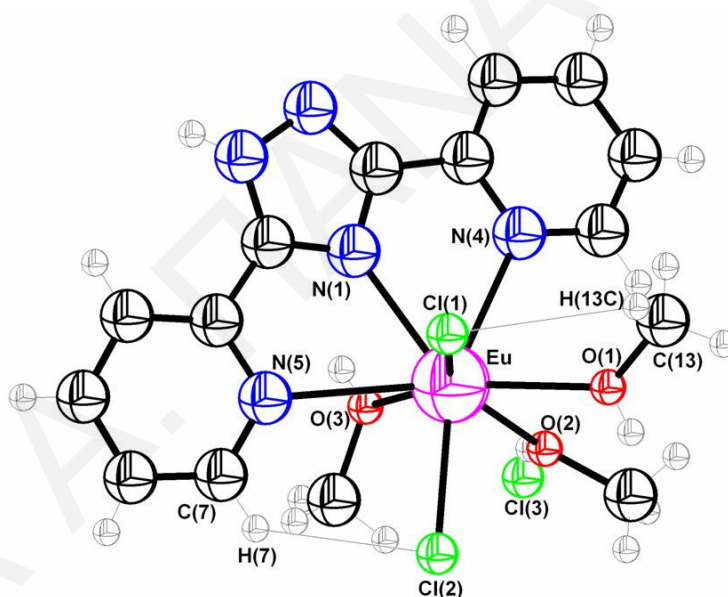
Τα μήκη των δεσμών Sm-N(1) (2.582 Å) και Sm-N(5) (2.572 Å) (τριαζινικά άζωτα) είναι μικρότερα από τα μήκη δεσμών Sm-N(4) (2.594 Å) και Sm-N(8) (2.608 Å) (πυριδινικά άζωτα). Το αντίθετο συμβαίνει με τα σύμπλοκα **2** $[Sm(L_1)(acacF_3)_2(NO_3)]$ και **7** $[Sm(L_2)(acacF_3)_3]$ στα οποία τα μήκη δεσμών Sm-N (τριαζινικά άζωτα) είναι μεγαλύτερα από τα μήκη δεσμών Sm-N (πυριδινικά άζωτα). Αυτό δεν παρουσιάζεται στο ανάλογο σύμπλοκο με την τερπυριδίνη $[Sm(terpy)(acac)(NO_3)_2]^{140}$ στο οποίο το μήκος δεσμού Sm-N του κεντρικού αζώτου (2.569 Å) βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές του μήκους δεσμών Sm-N των πυριδινικών αζώτων (2.590, 2.566 Å). Συνεπάγεται ότι στο σύμπλοκο **10** $[Sm(L_3)_2(NO_3)_3]$ το σαμάριο έχει ισχυρότερη αλληλεπίδραση με τα τριαζινικά άζωτα απ'ότι με τα πυριδινικά άζωτα.



Σχήμα 3.3.3 Σχηματικό Διάγραμμα Κρυσταλλικής Δομής του Συμπλόκου **10** $[Sm(L_3)_2(NO_3)_3]$ (Πρόγραμμα Diamond).

Το μέσο μήκος του δεσμού Sm-O (2.503 Å) (οξυγόνα νιτρικών) είναι λίγο μικρότερο από το μέσο μήκος δεσμού Sm-O (2.520 Å) (οξυγόνα νιτρικών) του αντίστοιχου συμπλόκου [Sm(terpy)(acac)(NO₃)₂].¹⁴⁰ Αυτό οφείλεται στο ότι στο σύμπλοκο **10** [Sm(L₃)₂(NO₃)₃] δεν υπάρχουν ενταγμένα μόρια β-δικετόνης και επομένως οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις γύρω από το σαμάριο είναι μειωμένες. Για τον ίδιο λόγο οι γωνίες δεσμού O(1)-Sm-O(2) (51.08 deg), O(4)-Sm-O(5) (51.18 deg), O(7)-Sm-O(8) (51.28 deg), είναι μεγαλύτερες από τις γωνίες δεσμών στο ανάλογο σύμπλοκο με την τερπυριδίνη [Sm(terpy)(acac)(NO₃)₂]¹⁴⁰ στο οποίο οι γωνίες δεσμών O-Sm-O (οξυγόνα νιτρικών) είναι ίσες με 50.0 και 50.8 deg.

Από το σύμπλοκο **25** [Eu(L₆)Cl₂(MeOH)₃].(Cl) απομονώθηκαν κρύσταλλοι με αργή διάχυση σε σύστημα μεθανόλη/διαίθυλ αιθέρας. Το Eu³⁺ έχει αριθμό ένταξης οκτώ και περιβάλλεται από τρία άζωτα (από τον υποκαταστάτη L₆), δύο οξυγόνα (από δύο μόρια μεθανόλης) και δύο χλώρια (Σχήμα 3.3.4).



Σχήμα 3.3.4 Σχηματικό Διάγραμμα Κρυσταλλικής Δομής του Συμπλόκου **25** [Eu(L₆)Cl₂(MeOH)₃].(Cl) (Πρόγραμμα Diamond).

Η γεωμετρία γύρω από το ευρώπιο είναι παραμορφωμένο τετραγωνικό πρίσμα. Το μήκος του δεσμού Eu-N(1) (τριαζολικό άζωτο) (2.433 Å) είναι μικρότερο από το μήκος δεσμών Eu-N(4) (2.692 Å) και Sm-N(5) (2.810 Å) (πυριδινικά άζωτα).

Το μέσο μήκος δεσμού Eu-O (2.438 Å) (οξυγόνα μορίων μεθανόλης) είναι περίπου ίσο με το αντίστοιχο μέσο μήκος δεσμών του συμπλόκου [Eu(L₁)Cl₃(MeOH)₂].(MeOH)⁷⁴ (2.461 Å). Το

μέσο μήκος δεσμού Eu-Cl (2.684 Å) στο σύμπλοκο **25** [Eu(L₆)Cl₂(MeOH)₃].(Cl⁻) είναι περίπου ίσο με το αντίστοιχο μέσο μήκος δεμού Eu-Cl (2.707 Å) στο σύμπλοκο [Eu(L₁)Cl₃(MeOH)₂].(MeOH).⁷⁴

Αυτό που είναι ενδιαφέρον είναι ότι τα δύο άτομα χλωρίου σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου. Το ένα χλώριο, Cl(1), σχηματίζει δεσμό με ένα από τα υδρογόνα της ενταγμένης μεθανόλης C(13) ενώ το άλλο χλώριο, Cl(2), σχηματίζει δεσμό με το υδρογόνο ενός από τους άνθρακες του πυριδινικού δακτυλίου C(7). Αυτό φαίνεται από τις μικρές τιμές του δεσμών οι οποίες είναι Cl(1)-H(13C) (2.846 Å) και Cl(2)-H(7) (2.704 Å).

Πίνακας 3.3.1. Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα των Ενώσεων **2** [Sm(L₁)(acacF₃)₂(NO₃)], **4** [Eu(L₁)(acacF₃)₂(MeOH)₂], **7** [Sm(L₂)(acacF₃)₃], **9** [Eu(L₂)(acacF₃)₃], **10** [Sm(L₃)₂(NO₃)₃], **25** [Eu(L₆)Cl₂(MeOH)₃].(Cl), L₃ 5,6-Διφαιίνυλ-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη.

	2 (smtzaf)	4 (eutzaf)	7 (smp158)
Εμπειρικός Τύπος	C ₂₈ H ₂₄ F ₆ N ₇ O ₈ Sm	C ₂₅ H ₂₃ F ₆ N ₅ O ₆ Eu	C ₃₃ H ₂₄ F ₉ N ₆ O ₆ Sm
Μοριακό Βάρος	816.84	755.43	921.92
Θερμοκρασία T (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Μήκος Κύματος λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα χώρου	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.9137(7)	9.0831(6)	9.4648(6)
<i>b</i> (Å)	10.2963(8)	10.0685(6)	10.7766(9)
<i>c</i> (Å)	17.8185(15)	19.6510(10)	20.2229(17)
α (deg)	82.160(7)	84.998(5)	80.139(7)
β (deg)	84.260(7)	84.610(5)	79.277(6)
γ (deg)	72.312(7)	76.372(5)	63.955(7)
<i>V</i> (Å ³)	1540.5(2)	1734.89(18)	1812.1(2)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>d</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.850	1.584	1.396
abs coeff (cm ⁻¹)	2.009	1.899	1.702
<i>F</i> (000)	862	794	746
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (deg)	3.62 – 31.16	3.60 – 31.20	3.10-31.07
Περιοχή δεικτών <i>h, k, l</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
refl. collected/unique	6895/5513	19308/16726	10376/8026
<i>R</i> _{int}	0.0319	0.0275	0.0308
data/restraints/parameters	6895/0/479	19308/3/370	10376/0/508
GOF on <i>F</i> ²	1.067	1.971	1.005
α, b in weighting scheme	0.1116, 1.5118	0.2000, 0.0000	0.0718, 0.0000
final R/R _w indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0572/0.1643	0.1452/0.3937	0.0376/0.1079
final R/R _w indices (all data)	0.0702/0.1734	0.1535/0.4188	0.0498/0.1100
largest diff. peak/hole (e Å ⁻³)	2.745/-1.504	22.763/-3.828	2.248/-0.885

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR = \frac{[\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2) / \sum w |F_o|^2]^{1/2}}{GOF = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}}{w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (\alpha P)^2 + bP]}, \text{ όπου } P = (F_o^2) + 2 F_c^2/3.$$

...συνέχεια Πίνακα 3.3.1. Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα των Ενώσεων **9** [Eu(L₂)(acacF₃)₃],

10 [Sm(L₃)₂(NO₃)₃], **25** [Eu(L₆)Cl₂(MeOH)₃].(Cl⁻), **L₃** 5,6-Διφαινυλ-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη.

	9 (eumer)	10 (smdpz151)	25 (eutrby)	L₃ (eul)
Εμπειρικός Τύπος	C ₃₃ H ₂₄ EuF ₉ N ₆ O ₆	C ₄₀ H ₂₈ N ₁₁ O ₉ Sm	C ₁₅ H ₂₁ Cl ₃ EuN ₅ O ₃	C ₂₀ H ₁₄ N ₄
Μοριακό Βάρος	923.52	957.08	577.67	310.35
Θερμοκρασία T (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Μήκος Κύματος λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.4649(7)	17.2709(13)	6.9504(6)	11.8957(9)
<i>b</i> (Å)	10.7732(6)	17.6617(9)	20.5747(10)	11.0608(8)
<i>c</i> (Å)	20.1965(14)	18.0433(12)	14.5053(8)	11.9669(9)
<i>α</i> (deg)	80.151(5)	115.389(6)	89.977(4)	89.970(6)
<i>β</i> (deg)	79.250(6)	108.197(6)	100.335(6)	94.003(6)
<i>γ</i> (deg)	63.804(7)	100.398(5)	90.068(5)	90.060(6)
<i>V</i> (Å ³)	1806.2(2)	4395.2(5)	2040.6(2)	1531.5(2)
<i>Z</i>	2	2	4	4
<i>d</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.698	1.640	1.880	1.346
abs coeff (cm ⁻¹)	1.835	2.725	3.492	0.083
<i>F</i> (000)	912	2064	1136	648
<i>θ</i> περιοχή συλλογής δεδομένων (deg)	3.10-30.90	3.05-31.19	3.87-30.15	3.68-31.19
Περιοχή δεικτών <i>h, k, l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15
refl. collected/unique	1021/8737	24873/16965	5653/5369	3981/3039
<i>R</i> _{int}	0.0240	0.0357	0.0171	0.0266
data/restraints/parameters	10029/0/552	24873/0/1162	5653/0/292	3981/0/153
GOF on <i>F</i> ²	1.056	1.047	1.123	1.117
<i>α, b</i> in weighting scheme	0.0633, 2.4430	0.0847, 0.0000	0.0162, 5.9954	0.0938, 0.8303
final R/R _w indices [I > 2σ(I)]	0.0379/0.1010	0.0432/0.1381	0.0241/0.0529	0.0682/0.1771
final R/R _w indices (all data)	0.0455/0.1034	0.0630/0.1421	0.0253/0.0535	0.0880/0.1922
largest diff. peak/hole (e Å ⁻³)	2.424/-1.175	3.297/-2.542	1.786/-0.722	0.725/-0.443

$$^a R = \sum \left(\frac{|F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \right), wR = \left[\frac{\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)}{\sum w |F_o|^2} \right]^{1/2} \text{ GOF} = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right]^{1/2},$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (\alpha P)^2 + bP], \text{ όπου } P = (F_o^2) + 2 F_c^2/3.$$

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Πίνακας 3.3.2. Μήκη Δεσμών (Å) και γωνίες (deg) Ενώσεων **2** [Sm(L₁)(acacF₃)₂(NO₃)], **4** [Eu(L₁)(acacF₃)₂(MeOH)₂], **7** [Sm(L₂)(acacF₃)₃], **9** [Eu(L₂)(acacF₃)₃], **10** [Sm(L₃)₂(NO₃)₃], **25** [Eu(L₆)Cl₂(MeOH)₃].(Cl).

2 [Sm(L ₁)(acacF ₃) ₂ (NO ₃)]			
Sm-N(1)	2.620(11)	Sm-O(1)	2.427(13)
Sm-N(4)	2.631(10)	Sm-O(2)	2.389(11)
Sm-N(5)	2.639(10)	Sm-O(3)	2.363(9)
		Sm-O(4)	2.390(11)
		Sm-O(5)	2.548(9)
		Sm-O(6)	2.516(12)
N(1)-Sm-N(4)	61.97(17)	O(1)-Sm-O(2)	70.17(18)
N(1)-Sm-N(5)	61.25(16)	O(3)-Sm-O(4)	73.41(18)
O(5)-N(7)-O(6)	115.82(52)	O(5)-Sm-O(6)	50.45(15)
4 [Eu(L ₁)(acacF ₃) ₂ (MeOH) ₂]			
Eu-N(1)	2.554(14)	Eu-O(6)	2.432(14)
Eu-N(2)	2.567(18)	Eu-O(7)	2.357(18)
Eu-N(3)	2.634(16)	Eu-O(3)	2.458(14)
		Eu-O(4)	2.367(14)
		Eu-O(2)	2.453(20)
		Eu-O(5)	2.470(14)
N(1)-Eu-N(2)	62.62(49)	O(1)-Eu-O(2)	69.54(47)
N(1)-Eu-N(3)	63.20(44)	O(3)-Eu-O(4)	71.90(43)
7 [Sm(L ₂)(acacF ₃) ₃]			
Sm-N(1)	2.655(12)	Sm-O(1)	2.416(9)
Sm-N(4)	2.649(11)	Sm-O(2)	2.394(5)
Sm-N(5)	2.627(7)	Sm-O(3)	2.391(7)
		Sm-O(4)	2.409(13)
		Sm-O(5)	2.394(10)
		Sm-O(6)	2.422(9)

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

N(1)-Sm-N(4)	61.11(9)	O(1)-Sm-O(2)	81.87(9)
N(1)-Sm-N(5)	62.26(10)	O(3)-Sm-O(4)	72.26(10)
		O(5)-Sm-O(6)	69.74(9)
<hr/>			
9 [Eu(L₂)(acacF₃)₃]			
<hr/>			
Eu-N(1)	2.641(12)	Eu-O(1)	2.384(10)
Eu-N(4)	2.608(7)	Eu-O(2)	2.414(7)
Eu-N(5)	2.634(8)	Eu-O(3)	2.386(6)
		Eu-O(4)	2.401(12)
		Eu-O(5)	2.386(4)
		Eu-O(6)	2.408(9)
N(1)-Eu-N(4)	62.53(10)	O(1)-Eu-O(2)	69.90(9)
N(1)-Eu-N(5)	61.43(9)	O(3)-Eu-O(4)	72.62(10)
		O(5)-Eu-O(6)	72.12(9)
<hr/>			
10 [Sm(L₃)₂(NO₃)₃]			
<hr/>			
Sm-N(1)	2.582(7)	Sm-O(1)	2.500(6)
Sm-N(4)	2.594(16)	Sm-O(2)	2.513(13)
Sm-N(5)	2.572(10)	Sm-O(4)	2.495(5)
Sm-N(8)	2.608(18)	Sm-O(5)	2.495(5)
		Sm-O(7)	2.511(12)
		Sm-O(8)	2.502(6)
N(1)-Sm-N(4)	62.11(12)	O(1)-Sm-O(2)	51.08(12)
N(5)-Sm-N(8)	61.53(9)	O(4)-Sm-O(5)	51.18(12)
O(1)-N(9)-O(2)	116.53(39)	O(7)-Sm-O(8)	51.28(12)
O(4)-N(10)-O(5)	116.55(43)		
O(7)-N(11)-O(8)	116.06(38)		
<hr/>			
25 [Eu(L₆)Cl₂(MeOH)₃].(Cl)			
<hr/>			
Eu-N(1)	2.433(5)	Eu-O(1)	2.428(9)
Eu-N(4)	2.692(4)	Eu-O(2)	2.457(5)
Eu-N(5)	2.810(8)	Eu-O(3)	2.429(5)
Eu-Cl(1)	2.735(7)	Cl(1)-H(13C)	2.846(8)

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Eu-Cl(2)	2.633(6)	Cl(2)-H(7)	2.704(33)
N(1)-Eu-N(4)	61.62(6)		
N(1)-Eu-N(5)	60.37(6)		

ΜΕΥΚΚΙΑ Α. ΠΑΝΑΓΙΩΤΙΔΟΥ

Πίνακας 3.3.3. Μέσο Μήκος Δεσμών (Å) των Ενώσεων **2** [Sm(L₁)(acacF₃)₂(NO₃)], **4** [Eu(L₁)(acacF₃)₂(MeOH)₂], **7** [Sm(L₂)(acacF₃)₃], **9** [Eu(L₂)(acacF₃)₃], **10** [Sm(L₃)₂(NO₃)₃], **25** [Eu(L₆)Cl₂(MeOH)₃·(Cl⁻) και Σύμπλοκων από την Βιβλιογραφία.

Υποκαταστάτης	Σύμπλοκο	Ln ³⁺ -	Ln ³⁺ -	Ln ³⁺ -	Ln ³⁺ -	N	O _{δικ.}	O _{νιτρ.}	O _{μειθ.}
L₁	2 [Sm(L ₁)(acacF ₃) ₂ (NO ₃)]	2.630	2.392	2.532	—	—	—	—	—
	4 [Eu(L ₁)(acacF ₃) ₂ (MeOH) ₂]	2.585	2.403	—	2.461	—	—	—	—
L₂	7 [Sm(L ₂)(acacF ₃) ₃]	2.644	2.404	—	—	—	—	—	—
	9 [Eu(L ₂)(acacF ₃) ₃]	2.628	2.396	—	—	—	—	—	—
L₃	10 [Sm(L ₃) ₂ (NO ₃) ₃]	2.589	—	2.503	—	—	—	—	—
L₆	25 [Eu(L ₆)Cl ₂ (MeOH) ₃ ·(Cl ⁻)	2.645	—	—	2.438	—	—	—	—
Αναφορά	Σύμπλοκα βιβλιογρ.								
73	^α [Sm(L ₁)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]·2H ₂ O	2.615	—	2.553	—	—	—	—	—
74	^α [Eu(L ₁)Cl ₃ (MeOH) ₂]·MeOH	2.605	—	—	2.485	—	—	—	—
77	^{α, β} [Eu(hfac) ₂ (H ₂ O)(EtOH)(L ₁)] [CF ₃ CO ₂ ⁻]	2.562	2.418	—	—	—	—	—	—
77	^{α, β} Eu(hfac) ₃ (L ₁)·EtOH	2.565	2.411	—	—	—	—	—	—
140	^γ [Sm(terpy)(acac)(NO ₃) ₂]	2.575	2.313	2.520	—	—	—	—	—
140	^γ [Eu(terpy)(acac)(NO ₃) ₂]	2.566	2.301	—	—	—	—	—	—

^α L₁=2,4,6-τρις-(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη

^β hfac=1,1,1,5,5,5-εξαφθόρο-2,4-πεντανεδιόνη

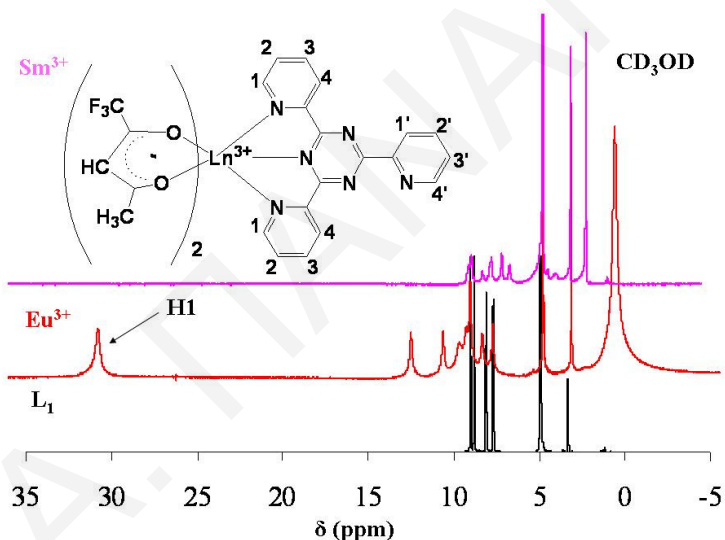
^γ terpy=τερπυριδίνη, acac=2,4-πεντανεδιόνη

3.4 Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και Παραμαγνητικό $^1\text{H-NMR}$

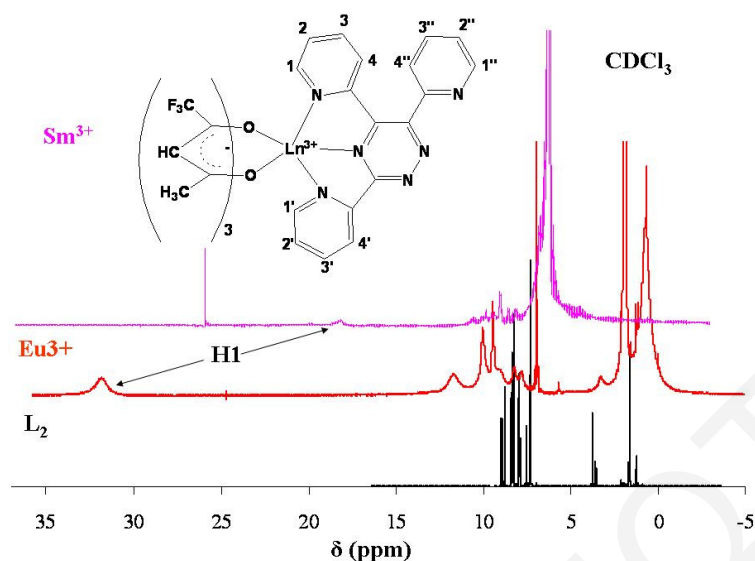
Τα σύμπλοκα των λανθανιδών χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και παραμαγνητικό $^1\text{H-NMR}$ σε D_2O , CD_3OD , CD_3CN και CDCl_3 . Τα Σχήματα των φασμάτων NMR των υποκαταστατών και των συμπλόκων καθώς και οι Πίνακες με τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις φαίνονται στα Σχήματα 3.4.1-3.4.6 και στους Πίνακες 3.4.1-3.4.6.

Οι υποκαταστάτες L_1 , 2,4,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη και L_2 , 3,5,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη διαφέρουν μόνο ως προς την θέση των αζώτων στον τριαζινικό δακτύλιο.

Στους Πίνακες 3.4.1 και 3.4.2 δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων με τους υποκαταστάτες L_1 και L_2 όπως φαίνονται στα Σχήματα 3.4.1 και 3.4.2.



Σχήμα 3.4.1. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_1 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$.



Σχήμα 3.4.2. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_2 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$.

Από τους Πίνακες 3.4.1 και 3.4.2 παρατηρείται ότι με την ένταξη της β-δικετόνης τα αρωματικά υδρογόνα των συμπλόκων με τους υποκαταστάτες L_1 , $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ (2), $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (4) και L_2 , $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$ (7), $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$ (9) μετατοπίζονται σε μεγαλύτερα δ σε σχέση με τα ίδια υδρογόνα των αντίστοιχων συμπλόκων χωρίς τις β-δικετόνες, $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ (3) και $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6), $[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ (8). Αυτό συμβαίνει α) λόγω του απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου που υπάρχει στον δακτύλιο που σχηματίζει η β-δικετόνη και β) λόγω των ηλεκτραρνητικών φθορίων της β-δικετόνης τα οποία προκαλούν μεγάλη αποπροστασία και επομένως μετατόπιση σε μεγαλύτερα δ . Από τα φάσματα των Σχημάτων 3.4.1 και 3.4.2 βλέπουμε ότι τα αρωματικά πρωτόνια H1 (και H1' για τον L_2), τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στα παραμαγνητικά μέταλλα, μετατοπίζονται γύρω στα 30 ppm. Ο παραμαγνητισμός των μετάλλων του Eu^{3+} και Sm^{3+} προκαλεί μεγάλη αποπροστασία των πρωτονίων του υποκαταστάτη ως προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και επομένως πολύ μεγάλες αλλαγές στην χημική μετατόπιση. Για τον ίδιο λόγο το σύμπλοκο $[\text{Tb}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ (5) (Πίνακας 3.4.1) έχει μεγάλες αρνητικές χημικές μετατοπίσεις των αρωματικών πρωτονίων. Η θετική ή αρνητική μετατόπιση των αρωματικών πρωτονίων τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στα παραμαγνητικά κέντρα, εξαρτώνται από την γεωμετρία του μορίου στο χώρο ως προς το μαγνητικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

Πίνακας 3.4.1. Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_1 . $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ (**2**), $[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ (**3**), $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**4**), $[\text{Tb}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ (**5**).

δ (ppm)	L_1	1 (D_2O)	2 (CD_3OD)	3 (D_2O)	4 (CD_3OD)	5 (D_2O)
H1	9.08	8.08	9.12	18.31	29.96	-27.2
H2	7.74	7.87	9.01	9.57	12.34	-14.2
H3	8.86	7.68	8.90	8.52	10.54	15.36
H4	8.16	6.93	6.77	5.97	7.76	8.71
H1'	9.08	7.68	8.29	7.93	9.61	14.70
H2'	7.74	7.24	7.22	6.62	8.33	8.71
H3'	8.86	7.39	8.11	7.53	9.22	12.32
H4'	8.16	7.39	8.08	7.11	9.02	11.13
(-CH₃)_{δικ.}	-	-	2.46	-	1.31	-
(-CH)_{δικ.}	-	-	2.13	-	1.01	-

Πίνακας 3.4.2. Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_2 . $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$ (**7**), $[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ (**8**), $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$ (**9**).

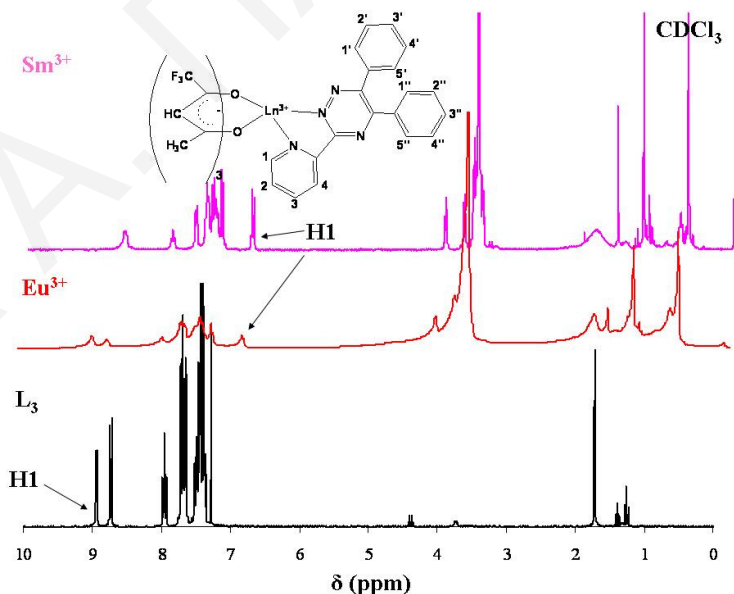
δ (ppm)	L_2	6 (D_2O)	7 (CDCl_3)	8 (D_2O)	9 (CDCl_3)
H1	8.96	8.74	16.95	8.65	32.88
H2	7.51	7.67	7.11	7.57	9.81
H3	8.36	8.05	9.53	8.30	12.11
H4	7.90	7.87	7.52	7.95	10.40
H1'	8.75	8.55	16.95	8.46	32.88
H2'	7.30	7.67	7.11	7.45	8.53
H3'	8.27	7.94	8.42	8.02	12.11
H4'	7.90	7.84	7.47	7.95	10.40
H1''	8.36	8.28	9.53	8.30	12.11
H2''	7.30	7.44	7.11	7.45	8.14
H3''	8.27	7.92	8.04	8.02	10.40
H4''	7.90	7.84	7.11	7.57	9.81

$(-\text{CH}_3)_{\text{δικ.}}$	-	-	2.41	-	2.04
$(-\text{CH})_{\text{δικ.}}$	-	-	2.04	-	1.29

Οι υποκαταστάτες L_3 , L_4 , και L_5 διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις ηλεκτραρνητικές ομάδες σε $-\text{para}$ θέση στους δύο πυριδινικούς δακτύλιους. Στους Πίνακες 3.4.3 – 3.4.5 δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων με τους υποκαταστάτες L_3 , L_4 , και L_5 όπως φαίνονται στα Σχήματα 3.4.3 – 3.4.5.

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 3.4.3 – 3.4.5 οι κορυφές των συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ (11), $[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ (13), $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ (15), $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ (17) και $[\text{Eu}(\text{L}_5)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{MeOH})$ (22), και $[\text{Sm}(\text{L}_5)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (19) οι οποίες οφείλονται στα αρωματικά πρωτόνια έχουν διευρυνθεί και μετατοπιστεί, σε σχέση με τους ελεύθερους υποκαταστάτες L_3 , L_4 , και L_5 . Μεγαλύτερη μετατόπιση παρουσιάζουν τα αρωματικά πρωτόνια H1 και H3, τα οποία βρίσκονται δίπλα από το ενταγμένο αρωματικό άζωτο.

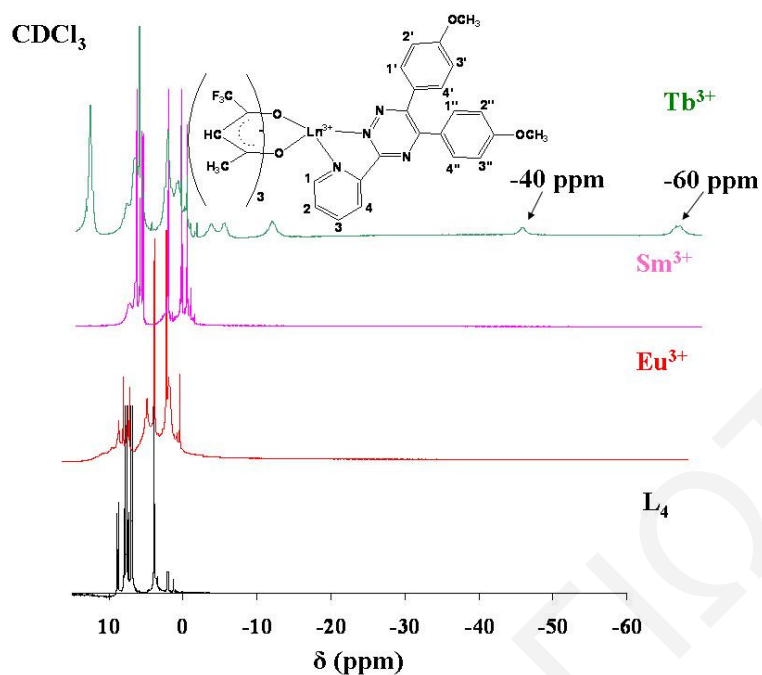
Στον ελεύθερο υποκαταστάτη L_3 , το H1 βρίσκεται στα 8.95 ppm ενώ σε όλα τα σύμπλοκα έχει μετατοπιστεί στα 6.8 ppm (Σχήμα 3.4.3). Το φάσμα του συμπλόκου $[\text{Tb}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ (18) (Σχήμα 3.4.4) παρουσιάζει αρνητικές χημικές μετατοπίσεις στα -60 ppm, -40 ppm, -10 ppm, -3 ppm και -2 ppm.



Σχήμα 3.4.3. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_3 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$.

Πίνακας 3.4.3. Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_3 . $[\text{Sm}(\text{L}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ (**10**), $[\text{Sm}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ (**11**), $[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**12**), $[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ (**13**).

δ (ppm)	L_3	10 (CDCl_3)	11 (CDCl_3)	12 (CDCl_3)	13 (CDCl_3)
H1	8.95	6.82	6.83	6.82	6.81
H2	7.43	7.43	7.46	7.66	7.64
H3	8.74	8.69	8.62	9.12	9.01
H4	7.96	7.94	7.97	8.78	8.75
H1'	7.68	7.62	7.63	7.96	7.88
H2'	7.43	7.32	7.35	7.24	7.19
H3'	7.43	7.43	7.46	7.66	7.64
H4'	7.43	7.32	7.35	7.46	7.38
H5'	7.68	7.62	7.63	7.96	7.88
H1''	7.68	7.43	7.46	7.66	7.64
H2''	7.43	7.32	7.35	7.46	7.38
H3''	7.43	7.32	7.35	7.46	7.38
H4''	7.43	7.32	7.35	7.46	7.38
H5''	7.68	7.43	7.46	7.66	7.64
(-CH₃)_{δικ.}	-	-	2.02	-	2.18
(-CH)_{δικ.}	-	-	1.35	-	1.34



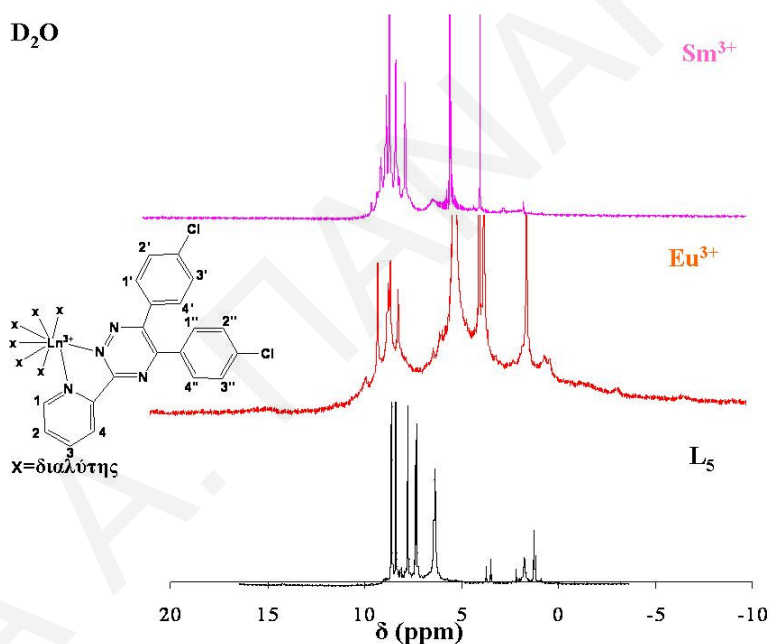
Σχήμα 3.4.4. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_4 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$, $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Tb}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$.

Πίνακας 3.4.4. Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_4 . $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**14**), $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ (**15**), $[\text{Eu}(\text{L}_4)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{MeOH})$ (**16**) και $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ (**17**).

δ (ppm)	L_4	14 (CDCl_3)	15 (CDCl_3)	16 (CDCl_3)	17 (CDCl_3)
H1	8.92	8.50	8.49	8.96	10.02
H2	7.48	7.42	7.35	7.64	7.66
H3	8.69	8.32	8.49	8.71	8.91
H4	7.93	7.96	7.68	7.97	8.91
H1'	7.72	6.74	6.89	6.48	6.90
H2'	6.92	7.59	7.68	7.73	8.16
H3'	6.92	6.85	6.89	6.93	7.13
H4'	7.63	7.26	7.68	7.64	8.16
H1''	7.72	7.59	7.68	7.64	8.16
H2''	6.92	6.85	6.89	6.93	6.90
H3''	6.92	6.85	6.89	6.93	7.13
H4''	7.63	7.26	7.14	7.73	8.16

(-OCH ₃)	3.85	3.87	3.87	3.87	3.88
(-CH ₃) _{δικ.}	-	-	3.39	-	2.48
(-CH) _{δικ.}	-	-	2.19	-	2.18

Στον ελεύθερο υποκαταστάτη **L**₅ τα πρωτόνια H1 και H3 βρίσκονται στα 8.67 και 8.59 ppm αντίστοιχα ενώ στα σύμπλοκα με το Eu³⁺ και το Sm³⁺ μετατοπίζονται στα ~ 3.2 και ~5.6 ppm αντίστοιχα. Αυτό συμβαίνει και λόγω του ότι βρίσκονται πολύ κοντά στο παραμαγνητικό μέταλλο αλλά και επειδή το παραμαγνητικό μέταλλο αλληλεπιδρά με το ηλεκτραρνητικό -Cl. Παρατηρείται επίσης ότι υπάρχουν μεγαλύτερες χημικές μετατοπίσεις για τα πρωτόνια **H1'**, **H2'**, **H1''** και **H4''** για τα σύμπλοκα του Eu³⁺ απ' ότι του Sm³⁺. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι τα σύμπλοκα του Eu³⁺ και του Sm³⁺ έχουν διαφορετική διάταξη στο χώρο.



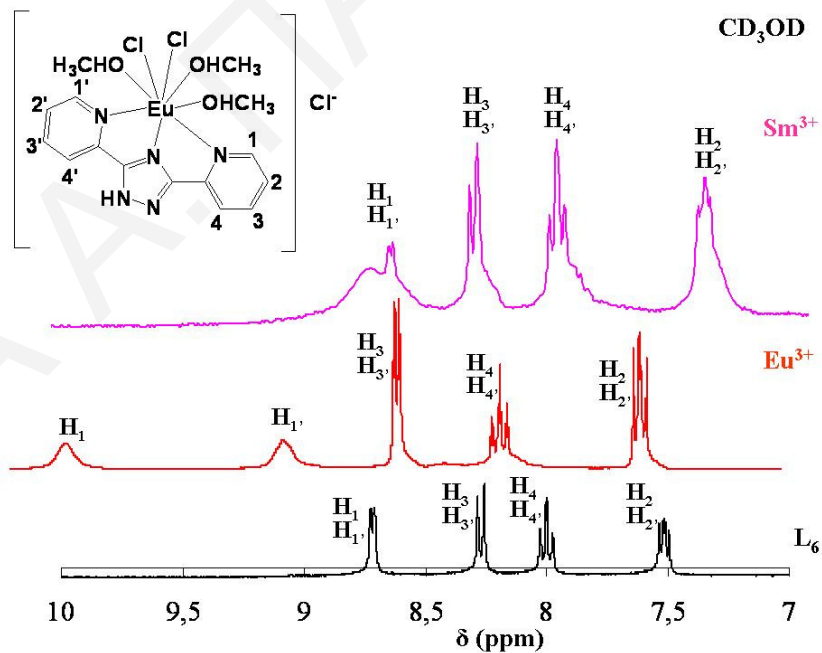
Σχήμα 3.4.5. Φάσματα ¹H-NMR του Υποκαταστάτη **L**₅ και των Συμπλόκων [Eu(**L**₅)Cl₃(MeOH)₃].(MeOH), [Sm(**L**₅)(NO₃)₃(H₂O)].

Πίνακας 3.4.5. Χημικές Μετατοπίσεις ¹H-NMR των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη **L**₅. [Sm(**L**₅)(NO₃)₃(H₂O)] (**19**), [Sm(**L**₅)(acacF₃)₃] (**20**), [Eu(**L**₅)Cl₃(MeOH)₃].(MeOH) (**21**) και [Eu(**L**₅)(acacF₃)₃] (**22**).

δ (ppm)	L ₅	19 (D ₂ O)	20 (CDCl ₃)	21 (D ₂ O)	22 (CDCl ₃)
---------	-----------------------	------------------------------	--------------------------------	------------------------------	--------------------------------

H1	8.67	3.22	3.29	3.39	3.31
H2	6.38	7.87	7.68	7.51	7.48
H3	8.59	5.57	5.43	3.39	3.31
H4	6.38	7.70	7.59	7.51	7.48
H1'	8.38	6.94	6.88	3.41	3.43
H2'	7.41	7.38	7.31	3.41	3.43
H3'	6.38	7.70	7.59	8.01	8.04
H4'	7.78	7.70	7.59	8.54	8.51
H1''	8.38	7.38	7.31	3.41	3.43
H2''	7.41	6.94	6.88	8.01	8.04
H3''	6.38	8.16	8.16	8.54	8.51
H4''	7.78	7.38	7.31	3.41	3.43
(-CH₃)_{δικ.}	-	-	3.17	-	2.31
(-CH)_{δικ.}	-	-	2.15	-	2.14

Στον Πίνακα 3.4.6 δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των φασμάτων των συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_6)\text{Cl}_2(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{Cl}^-)$ και $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ όπως φαίνονται στο Σχήμα 3.4.6.



Σχήμα 3.4.6. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_6 και των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_6)\text{Cl}_2(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{Cl}^-)$ και $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Από το **Σχήμα 3.4.6** και από τον **Πίνακα 3.4.6** φαίνεται ότι τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη **L₆** παρουσιάζουν διαπλάτυνση των κορυφών και πολύ μεγάλες χημικές μετατοπίσεις για όλα τα αρωματικά πρωτόνια και ιδιαίτερα για τα **H1** και **H1'**, τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στο παραμαγνητικό κέντρο. Στον ελεύθερο υποκαταστάτη τα πρωτόνια αυτά βρίσκονται στα 8.71 ppm ενώ στο σύμπλοκο [Eu(**L₆**)Cl₂(MeOH)₃].(Cl) μετατοπίζονται σε μαγαλύτερες τιμές χημικής μετατόπισης (9.98 και 9.20 ppm αντίστοιχα). Τα ίδια πρωτόνια, **H1** και **H1'**, στο σύμπλοκο [Sm(**L₆**)(NO₃)₃(H₂O)].2H₂O μετατοπίζονται σε μικρότερη χημική μετατόπιση (8.57 ppm). Από τα φάσματα των δύο συμπλόκων παρατηρούμε ότι οι κορυφές και των δύο συμπλόκων, και ιδιαίτερα του συμπλόκου του Sm³⁺, έχουν διευρυνθεί λόγω της ένταξης του μετάλλου.

Πίνακας 3.4.6. Χημικές Μετατοπίσεις ¹H-NMR των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη **L₆**. [Sm(**L₆**)(NO₃)₃(H₂O)].2H₂O (**23**), [Sm(**L₆**)(acacF₃)₃] (**24**), [Eu(**L₆**)Cl₂(MeOH)₃].(Cl) (**25**) και [Eu(**L₆**)(acacF₃)₃] (**26**).

δ (ppm)	L₆	23 (CD₃OD)	24 (CD₃OD)	25 (CD₃OD)	26 (CD₃OD)
H1	8.71	8.57	8.63	9.98	8.54
H2	7.51	7.47	6.32	7.94	7.46
H3	8.26	8.29	7.69	8.79	8.12
H4	7.99	8.07	7.21	8.42	7.90
H1'	8.71	8.57	8.63	9.20	8.54
H2'	7.51	7.47	6.32	7.94	7.46
H3'	8.26	8.29	7.69	8.79	8.12
H4'	7.99	8.07	7.21	8.42	7.90
-NH	4.63	4.77	-	4.83	4.67
(-CH₃)_{δικ.}	-	-	2.54	-	3.26
(-CH)_{δικ.}	-	-	1.53	-	1.19

Οι μελέτες των φασμάτων NMR έδειξαν σημαντική μετατόπιση του αρωματικού πρωτονίου το οποίο βρίσκεται πιο κοντά στο παραμαγνητικό μέταλλο καθώς και μετατόπιση και διαπλάτυνση των κορυφών οι οποίες οφείλονται στα ενταγμένα πρωτόνια των υποκαταστατών. Η μετατόπιση του αρωματικού πρωτονίου το οποίο βρίσκεται κοντά στο παραμαγνητικό μέταλλο μπορεί να είναι προς πολύ μεγαλύτερα δ (~ 40 ppm) ή προς πολύ

μικρότερα (~ -60 ppm). Αυτό εξαρτάται από την διαμόρφωση του μορίου στο χώρο προς το μαγνητικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο του οργάνου.

Τα φάσματα των συμπλόκων με το Eu^{3+} παρουσίασαν κάποιες βασικές διαφορές σε σχέση με τα φάσματα των συμπλόκων του Sm^{3+} : α) Τα σύμπλοκα του Eu^{3+} προκαλούν μεγαλύτερη χημική μετατόπιση των αρωματικών πρωτονίων απ'ότι τα σύμπλοκα του Sm^{3+} και β) Τα φάσματα των συμπλόκων με το Eu^{3+} παρουσίασαν μια γενική τάση να προκαλούν μεγάλες χημικές μετατοπίσεις προς θετικές τιμές (αριστερά, προς χαμηλότερο πεδίο) ενώ το αντίθετο (αρνητικές χημικές μετατοπίσεις, προς ψηλότερο πεδίο) παρουσιάστηκε στα σύμπλοκα με το Sm^{3+} .

Το πρωτόνιο H1 του ελεύθερου υποκαταστάτη L_1 βρίσκεται στα 9.08 ppm ενώ στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) μετατοπίστηκε σε ψηλότερο πεδίο, στα 8.08 ppm και στο σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ (**3**) σε χαμηλότερο πεδίο, στα 18.31 ppm (**Πίνακας 3.4.1**). Ακόμη, στον υποκαταστάτη L_4 το πρωτόνιο H1 βρίσκεται στα 8.92 ppm. Στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ (**15**) το πρωτόνιο H1 μετατοπίζεται σε μικρότερη τιμή, στα 8.49 ppm (ψηλότερο πεδίο) ενώ στο $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ (**17**) σε μεγαλύτερη τιμή, 10.02 ppm (χαμηλότερο πεδίο).

Η χημική μετατόπιση των πρωτονίων του υποκαταστάτη σε σύμπλοκα του Eu^{3+} προς μεγαλύτερα δ (χαμηλότερο πεδίο), σε σχέση με τα πρωτόνια του ελεύθερου υποκαταστάτη, παρουσιάστηκε και στο σύμπλοκο $\text{Eu}(\text{DPM})_3 \cdot 2\text{py} \cdot \text{cholesterol}$ όπου $\text{DPM} = 2,2,6,6$ -τέτρα-μέθυλο-επτανόνη-3,5, py=πυριδίνη).¹⁴¹ Η χημική μετατόπιση των παραμαγνητικών μετάλλων εξαρτάται από δύο παράγοντες: Την Contact και την Pseudocontact αλληλεπίδραση. Την χημική μετατόπιση καθορίζει κυρίως η Pseudocontact αλληλεπίδραση, η οποία εξαρτάται από την διαμόρφωση του μορίου στον χώρο και από το μήκος δεσμού του παραμαγνητικού μετάλλου με το πρωτόνιο το οποίο βρίσκεται πιο κοντά σε αυτό.

Το πρωτόνιο, H1, στο σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**4**) μετατοπίστηκε από τα 9.08 ppm (ελεύθερος υποκαταστάτης L_1) στα 29.96 ppm ενώ στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ (**2**) στα 9.12 ppm. Το ίδιο συμβαίνει και με τα σύμπλοκα των υπόλοιπων υποκαταστατών (L_2 - L_6). Το πρωτόνιο H1' του υποκαταστάτη L_2 βρίσκεται στα 8.75 ppm ενώ στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$ (**7**) μετατοπίστηκε στα 16.95 ppm και στο σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$ (**9**) στα 32.88 ppm.

Η μεγαλύτερη χημική μετατόπιση την οποία προκαλούν τα σύμπλοκα του Eu^{3+} απ'ότι τα σύμπλοκα με το Sm^{3+} οφείλεται: α) Κυρίως στον αριθμό των ηλεκτρονίων που έχουν στα f

τροχιακά τους. Το Eu^{3+} έχει 6 ηλεκτρόνια στα f τροχιακά του και το Sm^{3+} 5 ηλεκτρόνια επομένως το Eu^{3+} είναι “λίγο περισσότερο παραμαγνητικό” από το Sm^{3+} . Για αυτό το Eu^{3+} προκαλεί μεγαλύτερες χημικές μετατοπίσεις. β) Στην κατανομή των ηλεκτρονίων των μετάλλων στα f τροχιακά τους. Δηλαδή, αν τα f τροχιακά είναι συμπληρωμένα ή ημισυμπληρωμένα και γ) Στην διαμόρφωση του μορίου στον χώρο.

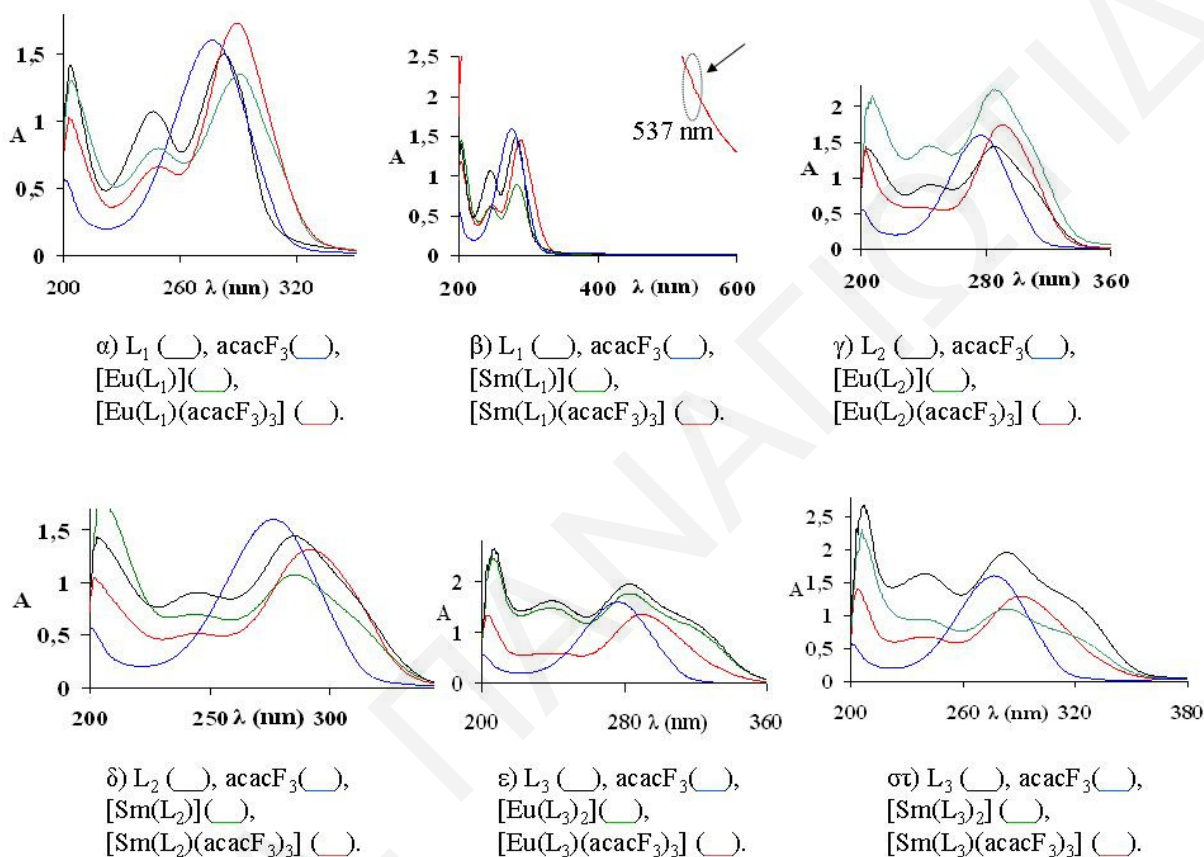
3.5 Φασματοσκοπία Υπεριώδους

Τα Σχήματα των φασμάτων υπεριώδους φασματοσκοπίας των υποκαταστατών και των συμπλόκων καθώς και ο Πίνακας με τις αντίστοιχες απορροφήσεις φαίνονται στα **Σχήματα 3.5.1-3.5.2** και στον **Πίνακα 3.5.1**.

Για την φασματοσκοπία υπεριώδους των τριαζινικών και του τριαζολικού υποκαταστάτη και των συμπλόκων τους παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων από 1×10^{-3} M έως 1×10^{-6} M. Όλοι οι υποκαταστάτες, L_1 - L_6 , εμφανίζουν μέγιστα απορρόφησης από 224-285.5 nm τα οποία οφείλονται στις $n \rightarrow \pi^*$ ή $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του υποκαταστάτη.¹⁴² Από τα φάσματα απορρόφησης των αρωματικών υποκαταστατών υπολογίστηκε η απλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση (S_1) (θα αναπτυχθεί στο Κεφάλαιο 3.5). Η 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα 273 nm η οποία οφείλεται στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$, χαρακτηριστική της ενολικής μορφής των β-δικετονών (**Σχήμα 3.5.1**).¹⁴³

Στα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων, οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στους υποκαταστάτες, είναι ελάχιστα μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος (σε σχέση με τους ελεύθερους υποκαταστάτες) λόγω της επέκτασης του απεντοπισμένου ηλεκτρονιακού νέφους η οποία προκαλείται από την ένταξη του μετάλλου. Η μετατόπιση η οποία προκαλείται είναι πολύ μικρή επειδή τα τροχιακά του υποκαταστάτη αλληλεπιδρούν ελάχιστα με τα f τροχιακά του λανθανιδικού ιόντος. Σε κάποιες περιπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων παρατηρήθηκαν κορυφές σε μεγαλύτερα λ από 500 nm (**Σχήμα 3.5.1, β**) οι οποίες οφείλονται στις χαρακτηριστικές $f \rightarrow f$ μεταπτώσεις των μετάλλων των λανθανιδών. Επίσης, οι κορυφές των συμπλόκων του τύπου $[\text{Ln}(\text{L})(\text{acacF}_3)_n]$ ($n = 2$ ή 3) οι οποίες οφείλονται στον αρωματικό υποκαταστάτη είναι μετατοπισμένες σε λίγο μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος από ότι στα αντίστοιχα σύμπλοκα του τύπου $[\text{Ln}(\text{L})_n]$ ($n = 1$ ή 2). Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η ένταξη της β-δικετόνης προκαλεί μεγαλύτερο απεντοπισμό ηλεκτρονιακού νέφους στο σύμπλοκο και επομένως μικρότερη ενέργεια.

Στο **Σχήμα 3.5.1** φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης των υποκαταστατών 2,4,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη (**L₁**), 3,5,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (**L₂**) και 5,6-Διφαινύλ-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (**L₃**) και των αντίστοιχων συμπλόκων τους $[\text{Ln}(\text{L}_n)]$ ($n = 1$ ή 2) και $[\text{Ln}(\text{L})(\text{acacF}_3)_n]$ ($n = 2$ ή 3). Τα μέγιστα των απορροφήσεων των μορίων συνοψίζονται στον **Πίνακα 3.5.1**.



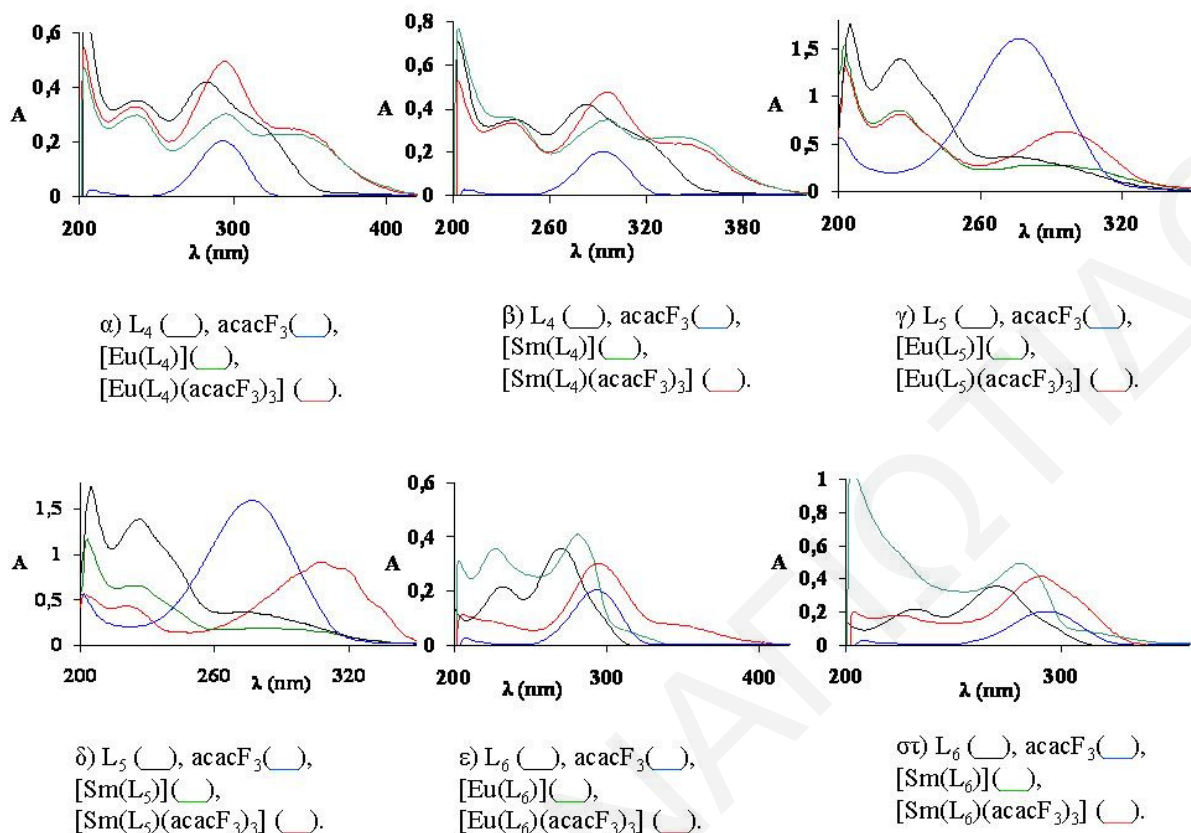
Σχήμα 3.5.1. Φάσματα Απορρόφησης Υποκαταστατών **L₁-L₃** και των Συμπλόκων $[\text{Ln}(\text{L}_x)_n]$ και $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{acacF}_3)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, x = 1-3, n = 1, 2$) σε Μεθανόλη Συγκέντρωσης 1×10^{-5} M.

Όλα τα σύμπλοκα του Eu^{3+} και Sm^{3+} με τον υποκαταστάτη **L₁**, εμφανίζουν δύο μέγιστα στα 283.5-290.5 και 246.5-249 nm τα οποία οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του υποκαταστάτη **L₁** στα 282.5 και 245.5 nm αντίστοιχα (**Σχήμα 3.5.1 α**). Οι κορυφές στα σύμπλοκα είναι μετατοπισμένες σε λίγο μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος, σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη, λόγω της ένταξης του μετάλλου και επομένως του απεντοπισμένου ηλεκτρονιακού νέφους που προκαλείται. Ο απεντοπισμός αυτός οφείλεται και στους αρωματικούς δακτυλίους αλλά και στα ενταγμένα μόρια β-δικετόνης. Στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ εμφανίζεται και μια μικρότερης έντασης κορυφή στα 537 nm η οποία

οφείλεται σε ηλεκτρονιακή μετάπτωση στα f τροχιακά του Sm^{3+} (**Σχήμα 3.5.1 β**). Τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_2 εμφανίζουν δύο μέγιστα στα 286-291.5 και 243.5-245.5 nm τα οποία είναι το σύνολο των μεταπτώσεων του υποκαταστάτη L_2 στα 285.5 και 243 nm αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι και σε αυτή την περίπτωση οι κορυφές των συμπλόκων μετατοπίζονται σε μικρότερη ενέργεια, σε σχέση με τον υποκαταστάτη L_2 λόγω της ένταξης του μετάλλου (**Σχήμα 3.5.1 γ, δ**). Τα σύμπλοκα $[\text{Sm}(\text{L}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ και $[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**Σχήμα 3.5.1 ε, στ**) εμφανίζουν δύο μέγιστα στα 284-291 και 239.5-241 nm και μία κορυφή μικρότερης έντασης («ώμος») στα 323-325 nm οι οποίες οφείλονται στις αντίστοιχες απορροφήσεις του υποκαταστάτη στα 282.5, 239 και 322 nm αντίστοιχα. Τα σύμπλοκα $[\text{Sm}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ εμφανίζουν τα δύο μέγιστα στα 284-291 και 239.5-241 nm ενώ η κορυφή μικρότερης έντασης, στα 322 nm, εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1 mM.

Η κορυφή απορρόφησης της 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης εμφανίζεται στα 273 nm, η οποία είναι πολύ κοντά στα μέγιστα των απορροφήσεων των υποκαταστατών L_1 , L_2 , και L_3 στα 282.5, 285.5 και 282.5 nm αντίστοιχα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα σύμπλοκα να εμφανίζουν μία κορυφή αυξημένης έντασης στα φάσματα απορρόφησης, η οποία βρίσκεται μεταξύ της απορρόφησης της β-δικετόνης στα 273 nm και του υποκαταστάτη στα 282.5-285.5 nm.

Στο **Σχήμα 3.5.2** φαίνονται φάσματα απορρόφησης των υποκαταστατών 5,6-Δις(4-μεθοξυφαινυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_4), 5,6-Δις(4-χλωροφαινυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_5), 3,5-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζόλη (L_6) και των αντίστοιχων συμπλόκων τους χωρίς β-δικετόνη $[\text{Ln}(\text{L})]$ και με β-δικετόνη $[\text{Ln}(\text{L})(\text{acacF}_3)_n]$ ($n = 3$). Τα μέγιστα των απορροφήσεων των μορίων συνοψίζονται στον **Πίνακα 3.5.1**.



Σχήμα 3.5.2. Φάσματα Απορρόφησης Υποκαταστατών L_4 , L_5 και L_6 και των Συμπλόκων $[Ln(L_x)_n]$ και $[Ln(L_x)(acacF_3)_3]$ ($Ln = Sm, Eu, x = 4-6, n = 1, 2$) σε Μεθανόλη Συγκέντρωσης $5 \times 10^{-6} M$.

Όλα τα σύμπλοκα του Eu^{3+} και Sm^{3+} με τον υποκαταστάτη L_4 , εμφανίζουν δύο μέγιστα στα 236-238 και 293-295 nm τα οποία οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του υποκαταστάτη L_4 στα 236 και 283 nm αντίστοιχα (Σχήμα 3.5.2 α, β). Οι κορυφές στα σύμπλοκα είναι μετατοπισμένες σε λίγο μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος, σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη, λόγω της ένταξης του μετάλλου και επομένως του απεντοπισμένου ηλεκτρονιακού νέφους που προκαλείται. Ο απεντοπισμός αυτός οφείλεται και στους αρωματικούς δακτυλίους αλλά και στα ενταγμένα μόρια β-δικετόνης. Τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_5 εμφανίζουν δύο μέγιστα στα 280.5-305 και 223-224 nm τα οποία είναι το σύνολο των μεταπτώσεων του υποκαταστάτη L_5 στα 276.5 και 224 nm αντίστοιχα (Σχήμα 3.5.2 γ, δ). Τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_6 εμφανίζουν δύο μέγιστα στα 279-292 και 229-230 nm τα οποία είναι το σύνολο των μεταπτώσεων του υποκαταστάτη L_6 στα 269 και 229 nm αντίστοιχα (Σχήμα 3.5.2 ε, στ). Παρατηρούμε ότι η κορυφή στα 279-292 nm των

συμπλόκων μετατοπίζεται σε μικρότερη ενέργεια, σε σχέση με τον υποκαταστάτη L_6 λόγω της ένταξης του μετάλλου. Η κορυφή απορρόφησης της 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης εμφανίζεται στα 273 nm, η οποία είναι πολύ κοντά στα μέγιστα των απορροφήσεων των υποκαταστατών L_4 , L_5 , L_6 στα 283, 276.5 και 269 nm αντίστοιχα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα σύμπλοκα να εμφανίζουν μία κορυφή αυξημένης ένταξης στα φάσματα απορρόφησης, η οποία βρίσκεται μεταξύ της απορρόφησης της β-δικετόνης στα 273 nm και της μεγαλύτερης σε ένταση κορυφής του υποκαταστάτη.

Πίνακας 3.5.1 Απορρόφηση Συμπλόκων $[Ln(L_x)_n]$ και $[Ln(L_x)(acacF_3)_3]$ ($Ln = Sm, Eu, x = 1-6, n = 1, 2$) με τους Υποκαταστάτες L_1-L_6 ($C=1 \times (10^{-5}-10^{-6})$ M σε μεθανόλη).

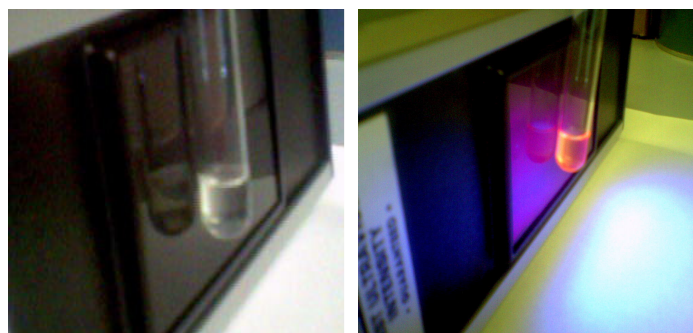
Μόριο	Απορρόφηση (nm)	$\epsilon \times 10^4$ ($cm^{-1} M^{-1}$)
acacF ₃	273	15.97
L₁	282.5, 245.5	15.22, 10.59
[Sm(L ₁)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)].2H ₂ O	283.5, 246.5	8.86, 5.93
[Sm(L ₁)(acacF ₃) ₂ (NO ₃)]	537, 289.5, 248.5	22, 14.37, 6.11
[Eu(L ₁)Cl ₃ (MeOH) ₂].(MeOH)	290.5, 249	13.41, 7.93
[Eu(L ₁)(acacF ₃) ₂ (MeOH) ₂]	288.5, 248	17.29, 6.53
L₂	285.5, 243	14.35, 9.05
[Sm(L ₂)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)].2H ₂ O	286, 243.5	10.71, 6.98
[Sm(L ₂)(acacF ₃) ₃]	291.5, 245.5	13.13, 4.95
[Eu(L ₂)Cl ₃ (MeOH) ₂].(MeOH)	286.5, 244	22.41, 14.52
[Eu(L ₂)(acacF ₃) ₃]	291, 244	17.42, 5.91
L₃	322, 282.5, 239	19.26, 19.47, 16.22
[Sm(L ₃) ₂ (NO ₃) ₃]	324, 284, 240	6.35, 10.99, 9.32
[Sm(L ₃)(acacF ₃) ₃]	291, 243	12.91, 6.69
[Eu(L ₃)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH)	325, 284, 239.5	9.91, 17.63, 14.89
[Eu(L ₃)(acacF ₃) ₃]	289.5, 241	13.57, 6.01
L₄	321, 283, 236	4.9, 8.32, 7.12
[Sm(L ₄)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	341, 295, 236	5.4, 6.96, 7.16
[Sm(L ₄)(acacF ₃) ₃]	350, 293, 237	4.56, 9.56, 6.62
[Eu(L ₄)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH)	344, 294, 238	4.48, 6.02, 5.96
[Eu(L ₄)(acacF ₃) ₃]	343, 293, 238	4.86, 9.84, 6.60

L_5	276.5, 224	7.22, 27.78
$[Sm(L_5)(NO_3)_3(H_2O)]$	280.5, 224	3.84, 13.30
$[Sm(L_5)(acacF_3)_3]$	305, 223	18.20, 8.62
$[Eu(L_5)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$	286, 224	5.48, 16.94
$[Eu(L_5)(acacF_3)_3]$	293, 224	12.56, 16.12
L_6	269, 229	7.14, 4.34
$[Sm(L_6)(NO_3)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O$	280	9.88
$[Sm(L_6)(acacF_3)_3]$	289, 230	8.30, 3.50
$[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3] \cdot (Cl^-)$	279, 229	8.14, 7.12
$[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$	292	6.02

3.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού

Οι μετρήσεις φθορισμού των υποκαταστατών και των συμπλόκων έγιναν σε μεθανολικά διαλύματα συγκέντρωσης 1×10^{-3} M. Τα φάσματα φθορισμού των τριαζινικών υποκαταστατών και των συμπλόκων φαίνονται στα **Σχήματα 3.6.2 – 3.6.13** και τα αποτελέσματα της απόδοσης φθορισμού στον **Πίνακα 3.6.1**.

Τα φάσματα εκπομπής των υποκαταστατών δείχνουν μια πλατιά κορυφή στην περιοχή 300-360 nm η οποία υποδικνύει τον φθορισμό των υποκαταστατών. Διέγερση των συμπλόκων στην περιοχή όπου απορροφούν οι τριαζινικοί και ο τριαζολικός αρωματικός υποκαταστάτης (L_1-L_6), έδειξαν **α)** μεγάλη ένταση φθορισμού στα φάσματα εκπομπής, ειδικά για τα σύμπλοκα του Eu^{3+} . Διέγερση των συμπλόκων του Eu^{3+} σε λάμπα UV έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή έντονου κόκκινου φωτός, όπως αυτό του συμπλόκου $[Eu(L_3)_2Cl_2(MeOH)_2]$ (**Σχήμα 3.6.1**) **β)** μεταφορά ενέργειας από τον αρωματικό υποκαταστάτη στο μέταλλο (LMCT).



Σχήμα 3.6.1 Εκπομπή Κόκκινου Φωτός του Συμπλόκου $[Eu(L_3)_2Cl_2(MeOH)_2]$ με Διέγερση σε Λάμπα UV.

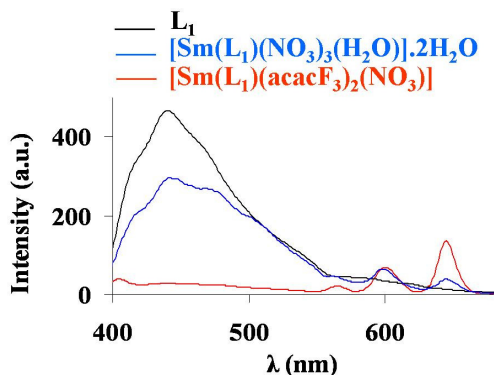
Από τα φάσματα εκπομπής φθορισμού των συμπλόκων παρατήρηθηκε μεταφορά ενέργειας από τον αρωματικό υποκαταστάτη στο μέταλλο. Τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων, δείχνουν ότι η κορυφή στην οποία οφείλεται ο φθορισμός του αρωματικού υποκαταστάτη μειώνεται σε ένταση σε σχέση με αυτή του ελεύθερου υποκαταστάτη ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται σε ένταση οι κορυφές εκπομπής των μετάλλων. γ) Μεγαλύτερο φθορισμό για τα σύμπλοκα τα οποία περιέχουν και αρωματικό υποκαταστάτη και μόρια β-δικετόνης σε σχέση με αυτά που έχουν μόνο τον αρωματικό υποκαταστάτη. Η κορυφή στην οποία οφείλεται ο φθορισμός του υποκαταστάτη μειώνεται περισσότερο στα σύμπλοκα τα οποία περιέχουν και τον αρωματικό υποκαταστάτη και μόρια β-δικετόνης σε σχέση με τα σύμπλοκα τα οποία περιέχουν μόνο αρωματικό υποκαταστάτη. Η β-δικετόνη φαίνεται να δρα συνεργιστικά ως προς την μεταφορά ενέργειας από τον αρωματικό υποκαταστάτη στο μέταλλο (LMCT) αφού σύμπλοκα τα οποία περιέχουν και μόρια β-δικετόνης ενταγμένα στο μέταλλο έχουν πολύ μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού (**Πίνακας 3.6.1**). Μεγαλύτερο φθορισμό από όλα τα σύμπλοκα αυτής της σειράς υποκαταστατών (L_1-L_6) παρουσίασε το σύμπλοκο $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$ με απόδοση φθορισμού $\Phi=2\%$ (απόδοση φθορισμού του πρότυπου συμπλόκου $[Eu(acac)_3 \cdot 3H_2O]$ $\Phi=5\%$).

Όλα τα σύμπλοκα διεγέρθηκαν σε $\lambda_{exc.}=280$ nm, εκεί δηλαδή όπου οι υποκαταστάτες $L_1 - L_6$ εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης (**Πίνακας 3.5.1**).

Τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων του Eu^{3+} έδειξαν οξείες κορυφές στα 580 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 593 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 613 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 653 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) και 702 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$), χαρακτηριστικές των $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) μεταπτώσεων στα f τροχιακά του μετάλλου.¹⁴⁴

Μεγαλύτερη σε ένταση, χαρακτηριστική του φθορισμού του ευρωπαϊού είναι η κορυφή στα 613 nm. Κατά την διέγερση των περισσοτέρων από τα συμπλόκα του ευρωπαϊού, ήταν ορατό το χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα του φθορισμού τους. Τα σύμπλοκα του σαμαρίου Sm^{3+} έδειξαν οξείες κορυφές οι οποίες οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) στα 565, 605, 647 και 707 nm αντίστοιχα,^{145,146,147} με μεγαλύτερη σε ένταση την κορυφή στα 647 nm. Διέγερση των διαλυμάτων των συμπλόκων του σαμαρίου με ακτινοβολία UV, έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός χρώματος ροζ, χαρακτηριστική του φθορισμού του σαμαρίου. Τα φάσματα διέγερσης των συμπλόκων επιβεβαίωσαν ότι ο φθορισμός ο οποίος παρατηρείται οφείλεται στην μεταφορά ενέργειας από τον αρωματικό υποκαταστάτη στο μέταλλο.

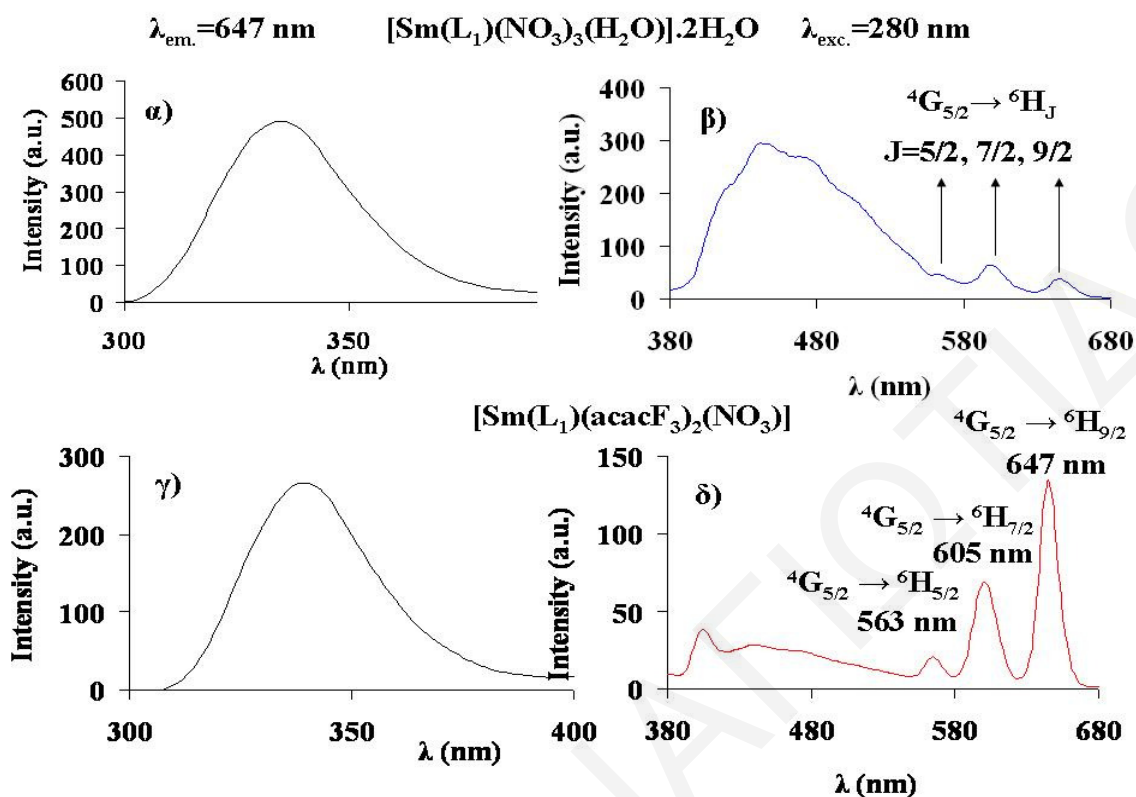
Στο **Σχήμα 3.6.2** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Sm^{3+} με τον υποκαταστάτη 2,4,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη (L_1) και στο **Σχήμα 3.6.2A** φαίνονται συγκριτικά τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$, φαίνεται μια πλατιά κορυφή στην περιοχή 380-520 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_1 (**Σχήμα 3.6.2A**).



Σχήμα 3.6.2A Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_1 και των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$.

Στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ η κορυφή η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_1 είναι μικρότερη σε ένταση από ότι στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, κάτι που δείχνει ότι γίνεται καλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον L_1 στο σύμπλοκο το οποίο περιέχει και φθοριομένες β-δικετόνες παρά στο σύμπλοκο το οποίο έχει μόνο τον αρωματικό υποκαταστάτη L_1 ενταγμένο στο μέταλλο. Στο **Σχήμα 3.6.2 β, δ** φαίνονται καθαρά και για τα δύο σύμπλοκα οι χαρακτηριστικές

κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τρικατιόντος του σαμαρίου στα 563, 605 και 647 nm οι οποίες οφείλονται στις μεταπτώσεις ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ και ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ αντίστοιχα με μεγαλύτερη σε ένταση την κορυφή στα 647 nm. Η απόδοση φθορισμού είναι 0.07% για το σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 0.20% για το σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ (**Πίνακας 3.6.1**). Το σύμπλοκο με τις β-δικετόνες έχει σχεδόν τρεις φορές μεγαλύτερο φθορισμό από το σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες.

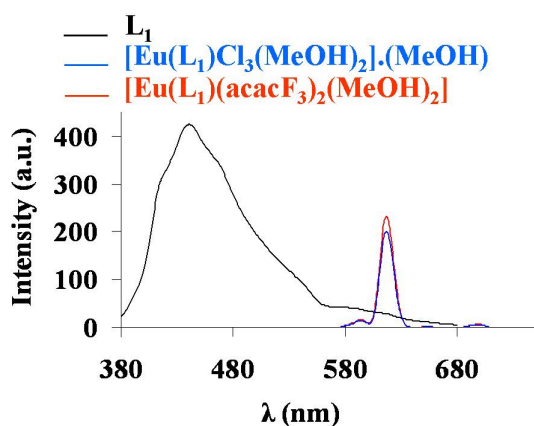


Σχήμα 3.6.2. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$.

Συγκρινόμενη η απόδοση φθορισμού των δύο συμπλόκων με την απόδοση φθορισμού του συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{acac})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ σε τολουόλιο συγκέντρωσης 1 mM η οποία είναι 0.1 %, ¹⁴⁸ (ως προς το $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\cdot \text{Cl}_2$, $\lambda_{ex}=400\text{ nm}$, $\Phi=2.8\%$ σε νερό¹⁴⁹ παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$ έχει την διπλάσια απόδοση φθορισμού.

Στο **Σχήμα 3.6.3** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Eu^{3+} με τον υποκαταστάτη 2,4,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη (L_1) και στο **Σχήμα 3.6.3A** φαίνονται συγκριτικά τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων.

Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2]\cdot (\text{MeOH})$ και $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$, παρατηρείται ότι δεν υπάρχει κορυφή η οποία να οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_1 (**Σχήμα 3.6.3A**). Το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή στα ~460 nm η οποία δείχνει ότι ο υποκαταστάτης αυτός, L_1 , έχει ισχυρό φθορισμό.

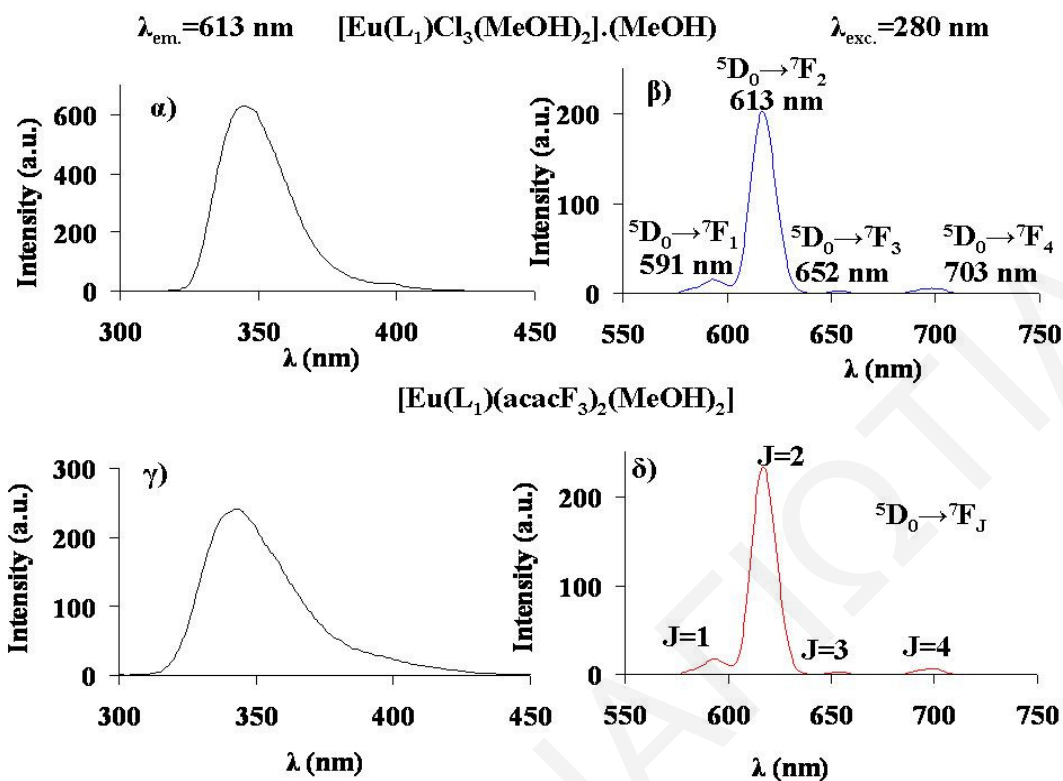


Σχήμα 3.6.3Α Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_1 και των Συμπλόκων $[Eu(L_1)Cl_3(MeOH)_2] \cdot (MeOH)$ και $[Eu(L_1)(acacF_3)_2(MeOH)_2]$.

Και στα δύο σύμπλοκα του ευρώπιου με τον υποκαταστάτη L_1 , φαίνεται ότι η ενέργεια του αρωματικού υποκαταστάτη μεταφέρεται πλήρως στο μέταλλο, αφού δεν υπάρχει κορυφή η οποία να αποδίδεται στον φθορισμό του αρωματικού υποκαταστάτη. Οι μόνες κορυφές οι οποίες φαίνονται στα φάσματα εκπομπής των δύο συμπλόκων είναι των $f \rightarrow f$ μεταπτώσεων του ευρώπιου. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η τριπλή διεγερμένη κατάσταση του υποκαταστάτη L_1 ($23\ 911\ cm^{-1}$) βρίσκεται πολύ κοντά στην κατάσταση εκπομπής του Eu^{3+} (5D_0) στα $17\ 500\ cm^{-1}$.

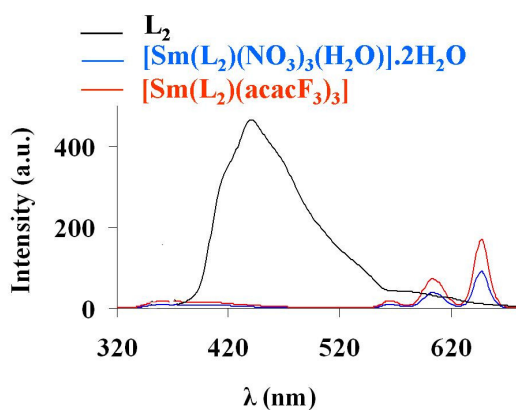
Η διαφορά ενέργειας $\Delta E(^3\pi\pi^* - ^5D_0)$ στο σύμπλοκο $[Eu(L_1)Cl_3(MeOH)_2] \cdot (MeOH)$ είναι ίση με $6\ 411\ cm^{-1}$. Η τιμή αυτή είναι αρκετά μεγάλη ώστε να μην υπάρχει αντίστροφη μεταφορά ενέργειας (energy back process), δηλαδή από το μέταλλο στον υποκαταστάτη.

Από το **Σχήμα 3.6.3 β, δ** φαίνονται καθαρά και για τα δύο σύμπλοκα οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τριακτιόντος του ευρώπιου στα 591, 613, 652 και 703 nm οι οποίες οφείλονται στις μεταπτώσεις $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ και $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ αντίστοιχα με μεγαλύτερη σε ένταση την κορυφή στα 613 nm. Η απόδοση φθορισμού για τα δύο σύμπλοκα είναι 0.14% για το σύμπλοκο $[Eu(L_1)Cl_3(MeOH)_2] \cdot (MeOH)$ και 0.28% για το σύμπλοκο $[Eu(L_1)(acacF_3)_2(MeOH)_2]$. Το σύμπλοκο με τις β-δικετόνες έχει διπλάσια απόδοση φθορισμού από το σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες.



Σχήμα 3.6.3. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2]\cdot(\text{MeOH})$ και $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2]\cdot(\text{MeOH})$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$.

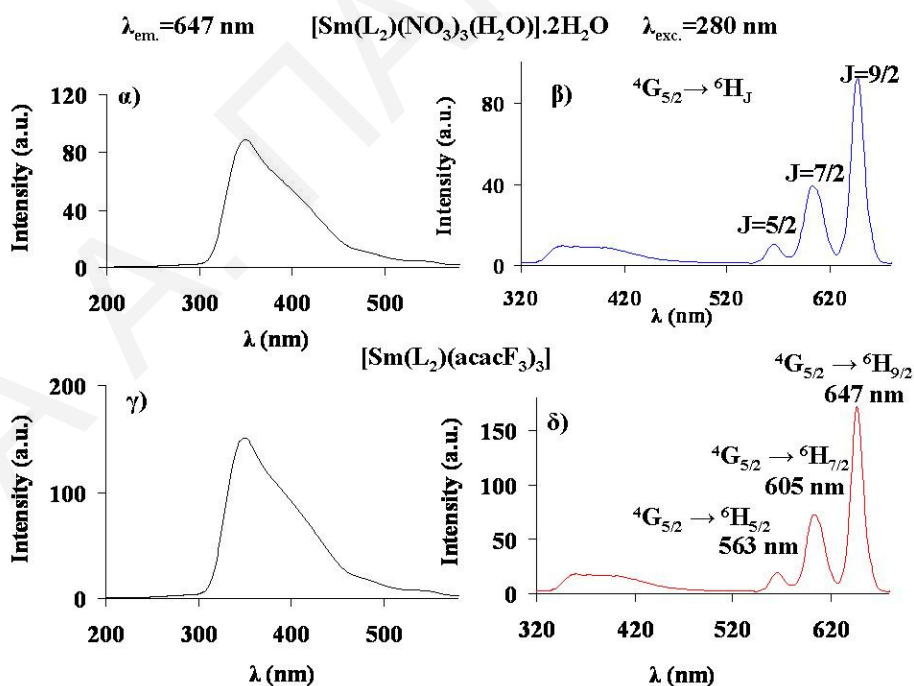
Στο **Σχήμα 3.6.4** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Sm^{3+} με τον υποκαταστάτη 3,5,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_2) και στο **Σχήμα 3.6.4A** φαίνονται τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$, φαίνεται μια πλατιά κορυφή στην περιοχή 400-450 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_2 (**Σχήμα 3.6.4A**).



Σχήμα 3.6.4Α Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_2 και των Συμπλόκων $[Sm(L_2)(NO_3)_3(H_2O)].2H_2O$ και $[Sm(L_2)(acacF_3)_3]$.

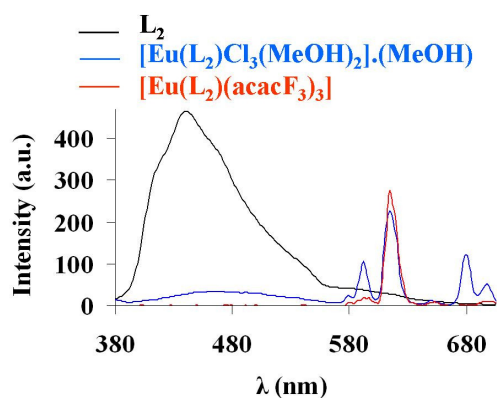
Στο σύμπλοκο $[Sm(L_2)(acacF_3)_3]$ η κορυφή η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_2 είναι μικρότερη σε ένταση από ότι στο σύμπλοκο $[Sm(L_2)(NO_3)_3(H_2O)].2H_2O$, κάτι που δείχνει ότι γίνεται καλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον L_2 στο σύμπλοκο το οποίο περιέχει και φθοριομένες β-δικετόνες παρά στο σύμπλοκο το οποίο έχει μόνο τον αρωματικό υποκαταστάτη L_2 ενταγμένο στο μέταλλο. Από το **Σχήμα 3.6.4 β, δ** φαίνονται και για τα δύο σύμπλοκα οι χαρακτηριστικές κορυφές των

$f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τρικατιόντος του σαμαρίου (563, 605, 647 nm). Η απόδοση φθορισμού για τα δύο σύμπλοκα είναι 0.15% για το σύμπλοκο $[Sm(L_2)(NO_3)_3(H_2O)].2H_2O$ και 0.28% για το σύμπλοκο $[Sm(L_2)(acacF_3)_3]$. Το σύμπλοκο με τις β-δικετόνες έχει διπλάσιο φθορισμό από το σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες.



Σχήμα 3.6.4. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[Sm(L_2)(NO_3)_3(H_2O)].2H_2O$ και $[Sm(L_2)(acacF_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[Sm(L_2)(NO_3)_3(H_2O)].2H_2O$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[Sm(L_2)(acacF_3)_3]$.

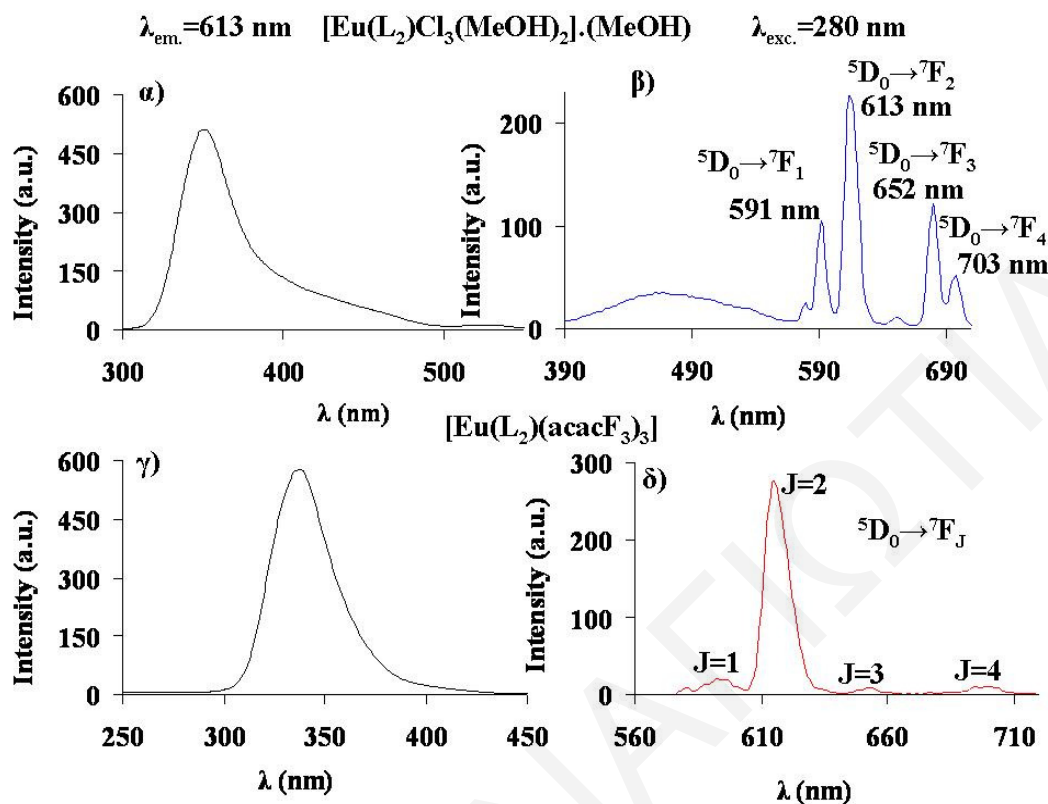
Στο **Σχήμα 3.6.5** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Eu^{3+} με τον υποκαταστάτη 3,5,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_2) και στο **Σχήμα 3.6.5A** φαίνονται συγκριτικά τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ υπάρχει μια πλατιά κορυφή η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη ενώ στο φάσμα εκπομπής του $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$ παρατηρούμε ότι η κορυφή αυτή δεν υπάρχει (**Σχήμα 3.6.5A**). Το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή στα ~ 460 nm η οποία δείχνει ότι ο υποκαταστάτης αυτός, L_2 , έχει ισχυρό φθορισμό.



Σχήμα 3.6.5A Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_2 των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ και $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$.

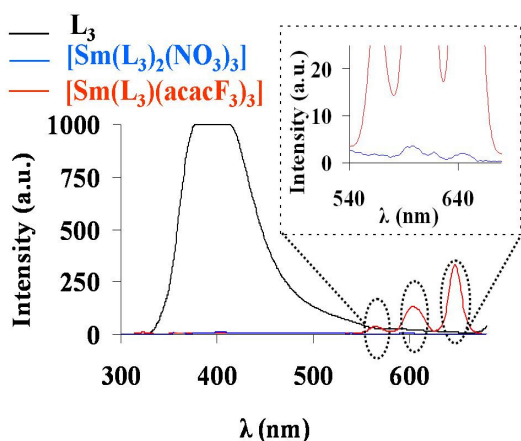
Η ενέργεια του υποκαταστάτη L_2 μεταφέρεται καλύτερα στο σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$ απ'ότι στο $[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$. Από το **Σχήμα 3.6.5 β, δ** φαίνονται και για τα δύο σύμπλοκα οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τριακτιόντος του ευρωπαϊού (591, 613, 652, 703 nm). Η απόδοση φθορισμού για τα δύο σύμπλοκα είναι 0.19% για το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2] \cdot (\text{MeOH})$ και 0.34% για το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$.

Το σύμπλοκο με τις β-δικετόνες έχει ~ 1.8 φορές μεγαλύτερο φθορισμό από το σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες.



Σχήμα 3.6.5. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2]\cdot(\text{MeOH})$ και $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2]\cdot(\text{MeOH})$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$.

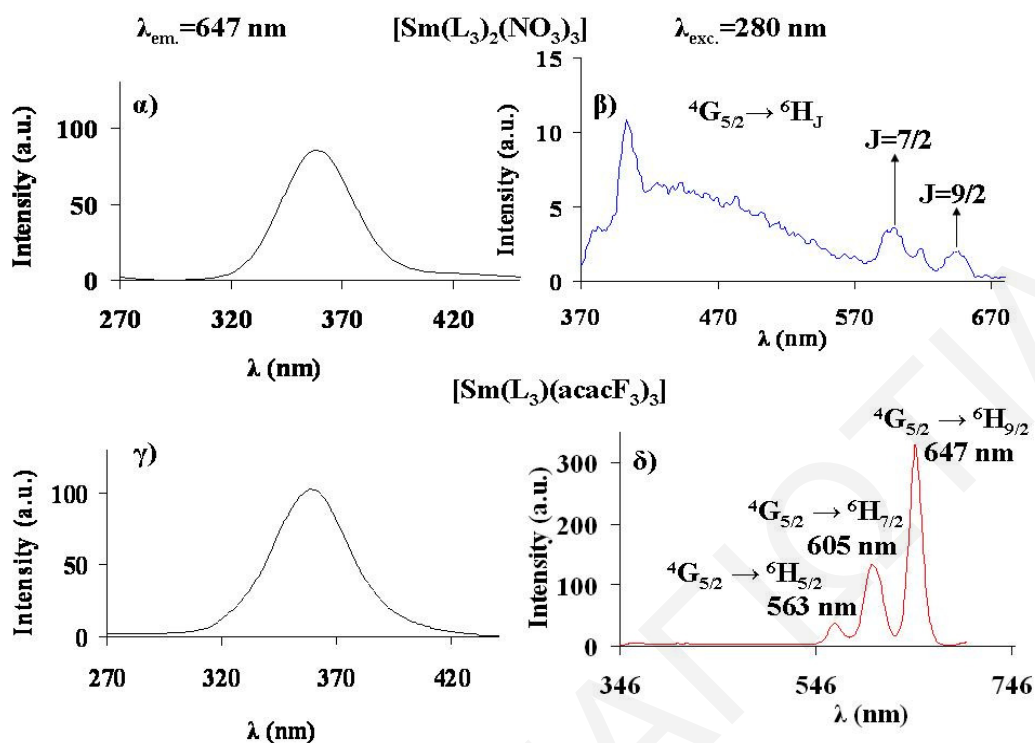
Στο **Σχήμα 3.6.6** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Sm^{3+} με τον υποκαταστάτη 5,6-Διφαινυλ-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_3) και στο **Σχήμα 3.6.6A** φαίνονται συγκριτικά τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη L_3 εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή στα ~400 nm η οποία δείχνει ότι ο υποκαταστάτης αυτός έχει πολύ ισχυρό φθορισμό. Στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ η κορυφή αυτή μηδενίζεται ενώ στο φάσμα εκπομπής του $[\text{Sm}(\text{L}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ υπάρχει σε μειωμένη ένταση (**Σχήμα 3.6.6A**).



Σχήμα 3.6.6Α Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_3 των Συμπλόκων $[Sm(L_3)_2(NO_3)_3]$ και $[Sm(L_3)(acacF_3)_3]$.

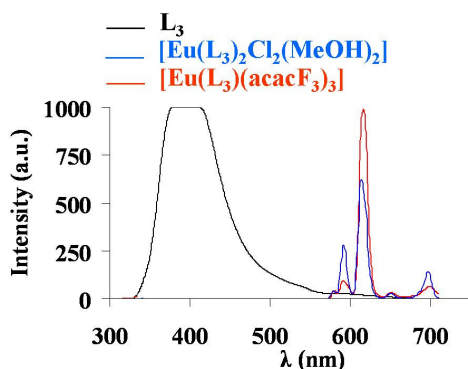
Η ενέργεια του υποκαταστάτη L_3 μεταφέρεται πιο αποτελεσματικά στο σύμπλοκο $[Sm(L_3)(acacF_3)_3]$ απ'ότι στο $[Sm(L_3)_2(NO_3)_3]$. Από το **Σχήμα 3.6.6 β, δ** φαίνονται για το σύμπλοκο $[Sm(L_3)(acacF_3)_3]$ οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τρικατιόντος του σαμαρίου (563, 605 και 647 nm). Οι ίδιες κορυφές στο σύμπλοκο $[Sm(L_3)_2(NO_3)_3]$ είναι μειωμένες σε ένταση και διακρίνονται μόνο οι μεταπτώσεις ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ και ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ στα 605 και 647 nm αντίστοιχα.

Η απόδοση φθορισμού είναι 0.04% για το σύμπλοκο $[Sm(L_3)_2(NO_3)_3]$ και 0.49% για το σύμπλοκο $[Sm(L_3)(acacF_3)_3]$. Το σύμπλοκο με τις β-δικετόνες έχει δώδεκα φορές μεγαλύτερο φθορισμό από το σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες. Το σύμπλοκο $[Sm(L_3)(acacF_3)_3]$ ($\Phi=0.49\%$) έχει την μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού από όλα τα σύμπλοκα με το Sm^{3+} για την σειρά των υποκαταστατών L_1-L_6 . Η διαφορά ενέργειας μεταξύ της τριπλής κατάστασης του υποκαταστάτη L_3 και της κατάστασης εκπομπής του Sm^{3+} $\Delta E({}^3\pi^* - {}^4G_{5/2})$, είναι ίση με 1803 cm^{-1} . Η τιμή αυτή φαίνεται να είναι ιδανική επειδή είναι αρκετά μικρή για να γίνει αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο και αρκετά μεγάλη ώστε να μην υπάρχει διαδικασία αντίστροφης μεταφοράς ενέργειας (energy back process).



Σχήμα 3.6.6. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$.

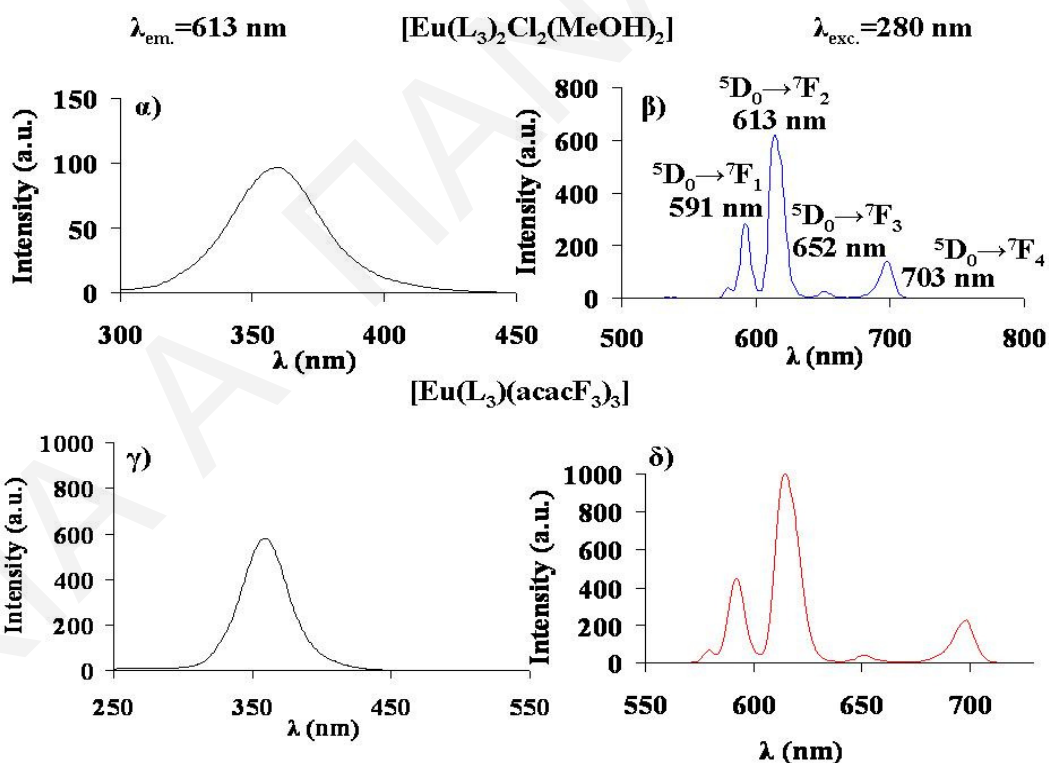
Στο **Σχήμα 3.6.7** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Eu^{3+} με τον υποκαταστάτη 5,6-Διφαινυλ-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_3) και στο **Σχήμα 3.6.7A** φαίνονται τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή στα $\sim 400 \text{ nm}$. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ και $[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$, παρατηρείται ότι δεν φαίνεται κορυφή η οποία να οφείλεται στον φορισμό του υποκαταστάτη L_3 (**Σχήμα 3.6.7A**).



Σχήμα 3.6.7Α. Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_3 και των Συμπλόκων $[Eu(L_3)_2Cl_2(MeOH)_2]$ και $[Eu(L_3)(acacF_3)_3]$.

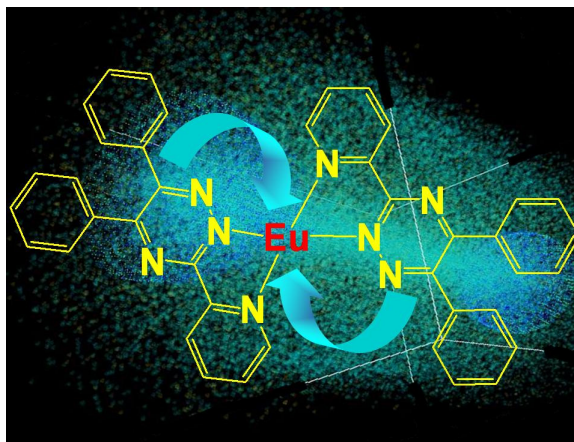
Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια του υποκαταστάτη L_3 μεταφέρεται αποτελεσματικά και στα δύο σύμπλοκα. Από το **Σχήμα 3.6.7 β, δ** φαίνονται καθαρά και για τα δύο σύμπλοκα οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τριακτιόντος του ευρωπίου (591, 613, 652, 703 nm). Η απόδοση φθορισμού για τα δύο σύμπλοκα είναι 0.77% για το σύμπλοκο $[Eu(L_3)_2Cl_2(MeOH)_2]$ και 1.5% για το σύμπλοκο $[Eu(L_3)(acacF_3)_3]$.

Το σύμπλοκο με τις β-δικετόνες έχει ~2 φορές μεγαλύτερο φθορισμό από το σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες.



Σχήμα 3.6.7. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[Eu(L_3)_2Cl_2(MeOH)_2]$ και $[Eu(L_3)(acacF_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[Eu(L_3)_2Cl_2(MeOH)_2]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[Eu(L_3)(acacF_3)_3]$.

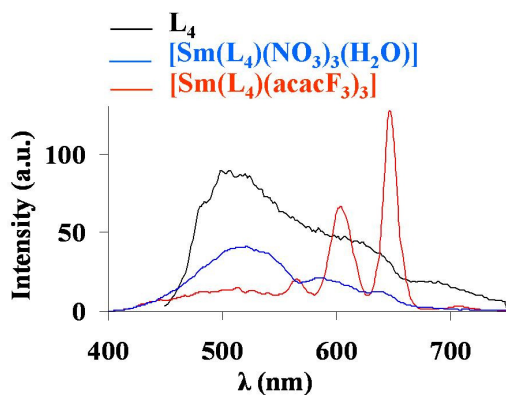
Το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ έχει την δεύτερη ψηλότερη απόδοση φθορισμού σε σχέση με όλα τα σύμπλοκα του Eu^{3+} με την σειρά των υποκαταστατών $\text{L}_1\text{-L}_6$ και το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ ($\Phi=0.77\%$) έχει την μεγαλύτερη φθορισμού από όλα τα σύμπλοκα του Eu^{3+} στα οποία υπάρχει ενταγμένος μόνος ο αρωματικός υποκαταστάτης (χωρίς β-δικετόνες).



Σχήμα 3.6.7.1. Σχηματική Παράσταση Απεντοπισμένου Ηλεκτρονιακού Νέφους στα Δύο Μόρια Υποκαταστάτη L_3 στο Σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ και Μεταφορά Ενέργειας (LMCT) στο Μέταλλο.

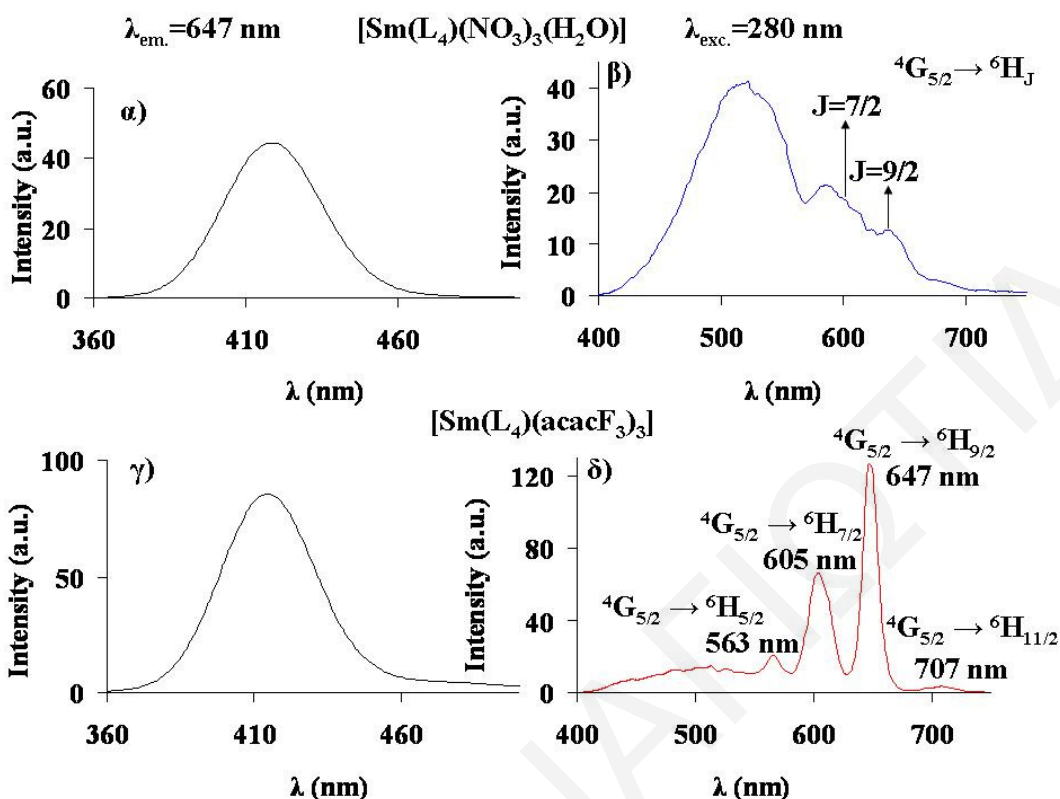
Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα **δύο μόρια του υποκαταστάτη L_3** τα οποία είναι ενταγμένα στο μέταλλο, προκαλούν μεγαλύτερο απεντοπισμό του ηλεκτρονιακού νέφους και έτσι αυξάνουν την μεταφορά ενέργειας προς το μέταλλο (**Σχήμα 3.6.7.1**).

Στο **Σχήμα 3.6.8** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Sm^{3+} με τον υποκαταστάτη 5,6-Δις(4-μεθοξυφαινυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_4) και στο **Σχήμα 3.6.8A** φαίνονται τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή στα ~500 nm η οποία δείχνει ότι ο υποκαταστάτης L_4 έχει ισχυρό φθορισμό. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$, φαίνεται μια πλατιά κορυφή στην περιοχή 480-520 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_4 (**Σχήμα 3.6.8A**).



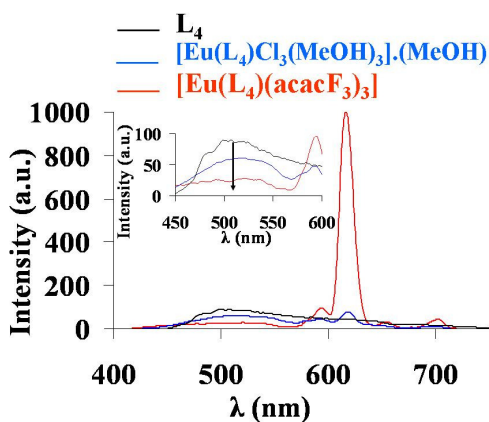
Σχήμα 3.6.8A Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_4 και των Συμπλόκων $[Sm(L_4)(NO_3)_3(H_2O)]$ και $[Sm(L_4)(acacF_3)_3]$.

Η κορυφή του L_4 μειώνεται αρκετά στο σύμπλοκο $[Sm(L_4)(NO_3)_3(H_2O)]$ και ακόμη περισσότερο στο αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια του υποκαταστάτη L_4 μεταφέρεται καλύτερα στο σύμπλοκο $[Sm(L_4)(acacF_3)_3]$ απ'ότι στο $[Sm(L_4)(NO_3)_3(H_2O)]$. Από το **Σχήμα 3.6.8 β, δ** φαίνονται για το σύμπλοκο $[Sm(L_4)(acacF_3)_3]$ οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τρικατιόντος του σαμαρίου (563, 605, 647, 707 nm). Οι ίδιες κορυφές στο σύμπλοκο $[Sm(L_4)(NO_3)_3(H_2O)]$ είναι μειωμένες σε ένταση και διακρίνονται μόνο οι μεταπτώσεις ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ και ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ στα 605 και 647 nm αντίστοιχα. Η απόδοση φθορισμού είναι 0.04% για το σύμπλοκο $[Sm(L_4)(NO_3)_3(H_2O)]$ και 0.20% για το σύμπλοκο $[Sm(L_4)(acacF_3)_3]$. Το σύμπλοκο με τις β-δικετόνες έχει ~5 φορές μεγαλύτερο φθορισμό από το σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες. Η χαμηλή απόδοση φθορισμού του συμπλόκου $[Sm(L_4)(NO_3)_3(H_2O)]$ ($\Phi=0.04\%$) οφείλεται στην μικρή διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη L_4 και την κατάσταση εκπομπής του μετάλλου η οποία είναι $\Delta E({}^3\pi\pi^* - {}^4G_{5/2})=518 \text{ cm}^{-1}$ (**Πίνακας 3.6.2.1**). Η τιμή αυτή είναι πολύ μικρή έτσι ώστε μπορεί να υπάρχει διαδικασία αντίστροφης μεταφοράς ενέργειας, από το μέταλλο στον υποκαταστάτη.



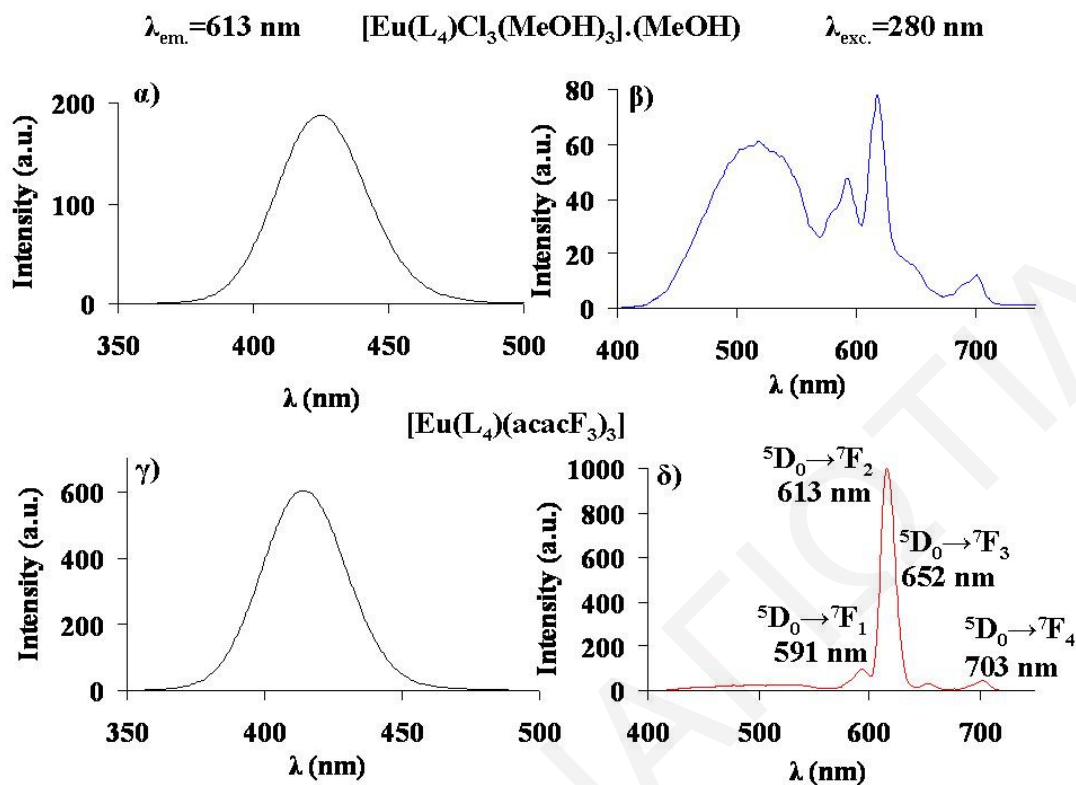
Σχήμα 3.6.8. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$.

Στο **Σχήμα 3.6.9** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Eu^{3+} με τον υποκαταστάτη 5,6-Δις(4-μεθοξυφαινυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_4) και στο **Σχήμα 3.6.9A** φαίνονται συγκριτικά τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή στα $\sim 500 \text{ nm}$. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Eu}(\text{L}_4)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3](\text{MeOH})$ και $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$, παρατηρείται ότι η κορυφή η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_4 μειώνεται (**Σχήμα 3.6.9A**).



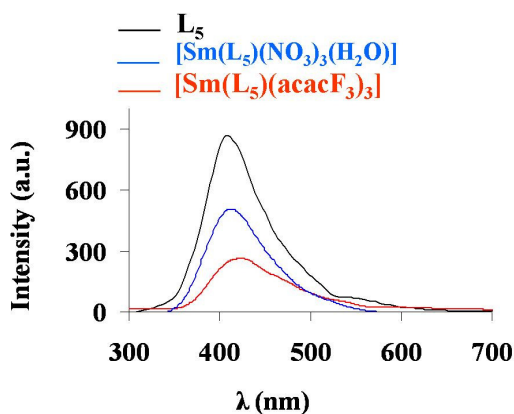
Σχήμα 3.6.9Α Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_4 και των Συμπλόκων $[Eu(L_4)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$ και $[Eu(L_4)(acacF_3)_3]$.

Η κορυφή του L_4 μειώνεται αρκετά στο σύμπλοκο $[Eu(L_4)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$ και ακόμη περισσότερο στο αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια του υποκαταστάτη L_4 μεταφέρεται καλύτερα στο σύμπλοκο $[Eu(L_4)(acacF_3)_3]$ απ'ότι στο $[Eu(L_4)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$. Από το **Σχήμα 3.6.9 β, δ** φαίνονται και για τα δύο σύμπλοκα οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τριακτιόντος του ευρωπίου (591, 613, 652, 703 nm). Η απόδοση φθορισμού είναι 0.22% για το σύμπλοκο $[Eu(L_4)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$ και 1.4% για το σύμπλοκο $[Eu(L_4)(acacF_3)_3]$. Το σύμπλοκο με τις β-δικετόνες έχει ~6.4 φορές μεγαλύτερο φθορισμό από το σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες. Το σύμπλοκο $[Eu(L_4)(acacF_3)_3]$ έχει την τρίτη ψηλότερη απόδοση φθορισμού για τα σύμπλοκα με την σειρά των υποκαταστατών L_1-L_6 . Τα δύο σύμπλοκα $[Eu(L_4)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$ ($\Phi=0.22\%$) και $[Eu(L_4)(acacF_3)_3]$ ($\Phi=1.4\%$) έχουν μεγαλύτερες αποδόσεις φθορισμού σε σχέση με τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Eu^{3+} με τους υποκαταστάτες L_1 και L_2 . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τριπλή κατάσταση (T_1) του υποκαταστάτη L_4 ($18\,518\text{ cm}^{-1}$) είναι μικρότερη από τις τριπλές καταστάσεις (T_1) των υποκαταστατών L_1 ($23\,911\text{ cm}^{-1}$) και L_2 ($19\,608\text{ cm}^{-1}$) με αποτέλεσμα η διαφορά ενέργειας $\Delta E(^3\pi^* - ^5D_0)$ να είναι πιο μικρή και η μεταφορά ενέργειας από τον L_4 προς το μέταλλο να γίνεται πιο εύκολα.



Σχήμα 3.6.9. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_4)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3]\cdot(\text{MeOH})$ και $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_4)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3]\cdot(\text{MeOH})$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$.

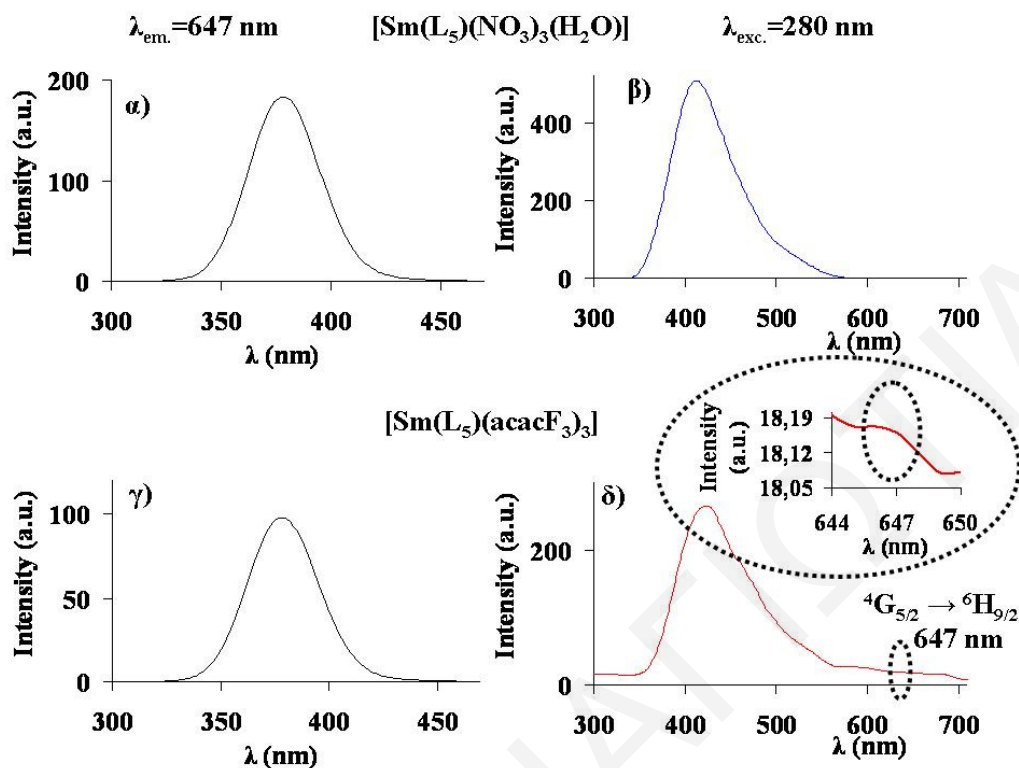
Στο **Σχήμα 3.6.10** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Sm^{3+} με τον υποκαταστάτη 5,6-Δις(4-χλωροφαινύλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_5) και στο **Σχήμα 3.6.10A** φαίνονται συγκριτικά τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή στα 415 nm η οποία δείχνει ότι ο υποκαταστάτης L_5 έχει ισχυρό φθορισμό. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Sm}(\text{L}_5)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_5)(\text{acacF}_3)_3]$, φαίνεται μια πλατιά κορυφή στην περιοχή 415-420 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_5 (**Σχήμα 3.6.10A**).



Σχήμα 3.6.10Α Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_5 και των Συμπλόκων $[Sm(L_5)(NO_3)_3(H_2O)]$ και $[Sm(L_5)(acacF_3)_3]$.

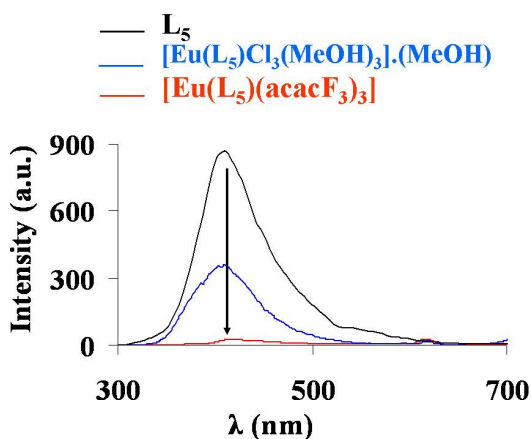
κατάσταση εκπομπής του Sm^{3+} στο σύμπλοκο $[Sm(L_5)(NO_3)_3(H_2O)]$ αλλά αποδιεγείρεται με άλλους τρόπους γρήγορα, πριν προλάβει να γίνει εκπομπή από το μέταλλο. Αυτό μπορεί να γίνεται θερμικά, μέσω δονήσεων στο διάλυμα. Σχεδόν το ίδιο συμβαίνει και στο σύμπλοκο $[Sm(L_5)(acacF_3)_3]$ (**Σχήμα 3.6.10 δ**). Εκτός από μια κορυφή μικρής έντασης στα 647 nm, η οποία οφείλεται στην μετάπτωση $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ του Sm^{3+} , δεν παρατηρούνται κορυφές οι οποίες να οφείλονται στις χαρακτηριστικές μεταπτώσεις του Sm^{3+} . Η σχετική απόδοση φθορισμού του συμπλόκου βρέθηκε ίση με 0.04%.

Η κορυφή του L_5 μειώνεται αρκετά στο σύμπλοκο $[Sm(L_5)(NO_3)_3(H_2O)]$ και ακόμη περισσότερο στο αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες, $[Sm(L_5)(acacF_3)_3]$. Από το **Σχήμα 3.6.10 β**, φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[Sm(L_5)(NO_3)_3(H_2O)]$, βλέπουμε ότι παρ'όλο που γίνεται μεταφορά ενέργειας από τον L_5 στο Sm^{3+} , δεν υπάρχουν κορυφές οι οποίες να οφείλονται στις μεταπτώσεις του Sm^{3+} . Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια του υποκαταστάτη L_5 μεταφέρεται στην



Σχήμα 3.6.10. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_5)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ και $[\text{Sm}(\text{L}_5)(\text{acacF}_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_5)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_5)(\text{acacF}_3)_3]$.

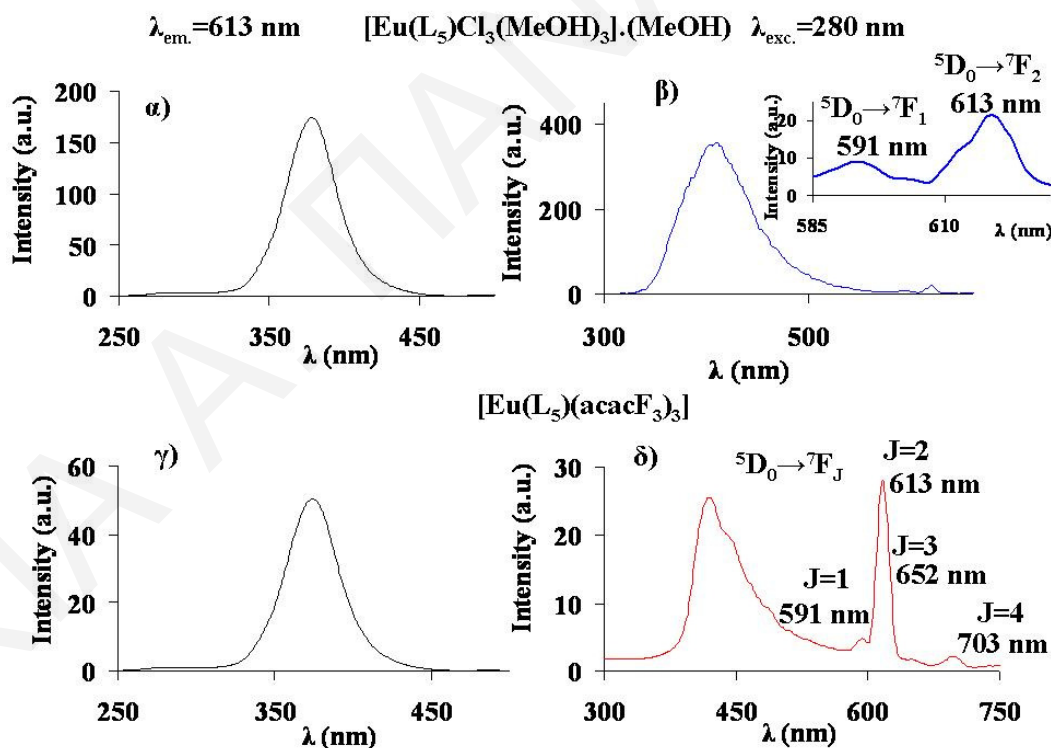
Στο **Σχήμα 3.6.11** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Eu^{3+} με τον υποκαταστάτη 5,6-Δις(4-χλωροφαινυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_5) και στο **Σχήμα 3.6.11A** τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή στα 415 nm η οποία δείχνει ότι ο υποκαταστάτης L_5 έχει ισχυρό φθορισμό. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Eu}(\text{L}_5)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{MeOH})$ και $[\text{Eu}(\text{L}_5)(\text{acacF}_3)_3]$, παρατηρείται ότι η κορυφή η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_5 μειώνεται (**Σχήμα 3.6.11A**).



Σχήμα 3.6.11Α Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_5 και των Συμπλόκων $[Eu(L_5)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$ και $[Eu(L_5)(acacF_3)_3]$.

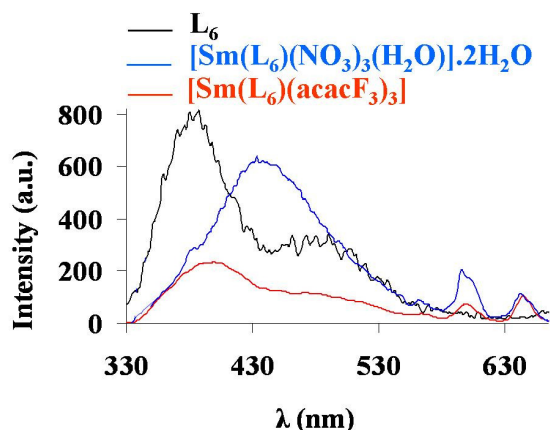
Η κορυφή του L_5 μειώνεται αρκετά στο σύμπλοκο $[Eu(L_5)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$ και ακόμη περισσότερο στο αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες. Από το **Σχήμα 3.6.11 β, δ** φαίνονται καθαρά και για τα δύο σύμπλοκα οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τρικατιόντος του ευρωπαϊού στα 591 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) και 613 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) ενώ στο σύμπλοκο $[Eu(L_5)(acacF_3)_3]$ διακρίνονται και οι κορυφές στα 652 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) και 703 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Η απόδοση φθορισμού είναι

0.04% για το σύμπλοκο $[Eu(L_5)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$ και 0.05% για το σύμπλοκο $[Eu(L_5)(acacF_3)_3]$.



Σχήμα 3.6.11. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[Eu(L_5)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$ και $[Eu(L_5)(acacF_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[Eu(L_5)Cl_3(MeOH)_3] \cdot (MeOH)$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[Eu(L_5)(acacF_3)_3]$.

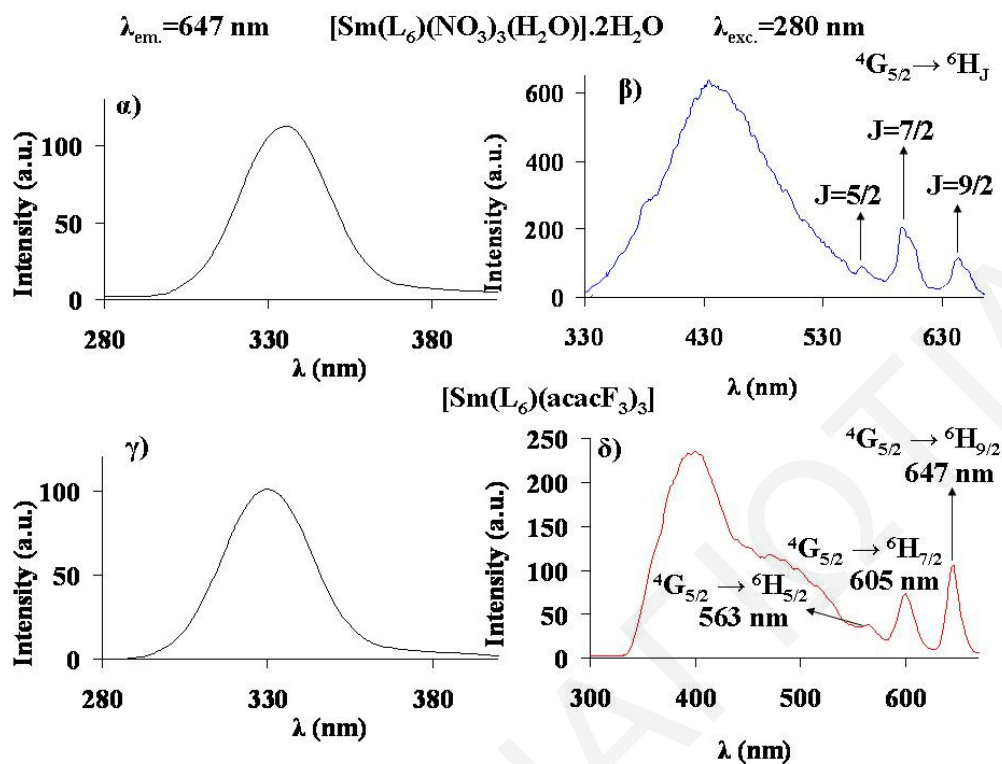
Στο **Σχήμα 3.6.12** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Sm^{3+} με τον υποκαταστάτη 3,5-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζόλη (L_6) και στο **Σχήμα 3.6.12A** τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$, φαίνεται μια πλατιά κορυφή στην περιοχή 400-500 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_6 (**Σχήμα 3.6.12A**).



Σχήμα 3.6.12A Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_6 και των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$.

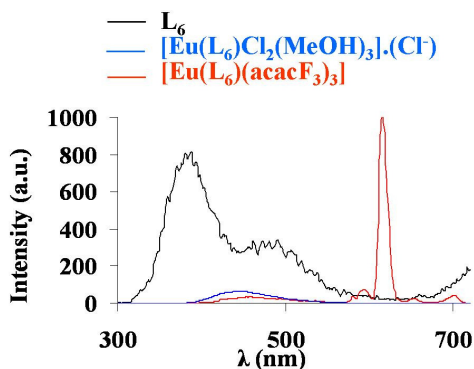
Η κορυφή του L_6 μειώνεται αρκετά στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και ακόμη περισσότερο στο αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες. Από το **Σχήμα 3.6.12 β, δ** φαίνονται και για τα δύο σύμπλοκα, $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$, οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τρικατιόντος του σμαμπίου (563, 605, 647 nm). Οι κορυφές των μεταπτώσεων του Sm^{3+} στα δύο σύμπλοκα έχουν περίπου την ίδια ένταση αλλά

παρατηρούμε ότι καλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον L_6 στο σμαμπίο γίνεται στο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$. Η απόδοση φθορισμού είναι 0.15% για το σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 0.18% για το σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$. Το σύμπλοκο με τις β-δικετόνες να έχει ~1.2 φορές μεγαλύτερο φθορισμό από το σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες.



Σχήμα 3.6.12. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$.

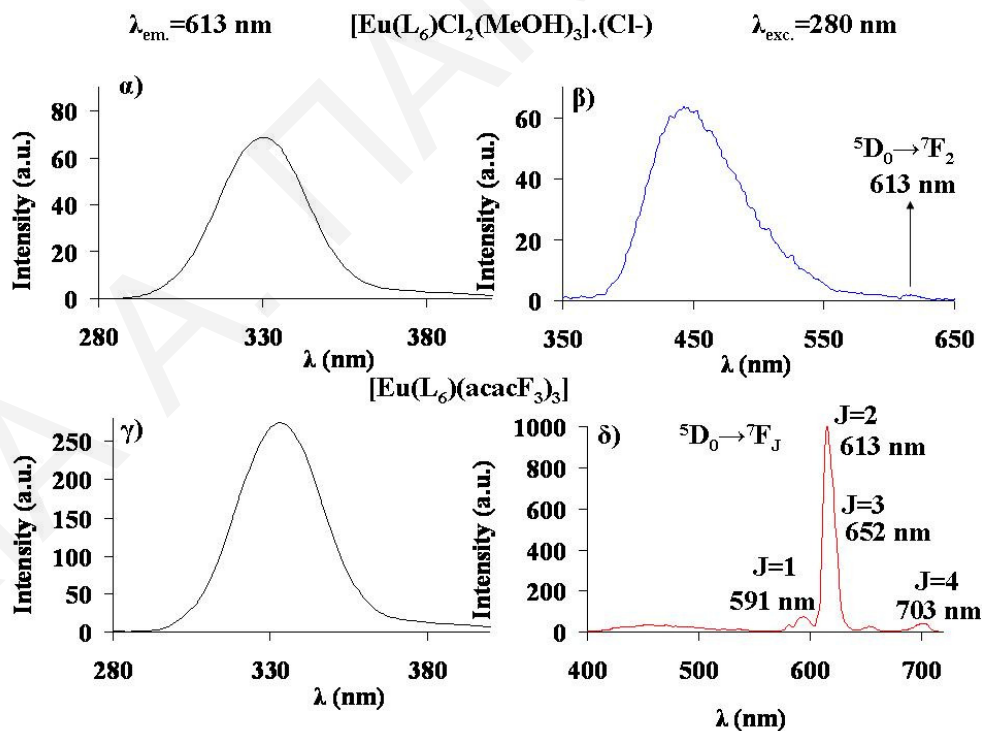
Στο **Σχήμα 3.6.13** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Eu^{3+} με τον υποκαταστάτη 3,5-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζόλη (L_6) και στο **Σχήμα 3.6.13A** φαίνονται συγκριτικά τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη και των συμπλόκων. Το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή στα $\sim 450\text{ nm}$ η οποία δείχνει ότι ο υποκαταστάτης L_6 έχει ισχυρό φθορισμό. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Eu}(\text{L}_6)\text{Cl}_2(\text{MeOH})_3]\cdot (\text{Cl}^-)$ και $[\text{Eu}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$, παρατηρείται ότι η κορυφή η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_6 μειώνεται (**Σχήμα 3.6.13A**).



Σχήμα 3.6.13Α Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_6 και των Συμπλόκων $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3] \cdot (Cl)$ και $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$.

(591, 613, 652, 703 nm). Το φάσμα εκπομπής του $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3] \cdot (Cl)$ παρουσιάζει μόνο την μετάπτωση ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ στα 613 nm σε πολύ χαμηλή ένταση. Η απόδοση φθορισμού είναι $2.28 \times 10^{-3} \%$ για το σύμπλοκο $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3] \cdot (Cl)$ και **2%** για το σύμπλοκο $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$.

Η κορυφή του L_6 μειώνεται αρκετά στο σύμπλοκο $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3] \cdot (Cl)$ και ακόμη περισσότερο στο αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια του υποκαταστάτη L_6 μεταφέρεται καλύτερα στο σύμπλοκο $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$ απ'ότι στο $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3] \cdot (Cl)$. Από το **Σχήμα 3.6.13 β, δ** φαίνονται για το σύμπλοκο $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$ οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τριακτιόντος του ευρωπίου



Σχήμα 3.6.13. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3] \cdot (Cl)$ και $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3] \cdot (Cl)$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$.

Πίνακας 3.6.1. Μήκη κύματος διέγερσης (λ_{exc}), εκπομπής (λ_{em}), μοριακή απορροφητικότητα (ϵ), απορρόφηση στο λ_{exc} (**A**), εμβαδόν της πιο έντονης κορυφής των μεταπτώσεων των Ln^{3+} (**F**)*, απόδοση φθορισμού (**Φ** %) των συμπλόκων $[Ln(L_x)_n]$ ($x = 1-6$, $n = 1$ ή 2) και $[Ln(L_x)(acacF_3)_n]$ ($x = 1-6$, $n = 2$ ή 3).

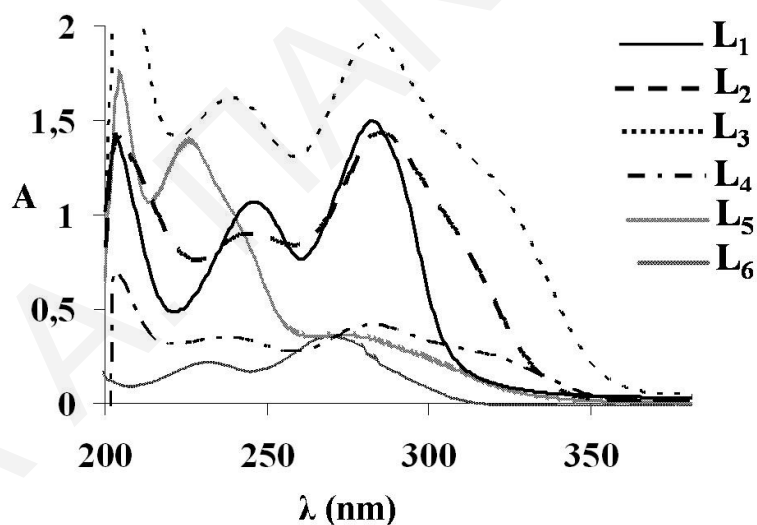
Μόριο	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	$\epsilon \times 10^4$ ($M^{-1}cm^{-1}$)	A	F	Φ (%)
L₁						
⁷³ [Sm(L ₁)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)].2H ₂ O	280	647	8.6	86	828	0.07
[Sm(L ₁)(acacF ₃) ₂ (NO ₃)]	280	647	11.8	118	3440	0.20
⁷⁴ [Eu(L ₁)Cl ₃ (MeOH) ₂].(MeOH)	280	613	11.3	113	2965	0.14
[Eu(L ₁)(acacF ₃) ₂ (MeOH) ₂]	280	613	14.6	146	5959	0.28
L₂						
[Sm(L ₂)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)].2H ₂ O	280	647	10.5	105	2361	0.15
[Sm(L ₂)(acacF ₃) ₃]	280	647	10.9	109	4408	0.28
[Eu(L ₂)Cl ₃ (MeOH) ₂].(MeOH)	280	613	21.3	213	5899	0.19
[Eu(L ₂)(acacF ₃) ₃]	280	613	14.5	145	7186	0.34
L₃						
[Sm(L ₃) ₂ (NO ₃) ₃]	280	647	10.8	108	678	0.04
[Sm(L ₃)(acacF ₃) ₃]	280	647	11.2	112	7902	0.49
[Eu(L ₃) ₂ Cl ₂ (MeOH) ₂]	280	613	17.4	174	13193	0.77
[Eu(L ₃)(acacF ₃) ₃]	280	613	11.7	117	25923	1.5
L₄						
[Sm(L ₄)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	280	647	5.72	57	337	0.04
[Sm(L ₄)(acacF ₃) ₃]	280	647	7.23	72	2118	0.20
[Eu(L ₄)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH)	280	613	4.96	49	1584	0.22
[Eu(L ₄)(acacF ₃) ₃]	280	613	7.68	77	15744	1.4
L₅						
[Sm(L ₅)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	280	647	3.85	38.5	0	0
[Sm(L ₅)(acacF ₃) ₃]	280	647	9.48	94.8	557	0.04
[Eu(L ₅)Cl ₃ (MeOH) ₃].(MeOH)	280	613	5.32	53.2	303	0.04
[Eu(L ₅)(acacF ₃) ₃]	280	613	9.64	96.4	703	0.05
L₆						
[Sm(L ₆)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)].2H ₂ O	280	647	9.84	98	2106	0.15
[Sm(L ₆)(acacF ₃) ₃]	280	647	6.84	68	1790	0.18
[Eu(L ₆)Cl ₂ (MeOH) ₃].(Cl ⁻)	280	613	8.15	81	27	2.28×10 ⁻³
[Eu(L ₆)(acacF ₃) ₃]	280	613	4.25	42	12628	2

* Sm³⁺—647 nm, Eu³⁺—613 nm

** Οι τριπλές διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις των υποκαταστατών φαίνονται στον **Πίνακα 3.6.2.1.**

3.6.1 Υπολογισμός Απλών (S_1) Διεγερμένων Καταστάσεων

Η απλή (S_1) ενεργειακή κατάσταση των υποκαταστατών L_1-L_6 υπολογίστηκε από το μεγαλύτερο μήκος κύματος του φάσματος απορρόφησης UV-Vis ενώ η τριπλή (T_1) ενεργειακή κατάσταση από το μεγαλύτερο μήκος κύματος του φάσματος εκπομπής φωσφορισμού. Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 3.6.1.1**, η εφαιπτόμενη της κορυφής η οποία βρίσκεται στις μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος των υποκαταστατών¹⁵⁰ L_1-L_6 βρίσκεται στα 310, 340, 358, 356, 335 και 309 nm αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές δείχνουν ότι η απλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση των L_1-L_6 είναι L_1 32 258, L_2 29 412, L_3 27 933, L_4 28 090, L_5 29 851 και L_6 32 362 cm^{-1} (**Πίνακας 3.6.1.1**). Για τον θεωρητικό υπολογισμό των απλών διεγερμένων καταστάσεων, στην αέρια κατάσταση, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Gaussian 98.¹³⁴ Από τους θεωρητικούς υπολογισμούς βρέθηκε για τις απλές διεγερμένες καταστάσεις L_1 30 854, L_2 25 957, L_3 25 371, L_4 25 415, L_5 26 615 και L_6 33 386 cm^{-1} (**Πίνακας 3.6.2.1**).



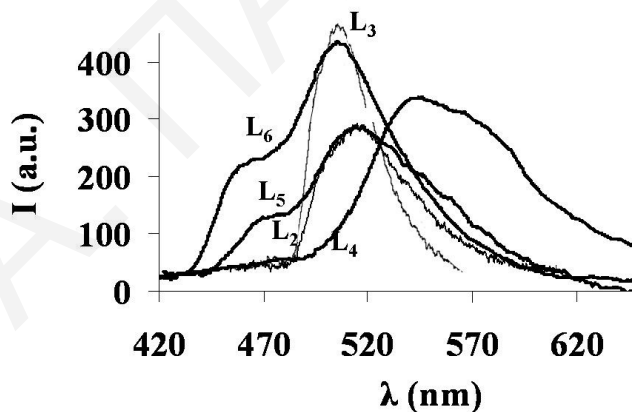
Σχήμα 3.6.1.1. Φάσματα Απορρόφησης των Υποκαταστατών L_1-L_6 (μεθανόλη, $C=1.0 \times 10^{-5}$ M).

3.6.2 Φωσφορισμός – Υπολογισμός Τριπλών (T_1) Διεγερμένων Καταστάσεων

Για τον πειραματικό προσδιορισμό των τριπλών καταστάσεων χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα γαδολινίου ($Gd1-Gd6$) του τύπου $[Gd(L_x)_n(NO_3)_3(H_2O)]$ ($x=1-6$, $n=1$ ή 2). Η τριπλή ενεργειακή κατάσταση των υποκαταστατών δεν επηρεάζεται σημαντικά από το μέταλλο αφού

το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, του Gd^{3+} βρίσκεται στα $32\,000\text{ cm}^{-1}$,¹⁵¹ πολύ υψηλό για να γίνει μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη. Επομένως το φάσμα φωσφορισμού των $[Gd(L_x)_n(NO_3)_3(H_2O)]$ ($x=1-6$, $n=1$ ή 2) μας επιτρέπει να εκτιμήσουμε την τριπλή ενεργειακή κατάσταση (${}^3\pi^*$) των υποκαταστατών στις σύμπλοκες ενώσεις. Οι μετρήσεις φωσφορισμού των έξι συμπλόκων γαδολινίου (**Gd1-Gd6**) έγιναν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου με διέγερση από πηγή αζώτου ($\lambda_{exc}=337\text{ nm}$) (**Σχήμα 3.6.2.1**). Για τον συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη L_1 η μέτρηση φωσφορισμού δεν ήταν εφικτή επειδή το σύμπλοκο $[Gd(L_1)(NO_3)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O$ δεν είχε έντονο σήμα φωτός.

Τα φάσματα φωσφορισμού των συμπλόκων $[Gd(L_2)(NO_3)_3(H_2O)]$, $[Gd(L_3)_2(NO_3)_3]$ και $[Gd(L_4)(NO_3)_3(H_2O)]$ στους 77K δείχνουν από μία κορυφή στα 510, 505 και 540 nm αντίστοιχα. Τα φάσματα φωσφορισμού των συμπλόκων $[Gd(L_5)(NO_3)_3(H_2O)]$ και $[Gd(L_6)(NO_3)_3(H_2O)]$ έδειξαν από ένα μέγιστο στα 509 και 500 nm αντίστοιχα και από έναν ώμο πολύ μικρότερης έντασης στα $\sim 470\text{ nm}$ ο οποίος οφείλεται στο γεγονός ότι με την πάροδο του χρόνου τα δείγματα φτάνουν σε θερμοκρασία δωματίου (**Σχήμα 3.6.2.1**).



Σχήμα 3.6.2.1. Φάσματα Φωσφορισμού των Συμπλόκων $[Gd(L_x)_n(NO_3)_3(H_2O)]$ ($x=2-6$, $n=1$ ή 2) στους 77K.

Πίνακας 3.6.2.1. Φωτοφυσικές Ιδιότητες των Σύμπλοκων $[\text{Gd}(\text{L}_x)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($x=1-6$) και των Υποκαταστατών L_1 - L_6 .

Μόριο	$S_1^{\text{περ.}}$ S_1^{α} (cm ⁻¹)	S_1^{ZINDO} S_1^{β} (cm ⁻¹)	$T_1^{\text{περ.}}$ (λ_m) T_1^{α} (cm ⁻¹)	T_1^{ZINDO} (λ_m) T_1^{β} (cm ⁻¹)	$\Delta E(^1\Pi\Pi)$ $\Delta E(^3\Pi\Pi^*)$ (cm ⁻¹)	Σύμπλοκο	$\Delta E(^3\Pi\Pi)$ $\Delta E(^5D_0)$ (cm ⁻¹)	Σύμπλοκο	$\Delta E(^3\Pi\Pi)$ $\Delta E(^5D_0)$ (cm ⁻¹)	Σύμπλοκο	$\Delta E(^3\Pi\Pi)$ $\Delta E(^5D_0)$ (cm ⁻¹)
Haac	31	-	22 800	-	-	-	5 300	-	5 300	-	4 800
F₃	645	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L₁	32	30	-	23 911 (418)	6 943	3	6 411	3	6 411	1	5 911
	258	854	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L₂	29	25	19 608	22 116 (452)	9 804	8	2 108	8	2 108	6	1 608
	412	957	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L₃	27	25	19 803	21 060 (475)	8 130	12	2 303	12	2 303	10	1 803
	933	371	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L₄	28	25	18 518	21 121 (473)	9 572	16	1 018	16	1 018	14	518
	090	415	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L₅	29	26	19 646	20 952 (477)	10 205	21	2 146	21	2 146	19	1 646
	851	615	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L₆	32	33	20 000	19 363 (516)	12 362	25	2 500	25	2 500	23	2 000
	362	386	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^α Οι πειραματικές τιμές S_1 και T_1 των υποκαταστατών L_1 - L_6 αναφέρονται στα σύμπλοκα του γαδολινίου.

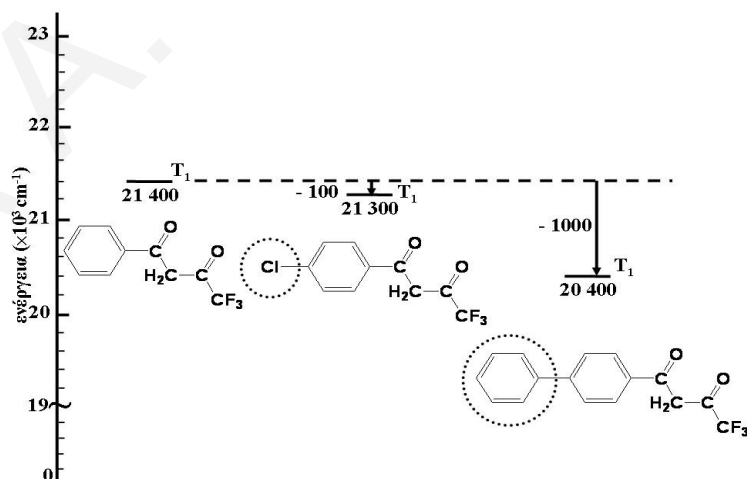
^β Οι υπολογισμένες τιμές S_1 και T_1 με την μέθοδο ZINDO αναφέρονται στους υποκαταστάτες L_1 - L_6 .

* Σύμπλοκα Eu^{3+} : **3** $[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2].(\text{MeOH})$, **8** $[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2].(\text{MeOH})$, **12** $[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$, **16** $[\text{Eu}(\text{L}_4)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3].(\text{MeOH})$, **21** $[\text{Eu}(\text{L}_5)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3].(\text{MeOH})$, **25** $[\text{Eu}(\text{L}_6)\text{Cl}_2(\text{MeOH})_3].(\text{Cl}^-)$.

** Σύμπλοκα Sm^{3+} : **1** $[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$, **6** $[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$, **10** $[\text{Sm}(\text{L}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$, **14** $[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$, **19** $[\text{Sm}(\text{L}_5)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$, **23** $[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$.

Οι τριπλές ενεργειακές καταστάσεις οι οποίες προκύπτουν είναι L_2 19 608, L_3 19 803, L_4 18 518, L_5 19 646 και L_6 20 000 cm^{-1} (Πίνακας 3.6.2.1). Οι τριπλές ενεργειακές καταστάσεις των υποκαταστατών υπολογίστηκαν από το πρόγραμμα ZINDO. Από τους θεωρητικούς υπολογισμούς βρέθηκε L_1 23 911, L_2 22 116, L_3 21 060, L_4 21 121, L_5 20 952 και L_6 19 363 cm^{-1} (Πίνακας 3.6.2.1, Σχήμα 3.6.2.3). Οι θεωρητικές τιμές της τριπλής κατάστασης (Gaussian 98)¹³⁴ είναι ψηλότερες από τις αντίστοιχες πειραματικές, με εξαίρεση την τιμή της τριπλής κατάστασης του υποκαταστάτη L_6 . Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι επειδή για τον πειραματικό προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα γαδολινίου, $[\text{Gd}(\text{L}_x)_n(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($x=1-6$, $n=1$ ή 2), ενώ το υπολογιστικό μοντέλο εφαρμόστηκε για τους οργανικούς υποκαταστάτες.

Από τις τιμές των τριπλών καταστάσεων T_1 του Πίνακα 3.6.2.1 παρατηρούμε ότι η τριπλή κατάσταση των υποκαταστατών L_4 (18 518 cm^{-1}) και L_5 (19 646 cm^{-1}), οι οποίοι περιέχουν τις ομάδες $-\text{OCH}_3$ και $-\text{Cl}$ αντίστοιχα, έχει μειωθεί, σε σχέση με τον υποκαταστάτη L_3 (19 803 cm^{-1}). Η εισαγωγή ενός χλωρίου στο αρωματικό μόριο είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της τριπλής ενέργειας του υποκαταστάτη κατά 157 cm^{-1} και η εισαγωγή της μέθοξυ ομάδας είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση κατά 1285 cm^{-1} . Παρόμοια εργασία η οποία έγινε για μόρια β-δικετονών, έδειξε ότι η εισαγωγή ενός χλωρίου στην βενζόυλο-τρίφθορο ακετόνη είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της τριπλής ενέργειας κατά 100 cm^{-1} (*p*-χλώρο-βενζόυλο-τρίφθορο ακετόνη) και η εισαγωγή ενός φαινυλίου (*p*-φαινυλ-βενζόυλο-τρίφθορο ακετόνη) μείωσε την τριπλή κατάσταση κατά 1000 cm^{-1} (Σχήμα 3.6.2.2).⁹¹

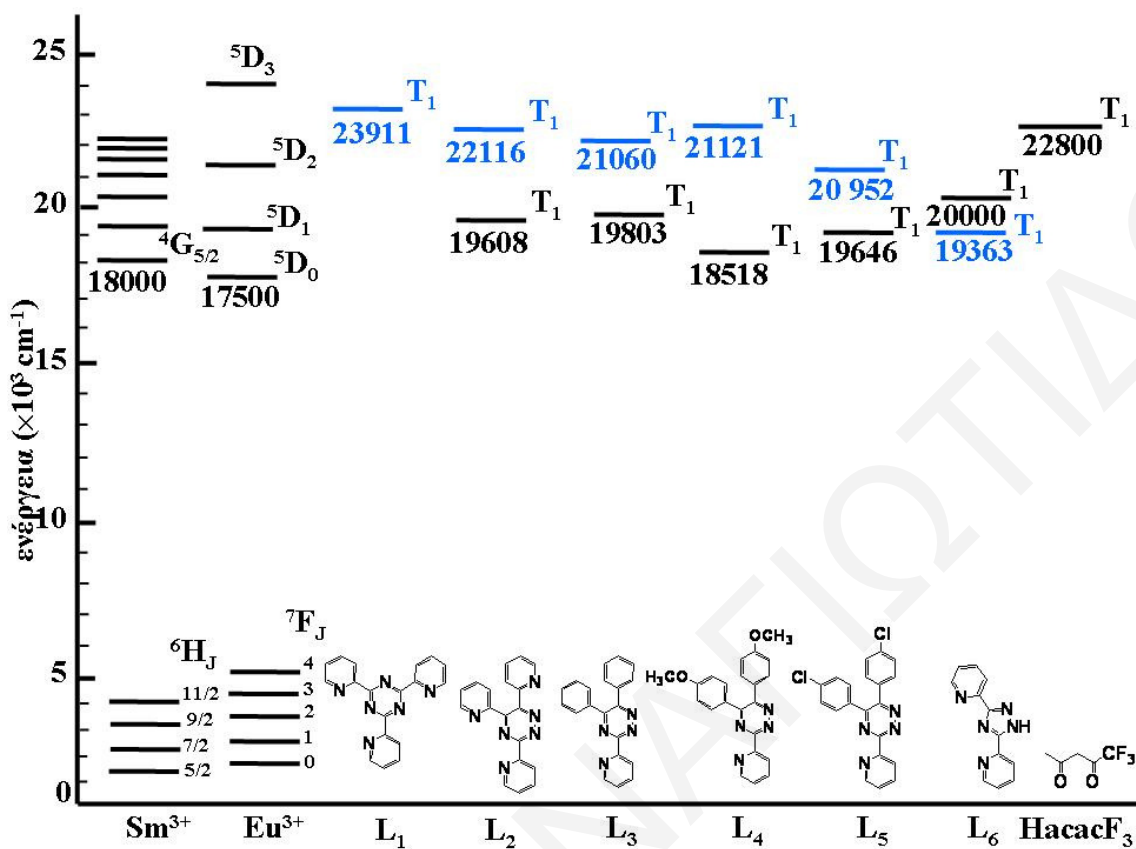


Σχήμα 3.6.2.2 Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Τριπλών Διεγερμένων Καταστάσεων (T_1) της Βενζόυλο-τρίφθορο-ακετόνης στο οποίο Φαίνεται η Μείωση της T_1 Μετά από Εισαγωγή ενός Χλωρίου και ενός Φαινυλίου.

Η διαφορά του υποκαταστάτη 3,5,6-τρις(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_2) από τον υποκαταστάτη 2,4,6-Τρις(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη (L_1) είναι η θέση των αζώτων στον τριαζινικό δαχτύλιο. Στον υποκαταστάτη L_2 τα δύο άζωτα βρίσκονται σε διπλανές θέσεις (1,2,4-τριαζίνη) ενώ στον υποκαταστάτη L_1 είναι σε εναλλάξ θέση το ένα άζωτο ως προς το άλλο (1,3,5-τριαζίνη). Από τις τιμές των τριπλών καταστάσεων T_1 του Πίνακα 3.6.2.1 παρατηρούμε ότι η τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη L_2 ($22\ 116\ \text{cm}^{-1}$) έχει μειωθεί κατά $1\ 795\ \text{cm}^{-1}$ από την τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη L_1 ($23\ 911\ \text{cm}^{-1}$).

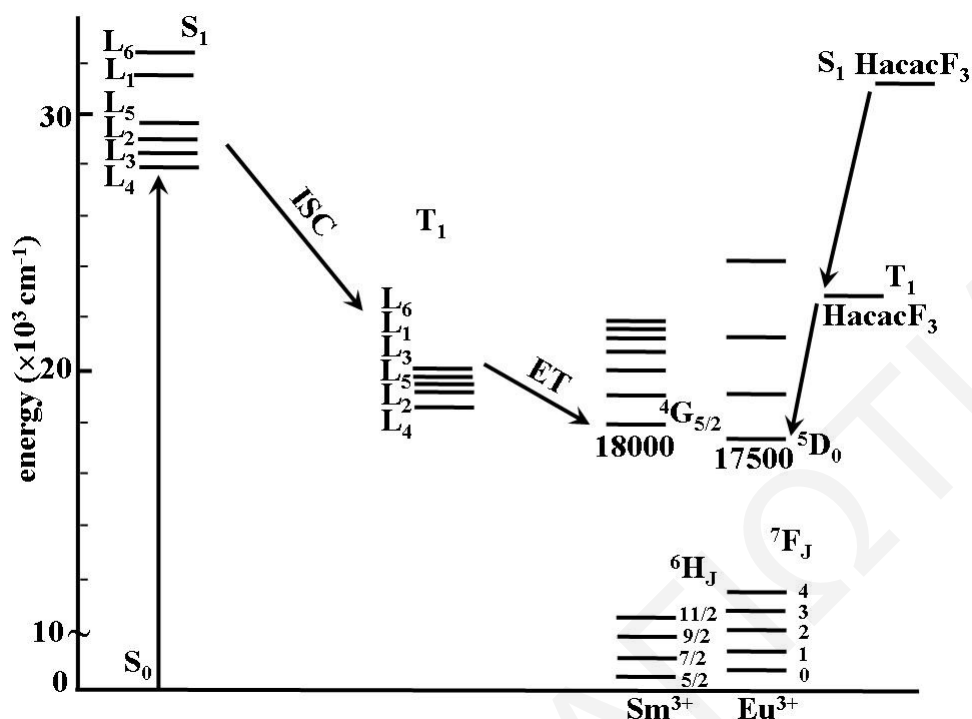
Από τις ενεργειακές αλλαγές στην τριπλή κατάσταση των υποκαταστατών αναμένει κανείς αντίστοιχη αύξηση στις αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων. Όσο πιο κοντά βρίσκεται η τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη προς την κατάσταση εκπομπής του μετάλλου, τόσο πιο αποτελεσματικά (γρήγορα) θα γίνει η μεταφορά ενέργειας προς το μέταλλο. Αυτό βέβαια ισχύει αν μπορούσαμε να κρατήσουμε τους υπόλοιπους παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την απόδοση φθορισμού σταθερούς (αποστάσεις δεσμών υποκαταστάτη-μέταλλο, θερμοκρασία, απόσβεση λόγω συγκρούσεων μορίων του διαλύτη).

Οι ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του Eu^{3+} (5D_0) και Sm^{3+} ($^4G_{5/2}$) βρίσκονται περίπου στα $17\ 500^{152}$ και $18\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ¹⁵³ αντίστοιχα ενώ η τριπλή κατάσταση της 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης βρίσκεται στα $22\ 800\ \text{cm}^{-1}$ ¹⁵⁴ (Σχήμα 3.6.2.3).



Σχήμα 3.6.2.3. Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Τριπλών Διεγερμένων Καταστάσεων (T_1) των Υποκαταστατών L_1 - L_6 (μαύρο χρώμα-πειραματική τιμή, μπλε χρώμα-θεωρητική τιμή ZINDO).

Ο Reinhoudt εισηγήθηκε ότι για να γίνει γρήγορα η μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο, η διαφορά ενέργειας μεταξύ της απλής διεγερμένης και τριπλής διεγερμένης κατάστασης του υποκαταστάτη, ΔE (${}^1\pi^* - {}^3\pi^*$), πρέπει να είναι τουλάχιστον 5000 cm^{-1} .¹¹⁸ Αφού η διαφορά ενέργειας ΔE (${}^1\pi^* - {}^3\pi^*$) για τους υποκαταστάτες L_1 - L_6 είναι μεγαλύτερη από 69000 cm^{-1} (Πίνακας 3.6.2.1) αυτό καθιστά τους υποκαταστάτες κατάλληλους ως ενεργοποιητές του φθορισμού του Eu^{3+} και Sm^{3+} (Σχήμα 3.6.2.4).



Σχήμα 3.6.2.4. Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Μεταφοράς Ενέργειας από τους Υποκαταστάτες L_1-L_6 στα Μέταλλα Sm^{3+} και Eu^{3+} .

Από τους υπολογισμούς των αποδόσεων φθορισμού των συμπλόκων, με την σειρά υποκαταστατών L_1-L_6 (Πίνακας 3.6.1), παρατηρούμε ότι όλα τα σύμπλοκα του Eu^{3+} έχουν μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού από τα αντίστοιχα σύμπλοκα με το Sm^{3+} . Αυτό ήταν αναμενόμενο αφού το Eu^{3+} από μόνο του έχει μεγαλύτερο φθορισμό από το Sm^{3+} .

Επίσης, βλέπουμε ότι όλα τα σύμπλοκα στα οποία στο μέταλλο είναι ενταγμένα και ο αρωματικός υποκαταστάτης και μόρια β-δικετόνης, $[Ln(L_x)(acacF_3)_n]$ ($x = 1-6$, $n = 2$ ή 3), έχουν μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού από το αντίστοιχο τους σύμπλοκο στο οποίο μόνο ο αρωματικός υποκαταστάτης είναι ενταγμένος στο μέταλλο, $[Ln(L_x)_n]$ ($x = 1-6$, $n = 2$ ή 3). Αυτό ισχύει και για τα σύμπλοκα του ευρωπαϊού και για τα σύμπλοκα του σαμαρίου. Η 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνη παίζει καταλυτικό ρόλο ως προς την αποτελεσματικότερη μεταφορά ενέργειας από τον οργανικό υποκαταστάτη στο μέταλλο και επομένως στην αύξηση του φθορισμού των συμπλόκων.

Η διαφορά του υποκαταστάτη L_2 από τον L_1 είναι η θέση των αζώτων στον τριαζινικό δακτύλιο. Τα σύμπλοκα και του ευρωπαϊού και του σαμαρίου με τον υποκαταστάτη L_2 έχουν μεγαλύτερες αποδόσεις φθορισμού σε σχέση με τα αντίστοιχα σύμπλοκα με τον

υποκαταστάτη L_1 . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τριπλή κατάσταση (T_1) του υποκαταστάτη L_2 ($22\ 116\ \text{cm}^{-1}$) βρίσκεται πιο χαμηλά σε ενέργεια από την τριπλή κατάσταση (T_1) του υποκαταστάτη L_1 ($23\ 911\ \text{cm}^{-1}$).

Ο υποκαταστάτης 5,6-Δις(4-μεθοξυφαινυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη L_4 διαφέρει από τον υποκαταστάτη 5,6-Διφαινυλ-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη L_3 ως προς δύο μεθοξυ $-\text{OCH}_3$ ομάδες. και ο υποκαταστάτης 5,6-Δις(4-χλωροφαινυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη L_5 διαφέρει από τον L_3 ως προς δύο χλώρια.

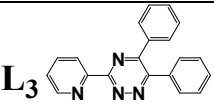
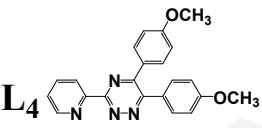
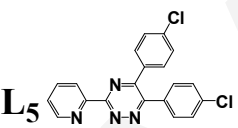
Αφού με την εισαγωγή των δύο μεθοξυ ομάδων η τριπλή ενεργειακή κατάσταση T_1 του υποκαταστάτη L_4 ($18\ 518\ \text{cm}^{-1}$) έχει μειωθεί σε σχέση με την τριπλή κατάσταση του L_3 ($19\ 803\ \text{cm}^{-1}$), θα περίμενε κανείς τα σύμπλοκα του Eu^{3+} με τον υποκαταστάτη L_4 να έχουν υψηλότερες αποδόσεις φθορισμού από τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_3 . Εντούτοις, οι αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_4)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{MeOH})$ ($\Phi=0.22\%$) και $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ ($\Phi=1.4\%$) είναι μικρότερες από τις αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ ($\Phi=0.77\%$) και $[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ ($\Phi=1.5\%$). Το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_4)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3] \cdot (\text{MeOH})$ ($\Phi=0.22\%$) έχει μικρότερη απόδοση φθορισμού από το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ ($\Phi=0.77\%$) επειδή τα δύο μόρια υποκαταστάτη L_3 τα οποία είναι ενταγμένα στο μέταλλο μεταφέρουν περισσότερη ενέργεια στο Eu^{3+} απ' ό τι το ένα μόριο υποκαταστάτη L_4 . Η διαφορά της απόδοσης φθορισμού των συμπλόκων $[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ ($\Phi=1.5\%$) και $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$ ($\Phi=1.4\%$) είναι πολύ μικρή. Ο λόγος για τον οποίο το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$ έχει ελάχιστα πιο μεγάλη απόδοση φθορισμού από το $[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$, παρ' όλο που $T_1^{L_3} > T_1^{L_4}$, είναι ότι μπορεί η εισαγωγή των δύο μεθοξυ ομάδων να χαμηλώνει ενεργειακά την τριπλή κατάσταση, αλλά επίσης αναδιαμορφώνει την κατανομή του απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους στον υποκαταστάτη L_4 . Φαίνεται ότι όσο πιο μεγάλος είναι ο απεντοπισμός του ηλεκτρονιακού νέφους του υποκαταστάτη τόσο πιο εύκολα γίνεται η μεταφορά ενέργειας από αυτόν προς το μέταλλο.

Ο υποκαταστάτης 5,6-Δις(4-χλωροφαινυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη L_5 διαφέρει από τον υποκαταστάτη 5,6-Διφαινυλ-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη L_3 ως προς δύο χλώρια. Η εισαγωγή δύο χλωρίων στον υποκαταστάτη είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της τριπλής ενεργειακής κατάστασης των υποκαταστατών. Από τις τιμές των τριπλών ενεργειακών καταστάσεων και των αποδόσεων φθορισμού παρατηρούμε ότι: α) Η εισαγωγή των ηλεκτραρνητικών χλωρίων στον υποκαταστάτη χαμηλώνει ενεργειακά την τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη L_5 ($19\ 646\ \text{cm}^{-1}$) σε σχέση με του υποκαταστάτη L_3 ($19\ 803\ \text{cm}^{-1}$), β)

γίνεται μεταφορά ενέργειας από τον L_5 στο Sm^{3+} και γ) Δεν παρατηρείται ισχυρός φθορισμός από το μέταλλο. Παρ'όλο που τριπλή κατάσταση ($19\ 646\ cm^{-1}$) βρίσκεται αρκετά κοντά στην κατάσταση εκπομπής του μετάλλου ($18\ 000\ cm^{-1}$), και παρ'όλο που τα φάσματα εκπομπής των δύο συμπλόκων δείχνουν να γίνεται μεταφορά ενέργειας από τον L_5 στο Sm^{3+} εντούτοις δεν παρατηρείται φθορισμός χαρακτηριστικός του μετάλλου. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι επειδή τα δύο χλώρια του υποκαταστάτη L_5 πιθανών να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του διαλύτη και φέρνουν σε άμεση επαφή τον διαλύτη (ο οποίος αποσβένει τον φθορισμό μέσω συγκρούσεων των μορίων του) με το σύμπλοκο.¹⁵⁵

Όπως είδαμε από τις αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων με τους τρεις υποκαταστάτες, παρατηρούμε ότι τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_3 έχουν μεγαλύτερες αποδόσεις φθορισμού (Πίνακας 3.6.2.2).

Πίνακας 3.6.2.2. Απόδοση Φθορισμού (Φ%) Συμπλόκων με τους υποκαταστάτες L_3 , L_4 και L_5 .

Σύμπλοκο	Sm:L	Sm:L:3acacF ₃	Eu:L	Eu:L:3acacF ₃
L₃ 	0.04	0.49	0.77	1.5
L₄ 	0.04	0.20	0.22	1.4
L₅ 	0	0.04	0.04	0.05

Η εισαγωγή της μέθοξυ $-OCH_3$ ομάδας και των χλωρίων $-Cl$ στον υποκαταστάτη μειώνουν την τριπλή ενεργειακή κατάσταση αλλά και την απόδοση φθορισμού των συμπλόκων. Συμβάλλουν πολλοί παράγοντες στην αύξηση του φθορισμού ενός συμπλόκου, εκτός από την ενέργεια της τριπλής κατάστασης. Όπως είδαμε στην συζήτηση για τα σύμπλοκα του Sm^{3+} με τον υποκαταστάτη L_5 , τα χλώρια αποσβένουν τον φθορισμό μέσω συγκρούσεων με τον διαλύτη.

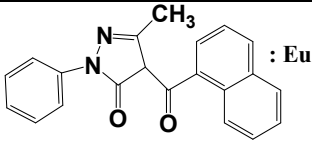
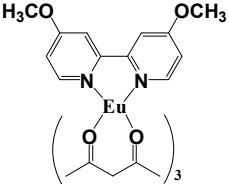
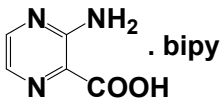
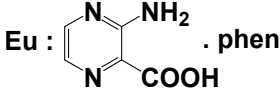
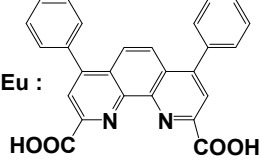
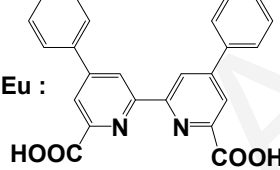
Το σύμπλοκο $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$ έχει την *ψηλότερη απόδοση φθορισμού* ενώ το σύμπλοκο $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3] \cdot (Cl^-)$ έχει την *χαμηλότερη απόδοση φθορισμού* για τα σύμπλοκα με την

σειρά των υποκαταστατών L_1 - L_6 . Τα δύο αυτά σύμπλοκα έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή παρατηρούμε ότι στο σύμπλοκο το οποίο δεν υπάρχουν ενταγμένες β -δικετόνες, δεν μεταφέρεται ενέργεια από τον αρωματικό υποκαταστάτη στο μέταλλο και η απόδοση φθορισμού του συμπλόκου είναι πολύ μικρή. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[Eu(L_6)Cl_2(MeOH)_3] \cdot (Cl^-)$ (**Σχήμα 3.3.6**) δείχνει ότι τα δύο χλώρια τα οποία είναι ενταγμένα στο ευρώπιο σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου. Το ένα χλώριο σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με ένα από τα αρωματικά πρωτόνια και το άλλο χλώριο με ένα από τα υδρογόνα της ενταγμένης μεθανόλης. Οι δεσμοί υδρογόνου προκαλούν απόσβεση του φθορισμού¹⁵⁵ επειδή μέσω αυτών ο διαλύτης (αποσβέστης φθορισμού) έρχεται σε άμεση επαφή με το φθορίζον μόριο. Αυτό είναι και το κύριο πρόβλημα (οι δεσμοί υδρογόνου) στην μελέτη του φθορισμού με πρωτεΐνες. Με την ένταξη των β -δικετονών, η μεταφορά ενέργειας από τον αρωματικό υποκαταστάτη στο ευρώπιο ευνοείται και αυξάνονται πολύ οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στον φθορισμό του ευρωπαϊού με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης φθορισμού.

Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων της απόδοσης φθορισμού, με τα μήκη δεσμών από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, οδηγούν σε κάποιες αξιολογες παρατηρήσεις. Αν συγκρίνουμε τα σύμπλοκα $[Sm(L_1)(acacF_3)_2(NO_3)]$ ($\Phi=0.20\%$) και $[Eu(L_1)(acacF_3)_2(MeOH)_2]$ ($\Phi=0.28\%$) με τα αντίστοιχα σύμπλοκα $[Sm(L_2)(acacF_3)_3]$ ($\Phi=0.28\%$) και $[Eu(L_2)(acacF_3)_3]$ ($\Phi=0.34\%$), για τα οποία έχουμε και τις κρυσταλλικές δομές, παρατηρούμε ότι όλα τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_2 έχουν ψηλότερες αποδόσεις φθορισμού από τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_1 . Αυτό οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι στα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_1 υπάρχουν ενταγμένα μόνο **δύο** μόρια β -δικετόνης ενώ στα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_2 **τρία**.

Από τους υπολογισμούς των αποδόσεων φθορισμού του **Πίνακα 3.6.1**, παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού έχει το σύμπλοκο $[Eu(L_6)(acacF_3)_3]$ ($\Phi=2\%$), μετά το σύμπλοκο $[Eu(L_3)(acacF_3)_3]$ ($\Phi=1.5\%$) και μετά το $[Eu(L_4)(acacF_3)_3]$ ($\Phi=1.4\%$). Τα φάσματα εκπομπής και των τριών αυτών συμπλόκων έδειξαν να γίνεται πλήρης μεταφορά ενέργειας από τον αρωματικό υποκαταστάτη στο ευρώπιο, με αποτέλεσμα η ενέργεια αυτή να χάνεται από το σύμπλοκο εκπέμποντας κόκκινο φθορισμό, χαρακτηριστικό του μετάλλου. Σύγκριση των αποδόσεων φθορισμού με τις αποδόσεις φθορισμού γνωστών συμπλόκων από την βιβλιογραφία, δείχνει ότι τα σύμπλοκα αυτά έχουν τιμές απόδοσης φθορισμού συγκρίσιμες με γνωστών συμπλόκων της βιβλιογραφίας (**Πίνακας 3.6.3**).

Πίνακας 3.6.3. Συντελεστής Μοριακής Απορρόφησης (ϵ), Μέγιστο Μήκος Κύματος στο οποίο απορροφά ο υποκαταστάτης και στο οποίο υπολογίστηκε το (ϵ) (λ_{\max}), Διαλύτης και Απόδοση Φθορισμού (Φ) συμπλόκων από την βιβλιογραφία.

Μόριο	$\epsilon \times 10^4$ $M^{-1} cm^{-1}$	λ_{\max} (nm)	Διαλύτης	Φ (%)	Αναφορά
	6.1	288	ακετονιτρίλιο	0.92	150
	3.5	275	μεθανόλη	1.2	156
Eu :  . bipy	2.58	579.14	δευτεριωμένο νερό	3.3	157
Eu :  . phen	2.4	579.14	δευτεριωμένο νερό	3.9	157
Eu : 	1.9	290	νερό	0.075	158
Eu : 	2.4	290	νερό	0.055	158

3.7 Υπολογισμός Ενέργειας HOMO – LUMO Υποκαταστατών L₁–L₆

Για να διαπιστωθεί ο ακριβής ρόλος επίδρασης της αντικατάστασης με ηλεκτραρνητικές και ηλεκτροθετικές ομάδες των τριαζινικών υποκαταστατών και του τριαζολικού L₁–L₆ στην απόδοση φθορισμού, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Gaussian 98¹³⁴ για να υπολογιστεί η ενέργεια των HOMO και LUMO τροχιακών. Η ενέργεια των HOMO–LUMO τροχιακών φαίνεται στον Πίνακα 3.7.1 και το ενεργειακό τους διάγραμμα στο Σχήμα 3.7.1. Στο Σχήμα

3.7.2 φαίνεται η επίδραση των HOMO–LUMO τροχιακών στην απόδοση φθορισμού των συμπλόκων.

Οι υπολογισμοί της ενέργειας των HOMO και LUMO τροχιακών για τους τριαζινικού τύπου υποκαταστάτες L_1 – L_6 (**Σχήμα 3.7.1**) έδειξαν ότι όσο αυξάνεται η ενέργεια των HOMO τροχιακών η διαφορά ενέργειας $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ μειώνεται ενώ αντίθετα όσο αυξάνεται η ενέργεια των LUMO τροχιακών το $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ αυξάνεται.

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 3.7.1** οι υποκαταστάτες L_1 και L_2 διαφέρουν ως προς την θέση των αζώτων στον τριαζινικό δακτύλιο. Από τον **Πίνακα 3.7.1** παρατηρούμε για τους υποκαταστάτες L_1 (1,3,5-τραζίνη) και L_2 (1,2,4-τραζίνη) ότι η αλλαγή της θέση των αζώτων στον τριαζινικό δακτύλιο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας των HOMO τροχιακών του L_2 κατά 0.447 eV (ως προς τον L_1) με αποτέλεσμα να μειωθεί η διαφορά ενέργειας $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Η απόδοση φθορισμού των συμπλόκων του Eu^{3+} και του Sm^{3+} με τους υποκαταστάτες L_1 και L_2 αυξάνεται όσο μειώνεται η διαφορά ενέργειας μεταξύ των HOMO–LUMO τροχιακών (**Σχήμα 3.7.2 α, γ**). Αυτό ισχύει και για τα σύμπλοκα χωρίς μόρια β-δικετόνης ενταγμένα στο μέταλλο και για σύμπλοκα με ενταγμένες β-δικετόνες.

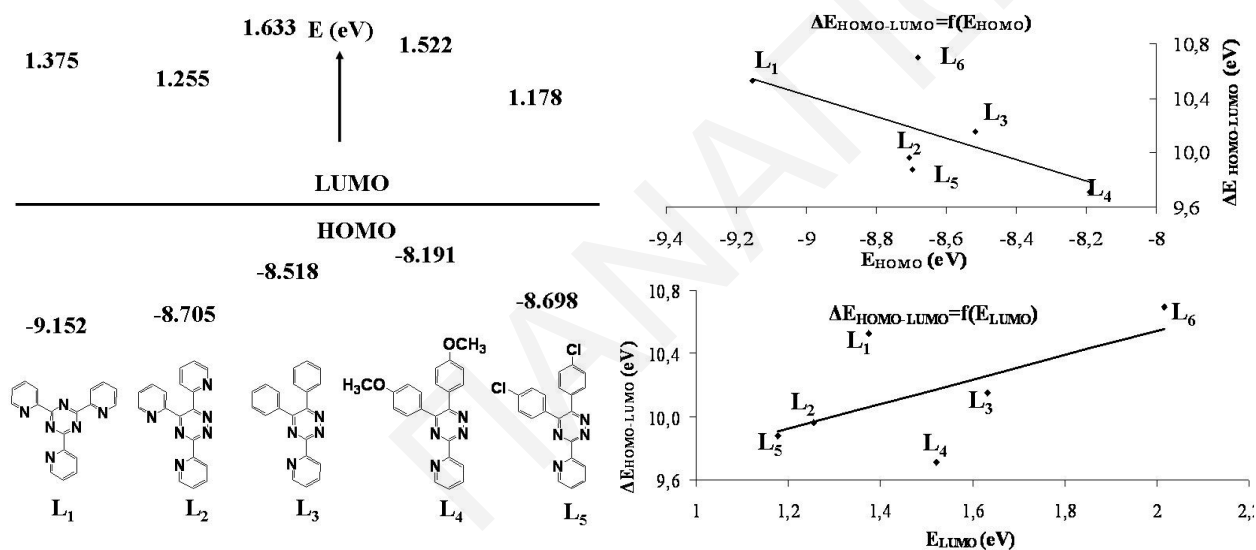
Πίνακας 3.7.1 Ενέργεια HOMO και LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L_1 – L_6 (1eV=8065.54 cm⁻¹).

Υποκαταστάτης	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)
L_1	-9.152	1.375	10.527
L_2	-8.705	1.255	9.96
L_3	-8.518	1.633	10.151
L_4	-8.191	1.522	9.713
L_5	-8.698	1.178	9.876
L_6	-8.682	2.016	10.698

Οι υποκαταστάτες L_4 (–OCH₃) και L_5 (–Cl) διαφέρουν από τον υποκαταστάτη L_3 (–H) ως προς την ηλεκτραρνητικότητα του (**Σχήμα 3.7.1**). Η εισαγωγή της ηλεκτροθετικής μεθόξυ ομάδας (L_4) είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας των HOMO τροχιακών (σε σχέση με τον L_3) (**Σχήμα 3.7.2 γ, δ**) κατά 0.327 eV ενώ η εισαγωγή των δύο χλωρίων (L_5) μείωσε την ενέργεια των LUMO τροχιακών (κατά 0.455 eV) ως προς τον L_3 (**Σχήμα 3.7.2 ε, στ**). Και

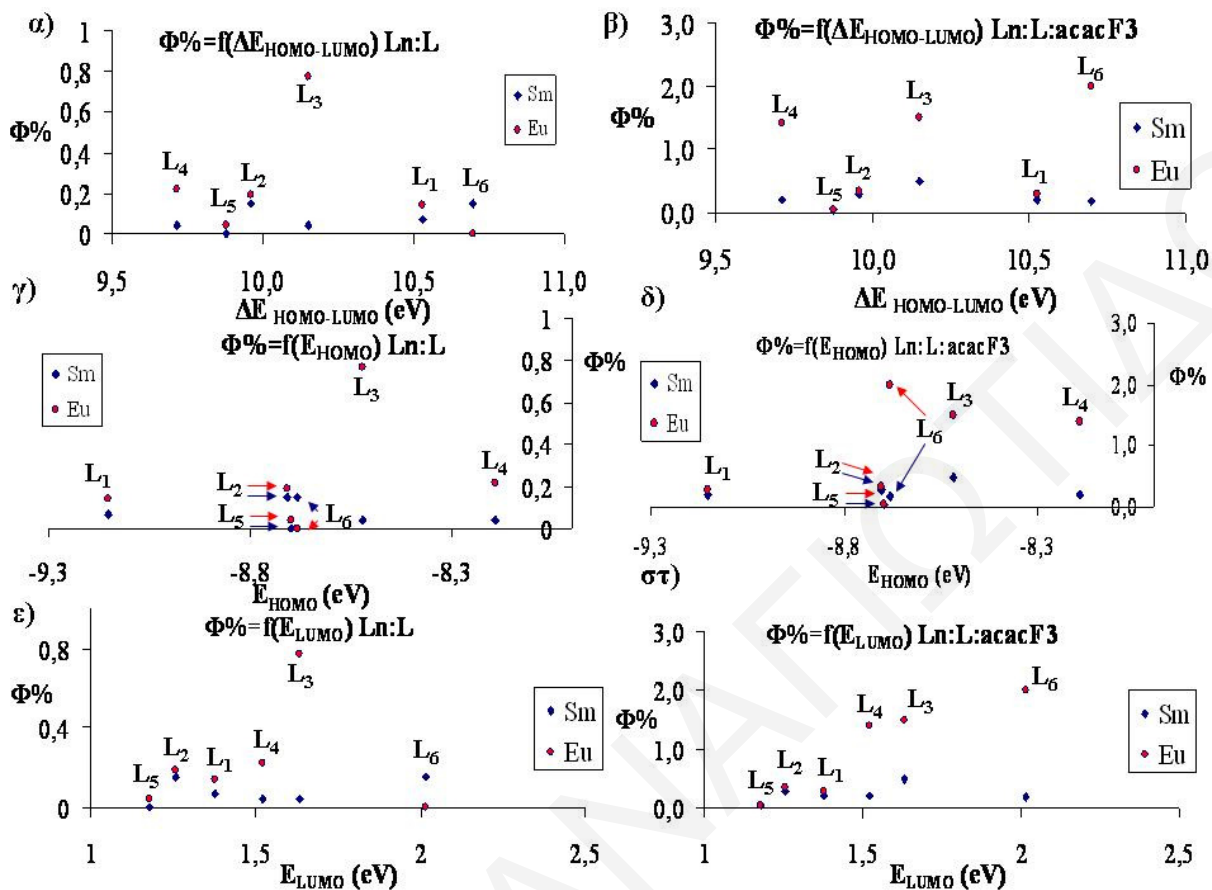
στις δύο περιπτώσεις το αποτέλεσμα ήταν η μείωση της διαφοράς ενέργειας ανάμεσα στα HOMO–LUMO τροχιακά (Σχήμα 3.7.2 α, γ).

Εντούτοις, από το Σχήμα 3.7.2 α, γ παρατηρούμε ότι η απόδοση φθορισμού των συμπλόκων του Eu^{3+} και του Sm^{3+} με τον υποκαταστάτη L_3 είναι μεγαλύτερη από την απόδοση φθορισμού των συμπλόκων με τους υποκαταστάτες L_4 και L_5 . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_3 περιέχουν δύο μόρια αρωματικού υποκαταστάτη με αποτέλεσμα η μεταφορά ενέργειας προς το μέταλλο να αυξάνεται και κατά συνέπεια η εκπομπή του μετάλλου.



Σχήμα 3.7.1 Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα HOMO–LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L_1 – L_6 ($1 \text{ eV} = 8065.54 \text{ cm}^{-1}$).

Η κύρια διαφορά του τριαζολικού υποκαταστάτη L_6 από τους υπόλοιπους τριαζινικούς (L_1 – L_5) είναι ο τριαζολικός δακτύλιος. Η αντικατάσταση του τριαζινικού δακτυλίου από τον τριαζολικό δεν επιδρά πολύ στην ενέργεια των HOMO τροχιακών (Σχήμα 3.7.2 γ, δ) αλλά αυξάνει την ενέργεια των LUMO τροχιακών (2.016 eV) (Πίνακας 3.7.1, Σχήμα 3.7.2 ε, στ).



Σχήμα 3.7.2 Ενεργειακά Διαγράμματα HOMO–LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L₁–L₆ σε Σχέση με την Απόδοση Φθορισμού των Συμπλόκων (σύμπλοκα χωρίς β-δικετόνες α, γ, ε, – σύμπλοκα με ενταγμένες β-δικετόνες β, δ στ).

4. Συζήτηση Αποτελεσμάτων Τετραζινικού Υποκαταστάτη και Συμπλόκων

4.1 Σύνθεση Διπυρηνικών Συμπλόκων

Αφού οι μελέτες φθορισμού έδειξαν πολύ καλές ιδιότητες για την σειρά συμπλόκων με τις τριαζίνες, στην οποία ένα μέταλλο είναι αυτό που εκπέμπει φθορισμό, σκεφτήκαμε ότι σύμπλοκα με ένα παρόμοιο υποκαταστάτη ο οποίος θα μπορούσε να δεσμεύσει δύο μέταλλα, αντί για ένα, θα είχε ακόμη καλύτερες ιδιότητες φθορισμού. Για τον σκοπό αυτό συντέθηκε και χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη (L_7) ο οποίος λόγω των πολλών αζώτων που έχει και από τις δύο πλευρές αναμένεται να δεσμεύει δύο μέταλλα. Η βιβλιογραφία επιβεβαιώνει ότι ο υποκαταστάτης 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη μπορεί να συμπλοκοποιήσει δύο λανθανιδικά ιόντα.¹⁵⁹

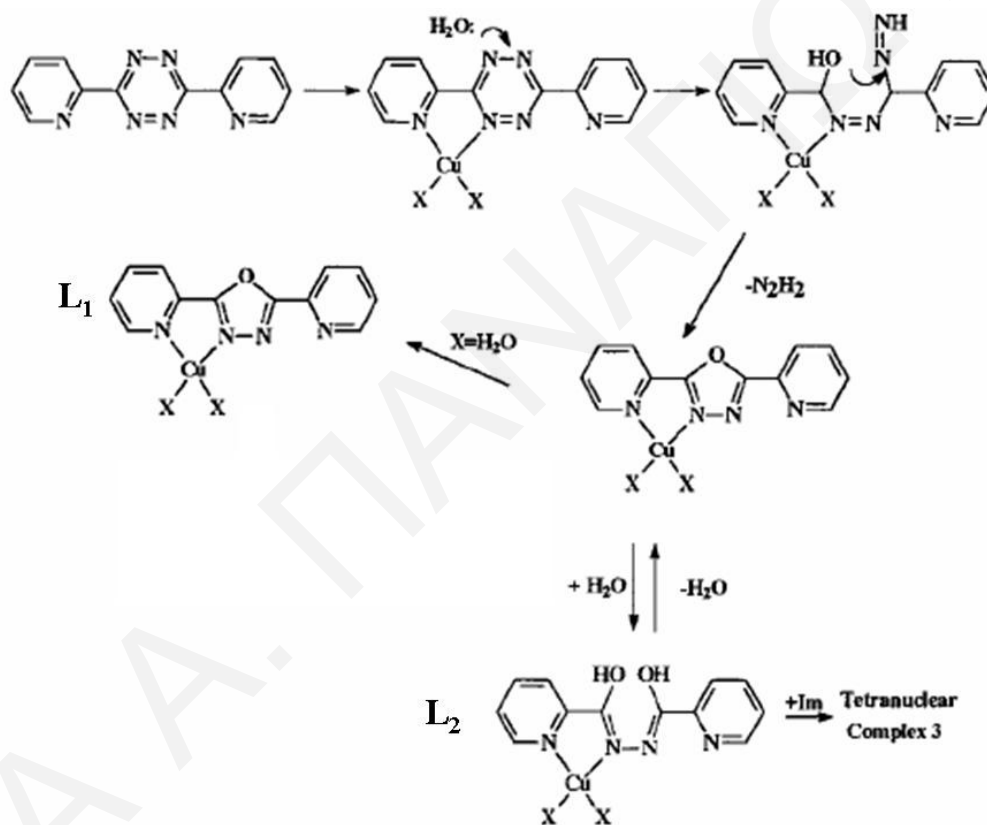
Κατά την διαδικασία σύνθεσης των συμπλόκων παρατηρήθηκε (και στην συνέχεια επιβεβαιώθηκε με επίλυση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων) ότι ο υποκαταστάτης 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη υδρολύεται και σχηματίζεται ένας καινούργιος υποκαταστάτης στον οποίο εντάσσονται τα δύο μέταλλα. Οι παράγοντες οι οποίοι οδηγούν στην υδρόλυση της τετραζίνης είναι: α) η ήπια θέρμανση (~50-60°C) και β) ο χρόνος της αντίδρασης (2-3 μέρες). Μετά από περίπου 1 ½ μέρα, το κόκκινο χρώμα του διαλύματος (το οποίο οφείλεται στην τετραζίνη πριν την υδρόλυση) αλλάζει και ανάλογα με το μέταλλο παίρνει το χρώμα το οποίο φαίνεται στον **Πίνακα 2.3.2.1**.

Συντέθηκαν τα σύμπλοκα $[Ln_2(L_7)_2X_n]$ ($X = \text{NO}_3, \text{Cl}, n = 4, L_7 =$ το μόριο υδρόλυσης το οποίο προκύπτει κατά την συμπλοκοποίηση με τον L_7) (**Σειρά Α**) στα οποία κάθε μόριο υδρολυμένης τετραζίνης συμπλοκοποιεί δύο μέταλλα και τα σύμπλοκα $[Ln_2(L_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ (**Σειρά Β**) στα οποία δύο μέταλλα είναι ενωμένα με δύο μόρια υδρολυμένης τετραζίνης και τέσσερα μόρια β-δικετόνης.

Όλα τα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[Ln_2(L_7)_2X_n]$ ($X = \text{NO}_3, \text{Cl}, n = 4, L_7 =$ το μόριο υδρόλυσης το οποίο προκύπτει κατά την συμπλοκοποίηση με τον L_7) είναι σταθερά στην στερεά κατάσταση και σε διάλυμα και διαλύονται στο νερό και σε αλκοόλες (κυρίως μεθανόλη). Τα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[Ln_2(L_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, τα οποία περιέχουν και τον αρωματικό υποκαταστάτη (L_7) και μόρια β-δικετόνης ενταγμένα στο μέταλλο, είναι αδιάλυτα στο νερό και διαλύονται σε διαλύτες όπως είναι το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο, το ακετονιτρίλιο αλλά και σε αλκοόλες (αιθανόλη, ισοπροπανόλη), κυρίως στην μεθανόλη

4.2 Προτεινόμενος Μηχανισμός Υδρόλυσης Τετραζίνης

Μέχρι στιγμής η βιβλιογραφία δεν αναφέρει οποιοδήποτε μηχανισμό διάσπασης ή υδρόλυσης του μορίου 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη με τα μέταλλα των λανθανιδών. Παρόμοια υδρόλυση την οποία να καταλύει το μέταλλο έχει αναφερθεί με τα μέταλλα Cu(II) ^{160,161} και Ru(II) ¹⁶² και άλλα μέταλλα μετάπτωσης ή σε όξινες συνθήκες.^{163,123} Με τα άλατα του Cu^{II} η υδρόλυση οδηγεί στον σχηματισμό δύο διαφορετικών ειδών τα οποία σταθεροποιούνται με την ένταξη του Cu^{II} κάτω από διαφορετικές συνθήκες (Σχήμα 4.2.1).¹⁶⁰



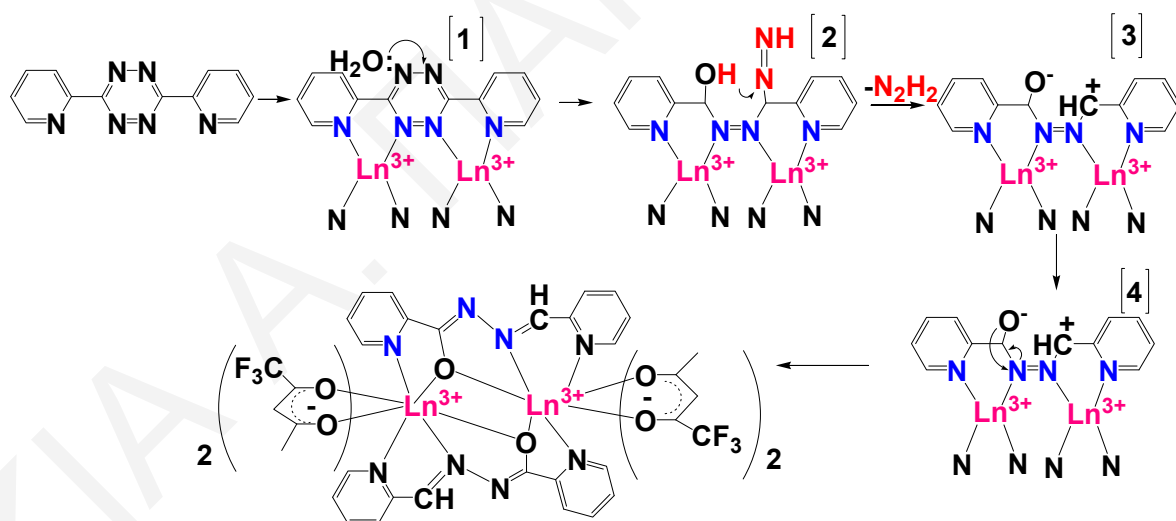
Σχήμα 4.2.1. Πιθανός Μηχανισμός Υδρόλυσης 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνης και Συμπλοκοποίηση με τον Χαλκό (II)

Το μεταλλοϊόν μπορεί να προκαλέσει υδρόλυση με δύο τρόπους: (1) Το μεταλλοϊόν δρα σαν οξύ Lewis και καταλύει την υδρόλυση ακόμη και σε ουδέτερο περιβάλλον (2) το μεταλλοϊόν ενώνεται με τον υποκαταστάτη με τέτοιο τρόπο ώστε πολώνει τους δεσμούς και ευνοεί πυρηνόφιλη προσβολή στο μεταλλικό κέντρο. Ο άνθρακας, ο οποίος ενεργοποιείται από την

ένταξη του ίμινο αζώτου στον Cu^{II} , γίνεται πολύ ευάλωτος προς πυρηνόφιλη προσθήκη από το νερό, το οποίο υπάρχει σε μεγάλη ποσότητα στον διαλύτη. Η προσθήκη του ιμιδαζολικού υποκαταστάτη (Im) μηδενίζει την ισορροπία του υποκαταστάτη L_1 και μέσω ανταλλαγής με ένα μόριο νερού, προωθεί την μετατροπή του L_1 στον L_2 .

Τα λανθανιδικά διπυρηνικά σύμπλοκα $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2\text{X}_n]$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, n = 4, \text{L}_7 =$ το μόριο υδρόλυσης το οποίο προκύπτει κατά την συμπλοκοποίηση με την 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη) (**Σειρά Α**) τα οποία συνθέσαμε, είναι το πρώτο είδος το οποίο απομονώθηκε κατά την υδρόλυση της τετραζίνης.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός υδρόλυσης φαίνεται στο **Σχήμα 4.2.2**. Το λανθανιδικό ιόν μπορεί να δράσει με έναν από τους ακόλουθους τρόπους: (1) Το λανθανιδικό ιόν Ln^{3+} δρα σαν οξύ Lewis και καταλύει την υδρόλυση ακόμη και σε ουδέτερο περιβάλλον. Ο υποκαταστάτης 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη πρωτονιώνεται και γίνεται πολύ ευάλωτος προς πυρηνόφιλη προσθήκη από το νερό (Στάδιο 1). Ο τετραζινικός δακτύλιος σπάζει (Στάδιο 2) και απομακρύνεται το μόριο της υδραζίνης (Στάδιο 3). Το καινούργιο υδρολυμένο μόριο (Στάδιο 4) σταθεροποιείται με την ένταξη του οξυγόνου στο μέταλλο.

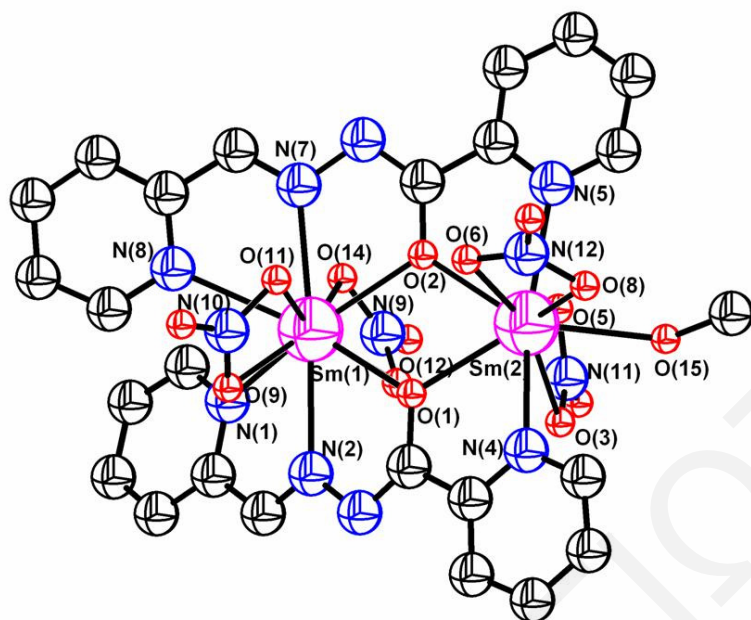


Σχήμα 4.2.2. Προτεινόμενος Μηχανισμός Υδρόλυσης 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνης και Σχηματισμός Σύμπλοκου.

4.3 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

Από τα σύμπλοκα τα οποία έχουν συντεθεί με τον υποκαταστάτη 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη (L_7) έχουν απομονωθεί κρύσταλλοι από τέσσερα διπυρηνικά σύμπλοκα των οποίων η δομή προσδιορίστηκε με περίθλαση Ακτίνων-Χ. Τα σχηματικά διαγράμματα της κρυσταλλικής δομής των συμπλόκων φαίνονται στα **Σχήματα 4.3.1–4.3.3** και τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και τα μήκη δεσμών και οι γωνίες των συμπλόκων φαίνονται στους **Πίνακες 4.3.1–4.3.2**. Οι κρύσταλλοι των συμπλόκων **28** $[Sm_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$, **33** $[Pr_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$, **34** $[Sm_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$, **35** $[Eu_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$ σχηματίστηκαν με αργή εξάτμιση από διάλυμα μεθανόλης. Παρόμοια μόρια με αυτά έχουν συντεθεί με τα μέταλλα των Gd, Er, Yb.¹⁶⁴

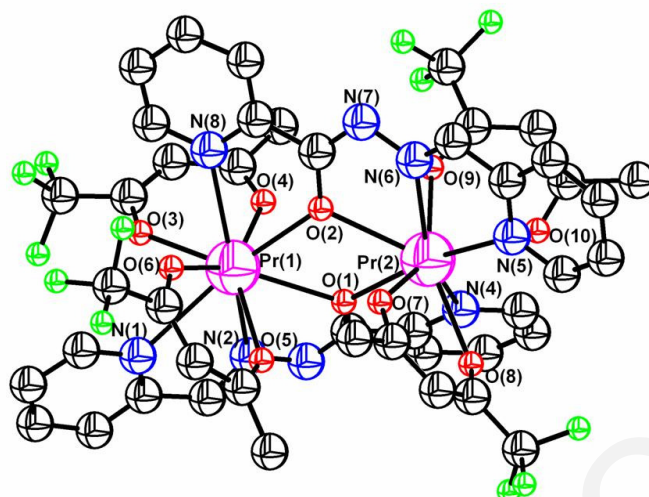
Από το σύμπλοκο **28** $[Sm_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$ απομονώθηκαν κρύσταλλοι με αργή εξάτμιση σε μεθανόλη. Τα δύο άτομα σαμαρίου έχουν διαφορετικό αριθμό ένταξης το καθένα. Το $Sm(1)$ έχει αριθμό ένταξης δέκα και περιβάλλεται από δύο πυριδινικά άζωτα N(1), N(8) (από δύο μόρια υποκαταστάτη L_7), δύο αλειφατικά άζωτα N(2), N(7) (από δύο μόρια υποκαταστάτη L_7), δύο οξυγόνα O(1), O(2) (από δύο μόρια υποκαταστάτη L_7) και τέσσερα οξυγόνα από δύο μόρια νιτρικών O(9), O(11), O(12), O(14). Το $Sm(2)$ έχει αριθμό ένταξης εννιά και περιβάλλεται από δύο πυριδινικά άζωτα N(4), N(5) (από δύο μόρια υποκαταστάτη L_7), δύο οξυγόνα O(1) O(2) (από δύο μόρια υποκαταστάτη L_7), τέσσερα οξυγόνα από δύο μόρια νιτρικών O(3), O(5), O(6), O(8) και ένα οξυγόνο από ένα μόριο μεθανόλης O(15) (**Σχήμα 4.3.1**). Ο λόγος για τον οποίο τα δύο σαμάρια έχουν διαφορετικό αριθμό ένταξης είναι επειδή τα μόρια υποκαταστάτη L_7 βρίσκονται σε *cis-cis* διαμόρφωση το ένα ως προς το άλλο, πάνω και κάτω από το επίπεδο το οποίο σχηματίζεται από τα μέταλλα.



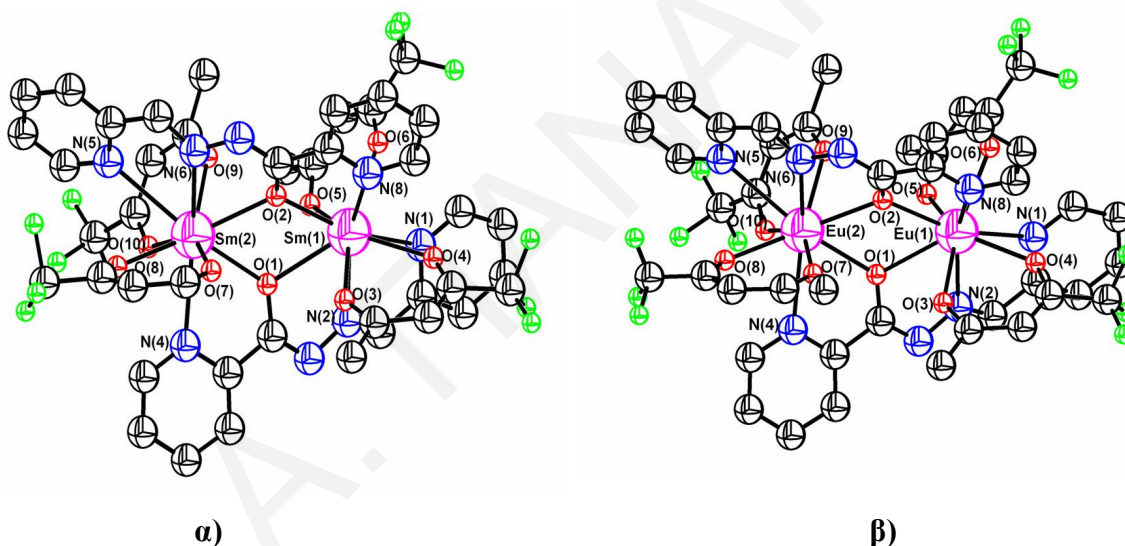
Σχήμα 4.3.1. Σχηματικό Διάγραμμα Κρυσταλλικής Δομής του Συμπλόκου **28** $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ (Πρόγραμμα Diamond).

Από τα σύμπλοκα **33** $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, **34** $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, **35** $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ απομονώθηκαν κρύσταλλοι με αργή εξάτμιση σε μεθανόλη. Και στα τρία σύμπλοκα το κάθε μέταλλο έχει αριθμό ένταξης εννιά και τα δύο μόρια υποκαταστάτη L_7 έχουν *cis-trans* διαμόρφωση το ένα ως προς το άλλο, πάνω και κάτω από το επίπεδο το οποίο σχηματίζεται από τα μέταλλα. Στα μέταλλα εντάσσονται δύο μόρια υδρολυμένου υποκαταστάτη (L_7) και τις υπόλοιπες θέσεις ένταξης του κάθε μετάλλου συμπληρώνουν τέσσερα μόρια 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης, δύο σε κάθε μέταλλο.

Στην σφαίρα ένταξης του κάθε μετάλλου (και στα τρία σύμπλοκα **33**, **34**, **35**) υπάρχουν δύο πυριδινικά άζωτα (από δύο μόρια υποκαταστάτη L_7), ένα αλειφατικό άζωτο, δύο οξυγόνα τα οποία σχηματίζουν γέφυρες με τα Ln (από δύο μόρια υποκαταστάτη L_7) και τέσσερα οξυγόνα από δύο μόρια 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης. Τα δύο μόρια υποκαταστάτη L_7 έχουν *cis-trans* διαμόρφωση το ένα ως προς το άλλο, πάνω και κάτω από το επίπεδο το οποίο σχηματίζεται από τα μέταλλα (**Σχήμα 4.3.2**, **Σχήμα 4.3.3**).



Σχήμα 4.3.2. Σχηματικό Διάγραμμα Κρυσταλλικής Δομής του Συμπλόκου **33** $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ (Πρόγραμμα Diamond).



Σχήμα 4.3.3. Σχηματικά Διαγράμματα Κρυσταλλικών Δομών των Συμπλόκων **α)** **34** $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ και **β)** **35** $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ (Πρόγραμμα Diamond).

Η απόσταση $\text{Sm}\cdots\text{Sm}$ στο σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ είναι 4.042 Å. Οι αποστάσεις μεταξύ των μετάλλων στο σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ είναι $\text{Pr}\cdots\text{Pr}$ (4.225 Å), στο σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ $\text{Sm}\cdots\text{Sm}$ (4.138 Å) και στο σύμπλοκο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ (4.130 Å). Παρατηρούμε ότι για τα σύμπλοκα με τις β-δικετόνες, όσο προχωράμε προς τα δεξιά στον περιοδικό πίνακα (από το πρασεοδύμιο προς το ευρώπιο), η ιοντική ακτίνα μειώνεται (λανθανιδική συστολή) και επομένως η απόσταση δεσμού $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ μικραίνει.

Οι καινούργιες κρυσταλλικές δομές και των τεσσάρων συμπλόκων δείχνουν ότι τα δύο μέταλλα σχηματίζουν γέφυρες με δύο οξυγόνα, τα οποία βρίσκονται σχεδόν στο ίδιο επίπεδο. Το άθροισμα των γωνιών της κάθε γέφυρας Ln-O-Ln-O είναι σχεδόν ίσο με 360 ° σε όλα τα σύμπλοκα. Από τις δομές των τεσσάρων συμπλόκων παρατηρήθηκε ότι όσο κινούμαστε από τα αριστερά προς τα δεξιά στον περιοδικό πίνακα, δηλαδή από το πρασεοδύμιο προς το ευρώπιο, τα μήκη δεσμών τα οποία σχηματίζουν τα μέταλλα με τα οξυγόνα μικραίνουν, ως αποτέλεσμα της λανθανιδικής συστολής.

Το μέσο μήκος δεσμού Sm-O (γεφυρωτικά) στο σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ είναι 2.409 Å και στο σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ 2.452 Å (**Πίνακας 4.3.3**). Το μήκος δεσμού Sm-O (γεφυρωτικό) είναι παρόμοιο με το μέσο μήκος δεσμού των συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{o-MBA})_3\text{phen}]_2$ (όπου *o-MBA*=ορθο-μέθυλ-βενζοϊκό οξύ)¹⁶⁵ (2.553 Å) και $[(\text{n}^5:\text{n}^1\text{-CpSm})[(\mu:\text{n-L})]_2[\text{n}^5\text{-CpSm}]$ (όπου *L*=*trans*-(±-2,2'-[1,2-κυκλοεξαδιενύλ]δισ(ιμινομέθυλ)] διφαινόλη)¹⁶⁶ (2.439 Å) (**Πίνακας 4.3.3**). Το μέσο μήκος δεσμού Pr-O (γεφυρωτικό) στο σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ είναι 2.129 Å, λίγο μικρότερο από το μέσο μήκος δεσμού 2.433 Å του συμπλόκου $[\text{Pr}_2(\text{L}_1)_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ¹⁶⁷ (όπου *L*₁=(*N,N'*-δισ-(2-υδροξυβένζυλο)-*N,N'*-δισ(2-πυριδυλμέθυλο)-αιθυλενοδιαμίνη). Το μέσο μήκος δεσμού του συμπλόκου $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ είναι 2.452 Å είναι σχεδόν ίσο με την τιμή 2.455 Å για το σύμπλοκο $[\text{Eu}_2(\text{O}dpp)-(\mu\text{-O}dpp)_3]$ (όπου *HOdpp*=2,6-διφαινυλ-φαινόλη).¹⁶⁸

Το άθροισμα των γωνιών Ln(1)-O(1)-Ln(2), O(1)-Ln(2)-O(2), Ln(2)-O(2)-Ln(1) και O(2)-Ln(1)-O(1) στο σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ είναι ίσο με 359.08 deg, 356.91° στο σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, 357.39° στο σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ και 357.83° στο σύμπλοκο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$. Παρατηρούμε ότι για κάθε σύμπλοκο το άθροισμα των γωνιών είναι περίπου ίσο με 360°. Αυτό μας δείχνει ότι και στα τέσσερα σύμπλοκα τα άτομα Ln(1), O(1), Ln(2) και O(2) βρίσκονται περίπου στο ίδιο επίπεδο (**Πίνακας 4.3.3**).

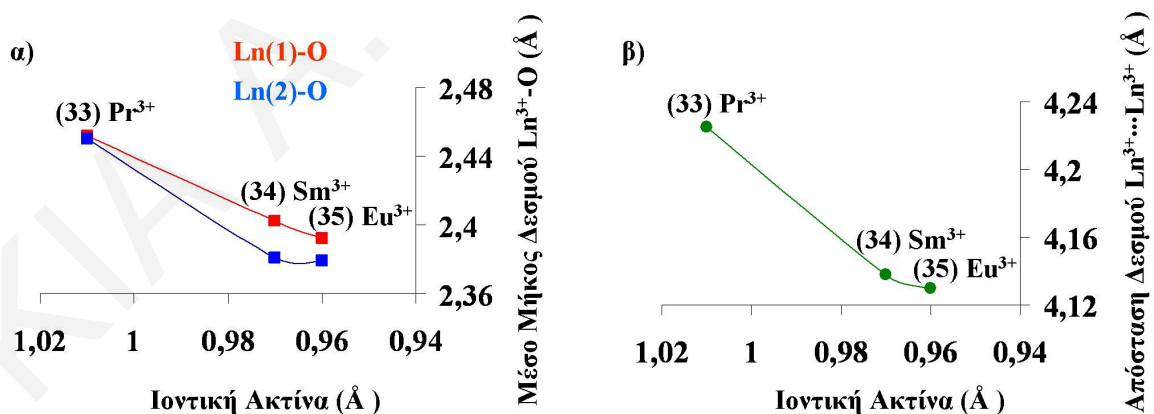
Στο σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ τα μήκη των δεσμών Sm(1)-N(1) (πυριδινικό άζωτο) (2.636 Å) και Sm(1)-N(2) (αλειφατικό άζωτο) (2.557 Å) από το ένα μόριο υποκαταστάτη *L*₇ είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα μήκη δεσμών Sm(1)-N(8) (πυριδινικό άζωτο) (2.676 Å) και Sm(1)-N(7) (αλειφατικό άζωτο) (2.569 Å) από το δεύτερο μόριο υποκαταστάτη *L*₇. Το ίδιο συμβαίνει και με το Sm(2) στο οποίο είναι ενταγμένα δύο πυριδινικά άζωτα, το καθένα από ένα μόριο υποκαταστάτη *L*₇, με μήκη δεσμών Sm(2)-N(4) 2.590 Å και Sm(2)-N(5) 2.553 Å. Παρατηρούμε ότι οι δεσμοί που σχηματίζει το Sm(2) με τα πυριδινικά άζωτα N(5) και N(4) είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους δεσμούς τους οποίους σχηματίζει το Sm(1) με τα πυριδινικά άζωτα N(1) και N(8). Αυτό συμβαίνει επειδή

στο Sm(1) είναι ενταγμένα συνολικά δέκα άτομα ενώ στο Sm(2) εννιά. Το συνολικό μέσο μήκος του δεσμού Sm-N είναι 2.597 Å, παρόμοιο με το αντίστοιχο μήκος του συμπλόκου [Sm(*o*-MBA)₃phen]₂¹⁶⁵ 2.628 Å.

Το μέσο μήκος δεσμού Ln-N (πυριδινικό άζωτο) για το σύμπλοκο [Pr₂(L₇)₂(acacF₃)₄] είναι 2.763 Å, για το σύμπλοκο [Sm₂(L₇)₂(acacF₃)₄] 2.682 Å και για το σύμπλοκο [Eu₂(L₇)₂(acacF₃)₄] 2.683 Å. Ενώ το μέσο μήκος Ln-N (αλειφατικό άζωτο) για το σύμπλοκο [Pr₂(L₇)₂(acacF₃)₄] είναι 2.616 Å, για το σύμπλοκο [Sm₂(L₇)₂(acacF₃)₄] 2.661 Å και για το σύμπλοκο [Eu₂(L₇)₂(acacF₃)₄] 2.668 Å. Παρατηρούμε ότι και στα τρία β-δικετονικά σύμπλοκα, τα μέταλλα Ln έχουν ισχυρότερη αλληλεπίδραση με τα αλειφατικά άζωτα παρά με τα πυριδινικά.

Το μέσο μήκος δεσμών Sm-O (νιτρικά) στο σύμπλοκο [Sm₂(L₇)₂(NO₃)₄(CH₃OH)] είναι 2.514 Å, παρόμοιο με το αντίστοιχο μέσο μήκος δεσμών 2.688 Å του συμπλόκου [Sm(terpy)(acac)(NO₃)₂].¹⁴⁰ Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα φαίνονται στον Πίνακα 4.3.1 και τα μήκη-γωνίες δεσμών στον Πίνακα 4.3.2.

Το μέσο μήκος δεσμού Ln-O (οξυγόνο 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης) για το σύμπλοκο σύμπλοκο [Pr₂(L₇)₂(acacF₃)₄] είναι 2.451 Å, για το σύμπλοκο [Sm₂(L₇)₂(acacF₃)₄] 2.391 Å και για το σύμπλοκο [Eu₂(L₇)₂(acacF₃)₄] 2.386 Å. Στο Σχήμα 4.3.4 α) φαίνεται το μήκος δεσμού Ln-O (οξυγόνα β-δικετόνης) και στο Σχήμα 4.3.4 β) η απόσταση Ln³⁺...Ln³⁺ σε σχέση με την ιοντική ακτίνα των Ln³⁺.



Σχήμα 4.3.4. α) Μέσο Μήκος Δεσμού Ln-O (οξυγόνα β-δικετόνης) Συναρτήσεως της Ιοντικής Ακτίνας Ln³⁺ και **β)** Απόσταση Ln³⁺...Ln³⁺ Συναρτήσεως της Ιοντικής Ακτίνας Ln³⁺ (Pr³⁺ σύμπλοκο 33, Sm³⁺ σύμπλοκο 34, Eu³⁺ σύμπλοκο 35).

Από το **Σχήμα 4.3.4** παρατηρούμε ότι όσο προχωρούμε προς τα δεξιά στον περιοδικό πίνακα (απο το πρασεοδύμιο προς το ευρώπιο), το μήκος δεσμού Ln-O και η απόσταση $\text{Ln}^{3+} \cdots \text{Ln}^{3+}$ μικραίνουν. Όσο προχωράμε προς τα δεξιά, η ιοντική ακτίνα μειώνεται (λανθανιδική συστολή) και επομένως το μήκος του δεσμού Ln-O και η απόσταση δεσμού $\text{Ln}^{3+} \cdots \text{Ln}^{3+}$ γίνονται ισχυρότεροι. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα φαίνονται στον **Πίνακα 4.3.1** και τα μήκη-γωνίες δεσμών στον **Πίνακα 4.3.2**.

Πίνακας 4.3.1. Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα των Σύμπλοκων Ενώσεων **28** [Sm₂(L⁷)₂(NO₃)₄(CH₃OH)], **33** [Pr₂(L⁷)₂(acacF₃)₄], **34** [Sm₂(L⁷)₂(acacF₃)₄], **35** [Eu₂(L⁷)₂(acacF₃)₄].

	28 (sm34)	33 (prp170_3)	34 (sm169)	35 (eutnaf)
Εμπειρικός Τύπος	C ₂₅ H ₂₂ N ₁₂ O ₁₅ Sm ₂	C ₄₄ H ₃₂ N ₈ O ₁₀ F ₁₂ Pr ₂	C ₄₄ H ₃₂ N ₈ O ₁₀ F ₁₂ Sm ₂	C ₄₄ H ₃₂ N ₈ O ₁₀ F ₁₂ Eu ₂
Μοριακό Βάρος	1030.23	1342.58	1361.48	1364.69
Θερμοκρασία T (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Μήκος Κύματος λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	<i>P2₁/a</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	13.5368(7)	13.8929(11)	13.789	13.8182(5)
<i>b</i> (Å)	14.8931(8)	21.7047(19)	21.392	21.3450(10)
<i>c</i> (Å)	16.8090(9)	16.7546(15)	16.832	16.9515(8)
<i>α</i> (deg)	89.992(4)	90.041(7)	89.98	90.005(4)
<i>β</i> (deg)	91.095(4)	92.746(7)	93.73	94.378(4)
<i>γ</i> (deg)	89.996(4)	89.987(7)	90.03	90.050(3)
<i>V</i> (Å ³)	3388.2(3)	5046.4(7)	4954.5	4985.2(4)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>d</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.217	1.725	1.823	1.796
abs coeff (cm ⁻¹)	1.777	2.014	2.454	2.599
<i>F</i> (000)	1188	2504	2656	2628
<i>θ</i> περιοχή συλλογής δεδομένων (deg)	2.99-31.16	3.05-32.47	3.07-30.42	3.11-31.28
Ranges of <i>h, k, l</i>	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -32 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -29 ≤ <i>k</i> ≤ 31 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 33
refl. collected/unique	9696/7712	16088/8464	13898/8117	15151/8346
<i>R</i> _{int}	0.0270	0.0852	0.0629	0.0465
data/restraints/parameters	9696/0/563	16088/0/685	13898/0/717	15151/0/681
GOF on <i>F</i> ²	0.991	0.960	1.104	0.968
<i>α, β</i> in weighting scheme	0.0281, 0.0000	0.1145, 0.0000	0.0894, 0.0000	0.1223, 0.0000
final <i>R/R_w</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0215/0.0487	0.0696/0.1743	0.0554/0.1598	0.0594/0.1813
final <i>R/R_w</i> indices (all data)	0.0309/0.0495	0.1139/0.2138	0.0964/0.1690	0.1072/0.1963
largest diff. peak/hole (e Å ⁻³)	1.357/-0.660	5.417/-1.837	2.935/-2.803	5.922/-1.431

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR = \frac{[\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2) / \sum w |F_o|^2]^{1/2}}{GOF = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}}{w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (\alpha P)^2 + \beta P]}, \text{ όπου } P = (F_o^2) + 2 F_c^2 / 3.$$

Πίνακας 4.3.2. Μήκη Δεσμών (Å) και γωνίες (deg) Ενώσεων **28** [Sm₂(L_{7'})₂(NO₃)₄(CH₃OH)], **33** [Pr₂(L_{7'})₂(acacF₃)₄], **34** [Sm₂(L_{7'})₂(acacF₃)₄], **35** [Eu₂(L_{7'})₂(acacF₃)₄].

28 [Sm ₂ (L _{7'}) ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ OH)]			
Sm(1)-N(1)	2.636(6)	Sm(1)-O(9)	2.503(2)
Sm(1)-N(2)	2.557(4)	Sm(1)-O(11)	2.523(5)
Sm(1)-N(7)	2.569(4)	Sm(1)-O(12)	2.552(6)
Sm(1)-N(8)	2.676(5)	Sm(1)-O(14)	2.570(3)
Sm(2)-N(4)	2.590(6)	Sm(2)-O(3)	2.487(4)
Sm(2)-N(5)	2.553(5)	Sm(2)-O(5)	2.509(4)
Sm(1)-O(1)	2.429(4)	Sm(2)-O(6)	2.506(5)
Sm(1)-O(2)	2.421(6)	Sm(2)-O(8)	2.461(6)
Sm(2)-O(1)	2.398(6)	Sm(1)···Sm(2)	4.042(4)
Sm(2)-O(2)	2.388(4)		
N(1)-Sm(1)-N(2)	62.21(6)	O(3)-N(11)-O(5)	115.70(19)
N(7)-Sm(1)-N(8)	61.38(6)	O(6)-N(12)-O(8)	115.43(18)
Sm(1)-O(1)-Sm(2)	113.73(6)	O(9)-N(10)-O(11)	115.64(19)
Sm(1)-O(2)-Sm(2)	114.37(6)	O(12)-N(9)-O(14)	117.62(18)
O(1)-Sm(1)-O(2)	65.01(5)	O(11)-Sm(1)-O(9)	50.90(5)
O(1)-Sm(2)-O(2)	65.97(5)	O(12)-Sm(1)-O(14)	50.02(5)
		O(3)-Sm(2)-O(5)	51.34(5)
		O(6)-Sm(2)-O(8)	51.49(5)
33 [Pr ₂ (L _{7'}) ₂ (acacF ₃) ₄]			
Pr(1)-N(1)	2.786(13)	Pr(1)-O(3)	2.451(10)
Pr(1)-N(2)	2.598(9)	Pr(1)-O(4)	2.475(10)
Pr(1)-N(8)	2.669(11)	Pr(1)-O(5)	2.466(7)
Pr(2)-N(4)	2.749(8)	Pr(1)-O(6)	2.415(10)
Pr(2)-N(5)	2.847(11)	Pr(2)-O(7)	2.465(11)
Pr(2)-N(6)	2.634(10)	Pr(2)-O(8)	2.459(8)
Pr(1)-O(1)	2.556(7)	Pr(2)-O(9)	2.427(6)
Pr(1)-O(2)	2.477(11)	Pr(2)-O(10)	2.448(7)

Pr(2)-O(1)	2.482(10)	Pr(1)···Pr(2)	4.225(8)
Pr(2)-O(2)	2.535(8)		
N(1)-Pr(1)-N(2)	60.70(16)	O(3)-Pr(1)-O(4)	68.93(15)
N(5)-Pr(2)-N(6)	58.80(15)	O(5)-Pr(1)-O(6)	70.65(15)
Pr(1)-O(1)-Pr(2)	113.96(16)	O(7)-Pr(2)-O(8)	69.04(18)
Pr(1)-O(2)-Pr(2)	114.88(16)	O(9)-Pr(2)-O(10)	69.68(14)
O(1)-Pr(1)-O(2)	63.92(14)		
O(1)-Pr(2)-O(2)	64.15(14)		

34 [Sm₂(L_{7'})₂(acacF₃)₄]

Sm(1)-N(1)	2.732	Sm(1)-O(3)	2.428
Sm(1)-N(2)	2.547	Sm(1)-O(4)	2.396
Sm(1)-N(8)	2.626	Sm(1)-O(5)	2.423
Sm(2)-N(4)	2.702	Sm(1)-O(6)	2.360
Sm(2)-N(5)	2.853	Sm(2)-O(7)	2.382
Sm(2)-N(6)	2.590	Sm(2)-O(8)	2.368
Sm(1)-O(1)	2.506	Sm(2)-O(9)	2.394
Sm(1)-O(2)	2.415	Sm(2)-O(10)	2.381
Sm(2)-O(1)	2.412	Sm(1)···Sm(2)	4.138
Sm(2)-O(2)	2.473		
N(1)-Sm(1)-N(2)	61.69	O(3)-Sm(1)-O(4)	70.08
N(5)-Sm(2)-N(6)	58.76	O(5)-Sm(1)-O(6)	71.63
Sm(1)-O(1)-Sm(2)	114.56	O(7)-Sm(2)-O(8)	70.61
Sm(1)-O(2)-Sm(2)	115.69	O(9)-Sm(2)-O(10)	70.25
O(1)-Sm(1)-O(2)	63.29		
O(1)-Sm(2)-O(2)	63.85		

35 [Eu₂(L_{7'})₂(acacF₃)₄]

Eu(1)-N(1)	2.737(8)	Eu(1)-O(3)	2.418(6)
Eu(1)-N(2)	2.544(6)	Eu(1)-O(4)	2.387(6)

Eu(1)-N(8)	2.622(8)	Eu(1)-O(5)	2.410(5)
Eu(2)-N(4)	2.702(7)	Eu(1)-O(6)	2.355(7)
Eu(2)-N(5)	2.864(8)	Eu(2)-O(7)	2.381(5)
Eu(2)-N(6)	2.599(8)	Eu(2)-O(8)	2.358(6)
Eu(1)-O(1)	2.503(5)	Eu(2)-O(9)	2.408(8)
Eu(1)-O(2)	2.413(7)	Eu(2)-O(10)	2.370(5)
Eu(2)-O(1)	2.417(7)	Eu(1)···Eu(2)	4.130(5)
Eu(2)-O(2)	2.477(5)		
<hr/>			
N(1)-Eu(1)-N(2)	61.60(16)	O(3)-Eu(1)-O(4)	70.51(15)
N(5)-Eu(2)-N(6)	58.27(18)	O(5)-Eu(1)-O(6)	72.28(15)
Eu(1)-O(1)-Eu(2)	114.12(17)	O(7)-Eu(2)-O(8)	70.62(16)
Eu(1)-O(2)-Eu(2)	115.25(17)	O(9)-Eu(2)-O(10)	71.40(19)
O(1)-Eu(1)-O(2)	64.06(14)		
O(1)-Eu(2)-O(2)	64.40(14)		

Πίνακας 4.3.3. Μέσο Μήκος Δεσμών (Å) των Ενώσεων Ενώσεων **28**
 $[\text{Sm}_2(\text{L}^7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, **33** $[\text{Pr}_2(\text{L}^7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, **34** $[\text{Sm}_2(\text{L}^7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, **35**
 $[\text{Eu}_2(\text{L}^7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ και Συμπλόκων από την Βιβλιογραφία.

Σύμπλοκο	$\text{Ln}^{3+}-\text{O}_{\text{γερ.}}$	$\text{Ln}^{3+}-\text{N}$
28 $[\text{Sm}_2(\text{L}^7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	2.409	2.597
33 $[\text{Pr}_2(\text{L}^7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	2.129	2.714
34 $[\text{Sm}_2(\text{L}^7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	2.452	2.675
35 $[\text{Eu}_2(\text{L}^7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	2.452	2.678
Σύμπλοκα βιβλιογρ.		
^α $[\text{Sm}(\text{o-MBA})_3\text{phen}]_2$ ¹⁶⁵	2.553	2.628
^β $[(\text{n}^5:\text{n}^1\text{-CpSm})[(\mu:\text{n-L})]_2[\text{n}^5\text{-CpSm}]$ ¹⁶⁶	2.439	2.390
^γ $[\text{Pr}_2(\text{L}_1)_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ¹⁶⁷	2.433	2.706
^δ $[\text{Eu}_2(\text{Odpp})-(\mu\text{-Odpp})_3]$ ¹⁶⁸	2.455	—

^α *o*-MBA=ορθο-μέθυλ-βενζοϊκό οξύ, phen=φαινανθρολίνη

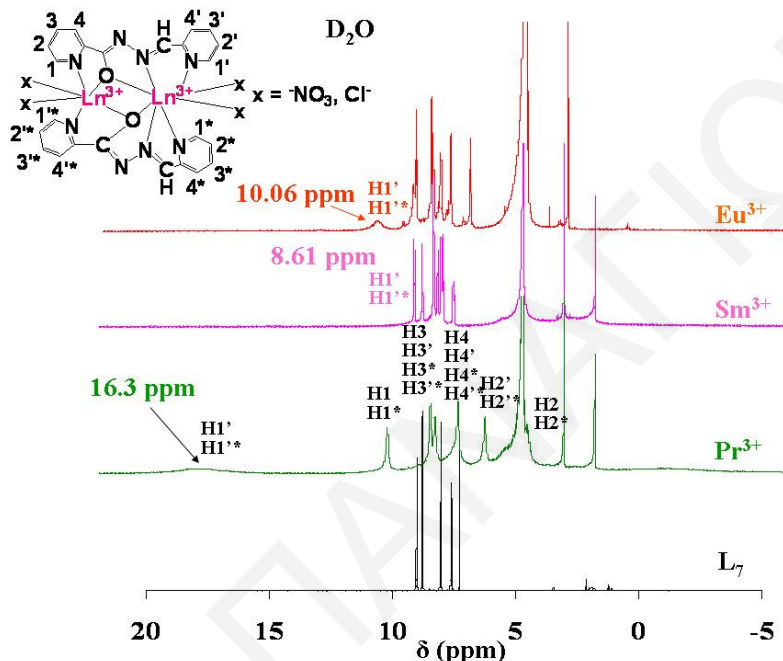
^β L=*trans*-(±-2,2'-[1,2-κυκλοεξαδιενύλ]δισ(ιμινομέθυλ)] διφαινόλη

^γ L₁=(*N,N'*-δισ-(2-υδροξυβένζυλο)-*N,N'*-δισ(2-πυριδυλμέθυλο)-αιθυλενοδιαμίνη)

^δ HOdpp=2,6-διφαινυλ-φαινόλη

4.4 Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και Παραμαγνητικό $^1\text{H-NMR}$

Τα σύμπλοκα των λανθανιδών χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και παραμαγνητικό $^1\text{H-NMR}$ σε D_2O , CD_3OD , CD_3CN και CDCl_3 . Τα Σχήματα των φασμάτων NMR του υποκαταστάτη και των συμπλόκων καθώς και ο Πίνακας με τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις φαίνονται στο Σχήμα 4.4.1 και στον Πίνακα 4.4.1.



Σχήμα 4.4.1. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_7 και των Συμπλόκων $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$.

Από τα φάσματα του Σχήματος 4.4.1 παρατηρούνται πολύ μεγάλες χημικές μετατοπίσεις για τα διπυρηνικά σύμπλοκα με το προϊόν υδρόλυσης της τετραζίνης (L_7). Το σύμπλοκο το οποίο απομονώθηκε από το προϊόν υδρόλυσης της τετραζίνης περιέχει δύο μέταλλα. Η ύπαρξη δύο παραμαγνητικών κέντρων αναμένεται να μετατοπίζει ακόμη περισσότερο τις κορυφές οι οποίες οφείλονται στον υποκαταστάτη. Το πρωτόνιο $\text{H1}'$ (ένα από αυτά τα οποία βρίσκονται κοντά στο παραμαγνητικό μέταλλο) μετατοπίζεται στα 16.3 ppm στο σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ (27), στα 10.06 ppm στο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ (29) και στο $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ (28) στα 8.61 ppm.

Τα φάσματα παραμαγνητικού $^1\text{H-NMR}$ των συμπλόκων στα οποία είναι ενταγμένα και μόρια β -δικετόνης εμφανίζουν κορυφές μέχρι και τα 58 ppm, όπως αυτό του $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων των Gd^{3+} , Tb^{3+} και Dy^{3+} με παραμαγνητικό $^1\text{H-NMR}$ ήταν ανέφικτος λόγω του μεγάλου παραμαγνητισμού τον οποίο προκαλούν τα 7, 8 και 9 ασύζευκτα f ηλεκτρονία τους αντίστοιχα.

Πίνακας 4.4.1. Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ των Διπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_7 . $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**27**), $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**28**), $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ (**29**).

δ (ppm)	27 (D₂O)	28 (D₂O)	29 (D₂O)
H1	9.59	8.32	8.77
H2	3.33	7.19	6.72
H3	7.86	7.90	8.07
H4	7.04	7.59	7.81
H1'	16.3	8.61	10.06
H2'	6.07	7.59	7.42
H3'	7.86	7.90	8.61
H4'	7.04	7.76	8.07
H1*	9.59	8.32	8.77
H2*	3.33	7.19	6.72
H3*	7.86	7.90	8.07
H4*	7.04	7.59	7.81
H1'*	16.3	8.61	10.06
H2'*	6.07	7.59	7.42
H3'*	7.86	7.90	8.61
H4'*	7.04	7.76	8.07

Για τα σύμπλοκα των Pr^{3+} και Eu^{3+} , το $\text{H1}'$ μετατοπίστηκε σε μεγαλύτερες τιμές δ (χαμηλότερο πεδίο) ενώ για το σύμπλοκο του Sm^{3+} μετατοπίστηκε σε μικρότερη τιμή δ (ψηλότερο πεδίο). Η μετατόπιση των αρωματικών πρωτονίων τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στα παραμαγνητικά μέταλλα, σε χαμηλότερο ή ψηλότερο πεδίο, εξαρτάται από την διαμόρφωση του μορίου στο χώρο προς το μαγνητικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο του οργάνου. Όπως είδαμε από τις κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων, η διαμόρφωση του

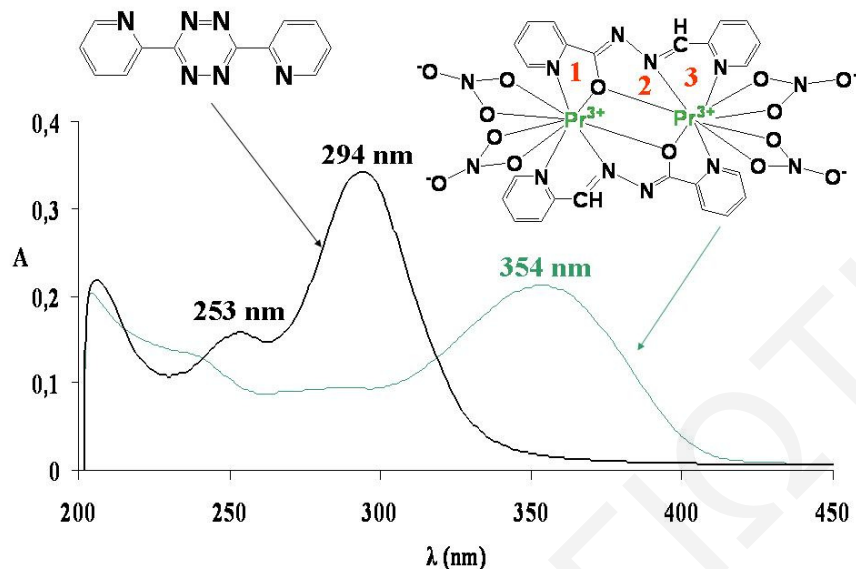
συμπλόκου $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**28**) στον χώρο είναι διαφορετική από την διαμόρφωση των συμπλόκων $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**27**) και $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ (**29**). Στο σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**28**) τα δύο μόρια υδρολυμένου υποκαταστάτη L_7 βρίσκονται σε cis-cis διαμόρφωση το ένα ως προς το άλλο. Σε αντίθεση, τα σύμπλοκα $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**27**) και $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ (**29**) είναι περισσότερο συμμετρικά αφού τα δύο μόρια L_7 βρίσκονται σε cis-trans διαμόρφωση το ένα ως προς το άλλο. Η συμμετρία λοιπόν του συμπλόκου είναι αυτή που καθορίζει την χημική μετατόπιση σε χαμηλότερες ή ψηλότερες τιμές πεδίου.

Οι μελέτες των φασμάτων NMR έδειξαν σημαντική μετατόπιση του αρωματικού πρωτονίου το οποίο βρίσκεται κοντινότερα στο παραμαγνητικό μέταλλο και διαπλάτυνση των κορυφών οι οποίες οφείλονται στα ενταγμένα πρωτόνια των υποκαταστατών. Η χημική μετατόπιση εξαρτάται από την διαμόρφωση του μορίου στο χώρο ως προς το μαγνητικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο του οργάνου. Σύμπλοκα τα οποία περιέχουν μέταλλα με πολλά ασύζευκτα ηλεκτρόνια, όπως το Gd, Tb και Dy, 7, 8 και 9 ασύζευκτα ηλεκτρόνια αντίστοιχα, με πολύ μεγάλο παραμαγνητισμό, δεν μπορούν να δώσουν ευδιάκριτα φάσματα NMR ώστε να γίνει ακριβής ταυτοποίηση των μορίων. Μπορούν όμως ποιοτικά να δείξουν αν έχει γίνει συμπλοκοποίηση.

4.5 Φασματοσκοπία Υπεριώδους

Τα Σχήματα των φασμάτων υπεριώδους του υποκαταστάτη και των συμπλόκων καθώς και ο Πίνακας με τις αντίστοιχες απορροφήσεις φαίνονται στα **Σχήματα 4.5.1-4.5.2** και στον **Πίνακα 4.5.1**.

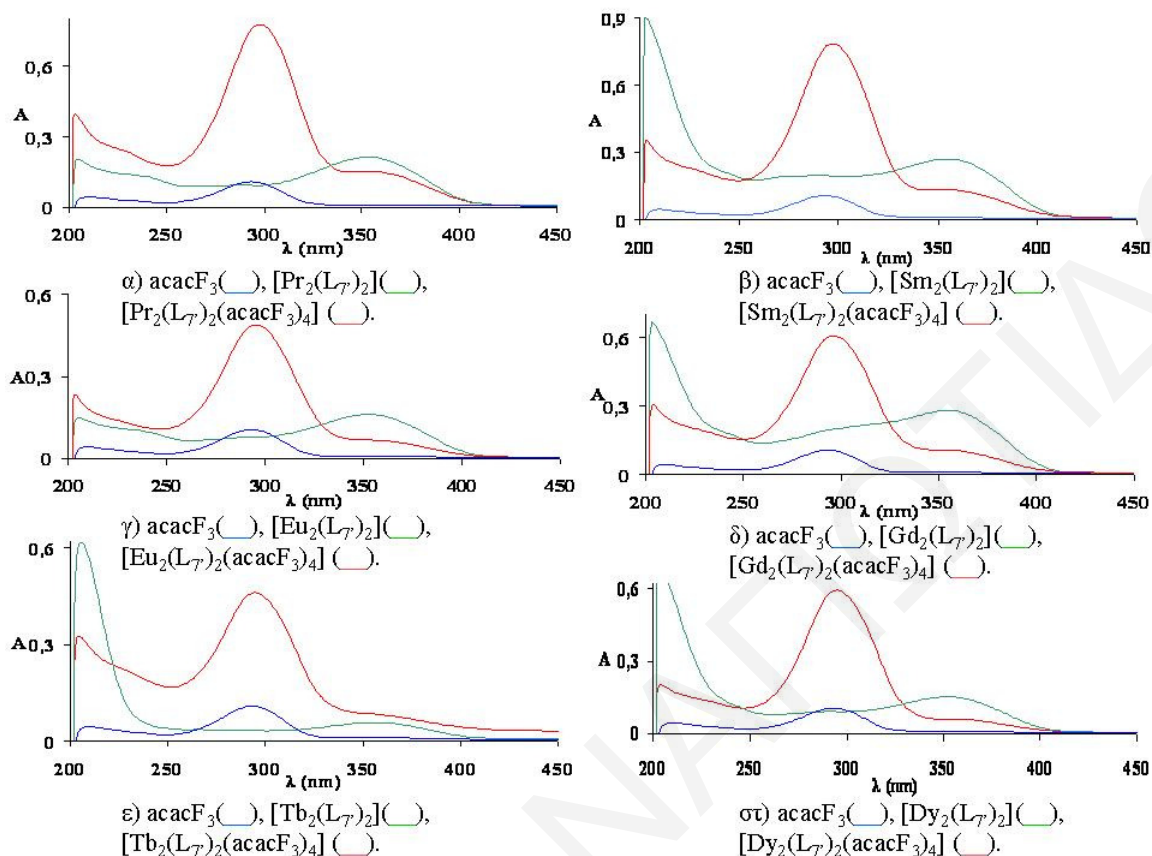
Για την φασματοσκοπία υπεριώδους των διπυρηνικών συμπλόκων με το προϊόν υδρόλυσης της τετραζίνης, L_7 , παρασκευάστηκαν μεθανολικά διαλύματα συγκέντρωσης 1×10^{-5} M. Ο υποκαταστάτης 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη (L_7) εμφανίζει δύο κορυφές στα 253 και 294 nm οι οποίες οφείλονται στις $n \rightarrow \pi^*$ ή $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των αρωματικών δαχτυλίων.¹⁴² Κατά την συμπλοκοποίηση, ο δακτύλιος της τετραζίνης διασπάται, και σχηματίζεται ένα καινούργιο μόριο (L_7) στο οποίο βρίσκεται ενταγμένο το μέταλλο, το οποίο εμφανίζει ένα μέγιστο απορρόφησης στα 354 nm.



Σχήμα 4.5.1 Φάσματα Απορρόφησης του Υποκαταστάτη 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνης (L_7) και του Διπυρηνικού Συμπλόκου με το Pr^{3+} με το Προϊόν Υδρόλυσης της Τετραζίνης (L_7').

Συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης της 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνης (L_7) και του συμπλόκου με το υδρολυμένο μορίο (L_7') παρατηρούμε ότι οι η κορυφή στα 294 nm η οποία υπάρχει στο φάσμα απορρόφησης της τετραζίνης, δεν υπάρχει στο φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου (**Σχήμα 4.5.1**). Το σύμπλοκο εμφανίζει μια καινούργια κορυφή στα 354 nm η οποία οφείλεται στο καινούργιο υδρολυμένο μόριο.

Στον **Πίνακα 4.5.1** συνοψίζονται τα μέγιστα των απορροφήσεων όπως αυτά φαίνονται στο **Σχήμα 4.5.2**. Όλα τα διπυρηνικά σύμπλοκα τα οποία περιέχουν μόνο τον αρωματικό υποκαταστάτη, $[Ln_2(L_7)_2X_n]$ ($X = NO_3, Cl, n = 4$), **Σειρά Α**, εμφανίζουν ένα μέγιστο στην περιοχή 352-355 nm και μία κορυφή μικρότερης έντασης («ώμο») στην περιοχή 239-243 nm. Και οι δυο αυτές απορροφήσεις οφείλονται στις $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του αρωματικού υποκαταστάτη L_7' . Οι δύο καινούργιες απορροφήσεις οφείλονται στον σχηματισμό του καινούργιου συμπλοκοποιημένου υδρολυμένου μορίου και συγκεκριμένα στις απορροφήσεις των τριών πενταμελών δακτυλίων οι οποίοι σχηματίζονται (**Σχήμα 4.5.1**).



Σχήμα 4.5.2. Φάσματα Απορρόφησης Διπυρηνικών Συμπλόκων $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2\text{X}_n]$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}$, $n = 4$) (**Σειρά A**) και $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ (**Σειρά B**) με το Προϊόν Υδρόλυσης της Τετραζίνης L_7 , σε Μεθανόλη Συγκέντρωσης 1×10^{-5} M.

Τα σύμπλοκα τα οποία περιέχουν και το υδρολυμένο μόριο και μόρια β-δικετόνης, $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, **Σειρά B**, παρουσιάζουν ένα μέγιστο στην περιοχή 294-298 nm και δύο κορυφές μικρής έντασης στα 363-365 nm και 229 nm. Το μέγιστο στην περιοχή 294-298 nm οφείλεται κυρίως στην απορρόφηση της 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης η οποία εμφανίζει μέγιστο στα 293 nm λόγω της $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάπτωσης, χαρακτηριστική της ενολικής μορφής των β-δικετονών.¹⁴³ Η κορυφή αυτή στα σύμπλοκα είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες τιμές κυματιριθμών λόγω της επέκτασης του ηλεκτρονιακού νέφους η οποία προκαλείται από την ένταξη του μετάλλου. Οι δύο κορυφές μικρής έντασης στα 363-365 και 229 nm οφείλονται στις $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη L_7 .

Πίνακας 4.5.1 Απορρόφηση Διπυρηνικών Συμπλόκων $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2\text{X}_n]$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, n = 4$) (**Σειρά Α**) και $[\text{Ln}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ (**Σειρά Β**) με το Προϊόν Υδρόλυσης της Τετραζίνης (L_7) ($\text{C} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ σε μεθανόλη).

Μόριο	Απορρόφηση (nm)	$\epsilon \times 10^4 (\text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1})$
HacacF_3	293	1.07
Σειρά Α		
$[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	354, 239	2.11, 1.31
$[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	355, 242	2.70, 2.14
$[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$	353, 239	1.62, 1.01
$[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	354, 243	2.81, 1.84
$[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	354, 242	0.56, 0.44
$[\text{Dy}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	352, 243	1.52, 1.20
Σειρά Β		
$[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	363, 298, 229	1.45, 7.76, 2.34
$[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	363, 297, 229	1.26, 7.84, 2.24
$[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	363, 295, 229	0.66, 4.89, 1.39
$[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	363, 296, 229	1.01, 6.04, 1.94
$[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	363, 294, 229	0.78, 4.60, 2.18
$[\text{Dy}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	365, 295, 229	0.56, 5.93, 1.39

4.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού

Οι μετρήσεις φθορισμού των συμπλόκων έγιναν σε μεθανολικά διαλύματα συγκέντρωσης $1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Τα φάσματα φθορισμού των συμπλόκων φαίνονται στα **Σχήματα 4.6.1 – 4.6.6**.

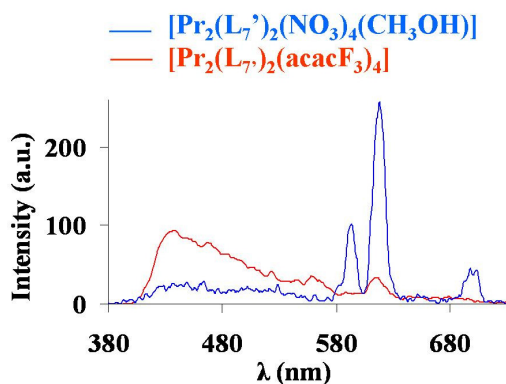
Διέγερση των συμπλόκων στην περιοχή όπου απορροφά ο υδρολυμένος αρωματικός υποκαταστάτης L_7 , $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$, έδειξε μεγάλη ένταση φθορισμού στα φάσματα εκπομπής, ειδικά για τα σύμπλοκα του Eu^{3+} και του Tb^{3+} . Επίσης παρατηρήθηκε μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (LMCT), ειδικά για τα σύμπλοκα του Eu^{3+} και του Tb^{3+} καθώς η κορυφή η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη μειώνεται σε ένταση και αυξάνονται σε ένταση οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στον φθορισμό του μετάλλου.

Τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων του Eu^{3+} έδειξαν οξείες κορυφές στα 580 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), 593 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 613 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 653 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$) και 702 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$),

χαρακτηριστικές των ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$) μεταπτώσεων στα f τροχιακά του μετάλλου με μεγαλύτερη σε ένταση την κορυφή στα 613 nm.¹⁴⁴ Τα σύμπλοκα του σαμαρίου Sm^{3+} έδειξαν κορυφές οι οποίες οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) στα 563, 605, 647 and 707 αντίστοιχα με μεγαλύτερη ένταση την κορυφή στα 647 nm.^{145,146} Τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων του τερβίου Tb^{3+} έδειξαν κορυφές στα 489, 547, 586 και 620 nm, οι οποίες αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ και ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ αντίστοιχα.¹⁶⁹ Μεγαλύτερη ένταση έχει η κορυφή στα 547 nm. Το Pr^{3+} είναι γνωστό ότι έχει ένα ευρύ φάσμα εκπομπής το οποίο καλύπτει την ενεργειακή περιοχή από το UV μέχρι το IR. Διέγερση των συμπλόκων του Pr^{3+} έδειξε κορυφές χαρακτηριστικές των ηλεκτρονιακών του μεταπτώσεων στα f τροχιακά οι οποίες αντιστοιχούν στα ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_4$ στα 483, 466 και 443 nm αντίστοιχα και ${}^1D_2(2) \rightarrow {}^3H_4$ (593 nm), ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (619 nm) και ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_5$ (694 nm).^{170,171,172} Η μεγαλύτερης έντασης κορυφή είναι αυτή η οποία οφείλεται στην μετάπτωση ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ στα 619 nm. Διέγερση των συμπλόκων του Gd^{3+} δείνει κορυφές χαρακτηριστικές των f μεταπτώσεων του μετάλλου ${}^9D_{2-6} \rightarrow {}^9F_{4-8}$ στα 422.7-427.5 nm, ${}^9D_{2-5} \rightarrow {}^9D_{2-6}$ στα 563.22-590.45 nm,¹⁷³ ${}^6I_1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$ σε $\lambda=270-281$ nm και ${}^6P_1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$ σε $\lambda=300-313$ nm.¹⁷⁴ Άλλες μεταπτώσεις οι οποίες ξεκινούν από την ${}^{11}F_{2-8}$ ενεργειακή κατάσταση έχουν $\leq 1\%$ του πληθυσμού των ηλεκτρονίων οι οποίες δεν παρατήρηθηκαν.¹⁷⁵ Η κορυφή στα 585 nm μπορεί να είναι οποιαδήποτε μετάπτωση από τις ${}^9D_5 \rightarrow {}^9D_5$ (585.16 nm), ${}^9D_6 \rightarrow {}^9D_5$ (585.62 nm) και ${}^9F_3 \rightarrow {}^9D_5$ (585.15 nm). Για τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων του Dy^{3+} όλες οι μεταπτώσεις ξεκινούν από το ενεργειακό επίπεδο ${}^4F_{9/2}$. Τα φάσματα έδειξαν τις κορυφές ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ στα 480 nm και ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ στα 575 nm.¹⁷⁶ Μικρότερης έντασης κορυφές στην περιοχή 280-300 nm οφείλονται στις ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_J$, $J=9/2, 5/2, 7/2, 1/2$.¹⁷⁶

Πιο κάτω παρουσιάζονται τα φάσματα φθορισμού με $\lambda_{exc.}=280$ nm. Τα φάσματα διέγερσης των συμπλόκων επιβεβαίωσαν ότι ο φθορισμός ο οποίος παρατηρείται οφείλεται στην μεταφορά ενέργειας από τον αρωματικό υποκαταστάτη στο μέταλλο. Στον **Πίνακα 4.6.1** φαίνεται η σχετική απόδοση φθορισμού.

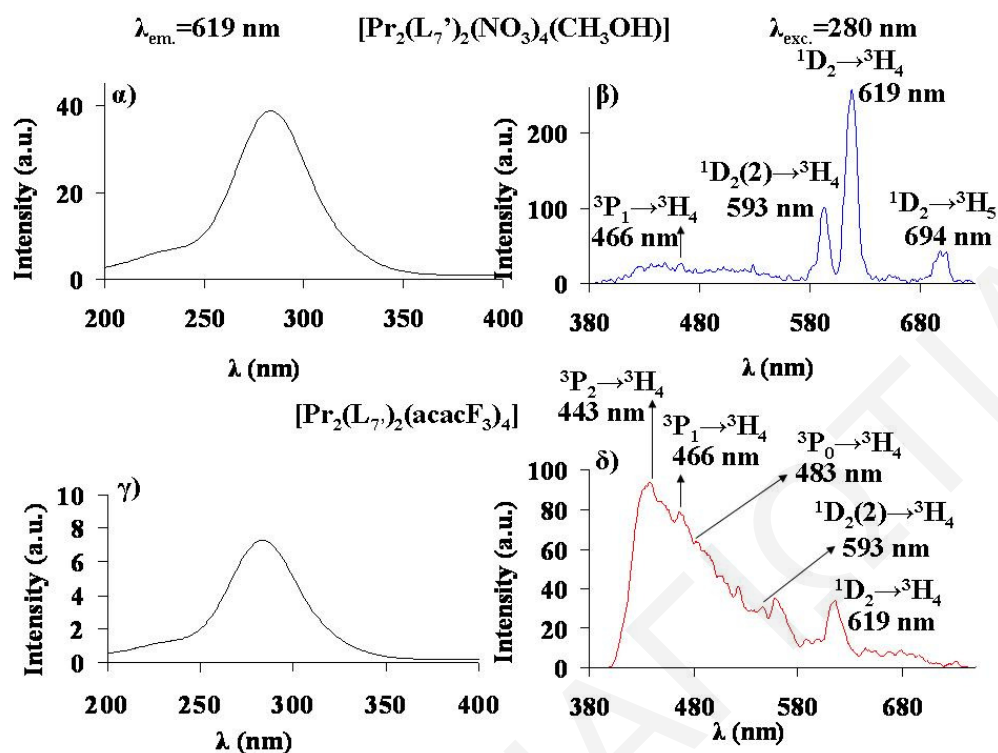
Στο **Σχήμα 4.6.1** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Pr^{3+} με τον υποκαταστάτη (L_7), το υδρολυμένο μόριο από την 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη (L_7), $[Pr_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$ και $[Pr_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$ και στο **Σχήμα 4.6.1A** φαίνονται συγκριτικά τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων χωρίς και με β-δικετόνες. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, παρατηρείται μια πλατιά κορυφή στην περιοχή ~400-560 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υδρολυμένου υποκαταστάτη L_7 .



Σχήμα 4.6.1A Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$.

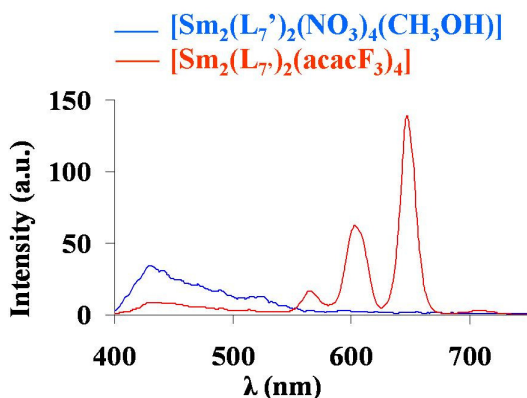
Παρατηρούμε ότι η κορυφή αυτή είναι μικρότερη σε ένταση στο σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ απ'ότι στο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$. Αυτό σημαίνει ότι γίνεται καλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον $\text{L}_{7'}$ στο σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ απ'ότι στο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$. Από το **Σχήμα 4.6.1 β**, φαίνονται για το σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τρικατιόντος του πρασεοδυμίου στα 466, 593, 619 και 694 nm. Στο σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ (**Σχήμα 4.6.1 δ**) φαίνονται οι κορυφές στα 443, 466, 483, 593, 619 και 694 nm οι οποίες οφείλονται στις $f \rightarrow f$ μεταπτώσεις. Και στα δύο σύμπλοκα μεγαλύτερη σε ένταση κορυφή είναι αυτή η οποία οφείλεται στην μετάπτωση ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ στα 619 nm.

Παρατηρούμε ότι οι κορυφές των μεταπτώσεων του Pr^{3+} στο σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ είναι πολύ μεγαλύτερες σε ένταση σε σχέση με τις ίδιες μεταπτώσεις στο σύμπλοκο το οποίο περιέχει και τις β-δικετόνες. Η απόδοση φθορισμού για τα δύο σύμπλοκα είναι **3%** για το σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και 0.09% για το σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$. Το σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ έχει ~33 φορές μεγαλύτερο φθορισμό απ'ότι το αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες.



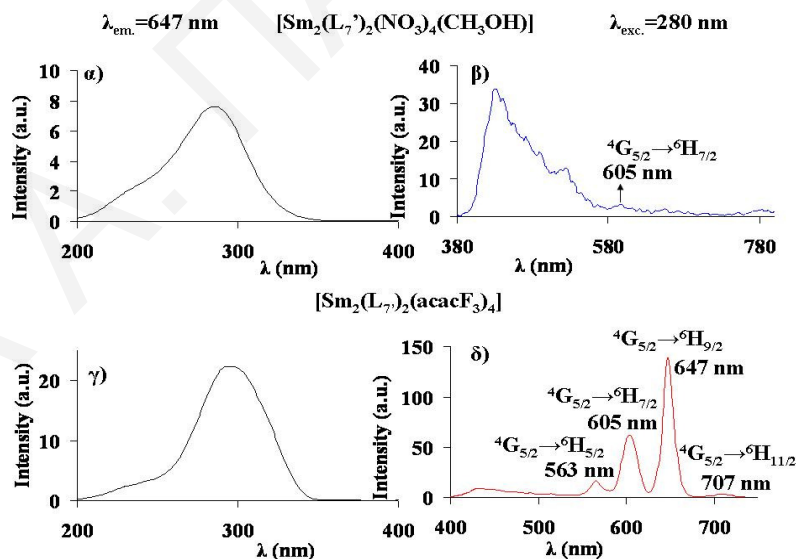
Σχήμα 4.6.1. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Pr}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$.

Στο **Σχήμα 4.6.2** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ και στο **Σχήμα 4.6.2A** φαίνονται τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων χωρίς και με β-δικετόνες. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, παρατηρείται μια πλατιά κορυφή στην περιοχή ~400-520 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υδρολυμένου υποκαταστάτη L_7 .



Σχήμα 4.6.2A Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$.

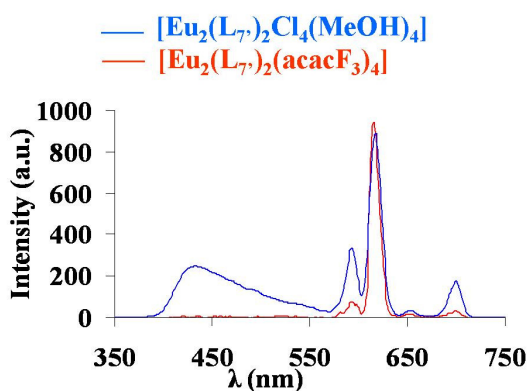
στα 563, 605, 647 και 707 nm. Στο σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**Σχήμα 4.6.2 β**) διακρίνεται μόνο η μετάπτωση $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ στα 605 nm η οποία έχει πολύ χαμηλή ένταση. Από τον υπολογισμό της απόδοσης φθορισμού για τα δύο σύμπλοκα βρέθηκε ότι το σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ έχει $\Phi=0.01\%$ ενώ το αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ έχει $\Phi=0.31$. Το σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ έχει 31 φορές μεγαλύτερο φθορισμό απ'ότι το αντίστοιχο σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες.



Σχήμα 4.6.2. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$.

Παρατηρούμε ότι η κορυφή αυτή είναι μικρότερη σε ένταση στο σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ απ'ότι στο $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$. Αυτό σημαίνει ότι γίνεται καλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον $\text{L}_{7'}$ στο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες απ'ότι στο $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$. Από το **Σχήμα 4.6.2 δ**, φαίνονται για το σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τρικατιόντος του σαμαρίου

Στο **Σχήμα 4.6.3** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ και $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ και στο **Σχήμα 4.6.3A** φαίνονται τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων χωρίς και με β-δικετόνες. Στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$, παρατηρείται μια πλατιά κορυφή στην περιοχή ~380-480 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υδρολυμένου υποκαταστάτη L_7 .



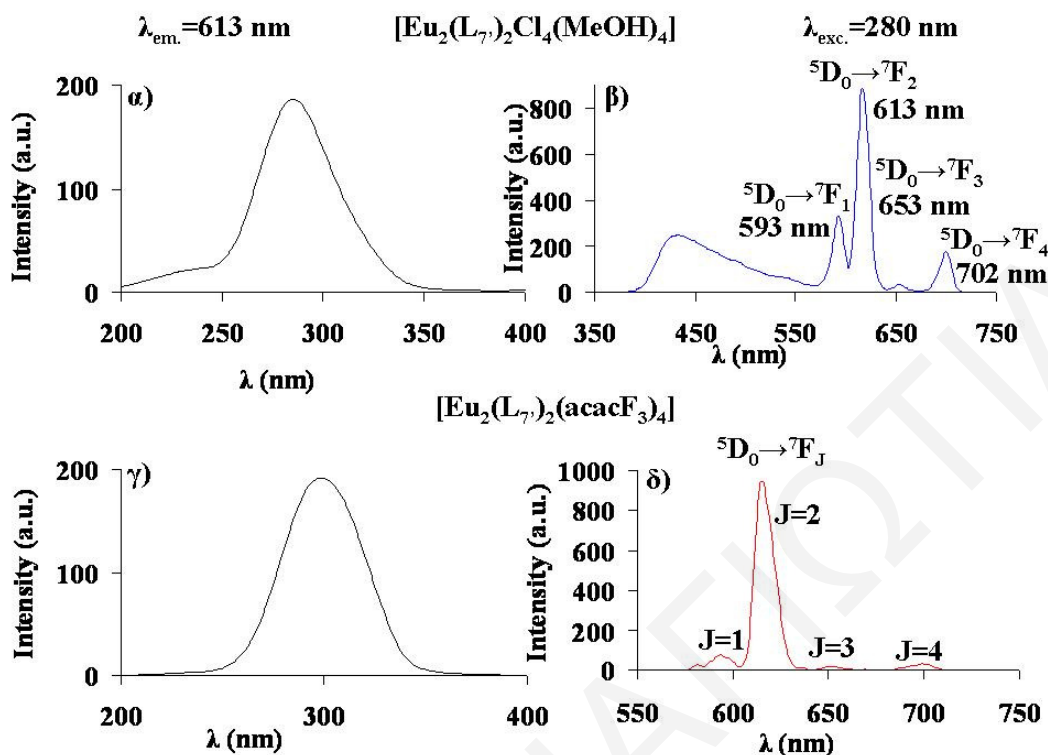
Παρατηρούμε ότι η κορυφή αυτή μειώνεται πλήρως στο σύμπλοκο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$. Αυτό σημαίνει ότι γίνεται καλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον L_7 στο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες απ' ό τι στο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$. Θα περίμενε κανείς οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στον φθορισμό του Eu^{3+} να είναι αρκετά μεγαλύτερες σε ένταση στο σύμπλοκο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ απ' ό τι στο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ λόγω του ότι η μεταφορά ενέργειας από τον L_7 στο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$

Σχήμα 4.6.3A Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ και $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$.

είναι πλήρης ενώ στο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ όχι. Εντούτοις οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στον φθορισμό του Eu^{3+} στο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ έχουν σχεδόν την ίδια ένταση με του συμπλόκου $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια από την τριπλή ενεργειακή κατάσταση του υποκαταστάτη L_7 μεταφέρεται πιο γρήγορα (επομένως αποδοτικότερα) στην κατάσταση εκπομπής του Eu^{3+} στο σύμπλοκο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ απ' ό τι στο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$.

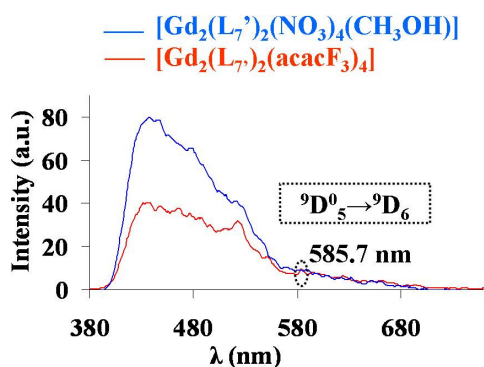
Από το **Σχήμα 4.6.3 β, δ**, φαίνονται και για τα δύο σύμπλοκα, $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ και $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τρικατιόντος του ευρωπαϊού στα 593 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 613 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 653 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$) και 702 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) με μεγαλύτερη σε ένταση την κορυφή στα 613 nm.¹⁴⁴

Από τον υπολογισμό της απόδοσης φθορισμού για τα δύο σύμπλοκα βρέθηκε ότι το σύμπλοκο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ έχει απόδοση φθορισμού $\Phi=12\%$ ενώ το αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ έχει $\Phi=2.4\%$. Το σύμπλοκο $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ έχει ~5 φορές μεγαλύτερο φθορισμό απ' ό τι το αντίστοιχο σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες και την δεύτερη ψηλότερη απόδοση φθορισμού (μετά από το $[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ με $\Phi=19.2\%$) από όλα τα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη L_7 .



Σχήμα 4.6.3. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ και $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$.

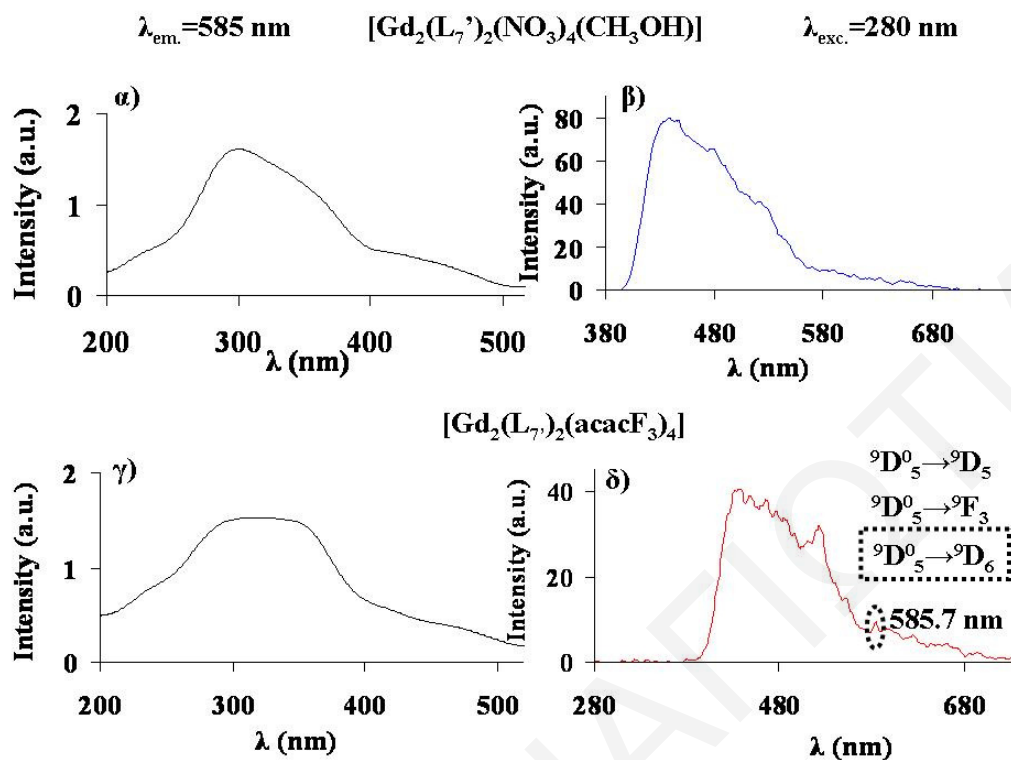
Στο **Σχήμα 4.6.4** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων $[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ και στο **Σχήμα 4.6.4A** φαίνονται τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων χωρίς και με β-δικετόνες. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$, παρατηρείται μια πλατιά κορυφή στην περιοχή $\sim 380\text{-}480 \text{ nm}$ η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υδρολυμένου υποκαταστάτη L_7 .



Σχήμα 4.6.4A Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων $[\text{Gd}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Gd}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$.

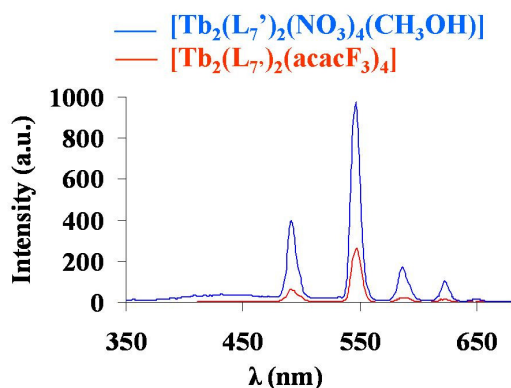
συμπλόκου $[\text{Gd}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ διακρίνεται σε πολύ χαμηλή ένταση μια κορυφή στα ~ 585 nm. Στο **Σχήμα 4.6.4 δ**, στο οποίο φαίνεται το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Gd}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$, διακρίνεται μόνο μια κορυφή μικρής έντασης στα 585.7 nm η οποία μετάπτωση μπορεί να είναι οποιαδήποτε από τις μεταπτώσεις ${}^9\text{D}_5^0 \rightarrow {}^9\text{D}_5$ (585.16 nm), ${}^9\text{D}_5^0 \rightarrow {}^9\text{D}_6$ (585.62 nm) ή ${}^9\text{D}_5^0 \rightarrow {}^9\text{F}_3$ (585.15 nm).¹⁷³ Από τον υπολογισμό της απόδοσης φθορισμού για τα δύο σύμπλοκα βρέθηκε ότι το σύμπλοκο $[\text{Gd}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ έχει $\Phi=0.02\%$ ενώ το αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες $[\text{Gd}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ έχει $\Phi=0.3$. Τα φάσματα διέγερσης σε $\lambda_{\text{em}}=585$ nm (**Σχήμα 4.6.4 α, γ**) δείχνουν την κορυφή του υποκαταστάτη $\text{L}_{7'}$ και αποδεικνύουν έτσι ότι ο ελάχιστος φθορισμός τον οποίο έχουν τα σύμπλοκα προκαλείται από την απορρόφηση του αρωματικού υποκαταστάτη.

Παρατηρούμε ότι η κορυφή αυτή είναι μικρότερης έντασης στο σύμπλοκο $[\text{Gd}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$. Αυτό σημαίνει ότι γίνεται καλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον $\text{L}_{7'}$ στο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες απ' ότι στο $[\text{Gd}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$. Εντούτοις δεν εμφανίζονται κορυφές σημαντικής έντασης οι οποίες να οφείλονται στις μεταπτώσεις του Gd^{3+} . Από το **Σχήμα 4.6.4 β**, στο οποίο φαίνεται το φάσμα εκπομπής του



Σχήμα 4.6.4. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Gd}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$.

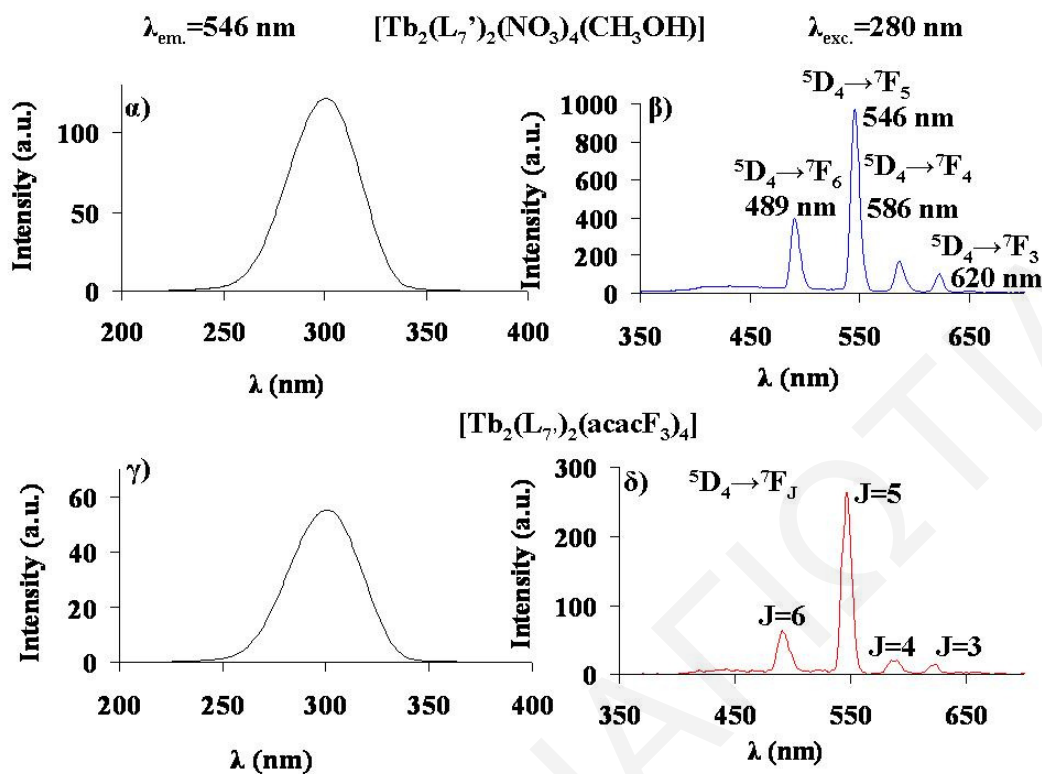
Στο **Σχήμα 4.6.5** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων $[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ και στο **Σχήμα 4.6.5A** φαίνονται τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων χωρίς και με β-δικετόνες. Στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, παρατηρείται μια πλατιά κορυφή, πολύ μικρής έντασης στην περιοχή $\sim 380\text{-}430\text{ nm}$ η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υδρολυμένου υποκαταστάτη L_7 .



Σχήμα 4.6.5Α. Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$.

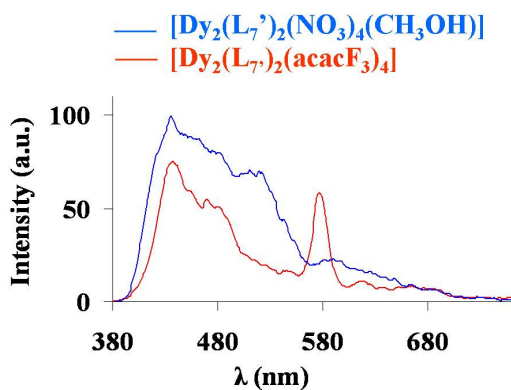
Από το **Σχήμα 4.6.5 β, δ**, φαίνονται και για τα δύο σύμπλοκα, $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$, οι χαρακτηριστικές κορυφές των $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τρικατιόντος του τερβίου στα 489, 546, 586 και 620 nm. Μεγαλύτερη ένταση έχει η κορυφή στα 546 nm. Από τον υπολογισμό της απόδοσης φθορισμού για τα δύο σύμπλοκα βρέθηκε ότι το σύμπλοκο $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ έχει απόδοση φθορισμού $\Phi=19.2\%$ ενώ το αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ έχει $\Phi=0.54\%$. Το σύμπλοκο $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ έχει την ψηλότερη απόδοση απ'όλα τα σύμπλοκα με την σειρά του υποκαταστάτη $\text{L}_{7'}$. Η απόδοση φθορισμού του είναι ~35 φορές μεγαλύτερη από την απόδοση φθορισμού του αντίστοιχου συμπλόκου με τις β-δικετόνες. Παρατηρούμε ότι η απόδοση φθορισμού του συμπλόκου $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ είναι λίγο μεγαλύτερη από την απόδοση φθορισμού του συμπλόκου $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ σε ακετονιτρίλιο συγκέντρωσης 1 mM ($\Phi=19\%$)¹⁴⁸ (ως προς το $[\text{Ru}(\text{bipy})_3] \cdot \text{Cl}_2$, $\lambda_{\text{ex}}=400$ nm, $\Phi=2.8\%$ σε νερό¹⁴⁹).

Παρατηρούμε ότι η κορυφή αυτή εξαφανίζεται πλήρως στο σύμπλοκο $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$. Αυτό σημαίνει ότι γίνεται καλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον $\text{L}_{7'}$ στο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες απ'ότι στο $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$. Εντούτοις, οι κορυφές σε $\lambda > 480$ nm, οι οποίες οφείλονται στις μεταπτώσεις του Tb^{3+} , είναι χαμηλότερες σε ένταση στο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες απ'ότι στο $[\text{Tb}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$.



Σχήμα 4.6.5. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Tb}_2(\text{L}_7')_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Tb}_2(\text{L}_7')_2(\text{acacF}_3)_4]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Tb}_2(\text{L}_7')_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Tb}_2(\text{L}_7')_2(\text{acacF}_3)_4]$.

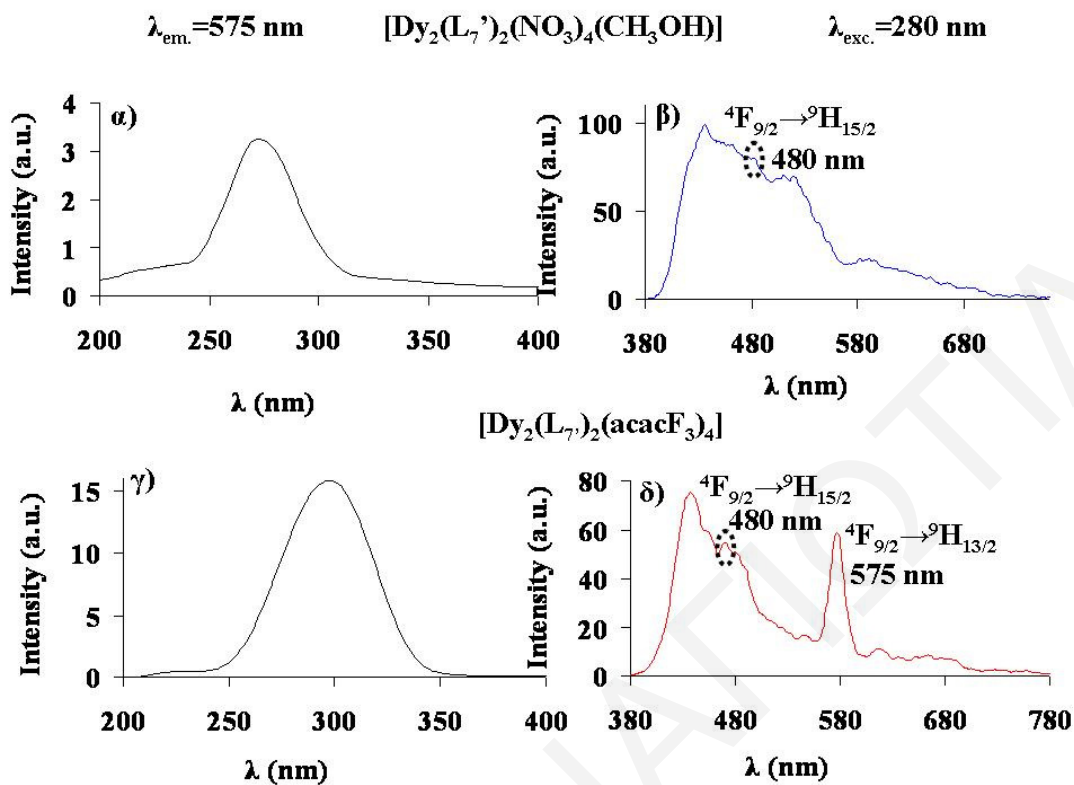
Στο **Σχήμα 4.6.6** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων $[\text{Dy}_2(\text{L}_7')_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Dy}_2(\text{L}_7')_2(\text{acacF}_3)_4]$ και στο **Σχήμα 4.6.6A** φαίνονται τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων χωρίς και με β-δικετόνες. Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[\text{Dy}_2(\text{L}_7')_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Dy}_2(\text{L}_7')_2(\text{acacF}_3)_4]$, παρατηρείται μια πλατιά κορυφή στην περιοχή ~380-500 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υδρολυμένου υποκαταστάτη L_7' .



Σχήμα 4.6.6Α. Φάσματα Εκπομπής των Συμπλόκων $[\text{Dy}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Dy}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$.

Παρατηρούμε ότι η κορυφή αυτή είναι μικρότερης έντασης στο σύμπλοκο $[\text{Dy}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ από την ίδια κορυφή στο σύμπλοκο $[\text{Dy}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$. Αυτό σημαίνει ότι γίνεται καλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον $\text{L}_{7'}$ στο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες απ' ότι στο $[\text{Dy}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$. Το **Σχήμα 4.6.6 β** δείχνει το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Dy}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ στο οποίο διακρίνεται μια κορυφή πολύ μικρής έντασης στα 480 nm η οποία οφείλεται στην μετάπτωση ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ του μετάλλου. Το **Σχήμα 4.6.6 δ** δείχνει το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Dy}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ στο οποίο φαίνονται οι χαρακτηριστικές μεταπτώσεις του Dy^{3+} στα 480 και 575 nm.

Από τον υπολογισμό της απόδοσης φθορισμού για τα δύο σύμπλοκα βρέθηκε ότι το σύμπλοκο $[\text{Dy}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ έχει απόδοση φθορισμού 0.10% ενώ το αντίστοιχο σύμπλοκο με τις β-δικετόνες $[\text{Dy}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ 0.22%. Το σύμπλοκο $[\text{Dy}_2(\text{L}_{7'})_2(\text{acacF}_3)_4]$ έχει διπλάσια απόδοση φθορισμού απ' ότι το αντίστοιχο σύμπλοκο χωρίς τις β-δικετόνες. Συγκρινόμενη η απόδοση φθορισμού των δύο συμπλόκων με την απόδοση φθορισμού του συμπλόκου $[\text{Dy}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ σε τολουόλιο συγκέντρωσης 1 mM ($\Phi=0.005\%$),¹⁴⁸ (ως προς το $[\text{Ru}(\text{bipy})_3] \cdot \text{Cl}_2$, $\lambda_{\text{ex}}=400$ nm, $\Phi=2.8\%$ σε νερό¹⁴⁹) παρατηρούμε ότι και τα δύο σύμπλοκα του Dy^{3+} έχουν κατά τουλάχιστον 20 φορές μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού.



Σχήμα 4.6.6. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Dy}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ και $[\text{Dy}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Dy}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Dy}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$.

Πίνακας 4.6.1. Μήκη κύματος διέγερσης (λ_{exc}), εκπομπής (λ_{em}), μοριακή απορροφητικότητα (ϵ), απορρόφηση στο λ_{exc} (**A**), εμβαδόν της πιο έντονης κορυφής των μεταπτώσεων των Ln^{3+} (**F**)*, απόδοση φθορισμού (**Φ** %) των συμπλόκων $[Ln_2(L_7)_2X_n]$ ($X = ^-NO_3, ^-Cl, n = 4$) (**Σειρά A**) και $[Ln_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$ (**Σειρά B**).

Μόριο	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\epsilon \times 10^3$ ($M^{-1}cm^{-1}$)	A	F	Φ (%)
Σειρά A						
$[Pr_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$	280	619	7.95	7.95	3525	3
$[Sm_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$	280	647	19.6	19.6	24	0.01
$[Eu_2(L_7)_2Cl_4(MeOH)_4]$	280	613	7.95	7.95	13773	12
$[Gd_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$	280	585	16.6	16.7	63	0.02
$[Tb_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$	280	546	3.44	3.44	9665	19.2
$[Dy_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$	280	575	7.95	7.95	122	0.10
Σειρά B						
$[Pr_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$	280	619	49.5	49	675	0.09
$[Sm_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$	280	647	50.6	51	2284	0.31
$[Eu_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$	280	613	34.5	34	11710	2.4
$[Gd_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$	280	585	41.9	42	169	0.03
$[Tb_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$	280	546	34.7	35	2714	0.54
$[Dy_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$	280	575	40.9	41	1302	0.22

* Pr^{3+} —619 nm, Sm^{3+} —647 nm, Eu^{3+} —613 nm, Gd^{3+} —585 nm, Tb^{3+} —546 nm, Dy^{3+} —575 nm.

Από τους υπολογισμούς των αποδόσεων φθορισμού των συμπλόκων με τον υποκαταστάτη L_7 (**Πίνακας 4.6.1**), παρατηρούμε ότι για τα μέταλλα των Sm^{3+} , Gd^{3+} και Dy^{3+} παρατηρείται αύξηση στην απόδοση φθορισμού κατά την ένταξη των β-δικετονών ενώ για τα μέταλλα των Pr^{3+} , Eu^{3+} και Tb^{3+} παρατηρήθηκε μείωση στην απόδοση φθορισμού κατά την ένταξη των β-δικετονών.

Η 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνη φαίνεται να βοηθά αποτελεσματικά στην μεταφορά ενέργειας από τον αρωματικό υποκαταστάτη στο μέταλλο μόνο στα σύμπλοκα με τα μέταλλα των Sm^{3+} , Gd^{3+} και Dy^{3+} . Δηλαδή στα σύμπλοκα αυτών των μετάλλων παρατηρήθηκε αύξηση στην απόδοση φθορισμού κατά την ένταξη των β-δικετονών. Τα σύμπλοκα της **Σειράς B** (με ενταγμένες β-δικετόνες στο μέταλλο) έχουν μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού από τα σύμπλοκα της **Σειράς A** (χωρίς ενταγμένες β-δικετόνες).

Ακριβώς το αντίθετο παρατηρήθηκε για τα σύμπλοκα με τα μέταλλα Pr^{3+} , Eu^{3+} και Tb^{3+} . Στα σύμπλοκα αυτών των μετάλλων παρατηρήθηκε μείωση στην απόδοση φθορισμού κατά την ένταξη των β-δικετονών. Τα σύμπλοκα της **Σειράς Β** (με ενταγμένες β-δικετόνες στο μέταλλο) έχουν μικρότερη απόδοση φθορισμού από τα σύμπλοκα της **Σειράς Α** (χωρίς ενταγμένες β-δικετόνες).

Από τον **Πίνακα 4.6.2** παρατηρούμε ότι τα μέταλλα Sm^{3+} , Gd^{3+} και Dy^{3+} των οποίων στα σύμπλοκα παρατηρείται αύξηση στην απόδοση φθορισμού κατά την ένταξη των β-δικετονών, έχουν περιττό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων στα f τροχιακά τους (Sm^{3+} —5, Gd^{3+} —7, Dy^{3+} —9).

Πίνακας 4.6.2 Ηλεκτρονιακή Διαμόρφωση, Ιοντική Ακτίνα και Ενεργειακή Κατάσταση Εκπομπής των Ln^{3+} ($Ln=Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$).

Στοιχείο	Ηλεκτρονιακή	Ιοντική Ακτίνα	Κατάσταση Εκπομπής Ln^{3+} (cm^{-1})	
	Διαμόρφωση	Ln^{3+} ($\times 10^{-10}$ m)		
	0	+3		
Pr	[Xe] $4f^3 6s^2$	[Xe] $4f^2$	1,01	1D_2 (17 000)
Sm	[Xe] $4f^6 6s^2$	[Xe] $4f^5$	0,97	$^4G_{5/2}$ (18 000)
Eu	[Xe] $4f^7 6s^2$	[Xe] $4f^6$	0,96	5D_0 (17 500)
Gd	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^7$	0,94	$^6P_{7/2}$ (32 000)
Tb	[Xe] $4f^9 6s^2$	[Xe] $4f^8$	0,92	5D_4 (22 000)
Dy	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	[Xe] $4f^9$	0,91	$^4F_{9/2}$ (22 500)

Τα μέταλλα Pr^{3+} , Eu^{3+} και Tb^{3+} των οποίων στα σύμπλοκα παρατηρείται μείωση στην απόδοση φθορισμού κατά την ένταξη των β-δικετονών, έχουν ζυγό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων στα f τροχιακά τους (Pr^{3+} —2, Eu^{3+} —6, Tb^{3+} —8).

Γνωρίζουμε ότι κατά την συμπλοκοποίηση των λανθανιδών τα f τροχιακά των μετάλλων δεν αλληλεπιδρούν σχεδόν καθόλου με τα τροχιακά των υποκαταστατών και ότι οι δεσμοί οι οποίοι σχηματίζουν με τους υποκαταστάτες είναι σχεδόν καθαρά ιοντικοί. Εντούτοις φαίνεται ίσως η ένταξη της 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης στο μέταλλο να επηρεάζει την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας γύρω από το μέταλλο με αποτέλεσμα ένταση των $f \rightarrow f$ μεταπτώσεων μέσα στο μέταλλο να αυξάνεται ή να μειώνεται ανάλογα. Από τα αποτελέσματα φθορισμού παρατηρήσαμε ότι η εισαγωγή της 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης σε

σύμπλοκα με μέταλλα τα οποία διαθέτουν περιττό αριθμό ηλεκτρονίων (Sm^{3+} —5, Gd^{3+} —7, Dy^{3+} —9) αυξάνει την ένταση των $f \rightarrow f$ μεταπτώσεων μέσα στο μέταλλο ενώ αντίθετα η εισαγωγή της 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνης σε σύμπλοκα με μέταλλα τα οποία διαθέτουν ζυγό αριθμό ηλεκτρονίων (Pr^{3+} —2, Eu^{3+} —6, Tb^{3+} —8) μειώνει την ένταση των $f \rightarrow f$ μεταπτώσεων μέσα στο μέταλλο.

Παρατηρώντας τον **Πίνακα 4.6.2** βλέπουμε ότι οι ενεργειακές καταστάσεις των μετάλλων Sm^{3+} ($^4G_{5/2}$, 18 000 cm^{-1}), Gd^{3+} ($^6P_{7/2}$, 32 000 cm^{-1}) και Dy^{3+} ($^4F_{9/2}$, 22 500 cm^{-1}), των οποίων στα σύμπλοκα παρατηρείται *αύξηση στην απόδοση φθορισμού κατά την ένταξη των β-δικετονών* (με περιττό αριθμό ασύζευκτων f ηλεκτρονίων) είναι σχετικά μεγαλύτερες από τις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής των μετάλλων Pr^{3+} (1D_2 , 17 000 cm^{-1}), Eu^{3+} (5D_0 , 17 500 cm^{-1}) και Tb^{3+} (5D_4 , 22 000 cm^{-1}). Οι καταστάσεις εκπομπής των μετάλλων Sm^{3+} , Gd^{3+} και Dy^{3+} βρίσκονται πιο κοντά στην τριπλή ενεργειακή κατάσταση της 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνης (22 800 cm^{-1})¹⁵⁴ απ'ότι βρίσκονται οι αντίστοιχες ενεργειακές καταστάσεις των Pr^{3+} , Eu^{3+} και Tb^{3+} . Αφού η διαφορά ενέργειας μεταξύ της τριπλής ενεργειακής κατάστασης της β-δικετόνης και της κατάστασης εκπομπής των μετάλλων Sm^{3+} , Gd^{3+} και Dy^{3+} είναι πιο μικρή από την αντίστοιχη με τα μέταλλα Pr^{3+} , Eu^{3+} και Tb^{3+} , η μεταφορά ενέργειας από την β-δικετόνη γίνεται πιο αποτελεσματικά.

Από τον **Πίνακα 4.6.1** βλέπουμε ότι την πιο μεγάλη απόδοση φθορισμού έχει το σύμπλοκο $[Tb_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$ ($\Phi=19.2\%$), μετά το σύμπλοκο $[Eu_2(L_7)_2Cl_4(MeOH)_4]$ ($\Phi=12\%$), μετά το $[Pr_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$ ($\Phi=3.0\%$) και μετά το $[Eu_2(L_7)_2(acacF_3)_4]$ ($\Phi=2.4\%$). Τα φάσματα εκπομπής και των τεσσάρων αυτών συμπλόκων έδειξαν να γίνεται πλήρης μεταφορά ενέργειας από τον αρωματικό υποκαταστάτη στο μέταλλο, με αποτέλεσμα η ενέργεια αυτή να χάνεται από το σύμπλοκο εκπέμποντας φθορισμό χαρακτηριστικό του μετάλλου.

Συγκρίνοντας τις αποδόσεις φθορισμού των διπυρηνικών συμπλόκων του Eu^{3+} με τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Eu^{3+} , βλέπουμε ότι τα διπυρηνικά σύμπλοκα έχουν μεγαλύτερες τιμές. Αυτό ήταν αναμενόμενο αφού αυξάνοντας την πηγή φθορισμού (μέταλλο) αυξάνεται η συνολική απόδοση φθορισμού (**Πίνακας 4.6.3**). Η απόδοση φθορισμού των διπυρηνικών συμπλόκων του Eu^{3+} είναι μεγαλύτερη από την απόδοση φθορισμού του μονοπυρηνικών συμπλόκων, και για τα σύμπλοκα χωρίς β-δικετόνες και για τα σύμπλοκα με τις ενταγμένες β-δικετόνες.

Πίνακας 4.6.3 Απόδοση Φθορισμού Μονοπυρηνικών και Διπυρηνικών Συμπλόκων του Eu^{3+} και Sm^{3+} .

Σύμπλοκα Eu^{3+} χωρίς β-δικετόνες	Φ (%)	Σύμπλοκα Sm^{3+} χωρίς β-δικετόνες	Φ (%)
$[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$	12	$[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$	0.01
$[\text{Eu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$	0.77	$[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$	0.15
$[\text{Eu}(\text{L}_4)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3].(\text{MeOH})$	0.22	$[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$	0.15
$[\text{Eu}(\text{L}_2)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2].(\text{MeOH})$	0.19	$[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$	0.07
$[\text{Eu}(\text{L}_1)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2].(\text{MeOH})$	0.14	$[\text{Sm}(\text{L}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$	0.04
$[\text{Eu}(\text{L}_6)\text{Cl}_2(\text{MeOH})_3].(\text{Cl}^-)$	0.002	$[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	0.04
Σύμπλοκα Eu^{3+} με β-δικετόνες	Φ (%)	Σύμπλοκα Sm^{3+} με β-δικετόνες	Φ (%)
$[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	2.4	$[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$	0.31
$[\text{Eu}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$	2	$[\text{Sm}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$	0.49
$[\text{Eu}(\text{L}_3)(\text{acacF}_3)_3]$	1.5	$[\text{Sm}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$	0.28
$[\text{Eu}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$	1.4	$[\text{Sm}(\text{L}_4)(\text{acacF}_3)_3]$	0.20
$[\text{Eu}(\text{L}_2)(\text{acacF}_3)_3]$	0.34	$[\text{Sm}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{NO}_3)]$	0.20
$[\text{Eu}(\text{L}_1)(\text{acacF}_3)_2(\text{MeOH})_2]$	0.28	$[\text{Sm}(\text{L}_6)(\text{acacF}_3)_3]$	0.18

Το ίδιο όμως δεν συμβαίνει και με τα σύμπλοκα του Sm^{3+} . Συγκρίνοντας τις αποδόσεις των διπυρηνικών συμπλόκων του Sm^{3+} (με ενταγμένες β-δικετόνες) με τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα (Πίνακας 4.6.3), βλέπουμε ότι υπάρχουν μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Sm^{3+} με μεγαλύτερες τιμές απόδοσης φθορισμού. Το διπυρηνικό σύμπλοκο του Sm^{3+} χωρίς τις β-δικετόνες, $[\text{Sm}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, έχει την μικρότερη απόδοση φθορισμού σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μονοπυρηνικά σύμπλοκα. Αυτό ίσως να οφείλεται σε πολύ μεγάλη ή πολύ μικρή ενεργειακή διαφορά της τριπλής κατάστασης του υποκαταστάτη L_7 και της ενεργειακή κατάστασης εκπομπής του Sm^{3+} .

Είναι γνωστό ότι υποκαταστάτες οι οποίοι περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους μπορούν, μέσω του αρωματικού συστήματος, να απορροφήσουν ενέργεια και να την μεταφέρουν αποτελεσματικότερα στο μέταλλο σε σχέση με λιγότερο αρωματικούς υποκαταστάτες, όπως η υδρολυμένη τετραζίνη. Σε αυτά τα διπυρηνικά σύμπλοκα, η αρωματική τετραζίνη 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνη (L_7) η οποία περιέχει τρεις αρωματικούς δακτυλίους, κατά την συμπλοκοποίηση της υδρολύεται και «χάνει ένα αρωματικό δακτύλιο» (L_7), δηλαδή ο αρωματικός της χαρακτήρας μειώνεται. Εντούτοις, ο φθορισμός αυτών των διπυρηνικών

συμπλόκων είναι πολύ μεγάλος και συγκεκριμένα το σύμπλοκο $[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ έχει τον μεγαλύτερο φθορισμό από όλα τα σύμπλοκα τα οποία εξετάστηκαν ($\Phi=19.2\%$). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι η τριπλή ενεργειακή κατάσταση της υδρολυμένης τετραζίνης να έχει ιδανική διαφορά ενέργειας με την ενεργειακή κατάσταση εκπομπής του Tb^{3+} . Δηλαδή να βρίσκεται πιο κοντά στην κατάσταση εκπομπής του μετάλλου με αποτέλεσμα η μεταφορά ενέργειας από την υδρολυμένη τετραζίνη προς το Tb^{3+} να γίνεται πιο γρήγορα.

Σύγκριση των αποδόσεων φθορισμού με τις αποδόσεις διπυρηνικών συμπλόκων από την βιβλιογραφία, δείχνει ότι κάποια από τα σύμπλοκα αυτά έχουν πολύ καλύτερες ιδιότητες φθορισμού από τα γνωστά μέχρι στιγμής σύμπλοκα.

Η απόδοση φθορισμού και των τεσσάρων συμπλόκων $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_4]$ ($\Phi=12\%$), $[\text{Eu}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ ($\Phi=2.4\%$), $[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ ($\Phi=19.2\%$), $[\text{Tb}_2(\text{L}_7)_2(\text{acacF}_3)_4]$ ($\Phi=0.54\%$) συγκρίνεται με την απόδοση φθορισμού συμπλόκων της βιβλιογραφίας (**Πίνακας 4.6.4**). Από τον **Πίνακα 4.6.4** βλέπουμε γενικά ότι σύμπλοκα τα οποία σχηματίζουν γέφυρες οξυγόνου με τα μέταλλα, έχουν αυξημένες αποδόσεις φθορισμού. Τέτοια είναι τα σύμπλοκα του τερβίου **5** και **8**, όπως και το σύμπλοκο του ευρωπαϊού **3**. Μεγάλη απόδοση φθορισμού παρουσιάζουν και τα σύμπλοκα **2** και **6** με το ευρώπιο και το τέρβιο αντίστοιχα.

Όπως έχουμε ήδη καταλάβει, η απόδοση φθορισμού ενός συμπλόκου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, εκτός από την διαφορά ενέργειας μεταξύ τριπλής κατάστασης υποκαταστάτη-κατάστασης εκπομπής μετάλλου. Αυτοί είναι α) το είδος του μετάλλου, β) ο διαλύτης, γ) ο αριθμός ένταξης του, δ) η γεωμετρία του μορίου στον χώρο, ε) η μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο. Οι παράγοντες αυτοί συμβάλλουν σχεδόν εξίσου στην απόδοση φθορισμού του συμπλόκου αφού μία πολύ μικρή αλλαγή σε οποιονδήποτε από αυτούς τους παράγοντες μπορεί να επιφέρει μεγάλες αλλαγές στην απόδοση φθορισμού.

Πίνακας 4.6.4. Σύμπλοκο και Απόδοση Φθορισμού (Φ) Συμπλόκων από την Βιβλιογραφία.

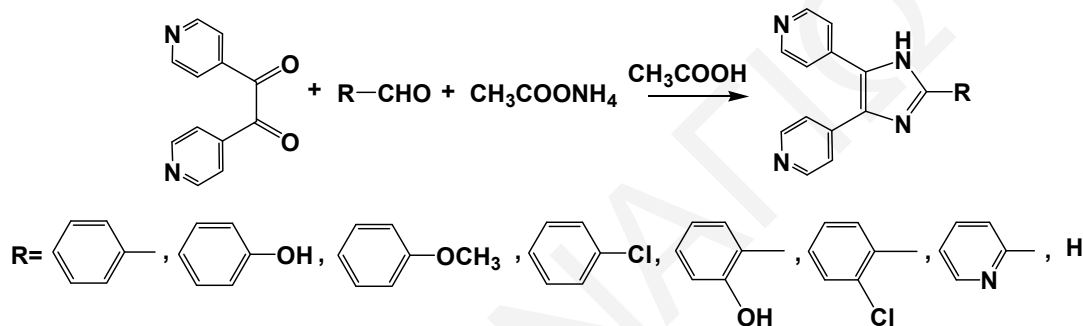
A	Σύμπλοκο	Φ (%)	Αναφ ορά	A	Σύμπλοκο	Φ (%)	Αναφ ορά
1	<p>2 Eu : 3 Tb : 3 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO}_2$</p>	7	177	6	<p>2 Tb : 1 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}$ CH_2CH_3 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}$</p>	10.7	177
2	<p>2 Eu : 1 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}$ CH_2CH_3 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}$</p>	12	177	7	<p>2 Tb : 1 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}$ CH_2CH_3 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}$</p>	4.3	177
3	<p>H_3CHO H_3CHO H_3CHO Cl Cl Cl</p>	12	-	8	<p>H_3CHO H_3CHO H_3CHO Cl Cl Cl</p>	19.2	-
4	<p>F_3C F_3C F_3C</p>	2.4	-	9	<p>H_3C H_3C H_3C</p>	0.54	-
5	<p>H_3C H_3C H_3C</p>	11	178	-	-	-	-

* Eu^{3+} —613 nm, Tb^{3+} —546 nm.

5. Συζήτηση Αποτελεσμάτων Ιμιδαζολικών Υποκαταστατών και Συμπλόκων

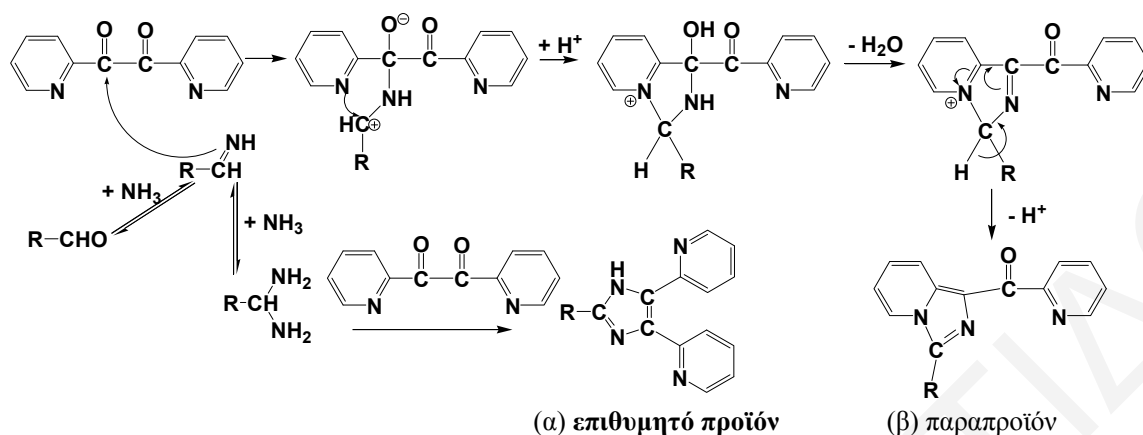
5.1 Σύνθεση Υποκαταστατών

Όλοι οι ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτες, L₈-L₁₅ συντέθηκαν με την μέθοδο του Davidson,¹²⁵ στην οποία η αμμωνία επιδρά στο βενζύλιο (2,2'-πυριδύλ) και στην συνέχεια με μια βενζαλδεύδη, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.1.1**. Το οξικό αμμώνιο είναι μια στερεή μορφή της αμμωνίας η οποία δημιουργείται εύκολα μέσα από την διάσπαση του οξικού αμμωνίου.



Σχήμα 5.1.1. Αντίδραση Σχηματισμού Ιμιδαζολικών Υποκαταστατών.

Οι ιμιδαζολικοί υποκαταστάτες έχουν μια ιδιαιτερότητα σε σχέση με τις άλλες δύο ομάδες υποκαταστατών, τις 1,2,4-τριαζίνες και τις βάσεις Schiff, ως προς την απομόνωση των προϊόντων. Εκτός από το επιθυμητό προϊόν το οποίο έχει την μεγαλύτερη αναλογία, σχηματίζονται 1) παραπροϊόν από την αντίδραση το οποίο απομακρύνεται με επαναλαμβανόμενες ανακρυσταλλώσεις με διάφορους διαλύτες (**Σχήμα 5.1.2**) και 2) μαύρο αδιάλυτο παραπροϊόν σε μορφή πίσσας το οποίο είναι περίσσεια ποσότητα του μορίου 2,2'-πυριδύλ το οποίο συμπυκνώνεται και δημιουργεί άλλα παραπροϊόντα.¹²⁶ Οι πιο πάνω δυσκολίες εξηγούν το γεγονός ότι εκτός από τους υποκαταστάτες L₈,^{126,127} L₁₀^{126,127} και L₁₁¹²⁶ οι υπόλοιποι υποκαταστάτες (L₉, L₁₂-L₁₅) δεν υπάρχουν στην βιβλιογραφία.



Για $R=H$

(α) 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-φαίνυλο ιμιδαζόλιο (L_8)

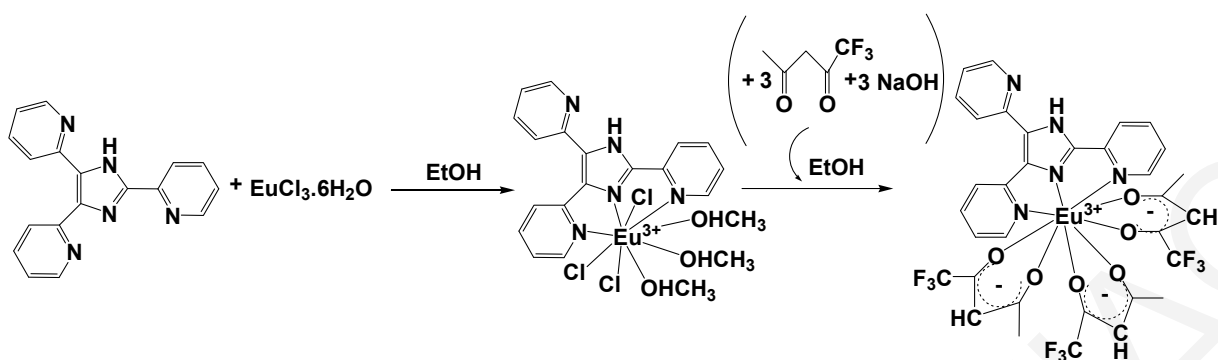
(β) 1-(2-πυριδοϋλ)-3-φαινυλιμιδαζό[1,5-α]πυριδίνη

Σχήμα 5.1.2. Μηχανισμός Σχηματισμού Ιμιδαζολικών Υποκαταστατών.

Οι οργανικοί υποκαταστάτες L_8 - L_{15} , είναι σταθερά μόρια στην στερεά κατάσταση και στο διάλυμα. Διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες όπως είναι το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο και το ακετονιτρίλιο όπως επίσης και στην μεθανόλη.

5.2 Σύνθεση Μονοπυρηγικών Συμπλόκων με τους Ιμιδαζολικούς Υποκαταστάτες

Συντέθηκαν δύο είδη λανθανιδικών συμπλόκων με τους ιμιδαζολικούς υποκαταστάτες. Σύμπλοκα του γενικού τύπου $[Ln(L_x)]$ ($x=8-15$) στα οποία ένας αρωματικός υποκαταστάτης είναι ενταγμένος στο μέταλλο και σύμπλοκα του γενικού τύπου $[Ln(L_x)(acacF_3)_3]$ ($x=8-15$) στα οποία ένας ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτης και τρία μόρια β-δικετόνης εντάσσονται στο μέταλλο (Σχήμα 5.2.1). Μέχρι στιγμής η βιβλιογραφία δεν αναφέρει κανένα σύμπλοκο με τους υποκαταστάτες αυτούς για τους πιο κάτω λόγους: α) Όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο 2.2.2 (Σύνθεση Ιμιδαζολικών Υποκαταστατών) η σύνθεση των υποκαταστατών αυτών είναι αρκετά δύσκολη επειδή σχηματίζονται λάδια αντί για στερεά, ο καθαρισμός των οποίων είναι δύσκολος. Το ίδιο συμβαίνει και με τα σύμπλοκα αυτών των υποκαταστατών. Τα περισσότερα σύμπλοκα τα οποία έχουν συντεθεί έχουν σχηματιστεί σε μορφή λαδιού των οποίων η στερεοποίηση είναι χρονοβόρα διαδικασία και όχι πάντα επιτυχής. β) Οι αποδόσεις σχηματισμού των συμπλόκων είναι αρκετά μικρές (41-53%).



Σχήμα 5.2.1. Πορεία Σύνθεσης Συμπλόκων με Ιμιδαζολικού Τύπου Υποκαταστάτες.

Όλα τα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες L_8-L_{15} είναι σταθερά στην στερεά κατάσταση και στο διάλυμα. Τα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[Ln(L_x)]$ ($x=8-15$), τα οποία περιέχουν μόνο τον αρωματικό αζωτούχο υποκαταστάτη ενταγμένο στο μέταλλο, είναι διαλυτά στο νερό ενώ τα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[Ln(L_x)(acacF_3)_3]$ ($x=8-15$), τα οποία περιέχουν και τον αρωματικό υποκαταστάτη (L_8-L_{15}) και μόρια β-δικετόνης ενταγμένα στο μέταλλο, είναι αδιάλυτα στο νερό και διαλύονται σε διαλύτες όπως είναι το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο, το ακετονιτρίλιο αλλά και σε αλκοόλες (αιθανόλη, ισοπροπανόλη), κυρίως στην μεθανόλη.

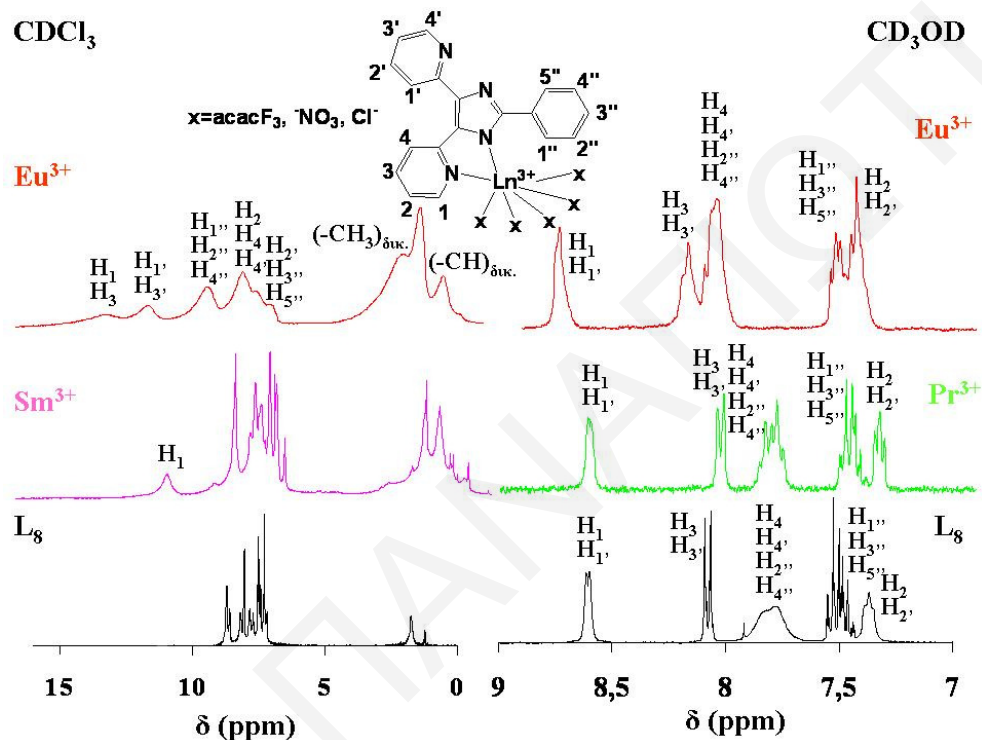
5.3 Φασματοσκοπία 1H -NMR και Παραμαγνητικό 1H -NMR

Τα σύμπλοκα των λανθανιδών με τους ιμιδαζολικούς υποκαταστάτες χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία 1H -NMR και παραμαγνητικό 1H -NMR σε D_2O , CD_3OD , CD_3CN και $CDCl_3$. Τα Σχήματα των φασμάτων NMR των υποκαταστατών και των συμπλόκων καθώς και οι Πίνακες με τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις φαίνονται στα **Σχήματα 5.3.1 – 5.3.5** και στους **Πίνακες 5.3.1 – 5.3.5**.

Στον **Πίνακα 5.3.1** δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων με τον ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτη L_8 όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.3.1**.

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 5.3.1** (αριστερά), τα σύμπλοκα $[Sm(L_8)(acacF_3)_3]$ (**42**) και $[Eu(L_8)(acacF_3)_3]$ (**44**) εμφανίζουν χημικές μετατοπίσεις μεγαλύτερες των 10 ppm οι οποίες οφείλονται στα αρωματικά πρωτόνια H1, H1', H3 και H3' τα οποία βρίσκονται δίπλα ή κοντά στα άζωτα τα οποία είναι ενταγμένα με το παραμαγνητικό κέντρο. Το H1 στον υποκαταστάτη L_8 βρίσκεται στα 9.13 ppm ενώ στα σύμπλοκα $[Sm(L_8)(acacF_3)_3]$ (**42**) και $[Eu(L_8)(acacF_3)_3]$ (**44**) μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές, στα 10.91 και 13.90 αντίστοιχα. Και για τα δύο

σύμπλοκα το H1 μετατοπίστηκε σε μικρότερο πεδίο. Το ίδιο συμβαίνει και με το πρωτόνιο H3, το οποίο στον ελεύθερο υποκαταστάτη L_8 βρίσκεται στα 8.19 ppm και στο σύμπλοκο $[Sm(L_8)(acacF_3)_3]$ (**42**) μετατοπίζεται στα 8.60 ppm και στο $[Eu(L_8)(acacF_3)_3]$ (**44**) στα 13.90 ppm. Παρατηρούμε ότι και για τα δύο σύμπλοκα το πρωτόνιο μετατοπίστηκε σε χαμηλότερο πεδίο.



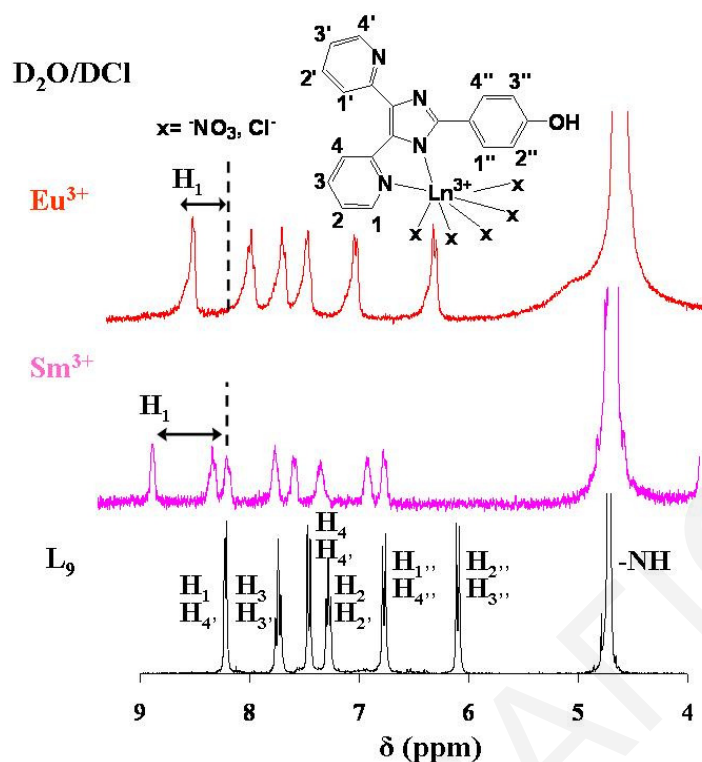
Σχήμα 5.3.1. Φάσματα 1H -NMR του Υποκαταστάτη L_8 και των Συμπλόκων με β -δικετόνες $[Sm(L_8)(acacF_3)_3]$, $[Eu(L_8)(acacF_3)_3]$ (αριστερά) και χωρίς β -δικετόνες $[Pr(L_8)(NO_3)_3(H_2O)]$, $[Eu(L_8)Cl_3(MeOH)_3]$ (δεξιά).

Μικρότερη μετατόπιση αλλά μεγάλη διεύρυνση των κορυφών παρουσιάζουν τα σύμπλοκα $[Pr(L_8)(NO_3)_3(H_2O)]$, $[Eu(L_8)Cl_3(MeOH)_3]$ (**Σχήμα 5.3.1**, δεξιά). Παρατηρούμε ότι η πλατιά κορυφή του υποκαταστάτη L_8 , η οποία βρίσκεται μεταξύ 7.50–8.0 ppm και οφείλεται στα πρωτόνια H4, H2'', H4 και H4'', στο σύμπλοκο $[Pr(L_8)(NO_3)_3(H_2O)]$ (**39**) σχάζεται και τα τέσσερα πρωτόνια δίνουν διαφορετική χημική μετατόπιση. Η ίδια κορυφή του υποκαταστάτη L_8 , η οποία βρίσκεται μεταξύ 7.50–8.0 ppm, στο σύμπλοκο $[Eu(L_8)Cl_3(MeOH)_3]$ (**43**) μετατοπίζεται στα 7.50–8.0 ppm (μετατόπιση προς μικρότερο πεδίο).

Πίνακας 5.3.1. Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_8 . $[\text{Sm}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ (**42**), $[\text{Eu}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ (**44**), $[\text{Pr}(\text{L}_8)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**39**), $[\text{Eu}(\text{L}_8)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3]$ (**43**).

δ (ppm)	L_8 (CDCl_3)	L_8 (CD_3OD)	42 (CDCl_3)	44 (CDCl_3)	39 (CD_3OD)	43 (CD_3OD)
H1	9.13	8.60	10.91	13.90	8.63	8.83
H2	7.44	7.37	7.46	8.23	7.42	7.52
H3	8.19	8.07	8.60	13.90	8.06	8.27
H4	7.76	7.78	7.74	8.23	7.82	8.14
H1'	9.13	8.60	8.60	12.54	8.63	8.83
H2'	7.01	7.37	6.94	7.78	7.42	7.52
H3'	8.16	8.07	8.60	12.54	8.06	8.27
H4'	7.76	7.78	7.74	8.23	7.82	8.14
H1''	7.44	7.50	7.62	9.42	7.59	7.62
H2''	8.04	7.78	7.93	9.42	7.82	8.14
H3''	7.01	7.50	6.94	7.78	7.59	7.62
H4''	8.04	7.78	7.93	9.42	7.82	8.14
H5''	7.44	7.50	7.46	7.78	7.59	7.62
(-CH₃)_{δικ.}	-	-	2.21	2.74	-	-
(-CH)_{δικ.}	-	-	1.72	1.37	-	-

Στον **Πίνακα 5.3.2** δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων με τον ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτη L_9 όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.3.2**.



Σχήμα 5.3.2. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_9 και των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_9)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ και $[\text{Eu}(\text{L}_9)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3]$.

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 5.3.2** οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στα αρωματικά πρωτόνια για το σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{L}_9)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3]$ (**49**) έχουν διευρυνθεί και μετατοπίστηκαν προς τα αριστερά. Συγκεκριμένα το H_1 μετατοπίστηκε κατά 0.15 ppm. Ιδιαιτερότητα παρουσιάζει το σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_9)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**48**) του οποίου σχεδόν όλα τα αρωματικά πρωτόνια τα οποία βρίσκονται κοντά στο παραμαγνητικό μέταλλο έχουν ξεχωρίσει και δίνουν διαφορετικό σήμα. Το H_1 μετατοπίστηκε σε τιμές χαμηλότερου πεδίου κατά 0.35 ppm ενώ τα πρωτόνια H_3 και H_3' έδωσαν ξεχωριστές κορυφές.

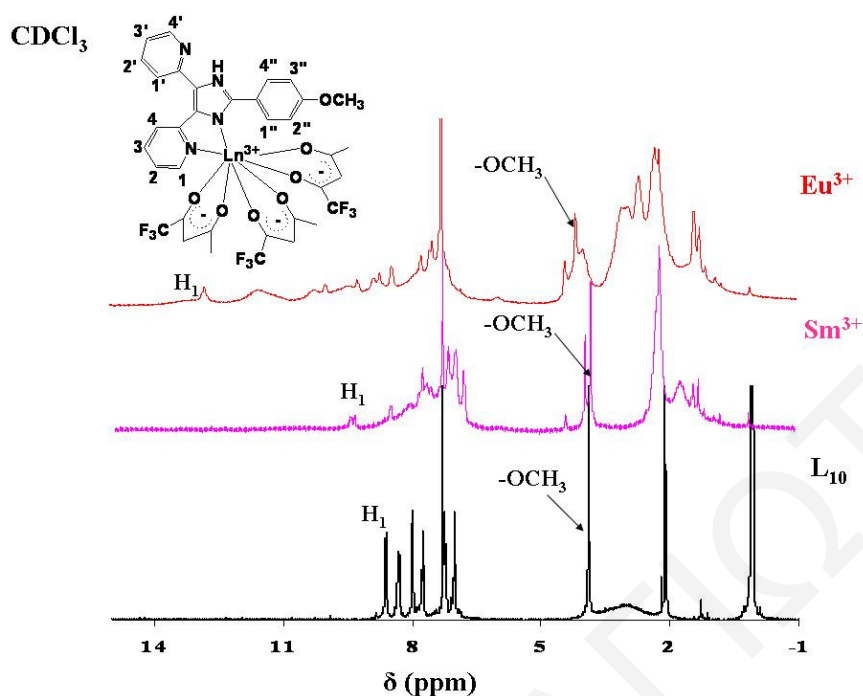
Πίνακας 5.3.2. Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_9 . $[\text{Sm}(\text{L}_9)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**48**), $[\text{Eu}(\text{L}_9)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3]$ (**49**).

δ (ppm)	L_9 ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$)	48 ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$)	49 ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$)
H1	8.20	8.55	8.35
H2	7.28	7.41	7.35
H3	7.74	8.55	7.86

H4	7.46	7.54	7.54
H1'	8.20	8.05	8.35
H2'	7.28	7.41	7.35
H3'	7.74	7.93	7.86
H4'	7.46	7.54	7.54
H1''	6.77	7.19	6.97
H2''	6.09	6.62	6.25
H3''	6.09	6.62	6.25
H4''	6.77	6.82	6.97
-NH	4.78	-	-

Στον **Πίνακα 5.3.3** δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων με τον ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτη **L₁₀** όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.3.3**.

Από το **Σχήμα 5.3.3** παρατηρούνται πολύ μεγάλες χημικές μετατοπίσεις και διεύρυνση των κορυφών και για τα δύο σύμπλοκα (**51**, **52**). Τα αρωματικά πρωτόνια για το σύμπλοκο [Sm(**L₁₀**)(acacF₃)₃] (**51**) έχουν μετατοπιστεί προς τα δεξιά κατά ~ 0.8 ppm ενώ το σύμπλοκο [Eu(**L₁₀**)(acacF₃)₃] (**52**) παρουσιάζει μετατόπιση προς τα αριστερά κατά ~ 4 ppm. Επίσης, η κορυφή η οποία οφείλεται στα πρωτόνια της μέθοξυ-ομάδας του αρωματικού υποκαταστάτη (-OCH₃) έχει μετατοπιστεί από 3.90 ppm δεξιά στα 3.78 ppm για το σύμπλοκο του σαμαρίου και αριστερά στα 4.13 ppm για το αντίστοιχο σύμπλοκο του ευρωπίου.



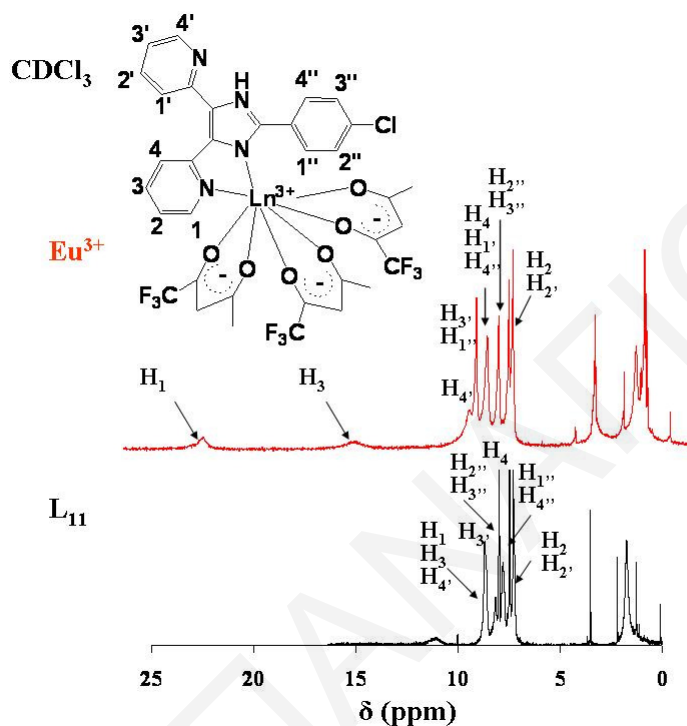
Σχήμα 5.3.3. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του Υποκαταστάτη L_{10} και των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_{10})(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Eu}(\text{L}_{10})(\text{acacF}_3)_3]$.

Πίνακας 5.3.3. Χημικές Μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_{10} . $[\text{Sm}(\text{L}_{10})(\text{acacF}_3)_3]$ (**51**) και $[\text{Eu}(\text{L}_{10})(\text{acacF}_3)_3]$ (**52**).

δ (ppm)	L_{10} (CDCl_3)	51 (CDCl_3)	52 (CDCl_3)
H1	8.62	9.42	12.80
H2	7.77	7.43	9.96
H3	8.32	8.65	11.56
H4	7.99	7.75	10.23
H1'	8.62	8.33	11.71
H2'	7.77	7.13	8.84
H3'	8.32	8.04	10.23
H4'	7.99	7.67	9.96
H1''	7.24	7.13	8.86
H2''	7.02	6.79	7.54
H3''	7.02	6.97	7.51
H4''	7.24	6.99	7.75
-OCH₃	3.90	3.78	4.13

$(-\text{CH}_3)_{\text{δικ.}}$	-	2.19	2.20
$(-\text{CH})_{\text{δικ.}}$	-	1.48	1.39

Στον Πίνακα 5.3.4 δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων με τον ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτη L_{11} όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3.4.



Σχήμα 5.3.4. Φάσματα ^1H -NMR του Υποκαταστάτη L_{11} και του Συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_{11})(\text{acacF}_3)_3]$.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.3.4, οι κορυφές του συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_{11})(\text{acacF}_3)_3]$ (54) οι οποίες οφείλονται στα πρωτόνια του αρωματικού υποκαταστάτη L_{11} έχουν μετακινηθεί προς τα αριστερά, σε τιμές μικρότερου πεδίου. Πιο συγκεκριμένα, τα αρωματικά πρωτόνια H_1 και H_3 τα οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη βρίσκονται στα 8.67 ppm, στο σύμπλοκο το H_1 μετακινήθηκε στα 21.4 ppm και το H_3 στα 14.8 ppm.

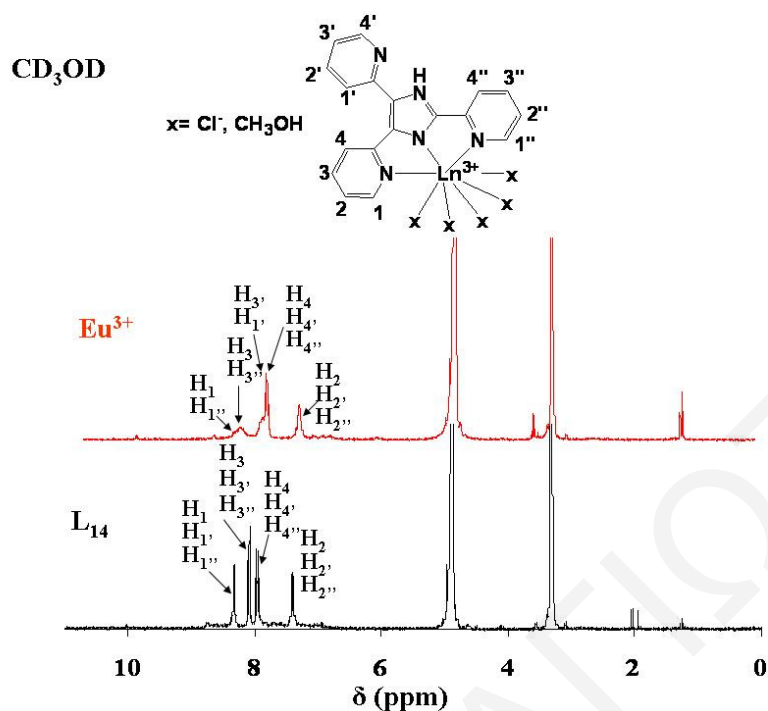
Πίνακας 5.3.4. Χημικές Μετατοπίσεις ^1H -NMR Μονοπυρηνικού Συμπλόκου με τον Υποκαταστάτη L_{11} . $[\text{Eu}(\text{L}_{11})(\text{acacF}_3)_3]$ (54).

δ (ppm)	L_{11} (CDCl_3)	54 (CDCl_3)
H1	8.67	21.4
H2	7.26	7.41

H3	8.67	14.8
H4	7.81	8.43
H1'	7.81	8.43
H2'	7.26	7.44
H3'	8.30	8.92
H4'	8.67	9.27
H1''	7.45	8.92
H2''	7.96	7.91
H3''	7.96	7.91
H4''	7.45	8.43
-NH	3.51	-
(-CH₃)_{δικ.}	-	1.64
(-CH)_{δικ.}	-	1.22

Στον **Πίνακα 5.3.5** δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων με τον ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτη **L₁₄** όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.3.5**.

Το **Σχήμα 5.3.5** δείχνει το φάσμα του συμπλόκου [Eu(**L₁₄**)Cl₃(MeOH)₃]. Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων δύο πυριδινικών δαχτύλιων οι οποίοι είναι ενταγμένοι στο μέταλλο, είναι περίπου οι ίδιες ενώ ο τρίτος πυριδινικός δαχτύλιος δίνει δοαφορετικά σήματα. Τα δύο πρωτόνια H1 και H1'' δίνουν μία κορυφή στα 8.43 ppm η οποία αλληλεπικαλύπτεται με την κορυφή την οποία δίνουν τα πρωτόνια H3 και H3'' στα 8.16 ppm. Τα αντίστοιχα πρωτόνια H1' και H3', του μη ενταγμένου δαχτύλιου, δίνουν μία κορυφή στα 8.01 ppm.



Σχήμα 5.3.5. Φάσμα ¹H-NMR του Υποκαταστάτη L₁₄ και του Συμπλόκου [Eu(L₁₄)Cl₃(MeOH)₃].

Πίνακας 5.3.5. Χημικές Μετατοπίσεις ¹H-NMR Μονοπυρηνικού Συμπλόκου με τον Υποκαταστάτη L₁₄. [Eu(L₁₄)Cl₃(MeOH)₃] (60).

δ (ppm)	L ₁₄ (CD ₃ OD)	60 (CD ₃ OD)
H1	8.34	8.42
H2	7.40	7.46
H3	8.09	8.16
H4	7.96	7.99
H1'	8.34	8.01
H2'	7.40	7.46
H3'	8.09	8.01
H4'	7.96	7.89
H1''	8.34	8.42
H2''	7.40	7.46
H3''	8.09	8.16
H4''	7.96	7.99

Οι μελέτες των φασμάτων NMR έδειξαν σημαντική μετατόπιση του αρωματικού πρωτονίου το οποίο βρίσκεται κοντινότερα στο παραμαγνητικό μέταλλο και διαπλάτυνση των κορυφών οι οποίες οφείλονται στα ενταγμένα πρωτόνια των υποκαταστατών. Η μετατόπιση του αρωματικού πρωτονίου το οποίο βρίσκεται κοντά στο παραμαγνητικό μέταλλο μπορεί να είναι προς μεγαλύτερες τιμές δ ή προς πολύ μικρότερες. Αυτό εξαρτάται από την διαμόρφωση του μορίου στο χώρο ως προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο του οργάνου. Ο παραμαγνητισμός των συμπλόκων και συνεπώς το μεγάλο εύρος των κορυφών των φασμάτων του παραμαγνητικού $^1\text{H-NMR}$ δυσχαιρένει την ακριβή ταυτοποίηση των πρωτονίων των συμπλόκων με τους ιμιδαζολικούς υποκαταστάτες.

Η γενική τάση η οποία παρατηρήθηκε, ότι τα σύμπλοκα του ευρωπαϊού δίνουν πιο ευρείες κορυφές από τα σύμπλοκα του σαμαρίου, οφείλεται στο ότι το ευρώπιο είναι «περισσότερο παραμαγνητικό» από το σαμάριο επειδή το Eu^{3+} έχει 6 ασύζευκτα ηλεκτρόνια ενώ το Sm^{3+} έχει 5.

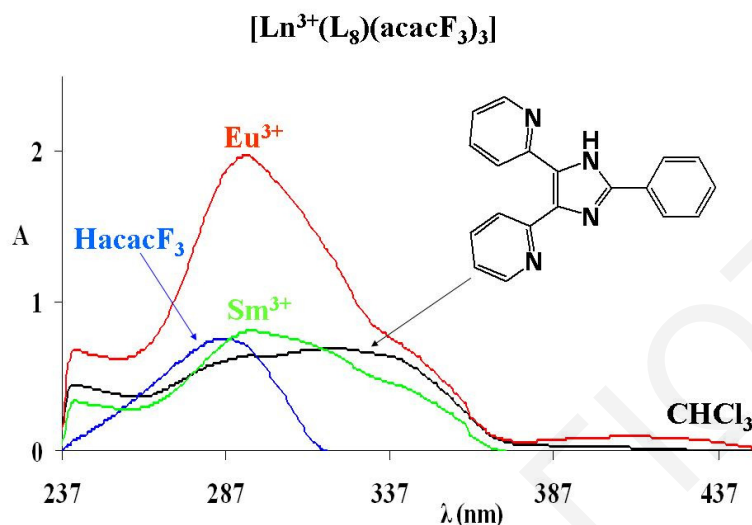
5.4 Φασματοσκοπία Υπεριώδους

Τα Σχήματα των φασμάτων υπεριώδους φασματοσκοπίας των ιμιδαζολικών υποκαταστατών και των συμπλόκων καθώς και ο Πίνακας με τις αντίστοιχες απορροφήσεις φαίνονται στα **Σχήματα 5.4.1 – 5.4.6** και στον **Πίνακα 5.4.1**.

Για την φασματοσκοπία υπεριώδους των ιμιδαζολικών υποκαταστατών και των συμπλόκων τους παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων 1×10^{-5} M.

Στο **Σχήμα 5.4.1** φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης του υποκαταστάτη 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-φαίνυλο ιμιδαζόλιο (L_8) και των συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Eu}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ σε γλωροφόρμιο. Ο υποκαταστάτης 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-φαίνυλο ιμιδαζόλιο εμφανίζει τρεις κορυφές μικρής έντασης οι οποίες αλληλεπικαλύπτονται στα 290, 318 και 333 nm οι οποίες οφείλονται στις $n \rightarrow \pi^*$ ή $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των αρωματικών δακτυλίων.¹⁴² Η 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα 286.5 nm η οποία οφείλεται στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$, χαρακτηριστική της ενολικής μορφής των β-δικετονών.¹⁴³ Τα σύμπλοκα $[\text{Sm}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Eu}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ εμφανίζουν ένα μέγιστο απορρόφησης στα 292 nm και 291 nm αντίστοιχα (**Πίνακας 5.4.1**) το οποίο είναι το άθροισμα των απορροφήσεων της 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνης στα 286.5 nm και της κορυφής του υποκαταστάτη L_9 στα 290 nm. Η κορυφή των συμπλόκων στα 291-292 nm είναι

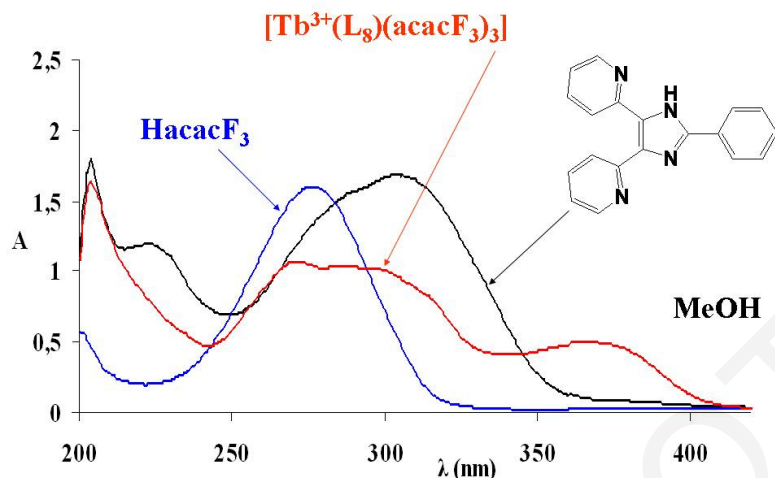
μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμών, σε σχέση με της 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνης στα 286.5 nm και του υποκαταστάτη **L**₈ στα 290 nm.



Σχήμα 5.4.1. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκων $[\text{Ln}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ ($\text{Ln}=\text{Sm}^{3+}$ –42), Eu^{3+} –44) με τον Υποκαταστάτη **L**₈ ($C=1 \times 10^{-5}$ M).

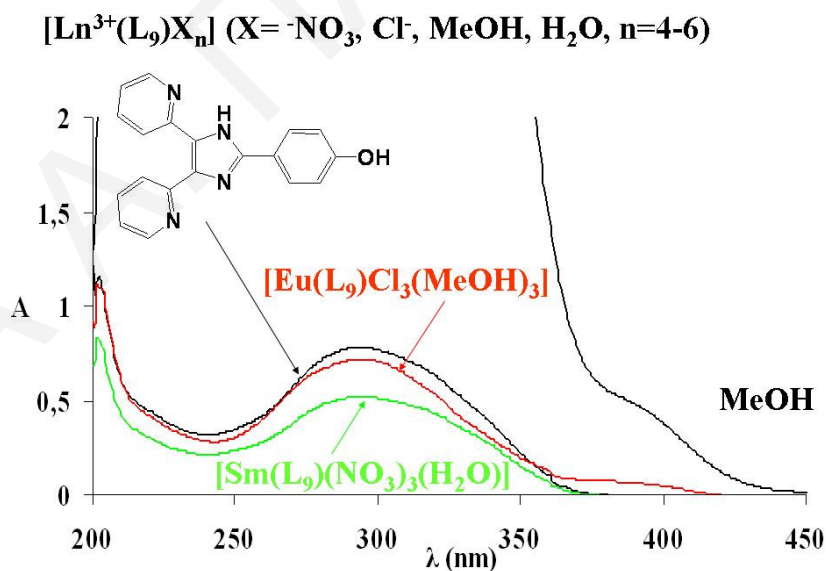
Τα σύμπλοκα $[\text{Sm}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Eu}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ εμφανίζουν επίσης δύο κορυφές πολύ μικρής έντασης («ώμους»), στα 340 και 342 nm αντίστοιχα οι οποίες οφείλονται στην κορυφή του υποκαταστάτη **L**₈ στα 333 nm.

Στο **Σχήμα 5.4.2** φαίνεται το φάσμα απορρόφησης του ίδιου υποκαταστάτη, 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-φαίνυλο ιμιδαζόλιο (**L**₈) και του συμπλόκου $[\text{Tb}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ σε μεθανόλη. Ο υποκαταστάτης 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-φαίνυλο ιμιδαζόλιο (**L**₈) εμφανίζει ένα μέγιστο απορρόφησης στα 304 nm και δύο κορυφές πολύ μικρής έντασης («ώμους») στα 223 και 287 nm. Η 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα 275 nm. Το σύμπλοκο $[\text{Tb}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ εμφανίζει τρεις κορυφές στα 269, 298.5 και 369.5 nm. Η κορυφή στα 269 nm είναι το άθροισμα των απορροφήσεων της 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνης στα 275 nm και του υποκαταστάτη **L**₈ στα 223 nm, η οποία είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμών. Οι άλλες δύο κορυφές στα 298.5 και 369.5 nm οφείλονται στις απορροφήσεις του υποκαταστάτη στα 287 και 304 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 5.4.2. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[Tb(L_8)(acacF_3)_3]$ με τον Υποκαταστάτη L_8 ($C=1 \times 10^{-5}$ M).

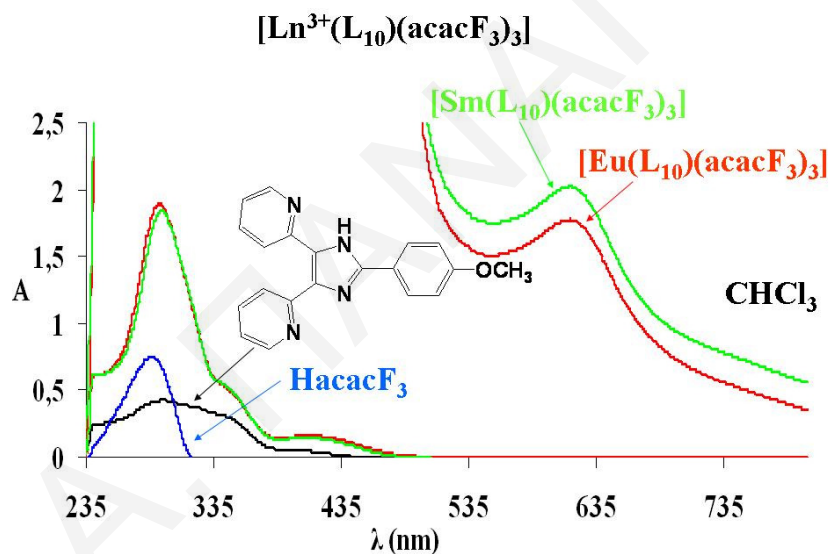
Τα φάσματα απορρόφησης του υποκαταστάτη 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(4-υδροξυφαινόλο) μιδαζόλιο (L_9) και των συμπλόκων $[Sm(L_9)(NO_3)_3(H_2O)]$ και $[Eu(L_9)Cl_3(MeOH)_3]$ σε μεθανόλη φαίνονται στο **Σχήμα 5.4.3**.



Σχήμα 5.4.3. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκων $[Ln(L_9)X_n]$ ($Ln=Sm^{3+}$ -48, Eu^{3+} -49, $x=NO_3, Cl, MeOH, H_2O, n=4-6$) με τον Υποκαταστάτη L_9 ($C=1 \times 10^{-5}$ M).

Ο υποκαταστάτης 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(4-υδροξυφαινυλο) ιμιδαζόλιο (L_9) εμφανίζει μία κορυφή απορρόφησης στα 294 nm και μία κορυφή στα 389 nm η οποία φαίνεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (1 mM). Τα δύο σύμπλοκα $[Sm(L_9)(NO_3)_3(H_2O)]$ και $[Eu(L_9)Cl_3(MeOH)_3]$ εμφανίζουν ένα μέγιστο απορρόφησης στα 294 και 293 nm αντίστοιχα, το οποίο οφείλεται στην απορρόφηση του υποκαταστάτη στα 293 nm.

Στο **Σχήμα 5.4.4** φαίνονται οι απορροφήσεις του υποκαταστάτη 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(4-μεθοξυφαινυλο) ιμιδαζόλιο (L_{10}) και των αντίστοιχων συμπλόκων $[Sm(L_{10})(acacF_3)_3]$ και $[Eu(L_{10})(acacF_3)_3]$ σε χλωροφόρμιο. Ο υποκαταστάτης 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(4-μεθοξυφαινυλο) ιμιδαζόλιο (L_{10}) εμφανίζει ένα μέγιστο απορρόφησης στα 292 nm και μία κορυφή πολύ μικρής έντασης («ώμο») στα 338 nm.

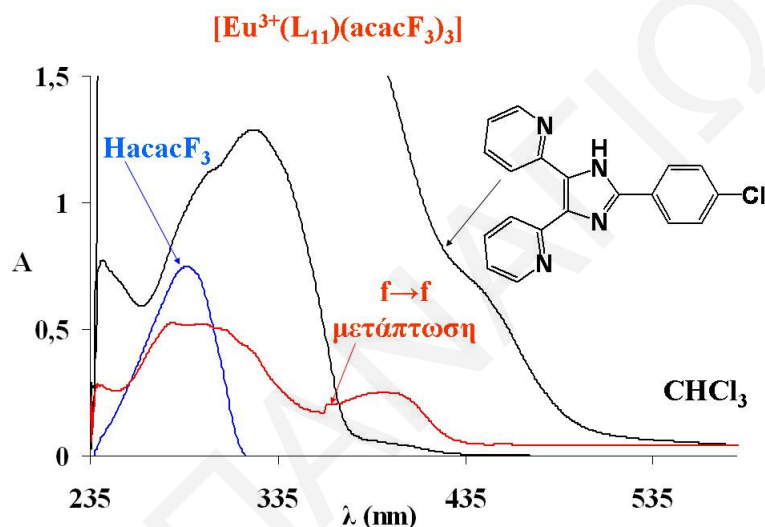


Σχήμα 5.4.4. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκων $[Ln(L_{10})(acacF_3)_3]$ ($Ln=Sm^{3+}$ -**51**, Eu^{3+} -**52**) με τον Υποκαταστάτη L_{10} ($C=1 \times 10^{-5}$ M).

Η 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα 286.5 nm. Τα σύμπλοκα $[Sm(L_{10})(acacF_3)_3]$ και $[Eu(L_{10})(acacF_3)_3]$ εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης στα 291 και 289 nm αντίστοιχα το οποίο είναι το άθροισμα των απορροφήσεων της 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνης στα 286.5 nm και του υποκαταστάτη L_{10} στα 292 nm. Τα δύο σύμπλοκα του Sm^{3+} (**51**) και Eu^{3+} (**52**) εμφανίζουν επίσης δύο κορυφές μικρότερης έντασης («ώμους») στα 349 και 348 nm αντίστοιχα οι οποίες οφείλονται στην απορρόφηση του υποκαταστάτη L_{10} στα 338 nm. Οι κορυφές αυτές (στα 349 και 348 nm) είναι μετατοπισμένες

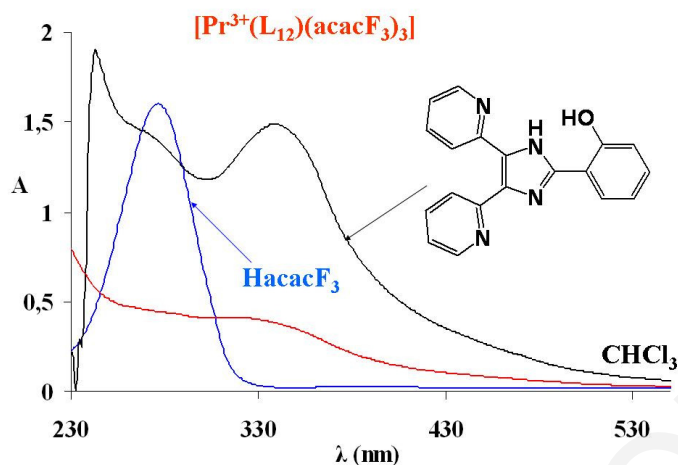
σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμών σε σχέση με τον υποκαταστάτη (338 nm). Παρατηρείται επίσης ότι τα σύμπλοκα $[\text{Sm}(\text{L}_{10})(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Eu}(\text{L}_{10})(\text{acacF}_3)_3]$, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (1 mM) εμφανίζουν δύο κορυφές στα 610 και 608 nm αντίστοιχα οι οποίες οφείλονται σε μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη L_{10} στο μέταλλο.¹⁴²

Τα φάσματα απορρόφησης του υποκαταστάτη 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(4-χλωροφαίνυλο) ιμιδαζόλιο (L_{11}) και του συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_{11})(\text{acacF}_3)_3]$ σε χλωροφόρμιο φαίνονται στο **Σχήμα 5.4.5**.



Σχήμα 5.4.5. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[\text{Eu}^{3+}(\text{L}_{11})(\text{acacF}_3)_3]$ με τον Υποκαταστάτη L_{11} ($C=1 \times 10^{-5}$ M).

Ο υποκαταστάτης 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(4-χλωροφαίνυλο) ιμιδαζόλιο (L_{11}) εμφανίζει ένα μέγιστο απορρόφησης στα 315 nm και μία κορυφή μικρότερης έντασης («ώμο») στα 297 nm. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση ο L_{11} εμφανίζει επίσης μια κορυφή πολύ μικρής έντασης στα 444 nm. Η 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα 286.5 nm. Το σύμπλοκο $[\text{Eu}^{3+}(\text{L}_{11})(\text{acacF}_3)_3]$ εμφανίζει ένα μέγιστο απορρόφησης στην περιοχή 300 nm το οποίο είναι το άθροισμα των απορροφήσεων του υποκαταστάτη L_{11} στα 297 και 320 nm και της 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνης στα 286.5 nm. Στα 360 nm φαίνεται χαρακτηριστική κορυφή του ιόντος Eu^{3+} η οποία οφείλεται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα f τροχιακά. Οι απορροφήσεις συνοψίζονται στον **Πίνακα 5.4.1**.



Σχήμα 5.4.6. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[\text{Pr}^{3+}(\text{L}_{12})(\text{acacF}_3)_3]$ με τον Υποκαταστάτη L_{12} ($C=1 \times 10^{-5}$ M).

Το **Σχήμα 5.4.6** δείχνει τα φάσματα απορροφήσεων του υποκαταστάτη 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(2-υδροξυφαινύλο) ιμιδαζόλιο (L_{12}) και του συμπλόκου $[\text{Pr}(\text{L}_{12})(\text{acacF}_3)_3]$ σε χλωροφόρμιο. Ο υποκαταστάτης 4,5-Δις-(2-πυριδύλ)-2-(2-υδροξυφαινύλο) ιμιδαζόλιο (L_{12}) εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης στα 337 nm και μία κορυφή μικρότερης έντασης στα 271 nm. Η 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα 286.5 nm. Το σύμπλοκο $[\text{Pr}^{3+}(\text{L}_{12})(\text{acacF}_3)_3]$ εμφανίζει μία κορυφή στα 339 nm, η οποία οφείλεται στην απορρόφηση του υποκαταστάτη L_{12} στα 337 nm και μία κορυφή μικρότερης έντασης («ώμο») στα 282 nm η οποία οφείλεται στην απορρόφηση του υποκαταστάτη στα 271 nm. Οι απορροφήσεις συνοψίζονται στον **Πίνακα 5.4.1**.

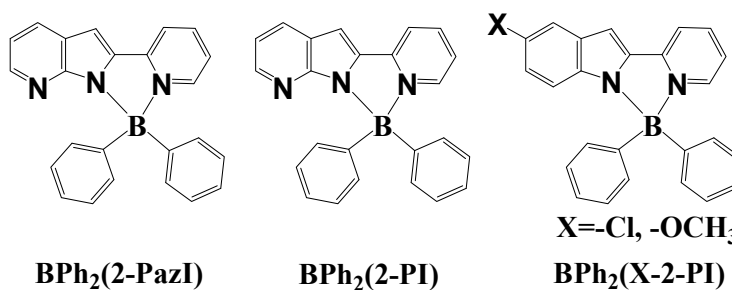
Η φασματοσκοπία υπεριώδους των ιμιδαζολικών υποκαταστατών και των συμπλόκων τους έδειξε ότι όλοι οι υποκαταστάτες, L_8 - L_{15} , εμφανίζουν μέγιστα απορροφήσεων από 290-390 nm τα οποία οφείλονται στις $n \rightarrow \pi^*$ ή $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του υποκαταστάτη.¹⁴²

Από τον **Πίνακα 5.4.1** παρατηρούμε ότι η υποκατάσταση στην –όρθο και –πára θέση του δακτυλίου των ιμιδαζολικών υποκαταστατών μετατοπίζει το μέγιστο απορρόφησης σε διαφορετικές τιμές μήκους κύματος. Η εισαγωγή υδροξυλίου –OH στην –όρθο θέση (L_{12} , 337 nm) προκάλεσε μετατόπιση του μέγιστου απορρόφησης σε μικρότερη ενέργεια, κατά 33 nm, σε σχέση με τον υποκαταστάτη L_8 (304 nm), ενώ εισαγωγή της ίδιας ομάδας σε –πára θέση (L_9 , 293 nm) μετατόπισε το μέγιστο σε μεγαλύτερη ενέργεια κατά 11 nm.

Η εισαγωγή του ηλεκτραρνητικού χλωρίου –Cl στην –πάρα θέση (**L**₁₁, 320 nm) προκάλεσε ελάχιστη μετατόπιση του μέγιστου απορρόφησης σε μικρότερη ενέργεια, κατά 2 nm, σε σχέση με τον υποκαταστάτη **L**₈ (318 nm) ενώ εισαγωγή της ηλεκτροθετικής μεθόξυ ομάδας –OCH₃ σε –πάρα θέση (**L**₁₀, 292 nm) μετατόπισε το μέγιστο σε μικρότερη ενέργεια κατά 26 nm.

Οι υπολογισμοί της ενέργειας των τροχιακών HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) και LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) των υποκαταστατών **L**₈–**L**₁₅ (**Κεφάλαιο 5.6**) έδειξαν ότι η αντικατάσταση σε *ο*- και *π*-θέση ομάδων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας προκαλεί μεταβολή στην διαφορά ενέργειας $\Delta E_{LUMO(\pi^*)-HOMO(\pi)}$. Η αντικατάσταση των ομάδων –OH (**L**₉), –OCH₃ (**L**₁₀) και –Cl (**L**₁₁) σε *π*-θέση προκαλεί μείωση στην ενέργεια στην διαφορά ενέργειας $\Delta E_{LUMO(\pi^*)-HOMO(\pi)}$, επομένως αύξηση του μήκους κύματος απορρόφησης (**Πίνακας 5.4.1**). Το αντίθετο συμβαίνει όταν αντικατάσταση των ομάδων –OH (**L**₁₂) και –Cl (**L**₁₃) γίνεται σε *ο*-θέση. Η διαφορά ενέργειας $\Delta E_{LUMO(\pi^*)-HOMO(\pi)}$ αυξάνεται με αποτέλεσμα η μετάπτωση να γίνεται σε μικρότερο μήκος κύματος.

Παρόμοια εργασία η οποία έγινε για τα μόρια τα οποία φαίνονται στο **Σχήμα 5.4.7** έδειξε ότι τα HOMO τροχιακά είναι *π*-τροχιακά τα οποία αποτελούνται κυρίως από τα ατομικά τροχιακά της ινδόλης ενώ τα LUMO είναι π^* -τροχιακά τα οποία αποτελούνται κυρίως από τα ατομικά τροχιακά του πυριδινικού δακτυλίου.^{179,180} Επομένως, η εισαγωγή ηλεκτραρνητικών χλωρίων (**X**=Cl) στην ινδόλη αυξάνει την ενεργειακή διαφορά LUMO(π^*) –HOMO(*π*) (επειδή μειώνει την ενέργεια των HOMO τροχιακών) ενώ η εισαγωγή της ηλεκτροθετικής μεθόξυ ομάδας (**X**=OCH₃) μειώνει την διαφορά ενέργειας LUMO(π^*) –HOMO(*π*) (επειδή αυξάνει την ενέργεια των HOMO τροχιακών).^{179,180}



Σχήμα 5.4.7 Μόρια στα Οποία Μελετήθηκε η Επίδραση της Εισαγωγής Ομάδων Διαφορετικής Ηλεκτραρνητικότητας στην Ενεργειακή Διαφορά HOMO-LUMO.

Η 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα 286.5 nm σε χλωροφόρμιο και στα 275 nm σε μεθανόλη η οποία οφείλεται στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$, χαρακτηριστική της ενολικής μορφής των β-δικετονών.¹⁴³

Στα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων, οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στους υποκαταστάτες, είναι μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμών (σε σχέση με τους ελεύθερους υποκαταστάτες) λόγω της επέκτασης του απεντοπισμένου ηλεκτρονιακού νέφους η οποία προκαλείται από την ένταξη του μετάλλου. Γενικά παρατηρήθηκε μια γενική τάση τα σύμπλοκα του Sm^{3+} να έχουν πιο πλατιές κορυφές απορρόφησης από τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Eu^{3+} . Αυτό ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι επειδή το Eu^{3+} είναι λίγο πιο μικρό από το Sm^{3+} επομένως η ελάχιστη αλληλεπίδραση των f τροχιακών του Eu^{3+} με τα τροχιακά του αρωματικού υποκαταστάτη είναι λίγο μεγαλύτερη από την ίδια αλληλεπίδραση των συμπλόκων με το Sm^{3+} .

Σε κάποιες περιπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων παρατηρήθηκαν κορυφές σε μεγαλύτερα από 350 nm οι οποίες οφείλονται στις χαρακτηριστικές $f \rightarrow f$ μεταπτώσεις των μετάλλων των λανθανιδών. Σε τιμές μεγαλύτερες των 600 nm παρατηρήθηκαν κορυφές οι οποίες οφείλονται στην μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (**Σχήμα 5.4.4**). Οι απορροφήσεις των υποκαταστατών και των συμπλόκων συνοψίζονται στον **Πίνακα 5.4.1**.

Πίνακας 5.4.1. Απορρόφηση Συμπλόκων $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{acacF}_3)_3]$ ($x = 8-12$) με Ιμιδαζολικούς Υποκαταστάτες.

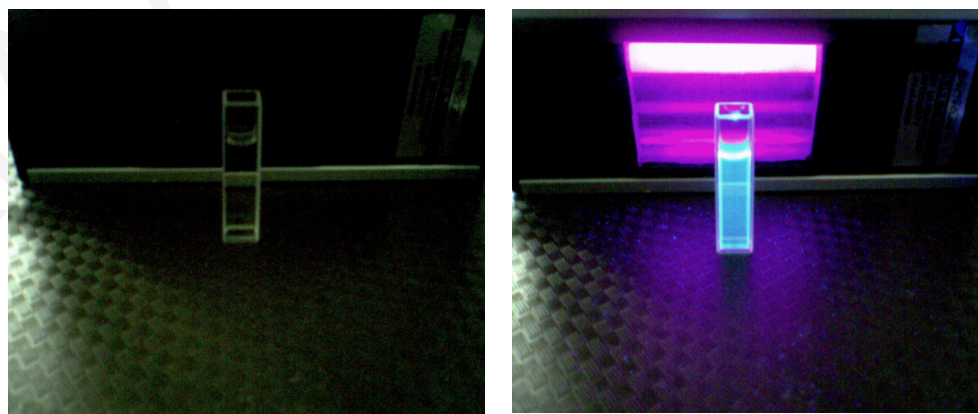
Μόριο	Διαλύτης	Απορρόφηση (nm)	$\epsilon \times 10^4$ ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)
HacacF_3	χλωροφόρμιο	286.5	6.98
HacacF_3	μεθανόλη	275	15.86
L_8	χλωροφόρμιο	290, 318, 333	6.24, 6.72, 6.49
$[\text{Sm}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$	χλωροφόρμιο	292, 340, 360	7.91, 4.39, 2.08
$[\text{Eu}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$	χλωροφόρμιο	291, 342, 360	19.49, 6.92, 3.15
L_8	μεθανόλη	223, 287, 304	11.93, 15.20, 16.80
$[\text{Tb}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$	μεθανόλη	269, 298.5, 369.5	10.65, 10.15, 4.96
L_9	μεθανόλη	293, 389	7.80, 4.83
$[\text{Sm}(\text{L}_9)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	μεθανόλη	294	5.16
$[\text{Eu}(\text{L}_9)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3]$	μεθανόλη	293	7.19

L_{10}	χλωροφόρμιο	292, 338	4.19, 3.25
$[Sm(L_{10})(acacF_3)_3]$	χλωροφόρμιο	291, 349, 610	17.64, 4.77, 20.16
$[Eu(L_{10})(acacF_3)_3]$	χλωροφόρμιο	289, 348, 608	18.41, 5.11, 17.6
L_{11}	χλωροφόρμιο	297, 320, 444	10.99, 12.85, 6.76
$[Eu(L_{11})(acacF_3)_3]$	χλωροφόρμιο	276, 292, 304, 360, 394	5.21, 5.20, 5.02, 1.86, 2.49
L_{12}	μεθανόλη	271, 337	14.35, 14.83
$[Pr(L_{12})(acacF_3)_3]$	μεθανόλη	282, 339	4.39, 3.85

5.5 Φασματοσκοπία Φθορισμού

Οι μετρήσεις φθορισμού των συμπλόκων έγιναν σε μεθανολικά διαλύματα συγκέντρωσης 1×10^{-3} M. Τα φασματα φθορισμού των ιμιδαζολικών υποκαταστατών και των συμπλόκων φαίνονται στα **Σχήματα 5.5.2 – 5.5.4**.

Διέγερση των συμπλόκων στην περιοχή όπου απορροφούν οι αρωματικοί υποκαταστάτες, $\lambda_{exc}=280-360$ nm, είχε σαν αποτέλεσμα φθορισμό χαρακτηριστικό των συμπλόκων ιδιαίτερα για τα σύμπλοκα του ευρωπαϊού. Τα υπόλοιπα σύμπλοκα φθόριζαν, αλλά έκπεμπαν φως το οποίο είναι φως από την εκπομπή του υποκαταστάτη (**Σχήμα 5.5.1**). Αυτό συμβαίνει για δύο κυρίως λόγους: **α)** Όλοι οι ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτες (L_8-L_{15}) έχουν τόσο μεγάλη ένταση φθορισμού η οποία υπερκαλύπτει τον μικρότερο φθορισμό του μετάλλου. Διέγερση των υποκαταστατών (ακόμη και πολύ αραιού διαλύματος) με ακτινοβολία UV έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή έντονου μπλε φωτός, χαρακτηριστικό όλων των υποκαταστατών L_8-L_{15} .



Σχήμα 5.5.1. Εκπομπή έντονου μπλε φωτός από το σύμπλοκο $[Sm(L_{14})(acacF_3)_3]$ κατά την διέγερση του με ακτινοβολία UV ($\lambda_{exc}=365$ nm), το οποίο αποδίδεται στον υποκαταστάτη L_{14} , χαρακτηριστικό όλων των ιμιδαζολικού τύπου Υποκαταστατών (L_8-L_{15}).

β) Η τριπλή ενεργειακή κατάσταση (T_1) των υποκαταστατών, από την οποία η ενέργεια μεταφέρεται στο μέταλλο, βρίσκεται πολύ χαμηλότερα από την ενεργειακή κατάσταση εκπομπής του μετάλλου και επομένως δεν μπορεί να μεταφερθεί ενέργεια στο μέταλλο και αυτό με την σειρά του να εκπέμψει. Αυτό φαίνεται από τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων στα οποία δεν φαίνεται να μειώνεται η ένταση της κορυφής φθορισμού του υποκαταστάτη στο μέταλλο. Δηλαδή η ενέργεια την οποία απορροφά ο υποκαταστάτης κατά την διέγερση ($\lambda_{exc}=280-320$ nm), δεν μεταφέρεται στο μέταλλο.

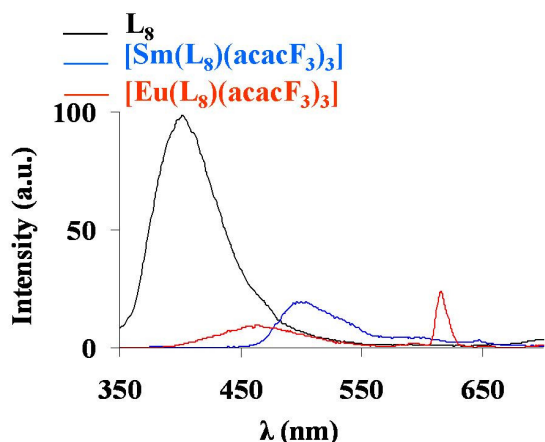
Πιο κάτω παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής και τα φάσματα διέγερσης των συμπλόκων με τους υποκαταστάτες L_8-L_{10} για τα οποία παρατηρήθηκε φθορισμός του μετάλλου. Τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων του Eu^{3+} έδειξαν οξείες κορυφές στα 580 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 593 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 613 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 653 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) και 702 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$), χαρακτηριστικές των $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) μεταπτώσεων στα f τροχιακά του μετάλλου.¹⁴⁴ Μεγαλύτερη σε ένταση, χαρακτηριστική του φθορισμού του ευρωπαϊού είναι η κορυφή στα 613 nm. Τα σύμπλοκα του σαμαρίου Sm^{3+} έδειξαν οξείες κορυφές οι οποίες οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) στα 565, 605, 647 και 707 nm αντίστοιχα,^{145,146,147} με μεγαλύτερη σε ένταση την κορυφή στα 647 nm.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα φάσματα φθορισμού των συμπλόκων με τους υπόλοιπους υποκαταστάτες ($L_{11}-L_{15}$), έδειξαν μόνο το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη. Δεν παρατηρήθηκε μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο και καμιά κορυφή ή οποία να οφείλεται στις $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των μετάλλων. Όλα τα σύμπλοκα διεγέρθηκαν σε $\lambda_{exc}=280$ nm, εκεί δηλαδή όπου οι υποκαταστάτες εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης (**Πίνακας 5.4.1**). Οι αποδόσεις φθορισμού συνοψίζονται στον **Πίνακα 5.5.1**.

Στο **Σχήμα 5.5.2 α), β)** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[Sm(L_8)(acacF_3)_3]$ και στο **Σχήμα 5.5.2 γ), δ)** τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[Eu(L_8)(acacF_3)_3]$ ($L_8=4,5$ -Δις-(2-πυριδύλ)-2-φαίνυλο ιμιδαζόλιο). Στο **Σχήμα 5.5.2A**, φαίνονται για σκοπούς σύγκρισης, τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη L_8 και των δύο συμπλόκων.

Στο φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη L_8 φαίνεται μια κορυφή μεγάλης έντασης στα 360 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_8 (**Σχήμα 5.5.2A**). Στα φάσματα εκπομπής και των δύο συμπλόκων, $[Sm(L_8)(acacF_3)_3]$ και $[Eu(L_8)(acacF_3)_3]$, παρατηρείται μια

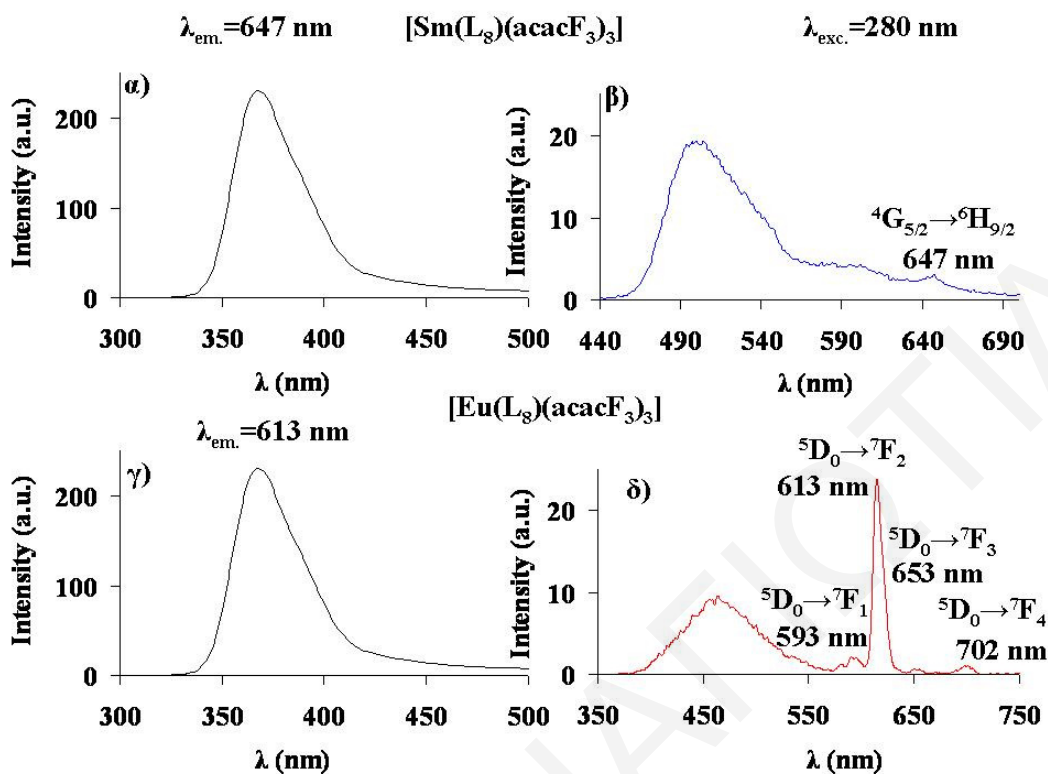
πλατιά κορυφή στην περιοχή ~440-540 nm η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_8 . (Σχήμα 5.5.2A).



Σχήμα 5.5.2A Φάσματα Εκπομπής του Υποκαταστάτη L_8 και των Συμπλόκων $[Sm(L_8)(acacF_3)_3]$ και $[Eu(L_8)(acacF_3)_3]$.

χαρακτηριστική μετάπτωση του μετάλλου. Η απόδοση φθορισμού του συμπλόκου βρέθηκε ίση με 0.05 %, πολύ μικρή αν την συγκρίνουμε με την απόδοση φθορισμού του συμπλόκου $[Sm(acac)_3 \cdot 3H_2O]$ σε τολουόλιο συγκέντρωσης 1 mM η οποία είναι 0.1 %.¹⁴⁸ Αυτό ήταν αναμενόμενο αφού έκθεση του διαλύματος του συμπλόκου σε ακτινοβολία UV είχε ως αποτέλεσμα την εκπομπή έντονου μπλε φωτός (Σχήμα 5.5.1), χαρακτηριστικό του αρωματικού υποκαταστάτη L_8 .

Η κορυφή η οποία οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη L_8 είναι μικρότερης έντασης στο σύμπλοκο $[Eu(L_8)(acacF_3)_3]$ από την ίδια κορυφή στο σύμπλοκο $[Sm(L_8)(acacF_3)_3]$. Αυτό σημαίνει ότι γίνεται καλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον L_8 στο σύμπλοκο του Eu από ότι στο αντίστοιχο του Sm. Από το Σχήμα 5.5.2 β), φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[Sm(L_8)(acacF_3)_3]$, διακρίνεται μια κορυφή μικρής έντασης στα 647 nm η οποία οφείλεται στην ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$,



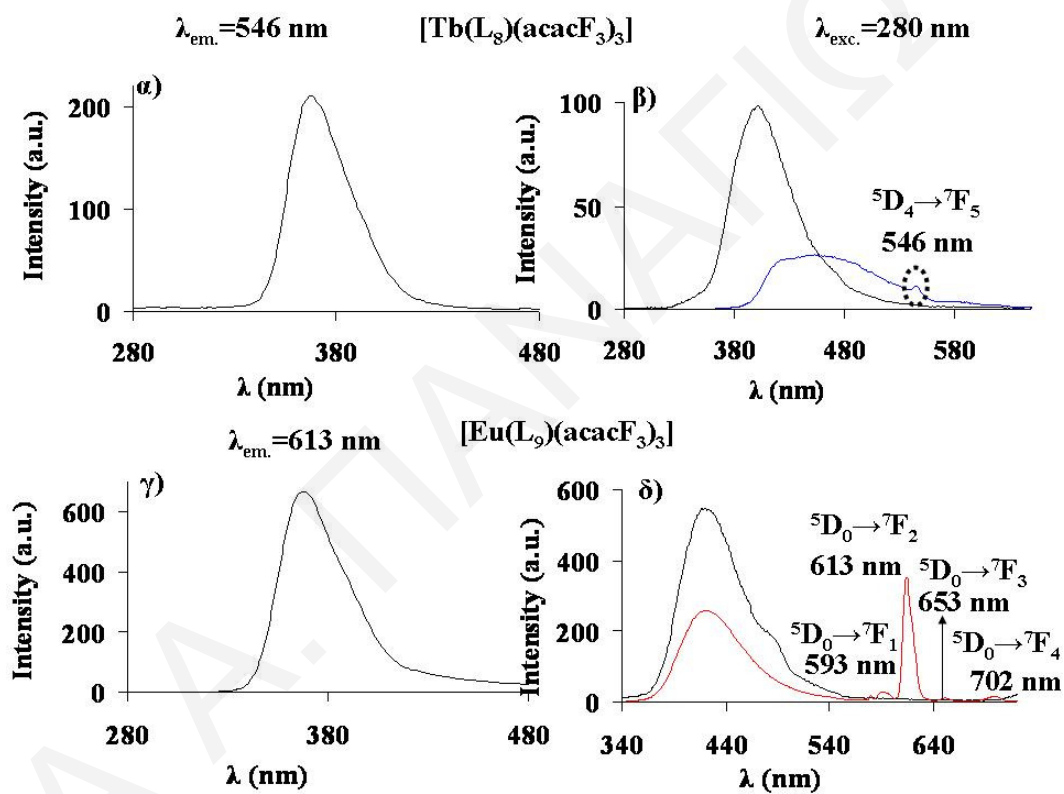
Σχήμα 5.5.2. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Sm}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ και $[\text{Eu}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_8)\text{Cl}_3(\text{MeOH})_3]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$.

Από το **Σχήμα 5.5.2 δ)**, φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$, φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των μεταπτώσεων του Eu στα 593 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 613 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 653 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$) και 702 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$), με μεγαλύτερη σε ένταση την κορυφή στα 613 nm. Η απόδοση φθορισμού του συμπλόκου βρέθηκε ίση με 0.02 %, πολύ μικρή αν την συγκρίνουμε με την απόδοση φθορισμού του συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ σε ακετονιτρίλιο συγκέντρωσης 1 mM η οποία είναι 5%¹³¹ (ως προς το $[\text{Ru}(\text{bipy})_3] \cdot \text{Cl}_2$, $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, $\Phi = 2.8\%$ σε νερό).¹⁴⁹

Στο **Σχήμα 5.5.3 α), β)** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Tb}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$ και στο **Σχήμα 5.5.3 γ), δ)** τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_9)(\text{acacF}_3)_3]$ ($\text{L}_8 = 4,5\text{-}\Delta\text{ις}\text{-}(2\text{-}\text{πυριδύλ})\text{-}2\text{-}\text{φαιίνυλο ιμιδαζόλιο}$, $\text{L}_9 = 4,5\text{-}\Delta\text{ις}\text{-}(2\text{-}\text{πυριδύλ})\text{-}2\text{-}(4\text{-}\text{υδροξυφαιίνυλο})\text{-}\text{ιμιδαζόλιο}$).

Από το **Σχήμα 5.5.3 β)**, βλέπουμε με μαύρο χρώμα το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη L_8 και με μπλε χρώμα το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Tb}(\text{L}_8)(\text{acacF}_3)_3]$. Ο υποκαταστάτης

παρουσιάζει μια κορυφή μεγάλης έντασης στα 390 nm. Στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου, η ίδια κορυφή μειώνεται αρκετά κάτι που δείχνει ότι γίνεται μεταφορά ενέργειας από τον L_8 στο Tb, αλλά όχι ικανοποιητική επειδή δεν εμφανίζονται κορυφές μεγάλης έντασης οι οποίες να οφείλονται στο τέρβιο. Διακρίνεται μόνο μια κορυφή μικρής έντασης στα 546 nm η οποία οφείλεται στην ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, χαρακτηριστική μετάπτωση του μετάλλου. Ο λόγος για τον οποίο δεν υπάρχει μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο είναι επειδή η τριπλή ενεργειακή κατάσταση του υποκαταστάτη L_8 ($20\ 200\text{ cm}^{-1}$) βρίσκεται ενεργειακά πιο κάτω από την κατάσταση εκπομπής του Tb^{3+} ($22\ 000\text{ cm}^{-1}$), επομένως δεν μπορεί να γίνει μεταφορά ενέργειας.

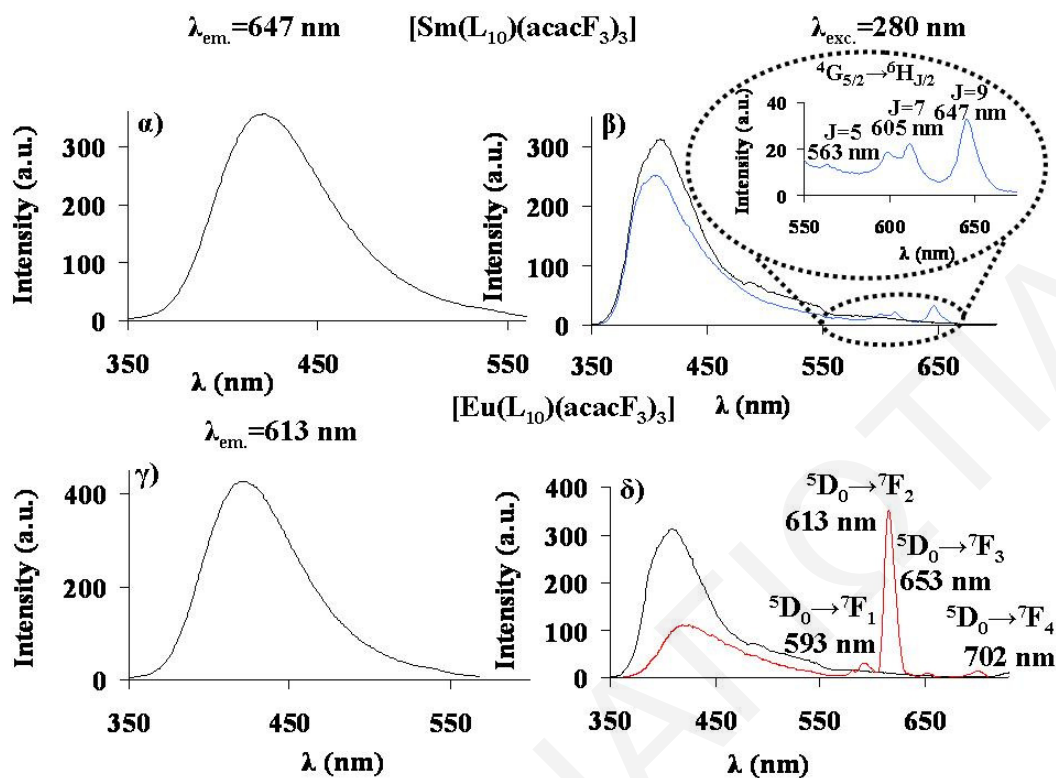


Σχήμα 5.5.3. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[Tb(L_8)(acacF_3)_3]$ και $[Eu(L_9)(acacF_3)_3]$. α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[Tb(L_8)(acacF_3)_3]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[Eu(L_9)(acacF_3)_3]$.

Από το **Σχήμα 5.5.3 δ)**, βλέπουμε με μαύρο χρώμα το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη L_9 και με κόκκινο χρώμα το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[Eu(L_9)(acacF_3)_3]$. Ο υποκαταστάτης παρουσιάζει μια κορυφή μεγάλης έντασης στα 430 nm. Στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου, η ίδια κορυφή μειώνεται, κάτι που δείχνει ότι γίνεται μεταφορά ενέργειας

από τον L_9 στο Eu. Το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου εμφανίζει κορυφές στα 593 nm, 613 nm, 653 nm και 702 nm. Μεγαλύτερη σε ένταση είναι η κορυφή στα 613 nm. Η απόδοση φθορισμού του συμπλόκου βρέθηκε ίση με 0.24 %, η δεύτερη ψηλότερη απόδοση φθορισμού (μετά από την απόδοση φθορισμού του $[Eu(L_{10})(acacF_3)_3]$, $\Phi=0.44$ % για τα σύμπλοκα με την σειρά υποκαταστατών L_8-L_{15}).

Στο **Σχήμα 5.5.4 α), β)** φαίνονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[Sm(L_{10})(acacF_3)_3]$ και στο **Σχήμα 5.5.4 γ), δ)** τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[Eu(L_{10})(acacF_3)_3]$ ($L_{10}=4,5$ -Δις-(2-πυριδύλ)-2-(4-μεθοξυφαίνυλο) ιμιδαζόλιο). Από το **Σχήμα 5.5.4 β)**, βλέπουμε με μαύρο χρώμα το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη L_{10} και με μπλε χρώμα το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[Sm(L_{10})(acacF_3)_3]$. Ο υποκαταστάτης παρουσιάζει μια κορυφή μεγάλης έντασης στα 430 nm. Στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου, η ένταση της κορυφής του υποκαταστάτη μειώνεται λίγο, κάτι που δείχνει ότι η μεταφορά ενέργειας που γίνεται από τον L_{10} στο Sm δεν είναι πλήρης. Για αυτό ακριβώς τον λόγο, μη ικανοποιητική μεταφορά ενέργειας από τον L_{10} στο Sm, οι κορυφές οι οποίες δείχνουν τον φθορισμό του Sm είναι πολύ χαμηλές σε ένταση. Η τριπλή ενεργειακή κατάσταση (T_1) του υποκαταστάτη L_{10} είναι ίση με $18\ 200\text{ cm}^{-1}$ και η κατάσταση εκπομπής του Sm^{3+} ($^4G_{5/2}$) $18\ 000\text{ cm}^{-1}$. Η διαφορά ενέργειας $\Delta E(^3\pi^* - ^4G_{5/2})$ στο σύμπλοκο $[Sm(L_{10})(acacF_3)_3]$ είναι ίση με 200 cm^{-1} . Η διαφορά αυτή είναι πολύ μικρή, κάτι το οποίο θα επέτρεπε αντίστροφη μεταφορά ενέργειας, από το μέταλλο στον υποκαταστάτη. Το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου εμφανίζει κορυφές στα 563, 605, και 647 nm οι οποίες οφείλονται αντίστοιχα στις $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2$) μεταπτώσεις, χαρακτηριστικές του Sm.^{145,146,147} Η απόδοση φθορισμού του συμπλόκου βρέθηκε ίση με 0.09 %, σχεδόν ίση με την απόδοση φθορισμού του συμπλόκου $[Sm(acac)_3 \cdot 3H_2O]$ συγκέντρωσης 1 mM σε τολουόλιο, η οποία είναι 0.1 % (ως προς το $[Ru(bipy)_3] \cdot Cl_2$, $\lambda_{ex}=400\text{ nm}$, $\Phi=2.8\%$ σε νερό).¹⁴⁹



Σχήμα 5.5.4. Φάσματα Διέγερσης (αριστερά) και Εκπομπής (δεξιά) των Συμπλόκων $[\text{Ln}(\text{L}_{10})(\text{acacF}_3)_3]$ ($\text{Ln}=\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$). α) Φάσμα Διέγερσης και β) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Sm}(\text{L}_{10})(\text{acacF}_3)_3]$, γ) Φάσμα Διέγερσης και δ) Φάσμα Εκπομπής Συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_{10})(\text{acacF}_3)_3]$.

Από το **Σχήμα 5.5.4 δ)**, βλέπουμε με μαύρο χρώμα το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη L_{10} και με κόκκινο χρώμα το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{L}_{10})(\text{acacF}_3)_3]$. Ο υποκαταστάτης παρουσιάζει μια κορυφή μεγάλης έντασης στα 430 nm. Στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου, η ίδια κορυφή μειώνεται, κάτι που δείχνει ότι η μεταφορά ενέργειας η οποία γίνεται από τον L_{10} στο Eu^{3+} είναι αποτελεσματική. Για αυτό ακριβώς τον λόγο, πολύ καλή μεταφορά ενέργειας από τον L_{10} στο Eu , οι κορυφές οι οποίες δείχνουν τον φθορισμό του Eu είναι πολύ ψηλές σε ένταση. Το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου εμφανίζει κορυφές στα 593 nm, 613 nm, 653 nm και 702 nm, χαρακτηριστικές των $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) μεταπτώσεων στα f τροχιακά του ευρωπίου.¹⁴⁴ Η απόδοση φθορισμού του συμπλόκου βρέθηκε ίση με **0.44 %**, την υψηλότερη απόδοση φθορισμού για τα σύμπλοκα με την σειρά των υποκαταστατών $\text{L}_8\text{-L}_{15}$.

Πίνακας 5.5.1. Μήκη κύματος διέγερσης (λ_{exc}), εκπομπής (λ_{em}), μοριακή απορροφητικότητα (ϵ), απορρόφηση στο λ_{exc} (**A**), εμβαδόν της πιο έντονης κορυφής των μεταπτώσεων των Ln^{3+} (**F**)*, απόδοση φθορισμού (**Φ %**) των συμπλόκων $[Ln(L_x)(acacF_3)_3]$ ($x = 8-10$).

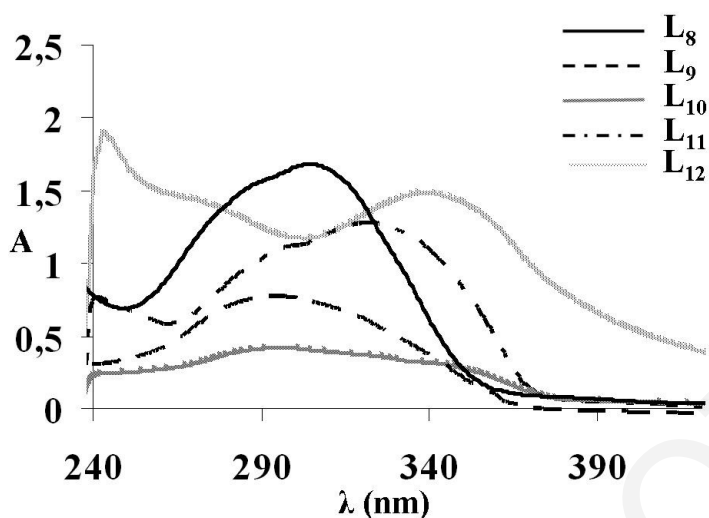
Μόριο	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\epsilon \times 10^4$ ($M^{-1}cm^{-1}$)	A	F	Φ (%)
L₈						
[Sm(L ₈)(acacF ₃) ₃]	280	647	5.87	59	46	0.05
[Eu(L ₈)(acacF ₃) ₃]	280	613	15.28	153	574	0.02
[Tb(L ₈)(acacF ₃) ₃]	280	546	10.24	102	152	0.01
L₉						
[Eu(L ₉)(acacF ₃) ₃]	280	613	12	120	4191	0.24
L₁₀						
[Sm(L ₁₀)(acacF ₃) ₃]	280	647	13.5	135	1760	0.09
[Eu(L ₁₀)(acacF ₃) ₃]	280	613	13.6	136	8829	0.44

* Sm³⁺—647 nm, Eu³⁺—613 nm, Tb³⁺—546 nm.

** Οι τριπλές διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις των υποκαταστατών φαίνονται στον **Πίνακα 5.5.2.1**.

5.5.1 Υπολογισμός Απλών (S₁) Διεγερμένων Καταστάσεων

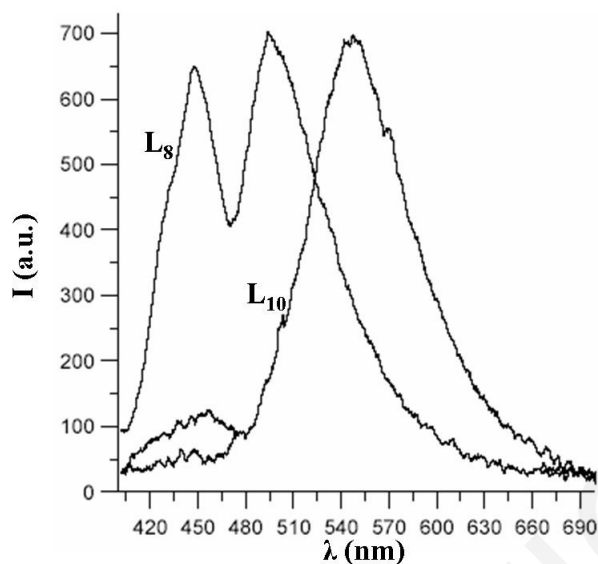
Η απλή (S₁) ενεργειακή κατάσταση των υποκαταστατών L₈-L₁₂ υπολογίστηκε από το μεγαλύτερο μήκος κύματος του φάσματος απορρόφησης UV-Vis ενώ η τριπλή (T₁) ενεργειακή κατάσταση από το μεγαλύτερο μήκος κύματος του φάσματος εκπομπής φωσφορισμού. Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 5.5.1.1**, η εφαπτόμενη της κορυφής η οποία βρίσκεται στις μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος των υποκαταστατών¹⁵⁰ L₈-L₁₂ βρίσκεται στα 358, 368, 385, 375 και 415 nm αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές δείχνουν ότι η απλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση των L₈-L₁₂ είναι L₈ 27 933, L₉ 27 174, L₁₀ 25 975, L₁₁ 26 667 και L₁₂ 24 096 cm⁻¹ (**Πίνακας 5.5.2**). Οι απλές διεγερμένες καταστάσεις των υποκαταστατών υπολογίστηκαν από το πρόγραμμα Gaussian 98.¹³⁴ Από τους θεωρητικούς υπολογισμούς βρέθηκε για τις απλές διεγερμένες καταστάσεις L₈ 28 537, L₉ 28 438, L₁₀ 28 453, L₁₁ 27 336 και L₁₂ 28 475 cm⁻¹, L₁₃ 24 224 cm⁻¹, L₁₄ 28 354 cm⁻¹ και L₁₅ 29 868 cm⁻¹, (**Πίνακας 5.5.2**).



Σχήμα 5.5.1.1. Φάσματα Απορρόφησης των Υποκαταστατών L_8 - L_{12} (χλωροφόρμιο, $C=1.0 \times 10^{-5}$ M).

5.5.2 Φωσφορισμός – Υπολογισμός Τριπλών (T_1) Διεγερμένων Καταστάσεων

Για τον πειραματικό προσδιορισμό της τριπλής ενεργειακής κατάστασης (T_1) έγιναν μετρήσεις φωσφορισμού των υποκαταστατών L_8 και L_{10} . Οι μετρήσεις αυτές έγιναν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου με διέγερση από πηγή αζώτου ($\lambda_{exc}=337$ nm) (**Σχήμα 5.5.2.1**). Το φάσμα φωσφορισμού του υποκαταστάτη L_8 στους 77K δείχνει δύο κορυφές στα 449 και 495 nm και το φάσμα φωσφορισμού του υποκαταστάτη L_{10} δείχνει μία μικρή κορυφή στα 454 nm και μία μεγάλη κορυφή στα 548 nm. Οι κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στον μήκος κύματος φωσφορισμού είναι αυτές οι οποίες βρίσκονται στις μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος (L_8 495 nm, L_{10} 548 nm). Η κορυφές στα 449 nm του υποκαταστάτη L_8 και στα 454 nm του υποκαταστάτη L_{10} οφείλονται στο γεγονός ότι με την πάροδο του χρόνου τα δείγματα φτάνουν σε θερμοκρασία δωματίου (**Σχήμα 5.5.2.1**).

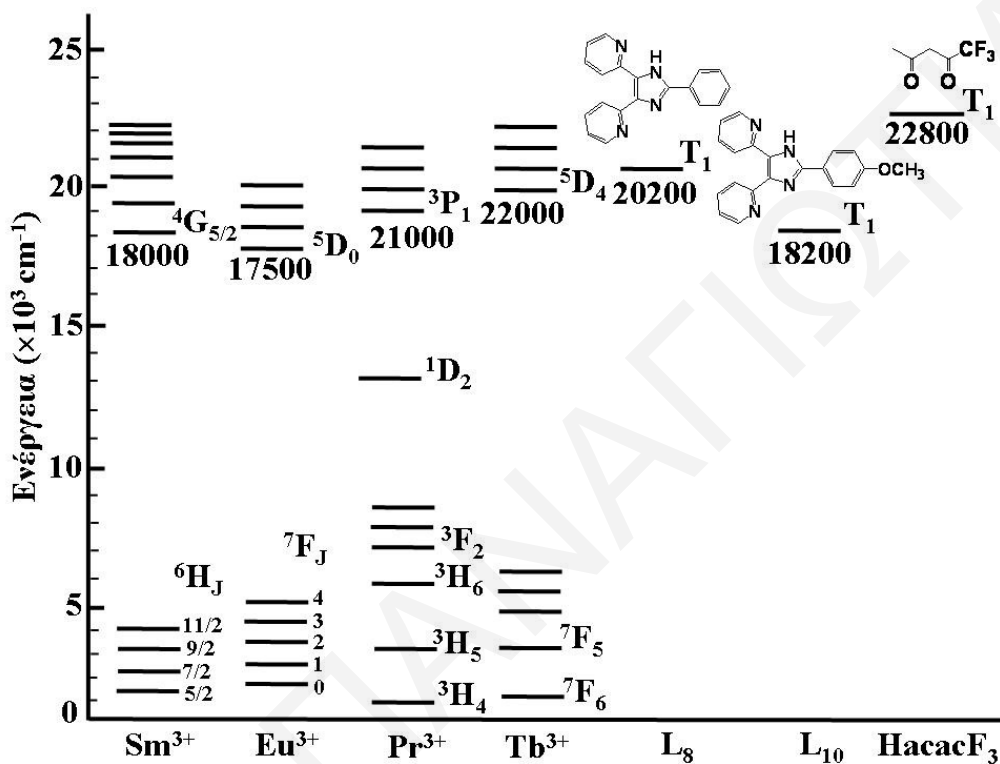


Σχήμα 5.5.2.1. Φάσματα Φωσφορισμού των Υποκαταστατών L_8 και L_{10} στους 77K.

Οι τριπλές ενεργειακές καταστάσεις οι οποίες προκύπτουν είναι L_8 20 200 και L_{10} 18 200 cm^{-1} (Πίνακας 5.5.2.1). Από τις πειραματικές τιμές των τριπλών καταστάσεων T_1 του Πίνακα 5.5.2.1 παρατηρούμε ότι η τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη L_{10} (18 200 cm^{-1}), στον οποίο έχει ενταχθεί η μέθοξυ ομάδα ($-\text{OCH}_3$), έχει μειωθεί κατά 2 000 cm^{-1} , σε σχέση με τον υποκαταστάτη L_8 (20 200 cm^{-1}). Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στον τριαζινικό υποκαταστάτη L_4 (18 518 cm^{-1}), στον οποίο η εισαγωγή της μέθοξυ ομάδας μείωσε την τριπλή κατάσταση κατά 1 285 cm^{-1} , σε σχέση με τον L_3 (19 803 cm^{-1}) (Σχήμα 5.5.2.2).

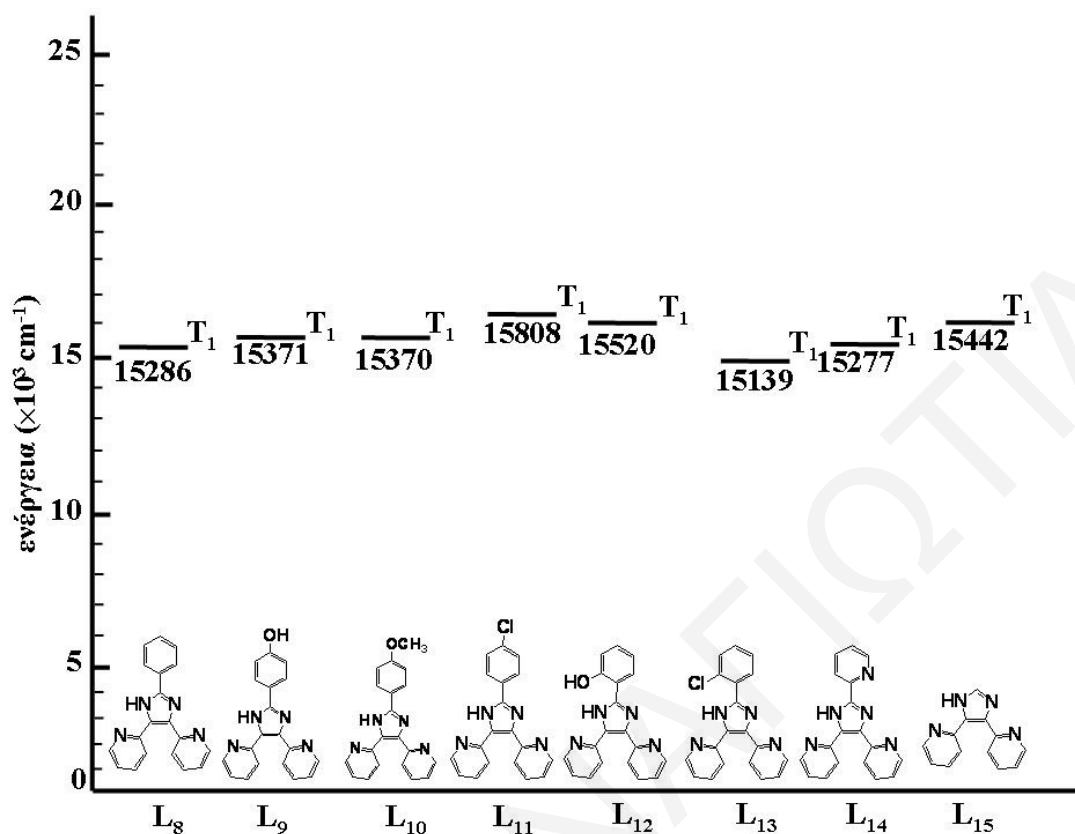
^α Σύμπλοκα Eu³⁺: **43** [Eu(L₈)Cl₃(MeOH)₃], **49** [Eu(L₉)Cl₃(MeOH)₃], **52** [Eu(L₁₀)(acacF₃)₃], **54** [Eu(L₁₁)(acacF₃)₃], **60** [Eu(L₁₄)Cl₃(MeOH)₃], **62** [Eu(L₁₅)Cl₃(MeOH)₃]. ^β Σύμπλοκα Sm³⁺: **41** [Sm(L₈)(NO₃)₃(H₂O)], **48** [Sm(L₉)(NO₃)₃(H₂O)], **51** [Sm(L₁₀)(acacF₃)₃], **53** [Sm(L₁₁)(acacF₃)₃], **58** [Sm(L₁₄)(NO₃)₃(H₂O)]. ^γ Σύμπλοκα Pr³⁺: **39** [Pr(L₈)(NO₃)₃(H₂O)], **55** [Pr(L₁₂)(acacF₃)₃], **56** [Pr(L₁₃)(acacF₃)₃], **57** [Pr(L₁₄)(NO₃)₃(H₂O)]. ^δ Σύμπλοκα Tb³⁺: **46** [Tb(L₈)(NO₃)₃(H₂O)]

Οι ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής των μετάλλων είναι: Eu^{3+} $17\,500\text{ cm}^{-1}$ 152 ($^5\text{D}_0$), Sm^{3+} $18\,000\text{ cm}^{-1}$ 153 ($^4\text{G}_{5/2}$), Pr^{3+} $21\,000\text{ cm}^{-1}$ 170,171,172 ($^3\text{P}_1$) και Tb^{3+} $22\,000\text{ cm}^{-1}$ 169 ($^5\text{D}_4$). Η τριπλή κατάσταση της 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης βρίσκεται στα $22\,800\text{ cm}^{-1}$ 154 (Σχήμα 5.5.2.2).



Σχήμα 5.5.2.2. Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Πειραματικών Τριπλών Διεγερμένων Καταστάσεων (T_1) των Υποκαταστατών L_8 και L_{10} .

Οι τιμές των τριπλών ενεργειακών καταστάσεων βρέθηκαν και υπολογιστικά χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Gaussian 98.¹³⁴ Από τους θεωρητικούς υπολογισμούς βρέθηκε για τις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις L_8 $15\,286$ (654 nm), L_9 $15\,371$ (650 nm), L_{10} $15\,370$ (651 nm), L_{11} $15\,808$ (632 nm), L_{12} $15\,520$ (644 nm), L_{13} $15\,139$ (660 nm), L_{14} $15\,227$ (654 nm), και L_{15} $15\,442$ (647 nm) cm^{-1} . (Πίνακας 5.5.2.1). Από τους θεωρητικούς υπολογισμούς των τριπλών ενεργειακών καταστάσεων παρατηρούμε ότι η ενέργεια του υποκαταστάτη L_9 ($15\,371\text{ cm}^{-1}$), στον οποίο εισήχθηκε η ομάδα $-\text{OH}$, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας σε σχέση με τον L_8 ($15\,286\text{ cm}^{-1}$) (Σχήμα 5.5.2.3).



Σχήμα 5.5.2.3. Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα Υπολογισμένων (Gaussian) Τριπλών Διεγερμένων Καταστάσεων (T₁) των Υποκαταστατών L₈-L₁₅.

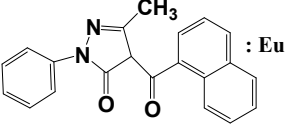
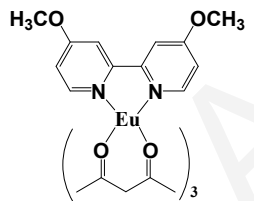
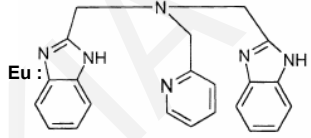
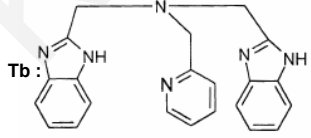
Από τους υπολογισμούς των αποδόσεων φθορισμού των συμπλόκων, με την σειρά υποκαταστατών L₈-L₁₅ (Πίνακας 5.5.1), παρατηρούμε ότι την πιο μεγάλη απόδοση φθορισμού έχει το σύμπλοκο [Eu(L₁₀)(acacF₃)₃] (Φ=0.44%), μετά το σύμπλοκο [Eu(L₉)(acacF₃)₃] (Φ=0.24%) και μετά το [Sm(L₁₀)(acacF₃)₃] (Φ=0.09%). Αν συγκρίνουμε τις αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων [Eu(L₁₀)(acacF₃)₃] (Φ=0.44%) και [Eu(L₈)(acacF₃)₃] (Φ=0.02%), παρατηρούμε ότι η εισαγωγή της μέθοξυ -OCH₃ ομάδας στον υποκαταστάτη αυξάνει την απόδοση φθορισμού. Γίνεται αποτελεσματικότερη μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο και επομένως αύξηση του φθορισμού του συμπλόκου. Η μεθόξυ-ομάδα χαμηλώνει την ενεργειακή τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη με αποτέλεσμα η ενεργειακή διαφορά μεταξύ τριπλής κατάστασης του υποκαταστάτη και εκπομπής του μετάλλου να μειώνεται. Η τιμή αυτή φαίνεται να είναι ιδανική επειδή είναι αρκετά μικρή για να γίνει αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο και αρκετά

μεγάλη ώστε να μην υπάρχει διαδικασία αντίστροφης μεταφοράς ενέργειας (energy back process).

Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν παρόμοια σύμπλοκα ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση των αποδόσεων φθορισμού. Όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 5.2, στην σύνθεση συμπλόκων με τους ιμιδαζολικούς υποκαταστάτες, η σύνθεση των υποκαταστατών **L₈-L₁₅** έχει πολύ χαμηλές αποδόσεις και η απομόνωση και ο καθαρισμός τους είναι δύσκολος. Το πλησιέστερο παράδειγμα είναι το πρώτο που φαίνεται στον **Πίνακα 5.5.2.2**.

Σύγκριση των αποδόσεων φθορισμού με τις αποδόσεις γνωστών συμπλόκων από την βιβλιογραφία, δείχνει ότι τα σύμπλοκα αυτά έχουν πολύ καλές ιδιότητες φθορισμού.

Πίνακας 5.5.2.2. Συντελεστής Μοριακής Απορρόφησης (ϵ), Μέγιστο Μήκος Κύματος στο οποίο απορροφά ο υποκαταστάτης και στο οποίο υπολογίστηκε το (ϵ) (λ_{\max}), Διαλύτης και Απόδοση Φθορισμού (Φ) συμπλόκων από την βιβλιογραφία.

Μόριο	$\epsilon \times 10^4$ ($M^{-1} cm^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	Διαλύτης	Φ (%)	Αναφορά
	6.1	288	ακετονιτρίλιο	0.92	150
	3.5	275	μεθανόλη	0.012	156
	-	376	ακετονιτρίλιο	0.001	181
	-	376	ακετονιτρίλιο	0.18	181

* Μήκος κύματος εκπομπής φθορισμού ευρωπαϊίου 613 nm ($^3D_0 \rightarrow ^7F_2$).

5.6 Υπολογισμός Ενέργειας HOMO – LUMO Υποκαταστατών L₈–L₁₅

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Gaussian 98¹³⁴ υπολογίστηκε η ενέργεια των HOMO και LUMO τροχιακών των ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστατών L₈–L₁₅. Η ενέργεια των HOMO–LUMO τροχιακών φαίνεται στον Πίνακα 5.6.1 και το ενεργειακό τους διάγραμμα στο Σχήμα 5.6.1. Στο Σχήμα 5.6.2 φαίνεται η επίδραση των HOMO–LUMO τροχιακών στην απόδοση φθορισμού των συμπλόκων.

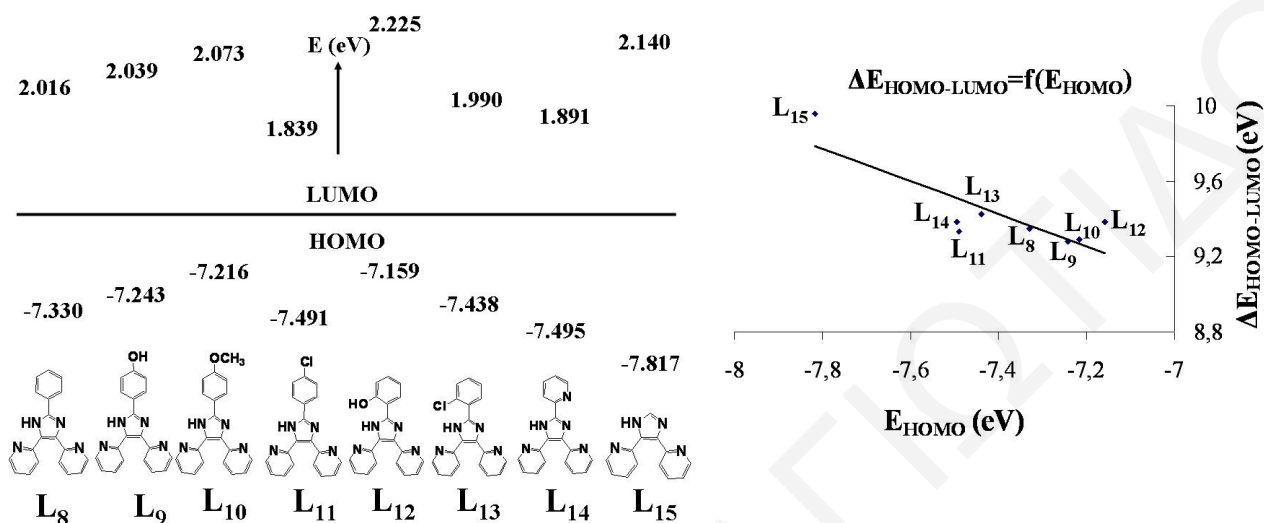
Οι υπολογισμοί της ενέργειας των HOMO και LUMO τροχιακών για τους ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτες L₈–L₁₅ έδειξαν ότι όσο αυξάνεται η ενέργεια των HOMO τροχιακών η διαφορά ενέργειας ΔE_{HOMO–LUMO} μειώνεται (Σχήμα 5.6.1).

Πίνακας 5.6.1 Ενέργεια HOMO και LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L₈–L₁₅ (1eV=8065.54 cm⁻¹).

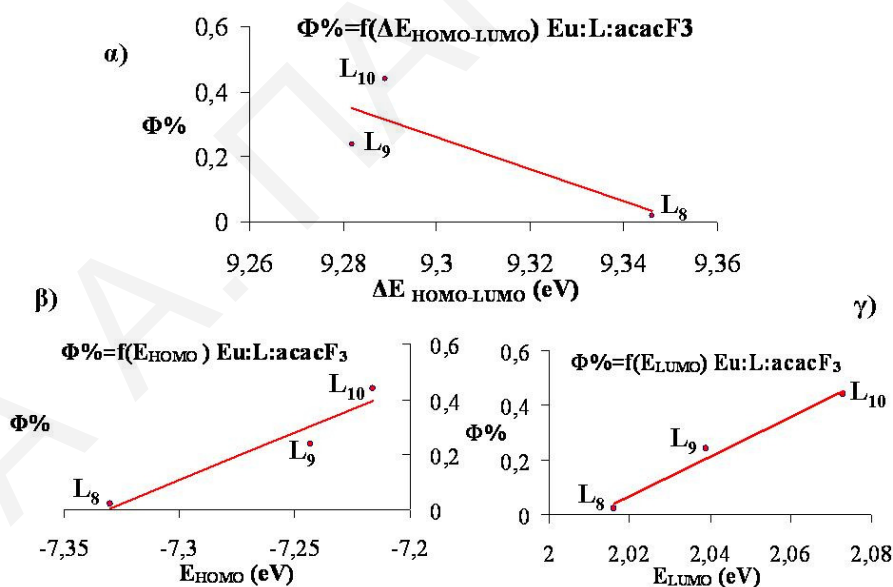
Αντικατάσταση	Υποκαταστάτης	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE _{HOMO–LUMO} (eV)
–Ph–π–H	L ₈	-7.330	2.016	9.346
–Ph–π–OH	L ₉	-7.243	2.039	9.282
–Ph–π–OCH ₃	L ₁₀	-7.216	2.073	9.289
–Ph–π–Cl	L ₁₁	-7.419	1.839	9.33
–Ph–ο–OH	L ₁₂	-7.159	2.225	9.384
–Ph–ο–Cl	L ₁₃	-7.438	1.990	9.428
–py	L ₁₄	-7.495	1.891	9.386
–H	L ₁₅	-7.817	2.140	9.957

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.6.1 οι υποκαταστάτες L₈–L₁₁ διαφέρουν ως προς την αντικατάσταση σε π–θέση ή ο–θέση ομάδων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας. Από τον Πίνακα 5.6.1 παρατηρούμε ότι η αντικατάσταση του υδρογόνου (L₈) από μια υδρόξυ ομάδα (–OH, L₉) και μια μεθόξυ ομάδα (–OCH₃, L₁₀) σε π–θέση προκαλεί μείωση της ενέργειας των HOMO τροχιακών (Σχήμα 5.6.2 β) και αύξηση της ενέργειας των LUMO τροχιακών (Σχήμα 5.6.2 γ). Αυτό προκαλεί μείωση της διαφοράς ενέργειας ΔE_{HOMO–LUMO} σε σχέση με τον υποκαταστάτη L₈. Η αντικατάσταση του υδρογόνου του υποκαταστάτη L₈ από ένα χλώριο (–Cl, L₁₁) σε π–θέση προκαλεί και πάλι μείωση της διαφοράς ενέργειας ΔE_{HOMO–LUMO} σε σχέση με τον L₈ λόγω μείωσης της ενέργειας των LUMO τροχιακών (Πίνακας 5.6.1). Η μείωση της

διαφοράς ενέργειας $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ των υποκαταστατών L_9-L_{10} προκαλεί αύξηση της απόδοσης φθορισμού των συμπλόκων $[\text{Eu}(L_x)(\text{acacF}_3)_3]$ ($x=9-11$) (Σχήμα 5.6.2 α).



Σχήμα 5.6.1 Σχηματικό Ενεργειακό Διάγραμμα HOMO-LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L_8-L_{15}



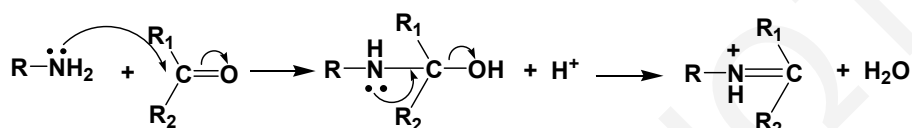
Σχήμα 5.6.2 Ενεργειακά Διαγράμματα HOMO-LUMO Τροχιακών των Υποκαταστατών L_8-L_{10} σε Σχέση με την Απόδοση Φθορισμού των Συμπλόκων $[\text{Eu}(L_8)(\text{acacF}_3)_3]$, $[\text{Eu}(L_9)(\text{acacF}_3)_3]$, $[\text{Eu}(L_{10})(\text{acacF}_3)_3]$ ($\Phi\% = f(\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}})$ —α, $\Phi\% = f(E_{\text{HOMO}})$ —β, $\Phi\% = f(E_{\text{LUMO}})$ —γ).

Έχουμε δει ότι η αντικατάσταση του υδρογόνου (L_8) από μία υδρόξυ ομάδα ($-OH$, L_9) και ένα χλώριο ($-Cl$, L_{11}) σε π -θέση προκαλεί μείωση της διαφοράς ενέργειας $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ σε σχέση με τον υποκαταστάτη L_8 . Η αντικατάσταση των ίδιων ομάδων σε o -θέση προκαλεί ακριβώς το αντίθετο αποτέλεσμα, δηλαδή αυξάνει την ενεργειακή διαφορά $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (Πίνακας 5.6.1). Η διαφορά ενέργειας $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ του υποκαταστάτη L_{12} ($-OH$) ο οποίος περιέχει την υδρόξυ ομάδα σε o -θέση αυξήθηκε σε σχέση με του L_8 επειδή αυξήθηκε η ενέργεια των LUMO τροχιακών του. Αντίθετα, αύξηση στην διαφορά ενέργειας $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ του υποκαταστάτη L_{13} ($-Cl$) προκάλεσε η μείωση της ενέργειας των HOMO τροχιακών του. Η διαφορά του υποκαταστάτη L_{14} από τον L_8 είναι το άζωτο στον πυριδινικό δακτύλιο (Σχήμα 5.6.1). Η προσθήκη αζώτου είχε σαν αποτέλεσμα να αυξηθεί η διαφορά ενέργειας $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (9.386 eV) σε σχέση με τον L_8 (9.346 eV) λόγω της μείωσης της ενέργειας των HOMO τροχιακών. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τον υποκαταστάτη L_{15} ο οποίος έχει έναν πυριδινικό δακτύλιο λιγότερο από τον υποκαταστάτη L_8 . Η «αφαίρεση» του πυριδινικού δακτυλίου μείωσε την ενέργεια των HOMO τροχιακών του υποκαταστάτη αυξάνοντας την διαφορά ενέργειας $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (9.957 eV).

6. Συζήτηση Αποτελεσμάτων Υποκαταστατών Τύπου Βάσεων Schiff και Συμπλόκων

6.1 Σύνθεση Υποκαταστατών

Οι υποκαταστάτες L₁₆-L₂₁, L₂₃-L₂₉ συντέθηκαν με την κλασσική μέθοδο σύνθεσης βάσεων Schiff στην οποία μία αμίνη αντιδρά με μία κετόνη σχηματίζοντας μίνη η οποία περιέχει διπλό δεσμό μεταξύ άνθρακα-αζώτου (C=N) (Σχήμα 6.1.1).¹⁸²



Σχήμα 6.1.1. Μηχανισμός Σχηματισμού Υποκαταστατών Τύπου Βάσεων Schiff (L₁₆-L₂₁, L₂₃-L₂₉).

Όλοι οι οργανικοί υποκαταστάτες L₁₆-L₂₉, είναι σταθερά μόρια στην στερεά κατάσταση και στο διάλυμα. Διαλύονται σε διαλύτες όπως είναι το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο και το ακετονιτρίλιο όπως επίσης και σε αλκοόλες.

6.2 Σύνθεση Συμπλόκων

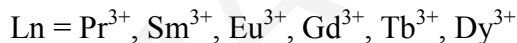
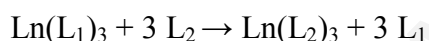
Συντέθηκαν μονοπυρηνικά και διπυρηνικά λανθανιδικά (Ln³⁺ = Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) σύμπλοκα με υποκαταστάτες Βάσεις Schiff. Οι υποκαταστάτες αυτοί αποτελούνται από δύο έως πέντε άτομα δότες ηλεκτρονίων οξυγόνα και άζωτα τα οποία συμπλοκοποιούν τα λανθανιδικά τρικατιόντα. Τις υπόλοιπες θέσεις ένταξης του μετάλλου, αν υπάρχουν, συμπληρώνουν εμπορικά διαθέσιμα μόρια όπως διάφορες β-δικετόνες, 2,2-διπυριδίνη και ο-φαινανθρολίνη.

Τα σύμπλοκα αυτά περιέχουν ένα ή δύο είδη υποκαταστατών. Στην περίπτωση την οποία το σύμπλοκο περιέχει **ένα είδος υποκαταστάτη**, ακολουθήθηκαν δύο στρατηγικές σύνθεσης: α) Διάλυμα του μετάλλου (Ln) προστίθεται στο διάλυμα του υποκαταστάτη (L₁) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του συμπλόκου Ln(L₁)₃ και β) Σύνθεση πρώτου συμπλόκου Ln(L₁)₃ και στην συνέχεια εισαγωγή δευτέρου υποκαταστάτη L₂ ο οποίος θα αντικαταστήσει τον πρώτο υποκαταστάτη L₁ με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του συμπλόκου Ln(L₂)₃ (Σχήμα 6.2.1). Ο λόγος για τον οποίο δοκιμάστηκε η δεύτερη μέθοδος ήταν για να ελεγχθεί αν μπορούσε να

χρησιμοποιηθεί σαν αρχικό αντιδραστήριο το σύμπλοκο $\text{Ln}(\text{L}_1)_3$ για την σύνθεση του συμπλόκου $\text{Ln}(\text{L}_2)_3$, όπου $\text{Ln}(\text{L}_1)_3$ είναι ένα σύμπλοκο με άτομα δότες οξυγόνα, όπως το γενικού τύπου $\text{Ln}(\beta\text{-diketone})_3$ και $\text{Ln}(\text{L}_2)_3$ είναι ένα σύμπλοκο με αρωματικά άτομα δότες άζωτα το οποίο αναμενόταν να είναι πιο σταθερό από το σύμπλοκο με τα οξυγόνα λόγω του επί πλέον χηλικού φαινομένου μέσω των αρωματικών δακτυλίων. Ως γνωστό, τα τρικατιόντα των λανθανιδών δρουν σαν σκληρά οξέα τα οποία «προτιμούν» να συμπλοκοποιούν σκληρές βάσεις, όπως είναι τα οξυγόνα, παρά μαλακότερες βάσεις όπως είναι τα άζωτα. Επομένως, με την β) μέθοδο, δεν ήταν πάντα επιτυχής η σύνθεση των επιθυμητών συμπλόκων $\text{Ln}(\text{L}_2)_3$ καθ' ότι τα άζωτα δεν μπορούσαν εύκολα να αντικαταστήσουν τα οξυγόνα, παρ' όλη την επί πλέον σταθεροποίηση μέσω του χηλικού φαινομένου.

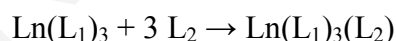
Σύνθεση Συμπλόκων

με Ένα Είδος Υποκαταστάτη



Σύνθεση Συμπλόκων

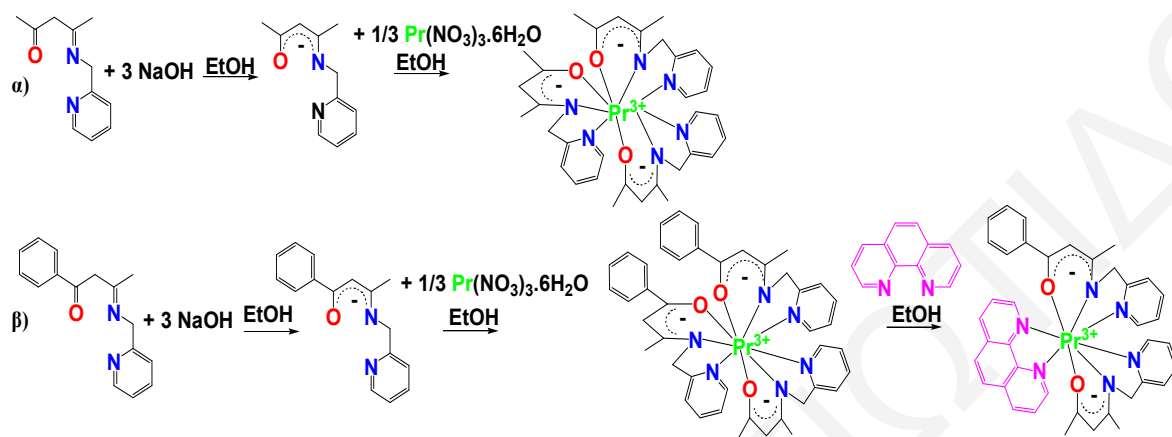
με Δύο Είδη Υποκαταστατών



Σχήμα 6.2.1. Στρατηγικές Σύνθεσης Συμπλόκων.

Στα σύμπλοκα τα οποία περιέχουν **δύο είδη υποκαταστατών** και πάλι ακολουθήθηκαν δύο στρατηγικές σύνθεσης: α) Διάλυμα του μετάλλου (Ln) προστίθεται σε διάλυμα το οποίο περιέχει και τους δύο υποκαταστάτες (L_2+L_3) προς σχηματισμό του συμπλόκου $\text{Ln}(\text{L}_1)_3(\text{L}_2)$ και β) Σύνθεση και απομόνωση συμπλόκου το οποίο περιέχει ένα είδος υποκαταστάτη $\text{Ln}(\text{L}_1)_3$ και στην συνέχεια αντίδραση του με τον δεύτερο υποκαταστάτη L_2 και σχηματισμός συμπλόκου το οποίο περιέχει και τα δύο είδη υποκαταστατών $\text{Ln}(\text{L}_1)_3(\text{L}_2)$ (**Σχήμα 6.2.1**). Για τον σχηματισμό συμπλόκων τα οποία περιέχουν δύο είδη υποκαταστατών η μέθοδος β) αποδείχτηκε να λειτουργεί καλύτερα. Στην μέθοδο α) οι δύο υποκαταστάτες L_1 και L_2 περιέχουν «σκληρά» άτομα δότες οξυγόνα και αρωματικά «μαλακότερα» άζωτα αντίστοιχα. Επομένως ο ανταγωνισμός της θεωρίας «σκληρά-μαλακά οξέα» και της επί πλέον σταθεροποίησης μέσω «χηλικού φαινομένου» από τους αρωματικούς δακτυλίους δεν ευνοούσε την επιθυμητή στοιχειομετρική αναλογία των υποκαταστατών L_1, L_2 στο μέταλλο.

Στο **Σχήμα 6.2.2** φαίνεται αντιπροσωπευτικό παράδειγμα σύνθεσης των συμπλόκων με Υποκαταστάτες Βάσεις Schiff.



Σχήμα 6.2.2. Πορεία Σύνθεσης Συμπλόκων με Υποκαταστάτες Βάσεις Schiff με α) Ένα Είδος Υποκαταστάτη και β) Δύο Είδη Υποκαταστατών.

Όλα τα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες L_{16} - L_{29} είναι σταθερά στην στερεά κατάσταση και στο διάλυμα. Τα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[Ln(L_x)_n]$ ($x = 16-29$, $n=1, 2, 3$), τα οποία περιέχουν μόνο τον αρωματικό αζωτούχο υποκαταστάτη ενταγμένο στο μέταλλο, είναι διαλυτά στο νερό ενώ τα σύμπλοκα $[Ln(L_x)(L)]$ ($x = 16-29$, $L=\beta$ -δικετόνη, ο-φαινανθρολίνη, 2,2-διπυριδίνη) και $[(Ln)_2(L_x)]$ ($x = 23-25$) είναι διαλυτά στο νερό και κάποια από αυτά σε αλκοόλες.

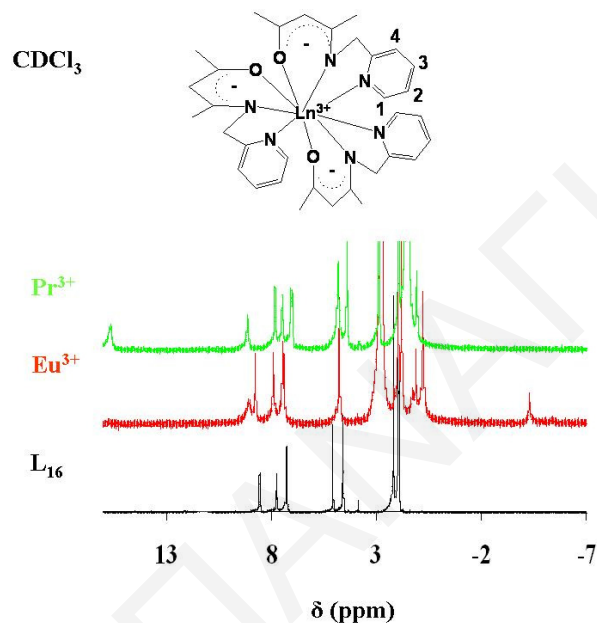
6.3 Φασματοσκοπία 1H -NMR και Παραμαγνητικό 1H -NMR

Τα σύμπλοκα των λανθανιδών χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία 1H -NMR και παραμαγνητικό 1H -NMR σε D_2O , CD_3OD , CD_3CN και $CDCl_3$. Τα Σχήματα των φασμάτων NMR των υποκαταστατών και των συμπλόκων καθώς και οι Πίνακες με τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις φαίνονται στα **Σχήματα 6.3.1-6.3.4** και στους **Πίνακες 6.3.1-6.3.4**.

Στον **Πίνακα 6.3.1** δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων με τον υποκαταστάτη L_{16} όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.3.1**.

Τα φάσματα των συμπλόκων $[Pr(L_{16})_3]$ (**63**) και $[Eu(L_{16})_3]$ (**66**) δείχνουν διεύρυνση και μετατόπιση των πρωτονίων $-CH_2$. Ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη τα πρωτόνια $-CH_2$

βρίσκονται στα 4.58 ppm στα σύμπλοκα μετατοπίζονται στα ~5 ppm. Το πρωτόνιο H1, το οποίο στον ελεύθερο υποκαταστάτη **L**₁₆ εμφανίζεται στα 8.56 ppm, στο σύμπλοκο του Eu³⁺ μετατοπίζεται στα 9.01 ppm και στο αντίστοιχο σύμπλοκο με το Sm³⁺ στα 8.98 ppm. Το πρωτόνιο -CH⁻ του ελεύθερου υποκαταστάτη βρίσκεται στα 5.07 ppm ενώ στα σύμπλοκα με το Pr³⁺ και το Eu³⁺ στα 17 και -4.5 ppm αντίστοιχα. Οι μεγάλες χημικές μετατοπίσεις του κετονικού πρωτονίου οφείλονται στο ότι βρίσκεται πολύ κοντά στα παραμαγνητικά κέντρα.



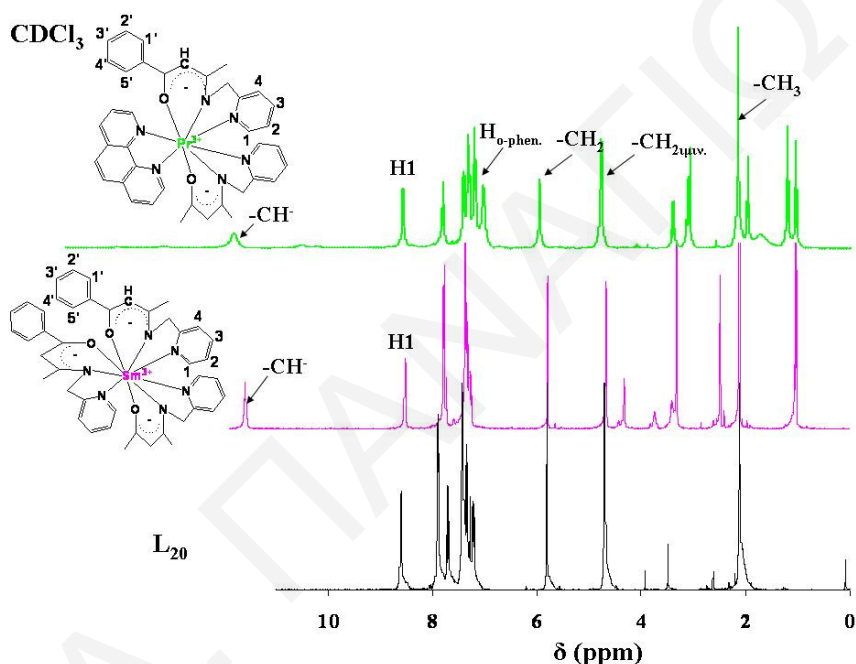
Σχήμα 6.3.1. Φάσματα ¹H-NMR του Υποκαταστάτη **L**₁₆ και των Συμπλόκων [Pr(**L**₁₆)₃] και [Eu(**L**₁₆)₃].

Πίνακας 6.3.1. Χημικές Μετατοπίσεις ¹H-NMR Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη **L**₁₆. [Pr(**L**₁₆)₃] (**63**), [Eu(**L**₁₆)₃] (**66**).

δ (ppm)	L ₁₆ (CD ₃ CN)	63 (CD ₃ CN)	66 (CD ₃ CN)
H1	8.56	8.98	9.01
H2	7.18	7.28	7.29
H3	7.66	7.77	7.75
H4	7.27	7.33	7.14
-CH ⁻	5.07	17	-4.5
-CH ₂ _{μιν.}	4.58	5.01	5.12
(-CH ₃)	2.03	1.01	1.03

Στον Πίνακα 6.3.2 δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων με τον υποκαταστάτη L_{20} όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3.2.

Το Σχήμα 6.3.2 δείχνει ότι το πρωτόνιο $-CH^+$ το οποίο βρίσκεται κοντά στο παραμαγνητικό μέταλλο έχει μετατοπιστεί στα 7.79 ppm στο σύμπλοκο $[Pr(L_{20})_2(o\text{-phen})]$ και στα 11.68 ppm στο σύμπλοκο $[Sm(L_{20})_3]$. Το πρωτόνιο H1 (8.61 ppm) του ελεύθερου υποκαταστάτη, στα σύμπλοκα $[Pr(L_{20})_2(o\text{-phen})]$ και $[Sm(L_{20})_3]$ βρίσκεται στα 8.55 και 8.59 ppm αντίστοιχα. Η κορυφή η οποία οφείλεται στα $-CH_2$ έχει μετατοπιστεί ελάχιστα όπως επίσης και οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στα ιμινικά $-CH_2$ και τα $-CH_3$.



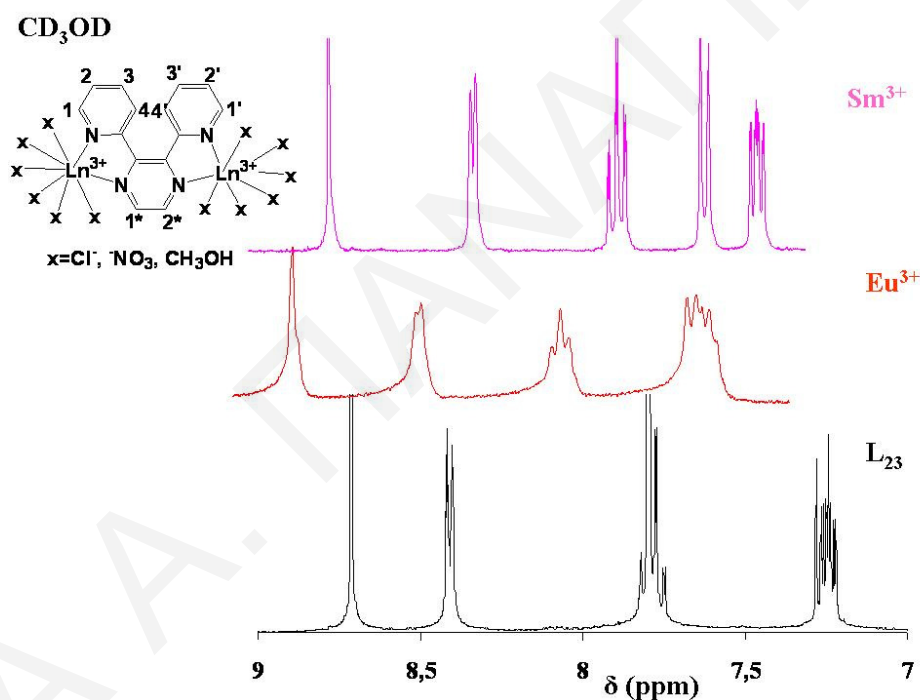
Σχήμα 6.3.2. Φάσματα 1H -NMR του Υποκαταστάτη L_{20} και των Συμπλόκων $[Pr(L_{20})_2(o\text{-phen})]$ και $[Sm(L_{20})_3]$.

Πίνακας 6.3.2. Χημικές Μετατοπίσεις 1H -NMR Μονοπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L_{20} . $[Pr(L_{20})_2(o\text{-phen})]$ (73), $[Sm(L_{20})_3]$ (74).

δ (ppm)	L_{20} ($CDCl_3$)	73 ($CDCl_3$)	74 ($CDCl_3$)
H1	8.61	8.55	8.59
H2	7.25	7.40	7.45
H3	7.71	7.78	7.83
H4	7.34	7.30	7.34
H1'	7.91	7.78	7.85

H2'	7.34	7.30	7.34
H3'	7.41	7.76	7.80
H4'	7.41	7.38	7.45
H5'	7.91	8.55	8.59
-CH'	5.80	11.79	11.68
-CH₂μιν.	4.70	4.78	4.72
-CH₃	2.11	2.15	2.13
H_o-phen.	-	7.02-7.20	-

Στον Πίνακα 6.3.3 δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων με τον υποκαταστάτη **L₂₃** όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3.3.



Σχήμα 6.3.3. Φάσματα ¹H-NMR του Υποκαταστάτη **L₂₃** και των Συμπλόκων $[\text{Sm}_2(\text{L}_{23})(\text{NO}_3)_8]$ και $[\text{Eu}_2(\text{L}_{23})\text{Cl}_6(\text{CH}_3\text{OH})_6]$.

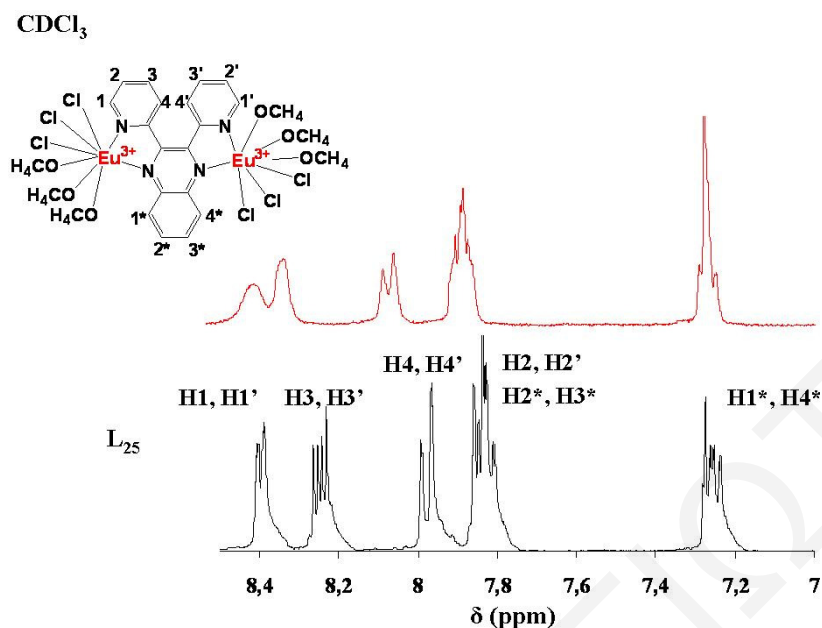
Από το Σχήμα 6.3.3 φαίνεται ότι για το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Eu}_2(\text{L}_{23})\text{Cl}_6(\text{CH}_3\text{OH})_6]$ οι κορυφές έχουν διευρυνθεί και μετακινήθηκαν προς τα αριστερά, σε μεγαλύτερες τιμές δ, σε σχέση με τις κορυφές του ελεύθερου υποκαταστάτη **L₂₃**. Το ίδιο συμβαίνει και με το σύμπλοκο $[\text{Sm}_2(\text{L}_{23})(\text{NO}_3)_8]$, στο οποίο παρατηρείται ότι εκτός από την μετακίνηση των κορυφών σε μεγαλύτερες τιμές δ, τα πρωτόνια H4 και H4' έχουν διαχωριστεί από τα

πρωτόνια H3 και H3' και μετακινήθηκαν σε τιμές μικρότερου δ απότι στον ελεύθερο υποκαταστάτη.

Πίνακας 6.3.3. Χημικές Μετατοπίσεις ¹H-NMR Διπυρηνικών Συμπλόκων με τον Υποκαταστάτη L₂₃. [Sm₂(L₂₃)(NO₃)₈] (**78**), [Eu₂(L₂₃)Cl₆(CH₃OH)₆] (**80**).

δ (ppm)	L ₂₃ (CDCl ₃)	78 (CDCl ₃)	80 (CDCl ₃)
H1*	8.71	8.74	8.86
H2*	8.71	8.74	8.86
H1	8.40	8.28	8.46
H2	7.24	7.35	7.63
H3	7.79	7.77	8.03
H4	7.77	7.51	7.65
H1'	8.40	8.28	8.46
H2'	7.24	7.35	7.63
H3'	7.79	7.77	8.03
H4'	7.77	7.51	7.65

Στον Πίνακα 6.3.4 δίδονται οι χημικές μετατοπίσεις του διπυρηνικού συμπλόκου του Eu³⁺ με τον υποκαταστάτη L₂₅ όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3.4. Από το Σχήμα 6.3.4 φαίνεται ότι οι κορυφές του συμπλόκου έχουν διευρυνθεί και μετακινηθεί σε μεγαλύτερες τιμές χημικής μετατόπισης. Η πολλαπλότητα των κορυφών οι οποίες οφείλονται στα πρωτόνια τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στα παραμαγνητικά μέταλλα, H1, H1' και H3, H3', έχει μειωθεί σε σχέση με του ελεύθερου υποκαταστάτη L₂₅.



Σχήμα 6.3.4. Φάσματα ¹H-NMR του Υποκαταστάτη **L₂₅** και του Συμπλόκου $[\text{Eu}_2(\text{L}_{25})\text{Cl}_6(\text{CH}_3\text{OH})_6]$.

Πίνακας 6.3.4. Χημικές Μετατοπίσεις ¹H-NMR Διπυρηνικού Συμπλόκου με τον Υποκαταστάτη **L₂₅**. $[\text{Eu}_2(\text{L}_{25})\text{Cl}_6(\text{CH}_3\text{OH})_6]$ (**86**).

δ (ppm)	L₂₅ (CDCl ₃)	86 (CDCl ₃)
H1	8.40	8.38
H2	7.86	7.88
H3	8.25	8.31
H4	7.98	8.05
H1'	8.40	8.38
H2'	7.86	7.88
H3'	8.25	8.31
H4'	7.98	8.05
H1*	7.25	7.27
H2*	7.82	7.85
H3*	7.82	7.85
H4*	7.25	7.27

Οι μελέτες των φασμάτων NMR έδειξαν σημαντική μετατόπιση του αρωματικού πρωτονίου το οποίο βρίσκεται πιο κοντά στο παραμαγνητικό μέταλλο και διαπλάτυνση των κορυφών. Η

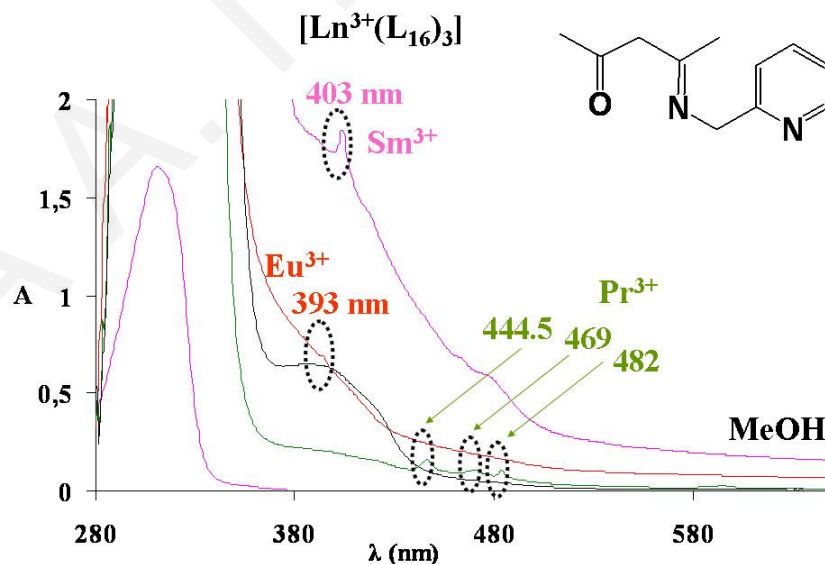
μετατόπιση του αρωματικού πρωτονίου το οποίο βρίσκεται κοντά στο παραμαγνητικό μέταλλο μπορεί να είναι προς χαμηλότερο ή ψηλότερο πεδίο. Όπως έχει αναφερθεί και πιο πριν, η χημική μετατόπιση των παραμαγνητικών μετάλλων εξαρτάται από την Pseudocontact αλληλεπίδραση. Αυτό εξαρτάται από την διαμόρφωση του μορίου στο χώρο προς το μαγνητικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο του οργάνου.

6.4 Φασματοσκοπία Υπεριώδους

Τα Σχήματα των φασμάτων υπεριώδους φασματοσκοπίας των υποκαταστατών και των συμπλόκων καθώς και ο Πίνακας με τις αντίστοιχες απορροφήσεις φαίνονται στα **Σχήματα 6.4.1-6.4.10** και στον **Πίνακα 6.4.1**.

Για την φασματοσκοπία υπεριώδους των υποκαταστατών τύπου βάσεων Schiff και των συμπλόκων τους παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 5×10^{-5} M και 1 mM.

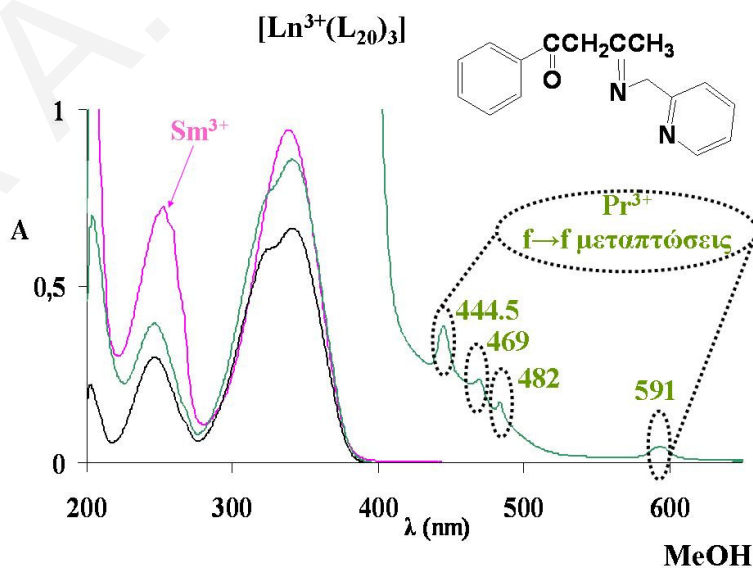
Στο **Σχήμα 6.4.1** φαίνονται τα φάσματα των απορροφήσεων του υποκαταστάτη (*E*)-4-(2-πυριδύλ)μεθυλίμινο-πεντανόνη-2 (**L₁₆**) και των συμπλόκων $[\text{Ln}^{3+}(\text{L}_{16})_3]$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$).



Σχήμα 6.4.1. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκων $[\text{Ln}^{3+}(\text{L}_{16})_3]$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) με τον Υποκαταστάτη **L₁₆** σε Μεθανόλη σε Συγκεντρώσεις 5×10^{-5} M και 1 mM.

Ο υποκαταστάτης (*E*)-4-(2-πυριδύλ)μεθυλίμινο-πεντανόνη-2 (**L₁₆**) εμφανίζει μια κορυφή στα 390 nm η οποία οφείλεται στις $n \rightarrow \pi^*$ ή $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του αρωματικού δακτυλίου.¹⁴² Το σύμπλοκο [**Pr(L₁₆)₃**], το οποίο φαίνεται με πράσινο χρώμα, εμφανίζει την κορυφή του υποκαταστάτη στα 397, η οποία βρίσκεται σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμών σε σχέση με την κορυφή του ελεύθερου υποκαταστάτη (390 nm) λόγω του απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νεφούς ο οποίος προκαλείται από την ένταξη του μετάλλου. Το ίδιο σύμπλοκο εμφανίζει επίσης κορυφές στα 444.5, 469 και 482 nm οι οποίες οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα f τροχιακά του Sm^{3+} . Το αντίστοιχο σύμπλοκο [**Sm(L₁₆)₃**] εμφανίζει, σε μικρότερη συγκέντρωση από του υποκαταστάτη, ένα μέγιστο στα 309.5 nm το οποίο οφείλεται στην απορρόφηση του υποκαταστάτη. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαίνονται οι κορυφές στα 387, 403, 461 και 476 nm οι οποίες οφείλονται στις $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του τρισθενούς ιόντος Sm^{3+} . Το φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου [**Eu(L₁₆)₃**], το οποίο φαίνεται με κόκκινο χρώμα, δείχνει μια κορυφή στα 406 nm η οποία οφείλεται στην απορρόφηση του υποκαταστάτη **L₁₆** καθώς και τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του Eu^{3+} στα f τροχιακά στα 393 nm.

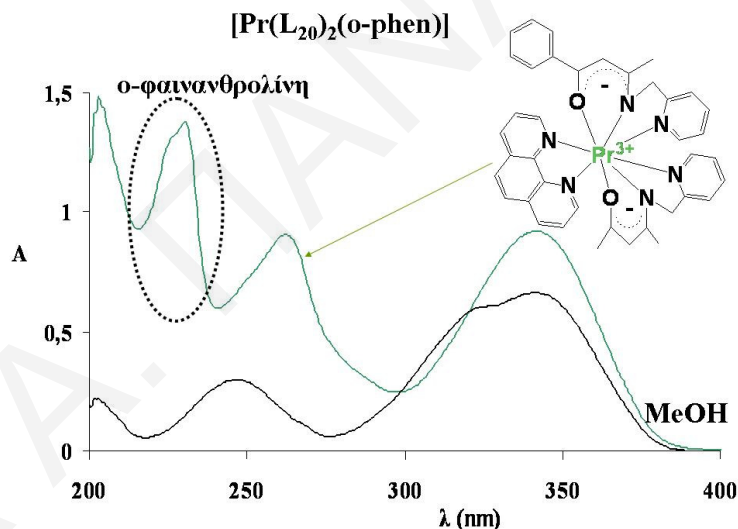
Στο **Σχήμα 6.4.2** φαίνονται τα φάσματα των απορροφήσεων του υποκαταστάτη 2-ιμινομέθυλ-πυριδύλ-φαίνυλο κετόνη (**L₂₀**) και των συμπλόκων [**Ln³⁺(L₂₀)₃**] ($\text{Ln}^{3+}=\text{Pr}, \text{Sm}$). Ο υποκαταστάτης 2-ιμινομέθυλ-πυριδύλ-φαίνυλο κετόνη (**L₂₀**) εμφανίζει δύο μέγιστα απορροφήσεων στα 244 και 338 nm και μία κορυφή πολύ μικρής έντασης («ώμο») στα 322 nm (μαύρο χρώμα).



Σχήμα 6.4.2. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκων [**Ln³⁺(L₂₀)₃**] ($\text{Ln}^{3+}=\text{Pr}, \text{Sm}$) με τον Υποκαταστάτη **L₂₀** σε Μεθανόλη σε Συγκεντρώσεις 5×10^{-5} M και 1 mM.

Το σύμπλοκο $[\text{Pr}(\text{L}_{20})_3]$ εμφανίζει δύο μέγιστα απορρόφησης στα 245 και 338.5 nm και μία κορυφή μικρότερης έντασης στα 323 nm. Οι κορυφές αυτές οφείλονται στις απορροφήσεις του υποκαταστάτη L_{20} . Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, 0.033 M, διακρίνονται κορυφές, χαρακτηριστικές των ηλεκτρονιακών $f \rightarrow f$ μεταπτώσεων του Sm^{3+} στα 444.5, 469, 482 και 591 nm. Το αντίστοιχο σύμπλοκο $[\text{Sm}(\text{L}_{20})_3]$ εμφανίζει δύο μέγιστα απορροφήσεων στα 250.5 και 336.5 nm τα οποία οφείλονται στις μεταπτώσεις του αρωματικού υποκαταστάτη. Οι απορροφήσεις συνοψίζονται στον **Πίνακα 6.4.1**.

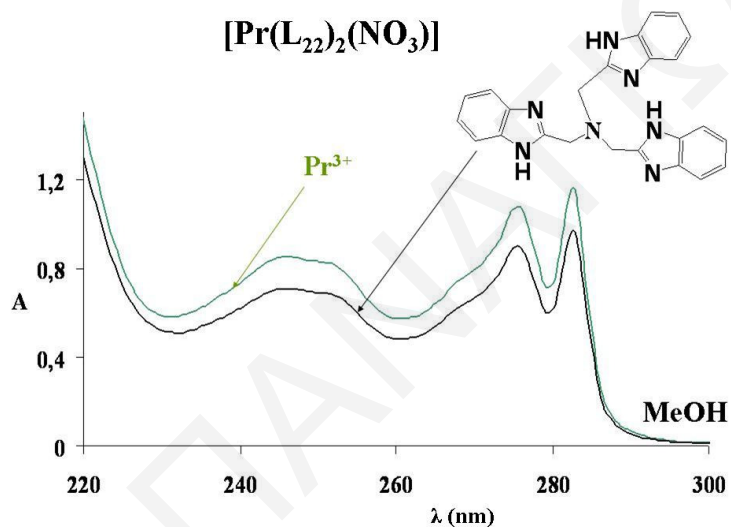
Το **Σχήμα 6.4.3** δείχνει τα φάσματα απορροφήσεων του υποκαταστάτη 2-ιμινομέθυλ-πυριδύλ-φαίνυλο κετόνη (L_{20}) και του συμπλόκου $[\text{Pr}(\text{L}_{20})_2(\text{o-phen})]$ σε μεθανόλη. Ο υποκαταστάτης 2-ιμινομέθυλ-πυριδύλ-φαίνυλο κετόνη (L_{20}) εμφανίζει δύο μέγιστα απορροφήσεων στα 244 και 338 nm και μία κορυφή πολύ μικρής έντασης («ώμο») στα 322 nm (μαύρο χρώμα). Η ο-φαινανθρολίνη εμφανίζει μέγιστο στα 229 nm.



Σχήμα 6.4.3. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[\text{Pr}(\text{L}_{20})_2(\text{o-phen})]$ με τον Υποκαταστάτη L_{20} σε Μεθανόλη σε Συγκέντρωση 5×10^{-5} M.

Το σύμπλοκο εμφανίζει τρία μέγιστα απορρόφησης στα 229, 261.5 και 341 nm. Η κορυφή στα 229 nm οφείλεται στην απορρόφηση της ο-φαινανθρολίνης ενώ οι κορυφές στα 261.5 και 341 nm οφείλονται στις μεταπτώσεις του υποκαταστάτη 2-ιμινομέθυλ-πυριδύλ-φαίνυλο κετόνη (L_{20}).

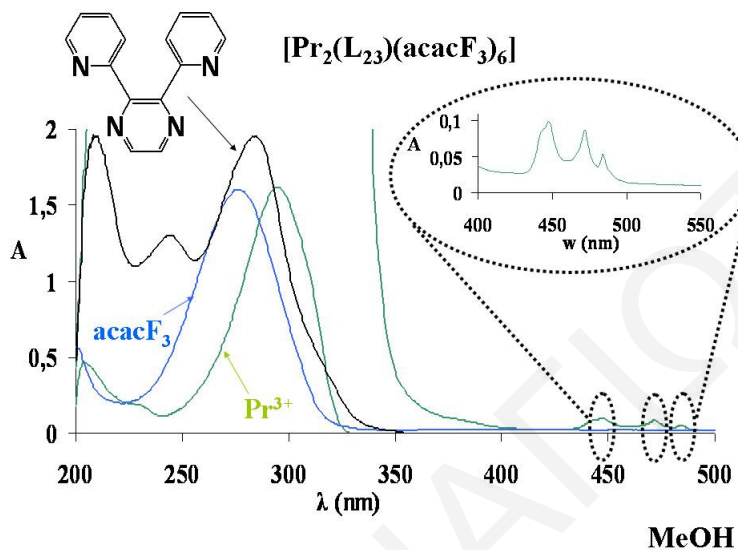
Στο **Σχήμα 6.4.4** φαίνονται τα φάσματα των απορροφήσεων του υποκαταστάτη τρις((1*H*-βενζο-2-ιμιδαζύλ)μέθυλ)-αμίνη (**L₂₂**) και του συμπλόκου $[\text{Pr}(\text{L}_{22})_2(\text{NO}_3)]$ σε μεθανόλη. Ο υποκαταστάτης τρις((1*H*-βενζο-2-ιμιδαζύλ)μέθυλ)-αμίνη (**L₂₂**) εμφανίζει τρία μέγιστα απορρόφησης στα 246, 275.5 και 282.5 nm και μία κορυφή πολύ μικρής έντασης («ώμο») στα 267.5 nm. Το φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου $[\text{Pr}(\text{L}_{22})_2(\text{NO}_3)]$ εμφανίζει τρία μέγιστα απορρόφησης στα 247, 276.5 και 283.5 nm και μία κορυφή πολύ μικρής έντασης («ώμο») στα 267.5 nm. Παρατηρούμε ότι οι κορυφές του συμπλόκου δεν έχουν μετατοπιστεί πολύ σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του υποκαταστάτη **L₂₂**. Οι απορροφήσεις συνοψίζονται στον **Πίνακα 6.4.1**.



Σχήμα 6.4.4. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[\text{Pr}(\text{L}_{22})_2(\text{NO}_3)]$ με τον Υποκαταστάτη **L₂₂** σε Μεθανόλη σε Συγκέντρωση 1×10^{-5} M.

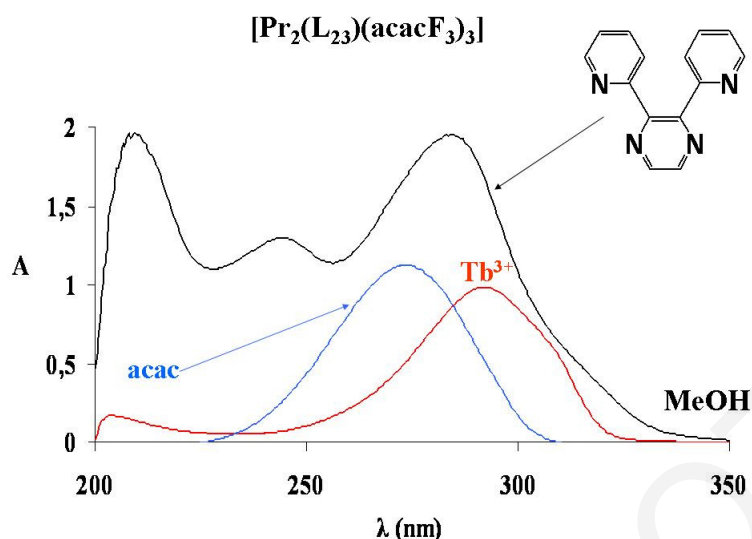
Το **Σχήμα 6.4.5** δείχνει τα φάσματα απορροφήσεων του υποκαταστάτη 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-πυραζίνη (**L₂₃**) και του συμπλόκου $[\text{Pr}_2(\text{L}_{23})(\text{acacF}_3)_6]$ σε μεθανόλη. Ο υποκαταστάτης 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-πυραζίνη (**L₂₃**) εμφανίζει δύο μέγιστα απορροφήσεων στα 242 και 282.5 nm. Η 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα 275 nm, η οποία οφείλεται στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$, χαρακτηριστική της ενολικής μορφής των β-δικετονών.¹⁴³ Το σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{23})(\text{acacF}_3)_6]$, το οποίο φαίνεται με πράσινο χρώμα, εμφανίζει ένα μέγιστο απορρόφησης στα 294 nm, μία κορυφή μικρότερης έντασης στα 229 nm ενώ σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, 1mM, διακρίνονται τρεις κορυφές στα 444.5, 469 και 482 nm. Το μέγιστο απορρόφησης του συμπλόκου στα 294 nm είναι το άθροισμα των απορροφήσεων του υποκαταστάτη στα 282.5 nm και της 1,1,1-τριφθορο-2,4-πεντανεδιόνης στα 275 nm. Η

κορυφή μικρής έντασης στα 229 nm οφείλεται στην απορρόφηση του υποκαταστάτη στα 242 nm. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, 1 mM, το σύμπλοκο εμφανίζει τρεις κορυφές, χαρακτηριστικές των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του ιόντος Pr^{3+} στα f τροχιακά.



Σχήμα 6.4.5. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[\text{Pr}_2(\text{L}_{23})(\text{acacF}_3)_6]$ με τον Υποκαταστάτη L_{23} σε Μεθανόλη σε Συγκεντρώσεις 1mM έως 5×10^{-5} M.

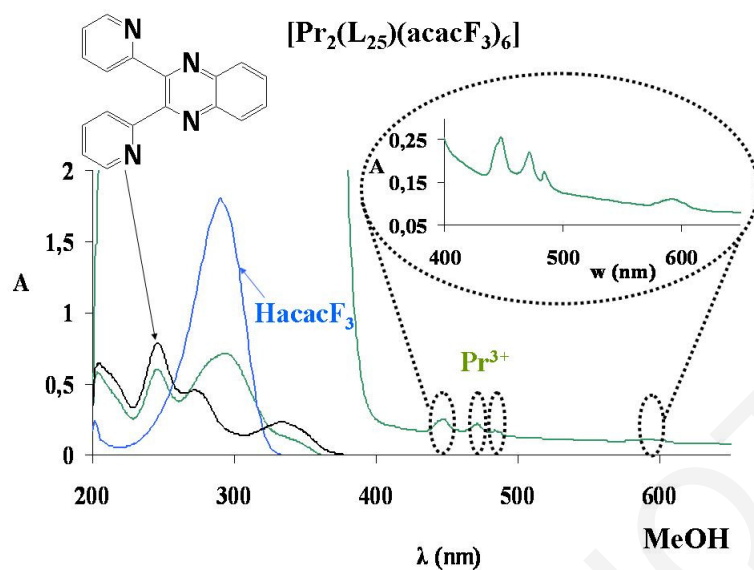
Το **Σχήμα 6.4.6** δείχνει τα φάσματα απορροφήσεων του υποκαταστάτη 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-πυραζίνη (L_{23}) και του συμπλόκου $[\text{Tb}_2(\text{L}_{23})(\text{acac})_6]$ σε μεθανόλη. Ο υποκαταστάτης 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-πυραζίνη (L_{23}) εμφανίζει δύο μέγιστα απορροφήσεων στα 242 και 282.5 nm. Η 2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα 273 nm. Το σύμπλοκο $[\text{Tb}_2(\text{L}_{23})(\text{acac})_6]$, το οποίο φαίνεται με κόκκινο χρώμα, εμφανίζει ένα μέγιστο απορρόφησης στα 292 nm. Η κορυφή αυτή του συμπλόκου (292 nm) είναι το άθροισμα των απορροφήσεων του υποκαταστάτη στα 282.5 nm και της 2,4-πεντανεδιόνης στα 273 nm. Η κορυφή του συμπλόκου (292 nm) είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερη τιμή κυματαριθμών, σε σχέση με τους ελεύθερους υποκαταστάτες 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-πυραζίνη (282.5 nm) και 2,4-πεντανεδιόνη (273 nm).



Σχήμα 6.4.6. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[\text{Tb}_2(\text{L}_{23})(\text{acac})_6]$ με τον Υποκαταστάτη L_{23} σε Μεθανόλη σε Συγκέντρωση 5×10^{-5} M.

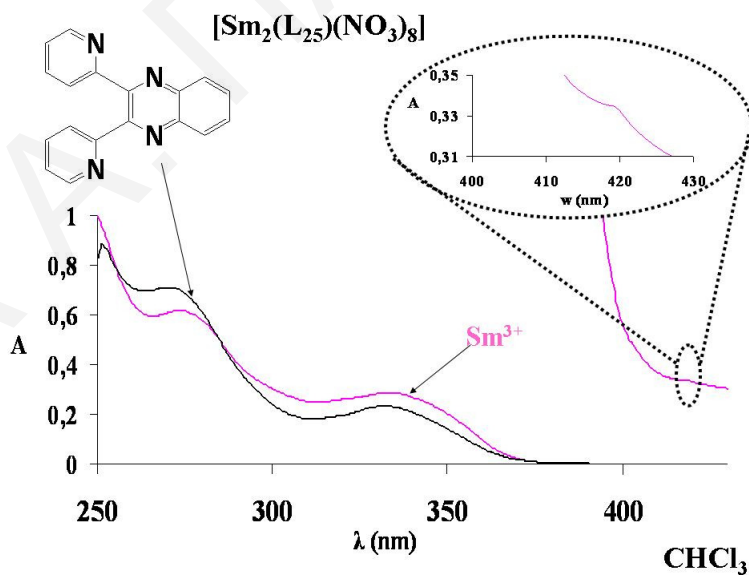
Το **Σχήμα 6.4.7** δείχνει τα φάσματα απορροφήσεων του υποκαταστάτη 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-κινόξαλίνη (L_{25}) και του συμπλόκου $[\text{Pr}_2(\text{L}_{25})(\text{acacF}_3)_6]$ σε μεθανόλη.

Ο υποκαταστάτης 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-κινόξαλίνη (L_{25}) εμφανίζει τρία μέγιστα απορροφήσεων στα 243, 271 και 332 nm. Η 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα 287 nm η οποία οφείλεται στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$, χαρακτηριστική της ενολικής μορφής των β-δικετονών.¹⁴³ Το σύμπλοκο $[\text{Pr}_2(\text{L}_{25})(\text{acacF}_3)_6]$, το οποίο φαίνεται με πράσινο χρώμα, εμφανίζει δύο μέγιστα απορρόφησης στα 244 και 292 nm και μία κορυφή πολύ μικρής έντασης («ώμος») στα 340 nm σε συγκέντρωση 5×10^{-5} M ενώ σε συγκέντρωση 1 mM φαίνονται κορυφές σε τιμές μεγαλύτερες των 400 nm. Το μέγιστο στα 244 nm και ο «ώμος» στα 340 nm οφείλονται στις απορροφήσεις του υποκαταστάτη, στα 243 και 332 nm αντίστοιχα. Το μέγιστο στα 292 nm είναι το άθροισμα των απορροφήσεων του υποκαταστάτη L_{25} (271 nm) και της 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης (287 nm). Σε συγκέντρωση 1 mM το σύμπλοκο εμφανίζει κορυφές στα 444.5, 469, 482 και 591 nm οι οποίες αποδίδονται στις $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του ιόντος Pr^{3+} .



Σχήμα 6.4.7. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[\text{Pr}_2(\text{L}_{25})(\text{acacF}_3)_6]$ με τον Υποκαταστάτη L_{25} σε Μεθανόλη σε Συγκεντρώσεις 1 mM έως 5×10^{-5} M.

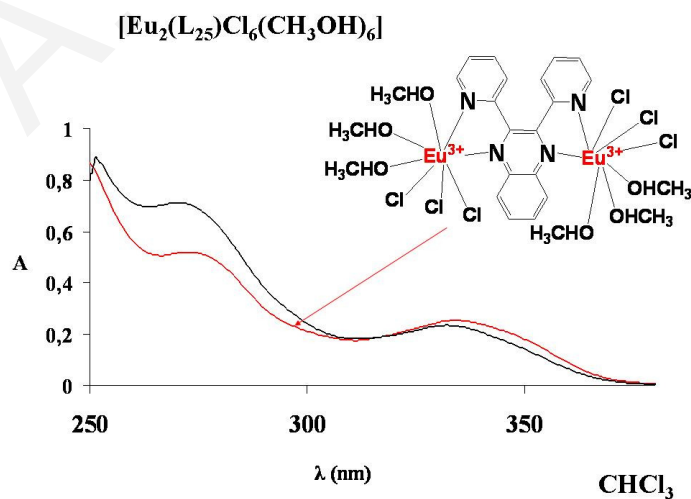
Το **Σχήμα 6.4.8** δείχνει τα φάσματα απορροφήσεων του υποκαταστάτη 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-κινόξαλίνη (L_{25}) και του συμπλόκου $[\text{Sm}_2(\text{L}_{25})(\text{NO}_3)_8]$ σε χλωροφόρμιο.



Σχήμα 6.4.8. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[\text{Sm}_2(\text{L}_{25})(\text{NO}_3)_8]$ με τον Υποκαταστάτη L_{25} σε Χλωροφόρμιο σε Συγκεντρώσεις 1 mM έως 5×10^{-5} M.

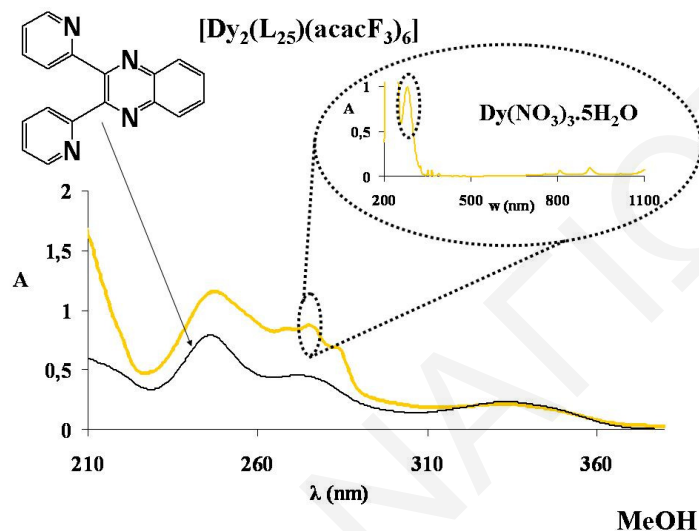
Ο υποκαταστάτης 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-κινοξαλίνη (L_{25}) εμφανίζει δύο μέγιστα απορροφήσεων στα 271 και 332.5 nm. Το σύμπλοκο $[Sm_2(L_{25})(acacF_3)_6]$, το οποίο φαίνεται με ροζ χρώμα, εμφανίζει δύο μέγιστα απορρόφησης στα 275 και 335 nm σε συγκέντρωση 5×10^{-5} M ενώ σε συγκέντρωση 1 mM φαίνεται μία κορυφή στα 419 nm. Τα μέγιστα απορρόφησης του συμπλόκου στα 275 και 335 nm οφείλονται στις απορροφήσεις του υποκαταστάτη, στα 271 και 332.5 nm αντίστοιχα. Οι κορυφές του συμπλόκου (275, 335 nm) είναι μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμών, σε σχέση με του υποκαταστάτη L_{25} (271, 332.5 nm) λόγω της μικρής επέκτασης του ηλεκτρονιακού νέφους η οποία προκαλείται με την ένταξη του μετάλλου. Σε συγκέντρωση 1 mM το σύμπλοκο εμφανίζει μία κορυφή στα 419 nm η οποία αποδίδεται στις χαρακτηριστικές $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του ιόντος Sm^{3+} .

Το **Σχήμα 6.4.9** δείχνει τα φάσματα απορροφήσεων του υποκαταστάτη 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-κινοξαλίνη (L_{25}) και του συμπλόκου $[Eu_2(L_{25})Cl_6(CH_3OH)_6]$ σε χλωροφόρμιο. Ο υποκαταστάτης, 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-κινοξαλίνη (L_{25}), του οποίου το φάσμα απορρόφησης φαίνεται με μαύρο χρώμα, εμφανίζει δύο μέγιστα απορροφήσεων στα 271 και 332.5 nm. Το σύμπλοκο $[Eu_2(L_{25})Cl_6(CH_3OH)_6]$ εμφανίζει δύο μέγιστα απορρόφησης στα 276 και 336 nm. Τα μέγιστα απορρόφησης του συμπλόκου στα 276 και 336 nm οφείλονται στις απορροφήσεις του υποκαταστάτη, στα 271 και 332.5 nm αντίστοιχα. Οι κορυφές του συμπλόκου (276, 336 nm) είναι μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμών, σε σχέση με του υποκαταστάτη L_{25} (271, 332.5 nm).



Σχήμα 6.4.9. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[Eu_2(L_{25})Cl_6(CH_3OH)_6]$ με τον Υποκαταστάτη L_{25} σε Χλωροφόρμιο σε Συγκέντρωση 4.22×10^{-5} M.

Στο **Σχήμα 6.4.10** παρουσιάζονται τα φάσματα απορροφήσεων του υποκαταστάτη 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-κινόξαλίνη (**L₂₅**) και του συμπλόκου $[\text{Dy}_2(\text{L}_{25})(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ σε μεθανόλη. Ο υποκαταστάτης, 2,3-Δις(2-πυριδύλ)-κινόξαλίνη (**L₂₅**), του οποίου το φάσμα απορρόφησης φαίνεται με μαύρο χρώμα, εμφανίζει δύο μέγιστα απορροφήσεων στα 243 και 271 nm και μία κορυφή μικρότερης έντασης («ώμο») στα 332 nm.



Σχήμα 6.4.10. Φάσματα Απορρόφησης Συμπλόκου $[\text{Dy}_2(\text{L}_{25})(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$ με τον Υποκαταστάτη **L₂₅** σε Μεθανόλη σε Συγκέντρωση 5×10^{-5} M.

Το σύμπλοκο $[\text{Dy}_2(\text{L}_{25})(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})]$, το οποίο φαίνεται με κίτρινο χρώμα, εμφανίζει ένα μέγιστο απορρόφησης στα 246 nm, τρεις κορυφές μικρότερης έντασης στα 267, 274 και 282 nm και έναν «ώμο» στα 333 nm. Το μέγιστο απορρόφησης του συμπλόκου στα 246 nm, η κορυφή μικρότερης έντασης στα 267 nm και ο ώμος στα 333 nm οφείλονται στις απορροφήσεις του υποκαταστάτη **L₂₅** στα 243, 271 και 332 nm αντίστοιχα. Η κορυφή μικρότερης έντασης του συμπλόκου στα 274 nm, οφείλεται στις ηλεκτρονιακές $f \rightarrow f$ μεταπτώσεις του τρικατιόντος Dy^{3+} , όπως αυτές φαίνονται στο σχήμα πάνω δεξιά (**Σχήμα 6.4.10**). Οι απορροφήσεις συνοψίζονται στον **Πίνακα 6.4.1**.

Από την φασματοσκοπία υπεριώδους των υποκαταστατών τύπου βάσεων Schiff, παρατηρούμε ότι όλοι οι υποκαταστάτες, **L₁₆-L₂₉**, εμφανίζουν μέγιστα απορροφήσεων στην περιοχή από 290-390 nm τα οποία οφείλονται στις $n \rightarrow \pi^*$ ή $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του υποκαταστάτη.¹⁴² Η 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει κορυφή με μέγιστο στα ~286.5 nm σε χλωροφόρμιο, στα ~275 nm σε μεθανόλη και η 2,4-πεντανεδιόνη εμφανίζει

μέγιστο στα ~273 nm. Τα μέγιστα αυτά οφείλονται στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$, χαρακτηριστική της ενολικής μορφής των β-δικετονών.¹⁴³

Στα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων, οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στους υποκαταστάτες, είναι μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμών (σε σχέση με τους ελεύθερους υποκαταστάτες) λόγω της επέκτασης του απεντοπισμένου ηλεκτρονιακού νέφους η οποία προκαλείται από την ένταξη του μετάλλου. Φυσικά η μετατόπιση αυτή δεν είναι πολύ μεγάλη καθ' ότι τα 4f τροχιακά των λανθανιδών είναι προστατευμένα από τις εξωτερικές επιδράσεις του υποκαταστάτη επειδή βρίσκονται σε εσωτερικά τροχιακά έξω από τα οποία υπάρχουν άλλα τροχιακά συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια όπως τα $5s^2$, τα $5p^6$ και τα $6s^2$. Επομένως η αλληλεπίδραση την οποία έχουν με τα τροχιακά των υποκαταστατών, είναι ελάχιστη.

Σε συγκεντρώσεις της τάξεως ~1 mM, στα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων, παρατηρήθηκαν οξείες κορυφές σε μεγαλύτερα από 350 nm οι οποίες οφείλονται στις χαρακτηριστικές $f \rightarrow f$ μεταπτώσεις των μετάλλων των λανθανιδών (**Σχήμα 6.4.1**). Οι απορροφήσεις των υποκαταστατών και των συμπλόκων συνοψίζονται στον **Πίνακα 6.4.1**.

Πίνακας 6.4.1. Μέγιστα Απορρόφησης Συμπλόκων $[\text{Ln}(\text{L}_x)_n]$ ($x=16-29$, $n=1, 2, 3$), $[\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{L})]$ ($x=16-29$, $\text{L}=\beta$ -δικετόνη, ο-φαινανθρολίνη, 2,2-διπυριδίνη) και $[\text{Ln}_2(\text{L}_x)]$ ($x = 23-25$) με Υποκαταστάτες Τύπου Βάσεων Schiff.

Μόριο	Διαλύτης	Μέγιστα Απορρόφησης (nm)	$\epsilon \times 10^4$ ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)
HacacF_3	χλωροφόρμιο	286.5	2.9
HacacF_3	μεθανόλη	275	3.2
Hacac	μεθανόλη	273	2.24
ο-φαινανθρολίνη	μεθανόλη	220	2.14
L_{16}	μεθανόλη	390	1.29
$[\text{Pr}(\text{L}_{16})_3]$	μεθανόλη	397 (444.5, 469, 482)	0.40 (0.01, 0.01, 0.009)
$[\text{Sm}(\text{L}_{16})_3]$	μεθανόλη	309.5 (387, 403, 461, 476)	3.29 (0.18, 0.18, 0.06, 0.05)
$[\text{Eu}(\text{L}_{16})_3]$	μεθανόλη	406, (393)	1.03 (0.06)
L_{20}	μεθανόλη	244, 322, 338	0.58, 1.19, 1.31
$[\text{Pr}(\text{L}_{20})_3]$	μεθανόλη	245, 323, 338.5 (444.5, 469, 482, 591)	0.78, 1.50, 1.70 (0.03, 0.02, 0.01, 0.04)
$[\text{Pr}(\text{L}_{20})_2(\text{o-phen})]$	μεθανόλη	229, 261.5, 341	2.73, 1.81, 1.83
$[\text{Sm}(\text{L}_{20})_3]$	μεθανόλη	250.5, 336.5	1.41, 1.87
L_{22}	μεθανόλη	246, 267.5, 275.5, 282.5	1.40, 1.26, 1.80, 1.90
$^{183}[\text{Pr}(\text{L}_{22})_2(\text{NO}_3)]$	μεθανόλη	247, 267.5, 276.5, 283.5	1.70, 1.56, 2.18, 2.40
L_{23}	μεθανόλη	242, 282.5	2.57, 3.86
$[\text{Pr}_2(\text{L}_{23})(\text{acacF}_3)_6]$	μεθανόλη	229, 294 (444.5, 469, 482)	0.37, 3.23 (0.008, 0.007, 0.004)
$[\text{Tb}_2(\text{L}_{23})(\text{acac})_6]$	μεθανόλη	292	1.96
L_{25}	μεθανόλη	243, 271, 332	1.51, 0.89, 0.45
L_{25}	χλωροφόρμιο	271, 332.5	1.42, 0.46
$[\text{Pr}_2(\text{L}_{25})(\text{acacF}_3)_6]$	μεθανόλη	244, 292, 340, (444.5, 469, 482, 591)	1.18, 1.42, 0.23 (0.023, 0.021, 0.015, 0.011)
$[\text{Sm}_2(\text{L}_{25})(\text{NO}_3)_8]$	χλωροφόρμιο	275, 335, (419)	1.22, 0.57 (0.033)
$[\text{Eu}_2(\text{L}_{25})\text{Cl}_6(\text{CH}_3\text{OH})_6]$	χλωροφόρμιο	276, 336	1.02, 0.502
$[\text{Dy}_2(\text{L}_{25})(\text{acacF}_3)_6]$	μεθανόλη	246, 267, 274, 282, 333	2.29, 1.68 (1.73) 1.38, 0.46

Τα περισσότερα από τα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες βάσεις Schiff ήταν πλήρως διαλυτά στο νερό και αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια, οι δονήσεις του δεσμού O-H του νερού είναι ο κύριος αποσβέστης του φθορισμού. Επομένως για τα σύμπλοκα αυτά δεν δόθηκε έμφαση σε μετρήσεις φθορισμού αφού δεν μπορούσαν να γίνουν μετρήσεις με διαλύτη το νερό. Οι μετρήσεις φθορισμού επικεντρώθηκαν στα υπόλοιπα σύμπλοκα αυτής της μελέτης.

7. Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή έγινε για πρώτη φορά μελέτη της επίδρασης της δομής των ουδέτερων ετεροκυκλικών αζοϋποκαταστατών στις οπτικές ιδιότητες των λανθανιδών.

Έχουν συντεθεί καινούργιοι οργανικοί υποκαταστάτες παράγωγα τριαζινών, τριαζολών, τετραζινών, ιμιδαζολίων καθώς και βάσεις Schiff, οι οποίοι περιέχουν άτομα δότες ηλεκτρονίων άζωτα και οξυγόνα. Οι υποκαταστάτες αυτοί μπορεί έχουν ίδιο συντακτικό τύπο αλλά διαφορετικό χημικό, και περιέχουν ηλεκτροθετικές και ηλεκτραρνητικές ομάδες. Η συμπλοκοποίηση τους με τα μέταλλα των λανθανιδών μας και οι μελέτες φθορισμού τους μας επιτρέπει να εξετάσουμε πως μια μικρή αλλαγή στους υποκαταστάτες αυτούς μπορεί να επηρεάσει την ιδιότητα φθορισμού των μετάλλων στα σύμπλοκα. Στα λανθανιδικά σύμπλοκα των υποκαταστατών αυτών, οι υποκαταστάτες απορροφούν στην υπεριώδη περιοχή και μεταφέρουν την ενέργεια τους στο μέταλλο, ενισχύοντας τον φθορισμό του συμπλόκου (LMCT).

Τα μόρια χαρακτηρίστηκαν στην στερεά κατάσταση με Κρυσταλλογραφία Περίθλασης Ακτίνων X ενώ η μελέτη των συμπλόκων στο διάλυμα έγινε με φασματοσκοπία παραμαγνητικού Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR), φασματοσκοπία Υπεριώδους και φασματοσκοπία Φθορισμού.

Από τους υπολογισμούς των αποδόσεων φθορισμού των συμπλόκων, είδαμε ότι γενικά τα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες παράγωγα της τριαζίνης, τριαζόλης και υδρολυμένης τετραζίνης δίνουν ψηλότερες αποδόσεις φθορισμού σε σχέση με σύμπλοκα με υποκαταστάτες παράγωγα ιμιδαζολίου. Κάποια από τα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες ιμιδαζολικού τύπου έδωσαν πολύ καλά αποτελέσματα αλλά γενικά οι ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστάτες έχουν τόσο μεγάλο φθορισμό ο οποίος υπερκαλύπτει τον φθορισμό του μετάλλου.

Από τους υπολογισμούς των αποδόσεων φθορισμού των συμπλόκων, με την σειρά των τριαζινικών υποκαταστατών L_1-L_6 είδαμε ότι τα σύμπλοκα του ευρωπίου έχουν μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού από τα αντίστοιχα σύμπλοκα με το σαμάριο. Αυτό ισχύει και στην σειρά συμπλόκων τα οποία περιέχουν μόνο τον αρωματικό υποκαταστάτη αλλά και για την σειρά συμπλόκων τα οποία στην σφαίρα ένταξης τους έχουν μόρια β -δικετόνης.

Από τον πειραματικό και θεωρητικό υπολογισμό της τριπλής διεγερμένης κατάστασης και από τις αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων με την σειρά των τριαζινικών και ιμιδαζολικών υποκαταστατών, είδαμε ότι η εισαγωγή της ηλεκτροθετικής μεθόξυ ομάδας σε π -θέση στους υποκαταστάτες, χαμηλώνει την τριπλή ενεργειακή κατάσταση του υποκαταστάτη με αποτέλεσμα να βρίσκεται πιο κοντα στην ενεργειακή κατάσταση εκπομπής του Ln^{3+} . Έτσι γίνεται αποτελεσματικότερη μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο και επομένως αύξηση του φθορισμού του συμπλόκου. Η εισαγωγή του ηλεκτραρνητικού χλωρίου σε o -ή π -θέση στον ιμιδαζολικό υποκαταστάτη, όπως και η εισαγωγή ενός ατόμου αζώτου μειώνουν την ενέργεια της τριπλής διεγερμένης κατάστασης. Επίσης, είδαμε ότι η αλλαγή στην θέση των αζώτων στον τριαζινικό δακτύλιο μειώνουν την ενέργεια της τριπλής κατάστασης με αποτέλεσμα την αύξηση του φθορισμού των συμπλόκων.

Οι μετρήσεις φθορισμού των συμπλόκων με την σειρά υποκαταστατών (L_1 - L_6) έδειξαν η η ένταξη της 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνης στα σύμπλοκα τα οποία περιέχουν τον αρωματικό υποκαταστάτη, αυξάνει αποτελεσματικά την απόδοση φθορισμού. Αυτό ισχύει και για τα σύμπλοκα του ευρωπαϊού και για τα σύμπλοκα του σαμαρίου. Η 1,1,1-τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνη έχει θετικό καταλυτικό ρόλο ως προς την αποτελεσματικότερη μεταφορά ενέργειας από τον οργανικό υποκαταστάτη στο μέταλλο και επομένως στην αύξηση του φθορισμού των συμπλόκων. Τα σύμπλοκα με ενταγμένη την β -δικετόνη δείχνουν μεγαλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον οργανικό υποκαταστάτη στο μέταλλο. Σύγκριση των αποδόσεων φθορισμού με τις αποδόσεις φθορισμού γνωστών συμπλόκων από την βιβλιογραφία, δείχνει ότι τα σύμπλοκα αυτά έχουν πολύ καλύτερες ιδιότητες φθορισμού από τα γνωστά μέχρι στιγμής σύμπλοκα.

Από τις αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων με την υδρολυμένη τετραζίνη παρατηρήσαμε ότι για τα μέταλλα των Sm^{3+} , Gd^{3+} και Dy^{3+} παρατηρείται αύξηση στην απόδοση φθορισμού κατά την ένταξη των β -δικετονών, ενώ αντίθετα για τα μέταλλα των Pr^{3+} , Eu^{3+} και Tb^{3+} παρατηρήθηκε μείωση στην απόδοση φθορισμού. Είδαμε ότι όσο πιο μικρή είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ της κατάστασης εκπομπής του μετάλλου και της διεγερμένης τριπλής κατάστασης της β -δικετόνης, τόσο πιο αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας γίνεται και επομένως αύξηση του φθορισμού. Επομένως, η διαφορά ενέργειας μεταξύ της τριπλής ενεργειακής κατάστασης της β -δικετόνης και της κατάστασης εκπομπής του μετάλλου, παίζει

σχεδόν εξίσου σημαντικό ρόλο όσο η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της τριπλής κατάστασης του αρωματικού υποκαταστάτη με το μέταλλο.

Από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X για την σειρά συμπλόκων με τους υποκαταστάτες L₁-L₆, είδαμε ότι η θέση των αζώτων στον οργανικό υποκαταστάτη παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση φθορισμού. Τα μήκη δεσμών μετάλλου-αζώτου μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για την μεταφορά ενέργειας από τον οργανικό υποκαταστάτη στο μέταλλο (LMCT). Όσο πιο μικρό το μήκος δεσμού του μετάλλου με το άζωτο, τόσο αποτελεσματικότερη είναι η μεταφορά ενέργειας (LMCT) και επομένως η απόδοση φθορισμού. Στα σύμπλοκα με την ομάδα 1,3,5-τριαζίνη, τα μέταλλα έχουν μικρότερο μήκος δεσμού με το τριαζινικό άζωτο απ'ότι με τα πυριδινικά, ενώ στα σύμπλοκα με την ομάδα 1,2,4-τριαζίνη το μήκος δεσμού με το πυριδινικό άζωτο είναι μικρότερο από το μήκος δεσμού με το τριαζινικό. Τα αποτελέσματα φθορισμού έδειξαν ότι τα σύμπλοκα με την 1,2,4-τριαζίνη έχουν μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού απ'ότι τα ίδια σύμπλοκα με την 1,3,5-τριαζίνη. Ίσως λοιπόν η μεταφορά ενέργειας να επικεντρώνεται στα πυριδινικά άζωτα περισσότερο απ'ότι στο τριαζινικό.

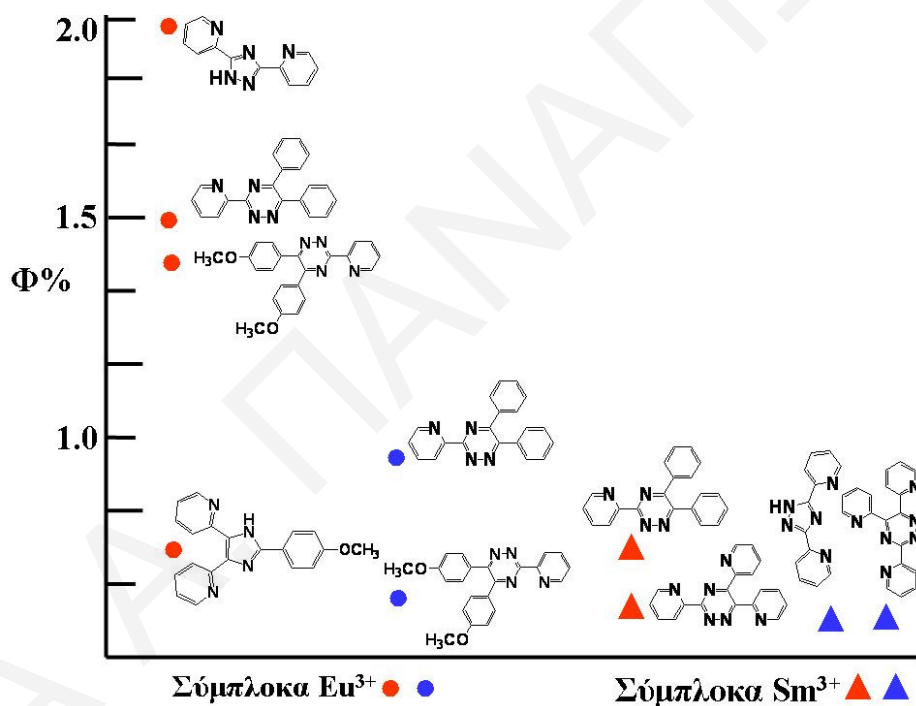
Συγκρίνοντας τις αποδόσεις των διπυρηνικών συμπλόκων της υδρολυμένης τετραζίνης L₇ με τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες L₁-L₆ βλέπουμε ότι τα διπυρηνικά σύμπλοκα έχουν μεγαλύτερες τιμές απόδοσης φθορισμού. Αυτό ίσως να οφείλεται α) στην ενεργειακή διαφορά της τριπλής κατάστασης του υδρολυμένου υποκαταστάτη L₇ και της ενεργειακής κατάστασης εκπομπής των μετάλλων ή β) στην ικανότητα (διαμόρφωση του μορίου στον χώρο) του υδρολυμένου υποκαταστάτη L₇ να μεταφέρει ενέργεια στα μέταλλα.

Από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X για τα διπυρηνικά σύμπλοκα είδαμε ότι όσο κινούμαστε από τα αριστερά προς τα δεξιά στον περιοδικό πίνακα, δηλαδή από το πρασεοδύμιο προς το ευρώπιο, τα μήκη δεσμών τα οποία σχηματίζουν τα μέταλλα με τα οξυγόνα μικραίνουν, ως αποτέλεσμα της λανθανιδικής συστολής.

Από τους υπολογισμούς της ενέργειας των HOMO και LUMO τροχιακών των τριαζινικού και ιμιδαζολικού τύπου υποκαταστατών είδαμε ότι η εισαγωγή ομάδων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας μπορούν να αυξήσουν ή να μειώσουν την διαφορά ενέργειας ΔE_{HOMO-LUMO} και κατά συνέπεια την απόδοση φθορισμού των συμπλόκων. Οι παράγοντες οι οποίοι

μειώνουν την ενεργειακή διαφορά $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ είναι: α) Η αλλαγή στη θέση των αζώτων στον τριαζινικό δακτύλιο β) Η εισαγωγή των ομάδων μεθόξυ ($-\text{OCH}_3$) και χλωρίου ($-\text{Cl}$) σε π -θέση στους τριαζινικούς και ιμιδαζολικούς υποκαταστάτες και γ) η εισαγωγή της υδρόξυ ομάδας ($-\text{OH}$) σε π -θέση στους ιμιδαζολικούς υποκαταστάτες. Αντίθετα, οι παράγοντες οι οποίοι μπορούν να αυξήσουν την ενεργειακή διαφορά $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ είναι: α) η εισαγωγή της υδρόξυ ομάδας ($-\text{OH}$) και χλωρίου ($-\text{Cl}$) σε o -θέση στους ιμιδαζολικούς υποκαταστάτες και β) η εισαγωγή ενός ατόμου αζώτου στο φαινύλιο των ιμιδαζολικών υποκαταστατών και γ) η αφαίρεση ενός φαινυλίου από τους ιμιδαζολικούς υποκαταστάτες.

Στο **Σχήμα 7.1** παρουσιάζονται τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα με την μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού.

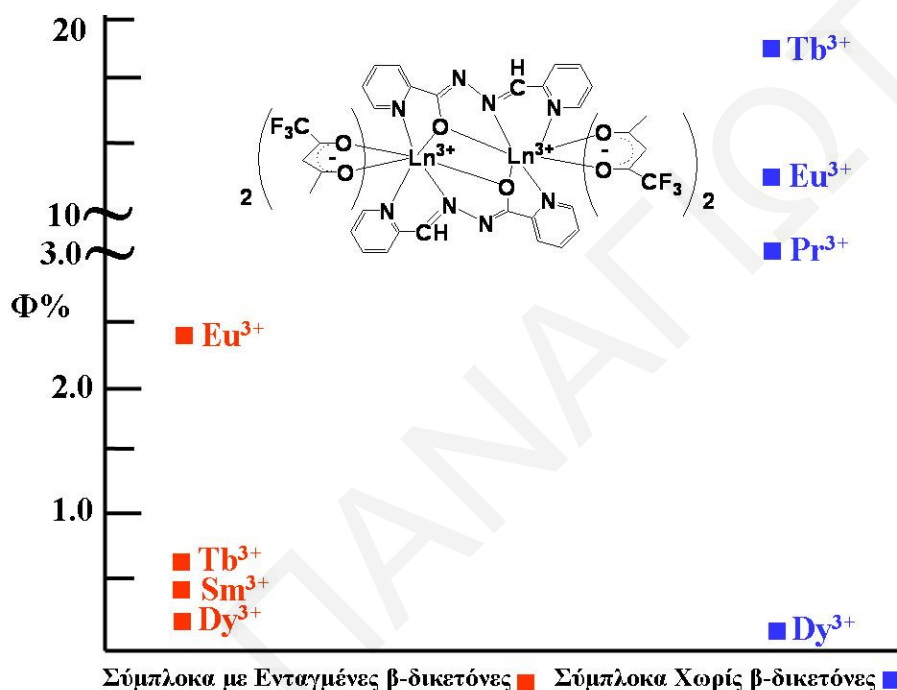


Σχήμα 7.1 Μεγαλύτερες Τιμές Απόδοσης Φθορισμού Όλων των Μονοπυρηνικών Συμπλόκων (● Σύμπλοκα Eu^{3+} με Ενταγμένες β-δικετόνες, ● Σύμπλοκα Eu^{3+} Χωρίς β-δικετόνες, ▲ Σύμπλοκα Sm^{3+} με Ενταγμένες β-δικετόνες, ▲ Σύμπλοκα Sm^{3+} Χωρίς β-δικετόνες)

Παρατηρούμε ότι στα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Eu^{3+} με ενταγμένες β-δικετόνες μεγαλύτερες τιμές απόδοσης φθορισμού έχουν τα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες L_6 , L_3 , L_4 και L_{10} ενώ στα σύμπλοκα χωρίς β-δικετόνες με τους υποκαταστάτες L_3 και L_4 . Στα σύμπλοκα του Sm^{3+} με ενταγμένες β-δικετόνες μεγαλύτερες τιμές απόδοσης φθορισμού έχουν

τα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες L_3 και L_2 ενώ στα σύμπλοκα χωρίς β -δικετόνες με τους υποκαταστάτες L_3 και L_2 . Οι μεγάλες αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων με τον υποκαταστάτη L_3 οφείλονται στο γεγονός ότι υπάρχουν δύο μόρια υποκαταστάτη ενταγμένα στο μέταλλο.

Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζονται τα διπυρηνικά σύμπλοκα με την μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού.



Σχήμα 7.2 Μεγαλύτερες Τιμές Απόδοσης Φθορισμού Διπυρηνικών Συμπλόκων (■ Σύμπλοκα με Ενταγμένες β -δικετόνες, ■ Σύμπλοκα Χωρίς β -δικετόνες)

Παρατηρούμε ότι τις μεγαλύτερες αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων με ενταγμένες β -δικετόνες έχουν τα σύμπλοκα με τα μέταλλα των Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} και Dy^{3+} ενώ για τα σύμπλοκα χωρίς ενταγμένες β -δικετόνες τα μέταλλα Tb^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} και Dy^{3+} . Οι αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων $[Tb_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$ ($\Phi\%=19.2$) $[Eu_2(L_7)_2Cl_4(MeOH)_4]$ ($\Phi\%=12$) $[Pr_2(L_7)_2(NO_3)_4(CH_3OH)]$ ($\Phi\%=3$) είναι από τις ψηλότερες μέχρι στιγμή της βιβλιογραφίας.

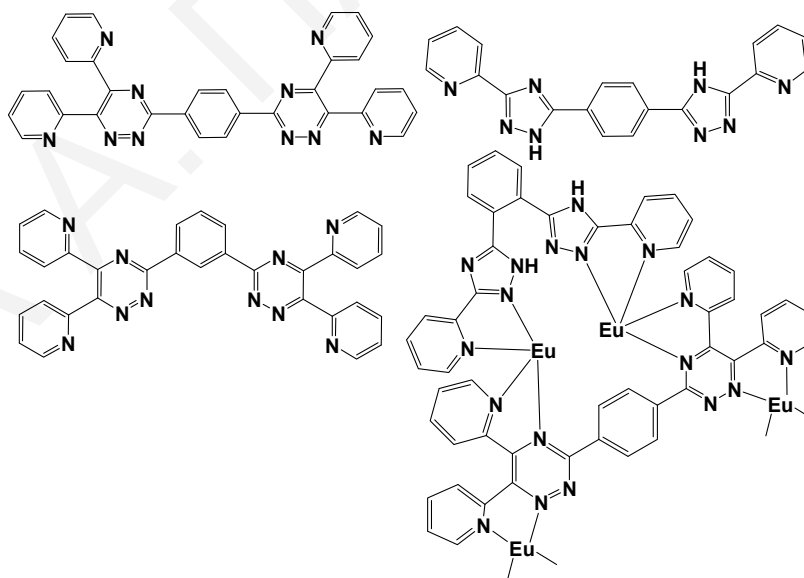
Η απόδοση φθορισμού των λανθανιδικών συμπλόκων δεν εξαρτάται περισσότερο από έναν από τους πιο πάνω παράγοντες αλλά από όλες τις προαναφερθείσες παραμέτρους, οι οποίες έχουν σημαντικό ρόλο η κάθε μία στην εξέταση του φθορισμού ενός συμπλόκου.

ΛΕΥΚΚΙΑ Α. ΠΑΝΑΓΙΩΤΙΔΟΥ

8. Μελλοντική Εργασία

Η σύνθεση καινούργιων λανθανιδικών συμπλόκων με αρωματικούς αζούποκαταστατές έδειξε ότι ο αριθμός και η θέση των αζώτων στους υποκαταστάτες καθώς και η εισαγωγή ηλεκτραρνητικών και ηλεκτροθετικών ομάδων μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση φθορισμού των συμπλόκων. Βασιζόμενοι σε αυτό, μπορούν να προβλεφθούν οι οπτικές ιδιότητες καινούργιων αζωτούχων λανθανιδικών συμπλόκων τα οποία διαφέρουν ως προς την ηλεκτραρνητικότητα του υποκαταστάτη. Η αυξημένη απόδοση φθορισμού των καινούργιων συμπλόκων καθώς και η σταθερότητα τους έδειξε ότι τα σύμπλοκα αυτά είναι κατάλληλα για συσκευές ηλεκτροφθορισμού. Η εφαρμογή κάποιων από τα καινούργια σύμπλοκα στην σύνθεση καινούργιων συσκευών οργανικών φωτοδιόδων (OLED) μπορεί να αυξήσει την απόδοση της συσκευής.

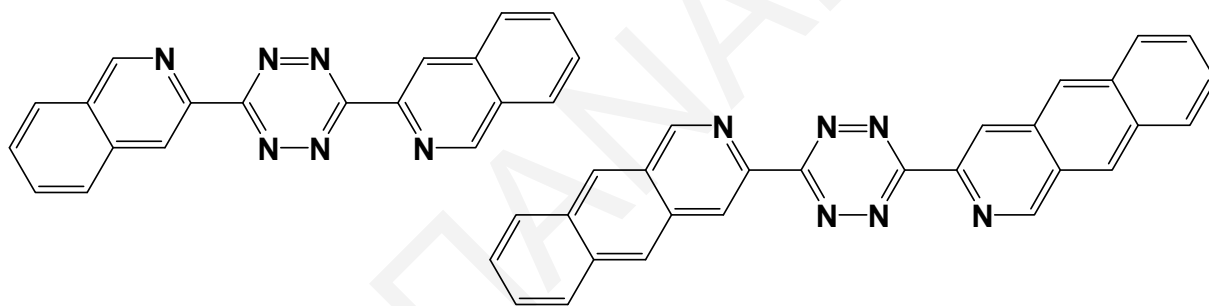
Αφού τα διπυρηνικά λανθανιδικά σύμπλοκα έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα απόδοσης φθορισμού σε σχέση με τα μονοπυρηνικά, οδηγούμαστε στον σχεδιασμό καινούργιων αζούποκαταστατών, με περισσότερες θέσεις ένταξης, οι οποίοι μπορούν να συμπλοκοποιήσουν περισσότερα από δύο μέταλλα (**Σχήμα 8.1**).



Σχήμα 8.1 Καινούργιοι Υποκαταστάτες οι Οποίοι Μπορούν να Συμπλοκοποιήσουν Περισσότερα από Δύο Μέταλλα

Αυξάνοντας τον αριθμό του πυρήνα φθορισμού (μέταλλα) αναμένουμε αντίστοιχη αύξηση στην απόδοση φθορισμού των πολυπυρηνικών συμπλόκων. Με αυτούς του υποκαταστάτες μπορούν να δημιουργηθούν μακριές αλυσίδες οι οποίες θα γεφυρώνονται από μέταλλα των λανθανιδών.

Αύξηση στην απόδοση φθορισμού των λανθανιδικών συμπλόκων μπορεί να επιφέρει η σύνθεση καινούργιων αρωματικών υποκαταστατών οι οποίοι θα περιλαμβάνουν ομάδες οι οποίες απορροφούν μεγαλύτερα ποσά ενέργειας, όπως είναι το ανθρακένιο και το ναφθαλένιο. Για παράδειγμα, τα διπυρηνικά σύμπλοκα με τον υδρολυμένο υποκαταστάτη της 3,6-Δις(2-πυριδύλ)-1,2,4,5-τετραζίνης έχουν μεγαλύτερη απόδοση φθορισμού αλλά μικρότερη φωταύγεια. Θα πρέπει να προστεθούν ομάδες οι οποίες θα απορροφούν περισσότερο στο ορατό, όπως τα μόρια τα οποία φαίνονται πιο κάτω.



Σχήμα 8.2 Υποκαταστάτες Παράγωγα της Τετραζίνης με Ενταγμένες Ομάδες Ναφθελενίου και Ανθρακενίου

Βιβλιογραφία

- [1] Armaroli, N.; Accrosi, G.; Barigelletti, F.; Couchman, S. M.; Flemming, J. S.; Harden, N. C.; Jeffery, J. C.; Mann, K. L. V.; McClevery, J. A.; Rees, L. H.; Starling, S. R.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5769.
- [2] Uekawa, M.; Miyamoto, Y.; Ikeda, H.; Kaifu, K.; Nakaya, T. *Synthetic Metals* **1997**, *91*, 259.
- [3] Tsaryuk, V.; Zolin, V.; Legendziewicz, J.; Szostak, R.; Sokolnicki, J. *Spectrochimica Acta Part A* **2005**, *61*, 185.
- [4] Brück, S.; Hilder, M.; Junk, C. P.; Kynast, H. U. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 666.
- [5] Springer, S. C.; Meek, W. Jr. D.; Sievers, R. E. *Inorg. Chem.* **1967**, *6(6)*, 1105.
- [6] Iftikhar, K.; Sayeed, M.; Ahmad, N. *Inorg. Chem.* **1982**, *21(1)*, 80.
- [7] Kido, J.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2357.
- [8] Wabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201.
- [9] Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 157.
- [10] Kido, J.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2357.
- [11] Leskela, M.; Niinisto, L. *Mater. Chem. Phys.* **1992**, *31*, 7.
- [12] Xu, Z.; Read, P.; Hibbs, D.; Husthouse, M.; Abdul Malik, K. M.; Patrick, B.; Rettig, S. J.; Seid, M.; Summers, D.; Pink, M.; Thompson, R.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 508.
- [13] Hanaoka, K.; Kikuchi, K.; Kojima, H.; Urano, Y.; Magano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12470.
- [14] Zheng, Q.; Dai, H.; Merritt, E. M.; Malloy, C.; Pan, Y. C.; Li, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16178.
- [15] Zhao, J.-J.; Yang, W.-C.; Wang, X.-Q.; Jin, T.-Z. *Polyhedron* **1995**, *14 (17-18)*, 2451.
- [16] Elbanowski, M.; Makowska, B. *J. Photochem. Photob. A: Chemistry* **1996**, *99*, 85.
- [17] Chapon, D.; Delange, P.; Lebrun, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 68.
- [18] Miao, G.; Mace, J.; Kirby, M.; Hopper, A.; Peverini, R.; Chinnock, R.; Shapiro, J.; Hathout, E. *Transplant. Proceed.* **2005**, *37*, 3490.
- [19] Yegorova, A.; Karasyov, A.; Duerkop, A.; Ukrainets, I.; Antonovich, V. *Spectrochimica Acta Part A* **2005**, *61*, 109.

- [20] Basile, L. A.; Raphael, L. A.; Barton, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*(24), 7550.
- [21] Zhu, B.; Zhao, D.-Q.; Ni, J.-Z.; Zeng, Q.-H.; Huang, B.-Q.; Wang, Z.-L. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 351.
- [22] Bamann, E.; Trapman, H. *Adv. Ezymol. Relat. Subj. Biochem.* **1959**, *21*, 169.
- [23] Wang, R.; Liu, H.; Carducci, M. D.; Jin, T.; Zheng, C.; Zheng, Z.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*(12), 2743.
- [24] Zhu, B.; Zhao, D.-Q.; Ni, J.-Z.; Ying, D.; Huang, B.-Q.; Wang, Z.-L. *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **1998**, *135*, 107.
- [25] Dube, T.; Gambarotta, S.; Yap, G. *Organometallics* **1998**, *17*, 3967.
- [26] Komiyama, M.; Shiiba, T.; Kodama, T.; Takeda, N.; Sumaoka, J.; Yashiro, M.; *Chem. Lett.* **1994**, 1025.
- [27] Caravan, P.; Astashkin, V. A.; Raitsimring, M. A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3972.
- [28] Aime, S.; Fasano, M.; Terreno, E. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 19.
- [29] Caravan, P.; Ellison, J. J.; McMurry, J. T.; Lauffer, B. R. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293.
- [30] Yana, G.-P.; Liu, m.-L.; Li, L.-Y. *Radiography* **2005**, *11*, 117.
- [31] Lauterbur, P. C. *Nature* **1973**, *242*, 190.
- [32] Itoa, M.; Ogino, H.; Oshimaa, H.; Shirakia, N.; Shibamoto, Y.; Kasaib, H.; Masec, M.; Kawamurad, Y.; Miyatie, T. *Magn. Res. Imag.* **2006**, *24*, 625.
- [33] Friebolin, H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*; 3rd Revised Edition: WILEY-VCH.
- [34] Runge V.M.; Clanton J.A.; Herzer W.A. et al. *Radiology*, **1984**, *153*, 171.
- [35] Wen, J; Zhuo, RX; Wang, L. *Chin. J. Magn. Reson.* **1998**, *15*(3), 217.
- [36] Yan, G. P; Zhuo, R. X. *Chin. Sci. Bull.* **2001**, *46*(15), 1233.
- [37] Allen, M. J.; MacRenaris, K. W.; Venkatasubramanian, P. N.; Meade, T. J. *Chemistry & Biology* **2004**, *11*, 301.
- [38] Zong, Y.; Guo, J.; Ke, T.; Mohs, A. M.; Parker, L. D.; Lu, Z.-R. *J. Control. Rel.* **2006**, *112*, 350.
- [39] Borchardt, J. K. *Mater. Today* **2004**, *7*, 42.
- [40] Kwong, R. C.; Nugent, M. R.; Michalski, L.; Ngo, T.; Rajan, K.; Tung, Y.-J.; Weaver, M. S.; Zhou, T. X.; Hack, M.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; Brown, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 162.
- [41] Ikai, M.; Tokito, S.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*,

- 156.
- [42] Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
- [43] Li, F.; Zhang, M.; Cheng, G.; Feng, J.; Zhao, Y.; Ma, Y. G.; Lui, S. Y.; Shen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 148.
- [44] Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250(15-16)*, 2093.
- [45] Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [46] De Sá, G. F.; Malta, O. L.; De Mello Donegá, C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; Da Silva, J. E. F. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.
- [47] Blasse, G.; Dirksen, G. J.; Sabatini, N.; Perathoner, S. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 167.
- [48] Nassar, E. J.; Calefi, P. S.; Rosa, I. L. V.; Seram, O. A. *J. Alloys Compd.* **1988**, *275–277*, 838.
- [49] Parker, D.; Kanthi-Senanayake, P.; Williams, J. A. *J. Chem. Soc. Perkins Trans.* **1988**, *2*, 2129.
- [50] Armaroli, N.; Accorsi, G.; Barigelletti, F.; Couchman, S. M.; Fleming, J. S.; Harden, N. C.; Jeffery, J. C.; Mann, K. L. V.; McCleverty, J. A.; Rees, L. H.; Starling, S. R.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1999**, *38(25)*, 5769.
- [51] Parker, D.; Williams, J. A. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3613.
- [52] Aime, S.; Bota, M.; Fasano, M.; Terreno, E. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 19.
- [53] Miguirditchian, M.; Guillaneux, D.; Guillaumont, D.; Moisy, P.; Madic, C.; Jensen, M. P.; Nash, K.L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1404.
- [54] Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 2001.
- [55] Liu, H.; Cheng, Y.; Lu, J.; Li, R.; Wang, K. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100(7)*, 1280.
- [56] Mudring, A.-V.; Babai, A.; Arenz, S.; Giernoth, R.; Binnemans, K.; Driesen, K.; Nockemann, P. *J. Alloys Compd.* **2006**, *418(1-2)*, 204.
- [57] Sultan, P.; Gadamsetti, K.; Swavey, S. *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 1233.
- [58] Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Seroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
- [59] Rillema, D. P.; Mack, K. B. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3849.
- [60] Pavinato, R. A.; Walk, J. A.; McGuire, M. E. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4982.

- [61] Shavaleev, N. M.; Accorsi, G.; Virgili, D.; Bell, Z. R.; Lazarides, T.; Calogero, G.; Armaroli, N.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 61.
- [62] Shavaleev, N. M.; Moorcraft, L. P.; Pope, S.J.A.; Bell, Z. R.; Faulkner, S.; Ward, M. D. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5283.
- [63] Hazama, R.; Umakoshi, K.; Kabuto, C.; Kabuto, K.; Sasaki, Y. *Chem. Commun.* **1996**, 15.
- [64] Yamada, T.; Shinoda, S.; Uenishi, J.; Tsukube, H. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 9031.
- [65] Melby, L. R.; Rose, N. J.; Abramson, E.; Caris, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*(23), 5117.
- [66] Oude Wolbers, M. P.; Van Veggel, F. C. J. M.; Hofstraat, J. W.; Geurts, F.A. J.; Reinhoudt, D. N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1997**, *2*, 2275.
- [67] Oude Wolbers, M. P.; Van Veggel, F. C. J. M.; Snellink-Ruël, B. H. M; Hofstraat, J. W.; Geurts, F. A. J.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 138.
- [68] Oude Wolbers, M. P.; Van Veggel, F. C. J. M.; Snellink-Ruël, B. H. M; Hofstraat, J. W.; Geurts, F. A. J.; Reinhoudt, D. N., *J. Chem. Soc.; Perkin Trans.*, **1998**, *2*, 2141.
- [69] Hasegawa, Y.; Ohkubo, T.; Sogabe, K.; Kawamura, Y.; Wada, Y.; Nakashima, N.; Yanagida, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 357.
- [70] Hebbing, G. A.; Reinhoudt, D. N.; Van Veggel, F. C. J. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4101.
- [71] Hart, F. A.; Laming, F. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 1825.
- [72] Sinha, S. P. *Z. Naturf.* **1965**, *20*, 552.
- [73] Drew, M. G. B.; Hudson, M. J.; Iveson, P. B.; Madic, C. *Acta Crystallogr. Section C Crystal Struct. Commun.* **2000**, *56*, 434.
- [74] Wietzke, R.; Mazzanti, M.; Latour, J.-M.; Pécaut, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3581.
- [75] Drew, M. G. B.; Guillaneux, D.; Hudson, M. J.; Eveson, P. B.; Madic, C. *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 462.
- [76] De Silva, C. R.; Wang, J.; Carducci, M. D.; Rajapakshe, S. A.; Zheng, Z. *Inorg. Chimica Acta* **2004**, *357*, 630.
- [77] De Silva, C. R.; Wang, R.; Zheng, Z. *Polyhedron* **2006**, *In Press*.
- [78] Bravard, F.; Rosset, C.; Delangle, P. *Dalton Trans.* **2004**, 2012.
- [79] Bian, Z.-Q.; Wang, K.-Z.; Jin, L.-P. *Polyhedron* **2002**, *21*, 313.
- [80] Huang, L.; Wang, K. Z.; Huang, C. H.; Li, F. Y; Huang, Y. Y. *J. Mater. Chem.* **2001**,

- 11, 1790.
- [81] Gao, X. C.; Cao, H.; Huang, C. H.; Umitani, S.; Chen, G. Q.; Jiang, P. *Synth. Met.* **1999**, *19*, 127.
- [82] Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Hamada, Y.; Shibata, K.; Kuroki, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 1883.
- [83] Liu, L.; Li, W. L.; Hong, Z. R.; Peng, J. B.; Liu, X. Y.; Liang, C. J.; Liu, Z. B.; Yu, J. Q.; Zhao, D. X. *Synth. Met.* **1997**, *91*, 267.
- [84] Zhou, X.; Zeng, Z. *Polyhedron*, **1993**, *12(15)*, 1939.
- [85] Burton-Pye, B. P.; Heath, S. L.; Faulkner, S. *Dalton Trans.* **2005**, 146.
- [86] Hill, R. J.; Long, D.-L.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Shroder, M. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 337.
- [87] Gromada, J.; Carpentier, J.-F.; Morteux, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 397.
- [88] Watanabe, M.; Nankawa, T.; Yamada, T.; Kimura, T.; Namiki, K.; Murata, M.; Nishihara, H.; Tachimori, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6977.
- [89] Subhan, M. A.; Kawahata, R.; Nakata, H.; Fuyuhiko, A.; Tsukuda, T.; Kaizaki, S. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3139.
- [90] Sultan, R.; Gadamsetti, K.; Swavey, S. *Inorg. Chimica Acta* **2006**, *359*, 1233.
- [91] Sato, S.; Wada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1955.
- [92] Shavaleev, N. M.; Pope, J. A. S.; Bell, Z. R.; Faulkner, S.; Ward, M. D. *Dalton Trans.* **2003**, 808.
- [93] Tei, L.; Blake, A. J.; George, M. W.; Weinstein, J. A.; Wilson, C.; Schröder, M. *Dalton Trans.* **2003**, 1693.
- [94] Chen, H.; Cronin, J. A.; Archer, R. D. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2174.
- [95] Chen, H.; Cronin, J. A.; Archer, R. D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2306.
- [96] Ueba, Y.; Zhu, K. J.; Banks, E.; Okamoto, Y. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 1271.
- [97] Ueba, Y.; Banks, E.; Okamoto, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, *25*, 2007.
- [98] Guerriero, P.; Tamburini, S.; Vigato, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *139*, 17.
- [99] Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1897.
- [100] Rodriguez-Cortinãs, R.; Avecilla, F.; Platas-Iglesias, C.; Imbert, D.; Bünzli, J.-C. G.; De Blas, A.; Rodriguez-Blas, T. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5336.
- [101] Caravan, P.; Ellison, J. J.; McMurry, T. J.; Lauffer, R. B. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293.

- [102] Wong, W.-K.; Liang, H.; Guo, J.; Wong, W.-Y.; Lo, W.-K.; Li, K.-F.; Cheah, K.-W.; Zhou, Z.; Wong, W.-T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 829.
- [103] Rogachev, Yu. A.; Mironov, V. A.; Troyanov, I. S.; Kuzmina, P. N.; Nemukhin, V. A. *J. Mol. Struct.* **2006**, 789, 187.
- [104] De Sa, G. F.; Malta, O.L.; De Mello, C.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A.; Da Silva Jr., E.F. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 165.
- [105] Dzyubenko, N.G.; Martynenko, L.I. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, 31, 1699.
- [106] Otway, J. D.; Rees Jr, S. W. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 279.
- [107] Magennis, W. S.; Parsons, S.; Pikramenou, Z.; Corval, A.; Woollins, D. *Chem. Comm.* **1999**, 61.
- [108] De Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515.
- [109] Gunnlaugsson, T.; Parker, D. *Chem. Comm.* **1998**, 511.
- [110] Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 201.
- [111] Whan, R. E.; Crosby, G. A. *J. Mol. Spectr.* **1962**, 8, 315-327.
- [112] Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Freeman, J. J. *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 493.
- [113] Selvin, R. P.; Jancarik, J.; Hung, L.-W. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 700.
- [114] Abusaleh, A.; Meares, C. *Photochem. Photobiol.* **1984**, 39, 763.
- [115] Kirk, W. R.; Wessels, W. S.; Prendergast, F. G. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10326.
- [116] Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Mire, R. M. *J. Chem. Phys.* **1961**, 94, 743.
- [117] Crosby, G. A.; Whan, R. E. *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 614.
- [118] Steemers, F. J.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N.; Van der Tol, E. B.; Verhoeven, J. *W. J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(37), 9408.
- [119] Charbonniere, L.; Balsiger, C.; Schenk, K.; Bunzli, C. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 505.
- [120] Case, H. F.; Koft, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81(4), 905.
- [121] Case, H. F. *J. Org. Chem.* **1965**, 30(3), 931.
- [122] Anderson, E.; Jacobson, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45(3), 836.
- [123] Geldard, F. J.; Lions, F. *J. Org. Chem.* **1965**, 30(1), 318.
- [124] Butte, A. W.; Case, H. F. *J. Org. Chem.* **1961**, 26(11), 4690.
- [125] Davidson, D.; Weiss, M.; Jelling M. *J. Org. Chem.* **1937**, 2(4), 319.
- [126] Wang, J.; Mason, R.; VanDerveer, D.; Feng, K.; Bu, X. R. *J. Org. Chem.* **2003**,

68(13), 5415.

- [127] Lombardino, G. J.; Wiseman, H. E. *J. Med. Chem.* **1974**, 17(11), 1182.
- [128] Oki, A. R.; Bommarreddy, P. K.; Zhang, H. M.; Hosmane, N. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 231, 109.
- [129] Goodwin, A. H.; Lions, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81(24), 6415.
- [130] Drago, S. R. *Physical Methods for Chemists*; 2nd Edition; Saunders College Publishing: Harcourt Brace Jovanovich College Publishers.
- [131] Voloshin, I. A.; Shavaleev, M. N.; Kazakov, P. V. *J. Lumin.* **2001**, 93, 191.
- [132] Eaton, F. D. *Pure & Appl. Chem.* **1988**, 60(7), 1107.
- [133] Fischer, M.; Georges, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260, 115.
- [134] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L. D.; Fox, J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.6; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- [135] Sherill, C. D. *The Sherill Group, Georgia Institute of Technology* **2000** June.
- [136] Davidson, E. R. *Chem. Rev.* **2000**, 100(2), 351.
- [137] Scheldrick, G. M. *SHELXS-86: Programm for the Solution of Crystal Structure*; University of Gottingen: Gottingen, Germany, 1990.
- [138] Scheldrick, G. M. *SHELXS-97: Programm for the Refinement of Crystal Structure*; University of Gottingen: Gottingen, Germany, 1990.
- [139] Schowen, R. L.; Kuebrich, J. P.; Wang, M.-S.; Lupes, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93(5), 1214.
- [140] Fukuda, Y.; Nakao, A.; Hayashi, K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 527.
- [141] Hinckley, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91(18), 5160.

- [142] Δημοστικάλη, Α. Δ. *Βασικές Αρχές Φωτοχημείας*; Αθήνα 1995.
- [143] De Silva, C. R.; Wang, J.; Carducci, D. M.; Rajapanske, A. S.; Zheng, Z. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 630.
- [144] Li, H.; Inoue, S.; Machida, K.; Adachi, G. *Chem. Mater.* **1999**, *11(11)*, 3171.
- [145] May, P. S.; Metcalf, D. H.; Richardson, F. S.; Carter, R. C.; Miller, C. E.; Palmer, R. *A. J. Lumin.* **1992**, *51*, 249.
- [146] Hayakawa, T.; Nogami, M. *Photonics Based on Wavelength Integration and Manipulation*; IPAP Books 2005, *2*, 193–198.
- [147] Reisfeld, R.; Greenberg, E.; Biron E. *J. Solid State Chem.* **1974**, *9*, 224.
- [148] Voloshin, A. I.; Shavaleev, N. M.; Kazakov, V. P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *134*, 111.
- [149] Nakamaru, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2697.
- [150] Shi, M.; Li, F.; Yi, T.; Zhang, D.; Hu, H.; Huang, C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44(24)*, 8929.
- [151] Stein, G.; Wurzburg, E. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 208.
- [152] Li, Q.; Li, T.; Wu, J. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105(49)*, 12293.
- [153] Rodriguez, V. D.; Martin, I. R.; Alcalá, R.; Cases, R. *J. Lumin.* **1992**, *54*, 231.
- [154] Sanger, W. F.; Filipescu, N.; Serafin, F. A. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1092.
- [155] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 2nd ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers New York, 1999.
- [156] Bellusci, A.; Barberio, G.; Crispini, A.; Ghedini, M.; La Deda, M.; Pucci, D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44(6)*, 1818.
- [157] De Sa, G. F.; Nunes, L. H. A.; Wang, Z.-M.; Choppin, G. R. *J. Alloys Comp.* **1993**, *196*, 17.
- [158] Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodriguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. *J. Lumin.* **1997**, *75*, 149.
- [159] Shavaleev, M. N.; Pope, J. A. S.; Bell, R. Z.; Faulkner, S.; Ward D. M. *Dalton Trans.* **2003**, 808.
- [160] Bu, X.-H.; Liu, H.; Du, M.; Zhang, L.; Guo, Y.-M.; Shionoya, M.; Ribas, J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41(7)*, 1855.
- [161] Lerner, I. E.; Lippard, J. S. *Inorg. Chem.* **1977**, *16(6)*, 1546.
- [162] Maji, S.; Sarkar, B.; Patra, S.; Fiedler, J.; Mobin, S. M.; Puranik, V. G.; Kaim, W.;

- Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(3), 1316.
- [163] Du, C.-X.; Wang, L.-Y.; Fu, Y.-Q. *Acta Crystallogr. Section E* **2001**, *57*(12), 1237.
- [164] Shavaleev, M. N.; Pope, A. J. S.; Bell, R. Z.; Faulkner, S.; Ward, D. M. *Dalton Trans.* **2003**, 808.
- [165] Ren, N.; Zhang, J.-J.; Xua, S.-L.; Wang, R.-F.; Wang, S.-P. *Thermochimica Acta* **2005**, *438*, 172.
- [166] Liu, Q.; Huang, J.; Qian, Y.; Chan, S. C. A. *Polyhedron* **1999**, *18*, 2345.
- [167] Setyawati, I. A.; Liu, S.; Rettig, S. J.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*(3), 496.
- [168] Deacon, B. G.; Forsyth, M. C.; Junk, C. P.; Skelton, W. B.; White, H. A. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*(5), 1452.
- [169] Dutton, P. J.; Conte, L. *Langmuir* **1999**, *15*(2), 613.
- [170] Gustafson, J. F.; Wright, C. J. *Anal. Chem.* **1979**, *51*(11), 1762.
- [171] Savoini, B.; Muñoz Santiuste, J. E.; González, R. *Phys. Rev. B.* **1997**, *56*, 5856.
- [172] Cantelar, E.; Lifante, G.; Calderón, T.; Meléndrez, R.; Millán, A.; Alvarez, M. A.; Barboza-Flores, M. *J. Alloys and Compounds* **2001**, *323–324*, 851.
- [173] Maul, J.; Eberhardt, K.; Huber, G.; Karpuk, S.; Passler, G.; Roca-Saiz, M.-C.; Strachnov, I.; Trautmann, N.; Wendt, K. *Optics Comm.* **2005**, *256*, 364.
- [174] Yavetskiy, R.P.; Dolzhenkova, E.F.; Dubovik, M.F.; Korshikova, T.I.; Tolmachev, A.V. *J. Cryst. Growth* **2005**, *276*, 485.
- [175] Sankari, M.; Suryanarayana, M. V.; Gangadharan, S. *J. Nucl. Mater.* **1999**, *264*, 122.
- [176] Kumar, G. A. *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, *62*, 1327.
- [177] Patroniak, V.; Hnatejko, Z.; Grochowska, A. M.; Stefankiewicz, A. R. *Spect. Acta Part A* **2006**, *64*, 830.
- [178] Wang, R.; Song, D.; Seward, C.; Tao, Y.; Wang S. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*(20), 5187.
- [179] Liu, Q.; Mudadu, S. M.; Schmider, H.; Thummel, R.; Tao, Y.; Wang, S. *Organometallics*, **2002**, *21*, 4743.
- [179] Malinowski, M.; Kowalska, M.; Piramidowicz, R.; Lukasiewicz, T.; Swirkowicz, M.; Majchrowski, A. *J. Alloys and Compounds* **2001**, *323–324*, 214.
- [180] Liu, S.-F.; Wu, Q.; Schmider, H. L.; Aziz, H.; Hu, N.-X.; Popović, Z.; Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3671.
- [181] Yang, X.-P.; Su, C.-Y.; Kang, B.-S.; Feng, X.-L.; Xiao, W.-L.; Liu, H.-Q. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3253.

- [182] Cordes, E. H.; Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*(5), 832.
- [183] Su, C.-Y.; Kang, B.-S.; Liu, H.-Q.; Wanga, Q.-G.; Maka, C. W. T. *Chem. Comm.* **1998**, 1551.

Ηλεκτρονικές Διευθύνσεις από το Διαδύκτιο

<http://pubs.acs.org>

<http://www3.interscience.wiley.com>

<http://www.sciencedirect.com>

<http://rsc.org>

<http://wos.ekt.gr>

<http://prola.aps.org>

<http://www.blackwell-synergy.com>

<http://www.springerlink.com>

<http://scitation.aip.org>

<http://www.csj.jp/journals/chem-lett/index.html>

www.stolaf.edu/people/hansonr/mo/diffract.html

<http://www.stolaf.edu/people/hansonr/mo/fig4b.gif>

<http://www.olympusfluoview.com/theory/fluoroexciteemit.html>

Συντμήσεις

py	πυριδίνη
bipy	2,2-Διπυριδίνη
o-phen	ο-Φαινανθρολίνη
Hacac	2,4-Πεντανεδιόνη
HacacF₃	1,1,1-Τρίφθορο-2,4-πεντανεδιόνη
CH₃CN	Ακετονιτρίλιο
CH₂Cl₂	Διχλωρομεθάνιο
CH₃OH	Μεθανόλη
CHCl₃	Χλωροφόρμιο
D₂O	Δευτεριωμένο νερό
NaOD	Δευτεριωμένη βάση του νατρίου
CD₃OD	Δευτεριωμένη μεθανόλη
DCI	Δευτεριωμένο υδροχλωρικό οξύ
CD₃CN	Δευτεριωμένο ακετονιτρίλιο
NMR	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός
Ln	Μέταλλο της σειράς των λανθανιδών
Ln³⁺	Τρικατιόν Λανθανίδας
n	Δείκτης Διάθλασης
FT-NMR	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός μετασχηματισμού Fourier
spin	Αυτοστροφορμή
LMCT	Μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο
S₀	Απλή βασική κατάσταση
S₁	Απλή διεγερμένη κατάσταση
S₂	Διπλή διεγερμένη κατάσταση
T₁	Τριπλή κατάσταση