ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΙΟΥ (III) ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ 1,2,4-ΤΡΙΑΖΙΝΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ – ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

ΝΙΚΟΣ Β. ΑΡΑΜΠΑΤΖΗΣ

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2012

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΝΙΚΟΣ Β. ΑΡΑΜΠΑΤΖΗΣ

Εξεταστική Επιτροπή:

1) **Δρ. Επαμεινώνδας Λεοντίδης, Καθηγητής**
2) **Δρ. Αναστάσιος Τασιόπουλος,** Επίκουρος Καθηγητής
3) **Δρ. Αναστάσιος Δ. Κεραμιδάς, Αναπληρωτής Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)**
4) **Δρ. Κωνσταντίνος Μήλιος, Επίκουρος Καθηγητής, Παν. Κρήτης**
5) **Δρ. Παναγιώτης Κυρίτσης, Επίκουρος Καθηγητής, Παν. Αθηνών**

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2012

Στους γονείς μου, Βασίλη και Βασιλική,

στις αδελφές μου, Ελένη και Ανθή,

και στην αρραβωνιαστικιά μου, Ειρήνη.

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Ανόργανης και Βιοανόργανης Σύνθεσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Αναστάσιου Κεραμιδά (Σεπτέμβριος 2006- Απρίλιος 2012).

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των υποκαταστατών και των συμπλόκων (φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους, φασματοσκοπία φθορισμού-φωσφορισμού, φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού) έγιναν από εμένα στο Εργαστήριο Συνθετικής και Βιοανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου.

Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών έγινε στο Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου από τον Δρ. Μάριο Στυλιανού.

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί των HOMO και LUMO τροχιακών των τριαζινικών υποκαταστατών πραγματοποιήθηκαν από εμένα.

Η επικάλυψη των φωτοβολταϊκών στοιχείων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του Μηχανολογικού Τμήματος της Πολυτεχνικής Σχολής Πανεπιστημίου Πατρών από τους Δρ. Ηλία Σταθάτο και Δρ. Παναγιώτη Λιανό.

Ημερομηνία ……………………

Υπογραφή …………………….....

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Τελειώνοντας τη Διδακτορική μου Διατριβή θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, Δρ. Αναστάσιο Δ. Κεραμιδά, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη δυνατότητα που μου προσέφερε να πραγματοποιήσω τις μεταπτυχιακές μου σπουδές, για την καθοδήγηση που μου προσέφερε στην πραγματοποίηση της έρευνας αυτής, για τη συνεχή ενθάρρυνση και εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές του.

Ευχαριστώ τον Δρ. Παναγιώτη Λιανό, Καθηγητή του Γενικού Τμήματος της Πολυτεχνικής Σχολής Πανεπιστημίου Πατρών καθώς και τον Δρ. Ηλία Σταθάτο για τις μετρήσεις ιδιοτήτων των επικαλυμμένων φωτοβολταϊκών κυψελίδων και την συνεργασία την οποία είχαμε. Επίσης, ευχαριστώ τον Δρ. Μάριο Στυλιανού για την επίλυση των κρυσταλλικών δομών καθώς και για συνεργασία την οποία είχαμε.

Ακόμη, ευχαριστώ το Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας για την επί μέρους χρηματοδότηση της Διδακτορικής μου Διατριβής μέσω του Ερευνητικού Προγράμματος ΒΥΚΗ (ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ/0506/ 19).

Επίσης, θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της εσωτερικής εξεταστικής μου επιτροπής, Δρ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου και Δρ. Αναστάσιο Τασιόπουλο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου για το χρόνο που αφιέρωσαν όλα τα αυτά τα χρόνια που συμμετείχαν στις επιτροπές αξιολόγησης της ερευνητικής μου διατριβής, για τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις τους, καθοριστικές για την ποιοτική αναβάθμιση της διδακτορικής διατριβής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Παναγιώτη Κυρίτση, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και τον Δρ. Κωνσταντίνο Μήλιο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστήμιου Κρήτης για την αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην εξεταστική μου επιτροπή και για τις χρήσιμες υποδείξεις τους σχετικά με την επιμέλεια του τελικού κειμένου της διατριβής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους συμφοιτητές μου στο εργαστήριο Ανόργανης και Βιοανόργανης Χημείας, το Δρ. Μάριο Στυλιανού, το Δρ. Ευγένιο Ευγενίου, τη Δρ. Λεύκια

Παναγιωτίδου, την Έλενα Μαλτέζου, τη Δρ Sudeshna Roy, τη Δρ. Στέλλα Λοΐζου, το Δρ. Κυριάκο Στυλιανού και τον Κωσταντίνο Αγαπίου. Επίσης, ευχαριστώ την ερευνητική ομάδα της Ανόργανης Χημείας, τη Δρ Ελένη Μούσιη, το Δρ Μανώλη Μάνο, τη Δρ Μαρία Μανώλη, τον Σωτήρη Ζάρτηλα και την Μαρία Χαραλάμπους. Τους ευχαριστώ για την άριστη συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια, για τη στήριξη τους και για όλες τις ωραίες στιγμές που μοιραστήκαμε εντός και εκτός του Πανεπιστημίου.

Τις πιο πολλές ευχαριστίες χρωστάω στην οικογένεια μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου Βασίλη και Βασιλική για την αστείρευτη αγάπη τους, την πίστη τους σε μένα, τη συνεχή τους ενθάρρυνση και στήριξη σε ότι κι αν κάνω. Επίσης τους ευχαριστώ θερμά για τις ηθικές αξίες που μου δίδαξαν στη ζωή μου, να μην συμβιβάζομαι και να αγωνίζομαι για την επίτευξη των στόχων μου έχοντας πάντα την δέουσα υπομονή.

Ευχαριστώ τις αδελφές μου, Ελένη και Ανθή, που ήταν και θα είναι για πάντα δίπλα μου σε ότι κι αν τις χρειαστώ. Τις ευχαριστώ για την αγάπη τους και τις προσευχές τους για την ευημερία μου. Ακόμα, ευχαριστώ τα ανιψάκια μου, Όλγα, Κωνσταντίνο Χρυσταλλένη και Σταύρο, για τις στιγμές χαράς που ζω πάντα όταν είμαι μαζί τους.

Τελειώνοντας, ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ χρωστάω στην αρραβωνιαστικιά μου, Ειρήνη. Σε ευχαριστώ που είσαι πάντα δίπλα μου, κυριολεκτικά και μεταφορικά, όλα αυτά τα χρόνια, που με βοηθάς και μου συμπαραστέκεσαι πάντα σε κάθε βήμα της ζωής μου. Επίσης, σε ευχαριστώ για την κατανόησή που έδειξες και τη στήριξη που μου παρείχες, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια των τελευταίων μηνών της προσπάθειάς μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων συμπλόκων του Eu(III) που παρουσιάζουν ενισχυμένες φωτοφυσικές ιδιότητες. Οι υποκαταστάτες, οι οποίοι επιλέχθηκαν να συντεθούν για να συμπλοκοποιηθούν στη συνέχεια με το Eu(III) είναι 1,2,4-τριαζινικά παράγωγα, τα οποία σταθεροποιούν το μεταλλοϊόν μέσω της χηλικής τους δέσμευσης από άτομα αζώτου. Τα οργανικά μόρια απορροφούν ισχυρά στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και συγκεκριμένα στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους και ορατού. Η ένταξη των υποκαταστατών στο μεταλλικό κέντρο ενισχύει σε πολύ μεγάλο βαθμό τη φωταύγεια του τρισθενούς ευρωπίου, μέσω της μεταφοράς ενέργειας που πραγματοποιείται από το οργανικό μόριο προς το μεταλλοιόν.

Αρχικά παρασκευάστηκαν οι ετεροκυκλικοί αζω-υποκαταστάτες, η συμπλοκοποίηση των οποίων με Eu(III) οδήγησε στη σύνθεση μίας νέας σειράς μονοπυρηνικών και διπυρηνικών ενώσεων. Ο χαρακτηρισμός της δομής των συμπλόκων στη στερεά κατάσταση πραγματοποιήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους, ενώ στο διάλυμα με φασματοσκοπίες παραμαγνητικού πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ορατού υπεριώδους και φθορισμού. Από τη διευθέτηση των συμπλόκων στο χώρο διαπιστώθηκε η ανάπτυξη ισχυρών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (π-stacking, δεσμοί υδρογόνου), οι οποίες εμπλέκουν πυριδινικούς και τριαζινικούς αρωματικούς δακτυλίους γειτονικών μορίων. Η ύπαρξη των αλληλεπιδράσεων αυτών διαπιστώθηκε και στο διάλυμα, α) από την έντονη εξάρτηση της χημικής μετατόπισης των αρωματικών πρωτονίων με τη μεταβολή της συγκέντρωσης και β) από την μετατόπιση του μέγιστου της κορυφής διέγερσης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος με αύξηση της συγκέντρωσης.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων, από την οποία λήφθηκαν σημαντικά συμπεράσματα που σχετίζονται με τα δομικά χαρακτηριστικά των υποκαταστατών–συμπλόκων. Τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων του Eu(III) παρουσίασαν κορυφές με υψηλούς συντελεστές μοριακής απορρόφησης, υποδηλώνοντας την ικανότητα των τελευταίων να απορροφούν ισχυρά στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους και ορατού. Από τη φασματοσκοπία φωσφορισμού των συμπλόκων παρατηρήθηκε η ενίσχυση των κορυφών εκπομπής που προέρχονται από τις μεταπτώσεις των f τροχιακών του Eu(III) επιβεβαιώνοντας έτσι τη μεταφορά ενέργειας που επιτυγχάνεται από τα 1,2,4-τριαζινικά παράγωγα (antenna effect). Η υποκατάσταση των τριαζινικών πρωτονίων με φαινυλο-ομάδες ενίσχυσε τη φωταύγεια των συμπλόκων λόγω της ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας από τις φαινυλομάδες προς τον τριαζινικό δακτύλιο. Η ύπαρξη ηλεκτροαρνητικών ομάδων στις φαινυλομάδες είχε ως αποτέλεσμα

την εξασθένιση του φωσφορισμού. Ακόμη βρέθηκε πως ο σχηματισμός συσσωματωμάτων στα πυκνά διαλύματα των συμπλόκων προκαλεί εξασθένιση της φωταύγειας, μειώνοντας έτσι τις αποδόσεις φωσφορισμού. Οι καλύτερες φωτοφυσικές ιδιότητες (φωταύγεια, απόδοση φωσφορισμού, χρόνος ημιζωής) εμφανίζονται στα σύμπλοκα C_1 και C_{11}.

Η διαλεύκανση του μηχανισμού της ενίσχυσης και απόσβεσης του φωσφορισμού διερευνήθηκε με την πραγματοποίηση DFT/B3LYP θεωρητικών υπολογισμών σε επίπεδο 6-31G(d) στα μόρια των τριαζινικών υποκαταστατών. Όπως φάνηκε από την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των HOMO και LUMO μοριακών τροχιακών, η ενδομοριακή ηλεκτρονιακή μετάπτωση μεταφοράς φορτίου (ILCT) από τους βενζολικούς στον τριαζινικό δακτύλιο ($\pi p \rightarrow \pi p$), καθώς επίσης και η $\sigma p \rightarrow \pi p$ μετάπτωση στο τριαζινικό δακτύλιο επηρεάζουν τη φωταύγεια των συμπλόκων. Τέλος από τις μελέτες εναπόθεσης των συμπλόκων της εργασίας που πραγματοποιήθηκαν σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες, διαπιστώθηκε η ικανότητά τους να ενισχύουν τις αποδόσεις των κυψελίδων μέχρι και 26% στο ρεύμα και 8% στο δυναμικό της κυψελίδας.

ABSTRACT

Here in, we describe the synthesis and characterization of new Eu(III) complexes with enhanced photophysical properties are described. The 1,2,4-triazine derivatives have been chosen as ligands, in order to stabilize the lanthanide ion through chelate ligation of the N atoms. The chromophores show strong absorption at UV-Vis region. The coordination of the ligands with Eu(III) enhances its photoluminescence in a great degree via the energy transfer from the organic molecule to the metal ion.

Initially, the N-ligands have been prepared and characterized. Their complexation with Eu(III) led to the isolation of new mono- and dinuclear compounds. The determination of the structure of the complexes in the solid state has been performed by single crystal X-ray crystallography. The complexes have been also characterized by ^{1}H–NMR, UV-Vis and photoluminescence spectroscopies. The packing arrangements of the compounds reveal strong intermolecular interactions (π-stacking, H-bonds), which involve pyridine and triazine rings of the neighbouring molecules. These interactions exist also in solution as confirmed by a) the strong dependence of the chemical shifts of the aromatic protons with the variation of concentration and b) the red-shift of the excitation peaks with the increase of the concentration.

The photophysical studies of the complexes show high values of molecular coefficients. Consequently, strong absorption can be observed at UV-Vis. The photoluminescence spectroscopy shows enhance f-f transitions of Eu(II), confirming the strong antenna effect. The substitution of triazine protons with phenyl groups increases the luminescence of the complexes due to the intra-molecular energy transfer from the phenyl groups to the triazine ring. In contrast, the substitution of the H atoms of the triazine ring with electronegative groups resulted in the decrease of luminescence. In addition, the aggregation of the molecules in highly concentrated solutions causes also the decrease of the luminescence and the quantum yields. The optimum photophysical properties (luminescence, quantum yields, life-times) have been observed for complexes C_1 and C_{11}.

The mechanism of enhancement and quenching of the luminescence has been investigated by DFT/B3LYP calculation were performed on the triazine ligands. The 6-31G(d) basis sets were used for all atoms. From the electron density of the HOMO and LUMO molecular orbitals, it can be observed the intra-molecular charge transfer from the phenyl to the triazine ring (πp→πp) as well as the σp→πp transition of the triazine ring affect strongly the luminescence of the complexes. Finally, the complexes were used as solar concentrator to photovoltaic cells and the results indicate their capability to enchance the yields of the photovoltaic cells up to 26% of the photocurrent and 8% of the photovoltage.

<u>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</u>

		Σελ.
	Υπεύθυνη δήλωση	*i*
	Ευχαριστίες	*ii*
	Περίληψη	*iv*
	Abstract	*vi*
	Περιεχόμενα	*viii*
	Κατάλογος Σχημάτων	*xi*
	Κατάλογος Πινάκων	*xxii*
	Πίνακας Συντμήσεων και συμβόλων	*xxiv*
1.	**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**	**1**
1.1	**ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΛΑΝΘΑΝΙΔΩΝ**	**4**
1.1.1	Γενικά Χαρακτηριστικά	4
1.1.2	Λανθανιδική συστολή	5
1.1.3	Χημεία ένταξης λανθανιδικών συμπλόκων	6
1.1.4	Χηλική ένταξη	7
1.2	**ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΤΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ–ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΥ**	7
1.2.1	Διάγραμμα Jabłoński	7
1.2.2	Φωσφορισμός των λανθανιδικών ιόντων	10
1.2.3	Φωσφορισμός των λανθανιδικών συμπλόκων – Ενίσχυση φωτοφυσικών ιδιοτήτων του Ln(III), μέσω φαινομένου αντένας (antenna effect)	11
1.3	**ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ**	17
1.4	**ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ**	**18**
1.4.1	Αντικατάσταση των ομάδων $–CH_3$ με $–CF_3$	18
1.4.2	Επίδραση των ουδέτερων υποκαταστατών	21
1.4.3	Αρωματικοί αζωτούχοι υποκαταστάτες	25
1.4.4	Απόσβεση του φωσφορισμού των συμπλόκων	29
1.5	**ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ (AGGREGATES)**	**32**
1.6	**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΡΙΣΘΕΝΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ**	**34**

1.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 36
1.7.1 Βιοαναλυτική έρευνα 37
1.7.2 Παράγοντες ευκρίνειας στο MRI 37
1.7.3 Οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (OLEDS) 40
1.7.4 Φωτοβολταϊκές κυψελίδες (solar cells) 43
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 47
2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ 47
2.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ 47
2.2.1 Σύνθεση υποκατεστημένων μορίων υδραζιδίνης 48
2.2.2 Σύνθεση υποκατεστημένων βενζυλίων 50
2.2.3 Σύνθεση υποκατεστημένων παραγώγων 1,2,4-τριαζίνης 54
2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 60
2.3.1 Σύνθεση μονοπυρηνικών λανθανιδικών συμπλόκων 60
2.3.2 Σύνθεση διπυρηνικών λανθανιδικών συμπλόκων 61
2.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ 65
2.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis) 65
2.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ-ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΥ 66
2.7 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ 68
2.8 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ HOMO ΚΑΙ LUMO ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ ΤΩΝ ΤΡΙΑΖΙΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ 68
2.9 ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ 69
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ 70
3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ 70
3.1.1 Σύνθεση βενζολικών παραγώνων 70
3.1.2 Σύνθεση υδραζιδινικών παραγώγων 70
3.1.3 Σύνθεση 1,2,4–τριαζινικών υποκαταστατών 71
3.1.4 Σύνθεση τρισθενών λανθανιδικών συμπλόκων 72
3.1.5 Σταθερότητα των συμπλόκων στο διάλυμα 73
3.1.6 Cis↔Trans ισορροπία των συμπλόκων στο διάλυμα 74
3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΣΤΗ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ – ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ–Χ 76
3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis) 109
3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ-ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΥ 122
3.4.1 Φασματοσκοπία φθορισμού των υποκαταστατών (Fluorescence) **122**

3.4.2	Φασματοσκοπία φωσφορισμού των συμπλόκων (Luminescence)	127
3.4.2.1	Επίδραση της υποκατάστασης με ηλεκτραρνητικά/ές άτομα /ομάδες	132
3.4.2.2	Επίδραση της υποκατάστασης του πυριδινικού δακτυλίου	138
3.4.2.3	Μονοχηλικοί και διχηλικοί υποκαταστάτες	142
3.4.2.4	Επίδραση των αρωματικών δακτυλίων	149
3.4.2.5	Μονοπυρηνικά και Διπυρηνικά σύμπλοκα	156
3.4.2.6	Επίδραση της συγκέντρωσης στα φάσματα διέγερσης των συμπλόκων	158
3.4.2.7	Σύγκριση των συμπλόκων του Eu(III) και του Gd(III)	173
3.4.2.8	Επίδραση των ελεύθερων υποκαταστατών στα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων	178
3.4.2.9	Επίδραση της συγκέντρωσης στα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων του Eu(III)	181
3.4.2.10	Εύρεση κρίσιμης συγκέντρωσης ($C_{aggr.}$) των συμπλόκων του Eu(III)	184
3.4.2.11	Κατασκευή ενεργειακού διαγράμματος του συμπλόκου C_1	191
3.5	**ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ**	**194**
3.5.1	Οργανικοί υποκαταστάτες	194
3.5.2	Λανθανιδικά σύμπλοκα	204
3.6	**ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ**	**210**
3.6.1	Υπολογισμός HOMO και LUMO ενεργειακών τροχιακών των τριαζινικών υποκαταστατών	210
3.6.2	Επίδραση των HOMO, LUMO μοριακών τροχιακών και των S_1, S_2 καταστάσεων στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων	220
3.7	**ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ**	**227**
4.	**ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**	**231**
5.	**ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**	**235**
6.	**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**	**238**

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

		Σελ.
Σχήμα 1.1	Ιονικές ακτίνες τρισθενών λανθανιδικών ιόντων ως αποτέλεσμα της λανθανιδικής συστολής.	5
Σχήμα 1.2	Σχηματική απεικόνιση του διαγράμματος Jabłoński.	8
Σχήμα 1.3	Α) Ενεργειακό διάγραμμα Frank-Condon. Β) Σχηματική απεικόνιση μετατόπισης Stoke's.	10
Σχήμα 1.4	Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο, συμπλόκου του Eu(III). Η συνεχόμενη γραμμή αναπαριστά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συνοδεύονται με ταυτόχρονη εκπομπής ακτινοβολίας, ενώ με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται οι μη-ακτινοβόλες διεργασίες.	13
Σχήμα 1.5	Ενεργειακό διάγραμμα Dieke των τρισθενών λανθανιδικών ιόντων.	14
Σχήμα 1.6	Σχηματική απεικόνιση των συμπλόκων Eu(III)—(β-δικετόνης)—topo.	19
Σχήμα 1.7	Σχηματική απεικόνιση των τριών συμπλόκων του Eu(III) Α-Γ της βιβλιογραφίας.	21
Σχήμα 1.8	Σχηματική απεικόνιση των συμπλόκων α) του τύπου $Eu(NTA)_3nL$, β) $Eu(NTA)_3$·p-tolyl—DAB και γ) $Eu(NTA)_3$·o-tolyl—DAB της βιβλιογραφίας.	22
Σχήμα 1.9	Σχηματική απεικόνιση τριών ενώσεων του τύπου $Eu(bzac)_3nL$ της βιβλιογραφίας.	23
Σχήμα 1.10	Σχηματική απεικόνιση τεσσάρων συμπλόκων του τύπου $Eu(TTA)_3nL$ της βιβλιογραφίας.	24
Σχήμα 1.11	Σχηματική απεικόνιση αζωτούχων αρωματικών υποκαστατών της βιβλιογραφίας.	26
Σχήμα 1.12	Σχηματική απεικόνιση των συμπλόκων του Eu(III) $[Eu(hfac)_3(tptz)]$ και $[Eu(hfac)_2(H_2O)(EtOH)(tptz)][CF_3CO_2^-]$. Φάσματα απορρόφησης των ενώσεων $[Eu(hfac)_3(tptz)]$, hfac και tptz σε διχλωρομεθάνιο (T=25º C).	27
Σχήμα 1.13	Σχηματική απεικόνιση συμπλόκων του Eu(III).	28
Σχήμα 1.14	Σχηματική απεικόνιση των συμπλόκων του Eu(III), $[Eu(TTA)_3dpbt]$ και $[Eu(TTA)_3dmbpt]$ της βιβλιογραφίας.	28
Σχήμα 1.15	Σχηματική απεικόνιση της δομής λανθανιδικών συμπλόκων του τερφαινυλενικού υποκαταστάτη.	30
Σχήμα 1.16	Σχηματική απεικόνιση Α) της δομή του υποκαταστάτη και Β) των φασμάτων εκπομπής τεσσάρων συμπλόκων του Eu(III) της βιβλιογραφίας.	31
Σχήμα 1.17	Μοριακές δομές παράγωγων ενώσεων της κυανιδίνης που σχηματίζουν J–συσσωματώματα.	32
Σχήμα 1.18	Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων ενός μονομερούς συμπλόκου της εργασίας, καθώς και δύο διαφορετικού είδους συσσωματωμάτων. Τα μικρά διανύσματα αναπαριστούν διεγερμένες διπολικές ροπές των χρωμοφόρων ομάδων που αλληλεπιδρούν.	33
Σχήμα 1.19	Σχηματική απεικόνιση των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων του τρισθενούς ευρωπίου α) $[Eu(Cl)phen_2(H_2O)_3]{\bullet}Cl_2{\bullet}H_2O$ (1), β) $[Eu(Cl)_2phen_2(H_2O)_2]{\bullet}Cl{\bullet}H_2O$ (2) και γ) $[Eu(Cl)_2phen(H_2O)_4]{\bullet}Cl{\bullet}H_2O$ (3). Παρατηρείται την ανάπτυξη π-stacking αλληλεπιδράσεων μεταξύ	35

	των αρωματικών ομάδων του υποκαταστάτη της phen.	
Σχήμα 1.20	Φάσματα διέγερσης των ενώσεων a) $[Eu(Cl)phen_2(H_2O)_3]•Cl_2•H_2O$ (1), b) $[Eu(Cl)_2phen_2(H_2O)_2]•Cl•H_2O$ (2) και c) $[Eu(Cl)_2phen(H_2O)_4]•Cl•H_2O$ (3) στους 77 K.	36
Σχήμα 1.21	Σχηματική παράσταση του μηχανισμού αποδιέγερσης σε υδατικό διάλυμα με χρήση χηλικού συμπλόκου του Gd(III) ως παράγοντα ευκρίνειας.	38
Σχήμα 1.22	Σχηματική απεικόνιση της δομής χηλικών συμπλόκων του Gd(III), εγκεκριμένων για χρήση στο MRI.	39
Σχήμα 1.23	Βασική δομή ενός κελιού OLED.	41
Σχήμα 1.24	Σχηματική απεικόνιση συμπλόκων του Eu(III) με β-δικετόνες, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή OLEDs.	43
Σχήμα 1.25	Γραφική παράσταση της κατανομής της ηλιακής ενέργειας και το φάσμα απόκρισης του πυριτίου.	44
Σχήμα 1.26	Φαινομένο “αντένας” σε σύμπλοκο του Eu(III) με οργανικούς υποκαταστάτες δικετόνης και διπυριδίνης.	46
Σχήμα 2.1	Σχηματική αναπαράσταση της γενικής συνθετικής πορείας των οργανικών ενώσεων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής εργασίας.	48
Σχήμα 2.2	Σχηματική απεικόνιση της μοριακής δομής των υποκατεστημένων μοριών υδραζίδινης που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία και συντομογραφία τους.	48
Σχήμα 2.3	Υποκατεστημένα παράγωγα βενζυλίου (B_1-B_5) και συντομογραφία τους.	50
Σχήμα 2.4	1,2,4-Τριαζινικά παράγωγα που συντέθηκαν στην παρούσα διδακτορική εργασία και συντομογραφία τους.	54
Σχήμα 2.5	Τεχνικές ανάπτυξης μονοκρυστάλλων.	65
Σχήμα 2.6	Σχηματική απεικόνιση φωτοβολταϊκής κυψελίδας, στην οποία έχει εναποτεθεί σύμπλοκο του Eu(III).	69
Σχήμα 3.1.1	Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αλδοολικής συμπύκνωσης (σύνθεση βενζολικών παραγώγων).	70
Σχήμα 3.1.2	α) Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού σύνθεσης των υδραζιδινικών παραγώγων. β) Πιθανά παραπροϊόντα της αντίδρασης.	71
Σχήμα 3.1.3	Μηχανισμός σύνθεσης των 1,2,4–τριαζινικών υποκαταστατών της εργασίας.	71
Σχήμα 3.1.4	Στρατηγική σύνθεσης της διπυρηνικής ένωσης $[Eu_2(L_1)_2(CF_3COO)_2(μ–CF_3COO)_4(H_2O)_2]$ (αριστερά) και της αντίστοιχης μονοπυρηνικής του Eu(III) $[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]$ (δεξιά).	73
Σχήμα 3.2.1	Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]•CH_3CN$ (C_1). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου. Τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου P-1. Μοναδιαία κυψελίδα: a=17.2460(4), b=17.6527(4), c=18.0951(4) Å και $α≠β≠γ≠90^o$.	76
Σχήμα 3.2.2	Διαμοριακές π-π stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων, που παρατηρούνται κατά το πακετάρισμα του συμπλόκου C_1	82

της εργασίας α) στον άξονα b και β) στον άξονα c.

Σχήμα 3.2.3 α) Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_2)_2(NO_3)_3]$•H_2O•$3CH_3CN$ (C_2). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου. 83
Τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου P-1. Μοναδιαία κυψελίδα: a=17.571(5), b=17.679(5), c=18.356(5) Å κα α≠β≠γ≠90º.
Ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων του C_2 στη στερεά κατάσταση β) centroid–centroid (προβολή στον άξονα c) και γ) centroid–C πυριδίνης.

Σχήμα 3.2.4 Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_3)_2(NO_3)_3]$•$4H_2O$ (C_3). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου. 87
Τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου P-1. Μοναδιαία κυψελίδα: a=10.7107(3), b=15.2983(4), c=16.5606(4) Å και α≠β≠γ≠90º.

Σχήμα 3.2.5 Διαμοριακές π-π stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών ομάδων του συμπλόκου C_3. 88

Σχήμα 3.2.6 α) Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_5)_2(NO_3)_3]$•H_2O•$3CH_3CN$ (C_5). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου. 90
Τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου P-1. Μοναδιαία κυψελίδα: a=16.5348(7), b=17.9790(7), c=18.7131(9) Å και α≠β≠γ≠90º.
β) Διαμοριακές π-π stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων, που παρατηρούνται κατά το πακετάρισμα του ναφθαλενικού υποκατεστημένου συμπλόκου C_5 (προβολή στον άξονα a).

Σχήμα 3.2.7 α) Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του μονουποκατεστημένου συμπλόκου $[Eu(L_7)(NO_3)_3(H2O)2]$•$2H_2O$•$2CH_3CN$ (C_7). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου. 94
Μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου $P2_1/n$. Μοναδιαία κυψελίδα: a=9.8746(4), b=10.6005(5), c=31.7171(13) Å και α=γ=90º, β≠90º.
β) Μοριακή διάταξη της κρυσταλλικής δομής του C_7 στο χώρο, όπου γίνονται διακριτοί οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου μέσω των δύο ενταγμένων μορίων νερού στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του μετάλλου.

Σχήμα 3.2.8 Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_9)_2(NO_3)_3]$ (C_9). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου. 97
Μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου I2/α. Μοναδιαία κυψελίδα: a=21.052(8), b=8.6098(15), c=25.785(4) Å και α=γ=90º, β≠90º.

Σχήμα 3.2.9 Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις του συμπλόκου C_9 στη στερεά κατάσταση, μεταξύ α) των κινολινικών ομάδων και β) των βενζολικών με τους τριαζινικούς δακτυλίους. 97

Σχήμα 3.2.10 Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_{11})_2(NO_3)_2](NO_3)$ (C_{11}). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου. 100

	Μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου $P2_1/n$. Μοναδιαία κυψελίδα: a=18.262(4), b=14.303(3), c=26.184(4) Å και α=γ=90º, β≠90º.	
Σχήμα 3.2.11	Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις του συμπλόκου C_{11} στη στερεά κατάσταση. Ισχυρές π-π stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ πυριδινικών και τριαζινικών αρωματικών δακτυλίων.	101
Σχήμα 3.2.12	Κρυσταλλική δομή του (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu_2(L_1)_2(CF_3COO)_2(μ–CF_3COO)_4(H_2O)_2]$ (C_{18}). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου. Μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου $P2_1/n$. Μοναδιαία κυψελίδα: a=9.1713(10), b=9.1776(15), c=33.685(4) Å και α=γ=90º, β≠90º.	103
Σχήμα 3.2.13	Τρισδιάστατη απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου C_{18}, όπου παρουσιάζονται οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου της ένωσης.	104
Σχήμα 3.3.1	Φάσματα απορρόφησης α) του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 και του συμπλόκου C_1, β) των τρισθενών συμπλόκων του Eu(III), Sm(III), Tb(III) και Gd(III) με την τριαζίνη L_1 σε CH_2Cl_2 ($C=5\times10^{-5}$ M).	111
Σχήμα 3.3.2	Φάσματα απορρόφησης των τριαζινικών υποκαταστατών L_2—L_{17} και των αντίστοιχων συμπλόκων του Eu(III) C_2—C_{17} σε CH_2Cl_2.	112
Σχήμα 3.3.3	Φάσματα απορρόφησης α) του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 και του διπυρηνικού συμπλόκου C_{18}, β) του τριαζινικού υποκαταστάτη L_{11} και του διπυρηνικού συμπλόκου C_{21} (CH_2Cl_2).	114
Σχήμα 3.3.4	Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (CH_2Cl_2) των συμπλόκων του Eu(III) α) C_1, C_{18} και β) C_{11}, C_{21} και σύγκριση μεταξύ τους.	115
Σχήμα 3.3.5	Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (CH_2Cl_2) των λανθανιδικών συμπλόκων C_{23}, C_{25} και C_{43} και σύγκριση μεταξύ τους.	116
Σχήμα 3.3.6	Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2) των τριαζινικώνυποκαταστατών α) L_1, L_2, L_3 και β) L_{11}, L_{12}, L_{13} και σύγκριση μεταξύ τους.	117
Σχήμα 3.3.7	Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2) των τριαζινικών Υποκαταστατών L_1, L_7 και L_9 και σύγκριση μεταξύ τους.	117
Σχήμα 3.3.8	Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2) των τριαζινικών υποκαταστατών α) L_1, L_5, L_{11} και β) L_8, L_{10}, L_{16}.	118
Σχήμα 3.3.9	Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2) των τριαζινικών υποκαταστατών α) L_1, L_6 και β) L_{11}, L_{17} και σύγκριση μεταξύ τους.	119
Σχήμα 3.3.10	Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2) των τριαζινικών υποκαταστατών L_{11} και L_{15} και σύγκριση μεταξύ τους.	119
Σχήμα 3.3.11	Φάσματα απορρόφησης υψηλής συγκέντρωσης των τριαζινικών υποκαταστατών α) L_1–L_6 και β) L_{11}–L_{17} και σύγκριση μεταξύ τους (CH_2Cl_2).	120
Σχήμα 3.3.12	Φάσματα απορρόφησης υψηλής συγκέντρωσης των υποκαταστατών L_1, L_7 και L_9.	121
Σχήμα 3.4.1	Φάσματα διέγερσης και εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 σε εύρος συγκεντρώσεων 5×10^{-2}–5×10^{-4} M (ex.slit=10.00nm &	122

em.slit=10.00nm).
Σχήμα 3.4.2 Φάσματα διέγερσης και εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 σε εύρος συγκεντρώσεων 5×10^{-3}–10^{-5} M (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm). 123
Σχήμα 3.4.3 Σύγκριση του φάσματος απορρόφησης με τα φάσματα διέγερσης τεσσάρων συγκεντρώσεων του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος εκπομπής (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm). 124
Σχήμα 3.4.4 Φάσματα α) διέγερσης και β) εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-6} M (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm). 125
Σχήμα 3.4.5 Φάσματα α) διέγερσης και β) εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 στις συγκεντρώσεις 5×10^{-4} και 5×10^{-5} M (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm). 126
Σχήμα 3.4.6 Φάσμα απορρόφησης του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 και σύγκριση με τα φάσματα διέγερσης της ένωσης σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm). 126
Σχήμα 3.4.7 Φάσματα απορρόφησης και διέγερσης των τριαζινικών υποκαταστατών α) L_6 και β) L_{13} σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-5} M και 10^{-3}–10^{-5} M αντίστοιχα (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm). 127
Σχήμα 3.4.8 Φάσματα εκπομπής των συμπλόκων C_1 (κόκκινη γραμμή), C_{22} (ροζ γραμμή) και C_{24} (πράσινη γραμμή), συγκέντρωσης 10^{-3} M και σύγκριση μεταξύ τους (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm). 129
Σχήμα 3.4.9 Χαρακτηριστικό έντονο κόκκινο χρώμα που οφείλεται στην εκπομπή συμπλόκων του Eu(III). Φωσφορισμός του κρυσταλλικού στερεού καθώς και διαλύματος ακετονιτριλίου της ένωσης $[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]$ ύστερα από διέγερση σε λάμπα UV (365nm). 130
Σχήμα 3.4.10 α) Συσχέτιση των ενεργειακών επιπέδων συντονισμού των λανθανιδικών ιόντων Eu(III), Tb(III) και Sm(III) με την τριπλά διεγερμένη ($^3T_1$) ενεργειακή κατάσταση του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1. β) Ενεργειακό διάγραμμα της σχάσης (Stark splitting) των φασματικών όρων ^7F_J (J=0-4) και ^5D_J (J=0-2) Eu(III) για σύμπλοκο χαμηλής συμμετρίας. 132
Σχήμα 3.4.11 Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) του συμπλόκου C_2, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm). 133
Σχήμα 3.4.12 Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) του συμπλόκου C_3, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=2.00nm & em.slit=2.00nm). 134
Σχήμα 3.4.13 Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_1, C_2, C_3. Στο σχήμα πάνω δεξιά παρουσιάζεται το φάσμα διέγερσης της ένωσης C_3 με ex. & em. slit=2.00nm, ούτως ώστε να δύναται η σύγκριση μεταξύ τους (C=2×10^{-4} M). 135
Σχήμα 3.4.14 Επίδραση των δεσμών μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και των τριαζινικών υποκαταστατών στις φωτοφυσικές ιδιότητες των 136

137συμπλόκων.

Σχήμα 3.4.15 Διάγραμμα συσχέτισης της φωταύγειας των συμπλόκων C_1, C_2, C_3, C_5, C_{11} και C_{18} με το μέσο όρο της απόστασης του δεσμού Eu(III)–$N_{τριαζίνης}$. 137

Σχήμα 3.4.16 Φάσματα διέγερσης και εκπομπής των μονοχηλικά ενταγμένων συμπλόκων C_1, C_2 και C_3 α) σε συγκέντρωση 10^{-5} M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm) και β) στη στερεά κατάσταση (ex.slit=0.20nm & em.slit=0.20nm). 137

Σχήμα 3.4.17 Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) του συμπλόκου C_7, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm). 139

Σχήμα 3.4.18 Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) της μοναδικής trans υποκατεστημένης ένωσης C_9 της εργασίας, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm). 140

Σχήμα 3.4.19 Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_1, C_7 και C_9 σε συγκέντρωση διαλύματος 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm). 141

Σχήμα 3.4.20 Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) του συμπλόκου C_{11}, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm). 143

Σχήμα 3.4.21 Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_1 και C_{11} σε συγκέντρωση διαλύματος 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm). 144

Σχήμα 3.4.22 Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_2 και C_{12}, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm). 145

Σχήμα 3.4.23 Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_3 και C_{13}, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=2.00nm & em.slit=2.00nm). 146

Σχήμα 3.4.24 Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_1, C_2, και C_3, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M. Τα φάσματα της ένωσης C_{13} μελετήθηκαν με ex. & em. slit=2.00nm, ούτως ώστε να δύναται η σύγκριση μεταξύ τους. 147

Σχήμα 3.4.25 Φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων C_{11}, C_{12}, C_{13} στη στερεά κατάσταση (ex.slit=0.20nm & em.slit=0.20nm). 147

Σχήμα 3.4.26 Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_{11} και C_{15}, σε συγκέντρωση διαλύματος 10^{-5} M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). 148

Σχήμα 3.4.27 Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) του συμπλόκου C_5, συγκέντρωσης 10^{-4} M (ex.slit=2.00nm & em.slit=2.00nm). 149

Σχήμα 3.4.28 Φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Eu(III) C_1 και C_5, συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2). 150

Σχήμα 3.4.29 Φάσματα α) διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_5 και του υποκαταστάτη L_5 και β) διέγερσης του συμπλόκου C_5 σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος εκπομπής (C=10^{-5} M). 151

Σχήμα 3.4.30 Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) του συμπλόκου C_6, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). 153

Σχήμα 3.4.31 Φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων C_1 και C_6 της εργασίας, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). 154

Σχήμα 3.4.32 Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) του συμπλόκου C_{17}, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm). 155

Σχήμα 3.4.33 Φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων α) C_6 και C_{17}, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm) και β) C_{11} και C_{17}, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (CH_2Cl_2, ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm). 156

Σχήμα 3.4.34 Φάσματα α) διέγερσης και β) εκπομπής των μονοπυρηνικών (C_1,C_{11}) και διπυρηνικών (C_{18},C_{21}) συμπλόκων της εργασίας, συγκέντρωσης 10^{-3} M (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). 157

Σχήμα 3.4.35 Φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_1 σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις και σύγκριση μεταξύ τους (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). 159

Σχήμα 3.4.36 Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του συμπλόκου C_1, συγκεντρώσεων 10^{-5} και 5×10^{-5} M αντίστοιχα και σύγκριση μεταξύ τους. 160

Σχήμα 3.4.37 α) Φάσμα διέγερσης στη στερεά κατάσταση της μονοπυρηνικής ένωσης C_1 (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Σύγκριση των φασμάτων διέγερσης, στερεάς κατάστασης, με τα αντίστοιχα φάσματα διαλυμάτων του συμπλόκου C_1 (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). 161

Σχήμα 3.4.38 Φάσματα διέγερσης των συμπλόκων Eu(III) της εργασίας α) C_2 και γ) C_3 σε 4 και 5 διαφορετικές συγκεντρώσεις αντίστοιχα (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). 162

Σχήμα 3.4.39 α) Φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_5 σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις ((CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm) και β) Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_5 σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης. 164

Σχήμα 3.4.40 α) Φάσματα διέγερσης της μονοπυρηνικής ένωσης C_9 σε 4 διαφορετικές συγκεντρώσεις (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_9, συγκεντρώσεων 5×10^{-5} M και σύγκριση μεταξύ τους. 165

Σχήμα 3.4.41 Κανονικοποιημένα φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_9 στη στερεά κατάσταση και σε εύρος συγκεντρώσεων 2×10^{-4}–5×10^{-5} M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). 165

Σχήμα 3.4.42 α) Φάσματα διέγερσης της μονοπυρηνικής ένωσης C_6 στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_6, σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης και σύγκριση μεταξύ τους. 166

Σχήμα 3.4.43 α) Φάσματα διέγερσης της μονοπυρηνικής ένωσης C_{17} σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_{17}, σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης και σύγκριση μεταξύ τους. 167

Σχήμα 3.4.44 α) Κανονικοποιημένο φάσμα διέγερσης του συμπλόκου C_{17} σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–10^{-5} M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) 168

	Φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_{17}, στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).	
Σχήμα 3.4.45	Φάσματα διέγερσης, χαμηλής συγκέντρωσης, των μονοπυρηνικών ενώσεων C_6, C_9 και C_{17} και σύγκριση μεταξύ τους. (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).	169
Σχήμα 3.4.46	Φάσματα διέγερσης των συμπλόκων Eu(III) της εργασίας α) C_{11}, γ) C_{12}, ε) C_{13} και ζ) C_{15}, σε διάφορες συγκεντρώσεις (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm για τις ενώσεις C_{11} και C_{12} και ex.slit=2.00nm & em.slit=2.00nm για τις ενώσεις C_{13} και C_{15}). Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης των ενώσεων β) C_{11}, δ) C_{12}, στ) C_{13} και ζ) C_{15}, σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης.	170
Σχήμα 3.4.47	Φάσματα διέγερσης του διπυρηνικού συμπλόκου C_{18} της εργασίας σε επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).	171
Σχήμα 3.4.48	α) Φάσματα διέγερσης στη στερεά κατάσταση της μονοπυρηνικής και διπυρηνικής ένωσης C_1 και C_{18} αντίστοιχα (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). Σύγκριση των φασμάτων διέγερσης, στερεάς κατάστασης, με τα αντίστοιχα φάσματα διαλυμάτων του συμπλόκου C_{18} (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).	172
Σχήμα 3.4.49	α) Φάσματα διέγερσης της διπυρηνικής ένωσης C_{21} σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_{21} σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης.	173
Σχήμα 3.4.50	Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) του συμπλόκου C_{26} της εργασίας στις συγκεντρώσεις 10^{-3}–10^{-5} M και σύγκριση μεταξύ τους (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm).	174
Σχήμα 3.4.51	Σύγκριση των φασμάτων διέγερσης των λανθανιδικών συμπλόκων C_1 (μαύρη γραμμή) και C_{26} (μπλε γραμμή) και των φασμάτων εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_6 (κόκκινη γραμμή) και του συμπλόκου C_{26} (πράσινη γραμμή) σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–10^{-5} M.	175
Σχήμα 3.4.52	Σύγκριση των φασμάτων διέγερσης των λανθανιδικών συμπλόκων C_{11} (μαύρη γραμμή) και C_{36} (μπλε γραμμή) και των φασμάτων εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_{17} (κόκκινη γραμμή) και του συμπλόκου C_{36} (πράσινη γραμμή) σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–10^{-5} M.	176
Σχήμα 3.4.53	Σύγκριση των φασμάτων διέγερσης των λανθανιδικών συμπλόκων C_3 (μαύρη γραμμή) και C_{28} (μπλε γραμμή) και των φασμάτων εκπομπής της τριαζίνης L_3 (κόκκινη γραμμή) και του συμπλόκου C_{28} (πράσινη γραμμή) σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–5×10^{-6} M.	177
Σχήμα 3.4.54	Φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_1 της εργασίας παρουσία α) 10% $Eu(NO_3)\bullet5H_2O$ & L_1, β) 50% $Eu(NO_3)\bullet5H_2O$ & L_1 και γ) 90% $Eu(NO_3)\bullet5H_2O$ & L_1 (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).	179
Σχήμα 3.4.55	Φάσματα εκπομπής των συμπλόκων Eu(III) της εργασίας α) C_1 και β) C_{11} σε 6 διαφορετικές συγκεντρώσεις (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).	181

Σχήμα 3.4.56	Φάσματα εκπομπής των συμπλόκων C_1 και C_{11} στις συγκεντρώσεις α) $C=10^{-3}$ M και β) $C=10^{-5}$ M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).	184
Σχήμα 3.4.57	Σχηματική απεικόνιση του υπολογισμού του μήκους κύματος διέγερσης, άπειρης πυκνότητας, όπως λαμβάνεται από το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου στη στερεά κατάσταση.	185
Σχήμα 3.4.58	Γραφική παράσταση της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης του μονοπυρηνικού συμπλόκου C_1 σε σχέση με την αραίωσή του στο διάλυμα, καθώς και σχηματική απεικόνιση του υπολογισμού της κρίσιμης συγκέντρωσης ($C_{aggr.}$).	186
Σχήμα 3.4.59	Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης των μονοχηλικά ενταγμένων μονοπυρηνικών συμπλόκων C_1, C_2, C_3, C_5 και C_7 σε σχέση με την αραίωσή τους στο διάλυμα.	188
Σχήμα 3.4.60	Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης των διχηλικά ενταγμένων μονοπυρηνικών συμπλόκων C_{11}, C_{12}, C_{13} και C_{15} σε σχέση με την αραίωσή τους στο διάλυμα.	189
Σχήμα 3.4.61	Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης των διπυρηνικών συμπλόκων C_{18} και C_{21} σε σχέση με την αραίωσή τους στο διάλυμα. Σύγκριση με τις αντίστοιχες μονοπυρηνικές ενώσεις C_1 και C_{11}.	190
Σχήμα 3.4.62	Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης των μονοπυρηνικών συμπλόκων C_1, C_6, C_9 και C_{17} σε σχέση με την αραίωσή τους στο διάλυμα.	191
Σχήμα 3.4.63	Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων του συμπλόκου C_1 της εργασίας σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι τιμές των ενεργειακών καταστάσεων προσδιορίστηκαν πειραματικά από τα φάσματα διέγερσης της ένωσης.	192
Σχήμα 3.5.1	Μοριακή δομή και αναλυμένο φάσμα ^{1}H–NMR του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 της εργασίας, συγκέντρωσης 10^{-2} M (T=25^{o}C, $CDCl_3$).	195
Σχήμα 3.5.2	Δομές συντονισμού του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1.	196
Σχήμα 3.5.3	Φάσματα ^{1}H–NMR του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1, σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-3} M (T=25^{o}C, $CDCl_3$).	198
Σχήμα 3.5.4	Μοριακή δομή και αναλυμένο φάσμα ^{1}H–NMR του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 της εργασίας, συγκέντρωσης 10^{-2} M (T=25^{o}C, $CDCl_3$).	199
Σχήμα 3.5.5	Δομές συντονισμού του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3.	200
Σχήμα 3.5.6	Φάσματα ^{1}H–NMR του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3, σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-4} M (T=25^{o}C, $CDCl_3$).	201
Σχήμα 3.5.7	Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της χημικής μετατόπισης (Δδ) ως προς τη συγκέντρωση του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 της εργασίας (25^{o}C, $CDCl_3$).	202
Σχήμα 3.5.8	Αναλυμένο παραμαγνητικό φάσμα ^{1}H–NMR, δύο διαστάσεων (2D–COSY), του συμπλοκου C_1 της εργασίας, συγκέντρωσης 2×10^{-3} M (25^{o}C, $CDCl_3$). Η δομή της ένωσης παρατίθεται πάνω αριστερά.	205
Σχήμα 3.5.9	Φάσματα παραμαγνητικού ^{1}H–NMR του στμπλόκου C_1 σε εύρος συγκεντρώσεων 5×10^{-3} – 5×10^{-5} M.	206
Σχήμα 3.5.10	Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της χημικής μετατόπισης (Δδ) ως	207

	προς τη συγκέντρωση του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 της εργασίας (25°C, $CDCl_3$).	
Σχήμα 3.5.11	Φάσματα παραμαγνητικού ^{1}H–NMR των ενώσεων (α) $[Eu(L_2)_2(NO_3)_3]$ (C_2), (β) $[Eu(L_3)_2(NO_3)_3]$ (C_3) και (γ) $[Eu(L_{11})_2(NO_3)_3]$ (C_{11}) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.	208
Σχήμα 3.6.1	Διάγραμμα των ενεργειών, των μοριακών τροχιακών των τριαζινικών ενώσεων της εργασίας. Οι ενέργειες προσδιορίστηκαν με DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς στα μόρια των υποκαταστατών, ενώ η δομή βελτιστοποιήθηκε στην βασική κατάσταση με DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς.	212
Σχήμα 3.6.2	Σχηματική παράσταση των κυριότερων HOMO και LUMO τροχιακών, των τριαζινικών ενώσεων L_6, L_1, L_2, L_3, L_5 και L_{11} αντίστοιχα. Το σχήμα των τροχιακών προσδιορίστηκε με DFT-B3LYP/6-31*g(d) υπολογισμούς στα μόρια των υποκαταστατών. Η δομή των ενώσεων βελτιστοποιήθηκε στην βασική κατάσταση με DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς.	213
Σχήμα 3.6.3	Κανονικοποιημένο πειραματικό (μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (μπλε γραμμή) αντίστοιχα φάσμα απορρόφησης του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1.	214
Σχήμα 3.6.4	Κανονικοποιημένο πειραματικό (μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (μπλε γραμμή) αντίστοιχα φάσμα απορρόφησης του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3.	217
Σχήμα 3.6.5	Διάγραμμα των ενεργειών των επιτρεπτών σπιν μεταπτώσεων (απλές/singlets) από τους $\sigma p_{(\text{τριαζ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$ και μεταφοράς φορτίου $\pi p_{(\text{φαίνυλ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$. Οι ενέργειες με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις με την μεγαλύτερη δύναμη ταλάντωσης. Οι ενέργειες προσδιορίστηκαν με TD-DFT-B3LYP/6-31*g(d) υπολογισμούς στα μόρια των υποκαταστατών των οποίων η δομή βελτιστοποιήθηκε στην βασική κατάσταση με DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς. Οι φασματικοί όροι του Eu(III) προέρχονται από τη βιβλιογραφία.	220
Σχήμα 3.6.6	Διάγραμμα της σχετικής έντασης φωσφορισμού ως προς την διαφορά ενέργειας των τροχιακών HOMO-n ($\pi p_{-(\text{φαίνυλ})}$) και LUMO ($\pi p_{(\text{τριαζ.})}$). Η ενέργεια αυτή προσδιορίστηκε με TD-DFT-B3LYP/6-31*g(d) υπολογισμούς στα μόρια των υποκαταστατών των οποίων η δομή βελτιστοποιήθηκε στη βασική κατάσταση με DFT-B3LYP/6-31*g(d) υπολογισμούς.	221
Σχήμα 3.6.7	Διάγραμμα της σχετικής έντασης φωσφορισμού ως προς την ενέργεια της μετάπτωσης μεταφοράς φορτίου από τους αρωματικούς δακτυλίους προς τον δακτύλιο της τριαζίνης. Η προσδιορισμός της ενέργειας έγινε με TD-DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς στα μόρια των υποκαταστατών των οποίων η δομή βελτιστοποιήθηκε στη βασική κατάσταση με DFT- B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς.	222
Σχήμα 3.6.8	Διάγραμμα της σχετικής έντασης φωσφορισμού ως προς την ενέργεια της μέγιστης κορυφής στο φάσμα διέγερσης των συμπλόκων, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (CH_2Cl_2).	223

Σχήμα 3.6.9	Διάγραμμα της σχετικής έντασης φωσφορισμού ως προς την ενέργεια της μέγιστης κορυφής (λ_{max}) στο φάσμα διέγερσης των συμπλόκων στη στερεά κατάσταση.	225
Σχήμα 3.6.10	Προτεινόμενος μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας από τους τριαζινικούς υποκαταστάτες προς τα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας.	226
Σχήμα 3.7.1	α) Φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου C_1 στο διάλυμα (0.1 mM σε διαλύτη CH_2Cl_2) και σε φιλμ. Στο ένθετο (πάνω δεξιά) παρουσιάζεται η απόκριση πολυκρυσταλλικού πυριτίου. β) Φάσματα εκπομπής των τεσσάρων συμπλόκων του Eu(III), όπου Eu1=C_1, Eu2=C_7, Eu3=C_9 και Eu4=C_{11}.	227
Σχήμα 3.7.2	Σχηματική απεικόνιση φωτοβολταϊκής κυψελίδας, στην οποία έχει εναποτεθεί σύμπλοκο του Eu(III).	228
Σχήμα 3.7.3	α) Χαρακτηριστικές ρεύματος–τάσης (I–V) πολυκρυσταλλικών πυριτικών ηλιακών κυψελίδων ύστερα από εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου των τεσσάρων συμπλόκων του Eu(III). β) Χαρακτηριστικές I–V πολυκρυσταλλικών πυριτικών ηλιακών κυψελίδων ύστερα από εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου της ένωσης C_1, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (4.9-14.8mM).	229
Σχήμα 3.7.4	α) Χαρακτηριστικές I–V φωτοβολταϊκών κυψελίδων σε συνάρτηση με την αύξηση του αριθμού υμενίων του συμπλόκου C_1, συγκέντρωσης 14.8mM. β) Χαρακτηριστικές I–V φωτοβολταϊκών κυψελίδων ενός υμενίου της ένωσης C_1, σε συνάρτηση με την αύξηση του αριθμού των πλακιδίων.	230

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

		Σελ.
Πίνακας 1.1	Ηλεκτρονιακή δομή των τρισθενών λανθανιδικών ιόντων.	4
Πίνακας 1.2	Αριθμός Ένταξης και Γεωμετρία Ιόντων των Λανθανιδών.	6
Πίνακας 1.3	Χρόνοι ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων/αποδιεγέρσεων.	8
Πίνακας 1.4	Κυριότερες ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής Ln(III).	15
Πίνακας 1.5	Κυριότερες ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής συμπλοκοποιημένων λανθανιδικών ιόντων με υποκαταστάτες β-δικετόνης.	18
Πίνακας 1.6	Χαρακτηριστικές ιδιότητες των 8 συμπλόκων του Eu(III) της μελέτης (T=25ºC, C_6H_6).	20
Πίνακας 1.7	Πειραματικές τιμές του χρόνου ημιζωής (τ) της ενεργειακής κατάστασης εκπομπής $^5D_0$ και της απόδοσης φθορισμού (Φ) τεσσάρων συμπλόκων του τύπου $Eu(NTA)_3nL$ της βιβλιογραφίας.	23
Πίνακας 1.8	Πειραματικές τιμές της απόδοσης φθορισμού (Φ) και του χρόνου ημιζωής (τ) της ενεργειακής κατάστασης εκπομπής $^5D_0$, τριών συμπλόκων του τύπου $Eu(bzac)_3nL$ της βιβλιογραφίας.	24
Πίνακας 1.9	Πειραματικές τιμές της απόδοσης φωσφορισμού (Φ)και του χρόνου ημιζωής (τ) της ενεργειακής κατάστασης $^5D_0$, τεσσάρων συμπλόκων του τύπου $Eu(TTA)_3nL$.	25
Πίνακας 1.10	Σύμπλοκα των Λανθανιδίδων με αρωματικούς αζωτούχους υποκαταστάτες.	26
Πίνακας 1.11	Χρόνοι ημιζωής των συμπλόκων του Nd(III), Er(III) Yb(III) με τον τερφαινυλενικού τύπου υποκαταστάτη στην πρωτονιωμένη και δευτεριωμένη του μορφή.	31
Πίνακας 2.1	Συμβολικός και απόδοση των λανθανιδικών ενώσεις των τρισθενών ιόντων Eu, Sm, Tb και Gd που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.	62
Πίνακας 2.2	Μοριακός τύπος και στοιχειακή ανάλυση των λανθανιδικών ενώσεις των τρισθενών ιόντων Eu, Sm, Tb και Gd που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.	63
Πίνακας 3.2.1	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων C_1, C_2, C_3 και C_5.	77
Πίνακας 3.2.2	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων C_7, C_8, C_{11} και C_{18}.	78
Πίνακας 3.2.3	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_1.	80
Πίνακας 3.2.4	Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_1.	80
Πίνακας 3.2.5	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_2.	84
Πίνακας 3.2.6	Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_2.	85
Πίνακας 3.2.7	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_3.	88
Πίνακας 3.2.8	Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_3.	89
Πίνακας 3.2.9	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_5.	91
Πίνακας 3.2.10	Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_5.	91
Πίνακας 3.2.11	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_7.	95
Πίνακας 3.2.12	Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_7.	95
Πίνακας 3.2.13	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_9.	98
Πίνακας 3.2.14	Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_9.	99
Πίνακας 3.2.15	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_{11}.	102

Πίνακας 3.2.16	Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_{11}.	102
Πίνακας 3.2.17	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_{18}.	105
Πίνακας 3.2.18	Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_{18}.	106
Πίνακας 3.2.19	Ελάχιστο (min), μέγιστο (max) και μέσο μήκος των δεσμών (Å) Eu(III)–N, συμπλόκων της εργασίας. Μικρότερες παρατηρούμενες τιμές centroid-centroid και centroid-$C_{πυρυδ.}$ μεταξύ των αρωματικών ομάδων, καθώς και ελάχιστες αποστάσεις δεσμών υδρογόνου στη στερεά κατάσταση των ενώσεων.	107
Πίνακας 3.3.1	Μέγιστα απορρόφησης των τριαζινικών υποκαταστατών L_1–L_{17} και των αντίστοιχων συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας σε συγκεντρώσεις 10^{-4}–5×10^{-6} M.	109
Πίνακας 3.4.1	Πειραματικές τιμές του λόγου (α) των σχετικών εντάσεων των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ και $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$.	131
Πίνακας 3.4.2	Πειραματικές τιμές των αποδόσεων φωσφορισμού των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας, σε διάφορες τιμές συγκεντρώσεων (mole$\times$L^{-1}). Για τον υπολογισμό των αποδόσεων χρησιμοποιήθηκε το ολοκλήρωμα (F) της κυριότερης ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$.	182
Πίνακας 3.4.3	Πειραματικές τιμές, κορυφών διέγερσης των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας, στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα αντίστοιχα.	185
Πίνακας 3.4.4	Πειραματικές τιμές της κρίσιμης συγκέντρωσης ($C_{aggr.}$) και των συντελεστών συσχέτισης (R^2) των συμπλόκων του Eu(III), όπως προκύπτουν από τις γραφικές παραστάσεις $Δλ_{ex}$/Παράγοντας Αραίωσης.	187
Πίνακας 3.5.1	Πειραματικές τιμές της χημικής μετατόπισης των πρωτονίων του υποκαταστάτη L_3, σε κάθε συγκέντρωση.	197
Πίνακας 3.5.2	Πειραματικές τιμές της χημικής μετατόπισης των πρωτονίων του υποκαταστάτη L_3, σε κάθε συγκέντρωση.	203
Πίνακας 3.5.3	Πειραματικές τιμές της μεταβολής της χημικής μετατόπισης (Δδ/ppm) των πρωτονίων του υποκαταστάτη L_3, σε κάθε συγκέντρωση και συντελεστές συσχέτισης (R^2) όπως προκύπτουν από τις εκθετικές καμπύλες των γραφικών παραστάσεων $Δλ_{ex}$/Παράγοντας Αραίωσης.	204
Πίνακας 3.6.1	Ενέργειες HOMO και LUMO μοριακών τροχιακών των τριαζινικών υποκαταστατών L_1, L_2, L_3, L_5, L_6 και L_{11} της εργασίας (1eV=8065.54 cm^{-1}).	211
Πίνακας 3.6.2	Ενέργειες (E), των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τύπου απλή→απλή (singlet to singlet), όπως προσδιορίστηκαν από TD-DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς για τον τριαζινικό υποκαταστάτη L_1. Επίσης δίνονται τα αντίστοιχα μήκη κύματος (λ) των μεταπτώσεων και η δύναμη του ταλαντωτή (oscillator strength, f).	215
Πίνακας 3.6.3	Ενέργειες (E), μήκη κύματος (λ) και δύναμη του ταλαντωτή (oscillator strength, f) των κυριότερων ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τύπου απλή→απλή (singlet to singlet), όπως υπολογίστηκαν από TD–DFT θεωρητικές μελέτες για την τριαζίνη L_3.	218

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

α	Λόγος των εντάσεων των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων $a = \frac{I_{^5D_0 \to {}^7F_2}}{I_{^5D_0 \to {}^7F_1}}$
acac-F_7	Επταφθορο-ακετυλακετόνη
Adptz	2,6-δις-(2-πυριδύλ)-4-αμινο-1,3,5-τριαζίνη
bpy	2,2'-διπυριδίνη
bzac	1-φαινυλο-1,3-βουτανεδιόνη
C_T	Κρίσιμη συγκέντρωση
DBSO	Διβένζυλο-σουλφοξείδιο
Dmpt	2,4-δις(3,5-διμεθυλο-1-πυραζύλ)-6-δι-αιθυλαμινο-1,3,5-τριαζίνη
DPA	2,6-πυριδινο-δικαρβολυλικό οξύ
ε	Συντελεστής μοριακής απορρόφησης
hfac	1,1,1,5,5,5-εξαφθόρο-2,4-πεντανε-διόνη
LMCT	Μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο
NTA	2-ναφθαλενο-τριφθορο-ακετόνη
phen	1,10-φαινανθρολίνη
phenNO	N-οξείδιο-1,10-φαινανθρολίνη
PTSO	p-τολουόλιο-σουλφοξείδιο
pytpy	4'-(4-πυριδυλ)-2,2':6',2''-τερπυριδίνη
PV	Φωτοβολταϊκά στοιχεία
SA	Σουξιναμικό
terpy	2,2',6'2''-τερπυριδίνη
Tptz	2,4,6-τρις-(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη
TTA	Θειόνυλο-τριφθόρο-ακετυλακετόνη
R-Btp	2,6-δις(5,6-δι-αλκυλο)-(3-1,2,4-τριαζινο)πυριδίνη

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σύνθεση συμπλόκων που σχηματίζονται ανάμεσα σε ιόντα σπανίων γαιών και οργανικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι ενισχύουν την εκπομπή ακτινοβολίας των λανθανιδών με απορρόφηση ενέργειας στο εγγύς υπεριώδες και ορατό φάσμα, απασχολεί ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια. Το ενδιαφέρον της εκπομπής των μεταλλοργανικών συμπλόκων βασίζεται στη σχεδόν μονοχρωματική εκπομπή ακτινοβολίας από τα λανθανιδικά ιόντα που έχει πολλές εφαρμογές όπως, η ενίσχυση της απόδοσης ηλιακών συσκευών, η παραγωγή ηλεκτροφθορισμού (OLEDs) κ.α.

Οι πρώτες μελέτες που αναφέρονται στην ενίσχυση της φωταύγειας των λανθανιδικών ιόντων είναι σύμπλοκα υποκαταστατών β-δικετόνης. Τέτοιου είδους υποκαταστάτες δεσμεύονται με το λανθανιδικό κέντρο μέσω έξι έως το πολύ οκτώ ατόμων οξυγόνου. Ανάλογα με τον αριθμό των δεσμών του μετάλλου με τα άτομα δότες του υποκαταστάτη, πραγματοποιείται δέσμευση μορίων διαλύτη καθώς και ουδέτερων υποκαταστατών προκειμένου να συμπληρωθεί ο υψηλός αριθμός ένταξης του μεταλλοϊόντος. Τριδοντικοί υποκαταστάτες, όπως το 2,6-πυριδινο-δικαρβολυλικό οξύ (DPA), είναι ικανοί να σχηματίσουν τρις-υποκατεστημένα σύμπλοκα συμπληρώνοντας έτσι τη σφαίρα ένταξης με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η ένταξη ουδέτερων μορίων, τα οποία στις πλείστες περιπτώσεις αποσβένουν τη φωταύγεια των συμπλόκων μέσω δονήσεων. Η επιλογή τέτοιου είδους αρωματικών υποκαταστατών μεγάλου όγκου ελαττώνουν σημαντικά την πιθανότητα ένταξης μορίων διαλύτη. Ωστόσο, η χρήση αρωματικών αζωτούχων υποκαταστάτων είναι περιορισμένη.

Για να επιτευχθεί έντονη ενίσχυση της φωταύγειας των μεταλλοϊόντων απαιτείται:

α) η ικανότητα των υποκαταστατών να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς μέσω ατόμων οξυγόνου, αζώτου, οι οποίοι επίσης θα φέρουν χρωμοφόρες ομάδες,

β) η συμπλήρωση του αριθμού ένταξης της λανθανίδας με σκοπό την αποφυγή της δέσμευσης μορίων νερού, διαλύτη και

γ) η ικανότητα των υποκαταστατών να δρουν ως αντένες ακτινοβολίας μεταφέροντας την ενέργεια που απορροφούν στα ενεργειακά επίπεδα εκπομπής του μετάλλου.

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η σύνθεση συμπλόκων του Eu(III) που παρουσιάζουν ενισχυμένες φωτοφυσικές ιδιότητες. Οι υποκαταστάτες οι οποίοι επιλέχθηκαν για να ενισχύουν τη φωταύγεια του Eu(III) είναι 1,2,4-τριαζινικά παράγωγα. Τέτοιου είδους υποκαταστάτες που περιέχουν πολλά άτομα αζώτου σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με το μεταλλοϊόν. Από τη σύγκριση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων συμπλόκων του Eu(III) με 1,2-4- και 1,3,5-τριαζινικά παράγωγα διαπιστώθηκε η ικανότητα των πρώτων (1,2,4-παράγωγα) να μεταφέρουν σε μεγαλύτερο βαθμό ενέργεια προς το μεταλλοϊόν παρουσιάζοντας με αυτόν τον τρόπο ενισχυμένη φωταύγεια Επιπρόσθετα, η επιλογή των νιτρικών ομάδων ως αντισταθμιστικά, έγινε με βάση την ισχυρή ένταξη των τελευταίων με το Eu(III), μέσω των σκληρών ατόμων οξυγόνου, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τη σταθερότητα των συμπλόκων. Ακόμη η χηλική ένταξη των νιτρικών στο μέταλλο συμπληρώνει τη σφαίρα ένταξης του μετάλλου, προστατεύοντας έτσι το μεταλλοϊόν από τη δέσμευση μορίων νερού ή/και διαλύτη, τα οποία προκαλούν απόσβεση του φωσφορισμού (αύξηση της σταθερότητας των συμπλόκων).

Τα οργανικά μόρια, σχεδιάστηκαν κατάλληλα ούτως ώστε να παρουσιάζουν την καλύτερη δυνατή ποσοτική μεταφορά ενέργειας προς το λανθανιδικό ιόν (φασματική συμπύκνωση ηλιακής ακτινοβολίας). Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν 17 συνολικά νέα ετεροκυκλικά αζωτούχα 1,2,4-τριαζινικά παράγωγα, τα οποία παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δομών τους. Συγκεκριμένα:

α) εντάσσονται με διαφορετικό τρόπο στο μεταλλοϊόν (διδοντικά και τριδοντικά)

β) περιέχουν διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας άτομα/ομάδες στους βενζολικούς δακτυλίους των υποκαταστατών, όπως είναι τα άτομα υδρογόνου (–H), χλωρίου (–Cl), καθώς και οι μεθόξυ (–OCH_3) και καρβόξυ (–COOH) ομάδες,

γ) έχουν διαφορετικό αριθμό χρωμοφόρων ομάδων, όπως οι αρωματικοί δακτύλιοι βενζολίου και ναφθαληνίου και κινολίνης, ενώ συντέθηκαν επίσης υποκαταστάτες με άτομα υδρογόνου στις θέσεις των βενζολικών ομάδων και τέλος

δ) διαφέρει η θέση του ατόμου αζώτου στο δακτύλιο της πυριδίνης μέσω της ένταξης της πυραζινικής αρωματικής ομάδας

Με αυτόν τον τρόπο επηρεάζουμε τις απλές και τριπλές διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις των υποκαταστατών, καθώς και τη μεταφορά ενέργειας προς το μεταλλικό κέντρο. Επίσης επηρεάζονται σημαντικά οι δομικές (ισχύς δεσμών, σφαίρα ένταξης) ιδιότητες των συμπλόκων και κατ' επέκταση οι φωτοφυσικές τους ιδιότητες, όπως είναι η φωταύγεια, η απόδοση φωσφορισμού και ο χρόνος ημιζωής των συμπλόκων. Παρόμοιες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε λανθανιδικά σύμπλοκα της βιβλιογραφίας, τα περισσότερα εκ των οποίων είναι ενταγμένα με μόρια β-δικετόνης. Μερικοί ακόμη παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη φωταύγεια των συμπλόκων είναι η φύση των υποκαταστατών, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του χηλικού δακτυλίου και ο αριθμός ένταξης του μετάλλου.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής συντέθηκαν για πρώτη φορά τρισθενή σύμπλοκα του Eu(III) με τα διαφορετικής υποκατάστασης 1,2,4-τριαζινικά παράγωγα που αναφέρθηκαν πιο πάνω, χωρίς μόρια δικετόνης, θέλοντας να μελετήσουμε την ενίσχυση της φωταύγειας του μετάλλου που πραγματοποιείται από τη μεταφορά ενέργειας τέτοιου είδους υποκαταστατών, εξετάζοντας παραμέτρους όπως η διαφορετική p-υποκατάσταση των βενζολικών ομάδων, η θέση των αζώτων στους αρωματικούς δακτυλίους, ο αριθμός των χρωμοφόρων ομάδων και τέλος τη γεωμετρία τους.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν στη συνέχεια με θεωρητικούς υπολογισμούς. Από τη συγκεκριμένη μελέτη προέκυψαν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τους μηχανισμούς μεταφοράς ενέργειας από τους ετεροκυκλικούς αζωτούχους υποκαταστάτες προς το μέταλλο. Συγκεκριμένα διερευνήθηκε για πρώτη φορά η επίδραση των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων (απλές, τριπλές) των 1,2,4-τριαζινικών παραγώγων στη φωταύγεια των συμπλόκων και πώς αυτοί επηρεάζουν (αύξηση/μείωση) την απόδοση φωσφορισμού. Τα αποτελέσματα αυτά είναι δυνατόν να οδηγήσουν στην τεχνολογία σχεδιασμού και βιομηχανοποίησης υλικών που παρουσιάζουν τις βέλτιστες οπτικές ιδιότητες.

Επίσης, δεδομένου πως οι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή περιλαμβάνουν αρκετά μεγάλο αριθμό αρωματικών ομάδων λήφθηκε υπόψη η επίδραση των ενεργειακών καταστάσεων (απλές, τριπλές) από τη διευθέτηση των τελευταίων στο χώρο. Συγκεκριμένα διερευνήθηκε ο σχηματισμός συσσωματωμάτων, ο οποίος διαπιστώθηκε πως οδηγεί σε πολύ σημαντικές αλλαγές των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων. Τέτοιες μελέτες έχουνε γίνει σε οργανικά μόρια ωστόσο είναι η πρώτη φορά που πραγματοποιείται σε ενώσεις του Eu(III) και γενικότερα σε λανθανιδικά σύμπλοκα. Το τελευταίο είναι πολύ σημαντικό λόγω της ικανότητας των λανθανιδών να σχηματίζουν σύμπλοκα με αρκετές βιολογικές ουσίες, με τα οξυγόνου των καρβονυλομάδων ή υδροξυλομάδων σε σάκχαρα ή νουκλεομάδες. Για το λόγο αυτό η εισαγωγή λανθανιδικών ιόντων σε διάφορα βιολογικά συστήματα παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον όπως, η χρήση τους για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων και λειτουργιών βιοχημικών συστημάτων.

1.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΛΑΝΘΑΝΙΔΩΝ

1.1.1 Γενικά Χαρακτηριστικά

Οι λανθανίδες αποτελούν μία ομάδα στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Συγκεκριμένα πρόκειται για τα στοιχεία από το λανθάνιο (La) μέχρι και το λουτέτσιο (Lu). Το γενικό τους όνομα, ‘‘Λανθανίδες’’, προέρχεται από το πρώτο στοιχείο της σειράς, το λανθάνιο (K. Mossander το 1839), το οποίο παρά το γεγονός ότι δεν περιέχει f τροχιακά, εμφανίζει αρκετές ομοιότητες με τα υπόλοιπα στοιχεία της σειράς. Επίσης, συναντώνται πολλές φορές με την ονομασία ‘‘σπάνιες γαίες’’, παρόλο που δεν πρόκειται για σπάνια στοιχεία, πλην της περίπτωσης του προμήθειου (Pm). Το στοιχείο Pm είναι ραδιενεργό, βρίσκεται στη φύση μόνο σε ίχνη, σε ορυκτά που περιέχουν ουράνιο. Είναι προϊόν της αργής διάσπασης του ^{235}U και απαντάται σε μικρές μόνο ποσότητες, καθώς κανένα από τα ισότοπα που σχηματίζονται δεν είναι σταθερό, με το ^{147}Pm να είναι το λιγότερο ασταθές ($t_{1/2}$=2,3 χρόνια).

Πίνακας 1.1: Ηλεκτρονιακή δομή των τρισθενών λανθανιδικών ιόντων.

Z	**Όνομα**	**Συμβολισμός**	**Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση Ln(III)**	**Θεμελιώδης κατάσταση**	**Αφθονία Ln (ppm)**
57	Λανθάνιο	La	[Xe]	$^1S_0$	18.3
58	Δημήτριο	Ce	$[Xe]4f^1$	$^2F_{5/2}$	46.1
59	Πρασεοδύμιο	Pr	$[Xe]4f^2$	$^3H_4$	5.5
60	Νεοδύμιο	Nd	$[Xe]4f^3$	$^4I_{9/2}$	23.9
61	Προμήθειο	Pm	$[Xe]4f^4$	$^5I_4$	0.0
62	Σαμάριο	Sm	$[Xe]4f^5$	$^6H_{5/2}$	6.5
63	Ευρώπιο	Eu	$[Xe]4f^6$	$^7F_0$	1.1
64	Γαδολίνιο	Gd	$[Xe]4f^7$	$^8S_{7/2}$	6.4
65	Τέρβιο	Tb	$[Xe]4f^8$	$^7F_6$	0.9
66	Δυσπρόσιο	Dy	$[Xe]4f^9$	$^6H_{15/2}$	4.5
67	Όλμιο	Ho	$[Xe]4f^{10}$	$^8I_8$	1.1
68	Έρβιο	Er	$[Xe]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	2.5
69	Θούλιο	Tm	$[Xe]4f^{12}$	$^3H_6$	0.2
70	Υτέρβιο	Yb	$[Xe]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	2.7
71	Λουτέτσιο	Lu	$[Xe]4f^{14}$	$^1S_0$	0.8

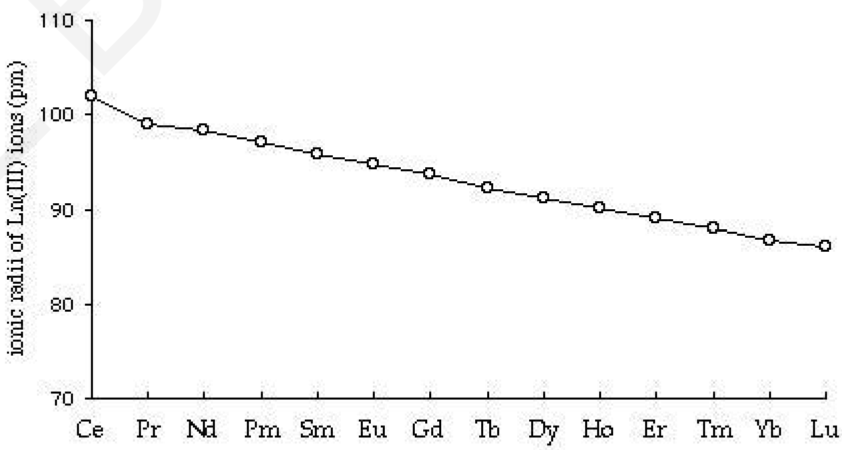
Τα λανθανίδια έχουν ηλεκτρονιακή διευθέτηση $4f^n5s^25p^66s^2$, όπου το n κυμαίνεται μεταξύ 0 και 14. Η δόμηση των ηλεκτρονίων γίνεται στα 4f τροχιακά και παρουσιάζεται στον

Πίνακα 1.1. Αυτά βρίσκονται στο εσωτερικό της ηλεκτρονιακής δομή του μετάλλου καθώς σε μεγαλύτερη απόσταση από τον πυρήνα εντοπίζονται τα πλήρη, χαμηλότερης ενέργειας, εξωτερικά τροχιακά 5s, 5p, 6s και σε ορισμένες περιπτώσεις και από τα 5d π.χ. λανθάνιο, γαδολίνιο, λουτέτσιο. Η δόμηση των 4f εσωτερικών τροχιακών είναι υπεύθυνη για τις χαρακτηριστικές οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες των λανθανιδίων.

Είναι σταθερά συνήθως στην τρισθενή τους μορφή, ωστόσο η κατάσταση οξειδώσεως +2 είναι επίσης σημαντική για τις ημισυμπληρωμένες και συμπληρωμένες 4f ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις του Eu(II) και του Yb(II), αντίστοιχα. Υψηλότερες καταστάσεις οξειδώσεως είναι ασυνήθιστες για τα λανθανίδια. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το Ce, το οποίο εμφανίζεται στην οξειδωτική κατάσταση +4 και συμπεριφέρεται ως ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό ($E^0 = +1.74$ V) .[1]

1.1.2 Λανθανιδική συστολή

Οι λανθανίδες χαρακτηρίζονται επίσης από μία συνεχής μείωση της ιοντικής τους ακτίνας, καθώς τα 4f εσωτερικά τροχιακά πληρούνται με ηλεκτρόνια (**Σχήμα 1.1**). Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως λανθανιδική συστολή και οφείλεται στην ασθενή προάσπιση των εξωτερικών ηλεκτρονίων (n=5 και n=6) από τα 4f ηλεκτρόνια (αύξηση του δραστικού πυρηνικού φορτίου), με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση της ιοντικής ακτίνας λόγω της ισχυρής έλξης από το φορτίο του πυρήνα. Η ιδιότητα αυτή των λανθανιδών γίνεται φανερή από τις ατομικές ακτίνες των ουδέτερων στοιχείων, ωστόσο παρατηρείται καλύτερα από τις αντίστοιχες ακτίνες των τρισθενών ιόντων.



Σχήμα 1.1: Ιονικές ακτίνες τρισθενών λανθανιδικών ιόντων ως αποτέλεσμα της λανθανιδικής συστολής.

1.1.3 Χημεία ένταξης λανθανιδικών συμπλόκων

Τα λανθανίδια 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. Οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί ένταξης των λανθανιδικών ιόντων είναι οι 6, 7, 8 και 9.

Σε αντίθεση με τα μέταλλα μετάπτωσης, η απουσία εκτεταμένης αλληλεπικάλυψης των 4f τροχιακών του λανθανιδίου, τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό του ατόμου, με τα τροχιακά των υποκαταστατών (LGO's), ελαχιστοποιεί το φαινόμενο σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (ΕΣΚΠ). Η έλλειψη της ΕΣΚΠ μειώνει τη συνολική σταθερότητα των συμπλόκων, ωστόσο παρέχει μεγαλύτερη ευελιξία στην γεωμετρία καθώς και στους αριθμούς ένταξης, καθώς δεν χάνεται η ΕΣΚΠ για παράδειγμα όταν ένα οκταεδρικό σύμπλοκο μετατρέπεται σε τριγωνικό πρίσμα ή τετραγωνικό αντίπρισμα.[1] Μία αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι η ελάττωση του αριθμού ένταξης των λανθανιδίων καθώς πληρούνται τα 4f τροχιακά τους. Έτσι, ενώ το La(III) εντάσσεται με εννέα συνολικά αλογονίδια (εκτός του ιωδίου), στο Lu μόνο το φθορίδιο εμφανίζει αριθμό ένταξης μεγαλύτερο του έξι. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται και κατά το βαθμό εφυδατώσεως των λανθανιδικών ιόντων. Στον **Πίνακα 1.2** παρουσιάζονται πιθανοί αριθμοί ένταξης των λανθανιδικών συμπλόκων καθώς και η σταθερότερη γεωμετρία τους.

Πίνακας 1.2: Αριθμός Ένταξης και Γεωμετρία Ιόντων των Λανθανιδών.

Οξειδωτική Κατάσταση	**Αριθμός Ένταξης**	**Γεωμετρία**
Ln(II)	6	Κυβικό
Ln(III) και Ln(IV)	6	Οκτάεδρο
	7	Παραμορφωμένο οκτάεδρο
	8	Παραμορφωμένο τετραγωνικό αντίπρισμα
	8	Δωδεκάεδρο
	9	Τριεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα
	10	Διεπιστεγασμένο δωδεκάεδρο
	12	Παραμορφωμένο εικοσάεδρο

1.1.4 Χηλική ένταξη

Η μικρή σταθερότητα των συμπλόκων των λανθανιδών μπορεί να αυξηθεί με τη βοήθεια του χηλικού φαινομένου. Σε αυτή την περίπτωση τα λανθανιδικά ιόντα μεγάλου ατομικού αριθμού εντάσσονται ισχυρότερα με τους χηλικούς υποκαταστάτες του αιθυλενοδιαμινο-τετραοξεικού οξέος (EDTA), καθώς και του trans-1,2-διαμινο-κυκλοεξανοτετραοξικού οξέος (DCTA).[1]

1.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΤΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ–ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΥ

Οι φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων των σπάνιων γαιών έχουν απασχολήσει τους ερευνητές για δεκαετίες. Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των λανθανιδικών ενώσεων είναι η εκπομπή σχεδόν μονοχρωματικής ακτινοβολίας, λόγω του πολύ στενού εύρους των κορυφών εκπομπής. Το χρώμα που εκπέμπεται εξαρτάται από το λανθανιδικό ιόν καθώς επίσης και από το περιβάλλον του τελευταίου. Οι περισσότερες μελέτες που αφορούν τις ενώσεις αυτές αναφέρονται είτε σε ανόργανες ενώσεις (λανθανιδικά phosphors), χωρίς την παρουσία οργανικών υποκαταστατών, είτε σε λανθανιδικά σύμπλοκα, κυρίως των β-δικετονών.[2]

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως για την περιγραφή της εκπομπής ακτινοβολίας από τα λανθανιδικά ιόντα, χρησιμοποιείται συχνά ο όρος ‘luminescence’, αντί για τους όρους φθορισμός (fluorescence) ή φωσφορισμός (phosphorescence). Ο λόγος είναι ότι οι όροι φθορισμός και φωσφορισμός χρησιμοποιούνται συνήθως για να περιγράψουν την εκπομπή ακτινοβολίας από οργανικά μόρια. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή για τον όρο ‘luminescence’ (φωταύγεια) χρησιμοποιείται ο όρος φωσφορισμός. Πριν προχωρήσουμε στην περιγραφή των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των λανθανιδικών συμπλόκων, θα αναφερθούν στη συνέχεια κάποια εισαγωγικά στοιχεία που αφορούν την αρχή του φθορισμού-φωσφορισμού των ενώσεων.

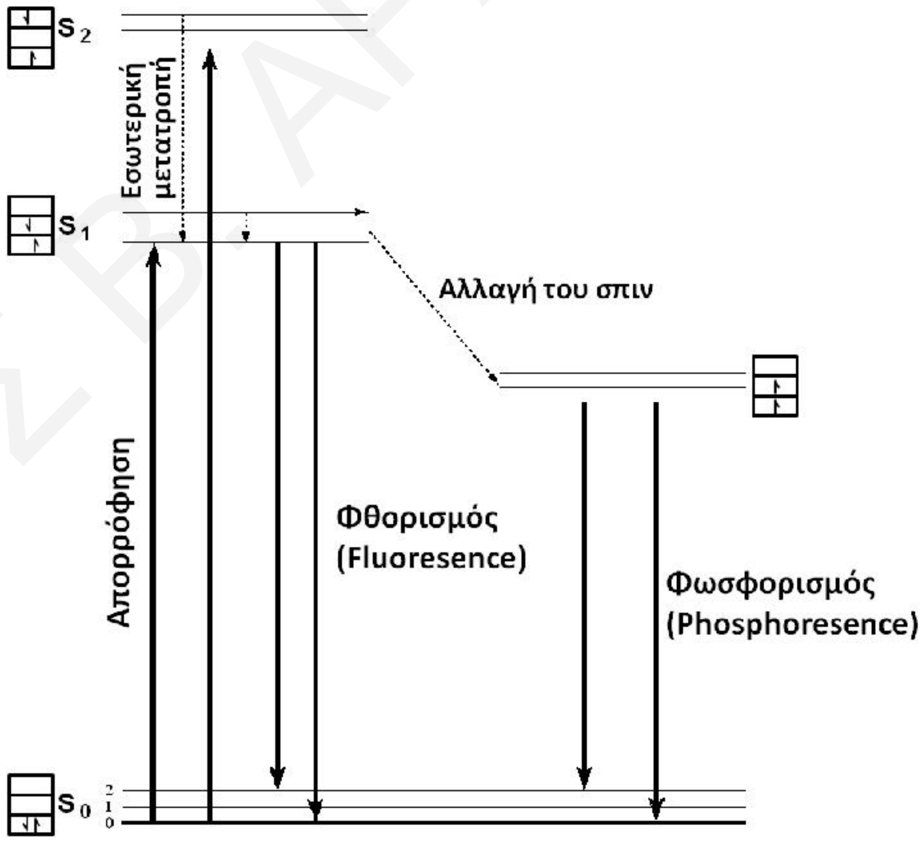
1.2.1 Διάγραμμα Jabłoński

Η διαδικασία η οποία περιγράφει τους μηχανισμούς μεταφοράς ενέργειας σε μία οργανική ένωση παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1.2** με το διάγραμμα Jabłoński.[3] Η απλή βασική ενεργειακή κατάσταση συμβολίζεται με S_0, ενώ με S_1 και S_2 συμβολίζεται η πρώτη και δεύτερη αντίστοιχα απλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση του χρωμοφόρου. Σε κάθε μία από αυτές τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις εμπεριέχονται διαφορετικά δονητικά ενεργειακά επίπεδα τα οποία συμβολίζονται με 0, 1, 2. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις συμβολίζονται με κάθετα βέλη και δείχνουν ανάλογα την απορρόφηση ή την εκπομπή ακτινοβολίας. Η κάθε μετάπτωση πραγματοποιείται με διαφορετική ταχύτητα. Στον **Πίνακα 1.3** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι χρόνοι όλων των πιθανών μεταπτώσεων που πραγματοποιούνται σε μία φωτοευαίσθητη ένωση.

Πίνακας 1.3: Χρόνοι ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων/αποδιεγέρσεων.

Μετάπτωση	**Διαδικασία**	**Χρόνος (sec)**
$S_0 \rightarrow S_1$ ή S_n	απορρόφηση	10^{-15}–10^{-14}
$S_1 \rightarrow S_1$	δονητική αποδιέγερση	10^{-14}-10^{-12}
$S_n \rightarrow S_1$	εσωτερική μετατροπή	10^{-12}
$S_n \rightarrow T_1$	αλλαγή spin	10^{-8}
$S_1 \rightarrow S_0$	φθορισμός	10^{-6} <
$T_1 \rightarrow S_0$	φωσφορισμός	10^{-3}-100

Η απορρόφηση ακτινοβολίας με τη μορφή φωτονίων από τις οργανικές ενώσεις, έχει ως αποτέλεσμα την μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από τη βασική ενεργειακή κατάσταση S_0, σε μία υψηλότερης ενέργειας κατάσταση S_1 ή S_2 μέσα σε 10^{-15}–10^{-14} sec. Το ηλεκτρόνιο στη διεγερμένη κατάσταση έχει όπως και πριν τη μετάπτωση σπιν ίσο και αντίθετο από το τροχιακό της βασικής κατάστασης.



Σχήμα 1.2: Σχηματική απεικόνιση του διαγράμματος Jabłoński.

Μη-ακτινοβόλες διεργασίες (non-radiative processes)

α) Δονητική αποδιέγερση (vibrational relaxation)

Η διέγερση από τη βασική κατάσταση πραγματοποιείται συνήθως σε ένα υψηλότερο της θέσης ισσοροπίας δονητικό επίπεδο της S_1 ή S_2 (Φαινόμενο Frank-Condon). Στη συνέχεια ακολουθεί μία διεργασία, όπου η ενέργεια μεταπίπτει σε πολύ μικρούς χρόνους (10^{-14}–10^{-12} sec) στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης, προτού παρατηρηθεί φθορισμός (10^{-8} sec). Η αποδιέγερση αυτή είναι γνωστή ως δονητική αποδιέγερση και δε συνοδεύεται από ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας (διακεκομμένη γραμμή)

β) Εσωτερική μετατροπή (internal conversion)

Όταν ένα μόριο διεγείρεται σε ένα υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο, όπως είναι το S_2, τότε πραγματοποιείται μία γρήγορη αποδιέγερση προς τη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση S_1, η οποία δεν συνοδεύεται με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως εσωτερική μετατροπή και είναι της τάξης των 10^{-12} sec.

γ) Αλλαγή του σπιν (intersystem crossing)

Τα μόρια τα οποία βρίσκονται στην απλή διεγερμένη κατάσταση της S_1, μπορούν επίσης να υποστούν μία αλλαγή του spin και να μεταφερθούν με αυτόν τον τρόπο στην τριπλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση, η οποία συμβολίζεται με T_1. Η διεργασία αυτή έχει μικρότερη πιθανότητα να παρατηρηθεί σε σχέση με σχέση με μία εσωτερική μετατροπή, καθώς το σπιν δε διατηρεί την ίδια πολλαπλότητα/φορά. Για το λόγο αυτό η συγκεκριμένη διαδικασία αποδιέγερσης πραγματοποιείται σε πολύ μεγαλύτερους χρόνους, της τάξης των 10^{-8} sec. Η αλλαγή του σπιν είναι σημαντικότερη, δηλαδή γίνεται ευκολότερα, σε μόρια, τα οποία περιέχουν βαριά άτομα. Αυτό οφείλεται στην αποτελεσματικότερη αλληλεπίδραση μεταξύ της γωνιακής στροφορμής του σπιν (S) και της τροχιακής γωνιακής στροφορμής (L) (spin-orbit coupling), η οποία αυξάνεται παρουσία παραμαγνητικών ατόμων, καθώς επίσης και μετάλλων μετάπτωσης και λανθανιδικών ιόντων.

Ακτινοβόλες διεργασίες (radiative processes)

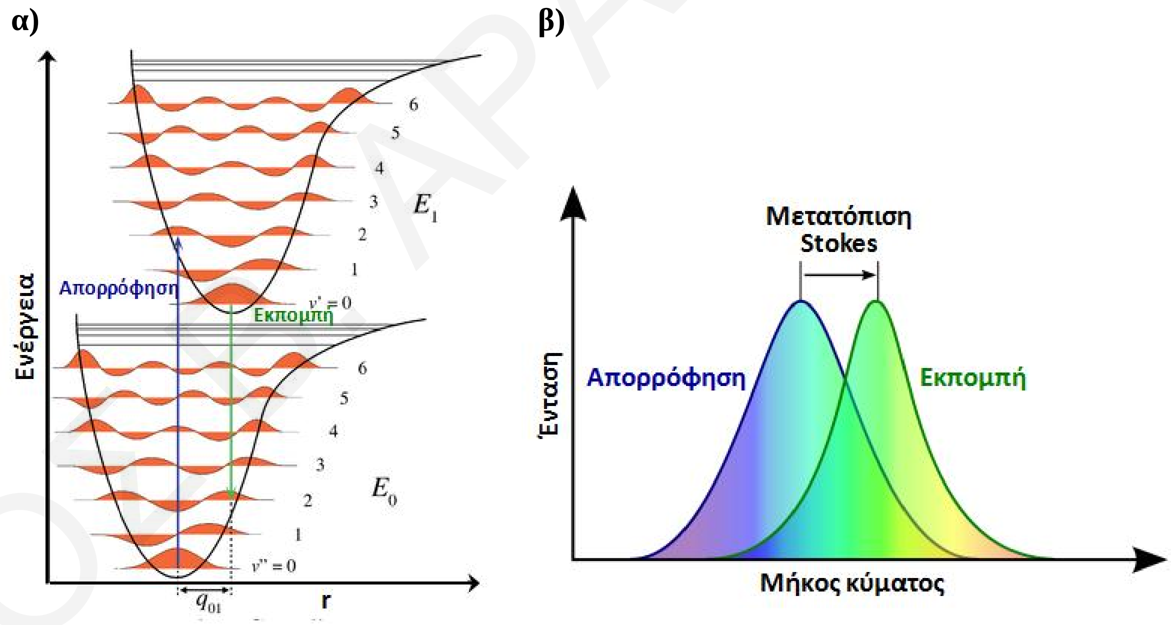
Η αποδιέγερση της ενέργειας πίσω στη βασική κατάσταση S_0 μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που συνοδεύονται με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας (συνεχή γραμμή). Υπάρχουν δύο πιθανοί τρόποι ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων, οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω.

α) Φθορισμός (fluorescence)

Φθορισμός είναι η ηλεκτρονιακή μετάπτωση που πραγματοποιείται από την S_1 στην S_0 κατάσταση σε χρόνους συνήθως μικρότερους από 10^{-6} sec. Στις πλείστες περιπτώσεις η συγκεκριμένη μετάπτωση πραγματοποιείται σε υψηλότερα δονητικά επίπεδα, τα οποία ωστόσο καταλήγουν γρήγορα (10^{-12} sec) στη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της S_0, μέσω διεργασιών δονητικής αποδιέγερσης (Σχήμα 1.3.α). Ακόμη παρατηρείται πως η εκπομπή ακτινοβολίας πραγματοποιείται σε μικρότερες τιμές ενέργειας σε σχέση με την απορρόφηση. Αποτέλεσμα είναι να υπάρχει μετατόπιση του φάσματος, η οποία είναι γνωστή με το όνομα Μετατόπιση Stokes (Stokes shift, Σχήμα 1.3.β).

α) Φωσφορισμός (phosphorescence)

Όταν η ηλεκτρονιακή μετάπτωση πραγματοποιείται από της τριπλής διεγερμένης κατάστασης της ένωσης τότε παρατηρείται το φαινόμενο, το οποίο είναι γνωστό ως φωσφορισμός. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε πολύ υψηλότερους χρόνους, οι οποίοι κυμαίνονται από τα 10^{-6} sec μέχρι μερικά δευτερόλεπτα. Αυτό οφείλεται στο ότι το ηλεκτρόνιο της διεγερμένης κατάστασης έχει το ίδιο σπιν με αυτό της βασικής. Αποτέλεσμα είναι η ηλεκτρονιακή μετάπτωση $^3T_1 \rightarrow {}^1S_0$ να είναι σπιν απαγορευμένη.



Σχήμα 1.3: α) Ενεργειακό διάγραμμα Frank-Condon. β) Σχηματική απεικόνιση μετατόπισης Stoke's.

1.2.2 Φωσφορισμός των λανθανιδικών ιόντων

Διάφορα λανθανιδικά ιόντα εμφανίζουν φωσφορισμό στο ορατό ή στο εγγύς υπέρυθρο μετά από ακτινοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία. Το χρώμα του εκπεμπόμενου φωτός εξαρτάται από το λανθανιδικό ιόν. Για παράδειγμα, το Eu(III) εκπέμπει ερυθρή ακτινοβολία, το Tb(III) πράσινη, το Sm(III) πορτοκαλί-κόκκινη και το Tm(III) μπλε ακτινοβολία. Τα ιόντα Yb(III), Nd(III) και Er(III) είναι γνωστά για τον φωσφορισμό που εκπέμπουν στο εγγύς υπέρυθρο.

Στην περίπτωση των λανθανιδών, η απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας οφείλονται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται στα 4f τροχιακά, οι οποίες είναι πολύ ασθενείς, λόγω συμμετρίας (απαγορευμένες). Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα ηλεκτρόνια των 4f τροχιακών αλληλεπιδρούν ασθενώς με τα τροχιακά των υποκαταστατών, λόγω της προστασίας τους από τα εξωτερικά, συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια τροχιακά $5s^2$, $5p^6$ και $6s^2$.

Οι υποκαταστάτες στην πρώτη και δεύτερη σφαίρα ένταξης διαταράσσουν μόνο σε πολύ μικρό βαθμό τις ηλεκτρονικές διευθετήσεις των λανθανιδικών ιόντων, με αποτέλεσμα οι $f \rightarrow f$ μεταπτώσεις να παραμένουν απαγορευμένες λόγω συμμετρίας. Αποτέλεσμα είναι τα τρισθενή λανθανιδικά ιόντα να παρουσιάζουν πολύ μικρούς συντελεστές μοριακής απορρόφησης (ε) και για το λόγο αυτό εμφανίζουν ελαττωμένη φωταύγεια στην απουσία κάποιας χρωμοφόρας ομάδας. Η προστασία αυτή είναι υπεύθυνη για τις ιδιότητες φωσφορισμού των λανθανίδων και συγκεκριμένα για το πολύ στενό εύρος των κορυφών εκπομπής (narrow-band).

Ανάλογα με τη μέθοδο διέγερσης, υπάρχουν διάφορα είδη φωσφορισμού. Για παράδειγμα, όταν η εκπομπή πραγματοποιείται μετά από διέγερση με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χρησιμοποιείται ο όρος φωτοφωταύγεια. Επίσης η εκπομπή που προέρχεται από τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών, κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου αποκαλείται ηλεκτροφωταύγεια. Χημειοφωταύγεια είναι η μη-θερμική παραγωγή ακτινοβολίας, η οποία προέρχεται από χημική αντίδραση.

1.2.3 Φωσφορισμός των λανθανιδικών συμπλόκων – Ενίσχυση φωτοφυσικών ιδιοτήτων του Ln(III), μέσω φαινομένου αντένας (antenna effect)

Η χηλική δέσμευση της λανθανίδας με αρωματικούς υποκαταστάτες, επιφέρει πολύ σημαντικές αλλαγές στις φωτοφυσικές ιδιότητες του μετάλλου. Συγκεκριμένα, κατάλληλα διαμορφωμένοι υποκαταστάτες έχουν την ικανότητα να λειτουργούν ως αντένες ακτινοβολίας, μεταφέροντας στην ουσία μεγάλο μέρος της ενέργειας, την οποία απορροφούν στο μέταλλο, το οποίο στην συνέχεια εκπέμπει φωσφορισμό.[4] Η μεταφορά ενέργειας γίνεται από την διεγερμένη κατάσταση του δότη (D) (Donor/υποκαταστάτης) στο δέκτη (A) (Acceptor/λανθανιδικό ιόν). Ο ακριβής μηχανισμός της μεταφοράς ενέργειας δεν είναι ακόμη καλά εξακριβωμένος. Ωστόσο, οι δύο κυριότεροι μηχανισμοί είναι:

i) η μεταφορά ενέργειας μέσω δεσμών από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση

του υποκαταστάτη ($^3\pi\pi$*),[5] ο οποίος είναι και ο επικρατέστερος μηχανισμός και
ii) η αλληλεπίδραση διπόλου–διπόλου μέσω χώρου.[6,7]

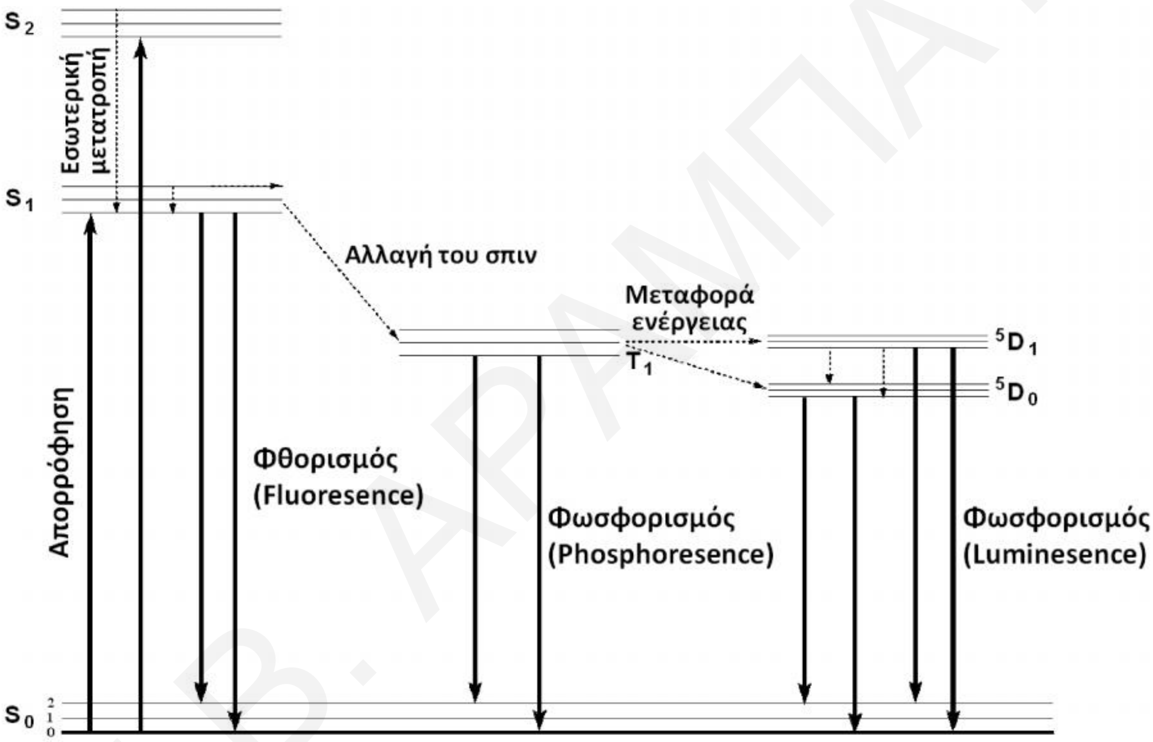
Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό, ο κυριότερος παράγοντας για την ενίσχυση της ενέργειας που μεταφέρεται προς το λανθανιδκό κέντρο είναι ο αριθμός των δεσμών μεταξύ μετάλλου και υποκαταστάτη, ενώ στο δεύτερο μηχανισμό η απόσταση μεταξύ της χρωμοφόρας ομάδας και του λανθανιδικού ιόντος είναι αυτή που παίζει το σημαντικότερο ρόλο.

Ωστόσο, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν στη μεταφορά ενέργειας προς το μεταλλικό κέντρο,[8] όπως είναι ο πληθυσμός της τριπλής κατάστασης του υποκαταστάτη, ο ρυθμός της ταχύτητας μεταφοράς ενέργειας D→A, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων εκπομπής του λανθανιδικού ιόντος με τα ενεργειακά επίπεδα της βασικής κατάστασης, η έκταση της αλληλεπίδρασης των 4f τροχιακών με τα τροχιακά του υποκαταστάτη.

Ακόμη ο σημαντικότερος παράγοντας που ελαττώνει την πιθανότητα για μεταφορά ενέργειας προς το μεταλλικό κέντρο είναι η παρουσία υψηλής ενέργειας δονητικών επιπέδων, τα οποία προκαλούν απόσβεση της φωταύγειας, καθώς η ενέργεια που μεταφέρεται προς αυτές τις ενεργειακές καταστάσεις δεν συνοδεύεται με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας. Ο πιο γενικά αποδεκτός μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας από τους οργανικούς υποκαταστάτες στο λανθανιδικό ιόν έχει προταθεί από τους Crosby και Whan το 1961 (**Σχήμα 1.4**).[9-11]

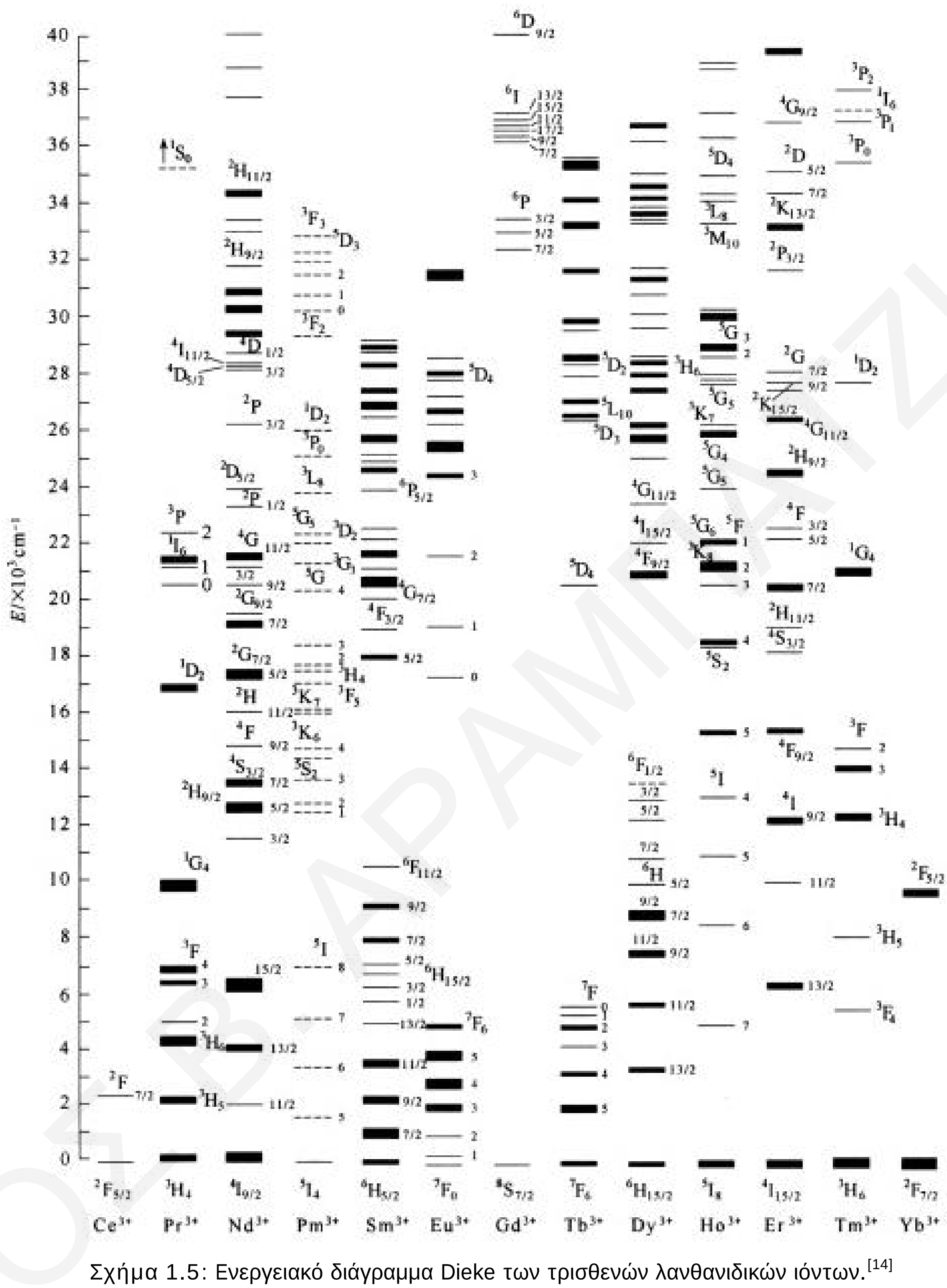
Σύμφωνα με αυτόν, οι οργανικοί υποκαταστάτες των λανθανιδικών συμπλόκων, μετά από ακτινοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία, διεγείρονται σε ένα δονητικό επίπεδο μίας διεγερμένης απλής κατάστασης ($S_0 \rightarrow S_1$, S_2). Το μόριο υπόκειται σε γρήγορη εσωτερική μετατροπή και ο υποκαταστάτης μεταπίπτει σε χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της απλής διεγερμένης S_1 κατάστασης. Η διεγερμένη απλή κατάσταση προτού να αποδιεγερθεί και να επιστρέψει στη βασική κατάσταση ($S_1 \rightarrow S_0$) (φθορισμός) υποβάλλεται σε αποδιέγερση προς την τριπλή κατάσταση T_1 ($S_1 \rightarrow T_1$), στην οποία προκαλείται αλλαγή στο spin χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας. Στη συνέχεια η ενέργεια μεταφέρεται σε μία από τις διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του λανθανιδικού ιόντος χωρίς την ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας. Μετά από αυτή την έμμεση διέγερση με μεταφορά ενέργειας, το λανθανιδικό ιόν μπορεί να υποβληθεί σε μία μετάπτωση στη χαμηλότερη 4f κατάσταση δίνοντας με αυτόν τον τρόπο τις χαρακτηριστικές οξείες κορυφές εκπομπής φωτοφωταύγειας, ή μπορεί να αποδιεγερθεί χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας. Σύμφωνα με τους Whan και Crosby, η βασική αιτία της αποδιέγερσης χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας των λανθανιδικών ιόντων είναι η σύζευξη των ενεργειακών επιπέδων του συμπλόκου με τα δονητικά ενεργειακά επίπεδα μορίων διαλύτη.[9]

Ένας άλλος μηχανισμός, ο οποίος έχει προταθεί από τον Kleinerman, είναι η άμεση μεταφορά της ενέργειας από την απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 στα ενεργειακά επίπεδα του λανθανιδικού ιόντος.[12] Ωστόσο, ο μηχανισμός αυτός δε θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικός, καθώς το ποσοστό ενέργειας, το οποίο μεταφέρεται, είναι πολύ μικρό σε σχέση με το ποσοστό ενέργειας, το οποίο χάνεται μέχρι να πραγματοποιηθεί η μεταφορά ενέργειας. Επίσης, αμελητέα είναι και η απ' ευθείας διέγερση της λανθανίδας στις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής της τελευταίας.



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο, συμπλόκου του Eu(III). Η συνεχόμενη γραμμή αναπαριστά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συνοδεύονται με ταυτόχρονη εκπομπής ακτινοβολίας, ενώ με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται οι μη-ακτινοβόλες διεργασίες.

Ο αριθμός των διευθετήσεων των n ηλεκτρονίων που μοιράζονται στα 14 4f τροχιακά είναι μεγάλος και δίνεται από τη σχέση 14!/[n!(14-n)!]. Κάθε διευθέτηση έχει διαφορετική ενέργεια, οδηγώντας σε ένα πολύ πλούσιο ενεργειακό χάρτη, με ενεργειακά επίπεδα στο υπεριώδες, στο ορατό και στο υπέρυθρο. Στο **Σχήμα 1.5** φαίνεται το διαγράμμα των ενεργειακών επιπέδων των τρισθενών λανθανιδικών ιόντων. Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται η δόμηση των ελεύθερων ιόντων, η οποία προτάθηκε αρχικά από τον Gerard H. Dieke και για το λόγο αυτό είναι γνωστό και σαν 'διάγραμμα Dieke'.[13]



Σχήμα 1.5: Ενεργειακό διάγραμμα Dieke των τρισθενών λανθανιδικών ιόντων.[14]

Ο φωσφορισμός από τα λανθανιδικά ιόντα είναι εφικτός μόνο από συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα, τα οποία είναι γνωστά ως επίπεδα συντονισμού. Τα κύρια ενεργειακά επίπεδα μερικών τρισθενών λανθανιδικών ιόντων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.4.** Εάν το λανθανιδικό ιόν διεγερθεί σε μία κατάσταση εκπομπής από την οποία δεν προκύπτει φθορισμός, είτε άμεσα με διέγερση μέσα στα 4f ενεργειακά επίπεδα, είτε έμμεσα με μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη, τότε η ενέργεια διέγερσης μεταφέρεται στις

4f ενεργειακές καταστάσεις, χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας, μέχρι να επιτευχθεί το κατάλληλο επίπεδο συντονισμού. Στην συνέχεια, οι μεταπτώσεις δίνουν τις χαρακτηριστικές κορυφές εκπομπής φωσφορισμού για κάθε μέταλλο.

Πίνακας 1.4: Κυριότερες ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής Ln(III).

Ln(III)	Κυριότερο επίπεδο συντονισμού	Ενέργεια (cm^{-1})
Sm	$^4G_{5/2}$	17800
Eu	$^5D_0$	17250
Tb	$^5D_4$	20430
Dy	$^4F_{9/2}$	20960

Επιπρόσθετα, απαραίτητη προϋπόθεση για να παρατηρεί φωσφορισμός ενός λανθανιδικού συμπλόκου είναι ότι η χαμηλότερη δονητικά τριπλή ενεργειακή κατάσταση του συμπλόκου με χαρακτήρα υποκαταστάτη ($^3\pi\pi^*$), πρέπει να είναι λίγο υψηλότερη από το επίπεδο συντονισμού του μετάλλου. Όταν τα ενεργειακά αυτά επίπεδα είναι χαμηλότερα από τα επίπεδα συντονισμού του λανθανιδικού ιόντος, παρατηρείται μοριακός φθορισμός ή φωσφορισμός του υποκαταστάτη ή δεν παρατηρείται καθόλου εκπομπή ακτινοβολίας. Κατά συνέπεια, ο φωσφορισμός που παρατηρείται για ένα συγκεκριμένο λανθανιδικό σύμπλοκο αποτελεί μία συνάρτηση της χαμηλότερης τριπλής διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης του συμπλόκου σε σχέση με το επίπεδο συντονισμού του λανθανιδικού ιόντος. Καθώς η ενέργεια αυτών των τριπλών καταστάσεων εξαρτάται από το είδος του υποκαταστάτη, η ένταση της εκπομπής φθορισμού για ένα συγκεκριμένο μέταλλο, μπορεί να ρυθμιστεί διαφοροποιώντας τον υποκαταστάτη.[15] Μια πολύ μικρή αλλαγή στη δομή του υποκαταστάτη μπορεί να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο φθορισμό του συμπλόκου.[16]

Οι Sato και Wada[17] διερεύνησαν τη συσχέτιση μεταξύ της αποδοτικότητας της διαμοριακής ενεργειακής μεταφοράς από την τριπλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση ενός υποκαταστάτη στα ενεργειακά επίπεδα συντονισμού του λανθανιδικού ιόντος σε σχέση με τη διαφορά ενέργειας αυτών των δύο καταστάσεων. Αυτό που βρέθηκε είναι πως η αποδοτικότητα της μεταφοράς ενέργειας είναι ανάλογη της επικάλυψης μεταξύ του φάσματος φωσφορισμού του υποκαταστάτη και του φάσματος απορρόφησης του λανθανιδικού ιόντος. Η επικάλυψη μειώνεται καθώς η τριπλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση αυξάνεται. Ωστόσο, αντίθετα αποτελέσματα μπορούν να παρατηρηθούν όταν η τριπλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση του υποκαταστάτη βρίσκεται πολύ κοντά στην ενεργειακή κατάσταση εκπομπής του μετάλλου. Σε μία τέτοια περίπτωση είναι πιθανόν η ενέργεια που μεταφέρεται στο μέταλλο να επιστρέψει πίσω στην τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη (φαινόμενο ‘back transfer’).

Η απόδειξη της πιο πάνω παρατήρησης πραγματοποιήθηκε από τη βιβλιογραφική μελέτη του Latva,[18] ο οποίος στην ουσία ποσοτικοποίησε αυτή τη σχέση, μεταξύ $^{3}\pi\pi^{*}$–Ln(III). Συγκεκριμένα βρέθηκε πως για να παρατηρηθούν οι χαρακτηριστικές κορυφές εκπομπής των f→f ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του Tb(III) πρέπει η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της τριπλής διεγερμένης ενεργειακής κατάσταση του υποκαταστάτη ($^{3}\pi\pi^{*}$) και των επιπέδων συντονισμού $^{5}D_4$ του Tb(III) να είναι μικρότερη από 1850 cm^{-1}. Ωστόσο, όταν η τιμή αυτή γίνεται μικρότερη από 180 cm^{-1}, παρατηρείται σχεδόν μηδενισμός της απόδοσης φωσφορισμού του συμπλόκου. Αυτό οφείλεται στο ότι το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που μεταφέρεται στο επιθυμητό επίπεδο συντονισμού της λανθανίδας, επιστρέφει γρήγορα πίσω στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση του υποκαταστάτη (back transfer). Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε και για τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Eu(III). Ωστόσο τα αποτελέσματα που λήφθηκαν δεν παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες. Συγκεκριμένα, σε αντίθεση με τα σύμπλοκα του Tb(III), οι ενώσεις του Eu(III), παρουσιάζουν περισσότερα από ένα μέγιστο καθώς και ένα ελάχιστο ενέργειας. Αυτό οφείλεται στη συμμετοχή και των υψηλότερων σε ενέργεια, ενεργειακών καταστάσεων του ιόντος ($^{5}D_1$, $^{5}D_2$ και $^{5}D_3$) στη μεταφορά ενέργειας εκτός από το επίπεδο συντονισμού $^{5}D_0$. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί πως στη συγκεκριμένη μελέτη δεν λήφθηκε υπόψη το ότι οι δομές των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη συμπλοκοποίηση διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, γεγονός που επηρεάζει τις αποδόσεις φωσφορισμού των συμπλόκων.

Ο Reinhoudt επίσης πρότεινε πως αποτελεσματικότερη μεταφορά ενέργειας γίνεται όταν η διαφορά ενέργειας μεταξύ της απλής και τριπλής διεγερμένης κατάστασης του υποκαταστάτη ΔΕ ($^{1}\pi\pi^{*}$–$^{3}\pi\pi^{*}$) είναι τουλάχιστον 5000 cm^{-1}.[19]

Ένας άλλος τρόπος ενίσχυσης της φωταύγειας των λανθανιδικών συμπλόκων είναι μέσω μεταφοράς φορτίου. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί μόνο για οξειδοαναγωγικά ευαίσθητα τρισθενή λανθανιδικά ιόντα, όπως είναι το Sm^{3+}, Eu^{3+} και Yb^{3+}, τα οποία μπορούν εύκολα να αναχθούν στη δισθενή κατάσταση. Συγκεκριμένα, ακτινοβολία μπορεί να απορροφηθεί από μία ισχυρής έντασης ηλεκτρονιακή μετάπτωση μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (LMCT). Στη συνέχεια, η ενέργεια αυτή μπορεί να μεταφερθεί στα 4f τροχιακά του λανθανιδικού ιόντος από τα οποία μπορεί να γίνει η εκπομπή ακτινοβολίας. Ωστόσο, για να πραγματοποιηθεί η διεργασία αυτή πρέπει η LMCT ηλεκτρονιακή μετάπτωση να βρίσκεται σε αρκετά υψηλή ενέργεια. Για παράδειγμα, για το Eu(III), η ενίσχυση της φωταύγειας μέσω LMCT ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι δυνατή μόνο αν η LMCT βρίσκεται πάνω από τους 40000 cm^{-1}.

Χαμηλότερες LMCT καταστάσεις θα οδηγήσουν σε μερική ή πλήρη απόσβεση του φωσφορισμού.[20] Στην περίπτωση του Eu(III), παρατηρείται πλήρης απόσβεση του φωσφορισμού αν η ενέργεια της LMCT είναι χαμηλότερη από 25000 cm^{-1}.

Για να επιτευχθεί ενισχυμένη ενεργοποίηση (sensitized) του λανθανιδικού ιόντος, η οποία να οδηγεί σε ενίσχυση του φωσφορισμού ενός συμπλόκου, απαιτείται ο υποκαταστάτης i) να περιλαμβάνει χρωμοφόρες ομάδες για την απορρόφηση ακτινοβολίας, ii) να έχει την ικανότητα να σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με το μεταλλικό κέντρο, μέσω της ένταξης ατόμων οξυγόνου και αζώτου σταθεροποιώντας με αυτόν τον τρόπο το σύμπλοκο και τέλος iii) να μπορεί να μεταφέρει αποτελεσματικά την ενέργεια που απορροφά προς τις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής της λανθανίδας.

1.3 ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα πιο διαδεδομένα λανθανιδικά ιόντα είναι το Eu(III), Sm(III) και Tb(III) λόγω της ικανότητας τους να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με χηλικούς υποκαταστάτες (κυρίως παράγωγα β-δικετόνης), που χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες φθορισμού. Ο φθορισμός των συμπλόκων προέρχεται από μηχανισμούς μεταφοράς ενέργειας από τους υποκαταστάτες προς το λανθανιδικό κέντρο. Αρχικά, οι υποκαταστάτες (αρωματικοί δακτύλιοι ή π συζυγιακά συστήματα) απορροφούν ηλιακή ενέργεια (υπό μορφή φωτονίων), στη συνέχεια διεγείρονται σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις και ακολούθως μεταφέρουν μέρος της ενέργειας προς τις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του μεταλλικού κέντρου με οποίο και είναι συνδεδεμένοι. Αντικατάσταση των οργανικών υποκαταστατών επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες φθορισμού των συμπλόκων, ως αποτέλεσμα της μεταβολής των ενεργειακών καταστάσεων του υποκαταστάτη [Απλή (S_1), Τριπλή (T_1)]. Αντίθετα, οι υποκαταστάτες δεν επιφέρουν καμία αλλαγή στις ενεργειακές καταστάσεις (Φασματικούς Όρους) του λανθανιδικού κέντρου. Στον **Πίνακα 1.5** παρουσιάζονται οι βασικές καταστάσεις των ιόντων Eu(III), Sm(III), Tb(III), Gd(III), Dy(III), Ho(III) και Er(III) καθώς και οι κυριότερες κορυφές εκπομπής των ιόντων ύστερα από την δέσμευσή τους με μόρια β-δικετόνης.

Τα λανθανιδικά ιόντα είναι σκληρά οξέα, με αποτέλεσμα να προτιμούν σε πολύ μεγάλο βαθμό το σχηματισμό δεσμών με σκληρά άτομα (βάσεις), σύμφωνα με τη σειρά F>O>N>S. Για το λόγο αυτό δεσμεύονται ισχυρά με μόρια νερού, αζωτούχους υποκαταστάτες καθώς επίσης και με αρνητικά φορτισμένες ομάδες, όπως καρβοξυλικά, δικετόνες, σουλφοξείδια, Ν-οξείδιο-1,10-φαινανθρολίνη κ.α. Το Eu(III), είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο λανθανιδικό ιόν, λόγω των έντονων ιδιοτήτων φωσφορισμού που παρουσιάζει.[21]

Πίνακας 1.5: Κυριότερες ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής συμπλοκοποιημένων λανθανιδικών ιόντων με υποκαταστάτες β-δικετόνης.

Παράμετρος	**Eu(III)**	**Sm(III)**	**Tb(III)**	**Gd(III)**	**Dy(III)**	**Ho(III)**	**Er(III)**
Βασική κατάσταση	$^7F_0$	$^6H_{5/2}$	$^7F_6$	$^8S_{7/2}$	$^6H_{15/2}$	$^5I_8$	$^4I_{15/2}$
λ (nm)	613	565, 598, 645	545	312	483	650	605

1.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

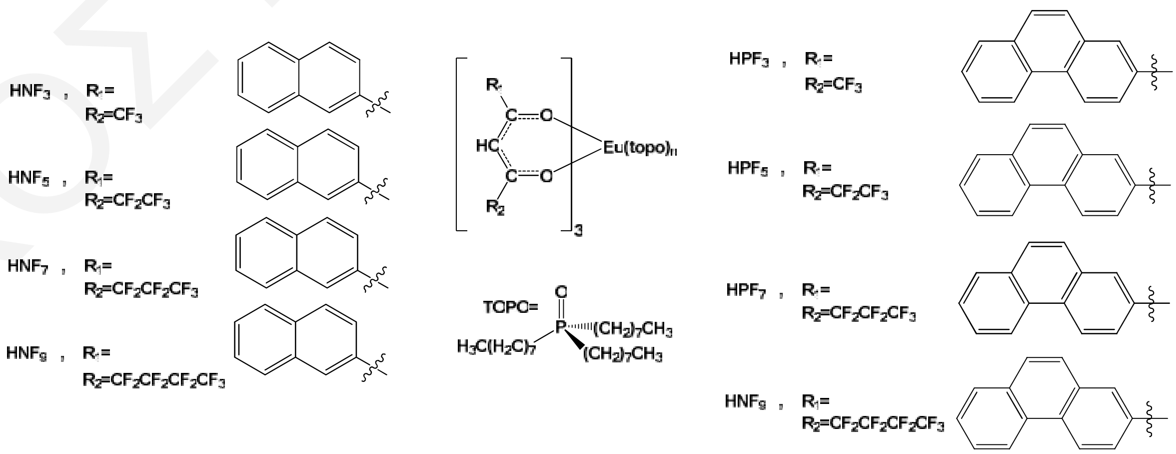
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο υποκαταστάτης, ο οποίος εντάσσεται με το μέταλλο επηρεάζει σημαντικά τις απλές και τριπλές διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις του συμπλόκου. Αποτέλεσμα είναι να επηρεάζονται επίσης οι φωτοφυσικές ιδιότητες της ένωσης. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ένας πολύ μεγάλος αριθμός δημοσιοποιημένων άρθρων, τα οποία σχετίζονται με την επίδραση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων, συμπλόκων του Eu(III). Σύμφωνα με πρόσφατες καθώς και παλαιότερες βιβλιογραφικές μελέτες βρέθηκε πως μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν το φωσφορισμό συμπλόκων του Eu(III), είναι η φύση των υποκαταστατών, η γεωμετρία των συμπλόκων, ο βαθμός φθορίωσης ενός υποκαταστάτη β-δικετόνης, η υδροφοβικότητα των υποκαταστατών, το φορτίο των χηλικών υποκαταστατών, κ.α.

1.4.1 Αντικατάσταση των ομάδων –CH_3 με –CF_3

Αντικατάσταση ενός ατόμου υποκαταστάτη, το οποίο βρίσκεται μακριά από τη περιοχή (θέσεις υποκατάστασης) ένταξης του τελευταίου με το μέταλλο μπορεί να προκαλέσει επιπτώσεις στις φυσικοχημικές ενός συμπλόκου. Αυτό αποδίδεται στην αλλαγή της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας γύρω από το μέταλλο. Συγκεκριμένα η αντικατάσταση μιας ομάδας –CH_3 με την περισσότερη ηλεκτραρνητική ομάδα –CF_3 σε ένα μόριο ακετυλακετόνης οδήγησε σε ελάττωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του ατόμου οξυγόνου της καρβονυλικής ομάδας (CO),[22,23] αυξάνοντας την απόδοση φωσφορισμού της ένωσης. Ακόμη, μελέτες συμπλόκων του Eu(III) με ενταγμένες β-δικετόνες, έδειξαν πως η φωταύγεια, η απόδοση και τέλος ο χρόνος ημιζωής του φωσφορισμού αυξάνεται σημαντικά καθώς μεγαλώνει το μήκος της φθοριωμένης αλυσίδας (R_F) του υποκαταστάτη της β-δικετόνης.[24-26]

Παρόμοια μελέτη αναφέρεται στη βιβλιογραφία[27], η οποία πραγματοποιήθηκε σε 8 συνολικά σύμπλοκα του Eu(III) με μοριακούς τύπους $[Eu(NF_n)_3(topo)_2]$ και $[Eu_2(PF_n)_6(topo)_3]$ (n=3, 5, 7 και 9). Τα παράγωγα της β-δικετόνης που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη παρουσιάζονται στο **Σχήμα 1.6**.

Αύξηση της φθορίωσης και ταυτόχρονα του μήκους της ομάδας R_2 ($CF_3 \rightarrow CF_2CF_3 \rightarrow CF_2CF_2CF_3 \rightarrow CF_2CF_2CF_2CF_3$) οδηγεί στην αύξηση της απόδοσης φθορισμού (Φ) των συμπλόκων. Συγκεκριμένα, έντονη αύξηση παρατηρείται αλλάζοντας την ομάδα $-CF_3$ με $-C_3F_7$. Περαιτέρω υποκατάσταση της ομάδας R_2 από $-C_3F_7$ σε $-C_4F_9$ δεν οδηγεί σε αξιοσημείωτες αλλαγές, πιθανόν λόγω του ότι η ικανότητα της ομάδας $-C_4F_9$ να έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σύγκριση με την ομάδα $-C_3F_7$ δε διαφέρει σημαντικά.[27] Ταυτόχρονα η ένταξη μεγαλύτερου όγκου υποκαταστατών έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη στερικών αλληλεπιδράσεων, ελαττώνοντας την πιθανότητα για ένταξη τριών μορίων β-δικετόνης στο μεταλλικό κέντρο του Eu(III). Από τη μελέτη ^{1}H─NMR των ενώσεων, παρατηρήθηκε πως η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ***β-H*** $[(CF_3COC\boldsymbol{H}COR_1)^-]$ στο σύμπλοκο αυξάνεται καθώς η ομάδα R_2 εμπλουτίζεται με περισσότερα ηλεκτραρνητικά άτομα. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ροή των ηλεκτρονίων από τον αρωματικό δακτύλιο προς τους καρβονυλικούς δεσμούς της β-δικετόνης. Η αυξημένη αυτή ηλεκτρονιακή πυκνότητα των καρβονυλικών ομάδων συμβάλει στην αποτελεσματικότερη μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο του Eu(III). Αποτέλεσμα είναι η ενίσχυση της φωταύγειας του συμπλόκου, καθώς επίσης και η αύξηση της απόδοσης φωσφορισμού του τελευταίου.[27]



Σχήμα 1.6: Σχηματική απεικόνιση των συμπλόκων Eu(III)─(β-δικετόνης)─topo.[27]

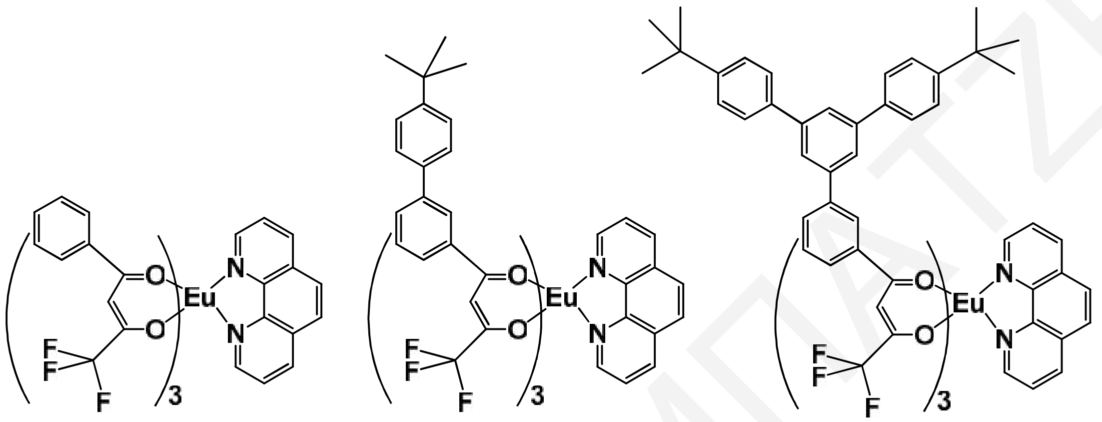
Στον **Πίνακα 1.6** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές ιδιότητες και των 8 συμπλόκων αυτής της βιβλιογραφικής μελέτης.[27] Συγκρίνοντας τα σύμπλοκα $[Eu(NF_3)_3(topo)_2]$ και $[Eu(PF_3)_3(topo)_2]$ παρατηρείται πως η αντικατάσταση του ναφθαληνικού δακτυλίου με το περισσότερο ογκώδες αρωματικό σύστημα της φαινανθρολίνης προκαλεί μείωση της απόδοσης φωσφορισμού του συμπλόκου. Ωστόσο, οι λόγοι, οι οποίοι οδηγούν στην εξασθένιση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των ενώσεων του Eu(III) παραμένουν αδιευκρίνιστοι. Παρόμοια μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε σύμπλοκα του Eu(III) και Sm(III) έδειξε πως η απόδοση φωσφορισμού των ενώσεων ελαττώνεται επίσης, ύστερα από αντικατάσταση ενός φαινυλικού δακτυλίου με το αρωματικό σύστημα του ναφθαλενίου.[28]

Πίνακας 1.6: Χαρακτηριστικές ιδιότητες των 8 συμπλόκων του Eu(III) της μελέτης (T=25ºC, C_6H_6).

Σύμπλοκο	**ε_{max} (10^4 cm^{-1} M^{-1})**	**Φ (%)**	**τ (μs)**
$[Eu(NF_3)_3(topo)_2]$	5.82	20.9	920
$[Eu(NF_5)_3(topo)_2]$	6.21	26.0	519
$[Eu(NF_7)_3(topo)_2]$	6.39	33.5	530
$[Eu(NF_9)_3(topo)_2]$	6.58	32.5	530
$[Eu(PF_3)_3(topo)_2]$	8.58	12.7	444
$[Eu(PF_5)_3(topo)_{1,5}]$	9.00	17.8	360
$[Eu(PF_7)_3(topo)_{1,5}]$	9.07	26.6	378
$[Eu(PF_9)_3(topo)_{1,5}]$	9.34	27.2	387

όπου, ε είναι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, Φ είναι η απόδοση φωσφορισμού των συμπλόκων και τ είναι ο χρόνος ημιζωής της κυριότερης διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης εκπομπής του Eu(III).

Διαφορετικά ήταν τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη σύνθεση και τη μελέτη μίας σειράς οκταενταγμένων συμπλόκων του Eu(III), στην εσωτερική σφαίρα ένταξης των οποίων υπάρχουν τρία παράγωγα β-δικετόνης καθώς και ένα μόριο φαινανθρολίνης (**Σχήμα 1.7**).[29] Από τη σύγκριση των φασμάτων εκπομπής των τριών ενώσεων της βιβλιογραφίας (Α–Γ) παρατηρείται πως η προσθήκη της tert-βουτυλο-φαινυλικής ομάδας στη θέση 4 του βενζυλικού δακτυλίου της β-δικετόνης, οδηγεί σε μία αξιοσημείωτη ενίσχυση (~2.5 σε σχέση με το σύμπλοκο Α) της έντασης της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Επίσης, η προσθήκη ακόμη μίας τέτοιας ομάδας (σύμπλοκο Γ) αυξάνει περαιτέρω την ένταση του φωσφορισμού σε σύγκριση πάντα με το σύμπλοκο Α. Οι αποδόσεις φθορισμού των συμπλόκων Α-Γ σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο βρέθηκαν 28%, 36% και 77% αντίστοιχα, υποδηλώνοντας πως εισαγωγή μεγάλων, άκαμπτων φαινυλικών ομάδων στις β-δικετόνες οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις φωσφορισμού. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα του χηλικού δακτυλίου της δικετόνης, καθώς οι ομάδες ─CF_3 έλκουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τους υποκατεστημένους αρωματικούς δακτυλίους. Αποτέλεσμα είναι η πιο ποσοτική και αποτελεσματικότερη μεταφορά ενέργειας προς το μεταλλικό κέντρο.



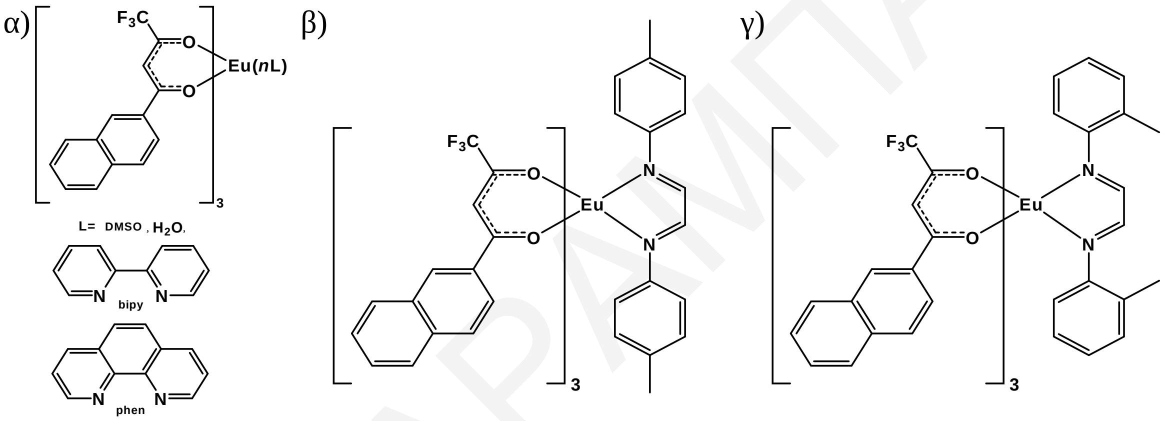
A B Γ

Σχήμα 1.7: Σχηματική απεικόνιση των τριών συμπλόκων του Eu(III) Α-Γ της βιβλιογραφίας.[29]

1.4.2 Επίδραση των ουδέτερων υποκαταστατών

Λανθανιδικά σύμπλοκα με ενταγμένα τρία μόρια β-δικετόνης είναι ακόρεστα. Αποτέλεσμα είναι να ενώνονται επιτυχώς με βάσεις Lewis, σχηματίζοντας πολύ σταθερά επτα-, οκτα, ή εννιαενταγμένα σύμπλοκα. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές μελέτες, η ενίσχυση του φωσφορισμού των συμπλόκων επιτυγχάνεται σε πολλές περιπτώσεις με την ένταξη ουδέτερων υποκαταστατών, μεγάλου όγκου (διπυριδίνη, φαιναθρολίνη, κ.ο.κ.), στο μεταλλικό κέντρο. Αυτό οφείλεται στην προστασία που παρέχουν αυτές οι ομάδες στο λανθανιδικό ιόν. Συγκεκριμένα, το μεταλλικό κέντρο παρουσιάζει μειωμένη πιθανότητα να ενταχθεί με μικρά μόρια (συμπληρωμένη σφαίρα ένταξης), τα οποία οδηγούν σε γρήγορη απώλεια της ενέργειας του συστήματος ελαττώνοντας με αυτόν τον τρόπο το φωσφορισμό των συμπλόκων.[30]

Ειδικότερα, αρκετά ενυδατωμένα σύμπλοκα του Eu(III) και Sm(III) με ενταγμένες β-δικετόνες παρουσιάζουν ασθενείς φωτοφυσικές ιδιότητες, λόγω της απόσβεσης του φωσφορισμού από τις δονήσεις των δεσμών O─H. Ένταξη της ένωσης TOPO, ενισχύει σημαντικά τις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων.[31] Επίσης έχει παρατηρηθεί πως η απόδοση φωσφορισμού των συμπλόκων του τύπου $Eu(NTA)_3nL$ (**Σχήμα 1.8.α**), όπου NTA=2-ναφθαληνο-τριφθοροακετόνη και L=H_2O, DMSO, 2,2΄-διπυριδίνη (bpy) και 1,10-φαινανθρολίνη (phen) ποικίλει ανάλογα με τη φύση του υποκαταστάτη L. Συγκεκριμένα μειώνεται με τη σειρά L=DMSO (62%), phen (40%), bpy (39%) και H_2O (29%). Ωστόσο η απομάκρυνση των μορίων νερού δεν προκαλεί απαραίτητα ενίσχυση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων, όπως παρατηρήθηκε από τη μελέτη[32] μίας σειράς συμπλόκων του Eu(III) και Gd(III) με ενταγμένα μόρια β-δικετόνης (NTA) και ενός ουδέτερου αζωτούχου υποκαταστάτη, 1,4-διαζα-1,3-βουταδιένιο του τύπου RN═CR΄CR΄═NR (όπου, R=*p*-τολουόλιο, *o*-τολουόλιο και R΄=H) (**Σχήμα 1.8.β**). Ειδικότερα οι πειραματικές μετρήσεις των αποδόσεων φωσφορισμού των συμπλόκων $Eu(NTA)_3$·*o*-tolyl─DAB και $Eu(NTA)_3$·*p*-tolyl─DAB έδωσαν πολύ χαμηλές τιμές (2-3%), παρά το ότι οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν παρόμοιες ηλεκτρονιακές και δομικές ιδιότητες με τις αντίστοιχες ενώσεις του Eu(III) με τους αζωτούχους υποκαταστάτες της 2,2΄-διπυριδίνης και της 1,10-φαινανθρολίνης.



Σχήμα 1.8: Σχηματική απεικόνιση των συμπλόκων α) του τύπου $Eu(NTA)_3nL$, β) $Eu(NTA)_3$·p-tolyl─DAB και γ) $Eu(NTA)_3$·o-tolyl─DAB της βιβλιογραφίας. [32]

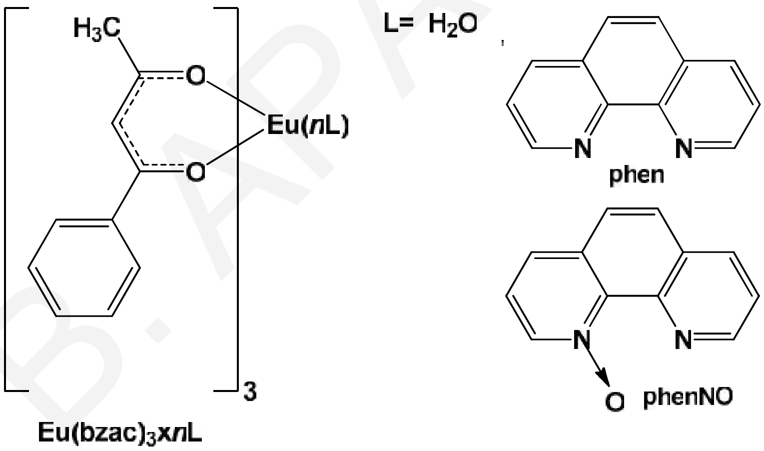
Στον **Πίνακα 1.7** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι χρόνοι ημιζωής (τ) της ενεργειακής κατάστασης $^5D_0$, οι αποδόσεις φωσφορισμού (Φ), καθώς επίσης και οι σταθερές ταχύτητας k_{rad} και $k_{n\text{-}rad}$, τεσσάρων συμπλόκων του τύπου $Eu(NTA)_3nL$ της βιβλιογραφίας. Ο όρος k_{rad} εκφράζει το ρυθμό της ταχύτητας με την οποία λαμβάνει χώρα η μετάπτωση από την ενεργειακή κατάσταση $^5D_0$ προς χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση με την ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας. Αντίθετα ο όρος $k_{n\text{-}rad}$, αποτελεί μέτρο της ταχύτητας που αποσβένει ο φωσφορισμός των ενώσεων μέσω μεταπτώσεων, οι οποίες δεν χαρακτηρίζονται από ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας.

Η εξασθένιση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των ενώσεων $Eu(NTA)_3$·*o*-tolyl─DAB και $Eu(NTA)_3$·*p*-tolyl─DAB, οφείλεται στις πολύ γρήγορες μεταπτώσεις $k_{n\text{-}rad}$. Συγκεκριμένα, οι υψηλές τιμές $k_{n\text{-}rad}$ είναι αποτέλεσμα της ενεργειακής αποδιέγερσης (relaxation) της κατάστασης εκπομπής $^5D_0$ προς χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις του μεταλλικού κέντρου. Οι μεταπτώσεις αυτές οφείλονται στις χαμηλής ενέργειας ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (LMCT).

Πίνακας 1.7: Πειραματικές τιμές του χρόνου ημιζωής (τ) της ενεργειακής κατάστασης εκπομπής $^5D_0$ και της απόδοσης φθορισμού (Φ) τεσσάρων συμπλόκων του τύπου Eu(NTA)$_3$*n*L της βιβλιογραφίας.

***n*L**	**τ (ms)**	**Φ (%)**	k_{rad} **(s^{-1})**	$k_{n\text{-}rad}$ **(s^{-1})**
2DMSO	0.580	75	1070	-
2H_2O	0.350	13	832	-
p-tolyl─DAB	0.038	3.1	820	25.50
o-tolyl─DAB	0.030	2.2	720	32.61

Μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων Eu(bzac)$_3$·H_2O, Eu(bzac)$_3$·phen και Eu(bzac)$_3$·phenNO (**Σχήμα 1.9**), όπου bzac=1-φαινυλο-1,3-βουτανεδιόνη, phen=φαινανθρολίνη και phenNO=N-οξείδιο-1,10-φαινανθρολίνη, επιβεβαίωσε πως η αντικατάσταση των μορίων νερού με τον υποκαταστάτη phen οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης φωσφορισμού και του χρόνου ημιζωής του συμπλόκου. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για τον αζωτούχο υποκαταστάτη phenNO.



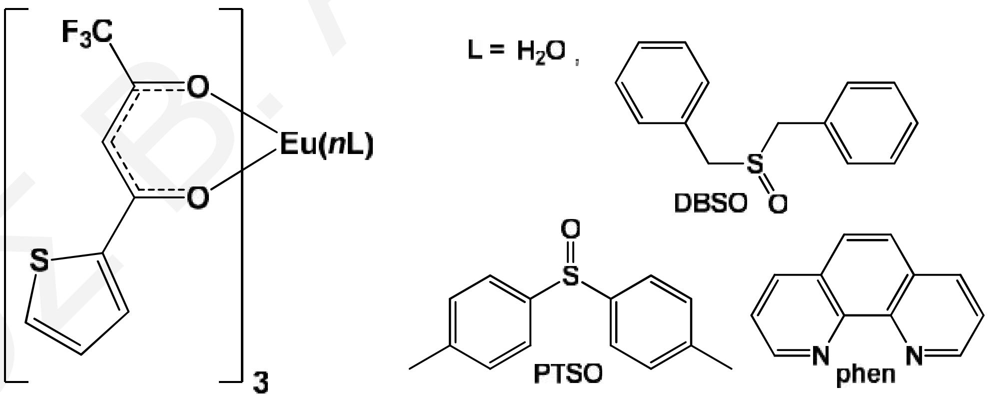
Σχήμα 1.9: Σχηματική απεικόνιση τριών ενώσεων του τύπου Eu(bzac)$_3$nL της βιβλιογραφίας.[33]

Από τη σύγκριση των ενώσεων Eu(bzac)$_3$·phen και Eu(bzac)$_3$·phenNO (**Πίνακας 1.8**), παρατηρείται πως το σύμπλοκο του phenNO εμφανίζει μεγαλύτερη απόδοση φωσφορισμού καθώς και μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής της ενεργειακής κατάστασης $^5D_0$. Αυτό οφείλεται στην παρουσία του ατόμου οξυγόνου, το οποίο σύμφωνα με τη θεωρία των μαλακών-σκληρών οξέων και βάσεων, δεσμεύεται ισχυρότερα με το μεταλλικό κέντρο. Γενικότερα, ένα σκληρό οξύ (ιόν Eu^{3+}), τείνει να ενωθεί με μία σκληρή βάση (άτομο Ο αντί για άτομο Ν) οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο στο σχηματισμό ισχυρού/βραχύτερου δεσμού. Αποτέλεσμα είναι να ενισχύεται η ενέργεια που μεταφέρεται από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο, καθώς αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου.[33]

Πίνακας 1.8: Πειραματικές τιμές της απόδοσης φθορισμού (Φ) και του χρόνου ημιζωής (τ) της ενεργειακής κατάστασης εκπομπής $^5D_0$, τριών συμπλόκων του τύπου $Eu(bzac)_3nL$ της βιβλιογραφίας.

Σύμπλοκο	**Φ (%)**	**τ (ms)**
$Eu(bzac)_3·2H_2O$	5	0.300
$Eu(bzac)_3$·phen	8	0.410
$Eu(bzac)_3$·phenNO	27	0.855

Ύστερα από εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση, βρέθηκε πως την υψηλότερη τιμή απόδοσης φωσφορισμού συμπλόκου του Eu(III) που έχει συντεθεί μέχρι τώρα, παρουσιάζει το σύμπλοκο $Eu(TTA)_3$·2DBSO (Φ=85%), όπου TTA=θειόνυλο-τριφθόρο-ακετυλακετόνη και DBSO=διβένζυλο-σουλφοξείδιο.[34-37] Αυτό αποδίδεται στην αποτελεσματικότερη μεταφορά ενέργειας που πραγματοποιείται από τον υποκαταστάτη TTA προς το μεταλλοϊόν σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις του Eu(III) με ενταγμένους υποκαταστάτες β-δικετόνης. Ακόμη, μελέτη συμπλόκων του Eu(III) του τύπου $Eu(TTA)_3·nL$, επιβεβαίωσε την επίδραση των ουδέτερων υποκαταστατών στις φωτοφυσικές ιδιότητες των ενώσεων (**Σχήμα 1.10**).



Σχήμα 1.10: Σχηματική απεικόνιση τεσσάρων συμπλόκων του τύπου $Eu(TTA)_3nL$ της βιβλιογραφίας.[34-37]

Στο **Πίνακα 1.9** παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές της απόδοσης φωσφορισμού και οι χρόνοι ημιζωής της κατάστασης εκπομπής $^5D_0$ του Eu(III), τεσσάρων διαφορετικών συμπλόκων του τύπου $Eu(TTA)_3·nL$, όπου L=DBSO, H_2O, *p*-τολουόλιο-σουλφοξείδιο (PTSO) και phen. Παρατηρείται πως η παρουσία των μορίων H_2O ελαττώνει τις φωτοφυσικές ιδιότητες του συμπλόκου, λόγω των νέων δονητικών επιπέδων των δεσμών

O–H, οι οποίοι αποσβένουν το φωσφορισμό. Αντικατάσταση των μορίων H_2O με τις ομάδες PTSO και phen ενισχύει σημαντικά τόσο τις αποδόσεις όσο και τους χρόνους ημιζωής των ενώσεων.

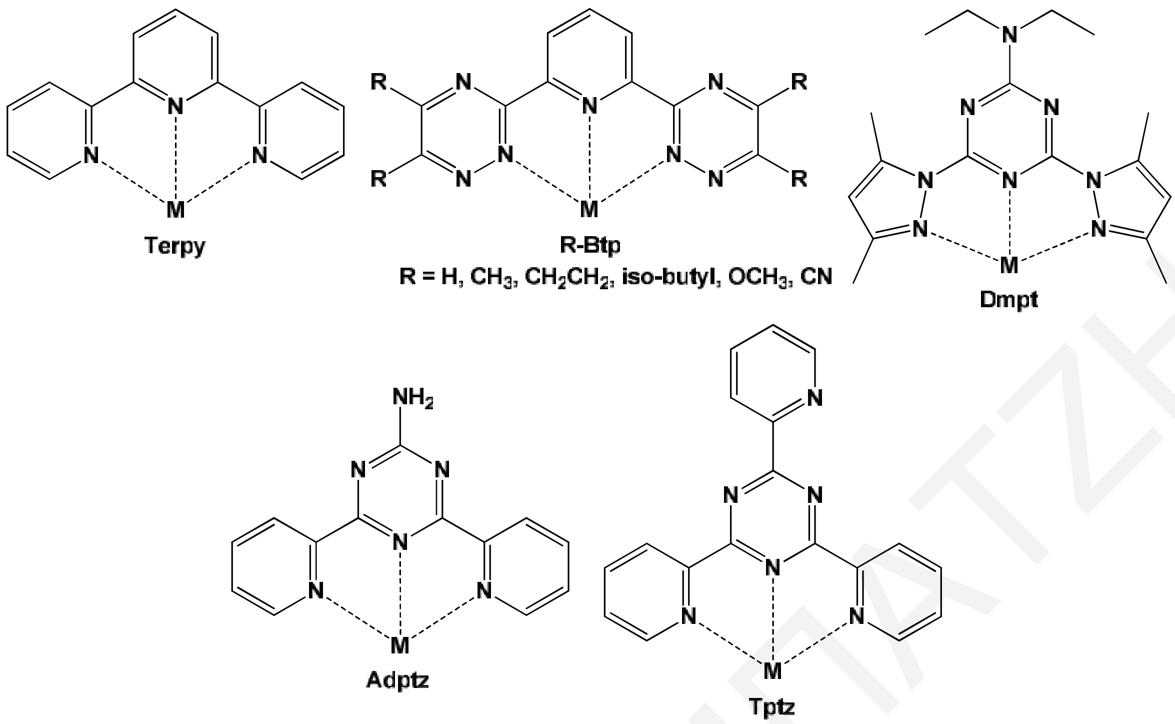
Πίνακας 1.9: Πειραματικές τιμές της απόδοσης φωσφορισμού (Φ) και του χρόνου ημιζωής (τ) της ενεργειακής κατάστασης $^5D_0$, τεσσάρων συμπλόκων του τύπου $Eu(TTA)_3nL$.

***n*L**	**Φ (%)**	**τ (ms)**
2DBSO	85	0.714
$2H_2O$	23	0.260
2PTSO	57	0.598
phen	69	0.976

1.4.3 Αρωματικοί αζωτούχοι υποκαταστάτες

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετά παραδείγματα λανθανιδικών συμπλόκων με ενταγμένους αρωματικούς αζωτούχους υποκαταστάτες, απουσία μορίων β-δικετόνης. Ωστόσο στις περισσότερες των περιπτώσεων είτε δεν αναφέρονται μελέτες των φωτοφυσικών τους ιδιοτήτων είτε τα φάσματα εκπομπής τους παρουσιάζουν χαμηλή φωταύγεια. Στο **Σχήμα 1.11** αναγράφονται μερικά παραδείγματα αζωτοϋποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία, ενώ τα σύμπλοκα, τα οποία προκύπτουν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 1.11**.

Όπως παρατηρείται, οι περισσότεροι από αυτούς τους υποκαταστάτες, είναι τριδοντικοί, ενώ περιέχουν ως επί το πλείστον μεγάλο αριθμό αρωματικών δακτυλίων. Άξιο αναφοράς είναι πως για τις περισσότερες ενώσεις που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.11,** δεν πραγματοποιήθηκαν οποιεσδήποτε μελέτες φωσφορισμού. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η σειρά των συμπλόκων του τύπου $[Ln(dmpt)(NO_3)_3]\cdot(H_2O)$, όπου Ln(III)=La, Ce, Pr, Nd, Eu, από τα οποία μόνο η ένωση του Eu(III) εμφάνισε στο φάσμα εκπομπής τις χαρακτηριστικές κορυφές των f→f ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0\text{-}4}$. Αντίθετα οι υπόλοιπες ενώσεις της συγκεκριμένης σειράς εμφανίζουν μόνο την εκπομπή που οφείλεται στον φθορισμό του υποκαταστάτη (λ_{em}=370-382nm). Από τα πιο πάνω συμπεραίνεται πως αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη L_3 (T_1) προς το μεταλλικό ($^5D_0$) κέντρο (φαινόμενο ‘‘αντένα’’) παρατηρείται μόνο για την περίπτωση του Eu(III).



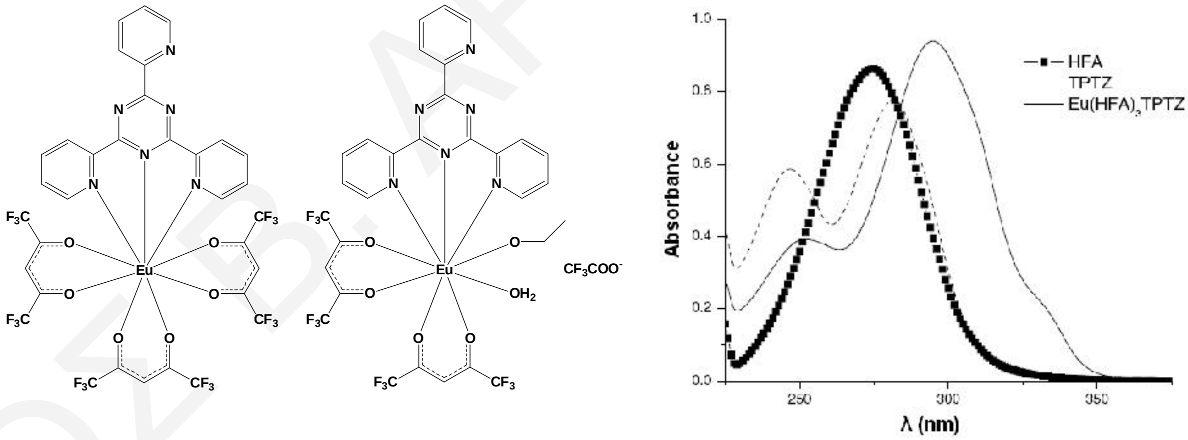
Σχήμα 1.11: Σχηματική απεικόνιση αζωτούχων αρωματικών υποκαστατών της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 1.10: Σύμπλοκα των Λανθανιδίδων με αρωματικούς αζωτούχους υποκαταστάτες.

Υποκαταστάτης	**Σύμπλοκο**	**Αναφορά**
Terpy = 2,2',6'2''-τερπυριδίνη	$[Ln(terpy)(H_2O)_5Cl]^{2+}$, $Ln(L_1)(Cl)_3$ και $Ln(terpy)(NO_3)_3H_2O$, όπου Ln(III)=La, Nd	38
R-Btp = 2,6-δις(5,6-δι-αλκυλο)-(3-1,2,4-τριαζινο)-πυριδίνη	$[Ln(R\text{-}btp)(H_2O)_6]^{3+}$ Ln(III)=La, Nd και $Ln_2(R\text{-}btp)_n(NO_3)_y$, όπου n=1,2 y=3,6 και Ln(III)=Nd, Pr	38,39
Dmpt = 2,4-δις(3,5-διμεθυλο-1-πυραζύλ)-6-δι-αιθυλαμινο-1,3,5-τριαζίνη	$[Ln(dmpt)(NO_3)_3]\cdot(H_2O)$, όπου Ln(III)=La, Ce, Pr, Nd, Eu	40
Adptz = 2,6-δις-(2-πυριδύλ)-4-αμινο-1,3,5-τριαζίνη	$La(Adptz)(NO_3)_3(H_2O)$ και $[Ln(Adptz)(NO_3)_2(H_2O)_2]^+$, όπου Ln(III)=Eu, Lu	41
Tptz = 2,4,6-τρις-(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη	$Ln(Tptz)(NO_3)_3(H_2O)$, όπου Ln(III)=Sm, Eu, Ce, Gd, Lu	42-44

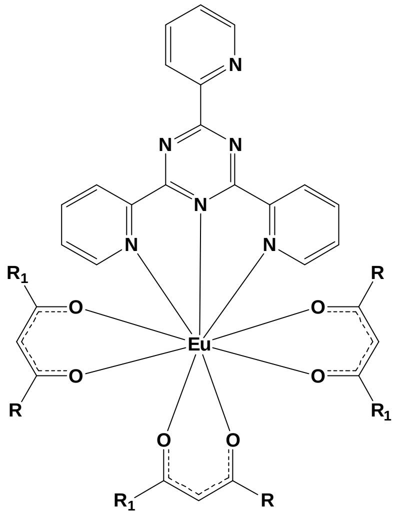
Όπως έχει προαναφερθεί, οι ουδέτεροι υποκαταστάτες δεν είναι ικανοί να μεταφέρουν περαιτέρω ενέργεια προς το μεταλλικό κέντρο με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης καθώς και του χρόνου ημιζωής των συμπλόκων. Ωστόσο, πρόσφατα έχει αποδειχθεί πως κατάλληλα τροποποιημένοι ουδέτεροι αζωτούχοι υποκαταστάτες παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο (σε σύγκριση με μόρια β-δικετόνης) στις φωτοφυσικές ιδιότητες των λανθανιδικών ενώσεων. Αυτό είναι αποτέλεσμα της προστασίας που παρέχουν στο μεταλλικό κέντρο, αποτρέποντας την ένταξη μικρών μορίων (απόσβεση του φωσφορισμού μέσω δονήσεων). Επιπρόσθετα, έχει παρατηρηθεί σε μερικές περιπτώσεις πως τέτοιου είδους υποκαταστάτες μπορούν να μεταφέρουν επιπλέον ενέργεια προς το μεταλλικό κέντρο, ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο τη φωταύγεια ενός συμπλόκου. Τα τελευταία χρόνια ο συνδυασμός ουδέτερων αρωματικών αζωτοϋποκαταστατών με μόρια β-δικετόνες αποτελεί πεδίο έρευνας για την ανάπτυξη λανθανιδικών συμπλόκων με εξαιρετικές ιδιότητες.

Ένας υποκαταστάτης αυτής της κατηγορίας είναι η 2,4,6-τρις-(2-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη (tptz). Στο **Σχήμα 1.12** παρουσιάζονται οι δομές των συμπλόκων [Eu(hfac)$_3$(tptz)] και [Eu(hfac)$_2$(H$_2$O)(EtOH)(tptz)][CF$_3$CO$_2^-$], όπου hfac=1,1,1,5,5,5-εξαφθόρο-2,4-πεντανε-διόνη, καθώς και τα φάσματα απορρόφησης της ένωσης [Eu(hfac)$_3$(tptz)] και των υποκαταστατών hfac και tptz σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.[45] Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης [Eu(hfac)$_3$(tptz)], παρουσιάζει τα μέγιστα απορρόφησης τόσο της τριαζίνης όσο και της δικετόνης. Οι ίδιες κορυφές παρατηρήθηκαν και στο φάσμα διέγερσης του συμπλόκου, επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο πως η ενέργεια μεταφέρεται προς τις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του Eu(III) και από τους δύο υποκαταστάτες.



Σχήμα 1.12: Σχηματική απεικόνιση των συμπλόκων του Eu(III) [Eu(hfac)$_3$(tptz)] και [Eu(hfac)$_2$(H$_2$O)(EtOH)(tptz)][CF$_3$CO$_2^-$]. Φάσματα απορρόφησης των ενώσεων [Eu(hfac)$_3$(tptz)], hfac και tptz σε διχλωρομεθάνιο (T=25^o C).

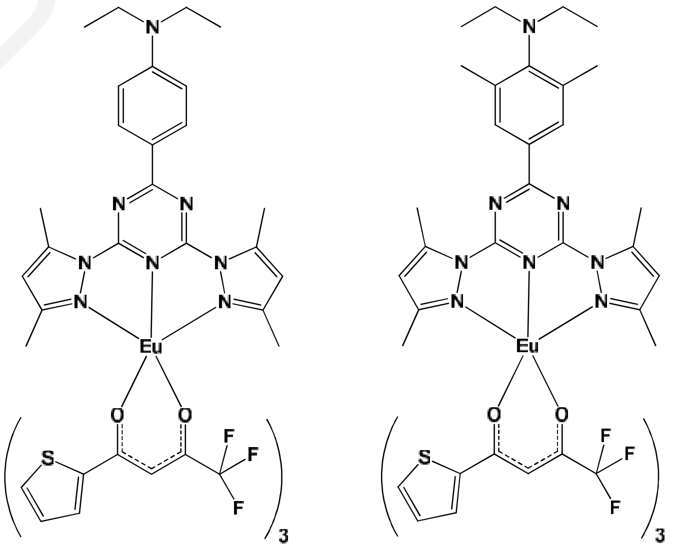
Τα σύμπλοκα [Eu(hfac)$_3$(tptz)] και [Eu(hfac)$_2$(H$_2$O)(EtOH)(tptz)][CF$_3$CO$_2^-$] έχουν τις μεγαλύτερες αποδόσεις φωσφορισμού από όλες τις ενώσεις του τύπου Eu─hfac της βιβλιογραφίας με τιμές 52 και 60% αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και για ενώσεις του Eu(III) [Eu(dbm)$_3$(tptz)] (Φ=17.4%), [Eu(ba)$_3$(tptz)] (Φ=15.5%), [Eu(tta)$_3$(tptz)] (Φ=40.2%) και [Eu(btfa)$_3$(tptz)] (Φ=69.7%), η δομή των οποίων παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1.13**.[46]



dbm: R=R$_1$=C$_6$H$_5$
ba: R=CH$_3$ και R$_1$=C$_6$H$_5$
tta: R=CF$_3$ και R$_1$=C$_4$H$_3$S
btfa: R=CF$_3$ και R$_1$=C$_6$H$_5$

Σχήμα 1.13: Σχηματική απεικόνιση συμπλόκων του Eu(III) του τύπου Eu(L)$_3$(tptz) της βιβλιογραφίας.[46]

Ένας άλλος τριαζινικού τύπου υποκαταστάτης, ο οποίος παρουσιάζει σημαντικές ιδιότητες είναι η 2-[N,N-(4-διαίθυλαμινη)]-4,6-δις[3,5-διμέθυλ-(1-πυραζόλη)]-1,3,5-τριαζίνη (dpbt). Ωστόσο, το σύμπλοκο [Eu(dpbt)(NO$_3$)$_3$]·(H$_2$O) (**Σχήμα 1.14**) παρουσιάζει μικρή απόδοση φωσφορισμού.[40] Αυτό οφείλεται στο ότι στην συγκεκριμένη ένωση δεν υπάρχουν ενταγμένα μόρια δικετόνης. Μελέτη των ενώσεων [Eu(TTA)$_3$dpbt] και [Eu(TTA)$_3$dmbpt], όπου dmbpt=2-[*N,N*-διαιθυλ-2,6-(4-διμεθυλαμίνη)]-[4,6-δις(3,5-(1-διμεθυλπυραζόλη))]-1,3,5-τριαζίνη) έδειξε σημαντική ενίσχυση στις αποδόσεις φωσφορισμού των συμπλόκων, οι τιμές των οποίων υπολογίστηκαν στα Φ=0.52 και Φ=0.59% αντίστοιχα.[47,48] Μοναδική διαφορά αυτών των δύο ενώσεων είναι η υποκατάσταση της τριαζίνης με δύο μεθυλικές ομάδες.



[Eu(TTA)$_3$dpbt] [Eu(TTA)$_3$dmbpt]

Σχήμα 1.14: Σχηματική απεικόνιση των συμπλόκων του Eu(III) [Eu(TTA)$_3$dpbt] και [Eu(TTA)$_3$dmbpt] της βιβλιογραφίας.[47,48]

1.4.4 Απόσβεση του φωσφορισμού των συμπλόκων

Η απόσβεση του φθορισμού στα λανθανιδικά σύμπλοκα επιτυγχάνεται με τρείς πιθανές διαδικασίες: **1)** φαινόμενο back-transfer, **2)** αποδιέγερση (relaxation) της ενεργειακής κατάστασης εκπομπής του λανθανιδικού ιόντος και **3)** μεταφορά ενέργειας από την κατάσταση εκπομπής του λανθανιδικού ιόντος προς ένα διεγερμένο δονητικό επίπεδο ταλάντωσης ομάδων O─H, N─H, C─H κ.α Οι δύο πρώτοι μηχανισμοί απόσβεσης εξαρτώνται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων που συμμετέχουν στη διεργασία μεταφοράς ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο. Ο τρίτος μηχανισμός προϋποθέτει την παρουσία ομάδων O─H, N─H, C─H κ.α. στην εσωτερική σφαίρα ένταξης των λανθανιδικών ιόντων.[49]

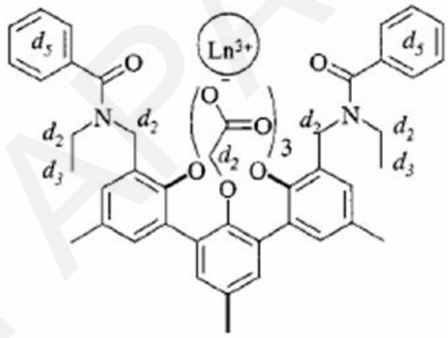
Τα μόρια νερού συμβάλλουν στην απόσβεση του φωσφορισμού των συμπλόκων μέσω μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας (χωρίς ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας) από την κατάσταση εκπομπής του κεντρικού μετάλλου προς τα δονητικά επίπεδα της ομάδας O─H. Στη συνέχεια, η ενέργεια αυτή χρησιμοποιείται για τη δόνηση του συγκεκριμένου δεσμού (ν=3400-3700cm^{-1}, χωρίς ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας). Αποτέλεσμα είναι η εξασθένιση της φωταύγειας της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ενώ επίσης μειώνεται η απόδοση του φωσφορισμού της ένωσης. Κάθε ομάδα O─H δρα ανεξάρτητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα περισσότερες ομάδες O─H να προκαλούν μεγαλύτερη απόσβεση του σήματος. Μελέτες έδειξαν πως η απόσταση Ln(III)···OH, παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόσβεση του φωσφορισμού. Ειδικότερα, αύξηση της απόστασης αυτής, ελαττώνει σημαντικά την απόσβεση. Επίσης, δευτεριωμένες ομάδες O─D προκαλούν ασθενέστερη απόσβεση του φωσφορισμού ενός συμπλόκου, καθώς η δόνηση του δεσμού O─D απαιτεί χαμηλότερη ενέργεια (ν=2000-2200cm^{-1}) σε σύγκριση με το δεσμό O─H (ν=3400-3700cm^{-1}). Η αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου (─H) με άτομα δευτερίου (─D) στα μόρια του διαλύτη, τα οποία είναι ενταγμένα στην εσωτερική σφαίρα ένταξης της λανθανίδας, οδηγεί σε ενίσχυση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων (απόδοση φωσφορισμού και χρόνους ημιζωής) των συμπλόκων.[50]

Υποκαταστάτες που περιέχουν δεσμούς N─H παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα με την ένταξη των μόρια νερού. Αυτό οφείλεται στις συχνότητες δόνησης των δεσμών N─H, οι οποίες είναι παρόμοιας ισχύος με τις δονήσεις των δεσμών O─H. Αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου με άτομα δευτερίου οδηγεί σε μείωση της απόσβεσης του φωσφορισμού του συμπλόκου, λόγω της μικρότερης ενέργειας που απαιτείται για τη δόνηση του δεσμού N─D (ν=2400 cm^{-1}) σε σύγκριση με το δεσμό N─H (ν=3300 cm^{-1}).[51]

Μελέτη συμπλόκων του Eu(III) και Tb(III) με αιθυλενοδιαμίνες έδειξε πως οι δεσμοί N─H αποσβένουν σε μεγαλύτερο βαθμό τις φωτοφυσικές ιδιότητες των ενώσεων του

Eu(III), σε σχέση με τους δεσμούς O─H. Ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για τα σύμπλοκα του Tb(III).[52] Αυτό αποδίδεται στην ενεργειακή διαφορά (ΔΕ) μεταξύ της ενεργειακής κατάστασης εκπομπής της εκάστοτε λανθανίδας και των δονητικών επιπέδων ενέργειας των δεσμών N─H και O─H. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της ΔΕ, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόσβεση του φωσφορισμού του συμπλόκου, καθώς η μεταφορά ενέργειας προς τα δονητικά επίπεδα αναμένεται να πραγματοποιείται με γρηγορότερους ρυθμούς. Από τα πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως για τις ενώσεις του Eu(III) η ΔΕ αποκτά τη μικρότερη δυνατή τιμή στην περίπτωση των δεσμών N─H, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για τα σύμπλοκα του Tb(III).

Απουσία των ομάδων N─H και O─H από την εσωτερική σφαίρα ένταξης του μετάλλου σε ένα σύμπλοκο, έχει ως αποτέλεσμα τον καθοριστικό παράγοντα να αποτελούν οι ομάδες C─H που βρίσκονται στους υποκαταστάτες των συμπλόκων. Ελάττωση της δονητικής ενέργειας των δεσμών C─H προκαλεί ενίσχυση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων του συμπλόκου.[53,54] Στο **Σχήμα 1.15** παρουσιάζεται η δομή ενός τερφαινυλενικού υποκαταστάτη της βιβλιογραφίας, ο οποίος δεσμεύεται ισχυρά με λανθανιδικά ιόντα.[55]



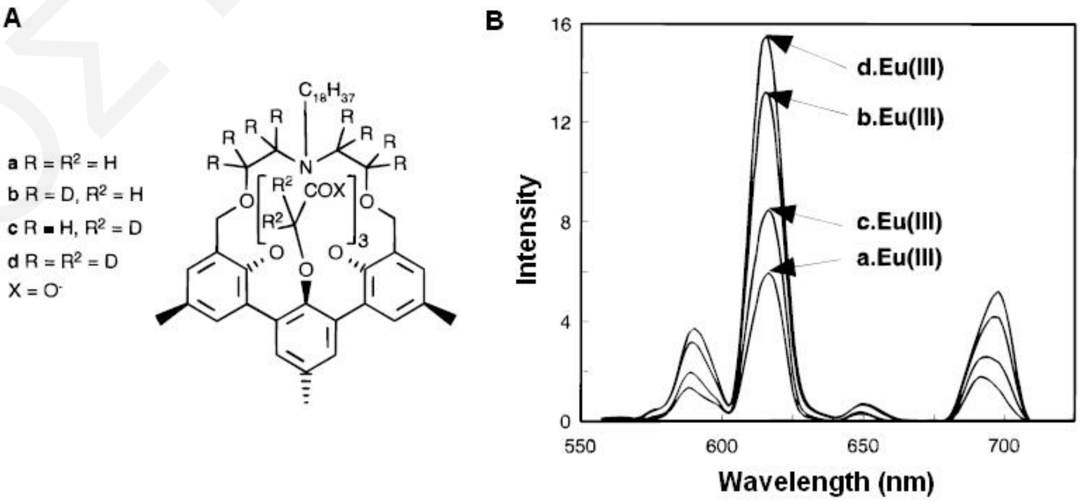
Σχήμα 1.15: Σχηματική απεικόνιση της δομής λανθανιδικών συμπλόκων του τερφαινυλενικού υποκαταστάτη.[55]

Οι υποκαταστάτες αυτού του είδους συμπληρώνουν πλήρως τη σφαίρα ένταξης του μετάλλου, έτσι ώστε να μην υπάρχουν μόρια διαλύτη ενταγμένα στο μέταλλο, τα οποία αποσβένουν το φωσφορισμό του συμπλόκου μέσω δονήσεων. Η μοναδική πιθανότητα απόσβεσης του σήματος μπορεί να πραγματοποιηθεί από τις δονήσεις των δεσμών C–H. Αντικατάσταση του ατόμου υδρογόνου με άτομα δευτερίου και φθορίου στους τερφαινυλενικούς υποκαταστάτες, οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης φωσφορισμού των συμπλόκων. Αυτό οφείλεται στο ότι οι δεσμοί C–D (2200-2000 cm^{-1}) και C–F δονούνται σε μικρότερη ενέργεια απ' ότι ο δεσμός C–H, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται εξασθένιση της απόσβεσης της διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης εκπομπής του συμπλόκου. Στον **Πίνακα 1.11** παρουσιάζονται για συγκριτικούς λόγους οι χρόνοι ημιζωής (τ) της ενεργειακής κατάστασης $^5D_0$ των συμπλόκων του Nd(III), Er(III) και Yb(III) αντίστοιχα σε πρωτονιωμένη και δευτεριωμένη μορφή. Παρατηρείται πως οι χρόνοι ημιζωής και για τις τρεις λανθανιδικές ενώσεις εμφανίζονται σε μεγαλύτερες τιμές με τον δευτεριωμένο υποκαταστάτη (C─D) σε σχέση με τον πρωτονιομένο (C─H). Όπως και στην περίπτωση των αποδόσεων φωσφορισμού, η μείωση της ενέργειας δόνησης των δεσμών C–X προκαλεί αύξηση του χρόνου ημιζωής των συμπλόκων.

Πίνακας 1.11: Χρόνοι ημιζωής των συμπλόκων του Nd(III), Er(III) Yb(III) με τον τερφαινυλενικού τύπου υποκαταστάτη στην πρωτονιωμένη και δευτεριωμένη του μορφή.

	Χρόνος ημιζωής κυριότερης, διεγερμένης, ενεργειακής κατάστασης εκπομπής τ (μs)		
Δεσμοί C–X	**Nd(III)**	**Er(III)**	**Yb(III)**
X=H	2.5	3.3	19.0
X=D	5.5	5.4	52.3

Ίδια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και από τη μελέτη συμπλόκου του Eu(III), με τερφαινυλενικού τύπου υποκαταστάτη (**Σχήμα 1.16**).[56] Αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου με άτομα δευτερίου οδηγεί σε ενίσχυση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων της ένωσης (απόδοση φωσφορισμού και χρόνου ημιζωής). Αυτό οφείλεται, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, στην ελάττωση της ενέργειας δόνησης του δεσμού C─D σε σχέση με τον δεσμό C─H. Παρόμοιες μελέτες σε λανθανιδικά σύμπλοκα έδειξαν πως άλλα δονητικά επίπεδα (C═O, S═O) είναι λιγότερα αποτελεσματικά στην απόσβεση των διεγερμένων καταστάσεων εκπομπής του μετάλλου.[57]

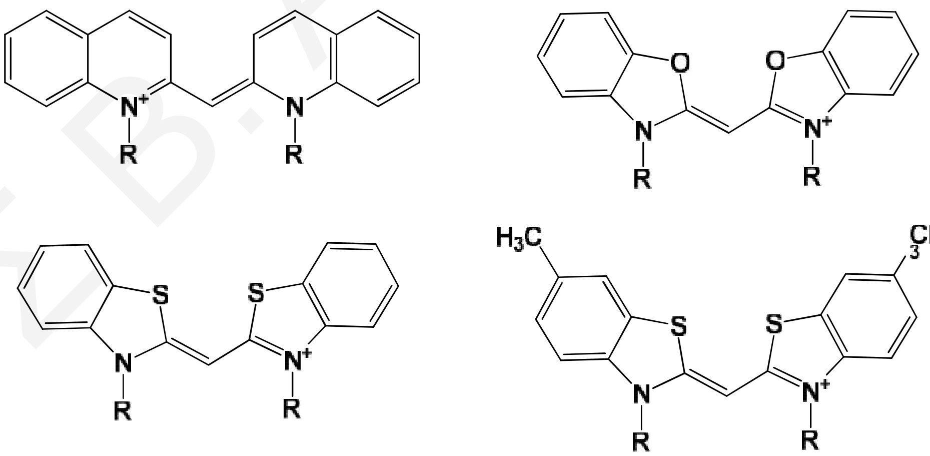


Σχήμα 1.16: Σχηματική απεικόνιση Α) της δομή του υποκαταστάτη και Β) των φασμάτων εκπομπής τεσσάρων συμπλόκων του Eu(III) της βιβλιογραφίας.[56]

1.5 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ (AGGREGATES)

Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1930 στην ένωση χλωριούχο 1,1'-διαιθυλο-2,2'-κυανίνη (PIC). Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως οι κορυφές απορρόφησης, στο πυκνό διάλυμα της ένωσης, εμφανίζονται μετατοπισμένες προς υψηλότερες τιμές μήκους κύματος (red-shifted) σε σχέση με το αραιό διάλυμα (μονομερές). Το φαινόμενο αυτό δημοσιεύτηκε για πρώτη φορά το 1936 από τους Edwin E. Jelly (Kodak) και Günter Scheibe και η ονομασία που δόθηκε στα συσσωματώματα και είναι γνωστή μέχρι σήμερα είναι J-συσσωματώματα (J-aggregates) ή Scheibe συσσωματώματα.[58]. Στη βιβλιογραφία[59,60] αναφέρονται πολλά κυανιδικά παράγωγα τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. (**Σχήμα 1.17**).

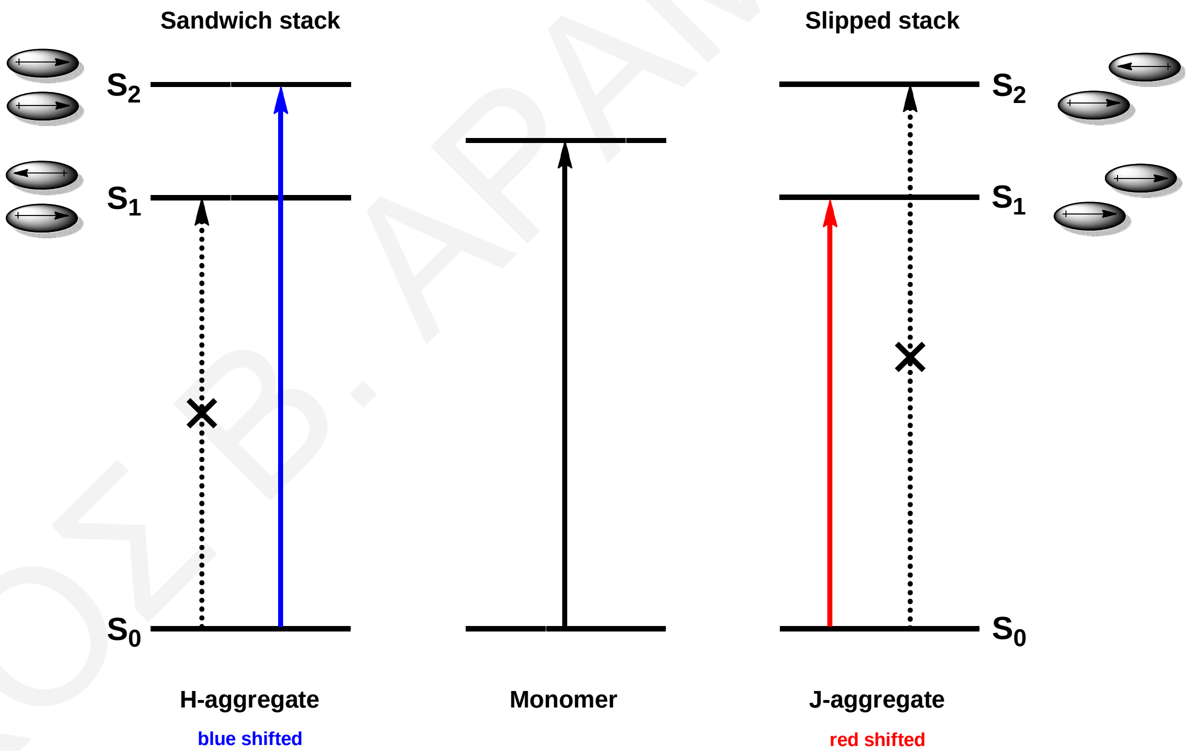
Τα μοριακά συσσωματώματα ορίζονται ως αυτοσυγκροτούμενες στοιβάδες των μονομερών ενώσεων. Ο σχηματισμός τους οφείλεται σε διάφορες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, όπως είναι οι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals,[61] οι δεσμοί υδρογόνου[62,63] καθώς και οι π-stacking αλληλεπιδράσεις.[64] Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα συσσωματώματα παρουσιάζουν πολύ διαφορετικές φωτοφυσικές ιδιότητες σε σχέση με τα μονομερή, οι οποίες εξαρτώνται από τη γεωμετρία των ενώσεων κατά τη διευθέτησή τους στις τρεις διαστάσεις. Η φωτοφυσική συμπεριφορά τους περιγράφεται σε πολύ καλό βαθμό από το μοριακό μοντέλο εξιτονίου (molecular exciton model), το οποίο προτάθηκε από τον Kasha.[65]



Σχήμα 1.17: Μοριακές δομές παράγωγων ενώσεων της κυανιδίνης που σχηματίζουν J–συσσωματώματα.[59,60]

Σύμφωνα με αυτό τα μόρια συμπεριφέρονται ως σημειακά δίπολα. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διπόλων, προκαλούν τη διάσχιση των διεγερμένων, ενεργειακών καταστάσεων του συσσωματώματος σε νέα ενεργειακά επίπεδα, ο αριθμός των οποίων εξαρτάται από τον αριθμό των μονομερών μονάδων που βρίσκονται στο συσσωμάτωμα. Έτσι για ένα διμερές, η διάσχιση των ενεργειακών καταστάσεων ισούται με δύο.

Υπάρχουν δύο πιθανοί τρόποι σχηματισμού των συσσωματωμάτων, ο καθένας από τους οποίους οδηγεί σε διαφορετικά αποτελέσματα, όσον αφορά τις φωτοφυσικές ιδιότητες. Στο **Σχήμα 1.18** παρουσιάζεται το διάγραμμα των ενεργειακών καταστάσεων μίας μονομερούς ένωσης, το οποίο συγκρίνεται με τις αντίστοιχες ενεργειακές καταστάσεις των συσσωματωμάτων. Κατά τον πρώτο τρόπο τα δύο μόρια καθώς πλησιάζουν μεταξύ τους διευθετούνται ακριβώς το ένα πάνω από το άλλο, σχηματίζοντας συσσωματώματα τύπου sandwich ή αλλιώς H–aggregates.[66] Σε αυτήν την περίπτωση, στη χαμηλότερη ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση (S_1), οι διπολικές ροπές των δύο χρωμοφόρων ομάδων έχουν ίση και αντίθετη φορά. Αυτό συμβαίνει για να ελαχιστοποιούνται οι ηλεκτροστατικές απώσεις. Ωστόσο, σε αυτή την ενεργειακή κατάσταση δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις προς την S_1, λόγω της μηδενικής συνολικά διπολικής ροπής του συστήματος.



Σχήμα 1.18: Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων ενός μονομερούς συμπλόκου της εργασίας, καθώς και δύο διαφορετικού είδους συσσωματωμάτων. Τα μικρά διανύσματα αναπαριστούν διεγερμένες διπολικές ροπές των χρωμοφόρων ομάδων που αλληλεπιδρούν.[66]

Αντίθετα στην υψηλότερη ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση (S_2), οι δύο διπολικές ροπές έχουν την ίδια φορά, με αποτέλεσμα να ευνοούνται πιθανές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από τη βασική κατάσταση προς την S_2. Αυτό οδηγεί σε μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης, καθώς και του μεγίστου διέγερσης προς μεγαλύτερες ενέργειες ή αντίστοιχα μικρότερους κυματάριθμους (blue shifted).

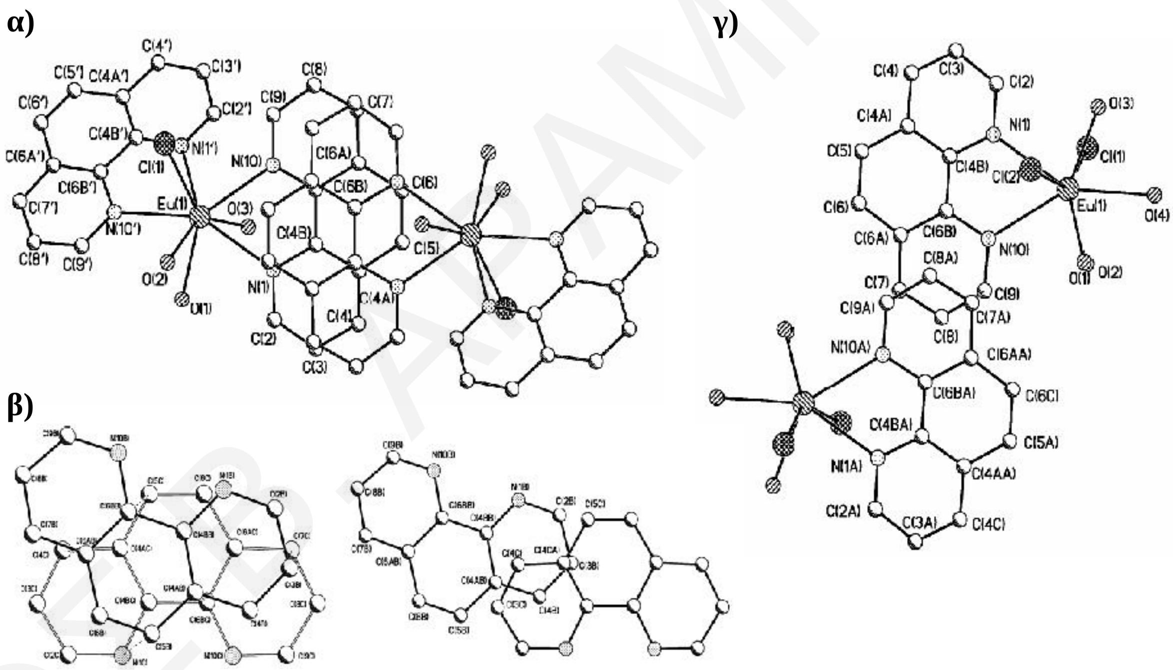
Σύμφωνα με το δεύτερο τρόπο δύο μόρια της ίδιας ένωσης κατευθύνονται σε παράλληλες θέσεις, σχηματίζοντας μεταξύ τους μία δίεδρη γωνία. Η συσσωμάτωση αυτή του τύπου ονομάζεται slipped ή αλλιώς J–aggregate. Στην προκειμένη περίπτωση, η χαμηλότερη ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση (S_1) είναι αυτή κατά την οποία οι διπολικές ροπές των δύο χρωμοφόρων ομάδων έχουν την ίδια φορά. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις προς την S_1 είναι επιτρεπτές. Αντίθετα δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από τη βασική κατάσταση του συμπλόκου προς την υψηλότερη ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση (S_2). Αυτό οφείλεται στη μηδενική συνολικά διπολική ροπή της S_2, καθώς οι δύο διπολικές ροπές των χρωμοφόρων ομάδων έχουν την ίδια και αντίθετη φορά. Η συσσωμάτωση τύπου slipped οδηγεί σε μετατόπιση των κορυφών απορρόφησης και διέγερσης προς μικρότερες ενέργειες ή αντίστοιχα μεγαλύτερους κυματάριθμους (red shifted). Τέλος, για διμερή που έχουν ενδιάμεσες γεωμετρίες (διάλυμα) και οι δύο ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που προκύπτουν από τη διάσχιση των ενεργειακών επιπέδων είναι επιτρεπτές.

1.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΡΙΣΘΕΝΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Οι φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τη διαμόρφωση των χρωμοφόρων ομάδων στο χώρο. Στη βιβλιογραφία[67] αναφέρεται μια τέτοιου είδους μελέτη για τις λανθανιδικές ενώσεις $[Ln(Cl)phen_2(H_2O)_3]{\bullet}Cl_2{\bullet}H_2O$ (**1**), $[Ln(Cl)_2phen_2(H_2O)_2]{\bullet}Cl{\bullet}H_2O$ (**2**) και $[Ln(Cl)_2phen(H_2O)_4]{\bullet}Cl{\bullet}H_2O$ (**3**), όπου Ln=Eu(III), Gd(III) και Tb(III). Η μελέτη αυτή επικεντρώνεται στην επίδραση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων που προέρχονται από αλλαγές, στη γεωμετρία των τελευταίων, στο διαφορετικό αριθμό υποκαταστατών 1,10-φαινανθρολίνης (phen) που εντάσσονται στο λανθανιδικό ιόν. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση των ιόντων Cl^- καθώς επίσης και μορίων νερού, όταν αυτά βρίσκονται στην εσωτερική και εξωτερική σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν αρκετά ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου. Οι αλληλεπιδράσεις του τύπου O–H···Cl υπολογίστηκαν από την απόσταση O···Cl, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 3.026(3)–3.219(2) Å. Οι δεσμοί υδρογόνου με τα άτομα οξυγόνου είναι πιο ισχυροί καθώς οι αποστάσεις μεταξύ O···O διαφέρουν για κάθε ένωση. Στα σύμπλοκα Eu(**1**) και Eu(**2**), κυμαίνονται μεταξύ 2.635(4)–2.656(4) Å, ενώ για την ένωση Eu(**3**), παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες αποστάσεις [2.794(4)–2.834(4) Å], υποδηλώνοντας και την ασθενέστερη αλληλεπίδραση που πραγματοποιείται στο σύμπλοκο Eu(**3**).

Επίσης από την κρυσταλλική δομή των ενώσεων (**Σχήμα 1.19**), παρατηρήθηκε η ανάπτυξη ισχυρών π-stacking αλληλεπιδράσεων, οι οποίες προκύπτουν από τις κοντινές αποστάσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων της phen. Η ισχυρότερη π-π αλληλεπίδραση παρατηρείται στο σύμπλοκο Eu(**1**), όπου η απόσταση μεταξύ των κέντρων (centroids) των δύο αρωματικών συστημάτων υπολογίστηκε στα 3.4 Å. Η ένωση Eu(**3**).

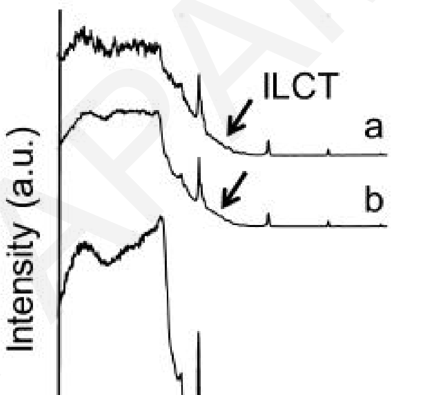
Το υπερμοριακό δίκτυο των δεσμών υδρογόνου και οι stacking αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται σε αυτές τις ενώσεις προκαλούν ανακατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη, επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο το χημικό περιβάλλον των λανθανιδικών ιόντων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επηρεάζεται η διαδικασία μεταφοράς ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (LMCT). Η μεταφορά ενέργειας πραγματοποιείται από τις τριπλές καταστάσεις της phen ($^{3}\pi\pi^{*}$, $455nm/22000cm^{-1}$) στα ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του μετάλλου.



Σχήμα 1.19: Σχηματική απεικόνιση των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων του τρισθενούς ευρωπίου α) $[Eu(Cl)phen_2(H_2O)_3]\bullet Cl_2\bullet H_2O$ (1), β) $[Eu(Cl)_2phen_2(H_2O)_2]\bullet Cl\bullet H_2O$ (2) και γ) $[Eu(Cl)_2phen(H_2O)_4]\bullet Cl\bullet H_2O$ (3). Παρατηρείται η ανάπτυξη π-stacking αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών ομάδων του υποκαταστάτη της phen.[67]

Τα φάσματα διέγερσης των ενώσεων Eu(**1**), Eu(**2**), και Eu(**3**), παρουσιάζονται στο **Σχήμα 1.20**. Παρατηρήθηκε η εμφάνιση κορυφών διέγερσης κοντά στα 350nm, περιοχή στην οποία αντιστοιχεί η απλή→απλή ηλεκτρονιακή μετάπτωση ($^{1}\pi\pi^{*}$, $350nm/28750cm^{-1}$) του υποκαταστάτη της phen. Ωστόσο, αξιοσημείωτη είναι η εμφάνιση μίας επιπλέον, ασθενούς κορυφής διέγερσης, μεγάλου εύρους, στα 390nm ($25500\ cm^{-1}$). Η συγκεκριμένη κορυφή εμφανίζεται μόνο στα φάσματα διέγερσης των ενώσεων του Eu(**1**) και Eu(**2**), ενώ επίσης παρατηρείται και στα αντίστοιχα φάσματα των λανθανιδικών συμπλόκων Gd(**1**) και Tb(**1**), υποδηλώνοντας πως δεν πρόκειται για ηλεκτρονιακή μετάπτωση του τύπου LMCT. Αντίθετα το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου Eu(**3**), δεν παρουσιάζει την κορυφή διέγερσης στα 390nm. Επιπρόσθετα, από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων, παρατηρείται πως η μοναδική ένωση που παρουσιάζει πολύ ασθενείς, π-stacking αλληλεπιδράσεις και δεσμούς υδρογόνου είναι το σύμπλοκο Eu(**3**).

Από τα πιο πάνω συμπεραίνεται πως η κορυφή διέγερσης στα 390nm αποδίδεται σε εσωτερικές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιούνται στους υποκαταστάτες (intra ή inter-ligand μεταπτώσεις, ILCT). Οι μεταπτώσεις αυτές οφείλονται στην ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των υποκαταστατών, η οποία προκαλείται όπως αναφέρθηκε πιο πάνω από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (π-stacking, δεσμοί–H). Αυτή η δημοσίευση αποτελεί την πρώτη μελέτη της επίδρασης της δομής των ενώσεων στη διαδικασία μεταφοράς ενέργειας προς το λανθανιδικό κέντρο.



Σχήμα 1.20: Φάσματα διέγερσης των ενώσεων a) [Eu(Cl)phen$_2$(H$_2$O)$_3$]•Cl$_2$•H$_2$O (1), b) [Eu(Cl)$_2$phen$_2$(H$_2$O)$_2$]•Cl•H$_2$O (2) και c) [Eu(Cl)$_2$phen(H$_2$O)$_4$]•Cl•H$_2$O (3) στους 77 K.[67]

1.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Η χημεία των σύμπλοκων ενώσεων των λανθανιδών αποτελεί αντικείμενο έρευνας πολλών ερευνητικών ομάδων καθώς καλύπτει ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Το ενδιαφέρον για τα λανθανιδικά σύμπλοκα αποδίδεται στις φυσικές και οπτικές ιδιότητες που παρουσιάζουν όπως είναι ο φωσφορισμός, ο ηλεκτροφθορισμός και ο μαγνητισμός, ιδιότητες οι οποίες βρίσκουν πολλές εφαρμογές. Στη συνέχεια παρουσιάζονται μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές λανθανιδικών συμπλόκων.

1.7.1 Βιοαναλυτική έρευνα

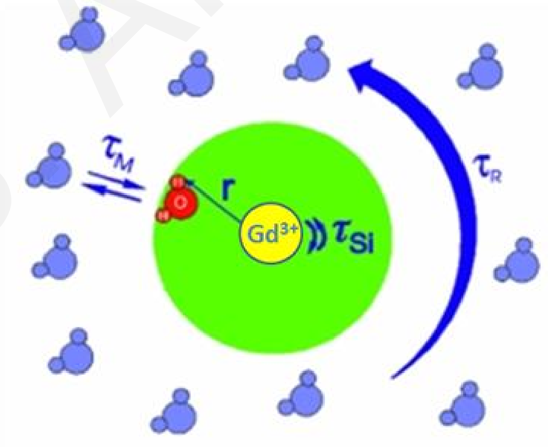
Ο τρόπος με τον οποίο οι λανθανίδες λαμβάνουν μέρος σε αντιδράσεις με βιολογικά ενεργά σύμπλοκα, είναι με αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου Ca(II), ενώ επίσης μπορούν να αντικαταστήσουν τα δισθενή ιόντα Zn, Mg, Mn, Fe καθώς και το Fe(III). Τα ιόντα Ca(II) και Ln(III), παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ τους, όπως, το μέγεθος, το σχηματισμό δεσμού σε βιολογικά συστήματα, ενώ και τα δύο μέταλλα προτιμούν την ένταξη με σκληρά άτομα, όπως δότες οξυγόνου και αζώτου. Συγκεκριμένα τα λανθανιδικά ιόντα σχηματίζουν εύκολα σύμπλοκα με το άτομο οξυγόνου των καρβοξυλομάδων ή υδροξυλομάδων σε σάκχαρα ή νουκλεομάδες αντίστοιχα. Ένα ακόμη κοινό χαρακτηριστικό είναι η παρόμοια ιοντική ακτίνα που εμφανίζουν, η οποία υπολογίζεται στα 0,100-0,118nm για το Ca(II) και 0,086-0,122nm για το Ln(III). Οι διαφορές μεταξύ των δύο ιόντων παρουσιάζονται κυρίως στις φασματοσκοπικές τους ιδιότητες. Το Ca(II) είναι άχρωμο, διαμαγνητικό και δεν παρουσιάζει φθορισμό. Αντίθετα, τα τρισθενή ιόντα της σειράς των λανθανιδών Eu, Tb, Sm και Dy παρουσιάζουν χαρακτηριστικό χρώμα, είναι παραμαγνητικά και φθορίζουν έντονα σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Λόγω των πιο πάνω φασματοσκοπικών ιδιοτήτων των λανθανίδων, η αντικατάσταση των Ca(II) από Ln(III), παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν μέρος στα βιολογικά συστήματα.[68]

1.7.2 Παράγοντες ευκρίνειας στο MRI

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές των λανθανιδικών συμπλόκων, και ιδιαίτερα των συμπλόκων του Gd(III), είναι η χρήση τους σαν παράγοντες ευκρίνειας (contrast agents) στην απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού (Magnetic Resonance Imaging, MRI). Η τεχνική MRI αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για την ανίχνευση και τη διάγνωση ενός μεγάλου εύρους ασθενειών. Περίπου 30% των εξετάσεων που πραγματοποιούνται στο MRI περιλαμβάνουν τη χρήση παραγόντων ευκρίνειας.[69] Το MRI αποτελεί ένα κλινικό διαγνωστικό μέσο, το οποίο βασίζεται στην ανίχνευση σημάτων πρωτονίου σε σώμα που έχει τοποθετηθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Στο MRI, λαμβάνονται ισχυρότερα σήματα σε σημεία του οργανισμού όπου περιέχονται μεγάλες ποσότητες νερού και μικρότερης έντασης σήματα σε περιοχές όπου περιέχονται μικρότερες ποσότητες νερού.[70] Με τον τρόπο αυτό, μπορούν να ανιχνευτούν και να χαρακτηριστούν ιστοί, οι οποίοι έχουν υποστεί απόπτωση, φραγμένες αρτηρίες και κακοήθεις ασθένειες, όπως είναι οι όγκοι.[69]

Η χρήση των παραγόντων ευκρίνειας αυξάνει την αντίθεση της εικόνας μεταξύ των φυσιολογικών και των αποπτωτικών ιστών, υποδεικνύοντας με αυτόν τον τρόπο την κατάσταση της λειτουργίας του οργάνου ή της ροής του αίματος. Αυτό επιτυγχάνεται με την αλλαγή του ρυθμού αποδιέγερσης των πρωτονίων των μορίων νερού που υπάρχουν μέσα στα κύτταρα όπου συσσωρεύεται ο παράγοντας ευκρίνειας. Η χρήση των συμπλόκων του Gd(III) οφείλεται στις μοναδικές μαγνητικές ιδιότητες του τελευταίου και ειδικότερα στον υψηλό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων που διαθέτει (επτά συνολικά ασύζευκτα ηλεκτρόνια). Καθώς τα σύμπλοκα που σχηματίζει είναι σταθερά, η τοξικότητα του ελεύθερου Gd(III) είναι μειωμένη.

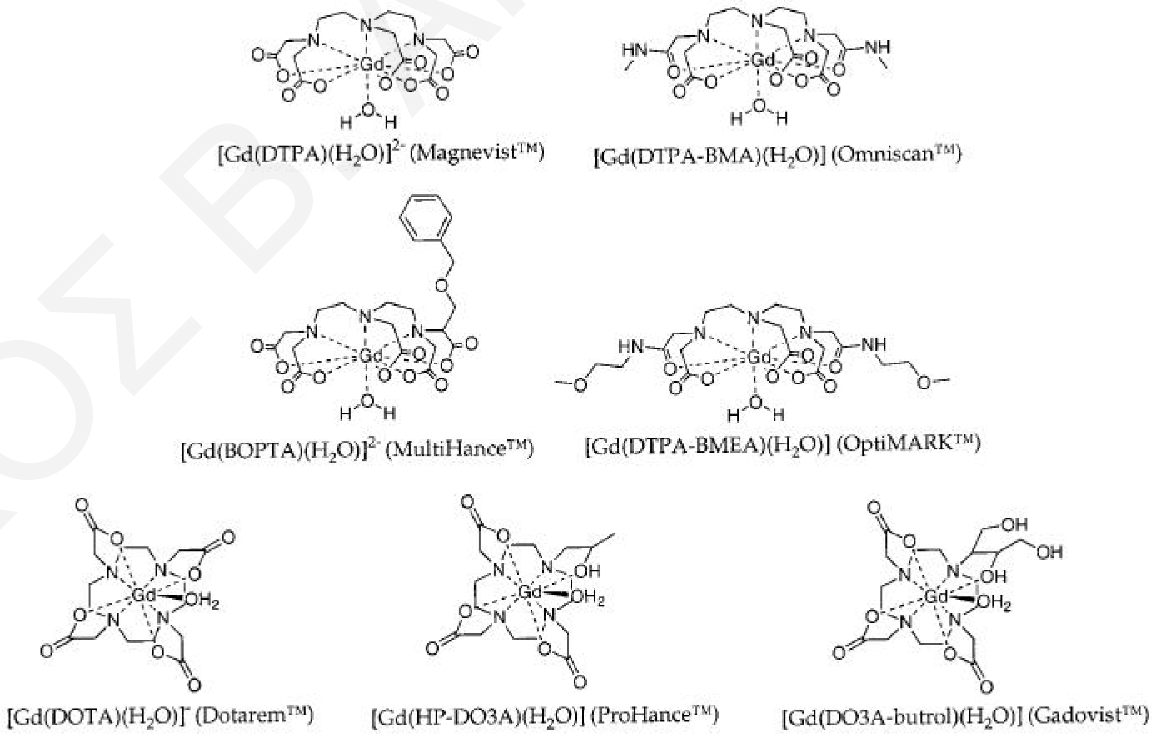
Οι παράγοντες ευκρίνειας περιέχουν στην εσωτερική σφαίρα ένταξης τους ένα μόριο νερού, το οποίο ανταλλάσσεται με ένα άλλο μόριο νερού στο διάλυμα (εξωτερική σφαίρα).[71] Η αποδιέγερση εκφράζει το κατά πόσον το ιόν γαδολινίου μπορεί να ανταλλάξει τον ρυθμό αποδιέγερσης των πρωτονίων του νερού του διαλύματος (**Σχήμα 1.21**). Αυξημένη αποδιέγερση επιτρέπει στον παράγοντα ευκρίνειας να χορηγείται σε μικρότερες δόσεις. Ο σημαντικότερος παράγοντας στο χρόνο αποδιέγερσης είναι η απόσταση του πρωτονίου του νερού της εσωτερικής σφαίρας με το Gd(III). Η αλληλεπίδραση αυτή είναι διπόλου-διπόλου και εξαρτάται από το λόγο $1/r^6$, όπου r είναι η απόσταση Gd—H.[72]



Σχήμα 1.21: Σχηματική παράσταση του μηχανισμού αποδιέγερσης σε υδατικό διάλυμα με χρήση χηλικού συμπλόκου του Gd(III) ως παράγοντα ευκρίνειας.[73]

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 ενίσχυση της έντασης του σήματος ενώ η μείωση του χρόνου T_2 προκαλεί διαπλάτυνση των κορυφών μειωμένης έντασης.[74] Το τελικό αποτέλεσμα είναι μία μη-γραμμική σχέση ανάμεσα στην ένταση του σήματος και τη συγκέντρωση του παράγοντα ευκρίνειας.[75] Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αύξηση της συγκέντρωσης του παράγοντα ευκρίνειας οδηγεί σε αύξηση της έντασης του σήματος, λόγω αύξησης του T_1, μέχρι να επιτευχθεί η ιδανική συγκέντρωση.[72] Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωση του παράγοντα ευκρίνειας μειώνει την ένταση του σήματος λόγω της επίδρασης του T_2. Επομένως, κατά την κλινική εφαρμογή, είναι δυνατόν να επιτευχθεί σχεδόν ιδανική ευκρίνεια με χρήση μορίων, τα οποία να επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό το χρόνο αποδιέγερσης T_1 σε σχέση με το χρόνο T_2. Ένα τέτοιο παράδειγμα, είναι τα παραμαγνητικά σύμπλοκα του Gd(III).

Λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, οι λανθανίδες τείνουν να ευνοούν υψηλούς αριθμούς ένταξης σε υδατικό μέσο. Όλα τα χηλικά σύμπλοκα του τρισθενούς γαδολινιδίου, τα οποία έχουν εγκριθεί για χρήση στο MRI είναι εννιαενταγμένα σύμπλοκα. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.22**, στις ενώσεις αυτές, ένας υποκαταστάτης καταλαμβάνει τις οκτώ θέσεις ένταξης στο μεταλλικό κέντρο, ενώ η ένατη θέση ένταξης καταλαμβάνεται από ένα μόριο νερού από το διαλύτη.[72] Συγκεντρωτικές μελέτες που έγιναν κατά τα τελευταία δέκα χρόνια έδειξαν ότι τα χηλικά αυτά μόρια είναι ιδιαίτερα σταθερά όσον αφορά τη διάσπαση τους in vivo. Χημικοί παράγοντες, οι οποίοι συνεισφέρουν στη σταθερότητα, συμπεριλαμβανομένης της πολυδοντικής φύσης του υποκαταστάτη, είναι η υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα και σε μερικές περιπτώσεις η κινητική τους σταθερότητα.



Σχήμα 1.22: Σχηματική απεικόνιση της δομής χηλικών συμπλόκων του Gd(III), εγκεκριμένων για χρήση στο MRI.[72]

Τα τελευταία χρόνια, πραγματοποιούνται έρευνες για την ανάπτυξη νέων παραμαγνητικών συμπλόκων για χρήση ως παράγοντες ευκρίνειας. Τα σύμπλοκα αυτά πρέπει να πληρούν τρία βασικά χαρακτηριστικά.[69] Πρώτον, να είναι μη-ιοντικά, καθώς η εισαγωγή στο σώμα μεγάλων ποσοτήτων ιοντικών συμπλόκων μπορεί να αυξήσει την in vivo συγκέντρωση του ιόντος, επηρεάζοντας την όσμωση, η οποία με τη σειρά της αναμένεται να προκαλέσει την καταστροφή των κυττάρων, εμποδίζοντας ταυτόχρονα την κυκλοφορίας του αίματος. Δεύτερον, τα σύμπλοκα αυτά πρέπει να είναι κατάλληλα για τις ιδιότητες του συγκεκριμένου ιστού που πρόκειται να εξεταστεί και τρίτο, να είναι μακρομοριακές ενώσεις, μικρού μοριακό βάρους, τα οποία να αποβάλλονται πολύ γρήγορα, μέσα σε μερικά λεπτά ή μέχρι και έξι ώρες, από τους νεφρούς.

1.7.3 Οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (OLEDS)

Το φαινόμενο του ηλεκτροφθορισμού αποτελεί ακόμη μία εφαρμογή των λανθανιδικών συμπλόκων, η οποία βασίζεται στην ικανότητα εκπομπής των τελευταίων σχεδόν μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Μέσα στον 21^{o} αιώνα, είναι πολύ πιθανόν οι δίοδοι εκπομπής φωτός (Light Emitting Diodes, LEDs) να αποτελέσουν τη σημαντικότερη πηγή τεχνητού φωτός, αντικαθιστώντας τις λάμπες πυράκτωσης ή ακόμα και τις λάμπες εκκένωσης που περιέχουν υδράργυρο. Μία διάταξη LED αποτελείται από ανόργανους ημιαγωγούς τύπου p και n. Οι οπές και τα ηλεκτρόνια οδηγούνται στη σύζευξη p-n με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές ανασυνδυάζονται σε αυτό το σημείο και η περίσσεια της ενέργειας εκπέμπεται σαν ορατή ή υπέρυθρη ακτινοβολία. Στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) τα ενεργά συστατικά είναι οργανικά μόρια αντί για ανόργανοι ημιαγωγοί.[76] Τα OLEDs αποτελούν την καινούργια τεχνολογία των σύγχρονων έγχρωμων επιπέδων διατάξεων, οι οποίες βασίζονται στο φαινόμενο του ηλεκτροφθορισμού. Η τεχνολογία αυτή βρίσκει πληθώρα εμπορικών εφαρμογών, με βασικότερες τις οθόνες των κινητών τηλεφώνων, τα στερεοφωνικά αυτοκινήτων και τις τηλεοράσεις. Η τεχνολογία των OLEDS έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι της παλαιότερης τεχνολογίας διάταξης υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystal Display, LCD). Τα OLEDS είναι πολύ πιο λεπτά, πιο ελαφριά και έχουν μεγαλύτερη απόδοση σε ένταση φωτισμού. Καθώς το φως εκπέμπεται μόνο από ψηφιακά κελία και όχι από ολόκληρη τη συσκευή, η συνολική κατανάλωση ρεύματος μειώνεται κατά 20 – 80 %.[77]

Τα OLEDS είναι πολύ ευέλικτα ως προς την επεξεργασία τους και μπορούν να σχηματιστούν σε οποιοδήποτε υπόστρωμα, όπως μεμβράνες και διαφανείς επιφάνειες, βρίσκοντας περισσότερες εφαρμογές. Μερικά ακόμη πλεονεκτήματα των OLEDS είναι το χαμηλότερο κόστος κατασκευής λόγω της απλούστερης κατασκευαστικής διάταξης σε συνδυασμό με τη χρήση υλικών χαμηλότερου κόστους. Ακόμα, εμφανίζουν ικανοποιητικούς χρόνους απόκρισης, δυνατότητα παρακολούθησης από περισσότερες οπτικές γωνίες καθώς και μικρές απώλειες λόγω ανάκλασης του φωτός στη διεπιφάνεια. Τα μειονεκτήματα τους είναι ο σχετικά μικρός χρόνος ζωής (10.000 ώρες) και η χαμηλή εξωτερική κβαντική απόδοση.

Λόγω της πληθώρας των πλεονεκτημάτων που εμφανίζουν, η έρευνα για την ανάπτυξη νέων φθορίζοντων υλικών, κατάλληλων για χρήση στη βιομηχανία των OLEDs είναι ιδιαίτερα αναπτυγμένη. Τα OLEDs αποτελούνται από στρώματα σε μορφή ‘sandwich’, τα οποία βρίσκονται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Η βασική δομή ενός κελιού OLED φαίνεται στο **Σχήμα 1.23**. Η κάθοδος αποτελείται από ένα στρώμα μετάλλου, όπως αλουμίνιο, μαγνήσιο ή ασβέστιο, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται αποτελεσματική μεταφορά των ηλεκτρονίων, ενώ η άνοδος είναι συνήθως ένα διαυγές στρώμα οξειδίου του ινδίου και οξειδίου του κασσιτέρου (Indium Tin Oxide, ITO).

Σχήμα 1.23: Βασική δομή ενός κελιού OLED.

Με εφαρμογή τάσης, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την κάθοδο στο στρώμα εκπομπής (emitting layer), ενώ οι οπές μεταφέρονται σε αυτό από την άνοδο, περνώντας μέσα από το στρώμα μεταφοράς οπών (hole transport layer) καθώς και από το στρώμα παρεμποδισμού εξιτονίων. Το σύστημα ηλεκτρονίου-οπής ονομάζεται εξιτόνιο. Τόσο τα ηλεκτρόνια όσο οι οπές έχουν σπιν ίσο με ½. Αποτέλεσμα είναι ο ανασυνδυασμός των μεταφερόμενων οπών με τα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια, να προκαλεί το σχηματισμό απλών καθώς και τριπλών εξιτονίων. Ωστόσο, στατιστικά βρέθηκε πως το 75% από αυτούς τους ανασυνδυασμούς οδηγεί σε τριπλά εξιτόνια και μόλις το 25% σε απλά εξιτόνια. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται αποδιέγερση από τη διεγερμένη στη βασική κατάσταση, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός. Ωστόσο, μόνο τα απλά εξιτόνια μπορούν να παράξουν ηλεκτροφθορισμό, ενώ τα τριπλά δεν εκπέμπουν ακτινοβολία. Αυτό οφείλεται στο ότι η συγκεκριμένη μετάπτωση είναι σπιν απαγορευμένη με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται σε πολύ μεγάλους χρόνους, περιορίζοντας έτσι την αποδοτικότητα του κελιού. Η μέγιστη εσωτερική κβαντική απόδοση ενός OLED περιορίζεται στο 25 %.

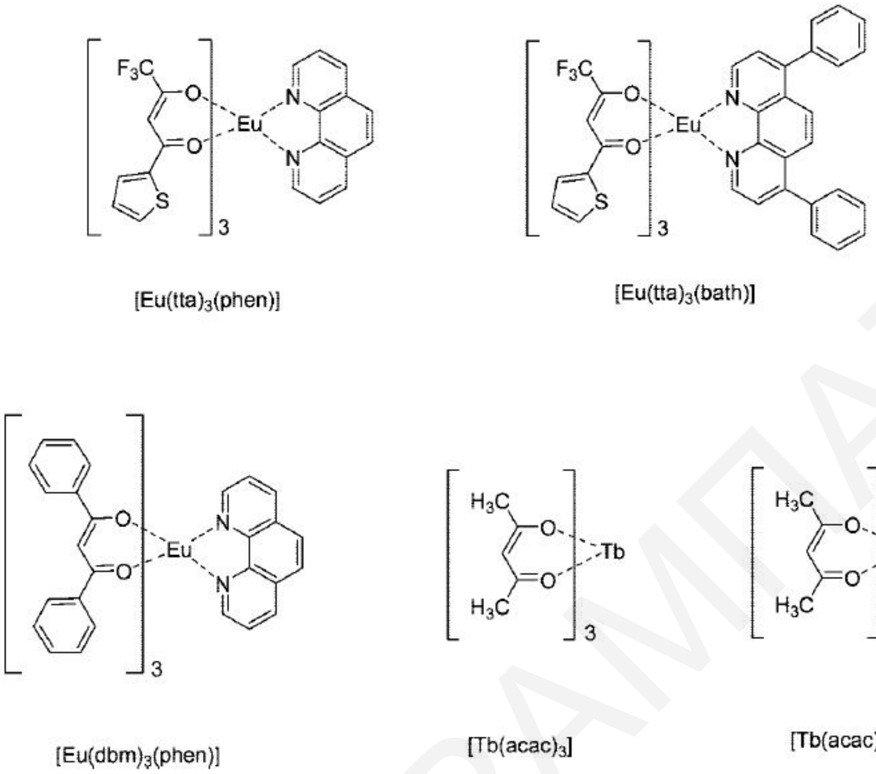
Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος γίνεται χρήση βαρέων μετάλλων [σύμπλοκα Ir(III)], τα οποία προκαλούν ισχυρές αλληλεπιδράσεις σπιν-τροχιακού (spin-orbit), διευκολύνοντας τη αλλαγή του σπιν (intersystem crossing) μεταξύ των απλών και τριπλών καταστάσεων. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται εκπομπή ακτινοβολίας και από τις δύο καταστάσεις, αυξάνοντας έτσι την εσωτερική κβαντική απόδοση του στο 100 %.

Στην επιστημονική κοινότητα, υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τη χρήση συμπλόκων των σπάνιων γαιών σαν εκπομπείς ακτινοβολίας στα OLEDs. Με κατάλληλη μηχανολογία και κατασκευή του υλικού, τα σύμπλοκα αυτά μπορούν να εμφανίσουν υψηλές αποδοτικότητες σε οργανικές συσκευές ηλεκτροφθορισμού. Τα υλικά που είναι διαθέσιμα σήμερα για OLEDs με σύμπλοκα μόρια τρισθενών σπανίων γαιών είναι τέτοια ώστε επιλέγοντας μία κατάλληλη ένωση για το στρώμα εκπομπής, να παρατηρείται ηλεκτροφθορισμός στο ορατό. Έχει αποδειχθεί ότι σύμπλοκα τρισθενών σπάνιων γαιών με β-δικετονικούς υποκαταστάτες εμφανίζουν έντονο ηλεκτροφθορισμό.

Όταν το οργανικό στρώμα εκπομπής είναι τοποθετημένο σε ένα στρώμα λανθανιδικού συμπλόκου η δημιουργία εξιτονίων επιτυγχάνεται μέσα στο στρώμα του συμπλόκου. Η ενέργεια, η οποία απορροφάται από τον οργανικό υποκαταστάτη του συμπλόκου μεταφέρεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση ($^{3}\pi\pi^{*}$) του συμπλόκου μέσω αλλαγής του spin.[78] Ακολούθως μεταφέρεται ενδομοριακά στο επίπεδο συντονισμού (κατάσταση εκπομπής) του ιόντος Ln(III) το οποίο αποδιεγείρεται εκπέμποντας φθορισμό.

Τα σύμπλοκα των λανθανιδών τα οποία χρησιμοποιούνται σε OLEDs περιέχουν ισχυρούς δεσμούς Ln(III)–N και Ln(III)–O. Οι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι καλιξαρένια, β-δικετόνες καθώς και μακροκυκλικοί υποκαταστάτες. Στο **Σχήμα 1.24** παρουσιάζονται οι δομές χαμηλού μοριακού βάρους β-δικετονκών συμπλόκων του Eu(III) και του Tb(III), τα οποία χρησιμοποιούνται σαν ενεργά συστατικά στο στρώμα εκπομπής των OLEDs.[79,80]

Τα σύμπλοκα του Eu(III) εκπέμπουν ερυθρή ακτινοβολία, ενώ αυτά του Tb(III) είναι υπεύθυνα για την πράσινη ακτινοβολία. Αν και πολλά σύμπλοκα του ευρωπίου έχουν βρει εφαρμογή ως εκπομπείς ερυθρής ακτινοβολίας σε συσκευές ηλεκτροφθορισμού, οι υποκαταστάτες στα σύμπλοκα αυτά περιορίζονται συνήθως στις δικετόνες 1,3-προπανεδιόνη (HDBM) και α-thenoyltrifluoroacetone (HTTA).[81] Ωστόσο, μέχρι σήμερα, οι ιδιότητες ηλεκτροφθορισμού των συμπλόκων αυτών του ευρωπίου δεν έχουν αποδειχθεί τόσο ικανοποιητικές όσο αυτές των συμπλόκων του τερβίου.[81,82] Η βασικότερη αιτία για αυτό είναι η μικρή ικανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων (poor carrier transporting) των συμπλόκων του ευρωπίου.[82]



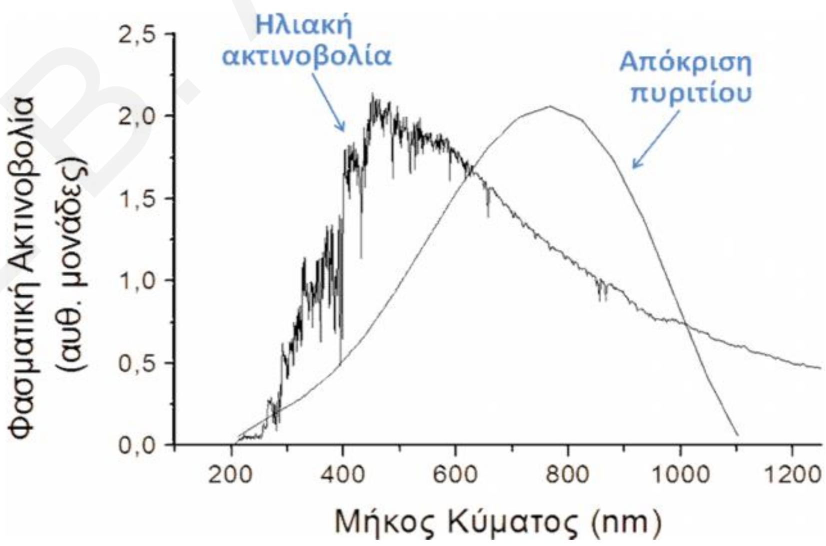
Σχήμα 1.24: Σχηματική απεικόνιση συμπλόκων του Eu(III) με β-δικετόνες, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή OLEDs.[79,80]

1.7.4 Φωτοβολταϊκές κυψελίδες (solar cells)

Η παραγωγή ενέργειας από την ηλιακή ακτινοβολία σε ωφέλιμες μορφές, όπως είναι η θερμότητα και ο ηλεκτρισμός, είναι ιδιαίτερα σημαντική. Η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας απαιτεί την αποτελεσματική δέσμευση και μετατροπή της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τον ήλιο και την αποθήκευση της αποκτηθείσας ενέργειας. Οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρισμό. Για το λόγο αυτό, αποτελούν τον σημαντικότερο ‘υποψήφιο’ για αποτελεσματική, μεγάλης κλίμακας, δέσμευση και μετατροπή της ηλιακής ενέργειας. Ωστόσο, η χρήση της φωτοβολταϊκής ενέργειας περιορίζεται λόγω του σχετικά υψηλού κόστους της κιλοβατόρας ανά ώρα. Μείωση του κόστους μπορεί να επιτευχθεί είτε μειώνοντας το κόστους παραγωγής είτε αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα της μετατροπής.

Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές των μεταλλοργανικών συμπλόκων των λανθανίδων είναι η φασματική συμπύκνωση της ηλιακής ακτινοβολίας στα φωτοβολταϊκά στοιχεία (ΦΣ). Η αρχή λειτουργίας των ΦΣ είναι το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, το οποίο ανακαλύφθηκε το 1839 από το Γάλλο φυσικό **Edmond Becquerel** και βασίζεται στις βασικές ιδιότητες των **ημιαγωγών** υλικών σε ατομικό επίπεδο.

Με τον όρο φωτοβολταϊκό φαινόμενο αποκαλείται η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, με την παραγωγή ηλεκτρικής τάσης. Ένα φωτοβολταϊκό σύστημα αποτελείται από ένα σύνολο ημιαγωγών, τα οποία ονομάζονται φωτοβολταϊκές κυψελίδες και αποτελούνται από πυρίτιο. Η λειτουργία των κλασικών ΦΣ πυριτίου βασίζεται στη δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής. Όταν ένα φωτόνιο απορροφάται από τον ημιαγωγό, το ζεύγος κινείται αντίθετα λόγω της ηλεκτρικής πόλωσης παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Η ιδανική φωτοβολταϊκή μετατροπή γίνεται όταν το ηλεκτρόνιο διεγείρεται μέχρι την κάτω στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού, το ενεργειακό χάσμα του οποίου βρίσκεται στο εγγύς υπεριώδες (1.12eV). Υψηλότερες ενέργειες διεγείρουν το ηλεκτρόνιο σε υψηλότερες στάθμες και η επιπλέον ενέργεια χάνεται ως θερμική ενέργεια, μειώνοντας την απόδοση της φωτοβολταϊκής μετατροπής στην περιοχή του υπεριώδους (**Σχήμα 1.25**). Το κάθε ημιαγωγό υλικό αντιδρά σε διαφορετικό μήκος κύματος της ακτινοβολίας, ενώ μερικά υλικά αντιδρούν σε ευρύτερα φάσματα ακτινοβολίας από κάποια άλλα. Το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται σε σχέση με την προσπίπτουσα ηλιακή ενέργεια αποτελεί το συντελεστή απόδοσης του υλικού. Το ποσοστό μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε τάση συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος κυμαίνεται από 10 έως και 30 %.



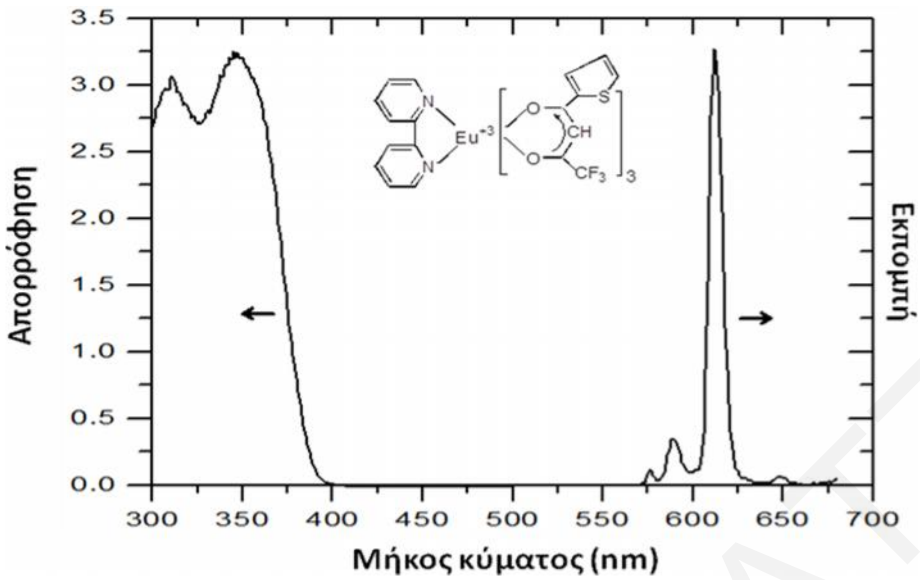
Σχήμα 1.25. Γραφική παράσταση της κατανομής της ηλιακής ενέργειας και το φάσμα απόκρισης του πυριτίου.

Για την προσαρμογή του ηλιακού φωτός στην περιοχή απόκρισης των ΦΣ είναι απαραίτητη η εναπόθεση ενός υλικού στα ΦΣ, το οποίο να απορροφά το υπεριώδες φως και να το μετατρέπει σε ορατό. Τα υλικά αυτά συνδυάζονται με αντιανακλαστικά επιστρώματα (ΑΕΠ), που κατακρατούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, στην οποία υπάρχει μεγάλη απόκριση του στοιχείου, ενώ οι υπολοίπες ακτινοβολίες αποβάλλονται. Ένα τέτοιο παράδειγμα συνδυασμού εξειδικευμένου ΑΕΠ και υλικών μετατροπής της υπεριώδους ακτινοβολίας σε ερυθρή είναι το CaF_2:Eu.[83] Το CaF_2 δρα ως φωτοευαισθητοποιητής (ΦΕΥ) του Eu^{3+}, το οποίο από μόνο του δεν απορροφά ακτινοβολία. Η ενέργεια απορροφάται από το άλας στο υπεριώδες, μεταφέρεται στο Eu^{3+} το οποίο εκπέμπει ερυθρό φως σε μια στενή φασματική περιοχή. Εντούτοις, καθώς τα υλικά κάλυψης έχουν γενικώς μικρή διαπερατότητα στο υπεριώδες, είναι σκόπιμο τα ΑΕΠ να συνοδεύονται από υλικά φασματικής συμπύκνωσης της ηλιακής ακτινοβολίας αυξάνοντας έτσι την απόδοση των ΦΣ.

Τα τελευταία χρόνια η φασματική συμπύκνωση της ηλιακής ακτινοβολίας από σύμπλοκες ενώσεις και ιδιαίτερα των Ln^{3+} αποκτά όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον.[83,84,85] Τα λανθανιδικά ιόντα εκπέμπουν ασθενώς σε μικρού εύρους περιοχή του ερυθρού. Οι οργανικοί υποκαταστάτες διεγείρονται απορροφώντας την ηλιακή ακτινοβολία στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους, στο ιώδες και στο βαθύ κυανούν ενώ στα σύμπλοκά τους με τα Ln^{3+} μεταφέρουν την ενέργεια διεγέρσεως στο μεταλλοϊόν, το οποίο με τη σειρά του εκπέμπει στο ορατό μέσω του φαινομένου "αντένας".[84,85] Αποτέλεσμα είναι η μεγάλη μετατόπιση της ενέργειας, ~300 nm, πράγμα που είναι αδύνατον να επιτευχθεί με απλά μοριακά συστήματα, π.χ. χρωστικές.

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, σύμπλοκα των Ln^{3+} με οργανικούς υποκαταστάτες όπως δικετόνες και διπυριδίνη είναι γνωστό ότι ενισχύουν τον φθορισμό των λανθανιδών μέσω φαινομένου "αντένας".(**Σχήμα 1.26**) Επιπλέον, οι αρωματικοί υποκαταστάτες, όπως και οι δικετόνες, απορροφούν σε μεγάλο εύρος στην περιοχή του υπεριώδους. Η ενίσχυση του φθορισμού των Ln^{3+} είναι μεγαλύτερη όταν η 0-phonon $^3\pi\pi^*$ μετάπτωση βρίσκεται 3500 cm^{-1} υψηλότερα από την διεγερμένη κατάσταση των Ln^{3+} ενώ το intersystem crossing $^1\pi\pi \rightarrow {}^{*3}\pi\pi^*$ μεγιστοποιείται όταν η διαφορά μεταξύ αυτών των καταστάσεων είναι ~5000 cm^{-1}.[86]

Από τα πιο πάνω γίνεται σαφές ότι η σύνθεση νέων υλικών τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της απόδοσης συσκευών που μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε άμεσα χρησιμοποιήσιμη ενέργεια, όπως τα ΦΣ, είναι ιδιαίτερα σημαντική. Τα οργανικά αυτά μόρια πρέπει να εξασφαλίζουν την καλύτερη δυνατή ποσοτική μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο και ως εκ τούτου τη μεγαλύτερη δυνατή ενίσχυση του φθορισμού του συμπλόκου.



Σχήμα 1.26. Φαινομένο "αντένας" σε σύμπλοκο του Eu(III) με οργανικούς υποκαταστάτες δικετόνης και διπυριδίνης.[86]

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ
ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ
ΚΑΙ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Πραγματοποιήθηκε, η σύνθεση και ο δομικός χαρακτηρισμός των μεταλλοργανικών τριαζινικών συμπλόκων (μονοπυρηνικών και διπυρηνικών), με μεταλλοϊόντα σπάνιων γαιών [Eu(III), Sm(III), Tb(III), Gd(III), Pr(III) και Dy(III)]. Η συνθετική πορεία των λανθανιδικών συμπλόκων ολοκληρώθηκε σε τρία συνολικά στάδια.

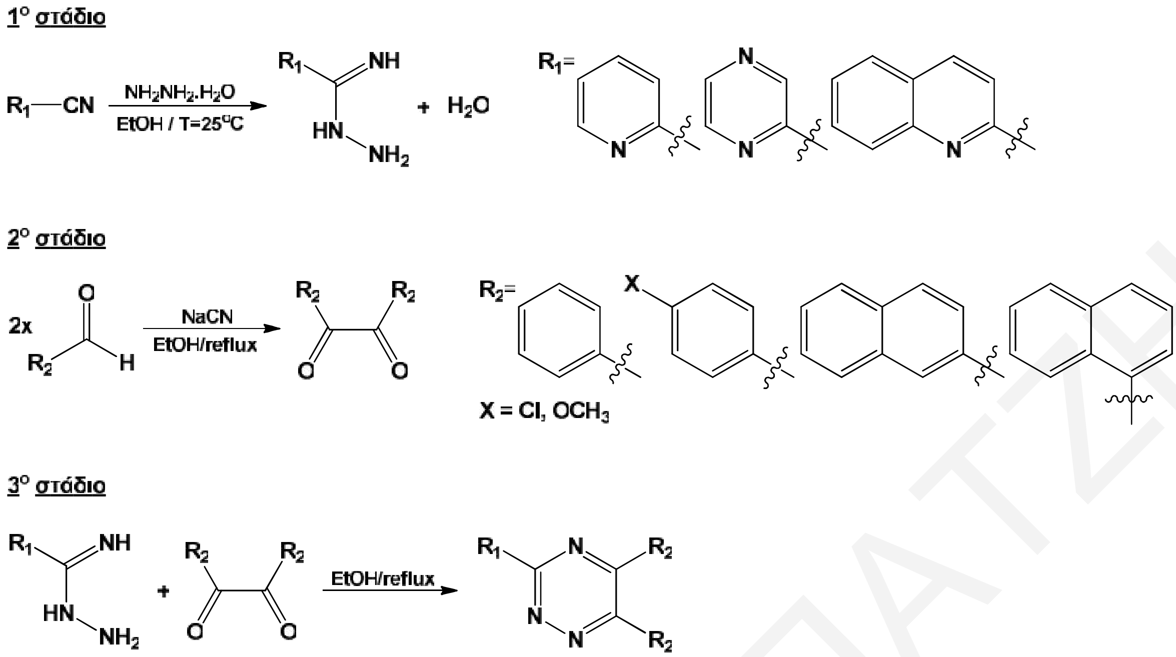
Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση πρόδρομων οργανικών μορίων (υδραζιδινικά και βενζυλικά παραγωγα). Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια ως βασικά αντιδραστήρια για τη σύνθεση 1,2,4–τριαζινικών υποκαταστατών. Αντίδραση στη συνέχεια των τριαζινικών παραγώγων με τρισθενή λανθανιδικά άλατα οδήγησε στο σχηματισμό μίας νέας σειράς μονοπυρηνικών και διπυρηνικών συμπλόκων.

2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

2-Κυανοπυριδίνη 99% ($C_6H_4N_2$), ένυδρη υδραζίνη 98% ($NH_2NH_2{\cdot}H_2O$), 2-κυανοπυραζίνη ($C_5H_3N_3$), 2-κυανοκινολίνη ($C_{10}H_6N_2$), 2,6-δι-κυανο-πυριδίνη ($C_7H_3N_3$), 4-χλώροβενζαλδεΰδη (C_7H_5ClO), 4-καρβόξυβενζαλδεΰδη ($C_8H_6O_3$), 2-ναφθαλδεΰδη ($C_{11}H_8O$), βενζύλιο ($C_{14}H_{10}O_2$), 4,4΄-διμεθόξυ-βενζύλιο ($C_{16}H_{14}O_4$), 2,2΄-πυριδύλ ($C_{12}H_8N_2O_2$), κυανιούχο νάτριο 99% (NaCN), καυστικό νάτριο (NaOH), θειϊκός χαλκός 98.0% ($CuSO_4$), πενταένυδρο νιτρικό ευρώπιο (III) 99.9% [$Eu(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$], εξαένυδρο χλωριούχο ευρώπιο 99.9% [$Eu(Cl)_3{\cdot}6H_2O$], εξαένυδρο νιτρικό σαμάριο (III) 99.9% [$Sm(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$], εξαένυδρο νιτρικό πρασεοδύμιο (III) 99.9% [$Pr(NO_3)_3.6H_2O$], εξαένυδρο νιτρικό γαδολίνιο (III) [$Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$] 99.9%. Διαλύτες και εμπορικά διαθέσιμες ουσίες χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Επίσης όπου ήταν αναγκαίες συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, οι αντιδράσεις έγιναν κάτω από ατμόσφαιρα Ar ή N_2.

2.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

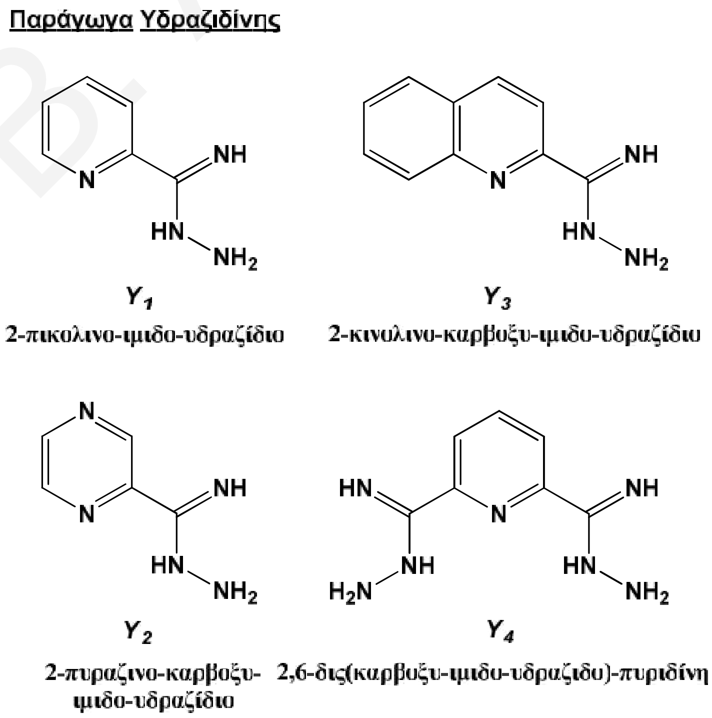
Η σύνθεση των οργανικών υποκαταστατών πραγματοποιήθηκε με συμπύκνωση υδραζινικών και βενζυλικών παραγώγων. Συντέθηκαν 17 συνολικά τριαζινικοί υποκαταστάτες (1,2,4–τριαζινικά παράγωγα, **Σχήμα 2.1**). Όλες οι οργανικές ενώσεις που παρασκευάστηκαν, ανακρυσταλλώθηκαν από κατάλληλους οργανικούς διαλύτες (CH_3CH_2OH, CH_3CN, κ.α.) και χαρακτηρίστηκαν στη συνέχεια με φασματοσκοπία ^1H–NMR.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της γενικής συνθετικής πορείας των οργανικών ενώσεων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής εργασίας.

2.2.1 Σύνθεση υποκατεστημένων μορίων υδραζιδίνης

Αντίδραση ένυδρης υδραζίνης ($NH_2NH_2 \cdot H_2O$) με το εκάστοτε νιτρίλιο (**Σχήμα 2.1**) οδήγησε στην απομόνωση 4 υδραζιδινικών παραγώγων, η δομή των οποίων παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2.2**. Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^{1}H–NMR και στοιχειακή ανάλυση.



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της μοριακής δομής των υποκατεστημένων μοριών υδραζίδινης που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία και συντομογραφία τους.

- **Σύνθεση 2-πικολινο-ιμιδο-υδραζίδιο (Y_1)**

Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία της βιβλιογραφίας [87] Σε κωνική φιάλη των 250 mL τοποθετήθηκαν 2-κυανοπυριδίνη (5.20 g, 50.0 mmol), αιθανόλη (9 mL) και ένυδρη υδραζίνη (15 mL, 0.31 mol). Το μίγμα αναδεύτηκε για δύο ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ακολούθησε εκχύλιση σε μίγμα νερού/διαιθυλαιθέρα [(25mL/25mL)×2]. Ακολούθως η οργανική φάση ξηράνθηκε με την προσθήκη άνυδρου θειϊκού νατρίου. Το διάλυμα της οργανικής φάσης που προέκυψε εξατμίστηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι το σχηματισμό λευκού στερεού. Το υποκίτρινο διαυγές διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για περίπου δύο ώρες. Το λευκό στερεό που σχηματίστηκε, απομονώθηκε στη συνέχεια με διήθηση. Τέλος πραγματοποιήθηκε ανακρυστάλλωση του επιθυμητού προϊόντος σε διαλύτη τολουολίου. Λήφθηκαν 4.54 g και η απόδοση ήταν 66.7%.

^{1}H-NMR/D_2O, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.23(1H-d), 7.58(1H-t), 7.49(1H-d) 7.18(1H-t).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_6H_8N_4$): C, 52.85; H, 5.96; N, 41.19 (C, 52.93; H, 5.92; N, 41.15)

- **Σύνθεση 2-πυραζινο-καρβοξυ-ιμιδο-υδραζίδιο (Y_2)**

Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία της βιβλιογραφίας [88] Σε κωνική φιάλη των 50 mL τοποθετήθηκαν 2-κυανοπυραζίνη (2.00 g, 19.2 mmol) και αιθανόλη (4 mL). Ακολούθως προστέθηκε στάγδην ένυδρη υδραζίνη (6.0 mL, 0.12 mol). Το μίγμα αναδεύθηκε για δύο ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το προκύπτον οργανικό διάλυμα τοποθετήθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και στους 50ºC μέχρι την καταβύθιση υποκίτρινου στερεού. Ακολούθησε διήθηση του τελευταίου και ανακρυστάλλωση από διαλύτη αιθανόλη. Λήφθηκαν 2.17 g και η απόδοση ήταν 82.6%.

^{1}H-NMR/D_2O, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.79(1H-s), 8.47(1H-s), 8.43(1H-s).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_5H_7N_5$): C, 43.83; H, 5.20; N, 50.97 (C, 43.79; H, 5.14; N, 51.07)

- **Σύνθεση 2-κινολινο-καρβοξυ-ιμιδο-υδραζίδιο (Y_3)**

Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία της βιβλιογραφίας[87] Σε κωνική φιάλη των 50 mL τοποθετήθηκαν 2-κυανοκινολίνη (1.23 g, 8.00 mmol) και αιθανόλη (5 mL). Ακολούθως προστέθηκε στάγδην ένυδρη υδραζίνη (5.0 mL, 0.10 mol). Το μίγμα αναδεύτηκε για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστέθηκαν 10 mL νερού, οπότε και καταβυθίστηκε κίτρινο στερεό. Ακολούθως διηθήθηκε υπό κενό και το επιθυμητό προϊόν που απομονώθηκε, ξηράνθηκε και στη συνέχεια ανακρυσταλλώθηκε από διαλύτη αιθανόλη. Λήφθηκαν 1.35 g και η απόδοση ήταν 90.3%.

^{1}H-NMR/D_2O, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.22(1H-d), 8.04(2H-m), 7.88(1H-d), 7.72(1H-m), 7.55(1H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{10}H_{10}N_4$): C, 64.58; H, 5.34; N, 30.08 (C, 64.50; H, 5.41; N, 30.09)

- **Σύνθεση 2,6-δις(καρβοξυ-ιμιδο-υδραζιδο)-πυριδίνη (Y_4)**

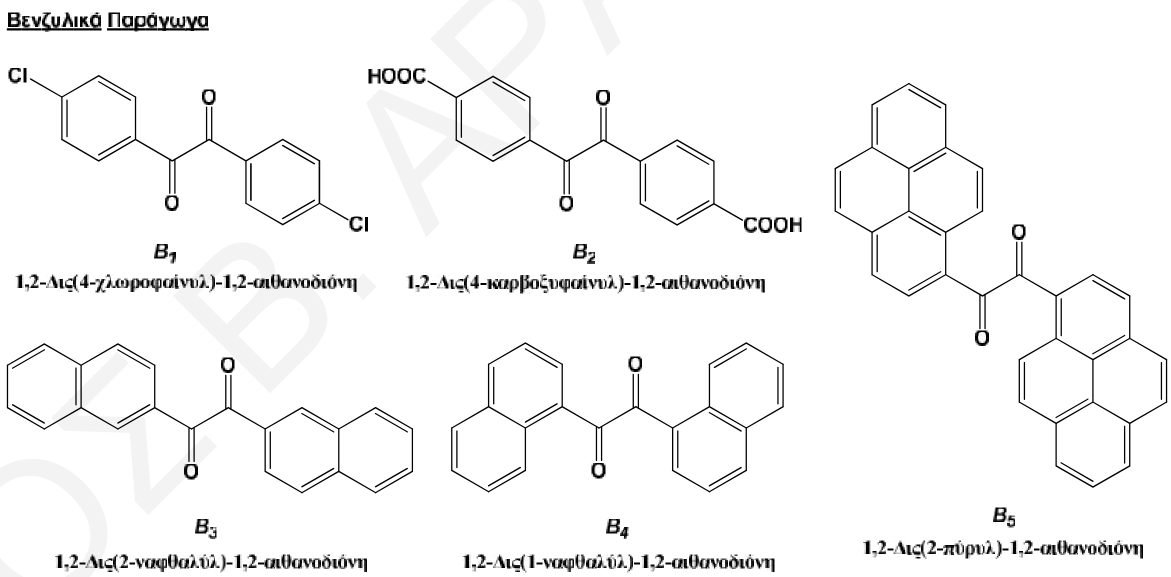
Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία της βιβλιογραφίας.[89] Σε κωνική φιάλη των 50 mL τοποθετήθηκαν 2,6-δι-κυανο-πυριδίνη (1.50 g, 11.6 mmol) και ένυδρη υδραζίνη (7.0 mL, 0.14 mol). Το μίγμα αναδεύτηκε για μία ημέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Το υποκίτρινο στερεό που προέκυψε διηθήθηκε υπό κενό, εκπλύθηκε με αιθανόλη (1 mL), ξηράνθηκε και ακολούθως ανακρυσταλλώθηκε από διαλύτη αιθανόλη. Λήφθηκαν 1.95 g και η απόδοση ήταν 87.0%.

^{1}H-NMR/D_2O, δ(ppm) στους 25 ºC: 7.89(2H-d), 7.74(1H-t).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_7H_{11}N_7$): C, 43.45; H, 5.82; N, 50.73 (C, 43.51; H, 5.74; N, 50.75)

2.2.2 Σύνθεση υποκατεστημένων βενζυλίων

Τα βενζυλικά παράγωγα (**Σχήμα 2.3**) συντέθηκαν κάτω από έντονες συνθήκες βρασμού (reflux ~24 ώρες) της επιθυμητής αρωματικής αλδεΰδης, παρουσία κυανιούχων ιόντων σε διαλύτη αιθανόλη, ακολουθώντας τροποποιημένες μεθοδολογίες της βιβλιογραφίας[90,91] (**Σχήμα 2.1**). Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^{1}H–NMR και στοιχειακή ανάλυση.



Σχήμα 2.3: Υποκατεστημένα παράγωγα βενζυλίου (B_1-B_5) και συντομογραφία τους.

- **Σύνθεση 1,2-δις(4-χλωροφαίνυλ)-1-2-αιθανοδιόνη (B_1)**

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη (Shlenk) των 100 mL τοποθετήθηκε 4-χλωροβενζαλδεύδη (3.00 g, 21.3 mmol) και 30 mL αιθανόλης. Ακολούθως προστέθηκε στάγδην υδατικό διάλυμα (18 mL) κυανιούχου νατρίου (0.59 g, 12 mmol) προς σχηματισμό κίτρινου διαυγούς διαλύματος. Η αντίδραση αφέθηκε υπό reflux κάτω από αδρανείς συνθήκες N_2 για 30–60 λεπτά. Το προκύπτον κίτρινο διαυγές διάλυμα αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια εκχυλίστηκε κάτω από N_2 με μίγμα νερού/διαιθυλαιθέρα (5mL/25mL). Το διάλυμα της οργανικής φάσης που προέκυψε εξατμίστηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι το συνολικό όγκο 10 mL. Ακολούθως ξηράθηκε με $MgSO_4$ και στη συνέχεια η οργανική φάση περάστηκε μέσα από χρωματογραφική στήλη, η οποία περιείχε silica gel (κινητή φάση $CHCl_3$). Αρχικά εκλούστηκε ένα, κίτρινου χρώματος, παραπροϊόντος της αντίδρασης. Ακολούθησε η έκλουση του επιθυμητού προϊόντος, ενώ τελευταίο εκλούεται το αρχικό αντιδραστήριο, μαζί με ανεπιθύμητα παραπροϊόντα της αντίδρασης. Στη συνέχεια συλλέχθηκαν τα επιθυμητά κλάσματα σε σφαιρική φιάλη και ακολούθησε απομάκρυνση του διαλύτη σε περιστροφικό συμπυκνωτή. Λήφθηκαν 1.25 g και η απόδοση της επιθυμητής πρόδρομης ένωσης 1,2-δις(4-χλωροφαίνυλο)-2-υδροξυαιθανόνη υπολογίστηκε 41.7%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 7.83(2H-d), 7.39(2H-d), 7.29(4H-m), 5.88(1H-d), 4.47(OH-d).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{14}H_{10}Cl_2O_2$): C, 59.86; H, 3.61; (C, 59.81; H, 3.59; Cl, 25.22; O, 11.38)

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml τοποθετήθηκαν $CuSO_4$ (3.50 g, 22.0 mmol), 1,2-δις(4-χλωροφαίνυλο)-2-υδροξυαιθανόνη (1.25 g, 4.48 mmol) και 20 mL H_2O. Το μπλε μίγμα που σχηματίστηκε θερμάνθηκε μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για τρεις ημέρες. Το προκύπτον πράσινο μίγμα αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως διηθήθηκε υπό κενό, εκπλύθηκε με 1M HCl (5 mL), ξηράθηκε και ανακρυσταλλώθηκε σε αιθανόλη. Λήφθηκαν 1.12 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 89.2%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 7.92(4H-d), 7.50(4H-d).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{14}H_8Cl_2O_2$): C, 60.30; H, 2.83; (C, 60.24; H, 2.89; Cl, 25.40; O, 11.47)

- **Σύνθεση 1,2-δις(4-καρβοξυφαίνυλ)-1-2-αιθανοδιόνη (B_2)**

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκε 4-καρβοξυβενζαλδεΰδη (2.25 g, 15.0 mmol) και 60 mL αιθανόλης. Στη συνέχεια προστέθηκε $N(CH_2CH_3)_3$ (2.2 mL) και ακολούθως υδατικό διάλυμα (5 mL) κυανιούχου νατρίου (0.39 g, 8.0 mmol). Το υποκίτρινο διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού σε συσκευή reflux κάτω υπό συνεχή ανάδευση για μία ημέρα. Το μείγμα το οποίο προέκυψε διηθήθηκε, ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκε υπό κενό και στη συνέχεια διαλύθηκε σε 10 mL νερού. Ακολούθησε όξυνση του διαλύματος, με προσθήκη 2M HCl (6 mL). Το προκύπτον υποκίτρινο στερεό διηθήθηκε υπό κενό, εκπλύθηκε με νερό (5 mL)και ξηράθηκε για 2-3 ώρες. Λήφθηκαν 0.94 g και η απόδοση του ανηγμένου προϊόντος του 4,4'-(2-υδροξυ-ακετυλο)-δι-βενζοϊκού οξέος ήταν 41.9%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$ + d^6-DMSO, δ(ppm) στους 25 ºC: 7.38(2H-d), 7.23(4H-m), 6.89(2H-d), 5.80(1H-s).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{16}H_{12}O_6$): C, 63.97; H, 4.10; (C, 64.00; H, 4.03; O, 31.97)

Ακολούθως πραγματοποιήθηκε οξείδωση του 4,4'-(2-υδροξυ-ακετυλο)-δι-βενζοϊκού οξέος (0.94 g, 3.1 mmol) σε σφαιρική φιάλη των 25 mL μαζί με $CuSO_4$ (2.40 g, 15.0 mmol) και 15 mL νερού. Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού σε συσκευή reflux κάτω υπό συνεχή ανάδευση για μία ημέρα. Το κίτρινο στερεό που σχηματίστηκε διηθήθηκε υπό κενό, εκπλύθηκε με 1M HCl (5 mL), ξηράθηκε και ανακρυσταλλώθηκε από αιθανόλη. Λήφθηκαν 0.78 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 84.7%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$ + d^6-DMSO, δ(ppm) στους 25 ºC: 7.56(4H-d), 7.42(4H-d).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{16}H_{10}O_6$): C, 64.43; H, 3.33; (C, 64.43; H, 3.38; O, 32.19)

- **Σύνθεση 1,2-δις(2-ναφθαλύλ)-1,2-αιθανοδιόνη (B_3)**

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκε 2-ναφθαλδεΰδη (10.12 g, 65.00 mmol) και 40 mL αιθανόλης. Στη συνέχεια ακολούθησε προσθήκη υδατικού διαλύματος κυανιούχου νατρίου (1.92 g, 39.0 mmol, 20 ml νερού) και το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού σε συσκευή reflux κάτω υπό συνεχή ανάδευση για μία ημέρα. Το κίτρινο στερεό το οποίο σχηματίστηκε ύστερα από ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκε υπό κενό και ανακρυσταλλώθηκε από αιθανόλη. Λήφθηκαν 8.29 g του ανηγμένου προϊόντος της 2-υδρόξυ-1,2-δι(2-ναφθαλύλ)-αιθανόνης, με συνολική απόδοση 81.9%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.44(1H-s), 8.00(1H-d), 7.92(1H-s), 7.87(1H-d), 7.82(5H-m), 7.57(2H-m), 7.45(3H-m), 6.28(1H-d), 4.73(OH-d).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{22}H_{16}O_2$): C, 84.54; H, 5.20; (C, 84.60; H, 5.16; O, 10.24)

Το στερεό του ανηγμένο παράγωγου της 2-υδρόξυ-1,2-δι(2-ναφθαλύλ)-αιθανόνης (8.29 g, 26.5 mmol), τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη των 100 mL μαζί με 13 mL πυριδίνης και 40 mL νερού. Ακολούθησε οξείδωσή του με προσθήκη πενταένυδρου θειικού χαλκού (12.48 g, 50.00 mmol) και θέρμανση του μίγματος σε συσκευή reflux για μία ημέρα. Το υποκίτρινο στερεό που σχηματίστηκε διηθήθηκε υπό κενό και ανακρυσταλλώθηκε από αιθανόλη. Λήφθηκαν 7.76 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 94.3%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.36(2H-s), 8.06(2H-d), 7.87(2H-d), 7.79(4H-d), 7.53(2H-t), 7.49(2H-t).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{22}H_{14}O_2$): C, 85.12; H, 4.54; (C, 85.14; H, 4.55; O, 10.31)

- **Σύνθεση 1,2-δις(1-ναφθαλύλ)-1,2-αιθανοδιόνη (B_4)**

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL διαλύθηκε 1-ναφθαλδεΰδη (10.15 g, 65.00 mmol) σε 35 mL αιθανόλης. Ακολούθως προστέθηκε στάγδην υδατικό διάλυμα (20 mL) κυανιούχου νατρίου (2.21 g, 45.0 mmol) προς σχηματισμό πορτοκαλί διαυγούς διαλύματος, το οποίο θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 60 λεπτά. Το πορτοκαλί ελαιώδες μείγμα που προέκυψε τοποθετήθηκε σε εκχυλιστική χοάνη. Το πορτοκαλί χρώματος λάδι, το οποίο απομονώθηκε περάστηκε μέσα από χρωματογραφική στήλη, η οποία περιείχε silica gel (κινητή φάση $CHCl_3$). Όπως και στην περίπτωση της ένωσης B_1, αρχικά εκλούστηκε ένα, κίτρινου χρώματος, παραπροϊόντον. Το επιθυμητό προϊόν εκλούεται δεύτερο από τη χρωματογραφική στήλη. Τελευταία εκλούεται η αρχική βενζαλδεΰδη, μαζί με ανεπιθύμητα παραπροϊόντα της αντίδρασης. Στη συνέχεια τα επιθυμητά κλάσματα συλλέχθηκαν σε σφαιρική φιάλη και ακολούθως πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση του διαλύτη σε περιστροφικό συμπυκνωτή. Απομονώθηκαν 2.48 g του επιθυμητού, ανηγμένου, πρόδρομου προϊόντος της 2-υδρόξυ-1,2-δι(1-ναφθαλύλ)-αιθανόνης με συνολική απόδοση 24.4%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 °C: 8.72(1H-d), 8.31(1H-d), 7.87(1H-d), 7.78(3H-m), 7.72(1H-d), 7.53(4H-m), 7.38(1H-d), 7.35(1H-d), 7.30(1H-m), 6.72(1H-s), 4.76(OH-s).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{22}H_{16}O_2$): C, 84.58; H, 5.18; (C, 84.59; H, 5.16; O, 10.25)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml τοποθετήθηκαν $CuSO_4$ (6.36 g, 40.0 mmol) μαζί με το ανηγμένο αντιδραστήριο της 2-υδρόξυ-1,2-δι(1-ναφθαλύλ)-αιθανόνης (2.48 g, 8.00 mmol) και 30 mL H_2O. Ακολούθησε reflux του μίγματος με ταυτόχρονη ανάδευση για δύο ημέρες. Το προκύπτον πράσινο μίγμα αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως διηθήθηκε υπό κενό, εκπλύθηκε με 1M HCl (5 mL), ξηράθηκε και ανακρυσταλλώθηκε σε αιθανόλη. Λήφθηκαν 1.95 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 78.4%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 °C: 9.36(2H-d), 8.13(2H-d), 8.03(2H-d), 7.96(2H-d), 7.68(2H-t), 7.65(2H-t), 7.49(2H-t).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{22}H_{14}O_2$): C, 85.10; H, 4.55; (C, 85.14; H, 4.55; O, 10.31)

- **Σύνθεση 1,2-δις(2-πύρυλ)-1,2-αιθανοδιόνη (B_5)**

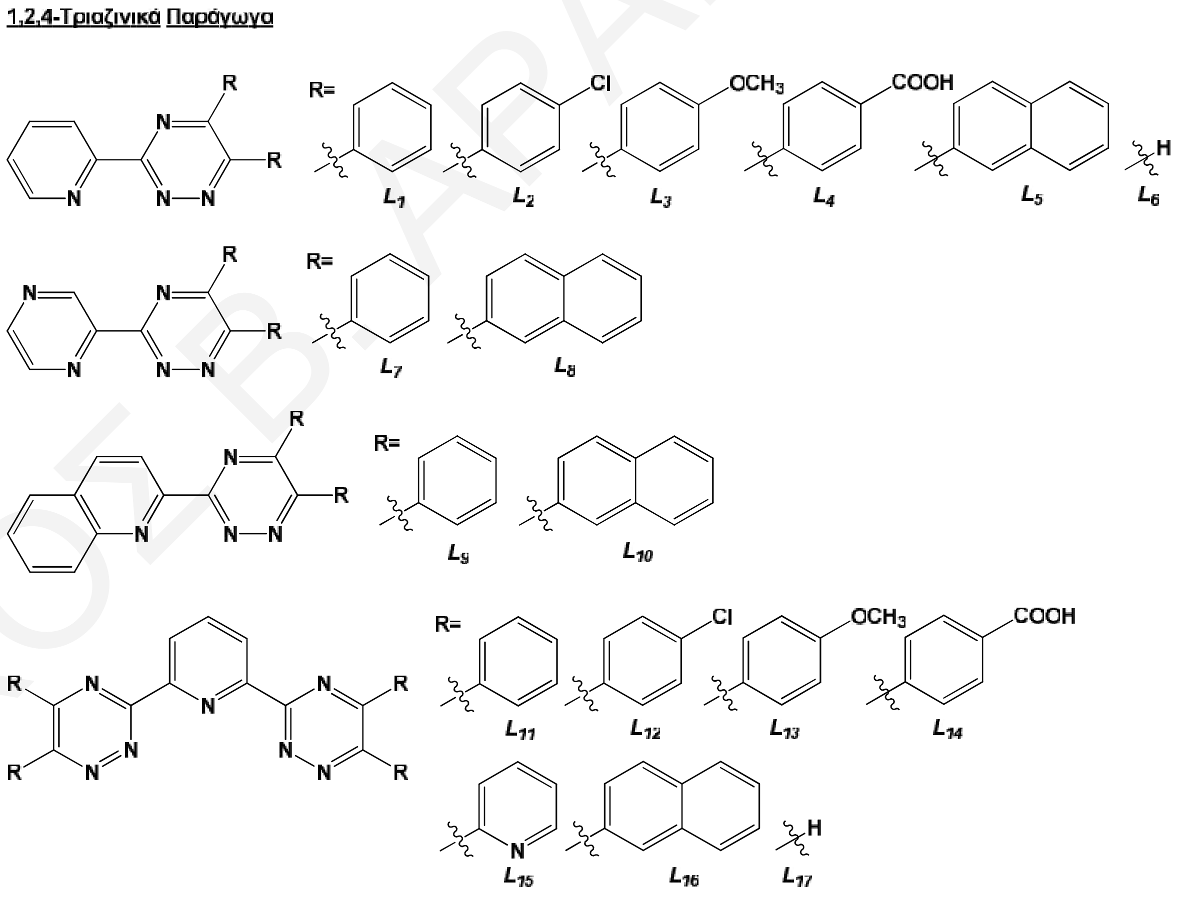
Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL τοποθετήθηκε 1-ναφθαλδεΰδη (2.30 g, 10.0 mmol) και 100 mL αιθανόλης. Ακολούθως προστέθηκε στάγδην υδατικό διάλυμα (5 mL) κυανιούχου νατρίου (0.29 g, 6.0 mmol) και το κίτρινο διάλυμα που προέκυψε θερμάνθηκε μέχρι βρασμού σε συσκευή reflux κάτω υπό συνεχή ανάδευση για τρεις ημέρες. Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή, αφήνοντας 1.49 g κίτρινου επιθυμητού προϊόντος, με συνολική απόδοση 64.7%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 9.22(2H-d), 8.55(2H-d), 8.10(6H-m), 8.04(4H-d), 7.94(4H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{34}H_{18}O_2$): C, 88.95; H, 3.99; (C, 89.06; H, 3.96; O, 6.98)

2.2.3 Σύνθεση υποκατεστημένων παραγώγων 1,2,4-τριαζίνης

Ανάμιξη των παραπάνω πρόδρομων οργανικών ενώσεων σε διαλύτη αιθανόλη και κάτω από συνθήκες βρασμού για ~24 ώρες, οδήγησε στη σύνθεση δεκαεπτά συνολικά 1,2,4–τριαζινικών παραγώγων (**Σχήμα 2.4**). Για τη σύνθεση των περισσότερων υποκαταστατών χρησιμοποιήθηκε γνωστή μεθοδολογία της βιβλιογραφίας.[87], η οποία σε μερικές περιπτώσεις τροποποιήθηκε. Οι καινούργιοι τριαζινικοί υποκαταστάτες που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα τόσο στη στερεά κατάσταση, όσο και στο διάλυμα. Καλύτερη διαλυτότητα παρουσιάζουν σε μη πρωτικούς, μικρής πολικότητας διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο και το ακετονιτρίλιο ενώ διαλύονται επίσης και σε αλκοόλες. Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^{1}H–NMR και στοιχειακή ανάλυση.



Σχήμα 2.4: 1,2,4-Τριαζινικά παράγωγα που συντέθηκαν στην παρούσα διδακτορική εργασία και συντομογραφία τους.

- **Σύνθεση 5,6-διφαίνυλ-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_1)**

Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία της βιβλιογραφίας.[87] Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκαν ίμιδο-(2-πυριδύλ)-υδραζίδιο (Y_1) (0.68 g, 5.0 mmol), βενζύλιο (1.05 g, 5.00 mmol) και 50 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ημέρα, οπότε και σχηματίστηκε κίτρινο στερεό. Το μίγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκε υπό κενό και στη συνέχεια ανακρυσταλλώθηκε από αιθανόλη. Λήφθηκαν 0.88 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 56.7%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.94(1H-d), 8.72(1H-d), 7.95(1H-t), 7.65(2H-d), 7.57(2H-d), 7.46(1H-m), 7.32(6H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{20}H_{14}N_4$): C, 77.41; H, 4.55; N, 18.04 (C, 77.40; H, 4.55; N, 18.05)

- **Σύνθεση 5,6-δις(4-χλωροφαίνυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_2)**

Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL τοποθετήθηκαν ίμιδο-(2-πυριδύλ)-υδραζίδιο (Y_1) (0.12 g, 0.90 mmol), 1,2-δις(4-χλωροφαίνυλ)-1,2-αιθανοδιόνη (B_1) (0.22 g, 0.90 mmol) και 15 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ημέρα. Ψύξη του κίτρινου διαλύματος που προέκυψε οδήγησε στην καταβύθιση κίτρινου κρυσταλλικού στερεού το οποίο διηθήθηκε υπό κενό και ανακρυσταλλώθηκε από διαλύτη αιθανόλη. Λήφθηκαν 0.16 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 47.6%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 9.00(1H-d), 8.79(1H-d), 8.07(1H-t), 7.74(2H-d), 7.60(3H-d), 7.41(4H-t).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{20}H_{12}Cl_2N_4$): C, 63.30; H, 3.21; N, 14.75 (C, 63.35; H, 3.19; Cl, 18.70; N, 14.77)

- **Σύνθεση 5,6-δις(4-μεθοξυφαίνυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_3)**

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκαν ίμιδο-(2-πυριδύλ)-υδραζίδιο (Y_1) (0.68 g, 5.0 mmol), 4,4-διμεθόξυ-βενζύλιο (1.35 g, 5.00 mmol) και 50 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ημέρα. Ψύξη του κίτρινου διαλύματος που προέκυψε οδήγησε στην καταβύθιση κίτρινου κρυσταλλικού στερεού το οποίο διηθήθηκε υπό κενό. Στη συνέχεια εκπλύθηκε με διαιθυλαιθέρα για την απομάκρυνση των προσμίξεων και ακολούθως ανακρυσταλλώθηκε από αιθανόλη. Λήφθηκαν 1.11 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 60.0 %.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.93(1H-d), 8.70(1H-d), 7.95(1H-t), 7.74(2H-d), 7.63(2H-d), 7.49(1H-t), 6.90(4H-m), 3.85(6H-d).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{22}H_{18}N_4O_2$): C, 71.38; H, 4.95; N, 15.09 (C, 71.34; H, 4.90; N, 15.12; O, 8.64)

- **Σύνθεση 5,6-δις(4-καρβοξυφαίνυλ)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_4)**

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκαν ίμιδο-(2-πυριδύλ)-υδραζίδιο (Y_1) (0.41 g, 3.0 mmol), 1,2-δις(4-καρβοξυφαίνυλ)-1-2-αιθανοδιόνη (B_2) (0.89 g, 3.0 mmol), 1.5mL τριαιθυλαμίνη και 60 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για έξι ώρες. Ψύξη του πορτοκαλί διαλύματος που προέκυψε οδήγησε στην καταβύθιση μικρής ποσότητας πορτοκαλο-κίτρινου κρυσταλλικού στερεού, το οποίο διηθήθηκε υπό κενό, ξηράθηκε και ανακρυσταλλώθηκε από αιθανόλη. Λήφθηκαν 0.06 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 5.1%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$ + d^6-DMSO, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.75(1H-d), 8.55(1H-d), 7.97(1H-t), 7.84(4H-t), 7.63(1H-m), 7.49(4H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{22}H_{14}N_4O_4$): C, 66.29; H, 3.56; N, 14.10 (C, 66.34; H, 3.54; N, 14.06; O, 16.06)

- **Σύνθεση 5,6-δις(2-ναφθαλέν)-3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_5)**

Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL τοποθετήθηκαν ίμιδο-(2-πυριδύλ)-υδραζίδιο (Y_1) (0.41 g, 3.0 mmol), 1,2-δις(2-ναφθαλύλ)-1,2-αιθανοδιόνη (B_3) (0.93 g, 3.0 mmol) και 25 mL ακετονιτριλίου. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ημέρα. Στη συνέχεια το καφε-κίτρινο διάλυμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως τοποθετήθηκε στην κατάψυξη. Έπειτα από 2 ημέρες καταβυθίστηκε στη σφαιρική κίτρινο στερεό το οποίο διηθήθηκε υπό κενό, ξηράθηκε και ανακρυσταλλώθηκε από ακετονιτρίλιο. Λήφθηκαν 0.34 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 27.4%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 9.02(1H-d), 8.84(1H-d), 8.61(H-s), 8.41(1H-s), 8.05(1H-t), 7.81(6H-m), 7,56(7H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{28}H_{18}N_4$): C, 81.92; H, 4.45; N, 13.63 (C, 81.93; H, 4.42; N, 13.65)

- **Σύνθεση 3-(2-πυριδύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_6)**

Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε ακολουθώντας τροποποιημένες μεθοδολογίες της βιβλιογραφίας.[92,93] Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη (Shlenk) των 100 mL τοποθετήθηκαν κάτω υπό αδρανείς συνθήκες (αέριο N_2) ίμιδο-(2-πυριδύλ)-υδραζίδιο (Y_1) (2.99 g, 22.0 mmol), γλυοξάλη (3.20 mL, 22.0 mmol) και 40 mL ξηρής μεθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του έντονου κίτρινου διαλύματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για 6 ώρες. Το καφε-κίτρινο στερεό το οποίο σχηματίστηκε διηθήθηκε υπό κενό και στη συνέχεια ανακρυσταλλώθηκε από ακετονιτρίλιο. Λήφθηκαν 1.34 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 38.5%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 9.29(1H-d), 8.89(1H-d), 8.83(1H-d), 8.68(1H-d), 7.94(1H-d), 7.50(1H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_8H_6N_4$): C, 60.75; H, 3.80; N, 35.45 (C, 60.75; H, 3.82; N, 35.43)

- **Σύνθεση 5,6-διφαίνυλ-3-(2-πυραζύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_7)**

Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία της βιβλιογραφίας.[88] Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL τοποθετήθηκαν καρβόξυ-ίμιδο-(2-πυραζίν)-υδραζίδιο (Y_2) (0.65 g, 4.7 mmol), βενζύλιο (1.00 g, 4.76 mmol) και 10 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ώρα. Ψύξη του κίτρινου διαλύματος που προέκυψε οδήγησε στο σχηματισμό κίτρινου κρυσταλλικού στερεού, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό και ακολούθως ανακρυσταλλώθηκε από διαλύτη αιθανόλη. Λήφθηκαν 1.11 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 75.8%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 9.84(1H-s), 7.77(2H-d), 7.60(4H-m), 7.35(6H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{19}H_{13}N_5$): C, 73.28; H, 4.20; N, 22.52 (C, 73.30; H, 4.21; N, 22.49)

- **Σύνθεση 5,6-δις(2-ναφθαλέν)-3-(2-πυραζύλ)-1,2,4-τριαζίνη (L_8)**

Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL τοποθετήθηκαν καρβόξυ-ίμιδο-(2-πυραζίν)-υδραζίδιο (Y_2) (0.69 g, 5.0 mmol), 1,2-δις(2-ναφθαλύλ)-1,2-αιθανοδιόνη (B_3) (1.55 g, 5.00 mmol) και 100 mL ακετονιτριλίου. Ακολούθησε θέρμανση του διαλύματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ημέρα.. Το πορτοκαλο-κίτρινο διάλυμα που προέκυψε, ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και το ίδιου χρώματος στερεό που καταβυθίστηκε, διηθήθηκε υπό κενό, ξηράθηκε και ανακρυσταλλώθηκε από μεθανόλη. Λήφθηκαν 1.07 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 52.0%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 9.98(1H-s), 8.93(1H-s), 8.82(1H-s), 8.46(2H-d), 7.79(5H-m), 7.73(1H-d), 7.55(6H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{27}H_{17}N_5$): C, 78.86; H, 4.19; N, 16.95 (C, 78.81; H, 4.17; N, 17.02)

Σύνθεση 2-(5,6-διφαίνυλ-3-(1,2,4-τριαζύλ))-κινολίνη (L_9)

Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία της βιβλιογραφίας.[87] Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκαν καρβόξυ-ίμιδο-(2-κινολίν)-υδραζίδιο (Y_3) (0.77 g, 5.0 mmol), βενζύλιο (1.05 g, 5.00 mmol) και 50 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ημέρα. Το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου όπου σχηματίστηκε κίτρινο κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκε με αιθανόλη, ξηράνθηκε και ακολούθως ανακρυσταλλώθηκε από διαλύτη ακετόνης. Λήφθηκαν 0.83 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 45.9%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.82(1H-d), 8.49(1H-d), 8.44(1H-d), 7.94(1H-d), 7.83(1H-t), 7.80(2H-d), 7.67(2H-d), 7.63(1H-t), 7.43(6H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{24}H_{16}N_4$): C, 79.97; H, 4.47; N, 15.56 (C, 79.98; H, 4.47; N, 15.55)

- **Σύνθεση 2-(5,6-δις(2-ναφθαλέν)-3-(1,2,4-τριαζύλ))-κινολίνη (L_{10})**

Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL τοποθετήθηκαν καρβόξυ-ίμιδο-(2-κινολίν)-υδραζίδιο (Y_3) (0.56 g, 3.0 mmol), 1,2-δις(2-ναφθαλύλ)-1,2-αιθανοδιόνη (B_3) (0.93 g, 3.0 mmol) και 100 mL ακετονιτριλίου. Θέρμανση του διαλύματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ημέρα., οδήγησε στην καταβύθιση κίτρινου στερεού, το οποίο διηθήθηκε υπό κενό, ξηράθηκε και ανακρυσταλλώθηκε από αιθανόλη. Λήφθηκαν 0.85 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 61.6%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.98(1H-d), 8.95(1H-s), 8.64(1H-d), 8.46(1H-s), 7.97(4H-m), 7.85(3H-m), 7.79(1H-d), 7.61(2H-m), 7.54(6H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{32}H_{20}N_4$): C, 83.49; H, 4.34; N, 12.17 (C, 83.46; H, 4.38; N, 12.18)

- **Σύνθεση 2,6-δις(5,6-διφαίνυλ-3-(1,2,4-τριαζύλ))-πυριδίνη (L_{11})**

Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε με γνωστή μεθοδολογία της βιβλιογραφίας.[89] Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκαν 2,6-δις(καρβοξυ-ιμιδο-υδραζιδο)-πυριδίνη (Y_4) (1.94 g, 10.0 mmol), βενζύλιο (4.2 g, 20 mmol) και 25 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για 2.5 ώρες. Το κίτρινο στερεό το οποίο σχηματίστηκε ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθως διηθήθηκε υπό κενό και ανακυσταλλώθηκε από διμεθυλο-φορμαμίδιο (DMF). Λήφθηκαν 2.51 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 46.4%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.92(2H-d), 8.22(1H-t), 7.81(4H-d), 7.68(4H-d), 7.43(12H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{35}H_{23}N_7$): C, 77.60; H, 4.29; N, 18.11 (C, 77.62; H, 4.28; N, 18.10)

- **Σύνθεση 2,6-δις(5,6-δις(4-χλωροφαίνυλ)-3-(1,2,4-τριαζύλ))-πυριδίνη (L_{12})**

Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL τοποθετήθηκαν 2,6-δις(καρβοξυ-ιμιδο-υδραζιδο)-πυριδίνη (Y_4) (0.29 g, 1.5 mmol), 1,2-Δις(4-χλωροφαίνυλ)-1,2-αιθανοδιόνη (B_1) (0.74 g, 3.0 mmol) και 15 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για 2 ώρες. Στη συνέχεια το μίγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Το κίτρινο στερεό το οποίο σχηματίστηκε διηθήθηκε υπό κενό και εκπλύθηκε με θερμή αιθανόλη για την απομάκρυνση των αρχικών αντιδραστηρίων. Λήφθηκαν 0.69 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 68.1%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ºC: 8.91(2H-d), 8.25(1H-t), 7.74(4H-d), 7.63(4H-d), 7.42(8H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{35}H_{19}Cl_4N_7$): C, 61.92; H, 2.81; N, 14.40 (C, 61.88; H, 2.82; Cl, 20.87; N, 14.43)

- **Σύνθεση 2,6-δις(5,6-δις(4-μεθοξυφαίνυλ)-3-(1,2,4-τριαζύλ))-πυριδίνη (L_{13})**

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκαν 2,6-δις(καρβοξυ-ιμιδο-υδραζιδο)-πυριδίνη (Y_4) (0.77 g, 4.0 mmol), 4,4-διμεθόξυ-βενζύλιο (2.16 g, 8.00 mmol) και 60 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για 6 ώρες, μέχρι την καταβύθιση κίτρινου στερεού. Στη συνέχεια το μίγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα το στερεό διηθήθηκε υπό κενό και εκπλύθηκε με θερμή αιθανόλη. Λήφθηκαν 1.86 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 70.3%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 °C: 8.98(2H-d), 8.38(1H-t), 7.91(4H-d), 7.69(4H-d), 6.95(8H-m), 3.88(12H-s).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{39}H_{31}N_7O_4$): C, 70.85; H, 4.74; N, 14.78 (C, 70.79; H, 4.72; N, 14.82; O, 9.67)

- **Σύνθεση 2,6-δις(5,6-δις(4-καρβοξυφαίνυλ)-3-(1,2,4-τριαζύλ))-πυριδίνη (L_{14})**

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκαν 2,6-δις(καρβοξυ-ιμιδο-υδραζιδο)-πυριδίνη (Y_4) (0.29 g, 1.5 mmol), 1,2-Δις(4-καρβοξυφαίνυλ)-1-2-αιθανοδιόνη (B_2) (0.89 g, 3.0 mmol) και $N(CH_2CH_3)_3$ (0.85 mL) σε 60 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ημέρα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση του διαλύτη σε περιστροφικό συμπυκνωτή μέχρι ξηρού. Το σκούρο καφε-κίτρινο λάδι που προέκυψε, διαλύθηκε σε 30 mL νερού και ακολούθως προστέθηκε διάλυμα 1M HCl (10 mL). Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση, για 1 ώρα και ακολούθως διηθήθηκε υπό κενό, εκπλύθηκε με νερό (5 mL), ξηράθηκε και ανακρυσταλλώθηκε από μεθανόλη. Λήφθηκαν 0.53 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 49.5%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 °C: 8.66(2H-d), 8.04(1H-t), 7.82(8H-t), 7.55(4H-d), 7.46(4H-d).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{39}H_{23}N_7O_8$): C, 65.24; H, 3.24; N, 13.70 (C, 65.27; H, 3.23; N, 13.66; O, 17.84)

- **Σύνθεση 2,6-δις(5,6-δις(2-πυριδύλ)-3-(1,2,4-τριαζύλ))-πυριδίνη (L_{15})**

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκαν 2,6-δις(καρβοξυ-ιμιδο-υδραζιδο)-πυριδίνη (Y_4) (0.29 g, 1.5 mmol), 2,2΄-πυριδύλ (0.64 g, 3.0 mmol) και 50 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ημέρα. Στη συνέχεια το μίγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Το καφέ στερεό που σχηματίστηκε διηθήθηκε υπό κενό και εκπλύθηκε με αιθανόλη. Στη συνέχεια ξηράθηκε και ανακρυσταλλώθηκε από ακετονιτρίλιο. Λήφθηκαν 0.42 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 51.3%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ^{o}C: 8.94(2H-d), 8.39(1H-t), 8.34(4H-m), 8.11(2H-d), 8.00(4H-m), 7.44(4H-m), 7.13(2H-m).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{31}H_{19}N_{11}$): C, 68.24; H, 3.53; N, 28.23 (C, 68.25; H, 3.51; N, 28.24)

- **Σύνθεση 2,6-δις(5,6-δι(2-ναφθαλέν)-3-(1,2,4-τριαζύλ))-πυριδίνη (L_{16})**

Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL τοποθετήθηκαν 2,6-δις(καρβοξυ-ιμιδο-υδραζιδο)-πυριδίνη (Y_4) (0.29 g, 1.5 mmol), 1,2-δις(2-ναφθαλύλ)-1,2-αιθανοδιόνη (B_3) (0.93 g, 3.0 mmol) και 100 mL αιθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για 2 ώρες. Στη συνέχεια το μίγμα, ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Το κίτρινου χρώματος στερεό που σχηματίστηκε διηθήθηκε υπό κενό και έπειτα εκπλύθηκε με θερμή αιθανόλη για την απομάκρυνση των αρχικών αντιδραστηρίων. Λήφθηκαν 0.76 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 68.7%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ^{o}C: 9.04(2H-d), 8.59(2H-s), 8.46(2H-s), 8.31(1H-t), 7.81(12H-m), 7.56(10H-m), 7.43(2H-t).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{51}H_{31}N_7$): C, 82.60; H, 4.20; N, 13.20 (C, 82.57; H, 4.21; N, 13.22)

- **Σύνθεση 2,6-δις(3-(1,2,4-τριαζύλ))-πυριδίνη (L_{17})**

Ο υποκαταστάτης αυτός συντέθηκε ακολουθώντας τροποποιημένες μεθοδολογίες της βιβλιογραφίας.[89,93] Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη (Shlenk) των 100 mL τοποθετήθηκαν κάτω υπό αδρανείς συνθήκες (αέριο N_2), 2,6-δις(καρβοξυ-ιμιδο-υδραζιδο)-πυριδίνη (Y_4) (0.29 g, 1.5 mmol), γλυοξάλη (0.50 mL, 3.5 mmol) και 50 mL ξηρής μεθανόλης. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού με ταυτόχρονη ανάδευση για μία ημέρα. Το κίτρινο στερεό που σχηματίστηκε διηθήθηκε υπό κενό, έπειτα εκπλύθηκε με αιθανόλη και ξηράθηκε. Λήφθηκαν 0.15 g και η απόδοση του προϊόντος ήταν 41.1%.

^{1}H-NMR/$CDCl_3$, δ(ppm) στους 25 ^{o}C: 9.33(2H-d), 9.91(2H-d), 9.87(2H-d), 8.21(1H-t).

Στοιχειακή Ανάλυση ($C_{11}H_7N_7$): C, 55.68; H, 2.98; N, 41.34 (C, 55.70; H, 2.97; N, 41.33)

2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

2.3.1 Σύνθεση μονοπυρηνικών λανθανιδικών συμπλόκων [Eu(III), Sm(III), Tb(III), Gd(III)] με 1,2,4-τριαζινικά παράγωγα

Στη συνέχεια της εργασίας έγινε η σύνθεση των λανθανιδικών συμπλόκων του τύπου $[Ln(L_{1\text{-}17})_x(NO_3)_y(H_2O)_z]\bullet 3H_2O$, με προσθήκη διαλύματος ακετονιτριλίου του εκάστοτε τριαζινικού υποκαταστάτη (L_1-L_{17}) σε διάλυμα ακετονιτριλίου του τρισθενούς λανθανιδικού άλατος ($Ln(NO_3)_3\cdot xH_2O$. Τα νέα μονοπυρηνικά σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν είναι σταθερά στη στερεά κατάσταση κάτω από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ωστόσο φυλάχθηκαν κάτω από αδρανείς συνθήκες (N_2), ύστερα από την ξήρανσή τους σε ισχυρό κενό.

- **Σύνθεση [Eu(L_1)$_2$(NO_3)$_3$] (C_1)**

Σε μία κωνική των 50 mL τοποθετήθηκε εξα-ένυδρο νιτρικό ευρώπιο (0.86 g, 2.0 mmol) σε 10 mL ακετονιτριλίου. Ακολούθως προστέθηκε στάγδην διάλυμα ακετονιτριλίου (15 mL) του υποκαταστάτη L_1 (1.24 g, 4.00 mmol). Ακολούθησε ανάδευση του μίγματος χωρίς θέρμανση για δύο ώρες. Το λευκό στερεό το οποίο καταβυθίστηκε, διηθήθηκε υπό κενό, εκπλύθηκε με ακετονιτρίλιο και ξηράθηκε. Λήφθηκαν 1.36 g και η απόδοση της συνθετική πορείας ήταν 67.1%. Αργή διάχυση διαιθυλαιθέρα σε διάλυμα ακετονιτριλίου της ένωση οδήγησε στο σχηματισμό μονοκρυστάλλων, ο χαρακτηρισμός των οποίων πραγματοποιήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ (XRD).

Με παρόμοιες στρατηγικές σύνθεσης παρασκευάστηκαν και τα υπόλοιπα μονοπυρηνικά λανθανιδικά σύμπλοκα [Eu(III), Sm(III), Tb(III) & Gd(III)]. Στον **Πίνακα 2.1** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι ενώσεις, οι οποίες παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και οι αποδόσεις παρασκευής τους, ενώ στον **Πίνακα 2.2** φαίνεται η στοιχειακή ανάλυση των ενώσεων αυτών.

2.3.2 Σύνθεση διπυρηνικών λανθανιδικών συμπλόκων [Eu(III), Sm(III), Tb(III), Gd(III)]

Ο σχηματισμός των νέων διπυρηνικών ενώσεων του τύπου [Ln_2(L_x)$_2$(CF_3COO)$_6$(H_2O)$_2$] (όπου x = 1 ή 11), πραγματοποιήθηκε σε 2 στάδια (**Σχήμα 2.5**). Κατά το πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των διμερών τριφθόρο-οξικών λανθανιδικών ενώσεων της μορφής $Ln_2(CF_3COO)_6 \cdot 4H_2O$[94]. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την προσθήκη των παραπάνω πρόδρομων ενώσεων σε διάλυμα τριαζινικού υποκαταστάτη (L_1 & L_{11}). Όλες οι ενώσεις που παρασκευάστηκαν, ξηράθηκαν σε ισχυρό κενό και στη συνέχεια φυλάχθηκαν κάτω από αδρανείς συνθήκες (N_2).

- **Σύνθεση [Eu_2(L)$_2$(CF_3COO)$_2$(μ–CF_3COO)$_4$(H_2O)$_2$] (C_{18})**

Σε μια κωνική των 100 mL τοποθετήθηκε η πρόδρομη ένωση [$Eu_2(CF_3COO)_6(H_2O)_4$] (1.05 g, 1.00 mmol) μαζί με 30 mL i-prOH. Ακολούθως προστέθηκε διάλυμα i-prOH (30 mL) του υποκαταστάτη L_1 (0.62 g, 2.0 mmol). Το προκύπτον κίτρινο διάλυμα αναδεύθηκε κάτω από ήπια θέρμανση για 24 ώρες, όπου παρατηρήθηκε καταβύθιση ενός υποκίτρινου ιζήματος. Το στερεό διηθήθηκε υπό κενό, εκπλύθηκε με i-prOH και ξηράθηκε. Λήφθηκαν 1.32 g και η απόδοση του συμπλόκου ήταν 75.6%. Για την απομόνωση μονοκρυστάλλων, κατάλληλων για την επίλυση της δομής του συμπλόκου με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ (XRD), πραγματοποιήθηκε αργή εξάτμιση αιθανολικού διαλύματος της ένωσης.

Με παρόμοια στρατηγική σύνθεσης παρασκευάστηκαν τα αντίστοιχα σύμπλοκα με Sm(III), Tb(III) και Gd(III). Επίσης συντέθηκαν διπυρηνικές ενώσεις του Eu(III)–L_1 με διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, $[Eu_2(L_1)_2(CH_3COO)_6(H_2O)_2]$ **(C_{19})** και $[Eu_2(L_1)_2(C_6H_5COO)_6(H_2O)_2]$ **(C_{20})** σε αποδόσεις 61.3% και 55.8% αντίστοιχα, καθώς και η διπυρηνική ένωση του τριαζινικού υποκαταστάτη L_{11} $[Eu_2(L_{11})_2(CF_3COO)_6]$ **(C_{21})** σε απόδοση 65.8%.

Πίνακας 2.1: Συμβολικός και απόδοση των λανθανιδικών ενώσεων των τρισθενών ιόντων Eu, Sm, Tb και Gd που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Σύμπλοκο	**Συμβολισμός**	**Απόδοση %**
Ενώσεις του Eu(III)		
$[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]\cdot CH_3CN$	C_1	61.7
$[Eu(L_2)_2(NO_3)_3]\cdot 3CH_3CN$	C_2	58.1
$[Eu(L_3)_2(NO_3)_3]\cdot 4H_2O$	C_3	59.0
$[Eu(L_4)_2(NO_3)_3]\cdot 3H_2O$	C_4	40.7
$[Eu(L_5)_2(NO_3)_3]\cdot 3CH_3CN$	C_5	64.8
$[Eu(L_6)_2(NO_3)_3]\cdot H_2O\cdot 3CH_3CN$	C_6	45.5
$[Eu(L_7)(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\cdot 2CH_3CN$	C_7	51.0
$[Eu(L_8)(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot 3CH_3CN$	C_8	54.7
$[Eu(L_9)_2(NO_3)_3]$	C_9	56.8
$[Eu(L_{10})_2(NO_3)_3]\cdot 2H_2O\cdot 2CH_3CN$	C_{10}	57.1
$[Eu(L_{11})_2(NO_3)_2][NO_3]$	C_{11}	67.2
$[Eu(L_{12})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 3CH_3CN$	C_{12}	63.0
$[Eu(L_{13})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 5H_2O$	C_{13}	64.2
$[Eu(L_{14})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 3H_2O\cdot CH_3CN$	C_{14}	45.8
$[Eu(L_{15})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 4H_2O\cdot 2CH_3CN$	C_{15}	59.6
$[Eu(L_{16})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 4CH_3CN$	C_{16}	68.1
$[Eu(L_{17})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 2H_2O\cdot 2CH_3CN$	C_{17}	60.3
$[Eu_2(L_1)_2(CF_3COO)_6(H_2O)_2]$	C_{18}	75.6
$[Eu_2(L_1)_2(CH_3COO)_6(H_2O)_2]\cdot 3H_2O$	C_{19}	61.3
$[Eu_2(L_1)_2(C_6H_5COO)_6(H_2O)_2]\cdot 6H_2O$	C_{20}	55.8
$[Eu_2(L_{11})_2(CF_3COO)_6]\cdot 4H_2O\cdot 2CH_3CN$	C_{21}	65.8
Ενώσεις του Sm(III)		
$[Sm(L_1)_2(NO_3)_3]\cdot 2CH_3CN$	C_{22}	59.2
$[Sm_2(L_1)_2(CF_3COO)_6(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$	C_{23}	62.4

Ενώσεις του Tb(III)		
$[Tb(L_1)_2(NO_3)_3]\cdot H_2O\cdot 2CH_3CN$	C_{24}	58.7
$[Tb_2(L_1)_2(CF_3COO)_6(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$	C_{25}	63.1
Ενώσεις του Gd(III)		
$[Gd(L_1)_2(NO_3)_3]\cdot 3CH_3CN$	C_{26}	60.9
$[Gd(L_2)_2(NO_3)_3]\cdot 2CH_3CN$	C_{27}	59.2
$[Gd(L_3)_2(NO_3)_3]\cdot 3H_2O$	C_{28}	59.1
$[Gd(L_4)_2(NO_3)_3]\cdot 2H_2O\cdot CH_3CN$	C_{29}	39.2
$[Gd(L_5)_2(NO_3)_3]\cdot 4CH_3CN$	C_{30}	62.1
$[Gd(L_6)_2(NO_3)_3]\cdot 4CH_3CN$	C_{31}	46.3
$[Gd(L_7)(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot H_2O\cdot 2CH_3CN$	C_{32}	53.0
$[Gd(L_8)(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot H_2O\cdot 3CH_3CN$	C_{33}	53.2
$[Gd(L_9)_2(NO_3)_3]\cdot 2H_2O$	C_{34}	58.8
$[Gd(L_{10})_2(NO_3)_3]\cdot 2H_2O\cdot CH_3CN$	C_{35}	60.1
$[Gd(L_{11})_2(NO_3)_2][NO_3]$	C_{36}	62.5
$[Gd(L_{12})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 3CH_3CN$	C_{37}	61.1
$[Gd(L_{13})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 5H_2O$	C_{38}	63.0
$[Gd(L_{14})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 3H_2O\cdot CH_3CN$	C_{39}	42.2
$[Gd(L_{15})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 4H_2O\cdot 2CH_3CN$	C_{40}	56.9
$[Gd(L_{16})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 4CH_3CN$	C_{41}	67.5
$[Gd(L_{17})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 2H_2O\cdot 2CH_3CN$	C_{42}	53.2
$[Gd_2(L_1)_2(CF_3COO)_6(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$	C_{43}	59.5
$[Gd_2(L_{11})_2(CF_3COO)_6]\cdot 4H_2O\cdot 2CH_3CN$	C_{44}	63.4

Πίνακας 2.2: Μοριακός τύπος και στοιχειακή ανάλυση των λανθανιδικών ενώσεων των τρισθενών ιόντων Eu, Sm, Tb και Gd που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

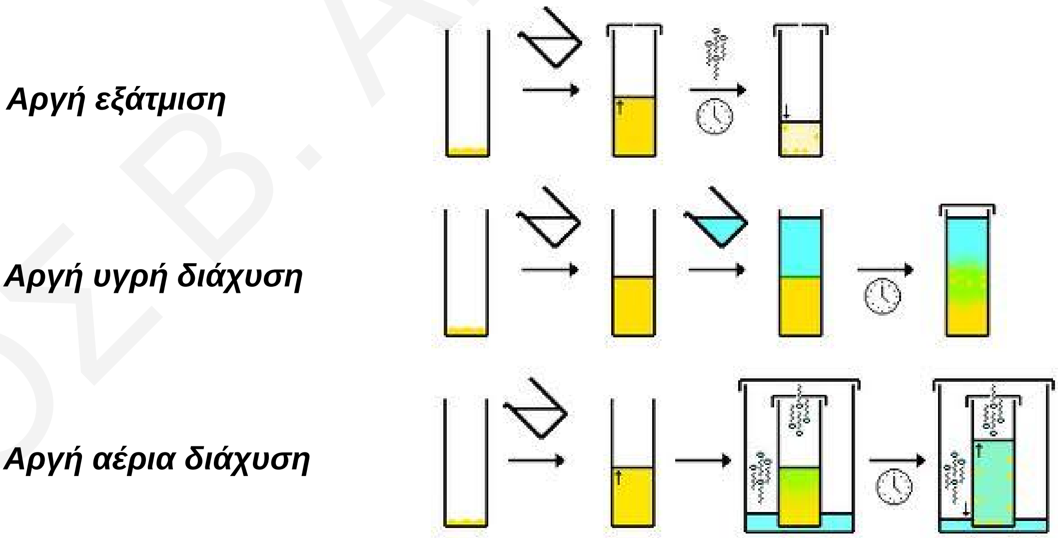
Σύμπλοκο	**Μοριακός τύπος**	**Στοιχειακή Ανάλυση (C, H, N) %**
Ενώσεις του Eu(III)		
$[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]\cdot CH_3CN$	$C_{42}H_{31}N_{12}O_9Eu$	(50.49, 3.11, 16.81)
$[Eu(L_2)_2(NO_3)_3]\cdot 3CH_3CN$	$C_{46}H_{33}Cl_4N_{14}O_9Eu$	(45.31, 2.73, 16.10)
$[Eu(L_3)_2(NO_3)_3]\cdot 4H_2O$	$C_{44}H_{44}N_{11}O_{17}Eu$	(45.92, 3.83, 13.40)
$[Eu(L_4)_2(NO_3)_3]\cdot 3H_2O$	$C_{44}H_{34}N_{11}O_{20}Eu$	(44.44, 2.88, 12.99)
$[Eu(L_5)_2(NO_3)_3]\cdot 3CH_3CN$	$C_{62}H_{45}N_{14}O_9Eu$	(58.08, 3.56, 15.33)

$[Eu(L_6)_2(NO_3)_3]\cdot H_2O\cdot 3CH_3CN$	$C_{22}H_{23}N_{14}O_{10}Eu$	(33.20, 2.91, 24.63)
$[Eu(L_7)(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\cdot 2CH_3CN$	$C_{23}H_{27}N_{10}O_{13}Eu$	(34.38, 3.41, 17.41)
$[Eu(L_8)(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot 3CH_3CN$	$C_{33}H_{30}N_{11}O_{11}Eu$	(43.60, 3.35,16.96)
$[Eu(L_9)_2(NO_3)_3]$	$C_{48}H_{56}N_{11}O_9Eu$	(53.25, 5.24, 14.23)
$[Eu(L_{10})_2(NO_3)_3]\cdot 2H_2O\cdot 2CH_3CN$	$C_{68}H_{50}N_{13}O_{11}Eu$	(59.30, 3.68, 13.24)
$[Eu(L_{11})_2(NO_3)_2][NO_3]$	$C_{70}H_{46}N_{17}O_9Eu$	(59.18, 3.28, 16.75)
$[Eu(L_{12})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 3CH_3CN$	$C_{76}H_{47}Cl_8N_{20}O_9Eu$	(50.18, 2.60, 15.42)
$[Eu(L_{13})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 5H_2O$	$C_{78}H_{72}N_{17}O_{22}Eu$	(53.50, 4.16, 13.60)
$[Eu(L_{14})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 3H_2O\cdot CH_3CN$	$C_{80}H_{55}N_{18}O_{28}Eu$	(51.47, 3.00, 13.49)
$[Eu(L_{15})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 4H_2O\cdot 2CH_3CN$	$C_{66}H_{52}N_{27}O_{13}Eu$	(50.08, 3.32, 23.91)
$[Eu(L_{16})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 4CH_3CN$	$C_{110}H_{74}N_{21}O_9Eu$	(66.55, 3.74, 14.81)
$[Eu(L_{17})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 2H_2O\cdot 2CH_3CN$	$C_{26}H_{24}N_{19}O_{11}Eu$	(33.56, 2.62, 28.60)
$[Eu_2(L_1)_2(CF_3COO)_6(H_2O)_2]$	$C_{52}H_{32}Eu_2F_{18}N_8O_{14}$	(38.11, 1.99, 6.88)
$[Eu_2(L_1)_2(CH_3COO)_6(H_2O)_2]\cdot 3H_2O$	$C_{52}H_{56}Eu_2N_8O_{17}$	(45.64, 4.14, 8.19)
$[Eu_2(L_1)_2(C_6H_5COO)_6(H_2O)_2]\cdot 6H_2O$	$C_{82}H_{74}N_8O_{20}Eu_2$	(54.87, 4.17, 6.27)
$[Eu_2(L_{11})_2(CF_3COO)_6]\cdot 4H_2O\cdot 2CH_3CN$	$C_{86}H_{60}F_{18}N_{16}O_{16}Eu_2$	(46.54, 2.75, 10.14)
Ενώσεις του Sm(III)		
$[Sm(L_1)_2(NO_3)_3]\cdot 2CH_3CN$	$C_{44}H_{34}N_{13}O_9Sm$	(50.86, 3.30, 17.54)
$[Sm_2(L_1)_2(CF_3COO)_6(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$	$C_{52}H_{36}F_{18}N_8O_{16}Sm_2$	(37.38, 2.18, 6.70)
Ενώσεις του Tb(III)		
$[Tb(L_1)_2(NO_3)_3]\cdot H_2O\cdot 2CH_3CN$	$C_{43}H_{35}N_{13}O_{10}Tb$	(49.09, 3.38, 17.30)
$[Tb_2(L_1)_2(CF_3COO)_6(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$	$C_{52}H_{40}F_{18}N_8O_{18}Tb_2$	(36.21, 2.37, 6.54)
Ενώσεις του Gd(III)		
$[Gd(L_1)_2(NO_3)_3]\cdot 3CH_3CN$	$C_{46}H_{37}N_{14}O_9Gd$	(50.83, 3.43, 18.04)
$[Gd(L_2)_2(NO_3)_3]\cdot 2CH_3CN$	$C_{44}H_{30}Cl_4GdN_{13}O_9$	(44.67, 2.56, 15.39)
$[Gd(L_3)_2(NO_3)_3]\cdot 3H_2O$	$C_{44}H_{42}N_{11}O_{16}Gd$	(46.45, 3.74, 13.54)
$[Gd(L_4)_2(NO_3)_3]\cdot 2H_2O\cdot CH_3CN$	$C_{46}H_{35}N_{12}O_{19}Gd$	(45.40, 2.92, 13.81)
$[Gd(L_5)_2(NO_3)_3]\cdot 4CH_3CN$	$C_{64}H_{48}N_{15}O_9Gd$	(57.86, 3.66, 15.84)
$[Gd(L_6)_2(NO_3)_3]\cdot 4CH_3CN$	$C_{24}H_{24}N_{15}O_9Gd$	(35.01, 2.96, 25.50)
$[Gd(L_7)(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot H_2O\cdot 2CH_3CN$	$C_{23}H_{25}N_{10}O_{12}Gd$	(34.95, 3.19, 17.75)
$[Gd(L_8)(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot H_2O\cdot 3CH_3CN$	$C_{33}H_{32}N_{11}O_{12}Gd$	(42.53, 3.49, 16.55)
$[Gd(L_9)_2(NO_3)_3]\cdot 2H_2O$	$C_{48}H_{36}N_{11}O_{11}Gd$	(52.40, 3.32, 14.03)
$[Gd(L_{10})_2(NO_3)_3]\cdot 2H_2O\cdot CH_3CN$	$C_{66}H_{47}N_{12}O_{11}Gd$	(59.14, 3.55, 12.53)

$[Gd(L_{11})_2(NO_3)_2][NO_3]$	$C_{70}H_{46}N_{17}O_9Gd$	(58.96, 3.27, 16.69)
$[Gd(L_{12})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 3CH_3CN$	$C_{76}H_{47}Cl_8N_{20}O_9Gd$	(50.03, 2.62, 15.36)
$[Gd(L_{13})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 5H_2O$	$C_{78}H_{72}N_{17}O_{22}Gd$	(53.33, 4.15,13.55)
$[Gd(L_{14})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 3H_2O\cdot CH_3CN$	$C_{82}H_{58}N_{19}O_{28}Gd$	(51.46, 3.07, 13.90)
$[Gd(L_{15})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 4H_2O\cdot 2CH_3CN$	$C_{66}H_{52}N_{27}O_{13}Gd$	(49.92, 3.30, 23.83)
$[Gd(L_{16})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 4CH_3CN$	$C_{110}H_{74}N_{21}O_9Gd$	(66.37, 3.72, 14.77)
$[Gd(L_{17})_2(NO_3)_2][NO_3]\cdot 2H_2O\cdot 2CH_3CN$	$C_{26}H_{24}N_{19}O_{11}Gd$	(33.37, 2.56, 28.42)
$[Gd_2(L_1)_2(CF_3COO)_6(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$	$C_{52}H_{40}F_{18}N_8O_{18}Gd_2$	(36.30, 2.34, 6.49)
$[Gd_2(L_{11})_2(CF_3COO)_6]\cdot 4H_2O\cdot 2CH_3CN$	$C_{86}H_{60}F_{18}Gd_2N_{16}O_{16}$	(46.30, 2.73, 10.05)

2.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Ο προσδιορισμός της απόλυτης δομής των μορίων, για τις περιπτώσεις όπου απομονώθηκαν μονοκρύσταλλοι, πραγματοποιήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων–Χ. Η απομόνωση των μονοκρυστάλλων επιτεύχθηκε με συνηθισμένες τεχνικές ανάπτυξης κρυστάλλων όπως η αργή αέρια διάχυση, η αργή υγρή διάχυση και η αργή εξάτμιση (**Σχήμα 2.5**). Για τα δεδομένα των κρυσταλλικών δομών χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο (4-cycle) XCalibur III σε θερμοκρασία 100K. Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών έγινε με χρήση του προγράμματος SHELX-86 και η βελτιστοποίηση τους έγινε με τεχνικές ελαχιστών τετραγώνων SHELX-97.



Σχήμα 2.5: Τεχνικές ανάπτυξης μονοκρυστάλλων.

2.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis)

Η ικανότητα των τριαζινικών υποκαταστατών και κατ' επέκταση των λανθανιδικών συμπλόκων που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία να απορροφούν ενέργεια στο υπεριώδες επιβεβαιώθηκε λαμβάνοντας τα φάσματα UV των ενώσεων, τα οποία καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Schimadzu UV-1601. Παρασκευάστηκαν διαλύματα διχλωρομεθανίου και ακετονιτριλίου συγκεντρώσεων από 10^{-3} M έως 10^{-6} M. Τα φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν σε κυψελίδες χαλαζία οπτικού μήκους 1 cm. Από την εξίσωση Beer-Lambert, έγινε ο υπολογισμός των συντελεστών μοριακής απορρόφησης *ε*, για κάθε ένωση

$$A = £ \times b \times C$$

όπου,

A είναι η απορρόφηση,

ε είναι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης και

C είναι η συγκέντρωση της ένωσης στο υπό μελέτη διάλυμα.

2.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ/ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΥ

Οι οπτικές ιδιότητες των οργανικών υποκαταστατών καθώς και των αντίστοιχων λανθανιδικών συμπλόκων που παρασκευάστηκαν στη παρούσα εργασία, μελετήθηκαν με φασματοφωτόμετρο φθορισμού-φωσφορισμού EDINBURGH INSTRUMENTS FLSP920. Η λήψη των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής των ενώσεων στη στερεά κατάσταση έγινε ύστερα από ομοιογενοποίηση των δειγμάτων. Τα παράθυρα διέγερσης (ex.slit) και εκπομπής (em.slit) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από 0.20nm έως 2.00nm, ανάλογα με την ικανότητα εκπομπής ακτινοβολίας της υπό μελέτη ένωσης. Για την λήψη των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής των ενώσεων στο διάλυμα παρασκευάστηκαν διαλύματα CH_2Cl_2 και CH_3CN συγκέντρωσης 10^{-2}–10^{-6} M. Όλα τα φάσματα λήφθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, τα γυαλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τις φωτοφυσικές μελέτες των συμπλόκων, είχαν τοποθετηθεί προηγουμένως για διάστημα 2 ωρών σε ξηραντήρα κενού, προκειμένου να αποφευχθεί η παρουσία υγρασίας. Τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν κατά τη μελέτη των ενώσεων στο διάλυμα ήταν η μικρή διαλυτότητα ορισμένων, καθώς και η μερική διάσπαση των μονοχηλικά κυρίως ενταγμένων συμπλόκων σε πολύ αραιά διαλύματα ($C<5\times10^{-5}$ M). Για το λόγο αυτό, οι μετρήσεις φωταύγειας των τελευταίων έγιναν αμέσως μετά την παρασκευή των διαλυμάτων.

Η μελέτη της κάθε κατηγορίας συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας μελετήθηκε κάτω υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (συγκέντρωση, ex.slit και em.slit), ούτως ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων τους. Οι περισσότερες ενώσεις μελετήθηκαν σε συγκέντρωση 2×10^{-4} M, λόγω της πιθανής διάσπασης σε χαμηλότερης συγκέντρωσης διαλύματα. Το εύρος παράθυρου διέγερσης 0.40nm και εκπομπής που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.40nm. Όπου ήταν αδύνατη η λήψη φασμάτων με αυτές τις παραμέτρους (ασθενής φωταύγεια), χρησιμοποιήθηκαν παράθυρα διέγερσης και εκπομπής από 2.00nm έως 10.00nm. Ακόμη,

Για τη μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των τριαζινικών ενώσεων με τη μεταβολή της συγκέντρωσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διέγερσης και εκπομπής ανά 20nm ξεκινώντας από μήκος 200nm και καταλήγοντας σε 600nm, ούτως ώστε να υπολογιστούν τα βέλτιστα μήκη κύματος για κάθε φάσμα. Ενώ για τη μελέτη των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας με τη μεταβολή της συγκέντρωσης λήφθηκαν τα φάσματα διέγερσης, σε μήκος κύματος εκπομπής τα 615nm. Από αυτά υπολογίστηκε το βέλτιστο μήκος κύματος διέγερσης της εκάστοτε ένωσης για κάθε συγκέντρωση. Στη συνέχεια λήφθηκαν τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων.

Ο παράγοντας αραίωσης που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των γραφικών παραστάσεων της μετατόπισης του μήκους κύματος διέγερσης των συμπλόκων σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στο διάλυμα ορίζεται ως εξής. Ίσο με τη μονάδα θεωρείται το διάλυμα του κάθε συμπλόκου, συγκέντρωσης 10^{-3} M. Τα υπόλοιπα σημεία της εκάστοτε γραφικής παράστασης λήφθηκαν ύστερα από διαίρεση του 10^{-3} M με τη τιμή των υπολοίπων συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν. Έτσι ο παράγοντας αραίωσης διαλύματος συγκέντρωσης 2×10^{-4} M ισούται με 5, για συγκέντρωση 10^{-4} M με 10, κ.ο.κ.

Η επιβεβαίωση της ύπαρξης ισχυρών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε για το σύμπλοκο C_1 της εργασίας. Αρχικά παρασκευάστηκε μητρικό διάλυμα του συμπλόκου, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M σε διαλύτη CH_2Cl_2. Ακολούθησε αραίωση του διαλύματος με προσθήκη διαλύματος $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ και ελεύθερου τριαζινικού υποκαταστάτη L_1, συγκέντρωσης 10-3 M, στις αναλογίες 10% (C_{C1}=1.8×10^{-4} M), 50% (C_{C1}=10^{-4} M) και 90% (C_{C1}=2×10^{-5} M).Ο υπολογισμός της απόδοσης φωσφορισμού των ενώσεων του Eu(III) έγινε χρησιμοποιώντας την παρακάτω μαθηματική εξίσωση:

$$\Phi_x = \left(\frac{A_{sta}}{A_x}\right)\times\left(\frac{F_x}{F_{sta}}\right)\times\left(\frac{n_x}{n_{sta}}\right)^2\times\Phi_{sta}$$

όπου,

Φ_x και Φ_{sta} είναι οι αποδόσεις φθορισμού του αγνώστου και του πρότυπου διαλύματος αντίστοιχα.

A είναι η απορρόφηση στο σημείο διέγερσης,

F είναι το ολοκλήρωμα της κυριότερης κορυφής εκπομπής και

n είναι ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη

Ως πρότυπη ένωση χρησιμοποιήθηκε η χρωστική Ροδαμίνη 6G, συγκέντρωσης 10^{-5} M σε ακετονιτρίλιο (Φ_{sta}=0.90).

Τέλος για τον υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της κυριότερης ενεργειακής κατάστασης εκπομπής του Eu(III) (616nm) παρασκευάστηκαν διαλύματα των ενώσεων, συγκέντρωσης 10^{-4} M σε CH_2Cl_2. Όλα τα φάσματα λήφθηκαν ύστερα από διέγερση των υπό μελέτη δειγμάτων με λάμπα 450W Xenon Arc Lamp (Xe900).

2.7 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

Η ταυτοποίηση της δομής των οργανικών ενώσεων στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε με χρήση φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Τα φάσματα ^{1}H–NMR των ενώσεων λήφθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Bruker Advance 300, συχνότητας 300.13 MHz. Ο παλμός 90^o (P1) του πυρήνα πρωτονίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 9.40 μsec. Για την διέγερση των πυρηνών χρησιμοποιήθηκε παλμός 30° (zg30). Ο χρόνος συλλογής των δεδομένων (acquisition time) για τον πυρήνα ^{1}H ήταν 5.31 sec και ο χρόνος καθυστέρησης 1.00 sec (relaxation delay, D1). Ο ελάχιστος αριθμός επαναλαμβανόμενων μετρήσεων (number of scans) που χρησιμοποιήθηκε για κάθε ένωση ήταν 16 κύκλοι. Ίδιες παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν και για τη λήψη των φασμάτων παραμαγνητικού ^{1}H-NMR στα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί ο μικρότερος χρόνος καθυστέρησης που χρησιμοποιήθηκε (D1=0.10 sec) και οφείλεται στην γρηγορότερη αποδιέγερση των πυρήνων, λόγω της επίδρασης των παραμανητικών λανθανιδικών ιόντων. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με το πρόγραμμα Bruker TopSpin–NMR.

Τα διαλύματα των ενώσεων παρασκευάστηκαν σε δευτεριωμένους διαλύτες νερού (D_2O), και χλωροφορμίου ($CDCl_3$), ενώ όπου ήταν απαραίτητο (μικρή διαλυτότητα) προστέθηκε μικρή ποσότητα δευτεριωμένο διμεθυλο-σουλφοξείδιο (d^6-DMSO). Η λήψη των φασμάτων ^{1}H-NMR και παραμαγνητικού ^{1}H-NMR έγινε σε θερμοκρασία δωματίου και σε συγκέντρωση περίπου 5.0 mM. Τέλος, για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων των ενώσεων, παρασκευάστηκαν διαλύματα στο ίδιο εύρος συγκεντρώσεων με τη φασματοσκοπία φθορισμού/φωσφορισμού έτσι ώστε να υπάρχει άμεση σύγκριση μεταξύ τους.

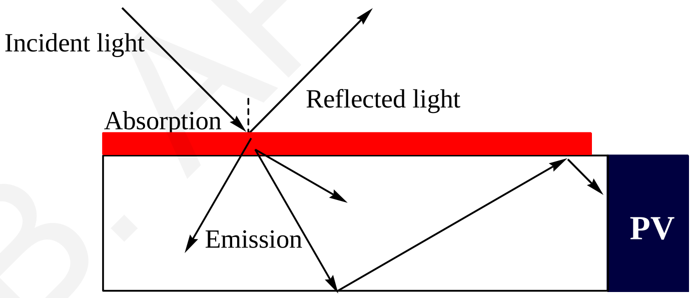
2.8 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ HOMO ΚΑΙ LUMO ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ ΤΩΝ ΤΡΙΑΖΙΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

Για τον υπολογισμό των ενεργειακών τροχιακών HOMO και LUMO στους τριαζινικούς υποκαταστάτες της εργασίας πραγματοποιήθηκαν *ab initio* θεωρητικές μελέτες. Αρχικά υπολογίστηκε το ελάχιστο της ενέργειας των οργανικών μορίων με βάση τη Θεωρία Συναρτησοειδών Πυκνότητας (Density Functional Theory/DFT) σε επίπεδο b3lyp/6-31*g(d)[95,96]. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της ενέργειας των HOMO και LUMO ενεργειακών τροχιακών των τριαζινικών υποκαταστατών με χρήση του προγράμματος Gaussian 03.[97] Τέλος ο υπολογισμός του θεωρητικού UV φάσματος των ενώσεων (^{1}ππ* και ^{3}ππ* μεταπτώσεις) πραγματοποιήθηκε σε επίπεδο TD-DFT/6-31*g(d).

2.9 ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Για την επικάλυψη των φωτοβολταϊκών στοιχείων (PV) χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά λανθανιδικά σύμπλοκα, κάθε ένα από τα οποία περιείχε ενταγμένο διαφορετικό τριαζινικό υποκαταστάτη, ούτως ώστε να συγκριθούν οι φωτοφυσικές ιδιότητες των στοιχείων με τις αντίστοιχες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα ελεύθερα λανθανιδικά σύμπλοκα. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν είναι οι C_1, C_7, C_{16} και C_{11}.

Η επικάλυψη των φωτοβολταϊκών κυψελίδων πραγματοποιήθηκε με εναπόθεση των τεσσάρων ενώσεων με μορφή λεπτού υμενίου, πάνω σε βορο-πυριτικά πλακίδια συνολικής έκτασης 9.86cm^2, τα οποία βρίσκονται σε επαφή με τις κυψελίδες (**Σχήμα 2.6**) Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με spin coating (1500 rpm), διαλύματος διχλωρομεθανίου των συμπλόκων, συγκέντρωσης 7.4mM. Τα επικαλυμμένα φωτοβολταϊκά στοιχεία εκτέθηκαν για χρονικό διάστημα τεσσάρων μηνών σε προσομοιωμένες συνθήκες της πραγματικής ηλιακής ακτινοβολίας και στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι αποδόσεις τους.



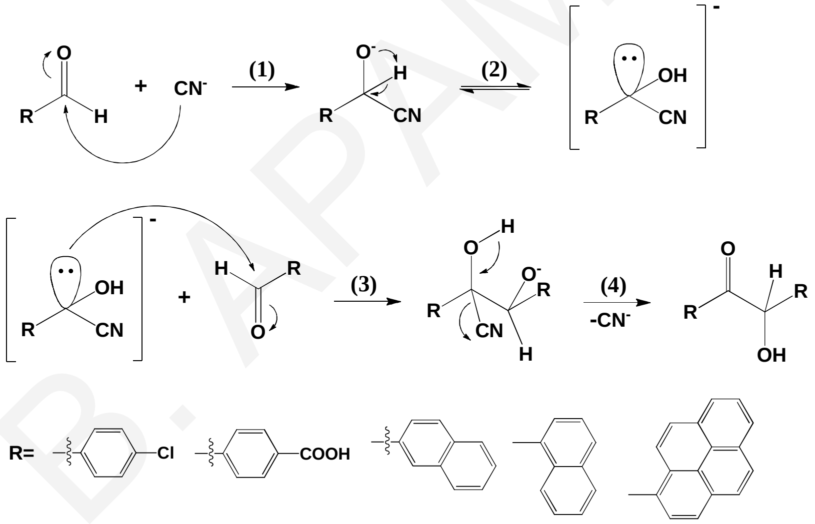
Σχήμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση φωτοβολταϊκής κυψελίδας, στην οποία έχει εναποτεθεί σύμπλοκο του Eu(III).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

3.1.1 Σύνθεση βενζολικών παραγώνων

Η σύνθεση των βενζολικών παραγώγων πραγματοποιήθηκε με αλδοολική συμπύκνωση της εκάστοτε βενζαλδεΰδης, παρουσία κυανιούχων ιόντων (CN^-). Στο **Σχήμα 3.1.1** παρουσιάζεται ο μηχανισμός της αντίδρασης, όπου τον καταλυτικό ρόλο τα ιόντα CN^-.[98] Τα κυανιούχα ιόντα δρουν ως πυρηνόφιλα (Στάδιο 1), ενώ παράλληλα σταθεροποιούν την αρνητική μορφή της αλδεΰδης στο διάλυμα (Στάδιο 2). Κατά το τελευταίο στάδιο της αντίδρασης πραγματοποιείται οξείδωση του ανηγμένου βενζολικού παράγωγου από $CuSO_4$ σε πυριδίνη, ενώ σε μερικές περιπτώσεις αυτή επιτυγχάνεται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, κατά τη θέρμανση μέχρι βρασμού του μητρικού διαλύματος. Τα επιθυμητά προϊόντα είναι σταθερά τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα. Μεγαλύτερη διαλυτότητα παρουσιάζουν σε μικρής πολικότητας διαλύτες όπως το $CHCl_3$ και το CH_2Cl_2.

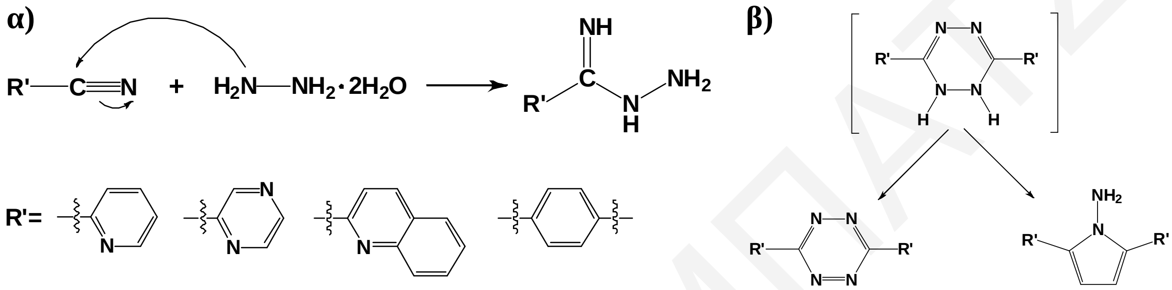


Σχήμα 3.1.1: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αλδοολικής συμπύκνωσης (σύνθεση βενζολικών παραγώγων).

3.1.2 Σύνθεση υδραζιδινικών παραγώγων

Η σύνθεση των υδραζιδινικών παραγώγων του γενικού τύπου $RC(=NH)NHNH_2$ πραγματοποιήθηκε από την αντίδραση ένυδρης υδραζίνης με το εκάστοτε νιτρίλιο.[99] Ο μηχανισμός σύνθεσης των μορίων παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.1.2.α**. Το επιθυμητό προϊόν σχηματίζεται εύκολα σε μορφή διαυγών κρυστάλλων ύστερα από ανάδευση δύο ωρών σε θερμοκρασία δωματίου και επεξεργασία του διαλύματος σύμφωνα με την περιγραφή του πειραματικό μέρους (Κεφάλαιο 2).

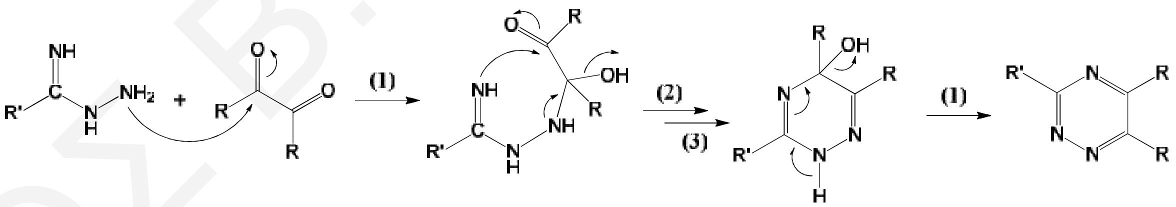
Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως η θερμοκρασία της συγκεκριμένης αντίδρασης παίζει καθοριστικό ρόλο, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίας σχηματίζονται τα παραπροϊόντα της 1,2,4,5–τετραζίνης και της 1,2,4–τριαζόλης (**Σχήμα 3.1.2.β**).[100,101] Η ύπαρξη των τελευταίων στο διάλυμα επιβεβαιώνεται εύκολα από τη μετατροπή του άχρωμου διαλύματος που οφείλεται στο επιθυμητό προϊόν της αντίδρασης σε πορτοκαλί-κόκκινο χρώματος διάλυμα. Τα παράγωγα υδραζιδίνης που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα, ενώ διαλύονται ως επί το πλείστον σε αλκοόλες. Εξαίρεση αποτελεί η υδραζιδίνη Y_1, η οποία μετατρέπεται σχετικά εύκολα στα παραπροϊόντα της τετραζίνης και της τριαζόλης αντίστοιχα.



Σχήμα 3.1.2: α) Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού σύνθεσης των υδραζιδινικών παραγώγων. β) Πιθανά παραπροϊόντα της αντίδρασης.

3.1.3 Σύνθεση 1,2,4–τριαζινικών υποκαταστατών

Η σύνθεση των τελικών 1,2,4–τριαζινικών υποκαταστατών πραγματοποιήθηκε ύστερα από αντίδραση συμπύκνωσης των βενζολικών παραγώγων με τα τέσσερα μόρια υδραζιδίνης σε διαλύτη αιθανόλης και κάτω υπό έντονες συνθήκες βρασμού. Στο **Σχήμα 3.1.3** παρουσιάζεται ο μηχανισμός σύνθεσης των τριαζινικών ενώσεων.



Σχήμα 3.1.3: Μηχανισμός σύνθεσης των 1,2,4–τριαζινικών υποκαταστατών της εργασίας.

Όλοι οι τριαζινικοί υποκαταστάτες που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία εμφανίζουν πολύ μεγάλη σταθερότητα τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα. Καλύτερη διαλυτότητα έχουν σε λιγότερο πολικούς, απρωτικούς διαλύτες, όπως το $CHCl_3$ και το CH_2Cl_2, ενώ διαλύονται επίσης σε αλκοόλες και στο ακετονιτρίλιο. Ωστόσο παρουσιάζουν πολύ διαφορετική διαλυτότητα μεταξύ τους, με αποτέλεσμα για κάθε συνθετική πορεία να χρησιμοποιείται διαφορετική ποσότητα οργανικού διαλύτη. Συγκεκριμένα οι τριδοντικοί υποκαταστάτες (L_{11}, L_{12}, L_{13}, κ.ο.κ) εμφανίζουν πολύ μικρότερη διαλυτότητα σε σχέση με τις αντίστοιχες διδοντικές ενώσεις (L_1, L_2, L_3, κ.ο.κ). Επίσης παρατηρήθηκε πως οι υποκατεστημένες, ναφθαληνικές τριαζίνες, L_5, L_8, L_{10} και L_{16}, εμφανίζουν επίσης πολύ μικρότερη διαλυτότητα από τις ενώσεις L_1, L_7, L_9 και L_{11} αντίστοιχα. Ακόμη, οι p–COOH (καρβοξυλο) υποκατεστημένες τριαζίνες παρουσιάζουν τη μικρότερη διαλυτότητα σε σχέση με τους υπόλοιπους υποκαταστάτες, με αποτέλεσμα να καθίσταται αρκετά δύσκολος ο χαρακτηρισμός τους στο διάλυμα. Οι υπό μελέτη υποκαταστάτες έχουν την ικανότητα να σταθεροποιούν το λανθανιδικό κέντρο μέσω της χηλικής τους ένταξης (διδοντικοί, τριδοντικοί) από τα άτομα αζώτου που περιέχουν.

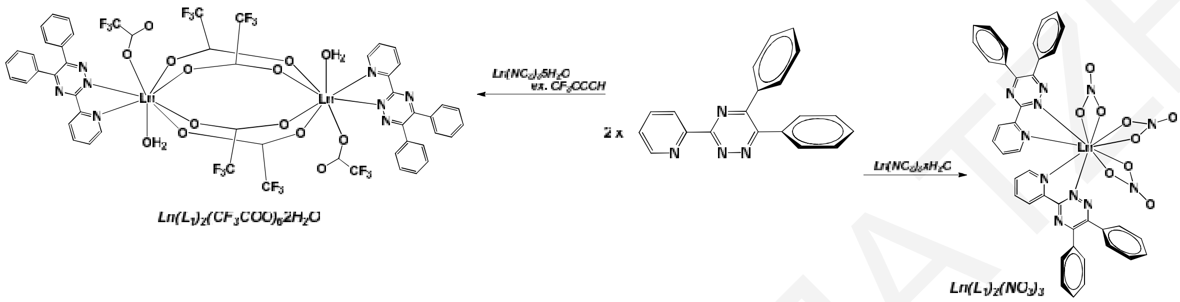
3.1.4 Σύνθεση τρισθενών λανθανιδικών συμπλόκων

Η σύνθεση των ενώσεων του Eu(III) με τους αρωματικούς τριαζινικούς υποκαταστάτες της εργασίας πραγματοποιήθηκε ούτως ώστε να μελετηθεί η επίδραση των τελευταίων στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η μεταφορά ενέργειας προς το μεταλλικό κέντρο, η οποία οδηγεί σε ενίσχυση της φωταύγειας των τρισθενών ιόντων ευρωπίου (antenna effect). Επίσης μελετήθηκε η επίδραση δομικών παραγόντων στο φωσφορισμό των ενώσεων, όπως η p–υποκατάσταση των βενζολικών δακτυλίων και η προσθήκη περισσότερων χρωμοφόρων ομάδων.

Με τις τριαζίνες της εργασίας συντέθηκαν δύο είδη συμπλόκων. Το πρώτο είδος συμπλόκων αποτελούν οι μονοπυρηνικές ενώσεις του τύπου $[Ln(L)_2(NO_3)_x]$ (x=1 ή 2), οι οποίες περιέχουν δύο τριαζινικούς υποκαταστάτες (εκτός του συμπλόκου C_7), ενώ η σφαίρα ένταξης του μετάλλου συμπληρώνεται από τη δέσμευση του τελευταίου με άτομα οξυγόνων, νιτρικών ομάδων. Το δεύτερο είδος συμπλόκων αποτελείται από τις διπυρηνικές ενώσεις του τύπου $[Eu_2(L)_2(CF_3COO)_2(\mu–CF_3COO)_4(H_2O)_x]$ (x=0 ή 2), οι οποίες περιέχουν δύο συνολικά τριαζινικούς υποκαταστάτες, έξι τριφθορο-οξικές ομάδες, ενώ η σφαίρα ένταξης του μετάλλου συμπληρώνεται για την περίπτωση της τριαζίνης L_1 από τη δέσμευση του Eu(III) με άτομα οξυγόνου νερού. Όλα τα σύμπλοκα που απομονώθηκαν χαρακτηρίστηκαν στη συνέχεια με μεθόδους οι οποίες περιγράφονται στην συνέχεια.

Στο **Σχήμα 3.1.4** παρουσιάζονται ενδεικτικά οι πορείες σύνθεσης των μονοπυρηνικών λανθανιδικών συμπλόκων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Όλες οι ενώσεις παρουσιάζουν πολύ μεγάλη σταθερότητα στη στερεά κατάσταση, ωστόσο για να αποφευχθεί η υγρασία φυλάχθηκαν κάτω από αδρανείς συνθήκες (N_2), αφού πρώτα ξηράθηκαν σε ισχυρό κενό.

Οι μονοπυρηνικές ενώσεις παρουσιάζουν καλύτερη διαλυτότητα καθώς και σταθερότητα σε άπολους, μη πρωτικούς ξηρούς διαλύτες όπως το διχλωρομεθάνιο και το ακετονιτρίλιο, ενώ διαλυτοποίηση των ενώσεων κυρίως σε υδατικό διάλυμα καθώς και σε πρωτικές αλκοόλες (MeOH, EtOH) επιφέρει τη διάσπαση τους. Αυτό επιβεβαιώνεται στις πλείστες περιπτώσεις από τη μετατροπή του άχρωμου διαλύματος του συμπλόκου σε υποκίτρινου χρώματος διάλυμα, το οποίο αποδίδεται στον ελεύθερο τριαζινικό υποκαταστάτη. Σε αντίθεση με τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα, οι διπυρηνικές ενώσεις παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα σε πρωτικές αλκοόλες.



Σχήμα 3.1.4: Στρατηγική σύνθεσης της διπυρηνικής ένωσης $[Eu_2(L_1)_2(CF_3COO)_2(μ–CF_3COO)_4(H_2O)_2]$ (αριστερά) και της αντίστοιχης μονοπυρηνικής του Eu(III) $[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]$ (δεξιά).

Μικρότερη διαλυτότητα παρουσιάζουν τα διχηλικά ενταγμένα σύμπλοκα. Από τη σύγκριση της ίδιας σειράς ενώσεων τα σύμπλοκα με τους ναφθαληνικούς δακτυλίους καθώς επίσης και με άτομα πρωτονίου στις θέσεις των βενζολικών ομάδων παρουσιάζουν μειωμένη διαλυτότητα.

3.1.5 Σταθερότητα των συμπλόκων στο διάλυμα

Οι περισσότερες ενώσεις της εργασίας παρουσιάζουν πολύ μεγάλη σταθερότητα σε διαλύματα CH_2Cl_2 και CH_3CN για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (5×10^{-3}–5×10^{-5} M). Αυτό επιβεβαιώνεται από τη διατήρηση της φωταύγειας των συμπλόκων στο διάλυμα, παρά την ελάττωση της συγκέντρωσης. Ακόμη από τη σύγκριση των αποδόσεων φωσφορισμού των ενώσεων στις συγκεντρώσεις 5×10^{-4}–5×10^{-5} M παρατηρήθηκε πως η ελάττωση της πυκνότητας του διαλύματος οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης φωσφορισμού. Επιπρόσθετα από τη φασματοσκοπία ^{1}H–NMR (Ενότητα 3.5), παρατηρείται πως ακόμη και στα χαμηλής συγκέντρωσης διαλύματα (5×10^{-3}–5×10^{-5} M) απουσιάζουν οι κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν στους ελεύθερους τριαζινικούς υποκαταστάτες (δεν πραγματοποιείται σημαντική διάσπαση).

Τη μεγαλύτερη σταθερότητα εμφανίζουν τα σύμπλοκα με ενταγμένους τους διχηλικούς τριαζινικούς υποκαταστάτες (L_{11-17}). Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό μεγαλύτερο σε αριθμό χηλικών δακτυλίων με το μεταλλικό κέντρο, η ισχυρή δέσμευση των οποίων αποτρέπει την αλληλεπίδραση με μόρια διαλύτη (κυρίως στα αραιά διαλύματα) σε σχέση πάντα με τις αντίστοιχες μονοχηλικά ενταγμένες ενώσεις. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως τα σύμπλοκα του Eu(III) C_4 και C_{14} με τους καρβοξυλικούς, τριαζινικούς υποκαταστάτες L_4 και L_{14} παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλη σταθερότητα ακόμη και παρουσία νερού. Ωστόσο, λόγω της πολύ μικρής διαλυτότητα των τελευταίων δεν ήταν δυνατή η λεπτομερής μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συγκεκριμένων ενώσεων στο διάλυμα.

Το συμπλόκο C_3 της εργασίας παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα στο διάλυμα, παρά την πολύ σημαντική ελάττωση της φωταύγειας (Ενότητα 3.4) της ένωσης σε σχέση με τη στερεά κατάσταση, κάτι το οποίο δεν παρατηρείται στα υπόλοιπα σύμπλοκα της εργασίας. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από τη μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων με τη μεταβολή της συγκέντρωσης των τελευταίων στο διάλυμα. Όπως και στα περισσότερα σύμπλοκα της εργασίας για ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων η φωταύγεια του C_3 παρέμεινε στα ίδια επίπεδα τιμών. Ακόμη, παρατηρήθηκε πως η απόδοση φωσφορισμού της ένωσης αυξήθηκε σχεδόν στο διπλάσιο για συγκέντρωση ίση με 10^{-5} M, σε σχέση πάντα με το αντίστοιχο πυκνό διάλυμα του συμπλόκου. Από τα πιο πάνω επιβεβαιώνεται η σταθερότητα της συγκεκριμένης ένωσης στο διάλυμα.

Μεγάλη σταθερότητα στο διάλυμα παρουσιάζει και το μονοπυρηνικό σύμπλοκο C_9 της εργασίας. Όπως και στην περίπτωση της p–OCH_3 υποκατεστημένης ένωσης C_3, η φωταύγεια του C_9 στο διάλυμα είναι πολύ ασθενέστερη σε σύγκριση με το φάσμα της στερεάς κατάστασης (Ενότητα 3.4). Επίσης, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα σύμπλοκα της εργασίας παρατηρείται μείωση των αποδόσεων φωσφορισμού της ένωσης καθώς ελαττώνεται αντίστοιχα η συγκέντρωση του C_9 στο διάλυμα. Ωστόσο, σύμφωνα με τα φάσματα διέγερσης (διατηρούνται σε υψηλές τιμές μήκους κύματος) της ένωσης σε σχέση με τη συγκέντρωση συμπεραίνεται πως η ελάττωση της απόδοσης φωσφορισμού του συμπλόκου οφείλεται στην παρουσία συσσωματωμάτων ακόμη και στα χαμηλής συγκέντρωσης διαλύματα και όχι στη διάσπαση της ένωσης στο διάλυμα.

3.1.6 Cis é Trans ισορροπία των συμπλόκων στο διάλυμα

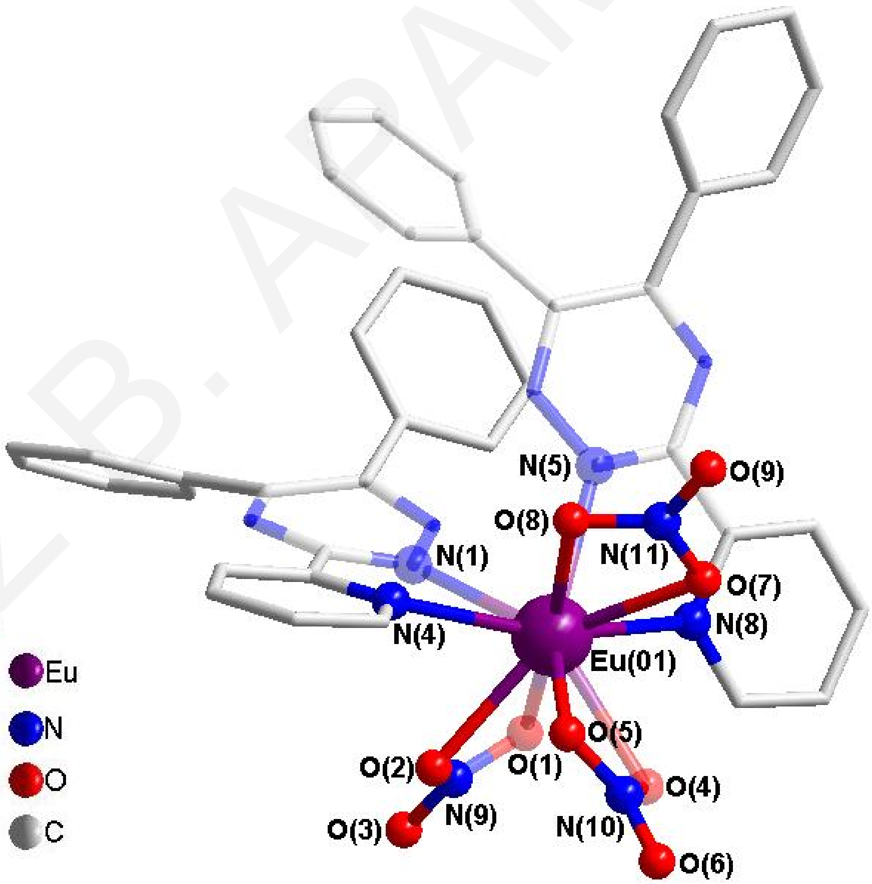
Μέσα στο διάλυμα είναι πιθανή η cis-trans ισομέρια στη δομή των συμπλόκων. Ωστόσο από τη μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των ενώσεων επιβεβαιώνεται η απουσία της συγκεκριμένης ισορροπίας (cis↔trans) στα σύμπλοκα της εργασίας. Συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω το σύμπλοκο C_9 είναι το μοναδικό στο οποίο τα φάσματα διέγερσης για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων εμφανίζουν κορυφές διέγερσης στα ίδια μήκη κύματος (χαμηλής ενέργειας, διαφορετικές από ότι στο UV). Αυτό οφείλεται στην παρουσία συσσωματωμάτων (και στα αραιά διαλύματα), ο σχηματισμός των οποίων ευνοείται πολύ περισσότερο στο σύμπλοκο C_9 σε σχέση με τις υπόλοιπες μονοπυρηνικές ενώσεις, λόγω της trans διευθέτησης των υποκαταστατών στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου (λιγότερες στερικές αλληλεπιδράσεις).

Επιπρόθετα, από τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων και συγκεκριμένα από τη σύγκριση στις τιμές του λόγου *α* των εντάσεων, της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης του $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ως προς την αντίστοιχη μετάπτωση $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, παρατηρείται πως το σύμπλοκο C_9 παρουσιάζει σχεδόν τη μισή τιμή του α σε σχέση με τα υπόλοιπα μονοχηλικά σύμπλοκα της εργασίας. Αυτό υποδηλώνει το διαφορετικό περιβάλλον ένταξης του μεταλλικού κέντρου του τρισθενούς ευρωπίου στη συγκεκριμένη ένωση, το οποίο οφείλεται στην αυξημένη συμμετρία του συμπλόκου, λόγω της trans υποκατάστασης του Eu(III). Με αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνεται επίσης πως τα σύμπλοκα της εργασίας διατηρούν τη δομή της στερεάς κατάστασης στο διάλυμα.

3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΣΤΗ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ–Χ

Ο προσδιορισμός της απόλυτης δομής των ενώσεων στη στερεά κατάσταση, για τις περιπτώσεις όπου απομονώθηκαν μονοκρύσταλλοι, πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων–Χ. Στους **Πίνακες 3.2.1** και **3.2.2** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα κρυσταλλογραφικά και πειραματικά δεδομένα που αφορούν την επίλυση των δομών των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας C_1, C_2, C_3, C_5, C_7, C_9, C_{11} και C_{18}.

Στο **Σχήμα 3.2.1** απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου του Eu(III) C_1 της εργασίας που απομονώθηκε με τον τριαζινικό υποκαταστάτη 5,6–διφαίνυλ–3–(2–πυριδυλ)–1,2,4–τριαζίνη (L_1), ύστερα από αργή διάχυση διαλύματος ακετονιτριλίου της ένωσης σε διαιθυλ-αιθέρα. Στο κρυσταλλικό πλέγμα του μορίου διακρίνονται δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα μονοπυρηνικά σύμπλοκα $[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]$ και κατά συνέπεια δύο διαφορετικά άτομα ευρωπίου [Eu(1) και Eu(2) αντίστοιχα]. Επίσης συγκρυσταλλώνονται δύο μόρια ακετονιτριλίου (διαλύτης).



Σχήμα 3.2.1: Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]$•CH_3CN (C_1). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου.
Τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου P-1. Μοναδιαία κυψελίδα: a=17.2460(4), b=17.6527(4), c=18.0951(4) Å και $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$.

Πίνακας 3.2.1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων C_1, C_2, C_3 και C_5.~⊧

Σύμπλοκο	**C_1**	**C_2**	**C_3**	**C_5**
Εμπειρικός τύπος	$C_{84}H_{62}Eu_2N_{24}O_{18}$	$C_{86}H_{59}Cl_{10}Eu_2N_{26}O_{19}$	$C_{44}H_{44}EuN_{11}O_{17}$	$C_{112}H_{72}Eu_2N_{22}O_{18}$
Μοριακό βάρος	1999.48	2419.01	1106.45	2317.84
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα χώρου	*P*–1	*P*–1	*P*–1	*P*–1
a (Å)	17.2460(4)	17.571(5)	10.7107(3)	16.5348(7)
b (Å)	17.6527(4)	17.679(5)	15.2983(4)	17.9790(7)
c (Å)	18.0951(4)	18.356(5)	16.5606(4)	18.7131(9)
~ (°)	115.785(2)	114.142(5)	72.935(2)	65.808(4)
(°)	107.846(2)	104.764(5)	72.822(2)	72.316(4)
¥ (°)	100.611(2)	102.264(5)	82.689(2)	83.521(3)
V ($Å^3$)	4385.88(17)	4696(2)	2475.91(11)	4834.2(4)
Z	2	2	2	2
D_c (g/cm^3)	1.510	1.711	1.484	1.592
abs coeff (cm^{-1})	1.498	1.692	1.347	1.371
F(000)	1996	2410	1080	2336
¯ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.0345-31.1782	2.88-28.84	2.90-28.83	2.88-28.95
Περιοχή δεικτών Miller (*h*,*k*,*l*)	$-24 \le h \le 24$ $-24 \le k \le 24$ $-25 \le l \le 25$	$-21 \le h \le 23$ $-23 \le k \le 19$ $-24 \le l \le 24$	$-13 \le h \le 14$ $-20 \le k \le 18$ $-21 \le l \le 17$	$-22 \le h \le 22$ $-24 \le k \le 23$ $-25 \le l \le 15$
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	94491/24938	51652/21782	18886/11165	69621/22964
R_{int}	0.0372	0.0863	0.0318	0.0924
Δεδομένα/παράμετροι	24938/1153/0	21782/1306/0	11165/623/0	22964/1387/0
GOF (με βάση F^2)	1.055	1.471	1.073	0.900
a, *b* (σχέση μάζας/w)	0.0795, 6.4822	0.2000/0	0.1029/17.850	0.0752/0
Τελικές ενδείξεις R/R_w [$I > 2\sigma(I)$]	0.0421/0.1303	0.1368/0.3896	0.0646/0.1817	0.0676/0.1380
Τελικές ενδείξεις R/R_w (συνολικά	0.0637/0.1382	0.2053/0.4270	0.0792/0.1904	0.1383/0.1570

δεδομένα)

[~]Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα καταγράφηκαν στις ίδιες πειραματικές συνθήκες (T= 100 K, λ(Å)= 0.71073, πηγή Mo K~). [β]$R = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$, $R_w = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$, GOF = $[\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)]^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, όπου $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Πίνακας 3.2.2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων C_7, C_8, C_{11} και C_{18}.[~]

Σύμπλοκο	**C_7**	**C_9**	**C_{11}**	**C_{18}**
Εμπειρικός τύπος	$C_{23}H_{27}EuN_{10}O_{13}$	$C_{48}H_{32}EuN_{11}O_9$	$C_{70}H_{46}EuN_{17}O_9$	$C_{26}H_{14}EuF_9N_4O_7$
Μοριακό βάρος	803.48	1058.82	1421.20	817.37
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	$P2_1/n$	$I2/a$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	9.8746(4)	21.052(8)	18.262(4)	9.1713(10)
b (Å)	10.6005(5)	8.6098(15)	14.303(3)	9.1776(15)
c (Å)	31.7171(13)	25.785(4)	26.184(4)	33.685(4)
~ (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
(°)	95.621(4)	111.72(3)	92.703(16)	90.397(14)
¥ (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
V (Å^3)	3304.0(2)	4341.7(19)	6832(2)	2835.2(7)
Z	4	4	4	4
D_c (g/cm^3)	1.587	1.620	1.382	1.915
abs coeff (cm^{-1})	1.972	1.518	0.987	2.325
F(000)	1552	2128	2880	1592
¯ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.1636-31.0288	3.0824-31.2029	3.43-35.10	3.14-34.94
Περιοχή δεικτών Miller (h,k,l)	$-13 \le h \le 12$ $-14 \le k \le 15$ $-44 \le l \le 44$	$-29 \le h \le 29$ $-11 \le k \le 12$ $-35 \le l \le 36$	$-26 \le h \le 28$ $-22 \le k \le 22$ $-37 \le l \le 40$	$-14 \le h \le 14$ $-14 \le k \le 14$ $-52 \le l \le 48$
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	47467/9628	0.0913	136664/27451	53621/11274
R_{int}	0.0745	6342/377/0	0.9657	0.0506
Δεδομένα/παράμετροι	9628/400/0	0.929	27451/874	11274/480
GOF (με βάση F^2)	1.026	0.0470, 0	0.915	1.369
a, b (σχέση μάζας/w)	0.0666,12.7378	0.0463/0.0940	0.0494/0	0.0163/10.9048
Τελικές ενδείξεις R/R_w [$I > 2\sigma(I)$]	0.0510/0.1243	0.0724/0.0979	0.0815/0.1584	0.0601/0.0944
Τελικές ενδείξεις R/R_w (συνολικά	0.0706/0.1318	0.0913	0.4994/0.2491	0.0732/0.0968

δεδομένα)

[a]Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα καταγράφηκαν στις ίδιες πειραματικές συνθήκες (T= 100 K, λ(Å)= 0.71073, πηγή Mo K~). [b]$R = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$, $R_w = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$, GOF = $[\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)]^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, όπου $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Κάθε μεταλλικό κέντρο του ευρωπίου δεσμεύεται με δύο υποκαταστάτες L_1 και τρείς νιτρικές ομάδες. Συγκεκριμένα εντάσσεται με ένα τριαζινικό και ένα πυριδινικό άτομο αζώτου από τον κάθε υποκαταστάτη L_1. Η σφαίρα ένταξης του μετάλλου συμπληρώνεται από τη δέσμευση του τελευταίου με έξι άτομα οξυγόνου, τριών νιτρικών ομάδων (NO_3^-). Ο συνολικός αριθμός ένταξης του Eu(III) είναι ίσος με δέκα. Πρόκειται για τον υψηλότερο αριθμό ένταξης που συναντάται σε σύμπλοκα του Eu(III), ο οποίος ωστόσο είναι συνηθισμένος για ενώσεις με NO_3^-, λόγω της χηλικής δέσμευσης των τελευταίων στο μεταλλικό κέντρο.[1] Επίσης παρατηρείται πως οι δύο ενταγμένοι υποκαταστάτες L_1 στο μεταλλικό κέντρο, διευθετούνται σε cis θέσεις μεταξύ τους.

Από τον **Πίνακα 3.2.3**, παρατηρείται πως οι μέσοι όροι στα μήκη δεσμών μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Eu(1) και Eu(2) με τα τριαζινικά άτομα αζώτου του υποκαταστάτη L_1 είναι 2.562(3) και 2.569(3) Å αντίστοιχα. Οι αντίστοιχοι μέσοι όροι μεταξύ των Eu(1) και Eu(2) με τα πυριδινικά άτομα αζώτου υπολογίστηκαν στα 2.591(3) και 2.580(3) Å. Από το πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως και στα δύο συγκρυσταλλωμένα σύμπλοκα του C_1, τα τρισθενή ιόντα ευρωπίου αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με τα άτομα αζώτου του τριαζινικού δακτυλίου. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σε οκταεδρικά σύμπλοκα του Ru(II) με τον υποκαταστάτη L_1 και μόρια 1-10-φαιναθρολίνης (phen) ή 2,2’-διπυριδίνης (bpy).[102,103] Συγκεκριμένα οι αποστάσεις Ru(II)–$N_{τριαζίνης}$ υπολογίστηκαν στα 1.990(8) και 2.021(3) Å, ενώ οι τιμές για τα μήκη δεσμών Ru(II)–$N_{πυριδύλ}$ ισούνται με 2.088(7) και 2.074(4) για τις ενώσεις με phen και bpy αντίστοιχα. Ανάλογα αποτελέσματα λήφθηκαν και από την κρυσταλλική δομή της ένωσης $Pr(NO_3)_3(H_2O)L$, όπου L=6-(5,6-διμεθυλ-3-(1,2,4-τριαζυλ)-2,2’-διπυριδίνη, όπου παρατηρήθηκε πως οι δεσμοί του μετάλλου με τα άζωτα της τριαζίνης [2.535(13) Å] είναι μικρότεροι σε σχέση με τα αντίστοιχα πυριδινικά [2.586(12) και 2.582(12) Å].[104] Ωστόσο, η ισχυρότερη δέσμευση του υποκαταστάτη L δεν με τα τριαζινικά άζωτα δεν παρατηρήθηκε και στα αντίστοιχα σύμπλοκα άλλων λανθανιδικών ιόντων.[104] Ακόμη, τα νιτρικά σύμπλοκα του Eu(III) με το τετραδοντικό υποκαταστάτη 6,6’-δις-(3-(1,2,4-τριαζυλ))-2,2’-διπυριδίνη και 6,6’-δις-(5,6 διαιθυλ-3-(1,2,4-τριαζυλ))-2,2’-διπυριδίνη, η δομή των οποίων μοιάζει αρκετά με της τριαζίνης L_1, δεν παρουσίασαν διαφορές στα δύο διαφορετικά μήκη δεσμών [2.602(9) και 2.604(8) Å].[105,106]

Οι μέσοι όροι στα μήκη δεσμών του μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και των ατόμων οξυγόνου των νιτρικών ομάδων είναι Eu(1)–$O_{νιτρικό}$ 2.493(3) και Eu(2)–$O_{νιτρικό}$ 2.487(3) Å. Το συγκεκριμένο μήκος δεσμού είναι σε πολύ καλή συμφωνία σε σχέση με ανάλογα μήκη δεσμών του Eu(III) με άτομα οξυγόνου νιτρικών από παρόμοια σύμπλοκα.[105,107]

Πίνακας 3.2.3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_1.^{α}

$[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]•CH_3CN$ $(C_1)^{β}$				
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(1)	2.553(3)	Eu(2)–N(12)	2.578(3)
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(5)	2.570(3)	Eu(2)–N(16)	2.559(3)
Eu–$N_{πυριδύλ}$	Eu(1)–N(4)	2.597(3)	Eu(2)–N(15)	2.583(3)
Eu–$N_{πυριδύλ}$	Eu(1)–N(8)	2.584(3)	Eu(2)–N(19)	2.577(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(1)	2.498(3)	Eu(2)–O(10)	2.472(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(2)	2.498(3)	Eu(2)–O(11)	2.532(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(4)	2.495(3)	Eu(2)–O(13)	2.490(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(5)	2.476(3)	Eu(2)–O(14)	2.531(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(7)	2.499(3)	Eu(2)–O(16)	2.469(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(8)	2.494(3)	Eu(2)–O(17)	2.511(3)

^{α} Τυπικές αποκλίσεις για τα μήκη δεσμών δίνονται στις παρενθέσεις.
^{β} Μετασχηματισμοί συμμετρίας: x, y, z; -x, -y, -z.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 3.2.4**, οι μέσοι όροι στις γωνίες των δεσμών μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Eu(1) και Eu(2) με τα άτομα αζώτου των ενταγμένων υποκαταστατών L_1 είναι 62.23(10) και 62.66(10)^{o} αντίστοιχα. Οι μέσοι όροι τις γωνίες των δεσμών μεταξύ των Eu(1) και Eu(2) με τα άτομα οξυγόνου των NO_3^- είναι 51.27(10) και 51.20(10)^{o} αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές που παρατηρήθηκαν είναι σε πολύ καλή συμφωνία με παρόμοια σύμπλοκα του Eu(III) με ενταγμένες νιτρικές ομάδες.[107,108]

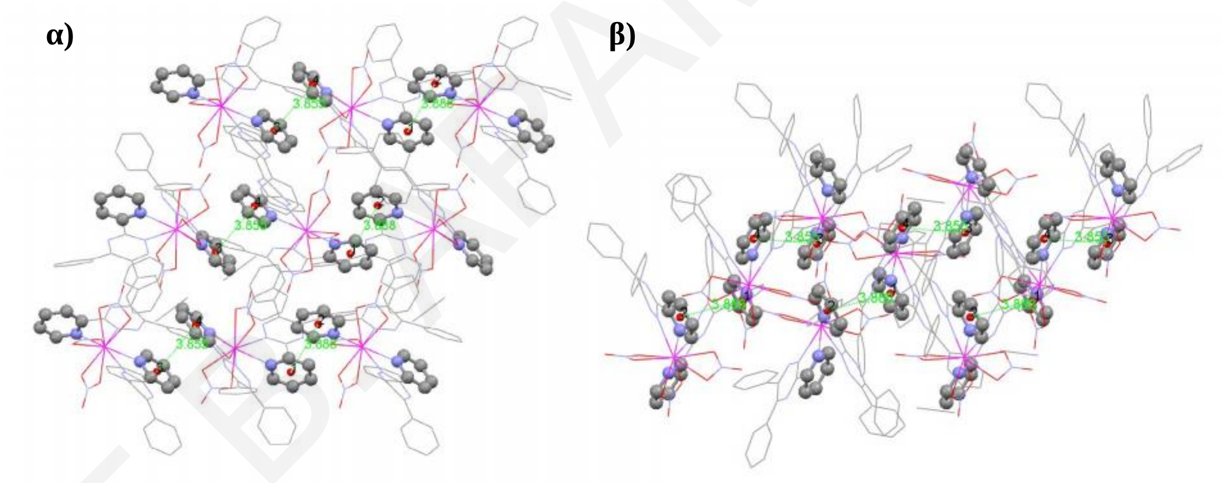
Πίνακας 3.2.4: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση **C_1**.

O(5)–Eu(1)–O(8)	72.96(10)	O(16)–Eu(2)–O(10)	140.50(10)
O(5)–Eu(1)–O(4)	51.47(10)	O(16)–Eu(2)–O(13)	72.14(10)
O(8)–Eu(1)–O(4)	112.03(10)	O(10)–Eu(2)–O(13)	73.59(10)
O(5)–Eu(1)–O(1)	113.56(10)	O(16)–Eu(2)–O(17)	51.22(9)
O(8)–Eu(1)–O(1)	173.08(10)	O(10)–Eu(2)–O(17)	124.89(10)
O(4)–Eu(1)–O(1)	74.66(10)	O(13)–Eu(2)–O(17)	107.31(9)
O(5)–Eu(1)–O(2)	77.16(10)	O(16)–Eu(2)–O(14)	70.60(10)
O(8)–Eu(1)–O(2)	130.95(10)	O(10)–Eu(2)–O(14)	72.83(10)

O(4)–Eu(1)–O(2)	75.20(11)	O(13)–Eu(2)–O(14)	51.16(10)
O(1)–Eu(1)–O(2)	51.26(10)	O(17)–Eu(2)–O(14)	68.15(10)
O(5)–Eu(1)–O(7)	73.98(10)	O(16)–Eu(2)–O(11)	128.29(9)
O(8)–Eu(1)–O(7)	51.09(10)	O(10)–Eu(2)–O(11)	51.21(9)
O(4)–Eu(1)–O(7)	76.06(11)	O(13)–Eu(2)–O(11)	68.44(9)
O(1)–Eu(1)–O(7)	131.68(10)	O(17)–Eu(2)–O(11)	174.53(9)
O(2)–Eu(1)–O(7)	147.95(10)	O(14)–Eu(2)–O(11)	106.39(9)
O(5)–Eu(1)–N(1)	135.64(10)	O(16)–Eu(2)–N(16)	75.76(10)
O(8)–Eu(1)–N(1)	104.06(10)	O(10)–Eu(2)–N(16)	143.73(10)
O(4)–Eu(1)–N(1)	142.10(11)	O(13)–Eu(2)–N(16)	136.35(10)
O(1)–Eu(1)–N(1)	69.80(10)	O(17)–Eu(2)–N(16)	72.42(10)
O(2)–Eu(1)–N(1)	72.58(10)	O(14)–Eu(2)–N(16)	138.79(10)
O(7)–Eu(1)–N(1)	139.16(10)	O(11)–Eu(2)–N(16)	113.01(9)
O(5)–Eu(1)–N(5)	139.87(10)	O(16)–Eu(2)–N(19)	71.18(10)
O(8)–Eu(1)–N(5)	69.81(10)	O(10)–Eu(2)–N(19)	120.53(10)
O(4)–Eu(1)–N(5)	133.99(11)	O(13)–Eu(2)–N(19)	79.33(10)
O(1)–Eu(1)–N(5)	104.44(10)	O(17)–Eu(2)–N(19)	113.36(10)
O(2)–Eu(1)–N(5)	140.48(10)	O(14)–Eu(2)–N(19)	124.30(10)
O(7)–Eu(1)–N(5)	71.31(10)	O(11)–Eu(2)–N(19)	69.79(10)
N(1)–Eu(1)–N(5)	69.31(10)	N(16)–Eu(2)–N(19)	62.62(10)
O(5)–Eu(1)–N(8)	121.46(10)	O(16)–Eu(2)–N(12)	141.38(10)
O(8)–Eu(1)–N(8)	112.00(10)	O(10)–Eu(2)–N(12)	78.11(10)
O(4)–Eu(1)–N(8)	76.22(10)	O(13)–Eu(2)–N(12)	139.24(10)
O(1)–Eu(1)–N(8)	67.13(10)	O(17)–Eu(2)–N(12)	112.87(10)
O(2)–Eu(1)–N(8)	116.68(10)	O(14)–Eu(2)–N(12)	142.54(10)
O(7)–Eu(1)–N(8)	69.08(10)	O(11)–Eu(2)–N(12)	71.02(10)
N(1)–Eu(1)–N(8)	101.07(10)	N(16)–Eu(2)–N(12)	65.62(10)
N(5)–Eu(1)–N(8)	62.38(10)	N(19)–Eu(2)–N(12)	90.75(10)
O(5)–Eu(1)–N(4)	77.19(10)	O(16)–Eu(2)–N(15)	118.74(10)
O(8)–Eu(1)–N(4)	67.17(10)	O(10)–Eu(2)–N(15)	72.40(10)
O(4)–Eu(1)–N(4)	122.41(10)	O(13)–Eu(2)–N(15)	131.45(10)
O(1)–Eu(1)–N(4)	111.22(10)	O(17)–Eu(2)–N(15)	67.59(10)
O(2)–Eu(1)–N(4)	68.87(10)	O(14)–Eu(2)–N(15)	85.98(10)
O(7)–Eu(1)–N(4)	116.86(10)	O(11)–Eu(2)–N(15)	112.29(10)
N(1)–Eu(1)–N(4)	62.07(10)	N(16)–Eu(2)–N(15)	89.95(10)

N(5)–Eu(1)–N(4)	101.20(10)	N(19)–Eu(2)–N(15)	148.71(10)
N(8)–Eu(1)–N(4)	160.90(10)	N(12)–Eu(2)–N(15)	62.70(11)

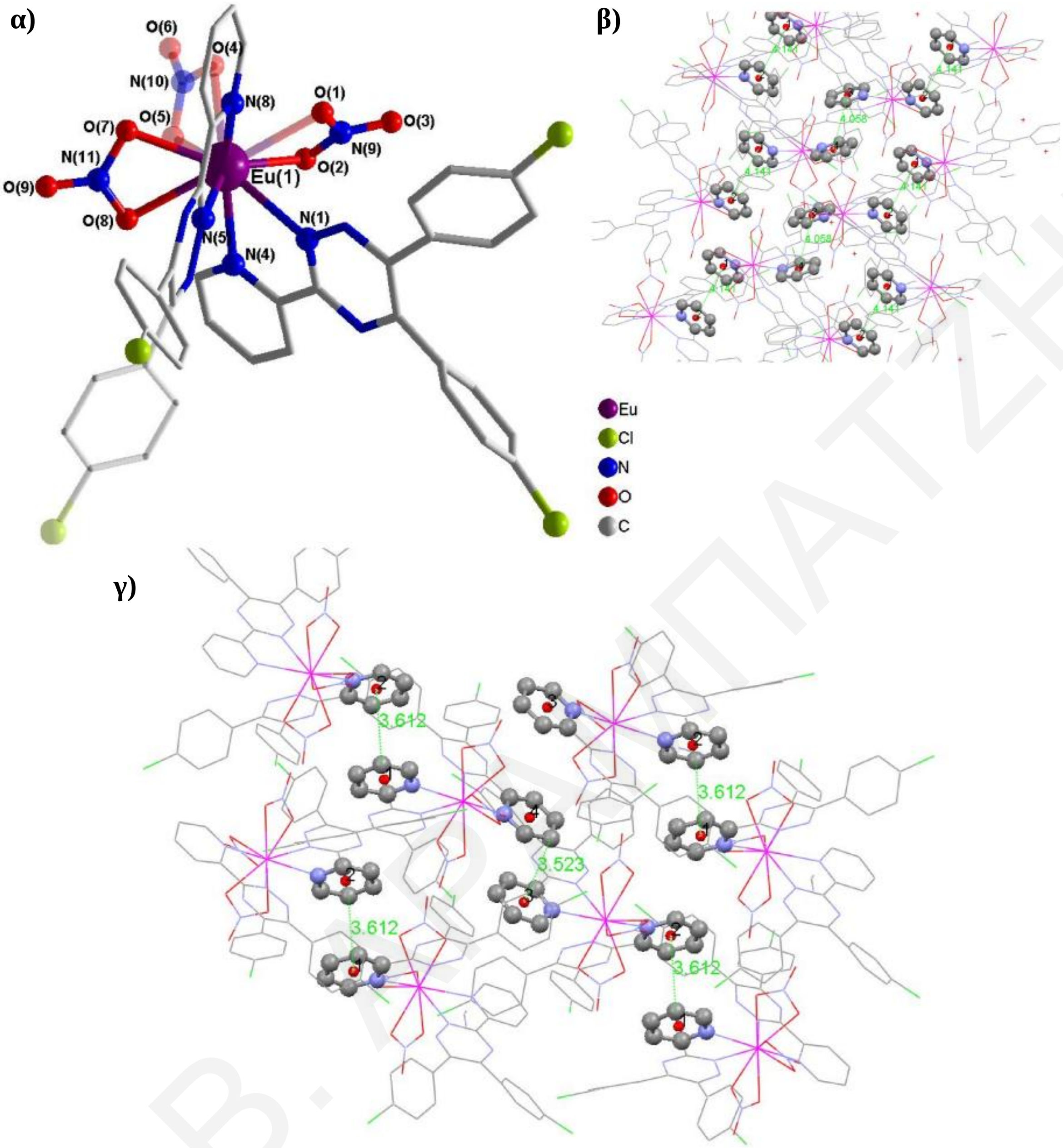
Διάταξη της μονοπυρηνικής ένωσης C_1 της εργασίας στο χώρο αποκαλύπτει την ανάπτυξη π-π stacking αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων της πυριδίνης, γειτονικών μονάδων. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται δύο είδη face to face π-π αλληλεπιδράσεων, όπου οι αποστάσεις από τα κέντρα διαδοχικών αρωματικών ομάδων (centroid-centroid) υπολογίστηκαν στα 3.855(3) και 3.888(3) Å (**Σχήμα 3.2.2**). Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και σε λανθανιδικά σύμπλοκα του Tb(III) και Dy(III) με τον υποκαταστάτη pytpy[109], όπου οι αποστάσεις μεταξύ centroids υπολογίστηκαν στα 3.620(4) και 3.918(4) Å (ασθενέστερη αλληλεπίδραση) αντίστοιχα. Ανάλογα αποτελέσματα λήφθηκαν και σε διπυρηνική ένωση του Eu(III) με (CF_3COO^-) και phen [centroids=3.662(5) Å],[110] καθώς και στο σύμπλοκο του Eu(III) με ενταγμένο τον υποκαταστάτη της terpy.[108]



Σχήμα 3.2.2: Διαμοριακές π-π stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων, που παρατηρούνται κατά το πακετάρισμα του συμπλόκου C_1 της εργασίας α) στον άξονα b και β) στον άξονα c.

Επίσης, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία[111], τα μόρια του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 στη κρυσταλλική του δομή συνδέονται μέσω δεσμών υδρογόνου του τύπου C–H···N. Ακόμη, η διευθέτηση της τριαζίνης στο χώρο φαίνεται να σταθεροποιείται από αλληλεπιδράσεις του τύπου C–H···π, στις οποίες συμμετέχουν όλες οι αρωματικές ομάδες. Επιπρόσθετα η κρυσταλλική δομή της ένωσης σταθεροποιείται περαιτέρω από π-π αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ του τριαζινικού και πυριδινικού δακτυλίου αντίστοιχα. Η απόσταση centroid-centroid υπολογίστηκε στα 3.5434(6) Å.

Το ίδιο δομικό μοτίβο με το σύμπλοκο C_1 παρουσιάζεται και σε άλλες ενώσεις του Eu(III) της εργασίας. Στο **Σχήμα 3.2.3.α** απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου C_2, η οποία απομονώθηκε με το p–Cl υποκατεστημένο παράγωγο L_2, ύστερα από αργή διάχυση διαλύματος ακετονιτριλίου της ένωσης σε διαιθυλ-αιθέρα. Όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και στην ένωση C_1, στο πλέγμα του μορίου συγκρυσταλλώνονται δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα μονοπυρηνικά σύμπλοκα $[Eu(L_2)_2(NO_3)_3]$ με αποτέλεσμα να διακρίνονται δύο διαφορετικά άτομα ευρωπίου [Eu(1) και Eu(2) αντίστοιχα]. Επίσης, συγκρυσταλλώνονται συνολικά έξι μόρια ακετονιτριλίου, καθώς και δύο μόρια νερού. Κάθε μεταλλικό κέντρο δεσμεύεται με δύο τριαζινικούς υποκαταστάτες L_2, μέσω τεσσάρων ατόμων αζώτου, ενώ η σφαίρα ένταξής του συμπληρώνεται από τη χηλική δέσμευση με έξι άτομα οξυγόνου, τριών NO_3^-. Ο συνολικός αριθμός ένταξης κάθε Eu(III) είναι ίσος με δέκα. Ακόμη, οι δύο υποκαταστάτες καταλαμβάνουν cis θέσεις γύρω από λανθανιδικό ιόν.



Σχήμα 3.2.3: α) Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_2)_2(NO_3)_3]{\bullet}H_2O{\bullet}3CH_3CN$ (C_2). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου.
Τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου P-1. Μοναδιαία κυψελίδα: a=17.571(5), b=17.679(5), c=18.356(5) Å κα α≠β≠γ≠90°.
Ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων του C_2 στη στερεά κατάσταση β) centroid–centroid (προβολή στον άξονα c) και γ) centroid–C πυριδίνης.

Από τη διάταξη του συμπλόκου στο χώρο παρατηρείται πως οι αποστάσεις centroid-centroid των πυριδικών δακτυλίων της ένωσης C_2 ισούνται με 4.058(15) και 4.041(15) Å (**Σχήμα 3.2.3.α**). Ωστόσο οι αποστάσεις μεταξύ centroid με το άτομο άνθρακα C του αρωματικικού δακτυλίου που εκτείνεται ακριβώς από πάνω του, κυμαίνονται μεταξύ 3.523(15)–3.612(15) Å. Οι αποστάσεις αυτές υποδηλώνουν την πολύ ισχυρή π-stacking αλληλεπιίδραση μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων του συμπλόκου C_2, στην κρυσταλλική του δομή. Παρόμοιες αλληλεπιδράσεις παρατηρήθηκαν στα περισσότερα σύμπλοκα της εργασίας, η σύγκριση των οποίων γίνεται στο τέλος του κεφαλαίου.

Οι μέσοι όροι στα μήκη δεσμών Eu–$N_{τριαζίνης}$ και Eu–$N_{πυριδύλ}$ παρουσιάζουν πολλές διαφορές μεταξύ των δύο συγκρυσταλλωμένων συμπλόκων (**Πίνακας 3.2.5**). Συγκεκριμένα παρατηρείται πως στη μία από τις δύο ενώσεις υπάρχει πολύ ισχυρή αλληλεπίδραση του μεταλλικού κέντρου με τα τριαζινικά άτομα αζώτου [Eu(1)–$N_{τριαζίνης}$=2.554(14) Å] σε σχέση με τα πυριδινικά [Eu(1)–$N_{πυριδύλ}$=2.575(13) Å]. Αντίθετα στο έτερο λανθανιδικό σύμπλοκο οι μικρότερες τιμές στους μέσους όρους των δεσμών παρατηρούνται μεταξύ του μεταλλικού κέντρου με τα άτομα αζώτου της πυριδίνης [Eu(2)–$N_{τριαζίνης}$=2.599(15) Å και Eu(2)–$N_{πυριδύλ}$=2.579(14) Å]. Επίσης, οι μέσοι όροι στα μήκη δεσμών που παρατηρούνται μεταξύ του Eu(III) με τα άτομα οξυγόνου των νιτρικών ομάδων είναι Eu(1)– $O_{νιτρικό}$=2.483(13) Å και Eu(2)– $O_{νιτρικό}$=2.503(13) Å.

Πίνακας 3.2.5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_2.^{α}

		$[Eu(L_2)_2(NO_3)_3]$•H_2O•$3CH_3CN$ $(C_2)^{β}$		
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(1)	2.536(13)	Eu(2)–N(12)	2.613(14)
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(5)	2.572(14)	Eu(2)–N(16)	2.584(16)
Eu–$N_{πυριδύλ}$	Eu(1)–N(4)	2.576(13)	Eu(2)–N(15)	2.575(14)
Eu–$N_{πυριδύλ}$	Eu(1)–N(8)	2.574(13)	Eu(2)–N(19)	2.582(14)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(1)	2.505(14)	Eu(2)–O(10)	2.479(12)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(2)	2.478(12)	Eu(2)–O(11)	2.508(13)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(4)	2.487(12)	Eu(2)–O(13)	2.497(12)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(5)	2.499(13)	Eu(2)–O(14)	2.497(12)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(7)	2.467(13)	Eu(2)–O(16)	2.507(14)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(8)	2.460(13)	Eu(2)–O(17)	2.530(12)

^{α} Τυπικές αποκλίσεις για τα μήκη δεσμών δίνονται στις παρενθέσεις.
^{β} Μετασχηματισμοί συμμετρίας: x, y, z; -x, -y, -z.

Σε πολύ καλή συμφωνία με το σύμπλοκο C_1 βρίσκονται οι μέσοι όροι στις γωνίες των δεσμών μεταξύ των Eu(1) και Eu(2) με τα άτομα αζώτου των ενταγμένων υποκαταστατών. Οι τιμές αυτές για την ένωση C_2 υπολογίστηκαν στις 62.6(4) και 62.3(4)^{o} αντίστοιχα (**Πίνακας 3.2.6**). Τέλος, οι μέσοι όροι τις γωνίες των δεσμών μεταξύ των Eu(1) και Eu(2) με τα άτομα οξυγόνου των NO_3^- είναι 51.4(4) και 51.5(4)^{o} αντίστοιχα.

Πίνακας 3.2.6: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_2.

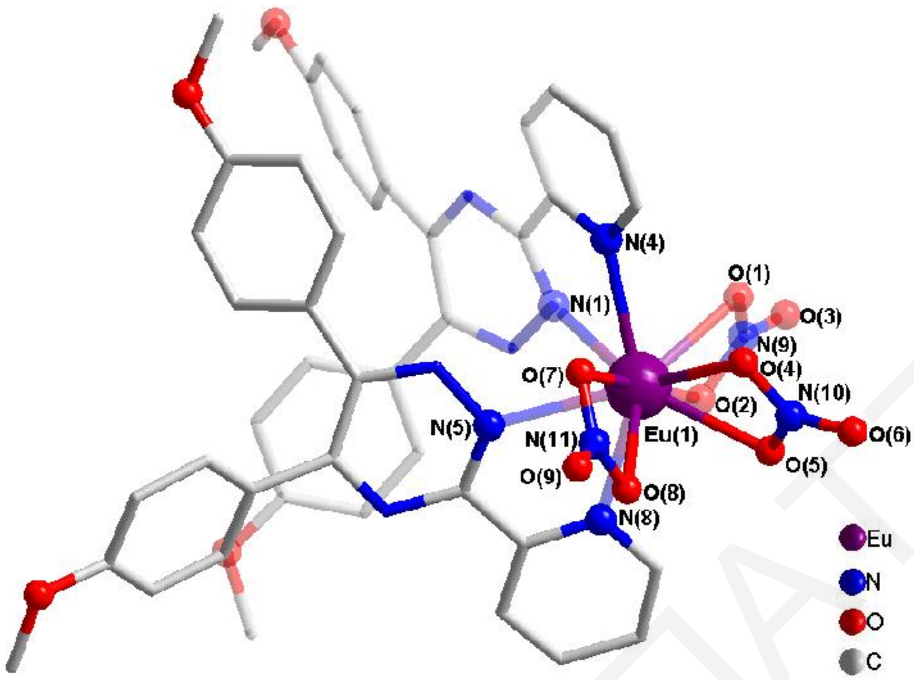
O(5)–Eu(1)–O(8)	74.2(4)	O(16)–Eu(2)–O(10)	146.4(4)
O(5)–Eu(1)–O(4)	51.2(4)	O(16)–Eu(2)–O(13)	75.2(4)

O(8)–Eu(1)–O(4)	72.8(4)	O(10)–Eu(2)–O(13)	75.2(4)
O(5)–Eu(1)–O(1)	108.9(4)	O(16)–Eu(2)–O(17)	51.5(4)
O(8)–Eu(1)–O(1)	128.4(4)	O(10)–Eu(2)–O(17)	128.0(4)
O(4)–Eu(1)–O(1)	71.7(4)	O(13)–Eu(2)–O(17)	110.0(4)
O(5)–Eu(1)–O(2)	73.4(4)	O(16)–Eu(2)–O(14)	74.8(4)
O(8)–Eu(1)–O(2)	144.0(4)	O(10)–Eu(2)–O(14)	74.6(4)
O(4)–Eu(1)–O(2)	74.9(4)	O(13)–Eu(2)–O(14)	51.6(4)
O(1)–Eu(1)–O(2)	51.7(4)	O(17)–Eu(2)–O(14)	71.3(4)
O(5)–Eu(1)–O(7)	71.1(4)	O(16)–Eu(2)–O(11)	129.3(4)
O(8)–Eu(1)–O(7)	51.4(4)	O(10)–Eu(2)–O(11)	51.5(4)
O(4)–Eu(1)–O(7)	108.3(4)	O(13)–Eu(2)–O(11)	70.6(4)
O(1)–Eu(1)–O(7)	179.8(4)	O(17)–Eu(2)–O(11)	179.2(4)
O(2)–Eu(1)–O(7)	128.4(4)	O(14)–Eu(2)–O(11)	108.9(4)
O(5)–Eu(1)–N(1)	136.2(4)	O(16)–Eu(2)–N(16)	139.7(5)
O(8)–Eu(1)–N(1)	141.6(4)	O(10)–Eu(2)–N(16)	73.8(5)
O(4)–Eu(1)–N(1)	141.5(5)	O(13)–Eu(2)–N(16)	140.1(5)
O(1)–Eu(1)–N(1)	71.3(4)	O(17)–Eu(2)–N(16)	108.8(5)
O(2)–Eu(1)–N(1)	74.3(4)	O(14)–Eu(2)–N(16)	137.9(5)
O(7)–Eu(1)–N(1)	108.7(4)	O(11)–Eu(2)–N(16)	70.5(5)
O(5)–Eu(1)–N(5)	141.2(4)	O(16)–Eu(2)–N(19)	120.4(4)
O(8)–Eu(1)–N(5)	74.6(4)	O(10)–Eu(2)–N(19)	67.3(4)
O(4)–Eu(1)–N(5)	135.8(4)	O(13)–Eu(2)–N(19)	125.6(4)
O(1)–Eu(1)–N(5)	108.3(4)	O(17)–Eu(2)–N(19)	69.4(4)
O(2)–Eu(1)–N(5)	141.3(4)	O(14)–Eu(2)–N(19)	80.7(4)
O(7)–Eu(1)–N(5)	71.6(4)	O(11)–Eu(2)–N(19)	109.8(4)
N(1)–Eu(1)–N(5)	67.4(4)	N(16)–Eu(2)–N(19)	61.7(4)
O(5)–Eu(1)–N(8)	124.2(4)	O(16)–Eu(2)–N(12)	73.0(4)
O(8)–Eu(1)–N(8)	69.3(4)	O(10)–Eu(2)–N(12)	140.6(4)
O(4)–Eu(1)–N(8)	78.2(4)	O(13)–Eu(2)–N(12)	137.8(5)
O(1)–Eu(1)–N(8)	67.7(4)	O(17)–Eu(2)–N(12)	69.2(4)
O(2)–Eu(1)–N(8)	118.7(4)	O(14)–Eu(2)–N(12)	139.1(5)
O(7)–Eu(1)–N(8)	112.1(4)	O(11)–Eu(2)–N(12)	110.8(4)
N(1)–Eu(1)–N(8)	97.2(4)	N(16)–Eu(2)–N(12)	66.8(5)
N(5)–Eu(1)–N(8)	62.7(4)	N(19)–Eu(2)–N(12)	94.6(4)
O(5)–Eu(1)–N(4)	78.6(4)	O(16)–Eu(2)–N(15)	68.3(4)

O(8)–Eu(1)–N(4)	118.8(4)	O(10)–Eu(2)–N(15)	120.9(4)
O(4)–Eu(1)–N(4)	124.6(4)	O(13)–Eu(2)–N(15)	80.0(4)
O(1)–Eu(1)–N(4)	112.0(4)	O(17)–Eu(2)–N(15)	110.7(4)
O(2)–Eu(1)–N(4)	69.0(4)	O(14)–Eu(2)–N(15)	125.1(4)
O(7)–Eu(1)–N(4)	68.2(4)	O(11)–Eu(2)–N(15)	69.9(4)
N(1)–Eu(1)–N(4)	62.5(4)	N(16)–Eu(2)–N(15)	95.0(5)
N(5)–Eu(1)–N(4)	97.1(4)	N(19)–Eu(2)–N(15)	153.6(4)
N(8)–Eu(1)–N(4)	156.7(4)	N(12)–Eu(2)–N(15)	62.8(4)

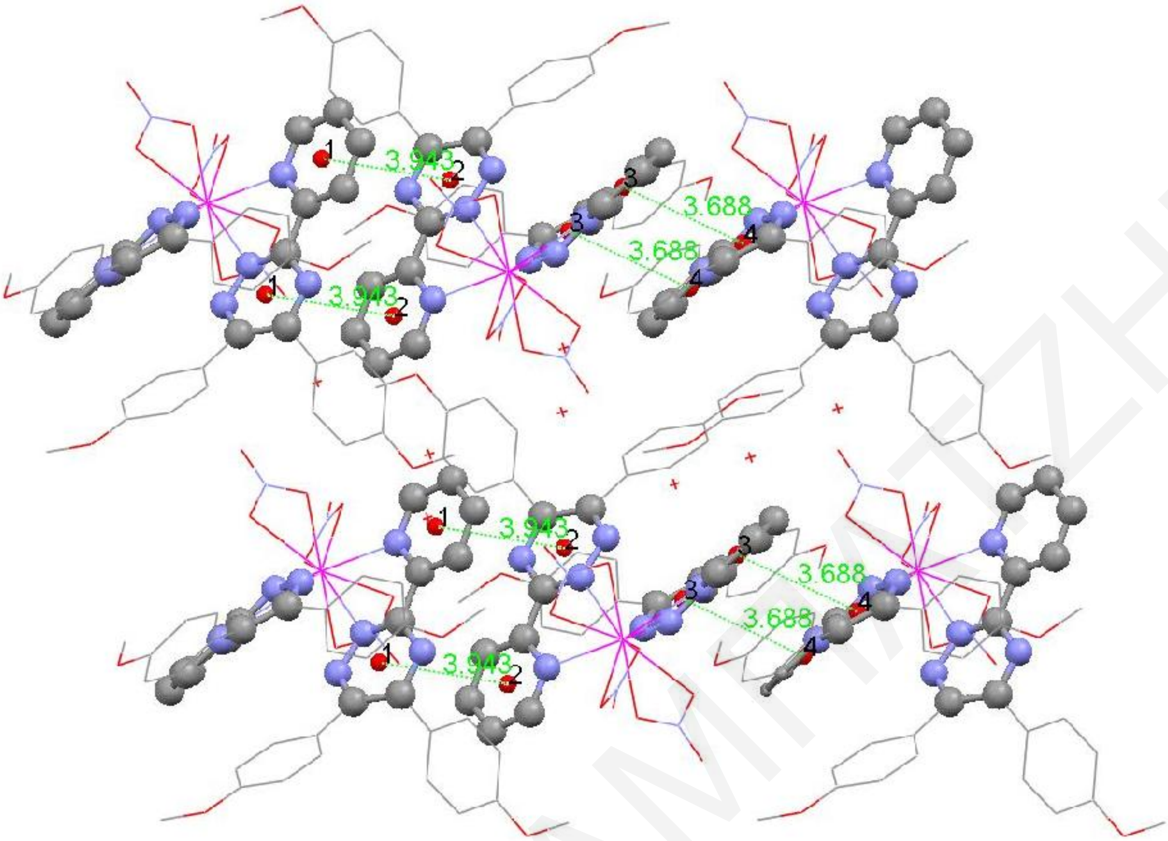
Στο **Σχήμα 3.2.4** απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου C_3 της εργασίας, η οποία απομονώθηκε με την p–OCH_3 υποκατεστημένη τριαζίνη L_3. Η ανάπτυξη των μονοκρυστάλλων της ένωσης πραγματοποιήθηκε με αργή διάχυση διαλύματος ακετονιτριλίου του συμπλόκου σε διαιθυλ-αιθέρα. Στο πλέγμα του μορίου διακρίνεται ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[Eu(L_3)_2(NO_3)_3]$, το οποίο συγκρυσταλλώνεται με τέσσερα συνολικά μόρια νερού. Το μεταλλικό κέντρο του ευρωπίου δεσμεύεται μέσω τεσσάρων ατόμων αζώτου από δύο υποκαταστάτες L_3, οι οποίοι διευθετούνται σε cis θέσεις μεταξύ τους. Η εσωτερική σφαίρα ένταξης του Eu(III) συμπληρώνεται από τη χηλική δέσμευση τριών NO_3^-, μέσω έξι συνολικά ατόμων οξυγόνου. Ο συνολικός αριθμός ένταξης του μετάλλου όπως ακριβώς και στις δύο προηγούμενες ενώσεις είναι ίσος με δέκα.

Από τη διευθέτηση του C_3 στο χώρο παρατηρήθηκαν, όπως και στην περίπτωση της ένωσης C_1, ισχυρές π-π αλληλεπιδράσεις. Ειδικότερα, εμφανίζονται δύο είδη stacking αλληλεπιδράσεων με διαφορετικές αποστάσεις η κάθε μία. Μία ισχυρή, όπου η απόσταση centroid-centroid ισούται με 3.688(5) Å, καθώς και μία ασθενέστερη αλληλεπίδραση με centroid-centroid 3.943(5) Å (**Σχήμα 3.2.5**). Ωστόσο στο σύμπλοκο C_3 η ανάπτυξη αυτού του είδους διαμοριακής αλληλεπίδρασης δεν πραγματοποιείται μεταξύ των πυριδινικών μόνο δακτυλίων, όπως παρατηρήθηκε στην ένωση C_1. Συγκεκριμένα και τα δύο είδη των π-αλληλεπίδρασης αναπτύσσονται μεταξύ ενός τριαζινικού δακτυλίου με την πυριδινική αρωματική ομάδα ενός γειτονικού συμπλόκου.



Σχήμα 3.2.4: Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_3)_2(NO_3)_3]\bullet 4H_2O$ (C_3). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου.
Τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου P-1. Μοναδιαία κυψελίδα: a=10.7107(3), b=15.2983(4), c=16.5606(4) Å και $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$.

Σε αντίθεση με το σύμπλοκο C_1, στην ένωση C_3 οι δεσμοί μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και των ατόμων αζώτου του πυριδινικού δακτυλίου εμφανίζονται ελάχιστα μικρότεροι από τους αντίστοιχους δεσμούς με τα τριαζινικά άζωτα (εξασθένιση των δεσμών $Eu–N_{τριαζίνης}$ σε σχέση με το σύμπλοκο C_1). Συγκεκριμένα από τον **Πίνακα 3.2.7**, παρατηρείται πως οι μέσοι όροι στα μήκη δεσμών $Eu–N_{τριαζίνης}$ και $Eu–N_{πυριδύλ}$ είναι 2.588(5) και 2.583(5) Å αντίστοιχα. Η παρόμοια ισχύς αλληλεπίδραση του Eu(III) με τα άτομα αζώτου του τριαζινικού και πυριδινικού δακτυλίου είναι πιθανό να οφείλεται στην υποκατάσταση των βενζολικών δακτυλίων της τριαζίνης L_1 με p–OCH_3 υποκατεστημένες βενζολικές ομάδες. Ακόμη, ο μέσος όρος στα μήκη δεσμών μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και των ατόμων οξυγόνου των NO_3^- είναι 2.499(5) Å.



Σχήμα 3.2.5: Διαμοριακές π-π stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών ομάδων του συμπλόκου C_3.

Πίνακας 3.2.7: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_3.[α]

	$[Eu(L_3)_2(NO_3)_3]•4H_2O$ $(C_3)^{\beta}$	
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(1)	2.585(5)
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(5)	2.590(5)
Eu–$N_{πυριδύλ}$	Eu(1)–N(4)	2.578(5)
Eu–$N_{πυριδύλ}$	Eu(1)–N(8)	2.588(5)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(1)	2.506(5)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(2)	2.512(5)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(4)	2.485(5)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(5)	2.469(5)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(7)	2.514(5)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(8)	2.506(5)

[α] Τυπικές αποκλίσεις για τα μήκη δεσμών δίνονται στις παρενθέσεις.
[β] Μετασχηματισμοί συμμετρίας: x, y, z; -x, -y, -z.

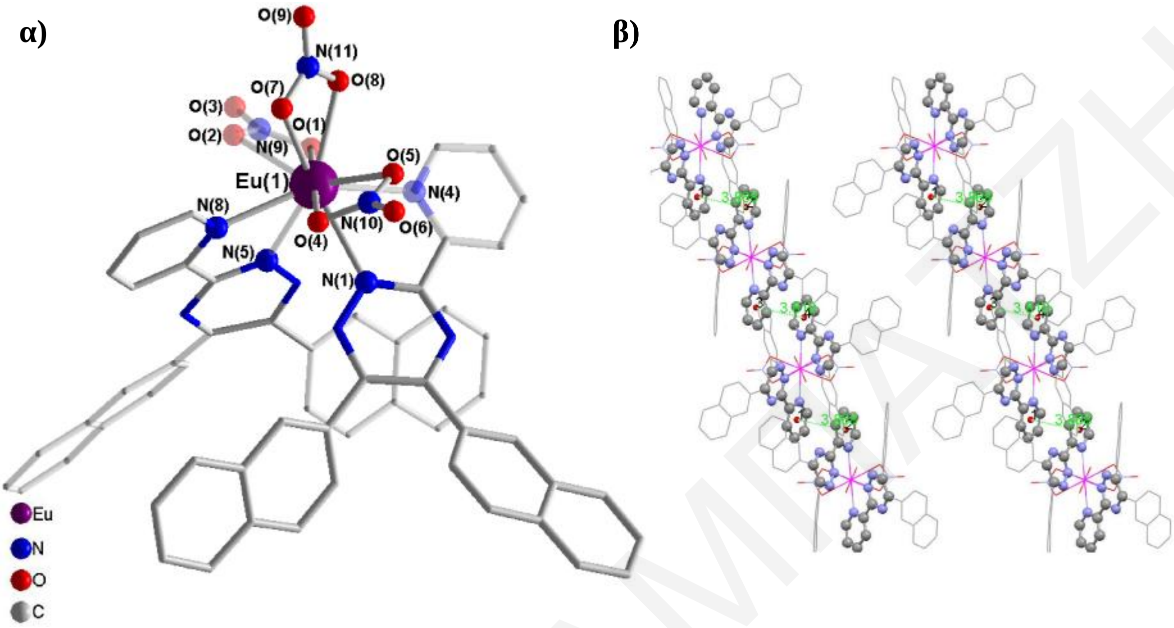
Από τον **Πίνακα 3.2.8**, υπολογίστηκε ο μέσος όρος στις γωνίες των δεσμών μεταξύ του μεταλλικού κέντρου με τα άτομα αζώτου των δύο ενταγμένων υποκαταστατών L_3, ο οποίος είναι 62.81(17)°. Τέλος, ο μέσος όρος στις γωνίες των δεσμών του Eu(III) με τα άτομα οξυγόνου των NO_3^- είναι 51.32(15)°.

Πίνακας 3.2.8: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_3.

O(5)–Eu(1)–O(8)	72.88(16)	O(8)–Eu(1)–N(5)	76.13(16)
O(5)–Eu(1)–O(4)	51.85(15)	O(4)–Eu(1)–N(5)	137.06(17)
O(8)–Eu(1)–O(4)	70.57(16)	O(1)–Eu(1)–N(5)	142.67(16)
O(5)–Eu(1)–O(1)	72.34(15)	O(2)–Eu(1)–N(5)	111.77(16)
O(8)–Eu(1)–O(1)	141.20(15)	O(7)–Eu(1)–N(5)	70.09(16)
O(4)–Eu(1)–O(1)	74.66(15)	N(1)–Eu(1)–N(5)	65.91(17)
O(5)–Eu(1)–O(2)	70.16(16)	O(5)–Eu(1)–N(8)	82.53(16)
O(8)–Eu(1)–O(2)	128.40(15)	O(8)–Eu(1)–N(8)	72.31(16)
O(4)–Eu(1)–O(2)	110.02(15)	O(4)–Eu(1)–N(8)	127.52(16)
O(1)–Eu(1)–O(2)	51.11(14)	O(1)–Eu(1)–N(8)	119.05(16)
O(5)–Eu(1)–O(7)	108.04(15)	O(2)–Eu(1)–N(8)	68.33(16)
O(8)–Eu(1)–O(7)	51.00(15)	O(7)–Eu(1)–N(8)	112.47(16)
O(4)–Eu(1)–O(7)	68.03(15)	N(1)–Eu(1)–N(8)	92.02(17)
O(1)–Eu(1)–O(7)	127.82(15)	N(5)–Eu(1)–N(8)	62.67(17)
O(2)–Eu(1)–O(7)	178.02(15)	O(5)–Eu(1)–N(4)	125.63(16)
O(5)–Eu(1)–N(1)	140.78(17)	O(8)–Eu(1)–N(4)	118.09(16)
O(8)–Eu(1)–N(1)	141.92(16)	O(4)–Eu(1)–N(4)	80.29(16)
O(4)–Eu(1)–N(1)	139.07(16)	O(1)–Eu(1)–N(4)	71.17(16)
O(1)–Eu(1)–N(1)	76.81(16)	O(2)–Eu(1)–N(4)	112.50(16)
O(2)–Eu(1)–N(1)	71.75(16)	O(7)–Eu(1)–N(4)	67.74(16)
O(7)–Eu(1)–N(1)	109.87(16)	N(1)–Eu(1)–N(4)	62.94(17)
O(5)–Eu(1)–N(5)	138.97(16)	N(5)–Eu(1)–N(4)	92.59(17)
		N(8)–Eu(1)–N(4)	151.24(17)

Με τον υποκαταστάτη L_5 και $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ απομονώθηκαν μονοκρύσταλλοι, κατάλληλοι για περίθλαση ακτίνων Χ, ύστερα από αργή διάχυση πυκνού διαλύματος ακετονιτριλίου του πρώτου, σε αραιό διάλυμα ακετονιτριλίου του άλατος του τρισθενούς ευρωπίου. Στο **Σχήμα 3.2.6.α** απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου C_5, η οποία απομονώθηκε. Όπως και στις περισσότερες ενώσεις της σειράς των μονοχηλικά ενταγμένων συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας, στο πλέγμα του μορίου συγκρυσταλλώνονται δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητες μονοπυρηνικές ενώσεις

$[Eu(L_5)_2(NO_3)_3]$ με αποτέλεσμα να διακρίνονται δύο διαφορετικά άτομα ευρωπίου [Eu(1) και Eu(2) αντίστοιχα]. Επίσης, συγκρυσταλλώνονται τρία μόρια ακετονιτριλίου, καθώς και ένα μόριο νερού.



Σχήμα 3.2.6: α) Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_5)_2(NO_3)_3]•H_2O•3CH_3CN$ (C_5). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου.
Τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου P-1. Μοναδιαία κυψελίδα: a=16.5348(7), b=17.9790(7), c=18.7131(9) Å και α≠β≠γ≠90°.
β) Διαμοριακές π-π stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων, που παρατηρούνται κατά το πακετάρισμα του ναφθαλενικού υποκατεστημένου συμπλόκου C_5 (προβολή στον άξονα a).

Κάθε Eu(III) δεσμεύεται με δύο τριαζινικούς υποκαταστάτες L_5, μέσω τεσσάρων ατόμων αζώτου. Η σφαίρα ένταξης του μετάλλου συμπληρώνεται από τη χηλική δέσμευση με έξι άτομα οξυγόνου, τριών NO_3^-. Ο συνολικός αριθμός ένταξης κάθε Eu(III) είναι ίσος με δέκα. Παρά το πολύ μεγάλο μέγεθος του υποκαταστάτη (ναφθαληνικές ομάδες σε σχέση με τις βενζολικές), οι δύο ενώσεις τριαζίνης που δεσμεύονται στο μεταλλικό κέντρο εξακολουθούν να διευθετούνται σε cis θέσεις μεταξύ τους.

Οι αποστάσεις centroid-centroid μεταξύ των πυριδινικών αρωματικών δακτυλίων υπολογίστηκαν στα 3.810(6) και 3.868(5) Å, υποδεικνύοντας την ανάπτυξη ασθενών π-π αλληλεπιδράσεων, σε σχέση με τις προηγούμενες μονοπυρηνικές ενώσεις (**Σχήμα 3.2.6.β**). Από τον **Πίνακα 3.2.9**, παρατηρείται πως οι μέσοι όροι στα μήκη δεσμών μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Eu(1) και Eu(2) με τα τριαζινικά άτομα αζώτου του υποκαταστάτη L_5 είναι 2.551(6) και 2.571(5) Å αντίστοιχα. Οι αντίστοιχοι μέσοι όροι μεταξύ των Eu(1) και Eu(2) με τα πυριδινικά άτομα αζώτου υπολογίστηκαν στα 2.576(6) και 2.594(6) Å. Όπως ακριβώς και στην περίπτωση του συμπλόκου C_1, παρατηρείται πολύ ισχυρότερη αλληλεπίδραση των μεταλλικών κέντρων (1 και 2) με τα τριαζινικά άτομα αζώτου σε σχέση με τα πυριδινικά. Στη συγκεκριμένη ένωση η αλληλεπίδραση αυτή αποκτά τη μέγιστη ισχύ της, καθώς σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα σύμπλοκα της παρούσας διδακτορικής διατριβής παρατηρήθηκαν οι μικρότερες τιμές στα μήκη των δεσμών Eu–$N_{τριαζίνης}$. Επίσης, οι μέσοι όροι στα μήκη δεσμών του μεταξύ του Eu(III)–$O_{νιτρικό}$ είναι 2.496(5) και 2.503(5) Å για το Eu(1) και Eu(2) αντίστοιχα.

Πίνακας 3.2.9: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_5.[α]

		$[Eu(L_5)_2(NO_3)_3]•H_2O•3CH_3CN$ $(C_5)^{β}$		
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(1)	2.540(6)	Eu(2)–N(12)	2.553(5)
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(5)	2.562(5)	Eu(2)–N(16)	2.589(5)
Eu–$N_{πυριδύλ}$	Eu(1)–N(4)	2.586(6)	Eu(2)–N(15)	2.588(5)
Eu–$N_{πυριδύλ}$	Eu(1)–N(8)	2.566(5)	Eu(2)–N(19)	2.599(6)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(1)	2.532(4)	Eu(2)–O(10)	2.507(5)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(2)	2.492(5)	Eu(2)–O(11)	2.513(4)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(4)	2.544(5)	Eu(2)–O(13)	2.483(5)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(5)	2.495(5)	Eu(2)–O(14)	2.482(4)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(7)	2.455(4)	Eu(2)–O(16)	2.506(5)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(8)	2.456(4)	Eu(2)–O(18)	2.524(5)

[α] Τυπικές αποκλίσεις για τα μήκη δεσμών δίνονται στις παρενθέσεις.
[β] Μετασχηματισμοί συμμετρίας: x, y, z; -x, -y, -z.

Ακόμη, σύμφωνα με τον **Πίνακα 3.2.10**, οι μέσοι όροι στις γωνίες των δεσμών του N–Eu(III)–N για τα δύο συγκρυσταλλωμένα μόρια είναι 63.09(17) και 63.02(17)° αντίστοιχα, ενώ για τις γωνίες των δεσμών μεταξύ των ιόντων Eu(1) και Eu(2) με τα άτομα οξυγόνου των NO_3^- είναι 51.33(15) και 50.94(15)°.

Πίνακας 3.2.10: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_5.

O(5)–Eu(1)–O(8)	75.72(16)	O(16)–Eu(2)–O(10)	179.76(15)
O(5)–Eu(1)–O(4)	50.97(14)	O(16)–Eu(2)–O(13)	108.20(15)
O(8)–Eu(1)–O(4)	110.05(15)	O(10)–Eu(2)–O(13)	71.56(15)
O(5)–Eu(1)–O(1)	128.61(15)	O(16)–Eu(2)–O(18)	50.73(16)
O(8)–Eu(1)–O(1)	69.84(15)	O(10)–Eu(2)–O(18)	129.14(16)
O(4)–Eu(1)–O(1)	179.55(15)	O(13)–Eu(2)–O(18)	74.21(16)
O(5)–Eu(1)–O(2)	145.22(15)	O(18)–Eu(2)–O(14)	76.14(15)

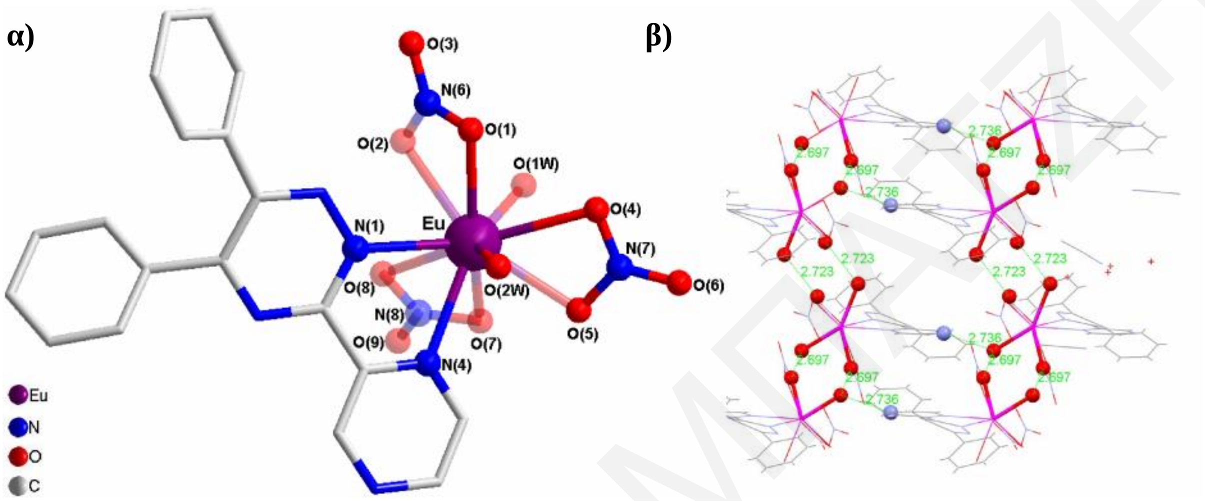
O(8)–Eu(1)–O(2)	72.81(15)	O(10)–Eu(2)–O(14)	108.30(15)
O(4)–Eu(1)–O(2)	129.57(15)	O(13)–Eu(2)–O(14)	51.44(15)
O(1)–Eu(1)–O(2)	50.86(15)	O(16)–Eu(2)–O(14)	71.50(15)
O(5)–Eu(1)–O(7)	73.83(16)	O(16)–Eu(2)–O(11)	129.31(15)
O(8)–Eu(1)–O(7)	52.15(15)	O(10)–Eu(2)–O(11)	50.65(14)
O(4)–Eu(1)–O(7)	70.12(15)	O(13)–Eu(2)–O(11)	75.98(15)
O(1)–Eu(1)–O(7)	110.03(15)	O(18)–Eu(2)–O(11)	146.92(15)
O(2)–Eu(1)–O(7)	75.34(15)	O(14)–Eu(2)–O(11)	74.22(15)
O(5)–Eu(1)–N(1)	73.55(16)	O(16)–Eu(2)–N(16)	70.97(15)
O(8)–Eu(1)–N(1)	138.78(17)	O(10)–Eu(2)–N(16)	109.21(15)
O(4)–Eu(1)–N(1)	69.29(16)	O(13)–Eu(2)–N(16)	135.74(16)
O(1)–Eu(1)–N(1)	110.48(16)	O(18)–Eu(2)–N(16)	72.70(16)
O(2)–Eu(1)–N(1)	141.20(15)	O(14)–Eu(2)–N(16)	141.17(16)
O(7)–Eu(1)–N(1)	138.29(16)	O(11)–Eu(2)–N(16)	140.29(15)
O(5)–Eu(1)–N(5)	141.73(16)	O(16)–Eu(2)–N(19)	110.38(16)
O(8)–Eu(1)–N(5)	137.75(17)	O(10)–Eu(2)–N(19)	69.62(16)
O(4)–Eu(1)–N(5)	110.71(16)	O(13)–Eu(2)–N(19)	77.59(16)
O(1)–Eu(1)–N(5)	69.49(16)	O(18)–Eu(2)–N(19)	67.10(16)
O(2)–Eu(1)–N(5)	73.05(16)	O(14)–Eu(2)–N(19)	123.56(16)
O(7)–Eu(1)–N(5)	137.32(17)	O(11)–Eu(2)–N(19)	119.53(16)
N(1)–Eu(1)–N(5)	68.25(17)	N(16)–Eu(2)–N(19)	62.86(17)
O(5)–Eu(1)–N(8)	118.50(16)	O(16)–Eu(2)–N(12)	109.34(17)
O(8)–Eu(1)–N(8)	125.38(16)	O(10)–Eu(2)–N(12)	70.89(16)
O(4)–Eu(1)–N(8)	68.01(15)	O(13)–Eu(2)–N(12)	141.14(17)
O(1)–Eu(1)–N(8)	112.43(16)	O(18)–Eu(2)–N(12)	140.23(17)
O(2)–Eu(1)–N(8)	70.71(16)	O(14)–Eu(2)–N(12)	135.77(16)
O(7)–Eu(1)–N(8)	79.94(16)	O(11)–Eu(2)–N(12)	72.80(16)
N(1)–Eu(1)–N(8)	93.56(17)	N(16)–Eu(2)–N(12)	67.85(16)
N(5)–Eu(1)–N(8)	63.00(17)	N(19)–Eu(2)–N(12)	98.28(16)
O(5)–Eu(1)–N(4)	70.06(16)	O(16)–Eu(2)–N(15)	69.77(16)
O(8)–Eu(1)–N(4)	80.91(16)	O(10)–Eu(2)–N(15)	110.33(16)
O(4)–Eu(1)–N(4)	111.73(16)	O(13)–Eu(2)–N(15)	123.16(16)
O(1)–Eu(1)–N(4)	67.82(16)	O(18)–Eu(2)–N(15)	119.74(16)
O(2)–Eu(1)–N(4)	118.23(16)	O(14)–Eu(2)–N(15)	77.23(15)
O(7)–Eu(1)–N(4)	126.28(15)	O(11)–Eu(2)–N(15)	67.04(16)

N(1)–Eu(1)–N(4)	63.17(17)	N(16)–Eu(2)–N(15)	98.72(17)
N(5)–Eu(1)–N(4)	94.06(16)	N(19)–Eu(2)–N(15)	158.76(16)
N(8)–Eu(1)–N(4)	153.02(16)	N(12)–Eu(2)–N(15)	63.18(16)

Στο **Σχήμα 3.2.7** απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου C_7 της εργασίας, η οποία απομονώθηκε με τον υποκαταστάτη L_7. Η ανάπτυξη των μονοκρυστάλλων της ένωσης πραγματοποιήθηκε με αργή διάχυση διαλύματος ακετονιτριλίου του συμπλόκου σε μίγμα διαιθυλαιθέρα : εξανίου (1:1). Στο πλέγμα του μορίου διακρίνεται το μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[Eu(L_7)(NO_3)_3(H_2O)_2]$, το οποίο συγκρυσταλλώνεται με δύο μόρια ακετονιτριλίου και δύο μόρια νερού. Η σημαντικότερη διαφορά που παρατηρείται κατά τη συμπλοκοποίηση του Eu(III) με την τριαζίνη L_7, σε σχέση με όλα τα προηγούμενα μονοχηλικά ενταγμένα σύμπλοκα είναι η δέσμευση ενός μόνο υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο. Συγκεκριμένα το Eu(III) δεσμεύεται από δύο άτομα αζώτου ενός τριαζινικού υποκαταστάτη L_7, έξι άτομα οξυγόνου τριών NO_3^-, ενώ η σφαίρα ένταξης του μετάλλου συμπληρώνεται από τη δέσμευση δύο ατόμων οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από δύο μόρια νερού. Ο συνολικός αριθμός ένταξης του Eu(III) είναι ίσος με 10.

Σε αντίθεση με όλες τις προηγούμενες ενώσεις της εργασίας που μελετήθηκαν, το σύμπλοκο L_7 δεν εμφανίζει καθόλου π-αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών ομάδων στη στερεά κατάσταση, καθώς οι αποστάσεις των κοντινότερων centroids που υπολογίστηκαν είναι 4.3 Å. Ωστόσο άξια αναφοράς είναι η εμφάνιση ισχυρών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων νερού που βρίσκονται στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του μετάλλου με γειτονικά άτομα οξυγόνου νιτρικών ομάδων. Οι αποστάσεις $O_{νερού}$–$O_{νιτρικών}$ υπολογίστηκαν στα 2.697(4) και 2.723(4) Å. Επιπρόσθετα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ των δεσμευμένων μορίων νερού και των ελεύθερων πυραζινικών ατόμων αζώτου του συμπλόκου. Το μήκος των δεσμών $O_{νερού}$–$N_{πυραζύλ}$ ισούται με 2.736(4) Å. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός δικτύου δεσμών υδρογόνου κατά μήκος του επιπέδου *ab*. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται και στα ενυδατωμένα, τρισθενή λανθανιδικά σύμπλοκα της βιβλιογραφίας με παράγωγα του υποκαταστάτη terpy.[104,108,112]

Η δέσμευση ενός μόνο τριαζινικού υποκαταστάτη ανά μέταλλο δεν φαίνεται να επηρεάζει την ισχύ των δεσμών μεταξύ του Eu(III) με τα άτομα αζώτου του L_7 (**Πίνακας 3.2.11**). Ειδικότερα, οι δεσμοί Eu–$N_{τριαζίνης}$ και Eu–$N_{πυραζύλ}$ είναι 2.580(4) και 2.602(4) αντίστοιχα, υποδεικνύοντας όπως και στην περίπτωση της μονοπυρηνικής ένωσης C_1, την ισχυρότερη αλληλεπίδραση του μεταλλικού κέντρου με το άτομο αζώτου τριαζινικού δακτυλίου σε σύγκριση με το αντίστοιχο πυραζινικό. Η ένωση του Ru(II) $[Ru(bpy)_2(L_7)][ClO_4]_2$, αποτελεί το μοναδικό σύμπλοκο της βιβλιογραφίας με ενταγμένο τον υποκαταστάτη L_7, η δομή του οποίου έχει χαρακτηριστεί με περίθλαση ακτίνων X. Από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης παρατηρείται πως οι αποστάσεις στα μήκη δεσμών Eu–$N_{\text{τριαζίνης}}$ και Eu–$N_{\text{πυραζύλ}}$ είναι 2.026(3) και 2.050(3) Å αντίστοιχα, υποδεικνύοντας και σε αυτή την περίπτωση την ισχυρότερη αλληλεπίδραση του Eu(III) με τα άτομα αζώτου της τριαζίνης.



Σχήμα 3.2.7: α) Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του μονουποκατεστημένου συμπλόκου $[Eu(L_7)(NO_3)_3(H2O)2]•2H_2O•2CH_3CN$ (C_7). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου.
Μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου $P2_1/n$. Μοναδιαία κυψελίδα: a=9.8746(4), b=10.6005(5), c=31.7171(13) Å και α=γ=90°, β≠90°.
β) Μοριακή διάταξη της κρυσταλλικής δομής του C_7 στο χώρο, όπου γίνονται διακριτοί οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου μέσω των δύο ενταγμένων μορίων νερού στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του μετάλλου.

Η ανάπτυξη λιγότερων στερικών αλληλεπιδράσεων, λόγω της ένταξης ενός μόνο τριαζινικού υποκαταστάτη στη κρυσταλλική δομή της ένωσης, αναμένεται να ενισχύσει σημαντικά τη δέσμευση του L_7 στο Eu(III). Ωστόσο το σύμπλοκο C_7, παρουσιάζει μεγαλύτερες αποστάσεις δεσμών μεταξύ μετάλλου και υποκαταστάτη σε σχέση με την ένωση C_1, υποδεικνύοντας την ασθενέστερη αλληλεπίδραση Eu(III)–N σε αυτό το σύμπλοκο. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην δέσμευση των δύο μορίων νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου και συγκεκριμένα στην ισχυρότερη αλληλεπίδραση του τελευταίου με τα μεταλλικό κέντρο σε σχέση με τα άτομα οξυγόνου μίας NO_3^- ομάδας.

Ο μέσος όρος στα μήκη δεσμών μεταξύ του Eu(III) με τα άτομα οξυγόνου των NO_3^- είναι 2.503(3) Å, ενώ αυτός μεταξύ του Eu(III) με τα οξυγόνα των δύο ενταγμένων μορίων νερού είναι 2.392(3) Å (**Πίνακας 3.2.11**). Από τη σύγκριση της μέσης τιμών των δύο δεσμών συμπεραίνεται η ισχυρότερη αλληλεπίδραση του μεταλλικού κέντρου με τα άτομα οξυγόνου του νερού. Αυτό σύμφωνα με τα πιο πάνω οδηγεί σε ελάττωση της ισχύος των δεσμών Eu(III)–N ενώ όπως θα μελετηθεί σε επόμενη ενότητα προκαλεί επίσης σημαντικές αλλαγές στις φωτοφυσικές ιδιότητες της συγκεκριμένης ένωσης.

Πίνακας 3.2.11: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_7.[α]

[Eu(L_7)(NO_3)$_3$ (H_2O)$_2$]•2H_2O•2CH_3CN (C_7)[β]		
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(1)	2.580(4)
Eu–$N_{πυραζόλ}$	Eu(1)–N(4)	2.602(4)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(1)	2.440(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(2)	2.499(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(4)	2.588(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(5)	2.468(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(7)	2.509(3)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(8)	2.509(3)
Eu–$O_{νερό}$	Eu(1)–O(1W)	2.385(3)
Eu–$O_{νερό}$	Eu(1)–O(2W)	2.398(3)

[α] Τυπικές αποκλίσεις για τα μήκη δεσμών δίνονται στις παρενθέσεις.
[β] Μετασχηματισμοί συμμετρίας: x, y, z; –x + ½, y + ½, –z + ½; –x, –y, –z; x – ½, –y – ½, z – ½.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 3.2.12**, η γωνία δεσμού μεταξύ του μεταλλικού κέντρου του ευρωπίου με τα άτομα αζώτου του ενταγμένου τριαζινικού υποκαταστάτη L_7 είναι 62.95(12)°. Ακόμη, οι μέσοι όροι στις γωνίες των δεσμών μεταξύ του Eu(III) με τα άτομα οξυγόνου των NO_3^- είναι 50.86(11)°. Οι τιμές αυτές που παρατηρήθηκαν είναι σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες που παρατηρήθηκαν στα υπόλοιπα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας.

Πίνακας 3.2.12: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_7.

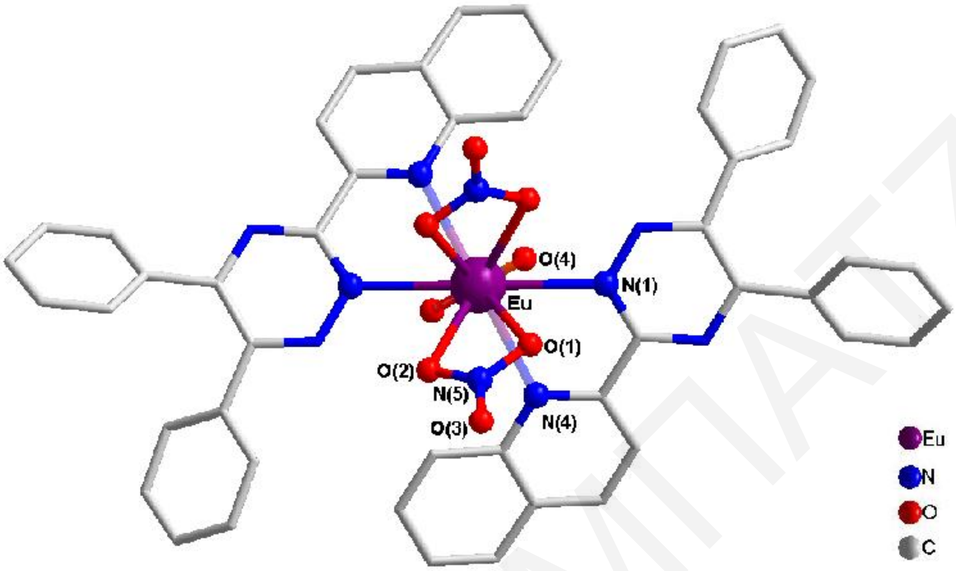
O(1W)–Eu(1)–O(2W)	138.76(11)	O(2W)–Eu(1)–N(1)	75.16(12)
O(1W)–Eu(1)–O(1)	84.98(11)	O(1)–Eu(1)–N(1)	80.59(11)
O(2W)–Eu(1)–O(1)	77.10(12)	O(5)–Eu(1)–N(1)	138.59(12)
O(1W)–Eu(1)–O(5)	81.72(11)	O(2)–Eu(1)–N(1)	70.37(11)
O(2W)–Eu(1)–O(5)	77.11(11)	O(8)–Eu(1)–N(1)	70.13(11)
O(1)–Eu(1)–O(5)	121.96(11)	O(4)–Eu(1)–N(1)	112.00(11)
O(1W)–Eu(1)–O(2)	69.89(11)	O(1W)–Eu(1)–O(4)	71.89(11)
O(2W)–Eu(1)–O(2)	121.16(12)	O(2W)–Eu(1)–O(4)	67.30(11)
O(1)–Eu(1)–O(2)	51.62(11)	O(1)–Eu(1)–O(4)	71.73(11)

O(5)–Eu(1)–O(2)	151.03(11)	O(5)–Eu(1)–O(4)	50.41(10)
O(1W)–Eu(1)–O(8)	83.81(11)	O(2)–Eu(1)–O(4)	112.47(11)
O(2W)–Eu(1)–O(8)	137.27(11)	O(8)–Eu(1)–O(4)	152.55(10)
O(1)–Eu(1)–O(8)	119.58(11)	O(7)–Eu(1)–O(4)	107.27(10)
O(5)–Eu(1)–O(8)	114.68(10)	N(1)–Eu(1)–O(4)	137.13(11)
O(2)–Eu(1)–O(8)	68.84(11)	O(1W)–Eu(1)–N(4)	138.85(11)
O(1W)–Eu(1)–O(7)	69.80(11)	O(2W)–Eu(1)–N(4)	70.44(11)
O(2W)–Eu(1)–O(7)	128.21(11)	O(1)–Eu(1)–N(4)	135.86(11)
O(1)–Eu(1)–O(7)	153.16(11)	O(5)–Eu(1)–N(4)	79.09(11)
O(5)–Eu(1)–O(7)	64.68(10)	O(2)–Eu(1)–N(4)	126.56(11)
O(2)–Eu(1)–O(7)	108.64(11)	O(8)–Eu(1)–N(4)	71.97(11)
O(8)–Eu(1)–O(7)	50.56(10)	O(7)–Eu(1)–N(4)	69.11(11)
O(1W)–Eu(1)–N(1)	138.16(11)	N(1)–Eu(1)–N(4)	62.95(12)
		O(4)–Eu(1)–N(4)	119.07(11)

Στο **Σχήμα 3.2.8** απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου C_9 της εργασίας η οποία απομονώθηκε με τον υποκαταστάτη L_9. ύστερα από αργή διάχυση διαλύματος ακετονιτριλίου της ένωσης σε μίγμα διαιθυλαιθέρα : εξανίου (1:1). Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα που αναφέρθηκαν πιο πάνω, στο πλέγμα του συγκεκριμένου μορίου δεν συγκρυσταλλώνονται μόρια διαλύτη. Το μεταλλικό κέντρο του Eu(III) εντάσσεται από τέσσερα άτομα αζώτου δύο τριαζινικών υποκαταστατών L_9, ενώ οι υπόλοιπες κενές θέσεις ένταξης του μετάλλου συμπληρώνονται από τη χηλική δέσμευση τριών νιτρικών ομάδων, μέσω έξι συνολικά ατόμων οξυγόνου. Ο αριθμός ένταξης του Eu(III) είναι ίσος με δέκα, όπως ακριβώς παρατηρείται και για τις υπόλοιπες μονοχηλικά ενταγμένες ενώσεις της εργασίας.

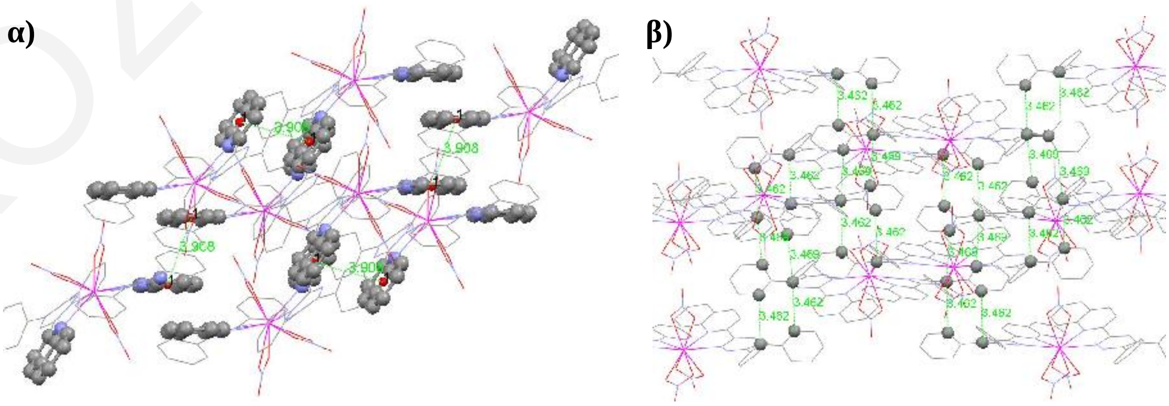
Ωστόσο, πολύ σημαντικές διαφορές παρατηρούνται στον τρόπο, με τον οποίο εντάσσονται οι τριαζινικοί υποκαταστάτες στο Eu(III). Συγκεκριμένα, η επίδραση της διαφορετικής μοριακής δομής των υποκατεστημένων μορίων τριαζίνης φαίνεται χαρακτηριστικά από την ύπαρξη της cis-trans ισομέρειας στα σύμπλοκα C_1 και C_9 αντίστοιχα. Ο ογκώδης κινολινικός δακτύλιος στον τριαζινικό υποκαταστάτη L_9, αναπτύσσει στερικές αλληλεπιδράσεις στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του λανθανιδικού ιόντος. Αποτέλεσμα οι δύο ενταγμένοι υποκαταστάτες του L_9 να διευθετούνται σε trans θέση μεταξύ τους.

Συγκρίνοντας σε αυτό το σημείο τις κρυσταλλικές δομές των ενώσεων C_5 και C_9, παρατηρείται πως το σύμπλοκο C_5 παρουσιάζει cis ισομέρεια παρά την ένταξη του ογκώδη τριαζινικού υποκαταστάτη L_5. Αυτό οφείλεται στο ότι οι υποκατεστημένες ομάδες ναφθαλενίου του L_5, βρίσκονται στην εξωτερική σφαίρα ένταξης του μετάλλου, με αποτέλεσμα να μην προκαλούν στερική παρεμπόδιση στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του Eu(III), όπως παρατηρείται με τον κινολινικό δακτύλιο του L_9.



Σχήμα 3.2.8: Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_9)_2(NO_3)_3]$ (C_9). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου.
Μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου I2/α. Μοναδιαία κυψελίδα: a=21.052(8), b=8.6098(15), c=25.785(4) Å και α=γ=90°, β≠90°.

Κατά τη διευθέτηση του C_9 στο χώρο παρατηρείται η ανάπτυξη π-π αλληλεπιδράσεων, μεταξύ των κινολινικών αρωματικών δακτυλίων γειτονικών μορίων (**Σχήμα 3.2.9.α**). Η απόσταση centroid-centroid υπολογίστηκε στα 3.908(3) Å. Επίσης παρατηρείται πως η απόσταση μεταξύ των ατόμων C20 και C23 του βενζολικού δακτυλίου με τον C3 της τριαζινικής ομάδας, είναι ίση με 3.469(3) και 3.462(3) Å αντίστοιχα, υποδηλώνοντας πιθανή αλληλεπίδραση μεταξύ των π-ηλεκτρονίων (**Σχήμα 3.2.9.β**).



Σχήμα 3.2.9: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις του συμπλόκου C_9 στη στερεά κατάσταση, μεταξύ α) των κινολινικών ομάδων και β) των βενζολικών με τους τριαζινικούς δακτυλίους.

Από τον **Πίνακα 3.2.13**, παρατηρείται πως τα μήκη δεσμών μεταξύ των μεταλλικού κέντρου με τα τριαζινικά άτομα αζώτου [2.610(3) Å] του υποκαταστάτη L_9 είναι μικρότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα του Eu(III) με τα άτομα αζώτου των δύο πυριδινικών δακτυλίων [2.692(3) Å]. Από το πιο πάνω επιβεβαιώνεται η ισχυρότερη αλληλεπίδραση του μετάλου με τα τριαζινικά άζωτα του υποκαταστάτη, όπως παρατηρήθηκε και στις περισσότερες περιπτώσεις των συμπλόκων της εργασίας.

Πίνακας 3.2.13: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_9.$^{\alpha}$

	$[Eu(L_9)_2(NO_3)_3]$ $(C_9)^{\beta}$	
$Eu–N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(1)	2.610(3)
$Eu–N_{κινολίν}$	Eu(1)–N(4)	2.692(3)
$Eu–O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(1)	2.484(3)
$Eu–O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(2)	2.494(3)
$Eu–O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(4)	2.512(3)

$^{\alpha}$ Τυπικές αποκλίσεις για τα μήκη δεσμών δίνονται στις παρενθέσεις.
$^{\beta}$ Μετασχηματισμοί συμμετρίας: x, y, z; –x + ½, y, –z; x + ½, y + ½, z + ½; –x + 1, y + ½, –z + ½; –x, –y, –z; x – ½, –y, z; –x + ½, –y + ½, –z + ½; x, –y + ½, z + ½.

Ωστόσο, η trans υποκατάσταση των τριαζινικών μορίων του C_9 επηρεάζει σημαντικά την ισχύ των δεσμών μεταξύ του Eu(III) με τα άτομα δότες, καθώς προκαλεί την απομάκρυνση όλων των ατόμων από το μεταλλικό κέντρο. Αυτό διαπιστώνεται εξετάζοντας τα μήκη δεσμών μεταξύ του Eu(III) με τα άτομα αζώτου και οξυγόνου στην ένωση C_9 και συγκρίνοντάς τα με τα αντίστοιχα μήκη δεσμών των υπολοίπων συμπλόκων της εργασίας. Παρατηρείται πως ο μέσος όρος στα μήκη δεσμών Eu(III)–N στο σύμπλοκο C_9 [2.651(3) Å] παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή που παρατηρήθηκε σε σχέση με όλες τις ενώσεις της εργασίας, των οποίων οι δομές έχουν προσδιορισθεί με περίθλαση ακτίνων X. Αυτό συνεπάγεται πως στο μοναδικό trans υποκατεστημένο σύμπλοκο που συντέθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής λαμβάνουν χώρα οι ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μετάλλου με τα άζωτα των υποκαταστατών. Ακόμη, ο μέσος όρος στα μήκη δεσμών Eu(III)–O(NO_3^-) είναι 2.497 Å, τιμή η οποία βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία σε σχέση με τα υπόλοιπα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας.

Τέλος από τον **Πίνακα 3.2.14**, παρατηρείται πως η γωνία δεσμού μεταξύ του μεταλλικού κέντρου του ευρωπίου με τα άτομα αζώτου των υποκαταστατών L_9 είναι 62.63(9)^o. Ακόμη, οι μέσοι όροι στις γωνίες των δεσμών μεταξύ του Eu(III) με τα άτομα οξυγόνου των NO_3^- είναι 50.86(10)^o. Οι τιμές αυτές που παρατηρήθηκαν είναι σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες που παρατηρήθηκαν στα υπόλοιπα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας.

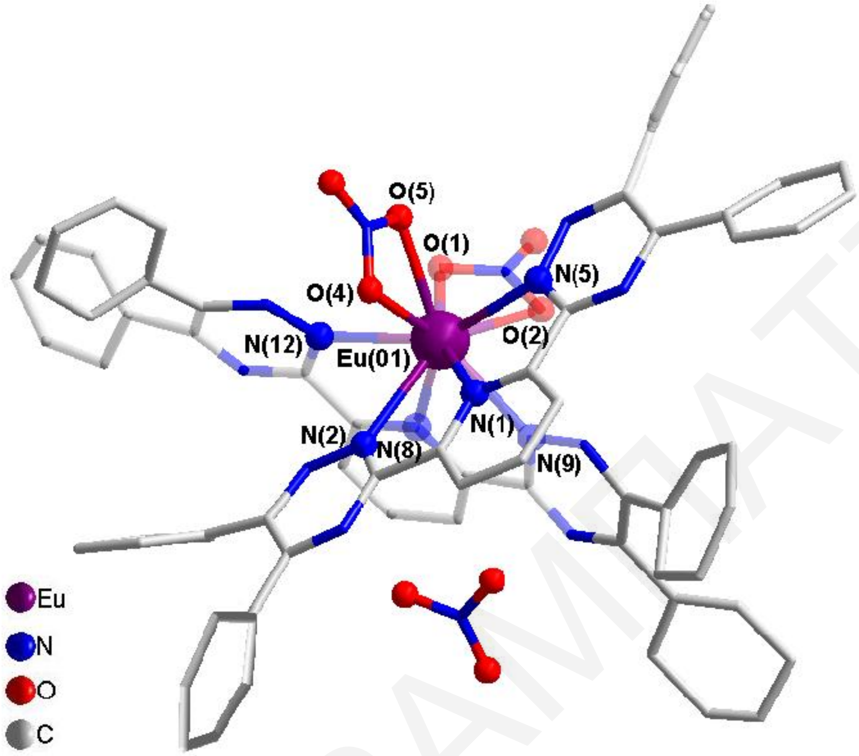
Πίνακας 3.2.14: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_9.

O(1)–Eu(1)–O(1’)	80.41(12)	O(2’)–Eu(1)–N(1’)	69.09(9)
O(1)–Eu(1)–O(2)	51.39(9)	O(4)–Eu(1)–N(1)	63.10(9)
O(1’)–Eu(1)–O(2’)	51.39(8)	O(4’)–Eu(1)–N(1’)	107.26(9)
O(2)–Eu(1)–O(2’)	106.73(13)	N(1)–Eu(1)–N(1’)	170.11(14)
O(1)–Eu(1)–O(4)	138.20(9)	O(1)–Eu(1)–N(4)	70.62(9)
O(1’)–Eu(1)–O(4’)	129.37(8)	O(1)–Eu(1)–N(4’)	148.36(9)
O(2)–Eu(1)–O(4)	146.67(9)	O(2)–Eu(1)–N(4)	127.02(8)
O(2’)–Eu(1)–O(4’)	104.04(9)	O(2’)–Eu(1)–N(4’)	78.69(9)
O(4)–Eu(1)–O(4’)	50.79(11)	O(4)–Eu(1)–N(4)	71.51(9)
O(1)–Eu(1)–N(1)	118.82(9)	O(4’)–Eu(1)–N(4’)	72.70(9)
O(1’)–Eu(1)–N(1’)	69.48(9)	N(1)–Eu(1)–N(4)	62.63(9)
O(2)–Eu(1)–N(1)	117.37(9)	N(1’)–Eu(1)–N(4’)	62.63(9)
		N(4)–Eu(1)–N(4’)	140.23(13)

Το τελευταίο μονοπυρηνικό σύμπλοκο του Eu(III) της εργασίας, το οποίο μελετήθηκε κρυσταλλογραφικά είναι η ένωση C_{11}. Στο **Σχήμα 3.2.10** παρουσιάζεται η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου, η οποία απομονώθηκε ύστερα από αργή διάχυση διαλύματος ακετονιτριλίου της ένωσης σε διαιθυλ-αιθέρα. Στο πλέγμα του μορίου εντοπίζεται η μονοπυρηνική ενώση $[Eu(L_5)_2(NO_3)_3]$, η οποία συγκρυσταλλώνεται μαζί με μία νιτρική ομάδα, η οποία αντισταθμίζει το φορτίου του κεντρικού μετάλλου.

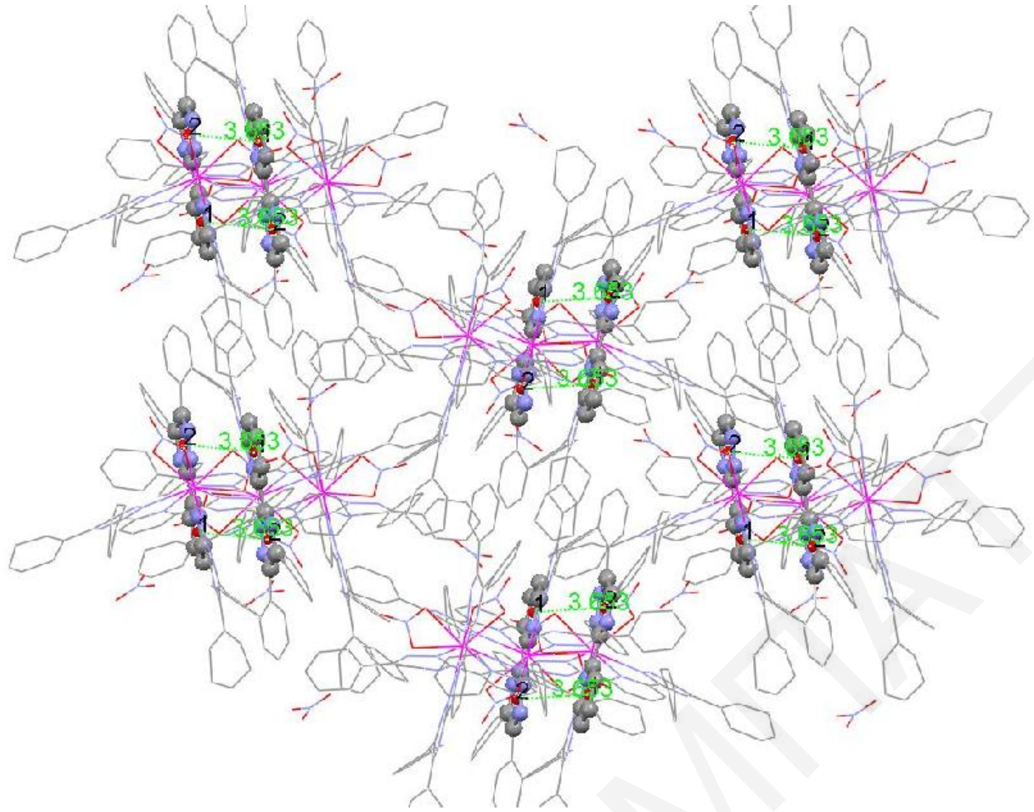
Κάθε Eu(III) δεσμεύεται με δύο τριδοντικούς τριαζινικούς υποκαταστάτες L_{11}, ενώ η σφαίρα ένταξης του μετάλλου συμπληρώνεται από τη χηλική δέσμευση με τέσσερα άτομα οξυγόνου, από δύο NO_3^-. Ο συνολικός αριθμός ένταξης κάθε Eu(III) είναι ίσος με δέκα. Ακόμη, οι δύο, μεγάλου όγκου, τριαζίνες L_{11} που εντάσσονται στο μεταλλικό κέντρο βρίσκονται όπως και στα περισσότερα σύμπλοκα της εργασίας σε cis θέσεις μεταξύ τους.

Συγκρίνοντας σε αυτό το σημείο τη κρυσταλλική δομή του συμπλόκου C_{11} με τις υπόλοιπες μονοπυρηνικές ενώσεις, παρατηρείται το διαφορετικό αριθμό των NO_3^- που εντάσσονται στο Eu(III). Συγκεκριμένα στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του μετάλλου στο σύμπλοκο C_{11} υπάρχουν δύο NO_3^-. Αυτό οφείλεται στο ότι οι δύο τριδοντικοί υποκαταστάτες L_{11} στο αντίστοιχο σύμπλοκο καταλαμβάνουν τις έξι από τις δέκα θέσεις ένταξης του Eu(III), με αποτέλεσμα να παραμένουν λιγότερες διαθέσιμες θέσεις δέσμευσης Αντίθετα σε όλες τις υπόλοιπες μονοπυρηνικές ενώσεις της εργασίας οι δύο ενταγμένοι τριαζινικοί υποκαταστάτες καταλαμβάνουν τέσσερις θέσεις ένταξης του μετάλλου. Για το λόγο αυτό, όλα τα μονοχηλικά ενταγμένα σύμπλοκα της εργασίας περιέχουν τρεις συνολικά νιτρικές ομάδες.



Σχήμα 3.2.10: Κρυσταλλική δομή (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu(L_{11})_2(NO_3)_2](NO_3)$ (C_{11}). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου.
Μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου $P2_1/n$. Μοναδιαία κυψελίδα: a=18.262(4), b=14.303(3), c=26.184(4) Å και $\alpha=\gamma=90^o$, $\beta\neq90^o$.

Η διευθέτηση των αρωματικών ομάδων του C_{11} στο χώρο παρουσιάζει τον ίδιο ακριβώς τρόπο ανάπτυξης με το μονοχηλικά ενταγμένα σύμπλοκο C_3 της εργασίας (**Σχήμα 3.2.11**). Συγκεκριμένα παρατηρείται η ύπαρξη ισχυρών π-π stacking αλληλεπιδράσεων, οι οποίες σχηματίζονται μεταξύ ενός τριαζινικού δακτυλίου με την αρωματική, κεντρική, πυριδινική ομάδα ενός γειτονικού συμπλόκου. Η απόσταση centroid-centroid ισούται με 3.653(5) Å και αποτελεί τη μικρότερη τιμή που παρατηρήθηκε από τις ενώσεις της παρούσας διδακτορικής διατριβής, μαζί με αυτή που παρουσιάζει η ένωση C_3 [3.688(5) Å]. Σύμφωνα με αυτά που αναφέρθηκαν πιο πάνω, αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στη συμμετοχή των τριαζινικών δακτυλίων στο π-stacking. Αποτέλεσμα είναι στις ενώσεις C_{11} και C_3 να πραγματοποιείται αλληλεπίδραση συνολικά τεσσάρων αρωματικών συστημάτων μεταξύ τους, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα σύμπλοκα της εργασίας (εκτός του C_9), όπου παρατηρείται αλληλεπίδραση ανά δύο αρωματικούς δακτυλίους.



Σχήμα 3.2.11: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις του συμπλόκου C_{11} στη στερεά κατάσταση. Ισχυρές π-π stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ πυριδινικών και τριαζινικών αρωματικών δακτυλίων.

Στον **Πίνακα 3.2.15**, παρουσιάζονται τα επιλεγμένα μήκη δεσμών της ένωσης. Παρατηρείται πως οι αποστάσεις μεταξύ του κεντρικού μετάλλου με τα άτομα δότες αζώτου κυμαίνονται μεταξύ 2.620(9)–2.517(9) Å για τα τριαζινικά άζωτα και 2.644(11)–2.551(11) Å για τα αντίστοιχα της πυριδίνης. Ωστόσο, όπως και στις μονοχηλικά ενταγμένες ενώσεις της εργασίας, διαπιστώθηκε η πολύ ισχυρότερη αλληλεπίδραση του Eu(III) με τα τριαζινικά άτομα αζώτου σε σχέση με τα πυριδινικά. Οι μέσοι όροι στα μήκη δεσμών $Eu–N_{\text{τριαζίνης}}$ και $Eu–N_{\text{πυριδύλ}}$ υπολογίστηκαν στα 2.569(10) και 2.598(11) Å αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται και σε λανθανιδικά σύμπλοκα της βιβλιογραφίας με τον υποκαταστάτη 2,6-δις-(3-(-1,2,4-τριαζυλ)-πυριδίνη,[93,113] καθώς και με παράγωγα του τελευταίου.[114] Επίσης, η ισχύς των δεσμών $Eu(III)–O_{\text{νιτρικό}}$ είναι παρόμοια με τις αντίστοιχες που παρατηρήθηκαν για τις υπόλοιπες ενώσεις της εργασίας, καθώς οι μέσοι όροι είναι βρέθηκαν ίσοι με 2.497(10) Ǻ.

Το C_{11} παρουσιάζει μία από τις μικρότερες αποστάσεις δεσμών $Eu(III)–N_{\text{τριαζίνης}}$ από τις ενώσεις της παρούσας εργασίας. Ωστόσο, η ασθενής αλληλεπίδραση με ένα από τα τέσσερα συνολικά τριαζινικά άτομα αζώτου, έχει ως αποτέλεσμα να ελαττώνεται σημαντικά ο μέσος όρος στο μήκος δεσμού $Eu(III)–N_{\text{τριαζίνης}}$, ο οποίος είναι συγκρίσιμος με της μονοχηλικής ένωσης C_1. Σε γενικές γραμμές ο σχηματισμός ενός ακόμη χηλικού δακτυλίου στο σύμπλοκο C_{11} σταθεροποιεί σε μεγάλο βαθμό το σύμπλοκο, χωρίς ωστόσο να αναπτύσσει ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κεντρικού μετάλλου με τα άτομα δότες αζώτου της ένωσης.

Πίνακας 3.2.15: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_{11}.[α]

$[Eu(NO_3)_3(L11)_2](NO_3)$ $(C_{11})^{\beta}$				
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(2)	2.620(9)	Eu(1)–N(5)	2.567(10)
Eu–$N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(9)	2.570(11)	Eu(1)–N(12)	2.517(9)
Eu–$N_{πυριδύλ}$	Eu(1)–N(1)	2.644(11)	Eu(1)–N(8)	2.551(11)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(1)	2.538(9)	Eu(1)–O(2)	2.503(9)
Eu–$O_{νιτρικό}$	Eu(1)–O(4)	2.473(7)	Eu(1)–O(5)	2.472(11)

[α] Τυπικές αποκλίσεις για τα μήκη δεσμών δίνονται στις παρενθέσεις.
[β] Μετασχηματισμοί συμμετρίας: x, y, z; -x + ½, y + ½, -z + ½; -x, -y, -z; x - ½, -y - ½, z - ½.

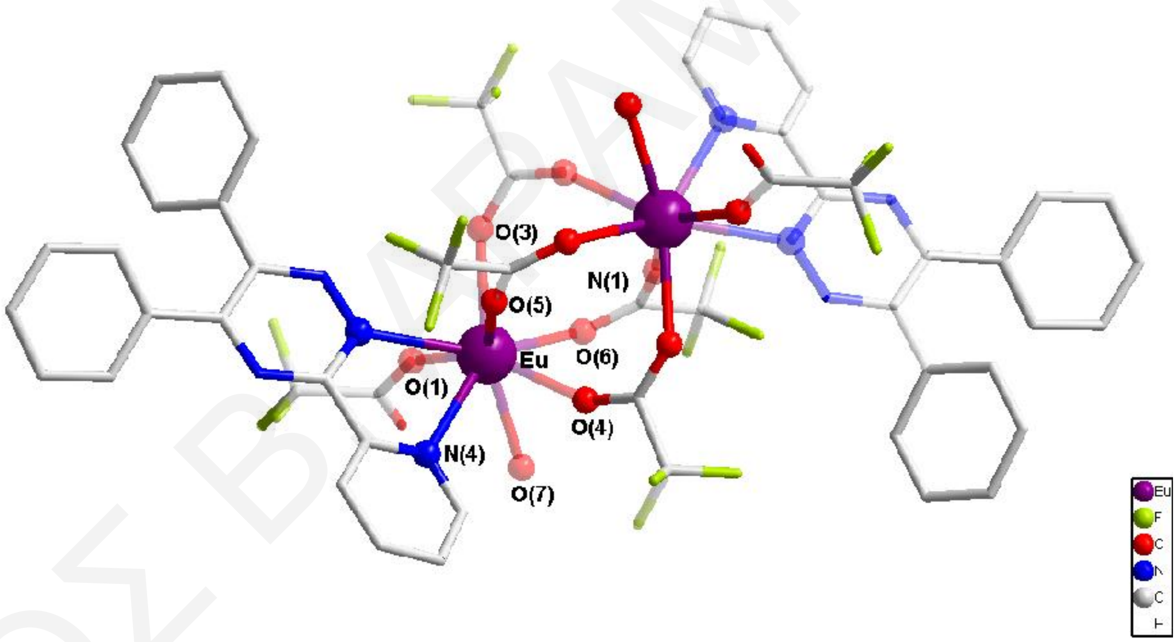
Ακόμη, οι μέσοι όροι στις γωνίες των χηλικών δακτυλίων N–Eu(III)–N είναι 61.9(3) και 62.9(3)^{o} για τους δύο ενταγμένους τριαζινικούς υποκαταστάτες (**Πίνακας 3.2.16**). Επίσης οι μέσες τιμές των γωνιών μεταξύ του Eu(III) και των ατόμων οξυγόνου των NO_3^- είναι 51.4(3)^{o}. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες που παρατηρήθηκαν στα μονοχηλικά σύμπλοκα.

Πίνακας 3.2.16: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_{11}.

O(2)–Eu(1)–O(1)	50.7(3)	N(12)–Eu(1)–O(4)	79.6(3)
O(4)–Eu(1)–O(1)	115.4(3)	N(1)–Eu(1)–O(5)	109.8(3)
O(5)–Eu(1)–O(1)	65.8(3)	N(2)–Eu(1)–O(5)	120.3(4)
N(1)–Eu(1)–O(1)	162.9(3)	N(5)–Eu(1)–O(5)	75.5(3)
N(2)–Eu(1)–O(1)	134.6(3)	N(8)–Eu(1)–O(5)	129.8(3)
N(5)–Eu(1)–O(1)	101.8(3)	N(9)–Eu(1)–O(5)	155.4(3)
N(8)–Eu(1)–O(1)	73.9(3)	N(12)–Eu(1)–O(5)	74.8(3)
N(9)–Eu(1)–O(1)	105.1(3)	N(2)–Eu(1)–N(1)	62.4(3)
N(12)–Eu(1)–O(1)	68.4(3)	N(5)–Eu(1)–N(1)	61.4(3)
O(4)–Eu(1)–O(2)	140.7(3)	N(8)–Eu(1)–N(1)	117.0(3)
O(5)–Eu(1)–O(2)	95.2(3)	N(9)–Eu(1)–N(1)	71.8(3)
N(1)–Eu(1)–O(2)	115.8(3)	N(12)–Eu(1)–N(1)	127.6(3)
N(2)–Eu(1)–O(2)	143.6(3)	N(5)–Eu(1)–N(2)	123.6(3)
N(5)–Eu(1)–O(2)	70.1(3)	N(8)–Eu(1)–N(2)	70.7(3)
N(8)–Eu(1)–O(2)	80.5(3)	N(9)–Eu(1)–N(2)	82.8(3)

N(9)–Eu(1)–O(2)	64.0(3)	N(12)–Eu(1)–N(2)	70.6(3)
N(12)–Eu(1)–O(2)	115.7(3)	N(8)–Eu(1)–N(5)	143.5(4)
O(5)–Eu(1)–O(4)	52.1(3)	N(9)–Eu(1)–N(5)	84.7(4)
N(1)–Eu(1)–O(4)	67.1(3)	N(12)–Eu(1)–N(5)	150.2(3)
N(2)–Eu(1)–O(4)	74.7(3)	N(9)–Eu(1)–N(8)	62.6(4)
N(5)–Eu(1)–O(4)	79.8(3)	N(12)–Eu(1)–N(8)	63.1(4)
N(8)–Eu(1)–O(4)	135.5(3)	N(9)–Eu(1)–N(12)	124.7(4)
N(9)–Eu(1)–O(4)	138.7(3)		

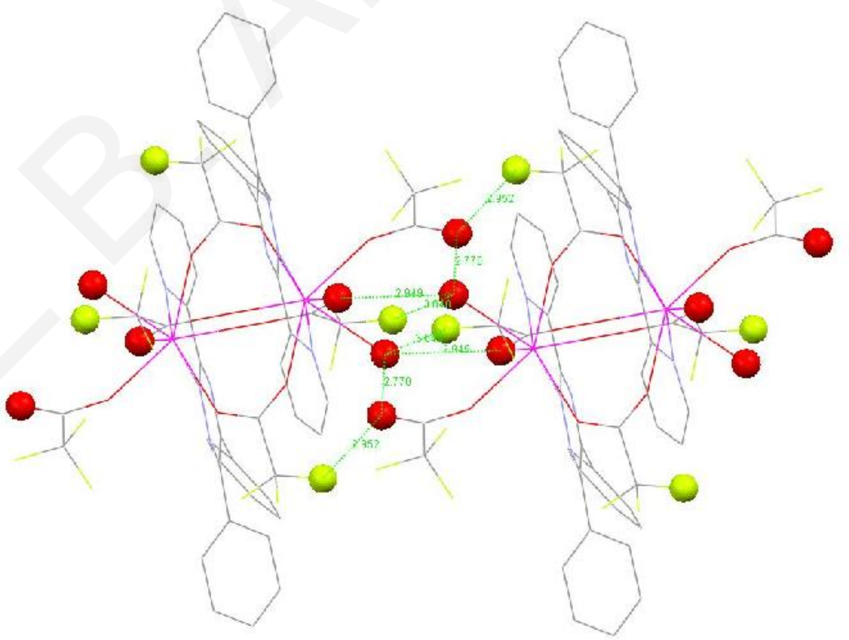
Με το τριαζινικό παράγωγο 5,6–τρις(2–πυριδυλ)–1,2,4–τριαζίνη (L_1) και τρισθενές ευρώπιο συντέθηκε επίσης το σύμπλοκο C_{18}. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης, η οποία απεικονίζεται στο **Σχήμα 3.2.12**, λήφθηκε ύστερα από αργή εξάτμιση αιθανολικού διαλύματος του συμπλόκου.



Σχήμα 3.2.12: Κρυσταλλική δομή του (Diamond 3) του συμπλόκου $[Eu_2(L_1)_2(CF_3COO)_2(\mu–CF_3COO)_4(H_2O)_2]$ (C_{18}). Για λόγους ευκρίνειας δεν απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου. Μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου $P2_1/n$. Μοναδιαία κυψελίδα: a=9.1713(10), b=9.1776(15), c=33.685(4) Å και α=γ=90°, β≠90°.

Στο πλέγμα του μορίου διακρίνεται ένα κεντροσυμμετρικό, διπυρηνικό διμερές $[Eu_2(L_1)_2(CF_3COO)_2(\mu–CF_3COO)_4(H_2O)_2]$. Κάθε μεταλλοϊόν Eu(III) εντάσσεται από δύο άτομα αζώτου του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1, ένα άτομο οξυγόνου από μόριο νερού και από πέντε άτομα οξυγόνου, όπου κάθε άτομο προέρχεται από μία τρίφθορο-οξική ομάδα (CF_3COO^-). Σε αντίθεση με όλες τις υπόλοιπες ενώσεις του Eu(III) που αναφέρθηκαν, στο σύμπλοκο C_{18}, κάθε μεταλλικό κέντρο έχει συνολικό αριθμό ένταξης οκτώ. Τα μεταλλικά κέντρα συνδέονται μεταξύ τους, μέσω των ατόμων οξυγόνου τεσσάρων (CF_3COO^-) σχηματίζοντας τέσσερεις συνολικά συνδετικές γέφυρες Eu(III)–O–C(CF_3)–O–Eu(III).

Διπυρηνικές ενώσεις του Eu(III) της βιβλιογραφίας[115-117] με καρβοξυλικές γέφυρες και phen, εμφανίζουν ισχυρές π-π stacking αλληλεπιδράσεις. Οι αποστάσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων κυμαίνονται μεταξύ 3.470(3)–3.830(5) Å. Ωστόσο και σε αντίθεση με το μονοπυρηνικό σύμπλοκο C_1, οι αποστάσεις centroid-centroid μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων της ένωσης C_{18}, εμφανίζονται σε μεγάλες τιμές, υποδηλώνοντας την απουσία π-π αλληλεπιδράσεων. Άξια αναφοράς είναι η ανάπτυξη ισχυρών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ατόμων οξυγόνου των NO_3^- και (CF_3COO^-) ομάδων με τα υδρογόνα των ενταγμένων μορίων νερού. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν δύο είδη αλληλεπίδρασης του τύπου O–H···F με τις αποστάσεις O–F να παρουσιάζονται στα 2.952(3) και 3.040(3) Å, καθώς επίσης και δύο είδη αλληλεπιδράσεων του τύπου O–H···O, με τις αποστάσεις O–O να εμφανίζονται στα 2.770(3) και 2.949(3) Å. Η μικρότερη απόσταση εντοπίζεται μεταξύ του ατόμου οξυγόνου του νερού με το άτομο οξυγόνου της μη-χηλικά ενταγμένης (CF_3COO^-) ομάδας (**Σχήμα 3.2.13**).



Σχήμα 3.2.13: Τρισδιάστατη απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου C_{18}, όπου παρουσιάζονται οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου της ένωσης.

Από τον **Πίνακα 3.2.17** παρατηρείται πως οι μέσοι όροι στα μήκη δεσμών μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του ευρωπίου με άτομα αζώτου του υποκαταστάτη L_1 διαφέρουν μεταξύ τους. Συγκεκριμένα οι μέσες αποστάσεις $Eu–N_{τριαζίνης}$ και $Eu–N_{πυριδύλ}$ ισούνται με 2.584(3) και 2.599(3) Å αντίστοιχα, υποδηλώνοντας την ισχυρότερη αλληλεπίδραση του Eu(III) με τα τριαζινικά άτομα αζώτου, όπως παρατηρήθηκε και στη μονοπυρηνική ένωση με τον υποκαταστάτη L_1 (C_1). Τα μήκη δεσμών $Eu–O_{(CF3COO)^-}$ κυμαίνονται μεταξύ 2.285(2)–2.479(3) Å, με το μέσο όρο να υπολογίζεται στα 2.366(3) Å. Η μικρότερη απόσταση παρατηρείται για τα άτομα O(1), τα οποία δεν συμμετέχουν στη χηλική ένταξη. Αντίθετα, η μεγαλύτερη απόσταση εμφανίζεται μεταξύ μετάλλου και ατόμων O(6). Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο ότι σε σχεδόν trans θέση από αυτά εντοπίζεται ο δεσμός $Eu–N_{πυριδύλ}$, με αποτέλεσμα να εξασθενίζει σημαντικά η ισχύς του δεσμού Eu–O(6). Ακόμη, η απόσταση του μεταλλικού κέντρου με το άτομο οξυγόνου του νερού ισούται 2.450(2) Å. Από τα πιο πάνω συμπεραίνεται πως το Eu(III) αλληλεπιδρά ισχυρότερα με τις ομάδες (CF_3COO^-) και ειδικότερα με αυτές που δε λειτουργούν ως γέφυρες. Η απόσταση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (Eu(1)···Eu(1΄)) είναι ίση με 4.5732(6) Å.

Πίνακας 3.2.17: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση C_{18}.[α]

$[Eu_2(L_1)_2(CF_3COO)_2(«-CF_3COO)_4(H_2O)_2]$ $(C_{18})^{β}$		
$Eu–N_{τριαζίνης}$	Eu(1)–N(1)	2.584(3)
$Eu–N_{πυριδύλ}$	Eu(1)–N(4)	2.599(3)
$Eu–O_{(CF_3COO)^-}$	Eu(1)–O(1)	2.285(2)
$Eu–O_{(CF_3COO)^-}$	Eu(1)–O(3)	2.383(2)
$Eu–O_{(CF_3COO)^-}$	Eu(1)–O(4)	2.316(2)
$Eu–O_{(CF_3COO)^-}$	Eu(1)–O(5)	2.365(3)
$Eu–O_{(CF_3COO)^-}$	Eu(1)–O(6)	2.479(3)
$Eu–O_{νερό}$	Eu(1)–O(7)	2.450(2)
Eu(1)–Eu(2)	Eu(1)–Eu(2)	4.5732(6)

[α] Τυπικές αποκλίσεις για τα μήκη δεσμών δίνονται στις παρενθέσεις.
[β] Μετασχηματισμοί συμμετρίας: x, y, z; -x + ½, y + ½, -z + ½; -x, -y, -z; x - ½, -y - ½, z - ½.

Παρόμοιες τιμές αναφέρονται και στο σύμπλοκο του Eu(III) $[Eu_2(\mu–TsGly)_4(TsGly)_2(phen)_2(H_2O)_2]$ της βιβλιογραφίας, όπου TsGly=*N*-*p*-τολουενυλ-σουλφονυλ-γλυκινικό. Συγκεκριμένα οι αποστάσεις Eu–N, $Eu–O_{καρβοξυλικό}$, $Eu–O_{νερό}$ και Eu···Eu υπολογίστηκαν στα 2.593(3), 2.383(3), 2.412(3) και 4.300(3) Å αντίστοιχα, όπου και πάλι οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις παρατηρούνται μεταξύ μετάλλου με τα γεφυρωτικές *μ*-όξο καρβοξυλικές ομάδες.[115] Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρούνται επίσης στην ενυδατωμένη, τρισθενή ένωση του ευρωπίου $[Eu_2(SA)_4(phen)_2(H_2O)_4](ClO_4)_3\cdot(phenH)\cdot H_2O$, όπου SA= σουξιναμικό.[116] Ακόμη, στο διπυρινικό σύμπλοκο της βιβλιογραφίας[117] με (CF_3COO^-) ομάδες $[Eu_2(acac\text{-}F_7)_2(\mu\text{–}CF_3COO)_4(phen)_2]$, οι αποστάσεις μεταξύ $Eu–N_{phen}$ εμφανίζονται στα 2.557(3) και 2.559(3) Å. Τα μήκη δεσμών $Eu–O_{(CF3COO)^-}$ παρουσιάζονται στην περιοχή 2.382(4)–3.604(4) Å, με το μέσο όρο να υπολογίζεται στα 2.709(4) Å. Η μεγάλη απόκλιση των τιμών αποδίδεται στην πολύ ασθενή αλληλεπίδραση ενός γεφυρωτικού ατόμου οξυγόνου με το Eu(III). Όπως ακριβώς και στο διπυρηνικό σύμπλοκο της εργασίας C_{18}, παρατηρείται πως ο συγκεκριμένος δεσμός βρίσκεται σχεδόν απέναντι από τον ισχυρό, χηλικό, δεσμό του μετάλλου με το άτομο αζώτου της φαιναθρολίνης.

Στον **Πίνακα 3.2.18**, δίνονται οι επιλεγμένες γωνίες δεσμών μεταξύ του μεταλλικού κέντρου με τα άτομα δότες των υποκαταστατών της ένωσης C_{18}. Η γωνία N–Eu–N που σχηματίζεται από την χηλική υποκατάσταση της τριαζίνης L_1 στο λανθανιδικό ιόν υπολογίστηκε στις 62.26(9)º. Η τιμή αυτή βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με αντίστοιχες τιμές που παρατηρήθηκαν στο μονοχηλικό σύμπλοκο C_1, ενώ παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται και σε διπυρηνικές ενώσεις του Eu(III) με μονοχηλικούς υποκαταστάτες (phen).[115-117]

Ο μικρότερος αριθμός ένταξης του Eu(III) στην ένωση C_{18}, αναμένεται να οδηγήσει σε ενίσχυση της δεσμών του συμπλόκου. Ωστόσο από τη σύγκριση των αποστάσεων μεταξύ μεταλλικού κέντρου και ατόμων αζώτου του υποκαταστάτη L_1 στις ενώσεις C_1 και C_{18}, παρατηρείται πως στο μονοπυρηνικό σύμπλοκο οι αποστάσεις $Eu–N_{L1}$ εμφανίζονται σε μεγαλύτερες τιμές, υποδεικνύοντας την ύπαρξη ασθενέστερης αλληλεπίδρασης. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην παρουσία των πολύ ισχυρών δεσμών μεταξύ του μετάλλου με τα άτομα οξυγόνου, κυρίως των (CF_3COO^-) ομάδων, κάτι που παρατηρείται και στην ένωση C_7 της εργασίας (ισχυρή δέσμευση $Eu–O_{νερό}$ σε σχέση με $Eu–O_{νιτρικό}$).

Πίνακας 3.2.18: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για την ένωση C_{18}.

N(4)–Eu–N(1)	62.26(9)	O(3)–Eu–O(1)	84.11(9)
O(1)–Eu–N(1)	72.62(9)	O(4)–Eu–O(1)	146.39(9)
O(3)–Eu–N(1)	81.62(9)	O(5)–Eu–O(1)	140.68(9)
O(4)–Eu–N(1)	130.96(9)	O(6)–Eu–O(1)	86.45(9)
O(5)–Eu–N(1)	71.51(9)	O(7)–Eu–O(1)	78.45(9)
O(6)–Eu–N(1)	150.79(9)	O(4)–Eu–O(3)	119.05(9)

O(7)–Eu–N(1)	121.76(9)	O(5)–Eu–O(3)	75.30(9)
O(1)–Eu–N(4)	96.63(9)	O(6)–Eu–O(3)	76.05(9)
O(3)–Eu–N(4)	141.44(9)	O(7)–Eu–O(3)	143.82(9)
O(4)–Eu–N(4)	80.15(9)	O(5)–Eu–O(4)	72.24(9)
O(5)–Eu–N(4)	80.52(9)	O(6)–Eu–O(4)	77.16(9)
O(6)–Eu–N(4)	142.50(9)	O(7)–Eu–O(4)	68.61(9)
O(7)–Eu–N(4)	72.59(9)	O(6)–Eu–O(5)	119.37(9)
O(7)–Eu–O(6)	71.48(8)	O(7)–Eu–O(5)	135.38(9)

Στη συνέχεια της εργασίας πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποστάσεων των δεσμών μεταξύ του Eu(III) με τα άτομα αζώτου των τριαζινικών υποκαταστατών της εργασίας. Στο **Πίνακα 3.2.19** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα τα οποία λήφθηκαν. Επίσης παρατίθενται οι κυριότερες αποστάσεις μεταξύ centroids, καθώς επίσης και των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται στις κρυσταλλικές δομές των ενώσεων.

Πίνακας 3.2.19: Ελάχιστο (min), μέγιστο (max) και μέσο μήκος των δεσμών (Å) Eu(III)–N, συμπλόκων της εργασίας. Μικρότερες παρατηρούμενες τιμές centroid-centroid και centroid-$C_{πυρυδ.}$ μεταξύ των αρωματικών ομάδων, καθώς και ελάχιστες αποστάσεις δεσμών υδρογόνου στη στερεά κατάσταση των ενώσεων.

Σύμπλοκο	Eu(III)–$N_{τριαζίνης}$		Eu(III)–$N_{πυριδύλ/πυραζύλ/κινολίν}$	
	min	max	min	max
C_1	2.553(3)	2.578(3)	2.577(3)	2.597(3)
C_2	2.536(13)	2.613(14)	2.574(13)	2.582(14)
C_3	2.585(5)	2.590(5)	2.578(5)	2.588(5)
C_5	2.540(6)	2.589(5)	2.566(5)	2.599(6)
C_7	2.580(4)	-	2.602(4)	-
C_9	2.610(3)	-	2.692(3)	
C_{11}	2.517(9)	2.620(9)	2.551(11)	2.644(11)
C_{18}	2.584(3)	-	2.599(3)	-
Σύμπλοκο	Eu(III)–$N_{τριαζίνης}$ μέση τιμή	Eu(III)–$N_{πυριδύλ}$ μέση τιμή	centroid-centroid min	centroid-C / δεσμοί–H min
C_1	2.567(3)	2.580(3)	3.855(3)	3.396(3) / -
C_2	2.576(14)	2.579(14)	4.058(15)	3.519(15) / -
C_3	2.588(5)	2.583(5)	3.688(5)	3.582(5) / -
C_5	2.561(6)	2.585(6)	3.810(6)	3.362(6) / -
C_7	2.580(4)	2.602(4)	-	- / 2.697(6)

C_9	2.610(3)	2.692(3)	3.908(4)	3.601(4) / -
C_{11}	2.569(10)	2.598(11)	3.653(5)	3.397(10) / -
C_{18}	2.584(3)	2.599(3)	-	- / 2.770(3)

3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis)

Όλοι οι υποκαταστάτες (L_1-L_{17}) εμφανίζουν μέγιστα απορρόφησης από τα 220 έως τα 350nm, τα οποία οφείλονται σε $n \rightarrow \pi^*$ ή/και $\pi \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Τα φάσματα απορρόφησης των υποκαταστατών στα σύμπλοκα, είναι ελάχιστα μετατοπισμένα σε όλες τις περιπτώσεις προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (μικρότερες τιμές ενέργειας) συγκριτικά με τους ελεύθερους υποκαταστάτες (red shift). Αυτό αποδίδεται στην ένταξη του μετάλλου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους των π ηλεκτρονίων, πολώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις ενώσεις[118-120]. Ωστόσο η ένταξη του λανθανιδικού ιόντος δεν επηρεάζει το σχήμα των κορυφών των συμπλόκων, το οποίο παραμένει αναλλοίωτο. Επιπρόσθετα, τα λανθανιδικά ιόντα δε συνεισφέρουν στην απορρόφηση των συμπλόκων, καθώς σε κανένα από τα φάσματα δεν παρατηρήθηκαν οι απαγορευμένες f–f ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (Laporte-forbidden)[109].

Ακόμη, η απουσία επιπρόσθετης κορυφής/ων στα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων, υποδηλώνει ότι πιθανόν δε λαμβάνουν χώρα, ισχυρές μεταπτώσεις, που να οφείλονται σε μεταφορά φορτίου από τους υποκαταστάτες στο μεταλλικό κέντρο (LMCT). Στον **Πίνακα 3.3.1**, αναγράφονται συγκεντρωτικά οι κορυφές, καθώς και οι ώμοι απορρόφησης των λανθανιδικών συμπλόκων της εργασίας που μελετήθηκαν. Επίσης παρουσιάζονται οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης των ενώσεων, από τους οποίους επιβεβαιώνεται η ικανότητα των τριαζινικών υποκαταστατών να απορροφούν ισχυρά στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους και ορατού ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Πίνακας 3.3.1: Μέγιστα απορρόφησης των τριαζινικών υποκαταστατών L_1–L_{17} και των αντίστοιχων συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας σε συγκεντρώσεις 10^{-4}–5×10^{-6} M.

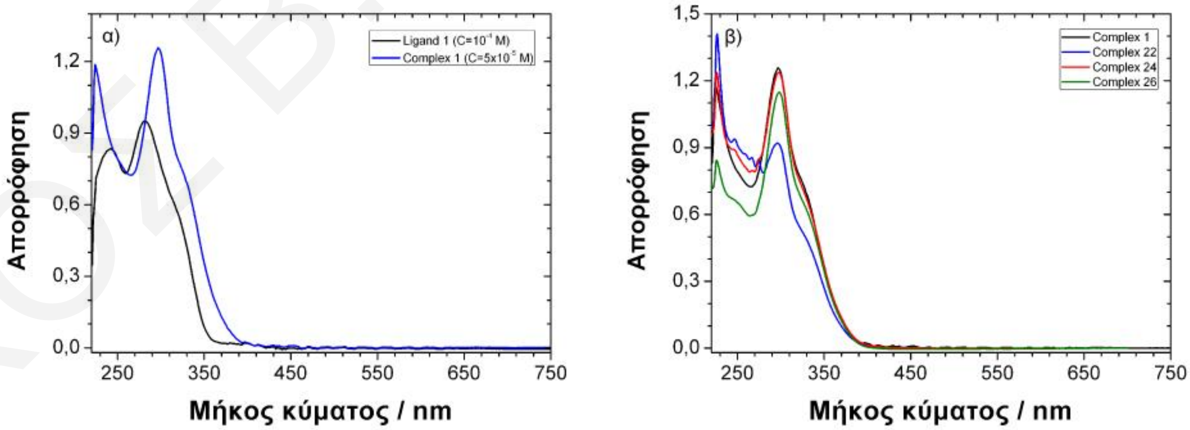
Υποκαταστάτης/ Σύμπλοκο	**Μήκος κύματος (nm)**	**Απορρόφηση**	**Συντελεστής μοριακής απορρόφησης (ε) molòcm^{-1}òL^{-1}ò10^{5}**
L_1	322, 281, 242	0.537, 0.950, 0,835	0.537, 0.950, 0,835
C_1	333, 296, 223	0.650, 1.258, 1.187	1.300, 2.516, 2.374
C_{18}	335, 296, 243, 225	0.632, 1.271, 0.876, 1.052	1.264, 2.542, 1.752, 2.104
C_{22}	334, 296, 226	0.451, 0.920, 1.409	0.902, 1.840, 2.818
C_{23}	331, 296, 247, 226	0.756, 1.460, 0.947, 1.233	1.512, 2.920, 1.894, 2.466
C_{24}	329, 298, 226	0.678, 1.237, 1.238	1.356, 2.474, 2.476
C_{25}	328, 298, 246,	0.715, 1.275, 0.793,	1.430, 2.550, 1.586, 1.918

	226	0.959	
C_{26}	329, 298, 226	0.628, 1.148, 0.843	1.256, 2.296, 1.686
C_{43}	330, 297, 246, 226	0.678, 1.271, 0.809, 0.995	1.365, 2.542, 1.618, 1.990
L_2	322, 301, 225	0.661, 1.061, 1.285	0.661, 1.061, 1.285
C_2	329, 301, 223	0.689, 1.061, 1.287	1.378, 2.122, 2.574
C_{27}			
L_3	335, 295, 238	0.807, 1.060, 1.030	0.807, 1.060, 1.030
C_3	357, 324, 295, 226	0.732, 1.054, 0.849, 1.739	1.464, 2.108, 1.698, 3.478
L_4	295, 263, 238	0.584, 0.964, 1.313	0.584, 0.964, 1.313
C_4	321, 280, 239	0.289, 0.573, 0.697	0.578, 1.146, 1.394
L_5	351, 314, 274	0.334, 0.580, 0.885	0.334, 0.580, 0.885
C_5	314, 277, 228	0.908, 1.003, 1.814	1.816, 2.006, 3.628
L_6	385, 325, 226	0.794, 1.586, 1.644	1.588, 3.172, 3.288
C_6	380, 276, 237	0.053, 0.751, 0.885	0.106, 1.502, 1.770
L_7	317, 283, 232	0.721, 1.011, 0.894	0.721, 1.011, 0.894
C_7	317, 283, 228	0.790, 1.135, 1.106	1.580, 2.270, 2.212
L_8	355, 314, 276, 227	0.680, 1.039, 1.486, 2.490	0.680, 1.039, 1.486, 2.490
C_8	399, 319, 276, 225	0.372, 0.984, 1.288, 2.791	0.744, 1.968, 2.576, 5.582
L_9	318, 257	0.823, 1.333	0.823, 1.333
C_9	320, 259	1.187, 1.766	2.374, 3.532
L_{10}	357, 331, 296, 253	1.260, 1.093, 1.082, 2.663	1.260, 1.093, 1.082, 2.663
C_{10}	385, 335, 263, 232	0.901, 0.689, 1.453, 3.294	1.802, 1.378, 2.906, 6.588
L_{11}	321αλληλεπ., 301, 231	1.094, 1.304, 1.488	1.094, 1.304, 1.488
C_{11}	341, 320, 225	1.311, 1.777, 1.673	2.622, 3.554, 3.346
C_{21}	340, 320, 226	1.235, 1.804, 1.739	2.470, 3.608, 3.478
L_{12}	305, 232	1.848, 2.031	1.848, 2.031
C_{12}	325, 228	2.000, 2.200	4.000, 4.400

L_{13}	340, 307, 235	1.326, 1.420, 1.713	1.326, 1.420, 1.713
C_{13}	397, 344, 235	0.787, 1.249, 1.130	1.574, 2.498, 2.260
L_{14}	301, 245	1.191, 1.516	1.191, 1.516
C_{14}	292, 239	0.288, 0.325	0.288, 0.325
L_{15}	296, 244	1.041, 0.895	1.041, 0.895
C_{15}	315, 244	0.861, 0.622	1.722, 1.244
L_{16}	355, 315, 270	0.900, 1.552, 2.003	0.900, 1.552, 2.003
C_{16}	396, 331, 268	0.870, 1.837, 1.731	1.740, 3.674, 3.462
L_{17}	395, 292, 251, 231	0.130, 0.452, 0.813, 1.462	0.130, 0.452, 0.813, 1.462
C_{17}	318, 254, 232	0.293, 0.457, 0.714	0.586, 0.914, 1.428

Ακολουθεί ανάλυση των φασμάτων απορρόφησης των ενώσεων της εργασίας. Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά τα φάσματα απορρόφησης των υποκαταστατών L_1–L_{17} και των αντίστοιχων μονοπυρηνικών και διπυρηνικών λανθανιδικών συμπλόκων.

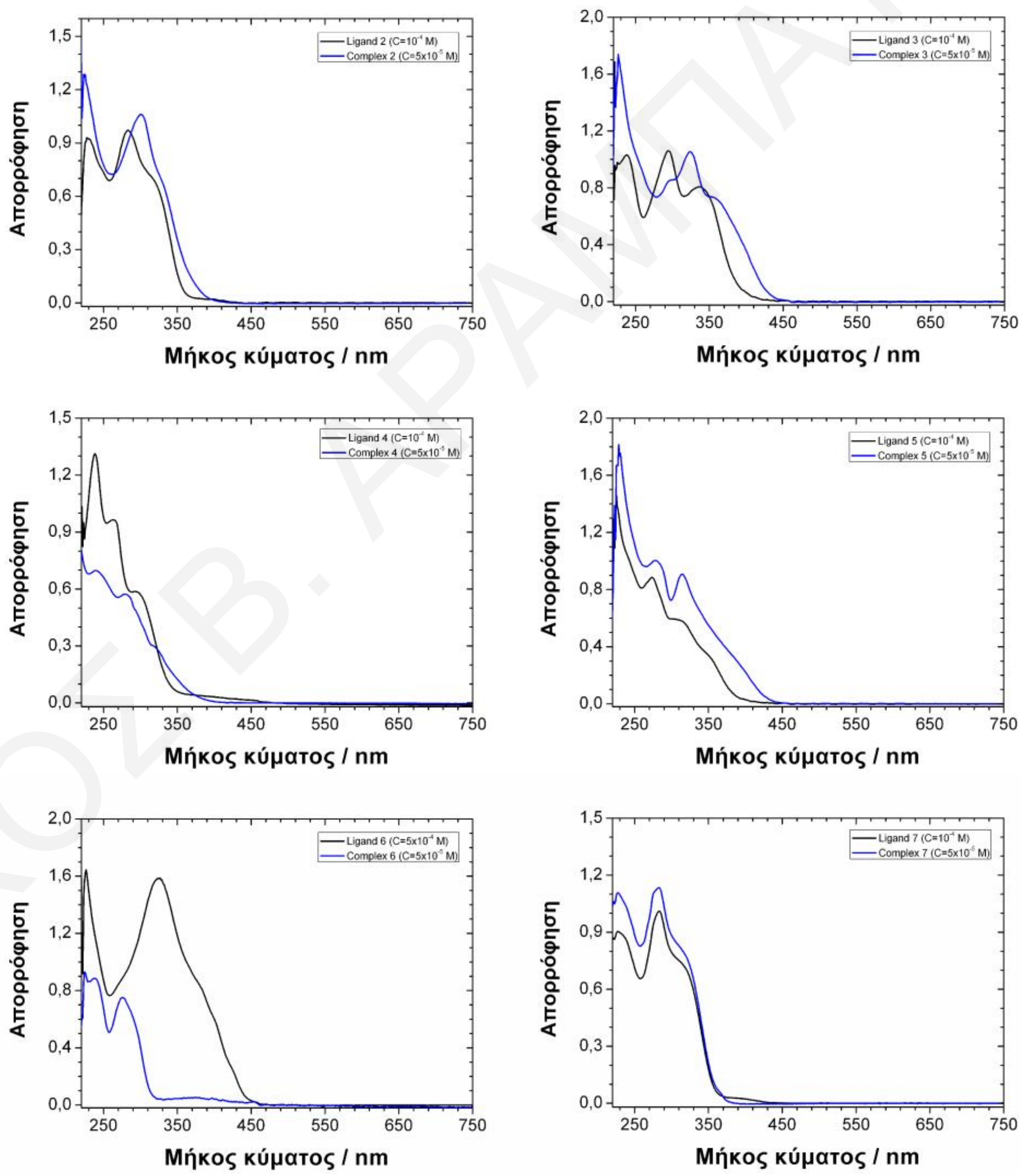
Το σύμπλοκο C_1 εμφανίζει δύο μέγιστα απορρόφησης στα 224nm και 297nm ($\pi\rightarrow\pi^*$), ενώ εμφανίζεται και ένας ΄΄ώμος΄΄ στα 331nm ($n\rightarrow\pi^*$). Οι κορυφές αυτές προέρχονται από τις αντίστοιχες απορροφήσεις του ελεύθερου τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 στα 242, 281 και 320nm (**Σχήμα 3.3.1.α**). Το ίδιο ακριβώς φάσμα απορρόφησης με το σύμπλοκο C_1, παρουσιάζουν και οι τρισθενείς ενώσεις των Sm (C_{22}), Tb (C_{24}) και Gd (C_{26}), στη σφαίρα ένταξη των οποίων είναι ενταγμένοι δύο τριαζινικοί υποκαταστάτες L_1 (**Σχήμα 3.3.1.β**).

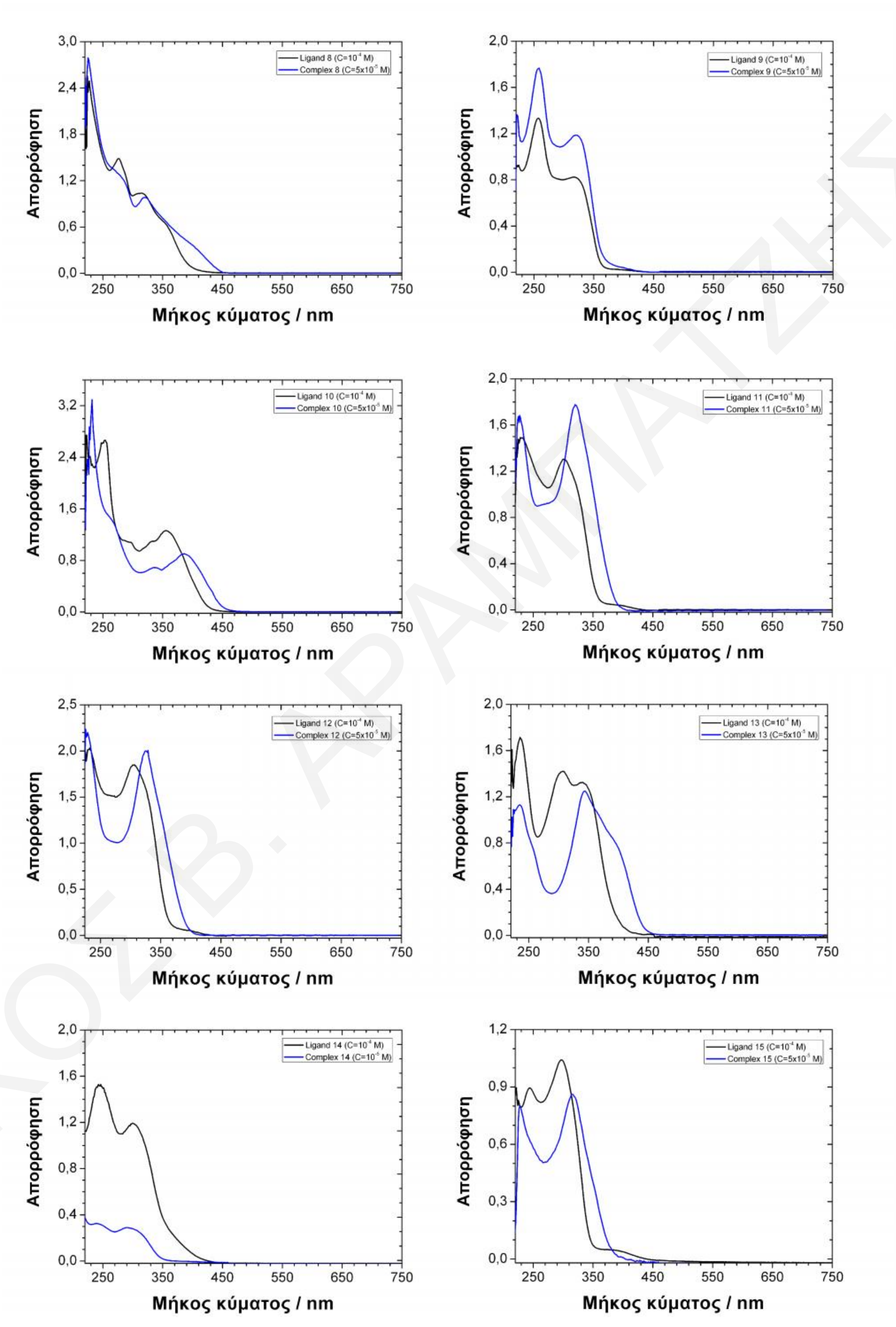


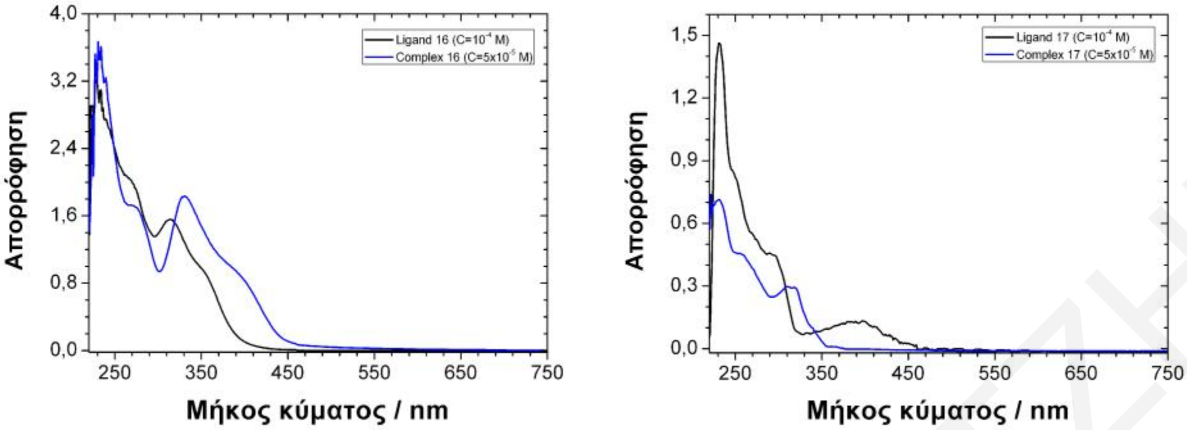
Σχήμα 3.3.1: Φάσματα απορρόφησης α) του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 και του συμπλόκου C_1, β) των τρισθενών συμπλόκων του Eu(III), Sm(III), Tb(III) και Gd(III) με την τριαζίνη L_1 σε CH_2Cl_2 ($C=5\times10^{-5}$ M).

Στο **Σχήμα 3.3.2** παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των τριαζινικών υποκαταστατών L_2–L_{17} και των αντίστοιχων μονοπυρηνικών συμπλόκων Eu(III) C_2–C_{17}, ούτως ώστε είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους. Σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, τα μέγιστα απορρόφησης των συμπλόκων, εμφανίζονται μετατοπισμένα προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς, επιβεβαιώνοντας την ένταξη του μεταλλικού κέντρου με τα άτομα δότες αζώτου της κάθε τριαζίνης.

Να σημειωθεί σε αυτό το σημεία πως τα σύμπλοκα του Eu(III) με τους τριαζινικούς υποκαταστάτες L_4 και L_{14} παρουσιάζουν πολύ μικρή διαλυτότητα τόσο σε οργανικούς διαλύτες, όσο και σε υδατικά διαλύματα. Αποτέλεσμα ήταν να καθίσταται σχεδόν αδύνατη η λήψη φασμάτων των συγκεκριμένων μονοπυρηνικών ενώσεων σε διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης.

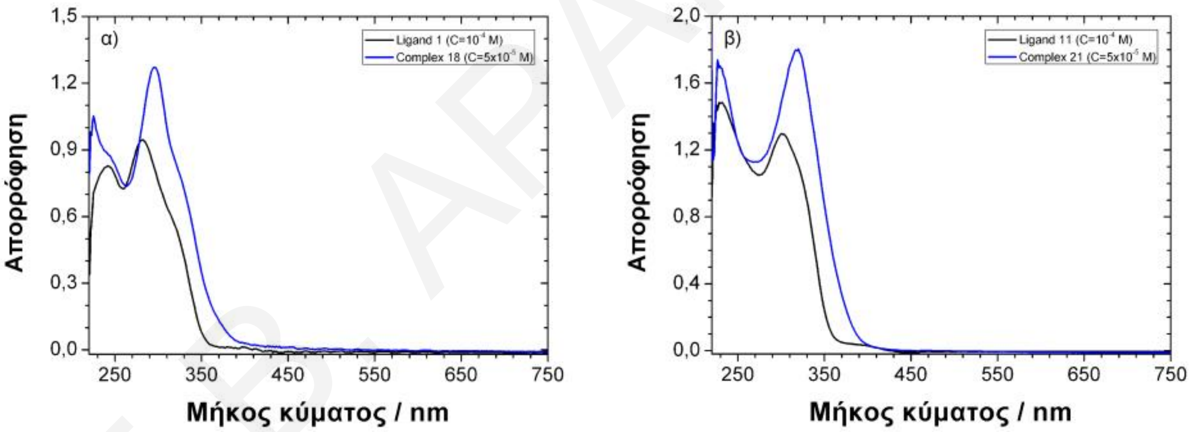



Ligand 8 (C=10^-4 M)
Complex 8 (C=5x10^-5 M)
Ligand 9 (C=10^-4 M)
Complex 9 (C=5x10^-5 M)
Ligand 10 (C=10^-4 M)
Complex 10 (C=5x10^-5 M)
Ligand 11 (C=10^-4 M)
Complex 11 (C=5x10^-5 M)
Ligand 12 (C=10^-4 M)
Complex 12 (C=5x10^-5 M)
Ligand 13 (C=10^-4 M)
Complex 13 (C=5x10^-5 M)
Ligand 14 (C=10^-4 M)
Complex 14 (C=10^-5 M)
Ligand 15 (C=10^-4 M)
Complex 15 (C=5x10^-5 M)
Απορρόφηση
Μήκος κύματος / nm



Σχήμα 3.3.2: Φάσματα απορρόφησης των τριαζινικών υποκαταστατών L_2—L_{17} και των αντίστοιχων συμπλόκων του Eu(III) C_2—C_{17} σε CH_2Cl_2.

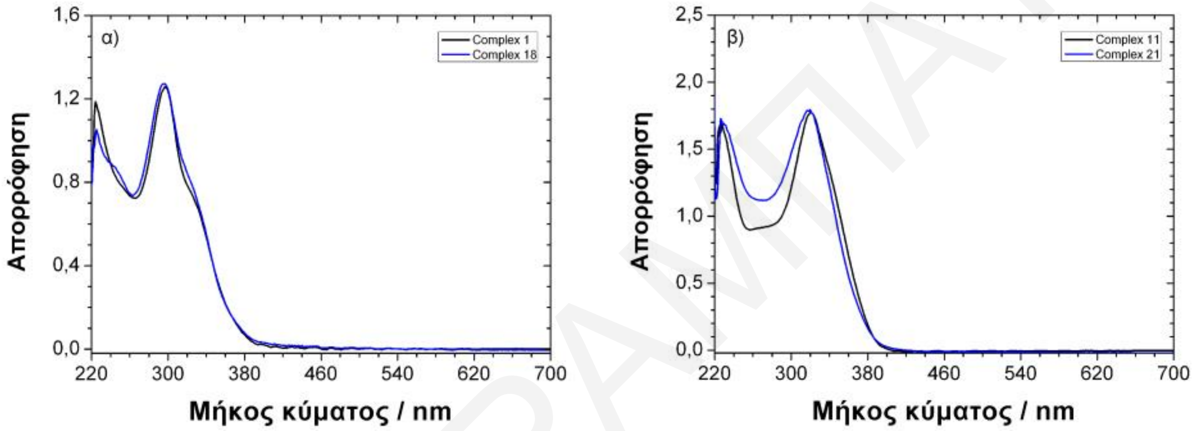
Παρομοίως, τα μέγιστα των κορυφών απορρόφησης των διπυρηνικών συμπλόκων C_{18} και C_{21} παρουσιάζονται όπως ακριβώς και στις μονοπυρηνικές ενώσεις μετατοπισμένα προς μικρότερες ενέργειες σε σχέση με τους ελεύθερους τριαζινικούς υποκαταστάτες L_1 και L_{11} αντίστοιχα (**Σχήμα 3.3.3**).



Σχήμα 3.3.3: Φάσματα απορρόφησης α) του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 και του διπυρηνικού συμπλόκου C_{18}, β) του τριαζινικού υποκαταστάτη L_{11} και του διπυρηνικού συμπλόκου C_{21} (CH_2Cl_2).

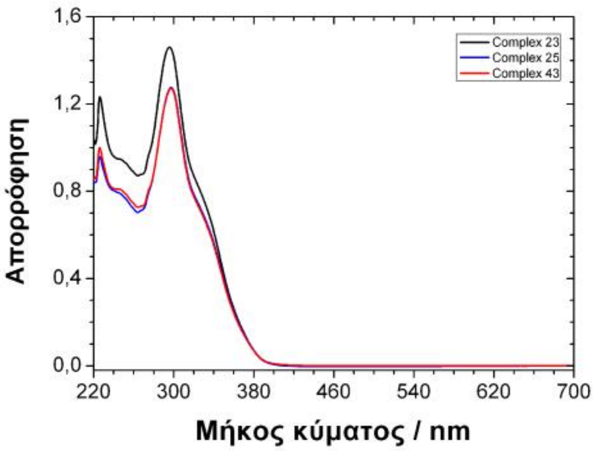
Στο **Σχήμα 3.3.4.α** παρουσιάζονται για σκοπούς σύγκρισης, τα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων του τρισθενούς ευρωπίου C_1 και C_{18}. Παρά τη διαφορετική δομή των συμπλόκων C_1 και C_{18} μεταξύ τους, παρατηρείται πως το φάσμα της μονοπυρηνικής ένωσης ταυτίζεται σχεδόν πλήρως με το αντίστοιχο του διπυρηνικού συμπλόκου. Αυτό οφείλεται στον τρόπο με τον οποίο εντάσσεται η τριαζίνη L_1 στο μεταλλικό κέντρο του Eu(III), ο οποίος δεν διαφέρει μεταξύ των δύο ενώσεων, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται σημαντικά η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στους π αρωματικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη. Και στις δύο περιπτώσεις η τριαζίνη εντάσσεται διδοντικά με το Eu(III), σχηματίζοντας παρόμοιας ισχύος δεσμούς.

Επίσης, η παρουσία του ίδιου αριθμού χρωμοφόρων ομάδων ανά mole συμπλόκου (ένταξη δύο τριαζινικών υποκαταστατών), δεν επηρεάζει την ικανότητα των ενώσεων να απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αυτό επιβεβαιώνεται από τις τιμές των συντελεστών μοριακής απορρόφησης (ε) των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων, οι οποίοι είναι παρόμοιοι για τις μονοπυρηνικές και διπυρηνικές ενώσεις του ίδιου πάντα τριαζινικού υποκαταστάτη. (**Πίνακας 3.3.1**). Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και από τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης μεταξύ του μονοπυρηνικού (C_{11}) και διπυρηνικού (C_{21}) συμπλόκου του Eu(III) με τον τριαζινικό υποκαστάτη L_{11} (**Σχήμα 3.3.4.β**).



Σχήμα 3.3.4: Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (CH_2Cl_2) των συμπλόκων του Eu(III) α) C_1, C_{18} και β) C_{11}, C_{21} και σύγκριση μεταξύ τους.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής συντέθηκαν επίσης με την τριαζίνη L_1 οι διπυρηνικές ενώσεις των Sm(III), Tb(III) και Gd(III), C_{23}, C_{25} και C_{43} αντίστοιχα. Τα φάσματα απορρόφησης και των τριών συμπλόκων εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του υποκαταστάτη L_1 (**Σχήμα 3.3.5**). Ωστόσο οι τιμές στα μέγιστα των κορυφών ελάχιστα μετατοπισμένες προς μεγαλύτερους κυματάριθμους, λόγω της ένταξης του μετάλλου. Όλα τα παραπάνω αποδεικνύουν ότι τα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις εντός των οργανικών μορίων. Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της υποκατάστασης των τριαζινικών ενώσεων της εργασίας στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων. Η ένταξη ατόμων/ομάδων που λειτουργούν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων (electron donating/withdrawing) αναμένεται να επηρεάσει τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των αρωματικών συστημάτων[121].

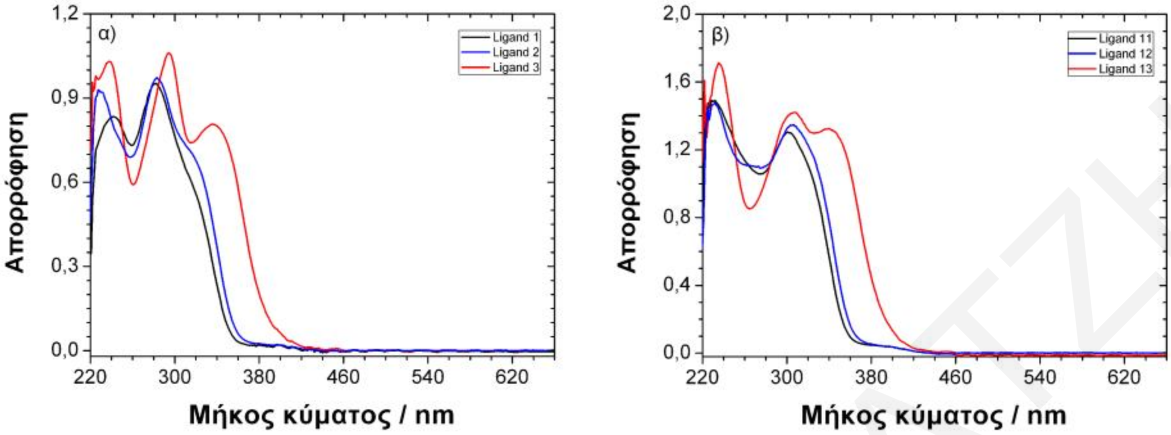


Σχήμα 3.3.5: Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης $5{\times}10^{-5}$ M (CH_2Cl_2) των λανθανιδικών συμπλόκων C_{23}, C_{25} και C_{43} και σύγκριση μεταξύ τους.

Ο τριαζινικός υποκαταστάτης L_2, διαφέρει σε σχέση με τον L_1 ως προς την παρουσία δύο ατόμων χλωρίου στους βενζυλικούς δακτυλίους. Το φάσμα του L_2 εμφανίζει δύο μέγιστα απορρόφησης στα 229 και 283nm, καθώς και ένα ώμο απορρόφησης στα 323nm (**Σχήμα 3.3.6.α**). Παρατηρείται πως τα φάσματα απορρόφησης των δύο υποκαταστατών δεν διαφέρουν σημαντικά Ωστόσο τα μέγιστα απορρόφησης της τριαζίνης L_2 εμφανίζονται μετατοπισμένα προς μεγαλύτερους κυματάριθμους[122-124]. Ακόμη ο ώμος απορρόφησης που εμφανίζεται στα 323nm βρίσκεται σε υψηλότερες τιμές σε σχέση με την τριαζίνη L_1. Αυτό είναι πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία περισσότερων μη-δεσμικών ηλεκτρονίων από τα δύο επιπλέον άτομα χλωρίου του υποκαταστάτη.

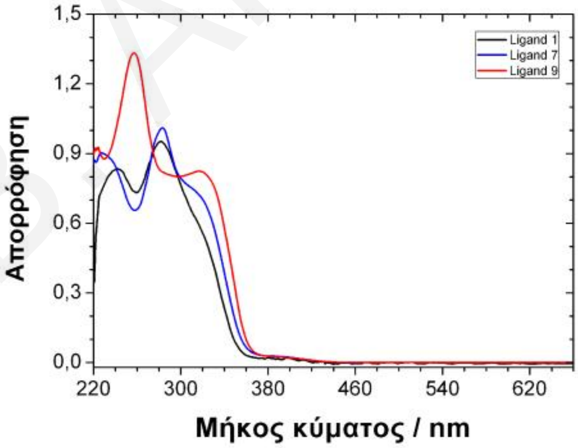
Η υποκατάσταση των δύο μέθοξυ-ομάδων στον υποκαταστάτη L_3, έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρή μετατόπιση όλου του φάσματος απορρόφησης προς μικρότερους κυματάριθμους σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα του L_1. Ταυτόχρονα παρατηρείται η εμφάνιση ενός επιπρόσθετου μεγίστου απορρόφησης στα 339nm, περιοχή στην οποία εμφανίζεται ο ώμος απορρόφησης στους υποκαταστάτες L_1 και L_2 (**Σχήμα 3.3.6.α**). Η επιπρόσθετη κορυφή στο φάσμα του L_3 πιθανόν να οφείλεται σε $n{\rightarrow}\pi^*$ μεταπτώσεις από το φαινολικό άτομο οξυγόνου στα τροχιακά του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη.[122,124,125]. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και από τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης του χλωροβενζολίου με το αντίστοιχο φάσμα της ανισόλης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.[126,127] Ωστόσο από τους θεωρητικούς υπολογισμούς, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 3.5, διαπιστώθηκε πως η συγκεκριμένη κορυφή απορρόφησης οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση από το πρ τροχιακό του φαινολικού δακτυλίου στο πρ τροχιακό του τριαζινικού δακτυλίου. Την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι τριδοντικοί υποκαταστάτες L_{11}, L_{12} και L_{13} (**Σχήμα 3.3.6.β**). Η επίδραση της υποκατάστασης με μέθοξυ-ομάδες (τριαζίνες

L_3 και L_{13}) στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων C_3 και C_{13} θα μελετηθεί σε επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 3.3.6: Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2) των τριαζινικώνυποκαταστατών α) L_1, L_2, L_3 και β) L_{11}, L_{12}, L_{13} και σύγκριση μεταξύ τους.

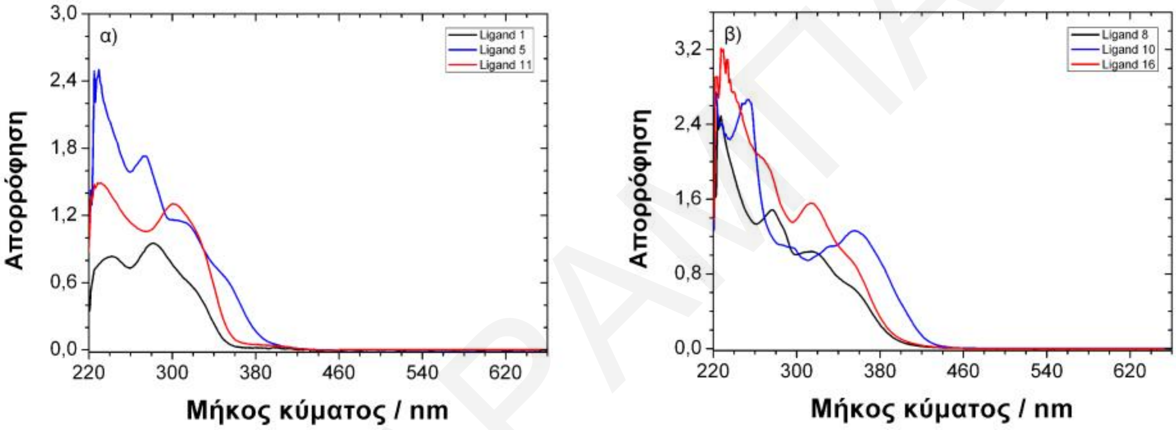
Σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης των υποκαταστατών L_1, L_7 και L_9 αντίστοιχα (**Σχήμα 3.3.7**), δείχνει ότι η αντικατάσταση του πυριδινικού δακτυλίου με το αρωματικό σύστημα της πυραζίνης δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στο φάσμα της ένωσης. Μοναδική διαφορά αποτελεί η ελάχιστα ισχυρότερη απορρόφηση του υποκαταστάτη L_7 στην περιοχή όπου εμφανίζεται ο ώμος απορρόφησης (λ=322nm).



Σχήμα 3.3.7: Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2) των τριαζινικών Υποκαταστατών L_1, L_7 και L_9 και σύγκριση μεταξύ τους.

Αντίθετα σημαντικές αλλαγές παρατηρούνται στο φάσμα απορρόφησης του υποκαταστάτη L_9 σε σχέση πάντα με το αντίστοιχο φάσμα της τριαζίνης L_1. Συγκεκριμένα παρατηρείται η εμφάνιση ενός μεγίστου με μεγάλη απορρόφηση στα 257nm. Η κορυφή αυτή οφείλεται στον κινολινικό δακτύλιο και ειδικότερα στην παρουσία του ενός επιπλέον βενζυλικού δακτυλίου. Ακόμη ενισχύεται σημαντικά η κορυφή, η οποία εμφανίζεται στα 320nm

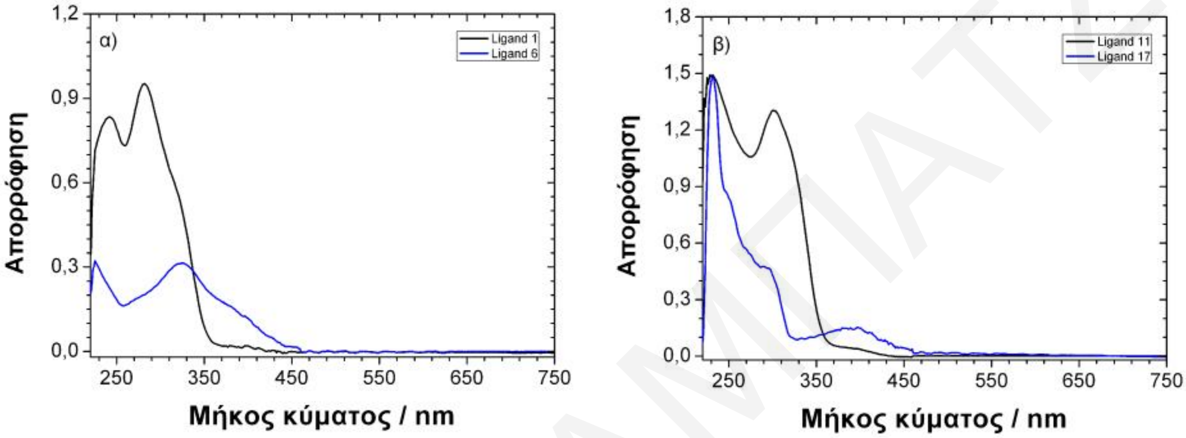
Από το **Σχήμα 3.3.8.α** παρατηρείται πως η ένταξη περισσότερων χρωμοφόρων ομάδων ανά υποκαταστάτη αυξάνει σημαντικά την ικανότητα των τελευταίων να απορροφούν περισσότερη ακτινοβολία. Συγκεκριμένα στο φάσμα απορρόφησης του L_5 τα μέγιστα των κορυφών παρουσιάζονται σε μεγαλύτερες τιμές συντελεστών μοριακής απορρόφησης συγκριτικά με τα μέγιστα του L_1 (**Πίνακας 3.3.1**) Ταυτόχρονα η αντικατάσταση των βενζυλικών δακτυλίων με τους αντίστοιχους ναφθαληνικούς, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός καινούργιου μεγίστου απορρόφησης στα 273nm στο φάσμα του υποκαταστάτη L_5. Επίσης η υποκατάσταση στις θέσεις 1 και 5 της πυριδίνης προς σχηματισμό του τριδοντικού τριαζινικού υποκαταστάτη L_{11} αυξάνει σημαντικά την ικανότητα απορρόφησης της ένωσης (μεγαλύτερες τιμές ε, **Πίνακας 3.3.1**).



Σχήμα 3.3.8: Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2) των τριαζινικών υποκαταστατών α) L_1, L_5, L_{11} και β) L_8, L_{10}, L_{16}.

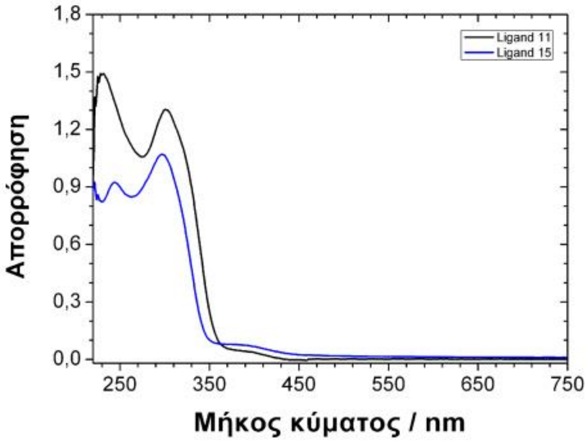
Και στις δύο περιπτώσεις των υποκαταστατών L_5 και L_{11} παρατηρείται η μετατόπιση όλων των κορυφών απορρόφησης προς μεγαλύτερους κυματάριθμους σε σχέση πάντα με την διδοντική τριαζίνη L_1. Αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο απεντοπισμό του ηλεκτρονιακού νέφους του εκάστοτε συστήματος, ο οποίος επιτυγχάνεται με την αύξηση των αρωματικών ομάδων. Αναμένεται πως η απορρόφηση περισσότερης ενέργειας μέσω των υποκαταστατών L_5 και L_{11} (μεγαλύτερες τιμές ε) θα ενισχύσει τις φωτοφυσικές ιδιότητες των αντίστοιχων συμπλόκων (θα εξετασθεί σε επόμενο κεφάλαιο), καθώς είναι πιθανό να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη τριαζίνης προς το λανθανιδικό κέντρο. Παρομοίως οι διδοντικές οργανικές ενώσεις L_8 και L_{10} καθώς και η τριδοντική ένωση $L_{16,}$ παρουσιάζουν ενισχυμένη ικανότητα απορρόφησης ενέργειας στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους φωτός σε σχέση με τους τριαζινικούς υποκαταστάτες L_7, L_9 και L_{11} αντίστοιχα (**Σχήμα 3.3.8.β**). Αυτό επιβεβαιώνεται όπως και πιο πάνω από τις μεγαλύτερες τιμές συντελεστών μοριακής απορρόφησης που παρατηρούνται, λόγω της παρουσίας περισσότερων φωτοευαίσθητων ομάδων ε (**Πίνακας 3.3.1**).

Αντίθετα το φάσμα του υποκαταστάτη L_6 εμφανίζεται σε πολύ χαμηλότερες τιμές ε συγκριτικά με την τριαζίνη L_1 (**Σχήμα 3.3.9.α**), λόγω της παρουσίας των δύο ατόμων υδρογόνου στις θέσεις των βενζυλικών ομάδων. Επίσης διαφέρει ο αριθμός των κορυφών απορρόφησης που εμφανίζονται στα φάσματα των δύο οργανικών ενώσεων. Συγκεκριμένα στην τριαζίνη L_6 παρουσιάζονται δύο μέγιστα απορρόφησης, στα 228 και 323nm. Ακόμη εμφανίζεται ένας ώμος απορρόφησης στα 384nm, με μεγαλύτερη τιμή συντελεστή μοριακής απορρόφησης σε σχέση με τον ελεύθερο τριαζινικό υποκαταστάτη L_1.



Σχήμα 3.3.9: Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2) των τριαζινικών υποκαταστατών α) L_1, L_6 και β) L_{11}, L_{17} και σύγκριση μεταξύ τους.

Αξιοσημείωτο ενδιαφέρον έχει η απουσία του μεγίστου απορρόφησης στα 281nm στο φάσμα του L_6, γεγονός που υποδηλώνει πως η συγκεκριμένη κορυφή οφείλεται στην παρουσία των βενζολικών δακτυλίων (φάσμα τριαζίνης L_1). Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και από τη σύγκριση των ενώσεων L_{11} και L_{17} (**Σχήμα 3.3.9.β**). Ακολούθησε σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης των υποκαταστατών L_{11} και L_{15} μεταξύ τους για διαλύματα συγκέντρωσης 10^{-4} M (**Σχήμα 3.3.10**)

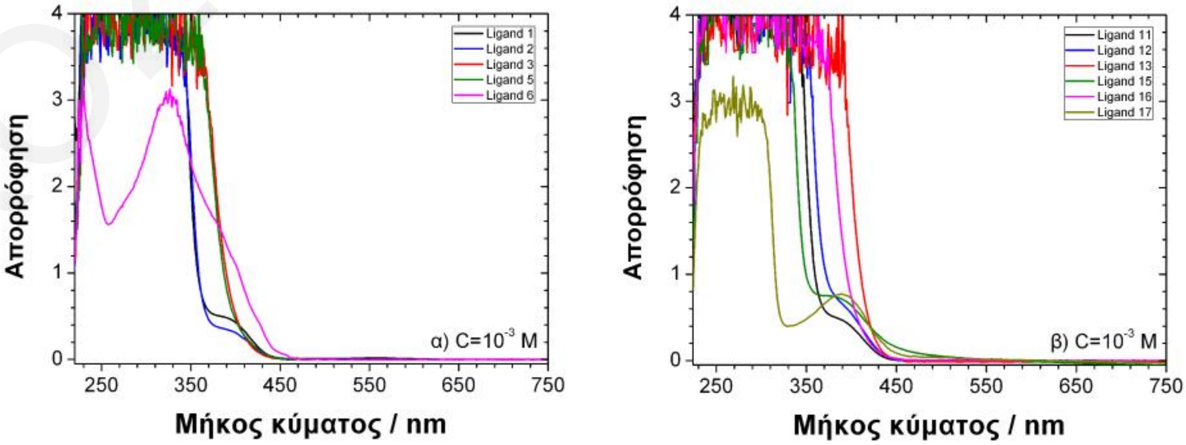


Σχήμα 3.3.10: Φάσματα απορρόφησης συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2) των τριαζινικών υποκαταστατών L_{11} και L_{15} και σύγκριση μεταξύ τους.

Παρατηρείται πως η αντικατάσταση του βενζυλικών δακτυλίων του υποκαταστάτη L_{11} με αντίστοιχους πυριδινικούς δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στο φάσμα της ένωσης. Μοναδική διαφορά αποτελεί η μικρή μετατόπιση της κορυφής υψηλής ενέργειας που οφείλεται στην $\pi\rightarrow\pi^*$ ηλεκτρονιακή μετάπτωση των βενζυλικών και πυριδινικών αρωματικών συστημάτων αντίστοιχα. Συγκεκριμένα το μέγιστο της κορυφής αυτής εμφανίζεται στα 231 και 244nm στις τριαζίνες L_{11} και L_{15} αντίστοιχα.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί η εμφάνιση μίας πολύ μικρής σε ένταση κορυφής απορρόφησης (χαμηλή τιμή ε), η οποία παρουσιάζεται στα φάσματα των περισσότερων ελεύθερων υποκαταστατών της εργασίας, στην περιοχή μεταξύ 392─396nm. Ωστόσο, η συγκεκριμένη κορυφή γίνεται διακριτή μόνο στις υψηλές συγκεντρώσεις των τριαζινικών ενώσεων. Αντίθετα η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται στα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων, παρά τη ικανότητα των τελευταίων να απορροφούν περισσότερη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (παρουσία περισσότερων φωτοευαίσθητων ομάδων ανά mole, μεγαλύτερες τιμές ε). Αυτό οφείλεται στη μετατόπιση των υπολοίπων, μεγαλύτερων σε ένταση κορυφών απορρόφησης προς μεγαλύτερους κυματάριθμους. Αποτέλεσμα είναι να πραγματοποιείται αλληλοεπικάλυψη της μικρής σε ένταση κορυφής απορρόφησης στα 392─396nm.

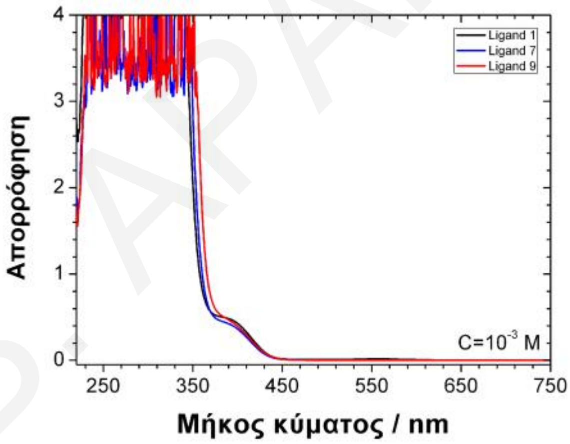
Στο **Σχήμα 3.3.11** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα απορρόφησης, υψηλής συγκέντρωσης των ελεύθερων τριαζινικών υποκαταστατών L_1–L_6 και L_{11}–L_{17}, που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διδακτορική εργασία. Από τη σύγκριση των φασμάτων μεταξύ τους, παρατηρείται πως οι υποκαταστάτες L_3 και L_{13} δεν εμφανίζουν την κορυφή στα 392─396nm. Αυτό αποδίδεται στην αλληλοεπικάλυψη της συγκεκριμένης κορυφής από τα μέγιστα απορρόφησης που εμφανίζονται στα 338nm και 342nm για τις ενώσεις L_3 και L_{13} αντίστοιχα.



Σχήμα 3.3.11: Φάσματα απορρόφησης υψηλής συγκέντρωσης των τριαζινικών υποκαταστατών α) L_1–L_6 και β) L_{11}–L_{17} και σύγκριση μεταξύ τους (CH_2Cl_2).

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι τριαζινικοί υποκαταστάτες L_5 και L_{16}. Συγκεκριμένα η αντικατάσταση των βενζυλικών δακτυλίων με τα ναφθαλενικά αρωματικά συστήματα στις συγκεκριμένες ενώσεις, προκαλεί τη μετατόπιση όλων των μεγίστων απορρόφησης προς μεγαλύτερους κυματάριθμους, μέχρι 30nm. Αποτέλεσμα είναι να επικαλύπτεται η πολύ μικρή σε ένταση κορυφή απορρόφησης στα 392─396nm από τις υπόλοιπες ισχυρές κορυφές του φάσματος.

Ακόμη από το **Σχήμα 3.3.12** παρατηρείται επίσης πως η αντικατάσταση του δακτυλίου της πυριδίνης του L_1 με τον αντίστοιχο της πυραζίνης στον L_7, καθώς και αυτόν της κινολίνης στον L_9 δεν επηρεάζει την κορυφή που εμφανίζεται στα 392─396nm. Η μικρή σε ένταση αυτή κορυφή απορρόφησης οφείλεται σύμφωνα με τις θεωρητικές μελέτες (Κεφάλαιο 3.6) στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση $\sigma p_{(\tau\rho\iota\alpha\zeta.)} \rightarrow \pi p_{(\tau\rho\iota\alpha\zeta.)}$, η οποία πραγματοποιείται στον εσωτερικό του τριαζινικού δακτυλίου. Όπως και στα πειραματικά φάσματα απορρόφησης η κορυφή αυτή εμφανίζεται με πολύ μικρή ισχύ ταλαντωτή (*f*, oscillator strength. Από την ίδια μελέτη παρατηρήθηκε επίσης, πως σε όλους τους υποκαταστάτες της εργασίας εμφανίζεται μεταξύ 415–425nm.



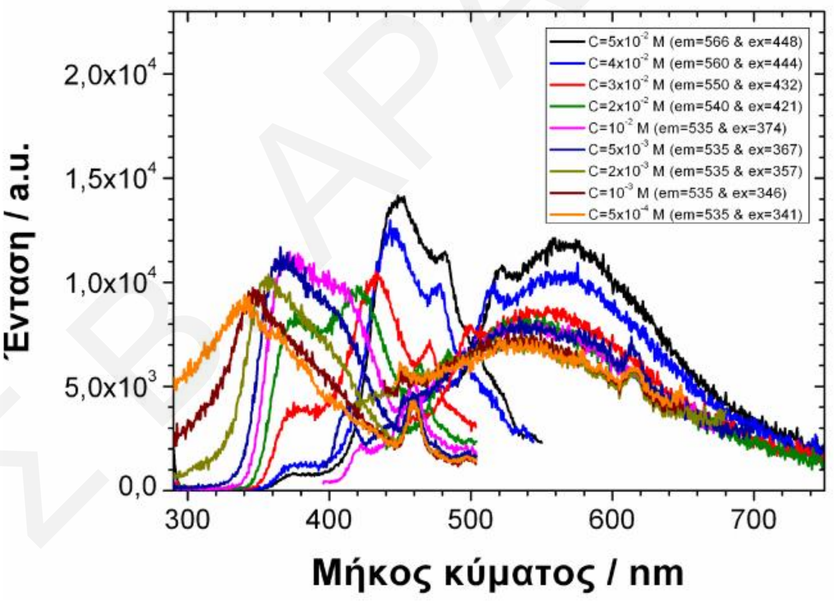
Σχήμα 3.3.12: Φάσματα απορρόφησης υψηλής συγκέντρωσης των υποκαταστατών L_1, L_7 και L_9.

3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ-ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΥ

3.4.1 Φασματοσκοπια φθορισμου των υποκαταστατων (Fluorescence)

Αρχικά μελετήθηκαν οι φωτοφυσικές ιδιότητες των τριαζινικών υποκαταστατών της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Για τον λόγο αυτό λήφθηκαν τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των τριαζινικών ενώσεων, τα οποία στη συνέχεια συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα φάσματα των λανθανιδικών συμπλόκων. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως όλοι οι υποκαταστάτες που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής παρουσίαζαν πολύ χαμηλή φωταύγεια με αποτέλεσμα να είναι αρκετά δύσκολος ο χαρακτηρισμός τους. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί ο οργανικός υποκαταστάτης L_3, ο οποίος εμφανίζει ενισχυμένες φωτοφυσικές ιδιότητες σε σύγκριση πάντα με τα υπόλοιπα τριαζινικά παράγωγα.

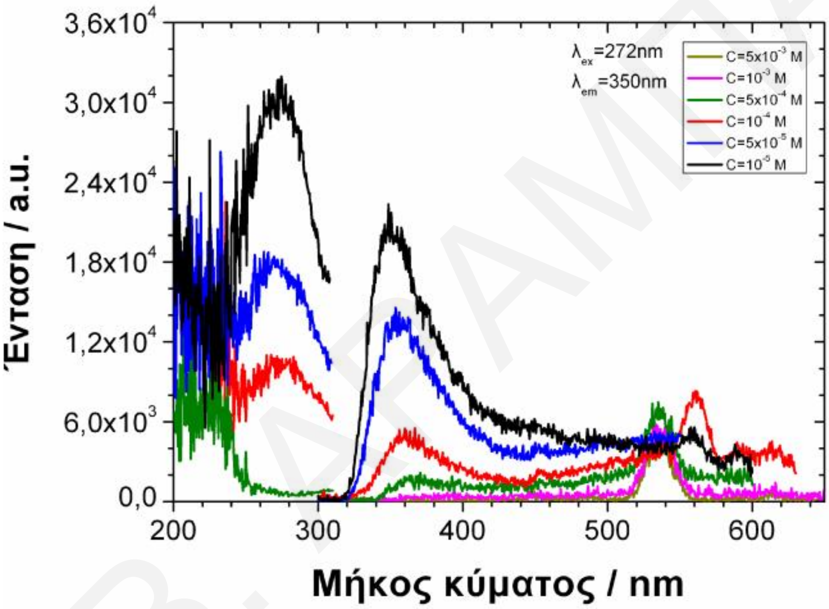
Στο **Σχήμα 3.4.1** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 σε εύρος συγκεντρώσεων 5×10^{-2}–5×10^{-4} M. Παρατηρείται πως αλλαγή της συγκέντρωσης του υπό μελέτη διαλύματος επιφέρει σημαντικές αλλαγές στα φάσματα, επηρεάζοντας σε μεγαλύτερο βαθμό τα μέγιστα διέγερσης.



Σχήμα 3.4.1: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 σε εύρος συγκεντρώσεων 5×10^{-2}–5×10^{-4} M (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm).

Συγκεκριμένα αύξηση της συγκέντρωσης από 5×10^{-3} M σε 2×10^{-2} M οδηγεί σε ελάττωση της έντασης του μέγιστου διέγερσης που εμφανίζεται στα 357–376nm. Ταυτόχρονα προκύπτει ένα νέο μέγιστο διέγερσης σε πολύ μεγαλύτερους κυματαριθμούς σε σχέση με τις κορυφές απορρόφησης της ένωσης. Αυτή η μικρότερης ενέργειας κορυφή που εμφανίζεται στα 408–420nm οφείλεται στην παρουσία καινούργιων ενεργειακών επιπέδων. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση του μεγίστου διέγερσης από τα 420nm στα 448nm. Ταυτόχρονα παρατηρείται ελάττωση της έντασης της κορυφής διέγερσης που εμφανίζεται στα 357–376nm.

Επίσης, τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη εμφανίζονται μετατοπισμένα προς μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι κορυφές εκπομπής φαίνεται να επηρεάζονται σε μικρότερο βαθμό (μικρότερη μετατόπιση) σε σχέση με τα αντίστοιχα μέγιστα διέγερσης. Στη συνέχεια της εργασίας μελετήθηκαν τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 σε χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων (5×10^{-3}–5×10^{-4} M), τα οποία και παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.4.2**.

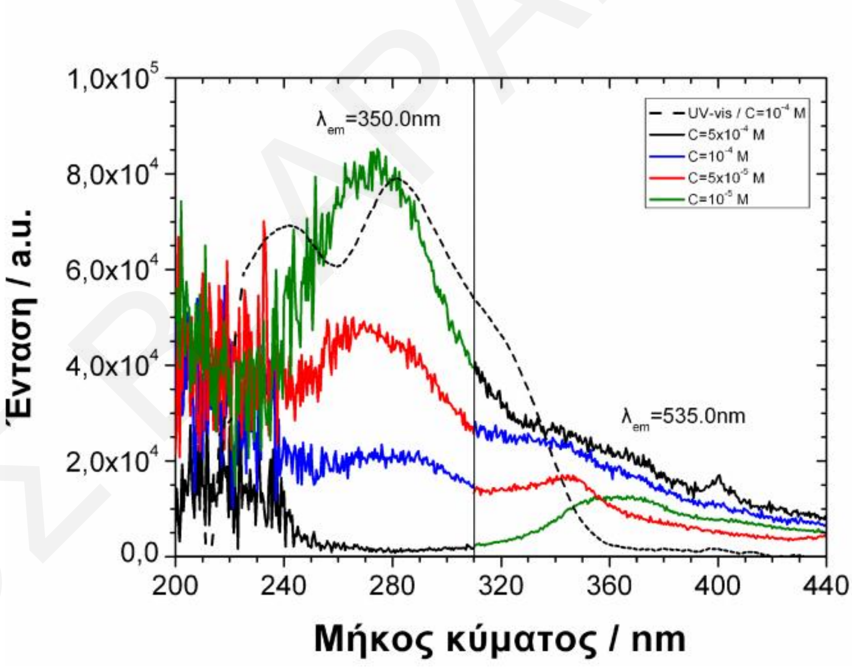


Σχήμα 3.4.2: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 σε εύρος συγκεντρώσεων 5×10^{-3}–10^{-5} M (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm).

Ένα πολύ σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται από τη σύγκριση της μελέτης μεταξύ των αραιών και πυκνών διαλυμάτων του υποκαταστάτη L_1 είναι η εμφάνιση δύο διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων εκπομπής στα αντίστοιχα φάσματα της ένωσης. Ειδικότερα διέγερση της ένωσης σε ένα μεγάλο εύρος μήκους κύματος και συγκέντρωσης, εμφάνισε δύο μέγιστα εκπομπής στα 350 και 512-566nm, αντίστοιχα (**Σχήμα 3.4.1** και **Σχήμα 3.4.2**). Αξιοσημείωτο είναι πως η κορυφή εκπομπής στα 350nm εμφανίζεται μόνο στις χαμηλές συγκεντρώσεις (10^{-5}–5×10^{-4} M, **Σχήμα 3.4.2**) και ύστερα από διέγερση του διαλύματος στα 272nm. Αντίθετα στα πιο πυκνά διαλύματα της υπό μελέτη τριαζίνης παρατηρείται η εμφάνιση ενός χαμηλότερου ενεργειακά μεγίστου εκπομπής στα 530nm, το οποίο μετατοπίζεται σταδιακά στα 566nm με την ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης (**Σχήμα 3.4.1**).

Όλα τα πιο πάνω αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν συγκρίθηκαν με παρόμοιες μελέτες της βιβλιογραφίας[128-130] σε οργανικούς υποκαταστάτες. Σύμφωνα με αυτές, αύξηση της συγκέντρωσης της υπό μελέτη ένωσης στο διάλυμα οδήγησε στο σχηματισμό νέων κορυφών διέγερσης, χαμηλότερης ενέργειας, η αναλογία των οποίων αυξάνεται σε σχέση με τις κορυφές του αραιού διαλύματος. Όπως αποδείχθηκε αυτό οφείλεται στη δημιουργία διμερών καθώς και μεγαλύτερης τάξης συσσωματωμάτων. Το συμπέρασμα που εξάγεται είναι πως η μετατόπιση των κορυφών διέγερσης στα φάσματα του υποκαταστάτη L_1, οφείλεται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (intermolecular interactions) και συγκεκριμένα στην ανάπτυξη π-π στοιβάδων.

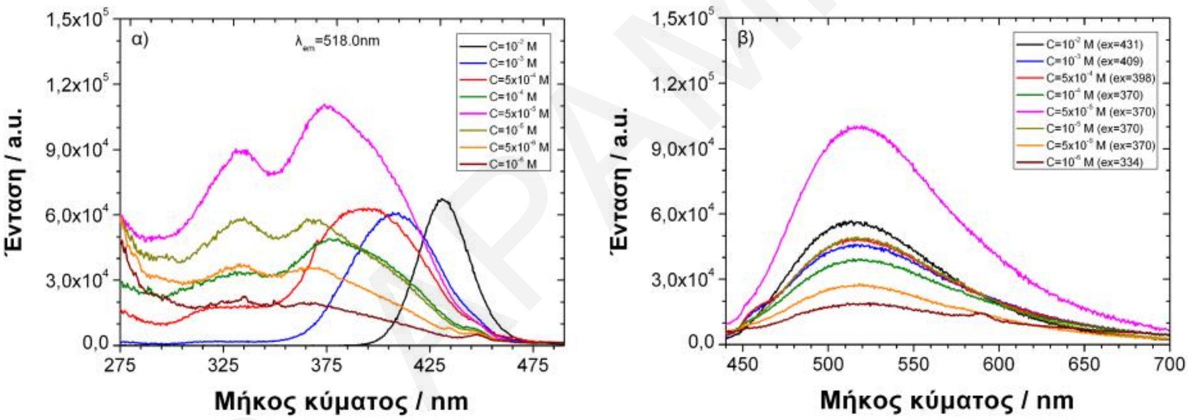
Στο **Σχήμα 3.4.3** συγκρίνεται το φάσμα απορρόφησης του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1, με τα φάσματα διέγερσης, χαμηλής συγκέντρωσης, σε μήκος κύματος εκπομπής 350 και 535nm αντίστοιχα. Τα δύο φάσματα εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα για τις συγκεντρώσεις από 10^{-5} M έως 10^{-4} M, υποδεικνύοντας πως σε αυτές τις τιμές συγκεντρώσεων κυρίαρχο είδος στο διάλυμα είναι το μονομερές του υποκαταστάτη.



Σχήμα 3.4.3: Σύγκριση του φάσματος απορρόφησης με τα φάσματα διέγερσης τεσσάρων συγκεντρώσεων του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος εκπομπής (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm).

Αντίθετα οι υψηλότερης ενέργειας κορυφές διέγερσης που παρατηρήθηκαν σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 10^{-4} M, οφείλονται στη μετατόπιση που προκαλείται από τις π–αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη. Συγκεκριμένα το μέγιστο διέγερσης που εμφανίζεται στα 341–376nm αποδίδεται στο σχηματισμό της διμερούς ένωσης, ενώ το μέγιστο στα 408–448nm είναι πιθανό να οφείλεται στη συσσωμάτωση περισσότερων από δύο μονομερών μονάδων του τριαζινικού υποκαταστάτη στο διάλυμα.

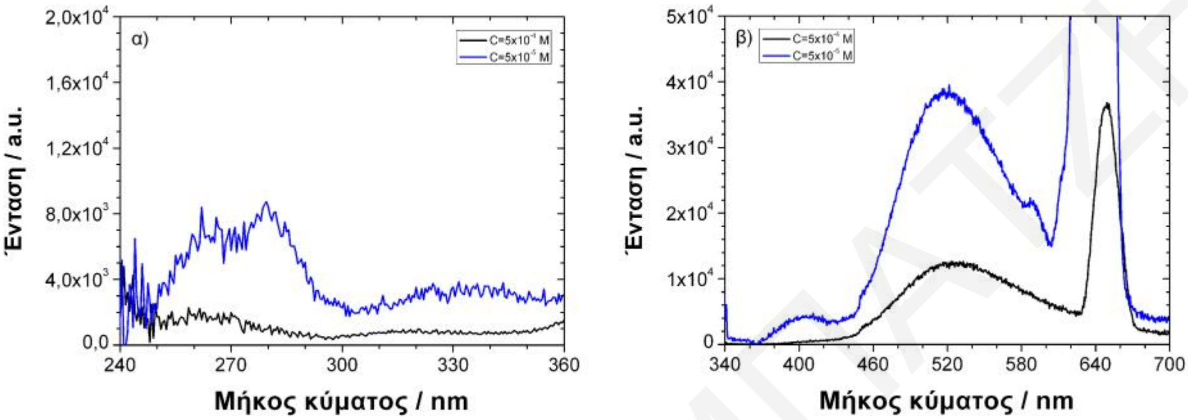
Παρόμοια μελέτη πραγματοποιήθηκε και για την τριαζίνη L_3. Στο **Σχήμα 3.4.4.**α που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης της ένωσης σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–10^{-6} M, ενώ στο **Σχήμα 3.4.4.β** τα φάσματα εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 σε ένα εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-6} M. Όπως και προηγουμένως, αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος μετατοπίζει σημαντικά τα μέγιστα διέγερσης. Συγκεκριμένα ελάττωση της συγκέντρωσης από 10^{-2} M σε 5×10^{-5} M μετατοπίζει το μέγιστο διέγερσης που εμφανίζεται στα 431–370nm ενώ ταυτόχρονα προκύπτει ένα νέο μέγιστο διέγερσης στα 334nm. Περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης δεν προκαλεί μετατόπιση του φάσματος διέγερσης. Ωστόσο επηρεάζεται η αναλογία των εντάσεων των κορυφών διέγερσης στα 370 και 334nm αντίστοιχα.



Σχήμα 3.4.4: Φάσματα α) διέγερσης και β) εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-6} M (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm).

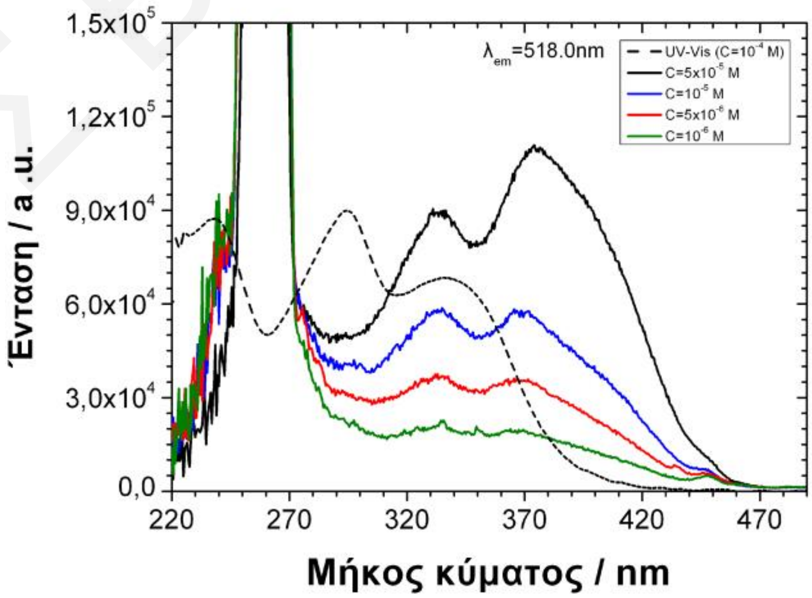
Ακόμη από τα φάσματα διέγερσης του υποκαταστάτη L_3 (**Σχήμα 3.4.5.α**), χαμηλής συγκέντρωσης και για μήκος κύματος εκπομπής τα 400nm παρατηρείται η εμφάνιση μίας κορυφής διέγερσης στα 280nm, η οποία είναι πιθανό να αντιστοιχεί στην εκπομπή της μονομερούς ένωσης. Η ένταση αυτής της κορυφής αυξάνεται με την ελάττωση της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη στο διάλυμα. Ωστόσο σε χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης δεν γίνεται διακριτή λόγω των ισχυρών αρμονικών κορυφών του οργάνου.

Αντίθετα οι κορυφές εκπομπής του υποκαταστάτη παρουσιάζουν ελάχιστη μετατόπιση στα μήκη κύματος για τις τιμές συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα τα φάσματα εκπομπής της ένωσης σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-6} M εμφάνισαν μία πλατιά κορυφή με μέγιστο μήκος κύματος τα 514–518nm. Ωστόσο, όπως και στην περίπτωση της τριαζίνης L_1, στα αραιά μόνο διαλύματα του υποκαταστάτη L_3, παρουσιάζεται μία δεύτερη κορυφή εκπομπής στα 390-400nm (**Σχήμα 3.4.5.β**, λ_{ex}=270-290nm). Από το **Σχήμα 3.4.5.β** παρατηρείται πως η ένταση αυτής της κορυφής είναι πολύ ασθενής, ωστόσο φαίνεται να ενισχύεται σε ένα μικρό βαθμό καθώς ελαττώνεται η συγκέντρωση του L_3. Αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στο μονομερές είδος της τριαζίνης, ενώ αντίθετα το μέγιστο εκπομπής στα 514–518nm στο σχηματισμό συσσωματωμάτων.



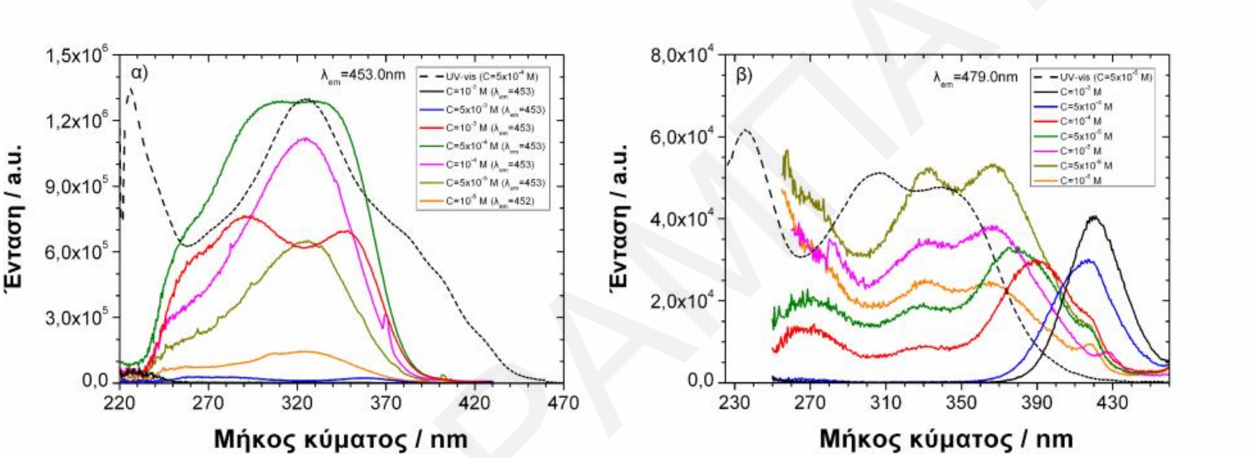
Σχήμα 3.4.5: Φάσματα α) διέγερσης και β) εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 στις συγκεντρώσεις 5×10^{-4} και 5×10^{-5} M (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm).

Για την ταυτοποίηση των κορυφών διέγερσης πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια της εργασίας σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης με τα αντίστοιχα φάσματα διέγερσης της ένωσης, τόσο στις υψηλές όσο και στις χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων. Από το **Σχήμα 3.4.6** παρατηρείται πως τα δύο είδη φασμάτων εμφανίζουν παρόμοιο αποτύπωμα μεταξύ τους για συγκεντρώσεις 10^{-6}–10^{-5} M. Αυτό υποδηλώνει πως σε αυτές τις τιμές συγκέντρωσης κυρίαρχο είδος στο διάλυμα είναι το μονομερές του υποκαταστάτη.



Σχήμα 3.4.6: Φάσμα απορρόφησης του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 και σύγκριση με τα φάσματα διέγερσης της ένωσης σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm).

Ανακεφαλαιώνοντας, παρατηρείται πως η αύξηση της συγκέντρωσης του υπό μελέτη διαλύματος για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 10^{-5} M οδηγεί σε μετατόπιση του φάσματος διέγερσης και συγκεκριμένα της κορυφής που εμφανίζεται στα 370nm προς υψηλότερες τιμές μήκους κύματος, ενώ ταυτόχρονα εξαφανίζεται το μέγιστο διέγερσης στα 334nm. Η μετατόπιση του φάσματος αποδίδεται στις πολύ ισχυρές π–stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη. Από τα πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως για C>10^{-4} M κυρίαρχα είδη στο διάλυμα είναι συσσωματώματα δύο ή και περισσότερων μονομερών μονάδων του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3. Παρόμοιες μελέτες πραγματοποιήθηκαν και για τους υποκαταστάτες L_6 και L_{13}, οι οποίοι παρουσίασαν την ίδια ακριβώς συμπεριφορά (**Σχήματα 3.4.7.α** και **β**).



Σχήμα 3.4.7: Φάσματα απορρόφησης και διέγερσης των τριαζινικών υποκαταστατών α) L_6 και β) L_{13} σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-5} M και 10^{-3}–10^{-5} M αντίστοιχα (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm).

3.4.2 Φασματοσκοπία φωσφορισμού των συμπλόκων (Luminescence)

Τα φάσματα εκπομπής των λανθανιδικών ιόντων στις νιτρικές ενώσεις {$Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$}, παρουσιάζουν ελάχιστη φωταύγεια. τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των f εσωτερικών τροχιακών, είναι απαγορευμένες λόγω συμμετρίας (Laporte forbidden). Ωστόσο, η ένταξη των τριαζινικών υποκαταστατών, προκαλεί ενίσχυση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων. Συγκεκριμένα, διέγερση των λανθανιδικών ενώσεων της παρούσας διδακτορικής διατριβής στην περιοχή όπου απορροφούν οι υποκαταστάτες, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ισχυρών κορυφών εκπομπής, χαρακτηριστικών για το κάθε λανθανιδικό ιόν.

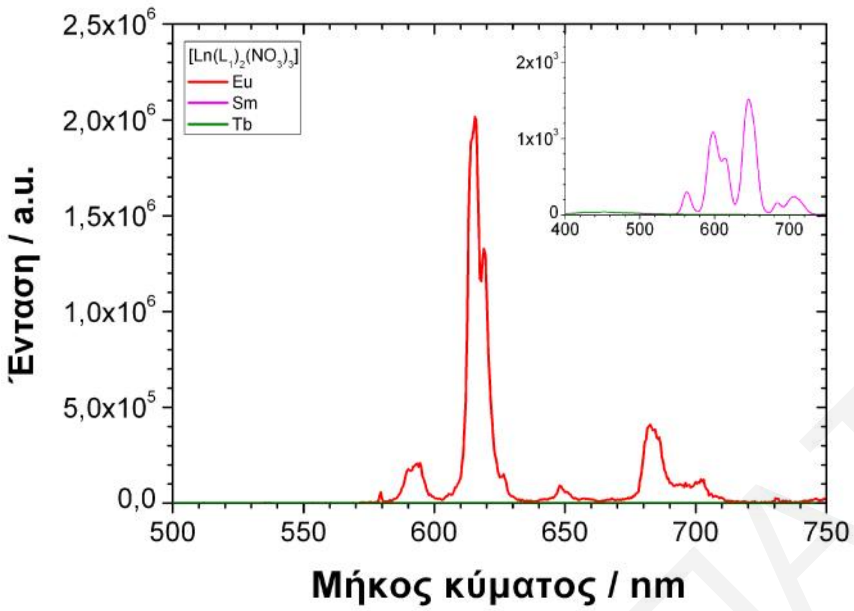
Ωστόσο από τη φασματοσκοπία απορρόφησης παρατηρήθηκε πως οι υποκαταστάτες της παρούσας διδακτορικής διατριβής δεν σχηματίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τις λανθανίδες. Αποτέλεσμα είναι να πραγματοποιείται ασθενής μεταφορά φορτίου προς το μεταλλικό κέντρο (charge transfer, LMCT). Από το πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως η μεταφορά ενέργειας προς το λανθανιδικό κέντρο πραγματοποιείται από τον εκάστοτε τριαζινικό υποκαταστάτη μέσω φαινομένου αντένας.

Σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής είναι γενικά αποδεκτό πως η μεταφορά ενέργειας πραγματοποιείται στις πλείστες των περιπτώσεων από την τριπλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση (T_1) του χρωμοφόρου μέσω μηχανισμών τύπου Dexter ή Förster.[131-133] Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό επιτρεπτές είναι οι μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται για |ΔJ|=0,1, όπου η τιμή του J αποτελεί το συνδυασμό της τροχιακής γωνιακής στροφορμής (L) με τη γωνιακή στροφορμή του σπιν (S) (J=L+S, L+S-1, L+S-2, …,|L-S|). Αντίθετα απαγορευμένες εμφανίζονται οι μεταπτώσεις για $J=0\rightarrow J'=0$. Τέλος, σύμφωνα με τον δεύτερο μηχανισμό επιτρεπτές μεταπτώσεις πραγματοποιούνται μόνο για |ΔJ|=2,4,6.

Τα φάσματα εκπομπής των λανθανιδικών συμπλόκων της εργασίας λήφθηκαν ύστερα από ακτινοβόληση του δείγματος, στο μήκος κύματος της μέγιστης διέγερσης του κάθε τριαζινικού υποκαταστάτη. Η ενέργεια που απορροφάται από τις χρωμοφόρες ομάδες ενός συμπλόκου, καταλήγει μέσω διεργασιών που δεν συνοδεύονται από ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας στα ενεργειακά επίπεδα συντονισμού του λανθανιδικού ιόντος. Αποδιέγερση στη βασική κατάσταση συνοδεύεται στις πλείστες των περιπτώσεων με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας (luminescence).

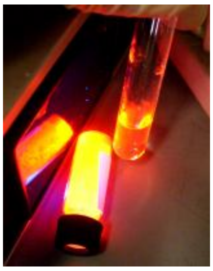
Ειδικότερα, η μεταφορά ενέργειας προς το τρισθενές μεταλλικό κέντρο πραγματοποιείται κυρίως από τις τριπλές καταστάσεις της εκάστοτε τριαζίνης, μέσω μηχανισμών Dexter, ενώ η απ’ ευθείας μεταφορά ενέργειας μέσω των απλών καταστάσεων είναι αμελητέα. Αυτό οφείλεται στην πολύ μεγάλη ενεργειακή διαφορά μεταξύ της χαμηλότερης, απλής διεγερμένης κατάστασης του κάθε υποκαταστάτη (S_1) και του ενεργειακού επιπέδου εκπομπής του μετάλλου [Eu(III)–$^5D_0$, Sm(III)–$^4G_{5/2}$, κ.ο.κ.]. Επιπρόσθετα η πολύ πιο γρήγορη εσωτερική διασταύρωση (intersystem crossing) που επιτυγχάνεται στην παρουσία ενός παραμαγνητικού λανθανιδικού ιόντος μεγάλου ατομικού βάρους, ελαττώνει σημαντικά τον πληθυσμό των S_1 καταστάσεων. Αποτέλεσμα είναι να μειώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό η πιθανότητα για απευθείας μεταφοράς ενέργειας από μία απλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση προς το μεταλλικό κέντρο[134].

Στο **Σχήμα 3.4.8** παρουσιάζονται τα φάσματα των συμπλόκων του Eu(III), Sm(III) και Tb(III) με τον τριαζινικό υποκαταστάτη L_1, ούτως ώστε είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους. Παρατηρείται πως τόσο το σύμπλοκο του Sm(III) όσο και του Tb(III), παρουσιάζουν χαμηλή έως μηδαμινή φωταύγεια σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα εκπομπής του Eu(III), ως αποτέλεσμα της μη-ιδανικής ενεργειακής διαφοράς των ενεργειακών επιπέδων T_1—$^5D_0$ (**Σχήμα 3.4.10.α**).



Σχήμα 3.4.8: Φάσματα εκπομπής των συμπλόκων C_1 (κόκκινη γραμμή), C_{22} (ροζ γραμμή) και C_{24} (πράσινη γραμμή), συγκέντρωσης 10^{-3} M και σύγκριση μεταξύ τους (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

Ειδικότερα, το σύμπλοκο C_1 του Eu(III), το οποίο παρασκευάστηκε στην παρούσα εργασία εμφάνισε στο φάσμα εκπομπής του (**Σχήμα 3.4.8**) τις χαρακτηριστικές, οξείες κορυφές, στα 580nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_0$), 594nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_1$), 615nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$), 650nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_3$) και 684nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_4$). Οι κορυφές αυτές οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των εσωτερικών f τροχιακών του τρισθενούς ευρωπίου. Ο χαρακτήρας της κάθε ηλεκτρονιακής μετάπτωσης διαφέρει. Συγκεκριμένα οι μεταπτώσεις $^5D_0\rightarrow{}^7F_0$, $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ και $^5D_0\rightarrow{}^7F_4$ έχουν χαρακτήρα ηλεκτρικού διπόλου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι εντάσεις τους να παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ευαισθησία στο ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσεται γύρω από το ιόν του τρισθενούς ευρωπίου λόγω της ένταξης του υποκαταστάτη. Επίσης επηρεάζονται σημαντικά και από τη γεωμετρία των υποκαταστατών. Αντίθετα η ηλεκτρονιακή μετάπτωση $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ έχει χαρακτήρα μαγνητικού διπόλου, με αποτέλεσμα να μην εξαρτάται από το κρυσταλλικό πεδίο των υποκαταστατών. Τέλος η μετάπτωση $^5D_0\rightarrow{}^7F_3$ παρουσιάζει χαρακτήρα τόσο ηλεκτρικού όσο και μαγνητικού διπόλου, ωστόσο η ένταση της καθορίζεται από το χημικό περιβάλλον του υποκαταστάτη. Η πρώτη κορυφή που παρατηρείται στα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων Eu(III) της εργασίας βρίσκεται στα 580nm και αντιστοιχεί στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση $^5D_0\rightarrow{}^7F_0$. Η ένταση της συγκεκριμένης κορυφής είναι πολύ ασθενής, καθώς είναι απαγορευμένη ($J=0\rightarrow J'=0$). Ωστόσο γίνεται μερικώς επιτρεπτή λόγω σύζευξης των J καταστάσεων στη βασική κατάσταση. Σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν η κορυφή που οφείλεται στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση $^5D_0\rightarrow{}^7F_0$ εμφανίζεται ως απλή (δεν σχάζεται, καθώς το 2J+1 ισούται με τη μονάδα), υποδηλώνοντας την παρουσία ενός μόνο είδους ιόντων Eu(III) για την κάθε ένωση, τα οποία έχουν την ίδια συμμετρία καθώς και το ίδιο χημικό περιβάλλον. Η παρουσία της αποτελεί επίσης ένα πολύ καλό διαγνωστικό παράγοντα για την κρυσταλλικότητα και καθαρότητα ενός συμπλόκου. Η μεγαλύτερη σε ένταση κορυφή, χαρακτηριστική του φωσφορισμού του ευρωπίου είναι η τρίτη μετάπτωση ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), στα 615nm, η οποία είναι υπεύθυνη για το έντονο κόκκινο χρώμα που παρουσιάζουν οι ενώσεις του ευρωπίου που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας (**Σχήμα 3.4.9**).



Σχήμα 3.3.9: Χαρακτηριστικό έντονο κόκκινο χρώμα που οφείλεται στην εκπομπή συμπλόκων του Eu(III). Φωσφορισμός του κρυσταλλικού στερεού καθώς και διαλύματος ακετονιτριλίου της ένωσης $[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]$ ύστερα από διέγερση σε λάμπα UV (365nm).

Η κορυφή αυτή χαρακτηρίζεται ως υπερευαίσθητη (hypersensitive), ενώ η πολύ μεγάλη έντασή της (I) σε συνδυασμό με τη μικρή ένταση που παρουσιάζει η ηλεκτρονιακή μετάπτωση $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, υποδηλώνει τη χαμηλή συμμετρία του τρισθενούς ιόντος ευρωπίου στο σύμπλοκο[109,135-137]. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την κρυσταλλική δομή της ένωσης, που παρατηρήθηκε ότι κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα με ομάδα χώρου *P–1*. Να σημειωθεί πως κάθε ένωση της εργασίας παρουσιάζει διαφορετική τιμή του λόγου $a = \frac{I_{^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}}{I_{^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}}$, λόγω του διαφορετικού χημικού περιβάλλοντος γύρω από το μεταλλικό κέντρο.[138,139] Η τιμή του α για το σύμπλοκο C_1 υπολογίστηκε στα 9.78 ± 0.06. Στον **Πίνακα 3.4.1** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές του λόγου α για κάθε σύμπλοκο. Επίσης αναγράφεται το κρυσταλλικό σύστημα των ενώσεων, η δομή των οποίων χαρακτηρίστηκε από περίθλαση ακτίνων Χ, ούτως ώστε να γίνεται συσχέτιση μεταξύ τους.

Σε όλα τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων Eu(III) της παρούσας διδακτορικής διατριβής, παρατηρήθηκε η εμφάνιση περισσότερων κορυφών από τις αναμενόμενες. Αυτό οφείλεται στη διάσχιση των ^7F_J ενεργειακών επιπέδων λόγω του φαινομένου Stark. Σύμφωνα με αυτό κάθε φασματικός όρος σχάζεται σε 2J+1 ενεργειακές καταστάσεις στην παρουσία εξωτερικού στατικού ηλεκτρικού πεδίου (**Σχήμα 3.4.10.β,** ανάλογο του φαινομένου Zeeman που παρατηρείται στην παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου).

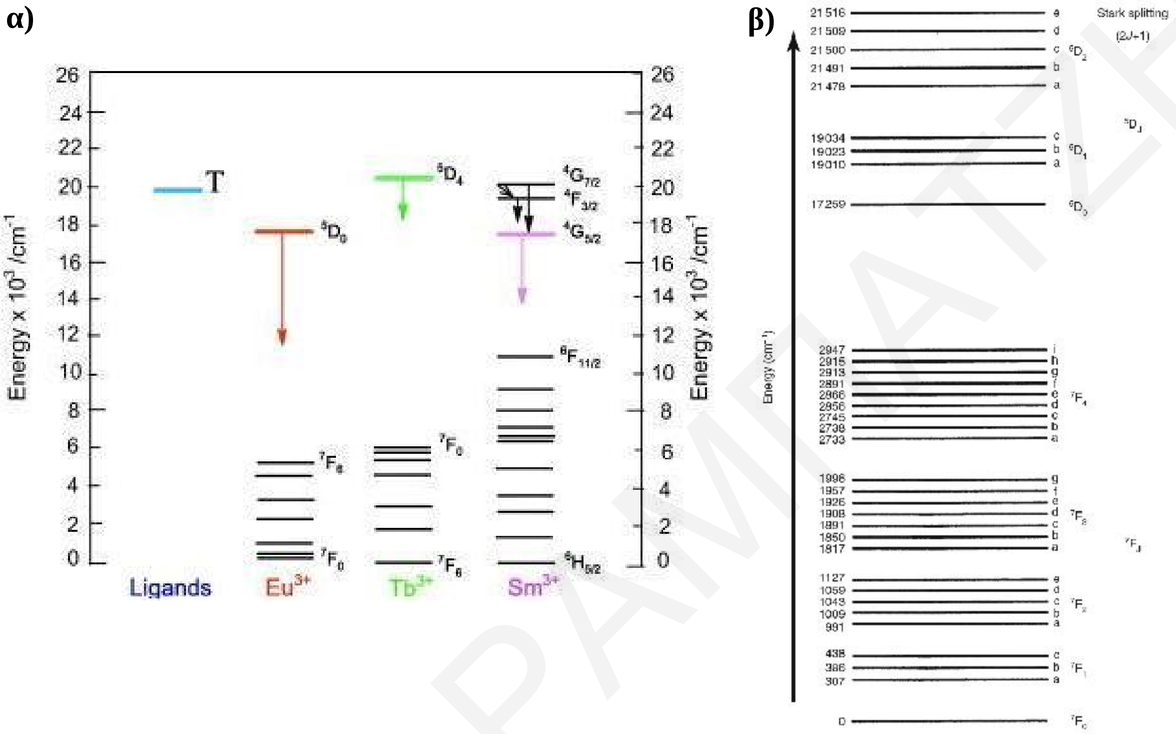
Αποτέλεσμα είναι να αυξάνονται οι φασματικές γραμμές των f→f ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων[140-142].

Πίνακας 3.4.1: Πειραματικές τιμές του λόγου (α) των σχετικών εντάσεων των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ και $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Σύμπλοκο	$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	Κρυσταλλικό σύστημα	Ομάδα χώρου
C_1	9.78 ± 0.06	Τρικλινές	*P–1*
C_2	9.78 ± 0.05	Τρικλινές	*P–1*
C_3	10.90 ± 0.06	Τρικλινές	*P–1*
C_5	-	Τρικλινές	*P–1*
C_6	3.08 ± 0.05	-	-
C_7	9.75 ± 0.04	Μονοκλινές	$P2_1/n$
C_9	5.27 ± 0.06	Μονοκλινές	*I2/a*
C_{11}	6.56 ± 0.03	Μονοκλινές	$P2_1/n$
C_{12}	6.75 ± 0.04	-	-
C_{13}	5.79 ± 0.04	-	-
C_{15}	5.19 ± 0.07	-	-
C_{17}	4.40 ± 0.06	-	-
C_{18}	4.12 ± 0.04	Μονοκλινές	$P2_1/n$
C_{21}	6.27 ± 0.05	-	-

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το σύμπλοκο του σαμαρίου Sm(III) με τον τριαζινικό υποκαταστάτη L_1 (**Σχήμα 3.4.8**) παρουσιάζει χαμηλή φωταύγεια σε σχέση με την αντίστοιχη ένωση του Eu(III). Ωστόσο στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου είναι ευδιάκριτες οι χαρακτηριστικές οξείες κορυφές στα 565, 605, 647 και 707nm αντίστοιχα, οι οποίες οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ (J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2). Η μεγαλύτερη σε ένταση κορυφή εμφανίζεται στα 647nm και είναι υπεύθυνη για την εκπομπή φωτός, ροζ χρώματος.

Τέλος τα φάσματα φωσφορισμού των ενώσεων του Tb(III) με την τριαζίνη L_1 (**Σχήμα 3.4.8**) δεν παρουσίασαν τη χαρακτηριστική κορυφή εκπομπής στα 545nm, γεγονός που παρέχει μία πρώτη εκτίμηση σχετικά με την τριπλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση του υποκαταστάτη [**Σχήμα 3.4.10**, Tb(III),18350cm^{-1}>$T_1(L_1)$>Eu(III),16300cm^{-1}]. Η χαμηλή φωταύγεια των ενώσεων του Sm(III) και του Tb(III) παρατηρήθηκε και κατά τη συμπλοκοποίηση με τους υπόλοιπους τριαζινικούς υποκαταστάτες της εργασίας. Για τον λόγο αυτό τα αποτελέσματα των φωτοφυσικών πειραμάτων αυτών των συμπλόκων δεν παρουσιάζονται στο κείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής.



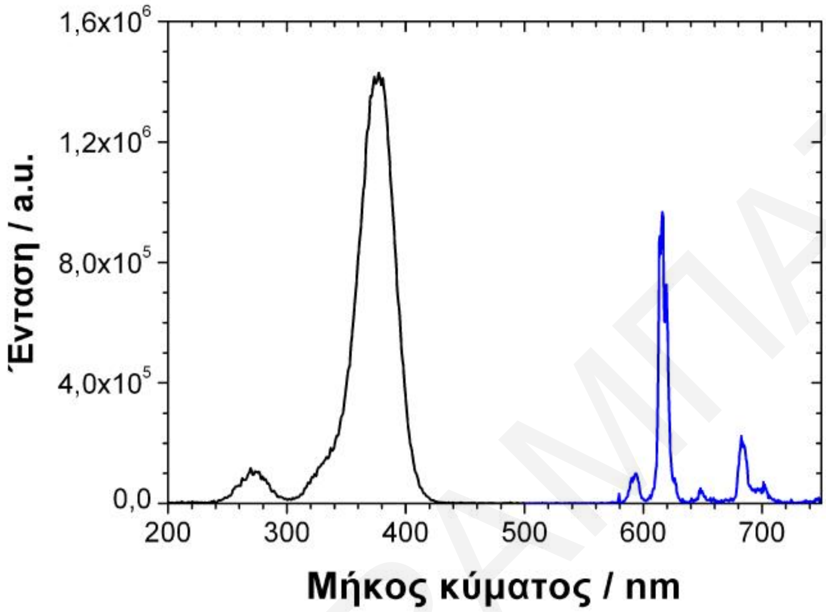
Σχήμα 3.4.10: α) Συσχέτιση των ενεργειακών επιπέδων συντονισμού των λανθανιδικών ιόντων Eu(III), Tb(III) και Sm(III) με την τριπλή διεγερμένη ($^3T_1$) ενεργειακή κατάσταση του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1. β) Ενεργειακό διάγραμμα της σχάσης (Stark splitting) των φασματικών όρων ^7F_J (J=0-4) και ^5D_J (J=0-2) Eu(III) για σύμπλοκο χαμηλής συμμετρίας.

3.4.2.1 Επίδραση της υποκατάστασης με ηλεκτραρνητικά/ές άτομα/ομάδες

Οι φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων του Eu(III) και η επίδραση της υποκατάστασης των βενζολικών ομάδων με p–Cl ή p–OCH_3 υποκατεστημένα βενζόλια, μελετήθηκαν με φασματοσκοπία φωσφορισμού και χρόνο ημιζωής.

Στο **Σχήμα 3.4.11** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής της p–Cl υποκατεστημένης ένωσης C_2, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M. Συγκεκριμένα, από το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου παρατηρείται η εμφάνιση μίας ισχυρής κορυφής διέγερσης στα 376nm, καθώς και μίας μικρότερης σε ένταση κορυφής στα 272nm. Το φάσμα εκπομπής της ένωσης παρουσιάζει όπως και το σύμπλοκο C_1 και τις πέντε χαρακτηριστικές f→f ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του Eu(III), στα 580nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_0$), 594nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_1$), 616nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$), 649nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_3$) και 684nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_4$) αντίστοιχα, με πιο έντονη την τρίτη μετάπτωση από το φασματικό όρο $^5D_0$ στο φασματικό όρο $^7F_2$. Ακόμη, ο λόγος

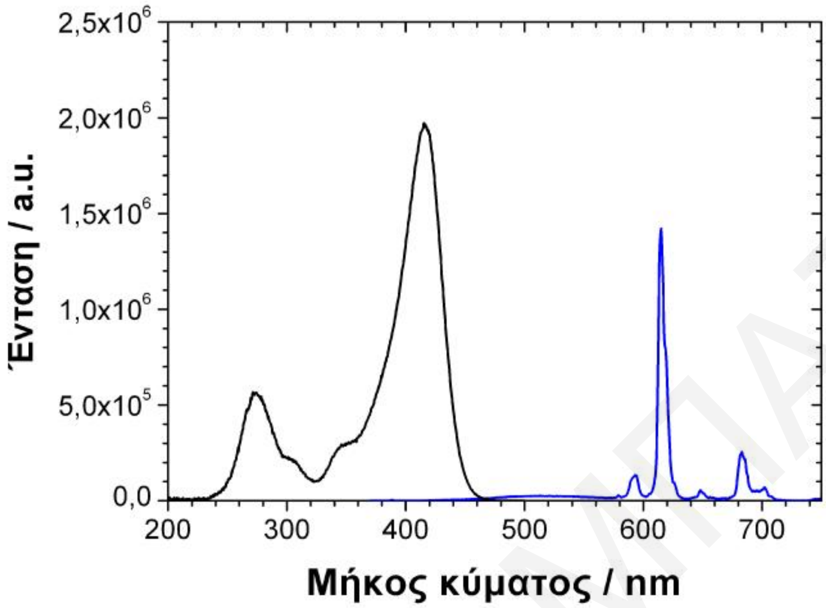
$a = \frac{I_{^5D_0 \rightarrow ^7F_2}}{I_{^5D_0 \rightarrow ^7F_1}}$ υπολογίστηκε στα 9.78 ± 0.05, τιμή η οποία συμφωνεί απόλυτα με την αντίστοιχη της ένωσης C_1. Αυτό οφείλεται στο ότι το Eu(III) βρίσκεται και στα δύο σύμπλοκα στο κέντρο ενός ασύμμετρου πεδίου ένταξης. Το χημικό περιβάλλον γύρω από το λανθανιδικό ιόν είναι παρόμοιο μέσα στο διάλυμα και για τις δύο ενώσεις.



Σχήμα 3.4.11: Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) του συμπλόκου C_2, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

Στο **Σχήμα 3.4.12** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του p–OCH_3 υποκατεστημένου συμπλόκου C_3, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M Στο φάσμα διέγερσης της ένωσης παρατηρείται η εμφάνιση δύο κορυφών διέγερσης στα 415nm (ισχυρή) και στα 274nm (ασθενής), καθώς και δύο ώμων διέγερσης στα 306 και 348nm αντίστοιχα. Στο φάσμα εκπομπής του συμπλόκου παρατηρείται και πάλι η εμφάνιση των πέντε f→f ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του Eu(III), με πιο έντονη την τρίτη μετάπτωση στα 615nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Επίσης, ο λόγος $a = \frac{I_{^5D_0 \rightarrow ^7F_2}}{I_{^5D_0 \rightarrow ^7F_1}}$ υπολογίστηκε στα 10.90 ± 0.06. Η τιμή αυτή είναι λίγο μεγαλύτερη σε σχέση με τις ενώσεις C_1 και C_2, ωστόσο δεν διαφέρει σημαντικά. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό χημικό περιβάλλον του μεταλλικού κέντρου ευρωπίου στο συμπλόκο C_3 σε σχέση με τα C_1 και C_2 (διάλυμα, C=2×10^{-4} M), πιθανόν λόγω της p–υποκατάστασης.[138,139]

Στο φάσμα εκπομπής της ένωσης παρατηρείται επίσης η εμφάνιση μίας ευρείας κορυφής με μέγιστο στα 516nm. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των ελεύθερων τριαζινικών υποκαταστατών, η κορυφή αυτή οφείλεται στο φθορισμό του υποκαταστάτη. Αποτέλεσμα είναι να μην επιτυγχάνεται το ίδιο αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας στο σύμπλοκο C_3 [L_3□Eu(III)], σε σχέση με τις ενώσεις C_1 και C_2.

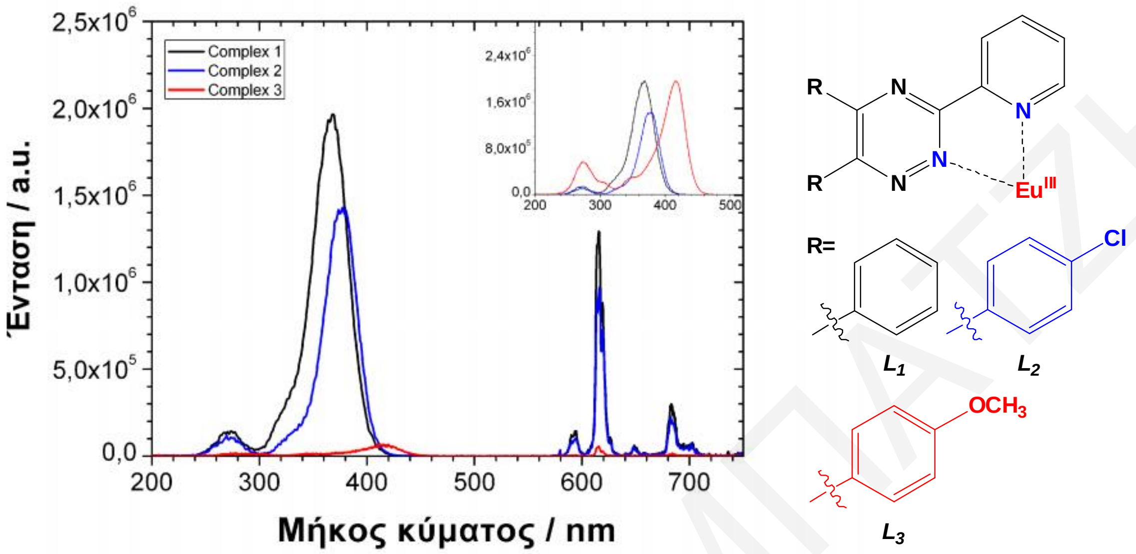


Σχήμα 3.4.12: Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) του συμπλόκου C_3, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=2.00nm & em.slit=2.00nm).

Στο **Σχήμα 3.4.13** παρουσιάζονται τα φάσματα φωσφορισμού και διέγερσης των ενώσεων C_1, C_2 και C_3, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους. Παρατηρείται πως η υποκατάσταση με άτομα χλωρίου ελαττώνει την ένταση φωσφορισμού του συμπλόκου. Αξιοσημείωτο ενδιαφέρον παρουσιάζει το φάσμα διέγερσης της ένωσης C_2, το οποίο εμφανίζεται μετατοπισμένο προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς κατά 8nm σε σχέση με το φάσμα του συμπλόκου C_1.

Η υποκατάσταση των p–πρωτονίων των βενζολικών ομάδων με ηλεκτραρνητικά άτομα χλωρίου στο σύμπλοκο C_2 προκαλεί μετατόπιση (red shift) των κορυφών διέγερσης (~8-9nm) και απορρόφησης (~5nm) αντίστοιχα σε σχέση με την ένωση C_1, υποδηλώνοντας την παρουσία χαμηλότερων απλών διεγερμένων ενεργειακών επιπέδων στη συγκεκριμένη ένωση της εργασίας. Ανάλογη μείωση της ενέργειας αναμένεται και στις τριπλών διεγερμένες καταστάσεις του συμπλόκου. Καθώς, σύμφωνα με δημοσιευμένες μελέτες της βιβλιογραφίας, έχει παρατηρηθεί πως η προσθήκη ατόμων χλωρίου (–Cl) καθώς και μέθοξυ-ομάδων ($–OCH_3$) σε οργανικές ενώσεις, προκαλεί μείωση της ενέργειας των απλών (S_1) και τριπλών (T_1) διεγερμένων καταστάσεων[124,125,143]. Ωστόσο ο πειραματικός προσδιορισμός των ενεργειακών επιπέδων T_1 δεν πραγματοποιήθηκε με επιτυχία λόγω της πολύ χαμηλής φωταύγειας που παρουσιάζουν τα φάσματα εκπομπής των υποκαταστατών.

Η ελάττωση της έντασης της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ για την ένωση C_2 είναι πιθανό να οφείλεται σε μηχανισμούς απόσβεσης της ενέργειας (back transfer) λόγω της μείωσης της ενέργειας των S_1 και T_1 ενεργειακών καταστάσεων.

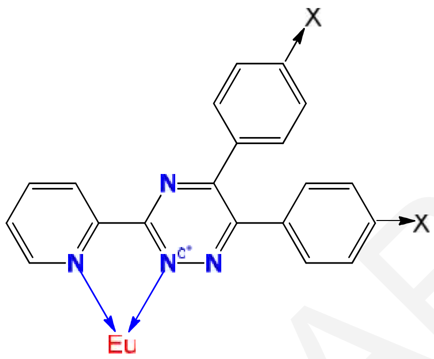


Σχήμα 3.4.13: Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_1, C_2, C_3. Στο σχήμα πάνω δεξιά παρουσιάζεται το φάσμα διέγερσης της ένωσης C_3 με ex. & em. slit=2.00nm, ούτως ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους ($C=2\times10^{-4}$ M).

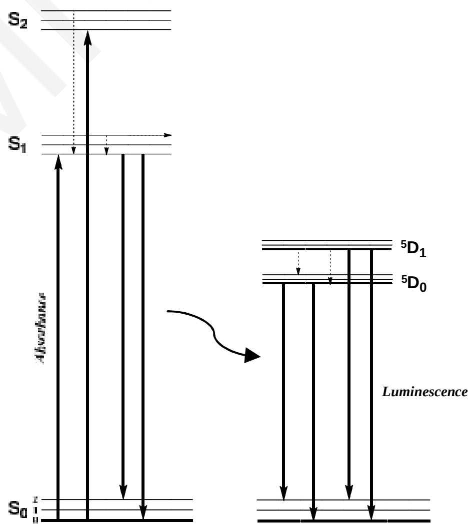
Το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου C_3 παρουσιάζει τη χαμηλότερη φωταύγεια από τη σειρά των ενώσεων C_1, C_2 και C_3. Η ένταξη δύο μέθοξυ-ομάδων στους βενζυλικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα τη προσθήκη νέων ενεργειακών καταστάσεων, πολύ χαμηλής ενέργειας. Η ύπαρξη των τελευταίων επιβεβαιώνεται από τη εμφάνιση κορυφών απορρόφησης και διέγερσης σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς από τις αντίστοιχες κορυφές του συμπλόκου C_1, για διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης. Συγκεκριμένα για διάλυμα 2×10^{-4} M το μέγιστο διέγερσης του C_3 εμφανίζεται στα 415nm, ενώ της ένωσης C_1 στα 366nm. Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν για το σύμπλοκο C_2, εξάγεται το συμπέρασμα πως τα χαμηλής ενέργειας επίπεδα του C_3 συμβάλλουν στην απόσβεση του φωσφορισμού.

Η επιβεβαίωση για τη συμμετοχή των τελευταίων σε διεργασίες αποδιέγερσης της ενέργειας που απορροφάται από τα αρωματικά συστήματα του συμπλόκου, γίνεται από την παρουσία της κορυφής εκπομπής στα 516nm (**Σχήμα 3.4.12**). Η κορυφή αυτή όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οφείλεται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του υποκαταστάτη. Επιπρόσθετα το φάσμα διέγερσης του C_3, για μήκος κύματος εκπομπής τα 516nm, ταυτίζεται απολύτως με το αντίστοιχο φάσμα διέγερσης της ένωσης, όταν μήκος κύματος εκπομπής είναι τα 616nm (μετάπτωση $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Από τα πιο πάνω γίνεται κατανοητό πως η διέγερση του C_3 στα 415nm έχει ως αποτέλεσμα το φωσφορισμό της ένωσης τόσο μέσω των f ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων Eu(III), όσο και μέσω ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του υποκαταστάτη.

Επιπρόσθετα, από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρατηρείται πως η ένταξη των ατόμων χλωρίου και σε μεγαλύτερο βαθμό των μέθοξυ-ομάδων, ελαττώνουν την ισχύ των δεσμών μεταξύ του μεταλλικού κέντρου με τα τριαζινικά άτομα αζώτου του υποκαταστάτη (**Σχήμα 3.4.14**). Στο σύμπλοκο C_1 η μέση τιμή στο μήκος δεσμού Eu(III)–$N_{τριαζίνης}$ βρέθηκε ίση με 2.567(3) Å, ενώ στις ενώσεις C_2 και C_3 υπολογίστηκε στα 2.576(14) και 2.588(5) Å αντίστοιχα. Η αύξηση της απόστασης μεταξύ του μεταλλικού κέντρου με τα άτομα δότες αζώτου αναμένεται να οδηγήσει σε ασθενέστερη αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο. Αποτέλεσμα είναι να πραγματοποιείται μικρότερη μεταφορά ενέργειας προς ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του Eu(III), ελαττώνοντας έτσι τη φωταύγεια των συμπλόκων C_2 και C_3.

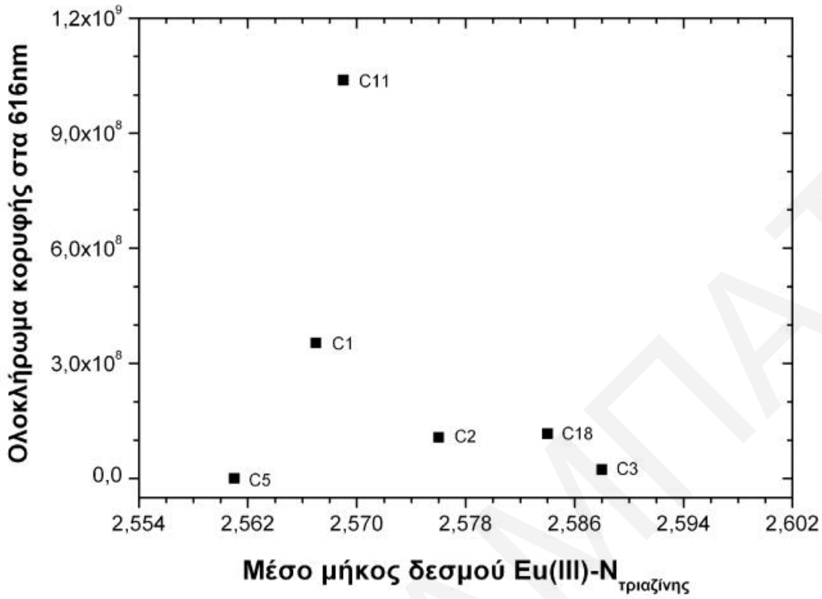


Δεσμός	**C_1 (Å)**	**C_2 (Å)**	**C_3 (Å)**
Eu(III)—$N_{τριαζίνης}$	2.567(3)	2.576(14)	2.588(5)
Eu(III)—$N_{πυριδύλ}$	2.580(3)	2.579(14)	2.583(5)



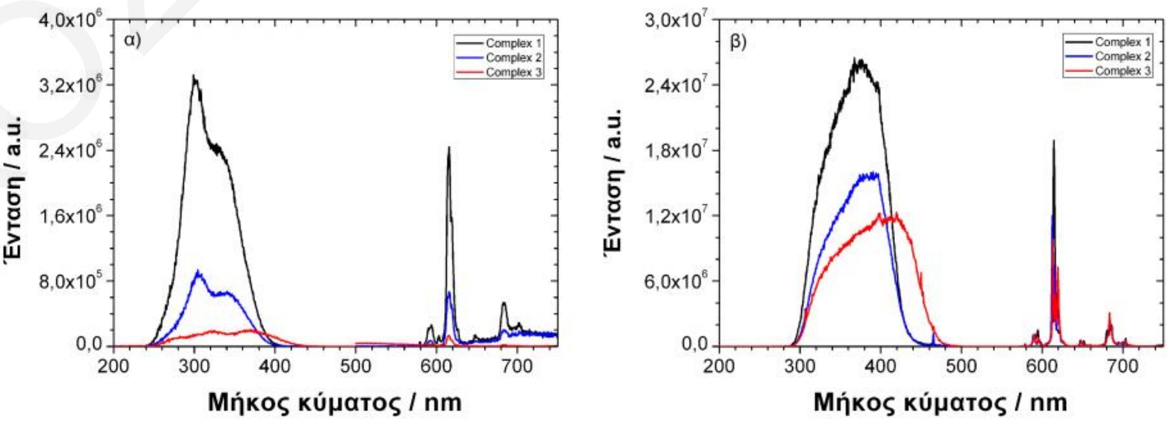
Σχήμα 3.4.14: Επίδραση των δεσμών μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και των τριαζινικών υποκαταστατών στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων.

Στο **Σχήμα 3.4.15** αποτυπώνεται η συσχέτιση της έντασης της φωταύγειας των συμπλόκων C_1, C_2, C_3, C_5, C_{11} και C_{18} της εργασίας με το μέσο μήκος του δεσμού μεταξύ του μεταλλικού κέντρου ευρωπίου και των ατόμων αζώτου του τριαζινικού δακτυλίου του εκάστοτε υποκαταστάτη. Παρατηρείται πως γενικά η μείωση της απόστασης Eu(III)–$N_{τριαζίνης}$ προκαλεί όπως είναι αναμενόμενο ενίσχυση της έντασης της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ του συμπλόκου. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην αυξημένη μεταφορά ενέργειας από το δότη (τριαζίνη) προς το δέκτη [$^5D_0$ του Eu(III)], λόγω της αποτελεσματικότερης αλληλοεπικάλυψης που επιτυγχάνεται. Ωστόσο η απόσταση μεταξύ του μετάλλου με τα άτομα δότες N, δεν αποτελεί το μοναδικό παράγοντα ενίσχυσης της φωταύγειας μίας ένωσης. Για το λόγο αυτό το σύμπλοκο C_5 της εργασίας, παρά την πολύ ισχυρή δέσμευσή με το Eu(III), δεν παρουσιάζει τον ανάλογο φωσφορισμό. Η απόκλιση της συγκεκριμένης ένωσης οφείλεται όπως θα αναφερθεί σε επόμενη ενότητα σε μηχανισμούς απόσβεσης της ενέργειας που μεταφέρεται από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση του υποκαταστάτη L_5 προς το μεταλλικό κέντρο του Eu(III) (back-transfer).



Σχήμα 3.4.15: Διάγραμμα συσχέτισης της φωταύγειας των συμπλόκων C_1, C_2, C_3, C_5, C_{11} και C_{18} με το μέσο όρο της απόστασης του δεσμού Eu(III)–$N_{τριαζίνης}$.

Τα μέγιστα διέγερσης και των τριών συμπλόκων του Eu(III) που αναφέρθηκαν πιο πάνω, εμφανίζονται σε πολύ διαφορετικές τιμές σε σχέση με τις κορυφές απορρόφησης. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μετατόπιση των κορυφών διέγερσης προς μικρότερους κυματαριθμούς στα διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης (10^{-5} M) των ενώσεων. Στο **Σχήμα 3.4.16.α** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης χαμηλής συγκέντρωσης των συμπλόκων C_1, C_2 και C_3.



Σχήμα 3.4.16: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής των μονοχηλικά ενταγμένων συμπλόκων C_1, C_2 και C_3 α) σε συγκέντρωση 10^{-5} M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm) και β) στη στερεά κατάσταση (ex.slit=0.20nm & em.slit=0.20nm).

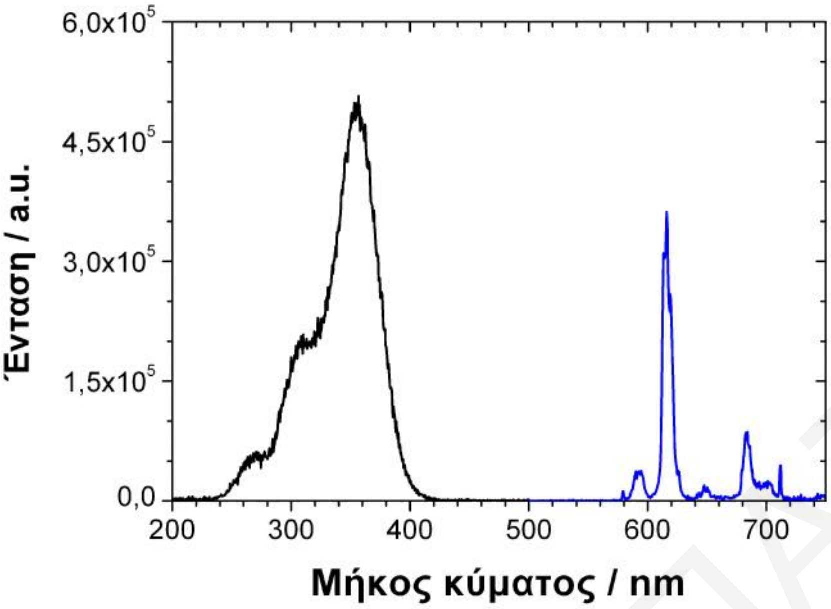
Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί πως η διαφορά στα μήκη κύματος των κορυφών διέγερσης μεταξύ διαφορετικών συμπλόκων της ίδιας συγκέντρωσης, παραμένει περίπου ίδια για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Αποκλίσεις μεγαλύτερες των 5nm παρατηρούνται στα διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης ($C>10^{-3}$ M). Η επίδραση της συγκέντρωσης στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων της εργασίας θα μελετηθεί εις βάθος σε επόμενη ενότητα.

Στο **Σχήμα 3.4.16.β** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των ενώσεων C_1, C_2 και C_3 στη στερεά κατάσταση. Όπως ακριβώς και στο διάλυμα, μεγαλύτερη φωταύγεια παρατηρείται στο σύμπλοκο C_1. Ακολουθεί η ένωση C_2, ενώ χαμηλότερη φωταύγεια εμφανίζει το σύμπλοκο C_3 με τις μέθοξυ-ομάδες. Αξιοσημείωτο είναι πως η ένωση C_3 σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στο διάλυμα, εμφανίζει αρκετά έντονη φωταύγεια. Η πολύ χαμηλή ένταση της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ του συμπλόκου C_3 στο διάλυμα (**Σχήμα 3.4.13**), είναι πιθανό να οφείλεται στα μόρια του νερού τα οποία όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3.2. συγκρυσταλλώνονται στο πλέγμα του μορίου.

3.4.2.2 Επίδραση της υποκατάστασης του πυριδινικού δακτυλίου

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων στα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας ύστερα από αντικατάσταση του πυριδινικού δακτυλίου της τριαζίνης L_1 με παραπλήσια αρωματικά συστήματα. Παρατηρήθηκε πως μία τέτοιου είδους υποκατάσταση επιφέρει σημαντικές αλλαγές τόσο στη γεωμετρία των ενώσεων (βλέπε κρυσταλλογραφία ακτίνων X), όσο και στις φωτοφυσικές τους ιδιότητες.

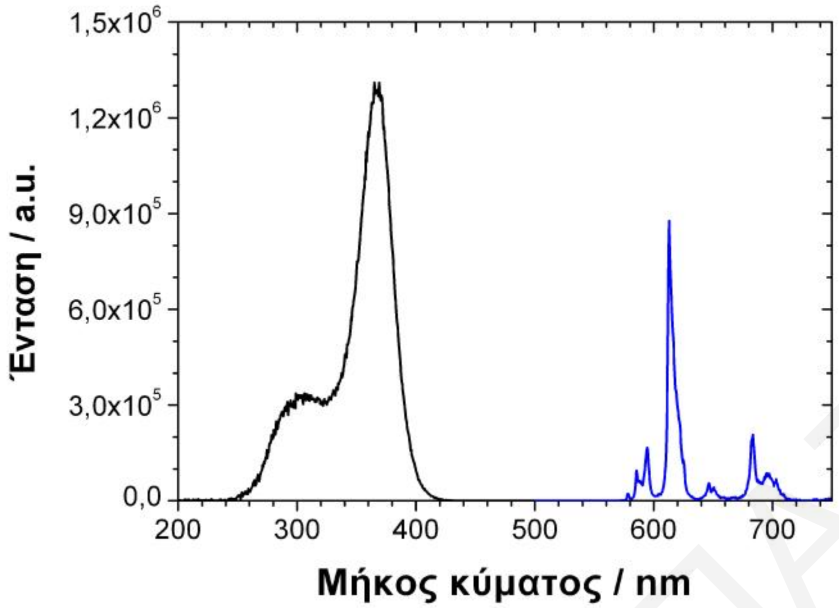
Στο **Σχήμα 3.4.17** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_7, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M. Το φάσμα διέγερσης της ένωσης παρουσιάζει μία ισχυρής έντασης κορυφή στα 356nm. Επίσης εμφανίζονται δύο ώμοι διέγερσης, χαμηλότερης έντασης στα 309 και 268nm. Το φάσμα εκπομπής της ένωσης παρουσιάζει και τις πέντε χαρακτηριστικές $f\rightarrow f$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του Eu(III), στα 579nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_0$), 592nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_1$), 616nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$), 648nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_3$) και 684nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_4$) αντίστοιχα. Ισχυρότερης έντασης μετάπτωση είναι η τρίτη, στα 616nm. Ο λόγος $a = \frac{I_{^5D_0\rightarrow{}^7F_2}}{I_{^5D_0\rightarrow{}^7F_1}}$ υπολογίστηκε στα 9.75 ± 0.04. Η τιμή αυτή βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τις υπόλοιπες ενώσεις που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα, παρά τη διαφορετική δομή (ομάδα χώρου) των συμπλόκων (βλέπε κρυσταλλογραφία ακτίνων X).



Σχήμα 3.4.17: Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) του συμπλόκου C_7, συγκέντρωσης $2{\times}10^{-4}$ M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

Ακολούθησε μελέτη της μονοχηλικής ένωσης C_9, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.4.18** (C=$2{\times}10^{-4}$ M). Από το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου παρατηρείται η εμφάνιση μίας κορυφής, ισχυρής έντασης, στα 367nm, καθώς και ενός ώμου διέγερσης, χαμηλότερης έντασης, στα 304nm. Το φάσμα εκπομπής της ένωσης παρουσιάζει και τις πέντε χαρακτηριστικές f→f ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του Eu(III), στα 579nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 594nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 613nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 649nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) και 684nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) αντίστοιχα, με πιο έντονη τη μετάπτωση που εμφανίζεται στα 61εnm.

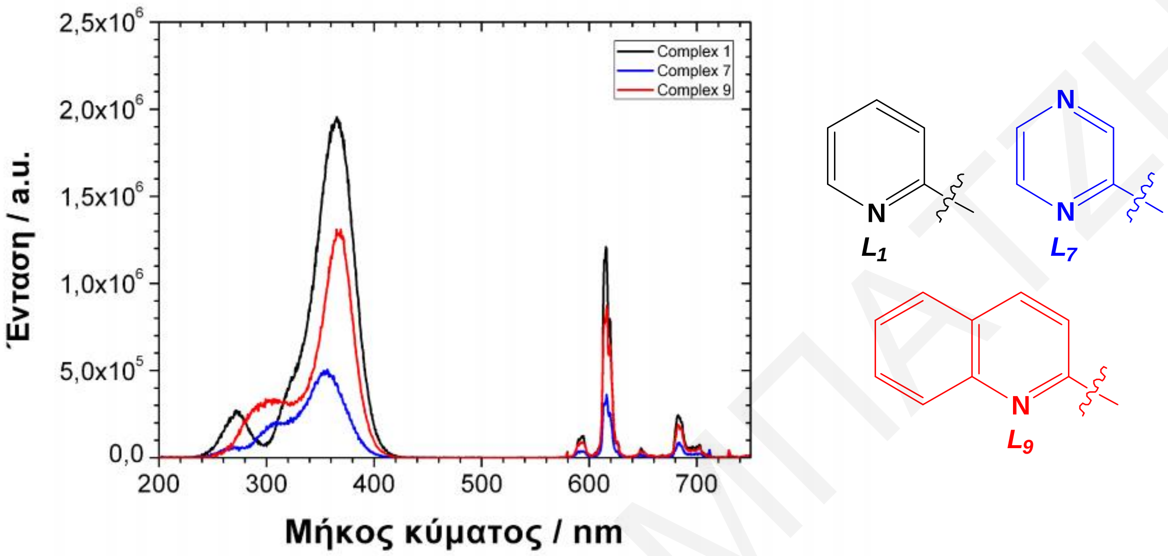
Αξιοσημείωτο ενδιαφέρον παρουσιάζεται κατά τη σύγκριση των εντάσεων των μεταπτώσεων $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ και $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Συγκεκριμένα ο λόγος $a = \frac{I_{^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}}{I_{^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}}$ υπολογίστηκε στα 5.27 ± 0.06. Η τιμή αυτή διαφέρει σημαντικά σε σχέση με του συμπλόκου C_1 και πιθανόν να οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο, με τον οποίο εντάσσονται οι δύο τριαζινικοί υποκαταστάτες γύρω από το μεταλλικό κέντρο στην ένωση C_9 (trans γεωμετρία). Σύμφωνα με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 3.1, το σύμπλοκο C_9 εμφανίζει μεγαλύτερη συμμετρία (ομάδα χώρου *Ia*), κάτι που δικαιολογεί την ελάττωση του λόγου *α*.[138,139]



Σχήμα 3.4.18: Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) της μοναδικής trans υποκατεστημένης ένωσης C_9 της εργασίας, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

Στο **Σχήμα 3.4.19** παρουσιάζονται για λόγους σύγκρισης τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας, C_1, C_7 και C_9 συγκέντρωσης 2×10^{-4} M. Παρατηρείται πως η ένωση με τον αρωματικό δακτύλιο πυριδίνης, C_1 εμφανίζει τη μεγαλύτερη φωταύγεια. Αμέσως μετά βρίσκεται η ένωση με τον κινολινικό δακτύλιο (C_9), ενώ χαμηλότερη φωταύγεια παρουσιάζει η ένωση C_7, στη σφαίρα ένταξης της οποίας βρίσκεται το αρωματικό σύστημα πυραζίνης.

Συγκρίνοντας τα σύμπλοκα C_1 και C_7 παρατηρείται πως η αντικατάσταση της πυριδίνης, με το αρωματικό σύστημα της πυραζίνης, δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στα φάσματα διέγερσης καθώς επίσης και στα φάσματα απορρόφησης (ίδιο αποτύπωμα) των δύο ενώσεων. Από το πιο πάνω υποδηλώνεται η πολύ καλή συσχέτιση των απλών και τριπλών διεγερμένων ενεργειακών επιπέδων, με χαρακτήρα υποκαταστάτη, μεταξύ των δύο συμπλόκων ενώσεων L_1 και L_7. Αναμένεται έτσι, τα φάσματα εκπομπής των C_1 και C_7 αντίστοιχα να παρουσιάζουν παρόμοιες εντάσεις. Ωστόσο παρατηρείται πολύ μεγαλύτερη φωταύγεια στο σύμπλοκο C_1 σε σχέση με την ένωση του Eu(III) με τον τριαζινικό υποκαταστάτη L_7 (C_7). Αυτό αποδίδεται στο διαφορετικό αριθμό υποκαταστατών που εντάσσονται ανά μεταλλικό κέντρο για την κάθε ένωση. Συγκεκριμένα στο σύμπλοκο C_1 στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του Eu(III) υπάρχουν ενταγμένοι δύο τριαζινικοί υποκαταστάτες. Αντίθετα το μεταλλικό κέντρο του Eu(III) στην ένωση C_7 εντάσσεται με ένα μόνο υποκαταστάτη, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται λιγότερη μεταφορά ενέργειας από τον L_7 στα ενεργειακά επίπεδα εκπομπής του τρισθενούς ευρωπίου. Ταυτόχρονα, προκειμένου να συμπληρωθεί ο αριθμός ένταξης του κεντρικού μετάλλου, το Eu(III) σχηματίζει δεσμούς με τα άτομα οξυγόνου δύο μορίων νερού. Η ένταξη αυτή συμβάλει σε μεγάλο βαθμό στη μειωμένη φωταύγεια του συμπλόκου C_7, καθώς τα μόρια του νερού προκαλούν απόσβεση του φωσφορισμού μέσω δονήσεων των δεσμών O–H.



Σχήμα 3.4.19: Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_1, C_7 και C_9 σε συγκέντρωση διαλύματος 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

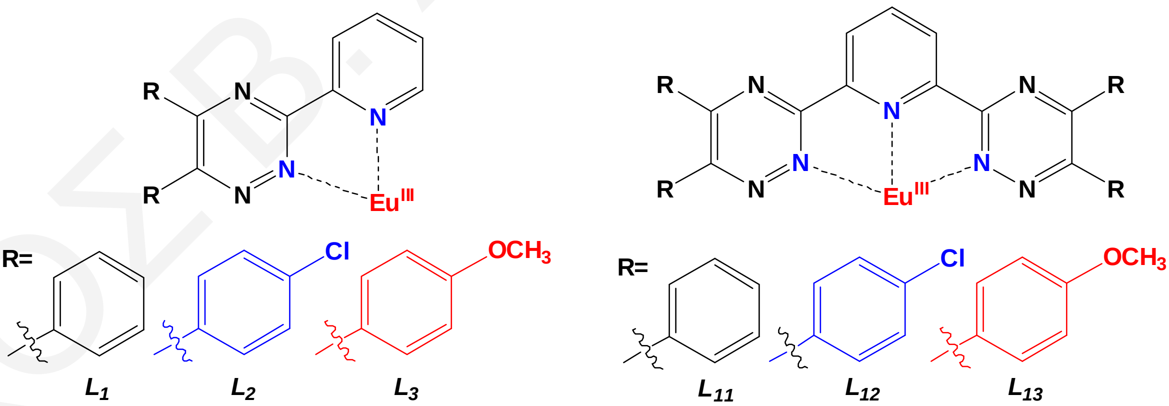
Αντίθετα, η ένταξη ενός κινολινικού δακτυλίου στη θέση της πυριδίνης επηρεάζει αρκετά το φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου C_9 σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα της μονοπυρηνικής ένωσης C_1. Η αλλαγή των απλών διεγερμένων ενεργειακών επιπέδων του C_9, με χαρακτήρα υποκαταστάτη, επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση μίας, πολύ ισχυρής έντασης, κορυφής απορρόφησης στα 257nm. Ωστόσο, η συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή μετάπτωση είναι πιθανό να μην επηρεάζει σημαντικά τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις του συμπλόκου C_9 που συμμετέχουν στη μεταφορά ενέργειας από τον υποκατατάτη προς το μεταλλικό κέντρο του Eu(III). Αυτό επιβεβαιώνεται από τα φάσματα διέγερσης, ίσης συγκέντρωσης των C_1 και C_9. Συγκεκριμένα η ισχυρότερη κορυφή διέγερσης και των δύο συμπλόκων εμφανίζεται στα 366nm. Ωστόσο διαφέρουν σημαντικά οι εντάσεις των κορυφών, με αποτέλεσμα στην ένωση C_9 να πραγματοποιείται μικρότερη μεταφορά ενέργειας προς τη διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση εκπομπής του Eu(III), $^5D_0$.

Η μικρή φωταύγεια του συμπλόκου C_9 σε σχέση με το C_1, οφείλεται στη διαφορετική γεωμετρία των δύο ενώσεων. Συγκεκριμένα, η στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλείται από τη παρουσία των κινολινικών δακτυλίων στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του μετάλλου, έχει ως αποτέλεσμα οι δύο τριαζινικοί υποκαταστάτες L_9 στο σύμπλοκο C_9 να καταλαμβάνουν trans θέσεις μεταξύ τους, αυξάνοντας ταυτόχρονα τη συμμετρία της ένωσης. Αντίθετα σε όλες τις υπόλοιπες μονοπυρηνικές ενώσεις του Eu(III), οι εκάστοτε υποκαταστάτες βρίσκονται σε θέσεις cis μεταξύ τους. Παράλληλα η trans διευθέτηση των υποκαταστατών στο συγκεκριμένο σύμπλοκο της εργασίας, είναι πιθανό να επιτρέπει σε μεγαλύτερο βαθμό την ένταξη μορίων διαλύτη, τα οποία προκαλούν την απόσβεση του φωσφορισμού μέσω δονήσεων. Ακολούθησε μελέτη σχετική με την επίδραση που προκαλεί η trans διευθέτηση των υποκαταστατών στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης παρουσιάζονται σε επόμενη ενότητα.

Τέλος από τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X παρατηρείται πως οι μέσοι όροι στα μήκη δεσμών Eu(III)–N στο trans σύμπλοκο C_9 είναι μεγαλύτεροι από τις αντίστοιχες αποστάσεις των δεσμών Eu(III)–N στην ένωση C_1. Αυτό συνεπάγεται την ασθενέστερη αλληλεπίδραση μεταξύ υποκαταστάτη και μεταλλικού κέντρου στο σύμπλοκο C_9. Αποτέλεσμα είναι να πραγματοποιείται μικρότερη μεταφορά ενέργειας (δότη→δέκτη) και κατ' επέκταση να παρατηρείται ελάττωση της φωταύγειας της ένωσης (**Σχήμα 3.4.15**).

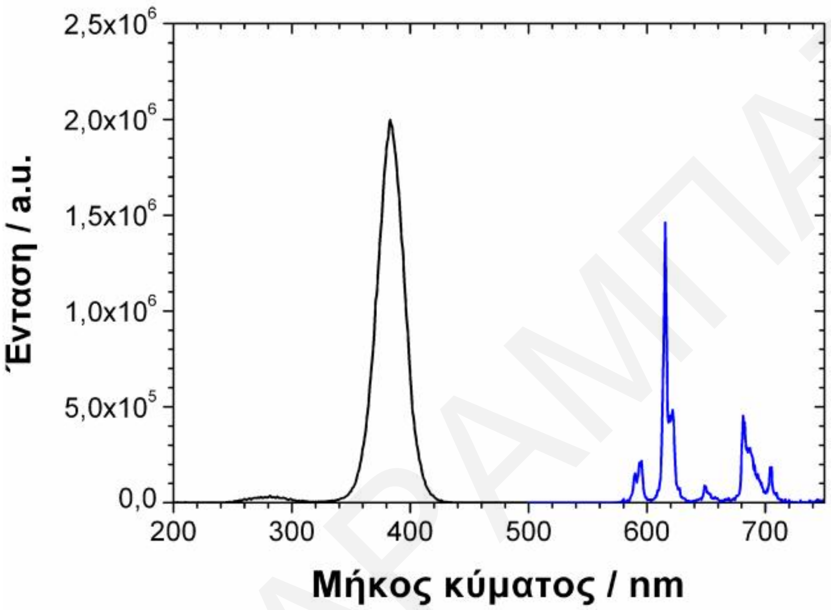
3.4.2.3 Μονοχηλικοί και διχηλικοί υποκαταστάτες

Ακολούθησε σύγκριση των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας, στα οποία βρίσκονται ενταγμένοι μονο-χηλικοί και δι-χηλικοί αντίστοιχα τριαζινικοί υποκαταστάτες. Η ένταξη ακόμη μίας τριαζινικής ομάδας στη θέση 5 του πυριδινικού δακτυλίου της τριαζίνης L_1 προκαλεί σημαντικές αλλαγές στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Συγκεκριμένα στο σύμπλοκο C_{11} ο κάθε υποκαταστάτης L_{11} σχηματίζει τρεις ισχυρούς δεσμούς με το Eu(III).



Ακόμη, από τη φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους παρατηρήθηκε όπως είναι αναμενόμενο, πως η παρουσία περισσότερων σε αριθμό χρωμοφόρων ομάδων ανά υποκαταστάτη αυξάνει σημαντικά την ικανότητα τους να απορροφούν ενέργεια. Από τα πιο πάνω αναμένεται να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μεταφορά ενέργειας προς τις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του μεταλλικού κέντρου, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τη φωταύγεια του συμπλόκου.

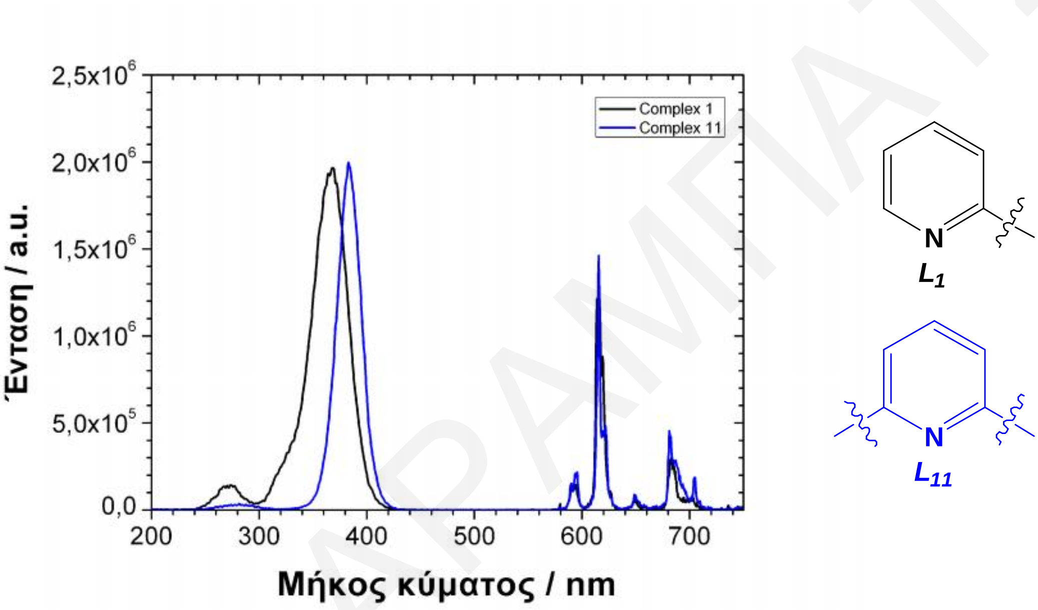
Στο **Σχήμα 3.4.20** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του διχηλικού συμπλόκου C_{11}, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M. Το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου εμφανίζει μία ισχυρή κορυφή στα 384nm, καθώς και μίας μικρότερης σε ένταση κορυφή στα 280nm. Στο φάσμα εκπομπής της ένωσης παρουσιάζονται και οι πέντε χαρακτηριστικές f→f ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του Eu(III), στα 580nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_0$), 594nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_1$), 616nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$), 649nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_3$) και 682nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_4$) αντίστοιχα, με πιο έντονη την τρίτη μετάπτωση από το φασματικό όρο $^5D_0$ στο φασματικό όρο $^7F_2$ (616nm).



Σχήμα 3.4.20: Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) του συμπλόκου C_{11}, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

Όπως και στην περίπτωση της trans υποκατεστημένης ένωσης ο λόγος $a=\frac{I_{^5D_0\rightarrow{}^7F_2}}{I_{^5D_0\rightarrow{}^7F_1}}$ του C_{11} υπολογίστηκε μικρότερος (α=6.56 ± 0.03) σε σχέση με το μονοχηλικά ενταγμένο σύμπλοκο C_1, υποδηλώνοντας τη διαφορετική επίδραση του υποκαταστάτη L_{11} στο χημικό περιβάλλον γύρω από το Eu(III) σε σχέση με την τριαζίνη L_1.[138,139] Αυτό επιβεβαιώνεται από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως παρόμοιες τιμές α υπολογίστηκαν και για τα σύμπλοκα της ίδιας σειράς, C_{12} (α=6.75 ± 0.04) και C_{13} (α=5.79 ± 0.04). Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από σύγκριση των ενώσεων C_1, C_2 και C_3, επιβεβαιώνεται πως η p-υποκατάσταση των βενζολικών δακτυλίων δεν επιφέρει αλλαγές στον τρόπο ένταξης του μεταλλικού κέντρου.

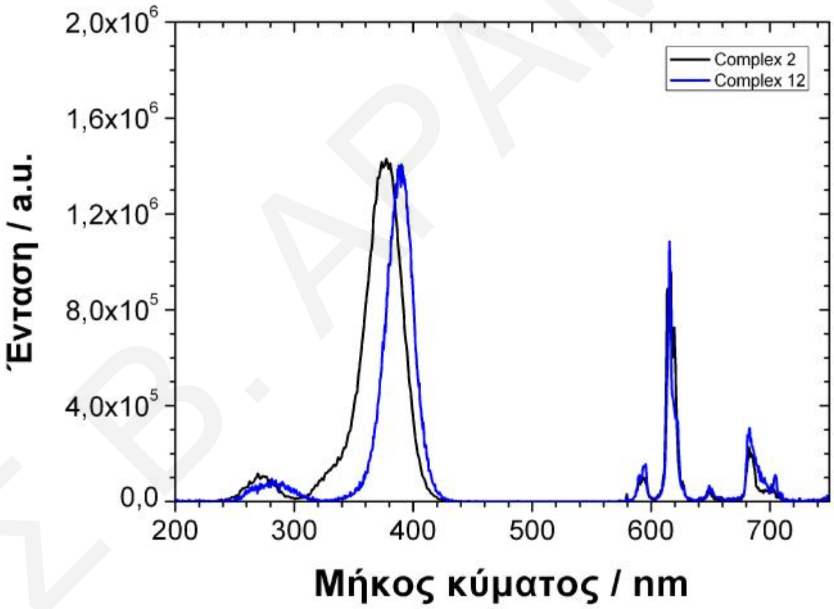
Ακολούθησε σύγκριση των συμπλόκων C_1 και C_{11} της εργασίας σε συγκέντρωση 2×10^{-4} M (**Σχήμα 3.4.21**), από την οποία προέκυψαν σημαντικά συμπεράσματα. Παρατηρείται πως η φωταύγεια των δύο ενώσεων εμφανίζεται σε παρόμοιες τιμές, παρά την ένταξη του μετάλλου στο σύμπλοκο C_{11} με περισσότερες αρωματικές ομάδες. Κάτι ανάλογο δε συμβαίνει και με τα φάσματα διέγερσης των ενώσεων, καθώς το φάσμα της ένωσης C_{11} παρουσιάζει διαφορετικό αποτύπωμα. Συγκεκριμένα το μέγιστο της κυριότερης κορυφής διέγερσης του C_{11} εμφανίζεται μετατοπισμένο περίπου 17nm (384nm) προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς σε σχέση με το αντίστοιχο μέγιστο του C_1, το οποίο παρουσιάζεται στα 367nm. Ανάλογη μετατόπιση παρατηρήθηκε και κατά τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης των δύο ενώσεων. Αυτό οφείλεται στην περαιτέρω υποκατάσταση του πυριδινικού δακτυλίου στη θέση 5, η οποία προκαλεί αύξηση του απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους του συστήματος.



Σχήμα 3.4.21: Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_1 και C_{11} σε συγκέντρωση διαλύματος 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

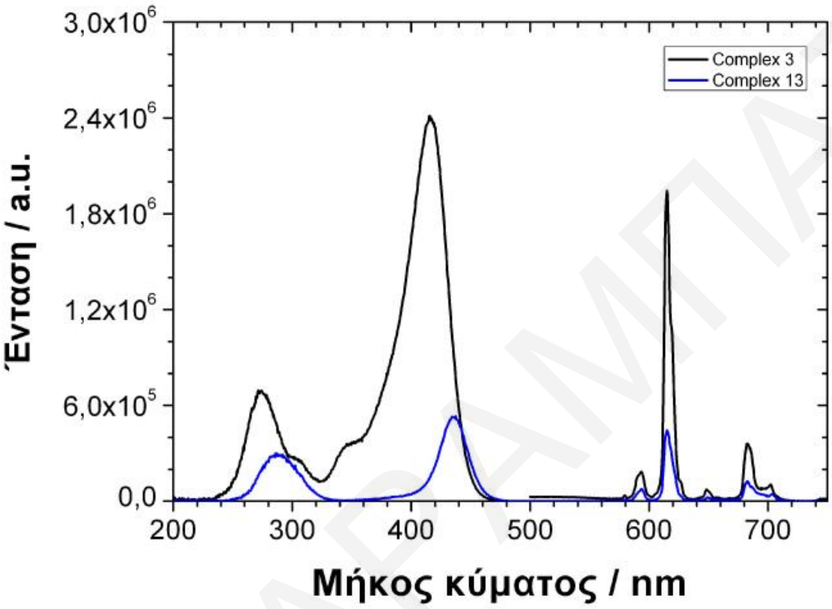
Η κόκκινη μετατόπιση (red shift) της τάξης των 18-22nm στις κορυφές απορρόφησης και διέγερσης αντίστοιχα του C_{11}, υποδηλώνει την ύπαρξη, απλών διεγερμένων, ενεργειακών επιπέδων, χαμηλότερης ενέργειας σε σχέση με τις αντίστοιχες ενεργειακές καταστάσεις του C_1. Η ελάττωση των S καταστάσεων του συμπλόκου (πιθανόν και των τριπλών καταστάσεων) σε συνδυασμό με την αύξηση του αριθμού των αρωματικών ομάδων μέσω της ένταξης του υποκαταστάτη L_{11} αναμένεται να προκαλέσει την ενίσχυση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων της ένωσης. Ωστόσο αυτό δεν παρατηρείται κατά τη σύγκριση των φασμάτων εκπομπής των συμπλόκων C_1 και C_{11}, επιβεβαιώνοντας έτσι πως η παρουσία των, χαμηλότερων ενεργειακά, επιπέδων του υποκαταστάτη L_{11} δεν συμβάλλουν στην αύξηση της φωταύγειας του $C_{11.}$ Αυτό οφείλεται στη συμμετοχή των τελευταίων σε μηχανισμούς απόσβεσης. Αποτέλεσμα είναι η ενέργεια, η οποία απορροφάται να αποδιεγείρεται σταδιακά πίσω στη βασική κατάσταση, χωρίς την ταυτόχρονη εκπομπή ορατού φωτός.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε σύγκριση των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής των υπόλοιπων συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας, αυτής της κατηγορίας. Παρατηρείται πως όπως τα σύμπλοκα C_1 και C_{11}, έτσι και ενώσεις C_2 και C_{12} εμφανίζουν παρόμοια φωταύγεια μεταξύ τους (**Σχήμα 3.4.22**). Η ένταξη τριαζινικών υποκαταστατών με περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους αναμένεται να προκαλέσει μεγαλύτερη μεταφορά ενέργειας προς το μεταλλικό κέντρο, οδηγώντας σε αύξηση της φωταύγειας των συμπλόκων. Ωστόσο, η παρουσία περισσότερων ηλεκτραρνητικών ατόμων χλωρίου στο σύμπλοκο C_{12} (τέσσερα συνολικά) προκαλεί μετατόπιση των κορυφών διέγερσης καθώς και απορρόφησης της ένωσης προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς, σε σύγκριση πάντα με τις αντίστοιχες κορυφές του συμπλόκου C_2. Η μετατόπιση που παρατηρείται στα μέγιστα των κορυφών των φασμάτων, υποδηλώνει την ύπαρξη ενεργειακών καταστάσεων χαμηλής ενέργειας, οι οποίες όπως έχει αναφερθεί παραπάνω συμβάλλουν στην ελάττωση της φωταύγειας του συμπλόκου. Αποτέλεσμα είναι οι ενώσεις C_2 και C_{12} να εμφανίζουν παρόμοιας ισχύος φωταύγεια.



Σχήμα 3.4.22: Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_2 και C_{12}, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

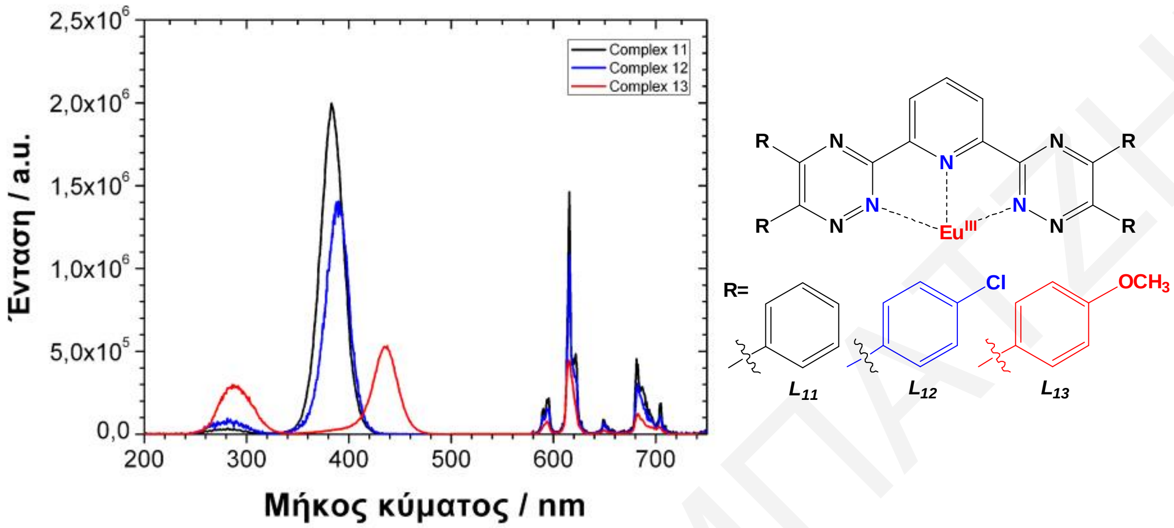
Για τη σύγκριση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων C_3 και C_{13} χρησιμοποιήθηκαν παράθυρα διέγερσης και εκπομπής 2.00nm Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μονοπυρηνικά και αντίστοιχα διπυρηνικά σύμπλοκα που παρουσιάστηκαν, τα φάσματα των C_3 και C_{13} παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές (**Σχήμα 3.4.23**) μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, η ένωση C_3 εμφανίζει μεγαλύτερη φωταύγεια. Αυτό οφείλεται στην ένταξη λιγότερων μέθοξυ-ομάδων συγκριτικά με το σύμπλοκο C_{13}, η παρουσία των οποίων επηρεάζει σημαντικά, όπως θα αποδειχθεί σε επόμενη ενότητα τις ενεργειακές καταστάσεις των HOMO και LUMO μοριακών τροχιακών του συμπλόκου. Αποτέλεσμα είναι να πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό μεταφορά ενέργειας από τα λιγότερο αποτελεσματικά τροχιακά (π-συμμετρίας) του υποκαταστάτη L_{13} προς το μεταλλικό κέντρο του Eu(III). Παράλληλα παρατηρείται πως τα φάσματα διέγερσης του C_{13} εμφανίζονται σε χαμηλότερες τιμές μήκους κύματος, κάτι το οποίο φαίνεται να προκαλεί μείωση της φωταύγειας των συμπλόκων.



Σχήμα 3.4.23: Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_3 και C_{13}, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (ex.slit=2.00nm & em.slit=2.00nm).

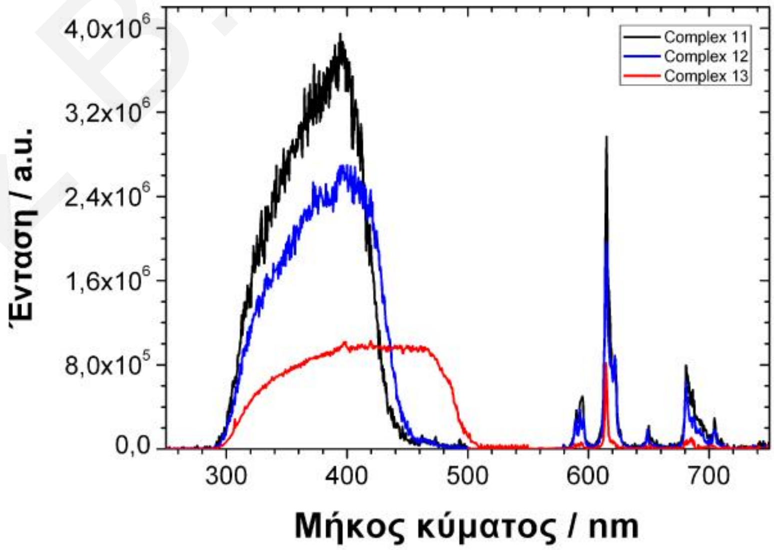
Στο **Σχήμα 3.4.24** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των ενώσεων C_{11}, C_{12} και C_{13} σε συγκέντρωση 2×10^{-4} M. Όπως και στην περίπτωση των μονοχηλικά ενταγμένων συμπλόκων C_1, C_2 και C_3 (**Σχήμα 3.4.12**), παρατηρείται πως η ένωση C_{11} εμφανίζει τη μεγαλύτερη φωταύγεια. Ακολουθεί το σύμπλοκο C_{12}. Η ελάττωση της φωταύγειας της ένωσης C_{12} οφείλεται στην ένταξη της τριαζίνης L_{12} και συγκεκριμένα στην παρουσία των τεσσάρων συνολικά ατόμων χλωρίου, τα οποία όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, συμβάλλουν στην απόσβεση του φωσφορισμού.

Το σύμπλοκο C_{13} παρουσιάζει πολύ ασθενή φωταύγεια στο διάλυμα με αποτέλεσμα να μη μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιτυχία η σύγκριση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των τριών ενώσεων. Για τον λόγο αυτό οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_{13}, ήταν διαφορετικές από τις άλλες δύο ενώσεις. Συγκεκριμένα τα παράθυρα διέγερσης και εκπομπής του C_{13} ήταν 2.00nm, ενώ για τις ενώσεις C_{11} και C_{12} 0.40nm. Το φάσμα διέγερσης του C_{13} εμφανίζει ένα μέγιστο κορυφής πολύ χαμηλής ενέργειας (436nm), το οποίο οφείλεται στην παρουσία των μέθοξυ-ομάδων της τριαζίνης L_{13}. Η κορυφή αυτή υποδηλώνει την ύπαρξη νέων ενεργειακών καταστάσεων, οι οποίες συμμετέχουν σε μηχανισμούς απόσβεσης.



Σχήμα 3.4.24: Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_1, C_2, και C_3, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M. Τα φάσματα της ένωσης C_{13} μελετήθηκαν με ex. & em. slit=2.00nm, ούτως ώστε είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους.

Από τη σύγκριση των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής των ενώσεων στη στερεά κατάσταση, παρατηρείται όπως και για τις μονοχηλικές ενώσεις, η αυξημένη φωταύγεια της ένωσης C_{13} στη στερεή μορφή σε σχέση πάντα με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στο διάλυμα (**Σχήμα 3.4.25**).

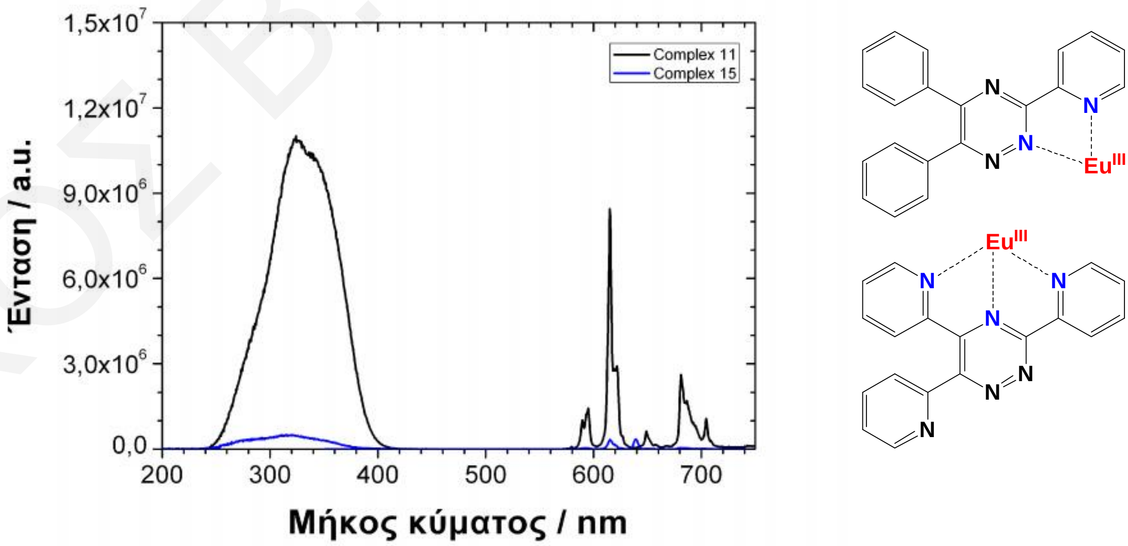


Σχήμα 3.4.25: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων C_{11}, C_{12}, C_{13} στη στερεά κατάσταση (ex.slit=0.20nm & em.slit=0.20nm).

Η τελευταία ένωση αυτής της σειράς συμπλόκων του Eu(III) που μελετήθηκε είναι η C_{15}. Στο **Σχήμα 3.4.26** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των ενώσεων C_{11} και C_{15}, συγκέντρωσης 10^{-5} M. Παρατηρείται πως η αντικατάσταση των βενζυλικών δακτυλίων του υποκαταστάτη L_{11} με αντίστοιχους πυριδινικούς δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στα φάσματα διέγερσης των ενώσεων. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και από τη φασματοσκοπία απορρόφησης. Από τα πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως η ένταξη των πυριδινικών δακτυλίων δεν επηρεάζει σημαντικά τις απλών και τριπλών διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις του συμπλόκου.

Η χαμηλή φωταύγεια που παρατηρείται για το σύμπλοκο C_{15}, οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο ένταξης του υποκαταστάτη με το Eu(III). Από προηγούμενη διδακτορική διατριβή που πραγματοποιήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Ανόργανης και Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου προσδιορίστηκε ο τρόπος με τον οποίο εντάσσονται τέτοιου είδους τριαζινικοί υποκαταστάτες στο λανθανιδικό κέντρο. Συγκεκριμένα βρέθηκε πως παρουσία πυριδινικών συστημάτων ευνοείται η τριδοντική ένταξη, η οποία αναμένεται να είναι σταθερότερη, λόγω του σχηματισμού περισσότερων χηλικών δακτυλίων.

Ωστόσο, σύμφωνα με τις θεωρητικές μελέτες (Κεφάλαιο 3.6), η αλλαγή των βενζολικών δακτυλίων με πυριδινικές ομάδες ελαττώνει σημαντικά την ενέργεια του HOMO τροχιακού [$\sigma\pi_{(\text{τριαζ.})}$], το οποίο ευθύνεται για τη μεταφορά ενέργειας προς το μεταλλικό κέντρο. Αποτέλεσμα είναι να πραγματοποιείται λιγότερο αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας και κατ' επέκταση να μειώνεται η φωταύγεια της ένωσης.

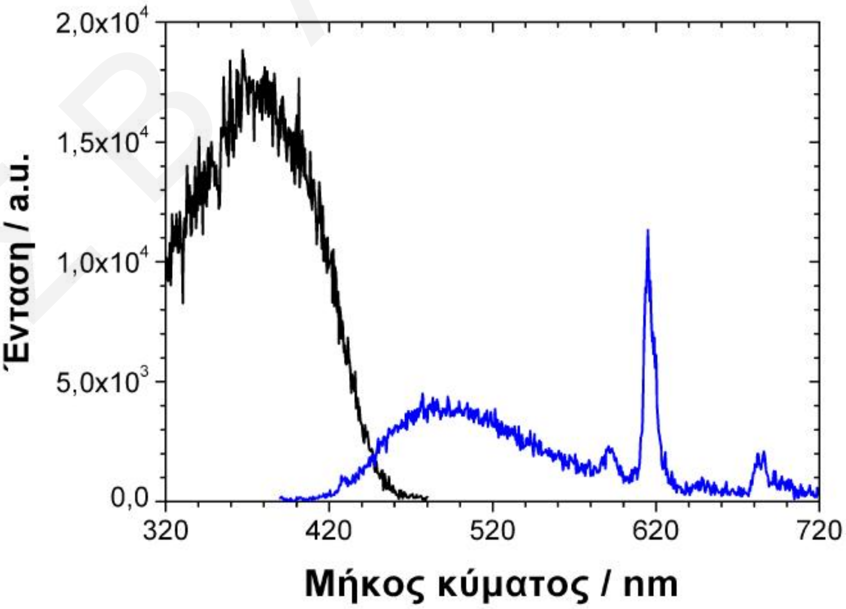


Σχήμα 3.4.26: Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) των συμπλόκων C_{11} και C_{15}, σε συγκέντρωση διαλύματος 10^{-5} M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

3.4.2.4 Επίδραση των αρωματικών δακτυλίων

Στη συνέχεια της εργασίας μελετήθηκε η επίδραση που προκαλεί η αντικατάσταση των βενζυλικών δακτυλίων του υποκαταστάτη L_1, με ναφθαληνικές ομάδες καθώς επίσης και με άτομα υδρογόνου, στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων. Για το λόγο αυτό λήφθηκαν τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των ενώσεων C_5 και C_6 της εργασίας, τα οποία ακολούθως συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα φάσματα του C_1.

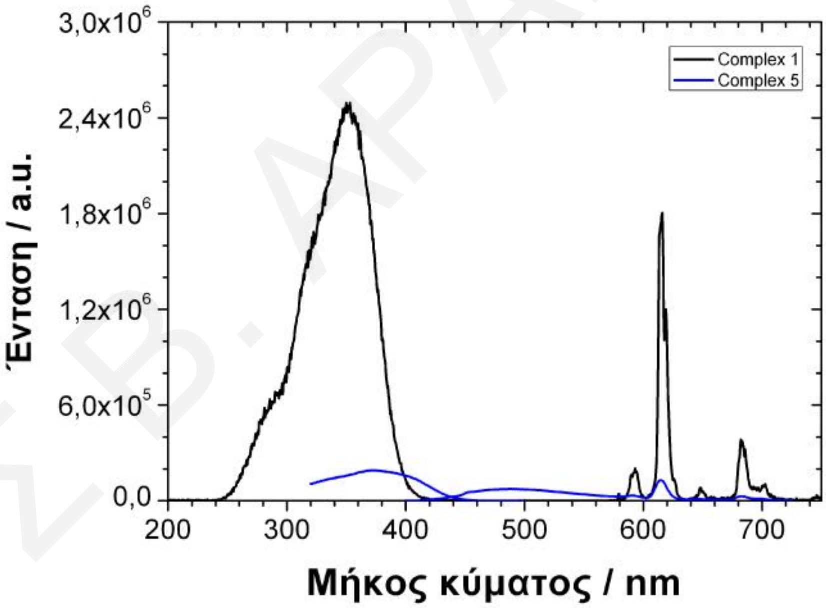
Στο **Σχήμα 3.4.27** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_5, συγκέντρωσης 10^{-4} M σε διαλύτη CH_2Cl_2. Στο φάσμα διέγερσης της ένωσης παρατηρείται η εμφάνιση ενός μεγίστου διέγερσης στα 375nm, καθώς και ενός ώμου διέγερσης στα 410nm. Το φάσμα εκπομπής του συμπλόκου παρουσιάζει μία ευρεία κορυφή εκπομπής στην περιοχή 450-530nm. Ακόμη, παρατηρείται η εμφάνιση τεσσάρων $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του Eu(III), με πιο έντονη την τρίτη μετάπτωση στα 615nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Η πρώτη μετάπτωση από τον φασματικό όρο $^5D_0$ στο φασματικό όρο $^7F_0$ (580nm) δε γίνεται διακριτή λόγω της αλληλοεπικάλυψης από την κορυφή εκπομπής στην περιοχή 450-530nm. Τέλος, ο λόγος $a = \frac{I_{^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}}{I_{^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}}$ του C_5 δεν μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια, λόγω της, ισχυρής σε ένταση, κορυφής εκπομπής του υποκαταστάτη, η οποία εμφανίζεται στην ίδια περιοχή με την ηλεκτρονιακή μετάπτωση $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (χαμηλής έντασης).



Σχήμα 3.4.27: Φάσματα διέγερσης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (μπλε γραμμή) του συμπλόκου C_5, συγκέντρωσης 10^{-4} M (ex.slit=2.00nm & em.slit=2.00nm).

Λόγω της πολύ χαμηλής φωταύγειας που παρουσιάζει το σύμπλοκο C_5 σε σχέση με την ένωση C_1, είναι δύσκολη η σύγκριση των φασμάτων των δύο συμπλόκων, όταν γίνεται χρήση των ίδιων παραμέτρων. Για το λόγο αυτό, το παράθυρο διέγερσης (ex.slit) καθώς και εκπομπής (em.slit) που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των φασμάτων του C_5 ήταν ίσο με 10.00nm. Αντίθετα για την ένωση C_1 χρησιμοποιήθηκαν ex.slit=1.00nm και em.slit=1.00nm.

Στο **Σχήμα 3.4.28** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των δύο συμπλόκων, συγκέντρωσης 10^{-4} M. Παρατηρείται πως το φάσμα διέγερσης της ένωσης C_5 εμφανίζεται σε μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα του συμπλόκου C_1 (κυριότερης κορυφή διέγερσης στα 352nm). Η παρουσία κορυφών διέγερσης καθώς και απορρόφησης του συμπλόκου C_5 σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς σε σχέση με την ένωση C_1, υποδηλώνει την ύπαρξη ενεργειακών καταστάσεων χαμηλής ενέργειας. Ειδικότερα το σύμπλοκο C_5 εμφανίζει τη χαμηλότερη ενεργειακά, κορυφή διέγερσης (410nm), συγκριτικά με τα υπόλοιπα σύμπλοκα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, (για $C=10^{-4}$ M).

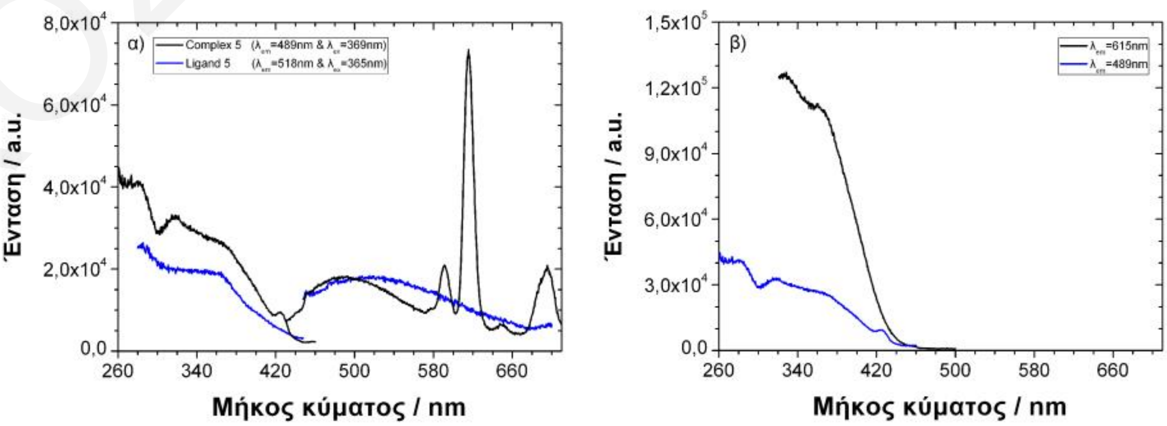


Σχήμα 3.4.28: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων του Eu(III) C_1 και C_5, συγκέντρωσης 10^{-4} M (CH_2Cl_2).

Από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X παρατηρείται πως στο σύμπλοκο C_5 οι αποστάσεις των δεσμών μεταξύ του τρισθενούς ιόντος ευρωπίου με τα άτομα δότες αζώτου του τριαζινικού υποκαταστάτη είναι μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες αποστάσεις στην ένωση C_1. Συγκεκριμένα στο σύμπλοκο C_5 η μέση τιμή στα μήκη δεσμών Eu(III)–$N_{τριαζίνης}$ και Eu(III)–$N_{πυρηδύλ}$ είναι 2.561(6) και 2.585(6) Å αντίστοιχα, ενώ στην ένωση C_1 είναι

2.567(3) και 2.580(3) Å αντίστοιχα. Οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στο σύστημα Eu(III)–N(L_5), αναμένεται να οδηγήσουν σε αποτελεσματικότερη μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη L_5 προς το μεταλλικό κέντρο, ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο τις φωτοφυσικές ιδιότητες του συμπλόκου (**Σχήμα 3.4.15**). Αυτό θα ίσχυε σε περίπτωση που όλοι οι άλλοι παράγοντες, που επηρεάζουν τη φωταύγεια μιας ένωσης (απλές, τριπλές καταστάσεις, διαμοριακές αλληλεπιδράσεις) ήταν ακριβώς οι ίδιες. Ωστόσο, όπως έχει αναφερθεί, το σύμπλοκο C_5 παρουσιάζει ασθενείς φωταύγεια. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην παρουσία ενεργειακών καταστάσεων χαμηλής ενέργειας. Η επιβεβαίωση της συμμετοχής των τελευταίων σε μηχανισμούς απόσβεσης της φωταύγειας της ένωσης γίνεται από τη σύγκριση των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής, χαμηλής συγκέντρωσης (10^{-5} M), του C_5 με τα αντίστοιχα φάσματα του ελεύθερου τριαζινικού υποκαταστάτη L_5.

Από το **Σχήμα 3.4.29.α** παρατηρείται πως, η ισχυρή, ευρεία κορυφή εκπομπής στο φάσμα της ένωσης C_5 (450-530nm), εμφανίζεται επίσης στο φάσμα εκπομπής της ελεύθερης τριαζίνης, υποδηλώνοντας πως προέρχεται από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται στους αρωματικούς δακτυλίους του L_5. Ακόμη, στο **Σχήμα 3.4.29.β** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης του C_5 στα μήκη κύματος εκπομπής του Eu(III) (λ_{ex}=615.5nm) και του υποκαταστάτη (λ_{ex}=489nm) αντίστοιχα. Παρατηρείται πως τα δύο φάσματα εμφανίζουν πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ τους. Συγκεκριμένα διέγερση της ένωσης C_5 στην περιοχή 260-440nm προκαλεί εκπομπή κόκκινου φωτός από τις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του Eu(III). Ταυτόχρονα πραγματοποιείται εκπομπή μπλε-πράσινου φωτός, η οποία προέρχεται από ενεργειακές καταστάσεις του συμπλόκου με χαρακτήρα υποκαταστάτη. Όπως ακριβώς και στην περίπτωση του συμπλόκου C_3 στο σύστημα του L_5–Eu(III) πραγματοποιείται μη-αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη τριαζίνης στο μεταλλικό κέντρο.

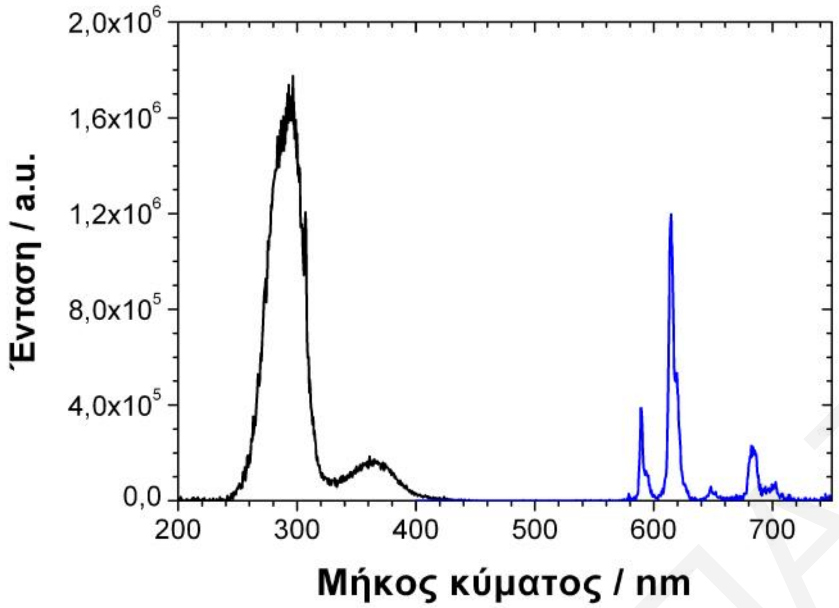


Σχήμα 3.4.29: Φάσματα α) διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_5 και του υποκαταστάτη L_5 και β) διέγερσης του συμπλόκου C_5 σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος εκπομπής (C=10^{-5} M).

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί πως οι ενώσεις C_5 και C_3 της παρούσας εργασίας παρουσιάζουν για διαλύματα ίσης συγκέντρωσης τις δύο χαμηλότερες ενεργειακά κορυφές διέγερσης. Η εμφάνιση κορυφών απορρόφησης καθώς και διέγερσης μεγαλύτερου μήκους κύματος στις ενώσεις αυτές σε σχέση με τα αντίστοιχα μέγιστα του συμπλόκου C_1 προκαλεί μείωση της φωταύγειας. Σύμφωνα με όλα τα πιο πάνω αυτό οφείλεται στο ότι μέρος της ενέργειας που απορροφάται, μεταφέρεται στη συνέχεια στα ενεργειακά επίπεδα χαμηλής ενέργειας με χαρακτήρα υποκαταστάτη. Η αποδιέγερση της ενέργειας στη βασική κατάσταση μπορεί να πραγματοποιηθεί με ή χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Η υπόλοιπη απορροφημένη ενέργεια καταλήγει στις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του Eu(III) και στη συνέχεια αποδιεγείρεται με ταυτόχρονη εκπομπή ερυθρής ακτινοβολίας.

Πολύ χαμηλή φωταύγεια παρουσιάζουν επίσης τα σύμπλοκα με τους ναφθαλενικούς δακτυλίους $C_{8,}$ C_{10} και C_{16} της εργασίας. Συγκεκριμένα ο λόγος του σήματος ως προς το θόρυβο στα φάσματα διέγερσης και εκπομπής και των τριών ενώσεων είναι πολύ μικρός με αποτέλεσμα να μην μπορεί να πραγματοποιηθεί ο χαρακτηρισμός τους. Αυτό οφείλεται σύμφωνα με τις θεωρητικές μελέτες που παρουσιάζονται σε επόμενη ενότητα στην επίδραση των HOMO και LUMO μοριακών τροχιακών των ενώσεων, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό μεταφορά ενέργειας από τα λιγότερο αποτελεσματικά π-συμμετρίας τροχιακά των ναφθαληνικών ομάδων των υποκαταστατών L_8, L_{10} και L_{16} προς το μεταλλικό κέντρο του Eu(III). Επίσης η πτώση της ενέργειας των καταστάσεων που συμμετέχουν στη μεταφορά ενέργειας προς το λανθανιδικό ιόν αυξάνει την πιθανότητα να πραγματοποιηθεί back-transfer φαινόμενο στα εν λόγω συστήματα, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο σε σημαντική εξασθένηση της φωταύγειας των συμπλόκων.

Στο **Σχήμα 3.4.30** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_6, συγκέντρωσης $5{\times}10^{-5}$ M Η πολύ μικρή διαλυτότητα της συγκεκριμένης ένωσης είχε ως αποτέλεσμα να μην μπορεί να πραγματοποιηθεί η λήψη φασμάτων υψηλότερης συγκέντρωσης. Η υποκατάσταση των βεζολικών ομάδων με πρωτόνια επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις φωτοφυσικές ιδιότητες της ένωσης. Στο φάσμα διέγερσης του συμπλόκου παρατηρείται η εμφάνιση μίας ισχυρής κορυφής διέγερσης στα 294nm, καθώς και μίας μικρότερης σε ένταση κορυφής στα 367nm. Το φάσμα εκπομπής της ένωσης παρουσιάζει όπως και τα υπόλοιπα σύμπλοκα της εργασίας τις πέντε χαρακτηριστικές f→f ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του Eu(III), στα 579nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_0$), 590nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_1$), 615nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$), 648nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_3$) και 684nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_4$) αντίστοιχα, με πιο έντονη την τρίτη μετάπτωση στα 615nm.

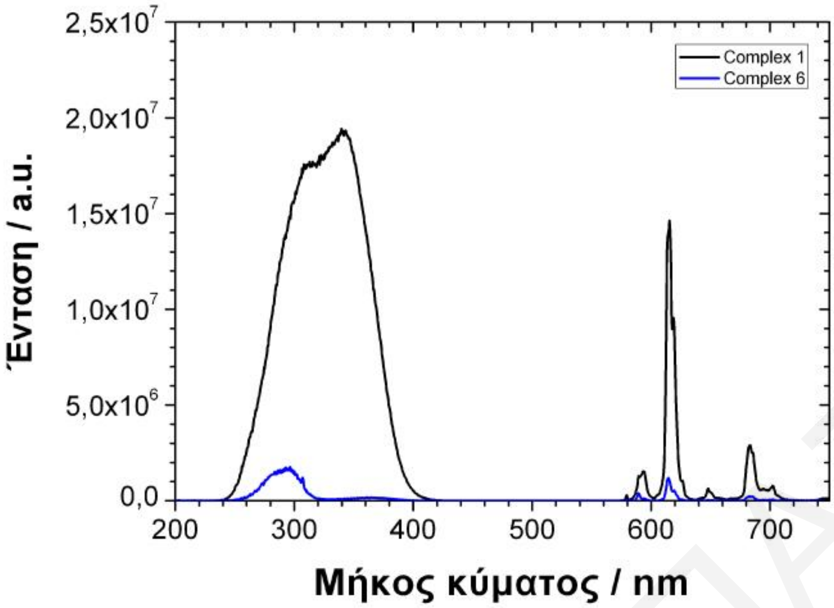


Σχήμα 3.4.30: Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) του συμπλόκου C_6, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

Ο λόγος $a = \frac{I_{^5D_0\rightarrow ^7F_2}}{I_{^5D_0\rightarrow ^7F_1}}$ του συμπλόκου C_6 υπολογίστηκε στα 3.08 ± 0.05. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη σε σχέση με την ένωση C_1. Σύμφωνα με τα πιο πάνω, αυτό είναι πιθανό να οφείλεται σε αύξηση της συμμετρίας[138,139] του συμπλόκου λόγω της απουσίας των βενζολικών ομάδων, οι οποίες αποκλίνουν σημαντικά από επίπεδο που ορίζουν ο τριαζινικός και πυριδινικός αντίστοιχα δακτύλιος (βλέπε κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ).

Ακολούθησε σύγκριση των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων C_1 και C_6 της εργασίας, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (**Σχήμα 3.4.31**). Η χαμηλή φωταύγεια που παρατηρείται στο φάσμα εκπομπής της ένωσης C_6, οφείλεται στην παρουσία λιγότερων σε αριθμό χρωμοφόρων ομάδων. Αποτέλεσμα είναι να πραγματοποιείται μειωμένη μεταφορά ενέργειας προς την ενεργειακή κατάσταση εκπομπής του Eu(III).

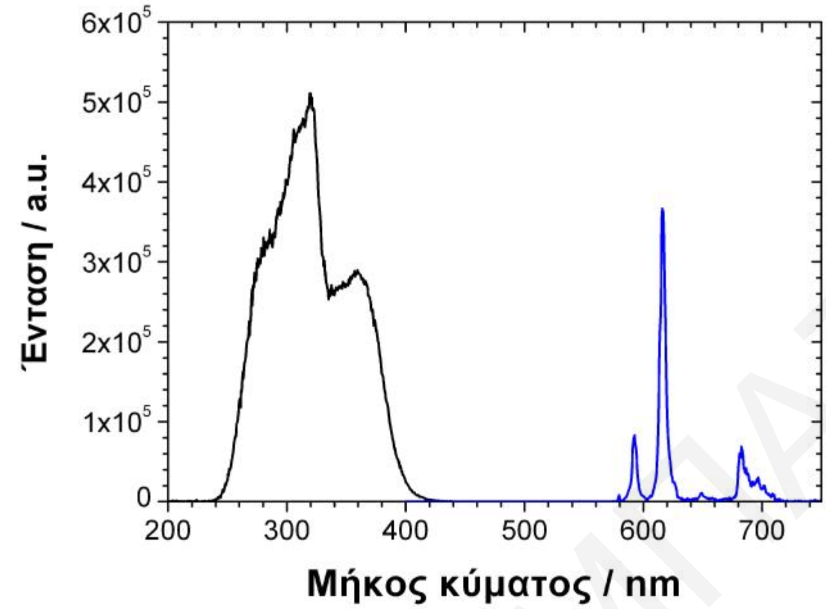
Ακόμη, όπως θα αποδειχθεί σε επόμενη, σημαντικό ρόλο στη φωταύγεια του συμπλόκου C_6 κατέχει η χαμηλής ενέργειας, κορυφή διέγερσης, στα 365nm (π-stacking). Η παρουσία αυτών των ενεργειακών επιπέδων συμβάλει στην απόσβεση του φωσφορισμού της ένωσης. Αποτέλεσμα είναι η περαιτέρω ελάττωση της έντασης της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$.



Σχήμα 3.4.31: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων C_1 και C_6 της εργασίας, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

Στο **Σχήμα 3.4.32** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_{17}, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M. Το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου παρουσιάζει τρεις συνολικά κορυφές. Μία ισχυρή στα 320nm, και δύο ακόμη μικρότερης σε ένταση κορυφές διέγερσης στα 280 360nm αντίστοιχα. Το φάσμα εκπομπής της ένωσης παρουσιάζει τις πέντε χαρακτηριστικές f→f ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του Eu(III), στα 580nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_0$), 592nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_1$), 6156m ($^5D_0\rightarrow{}^7F_2$), 649nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_3$) και 683nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_4$) αντίστοιχα, με πιο έντονη την τρίτη μετάπτωση στα 616nm. Ο λόγος $a=\frac{I_{^5D_0\rightarrow{}^7F_2}}{I_{^5D_0\rightarrow{}^7F_1}}$ του συμπλόκου C_{17} υπολογίστηκε στα 4.40 ± 0.06. Η αντίστοιχη τιμή της ένωσης C_{11} εμφανίζεται μεγαλύτερη κατά 1.16 ± 0.03, επιβεβαιώνοντας έτσι τη διαφορετική επίδραση του υποκαταστάτη L_{17} στο χημικό περιβάλλον ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Αυτό οφείλεται όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω στον επίπεδο χαρακτήρα που παρατηρείται μεταξύ των τριαζινικών αρωματικών δακτυλίων με το αντίστοιχο σύστημα της πυριδίνης (αύξηση συμμετρίας του συμπλόκου).[138,139]

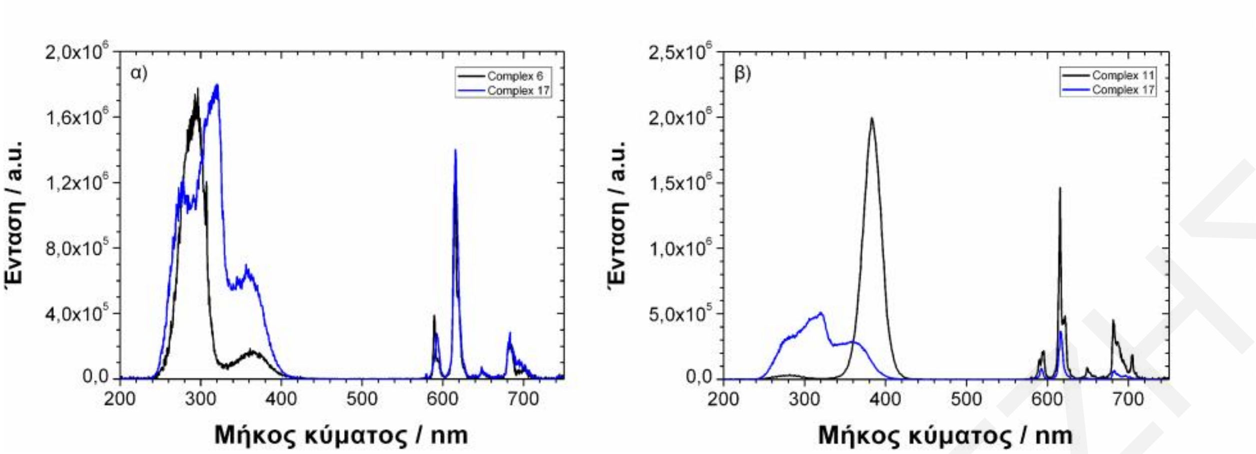
Από όλα τα πιο πάνω παρατηρείται πως η τιμή του λόγου των εντάσεων των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ και $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$, φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από τους αρωματικούς δακτυλίους των συμπλόκων. Ειδικότερα, ενώσεις οι οποίες έχουν περισσότερους τριαζινικούς δακτυλίους από το σύμπλοκο C_1, εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές α. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για ενώσεις, οι οποίες έχουν μικρότερο αριθμό βενζολικών ομάδων, υποδηλώνοντας πως το Eu(III) σε αυτές τις περιπτώσεις βρίσκεται στο κέντρο ενός λιγότερο ασύμμετρου πεδίου ένταξης.



Σχήμα 3.4.32: Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) του συμπλόκου C_{17}, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

Ακολούθησε σύγκριση των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων C_6 και C_{17} της εργασίας, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M. Από το **Σχήμα 3.4.33.α** παρατηρείται πως οι δύο ενώσεις εμφανίζουν παρόμοιας ισχύος φωταύγεια, όπως ακριβώς αναφέρθηκε και για τις υπόλοιπες διχηλικές και τριχηλικές ενώσεις (εκτός των συμπλόκων C_3 και C_{13}).

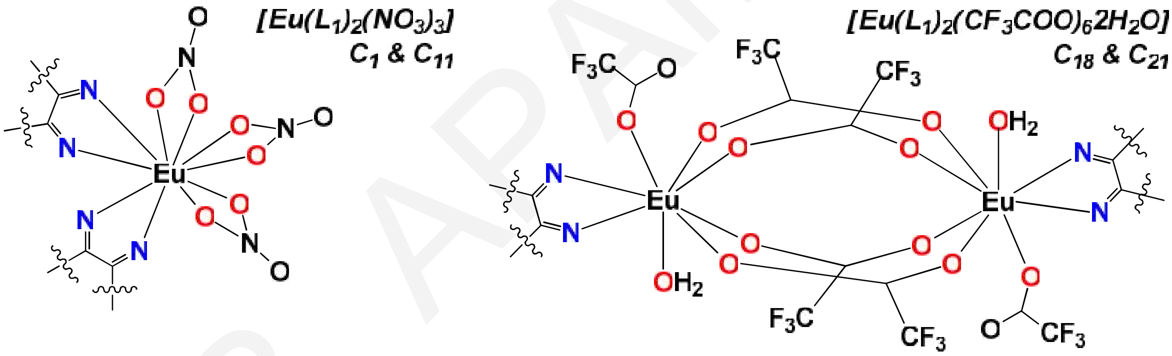
Στο **Σχήμα 3.4.33.β** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων C_{11} και C_{17}, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M, ούτως ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους. Παρατηρείται πως η ένωση C_{11}, στην οποία βρίσκονται ενταγμένοι 4 συνολικά βενζολικοί δακτύλιοι εμφανίζει ενισχυμένη φωταύγεια σε σχέση με το σύμπλοκο του C_{17}, στο οποίο έχει γίνει αντικατάσταση των βενζολικών ομάδων με πρωτόνια. Από το πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως οι αρωματικές ομάδες (βενζόλια) συμβάλλουν στην ενίσχυση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων μίας ένωσης. Ωστόσο όπως αποδείχθηκε από τη σύγκριση των διχηλικών ενώσεων με τις αντίστοιχες τριχηλικές και σε μεγαλύτερο βαθμό από τη σύγκριση των συμπλόκων C_1 και C_5 μεταξύ τους, η ένταξη ομάδων με περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους (ναφθαλήνια σε σχέση με βενζόλια) δεν επιφέρει ανάλογα αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται στην περαιτέρω αύξηση του απεντοπισμού που επιτυγχάνεται, η οποία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό νέων ενεργειακών επιπέδων χαμηλής ενέργειας, που συμβάλλουν σε μηχανισμούς απόσβεσης.



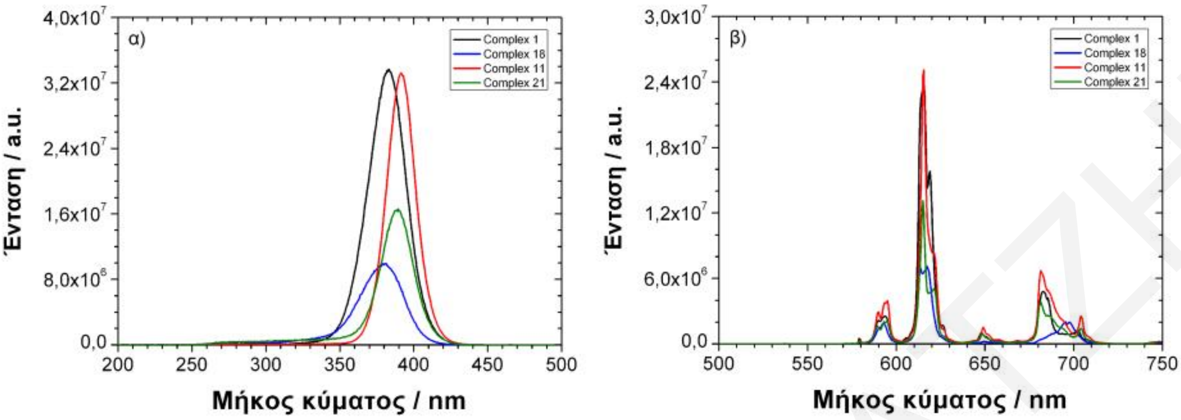
Σχήμα 3.4.33: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων α) C_6 και C_{17}, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm) και β) C_{11} και C_{17}, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M (CH_2Cl_2, ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

3.4.2.5 Μονοπυρηνικά και Διπυρηνικά σύμπλοκα

Στη συνέχεια της εργασίας λήφθηκαν τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των διπυρηνικών συμπλόκων του Eu(III) C_{18} και C_{21}. Ακολούθησε σύγκριση των τελευταίων με τα αντίστοιχα φάσματα των μονοπυρηνικών ενώσεων C_1 και C_{11}.



Από το **Σχήμα 3.4.34.α** παρατηρείται πως τα φάσματα διέγερσης των συμπλόκων, στα οποία εντάσσεται ο ίδιος τριαζινικός υποκαταστάτης, παρουσιάζουν τα μέγιστα των κορυφών στα ίδια μήκη κύματος. Συγκεκριμένα οι ενώσεις του Eu(III) C_1 και C_{18}, εμφανίζουν μία ισχυρή κορυφή διέγερσης στα 392nm, η οποία οφείλεται στον υποκαταστάτη L_1. Για τον ίδιο λόγο στα σύμπλοκα της τριαζίνης L_{11}, το μέγιστο διέγερσης των ενώσεων εμφανίζεται στα 400nm. Από το πιο πάνω επιβεβαιώνεται πως η μεταφορά ενέργειας προς το μεταλλικό κέντρο πραγματοποιείται μόνο από τους τριαζινικούς υποκαταστάτες. Οι νιτρικές και τριφθόρο-οξικές ομάδες, οι οποίες δεσμεύονται στο μεταλλικό κέντρο του Eu(III) στα μονοπυρηνικά και διπυρηνικά σύμπλοκα της εργασίας αντίστοιχα, δεν συμμετέχουν στους μηχανισμούς μεταφοράς ενέργειας. Ωστόσο συμβάλλουν σημαντικά στη σταθερότητα των συμπλόκων, καθώς και στις φωτοφυσικές ιδιότητες των τελευταίων. Συγκεκριμένα η ένταξή αυτών των ομάδων, αποτρέπει τη δημιουργία δεσμών του Eu(III) με μόρια διαλύτη, τα οποία αποσβένουν το φωσφορισμό των ενώσεων.



Σχήμα 3.4.34: Φάσματα α) διέγερσης και β) εκπομπής των μονοπυρηνικών (C_1,C_{11}) και διπυρηνικών (C_{18},C_{21}) συμπλόκων της εργασίας, συγκέντρωσης 10^{-3} M (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

Στο **Σχήμα 3.4.34.β** παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής των τεσσάρων συμπλόκων, συγκέντρωσης 10^{-3} M. Παρατηρείται πως οι διπυρηνικές ενώσεις της εργασίας C_{18} και C_{21} εμφανίζουν μειωμένη φωταύγεια σε σχέση με τις μονοπυρηνικές ενώσεις C_1 και C_{11} αντίστοιχα. Η μείωση αυτή αποδίδεται στην ένταξη ενός μόνο τριαζινικού υποκαταστάτη ανά μεταλλικό κέντρο ευρωπίου. Αντίθετα στις μονοπυρηνικές ενώσεις, το Eu(III) δεσμεύεται με δύο τριαζινικά παράγωγα. Αποτέλεσμα είναι στα διπυρηνικά σύμπλοκα να επιτυγχάνεται μικρότερη μεταφορά ενέργειας προς τις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του Eu(III).

Ακόμη, από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα (**Πίνακας 3.2.19**) παρατηρείται πως ο μέσος όρος στα μήκη δεσμών μεταξύ του ευρωπίου και των ατόμων δοτών αζώτου του τριαζινικού δακτυλίου του L_1 είναι μικρότερος στο σύμπλοκο C_1 [Eu(III)─$N_{τριαζίνης}$=2.567(3) Å] σε σχέση με τον αντίστοιχο μέσο όρο της διπυρηνικής ένωσης C_{18} [Eu(III)─$N_{τριαζίνης}$=2.584(3) Å]. Η ασθενέστερη αλληλεπίδραση του υποκαταστάτη με το μεταλλικό κέντρο στο σύμπλοκο C_{18}, αναμένεται να οδηγήσει σε περαιτέρω ελάττωση της έντασης της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (**Σχήμα 3.4.15**).

Άξια αναφοράς είναι η διαφορετική τιμή του λόγου (*α*) των εντάσεων των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ και $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ στις ενώσεις C_1 και C_{18}, παρά την ένταξη του ίδιου τριαζινικού υποκαταστάτη (L_1) στο μεταλλικό κέντρο των συμπλόκων. Συγκεκριμένα ο λόγος *α* του συμπλόκου C_{18} ισούται με 4.12 ± 0.04 ενώ της ένωσης C_1 με 9.78 ± 0.06. Η μεγάλη διαφορά των δύο τιμών, οφείλεται στο διαφορετικό περιβάλλον ένταξης του Eu(III) σε κάθε σύμπλοκο, κάτι το οποίο παρατηρείται και από τη διαφορετική ομάδα χώρου που κρυσταλλώνουν τα σύμπλοκα C_1 (*P–1*) και C_{18} ($P2_1/n$). Αντίθετα, από τη σύγκριση των τιμών του λόγου *α* της μονοπυρηνικής ένωσης C_{11} (α=6.56 ± 0.03) με το διπυρηνικό σύμπλοκο C_{21} (α=6.27 ± 0.05) δεν παρατηρούνται τα ίδια αποτελέσματα. Ειδικότερα οι τιμές *α* των δύο ενώσεων είναι σχεδόν ίδιες. Αυτό εξηγείται αν υποθέσουμε πως η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου C_{21} απομονώνεται στην ίδια ομάδα χώρου ($P2_1/n$) με την αντίστοιχη της διπυρηνικής ένωσης C_{21} (το C_1 κρυσταλλώνεται επίσης σε ομάδα χώρου $P2_1/n$). Από όλα τα πιο πάνω επιβεβαιώνεται η επίδραση της συμμετρίας των ενώσεων της εργασίας στην ένταση της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Το συμπέρασμα που εξάγεται από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι πως ελάττωση της συμμετρίας του συμπλόκου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της φωταύγειάς του (αύξηση του *α*) στην περιοχή της ερυθρής ακτινοβολίας (σχεδόν μονοχρωματική).

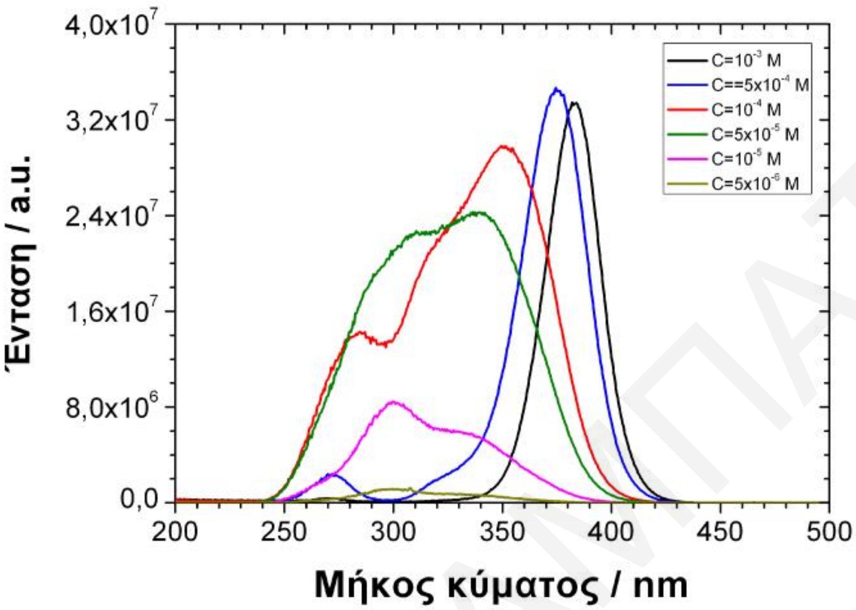
Τέλος, παρατηρείται πως τα μέγιστα των κορυφών εκπομπής ενός μονοπυρηνικού με το αντίστοιχο διπυρηνικό σύμπλοκο του ίδιου υποκαταστάτη εμφανίζονται στα ίδια μήκη κύματος. Αυτό οφείλεται στο ότι οι αλλαγές που γίνονται στο χημικό περιβάλλον του Eu(III) (σφαίρα ένταξης/αριθμός ένταξης) δεν επηρεάζουν τις f ενεργειακές καταστάσεις του μεταλλοϊόντος ($^5D_0$, $^5D_1$, $^7F_0$, κ.ο.κ).

3.4.2.6 Επίδραση της συγκέντρωσης στα φάσματα διέγερσης των συμπλόκων

Στη συνέχεια της εργασίας μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των συμπλόκων στις φωτοφυσικές ιδιότητες των ενώσεων. Για το λόγο αυτό λήφθηκαν τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων σε 5–7 διαφορετικές συγκεντρώσεις. Όλες οι ενώσεις που μελετήθηκαν διαλύθηκαν σε διχλωρομεθάνιο.

Στο **Σχήμα 3.4.35** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_1 σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις. Το σημαντικότερο συμπέρασμα που εξάγεται από αυτή τη μελέτη είναι η μετατόπιση του μεγίστου διέγερσης (μέχρι 47nm) προς μικρότερους κυματαριθμούς, η οποία παρατηρείται ύστερα από την ελάττωση της συγκέντρωσης του συμπλόκου στο υπό μελέτη διάλυμα. Συγκεκριμένα, το μέγιστο διέγερσης της ένωσης C_1 για συγκέντρωση 10^{-3} M εμφανίζεται στα 383nm. Η κορυφή αυτή μετατοπίζεται σταδιακά με τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος στα 375, 351, 340 και 336nm για τις συγκεντρώσεις 5×10^{-4}, 10^{-4}, 5×10^{-5} και 10^{-5} αντίστοιχα. Περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης στα 5×10^{-6} M, δεν προκαλεί μετατόπιση του μεγίστου διέγερσης, το οποίο παραμένει στα 336nm.

Ακόμη, οι κορυφές διέγερσης στα αντίστοιχα φάσματα των πέντε πρώτων συγκεντρώσεων του συμπλόκου C_1, διαφέρουν σημαντικά σε σχέση με τα μέγιστα που παρατηρήθηκαν στα φάσματα απορρόφησης της ένωσης. Συγκεκριμένα το φάσμα υψηλής συγκέντρωσης του συμπλόκου C_1 ($C=10^{-3}$ M) εμφανίζει μία μόνο κορυφή διέγερσης, χαμηλής ενέργειας. Στη συγκέντρωση 5×10^{-4} M παρουσιάζεται ακόμη μία επιπρόσθετη κορυφή διέγερσης στα 272nm, η οποία είναι πολύ μικρή σε ένταση σε σχέση με το μέγιστο στα 375nm. Επίσης εμφανίζεται ένας ώμος διέγερσης, χαμηλής έντασης, στα 326nm.

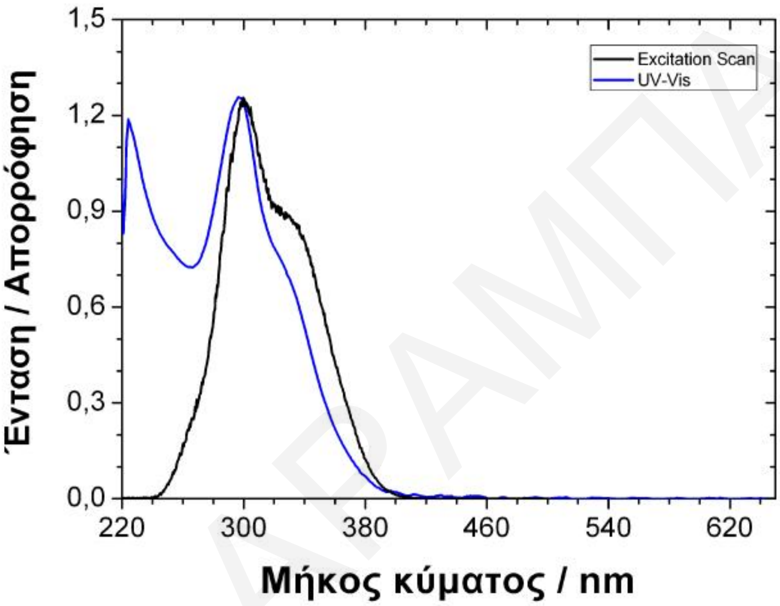


Σχήμα 3.4.35: Φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_1 σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις και σύγκριση μεταξύ τους (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

Αραίωση του διαλύματος της ένωσης κατά πέντε φορές (10^{-4} M) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των εντάσεων της κορυφής και του ώμου διέγερσης στα 283 και 319nm αντίστοιχα και την ταυτόχρονη ελάττωση της έντασης του μεγίστου διέγερσης στα 351nm. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και για τη συγκέντρωση 5×10^{-5} M, με την εμφάνιση ενός ώμου διέγερσης και δύο κορυφών στα 292, 308 και 340nm αντίστοιχα.

Σημαντική αλλαγή στη μορφή του φάσματος διέγερσης του συμπλόκου παρατηρείται στη συγκέντρωση 10^{-5} M. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται δύο αντί για τρεις συνολικά κορυφές, στα 300 και 336nm αντίστοιχα, με την ένταση της τελευταίας κορυφής να είναι χαμηλότερη. Το ίδιο ακριβώς φάσμα λήφθηκε για συγκέντρωση 5×10^{-6} M. Άξια αναφοράς είναι η πολύ καλή ομοιότητα που παρουσιάζει το φάσμα διέγερσης, χαμηλής συγκέντρωσης ($C=5\times10^{-6}$ M) του συμπλόκου C_1 με το φάσμα απορρόφησης της ένωσης, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (**Σχήμα 3.4.36**).

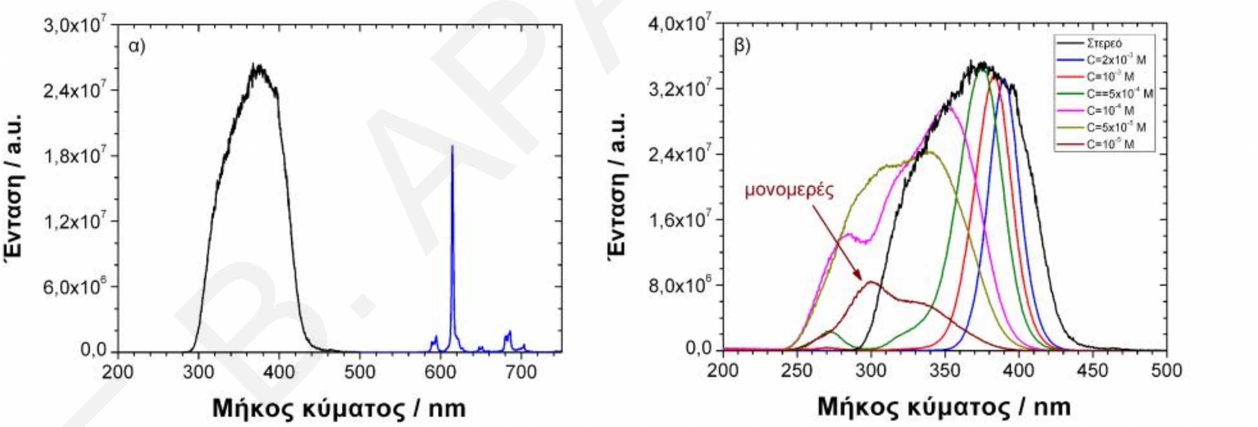
Ακολούθησε σύγκριση των φασμάτων διέγερσης στην περιοχή υψηλής ενέργειας 250–350nm για τις συγκεντρώσεις 5×10^{-6}–5×10^{-4} M. Ειδικότερα στα φάσματα της ένωσης, συγκέντρωσης 5×10^{-6} και 10^{-5} M εμφανίζεται μία κορυφή 300nm. Στην αμέσως επόμενη υψηλότερη συγκέντρωση που μελετήθηκε το συγκεκριμένο μέγιστο απουσιάζει. Τη θέση του καταλαμβάνουν δύο νέες κορυφές, ίσης έντασης, οι οποίες εμφανίζονται στα 292 (ώμος) και 308nm αντίστοιχα. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ αυτών των δύο κορυφών αυξάνεται σταδιακά για τα πιο πυκνά διαλύματα της ένωσης, φτάνοντας τα ~54nm στη συγκέντρωση 5×10^{-4} M. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του υπό μελέτη διαλύματος δεν μετατοπίζει τα μέγιστα των κορυφών, ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 10^{-3} M, οι συγκεκριμένες κορυφές διέγερσης δεν γίνονται διακριτές. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην αλληλοεπικάλυψη που πραγματοποιείται από τις υπόλοιπες, ισχυρότερες σε ένταση, κορυφών διέγερσης.



Σχήμα 3.4.36: Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του συμπλόκου C_1, συγκεντρώσεων 10^{-5} και 5×10^{-5} M αντίστοιχα και σύγκριση μεταξύ τους.

Η μετατόπιση των κορυφών διέγερσης παρατηρήθηκε και προηγουμένως στις φωτοφυσικές μελέτες των ελεύθερων τριαζινικών υποκαταστατών.[128,129,130] Όπως έχει ήδη αναφερθεί οφείλεται στις εσωτερικές αλληλεπιδράσεις (π-stacking) μεταξύ των αρωματικών ομάδων διαφορετικών μορίων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό διμερών καθώς και συσσωματωμάτων μεγαλύτερου αριθμού. Από τα πιο πάνω συμπεραίνεται ότι οι αλλαγές που εμφανίζονται στα φάσματα του συμπλόκου C_1 με την αύξηση της συγκέντρωσης αποδίδονται στις π-αλληλεπιδράσεις των ενταγμένων τριαζινικών υποκαταστατών. Όλες οι ενώσεις που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, παρουσίασαν μετατόπιση των κορυφών διέγερσης για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10^{-5} M, υποδηλώνοντας το σχηματισμό συσσωματωμάτων μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων.

Λαμβάνοντας υπόψη τη μορφή του φάσματος διέγερσης, υψηλής συγκέντρωσης, του συμπλόκου C_1, αναμένεται το αντίστοιχο φάσμα του στερεού να παρουσιάζει μία μόνο, στενού εύρους, κορυφή διέγερσης, μεγαλύτερη των 383nm. Στο **Σχήμα 3.4.37.α** παρουσιάζεται το φάσμα διέγερσης της μονοπυρηνικής ένωσης C_1, στερεάς κατάστασης. Διαπιστώνεται ότι υπάρχει μία πολύ ευρεία κορυφή στην περιοχή 285–455nm. Ακόμη από το **Σχήμα 3.4.37.β** παρατηρείται πως το φάσμα διέγερσης του C_1 στη στερεά κατάσταση υπερκαλύπτει όλα τα μέγιστα διέγερσης που παρατηρούνται και στα πυκνά διαλύματα των συμπλόκων. Αντίθετα, οι κορυφές του μονομερούς δεν παρουσιάζονται στο φάσμα του στερεού. Από το πιο πάνω επιβεβαιώνεται πως η μετατόπιση των μεγίστων διέγερσης των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας στο διάλυμα, οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των δεσμευμένων υποκαταστατών και συγκεκριμένα στη συσσωμάτωση των τελευταίων στα διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης των ενώσεων. Τα διάφορα συσσωματώματα που σχηματίζονται διεγείρονται σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Επίσης, ανάλογα με τη συγκέντρωση του συμπλόκου στο διάλυμα φαίνεται να ευνοείται ο σχηματισμός συγκεκριμένου αριθμού συσσωμάτωσης. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στα φάσματα διέγερσης των υπολοίπων ενώσεων του Eu(III) της εργασίας.

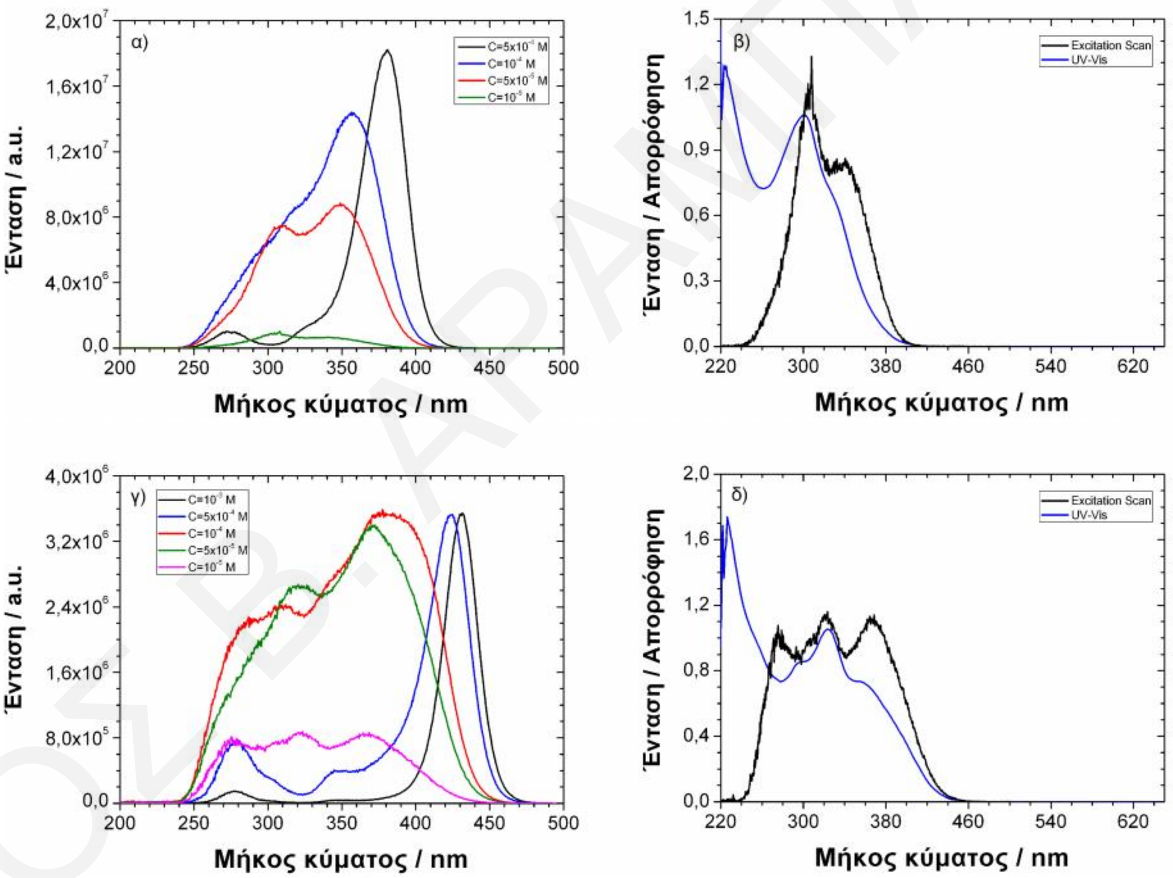


Σχήμα 3.4.37: α) Φάσμα διέγερσης στη στερεά κατάσταση της μονοπυρηνικής ένωσης C_1 (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Σύγκριση των φασμάτων διέγερσης, στερεάς κατάστασης, με τα αντίστοιχα φάσματα διαλυμάτων του συμπλόκου C_1 (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

Στο **Σχήμα 3.4.38** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης των μονοπυρηνικών συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας C_2 και C_3. Αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος της υπό μελέτη λανθανιδικής ένωσης προκαλεί τη μετατόπιση των μεγίστων διέγερσης προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς, λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων.

Συγκεκριμένα το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου C_2 για συγκέντρωση 5×10^{-4} M παρουσιάζει μία ισχυρής έντασης κορυφή στα 380nm. Επίσης εμφανίζονται ένα μέγιστο και ένας ώμος διέγερσης, χαμηλής εντάσεως στα 275 και 334nm αντίστοιχα (**Σχήμα**

3.4.38.α). Ελάττωση της συγκέντρωσης του διαλύματος στα 10^{-4} M μετατοπίζει και μειώνει ταυτόχρονα την κορυφή διέγερσης από 380nm στα 357nm. Επίσης παρατηρείται μετατόπιση των δύο ώμων διέγερσης στα 317 (αύξηση έντασης) και 297nm (αύξηση έντασης) αντίστοιχα. Για συγκέντρωση 5×10^{-5} M εμφανίζονται δύο μόνο κορυφές διέγερσης στα 349 (μείωση έντασης) και 307nm, με την τελευταία να προέρχεται όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου C_1 από τη σύζευξη των δύο ώμων διέγερσης. Περαιτέρω ελάττωση της συγκέντρωσης (10^{-5} M) μετατοπίζει τα μέγιστα των δύο κορυφών στα 340 (μείωση έντασης) και 306nm (μείωση έντασης) αντίστοιχα. Τέλος, σε αυτή την τιμή συγκέντρωσης παρατηρείται πως τα φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του συμπλόκου παρουσιάζουν το ίδιο σχεδόν αποτύπωμα, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη του μονομερούς κάτω από αυτές τις συνθήκες (**Σχήμα 3.4.38.β**).

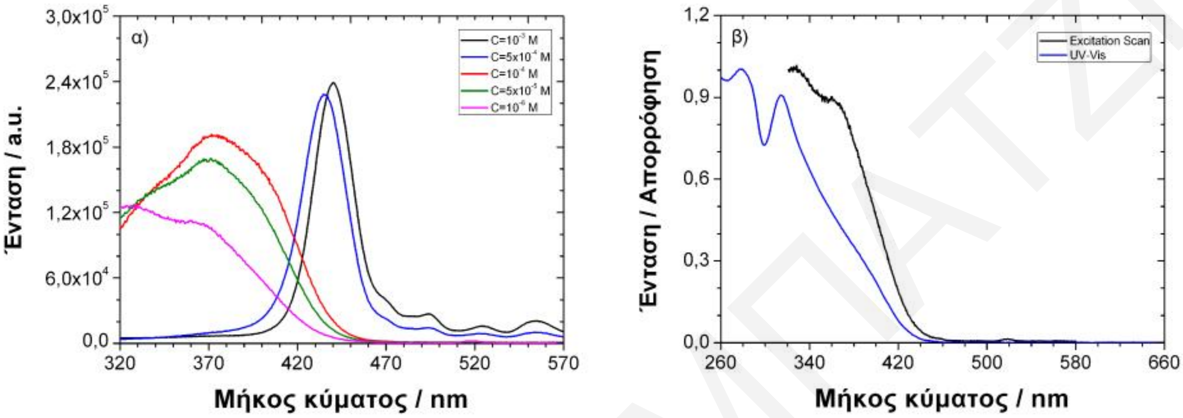


Σχήμα 3.4.38: Φάσματα διέγερσης των συμπλόκων Eu(III) της εργασίας α) C_2 και γ) C_3 σε 4 και 5 διαφορετικές συγκεντρώσεις αντίστοιχα (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).
Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης των ενώσεων β) C_2 και γ) C_3 σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης.

Στο **Σχήμα 3.4.38.γ** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_3 σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–10^{-5} M. Το φάσμα της ένωσης, συγκέντρωσης 10^{-3} M εμφανίζει ένα ισχυρό μέγιστο στα 432nm, έναν ώμο διέγερσης πολύ χαμηλής έντασης στα 352 καθώς και μία μικρής σε ένταση κορυφής στα 277nm. Ελάττωση της συγκέντρωσης (5×10^{-4} M) οδηγεί σε μετατόπιση της κορυφής στα 424nm και του ώμου διέγερσης στα 347nm. Αντίθετα η κορυφή μικρής έντασης παραμένει σχεδόν στα ίδια μήκη κύματος (278nm). Επίσης εμφανίζεται ακόμη ένας ώμος διέγερσης στα 301nm. Αξιοσημείωτο είναι πως η ένταση της ισχυρής κορυφή διέγερσης παραμένει στην ίδια τιμή, ενώ αντίθετα οι άλλες δύο κορυφές διέγερσης εμφανίζονται σε αρκετά υψηλότερες τιμές. Η αύξηση της έντασης των δύο ώμων διέγερσης καθώς της υψηλής ενέργειας κορυφής στα 278nm συνεχίζεται στη συγκέντρωση 10^{-4} M (κορυφές στα 341 και 311nm). Αντίθετα η κορυφή υψηλής έντασης μετατοπίζεται στα 380nm, ωστόσο, εξακολουθεί να είναι η κυρίαρχη, όπως και για συγκέντρωση ίση με 5×10^{-5} M (μετατόπιση στα 370nm). Αξιοσημείωτη είναι η σύζευξη των δύο κορυφών διέγερσης (341 και 311nm από $C=10^{-4}$ M) σε αυτή την τιμή συγκέντρωσης στα 323nm. Ακόμη το μέγιστο διέγερσης στα 278nm ($C=10^{-4}$ M) δεν γίνεται διακριτό στη συγκέντρωση 5×10^{-5} M, λόγω της αλληλοεπικάλυψης με τις υπόλοιπες κορυφές διέγερσης υψηλότερης έντασης. Τέλος για συγκέντρωση 10^{-5} M, παρατηρείται ελάττωση των εντάσεων όλων των κορυφών. Τα μέγιστα διέγερσης, τα οποία εμφανίζονται στα 368, 323 και 278nm αντίστοιχα, βρίσκονται σε παρόμοιες τιμές εντάσεων. Κάτι ανάλογο παρατηρείται και από τι φάσμα απορρόφησης χαμηλής συγκέντρωσης της ένωσης (**Σχήμα 3.4.38.δ**), επιβεβαιώνοντας πως για συγκέντρωση 10^{-5} M κυρίαρχο είδος στο διάλυμα είναι το μονομερές.

Στο σύμπλοκο C_5 οι κορυφές διέγερσης εμφανίζονται, όπως και στην περίπτωση της ένωσης C_3 σε μεγάλες τιμές μήκους κύματος (**Σχήματα 3.4.39.α**). Αυτό οφείλεται στην παρουσία των ναφθαλενικών ομάδων, οι οποίες προκαλούν μεγαλύτερο απεντοπισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των ενώσεων. Λόγω της χαμηλής φωταύγειας της συγκεκριμένης ένωσης, χρησιμοποιήθηκαν παράθυρα διέγερσης (ex.slit) και εκπομπής (em.slit) 10.00nm. Για συγκέντρωση 10^{-3} M, το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου παρουσιάζει ένα μέγιστο διέγερσης στα 440nm. Οι υπόλοιπες μικρής έντασης κορυφές που εμφανίζονται σε χαμηλότερες τιμές ενέργειας οφείλονται στο όργανο, λόγω της χρήσης υψηλών παραθύρων διέγερσης και εκπομπής. Ελάττωση της συγκέντρωσης (5×10^{-4} M) του συμπλόκου στο υπό μελέτη διάλυμα μετατοπίζει το μέγιστο διέγερσης στα 435nm, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η ένταση της συγκεκριμένης κορυφής. Για συγκεντρώσεις μικρότερες του 5×10^{-4} M, παρατηρείται αλλαγή της μορφής του φάσματος διέγερσης. Συγκεκριμένα για συγκέντρωση 10^{-4} M παρατηρείται αύξηση του εύρους της κορυφής διέγερσης που εμφανίζεται στα 374nm (μείωση έντασης). Επίσης παρουσιάζεται και ένας ώμος διέγερσης στα 341nm. Ελάττωση της συγκέντρωσης στα 5×10^{-5} M, οδηγεί σε αύξηση της έντασης του ώμου, ενώ παράλληλα μετατοπίζεται στα 337nm. Επίσης η κορυφή διέγερσης στα 374nm (για $C=10^{-4}$ M), μετατοπίζεται ελάχιστα στα 369nm.

Ταυτόχρονα παρατηρείται ελάττωση της έντασης, η οποία εντείνεται για 10^{-5} M (κορυφή στα 366nm). Στην συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης (10^{-5} M) παρατηρείται αύξηση της έντασης του ώμου διέγερσης, η οποία ταυτόχρονα μετατοπίζεται στα 328nm. Σύγκριση του τελευταίου φάσματος διέγερσης με το φάσμα απορρόφησης, χαμηλής συγκέντρωσης, του συμπλόκου C_5 επιβεβαιώνει πως για συγκέντρωση 10^{-5} M κυρίαρχο είδος στο διάλυμα είναι το μονομερές είδος της ένωσης (**Σχήμα 3.4.39.β**).

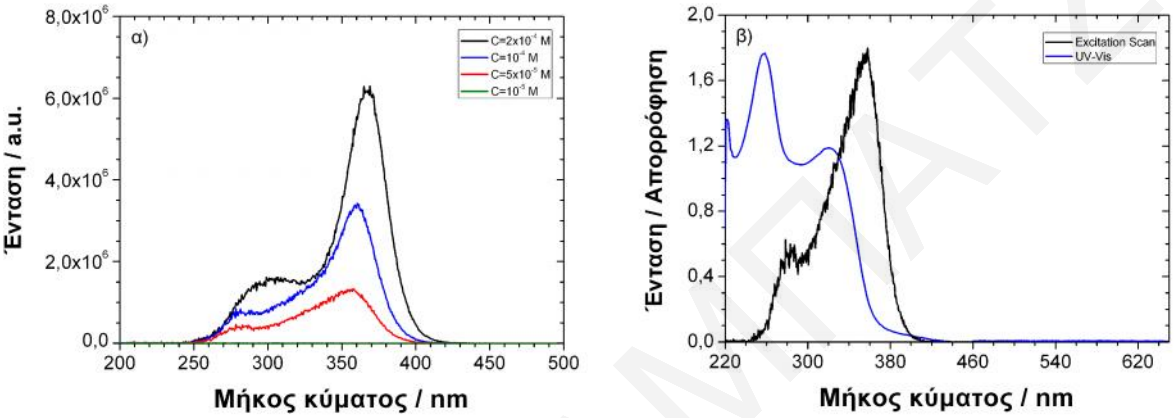


Σχήμα 3.4.39: α) Φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_5 σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις ((CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm) και β) Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_5 σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης.

Στη συνέχεια της εργασίας μελετήθηκε η επίδραση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων της μονοπυρηνικής ένωσης C_9 με τη μεταβολή της συγκέντρωσης. Στο **Σχήμα 3.4.40.α** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης του C_9 σε τέσσερις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης (2×10^{-4}–10^{-5} M).

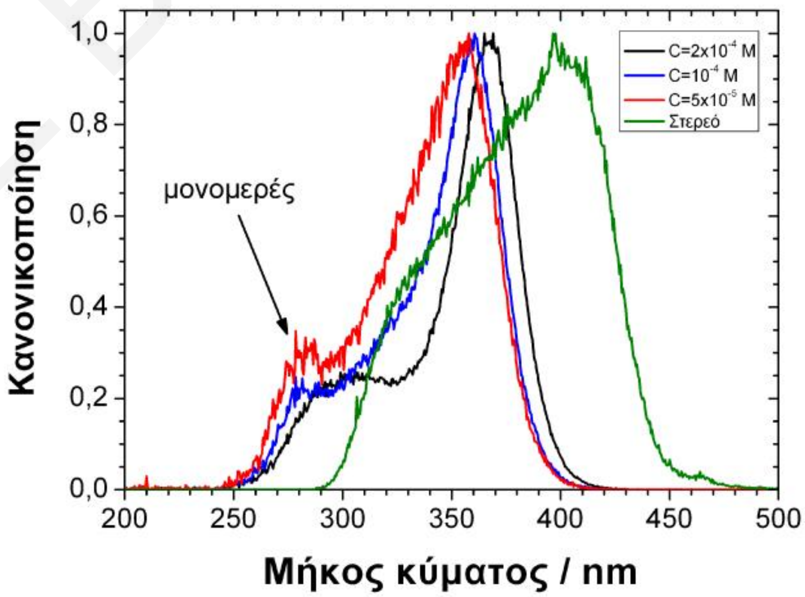
Το φάσμα διέγερσης της ένωσης, συγκέντρωσης 2×10^{-4} M, εμφανίζει μία ισχυρή κορυφή στα 367nm, καθώς και μία ασθενέστερης έντασης κορυφή διέγερσης στα 300nm Αραίωση του διαλύματος του υπό μελέτη συμπλόκου κατά δύο φορές (10^{-4} M), οδηγεί σε μετατόπιση των μεγίστων διέγερσης, στα 360 και 286nm. Ταυτόχρονα παρατηρείται ελάττωση των εντάσεων και των δύο κορυφών, η οποία εντείνεται για $C=5\times10^{-5}$ M. Στη συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης τα δύο μέγιστα διέγερσης εμφανίζονται στα 358 και 283nm αντίστοιχα. Περαιτέρω ελάττωση της συγκέντρωσης του συμπλόκου, μειώνει σημαντικά τη φωταύγεια της ένωσης με αποτέλεσμα να μην μπορεί να ληφθούν τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του τελευταίου. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται σε διάσπαση της ένωσης σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 5×10^{-5} M.

Παρατηρείται πως σε αντίθεση με τα cis-υποκατεστημένα σύμπλοκα της παρούσας εργασίας που έχουν μελετηθεί, το φάσμα διέγερσης της μοναδικής, trans-υποκατεστημένης, ένωσης C_9, συγκέντρωση 5×10^{-5} M, δεν εμφανίζει το ίδιο αποτύπωμα με το φάσμα απορρόφησης (**Σχήμα 3.4.40.β**). Το πολύ σημαντικό συμπέρασμα, το οποίο εξάγεται από αυτή τη μελέτη είναι η διατήρηση του μεγίστου διέγερσης σε υψηλές τιμές μήκους κύματος παρά την αραίωση του συμπλόκου. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην trans-διευθέτηση των δύο L_9, ενταγμένων τριαζινικών υποκαταστατών της ένωσης. Συγκεκριμένα, οι αρωματικές ομάδες του συμπλόκου C_9, εκτείνονται σε δύο κατευθύνσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα για περισσότερες π-αλληλεπιδράσεις, ακόμη και στις πιο χαμηλές τιμές συγκέντρωσης.



Σχήμα 3.4.40: α) Φάσματα διέγερσης της μονοπυρηνικής ένωσης C_9 σε 4 διαφορετικές συγκεντρώσεις (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_9, συγκεντρώσεων 5×10^{-5} M και σύγκριση μεταξύ τους.

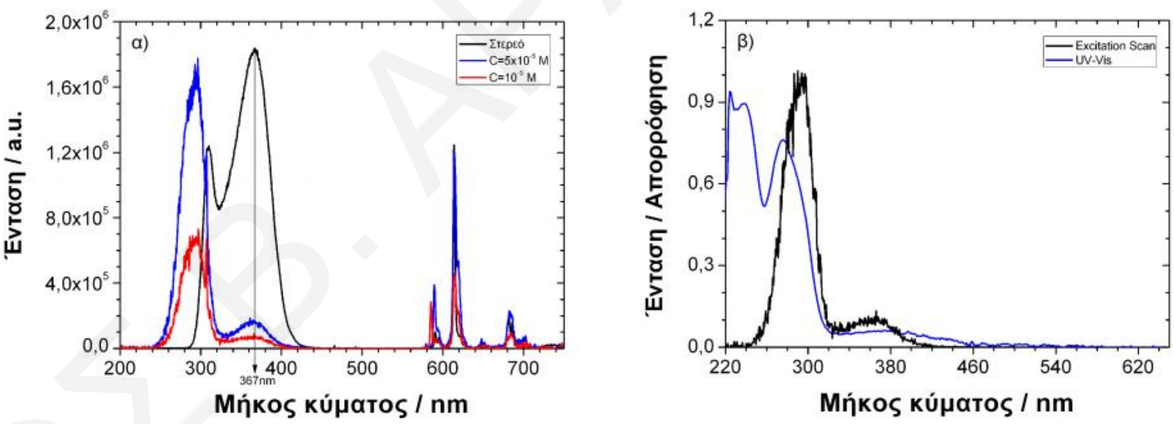
Στο **Σχήμα 3.4.41** παρουσιάζεται το κανονικοποιημένο φάσμα διέγερσης του C_9, στερεάς κατάστασης, το οποίο συγκρίνεται με τα αντίστοιχα κανονικοποιημένα φάσματα της ένωσης σε εύρος συγκεντρώσεων (2×10^{-4}–5×10^{-5} M).



Σχήμα 3.4.41: Κανονικοποιημένα φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_9 στη στερεά κατάσταση και σε εύρος συγκεντρώσεων 2×10^{-4}–5×10^{-5} M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

Παρατηρείται πως η ελάττωση της συγκέντρωσης δεν προκαλεί αύξηση της έντασης της κορυφής, υψηλής ενέργειας (283–300nm), όπως αναφέρεται από τη μελέτη των φασμάτων διέγερσης των υπολοίπων συμπλόκων της εργασίας. Σύμφωνα και με το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου C_9 στη στερεά κατάσταση, η κορυφή, η οποία εμφανίζεται στην περιοχή 283–300nm οφείλεται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται στους αρωματικούς δακτυλίων του μονομερούς. Από όλα τα πιο πάνω επιβεβαιώνεται, η παρουσία συσσωματωμάτων στα αραιά διαλύματα της ένωσης C_9. Για τον ίδιο λόγο, το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου C_9 στη στερεά κατάσταση βρίσκεται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς σε σχέση με την ένωση C_1.

Στη συνέχεια της εργασίας μελετήθηκαν οι φωτοφυσικές ιδιότητες των μονοπυρηνικών συμπλόκων C_6 και C_{17}. Οι ενώσεις αυτές αναμένεται να μην παρουσιάζουν π-αλληλεπιδράσεις, λόγω της αντικατάστασης των βενζυλικών ομάδων των υποκαταστατών με άτομα υδρογόνου. Στο **Σχήμα 3.4.42.α** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης του C_6 στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα αντίστοιχα. Λόγω της πολύ μικρής διαλυτότητας της συγκεκριμένης ένωσης, επιτεύχθηκε η λήψη φασμάτων μόνο από αραιά διαλύματα του συμπλόκου.

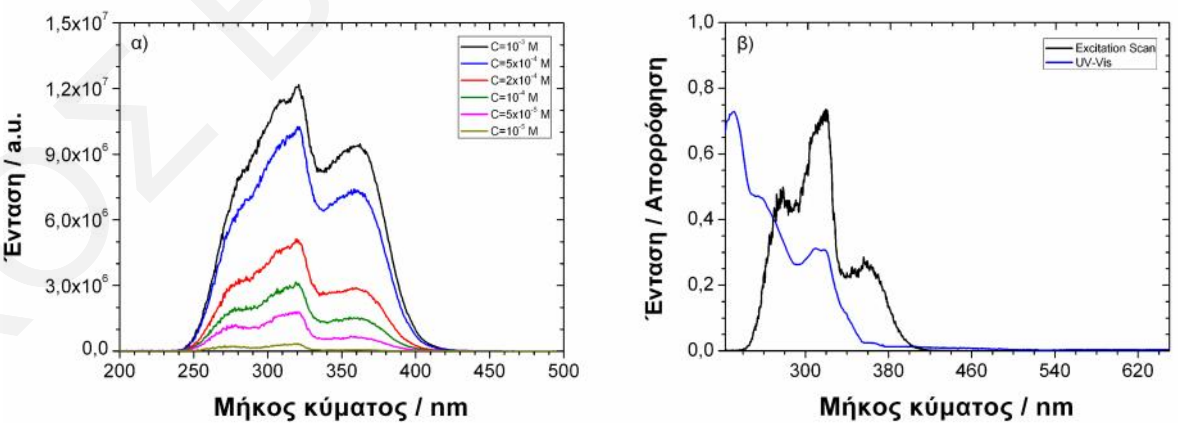


Σχήμα 3.4.42: α) Φάσματα διέγερσης της μονοπυρηνικής ένωσης C_6 στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_6, σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης και σύγκριση μεταξύ τους.

Για συγκέντρωση 5×10^{-5} M, παρατηρείται η εμφάνιση ενός ισχυρού μεγίστου διέγερσης στα 293nm και μίας πολύ μικρότερης σε ένταση κορυφής στα 367nm. Ελάττωση της συγκέντρωσης του διαλύματος δεν επιφέρει μετατόπιση των κορυφών υποδηλώνοντας πιθανή απουσία π-αλληλεπιδράσεων σε αυτές τις τιμές συγκέντρωσης. Επιπρόσθετα ο λόγος των εντάσεων των μέγιστων διέγερσης που εμφανίζονται στα 293 και 367nm, παραμένει ο ίδιος με την ελάττωση της συγκέντρωσης (σύμφωνα με το κανονικοποιημένο φάσμα) του συμπλόκου στο διάλυμα. Ακόμη από το **Σχήμα 3.4.42.β** παρατηρείται πως τα φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_6 παρουσιάζουν πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ τους. Από όλα τα πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι κυρίαρχο είδος στις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν είναι το μονομερές του συμπλόκου.

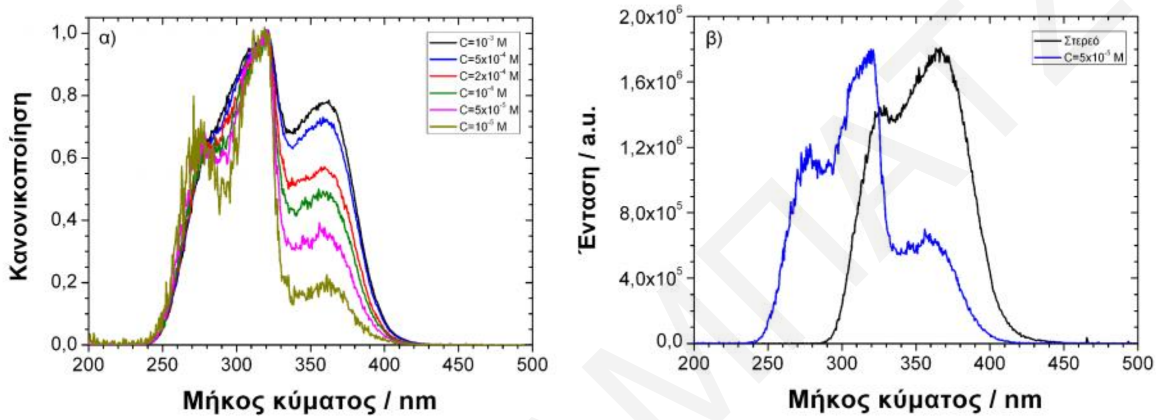
Το φάσμα διέγερσης, στερεάς κατάστασης, της ένωσης παρουσιάζει επίσης τις δύο κορυφές διέγερσης που παρατηρήθηκαν και στο διάλυμα, στα 293 και 367nm αντίστοιχα (**Σχήμα 3.4.42.α**). Τα μέγιστα αυτών των κορυφών δεν μετατοπίζονται, παρά την ύπαρξη των ισχυρών αλληλεπιδράσεων που παρατηρούνται στη στερεά κατάσταση σε σχέση πάντα με το διάλυμα. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί η αύξηση της έντασης της κορυφής που εμφανίζεται στα 367nm σε σχέση με την ένταση του μεγίστου διέγερσης στα 298nm, υποδηλώνοντας τον πιθανό σχηματισμό διμερών ενώσεων, μέσω π-αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών ομάδων του συμπλόκου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και σε αρκετά οργανικά αρωματικά συστήματα της βιβλιογραφίας.[128,129,130]

Στο **Σχήμα 3.4.43.α** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης της μονοπυρηνικής ένωσης C_{17} σε έξι συνολικά διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων (10^{-3}–10^{-5}M). Το φάσμα υψηλής συγκέντρωσης του συμπλόκου (10^{-3} M) εμφανίζει δύο ισχυρές κορυφές διέγερσης, στα 320 και 360nm, καθώς και δύο ώμους υψηλής ενέργειας στα 309 και 279nm. Όπως και στην περίπτωση του μονοχηλικά ενταγμένου συμπλόκου C_6, ελάττωση της συγκέντρωσης της ένωσης C_{17} μέχρι και 100 τάξης μεγέθους (10^{-5} M) δεν μετατοπίζει τα μέγιστα διέγερσης. Ωστόσο επηρεάζεται η αναλογία στις εντάσεις των κορυφών. Ακόμη, παρατηρείται πως οι κορυφές αυτές εμφανίζονται και στο φάσμα απορρόφησης της ένωσης (**Σχήμα 3.4.43.β**).



Σχήμα 3.4.43: α) Φάσματα διέγερσης της μονοπυρηνικής ένωσης C_{17} σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_{17}, σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης και σύγκριση μεταξύ τους.

Στο **Σχήμα 3.4.44.α** παρουσιάζεται το κανονικοποιημένο φάσμα διέγερσης του συμπλόκου C_{17} στα 320nm και σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–10^{-5}M. Παρατηρείται πως αύξηση της συγκέντρωσης του C_{17} στο διάλυμα οδηγεί σε αύξηση της έντασης του μεγίστου διέγερσης, χαμηλής ενέργειας που εμφανίζεται στα 360nm. Η ένταση της συγκεκριμένης κορυφής αποκτά τη μέγιστη τιμή της στο φάσμα διέγερσης της ένωσης στη στερεά κατάσταση (**Σχήμα 3.4.44.β**). Επίσης εμφανίζεται ελάχιστα μετατοπισμένη προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς (366nm). Αντίθετα, η ένταση της κορυφής διέγερσης που εμφανίζεται στα 320nm στο φάσμα χαμηλής συγκέντρωσης, ελαττώνεται, ενώ παράλληλα μετατοπίζεται στα 327nm.

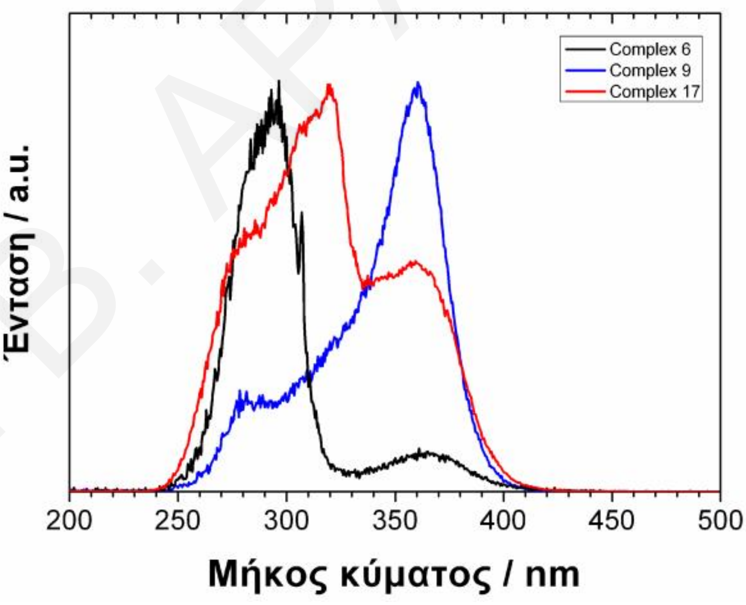


Σχήμα 3.4.44: α) Κανονικοποιημένο φάσμα διέγερσης του συμπλόκου C_{17} σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–10^{-5} M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_{17}, στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

Από το πιο πάνω επιβεβαιώνεται η ύπαρξη π-αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ετεροκυκλικών αρωματικών ομάδων στα σύμπλοκα C_6 και C_{17} της εργασίας. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αναπτύσσονται μεταξύ των πυριδινικών και τριαζινικών δακτυλίων των δεσμευμένων τριαζινικών υποκαταστατών, τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί πως τα σύμπλοκα C_6 και C_{17} της εργασίας παρουσιάζουν ενισχυμένες εσωτερικές αλληλεπιδράσεις σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ενώσεις του Eu(III) της εργασίας που μελετήθηκαν. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από την παρουσία της κορυφής διέγερσης, χαμηλής ενέργειας (360–367nm), σε υψηλές σχετικά εντάσεις ακόμη και στα πολύ αραιά διαλύματα.

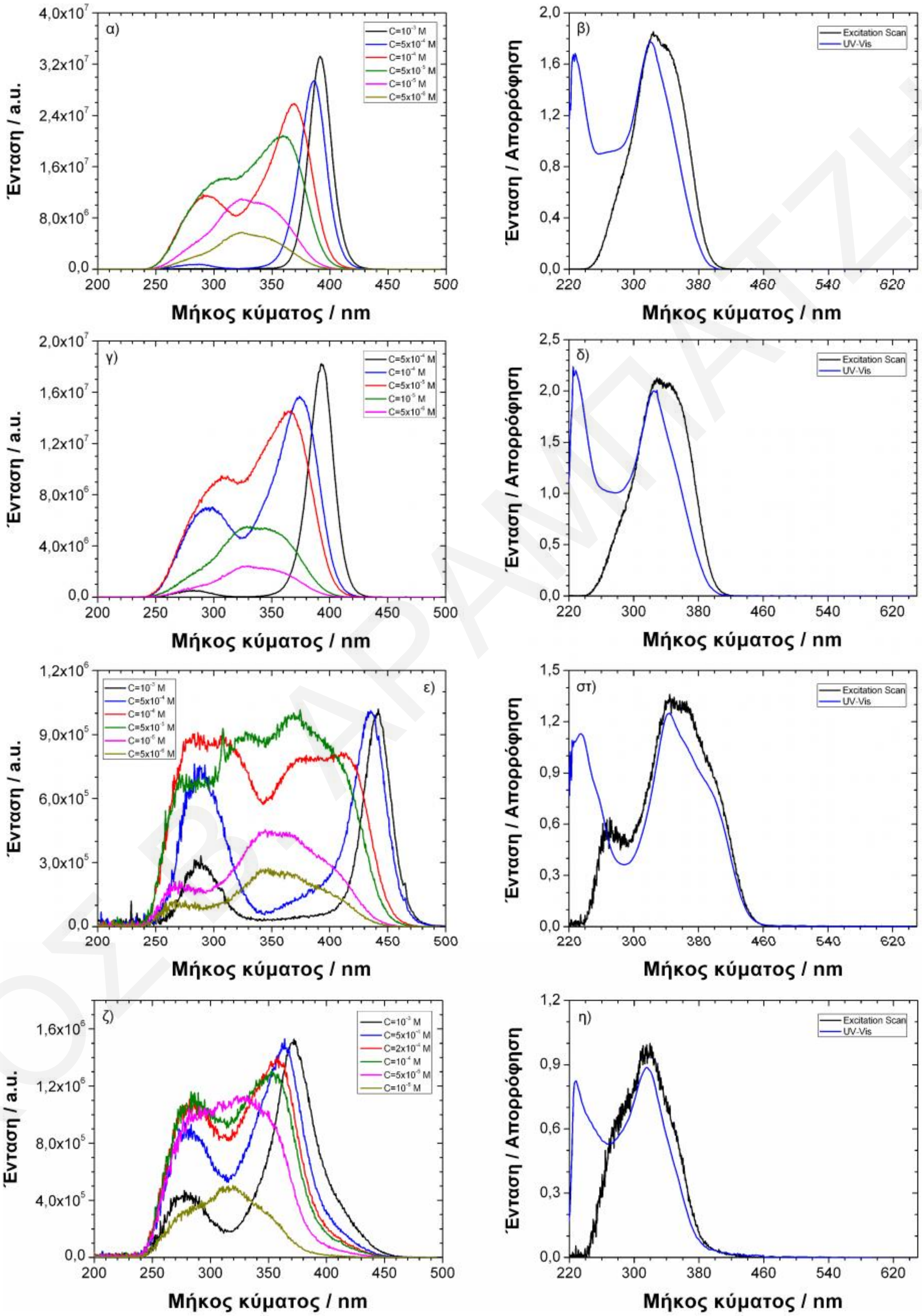
Όλα τα σύμπλοκα του Eu(III) της παρούσας διδακτορικής διατριβής, παρουσιάζουν συνεχή μετατόπιση των κορυφών διέγερσης με τη μεταβολή της συγκέντρωσης τους στο διάλυμα. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο σχηματισμό μεγαλύτερου αριθμού σωσσωματωμάτων από τα διμερή (τριμερή κ.ο.κ.). Συγκεκριμένα, αύξηση της συγκέντρωσης του συμπλόκου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών ομάδων διαφορετικών μορίων. Τα νέα συσσωματώματα που σχηματίζονται (π.χ. τριμερή) διεγείρονται σε χαμηλότερης ενέργειας ενεργειακά επίπεδα σε σύγκριση με τα διμερή, με αποτέλεσμα να παρατηρείται η συνεχής μετατόπιση των κορυφών διέγερσης προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς.

Διαφορετική συμπεριφορά παρατηρείται στις ενώσεις C_6, C_9 και C_{17}. Στο **Σχήμα 3.4.45** παρουσιάζονται για λόγους σύγκρισης τα φάσματα διέγερσης, χαμηλής συγκέντρωσης, των τριών συμπλόκων. Παρατηρείται πως και οι τρεις ενώσεις εμφανίζουν μέγιστα διέγερσης σε παρόμοιες τιμές μήκους κύματος. Ωστόσο οι εντάσεις αυτών των κορυφών διαφέρουν σημαντικά. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα φάσματα διέγερσης των συμπλόκων C_6 και C_{17} παρουσιάζουν ελάχιστη μετατόπιση των κορυφών με την αύξηση της συγκέντρωσης. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στα φάσματα διέγερσης του trans-υποκατεστημένου συμπλόκου C_9. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο σχηματισμό ενός μόνο είδους συσσωματώματος σε αυτές τις ενώσεις. Αποτέλεσμα είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του συμπλόκου να επηρεάζει μόνο τις εντάσεις των κορυφών διέγερσης του μονομερούς και του συσσωματώματος αντίστοιχα. Ο σχηματισμός ενός μόνο είδους συσσωματώματος στις ενώσεις C_6, C_{17} είναι πιθανό να οφείλεται στην επίπεδη διαμόρφωση των δύο ενταγμένων τριαζινικών υποκαταστατών σε συνδυασμό με την απουσία των βενζολικών δακτυλίων.



Σχήμα 3.4.45: Φάσματα διέγερσης, χαμηλής συγκέντρωσης, των μονοπυρηνικών ενώσεων C_6, C_9 και C_{17} και σύγκριση μεταξύ τους. (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

Στη συνέχεια έγινε η επιβεβαίωση του σχηματισμού συσσωματωμάτων, στα πυκνά διαλύματα και των υπολοίπων συμπλόκων του Eu(III) της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Στο **Σχήμα 3.4.46.α-η** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης των ενώσεων C_{11}, C_{12}, C_{13} και C_{15} σε 5–6 διαφορετικές συγκεντρώσεις. Και στις τέσσερεις ενώσεις παρατηρείται μετατόπιση των μεγίστων των κορυφών διέγερσης προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπό μελέτη συμπλόκου.

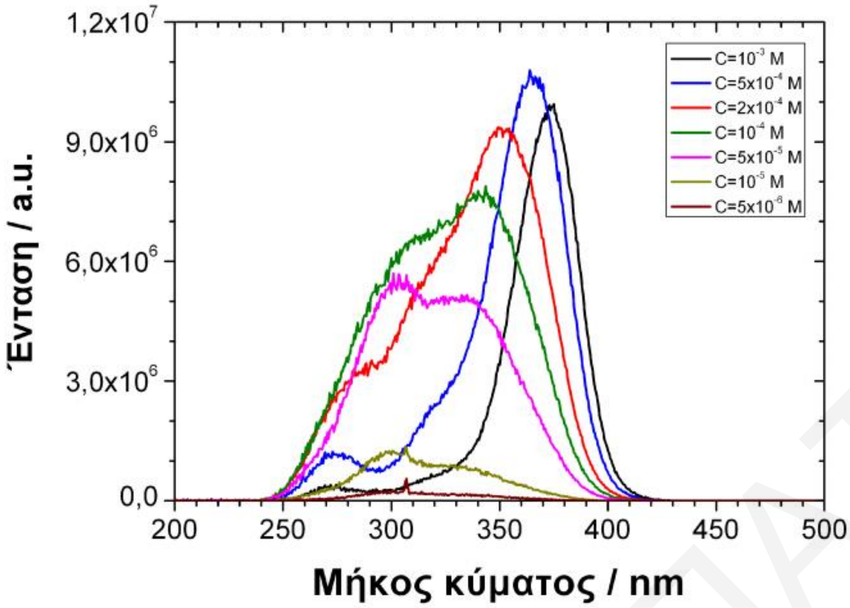


Σχήμα 3.4.46: Φάσματα διέγερσης των συμπλόκων Eu(III) της εργασίας α) C_{11}, γ) C_{12}, ε) C_{13} και ζ) C_{15}, σε διάφορες συγκεντρώσεις (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm για τις ενώσεις C_{11} και C_{12} και ex.slit=2.00nm & em.slit=2.00nm για τις ενώσεις C_{13} και C_{15}).

Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης των ενώσεων β) C_{11}, δ) C_{12}, στ) C_{13} και ζ) C_{15}, σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης.

Όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και στα αντίστοιχα φάσματα των μονοπυρηνικών ενώσεων, τις μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος παρουσιάζει το σύμπλοκο C_{13}, λόγω της ένταξης των μέθοξυ-ομάδων. Συγκεκριμένα το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου C_{11}, συγκέντρωσης 10^{-5} M παρουσιάζει εμφανίζονται ένα μέγιστο διέγερσης στα 323nm, καθώς και ένα ώμο στα 344nm. Το μέγιστο αυτό προέρχεται από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται στο μονομερές της ένωσης. Αντίθετα στο φάσμα του συσσωματώματος (10^{-3} M) παρατηρείται η μετατόπιση του ώμου διέγερσης από τα 344 στα 391nm. Τα μέγιστα διέγερσης των ενώσεων C_{12}, C_{13} και C_{15} για τα υψηλής συγκέντρωσης διαλύματα παρουσιάζονται στα 394, 442 και 372nm αντίστοιχα. Οι κορυφές αυτές μετατοπίζονται προς μικρότερους κυματαριθμούς στα φάσματα των μονομερών των ενώσεων. Συγκεκριμένα εμφανίζονται στα 350, 398 και 342nm για το χλώρο-, μέθοξυ- και πυριδίνο-υποκατεστημένο σύμπλοκο αντίστοιχα.

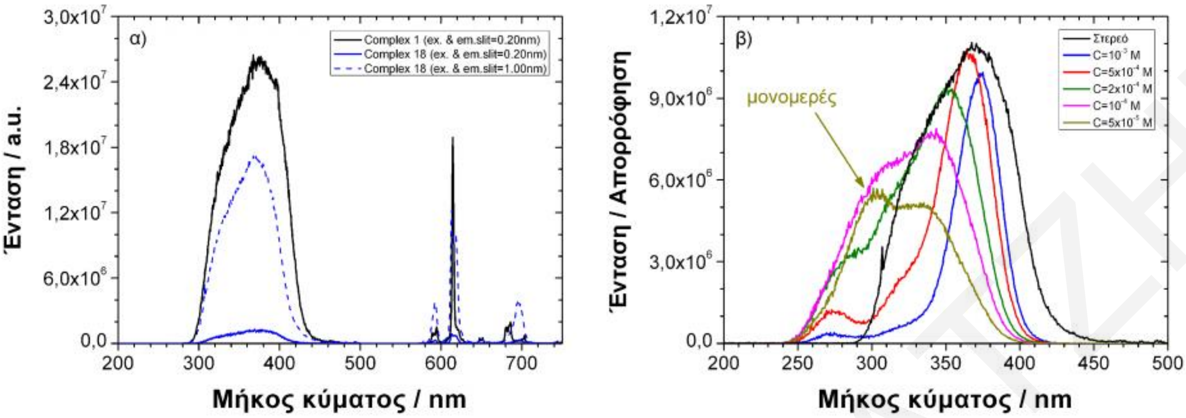
Ακολούθησε μελέτη των διπυρηνικών συμπλόκων C_{18} και C_{21}, τα φάσματα διέγερσης των οποίων συγκρίθηκαν στη συνέχεια με τα αντίστοιχα φάσματα των μονοπυρηνικών ενώσεων. Στο **Σχήμα 3.4.47** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης του διπυρηνικού συμπλόκου C_{18} της εργασίας σε επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις. Όπως και στη περίπτωση της μονοπυρηνικής ένωσης C_1 (**Σχήμα 3.4.34**), μείωση της συγκέντρωσης του συμπλόκου στο υπό μελέτη διάλυμα προκαλεί μετατόπιση των κορυφών διέγερσης προς μικρότερους κυματαριθμούς. Τα μέγιστα των κορυφών αυτών εμφανίζονται στα 374, 366, 352, 342 και 336nm για τις συγκεντρώσεις 10^{-3}, 5×10^{-4}, 2×10^{-4}, 10^{-4} και 5×10^{-5} αντίστοιχα. Περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης δεν μετατοπίζει τα μέγιστα διέγερσης.



Σχήμα 3.4.47: Φάσματα διέγερσης του διπυρηνικού συμπλόκου C_{18} της εργασίας σε επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

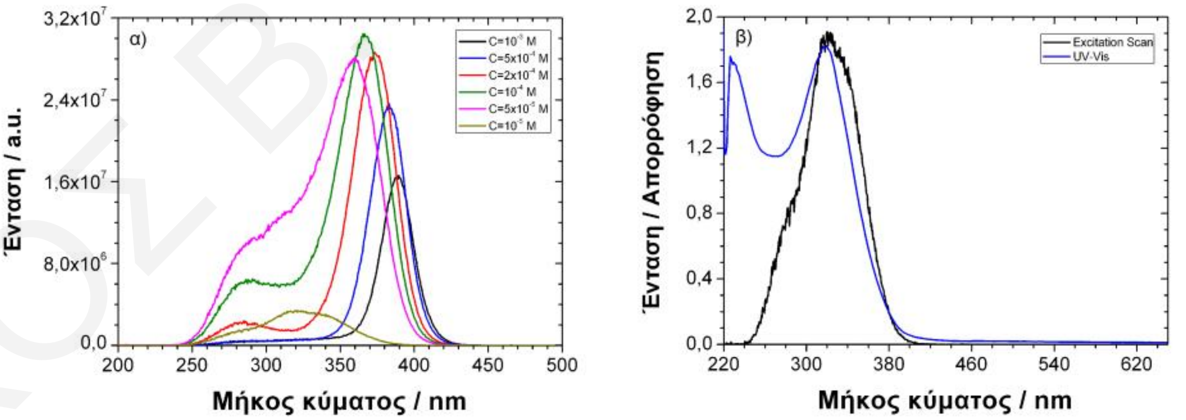
Παρατηρείται πως οι κορυφές διέγερσης για διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης, διαφέρουν μεταξύ των δύο συμπλόκων. Ωστόσο βρέθηκε πως το μειωμένο κατά δύο τάξης μεγέθους συγκέντρωσης, διάλυμα της μονοπυρηνικής ένωσης (σε σχέση με το C_{18}), παρουσιάζει μέγιστο διέγερσης, στο ίδιο μήκος κύματος με τη διπυρηνική ένωση. Ειδικότερα, το αποτύπωμα του φάσματος διέγερσης του συμπλόκου C_1, συγκέντρωσης 5×10^{-4} M, ταυτίζεται απόλυτα με το αντίστοιχο φάσμα της ένωσης C_{18} για συγκέντρωση 10^{-3} M. Η συσχέτιση αυτή παρατηρείται και στα φάσματα διέγερσης των δύο συμπλόκων στις συγκεντρώσεις 10^{-4} M (C_1) με 2×10^{-4} M (C_{18}) και 5×10^{-4} M (C_1) με 10^{-4} M (C_{18}). Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο διαφορετικό αριθμό υποκαταστατών ανά μεταλλικό κέντρο για την κάθε ένωση. Συγκεκριμένα στο μονοπυρηνικό σύμπλοκο C_1, το Eu(III) εντάσσεται με δύο τριαζινικούς υποκαταστάτες. Αντίθετα, στη διπυρηνική ένωση παρατηρείται η ένταξη ενός μόνο υποκαταστάτη L_1, ανά μεταλλικό κέντρο. Αποτέλεσμα είναι να αναπτύσσονται λιγότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών ομάδων της ένωσης C_{18}, για κάθε Eu(III). Όπως έχει αποδειχθεί πιο πάνω, οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι υπεύθυνες για τη μετατόπιση των φασμάτων διέγερσης των συμπλόκων. Περισσότερες αλληλεπιδράσεις συνεπάγονται μεγαλύτερη μετατόπιση των μεγίστων των κορυφών. Για το λόγο αυτό, το φάσμα διέγερσης του C_{18}, εμφανίζεται πάντα σε μικρότερους κυματαριθμούς σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα του συμπλόκου C_1.

Στο **Σχήμα 3.4.48.α** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης, στερεάς κατάστασης, της μονοπυρηνικής και διπυρηνικής ένωσης C_1 και C_{18} αντίστοιχα της εργασίας. Το φάσματα των δύο συμπλόκων εμφανίζουν το ίδιο αποτύπωμα, υποδηλώνοντας την παρουσία ίδιων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών συστημάτων της κάθε ένωσης.



Σχήμα 3.4.48: α) Φάσματα διέγερσης στη στερεά κατάσταση της μονοπυρηνικής και διπυρηνικής ένωσης C_1 και C_{18} αντίστοιχα (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).
Σύγκριση των φασμάτων διέγερσης, στερεάς κατάστασης, με τα αντίστοιχα φάσματα διαλυμάτων του συμπλόκου C_{18} (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

Ακόμη, από το **Σχήμα 3.4.48.β** παρατηρείται, όπως ακριβώς και στην περίπτωση της μονοπυρηνικής ένωσης (C_1), πως το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου C_{18} στη στερεά κατάσταση εμφανίζει μέγιστα διέγερσης, τα οποία παρουσιάζονται στα πυκνά μόνο διαλύματα των συμπλόκων. Σύμφωνα με τα πιο πάνω σε αυτές τις συνθήκες κυρίαρχα είδη είναι τα συσσωματώματα. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και από τη μελέτη της διπυρηνικής ένωσης C_{21} της εργασίας, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.4.49**.



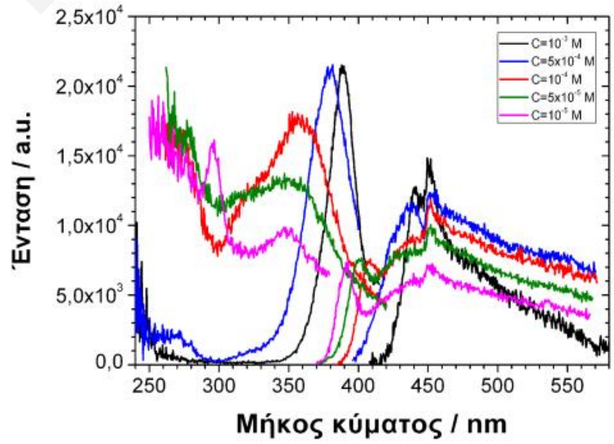
Σχήμα 3.4.49: α) Φάσματα διέγερσης της διπυρηνικής ένωσης C_{21} σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις (CH_2Cl_2, ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm). β) Φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του C_{21} σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης.

3.4.2.7 Σύγκριση των συμπλόκων του Eu(III) και του Gd(III)

Στη συνέχεια της εργασίας πραγματοποιήθηκε σύγκριση των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας με τις αντίστοιχες ενώσεις του Gd(III). Οι δομές των δύο λανθανιδικών ενώσεων είναι οι ίδιες στην περίπτωση όπου στην εσωτερική σφαίρα ένταξής τους βρίσκεται δεσμευμένος ο ίδιος τριαζινικός υποκαταστάτης. Από τη μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων του Gd(III) σε σχέση με τη συγκέντρωση, αναμένεται να εξαχθούν πολύ σημαντικές πληροφορίες σχετικά την επίδραση της τελευταίας στις π-stacking αλληλεπίδρασης. Ειδικότερα, η απουσία κάποιου μετάλλου που δέχεται μέρος της ενέργειας που απορροφάται από τον υποκαταστάτη, αντικατοπτρίζει με μεγαλύτερη σαφήνεια την επίδραση των απλών (κορυφές διέγερσης) και τριπλών (κορυφές εκπομπής) ενεργειακών καταστάσεων της τριαζίνης που συμμετέχουν στη μεταφορά ενέργειας προς επίπεδα εκπομπής του μεταλλοϊόντος, τα οποία φαίνεται πως επηρεάζονται σημαντικά από τη μεταβολή της συγκέντρωσης.

Στο **Σχήμα 3.4.50** παρουσιάζονται ενδεικτικά τα φάσματα διέγερσης καθώς και εκπομπής του C_{26} σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–10^{-5} M. Αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος οδηγεί σε μετατόπιση των κορυφών διέγερσης προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς, όπως ακριβώς αναφέρθηκε και προηγουμένως για το σύμπλοκο C_1 της εργασίας . Αντίθετα τα φάσματα εκπομπής του συμπλόκου παραμένουν τα ίδια και στις πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, παρατηρείται η εμφάνιση μίας πολύ πλατιάς/ευρείας εκπομπής στην περιοχή 420–600nm, με δύο μέγιστα να διακρίνονται στα 440 και 452nm αντίστοιχα.

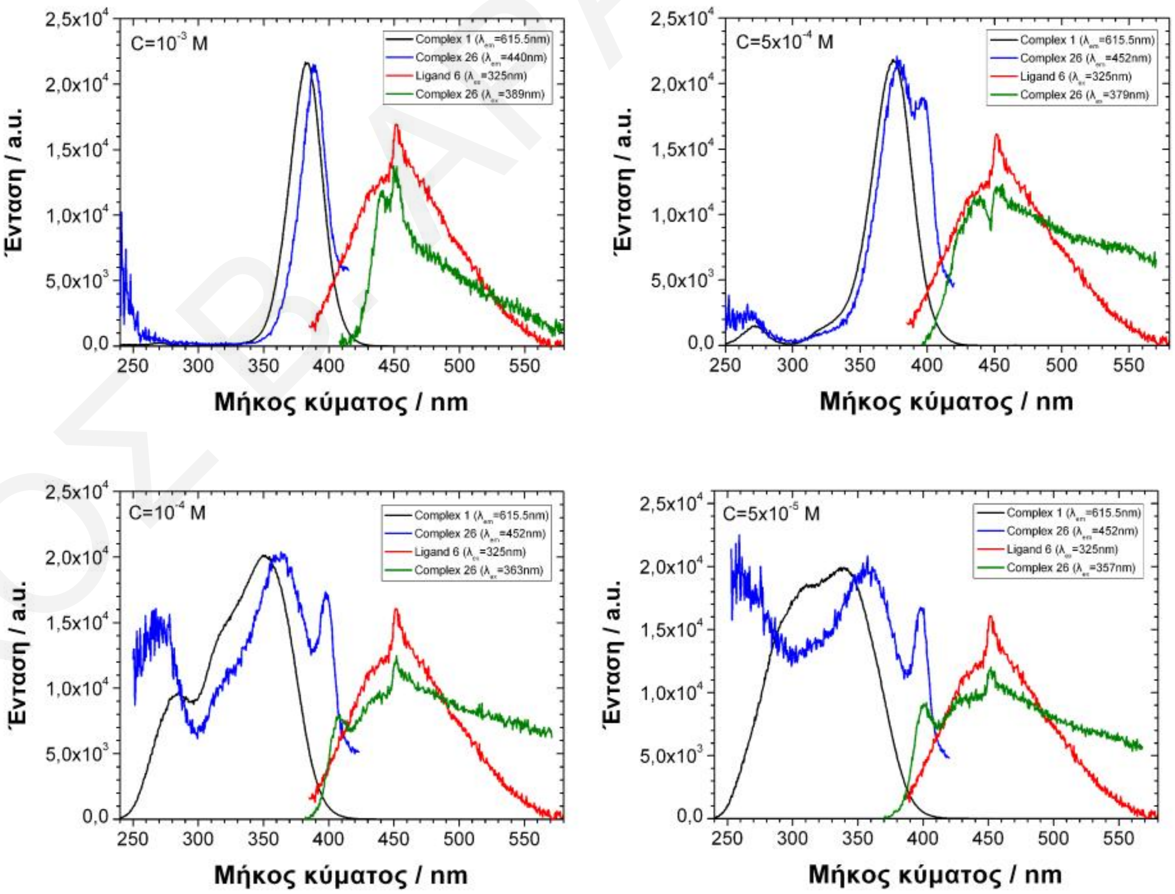
Η χαμηλότερη διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση του Gd(III) ($^6P_{7/2}$) βρίσκεται σε πολύ υψηλές τιμές ενέργειας (32,000cm^{-1}). Αποτέλεσμα είναι να μην πραγματοποιείται μεταφορά ενέργειας από τον εκάστοτε τριαζινικό υποκαταστάτη προς το επίπεδο $^6P_{7/2}$. Ο φθορισμός που παρουσιάζει το σύμπλοκο του Gd(III) C_{26}, προέρχεται από ενεργειακά επίπεδα με χαρακτήρα υποκαταστάτη (L_1).

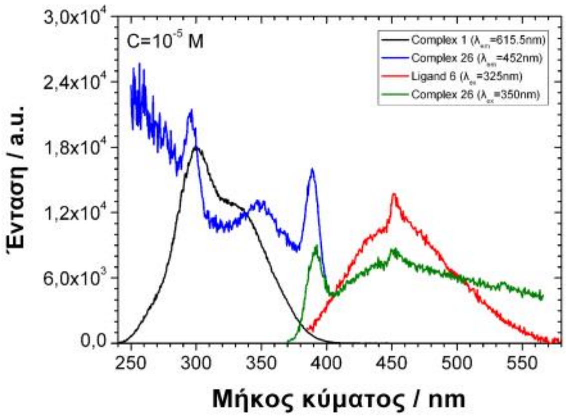


Σχήμα 3.4.50: Φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) του συμπλόκου C_{26} της εργασίας στις συγκεντρώσεις 10^{-3}–10^{-5} M και σύγκριση μεταξύ τους (ex.slit=10.00nm & em.slit=10.00nm).

Ακολούθησε σύγκριση των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής του Gd(III) C_{26} με τα φάσματα διέγερσης της ένωσης C_1 καθώς και τα φάσματα εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1. Από το **Σχήμα 3.4.51** παρατηρείται η πολύ καλή συσχέτιση που υπάρχει μεταξύ των φασμάτων διέγερσης του συμπλόκου του Gd(III) με την αντίστοιχη ένωση του Eu(III), C_1. Συγκεκριμένα οι μετατοπίσεις των μεγίστων διέγερσης και για τα δύο σύμπλοκα εμφανίζονται στα ίδια σχεδόν μήκη κύματος, υποδηλώνοντας όπως είναι αναμενόμενο την ύπαρξη ίδιων αλληλεπιδράσεων (π-π stacking) στα διαλύματα των ενώσεων.

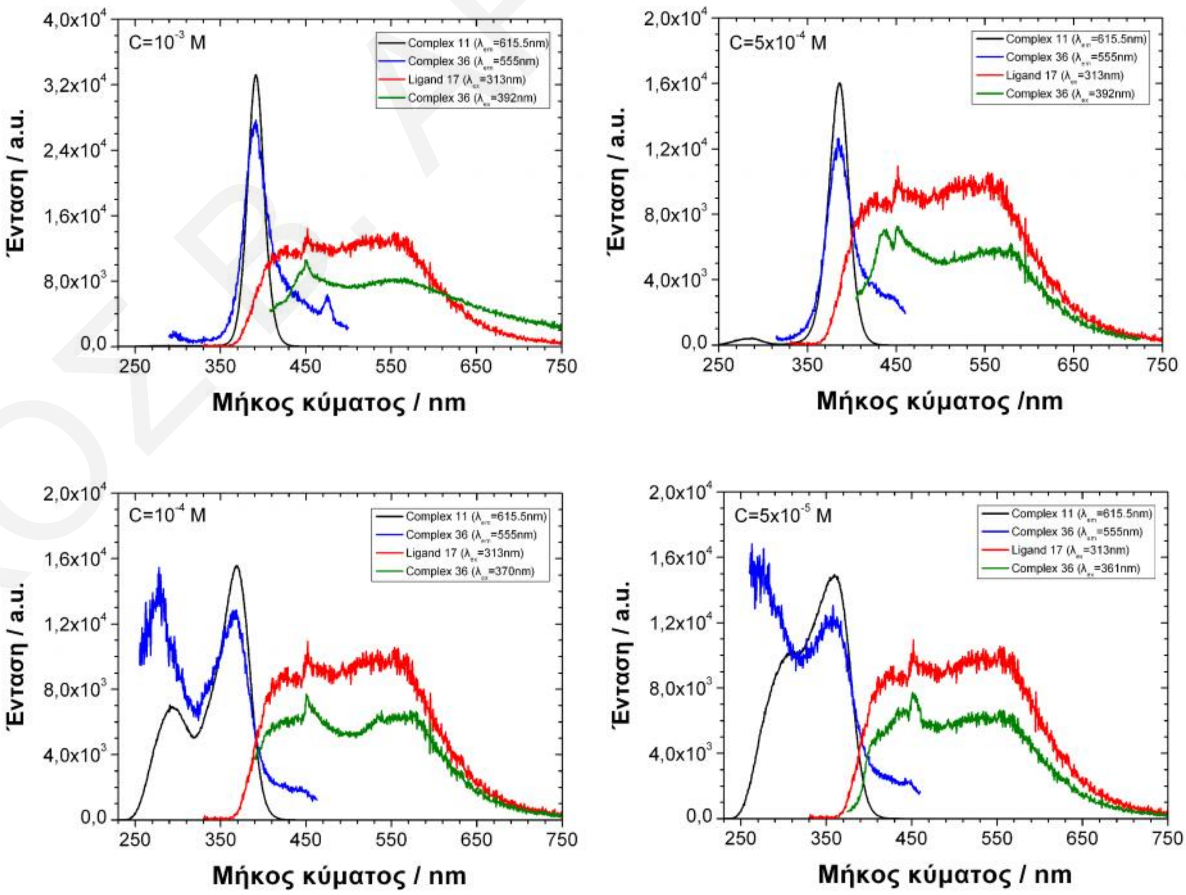
Από τη σύγκριση των φασμάτων εκπομπής του συμπλόκου C_{26} με τα αντίστοιχα φάσματα της ελεύθερης τριαζίνης L_1, παρατηρείται πως παρά το ότι δύο υποκαταστάτες L_1 εντάσσονται στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του Gd(III), τα φάσματα των δύο ενώσεων εμφανίζουν μεγάλη διαφορά μεταξύ τους. Συγκεκριμένα το φάσμα του ελεύθερου τριαζινικού υποκαταστάτη εμφανίζει μία ευρεία κορυφή εκπομπής με μέγιστο που κυμαίνεται από τα 537nm έως τα 567nm, ανάλογα με τη συγκέντρωση του τελευταίου στο διάλυμα (**Σχήμα 3.4.1**). Αντίθετα το μέγιστο εκπομπής του συμπλόκου C_{26}, εμφανίζεται όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στα 430–460nm.

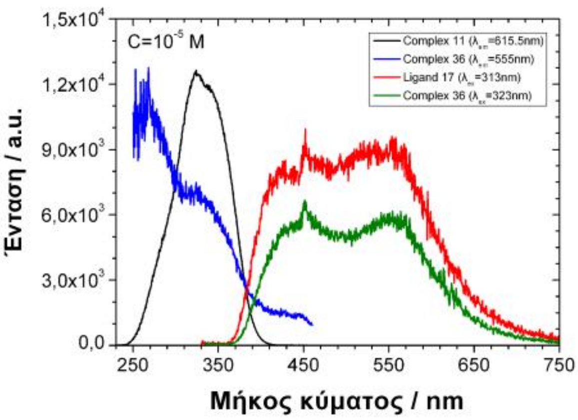




Σχήμα 3.4.51: Σύγκριση των φασμάτων διέγερσης των λανθανιδικών συμπλόκων C_1 (μαύρη γραμμή) και C_{26} (μπλε γραμμή) και των φασμάτων εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_6 (κόκκινη γραμμή) και του συμπλόκου C_{26} (πράσινη γραμμή) σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–10^{-5} M.

Ενδιαφέρουσα είναι η σύγκριση των φασμάτων εκπομπής του συμπλόκου C_{26} με αντίστοιχα φάσματα του υποκαταστάτη L_6, στον οποίο δεν υπάρχουν ενταγμένοι βενζολικοί δακτύλιοι. Συγκεκριμένα τα δύο φάσματα ταυτίζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό. Τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα λήφθηκαν και από σύγκριση των φασμάτων του συμπλόκου C_{36} με αυτά της ένωσης C_{11} και των τριαζινικών υποκαταστατών L_{11} και L_{17} (**Σχήμα 3.4.52**).

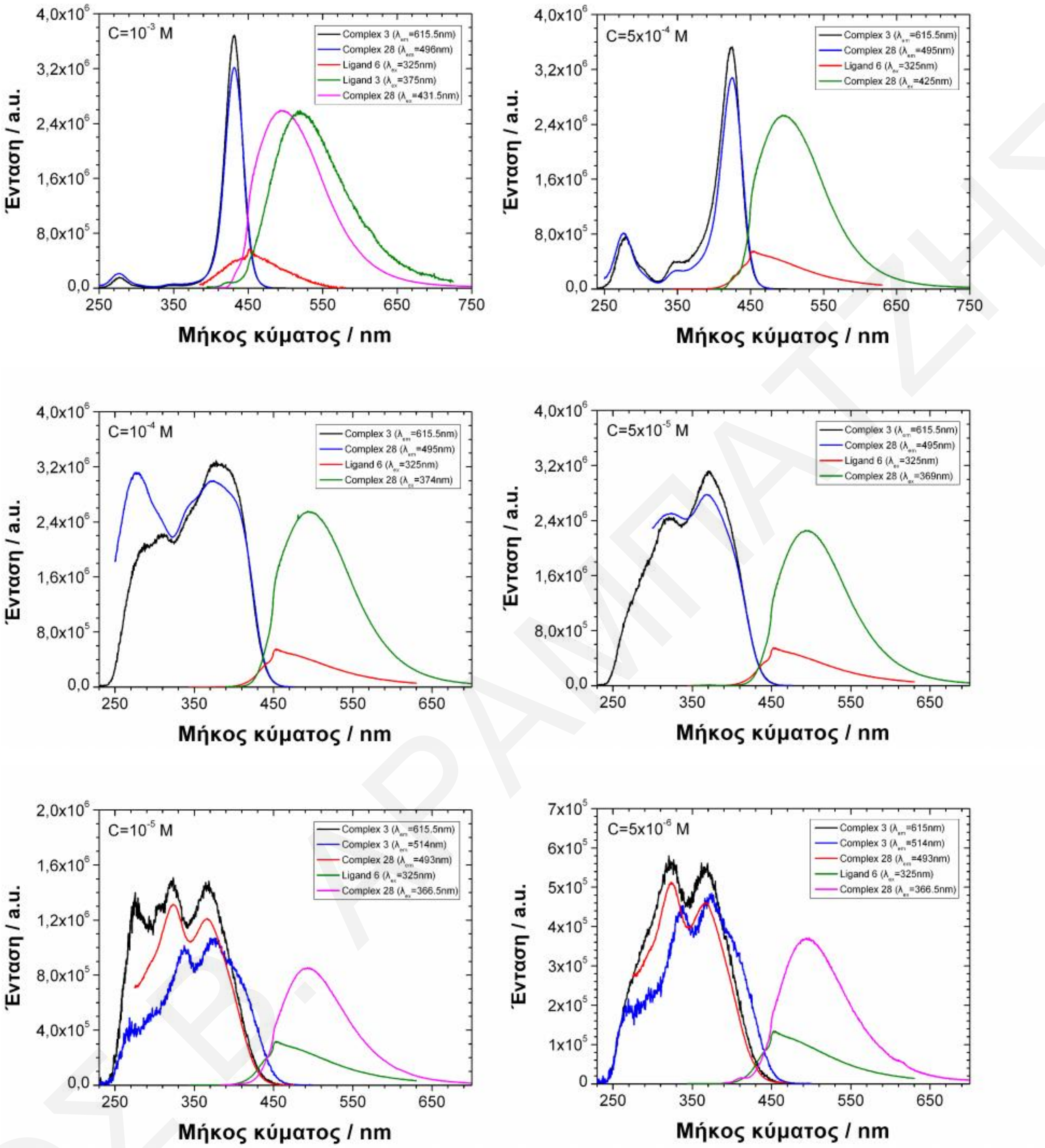




Σχήμα 3.4.52: Σύγκριση των φασμάτων διέγερσης των λανθανιδικών συμπλόκων C_{11} (μαύρη γραμμή) και C_{36} (μπλε γραμμή) και των φασμάτων εκπομπής του τριαζινικού υποκαταστάτη L_{17} (κόκκινη γραμμή) και του συμπλόκου C_{36} (πράσινη γραμμή) σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–10^{-5} M.

Το πιο σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται από αυτή τη μελέτη είναι πως οι π–stacking αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται για τα σύμπλοκα της παρούσας διδακτορικής εργασίας από τους πυριδινικούς και τριαζινικούς αρωματικούς δακτυλίους διαφορετικών μορίων. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις παρατηρήθηκαν και στις κρυσταλλικές δομές των περισσότερων συμπλόκων της εργασίας με αποστάσεις centroid–centroid και centroid–$C_{πυριδυλ}$ να κυμαίνονται από 3.635–3.908 Å για τις πρώτες και μεταξύ 3.362–3.601 Å για τις δεύτερες (**Πίνακας 3.2.19**).

Στο **Σχήμα 3.4.53** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του Gd(III) C_{28}, τα οποία και συγκρίνονται με τα φάσματα διέγερσης της ένωσης C_3 καθώς και τα φάσματα εκπομπής των τριαζινικών υποκαταστατών L_3 και L_6. Όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις παρατηρείται η μεγάλη ομοιότητα που υπάρχει μεταξύ των φασμάτων διέγερσης του C_{28} με τα αντίστοιχα φάσματα της μονοπυρηνικής ένωσης C_1 για εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–5×10^{-6} M. Μοναδική εξαίρεση παρουσιάζουν τα φάσματα εκπομπής του συμπλόκου C_{28}, τα οποία δεν ταυτίζονται με τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη L_6. Ωστόσο εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα με τα φάσματα εκπομπής της ελεύθερης τριαζίνης L_3. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην παρουσία των δύο μέθοξυ ομάδων του τριαζίνικού υποκαταστάτη L_3. Ειδικότερα οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από τα φαινολικά οξυγόνα προς τους αρωματικούς δακτυλίους ενισχύουν την εκπομπή ακτινοβολίας στην περιοχή 430–730nm, όπως παρατηρείται από την αύξηση του φθορισμού του υποκαταστάτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να πραγματοποιείται αλληλοεπικάλυψη μεγάλου μέρους των κορυφών που προέρχεται από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται στους πυριδινικούς και τριαζινικούς δακτυλίους (εκπομπή στα 430–460nm) σε σημείο που να γίνονται ελάχιστα διακριτές.



Σχήμα 3.4.53: Σύγκριση των φασμάτων διέγερσης των λανθανιδικών συμπλόκων C_3 (μαύρη γραμμή) και C_{28} (μπλε γραμμή) και των φασμάτων εκπομπής της τριαζίνης L_3 (κόκκινη γραμμή) και του συμπλόκου C_{28} (πράσινη γραμμή) σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–5×10^{-6} M.

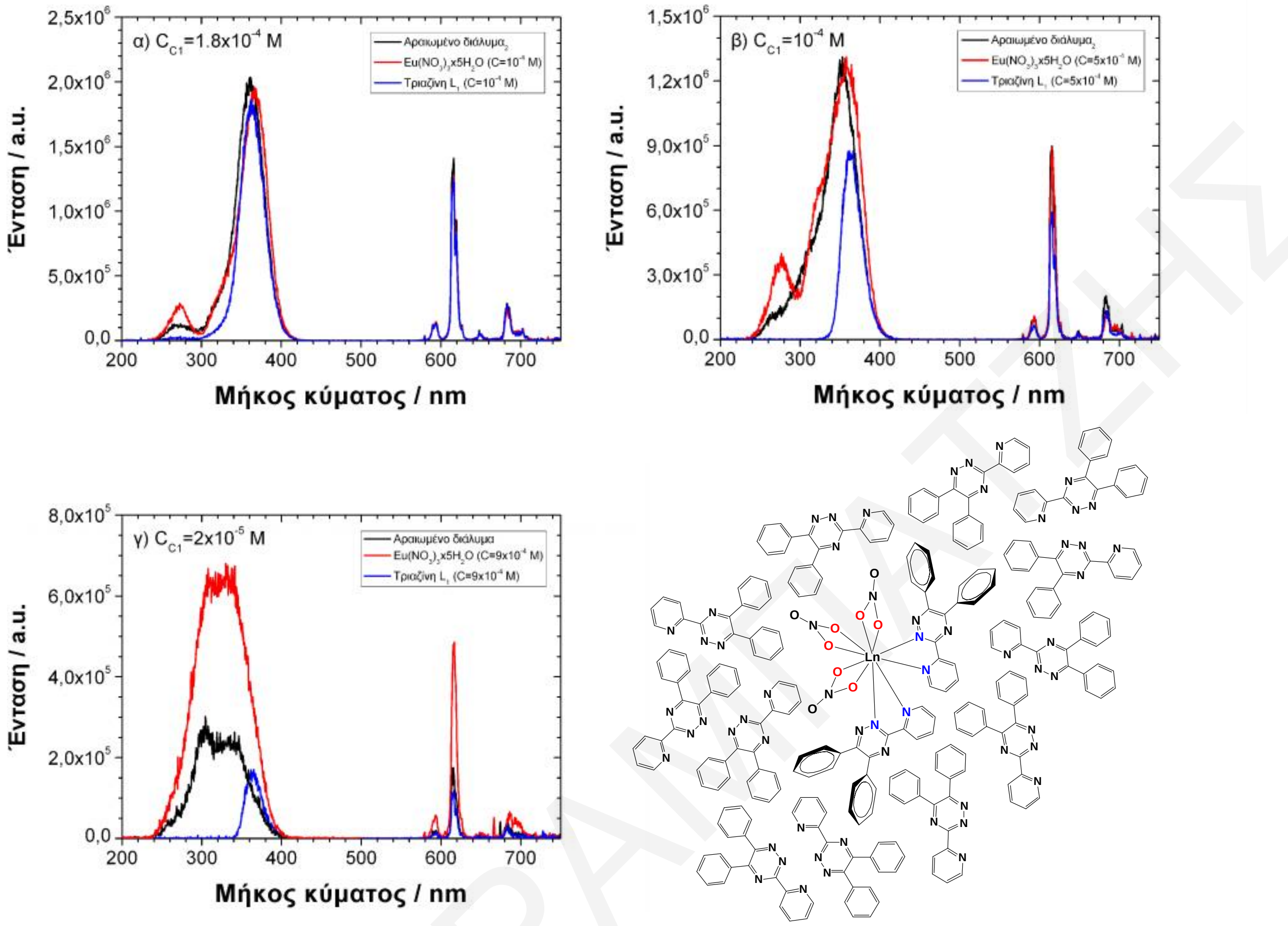
3.4.2.8 Επίδραση των ελεύθερων υποκαταστατών στα φάσματα διέγερσης και εκπομπής των συμπλόκων

Στη συνέχεια της εργασίας πραγματοποιήθηκαν μελέτες για την επιβεβαίωση της ύπαρξης των π-αλληλεπιδράσεων καθώς και της σταθερότητας στα συστήματα της παρούσας διδακτορικής εργασίας. Επίσης έγινε ο προσδιορισμός των αρωματικών ομάδων που συμμετέχουν στη δημιουργία συσσωματωμάτων.

Στο **Σχήμα 3.4.54** παρουσιάζονται τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_1 της εργασίας στην παρουσία νιτρικού ευρωπίου καθώς και ελεύθερου τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 στις συγκεντρώσεις 10^{-4} M (10%), 5×10^{-4} M (50%) και 9×10^{-4} M (90%). Για συγκέντρωση 10^{-4} M διαλύματος $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ και υποκαταστάτη αντίστοιχα τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_1 (C_{C1}=1.8×10^{-4} M) παρουσιάζουν πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ τους. Συγκεκριμένα εμφανίζουν μία υψηλής έντασης κορυφή διέγερσης στα 362–365nm. Ακόμη, η φωταύγεια του συμπλόκου και στις δύο περιπτώσεις κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα.

Πολύ καλή ομοιότητα παρουσιάζουν επίσης τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του αραιωμένου διαλύματος της ένωσης (C_{C1}=10^{-4} M), με τα αντίστοιχα φάσματα παρουσία $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, συγκέντρωσης 5×10^{-4} M (50%) (**Σχήμα 3.4.54.β**). Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η μικρή αύξηση της έντασης της κορυφής που εμφανίζεται στα 274nm στο φάσμα διέγερσης του συμπλόκου παρουσία $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (50%). Η διαφορά στην ένταση της συγκεκριμένης κορυφής (λ_{max}=274nm) παρατηρείται επίσης (σε μικρότερο βαθμό) και κατά τη σύγκριση των φασμάτων του αραιωμένου συμπλόκου C_1 (C_{C1}=10^{-4} M), με αυτό για συγκέντρωση $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ ίση με 10^{-4} M. Η αύξηση της κορυφής διέγερσης στα 274nm, είναι πιθανό να αποδίδεται στην ελάττωση της αναλογίας του συσσωματώματος σε σχέση με το μονομερές. Αν υποθέσουμε πως αυτή η κορυφή διέγερσης (274nm) οφείλεται στο σχηματισμό του συμπλόκου αναλογίας 1:1 (μέταλλο:υποκαταστάτης) και όχι στο μονομερές, τότε στο διάλυμα του C_1 (C_{C1}=2×10^{-5} M) παρουσία $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, συγκέντρωσης 9×10^{-4} M αναμένεται να εμφανιζόταν σε πολύ μεγαλύτερη ένταση σε σχέση τις υπόλοιπες κορυφές διέγερσης. Κάτι το οποίο δεν παρατηρείται σύμφωνα με το **Σχήμα 3.4.54.γ**.

Από το ίδιο Σχήμα παρατηρείται επίσης πως το διάλυμα του συμπλόκου σε $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ εμφανίζει ενισχυμένη φωταύγεια σε σχέση με το αραιωμένο διάλυμα της ένωσης. Η διαφορά αυτή οφείλεται σε πιθανή διάσπαση που πραγματοποιείται λόγω της υψηλής αραίωσης (<5×10^{-5} M) του συμπλόκου, στην απουσία $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$. Αντίθετα στο διάλυμα της ένωσης C_1 σε μεγάλη συγκέντρωση $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ είναι δυνατή η επανένταξη της τριαζίνης που προέρχεται από τη διάσπαση του συμπλόκου με το Eu(III). Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η παρατηρούμενη αύξηση της φωταύγειας του C_1.



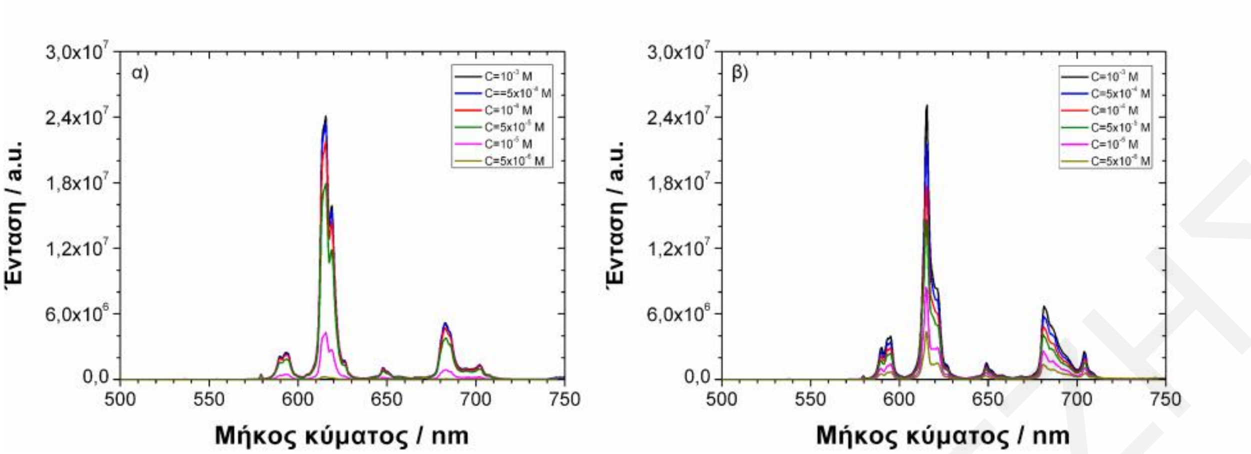
Σχήμα 3.4.54: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου C_1 της εργασίας παρουσία α) 10% $Eu(NO_3)$•$5H_2O$ & L_1, β) 50% $Eu(NO_3)$•$5H_2O$ & L_1 και γ) 90% $Eu(NO_3)$•$5H_2O$ & L_1 (ex.slit=0.40nm & em.slit=0.40nm).

Ακόμη, σημαντικές αλλαγές παρατηρούνται από τη σύγκριση των φασμάτων διέγερσης και εμπομπής του συμπλόκου C_1 (C_{C1}=10^{-4} M), παρουσία ελεύθερου υποκαταστάτη, συνολικής συγκέντρωσης 5×10^{-4} M. Συγκεκριμένα η αύξηση της αναλογίας της τριαζίνης L_1 στο υπό μελέτη διάλυμα, ελαττώνει τη φωταύγεια του συμπλόκου. Επιπρόσθετα το φάσμα διέγερσης της ένωσης στην παρουσία ελεύθερου υποκαταστάτη εμφανίζεται μετατοπισμένο ~10nm προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς σε σχέση με τα φάσματα διέγερσης του αραιωμένου διαλύματος και του διαλύματος παρουσίας $Eu(NO_3)_3\cdot5H_2O$, συγκέντρωσης 5×10^{-4} M. Η διαφορά στα μήκη κύματος μεταξύ των μεγίστων διέγερσης αυξάνεται (~26nm) στην παρουσία ελεύθερης τριαζίνης, συγκέντρωσης 9×10^{-4} M (**Σχήμα 3.4.54.γ**). Η αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης του υποκαταστάτη είναι πιθανό να ενισχύει το σχηματισμό του συμπλόκου 1:2 σε σχέση με το 1:1. Αν συνέβαινε κάτι τέτοιο, η φωταύγεια της ένωσης θα αυξανόταν σημαντικά. Συγκεκριμένα, η ένταξη δύο τριαζινικών υποκαταστατών ανά μεταλλικό κέντρο προκαλεί όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως (C_1 vs C_7) ενίσχυση της φωταύγειας στο φάσμα εκπομπής μίας ένωσης, λόγω της μεγαλύτερης μεταφοράς ενέργειας που επιτυγχάνεται. Ωστόσο από το **Σχήμα 3.4.54.β** παρατηρείται σημαντική μείωση στην ένταση της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ παρουσία ελεύθερης τριαζίνης, συγκέντρωσης 5×10^{-4} M, σε σχέση με το αραιωμένο διάλυμα του συμπλόκου C_1 ($C_{C1}=10^{-4}$ M). Ελάττωση της φωταύγειας παρατηρείται επίσης και στο διάλυμα της ένωσης C_1 ($C_{C1}=2\times10^{-5}$) στην παρουσία υψηλότερης συγκέντρωσης ελεύθερου υποκαταστάτη (9×10^{-4} M).

Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται είναι πως οι αλλαγές που παρατηρούνται στις εντάσεις των κορυφών εκπομπής καθώς και στα μήκη κύματος στα φάσματα διέγερσης του συμπλόκου C_1 παρουσία διαφορετικής αναλογίας ελεύθερου υποκαταστάτη αντίστοιχα οφείλονται στις π-αλληλεπιδράσεις. Αυτές είναι πιθανό να αναπτύσσονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των ενταγμένων υποκαταστατών με τα αντίστοιχα αρωματικά συστήματα ελεύθερων τριαζινικών μορίων. Συγκεκριμένα μέρος της ενέργειας που αρχικά απορροφάται από τις χρωμοφόρες ομάδες του συμπλόκου, μεταφέρεται στη συνέχεια προς τα ενεργειακά επίπεδα του ελεύθερου τριαζινικού υποκαταστάτη. Αποτέλεσμα είναι να ελαττώνεται η μεταφορά ενέργειας προς τις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του Eu(III) και κατ' επέκταση η φωταύγεια της ένωσης. Ακόμη, αξιοσημείωτη είναι η διατήρηση του μεγίστου διέγερσης στα 364nm στην παρουσία ελεύθερης τριαζίνης σε συγκεντρώσεις 10^{-4}, 5×10^{-4} και 9×10^{-4} M, παρά την ελάττωση της συγκέντρωσης του συμπλόκου. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει την ύπαρξη των π-π stacking αλληλεπιδράσεων στα υπό μελέτη συστήματα.

3.4.2.9 Επίδραση της συγκέντρωσης στα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων του Eu(III)

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των φασμάτων εκπομπής των συμπλόκων στις διάφορες συγκεντρώσεις τους. Παρατηρείται πως η φωταύγεια των περισσότερων ενώσεων της εργασίας δε μειώνεται ανάλογα με την ελάττωση της συγκέντρωσης του διαλύματος. Αυτό υποδηλώνει την αύξηση της απόδοσης του φωσφορισμού των συμπλόκων καθώς μειώνεται η συγκέντρωση τους στο υπό μελέτη διάλυμα. Στο **Σχήμα 3.4.55** παρουσιάζονται ενδεικτικά τα φάσματα εκπομπής των ενώσεων C_1 και C_{11} σε 5–6 διαφορετικές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 3.4.55: Φάσματα εκπομπής των συμπλόκων Eu(III) της εργασίας α) C_1 και β) C_{11} σε 6 διαφορετικές συγκεντρώσεις (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

Ακολούθησε ο υπολογισμός των αποδόσεων φωσφορισμού των κυριότερων συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.4.2.** Τα σύμπλοκα C_1 και C_{11} παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες αποδόσεις φωσφορισμού. Αυτό οφείλεται στην απουσία κορυφών εκπομπής, οι οποίες προέρχονται από αποδιέγερση ενεργειακών επιπέδων με χαρακτήρα υποκαταστάτη. Αποτέλεσμα είναι το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που απορροφάται από τις χρωμοφόρες ομάδες και των δύο ενώσεων να καταλήγει στα ενεργειακά επίπεδα εκπομπής του Eu(III). Αποδιέγερση προς τη βασική κατάσταση οδηγεί στην έντονη φωταύγεια αυτών των ενώσεων. Επίσης από τη σύγκριση των φασμάτων διέγερσης των συμπλόκων της εργασίας για διαλύματα ίσης συγκέντρωσης, παρατηρείται πως τα μέγιστα των κορυφών των ενώσεων C_1 και C_{11} εμφανίζονται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς (μικρότερες ενέργειες) σε σχέση με τα υπόλοιπα σύμπλοκα του Eu(III). Αυτό είναι πιθανό να επηρεάζει επίσης τη φωταύγεια των συμπλόκων.

Πίνακας 3.4.2: Πειραματικές τιμές των αποδόσεων φωσφορισμού των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας, σε διάφορες τιμές συγκεντρώσεων (mole×L^{-1}). Για τον υπολογισμό των αποδόσεων χρησιμοποιήθηκε το ολοκλήρωμα (F) της κυριότερης ηλεκτρονιακής μετάπτωσης $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

	Ολοκλήρ.	**Απόδοση φωσφορισμού**					
Σύμπλοκο	**F (5ò10^{-5}M)**	**10^{-3}**	**5ò10^{-4}**	**10^{-4}**	**5ò10^{-5}**	**10^{-5}**	**5ò10^{-6}**
C_1	1.08×10^9	12.5	11.5	13.2	15.5	6.2	0.7
C_2	5.05×10^8	–	6.8	8.9	9.4	2.7	0.1
C_3	4.27×10^7	0.3	0.3	0.4	0.5	0.7	0.4
C_5	1.63×10^5	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	–
C_6	7.14×10^7	–	–	–	2.7	1.3	–

C_7	7.27×10^6	3.8	3.4	3.2	1.2	0.5	–
C_9	6.55×10^6	1.9	2.9	3.7	0.01	–	–
C_{11}	8.96×10^8	10.4	9.6	8.7	8.9	8.6	8.6
C_{12}	6.10×10^8	–	6.5	4.5	5.4	6.3	5.6
C_{13}	1.15×10^7	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
C_{15}	1.11×10^7	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
C_{17}	8.67×10^7	5.5	6.8	8.1	8.7	8.6	0.0
C_{18}	7.21×10^7	3.4	4.6	6.2	6.5	3.8	0.0
C_{21}	2.32×10^8	2.5	4.3	8.3	10.7	4.5	0.0

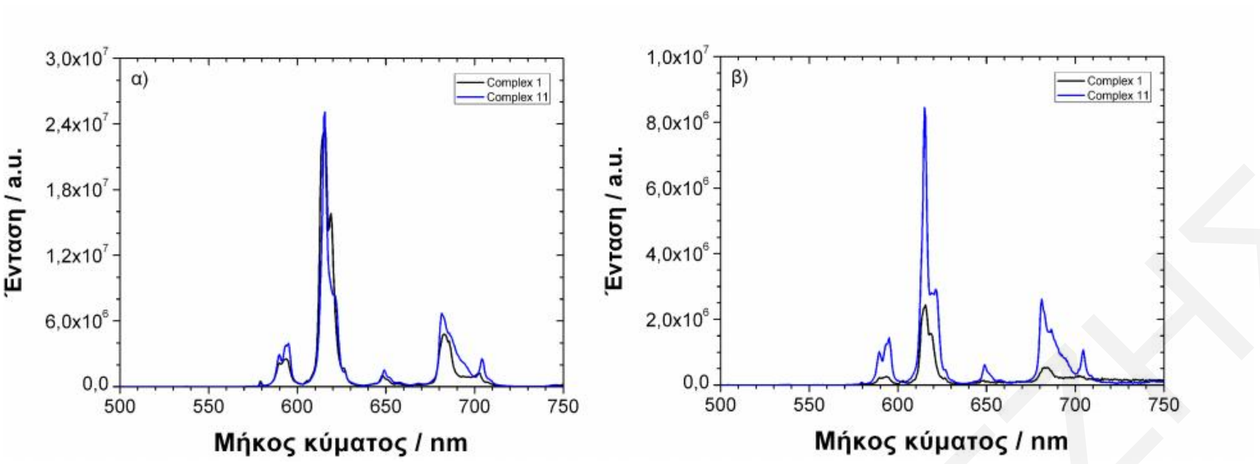
Από τον **Πίνακα 3.4.2,** παρατηρείται πως ανάλογα με τη συγκέντρωση του υπό μελέτη συμπλόκου, επηρεάζεται η απόδοση φωσφορισμού του. Ειδικότερα, η απόδοση του συμπλόκου C_1 για συγκέντρωση 10^{-3} M ισούται με 12,5%. Μείωση της συγκέντρωσης κατά είκοσι φορές ($C=5\times10^{-5}$ M) οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης στο 15,5%. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται επίσης στις περισσότερες ενώσεις του Eu(III) της εργασίας. Από το πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως οι π-stacking αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται λόγω της συσσωμάτωσης των μονομερών μονάδων ενός συμπλόκου της εργασίας, συμβάλλουν στη μείωση της φωταύγειας. Στην ένωση C_{11} η απόδοση φωσφορισμού παραμένει σχεδόν σταθερή με την αραίωση του συμπλόκου στο διάλυμα. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην δημιουργία συσσωματωμάτων ακόμη και στα χαμηλής συγκέντρωσης διαλύματα της ένωσης, λόγω της ύπαρξης περισσότερων ετεροκυκλικών αρωματικών δακτυλίων ανά mole συμπλόκου.

Στη βιβλιογραφία[144,145] αναφέρονται μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της απόδοσης φθορισμού σε παράγωγα περυλενίου σε σχέση με τη συγκέντρωση. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε πως αύξηση της συγκέντρωσης του εκάστοτε περυλενίου οδηγεί σε ελάττωση της απόδοσης, λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων μεταξύ των χρωμοφόρων ομάδων. Η δημιουργία των π-στοιβάδων επιφέρει σημαντικές αλλαγές στα ενεργειακά επίπεδα του περυλενίου. Οι νέες ενεργειακές καταστάσεις αυξάνουν σε μεγάλο βαθμό τις μη-ακτινοβόλες διεργασίες, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται μείωση της απόδοσης φθορισμού της ένωσης. Ωστόσο αναφέρεται πως η ένταξη ομάδων, μεγάλου όγκου, στα άτομα αζώτου του περυλενίου συμβάλλει στη διατήρηση υψηλών αποδόσεων φθορισμού ακόμη και σε πολύ πυκνά διαλύματα του τελευταίου. Αυτό οφείλεται στην ελάττωση της ικανότητας των π-ηλεκτρονίων του περυλενίου να αναπτύσσουν εσωτερικές αλληλεπιδράσεις (π-stacking) καθώς πλησιάζουν μεταξύ τους, λόγω της στερικής παρεμπόδισης που υπάρχει από την παρουσία των ογκωδών υποκαταστατών.

Ανάλογα αποτελέσματα με αυτά της βιβλιογραφίας παρατηρούνται και από τη σύγκριση των συμπλόκων C_{11} και C_{17}. Συγκεκριμένα παρατηρείται πως η ένωση C_{17} παρουσιάζει μεγαλύτερη απόσβεση της απόδοσης φωσφορισμού με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπό μελέτη διαλύματος. Αντίθετα στο σύμπλοκο C_{11} η διαφορά μεταξύ των αποδόσεων φωσφορισμού του αραιού με το αντίστοιχο πυκνό διάλυμα είναι πολύ μικρή (< 2.0%). Από το πιο πάνω εξάγεται το συμπέρασμα πως η παρουσία των βενζυλικών ομάδων συμβάλει στην ανάπτυξη στερικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών ομάδων των ενταγμένων τριαζινικών υποκαταστατών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαττώνονται οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των πυριδινικών και τριαζινικών δακτυλίων μεταξύ γειτονικών μορίων, οι οποίες ελαττώνουν όπως έχει ήδη αναφερθεί τη φωταύγεια των συμπλόκων.

Συγκρίνοντας στη συνέχεια τις δύο αποτελεσματικότερες ενώσεις του Eu(III) της εργασίας, παρατηρείται πως το σύμπλοκο C_1 παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή απόδοσης σε σχέση με την ένωση C_{11} για εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–5×10^{-5} M. Η σειρά αυτή αλλάζει στις χαμηλές συγκεντρώσεις των ενώσεων ($\leq10^{-5}$ M). Συγκεκριμένα στα αραιά διαλύματα του συμπλόκου C_1, καθώς και των υπολοίπων μονοπυρηνικών ενώσεων του Eu(III) με ενταγμένους μονοχηλικούς υποκαταστάτες, παρατηρείται μία απότομη ελάττωση της απόδοσης φωσφορισμού για συγκέντρωση μικρότερη του 5×10^{-5} M.

Στο **Σχήμα 3.4.56** παρουσιάζονται για συγκριτικούς λόγους τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων C_1 και C_{11} σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις. Παρατηρείται πως η φωταύγεια της ένωσης C_1 αποσβένει πολύ πιο γρήγορα σε σύγκριση με το σύμπλοκο C_{11}. Αυτό οφείλεται στη διάσπαση των δεσμών μεταξύ του Eu(III) με τα άτομα αζώτου της τριαζίνης L_1 στο αντίστοιχο σύμπλοκο, λόγω του ότι οι υποκαταστάτης αυτός σχηματίζει ένα μόνο χηλικό δακτύλιο με το μεταλλικό κέντρο, με αποτέλεσμα να είναι λιγότερο σταθερό το C_1. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται σημαντικά η φωταύγεια της ένωσης. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα υπόλοιπα μονοχηλικά ενταγμένα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας. Αντίθετα οι ενώσεις με τους διχηλικούς υποκαταστάτες παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα, ακόμη και στις χαμηλές συγκεντρώσεις των τελευταίων στο διάλυμα. Η απότομη πτώση των αποδόσεων φωσφορισμού σε αυτά τα σύμπλοκα παρατηρείται για τιμές συγκεντρώσεων μικρότερες του 5×10^{-5} M.



Σχήμα 3.4.56: Φάσματα εκπομπής των συμπλόκων C_1 και C_{11} στις συγκεντρώσεις α) $C=10^{-3}$ M και β) $C=10^{-5}$ M (ex.slit=1.00nm & em.slit=1.00nm).

3.4.2.10 Εύρεση κρίσιμης συγκέντρωσης ($C_{aggr.}$) των συμπλόκων του Eu(III)

Το μήκος κύματος διέγερσης εξαρτάται όπως αποδείχθηκε πιο πάνω από τη συγκέντρωση του συμπλόκου στο υπό μελέτη διάλυμα. Αύξηση της συγκέντρωσης του τελευταίου έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό συσσωματωμάτων. Ωστόσο, ο βαθμός μετατόπισης των μεγίστων διέγερσης σε σχέση με τη μεταβολή της συγκέντρωσης είναι διαφορετικός για κάθε ένωση.

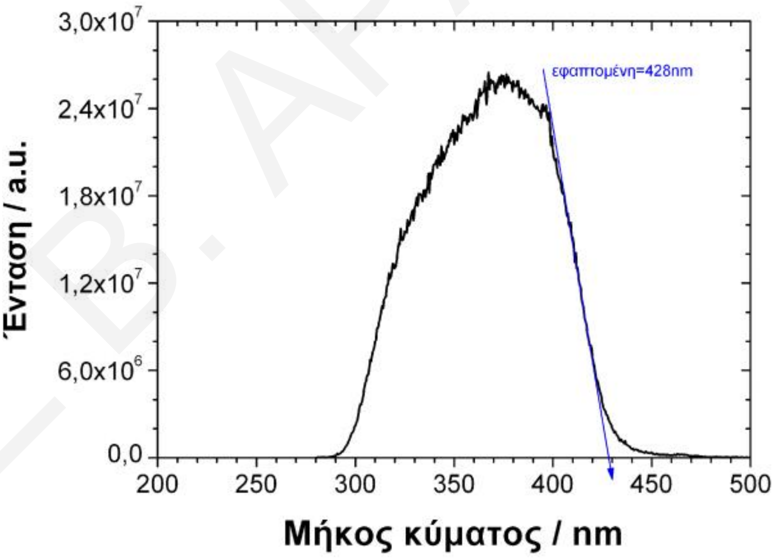
Στον **Πίνακα 3.4.3** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα μέγιστα διέγερσης των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας που μελετήθηκαν σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-3}–5×10^{-6} M. Ακόμη αναγράφονται οι υψηλότερες τιμές μήκους κύματος διέγερσης των ενώσεων στη στερεά κατάσταση. Για την εκτίμηση των τελευταίων λήφθηκε το σημείο στο οποίο η εφαπτομένη της κορυφής τέμνει τον άξονα x (**Σχήμα 3.4.57**).

Παρατηρείται πως οι τιμές του μήκους κύματος διέγερσης για κάθε ένωση παρουσιάζουν μία απότομη αύξηση από μια τιμή συγκέντρωσης και μετά, η οποία συνεχίζεται μέχρι το στερεό όπου παρατηρείται και το μέγιστο μήκος κύματος διέγερσης. Η συγκέντρωση αυτή ορίζεται ως κρίσιμη ($C_{aggr.}$) και αναφέρεται στην τιμή συγκέντρωσης κατά την οποία έχει σχηματιστεί το 50% των συσσωματωμάτων, ενώ το υπόλοιπο 50% αποτελεί το μονομερές είδος της κάθε ένωσης.

Πίνακας 3.4.3: Πειραματικές τιμές, κορυφών διέγερσης των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας, στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα αντίστοιχα.

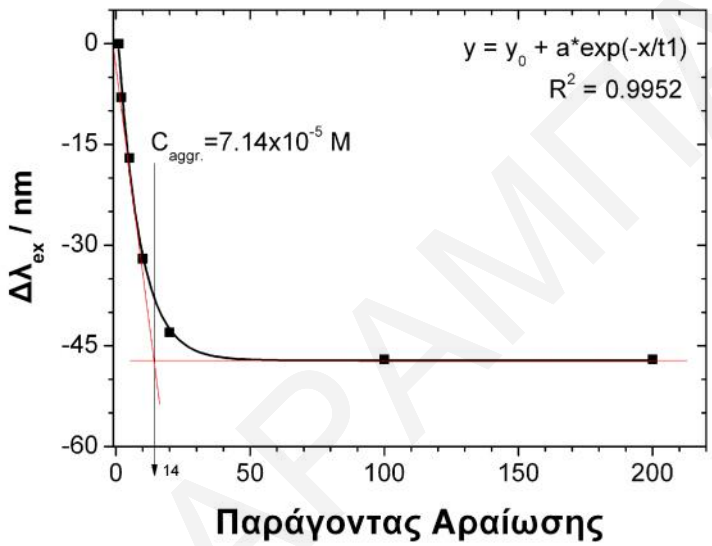
Μονοπυρηνικά–Μονοχηλικά (λ_{ex})								
Σύμπλοκο	**Στερεό**	**10^{-3}**	**5ò10^{-4}**	**2ò10^{-4}**	**10^{-4}**	**5ò10^{-5}**	**10^{-5}**	**5ò10^{-6}**
C_1	428	383	375	366	351	340	336	336
C_2	434	-	380	375	357	349	340	340

C_3	467	432	424	415	380	370	368	368
C_5	490	440	435	-	374	369	366	366
C_6	404	-	-	-	-	367	367	367
C_7		372	365	356	338	335	335	335
C_9	444	-	-	367	360	358	358	358
Μονοπυρηνικά–Διχηλικά (λ_{ex})								
Σύμπλοκο	**Στερεό**	**10^{-3}**	**5ò10^{-4}**	**2ò10^{-4}**	**10^{-4}**	**5ò10^{-5}**	**10^{-5}**	**5ò10^{-6}**
C_{11}	437	391	386	384	369	361	346	344
C_{12}	445	-	394	390	374	365	351	350
C_{13}	499	442	435	437	413	402	399	398
C_{15}	432	372	364	358	356	353	352	352
C_{17}	408	360	360	360	360	360	360	360
Διπυρηνικά (λ_{ex})								
Σύμπλοκο	**Στερεό**	**10^{-3}**	**5ò10^{-4}**	**2ò10^{-4}**	**10^{-4}**	**5ò10^{-5}**	**10^{-5}**	**5ò10^{-6}**
C_{18}	418	374	366	352	342	336	336	336
C_{21}	419	389	383	374	367	360	340	340



Σχήμα 3.4.57: Σχηματική απεικόνιση του υπολογισμού του μήκους κύματος διέγερσης, άπειρης πυκνότητας, όπως λαμβάνεται από το φάσμα διέγερσης του συμπλόκου στη στερεά κατάσταση.

Στη συνέχεια της εργασίας κατασκευάστηκαν γραφικές παραστάσεις της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης ($\Delta\lambda_{ex}$) σε σχέση με την αραίωση του συμπλόκου στο διάλυμα. Από αυτές τις γραφικές παραστάσεις υπολογίστηκαν οι πειραματικές τιμές της $C_{aggr.}$ για την κάθε ένωση του Eu(III) της εργασίας. Στο **Σχήμα 3.4.58** παρουσιάζεται ο τρόπος υπολογισμού της κρίσιμης συγκέντρωσης του συμπλόκου C_1 της εργασίας. Αρχικά βρέθηκε η καμπύλη, η οποία περιγράφει τη συσχέτιση μεταξύ της $\Delta\lambda_{ex}$ και του βαθμού αραίωσης της ένωσης. Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως όλα τα σύμπλοκα της εργασίας περιγράφονται σε πολύ καλό βαθμό από την εκθετική συνάρτηση y = y0 + a*exp(-x/t1). Αυτό επιβεβαιώθηκε από τις τιμές των συντελεστών συσχέτισης (R^2), οι οποίες κυμαίνονταν μεταξύ 0.9260–0.9998 (**Πίνακας 3.4.4**). Στις περιπτώσεις όπου παρατηρήθηκαν χαμηλές τιμές συντελεστών συσχέτισης, οφείλονται στη πιθανή διάσπαση των ενώσεων. Η τιμή της $C_{aggr.}$ προκύπτει από το σημείο τομής των δύο εφαπτομένων της εκθετικής καμπύλης που διέρχεται μεταξύ των σημείων $\Delta\lambda_{ex}$/Παράγοντας Αραίωσης. Παρατηρείται πως η τιμή $C_{aggr.}$ για την ένωση C_1 υπολογίστηκε στα 7.14×10^{-5} M, με συντελεστή συσχέτισης πολύ κοντά στη μονάδα.



Σχήμα 3.4.58: Γραφική παράσταση της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης του μονοπυρηνικού συμπλόκου C_1 σε σχέση με την αραίωσή του στο διάλυμα, καθώς και σχηματική απεικόνιση του υπολογισμού της κρίσιμης συγκέντρωσης ($C_{aggr.}$).

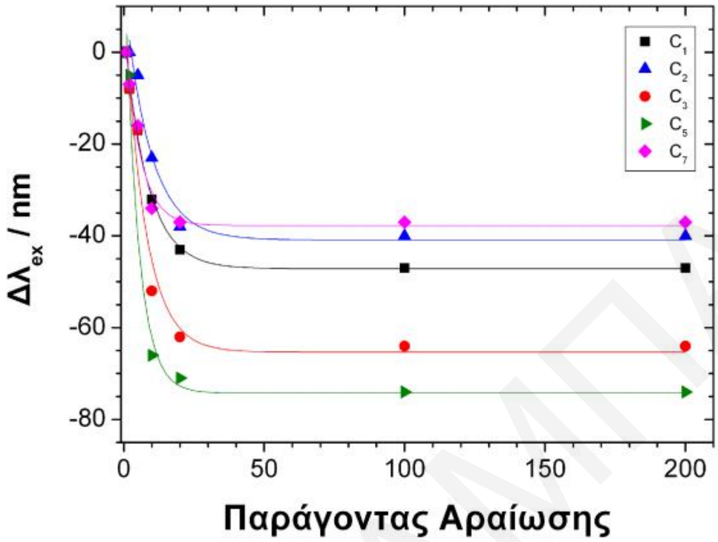
Με παρόμοιο τρόπο επιτεύχθηκε και ο προσδιορισμός της $C_{aggr.}$ των υπολοίπων ενώσεων του Eu(III) της εργασίας, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 3.4.4.** Όλα τα σύμπλοκα μελετήθηκαν στον ίδιο οργανικό διαλύτη (CH_2Cl_2). Από τη σύγκριση των μονοχηλικά ενταγμένων μονοπυρηνικών συμπλόκων C_1, C_2, C_3, C_5 και C_7, παρατηρείται πως μεγαλύτερες τιμές της $C_{aggr.}$ εμφανίζονται στις ενώσεις C_5 και C_7, οι οποίες υπολογίστηκαν στα 11.1×10^{-5} και 10.6×10^{-5} M αντίστοιχα, υποδηλώνοντας πως ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων στα συγκεκριμένα σύμπλοκα πραγματοποιείται σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τις ενώσεις C_1, C_2 και C_3. Το σημαντικότερο συμπέρασμα που εξάγεται από την συγκεκριμένη παρατήρηση είναι πως η αντικατάσταση των βενζολικών δακτυλίων με τις μεγαλύτερου όγκου, ναφθαληνικές ομάδες, εξασθενεί τις π-stacking αλληλεπιδράσεις. Από το πιο πάνω επιβεβαιώνεται πως η ανάπτυξη των π-π αλληλεπιδράσεων στο διάλυμα πραγματοποιείται κυρίως από τους πυριδινικούς και τριαζινικούς δακτυλίους των υποκαταστατών, όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και στις κρυσταλλικές δομές των ενώσεων.

Πίνακας 3.4.4: Πειραματικές τιμές της κρίσιμης συγκέντρωσης ($C_{aggr.}$) και των συντελεστών συσχέτισης (R^2) των συμπλόκων του Eu(III), όπως προκύπτουν από τις γραφικές παραστάσεις $Δλ_{ex}$/Παράγοντας Αραίωσης.

Μονοχηλικά			**Διχηλικά**		
Μονοπυρηνικά			**Μονοπυρηνικά**		
Σύμπλοκο	**$C_{aggr.}$ 10^{-5} M**	**R^2**	**Σύμπλοκο**	**$C_{aggr.}$ 10^{-5} M**	**R^2**
C_1	7.1	0,9952	C_{11}	3.7	0,9838
C_2	6.4	0,9602	C_{12}	4.1	0,9830
C_3	7.7	0,9572	C_{13}	5.9	0,9260
C_5	11.1	0,9827	C_{15}	16.7	0,9502
C_7	10.6	0,9737			
C_9	5.0	0,9998			
Διπυρηνικά					
C_{18}	11.5	0,9991	C_{21}	3.6	0,9786

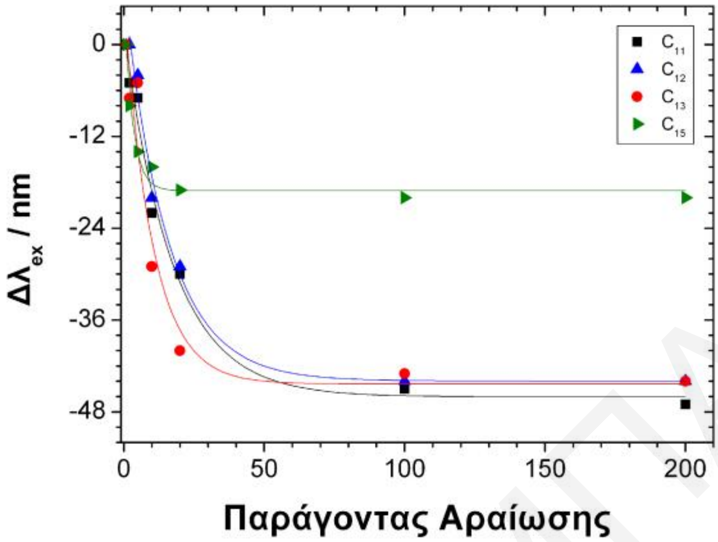
Ακόμη, ο λόγος για τον οποίο η ένωση C_7, παρουσιάζει μεγαλύτερη $C_{aggr.}$ από το σύμπλοκο C_1, αποδίδεται στην παρουσία λιγότερων ενταγμένων τριαζινικών υποκαταστατών ανά μεταλλικό κέντρο ευρωπίου για την πρώτη ένωση (ένας έναντι δύο). Παράλληλα με αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνεται πως στο διάλυμα και ειδικότερα στις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν, όλα τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Eu(III) βρίσκονται στην αναλογία 1:2 (μέταλλο:υποκαταστάτης), εκτός της ένωσης C_7, στην οποία κυρίαρχο είδος αποτελεί το 1:1 σύμπλοκο. Από τη σύγκριση των ενώσεων C_1, C_2 και C_3, μεταξύ τους παρατηρείται πως το τελευταίο σύμπλοκο εμφανίζει λίγο μεγαλύτερη τιμή κρίσιμης συγκέντρωσης, υποδηλώνοντας την ασθενέστερη αλληλεπίδραση των αρωματικών ομάδων. Αντίθετα το p–Cl υποκατεστημένο σύμπλοκο παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή $C_{aggr.}$ Τα αποτελέσματα ωστόσο δεν βρίσκονται σε συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, όπου όπως έχει αναφερθεί, οι μικρότερες αποστάσεις centroid–centroid και κατ' επέκταση οι ισχυρότερες π-stacking αλληλεπιδράσεις παρατηρούνται στο p–OCH_3 υποκατεστημένο σύμπλοκο. Αντίθετα η ένωση C_2, παρουσιάζει τις ασθενέστερες π-π αληλεπιδράσεις. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι μέσα στο διάλυμα αλλάζουν σημαντικά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών ομάδων. Στο **Σχήμα 3.4.59** παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις $Δλ_{ex}$/Παράγοντας Αραίωσης των συμπλόκων C_1,

C_2, C_3, C_5 και C_7 ούτως ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους. Να αναφερθεί σε αυτό το σημείο πως η διαφορετική μετατόπιση των ενώσεων μεταξύ των κορυφών διέγερσης της υψηλότερης (βαθμός αραίωσης 0) και της χαμηλότερης συγκέντρωσης (βαθμός αραίωσης 200) αντίστοιχα είναι πιθανό να οφείλεται στον διαφορετικό αριθμό συσσωματωμάτων που σχηματίζονται.



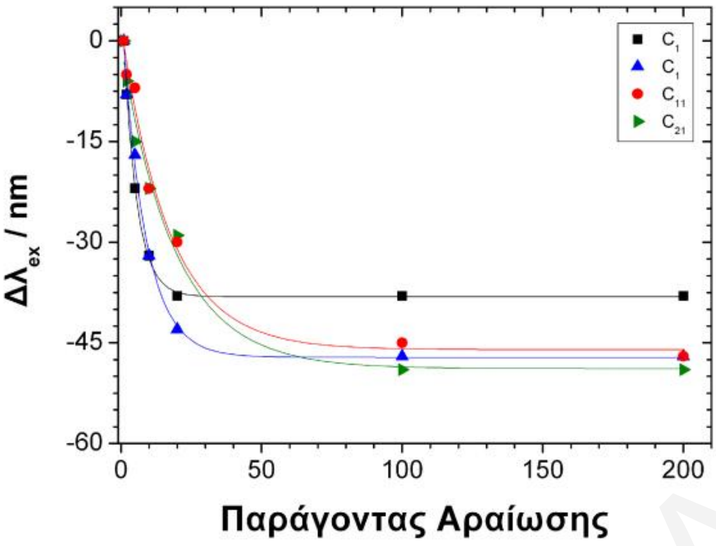
Σχήμα 3.4.59: Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης των μονοχηλικά ενταγμένων μονοπυρηνικών συμπλόκων C_1, C_2, C_3, C_5 και C_7 σε σχέση με την αραίωσή τους στο διάλυμα.

Ακολούθησε σύγκριση των διχηλικά ενταγμένων, μονοπυρηνικών συμπλόκων, C_{11}, C_{12}, C_{13} και C_{15}. Παρατηρείται πως τη μεγαλύτερη τιμή της $C_{aggr.}$ παρουσιάζει η ένωση C_{15} (16.7×10^{-5} M), υποδηλώνοντας πως η αντικατάσταση των βενζολικών δακτυλίων με αντίστοιχους πυριδινικούς εξασθενεί τις π-π αληλεπιδράσεις. Για τις ενώσεις C_{11}, C_{12} και C_{13} λήφθηκαν παρόμοια αποτελέσματα με αυτά των αντίστοιχων μονοχηλικά ενταγμένων συμπλόκων. Συγκεκριμένα η p–OCH_3 υποκατεστημένη ένωση C_{13} παρουσιάζει τη μικρότερη κρίσιμη συγκέντρωση (5.9×10^{-5} M). Ωστόσο, παρατηρείται πως το p–Cl υποκατεστημένο σύμπλοκο έχει μεγαλύτερη τιμή $C_{aggr.}$ (4.1×10^{-5} M) σε σχέση την ένωση C_{11} (3.7×10^{-5} M). Αυτό οφείλεται στην πολύ διαφορετική δομή των μονοχηλικών έναντι των διχηλικών τριαζινικών υποκαταστατών, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται σημαντικά οι π-π αλληλεπιδράσεις των αντίστοιχων συμπλόκων. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη σύγκριση των ενώσεων C_1, C_1 και C_3 με τα σύμπλοκα C_{11}, C_{12} και C_{13} αντίστοιχα. Ειδικότερα, παρατηρείται πως οι διχηλικές ενώσεις παρουσιάζουν αρκετά μικρότερες τιμές κρίσιμης συγκέντρωσης, υποδηλώνοντας την αποτελεσματικότερη ανάπτυξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων σε αυτά τα συστήματα. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και συγκεκριμένα από τις πολύ μικρότερες αποστάσεις centroid–centroid για το σύμπλοκο C_{11} σε σχέση με την ένωση C_1. Στο **Σχήμα 3.4.60** πραγματοποιείται η σύγκριση των γραφικών παραστάσεων $Δλ_{ex}$/Παράγοντας Αραίωσης που προκύπτουν για τις ενώσεις C_{11}, C_{12}, C_{13} και C_{15}.



Σχήμα 3.4.60: Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης των διχηλικά ενταγμένων μονοπυρηνικών συμπλόκων C_{11}, C_{12}, C_{13} και C_{15} σε σχέση με την αραίωσή τους στο διάλυμα.

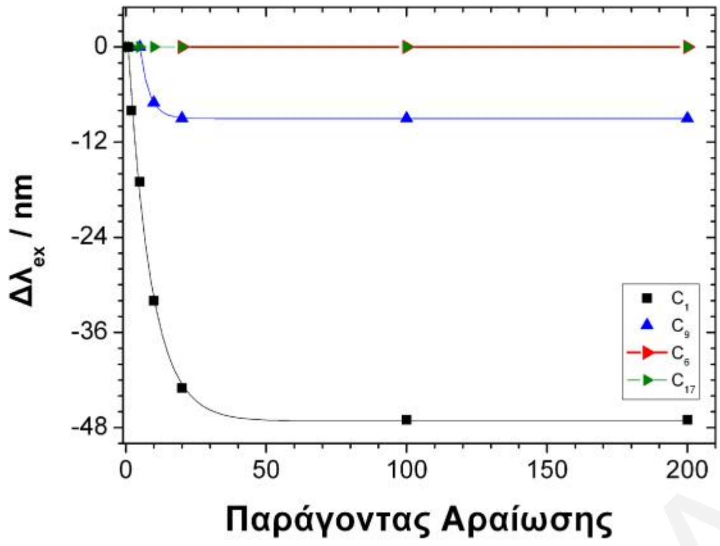
Στη συνέχεια συγκρίθηκαν οι διπυρηνικές ενώσεις C_{18} και C_{21} με τα αντίστοιχα μονοπυρηνικά σύμπλοκα C_1 και C_{11}. Παρατηρήθηκε πως η διπυρηνική ένωση C_{18} εμφανίζει όπως είναι αναμενόμενο μεγαλύτερη τιμή κρίσιμης συγκέντρωσης (11.5×10^{-5} M), σε σχέση με το σύμπλοκο C_1 (7.1×10^{-5} M). Αυτό οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο διευθέτησης των υποκαταστατών στα δύο σύμπλοκα, όπως παρατηρήθηκε σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή των ενώσεων. Ακόμη παρατηρήθηκε πως οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων παρατηρούνται για την ένωση C_1. Ωστόσο κάτι ανάλογο δεν παρατηρείται και για τις ενώσεις C_{11} και C_{21}, καθώς οι τιμές της C_{aggr} των δύο ενώσεων είναι σε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους, υποδηλώνοντας πως οι διχηλικοί τριαζινικοί υποκαταστάτες παρουσιάζουν ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, ανεξάρτητα του τρόπου ένταξής τους στο μεταλλικό κέντρο. Επίσης από τη σύγκριση των συμπλόκων C_{18} και C_{21} μεταξύ τους, παρατηρείται όπως ακριβώς και στις μονοπυρηνικές ενώσεις την ισχυρότερη ανάπτυξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (μικρότερη τιμή της $C_{aggr.}$) στο σύμπλοκο C_{21}, στην σφαίρα ένταξης του οποίου βρίσκεται ο διχηλικά υποκατεστημένος τριαζινικός υποκαταστάτη L_{11}. Στο **Σχήμα 3.4.61** που ακολουθεί παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις $Δλ_{ex}$/Παράγοντας Αραίωσης των ενώσεων C_1, C_{11}, C_{18} και C_{21}, ούτως ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους.



Σχήμα 3.4.61: Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης των διπυρηνικών συμπλόκων C_{18} και C_{21} σε σχέση με την αραίωσή τους στο διάλυμα. Σύγκριση με τις αντίστοιχες μονοπυρηνικές ενώσεις C_1 και C_{11}.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των συμπλόκων C_1, C_6, C_9 και C_{17} μεταξύ τους. Παρατηρείται πως το trans υποκατεστημένο κινολινικό σύμπλοκο παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή κρίσιμης συγκέντρωσης (5.0×10^{-5} M) σε σχέση με όλες τις υπόλοιπες μονοπυρηνικές ενώσεις του Eu(III) της εργασίας. Η μελέτη αυτή επιβεβαιώνει την ύπαρξη πολύ ισχυρών π-π αλληλεπιδράσεων στη συγκεκριμένη ένωση, ακόμη και σε πολύ χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων, λόγω της trans διευθέτησης των υποκαταστατών. Σύμφωνα με τα πιο πάνω είναι δυνατόν να διατηρούνται οι δομές της στερεάς κατάστασης των σύμπλοκα της εργασίας και στο διάλυμα.

Σε αντίθεση με όλα τα σύμπλοκα της εργασίας, οι γραφικές παραστάσεις $\Delta\lambda_{ex}$/Παράγοντας Αραίωσης των ενώσεων C_6 και C_{17} (**Σχήμα 3.4.62**) περιγράφονται από ευθείες γραμμές. Ωστόσο, αυτό δεν οφείλεται στην απουσία διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, όπως και αναμένεται βάση των γραφικών παραστάσεων αλλά στην ισχυρή ύπαρξη των τελευταίων ακόμη και στις πολύ χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη από τα κανονικοποιημένα φάσματα διέγερσης των δύο συμπλόκων σε σχέση με τη συγκέντρωση και ειδικότερα από την αλλαγή του λόγου των εντάσεων των κορυφών στα 320 και 360nm αντίστοιχα.



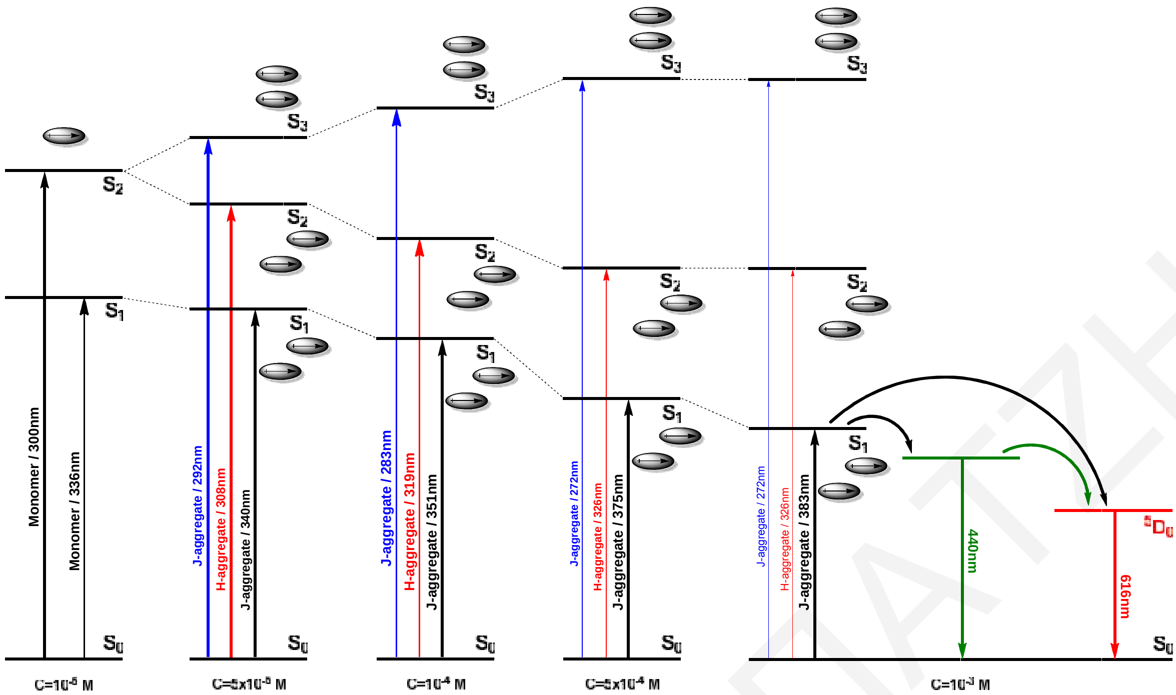
Σχήμα 3.4.62: Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης των μονοπυρηνικών συμπλόκων C_1, C_6, C_9 και C_{17} σε σχέση με την αραίωσή τους στο διάλυμα.

3.4.2.11 Κατασκευή ενεργειακού διαγράμματος του συμπλόκου C_1

Στο **Σχήμα 3.4.63** παρουσιάζεται το πειραματικό ενεργειακό διάγραμμα του συμπλόκου C_1, το οποίο προκύπτει από τα μέγιστα διέγερσης στις διάφορες συγκεντρώσεις. Η σχάση της κορυφής διέγερσης στα 300nm (C=10^{-5} M) λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του υπό μελέτη διαλύματος σε δύο νέες κορυφές, μίας μεγαλύτερης και μίας μικρότερης ενέργειας επιβεβαιώνει την παρουσία H και J–aggregates συσσωματωμάτων.

Από το ενεργειακό διάγραμμα που κατασκευάστηκε για το σύμπλοκο C_1 διαπιστώθηκε η παρουσία δύο ειδών αλληλεπιδράσεων τύπου slipped ή J–aggregate. Το πρώτο είδος προέρχεται από τη δεύτερη, απλή διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση του συμπλόκου (S_2). Λόγω της υψηλής της ενέργειας, η συγκεκριμένη ενεργειακή κατάσταση επηρεάζεται σε μεγαλύτερο βαθμό στα αραιά διαλύματα της ένωσης, όπου κυρίαρχο είδος είναι το μονομερές. Το δεύτερο είδος προέρχεται από τη χαμηλότερη ενεργειακά, απλή διεγερμένη κατάσταση του C_1 (S_1). Αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος προκαλεί την αντίστοιχη αύξηση του αριθμού των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μονομερών μονάδων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαττώνεται η ενέργεια της S_1.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα περισσότερα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας παρουσιάζουν συνεχή μετατόπιση του μεγίστου διέγερσης, χαμηλής ενέργειας (S_1), προς μικρότερους κυματαριθμούς καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της ένωσης. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό υψηλότερης τάξης J–συσσωματωμάτων, το καθένα από τα οποία διεγείρεται σε διαφορετικό μήκος κύματος.[146]



Σχήμα 3.4.63: Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων του συμπλόκου C_1 της εργασίας σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι τιμές των ενεργειακών καταστάσεων προσδιορίστηκαν πειραματικά από τα φάσματα διέγερσης της ένωσης.

Ακόμη παρατηρείται πως στα πολύ πυκνά διαλύματα των συμπλόκων, η διέγερση των τελευταίων επιτυγχάνεται μόνο από την ηλεκτρονιακή μετάπτωση της βασικής κατάστασης προς την αντίστοιχη πρώτη διεγερμένη (S_1). Αντίθετα οι υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις S_2 και S_3 δε συμμετέχουν στο μηχανισμό αντένας. Αυτό οφείλεται στο ότι στα υψηλής συγκέντρωσης διαλύματα των ενώσεων, απουσιάζουν τα μονομερή είδη ενός συμπλόκου. Αποτέλεσμα είναι να τείνει να μηδενιστεί η πιθανότητα να πραγματοποιηθούν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις προς τα ενεργειακά επίπεδα S_1 και S_2 αντίστοιχα. Οι μεταπτώσεις αυτές παρατηρούνται μόνο στα αραιά διαλύματα, όπου κυρίαρχο είδος είναι το μονομερές. Να σημειωθεί επίσης σε αυτό το σημείο πως οι τριπλές ενεργειακές καταστάσεις επηρεάζονται σε πολύ μικρότερο βαθμό (μικρή μετατόπιση) σε σχέση με τις απλές. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα φάσματα εκπομπής των οργανικών υποκαταστατών καθώς επίσης και από τα αντίστοιχα φάσματα των συμπλόκων του Gd(III) που παρουσιάστηκαν πιο πάνω.

Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται από το ενεργειακό διάγραμμα του C_1 σε συνδυασμό με τις αποδόσεις φωσφορισμού των ενώσεων είναι πως η ελάττωση της ενέργειας των S καταστάσεων οδηγεί σε μείωση της φωταύγειας των συμπλόκων, κάτι το οποία θα αποδειχθεί και από του θεωρητικούς υπολογισμούς, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 3.6. Η αύξηση των αλληλεπιδράσεων, η οποία οδηγεί στη συσσωμάτωση των συμπλόκων στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό νέων ενεργειακών, απλών και τριπλών διεγερμένων καταστάσεων, τα ενεργειακά επίπεδα των οποίων ελαττώνονται, πλησιάζοντας με αυτόν τον τρόπο τις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του λανθανιδικού ιόντος. Αυτό αναμένεται να προκαλέσει ενίσχυση της μεταφοράς ενέργειας προς το μέταλλο, αυξάνοντας τη φωταύγεια των τελευταίων. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως παρατηρείται ελάττωση της φωταύγειας.

Υπάρχουν δύο πιθανοί μηχανισμοί που οδηγούν σε απόσβεση της φωταύγειας, οι οποίοι είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Σύμφωνα με τον πρώτο, η συνεχής μείωση μεταξύ των απλών (διαρκή μετατόπιση) και τριπλών (μικρή μετατόπιση με τη συγκέντρωση) διεγερμένων καταστάσεων λόγω της συσσωμάτωσης, αυξάνει το αριθμό των πιθανόν αποδιεγέρσεων. Σύμφωνα με το δεύτερο μηχανισμό, η ελάττωση της ενέργειας των T_1 καταστάσεων ευνοεί το μηχανισμό back transfer. Η ενέργεια που μεταφέρεται στις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του μεταλλοϊόντος επιστρέφει στη συνέχεια πίσω στα ενεργειακά επίπεδα του υποκαταστάτη από τα οποία και αποδιεγείρεται.

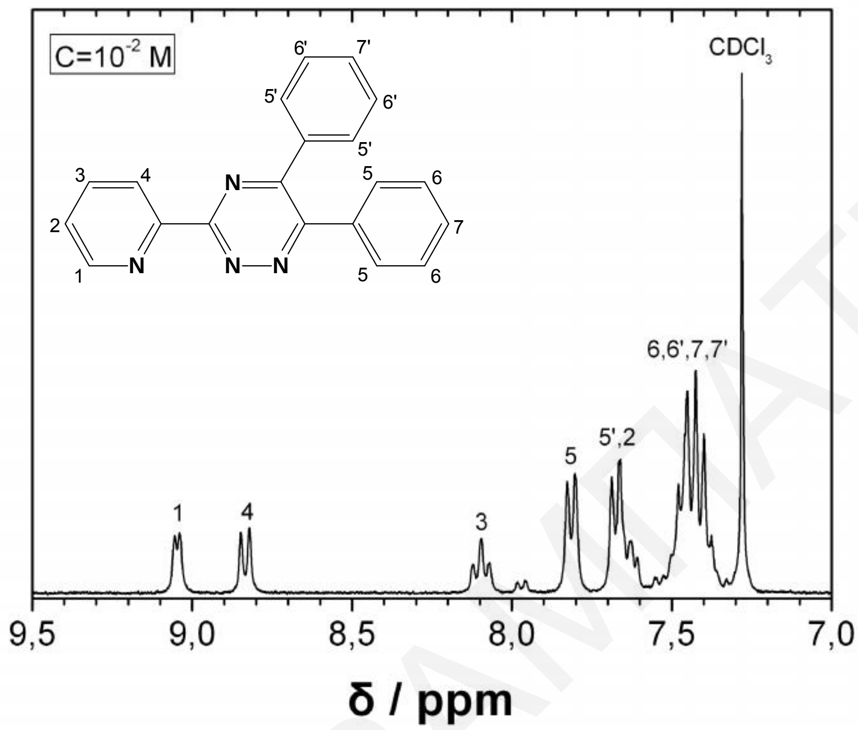
3.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

3.5.1 Οργανικοί υποκαταστάτες

Στη συνέχεια της εργασίας πραγματοποιήθηκαν μελέτες των τριαζινικών υποκαταστατών L_1 και L_3 της εργασίας στο διάλυμα με χρήση φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Παρασκευάστηκαν διαλύματα των ενώσεων σε δευτεριωμένο διαλύτη χλωροφορμίου ($CDCl_3$) στο ίδιο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν και στη φασματοσκοπία φθορισμού/φωσφορισμού έτσι ώστε να υπάρχει άμεση σύγκριση. Ακολούθως λήφθηκαν τα φάσματα πρωτονίου (^{1}H–NMR). Από τη μελέτη αυτή παρατηρήθηκε πως οι κορυφές απορρόφησης των πρωτονίων των υποκαταστατών L_1 και L_3 μετατοπίζονται προς χαμηλότερα πεδία (μικρότερες τιμές χημικής μετατόπισης) καθώς ελαττώνεται η συγκέντρωση της εκάστοτε τριαζίνης στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στους **Πίνακες 3.5.1-3**.

Η ταυτοποίηση των κορυφών απορρόφησης των πρωτονίων, πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη τα ολοκληρώματα των πρωτονίων, τη σχάση των κορυφών λόγω της αλληλεπίδρασης με τα γειτονικά πρωτόνια καθώς και με τις σταθερές σύζευξης. Η επιβεβαίωση των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων έγινε ύστερα από τη σύγκριση του πειραματικού φάσματος της κάθε ένωσης με το αντίστοιχο θεωρητικό, το οποίο προκύπτει από το υπολογιστικό πρόγραμμα ChemBioDraw Ultra 12.0 και με φασματοσκοπία 2D COSY.

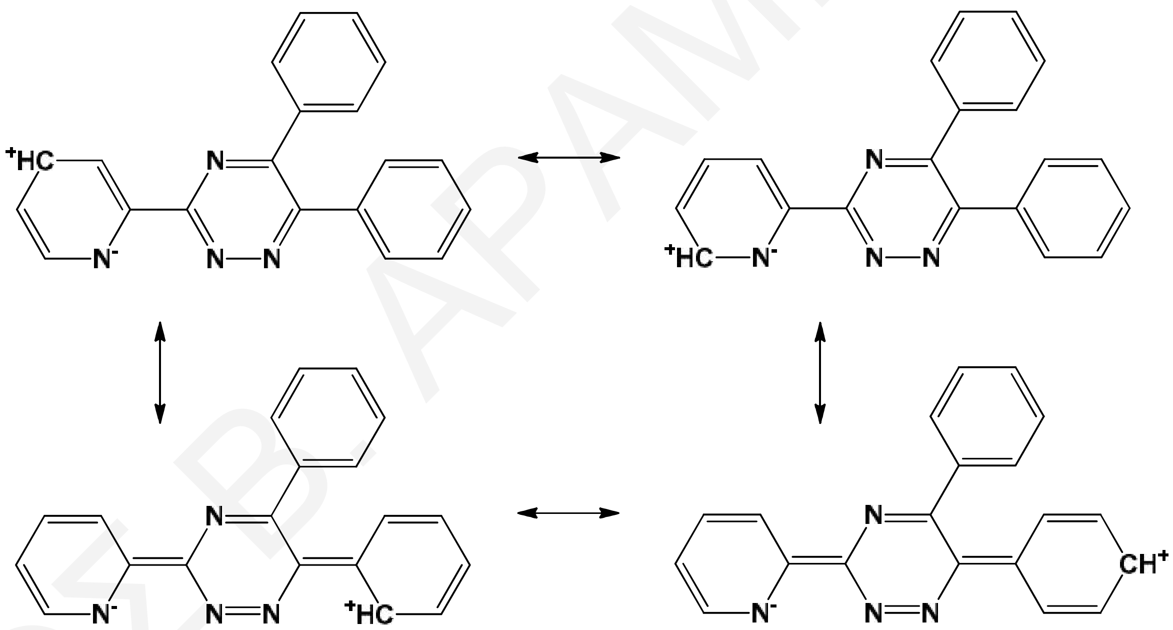
Στο **Σχήμα 3.5.1**, παρουσιάζεται το φάσμα ^{1}H–NMR της τριαζίνης L_1, συγκέντρωσης 10^{-2} M, σε $CDCl_3$. Παρατηρείται η εμφάνιση δέκα συνολικά μη-χημικά ισοδύναμων πρωτονίων. Τα δέκα είδη πρωτονίων απορροφούν σε υψηλές τιμές χημικής μετατόπισης (μεγάλα ppm / χαμηλά πεδία). Αυτό οφείλεται στην ασθενέστερη προάσπιση (αποπροστασία) των πυρήνων από τους αρωματικούς δακτυλίους. Οι κορυφές απορρόφησης στα 9.05, 8.83, 8.10 και 7.63ppm αντιστοιχούν στα πρωτόνια του πυριδινικού δακτυλίου (1-4). Αυτό προκύπτει από τα ολοκληρώματα, τα οποία ισούνται και στις τέσσερις περιπτώσεις με τη μονάδα όπως και αναμένεται. Οι κορυφές στα 9.05 και 8.83ppm εμφανίζονται ως διπλές (πολλαπλότητα, M=2n+1), υποδηλώνοντας πως προέρχονται από τα πρωτόνια 1 και 4, τα οποία είναι γειτονικά με ένα μόνο είδος πρωτονίων (n=1). Το H1, αναμένεται να εμφανίζεται σε υψηλότερα ppm (9.05 / J=4.52 Hz), λόγω της μεγαλύτερης αποπροστασίας του συγκεκριμένου πυρήνα. Αυτό αποδίδεται στο ότι βρίσκεται δίπλα στο ηλεκτραρνητικό άτομο αζώτου, το οποίο έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του H1, με αποτέλεσμα να απαιτείται η εφαρμογή ασθενέστερου μαγνητικού πεδίου για το συντονισμό του H1, σε σχέση πάντα με το H4. Από τα πιο πάνω προκύπτει πως η απορρόφηση στα 8.83ppm (J=7.91 Hz) αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H4. Η εμφάνιση του τελευταίου σε εξίσου ασθενή πεδία (υψηλές τιμές ppm) με το Η1 οφείλεται στο ότι βρίσκεται δίπλα από ένα τεταρτοταγή άνθρακα (αποπροστασία πρωτονίου).



Σχήμα 3.5.1: Μοριακή δομή και αναλυμένο φάσμα ^{1}H–NMR του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 της εργασίας, συγκέντρωσης 10^{-2} M (T=25°C, $CDCl_3$).

Οι δύο τριπλές απορροφήσεις στα 8.10 (J=7.34 Hz) και 7.63ppm (J=6.21 Hz) προέρχονται από τα πρωτόνια Η3 και Η4 αντίστοιχα. Αυτό προκύπτει από τις σταθερές σύζευξης των δύο. Συγκεκριμένα παρατηρείται πως το Η3 παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερά σύζευξης, υποδηλώνοντας πως η σχάση του Η3 πραγματοποιείται και από το Η4 (J=7.91 Hz). Αντίθετα η κορυφή στα 7.63ppm, παρουσιάζει μικρότερη σταθερά σύζευξης, λόγω της αλληλεπίδρασης του πυρήνα με το Η1 (4.52 Hz). Επιπρόσθετα από τις δομές συντονισμού του υποκαταστάτη (**Σχήμα 3.5.2**) παρατηρείται η εμφάνιση ενός μερικού θετικού φορτίου επάνω στον άνθρακα C3 (αποπροστασία πυρήνα), επιβεβαιώνοντας την χημική μετατόπιση του Η3 προς ασθενέστερα πεδία (μεγαλύτερες τιμές χημικής μετατόπισης), σε σχέση με το πρωτόνιο Η2.

Οι απορροφήσεις των πρωτονίων των δύο διαφορετικών φαινολικών δακτυλίων της τριαζίνης L_1 (5-6 και 5'-6'), παρουσιάζονται στα 7.81, 7.68 και 7.43ppm. Ειδικότερα οι κορυφές απορρόφησης στα 7.81 και 7.68ppm αντιστοιχούν στα πρωτόνια που βρίσκονται σε όρθο-θέση από τον τριαζινικό δακτύλιο (5 και 5'). Αυτό προέρχεται από τη σχάση των συγκεκριμένων πρωτονίων, η οποία ισούται με δύο, υποδηλώνοντας την αλληλεπίδραση των τελευταίων με ένα μόνο γειτονικό είδος πρωτονίων (Μ=2n+1). Ακόμη, τα πρωτόνια 5 και 5’, αναμένεται να εμφανίζονται σε χαμηλότερα πεδία σε σύγκριση με τα υπόλοιπα αρωματικά, φαινολικά πρωτόνια, λόγω του ότι βρίσκονται πιο κοντά στα ηλεκτραρνητικά άτομα αζώτου του τριαζινικού δακτυλίου (αποπροστασία πυρήνων). Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη δομή συντονισμού του υποκαταστάτη (**Σχήμα 3.5.2**) όπου φαίνεται καθαρά η εμφάνιση ενός μερικού θετικού φορτίου στους άνθρακες C5’ και C5. Τα πρωτόνια H5 αναμένεται να παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική μετατόπιση, καθώς είναι γειτονικά με δύο άτομα αζώτου, έναντι ενός των πρωτονίων H5’. Ακόμη να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως το ολοκλήρωμα της κορυφής των πρωτονίων H5’ είναι ίσο με 3. Αυτό οφείλεται όπως αναφέρθηκε πιο πάνω στην απορρόφηση του πυριδινικού πρωτονίου H2 πολύ κοντά στα 7.68ppm, με αποτέλεσμα να υπάρχει αλληλεπικάλυψη της συγκεκριμένης κορυφής από τις απορροφήσεις των φαινολικών πρωτονίων H5’. Τέλος, σε χαμηλότερες τιμές χημικής μετατόπισης (7.43, πολλαπλή) εμφανίζονται τα πρωτόνια H6, H6’, H7 και H7’ αντίστοιχα, το ολοκλήρωμα των οποίων ισούται με 6.



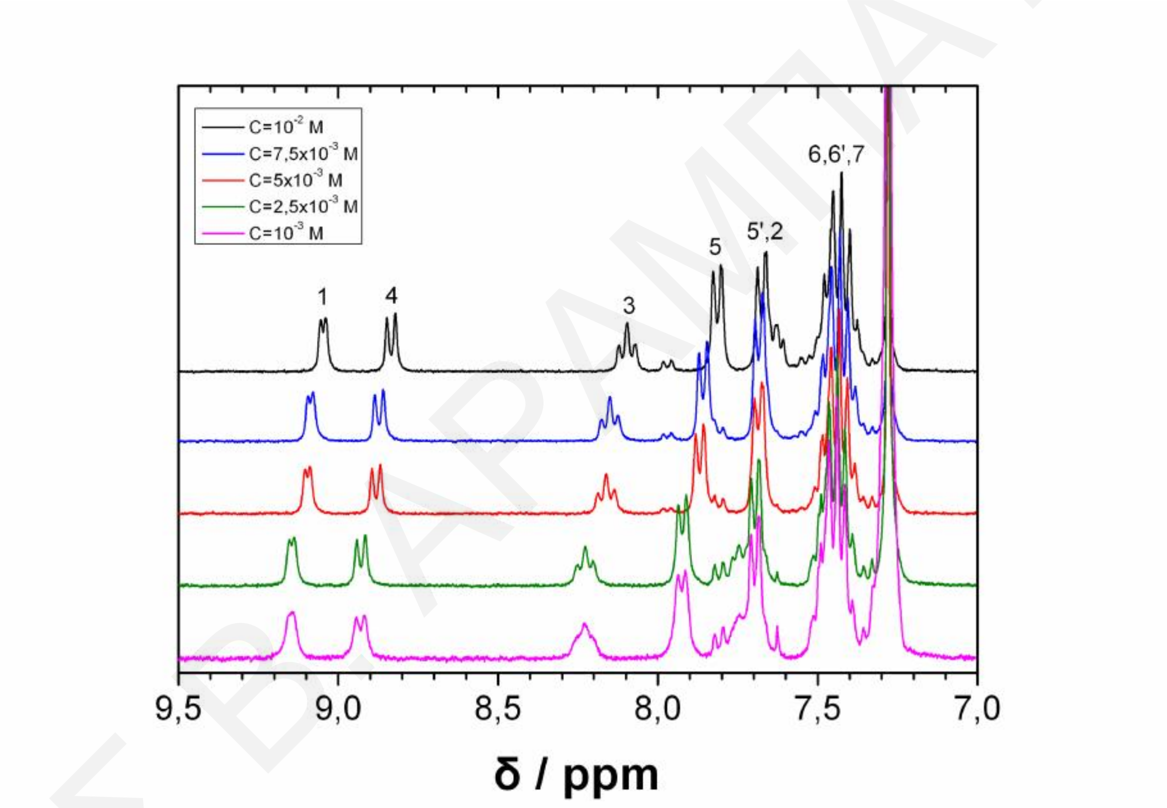
Σχήμα 3.5.2: Δομές συντονισμού του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1.

Στο **Σχήμα 3.5.3**, παρουσιάζονται τα φάσματα ^{1}H–NMR της τριαζίνης L_1 σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2} – 10^{-3} M έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους. Οι χημικές μετατοπίσεις για κάθε τιμή συγκέντρωσης αναγράφονται συγκεντρωτικά στον **Σχήμα 3.5.1**. Με μαύρη γραμμή παρουσιάζεται το φάσμα ^{1}H–NMR του υποκαταστάτη, συγκέντρωσης 10^{-2} M. Παρατηρείται πως η σταδιακή ελάττωση της συγκέντρωσης του υπό μελέτη διαλύματος επηρεάζει κυρίως τις κορυφές απορρόφησης των πρωτονίων που εμφανίζονται στα 9.05, 8.83, 8.10 και 7.81ppm αντίστοιχα. Συγκεκριμένα μείωση της συγκέντρωσης κατά δύο φορές (C=5×10^{-3} M) προκαλεί τη μετατόπιση αυτών των κορυφών προς ασθενέστερα πεδία κατά περίπου 0.05ppm, στα 9.10, 8.88, 8.16 και 7.87ppm. Οι απορροφήσεις αυτές αντιστοιχούν στα πυριδινικά είδη πρωτονίων H1, H4, H3 καθώς και στα αρωματικά πρωτόνια του βενζυλικού δακτυλίου H5. Περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 στο διάλυμα (C=10^{-3} M) μετατοπίζει σε μεγαλύτερο βαθμό τα μέγιστα απορρόφησης των πρωτονίων στα 9.15, 8.93, 8.23 και 7.92ppm. Παρόμοια αποτελέσματα αναμένεται να παρουσιάζει και το πυριδινικό πρωτόνιο H2. Ωστόσο οι χημικές μετατοπίσεις του δεν γίνονται διακριτές, λόγω της αλληλοεπικάλυψης που πραγματοποιείται από τις ισχυρότερες σε ένταση κορυφές των πρωτονίων H5'. Τέλος, οι κορυφές απορρόφησης των βενζυλικών πρωτονίων H6, H6', H7 και H7' δε μετατοπίζονται με την ελάττωση της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη L_1 στο διάλυμα.

Πίνακας 3.5.1: Πειραματικές τιμές της χημικής μετατόπισης των πρωτονίων του υποκαταστάτη L_3, σε κάθε συγκέντρωση.

C (mol/L)	**10^{-3}**	**2.5ò10^{-3}**	**5ò10^{-3}**	**7.5ò10^{-3}**	**10^{-2}**
H1	9.147	9.145	9.097	9.087	9.048
H3	8.229	8.227	8.161	8.15	8.097
H5	8.93	8.928	8.881	8.872	8.832
H5'	7.925	7.923	7.869	7.858	7.816

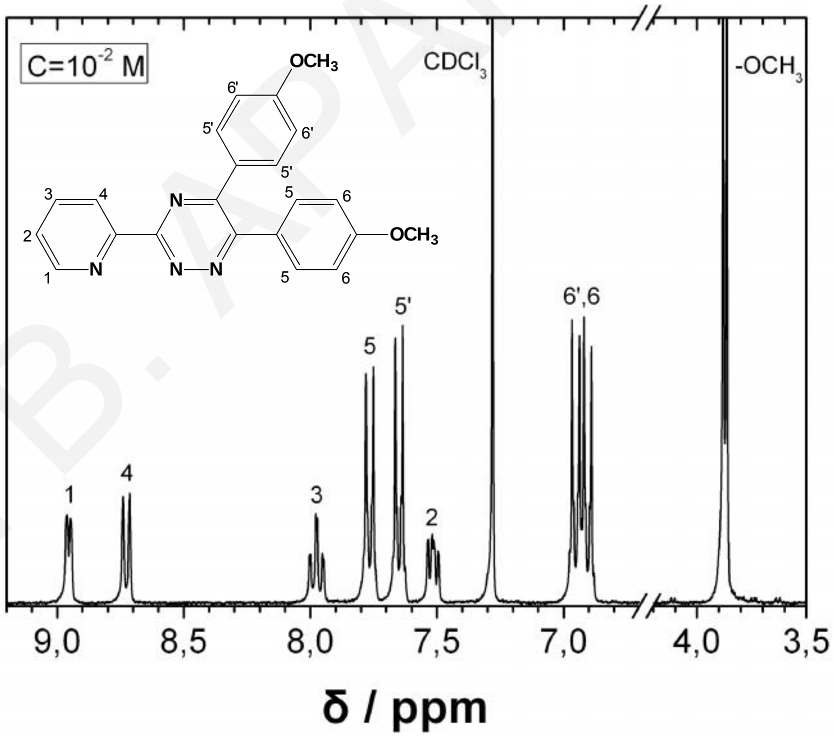
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η χημική μετατόπιση των πρωτονίων ορισμένων ενώσεων επηρεάζεται σημαντικά από τη συγκέντρωση των ουσιών στο διάλυμα.[147,148] Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί πως αύξηση της συγκέντρωσης μίας ένωσης, η δομή της οποίας περιλαμβάνει αρωματικούς δακτυλίους, οδηγεί σε μετατόπιση των κορυφών απορρόφησης στο φάσμα ^{1}H–NMR προς μικρότερες τιμές δ(ppm). Αυτό οφείλεται στην ανάπτυξη π-π stacking αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων της ένωσης και συγκεκριμένα στο σχηματισμό διμερών ενώσεων, καθώς και μεγαλύτερων συσσωματωμάτων. Αποτέλεσμα είναι να προστατεύονται σε μεγαλύτερο βαθμό οι πυρήνες των πρωτονίων που συμμετέχουν σε αυτές τις αλληλεπιδράσεις και για το λόγο αυτό να απαιτείται η εφαρμογή ασθενέστερου μαγνητικού πεδίου για το συντονισμό τους, σε σχέση πάντα με τα υπόλοιπα είδη πρωτονίων. Από τα πιο πάνω, επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών συστημάτων του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1 της εργασίας. Συγκεκριμένα οι αλληλεπιδράσεις αυτές αναπτύσσονται μεταξύ των πυριδινικών και των τριαζινικών δακτυλίων. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από το γεγονός πως οι χημικές μετατοπίσεις, οι οποίες φαίνεται να επηρεάζονται από τη μεταβολή της συγκέντρωσης προέρχονται όπως αναφέρθηκε προηγουμένως από τα πυριδινικά πρωτόνια H1, H4, H3 και H2 αντίστοιχα. Επιπρόσθετα η ισχυρή μετατόπιση των πρωτονίων (H5), ενός εκ των δύο βενζυλικών ομάδων του υποκαταστάτη L_1, σε συνδυασμό με τη διατήρηση της χημικής μετατόπισης των υπόλοιπων βενζυλικών πρωτονίων, υποδηλώνει την παρουσία του τελευταίου σε πολύ κοντινή απόσταση από κάποιο αρωματικό σύστημα της τριαζίνης που συμμετέχει στις π-π ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις. Το αρωματικό αυτό σύστημα είναι ο τριαζινικός δακτύλιος του υποκαταστάτη, ο οποίος σύμφωνα με την κρυσταλλογραφία ακτίνων–Χ βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με τον δακτύλιο της πυριδίνης. Αυτό αποτελεί ακόμη μία σημαντική υπόδειξη για την ανάπτυξη των π-stacking αλληλεπιδράσεων μεταξύ αυτών των δύο αρωματικών συστημάτων στο διάλυμα.



Σχήμα 3.5.3: Φάσματα ^{1}H–NMR του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1, σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-3} M (T=25ºC, $CDCl_3$).

Παρόμοια μελέτη πραγματοποιήθηκε και για την τριαζίνη L_3. Στο **Σχήμα 3.5.4**, παρουσιάζεται το φάσμα ^{1}H–NMR του υποκαταστάτη, συγκέντρωσης 10^{-2} M, σε $CDCl_3$. Ο υποκαταστάτης L_3 εμφανίζει δέκα συνολικά μη-χημικά ισοδύναμα, είδη πρωτονίων. Από αυτά, τα εννέα απορροφούν σε υψηλές τιμές χημικής μετατόπισης (χαμηλά πεδία), λόγω της αρωματικότητάς τους.

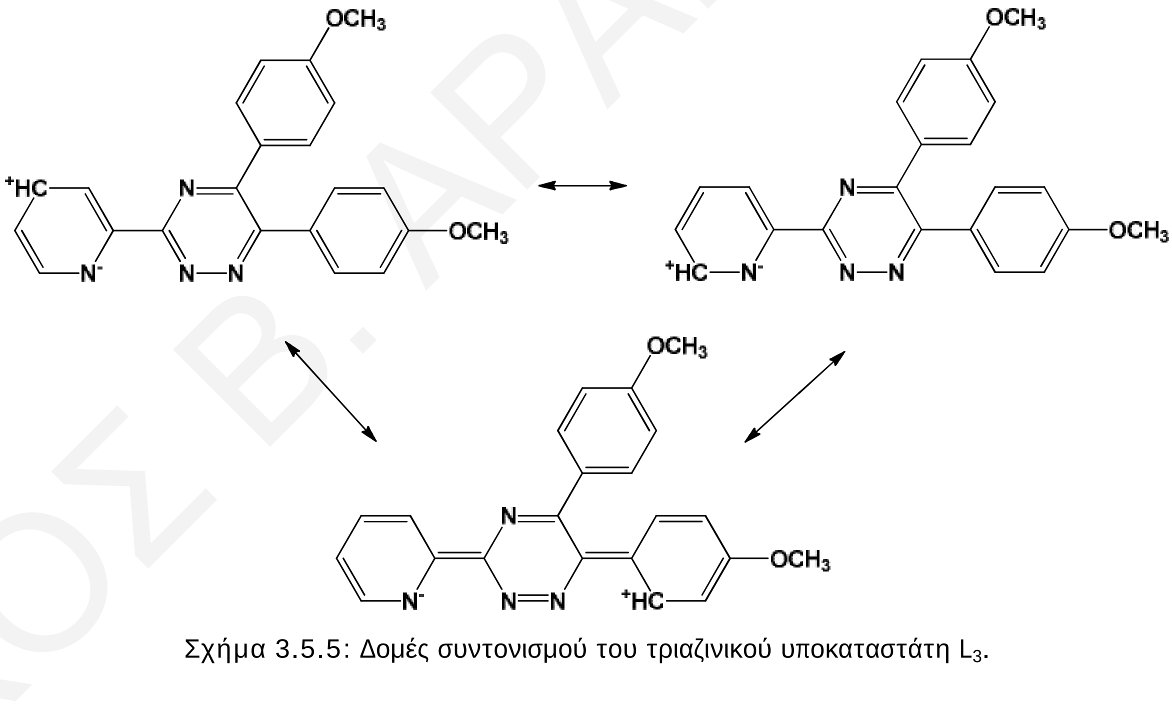
Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε όπως ακριβώς και στην περίπτωση της τριαζίνης L1 που αναφέρθηκε πιο πάνω. Τα ολοκληρώματα των χημικών μετατοπίσεων που παρουσιάζονται στα 8.95, 8.73, 7.98 και 7.52ppm ισούνται με τη μονάδα, υποδηλώνοντας πως προέρχονται από τα πρωτόνια του πυριδινικού δακτυλίου (1-4). Οι δύο πρώτες απορροφήσεις στα 8.95 και 8.73ppm αντιστοιχούν με βάση τη σχάση των κορυφών (διπλές) στα πρωτόνια H1 και H4 (M=2n+1), τα οποία έχουν ένα μόνο είδος γειτονικών πρωτονίων. Το πρωτόνιο H1 του πυριδινικού δακτυλίου, το οποίο βρίσκεται γειτονικά στο ηλεκτραρνητικό άτομο αζώτου εμφανίζεται και πάλι σε χαμηλότερα πεδία (8.95 / J=4.14 Hz), καθώς βρίσκεται στο ηλεκτραρνητικό άτομο αζώτου. Κατά συνέπεια η απορρόφηση στα 8.73ppm προέρχεται από πρωτόνιο H4 (J=7.91 Hz). Οι κορυφές των άλλων δύο πρωτονίων της πυριδίνης που εμφανίζονται στα 7.98 (J=7.91 Hz) και 7.52 (J=6.03 Hz) ppm, αντιστοιχούν σύμφωνα με τις σταθερές σύζευξης στα H3 και H2 αντίστοιχα, καθώς μεγαλύτερες τιμές αναμένεται να παρουσιάζει το πρωτόνιο, η κορυφή του οποίου σχάζεται από το H4. Επίσης, από τις δομές συντονισμού του υποκαταστάτη L_3 (**Σχήμα 3.5.5**) και συγκεκριμένα από την εμφάνιση ενός μερικού θετικού φορτίου επάνω στο άτομο C3, επιβεβαιώνεται πως η απορρόφηση, η οποία παρουσιάζεται σε μεγαλύτερες τιμές χημικής μετατόπισης (7.98ppm) αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H3 (μεγαλύτερη αποπροστασία).



Σχήμα 3.5.4: Μοριακή δομή και αναλυμένο φάσμα 1H–NMR του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 της εργασίας, συγκέντρωσης 10^{-2} M (T=25ºC, $CDCl_3$).

Ενδιάμεσα αυτών των απορροφήσεων εμφανίζονται οι κορυφές των πρωτονίων H5 και H5', στα 7.77 και 7.65ppm αντίστοιχα, οι οποίες είναι διπλές. Οι απορροφήσεις αυτές παρουσιάζονται σε υψηλότερα ppm σε σχέση με τα H6 και H6' των βενζυλικών δακτυλίων, λόγω της αποπροσταίας των πυρήνων από τον τριαζινικό δακτύλιο. Ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν και από τις δομές συντονισμού του υποκαταστάτη (**Σχήμα 3.5.5**). Επίσης, η μεγάλη διαφορά των απορροφήσεων που παρουσιάζεται μεταξύ των H5 και H5', αποδίδεται στο διαφορετικό αριθμό γειτονικών ατόμων αζώτου.

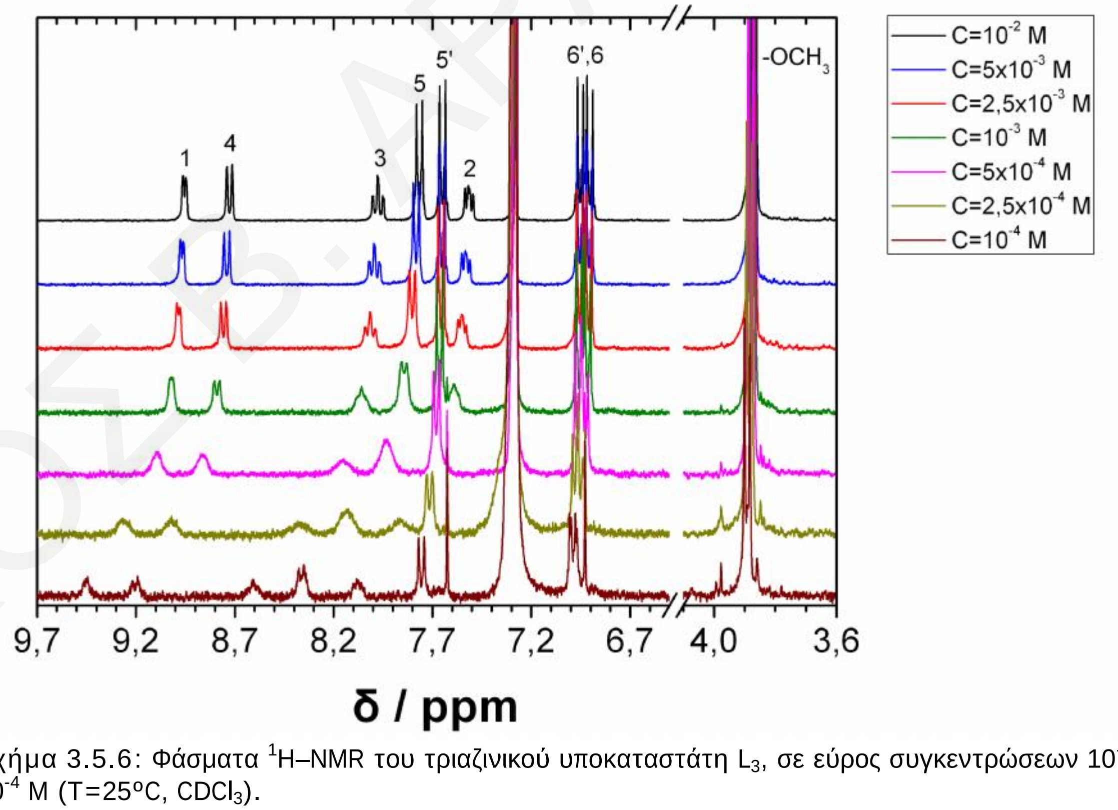
Κατά συνέπεια η πολλαπλή κορυφή απορρόφησης στα 6.93ppm, με ολοκλήρωμα ίσο με 4, προέρχεται από τα πρωτόνια H6 και H6'. Σε αντίθεση με τα H5 και H5', παρατηρείται πως οι απορροφήσεις των πρωτονίων H6 και H6' εμφανίζονται πολύ κοντά μεταξύ τους, καθώς βρίσκονται σε παρόμοιο χημικό περιβάλλον (γειτονικά με $–OCH_3$). Τέλος, οι απορροφήσεις των δυο μέθοξυ-ομάδων του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3, παρουσιάζονται στις χαμηλότερες τιμές χημικής μετατόπισης, στα 3.88 (απλή) και 3.86ppm (απλή) αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στην ισχυρή έλξη της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των μεθοξυ-πρωτονίων από το ηλεκτραρνητικό άτομο οξυγόνου (αποπροστασία). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η παρουσία δύο και όχι μίας κορυφής απορρόφησης των πρωτονίων των μεθοξυ-ομάδων, επιβεβαιώνει το διαφορετικό χημικό περιβάλλον των δύο βενζυλικών αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη στο διάλυμα. Με παρόμοιο τρόπο πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση και των υπολοίπων οργανικών ενώσεων στο διάλυμα.



Σχήμα 3.5.5: Δομές συντονισμού του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3.

Στη συνέχεια της εργασίας πραγματοποιήθηκε μελέτη της μεταβολής της χημικής μετατόπισης των πρωτονίων της τριαζίνης L_3 σε σχέση με τη αύξηση/μείωση της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα, τα οποία λήφθηκαν από τη μελέτη αυτή παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον **Σχήμα 3.5.2**.

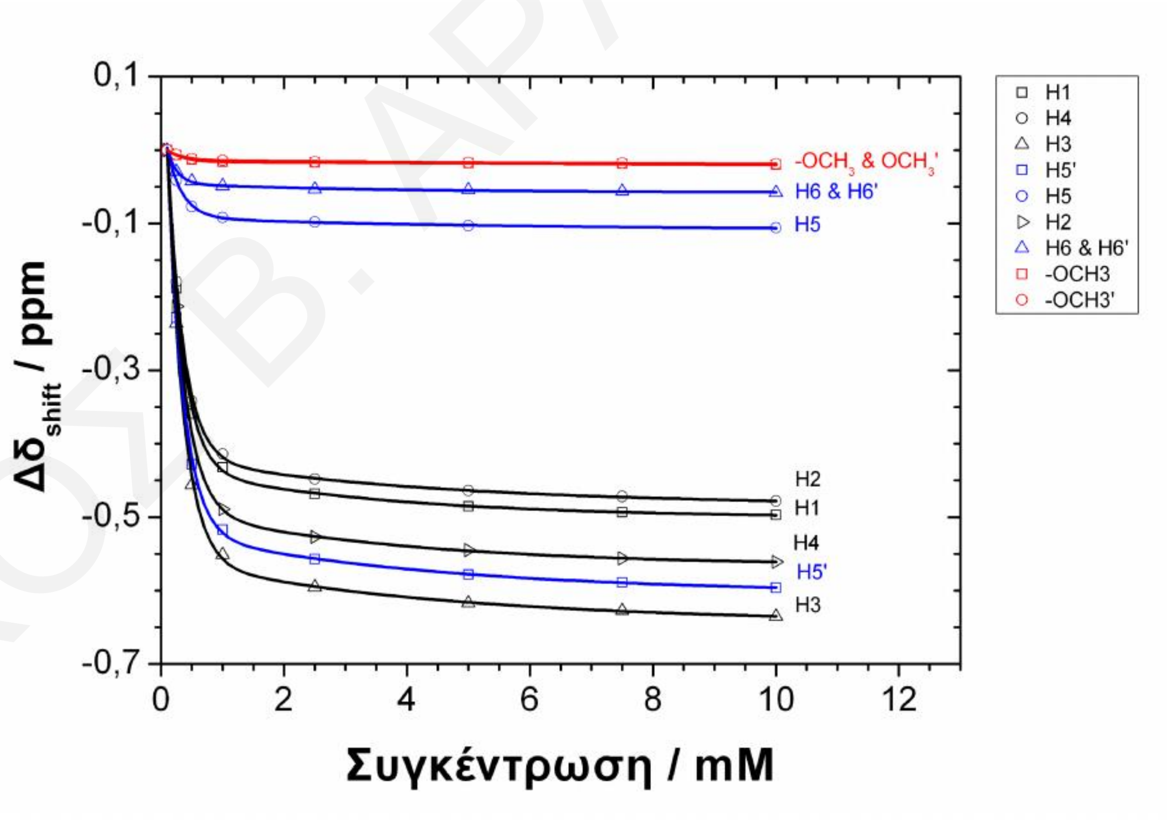
Στο **Σχήμα 3.5.6** παρουσιάζονται τα φάσματα ^{1}H–NMR της ένωσης σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-4} M. Με μαύρη γραμμή παρουσιάζεται το φάσμα ^{1}H–NMR του υποκαταστάτη L_3, συγκέντρωσης 10^{-2} M. Ελάττωση της συγκέντρωσης του διαλύματος οδηγεί όπως και στην περίπτωση της τριαζίνης L_1 σε μετατόπιση των κορυφών απορρόφησης προς ασθενέστερα πεδία. Τη μεγαλύτερη μετατόπιση παρουσιάζουν οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα ^{1}H–NMR του υποκαταστάτη L_3, συγκέντρωσης 10^{-2} M, στα 8.95, 8.73, 7.98, 7.77 και 7.52ppm, οι οποίες μετατοπίζονται για συγκέντρωση 10^{-3} M στα 9.02, 8.79, 8.06, 7.84 και 7.59ppm αντίστοιχα. Περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη L_3 στο διάλυμα (C=10^{-4} M) μετατοπίζει σε μεγαλύτερο βαθμό αυτά τα μέγιστα απορρόφησης στα 9.45, 9.20, 8.61, 8.36 και 8.08ppm αντίστοιχα. Οι τέσσερις από τις πέντε αυτές απορροφήσεις προέρχονται από τα πυριδινικά πρωτόνια H1(8.95ppm), H4(8.73ppm), H3(7.98ppm) και H2(7.52 ppm). Η πέμπτη κορυφή αντιστοιχεί, όπως και στην περίπτωση του υποκαταστάτη L_1, στους δύο πυρήνες πρωτονίων H5, του ενός εκ των δύο βενζιλικών δακτυλίων της τριαζίνης L_3. Οι κορυφές υπόλοιπες απορροφήσεις των βενζυλικών πρωτονίων H5', H6' και H6 μετατοπίζονται ελάχιστα με τη μείωση της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη L_1 στο διάλυμα. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τις χημικές μετατοπίσεις των έξι συνολικά μέθοξυ-πρωτονίων.



Σχήμα 3.5.6: Φάσματα ^{1}H–NMR του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3, σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-2}–10^{-4} M (T=25^{o}C, $CDCl_3$).

Η ύπαρξη ή μη των π-π stacking αλληλεπιδράσεων σε μία ένωση επιβεβαιώνεται από την κατασκευή των χαρακτηριστικών γραφικών παραστάσεων της μεταβολής της χημικής μετατόπισης (Δδ/ppm) του κάθε πρωτονίου μίας ένωσης ως προς την αύξηση της συγκέντρωσής της στο διάλυμα.[147,148] Συγκεκριμένα, παρουσία π-π stacking αλληλεπιδράσεων η γραφική παράσταση Δδ/Συγκέντρωση εκφράζεται από μία ίσοθερμη τύπου καμπύλη. Η μετατόπιση της απορρόφησης ενός πρωτονίου είναι αποτέλεσμα της μεγαλύτερης προστασίας των πυρήνων λόγω της αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας γύρω από αυτούς που επιτυγχάνεται από την ανάπτυξη των π-π αλληλεπιδράσεων. Μεγαλύτερη κλίση της γραφικής παράστασης για ένα πρωτόνιο, υποδηλώνει την κοντινότερη απόσταση του τελευταίου σε γειτονικά μόρια. Αντίθετα, όταν η γραφική παράσταση της Δδ ως προς τη συγκέντρωση ενός πρωτονίου είναι οριζόντια ευθεία γραμμή, τότε συμπεραίνεται η έλλειψη π-π stacking αλληλεπιδράσεων (σταθερή τιμή της χημικής μετατόπισης). Παρόμοιες μεταβολές στα φάσματα ^{1}H–NMR μιας ένωσης παρατηρούνται και από άλλου είδους διαμοριακών αλληλεπιδράσεων όπως οι δεσμοί υδρογόνου, οι δυνάμεις van der Waals και οι T–stack αλληλεπιδράσεις.[149,150]

Ακολούθησε η κατασκευή των γραφικών παραστάσεων της μεταβολής της χημικής μετατόπισης (Δδ/ppm) όλων των πρωτονίων του υποκαταστάτη L_3 ως προς την αύξηση της συγκέντρωσης του τελευταίου στο διάλυμα. Τα αποτέλεσμα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο **Σχήμα 3.5.7.**



Σχήμα 3.5.7: Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της χημικής μετατόπισης (Δδ) ως προς τη συγκέντρωση του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 της εργασίας (25^{o}C, $CDCl_3$).

Παρατηρείται η πολύ καλή συσχέτιση όλων των πρωτονίων του υποκαταστάτη L_3 με την εκθετική συνάρτηση y = y0 + a*exp(-x/t1) + b*exp(-x/t2) (παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται από καμπύλες Langmuir R^2=0.9633–0.9886). Αυτό επιβεβαιώθηκε από πάρα πολύ καλές τιμές των συντελεστών συσχέτισης (R^2), οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 0.9951–0.9999 (**Πίνακας 3.5.3**). Μεγαλύτερη κλίση στις γραφικές παραστάσεις Δδ/Συγκέντρωση παρουσιάζουν τα πυριδινικά πρωτόνια H1, H4, H3, H2 καθώς και τα δύο συνολικά πρωτόνια H5. Η κλίση μεταξύ των πέντε διαφορετικών πρωτονίων είναι παρόμοια, υποδηλώνοντας πως τα πρωτόνια αυτά βρίσκονται σε παρόμοιες αποστάσεις από τις αρωματικές ομάδες του υποκαταστάτη που συμμετέχουν στις π-αλληλεπιδράσεις.

Αξιοσημείωτο ενδιαφέρον έχει η μεταβολή στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων, τα οποία βρίσκονται σε μακρινή απόσταση από τον πυριδινικό και τριαζινικό αρωματικό δακτύλιο. Συγκεκριμένα οι χημικές μετατοπίσεις των μέθοξυ-πρωτονίων μεταβάλλονται ελάχιστα με τη συγκέντρωση της τριαζίνης L_3 στο διάλυμα (η γραφική Δδ/Συγκέντρωση είναι σχεδόν οριζόντια γραμμή). Ελαφρώς μεγαλύτερη κλίση της καμπύλης Δδ/Συγκέντρωση παρουσιάζουν τα πρωτόνια H6, H6' και H5'. Από όλα τα πιο πάνω, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στα πυκνά διαλύματα των οργανικών υποκαταστατών της εργασίας. Τέλος, ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων αναμένεται να πραγματοποιείται στο διάλυμα από τους πυριδινικούς και τριαζινικούς δακτυλίους των υποκαταστατών.

Πίνακας 3.5.2: Πειραματικές τιμές της χημικής μετατόπισης των πρωτονίων του υποκαταστάτη L_3, σε κάθε συγκέντρωση.

C (mol/L)	**10^{-4}**	**2.5ò10^{-4}**	**5ò10^{-4}**	**10^{-3}**	**2.5ò10^{-3}**	**5ò10^{-3}**	**7.5ò10^{-3}**	**10^{-2}**
H1	9.452	9.264	9.093	9.02	8.984	8.967	8.959	8.955
H2	8.078	7.865	-	7.589	7.551	7.533	7.522	7.517
H3	8.610	8.374	8.154	8.059	8.015	7.993	7.983	7.975
H4	9.204	9.025	8.862	8.79	8.756	8.740	8.732	8.726
H5	7.757	7.716	7.68	7.665	7.659	7.654	-	7.651
H5'	8.361	8.133	7.933	7.844	7.804	7.783	7.772	7.765
H6+H6'	6.987	6.958	6.945	6.938	6.934	6.933	6.931	6.929
$-OCH_3$ (a)	3.901	3.894	3.888	3.885	3.884	3.883	3.882	3.881
$-OCH_3$ (b)	3.883	3.877	3.871	3.869	3.867	3.866	3.865	3.864

Πίνακας 3.5.3: Πειραματικές τιμές της μεταβολής της χημικής μετατόπισης (Δδ/ppm) των πρωτονίων του υποκαταστάτη L_3, σε κάθε συγκέντρωση και συντελεστές συσχέτισης (R^2) όπως προκύπτουν από τις εκθετικές καμπύλες των γραφικών παραστάσεων $Δλ_{ex}$/Παράγοντας Αραίωσης.

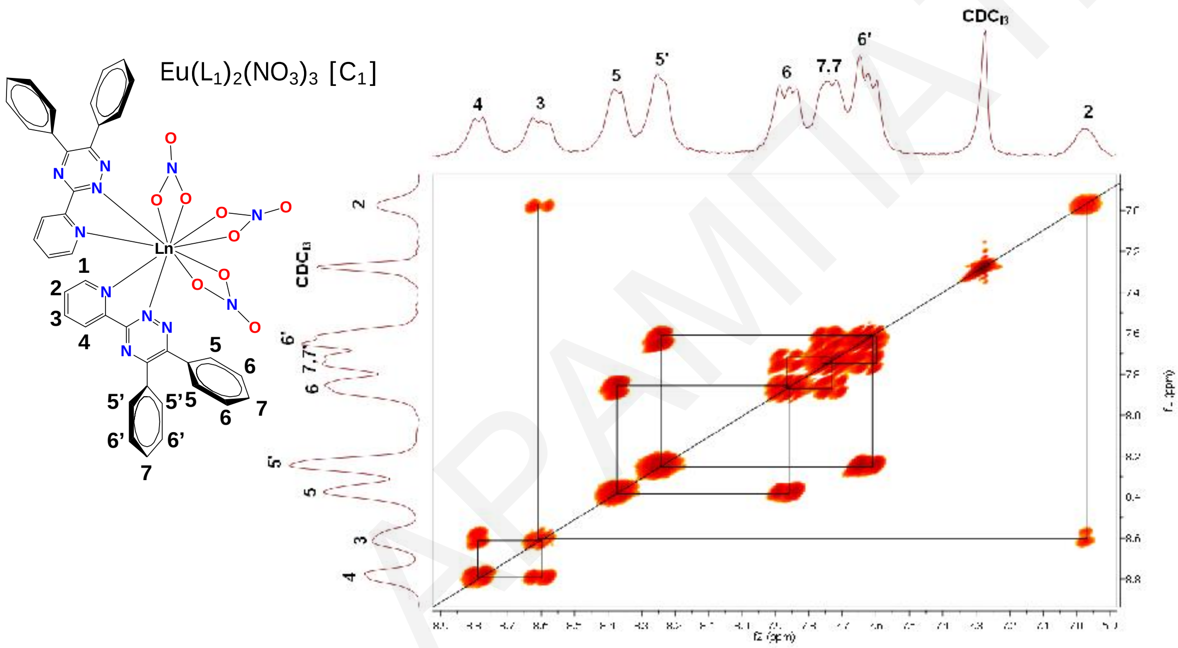
C (mol/L)	**10^{-4}**	**2.5ò10^{-4}**	**5ò10^{-4}**	**10^{-3}**	**2.5ò10^{-3}**	**5ò10^{-3}**	**7.5ò10^{-3}**	**10^{-2}**	**R^2**
H1	0	-0.188	-0.359	-0.432	-0.468	-0.485	-0.493	-0.497	0.9985
H2	0	-0.213	-	-0.489	-0.527	-0.545	-0.556	-0.561	0.9999
H3	0	-0.236	-0.456	-0.551	-0.595	-0.617	-0.627	-0.635	0.9984
H4	0	-0.179	-0.342	-0.414	-0.448	-0.464	-0.472	-0.478	0.9987
H5	0	-0.041	-0.077	-0.092	-0.098	-0.103	-	-0.106	0.9981
H5’	0	-0.228	-0.428	-0.517	-0.557	-0.578	-0.589	-0.596	0.9991
H6+H6’	0	-0.029	-0.042	-0.049	-0.053	-0.054	-0.056	-0.058	-0.058
-OCH_3 (a)	0	-0.007	-0.013	-0.016	-0.017	-0.018	-0.019	-0.02	-0.02
-OCH_3 (b)	0	-0.006	-0.012	-0.014	-0.016	-0.017	-0.018	-0.019	-0.019

3.5.2 Λανθανιδικά σύμπλοκα

Ακολούθως μελετήθηκαν με χρήση φασματοσκοπίας παραμαγνητικού ^{1}H–NMR τα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας, σε μία προσπάθεια επιβεβαίωσης των π-π stacking αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων και στις ενώσεις του Eu(III). Αρχικά πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση των κορυφών με φάσματα NMR δύο διαστάσεων ^{1}H–NMR (2D–COSY). Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των συμπλόκων στη χημική μετατόπιση των κορυφών.

Στο **Σχήμα 3.5.8,** παρουσιάζεται το δισδιάστατο (2D–COSY) φάσμα παραμαγνητικού ^{1}H–NMR του συμπλόκου [$Eu(L_1)_2(NO_3)_3$], συγκέντρωσης 2×10^{-3} M σε δευτεριωμένο διαλύτη χλωροφορμίου ($CDCl_3$). Παρατηρείται η εμφάνιση έξι διαφορετικών συζεύξεων (σημεία εκτός της διαγωνίου), για επτά συνολικά είδη πρωτονίων του συμπλόκου. Η κορυφή που δεν εμφανίζεται αντιστοιχεί στην απορρόφηση του H1, το οποίο βρίσκεται πολύ κοντά στο άτομο αζώτου του πυριδινικού δακτυλίου που εντάσσεται στο παραμαγνητικό κέντρο ευρωπίου. Αυτό αναμένεται να μετατοπίσει ισχυρά την κορυφή του H1, καθώς επίσης να οδηγήσει και σε σημαντική ελάττωση του χρόνου αποδιέγερσης του συγκεκριμένου πρωτονίου (ευρεία κορυφή) με αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο προσδιορισμός του.

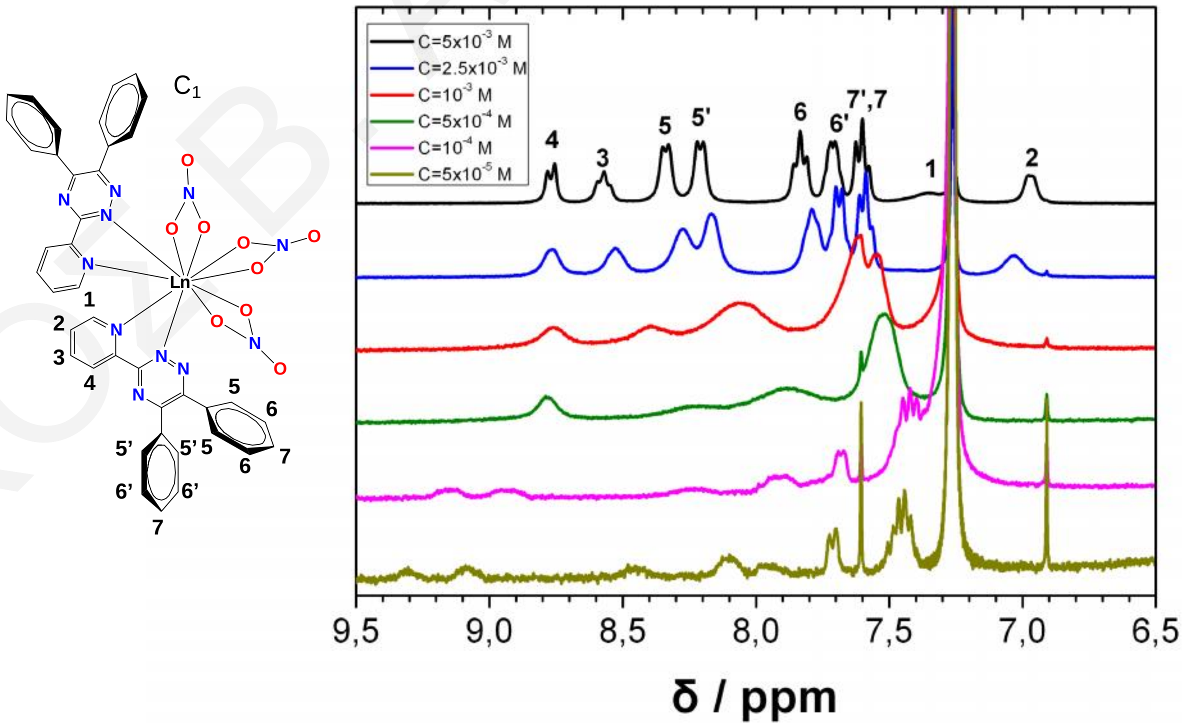
Η ένταξη του παραμαγνητικού Eu(III), προκαλεί μικρές αλλαγές στις χημικές μετατοπίσεις των υπολοίπων πρωτονίων του υποκαταστάτη. Τα ολοκληρώματα των κορυφών που εμφανίζονται στα 8.78, 8.60 και 6.97nm ισούνται με τη μονάδα, υποδεικνύοντας πως αντιστοιχούν στα πυριδινικά πρωτόνια (2-4). Από τα σημεία εκτός των διαγωνίων (cross peaks), παρατηρείται η ισχυρή σύζευξη της κορυφής στα 8.60ppm με τις απορροφήσεις στα 8.78 και 6.97ppm αντίστοιχα. Σε συνάρτηση με τις μετρήσεις που διεξήχθηκαν στον ελεύθερο τριαζινικό υποκαταστάτη L_1, γίνεται κατανοητό πως η κορυφή που εμφανίζεται στα 8.60ppm (χαμηλά πεδία / διπλή σύζευξη) αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H3, καθώς σε σύγκριση με το H2 αναμένεται να παρουσιάζεται σε χαμηλότερης ισχύος πεδία. Κατά συνέπεια οι απορροφήσεις που εντοπίζονται στα 8.78 (χαμηλά πεδία) και 6.97 (ασθενή πεδία) ppm προέρχονται από τις κορυφές των πρωτονίων H4 και H2 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.5.8: Αναλυμένο παραμαγνητικό φάσμα ^{1}H–NMR, δύο διαστάσεων (2D–COSY), του συμπλόκου C_1 της εργασίας, συγκέντρωσης 2×10^{-3} M (25°C, $CDCl_3$). Η δομή της ένωσης παρατίθεται πάνω αριστερά.

Τα ολοκληρώματα όλων των υπολοίπων κορυφών ισούνται με δύο. Από το **Σχήμα 3.5.8,** παρατηρείται πως οι κορυφές των φαινολικών πρωτονίων παρουσιάζονται όπως και στο διάλυμα του υποκαταστάτη σε ισχυρότερα πεδία σε σχέση με τα αντίστοιχα πυριδινικά. Ακόμη, παρατηρείται πως παρά το μεγάλο εύρος των κορυφών, στο πυκνό διάλυμα που μελετήθηκε γίνονται ελάχιστα διακριτές οι σχάσεις των απορροφήσεων από τα γειτονικά πρωτόνια. Συγκεκριμένα οι κορυφές στα 8.37, 8.24 και 7.74ppm εμφανίζονται ως διπλές υποδηλώνοντας πως είναι γειτονικά με ένα μόνο είδος πρωτονίων. Τέτοιου είδους σχάσεις αναμένεται να παρουσιάζουν οι κορυφές των H5, H5'. Επίσης τα πρωτόνια H7 και H7' αναμένεται να παρουσιάζουν μικρή διαφορά στις χημικές τους μετατοπίσεις, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται ως μία διπλή κορυφή. Ωστόσο με βάση αυτά που αναφέρθηκαν κατά την ανάλυση του φάσματος ^{1}H–NMR του υποκαταστάτη L_1, οι κορυφές των H5 και H5’ αναμένεται να εμφανίζονται σε χαμηλότερα πεδία, καθώς βρίσκονται δίπλα στον τριαζινικό δακτύλιο. Σύμφωνα με τα πιο πάνω οι κορυφές στα 8.37, 8.24ppm αντιστοιχούν στα πρωτόνια H5 και H5’, ενώ η απορρόφηση στα 7.74ppm αποδίδεται στα πρωτόνια.H7(7.75ppm) και H7’(7.72ppm). Επιπρόσθετα παρατηρείται πως οι κορυφές στα 8.37 και 8.24ppm εμφανίζουν μία μόνο σύζευξη (όπως αναμένεται για τα πρωτόνια H5 και H5’) με τις απορροφήσεις στα 7.86 (τριπλή) και 7.65 (τριπλή) ppm, υποδεικνύοντας πως οι τελευταίες αντιστοιχούν στα H6 και H6’. Τέλος, παρατηρούνται οι συζεύξεις των H6 και H6’ με τα πρωτόνια H7 και H7’ αντίστοιχα.

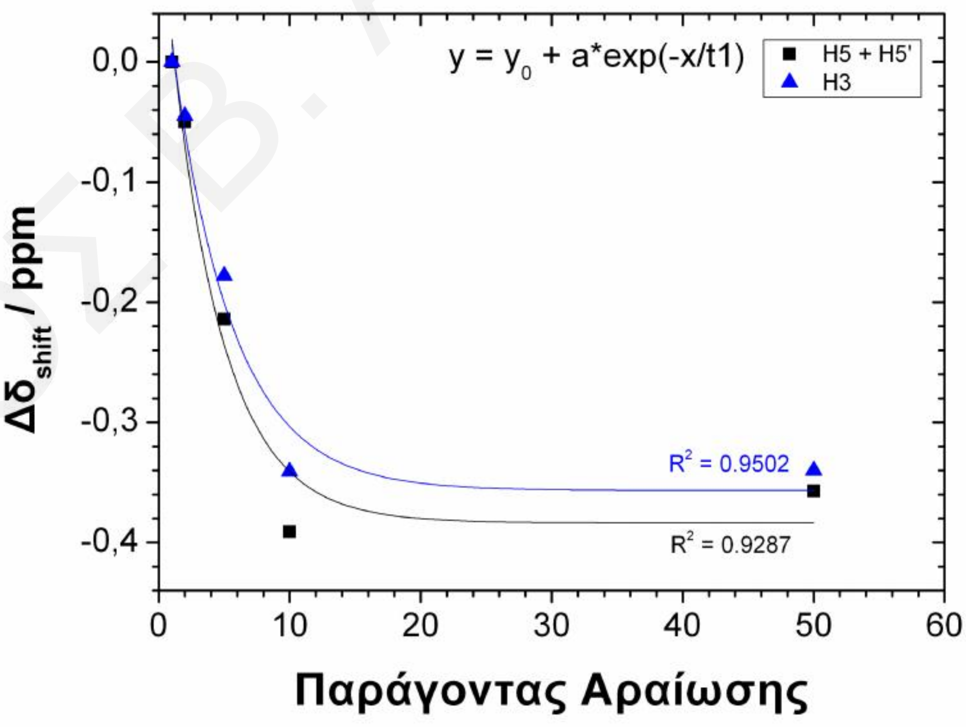
Στο **Σχήμα 3.5.9,** παρουσιάζονται τα παραμαγνητικά φάσματα ^{1}H–NMR του συμπλόκου C_1 σε εύρος συγκεντρώσεων ίδιο με αυτό που πραγματοποιήθηκαν και οι φωτοφυσικές μετρήσεις της ένωσης (5×10^{-3}–5×10^{-5} M). Όπως και στην περίπτωση των ελεύθερων τριαζινικών υποκαταστατών, η ελάττωση της συγκέντρωσης των υπό μελέτη διαλυμάτων επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη μορφή του φάσματος που υποδηλώνονται από τη μετατόπιση των κορυφών των πρωτονίων της ένωσης. Ταυτόχρονα οι κορυφές απορρόφησης των πρωτονίων γίνονται περισσότερο ευρείες. Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως στο διάλυμα συγκέντρωσης 5×10^{-3} M (όχι πλήρως διαλυμένο το στερεό), εμφανίζεται μία πολύ ευρεία κορυφή στα 7.35ppm, η οποία προέρχεται από την απορρόφηση του πρωτονίου H1.



Σχήμα 3.5.9: Φάσματα παραμαγνητικού ^{1}H–NMR του στμπλόκου C_1 σε εύρος συγκεντρώσεων 5×10^{-3} – 5×10^{-5} M.

Οι κορυφές που επηρεάζονται σε μεγαλύτερο βαθμό με τη μείωση της συγκέντρωσης αντιστοιχούν στα πρωτόνια H1 (εξαφανίζεται), H2, H3, H5 και H5′, τα οποία βρίσκονται κοντά στην σφαίρα ένταξης του μετάλλου και συμμετέχουν σε π-π αλληλεπιδράσεις. Αντίθετα η ελάττωση της συγκέντρωσης δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το H4, το οποίο βρίσκεται στην εξωτερική σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Οι μετατοπίσεις που παρουσιάζονται, υποστηρίζουν σε μεγάλο βαθμό την παρουσία π-π stacking αλληλεπιδράσεων στα υπό μελέτη συστήματα της εργασίας μέσα στο διάλυμα.

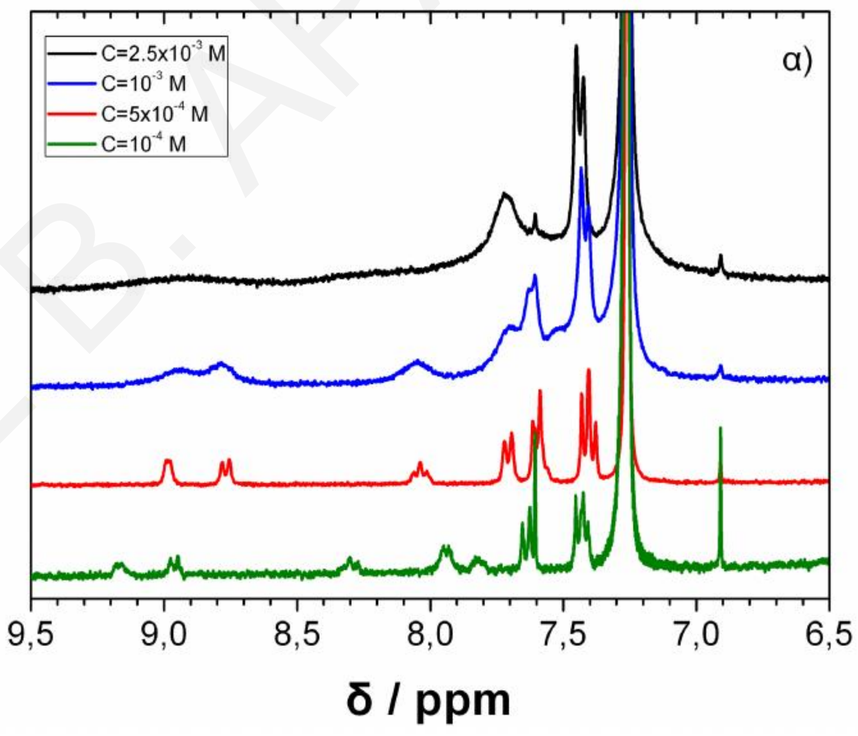
Ακολούθησε η κατασκευή των γραφικών παραστάσεων της μεταβολής της χημικής μετατόπισης (Δδ/ppm) των πρωτονίων του C_1 ως προς την αύξηση της συγκέντρωσης του τελευταίου στο διάλυμα (**Σχήμα 3.5.10**). Ωστόσο δεν ήταν δυνατόν να μελετηθούν όλα τα πρωτόνια του συμπλόκου, λόγω της εξασθένισης των σημάτων στα αραιά διαλύματα της ένωσης. Συγκεκριμένα κατασκευάστηκαν οι γραφικές παραστάσεις Δδ/Συγκέντρωση του πρωτονίου H3 και του σημείου μεταξύ των κορυφών H5 και H5′, καθώς δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί ο ακριβής προσδιορισμός της κάθε μίας κορυφής στα αραιά διαλύματα, λόγω της διαπλάτυνσης των τελευταίων, που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταξύ τους αλληλοεπικάλυψη. Ακόμη οι κορυφές των H1 και H2 οι οποίες σύμφωνα με τις δύο πρώτες συγκεντρώσεις εμφανίζουν έντονη μετατόπιση δεν μπορούν να προσδιοριστούν στα χαμηλότερης συγκέντρωσης διαλύματα και για το λόγο αυτό δεν κατασκευάστηκαν οι επιθυμητές γραφικές παραστάσεις.

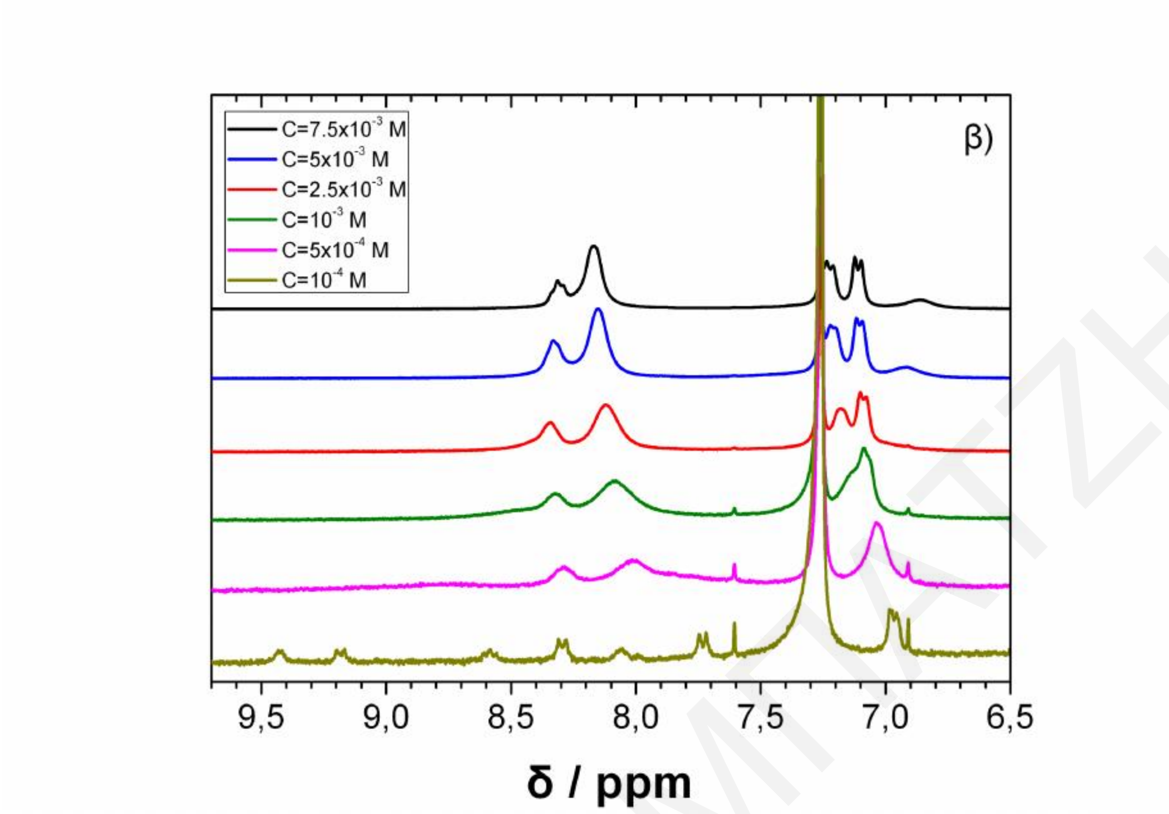


Σχήμα 3.5.10: Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της χημικής μετατόπισης (Δδ) ως προς τη συγκέντρωση του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3 της εργασίας (25°C, $CDCl_3$).

Όπως παρατηρείται από το **Σχήμα 3.5.10** υπάρχει αρκετά καλή συσχέτιση του H3 και του μέσου των κορυφών H5 και H5′, με την εκθετική συνάρτηση y = y0 + a*exp(-x/t1). Οι τιμές του R^2, υπολογίστηκαν στα 0.9502 και 0.9287 αντίστοιχα. Μία πολύ σημαντική παρατήρηση που προέρχεται από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι πως σε αντίθεση με τον τριαζινικό υποκαταστάτη, ο οποίος περιγράφεται πιο ικανοποιητικά από τη σχέση y = y0 + a*exp(-x/t1) + b*exp(-x/t2), το σύμπλοκο του Eu(III) περιγράφεται καλύτερα από την εκθετική συνάρτηση y = y0 + a*exp(-x/t1). Η εξίσωση αυτή αναφέρθηκε επίσης και σε προηγούμενη ενότητα. Συγκεκριμένα στη μελέτη της μεταβολής του μήκους κύματος διέγερσης σε σχέση με το βαθμό αραίωσης των συμπλόκων. Από τα πιο πάνω επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (π-stacking) στα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας μέσα στο διάλυμα.

Παρόμοιες μελέτες πραγματοποιήθηκαν και στις ενώσεις C_2, C_3 και C_{11}, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.5.11.** Ωστόσο, ο προσδιορισμός των κορυφών απορρόφησης των πρωτονίων στο διάλυμα ήταν πολύ δύσκολο να πραγματοποιηθεί. Αυτό οφείλεται στην έντονη διαπλάτυνση των κορυφών απορρόφησης που αποδίδεται στην ένταξη του παραμαγνητικού μεταλλοϊόντος στους τριαζινικούς υποκαταστάτες.





Σχήμα 3.5.11: Φάσματα παραμαγνητικού ^{1}H–NMR των ενώσεων α) $[Eu(L_2)_2(NO_3)_3]$ (C_2), β) $[Eu(L_3)_2(NO_3)_3]$ (C_3) και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

3.6 ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

3.6.1 Υπολογισμός HOMO και LUMO ενεργειακών τροχιακών των τριαζινικών υποκαταστατών

Στη συνέχεια της εργασίας διερευνήθηκαν οι φωτοφυσικές ιδιότητες των υποκαταστατών με θεωρητικούς υπολογισμούς. Από αυτούς προέκυψαν χρήσιμα συμπεράσματα που σχετίζονται με την ικανότητα μεταφοράς ενέργειας προς το λανθανιδικό κέντρο και κατ' επέκταση με την εκπομπή ερυθρής ακτινοβολίας των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας. Λόγω της πολυπλοκότητας των υπολογισμών στις σύμπλοκες ενώσεις του παραμαγνητικού Eu(III) (βαρύ μεταλλοϊόν με πολλά ηλεκτρόνια) οι υπολογισμοί έγιναν στους οργανικούς υποκαταστάτες. Η προσέγγιση αυτή θεωρείται ικανοποιητική λαμβάνοντας υπόψη ότι τα f τροχιακά των λανθανιδών είναι εσωτερικά, ότι οι δεσμοί που σχηματίζουν τα λανθανίδια με τους υποκαταστάτες είναι κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τους ιοντικής φύσεως, ενώ οι μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη προς το μεταλλοϊόν είναι ασθενείς. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη φασματοσκοπία UV-Vis όπου τα φάσματα των υποκαταστατών μοιάζουν πολύ με τα φάσματα των αντίστοιχων συμπλόκων ενώσεων του Eu(III) στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Αρχικά πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση της δομής των υποκαταστατών με υπολογισμούς DFT/b3lyp (density functional theory) σε επίπεδο 6-31G(d). Από τους υπολογισμούς αυτούς προέκυψε η ενέργεια και το σχήμα των μοριακών τροχιακών που παρουσιάζονται στα **Σχήματα 3.6.1 και 3.6.2 αντίστοιχα.** Οι απλές και τριπλές φασματικές καταστάσεις των υποκαταστατών υπολογίστηκαν με χρονο-εξαρτώμενους TD-DFT/b3lyp (time dependent density functional theory) υπολογισμούς σε επίπεδο 6-31G(d) και απεικονίζονται συνοπτικά στο **Σχήμα 3.6.5**.

Από τη μελέτη αυτή εξακριβώθηκε ο μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας από τον υποκαταστάτη προς το μεταλλικό κέντρο του Eu(III) για τα σύμπλοκα της εργασίας. Επίσης διαπιστώθηκε η επίδραση της διαφορετικής υποκατάστασης των βενζολικών δακτυλίων των τριαζινικών ενώσεων στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων. Στον **Πίνακα 3.5.1** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των HOMO και LUMO τροχιακών των ενώσεων L_1, L_2, L_3, L_5, L_6, L_9, L_{11}, L_{12}, L_{13} και L_{17}.

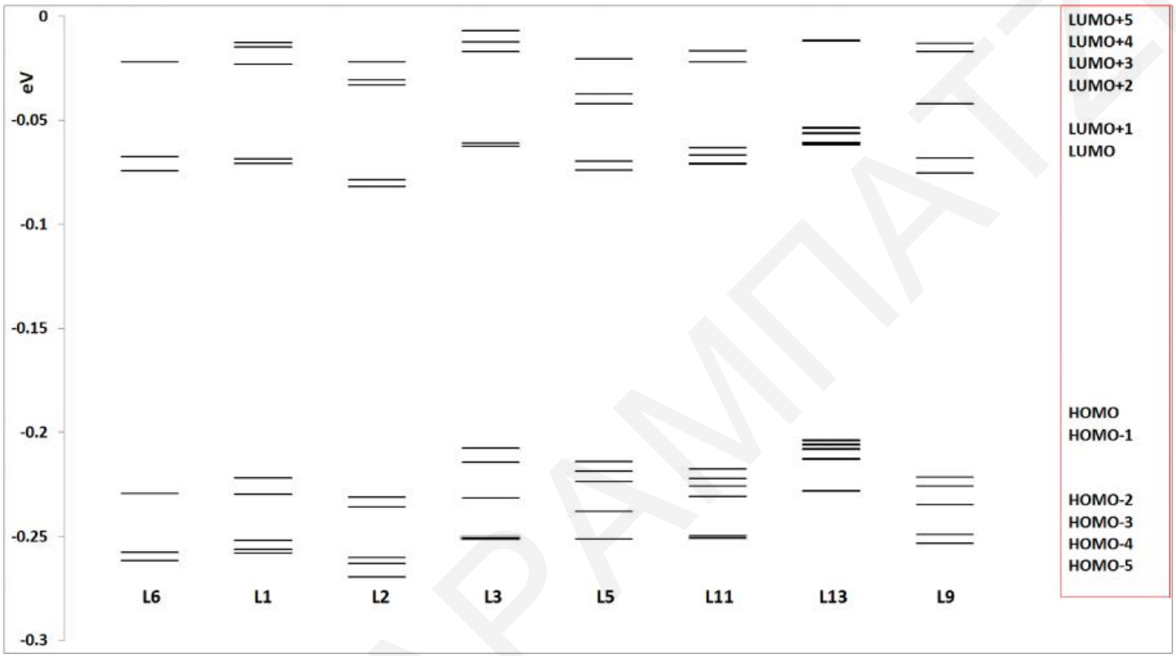
Παρατηρείται πως η αντικατάσταση των υδρογόνων της τριαζίνης L_1 από δύο άτομα χλωρίου (–Cl, L_2) σε p–θέση προκαλεί ελάττωση της ενέργειας των HOMO και LUMO τροχιακών του υποκαταστάτη L_2 σε σχέση με τον L_1. Επίσης, μειώνεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο τροχιακών, ($\Delta E_{LUMO–HOMO}$). Αντίθετα αποτελέσματα παρατηρούνται κατά την εισαγωγή της μεθοξυ-ομάδας (–OCH_3, L_3) σε p–θέση. Συγκεκριμένα, η ενέργεια του HOMO τροχιακού καθώς και αυτή του LUMO μοριακού τροχιακού του υποκαταστάτη L_3 αυξάνεται σε σχέση πάντα με την τριαζίνη L_1. Ωστόσο, η ενεργειακή διαφορά $ΔE_{LUMO–HOMO}$ ελαττώνεται, όπως είναι αναμενόμενο λόγω της αύξησης του απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους που προκαλείται από την p–OCH_3 υποκατάσταση των βενζολικών δακτυλίων.

Πίνακας 3.6.1: Ενέργειες HOMO και LUMO μοριακών τροχιακών των τριαζινικών υποκαταστατών L_1, L_2, L_3, L_5, L_6 και L_{11} της εργασίας (1eV=8065.54 cm^{-1}).

Υποκαταστάτης	**E_{HOMO} (eV)**	**E_{LUMO} (eV)**	**$ΔE_{LUMO–HOMO}$ (eV)**
L_1	-0.22187	-0.07087	0.15100
L_2	-0.23113	-0.08194	0.14919
L_3	-0.20748	-0.06241	0.14507
L_5	-0.21419	-0.07407	0.14012
L_6	-0.22942	-0.07446	0.15496
L_9	-0.22160	-0.07531	0.14629
L_{11}	-0.21760	-0.07112	0.14647
L_{12}	-0.22986	-0.08492	0.14494
L_{13}	-0.20376	-0.06172	0.14204
L_{17}	-0.22675	-0.07927	0.14748

Η αντικατάσταση των τελευταίων με τις ναφθαληνικές ομάδες στην τριαζίνη L_5, προκαλεί περαιτέρω μείωση της διαφοράς ενέργειας μεταξύ των HOMO (-0.21419 eV) και LUMO (-0.07407) μοριακών τροχιακών, λόγω του μεγαλύτερου απεντοπισμού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του συστήματος. Για τον ίδιο λόγο, αντίθετα αποτελέσματα παρατηρούνται από τους θεωρητικούς υπολογισμούς του υποκαταστάτη L_6. Συγκεκριμένα παρατηρείται αύξηση της ενέργειας $ΔE_{LUMO–HOMO}$, η οποία αποδίδεται στην παρουσία των ατόμων υδρογόνου στις θέσεις των δύο βενζολικών δακτυλιων. Η τιμή της $ΔE_{LUMO–HOMO}$ του υποκαταστάτη L_6 είναι η υψηλότερη που υπολογίστηκε σε σύγκριση με όλες τις τριαζινκές ενώσεις της εργασίας που μελετήθηκαν. Επίσης, μικρή ελάττωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των HOMO και LUMO τροχιακών παρατηρείται στον υποκαταστάτη L_9 σε σχέση με την τριαζίνη L_1. Αυτό αποδίδεται στην αντικατάσταση της πυριδινικής ομάδας με το μεγαλύτερο π-αρωματικό σύστημα της κινολίνης.

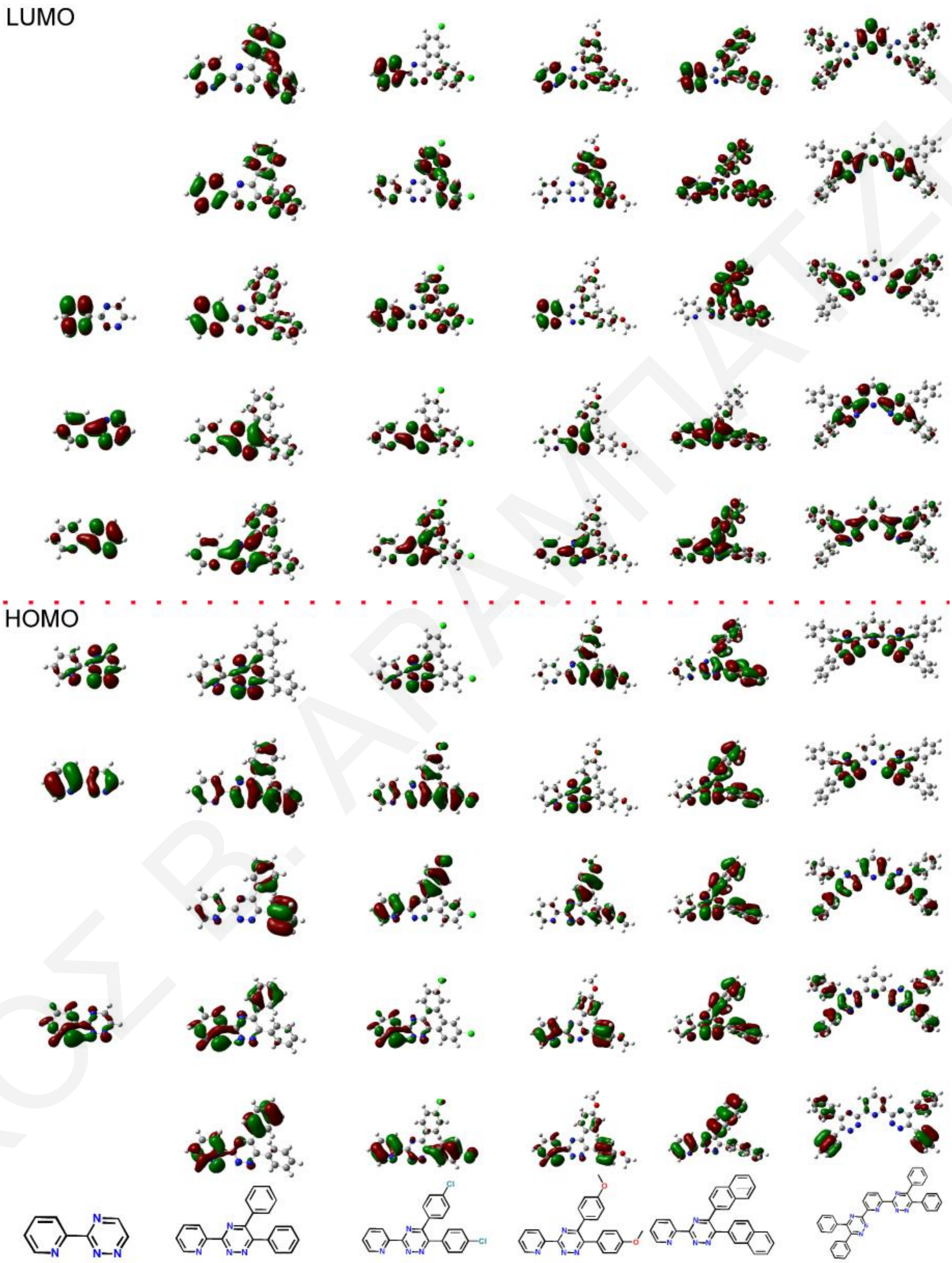
Από τη σύγκριση μεταξύ των διχηλικών υποκαταστατών L_{11}, L_{12}, L_{13} και L_{17} παρατηρείται όπως και στην περίπτωση των αντίστοιχων μονοχηλικών ενώσεων πως οι υψηλότερες ενέργειες των HOMO και LUMO τροχιακών υπολογίστηκαν για την τριαζίνη L_{13} (p–OCH_3). Επίσης ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης εμφανίζει τη χαμηλότερη ενεργειακή διαφορά $ΔE_{LUMO–HOMO}$, ενώ στον αντίποδα βρίσκεται η τριαζίνη L_{17} (αντικατάσταση βενζολικών ομάδων με πρωτόνια). Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως στις τριδοντικές ενώσεις (L_{11}, L_{12}, L_{13}, L_{17}), οι ενέργειες των HOMO και LUMO τροχιακών βρίσκονται πιο κοντά μεταξύ τους σε σχέση με τις ενέργειες που παρατηρούνται για τους αντίστοιχους διδοντικούς υποκαταστάτες (L_1, L_2, L_3, L_6). Αυτό είναι αναμενόμενο και οφείλεται στην παρουσία των περισσότερων αρωματικών δακτύλιων στην πρώτη τετράδα ενώσεων (τριδοντικοί).



Σχήμα 3.6.1: Διάγραμμα των ενεργειών, των μοριακών τροχιακών των τριαζινικών ενώσεων της εργασίας. Οι ενέργειες προσδιορίστηκαν με DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς στα μόρια των υποκαταστατών, ενώ η δομή βελτιστοποιήθηκε στην βασική κατάσταση με DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς.

Από την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των τροχιακών του **Σχήματος 3.6.2,** φαίνεται χαρακτηριστικά μία εναλλαγή του HOMO με το HOMO-1 μοριακού τροχιακού πηγαίνοντας από τους υποκαταστάτες L_1 και L_2 (p–Cl) στις υποκατεστημένες με p–OMe και –ναφθαλήνο τριαζίνες L_3 και L_5 αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται και κατά τη σύγκριση της κατανομής της πυκνότητας των τροχιακών για τους αντίστοιχους διχηλικούς υποκαταστάτες. Συγκεκριμένα παρατηρείται η εναλλαγή των HOMO, HOMO-1 μοριακών τροχιακών στις τριαζίνες L_{11} και L_{12} με τα HOMO-2, HOMO-3 στους υποκαταστάτες L_{13} (p–OMe) και L_{15} (–ναφθαλέν) αντίστοιχα.

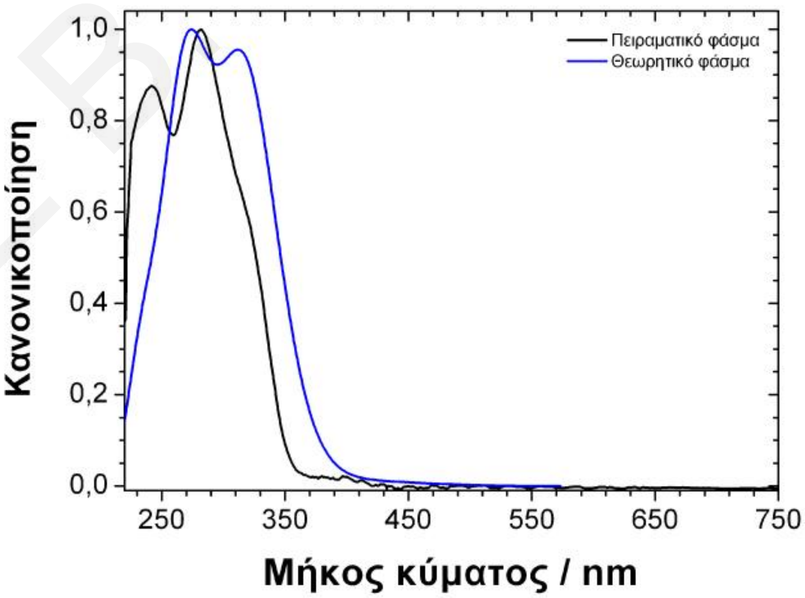
Το HOMO τροχιακό στους L_1, L_2 καθώς επίσης και τα HOMO, HOMO-1 στους L_{11}, L_{12} σχηματίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό από τα σp τροχιακά εντός του τριαζινικού δακτυλίου. Ακόμη, το HOMO-1 μοριακό τροχιακό για τους μονοχηλικούς και τα HOMO-2, HOMO-3 για τους διχηλικούς υποκαταστάτες αποτελούνται κυρίως από τους πp δεσμούς εντός των φαινολικών δακτυλίων. Η εναλλαγή αυτή αναμένεται ότι θα επηρεάζει και τη μεταφορά της ενέργειας που απορροφάται από τον υποκαταστάτη προς το μεταλλικό κέντρο του Eu(III).



Σχήμα 3.6.2: Σχηματική παράσταση των κυριότερων HOMO και LUMO τροχιακών, των τριαζινικών ενώσεων L_6, L_1, L_2, L_3, L_5 και L_{11} αντίστοιχα. Το σχήμα των τροχιακών προσδιορίστηκε με DFT-B3LYP/6-31*g(d) υπολογισμούς στα μόρια των υποκαταστατών. Η δομή των ενώσεων βελτιστοποιήθηκε στην βασική κατάσταση με DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς.

Τα σp τροχιακά αναμένεται ότι θα είναι αποτελεσματικότερα από τα πp στους φαινολικούς δακτυλίους λόγω της ισχυρότερης αλληλεπίδρασής τους με το μεταλλοϊόν. (λόγω συμμετρίας). Η βύθισή τους σε χαμηλότερη ενέργεια από τα πp θα πρέπει να μειώνει την ενίσχυση του φωσφορισμού του Eu(III) από τον υποκαταστάτη κάτι το οποίο σχετίζεται με τη σχετική φωταύγεια των συμπλόκων. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα φαινολικά πp τροχιακά, αναμειγνύονται μερικώς με τα σp τροχιακά του τριαζινικού δακτυλίου. Αυτό αποδίδεται στο ότι οι φαινολικοί δακτύλιοι των υποκαταστατών δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με τον τριαζινικό δακτύλιο. Οι αλλαγές αυτές επηρεάζουν όπως είναι αναμενόμενο την ενέργεια των απλών (και τριπλών) φασματικών καταστάσεων των υποκαταστατών, όπως θα αποδειχθεί πιο κάτω.

Για όλους τους τριαζινικούς υποκαταστάτες που μελετήθηκαν πραγματοποιήθηκε σύγκριση των πειραματικών φασμάτων απορρόφησης με τα αντίστοιχα θεωρητικά φάσματα, που προέκυψαν από τους TD-DFT/b3lyp υπολογισμούς σε επίπεδο 6-31G(d) στην αέρια κατάσταση. Στο **Σχήμα 3.6.3,** παρουσιάζονται ενδεικτικά τα κανονικοποιημένα πειραματικά και θεωρητικά φάσματα απορρόφησης του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1, τα οποία παρουσιάζουν πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, στο θεωρητικό φάσμα της ένωσης εμφανίζονται δύο μέγιστα απορρόφησης στα 319 και 277nm. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται και στο πειραματικό φάσμα του υποκαταστάτη, ωστόσο είναι ελάχιστα μετατοπισμένες προς μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος (320 και 281nm αντίστοιχα).



Σχήμα 3.6.3: Κανονικοποιημένο πειραματικό (μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (μπλε γραμμή) αντίστοιχα φάσμα απορρόφησης του τριαζινικού υποκαταστάτη L_1.

Στον **Πίνακα 3.6.2** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ενέργειες των σημαντικότερων ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που παρατηρούνται στο θεωρητικό φάσμα της τριαζίνης L_1 της εργασίας. Επίσης αναγράφονται τα τροχιακά που συμμετέχουν στις επιμέρους μεταπτώσεις, ούτως ώστε να εξακριβωθεί ο ρόλος των βενζολικών, πυριδινικών και τριαζινικών δακτυλίων σε αυτές. Από τη συσχέτιση μεταξύ των δύο φασμάτων απορρόφησης του L_1 συμπεραίνεται πως το μέγιστο που εμφανίζεται κοντά στα 319nm (31350 cm^{-1}) (πειραματική τιμή) προέρχεται από τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του μοριακού τροχιακού 80 (HOMO-1) στα μοριακά τροχιακά 82 (LUMO) και 83 (LUMO+1) αντίστοιχα. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από το HOMO τροχιακό (81) του υποκαταστάτη προς τα LUMO (82) και LUMO+1 (83) μοριακά τροχιακά αντίστοιχα εμφανίζονται σύμφωνα με τις θεωρητικές μελέτες στα 423nm (23640 cm^{-1}) και 405nm (24700 cm^{-1}), με μικρές δυνάμεις ταλαντωτή. Όπως έχει αναφερθεί από τη φασματοσκοπία UV, στα πυκνά μόνο διαλύματα των υποκαταστατών παρατηρείται η εμφάνιση μίας κορυφής πολύ ασθενούς έντασης (μικρή ισχύ ταλαντωτή), κοντά σε αυτήν την περιοχή 400–425nm (λ_{max}=400nm), υποδηλώνοντας της ύπαρξη των συγκεκριμένων ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων και στο διάλυμα. Τέλος, η ισχυρή κορυφή απορρόφησης στα 275nm, αποδίδεται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από τροχιακά, χαμηλότερης ενέργειας (HOMO-5, HOMO-4, HOMO-3 και HOMO-2) προς τα LUMO και LUMO+1 μοριακά τροχιακά.

Πίνακας 3.6.2: Ενέργειες (Ε), των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τύπου απλή→απλή (singlet to singlet), όπως προσδιορίστηκαν από TD-DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς για τον τριαζινικό υποκαταστάτη L_1. Επίσης δίνονται τα αντίστοιχα μήκη κύματος (λ) των μεταπτώσεων και η δύναμη του ταλαντωτή (oscillator *strength, f*).

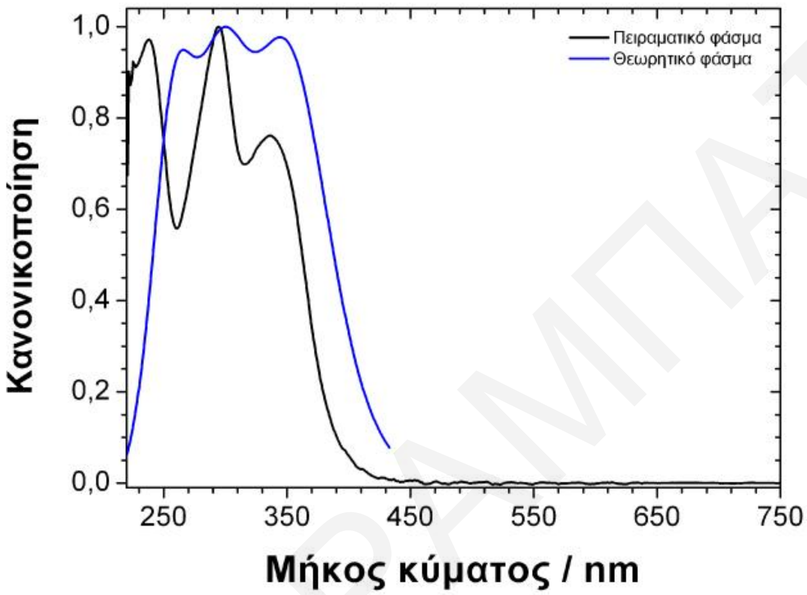
Ενέργεια (eV)	**λ (nm)**	***f***	***Μεταπτώσεις***	
2.9307	423.06	0.0053	*81→82*	*81→83*
3.0589	405.33	0.0003	*81→82*	*81→83*
3.7943	326.77	0.0955	*80→82*	*80→83*
3.8891	318.80	0.3818	*80→82*	*80→83*
4.0798	303.90	0.0119	*77→82* *77→83* *78→82*	*78→83* *78→84* *81→84*
4.3214	286.91	0.0489	*77→83* *79→82*	*79→83*
4.3715	283.62	0.0327	*78→83* *79→82*	*79→83*
4.4739	277.13	0.1493	*76→82* *76→83* *77→82*	*77→83* *78→82* *79→82*

Σύμφωνα με την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των τροχιακών που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.6.2,** παρατηρείται πως η ηλεκτρονιακή μετάπτωση στα 319nm (31350 cm^{-1}) πραγματοποιείται κυρίως από τα $πp_{(φαίνυλ.)}$ τροχιακά των βενζολικών ομάδων στα $πp_{(τριαζ.)}$ του τριαζινικού δακτυλίου. Πρόκειται για μία μετάπτωση μεταφοράς φορτίου (inter-intra ligand charge transfer, ILCT). Αντίθετα, η κορυφή απορρόφησης που εμφανίζεται σε μικρότερες τιμές ενέργειας (400nm/25000cm^{-1}) πραγματοποιείται στο εσωτερικό του τριαζινικού δακτυλίου. Συγκεκριμένα είναι αποτέλεσμα της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης από τα $σp_{(τριαζ.)}$ στα $πp_{(τριαζ.)}$ τροχιακά του δακτυλίου της τριαζίνης και η πολύ μικρή ένταση της κορυφής (μικρή τιμή του *f*) αποδίδεται στη διαφορετική συμμετρία των δύο τροχιακών.

Όπως θα αποδειχθεί πιο κάτω η ενδομοριακή ηλεκτρονιακή μετάπτωση μεταφοράς φορτίου (ILCT) $πp_{(φαίνυλ.)} \rightarrow πp_{(τριαζ.)}$, αποτελεί τον κυριότερο μηχανισμό ευαισθητοποίησης του Eu(III). Παρόμοιες μελέτες αναφέρονται και στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα σε ενώσεις του Eu(III), Yb(III) και Nd(III) με τρις-διπικολινικούς υποκαταστάτες παρουσιάστηκε ενίσχυση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των λανθανιδικών ιόντων μέσω μεταφοράς ενέργειας από διεγερμένες καταστάσεις CT.[151]

Τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα παρουσιάζει και η p–Cl υποκατεστημένη τριαζίνη L_2. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε πως η χαμηλότερη ενεργειακά, κορυφή απορρόφησης που εμφανίζεται στην περιοχή 400–410nm (όπως και στον L_1) στο θεωρητικό φάσμα της ένωσης, οφείλεται σε ηλεκτρονιακή μετάπτωση $σp_{(τριαζ.)} \rightarrow πp_{(τριαζ.)}$, η οποία πραγματοποιείται στο εσωτερικό του τριαζινικού δακτυλίου. Ακόμη, η ισχυρής έντασης κορυφή κοντά στα 325nm αποδίδονται στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση μεταφοράς φορτίου (ILCT) από το $πp_{(φαίνυλ.)}$ τροχιακό στο $πp_{(τριαζ.)}$. Οι υπόλοιπες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις πραγματοποιούνται από γεμάτα σε ηλεκτρόνια, χαμηλότερης ενέργειας, μοριακά τροχιακά προς κενά, υψηλότερης ενέργειας μοριακά τροχιακά. Οι μεταπτώσεις αυτές δεν φαίνεται πως επηρεάζουν σημαντικά τη φωταύγεια των συμπλόκων.

Ακολουθεί σύγκριση του κανονικοποιημένου θεωρητικού φάσματος απορρόφησης του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3, με το αντίστοιχο κανονικοποιημένο πειραματικό φάσμα της ένωσης (**Σχήμα 3.6.4**). Όπως και στην περίπτωση της τριαζίνης L_1, τα δύο φάσματα παρουσιάζουν καλή ομοιότητα μεταξύ τους. Ειδικότερα στο θεωρητικό φάσμα της ένωσης εμφανίζονται τρεις κορυφές απορρόφησης στα 353, 300 και 266nm, οι οποίες μετατοπίζονται στα 338, 295 και 239nm αντίστοιχα στο πειραματικό φάσμα της τριαζίνης. Μεγαλύτερη απόκλιση από την πειραματική τιμή παρουσιάζει το μέγιστο απορρόφησης, υψηλής ενέργειας (266nm στο θεωρητικό φάσμα). Ωστόσο, σύμφωνα με τα φάσματα διέγερσης των συμπλόκων η συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή μετάπτωση δεν φαίνεται να συμμετέχει σε μηχανισμούς μεταφοράς ενέργειας προς το Eu(III). Για το λόγο αυτό η απόκλιση των δύο φασμάτων στην περιοχή χαμηλών τιμών μήκους κύματος δεν λαμβάνεται υπόψη στα συμπεράσματα, που προέκυψαν από τη μελέτη των ενεργειακών HOMO και LUMO τροχιακών του υποκαταστάτη. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και από τη σύγκριση των θεωρητικών φασμάτων απορρόφησης των υπολοίπων τριαζινικών ενώσεων της εργασίας με τα αντίστοιχα πειραματικά φάσματα.



Σχήμα 3.6.4: Κανονικοποιημένο πειραματικό (μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (μπλε γραμμή) αντίστοιχα φάσμα απορρόφησης του τριαζινικού υποκαταστάτη L_3.

Οι ενέργειες των κυριότερων ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων της τριαζίνης L_3 παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.6.3.** Η κορυφή ισχυρής έντασης που εμφανίζεται στα 353nm (28300 cm^{-1}) στο θεωρητικό φάσμα απορρόφησης του υποκαταστάτη προέρχεται από την ηλεκτρονιακή μετάπτωση του μοριακού τροχιακού 97 (HOMO) στο μοριακό τροχιακό 98 (LUMO). Αξίζει να αναφερθεί ότι η μετάπτωση της κυριότερης κορυφής, χαμηλής ενέργειας, προέρχεται από HOMO τροχιακό, ενώ στην τριαζίνη L_1 από το HOMO-1. Αυτό οφείλεται όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στην εναλλαγή των HOMO και HOMO-1 μοριακών τροχιακών του υποκαταστάτη L_3 (**Σχήμα 3.6.2**). Όπως και την περίπτωση του υποκαταστάτη L_1, παρατηρείται πως η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους του κατειλημμένου μοριακού τροχιακού 97 (HOMO) του L_3, εντοπίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό στους αρωματικούς δακτυλίους των βενζολικών ομάδων (δότες ηλεκτρονιακής πυκνότητας). Αντίθετα το ηλεκτρονιακό νέφος του κενού μοριακού τροχιακού 98 (LUMO) του L_3, εντοπίζεται στον τριαζινικό δακτύλιο (δέκτης ηλεκτρονιακής πυκνότητας). Από τα πιο πάνω επιβεβαιώνεται πως η κορυφή απορρόφησης στα 353nm προέρχεται από ηλεκτρονιακή μετάπτωση μεταφοράς φορτίου (ILCT) $\pi p_{(φαίνυλ.)} \rightarrow \pi p_{(τριαζ.)}$.

Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως η συγκεκριμένη μετάπτωση εμφανίζεται σε χαμηλότερες τιμές ενέργειας σε σύγκριση με τους υποκαταστάτες L_1 και L_2. Επίσης η p–OCH_3 υποκατάσταση των βενζολικών δακτυλίων της τριαζίνης, προκαλεί όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα ενίσχυση της κορυφής απορρόφησης που εμφανίζεται στην περιοχή 320–340nm. Σύμφωνα με θεωρητικές μελέτες σε ενώσεις της βιβλιογραφίας[152,153] αυτό οφείλεται στην εισαγωγή των μεθοξυ-ομάδων, οι οποίες συμπεριφέρονται ως δότες e^- (electron donating group). Από όλα τα πιο πάνω επιβεβαιώνεται η ύπαρξη ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που οφείλονται στη μεταφορά φορτίου στους υποκαταστάτες καθώς επίσης και στα αντίστοιχα σύμπλοκα που σχηματίζονται.. Ακόμη, από τον **Πίνακα 3.6.3** παρατηρείται πως οι μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται από τα $\sigma p_{(τριαζ.)}$ τροχιακά του τριαζικού δακτυλίου προς τα $\pi p_{(τριαζ.)}$ τροχιακά του (μικρή τιμή της δύναμης ταλαντωτή), εμφανίζονται σε ελάχιστα υψηλότερες τιμές ενεργειών (420nm/23800cm^{-1} και 402/24900cm^{-1}) σε σχέση με την τριαζίνη L_1 (423nm/23640cm^{-1} και 405nm/24700cm^{-1}).

Πίνακας 3.6.3: Ενέργειες (E), μήκη κύματος (λ) και δύναμη του ταλαντωτή (oscillator *strength*, *f*) των κυριότερων ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων του τύπου απλή→απλή (singlet to singlet), όπως υπολογίστηκαν από TD–DFT θεωρητικές μελέτες για την τριαζίνη L_3.

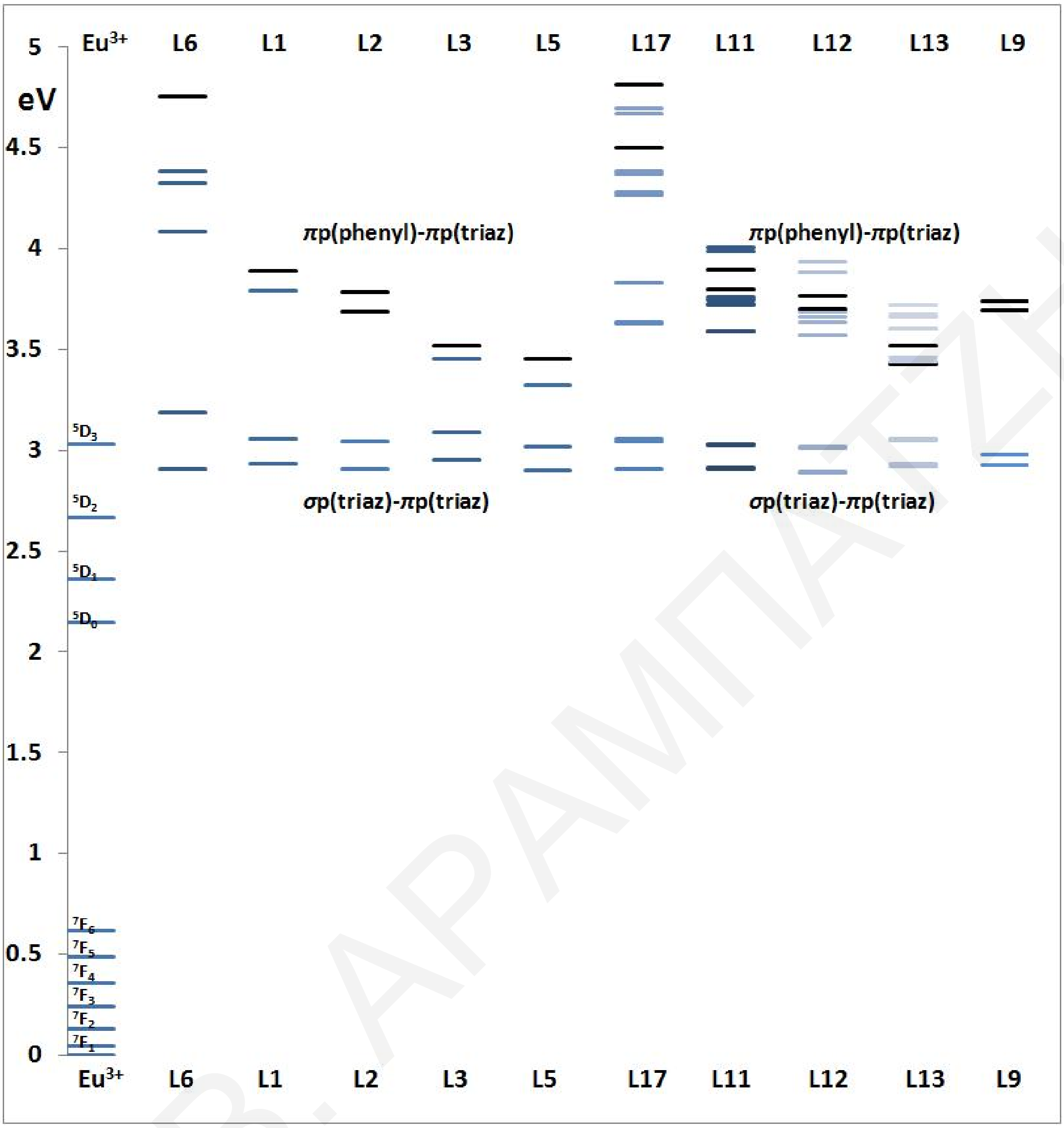
Ενέργεια (eV)	**λ (nm)**	***f***	***Μεταπτώσεις***	
2.9535	419.78	0.0048	*96→98*	*96→99*
3.0876	401.55	0.0001	*96→98* *96→99*	*97→99*
3.4518	359.18	0.1195	*95→98* *96→98*	*97→99*
3.5176	352.47	0.3627	*97→98*	
4.0422	306.72	0.0427	*95→98*	*95→99*
4.1253	300.54	0.3734	*93→98* *94→98* *95→98*	*95→99* *96→98* *97→99*
4.1428	299.28	0.0381	*92→98* *92→99* *93→98* *93→99*	*94→98* *94→99* *95→98* *96→100*
4.5198	274.31	0.0275	*92→99* *93→99* *94→98*	*94→99* *97→103*

Παρόμοια μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τον τριαζινικό υποκαταστάτη L_5 επιβεβαίωσε την ύπαρξη ενδομοριακών ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων με χαρακτήρα μεταφοράς φορτίου στους υποκαταστάτες της εργασίας. Όπως είναι αναμενόμενο για μεταπτώσεις ILCT, η εισαγωγή ομάδων που συμπεριφέρονται ως δότες e^- (αντικατάσταση βενζολικών δακτυλίων με ναφθαλενικές αρωματικές ομάδες), οδηγεί σε μείωση της ενέργειας της ILCT στο σύστημα του υποκαταστάτη. Επίσης παρατηρήθηκε πως τα τροχιακά που συμμετέχουν στις μεταπτώσεις ILCT των ενώσεων L_3 και L_5, έχουν τον ίδιο απεντονισμό ηλεκτρονιακού νέφους, όπως παρουσιάστηκε και κατά τη σύγκριση των υποκαταστατών L_1 και L_2 πιο πάνω. Συγκεκριμένα, οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις ILCT πραγματοποιούνται και στις δύο περιπτώσεις από τα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά HOMO, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των οποίων εντοπίζεται στις p–OCH_3 υποκατεστημένες βενζολικές (L_3) και ναφθαλινικές ομάδες (L_5), προς στα κενά LUMO μοριακά τροχιακά, το ηλεκτρονιακό νέφος των οποίων βρίσκεται πάνω στους πυριδινικούς δακτυλίους των L_3 και L_5 [μετάπτωση $\pi p_{(\text{φαίνυλ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$]

Οι μεταπτώσεις στους τριδοντικούς υποκαταστάτες γίνονται με παρόμοιο τρόπο όπως και στους διδοντικούς με την διαφορά ότι τα τροχιακά διπλασιάζονται σε αριθμό για κάθε μετάπτωση. Από όλα τα πιο πάνω, είναι πιθανό η ευαισθητοποίηση του τρισθενούς λανθανιδικού κέντρου του ευρωπίου για τις ενώσεις της παρούσας διδακτορικής διατριβής να πραγματοποιείται μέσω ενδομοριακών ενεργειακών μεταπτώσεων ILCT.

Η σημαντικότερη παρατήρηση που εξήχθηκε από τους θεωρητικούς υπολογισμούς στα μόρια των τριαζινικών υποκαταστατών της εργασίας είναι πως οι κυριότερες απλές καταστάσεις που παρατηρούνται είναι η S_1 (περιοχή 415–425nm στις πλείστες περιπτώσεις) με σημαντικότερη συνεισφορά από την $\sigma p_{(\text{τριαζ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$ ενδοδακτυλιακή ηλεκτρονιακή μετάπτωση και η S_2 από την μεταφοράς φορτίου (ILCT) $\pi p_{(\text{φαίνυλ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$. Από αυτές η ισχυρότερη είναι η S_2 η οποία έχει μεγαλύτερη δύναμη ταλαντωτή (>0.2) σε σχέση με την S_1 (<0.0050). Όπως είναι αναμενόμενο από τις αλλαγές που είδαμε στις ενέργειες των τροχιακών με την υποκατάσταση του δακτυλίου, η ενέργεια της S_2 που είναι και η κυρίαρχη μειώνεται σύμφωνα με τη σειρά L_1, L_{11}>L_2, L_{12}>L_3, L_{13}~L_5, L_{17}. Αντίθετα η S_1 ενεργειακή κατάσταση παραμένει σχεδόν σταθερή με την υποκατάσταση

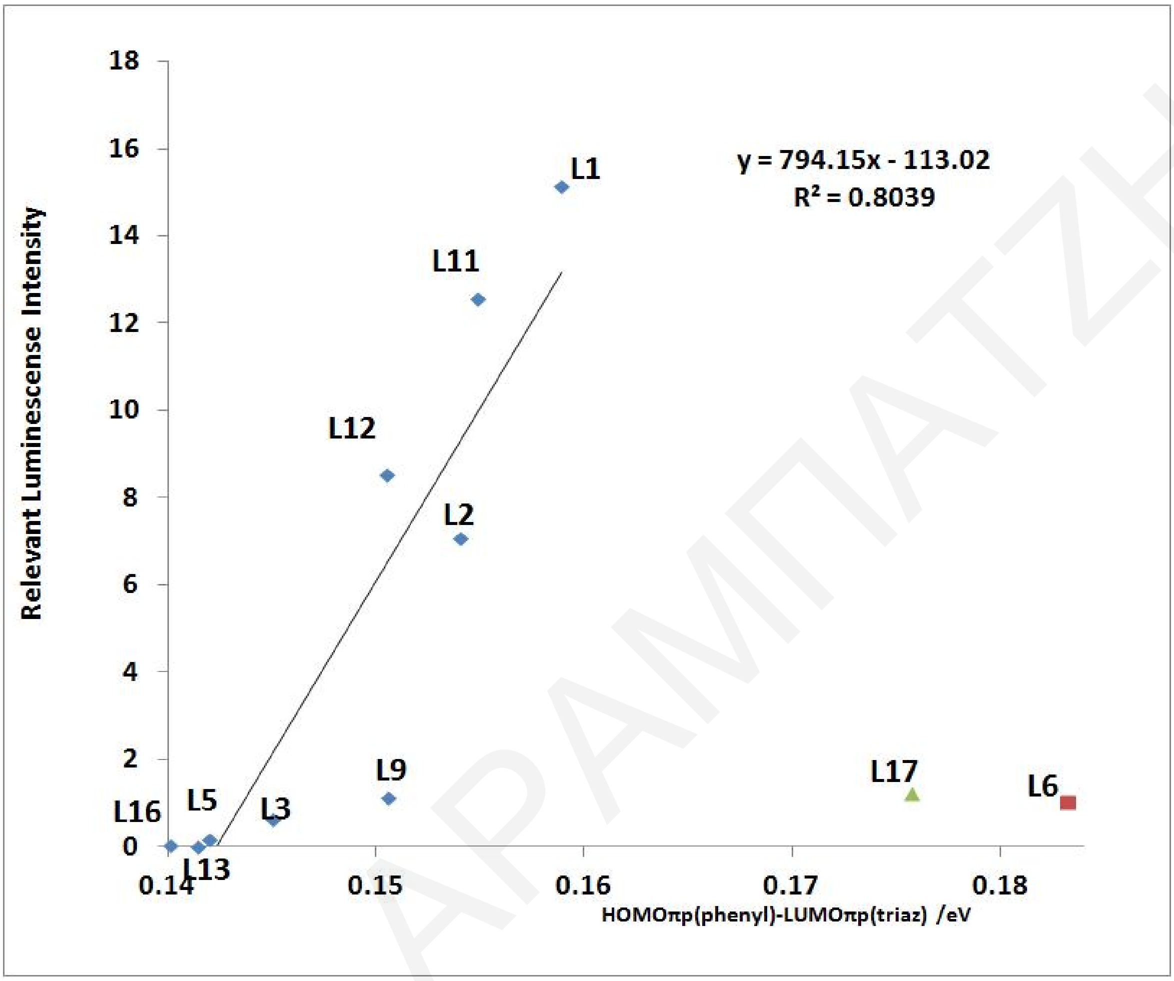
Οι αλλαγές αυτές που παρατηρούνται στις ενέργειες των σπιν επιτρεπτών (απλές καταστάσεις), ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων $\sigma p_{(\text{τριαζ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$ και $\pi p_{(\text{φαίνυλ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$ μεταξύ των τριαζινικών υποκαταστατών παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο **Σχήμα 3.6.5**. Η ενεργειακή διαφορά αυτών των δύο σχετίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό με τη μεταφορά ενέργειας προς το μεταλλικό κέντρο του Eu(III), επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο τη φωταύγεια των τελευταίων.



Σχήμα 3.6.5: Διάγραμμα των ενεργειών των επιτρεπτών σπιν μεταπτώσεων (απλές/singlets) από τους $σp_{(τριαζ.)} \rightarrow πp_{(τριαζ.)}$ και μεταφοράς φορτίου $πp_{(φαίνυλ.)} \rightarrow πp_{(τριαζ.)}$. Οι ενέργειες με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις με την μεγαλύτερη δύναμη ταλάντωσης. Οι ενέργειες προσδιορίστηκαν με TD-DFT-B3LYP/6-31*g(d) υπολογισμούς στα μόρια των υποκαταστατών των οποίων η δομή βελτιστοποιήθηκε στην βασική κατάσταση με DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς. Οι φασματικοί όροι του Eu(III) προέρχονται από τη βιβλιογραφία.[154]

3.6.2 Επίδραση των HOMO, LUMO μοριακών τροχιακών και των S_1, S_2 καταστάσεων στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων

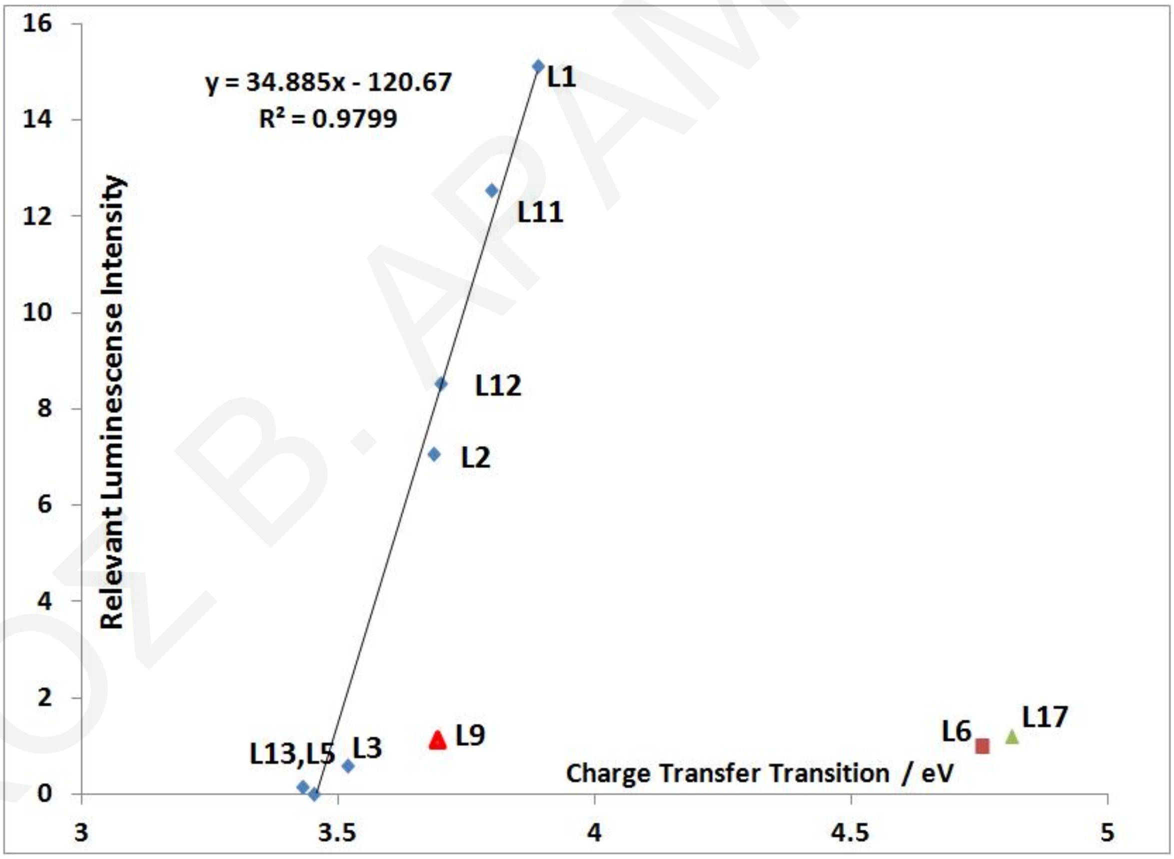
Στη συνέχεια της εργασίας μελετήθηκε η επίδραση της ενέργειας των μοριακών τροχιακών των τριαζινικών υποκαταστατών στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας. Για το λόγο αυτό κατασκευάστηκαν γραφικές παραστάσεις της διαφοράς ενέργειας των *π*p-HOMO–LUMO, και της ενέργειας της S_2 με το ολοκλήρωμα της κυριότερης κορυφής εκπομπής των συμπλόκων που αντιστοιχεί στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης. Τα αποτέλεσμα, τα οποία λήφθηκαν από τη μελέτη αυτή παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στα **Σχήματα 3.6.6 και 3.6.7**.



Σχήμα 3.6.6: Διάγραμμα της σχετικής έντασης φωσφορισμού ως προς την διαφορά ενέργειας των τροχιακών HOMO-n ($πp_{-(φαίνυλ)}$) και LUMO ($πp_{(τριαζ.)}$). Η ενέργεια αυτή προσδιορίστηκε με TD-DFT-B3LYP/6-31*g(d) υπολογισμούς στα μόρια των υποκαταστατών των οποίων η δομή βελτιστοποιήθηκε στη βασική κατάσταση με DFT-B3LYP/6-31*g(d) υπολογισμούς.

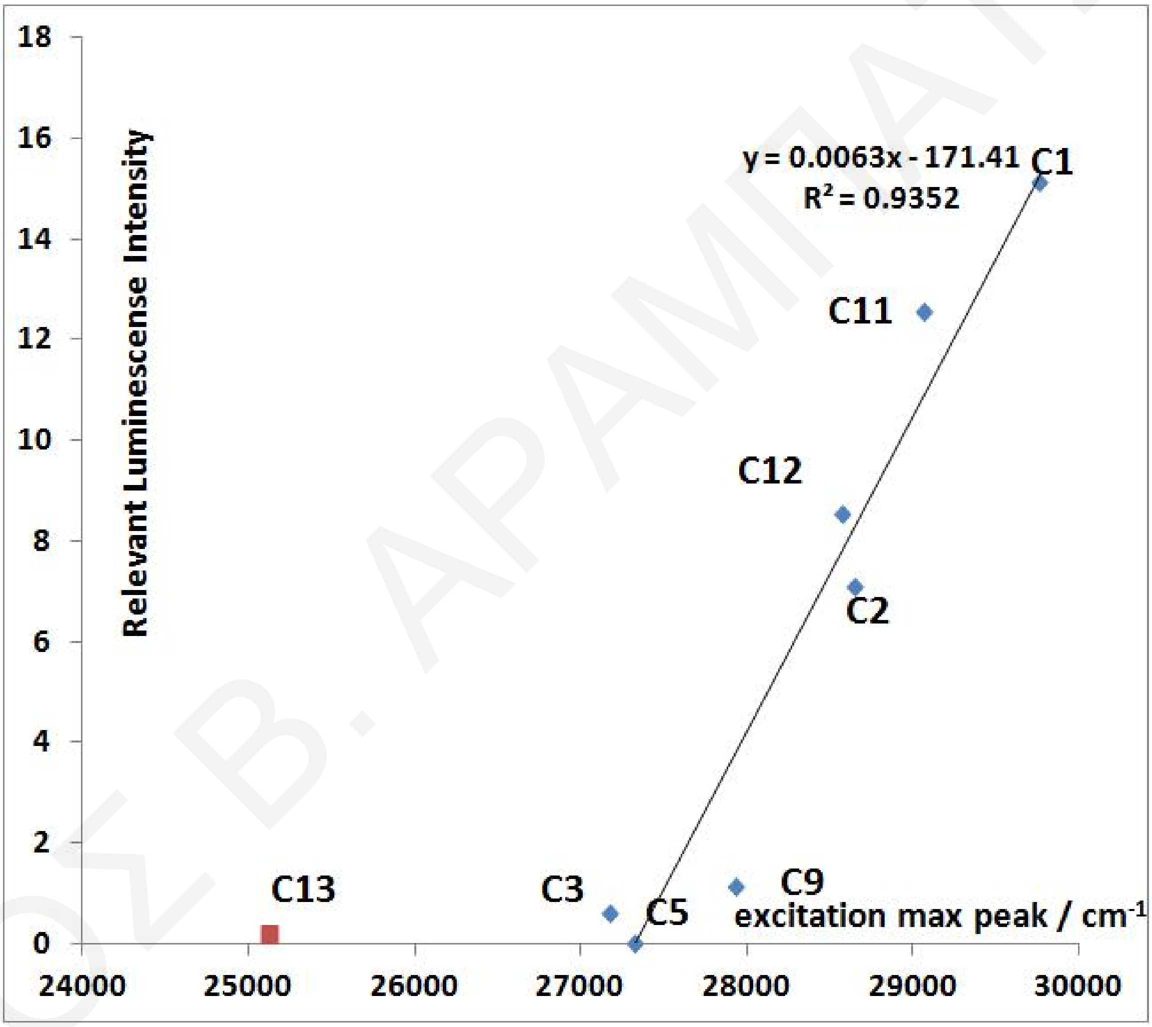
Στις γραφικές αυτές παραστάσεις φαίνεται καθαρά ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση της φωταύγειας των συμπλόκων από την ενεργειακή διαφορά των *π*p-HOMO–LUMO, καθώς επίσης και από την ενέργεια της S_2. Καλύτερη γραμμικότητα ωστόσο παρατηρείται από τη γραφική παράσταση της φωταύγεια των ενώσεων σε σχέση με την ενέργεια που οφείλεται στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση μεταφοράς φορτίου (ILCT) $πp_{(φαίνυλ.)}\rightarrow πp_{(τριαζ.)}$. Αυτό επιβεβαιώνεται από τον συντελεστή συσχέτισης, ο οποίος είναι πολύ κοντά στη μονάδα. Απόκλιση από την ευθεία παρουσιάζουν τα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες L_6 και L_{17}, κάτι που είναι αναμενόμενο καθώς δεν έχουν ILCT μεταπτώσεις. Επίσης απόκλιση παρουσιάζει και το σύμπλοκο με τον L_9 τριαζινικό υποκαταστάτη. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική γεωμετρία της συγκεκριμένης ένωσης τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα, λόγω της trans υποκατάστασης του L_9 γύρω από το μεταλλοϊόν. Αποτέλεσμα είναι το σύμπλοκο C_9 να εμφανίζει πολύ ασθενέστερη φωταύγεια απ' ότι αναμένεται, λόγω των ισχυρών π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων, οι οποίες αποσβένουν τη φωταύγεια των ενώσεων όπως αποδείχθηκε από προηγούμενη ενότητα.

Το σημαντικότερο συμπέρασμα που εξάγεται από τη μελέτη αυτή, είναι η πολύ μεγάλη εξασθένιση της φωταύγεια που παρουσιάζουν τα σύμπλοκα του Eu(III), στα οποία η ηλεκτρονιακή μετάπτωση μεταφοράς φορτίου (ILCT) $\pi p_{(\text{φαίνυλ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$ βρίσκεται σε χαμηλότερες τιμές ενέργειας. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω η ελάττωση της ενέργειας της ILCT ακολουθεί τη σειρά L_1, $L_{11}>L_2$, $L_{12}>L_3$, $L_{13}\sim L_5$, L_{17}. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και στη φωταύγεια των αντίστοιχων συμπλόκων του Eu(III). Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως η πολύ ασθενής φωταύγεια των ενώσεων C_6 και C_{17} σε σχέση με τα σύμπλοκα C_1 και C_{11} αντίστοιχα, επιβεβαιώνει πως οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου (ILCT) $\pi p_{(\text{φαίνυλ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$ που πραγματοποιούνται στους τριαζινικούς υποκαταστάτες της εργασίας ενισχύουν τις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων.



Σχήμα 3.6.7: Διάγραμμα της σχετικής έντασης φωσφορισμού ως προς την ενέργεια της μετάπτωσης μεταφοράς φορτίου από τους αρωματικούς δακτυλίους προς τον δακτύλιο της τριαζίνης. Η προσδιορισμός της ενέργειας έγινε με TD-DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς στα μόρια των υποκαταστατών των οποίων η δομή βελτιστοποιήθηκε στη βασική κατάσταση με DFT-B3LYP/6-31G(d) υπολογισμούς.

Η ενέργεια της ILCT μετάπτωσης στις σύμπλοκες ενώσεις μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά από τα φάσματα διέγερσης των ενώσεων. Συγκεκριμένα αντιστοιχεί στο μήκος κύματος, της κυριότερης κορυφής διέγερσης που λαμβάνεται από το αντίστοιχο φάσμα του εκάστοτε συμπλόκου. Στα **Σχήματα 3.6.8 και 3.6.9** παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της ILCT όπως προσδιορίζονται πειραματικά σε αραιά διαλύματα (προσομοιάζουν καλύτερα την θεωρητική μελέτη που έγινε για ένα μόριο στην αέρια κατάσταση) και στην στερεή κατάσταση (όπου έχουμε τις κοντινότερες δυνατές διευθετήσεις μεταξύ των μορίων στο χώρο και άρα τις ισχυρότερες *π-π* αλληλεπιδράσεις).



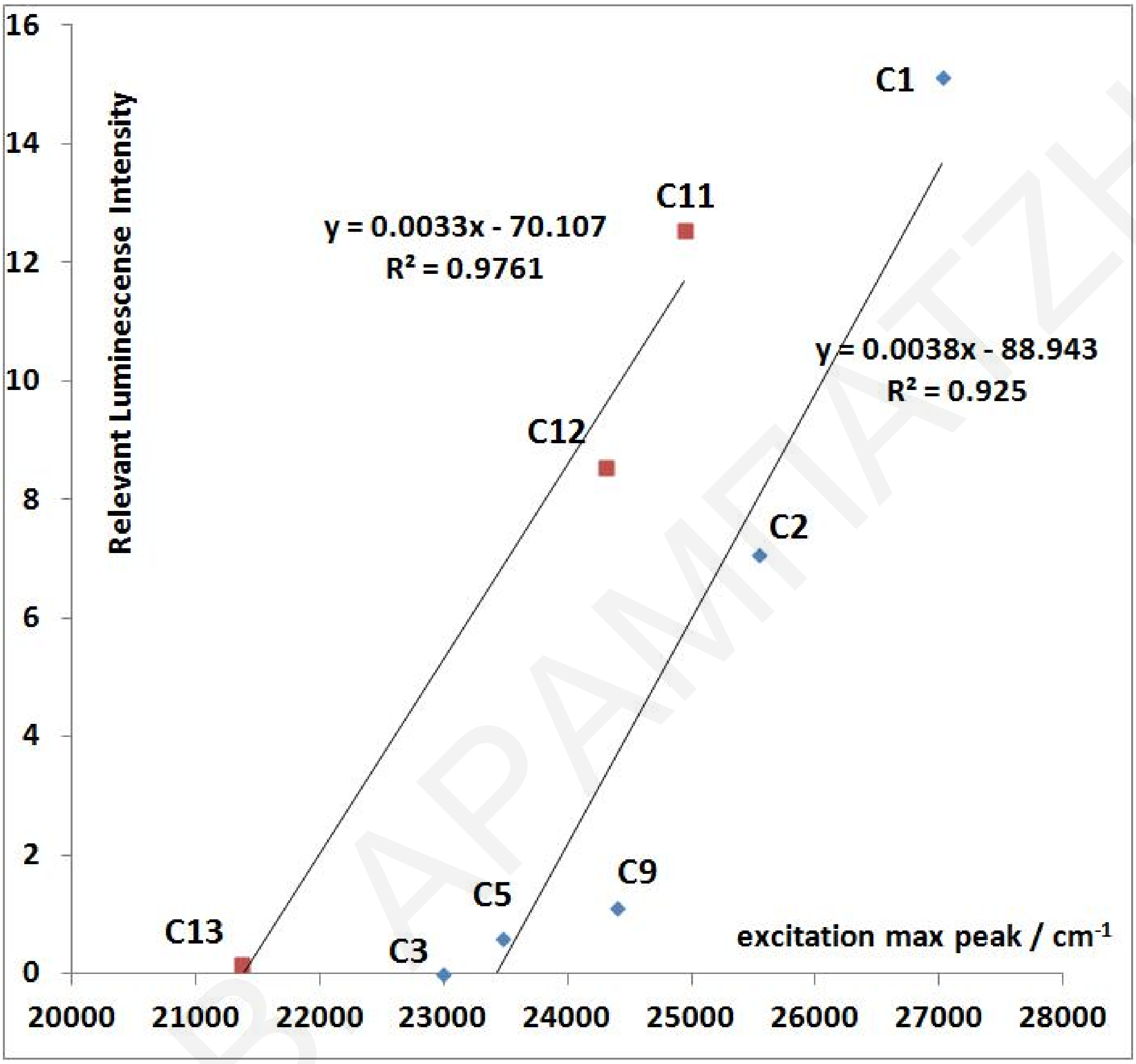
Σχήμα 3.6.8: Διάγραμμα της σχετικής έντασης φωσφορισμού ως προς την ενέργεια της μέγιστης κορυφής στο φάσμα διέγερσης των συμπλόκων, συγκέντρωσης 5×10^{-5} M (CH_2Cl_2).

Όπως παρατηρείται τα σύμπλοκα συσχετίζονται και πάλι γραμμικά αποδεικνύοντας ότι η ενίσχυση του φωσφορισμού εξαρτάται σημαντικά από τις ILCT μεταπτώσεις. Απόκλιση από την ευθεία παρουσιάζει το σύμπλοκο C_{13}, στη σφαίρα ένταξης του οποίου βρίσκεται η p–OCH_3 υποκατεστημένη τριαζίνη L_{13}. Συγκεκριμένα αύξηση της ενέργειας, του μεγίστου κορυφής διέγερσης [S_2 απλή κατάσταση, μετάπτωση $\pi p_{(\text{φαίνυλ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$], προκαλεί την ενίσχυση της φωταύγειας των συμπλόκων σύμφωνα με τη σειρά C_1, C_{11}>C_2, C_{12}>C_3, C_{13}~C_5, C_{17}. Η ελάττωση της ενέργειας της συγκεκριμένης ενεργειακής κατάστασης (S_2), αναμένεται να προκαλέσει πτώση των τριπλά διεγερμένων καταστάσεων του συμπλόκου. Η εξασθένιση έτσι του φωσφορισμού των τελευταίων είναι πιθανό να οφείλεται σε επιστροφή της ενέργειας από τα επίπεδα συντονισμού του Eu(III) πίσω στις τριπλά διεγερμένες καταστάσεις (back transfer μηχανισμός).[151]

Επιπρόσθετα, πολύ σημαντικό ρόλο στη διαδικασία μεταφοράς ενέργειας φαίνεται πως έχει το τροχιακό $\sigma p_{(\text{τριαζ.})}$, καθώς λόγω της έκτασής του και εξωτερικά του τριαζινικού δακτυλίου, αλληλεπιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ότι το $\pi p_{(\text{τριαζ.})}$ τροχιακό με τα εσωτερικά f τροχιακά του μετάλλου. Αύξηση της ενέργειας του συγκεκριμένου τροχιακού ενισχύει την αλληλεπίδραση με το μεταλλικό κέντρο, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μεταφορά ενέργειας προς τα επίπεδα συντονισμού του Eu(III). Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η φωταύγεια του συμπλόκου. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη σύγκριση των ενώσεων διαφορετικής υποκατάστασης μεταξύ τους. Συγκεκριμένα στο p–Cl υποκατεστημένο σύμπλοκο η ενέργεια του $\sigma p_{(\text{τριαζ.})}$ τροχιακού (HOMO) είναι χαμηλότερη σε σχέση με την ένωση C_1. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και από τη σύγκριση των ενώσεων C_{11} και C_{12} μεταξύ τους. Η ελάττωση του $\sigma p_{(\text{τριαζ.})}$ τροχιακού αυξάνεται σε μεγαλύτερο βαθμό στις ενώσεις p–OCH_3 και p–ναφθαλήνο υποκατεστημένες ενώσεις της εργασίας (μονοχηλικά και διχηλικά σύμπλοκα), όπου παρατηρείται η εναλλαγή των HOMO και HOMO-1 τροχιακών μεταξύ τους. Η ελάττωση του συγκεκριμένου τροχιακού σε συνδυασμό με την αύξηση του $\pi p_{(\text{φαίνυλ.})}$ τροχιακού και στις δύο ενώσεις, υποδηλώνει πως η μεταφορά ενέργειας πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό, από το λιγότερο αποτελεσματικό σύμφωνα με τα πιο πάνω $\pi p_{(\text{φαίνυλ.})}$ τροχιακό. Αποτέλεσμα είναι να ελαττώνεται σημαντικά η φωταύγεια των ενώσεων C_3, C_5, C_{13} και C_{16} σε σχέση πάντα με τα σύμπλοκα C_1 και C_{11}.

Από το **Σχήμα 3.6.9** παρατηρείται πως στη στερεή κατάσταση, οι διχηλικοί και μονοχηλικοί υποκαταστάτες φαίνεται να ακολουθούν δύο διαφορετικές ευθείες, με σχετικά καλή γραμμική συσχέτιση. Αυτό πιθανόν να έχει να κάνει με την διαφορετική γεωμετρία των μορίων η οποία προκαλεί τη διαφορετική διευθέτηση τους στο χώρο. Η διαφορετική ισχύς των *π-π* αλληλεπιδράσεων αναμένεται να μετατοπίσει με διαφορετικό τρόπο την ηλεκτρονιακή μετάπτωση ILCT. Ωστόσο παρατηρείται, όπως και στις προηγούμενες γραφικές παραστάσεις, ελάττωση της φωταύγειας των συμπλόκων από την υποκατάσταση των βενζολικών δακτυλίων με ηλεκτραρνητικά άτομα/ομάδες. Αυτό αποδίδεται στην μείωση της ενέργειας του μεγίστου διέγερσης (λ_{max}) [$\pi p_{(\text{φαίνυλ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$

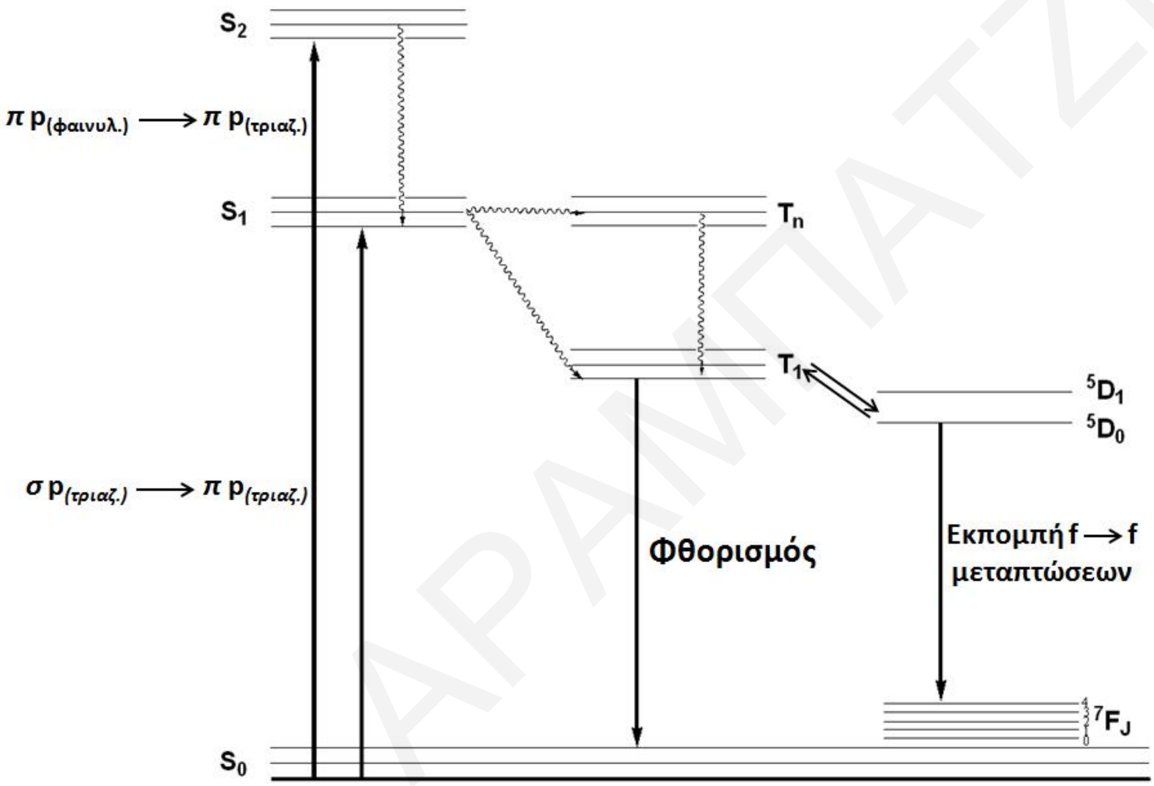
μετάπτωση], επιβεβαιώνοντας την ισχυρή εξάρτηση της φωταύγειας των ενώσεων από τις μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου ILCT, ακόμη και στη στερεά κατάσταση.



Σχήμα 3.6.9: Διάγραμμα της σχετικής έντασης φωσφορισμού ως προς την ενέργεια της μέγιστης κορυφής (λ_{max}) στο φάσμα διέγερσης των συμπλόκων στη στερεά κατάσταση.

Στο **Σχήμα 3.6.10** παρουσιάζεται ένας πιθανός μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας από τους τριαζινικούς υποκαταστάτες της εργασίας προς τα διεγερμένα ενεργειακά επίπεδα εκπομπής του Eu(III). Απορρόφηση ενέργειας από τους τριαζινικούς υποκαταστάτες προκαλεί την ηλεκτρονιακή μετάπτωση προς την S_2 κατάσταση (ILCT). Από εκεί η ενέργεια μεταφέρεται μέσω μη-ακτινοβόλων διεργασιών στη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της S_1 από την οποία και επιτυγχάνεται η μεταφορά ενέργειας προς τις τριπλά διεγερμένες ($^3\pi\pi^*$) καταστάσεις του υποκαταστάτη. Ακολουθεί μεταφορά ενέργειας προς τις κυριότερες ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του Eu(III).

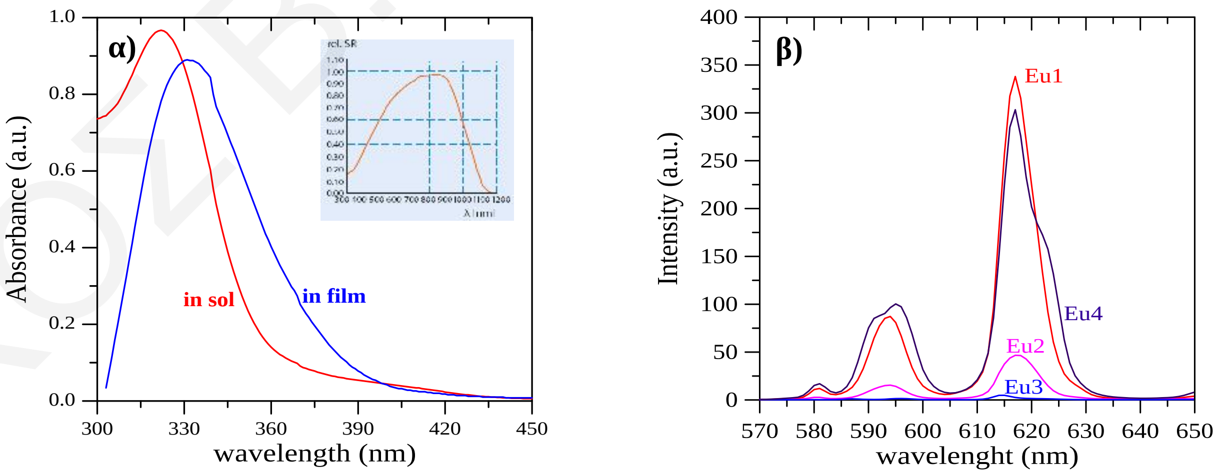
Η ανάπτυξη ισχυρών μεταπτώσεων μεταφοράς φορτίου (ILCT) προκαλεί συνεχή μείωση των ενεργειακών επιπέδων που συμμετέχουν στις διεργασίες μεταφοράς ενέργειας, με αποτέλεσμα να πλησιάζουν τις ενεργειακές καταστάσεις εκπομπής του Eu(III). Αυτό ενισχύει ως ένα βαθμό τις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων, καθώς αναμένεται να επιτευχθεί μεγαλύτερη μεταφορά ενέργειας. Ωστόσο όταν η ενεργειακή διαφορά γίνεται πολύ μικρή, τότε είναι πιθανό να λάβει μέρος back transfer μηχανισμός, κάτι που οδηγεί σε ελάττωση της φωταύγειας των ενώσεων, όπως συμβαίνει για τα σύμπλοκα των C_3, C_{13} και C_5.



Σχήμα 3.6.10: Προτεινόμενος μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας από τους τριαζινικούς υποκαταστάτες προς τα σύμπλοκα του Eu(III) της εργασίας.

3.7 ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ

Για την επικάλυψη των φωτοβολταϊκών στοιχείων (PV) χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά λανθανιδικά σύμπλοκα, κάθε ένα από τα οποία περιείχε ενταγμένο διαφορετικό φωτοευαισθητοποιητή (τριαζινικό υποκαταστάτη/χρωμοφόρο), ούτως ώστε να συγκριθούν οι φωτοφυσικές ιδιότητες των στοιχείων με τις αντίστοιχες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα ελεύθερα λανθανιδικά σύμπλοκα. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν είναι οι $[Eu(L_1)_2(NO_3)_3]\cdot CH_3CN$ (C_1), $[Eu(L_7)(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\cdot 2CH_3CN$ (C_7), $[Eu(L_9)_2(NO_3)_3]$ (C_9) και $[Eu(L_{11})_2(NO_3)_2][NO_3]$ (C_{11}). Τα σύμπλοκα C_1 και C_{11} επιλέχθηκαν καθώς εμφανίζουν τις καλύτερες φωτοφυσικές ιδιότητες από τις ενώσεις που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία, ενώ οι ενώσεις C_7 και C_9 παρουσιάζουν ασθενέστερη φωταύγεια. Τα φάσματα που παρατίθενται στη συνέχεια είναι αποτέλεσμα προσομοίωσης πραγματικών συνθηκών ηλιακής ακτινοβολίας. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που παρασκευάστηκαν εκτέθηκαν για χρονικό διάστημα τεσσάρων μηνών στις συγκεκριμένες συνθήκες και στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι αποδόσεις τους. Ακολούθησε σύγκρισή τους με πρότυπα φωτοβολταϊκά στοιχεία ίδιας ισχύος που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης C_1 (**Σχήμα 3.7.1.α**) εμφανίζει μέγιστο στα 330nm τόσο στο διάλυμα (CH_2Cl_2), όσο και στο φιλμ. Στη συγκεκριμένη περιοχή η ευαισθητοποίηση του ηλιακού κελιού είναι ασθενείς (ένθετο **Σχήματος 3.7.1.α**). Ωστόσο η παρουσία των συμπλόκων του Eu(III) μπορεί να επεκτείνει το παράθυρο διέγερσης (ευαισθητοποίησης) του κυττάρου, απορροφώντας ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος και εκπέμποντάς την στη συνέχεια σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (ηλιακή συμπύκνωση).

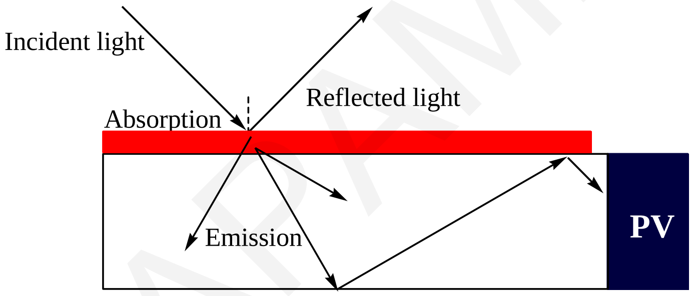


Σχήμα 3.7.1: α) Φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου C_1 στο διάλυμα (0.1 mM σε διαλύτη CH_2Cl_2) και σε φιλμ. Στο ένθετο (πάνω δεξιά) παρουσιάζεται η απόκριση πολυκρυσταλλικού πυριτίου. β) Φάσματα εκπομπής των τεσσάρων συμπλόκων του Eu(III), όπου Eu1=C_1, Eu2=C_7, Eu3=C_9 και Eu4=C_{11}.

Τα φάσματα εκπομπής των τεσσάρων συμπλόκων σε φιλμ παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.7.1.β**. Παρατηρείται πως οι ενώσεις C_1 (Eu1) και C_{11} (Eu4) παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη φωταύγεια. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα που παρατηρήθηκαν κατά το χαρακτηρισμό των μορίων στο διάλυμα (Κεφάλαιο 3.4). Το μέγιστο εκπομπής εντοπίζεται στα 615nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), περιοχή όπου βρίσκεται κοντά στο μέγιστο απόκρισης του φωτοβολταϊκού κελιού.

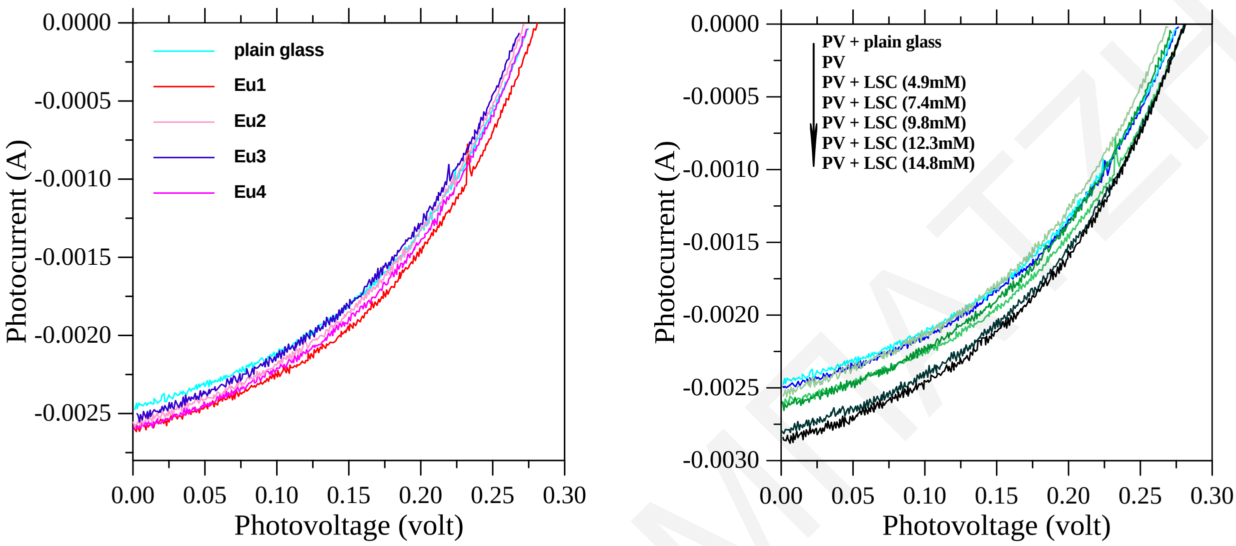
Ηλεκτρική απόδοση των ηλιακών κελιών

Οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες παρασκευάστηκαν ύστερα από εναπόθεση των τεσσάρων ενώσεων με μορφή λεπτού υμενίου, πάνω σε βορο-πυριτικά πλακίδια συνολικής έκτασης 9.86cm^2, τα οποία βρίσκονται σε επαφή με τις κυψελίδες (**Σχήμα 3.7.2**) Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με spin coating (1500 rpm), διαλύματος διχλωρομεθανίου των συμπλόκων, συγκέντρωσης 7.4mM.



Σχήμα 3.7.2: Σχηματική απεικόνιση φωτοβολταϊκής κυψελίδας, στην οποία έχει εναποτεθεί σύμπλοκο του Eu(III).

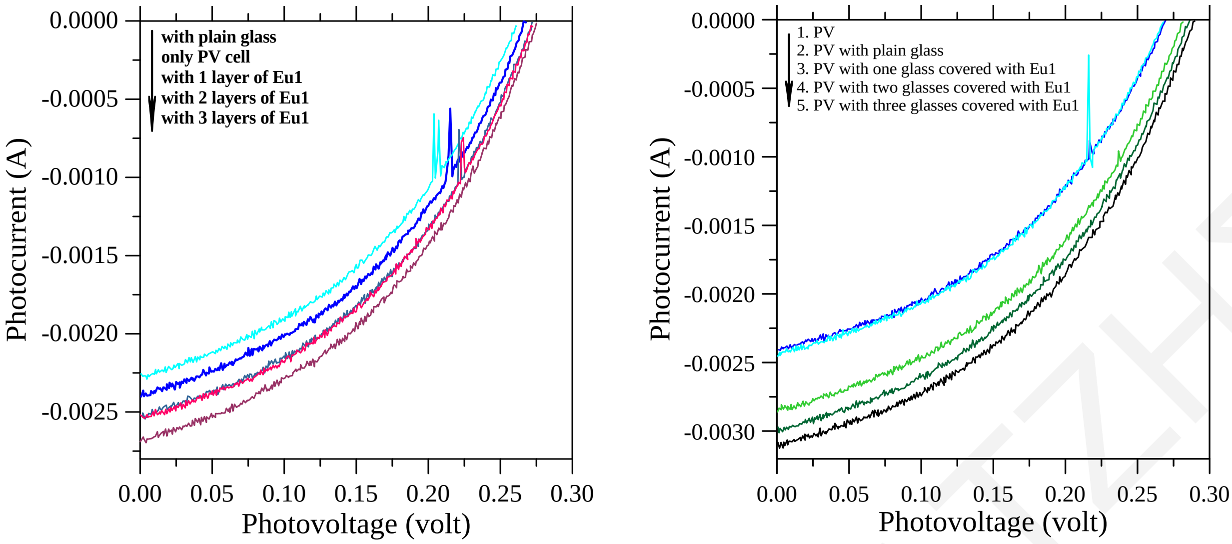
Η επίδραση ενός λεπτού υμενίου (40nm), στην απόδοση της πολυκρυσταλλικής, πυριτικής, ηλιακής κυψελίδας παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.7.3.α**. Καλύτερη απόδοση λήφθηκε για την ένωση C_1 (Eu1), όπου παρατηρήθηκε αύξηση της τάξεως του 12.5% στο ρεύμα και 7% στο δυναμικό της κυψελίδας σε σύγκριση πάντα με κυψελίδα στην οποία δεν έχει γίνει καμία εναπόθεση υλικού φασματικής συμπύκνωσης. Για το λόγο αυτό, η συγκεκριμένη πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια περαιτέρω μελέτη της συγκεκριμένης ένωσης. Ειδικότερα, καταγράφηκαν οι χαρακτηριστικές ρεύματος–τάσης (I–V) του στοιχείου σε συγκεντρώσεις από 4.9mM μέχρι 14.8mM (**Σχήμα 3.7.3.β**), όπου παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης της ηλιακής κυψελίδας (15% στο ρεύμα και 7.5% στην τάση) με αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης του υλικού (C_1). Η συνολική αύξηση της κυψελίδας παρουσία συμπλόκου του Eu(III) υπολογίστηκε κοντά στο 17%. Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι η επαναπορρόφηση, η οποία αποτελεί το κύριο περιοριστικό παράγοντα στην αύξηση της συγκέντρωσης, δεν φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά την αποδοτικότητα του στοιχείου. Ωστόσο υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης, έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μη-ομογενοποιημένων φιλμ, τα οποία δεν παρουσιάζουν την επιθυμητή διαπερατότητα, ελαττώνοντας την αποδοτικότητα των κυψελίδων.



Σχήμα 3.7.3: α) Χαρακτηριστικές ρεύματος–τάσης (I–V) πολυκρυσταλλικών πυριτικών ηλιακών κυψελίδων ύστερα από εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου των τεσσάρων συμπλόκων του Eu(III). β) Χαρακτηριστικές I–V πολυκρυσταλλικών πυριτικών ηλιακών κυψελίδων ύστερα από εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου της ένωσης C_1, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (4.9-14.8mM).

Ακολούθως μελετήθηκε η επίδραση της αποδοτικότητας των φωτοβολταϊκών στοιχείων, ύστερα από πολλαπλές εναποθέσεις της ένωσης C_1, συγκέντρωσης 14.8mM (CH_2Cl_2). Από τα φάσματα ρεύματος–τάσης (I–V) που λήφθηκαν στην απουσία, καθώς και στην παρουσία ενός, δύο και τριών υμενίων (**Σχήμα 3.7.4.α**), παρατηρήθηκε όπως προηγουμένως, μία σημαντική αύξηση στην αποδοτικότητα της κυψελίδας κατά 26% στο ρεύμα και 8% στην τάση.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της αποδοτικότητας του φωτοβολταϊκού, κάνοντας χρήση ενός, δύο και τριών πλακιδίων γυαλιού στα οποία έχει γίνει εναπόθεση ενός υμενίου του συμπλόκου C_1, συγκέντρωσης 14.8mM (**Σχήμα 3.7.4.β**). Συγκεκριμένα παρουσία τριών πλακιδίων, η αύξηση που παρατηρήθηκε στο ρεύμα και την τάση της κυψελίδας είναι 35% και 8% αντίστοιχα, με την συνολική αποδοτικότητα του στοιχείου παρουσία της ένωσης C_1, να ανέρχεται στο 28%.



Σχήμα 3.7.4: α) Χαρακτηριστικές I–V φωτοβολταϊκών κυψελίδων σε συνάρτηση με την αύξηση του αριθμού υμενίων του συμπλόκου C_1, συγκέντρωσης 14.8mM. β) Χαρακτηριστικές I–V φωτοβολταϊκών κυψελίδων ενός υμενίου της ένωσης C_1, σε συνάρτηση με την αύξηση του αριθμού των πλακιδίων.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έχουν συντεθεί νέα σύμπλοκα του Eu(III) με ενταγμένα 1,2,4-τριαζινικά παράγωγα τα οποία παρουσιάζουν ενισχυμένες φωτοφυσικές ιδιότητες. Για τις περιπτώσεις όπου απομονώθηκαν μονοκρύσταλλοι, οι ενώσεις χαρακτηρίστηκαν στη στερεά κατάσταση με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Ο χαρακτηρισμός των τριαζινικών ενώσεων καθώς και των συμπλόκων που προέκυψαν, πραγματοποιήθηκε στο διάλυμα με φασματοσκοπίες παραμαγνητικού πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ορατού υπεριώδους και φθορισμού. Ο μηχανισμός της ενίσχυσης και απόσβεσης του φθορισμού διερευνήθηκε με την πραγματοποίηση DFT/B3LYP θεωρητικών υπολογισμών σε επίπεδο 6-31G(d) στα μόρια των τριαζινικών. Τέλος πραγματοποιήθηκε επικάλυψη τεσσάρων συμπλόκων της εργασίας σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που εξάγονται από τη μελέτη αναγράφονται παρακάτω. Από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων και συγκεκριμένα από τη διάταξη των μορίων στο χώρο αποκαλύφθηκε στα περισσότερα σύμπλοκα η ανάπτυξη πολύ ισχυρών π-stacking αλληλεπιδράσεων, μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων γειτονικών μονάδων για τα σύμπλοκα C_1, C_2 και C_5, μεταξύ των κινολινικών δακτυλίων στην ένωση C_9 και μεταξύ των πυριδινικών με τους τριαζινικούς δακτυλίους στα σύμπλοκα C_3 και C_{11}. Ακόμη παρατηρήθηκαν ισχυροί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ενταγμένων μορίων νερού με τα άτομα οξυγόνου των NO_3^- στην ένωση C_7 και τα άτομα οξυγόνου της μη-χηλικά ενταγμένης (CF_3COO^-) ομάδας στο διπυρηνικό σύμπλοκο C_{18} της εργασίας.

Τα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων επιβεβαίωσαν την ικανότητα των ενταγμένων τριαζινικών υποκαταστατών να απορροφούν ισχυρά στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους και ορατού. Επιπρόσθετα, τα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας παρουσιάζουν ενισχυμένες εντάσεις των κορυφών εκπομπής που προέρχονται από τις $f \rightarrow f$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του μεταλλοϊόντος επιβεβαιώνοντας έτσι τη μεταφορά ενέργειας που επιτυγχάνεται από τους 1,2,4-τριαζινικούς υποκαταστάτες της εργασίας (antenna effect).

Σύμφωνα με τις μελέτες φωσφορισμού, παρατηρήθηκε πως η φωταύγεια των συμπλόκων επηρεάζεται από την υποκατάσταση διαφορετικών ατόμων/ομάδων στα τριαζινικά παράγωγα. Συγκεκριμένα, η υποκατάσταση των τριαζινικών πρωτονίων με φαινυλο-ομάδες ενίσχυσε τη φωταύγεια των συμπλόκων λόγω της ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας από τι φαινυλομάδες προς τον τριαζινικό δακτύλιο. Ωστόσο αντικατάσταση των φαινολικών δακτυλίων με ναφθαληνικές ομάδες δεν είχε τα ανάλογα αποτελέσματα. Αντίθετα προκάλεσε σημαντική εξασθένηση της φωταύγειας του συμπλόκου, όπως επίσης και η p–υποκατάσταση των φαινυλο-ομάδων με ηλεκτροαρνητικά άτομα. Τα διχηλικά υποκατεστημένα σύμπλοκα παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές φωταύγειας σε σχέση με τις αντίστοιχες μονοχηλικές ενώσεις, παρά την ένταξη περισσότερων χρωμοφόρων ομάδων ανά mole συμπλόκου. Μειωμένη φωταύγεια παρουσιάζουν τα διπυρηνικά σύμπλοκα σε σχέση με τα μονοπυρηνικά, λόγω της ένταξης ενός μόνο τριαζινικού υποκαταστάτη ανά μεταλλικό κέντρο.

Από τη μελέτη των διαλυμάτων των συμπλόκων σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (10^{-3}–5×10^{-6} M) παρατηρήθηκε η έντονη εξάρτηση των κορυφών διέγερσης από τη μεταβολή της συγκέντρωσης. Συγκεκριμένα αύξηση της συγκέντρωσης του συμπλόκου στο διάλυμα προκαλεί ερυθρές μετατοπίσεις στα μέγιστα των κορυφών διέγερσης. Ίδια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν και στις υπόλοιπες ενώσεις του Eu(III) της εργασίας. Η μετατόπιση αυτή αποδίδεται στο σχηματισμό συσσωματωμάτων στο διάλυμα. Σημαντικές διαφορές παρουσιάζει η ένωση C_9, κατά την οποία οι αλληλεπιδράσεις αυτές εμφανίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τα υπόλοιπα σύμπλοκα. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική γεωμετρία του συγκεκριμένου συμπλόκου (trans διευθέτηση των L_9) σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή του τελευταίου, υποδηλώνοντας ταυτόχρονα πως οι ενώσεις που μελετήθηκαν φαίνεται πως διατηρούν τη δομή της στερεάς τους κατάστασης και στο διάλυμα. Ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις παρουσιάζουν επίσης τα σύμπλοκα C_6 και C_{17} όπως υπολογίζεται από τις τιμές της κρίσιμης συγκέντρωσης ($C_{aggr.}$).

Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων προκαλεί εξασθένηση της φωταύγειας των συμπλόκων, μειώνοντας έτσι τις αποδόσεις φωσφορισμού των ενώσεων. Κυρίαρχος μηχανισμός απόσβεσης της φωταύγειας των ενώσεων των περισσότερων συμπλόκων του Eu(III) της εργασίας είναι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων, μέσω των ισχυρών π-αλληλεπιδράσεων των ενταγμένων τριαζινικών υποκαταστατών. Οι καλύτερες φωτοφυσικές ιδιότητες (φωταύγεια, απόδοση φωσφορισμού) παρουσιάστηκαν για τα σύμπλοκα C_1 και C_{11}. Η τριδοντική υποκατάσταση σταθεροποιεί σημαντικά τους δεσμούς με το Eu(III), γεγονός που υποδηλώνεται από τις υψηλές και συνάμα σχεδόν σταθερές τιμές αποδόσεων φωσφορισμού ακόμη και στα χαμηλής συγκέντρωσης διαλύματα των ενώσεων. Η παρουσία των φαινυλ-ομάδων εμποδίζει την ανάπτυξη των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, οι οποίες αναπτύσσονται στο διάλυμα στους πυριδινικούς και τριαζινικούς δακτυλίους γειτονικών μορίων. Για τον ίδιο λόγο, τα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες L_6 και L_{17}, στους οποίους έχουν αντικατασταθεί οι βενζολικοί δακτύλιοι με άτομα υδρογόνου καθώς επίσης και το μοναδικό trans υποκατεστημένο σύμπλοκο C_9 παρουσιάζουν εξασθένηση στη φωταύγεια (ισχυρές π-π αλληλεπιδράσεις) των f□f ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις του Eu(III). Οι π-π αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στα σύμπλοκα της παρούσας διατριβής είναι δυνατόν να βρουν πολλές εφαρμογές, μία από τις οποίες είναι η βιολογική ιχνηθέτηση για την αναγνώριση ενός χρωμοσώματος στο οποίο βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο γονίδιο. Επίσης κατάλληλα διαμορφωμένα λανθανιδικά σύμπλοκα μπορούν να συμμετέχουν σε αντιδράσεις με βιολογικές ουσίες (σάκχαρα ή νουκλεομάδες) αντικαθιστώντας παρόμοια ιόντα όπως το Ca(II).

Από τη φασματοσκοπία παραμαγνητικού πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και συγκεκριμένα από την έντονη εξάρτηση της χημικής μετατόπισης των αρωματικών πρωτονίων με τη μεταβολή ης συγκέντρωσης του συμπλόκου C_1 στο διάλυμα, επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη ανάπτυξη των π-π stacking αλληλεπιδράσεων στο διάλυμα.

Από τους DFT/B3LYP θεωρητικούς υπολογισμούς σε επίπεδο 6-31G(d) στα μόρια των τριαζινικών υποκαταστατών, έγινε κατανοητός ο μηχανισμός της ενίσχυσης και απόσβεσης του φωσφορισμού. Συγκεκριμένα υπολογίστηκαν οι κυριότερες απλές καταστάσεις που συμμετέχουν στη μεταφορά ενέργειας προς το μεταλλικό κέντρο, η ενέργεια των οποίων παίζει τον καθοριστικό παράγοντα της φωταύγειας των συμπλόκων. Από την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των HOMO και LUMO μοριακών τροχιακών, βρέθηκε πως η ενεργειακή κατάσταση S_1 προέρχεται από την $\sigma p_{(\text{τριαζ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$ ενδοδακτυλιακή ηλεκτρονιακή μετάπτωση, ενώ η S_2 από την μεταφοράς φορτίου (ILCT) $\pi p_{(\text{φαίνυλ.})} \rightarrow \pi p_{(\text{τριαζ.})}$.

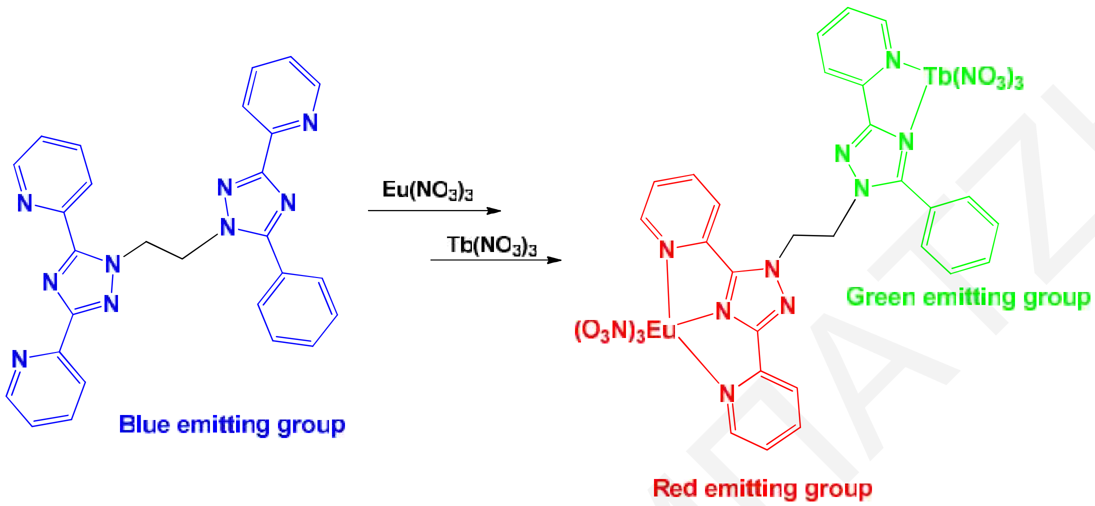
Ένα πολύ σημαντικό συμπέρασμα της παρούσας διδακτορικής είναι η έντονη εξάρτηση της φωταύγειας των συμπλόκων από τη θεωρητική ενεργειακή διαφορά των τροχιακών HOMO-n ($\pi p_{-(\text{φαίνυλ})}$) και LUMO ($\pi p_{(\text{τριαζ.})}$) και σε μεγαλύτερο βαθμό από τη θεωρητική ενέργεια της S_2 κατάστασης (ILCT, στην αέρια μορφή). Συγκεκριμένα αύξηση της ενέργειας της ILCT προκαλεί εξασθένηση της φωταύγειας των συμπλόκων. Η εξάρτηση αυτή παρατηρήθηκε και για την πειραματική τιμή της S_2, όπως λαμβάνεται από τα φάσματα διέγερσης χαμηλής συγκέντρωσης (προς αποφυγή της δημιουργίας συσσωματωμάτων) των συμπλόκων. Η πολύ καλή συσχέτιση των πειραματικών με τα θεωρητικά αποτελέσματα αναμένεται να οδηγήσει στο σχεδιασμό κατάλληλα διαμορφωμένων υποκαταστατών με τη μέγιστη δυνατή μεταφορά ενέργειας προς το μέταλλο, για τη σύνθεση συμπλόκων με ενισχυμένες φωτοφυσικές ιδιότητες.

Τέλος από τις μελέτες εναπόθεσης των συμπλόκων C_1, C_7, C_9 και C_{11} που πραγματοποιήθηκαν σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες του εμπορίου, διαπιστώθηκε η ικανότητά τους να ενισχύουν τις αποδόσεις των κελιών μέχρι και 26% στο ρεύμα και 8% στο δυναμικό της κυψελίδας. Τα αποτελέσματα αυτά σε συνδυασμό με τις χαμηλού κόστους τεχνικές επικάλυψης των ηλιακών κελιών με τα σύμπλοκα του Eu(III) της παρούσας διατριβής είναι δυνατόν να οδηγήσει σε μείωση του κόστους των φωτοβολταϊκών κυψελίδων.

5. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

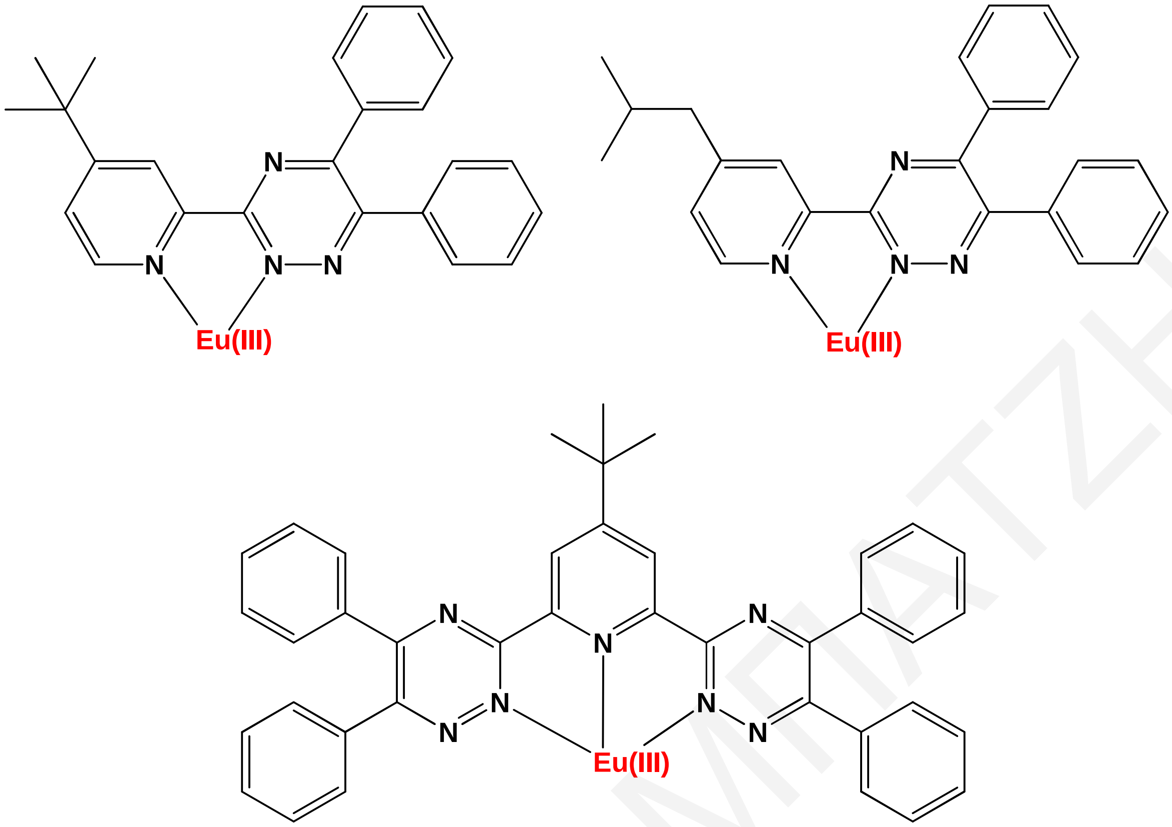
Η υποκατάσταση διαφορετικών ατόμων/ομάδων στα τριαζινικά παράγωγα έδειξε πως επηρεάζει σημαντικά τη φωταύγεια των συμπλόκων, ως αποτέλεσμα της επίδρασης της ενέργειας της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης μεταφοράς φορτίου $\pi p_{\text{(φαίνυλ.)}} \rightarrow \pi p_{\text{(τριαζ.)}}$ (ILCT/S_2) στην αέρια κατάσταση καθώς επίσης και στο αραιό διάλυμα. Ως μελλοντική εργασία θα μπορούσε να γίνει ο σχεδιασμός κατάλληλα διαμορφωμένων υποκαταστατών με τη μέγιστη δυνατή μεταφορά ενέργειας προς το μέταλλο, με σκοπό τη σύνθεση συμπλόκων με ενισχυμένες φωτοφυσικές ιδιότητες. Τα νέα αυτά σύμπλοκα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, για την κατασκευή καινούργιων συσκευών ηλεκτροφθορισμού (OLEDs).

Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα OLEDs του εμπορίου, εμφανίζουν μερικά μειονεκτήματα, όπως ο μικρός «προς το παρόν» χρόνος ζωής (10.000 ώρες) και η χαμηλή εξωτερική κβαντική απόδοση. Οι *μεταλλοργανικοί δίοδοι εκπομπής φωτός* (κάνοντας χρήση λανθανιδικών ιόντων) είναι καλύτεροι από τα αμιγώς οργανικά υποστρώματα, καθώς εκπέμπουν σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία. Μέταλλα μετάπτωσης της τρίτης σειράς του περιοδικού πίνακα, όπως το Ιρίδιο παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις φθορισμού, στην περιοχή του μπλε και πράσινου. Ωστόσο σημαντικό τους μειονέκτημα αποτελεί το υψηλό τους κόστος, σε σύγκριση με λανθανιδικά άλατα, καθιστώντας τη χρήση τέτοιων μετάλλων απαγορευτική για εμπορική χρήση. Ακόμη η χρήση πολλών υποστρωμάτων (layers/κάθε ένα από τα οποία αποτελείται από διαφορετική ένωση) για την παραγωγή λευκού φωτός, επιφέρει πολλές δυσκολίες, μερικές από τις οποίες είναι η διάσπαση των συμπλόκων κατά την εξάχνωση, η μικρή διαλυτότητα που παρουσιάζουν και η μικρή αναμιξιμότητα με άλλα υποστρώματα, καθιστώντας αναποτελεσματική τη μεταφορά φορτίου μεταξύ υποστρωμάτων. Μελλοντικός τομέας εργασίας είναι η σύνθεση κατάλληλων υποκαταστατών, όπως αυτά που προτείνονται στο **Σχήμα 5.1.** Οι οργανικές ενώσεις θα περιλαμβάνουν κενές θέσεις ένταξης, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται η εκλεκτική δέσμευση διαφορετικών λανθανιδικών ιόντων. Τα πολυμεταλλικά σύμπλοκα που θα προκύψουν, αναμένεται να εκπέμπουν μονοχρωματική ακτινοβολία σε περισσότερες από μία περιοχές, με αποτέλεσμα ένα βήμα να είναι αρκετό για την παραγωγή και των τριών βασικών χρωμάτων (κόκκινο, πράσινο, μπλε) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, από το συνδυασμό των οποίων, προκύπτει λευκό χρώμα. Τα νέα υλικά που θα παρασκευαστούν, θα είναι σε θέση να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή OLEDs χαμηλού κόστους, καθώς θα ενισχύσουν τις φωτοφυσικές ιδιότητες των λανθανιδικών συμπλόκων, διευκολύνοντας ταυτόχρονα τη μεταφορά φορτίου μεταξύ του συμπλόκου, και των υποστρωμάτων που δέχονται και προσφέρουν ηλεκτρόνια αντίστοιχα (hole-transporting, electron-transporting layers). Επιπρόσθετα αποφεύγεται η τεχνική εναπόθεσης, η οποία είναι υπεύθυνη για πιθανή διάσπαση των ενώσεων.



Σχήμα 5.1. Προτεινόμενη συνθετική διαδικασία διμεταλλικού συμπλόκου.

Ακόμη θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων ύστερα από την ένταξη ομάδων μεγάλου όγκου σε διαφορετικές θέσεις των τριαζινικών υποκαταστατών της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Συγκεκριμένα η εισαγωγή τεταρτοταγής βούτυλο-ομάδων, μεγάλων αλειφατικών αλυσίδων, κ.ο.κ, βρέθηκε πως προκαλούν αύξηση των στερικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων μιας ένωσης, τόσο στο διάλυμα όσο και στη στερεά κατάσταση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαττώνεται σημαντικά η ανάπτυξη π-π αλληλεπιδράσεων. Συμπλοκοποίηση τρισθενούς άλατος του ευρωπίου με 1,2,4-τριαζινικά παράγωγα, στα οποία είναι ενταγμένες τεταρτοταγής βούτυλο-ομάδες και μεγάλες αλειφατικές αλυσίδες (**Σχήμα 5.2**) είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης φωσφορισμού των συμπλόκων του Eu(III), κυρίως στα πυκνά διαλύματα καθώς και στη στερεά κατάσταση. Αυτό αναμένεται να παρέχει πολύ σημαντικές πληροφορίες, ανοίγοντας καινούργιους «δρόμους» που σχετίζονται με την επίδραση της επικάλυψης φωτοβολταϊκών κυψελίδων και γενικότερα με το σχηματισμό φιλμ στις φωτοφυσικές ιδιότητες των υλικών.



Σχήμα 5.2. Προτεινόμενοι 1,2,4-τριαζινικά παράγωγα, με μικρή πιθανότητα σχηματισμού π-stacking αλληλεπιδράσεων.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. E. Huheey, Ανόργανη Χημεία ΙΙΙ, Αρχές δομής και δραστικότητα.

2. K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **2005,** *35*.

3. M. A. Omary, H. H. Patterson, *Luminescence Theory,* **1999,** 1186

4. N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **1996,** *23.*

5. O. L. Malta, *J. Lumin.*, **1997,** *71*, 229.

6. A. Abusaleh, C. Meares, *C. Photochem. Photobiol.* **1984,** *39*, 763.

7. W. R. Kirk, W. S. Wessels, F. G. Prendergast, *J. Phys. Chem.*, **1993,** *97*, 10326.

8. J. C. G. Bünzli, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice,* **1989,** *219.*

9. R. E. Whan,G. A. Crosby, *J. Mol. Spectrosc.*, **1962**, *8*, 315.

10. G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire, *J. Chem. Phys.*, **1961**, *34*,743.

11. G. A. Crosby, R. E. Whan, J. J. Freeman, *J. Phys. Chem.*, **1962**, *66*, 2493.

12. M. Kleinerman, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1964**, *9*, 265.

13. G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Appl. Opt*., **1963**, 2, 675.

14. D. Chen, Y. Wang, M. Hong, *Nano Energy*, **2012**, 1, 73.

15. N. Filipescu, W. F. Sager, F. A. Serafin, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 3324.

16. G. A. Crosby, R. E. Whan, *J . Chem. Phys*., **1960**, *32*, 614.

17. S. Sato, M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, *43*, 1955.

18. M. Latva, H. Takalo, V. M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.*, **1997,** *75*, 149.

19. F. J. Steemers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, E. B. Vandertol, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995,** *117*, 9408.

20. W. H. Fonger, C. W. Struck, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 6364.

21. J.-C. G. Bűnzli, G.R. Choppin (Eds.), Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences—Theory and Practice, Elsevier, Amsterdam, **1989,** *Chapter 7*.

22. V. I. Vovna, V. E. Karasev, A. G. Mirochnik, A. I. Ziatdinov, *Zh. Neorg. Khim*., **1987**, *32*, 2403.

23. S. B. Meshkova, Z. M. Topilova, M. O. Lozinskii, D. V. Bol'shoi, *Zh. Prikl. Spektrosk*., **1997**, *64*, 217.

24. S. B. Meshkova, N. V. Rusakova, Z. M. Topilova, *Koord. Khim*., **1992**, *18*, 210.

25. N. V. Rusakova, Z. M. Topilova, S. B. Meshkova, *Zh. Neorg. Khim*., **1992,** *37*, 116.

26. S. B. Meshkova, Z. M. Topilova, M. O. Lozinskii, *Zh. Anal. Khim*., **1997**, *52*, 941.

27. J. Yuan, K. Matsumoto, *Anal. Sci*., **1996**, *12*, 31.

28. H. G. Huang, K. Hiraki, Y. Nishikawa, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1981**, 66.

29. Y. Zhang, H. Shi, Y. Ke, Y. Cao, *J. Lumin*., **2007**, *124*, 51.

30. J. Georges, *Anal. Chim. Acta*, **1995,** *317*, 343.

31. H. Watarai, K. Ogawa, *Anal. Chim. Acta*, **1993,** *277*, 73.

32. J. A. Fernandes, R. A. Sa Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, I. S. Goncsalves, P. J. A. Ribeiro-Claro, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2004**, 3913.

33. S. Alves Junior, F.V. De Almeida, G.F. De Sa, C. De Mello Donega, *J. Lumin*., **1997,** *72-74*, 478.

34. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. G. Goncalves e Silva, C. De Mello Donega, S. Alves Jr., *Chem. Phys. Lett*., **1998,** *282*, 233.

35. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Goncalves e Silva, S. Alves Jr., F. S. Farias Jr., A. V. M. De Andrade, *J. Lumin*. **1997**, *75*, 255.

36. H. F. Brito, O. L. Malta, J. F. S. Menezes, *J. Alloys Comp*., **2000**, *303-304*, 336.

37. F. R. G. e Silva, J. F. S. Menezes, G. B. Rocha, S. Alves, H. F. Brito, R. L. Longo, O. L. Malta, *J. Alloys Comp*., **2000**, *303-304*, 364.

38. D. Guillaumont, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **2006**, *771*, 105.

39. M. G. B. Drew, D. Guillaneux, M. J. Hudson, P. B. Eveson, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun*., **2001**, *4*, 462.

40. H.-G. Lu, Y.-T. Fan, J. Gao, H.-W. Hou, *J. Coord. Chem*., **2004**, *57*, 693.

41. M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, M. L. Russel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*., **2000**, 2711.

42. M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, *Acta Crystallogr. Section C: Crystal Struct. Commun*., **2000**, *56*, 434.

43. R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pécaut, *Inorg. Chem*., **1999**, *38*, 3581.

44. François, N. Towards an Interpretation of the Mechanism of the An(III)/Ln(III) Separation by Synergistic Solvent Extraction with Nitrogen-Containing Polydentate Ligands. Université Henri Poincaré, 1999.

45. C. R. De Silva, R. Wang, *Z. Zheng, Polyhedron*, **2006**, *25*, 3449.

46. C. R. De Silva, J. R. Maeyer, A. Dawson, Z. Zheng, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 1229.

47. C. Yang, L.-M. Fu, Y. Wang, J.-P. Zhang, W.-T. Wong, X.-C. Ai, Y.-F. Qiao, B.-S. Zou, L.-L. Gui, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2004**, *43*, 5010.

48. R. Hao, M. Li, Y. Wang, J. Zhang, Y. Ma, L. Fu, X. Wen, Y. Wu, X. Ai, S. Zhang, Y. Wei, *Adv. Funct. Mater*., **2007**, *17*, 3663.

49. C. D. Hall, N. W. Sharpet, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **1990,** *52*, 363.

50. A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, V. P. Kazakov, *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, **2000,** *134*, 111.

51. S. Lis, *J. Alloys Comp*., **2002**, *341*, 45.

52. Z. Wang, G. R. Choppin, P. Di Bernardo, P. L. Zanonato, R. Portanova, M. Tollazzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., **1993**, 2791.

53. M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. Van Veggel, B. H. M. Snellink-Ruël, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc.; Perkin Trans*., **1998**, *2*, 2141.

54. Y. Hasegawa, T. Ohkubo, K. Sogabe, Y. Kawamura, Y. Wada, N. Nakashima, S. Yanagida, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2000**, *39*, 357.

55. G. A. Hebbing, D. N. Reinhoudt, F. C. J. M. Van Veggel, *Eur. J. Org. Chem*., **2001**, 4101.

56. M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. Van Veggel, B. H. M. Snellink-Ruël, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc*., **1997**, *119*, 138.

57. T. Kimura, R. Nagaishi, Y. Kato, Z. Yoshida, *J. Alloys Comp*., **2001**, *323-324*, 164.

58. a) E. E. Jelley, *Nature*, **1936,** *138*, 1009, b) E. E. Jelley, *Nature*, **1937,** *139*, 631, c) G. Scheibe, *Angew. Chem.,* **1936,** *49*, 563, d) G. Scheibe, *Angew. Chem.,* **1937,** *50,* 51.

59. H. Herz, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1977,** *8*, 237.

60. A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.,* **2000,** *100*, 1973.

61. S. E. Sheppard, A. L. Geddes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944,** *66*, 2003.

62. E. Rabinowitch, L. F. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941,** *63*, 69.

63. a) V. L. Levschin, E. G. Baranova, *J. Chim. Phys.*, **1958,** *55*, 869. b) V. L. Levschin, I. S. Lonskaya, Opt. *Spectrosc. Engl. Transl.*, **1961,** *11*, 148. c) Levschin, V. L.; Krotova, L. V. *Opt. Spectrosc. Engl. Transl.,* **1962,** *13*, 457.

64. J. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkoötter, M. Wagner, K. Muüllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004,** *126*, 11311.

65. a) E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **1958,** *28*, 721. b) M. Kasha, *Radiat. Res.*, **1963,** *20*, 55. c) M. Kasha, H. R. Rawis, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.,* **1965,** *11*, 371.

66. L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine, G. H. Keyes, S. G. Dent, E. J. VanLare, *J. Photogr. Sci.*, **1953**, *1*, 173.

67. L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, .J. C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.,* **2008,** *47(23),* 11095.

68. M. Elbanowski, B. Mąkowska, *J. Photochem. Photobiol A.: Chemistry*, **1996**, *99,* 85.

69. G. P. Yan, R. X. Zhuo, *Chin. Sci. Bull*., **2001**, *46(15)*, 1233.

70. G. P. Yan, M. L. Liu, L. Y. Li, *Radiography*, **2005**, 11, 117.

71. P. Caravan, V. A. Astashkin, M. A. Raitsimring, *Inorg. Chem*., **2003**, *42*, 3972.

72. P. Caravan, J. J. Ellison, J. T. McMurry, B. R. Lauffer, *Chem. Rev*., **1999**, *99*, 2293.

73. S. Laurent, C. Henoumont, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, in press.

74. H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, 3rd Revised Edition: WILEY-VCH.

75. V. M. Runge, J. A. Clanton, W.A. Herzer, S. J. Gibbs, A. C. Price, C. L. Partain, A. E. James Jr., *Radiology*, **1984**, *153*, 171.

76. Mullen, K., Scherf, U., Eds. *Organic Light Emitting DeVices*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.

77. J. K. Borchardt, *Mater. Today,* **2004**, *7*, 42.

78. Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1990,** *29*, 1304.

79. N. A. H. Male, O. V. Salata, V. Christou, *Synth. Met.*, **2002**, *126*, 7.

80. H. Heil, J. Steiger, R. Schmechel, H. *J.* van Seggern, *Appl. Phys.*, **2001**, *90*, 5357.

81. P. P. Sun, J. P. Duan, H. T. Shih, C. H. Cheng, *Appl. Phys. Lett*, **2002**, 81, 792.

82. H. Xin, F. Y. Li, M. Shi, Z. Q. Bian, C. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7166.

83. K. Kawano, Kiyotaka A., H. Yamada, N., Hashimoto, R., Nakata, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, ***1997***, 48, 35.

84. R. Moleski, E. Stathatos, V. Bekiari, P. Lianos, *Thin Solid Films*, **2002**, 416, 279.

85. G. F. de Sá, S.Alves Jr, B.J.P. da Silva, E. F. da Silva Jr., *Optical Materials*, ***1998***, 11, 23.

86. C. Plata-Iglesias, M.Mato-Iglesias, K. Djanashvilli, R. N Muller, L. V. Elst, J. A. Peters, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3579.

87. H. F. Case, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 931.

88. F. H. Case, *J. Heterocycl. Chem.*, **1968,** *5(2)*, 223

89. H. F. Case, *J. Heterocycl. Chem.*, **1971**, *8*, 1043.

90. E. Anderson, A. R. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., **1923**, 45, 836.

91. E. L. Clennan, D. R. Speth, P. D. Bartlett, *J. Org. Chem.*, **1983,** *48*, 1246.

92. J. Sauer, D. K. Heldmann, G. R. Pabst, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999,** *1*, 313.

93. C. Boucher, M. G. B. Drew, P. Giddings, L. M. Harwood, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002,** *5*, 596.

94. M. P. Hehlen, H. Riesen, H. U. Gudel, *Inorg. Chem.*, **1991,** *30*, 2273.

95. C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988,** *37*, 785.

96. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993,** *98*, 5648.

97. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S lifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, revision B.04, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

98. J. P. Kuebrich, R. L. Schowen, M. S. Wang, M. E. Lupes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971,** *93(5)*, 1214.

99. H. F. Case, *J. Org. Chem.*, **1965,** *30(3)*, 931.

100. F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, *J. Heterocyclic Chem.*, **1999**, 31, 149.

101. L. Cheng, W. X. Zhang, B. H. Ye, J. B. Lin, X. M. Chen, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1135.

102. P. K. Pal, S. Chowdhury, M. G. B. Drew**,** D. Datta, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 931.

103. H. Deng, J. Li, K. C. Zheng, Y. Yang, H. Chao, L. N. Ji, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 3430.

104. M. J. Hudson, M. G. B. Drew, M. R. StJ. Foreman, C. Hill, N. Huet, C. Madic, Tristan, G. A. Youngs, *Dalton Trans.*, **2003**,1675.

105. M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, Clement Hill, C. Madic, *Dalton Trans.*, **2006**, 1645.

106. M. G. B. Drew, M. R. S. Foreman, Clement Hill, M. J. Hudson, C. Madic, *Inorg. Chem. Comm.*, **2005**, 8, 239.

107. S. A. Cotton, V. Franckevicius, M. F. Mahon, L. L. Ooi, P. R. Raithby, S. J. Teat, *Polyhedron*, **2006**, 25, 1057.

108. S. A. Cotton, O. E. Noy, F. Liesener, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 344, 37.

109. L. Gou, Q.-R. Wu, H.-M. Hu, T. Qin, G.-L. Xue, M.-L. Yang, Z.-X. Tang, *Inorg.Chim. Acta*, **2008**, 361, 1922.

110. J. She, X. Cui, C. Hou, C. Gao, W. Wei, B. Peng, *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 267.

111. N. E. Eltayeb, S. G. Teoh, S.-L. Ng, H. K. Fun, K. Ibrahim, *Acta Cryst.*, **2007**, E63, o1041.

112. C. Yang, X. M. Chen, Y. D. Cui, Y. S. Yang, *Chin. J. Chem,*. **1999,** 17, 411.

113. M. G. B. Drew, P. B. Iveson, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, L. Spjuth, P. Y. Cordier, A. Enarsson, C. Hill, C. Madic, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000,** 821.

114. M. G. B. Drew, D. Guillaneux, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 462.

115. M. B. Zhang, R. X. Hu, F. P. Liang, L.F. Ma, Z. Y. Zhou, *Chin. J. Chem,*. **2005**, *23*, 1139.

116. X.J. Zheng, L.P. Jin, Z.M. Wang, C.H. Yan, S.Z. Lu, Q. Li, *Polyhedron*, **2003**, 22, 323.

117. V. A. Petrov, W. J. Marshall, V. V. Grushin, *Chem. Commun.*, **2002**, *520.*

118. M. Shi, F. Li, T. Yi, D. Zhang, H. Hu, C. Huang, *Inorg. Chem.*, **2005,** *44 (24)*, 8929.

119. R. D. Silva, R. Wang, Z. Zheng, *Polyhedron*, **2006,** *25 (17)*, 3449.

120. B. L. An, J. X. Shi, W. K. Wong, K. W. Cheah, R. H. Li, Y. S. Yang, M. L. Gong, *J. Lumin.*, **2002,** *99*, 155.

121. E. Rogana, D. L. Nelson, M. Mares-Guia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975,** *97 (23)*, 6844.

122. G. F. Smith, Wm. M. Banick, *Analyst*, **1958**, *83 (993)*, 661.

123. M. R. George, C. A. Golden, M. C. Grossel, R. J. Curry, *Inorg. Chem.*, **2006,** *45*, 1739.

124. P. J. Wagner, A. E. Kemppainen, H. N. Schott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973,** *95 (17)*, 5604.

125. A. Beeby, L. M. Bushby, D. Maffeo, J. A. G. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, *2 (1)*, 48.

126. M. W. Mackey, J. W. Daily, T. McKinnon, E. P. Riedel, *J. Photoch. Photobiol. A*, **1997,** *105*, 1.

127. D. L. Gerrard, W. F. Maddams, P. J. Tucker, *Spectroch. Acta*, **1978,** *34(A)*, 1225.

128. M. Dkaki, S. Ait-Lyazidi, M. Haddad, M. Hnach, C. Cazeau-Dubroca, J. P. Aycard, *J. Phys. Chem, A*, **1998,** *102*, 5275.

129. S. A. Lee, S. Hotta, F. Nakanishi, *J. Phys. Chem. A*, **2000,** *104*, 1827.

130. J. M. W. Chan, J. R. Tischler, S. E. Kooi, V. Bulovic, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009,** *131*, 5659.

131. C. K. Jørgensen, B. R. Judd, *Mol. Phys.*, **1964,** *8 (3)*, 281.

132. G. F. De Sá, O. L. Malta, C. De Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. Da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.*, **2000,** *196*, 165.

133. F. R. G. E. Silva, O. L. Malta, C. Reinhard, H. U. Güdel, C. Piguet, J. E. Moser, J. C. G. Bünzli, *J. Phys. Chem. A,* **2002,** *106,* 1670.

134. G. A. Hebbink, L. Grave, L. A. Woldering, D. N. Reinhoudt, F. C. J. M. Van Veggel, *J. Phys. Chem. A,* **2003,** *107,* 2483.

135. C. Wang, Z. Yang, Y. Li, L. Gong, G. Zhao, *Phys. Stat. Sol. A,* **2002,** *191(1),* 117.

136. J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, I. S. Gonçalves, P. J. A. Ribeiro-Claro, *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2004,** *19,* 3913.

137. G. E. Buono-Core, H. Li, *Coord. Chem. Rev.,* **1990,** *99,* 55.

138. H. G. Liu, K. Jang, X. S. Feng, C. Kim, Y. J. Yoo, Y. I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.,* **2005,** *26(12),* 1969.

139. R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft, *Mol. Phys.,* **2004,** *102,* 1319.

140. H. F. Brito, O. L. Malta, C. A. Alves de Carvalho, J. F. S. Menezes, L. R. Souza, R. Ferraz, *J. Alloys Comp.,* **1998,** *275–277,* 254.

141. X. J. Zheng, L. P. Jin, Z. M. Wang, C. H. Yan, S. Z. Lu, Q. Li, *Polyhedron,* **2003,** *22,* 323.

142. L. D. Carlos, C. De Mello Donegá, R. Q. Albuquerqe, S. Alves Jr, J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Mol. Phys.,* **2003,** *101 (7),* 1037.

143. P. J. Wagner, M, L. May, *J. Phys. Chem.,* **1991,** *95 (25),* 10317

144. H. Langhals, R. Ismael, O. Yürük, *Tetrahedron,* **2000,** *56,* 5435.

145. T. T. Vu, S. Badré, C. Dumas-Verdes, J. J. Vachon, C. Julien, P. Audebert, E. Y. Senotrusova, E. Y. Schmidt, B. A. Trofimov, R. B. Pansu, G. Clavier, R. Méallet-Renault, *J. Phys. Chem. C,* **2009,** *113,* 11844.

146. M. Wang, G. L. Silva, B. A. Armitage, *J. Am. Chem. Soc.,* **2000,** *122,* 9977.

147. H. Sun, K. Ye, C. Wang, H. Qi, F. Li, Y. Wang, *J. Phys. Chem. A,* **2006,** *110,* 10750.

148. K. Jang, J. M. Kinyanjui, D. W. Hatchett, D. C. Lee, *Chem. Mater.,* **2009,** *21,* 2070.

149. L. Leclercq, A. R. Schmitzer, *J. Phys. Chem.* A, **2008,** *112,* 4996.

150. P. Taboada, D. Attwood, J. M. Ruso, M. García, F. Sarmiento, V. Mosquera, *Langmuir,* **2000,** *16,* 3175.

151. A. D'Aléo, A. Picot, A. Beeby, J. A. G. Williams, B. L. Guennic, C. Andraud, O. Maury, *Inorg. Chem.,* **2008,** *47,* 10258.

152. A. Picot, F. Malvolti, B. L. Guennic, P. L. Baldeck, J. A. G. Williams, C. Andraud, O. Maury, *Inorg. Chem.,* **2007,** *46,* 2659.

153. A. Bourdolle, M. Allali, J. C. Mulatier, B. L. Guennic, J. M. Zwier, P. L. Baldeck, J. C. G. Bünzli, C. Andraud, L. Lamarque, O. Maury, *Inorg. Chem.,* **2011,** *50,* 4987.

154. B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2009,** *11*, 11081.