

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000199820



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

A
159

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΤΑΣΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ

**ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΗΣ ΑΝΙΛΙΝΗΣ ΚΑΙ
ΒΕΝΖΟΦΑΙΝΟΝΗΣ - ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ**

- Σύνθεση και μελέτη με φασματοσκοπία ESR και φθορισμού, παλμική φωτόλυση laser και ανάλυση προϊόντων

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

που εκπονήθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επικ. Καθηγητής ΑΝΤΩΝΙΟΣ Κ. ΖΑΡΚΑΔΗΣ-Παν/μιο Ιωαννίνων-Επιβλέπων
Αναπλ. Καθηγητής ΚΩΝ/ΝΟΣ ΚΟΣΜΙΔΗΣ-Παν/μιο Ιωαννίνων-Μέλος συμβ. επιτροπής
Επικ. Καθηγητής ΜΙΧΑΗΛ Γ. ΣΙΣΚΟΣ-Παν/μιο Ιωαννίνων-Μέλος συμβ. επιτροπής
Καθηγητής ΙΩΑΝΝΗΣ ΓΕΡΟΘΑΝΑΣΗΣ-Παν/μιο Ιωαννίνων-Μέλος εξετ. επιτροπής
Καθηγητής ΜΑΡΙΟΣ ΚΟΣΜΑΣ-Παν/μιο Ιωαννίνων-Μέλος εξετ. επιτροπής
Καθηγητής ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΕΥΜΟΙΡΙΔΗΣ-Παν/μιο Ιωαννίνων-Μέλος εξετ. επιτροπής
Επικ. Καθηγητής ΙΩΑΝΝΗΣ ΕΛΕΜΕΣ-Παν/μιο Ιωαννίνων-Μέλος εξετ. επιτροπής

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2001



**ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ
ΤΗΣ ΔΙΑΔ. ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΤΑΣΗ**

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής του **Δημητρίου Τάση**, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων την 24 Οκτωβρίου 2001, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της διατριβής με τίτλο:

**« Φωτοδιάσπαση παραγώγων της ανιλίνης και
βενζοφαινόνης – Εφαρμογή σε αντιδράσεις φωτοπολυμερισμού »**

- Η επιτροπή έκρινε ομόφωνα ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης.

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Επικ. Καθηγητής Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης 

Αναπλ. Καθηγητής Κων/νος Κοσμίδης 

Επικ. Καθηγητής Μιχαήλ Γ. Σίσκος 

Καθηγητής Ιωάννης Γεροθανάσης 

Καθηγητής Μάριος Κοσμάς 

Καθηγητής Νικόλαος Ευμοιριδής 

Επικ. Καθηγητής Ιωάννης Ελεμές 



Η Αγορά Βιβλίων και η Επιστήμη

1. Α. Τσάνης, Η Επιστήμη και η Κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

2. Α. Τσάνης, Η Επιστήμη και η Κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

Το κείμενο αποτελεί μια εισαγωγή

Στους γονείς μου

3. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

4. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

5. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

6. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

7. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

8. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

9. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

10. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

11. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

12. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.

13. Η επιστήμη και η κοινωνία, Ουρανός, 1998, 190 σελ.



Η διατριβή δημοσιεύτηκε εν μέρει στα :

α) D. A. Tasis, M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 1981.

β) D. A. Tasis, M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, S. Steenken, G. Pistolis, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4274.

Και παρουσιάστηκε στα ακόλουθα συνέδρια :

-4^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας Πολυμερών, Πάτρα, Νοέμβριος 1997 με τίτλο '4-[διφαινυλο(τριμεθυλοσίλυλο)μέθυλο]βενζοφαινόνη ως εκκινητής βινυλικών μονομερών' Δ. Α. Τάσης, Μ. Γ. Σίσκος, Α. Κ. Ζαρκάδης.

-1^ο Διεθνές Συνέδριο Χημείας χωρών Νότιο-Ανατολικής Ευρώπης, Χαλκιδική, Ίούλιος 1998 με τίτλο 'Photochemistry and photoinitiator properties of 4-[Diphenyl(trimethylsilyl)methyl]benzophenone and 4-[Diphenyl(trimethylsilyl)methyl]N, N dimethylbenzenamine' M. G. Siskos, D. A. Tasis, A. K. Zarkadis.

-1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ελευθέρων Ριζών και Οξειδωτικού Στρες, Ιωάννινα, Οκτώβριος 1998, με τίτλο 'Φωτοχημική παρασκευή 4(αμινο)-τριαρυλο μεθυλικών ριζών και χαρακτηρισμός αυτών με παλμική φωτόλυση laser και φασματοσκοπία ESR'. Δ. Α. Τάσης, Β. Γεωργακίλας, Σ. Κ. Γκάρας, Ν. Ε. Καρακώστας, Μ. Γ. Σίσκος, Α. Κ. Ζαρκάδης, S. Steenken.

-37^ο Συνέδριο IUPAC, Βερολίνο, Αύγουστος 1999, με τίτλο «Photochemistry of aniline derivatives» M. G. Siskos, D. Tasis, A. K. Zarkadis, S. Steenken.

- 4^ο Συνέδριο του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Μάιος 2001, με τίτλο 'Σύνθεση και φωτοχημική συμπεριφορά διχρωμοφόρων οργανικών συστημάτων της ανιλίνης και της βενζοφαινόνης' Δ. Α. Τάσης, Μ. Γ. Σίσκος, Α. Κ. Ζαρκάδης, Δ. Αλίβεργης.



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων κατά τη χρονική περίοδο 1996-2000. Ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας και τον Τομέα Οργανικής και Βιοχημείας για τη φιλοξενία που μου προσέφεραν για την υλοποίηση αυτής της εργασίας.

Η καθοδήγηση της Διατριβής έγινε από τριμελή συμβουλευτική επιτροπή αποτελούμενη από τον κ. Αντώνιο Ζαρκάδη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας ως επιβλέποντα και τους κ.κ. Κων/νο Κοσμίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής και Μιχάλη Σίσκο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, τους οποίους και ευχαριστώ θερμά.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Ζαρκάδη τόσο για την ανάθεση του θέματος όσο και για την αδιάκοπη ηθική και επιστημονική συμπαράσταση στα διάφορα στάδια της εργασίας.

Χωρίς την αμέριστη βοήθεια του κ. Μιχάλη Σίσκου δεν θα μπορούσα να ολοκληρώσω επιτυχώς όλη αυτή την προσπάθεια. Τον ευχαριστώ θερμά!

Επίσης ευχαριστώ θερμά τους κ.κ. Γεώργιο Βαρβούνη, Αναπλ. Καθηγητή και Γεώργιο Πηλίδη, Επίκ. Καθηγητή του Τμήματος Χημείας για την πολύτιμη βοήθειά τους σε οποιαδήποτε απορία μου. Η πραγματοποίηση του Πειραματικού Μέρους της Διδ. Διατριβής θα ήταν ημιτελής, αν δεν είχα την πλήρη συμπαράσταση συγκεκριμένων προσώπων. Εκτιμώ ιδιαίτερα τη βοήθεια των παρακάτω συνεργατών :

του Καθ. S. Steenken και του Dr G. Gurzadyan (Max-Planck Institut fur Strahlenchemie, Muelheim), της Dr L. Latterini (Τμήμα Χημείας Πανεπ. Perugia), και του συνάδελφου Ν. Καρακώστα για τις παλμικές φωτολύσεις laser,

του κ. Α. Τρογκάνη, Λέκτορα του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών για τη λήψη των φασμάτων NMR,

του Καθ. G. Grampp (Τεχνικό Παν/μιο Graz-Αυστρία) για τα πειράματα ENDOR.

Θα ήταν μεγάλη παράλειψη να μην αναφερθώ στους Διδάκτορες του Τομέα Οργανικής Ι. Καρανάσιο, Θ. Γιαννόπουλο, Α. Κυμπάρη, Ι. Φιαμέγκο και τους



συναδέλφους Σ. Γκάρα, Ν. Καρούση, Π. Σουψανά, Α. Τριανταφύλλου, Ε. Ράγγα,
Γ. Περδικομάτη, Γ. Ρώτα, Β. Εξάρχου, Π. Τζιόβα για την πλήρη συμπαράσταση.



ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ms : μιλιδευτερόλεπτα (10^{-3} s)

μs : μικροδευτερόλεπτα (10^{-6} s)

ns : νανοδευτερόλεπτα (10^{-9} s)

ps : πικοδευτερόλεπτα (10^{-12} s)

fs : φεμτοδευτερόλεπτα (10^{-15} s)

MeCN : ακετονιτρίλιο

CH : κυκλοεξάνιο

THF : τετραϋδροφουράνιο

n-BuCl : n-βουτυλοχλωρίδιο

MMA : μεθακρυλικός μεθυλεστέρας

St : στυρόλιο

DPPH : διφαινυλοπικριλοϋδραζίλιο

BP : βενζοφαινόνη

NMR : Nuclear Magnetic Resonance (Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός)

ESR : Electron Spin Resonance (Συντονισμός Ηλεκτρονιακού Σπιν)

ENDOR : Electron Nuclear Double Resonance (Διπλός Συντονισμός Ηλεκτρονίου
-Πυρήνα)

LFP : Laser Flash Photolysis (Παλμική Φωτόλυση Laser)

vc : vibrational cascade (Δονητική Κατάρρευση)

ic : internal conversion (Εσωτερική Μετατροπή)

isc : intersystem crossing (Διασυστημική Διασταύρωση)

ΣΗΜΕΙΩΣΗ

Η αρίθμηση των ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη Διατριβή φαίνονται στο τελευταίο διπλό φύλλο.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1 Πρόλογος	1
1.2 Σκοπός της εργασίας	3
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.1 Εισαγωγή στη φωτοχημεία	6
2.1.1 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις	8
2.1.2 Διάγραμμα Jablonski	8
2.1.3 Κβαντική απόδοση	15
2.2 Μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας	16
2.2.1 Διαμοριακή μεταφορά ενέργειας	16
2.2.2 Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας	18
2.3 Παλμική φωτόλυση laser-παλμική ραδιόλυση	21
2.3.1 Παλμική φωτόλυση	21
2.3.2 Μέτρηση της φωτονιακής (κβαντικής) απόδοσης	25
2.3.3 Παλμική ραδιόλυση	28
2.3.4 Υπολογισμός του ϵ ενός ενδιάμεσου προϊόντος	29
2.4 Φασματοσκοπία ESR	30
2.5 Φωτοφυσική και φωτοχημεία της ανιλίνης	33
2.5.1 Φωτοφυσικές διαδικασίες	33
2.5.2 Φωτοχημικές διαδικασίες	35
2.6 Φωτοχημεία οργανοπυριτικών ενώσεων	44
2.7 Φωτοπολυμερισμός βινυλικών μονομερών	46
2.7.1 Γενικά	46
2.7.2 Μελέτη διεργασιών φωτοπολυμερισμού	47
2.7.3 Τεχνικές για μηχανιστικές μελέτες	50
2.7.4 Αναστολή ατμοσφαιρικού οξυγόνου	51
2.8 Φωτοχημεία μικτών συστημάτων βενζοφαινόνης-αμίνης	52



3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Σύνθεση των ενώσεων	57
3.1.1 Αντιδράσεις βενζυδρυλαλογονιδίων με ανιλίνες	58
3.1.2 Υποκατάσταση στην <i>para</i> -θέση της ανιλίνης	61
3.2 Μελέτη της φωτοχημείας των ενώσεων	62
3.2.1 Φωτοχημεία των σιλυλιωμένων παραγώγων (2α-ε)	64
3.2.2 Φωτοχημεία των ανιλινοπαραγώγων (3α-δ)	86
3.2.3 Φωτοχημεία των διχρωμοφορικών συστημάτων (4)-(5)	103
3.2.4 Φωτοχημεία του διχρωμοφορικού συστήματος (6)	122
3.3 Φασματοσκοπία ESR	129
3.3.1 Μελέτη με ESR των ενώσεων (2α-ε)	129
3.3.2 Μελέτη με ESR της ένωσης (4)	134
3.4 Φωτοπολυμερισμοί	135
3.4.1 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινητή την ένωση (1)	135
3.4.2 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινητή την ένωση (2α)	145
3.4.3 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινητή την ένωση (4)	149
3.4.4 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινητή την ένωση (7)	149
3.4.5 Σύνοψη για πολυμερισμούς	153
3.5 Γενικά συμπεράσματα	154
3.6 Επίλογος	160

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Συσκευές-όργανα	162
4.2 Σύνθεση των αρχικών ενώσεων	164
4.2.1 Σιλυλοπαραγωγή-Γενική μέθοδος	164
4.2.2 Βενζοϋλοπαραγωγή-Γενική μέθοδος	165
4.2.3 Σύνθεση βρωμιδίων-Γενική μέθοδος	166
4.2.4 Σύνθεση N-υποκατεστημένων παραγώγων ανιλίνης	167
4.2.5 Σύνθεση <i>para</i> -υποκατεστημένων παραγώγων ανιλίνης	167
4.2.6 Σύνθεση μικτών συστημάτων βενζοφαινόνης-αμίνης	168



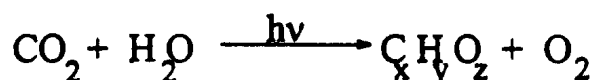
4.2.7 Αλληλεπιδράσεις χρωμοφόρων στα μικτά συστήματα	171
4.3 Φωτοφυσική μελέτη ενώσεων	172
4.3.1 Φθορισμός των <i>para</i> -υποκατεστημένων ανιλινών (2) και (3)	172
4.3.2 Φθορισμός των διχρωμοφορικών συστημάτων (4), (5), (6)	173
4.3.3 Φωσφορισμός των ενώσεων (4), (5), (6)	174
4.4 Πειράματα φωτοχημείας	175
4.4.1 Μεταβολή φασμάτων απορρόφησης	175
4.4.2 Ανάλυση προϊόντων φωτοβόλησης	179
4.5 Παλμική φωτόλυση laser-παλμική ραδιόλυση	183
4.5.1 Παλμική φωτόλυση της ένωσης (1)	183
4.5.2 Παλμική φωτόλυση της ένωσης (2α)	184
4.5.3 Παλμική ραδιόλυση της ένωσης (2α)	187
4.5.4 Παλμική φωτόλυση των ενώσεων (2β-ε)	188
4.5.5 Παλμική φωτόλυση της ένωσης (3α)	188
4.5.6 Παλμική ραδιόλυση της ένωσης (3α)	190
4.5.7 Παλμική φωτόλυση των ενώσεων (3β-δ)	190
4.5.8 Παλμική φωτόλυση της ένωσης (4)	190
4.5.9 Παλμική φωτόλυση της ένωσης (5)	191
4.5.10 Παλμική φωτόλυση της ένωσης (6)	193
4.5.11 Υπολογισμοί φωτονικότητας	193
4.6 Χρήση φασματοσκοπίας ESR	200
4.7 Φωτοπολυμερισμός βινυλικών μονομερών	203
4.7.1 Πειραματική διάταξη φωτοπολυμερισμών	204
4.7.2 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινητή την ένωση (1)	204
4.7.3 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινητή την ένωση (2α)	205
4.7.4 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινητή την ένωση (4)	206
4.7.5 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινητή την ένωση (7)	206
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	208
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ Α-Β-Γ	221
SUMMARY	227



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

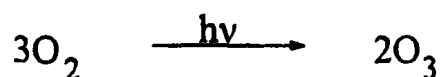
1.1 ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ἐν ἀρχῇ ἦν τὸ φῶς. Οι φωτοχημικές αντιδράσεις στον πλανήτη είναι αρχαιότερες ακόμα και από την ίδια τη ζωή. Αποτελούν συστατικό στοιχείο του παγκόσμιου γίνεσθαι. Στην ατμόσφαιρα του πλανήτη Γη απουσίαζε αρχικά το οξυγόνο. Εικάζεται ότι αυτή περιείχε μίγμα υδρογονανθράκων, όπως έχει βρεθεί στον Τιτάνα,¹ το μεγαλύτερο δορυφόρο του πλανήτη Κρόνου· επιπρόσθετα περιείχε μεγάλες ποσότητες νερού και διοξειδίου του άνθρακα.² Αυτή η ατμόσφαιρα εκτέθηκε σε ακτινοβολία από έναν 'νεαρό' αστέρα, όπως ο Ήλιος, του οποίου το φάσμα εκπομπής ήταν πολύ διαφορετικό από το σημερινό. Η υπεριώδης ακτινοβολία ήταν περίπου χίλιες φορές πιο έντονη, από ότι οι σημερινές τιμές.³

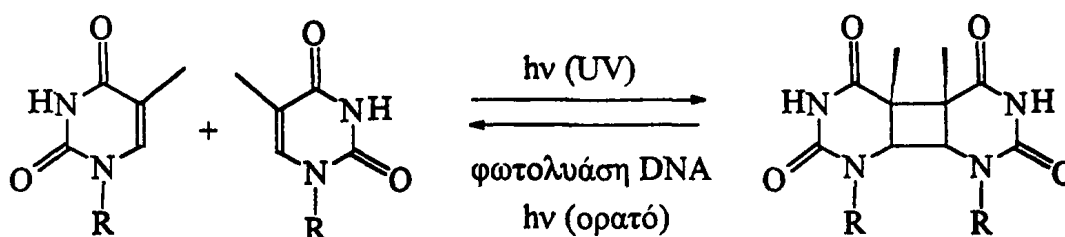


Μέσα στο πρώτο δισεκατομμύριο χρόνια, τα φυτά άρχισαν να παράγουν οξυγόνο.⁴ Από τη φωτόλυση του οξυγόνου στη στρατόσφαιρα προήλθε το προστατευτικό στρώμα του όζοντος.⁵



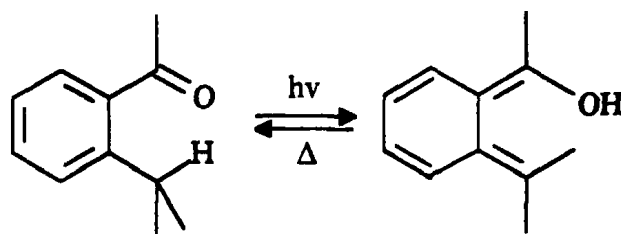


Όταν ο *homo sapiens* άρχισε να αποβάλλει το τριχωτό του σώματός του, η δράση του ηλιακού φωτός άρχισε να διμερίζει κάποιες μονάδες θυμίνης ανθρώπινου DNA και αυτό οδηγούσε σε διάφορες νεοπλασίες (στο δέρμα κλπ).⁶ Ο ανθρώπινος οργανισμός, με τη σειρά του, ανέπτυξε διάφορες διεργασίες άμυνας πχ τις φωτολύσεις. Όλες αυτές οι φωτοαντιδράσεις συμβαίνουν για εκατομμύρια χρόνια.



Από το ανθρώπινο μάτι έχουν παρατηρηθεί διάφορες αλλαγές στην εμφάνιση των υλικών, που προέρχονται από την επίδραση του φωτός. Για τον εργαστηριακό χημικό υπάρχουν τρεις βασικές αλλαγές, που προκαλούν την προσοχή του :

α) Οι μεταβολές στο χρώμα, που μπορεί να είναι μόνιμες ή προσωρινές. Οι τελευταίες βρίσκουν εφαρμογή στα φωτοχρωμικά συστήματα.⁷



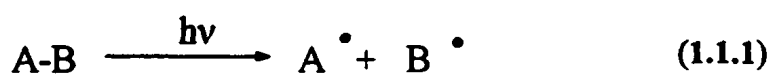
β) Η έκλυση αερίου κατά την ακτινοβόληση διαλύματος, όπως στην περίπτωση της φωτοσύνθεσης (έκλυση O_2).^{8,9}

γ) Η καθίζηση ενός προϊόντος φωτοχημικής αντίδρασης, το οποίο είναι λιγότερο διαλυτό από ότι η αρχική ουσία. Όταν σε μία χημική ένωση υπάρχει ένας ασθενής

δεσμός, η φωτοβόληση αυτής σε διάλυμα έχει συνήθως ως αποτέλεσμα τη διάσπασή του και το σχηματισμό διαφόρων φωτοπροϊόντων.

Όλο και περισσότερες φωτοχημικές διεργασίες χρησιμοποιούνται σε διάφορα πεδία υψηλής τεχνολογίας. Σημαντικά παραδείγματα αποτελούν οι εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική, στη βιομηχανία εκτύπωσης και στην καταγραφή οπτικών πληροφοριών.¹⁰

Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο παίζει η τεχνολογία του φωτοπολυμερισμού.¹¹ Αυτή περιλαμβάνει εκείνες τις αντιδράσεις οργανικών ενώσεων (μονομερών και εκκινητή), που εκκινούνται με την επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το φως που χρησιμοποιείται ανήκει στο φάσμα του υπεριώδους μέχρι και το υπέρυθρο. Η ανάπτυξη των διεργασιών του ριζικού φωτοπολυμερισμού καταγράφηκε αρχικά στο Ινστιτούτο DuPont των Ηνωμένων Πολιτειών πριν σαράντα χρόνια περίπου.¹² Ο φωτοπολυμερισμός μονομερών και oligομερών προς υλικά υψηλότερου μοριακού βάρους είναι η βάση για τις περισσότερες εμπορικές εφαρμογές της τεχνολογίας αυτής. Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι ακόρεστες ενώσεις ακρυλικού τύπου ($\text{CH}_2=\text{CXY}$).



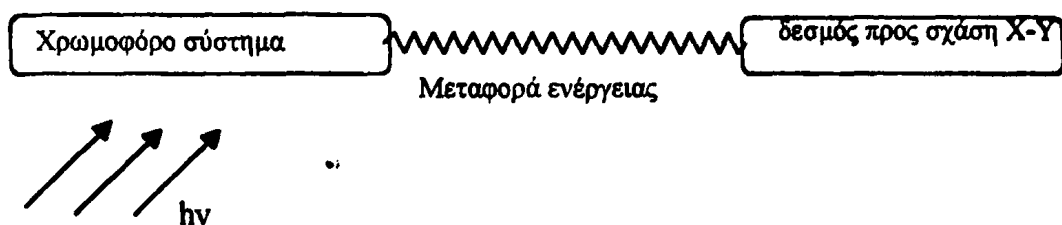
Κεντρικό ρόλο παίζει εδώ ο φωτοεκκινητής A-B, δηλαδή η ένωση που διασπάται φωτοχημικά σε ρίζες A^\bullet και B^\bullet , υπεύθυνες για την έναρξη και τη διάδοση της διεργασίας (βλέπε Αντίδραση 1.1.2).¹³

1.2 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η αναζήτηση κατάλληλων φωτοεκκινητών έχει ως κεντρικό ζήτημα :

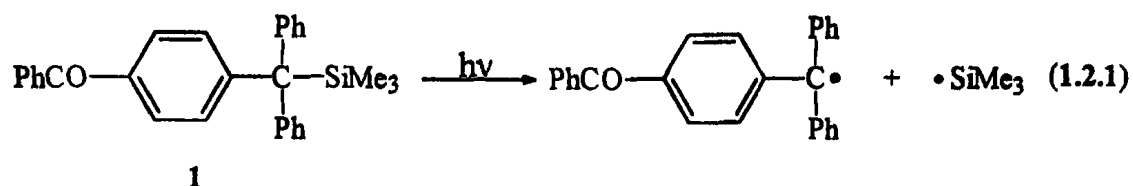
- (1) τη μελέτη της φωτοενεργοποίησης και φωτοδιάσπασης (ομόλυσης) χημικών δεσμών πολυχρωμοφορικών συστημάτων (Σχήμα 1.2.1) και των παραγόντων που τις διευκολύνουν.



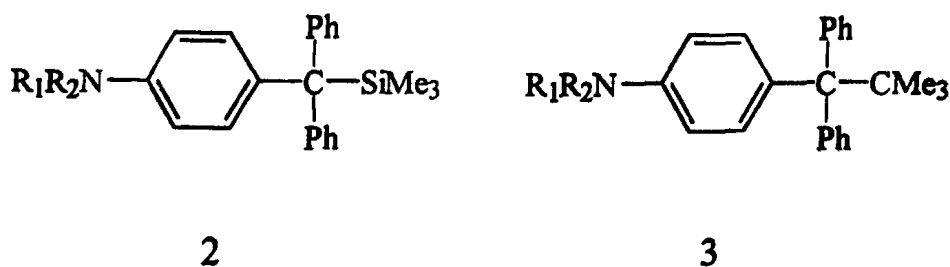


Σχήμα 1.2.1

(2) την εφαρμογή της αποκτηθείσας γνώσης απ' ευθείας σε αντιδράσεις φωτοπολυμερισμού (Αντίδρ. 1.1.1 και 1.1.2).



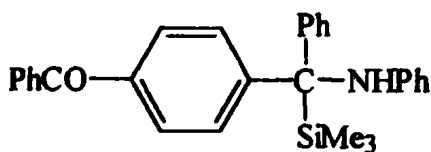
Από την πολύχρονη εμπειρία της ερευνητικής ομάδας σε θέματα θερμικής και φωτοχημικής διάσπασης ασθενών δεσμών (βλέπε Διδ. Διατριβές Βασ. Γεωργακίλα 1998 και Νικ. Τζέρπου 1995), προέκυψε η εκτίμηση ότι συστήματα του τύπου 1 θα αποτελούσαν φέρελπη παραδείγματα νέων φωτοεκκινητών, διότι φωτολύονται με μεγάλη απόδοση (~90 %). Αυτά φέρουν ως χρωμοφόρο ομάδα τη βενζοφαινόνη και ένα σχετικά ασθενή δεσμό C-Si (Αντίδρ. 1.2.1). Έτσι στο Σχήμα 1.2.1 το ρόλο του χρωμοφόρου παίζει η βενζοφαινόνη, του X-Y ο δεσμός C-SiMe₃ και το Y[•] αντιπροσωπεύει η τριμεθυλοσιλυλορίζα Me₃Si[•]. Τη μελέτη τέτοιων συστημάτων ως φωτοεκκινητών πραγματεύεται η πρώτη φάση της Διατριβής.



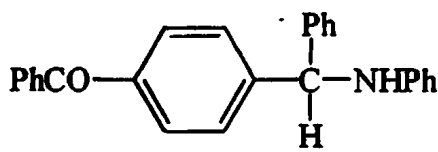
Σε ένα δεύτερο στάδιο σχεδιάστηκε η μελέτη συστημάτων του τύπου 2, όπου τη θέση του χρωμοφόρου παίρνει η ανιλίνη. Εδώ το σύστημα διαθέτει μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο (υψηλότερη ενέργεια διέγερσης) από ότι η βενζοφαινόνη.

Επειδή η φωτοχημεία των ενώσεων 2 ήταν παντελώς άγνωστη, χρειάστηκε να γίνει μία ενδελεχής φωτοφυσική/φωτοχημική μελέτη. Γι' αυτό έγινε χρήση ταχέων φασματοσκοπιών (*ns* και *ps* παλμική φωτόλυση laser). Προσεγγίζονται ερωτήματα όπως : (α) η αποτελεσματικότητα της φωτοδιάσπασης, (β) η ταχύτητα της διεργασίας, (γ) ο τύπος της διηγεμένης κατάστασης που εμπλέκεται στη φωτοχημεία, (δ) ο χαρακτηρισμός των ριζών που παράγονται, (ε) η διαφοροποίηση μεταξύ *Si* και *C* (έτσι χρειάστηκε η μελέτη ενώσεων του τύπου 3, όπου το *Si* αντικαθίσταται από *C*) και (στ) ο έλεγχος της δυνατότητας των ενώσεων 2 να δράσουν ως φωτοεκκινητές πολυμερισμού.

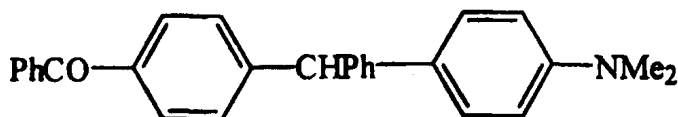
Σε μία τρίτη φάση συνθέσαμε πολυχρωμοφορικά συστήματα του τύπου 4, 5 και 6, όπου συνδυάστηκε η ταυτόχρονη παρουσία και των δύο χρωμοφόρων : της βενζοφαινόνης και της ανιλίνης. Μελετήθηκε η φωτοχημεία τους και εξετάστηκε ο ρόλος τους ως εν δυνάμει φωτοεκκινητών.



4



5



6



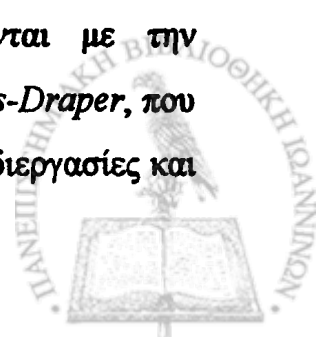
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ¹⁴

Φωτοχημεία είναι η μελέτη των χημικών μεταβολών που συμβαίνουν όταν η ύλη απορροφά ακτινοβολία της περιοχής υπεριώδους-ορατού. Όταν προσφερθεί σε ένα μόριο ικανό ποσό ενέργειας, τότε αυτό μεταβαίνει σε μία κατάσταση που ονομάζεται διηγερμένη. Στην οργανική φωτοχημεία αυτό σημαίνει μετάβαση ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) σε κάποιο αντιδεσμικό (LUMO).

Μπορούμε, λοιπόν, να θεωρήσουμε τη διηγερμένη κατάσταση ως ένα 'ηλεκτρονιακό ισομερές' της βασικής κατάστασης του μορίου. Ο χρόνος ημιζωής τέτοιων διηγερμένων καταστάσεων είναι ασύλληπτα βραχύβιος, συνήθως *nano-* (10^{-9}) ή *pico-* (10^{-12}) δευτερόλεπτα.

Υπάρχουν δύο κανόνες στη φωτοχημεία που σχετίζονται με την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα μόρια. Ο πρώτος, των *Grotthus-Draper*, που αναφέρει ότι μόνο το φως που απορροφάται προκαλεί φωτοχημικές διεργασίες και



ο δεύτερος των *Stark-Einstein*, ο οποίος υποστηρίζει ότι ένα μόριο μπορεί να απορροφήσει μόνο ένα φωτόνιο (εξαιρέσεις αποτελούν οι υψηλής πυκνότητας ακτινοβολίες laser). Η ενέργεια του φωτονίου που απορροφάται από το μόριο ($E = h\nu$) είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας ΔE μεταξύ της βασικής και της διηγευμένης κατάστασης. Συσχετίζοντας, λοιπόν, τα δεδομένα παίρνουμε :

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda \quad \Delta E \text{ (kcal/mol)} = 2,86 \times 10^4 / \lambda(\text{nm}) \quad (2.1)$$

όπου ΔE η διαφορά ενέργειας μεταξύ βασικής και διηγευμένης κατάστασης

h η σταθερά του Planck

c η ταχύτητα του φωτός

λ το μήκος κύματος των φωτονίων

Με τη χρήση της παραπάνω σχέσης είναι δυνατό να γίνει μία αντιστοίχιση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας με την ενέργεια του φωτονίου και κατά συνέπεια να εξαχθούν συμπεράσματα για το είδος της φωτοχημείας που αναμένεται. Ο παρακάτω Πίνακας είναι εφαρμογή της Εξίσωσης 2.1 για διάφορες τιμές μήκους κύματος.

Πίνακας 2.1

λ (nm)	ΔE (kcal/mol)	ΔE (kJ/mol)
200	143,0	597,7
250	114,4	478,2
300	95,3	398,3
350	81,7	341,5
400	71,5	298,8
450	63,5	265,4
500	57,2	239,1
600	47,7	199,4
700	40,8	170,5

Για παράδειγμα αν μία ένωση απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 300 nm η ενέργεια που λαμβάνει είναι 95,3 kcal/mol. Κάθε ομάδα που απορροφά στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους φωτός ονομάζεται χρωμοφόρο σύστημα.

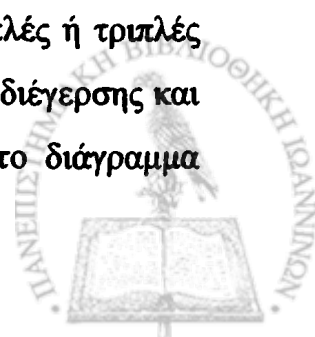


2.1.1 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Η πλήρη κατανόηση των φωτοχημικών αντιδράσεων απαιτεί τη γνώση της φύσης και των ιδιοτήτων των διηγεργμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Η κβαντική μηχανική αποτελεί αναμφισβήτητα το ιδανικό εργαλείο για τη μελέτη της συμπεριφοράς των διηγεργμένων μορίων. Κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα μόριο έχει μία θεμελιώδη φυσική ιδιότητα που ονομάζεται στροφορμή του spin με το κβαντικό αριθμό του spin να παίρνει την τιμή $+1/2$ ή $-1/2$. Σαν συνέπεια της απαγορευτικής αρχής του Pauli σε κάθε τροχιακό τα ηλεκτρόνια διαθέτουν αντιπαράλληλα spin, το ένα $+1/2$ (\uparrow) και το άλλο $-1/2$ (\downarrow).

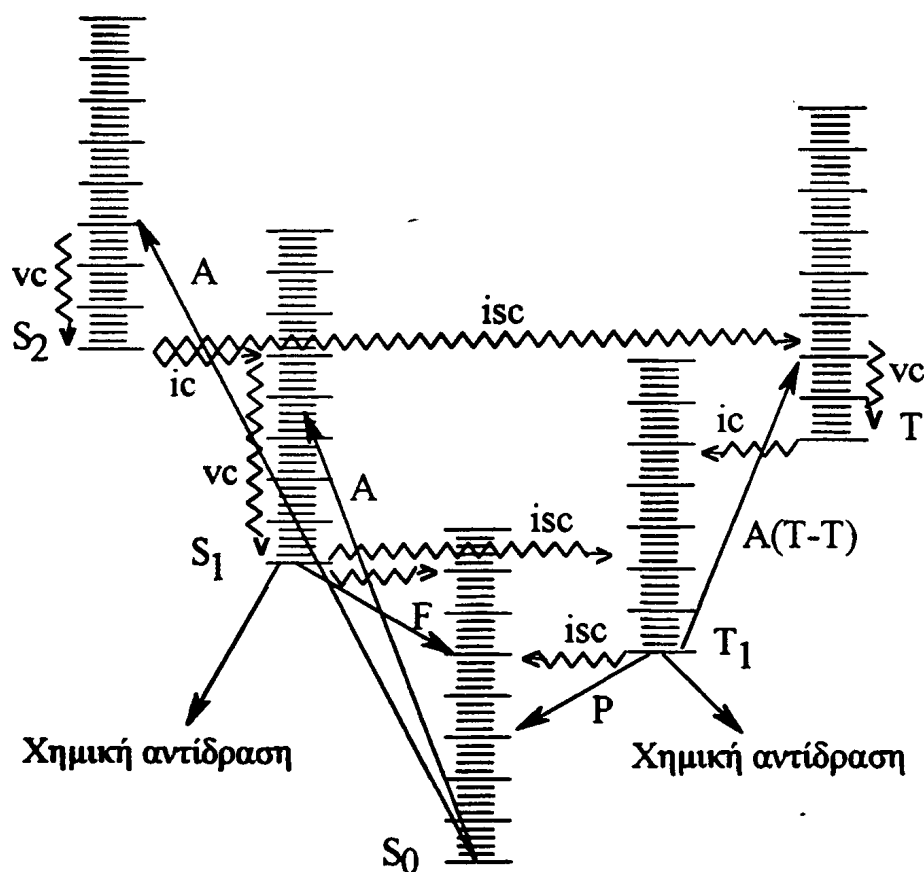
Η ολική στροφορμή του spin (συμβολίζεται S) σε ένα μόριο είναι το διανυσματικό άθροισμα της συνεισφοράς κάθε ηλεκτρονίου, ενώ ο αριθμός των καταστάσεων στις οποίες μπορεί να βρεθεί κάποιο μόριο (δηλαδή η πολλαπλότητά του) είναι $2S+1$. Αν όλα τα spin σε ένα μόριο είναι ζευγαρωμένα (η συνηθέστερη περίπτωση για τη βασική κατάσταση ενός οργανικού μορίου), τότε θα ισχύει $S = 0$ και η κατάσταση θα έχει πολλαπλότητα 1. Τέτοιες ηλεκτρονιακές καταστάσεις ονομάζονται απλές (singlet).

Αν η βασική κατάσταση ενός μορίου είναι απλή, συμβολίζεται S_0 . Η αλληλεπίδραση ενός μορίου με την κατάλληλη ακτινοβολία μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο σε μία στοιβάδα ενεργειακά υψηλότερη. Όταν κατά τη μετάβαση δεν υπάρχει αλλαγή του spin, το ολικό spin διατηρείται στο μηδέν και η κατάσταση είναι απλή (singlet). Αν πρόκειται για την χαμηλότερη ενεργειακά απλή διηγεργμένη κατάσταση, συμβολίζεται S_1 . Αντιθέτως, εάν το διεγερόμενο ηλεκτρόνιο αποκτήσει παράλληλο spin με τον 'πρώην συγκάτοικο' στο δεσμικό τροχιακό, τότε η διηγεργμένη κατάσταση που προκύπτει έχει ολική στροφορμή του spin ένα (1), πολλαπλότητα τρία (3) και ονομάζεται τριπλή (triplet). Στην περίπτωση που η κατάσταση αυτή είναι η ενεργειακά χαμηλότερη τριπλή, θα συμβολίζεται T_1 .

2.1.2. Διάγραμμα Jablonski. Οι διηγεργμένες καταστάσεις απλές ή τριπλές χαρακτηρίζονται ως S_1, S_2, \dots, S_n ή T_1, T_2, \dots, T_n αντίστοιχα. Οι τρόποι διέγερσης και αποδιέγερσης ενός οργανικού μορίου περιγράφονται σχηματικά στο διάγραμμα



Jablonski (βλέπε Σχήμα 2.1.1). Προκειμένου για πολυατομικά μόρια οι S_1 και T_1 διηυερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις θεωρούνται ως οι μόνες που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όπιν στις φωτοφυσικές (φθορισμός, φωσφορισμός) ή φωτοχημικές διεργασίες σε διάλυμα (κανόνας του Kasha).¹⁵ Αυτό δεν σημαίνει πως δεν υπάρχουν εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα ο φθορισμός που παρατηρείται στο αζουλένιο που προέρχεται από την S_2 κατάσταση.^{14a}



[*vc* (vibrational relaxation) : δονητικός εφησυχασμός, *ic* (internal conversion) : εσωτερική μετατροπή, *isc* (intersystem crossing) : διασυστημική διασταύρωση, *A* (absorption) : απορρόφηση, *A(T-T)* : απορρόφηση τριπλής-τριπλής, *F* (fluorescence) : φθορισμός, *P* (phosphorescence) : φωσφορισμός].

Σχήμα 2.1.1

Σαν πρώτο στάδιο σε μία φωτοχημική διεργασία είναι η διέγερση του μορίου. Αν μία οργανική ένωση δεχθεί την επίδραση ακτινοβολίας, μπορούν να



συμβούν διάφορες διεγέρσεις η πιθανότητα των οποίων χαρακτηρίζεται από το συντελεστή μοριακής απορρόφησης ϵ . Ο συντελεστής ϵ προσδιορίζεται από το φάσμα απορρόφησης της ένωσης σύμφωνα με το νόμο Lambert-Beer

$$A = \epsilon c d \quad (2.2)$$

όπου A η απορρόφηση της ένωσης

ϵ ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης

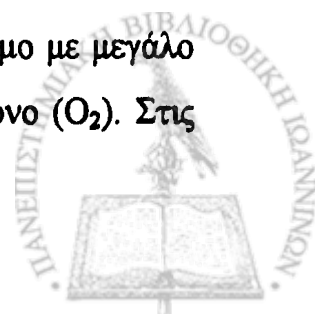
c η συγκέντρωση του διαλύματος της ένωσης

d το πάχος της κυψελίδας στο φασματοφωτόμετρο

Μία διεύγερση με μικρό συντελεστή απορρόφησης έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί και ονομάζεται **απαγορευμένη** ($\epsilon < 10^2$), σε αντίθεση με διεύγερση με μεγάλο συντελεστή απόσβεσης που ονομάζεται **επιτρεπτή** ($\epsilon > 10^3$). Το μέγεθος του ϵ , δηλαδή η 'επιτρεψιμότητα' μίας διεύγερσης, συνδέεται και με το χρόνο ζωής (lifetime) τ της διηγευμένης κατάστασης που προκύπτει και είναι μεγέθη αντίστροφα. Δηλαδή μία επιτρεπτή διεύγερση οδηγεί σε κατάσταση με μικρό χρόνο ζωής. Για την απλή κατάσταση S ισχύει η παρακάτω σχέση :

$$\tau(\text{sec}) = 10^{-4} \epsilon^{-1} \quad (2.3)$$

Οι απλές διηγευμένες καταστάσεις έχουν συνήθως χρόνο ζωής τ από 10^{-9} έως 10^{-5} sec, ενώ οι τριπλές 10^{-5} έως 10^{-3} sec. Τα κριτήρια που καθορίζουν την πιθανότητα κάθε διεύγερσης ονομάζονται κανόνες επιλογής (selection rules). Μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων με ίδια πολλαπλότητα (διατήρηση του spin) είναι επιτρεπτές, έχουν με άλλα λόγια μεγάλη πιθανότητα να συμβούν, πχ $S_0 \rightarrow S_1$ ή $T_2 \rightarrow T_1$. Όσες οδηγούν σε αλλαγή της πολλαπλότητας έχουν μικρή πιθανότητα, πχ $S_1 \rightarrow T_1$. Ο κανόνας παύει να ισχύει όταν στο μόριο υπάρχει άτομο με μεγάλο ατομικό αριθμό όπως το ιώδιο (I_2) ή παραμαγνητικό όπως το οξυγόνο (O_2). Στις



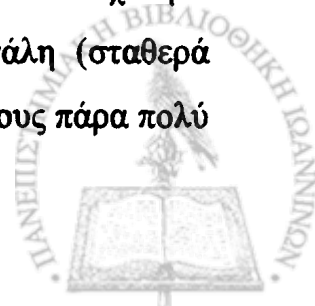
περιπτώσεις αυτές καθίστανται δυνατές μεταβάσεις που θεωρούνται απαγορευμένες.

Κάθε κατάσταση (διηγερμένη ή βασική) συγκροτείται από επιμέρους ενεργειακές στάθμες, δονητικές και περιστροφής. Στη βασική κατάσταση, μία ένωση υπό κανονικές συνθήκες θεωρείται ότι έχει όλα τα μόριά της στη χαμηλότερη δονητική στάθμη (Κατανομή Boltzmann). Κατά την ηλεκτρονιακή διέγερση, η αρχή Franck-Condon ορίζει ότι επειδή η ταχύτητα διέγερσης (attosecond) είναι πολύ μεγαλύτερη της δόνησης των πυρήνων (femtosecond), αυτή λαμβάνει χώρα χωρίς μεταβολή της γεωμετρίας του μορίου. Έτσι η απορρόφηση ακτινοβολίας οδηγεί το μόριο από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της S_0 σε ανώτερη δονητική στάθμη μίας διηγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης (S_1 , S_2 κλπ) χωρίς αλλαγή της γεωμετρίας. Στη συνέχεια μέσω δονητικού εφυσχασμού σε χρονική περίοδο της τάξης των 10^{-13} sec, το σύστημα αποδιεγείρεται στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της διηγερμένης κατάστασης.

Το δεύτερο στάδιο των φωτοχημικών διεργασιών είναι η φάση της αποδιέγερσης του μορίου. Από τη στιγμή που θα σχηματιστούν οι διηγερμένες καταστάσεις μπορούν να ακολουθήσουν τρεις πορείες (βλέπε διάγραμμα Jablonski, Σχήμα 2.1.1) :

- i. Να χάσουν την ενέργειά τους με μία μη ακτινοβόλο διεργασία.
- ii. Να χάσουν την ενέργειά τους με εκπομπή ακτινοβολίας (ακτινοβόλος αποδιέγερση).
- iii. Μεταφορά ενέργειας μεταξύ μορίων.

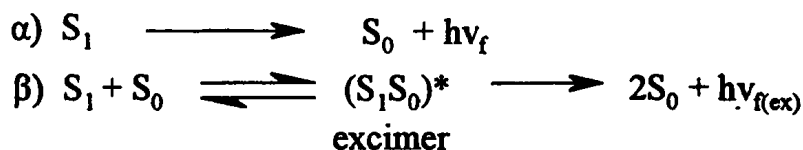
Στην πρώτη πορεία οι μη ακτινοβόλες μεταβάσεις είναι δύο : α) Η εσωτερική μετατροπή και β) η διασυστημική διασταύρωση. Η πρώτη είναι μετάβαση από μία κατάσταση σε μία άλλη ίδιας πολλαπλότητας χωρίς απώλεια ενέργειας (ισοενεργειακή). Η διασυστημική διασταύρωση είναι η (ισοενεργειακή) μετάβαση μίας κατάστασης σε άλλη με διαφορετική πολλαπλότητα. Η ταχύτητα της ic μεταξύ διηγερμένων απλών καταστάσεων είναι πολύ μεγάλη (σταθερά ταχύτητας της τάξης $10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$) και αντιστοίχως ο χρόνος ζωής τους πάρα πολύ



μικρός (10^{-13} - 10^{-11} s).¹⁶ Επειδή η διασυστημική διασταύρωση (σημαντικότερη η $S_1 \rightarrow T_1$) χωρεί μέσω αντιστροφής του spin, η σταθερά ταχύτητας της μετάβασης είναι μικρότερη (της τάξης 10^2 έως 10^6 s⁻¹). Γενικά μπορούμε να πούμε ότι οι χρόνοι ζωής των ανώτερων απλών και τριπλών καταστάσεων είναι πολύ μικροί και έτσι οι μόνες καταστάσεις που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν στις φωτοφυσικές και φωτοχημικές διεργασίες είναι οι S_1 και T_1 (κανόνας του Kasha).¹⁵

Μία δεύτερη πορεία αποδιέγερσης είναι αυτή που συνοδεύεται από εκπομπή ακτινοβολίας. Η απώλεια ενέργειας κατά τη μετάβαση από την S_1 ή T_1 στην S_0 κατάσταση είναι ίση με την ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Αυτή η διεργασία στην περίπτωση της απλής ονομάζεται φθορισμός και στην περίπτωση της τριπλής φωσφορισμός.

Ο φθορισμός διακρίνεται σε άμεσο (prompt) και φθορισμό υστέρησης (delayed).¹⁷ Ο άμεσος φθορισμός προκαλείται είτε από μια ελεύθερη S_1 κατάσταση είτε από ένα excimer (excited state dimeric species) που δημιουργείται με αλληλεπίδραση μιας S_1 με μια S_0 κατάσταση του μορίου (Σχήμα 2.1.2).



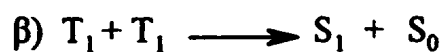
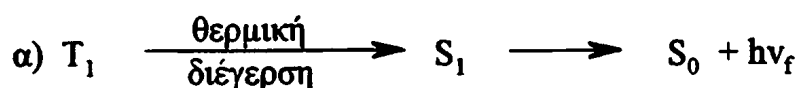
Σχήμα 2.1.2

Για το αν θα συμβεί η πορεία (α) ή η πορεία (β) αυτό εξαρτάται από τη συγκέντρωση της S_0 κατάστασης, αύξηση της οποίας προκαλεί αύξηση της πιθανότητας να συμβεί η πορεία (β).

Ο φθορισμός υστέρησης μπορεί να προκληθεί από την S_1 όταν αυτή προκύπτει από την T_1 με θερμική διέγερση (Αντίδραση 2.1.1, πορεία α) ή από την εκμηδένιση (annihilation) τριπλής-τριπλής του μορίου (Αντίδραση 2.1.1, πορεία



β). Γενικά το φάσμα του φθορισμού υστέρησης είναι ίδιο με αυτό του άμεσου φθορισμού από μια ελεύθερη S_1 κατάσταση.



Αντίδραση 2.1.1

Έχοντας αναφέρει ήδη δύο τρόπους αποδιέγερσης, παρατηρούμε ότι είναι αμφότεροι ενδομοριακές διεργασίες. Η διηγεμένη κατάσταση ενός μορίου μπορεί να επιστρέψει στη βασική κατάσταση μέσω μίας διαμοριακής διεργασίας, δηλαδή μέσω αλληλεπίδρασης με μόρια που βρίσκονται στο ίδιο χημικό περιβάλλον. Τέτοιες πορείες είναι :

α) *Απόσβεση της διηγεμένης κατάστασης (D^*) μέσω χημικής αντίδρασης με ένα άλλο μόριο (R).*



Στην περίπτωση αυτή η ενέργεια του διηγεμένου μορίου είναι αρκετή για να υπερβεί το ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης.

β) *Αποδιέγερση της διηγεμένης κατάστασης με σύγκρουση με άλλο υπόστρωμα (M).*



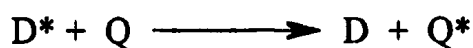
Η περίσσεια της ενέργειας αποδίδεται στο περιβάλλον σαν θερμότητα. Η ταχύτητα αυτής της πορείας δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάχυσης των μορίων διαμέσου του διαλύτη. Για τυπικούς οργανικούς διαλύτες



και σε θερμοκρασία δωματίου η σταθερά ταχύτητας διάχυσης κυμαίνεται από 10^{10} έως $4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

γ) *Εκμηδένιση τριπλής-τριπλής*. Οδηγεί στο σχηματισμό μίας απλής στη βασική κατάσταση και μίας απλής διηγευμένης. Έτσι πολλές φορές η διαδικασία αυτή γίνεται αντιληπτή επειδή παρατηρείται φθορισμός υστέρησης (Αντίδρ. 2.1.1β). Λόγω του μικρού χρόνου ζωής και της χαμηλής συγκέντρωσης των διηγευμένων καταστάσεων, η διεργασία αυτή συμβαίνει σπανίως.

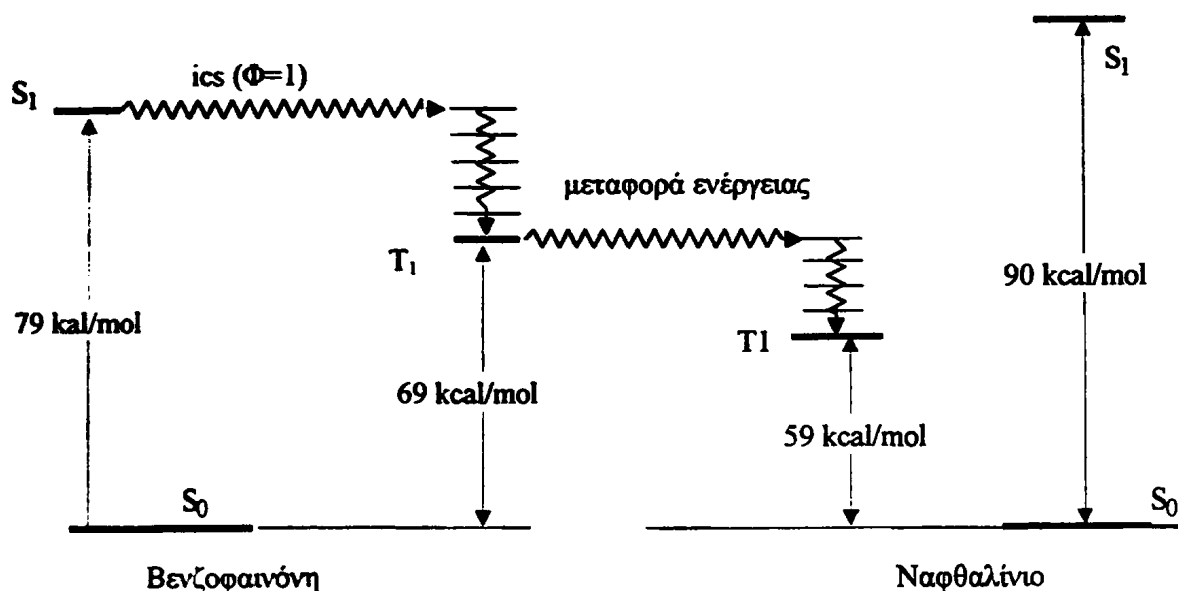
δ) *Απόσβεση-Ευαισθητοποίηση*. Η ενέργεια ενός διηγευμένου μορίου (D^*) είναι δυνατό να μεταφερθεί σε ένα άλλο μόριο Q διεγείροντάς το, ενώ το ίδιο αποδιεγείρεται. Η αντίδραση μεταξύ D^* και Q ονομάζεται *απόσβεση (quenching)* για την ένωση D ή *ευαισθητοποίηση (sensitization)* όταν αναφέρεται στην ένωση Q .



Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατό να δημιουργηθεί μία διηγευμένη κατάσταση με έμμεσο τρόπο, όπως για παράδειγμα στις ολεφίνες όπου η διασυστημική διασταύρωση $S \rightarrow T$ είναι αμελητέα με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η απ' ευθείας δημιουργία αυτής της τριπλής κατάστασης παρά μόνο με τη βοήθεια ευαισθητοποίησης.

Η απόσβεση είναι χαρακτηριστική αντίδραση για κάθε διηγευμένη κατάσταση. Η ένωση Q που δέχεται την ενέργεια ονομάζεται *αποσβέστης*. Απαραίτητη προϋπόθεση της απόσβεσης είναι η ύπαρξη στην ένωση Q δονητικής στάθμης διηγευμένης κατάστασης με ενέργεια ίση με αυτή της κατάστασης που πρόκειται να αποσβεστεί. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η απόσβεση της τριπλής T_1 της βενζοφαινόνης από το ναφθαλίνο, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.3.





Σχήμα 2.1.3

2.1.3 Κβαντική απόδοση. Όπως φαίνεται λοιπόν, ένα σύνολο διηγερμένων μορίων μίας ένωσης μπορεί να ακολουθήσει διάφορους τρόπους αποδιέγερσης. Το ποσοστό κατά το οποίο λαμβάνει χώρα κάθε διεργασία αποδιέγερσης εκφράζεται με τη κβαντική ή φωτονιακή απόδοση Φ_x (quantum yield) της συγκεκριμένης διεργασίας. Το σύνολο των επιμέρους κβαντικών αποδόσεων πρέπει να είναι ίσο με τη μονάδα.

$$\Phi_x = \frac{\text{αριθμός μορίων που υφίστανται την μεταβολή (X)}}{\text{ολικός αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν}} \quad (2.4)$$

Ο αριθμός των μορίων που υφίστανται μεταβολή μπορεί να μετρηθεί με κάποια αναλυτική μέθοδο (φασματοφωτομετρία, αέριο χρωματογραφία) ενώ ο αριθμός των φωτονίων που απορροφήθηκαν, με κάποιο ακτινόμετρο που είτε θα είναι ένα χημικό σύστημα είτε ένα κατάλληλο ηλεκτρονικό όργανο. Η κβαντική απόδοση σε μία απλή φωτοχημική διεργασία μπορεί να πάρει τιμές από 0 μέχρι 1 (αλυσσωτές αντιδράσεις έχουν $\Phi \gg 1$).



2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

2.2.1 Διαμοριακή μεταφορά ενέργειας.^{14,17γ} Υπάρχουν τρεις βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας από ένα μόριο δότη (D*) σε ένα μόριο δέκτη (A).

α) Μηχανισμός ανταλλαγής. Ο μηχανισμός ανταλλαγής (exchange mechanism) προϋποθέτει μοριακή σύγκρουση έτσι ώστε τα ηλεκτρονιακά νέφη του δότη και του δέκτη να επικαλυφθούν και το διηγεμένο ηλεκτρόνιο να μεταφερθεί στο μόριο του δέκτη ακολουθώντας τον κανόνα επιλογής του Wigner (μεταφορά ηλεκτρονίου με διατήρηση πολλαπλότητας). Αυτό που συμβαίνει είναι ταυτόχρονη ή και σε δύο στάδια ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Το ενδιάμεσο σύμπλοκο που σχηματίζεται, ονομάζεται διηγεμένο σύμπλοκο exciplex (excited complex).

Η ταχύτητα μεταφοράς ενέργειας με αυτό το μηχανισμό δίνεται από την ακόλουθη σχέση (Dexter theory)

$$k_{\text{exchange}} = k \times J \times \exp.(-2R/L) \quad (2.5)$$

όπου

- k** σταθερά αλληλεπίδρασης των τροχιακών,
- j** ολοκλήρωμα της επικάλυψης των φασμάτων εκπομπής και απορρόφησης του δότη και δέκτη αντίστοιχα
- R** απόσταση μεταξύ δότη και δέκτη
- L** ακτίνα Van der Waals

Η ταχύτητα k_{exchange} παίρνει τιμές 10^{13} s^{-1} όταν τα μόρια είναι σε επαφή, 10^9 s^{-1} όταν το R είναι 5\AA και 10^4 s^{-1} για απόσταση $R = 10\text{\AA}$. Ο μηχανισμός ανταλλαγής είναι υπολογίσιμος για αποστάσεις μικρότερες των 10\AA .

β) Μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας με συντονισμό. Ένα διηγεμένο μόριο λόγω της κίνησης του διηγεμένου ηλεκτρονίου του, δημιουργεί γύρω του ηλεκτρικό πεδίο ανάλογο με αυτό που δημιουργεί ένα ταλαντούμενο



δίπολο. Το πεδίο αυτό ασκεί στα ηλεκτρόνια γειτονικών μορίων ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb. Η αλληλεπίδραση μέσω αυτών των ηλεκτροστατικών δυνάμεων είναι υπεύθυνη για τη διέγερση ενός γειτονικού μορίου.

Ο μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας με συντονισμό συμβαίνει όταν το φάσμα απορρόφησης του δέκτη επικαλύπτεται με το φάσμα εκπομπής του δότη και επιπλέον όταν $\Delta E(D^*-D) = \Delta E(A-A^*)$ για να είναι έτσι δυνατός ο συντονισμός. Η ταχύτητα μεταφοράς ενέργειας (k_{RET}) με το μηχανισμό αυτό δίνεται από την παρακάτω σχέση (Förster theory)

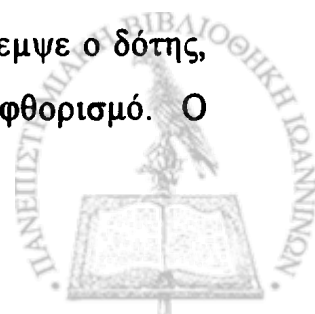
$$k_{RET} = k \frac{\kappa^2 k_D^0}{R^6} J_{(\epsilon_A)} \quad (2.6)$$

όπου

- k σταθερά που εξαρτάται από τις συνθήκες του πειράματος μέτρησης της ταχύτητας
- κ σταθερά που εξαρτάται από τη διευθέτηση των διπόλων στο χώρο (για τυχαία διευθέτηση $\kappa^2 = 2/3$)
- k_D^0 η σταθερά ταχύτητας εκπομπής της κατάστασης D^*
- R η απόσταση μεταξύ των A και D και
- J το ολοκλήρωμα που εξαρτάται από την επικάλυψη των φασμάτων εκπομπής του D^* και απορρόφησης του A και από το συντελεστή μοριακής απορρόφησης ϵ του A .

Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης διπόλων είναι υπολογίσιμος για μοριακές αποστάσεις μέχρι και 30\AA . Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα του μηχανισμού αυτού είναι η μεταφορά ενέργειας μεταξύ μορίων χλωροφύλλης στα φωτοσυνθετικά κέντρα.

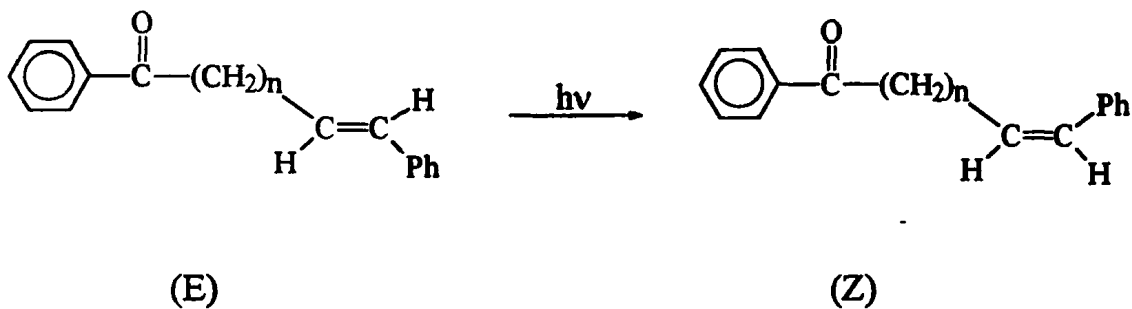
γ) Μηχανισμός με εκπομπή-απορρόφηση ενέργειας. Η διέγερση του δέκτη γίνεται χάρη στην απορρόφηση της ακτινοβολίας που εξέπεμψε ο δότης, κατά την αποδιέγερση του τελευταίου με φωσφορισμό ή φθορισμό. Ο



μηχανισμός αυτός θεωρείται μικρής σημασίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εκπομπή ακτινοβολίας από τον ήλιο και η απορρόφησή της από τη γη.

2.2.2 Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας.¹⁸ Η ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας έχει ιδιαίτερη σημασία λόγω του σημαντικού ρόλου του φαινομένου σε πολυχρωμοφορικά συστήματα που απαντώνται στη φύση και χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία.^{8,9} Προϋποθέτει την ύπαρξη μίας χρωμοφόρου ομάδας η οποία απορροφά την ακτινοβολία διεγερόμενη (αντέννα) και μίας δεύτερης που δεν απορροφά άμεσα ακτινοβολία αλλά δέχεται την ενέργεια από την αντέννα με ενδομοριακή διαδικασία. Ουσιαστικά έχουμε να κάνουμε με ενδομοριακή ευαισθητοποίηση ενός χρωμοφόρου.

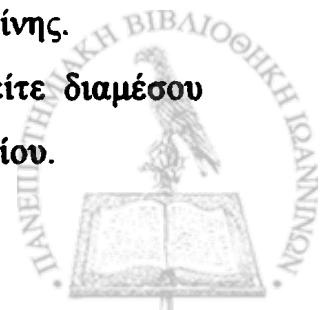
Το ρόλο του δέκτη μπορεί να παίζει οποιαδήποτε ομάδα ή δεσμός στο μόριο που δεν συνδέεται συζυγιακά με το χρωμοφόρο που διεγείρεται. Ένα κλασσικό παράδειγμα είναι η ισομερίωση ενός αλκενίου που ο διπλός δεσμός ενεργοποιείται από μία καρβονυλομάδα.¹⁹



Αντίδραση 2.2.1

Το *E* ισομερές με ακτινοβολία σε $\lambda > 280$ nm, όπου απορροφά μόνο η κετόνη, μετατρέπεται σε μίγμα και των δύο ισομερών μορφών *E* και *Z*. Αυτό που συμβαίνει είναι ενεργοποίηση της τριπλής κατάστασης της ολεφίνης μέσω ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας, που προέρχεται από την καρβονυλομάδα. Η τριπλή κατάσταση είναι υπεύθυνη για την ισομερίωση της ολεφίνης.

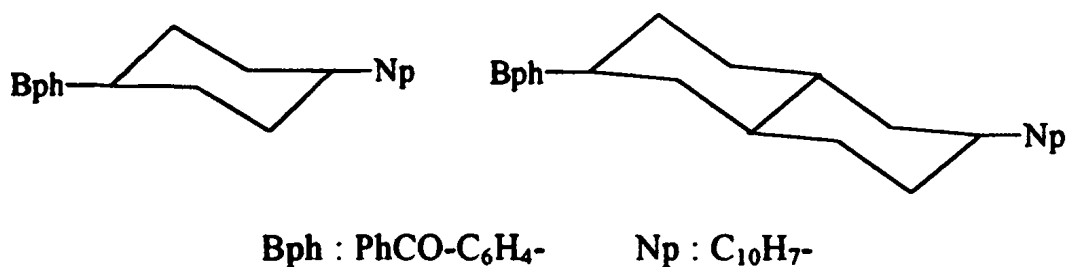
Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας μπορούμε να έχουμε είτε διαμέσου αλληλεπιδράσεων στο χώρο, είτε διαμέσου των σ δεσμών του μορίου.



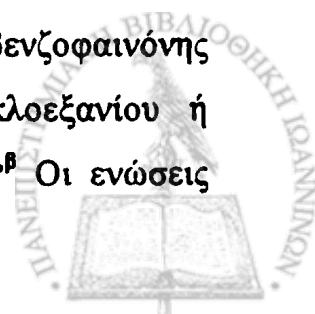
α) Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας μέσω χώρου (*through space interaction*). Η μεταφορά ενέργειας μεταξύ δύο χρωμοφώρων ενός μορίου μπορεί να γίνει μέσω των μηχανισμών που αναφέρθηκαν στη διαμοριακή μεταφορά, το μηχανισμό αλληλεπίδρασης διπόλων και το μηχανισμό ανταλλαγής. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι το διχρωμοφορικό σύστημα που αποτελείται από βενζοϋλομάδα και στυρόλιο.^{20α} Ακτινοβόληση της ένωσης με μήκος κύματος 365 nm, στο οποίο η ομάδα του στυρολίου δεν απορροφά καθόλου, έχει ως αποτέλεσμα την *trans* → *cis* ισομερίωση του αλκενίου.

Το φαινόμενο είναι συνέπεια της ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές εργασίες για αυτό το είδος μεταφοράς ενέργειας.²⁰

β) Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας μέσω των σ δεσμών (*through bond interaction*). Η μεταφορά ενέργειας μεταξύ δύο τριπλών καταστάσεων δεν ευνοείται με μηχανισμό αλληλεπίδρασης διπόλων, λόγω του πολύ μικρού συντελεστή ϵ της τριπλής κατάστασης του δέκτη. Επίσης ο μηχανισμός ανταλλαγής δικαιολογεί μεταφορά ενέργειας μέχρι και 10Å. Ωστόσο υπάρχουν παραδείγματα μεταφοράς ενέργειας όπου τα δύο χρωμοφόρα συστήματα βρίσκονται σε απόσταση πολύ μεγαλύτερη από 10Å. Η ανάγκη ερμηνείας τέτοιου είδους μεταφοράς ενέργειας είχε σαν αποτέλεσμα την αναγνώριση ενός ακόμη μηχανισμού, που φαίνεται ότι τον κύριο ρόλο παίζουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σ δεσμών που χωρίζουν τα δύο χρωμοφόρα.²¹

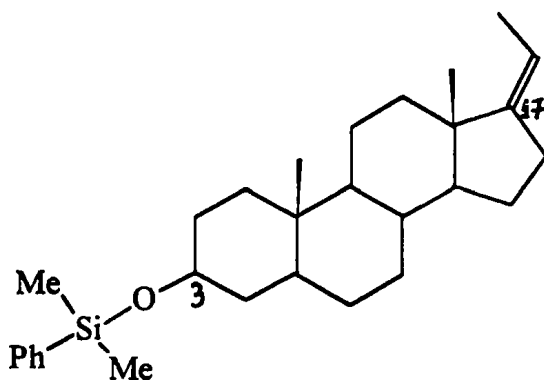


Ενδεικτικό παράδειγμα είναι το διχρωμοφορικό σύστημα βενζοφαινόνης -ναφθαλινίου τα οποία ενώνονται με γέφυρα (*spacer*) κυκλοεξανίου ή δεκαλίνης, δηλαδή μία γέφυρα που είναι σχετικώς άκαμπτη.^{21α,β} Οι ενώσεις



ακτινοβολούνται με laser 337 nm, μήκος κύματος στο οποίο απορροφά μόνο η βενζοφαινόνη. Διεγείροντας λοιπόν το χρωμοφόρο παράγεται η τριπλή κατάσταση αυτού. Λόγω της ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας, αυτό που προκύπτει είναι η τριπλή κατάσταση του άλλου χρωμοφόρου. Με την τεχνική της παλμικής φωτόλυσης laser (Παράγ. 2.3, σελ. 21) μετρείται η ταχύτητα μείωσης της τριπλής της βενζοφαινόνης ή η αύξηση της τριπλής του ναφθαλινίου.

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η μεταφορά ενέργειας μεταξύ χρωμοφόρων που χωρίζονται με άκαμπτο σκελετό ατόμων C (στεροειδούς τύπου), ώστε να είναι αδύνατη η προσέγγιση των τροχιακών τους και να είναι έτσι μετρήσιμη η απόσταση των αλληλεπιδρώντων χρωμοφόρων. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η φωτοχημεία του παρακάτω στεροειδούς.²¹⁵



Η ακτινοβολήση με $\lambda = 266$ nm έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση της διμεθυλοφαινυλοσιλυλόξυ-ομάδας (στην τριπλή κατάσταση), ομάδα η οποία παίζει το ρόλο 'αντένας'. Η ενέργεια μεταφέρεται από την ομάδα-δότη του C₃ στον ολεφινικό δέκτη του C₁₇. Το αποτέλεσμα αυτής της μεταφοράς είναι η ισομερείωση Z' → E της ολεφίνης. Η κβαντική απόδοση της ισομερείωσης είναι $\Phi_{Z \rightarrow E} = 0.037$. Το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων μέσω δεσμών είναι αντιστρόφως ανάλογο με τον αριθμό των δεσμών που μεσολαβούν.



2.3 ΠΑΛΜΙΚΗ ΦΩΤΟΛΥΣΗ LASER - ΠΑΛΜΙΚΗ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗ

Η κλασική ηλεκτρονική φασματοσκοπία είναι μια πολύτιμη τεχνική, απαραίτητη για τον φωτοχημικό και με ευρύτατο πεδίο εφαρμογής. Έχει επιτρέψει την παρατήρηση φαινομένων που ανάγονται κατευθείαν στη συγκρότηση των μορίων και στη φύση των δεσμών που δημιουργούν τη στοιχειώδη αυτή υπερατομική δομή. Παραπέρα έχει δώσει τη δυνατότητα να διερευνηθούν οι αλληλεπιδράσεις των μορίων με το περιβάλλον τους. Ακόμα έχει ταιριάζει τη θεωρητική γνώση με τη πειραματική παρατήρηση δίνοντας επιπλέον ώθηση σε αμφότερες τις έννοιες.

Τα φαινόμενα που μελετώνται στη φωτοχημεία λαμβάνουν χώρα ταχύτατα, σε χρόνους χιλιάδες ή εκατομμύρια φορές μικρότερους από το χρόνο που απαιτείται για τη λήψη ενός φάσματος απορρόφησης. Με τη χρησιμοποίηση 'έξυπνων' πειραματικών τεχνικών, δηλαδή με την ανάπτυξη υπερταχέων φασματοσκοπικών μεθόδων με χρονική ανάλυση μέχρι και fs, έγινε εφικτή η απευθείας παρατήρηση των βραχύβιων ενδιαμέσων που ενδιαφέρουν τους φωτοχημικούς.

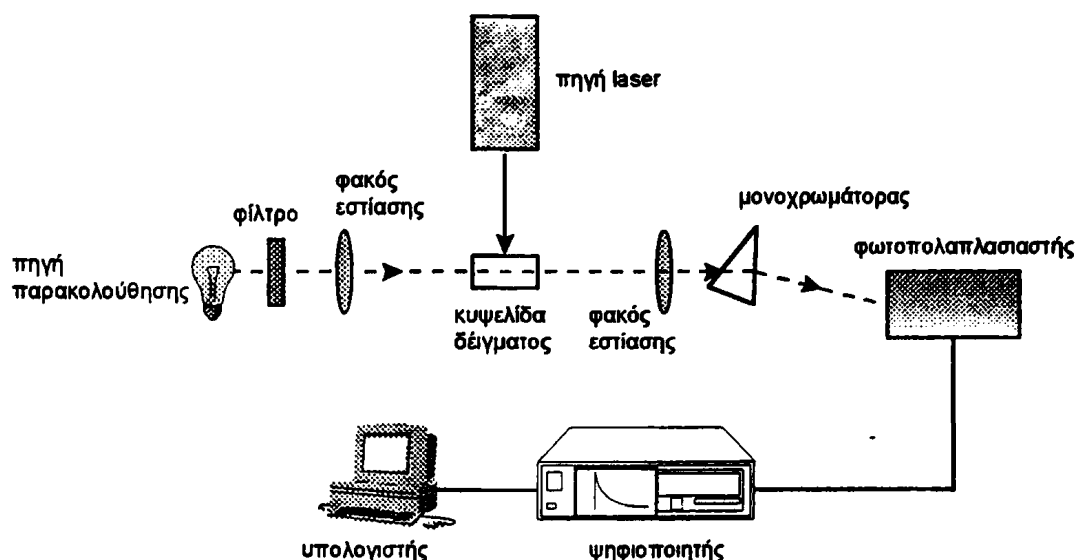
2.3.1 Παλμική φωτόλυση.^{17,22,23,24} Η παλμική φωτόλυση είναι μια τεχνική που αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '40²⁵ και συνίσταται στη λήψη του φάσματος εκπομπής ή απορρόφησης των βραχύβιων ενδιαμέσων που προκύπτουν μετά την ακτινοβόληση του δείγματος με έναν ισχυρό παλμό φωτεινής ενέργειας μικρής χρονικής διάρκειας. Η μεταβολή του σήματος καταγράφεται δίνοντας έτσι και την χρονική διάσταση στην κλασική ηλεκτρονική φασματοσκοπία. Μία σημαντική απαίτηση της τεχνικής είναι ότι η πηγή ακτινοβολίας πρέπει να παράγει παλμούς χρονικής διάρκειας αρκετά μικρότερης από αυτή που έχει το προς εξέταση φαινόμενο.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν λυχνίες με εύρος παλμού της τάξης των 2-3 ns και αργότερα της περιοχής των μs (10^{-6} s). Η μεγάλη πρόοδος όμως ήρθε με την εισαγωγή παλμικών laser στα τέλη της δεκαετίας του '60.²⁶ Το εύρος του παλμού



κατέβηκε στην περιοχή των ns (10^{-9} s) ενώ η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική επιτρέποντας τη διέγερση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Αργότερα η πρόοδος στην τεχνολογία των πηγών laser έβαλε την παλμική φωτόλυση laser στην περιοχή των ps (10^{-12} s) και των fs (10^{-15} s) δίνοντας τη δυνατότητα παρατήρησης της μεταβατικής κατάστασης και της διαδικασίας διάσπασης του χημικού δεσμού!²⁷

Περιγραφή της συσκευής. Τα βασικά τμήματα που αποτελούν μία τυπική συσκευή παλμικής φωτόλυσης laser απεικονίζονται στο Σχήμα 2.3.1. Περιλαμβάνουν την πηγή laser, την κυψελίδα του δείγματος, τη πηγή παρακολούθησης, τους φακούς και τα φίλτρα, το σύστημα ανίχνευσης (μονοχρωμάτορας-φωτοπολλαπλασιαστής), τον ψηφιοποιητή και τον υπολογιστή καταγραφέα.



Σχήμα 2.3.1

Πηγή ακτινοβολίας laser. Η πηγή της ακτινοβολίας διέγερσης εκπέμπει μονοχρωματικούς παλμούς μικρής διάρκειας και με ενέργεια στην περιοχή των nj . Η ισχυρή ένταση είναι απαραίτητη για να παράγεται στιγμιαία μεγάλη συγκέντρωση ενδιάμεσου προϊόντος και η μικρή διάρκεια βοηθάει ώστε να μη δημιουργούνται προβλήματα από την επίδραση της ισχυρής ακτινοβολίας στα δραστικά ενδιάμεσα που δημιουργούνται πρωτογενώς.



Κυψελίδα δείγματος. Η κυψελίδα μέσα στην οποία ακτινοβολείται το δείγμα κατασκευάζεται από χαλαζία υψηλής ποιότητας. Η ύπαρξη ελαττωμάτων στην επιφάνειά της δημιουργεί προβλήματα στην ποιότητα του φάσματος λόγω σκέδασης του φωτός.

Πηγή παρακολούθησης. Η φωτεινή πηγή που καταγράφει τη μεταβολή είναι συνήθως μια λυχνία Xe-Hg (xenon arc lamp) με ισχύ 150-1000 W. Οι μικρότερες από αυτές λειτουργούν με παλμική ενίσχυση, δηλαδή η έντασή τους αυξάνει κατά 20 με 100 φορές για μερικά ms οπότε και λαμβάνει χώρα η μέτρηση. Συνήθως μεταξύ της πηγής παρακολούθησης και της κυψελίδας με το δείγμα παρεμβάλλεται φωτοφράκτης (shutter) που ελευθερώνει την φωτεινή ακτινοβολία μόνο κατά τη διάρκεια της μέτρησης ώστε να αποφευχθεί η φωτόλυση του δείγματος από την πηγή παρακολούθησης.

Σύστημα ανίχνευσης. Το σήμα σε μία συσκευή παλμικής φωτόλυσης laser συλλαμβάνεται από ένα σύστημα μονοχρωμάτορα-φωτοπολλαπλασιαστή. Ο μονοχρωμάτορας αναλύει τη φωτεινή δέσμη που έχει διέλθει από την κυψελίδα και στέλνει ένα επιλεγμένο μήκος κύματος στον φωτοπολλαπλασιαστή που ενισχύει το σήμα και το μετατρέπει σε ηλεκτρικό. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ως ανιχνευτές οπτικοί πολυκαναλικοί αναλυτές (optical multichannel analyzers). Αυτοί έχουν έναν αριθμό ανεξάρτητων ανιχνευτών σε διάφορα μήκη κύματος και συλλαμβάνουν με έναν μόνο παλμό του laser όλο το φάσμα που μελετάται σε ένα όμως χρονικό παράθυρο. Αντίθετα ο συνδυασμός μονοχρωμάτορα-φωτοπολ/αστή απαιτεί την μετακίνηση του μονοχρωμάτορα σε διαφορετικά μήκη κύματος και τη σύνθεση του φάσματος από τα σήματα που προκύπτουν για κάθε μήκος κύματος.

Ψηφιοποιητής. Ο ψηφιοποιητής και η πηγή laser είναι δύο σημαντικά τμήματα μιας συσκευής παλμικής φωτόλυσης laser. Η αποστολή του είναι η μετατροπή του ηλεκτρικού αναλογικού σήματος σε ψηφιακό. Η ποιότητα του ψηφιοποιητή έχει μεγάλη επίδραση στην ποιότητα της μέτρησης.

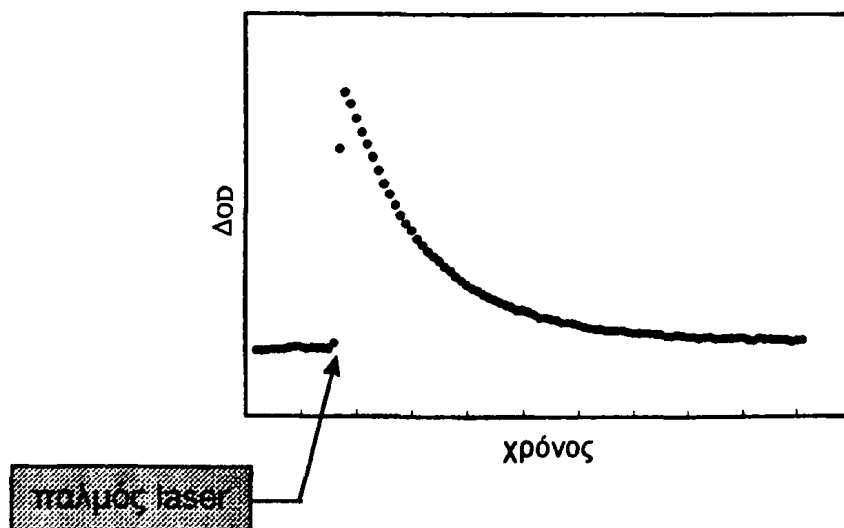
Υπολογιστής καταγραφέας. Η πρόοδος των τελευταίων δεκαετιών πάνω στην ηλεκτρονική έχει σαν αποτέλεσμα οι απαιτήσεις υπολογιστικής ισχύος για



την καταγραφή και επεξεργασία ενός φάσματος να ικανοποιούνται και από τυπικούς προσωπικούς υπολογιστές. Το καθοριστικό στον τομέα καταγραφής και επεξεργασίας είναι το λογισμικό που χρησιμοποιείται για αυτό το σκοπό.

Περιγραφή της τεχνικής. Το δείγμα τοποθετείται στην κυψελίδα και συνδέεται με σύστημα συνεχούς ροής (~2 ml/min) για την εξασφάλιση ότι κάθε παλμός laser διεγείρει μια φρέσκια ποσότητα διαλύματος. Ο φωτοφράκτης ανοίγει για όσο διαρκεί η μέτρηση και η δέσμη από την πηγή παρακολούθησης εστιασμένη από τους φακούς, οδηγείται στο δείγμα και από εκεί στον μονοχρωμάτορα. Στη συνέχεια η πηγή laser εκπέμπει τον παλμό (προσπίπτει στο δείγμα συνήθως σε γωνία 90° ως προς τη δέσμη παρακολούθησης) που διεγείρει μόρια του δείγματος. Το αποτέλεσμα είναι να απορροφηθεί μέρος της δέσμης παρακολούθησης και να καταγραφεί μια μεταβολή που παρακολουθείται στην εξέλιξη της με το χρόνο από το σύστημα ανίχνευσης. Ακολούθως ο μονοχρωμάτορας οδηγείται σε άλλο μήκος κύματος όπου καταγράφει ξανά την μεταβολή της απορρόφησης με το χρόνο.

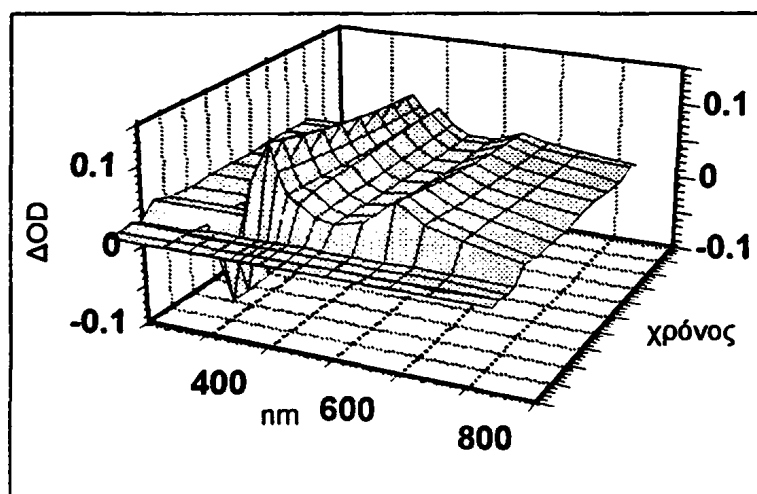
Η σύνθεση των 'βημάτων' του μονοχρωμάτορα για την περιοχή που μας ενδιαφέρει δίνει το φάσμα του βραχύβιου ενδιαμέσου που μελετάται, ενώ κάθε ξεχωριστό 'βήμα' αποτυπώνει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του ενδιαμέσου με το χρόνο, δηλαδή απευθείας την κινητική εξέλιξη του φαινομένου (βλέπε Σχήμα 2.3.2).



Σχήμα 2.3.2



Στο ψηφιοποιημένο σήμα παλμικής φωτόλυσης laser του Σχήματος 2.3.2 φαίνεται καθαρά η περίοδος πριν τον παλμό (αριστερά) και αμέσως μετά τον παλμό η εμφάνιση του βραχύβιου ενδιαμέσου του οποίου η συγκέντρωση συνεχώς μειώνεται. Στο τέλος του σήματος η απορρόφηση είναι σχεδόν όση και πριν τον παλμό και το φαινόμενο έχει ολοκληρωθεί. Ο κατακόρυφος άξονας είναι ΔOD δηλαδή μεταβολή της οπτικής πυκνότητας πριν και μετά τον παλμό. Η οπτική πυκνότητα προκύπτει από τη διαίρεση της απορρόφησης με το μήκος της κυελίδας σε εκατοστά δηλαδή εκφράζει την απορρόφηση ανά εκατοστό.



Σχήμα 2.3.3

Στο Σχήμα 2.3.3 παρουσιάζεται σε τρισδιάστατη απεικόνιση το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser. Συνήθως, αντί της εντυπωσιακής αλλά λιγότερο εύχρηστης μορφής του Σχήματος 2.3.3, χρησιμοποιούνται διδιάστατες παραστάσεις όπως του Σχήματος 3.2.2 (σελ. 72), στις οποίες απεικονίζεται η χρονική εξέλιξη της απορρόφησης σε όλη τη μάντα του φάσματος.

2.3.2 Μέτρηση της φωτονιακής (κβαντικής) απόδοσης.^{24a} Η φωτονιακή απόδοση μιας αντίδρασης είναι ο λόγος του συνόλου των moles του προϊόντος που σχηματίζεται προς το σύνολο των moles των φωτονίων που απορρόφησε η αρχική ένωση. Για μια ένωση X με άγνωστη φωτονιακή απόδοση θα είναι:



$$\Phi_x = C_x / I_{abs} \quad (2.7)$$

Η συγκέντρωση (C_x) του προϊόντος υπολογίζεται από το νόμο του Lambert-Beer (Σχέση 2.2, σελ. 10). Τα φωτόνια που απορροφώνται I_{abs} μπορούν να υπολογιστούν από την απορρόφηση της αρχικής ένωσης $A_{αρχ}$ στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ($A_{αρχ} = \log(I_0/I)$, όπου I_0 τα φωτόνια που προσπίπτουν στην κυψελίδα και I τα φωτόνια που διέρχονται). Ο άμεσος υπολογισμός της συγκέντρωσης των φωτονίων είναι μία επίπονη εργασία που απαιτεί ειδικό εξοπλισμό. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιείται η μέθοδος μέτρησης των φωτονίων με ακτινόμετρο, δηλαδή η σύγκριση της αντίδρασης της ένωσης X με μια αντίδραση γνωστής φωτονιακής απόδοσης.

Το διάλυμα του ακτινομέτρου πρέπει να έχει την ίδια οπτική πυκνότητα με το διάλυμα της ένωσης που εξετάζεται ώστε να είναι ίση η ακτινοβολία που απορροφούν. Ένα παράδειγμα ακτινομέτρου το οποίο θα αναφερθεί στη συνέχεια είναι ο φωτοϊονισμός του ιωδιούχου καλίου KI. Το υδατικό διάλυμα KI ακτινοβολούμενο ιονίζεται, ελευθερώνοντας ένα ηλεκτρόνιο που ενυδατώνεται. Το ενδιαμέσο απορροφά σε ένα ευρύ φάσμα και στα 650 nm έχει συντελεστή μοριακής απορρόφησης $\epsilon(e^-_{aq}) = 1,64 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.^{24β}

Έτσι λοιπόν η φωτονιακή απόδοση μίας αντίδρασης υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο :

$$\Phi_x = \frac{C_x}{I_{abs}} = \frac{OD_x}{I_{abs} \cdot \epsilon_x} \quad (2.8)$$

όπου $C_x = OD_x/\epsilon_x$ η συγκέντρωση του προϊόντος της αντίδρασης όπως δίνεται από το νόμο του Lambert-Beer και I_{abs} η συγκέντρωση των φωτονίων που απορροφήθηκαν. Αν σαν ακτινόμετρο ληφθεί ο φωτοϊονισμός του KI σε υδατικό διάλυμα θα ισχύει επίσης



$$\Phi_{e^-} = \frac{C_{e^-}}{I_{abs}} = \frac{OD_{e^-}}{I_{abs} \cdot \epsilon_{e^-}} \quad (2.9)$$

όπου C_{e^-} η συγκέντρωση του e^- που παράγεται κατά την ακτινοβόληση. Αν το πείραμα του ακτινόμετρου έχει γίνει με παρόμοιες συνθήκες με το πείραμα της ένωσης X τότε θα έχει απορροφηθεί ίσος αριθμός φωτονίων. Έτσι με διαίρεση κατά μέλη των (2.8) και (2.9) απαλείφεται η ποσότητα I_{abs} και προκύπτει :

$$\Phi_X = \frac{OD_X \cdot \epsilon_{e^-}}{OD_{e^-} \cdot \epsilon_X} \cdot \Phi_{e^-} \quad (2.10)$$

Σε μια παραλλαγή της κλασικής μεθόδου αποδεικνύεται ότι οι OD_X και OD_{e^-} μπορούν να αντικατασταθούν για μεγαλύτερη ακρίβεια αντίστοιχα από τις κλίσεις (m) των ευθειών των συναρτήσεων $OD=f(\text{Dosis})$, όπου η δόση (dosis) είναι η ισχύς της ακτινοβολίας laser σε αυθαίρετες μονάδες. Οι μετρήσεις πρέπει να γίνονται ακριβώς κάτω από τις ίδιες συνθήκες και για το άγνωστο δείγμα και το ακτινόμετρο. Συγκεκριμένα πρέπει να έχουν την ίδια οπτική πυκνότητα στο μήκος κύματος της ακτινοβόλησης, την ίδια κυψελίδα και την ίδια περιοχή ισχύος της ακτινοβολίας laser. Έτσι η εξίσωση (2.10) γίνεται

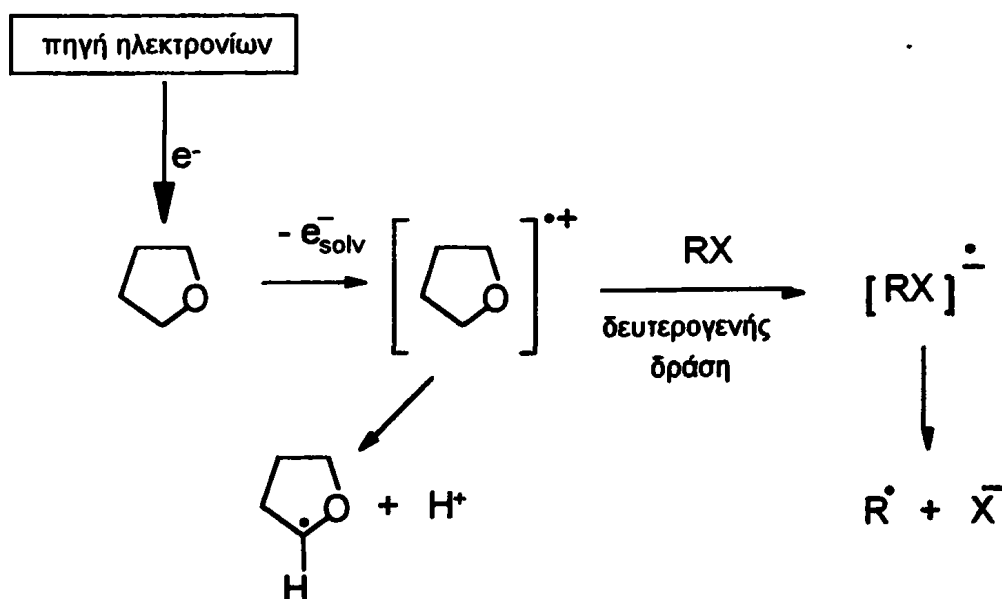
$$\Phi_X = \frac{m_X \cdot \epsilon_{e^-}}{m_{e^-} \cdot \epsilon_X} \cdot \Phi_{e^-} \quad (2.11)$$

Έτσι, υπολογίζοντας την κλίση m_X της μεταβολής του OD του προϊόντος με την αλλαγή της ισχύος του laser για την υπό εξέταση αντίδραση και για το δείγμα



αναφοράς (πχ. $KI\ m_{e-(aq)}$), υπολογίζεται η φωτονιακή απόδοση της υπό μελέτη αντίδρασης.

2.3.3 Παλμική ραδιόλυση (pulse radiolysis). Η παλμική ραδιόλυση είναι μια τεχνική που αναπτύχθηκε μια δεκαετία αργότερα²⁸ από ότι η παλμική φωτόλυση. Παρουσιάζει ομοιότητες με την παλμική φωτόλυση. Η διεγείρουσα δράση προέρχεται από μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και μικρής χρονικής διάρκειας. Η τελευταία προσπίπτει στο δείγμα προκαλώντας χημικές μεταβολές (κυρίως ιονισμό), των οποίων η χρονική εξέλιξη παρακολουθείται με φασματοσκοπικές μεθόδους. Η πηγή της δέσμης είναι συνήθως γραμμικοί επιταχυντές ή επιταχυντές Van der Graaff. Τα φυσικά μεγέθη που ενδιαφέρουν είναι: το πλάτος του παλμού (η διάρκειά του), η ενέργεια που έχουν τα ηλεκτρόνια (σε MeV), και η δόση δηλαδή η ποσότητα των ηλεκτρονίων που προσπίπτει ανά παλμό. Τα φαινόμενα που παρατηρούνται είναι πρωτογενή και δευτερογενή. Για παράδειγμα με την ακτινοβόληση ενός διαλύματος RX σε THF (Σχήμα 2.3.4), τα 'θερμά' ηλεκτρόνια αντιδρούν με τον διαλύτη αποσπώντας ένα ηλεκτρόνιο (πρωτογενής δράση).

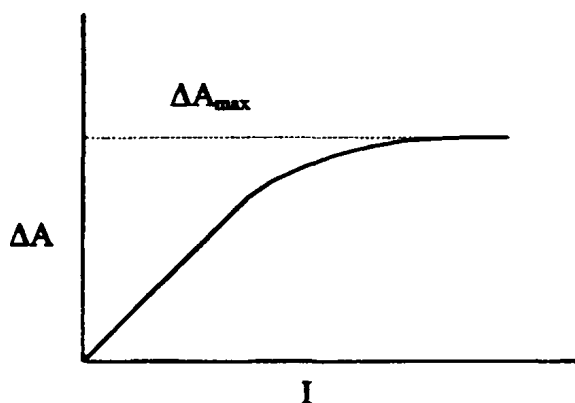


Σχήμα 2.3.4



Το ηλεκτρόνιο που προκύπτει κατά την πρωτογενή διεργασία δεν έχει μεγάλη κινητική ενέργεια, είναι 'ψυχρό', όμως είναι ισχυρό αναγωγικό μέσο και μπορεί να προκαλέσει δευτερογενή φαινόμενα όπως την παραγωγή μιας ρίζας.

2.3.4 Υπολογισμός του συντελεστή μοριακής απορρόφησης (ϵ) ενός ενδιάμεσου προϊόντος.^{23,24} Ο συντελεστής ϵ ενός δραστικού ενδιάμεσου είναι ένα από τα πιο σημαντικά μεγέθη, διότι δίνει τη δυνατότητα ποσοτικής αποτίμησης του μελετούμενου φαινομένου. Αν ληφθεί η απορρόφηση του ενδιάμεσου (ΔA) ως συνάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας (I), η σχέση που προκύπτει είναι για μικρές τιμές I , γραμμική. Μετά από μία συγκεκριμένη τιμή I επέρχεται κορεσμός. Η σχέση παύει να είναι γραμμική και τείνει σε μία σταθερή μέγιστη τιμή (plateau), την $(\Delta A)_{\max}$.



Θεωρείται λοιπόν ότι αυτή η μέγιστη τιμή απορρόφησης αντιστοιχεί σε πλήρη μετατροπή της αρχικής ένωσης στο ενδιάμεσο προϊόν. Δηλαδή ότι με αυτή την ένταση ακτινοβολίας τα φωτόνια που εκπέμπονται είναι υπεραρκετά ώστε να διεγείρουν το σύνολο των διαθέσιμων μορίων της αρχικής ένωσης. Κατά συνέπεια, η συγκέντρωση του ενδιάμεσου ($C_{\epsilon\delta}$) θα είναι ίση με αυτήν της αρχικής ένωσης. Εφαρμόζοντας το νόμο του Lambert-Beer για την απορρόφηση του ενδιάμεσου, υπολογίζεται ο συντελεστής ϵ από την παρακάτω εξίσωση

$$\epsilon_T = \frac{(\Delta A)_{\max}}{[C_{\epsilon\delta}] \cdot d} \quad (2.12)$$



όπου d το πάχος της κυψελίδας. Εξισώνοντας τις συγκεντρώσεις, η παραπάνω σχέση γίνεται

$$\varepsilon_T = \frac{(\Delta A)_{\max}}{[C_{\text{αρχ}}] \cdot d} \quad (2.13)$$

Έτσι με βάση τη μέγιστη τιμή απορρόφησης του ενδιάμεσου και τη συγκέντρωση της αρχικής ένωσης, υπολογίζεται ο συντελεστής ε . Αυτή η μέθοδος προσδιορισμού του ε είναι αρκετά ακριβής με την προϋπόθεση ότι, κατά τη χρονική στιγμή της μέτρησης της απορρόφησης στο διάλυμα υπάρχει μόνο το ενδιάμεσο προϊόν. Στην περίπτωση που υπάρχει παρεμβολή δεύτερου ενδιάμεσου, τότε μειώνεται αρκετά η ακρίβεια προσδιορισμού του συντελεστή μοριακής απορρόφησης.

2.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ESR²⁹

Η φασματοσκοπία ESR βασίζεται στην διέγερση μονήρων ηλεκτρονίων, που βρίσκονται εντός ομογενούς μαγνητικού πεδίου. Για το λόγο αυτό είναι πολύ χρήσιμη για πληροφορίες που αφορούν ελεύθερες οργανικές ρίζες. Το ηλεκτρόνιο είναι γνωστό ότι έχει αυτοστροφορμή (spin) $p_s = m_s \cdot h/2\pi$ με το m_s (κβαντικός αριθμός spin) να έχει τιμές $+1/2$ και $-1/2$. Η αυτοστροφορμή προσφέρει στο ηλεκτρόνιο μαγνητική ροπή της οποίας η συνιστώσα ως προς τον άξονα Z μ_e^Z , παίρνει δύο τιμές που αντιστοιχούν στις τιμές του κβαντικού αριθμού σύμφωνα με τη σχέση 2.14, όπου β_e η μαγνητόνη του Bohr ($e \cdot h/4\pi \cdot m \cdot c$) και g_e ένας καθαρός αριθμός που ονομάζεται παράγοντας Lande και εκφράζει τη σύζευξη μεταξύ spin και στροφορμής λόγω περιστροφής.

$$\mu_e^Z = m_s \cdot g_e \cdot \beta_e \quad (m_s = +1/2, -1/2) \quad (2.14)$$



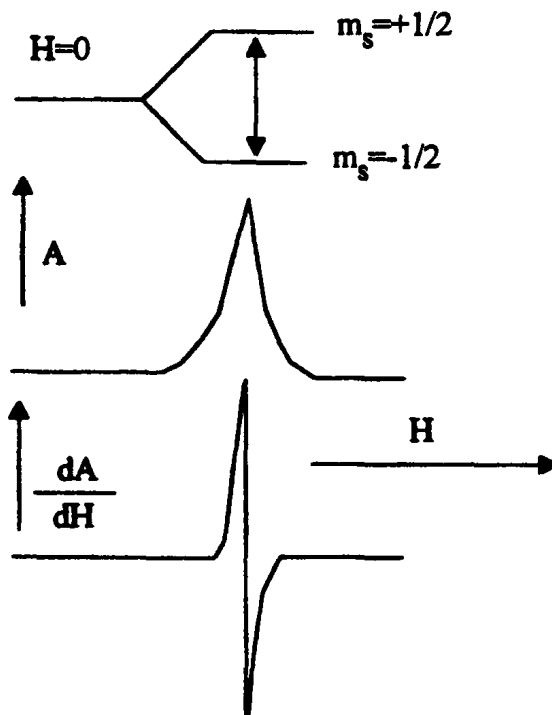
Παρουσία μαγνητικού πεδίου δημιουργούνται δύο ενεργειακά επίπεδα (φαινόμενο Zeeman) για τα ηλεκτρόνια που καθορίζονται από τον κβαντικό αριθμό m_s και την ένταση του πεδίου H .

$$E = \mu_e^Z \cdot H, \quad E_1 = -1/2 \cdot g_e \cdot \beta_e \cdot H, \quad E_2 = +1/2 \cdot g_e \cdot \beta_e \cdot H, \quad \Delta E = g_e \cdot \beta_e \cdot H$$

Όταν το σύστημα εκτεθεί σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με την κατάλληλη συχνότητα συντονισμού, λαμβάνουν χώρα μεταβάσεις από το ένα ενεργειακό επίπεδο στο άλλο και η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίση με την διαφορά ενέργειας των επιπέδων.

$$h\nu = g_e \cdot \beta_e \cdot H \quad (2.15)$$

Για να ισχύσει η σχέση συντονισμού (2.15) ειδικά στην φασματοσκοπία ESR μεταβάλλεται το πεδίο H διατηρώντας τη συχνότητα σταθερή.



Γενικά χρησιμοποιούνται μικροκύματα με συχνότητα ~9500 MHz, σε πεδίο ~3400 G όταν το g_e είναι περίπου 2. Το σήμα καταγράφεται σαν συνάρτηση της πρώτης παραγώγου της απορρόφησης ως προς την ένταση του πεδίου, dA/dH .

Η φασματοσκοπία ESR παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω της υπέρλεπτης υφής των φασματικών γραμμών. Η υπέρλεπτη υφή είναι αποτέλεσμα της σύζευξης του ηλεκτρονιακού spin με το spin γειτονικών πυρήνων. Η αυτοπεριστροφή του πρωτονίου δημιουργεί ασθενές μαγνητικό πεδίο το οποίο επιδρά στο ηλεκτρόνιο κυρίως. Το ολικό μαγνητικό πεδίο είναι τότε

$$H_{ολ} = H + \alpha \cdot m_I$$

όπου α : η σταθερά υπέρλεπτης σύζευξης (hyperfine coupling constant)

m_I : ο κβαντικός αριθμός στροφορμής του πρωτονίου ($m_I = +1/2, -1/2$)

Αντικαθιστώντας τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό, το ολικό πεδίο θα έχει δύο τιμές :

$$H_{ολ} = H + 1/2 \cdot \alpha \text{ για } m_I = +1/2$$

$$H_{ολ} = H - 1/2 \cdot \alpha \text{ για } m_I = -1/2$$

Τα μισά μόρια μιας ένωσης έχουν πρωτόνια με $m_I = +1/2$ και θα συντονίζονται με την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου όταν $h\nu = g_e \cdot \beta_e \cdot (H + 1/2\alpha)$ και τα άλλα μισά με $m_I = -1/2$ και θα συντονίζονται όταν $h\nu = g_e \cdot \beta_e \cdot (H - 1/2\alpha)$. Έτσι αντί μιας φασματικής γραμμής εμφανίζονται δύο, που θα διαχωρίζονται από μαγνητικό πεδίο μεγέθους α (σε Gauss) σε ίσες αποστάσεις από το κέντρο που είναι η αρχική συχνότητα συντονισμού. Έτσι μία φασματική γραμμή εμφανίζει πολλαπλότητα ανάλογη με τον αριθμό των πυρήνων που συζεύγνυνται με το ηλεκτρόνιο, που στις οργανικές ενώσεις είναι κυρίως πυρήνες $^1H(m_I = \pm 1/2)$, $^{14}N(m_I = \pm 1)$ και $^{13}C(m_I = \pm 1/2)$.



Τα φάσματα ESR χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανίχνευση ελευθέρων ριζών (μπορούν να ανιχνεύσουν μια ρίζα σε συγκέντρωση ακόμη και της τάξεως 10^{-9} M). Επίσης με βάση τις σταθερές σύζευξης a_H συχνά είναι δυνατή και η ταυτοποίηση μιας ρίζας με ανάλυση της δομής της.

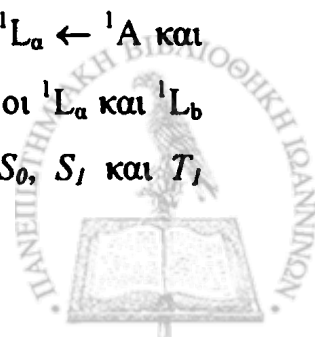
Η διαδικασία ανάλυσης του φάσματος ESR αποσκοπεί στον υπολογισμό των σταθερών σύζευξης κι έτσι ηλεκτρονικοί υπολογιστές με κατάλληλα προγράμματα προσομείωσης δίνουν σημαντικές βοήθειες. Όμως σε ασύμμετρα μόρια οργανικών ριζών, λόγω των πολλών μη ισοδύναμων πυρήνων, τα φάσματα ESR είναι εξαιρετικά πολύπλοκα και επομένως η ανάλυσή τους καθίσταται αδύνατη. Το πρόβλημα αυτό λύνεται με την εφαρμογή της φασματοσκοπίας διπλού συντονισμού (Electron Nuclear Double Resonance, ENDOR).³⁰

Κατά την τεχνική ENDOR το παραμαγνητικό δείγμα τοποθετείται εντός σταθερού μαγνητικού πεδίου H και ακτινοβολείται ταυτόχρονα με μία σταθερή συχνότητα μικροκυμάτων μεγάλης ισχύος και μία μεταβλητή ραδιοσυχνότητα επίσης μεγάλης ισχύος. Συνεπώς στον οριζόντιο άξονα ενός φάσματος ENDOR τοποθετούνται οι μεταβολές της ραδιοσυχνότητας. Οι φασματικές γραμμές οφείλονται στις μεταβάσεις του πυρηνικού spin, που ακολουθούν τους κανόνες επιλογής $\Delta m_s = 0$ και $\Delta m_l = \pm 1$.

Γενικά το φάσμα ENDOR είναι πολύ πιο απλό από το αντίστοιχο ESR φάσμα. Σε κάθε ομάδα ισοδύναμων πυρήνων, που αλληλεπιδρούν με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, αντιστοιχεί μόνο ένα ζεύγος φασματικών γραμμών που απέχουν μεταξύ τους κατά a (σταθερά σύζευξης) ανεξάρτητα από το συνολικό αριθμό των ατόμων του παραμαγνητικού μορίου.

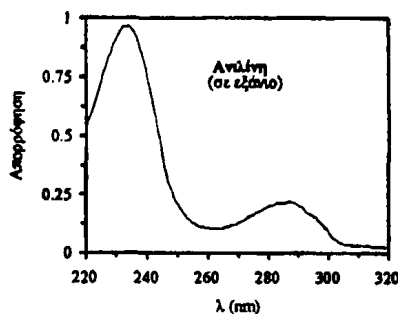
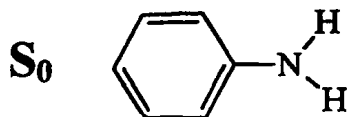
2.5 ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΙΛΙΝΗΣ


2.5.1. Φωτοφυσικές διαδικασίες.³¹ Το φάσμα της ανιλίνης στην αέρια φάση δείχνει δύο απορροφήσεις, που αντιστοιχούν στις μεταβάσεις ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ και ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$.^{31a} Η ενεργειακή στάθμη 1A είναι η βασική κατάσταση S_0 , οι 1L_a και 1L_b αντιστοιχούν στις S_2 και S_1 αντίστοιχα. Οι ενεργειακές στάθμες S_0 , S_1 και T_1



περιγράφονται παρακάτω ως προς τη δομή τους και τις διάφορες φωτοφυσικές παραμέτρους.

Σχηματική περιγραφή δομικών και φωτοφυσικών παραμέτρων της ανιλίνης



Διεδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων του  και HNH (μοίρες) : 38^γ , 45^δ

$$\mu (D) : 1.53^\epsilon, 1.627^{\sigma\tau}$$

$$E_s = 398 \text{ kJ/mol}^\alpha, \Phi_F = 0.17^{155}, \Phi_{isc} = 0.68^{31\delta}, 0.9^{155}$$

$$\Phi_{ic} = 0.08^{31\delta}, \tau_F = 4.3 \text{ ns}^{31\delta}$$



Διεδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων του  και HNH (μοίρες) : 20^γ

$$\mu (D) : 3.654^{\sigma\tau}, 2.801^\zeta, 2.45^\eta$$

$$E_T = 297 \text{ kJ/mol}^\beta, \tau_{Ph} = 810 \text{ ns}^{155}$$

$$\Phi_{Ph} = 0.85 \text{ (σε EPA, 77 K)}^{155}$$



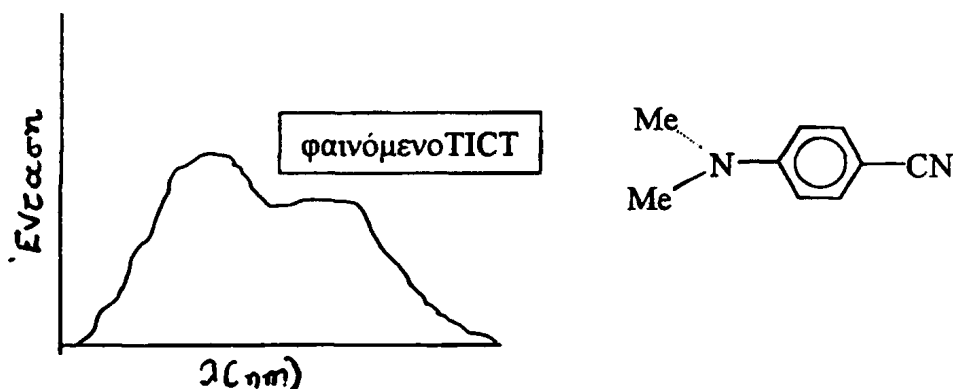
Διεδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων του  και HNH (μοίρες) : 35^θ

$$\mu (D) : 2.1^\theta$$

- α . American Petroleum Institute Project-44, *Selected Ultraviolet Spectral Data*. Thermodynamics Research Center Hydrocarbon Project, College Station, TX, 1945-1982, Vol. I-IV.
 β . E. C. Lim, S. K. Chakrabarti, *Chem. Phys. Lett.*, 1967, 1, 28.
 γ . W. E. Sinclair, D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 7942.
 δ . D. B. Adams, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1987, 247.
 ϵ . D. G. Lister, J. K. Tyler, J. H. Hog, N. W. Larsen, *J. Mol. Struct.*, 1974, 23, 253.
 σ . S. Tobita, K. Ida, S. Shiobara, *Res. Chem. Intermed.*, 2001, 27, 205.
 ζ . T. M. Korter, D. R. Borst, C. J. Butler, D. W. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 96.
 η . J. R. Lombardi, *Chem. Phys.*, 1978, 28, 41.
 θ . H. Shimamori, A. Sato, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 13481.



Όταν διεγείρεται το μόριο της ανιλίνης στις ενεργειακές στάθμες 1L_a ή 1L_b , παρατηρείται εκπομπή ενέργειας ως φθορισμός, που είναι μετρήσιμο μέγεθος σε θερμοκρασία δωματίου. Να σημειωθεί ότι στους 77 K (σε υαλώδεις μήτρες) παρατηρείται, επιπλέον, εκπομπή φωσφορισμού, το φάσμα του οποίου δεν αναλύεται εύκολα. Σε υαλώδη μέσα, ο χρόνος ζωής (τ_{ph}) του φωσφορισμού της ανιλίνης έχει βρεθεί να κυμαίνεται στην τάξη των δευτερολέπτων.



Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι ανιλίνες με υποκαταστάτες δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων στην *para*- θέση, παρουσιάζουν σε πολικούς διαλύτες διπλό φθορισμό. Έτσι σε μη πολικό διαλύτη (μεθυλοκυκλοεξάνιο) οι N,N-διάλκυλο-*para*-(κυανο) ανιλίνες εμφανίζουν μια κανονική περιοχή φθορισμού ενώ σε περισσότερο πολικούς διαλύτες υπάρχουν δύο περιοχές φθορισμού εκ των οποίων η ένταση και βαθυχρωμική μετατόπιση αυτής που αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο μήκος κύματος αυξάνεται με την πολικότητα του διαλύτη (βλέπε παραπάνω Σχήμα). Λεπτομερείς μελέτες οδηγούν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ένας διαφορετικός τύπος διεγερμένης κατάστασης γι' αυτές τις ενώσεις που χαρακτηρίζεται TICT (twisted intramolecular charge transfer) κατάσταση (όρος που καθιερώθηκε από τον Z. R. Grabowski et al³²). Θεωρητικοί υπολογισμοί έδειξαν ότι πλήρης ενδομοριακή μεταφορά φορτίου από το μη δεσμικό τροχιακό της NR_2 - ομάδας στο π^* τροχιακό της κυανομάδας είναι πιθανή όταν η γωνία μεταξύ των επιπέδων του δότη και του δέκτη είναι 90° .

2.5.2 Φωτοχημικές διαδικασίες.³³ Παρακάτω παραθέτονται οι κύριες φωτοχημικές αντιδράσεις των αρωματικών αμινών :



I. Φωτοϊονισμός^{31,33,34}

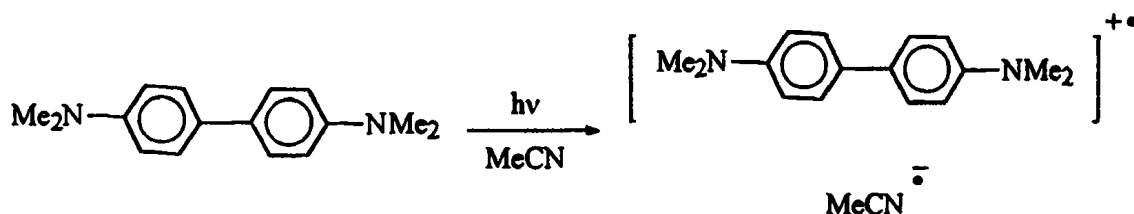
Με τον όρο φωτοϊονισμό εννοούμε την απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίου από μία διηγερμένη κατάσταση στο διαλύτη και τη δημιουργία επιδιαλυτωμένου ηλεκτρονίου. Η διεργασία είναι χαρακτηριστικό των ενώσεων με χαμηλό δυναμικό ιονισμού (*para*-φαινυλενοδιαμίνη και τα μέθυλο-παράγωγα αυτής) ενώ επίσης εμφανίζεται και στις αμίνες με σχετικά υψηλά δυναμικά ιονισμού.

Η ενέργεια ιονισμού (J_{liq}) σε διάλυμα ορίζεται από τη σχέση^{31b} :

$$J_{liq} = J_g + P_+ + V_0 \quad (2.16)$$

όπου J_g η ενέργεια ιονισμού στην αέρια κατάσταση, P_+ η ενέργεια πολωσιμότητας του μέσου από το θετικό ιόν και V_0 η ενέργεια αλληλεπίδρασης του ηλεκτρονίου με το διαλυτικό μέσο. Η ενέργεια ιονισμού σε διάλυμα είναι μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη στην αέρια φάση. Αυτό συμβαίνει λόγω της ενέργειας σταθεροποίησης του ζεύγους κατιόντος/ηλεκτρονίου στην υγρή φάση.

Ο φωτοϊονισμός των αρωματικών αμινών στην υγρή φάση λαμβάνει χώρα διαμέσου μονοφωτονικής ή διφωτονικής διεργασίας. Αυτό σημαίνει ότι ένα μόριο δέχεται ένα ή δύο φωτόνια (στον ίδιο παλμό) ώστε να σχηματιστεί η ιοντική ρίζα. Κατά τη φωτοβόληση αρωματικών αμινών σε μη πολικούς διαλύτες ο φωτοϊονισμός είναι άκρως αναποτελεσματικός, σε αντίθεση με τους πολικούς διαλύτες όπου είναι κλασική διεργασία.



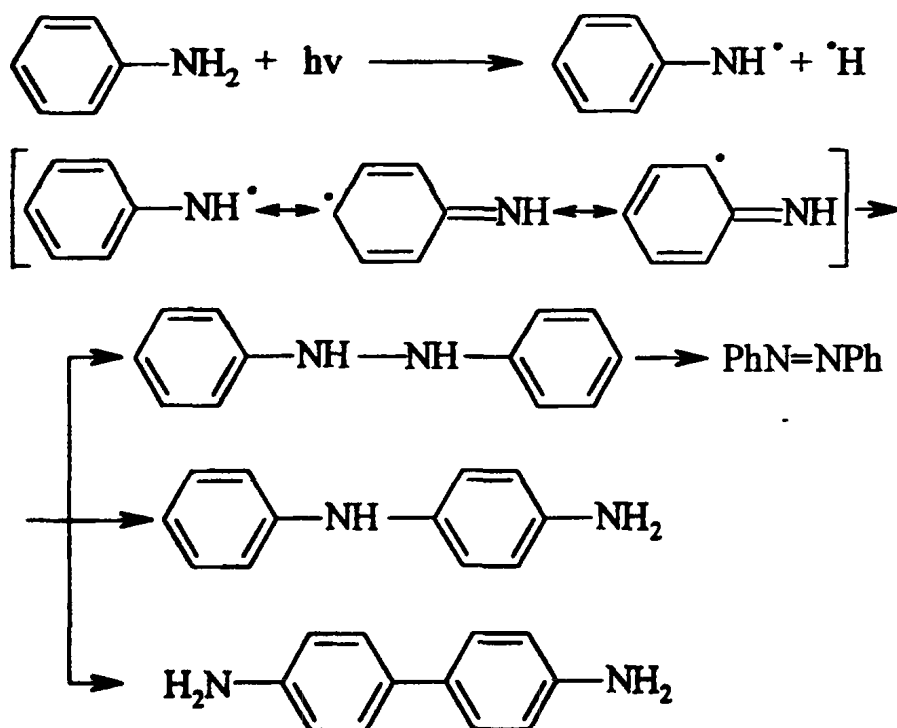
Έχει παρατηρηθεί ότι κατά τη φωτοδιάσπαση της *N,N,N',N'*-τετραμεθυλοβενζιδίνης (TMB)³⁵ σε ακετονιτρίλιο, βενζονιτρίλιο και πυριδίνη λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός ενός ζεύγους ριζικών ιόντων διαμέσου ενός



exciplex με ένα μόριο διαλύτη. Το ιοντικό αυτό ζεύγος είναι πολύ μακρόβιο. Η δημιουργία του exciplex με το διαλύτη αποτελεί γενικό μηχανισμό για το μονοφωτονικό ιονισμό των αρωματικών αμινών σε πολικούς διαλύτες όπως ακετονιτρίλιο, βενζονιτρίλιο, διμεθυλοφορμαμίδιο και πυριδίνη. Η απορρόφηση ενός μόνο φωτονίου σημαίνει ότι ο φωτοϊονισμός λαμβάνει χώρα μέσω της απλής διηγεμένης κατάστασης, που έχει πολύ μικρό χρόνο ζωής.

II. Μεταφορά ηλεκτρονίου³³

Οι αρωματικές αμίνες εμπλέκονται σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου, ενώ οι ίδιες συμπεριφέρονται ως δότες. Μία τέτοια αντίδραση είναι η φωτομετατροπή της ανιλίνης στο νερό (βλέπε Αντίδρ. 2.5.1).³⁶



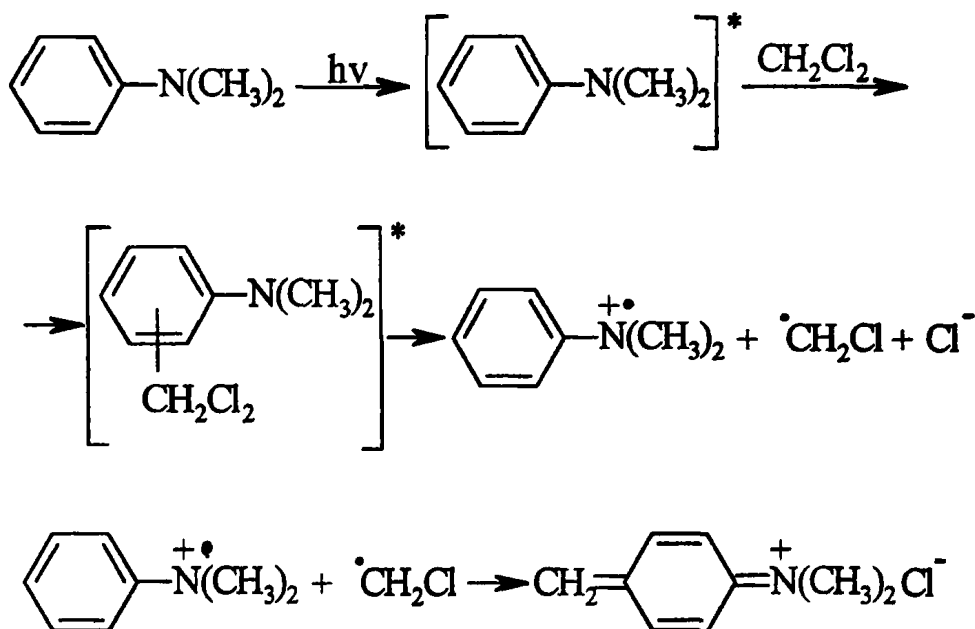
Αντίδραση 2.5.1

Για τη διφαινυλαμίνη, την διμεθυλανιλίνη και διάφορες διϋδροκινολίνες έχειδειχθεί ότι η μεταφορά ηλεκτρονίου συμβαίνει μέσω της S_1 κατάστασης της



αμίνης, όταν χρησιμοποιούνται ως δέκτες αλκυλαλογονίδια (CCl_4).³⁷ Σχετικό παράδειγμα φαίνεται στην Αντίδραση 2.5.2.

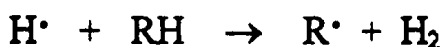
Η αντίδραση της φωτοχημικής μετατροπής συμπλόκων αμινών με αλκυλαλογονίδια έχει βρει εφαρμογή στις διεργασίες καταγραφής και αποθήκευσης πληροφοριών.³⁸



Αντίδραση 2.5.2

III. Φωτοδιάσπαση του δεσμού N-H

Ακτινοβόληση διαλυμάτων πρωτοταγών και δευτεροταγών αρωματικών αμινών σε μη πολικούς διαλύτες οδηγεί στη σχάση του δεσμού N-H και στο σχηματισμό ατόμων υδρογόνου και ανιλινο-ριζών :



Ανιλινο-ρίζες ανιχνεύθηκαν με παλμική φωτόλυση της ανιλίνης, N-μεθυλοανιλίνης, 1,2-διυδροκινολίνης και 1,2,3,4-τετραυδροκινολίνης.³⁹ Η παραγωγή υδρογόνου έχει μετρηθεί με αέρια χρωματογραφία. Οι ουδέτερες ρίζες

αζώτου καταστρέφονται μέσω μίας αντίδρασης δευτέρας τάξης, απουσία οξυγόνου, ως αποτέλεσμα ανασυνδυασμού (recombination) ή Η-απόσπασης.



Η σταθερά ταχύτητας για αυτή τη διαδικασία είναι $1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ για ανιλινο-ρίζες σε εξάνιο.^{39α}

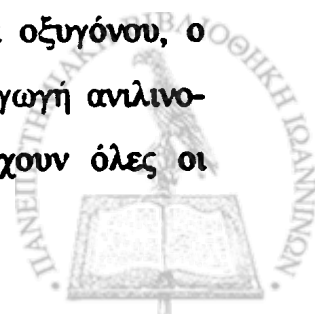
Έχει αποδειχθεί ότι οι ουδέτερες ρίζες είναι πολύ ισχυρότερες βάσεις από τις αρχικές αμίνες.^{39γ,40} Παρατηρείται, λοιπόν, ο σχηματισμός κατιονικών ριζών ύστερα από ακτινοβόληση υδατικών διαλυμάτων αμινών, ακόμα και σε ουδέτερο pH :



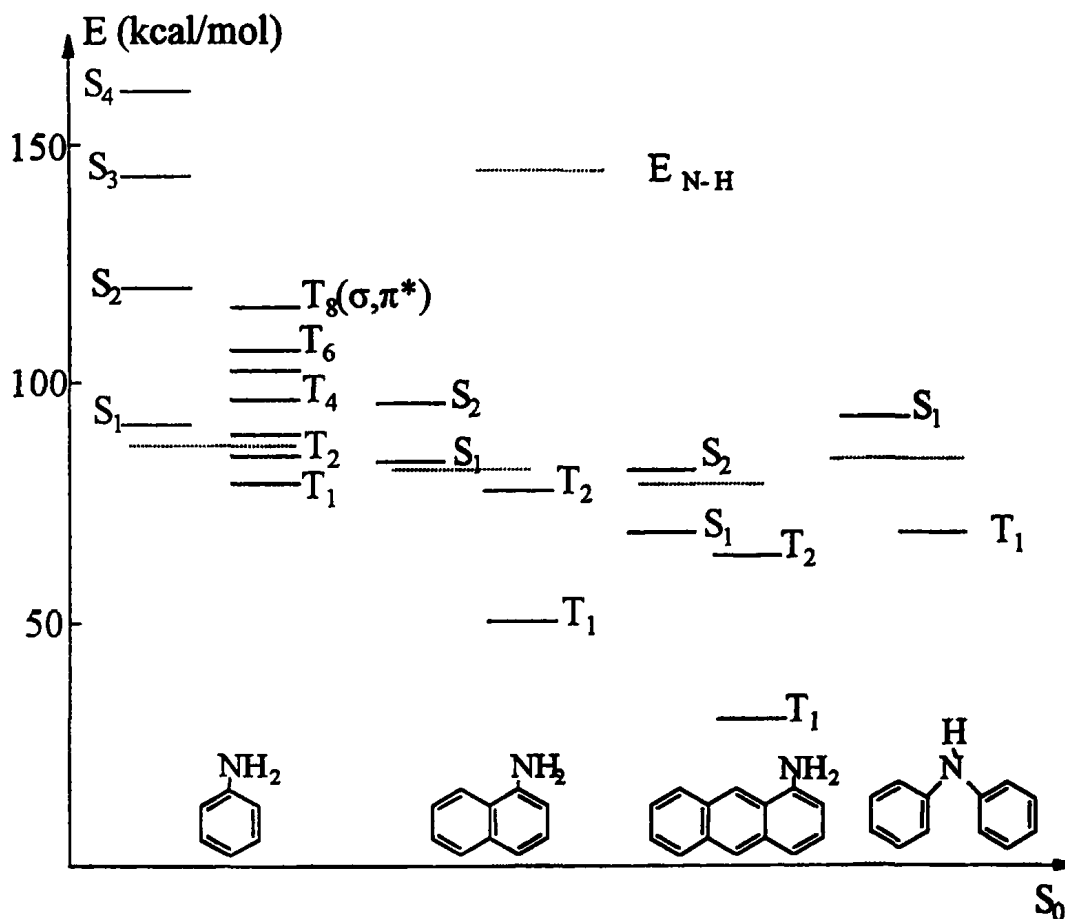
Για παράδειγμα, η αντίδραση ισορροπίας της ανιλινο-ρίζας με ένα πρωτόνιο έχει τιμή pK_a 7.0 ± 0.1 .^{39α} Οι κατιονικές ρίζες της ανιλίνης καταστρέφονται σε νερό, μέσω αντίδρασης δευτέρας τάξης, με σταθερά ταχύτητας $1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ προφανώς ως αποτέλεσμα σχηματισμού διμερών συμπλόκων.

Η φύση της διηγεμένης κατάστασης σε αντιδράσεις φωτοδιάσπασης^{39α,β,41} έχει ερευνηθεί εκτενώς. Οι κβαντικές αποδόσεις φθορισμού και φωτοδιάσπασης για ανιλίνες βρέθηκαν να εξαρτώνται από το μήκος κύματος διέγερσης. Ενώ φυσιολογικά η σχάση συμβαίνει μέσω της χαμηλότερης απλής διηγεμένης κατάστασης, όταν αυξάνεται η ενέργεια διέγερσης ανοίγονται καινούργια κανάλια σχάσης από τις υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η κβαντική απόδοση φθορισμού, όταν οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα μέσω της S_2 κατάστασης.

Έχει δειχθεί, μέσω άμεσης φωτόλυσης laser, ότι η φωτοδιάσπαση της ανιλίνης διεγείροντας την μπάντα απορρόφησης του μεγάλου μήκους κύματος, συμβαίνει σε ποσοστό 87 % από την T_1 κατάσταση.⁴² Παρουσία οξυγόνου, ο χρόνος ζωής της τριπλής μειώνεται κατά τρεις φορές, ενώ η παραγωγή ανιλινο-ρίζας κατά οκτώ φορές. Όμοια συμπεριφορά με την ανιλίνη έχουν όλες οι



τολουιδίνες. Η φωτοδιάσπασή τους βαίνει κυρίως μέσω της T_1 κατάστασης.^{40,41a}
Οι αλειφατικές αμίνες υφίστανται φωτοδιάσπαση μέσω της S_1 κατάστασης με χαμηλότερες κβαντικές αποδόσεις.



Σχήμα 2.5.1

Η θέση των διγερμένων καταστάσεων στο ενεργειακό διάγραμμα φαίνεται στο Σχήμα 2.5.1. Υποστηρίζεται⁴³ ότι η αύξηση της απόδοσης φωτοδιάσπασης και η μείωση του φθορισμού συμβαίνουν μέσω της T_8 (σ - π^*), όταν προσφερθεί ικανή ενέργεια στα μόρια. Στην περίπτωση διέγερσης της δεύτερης μάντας του φάσματος απορρόφησης, προκύπτει αύξηση πληθυσμού της κατάστασης T (σ - π^*). Αυτό είναι αποτέλεσμα επαρκούς διασυστημικής διασταύρωσης $S_2 \rightarrow T_8$. Η διεργασία γίνεται με σταθερά ταχύτητας $\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ και συναγωνίζεται με την εσωτερική μετατροπή $S_2 \rightarrow S_1$.



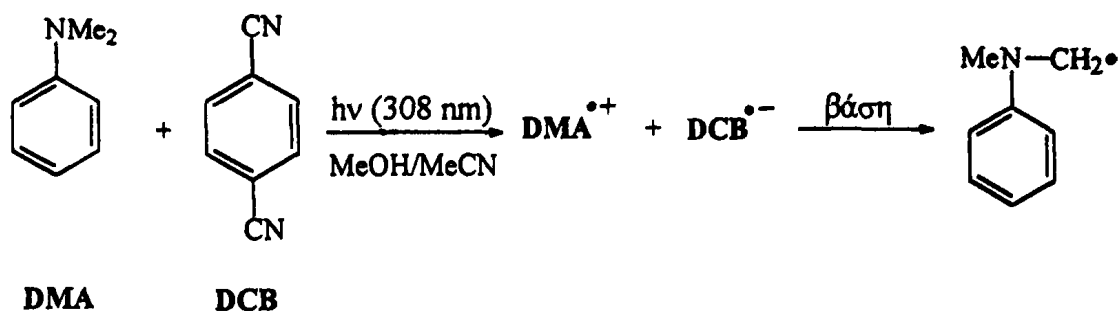
Η επάρκεια της μετάβασης από την S_2 στην T_8 κατάσταση εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους. Για παράγωγα ανιλίνης, η ενέργεια της T_8 (σ - π^*) δεν εξαρτάται τόσο πολύ από τη φύση των υποκαταστατών, όσο η ενέργεια S_2 (π - π^*). Για όλα τα παράγωγα ανιλίνης που έχουν μελετηθεί, η διαφορά του ενεργειακού χάσματος S_2 - S_1 δεν υπερβαίνει τα 400 cm^{-1} . Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις σταθερές ταχύτητας της αντίστοιχης μετάβασης. Το ίδιο δεν συμβαίνει για τη μετάβαση S_2 προς T_8 . Με τη βοήθεια μαθηματικών εξισώσεων προκύπτει ότι η κβαντική απόδοση παραγωγής υδρογόνου αυξάνεται, μειωμένου του ενεργειακού χάσματος μεταξύ των σταθμών S_2 και T_8 .

Σε παγωμένα διαλύματα υδρογονανθράκων, η κβαντική απόδοση της φωτοδιάσπασης μειώνεται σημαντικά. Η εξάρτηση των κβαντικών αποδόσεων σχάσης δεσμού N-H και φθορισμού από το μήκος κύματος διέγερσης, εξαφανίζεται. Σε αυτή την περίπτωση, η φωτόλυση της ανιλίνης στους 77 K αποκαλύπτει μία νέα διαδικασία, την απόσπαση μοριακού υδρογόνου (από ένα μόριο ανιλίνης) προς σχηματισμό φαινυλονιτρενίου, η οποία πραγματοποιείται μέσω της χαμηλότερης απλής διηγευμένης κατάστασης.⁴⁴ Φαίνεται ότι στους 77 K, είναι δυνατό να συμβεί απορρόφηση δεύτερου φωτονίου από την T_1 κατάσταση του ίδιου μορίου με ακόλουθη φωτοδιάσπαση.

IV. Φωτοδιάσπαση του δεσμού C-H σε α -θέση^{52ε}

Γενικά, οι ιοντικές ρίζες σχηματίζονται μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου μεταξύ ουδέτερων μορίων. Οι διεργασίες καταστροφής τους είναι είτε η ανάστροφη μεταφορά ηλεκτρονίου (back electron transfer), είτε η παραγωγή φωτοπροϊόντων.⁴⁵ Μία από τις πορείες είναι ο σχηματισμός της κατιονικής ρίζας και η ακόλουθη διάσπαση του δεσμού C-H σε α -θέση ως προς το άζωτο.



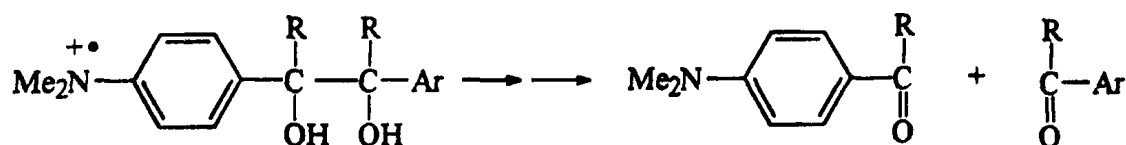


Αντίδραση 2.5.3

Στην αντίδραση 2.5.3 φαίνεται ένα τυπικό παράδειγμα. Παρουσία βάσης (οξικό τετραβουτυλο-αμμώνιο, $n\text{-Bu}_4\text{NOAc}$), παρατηρείται αύξηση της ταχύτητας μείωσης της $\text{DMA}^{\bullet+}$, αλλά όχι της $\text{DCB}^{\bullet-}$. Αυτό συμβαίνει γιατί το οξικό ανιόν λαμβάνει ένα πρωτόνιο από την κατιονική ρίζα προς σχηματισμό α -αμινο ρίζας. Η μείωση της $\text{DMA}^{\bullet+}$ λαμβάνει χώρα με σταθερά ταχύτητας $3.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Παρόμοιες μετρήσεις με τη δευτεριωμένη μορφή DMA-d_6 δίνουν $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3.6$ περίπου. Η τιμή του λόγου δείχνει ότι η καταστροφή της $\text{DMA}^{\bullet+}$ συνδέεται με διάσπαση δεσμού $\text{C}_\alpha\text{-H}$ και μεταφορά πρωτονίου προς τη βάση.

V. Φωτοδιάσπαση δεσμών C-C και C-Si σε para-υποκατεστημένες ανιλίνες

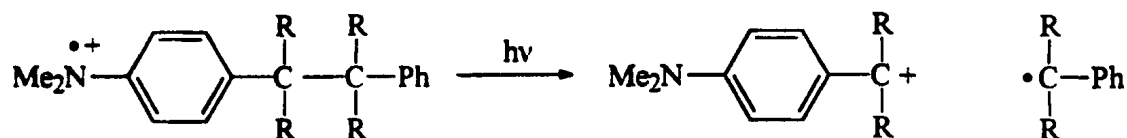
Η διάσπαση δεσμών C-C σε υποκατεστημένες ανιλίνες συμβαίνει κυρίως μέσω κατιονικών ριζών. Ο φωτοϊονισμός ενεργοποιεί τα μόρια προς σχάση του συγκεκριμένου δεσμού. Βασικά οι εργασίες των Whitten⁴⁶ και Maslak⁴⁷ έχουν ρίξει άπλετο φως στη μηχανιστική διερεύνηση των συστημάτων αυτών. Ένα από τα συστήματα που αναφέρονται είναι οι αμινο-αλκοόλες.



$\text{R} : \text{H, Me}$ και $\text{Ar} : \text{Ph, 4-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$



Άλλο ένα σύστημα που έχει αναλυθεί διεξοδικά είναι τα παράγωγα της N,N-διμεθυλανιλίνης,⁴⁷ που φαίνονται παρακάτω.



R : Me, Et, Pr, Bu, iPr, iBu

Όταν ακτινοβοληθεί διάλυμα της κάθε ένωσης σε διχλωρομεθάνιο/5% μεθανόλη με παλμό laser 266 nm, παράγεται η κατιονική ρίζα της αμίνης. Η ύπαρξη αυτής πιστοποιείται με τη χρήση της τεχνικής παλμικής φωτόλυσης laser. Η κατιονική ρίζα καταστρέφεται μέσω αντίδρασης πρώτης τάξης. Αυτό που συμβαίνει, δηλαδή, είναι ότι διασπάται ο δεσμός C-C και προκύπτουν δύο τμήματα από την αρχική ουσία. Η εξαφάνιση της απορρόφησης της κατιονικής ρίζας συνοδεύεται από την εμφάνιση μίας ισχυρής απορρόφησης, που αποδίδεται στο α-α-διάλυτο-4-(διμεθυλαμινο)βενζυλικό κατιόν. Το τελευταίο αντιδρά με τη μεθανόλη και λαμβάνεται βενζυλομέθυλο αιθέρας ως προϊόν φωτοβόλησης.

Όσο αφορά τη διάσπαση δεσμού C-Si, υπάρχει μία μόνο εργασία που διαπραγματεύεται το θέμα αυτό.⁴⁸ Ακτινοβόληση της αμίνης σε διάλυμα MeCN (ή εξαίνιου) με το laser 248 (ή 308) nm έχει ως αποτέλεσμα την ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si. Προκύπτει έτσι μία βενζυλικού τύπου ρίζα, που ανιχνεύεται με τη χρήση τεχνικών όπως LFP, ανάλυση προϊόντων, ESR κλπ. Η σχάση του δεσμού συμβαίνει μέσω της τριπλής κατάστασης T_1 της αμίνης. Αυτό αποδεικνύεται και με πειράματα απόσβεσης παρουσία διαφόρων βινυλικών μονομερών (πχ MMA, στυρόλιο). Επιπλέον σε πολικό διαλύτη καταγράφεται η κατιονική ρίζα της αμίνης που δεν διασπάται περαιτέρω (βλέπε Παράγ. 3.2.1).

Σε πρόσφατη εργασία⁴⁹ έχει αναφερθεί ότι *para*-υποκατεστημένες ανιλίνες χρησιμοποιούνται ως παράγοντες φωτοευαισθητοποίησης αλογονούχου αργύρου. Το ανόργανο άλας είναι βασικό στοιχείο στην τεχνική εμφάνισης των φωτογραφιών.⁵⁰

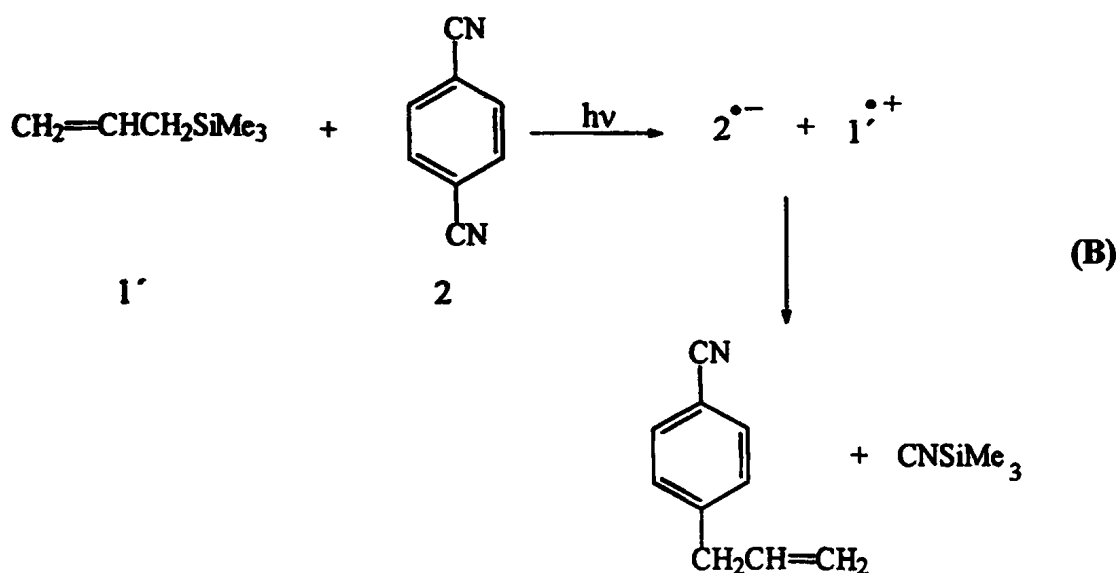
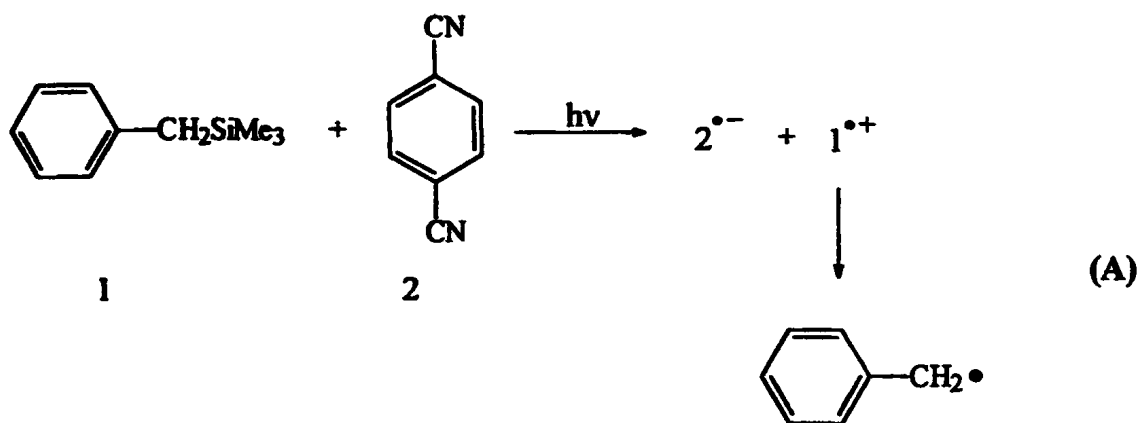


2.6 ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ⁵¹⁻⁵⁴

Τα τελευταία είκοσι χρόνια, οι οργανοπυριτικές ενώσεις έχουν μελετηθεί εκτενώς σχετικά με τη φωτοχημεία τους. Το βενζυλοτριμεθυλοσιλάνιο ($\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$) είναι μία από τις βασικές αρωματικές ενώσεις πυριτίου και έχει χρησιμοποιηθεί ως δότης ηλεκτρονίου, σε μελέτες αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίου,^{51α,ε,52β,56} εξαιτίας του χαμηλού δυναμικού ιονισμού.⁵⁵ Έχουν γίνει πειράματα *LFP* σε μίγματα βενζυλοσιλανίων και μορίων που δέχονται ηλεκτρόνια (πχ αρωματικά νιτρίλια), στα οποία διεγείρεται αρχικά ο δέκτης ηλεκτρονίου με απορρόφηση φωτός.^{51α,ε} Δημιουργείται έτσι η κατιονική ρίζα του σιλανίου, η οποία διασπάται προς παραγωγή ριζών βενζυλικού τύπου (βλέπε Σχήμα 2.6.1Α).

Όσο αφορά τη μελέτη άμεσης ακτινοβόλησης βενζυλοσιλανίων, δεν υπάρχουν πολλές αναφορές. Ο P. B. Valkovich και οι συνεργάτες του⁵⁶ μελέτησαν την άμεση φωτόλυση του 1,1-διμεθυλο-2-φαινυλο-1-σιλακυκλοβουτανίου σε απαερωμένη CH_3OD στους 0°C και ανιχνεύθηκε 3-φαινυλο-[3-D]-προπυλοδιμεθυλομεθοξυσιλάνιο σε απόδοση πάνω από 90%. Πρότειναν ότι συμβαίνει διάσπαση του δεσμού *Si-C* (βένζυλο-) και σχηματίζεται μία διϊοντική μορφή (*zwitterion*), στο οποίο ο βενζυλικός άνθρακας είναι αρνητικά φορτισμένος και η σιλολομάδα θετικά. Άλλοι μελέτησαν τη φωτόλυση βενζυλοτριμεθυλοσιλανίου σε βενζόλιο σε θερμοκρασία δωματίου, αναλύοντας τα προϊόντα που προκύπτουν.⁵⁷





Σχήμα 2.6.1

Θεώρησαν ότι σχηματίζεται, σε ένα ενδιάμεσο στάδιο, ένα ζεύγος ριζών (βένζυλο- και τριμεθυλοσίλυλο-) μέσα στον κλωβό του διαλύτη. Επίσης αναφέρθηκε η παραγωγή *ορθο*-τολυλοτριμεθυλοσιλανίου (2%), που προέρχεται από μία 1,3-ισομερείωση.

Μόλις πρόσφατα μελετήθηκε η φωτοχημική συμπεριφορά βενζυλοσιλανίων με την τεχνική *LFP*.⁵³ Ακτινοβολήση διαλυμάτων των ενώσεων με παλμό laser 266 nm έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βενζυλοριζών, μέσω της διηγεμένης ακλής κατάστασης (σε μεθανόλη). Σε μη πολικό διαλύτη (κυκλοεξάνιο) παράγεται η *α*-τριμεθυλοσίλυλοβένζυλο ρίζα μέσω της τριπλής κατάστασης.



Άλλη μία κατηγορία οργανοσιλανίων που μελετείται παράλληλα, στις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου, είναι τα αλλυλοσιλάνια.⁵⁴ Τα τελευταία συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων, ενώ το δικυανοβενζόλιο ως δέκτης. Το αποτέλεσμα της φωτοχημικής αντίδρασης είναι η αντικατάσταση της κυανομάδας από την αλλυλομάδα σε μεγάλη απόδοση (βλέπε Σχήμα 2.6.1B).

2.7 ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΒΙΝΥΛΙΚΩΝ ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ^{11,58}

2.7.1 Γενικά. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών η επιστήμη των πολυμερών έχει αναπτυχθεί τόσο πολύ, ώστε να κατέχει μία δεσπόζουσα θέση στον τομέα της βιομηχανίας. Ο ριζικός φωτοπολυμερισμός ακρυλικών μονομερών αναπτύσσεται ραγδαία, λόγω των ελκυστικών χαρακτηριστικών που διέπουν τη διαδικασία αυτή. Αυτά είναι οι ήπιες συνθήκες διεξαγωγής, οι μειωμένες απαιτήσεις ενέργειας-χώρου και τα πλεονεκτήματα που αφορούν την προστασία του περιβάλλοντος.

Ένα βασικό συστατικό στη διεργασία αποτελεί το σύστημα φωτοεκκίνησης. Για να έχει ικανοποιητική απόδοση πρέπει να τηρούνται ορισμένες βασικές προϋποθέσεις, όπως :

- (α) Ικανοποιητική απορροφητικότητα στην περιοχή 300-400 nm
- (β) Επαρκής παραγωγή ελευθέρων ριζών, ικανών ώστε να προστεθούν στο διπλό δεσμό των βινυλικών μονομερών
- (γ) Ικανή διαλυτότητα σε ακόρεστα συστήματα
- (δ) Υψηλή σταθερότητα κατά την αποθήκευση
- (ε) Μη μετάδοση δυσάρεστων οσμών στο πολυμερές που προκύπτει
- (στ) Μηδενική τοξικότητα του ίδιου, όπως και των προϊόντων φωτόλυσης

Τα τελευταία 25 χρόνια έχει εμφανιστεί στη βιβλιογραφία ένας μεγάλος αριθμός ανασκοπήσεων σε συστήματα φωτοεκκίνησης και εφαρμογές αυτών.⁵⁹ Το ενδιαφέρον των ερευνητών συνεχίζεται για την ανάπτυξη νέων μορίων με πιο εξειδικευμένες ιδιότητες.⁶⁰



Η χρησιμότητα των σιλυλοριζών στην οργανική σύνθεση έχει αναλυθεί σε πρόσφατο άρθρο ανασκόπησης.⁶¹ Η συμμετοχή τέτοιου είδους ριζών στην εκκίνηση του πολυμερισμού είναι το κεντρικό θέμα μερικών διάσπαρτων εργασιών. Έχει δειχθεί ότι η τριμεθυλοσίλυλο ρίζα υπόκειται σε αντιδράσεις προσθήκης σε διπλούς δεσμούς με ταχύτητες 10^7 - 10^9 $M^{-1}s^{-1}$.^{61,62} Στο παρελθόν, το πολύ τοξικό $Hg(SiMe_3)_2$ έχει χρησιμοποιηθεί ως πηγή σίλυλο ριζών στο φωτοπολυμερισμό του στυρολίου,⁶³ όπως επίσης διάφορα δι- και πολυσιλάνια που διασπώνται φωτοχημικά.⁶⁴ Πρόσφατα έχουν αναφερθεί δύο εργασίες για φωτοχημική παραγωγή σίλυλο ριζών, που εμπλέκονται σε αντιδράσεις πολυμερισμού βινυλικών μονομερών. Στην πρώτη εξετάζονται κάποια οργανοσιλυλοβοράνια,^{65a} ενώ στη δεύτερη μελετάται η φωτοχημική συμπεριφορά μερικών δις(οργανοσιλυλο)ιμινών.^{65b}

2.7.2 Μελέτη διεργασιών φωτοπολυμερισμού. Μία ενδελεχής μελέτη εστιάζεται σε τρεις κατηγορίες, οι οποίες αναλύονται παρακάτω :

I. Φωτοφυσικές διαδικασίες^{14a}

Η πρώτη διεργασία σε μία αντίδραση φωτοπολυμερισμού είναι η απορρόφηση υπεριώδους φωτός από τον εκκινητή, ώστε να δημιουργηθεί η απλή διγερμένη κατάσταση. Στις αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις, στην κατηγορία των οποίων ανήκουν οι περισσότεροι εκκινητές, συμβαίνει διασυστημική διασταύρωση (i.s.c.) προς την χαμηλότερη ενεργειακά τριπλή κατάσταση. Πιθανές ανταγωνιστικές πορείες, όπως φθορισμός ή μη ακτινοβολούσα αποδιέγερση των διγερμένων απλών, είναι αμελητέας σημασίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο εκκινητής μπορεί να διεγερθεί εμμέσως με τη μέθοδο της φωτοευαισθητοποίησης, δηλαδή απορρόφηση φωτός από ένα κατάλληλο μόριο και μεταφορά ενέργειας (διαμοριακά) προς το σύστημα φωτοεκκίνησης.

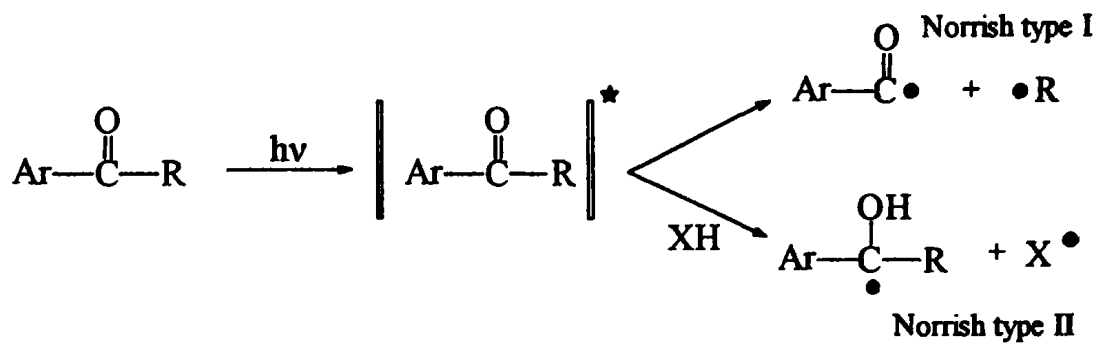
II. Φωτοχημικές διαδικασίες^{14a}



Τα πιθανά μονοπάτια αποδιέγερσης της τριπλής των αρωματικών καρβονυλικών ενώσεων είναι (α) η διάσπαση και (β) η απόσπαση υδρογόνου από ένα κατάλληλο δότη. Επάνω σε αυτή τη βάση, οι φωτοεκκινητές διαιρούνται σε δύο κατηγορίες (βλέπε Σχήμα 2.7.1) :

Τύπου I, οι οποίοι υφίστανται μονομοριακή διάσπαση (Norrish type I, α-διάσπαση) σε δύο ρίζες και

Τύπου II, οι οποίοι παράγουν ρίζες μέσω διμοριακής απόσπασης υδρογόνου (Norrish type II).



Σχήμα 2.7.1

Για το ποια από τις δύο διαδικασίες θα υπερισχύσει, εξαρτάται πρωταρχικά από τη φύση της ομάδας R. Όταν αυτή είναι αλκυλομάδα, τότε συμβαίνει αποκλειστικά α-διάσπαση,⁶⁶ ενώ όταν είναι αρωματικός δακτύλιος η ευνοούμενη διαδικασία είναι η απόσπαση υδρογόνου.⁶⁷ Επιπλέον, η διαμόρφωση της διηγερμένης κατάστασης έχει κάποια επίπτωση στις ταχύτητες με τις οποίες οι διαδικασίες λαμβάνουν χώρα. Έχει βρεθεί ότι οι τριπλές με n-π* χαρακτήρα είναι πιο δραστικές από αυτές με π-π* στην α-διάσπαση,⁶⁸ όπως και στην απόσπαση υδρογόνου,⁶⁷ εκτός της περίπτωσης όπου χρησιμοποιούνται τριτοταγείς αμίνες ως δότες. Πιθανές ανταγωνιστικές πορείες, όπως φωσφορισμός ή μη ακτινοβολούσα αποδιέγερση, θεωρούνται αμελητέες. Ωστόσο, αυτό που μπορεί να συμβεί σε πολλές περιπτώσεις είναι απόσβεση της τριπλής κατάστασης από το οξυγόνο ή τα βινυλικά μονομερή.



III. Αντιδράσεις παραγόμενων ριζών

Οι πρωταρχικές ρίζες, που παράγονται μέσω των διηγεμένων μορίων διαφόρων φωτοεκκινήτων, υφίστανται τις συνήθεις αντιδράσεις, όπως :

(α) προσθήκη στο διπλό δεσμό ενός βινυλικού μονομερούς, που (μαζί με το στάδιο της διάσπασης του εκκινήτη) αποτελεί το στάδιο εκκίνησης

(β) ακόλουθη διάσπαση που παράγει μία δευτερογενή ρίζα, η οποία μπορεί να είναι δραστική προς το διπλό δεσμό του μονομερούς

(γ) απόσπαση υδρογόνου, η οποία δημιουργεί κι άλλο ριζικό κέντρο, που δύναται να είναι δραστικό

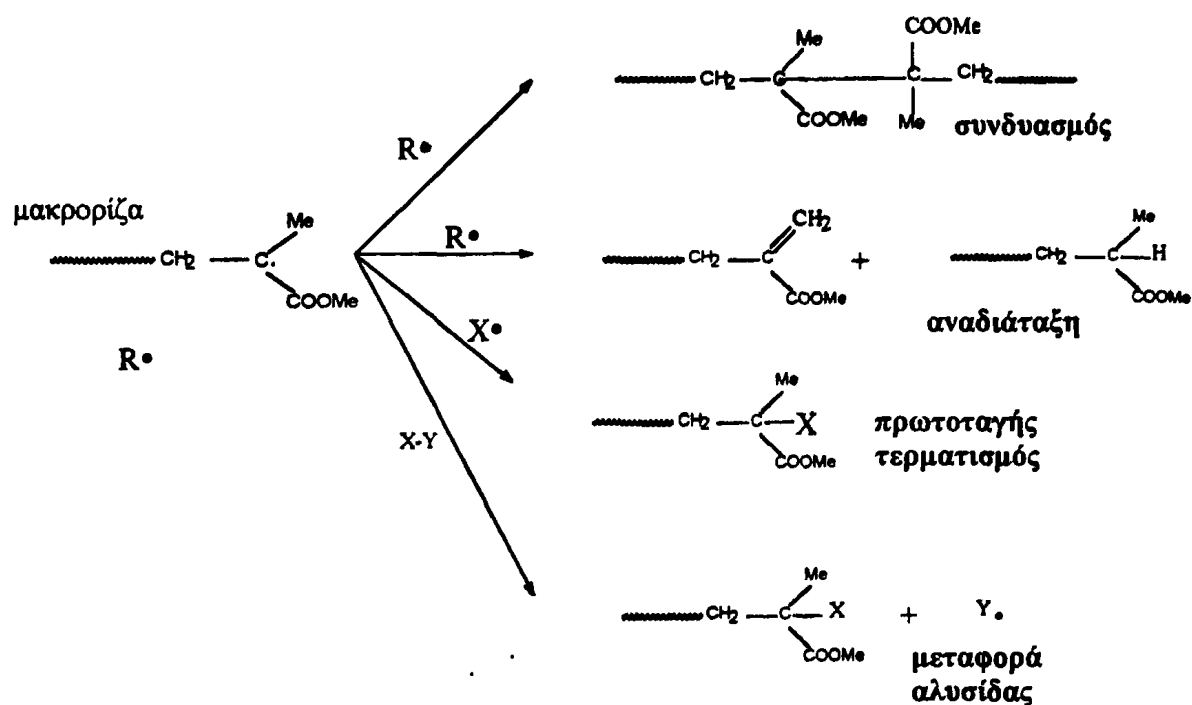
(δ) διμερισμός, που συνεπάγεται μείωση της δραστικότητας των ριζών

Φυσικά η περίπτωση (α) είναι η επιθυμητή, αλλά οι (β) και (γ) μπορούν να συνεισφέρουν στο στάδιο εκκίνησης του πολυμερισμού. Ωστόσο, στη περίπτωση (δ) οι ρίζες καταστρέφονται κι έτσι μειώνεται η απόδοση της φωτοεκκίνησης.

Το επόμενο στάδιο, μετά από αυτό της εκκίνησης, είναι η διάδοση (propagation) της αλυσίδας του πολυμερούς. Μόρια μονομερούς προστίθενται διαδοχικά στο άκρο των πρωτογενών ριζών κι έτσι αναπτύσσεται η μακρορίζα R^* . Αυτό που συμβαίνει τελικά είναι το στάδιο του τερματισμού της αλυσίδας του πολυμερούς. Οι τρόποι με τους οποίους λαμβάνει χώρα είναι (Σχήμα 2.7.2) :

1. Συνδυασμός (combination) μεταξύ μακροριζών
2. Αναδιάταξη (disproportionation) μέσω μεταφοράς υδρογόνου από ένα ριζικό άκρο σε κάποιο δεύτερο
3. Πρωτοταγής τερματισμός μέσω αντίδρασης της μακρορίζας με μία από τις πρωταρχικές ρίζες και
4. Μεταφορά αλυσίδας (chain transfer) μεταξύ της μακρορίζας και ενός μορίου που είναι παρόν στο σύστημα.





Σχήμα 2.7.2

2.7.3 Τεχνικές για μηχανιστικές μελέτες. Για τη μελέτη των μηχανισμών μέσω των οποίων λειτουργούν οι διάφοροι φωτοεκκινητές σε διάλυμα, χρησιμοποιούνται οι παρακάτω φυσικοχημικές τεχνικές :

I. Φωτόλυση

Είναι η παλαιότερη μέθοδος μελέτης της φωτοχημικής συμπεριφοράς. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι αδρανείς (βενζόλιο) ή να έχουν προβλεπόμενη επίδραση, όπως ικανότητα παροχής υδρογόνου (2-προπανόλη). Από τα προϊόντα που παράγονται, μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα για το ποιο δεσμοί δύνανται να διασπαστούν. Πειράματα απόσβεσης μπορούν να δώσουν επιπρόσθετη πληροφόρηση για τη φύση και το χρόνο ζωής της διγερμένης κατάστασης που εμπλέκεται. Η τεχνική *LFP* χρησιμοποιείται πλέον συστηματικά και με αυτήν εξάγονται συμπεράσματα για τις πρωτογενείς φωτοχημικές διαδικασίες. Η κινητική της μείωσης των ριζών παρουσία βινυλικών μονομερών επιτρέπει τον προσδιορισμό της σταθεράς ταχύτητας της προσθήκης στο διπλό δεσμό.



II. Φασματοσκοπία ESR - Παγίδευση ριζών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φασματοσκοπία αυτή χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ριζών. Ένα χρήσιμο εργαλείο είναι η κινητική φασματοσκοπία ESR,⁶⁹ που μελετά αντιδράσεις ριζών και υπολογίζονται με αυτήν διάφορες σταθερές ταχύτητας.

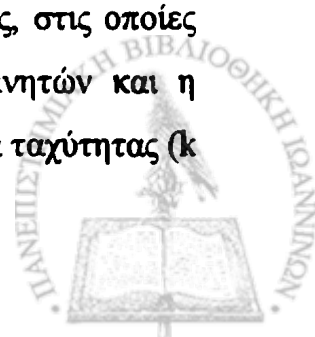
Η τεχνική παγίδευσης spin έχει αναπτυχθεί για την ανίχνευση πολύ βραχύβιων ριζών.⁷⁰ Βασίζεται στην αντίδραση προσθήκης τέτοιων ριζών στο διπλό δεσμό νιτρονών και νιτροζο-ενώσεων, ώστε να σχηματιστούν δευτερογενείς -πιο σταθερές- ρίζες. Ορισμένες τυπικές εφαρμογές της φασματοσκοπίας ESR στο ριζικό πολυμερισμό έχουν καταγραφεί στη βιβλιογραφία.⁷¹

Σε αντίθεση με τις παραπάνω φασματοσκοπικές τεχνικές, η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ταχεία αντίδραση των παραγόμενων ριζών με τις προστιθέμενες νιτροζυ ρίζες προς προϊόντα, που μπορούν να απομονωθούν και να χαρακτηριστούν. Χρησιμοποιείται επίσης για προσδιορισμό κβαντικής απόδοσης. Οι περισσότεροι φωτοεκκινητές παράγουν ρίζες άνθρακα ή φωσφόρου, οι οποίες αντιδρούν ταχέως με τις νιτροζυ ρίζες, πριν κάνουν προσθήκη στο διπλό δεσμό των μονομερών.

III. Άλλες τεχνικές

Η ισοτοπική επισήμανση του εκκινητή έχει χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση των άκρων του πολυμερούς (end-group analysis) με διάφορες τεχνικές NMR (πχ ¹³C-, ¹⁵N- και ¹⁹F-NMR).⁷² Η φωτοαποικοδόμηση των εκκινητών παρουσία ολεφινικών υποστρωμάτων, που δεν πολυμερίζονται, οδηγεί σε μόρια χαμηλού μοριακού βάρους κι έτσι ανιχνεύονται οι ομάδες που εκκινούν τον πολυμερισμό.

2.7.4 Αναστολή ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Το οξυγόνο παίζει σημαντικό ρόλο στα διάφορα στάδια του ριζικού πολυμερισμού. Οι διαδικασίες, στις οποίες εμπλέκεται, είναι η απόσβεση της τριπλής κατάστασης των εκκινητών και η αντίδραση με διάφορες ρίζες άνθρακα, που βαίνει με μεγάλη σταθερά ταχύτητας (k



$> 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).⁷³ Όλα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα τη συνολική μείωση της ταχύτητας πολυμερισμού. Το πρόβλημα λύνεται με τη χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Συνήθως χρησιμοποιούνται τα αέρια άζωτο ή αργό.

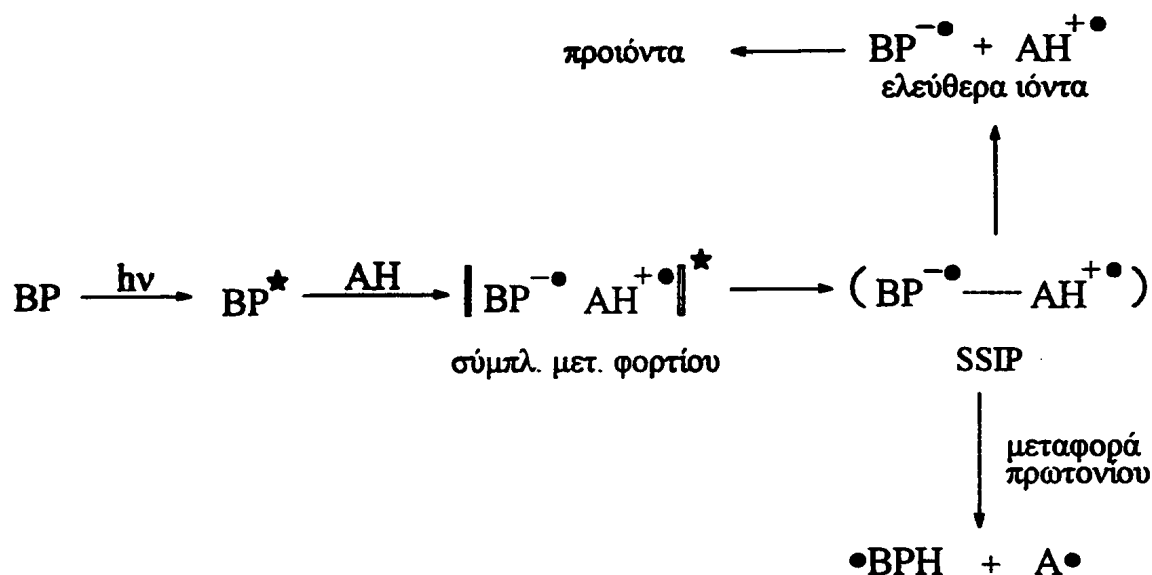
Μία διαφορετική προσέγγιση για να ξεπεραστεί η αναστολή του οξυγόνου, είναι η χρήση συστήματος βασισμένου στη φωτοδιέγερση του αποσβέστη (τριπλή βασική κατάσταση) στη διηγεμένη απλή. Το σύστημα αποτελείται από ένα ευαισθητοποιητή, ένα μόριο-παγιδευτή του διηγεμένου οξυγόνου πχ 1,3-διφαινυλοϊσοβενζοφουράνιο και τέλος έναν κοινό φωτοεκκινητή.⁷⁴

2.8 ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ ΜΙΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ BENZOΦΑΙΝΟΝΗΣ-ΑΜΙΝΗΣ

Η διέγερση του μορίου της βενζοφαινόνης (BP), παρουσία αμίνης, έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή της πρώτης. Η φωτοαναγωγή της βενζοφαινόνης από αμίνες έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές.⁷⁵ Αφού η διασυστημική διασταύρωση (i.s.c.) είναι πολύ ταχεία διαδικασία στη βενζοφαινόνη ($k \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$),^{75b} στην φωτοαναγωγή εμπλέκεται η διηγεμένη τριπλή κατάσταση. Όσο αφορά τις τριτοταγείς αμίνες, που έχουν χαμηλό δυναμικό οξείδωσης, θεωρούνται ότι σχηματίζουν διηγεμένα σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου (charge transfer) με τη βενζοφαινόνη.

Κάθε σύμπλοκο αποτελείται από ένα ζεύγος επαφής ιοντικών ριζών (contact pair of radical ions, CIP). Το τελευταίο επιδιαλυτώνεται διαχωριζόμενο από μονομοριακό στρώμα διαλύτη (solvent separated ion pairs, SSIP). Σε ένα επόμενο στάδιο, μπορούν να προκύψουν ελεύθερα ιόντα ή να συμβεί ανάστροφη μεταφορά ηλεκτρονίου (back-electron transfer) ή να σχηματιστούν ουδέτερες ρίζες, μέσω μεταφοράς πρωτονίου. Στην τρίτη περίπτωση, οι αντίστοιχες ρίζες είναι η κετυλική και η α -άμινο ρίζα (βλέπε Σχήμα 2.8.1).



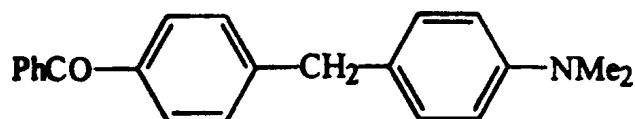


Σχήμα 2.8.1

Όσο αφορά τις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, εκτός από το σχηματισμό συμπλόκου μεταφοράς φορτίου, είναι πιθανό να συμβεί και άμεση απόσπαση ατόμου υδρογόνου. Οι διεργασίες μεταφοράς φορτίου αποδεικνύονται, όταν ανιχνεύονται οι ελεύθερες ιοντικές ρίζες. Αυτό μπορεί να γίνει αν καταγραφεί το φάσμα απορρόφησής των ύστερα από ακτινοβολήση μίγματος βενζοφαινόνης-αμίνης σε πολικό διαλύτη.⁷⁶

Αντίθετα, συστήματα με τα δύο χρωμοφόρα στο ίδιο μόριο δεν έχουν ερευνηθεί αρκετά. Ίσως ένας λόγος είναι ότι τα διχρωμοφορικά μόρια δεν συνθέτονται εύκολα. Ότι έχει μελετηθεί σχετικά με το αντικείμενο, αφορά τα τελευταία είκοσι χρόνια. Μπορούμε να πούμε ότι στη βιβλιογραφία τα μικτά συστήματα χωρίζονται σε τρεις διαφορετικούς συνδυασμούς χρωμοφόρων.

1. Βενζοφαινόνη - N,N-διμεθυλανιλίνη.⁷⁷ Το σύστημα αυτό μελετάται με την τεχνική LFP σε κλίμακα *ps*. Χρησιμοποιείται το laser με εκπομπή στα 355 nm ώστε να διεγείρεται μόνο το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης.

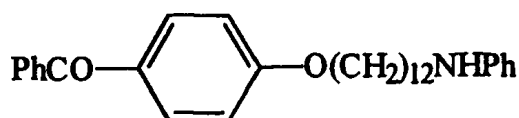


Το φάσμα, που καταγράφεται λίγα *ps* μετά τον παλμό, δείχνει την ύπαρξη της ανιονικής ρίζας της βενζοφαινόνης, της τριπλής κατάστασης και της κετυλικής ρίζας. Στο χρονικό παράθυρο λίγων *ns* μετά τον παλμό, η απορρόφηση της ανιονικής ρίζας έχει χαθεί και αυτό που φαίνεται είναι μόνο το φάσμα της κετυλικής ρίζας.

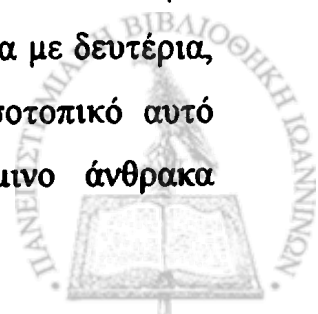
Επειδή η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης της ανιονικής ρίζας εξαρτάται από τη συγκέντρωση του υποστρώματος, αυτό δείχνει ότι στη δυναμική της μεταφοράς πρωτονίου συνεισφέρουν διμοριακές αντιδράσεις. Αυτό σημαίνει ότι στο διηγεμένο σύμπλοκο μεταφοράς φορτίου η απόσπαση αμινομεθυλικού πρωτονίου από το άτομο του οξυγόνου της καρβονυλομάδας δεν γίνεται μόνο ενδομοριακά. Ανάλυση μοριακών μοντέλων δείχνει ότι η πιο κοντινή προσέγγιση του μεθυλικού πρωτονίου και του οξυγόνου είναι περίπου 7Å. Έτσι δεν ευνοείται, λόγω απόστασης, η ενδομοριακή μεταφορά πρωτονίου.

Με ακτινοβολήση ενός αραιού διαλύματος προκύπτει η ανιονική ρίζα της βενζοφαινόνης αμέσως μετά τον παλμό του laser. Αυτό δηλώνει ότι σχηματίζεται μέσω ενδομοριακής μεταφοράς ηλεκτρονίου. Προφανώς μία διαμοριακή μεταφορά απαιτεί περισσότερο χρόνο σε αραιότερο διάλυμα.

2. Βενζοφαινόνη-ανιλίνη.⁷⁸ Σε διαλύτη βενζόλιο με την παλμική φωτοβόληση καταγράφεται η τριπλή κατάσταση της *p*-αλκοξυ-βενζοφαινόνης. Η μείωση αυτής έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του φάσματος της κετυλικής ρίζας.

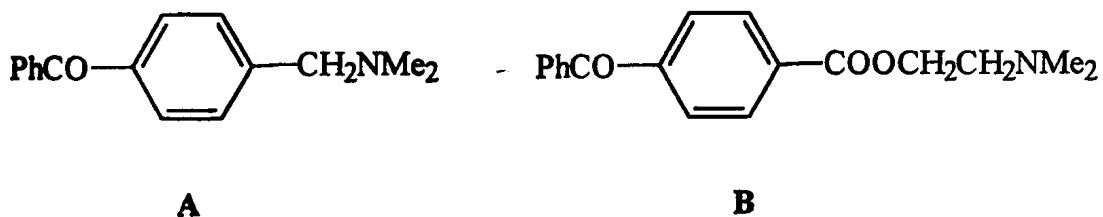


Θεωρείται ότι συμβαίνει ενδομοριακή απόσπαση υδρογόνου, που ανήκει στο άτομο άνθρακα σε α -θέση ως προς το άζωτο. Δημιουργείται έτσι μία διρρίζα. Όταν αντικατασταθούν τα πρωτόνια του α -άμινο άνθρακα με δευτέρια, παρατηρείται μία μειωμένη παραγωγή κετυλικής ρίζας. Το ισοτοπικό αυτό φαινόμενο αποδεικνύει ότι το άτομο υδρογόνου του α -άμινο άνθρακα

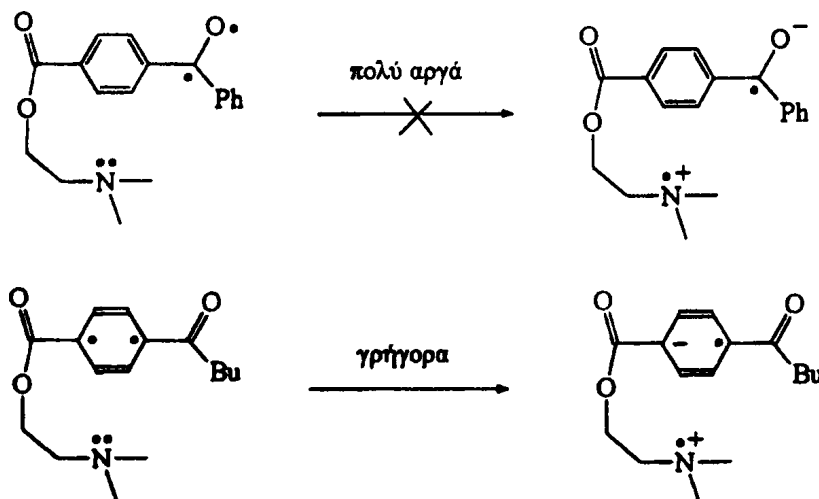


αποσπάται από τη βενζοφαινόνη, η οποία είναι στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση.

3. Βενζοφαινόνη-τριμεθυλαμίνη. Το πρώτο διχρωμοφορικό σύστημα⁷⁹ συμπεριφέρεται σαν τυπική αρωματική κετόνη (βλέπε ένωση A). Με την ακτινοβολήση διαλύματος της ένωσης σε THF στα 365 nm, προκύπτουν προϊόντα αναγωγής της βενζοφαινόνης. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα διαμοριακά.



Το δεύτερο σύστημα είναι ουσιαστικά ένας αμινοαλκυλο-εστέρας του *para*-βενζούλο-βενζοϊκού οξέος (ένωση B).⁸⁰ Δεν παρατηρείται ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου από το άτομο του αζώτου προς την καρβonyλομάδα. Ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης μειώνεται, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του υποστρώματος στο διάλυμα. Αυτό προκύπτει λόγω διαμοριακής απόσβεσης της διηγευμένης κατάστασης.



Σχήμα 2.8.2



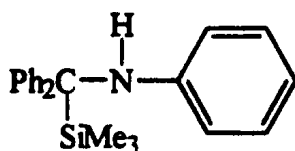
Το ότι δεν έχουμε ενδομοριακές διεργασίες εξηγείται από το γεγονός της μη κατάλληλης επικάλυψης των τροχιακών του δότη και του δέκτη. Οι παράγοντες που παίζουν βασικό ρόλο στην ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου σε αυτά τα συστήματα είναι : α) η γεωμετρία του μορίου, που επιτρέπει (ή όχι) την προσέγγιση των χρωμοφόρων, β) Το είδος της γέφυρας, που μπορεί να ενώνει συζυγιακά (ή μη) τις ομάδες του δότη και του δέκτη και γ) η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση της διεγερμένης κατάστασης.⁸⁰ Έχει δειχθεί ότι υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ τριπλών με ππ* και ππ* χαρακτήρα (βλέπε Σχήμα 2.8.2). Πράγματι, στις τελευταίες παρατηρείται απόσβεση της τριπλής μέσω ενδομοριακής μεταφοράς ηλεκτρονίου, με ρυθμό $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Συνολικά, φαίνεται ότι μόρια του τύπου (**B**) συμπεριφέρονται ως τυπικές βενζοφαινόες.



3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Στο πρώτο μέρος των αποτελεσμάτων περιγράφεται η σύνθεση των ενώσεων που μελετούνται φωτοχημικά. Οι *para*-υποκατεστημένες ανιλίνες 2 και 3 αναφέρονται σε προηγούμενη δημοσίευση της ομάδας,⁸¹ ενώ η συνθετική πορεία του παραγώγου της βενζοφαινόνης 1 αναφέρεται σε παλαιότερη εργασία.⁸² Στα πειράματα φωτοπολυμερισμών δοκιμάζεται επίσης και η N-υποκατεστημένη ανιλίνη 7, της οποίας η σύνθεση συναντάται σε δύο εργασίες.^{81,83}

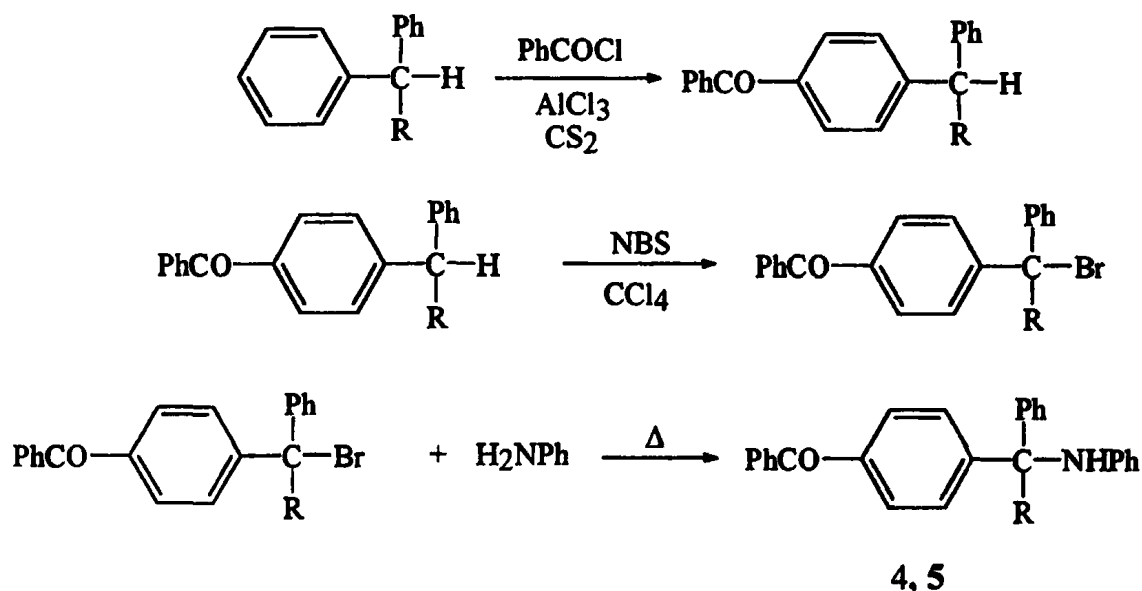


7

Τα διχρωμοφορικά συστήματα βενζοφαινόνης-ανιλίνης 4, 5, 6 (με γέφυρα ένα άτομο άνθρακα) συντίθενται για πρώτη φορά. Παρακάτω περιγράφονται με πλήρη λεπτομέρεια οι συνθετικές πορείες για τις ενώσεις αυτές.



3.1.1 Αντιδράσεις βενζυδρυλαλογονιδίων με ανιλίνες.⁸⁴ Η πορεία της σύνθεσης περιλαμβάνει αρχικά την παρασκευή⁸⁵ των $\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{-CHPhBr}$ και $\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{-C(SiMe}_3\text{)PhBr}$ και στη συνέχεια την αντίδραση αυτών με περίσσεια ανιλίνης (Αντίδραση 3.1.1). Όταν η αρωματική αμίνη αντιδρά με τα προαναφερόμενα αρυλομεθυλαλογονίδια, παράγονται οι ενώσεις (4) και (5), μέσω πυρηνόφιλης υποκατάστασης.

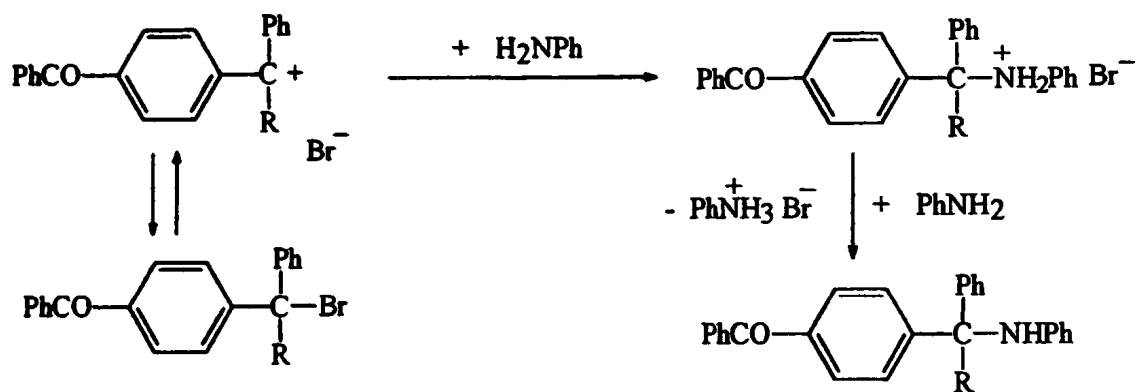


Προϊόν	R	Στοιχειομετρία	Απόδοση	Πείραμα
4	SiMe ₃	22 : 1	13 %	§ 4.2.6.Ι
5	H	10 : 1	74 %	§ 4.2.6.ΙΙ

Αντίδραση 3.1.1

Αυτή η αντίδραση έχει δείχθει ότι λαμβάνει χώρα μέσω προσβολής της πυρηνόφιλης ανιλίνης στο βενζυδρυλικό καρβοκατιόν, σύμφωνα με τον S_N1 μηχανισμό. Σε ένα δεύτερο στάδιο, η ίδια η αμίνη όντας υπό περίσσεια δρα ως βάση και παγιδεύει το παραγόμενο HBr (Αντίδραση 3.1.2).





Αντίδραση 3.1.2

Οι σταθερές ταχύτητας αμινόλυσης βενζυδρικών συστημάτων εξαρτώνται από τους υποκαταστάτες στους αρωματικούς δακτύλιους. Κινητικές μετρήσεις έχουν δείξει ότι ομάδες, που δίνουν ηλεκτρόνια επαγωγικά ή συζυγιακά και βρίσκονται σε *para*-θέση, ευνοούν την αντίδραση των αλογονιδίων με ανιλίνη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι ταχύτητες παρουσιάζουν μία φθίνουσα σειρά ανάλογα με τον υποκαταστάτη, δηλαδή $p\text{-CH}_3 \gg \text{H} > p\text{-Cl} \gg p\text{-NO}_2$. Στην παρούσα περίπτωση πρόκειται για τον *para*-PhCO υποκαταστάτη, ο οποίος δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων. Αναμένεται λοιπόν το συγκεκριμένο αλογονίδιο να αντιδρά με μικρή ταχύτητα με την ανιλίνη. Αυτό συμβαίνει γιατί το καθοριστικό για την αντίδραση στάδιο της ετερόλυσης δεν ευνοείται, λόγω της αποσταθεροποίησης του καρβοκατιόντος. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το Ph_2CHBr αντιδρά με την ανιλίνη με αναλογία 1 : 4.5 στους 25 °C προς σχηματισμό της N-(διφαινυλομεθυλο)ανιλίνης.⁸¹ Όσο αφορά τη σύνθεση του διχρωμοφορικού συστήματος (5), επιλέξαμε τη στοιχειομετρική αναλογία αντιδρώντων 1 : 10 στους 40 °C.

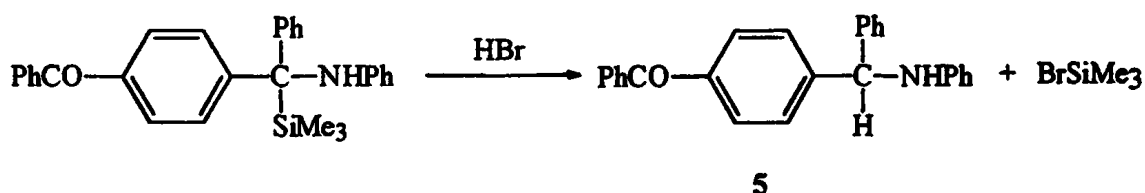
Στη συνθετική πορεία για την ένωση (4) οι παράμετροι που εμπλέκονται (θερμοκρασία, στοιχειομετρική αναλογία, χρόνος αντίδρασης) κυμαίνονται σε υψηλότερες τιμές, όπως φαίνεται από τα πειράματα βελτιστοποίησης (Πίνακας 3.1).



Πείραμα	Αναλογία moles H ₂ NPh / βρωμίδιο	θερμοκρασία (°C)	Απόδοση %
§ 4.2.6.1	22 : 1	30	-
“	22 : 1	50	-
“	22 : 1	70	< 10
“	4 : 1	70	-
“	8 : 1	70	-
“	16 : 1	70	< 10
“	22 : 1	80	12.6

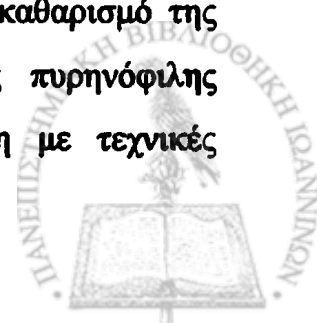
Πίνακας 3.1

Η χαμηλή απόδοση του προϊόντος οφείλεται εν μέρει στην ύπαρξη ενός πολύ ευπαθούς δεσμού C-Si, ο οποίος προσβάλλεται εύκολα από το εκλυόμενο ανόργανο οξύ, το υδροβρώμιο. Η δράση του οξέος συνίσταται στην αποσυλλίωση του ζητούμενου προϊόντος προς σχηματισμό της ένωσης 5 (Αντίδραση 3.1.3). Η τελευταία απομονώθηκε ως παραπροϊόν, στην προσπάθεια σύνθεσης του σιλυλοπαραγώγου (4), με παραπλήσια απόδοση.



Αντίδραση 3.1.3

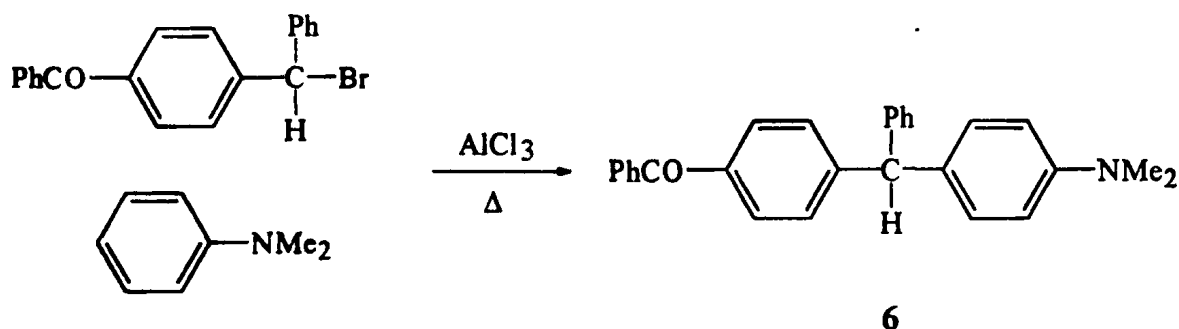
Ένας δεύτερος λόγος για τη χαμηλή απόδοση είναι η δημιουργία πολλών παραπροϊόντων και η αυξημένη δυσκολία στην απομόνωση και καθαρισμό της ζητούμενης ουσίας. Ενώ η πραγματική απόδοση αυτής της πυρηνόφιλης υποκατάστασης είναι πάνω από 20 %, κατά την απομόνωση με τεχνικές



χρωματογραφίας στήλης και ανακρυστάλλωσης έγινε δυνατή η απομόνωση της ζητούμενης ουσίας μόλις σε ποσοστό 12.6 % (Πείραμα 4.2.6.I).

3.1.2 Υποκατάσταση στην *para*-θέση της ανιλίνης. Η συνθετική πορεία μέσω μιας *Friedel-Crafts* αλκυλίωσης συχνά περιορίζεται λόγω πολυαλκυλίωσης και μεταθέσεων.⁸⁶ Η εισαγωγή της τριφαινυλομεθυλομάδας σε αρωματικά συστήματα με ηλεκτρόφιλη υποκατάσταση είναι επιτυχής μόνο σε ενεργοποιημένα υποστρώματα όπως η φαινόλη⁸⁷ και η ανιλίνη⁸⁸ και κάτω από ισχυρά όξινες συνθήκες. Γενικά, οι αρωματικές αμίνες αλκυλώνονται κάτω από δραστικές συνθήκες όπως υψηλή πίεση, θερμοκρασία ή με τη χρήση ειδικών καταλυτών.⁸⁹

Στην υπό συγγραφή διατριβή του συνάδελφου Σ. Γκάρα παρουσιάζεται μία εύκολη μέθοδος αλκυλίωσης ανιλινών, που οδηγεί αποκλειστικά σε *para*-υποκατάσταση.⁸¹ Διάφορα αρυλομεθυλαλογονίδια αντιδρούν με τις ανιλίνες παρουσία καταλύτη (AlCl_3) σε θερμοκρασία δωματίου και δίνουν προϊόντα ηλεκτρόφιλης αρωματικής υποκατάστασης με υψηλές αποδόσεις. Όσο αφορά τη σύνθεση του διχρωμοφορικού συστήματος (6)*, χρησιμοποιείται η ίδια ακριβώς συνθετική πορεία (Παράγ. 4.2.6.III). Το βρωμίδιο $\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{-CHPhBr}$ αντιδρά με τη *N,N*-διμεθυλανιλίνη, παρουσία τριχλωριούχου αργιλίου (Αντίδραση 3.1.4).



*Αντίδραση 3.1.4 : Δημήτριος Αλίβεργης, Προχωρημένο Εργαστήριο Οργανικής Σύνθεσης, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 2000.

Η ίδια η αμίνη χρησιμοποιείται και ως διαλύτης, ενώ η μόνη διαφορά στην παραπάνω αντίδραση είναι ότι η θερμοκρασία πρέπει να προσεγγίζει τους 40 °C. Καμιά αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα απουσία καταλύτη.



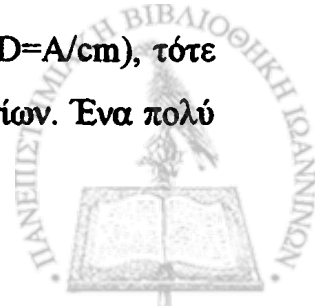
3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ένα πείραμα φωτοχημείας περιλαμβάνει την ακτινοβόληση των αντιδρώντων, την ανίχνευση και ταυτοποίηση των ενδιάμεσων και των τελικών προϊόντων. Ουσιαστικά, η ίδια μεθοδολογία εφαρμόζεται και στις συνήθεις θερμικές αντιδράσεις μόνο που στη φωτοχημεία η ενέργεια προσφέρεται με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (το φωτόνιο μπορεί να θεωρηθεί τυπικά ως αντιδραστήριο.

Η προετοιμασία του πρώτου μέρους του πειράματος περιλαμβάνει μια σειρά από βήματα. Το πρώτο είναι η καταγραφή του φάσματος απορρόφησης της ένωσης που μελετάμε, ώστε να εξασφαλιστεί ότι η αλληλεπίδραση του φωτός με τα μόρια είναι δυνατή (κανόνας *Grotthus-Draper*). Βασιζόμενοι στις περιοχές του φάσματος στις οποίες υπάρχει απορρόφηση φωτός μπορούμε να επιλέξουμε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται (να έχει δηλαδή διεγείρουσα δράση) καθώς και το είδος της διέγερσης που θέλουμε να επιτύχουμε.

Το δεύτερο βήμα απαιτεί την επιλογή του διαλύτη, ο οποίος θα πρέπει να επιτρέπει την διέλευση του φωτός. Ο διαλύτης θα πρέπει να έχει τις κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες γιατί τα ενδιάμεσα που προκύπτουν από τις φωτοχημικές πορείες είναι ιδιαίτερα δραστικά και η συμπεριφορά τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον τους. Σαν τρίτο βήμα μπορούμε να θεωρήσουμε την ρύθμιση παραγόντων, όπως τη σύσταση της ατμόσφαιρας στην οποία γίνεται το πείραμα. Ενδέχεται να απαιτείται η χρήση αδρανούς αερίου γιατί το οξυγόνο της ατμόσφαιρας είναι μια πολύ ενεργή ένωση. Αποσβαίνει διηγεργμένες καταστάσεις και αντιδρά δραστικά με παραγόμενες ελεύθερες ρίζες. Επίσης, η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση καθορίζει φαινόμενα κινητικής φύσης.

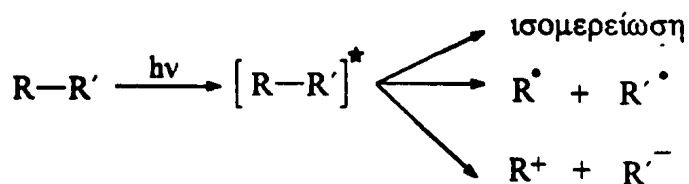
Ακόμα η συγκέντρωση της ένωσής μας πρέπει να είναι η κατάλληλη. Η απορρόφηση σε αραιά διαλύματα καθορίζεται από το νόμο των Lambert - Beer. Εάν το διάλυμα που χρησιμοποιούμε έχει οπτική πυκνότητα 1 ($OD=A/cm$), τότε για διαδρομή του φωτός 1 cm θα απορροφάται το 90% των φωτονίων. Ένα πολύ



πυκνό διάλυμα ($OD \gg 1$) θα έχει σαν αποτέλεσμα το φως να περιορίζεται σε ένα λεπτό στρώμα διαλύματος. Έτσι δημιουργείται πυκνή παρουσία διηγευμένων μορίων και ευνοούνται αντιδράσεις μεταξύ των, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε παραπλανητικά συμπεράσματα.

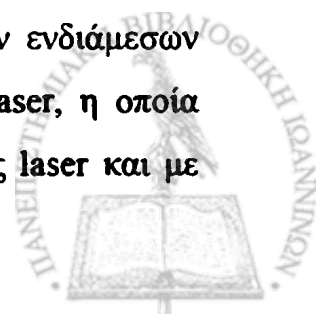
Το δεύτερο μέρος του πειράματος, η ανίχνευση και ταυτοποίηση των τελικών προϊόντων γίνεται με τις κλασικές μεθόδους της χημείας προσαρμοσμένες στην ιδιαίτερη φύση των φωτοχημικών φαινομένων. Τα τελικά προϊόντα ανιχνεύονται με τις συνηθισμένες αναλυτικές τεχνικές όπως χρωματογραφικές ή φασματοσκοπικές μεθόδους (MS, NMR, IR, UV). Στην περίπτωση που παράγεται κάποια ρίζα τότε αυτή μπορεί να ανιχνευτεί με φασματοσκοπία ESR. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ρίζα να είναι αρκετά σταθερή ώστε να μην αντιδρά ταχύτερα από όσο παράγεται, δηλαδή να υπάρχει μία στατική συγκέντρωση της ρίζας (steady state).

Τα ενδιάμεσα έχουν συνήθως χρόνο ζωής και δραστικότητα που δεν επιτρέπουν την τυπική αναλυτική διαδικασία. Ο απλούστερος από πλευράς απαιτήσεων τρόπος ανίχνευσής τους είναι μέσω της παγίδευσής τους με κάποιο κατάλληλο αντιδραστήριο ανάλογα με το αν θέλουμε να προσδιορίσουμε ένα ανιόν, ένα κατιόν, μία ρίζα κτλ.



Για παράδειγμα είναι γνωστή η αντίδραση των ελευθέρων ριζών με οξυγόνο. Τα υπεροξειδία που παράγονται (και κυρίως τα προϊόντα αποσύνθεσής τους) μπορούν να απομονωθούν και να χαρακτηριστούν. Επίσης, τα ενδιάμεσα μπορούν να παγιδευτούν σε κάποιο περιβάλλον που δεν επιτρέπει την προσέγγισή τους σε μόρια με τα οποία μπορούν να αντιδράσουν. Τέτοια είναι τα στερεά (υαλώδη) διαλύματα χαμηλής θερμοκρασίας.

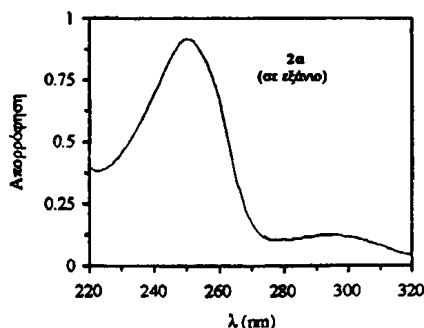
Ο πιο σημαντικός και άμεσος τρόπος ανίχνευσης βραχύβιων ενδιάμεσων (ρίζες, διηγευμένες καταστάσεις κλπ) είναι η παλμική φωτόλυση laser, η οποία περιγράφεται στο 2^ο Κεφάλαιο. Η ένωση φωτοβολείται με παλμούς laser και με



φασματοφωτομετρία UV γίνεται η ανίχνευση των ενδιάμεσων με χρονική ανάλυση της τάξης των *ns* κυρίως αλλά και *ps*. Στη χρονική αυτή διάσταση είναι δυνατόν να ανιχνευθούν, εκτός από ελεύθερες ρίζες, και οι υπεύθυνες για τη χημική μεταβολή διηγεργμένες καταστάσεις της χρωμοφόρου ομάδας. Από την καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης και τη μελέτη των κινητικών αντλούνται χρήσιμες πληροφορίες για τη φωτοχημεία της εξεταζόμενης ένωσης.

3.2.1 Φωτοχημεία των σιλυλιωμένων παραγώγων (2α-ε)

Φάσματα απορρόφησης. Οι ενώσεις (2α-ε) απορροφούν σε ένα πλατύ φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας και εμφανίζουν δύο περιοχές απορρόφησης πάνω από τα 230 nm. Ουσιαστικά η υφή των φασμάτων είναι παρόμοια με αυτή του μητρικού μορίου, της ανιλίνης (Πίνακας 3.2).⁸¹



Πίνακας 3.2* : Μέγιστα των φασμάτων UV-Vis και οι συντελεστές ϵ των 2α-ε

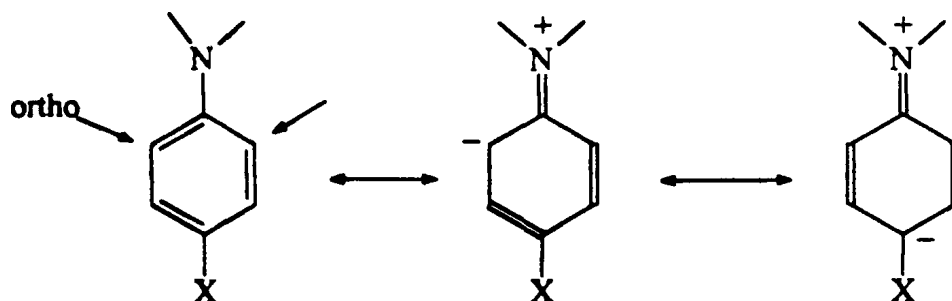
Ένωση	$R^1 R^2 N-C_6H_4-CPh_2SiMe_3$		$S_0 \rightarrow S_2$		$S_0 \rightarrow S_1$	
	R^1	R^2	λ_{max} (nm), (log ϵ)		λ_{max} (nm), (log ϵ)	
			Εξάνιο	MeCN	Εξάνιο	MeCN
	PhNH ₂		234 (3,963)	239 (3,989)	287 (3,320)	288 (3,261)
2α	Me	Me	264 (4,385)	265 (4,310)	306 (3,506)	308 (3,329)
2β	Et	Et	270 (4,423)	274 (4,325)	313 (3,567)	315 (3,327)
2γ	H	Me	256 (4,352)	259 (4,393)	305 (3,506)	308 (3,416)
2δ	H	Et	258 (4,358)	261 (4,314)	306 (3,411)	306 (3,456)
2ε	H	H	245 (4,370)	253 (4,364)	296 (3,565)	298 (3,396)

*Τα στοιχεία πάρθηκαν από την Διδασκ. Διατριβή (υπό συγγραφή) του συνάδελφου Σ. Γκάρα, στα οποία στηρίζεται η ανάλυση των φασμάτων UV-Vis που παρουσιάζεται εδώ.



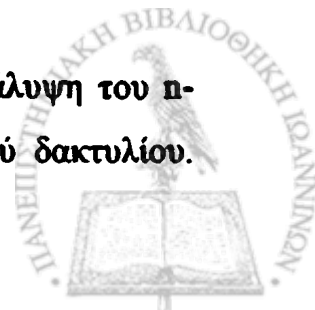
Στην πρώτη ταινία απορρόφησης, τα μέγιστα είναι στην περιοχή 240-270 nm και αποδίδονται σε μεταβάσεις $S_0 \rightarrow S_2$. Στη δεύτερη ταινία, τα μέγιστα των φασμάτων καταγράφονται στην περιοχή 295-315 nm και αποδίδονται σε μεταβάσεις $S_0 \rightarrow S_1$. Οι μεταβάσεις που αναφέρθηκαν παρουσιάζουν ένα μικτό χαρακτήρα $\pi\pi^*$ και $\pi\pi^*$ διεγέρσεων, όπως συμβαίνει και στην ίδια την ανιλίνη. Εξετάζοντας προσεκτικά τις θέσεις των απορροφήσεων προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα :

- i) Όλες οι ενώσεις εμφανίζουν σε γενικές γραμμές μία βαθυχρωμική μετατόπιση μερικών nm και στις δύο μπάντες, καθώς μεταβαίνουμε από μη πολικό (εξάνιο) σε πολικό διαλύτη (MeCN). Αυτό σημαίνει ότι οι απλές (S) διεγερμένες καταστάσεις είναι πιο πολικές από τη βασική κατάσταση οπότε σταθεροποιούνται σε πολικό διαλύτη, πράγμα που φαίνεται από τις διπολικές ροπές των (§ 2.5.1, σελ. 34).
- ii) Παρατηρείται ότι τα μέγιστα των φασμάτων απορρόφησης εξαρτώνται από το βαθμό αλκυλίωσης του ατόμου του αζώτου.⁹⁰ Κάποιο χρήσιμο συμπέρασμα για τις γωνίες στρέψης των αμινομάδων ως προς τον αρωματικό δακτύλιο δεν μπορεί να εξαχθεί από τα φάσματα απορρόφησης. Αντίθετα, μπορεί κάποιος να συγκρίνει τις χημικές μετατοπίσεις δ των φασμάτων NMR για τα *ortho*-υδρογόνα και να πάρει μία ιδέα για το ρόλο των υποκαταστατών στη στρέψη της αμινομάδας (Σχήμα 3.2.1).⁹¹



Σχήμα 3.2.1

Όταν υπάρχει συνεπιεδότητα, τότε έχουμε τη μέγιστη επικάλυψη του p -τροχιακού του ατόμου του αζώτου με το π -νέφος του αρωματικού δακτυλίου.



Παίρνει τότε μεγάλο ειδικό βάρος η 'ιοντική' μεσομερής μορφή του παραπάνω Σχήματος, οπότε και τα *ortho*-υδρογόνα έχουν τη μέγιστη προστασία. Αντίθετα, όταν η αμινομάδα είναι περιστραμμένη τότε η προστασία των υδρογόνων είναι μικρότερη. Στον Πίνακα 3.3 καταγράφονται οι χημικές μετατοπίσεις των *ortho*-πρωτονίων και για τα πέντε (5) σιλυλιωμένα παράγωγα.⁸¹

Ένωση	δ_{Hortho} (ppm) σε CCl_4	δ_{Cortho} (ppm) σε CCl_4
Ph-NH ₂	6.52*	116.1*
Me ₂ N/Si (2α)	6.44**	112.2**
Et ₂ N/Si (2β)	6.49**	-
HMeN/Si (2γ)	6.25**	111.9**
HEtN/Si (2δ)	6.35**	-
H ₂ N/Si (2ε)	6.36**	114.7**

* Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Ed., Stuttgart, 1984, σελ. 258.

** Τα στοιχεία πάρθηκαν από την Διδακτορική Διατριβή (υπό συγγραφή) του συνάδελφου Σ. Γκάρα.

Πίνακας 3.3

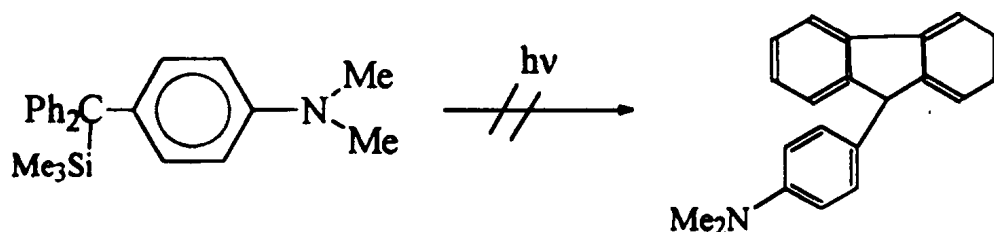
Όταν προστίθεται μία μεθυλομάδα στην N-θέση (2ε → 2γ) αναμένεται να μετατοπιστεί η απορρόφηση του *ortho*-πρωτονίου σε χαμηλότερα ppm, με την προϋπόθεση ότι η γωνία στρέψης δεν μεταβάλλεται. Αυτό ισχύει λόγω του επαγωγικού φαινομένου, οπότε και το μονήρες ζεύγος είναι πιο διαθέσιμο στο μονομεθυλιωμένο παράγωγο. Στην ένωση 2α, όπου έχει προστεθεί και δεύτερο μεθύλιο, το επαγωγικό φαινόμενο είναι ακόμα πιο ισχυρό και κάποιος θα περίμενε επιπλέον προστασία. Αντίθετα βλέπουμε ότι το πρωτόνιο απορροφά σε υψηλότερα ppm. Αυτό ισχύει γιατί, λόγω στερικού παράγοντα, η διμεθυλαμινομάδα στρέφεται σε σχέση με τον αρωματικό πυρήνα. Έτσι το μονήρες ζεύγος χάνει την επικάλυψη



με το π-νέφος του δακτυλίου και το πρωτόνιο αποπροστατεύεται (εξασθένιση του +M φαινομένου της αμινομάδας).

Αν αντικαταστήσουμε το μεθύλιο της ένωσης 2γ με μία αιθυλομάδα (2δ) τότε παρατηρούμε ότι ένας ογκωδέστερος υποκαταστάτης στρέφει την αμινομάδα περισσότερο με αποτέλεσμα τη μειωμένη προστασία. Τέλος, αν έχουμε δύο αιθυλομάδες ως υποκαταστάτες στο άζωτο, τότε συμβαίνει η μεγαλύτερη στρέψη. Βάζοντας σε μία αύξουσα σειρά τους υποκαταστάτες ως προς τη γωνία στρέψης, προκύπτει η εξής ανισότητα : $-NH_2 \sim -NHMe < -NHEt < -NMe_2 < -NEt_2$. Από τον Πίνακα 3.3 φαίνεται καθαρά ότι και οι μετατοπίσεις των *ortho*-ατόμων άνθρακα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.

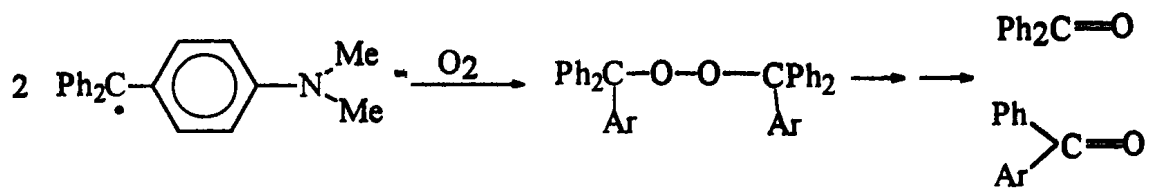
Προϊόντα ακτινοβόλησης. Η ένωση 2α φωτοβολείται με πηγή εκπομπής μονοχρωματικής ακτινοβολίας στα 248 nm. Ως διαλύτες χρησιμοποιούνται η μεθανόλη και το MeCN. Το υπό αργό διάλυμα δέχεται πενήντα (50) παλμούς από την πηγή laser (Παράγ. 4.4.2, Πειράματα I και II). Για την ανίχνευση των προϊόντων χρησιμοποιείται η τεχνική αέριας χρωματογραφίας-φάσματος μάζας (GC-MS) και γίνεται σύγκριση με ενώσεις αναφοράς. Και στις δύο περιπτώσεις το κύριο προϊόν φωτοβόλησης είναι το αντίστοιχο τριαρυλομεθάνιο (Ar_3CH). Αντίθετα από άλλες περιπτώσεις όπου ανιχνεύονται προϊόντα φωτοκυκλοποίησης (φλουορενικού τύπου),⁹² στη συγκεκριμένη δεν παρατηρείται παρόμοια φωτοχημική συμπεριφορά.



2α

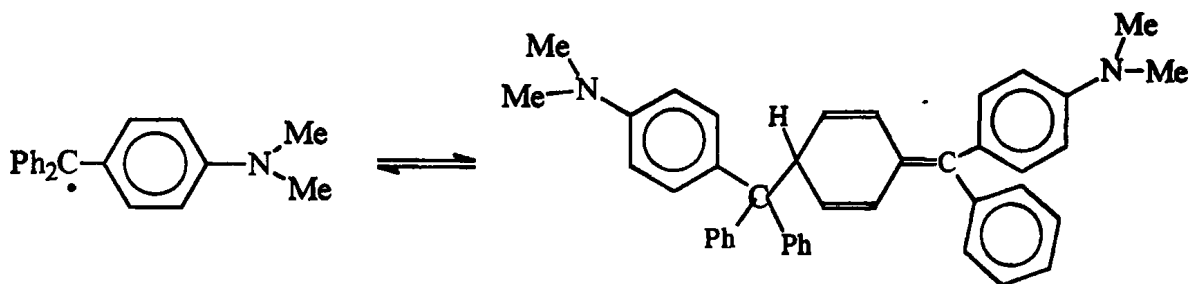
Σε πολύ μικρότερα ποσοστά παράγεται βενζοφαινόνη και 4-διμεθυλαμινο-βενζοφαινόνη, οι οποίες ενώσεις προκύπτουν λόγω της ανάμιξης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στο μηχανισμό αποικοδόμησης της αρχικής ουσίας (βλέπε Διδ. Διατριβή Α. Κ. Ζαρκάδη, Πανεπιστήμιο Dortmund, 1981).





Στα τελικά προϊόντα ανιχνεύεται και 4-διμεθυλαμινο-διφαινύλιο. Από την ανάλυση προϊόντων συμπεραίνεται ότι η φωτοχημεία της ένωσης 2α περιλαμβάνει βασικά ομολυτική διάσπαση του δεσμού C-Si. Άλλη μία απόδειξη της πορείας αυτής είναι η καταγραφή σήματος ESR της τριαρυλομεθυλικής ρίζας 2α[•], που συζητείται σε επόμενη παράγραφο.

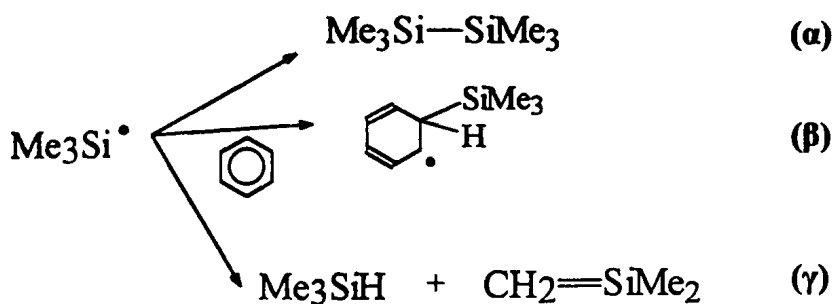
Η σταθερή ρίζα λοιπόν αποσπά ένα άτομο υδρογόνου και έτσι παράγεται το τριαρυλομεθάνιο. Έχει δειχθεί⁹³ σε ανάλογα συστήματα ότι το κινσιδές διμερές της τριαρυλομεθυλικής ρίζας είναι ένας πιθανός δότης υδρογόνου (Αντίδραση 3.2.1). Το διπλά αλλυλικό άτομο υδρογόνου είναι υποψήφιο για απόσπαση από τη τριαρυλομεθυλική ρίζα.



Αντίδραση 3.2.1

Η τριμεθυλοσίλυλο ρίζα είναι ένα δραστικό ενδιάμεσο, το οποίο εξαφανίζεται σύμφωνα με τους παρακάτω τρόπους :





α) Διμερίζεται σχηματίζοντας το εξαμεθυλοσιλαιθάνιο. Η ταχύτητα διμερισμού έχει προσδιοριστεί για την υγρή φάση και είναι $k_{\text{dim}} = 3.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ στους 25 °C.^{61,94}

β) Αντιδρά με το διαλύτη. Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι βενζόλιο (ή άλλος με αρωματικό δακτύλιο) η ταχύτητα αντίδρασης είναι της τάξης των 10^9 s^{-1} ενώ στην περίπτωση του CCl_4 (προϊόν Me_3SiCl) η ταχύτητα είναι περίπου 10^{10} s^{-1} .⁹⁵

γ) Αποσπά άτομο υδρογόνου από μία όμοια ρίζα (disproportionation) και μετατρέπεται σε τριμεθυλοσιλάνιο και 2-μεθυλο-2-σιλαπροπένιο. Η ταχύτητα αυτής της αντίδρασης κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (10^7 s^{-1}), λόγω της αστάθειας του προϊόντος που παρέχει τον ιδιαίτερα ασθενή διπλό δεσμό C-Si.⁹⁶

δ) Παρουσία της τριαρυλομεθυλικής ρίζας η $\text{Me}_3\text{Si}^\bullet$ έχει θεωρητικά μία ακόμα δυνατότητα. Την ανταλλαγή H οπότε και αναμένεται ο σχηματισμός του τριαρυλομεθανίου και του ανάλογου σιλυλαλκενίου. Ομοίως η ταχύτητα αυτής της αντίδρασης αναδιάταξης είναι πολύ μικρή σε σχέση με τις υπόλοιπες αντιδράσεις.

Η φωτοχημεία της ένωσης 2α δεν διαφοροποιείται όταν ακτινοβολείται σε μήκη κύματος πάνω από τα 300 nm. Το βασικότερο προϊόν είναι πάλι το τριαρυλομεθάνιο, το οποίο ανιχνεύεται με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας NMR (βλέπε Πείραμα III, Παράγ. 4.4.2).

Η τριαρυλομεθυλική ρίζα έχει τη δυνατότητα να διεγερθεί, απορροφώντας ακτινοβολία. Από τη διεγερμένη κατάσταση μπορούν να προκύψουν διάφορα προϊόντα. Στη βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί αρκετές αρυλομεθυλικές ρίζες ως προς τη φωτοχημική τους συμπεριφορά.^{93,97}



Φασματοσκοπία φθορισμού. Στον Πίνακα 3.4 περιέχονται τα στοιχεία από τα φάσματα φθορισμού των ανιλινοπαραγώγων (2α-ε) καθώς και των μητρικών μορίων.

Πίνακας 3.4 : Μέγιστα φασμάτων φθορισμού, χρόνοι ζωής και κβαντικές αποδόσεις της φωτοφυσικής διεργασίας για τις ενώσεις 2α-ε.

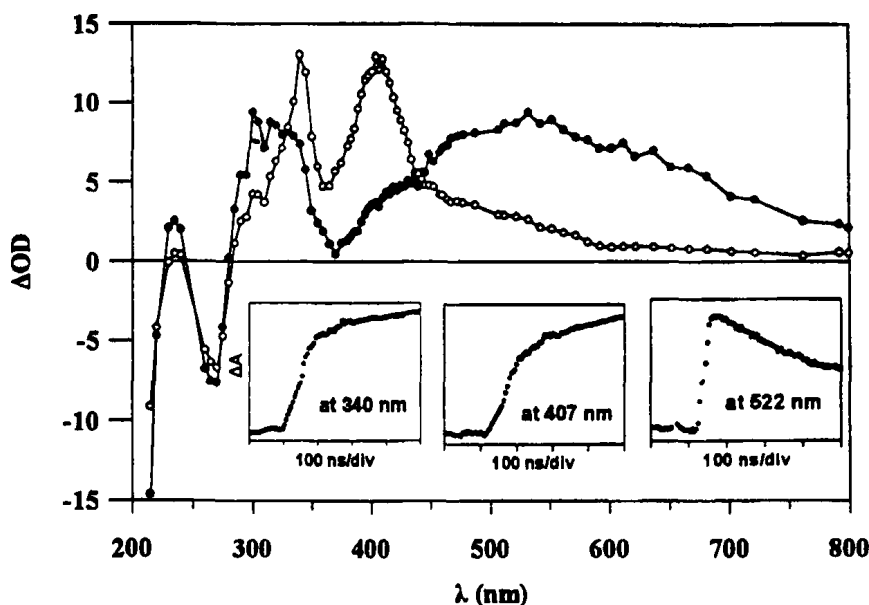
Ένωση	Διαλύτης	Μέγιστο φθορισμού (nm)	τ_F (ns)	Φ_{F290} (Φ_{F254})
Ανιλίνη	MeCN	334	-	0.150 ^{31γ}
	CH	322	2.93	0.170 ¹⁵⁵ (0.110) ⁴²
N-(μεθυλο)ανιλίνη	MeCN	-	4.60 ¹⁵⁷	0.170 ¹⁵⁷
	CH	326 ^{31ε}	3.42 ¹⁵⁷	0.120 ¹⁵⁷
N-(διμεθυλο)ανιλίνη	MeCN	-	3.93 ¹⁵⁷	0.160 ¹⁵⁷
	CH	332 ^{31ε}	2.42 ¹⁵⁷	0.082 ¹⁵⁷
N-(αιθυλο)ανιλίνη	MeCN	-	4.48 ¹⁵⁷	0.180 ¹⁵⁷
	CH	-	3.42 ¹⁵⁷	0.130 ¹⁵⁷
N-(διαιθυλο)ανιλίνη	MeCN	-	3.75 ¹⁵⁷	0.130 ¹⁵⁷
	CH	335 ^{31ε}	2.51 ¹⁵⁷	0.077 ¹⁵⁷
2α	MeCN	364	-	0.108
2α	CH	349	1.50	0.085 (0.075)
2β	MeCN	365	-	0.076
2β	CH	350	-	0.104 (0.076)
2γ	MeCN	358	-	0.118
2γ	CH	344	1.06	0.075 (0.038)
2δ	MeCN	358	-	0.096
2δ	CH	345	-	0.076 (0.047)
2ε	MeCN	350	-	0.050
2ε	CH	335	0.43 (72.5 %) 4.15 (27.5 %)	0.017 (0.009)

Φαίνεται ότι η υποκατάσταση με αλκυλομάδες στο άτομο του αζώτου προκαλεί ερυθρή μετατόπιση στα μέγιστα των φασμάτων. Επίσης ο υποκαταστάτης στην *para*-θέση του αρωματικού δακτυλίου μετατοπίζει προς μεγαλύτερα μήκη κύματος τα μέγιστα. Οι διαφορές μεταξύ της μάλιστα απορρόφησης στα 300 nm και της καμπύλης φθορισμού (οι λεγόμενες μετατοπίσεις *Stokes*, σε cm^{-1}) είναι μεγαλύτερες σε διαλύτη MeCN. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει διαφορά στη διπολική ροπή μεταξύ της βασικής κατάστασης και της πρώτης διηγεμένης, λόγω του ότι η S_1 κατάσταση έχει τυπικό χαρακτήρα μεταφοράς φορτίου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Οι κβαντικές αποδόσεις φθορισμού των παραγώγων είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες των μητρικών μορίων. Αυτό οφείλεται εν μέρει στην ύπαρξη του ευπαθούς οργανομεταλλικού δεσμού. Επίσης, η διέγερση στην S_2 κατάσταση (254 nm) έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη κβαντική απόδοση φθορισμού, μία παρατήρηση που έγινε αρχικά από τον *Köhler*.^{31γ,98α} Αυτός την αποδίδει σε φωτοχημικές αντιδράσεις μέσω της συγκεκριμένης διηγεμένης κατάστασης, ενώ ο *Dubroca* και οι συνεργάτες του^{98β} σε πιο αποτελεσματικό isc από την S_2 .

Παλμική φωτόλυση-ραδιόλυση. α) Σε MeCN. Ακτινοβολώντας με πηγή laser 248 nm διάλυμα της ένωσης 2a σε MeCN (0.1 mM) υπό αργό καταγράφεται το φάσμα, που φαίνεται στο Σχήμα 3.2.2. Περίπου 70 ns μετά τον παλμό του laser φαίνεται μία πλατιά μάλιστα απορρόφησης, που επεκτείνεται στην περιοχή 350-800 nm με μέγιστο στα 530 nm.



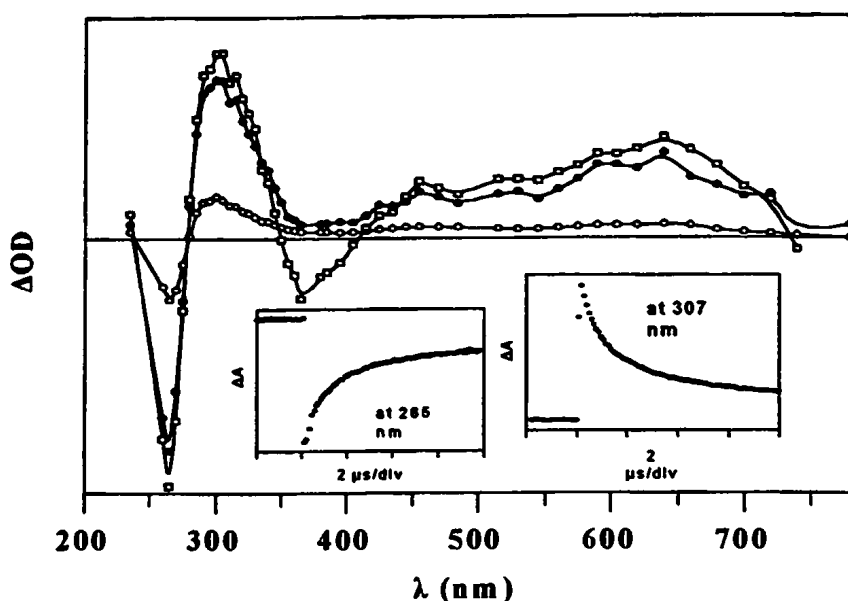


Σχήμα 3.2.2 : Φάσματα απορρόφησης σε διάφορα χρονικά παράθυρα μετά από ακτινοβολή διαλύματος της ουσίας 2a σε MeCN με το laser 248 nm υπό αργό. Τα φάσματα καταγράφονται σε χρόνους (●) 70 ns και (○) 750 ns μετά τον παλμό. Ένθετα: Χρονική εξάρτηση της απορρόφησης στα 522, 340 και 407 nm.

Μια δεύτερη μπάντα παρατηρείται στα 300 nm. Καθώς μειώνονται αυτές οι μπάντες, ένα νέο ενδιάμεσο σχηματίζεται με μέγιστα στα 340 και 407 nm. Όπως φαίνεται στο ένθετο του Σχήματος 3.2.2, η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 522 nm είναι ακριβώς η ίδια με την ταχύτητα αύξησης της απορρόφησης του ενδιάμεσου στα 340 και 407 nm ($k = 6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$).

Όταν προστίθεται οξυγόνο στο διάλυμα μέχρι κορεσμού ($[\text{O}_2] = 8.2 \text{ mM}$), παρατηρείται ένα διαφορετικό φάσμα (Σχήμα 3.2.3). Αποτελείται από δύο μπάντες απορρόφησης, μία στα 307 nm και μία δεύτερη πλατιά στην περιοχή 400-800 nm. Η τελευταία έχει μέγιστο στα 640 nm περίπου και ένα ώμο στα 450 nm. Εκτός του έντονου αρνητικού σήματος στα 265 nm, που αποδίδεται στη μπάντα απορρόφησης της ουσίας, μία ασθενής αρνητική κορυφή ανιχνεύεται στην περιοχή 310-380 nm ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$). Αυτή η μπάντα αποδίδεται στο φθορισμό της μητρικής ένωσης, διότι ταυτίζεται με το μέγιστο του φάσματος φθορισμού, που αναφέρεται στον Πίνακα 3.4.





Σχήμα 3.2.3 : Φάσματα απορρόφησης σε διάφορα χρονικά παράθυρα μετά από ακτινοβολή διαλύματος της ουσίας 2a σε MeCN με το laser 248 nm σε οξυγόνο. Τα φάσματα καταγράφονται σε χρόνους (□) 25 ns, (●) 130 ns και (○) 7 μs μετά τον παλμό. Ένθετα: Χρονική εξάρτηση της απορρόφησης στα 265 και 307 nm.

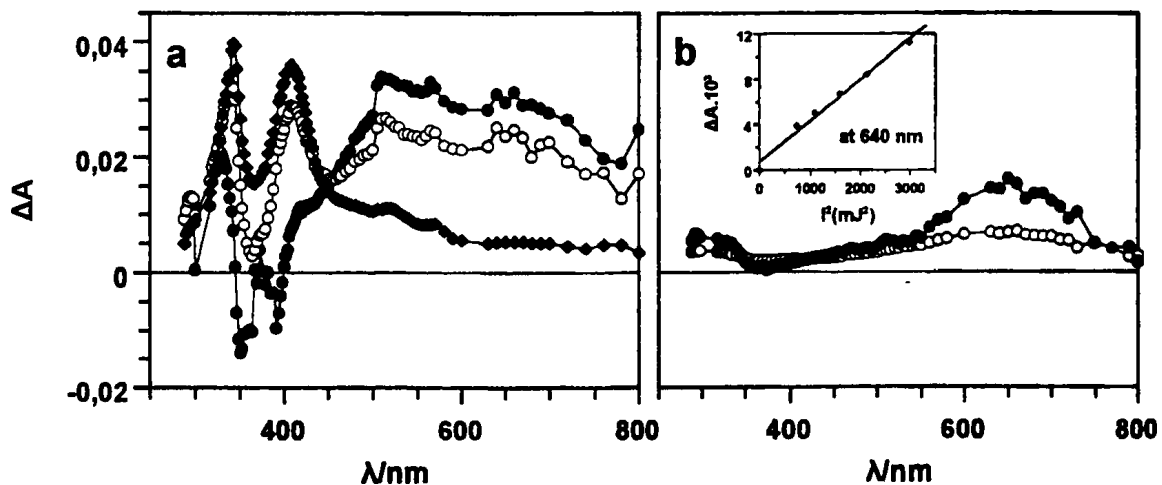
Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 307, 450 και 640 nm είναι η ίδια και για τα τρία μήκη κύματος ($k = 7.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), πράγμα το οποίο σημαίνει ότι ανήκουν στο ίδιο ενδιάμεσο. Υπολογίζοντας τα κινητικά για την ανάκτηση του αρνητικού σήματος στα 265 nm (βλέπε ένθετο στο Σχήμα 3.2.3), βρέθηκε η ίδια σχεδόν τιμή. Αυτό δείχνει ότι η μείωση του ενδιάμεσου έχει ως αποτέλεσμα την αναγέννηση της μητρικής ένωσης.

Το ενδιάμεσο που εμφανίζεται υπό αργό (λ_{max} 340 και 407 nm) δεν παρατηρείται σε οξυγόνο κι έτσι θα πρέπει να είναι ριζικού χαρακτήρα. Επίσης είναι αξιοσημείωτο ότι σε οξυγόνο η ένταση της πλατιάς μπάντας είναι μικρότερη κατά τρεις φορές και η ταχύτητα μείωσης πιο αργή. Το φάσμα (σε σύγκριση με αυτό υπό αργό) αλλάζει, ενώ το μέγιστο μετατοπίζεται από τα 530 στα 640 nm. Συνεπώς, η πλατιά μπάντα (στο φάσμα υπό αργό) θα πρέπει να αποτελείται τουλάχιστον από δύο ενδιάμεσα. Ένα με μέγιστο στα 530 nm, που εξαφανίζεται σε

οξυγόνο και συνεπώς έχει χαρακτήρα ρίζας ή τριπλής κατάστασης και ένα δεύτερο που δεν επηρεάζεται από το οξυγόνο και αναμένεται να έχει ιοντικό χαρακτήρα.

Βασισμένοι σε αυτά τα δεδομένα, όπως και σε πειράματα απόσβεσης και παλμικής ραδιόλυσης (βλέπε παρακάτω), αποδίδουμε τα ενδιάμεσα στην τριπλή κατάσταση της ένωσης 2α και στην κατιονική ρίζα αυτής, αντίστοιχα. Το ενδιάμεσο που αναπτύσσεται σε ατμόσφαιρα αργού (λ_{\max} στα 340 και 407 nm) αποδίδεται στην (*para*-διμεθυλαμινοφαινόλο)διφαινυλομεθυλική ρίζα.

Η τριμεθυλοσίλυλο ρίζα, που συνυπάρχει στο διάλυμα, έχει μικρό συντελεστή μοριακής απορρόφησης ϵ και το φάσμα της υπερκαλύπτεται από το φάσμα της τριαρυλομεθυλικής ρίζας (2^ο). Αναφέρεται στη βιβλιογραφία⁹⁹ ότι απορροφά στην αέρια φάση σε $\lambda_{\max} = 256$ nm με $\epsilon = 7200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ και μία παρόμοια ρίζα, η τριαιθυλοσίλυλο απορροφά σε διάλυμα σε $\lambda_{\max} < 320$ nm με $\epsilon_{308} = 1100 \pm 600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.



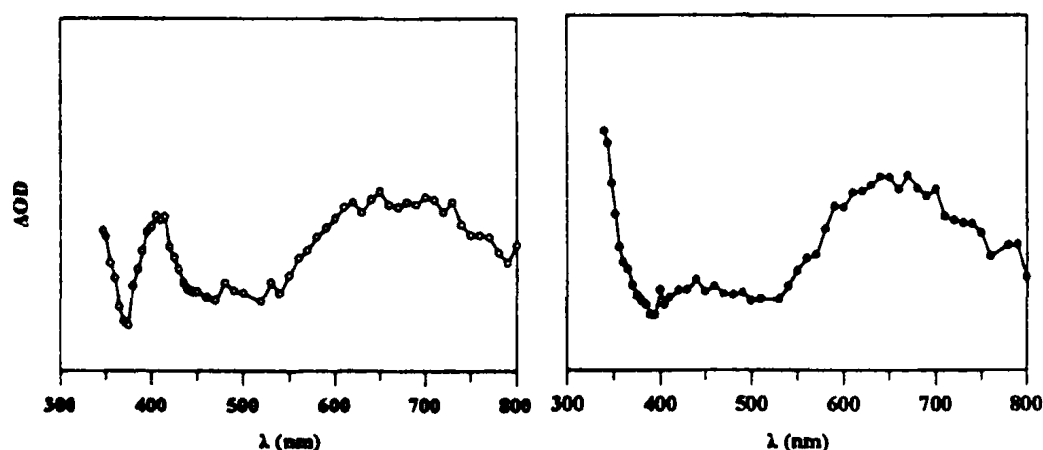
Σχήμα 3.2.4 : α) Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από ακτινοβολία διαλύματος της 2α σε MeCN (0.55 mM) υπό αργό με το laser 308 nm. Τα φάσματα καταγράφονται (●) 30 ns, (○) 150 ns και (◆) 700 ns μετά τον παλμό. β) Φάσματα απορρόφησης σε διάλυμα κορεσμένο με οξυγόνο (●) 300 ns και (○) 4 μs μετά τον παλμό. Ένθετο : Εξάρτηση παραγωγής του ενδιάμεσου στα 640 nm από την ένταση του laser αμέσως μετά τον παλμό.



Εκτός από το laser 248 nm, χρησιμοποιείται επίσης και αυτό των 308 nm για να γίνει η σύγκριση στη φωτοχημική συμπεριφορά (εξετάζεται διάλυμα 0.55 mM της ένωσης 2a σε MeCN). Το Σχήμα 3.2.4α δείχνει τα φάσματα που καταγράφονται 30, 150 και 700 ns μετά τον παλμό του laser και φαίνεται καθαρά ότι είναι ίδια με αυτά που παρήχθησαν με το laser 248 nm.

Η πλατιά περιοχή επεκτείνεται από τα 400 έως τα 800 nm με μέγιστο στα 515 nm και φθίνει με ταχύτητα $4.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ σε αυτό το μήκος κύματος. Αυτό το ενδιάμεσο παράγεται με μονοφωτονική διαδικασία. Η μείωση αυτού έχει ως επακόλουθο το σχηματισμό της αντίστοιχης ρίζας με μέγιστα στα 345 και 408 nm (ταχύτητα αύξησης της απορρόφησης $k = 4.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ και στα δύο μήκη κύματος). Εφόσον τα μέγιστα έχουν την ίδια κινητική με αυτή του ενδιάμεσου των 515 nm, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η ρίζα παράγεται μέσω της μείωσης αυτού του ενδιάμεσου. Η ύπαρξη ισοβρεστικού σημείου στα 440 nm ενδυναμώνει περισσότερο αυτή την πρόταση.

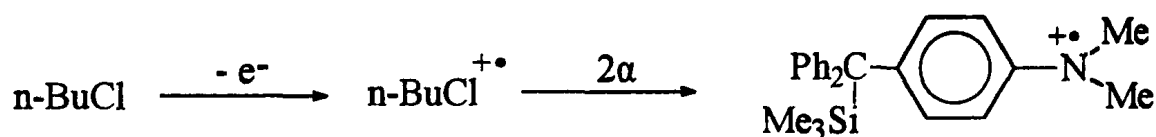
Τα φάσματα που καταγράφονται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (Σχήμα 3.2.4β) δείχνουν μία πλατιά μπάντα από τα 400 έως τα 800 nm με μέγιστο στα 640 nm περίπου. Αυτό το ενδιάμεσο παράγεται με απορρόφηση δύο φωτονίων από το μητρικό μόριο (ένθετο Σχήματος 3.2.4β) και αποδίδεται στην αντίστοιχη κατιονική ρίζα.



Σχήμα 3.2.5 : Φάσματα απορρόφησης που προκύπτουν από παλμική ραδιόλυση διαλύματος της ένωσης 2a σε βουτυλοχλωρίδιο (1.6 mM) περίπου 12.6 μs μετά τον παλμό, υπό αργό (O) και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (●).

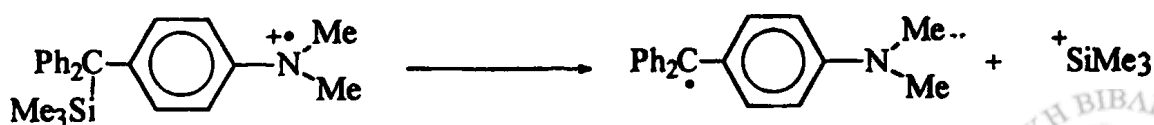


β) Σε n-BuCl. Για την ανεξάρτητη παραγωγή της κατιονικής ρίζας χρησιμοποιείται η μέθοδος της παλμικής ραδιόλυσης. Για αυτό το σκοπό, διάλυμα της ένωσης 2α σε n-βουτυλοχλωρίδιο (1.6 mM) βομβαρδίζεται από δέσμη ηλεκτρονίων. Η πηγή αυτής της δέσμης είναι ένας επιταχυντής ηλεκτρονίων Van der Graaf 3-MeV. Ο διαλύτης στο πρώτο στάδιο χάνει ένα ηλεκτρόνιο κι έτσι σχηματίζεται η κατιονική ρίζα αυτού. Η τελευταία αντιδρά με το υπόστρωμα (2α), οπότε και συμβαίνει διαμοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου.¹⁰⁰ Παράγεται έτσι η κατιονική ρίζα της ένωσης 2α.



Το φάσμα απορρόφησης που προκύπτει σε ατμόσφαιρα οξυγόνου φαίνεται στα Σχήμα 3.2.5. Παρατηρούνται δύο κύριες μπάντες στα 450 και 650 nm σε χρονικό παράθυρο 12.6 μs μετά τον παλμό. Και οι δύο κορυφές ανήκουν στο ίδιο ενδιαμέσο, αφού έχουν παρόμοιο χρόνο ζωής (32 μs). Η ομοιότητα του φάσματος με αυτά της παλμικής φωτόλυσης σε ατμόσφαιρα οξυγόνου υποστηρίζει την απόδοση του ενδιαμέσου στην κατιονική ρίζα.

Όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα (υπό αργό), το φάσμα παραμένει το ίδιο, εκτός από μία επιπρόσθετη μικρή απορρόφηση στα 405 nm περίπου (Σχήμα 3.2.5). Αυτή η μπάντα αποδίδεται στη τριαρυλομεθυλική ρίζα 2α[•], που παράγεται μέσω αποσιλυλίωσης της κατιονικής ρίζας. Ο μηχανισμός που προτείνεται είναι σχάση του δεσμού C-Si με τη βοήθεια του πυρηνόφιλου ανιόντος του χλωρίου.

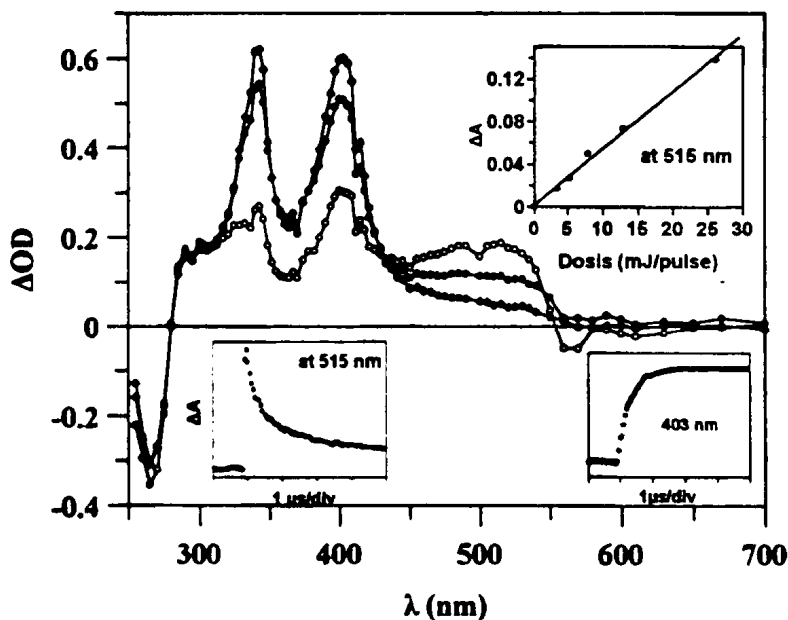


Για την επιβεβαίωση του μηχανισμού έγινε πείραμα παλμικής φωτόλυσης



όπου σε διάλυμα της 2a σε MeCN προστίθεται ποσότητα από το ανόργανο άλας $n\text{Bu}_4\text{NCl}$. Το αποτέλεσμα της φωτόλυσης δεν είναι το αναμενόμενο, αφού δεν καταγράφεται η τριαρυλομεθυλική ρίζα 2a[•] σε μεγαλύτερο ποσοστό ούτε τα κινητικά μείωσης της κατιονικής ρίζας μεταβάλλονται. Βεβαίως οι διαλύτες είναι διαφορετικοί στις δύο περιπτώσεις κι έτσι δεν αποκλείεται το ανιόν του χλωρίου να προκαλεί πράγματι τη διάσπαση του οργανομεταλλικού δεσμού.

γ) Σε εξάνιο. Πείραμα παλμικής φωτόλυσης πραγματοποιείται σε ένα κλασσικό μη πολικό διαλύτη όπως το εξάνιο. Εδώ δεν ευνοείται ο φωτοϊονισμός κι έτσι δεν υπεισέρχεται η απορρόφηση της κατιονικής ρίζας. Το Σχήμα 3.2.6 δείχνει τη χρονική εξέλιξη των φασμάτων απορρόφησης που προέρχονται από ακτινοβολία απαερωμένου διαλύματος της ένωσης 2a σε εξάνιο (0.076 mM) με laser 248 nm. Το ενδιαμέσο που φαίνεται 30 ns μετά τον παλμό, χαρακτηρίζεται από μία πλατιά μπάντα στην περιοχή 420 έως 560 nm με μέγιστο στα 515 nm περίπου. Επίσης παρατηρούνται δύο οξείες κορυφές στα 343 και 403 nm.

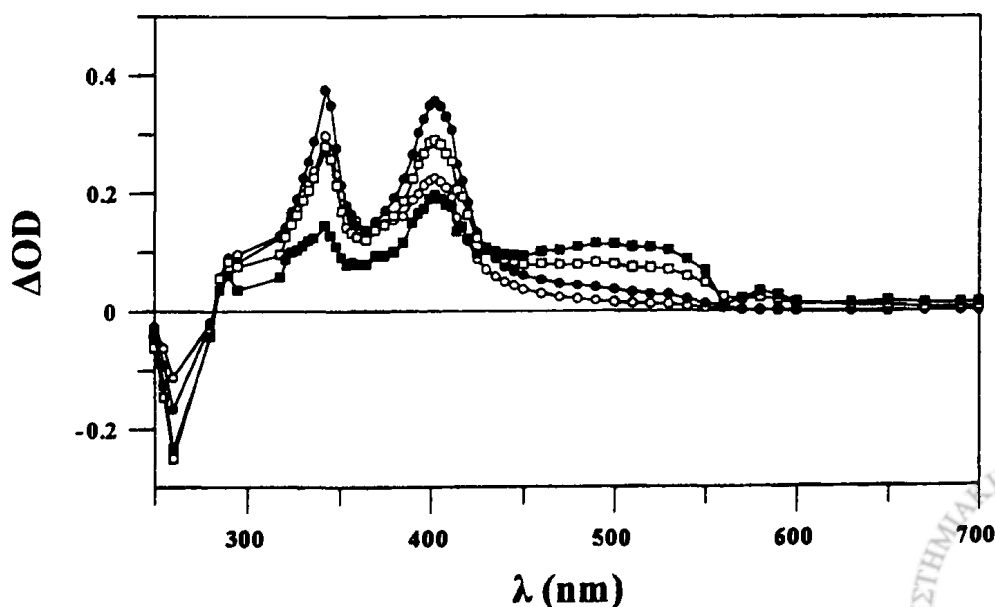


Σχήμα 3.2.6 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 2a σε εξάνιο (0.076 mM) υπό αργό με το laser 248 nm. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (○) 30 ns, (●) 125 ns και (◊) 375 ns μετά τον παλμό. Ένθετα : Παραγωγή της τριπλής κατάστασης σε σχέση με την ένταση του laser και χρονική εξάρτηση της απορρόφησης στα 515 και 403 nm.



Η πλατιά περιοχή (420-560 nm) μειώνεται με ταχύτητα $6.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($\tau \approx 147 \text{ ns}$) και αυξάνεται η απορρόφηση στα 343 και 403 nm. Αυτές οι δύο κορυφές αποδίδονται στην τριαρυλομεθυλική ρίζα $2\alpha^\circ$, που φαίνεται ότι παράγεται μέσω της τριπλής κατάστασης. Εξάλλου η ταχύτητα αύξησης της απορρόφησης στα δύο μήκη κύματος είναι παρόμοια με αυτή της μείωσης της τριπλής κατάστασης. Η παρουσία ισοσβεστικού σημείου (περίπου στα 440 nm) και η εξαφάνιση των δύο ενδιάμεσων σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ενισχύουν αυτή την πρόταση. Η απορρόφηση της τριπλής κατάστασης στα 515 nm αυξάνει γραμμικά με την ισχύ του laser στην περιοχή 0-30 mJ (Σχήμα 3.2.6, ένθετο α). Το ίδιο συμβαίνει και για το σχηματισμό της ρίζας, που είναι ένα επιπλέον επιχείρημα για την παραγωγή της τελευταίας μέσω της τριπλής κατάστασης με μονοφωτονική διαδικασία.

Για να εξετάσουμε τη φωτοχημική συμπεριφορά της ένωσης πιο διεξοδικά, χρησιμοποιούμε την πηγή laser που εκπέμπει σε μήκος κύματος 308 nm. Τα φάσματα απορρόφησης που καταγράφονται είναι παρόμοια με αυτά του laser 248 nm (Σχήμα 3.2.7). Ακτινοβολώντας, λοιπόν, απαερωμένο διάλυμα της ένωσης σε εξάνιο (0.2 mM) παρατηρούμε ότι η απορρόφηση της τριπλής κατάστασης έχει μέγιστο στα 510 nm. Η μπάντα μειώνεται εκθετικά με ταχύτητα $k = 7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($\tau \approx 133 \text{ ns}$) και αυτό έχει ως επακόλουθο το σχηματισμό της τριαρυλομεθυλικής ρίζας $2\alpha^\circ$ (μέγιστα στα 342 και 402 nm).



Σχήμα 3.2.7 : Φάσματα απορρόφησης ενδιαμέσων από φωτόλυση διαλύματος της **2a** σε εξάνιο (0.2 mM) υπό αργό με το laser 308 nm. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (■) 75 ns, (□) 140 ns, (●) 375 ns και (○) 10 μs μετά τον παλμό.

Η διαμεσολάβηση της τριπλής κατάστασης ως ενδιάμεσο αποδεικνύεται με πειράματα απόσβεσης, χρησιμοποιώντας τυπικές ενώσεις-αποδιεγέρτες (quencher) όπως 2,3-διμεθυλο-βουτα-1,3-διένιο (Σχήμα 4.5.2, Παράγ. 4.5), στυρόλιο και μεθακρυλικός μεθυλεστέρας. Επιλέγεται ως πηγή ακτινοβολίας το laser 308 nm για να αποφευχθεί η απορρόφηση από τον αποδιεγέρτη. Υπολογίζεται η ταχύτητα μείωσης της τριπλής κατάστασης για διάφορες συγκεντρώσεις αποδιεγέρτη και γίνεται η γραφική παράσταση μεταξύ των μεταβλητών αυτών (βλέπε Πειρ. μέρος, Παράγ. 4.5). Η κλίση της ευθείας μας δίνει τη σταθερά ταχύτητας απόσβεσης k_q για κάθε περίπτωση.

Εξετάζοντας τη μείωση της τριπλής κατάστασης στα 490 nm σε διαλύτη κυκλοεξάνιο βρίσκουμε τις ακόλουθες τιμές k_q : $3.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ για το 2,3-διμεθυλο-βουτα-1,3-διένιο, $4.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ για το στυρόλιο και $1.97 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ για το μεθακρυλικό μεθυλεστέρας. Οι τιμές είναι συγκρίσιμες με αυτές από τη βιβλιογραφία^{316,101} για την απόσβεση της τριπλής κατάστασης της ανιλίνης. Όλα τα παραπάνω δείχνουν ότι και οι τρεις ενώσεις είναι αποτελεσματικοί αποδιεγέρτες της τριπλής κατάστασης.

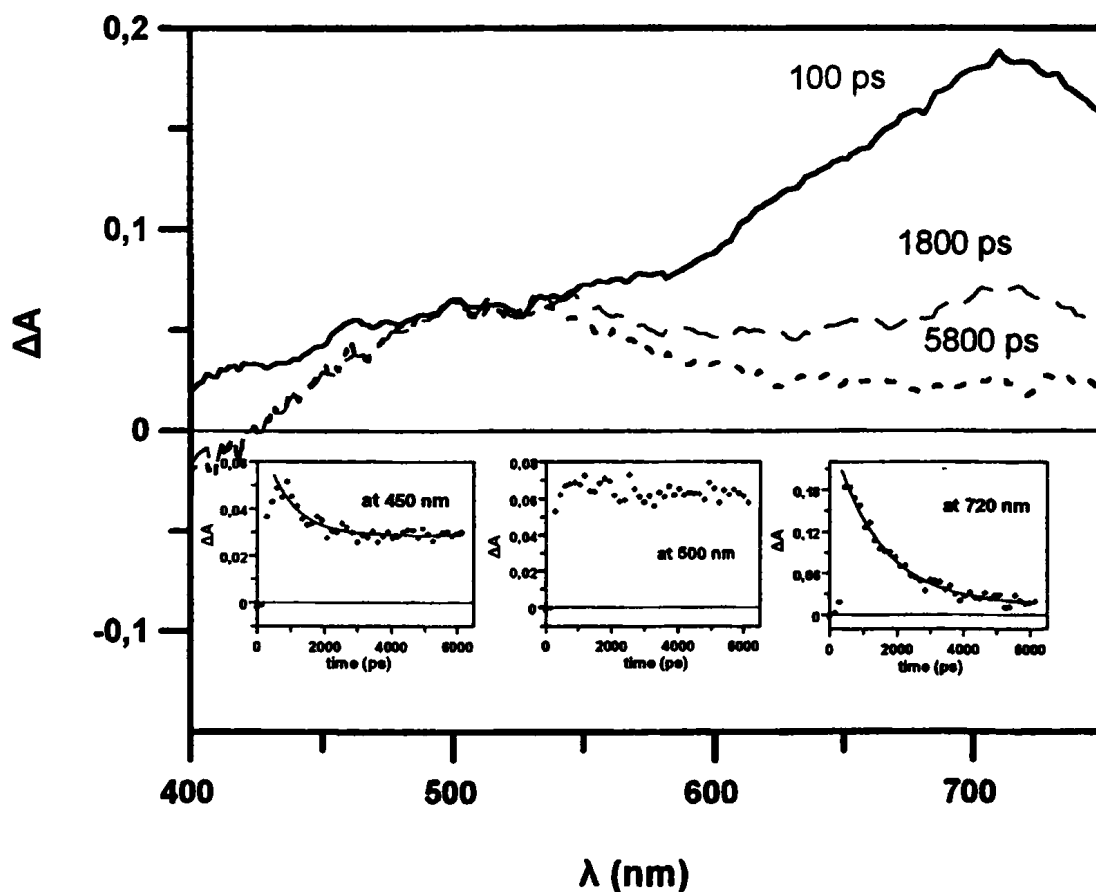
Χρησιμοποιώντας ναφθαλίνο ως ένωση αναφοράς (Πείραμα 4.5.11_{viii}) και τη γνωστή τιμή $\epsilon_{415} = 24500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ για την τριπλή του κατάσταση,¹⁰² υπολογίζεται ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της τριπλής της **2a** (στα 515 nm) ίσος με $4550 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, πολύ κοντά στην τιμή που έχει αναφερθεί για την N,N-διμεθυλανιλίνη ($\epsilon_{460} = 4000 \pm 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).¹⁰³

Αν υποθέσουμε ότι το άθροισμα των κβαντικών αποδόσεων φθορισμού Φ_F και διασυστημικής διασταύρωσης Φ_{isc} είναι ίσο με τη μονάδα ($\Phi_F = 0.075$, βλέπε Πίνακα 3.4), βρίσκουμε $\Phi_{isc} \approx 0.92$. Η ύπαρξη ισοσβεστικού σημείου στα 440 nm (Σχήμα 3.2.6) δεικνύει ότι η τριπλή μετατρέπεται ολοκληρωτικά προς την τριαρυλομεθυλική ρίζα **2a**[•]. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η κβαντική απόδοση



του σχηματισμού της ρίζας $\Phi_{2\alpha\bullet}$ εξισώνεται με αυτή της διασυστημικής διασταύρωσης, δηλαδή $\Phi_{isc} = \Phi_{2\alpha\bullet} \approx 0.92$, τιμή που δείχνει ότι η φωτοδιάσπαση συμβαίνει σε πολύ μεγάλο βαθμό.

Η εμπλοκή της τριπλής κατάστασης στη φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si αποδεικνύεται με τη χρήση της *ps*-παλμικής φωτόλυσης. Η πηγή φωτός είναι ένα laser με εκπομπή στα 266 nm. Τα φάσματα που λαμβάνονται φαίνονται στο Σχήμα 3.2.8. Το φάσμα που καταγράφεται στα 100 ps μετά τον παλμό χαρακτηρίζεται από μία πλατιά μπάντα στην περιοχή 400-750 nm με μέγιστο στα 720 nm κι ένα ώμο στα 510 nm περίπου. Η μπάντα στα 720 nm μειώνεται με σταθερά ταχύτητας $7.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 1400 \text{ ps}$), ενώ στα 450 nm ο ρυθμός μείωσης είναι πιο αργός ($\tau \approx 3600 \text{ ps}$).

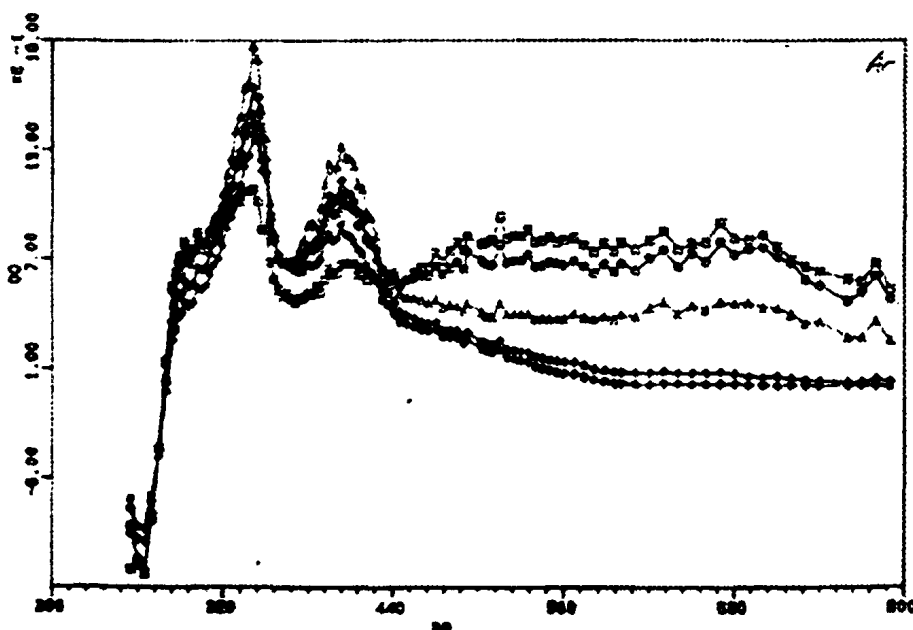


Σχήμα 3.2.8 : Φάσματα απορρόφησης ενδιαμέσων από φωτόλυση διαλύματος της 2α σε κυκλοεξάνιο υπό αργό με παλμούς laser 266 nm.



Έτσι, μετά από 4 ns το παραπάνω φάσμα αντικαθίσταται από ένα άλλο, που έχει μέγιστο στα 510 nm. Σύμφωνα και με τα αποτελέσματα των αναλύσεων σε κλίμακα ns (Σχήμα 3.2.6), αποδίδουμε την απορρόφηση στην τριπλή κατάσταση της ένωσης 2a. Ο χρόνος ζωής της τελευταίας είναι της κλίμακας ns και ως εκ τούτου είναι μία πολύ αργή διαδικασία, ώστε να αναλυθεί στην τάξη των ps. Το ενδιάμεσο με μέγιστο στα 720 nm αποδίδεται στην πρώτη διηγευμένη κατάσταση (S_1) του υποστρώματος, αφού ο χρόνος ζωής του (1400 ps) είναι περίπου ο ίδιος με αυτόν της εκπομπής φθορισμού (1500 ps, βλέπε Πίνακα 3.4). Παρατηρείται λοιπόν διασυστημική διασταύρωση από την S_1 στην T_1 . Η παρουσία ενός 'ισοσβεστικού' σημείου στα 500-520 nm ενδυναμώνει αυτήν την ερμηνεία.

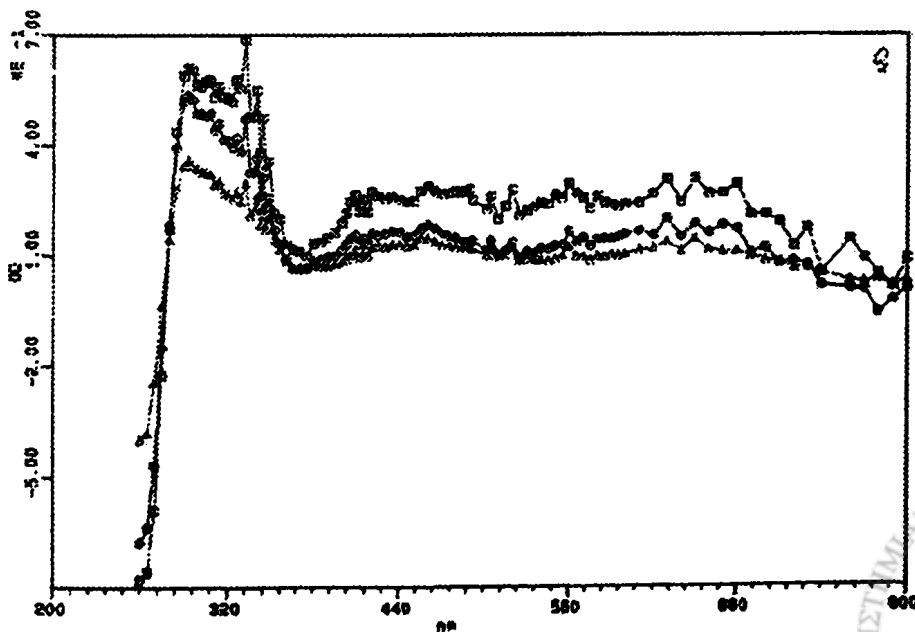
δ) Σε 2-PrOH/H₂O. Ο άμεσος φωτοϊονισμός των αμινών διευκολύνεται στο νερό.^{33,98a} Έτσι, ακτινοβολώντας διάλυμα της ένωσης 2a σε μίγμα 2-PrOH/H₂O (1:1) υπό αργό, καταγράφεται παρόμοιο φάσμα όπως στο MeCN με μία επιπλέον απορρόφηση στην περιοχή από 500 έως 800 nm (Σχήμα 3.2.9). Αυτή ακριβώς η μπάντα απομακρύνεται επαρκώς παρουσία O₂ ή N₂O και ως εκ τούτου αποδίδεται στο ενυδατωμένο ηλεκτρόνιο e⁻_{aq}. Το ενδιάμεσο αυτό έχει μέγιστο στα 690 nm περίπου, οπότε έχει απορρόφηση στην ίδια περιοχή με αυτήν της κατιονικής ρίζας.



Σχήμα 3.2.9 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 2α (0.07 mM) σε μίγμα 2-PrOH/H₂O (1:1) υπό αργό με το laser 248 nm. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (□) 70 ns, (O) 150 ns, (Δ) 3 μs, (♦) 40 μs και (*) 75 μs μετά τον παλμό.

Καθώς η πλατιά μπάντα μειώνεται, σχηματίζονται δύο κορυφές στα 341 και 404 nm, που αντιστοιχούν στην τριαρυλομεθυλική ρίζα 2α[•]. Επίσης φαίνεται καθαρά η ύπαρξη ισοσβεστικού σημείου στα 440 nm περίπου. Από τις κινητικές μετρήσεις φαίνεται ότι η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης της τριπλής στα 510 nm είναι παρόμοια με την ταχύτητα σχηματισμού της ρίζας στα 341 και 404 nm ($k = 5.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$). Εξετάζοντας τη φωτονικότητα στα 341 nm, βλέπουμε ότι η παραγωγή της ρίζας είναι μία μονοφωτονική διαδικασία, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι παράγεται μέσω της τριπλής κατάστασης (βλέπε Πειρ. Μέρος).

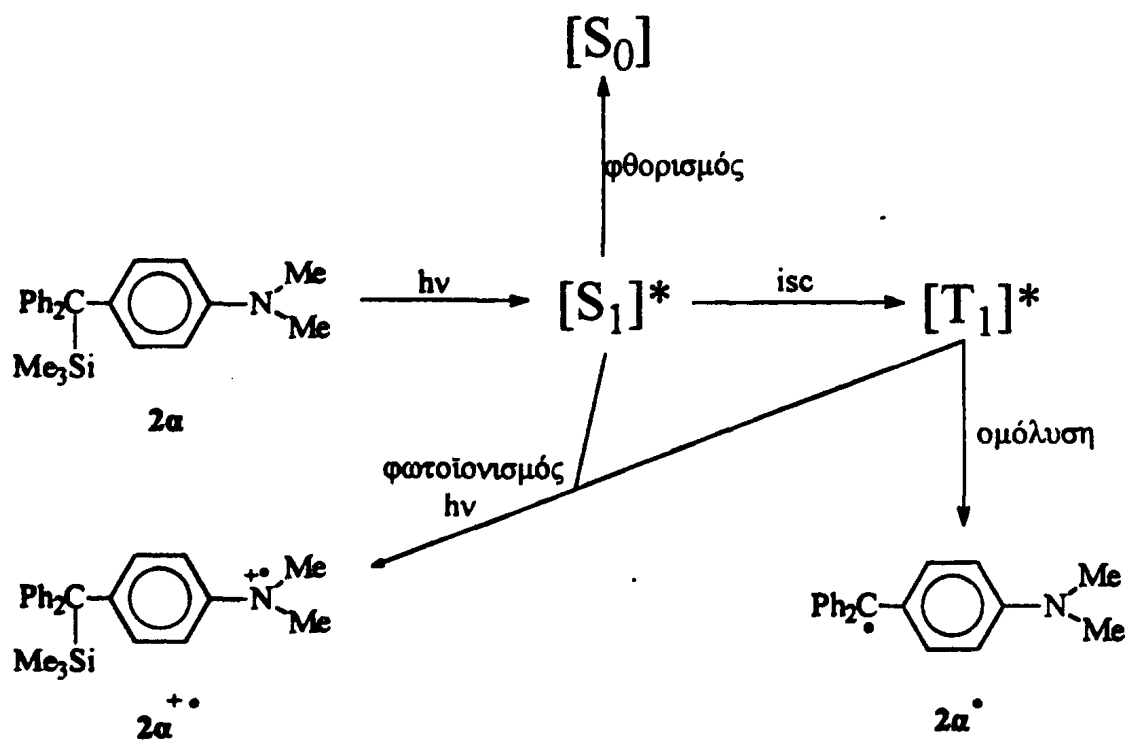
Το φάσμα, που λαμβάνεται ύστερα από ακτινοβολήση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, είναι ουσιαστικά αυτό της κατιονικής ρίζας με μία πλατιά μπάντα με μέγιστο στα 640 nm και ένα ώμο στα 450 nm (Σχήμα 3.2.10). Παρατηρείται ότι η απορρόφηση της μπάντας από τα 500 έως τα 800 nm είναι κατά μέσο όρο 4 φορές μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη του φάσματος υπό αργό. Η επιπλέον απορρόφηση οφείλεται στην ύπαρξη του ενυδατωμένου ηλεκτρονίου.



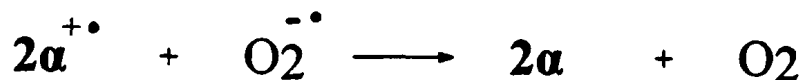
Σχήμα 3.2.10 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της **2a** (0.07 mM) σε μίγμα 2-PrOH/H₂O (1:1) σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με το laser 248 nm. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (□) 70 ns, (O) 2 μs και (Δ) 7.5 μs μετά τον παλμό.

Τα φάσματα παλμικής φωτόλυσης των υποκατεστημένων ανιλινών (2β-ε) απεικονίζονται στο Παράρτημα Α. Αυτό που φαίνεται καθαρά είναι ότι όλα τα παράγωγα έχουν παρόμοια φωτοχημική συμπεριφορά.

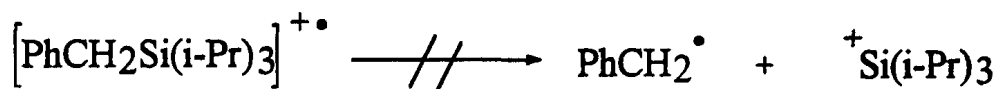
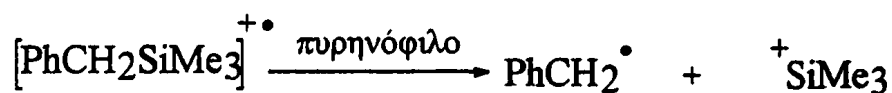
Συμπεράσματα. Έχει δειχθεί ότι η φωτοχημεία της *para*-υποκατεστημένης ανιλίνης **2a** σε MeCN περιλαμβάνει φωτοδιάσπαση και φωτοϊονισμό προς σχηματισμό της τριαρυλομεθυλικής ρίζας **2a[•]** και της κατιονικής ρίζας **2a^{+•}** αντίστοιχα. Η ρίζα παράγεται μέσω της τριπλής διηγεργμένης κατάστασης, ενώ η διεργασία είναι μονοφωτονική.



Η κατιονική ρίζα δημιουργείται μέσω απορρόφησης δύο φωτονίων από ένα μόριο υποστρώματος (βλέπε Πείραμα 4.5.11). Σε ένα ακόλουθο στάδιο, η $2a^{++}$ ανάγεται προς τη μητρική ένωση $2a$.



Ο πιο πιθανός μηχανισμός είναι ανάστροφη μεταφορά ηλεκτρονίου με την ανιονική ρίζα του μορίου του οξυγόνου. Το ίδιο έχει βρεθεί και για την περίπτωση του βενζυλο(τρι-ισοπροπυλο)σιλανίου.^{51ε}



Ενώ η κατιονική ρίζα του βενζυλοτριμεθυλοσιλανίου υφίσταται επαρκή αποσιλυλίωση παρουσία κάποιου πυρηνόφιλου (πυρηνόφιλη υποβοήθηση), δεν γίνεται το ίδιο με την στερικά φορτισμένη ιοντική ρίζα του βενζυλο(τρι-ισοπροπυλο)σιλανίου. Οι ογκώδεις ισοπροπυλομάδες εμποδίζουν την προσβολή του πυρηνόφιλου μέσου (στην περίπτωσή μας ο ίδιος ο διαλύτης MeCN). Αυτό που συμβαίνει είναι η αναγέννηση του μητρικού μορίου.^{51α,γ,ε} Η περίπτωση της $2a$ είναι ακριβώς η ίδια, καθώς έχουμε την ύπαρξη μίας ακόμη πιο ογκώδους ομάδας, της τριφαινυλομεθυλικής.

Το παραπάνω αποτέλεσμα έρχεται σε αντίθεση με αυτά που παρατηρούνται στο φάσμα ραδιόλυσης υπό αργό. Στο τελευταίο φαίνεται ότι η μείωση της ιοντικής ρίζας έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή τριαρυλομεθυλικής ρίζας $2a^\bullet$. Αυτό εξηγείται λόγω της ύπαρξης ενός ισχυρότερου και μικρότερου σε μέγεθος πυρηνόφιλου (του ανιόντος του χλωρίου), το οποίο παράγεται μέσω του ιονισμού του διαλύτη ($n\text{-BuCl}$).

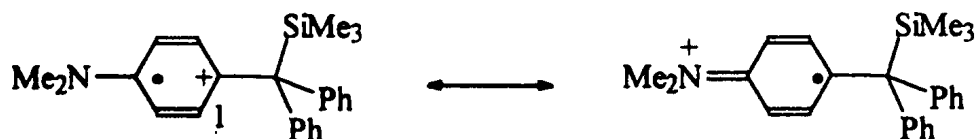


Ατυχώς όμως με φωτόλυση διαλύματος της 2α σε MeCN παρουσία $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ δεν παρήχθη η τριαρυλομεθυλική ρίζα $2\alpha^\bullet$, πράγμα που δεν ενισχύει την ερμηνεία του αποτελέσματος της παλμικής ραδιόλυσης. Όμως εδώ θα πρέπει να σημειώσουμε ότι υπάρχει διαφοροποίηση ως προς τους διαλύτες : στην παλμική ραδιόλυση έχουμε $n\text{-BuCl}$, ενώ στη φωτόλυση MeCN.

Στα πειράματα παλμικής φωτόλυσης σε εξάνιο, ο φωτοϊονισμός είναι απών και η εμπλοκή της τριπλής κατάστασης στο σχηματισμό της ρίζας αποδεικνύεται περίτρανα. Η ταχύτητα μείωσης του πρώτου ενδιάμεσου είναι παρόμοια με αυτήν της αύξησης του δεύτερου ενώ παρατηρείται και ισοσβεστικό σημείο. Επιπλέον, με τη λήψη φασμάτων φωτόλυσης σε κλίμακα ps είναι δυνατή η ανίχνευση της απλής διηγεμένης (S_1), που απορροφά με μέγιστο στα 720 nm. Έτσι διευκρινίζεται η πλήρης ακολουθία των χημικών ενδιάμεσων από την S_1 μέχρι τα τελικά προϊόντα :



Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό¹⁰⁴ ότι στις κατιονικές ρίζες αρωματικών αμινών το φορτίο εντοπίζεται στον δακτύλιο. Λόγω των δομών συντονισμού στο Σχήμα 3.2.11, η κατιονική ρίζα σταθεροποιείται υπερσυζυγιακά από την ομάδα SiMe_3 . Το φαινόμενο της ιδιαίτερα αυξημένης σταθεροποίησης αναφέρεται ως β-φαινόμενο πυριτίου (β -silicon effect).¹⁰⁵



Σχήμα 3.2.11

Οφείλεται στην επικάλυψη των κενών τροχιακών στον C_1 και του σ-τροχιακού του δεσμού C-Si. Επίσης η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των



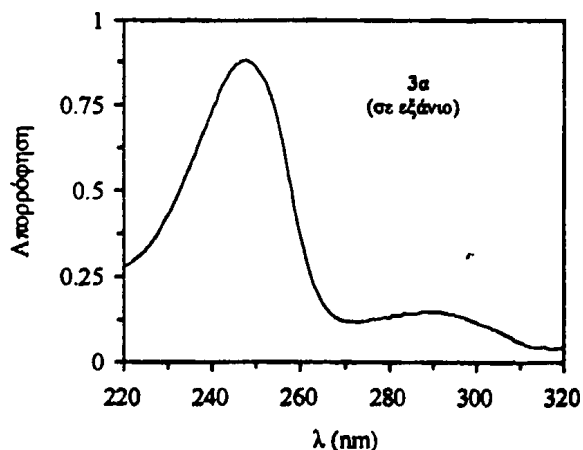
ατόμων άνθρακα και πυριτίου παίζει σημαντικό ρόλο σε αυτό το φαινόμενο. Η ομάδα SiMe_3 σε β -θέση σταθεροποιεί ένα καρβοκατιόν κατά 29-38 Kcal/mol.¹⁰⁶ Στην περίπτωση της κατιονικής ρίζας της ένωσης 2a, το μέγιστο του φάσματος απορρόφησης μετατοπίζεται στα 640 nm, συγκρινόμενο με αυτό της N,N-διμεθυλανιλίνης στα 480 nm, πιθανώς λόγω και αυτού του φαινομένου.

3.2.2 Φωτοχημεία των ανιλινοπαραγώγων (3a-δ)

Φάσματα απορρόφησης. Οι ενώσεις (3a-δ) απορροφούν σε ένα πλατύ φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας και εμφανίζουν δύο περιοχές απορρόφησης πάνω από τα 230 nm. Ουσιαστικά η υφή των φασμάτων είναι παρόμοια με αυτή του μητρικού μορίου, της ανιλίνης (Πίνακας 3.5).⁸¹

Στην πρώτη ταινία απορρόφησης, τα μέγιστα είναι στην περιοχή 240-270 nm και αποδίδονται σε μεταβάσεις $S_0 \rightarrow S_2$. Στη δεύτερη ταινία, τα μέγιστα των φασμάτων καταγράφονται στην περιοχή 290-310 nm και αποδίδονται σε μεταβάσεις $S_0 \rightarrow S_1$. Οι μεταβάσεις που αναφέρθηκαν παρουσιάζουν ένα μικτό χαρακτήρα $\pi\pi^*$ και $\pi\pi^*$ διεγέρσεων.

Εξετάζοντας προσεκτικά τις θέσεις των απορροφήσεων προκύπτει ότι όλες οι ενώσεις εμφανίζουν σε γενικές γραμμές μία βαθυχρωμική μετατόπιση μερικών nm και στις δύο μπάντες, καθώς μεταβαίνουμε από μη πολικό (εξάνιο) σε πολικό διαλύτη (MeCN). Όσο αφορά το ρόλο των υποκαταστατών στη στρέψη της αμινομάδας, ισχύουν τα ίδια όπως και στα σιλυλοπαραγωγά.

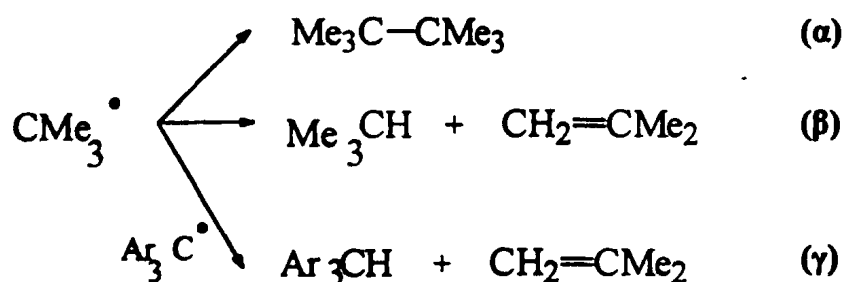


Πίνακας 3.5* : Μέγιστα των φασμάτων UV-Vis και οι συντελεστές ϵ των 3α-δ

Ένωση	$R^1 R^2 N-C_6H_4-CPh_2CMe_3$		$S_0 \rightarrow S_2$		$S_0 \rightarrow S_1$	
	R^1	R^2	$\lambda_{max} (nm), (\log \epsilon)$		$\lambda_{max} (nm), (\log \epsilon)$	
			Εξάνιο	MeCN	Εξάνιο	MeCN
	PhNH ₂		234 (3,963)	239 (3,989)	287 (3,320)	288 (3,261)
3α	Me	Me	256 (4,336)	263 (4,286)	302 (3,543)	305 (3,364)
3β	Et	Et	270 (4,388)	271 (4,334)	309 (3,582)	312 (3,459)
3γ	H	Me	253 (4,257)	257 (4,182)	301 (3,551)	304 (3,182)
3δ	H	Et	254 (4,272)	258 (4,133)	301 (3,485)	303 (3,419)

*Τα στοιχεία πάρθηκαν από την Διδασκ. Διατριβή (υπό συγγραφή) του συνάδελφου Σ. Γκάρα, στα οποία στηρίζεται η ανάλυση των φασμάτων UV-Vis που παρουσιάζεται εδώ.

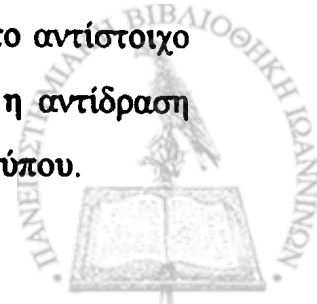
Προϊόντα ακτινοβόλησης. Όταν παράγονται οργανικές ελεύθερες ρίζες, υφίστανται αντιδράσεις τερματισμού προς σχηματισμό σταθερών μορίων. Από μία πιθανή σχάση του δεσμού C-C στην ένωση 3α, η παραγόμενη ρίζα *t*-Bu έχει τις παρακάτω δυνατότητες να αντιδράσει :



α) Να διμεριστεί δίνοντας 1,1,2,2-τετραμεθυλοβουτάνιο.¹¹⁰

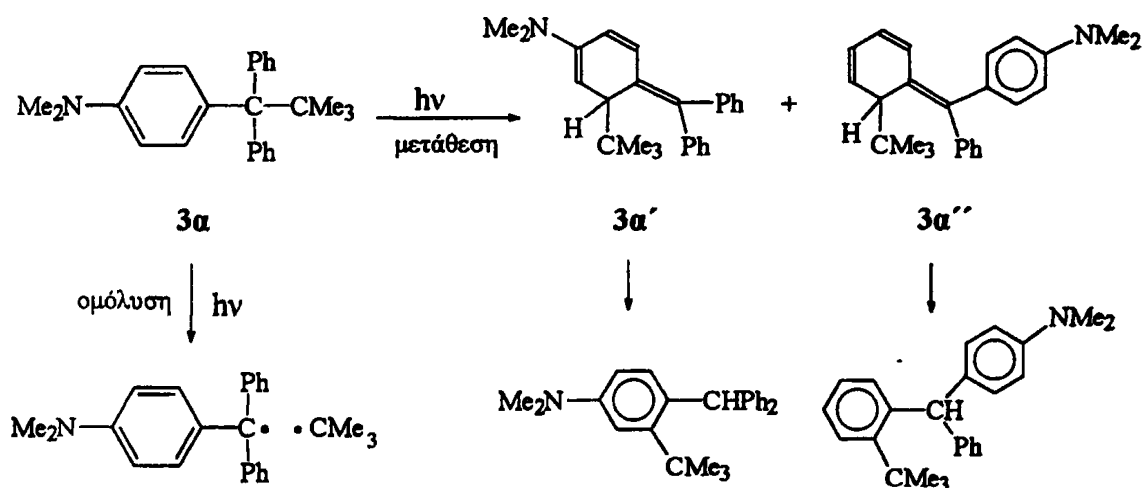
β) Να αποσπάσει άτομο υδρογόνου από ομοειδή ρίζα δίνοντας *t*-βουτάνιο και 2-μεθυλο-προπένιο.¹¹⁰

γ) Να παίξει το ρόλο του δότη υδρογόνου προς την τριαρυλομεθυλική ρίζα 2α[•]. Τα τελικά προϊόντα αυτής της μετάθεσης είναι το τριαρυλομεθάνιο και το αντίστοιχο αλκένιο. Πραγματικά, έχει δειχθεί σε ανάλογο σύστημα⁸⁵ ότι αυτή η αντίδραση είναι πολύ σημαντική, όσο αφορά την καταστροφή ρίζας βενζυλικού τύπου.



Για αρυλοακυλορίζες, όπου το ριζικό κέντρο είναι βενζυλικού τύπου, η προσβολή μίας δεύτερης ρίζας στον αρωματικό δακτύλιο δύναται να παράγει ένα ενδιάμεσο με κινουειδή δομή.¹⁰⁷ Τα σημεία όπου λαμβάνει χώρα η προσβολή είναι σε *ortho* ή *para* θέση ως προς το βενζυλικό άτομο άνθρακα.

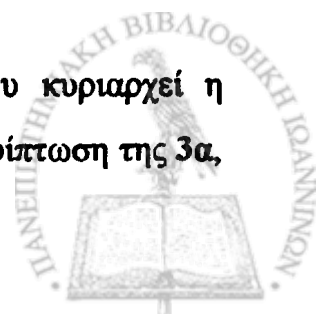
Η ένωση 3α φωτοβολείται με πηγή που εκπέμπει σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 300 nm υπό αργό. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι δευτεριωμένο βενζόλιο, ώστε να ληφθεί το φάσμα NMR του μίγματος. Το διάλυμα ακτινοβολείται για εικοσιπέντε λεπτά της ώρας. Το φάσμα δείχνει κορυφές στην περιοχή 3-6 ppm, που δηλώνουν την ύπαρξη ενδιάμεσων τύπου κυκλοεξαδιενίου (Πείραμα V, Παράγ. 4.4.2). Ακολούθως το διάλυμα ακτινοβολείται για επιπλέον τριανταπέντε λεπτά. Αυτό που φαίνεται είναι ότι οι απορροφήσεις των πρωτονίων της 3α μειώνονται σε σχέση με τις αντίστοιχες των φωτοπροϊόντων.



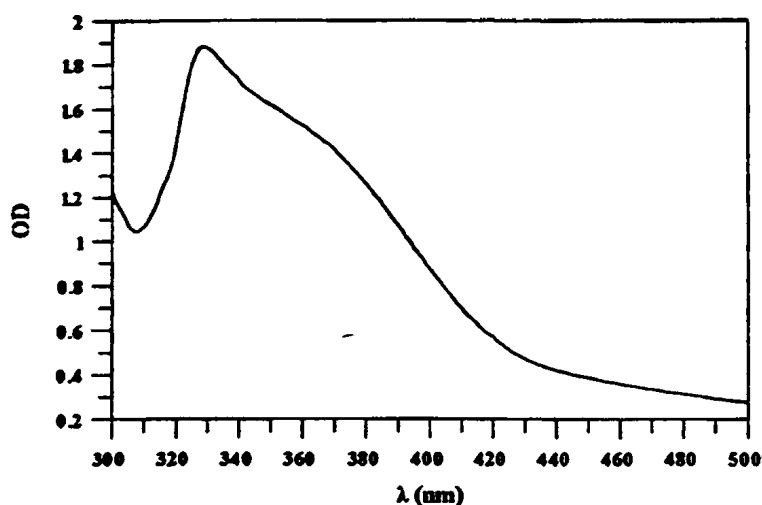
Σχήμα 3.2.12

Προτείνεται ότι η παραγωγή κυκλοεξαδιενικών παραγώγων συμβαίνει σύμφωνα με το μηχανισμό της 1,3-μετάθεσης της *tert*-βουτυλομάδας από το βενζυλικό άνθρακα στην *ortho*-αρωματική θέση (Σχήμα 3.2.12), ανάλογο της γνωστής photo-Fries αντίδρασης.

Το ίδιο δεν συμβαίνει με το σιλυλοπαράγωγο 2α, όπου κυριαρχεί η ομολυτική φωτοδιάσπαση του οργανομεταλλικού δεσμού. Στην περίπτωση της 3α,



απούσας της επαρκούς ομόλυσης του δεσμού C-C, συμβαίνει η 1,3-μετάθεση. Όσο αφορά το μηχανισμό αυτής, δεν έχει ξεκαθαριστεί τελείως από τους ερευνητές εάν τα κινουειδή ενδιάμεσα προκύπτουν μέσω ριζών ή ιόντων.

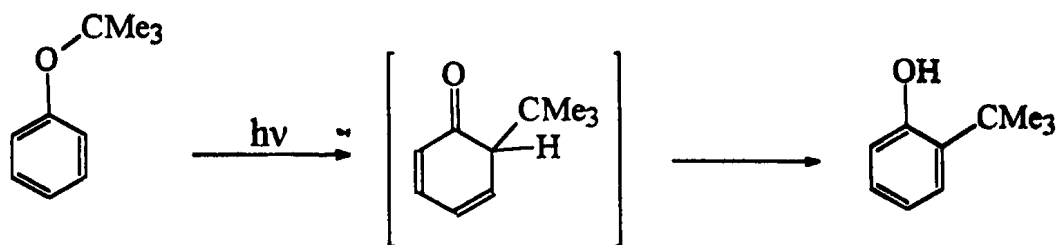


Σχήμα 3.2.12A

Η συμμετοχή *α-ortho* διμερών (Σχήμα 3.2.12) στη φωτοχημεία της ένωσης 3a πιστοποιείται και με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού. Απαερωμένο διάλυμα του υποστρώματος 3a σε κυκλοεξάνιο ακτινοβολείται με πηγή φωτός που εκπέμπει στα 254 nm (Παράγ. 4.4.1, Πείραμα Ι). Παίρνοντας τη διαφορά των φασμάτων μετά και πριν τη φωτοβόληση, λαμβάνεται φάσμα με μέγιστο στα 330 nm και ένα ώμο στα 370 nm περίπου (βλέπε Σχήμα 3.2.12A).

Η απορρόφηση σε όλη τη μπάντα μειώνεται με το χρόνο που σημαίνει ότι ανήκει σε κάποιο ενδιάμεσο, που είναι ασταθές. Το τελευταίο δεν αποδίδεται στην τριαρυλομεθυλική ρίζα 2a°, μιας και δεν καταγράφονται φάσματα ESR με ακτινοβόληση της ένωσης, αλλά στα κινουειδή ενδιάμεσα 3a', 3a'' (βλέπε Σχήμα 3.2.12). Αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι η δομικά ανάλογη ένωση 5-μεθυλενο-1,3-κυκλοεξαδιένιο απορροφά με μέγιστο στα 303 nm.¹⁰⁹ Ο McBride και οι συνεργάτες του^{107B} συμπεραίνουν ότι *α-ortho* διμερή ριζών (βενζυλικού τύπου) έχουν φάσμα απορρόφησης με μέγιστο στα 315 nm.





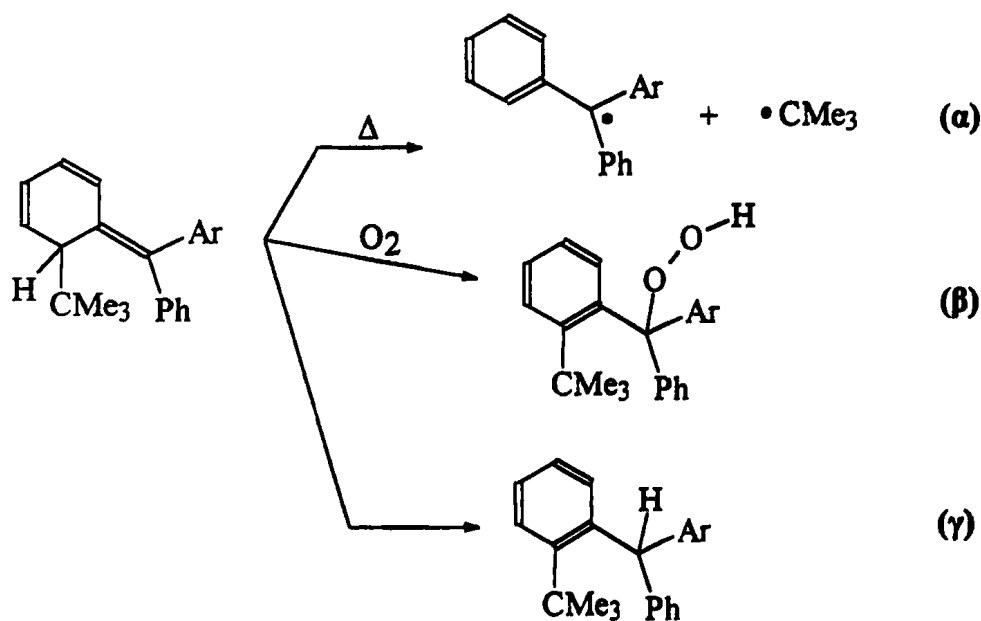
Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει μόνο ένα παράδειγμα όπου μία *tert*-Bu ομάδα μετατίθεται, ως αποτέλεσμα φωτοχημικής αντίδρασης. Ο Pincok και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη φωτοχημεία αρυλο(*tert*-βουτυλο)αιθέρων με ανάλυση προϊόντων.¹⁰⁸ Έδειξαν ότι προκύπτουν προϊόντα μετάθεσης σε *ortho*-θέση, μέσω ενδιάμεσων τύπου κυκλοεξαδιενονών (βλέπε παραπάνω Σχήμα).

Τα *α-ortho* διμερή δεν φθίνουν στην κλίμακα λίγων δεκάδων μ s, αλλά αρκετών λεπτών της ώρας. Οι πιθανοί τρόποι εξαφάνισης παρόμοιων ενδιάμεσων είναι οι εξής (βλέπε Σχήμα 3.2.12B) :

α) Η -μέσω θέρμανσης- επανάκτηση των συνιστωσών ριζών^{107γ}

β) Η αντίδραση με μοριακό οξυγόνο προς σχηματισμό υπεροξειδίων^{107β}

γ) Η 1,3-μετάθεση ατόμου υδρογόνου προς παραγωγή του ισομερούς *ortho*-υποκατεστημένου αρυλομεθανίου.¹⁰⁸



Σχήμα 3.2.12B



Η ανάλυση των φωτοπροϊόντων με GC-MS δείχνει πλήρη αποικοδόμηση της αρχικής ουσίας αλλά δεν ανιχνεύονται τα παράγωγα τριαρυλομεθανίου του Σχ. 3.2.12. Όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της ένωσης 2α, έχουμε δευτερογενείς φωτοχημικές αντιδράσεις όταν γίνονται εξαντλητικές ακτινοβολήσεις με μεγάλη ενέργεια. Τα κύρια φωτοπροϊόντα και οι χρόνοι έκλουσης καταγράφονται στο Πειρ. Μέρος (Πείραμα VI, Παράγ. 4.4.2). Από την ανάλυση προϊόντων φαίνεται ότι παράγονται ενώσεις τύπου κετόνης και αλκενίων. Προτείνεται ότι συμμετέχει στο μηχανισμό και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας (βλέπε Σχήμα 3.2.12β), το οποίο αντιδρά με τα *α-ortho* διμερή και έπειτα ακολουθεί η αποικοδόμηση και η λήψη ενώσεων με μικρότερο μοριακό βάρος από την αρχική ουσία.

Ακολουθώς ακτινοβολείται διάλυμα της 3α σε κυκλοεξάνιο για διάστημα 10 λεπτών της ώρας. Η πηγή φωτός είναι η *Osram* 400W με φίλτρο υάλου ($\lambda > 300$ nm). Το φάσμα GC-MS δεν δείχνει καμμία μεταβολή, συγκριτικά με το μη φωτοβολημένο δείγμα.

Φασματοσκοπία φθορισμού. Στον Πίνακα 3.6 περιέχονται τα στοιχεία από τα φάσματα φθορισμού των ανλινοπαραγώγων 3α-δ. Τα αντίστοιχα δεδομένα για τα μητρικά μόρια παραθέτονται στον Πίνακα 3.4 (βλέπε σελ. 70).

Πίνακας 3.6 : Μέγιστα φασμάτων φθορισμού, χρόνοι ζωής και κβαντικές αποδόσεις της φωτοφυσικής διεργασίας για τις ενώσεις 3α-δ.

Ένωση	Διαλύτης	Μέγιστο φθορισμού (nm)	τ_F (ns)	Φ_{F290} (Φ_{F254})
3α	MeCN	356	-	0.145
3α	CH	340	1.70	0.178 (0.149)
3β	MeCN	356	-	0.144
3β	CH	342	1.96	0.196 (0.123)
3γ	MeCN	350	-	0.216
3γ	CH	335	-	0.256 (0.124)

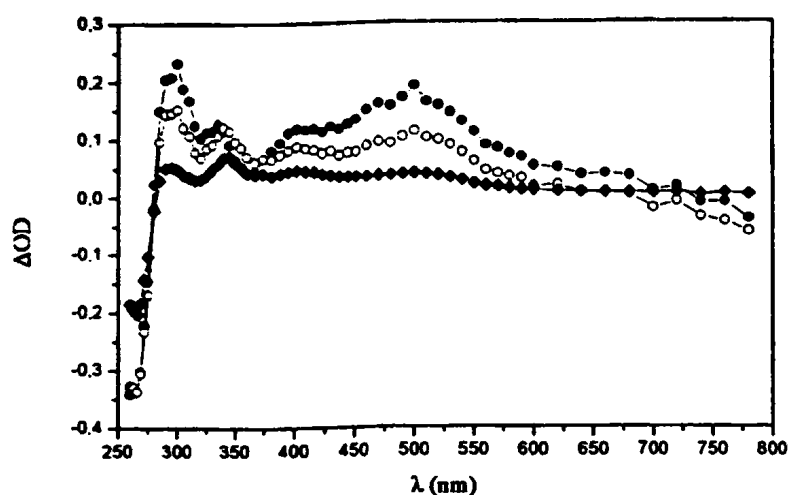
3δ	MeCN	350	-	0.235
3δ	CH	335	2.35	0.291 (0.140)

Φαίνεται ότι η υποκατάσταση με αλκυλομάδες στο άτομο αζώτου προκαλεί ερυθρή μετατόπιση στα μέγιστα των φασμάτων. Οι διαφορές μεταξύ της μπάντας απορρόφησης στα 300 nm και της καμπύλης φθορισμού (μετατοπίσεις *Stokes*, σε cm^{-1}) είναι μεγαλύτερες σε διαλύτη MeCN. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει διαφορά στη διπολική ροπή μεταξύ της βασικής κατάστασης και της πρώτης διηγερμένης, λόγω του ότι η S_1 κατάσταση έχει τυπικό χαρακτήρα μεταφοράς φορτίου (βλέπε σελ. 34). Οι κβαντικές αποδόσεις φθορισμού των ενώσεων 3α-δ είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των σιλυλοπαραγώγων 2α-ε. Αποτελεί μία έμμεση ένδειξη ότι ο δεσμός C-C δεν είναι τόσο ενεργός φωτοχημικά όσο ο δεσμός C-Si των ενώσεων 2α-ε, όπως περιγράφηκε παραπάνω.

Παλμική φωτόλυση-ραδιόλυση. α) Σε MeCN. Ακτινοβολώντας με πηγή laser 248 nm διάλυμα της ένωσης 3α σε MeCN (0.126 mM) υπό αργό, καταγράφονται τα φάσματα που φαίνονται στο Σχήμα 3.2.13. Περίπου 80 ns μετά τον παλμό του laser φαίνεται μία πλατιά μπάντα απορρόφησης, που επεκτείνεται στην περιοχή 350-700 nm με μέγιστο στα 500 nm περίπου.

Μία δεύτερη μπάντα παρατηρείται με μέγιστα στα 290 και 330 nm. Αντίθετα από ότι συμβαίνει στην περίπτωση της ένωσης 2α, δεν έχουμε ανάδειξη των δύο κορυφών της τριαρυλομεθυλικής ρίζας 2α[•] (στα 340 και 402 nm). Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι η σχάση του δεσμού C-C γίνεται με μικρότερη απόδοση ή καθόλου. Μπορεί πάντως κάποιος να παρατηρήσει τις δύο κορυφές με μέγιστα στα αντίστοιχα μήκη κύματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι το φάσμα του ενδιάμεσου δεν είναι ίδιο με αυτό της ρίζας. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 490 nm είναι $1.07 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Σε ένα πιο αργό χρονικό παράθυρο η ίδια κορυφή φθίνει με ρυθμό $2.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Αυτό σημαίνει ότι στην περιοχή αυτή απορροφούν πάνω από ένα (1) ενδιάμεσα.



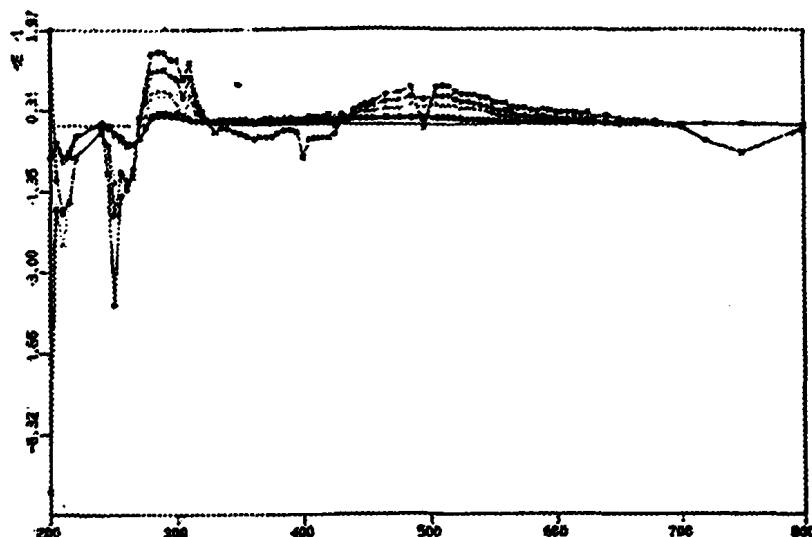


Σχήμα 3.2.13 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 3a σε MeCN (0.126 mM) υπό αργό με το laser 248 nm. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (●) 80 ns, (○) 280 ns και (◆) 1.1 μs μετά τον παλμό.

Όταν προστίθεται οξυγόνο στο διάλυμα, παρατηρείται ένα διαφορετικό φάσμα (βλέπε Σχήμα 3.2.14). Αποτελείται από δύο μπάντες απορρόφησης, μία με μέγιστο στα 285 nm και μία δεύτερη πλατιά στην περιοχή 400-700 nm. Η τελευταία έχει μέγιστο στα 490 nm περίπου.

Εκτός του έντονου αρνητικού σήματος στα 265 nm, που αποδίδεται στη μπάντα απορρόφησης της ουσίας (διαφορικό φάσμα), μία ασθενής αρνητική κορυφή ανιχνεύεται στην περιοχή 320-420 nm. Αυτή η μπάντα ορίζεται ως η εικομπτή φθορισμού της μητρικής ένωσης, η οποία φθορίζει με $\lambda_{\max} = 356$ nm (βλέπε Πίνακα 3.6). Και στο απαερωμένο (υπό αργό) διάλυμα λαμβάνει χώρα εικομπτή φθορισμού αλλά δεν καταγράφεται στο Σχήμα 3.2.13, αφού στην περιοχή 300-400 nm απορροφούν κάποια ενδιάμεσα.

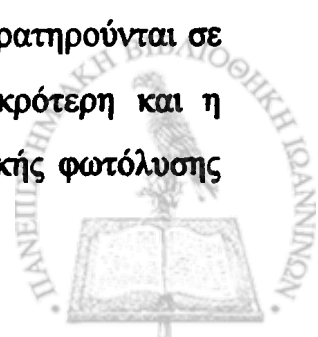




Σχήμα 3.2.14 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση κορεσμένου σε οξυγόνο διαλύματος της 3a σε MeCN με το laser 248 nm. Καταγραφή σε διάφορα χρονικά παράθυρα (65 ns, 175 ns, 375 ns, 800 ns, 3.5 μs και 7.5 μs). Στο Σχήμα 3.2.16 καταγράφονται φάσματα με καλύτερη υφή, χρησιμοποιώντας ως πηγή το laser 308 nm.

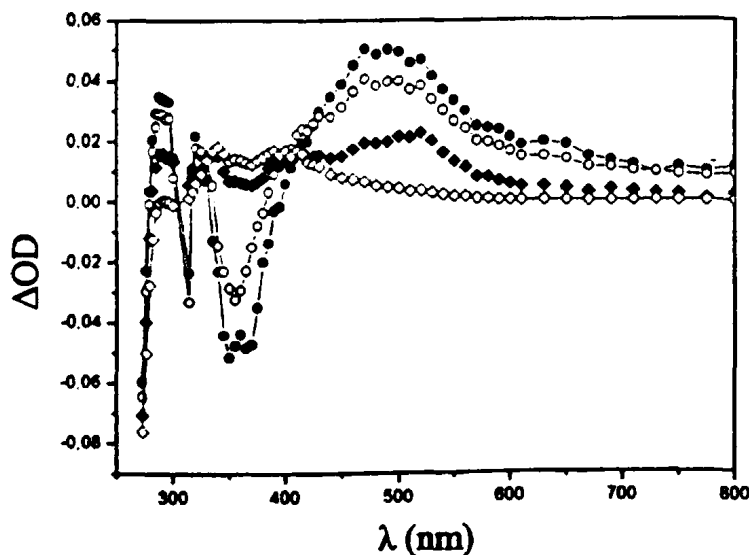
Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 285 και 490 nm είναι η ίδια και για τα δύο μήκη κύματος ($k = 1.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$), πράγμα το οποίο σημαίνει ότι ανήκουν στο ίδιο ενδιάμεσο, το οποίο είναι η κατιονική ρίζα της ένωσης 3a. Υπολογίζοντας τα κινητικά για την ανάκτηση του αρνητικού σήματος στα 265 nm, βρέθηκε η ίδια σχεδόν τιμή ($k = 1.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$). Αυτό δείχνει ότι η μείωση της απορρόφησης του ενδιάμεσου έχει ως αποτέλεσμα την αναγέννηση της μητρικής ένωσης. Στο φάσμα υπό αργό καταγράφεται επιπλέον η απορρόφηση της τριπλής, που φθίνει με μεγαλύτερη ταχύτητα από ότι η κατιονική ρίζα και εξαφανίζεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου.

Όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της ένωσης 2a, οι κορυφές που αντιστοιχούν στο φάσμα της τριαρυλομεθυλικής ρίζας 2a[•], δεν παρατηρούνται σε οξυγόνο. Επίσης η απορρόφηση της πλατιάς μπάντας είναι μικρότερη και η ταχύτητα μείωσης πιο αργή. Συγκρίνοντας με τα φάσματα παλμικής φωτόλυσης



της ένωσης 2a, παρατηρούμε ότι η τριπλή κατάσταση και η κατιονική ρίζα της ένωσης 3a έχουν φάσμα απορρόφησης με μέγιστο στο ίδιο μήκος κύματος περίπου (490 nm). Επιπλέον έχουν μία δεύτερη απορρόφηση στην περιοχή 280-330 nm. Εξετάζοντας τη φωτονικότητα σε ατμόσφαιρα οξυγόνου στα 510 nm, παρατηρούμε ότι ο σχηματισμός της κατιονικής ρίζας είναι μία μονοφωτονική διαδικασία (βλέπε Πείραμα 4.5.11). Αυτό σημαίνει ότι το ενεργειακό περιεχόμενο που δέχεται το μόριο φαίνεται ότι είναι αρκετό για να φωτοϊονιστεί και σίγουρα η διεργασία συμβαίνει μέσω μίας απλής διηγεργμένης κατάστασης.

Εκτός από το laser 248 nm, χρησιμοποιείται επίσης και αυτό των 308 nm για να γίνει η σύγκριση της φωτοχημικής συμπεριφοράς με διέγερση στην S_1 κατάσταση (εξετάζεται διάλυμα 0.2 mM της ένωσης 3a σε MeCN). Το Σχήμα 3.2.15 δείχνει τα φάσματα που καταγράφονται 50, 100, 375 ns και 8 μ s μετά τον παλμό του laser και φαίνεται καθαρά ότι είναι ίδια με αυτά που παρήχθησαν με το laser 248 nm. Η πλατιά μπάντα επεκτείνεται από τα 400 έως τα 800 nm με μέγιστο στα 490 nm και φθίνει με ταχύτητα $1.09 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ σε αυτό το μήκος κύματος.

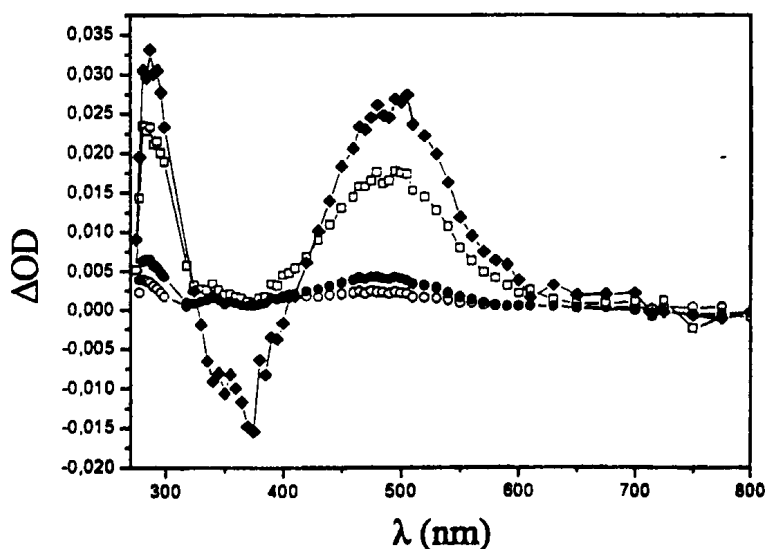


Σχήμα 3.2.15 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 3a σε MeCN (0.2 mM) υπό αργό με το laser 308 nm. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (●) 50 ns, (○) 100 ns, (◆) 375 ns και (◇) 8 μ s μετά τον παλμό.



Η εξαφάνιση της μπάντας έχει ως επακόλουθο το σχηματισμό ενός ενδιαμέσου, του οποίου το φάσμα απορρόφησης μόλις διακρίνεται λίγα *ns* μετά τον παλμό του laser. Το αρνητικό σήμα στην περιοχή 340-380 nm, που αποδίδεται στην εκπομπή φθορισμού, κρύβει την πραγματική απορρόφηση των ενδιαμέσων.

Τα φάσματα που καταγράφονται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (Σχήμα 3.2.16) δείχνουν μία πλατιά μπάντα από τα 400 έως τα 700 nm με μέγιστο στα 500 nm περίπου. Αυτή η απορρόφηση αποδίδεται στην κατιονική ρίζα της ένωσης **3a**, όπως επίσης και μία δεύτερη μπάντα με μέγιστο στα 287 nm. Υπολογίζοντας τα κινητικά δεδομένα παρατηρούμε ότι το φάσμα φθίνει με παρόμοια ταχύτητα στα 287 και 505 nm ($1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$). Όσο αφορά την παραγωγή του ενδιαμέσου στα 505 nm δεν φαίνεται να είναι καθαρή μονοφωτονική ή διφωτονική διαδικασία. Η γραφική παράσταση του $\log(\text{OD})$ σε σχέση με $\log(\text{Dosis})$ είναι ευθεία με κλίση ίση με 1.52 περίπου (Πείραμα 4.5.11). Αυτό σημαίνει ότι το ενδιάμεσο παράγεται, όχι μόνο μέσω της απλής (ή της τριπλής), αλλά και από τις δύο διηγεργμένες καταστάσεις ταυτόχρονα.

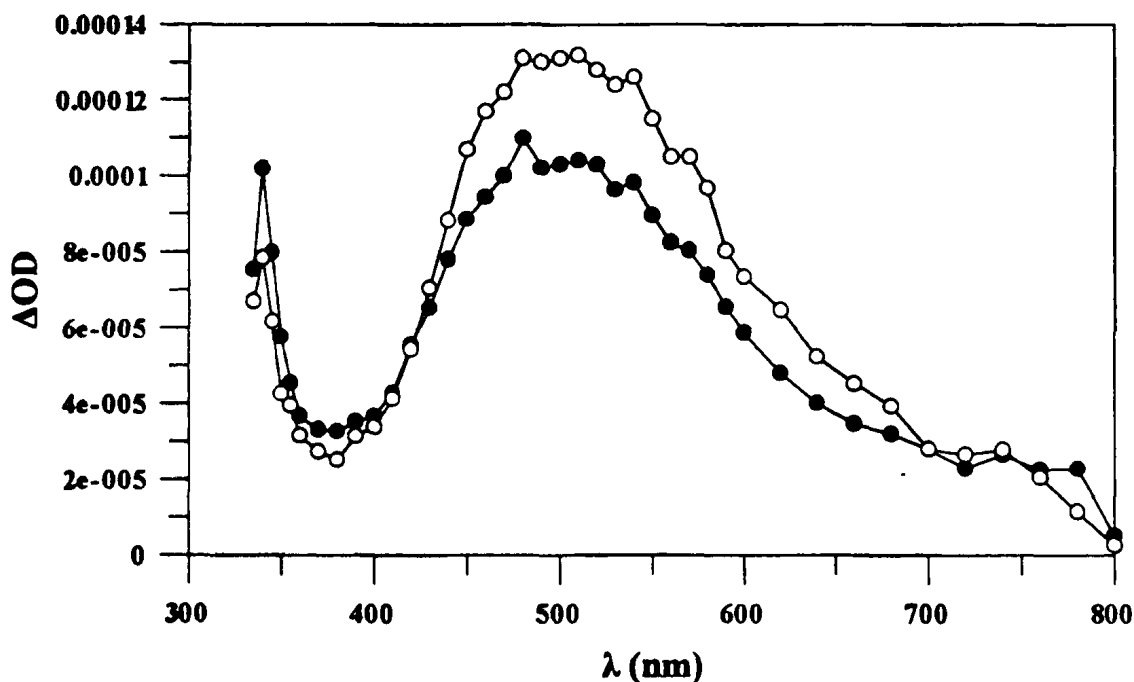


Σχήμα 3.2.16 : Φάσματα απορρόφησης ενδιαμέσων από φωτόλυση διαλύματος της **3a** σε MeCN (0.2 mM) σε οξυγόνο με το laser 308 nm. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (◆) 50 ns, (○) 375 ns, (●) 3 μs και (○) 28 μs μετά τον παλμό.



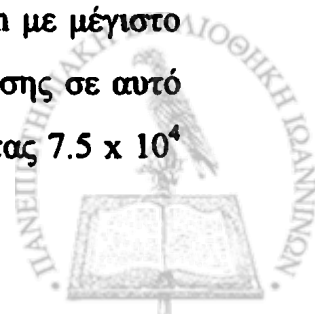
Όσο αφορά τις διαφορές στα δύο φάσματα, παρατηρείται ότι υπό αργό φαίνεται μία επιπλέον απορρόφηση στη μπάντα 600-800 nm, η οποία αποδίδεται στην τριπλή κατάσταση. Μπορούμε να πούμε ότι η κατιονική ρίζα και η τριπλή κατάσταση απορροφούν στην ίδια περιοχή με μέγιστα στα 500 nm περίπου.

β) Σε n-BuCl. Ένας δεύτερος τρόπος παραγωγής της κατιονικής ρίζας είναι η χρήση της μεθόδου της παλμικής ραδιόλυσης. Διάλυμα της ένωσης 3a σε βουτυλοχλωρίδιο (2.5 mM) βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων. Παράγεται έτσι η κατιονική ρίζα. Τα φάσματα απορρόφησης που προκύπτουν υπό αργό και σε οξυγόνο, φαίνονται στο Σχήμα 3.2.17. Παρατηρείται ότι τα φάσματα είναι σχεδόν ταυτόσημα.



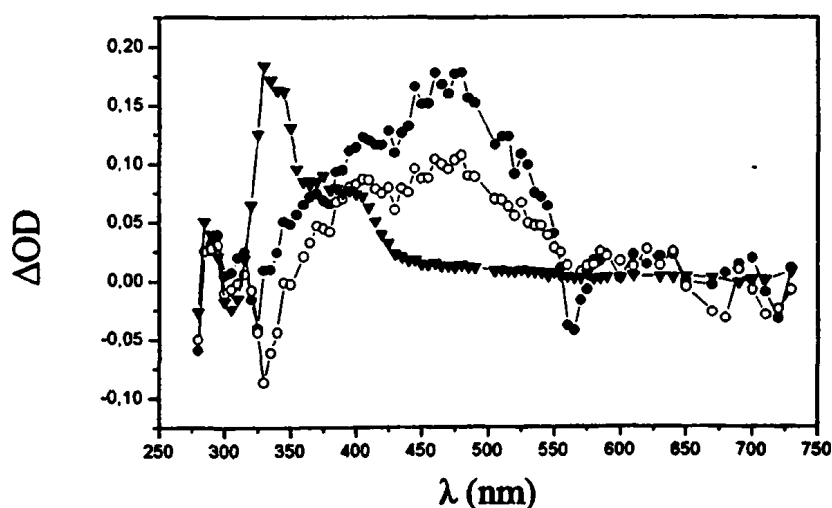
Σχήμα 3.2.17 : Φάσματα απορρόφησης που προκύπτουν από παλμική ραδιόλυση διαλύματος της ένωσης 3a σε βουτυλοχλωρίδιο (2.5 mM) περίπου 6 μs μετά τον παλμό, υπό αργό (●) και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (○).

Βασικά φαίνεται μία πλατιά περιοχή από τα 400 έως τα 700 nm με μέγιστο στα 500 nm περίπου. Μετρώντας τα κινητικά μείωσης της απορρόφησης σε αυτό το μήκος κύματος βρίσκουμε ότι η μπάντα φθίνει με σταθερά ταχύτητας 7.5×10^4



s^{-1} και στα δύο φάσματα. Η ομοιότητα των φασμάτων με αυτό της παλμικής φωτόλυσης σε οξυγόνο υποστηρίζει την απόδοση του ενδιάμεσου στην κατιονική ρίζα.

γ) Σε *CH*. Ακολούθως ακτινοβολείται διάλυμα της ένωσης 3a σε μη πολικό διαλύτη, ώστε να εξαλειφθεί η διεργασία του φωτοϊονισμού. Το Σχήμα 3.2.18 δείχνει τα φάσματα απορρόφησης των ενδιάμεσων που λαμβάνονται ύστερα από φωτοβόληση σε διάλυμα κυκλοεξανίου. Στο πρώτο χρονικό παράθυρο φαίνεται μία πλατιά μπάντα με μέγιστο στα 480 nm περίπου. Φθίνει με ταχύτητα $2.07 \times 10^7 s^{-1}$ και αποδίδεται στην τριπλή κατάσταση. Σε κλίμακα μs μετά τον παλμό εμφανίζεται κάποιο ενδιάμεσο, που δεν φθίνει με το χρόνο και παρουσιάζει μέγιστο στα 330 nm περίπου. Η υφή του φάσματος δεν μοιάζει με αυτή της τριαρυλομεθυλικής ρίζας 2a*. Παίρνοντας υπόψιν τα πειράματα φωτοχημείας με τη χρήση των φασματοσκοπιών UV και NMR, θα μπορούσαμε να αποδόσουμε το παραπάνω ενδιάμεσο στο προϊόν 1,3-μετάθεσης της *tert*-βουτυλομάδας (βλέπε Σχήμα 3.2.12).

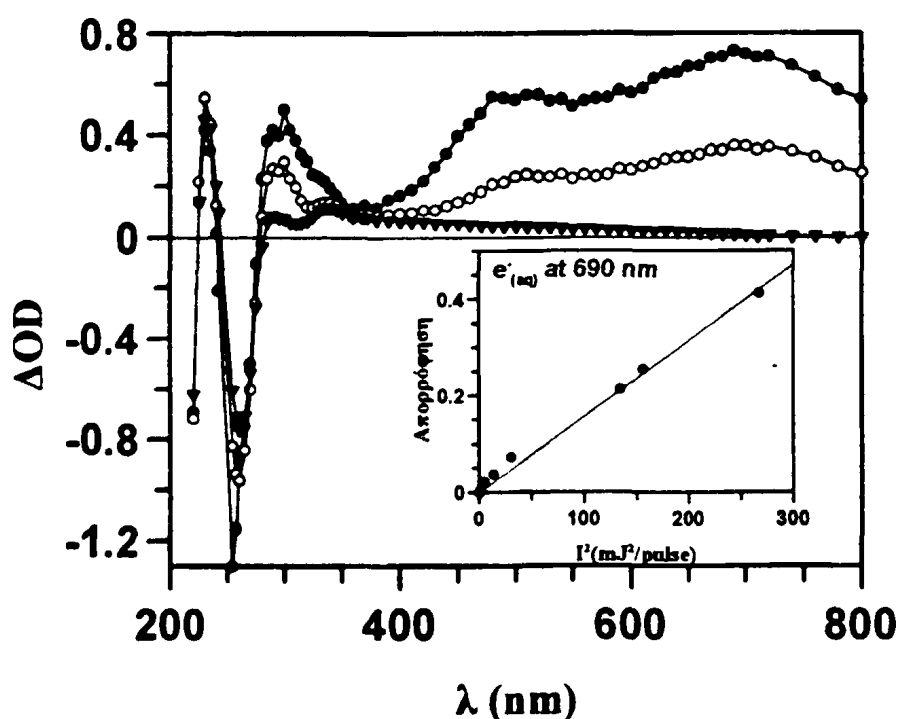


Σχήμα 3.2.18 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 3a σε κυκλοεξάνιο (0.1 mM) υπό αργό με πηγή laser που εκπέμπει στα 248 nm. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (●) 60 ns, (○) 90 ns και (▼) 7.5 μs μετά τον παλμό.

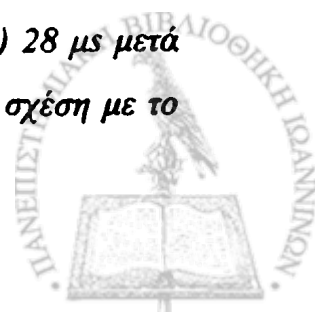


Όταν η φωτόλυση γίνει σε κορεσμένο διάλυμα από οξυγόνο, τότε δεν παρατηρείται η τριπλή κατάσταση αλλά μόνο μία έντονη αρνητική μπάντα (εκπομπή φθορισμού) με μέγιστο στα 340 nm περίπου. Λίγα μs μετά τον παλμό παραμένει ένα φάσμα στην περιοχή 300-450 nm με μέγιστο στα 370 nm. Η τιμή της απορρόφησης είναι τρεις φορές μικρότερη από την αντίστοιχη του φάσματος που έχει ληφθεί σε ατμόσφαιρα αργού.

δ) Σε $2\text{-PrOH}/\text{H}_2\text{O}$. Η φωτοχημεία της *para*-υποκατεστημένης ανιλίνης εξετάζεται και σε μίγμα $2\text{-PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1). Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 3a (0.1 mM) ακτινοβολείται με laser 248 nm. Το φάσμα που καταγράφεται 50 ns μετά τον παλμό είναι ίδιο με αυτό σε MeCN, μόνο που υπάρχει μία επιπλέον απορρόφηση στην περιοχή 500-800 nm. Η τελευταία έχει μέγιστο στα 690 nm (Σχήμα 3.2.19).

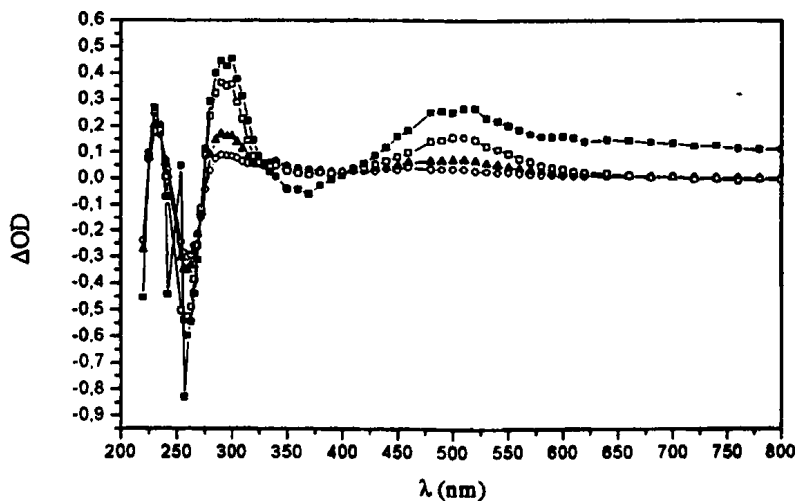


Σχήμα 3.2.19 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 3a σε $2\text{-PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) υπό αργό με πηγή laser που εκπέμπει στα 248 nm (0.1 mM). Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (●) 50 ns, (○) 730 ns και (▼) 28 μs μετά τον παλμό. Ένθετο : Παραγωγή του ενυδατωμένου ηλεκτρονίου e'_{aq} σε σχέση με το τετράγωνο της έντασης του laser.



Αντίθετα από ότι συμβαίνει στην ένωση 2a, δεν παρατηρείται εμφάνιση των κορυφών της τριαρυλσμεθυλικής ρίζας 2a* καθώς μειώνεται η πλατιά μπάντα. Από τις κινητικές μετρήσεις εξάγεται το συμπέρασμα ότι στην περιοχή 400-800 nm υπάρχουν τουλάχιστον δύο ενδιάμεσα. Πραγματικά, η απορρόφηση στα 690 nm φθίνει με σταθερά ταχύτητας $8.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, και ο ρυθμός μείωσης στα 490 nm είναι $9.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Το πρώτο ενδιάμεσο αποδίδεται στο ενυδατωμένο ηλεκτρόνιο ενώ στην περιοχή με μέγιστο τα 500 nm συνυπάρχουν η τριπλή κατάσταση και η κατιονική ρίζα του υποστρώματος. Εξετάζοντας την εξάρτηση της απορρόφησης στα 690 nm από την ένταση του laser (ένθετο, Σχήμα 3.2.19), βλέπουμε ότι η παραγωγή του ενυδατωμένου ηλεκτρονίου είναι μία διφωτονική διαδικασία (Πείραμα 4.5.11). Αυτό έρχεται σε αντίθεση με το αποτέλεσμα της φωτονικότητας σε διαλύτη MeCN, αλλά μιλάμε για δύο εντελώς διαφορετικά συστήματα διαλυτών.

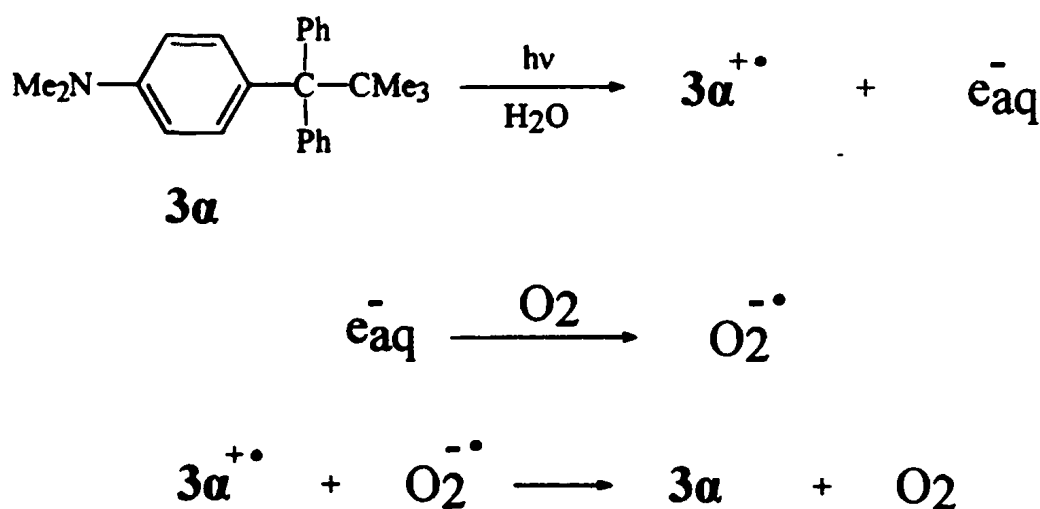
Το φάσμα που λαμβάνεται ύστερα από ακτινοβολήση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου φαίνεται στο Σχήμα 3.2.20.



Σχήμα 3.2.20 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 3a σε 2-PrOH/H₂O (1:1) σε οξυγόνο με το laser 248 nm (0.1 mM). Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (■) 50 ns, (□) 730 ns, (▲) 8 μs και (○) 28 μs μετά τον παλμό.

Η μπάντα με μέγιστο στα 690 nm έχει εξαφανιστεί όπως και η απορρόφηση της τριπλής κατάστασης. Το ενδιαμέσο που έχει απομείνει είναι η κατιονική ρίζα του υποστρώματος, που δεν αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Αποτελείται από δύο μπάντες, μία με μέγιστο στα 290 nm και μία δεύτερη πλατιά με μέγιστο στα 490 nm. Όσο αφορά τις κινητικές μετρήσεις, η κορυφή στα 490 nm φθίνει με την ίδια ταχύτητα όπως και αυτή στα 290 nm ($1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) πράγμα που σημαίνει ότι οι δύο κορυφές ανήκουν στο ίδιο ενδιαμέσο. Επίσης, το αρνητικό διαφορικό φάσμα στα 250 nm (λόγω της απορρόφησης της ένωσης) αυξάνεται με παρόμοιο ρυθμό ($1.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$).

Όλα αυτά μας λένε ότι η μείωση της απορρόφησης της κατιονικής ρίζας έχει ως αποτέλεσμα την αναγέννηση της μητρικής ένωσης. Όσο αφορά το ενυδατωμένο ηλεκτρόνιο, η απορρόφησης του φθίνει με μεγάλη ταχύτητα ($2.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) κι αυτό έχει να κάνει με τον κορεσμό του διαλύματος με μοριακό οξυγόνο. Στο Σχήμα 3.2.20 φαίνεται κάποια απορρόφηση του ενδιαμέσου στο πρώτο χρονικό παράθυρο και στην περιοχή 550-800 nm.

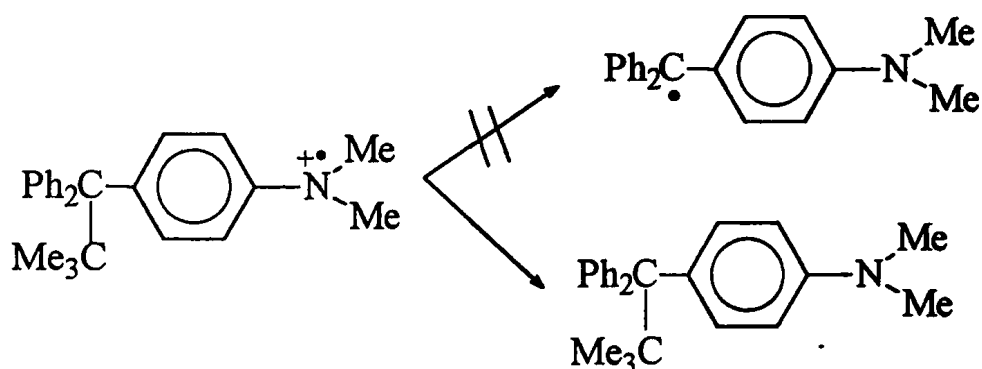


Τα φάσματα παλμικής φωτόλυσης των υποκατεστημένων ανιλινών 3β-δ απεικονίζονται στο Παράρτημα Β. Αυτό που φαίνεται καθαρά είναι ότι όλα τα παράγωγα έχουν παρόμοια φωτοχημική συμπεριφορά.



Συμπεράσματα. Η μη καταγραφή φάσματος ESR σε φωτοβολημένο διάλυμα της ένωσης 3a οδηγεί στην υπόθεση ότι η φωτοδιάσπαση C-C δεν συμβαίνει ή ότι η αποτελεσματικότητα της ομόλυσης είναι πολύ μικρή και όχι ικανή να παράγει ανιχνεύσιμη συγκέντρωση της τριαρυλομεθυλικής ρίζας 2a[•].

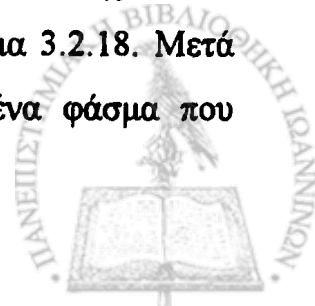
Από τα πειράματα παλμικής φωτόλυσης σε πολικό διαλύτη (MeCN) φαίνεται ότι σε κλίμακα ns η παραγωγή της τριαρυλομεθυλικής ρίζας 2a[•] είναι ασήμαντη έως μηδαμινή, συγκρινόμενη με την περίπτωση της ένωσης 2a. Το ενδιάμεσο που καταγράφεται στα πρώτα χρονικά παράθυρα είναι η τριπλή κατάσταση του υποστρώματος. Η μοίρα της κατιονικής ρίζας φαίνεται να είναι η επανάκτηση του χαμένου ηλεκτρονίου προς σχηματισμό της μητρικής ένωσης (Σχήμα 3.2.21). Η σχάση του δεσμού C-C παρουσία πυρηνόφιλου δεν συμβαίνει λόγω στερικού παράγοντα⁴⁷⁶ και ίσως λόγω του ότι δεν έχουμε φαινόμενα ανάλογα του *β-silicon effect*.



Σχήμα 3.2.21

Το φάσμα απορρόφησης της 3a^{•+} έχει μέγιστο στα 490 nm. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει φαινόμενο υπερσυζυγίας (λόγω μη επικάλυψης τροχιακών, Σχήμα 3.2.11) και έτσι το ενδιάμεσο δεν σταθεροποιείται, όπως συμβαίνει στην 2a^{•+}.

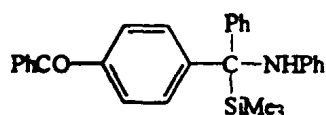
Η φωτοχημική συμπεριφορά της *para*-υποκατεστημένης ανιλίνης 3a σε διαλύτη κυκλοεξάνιο είναι διαφορετική, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2.18. Μετά την ταχεία εξαφάνιση της τριπλής κατάστασης, εμφανίζεται ένα φάσμα που



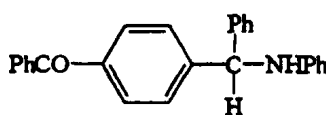
αποδίδεται σε παράγωγα *α-ortho* διμερών της τριαρυλομεθυλικής και *t*-Bu[•] ρίζας (βλέπε Σχήμα 3.2.12). Η παραγωγή των τελευταίων ενδέχεται να προέρχεται μέσω της διηγευμένης κατάστασης (T₁), μιας και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου δεν υφίσταται παρόμοιο φάσμα απορρόφησης. Αν τα εν λόγω ενδιάμεσα προέκυπταν μέσω της απλής κατάστασης (S₁), τότε θα περίμενε κανείς τη λήψη φάσματος αμέσως μετά τον παλμό του laser, πράγμα που δεν συμβαίνει.

3.2.3 Φωτοχημεία των διχρωμοφορικών συστημάτων 4 και 5

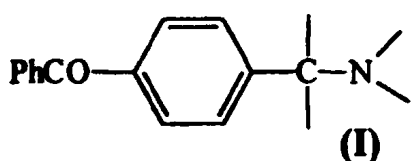
Φάσματα απορρόφησης. Αμινομεθυλοβενζοφαινόνης του τύπου I έχουν ερευνηθεί σε πολύ μικρή κλίμακα.⁷⁹ Όταν η αμινομάδα δε βρίσκεται σε συζυγία με το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης δεν υφίσταται δομή συντονισμού του τύπου μεταφοράς φορτίου μέσω δεσμών. Το τελευταίο συμβαίνει στην περίπτωση *para*-υποκατάστασης του τύπου II.



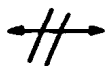
4



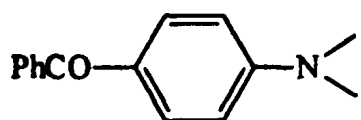
5



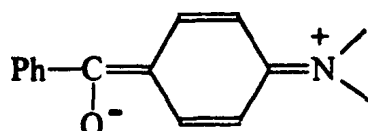
(I)



δεν υφίσταται αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο χρωμοφόρων μέσω δεσμών

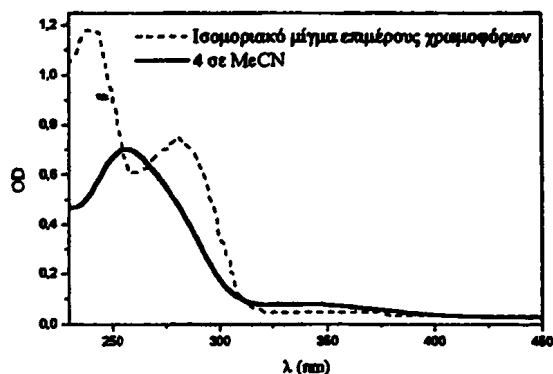


(II)

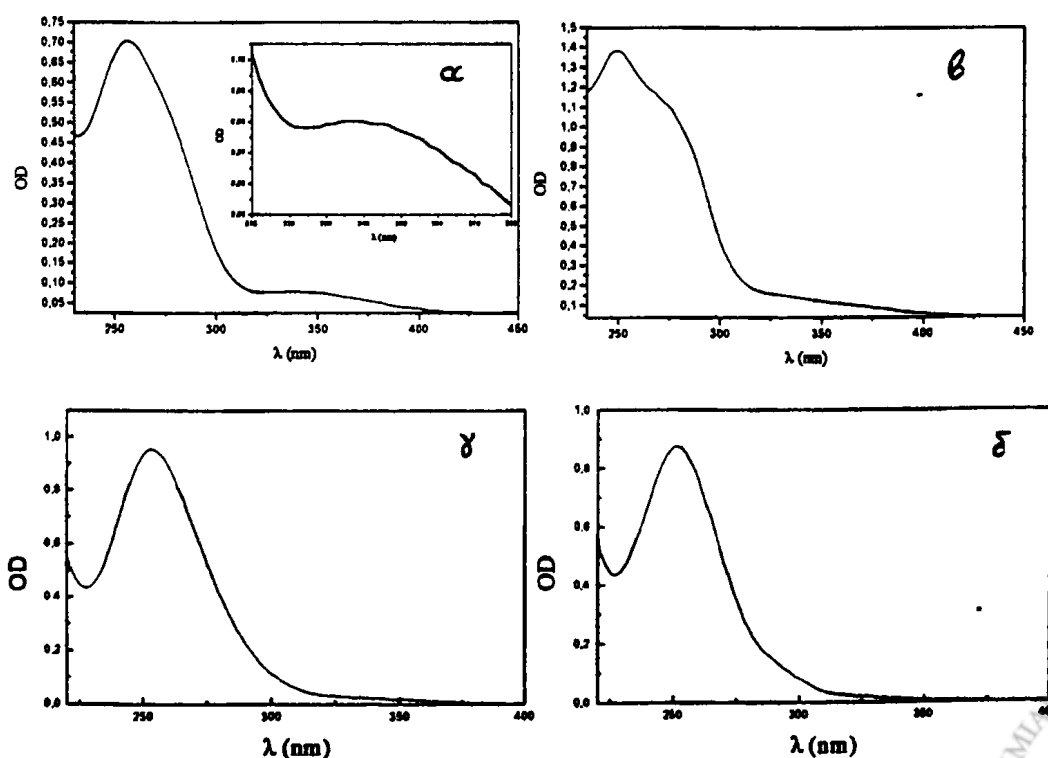


Τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων 4, 5 απεικονίζονται στο Σχήμα 3.2.21A. Στην περιοχή περίπου στα 340 nm φαίνεται κάποιο μέγιστο (βλέπε ένθετο Σχήματος 3.2.21A-α).





Η αλληλεπίδραση των χρωμοφόρων ομάδων εξετάζεται με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (βλέπε παραπάνω Σχήμα). Επειδή το διάστικτο φάσμα του παραπάνω Σχήματος είναι αθροιστικό των φασμάτων των δύο επιμέρους ενώσεων ($\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{-CHPhSiMe}_3$ και Ph-NH_2), συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει διαμοριακή αλληλεπίδραση της κετόνης και της αμίνης. Διαλύματα των διχρωμοφορικών συστημάτων 4, 5 παρουσιάζουν μία αυξημένη απορρόφηση στη μπάντα πάνω από τα 300 nm (συνεχές φάσμα παραπάνω Σχήματος και Πίνακας 3.7). Η υφή των φασμάτων είναι διαφορετική από αυτή του ισομοριακού μίγματος (0.028 mM) των επιμέρους χρωμοφόρων (βλέπε παραπάνω Σχήμα).



Σχήμα 3.2.21A : Φάσματα απορρόφησης των α) 4 σε MeCN, β) 4 σε CH, γ) 5 σε MeCN και δ) 5 σε CH.

Πίνακας 3.7 : Μέγιστα απορρόφησης των διχρωμοφορικών συστημάτων 4, 5 σε δύο διαλύτες (MeCN και CH). Σε παρέθεση παραθέτονται οι συντελεστές ϵ των ενώσεων. Καταγράφονται επίσης τα μέγιστα των φασμάτων των ενώσεων που περιέχουν τα επιμέρους χρωμοφόρα.

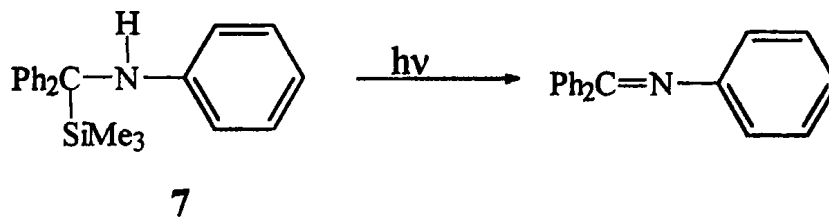
Ένωση (Διαλύτης)	λ_{\max} (nm)
PhCO-C ₆ H ₄ -CHPhSiMe ₃ (MeCN)	275.2
Ph-NH ₂ (MeCN)	239.0 και 290.4
Ισομοριακό μίγμα Ph-NH ₂ / PhCO-C ₆ H ₄ -CHPhSiMe ₃	239.6 και 280.4
4 (MeCN)	256.5 (23600) 338.5 (1880)
4 (CH)	249.0 (23580) 338 (1860)
5 (MeCN)	253.0 (23200) 340.0 (544)
5 (CH)	251.5 (24500) 329 (519)

Οι παραπάνω παρατηρήσεις έρχονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές,¹¹¹ όπου αναλύονται παρόμοια μικτά συστήματα (ένα από τα δύο χρωμοφόρα είναι της ανιλίνης). Η ερυθρή μετατόπιση των φασμάτων εξηγείται ως ενδομοριακή αλληλεπίδραση των χρωμοφόρων μέσω χώρου.¹¹¹ Αυτό φαίνεται να ισχύει και στην περίπτωση μας.

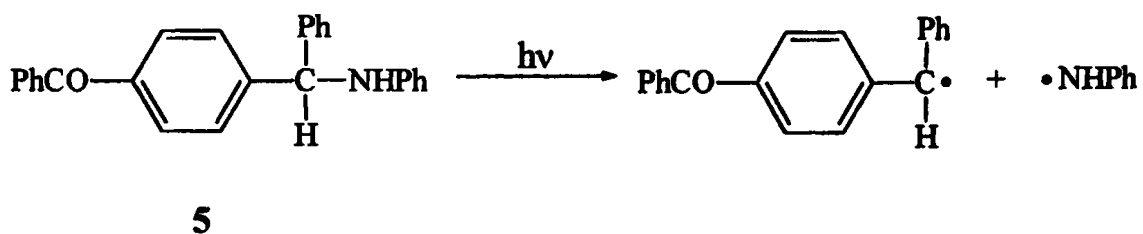
Προϊόντα ακτινοβόλησης. Διάλυμα της ένωσης 4 σε δευτεριωμένο διαλύτη ακτινοβολείται με πηγή που εκπέμπει πάνω από τα 300 nm (βλέπε Παράγρ. 4.4.2, Πείραμα VII). Παρατηρείται ότι αμέσως η χροιά του διαλύματος γίνεται κιτρινωπή.



Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μίγματος εμφανίζονται επιπλέον κορυφές στην αρωματική περιοχή. Το προϊόν που σχηματίζεται είναι η ιμίνη, που προέρχεται μέσω αποσιλυλίωσης του υποστρώματος. Το συμπέρασμα προκύπτει από τη σύγκριση με το φάσμα της ιμίνης της ένωσης 7. Ο μηχανισμός είναι παρόμοιος με αυτόν που περιγράφεται για τη φωτοχημική συμπεριφορά της ένωσης 7.⁸¹ Η μικρή διάρκεια φωτοβόλησης δείχνει με έμμεσο τρόπο την ευκολία διάσπασης του δεσμού C-Si.



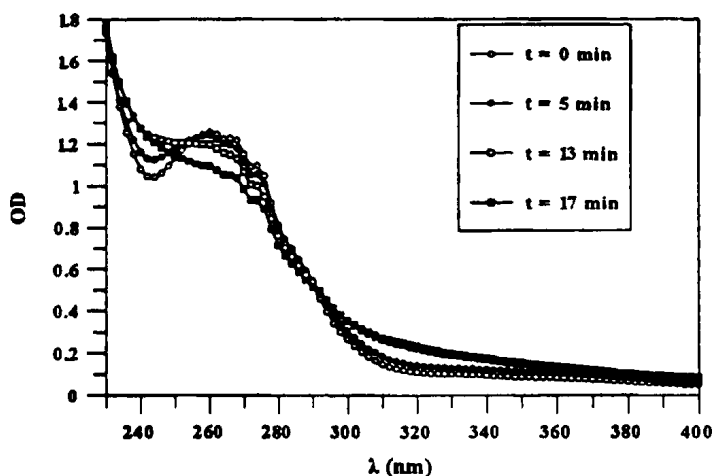
Η φωτοχημεία της ένωσης 5 εξετάζεται με τη χρήση της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ (Παράγ. 4.4.2, Πείραμα VIII). Γίνεται σύγκριση των απορροφήσεων στο ακτινοβολημένο μίγμα με αντίστοιχες από ενώσεις αναφοράς [Ph-NH_2 , $\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Ph}$ και $(\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{-CHPh})_2$], ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για το είδος του δεσμού που διασπάται. Ο σχηματισμός των προϊόντων αυτών μας υποχρώνει να δεχθούμε ομολυτική σχάση του δεσμού C-N και δημιουργία μίας βενζυλικής και μίας ανιλινο-ρίζας.



Ακολούθως οι παραγόμενες ρίζες αποσπών άτομο υδρογόνου από κάποιο ενδιάμεσο και έτσι σχηματίζεται ανιλίνη και 4-βενζυλο-βενζοφαινόνη. Η βενζυλική ρίζα δραπετεύει από το κλωβό του διαλύτη και διμερίζεται αιθανοειδώς. Τα πρωτογενή προϊόντα δεν υφίστανται περαιτέρω φωτοχημική μεταβολή, αφού η επιπλέον φωτοβόληση δεν μεταβάλλει τη σύσταση του μίγματος. Αυτό συμβαίνει επειδή δεν υπάρχει κάποιος ασθενής δεσμός στα πρωταρχικά φωτοπροϊόντα.



Η πορεία της φωτοχημικής συμπεριφοράς των ενώσεων παρακολουθείται και με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας UV, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα. Φωτοβολημένα διαλύματα, με πηγή που εκπέμπει πάνω από τα 300 nm, παρουσιάζουν αυξημένη τιμή απορρόφησης στην περιοχή της $n-\pi^*$ διέγερσης (340 nm), όπως επίσης και ισοσβεστικό σημείο στα 290 nm περίπου (Παράγρ. 4.4.1, Πειράματα III και VI).

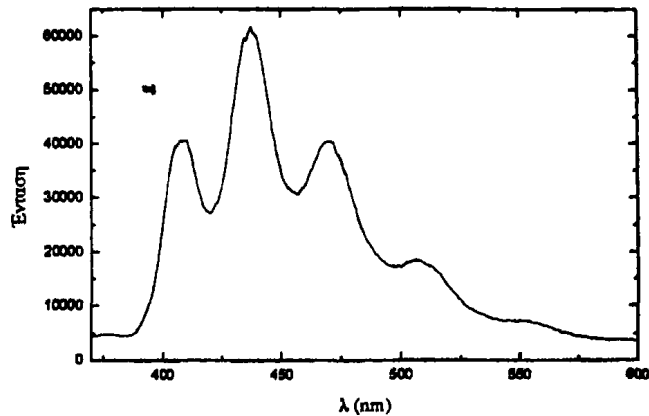


Αυτό σημαίνει ότι παράγονται προϊόντα που περιέχουν το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης (όπως έχει αναφερθεί παραπάνω) ή ότι αυξάνεται η συζυγία συγκριτικά με τις αρχικές ενώσεις (πχ σχηματισμός ιμίνης).

Φωτοφυσική μελέτη. Οι αμινομεθυλοβενζοφαινόνες 4 και 5 παρουσιάζουν χαρακτήρα αρωματικής κετόνης στις φωτοφυσικές τους ιδιότητες.^{79a} Στον Πίνακα 4.1 (Παράγρ. 4.3.2) φαίνεται ότι η κβαντική απόδοση φθορισμού είναι ασήμαντη, το οποίο δείχνει ότι υπάρχει επαρκής διασυστημική διασταύρωση. Η εκλεκτική διέγερση του χρωμοφόρου της βενζοφαινόνης δεν δίνει φάσμα φωσφορισμού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Προφανώς συμβαίνει ταχεία απόσβεση της τριπλής κατάστασης από την αρωματική αμίνη μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου (βλέπε Παράγρ. 2.8).

Το φάσμα φωσφορισμού της ένωσης 5 καταγράφεται στους 77 K σε ΕΡΑ [αιθανόλη:ισοπεντάνιο:διαιθυλαιθέρα (2:5:5)]. Αυτό που προκύπτει είναι ένα χαρακτηριστικό φάσμα τύπου βενζοφαινόνης (Σχήμα 3.2.22).

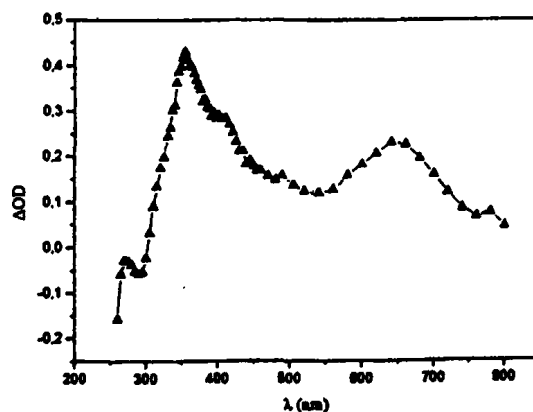




Σχήμα 3.2.22

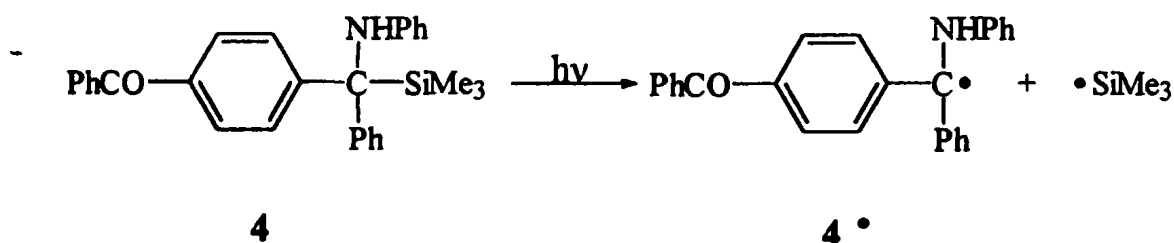
Η ενέργεια της τριπλής διηγευμένης κατάστασης υπολογίζεται από το μήκος κύματος της $0 \rightarrow 0$ μετάβασης προς τη βασική κατάσταση. Το μέγιστο είναι στα 408 nm και αντιστοιχεί σε ενεργειακό περιεχόμενο 70.1 kcal/mol. Είναι στο ίδιο επίπεδο με αυτό του μητρικού μορίου, της βενζοφαινόνης (69 kcal/mol).

Παλμική φωτόλυση. *α) Σε MeCN.* Ακτινοβολώντας με πηγή laser 248 nm διάλυμα της ένωσης 4 σε MeCN (0.068 mM) υπό αργό, καταγράφεται το φάσμα που φαίνεται στο Σχήμα 3.2.23. Περίπου 70 ns μετά τον παλμό παρατηρείται μία ευρεία ταινία απορρόφησης με μέγιστα στα 354 και 640 nm ενώ φαίνεται κι ένας ώμος στην περιοχή 400-410 nm. Η κορυφή στα 354 nm φθίνει με ταχύτητα $6.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ενώ η αντίστοιχη στα 640 nm με $1.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.



Σχήμα 3.2.23 : Φάσμα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 4 σε MeCN υπό αργό με το laser 248 nm (0.068 mM). Καταγραφή σε χρονικό παράθυρο (\blacktriangle) 70 ns μετά τον παλμό.

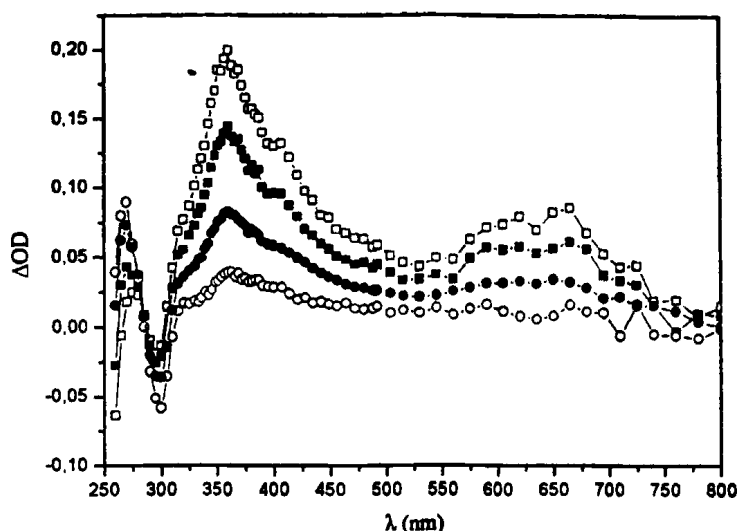
Το συνολικό φάσμα αποδίδεται στη σταθερή ρίζα 4^\bullet που προκύπτει από την ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si του υποστρώματος (βλέπε Αντίδρ. 3.2.2). Η πρόταση αυτή ενισχύεται και μέσω της λήψης φάσματος ESR, που συζητείται παρακάτω. Το σταθερό ενδιάμεσο καταγράφεται από το πρώτο κιάλας χρονικό παράθυρο και η ύπαρξη τυχόν τριπλής κατάστασης είναι δύσκολο να διευκρινιστεί. Το μετατοπισμένο φάσμα απορρόφησης (ως προς άλλες ρίζες ίδιου τύπου)^{81b} δικαιολογείται από τον εκτενή απεντοπισμό του ελεύθερου ηλεκτρονίου (βλέπε Παράγρ. 3.3.2).



Αντίδραση 3.2.2

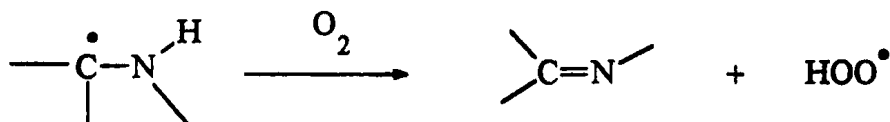
Διάλυμα της ένωσης 4, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, φωτοβολείται με παλμούς laser 248 nm. Τα φάσματα που προκύπτουν, φαίνονται στο Σχήμα 3.2.24. Στο πρώτο χρονικό παράθυρο, 25 ns μετά τον παλμό, παρατηρείται μία ευρεία μπάντα με μέγιστα στα 360 και 650 nm.



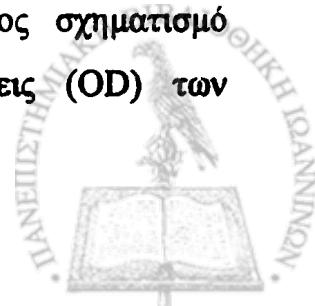


Σχήμα 3.2.24 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση κορεσμένου σε οξυγόνο διαλύματος της 4 σε MeCN με το laser 248 nm (0.068 mM). Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (□) 25 ns, (■) 65 ns, (●) 250 ns και (○) 400 ns μετά τον παλμό.

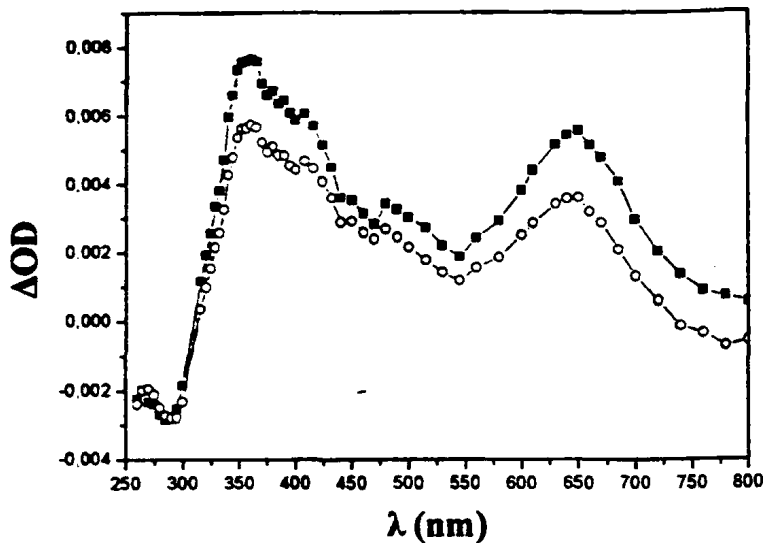
Αυτή αποδίδεται στη βενζυλικού τύπου ρίζα 4°, που προκύπτει από τη σχάση του δεσμού C-Si. Η κορυφή της στα 360 nm φθίνει με ρυθμό $1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ λόγω της αντίδρασης με το οξυγόνο. Θεωρώντας την τελευταία ως ψευδοπρώτης τάξης, χρησιμοποιούμε τη σχέση $k_{\text{obs}} = k_{\text{O}_2} \times [\text{O}_2]$ για να βρούμε τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης του ενδιάμεσου με το οξυγόνο. Σε κορεσμένο διάλυμα η τιμή της $[\text{O}_2]$ είναι $9.1 \text{ mM}^{16\beta}$ οπότε προκύπτει $k_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, τιμή τυπική για τριαρυλομεθυλικές ρίζες.⁹²



Ο μηχανισμός δράσης του μοριακού οξυγόνου θεωρείται ότι είναι η απόσπαση του υδρογόνου που συνδέεται με το άζωτο, προς σχηματισμό υπεροξειδίου και της ιμίνης. Συγκρίνοντας τις απορροφήσεις (OD) των



ενδιάμεσων στα φάσματα υπό αργό και οξυγόνο στα ίδια χρονικά παράθυρα, παρατηρούμε ότι οι τιμές στα οξυγονωμένα διαλύματα είναι αρκετά μειωμένες.

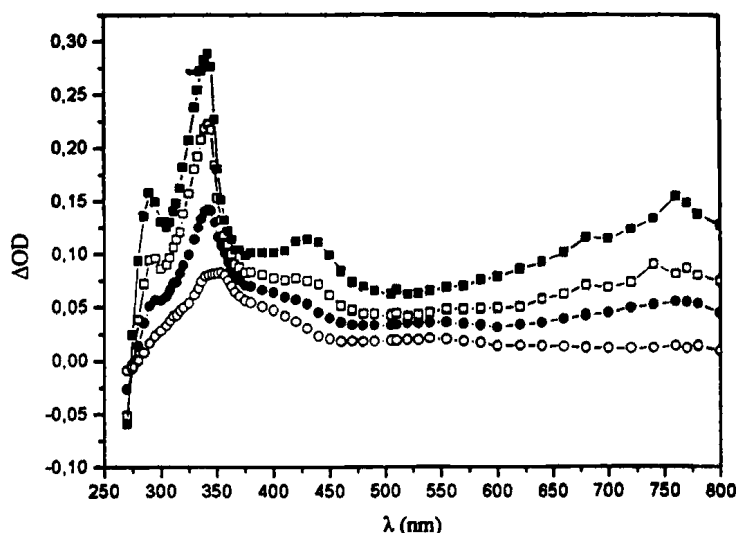


Σχήμα 3.2.25 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 4 σε MeCN υπό αργό με το laser 308 nm (0.18 mM). Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (■) 200 ns και (○) 40 μs μετά τον παλμό.

Ακτινοβολώντας με πηγή laser 308 nm διάλυμα της ουσίας σε MeCN (0.18 mM) προκύπτει το φάσμα της ρίζας που φθίνει με ρυθμό $3.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (βλέπε Σχήμα 3.2.25). Σε κορεσμένο διάλυμα από οξυγόνο το ενδιάμεσο εξαφανίζεται με ταχύτητα $1.02 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Παρατηρείται ότι η υφή των φασμάτων είναι η ίδια όταν χρησιμοποιούμε ως πηγές φωτός τα laser 248 και 308 nm.

Στη συνέχεια εξετάζεται η παλμική φωτόλυση του μη σιλυλιωμένου παραγώγου της βενζοφαινόνης 5. Χρησιμοποιείται φίλτρο με διαπερατότητα 41.5 % κι έτσι η ισχύς των παλμών laser είναι περίπου 80 mW. Ακτινοβολώντας με πηγή laser 248 nm διάλυμα της ένωσης 5 σε MeCN (0.056 mM) υπό αργό, καταγράφεται το φάσμα που φαίνεται στο Σχήμα 3.2.26. Περίπου 45 ns μετά τον παλμό παρατηρείται μία ευρεία μπάντα απορρόφησης με μέγιστα στα 342, 430 και 750 nm.



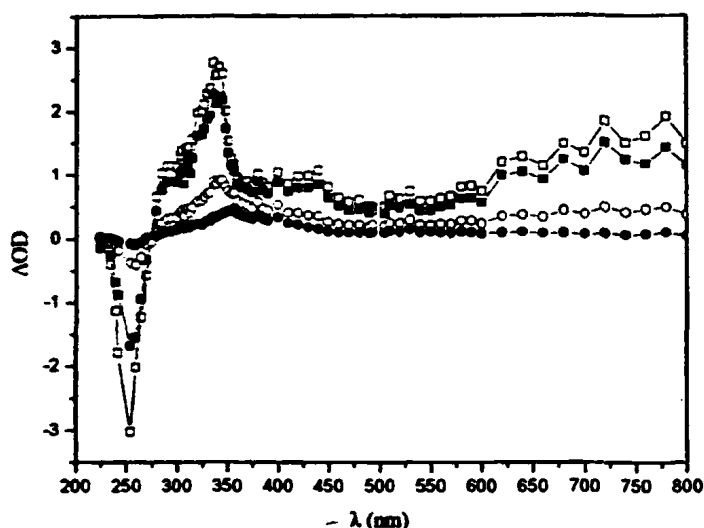


Σχήμα 3.2.26 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 5 σε MeCN (0.056 mM) υπό αργό με το laser 248 nm. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (■) 45 ns, (□) 600 ns, (●) 1.3 μs και (○) 7 μs μετά τον παλμό.

Καθώς μειώνεται όλη η μπάντα με το χρόνο, παρατηρείται ότι παραμένει κάποιο ενδιάμεσο που απορροφά με μέγιστο στα 355 nm κι ένα ώμο στα 400-420 nm. Το τελευταίο φαίνεται να απορροφά μέχρι και τα 600 nm περίπου. Αντιθέτως, η περιοχή 500-800 nm φαίνεται να φθίνει με μεγαλύτερη ταχύτητα. Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι έχουμε να κάνουμε με τουλάχιστον δύο διαφορετικά ενδιάμεσα.

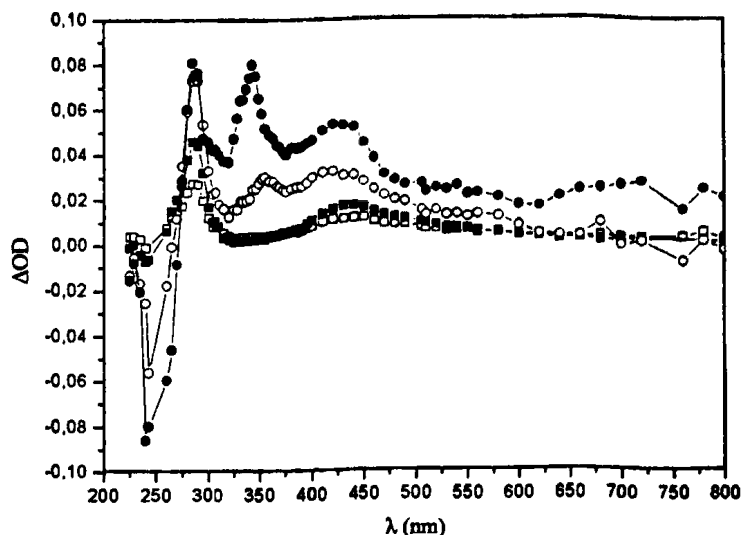
Το ίδιο διάλυμα ακτινοβολείται με παλμούς laser ισχύος περίπου 11 mW, (Σχήμα 3.2.27). Παρατηρείται μία παρόμοια συμπεριφορά, όσο αφορά το ρυθμό μείωσης της απορρόφησης στις διάφορες μπάντες. Μετρώντας τα κινητικά σε μερικά μήκη κύματος, βρίσκουμε ότι οι περιοχές στα 340 και 680 nm φθίνουν με παρόμοια ταχύτητα, που είναι περίπου $1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Η αρνητική απορρόφηση στα 260 nm αυξάνεται με τον ίδιο ακριβώς ρυθμό.





Σχήμα 3.2.27 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της **5** σε MeCN (0.056 mM) υπό αργό με το laser 248 nm σε χαμηλή δόση ενέργειας. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (□) 50 ns, (■) 180 ns, (○) 1.3 μs και (●) 7.5 μs μετά τον παλμό.

Όταν προστίθεται οξυγόνο στο διάλυμα, τα φάσματα που προκύπτουν φαίνονται στο Σχήμα 3.2.28. Η ισχύς (dosis) των παλμών είναι περίπου 80 mW. Στο πρώτο χρονικό παράθυρο, 20 ns μετά τον παλμό, η απορρόφηση της όλης μπάντας είναι κατά 4-5 φορές μικρότερη σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα υπό αργό (Σχήμα 3.2.26). Τα μέγιστα στα 343 και 430 nm φθίνουν με σταθερές ταχύτητας 5.1×10^7 και $4.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα. Η μπάντα με μέγιστο στα 750 nm έχει σχεδόν εξαφανιστεί στο πρώτο κιάλας χρονικό παράθυρο. Αφού το οξυγόνο καταστρέφει τα συγκεκριμένα ενδιάμεσα, πιθανολογείται ότι κάποιο από αυτά μπορεί να είναι μία διηγευμένη τριπλή κατάσταση, ανιονική ρίζα ή ουδέτερη ρίζα. Στο τρίτο χρονικό παράθυρο (1 μs μετά τον παλμό) παρατηρείται ένα φάσμα με μέγιστα στα 285 και 440 nm, που έχει απορρόφηση έως και τα 600 nm περίπου.

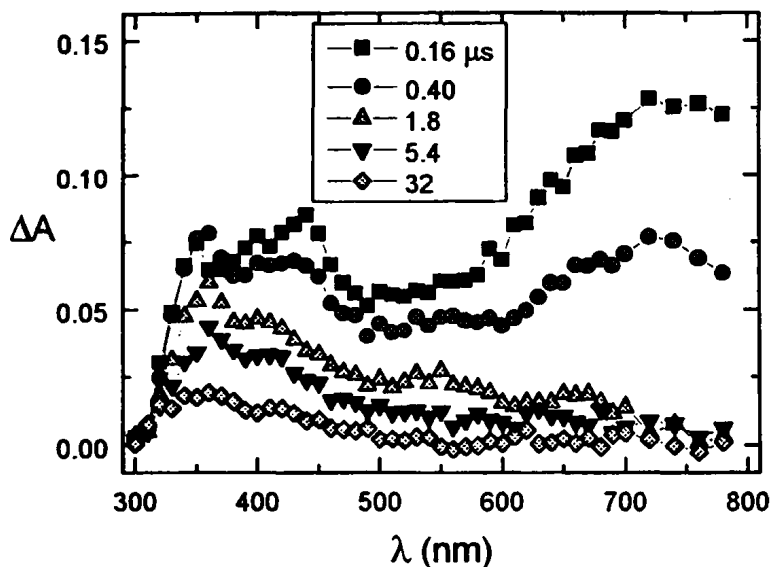


Σχήμα 3.2.28 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 5 σε MeCN (0.056 mM) σε οξυγόνο με το laser 248 nm. Καταγραφή σε χρονικά παράθυρα (●) 20 ns, (○) 65 ns, (■) 1 μs και (□) 3 μs μετά τον παλμό.

Απαερωμένο διάλυμα της 5 σε MeCN (0.53 mM) ακτινοβολείται με παλμούς laser 355 nm. Το συγκεκριμένο μήκος κύματος εκπομπής χρησιμοποιείται ώστε να διεγερθεί αποκλειστικά το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης. Τα φάσματα που προκύπτουν φαίνονται στο Σχήμα 3.2.29. Βλέπουμε ότι παρουσιάζονται ομοιότητες με τα αντίστοιχα φάσματα του Σχήματος 3.2.26. Στο πρώτο χρονικό παράθυρο, 160 ns μετά τον παλμό, φαίνονται τρία μέγιστα στα 350, 440 και 750 nm. Περίπου 1 μs αργότερα, οι κορυφές στα 440 και 750 nm έχουν σχεδόν εξαφανιστεί κι αυτό που έχει παραμείνει έχει μέγιστο στα 360 nm κι ένα ώμο στα 410 nm περίπου. Το τελευταίο απορροφά μέχρι και τα 600 nm. Μετρώντας τα κινητικά στα 360 και 750 nm, παίρνουμε τιμές 4.2×10^4 και $2.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα. Ο ρυθμός μείωσης στα 440 nm φαίνεται να είναι δευτέρας τάξεως (με πρόγραμμα προσομοίωσης κινητικών Origin) με τιμή $2.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Στο ίδιο διάλυμα γίνεται κορεσμός με ατμοσφαιρικό αέρα χρησιμοποιώντας μία κοινή πιπέτα *pasteur*. Εξετάζονται οι επιπτώσεις στην απορρόφηση των μέγιστων και στην ταχύτητα μείωσης αυτών. Πραγματικά, η κορυφή στα 750 nm

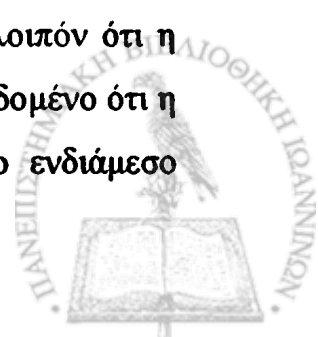
φθίνει με ταχύτητα $1.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ στα 440 nm η κινητική είναι δευτέρας τάξεως και ίση με $6.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Επίσης παρατηρείται ότι η τιμή της απορρόφησης στα 360 nm πέφτει στο 1/9 της τιμής που είχε στο απαερωμένο διάλυμα.



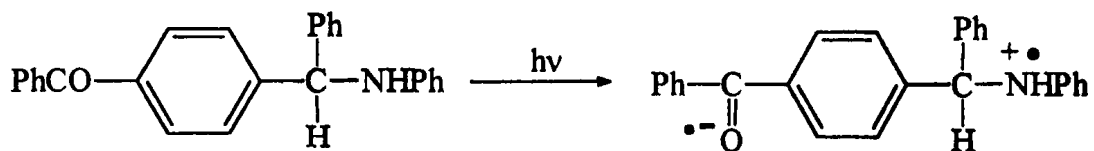
Σχήμα 3.2.29 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 5 σε MeCN (0.53 mM) υπό αργό με το laser 355 nm. Καταγραφή σε διάφορα χρονικά παράθυρα (ένθετο).

Στη συνέχεια γίνεται οξυγόνωση για τρία λεπτά περίπου (είσοδος ρεύματος O_2). Η μπάντα στα 750 nm μειώνεται με μεγάλη ταχύτητα (χρόνος ζωής $< 50 \text{ ns}$), ενώ δεν καταγράφεται τιμή απορρόφησης στα 360 nm. Η κινητική στα 440 nm είναι δευτέρας τάξεως ($5.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), δηλαδή δεν φαίνεται να υπάρχει επίδραση οξυγόνου σε αυτό το μήκος κύματος. Η τιμή της απορρόφησης είναι τα 2/3 αυτής που μετρείται στο απαερωμένο διάλυμα.

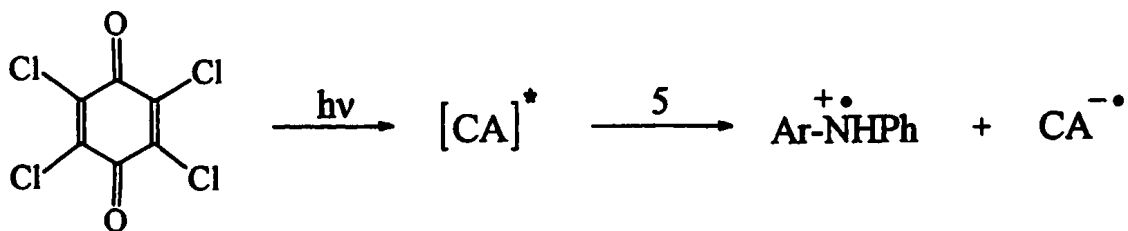
Σε διάλυμα της ίδιας συγκέντρωσης, υπό αδρανή ατμόσφαιρα, προστίθεται περίσσεια ναφθαλινίου που λειτουργεί ως αποσβέστης τριπλής. Παρατηρώντας τη συμπεριφορά της κορυφής στα 750 nm, βλέπουμε ότι η συγκεκριμένη μπάντα δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη του υδρογονάνθρακα! Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η κορυφή με μέγιστο στα 750 nm δεν είναι τριπλή κατάσταση. Με το δεδομένο ότι η μπάντα εξαφανίζεται παρουσία μοριακού οξυγόνου, αποδίδουμε το ενδιάμεσο



στην ανιονική ρίζα του παραγώγου της βενζοφαινόνης. Μία πιθανή διαδικασία είναι ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ των δύο χρωμοφώρων. Το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης διεγείρεται στην τριπλή κατάσταση, η οποία αποσβαίνεται μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου από το άτομο αζώτου της ανιλνομάδας προς την καρβonyλομάδα. Η ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου δικαιολογείται από το γεγονός ότι η μείωση της απορρόφησης στα 750 nm είναι πρώτης τάξεως. Συνέπεια αυτής της μείωσης είναι η αναγέννηση της μητρικής ένωσης. Σε πρόσφατες εργασίες περιγράφονται παραδείγματα ενδομοριακής μεταφοράς ηλεκτρονίου.¹¹²



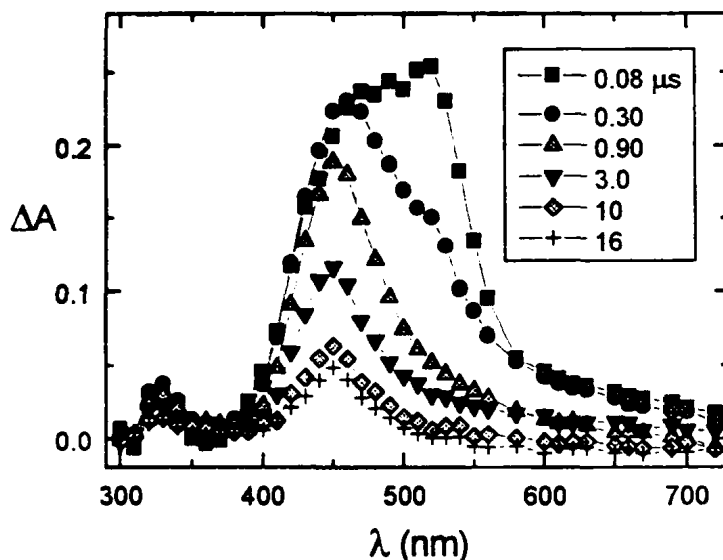
Από τη διαδικασία αυτή αναμένουμε την παραγωγή της κατιονικής ρίζας του ανιλνο-χρωμοφόρου. Οι κατιονικές ρίζες δεν επηρεάζονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας κι έτσι έχουν μεγάλο χρόνο ζωής, δηλαδή αρκετά μs . Από τις κινητικές μετρήσεις στα 440 nm παρατηρούμε ότι το οξυγόνο δεν παίζει κάποιο σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης. Είτε υπό αδρανή ατμόσφαιρα είτε σε οξυγονωμένο διάλυμα, οι σταθερές ταχύτητας είναι παρόμοιες ($k = 2.8-5.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Εξάλλου, στο Σχήμα 3.2.28 φαίνεται κάποιο ενδιάμεσο που απορροφά με μέγιστα στα 285 και 440 nm και δεν επηρεάζεται από το οξυγόνο. Αποδίδεται στην κατιονική ρίζα του παραγώγου της ανιλίνης.



CA



Ένας έμμεσος τρόπος παραγωγής της κατιονικής ρίζας της ένωσης 5 είναι η χρησιμοποίηση μορίων, που έλκουν ηλεκτρόνια. Ένα τέτοιο μόριο είναι η χλωρανίλη ($C_6Cl_4O_2$). Ο μηχανισμός δράσης είναι ως εξής : το μόριο-δέκτης διεγείρεται στην τριπλή κατάσταση, η οποία αποσβαίνεται μέσω διαμοριακής μεταφοράς ηλεκτρονίου (βλέπε παραπάνω Σχήμα).



Σχήμα 3.2.30 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση μίγματος της 5 με χλωρανίλη σε διαλύτη MeCN υπό αργό με το laser 355 nm. Καταγραφή σε διάφορα χρονικά παράθυρα (ένθετο).

Για το πείραμα της παλμικής φωτόλυσης ετοιμάζεται ένα διάλυμα χλωρανίλης σε MeCN ($OD_{355} \approx 1.16$) και προστίθεται τόση ποσότητα από το υπόστρωμα, ώστε το συνολικό OD_{355} του διαλύματος να γίνει 1.34 περίπου. Αφού το διάλυμα απαερωθεί, ακτινοβολείται με παλμούς laser 355 nm. Τα φάσματα απορρόφησης των ενδιάμεσων φαίνονται στο Σχήμα 3.2.30.

Στο πρώτο χρονικό παράθυρο, 80 ns μετά τον παλμό, φαίνεται μία πλατιά περιοχή που εκτείνεται από τα 400 έως τα 700 nm η οποία έχει ως μέγιστο ένα plateau στην περιοχή 450-530 nm. Περίπου 900 ns μετά τον παλμό, η ίδια μπάντα έχει ένα συγκεκριμένο μέγιστο στα 450 nm. Φαίνεται, λοιπόν, ότι κάποιο ενδιάμεσο με μέγιστο στα 510-520 nm φθίνει και κάποιο άλλο παράγεται με



μέγιστο στα 450 nm. Η τριπλή κατάσταση της χλωρανίλης έχει $\lambda_{\max} = 510$ nm, ενώ αυτό με $\lambda_{\max} = 450$ nm αποδίδεται στην ανιονική ρίζα της.^{16β} Υπάρχει λοιπόν μία επικάλυψη φασμάτων των ενδιάμεσων που εμπλέκονται στην περιοχή 300-600 nm.

Αν και έχει λάβει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ των δυο υποστρωμάτων, το φάσμα απορρόφησης της κατιονικής ρίζας της ένωσης 5 δεν είναι δυνατό να καταγραφεί, αφού 'κρύβεται' για τον παραπάνω λόγο. Η υφή των φασμάτων στην περιοχή 300-400 nm επηρεάζεται πάρα πολύ, λόγω της υψηλής τιμής της απορρόφησης της βασικής κατάστασης ($OD_{355} \approx 1.34$).

Εξετάζοντας τα φάσματα των Σχημάτων 3.2.26 και 3.2.29, παρατηρούμε την ύπαρξη ενός ενδιάμεσου με μέγιστο στα 360 nm κι ένα ώμο στα 410 nm, που έχει χρόνο ζωής αρκετά μs . Σε οξυγονωμένα διαλύματα αυτό το ενδιάμεσο εξαφανίζεται τελείως, οπότε πρέπει να έχει χαρακτήρα τριπλής ή να είναι ριζικού τύπου. Συγκρίνοντας με πειράματα παλμικής φωτόλυσης-ραδιόλυσης ανάλογων ενώσεων,^{85,113} αποδίδουμε το φάσμα στην [4-(βενζοϋλο)φαινυλο]φαινυλομεθυλική ρίζα 5*, που είναι αρκετά σταθερή. Η ρίζα αυτή προκύπτει από ομολυτική σχάση του δεσμού C-N της υπό εξέταση ένωσης.

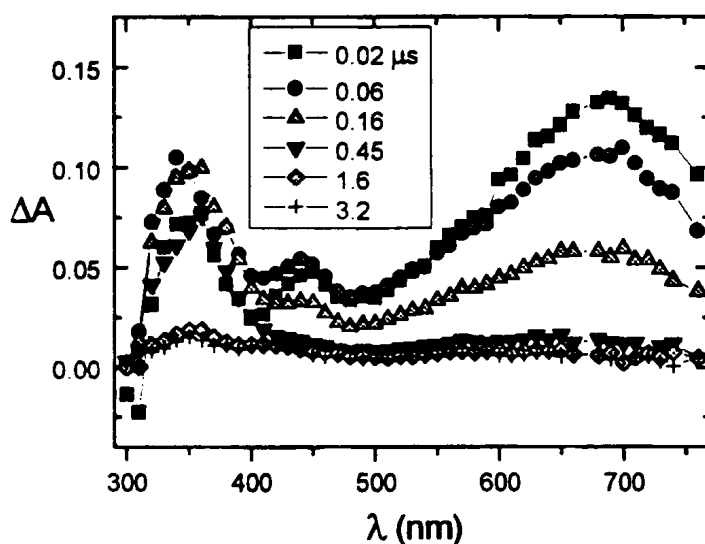
Όταν λαμβάνονται τα φάσματα των Σχημάτων 3.2.26 και 3.2.27, στο πρώτο χρονικό παράθυρο παρατηρείται μία κορυφή στα 343 nm. Η τελευταία φθίνει υπό αργό με ταχύτητα $1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (πρώτης τάξεως) ενώ σε οξυγόνο με ρυθμό $5.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Η απορρόφηση στο φάσμα υπό οξυγόνο είναι τέσσερις φορές μικρότερη σε σχέση με αυτή υπό αργό. Το ενδιάμεσο αποδίδεται στην τριπλή κατάσταση του υποστρώματος.

Η πρόταση ενισχύεται με πειράματα απόσβεσης με φεροκένιο. Προσθέτοντας διαδοχικά ποσότητες του αποσβέστη, παρακολουθείται ο ρυθμός μείωσης της απορρόφησης στα 330 nm. Από το γνωστό πλέον τύπο υπολογίζεται η ταχύτητα απόσβεσης k_d ίση με $7.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Μείωση της απορρόφησης κατά το ήμισυ παρατηρείται και στη μπάντα με μέγιστο στα 430 nm, όταν προστίθεται οξυγόνο στο διάλυμα. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η τριπλή κατάσταση απορροφά και σε αυτό το μήκος κύματος.



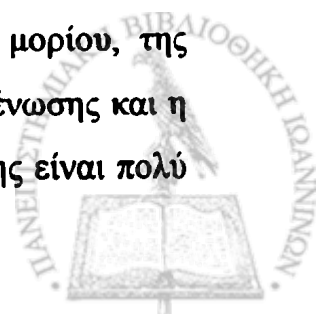
Όσο αφορά την περιοχή 500-800 nm είναι σίγουρο ότι απορροφά η ανιονική ρίζα του υποστρώματος, αλλά δεν υπάρχει καμμία πληροφορία για το φάσμα της τριπλής σε αυτή τη μπάνα. Πληροφορίες για το φάσμα της τριπλής μπορούν να ληφθούν αν χρησιμοποιηθεί ένας άλλος διαλύτης, λιγότερο πολικός.

β) Σε 2-PrOH. Επειδή η διαλυτότητα στο εξάνιο δεν ήταν τόσο καλή στις συγκεντρώσεις που χρειάζονται, ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η ισοπροπανόλη.



Σχήμα 3.2.31 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 5 σε ισοπροπανόλη (0.34 mM) υπό αργό με το laser 355 nm. Καταγραφή σε διάφορα χρονικά παράθυρα (ένθετο).

Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 5 (0.34 mM) ακτινοβολείται με παλμούς laser 355 nm και προκύπτουν τα φάσματα, που φαίνονται στο Σχήμα 3.2.31. Στο πρώτο παράθυρο, 20 ns μετά τον παλμό, παρατηρούνται τρία μέγιστα στα 350, 440 και 680 nm. Ενώ το μέγιστο στα 680 nm φθίνει με ταχύτητα $6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, η απορρόφηση της περιοχής 300-500 nm δείχνει να αυξάνεται. Αυτό φαίνεται καθαρά στα πρώτα 200 ns μετά τον παλμό. Το ενδιάμεσο που απορροφά στα 680 nm θεωρείται ότι είναι η τριπλή κατάσταση του υποστρώματος. Ο ρυθμός μείωσης είναι πιο αργός συγκριτικά με αυτόν ($2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) του μητρικού μορίου, της βενζοφαινόνης.¹¹⁴ Ένας λόγος για αυτό είναι ο αυξημένος όγκος της ένωσης και η ανάλογη δυσκολία προσέγγισης της ισοπροπανόλης. Επειδή ο διαλύτης είναι πολύ



καλός δότης υδρογόνου, αυτό που αναμένεται είναι η παραγωγή της κετυλικής ρίζας.^{115a} Η τελευταία απορροφά έντονα στην περιοχή των 360 nm και φθίνει με ταχύτητα $1.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

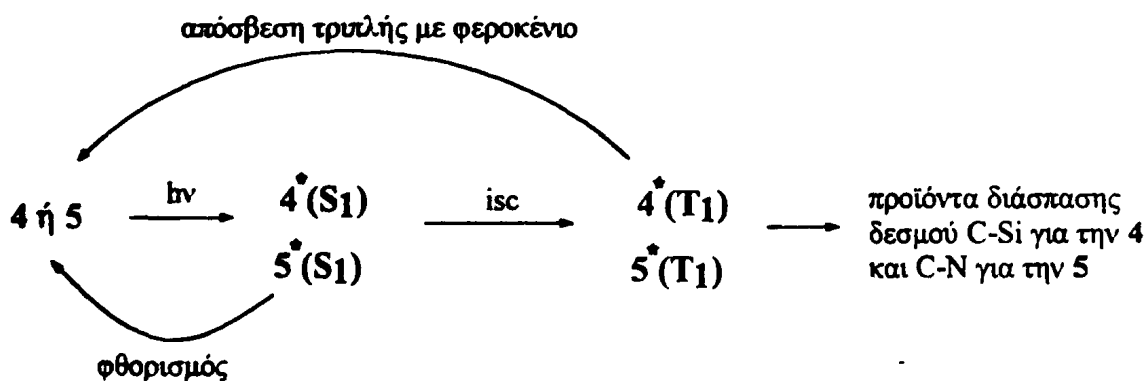
Μπορούμε να δούμε ότι, καθώς η κορυφή στα 680 nm φθίνει, η αντίστοιχη μπάντα στα 440 nm δεν μειώνεται με τον ίδιο ρυθμό. Επιπλέον η απορρόφηση στο δεύτερο χρονικό παράθυρο (60 ns) αυξάνεται κατά λίγο στα 440 nm. Όλα αυτά σημαίνουν ότι η κετυλική ρίζα απορροφά στην περιοχή 400-600 nm, αλλά πολύ λιγότερο από ότι στην μπάντα των 360 nm. Στα 500 ns μετά τον παλμό το ενδιάμεσο στα 680 nm έχει σχεδόν εξαφανιστεί και το φάσμα που διακρίνεται είναι αυτό της κετυλικής.

Αφού γίνει bubbling με ατμοσφαιρικό αέρα, υπολογίζονται τα κινητικά στα 350 και 680 nm. Η κορυφή στα 350 nm φθίνει με ταχύτητα $2.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ενώ η αντίστοιχη στα 680 nm με ρυθμό $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Παρατηρείται ότι η μπάντα στα 350 nm δεν επηρεάζεται από το οξυγόνο του αέρα, όσο η αντίστοιχη στα 680 nm.

Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα από το MeCN μπορούμε να πούμε ότι η τριπλή κατάσταση έχει τρεις μπάντες απορρόφησης, στα 340, 440 και 680 nm. Η κετυλική ρίζα απορροφά ισχυρά στα 360 nm, ενώ το φάσμα εκτείνεται μέχρι και τα 500 nm περίπου, με μικρότερο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Αν χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση $k_{\text{air}} = k_0 + k_{\text{ox}}[\text{O}_2]$ μπορούμε να υπολογίσουμε την ταχύτητα δευτέρας τάξεως των ενδιάμεσων (τριπλής και κετυλικής) με το οξυγόνο του αέρα. Οι παράμετροι k_0 , k_{air} είναι οι παρατηρούμενες ταχύτητες μείωσης της απορρόφησης σε αργό και σε αέρα αντιστοίχως, ενώ $[\text{O}_2]$ είναι η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα, η οποία είναι ίση με 2.1 mM.^{16b} Από την παραπάνω σχέση υπολογίζεται ότι για την κορυφή στα 680 nm η τιμή της k_{ox} είναι $2.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (για τη βενζοφαινόνη έχει υπολογιστεί $2.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).⁸⁵ Για την κορυφή στα 350 nm η αντίστοιχη τιμή είναι $4.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (η διμοριακή αντίδραση για τη βενζυλικού τύπου ρίζα $\text{Ph}_2(\text{Me})\text{C}^\bullet$ έχει υπολογιστεί $3.16 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).^{115b} Το ότι οι κινητικές μετρήσεις είναι καθαρά ψευδοπρώτης τάξης σημαίνει ότι οι διεργασίες αποδιέγερσης τριπλής-τριπλής είναι αμελητέες.



Συμπεράσματα. Οι αμινομεθυλοβενζοφαινόνες 4 και 5 συμπεριφέρονται ως τυπικές αρωματικές κετόνες. Τα δύο χρωμοφόρα δεν βρίσκονται σε συζυγία μεταξύ τους, αφού τα χωρίζει μία γέφυρα ενός ατόμου άνθρακα- sp^3 . Ανεξάρτητα από την πηγή φωτός που χρησιμοποιείται, οι φωτοφυσικές διεργασίες προέρχονται από την τριπλή κατάσταση της βενζοφαινόνης. Με την απορρόφηση ενέργειας μήκους κύματος 248 nm κάποιο ποσοστό απορροφάται από το χρωμοφόρο της ανιλίνης που μέσω ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας μεταβαίνει στο χρωμοφόρο της κετόνης (βλέπε Παράγ. 2.2.2). Η μόνη φωτοφυσική διεργασία που ανιχνεύεται είναι εκπομπή φωσφορισμού στους 77 K, τυπική χρωμοφόρου βενζοφαινόνης. Όσο αφορά τη φωτοχημική συμπεριφορά, οι δύο ενώσεις παρουσιάζουν κάποιες διαφορές στο είδος του δεσμού που διασπάται και στα βραχύβια ενδιάμεσα που σχηματίζονται.



Το σιλυλιωμένο παράγωγο 4 περιέχει ένα πολύ ασθενή δεσμό C-Si που φαίνεται ότι διασπάται ταχέως. Από τη σχέση προκύπτουν μία δραστική σίλυλο ρίζα και μία σταθερή βενζυλικού τύπου. Προέρχονται από την τριπλή κατάσταση της βενζοφαινόνης, που δεν ανιχνεύεται σε κλίμακα ns. Κάποιος θα μπορούσε να ισχυριστεί την ύπαρξη ενδομοριακού συμπλόκου μεταφοράς φορτίου ως ένα πιθανό πρόδρομο ενδιάμεσο. Στα πειράματα παλμικής φωτόλυσης laser δεν παρατηρούνται ιοντικές ρίζες. Η ισχύς του προς διάσπαση δεσμού C-Si πρέπει να παίζει σημαντικό ρόλο. Το κύριο φωτοπροϊόν είναι η αντίστοιχη ιμίνη.

Η ένωση 5 περιέχει ένα αρκετά ασθενή δεσμό C-N, που η σχάση του οδηγεί στο σχηματισμό της ανιλινορίζας και μίας άλλης βενζυλικού τύπου. Η ανάλυση



προϊόντων δείχνει ακριβώς αυτήν τη φωτοχημική πορεία. Σε πολικό διαλύτη (MeCN) καταγράφεται επιπλέον η ύπαρξη ιοντικών ριζών στα φάσματα παλμικής φωτόλυσης. Η μεταφορά ηλεκτρονίου λαμβάνει χώρα ενδομοριακά, και αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι η εξαφάνιση της ανιονικής ρίζας είναι μία διεργασία πρώτης τάξης. Αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αναγέννηση της μητρικής ένωσης, όπως δείχνουν οι κινητικές μετρήσεις. Όταν χρησιμοποιείται διαλύτης που δρα ως δότης ατόμου υδρογόνου το υπόστρωμα συμπεριφέρεται ως τυπική κετόνη, καθώς καταγράφεται η κετυλική ρίζα. Το πρόδρομο ενδιάμεσο των ουδέτερων και ιοντικών ριζών είναι η τριπλή κατάσταση. Η διαμεσολάβησή της αποδεικνύεται με πειράματα απόσβεσης χρησιμοποιώντας φεροκένιο. Στον Πίνακα 3.8 καταγράφονται όλα τα δεδομένα για τα συστήματα βενζοφαινόνης-ανιλίνης (4 και 5) που έχουν να κάνουν με παλμική φωτόλυση σε MeCN.

Ένωση	Παροδικό ενδιάμεσο	λ_{\max} (nm) (MeCN)	Κινητική σε αργό (s^{-1})	Κιν. σε O_2 (s^{-1})	k_q ($M^{-1} s^{-1}$)
4	ρίζα 4°	360, 640	3.6×10^4	1.2×10^7	-
5	τριπλή ανιονική κατιονική ρίζα 5°	340, 680 ^α	6×10^6	1.1×10^7	7.6×10^9
		750	2.4×10^6	1.5×10^7	-
		285, 440	2.8×10^6 ^β	6.3×10^6 ^β	-
		360, 410	4.2×10^4	-	-

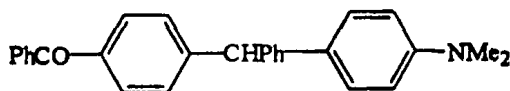
α) σε ισοπροπανόλη

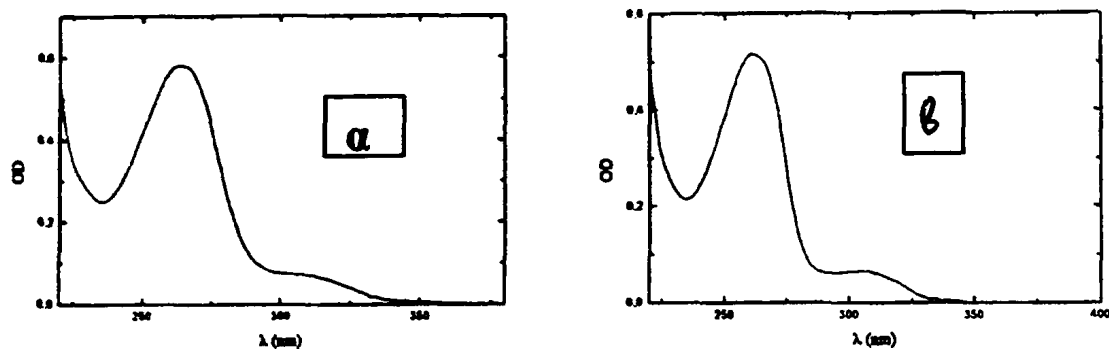
β) δευτέρας τάξης

Πίνακας 3.8

3.2.4 Φωτοχημεία του διχρωμοφορικού συστήματος 6

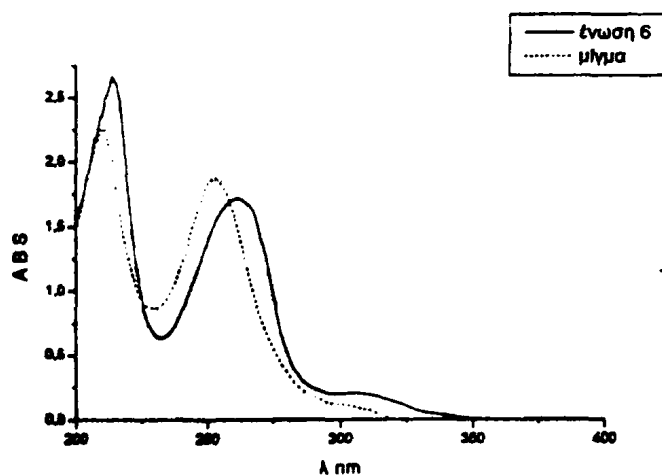
Φάσμα απορρόφησης. Όπως δείχνει το Σχήμα 3.2.31A, η υφή των φασμάτων υπεριώδους-ορατού της ένωσης 6 είναι παρόμοια με μιας αρωματικής αμίνης. Τα μέγιστα καταγράφονται στον Πίνακα 3.9.





Σχήμα 3.2.31A : Φάσματα απορροφήσεων των α) 6 σε MeCN και β) 6 σε CH₂.

Δεν υπάρχει κάποιο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό που να δείχνει την ύπαρξη της κετόνης. Φάσματα ανάλογων συστημάτων έχουν αναλυθεί κατά το παρελθόν.^{77α,β,116} Από αυτές τις μελέτες έχει εξαχθεί το συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο χρωμοφόρων στη βασική κατάσταση,¹¹⁶ όπως αναμένεται λόγω της μεθυλενο-γέφυρας.



Το φάσμα της ένωσης 6 παρουσιάζει μία αυξημένη απορρόφηση στην περιοχή 320-360 nm συγκριτικά με αυτό του ισομοριακού μίγματος (0.048 mM) των συνιστωσών ενώσεων PhCO-C₆H₄-CH₂Ph και Ph-NMe₂ (βλέπε παραπάνω Σχήμα). Σε παρόμοια συστήματα¹¹⁷ οι ανωμαλίες αυτές εξηγούνται ως ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των χρωμοφόρων (μέσω χώρου).



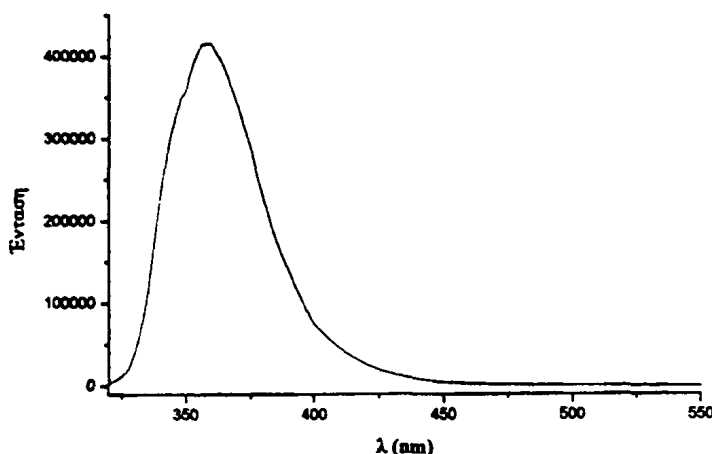
Πίνακας 3.9 : Μέγιστα απορρόφησης του διχρωμοφορικού συστήματος **6** σε δύο διαλύτες (MeCN και CH). Σε παρένθεση παραθέτονται οι συντελεστές ϵ των ενώσεων. Καταγράφονται τα μέγιστα των ενώσεων που περιέχουν τα επιμέρους χρωμοφόρα.

Ένωση (Διαλύτης)	λ_{\max} (nm)
PhCO-C ₆ H ₄ -CH ₂ Ph (CH)	255.1
Ph-NMe ₂ (CH)	251.1 και 298.7
Ισομοριακό μίγμα Ph-NMe ₂ / PhCO-C ₆ H ₄ -CH ₂ Ph	253.3 και 301.0
6 (MeCN)	264.2 (25280) 308.0 (3174)
6 (CH)	261.2 (28990) 305.0 (3704)

Προϊόντα ακτινοβόλησης. Το μόριο του υποστρώματος δεν έχει κάποιον ασθενή δεσμό κι έτσι αναμένεται να μην φωτοδιασπάται. Πραγματικά, η φωτοβόληση -με παλμούς laser 355 nm- διαλύματος σε MeCN δεν μεταβάλλει το φάσμα UV της ένωσης και φυσικά δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στη χροιά του διαλύματος. Η ουδέτερη συμπεριφορά στην επίδραση του φωτός ενισχύεται και από τα πειράματα παλμικής φωτόλυσης, όπου δεν παράγονται ενδιάμεσα τύπου ρίζας.

Φωτοφυσική μελέτη. Το μικτό σύστημα διεγείρεται σε διάφορα μήκη κύματος και εξετάζεται η συμπεριφορά του ως προς τη δυνατότητα εκπομπής ακτινοβολίας μέσω των διεγερμένων καταστάσεων. Αρχικά επιλέγεται η μπάνα απορρόφησης στα 310 nm (βλέπε Παράγ. 4.3.2). Αντιστοιχεί στη διέγερση $S_0 \rightarrow S_1$ του χρωμοφόρου της αμίνης.



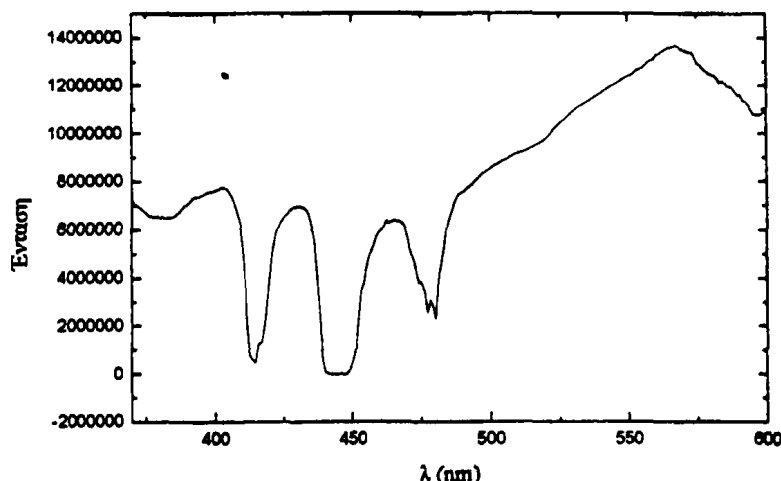


Σχήμα 3.2.32 : Φάσμα φθορισμού της 6 σε MeCN.

Λαμβάνεται φάσμα φθορισμού σε MeCN (Σχήμα 3.2.32) και κυκλοεξάνιο. Η κβαντική απόδοση κυμαίνεται στα επίπεδα 8-10 %. Θέλοντας να κάνουμε εκλεκτική διέγερση του χρωμοφόρου της βενζοφαινόνης, επιλέγεται η μπάνα στα 340 nm. Δεν παρατηρείται φάσμα φωσφορισμού μέσω της τριπλής κατάστασης. Αντίθετα, καταγράφεται φάσμα φθορισμού με μέγιστο στα 358 nm σε διαλύτη MeCN (Σχήμα 4.3.1, Πειρ. Μέρος). Ανεξάρτητα από το μήκος κύματος διέγερσης, οι φωτοφυσικές διεργασίες έχουν ως σημείο εκκίνησης την απλή (S_1) διηγερμένη κατάσταση του χρωμοφόρου της αμίνης.

Έγιναν μετρήσεις τριών διαφορετικών δειγμάτων σε θερμοκρασία 77 K (EPA) και μήκος κύματος διέγερσης τα 340 nm. Το φάσμα που προκύπτει δεν είναι τυπικό βενζοφαινόνης (βλέπε Σχήμα 3.2.33). Για μία ανάλογη ένωση ($PhCO-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NMe_2$), ο Mataga και οι συνεργάτες του^{77b} δεν κατέγραψαν φάσμα φωσφορισμού σε EPA ή μεθυλοκυκλοεξάνιο στους 77 K. Αντίθετα, στους διαλύτες n-BuCN, MTHF και EtOH κατεγράφησαν φάσματα φωσφορισμού διαφορετικά από αυτά της μητρικής βενζοφαινόνης. Προτείνεται ότι οι εκπομπές αυτές προέρχονται από καταστάσεις τύπου 'μεταφοράς φορτίου'. Οι τελευταίες προκύπτουν μέσω ενδομοριακής αλληλεπίδρασης των χρωμοφώρων.

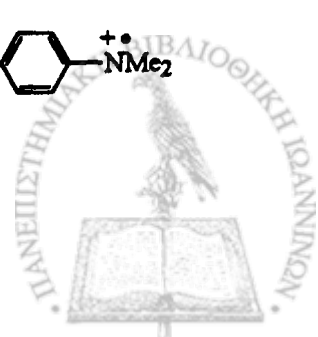
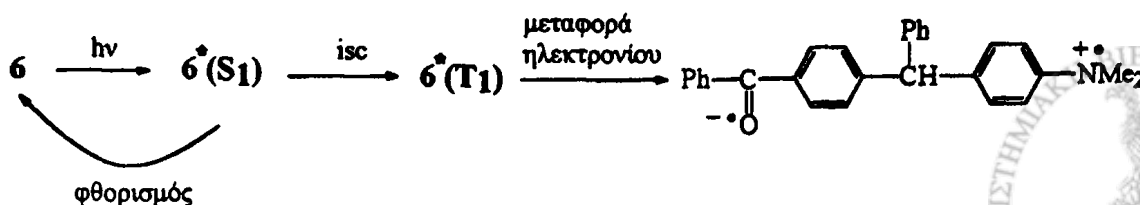




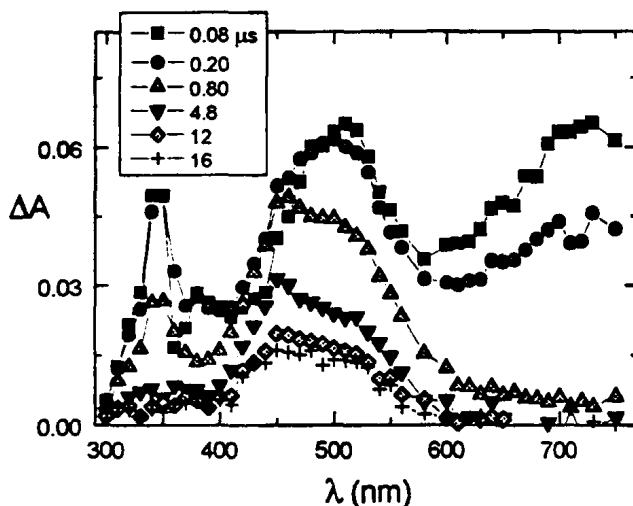
Σχήμα 3.2.33

Παλμική φωτόλυση. α) σε MeCN. Η φωτοχημεία της ένωσης 6 εξετάζεται σε κλίμακα *ns* με πηγή laser 355 nm σε MeCN. Σε χρονικό παράθυρο 80 *ns* μετά τον παλμό καταγράφεται ένα φάσμα, που φαίνεται στο Σχήμα 3.2.34. Έχει μέγιστα στα 340, 510 και 730 nm. Η μπάντα στα 730 nm φθίνει με ρυθμό $3.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ενώ οι υπόλοιπες με μικρότερη ταχύτητα. Ύστερα από 1 μs περίπου, το φάσμα που έχει απομείνει έχει μέγιστο στα 450 nm κι ένα ώμο στα 500 nm.

Στη συνέχεια γίνεται κορεσμός του διαλύματος με αέρα και μετρούνται τα κινητικά των μεγίστων. Παρατηρείται ότι η μπάντα στα 730 nm εξαφανίζεται πολύ γρήγορα. Οι απορροφήσεις στα 450 και 510 nm μειώνονται κατά 1/3 της τιμής που είχαν υπό αργό, ενώ η αντίστοιχη στα 340 nm μειώνεται κατά 60%. Συγκρίνοντας με δεδομένα για μία παρόμοια ένωση ($\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2$),^{77a,c} αποδίδουμε την περιοχή στα 730 nm στην ανιονική ρίζα του χρωμοφόρου της βενζοφαινόνης. Σε κλίμακα μs παρατηρείται μόνο το φάσμα της κατιονικής ρίζας της διμεθυλανιλίνης στα 450 nm.

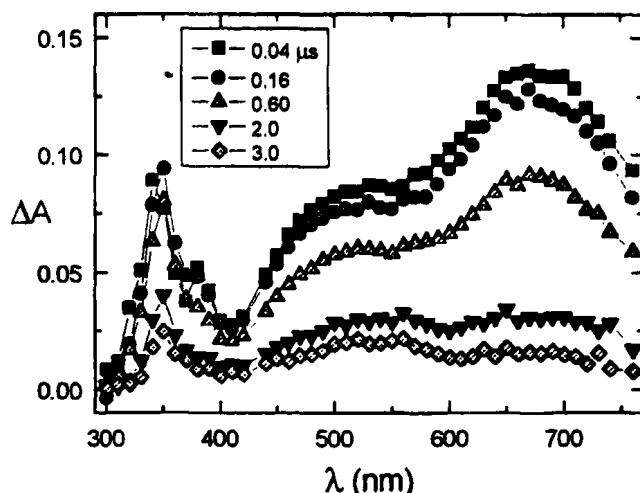


Ο μηχανισμός που προτείνεται είναι ταχεία απόσβεση της τριπλής μέσω ενδομοριακής μεταφοράς ηλεκτρονίου και παραγωγή των ιοντικών ριζών. Η μείωση της μπάντας στα 730 nm με κινητική πρώτης τάξης ενισχύει την άποψη για αυτού του είδους τη διαδικασία.



Σχήμα 3.2.34 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 6 σε MeCN (0.73 mM) υπό αργό με το laser 355 nm. Καταγραφή σε διάφορα χρονικά παράθυρα (ένθετο).

β) σε 2-PrOH. Στη συνέχεια φωτολύεται διάλυμα της ένωσης 6 σε ισοπροπανόλη και τα φάσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 3.2.35. Η φωτοχημική συμπεριφορά είναι ίδια με αυτήν της ένωσης 5, σε αλκοολικό διάλυμα. Αρχικά, καταγράφεται μία μπάντα στα 680 nm που αποδίδεται στην τριπλή κατάσταση. Ακολούθως, το ενδιάμεσο αλληλεπιδρά με το διαλύτη και έτσι προκύπτει η κετυλική ρίζα της βενζοφαινόνης που απορροφά στα 350 nm.

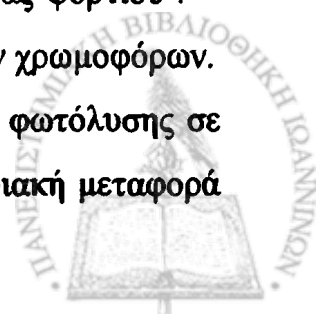


Σχήμα 3.2.35 : Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσων από φωτόλυση διαλύματος της 6 σε ισοπροπανόλη (0.64 mM) υπό αργό με το laser 355 nm. Καταγραφή σε διάφορα χρονικά παράθυρα (ένθετο).

Σε διάλυμα όπου έχει γίνει κορεσμός με αέρα η απορρόφηση στα 680 nm φθίνει με ρυθμό $9.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ενώ οι αντίστοιχες στα 350 και 500 nm μειώνονται με ταχύτητα $5.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Στο τελευταίο χρονικό παράθυρο (3 μs μετά τον παλμό) η τριπλή έχει εξαφανιστεί παντελώς, οπότε συμπεραίνουμε ότι η κετυλική ρίζα είναι το ενδιάμεσο που η απορρόφησης του είναι ορατή και σε κλίμακα μs .

Συμπεράσματα. Το φάσμα απορρόφησης του διχρωμοφορικού συστήματος είναι παρόμοιο μίας *p*-υποκατεστημένης διμεθυλανιλίνης. Η ηλεκτρονιακή διέγερση οδηγεί στην S_1 κατάσταση του χρωμοφόρου της αμίνης. Μέσω αυτής εκπέμπεται φθορισμός, το φάσμα του οποίου είναι ανεξάρτητο από το μήκος κύματος διέγερσης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και μόνο σε συγκεκριμένους διαλύτες (n-BuCN, MTHF και EtOH)^{77B} έχουν καταγραφεί φάσματα φωσφορισμού σε ανάλογα συστήματα (βλέπε Παράγ. Φθορισμού). Πιστεύεται ότι οι εκπομπές αυτές προέρχονται από καταστάσεις τύπου 'μεταφοράς φορτίου'.^{77B} Οι τελευταίες προκύπτουν μέσω ενδομοριακής αλληλεπίδρασης των χρωμοφόρων.

Όλα τα παραπάνω ενισχύονται από τα πειράματα παλμικής φωτόλυσης σε πολικό διαλύτη (MeCN), που δείχνουν ότι λαμβάνει χώρα ενδομοριακή μεταφορά



ηλεκτρονίου. Όταν ο διαλύτης είναι ισχυρός δότης υδρογόνου, ανιχνεύεται η τριπλή κατάσταση του χρωμοφόρου της βενζοφαινόνης. Η μείωση αυτού του ενδιάμεσου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή της κετυλικής ρίζας. Στον Πίνακα 3.10 περιγράφονται συνοπτικά όλα τα δεδομένα που αφορούν το διχρωμοφορικό σύστημα κετόνης-αμίνης 6.

Ένωση	Παροδικό ενδιάμεσο	λ_{\max} (nm) (MeCN)	Κινητ. σε αργό (s^{-1})	Κιν. σε O_2 (s^{-1})	k_q ($M^{-1} s^{-1}$)
6	τριπλή	340, 680 ^a	7.1×10^5	9.2×10^6	-
	ανιονική	730	3.8×10^6	-	-
	κατιονική	450	8 ^b	-	-

α) σε ισοπροπανόλη

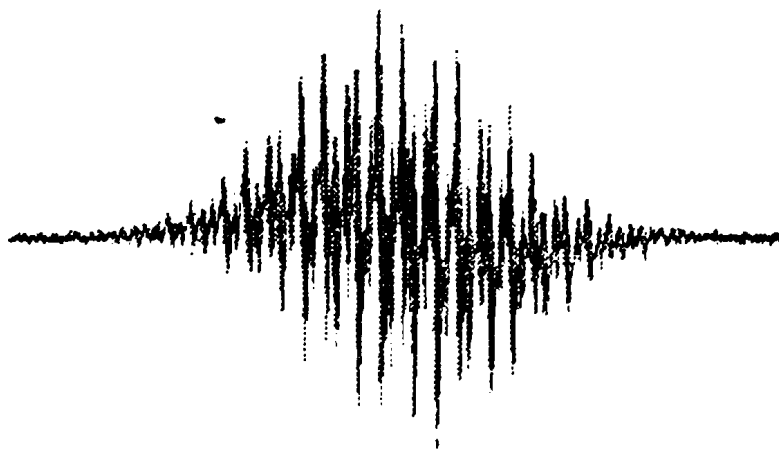
β) χρόνος ημιζωής, σε μs

Πίνακας 3.10

3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ESR

3.3.1 Μελέτη με ESR των ενώσεων 2α-ε. Οι ρίζες τριαρυλομεθυλικού τύπου έχουν μελετηθεί εκτενώς από τον Neumann και τους συνεργάτες του ως προς τη φασματοσκοπία ESR.¹¹⁸ Η παραγωγή των ριζών γίνεται με χημικό τρόπο, μέσω απαλογόνωσης των τριαρυλομεθυλοχλωριδίων παρουσία κάποιου μετάλλου (Cu ή Ag). Βεβαίως με την εισαγωγή αμινομάδων στους αρωματικούς δακτύλιους, τα πράγματα περιπλέκονται. Η σύνθεση του πρόδρομου χλωριδίου είναι αδύνατη, μιας και σχηματίζεται το τριαρυλομεθυλικό κατιόν.¹¹⁹ Έχει αναφερθεί ότι ρίζες του τύπου (2α-ε[•]) προκύπτουν μέσω αναγωγής τριαρυλοκαρβινολών από VCl_2 σε ισχυρά όξινο περιβάλλον.¹²⁰





Σχήμα 3.3.1 : Φάσμα ESR από ακτινοβόληση της 2α σε βενζόλιο.

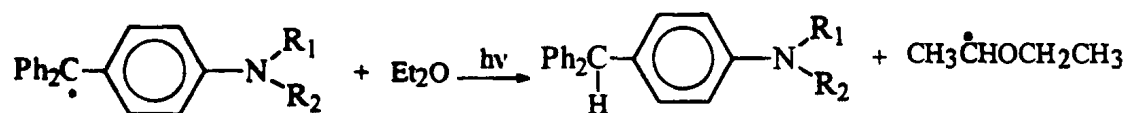
Στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί αρκετά παραδείγματα φωτοχημικής παρασκευής τριαρυλομεθυλικών ριζών.^{92,121} Ακτινοβόληση διαλυμάτων των 2α-ε σε διάφορους διαλύτες (βενζόλιο, διαιθυλαιθέρας, τετραυδροφουράνιο, εξάνιο, διοξάνη) με πηγή που εκπέμπει στα 254 nm, παράγει φάσμα ESR της αντίστοιχης τριαρυλομεθυλικής ρίζας (βλέπε Σχήμα 3.3.1).

Τα υπόλοιπα φάσματα παραθέτονται στο Παράρτημα Γ. Η ρίζα προέρχεται από ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si, όπως έχει προαναφερθεί. Επειδή το γυαλί δεν είναι περατό σε ακτινοβολίες με μήκη κύματος < 280 nm, χρησιμοποιούνται σωληνάκια χαλαζία. Οι παράγοντες g των ριζών μετρούνται με ουσία αναφοράς το DPPH και οι τιμές τους κυμαίνονται στην περιοχή 2.0026-2.0027. Αυτό δείχνει ότι πρόκειται για ρίζες άνθρακα.^{118β}

Τα πειράματα με διαλύτη εξάνιο δεν έφεραν τα ζητούμενα αποτελέσματα γιατί οι ενώσεις δεν έχουν καλή διαλυτότητα, οπότε και η συγκέντρωση της παραγόμενης ρίζας ήταν πολύ χαμηλή για να αναλυθεί. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαλύτες αιθερικού τύπου. Με τη διοξάνη και το THF παράγεται η τριαρυλομεθυλική ρίζα σε μεγάλη συγκέντρωση και καταγράφεται το φάσμα με υπέρλεπτη υφή. Με διαλύτη διαιθυλαιθέρα η ρίζα που προκύπτει, μειώνεται αισθητά μέσα στα πρώτα τριάντα λεπτά μετά το πέρας της φωτοβόλησης. Η μόνη



λογική εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι ότι ο διαλύτης δρα ως δότης υδρογόνου με συνέπεια την ταχεία αντίδραση με τη ρίζα.



Τέλος, δοκιμάστηκαν και δύο μη πολικοί αρωματικοί διαλύτες, το βενζόλιο και το τολουόλιο. Με το δεύτερο τα αποτελέσματα ήταν αρνητικά. Παρατηρώντας το φάσμα απορρόφησης του διαλύτη, βλέπουμε ότι είναι μη διαπερατός σε μήκη κύματος μικρότερα από 285 nm. Στην παρούσα περίπτωση, το φάσμα εκτομής της λάμπας απορροφείται αποκλειστικά από το διαλύτη κι έτσι δεν υφίσταται φωτοχημική αντίδραση των υποστρωμάτων.

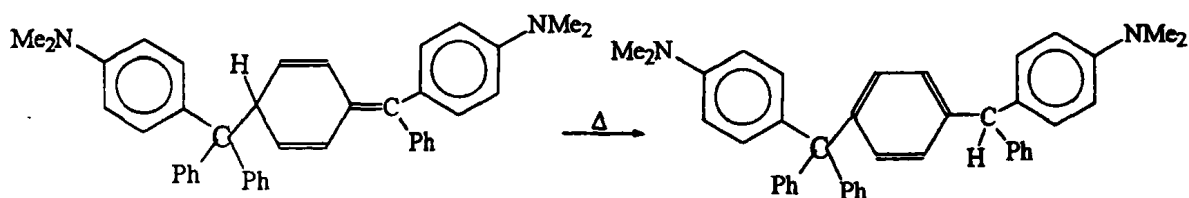
Στην περίπτωση του βενζολίου, τα δεδομένα είναι διαφορετικά. Αναλυμένα φάσματα ριζών λαμβάνονται μόνο για τις ενώσεις 2α και 2β. Για τα υπόλοιπα παράγωγα η συγκέντρωση των αντίστοιχων ριζών ήταν αρκετά χαμηλή, ώστε να καταγραφούν τα φάσματα με σχάση κορυφών. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο διαλύτης απορροφά στην περιοχή μήκους κύματος που εκπέμπει η πηγή φωτός ($\epsilon_{254} \approx 250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Παίρνοντας υπόψιν τις γραμμ/κές αναλογίες υποστρώματος-διαλύτη καθώς και τους συντελεστές μοριακής απορρόφησης, υπολογίζουμε ότι οι ανιλίνες δέχονται το 20-30 % της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Μία πιθανή πορεία είναι διαμοριακή μεταφορά ενέργειας από το μόριο του βενζολίου στο υπόστρωμα.

Η προσπάθεια λήψης φάσματος σε διαλύτη MMA ήταν αποτυχημένη. Το αποτέλεσμα αυτό είναι μία επιπλέον απόδειξη της επαρκούς αποδιέγερσης της τριπλής κατάστασης των *para*-υποκατεστημένων ανιλινών. Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι δεν ανιχνεύεται σήμα, όταν η πηγή φωτός εκπέμπει σε μήκη κύματος όπου απορροφά η τριαρυλομεθυλική ρίζα (340 και 405 nm). Προφανώς η καταστροφή της ρίζας λαμβάνει χώρα με μεγαλύτερη ταχύτητα από ότι η παραγωγή αυτής. Το πείραμα που έρχεται να επιβεβαιώσει τα παραπάνω είναι το εξής: Αρχικά, η σταθερή ρίζα παράγεται με ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm



και ακολούθως αλλάζουμε την πηγή φωτός ($\lambda > 300 \text{ nm}$). Παρατηρείται ότι το σήμα της ρίζας εξαφανίζεται ταχέως (βλέπε Παράγ. 4.6.1).

Άλλος ένας παράγοντας που επιδρά στην παραγωγή των σταθερών ριζών είναι η θερμοκρασία. Η καταγραφή φάσματος ESR σε θερμοκρασία δωματίου ίση με 30°C είναι αδύνατη. Όλα τα φάσματα ελήφθησαν σε $T < 20^\circ\text{C}$. Η πλειονότητα των τριαρυλομεθυλικών ριζών είναι σταθερές ακόμα και σε θερμοκρασίες που προσεγγίζουν τους 100°C . Στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί περιπτώσεις ριζών που αντιδρούν προς μη ριζικά υποστρώματα σε $T > 15^\circ\text{C}$.¹²² Οι τελευταίες είναι πυριδιλομεθυλικού τύπου. Ο τρόπος καταστροφής τους είναι η αυτοκαταλύομενη 1,5-μετάθεση υδρογόνου στο κινουειδές διμερές προς σχηματισμό ενός βενζοϊδικού διμερούς. Αναμένεται ότι συμβαίνει παρόμοια αντίδραση στις υποκατεστημένες ανιλίνες 2α-ε (Σχήμα 3.3.2). Βεβαίως, τα προϊόντα μετάθεσης δεν απομονώνονται σε αυτήν την περίπτωση αφού φωτοδιασπώνται επαρκώς.

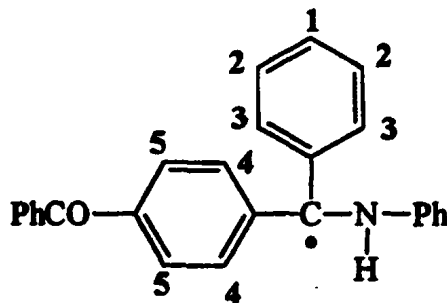
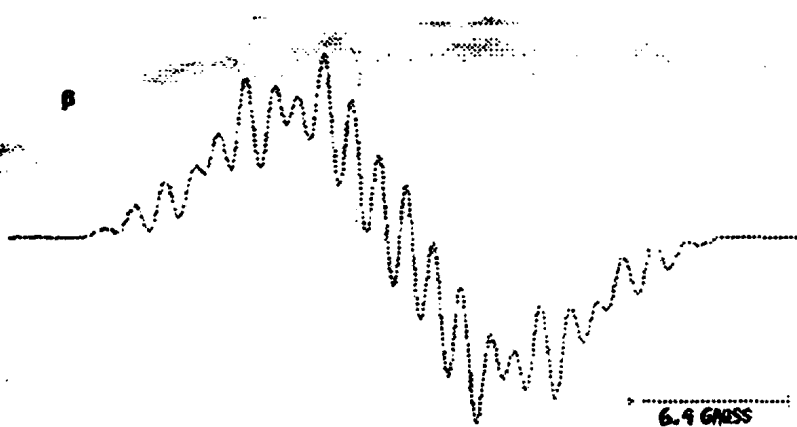


Σχήμα 3.3.2

Παρουσία οξυγόνου οι ρίζες καταστρέφονται, αφού παράγονται υπεροξειδικές ρίζες.¹²³ Μολονότι οι τελευταίες είναι πολύ δραστικές σε διάλυμα, συμπεριφέρονται ως σταθερά ενδιάμεσα σε υαλώδεις μήτρες.¹²⁴ Σε τέτοια 'παγωμένα' διαλύματα παρατηρείται ικανή απο-οξυγόνωση της υπεροξειδικής ρίζας. Αυτό δείχνει ότι η αντίδραση της τριαρυλομεθυλικής ρίζας με το οξυγόνο είναι μία αντιστρεπτή διαδικασία. Το φαινόμενο είναι και χρωματικό, μιας και παρατηρείται να χάνεται η κόκκινη χροιά των ριζών (βλέπε Παράγ. 4.6.1).

Όσο αφορά τον υπολογισμό των σταθερών σύζευξης των πρωτονίων με το ελεύθερο ηλεκτρόνιο, χρησιμοποιείται η τεχνική ENDOR. Απαερωμένα διαλύματα των ενώσεων 2α και 2β σε διοξάνη ακτινοβολούνται με παλμούς laser 308 nm. Η προσπάθεια λήψης φάσματος ENDOR είναι αποτυχημένη αφού οι ρίζες

2α° και 2β° δεν παράγονται σε ικανή συγκέντρωση, ώστε να αναλυθούν. Επίσης έγιναν πολλές προσπάθειες προσομοίωσης των φασμάτων χωρίς τα προσδοκώμενα αποτελέσματα.



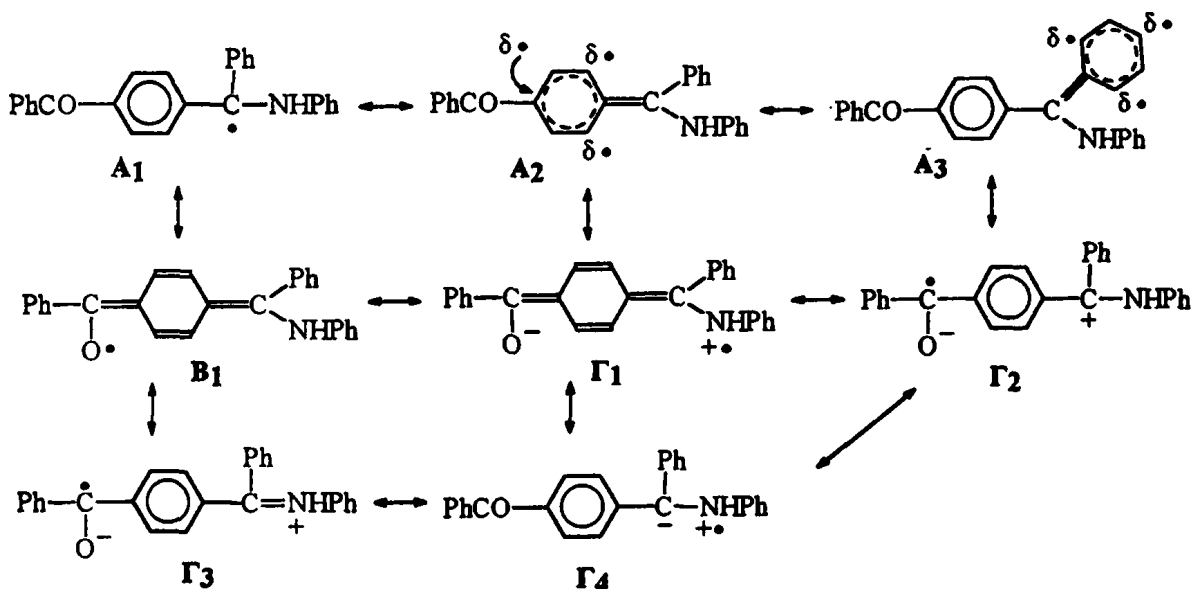
Σχήμα 3.3.3 : α) Φάσμα ESR της ρίζας 4° σε τολουόλιο ($g = 2.0029$) από την Αντίδραση 3.2.2 και β) το φάσμα της προσομοίωσης μετά από ανάλυση. Σταθερές σύζευξης : $\alpha_1^H (1H) = 3.35 G$, $\alpha_2^H (2H) = 1.17 G$, $\alpha_3^H (2H) = 2.95 G$, $\alpha_4^H (2H) = 3.40 G$, $\alpha_5^H (2H) = 1.35 G$, $\alpha_{NH}^H (1H) = 0.20 G$ και $\alpha^N (1N) = 1.05 G$.



3.3.2 Μελέτη με ESR της ένωσης 4. Είναι γνωστό ότι η ακτινοβόληση Ν-αλκυλο-αμινών με υπεριώδες φως παράγει προϊόντα, τα οποία προκύπτουν μέσω διάσπασης δεσμών C-N και C-H.¹²⁵ Στην περίπτωση των πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών συμβαίνει σχάση του δεσμού N-H.

Φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης 4 σε τολουόλιο με πηγή φωτός που εκπέμπει πάνω από τα 300 nm έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη φάσματος ESR (Σχήμα 3.3.3α). Η ρίζα προκύπτει από τη διάσπαση του δεσμού C-Si (Αντίδραση 3.2.2, Παράγ. 3.2.3). Στο Σχήμα 3.3.3β φαίνεται η προσομείωση μετά από ανάλυση σε πρόγραμμα υπολογιστή (EPRSIM).

Η απόδοση του φάσματος στη ρίζα (4[•]) ενισχύεται από τα πειράματα ανάλυσης προϊόντων και από την ομοιότητα με το φάσμα της ρίζας (7[•]), που έχει αναλυθεί διεξοδικώς.⁸¹ Η βενζυλικού τύπου ρίζα είναι πολύ σταθερή. Οι δομές συντονισμού (Σχήμα 3.3.4) μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις ομάδες : Στην πρώτη, το ελεύθερο ηλεκτρόνιο απεντοπίζεται στα άτομα άνθρακα της ρίζας (δομές Α₁-Α₃). Στη δεύτερη ομάδα το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στο άτομο οξυγόνου (Β₁). Τέλος, η τρίτη ομάδα περιλαμβάνει δομές τύπου 'μεταφοράς φορτίου' (Γ₁-Γ₄).



Σχήμα 3.3.4



Η τιμή του παράγοντα g μετρήθηκε ίση με 2.0029, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι πρόκειται για ρίζα άνθρακα. Μπορούμε να πούμε ότι από τις δομές συντονισμού υπερισχύουν αυτές της μορφής (A). Η πλειάδα των δομών εξηγεί το μετατοπισμένο φάσμα απορρόφησης (λ_{\max} στα 640 nm), που καταγράφεται στα πειράματα παλμικής φωτόλυσης σε σχέση με αυτό της 1°, που εμφανίζεται στα 585 nm.⁸⁵

3.4 ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΙ

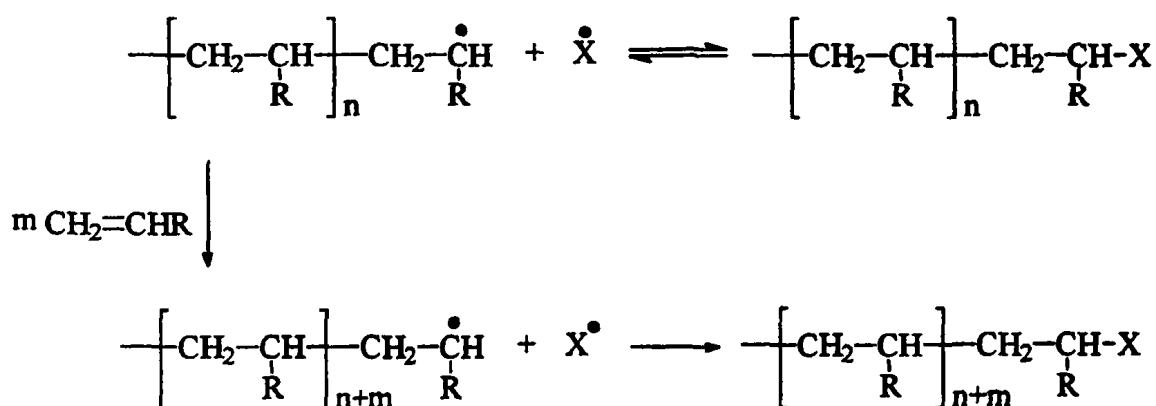
Ένας από τους βασικούς λόγους εφαρμογής των φωτοπολυμερισμών είναι η μεγάλη ταχύτητα της διεργασίας. Σε πρακτικές εφαρμογές η ταχύτητα εξαρτάται μερικώς από την αποτελεσματικότητα του σταδίου εκκίνησης. Στον περίπλοκο μηχανισμό αυτού του σταδίου επιδρούν διάφορες παράμετροι, όπως οι ιδιότητες της διηγεμένης κατάστασης του εκκινητή και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διηγεμένου μορίου και του βινυλικού μονομερούς.¹²⁶ Το μέγεθος αυτών των αλληλεπιδράσεων διαφοροποιείται στα διάφορα συστήματα φωτοεκκίνησης. Εάν είναι γνωστές οι ιδιότητες ενός συγκεκριμένου εκκινητή, είναι πιθανό να προβλεφθεί η επάρκεια αυτού παρουσία διαφόρων μονομερών.

Στην παρούσα Διδ. Διατριβή εξετάζονται τέσσερις διαφορετικές ενώσεις ως προς την δυνατότητά τους να δράσουν ως εκκινητές φωτοπολυμερισμού. Όλες φέρουν ένα ευπαθή δεσμό C-Si, η σπάση του οποίου παράγει δραστικές σιλυλορίζες. Αρχικά, εξετάζεται η *para*-υποκατεστημένη βενζοφαινόνη (1). Στη συνέχεια, κρατώντας το βασικό κορμό του μορίου, αλλάζουμε το χρωμοφόρο σε αυτό της N,N-διμεθυλανιλίνης (2a) που δοκιμάζεται ως εκκινητής. Διατηρώντας το ίδιο χρωμοφόρο εξετάζεται το N-υποκατεστημένο παράγωγο της ανιλίνης (7). Τέλος, το μικτό σύστημα βενζοφαινόνης-ανιλίνης (4) μελετάται ως προς την επάρκεια παραγωγής δραστικών σιλυλοριζών παρουσία βινυλικών μονομερών.

3.4.1 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινητή την ένωση (1). Στην παρούσα Διατριβή παρουσιάζεται ένας καινούργιος φωτοεκκινητής, η 4-[διφαινυλο



(τριμεθυλοσιλυλο)μέθυλο]βενζοφαινόνη (1), που διασπάται επαρκώς (κβαντική απόδοση ≈ 0.9). Συγκεκριμένα, ομολύεται ο δεσμός C-Si και έτσι παράγεται μία δραστική τριμεθυλοσίλυλο ρίζα και μία σταθερή τριαρυλομεθυλική ρίζα (βλέπε Αντίδραση 1.2.1, Εισαγωγή).⁸⁵ Η 1 εξετάζεται στους φωτοπολυμερισμούς του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) και στυρολίου (St).¹²⁷ Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί ότι το συγκεκριμένο σύστημα επιλέχθηκε σαν ένωση-μοντέλο για ένα ενδεχόμενο 'ζωντανό' ριζικό πολυμερισμό. Βασικό σημείο για μία διεργασία ελεγχόμενου πολυμερισμού αποτελεί το στάδιο του τερματισμού της μακρορίζας. Το μοντέλο ενός πολυμερισμού αυτού του τύπου φαίνεται στο Σχήμα 3.4.1.

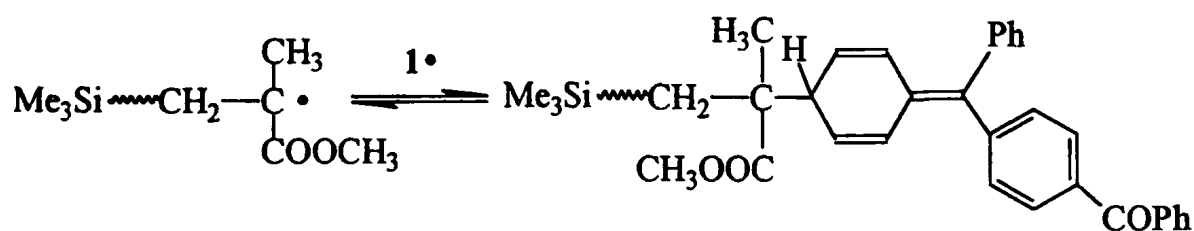


Σχήμα 3.4.1

Η αναπτυσσόμενη πολυμερική ρίζα αντιδρά με την σταθερή ρίζα (X^\bullet) με αντιστρεπτό τρόπο. Με αύξηση της θερμοκρασίας ή επίδραση φωτός ο ασθενής δεσμός C-X διασπάται κι έτσι δύναται να παρεμβληθούν επιπλέον μόρια μονομερούς. Μετά το πέρας της διαδικασίας οι δύο ρίζες επανενώνονται. Με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται ο βαθμός διάδοσης της πολυμερικής αλυσίδας. Η σταθερή ρίζα (X^\bullet) δεν πρέπει να αντιδρά με το μονομερές ούτε και να εκκινεί τον πολυμερισμό. Το ρόλο του απενεργοποιητή της πολυμερικής αλυσίδας δύναται να παίζει η τριαρυλομεθυλική ρίζα 1^\bullet , που προκύπτει από τη φωτοδιάσπαση του εκκινητή. Όπως δείχνουν ανάλογες ενώσεις,^{128,133} το κινουειδούς τύπου ενδιαμέσο



έχει τη δυνατότητα να διασπαστεί αντιστρεπτά και έτσι μπορεί να δράσει ως το βήμα ελέγχου του πολυμερισμού (Σχήμα 3.4.2).



Σχήμα 3.4.2

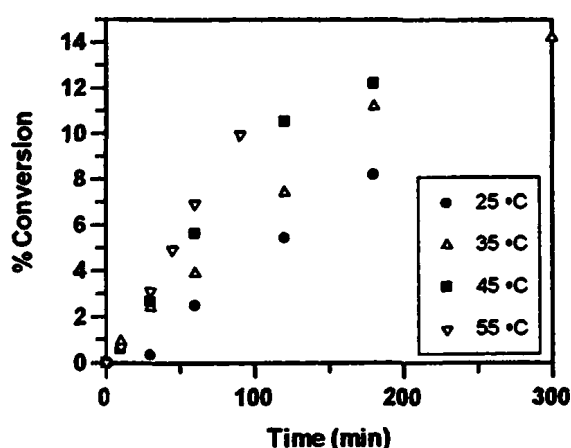
Το παράγωγο της βενζοφαινόνης (1) βρέθηκε να είναι ένας πολύ καλός φωτοεκκινητής για τον πολυμερισμό βινυλικών μονομερών σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 300 nm, όπου η απορρόφηση των μονομερών είναι ασήμαντη. Στον Πίνακα 4.3 (βλέπε Παράγ. 4.7.2) παραθέτονται τα πειραματικά δεδομένα. Διαλύματα του εκκινητή σε καθαρό μονομερές φωτοβολούνται, όπως και μίγματα εκκινητού-μονομερούς σε διαλύτη βενζόλιο. Γενικώς οι παράμετροι που μεταβάλλονται κάθε φορά είναι οι συγκεντρώσεις του εκκινητή ή του μονομερούς. Η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μία τρίτη παράμετρος, που εξετάζεται ξεχωριστά. Ο σκοπός είναι να διαπιστωθεί αν το σύστημα ακολουθεί –από κινητική άποψη– την εξίσωση της τυπικής διαδικασίας πολυμερισμού (βλέπε παρακάτω).

Η ταχύτητα πολυμερισμού R_p μετρείται ως εξής : Το δείγμα του πολυμερούς ζυγίζεται και υπολογίζεται η % μετατροπή κ.β. του μονομερούς σε πολυμερές. Η τελευταία πολλαπλασιάζεται με την αρχική συγκέντρωση του μονομερούς στο διάλυμα. Κάνοντας τη γραφική παράσταση της % μετατροπής της συγκέντρωσης σε σχέση με το χρόνο προκύπτει μία ευθεία. Η κλίση αυτής είναι ουσιαστικά ίση με την ταχύτητα πολυμερισμού R_p . Οι μονάδες μέτρησης είναι $\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$. Τα μοριακά βάρη των πολυμερών προσδιορίστηκαν είτε με τη μέθοδο της ιξωδομετρίας, είτε με την τεχνική της χρωματογραφίας πηκτής (gel permeation chromatography). Το φάσμα απορρόφησης διαλυμάτων του εκκινητή επεκτείνεται μέχρι και τα 380 nm περίπου. Παρατηρείται ότι δεν λαμβάνει χώρα πολυμερισμός



απόντος του εκκινητή, ενώ παρουσία αυτού η διαδικασία προχωρά χωρίς περίοδο επαγωγής (induction time). Παρακάτω αναλύονται οι επιδράσεις των διαφόρων παραμέτρων στη ταχύτητα πολυμερισμού του MMA.

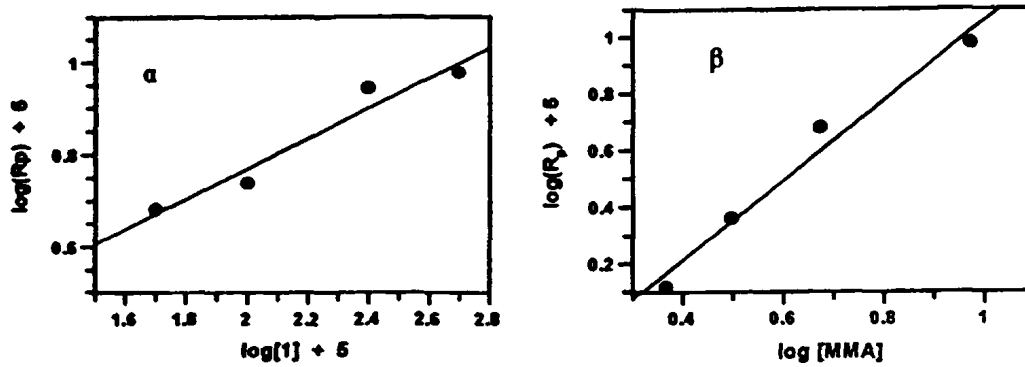
Το Σχήμα 3.4.3 δείχνει τις καμπύλες μετατροπής-χρόνου για το ριζικό πολυμερισμό του MMA σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσία του παραγωγού της βενζοφαινόνης. Είναι προφανές ότι η παραγωγή του πολυμερούς αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο φωτοβόλησης. Η ταχύτητα πολυμερισμού, που ουσιαστικά είναι η κλίση της καμπύλης, αυξάνεται όπως αναμένεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.4.3

Ο πολυμερισμός του MMA εξετάζεται φωτοβολώντας διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις εκκινητή. Το διάγραμμα του $\log(R_p)$ σε σχέση με το λογάριθμο της συγκέντρωσης του εκκινητή στους 35⁰ C φαίνεται στο Σχήμα 3.4.4α. Η κλίση της ευθείας μετρήθηκε ίση με 0.33. Αντίστοιχα το Σχήμα 3.4.4β δείχνει την επίδραση της συγκέντρωσης του μονομερούς στην ταχύτητα του πολυμερισμού στους 35⁰ C. Η κλίση είναι ίση με 1.40.





Σχήμα 3.4.4

Για χαμηλές μετατροπές, είναι γνωστό ότι η ταχύτητα πολυμερισμού R_p δίνεται από την Εξίσωση 3.1α όπου k_p και k_t είναι οι σταθερές ταχύτητας διάδοσης (propagation) και τερματισμού (termination) αντίστοιχα, I_0 η ένταση της πηγής φωτός, Φ η κβαντική απόδοση παραγωγής ριζών από τον εκκινητή, f η αποτελεσματικότητα των ριζών (efficiency : ο λόγος των ριζών που εκκινούν μία πολυμερική αλυσίδα προς το συνολικό αριθμό ριζών που παράγονται από τον εκκινητή), l το μήκος της κυψελίδας ακτινοβολήσης, ϵ ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης του εκκινητή, $[I]$ η συγκέντρωση του εκκινητή και $[M]$ η συγκέντρωση του μονομερούς.

$$R_p = k_p \left(\frac{I_0 \Phi f \epsilon [I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad \alpha$$

$$R_p = \frac{k_i k_p}{k_t} [M]^2 \quad \beta$$

Εξίσωση 3.1



Η ταχύτητα πολυμερισμού στην παραπάνω εξίσωση προϋποθέτει ότι ο τερματισμός λαμβάνει χώρα είτε με αναδιάρθρωση (disproportionation) είτε με συνδυασμό (combination) μεταξύ δύο μακροριζών. Αν μετατρέψουμε την εξίσωση λογαριθμίζοντας και τα δύο μέλη, τότε προκύπτει ότι το διάγραμμα $\log(R_p)$ σε σχέση με το λογάριθμο της συγκέντρωσης του εκκινητή είναι μία ευθεία με κλίση ίση με 0.50. Συγκρίνοντας με την πειραματική τιμή (0.33) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η χαμηλότερη τιμή από την αντίστοιχη θεωρητική δεικνύει την ύπαρξη αντιδράσεων πρωτοταγούς τερματισμού.

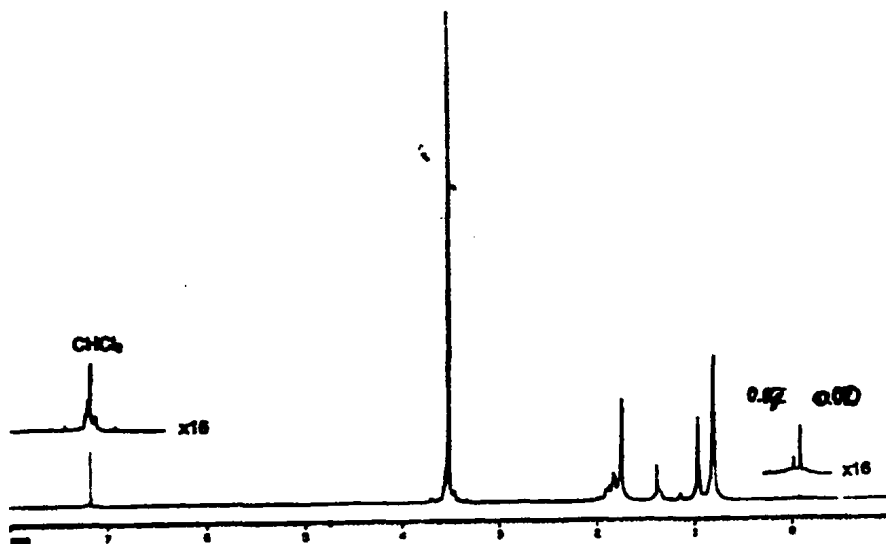
Το θεωρητικό διάγραμμα $\log(R_p)$ σε σχέση με το λογάριθμο της συγκέντρωσης του μονομερούς βρίσκεται να έχει κλίση ίση με τη μονάδα. Η τιμή που προκύπτει από το πείραμα είναι 1.40, που δείχνει όπως και πριν, την ύπαρξη αντιδράσεων πρωτοταγούς τερματισμού.¹²⁹ Όταν λαμβάνουν χώρα τέτοιου είδους αντιδράσεις, τότε δεν ισχύει η Εξίσωση 3.1α. Να σημειωθεί ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση οι ρίζες που δύναται να τερματίσουν πρωτοταγώς μία πολυμερική αλυσίδα είναι η τριμεθυλοσίλυλο ή η τριαρυλομεθυλική ρίζα 1° . Αν ο τερματισμός λαμβάνει χώρα αποκλειστικά με πρωτοταγή διαδικασία, τότε η εξίσωση της ταχύτητας πολυμερισμού μετατρέπεται στην 3.1β,¹²⁹ όπου k_i , k_p , $k_{t,prim}$ είναι οι σταθερές ταχύτητας εκκίνησης, διάδοσης και πρωτοταγούς τερματισμού.

Έτσι παρατηρείται μία απόκλιση από την ιδεατή συμπεριφορά με την τάξη του μονομερούς να αυξάνεται από 1.0 σε 2.0, ενώ η αντίστοιχη του εκκινητή από 0.5 στο μηδέν. Οι κλίσεις των ευθειών στα παραπάνω Σχήματα δείχνουν καθαρά την ανάμειξη αντιδράσεων πρωτοταγούς τερματισμού, αλλά το ερώτημα που γεννάται είναι ποια ρίζα είναι υπεύθυνη για αυτού του είδους τις διαδικασίες.

Έχει ήδη αναφερθεί ότι η Me_3Si° προστίθεται σε διπλούς δεσμούς C-C, εκκινώντας τον πολυμερισμό. Η προσθήκη εντοπίζεται κατά προτίμηση στο λιγότερο στερικά φορτισμένο άτομο άνθρακα^{61,130} και διευκολύνεται όταν υπάρχουν είτε άτομα που έλκουν ηλεκτρόνια (Cl, COOR) είτε ομάδα με π-σύστημα (φαινύλιο) κοντά στο ριζικό κέντρο που δημιουργείται.⁶¹ Αφού οι σιλυλορίζες αντιδρούν και με ρίζες άνθρακα, οι αντιδράσεις πρωτοταγούς τερματισμού μπορούν να συμβούν και με αυτόν τον τρόπο.



Η μεγάλη τιμή της κλίσης (1.40) στο γράφημα $\log R_p$ σε σχέση με το $\log[MMA]$ (Σχήμα 3.4.4β) θα μπορούσε να αποδοθεί και στη γνωστή ικανότητα των σιλυλοριζών να αντιδρούν με το βενζόλιο (διαλύτης).⁶¹ Αυτή η αντίδραση, αν και είναι 100-1000 φορές πιο αργή από ότι η προσθήκη στα αλκένια, αναμένεται να συνεισφέρει σε κάποιο βαθμό στη μείωση του R_p όταν η συγκέντρωση του βενζολίου αυξάνεται.

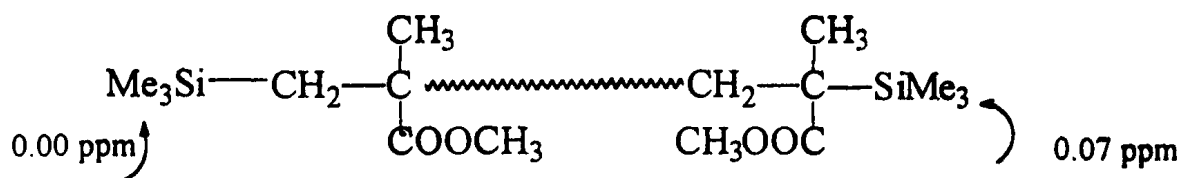


Σχήμα 3.4.5

Στο ριζικό πολυμερισμό βινυλικών μονομερών οι αντιδράσεις τερματισμού συμβαίνουν μέσω α) αναδιάταξης, β) συνδυασμού, γ) πρωτοταγούς τερματισμού και δ) αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδας. Ένα χρήσιμο εργαλείο για την ανάλυση της δομής των παραγόμενων πολυμερών είναι η φασματοσκοπία ¹H-NMR.¹³¹ Το Σχήμα 3.4.5 δείχνει ένα φάσμα πρωτονίου πολυ(MMA), που έχει παραχθεί με φωτοεκκινητή το παράγωγο της βενζοφαινόνης (1).

Εκτός από τις μπάντες απορρόφησης της επαναλαμβανόμενης μονάδας στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς, δύο διακριτές κορυφές εμφανίζονται στα 0.00 και 0.07 ppm, που αποδίδονται σε δύο διαφορετικές τριμεθυλοσίλυλο ομάδες.¹³² Η μία ενώνεται με το μη υποκατεστημένο άτομο άνθρακα του MMA, και η άλλη συζεύγνυται με την αναπτυσσόμενη πολυμερική αλυσίδα (Σχήμα 3.4.6). Φαίνεται πολύ καθαρά ότι συμβαίνει πρωτοταγής τερματισμός.



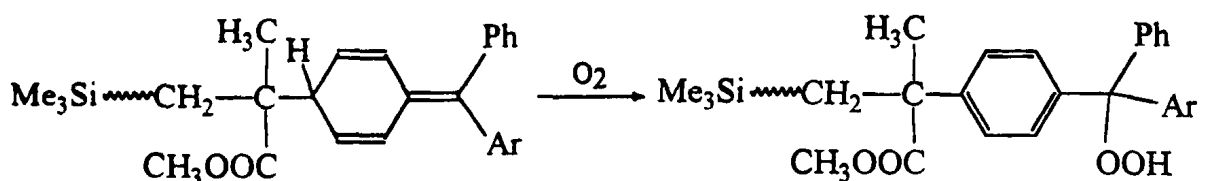


Σχήμα 3.4.6

Η αναλογία των ολοκληρώσεων των κορυφών στα 0.00 και 0.07 ppm βρίσκεται να είναι σχεδόν η ίδια, αλλάζοντας τις διάφορες παραμέτρους. Φαίνεται ότι, αυξάνοντας τη θερμοκρασία, η αναλογία μειώνεται ελαφρά. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με το ότι υπάρχει εξάρτηση των αντιδράσεων πρωτοταγούς τερματισμού από τη θερμοκρασία. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι μία επιπλέον απόδειξη για την υψηλή ταχύτητα αντίδρασης της σίλυλο ρίζας με την μακρορίζα. Ίσως αυτός είναι και ο λόγος που τα μοριακά βάρη των πολυμερών είναι της ίδιας τάξης μεγέθους στις διάφορες θερμοκρασίες φωτοβόλησης (βλέπε Πίνακα 4.3, Παράγ. 4.7.2).

Από τη φωτοδιάσπαση του εκκινητή προκύπτει επιπλέον μία σταθερή τριαρυλομεθυλική ρίζα 1° . Κάποιος θα ανάμενε ότι η συγκεκριμένη ρίζα μπορεί να συμπεριφερθεί ως ομάδα-παγιδευτής της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας, σχηματίζοντας ένα κινειδές ενδιάμεσο (Σχήμα 3.4.2). Ο κινειδούς τύπου δεσμός C-C πρέπει να είναι πολύ ασθενής (έχει υπολογιστεί ότι για τη διάσπαση του κινειδούς διμερούς μεταξύ της τριφαινυλομεθυλικής και 2-(μεθοξυκαρβονυλο)-2-προπυλικής ρίζας, η ενέργεια διάσπασης του δεσμού είναι 112 ± 17 kJ/mol).^{128β} Αναμένεται ότι θα φωτοδιασπάται εύκολα, δίνοντας την πολυμερική και την τριαρυλομεθυλική ρίζα. Έτσι διατηρείται κάποιος ζωντανός χαρακτήρας για τον πολυμερισμό. Βέβαια ο χαρακτήρας αυτός μετριάζεται, αφού η τριαρυλομεθυλική ρίζα έχει μεγάλη τάση να αποσπά άτομα υδρογόνου, ιδιαίτερα σε συνθήκες φωτοβόλησης. Ένας πιθανός δότης είναι η ίδια η μακρορίζα. Άρα, μέσω μίας αντίδρασης αναδιάταξης (disproportionation) ο ζωντανός χαρακτήρας των πολυμερών φθίνει.¹³³ Από τη βιβλιογραφία είναι επίσης γνωστό ότι το παραπάνω κινειδές διμερές αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας προς σχηματισμό

υδροϋπεροξειδίων (βλέπε Αντίδρ. 3.4.1),¹³⁴ μία πορεία που συμβάλλει στην εξαφάνιση του ζωντανού χαρακτήρα.



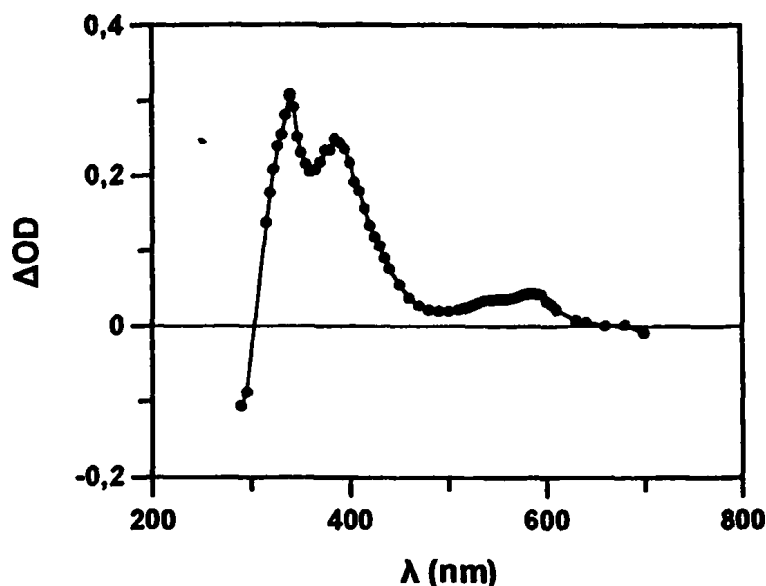
Αντίδραση 3.4.1

Λόγω της ανυπαρξίας αρωματικών πρωτονίων στο φάσμα ¹H-NMR του πολυμερούς (PMMA), συμπεραίνεται ότι η τριαρυλομεθυλική ρίζα δεν συμμετέχει στις αντιδράσεις πρωτοταγούς τερματισμού, ενώ η τριμεθυλοσίλυλο ρίζα είναι αυτή που εμπλέκεται αποκλειστικά σε αυτού του είδους τις διαδικασίες.

Άλλη μία απόδειξη της μη συμμετοχής της τριαρυλομεθυλικής ρίζας 1[•] παρέχεται από τη χρήση της φασματοσκοπίας ESR. Διάλυμα της ένωσης 1 σε MMA ακτινοβολείται με λάμπα υψηλής πίεσης, χρησιμοποιώντας φίλτρο γυαλιού (λ > 300 nm), κατευθείαν στην κοιλότητα (cavity) του οργάνου (βλέπε Παράγ. 4.6, Πειραμ. Μέρος). Παρατηρείται ένα φάσμα, που είναι όμοιο με αυτό της τριαρυλομεθυλικής ρίζας από τη βιβλιογραφία.^{118a} Το σήμα της ρίζας παραμένει σχεδόν αμετάβλητο ως προς την ένταση, αφού διακοπεί η φωτοβόληση. Αυτό δείχνει τη σταθερότητά της, παρουσία του μονομερούς ή και των αναπτυσσόμενων πολυμερικών αλυσίδων.

Το ίδιο αποτέλεσμα εξάγεται και με πειράματα παλμικής φωτόλυσης *laser*. Το Σχήμα 3.4.7 δείχνει το φάσμα απορρόφησης του ενδιαμέσου που προκύπτει από τη φωτόλυση διαλύματος του εκκινητή (0.15 mM) και MMA (1.87 mM) σε MeCN με το *laser* 308 nm υπό αργό. Καταγράφεται 5 μs μετά τον παλμό. Είναι πανομοιότυπο με το φάσμα της τριαρυλομεθυλικής ρίζας^{85,135} και φαίνεται ότι παραμένει αμετάβλητο με το χρόνο.





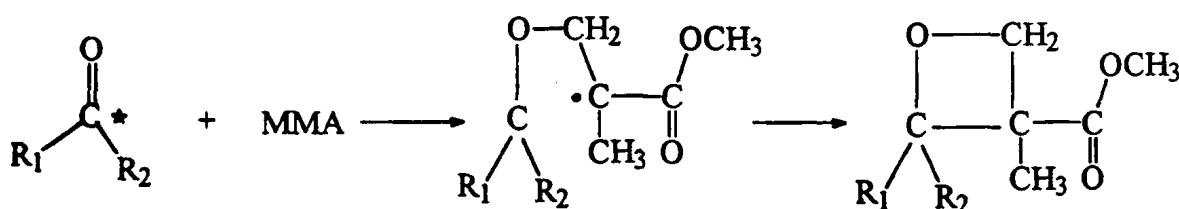
Σχήμα 3.4.7

Είναι γνωστό ότι τα βινυλικά μονομερή επιδρούν ως αποσβέστες της τριπλής κατάστασης του χρωμοφόρου της βενζοφαινόνης. Ένας σημαντικός παράγοντας στη διεργασία απόσβεσης είναι η διαφορά των ενεργειών τριπλής του υποστρώματος και του αποσβέστη. Όταν η ενέργεια της τριπλής του αποσβέστη είναι πιο χαμηλή από την αντίστοιχη του υποστρώματος, τότε η απόσβεση συμβαίνει μέσω μεταφοράς ενέργειας. Στην αντίθετη περίπτωση, είναι δυνατό να συμβεί μεταφορά ηλεκτρονίου ή σχηματισμός ενδιάμεσων τύπου οξετανίων.¹³⁶

Θεωρώντας ότι η τριπλή ενέργεια της ένωσης 1 (289 kJ/mol) είναι περίπου 29 kJ/mol μεγαλύτερη από αυτή του στυρολίου,^{16β} αναμένεται ότι το εν λόγω μονομερές δρα ως αποσβέστης μέσω μεταφοράς ενέργειας. Από μελέτες παλμικής φωτόλυσης του παραγώγου της βενζοφαινόνης, έχειδειχθεί ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι 33 ns σε MeCN.⁸⁵ Η ταχύτητα μείωσης της τριπλής αυξάνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης του στυρολίου. Το Σχήμα 4.5.1 (βλέπε Πειραμ. Μέρος) δείχνει τη γραφική παράσταση των παρατηρούμενων ταχυτήτων μείωσης της τριπλής σε σχέση με τη συγκέντρωση του βινυλικού μονομερούς σε διαλύτη MeCN. Παρακολουθείται η απορρόφηση της τριπλής στα 520 nm. Η καμπύλη που προκύπτει είναι μία ευθεία.



Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ότι η σταθερά της ταχύτητας απόσβεσης είναι $3.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Αυτή η τιμή είναι σε απόλυτη συμφωνία με την αντίστοιχη που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για την περίπτωση της βενζοφαινόνης.¹³⁷ Κάνοντας ένα ανάλογο πείραμα, με MMA ως αποσβέστη, βρίσκεται ότι η ταχύτητα μείωσης της τριπλής είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του μονομερούς. Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας απόσβεσης είναι ίση με $5.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.



Αντίδραση 3.4.2

Αυτό σημαίνει ότι το MMA δεν είναι ικανός αποσβέστης της τριπλής του παραγώγου της βενζοφαινόνης. Όσο αφορά το μηχανισμό αλληλεπίδρασης του διηγευμένου μορίου και του MMA, έχει αναφερθεί^{136,138} ότι η κύρια διεργασία απόσβεσης είναι ο σχηματισμός μίας 1,4-διρρίζας (τύπου Paterno-Buchi) που οδηγεί στην παραγωγή οξειάνης (Αντίδραση 3.4.2). Η περίπτωση διαμοριακής μεταφοράς ενέργειας θεωρείται ότι δεν συμβαίνει, λόγω της υψηλής τιμής της τριπλής ενέργειας του MMA (358 kJ/mol στην αέρια φάση).¹³⁹ Τα παραπάνω αποτελέσματα εξηγούν την υψηλότερη ταχύτητα πολυμερισμού του MMA σε σχέση με αυτή του στυρολίου κάτω από τις ίδιες συνθήκες (βλέπε Πίνακα 4.3, Παράγ. 4.7.2).

3.4.2 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινήτη την ένωση (2α). Τα θετικά αποτελέσματα του παραγώγου της βενζοφαινόνης (1) ως εκκινήτη φωτοπολυμερισμού ήταν η αιτία να εξεταστεί η συμπεριφορά ενός ανάλογου συστήματος (2α), όπου το *p*-βενζουλοχρωμοφόρο αντικαταστάθηκε από τη

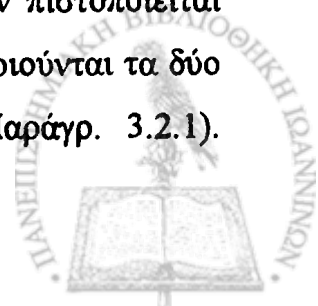


διμεθυλαμινομάδα. Οι διαφορές των χρωμοφόρων εστιάζονται σε δύο βασικά σημεία : α) Το ενεργειακό περιεχόμενο της τριπλής κατάστασης της αμίνης είναι μεγαλύτερο (315 kJ/mol)^{16β} και β) Η N,N-διμεθυλανιλίνη, που είναι και το νέο χρωμοφόρο, έχει την τάση να δίνει ηλεκτρόνια λόγω του χαμηλού δυναμικού οξειδωσης.³³ Από τη μελέτη της φωτοχημικής συμπεριφοράς της *para*-υποκατεστημένης ανιλίνης συμπεραίνεται ότι βασικά συμβαίνει διάσπαση του δεσμού C-Si μέσω της τριπλής κατάστασης με μεγάλη κβαντική απόδοση (βλέπε Παράγρ. 3.2.1).

Η ένωση 2α εξετάζεται ως πιθανός φωτοεκκινητής σε πειράματα πολυμερισμών του MMA και St. Απαερωμένα διαλύματα της αμίνης διαφόρων συγκεντρώσεων ακτινοβολούνται με πηγή που εκπέμπει πάνω από τα 300 nm. Σε αντίθεση με την περίπτωση της κετόνης (1), παρατηρείται περίοδος επαγωγής στον πολυμερισμό του MMA. Στα πρώτα 60 λεπτά φωτοβόλησης δεν παράγεται πολυμερές. Στα πειράματα με το St, παράγεται πολυμερές από τα πρώτα 30 λεπτά. Φαίνεται ότι με τις συγκεκριμένες συνθήκες το μονομερές αυτοπολυμερίζεται, αφού η ακτινοβόληση τυφλού διαλύματος παράγει την ίδια ποσότητα πολυμερούς (Πίνακας 4.4, Παράγρ. 4.7.3).

Η φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ χρησιμοποιείται για την εξέταση των άκρων των πολυμερικών αλυσίδων του πολυ(MMA) και πολυ(St). Στην περιοχή απορρόφησης της τριμεθυλοσίλυλο ομάδας φαίνεται μόνο μία κορυφή στα 0.07 ppm. Αυτή ανήκει πιθανότατα σε ομάδα που τερματίζει τον πολυμερισμό. Είναι μία ένδειξη ότι δεν υφίσταται αντίδραση προσθήκης της δραστικής ρίζας στο διπλό δεσμό του μονομερούς, ώστε να εκκινηθεί ο πολυμερισμός. Άλλο ένα πείραμα που βοηθά στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων γίνεται με τη βοήθεια της τεχνικής ESR. Απαερωμένο διάλυμα του εκκινητή 2α σε MMA ακτινοβολείται με πηγή φωτός που εκπέμπει σε μήκος κύματος 254 nm. Δεν παρατηρείται φάσμα της σταθερής τριαρυλομεθυλικής ρίζας 2α^{*}.

Η 'αδράνεια' του υποστρώματος παρουσία των μονομερών πιστοποιείται και από πειράματα απόσβεσης της τριπλής κατάστασης. Χρησιμοποιούνται τα δύο βινυλικά μονομερή και 2,3-διμεθυλο-1,3-βουταδιένιο (βλέπε Παράγρ. 3.2.1).



Επιπρόσθετα, έχει αναφερθεί ότι η απόσβεση της απλής διηγεμένης κατάστασης της N,N-διμεθυλανιλίνης από το στυρόλιο λαμβάνει χώρα με μεγάλη ταχύτητα ($1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).¹⁴⁰

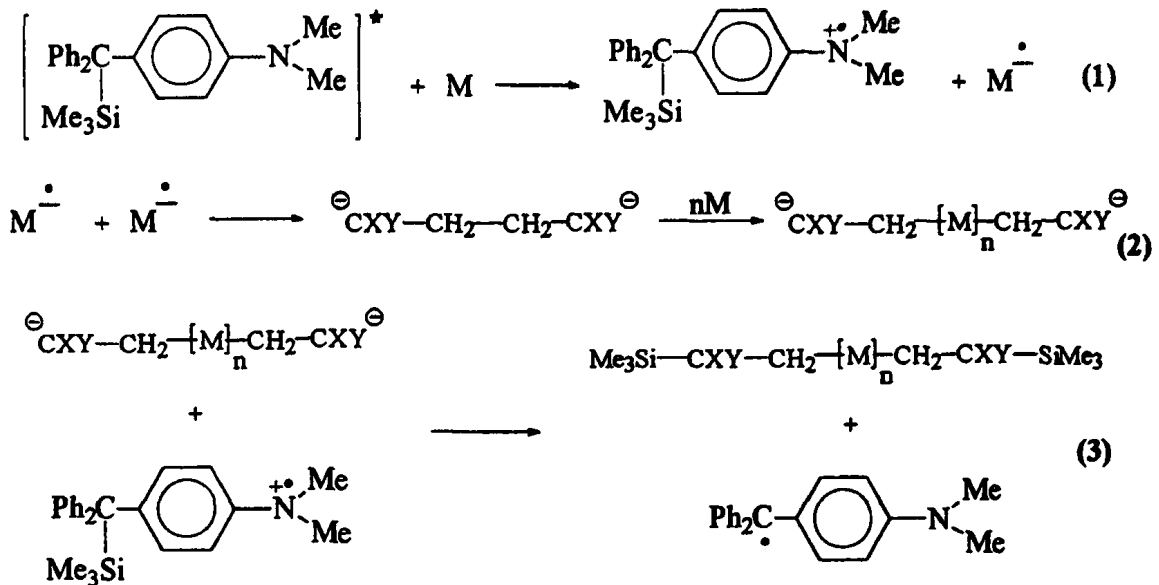
Στη βιβλιογραφία, οι ανιλίνες αναφέρονται ως αναστολείς πολυμερισμού. Η N-φαινυλο-N'-ισοπροπυλο-p-φαινυλενοδιαμίνη αναστέλλει τον πολυμερισμό του στυρολίου, αλλά μόνο παρουσία οξυγόνου.¹⁴¹ Η δραστηριότητα της φαινοθειαζίνης ως αναστολέας στον πολυμερισμό του ακρυλικού οξέος είναι ανεξάρτητη από την παρουσία οξυγόνου.¹⁴² Αυτές οι περιπτώσεις αφορούν θερμικό πολυμερισμό βινυλικών μονομερών.

Όσο αφορά το ριζικό φωτοπολυμερισμό του στυρολίου, έχει αναφερθεί ότι η *para*-τολουιδίνη δρα ως αναστολέας.¹⁴³ Σε άλλες περιπτώσεις η N,N-διμεθυλανιλίνη χρησιμοποιείται ως εκκινήτης, παρουσία μορίου-ευαισθητοποιητή. Το τελευταίο διεγείρεται και στο επόμενο στάδιο συμβαίνει μεταφορά ατόμου υδρογόνου με δότη την αρωματική αμίνη (βλέπε Σχήμα 2.8.1, Θεωρ. Μέρος). Έτσι, σχηματίζονται α-άμινο ρίζες που εκκινούν τον πολυμερισμό. Μόρια-ευαισθητοποιητές που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι η βενζοφαινόνη, η θειοξανθόνη, η *para*-νιτρο-ανιλίνη κλπ.¹⁴⁴ Η N,N-διμεθυλο-4-τολουιδίνη έχει χρησιμοποιηθεί ως εκκινήτης στο φωτοπολυμερισμό του N-φαινυλο-μαλείμιδίου^{145α} και του ακρυλονιτριλίου.^{145β} Και σε αυτή την περίπτωση θεωρείται ότι συμβαίνει μεταφορά ατόμου υδρογόνου από την αμίνη στο μονομερές, οπότε οι ρίζες που προκύπτουν είναι υπεύθυνες για το στάδιο εκκίνησης.

Όσο αφορά το μηχανισμό απόσβεσης διηγεμένων καταστάσεων αμινών από ενώσεις ακρυλικού τύπου, δεν υπάρχει αρκετή πληροφόρηση. Ο Hansen¹⁴⁶ και οι συνεργάτες του αναφέρουν ότι οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς *ortho*-αλλυλο-ανιλίνες υφίστανται ενδομοριακές αντιδράσεις προσθήκης προς σχηματισμό παραγώγων ινδολίου. Ο μηχανισμός που προτείνεται είναι μεταφορά ηλεκτρονίου από την απλή διηγεμένη κατάσταση της ανιλίνης στην αλλυλομάδα και ακόλουθη μεταφορά πρωτονίου. Τα τελικά προϊόντα προκύπτουν από συνδυασμό των ριζικών ζευγών. Η φωτοχημική αντίδραση μεταξύ στυρολίου και τριαιθυλαμίνης



δίνει προϊόντα που δικαιολογούν τον παραπάνω μηχανισμό.¹⁴⁷ Σε πρόσφατη εργασία εξετάζονται ανάλογα N-(στυρυλοαλκυλο)ανιλινών, που συμπεριφέρονται φωτοχημικά με παρόμοιο τρόπο.¹⁴⁸



Σχήμα 3.4.8

Η απόσβεση της τριπλής κατάστασης της ανιλίνης 2a από το στυρόλιο μπορεί να συμβεί μέσω μεταφοράς ενέργειας ή μεταφοράς ηλεκτρονίου ($\Delta G_{ET} = -0.61 \text{ eV}$).^{148,149} Επειδή το MMA έχει παρόμοιο δυναμικό αναγωγής με το St, συμπεραίνεται ότι δύναται να συμβεί μεταφορά ηλεκτρονίου και με αυτό το μονομερές (βλέπε Σχήμα 3.4.8, 1° στάδιο).^{150a} Η εκκίνηση του πολυμερισμού θεωρείται ότι περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ ανιονικών ριζών μονομερούς και η διάδοση της αλυσίδας γίνεται με διαδοχικές προσθήκες ουδέτερων μορίων (βλέπε Σχήμα 3.4.8, 2° στάδιο).^{150β} Ένα μέρος των πολυμερικών αλυσίδων φαίνεται να τερματίζεται από μία τριμεθυλοσίλυλο ομάδα. Για το στάδιο τερματισμού προτείνεται η πορεία που περιλαμβάνει αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων : αφού έχει σχηματιστεί το πολυμερές διανιόν, δύναται να αντιδράσει με την ιοντική ρίζα του εκκινητή (βλέπε Σχήμα 3.4.8, 3° στάδιο). Η σιλυλομάδα -σε κατιονική μορφή- αποχωρεί από τον εκκινητή και τερματίζει τον πολυμερισμό.



3.4.3 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινήτη την ένωση (4). Το μικτό σύστημα εξετάζεται ως εκκινήτης στο φωτοπολυμερισμό του MMA (βλέπε Πειραμ. Μέρος). Από τα πειράματα παλμικής φωτόλυσης και ESR συμπεραίνεται ότι βασικά η φωτοχημεία της ένωσης περιλαμβάνει σχάση του δεσμού C-Si. Παρουσία του μονομερούς, το υπόστρωμα φωτοδιασπάται επαρκώς κι έτσι σχηματίζονται οι δραστικές σιλυλορίζες. Αυτές είναι υπεύθυνες για την εκκίνηση του πολυμερισμού αλλά και για τον πρωτοταγή τερματισμό. Απόδειξη αυτού αποτελεί η λήψη φάσματος NMR του πολυ(MMA) που παράγεται. Είναι παρόμοιο με το φάσμα του Σχήματος 3.4.5, όπου ως εκκινήτης χρησιμοποιείται η βενζοφαινόνη (1). Στη μάντα των απορροφήσεων στα 0.00 και 0.07 ppm φαίνονται δύο κορυφές που ανήκουν σε σιλυλομάδες, οι οποίες κατέχουν τα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων.

Η μη αποδιέγερση της τριπλής από το μονομερές οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στον πολύ μικρό χρόνο ζωής της. Όσο αφορά το μηχανισμό, ισχύουν τα ίδια δεδομένα με την περίπτωση της βενζοφαινόνης (1). Η ανάμειξη της σταθερής α-άμινο ρίζας 4° στον τερματισμό της πολυμερικής αλυσίδας είναι μηδαμινή. Αυτό τουλάχιστον φαίνεται από την ανυπαρξία αρωματικών πρωτονίων στο φάσμα ¹H-NMR του δείγματος πολυ(MMA).

3.4.4 Φωτοπολυμερισμοί με εκκινήτη την ένωση (7). Η φωτοχημεία του συγκεκριμένου εκκινήτη μελετάται στη Διδ. Διατριβή του συνάδελφου Σ. Γκάρα.⁸¹ Η ένωση βασίζεται στο χρωμοφόρο της ανιλίνης και φέρει δύο διαφορετικά είδη φωτοευπαθών δεσμών (C-Si και C-N). Ακτινοβόληση της ουσίας σε διάφορους διαλύτες με $\lambda > 300$ nm δίνει προϊόντα που προέρχονται κυρίως από σχάση του δεσμού C-Si.

Στα πειράματα φωτοπολυμερισμών ως μονομερή χρησιμοποιούνται το MMA και το St. Με το πρώτο μονομερές παρατηρείται συμπεριφορά ανάλογη με αυτή του παραγώγου της ανιλίνης 2a. Χαρακτηριστικό της διαδικασίας πολυμερισμού είναι η ύπαρξη χρόνου επαγωγής, που υπολογίζεται ότι προσεγγίζει



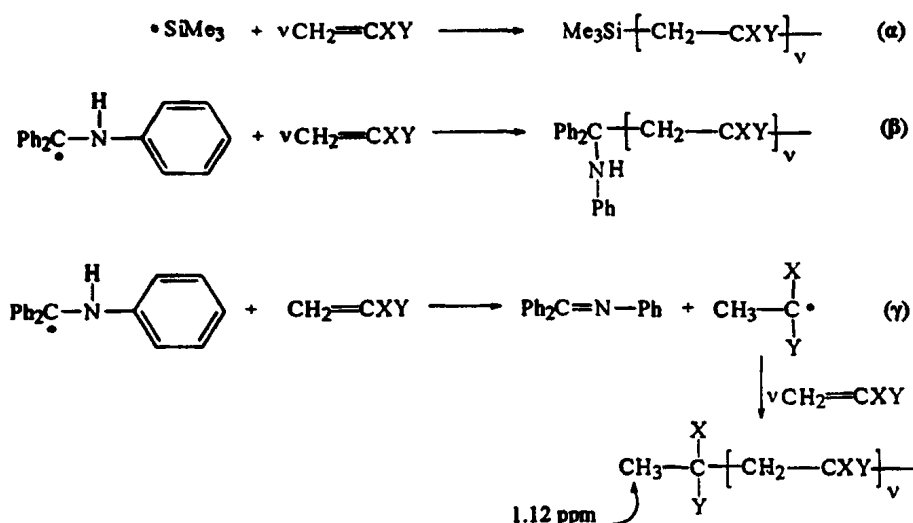
τις 2 ώρες (βλέπε Πίνακα 4.5, Παράγ. 4.7.5). Στην περίπτωση του στυρολίου δεν φαίνεται να παράγεται πολυμερές, ακόμα και ύστερα από πολύωρη φωτοβόληση.

Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ δείχνουν την παρουσία μόνο μίας τριμεθυλοσίλυλο ομάδας, που απορροφά στα 0.07 ppm. Η τελευταία αποδίδεται σε ομάδα που τερματίζει τον πολυμερισμό. Στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων φαίνονται κάποιες ανεπαίσθητες κορυφές, που δεν είναι δυνατό να αναλυθούν. Στη μπάντα απορρόφησης των μεθυλικών πρωτονίων (0.8-1.3 ppm) παρατηρείται μία επιπλέον κορυφή στα 1.12 ppm, που δεν εμφανίζεται σε φάσματα άλλων δειγμάτων πολυ(MMA). Επιπρόσθετα, ένα από τα κύρια προϊόντα φωτοβόλησης -εκτός από το πολυμερές- είναι η αντίστοιχη ιμίνη, που παράγεται με απόσπαση τριμεθυλοσιλανίου από τον εκκινητή.⁸¹

Πολύ χρήσιμα συμπεράσματα εξάγονται με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ESR. Μετά από φωτοβόληση διαλυμάτων του εκκινητή 7 (σε MMA ή St) καταγράφεται έντονο σήμα. Αυτό ανήκει στη σταθερή ρίζα 7°, που προέρχεται από διάσπαση του δεσμού C-Si. Η τελευταία φθίνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε λιγότερο από 45 λεπτά της ώρας. Να σημειωθεί ότι σε άλλους διαλύτες (εξάνιο, τολουόλιο κλπ) η ρίζα παραμένει αμετάβλητη για χρόνια. Η γρήγορη εξαφάνιση της ρίζας πιστεύεται ότι συμβαίνει λόγω αντίδρασης με το ίδιο το μονομερές. Είναι γνωστό ότι παράγωγα διφαινυλομεθυλικών ριζών είναι εκκινητές και ταυτόχρονα παράγοντες τερματισμού του πολυμερισμού βινυλικών μονομερών.¹⁵¹

Στο πρώτο στάδιο της ακτινοβόλησης η συγκέντρωση της σταθερής ρίζας 7° αυξάνεται συνεχώς. Θεωρούμε ότι έτσι μειώνεται η πιθανότητα να μεγαλώσει η αλυσίδα του πολυμερούς, αφού η ρίζα μπορεί να συμπεριφερθεί ως παράγοντας τερματισμού.^{151a} Κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης πιστεύεται ότι σχηματίζονται ολιγομερή, που έχουν στο ένα άκρο τους μία τουλάχιστον αμινοδιφαινυλομεθυλική ομάδα. Έτσι μπορεί να εξηγηθεί ο χρόνος επαγωγής για την παραγωγή πολυμερούς.

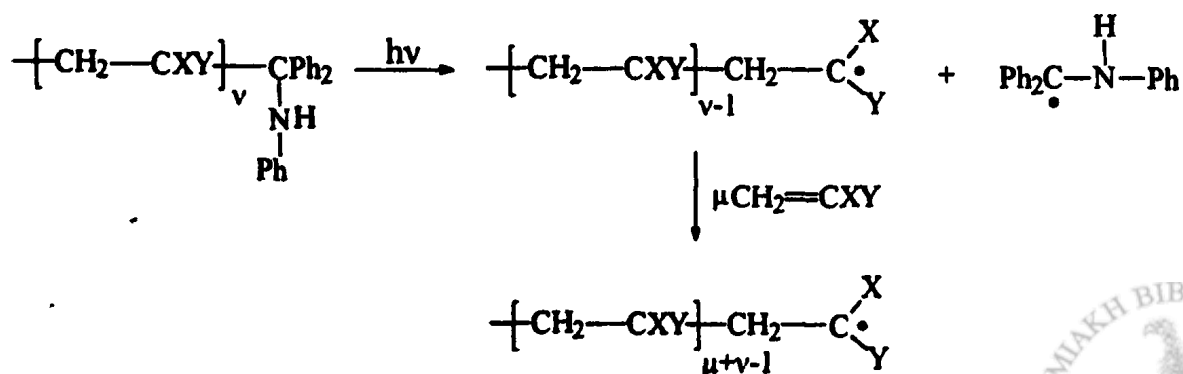




Σχήμα 3.4.9

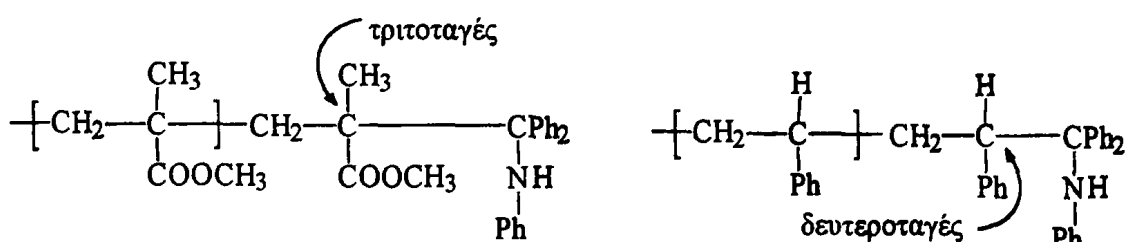
Ρίζες οι οποίες θα μπορούσαν να παίξουν το ρόλο εκκινήτη είναι η τριμεθυλοσίλυλο και η ίδια η διφαινυλομεθυλική (Σχήμα 3.4.9α,β). Η πρώτη δεν φαίνεται να συμμετέχει στη διαδικασία εκκίνησης, αν πάρουμε υπόψη το φάσμα NMR του δείγματος πολυμερούς. Η διφαινυλομεθυλική ρίζα, θεωρητικά αντιδρά με μικρότερη ταχύτητα με το μονομερές αφού σταθεροποιείται με απεντοπισμό του ηλεκτρονίου.

Ένας πιθανός τρόπος εκκίνησης είναι μέσω της αντίδρασης της σταθερής ρίζας T^\bullet και του μονομερούς. Μπορεί να παραχθεί μία ρίζα άνθρακα, που δύναται στη συνέχεια να προστεθεί στο διπλό δεσμό (Σχήμα 3.4.9γ). Αν συμβαίνει αυτή η πορεία, τότε εξηγείται η ταχεία μείωση του φάσματος ESR της T^\bullet και η ύπαρξη της νέας απορρόφησης στο φάσμα NMR του πολυμερούς (1.12 ppm).



Σχήμα 3.4.10

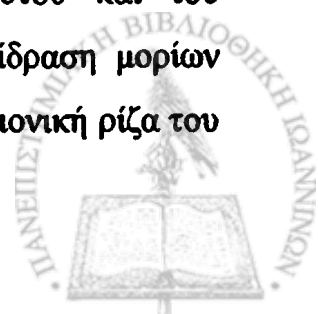
Στο δεύτερο στάδιο έχουμε την έναρξη της διάδοσης της πολυμερικής αλυσίδας. Ένα πιθανό σενάριο περιγράφεται παρακάτω : αφότου η ρίζα T^{\cdot} καταναλωθεί (μέσω εκκίνησης ή τερματισμού των oligομερών), η διάδοση της πολυμερικής αλυσίδας μπορεί να συμβεί χωρίς κανένα εμπόδιο. Τα oligομερή που έχουν την διφαινυλομεθυλική ομάδα στο ένα άκρο είναι σε κάποιο βαθμό 'ενεργά'. Μία πιθανή διεργασία είναι η φωτοχημική διάσπαση του δεσμού C-C (Σχήμα 3.4.10) και η εισαγωγή νέων μορίων μονομερούς στην αλυσίδα.



Σχήμα 3.4.11

Στην περίπτωση του πολυ(St), μπορεί κάποιος να ισχυριστεί ότι συμβαίνει παραγωγή oligομερών στο πρώτο στάδιο. Περαιτέρω δεν παράγεται πολυμερικό υλικό, ούτε μετά από επτά ώρες φωτοβολήσης. Αυτό το αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι ίσως ο δεσμός C-C μεταξύ του τελικού μονομερούς και της διφαινυλομεθυλικής ομάδας είναι πιο ισχυρός. Εξηγείται από το ότι το άτομο άνθρακα του St είναι δευτεροταγές, ενώ το αντίστοιχο του MMA είναι τριτοταγές (βλέπε Σχήμα 3.4.11). Αυτό που συμβαίνει λοιπόν είναι ότι τα oligομερή του στυρολίου παραμένουν φωτοχημικά ανενεργά.

Το πιο πιθανό που μπορεί να συμβαίνει (ειδικά στην περίπτωση του MMA) είναι ο μηχανισμός του Σχήματος 3.4.8. Ο εκκινητής (T^{\cdot}) διεγείρεται και ακολούθως λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ αυτού και του μονομερούς. Η εκκίνηση του πολυμερισμού γίνεται με αλληλεπίδραση μορίων MMA. Τελικά ένα τριμεθυλοσίλλυλο-κατιόν αποσπάται από την κατιονική ρίζα του

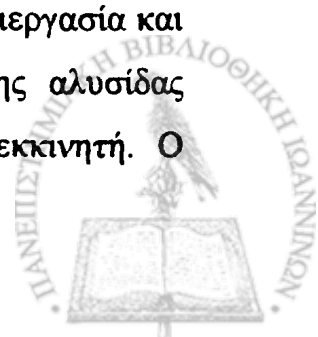


εκκινητή και έτσι συμβαίνει ο τερματισμός της διαδικασίας. Εξηγείται με αυτόν τον τρόπο και η μοναδική απορρόφηση στην περιοχή των 0.07 ppm.

3.4.5 Σύνοψη για πολυμερισμούς. Εξετάζοντας διεξοδικά τις *para*-υποκατεστημένες βενζοφαινόνες εξάγεται το συμπέρασμα ότι είναι λίαν αποτελεσματικοί φωτοεκκινητές πολυμερισμού, ειδικά για το MMA. Οι παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό απόσβεσης της διηγεμένης κατάστασης είναι 1) διαμοριακή μεταφορά ενέργειας, 2) απόσπαση υδρογόνου από την κετόνη, 3) μεταφορά ηλεκτρονίου και 4) σχηματισμός 1,4-διρρίζας (τύπου Paterno-Buchi, Αντίδρ. 3.4.2). Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι ο τελευταίος παράγοντας είναι η κύρια διεργασία απόσβεσης στην περίπτωση του MMA.^{136,138}

Αντίθετα, το St είναι ικανός αποδιεγέρτης της τριπλής των κετονών. Το ενεργειακό περιεχόμενο της διηγεμένης κατάστασης του μονομερούς είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την επαρκή διαμοριακή μεταφορά ενέργειας. Αυτό αντανακλά στην ταχύτητα πολυμερισμού R_p , όπου η τιμή της είναι χαμηλότερη συγκριτικά με αυτή του MMA. Κατά τη φωτοδιάσπαση του εκκινητή παράγονται δραστικές ρίζες πυριτίου, που προστίθενται στο διπλό δεσμό του μονομερούς και εκκινούν τον πολυμερισμό. Ο τερματισμός της διάδοσης της αλυσίδας γίνεται μέσω της σίλυλο ρίζας και με την ανάμειξη αντιδράσεων αναδιάταξης και συνδυασμού μεταξύ δύο μακροριζών.

Στην περίπτωση της *para*-υποκατεστημένης ανιλίνης (2α) δεν συμβαίνει διάσπαση του δεσμού C-Si παρουσία βινυλικών μονομερών. Με το MMA παρατηρείται περίοδος επαγωγής, ενώ η εκκίνηση του πολυμερισμού λαμβάνει χώρα με αλληλεπίδραση μορίων μονομερούς. Ο μηχανισμός της απόσβεσης θεωρείται ότι είναι διαμοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου από την αμίνη στο αλκένιο και σχηματισμός συμπλόκου μεταφοράς φορτίου. Η ανιονική ρίζα του μονομερούς με μία όμοιά της εκκινούν μέσω του διανιόντος που σχηματίζεται τη διεργασία και ουσιαστικά συμβαίνει ανιονικός πολυμερισμός. Ο τερματισμός της αλυσίδας περιλαμβάνει απόσπαση σιλυλομάδας από την ιοντική ρίζα του εκκινητή. Ο



προτεινόμενος μηχανισμός ενισχύεται από τα φάσματα NMR των παραγόμενων πολυμερών.

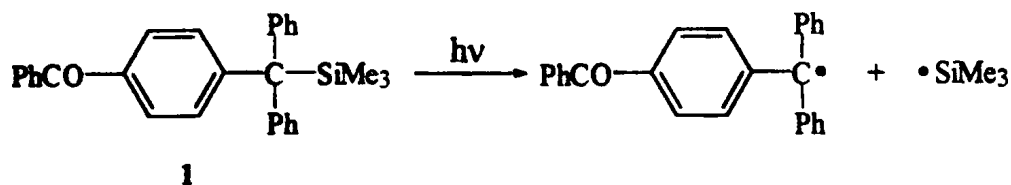
Ομοίως, για το N-υποκατεστημένο παράγωγο της ανιλίνης (7) παρατηρείται περίοδος επαγωγής στον πολυμερισμό του MMA. Στην περίπτωση του στυρολίου δεν παράγεται πολυμερές, ούτε μετά από πολύωρη φωτοβόληση. Η διάσπαση του φωτοεκκινητή συμβαίνει επαρκώς, αλλά δεν ανιχνεύεται σιλυλομάδα που εκκινεί τη διεργασία. Πιστεύεται ότι η σταθερή α-άμινο ρίζα ελέγχει δυναμικά τη διάδοση της αλυσίδας και οδηγεί μόνο στο σχηματισμό ολιγομερών. Όταν αναλωθεί πλήρως, τότε συμβαίνει έναρξη της ανάπτυξης μακροριζών. Αυτό γίνεται στο MMA, αλλά όχι στο St. Μία πιθανή εξήγηση είναι η διαφορετική ισχύς του δεσμού C-C μεταξύ του τελευταίου μορίου μονομερούς και της διφαινυλομεθυλικής ομάδας στο άκρο του ολιγομερούς (βλέπε Σχήμα 3.4.11).

Κρατώντας το ίδιο περιβάλλον γύρω από τον δεσμό C-Si, προσθέτουμε το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης. Εδώ πλέον η φωτοχημεία του υποστρώματος (4) είναι αντιπροσωπευτική μίας αρωματικής κετόνης. Τα αποτελέσματα είναι ενθαρυντικά για τον πολυμερισμό του MMA και η συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτήν της *para*-υποκατεστημένης βενζοφαινόνης (1).

3.5 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη της φωτοενεργοποίησης και φωτοδιάσπασης χημικών δεσμών έχει τεράστια σημασία σε διάφορα πεδία της υψηλής τεχνολογίας. Η εισαγωγή μίας 'αντένας' στο μόριο χρησιμεύει για τη συλλογή της φωτεινής ενέργειας. Η τελευταία 'ρέει' ενδομοριακά και προκαλεί τη φωτοδιάσπαση ασθενών χημικών δεσμών. Έτσι μετατρέπεται η φωτεινή ενέργεια σε χημική. Μελετήθηκαν συστήματα όπου ανάμεσα στο χρωμοφόρο-αντένα και στον προς διάσπαση δεσμό παρεμβαίνει μία γέφυρα αρυλομεθυλικού τύπου.



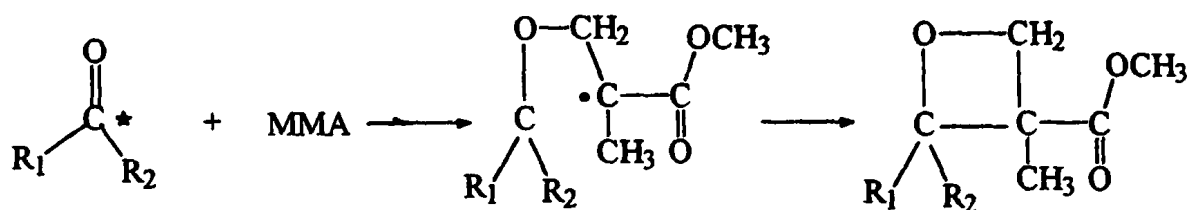


Αρχικά εξετάστηκε το *para*-υποκατεστημένο παράγωγο της βενζοφαινόνης (1) ως πιθανός φωτοεκκινητής σε πειράματα φωτοπολυμερισμών βινυλικών μονομερών. Επειδή η φωτοχημική συμπεριφορά της ένωσης σε διάλυμα δείχνει μία λίαν αποτελεσματική ομολυτική διάσπαση του δεσμού C-Si (βλέπε Διδ. Διατριβή Βασ. Γεωργακίλα 1998), μία τέτοια εκδοχή φάνηκε πολύ πιθανή. Έτσι σε πειράματα φωτοπολυμερισμών με MMA και St τα αποτελέσματα ήταν πολύ ενθαρυντικά.

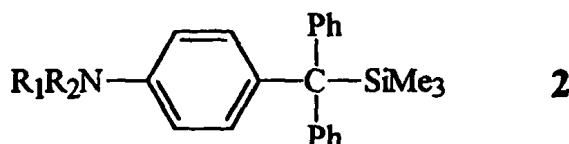
Η ταχύτητα πολυμερισμού δεν είναι η ίδια και για τα δύο μονομερή. Συγκεκριμένα, παρουσία του MMA ο εκκινητής διασπάται αποτελεσματικά. Στο πρώτο στάδιο συμβαίνει προσθήκη $\text{Me}_3\text{Si}^\bullet$ στο διπλό δεσμό του μονομερούς και ακολούθως λαμβάνει χώρα η διάδοση της μακρορίζας. Με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων ($^1\text{H-NMR}$) συμπεραίνεται ότι οι $\text{Me}_3\text{Si}^\bullet$ τερματίζουν τη διεργασία του πολυμερισμού. Η σταθερή ρίζα 1° δεν φαίνεται να συμμετέχει στην συνολική διαδικασία. Στην περίπτωση του St παρατηρούμε ανάλογη συμπεριφορά, με τη σημαντική όμως διαφοροποίηση ότι η ταχύτητα πολυμερισμού είναι εδώ πολύ χαμηλότερη.

Η διαφορετική συμπεριφορά έχει να κάνει με τα ενεργειακά περιεχόμενα των τριπλών καταστάσεων του εκκινητή και των μονομερών. Με το St λαμβάνει χώρα διαμοριακή μεταφορά ενέργειας, αφού το μονομερές έχει τριπλή κατάσταση χαμηλότερη του εκκινητή κατά 29 kJ/mol. Αυτό δεν συμβαίνει με το MMA (ενέργεια τριπλής κατάστασης μεγαλύτερη κατά 70 kJ/mol), όπου όμως η βασική πορεία απόσβεσης πρέπει να είναι ο σχηματισμός οξετανίων (αντίδραση Paterno-Büchi).



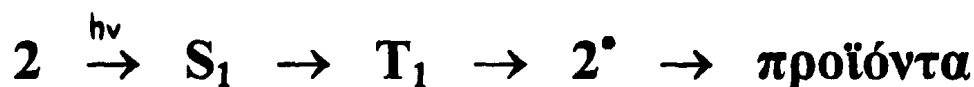


Τα θετικά αποτελέσματα της υποκατεστημένης βενζοφαινόνης έδωσαν την αφορμή για τη διερεύνηση του ρόλου ως φωτοεκκινητών κι άλλων ενώσεων, όπως του τύπου (2).



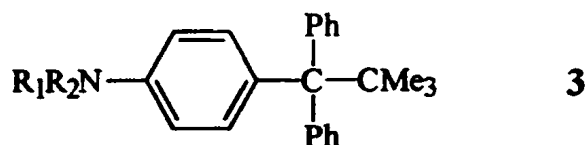
Εδώ, ενώ ουσιαστικά ο κορμός του μορίου παραμένει ο ίδιος, εισάγεται ως αντέννα το χρωμοφόρο της ανιλίνης αντί της βενζοφαινόνης. Χρειάστηκε όμως στην περίπτωση αυτή να γίνει πρώτα μία λεπτομερής φωτοχημική μελέτη με τη χρήση ταχέων φασματοσκοπιών laser με χρονική ανάλυση ps και ps, λόγω παντελούς έλλειψης πληροφοριών.

Όσο αφορά τα σιλυλοπαράγωγα (2), επιτεύχθηκε καταρχάς η πλήρης διευκρίνιση του μηχανισμού φωτοδιάσπασης με τη βοήθεια τεχνικών όπως παλμική φωτόλυση laser, παλμική ραδιόλυση, φθορισμομετρία, ESR, ανάλυση προϊόντων. Αυτό αποτέλεσε πολύ σημαντική συμβολή για τον γενικότερο προβληματισμό αλλά και σε επίπεδο βασικής φωτοχημείας. Το γενικό μοντέλο φωτοχημικής συμπεριφοράς είναι μετάβαση στην απλή διηγευμένη κατάσταση. Μέσω της τελευταίας λαμβάνει χώρα περιορισμένη εκπομπή ακτινοβολίας (φθορισμός, $\Phi = 0.08$) και επαρκής διασυστημική διασταύρωση προς την T_1 ($\Phi \approx 0.92$).

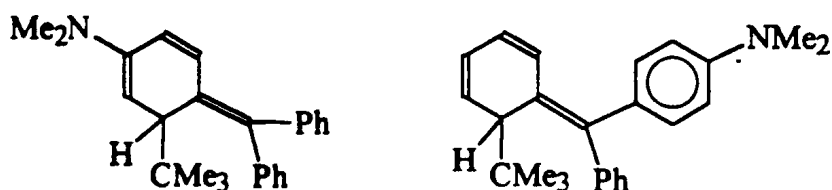


Η ομολυτική διάσπαση του οργανομεταλλικού δεσμού C-Si προς σχηματισμό των σταθερών τριαρυλομεθυλικών ριζών 2^* συμβαίνει σχεδόν αποκλειστικά από την τριπλή κατάσταση. Σε πολικό διαλύτη (MeCN) οι ενώσεις

υφίστανται και φωτοϊονισμό. Το κυριότερο προϊόν φωτοβόλησης είναι το αντίστοιχο τριαρυλομεθάνιο, που είναι μία επιπλέον απόδειξη για το σχηματισμό των ριζών 2° ως ενδιάμεσων. Τα τελευταία ανιχνεύθηκαν και με τη χρήση της φασματοσκοπίας ESR.

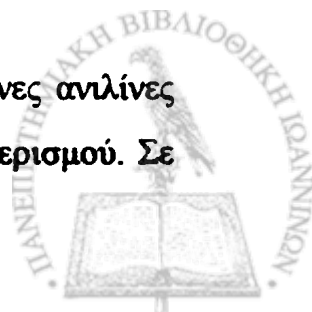


Για να διερευνήσουμε τον ιδιαίτερο ρόλο που ίσως παίζει το πυρίτιο, αυτό αντικαταστάθηκε με άνθρακα όπως στα ανιλινικά παράγωγα (3). Όντως οι ενώσεις (3) συμπεριφέρονται διαφορετικά σε κλίμακα *ns*. Στα φάσματα παλμικής φωτόλυσης καταγράφονται οι τριπλές διηγευμένες καταστάσεις ή/και ιοντικές ρίζες (κατιονικές), αλλά δεν λαμβάνονται τα τυπικά φάσματα τριαρυλομεθυλικών ριζών. Φαίνεται λοιπόν ότι στα παράγωγα (3) δεν συμβαίνει ανιχνεύσιμη ομόλυση του δεσμού C-C ή ίσως δεν συμβαίνει καθόλου. Επιπλέον σε κυκλοεξάνιο καταγράφεται ενδιάμεσο με μέγιστο απορρόφησης στα 330 nm. Το ίδιο ακριβώς φάσμα λαμβάνεται και με τη φασματοσκοπία UV-Vis, που σημαίνει ότι το εν λόγω ενδιάμεσο είναι αρκετά σταθερό.



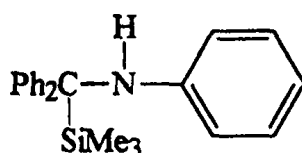
Προτείνεται ότι ανήκει σε προϊόν κυκλοεξαδιενικού τύπου, που προκύπτει από την 1,3-μετάθεση της *tert*-Bu ομάδας από τη βενζυλική θέση στην *ortho*-θέση ενός αρωματικού δακτυλίου (βλέπε παραπάνω). Τα τελικά προϊόντα φωτοβόλησης είναι κετονικού τύπου, που σημαίνει ότι το οξυγόνο της ατμόσφαιρας αντιδρά με το σταθερό ενδιάμεσο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αποικοδόμησή του προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους. Η ανεπαρκής ομολυτική σχέση του δεσμού C-C επιβεβαιώνεται και με τη μη καταγραφή φάσματος ESR.

Η ικανοποιητική σχέση δεσμού C-Si στις *para*-υποκατεστημένες ανιλίνες (2) είναι ένας πολύ καλός λόγος να δοκιμαστούν ως εκκινητές πολυμερισμού. Σε



αντίθεση με την περίπτωση της κετόνης (1), παρατηρείται περίοδος επαγωγής στον πολυμερισμό του MMA. Στα πρώτα 60 λεπτά φωτοβόλησης δεν παράγεται πολυμερές. Στα πειράματα με το St, παράγεται πολυμερές από τα πρώτα 30 λεπτά. Φαίνεται ότι με τις συγκεκριμένες συνθήκες το μονομερές αυτοπολυμερίζεται, αφού η ακτινοβόληση τυφλού διαλύματος επί 30 λεπτά παράγει την ίδια ποσότητα πολυμερούς.

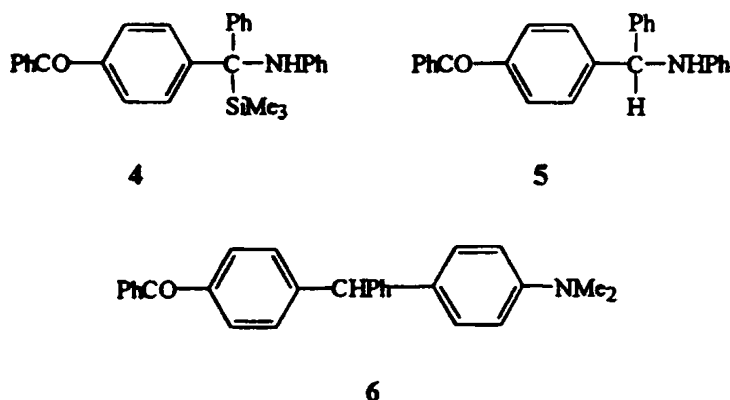
Η αδράνεια του υποστρώματος (2α) παρουσία των μονομερών μελετήθηκε σε μεγαλύτερο βάθος με πειράματα απόσβεσης της τριπλής κατάστασης. Χρησιμοποιούνται τα δύο βινυλικά μονομερή και 2,3-διμεθυλο-1,3-βουταδιέλιο. Οι ταχύτητες μείωσης της τριπλής παρουσία αυτών είναι της τάξης των $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η απόσβεση της τριπλής κατάστασης της ανιλίνης 2α από το στυρόλιο μπορεί να συμβεί μέσω μεταφοράς ενέργειας ή μεταφοράς ηλεκτρονίου. Επειδή το MMA έχει παρόμοιο δυναμικό αναγωγής με το St, συμπεραίνεται ότι δύναται να συμβεί μεταφορά ηλεκτρονίου και με αυτό το μονομερές. Η εκκίνηση του πολυμερισμού θεωρείται ότι περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ ανιονικών ριζών μονομερούς και η διάδοση της αλυσίδας γίνεται με διαδοχικές προσθήκες ουδέτερων μορίων. Ένα μέρος των πολυμερικών αλυσίδων φαίνεται να τερματίζεται από μία τριμεθυλοσίλυλο ομάδα. Για το στάδιο τερματισμού προτείνεται η πορεία που περιλαμβάνει αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων : αφού έχει σχηματιστεί το πολυμερές διανιόν, δύναται να αντιδράσει με την ιοντική ρίζα του εκκινητή. Η σιλυλομάδα σε κατιονική μορφή αποχωρεί από τον εκκινητή και τερματίζει τον πολυμερισμό (βλέπε Σχήμα 3.4.8, Παράγ. 3.4.2).



7

Εκτός από τις *para*-υποκατεστημένες ανιλίνες (2) δοκιμάστηκε και η αρωματική αμίνη (7), όπου η τριμεθυλοσίλυλομάδα βρίσκεται σε α -θέση ως προς το άτομο αζώτου. Με το MMA παρατηρείται συμπεριφορά ανάλογη με αυτή του παραγώγου της ανιλίνης (2α). Χαρακτηριστικό της διαδικασίας πολυμερισμού είναι η ύπαρξη χρόνου επαγωγής, που υπολογίζεται ότι προσεγγίζει τις 2 ώρες.

Στην περίπτωση του στυρολίου δεν φαίνεται να παράγεται πολυμερές, ακόμα και ύστερα από πολύωρη φωτοβόληση. Το πιο πιθανό που μπορεί να συμβαίνει (ειδικά στην περίπτωση του MMA) είναι αυτό ακριβώς που αναφέρθηκε παραπάνω για την ανιλίνη (2a). Ο εκκινητής (7) διεγείρεται και ακολούθως λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ αυτού και του μονομερούς. Η εκκίνηση του πολυμερισμού γίνεται με αλληλεπίδραση μορίων MMA. Τελικά ένα τριμεθυλοσίυλο-κατιόν αποσπάται από την κατιονική ρίζα του εκκινητή και έτσι συμβαίνει ο τερματισμός της διαδικασίας (βλέπε Σχήμα 3.4.8).

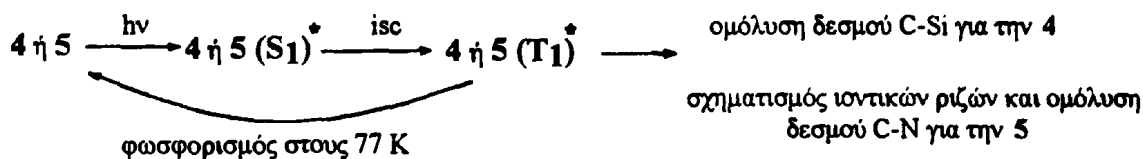


Σε μία ακόλουθη φάση συνθέσαμε για πρώτη φορά μικτά πολυχρωμοφορικά συστήματα του τύπου (4), (5) και (6) όπου συνδυάζεται η ταυτόχρονη παρουσία των χρωμοφόρων της βενζοφαινόνης και της ανιλίνης. Οι ενώσεις (4) και (5) συμπεριφέρονται ως τυπικές αρωματικές κετόνες. Δεν παρουσιάζουν φθορισμό, ενώ στους 77 K καταγράφεται φάσμα φωσφορισμού, παρόμοιο της βενζοφαινόνης. Σε κλίμακα *ns* καταγράφεται η ρίζα 4°, που προκύπτει από σχάση του δεσμού C-Si. Η τελευταία είναι πολύ σταθερή και καταγράφεται το φάσμα ESR αυτής με καλή υπέρλεπτη υφή.

Η ένωση (5) αντίθετα, δίνει το φάσμα της ρίζας 5° που προκύπτει από σχάση του δεσμού C-N και επιπλέον ιοντικές ρίζες των δύο χρωμοφόρων σε πολικό διαλύτη. Οι τελευταίες προέρχονται μέσω ενδομοριακής μεταφοράς ηλεκτρονίου μεταξύ των χρωμοφόρων, αφού έχει προηγηθεί η μετάβαση στην τριπλή κατάσταση. Όσο αφορά τα τελικά προϊόντα φωτοβόλησης, για τη μεν ένωση (4) ανιχνεύεται η αντίστοιχη μίνι, ενώ για την ένωση (5) λαμβάνονται



τέτοια προϊόντα που ενισχύουν την άποψη για διάσπαση του δεσμού C-N (βλέπε παρακάτω Σχήμα).



Το πολυχρωμοφορικό σύστημα (6) παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά. Λαμβάνεται τυπικό φάσμα φθορισμού αρωματικής αμίνης, ενώ στους 77 K καταγράφεται φάσμα φωσφορισμού διαφορετικού όμως τύπου από αυτό της βενζοφαινόνης. Σε κλίμακα ns τα φάσματα παλμικής φωτόλυσης σε πολικό διαλύτη δείχνουν ότι σχηματίζονται οι αντίστοιχες ιοντικές ρίζες των χρωμοφώρων μέσω ενδομοριακής ET-διαδικασίας (Electron Transfer).

Η φωτοχημική συμπεριφορά της ένωσης 4 είναι ένας πολύ καλός λόγος να δοκιμαστεί ως εκκινητής. Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρυντικά για τον πολυμερισμό του MMA και η συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτήν της *para*-υποκατεστημένης βενζοφαινόνης 1. Όσο αφορά τις ενώσεις 5 και 6, δεν παράγουν κάποια δραστική ρίζα από τη φωτόλυσή τους, που να μπορεί να εκκινήσει διεργασία πολυμερισμού.

Επιγραμματικά, μπορούμε να πούμε ότι η αποτελεσματικότητα της φωτοδιάσπασης χημικών δεσμών εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διεγερμένου μορίου και του χημικού περιβάλλοντος. Στα παράγωγα βενζοφαινόνης που εξετάστηκαν, οι παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό απόσβεσης της διεγερμένης κατάστασης είναι η διαμοριακή μεταφορά ενέργειας ή ο σχηματισμός οξετανών. Στις αρωματικές αμίνες, ο αποδεκτός μηχανισμός της απόσβεσης θεωρείται ότι είναι διαμοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου από την αμίνη στο μόριο-αποσβέστη και σχηματισμός συμπλόκου μεταφοράς φορτίου.



3.6 ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Η αποτελεσματική φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si είναι αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για τη λειτουργία των αντίστοιχων ενώσεων ως φωτοεκκινητών. Για τη φωτοεκκίνηση του πολυμερισμού θα πρέπει τα μονομερή να μην δρουν ως αποσβέστες (πχ μέσω αντιδράσεων ET). Έτσι ενώσεις με συμπεριφορά βενζοφαινόνης (όπως οι 1 και 4) λειτουργούν ως αποτελεσματικοί φωτοεκκινητές, ενώ ενώσεις με συμπεριφορά ανιλίνης (όπως οι 2 και 7) εμπλεκόμενες σε αντιδράσεις απόσβεσης μέσω ET αδυνατούν να εκκινήσουν διεργασίες πολυμερισμού.

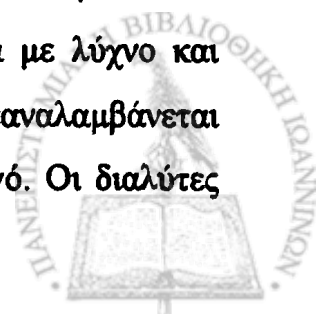


4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΣΥΣΚΕΥΕΣ-ΟΡΓΑΝΑ

Τα αντιδραστήρια τριχλωριούχο αργίλιο (AlCl_3), διφαινυλομεθάνιο (Ph_2CH_2), τριμεθυλοχλωροσιλάνιο (Me_3SiCl), βουτυλολίθιο (*n*-BuLi), N-βρωμοηλεκτριμίδιο ($\text{C}_8\text{H}_4\text{BrNO}_2$, NBS), βενζοϋλοχλωρίδιο (PhCOCl), ανιλίνη (PhNH_2), μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA) και στυρόλιο (St) προέρχονται από τις εταιρίες Fluka και Aldrich. Όλα τα υλικά καθαρίστηκαν πριν από τη χρήση τους με ανακρυστάλλωση ή απόσταξη.

Χρησιμοποιούνται απόλυτοι διαλύτες που καθαρίζονται σύμφωνα με υπάρχουσες στη βιβλιογραφία μεθόδους και οι αντιδράσεις γίνονται υπό ατμόσφαιρα αργού. Συγκεκριμένα οι γυάλινες συσκευές εκκενώνονται με αντλία (Brand RD2) υψηλού κενού (~5 mTorr) θερμαίνοντας εξωτερικά με λύχνο και πληρώνονται με αργό. Η διαδικασία εκκένωση-διαβίβαση αργού επαναλαμβάνεται συνολικά τρεις φορές και η συσκευή αφήνεται να ψυχθεί υπό αργό. Οι διαλύτες



(απόλυτοι) μεταφέρονται στη συσκευή υπό αργό με ειδικές γυάλινες γέφυρες. Οι διηθήσεις, όπου είναι απαραίτητο, γίνονται σε ειδικές συσκευές πάντα υπό αργό.

Η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός των ενώσεων γίνονται με τα ακόλουθα όργανα:

Σημεία τήξεως	:Buchi 510
Φάσματα IR	:Perkin-Elmer 783 B
Φάσματα $^1\text{H-NMR}$:Varian EM 390 A
	:Varian AMX 400
	:Bruker AM 300 (Dortmund, Mülheim/Γερμανία)
	:Bruker AC 200 (Mülheim/Γερμανία)
Φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$:Varian AMX 400
	:Bruker AM 300 (Dortmund, Mülheim/Γερμανία)
Φάσματα μάζας	:Finnigan Mat 8230, 70eV (Dortmund/Γερμανία)
Στοιχειακές αναλύσεις	:Carlo Erba 1106 (Dortmund/Γερμανία)
	:Perkin-Elmer 2400 CHN
Φάσματα UV/Vis	:Perkin-Elmer Lamda 15
Φάσματα ESR	:Varian 109E
Φάσματα ENDOR	:Elexsys 560 Bruker (Graz/Αυστρία)
GC-MS	:Hewlett-Packard 5890, MSD 5971A
GC	:Perkin-Elmer 8310B με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID)

Στα πειράματα φωτόλυσης χρησιμοποιήθηκαν κατά περίπτωση οι εξής λαμπτήρες:

Hanau NK 4/1 4W (254 nm)

Hanau TNN 15/32 8W (254 nm)

Philips HPL-N 125W (300-740 nm)

Philips CS 150W (300-740 nm)

Philips HPK 125W (254-740 nm)



Hanau TQ 150W (254-566 nm)

Osram HQL 400W (300-740 nm, χωρίς γυάλινο περίβλημα από 254-740 nm)

Hanovia Xe-Hg 1kW

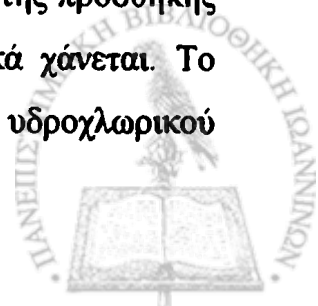
και όπου ήταν απαραίτητο ειδικά φίλτρα, που αφήνουν να περάσει συγκεκριμένη περιοχή ακτινοβολίας.

Για την παλμική φωτόλυση χρησιμοποιήθηκε πηγή ακτινοβολίας laser Lambda Physik EMG 150 E για 308 nm (XeCl*) και excimer laser Lambda Physik EMG 103 MSC για 248 nm (KrF*). Το διάλυμα της υπό εξέταση ένωσης ακτινοβολήθηκε σε ρέον σύστημα (Suprasil quartz flow cell) με παλμούς πλάτους 20 ns. Για τη μετατροπή του φάσματος απορρόφησης των ενδιάμεσων σε ψηφιακό σήμα χρησιμοποιήθηκε υπολογιστής DEC LCI 11/73+ με καταγραφέα Tektronix 7612 και 7912. Πειράματα παλμικής φωτόλυσης έγιναν και με πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας στα 355 nm (Continuum Surelite II Nd : YAG) με παλμό 7 ns.

Για την παλμική ραδιόλυση χρησιμοποιήθηκε επιταχυντής ηλεκτρονίων Van de Graaff 3MeV. Το διάλυμα της υπο εξέταση ένωσης τοποθετήθηκε σε κυψελίδα χαλαζία (20×10 mm). Το σύστημα ανίχνευσης και καταγραφής είναι ίδιο με αυτό της παλμικής φωτόλυσης.

4.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΡΧΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

4.2.1 Σιλυλοπαράγωγα-Γενική μέθοδος.¹⁵² Σε διάλυμα *n*-BuLi σε απόλυτο αιθέρα υπό ατμόσφαιρα αργού προστίθεται στάγδην διάλυμα της αρχικής ένωσης (φλουορένιο, ξανθένιο, διφαινυλομεθάνιο, τριφαινυλομεθάνιο) σε απόλυτο αιθέρα και το μίγμα θερμαίνεται με επαναροή για 24 ώρες. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης το χρώμα του διαλύματος γίνεται σταδιακά βαθύ κόκκινο. Ακολούθως προστίθεται σε θερμοκρασία δωματίου στάγδην τριμεθυλοχλωροσιλάνιο (Me₃SiCl) και αναδεύεται για 24 ώρες επιπλέον. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης σχηματίζεται λευκό στερεό και το χρώμα του μίγματος σταδιακά χάνεται. Το μίγμα της αντίδρασης αποχύνεται σε μίγμα αραιού διαλύματος υδροχλωρικού



οξέος και πάγου και στη συνέχεια εκχυλίζεται με αιθέρα. Η οργανική φάση εκκλύεται με νερό (3×20 ml), κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ (3×20 ml) και πάλι νερό (3×20 ml) και τέλος ξηραίνεται με MgSO₄. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών σε περιστροφικό εξάτμιστήρα απομονώνεται η επιθυμητή ένωση η οποία και καθαρίζεται με ανακρυστάλλωση.

Τριμεθυλοσιλυλο(διφαινυλο)μεθάνιο (8) $Ph_2CHSiMe_3$

Για την αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν 180 ml διαλύματος *n*-BuLi 1.7 M (0.31 mol) σε απόλυτο αιθέρα, διάλυμα 45.0 g (0.28 mol) Ph₂CH₂ σε 150 ml απόλυτου αιθέρα και 36 ml (0.28 mol) Me₃SiCl. Με βάση τη γενική μέθοδο απομονώνεται το Ph₂CH-SiMe₃ το οποίο ανακρυσταλλώνεται από αιθανόλη αποδίδοντας 50.1 g (75%) με σ.τ.: 73-74° C (σ.τ.: 73-75° C^{152β}).

¹H-NMR (CDCl₃), δ_H(ppm): 7.31 (s, 10H, αρωματικά), 3.4 (s, 1H, CH), 0.01 (s, 9H, SiMe₃).

4.2.2 Βενζοϋλοπαράγωγα-Γενική μέθοδος. Σε διάλυμα του αρχικού αρυλομεθανίου (Ph₂CH-SiMe₃, Ph₂CH₂) σε απόλυτο CS₂ και σε ατμόσφαιρα αργού προστίθεται περίσσεια του βενζοϋλοχλωριδίου (PhCOCl). Το διάλυμα ψύχεται στους 0 έως 5°C σε παγόλουτρο και προστίθεται σταδιακά η κατάλληλη ποσότητα κονιοποιημένου καταλύτη AlCl₃ αναδεύοντας ισχυρά. Η θερμοκρασία διατηρείται χαμηλή (0-5 °C) έως το τέλος της αντίδρασης. Ο έλεγχος της πορείας της αντίδρασης γίνεται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC, SiO₂, μίγμα έκλυσης εξάνιο/οξικός αιθυλεστέρας 18/2). Η αντίδραση διακόπτεται όταν διαπιστωθεί ότι η αρχική ένωση έχει καταναλωθεί.

Κατά τη διάρκεια της προσθήκης του καταλύτη το χρώμα του διαλύματος γίνεται σταδιακά έως και βαθύ κόκκινο και παρατηρείται έντονη έκλυση αέριου υδροχλωρίου. Αφού διακοπεί η αντίδραση, το μίγμα αποχύνεται σε μίγμα νερού-πάγου και τα οργανικά συστατικά εκχυλίζονται με αιθέρα ή με διχλωρομεθάνιο ανάλογα με τη διαλυτότητα που εμφανίζουν.



Η οργανική φάση εκπλύνεται με νερό (3x20 ml) με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ (3x20 ml) για την απομάκρυνση της περίσσειας βενζουλόχλωριδίου (και του οξέος που παράγεται με την υδρόλυσή του) και ξηραίνεται με MgSO₄. Μετά από την απομάκρυνση του ξηραντικού με διήθηση και των διαλυτών με εξάτμιση (περιστροφικός εξατμιστήρας αρχικά και με κενό αντλίας στη συνέχεια) απομένει οργανικό υπόλειμμα με κύριο συστατικό το επιθυμητό προϊόν. Ο καθαρισμός του προϊόντος γίνεται με χρωματογραφία στήλης ή ανακρυστάλλωση. Η ταυτοποίηση των γνωστών από τη βιβλιογραφία προϊόντων {*para*-PhCH₂-C₆H₄-COPh και *para*-[Ph(SiMe₃)CH]-C₆H₄-COPh} γίνεται με σύγκριση των σημείων τήξης και των φασμάτων ¹H-NMR και IR.

4-Βενζυλοβενζοφαινόνη (9) 4-PhCH₂-C₆H₄-COPh¹⁵³ και 4-[Φαινυλο(τριμεθυλοσιλυλο)μεθυλο]βενζοφαινόνη (10) 4-[Ph(SiMe₃)CH]-C₆H₄-COPh⁸⁵

Η σύνθεση των ενώσεων έγινε όπως ακριβώς περιγράφεται στη σχετική βιβλιογραφία. Ουσιαστικά πρόκειται για αντιδράσεις που ανήκουν στην κατηγορία των ακυλιώσεων Friedel-Crafts.

4-[διφαινυλο(τριμεθυλοσιλυλο)μεθυλο]βενζοφαινόνη (1) 4-[Ph₂(SiMe₃)C]-C₆H₄-COPh

Για τη σύνθεση αυτής της ουσίας δεν ακολουθείται η παραπάνω πορεία, μα μία διαφορετική που περιγράφεται στη σχετική βιβλιογραφία.⁸²

4.2.3 Σύνθεση βρωμιδίων-Γενική μέθοδος.¹⁵⁴ Σε απαερωμένο διάλυμα της προς βρωμίωση ένωσης (9, 10) σε απόλυτο CCl₄ προστίθεται περίσσεια N-βρωμο-ηλεκτριμιδίου και ίχνη βενζουλοϋπεροξειδίου. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναροή έως ότου καταναλωθεί η αρχική ένωση (έλεγχος με TLC). Αφού διαπιστωθεί το τέλος της αντίδρασης (εντός 1 ώρας περίπου) το μίγμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια απομακρύνεται το ηλεκτριμίδιο με διήθηση και ο διαλύτης με εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα.



4-(βρωμοφαινυλομεθυλο)βενζοφαινόνη (11) $4-PhBrCH_2-C_6H_4-COPh$ και 4-[βρωμοφαινυλο(τριμεθυλοσιλυλο)μεθυλο]βενζοφαινόνη (12) $4-[PhBr(SiMe_3)C]-C_6H_4-COPh$

Η σύνθεση των βρωμιδίων περιγράφεται αναλυτικά στη Διδ. Διατριβή του συναδέλφου Β. Γεωργακίλα.⁸⁵

4.2.4 Σύνθεση N-υποκατεστημένων παραγώγων ανιλίνης-Γενική μέθοδος. Διάλυμα που περιέχει 5 mmol βρωμιδίου και 80 mmol περίπου ανιλίνης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 1 ώρα. Το μίγμα στη συνέχεια αποχύνεται σε 40 ml νερού με πάγο και εκχυλίζεται με διαιθυλαιθέρα (3×20 ml). Τα αιθερικά εκχυλίσματα συλλέγονται, πλένονται με κορεσμένο υδατικό διάλυμα $NaHCO_3$ (2×30 ml) και νερό (3×20 ml) και ξηραίνονται με $MgSO_4$. Ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση στον περιστροφικό εξατμιστήρα ενώ η περίσσεια της ανιλίνης με απόσταξη υπό κενό (0.1 Torr). Το προϊόν ανακρυσταλλώνεται από μεθανόλη. Σύμφωνα με την παραπάνω πορεία μπορεί να πραγματοποιηθεί η σύνθεση της $Ph_2(SiMe_3)C-NHPh$ (7).^{81,83}

4.2.5 Σύνθεση para-υποκατεστημένων παραγώγων ανιλίνης. Μίγμα από 8 mmol N-(τριμεθυλοσιλυλο)ανιλίνης (N-μεθυλοανιλίνης, N,N-διμεθυλοανιλίνης, N-αιθυλοανιλίνης ή N,N-διαθυλοανιλίνης), 4 mmol εξαχλωμένου $AlCl_3$ και 2 mmol αλογονιδίου αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h υπό αδρανείς συνθήκες και στη συνέχεια αραιώνεται με 10 ml CH_2Cl_2 . Το καφεκίτρινο διάλυμα αποχύνεται σε φιάλη που περιέχει 50 ml μίγματος νερού-πάγου και γίνεται διαχωρισμός φάσεων. Η υδατική φάση εκχυλίζεται με CH_2Cl_2 (3×15 ml). Τα οργανικά εκχυλίσματα εκπλένονται με διάλυμα $NaHCO_3$ και νερό (3×20 ml) και ξηραίνονται με θειικό μαγνήσιο. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη το παχύρρευστο υπόλειμμα κρυσταλλώνει με την προσθήκη 30 ml μεθανόλης. Ανακρυστάλλωση του προϊόντος από μεθανόλη.



4-[διφαινυλο(τριμεθυλοσιλυλο)μεθυλο]φαινυλ(αλκυλο)αμίνες (2α-ε) 4-[Ph₂(SiMe₃)C]-C₆H₄-NR₁R₂ και 4-[(2,2-διμεθυλο-1,1-διφαινυλο)προπυλο]φαινυλ(αλκυλο)αμίνες (3α-δ) 4-[Ph₂(CMe₃)C]-C₆H₄-NR₁R₂

Οι συνθέσεις και τα φασματοσκοπικά δεδομένα περιγράφονται λεπτομερώς στη σχετική βιβλιογραφία.⁸¹

4.2.6 Σύνθεση μικτών συστημάτων βενζοφαινόνης-αμίνης. Παρακάτω παραθέτονται οι πορείες σύνθεσης διχρωμοφορικών συστημάτων βενζοφαινόνης-ανιλίνης και βενζοφαινόνης -N,N-διμεθυλανιλίνης με γέφυρα ένα υποκατεστημένο άτομο άνθρακα.

I. 4-[(N-φαινυλαμινο)φαινυλο(τριμεθυλοσιλυλο)μεθυλο]βενζοφαινόνη (4) 4-[(Ph NH)Ph(SiMe₃)C]-C₆H₄-COPh

Αναμιγνύονται 4 mmol από το βρωμίδιο (12) με 87 mmol ανιλίνη και θερμαίνονται στους 80 °C για 2 ώρες περίπου. Το μίγμα της αντίδρασης αποχύνεται σε 50 ml νερού με πάγο και γίνονται εκχυλίσσεις με διχλωρομεθάνιο (3x20 ml). Η οργανική φάση εκπλένεται με απεσταγμένο νερό (3x20 ml) και ξηραίνεται με MgSO₄. Ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση στον περιστροφικό εξατμιστήρα ενώ η περίσσεια της ανιλίνης με απόσταξη υπό κενό (0.1 Torr). Το μίγμα περνά από στήλη με sílika και διαλύτη έκλουσης μίγμα πετρελαϊκού αιθέρα-οξικού αιθυλεστέρα διαδοχικά 30:1, 25:1, 20:1, 15:1, 9:1 και 4:1. Στο κλάσμα όπου βρίσκεται το ζητούμενο προϊόν γίνεται ανακρυστάλλωση με εξάνιο/χλωροφόρμιο. Απομονώνονται 0.22 g (12.6 %) με σ. τ. : 114-116 °C (Πρέπει να σημειωθεί ότι λαμβάνεται ως παραπροϊόν το μη σιλυλιωμένο παράγωγο 5).

IR (KBr), ν (cm⁻¹) : 1658 (CO), 3355 (NH).

¹H-NMR (CDCl₃), δ_H(ppm) : 6.35-7.79 (*m*, 19H, αρωματικά, *J* = 7.24-8 Hz), 4.72 (*s*, 1H, NH), 0.04 (*s*, 9H, SiMe₃).



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ_{C} (ppm) : -2.1 (SiMe_3), 61.4 (C-SiMe_3), 115.6, 117.4, 125.9, 127.6, 127.7, 128.1, 128.2, 128.4, 129.7, 129.9, 130.0 ($\text{C}_{\text{αρωμ}} \text{H}$), 132.1, 134.6, 141.0, 145.7, 147.3 ($\text{C}_{\text{αρωμ}}$), 196.2 (CO).

MS : 436 (M), 362 ($M-\text{SiMe}_3$).

Στοιχειακή ανάλυση : $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NOSi}$ (435.4)

C : 79.80 (θεωρ. 80.00), H : 6.85 (θεωρ. 6.66).

Η παραπάνω συνθετική πορεία προέκυψε μετά από τα ακόλουθα πειράματα βελτίωσης απόδοσης :

α) Αναμιγνύονται 0.1 mmol του βρωμιδίου 12 και 2.2 mmol ανιλίνης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αναδεύονται για δύο ώρες. Ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω, παρατηρείται μέσω της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ ότι το βρωμίδιο έχει παραμείνει ανέπαφο.

β) Οι ίδιες ακριβώς ποσότητες αντιδρώντων αναμιγνύονται και το μίγμα θερμαίνεται στους $50\text{ }^\circ\text{C}$ για δύο ώρες περίπου. Ύστερα από τις τυπικές διαδικασίες, παρατηρήθηκε ότι το αρχικό βρωμίδιο δεν αντέδρασε καθόλου.

γ) Σε αυτό το πείραμα η θερμοκρασία του ελαιόλουτρου είναι περίπου $70\text{ }^\circ\text{C}$. Οι ποσότητες των αντιδρώντων είναι ακριβώς οι ίδιες. Μετά από δύο ώρες θέρμανση, αφήνεται να ψυχθεί το διάλυμα μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ύστερα από τις κατάλληλες εκκλύσεις και την εκδίωξη των διαλυτών, με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ και της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC), παρατηρείται ότι στο μίγμα των προϊόντων υπάρχει η ζητούμενη ουσία (4).

δ) Αναμιγνύονται 0.6 gr βρωμιδίου και 0.5 ml ανιλίνης και θερμαίνονται στους $70\text{ }^\circ\text{C}$. Η αρχική αναλογία βρωμιδίου/ανιλίνης είναι 1 : 4. Ύστερα από δύο (2) ώρες θέρμανσης παρατηρείται ότι το βρωμίδιο δεν έχει αντιδράσει καθόλου. Προσθέτοντας επιπλέον 1.5 ml ανιλίνης, η αναλογία γίνεται 1 : 16. Το μίγμα θερμαίνεται στους $70\text{ }^\circ\text{C}$ για μία ώρα ακόμα. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μίγματος δείχνει την παρουσία του ζητούμενου προϊόντος.



Π. 4-[(N-φαινυλαμινο)φαινυλομεθυλο]βενζοφαινόνη (5) 4-[(PhNH)PhCH]-C₆H₄-COPh

Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται 0.5 g (1.4 mmol) από το βρωμίδιο (11) και 1.3 ml (14 mmol) ανιλίνης και αφήνονται για μία ώρα υπό συνεχή ανάδευση και ήπια θέρμανση ($\approx 40^\circ\text{C}$). Μετά τις συνήθειες εκκλύσεις και την εκδίωξη των διαλυτών, προστίθεται μεθανόλη και παρατηρείται σχηματισμός στερεού μίγματος. Γίνεται ανακρυστάλλωση με μίγμα χλωροφορμίου/μεθανόλης. Ελήφθησαν 0.37 g (74 %) με σ. τ. : 145-146 $^\circ\text{C}$.

IR (KBr), ν (cm⁻¹) : 1646 (CO), 3345 (NH).

¹H-NMR (CDCl₃), δ_{H} (ppm) : 6.55-7.80 (m, 19H, αρωματικά, $J = 7.32$ -8.04 Hz), 4.26 (d, 1H, NH, $J = 3.36$ Hz), 5.57 (d, 1H, βενζυλικό, $J = 3.76$ Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃), δ_{C} (ppm) : 62.9 (C_{αλειφ}), 113.4, 117.9, 127.1, 127.5, 127.7, 128.1, 128.8, 129.1, 129.9 (C_{αρωμ H}), 130.5, 146.9, 147.4 (C_{αρωμ}), 196.3 (CO).

MS : 364 (M), 271 (M-NHPh).

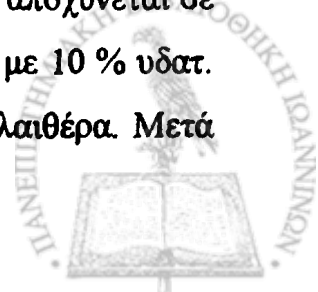
Στοιχειακή ανάλυση : C₂₆H₂₁NO (363.3)

C : 85.80 (θεωρ. 85.95), H : 5.97 (θεωρ. 5.78).

ΠΙ. 4-[(4-διμεθυλαμινοφαινυλο)φαινυλομεθυλο]βενζοφαινόνη (6) 4-[(4-Me₂N-C₆H₄)PhCH]-C₆H₄-COPh

Η πειραματική πορεία που ακολουθείται είναι ανάλογη με αυτή που περιγράφεται στην Παράγ. 4.2.5 και χαρακτηρίζεται ως μία αλκυλίωση *Friedel-Crafts*. Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 1.3 ml (10.2 mmol) N,N-διμεθυλανιλίνης και 1 g (2.8 mmol) από το βρωμίδιο (11). Γίνεται προσθήκη 0.47 g τριχλωριούχου αργιλίου (3.5 mmol) σε ένα χρονικό διάστημα δεκαπέντε λεπτών με ταυτόχρονη ανάδευση. Το χρώμα του διαλύματος από διαυγές γίνεται κίτρινο και τελικά παίρνει ένα σκούρο κόκκινο χρώμα.

Το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει με ήπια θέρμανση για πενήντα λεπτά της ώρας. Μετά το πέρας του ανωτέρω χρονικού διαστήματος, το μίγμα αποχύνεται σε παγόνερο και το χρώμα γίνεται υποκίτρινο. Ακολουθούν εκκλύσεις με 10 % υδατ. διάλυμα NaOH και τα οργανικά συστατικά εκχυλίζονται με διαιθυλαιθέρα. Μετά



την ξήρανση της οργανικής στιβάδας και την εκδίωξη του διαλύτη, προκύπτει ένα υποκίτρινο ελαιώδες. Η απομόνωση του προϊόντος έγινε με χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιώντας μίγμα έκλυσης πετρελαϊκό αιθέρα-οξικό αιθυλεστέρα (18 : 2).

IR (KBr), ν (cm^{-1}): 810 (1,4-δισυποκατεστημένο βενζόλιο), 1654 (CO).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ_{H} (ppm) : 6.67 - 7.79 (*m*, 18H, αρωματικά, $J = 7.50$ Hz), 2.92 (*s*, 6H), 5.52 (*s*, 1H, βενζυλικό).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ_{C} (ppm) : 40.7 (NMe_2), 55.9 (C, βενζυλικό), 112.6, 126.3, 128.1, 128.3, 129.2, 130.0, 130.2, 132.2 ($\text{C}_{\text{αρωμ H}}$), 135.3, 137.7, 143.7, 149.6 ($\text{C}_{\text{αρωμ}}$), 196.4 (CO).

MS : 392 (*M*).

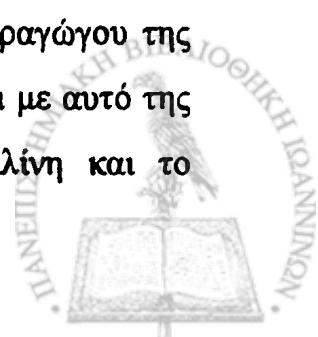
Στοιχειακή ανάλυση : $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}$ (391.3)

C : 85.74 (θεωρ. 85.94), H : 6.57 (θεωρ. 6.38).

4.2.7 Αλληλεπιδράσεις χρωμοφόρων στα μικτά συστήματα. Σε αυτή την παράγραφο εξετάζονται τα φάσματα απορρόφησης των διχρωμοφορικών ενώσεων σε σχέση με τα αντίστοιχα των απομονωμένων χρωμοφόρων.

I. Μελετούνται τα φάσματα απορρόφησης της N,N-διμεθυλανιλίνης και της 4-βενζυλο-βενζοφαινόνης σε κυκλοεξάνιο και συγκρίνονται με αυτό της ένωσης (6). Αναμιγνύοντας ισομοριακές ποσότητες από την N,N-διμεθυλανιλίνη και την 4-βενζυλο-βενζοφαινόνη (5×10^{-5} M) προκύπτει φάσμα με μέγιστο στα 253.3 nm και ένα ώμο στα 305 nm περίπου. Παρατηρείται απορρόφηση μέχρι και στα 320 nm. Αν προστεθούν τα επιμέρους φάσματα, τότε το αθροιστικό φάσμα είναι παρόμοιο με αυτό του μίγματος. Διάλυμα του διχρωμοφορικού συστήματος (6) σε κυκλοεξάνιο (5×10^{-5} M) έχει μέγιστο στα 261.9 nm και ένα ώμο στα 306 nm περίπου. Παρατηρείται απορρόφηση μέχρι και στα 360 nm.

II. Μελετούνται τα φάσματα απορρόφησης της ανιλίνης και του παραγώγου της βενζοφαινόνης ($\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{-CHPhSiMe}_3$) σε MeCN και συγκρίνονται με αυτό της ένωσης (4). Αναμιγνύοντας ισομοριακές ποσότητες από την ανιλίνη και το



παράγωγο της βενζοφαινόνης (2.8×10^{-5} M) προκύπτει φάσμα με μέγιστα στα 239.6 και 280.4 nm. Παρατηρείται απορρόφηση μέχρι και στα 350 nm. Αν προστεθούν τα επιμέρους φάσματα, τότε το αθροιστικό φάσμα είναι παρόμοιο με αυτό του ισομοριακού μίγματος. Διάλυμα του διχρωμοφορικού συστήματος (4) σε MeCN (2.8×10^{-5} M) έχει μέγιστο στα 256 nm. Ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης είναι μεγαλύτερος στην περιοχή πάνω από τα 300 nm, συγκριτικά με το φάσμα του μίγματος.

4.3 ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΗ ΕΝΩΣΕΩΝ (2α-ε), (3α-δ), (4) (5) ΚΑΙ (6)

4.3.1 Φθορισμός των *para*-υποκατεστημένων ανιλινών (2) και (3). Στους Πίνακες 3.4 και 3.6 (βλέπε σελ. 70 και 91) παραθέτονται όλα τα δεδομένα, που έχουν να κάνουν με εκπομπή φθορισμού των ενώσεων. Οι κβαντικές αποδόσεις μετρήθηκαν με πρότυπη ένωση την ίδια την ανιλίνη. Από τη βιβλιογραφία^{42,155} είναι γνωστές οι κβαντικές αποδόσεις της ένωσης αναφοράς ($\Phi_F = 0.17$ και 0.11 σε κυκλοεξάνιο με λ_{exc} τα 290 και 254 nm αντίστοιχα και $\Phi_F = 0.15$ σε MeCN με λ_{exc} τα 290 nm). Η εξίσωση που χρησιμοποιείται¹⁵⁶ για τον υπολογισμό των κβαντικών αποδόσεων είναι :

$$\Phi_{FI}^x = \Phi_{FI}^{ref} \times (E_{\mu\beta\alpha\delta\delta_x} / E_{\mu\beta\alpha\delta\delta_{ref}}) \times (OD_{ref} / OD_x) \times (n_x / n_{ref})^2 \quad (4.1)$$

όπου

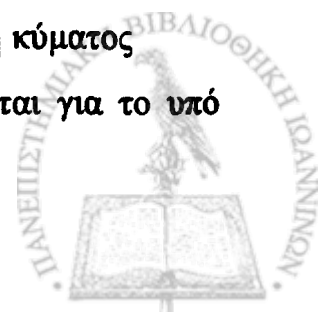
Φ_{FI}^{ref} η κβαντική απόδοση φθορισμού της ένωσης αναφοράς

$E_{\mu\beta\alpha\delta\delta_x}$ το ορισμένο ολοκλήρωμα του φάσματος φθορισμού της υπό εξέταση ουσίας

$E_{\mu\beta\alpha\delta\delta_{ref}}$ το ορισμένο ολοκλήρωμα του φάσματος φθορισμού της ένωσης αναφοράς

OD_x , OD_{ref} οι απορροφήσεις των διαλυμάτων στα αντίστοιχα μήκη κύματος

n_x , n_{ref} οι δείκτες διάθλασης των διαλυτών που χρησιμοποιούνται για το υπό εξέταση δείγμα και την ένωση αναφοράς αντίστοιχα.



4.3.2 Φθορισμός των διχρωμοφορικών συστημάτων (4), (5) και (6). Για τον υπολογισμό των κβαντικών αποδόσεων χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπος ένωση το 2-(1-ναφθυλο) 5-φαινυλο-3,4-οξαδιαζόλιο, της οποίας η τιμή $\Phi_F = 0.70 \pm 0.03$ με $\lambda_{exc} = 310$ nm είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία.^{16β} Να σημειωθεί ότι ο διαλύτης είναι κυκλοεξάνιο και το φάσμα εκπομπής λαμβάνεται, αφού το διάλυμα απαερωθεί επαρκώς. Αυτό γιατί το μοριακό οξυγόνο αποσβάνει με μεγάλη ταχύτητα το φθορισμό της προτύπου ουσίας, αφού ο τελευταίος έχει μεγάλο χρόνο ζωής.

Όσο αφορά τις ενώσεις 4 και 5, διαλύματα αυτών σε MeCN και κυκλοεξάνιο διεγείρονται με ακτινοβολία μήκους κύματος 310 nm. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.1), υπολογίζονται οι κβαντικές αποδόσεις φθορισμού, οι οποίες είναι ενδεικτικές για μόρια βενζοφαινονών ($\Phi = 0.001 - 0.006$, βλέπε Πίνακα 4.1). Αντίθετα, η ένωση 6 συμπεριφέρεται ως μία κλασσική αρωματική αμίνη.

Ένωση	Μέγιστα φασμάτων απορρόφησης	Μέγιστα φασμάτων εκπομπής	τ_F (ns)	Κβαντική απόδοση φθορισμού
4 (MeCN)	256 (23600) 338 (1880)	335	-	-
4 (CH)	249 (23580) 338 (1860)	335	-	-
5 (MeCN)	253 (23200) 340 (544)	335	-	0.006
5 (CH)	251 (24500) 329 (519)	335	-	0.001
6 (MeCN)	264 (25280) 308 (3174)	358	-	0.096
6 (CH)	261 (28990) 305 (3704)	336	1.52 (78%)* 3.29 (22%)*	0.088

*το τ_F σε εξάνιο

Πίνακας 4.1

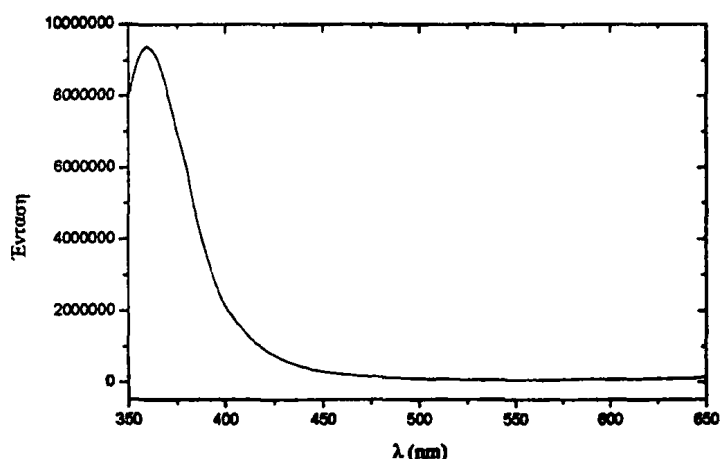


4.3.3 Φωσφορισμός των ενώσεων (4), (5), (6). Διαλύματα των ενώσεων σε MeCN και κυκλοεξάνιο διεγείρονται στα 340 nm, όπου απορροφά το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης αποκλειστικά. Τα διαλύματα απαερώνονται, αφού όπως είναι γνωστό, το μοριακό οξυγόνο είναι ικανός αποσβέστης του φωσφορισμού.

I. Πειράματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

α) Απαερωμένα διαλύματα της ένωσης 4 σε MeCN και κυκλοεξάνιο (0.11 mM) διεγείρονται με ακτινοβολία μήκους κύματος 340 nm. Η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι 23 °C. Δεν παρατηρείται κάποιο φάσμα φωσφορισμού στην περιοχή 360-600 nm.

β) Με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες ακτινοβολούνται διαλύματα της ένωσης 5 στους προαναφερόμενους διαλύτες (0.14 mM). Ομοίως, δεν παρατηρείται το τυπικό φάσμα φωσφορισμού της βενζοφαινόνης.



Σχήμα 4.3.1

γ) Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 6 σε MeCN (0.23 mM) διεγείρεται στα 340 nm και καταγράφεται το φάσμα, που φαίνεται στο Σχήμα 4.3.1. Αυτό που παρατηρείται είναι μία μπάντα με μέγιστο στα 358 nm και αποδίδεται στην εκπομπή φωσφορισμού της ένωσης (6).



II. Πειράματα σε θερμοκρασία 77 K

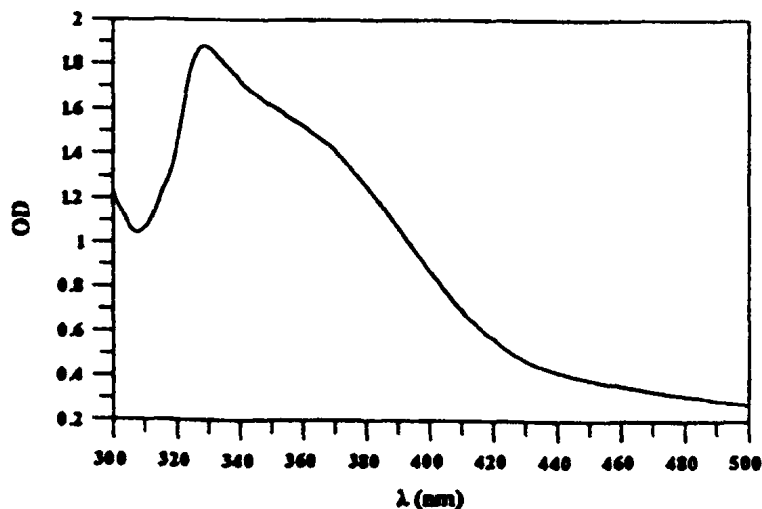
α) Διάλυμα της ένωσης 5 σε EPA διεγείρεται σε μήκος κύματος 340 nm. Το φάσμα που καταγράφεται (Σχήμα 3.2.22, Παράγρ. 3.2.3) είναι τυπικό αρωματικής κετόνης. Τα μέγιστα εντοπίζονται στα 408, 437, 470, 505 nm ενώ φαίνεται κι ένας ώμος στα 550 nm.

β) Διάλυμα της ένωσης 6 σε EPA διεγείρεται σε μήκος κύματος 340 nm (Σχήμα 3.2.33, Παράγρ. 3.2.4). Το φάσμα φωσφορισμού δεν έχει καμία σχέση με αυτό της βενζοφαινόνης.

4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ

4.4.1 Μεταβολή φασμάτων απορρόφησης. Στα παρακάτω πειράματα έγιναν φωτοβολήσεις διαλυμάτων των ενώσεων με την Hanau TNN 15/32 8W (που εκπέμπει στα 254 nm) ή την Osram HQL 400W (που εκπέμπει σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 300 nm). Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες πάχους 0.2 ή 1.0 cm. Παρακολουθείται έτσι η μεταβολή του φάσματος απορρόφησης σε σχέση με το χρόνο ακτινοβολήσης. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ένας κλασσικός πολικός (MeCN) και ένας μη πολικός (CH). Όλα τα διαλύματα είναι απαερωμένα (υπό αργό).

I. Φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης 3a σε κυκλοεξάνιο με Hanau TNN 15/32



Σχήμα 4.4.1 : Διαφορικό φάσμα απορρόφησης που προκύπτει από τη φωτοβόληση της ένωσης 3α.

Διάλυμα της ένωσης 3α σε κυκλοεξάνιο απαιρώνεται μέσα σε κυψελίδα πάχους 1.0 cm και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης από τα 300 έως τα 500 nm. Παρατηρείται μέγιστο στα 304 nm. Το διάλυμα ακτινοβολείται με λάμπα που εκπέμπει στα 254 nm για διάστημα τριάντα (30) λεπτών. Η απορρόφηση του μίγματος φωτοβόλησης αυξάνεται δραστικά σε όλη την περιοχή. Εκτός από το μέγιστο στην περιοχή 300-305 nm, φαίνεται και ένας ώμος στα 340 nm. Το φάσμα υπεριώδους-ορατού λαμβάνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα (15 λεπτά) και παρατηρείται μία μείωση της απορρόφησης με το χρόνο.

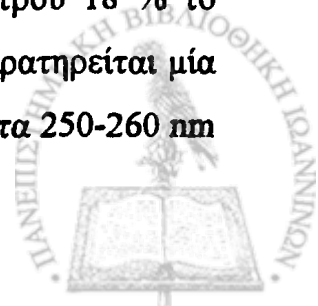
Το διάλυμα φωτοβολείται εκ νέου για δεκαπέντε λεπτά της ώρας. Η τιμή της απορρόφησης αυξάνεται και πάλι σε όλη τη μπάντα. Παίρνοντας τη διαφορά του μη φωτοβολημένου από το φωτοβολημένο -για 30 λεπτά- διάλυμα, προκύπτει ένα φάσμα με μέγιστο στα 330 nm κι ένα ώμο στα 360 nm περίπου (Σχήμα 4.4.1). Προφανώς αυτό ανήκει σε κάποιο ενδιάμεσο, που είναι σχετικά σταθερό. Η τιμή της απορρόφησης στα 340 nm μειώνεται στο μισό ύστερα από διάστημα εκατό τριάντα (130) λεπτών περίπου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

II. Φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης 4 σε κυκλοεξάνιο με Hanau TNN 15/32

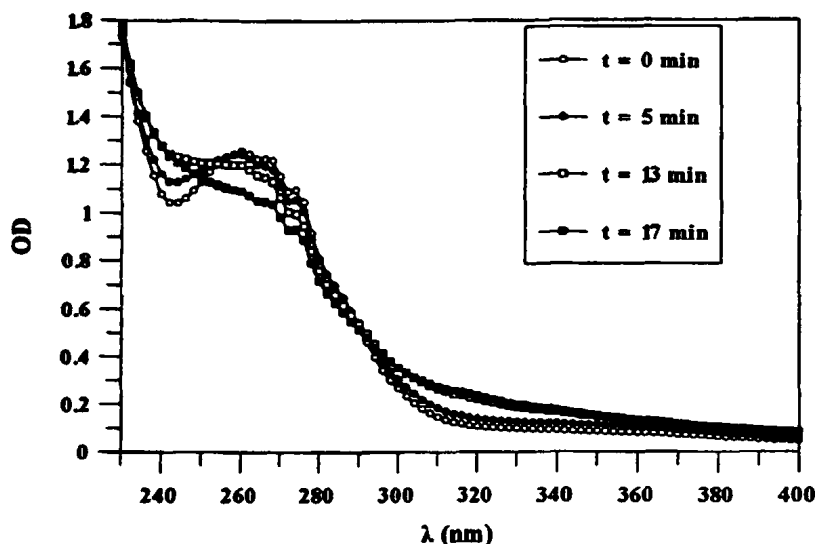
Εξετάζεται η μεταβολή του φάσματος απορρόφησης σε σχέση με το χρόνο (χρησιμοποιήθηκε ειδικό φίλτρο διαπερατότητας 18 %). Συνολικά το διάλυμα ακτινοβολείται για διάστημα τριάντα δύο λεπτών (διαδοχικά 3, 6, 10 και 13 λεπτά). Αυτό που παρατηρείται είναι ανεπαίσθητη μείωση της απορρόφησης στη μπάντα 250-260 nm και αντίστοιχη αύξηση στην περιοχή 330-340 nm.

III. Φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης 4 σε κυκλοεξάνιο με Osram HQL 400W

Η μεταβολή φαίνεται στο Σχήμα 4.4.2. Με τη χρήση φίλτρου 18 % το διάλυμα ακτινοβολείται για δέκα επτά λεπτά (5, 8 και 4 λεπτά). Παρατηρείται μία δραστική αύξηση στην περιοχή πάνω από τα 300 nm, ενώ στη μπάντα 250-260 nm



καταγράφεται μείωση. Φαίνεται καθαρά η ύπαρξη ισοβεστικού σημείου στα 290 nm περίπου.



Σχήμα 4.4.2 : Μεταβολή φασμάτων απορρόφησης διαλύματος της ένωσης 4 σε κυκλοεξάνιο υπό αργό με ακτινοβολία με $\lambda > 300$ nm.

IV. Φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης 4 σε ακετονιτρίλιο

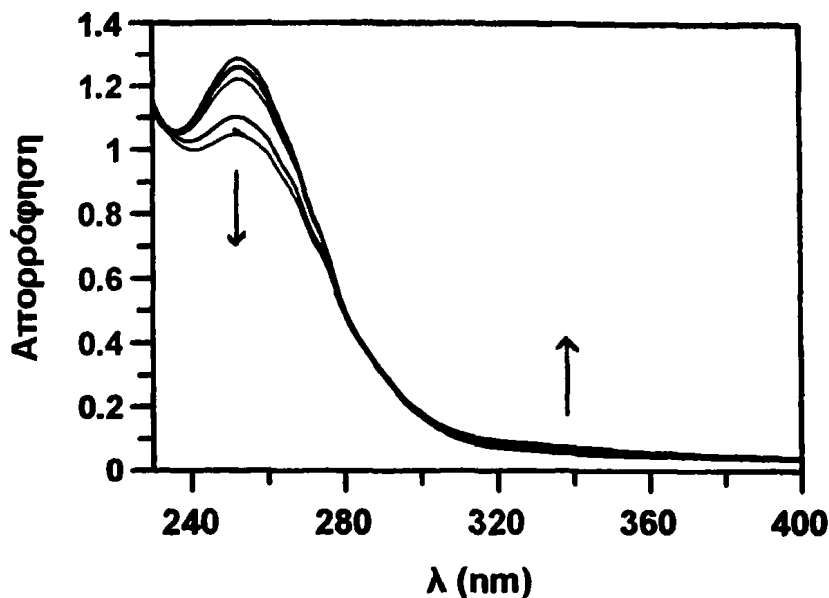
Όσο αφορά την ακτινοβόληση στα 254 nm, η συμπεριφορά είναι ακριβώς η ίδια όπως στην περίπτωση του κυκλοεξανίου. Επειδή χρησιμοποιείται το φίλτρο, οι μεταβολές στα φάσματα είναι ασήμαντες.

Όταν ακτινοβολείται διάλυμα με $\lambda > 300$ nm, δεν παρατηρείται ουσιαστική μεταβολή του φάσματος στα πρώτα είκοσι πέντε λεπτά (να σημειωθεί ότι δεν χρησιμοποιείται φίλτρο). Όταν το διάλυμα έχει φωτοβοληθεί για διάστημα σαράντα λεπτών περίπου, η απορρόφηση της μπάντας στα 250-260 nm μειώνεται δραστικά ενώ στην περιοχή 330-340 nm η απορρόφηση αυξάνεται.

V. Φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης 5 σε κυκλοεξάνιο με τη Hanau TNN 15/32

Η μεταβολή των φασμάτων φαίνεται στο Σχήμα 4.4.3. Παρατηρείται μία ελάχιστη αύξηση της απορρόφησης στα 330-340 nm και μία μείωση στη μπάντα 250-260 nm, χρησιμοποιώντας το φίλτρο. Ο συνολικός χρόνος φωτοβόλησης είναι είκοσι πέντε λεπτά (3, 5, 10 και 7).

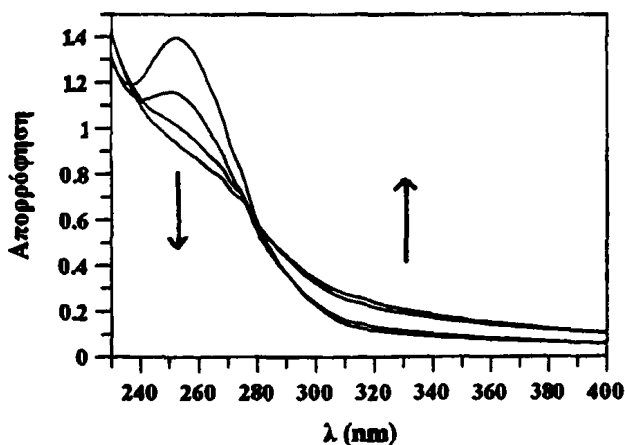




Σχήμα 4.4.3 : Μεταβολή φασμάτων απορρόφησης διαλύματος της ένωσης 5 σε κυκλοεξάνιο υπό αργό με ακτινοβολία με $\lambda = 254 \text{ nm}$.

VI. Φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης 5 σε κυκλοεξάνιο με Osram HQL 400W

Στη μπάντα 250-260 nm παρατηρείται μία δραστική μείωση, ενώ στην περιοχή 330-340 nm αύξηση της απορρόφησης (βλέπε Σχήμα 4.4.4). Σημειώνεται ότι χρησιμοποιείται το φίλτρο 18 % και ο συνολικός χρόνος φωτοβόλησης είναι οκτώ λεπτά (3, 2 και 3). Φαίνεται καθαρά ισοσβεστικό σημείο στα 280 nm περίπου.



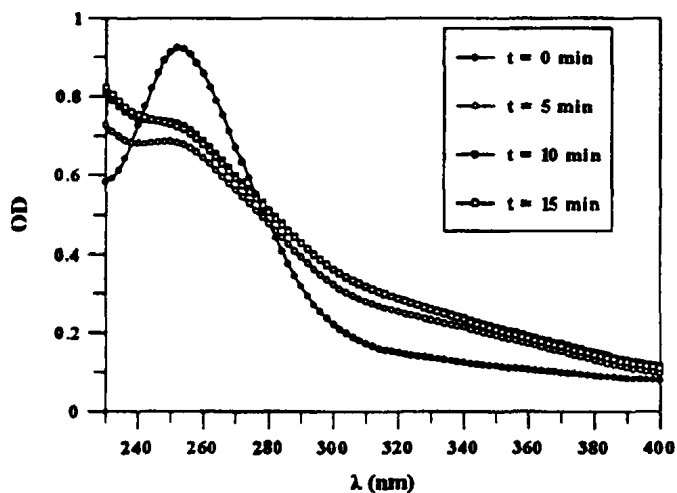
Σχήμα 4.4.4 : Μεταβολή φασμάτων απορρόφησης διαλύματος της ένωσης 5 σε κυκλοεξάνιο υπό αργό με ακτινοβολία με $\lambda > 300 \text{ nm}$.



VII. Φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης 5 σε ακετονιτρίλιο

Η φωτοβόληση στα 254 nm (με φίλτρο 18 %) δίνει ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα όπως και στο κυκλοεξάνιο. Η μόνη διαφορά είναι στο χρόνο ακτινοβόλησης (τριάντα οκτώ λεπτά).

Στο Σχήμα 4.4.5 φαίνεται η μεταβολή του φάσματος απορρόφησης, ακτινοβολώντας με $\lambda > 300$ nm. Δεν χρησιμοποιείται φίλτρο και ο συνολικός χρόνος φωτοβόλησης είναι δέκα πέντε λεπτά (5, 5 και 5). Στα πρώτα πέντε λεπτά λαμβάνουν χώρα οι πιο δραστικές αλλαγές. Η απορρόφηση στα 330-340 nm αυξάνεται, ενώ στα 250-260 nm μειώνεται. Στο δεύτερο πεντάλεπτο φωτοβόλησης παρατηρείται μία αύξηση της απορρόφησης σε όλη τη μπάντα (230-400 nm). Στο τρίτο πεντάλεπτο δεν φαίνεται καμμία περαιτέρω αλλαγή.



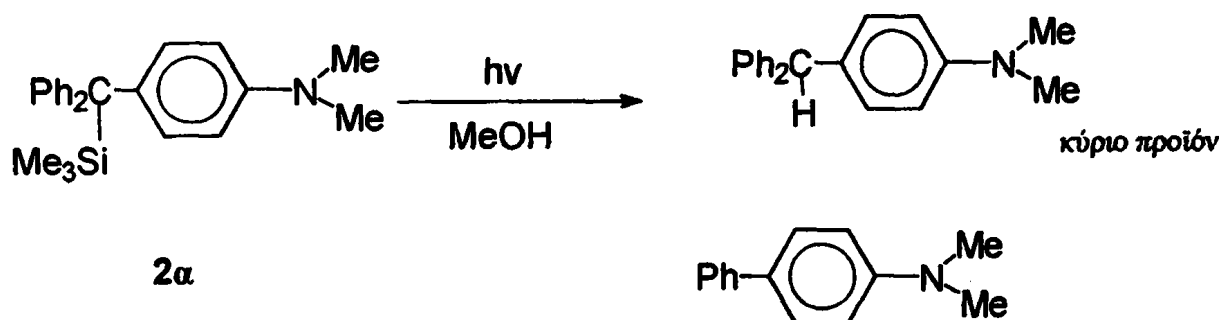
Σχήμα 4.4.5 : Μεταβολή φασμάτων απορρόφησης διαλύματος της ένωσης 5 σε MeCN υπό αργό με ακτινοβόληση με $\lambda > 300$ nm.

4.4.2 Ανάλυση προϊόντων φωτοβόλησης. Απαερωμένα διαλύματα των ενώσεων (υπό αργό) ακτινοβολούνται με διάφορες πηγές φωτός. Τα προϊόντα που παράγονται ανιχνεύονται με τη χρήση τεχνικών όπως συνδυασμό αέριας χρωματογραφίας-φάσματος μάζας (GC-MS), φασματοσκοπίας πυρηνικού συντονισμού (NMR) και φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV).

I. Διάλυμα της ένωσης 2a σε μεθανόλη φωτοβολείται με πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας laser 248 nm. Συνολικά στο διάλυμα πέφτουν 50 παλμοί. Το βασικό

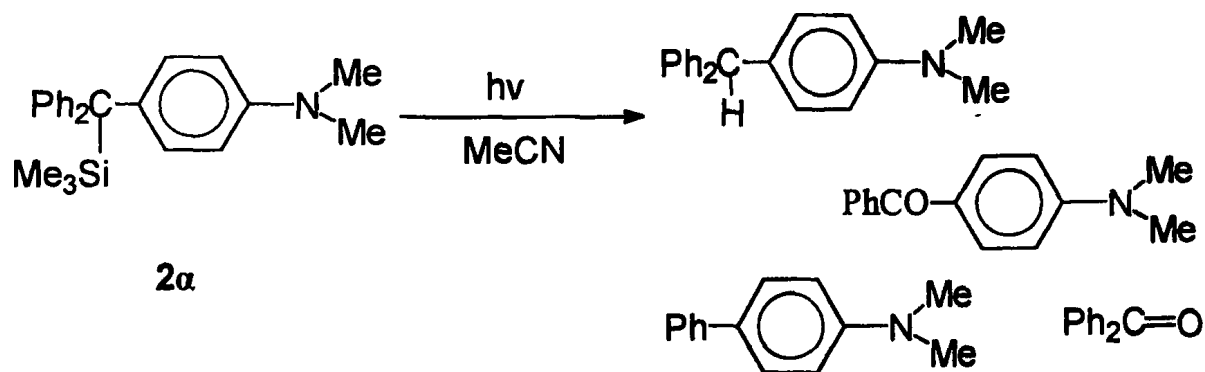


προϊόν που ανιχνεύεται είναι το αντίστοιχο τριαρυλομεθάνιο και σε μικρότερο ποσοστό η 4-φαινυλο-N,N-διμεθυλανιλίνη (βλέπε Σχήμα 4.4.6). Η ταυτοποίηση γίνεται με GC-MS.



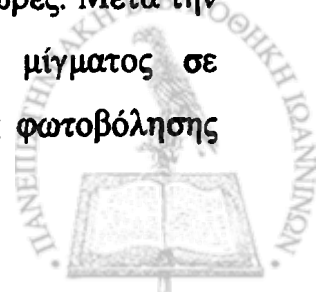
Σχήμα 4.4.6

II. Διάλυμα της ένωσης **2a** σε MeCN ακτινοβολείται με τις ίδιες συνθήκες (όπως στο I). Ομοίως, ανιχνεύονται τα δύο προϊόντα που αναφέρθηκαν παραπάνω. Επιπλέον άλλα δύο προϊόντα φωτοβόλησης είναι η βενζοφαινόνη και η 4-βενζοϋλο-N,N-διμεθυλανιλίνη (Σχήμα 4.4.7). Το τριαρυλομεθάνιο είναι το κύριο προϊόν, όπως προκύπτει από τα φάσματα GC-MS.



Σχήμα 4.4.7

III. Διάλυμα της ένωσης **2a** σε MeCN (10 mM) ακτινοβολείται με τη λάμπα Osram 400W ($\lambda > 300$ nm). Ο χρόνος φωτοβόλησης είναι τρεις (3) ώρες. Μετά την εκδίωξη του διαλύτη, λαμβάνεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μίγματος σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Η παραγωγή του βασικού προϊόντος φωτοβόλησης



αποδεικνύεται από την εμφάνιση κορυφής στα 5.40 ppm, περιοχή στην οποία απορροφούν τα βενζυλικά πρωτόνια παραγώγων των τριαρυλομεθανίων. Τα αρωματικά πρωτόνια των διαφόρων προϊόντων δεν διαφοροποιούνται.

IV. Το ίδιο διάλυμα όπως στο (III) ακτινοβολείται με λάμπα που εκπέμπει στα 254 nm. Ο συνολικός χρόνος φωτοβόλησης είναι 3.5 ώρες. Η εμφάνιση κόκκινου χρώματος στο διάλυμα παρατηρείται λίγη ώρα μετά την έναρξη της ακτινοβόλησης. Μετά το πέρας της χρονικής περιόδου, η κόκκινη χροιά του διαλύματος χάνεται μόλις το τελευταίο έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο του αέρα. Το σταθερό κόκκινο ενδιάμεσο αποδίδεται στην τριαρυλομεθυλική ρίζα 2a*, που προκύπτει από σχάση του δεσμού C-Si. Είναι γνωστό ότι οι ρίζες αυτές είναι ερυθρού χρώματος. Μετά την εκδίωξη του διαλύτη, το μίγμα της φωτοβόλησης διαλύεται σε CDCl₃ και λαμβάνεται το φάσμα ¹H-NMR. Η κορυφή στα 5.40 ppm είναι ανεπαίσθητη οπότε συμπεραίνεται ότι δεν έχουμε σημαντική παραγωγή φωτοπροϊόντος. Ένας σοβαρός λόγος είναι ότι έχουμε την ύπαρξη δευτερογενών φωτοχημικών αντιδράσεων, λόγω του υψηλού ενεργειακού περιεχομένου του μήκους κύματος απορρόφησης. Επίσης το μοριακό οξυγόνο αντιδρά με τη σταθερή ρίζα προς σχηματισμό υπεροξειδίων και στη συνέχεια σε διάφορα καρβονυλικά παράγωγα.

V. Απαρωμένο διάλυμα της ένωσης 3a (tBu-ανάλογο της 2a) σε δευτεριωμένο βενζόλιο φωτοβολείται με την Osram 400W για διάστημα 25 λεπτών της ώρας. Στο φάσμα NMR του μίγματος εμφανίζονται επιπλέον της 3a κορυφές στα 3.3, 4.5, 5.2, 5.8 και 6.3 ppm. Επίσης στην περιοχή των μεθυλικών πρωτονίων (-NMe₂, *t*-Bu) αναδεικνύονται άλλες δύο (2) κορυφές για κάθε ομάδα χωριστά. Το διάλυμα φωτοβολείται για επιπλέον 35 λεπτά. Η αναλογία των νέων απορροφήσεων αυξάνεται σε σχέση με αυτές της μητρικής ένωσης 3a.

VI. Απαρωμένο διάλυμα της ένωσης 3a σε κυκλοεξάνιο (1 mM) ακτινοβολείται με πηγή φωτός στα 254 nm για διάστημα 45 λεπτών της ώρας. Με τη χρήση της



τεχνικής GC-MS φαίνεται ότι έχουν παραχθεί δύο (2) κύρια φωτοπροϊόντα και περίπου δέκα (10) με μικρότερη αναλογία. Τα προτεινόμενα προϊόντα από τη βιβλιοθήκη του οργάνου είναι τα παρακάτω :

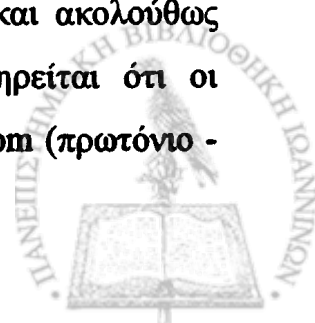
PhCO-CMe_3 (ή PhCO-CHMeEt) στα 16.7 min και

$\text{PhCH}_2\text{CH=CMe}_2$ [ή $\text{PhCMe}_2\text{CH=CH}_2$ ή PhC(i-Pr)=CH_2 ή PhCH=CMeEt] στα 13.3 min.

Ακολούθως ακτινοβολείται ίδιο διάλυμα με την Osram 400W σε $\lambda > 300$ nm. Ο χρόνος φωτοβόλησης είναι 10 λεπτά. Το φάσμα GC-MS δεν δείχνει την παραγωγή κάποιων φωτοπροϊόντων. Φαίνεται μόνο η κορυφή της ένωσης 3a σε χρόνο κατακράτησης 46.2 min.

VII. Διάλυμα της ένωσης 4 σε δευτεριωμένο βενζόλιο (9 mM) ακτινοβολείται με τη λάμπα Osram 400 W υπό ατμόσφαιρα αργού. Ο όγκος του διαλύματος είναι περίπου 0.5 ml και αυτό φωτοβολείται σε υάλινο σωληνάκι NMR. Το διάλυμα ακτινοβολείται για δύο (2) λεπτά της ώρας και ακολούθως λαμβάνεται το φάσμα πρωτονίου του μίγματος. Οι απορροφήσεις της SiMe_3 ομάδας στα -0.13 ppm και οι αντίστοιχες των αρωματικών στην περιοχή 6.38-7.75 ppm παραμένουν στο φάσμα NMR του μίγματος φωτοβόλησης, ενώ εμφανίζονται επιπλέον δύο μπάντες στην αρωματική περιοχή. Μία διπλή κορυφή εμφανίζεται στα 7.49-7.52 ppm και μία τριπλή στα 7.86-7.92 ppm. Συγκρίνοντας με την ένωση $\text{Ph}_2\text{C=N-Ph}$,^{81β} αποδίδουμε τις καινούριες μπάντες σε αρωματικά πρωτόνια της ιμίνης $\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{-CPh=N-Ph}$. Με τις ολοκληρώσεις των αρωματικών κορυφών, βρίσκουμε ότι το μίγμα περιέχει 65 % αρχική ουσία και 35 % ιμίνη.

VIII. Διάλυμα της ένωσης 5 σε δευτεριωμένο βενζόλιο (18 mM) ακτινοβολείται με τη λάμπα Osram 400 W υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Ο όγκος του διαλύματος είναι περίπου 0.5 ml και αυτό φωτοβολείται σε υάλινο σωληνάκι NMR. Αρχικά, το διάλυμα ακτινοβολείται για τριάντα πέντε (35) λεπτά της ώρας και ακολούθως λαμβάνεται το φάσμα NMR πρωτονίου του μίγματος. Παρατηρείται ότι οι απορροφήσεις στα 5.35 ppm (βενζυλικό πρωτόνιο) και στα 3.86 ppm (πρωτόνιο -



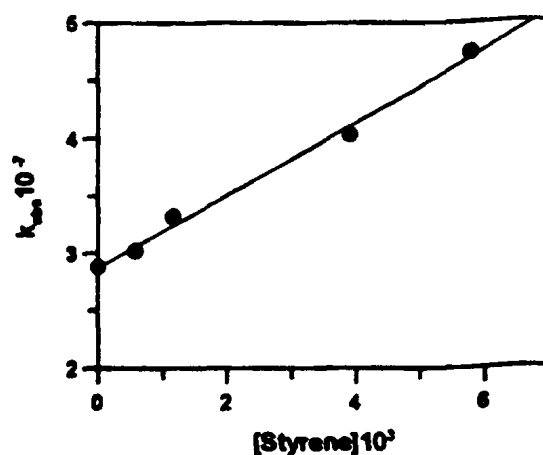
NH) έχουν εξαφανιστεί πλήρως. Αντί αυτών, εμφανίζονται δύο κορυφές στα 4.65 και 3.66 ppm και μία πλατιά στα 2.72 ppm.

Η πλατιά μπάντα είναι η απορρόφηση των πρωτονίων (-NH₂) της ανιλίνης, η κορυφή στα 3.66 ppm αποδίδεται στα βενζυλικά πρωτόνια της 4-βενζυλοβενζοφαινόνης και η αντίστοιχη στα 4.65 ppm ανήκει στα βενζυλικά πρωτόνια του 1,2-διφαινυλο-1,2-(4-βενζοϋλοφαινυλο)αιθανίου. Οι αποδόσεις των κορυφών γίνονται συγκρίνοντας με πρότυπα φάσματα NMR των παραπάνω φωτοπροϊόντων. Από τις ολοκληρώσεις των κορυφών, προκύπτει ότι μετά την 35λεπτη φωτοβόληση το μίγμα αποτελείται από 42 % PhNH₂, 35 % (PhCO-C₆H₄-CHPh)₂ και 23 % PhCO-C₆H₄-CH₂Ph. Το σωληνάκι NMR ακτινοβολείται για διάστημα είκοσι πέντε (25) λεπτών επιπλέον. Το φάσμα πρωτονίου είναι πανομοιότυπο με το προηγούμενο, δηλαδή η σύσταση του μίγματος δεν μεταβάλλεται άλλο (βλέπε Συζήτηση στην Παράγ. 3.2.3, σελ. 106).

4.5 ΠΑΛΜΙΚΗ ΦΩΤΟΛΥΣΗ LASER-ΠΑΛΜΙΚΗ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗ

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.1). Παλμική φωτόλυση της ένωσης (1)

α) Ακτινοβόληση υπό αργό. Παρασκευάζεται διάλυμα της ένωσης 1 (0.15 mM) και MMA (1.87 mM) σε MeCN, το οποίο φωτοβολείται με παλμούς laser 308 nm (διάρκειας 20 ns) υπό αργό. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται 5 μs μετά τον παλμό είναι ταυτόσημο με αυτό της (*para*-βενζοϋλοφαινυλο)διφαινυλομεθυλικής ρίζας 1° (Σχήμα 3.4.7, Παράγ. 3.4.1). Παρατηρείται ότι το φάσμα παραμένει αμετάβλητο με το χρόνο.



Σχήμα 4.5.1

β) Απόσβεση της τριπλής παρουσία μονομερών. Σε διάλυμα της ένωσης (1) σε MeCN προστίθεται διαδοχικά στυρόλιο, ώστε να υπολογιστεί η σταθερά ταχύτητας απόσβεσης της τριπλής κατάστασης. Το Σχήμα 4.5.1 δείχνει την καμπύλη της παρατηρούμενης ταχύτητας μείωσης της τριπλής (k_{obs}) σε σχέση με τη συγκέντρωση του στυρολίου. Η καμπύλη είναι ευθεία σύμφωνα με την απλή σχέση $k_{obs} = k_0 + k_q [M]$, όπου k_q και k_0 είναι οι σταθερές ταχύτητας για την απόσβεση της τριπλής από το μονομερές και η ταχύτητα μείωσης της τριπλής απουσία του μονομερούς, αντίστοιχα. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ότι $k_q = 3.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Κάνοντας το ίδιο πείραμα με μεθακρυλικό μεθυλεστέρα, η ταχύτητα μείωσης της τριπλής βρέθηκε να είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του MMA (βλέπε Παράγ. 3.4.1).

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.2). Παλμική φωτόλυση της ένωσης 2a

α) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 248 nm σε MeCN. Διάλυμα της ένωσης 2a (0.1 mM) σε MeCN φωτοβολείται με παλμούς laser 248 nm. Έτσι παράγεται το φάσμα που φαίνεται στο Σχήμα 3.2.2 (Παράγ. 3.2.1). Περίπου 70 ns μετά τον παλμό laser εμφανίζεται μια πλατιά και έντονη μπάντα απορρόφησης, που επεκτείνεται στην περιοχή 350-800 nm και έχει μέγιστο στα 530 nm περίπου. Επίσης εντοπίζεται μια δεύτερη μπάντα περίπου στα 300 nm. Καθώς οι μπάντες μειώνονται, ένα νέο ενδιάμεσο σχηματίζεται με μέγιστα στα 340 και 407 nm.

β) Ακτινοβολήση σε O₂ με laser 248 nm σε MeCN. Παρασκευάζεται διάλυμα της ένωσης 2a (0.1 mM) σε MeCN και εισέρχεται οξυγόνο σε αυτό μέχρι κορεσμού ($[O_2] = 8.2 \text{ mM}$). Εμφανίζεται ένα φάσμα απορρόφησης διαφορετικό (Σχήμα 3.2.3, Παράγ. 3.2.1). Αποτελείται από δύο μπάντες, η πρώτη στα 307 nm και μία δεύτερη πλατιά μπάντα στην περιοχή 400-800 nm. Η τελευταία έχει μέγιστο στα 640 nm περίπου ενώ φαίνεται κι ένας ώμος σχεδόν στα 450 nm.



Επίσης καταγράφεται ένα ασθενές αρνητικό σήμα στην περιοχή 310-380 nm ($\lambda_{\max} = 350$ nm) μέσα στα πρώτα 25 ns μετά τον παλμό.

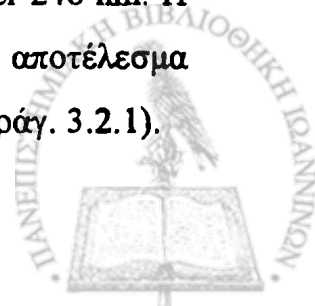
γ) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 308 nm σε MeCN. Εξετάζεται η φωτοχημική συμπεριφορά της ένωσης 2α χρησιμοποιώντας εκπομπή laser μήκους κύματος 308 nm. Διάλυμα της ένωσης (0.55 mM) σε MeCN φωτοβολείται υπό αργό. Το Σχήμα 3.2.4α (Παράγ. 3.2.1) δείχνει τα φάσματα που καταγράφηκαν 30, 150 και 700 ns μετά τον παλμό και προφανώς είναι ίδια με αυτά που παρήχθησαν από το laser 248 nm.

Η πλατιά μπάνα επεκτείνεται από τα 400-800 nm με μέγιστο τα 515 nm περίπου. Καθώς μειώνεται η απορρόφησή της, ταυτόχρονα σχηματίζονται δύο καινούργιες κορυφές με μέγιστα στα 345 και 408 nm.

δ) Ακτινοβολήση σε O₂ με laser 308 nm σε MeCN. Το φάσμα που καταγράφεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (Σχήμα 3.2.4β, Παράγ. 3.2.1) αποτελείται από μια πλατιά μπάνα με όρια τα 400 έως τα 800 nm, έχοντας μέγιστο στα 640 nm περίπου. Αυτό το ενδιάμεσο παράγεται με διφωτονική διαδικασία (ένθετο).

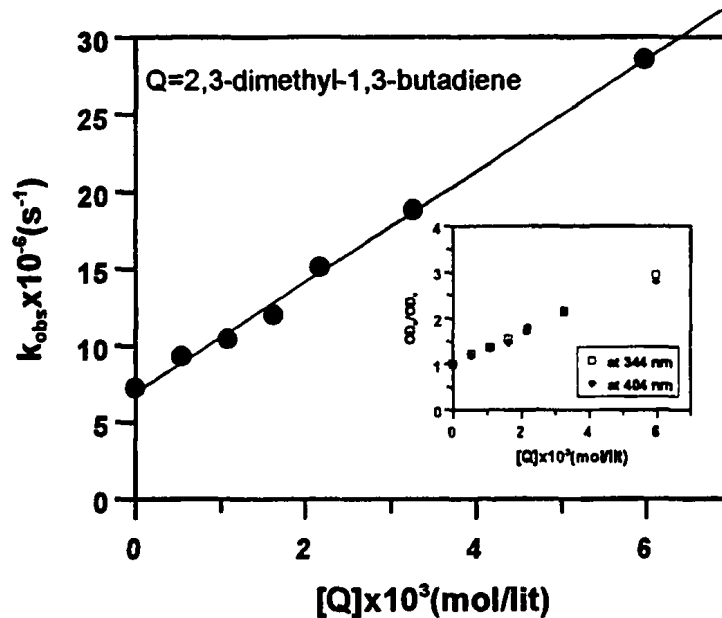
ε) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 248 nm σε εξάνιο. Το Σχήμα 3.2.6 (Παράγ. 3.2.1) δείχνει τα φάσματα απορρόφησης που καταγράφονται ύστερα από φωτοβολήση διαλύματος της ουσίας (0.076 mM) σε εξάνιο με το laser 248 nm, σε διάφορα χρονικά παράθυρα. Το ενδιάμεσο που μετρείται 30 ns μετά τον παλμό χαρακτηρίζεται από μία πλατιά μπάνα στην περιοχή 420-560 nm με μέγιστο στα 515 nm και από δύο κορυφές στα 343 και 403 nm. Η μείωση της πλατιάς μπάνας συνοδεύεται από μία αύξηση της απορρόφησης στα 343 και 403 nm.

στ) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 308 nm σε εξάνιο. Τα φάσματα που καταγράφηκαν από τη φωτοβολήση διαλύματος της ουσίας (0.2 mM) σε εξάνιο με το laser 308 nm είναι εντελώς όμοια με αυτά που πάρθηκαν με το laser 248 nm. Η πλατιά μπάνα έχει μέγιστο στα 510 nm και η μείωση αυτής έχει ως αποτέλεσμα την ανάδειξη των δύο κορυφών στα 342 και 402 nm (Σχήμα 3.2.7, Παράγ. 3.2.1).



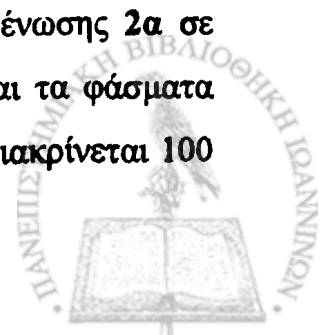
ζ) Απόσβεση της τριπλής παρουσία μονομερών. Η εμπλοκή της τριπλής κατάστασης επιβεβαιώνεται με πειράματα απόσβεσης, χρησιμοποιώντας τυπικά μονομερή, όπως 2,3-διμεθυλοβουτα-1,3-διένιο, μεθακρυλικό μεθυλεστέρα και στυρόλιο. Γίνεται χρήση του laser 308 nm για τη φωτοβόληση διαλυμάτων της ουσίας και του μονομερούς σε κυκλοεξάνιο. Παρακολουθείται η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης της τριπλής στα 490 nm σε σχέση με τη συγκέντρωση του αποσβέστη (Σχήμα 4.5.2).

Ισχύει και εδώ η απλή σχέση $k_{\text{obs}} = k_0 + k_q [M]$ (βλέπε Πείραμα 4.5.1β). Οι τιμές k_q που υπολογίστηκαν είναι $3.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ για το 2,3-διμεθυλοβουτα-1,3-διένιο, $4.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ για το στυρόλιο και $1.97 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ για το μεθακρ. μεθυλεστέρα. Επίσης ο σχηματισμός της ρίζας σε λ_{max} 344 και 404 nm ακολουθεί μία παρόμοια σχέση Stern-Volmer, όπως φαίνεται στο ένθετο του Σχήματος 4.5.2.



Σχήμα 4.5.2 : Αποδιέγερση της τριπλής κατάστασης της 2α στα 490 nm από το 2,3-διμεθυλοβουτα-1,3-διένιο σε κυκλοεξάνιο. Ένθετο : Γράφημα Stern-Volmer για την παραγωγή της ρίζας στα 344 και 404 nm.

η) Διερεύνηση φωτοχημείας σε κλίμακα ps. Διάλυμα της ένωσης 2α σε κυκλοεξάνιο διεγείρεται με παλμό laser 266 nm. Έτσι λαμβάνονται τα φάσματα που φαίνονται στο Σχήμα 3.2.8 (Παράγ. 3.2.1). Το ενδιάμεσο που διακρίνεται 100



ps μετά τον παλμό χαρακτηρίζεται από μία πλατιά μπάντα στην περιοχή 400-750 nm με μέγιστο στα 720 nm κι έναν ώμο στα 510 nm περίπου. Η μπάντα απορρόφησης στα 720 nm μειώνεται εκθετικά και αυτό που παρατηρείται περίπου 4 ns μετά τον παλμό είναι μία διαφορετική απορρόφηση με μέγιστο στα 510 nm, η οποία παραμένει σταθερή για παραπάνω από 8 ns.

θ) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 248 nm σε 2-PrOH/H₂O (1:1). Το συγκεκριμένο μίγμα διαλυτών χρησιμοποιείται για την εξερεύνηση της φωτοχημείας του υποστρώματος. Διάλυμα της ένωσης (0.07 mM) ακτινοβολείται με παλμούς 248 nm. Το φάσμα απορρόφησης που προκύπτει 80 ns μετά τον παλμό αποτελείται από μία πλατιά μπάντα στην περιοχή 400-800 nm με μέγιστο στα 660 nm περίπου. Με την πάροδο του χρόνου η πλατιά μπάντα μειώνεται, οπότε παρατηρείται ο σχηματισμός δύο κορυφών με μέγιστα στα 341 και 404 nm (βλέπε Σχήμα 3.2.9, Παράγ. 3.2.1).

ι) Ακτινοβολήση σε O₂ με laser 248 nm σε 2-PrOH/H₂O (1:1). Διάλυμα της ίδιας συγκέντρωσης φωτοβολείται, αφού έχει κορεστεί με οξυγόνο. Η τιμή της απορρόφησης της πλατιάς μπάντας (Σχήμα 3.2.10, Παράγ. 3.2.1) είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στο φάσμα υπό αργό. Το μέγιστο είναι στα 660 nm, ενώ παρατηρείται και μία δεύτερη κορυφή με μέγιστο στα 300 nm περίπου.

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.3). Παλμική ραδιόλυση της ένωσης 2a

α) Ραδιόλυση υπό αργό σε n-BuCl. Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 2a (1.6 mM) βομβαρδίζεται από δέσμη ηλεκτρονίων, τα οποία εξέρχονται από ένα επιταχυντή *Van der Graaf*. Το φάσμα απορρόφησης του ενδιάμεσου που καταγράφεται έχει ένα μέγιστο στα 405 nm περίπου και επιπλέον μία πλατιά περιοχή από τα 450 έως τα 800 nm με μέγιστο στα 640 nm. Το χρονικό παράθυρο λήψης του φάσματος είναι 12.6 μs μετά τον παλμό (βλέπε Σχήμα 3.2.5, Παράγ. 3.2.1).



β) Ραδιόλυση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου σε n-BuCl. Διάλυμα της αυτής συγκέντρωσης βομβαρδίζεται από δέσμη ηλεκτρονίων, αφού πρωτίστως έχει κορεστεί με οξυγόνο. Το φάσμα που προκύπτει 12.6 μs μετά τον παλμό έχει την ίδια πλατιά μπάντα με μέγιστο στα 640 nm κι ένα ώμο στα 450 nm. Η μόνη διαφορά με το αντίστοιχο φάσμα υπό αργό είναι η μη ύπαρξη της κορυφής στα 405 nm (Σχήμα 3.2.5).

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.4). Παλμική φωτόλυση των ενώσεων 2β-ε

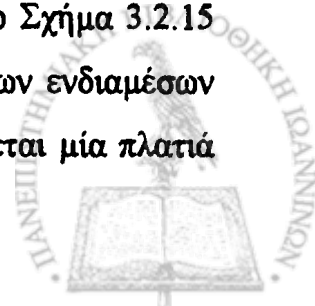
α) Ακτινοβόληση υπό αργό με laser 248 nm σε MeCN. Με τη φωτόλυση των ενώσεων 2β-ε παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά, όπως και με την περίπτωση της 2α. Αρχικά φαίνεται μία πλατιά μπάντα από τα 350-800 nm. Όταν αυτή η μπάντα μειώνεται, σχηματίζεται κάποιο ενδιάμεσο με δύο μέγιστα στην περιοχή 330-410 nm. Στο Παράρτημα Α παραθέτονται τα φάσματα παλμικής φωτόλυσης των ανιλινοπαραγώγων.

β) Ακτινοβόληση σε O₂ με laser 248 nm σε MeCN. Παρατηρείται η ίδια ακριβώς συμπεριφορά με αυτήν της ένωσης 2α. Τα φάσματα έχουν ανάλογη υφή και οι μπάντες φθίνουν με παρόμοιες τιμές κινητικών (Παράρτημα Α).

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.5). Παλμική φωτόλυση της ένωσης 3α

α) Ακτινοβόληση υπό αργό με laser 248 nm σε MeCN. Το εξεταζόμενο διάλυμα (0.126 mM) φωτοβολείται με παλμούς μονοχρωματικής ακτινοβολίας 248 nm. Σε χρονική κλίμακα 80 ns μετά τον παλμό καταγράφεται ένα φάσμα που εκτείνεται από τα 300 έως τα 700 nm. Αποτελείται από μία πλατιά μπάντα με μέγιστο στα 480 nm περίπου και μία δεύτερη στα 300 nm. Αυτό που παρατηρείται 1.1 μs μετά τον παλμό είναι μία μπάντα με μέγιστα στα 340 και 400 nm (Σχήμα 3.2.13, Παράγ. 3.2.2).

β) Ακτινοβόληση υπό αργό με laser 308 nm σε MeCN. Στο Σχήμα 3.2.15 (βλέπε Παράγ. 3.2.2) καταγράφονται τα φάσματα απορρόφησης των ενδιάμεσων σε διάφορα χρονικά παράθυρα. Μόλις 50 ns μετά τον παλμό φαίνεται μία πλατιά



μπάντα από τα 400 έως τα 800 nm, ενώ παρατηρείται και μία αρνητική κορυφή στην περιοχή 300-400 nm. Μετά από 8 μs περίπου παραμένει κάποιο φάσμα που εκτείνεται από τα 300 έως τα 550 nm.

γ) Ακτινοβολήση σε O₂ με laser 308 nm σε MeCN. Διάλυμα της ένωσης 3a (0.2 mM) φωτοβολείται με παλμούς laser μήκους κύματος 308 nm, αφού έχει κορεστεί με οξυγόνο. Το φάσμα απορρόφησης που προκύπτει είναι ελαφρώς διαφορετικό από το αντίστοιχο υπό αργό (Σχήμα 3.2.16, Παράγ. 3.2.2). Μόλις 50 ns μετά τον παλμό φαίνονται δύο μπάντες με μέγιστα στα 300 και 500 nm αντίστοιχα. Η δεύτερη μπάντα δεν εκτείνεται έως τα 800 nm, παρά μέχρι τα 600 nm. Ομοίως, παρατηρείται και μία αρνητική μπάντα στην περιοχή 330-400 nm.

δ) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 248 nm σε κυκλοεξάνιο. Απαιρωμένο διάλυμα της ένωσης 3a (0.1 mM) φωτολύεται με μονοχρωματική ακτινοβολία 248 nm. Στα 60 ns μετά τον παλμό παρατηρείται μία μπάντα από τα 300 έως τα 550 nm με μέγιστο στα 480 nm περίπου. Καθώς μειώνεται αυτή η μπάντα, κάποιο άλλο ενδιάμεσο παράγεται. Σε χρονικό παράθυρο 7.5 μs το φάσμα αποτελείται από μία κορυφή στα 340 nm κι ένα ώμο στα 400 nm περίπου (βλέπε Σχήμα 3.2.18, Παράγ. 3.2.2).

ε) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 248 nm σε 2-PrOH/H₂O (1:1). Στο Σχήμα 3.2.19 (βλέπε Παράγ. 3.2.2) φαίνονται τα φάσματα παλμικής φωτόλυσης σε διάφορα χρονικά παράθυρα. Ουσιαστικά είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα σε MeCN, με τη διαφορά ότι παρατηρείται μία επιπλέον μπάντα πάνω από τα 600 nm με μέγιστο στα 690 nm περίπου.

στ) Ακτινοβολήση σε O₂ με laser 248 nm σε 2-PrOH/H₂O (1:1). Κορεσμένο σε οξυγόνο διάλυμα της ένωσης 3a (0.1 mM) φωτολύεται και προκύπτουν τα φάσματα, που φαίνονται στο Σχήμα 3.2.20 (Παράγ. 3.2.2). Η μπάντα με μέγιστο στα 690 nm έχει εξαφανιστεί σχεδόν πλήρως από το πρώτο κιόλας χρονικό παράθυρο (50 ns). Οι μπάντες που φαίνονται, έχουν μέγιστα στα 290 και 500 nm



περίπου. Στα 28 μs μετά τον παλμό οι παραπάνω κορυφές έχουν σχεδόν εξαφανιστεί.

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.6). Παλμική ραδιόλυση της ένωσης 3a

α) Ραδιόλυση υπό αργό σε n-BuCl. Διάλυμα της ένωσης 3a σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού (2.5 mM) βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων. Το παροδικό ενδιάμεσο που σχηματίζεται έχει φάσμα απορρόφησης με μέγιστο στα 500 nm περίπου. Στο Σχήμα 3.2.17 (Παράγ. 3.2.2) φαίνεται το ακριβές φάσμα σε χρονικό παράθυρο 6 μs μετά τον παλμό.

β) Ραδιόλυση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου σε n-BuCl. Διάλυμα της ίδιας συγκέντρωσης δέχεται δέσμη ηλεκτρονίων, αφού έχει γίνει σε αυτό bubbling με οξυγόνο. Το φάσμα που προκύπτει είναι πανομοιότυπο με το αντίστοιχο του διαλύματος υπό αργό (Σχήμα 3.2.17, Παράγ. 3.2.2) και καταγράφεται περίπου 6 μs μετά τον παλμό.

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.7). Παλμική φωτόλυση των ενώσεων 3β-δ

α) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 248 nm σε MeCN. Με τη φωτόλυση των ενώσεων 3β-δ παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά, όπως και με την περίπτωση της 3a. Αρχικά φαίνεται μία πλατιά μπάντα από τα 300-700 nm. Όταν αυτή η μπάντα μειώνεται, παραμένει κάποιο ενδιάμεσο. Στο Παράρτημα Β παραθέτονται τα φάσματα παλμικής φωτόλυσης των ανιλινοπαραγώγων.

β) Ακτινοβολήση σε O₂ με laser 248 nm σε MeCN. Παρατηρείται η ίδια ακριβώς συμπεριφορά με αυτήν της ένωσης 3a. Τα φάσματα έχουν ανάλογη υφή και οι μπάντες φθίνουν με παρόμοιες τιμές κινητικών (Παράρτημα Β).

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.8). Παλμική φωτόλυση της ένωσης 4

α) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 248 nm σε MeCN. Διάλυμα της ένωσης 4 σε MeCN (0.07 mM) φωτοβολείται με παλμό laser 248 nm. Αυτό που προκύπτει



λίγα ns μετά τον παλμό είναι ένα φάσμα με μέγιστα στα 352 και 640 nm κι ένα ώμο στα 400 nm (Σχήμα 3.2.23, Παράγ. 3.2.3).

β) Ακτινοβολήση σε O₂ με laser 248 nm σε MeCN. Τα φάσματα που λαμβάνονται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου είναι παρόμοια όπως παραπάνω, με τη διαφορά ότι τα ενδιάμεσα φθίνουν μέσα στα πρώτα 400 ns περίπου μετά τον παλμό (Σχήμα 3.2.24, Παράγ. 3.2.3).

γ) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 308 nm σε MeCN. Τα φάσματα είναι ακριβώς τα ίδια με αυτά που προκύπτουν από τη φωτοβολήση με το laser 248 nm (Σχήμα 3.2.25, Παράγ. 3.2.3).

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.9). Παλμική φωτόλυση της ένωσης 5

α) Ακτινοβολήση υπό άζωτο με laser 355 nm σε MeCN. Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 5 σε MeCN φωτοβολείται με laser που εκπέμπει στα 355 nm. Το φάσμα απορρόφησης 160 ns μετά τον παλμό αποτελείται από δύο μπάντες (Σχήμα 3.2.29, Παράγ. 3.2.3). Η πρώτη εκτείνεται στην περιοχή 300-500 nm με μέγιστο στα 450 nm, ενώ η δεύτερη από τα 500 έως τα 800 nm με μέγιστο τα 750 nm. Περίπου 2 μs μετά τον παλμό παρατηρείται ότι το ενδιάμεσο με μέγιστα στα 450 και 750 nm εξαφανίζεται τελείως. Παραμένει όμως μία μπάντα με μέγιστο στα 360 nm κι ένα ώμο στα 410 nm.

β) Υπό άζωτο παρουσία χλωρανίλης με laser 355 nm σε MeCN. Διάλυμα χλωρανίλης σε MeCN ετοιμάζεται με $OD_{355} = 1.16$ και έπειτα προστίθεται ποσότητα από την ένωση 5 ώστε το συνολικό $OD_{355} = 1.34$. Αυτό που φαίνεται 80 ns μετά τον παλμό είναι μία μπάντα από τα 400 έως τα 700 nm με plateau στα 450-550 nm. Περίπου 900 ns μετά τον παλμό, φαίνεται ότι κάποιο ενδιάμεσο εξαφανίζεται ενώ κάτι άλλο παράγεται με μέγιστο στα 450 nm (Σχήμα 3.2.30, Παράγ. 3.2.3). Στην περιοχή του φάσματος 300-400 nm, η μεταβολή της απορρόφησης επηρεάζεται πάρα πολύ από τη μεγάλη τιμή του OD του αρχικού διαλύματος.



γ) Ακτινοβόληση υπό άζωτο με laser 355 nm σε i-PrOH. Χρησιμοποιήθηκε η ισοπροπανόλη γιατί είναι πολύ καλός δότης ατόμου υδρογόνου. Το φάσμα απορρόφησης, που παράγεται 20 ns μετά τον παλμό, εκτείνεται σε όλο το πλάτος και έχει μέγιστα στα 350, 440 και 680 nm (Σχήμα 3.2.31, Παράγ. 3.2.3). Περίπου 200 ns μετά τον παλμό, η μπάντα με μέγιστα στα 440 και 680 nm έχει σχεδόν εξαφανιστεί ενώ στην περιοχή 340-360 nm κάποιο ενδιάμεσο έχει αναπτυχθεί. Η απορρόφηση του τελευταίου μειώνεται τελείως μετά από 2 μs περίπου.

δ) Ακτινοβόληση υπό αργό με laser 248 nm σε MeCN. Διάλυμα της ένωσης 5 σε MeCN (0.056 mM) φωτοβολείται με παλμούς laser 248 nm. Περίπου 50 ns μετά τον παλμό παρατηρείται ένα φάσμα με μέγιστα στα 280, 335, 440 και 750 nm. Τελικά στα 7.5 μs μετά τον παλμό, το ενδιάμεσο που παραμένει έχει ένα μέγιστο στα 360 nm κι ένα ώμο στα 410 nm (Σχήμα 3.2.26, Παράγ. 3.2.3).

ε) Ακτινοβόληση σε O₂ με laser 248 nm σε MeCN. Η φωτοβόληση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου δίνει ένα διαφορετικό φάσμα. Η μέγιστη απορρόφηση είναι πλέον τέσσερις (4) φορές μικρότερη, σε σύγκριση με αυτή του διαλύματος υπό αργό (βλέπε Σχήμα 3.2.28, Παράγ. 3.2.3). Μόλις 20 ns μετά τον παλμό δεν παρατηρείται καμμία κορυφή στην περιοχή 500-800 nm. Απλά υπάρχουν τρία μέγιστα στα 285, 345 και 430 nm.

στ) Απόσβεση της τριπλής με φεροκένιο. Η εμπλοκή της τριπλής κατάστασης στη φωτοχημεία της ένωσης 5 αποδεικνύεται με τη χρήση μορίου-αποσβέστη (φεροκενίου). Χρησιμοποιείται το laser 248 nm και ο διαλύτης είναι MeCN.

Συγκέντρωση αποσβέστη (mM)	Κινητικά $\times 10^{-6} (s^{-1})$
0.000	1.13
0.052	1.73
0.105	2.36



0.500	5.37
1.025	9.06

Πίνακας 4.2

Προστίθενται διαδοχικά ποσότητες φεροκενίου και μετράται κάθε φορά η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 330 nm (Πίνακας 4.2). Από τον γνωστό πλέον τύπο υπολογίζεται η σταθερά απόσβεσης k_p η οποία είναι ίση με $7.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

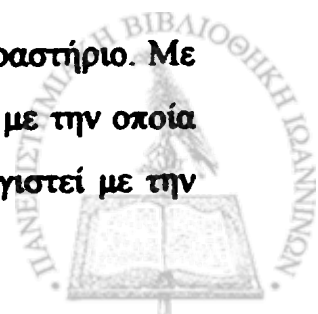
ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.10). Παλμική φωτόλυση της ένωσης 6

α) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 355 nm σε MeCN. Απαερωμένο διάλυμα του μικτού συστήματος φωτοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία 355 nm. Σε χρονική κλίμακα 80 ns μετά τον παλμό καταγράφεται ένα φάσμα απορρόφησης με μέγιστα στα 340, 510 και 730 nm. Στα επόμενα χρονικά παράθυρα παρατηρείται ότι η μπάντα στα 730 nm φθίνει ταχέως, ενώ οι υπόλοιπες μειώνονται με μικρότερη ταχύτητα. Περίπου 5 μs μετά τον παλμό φαίνεται ότι παραμένει κάποιο ενδιάμεσο με μέγιστο στα 450 nm κι ένα ώμο στα 500 nm (βλέπε Σχήμα 3.2.34, Παράγ. 3.2.4).

β) Ακτινοβολήση υπό αργό με laser 355 nm σε i-PrOH. Τα φάσματα που προκύπτουν με αυτό το διαλύτη φαίνονται στο Σχήμα 3.2.35 (Παράγ. 3.2.4). Στο πρώτο χρονικό παράθυρο παρατηρούνται δύο μέγιστα στα 350 και 680 nm, ενώ υπάρχει κι ένας ώμος στα 500 nm περίπου. Στα 3 μs μετά τον παλμό, η μπάντα στα 680 nm έχει σχεδόν εξαφανιστεί, ενώ υπάρχει απορρόφηση στην περιοχή 300-600 nm.

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.5.11). Υπολογισμοί φωτονικότητας

Σε μία φωτοχημική αντίδραση το φως θεωρείται ως ένα αντιδραστήριο. Με αυτή την έννοια αποκτά ενδιαφέρον ο προσδιορισμός της αναλογίας με την οποία συμμετέχει στην αντίδραση. Η στοιχειομετρία του μπορεί να υπολογιστεί με την



προσαρμογή της κλασικής μεθοδολογίας: τη θέση της μεταβολής της συγκέντρωσης του χημικού αντιδραστηρίου μπορεί να πάρει η μεταβολή της έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας. Αν η γραφική παράσταση της ΔOD (μεταβολής της οπτικής πυκνότητας) των προϊόντων, καθώς αλλάζει η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας, είναι ευθεία τότε συμπεραίνουμε πως ένα φωτόνιο συμμετέχει στη στοιχειώδη φωτοχημική αντίδραση ($\Delta OD = \alpha + \beta[Dosis]$). Ανάλογα, αν δύο φωτόνια συμμετέχουν στη στοιχειώδη φωτοχημική αντίδραση, θα προκύπτει ευθεία από την παράσταση της ΔOD έναντι του τετραγώνου της έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας ($[\Delta OD] = a[Dosis]^2$).

I) Διάλυμα της ένωσης 2a σε MeCN (0.55 mM) φωτοβολείται υπό αργό με πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας 308 nm. Γίνεται η γραφική παράσταση της $\Delta OD = f(Dosis)$ για δύο μήκη κύματος, τα 408 και 510 nm.

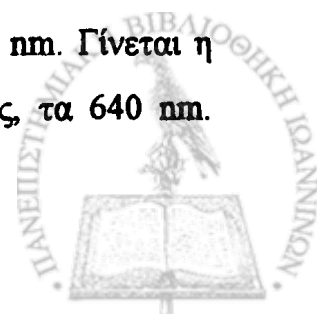
Dosis (mJ)	ΔOD (408 nm)	ΔOD (510 nm)
0.0	0.00	0.00
17.2	0.77	0.87
20.9	0.90	1.05
25.1	1.04	1.21
29.4	1.23	1.49
34.6	1.45	1.70
44.2	-	2.08

Οι γραφικές παραστάσεις είναι ευθείες και οι πρωτοβάθμιες εξισώσεις που τις χαρακτηρίζουν, είναι :

$$\Delta OD = 0.019 + 0.041[Dosis] \text{ (408 nm)}$$

$$\Delta OD = 0.036 + 0.047[Dosis] \text{ (510 nm)}$$

II) Διάλυμα της ένωσης 2a σε MeCN (0.55 mM) φωτοβολείται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας 308 nm. Γίνεται η γραφική παράσταση της $\Delta OD = f(Dosis)$ για ένα μήκος κύματος, τα 640 nm.



Προκύπτει ότι η γραφική παράσταση έχει παραβολική μορφή. Η εξίσωση που ισχύει σε αυτή την περίπτωση είναι :

$$[\Delta OD] = a[Dosis]^x$$

Λογαριθμίζοντας κατά μέλη την παραπάνω εξίσωση, παίρνουμε :

$$\log[\Delta OD] = \log a + x \log[Dosis]$$

όπου x είναι η φωτονικότητα για την παραγωγή του συγκεκριμένου ενδιάμεσου.

$\log(Dosis)$	$\log(\Delta OD)$
1.435	-2.366
1.522	-2.297
1.601	-2.173
1.669	-2.074
1.740	-1.950

Η καμπύλη της γραφικής παράστασης $\log \Delta OD = f(\log Dosis)$ είναι μία ευθεία, της οποίας η πρωτοβάθμια εξίσωση έχει ως εξής :

$$\log \Delta OD = -4.3796 + 1.3855[\log Dosis] \quad (640 \text{ nm})$$

III) Διάλυμα της ένωσης 2a σε εξάνιο (0.07 mM) φωτοβολείται υπό αργό με πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας 248 nm. Γίνεται η γραφική παράσταση της $\Delta OD = f(Dosis)$ για ένα μήκος κύματος, τα 515 nm.

Dosis (mJ)	ΔOD (515 nm)
0.0	0.00
3.5	0.17
5.3	0.27
7.9	0.49
12.9	0.73
26.1	1.38



Η γραφική παράσταση είναι ευθεία και η πρωτοβάθμια εξίσωση που την χαρακτηρίζει, είναι :

$$\Delta OD = 0.013 + 0.053[Dosis] (515 \text{ nm})$$

IV) Διάλυμα της ένωσης 2a σε 2-PrOH/H₂O (1 : 1) φωτοβολείται υπό αργό με πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας 248 nm. Γίνεται η γραφική παράσταση της $\Delta OD = f(Dosis)$ για ένα μήκος κύματος, τα 341 nm.

Dosis (mJ)	ΔOD (341 nm)
0.0	0.00
0.6	0.10
0.9	0.18
1.4	0.28
2.3	0.36
3.6	0.62
6.7	1.01
7.5	1.12

Η γραφική παράσταση είναι ευθεία και η πρωτοβάθμια εξίσωση που την χαρακτηρίζει, είναι :

$$\Delta OD = 0.036 + 0.146[Dosis] (341 \text{ nm})$$

V) Διάλυμα της ένωσης 3a σε MeCN (0.12 mM) φωτοβολείται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας 248 nm. Γίνεται η γραφική παράσταση της $\Delta OD = f(Dosis)$ για ένα μήκος κύματος, τα 510 nm.

Dosis (mJ)	ΔOD (510 nm)
0.0	0.00
9.5	0.01
11.0	0.016
14.4	0.02
26.1	0.04



50.7	0.07
76.3	0.14
136.6	0.24

Η γραφική παράσταση είναι ευθεία και η πρωτοβάθμια εξίσωση που την χαρακτηρίζει, είναι :

$$\Delta OD = -0.0055 + 0.0018[Dosis] \text{ (510 nm)}$$

VI) Διάλυμα της ένωσης 3a σε MeCN (0.24 mM) φωτοβολείται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας 308 nm. Γίνεται η γραφική παράσταση της $\Delta OD = f(Dosis)$ για ένα μήκος κύματος, τα 505 nm. Από τις τιμές του Πίνακα που ακολουθεί, προκύπτει ότι η γραφική παράσταση έχει παραβολική μορφή. Η εξίσωση που ισχύει σε αυτή την περίπτωση είναι :

$$[\Delta OD] = a[Dosis]^x$$

Λογαριθμίζοντας κατά μέλη την παραπάνω εξίσωση, παίρνουμε :

$$\log[\Delta OD] = \log a + x \log[Dosis]$$

όπου x είναι η φωτονικότητα για την παραγωγή του συγκεκριμένου ενδιαμέσου.

Dosis (mJ)	log(Dosis)	ΔOD (505 nm)	log(ΔOD)
0.0	-	0.000	-
3.3	0.516	0.038	-1.420
4.0	0.601	0.057	-1.240
4.8	0.681	0.098	-1.009
5.6	0.749	0.122	-0.913
7.1	0.854	0.184	-0.735
11.4	1.055	0.334	-0.476
16.2	1.209	0.598	-0.223
18.7	1.271	0.740	-0.130
24.3	1.385	1.020	0.0006



31.5	1.499	1.450	0.161
45.0	1.653	2.250	0.352

Κάνοντας τη γραφική παράσταση $\log\Delta OD = f(\log Dosis)$ προκύπτει ευθεία, της οποίας η εξίσωση είναι της μορφής

$$\log\Delta OD = -2.0977 + 1.5200 [\log Dosis] \text{ (505 nm)}$$

Παρατηρείται λοιπόν ότι η διαδικασία παραγωγής του ενδιάμεσου δεν είναι ούτε μονοφωτονική ούτε διφωτονική, αλλά κάτι ανάμεσα από αυτά τα δύο.

VII) Διάλυμα της ένωσης 3a σε 2-PrOH/H₂O (1 : 1) φωτοβολείται υπό αργό με πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας 248 nm. Γίνεται η γραφική παράσταση της $\Delta OD = f(Dosis)$ για ένα μήκος κύματος, τα 690 nm. Ομοίως με το προηγούμενο πείραμα, το γράφημα της συνάρτησης έχει παραβολική μορφή. Για αυτό το λόγο κάνουμε τη γραφική παράσταση log-log μεταξύ των παραμέτρων. Στον Πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται οι τιμές αυτών.

Dosis (mJ)	log(Dosis)	ΔOD (690 nm)	log(ΔOD)
0.0	-	0.00	-
1.1	0.041	0.0058	-2.239
2.2	0.342	0.0211	-1.675
3.7	0.568	0.0363	-1.440
5.5	0.740	0.0721	-1.142
11.6	1.064	0.2130	-0.671
12.5	1.097	0.2550	-0.593
16.4	1.215	0.4120	-0.385

Η καμπύλη που προκύπτει είναι μία ευθεία, η οποία εκφράζεται από την εξίσωση :

$$\log\Delta OD = -2.2728 + 1.5324[\log Dosis] \text{ (690 nm)}$$



οπότε συμπεραίνεται ότι η παραγωγή του ενδιαμέσου στα 690 nm τείνει να είναι μία διφωτονική διαδικασία.

VIII) Για τον υπολογισμό του συντελεστή μοριακής απορρόφησης (ϵ_T) της τριπλής κατάστασης της ένωσης 2α ετοιμάζονται δύο διαλύματα. Το πρώτο είναι ένα διάλυμα της ουσίας σε κυκλοεξάνιο ($OD_{248} = 1.58 / \text{cm}$) και το δεύτερο είναι ένα διάλυμα ναφθαλινίου σε κυκλοεξάνιο με την ίδια ακριβώς οπτική πυκνότητα στα 248 nm. Το τελευταίο χρησιμοποιείται ως διάλυμα αναφοράς, αφού είναι γνωστή η τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης ϵ_S της τριπλής του ναφθαλινίου στα 415 nm ($24500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) καθώς και η κβαντική απόδοση παραγωγής της διηγευμένης κατάστασης (0.75).^{16β}

Αν υποθέσουμε ότι το άθροισμα των κβαντικών αποδόσεων παραγωγής της τριπλής και φθορισμού της αμίνης είναι ίσο με τη μονάδα, τότε υπολογίζεται ότι η τιμή Φ_T είναι ίση με 0.92. Ο τύπος που χρησιμοποιείται είναι ο εξής :

$$\Phi_T = (\Delta OD_T / \Delta OD_S) \times (\epsilon_S / \epsilon_T) \times \Phi_S$$

όπου

Φ_T , Φ_S οι κβαντικές αποδόσεις παραγωγής των τριπλών για την αμίνη και την ένωση αναφοράς αντίστοιχα,

ΔOD_T , ΔOD_S οι κλίσεις των γραφικών παραστάσεων φωτονικότητας για την παραγωγή των τριπλών καταστάσεων και

ϵ_T , ϵ_S οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης των διηγευμένων καταστάσεων

Οι καμπύλες των συναρτήσεων $\Delta OD = f(\text{Dosis})$ για την παραγωγή των τριπλών καταστάσεων της αμίνης (στα 515 nm) και της ένωσης αναφοράς (στα 415 nm) είναι ευθείες με κλίση 3.47×10^{-3} και 15.2×10^{-3} αντίστοιχα. Εισάγοντας τους γνωστούς όρους στην παραπάνω εξίσωση, ο μοναδικός άγνωστος είναι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης ϵ_T

$$\epsilon_T = (3.47 \times 10^{-3} \times 24500 \times 0.75) / (15.2 \times 10^{-3} \times 0.92) \rightarrow$$

$$\epsilon_T = 4550 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$



4.6 ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ESR

I. ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΤΡΙΑΡΥΛΟΜΕΘΥΛΙΚΩΝ

ΡΙΖΩΝ (2α-ε^ο)

Γενική μέθοδος. Η ακτινοβόληση γίνεται σε διάλυμα των ενώσεων 2α-ε υπό αργό. Σαν πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται η λάμπα Heraeus TNN 15/32 που εκπέμπει στα 254 nm. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι απόλυτος και διατηρείται υπό αργό. Το διάλυμα ακτινοβολείται σε ειδικό σωλήνα από χαλαζία για δεδομένο χρονικό διάστημα. Έπειτα μεταφέρεται στην υποδοχή (cavity) του ESR και καταγράφεται το φάσμα της αντίστοιχης τριαρυλομεθυλικής ρίζας. Στο Παράρτημα Γ παραθέτονται τα φάσματα των (2α-ε^ο).

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.6.1). Ακτινοβόληση διαλύματος της ένωσης (2α)

1. Διαλύτης εξάνιο. Έγιναν ακτινοβολήσεις για διάφορα χρονικά διαστήματα (από πέντε έως δεκαπέντε λεπτά). Αυτό που προέκυψε ήταν ένα πολύ ασθενές σήμα με παράγοντα $g = 2.0027$, τιμή η οποία υποδεικνύει ρίζα άνθρακα.
2. Διαλύτης τετραυδροφουράνιο. Έγινε φωτοβόληση του διαλύματος για δέκα λεπτά. Παρατηρείται ότι το χρώμα του διαλύματος παίρνει μια κοκκινωπή χροιά. Πράγματι, καταγράφεται το φάσμα της ρίζας και υπολογίζεται ο παράγοντας $g = 2.0026$. Αμέσως μετά, το διάλυμα ακτινοβολείται κατευθείαν στην υποδοχή (cavity) του ESR με τη λάμπα Philips CS150, η οποία έχει φάσμα εκπομπής σε μήκη κύματος $\lambda > 300$ nm. Ο χρόνος φωτοβόλησης είναι δύο λεπτά. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της ρίζας σχεδόν μηδενίζεται. Πλέον δεν καταγράφεται φάσμα ESR ενώ η κοκκινωπή χροιά χάνεται.
3. Διαλύτης βενζόλιο. Το διάλυμα ακτινοβολήθηκε για διάφορα χρονικά διαστήματα. Τελικά φωτοβολώντας για δέκα λεπτά, λαμβάνεται φάσμα με πολύ καλή σχάση κορυφών. Ο παράγοντας g μετρήθηκε 2.0026. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία, παρατηρείται ότι πάνω από τους 20^ο C το σήμα της ρίζας εξαφανίζεται. Ομοίως με τον προηγούμενο διαλύτη (THF), όταν φωτοβολείται



διάλυμα της ρίζας με τη λάμπα Philips CS150, καταγράφεται δραστική μείωση του σήματος σε λιγότερο από ένα λεπτό.

4. Διαλύτης διοξάνη. Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης ακτινοβολείται για χρονικό διάστημα οκτώ λεπτών. Προκύπτει έτσι η τριαρυλομεθυλική ρίζα $2\alpha^\circ$, ενώ το χρώμα του διαλύματος είναι έντονο κόκκινο. Καταγράφεται το φάσμα ESR της ρίζας με πολύ καλή υπέρλεπτη υφή και υπολογίζεται ο παράγοντας $g = 2.0027$. Όταν αφαιρείται το πώμα από το σωληνάκι ESR, παρατηρείται δραστική μείωση του σήματος με το χρόνο (βλέπε Παράγ. 3.3.1).
5. Διαλύτης μεθακρυλικός μεθυλεστέρας. Απαερωμένο διάλυμα φωτοβολείται για διάστημα δεκαπέντε λεπτών. Δεν παρατηρείται χρωματική αλλαγή ούτε φάσμα ESR της ρίζας.

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.6.2). Ακτινοβόληση διαλύματος της ένωσης 2β

- 1. Διαλύτης βενζόλιο. Ο χρόνος φωτοβόλησης είναι οκτώ λεπτά. Προκύπτει ρίζα, το φάσμα της οποίας καταγράφεται με ικανοποιητική υφή και παράγοντα $g = 2.0026$.
2. Διαλύτης διοξάνη. Η ακτινοβόληση διαρκεί επτά λεπτά και το διάλυμα αποκτά μία κοκκινωπή χροιά ($g = 2.0027$).

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.6.3). Ακτινοβόληση διαλύματος της ένωσης 2γ

1. Διαλύτης διοξάνη. Ακτινοβολώντας το διάλυμα της ένωσης για δεκαπέντε λεπτά λαμβάνεται ικανοποιητικό φάσμα της αντίστοιχης τριαρυλομεθυλικής ρίζας $2\gamma^\circ$, με παράγοντα $g = 2.0027$. Έγιναν επίσης πειράματα και με άλλους διαλύτες (εξάνιο, τολουόλιο, βενζόλιο) αλλά η συγκέντρωση της ρίζας ήταν αρκετά χαμηλή, για να καταγραφεί το φάσμα της.

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.6.4). Ακτινοβόληση διαλύματος της ένωσης 2δ

1. Διαλύτης διοξάνη. Η φωτοβόληση του διαλύματος διαρκεί είκοσι τρία λεπτά. Το φάσμα ESR που λαμβάνεται έχει παράγοντα $g = 2.0026$.

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.6.5). Ακτινοβόληση διαλύματος της ένωσης 2ϵ



1. Διαλύτης εξάνιο. Επειδή η διαλυτότητα της ένωσης είναι πολύ χαμηλή, αυτό που επιτεύχθηκε τελικά ήταν απλά η μέτρηση του παράγοντα g της ρίζας $2e^{\circ}$ ίσος με 2.0026. Η προσπάθεια λήψης φάσματος ESR με ικανοποιητική σχάση κορυφών ήταν ανεπιτυχής, ακόμα και με ακτινοβολήση του διαλύματος επί ενενήντα ολόκληρα λεπτά.
2. Διαλύτης διαιθυλαιθέρας. Διάλυμα της ένωσης φωτοβολείται για εξήντα λεπτά της ώρας. Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι 13°C . Μετά τη λήξη της φωτοβολήσης, το σήμα της ρίζας μειώνεται αισθητά μέσα σε μισή ώρα. Ακτινοβολώντας για διάφορα χρονικά διαστήματα (15, 30, 60, 90 λεπτά), παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της ρίζας αυξάνεται βαθμιαία αλλά το σήμα μειώνεται δραστικά λίγη ώρα μετά το πέρας της φωτοβολήσης. Ο παράγοντας g μετρήθηκε ίσος με 2.0026.
3. Διαλύτης διοξάνη. Διάλυμα της ένωσης ακτινοβολείται για διάστημα τριάντα λεπτών. Προκύπτει φάσμα ρίζας με λεπτή υφή και $g = 2.0026$.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ESR ΜΕ ΤΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ 1, 4 ΚΑΙ 7

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.6.6). Ακτινοβολήση διαλύματος της ένωσης 1

1. Διαλύτης μεθακρυλικός μεθυλεστερας. Απαερωμένο διάλυμα του παραγώγου της βενζοφαινόνης ακτινοβολείται με τη λάμπα Philips CS150 για δέκα λεπτά. Αμέσως ανιχνεύεται σήμα ρίζας, της οποίας ο παράγοντας g μετρείται ίσος με 2.0028. Η τιμή αυτή παραπέμπει σε ρίζα άνθρακα.

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.6.7). Ακτινοβολήση διαλύματος της ένωσης 4

1. Διαλύτης τολουόλιο. Απαερωμένο διάλυμα της ουσίας ακτινοβολείται με τη λάμπα Philips CS150 για δέκα λεπτά περίπου στους 22°C . Παρατηρείται ότι το διάλυμα χρωματίζεται κόκκινο και καταγράφεται φάσμα ESR με παράγοντα $g = 2.0029$ που δεικνύει ρίζα άνθρακα (Σχήμα 3.3.3α).

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.6.8). Ακτινοβολήση διαλύματος της ένωσης 7



1. Διαλύτης μεθακρυλικός μεθυλεστέρας. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε η λάμπα Philips CS150 με εκπομπή πάνω από τα 300 nm. Σε θερμοκρασία 14 °C ακτινοβολείται διάλυμα της ένωσης υπό αργό. Παρατηρείται ότι αυξάνεται το σήμα της ρίζας με το χρόνο. Το φάσμα λαμβάνεται με σχάση κορυφών και μετρείται ο παράγοντας $g = 2.0022$. Διακόπτοντας την φωτοβόληση, παρατηρούμε ότι το σήμα εξαφανίζεται ύστερα από μισή ώρα περίπου.
2. Διαλύτης στυρόλιο. Με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες λαμβάνεται φάσμα ρίζας, της οποίας ο παράγοντας g μετρήθηκε ίσος με 2.0022. Ομοίως, το σήμα της ρίζας εξαφανίζεται τελείως σε λιγότερο από σαράντα πέντε λεπτά της ώρας.

III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ENDOR

ΠΕΙΡΑΜΑ (4.6.9). Ακτινοβόληση διαλυμάτων των ενώσεων 2α και 2β

- 1. Διαλύτης διοξάνη. Απαερωμένα διαλύματα των *para*-υποκατεστημένων αμινών ακτινοβολούνται με παλμούς laser μήκους κύματος 308 nm, ενώ παρατηρείται τα διαλύματα να παίρνουν κοκκινωπή χροιά. Ακολούθως τα δείγματα τοποθετούνται στην κυψελίδα του οργάνου ESR. Λαμβάνονται τα φάσματα των ριζών αλλά δεν κατέστη δυνατή η λήψη φάσματος ENDOR, ίσως λόγω χαμηλής συγκέντρωσης των ριζών.

4.7 ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΒΙΝΥΛΙΚΩΝ ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΜΕ ΕΚΚΙΝΗΤΕΣ ΤΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ 1, 2α, 4 ΚΑΙ 7

Η σύνθεση των εκκινητών αναλύεται στην Παράγ. 4.2. Τα βινυλικά μονομερή μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA) και στυρόλιο (St) εκπλύνονται τρεις φορές με 10% κ.β. υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) και τρεις φορές με απεσταγμένο ύδωρ. Γίνεται ξήρανση με θειικό μαγνήσιο (MgSO₄) και απόσταξη υπό κενό πριν από τη χρήση. Το βενζόλιο, όπου χρησιμοποιείται ως διαλύτης, ξηραίνεται με σύρμα νατρίου και αποστάζεται κάτω από ατμόσφαιρα αργού.



4.7.1 Πειραματική διάταξη φωτοπολυμερισμών. Οι φωτοπολυμερισμοί διεξάγονται σε σωληνάκια Pyrex ($\lambda > 300 \text{ nm}$), όπου προστίθενται οι κατάλληλες ποσότητες μονομερούς, εκκινητή και διαλύτη. Τα σωληνάκια τίθενται σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρο. Τα απαερωμένα διαλύματα ακτινοβολούνται με λάμπα υδραργύρου Osram 400 W (φίλτρο Pyrex). Μετά την ακτινοβολήση το διάλυμα αποχύνεται σε περίσσεια μεθανόλης, όπου καθιζάνει το πολυμερές. Το τελευταίο λαμβάνεται με διήθηση σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνεται σε φούρνο κενού και θερμοκρασία 50° C . Στη συνέχεια ζυγίζεται και υπολογίζεται το % ποσοστό της αντίδρασης πολυμερισμού.

4.7.2 Φωτ/σμοί με εκκινητή την ένωση 1. Παρακάτω παραθέτονται τα πειράματα και η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην παραγωγή πολυμερούς υλικού.

1. Επίδραση θερμοκρασίας

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων η συγκέντρωση του εκκινητή παραμένει σταθερή ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$). Ως διαλύτης χρησιμοποιείται το ίδιο το μονομερές (3 ml). Το μόνο που μεταβάλλεται είναι η θερμοκρασία του υδρόλουτρου, όπου τοποθετείται το διάλυμα. Γίνονται φωτοπολυμερισμοί σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες : 25° C , 35° C , 45° C και 55° C . Το Σχήμα 3.4.3 (Παράγ. 3.4.1) δείχνει τις καμπύλες μετατροπής-χρόνου για το ριζικό πολυμερισμό του MMA στις θερμοκρασίες που αναγράφονται. Είναι φανερό ότι η παραγωγή του πολυμερούς αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο φωτοβολήσης. Οι ταχύτητες πολυμερισμού (R_p) προσδιορίζονται από τις κλίσεις των ευθειών και όπως αναμένεται, αυξάνονται αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Στον Πίνακα 4.3 παραθέτονται τα αποτελέσματα των πολυμερισμών σε αυτές τις θερμοκρασίες.

2. Επίδραση συγκέντρωσης εκκινητή

Εδώ, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 35° C ενώ ο διαλύτης είναι το ίδιο το μονομερές (3 ml). Διεξάγονται πολυμερισμοί σε πέντε διαφορετικές



Πίνακας 4.3. Φωτοπολυμερισμός θινυλικών μονομερών με εκκίνηση το παράγωγο της βεχθραινώνης (1)

Φωτοεκκίνησης [I].10 ³ (mol.dm ⁻³)	Μονομερές [M] (mol.dm ⁻³)	Θερμοκρασία °C	Χρόνος (h)	[η] dl.g ⁻¹	Mn. 10 ⁻³ ^a	Mw. 10 ⁻³ ^b	Mn. 10 ⁻³ ^b	Ταχύτητα πολυμερισμού Rp (mol.dm ⁻³ .s ⁻¹)x10 ⁵
0.5	MMA(9.42)	35	2.0	0.38	62	-	-	4.80
			2.5	0.45	72	-	-	
			3.0	0.89	188	-	-	
			3.5	0.95	207	-	-	
			4.5	0.94	203	-	-	
1.0	»	35	1.0	0.47	81	95	63	5.48
			2.0	0.63	122	126	73	
			3.0	0.43	72	91	61	
			4.0	0.69	129	283	110	
2.5	»	35	0.5	0.37	60	60	50	8.79
			1.0	-	-	87	60	
			2.0	0.38	62	118	68	
			3.0	0.47	81	129	71	
5.0	»	35	0.5	-	-	49	40	9.50
			1.0	0.23	33	52	42	
			2.0	0.27	39	43	35	
			3.0	0.30	44	57	45	
10.0	»	35	5.0	0.26	38	57	44	9.50
			2.0	0.2	36	-	-	
			1.0	-	-	54	37	
			2.0	-	-	63	42	
5.0	»	25	3.0	0.32	48	64	44	7.20
			0.5	0.26	37	48	30	
			2.0	0.29	50	62	43	
5.0	»	55	3.0	0.29	50	67	44	14.02
			0.5	0.23	33	73	48	
			1.0	0.27	39	65	44	
5.0	MMA(4.71)	35	1.5	0.27	39	63	44	17.63
			1.0	0.21	28	30	21	
			3.0	0.25	36	30	21	
5.0	MMA(3.14)	35	4.0	0.25	36	41	27	4.78
			2.0	-	-	24	19	
			3.0	0.17	21	27	20	
5.0	MMA(2.33)	35	4.0	-	-	28	19	2.30
			4.0	-	-	28	19	
			4.0	0.16	20	23	16	
5.0	St(8.70)	35	5.0	-	-	29	20	1.32
			1.0	0.85	215	-	-	
			4.0	0.61	138	-	-	

^a Μετρήσεις με ιξοδομετρία ^b GPC μετρήσεις



συγκεντρώσεις εκκινητή: 0.5×10^{-3} , 1.0×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 5.0×10^{-3} και 10.0×10^{-3} M. Από τα στοιχεία στον Πίνακα 4.3 φαίνεται μια αύξηση της ταχύτητας πολυμερισμού αυξανόμενης της συγκέντρωσης εκκινητή.

3. Επίδραση συγκέντρωσης μονομερούς

Ο τρίτος παράγοντας που μελετάται στο φωτοπολυμερισμό του MMA είναι η συγκέντρωση του μονομερούς. Η θερμοκρασία είναι σταθερή στους 35° C, ενώ η συγκέντρωση του εκκινητή είναι 5×10^{-3} M. Ως διαλύτης χρησιμοποιείται το βενζόλιο. Ακτινοβολούνται διαλύματα με τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις μονομερούς: 9.42, 4.71, 3.14 και 2.33 M. Ομοίως, παρατηρείται μια αύξηση της ταχύτητας πολυμερισμού όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του MMA στο διάλυμα. Όσον αφορά το πολυμερισμό του στυρολίου, έγινε μόνο ένα πείραμα όπου διαλύματα εκκινητή-μονομερούς ($C_{\text{εκκ}} = 5 \times 10^{-3}$ M) ακτινοβολήθηκαν για διάφορα χρονικά διαστήματα στους 35° C (Πίνακας 4.3). Η παραγωγή πολυ(St) είναι πολύ μικρότερη (πιο χαμηλό R_p) συγκρινόμενη με αυτή του πολυ(MMA).

4.7.3 Φωτ/σμοί με εκκινητή την ένωση 2α. Κάτω από τις ίδιες συνθήκες όπως και παραπάνω με την ένωση 1, ακτινοβολούνται διαλύματα του εκκινητή 2α σε MMA σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις: 5×10^{-3} , 15×10^{-3} και 30×10^{-3} M στους 35° C. Παρατηρείται ότι στα πρώτα 50-60 λεπτά φωτοβόλησης δεν παράγεται καθόλου πολυμερές. Έτσι, το διάγραμμα μετατροπής μονομερούς % - χρόνου φωτοβόλησης είναι παραβολικής μορφής, κι όχι ευθεία (βλέπε Παράγ. 3.4.2). Την ίδια συμπεριφορά επιδεικνύει και η διαιθυλο-ένωση 2β.

Διάλυμα της ένωσης 2α σε στυρόλιο ακτινοβολείται για διάφορα χρονικά διαστήματα (1 / 2, 2 και 3 ώρες). Η συγκέντρωση του εκκινητή είναι 5×10^{-3} M και η θερμοκρασία του υδατόλουτρου 35° C. Επίσης φωτοβολείται και τυφλό διάλυμα (μόνο στυρόλιο) για μισή ώρα. Το τελευταίο, κατά την απόχυση στη μεθανόλη, δίνει πολυμερές. Από τη φωτοβόληση των τριάντα λεπτών προκύπτει η ίδια περίπου ποσότητα πολυμερούς και στις δύο περιπτώσεις. Όλα τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.4.



Συγκέντρωση εκκινητή ($\times 10^3$, M)	Μονομερές	Θερμοκρασία $^{\circ}\text{C}$	Χρόνος φωτοβόλ. (h)	Μετατροπή %
5	MMA	35	1	-
»	»	»	2	4.2
»	»	»	2 1/2	4.5
»	»	»	3	11.9
15	»	»	1	0.5
»	»	»	2	4.9
»	»	»	3	6.0
30	»	»	1	0.8
»	»	»	2	5.4
»	»	»	3	12.0
τυφλό	St	»	1/2	0.9
5	»	»	1/2	1.0
»	»	»	2	2.8
»	»	»	3	3.8

Πίνακας 4.4. Πολυμερισμός βινυλικών μονομερών με εκκινητή το παράγωγο της αμίνης 2a

4.7.4 Φωτ/σμοί με εκκινητή την ένωση 4. Διάλυμα του παραγώγου της βενζοφαινόνης σε MMA, συγκέντρωσης 3×10^{-3} M, φωτοβολείται για 2.5 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά την απόχυση σε περίσσεια μεθανόλης παρατηρείται να καθιζάνει ποσότητα πολυμερούς. Στη διάρκεια της φωτοβόλησης έχει συμβεί μετατροπή μονομερούς σε πολυμερές σε ποσοστό 4.7 %.

4.7.5 Φωτ/σμοί με εκκινητή την ένωση 7. Διαλύματα της ανιλίνης 7 σε MMA, συγκέντρωσης 5×10^{-3} M στους 35°C , ακτινοβολούνται για χρονικά διαστήματα 2, 4 και 6 ωρών. Από την ακτινοβόληση των 2 ωρών προκύπτει ελάχιστη ποσότητα πολυμερούς, που σημαίνει ότι υπάρχει χρόνος επαγωγής (induction time), όπως ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση της ένωσης 2a (βλέπε Πίνακα 4.5).

Υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες ακτινοβολείται διάλυμα του εκκινητή σε στυρόλιο για τρεις ώρες. Δεν παρατηρείται παραγωγή πολυμερούς. Ένα δεύτερο διάλυμα, συγκέντρωσης 1×10^{-2} M, φωτοβολείται για περισσότερο από 7 ώρες. Ούτε από αυτό προκύπτει κάποια ποσότητα πολυμερούς.



Συγκέντρωση εκκινητή ($\times 10^3$, M)	Μονομερές	Θερμοκρασία °C	Χρόνος φωτοβόλ. (h)	Μετατροπή %
5	MMA	35	2	1.2
»	»	»	4	3.3
»	»	»	6	4.5
»	St	»	3	-
10	»	»	7	-

Πίνακας 4.5. Πολυμερισμός βινυλικών μονομερών με εκκινητή το παράγωγο της αμίνης 7

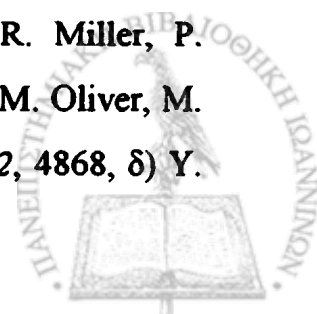


ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

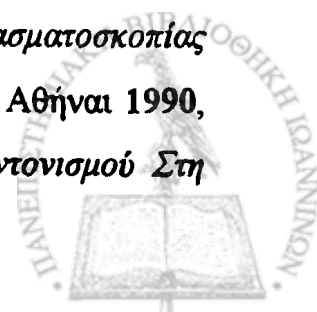
1. α) T. Owen, *Sci. Am.*, 1982, 246, 98, β) J. P. Ferris, *Chem. Eng. News*, 1984, 62, 22.
2. H. D. Holland, B. Lazar, M. McCaffrey, *Nature (London)*, 1986, 320, 27.
3. V. M. Canuto, J. S. Levine, T. R. Augustsson, C. L. Imhoff, M. S. Giampapa, *Nature (London)*, 1983, 305, 281.
4. P. Cloud, *Am. J. Sci.*, 1972, 272, 537.
5. A. J. Blake, J. H. Carver, *J. Atmos. Sci.*, 1977, 34, 720.
6. C. S. Rupert, in A. C. Giese (Ed.) : *Photophysiology, Vol. 2*, Academic Press, New York 1964, 283.
7. α) S. N. Gupta, I. Gupta, D. C. Neckers, *Journal of Polymer Chemistry Science (Polymer Chemistry ed.)*, 1961, 19, 103, β) A. Fernandez-Acebes, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, 3285.
8. α) D. O. Hall, *Febs Letters*, 1976, 64, 6, β) M. Kaneko, A. Yamada, "Metal containing polymeric systems" Plenum Pr., New York, 1985, γ) R. Huber, *Angew. Chem.*, 1989, 101, 849, δ) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.*, 1989, 101, 879, ε) J. Barber, B. Andersson, *Nature*, 1994, 370, 31, στ) W. Kuhlbrandt, *Nature*, 1995, 374, 517.
9. α) M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25, 279, β) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 1993, 26, 198, γ) G. Renger, *Chem. uns. Zeit*, 1994, 28, 118, δ) S. Kim, B. A. Barry, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 4072.
10. α) Kock-Yee Law, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 449, β) S. A. MacDonald, C. G. Willson, J. M. J. Frechet, *Acc. Chem. Res.*, 1994, 27, 151, γ) C. Decker, *Chimia*, 1993, 47, 378.
11. A. B. Scranton, C. N. Bowman, R. W. Peiffer, «*Photopolymerization, Fundamentals and Applications*», ACS Symposium Series 673, Washington, 1997.
12. L. Plambeck Jr., *U. S. Patent* 2, 760, 863, 1956.



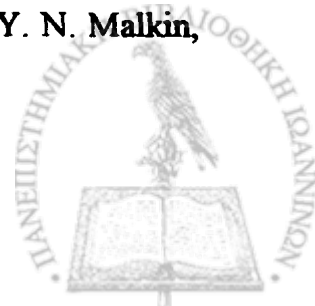
13. H. J. Hageman, «*Photopolymerization, photoimaging science and technology*», N. S. Allen Ed., Elsevier Sci. Publ. Ltd, London, 1989, σελ. 1-53.
14. α) N. J. Turro in «*Modern Molecular Photochemistry*», Benjamin-Cummings Publishing Co, Inc. 1978, β) C. H. J. Wells in «*Introduction to Molecular Photochemistry*», Chapman & Hall Ltd, G. Britain, 1972, γ) Α. Ι. Μαρούλης «*Οργανική Φωτοχημεία*», Σημειώσεις, Θεσ/νίκη, 1991.
15. M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.*, 1950, 9, 14.
16. α) H. Miyasaka, T. Nagata, M. Kiri, N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 8060, β) S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, M. Decker, New York, 1993, γ) D. R. Kearns, W. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 22, 5087, δ) E. H. Gilmore, G. E. Gibson, D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 829, διόρθωση: *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 339.
17. α) Ya-Ping Sun, D. F. Sears, J. Saltier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 706, β) H. Shimamori, H. Vegaito, K. Hondo, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 7664, γ) R. V. Bensansson, E. J. Land, T. G. Truscott, «*Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine*», Oxford Univ. Press, Oxford, 1993, σελ. 40.
18. S. Speiser, *Chem. Rev.*, 1996, 96, 1953.
19. α) D. O. Cowan, A. A. Baum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2153, β) H. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 932, γ) H. Morrison, *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12, 383.
20. α) P. J. Wagner, G. M. El-Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 8325, β) P. J. Wagner, B. P. Giri, H. W. Frerking Jr., J. DeFrancesco, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 8326, γ) K. Hisada, A. Tsuchida, S. Ito, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 2640, δ) P. Clan, P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 2198, ε) P. J. Wagner, P. Clan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 9626, στ) D. O. Cowan, A. A. Baum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1153.
21. α) G. L. Closs, P. Piotrowiak, J. M. MacInnis, G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 2652, β) G. L. Closs, M. D. Johnson, J. R. Miller, P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 3751, γ) J. Kroon, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 4868, δ) Y.



- Ren, Z. Wang, H. Zhu, S. J. Weininger, W. G. McGimpsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4367, ε) C. H. Tung, L.-P. Zhang, Y. Li, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4480, στ) C. H. Tung, L.-P. Zhang, Y. Li, H. Cao, Y. Tanimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5348, ζ) L. D. Timberlake, H. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3618.
22. L. M. Hadel, 'Handbook of Org. Photochemistry' J. C. Scaiano Ed. CRC Press Inc. Florida USA, **1989**, Vol. 1, σελ. 279.
23. R. Bonneau, I. Carmichael, G. L. Hug, *Pure & Appl. Chem.*, **1991**, *63*, 289.
24. α) R. A. McClelland, V. M. Kanagasabathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2930, β) G. L. Hug, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. U.S., Natl. Bur. Stand.*, **1981**, *69*, 6, γ) J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 247, δ) J. L. Faria, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1277, ε) J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6918, στ) V. Jagannadham, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2188, ζ) J. L. Faria, S. Steenken, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 1924, η) R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6913.
25. α) R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature*, **1949**, *164*, 658, β) G. Porter, *Proc. R. Soc.*, **1950**, *A200*, 284.
26. α) W. F. Kosonocky, S. E. Harrison, R. Stander, *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, 831, β) L. Lindqvist, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1966**, *263*, 852.
27. α) D. J. Bradley, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *82*, 2259, β) A. H. Zewail, *Science*, **1988**, *242*, 1645.
28. J. P. Keene, *Nature*, **1960**, *188*, 843.
29. α) F. Gerson, *High Resolution ESR Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, Weinheim, Germany **1970**, β) F. Scheinman, *An Introduction to Spectroscopy Methods for the Identification of Organic Compounds*, Vol. 2, p.153; Pergamon Press, **1974**, γ) Α. Βαλαβανίδης, *Βασικές Αρχές Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία*, Εκδ. Σύγχρονα Θέματα, Αθήναι **1990**, σελ. 319, δ) Ι. Δεληγιαννάκης, στο *Μέθοδοι Μαγνητικού Συντονισμού Στη*



- Βιοανόργανη Χημεία*, Ιωάννινα 1998, σελ. 125, ε) Α. Κ. Ζαρκάδης, Ι. Δεληγιαννάκης, στο *Εργαστήριο Φασματοχημικών και Φυσικοχημικών Τεχνικών*, Ιωάννινα 1999, σελ. 103.
30. α) H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, 1984, 23, 173, β) R. S. Eachus, M. T. Olm, *Science*, 1985, 230, 268, γ) J. E. Wertz and J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, Chapman and Hall, New York, 1986, p. 353, δ) H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, 1988.
31. α) S. K. Sarkar, G. S. Kastha, *Spectrochim. Acta Part A*, 1992, 48, 1611, β) S. Ruziev, Y. N. Malkin, V. A. Kuzmin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1985, 1282, γ) G. Kohler, *J. Photochem.*, 1987, 38, 217, δ) F. Saito, S. Tobita, H. Shizuka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, 92, 4177, ε) F. Saito, S. Tobita, H. Shizuka, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1997, 106, 119.
32. α) Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. Cowel, W. Baumann, *Nouv. J. Chim.*, 1979, 3, 443, β) C. Day, *Physics Today*, 2001, 54, 19.
33. J. Malkin, *Photophysical and Photochemical Properties of Aromatic Compounds*, CRC, Boca Raton, FL, 1992, σελ. 201.
34. α) Y. N. Malkin, V. A. Kuzmin, *Russ. Chem. Rev.*, 1985, 54, 1041, β) K. Kimura, S. Nagakura, *Mol. Phys.*, 1965, 9, 117.
35. Y. Hirata, N. Mataga, T. Takimoto, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 97, 569.
36. Y. Hirata, N. Mataga, Y. Sakata, *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 1508.
37. T. Iwasaki, T. Sawaga, M. Okuyama, H. Kamada, *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 371.
38. A. V. Vannikov, A. D. Grishina, *Russ. Chem. Rev.*, 1979, 48, 746.
39. α) E. J. Land, G. Porter, *Trans. Far. Soc.*, 1963, 59, 2027, β) G. Kohler, J. Zechner, N. Getoff, J. Tatischeff, *J. Photochem.*, 1978, 9, 304, γ) N. O. Pirogov, Y. N. Malkin, *Bull. Acad. Sci. USSR*, 1980, 29, 533, δ) Y. N. Malkin, N. O. Pirogov, V. A. Kuzmin, *J. Photochem.*, 1984, 26, 193.



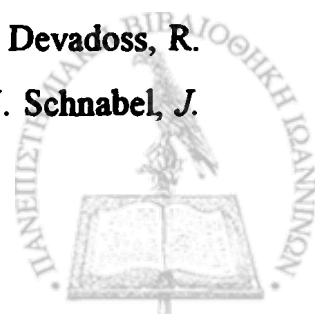
40. Y. N. Malkin, N. O. Pirogov, M. V. Kopytina, V. I. Nosova, *Bull. Acad. Sci. USSR*, **1984**, *33*, 1704.
41. α) Y. N. Malkin, V. A. Kuzmin, *Russ. Chem. Rev.*, **1985**, *54*, 1761 β) T. D. Nekipelova, Y. N. Malkin, V. A. Kuzmin, *Bull. Acad. Sci. USSR*, **1980**, *29*, 67.
42. Y. N. Malkin, S. Ruziev, N. O. Pirogov, V. A. Kuzmin, *Bull. Akad. Sci. USSR, Ser. Chem.*, **1987**, *36*, 51.
43. Y. N. Malkin, S. Ruziev, V. A. Kuzmin, *J. Gen. Chem.*, **1987**, *57*, 560.
44. V. A. Smirnov, *The Mechanism of Photodissociation of Aromatic Compounds*, Thesis, L. A. Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, **1985** (Russian).
45. X. Zhang, S.-R. Yeh, S. Hong, M. Freccero, A. Albini, D. E. Falvey, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4211.
46. α) X. Ci, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3459, β) L. Chen, M. S. Farahat, H. Gan, S. Farid, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6398, γ) L. Chen, M. S. Farahat, E. R. Gaillard, S. Farid, D. G. Whitten, *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, *95*, 21, δ) E. R. Gaillard, D. G. Whitten, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, *29*, 292, ε) L. Chen, L. Lucia, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 439.
47. α) P. Maslak, S. L. Asel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8260, β) P. Maslak, J. N. Narvaez, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 283, γ) P. Maslak, T. M. Vallombroso, W. H. Chapman, Jr., J. N. Narvaez, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 73, δ) P. Maslak, W. H. Chapman, Jr., T. M. Vallombroso, B. A. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12380.
48. D. A. Tasis, M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, S. Steenken, G. Pistolis, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4274.
49. I. R. Gould, J. R. Lenard, A. A. Muentner, S. A. Godleski, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11934.
50. *The Theory of the Photographic Process*, 4th ed., T. H. James Ed., MacMillan: New York, 1977.



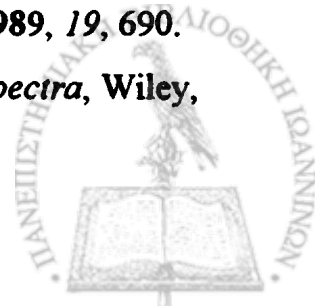
51. α) J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, S. L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8973, β) W. P. Todd, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 3601, γ) J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, 194, 151, δ) W. P. Todd, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, *Tetr. Lett.*, 1993, 34, 2863, ε) K. P. Dockery, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 1876.
52. α) E. Baciocchi, T. Del Giacco, F. Elisei, M. Ioele, *J. Org. Chem.*, 1995, 60, 7974, β) L. Cermenati, M. Freccero, P. Venturello, A. Albini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 7869, γ) M. Freccero, A. Pratt, A. Albini, C. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 284, δ) M. Mella, M. Fagnoni, M. Freccero, E. Fasani, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27, 81, ε) E. Baciocchi, M. Bietti, O. Lanzalunga, *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 243.
53. α) H. Hiratsuka, Y. Kadokura, H. Chida, M. Tanaka, S. Kobayashi, T. Okutsu, M. Oba, K. Nishiyama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92, 3035, β) H. Hiratsuka, S. Kobayashi, T. Minegishi, M. Hara, T. Okutsu, S. Murakami, *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 9174, γ) W. J. Leigh, T. R. Owens, *Canadian Journal of Chemistry*, 2000, 78, 1459.
54. α) K. Nakanishi, K. Mizuno, Y. Otsuji, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1993, 66, 2371, β) G. L. Borosky, A. B. Pierini, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1999, 466, 165.
55. C. G. Pitt, H. Bock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, 28.
56. α) P. B. Valkovich, T. I. Ito, W. P. Weber, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3543, β) M. G. Steinmetz, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 1527, γ) A. G. Brook, 'The Chemistry of Organic Silicon Compounds' J. Wiley & Sons Ltd 1989.
57. M. Kira, H. Yoshida, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 7767.
58. α) N. S. Allen, 'Photopolymerization, photoimaging science and technology', Elsevier Science Publ. Ltd, London, 1989.



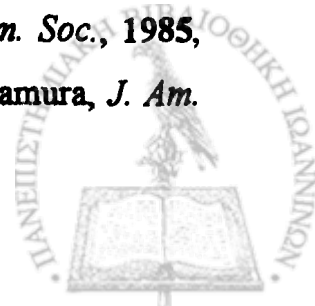
59. α) S. E. Young, *Progr. Org. Coat.*, 1976, 4, 225, β) S. P. Pappas, *Radiat. Phys. Chem.*, 1985, 25, 633, γ) B. M. Monroe, G. C. Weed, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 435.
60. R. S. Davidson, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1993, 69, 263.
61. C. Chatgililoglu, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 1229.
62. K. Y. Choo, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 1248.
63. I. Hisayoshi, M. Yozo, K. Masayoshi, *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 2647.
64. α) H. G. Woo, L. Y. Hong, S. Y. Kim, S. H. Park, S. J. Song, H. S. Ham, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1995, 16, 774, β) R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.*, 1989, 89, 1359, γ) A. Alonso, C. Peinado, A. E. Lozano, F. Catalina, C. Zimmermann, W. Schnabel, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1999, 36, 605.
65. α) A. Matsumoto, Y. Ito, *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 5707, β) A. Matsumoto, Y. Ito, *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 624.
66. F. D. Lewis, R. T. Lauterbach, H. G. Heine, W. Hartmann, H. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1519.
67. E. J. Baum, J. K. S. Wan, J. N. Pitts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 2652.
68. A. A. Baum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 6866.
69. H. Fischer, H. Paul, *Acc. Chem. Res.*, 1987, 20, 200.
70. E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.*, 1971, 4, 31.
71. α) M. Kamachi, *Adv. Polym. Sci.*, 1987, 82, 207, β) B. Yamada, K. Sakamoto, *Polymer*, 2000, 41, 5619.
72. J. C. Bevington, T. N. Huckerby, N. W. E. Hutton, *Eur. Polym. J.*, 1982, 18, 963.
73. B. Maillard, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5095.
74. C. Decker, *Makromol. Chem.*, 1979, 180, 2027.
75. α) S. G. Cohen, A. Parola, G. H. Parson, *Chem. Rev.*, 1973, 73, 141; β) C. G. Shaefer, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7566, γ) C. Devadoss, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 4540 δ) Q. Q. Zhu, W. Schnabel, *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry*, 2000, 130, 119.



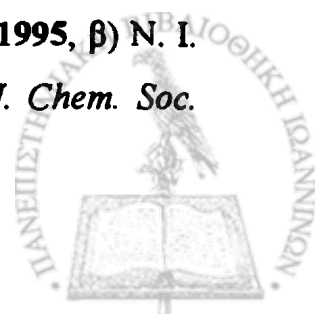
76. α) R. Kuhlmann, W. Schnabel, *J. Photochem.*, 1977, 7, 287, β) H. Miyasaka, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1990, 63, 131.
77. α) H. Masuhara, Y. Maeda, N. Mataga, K. Tomita, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 69, 182, β) H. Masuhara, Y. Maeda, H. Nakajo, N. Mataga, K. Tomita, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 634, γ) J. D. Simon, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 6142, δ) P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.*, 1983, 16, 461, ε) L. E. Manring, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 6452.
78. R. Nakagaki, M. Yamaoka, K. Mutai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1999, 72, 347.
79. α) J. L. Mateo, P. Bosch, F. Catalina, R. Sastre, *J. Pol. Sci. : Part A : Polymer Chemistry*, 1991, 29, 1955, β) J. L. Mateo, P. Bosch, F. Catalina, R. Sastre, *J. Pol. Sci. : Part A : Polymer Chemistry*, 1992, 30, 829.
80. P. J. Wagner, E. J. Siebert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 7335.
81. α) M. G. Siskos, S. K. Garas, A. K. Zarkadis, E. P. Bokaris, *Chem. Ber.*, 1992, 125, 2477, β) Σ. Γκάρας, Διδακτορική διατριβή υπό συγγραφή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
82. H. Hillgärtner, W. Neumann, W. Schulten, A. K. Zarkadis, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 201, 197.
83. J. M. Duff, A. G. Brook, *Can. J. Chem.*, 1977, 55, 2589.
84. S. Chang, H. J. Koh, B.-S. Lee, I. Lee, *J. Org. Chem.*, 1995, 60, 7760.
85. Β. Γεωργακίλας, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1998.
86. G. A. Olah (Ed.), *Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol. II, Interscience, New York, 1963.
87. H. Hart, F. A. Cassis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 1634.
88. α) F. Ullmann, A. Munzhuber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1903, 36, 404, β) G. Chuchani, *J. Chem. Soc.*, 1960, 325.
89. α) R. Stroh, J. Ebersberger, H. Haberland, W. Hahn, *Angew. Chem.*, 1957, 69, 124, β) W. F. Burgoyne, D. D. Dixon, J. P. Casey, *CHETECH*, 1989, 19, 690.
90. H. H. Jaffe, M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectra*, Wiley, New York, 1964, σελ.410.



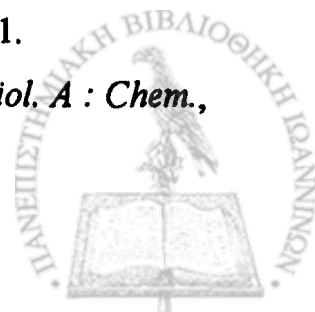
91. α) L. Ernst, *Z. Naturforsch.*, 1975, 30B, 794, β) I. Ruckert, A. Demeter, O. Morawski, W. Kuhnle, E. Tauer, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 1958.
92. M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, S. Steenken, N. Karakostas, S. K. Garas, *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 3251.
93. V. V. Jarikov, A. V. Nikolaitchik, D. C. Neckers, *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 5131.
94. α) G. B. Watts, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 491, β) P. P. Gaspar, A. D. Haizlip, K. Y. Choo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 9032.
95. C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 5123.
96. B. J. Cornett, K. Y. Choo, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 377.
97. L. J. Johnston, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 251.
98. α) G. Kohler, N. Getoff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1980, 76, 1576, β) C. Dubroca, P. Lozano, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 24, 49.
99. α) C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. Luszyk, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Organometallics*, 1983, 2, 1332, β) N. Shimo, N. Nakashima, K. Yoshihara, *Physics Letters*, 1986, 125, 303.
100. W. Adam, T. Kammel, M. Toubartz, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 10673.
101. M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, S. Steenken, N. Karakostas, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 1925.
102. E. Bensasson, E. J. Land, *Photochem. Photobiol. Rew.*, 1978, 3, 16.
103. C. M. Previtali, *J. Photochem.*, 1985, 31, 233.
104. O. Poizat, V. Guichard, G. Buntinx, *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 4697.
105. α) J. R. Hwu, P. S. Furth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8834, β) S. Zhang, X.-M. Zhang, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 602.
106. α) S. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 1496, β) J. B. Lambert, G. Wang, R. B. Finzel, D. H. Tamamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 7838.



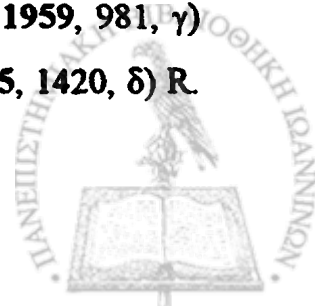
107. α) M. J. Gibian, R. C. Corley, *Chem. Reviews*, 1973, 73, 441, β) K. J. Skinner, H. S. Hochster, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 4301, γ) S. F. Nelsen, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 137.
108. D. P. DeCosta, A. Bennett, A. L. Pincock, J. A. Pincock, R. Stefanova, *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 4162.
109. W. J. Bailey, R. A. Baylouny, *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 3476.
110. α) H. H. Shulten, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, 1978, 61, 2130, β) H. H. Shulten, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kin.*, 1978, 8, 341.
111. α) M. Oki, K. Mutai, *Tetrahedron*, 1970, 26, 1181, β) K. Mutai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, 45, 2635, γ) R. Carruthers, F. M. Dean, L. E. Houghton, A. Ledwith, *Chem. Commun.*, 1967, 1206.
112. α) K. Lee, D. E. Falvey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 9361, β) J. Pincock, S. Rifai, R. Stefanova, *Can. J. Chem.*, 2001, 79, 63.
113. Ν. Καρακώστας, Διδακτορική διατριβή υπό συγγραφή, Πανεπ/μιο Ιωαννίνων.
114. A. Gilbert, J. Baggott, in P. J. Wagner (ed.), *Essentials of Mol. Photochem.*, Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1991, σελ. 302.
115. α) A. Beckett, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, 59, 2038, β) J. A. Howard, J. H. B. Chenier, T. Yamada, *Can. J. Chem.*, 1982, 60, 2566.
116. K. Tomita, Mc Thesis, Osaka University, 1977.
117. W. N. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 2912.
118. α) A. K. Zarkadis, W. P. Neumann, W. Uzick, *Chem. Ber.*, 1985, 118, 1183, β) W. P. Neumann, W. Uzick, A. K. Zarkadis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 3762, γ) W. P. Neumann, A. Penenory, U. Stewen, M. Lehnig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5845.
119. J. Robert, *Ann. Chim. (Paris)*, 1955, 10, 871.
120. J. B. Conant, N. M. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 676.
121. D. N. Shigorin, Y. I. Kozlov, *Opt. i Spectr.*, 1961, 10, 600.
122. α) Ν. Ι. Τζέρπος, Διδακτορική διατριβή, Πανεπ/μιο Ιωαννίνων, 1995, β) Ν. Ι. Tzerpos, A. K. Zarkadis, R. P. Kreher, L. Repas, M. Lehnig, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1995, 755.



123. M. Gomberg, *Ber.*, 1900, 33, 3150; *J. Am. Chem. Soc.*, 1900, 22, 757.
124. E. G. Janzen, F. J. Johnston, C. L. Ayers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 1176.
125. α) G. N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2801, β) Y. Ogata, K. Takagi, *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 1642.
126. α) J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring*, Hanser Publishers, New York, 1995, β) D. Ruhlmann, J. P. Fouassier, *Eur. Pol. J.*, 1993, 29, 1079.
127. α) D. A. Tasis, M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 199, 1981, β) Δ. Τάσης, Μ. Γ. Σίσκος, Α. Κ. Ζαρκάδης, 4^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών, Πάτρα, Νοέμβριος 1997.
128. α) T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, *Makromol. Chem.-Rapid Commun.*, 1982, 3, 133, β) P. S. Engel, Y. Chen, C. Wang, *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 3073.
129. N. T. Lipscomb, Y. Tarshiani, *J. Pol. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 1988, 26, 529.
130. α) B. Giese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1983, 22, 753, β) H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, 40, 1340.
131. K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, Y. Terawaki, T. Yanagita, *Macromolecules*, 1997, 30, 6754.
132. I. Fleming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1984, 1805.
133. J. R. Ebdon, T. N. Huckerby, B. J. Hunt, S. Rimmer, M. J. Shepherd, M. Teodorescu, *Polymer*, 1998, 39, 4943.
134. E. Rizzardo, D. H. Solomon, P. Cacioli, *European Patent Appl. EP135280 (1985)*, *C.A. 102:221335q (1985)*.
135. D. C. Neckers, S. Rajadurai, O. Valdes-Aguilera, A. Zakrzewski, S. M. Linden, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 5109.
136. V. Lemee, D. Burget, P. Jacques, J. P. Fouassier, *J. Pol. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 2000, 38, 1785.
137. G. Amirzadeh, W. Schnabel, *Makromol. Chem.*, 1981, 182, 2821.
138. H. J. Timpe, K. P. Kronfeld, M. Schiller, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1991, 62, 245.



139. O. Schafer, M. Allan, E. Haselbach, R. S. Davidson, *Photochemistry and Photobiology*, 1989, 50, 717.
140. R. L. Brentnall, P. M. Crosby, K. Salisbury, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1977, 2002.
141. R. E. Winkler, E. B. Nauman, *J. Pol. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1988, 26, 2857.
142. L. B. Levy, *J. Pol. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23, 1505.
143. N. G. Chebotar, M. S. Botnar, *Sint. Fiz.-Khim. Issled. Koord. Polim. Soedin.*, 1986, 87.
144. α) H. J. Hageman, *Macromol. Rapid Commun.*, 1997, 18, 443, β) A. Costela, I. Garcia-Moreno, J. Dabrio, R. Sastre, *J. Pol. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 1997, 35, 3801.
145. α) G. Z. Xu, J. H. Dong, K. Y. Qiu, *J. Pol. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 1997, 35, 643, β) T. Li, W. Cao, X. Feng, *Gaofenzi Tongxun*, 1983, 4, 260.
146. α) U. Koch-Pomeranz, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta*, 1977, 60, 768, β) S. Jolidon, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta*, 1979, 62, 2581.
147. T. Susumu, S. Hida, S. Takamuku, H. Sakurai, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1984, 152.
148. F. D. Lewis, J. M. Wagner-Brennan, A. M. Miller, *Can. J. Chem.*, 1999, 77, 595.
149. F. D. Lewis, προσωπική επικοινωνία (1/9/2000).
150. α) K. Tsuda, S. Kondo, K. Yamashita, K. Ito, *Makromol. Chem.*, 1984, 185, 81, β) R. Roger, M. Rao, K. N. Rao, *Rad. Phys. Chem.*, 1986, 28, 157 & 161.
151. α) E. Leon-Saenz, G. Morales, R. Guerrero-Santos, Y. Gnanou, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 74, β) T. Otsu, A. Matsumoto, T. Tazaki, *Polym. Bull. (Berlin)*, 1987, 17, 323, γ) A. Bledzki, D. Braun, K. Titzschkau, *Makromol. Chem.*, 1983, 184, 745.
152. α) H. Gilman, A. G. Brook, L. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 3757, β) A. G. Brook, C. M. Warner, M. E. McGriskin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 981, γ) C. Eaborn, R. A. Shaw, *Organosilicon Compounds Part XII*, 1955, 1420, δ) R.



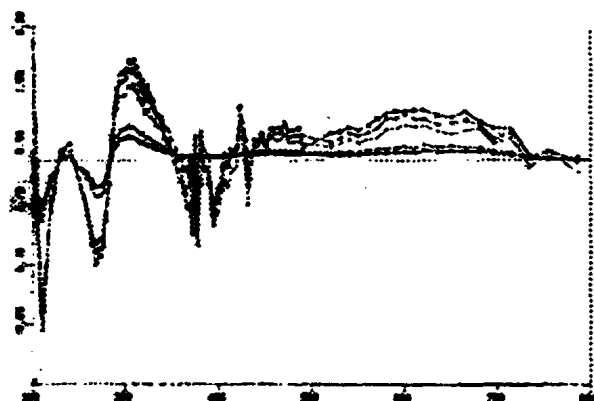
- W. Bott, C. Eaborn, T. W. Swaddle, *J. Chem. Soc.*, 1963, 2343, ε) D. R. Bukle, N. J. Morgan, R. G. Alexander, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1979, 3004.
153. Delacre, *Bulletin de la Société Chimique de France* [4] 5, 955.
154. α) C. R. Hauser, C. R. Hance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 5091, β) G. Wittig, G. Felletschin, *Ann.*, 1943, 133, 555, γ) C. Eaborn, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 5177.
155. G. Perichet, R. Chapelon, B. Pouyet, *J. Photochem.*, 1980, 13, 67.
156. J. F. Rabek, *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics Part 2*, 1982, σελ. 746.
157. S. Tobita, K. Ida, S. Shiobara, *Res. Chem. Intermed.*, 2001, 27, 205.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α



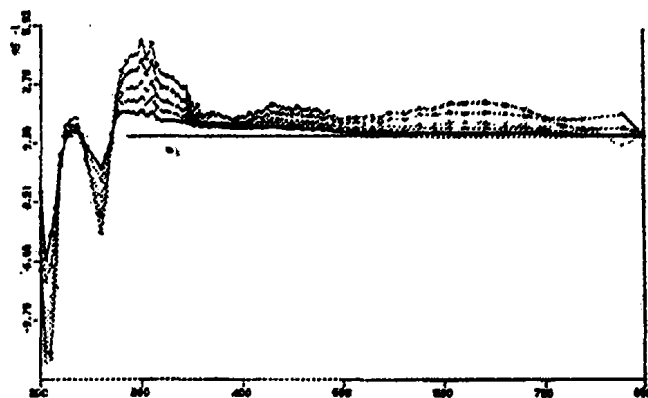
Σχήμα A-1 : Φάσματα ενδιαμέσων που προκύπτουν από φωτόλυση της 2β σε MeCN υπό αργό με πηγή laser 248 nm.



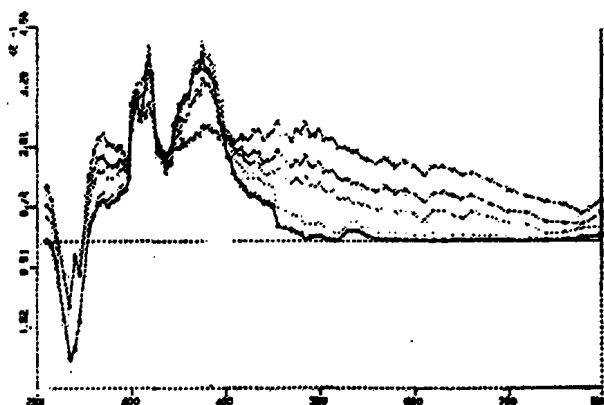
Σχήμα A-2 : Φάσματα ενδιαμέσων που προκύπτουν από φωτόλυση της 2β σε MeCN υπό οξυγόνο με πηγή laser 248 nm.



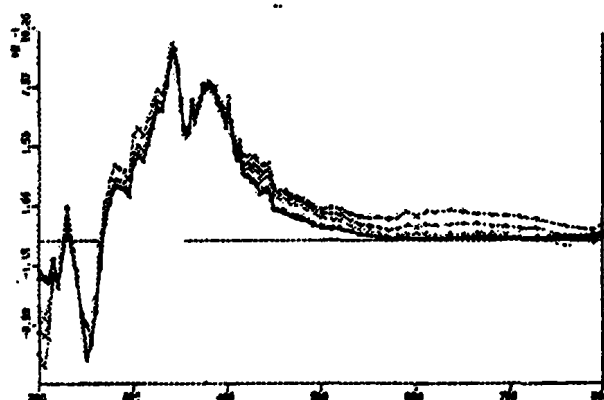
Σχήμα A-3 : Φάσματα ενδιαμέσων που προκύπτουν από φωτόλυση της 2γ σε MeCN υπό αργό με πηγή laser 248 nm.



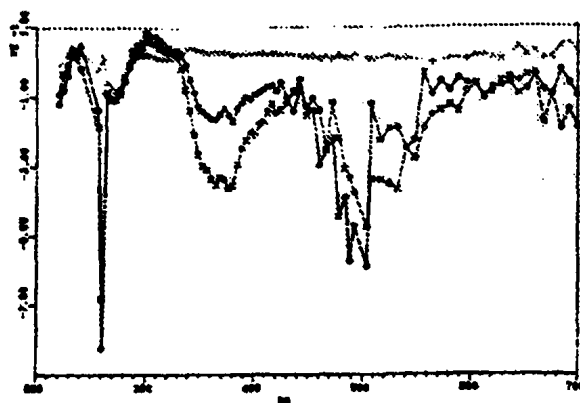
Σχήμα A-4 : Φάσματα ενδιαμέσων που προκύπτουν από φωτόλυση της 2γ σε MeCN υπό οξυγόνο με πηγή laser 248 nm.



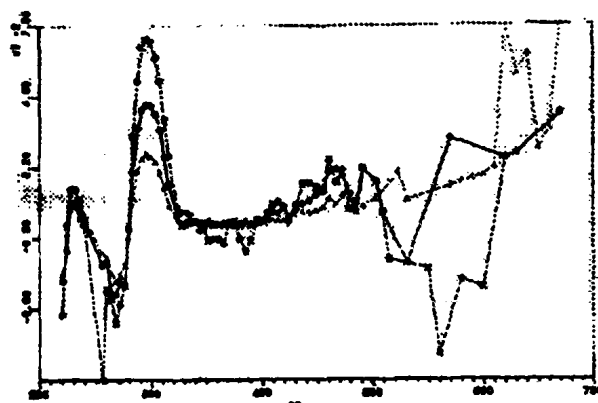
Σχήμα A-5 : Φάσματα ενδιαμέσων που προκύπτουν από φωτόλυση της 2δ σε MeCN υπό αργό με πηγή laser 248 nm.



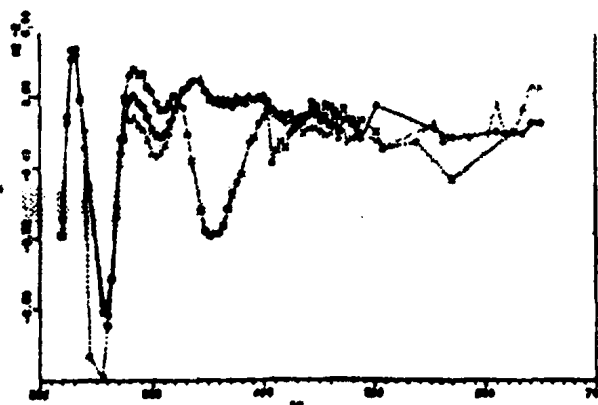
Σχήμα A-6 : Φάσματα ενδιαμέσων που προκύπτουν από φωτόλυση της 2ϵ σε MeCN υπό αργό με πηγή laser 248 nm.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

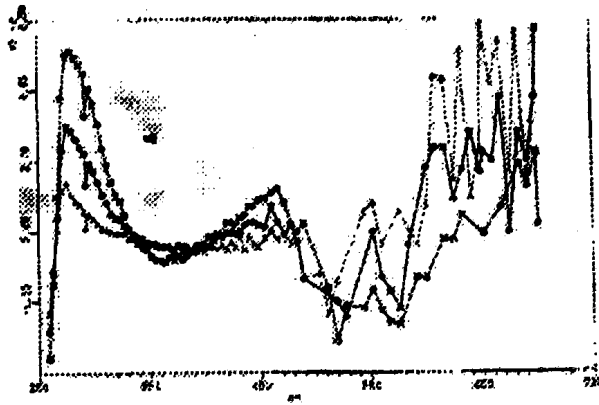
Σχήμα Β-1 : Φάσματα ενδιαμέσων που προκύπτουν από φωτόλυση της 3β σε MeCN υπό αργό με πηγή laser 248 nm.



Σχήμα Β-2 : Φάσματα ενδιαμέσων που προκύπτουν από φωτόλυση της 3β σε MeCN υπό οξυγόνο με πηγή laser 248 nm.



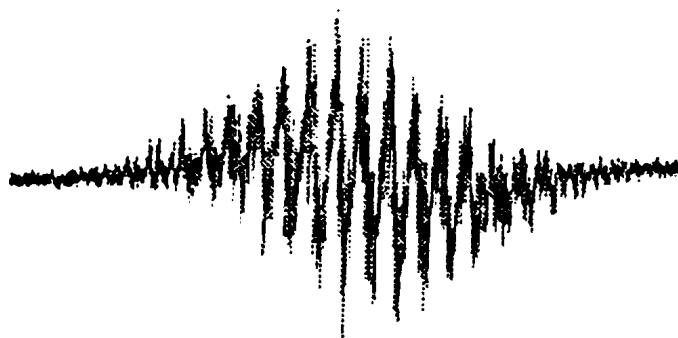
Σχήμα Β-3 : Φάσματα ενδιαμέσων που προκύπτουν από φωτόλυση της 3γ σε MeCN υπό αργό με πηγή laser 248 nm.



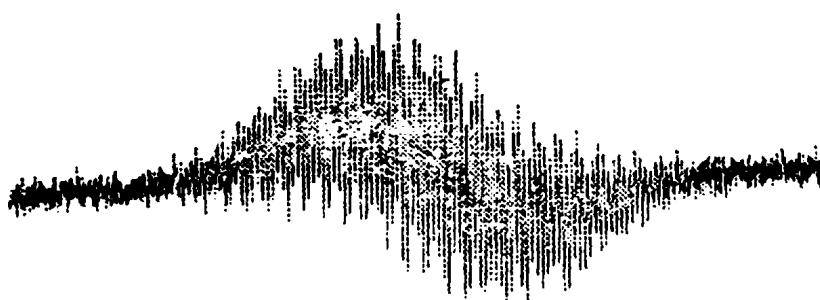
Σχήμα Β-4 : Φάσματα ενδιάμεσων που προκύπτουν από φωτόλυση της 3γ σε $MeCN$ υπό οξυγόνο με πηγή laser 248 nm.



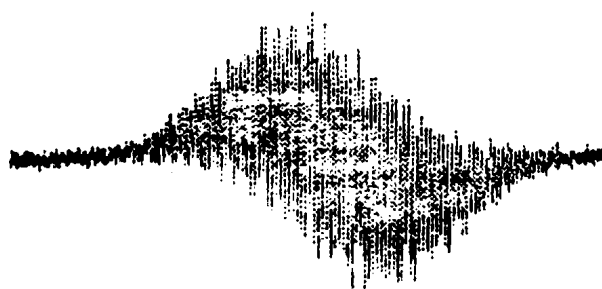
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ



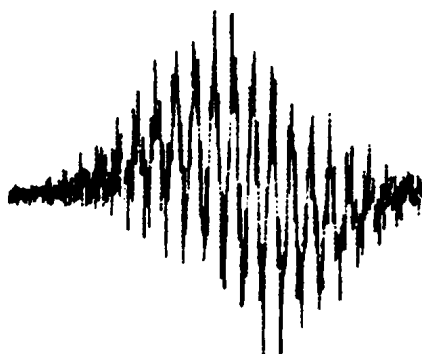
Σχήμα Γ-1 : Φάσμα *ESR* από ακτινοβόληση της 2α σε διοξάνη.



Σχήμα Γ-2 : Φάσμα *ESR* από ακτινοβόληση της 2β σε βενζόλιο.

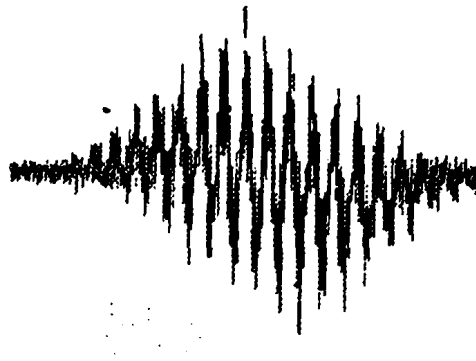


Σχήμα Γ-3 : Φάσμα *ESR* από ακτινοβόληση της 2β σε διοξάνη.



Σχήμα Γ-4 : Φάσμα *ESR* από ακτινοβόληση της 2γ σε διοξάνη.





Σχήμα Γ-5 : Φάσμα ESR από ακτινοβόληση της 2δ σε διοξάνη.



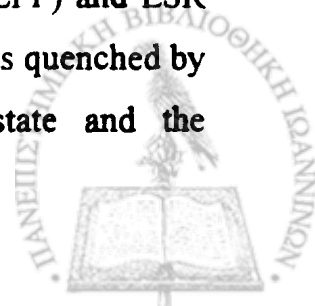
Σχήμα Γ-6 : Φάσμα ESR από ακτινοβόληση της 2ε σε διοξάνη.

PHOTODISSOCIATION OF ANILINE AND
BENZOPHENONE DERIVATIVES – APPLICATION
IN PHOTOPOLYMERIZATION REACTIONS

SUMMARY

The aim of this work is to (i) test known compounds like benzophenone derivative 1 as initiators of photopolymerization. The latter photodissociates efficiently giving a reactive trimethylsilyl radical which can add to double bonds of vinyl monomers initiating a polymer reaction. (ii) study the photochemical behaviour of compounds 2a-e which possess the aniline chromophore, and can be considered as occurring from 1 by replacement of the benzophenone-chromophore through anilino chromophore. The main issues approached here are the photodissociation efficiency, the rate of the process, the kind of excited states and transient intermediates involved, the difference between *Si* and *C* (comparison with compounds 3a-d) and the capability of compounds 2 to function as photoinitiators. (iii) synthesize and study the photochemistry of multi-chromophoric systems containing both chromophores, these of benzophenone and aniline.

The polymerization of methyl methacrylate (MMA) and styrene (St) has been studied using 4-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-benzophenone (1) as photoinitiator. The polymerization follows a free radical mechanism. From ¹H-NMR studies it is concluded that the obtained polymers contain two different trimethylsilyl moieties, one at the head and the other on the tail of the polymer chain, showing primary termination reactions even at low initiator concentrations (Scheme 3.4.5). The (p-benzoyl)trityl radical 1° is not incorporated into the polymer chain. This is also concluded by Laser Flash Photolysis (LFP) and ESR spectroscopy measurements. The triplet state (³1*) of the initiator was quenched by styrene, reducing its efficiency (Scheme 4.5.1). The triplet state and the

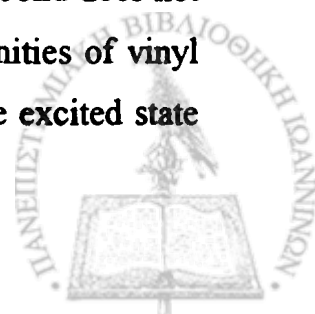


photodissociation efficiency of the initiator was unaffected by MMA at various concentrations.

Irradiation of 4-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]N,N-alkylanilines (**2a-e**) in hexane (248 and 308 nm laser light) leads to photodissociation of C-Si bond giving the stable triarylmethyl radical 2^\bullet (λ_{max} at 343 and 403 nm) in very high quantum yield ($\Phi \cong 0.9$). The intervention of the triplet state (λ_{max} at 515 nm) is clearly demonstrated through nsec laser flash photolysis (LFP) and quenching experiments using methyl methacrylate, styrene and 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (Scheme 4.5.2). The detection of the singlet (S_1) excited state of **2a** was achieved using 266 nm psec laser flash photolysis (Scheme 3.2.8). Its lifetime was found to be 1400 psec, in agreement with the measured fluorescence lifetime ($\tau_F = 1500$ psec, $\Phi_F = 0.085$). The S_1 state is converted almost exclusively to the T_1 state ($\Phi_{\text{isc}} \approx 0.92$).

In polar solvents, such as MeCN, the substrates **2a-e** undergo i) photoionization to their radical cations (**2a-e**)^{•+} and ii) photodissociation of C-Si bond giving the stable triarylmethyl radical 2^\bullet . The formation of the radical cations occurs through a two-photon process. Radical cation does not fragment further (via a nucleophile-assisted C-Si bond cleavage) but regenerates the parent compound. Obviously the bulkiness of the triphenylmethyl group prevents interaction between radical cation and solvent. The photochemical behavior of the substrates is further elucidated using pulse radiolysis, fluorescence and product analysis experiments. The main product formed is the corresponding triarylmethane. The triarylmethyl radicals 2^\bullet produced by 254 nm irradiation are characterized also by ESR spectroscopy (Scheme 3.3.1). The g factors are found around 2.0027, a characteristic value of carbon-centered radicals. This is an additional proof for the proposed bond breaking mechanism.

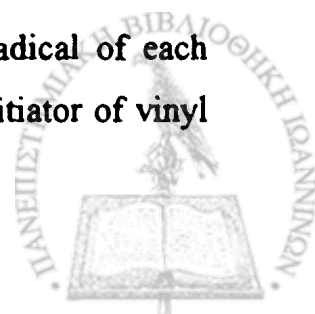
The complete elucidation of the mechanism of the photodissociation of **2a-e** described above shows a similar behavior to **1**. However, compound **2a** is not an efficient photoinitiator of vinyl monomers. The cleavage of the C-Si bond does not occur in the presence of an alkene-type molecule. The electron affinities of vinyl monomers play an important role in the quenching mechanism of the excited state



(Scheme 3.4.8). The aniline derivative **7** shows exactly the same behaviour in polymerization experiments, as compound **2a**.

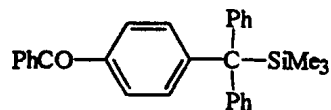
Replacement of Si with C in **2a** leads to **3a**. Four different para-substituted anilines (**3a-d**) are examined and compared with the benzylsilanes (**2a-e**). The LFP spectra show that in polar solvents the substrates undergo i) photoionization to their radical cation (**3a-d**)^{•+} and ii) intersystem crossing to the triplet state. The fate of the radical cation is regeneration to the parent compound **3a**. In this case we do not observe any spectrum of triarylmethyl radicals. Also there is no ESR spectrum recorded by irradiation with 254 nm light. This means that the quantum yield of the radical production should be much lower than in the case of **2a** or there are different chemical reactions through which the transient intermediates react further (disproportionation etc). In nonpolar solvents (cyclohexane) the decay of the triplet state leads to the formation of an intermediate absorbing in the region of 300-450 nm (λ_{max} at 330 nm) which is stable enough (seconds), but its not assigned to the free radical **2°**. Additional experiments, using UV and NMR spectroscopy (Scheme 3.2.12A), show that irradiation of cyclohexane solution of **3a** leads to the formation of transients which have the cyclohexadiene structure. The latter are produced by 1,3-shift of the t-Bu group and they are pretty stable (Scheme 3.2.12).

The bichromophoric systems **4**, **5**, and **6** are synthesized for the first time and examined in their photochemical behavior. The former two behave as typical aromatic ketones, since they do not show any fluorescence but emit phosphorescence at 77 K, typical for the benzophenone chromophore. On the contrary, compound **6** emits fluorescence as a typical aromatic amine. In polar solvents we observe transients which result by electron transfer (compounds **5** and **6**) or homolytic dissociation (compounds **4** and **5**). For the derivative **4** the intermediate observed is the stable radical **4°** produced by C-Si scission, while for compound **5** different spectra have been recorded. The stable radical **5°** resulting from C-N bond cleavage is recorded using LFP. In isopropanol, the behavior of compounds **5** and **6** is characterized by the triplet state which decays giving the ketyl radical of each substrate. At last, the benzophenone analogue **4** is tested as photoinitiator of vinyl monomers. The latter is a very efficient initiator of MMA.

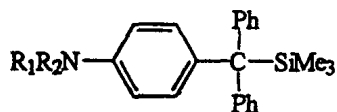


The main factors governing the efficiency of initiating radical production are (i) the energy levels of the involved excited states, (ii) the chemical interactions between initiator and monomer and (iii) the electron affinities of vinyl monomers (redox potentials of substrates).

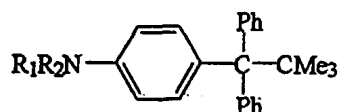




1



2



3

2 α : R₁ = R₂ = Me

2 β : R₁ = R₂ = Et

2 γ : R₁ = H, R₂ = Me

2 δ : R₁ = H, R₂ = Et

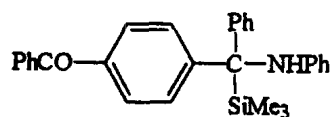
2 ϵ : R₁ = R₂ = H

3 α : R₁ = R₂ = Me

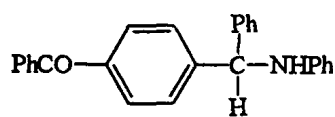
3 β : R₁ = R₂ = Et

3 γ : R₁ = H, R₂ = Me

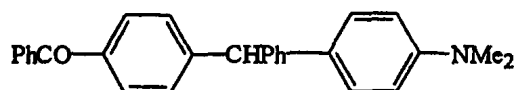
3 δ : R₁ = H, R₂ = Et



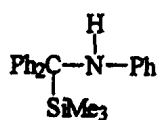
4



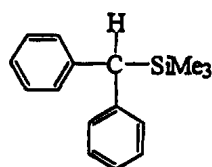
5



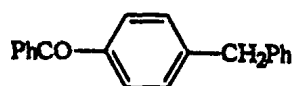
6



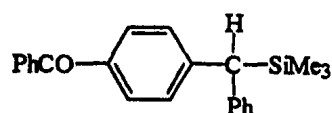
7



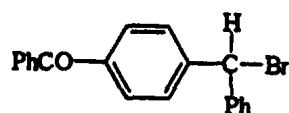
8



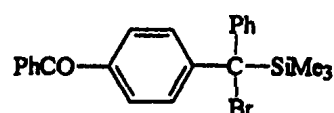
9



10



11



12

