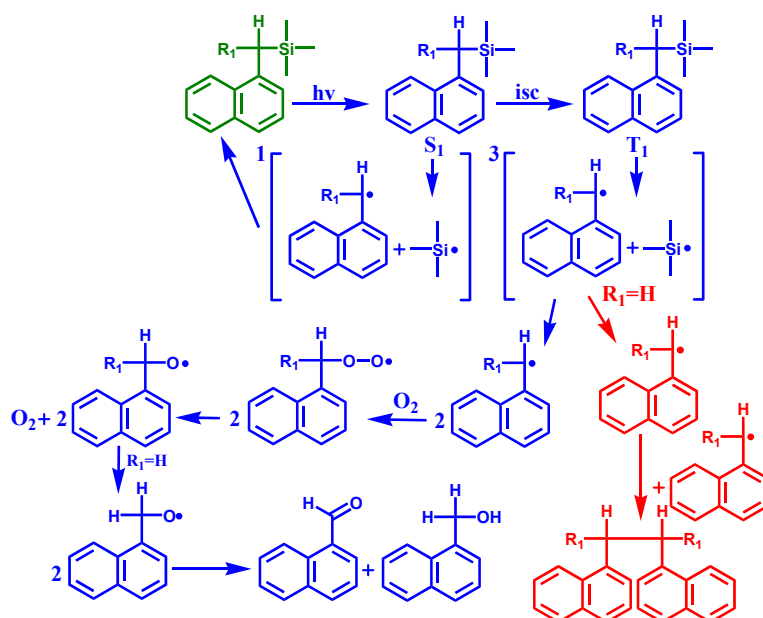




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ
ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΚΟΥ ΧΡΩΜΟΦΟΡΟΥ



ΝΙΚΟΛΑΟΣ
ΛΑΜΠΟΓΛΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ
ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΚΟΥ ΧΡΩΜΟΦΟΡΟΥ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ
ΛΑΜΠΟΓΛΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ - 451 10 ΙΩΑΝΝΙΝΑ

**ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ
ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ (ΜΔΕ)**

Η Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της διατριβής ΜΔΕ (Ειδίκευση: Χημικές και Βιοχημικές Τεχνολογίες, κατεύθυνση Χημείας Νέων Υλικών-Πολυμερών) του κ. **Λάμπουλου Νικολάου, Χημικού**, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Τμήμα Χημείας) την **9 Μαΐου 2018**, ημέρα Τετάρτη και ώρα 12.30 στην αίθουσα Φ2-145, όπου παρακολούθησε την υποστήριξή της με τίτλο:

**«Μελέτη της Φωτοδιάσπασης Οργανοπυριτικών Παραγώγων του
Ναφθαλενικού Χρωμοφόρου»**

Η επιτροπή έκρινε... **ομόφωνα**... ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης, απένειμε δε τον βαθμό... **10 (ΔΕΚΑ)**

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Αναπλ. Καθηγητής **Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης (Επιβλέπων)**

Αναπλ. Καθηγητής **Μιχαήλ Σίσκος**

Επικ. Καθηγητής **Δημήτριος Τάσης**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Εισαγωγή	1-6
1.1	Πρόλογος	1-3
1.2	Σκοπός	4-6
2	Θεωρητικό μέρος	7-28
2.1	Εισαγωγή στη φωτοχημεία	7
2.2	Ηλεκτρονιακές καταστάσεις	7-8
2.3	Διάγραμμα Jablonski του ναφθαλενικού χρωμοφόρου	8-12
2.4	Χρωμοφόρα συστήματα βενζολίου και ναφθαλενίου	12-14
2.5	Μέτρηση της δραστηριότητας των S_1 και T_1	14-15
2.6	Φάσματα απορρόφησης και φωτοχημεία οργανοπυριτικών ενώσεων	15-24
2.6.1	Φάσματα απορρόφησης	15-17
2.6.2	Φωτοχημεία βενζυλοσιλανίων-μετάθεση photo-Fries	17-20
2.6.3	Η μετάθεση photo-Fries στην περίπτωση των νάφθυλο ενώσεων	21-24
2.7	Φασματοσκοπία φθορισμού	24-25
2.8	Φωτοπολυμερισμός	25-26
2.9	Μέθοδοι και τεχνικές	26-28
3	Αποτελέσματα - Συζήτηση	29-100

3.1	Σύνθεση ενώσεων	29-32
3.2	Μελέτη της φωτοχημείας των ενώσεων	33-78
3.2.1	Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1-Me ₃ SiCH ₂ -NA (1-τριμεθυλοσιλυλομεθυλο-ναφθαλένιο)	33
	Φάσμα απορρόφησης UV	33-35
	Αναλυτική HPLC	36
	Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού	36-37
	Φασματοσκοπία ¹ H & ¹³ C NMR	38-39
	Φασματοσκοπία I.R.	39
	Φωτοβόληση και μελέτη με UV-Vis	40-44
	Φωτόλυση και μελέτη με αναλυτική HPLC	44-45
	Φωτοβόληση και μελέτη με ¹ H & ¹³ C NMR	45-48
	Φωτοβόληση και μελέτη με I.R.	48-49
	Συμπέρασμα αναλυτικών μεθόδων	49-51
3.2.2	Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA (1-δι(τριμεθυλοσιλυλο)μεθυλο-ναφθαλένιο)	51
	Φάσμα απορρόφησης UV	51-54
	Αναλυτική HPLC	54
	Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού	54-55
	Φασματοσκοπία ¹ H & ¹³ C NMR	56-57
	Φασματοσκοπία I.R.	57
	Φωτοβόληση και μελέτη με UV-Vis	58-62

	Φωτόλυση και μελέτη με αναλυτική HPLC	62-63
	Φωτοβόληση και μελέτη με ^1H & ^{13}C NMR	63-66
	Φωτοβόληση και μελέτη με I.R.	67
	Παλμική φωτόλυση laser	67-74
	Φάσματα φθορισμού	74-76
	Συμπέρασμα αναλυτικών μεθόδων	76-78
3.3	Πείραμα φωτοπολυμερισμού με τις ενώσεις 1-Me ₃ SiCH ₂ -NA και 1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA	78-80
3.4	Θεωρητική μελέτη των ενώσεων	80-91
3.4.1	Υπολογισμός της Ενέργειας διάσπασης του δεσμού C-Si	81-83
3.4.2	Διαμορφωμερή των 1-Me ₃ SiCH ₂ -NA και 1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA	83-87
3.4.3	Προσδιορισμός του ακτινοβόλου χρόνου ζωής του φθορισμού (radiative lifetime)	88-91
3.5	Υπολογισμός του χρόνου ζωής (τ_{fl}) και της σταθεράς απόσβεσης φθορισμού k_q με O ₂	92-93
3.6	Φωτοχημεία/Φωτοφυσική των ενώσεων NA, 1-Me-NA, 1-Me ₃ SiCH ₂ -NA και 1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA	93-96
3.7	Γενικά συμπεράσματα	96-100
3.8	Επίλογος	100
4	Πειραματικό Μέρος	101-128
4.1	Συσκευές και όργανα	101
4.2	Σύνθεση ενώσεων	102-112

4.2.1	Προετοιμασία συσκευής για αντίδραση υπό αδρανείς συνθήκες	102-112
(α)	Σύνθεση ένωσης 1-Me ₃ SiCH ₂ -NA	102-106
(β)	Σύνθεση ένωσης 1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA	106-111
(γ)	Σύνθεση των ενώσεων 1-HOCH ₂ -NA και 1-HOOC-NA	111-112
(δ)	Σύνθεση της ένωσης NA-(CH ₂) ₂ -NA	112
4.3	Φωτοχημική μελέτη των ενώσεων	112-115
4.4	Φωτοβόληση των ενώσεων και μελέτη με φασματοσκοπία UV-Vis	115-121
4.5	Φωτοβόληση των ενώσεων και μελέτη με HPLC	121
4.6	Φωτοβόληση των ενώσεων και μελέτη με ¹ H & ¹³ C NMR	122-123
4.6.1	Παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος	122-123
4.7	Φωτοβόληση των ενώσεων και μελέτη με I.R.	123-124
4.8	Υπολογισμός της k _f με τη χρήση εξισώσεων Strickler-Berg και άλλων	124
4.9	Υπολογισμός των Φωτοφυσικών δεδομένων των ενώσεων NA, 1-Me-NA, 1-Me ₃ SiCH ₂ -NA και 1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA	124-126
4.9.1	Παραδείγματα υπολογισμών φωτοφυσικών παραμέτρων (1-Me-NA)	125-126
4.10	Πειράματα φωτοπολυμερισμού των ενώσεων 1-Me ₃ SiCH ₂ -NA και 1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA	127-128
	Παράρτημα	129-163
5	Βιβλιογραφία	164-166

Περίληψη	167
Abstract	168
Βιογραφικό σημείωμα	169-177
Σχήμα Εσωφύλλου	

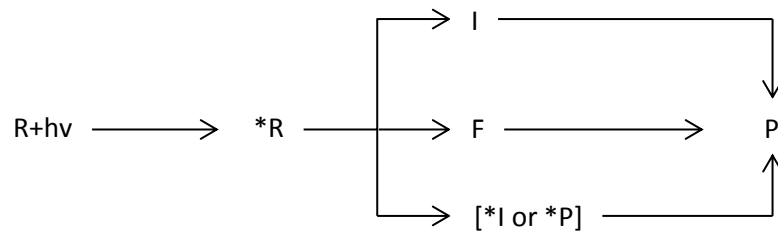
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΠΡΟΛΟΓΟΣ^{1,2}

Η παρούσα διατριβή εντάσσεται στο επιστημονικό πεδίο της Οργανικής Φωτοχημείας. Έτσι ονομάζεται η επιστήμη που πραγματεύεται τις διεργασίες που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση του φωτός με οργανικά μόρια. Το πεδίο της οργανικής μοριακής φωτοχημείας μπορεί εύκολα να ταξινομηθεί στη φωτοφυσική των οργανικών ενώσεων (δηλαδή τις αλληλεπιδράσεις του φωτός και των οργανικών μορίων με αποτέλεσμα τις καθαρές φυσικές αλλαγές) και τη φωτοχημεία των οργανικών ενώσεων (δηλαδή τις αλληλεπιδράσεις του φωτός και των οργανικών μορίων με αποτέλεσμα τις καθαρές χημικές αλλαγές). Η μοριακή φωτοχημεία των οργανικών μορίων είναι ένας αρκετά ευρύς και διεπιστημονικός τομέας που περιλαμβάνει τομείς από τη φυσικοχημεία, μοριακή φασματοσκοπία, οργανική φυσικοχημεία, συνθετική οργανική χημεία, υπολογιστική οργανική χημεία και υπερμοριακή οργανική χημεία.

Πιο συγκεκριμένα: η μοριακή οργανική φωτοχημεία περιλαμβάνει τη συνολική διαδικασία $R + h\nu \rightarrow {}^*R \rightarrow P$. Το R είναι ένα οργανικό μόριο (αντιδρών) που απορροφά ένα φωτόνιο ($h\nu$) του οποίου η συχνότητα (ν) είναι κατάλληλη για να απορροφηθεί από το R . Το *R , το οποίο είναι ένα ηλεκτρονικά διεγερμένο μόριο και το P που είναι ένα προϊόν (ή προϊόντα). Η οργανική φωτοφυσική, από την άλλη μεριά, περιλαμβάνει τη συνολική διαδικασία $R + h\nu \rightarrow {}^*R \rightarrow P$, όπου το R απορροφά ένα φωτόνιο, αλλά δεν υπόκειται σε καμία καθαρή χημική μεταβολή. Σε γενικές γραμμές, το R θα συμμετέχει πιθανότατα όχι μόνο για το αντιδρών μόριο (R), που απορροφά το φωτόνιο, αλλά, επίσης, και για οποιαδήποτε άλλα μόρια (M) που απαιτούνται για την παραγωγή του προϊόντος (P). Το ηλεκτρονικά διεγερμένο μόριο (*R) είναι το βασικό είδος που είναι καθολικό σε όλες τις φωτοχημικές και φωτοφυσικές διαδικασίες.

Στο Σχήμα 1 που παραθέτουμε παρακάτω μπορούμε να δούμε τις πιθανές πορείες της φωτοχημικής διεργασίας $R+h\nu\rightarrow P$.



Σχήμα 1. Πιθανές πορείες της $R+h\nu$.

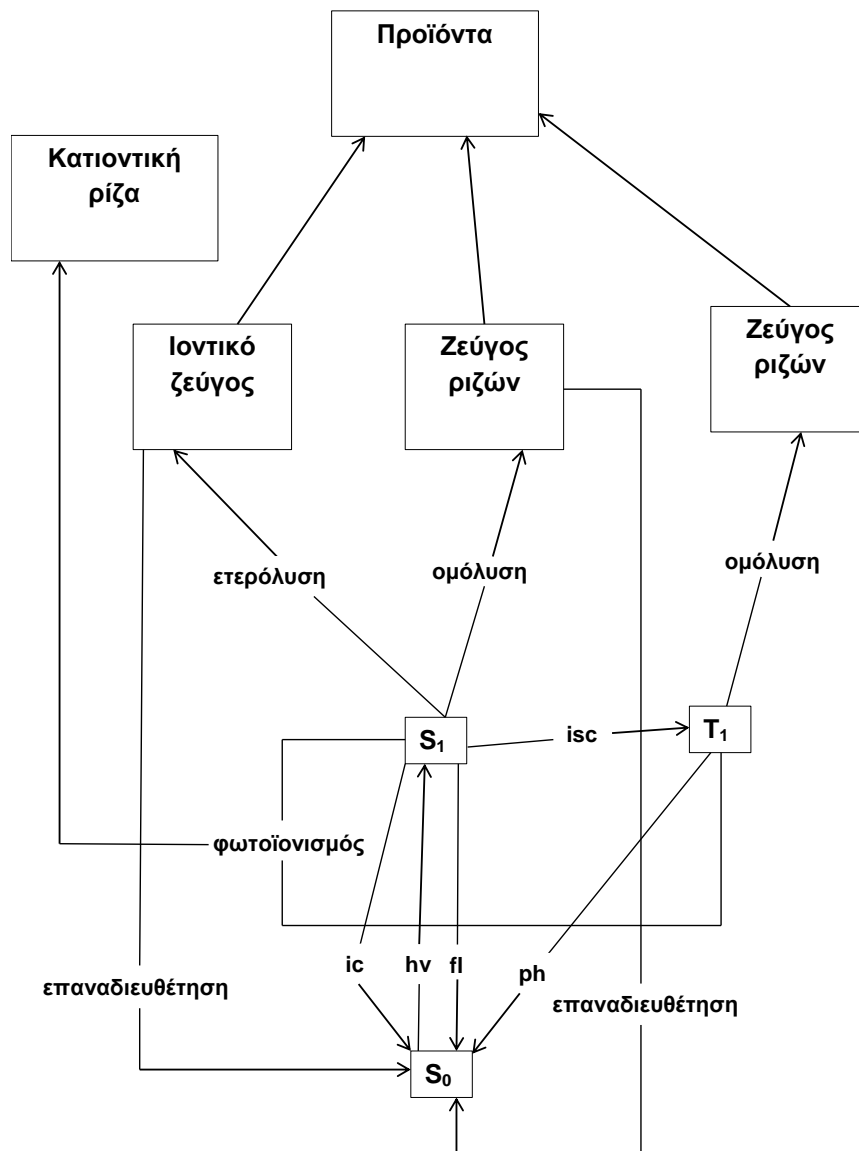
Το παραπάνω σχήμα μας δείχνει ότι υπάρχουν τρεις διαφορετικές θεμελιώδεις πορείες που ονομάζονται πρωτογενείς φωτοχημικές διεργασίες, τις οποίες μπορεί να ακολουθήσει το $*R$ στο δρόμο για το P :

1. Η πρώτη πορεία $*R \rightarrow I \rightarrow P$ που οδηγεί στο σχηματισμό ενός δραστικού ενδιάμεσου (I) και που μπορεί τυπικά να περιγραφεί ως έχον τα χαρακτηριστικά ενός ζεύγους ριζών (RP , radical pair) ή μιας δίριζας (BR , biradical) ή ενός διπολικού ιόντος (Z , zwitterion).
2. Η δεύτερη πορεία $*R \rightarrow F \rightarrow P$ που δεν περιλαμβάνει ένα δραστικό ενδιάμεσο (I), αλλά αντ' αυτού χωρεί μέσω μιάς χοάνης (F , funnel) που σχηματίζεται στην υπερεπιφάνεια της δυναμικής ενέργειας. Αυτή η πορεία μετατρέπει το R προς P και χαρακτηρίζεται ως μηχανισμός κωνικής τομής ή αποφευγόμενης διασταύρωσης.
3. Η τρίτη πορεία $*R \rightarrow *I \rightarrow P$ ή $*R \rightarrow *P \rightarrow P$ που περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός ηλεκτρονικά διεγερμένου ενδιάμεσου ($*I$) ή ενός ηλεκτρονικά διεγερμένου προϊόντος ($*P$).¹

Η φωτοσύνθεση η οποία γίνεται στα πράσινα φυτά καθώς και σε μικροοργανισμούς, είναι η πιο εμφανική φωτοαντίδραση πάνω στον πλανήτη.



Στη φωτοσύνθεση, νερό και διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπονται σε υδατάνθρακες και οξυγόνο, ζωτικά συστατικά για την επιβίωση του ανθρώπου στον πλανήτη.



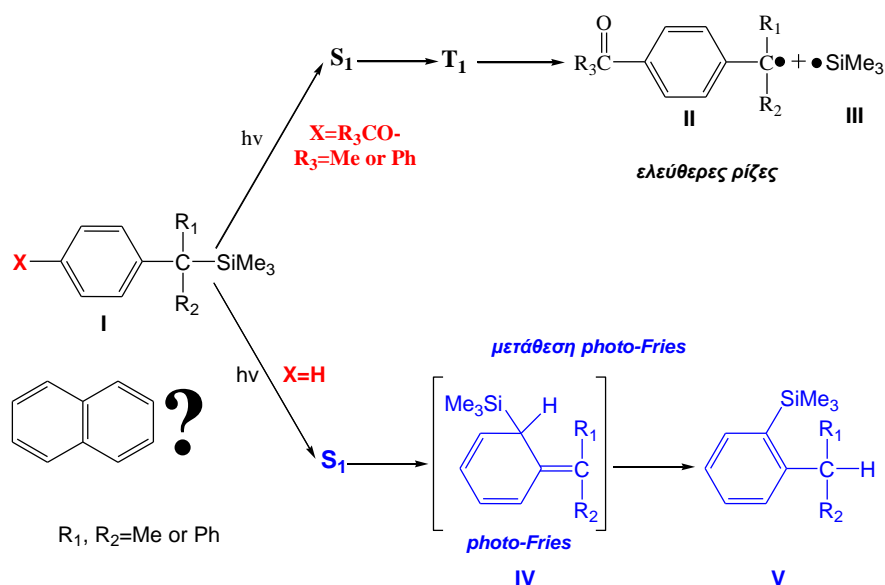
Σχήμα 2. Πιθανές πορείες προς τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης (δες το διάγραμμα Jablonski για λεπτομέρειες παρακάτω).

Γενικότερα όμως, στην πορεία προς τα τελικά φωτοπροϊόντα ένα πλήθος στοιχειωδών διεργασιών ακολουθεί την απορρόφηση φωτός, όπως διάσπαση χημικού δεσμού, μετάθεση και επαναδιευθέτιση ομάδων, φωτοϊονισμός• ενδιάμεσα σχηματίζονται διεγερμένες καταστάσεις, απλές (S_1) και τριπλές (T_1), δες *Σχήμα 2* (S_0 είναι η βασική κατάσταση του αντιδρώντος).

1.2 ΣΚΟΠΟΣ

Ο γενικότερος στόχος της διατριβής είναι η χρήση του φωτός ως ενεργειακής πηγής χρήσιμων χημικών διεργασιών, αντικαθιστώντας έτσι καθιερωμένες ενεργοβόρες και ρυπογόνες θερμικές πορείες. Είναι αυτό που η Φύση κάνει μέσω της φωτοσύνθεσης και επιδιώκει η Πράσινη Χημεία με το σχεδιασμό χημικών διεργασιών με ενεργειακή αποτελεσματικότητα. Αρρωγός έρχεται εδώ ο ήλιος που διαθέτει $\sim 10^4$ φορές περισσότερη ενέργεια φιλική ως προς το περιβάλλον, σε σχέση με τις σημερινές ανάγκες της ανθρωπότητας. Προϋπόθεση είναι η κατανόηση βασικών φωτοχημικών διεργασιών, όπως η φωτοδιάσπαση, η φωτομετάθεση κλπ., που ίσως βοηθήσουν στην εκμετάλλευση αυτής της άφθονης πηγής ενέργειας, με την εναλλακτική δυνατότητα παρασκευής χρήσιμων υλικών με φωτοχημικό τρόπο.

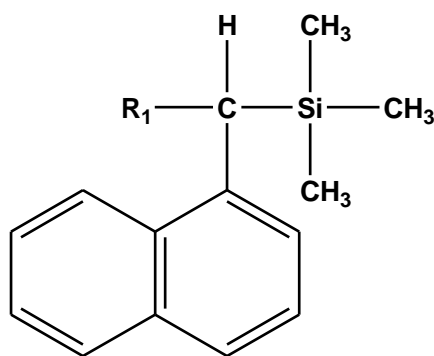
Οι προσπάθειες της ερευνητικής ομάδας φωτοχημείας στο Τμήμα Χημείας στα Ιωάννινα, εστιάζονται εδώ και χρόνια στη φωτοχημεία οργανοπυριτικών ενώσεων. Συγκεκριμένα οι Γεωργακίλας,² Γκάρας,³ Τάσης⁴, Τριανταφύλλου⁵, Περδικομάτης⁶, Γκριτζάπης^{7,8}, και Αράβια⁹, μελέτησαν βενζυλικά συστήματα τύπου I που φέρουν το φαίνυλο-, το καρβόνυλο-, το ανιλίνο-, το φλουορένυλο-, το ξανθένυλο-χρωμοφόρο. Οι εκτεταμένες μελέτες των συμπυκνώνονται σε δύο θεμελιώδη συμπεράσματα (Εικόνα 1):



Εικόνα 1. Βενζυλικά συστήματα τύπου I και οι πορείες που αυτά έχουν μέσω απλής (S_1) και τριπλής (T_1).

(1) χρωμοφόρα που οδηγούν στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 (π.χ., καρβόνυλο-χρωμοφόρα) υφίστανται φωτοδιάσπαση προς τις αντίστοιχες ρίζες (διάσπαση του δεσμού **C-Si**), ενώ, (2) χρωμοφόρα που οδηγούν στην απλή κατάσταση S_1 (π.χ. φαίνυλο-χρωμοφόρα), δίνουν κυρίως προϊόντα αναδιάταξης (φωτομετάθεσης) τύπου photo-Fries.^{8,10}

Ο ρόλος των υποκαταστατών-χρωμοφώρων είναι συνεπώς καίριος για την τελική έκβαση της φωτοχημικής αντίδρασης (φωτοδιάσπαση έναντι φωτομετάθεσης) και η πρακτική σημασία είναι επίσης μεγάλη: τα συστήματα που οδηγούν σε φωτοδιάσπαση (καρβόνυλο) αποδείχθηκαν χρήσιμοι φωτοεκκινητές (δες διατριβή Ταση)⁴ σε αντιδράσεις πολυμερισμού, ενώ τα συστήματα που υφίστανται φωτομετάθεση θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως συνθόνες στην οργανική σύνθεση.



Εικόνα 2. Οι ενώσεις που μελετάμε 1-Me₃SiCH₂-NA (όταν R₁=H) και 1-(Me₃Si)₂CH-NA (όταν R₁=SiMe₃).

Ως επέκταση των ανωτέρω μελετών σχεδιάσαμε στην παρούσα διατριβή την εισαγωγή ενός καινούργιου χρωμοφόρου, αυτού του ναφθαλενίου (δύο συμπυκνωμένοι φαινυλικοί δακτύλιοι) που αποτελεί ένα από τα θεμελιώδη χρωμοφόρα. Μελετήθηκαν έτσι τα δύο ναφθυλομεθυλο σιλάνια I και II (Εικόνα 2) και διερευνήθηκε αν φωτοχημικά οδηγούνται σε αντίδραση μετάθεσης photo-Fries ή σε φωτοδιάσπαση του δεσμού C-SiMe₃, καθώς και ενδεχόμενη διαφοροποίηση του μόνο- απο το δισίλυλο παράγωγο.

Η διατριβή περιλαμβάνει τις εξής ενότητες:

- a) Το ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ, όπου γίνεται σύντομη αναφορά στη θεωρία της φωτοχημείας.
- b) Τα ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ, όπου παραθέτονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της έρευνας.
- c) Το ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ, όπου παραθέτονται τα πειράματα με λεπτομέρεια.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ

Φωτοχημεία είναι η μελέτη των φυσικών διεργασιών και των χημικών μεταβολών που συμβαίνουν στα μόρια με την απορρόφηση ακτινοβολίας της περιοχής υπεριώδους-ορατού. Όταν ακτινοβολία ενέργειας τόσης, όση και η διαφορά ενέργειας, μεταξύ της βασικής και μιας υψηλότερης ενεργειακά ηλεκτρονιακής κατάστασης προσφερθεί σε ένα μόριο, τότε αυτό μεταβαίνει σε μία κατάσταση που ονομάζεται διηγερμένη και αντιστοιχεί, σχηματικά, στη μεταφορά ηλεκτρονίου από το χαμηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (**HOMO**) σε κάποιο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό (**LUMO**). Οι διηγερμένες καταστάσεις είναι εξαιρετικά βραχύβιες, σε σχέση με την κλίμακα χρόνου που έχουμε συνηθίσει να σκεπτόμαστε, με χρόνους ζωής της τάξης των picο-δευτερολέπτων ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) ως και μιλιδευτερολέπτων ($1 \text{ ms} = 10^{-3} \text{ s}$). Από χημικής άποψης είναι ιδιαίτερα δραστικές, έτσι μπορούν να εμπλακούν σε χημικές αντιδράσεις στο συντομότατο χρόνο ζωής τους.

Ακόμα γίνεται κατανοητό ότι η διάσπαση των βασικότερων (για την οργανική χημεία) δεσμών απαιτεί ενέργεια ανάλογου μεγέθους με αυτή που διαθέτει το φως της περιοχής υπεριώδους-ορατού. Αυτός είναι και ο λόγος που καθιστά την περιοχή αυτή τόσο σημαντική. Κάθε χαρακτηριστική ομάδα που απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού φωτός ονομάζεται χρωμοφόρο σύστημα ή ομάδα.⁶

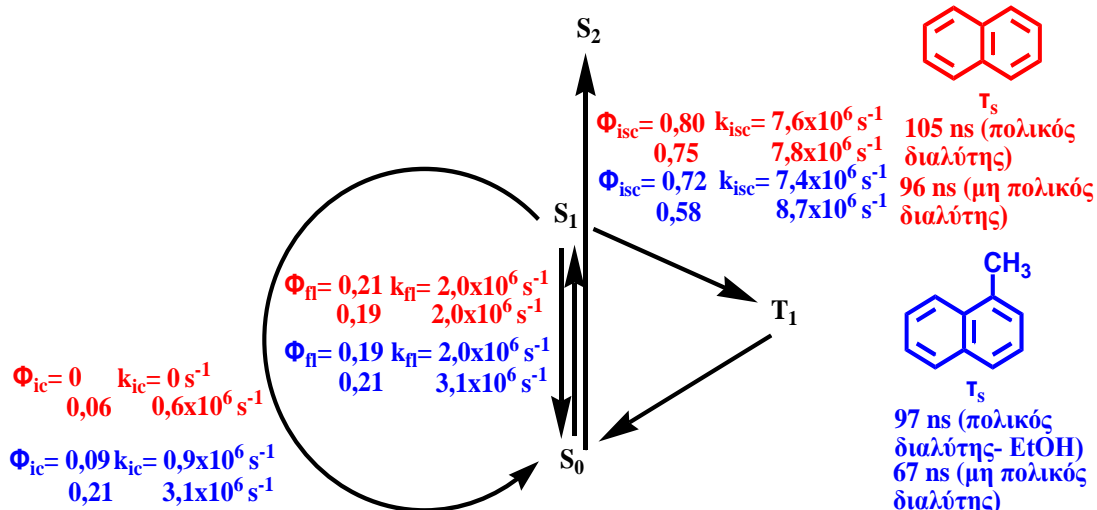
2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ

Κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα μόριο έχει μια θεμελιώδη φυσική ιδιότητα που ονομάζεται στροφορμή του spin με τον κβαντικό αριθμό του spin να παίρνει τιμές $+1/2$ και $-1/2$. Ως συνέπεια της απαγορευτικής αρχής του Pauli σε κάθε τροχιακό τα ηλεκτρόνια διαθέτουν αντιπαράλληλα spin, το ένα $+1/2$ (συμβολίζεται \uparrow) και το άλλο $-1/2$ (συμβολίζεται \downarrow). Η ολική στροφορμή του spin (συμβολίζεται S) σε ένα μόριο είναι το διανυσματικό άθροισμα της συνεισφοράς κάθε ηλεκτρονίου και ο αριθμός των καταστάσεων στις οποίες

μπορεί να βρεθεί ένα μόριο (η πολλαπλότητά του) είναι $2S+1$. Αν όλα τα spin σε ένα μόριο είναι αντιπαράλληλα (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 τότε συμβολίζεται S_0 . Η αλληλεπίδραση ενός μορίου με την κατάλληλη ακτινοβολία μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο σε μια 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 διεγερμένη κατάσταση συμβολίζεται S_1 . Εάν με κάποιο τρόπο αλλάξει το spin του διεγερμένου ηλεκτρονίου και βρεθεί παράλληλο με το μη διεγερμένο, τότε η κατάσταση που προκύπτει έχει ολική στροφορμή του spin 1, πολλαπλότητα 3 και ονομάζεται τριπλή (triplet). Στην περίπτωση που η κατάσταση αυτή είναι η ενεργειακά χαμηλότερη τριπλή θα συμβολίζεται με T_1 .⁶

2.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ JABLONSKI ΤΟΥ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΚΟΥ ΧΡΩΜΟΦΟΡΟΥ

Σε μια πρώτη προσέγγιση, διεγερμένες καταστάσεις απλές ή τριπλές υπάρχουν σε ένα μόριο, όσες και τα αντιδεσμικά τροχιακά και χαρακτηρίζονται ως S_1 , S_2 ή T_1 , T_2 κλπ αντίστοιχα. Προκειμένου για πολυατομικά μόρια οι καταστάσεις S_1 και η T_1 θεωρούνται ως οι μόνες που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν στις φωτοφυσικές (φθορισμός, φωσφορισμός) ή φωτοχημικές διεργασίες σε διάλυμα, χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν υπάρχουν εξαιρέσεις. Οι τρόποι διέγερσης και αποδιέγερσης ενός οργανικού μορίου περιγράφονται σχηματικά στο διάγραμμα Jablonski (Εικόνα 3), παίρνοντας παράδειγμα το ναφθαλένιο, που αποτελεί και το βασικό χρωμοφόρο των ενώσεων που μελετώνται στην παρούσα διατριβή.



Εικόνα 3. Διάγραμμα Jablonski των ενώσεων του ναφθαλενίου και του 1-μεθυλοναφθαλενίου στηριζόμενος στα βιβλιογραφικά δεδομένα.^{11, 12}

1ο στάδιο: Διέγερση του μορίου. Μια οργανική ένωση μπορεί να διεγερθεί σε περισσότερες από μία ηλεκτρονιακές καταστάσεις με τη χρήση ακτινοβολίας διαφορετικού μήκους κύματος. Όλες οι μεταβάσεις δεν συμβαίνουν με την ίδια ευκολία και η πιθανότητα να συμβεί κάποια χαρακτηρίζεται από το συντελεστή μοριακής απόσβεσης ϵ .

Ο συντελεστής ϵ προσδιορίζεται από το φάσμα απορρόφησης της ένωσης σύμφωνα με τον Νόμο Lambert – Beer. Ο οποίος είναι $A = \epsilon \cdot c \cdot d$, όπου: A η απορρόφηση της ένωσης, ϵ ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, c η συγκέντρωση του διαλύματος της ένωσης και d το πάχος της κυψελίδας στο φασματοφωτόμετρο.

Μία διέγερση με μικρό συντελεστή απορρόφησης έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί και ονομάζεται απαγορευμένη ($\epsilon < 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), σε αντίθεση με διέγερση με μεγάλο συντελεστή απορρόφησης που ονομάζεται επιτρεπτή ($\epsilon > 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Το μέγεθος του ϵ , δηλαδή η επιτρεπτότητα μιας διέγερσης, συνδέεται και με το χρόνο ζωής (lifetime) τ της διεγερμένης κατάστασης που προκύπτει και είναι μεγέθη αντίστροφα. Δηλαδή μια επιτρεπτή διέγερση οδηγεί σε κατάσταση με μικρό χρόνο ζωής, γιατί και η αντίστροφη διεργασία είναι επίσης επιτρεπτή. Οι απλές διεγερμένες καταστάσεις S_1 έχουν συνήθως χρόνο ζωής τ από 10^{-9} έως 10^{-5} sec, ενώ οι τριπλές T_1 έχουν χρόνο ζωής τ από 10^{-5} έως 10^{-3} sec.

Τα κριτήρια που καθορίζουν την πιθανότητα κάθε διέγερσης ονομάζονται κανόνες επιλογής (selection rules). Οι κανόνες επιλογής είναι μια πρώτη προσέγγιση της πιθανότητας μιας μετάβασης, με βάση την πολλαπλότητα, τη γεωμετρία και τη συμμετρία της βασικής κατάστασης.

Μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων με ίδια πολλαπλότητα (διατήρηση του spin) είναι επιτρεπτές, έχουν με άλλα λόγια μεγάλη πιθανότητα να πραγματοποιηθούν, π.χ. $S_0 \rightarrow S_1$ ή $T_2 \rightarrow T_1$. Όσες οδηγούν σε αλλαγή της πολλαπλότητας έχουν μικρή πιθανότητα πραγματοποίησης π.χ. $S_1 \rightarrow T_1$. Ο κανόνας παύει να ισχύει όταν στο μόριο υπάρχει βαρύ άτομο (με μεγάλο ατομικό αριθμό, φαινόμενο βαρέως ατόμου). Στις περιπτώσεις αυτές εμφανίζονται μεταβάσεις που θεωρούνται απαγορευμένες.

Κάθε ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση αποτελείται από επιμέρους στάθμες που διαφέρουν σε δονητική ενέργεια και ονομάζονται δονητικές στάθμες. Το ίδιο ισχύει και για τη βασική κατάσταση, αλλά μια ένωση υπό κανονικές συνθήκες θεωρείται ότι έχει όλα τα μόρια της στη χαμηλότερη δυνατή δονητική στάθμη. Κατά την ηλεκτρονική διέγερση, η αρχή Frank-Condon ορίζει ότι, επειδή η ταχύτητα διέγερσης (της τάξης femtosecond) είναι πολύ μεγαλύτερη της ταχύτητας δόνησης των πυρήνων (της τάξης picosecond), λαμβάνει χώρα χωρίς μεταβολή της γεωμετρίας του μορίου, με τους πυρήνες «παγωμένους» σε σχέση με την κίνηση των ηλεκτρονίων, έτσι που τελικά η διεγερμένη κατάσταση είναι απλά, ένα τρόπον τινά, ηλεκτρονικό ισομερές, της βασικής. Η αρχή Frank-Condon ορίζει και τη δονητική στάθμη που καταλαμβάνεται κατά τη διέγερση.

2ο στάδιο: Διεργασίες αποδιέγερσης. Κάθε μόριο μπορεί να διεγερθεί σε οποιαδήποτε δονητική στάθμη απλής S (το πιο πιθανό) ή τριπλής T κατάστασης (απαγορευμένη μετάβαση αλλά όχι απίθανη). Για λόγους ευκολίας στο διάγραμμα που περιγράφεται παρουσιάζεται η διέγερση ενός μορίου στην S_2 και οι πιθανοί τρόποι αποδιέγερσης. Το πρώτο στάδιο αποδιέγερσης είναι η μετάβαση του μορίου στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της S_2 , μια διεργασία που ονομάζεται δονητική κατάρρευση (vibrational cascade) και αποβάλλεται στο περιβάλλον ενέργεια με τη μορφή θερμότητας.

Από την S_2 το μόριο μπορεί να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της S_1 (δονητική στάθμη με ενέργεια ίση με αυτή της S_2), διεργασία που

ονομάζεται εσωτερική μετατροπή (internal conversion, i.c.), ή σε ισοενεργειακή στάθμη τριπλής κατάστασης με διεργασία που ονομάζεται διασυστημική διασταύρωση (intersystem crossing, i.s.c.). Η δεύτερη διεργασία όμως, είναι απαγορευμένη, έχει δηλαδή μικρή πιθανότητα να συμβεί και έτσι συνήθως προτιμάται η οδός της εσωτερικής μετατροπής (i.c.). Η εσωτερική μετατροπή μεταξύ των απλών καταστάσεων είναι ταχύτατη (10^{11} - 10^{13} s⁻¹). Ο χρόνος ζωής κάθε διεγερμένης κατάστασης είναι αντιστρόφως ανάλογος της ταχύτητας αποδιέγερσης. Έτσι ο χρόνος ζωής της S₂ είναι της τάξης των 10⁻¹¹ με 10⁻¹³ sec.

Από την S₁ το μόριο έχει τουλάχιστον τέσσερις τρόπους δράσης α) να αντιδράσει χημικά, β) να μεταβεί σε μια ισοενεργειακή δονητική στάθμη της S₀ με εσωτερική μετατροπή, γ) να μεταπέσει στη βασική κατάσταση S₀ αποβάλλοντας ενέργεια με μορφή ακτινοβολίας, διεργασία που ονομάζεται φθορισμός (fluorescence, F) και δ) να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη τριπλής κατάστασης μέσω διασυστημικής διασταύρωσης (i.s.c.). Η τριπλή διεγερμένη κατάσταση μπορεί να είναι η T₁ (που είναι η χαμηλότερη ενεργειακά διεγερμένη τριπλή κατάσταση) ή μια υψηλότερη ενεργειακά τριπλή κατάσταση.

Από την T₁ το μόριο μπορεί α) να χάσει την ενέργεια του, εμπλεκόμενο σε χημική αντίδραση, β) να μεταπέσει στη βασική κατάσταση S₀ αποβάλλοντας ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας μια διεργασία που ονομάζεται φωσφορισμός (phosphoresence, P) και γ) να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της S₀ με διασυστημική διασταύρωση και από αυτή να μεταπέσει στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της S₀ αποβάλλοντας θερμότητα.⁶

Η απόδοση κάθε πορείας αποδιέγερσης (χ) χαρακτηρίζεται απο την σταθερά ταχύτητας (k_x) και την αντίστοιχη κβαντική ή φωτονιακή απόδοση (Φ_χ).

Αντιδρών + hν → Προϊόν

$$\Phi_x = \frac{\text{αριθμός μορίων που υποβάλλονται στη διεργασία X}}{\text{ολικός αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν}}$$

Είναι η απόδοση της αντίδρασης σε σχέση με τον αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται. Σε αντίθεση η χημική απόδοση σχετίζεται με τον αριθμό των μορίων του αντιδρώντος.

2.4 ΧΡΩΜΟΦΟΡΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΚΑΙ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟΥ

Παρακάτω παραθέτονται φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των θεμελιωδών χρωμοφόρων του βενζολίου και του ναφθαλενίου που σχετίζονται με τη διατριβή.

(Α) ΒΕΝΖΟΛΙΟ: Το βενζόλιο έχει φάσμα απορρόφησης, στο οποίο εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση σε τρεις περιοχές στην υπεριώδη περιοχή. Αυτές συγκεκριμένα σε διαλύτη εξάνιο είναι: στα 184 nm ($\epsilon=68000$), 204 nm ($\epsilon=8800$) και 254 nm ($\epsilon=250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$),¹³ όπου αυτές εκφράζουν τις πιθανές μεταβάσεις από τα δεσμικά π τροχιακά του στα αντίστοιχα αντιδεσμικά π*.

(Β) ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ: Το ναφθαλένιο έχει φάσμα απορρόφησης, στο οποίο εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση σε δύο περιοχές στην υπεριώδη περιοχή. Αυτές συγκεκριμένα είναι σε διαλύτη εξάνιο: στα 221 nm ($\epsilon=117000$) και στα 275 nm ($\epsilon=5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).¹³

(Γ) 1-ΜΕΘΥΛΟ-ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ: Το 1-μεθυλοναφθαλένιο έχει φάσμα απορρόφησης, στο οποίο εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση σε δύο περιοχές στην υπεριώδη περιοχή. Αυτές συγκεκριμένα είναι σε διαλύτη αιθανόλη: στα 224 nm ($\epsilon=60000$) και στα 281 nm ($\epsilon=6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).¹³

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) παραθέτουμε τα κυριότερα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των χρωμοφόρων που αναφέρουμε:

Πίνακας 1. Κυριότερα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των χρωμοφώρων του βενζολίου, ναφθαλενίου και 1-μεθυλο-ναφθαλενίου.

Χρωμοφόρο	-	Βενζόλιο	Ναφθαλένιο	1-μεθυλο-
-	Διαλύτης	-	-	-
$\lambda_{S(max)}$ (nm)	Μη πολικός	260 ^β	311 ^β	317 ^β
>>	Πολικός	261 ^β	311 ^β	317 ^β
E_S (kJ/mol)	Μη πολικός	460 ^β	92.02 ^β	90.11 ^β
>>	Πολικός	460 ^β	91.78 ^β	90.11 ^β
E_S (kcal/mol)	-	110 ^α	92 ^α	-
$\lambda_{T(max)}$ (nm)	Μη πολικός	-	425 ^β	425 ^β
>>	Πολικός	235 ^β	415 ^β	420 ^β
E_T (kJ/mol)	Μη πολικός	353 ^β	60.47 ^β	-
>>	Πολικός	353 ^β	60.95 ^β	60.71 ^β
E_T (kcal/mol)	-	84 ^α	61 ^α	-
Φ_{ic}	Μη πολικός	0.69 ^β	0.06 ^β	0.21 ^β
>>	Πολικός	0.81 ^β	0 ^β	-
>>	-	0.69 ^α	0 ^α	-
Φ_{isc}	Μη πολικός	0.25 ^β	0.75 ^β	0.58 ^β
>>	Πολικός	0.15 ^β	0.8 ^β	-
>>	-	0.25 ^α	0.7 ^α	-
Φ_{fl}	Μη πολικός	0.06 ^β	0.19 ^β	0.21 ^β
>>	Πολικός	0.04 ^β	0.21 ^β	0.19 ^β
>>	-	0.06 ^α	0.3 ^α	-
Φ_{ph}	-	-	0.05 ^α	-
k_{ic} (s ⁻¹)	Μη πολικός	20.3•10 ^{6β}	0.63•10 ^{6β}	8.66•10 ^{6β}
>>	Πολικός	28.93•10 ^{6β}	-	-
>>	-	0.5•10 ^{6α}	8•10 ^{6α}	-
k_{isc} (s ⁻¹)	Μη πολικός	7.35•10 ^{6β}	7.81•10 ^{6β}	8.66•10 ^{6β}
>>	Πολικός	5.36•10 ^{6β}	7.62•10 ^{6β}	-
$k_{isc}(T_1)$ (s ⁻¹)	-	0.03 ^α	0.4 ^α	-
$k_{isc}(T_2)$ (s ⁻¹)	-	8.9•10 ^{6α}	2•10 ^{6α}	-
k_{fl} (s ⁻¹)	Μη πολικός	1.77•10 ^{6β}	1.98•10 ^{6β}	3.13•10 ^{6β}
>>	Πολικός	1.43•10 ^{6β}	2•10 ^{6β}	1.96•10 ^{6β}
>>	-	2.2•10 ^{6α}	2•10 ^{6α}	-
k_{ph} (s ⁻¹)	-	-	0.05 ^α	-

^α) Δες βιβλ. [1], ^β) Δες βιβλ. [11]

Οι τιμές της Φ_{ic} υπολογίστηκαν με βάση τη σχέση $\Phi_{ic}=1-(\Phi_{fl}+\Phi_{isc})$. Ακόμα τα k (isc, fl, ic και ph) υπολογίστηκαν βάση της σχέσης $k_x=\Phi_x/t_s$ όπου $x=isc, fl, ic$ και ph .¹ Οι τιμές του πίνακα δείχνουν δύο τάσεις: μία αυξητική στις τιμές του $\lambda_{S(max)}$ των S_1 καταστάσεων από βενζόλιο προς ναφθαλενιο και

μεθυλοναφθαλένιο (βαθυχρωμική μετατόπιση), όπως και επίσης ελαφριά αύξηση στην ίδια κατεύθυνση των τιμών της σταθεράς ταχύτητας του isc (k_{isc}).

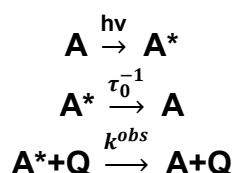
2.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ S_1 ΚΑΙ T_1

Η απόσβεση της πρώτης απλής ή τριπλής διεγερμένης κατάστασης μιας ένωσης A από ένα μόριο δέκτη (Q) σε διάλυμα, ακολουθεί την κλασσική σχέση Stern-Volmer:

$$\Phi_0/\Phi = 1 + k_Q \times \tau_0 \times [Q]$$

όπου k_Q καλείται σταθερά απόσβεσης, Φ είναι η φωτονιακή απόδοση της αποδιέγερσης για συγκέντρωση αποσβέστη [Q], τ_0 είναι ο χρόνος ζωής φθορισμού, αν πρόκειται για την S_1 , ή φωσφορισμού εάν πρόκειται για την T_1 και Φ_0 είναι η τιμή της απουσία αποσβέστη. Οι κβαντικές αυτές αποδόσεις αποδιέγερσης της S_1 (π.χ. φθορισμός) ή της T_1 (π.χ. φωσφορισμός) συναρτήσει της συγκέντρωσης του Q υπολογίζονται πειραματικά.

Η εξίσωση Stern-Volmer προβλέπει μια γραμμική εξάρτηση του όρου Φ_0/Φ από τη συγκέντρωση του αποσβέστη. Το μέγεθος της σταθεράς απόσβεσης καθορίζεται από τις πιθανές ανταγωνιστικές διαδικασίες του φθορισμού (ή φωσφορισμού) και της απόσβεσης.



όπου τ_0 είναι ο χρόνος ζωής φθορισμού, αν πρόκειται για την S_1 , ή φωσφορισμού εάν πρόκειται για την T_1 διεγερμένη κατάσταση και k^{obs} η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης απόσβεσης. Χρησιμοποιώντας το γεγονός ότι η Φ είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του Q προκύπτει:

$$k^{obs} = k_d + k_Q [Q]$$

Η γραφική παράσταση του (Φ_0/Φ) συναρτήσει της [Q] δίνει ως τετμημένη τη μονάδα και ως κλίση το γινόμενο $k_Q \tau_s$, το οποίο πιο απλά είναι ο λόγος k_Q/k_d , όπου k_d η σταθερά ταχύτητας της αποδιέγερσης ($k_d = 1/\tau_s$). Στην περίπτωση

που η εξίσωση Stern-Volmer δεν παριστά ευθεία, τότε η απόσβεση που εξετάζεται, αφορά περισσότερες από μία διεγερμένες καταστάσεις.^{14, 15}

2.6 ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

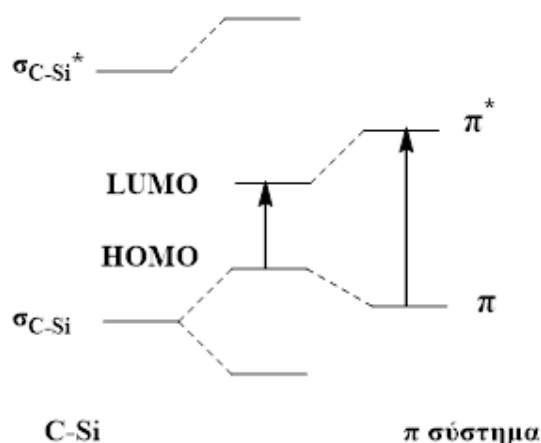
2.6.1 ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του πυριτίου εμφανίζουν ασθενή βαθυχρωμική μετατόπιση σε σχέση με τα ανάλογα του άνθρακα (βλέπε Πίνακα 2).

Πίνακας 2. Σύγκριση φασμάτων UV-Vis των ενώσεων $PhCH_2-SiMe_3$ και τολουολίου.

Ένωση	S ₁	logε	S ₂	logε
PhCH ₃	262	2.41	208	3.92
PhCH ₂ -SiMe ₃	268	2.13	222	3.8

Τελευταία, μετρώντας την **EA** (Electron Affinity) οργανοπυριτικών ενώσεων βρέθηκε ότι διαθέτουν ενεργειακά χαμηλά σ_{C-Si}^* τροχιακά, έτσι ώστε να μπορούν να αλληλεπιδρούν με π^* τροχιακά του αρωματικού δακτυλίου με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της ενέργειάς του, όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 4. Η σημασία των d-τροχιακών του Si φαίνεται να μη θεωρείται πλέον τόσο σημαντική.

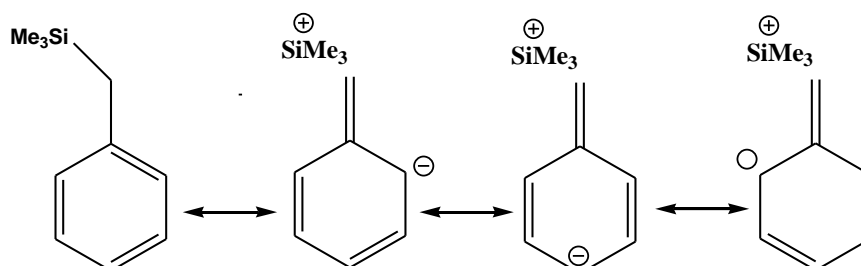


Εικόνα 4. Αλληλεπίδραση σ με π τροχιακών στην περίπτωση των οργανοπυριτικών ενώσεων.

Έτσι η βαθυχρωμική μετατόπιση τόσο της S_2 (π, π^*) όσο και της S_1 (π, π^*) που φαίνεται στον Πίνακα 2 οφείλεται στη σταθεροποίηση του π^* τροχιακού του αρωματικού δακτυλίου που οφείλεται στην προσθήκη της **-SiMe₃** ομάδας, με συνέπεια τη σταθεροποίηση της π, π^* απλής διηγευμένης κατάστασης των βενζυλοσιλανίων σε σχέση με το τολουόλιο. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η **-SiMe₃** ομάδα αυξάνει την ενέργεια του υψηλότερου κατειλημμένου π μοριακού τροχιακού του αρωματικού συστήματος λόγω του **+I** επαγωγικού της φαινομένου και λόγω του **+M** υπερσυζυγιακού της φαινομένου αλληλεπιδρά με το **π -σύστημα** (σ - π συζυγία). Αντίθετα το ενεργειακό επίπεδο του π^* τροχιακού επηρεάζεται πολύ λιγότερο με συνέπεια να μειώνεται συνολικά η ενέργεια της π, π^* διέγερσης.⁸

Ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο που συνεισφέρει εδώ, είναι το β -φαινόμενο πυριτίου (**β -silicon effect**). Σε ένα δεσμό C-Si η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι αυξημένη στην περιοχή του C λόγω της διαφοράς στην ηλεκτραρνητικότητα των C και Si, και για το λόγο αυτό το σ τροχιακό του C-Si δεσμού έχει αυξημένο χαρακτήρα C-τροχιακού. Κατά συνέπεια η επικάλυψη του σ τροχιακού του δεσμού C-Si με το ημικατειλημμένο π τροχιακό στον C_{ipso} είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι του ομόλογου δεσμού C-C. Η επικάλυψη δημιουργεί ένα ποσοστό π -δεσμού μεταξύ $C_{βενζυλικός}-C_{ipso}$ και ταυτόχρονα επιφέρει εξασθένιση του δεσμού C-Si. Η αυξημένη σ - π επικάλυψη έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του υπερσυζυγιακού φαινομένου σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό απ' ό,τι στην περίπτωση ενός δεσμού

C-H ή C-C και κατά συνέπεια τη μεγαλύτερη σταθεροποίηση της π, π^* κατάστασης. Αυτό φαίνεται και στις παρακάτω δομές συντονισμού με παράδειγμα το βενζυλοσιλάνιο:

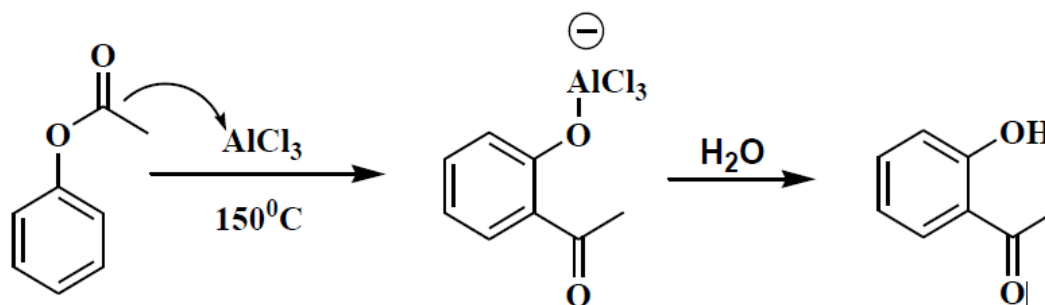


Εικόνα 5. Δομές συντονισμού που περιγράφουν το β-φαινόμενο πυριτίου.

2.6.2 Φωτοχημεία βενζυλοσιλανίων - μετάθεση *photo-Fries*^{1, 8, 16}

Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις των βενζυλοσιλανίων φαίνεται να είναι η μετάθεση *photo-Fries* ή η φωτοδιάσπαση του δεσμού **C-Si** καθώς και ο φωτοϊονισμός σε πολικά μέσα.

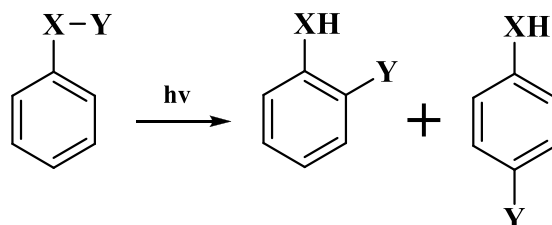
Η μετάθεση **Fries** είναι μια αντίδραση μετάθεσης ενός φαινυλεστέρα σε μια υδροξυ-αρυλοκετόνη με κατάλυση μέσω οξέων κατά Lewis. Είναι τρόπο τινά μια ενδομοριακή αντίδραση **Friedel-Crafts** (Εικόνα 6).



Εικόνα 6. Η μετάθεση Fries.

Παράλληλα με τη συνηθισμένη θερμική αντίδραση φαινυλεστέρα υπάρχει και η λεγόμενη φωτοχημική μετάθεση Fries (*photo-Fries*), η οποία περιλαμβάνει το σχηματισμό ιδίων προϊόντων, αλλά με διαφορετικό μηχανισμό. Υπάρχει ευρεία συναίνεση ότι ο μηχανισμός είναι μέσω ελευθέρων ριζών.

Έχει μελετηθεί μεγάλος αριθμός παραλλαγών αυτής της αντίδρασης (εικόνα 7), όπως εστέρες καρβαμικού οξέος, εστέρες καρβοξυλικών οξέων, καρβοξαμίδια, σουλφαναμίδια κ.ά.



X: O, NH, NR

Y: COR, COOR, CONHR, SO₂R

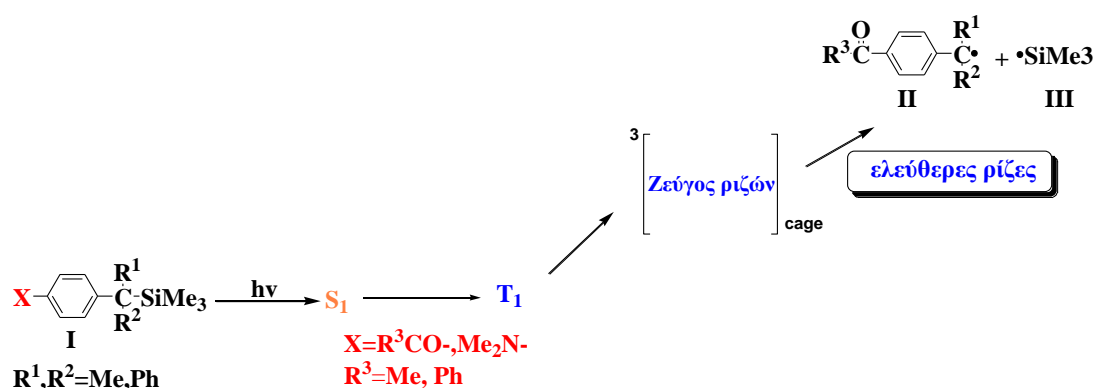
Εικόνα 7. Παραλλαγές μετάθεσης photo-Fries.

Αντιδράσεις **ομόλυσης του δεσμού C-Si** καθώς επίσης και η **1,3-μετάθεση** της σιλυλο-ομάδας φαίνεται να είναι οι ενδιαφέρουσες φωτοχημικές αντιδράσεις του βενζυλικού συστήματος **PhCH₂SiMe₃**, που μέχρι πρότινος αναφερόταν να είναι *σχετικά ανενεργό* σε φωτοχημικές διεργασίες.⁸

Οι *Hiratsuka et al.*^{17, 18} μελετώντας το **PhCH₂SiMe₃** διαπίστωσαν μια εξάρτηση της φωτοχημείας των βενζυλοσιλανίων (στους 77 °K) από τη φύση του διαλύτη. Υποστήριξαν, και με θεωρητικούς υπολογισμούς, ότι στη MeOH (πυρηνόφιλος διαλύτης) το μόριο διεγερμένο στην **S₁** κατάσταση μεταβαίνει σε μια 'ιδιαιτέρη' απλή διεγερμένη κατάσταση (που ονομάζουν **X-state** και τη θεωρούν πιθανή μόνο για αντίστοιχες σιλυλο-ενώσεις) μέσω της οποίας πραγματοποιείται η διάσπαση του δεσμού C-Si και κατά συνέπεια η παραγωγή της βενζυλικής ρίζας. Αντίθετα, η ίδια ένωση σε 3MP (3-μεθυλοπεντάνιο μη-πολικός διαλύτης) αφού διεγερθεί στην **T₁**, μπορεί να απορροφήσει κι ένα δεύτερο φωτόνιο παράγοντας την κατιονική ρίζα του μητρικού μορίου όπως επίσης και την α-τριμεθυλοσιλυλο-βενζυλική ρίζα (**PhC⁺HSiMe₃**).

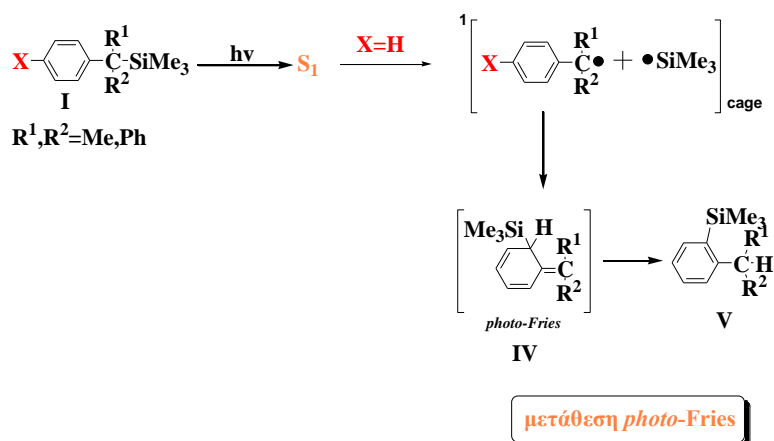
Οι **Β.Γεωργακίλας**², **Δ.Τάσης**⁴ και **Γ.Περδικομάτης**⁶ μελετώντας τη φωτοχημεία των para-καρβονυλο βενζυλοσιλανίων **I** (Σχήμα 3) έδειξαν πως χρωμοφόρες ομάδες, όπως αυτές της βενζοφαινόνης (X=PhCO) και της ακετοφαινόνης (X=MeCO), διεγερόμενες οδηγούν, με διαμεσολάβηση της **T₁** κατάστασης στην ομόλυση του δεσμού **C-Si** και στη δημιουργία των

αντίστοιχων ριζών **II** και **III**. Αυτό αποτελεί μια κλασική αντίδραση φωτοδιάσπασης.



Σχήμα 3. Η φωτοχημική πορεία των βενζυλοσιλανίων όταν ο υποκαταστάτης X είναι καρβόνυλο ή ανιλίνο ομάδα.

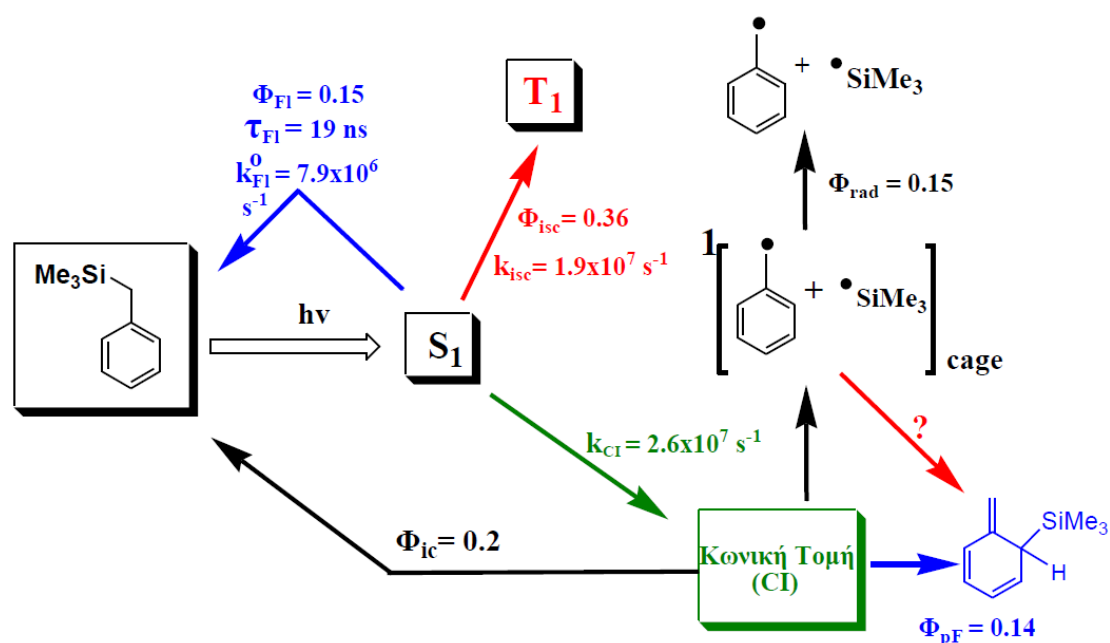
Με την απουσία του καρβονυλικού χρωμοφόρου (X=H), το σύστημα οδηγείται σε **1,3-μετάθεση** της **Me₃Si-** ομάδας από τη βενζυλική θέση στην **ορθο**-θέση του αρωματικού δακτυλίου. Η μετάθεση χωρεί μέσω της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (**S₁**) του βενζολικού χρωμοφόρου (αντίδραση τύπου *photo-Fries*) με επαναδιευθέτηση του ριζικού ζεύγους εντός του κλωβού του διαλύτη, σχηματίζοντας το δραστικό ενδιάμεσο προϊόν **IV** (*photo-Fries*) και τελικά το μετατιθέμενο προϊόν **V**:



Σχήμα 4. Η φωτοχημική πορεία των βενζυλοσιλανίων όταν ο υποκαταστάτης X είναι το υδρογόνο.

Οι προαναφερθέντες συσχέτισαν έτσι τη δημιουργία ριζών με την τριπλή διεγερμένη κατάσταση (T_1) και το σχηματισμό προϊόντων *photo-Fries* με τη απλή διεγερμένη κατάσταση (S_1).¹⁰ Αυτό μας επιτρέπει σήμερα να μπορούμε με κάποια αξιοπιστία να προβλέψουμε ότι το καρβονυλο-χρωμοφόρο (εύκολος εποικισμός της T_1) οδηγεί στο σχηματισμό ριζών.

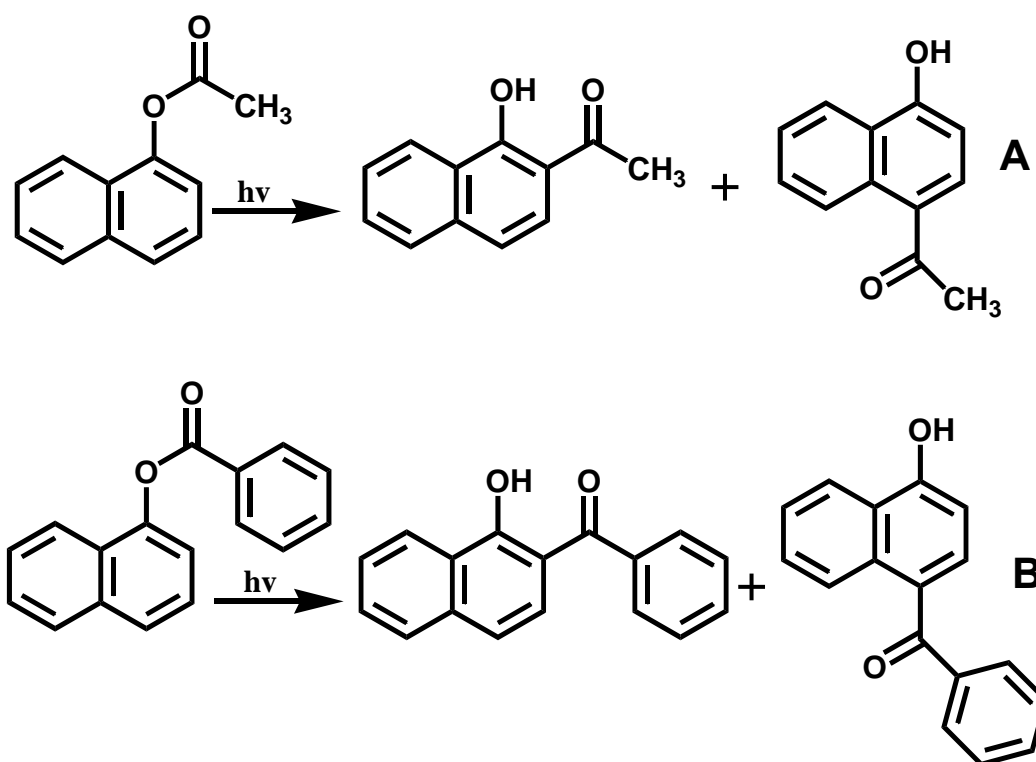
Σε συνέχεια όλων των παραπάνω οι **Γκριτζάπης**⁸ και **Αράβια**¹⁴ στις διδακτορικές τους διατριβές προσθέσανε και επιπλέον το νέο κρίσιμο σημείο του μηχανισμού, το οποίο είναι η εισαγωγή της έννοιας της κωνικής τομής (CI) που επιτρέπει σε ένα στάδιο την ταυτόχρονη δημιουργία των προϊόντων φωτομετάθεσης και φωτοδιάσπασης, σύμφωνα με τις θεωρητικές προβλέψεις που καταγράφονται στη διατριβή του **Βάρρα**.¹⁹ Η σημασία του φαινομένου του κλωβού του διαλύτη (solvent cage) στον μηχανισμό δεν επιβεβαιώνεται, παρότι δεν μπορεί να αποκλειστεί μικρή συνεισφορά (βλέπε Εικόνα 8 παρακάτω).



Εικόνα 8. Η φωτοχημική πορεία των βενζυλοσιλανίων με την εισαγωγή της κωνικής τομής (Διατριβή Γκριτζάπης, 2014).⁸

2.6.3 Η μετάθεση *photo*-Fries στην περίπτωση των νάφθυλο ενώσεων

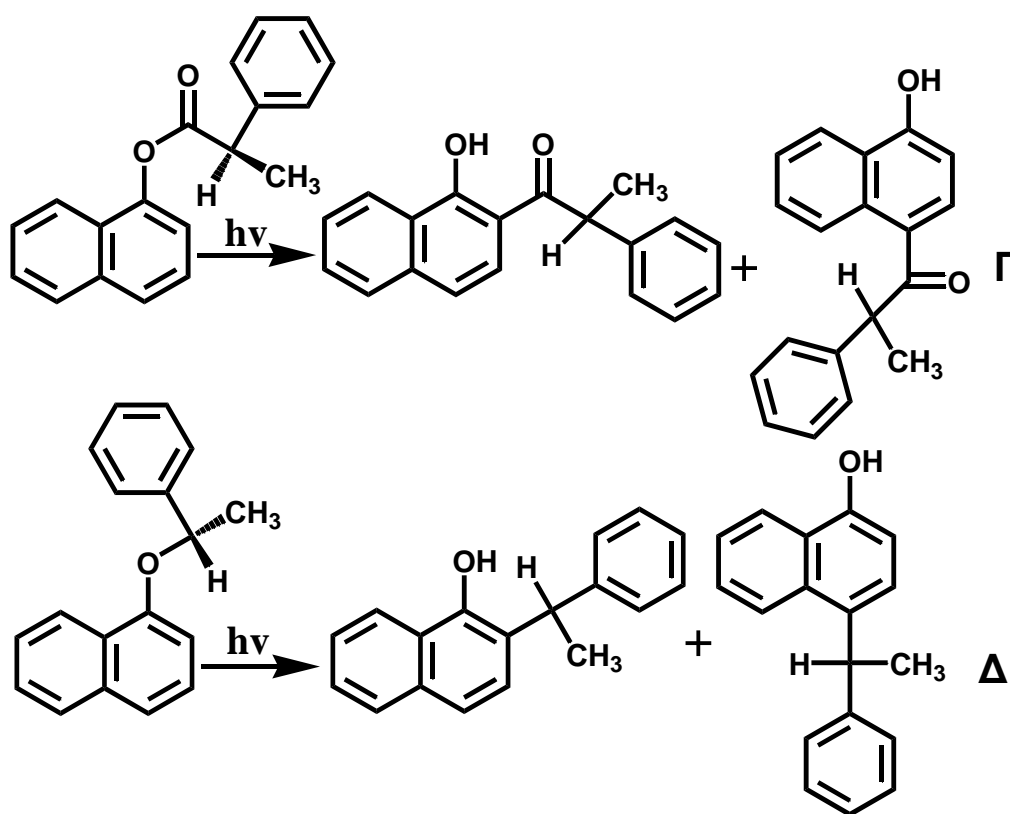
Στη βιβλιογραφία²¹⁻²⁵ έχει μελετηθεί η αντίδραση *photo*-Fries στην περίπτωση της νάφθυλο ομάδας ως χρωμοφόρο. Κατ' αναλογία με αυτά που αναφέραμε προηγουμένως στην περίπτωση των βένζυλο ενώσεων (§ 2.6.2, σελ.17), και στην περίπτωση που το χρωμοφόρο μας είναι το ναφθαλένιο προκύπτει φωτοχημικά *ortho*- και *para*-υδροξυ-ακετοναφθόνη (Εικόνα 9, αντίδραση A και B).



Εικόνα 9. Αντίδραση *photo*-Fries των ενώσεων του οξικού ναφθυλεστέρα (αντίδραση A) και του βενζοϊκού ναφθυλεστέρα (αντίδραση B).

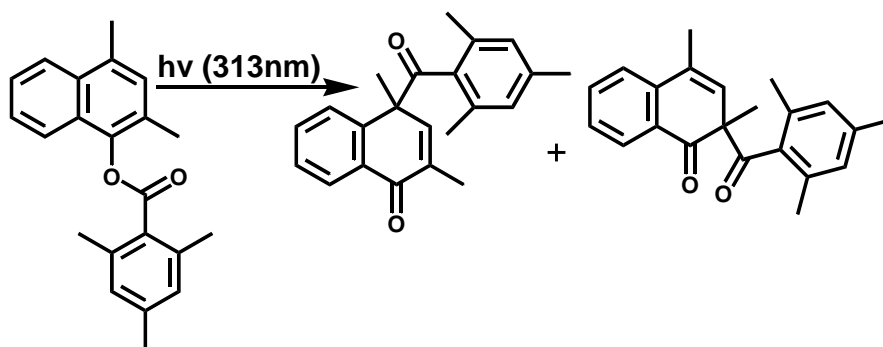
Συγκεκριμένα, οι Jinqi Xu και Richard G. Weiss^{20, 21} μελέτησαν τις δύο παραπάνω ενώσεις (εικόνα 9) και διαπίστωσαν το σχηματισμό *ortho*- και *para*- προϊόντων. Αυτά επιβεβαίωσαν και οι Srinivasan και συνεργάτες²² όπου και αυτοί παρατήρησαν ότι έχουμε προϊόντα σε *ortho*- και *para*- θέσεις. Επιπλέον, η απόδοση σε *ortho*- θέση και για τις δύο ενώσεις μειώνεται όταν από εξάνιο (μη πολικός διαλύτης) πάμε σε μεθανόλη (πολικός διαλύτης), όπως επίσης στην περίπτωση της φαινυλομάδας αντί της μεθυλομάδας.

Ακόμα οι Jinqi Xu και Richard G. Weiss²³ προσθέσανε μία ακόμα μεθυλομάδα ή μία φαινυλομάδα (Εικόνα 10, αντιδράσεις Γ και Δ) δημιουργώντας έτσι ένα ασύμμετρο (χειρικό) κέντρο. Παρατήρησαν και εδώ ότι παίρνουμε προϊόντα photo-Fries σε ortho- και para- θέσεις. Χρησιμοποίησαν στην μελέτη τους και τα δύο διαμορφομερή της ένωσης με στόχο να διευκρινίσουν το ποσοστό σύζευξης των ριζών εντός του κλωβού του διαλύτη σε σχέση με αυτό που διαφεύγει του κλωβού.



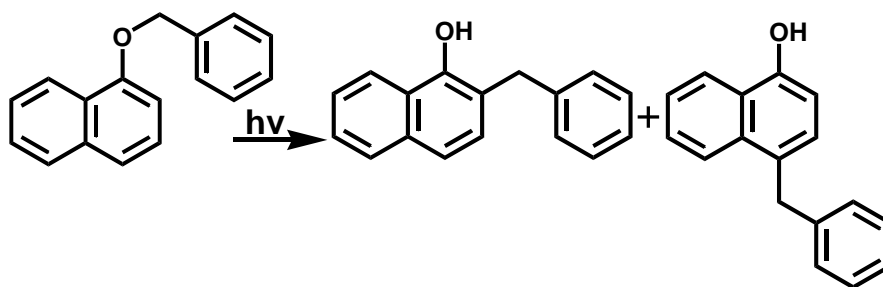
Εικόνα 10. Προϊόντα photo-Fries από τα δύο διαμορφομερή.

Οι Tadashi Mori et al.²⁴ χρησιμοποιώντας ως κύριο χρωμοφόρο το ναφθαλένιο και μπλοκάροντας με μεθυλομάδες τις θέσεις ortho- και para- και φωτοβολώντας στα 313 nm παρατήρησαν πάλι τη δημιουργία προϊόντων photo-Fries (Εικόνα 11). Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τη διατριβή του Γκριτζάπη⁸, ο οποίος μπλόκαρε με τον ίδιο τρόπο με μεθυλομάδες της ortho-, meta- και para- θέσεις και διαπίστωσε πως δεν σχηματίζονταν προϊόντα photo-Fries παρά μόνο προϊόντα φωτοδιάσπασης.



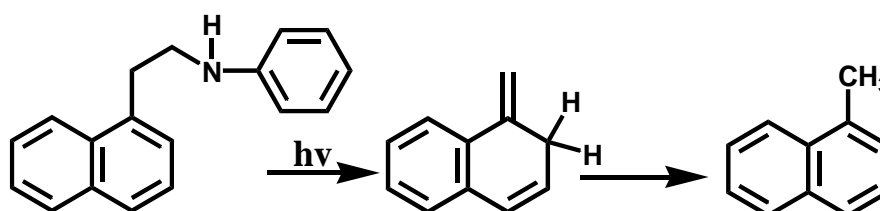
Εικόνα 11. Δημιουργία προϊόντων photo-Fries με μπλοκάρισμα με μεθυλομάδες των ortho- και para- θέσεων στο ναφθαλένιο.

Οι Weiqiang Gu et al.²⁵ μελέτησαν τις ενώσεις βενζυλο-φαινυλο αιθέρα και βενζυλο-1-ναφθυλο αιθέρα. Αυτό που παρατήρησαν και στις δύο ενώσεις ήταν πως όταν αυτές φωτοβολούνταν σε διάφορα συστήματα διαλυτών, πολυμερών και ζεόλιθων παίρνανε προϊόντα photo-Fries σε ortho- και para- θέσεις και σε διαφορετικές αναλογίες (Εικόνα 12). Πιο συγκεκριμένα για την περίπτωση της ένωσης βένζυλο 1-ναφθυλο-αιθέρα παρατηρούμε ότι ο λόγος μεταξύ των ortho- και para- φωτοπροϊόντων μειώνεται από 1.2 σε 0.6, όταν έχουμε εξάνιο και βενζοφαινόνη/εξάνιο (σε αυτό το σύστημα διαλυτών απορρόφηση πάνω από τα >340 nm, ενώ σε όλα τα άλλα πάνω από τα >300 nm) ως σύστημα διαλυτών αντίστοιχα, ενώ αυξάνει στη συνέχεια και γίνεται 1.7, όταν ο διαλύτης είναι tert-βουτυλο-αλκοόλη. Στα πολυαιθυλένια υψηλής και χαμηλής πυκνότητας, τεντωμένα και μη, δεν είχαμε ιδιαίτερες μεταβολές στον λόγο των δύο φωτοπροϊόντων και αυτό που παρατηρήσαμε ήταν ότι είχαμε μία μικρή μείωση του λόγου από τα μη τεντωμένα στα τεντωμένα και για τις δύο περιπτώσεις, σε αναλογία το ortho- φωτοπροϊόν παράγονταν σε διπλάσια αναλογία σε σχέση με το para- φωτοπροϊόν. Τέλος στους ζεόλιθους είχαμε μία αύξηση του λόγου στα δύο φωτοπροϊόντα από το ζεόλιθο με θάλιο όπου ο λόγος ήταν 4, μέχρι ζεόλιθο με νάτριο όπου ο λόγος αυξάνονταν σε 13.1.



Εικόνα 12. Προϊόντα photo-Fries της ένωσης βένζυλο 1-ναφθυλο-αιθέρα κατόπιν φωτοβόλησής της.

Ας αναφερθεί επίσης η μελέτη των Akira Sugimoto et al.²⁶ που παρατήρησαν πως φωτοβολώντας την ένωση 1-(ανιλίνο-N-αιθυλενο)ναφθαλένιο προέκυψε τελικά το 1-μεθυλοναφθαλένιο (Εικόνα 13). Εδώ πρόκειται για μία ιδιαίζουσα αντίδραση photo-Fries, που έχει ομοιότητες με τη photo-Fries, δηλαδή σχηματισμό ενδιάμεσου τριενίου, αλλά δεν είναι μετάθεση της ομάδας που αποσπάται (-CH₂NHPh).



Εικόνα 13. Προϊόντα φωτοβόλησής της ένωσης 1-(N-ανιλυνοαιθυλο)ναφθαλένιο.

2.7 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Στην πλειοψηφία τους τα οργανικά μόρια κατά την αποδιέγερσή τους διέρχονται από την **S**₁, κατάσταση η οποία αποτελεί καθοριστικό «κόμβο» για τη φωτοχημεία των ενώσεων. Από την απλή διεγερμένη κατάσταση το μόριο, εφόσον δε συμμετέχει σε κάποια χημική αντίδραση, έχει διάφορες επιλογές αποδιέγερσης (*Διάγραμμα Jablonski*, §2.3): είτε μέσω διασυστημικής διασταύρωσης προς μία τριπλή κατάσταση (**T**_n), είτε απευθείας με εκπομπή ακτινοβολίας προς την **S**₀, ή ακόμη και θερμικά προς τη θεμελιώδη κατάσταση. Από τις παραπάνω «οδούς» η ακτινοβολούσα αποδιέγερση καλείται φθορισμός (G.G.Stokes, 1852) και αφορά καταστάσεις στις οποίες

λαμβάνει χώρα μεταβολή της ηλεκτρονιακής δομής άνευ μεταβολής της γεωμετρίας των πυρήνων (αρχή Franck-Condon). Η μετάβαση αυτή πραγματοποιείται μεταξύ καταστάσεων της ίδιας πολλαπλότητας, χωρίς να μεταβάλλεται δηλαδή το spin του ηλεκτρονίου.

Στην περίπτωση που η εκπομπή φθορισμού είναι ο μοναδικός τρόπος αποδιέγερσης της S_1 προς την S_0 , τότε πρόκειται για μία αποδιέγερση που χαρακτηρίζεται από τον **ακτινοβόλο ή φυσικό χρόνο ζωής τ_0** , ο οποίος μπορεί θεωρητικά να υπολογιστεί από τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού χρησιμοποιώντας τη σχέση Strickler-Berg.²⁷

$$1/\tau_0 = 2.880 \times 10^{-9} n^2 \langle \tilde{\nu}_f^{-3} \rangle_{Av}^{-1} (g_l/g_u) \int \epsilon d \ln \tilde{\nu}$$

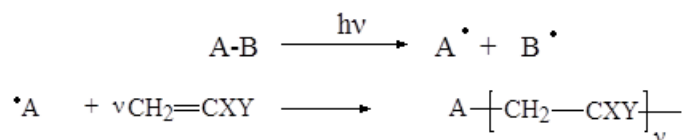
Όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης, $\tilde{\nu}_f$ είναι ο κυματάριθμος και όλο το υπόλοιπο της σχέσης αντιστοιχεί στα πειραματικά όρια των ζωνών απορρόφησης και εκπομπής (S_0 - S_1 μεταβάσεις).^{27,14} Ουσιαστικά το ολοκλήρωμα αντιστοιχεί στο εμβαδόν του φάσματος απορρόφησης UV/Vis της S_1 κατάστασης.

Οι Strickler Berg²⁷ μελέτησαν όλα τα βασικά χρωμοφόρα στο αρχικό άρθρο τους, περιέργως όμως δεν έχουν συμπεριλάβει το ναφθαλένιο που είναι ένα πολύ βασικό χρωμοφόρο (δες μελέτη και συζήτηση στην §3.4.3 για τον προσδιορισμό του ακτινοβόλου χρόνου ζωής του φθορισμού τ_0).

2.8 ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ο φωτοπολυμερισμός είναι ένας πολύ σημαντικός τομέας στο γενικότερο αντικείμενο της φωτοχημείας. Ιδιαίτερα ο βινυλικός πολυμερισμός, είναι ένας πολύ σημαντικός τομέας στην επιστήμη και στην τεχνολογία των πολυμερών, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των εφαρμογών σε διάφορους τομείς. Παρόλο που τα τελευταία χρόνια έχει αναφερθεί ένας μεγάλος αριθμός από φωτοεκκινητές, εντούτοις υπάρχει ακόμα μεγάλο ενδιαφέρον στην δημιουργία νέων μορίων φωτοεκκινητών με πιο εξειδικευμένες ιδιότητες.²⁸ Βασική προϋπόθεση του φωτοεκκινητή είναι να μπορεί να υφίσταται φωτοδιάσπαση.

Η γενική πορεία που ακολουθείται είναι η εξής: το φωτοεκκινητικό σύστημα απορροφά ακτινοβολία και δημιουργεί μέσω μιας σειράς φωτοχημικών διαδικασιών δραστικές ρίζες που προστίθενται στο μονομερές εκκινώντας τον πολυμερισμό (στάδιο εκκίνησης).



Εικόνα 14. Στάδιο εκκίνησης (πάνω) και φωτοπολυμερισμού (κάτω).

Στη συνέχεια η πρωτογενής ρίζα που παράγεται, οδηγεί στην επιμήκυνση της αλυσίδας (στάδιο διάδοσης πολυμερισμού) και τελικά στον τερματισμό.

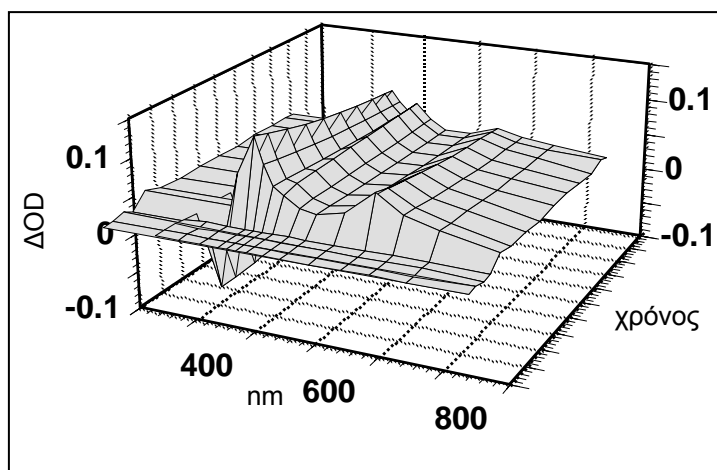
Σε βιομηχανικό επίπεδο το σύστημα φωτοπολυμερισμού αποτελείται από το μονομερές (ή το προπολυμερές), το μίγμα εκκινητών και άλλα δευτερεύοντα συστατικά, όπως χρωστικές ή σταθεροποιητές που επιδρούν στις φυσικές ή μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, αλλά δεν επηρεάζουν ουσιαστικά τη διαδικασία.²⁹

2.9 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Η κλασική ηλεκτρονική φασματοσκοπία απορρόφησης (UV/Vis) και εκπομπής (φθορισμομετρία) είναι πολύτιμες τεχνικές απαραίτητες για τους φωτοχημικούς και με ευρύτατο πεδίο εφαρμογών. Έχει επιτρέψει την παρατήρηση φαινομένων που ανάγονται κατευθείαν στο σχηματισμό των μορίων και τη φύση των δεσμών που δημιουργούνται. Επιπλέον έχει δώσει τη δυνατότητα να διερευνηθούν οι αλληλεπιδράσεις των μορίων με το περιβάλλον τους. Επίσης, έχει ταιριάξει τη θεωρητική γνώση με τη πειραματική παρατήρηση ωθώντας έτσι ακόμη περισσότερο τη γνώση. Για ένα φωτοχημικό όμως τα όρια της κλασικής ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας εγείρονται από το γεγονός ότι τα φαινόμενα που μελετά λαμβάνουν χώρα ταχύτατα, σε χρόνους χιλιάδες ή εκατομμύρια φορές μικρότερους από τα λίγα δευτερόλεπτα που απαιτούνται για τη λήψη ενός φάσματος. Το «μειονέκτημα» αυτό παρακάμπτεται σε πολλές περιπτώσεις με τη χρησιμοποίηση

«έξυπνων» πειραματικών τεχνικών, όμως μόνο με την ανάπτυξη ταχέων φασματοσκοπικών μεθόδων μεγάλης χρονικής ανάλυσης (time resolved) έγινε εφικτή η απευθείας παρατήρηση των βραχύβιων ενδιαμέσων που ενδιαφέρουν τους φωτοχημικούς όπως S_1 , T_1 , ρίζες, καρβοκατιόντα, καρβένια κ.ά.⁸

Μια τέτοια τεχνική αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '40 (Norrish και Porter 1949) και λέγεται **παλμική φωτόλυση**. Είναι μια τεχνική που συνίσταται στη λήψη του φάσματος εκπομπής ή απορρόφησης των βραχύβιων ενδιαμέσων που προκύπτουν, μετά την ακτινοβολήση του δείγματος με έναν ισχυρό παλμό φωτεινής ενέργειας μικρής χρονικής διάρκειας. Η χρονική μεταβολή του σήματος καταγράφεται, δίνοντας έτσι και τη διάσταση του χρόνου στην κλασική ηλεκτρονική φασματοσκοπία (Εικόνα 15).



Εικόνα 15. Τρισδιάστατο φάσμα παλμικής φωτόλυσης.

Μια 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 εκτόνωσης με εύρος παλμού της τάξης των 2-3 ms και αργότερα της περιοχής των μικροδευτερολέπτων (10^{-6} s). Όμως η μεγάλη πρόοδος ήρθε με την εισαγωγή παλμικών laser στα τέλη της δεκαετίας του '60 (Kosonocky 1965, Linqvist 1966). Το εύρος του παλμού κατέβηκε στην περιοχή των νανοδευτερολέπτων (10^{-9} s), ενώ ο παλμός τους ήταν μονοχρωματικός

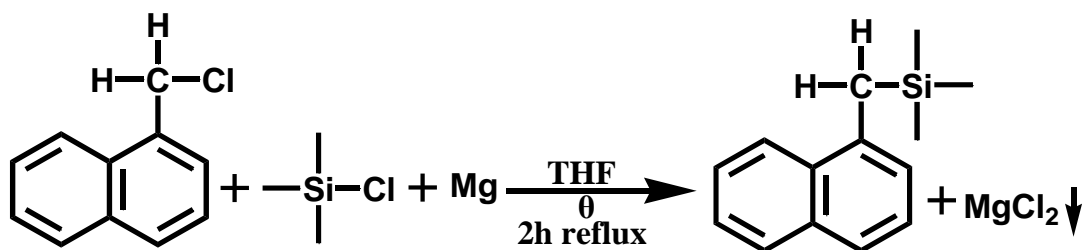
επιτρέποντας τη διέγερση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος που προκαλεί στο υπόστρωμα δεδομένη διέγερση. Αργότερα η πρόοδος στην τεχνολογία των πηγών laser έβαλε την **παλμική φωτόλυση laser** στην «περιοχή» των πικοδευτερολέπτων (10^{-12} s) και των φεμτοδευτερολέπτων (10^{-15} s) προσφέροντας τη δυνατότητα παρατήρησης ακόμη και της μεταβατικής κατάστασης και της διαδικασίας «διάσπασης» του χημικού δεσμού.⁸

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ

Σύμφωνα με τους στόχους της διατριβής που αναπτύχθηκαν παραπάνω (§1.2 Σκοπός), το πρώτο βήμα είναι η σύνθεση κατάλληλων οργανοπυριτικών ενώσεων (σιλάνια, silanes). Γι'αυτό και στην αρχή του πειραματικού μέρους, περιγράφεται η σύνθεση δύο αντιπροσωπευτικών ενώσεων που επιλέχθηκαν να μελετηθούν καθώς και η σύνθεση πρότυπων ενώσεων που θα μπορούσαν να χρησιμεύσουν για την ταυτοποίηση πιθανών φωτοπροϊόντων.

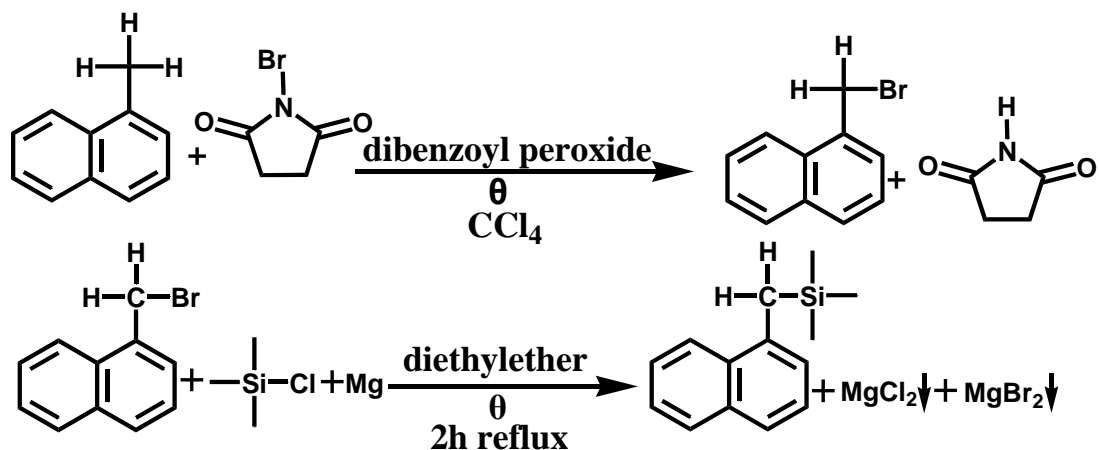
Για τη σύνθεση των δύο παραγώγων ναφθλοσιλανίων 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA (με NA συμβολίζεται το ναφθαλένιο) χρησιμοποιήθηκε η γνωστή αντίδραση Grignard. Πιο συγκεκριμένα, για την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA χρησιμοποιήθηκε η ένωση 1-χλωρο-μεθυλο-ναφθαλένιο, η οποία ενώνεται με την ένωση τριμεθυλοσιλυλοχλωρίδιο και με πολύ καλή απόδοση, χωρίς να έχουμε κάποιο ιδιαίτερο πρόβλημα στην σύνθεσή της και στον καθαρισμό της (Εικόνα 16).



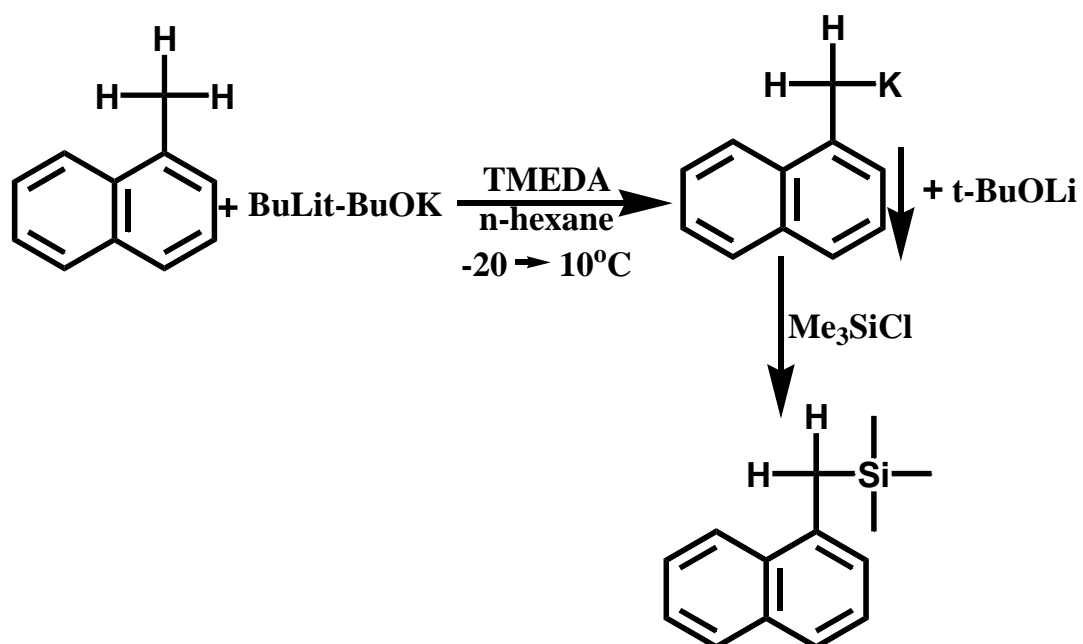
Εικόνα 16. Πορεία σύνθεσης της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA.

Πρωτίτερα δοκιμάσαμε και δύο άλλες πορείες σύνθεσης για την ένωσή μας 1-Me₃SiCH₂-NA, όπου και στις δύο χρησιμοποιήθηκε η ένωση 1-μεθυλο-ναφθαλένιο, όπου στην πρώτη περίπτωση ενώνεται αρχικά με Br και στη συνέχεια με την ένωση τριμεθυλοσίλυλο (Εικόνα 17) και στην δεύτερη όπου ενώνεται με την ένωση τριμεθυλοσίλυλο (Εικόνα 18). Στην πρώτη περίπτωση το πρώτο στάδιο της βρωμίωσης δεν μας έδινε καλή απόδοση, ενώ στο δεύτερο στάδιο που προσθέταμε την τριμεθυλοσίλυλο ομάδα η απόδοση ήταν

πολύ καλή. Στην δεύτερη περίπτωση η απόδοση με αυτήν την πορεία ήταν πολύ μικρή και ο καθαρισμός πολύ δύσκολος.



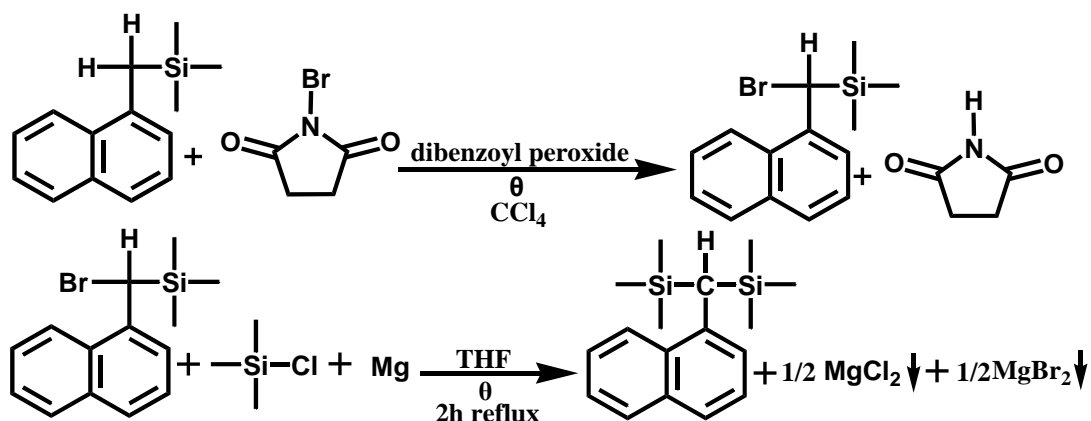
Εικόνα 17. Πορεία σύνθεσης της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA από 1-Me-NA με βρωμίωση πρώτα.



Εικόνα 18. Πορεία σύνθεσης της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA από 1-Me-NA.

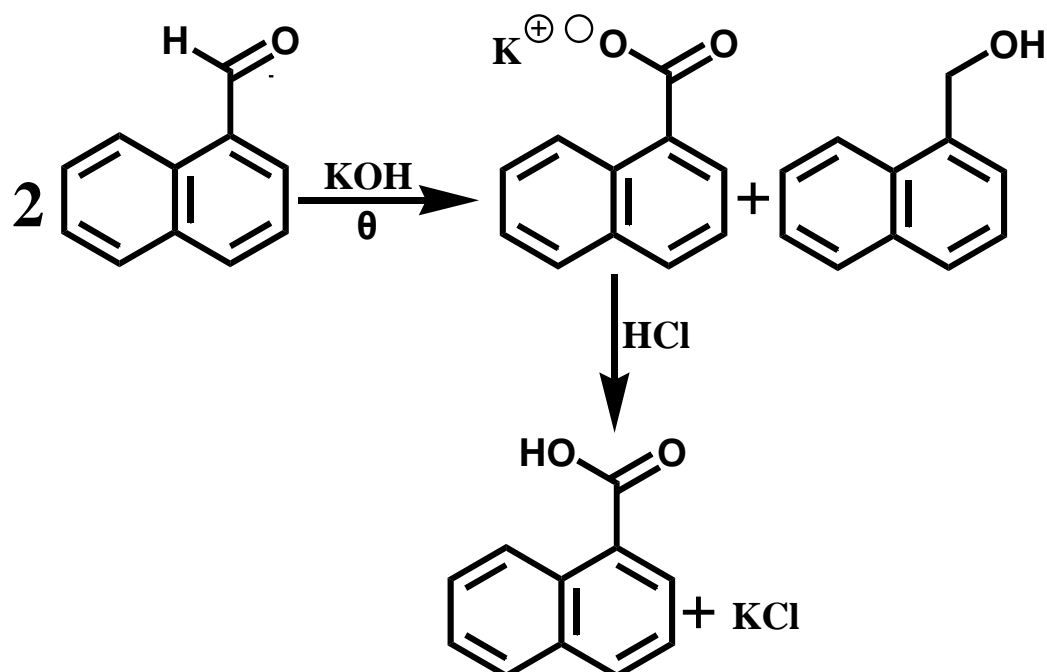
Για την ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA, χρησιμοποιήθηκε η ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA. Αρχικά κάναμε βρωμίωση, στη συνέχεια ενώθηκε με την ένωση τριμεθυλοσίλυλο για να πάρουμε το τελικό προϊόν. Σε αυτήν την περίπτωση η

απόδοση δεν ήταν μεγάλη και ο καθαρισμός της ήταν πολύ δύσκολος (Εικόνα 19).



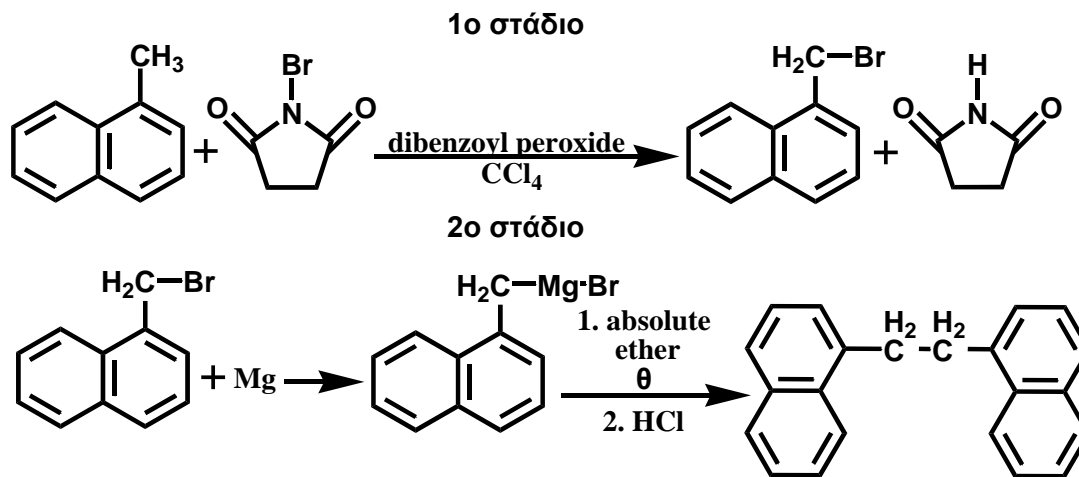
Εικόνα 19. Πορεία σύνθεσης της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA.

Για τα φωτοπροϊόντα 1-ναφθαλδεΐδη (1-CHO-NA), 1-ναφθυλομεθανόλη (1-HOCH₂-NA) και 1,1-αιθυλενο-διναφθαλένιο (NA-(CH₂)₂-NA), η ένωση 1-CHO-NA είναι από την εταιρεία Aldrich και από αυτήν με τη χρήση της μεθόδου Canizzaro συνθέσαμε την ένωση 1-HOCH₂-NA και 1-HOOC-NA (Εικόνα 20).



Εικόνα 20. Πορεία σύνθεσης των ενώσεων 1-HOCH₂-NA και 1-HOOC-NA.

Για την ένωση $\text{NA}-(\text{CH}_2)_2\text{-NA}$ χρησιμοποιήσαμε την ένωση 1-μεθυλο-ναφθαλένιο. Αρχικά της κάναμε βρωμίωση και στη συνέχεια μέσω σύζευξης Wurtz πήραμε το διμερές του, δηλαδή, το προϊόν που θέλαμε (Εικόνα 21).



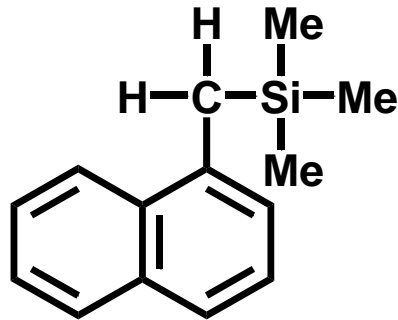
Εικόνα 21. Πορεία σύνθεσης της ένωσης $\text{NA}-(\text{CH}_2)_2\text{-NA}$.

Πιο αναλυτικά οι διαδικασίες αναφέρονται στο πειραματικό μέρος της διατριβής. Οι δύο συνθέσεις για τα φωτοπροϊόντα 1- $\text{HOCH}_2\text{-NA}$, 1- HOOC-NA και $\text{NA}-(\text{CH}_2)_2\text{-NA}$ έγιναν στα πλαίσια του Προχωρημένου Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας από τις προπτυχιακές φοιτήτριες Έφη Ζούρου και Κατερίνα Ζήσιου (αντίδραση Canizzaro)³⁰ και Νικολία Κουτροπούλου (σύνθεση της ένωσης $\text{NA}-(\text{CH}_2)_2\text{-NA}$).³¹

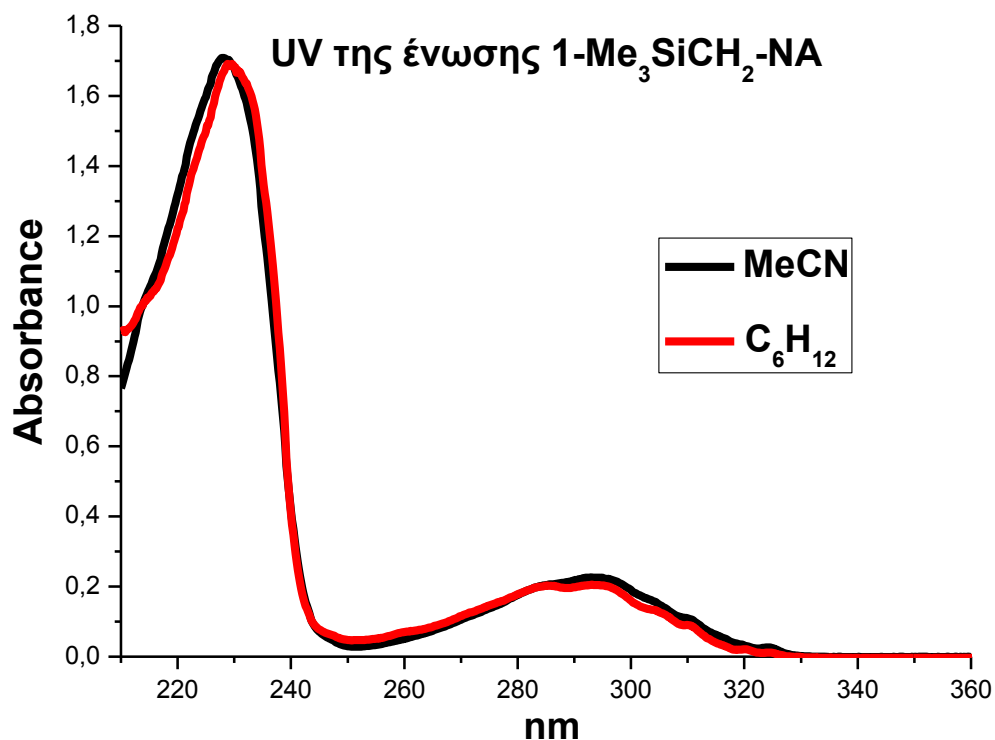
Προς το τέλος της διατριβής δημοσιεύτηκαν οι συνθέσεις των δύο ενώσεων 1- $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ και 1- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ στο περιοδικό *The Journal of Organic Chemistry*.³² Σε σχέση με τις δικές μας μεθόδους μοιάζουν με την πορεία που δείχνουμε για την σύνθεση της ένωσης 1- $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ (εικόνα 18), οι διαφορές που υπάρχουν είναι στο ότι αντί για διαλύτη εξάνιο που χρησιμοποιήσαμε εμείς, αυτοί χρησιμοποίησαν επτάνιο, όπως και ότι αντί για την ένωση TMEDA που χρησιμοποιήσαμε εμείς, αυτοί χρησιμοποίησαν την ένωση TMP(H), τέλος υπήρχε και μια ακόμα διαφορά στην θερμοκρασία που χρησιμοποιήσαμε εμείς σε σχέση με αυτήν που χρησιμοποίησαν αυτοί για το cooling bath. Εν πάσει περιπτώσει τα φασματοσκοπικά δεδομένα και των δύο είναι ταυτόσημα με τα δικά μας.³³

3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.2.1 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA 1-τριμεθυλοσιλυλομεθυλο-ναφθαλένιο

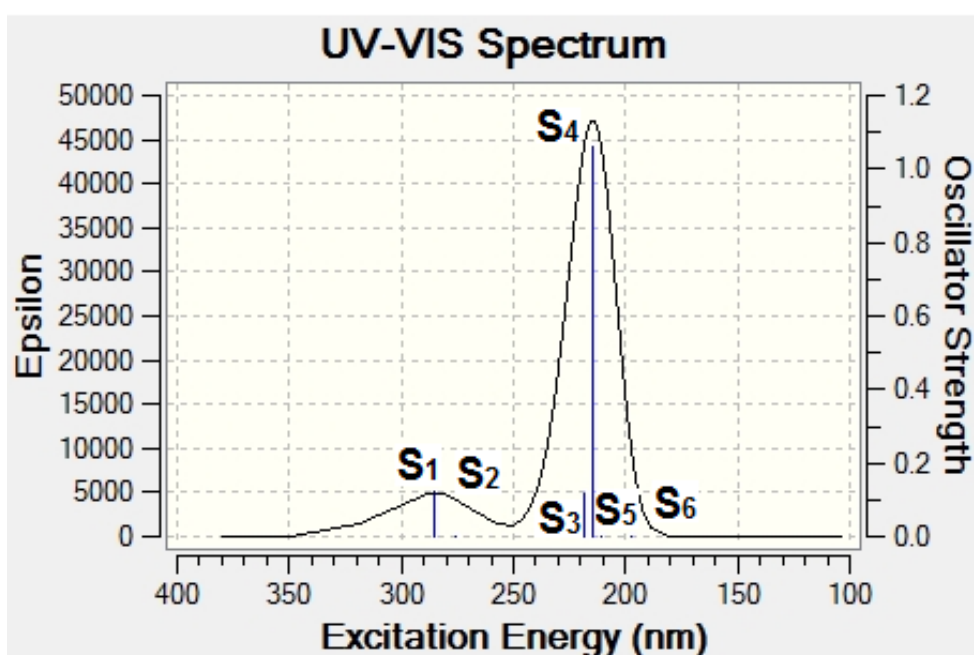


Φάσμα απορρόφησης UV: Αρχικά μελετάμε το πειραματικό φάσμα απορρόφησης σε δύο διαλύτες, έναν πολικό που είναι το MeCN (ακετονιτρίλιο) και ένα μη πολικό που είναι το C₆H₁₂ (κυκλοεξάνιο) (Εικόνα 22).



Εικόνα 22. Φάσμα υπεριώδους της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA σε διαλύτη MeCN και C₆H₁₂.

Η ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με μέγιστα στα 228 και 293 nm σε MeCN και 229 και 293 nm σε C₆H₁₂ αντίστοιχα. Οι απορροφήσεις αυτές οφείλονται η μεν πρώτη (228 (MeCN) και 229 nm (C₆H₁₂)) στη διέγερση S₄ (π, π*) και η δε δεύτερη (293 (MeCN) και 293 nm (C₆H₁₂)) στη διέγερση S₁ (π, π*). Το παραπάνω το συμπεράναμε από τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς με TD-DFT-B3LYP/6-31G(d) που μας έδωσε το φάσμα UV-Vis με τις πρώτες 6 διεγερμένες S_n, το οποίο και παραθέτουμε παρακάτω (Εικόνα 23).



Εικόνα 23. Φάσμα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA που προέκυψε με τη χρήση κβαντοχημικών υπολογισμών (TD-DFT) σε διαλύτη MeCN.

Πιο συγκεκριμένα στην παραπάνω εικόνα παραθέτουμε το φάσμα UV-Vis σε διαλύτη MeCN για το διαμορφομερές της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA που βρίσκεται κυρίως μέσα στο διάλυμά μας (θερμοδυναμικά σταθερότερο).

Οι ταινίες απορρόφησης είναι ανάλογες με αυτές του 1-Me-NA εμφανίζοντας όμως μια μικρή μετατόπιση προς το ορατό. Η υποκατάσταση του ενός υδρογόνου της μεθυλομάδας που βρίσκεται εκτός του αρωματικού δακτυλίου με μία τριμεθυλο-σιλυλο-ομάδα μεταβάλλει την ενέργεια της κατάστασης S₁ (π, π*) κατά 9 nm. Η διαφορά είναι η ίδια και στους δύο

διαλύτες, πράγμα που ισοδυναμεί σε σταθεροποίηση κατά 3.09 kcal/mol και την ενέργεια της κατάστασης S_4 (π, π^*) κατά 2 και 1 nm στο MeCN και στο C_6H_{12} αντίστοιχα, που ισοδυναμεί σε σταθεροποίηση κατά 1.11 και 0.55 kcal/mol στο MeCN και στο C_6H_{12} αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 3 που ακολουθεί παρατίθενται το λ_{max} , ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ϵ στην S_1 και S_4 καθώς και η ενέργεια στην S_1 των ενώσεων 1-MeNA, 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA.

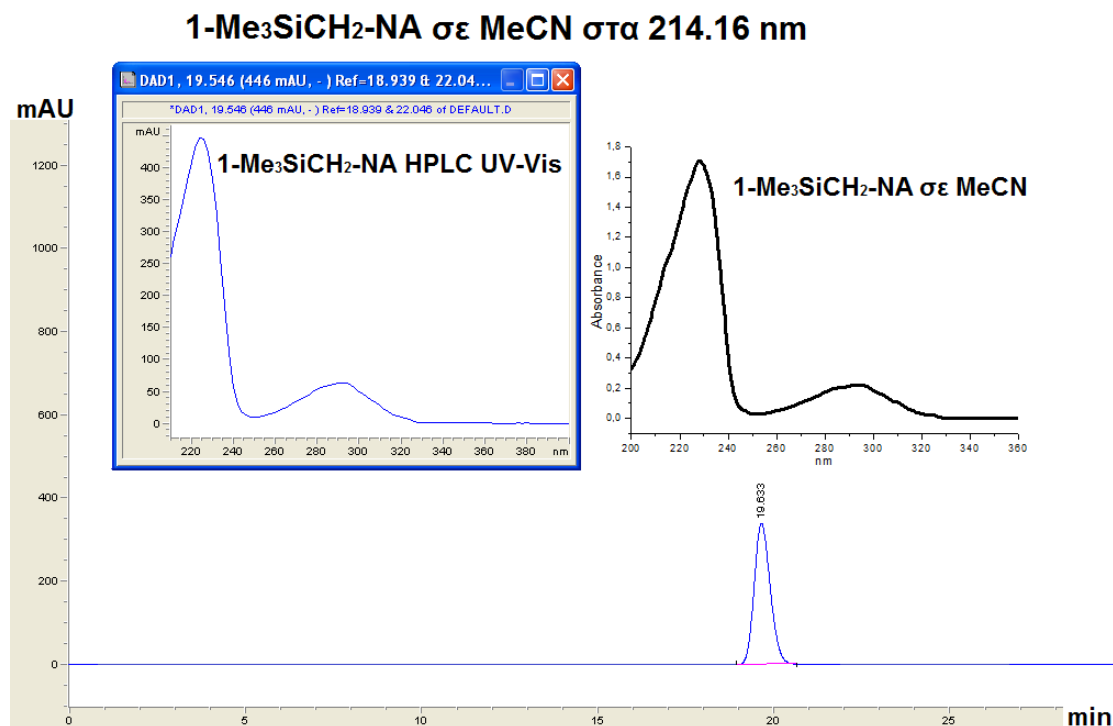
Πίνακας 3. Δεδομένα των ενώσεων 1-Me-NA, 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA προς τις διεγέρσεις S_1 (λ_{max} , ϵ και E_s) και S_4 (λ_{max} και ϵ).

NA	διαλύτης	S_1			S_4	
		λ_{max} (nm)	ϵ (M ¹ cm ¹)	E_s (kcal/mol)	λ_{max} (nm)	ϵ (M ¹ cm ¹)
1-Me-	MeCN	284	6239.62	91.21*	226	75304.23
	C_6H_{12}	284	8268.46	91.14*	228	97867.31
1-Me ₃ SiCH ₂ -	MeCN	293	7535.13	89.33*	228	56951.57
	C_6H_{12}	293	7879.23	89.61*	229	64935.77
1-(Me ₃ Si) ₂ CH-	MeCN	299	6335.33	88.22*	230	35196.67
	C_6H_{12}	299	11052.31	88.74*	233	63952.31

* Η E_s υπολογίζεται από το σημείο τομής των φασμάτων φθορισμού και απορρόφησης όταν το διάλυμα είναι υπό αργό (0-0 διεγερση).

Η ύπαρξη του πυριτίου και της τριμεθυλοσιλυλο ομάδας γενικότερα, στην ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA προκαλεί ερυθρή μετατόπιση στο φάσμα απορρόφησης, δηλαδή, την ελάττωση της ενέργειας διέγερσης, σε σχέση με την αντίστοιχη ένωση 1-Me-NA. Το γεγονός αυτό αποδίδεται: α) στο ισχυρότερο +I επαγωγικό φαινόμενο της -CH₂SiMe₃ ομάδας που οδηγεί στην ανύψωση του HOMO τροχιακού (χαμηλό δυναμικό ιονισμού) και β) στη δυνατότητα που εμφανίζει το πυρίτιο λόγω του β-φαινομένου πυριτίου (υπερσυζυγία σ_{Si-C}/π) να μειώνει την ενέργεια κυρίως των αντιδεσμικών τροχιακών επιτρέποντας τον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων (δες Εικόνα 4, § 2.6.1)

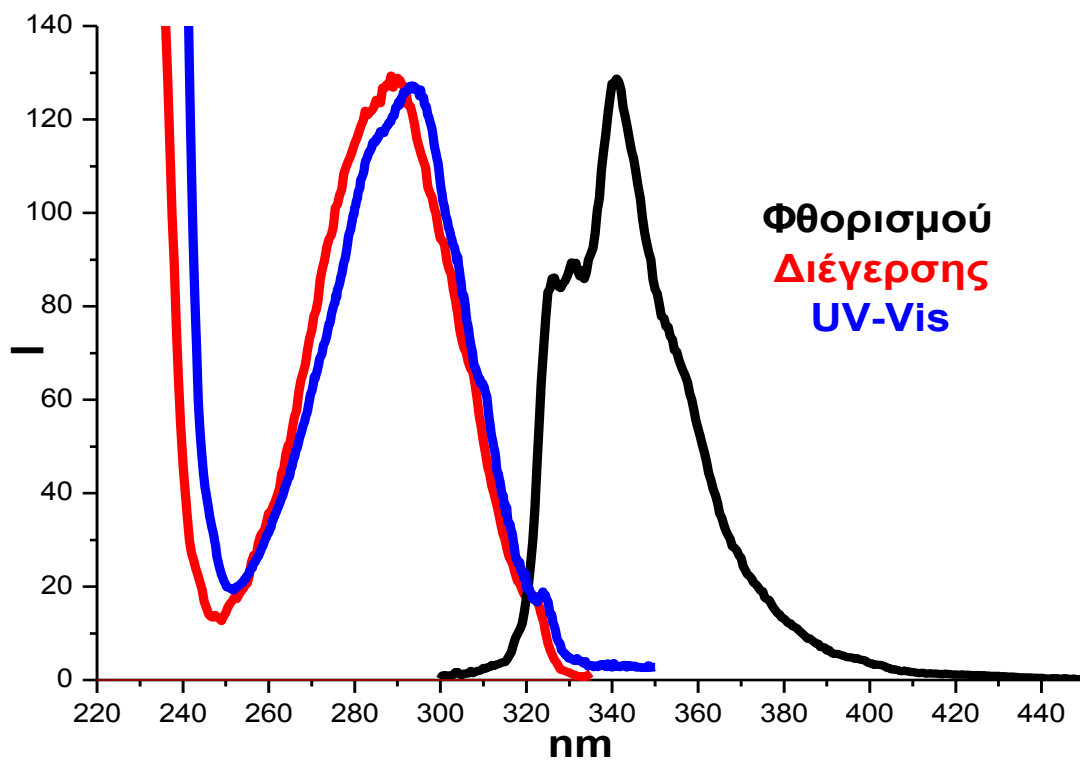
Αναλυτική HPLC: Η ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA δίνει κορυφή στην αναλυτική HPLC στα 19,633 min χρησιμοποιώντας σύστημα MeCN με 0.1%TFA/H₂O με 0.1%TFA 30/70 με μέτρηση στα 214.16 nm (Εικόνα 24).



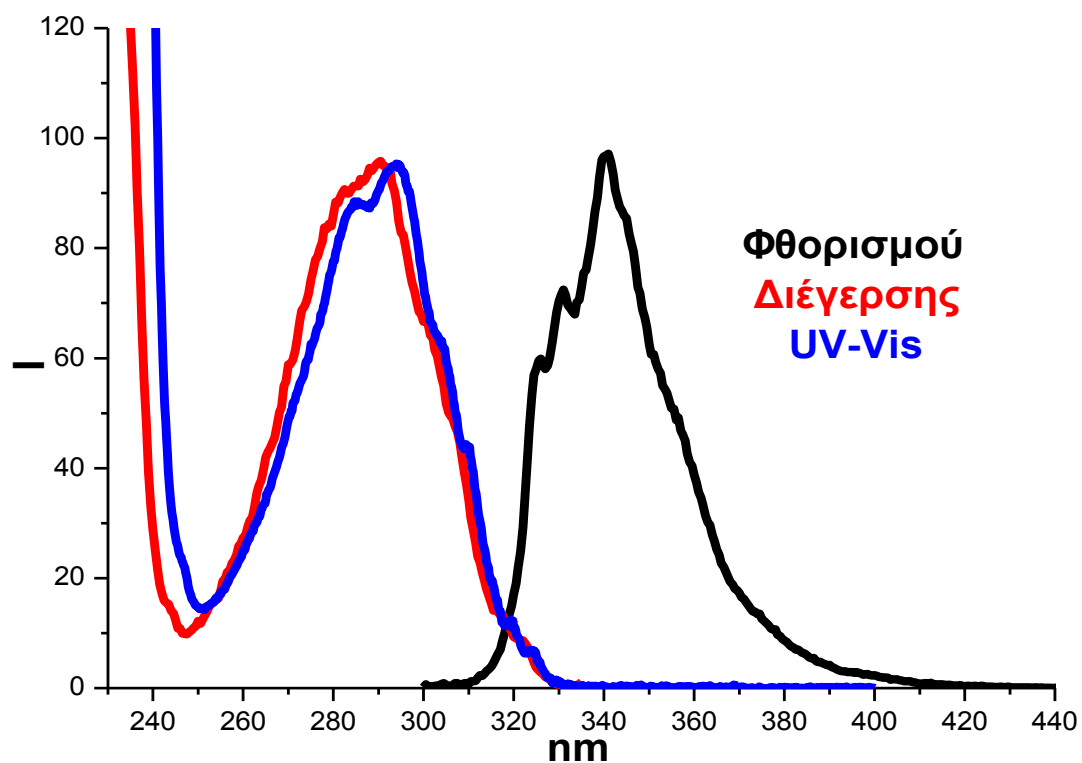
Εικόνα 24. Χρωματογράφημα HPLC της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA με καταγραφέα υπεριώδους-ορατού (πάνω αριστερά) και μαζί το φάσμα υπεριώδους-ορατού σε MeCN (πάνω δεξιά) για σύγκριση.

Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού: Η ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA διεγερόμενη στα 290 nm, εκπέμπει φθορισμό τόσο σε C₆H₁₂, όσο και σε MeCN με λ_{max}=340 nm και 342 nm αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ουσία την ένωση 1-μεθυλοναφθαλένιο (βλέπε πειραματικό μέρος), η κβαντική απόδοση φθορισμού της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA σε διαλύτη C₆H₁₂ βρέθηκε ίση με 0.16, ενώ σε διαλύτη MeCN υπολογίστηκε ότι είναι 0.17 (δες ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ).

Παρακάτω παραθέτουμε τα φάσματα φθορισμού, διέγερσης καθώς και το φάσμα απορρόφησης της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA σε διαλύτη MeCN (Εικόνα 25) και σε διαλύτη C₆H₁₂ (Εικόνα 26).

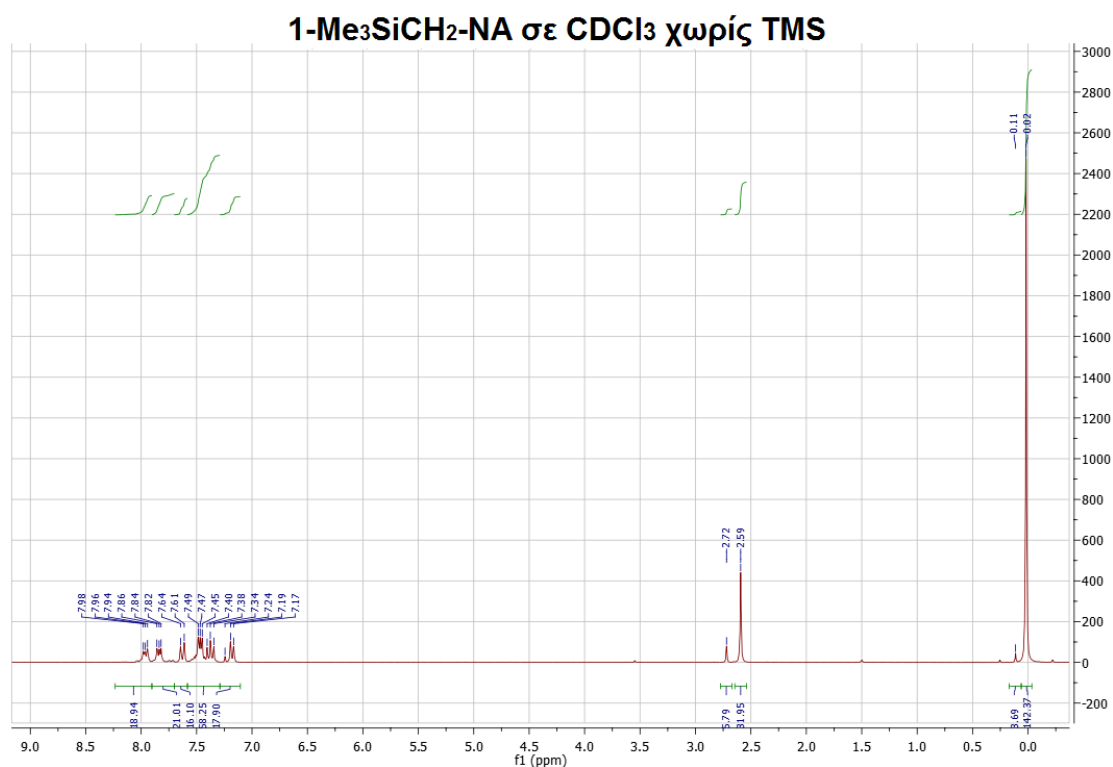


Εικόνα 25. Φάσματα φθορισμού, διέγερσης και UV-Vis του 1-Me₃SiCH₂-NA σε MeCN.



Εικόνα 26. Φάσματα φθορισμού, διέγερσης και UV-Vis του 1-Me₃SiCH₂-NA σε C₆H₁₂.

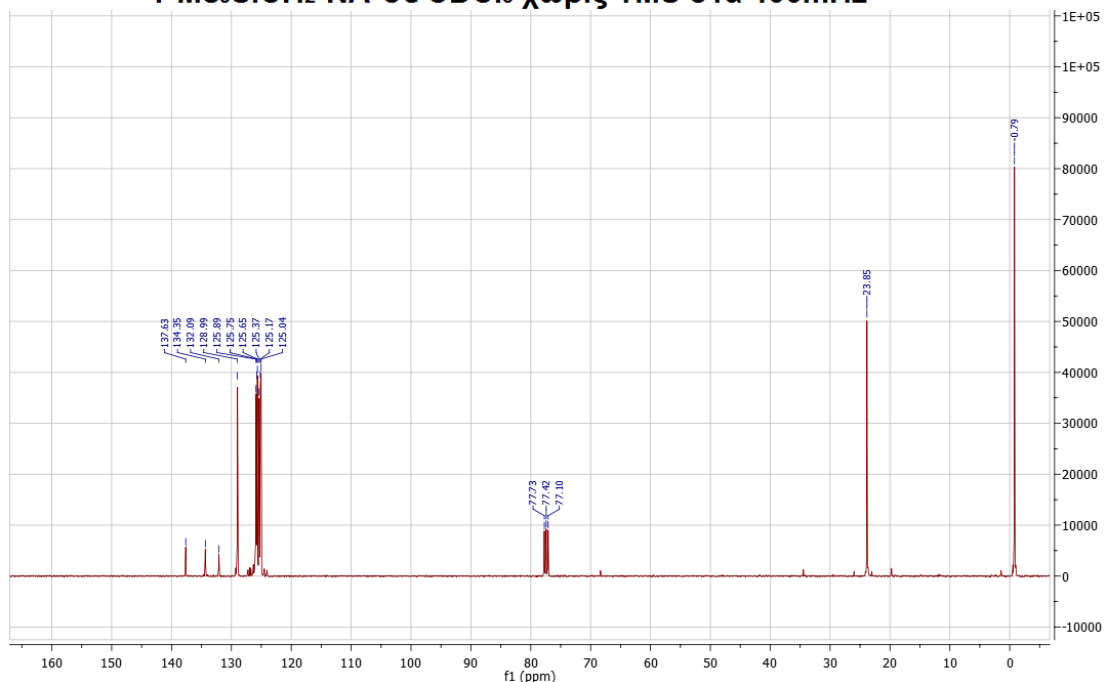
Φασματοσκοπία ^1H - & ^{13}C -NMR: Η ένωση $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ δίνει φάσμα ^1H -NMR σε διαλύτη CDCl_3 με τα αρωματικά να βρίσκονται στην περιοχή από τα 7.17 έως τα 7.98 ppm, ($-\text{CH}_2-$) στα 2.59 ppm και ($-\text{SiMe}_3$) στα -0.02 ppm, το σήμα στα 2.72 ppm είναι ($-\text{CH}_3$) της ένωσης 1-Me-NA που χρησιμοποιήσαμε για να συνθέσουμε την ένωση $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ και έχει μείνει λίγο μετά από τους καθαρισμούς (Εικόνα 27).



Εικόνα 27. Φάσμα ^1H NMR της ένωσης $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$

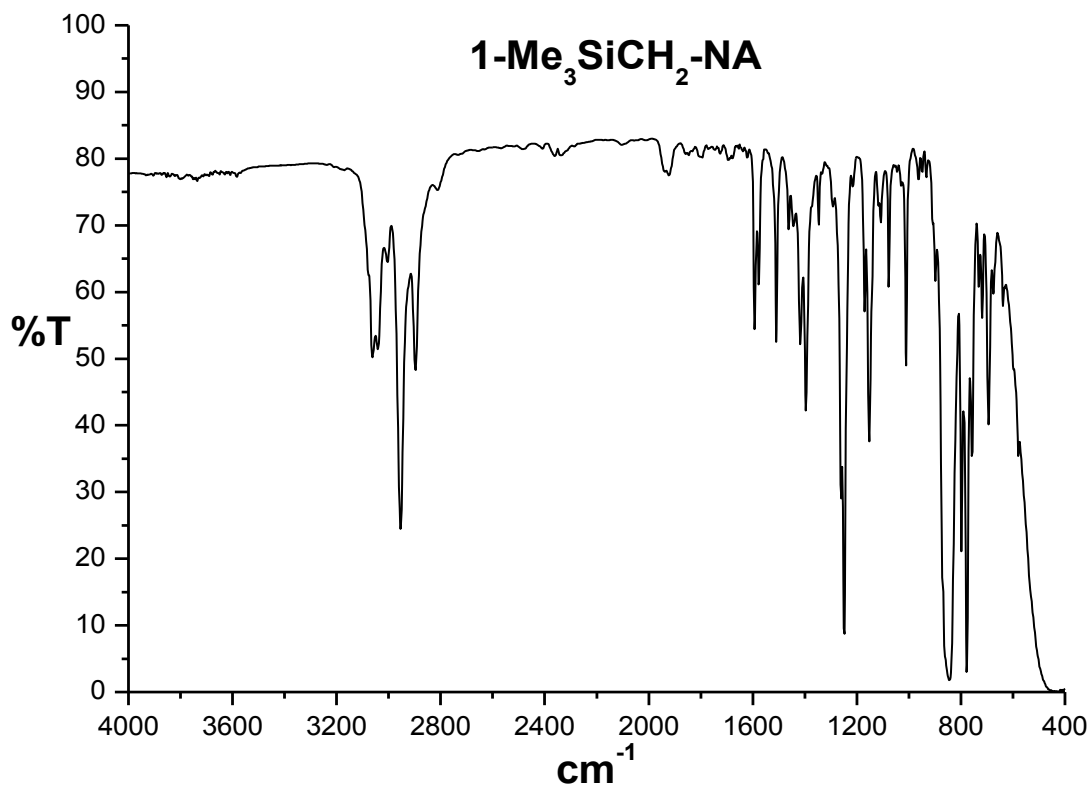
Η ένωση $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ δίνει φάσμα ^{13}C NMR σε διαλύτη CDCl_3 τριπλή κορυφή στα 77.10, 77.42 και 77.73 ppm με τα αρωματικά να βρίσκονται στην περιοχή από τα 125.04 έως τα 137.63 ppm, ($-\text{CH}_2-$) στα 23.85 ppm και ($-\text{SiMe}_3$) στα -0.79 ppm (Εικόνα 28).

1-Me₃SiCH₂-NA σε CDCl₃ χωρίς TMS στα 400mHz



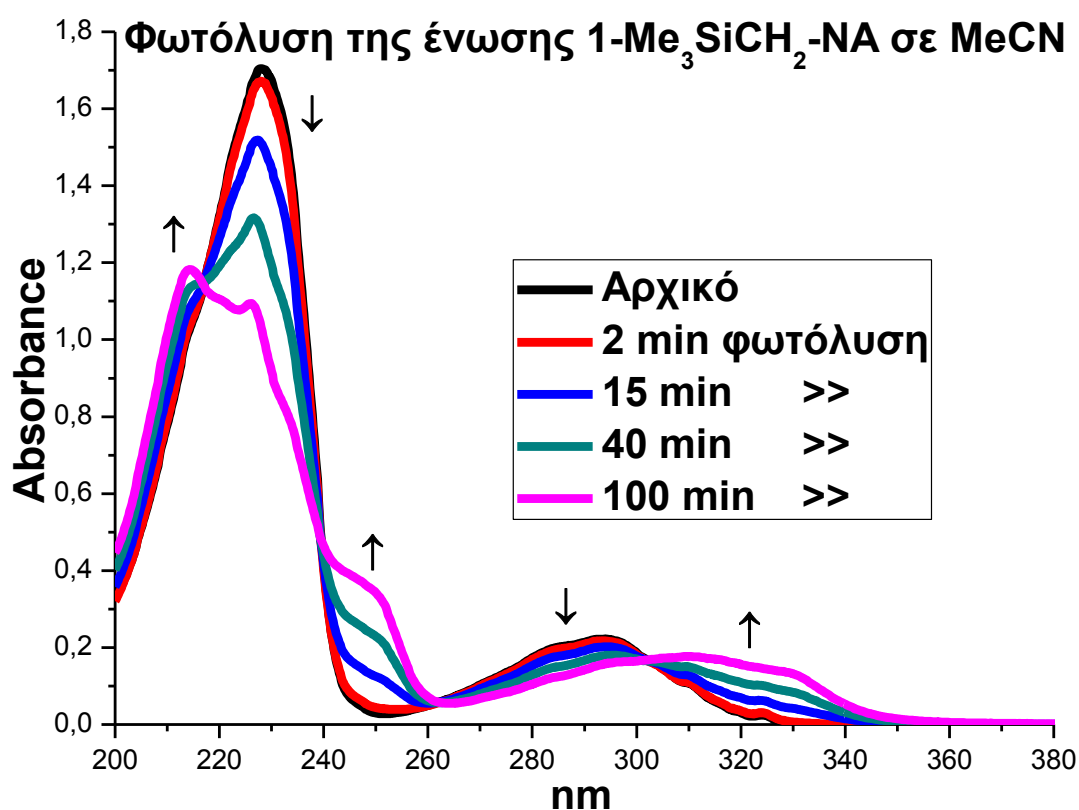
Εικόνα 28. Φάσμα ¹³CNMR της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA.

Φασματοσκοπία I.R.: Η ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA δίνει φάσμα στο υπέρυθρο με χαρακτηριστική κορυφή αυτή μεταξύ του C-Si στην τιμή 845 cm⁻¹ (Εικόνα 29).

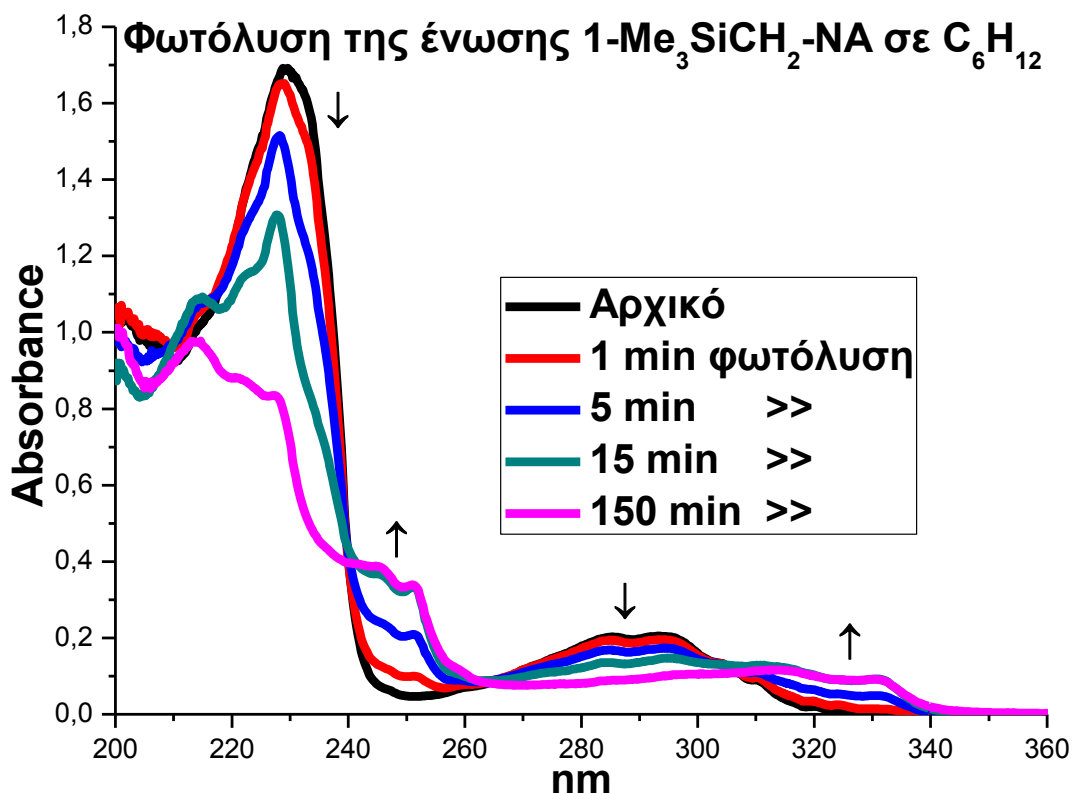


Εικόνα 29. Φάσμα υπέρυθρου I.R. της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA (film).

Φωτοβόληση και μελέτη με UV-Vis: Μη απαερωμένα διαλύματα της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA, σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂, φωτοβολούνται με λάμπα ευρέου φάσματος υψηλής πίεσης υδραργύρου Osram HQ 400 W (δες Πειραματικό) μέσα σε κυψελίδα από χαλαζία (quartz) και φίλτρο γυαλί που κόβει την ακτινοβολία κάτω από τα 280 nm για διάφορους χρόνους. Οι φασματικές γραμμές εκπομπής της λάμπας παρατίθενται πιο κάτω (δες Πειραματικό §4.4).

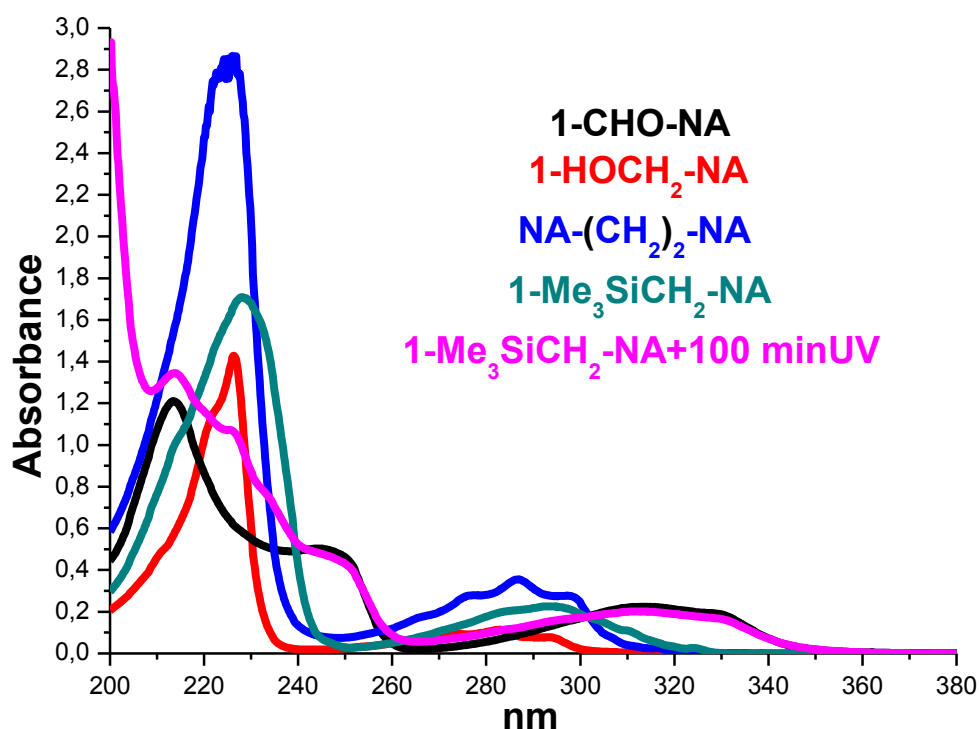


Εικόνα 30. Φάσματα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA αρχικό και κατόπιν φωτοβολημένο σε διάφορους χρόνους σε διαλύτη MeCN.

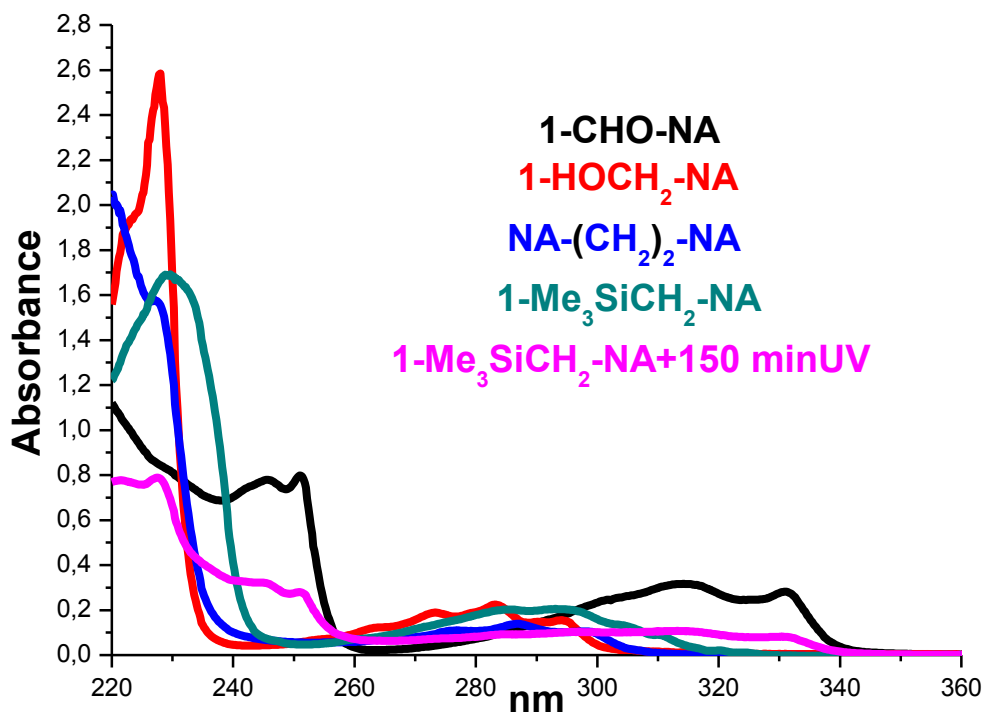


Εικόνα 31. Φάσματα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA αρχικό και κατόπιν φωτοβολημένο σε διάφορους χρόνους σε διαλύτη C₆H₁₂.

Παρατηρούμε με τη χρήση της φασματοσκοπίας υπεριώδους ορατού στην Εικόνα 30 ότι έχουμε αλλοίωση του φάσματος και σχηματισμό 4 ισοσβεστικών σημείων στα 217, 239.5, 262 και 302 nm (MeCN). Όταν έχουμε όμως διαλύτη C₆H₁₂ (Εικόνα 31), σχηματίζονται 3 ισοσβεστικά σημεία στα 239.5, 264 και 302 nm, δηλαδή βλέπουμε ότι χάνεται το πρώτο ισοσβεστικό σημείο. Παρατηρούμε επίσης ότι μία στενή κορυφή που εμφανίζεται από τα 227-230 nm, με μέγιστο τα 227.8 nm (MeCN) εξαφανίζεται με το χρόνο και εμφανίζεται μία κορυφή στα 213-216 nm (MeCN) και στα 210-216 nm (C₆H₁₂). Επίσης, έχουμε μία ανύψωση στην περιοχή ανάμεσα στα δύο ισοσβεστικά σημεία στα 239.5 nm έως τα 262 nm (MeCN), 264 nm (C₆H₁₂) για όσο χρονικό διάστημα φωτοβολούμε την ένωση. Επιπλέον, έχουμε μια πτώση στην περιοχή ανάμεσα στα δύο ισοσβεστικά σημεία στα 262 nm (MeCN) ή 264 nm (C₆H₁₂) έως τα 302 nm (MeCN και C₆H₁₂) για όσο χρονικό διάστημα φωτοβολούμε την ένωση. Τέλος, εξαφανίζεται η μία κορυφή στα 324 nm και ανυψώνεται η περιοχή από το ισοσβεστικό σημείο στα 302 nm και μέχρι περίπου την περιοχή γύρω στα 360 nm.



Εικόνα 32. Φάσματα UV-Vis των 1-HOCH₂-NA, 1-CHO-NA, NA-(CH₂)₂-NA, 1-Me₃SiCH₂-NA και του 1-Me₃SiCH₂-NA μετά από 100 λεπτά φωτοβόληση σε MeCN.

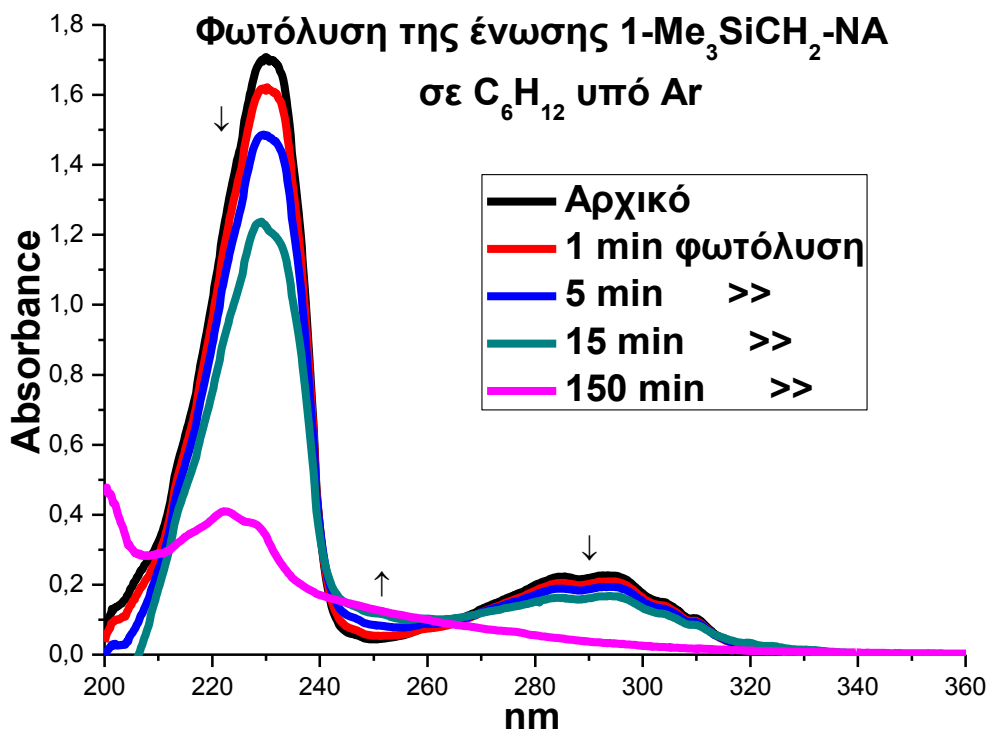


Εικόνα 33. Φάσματα UV-Vis των 1-CHO-NA, 1-HOCH₂-NA, NA-(CH₂)₂-NA, 1-Me₃SiCH₂-NA και του 1-Me₃SiCH₂-NA μετά από 150 λεπτά φωτοβόληση σε C₆H₁₂.

Προς σύγκριση έχουμε βάλει σε ένα διάγραμμα τα φάσματα απορρόφησης των τριών πιθανών φωτοπροϊόντων 1-CHO-NA, 1-HOCH₂-NA και NA-(CH₂)₂-

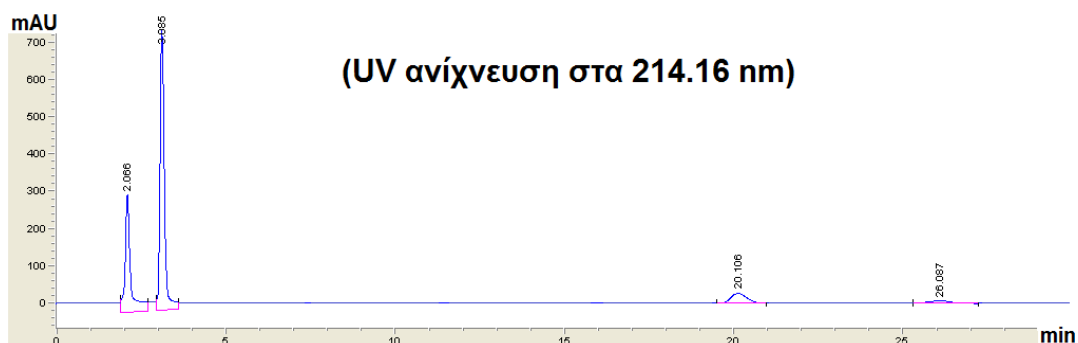
NA καθώς και το φάσμα της 1-Me₃SiCH₂-NA αρχικά και μετά από εξαντλητική φωτοβόληση στους δύο διαλύτες που τα μελετούμε, δηλαδή, στο MeCN (εικόνα 32) και στο C₆H₁₂ (Εικόνα 33). Βλέπουμε πως τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων 1-HOCH₂-NA και NA-(CH₂)₂-NA μοιάζουν πολύ με αυτό της αρχικής ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA ενώ το φάσμα της 1-CHO-NA διαφέρει αρκετά. Αυτός φαίνεται εκ πρώτης όψεως να είναι και ο λόγος της εμφάνισης των ισοσβεστικών σημείων: πράγματι οι τομές των φασματικών γραμμών της 1-CHO-NA με αυτό του τελικού φωτοπροϊόντος είναι στις περιοχές των αναφερθέντων ισοσβεστικών σημείων.

Παρακάτω στην Εικόνα 34 παραθέτουμε το φάσμα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA σε διαλύτη C₆H₁₂ όταν αυτό έχει φωτοβοληθεί υπό Ar (δηλαδή απουσία O₂) σε διάφορους χρόνους. Αυτό που παρατηρούμε είναι πως υπάρχουν μεγάλες διαφορές, σε σχέση με όταν αυτό πάρθηκε στον αέρα (Εικόνα 31), που είναι και λογικό, γιατί με την έλλειψη O₂ δεν έχουμε το σχηματισμό των ενώσεων 1-CHO-NA και 1-HOCH₂-NA παρά μόνο της ένωσης NA-(CH₂)₂-NA. Αυτό φαίνεται και στο φάσμα μας, ως παράδειγμα μπορούμε να πούμε ότι στην περιοχή μετά τα 330 nm δεν παρατηρούμε κάποια ανύψωση και είναι λογικό γιατί δεν έχουμε τον σχηματισμό της ένωσης 1-CHO-NA.



Εικόνα 34. Φάσματα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA αρχικό και κατόπιν φωτοβολημένο σε διάφορους χρόνους σε διαλύτη C₆H₁₂ υπό Ar.

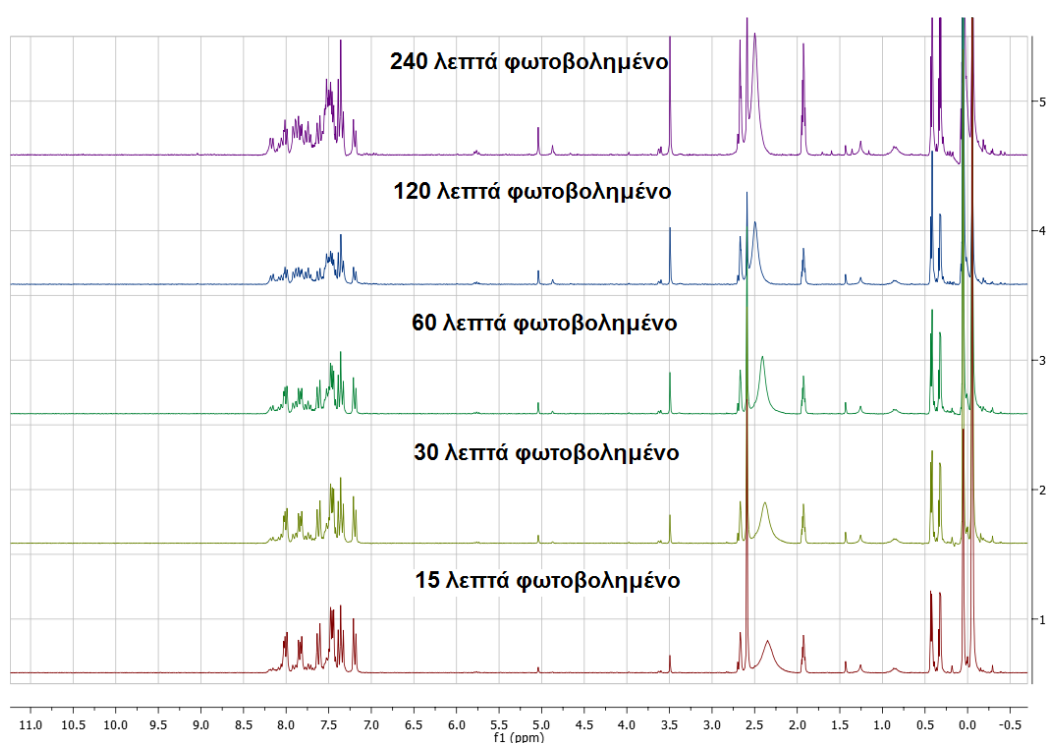
Φωτόλυση και μελέτη με αναλυτική HPLC: Μη απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA φωτοβολείται όπως και προηγουμένως και κατά χρονικά διαστήματα δείγματα εξετάζονται με χρωματογραφία HPLC. Αυτό που παρατηρήσαμε μετά από 30 δευτερόλεπτα φωτοβολήσης, ήταν πως είχαμε την εμφάνιση νέων κορυφών, τη δημιουργία δηλαδή φωτοπροϊόντων. Παρακάτω παραθέτουμε το αντίστοιχο χρωματογράφημα, αφού βέβαια αφαιρέσαμε τις κορυφές που προέρχονταν από τον διαλύτη και από πλαστικοποιητές (Εικόνα 35).

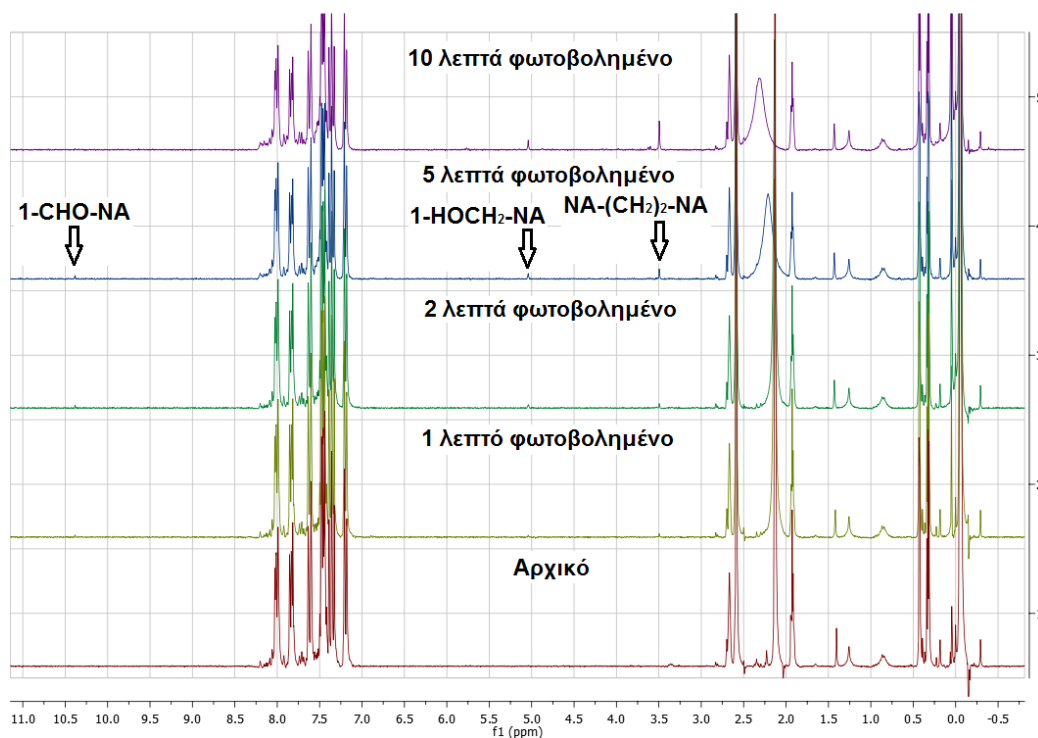


Εικόνα 35. Χρωματογράφημα της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA μετά από 30 sec φωτοβολήσης.

Χρησιμοποιώντας πρότυπες ενώσεις βρήκαμε ότι τα φωτοπροϊόντα αυτά είναι οι ενώσεις 1-CHO-NA (retention time, rt, 3.07 min), 1-HOCH₂-NA (rt 2.049 min) και NA-(CH₂)₂-NA (rt 25.781 min). Στα 19.946 min εμφανίζεται η μητρική ένωση (αντιδρών). Το χρωματογράφημα πάρθηκε στα 30 sec και όχι σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, γιατί θεωρούμε ότι σε τόσο λίγο χρόνο δεν θα έχουν προλάβει να σχηματιστούν δευτερογενή προϊόντα ή αυτά θα βρίσκονται σε αμελητέες ποσότητες. Τα αποτελέσματα της HPLC επιβαιβεώνουν τις προκαταρκτικές παρατηρήσεις που κάναμε προηγουμένως συγκρίνοντας τα φασματα UV/Vis.

Φωτοβόληση και μελέτη με ¹H & ¹³C NMR: Όπως προηγουμένως, μη απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA φωτοβολείται σε διαλύτη όμως δευτεριωμένο ακετονιτρίλιο CD₃CN (σε σωληνάκι NMR 2 mm) και πάρθηκαν κατά τακτά χρονικά διαστήματα φάσματα ¹H-NMR.

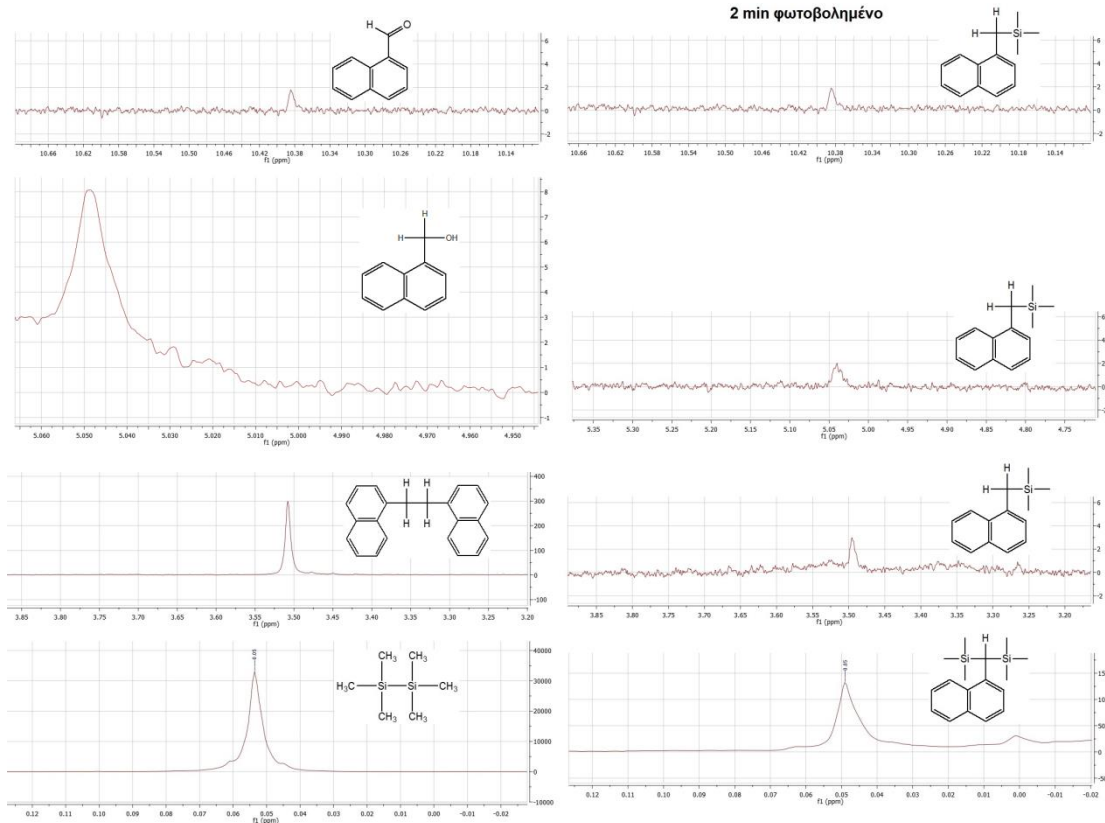




Εικόνα 36. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ πριν αυτή φωτοβοληθεί και μετά από 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120 και 240 min φωτοβόλησης.

Στο φάσμα που πήραμε μετά από 2 min, παρατηρήσαμε ότι σχηματίστηκαν καινούργιες κορυφές. Έτσι είχαμε εμφάνιση κορυφών στην περιοχή των βενζυλικών πρωτονίων ($\delta=3.5\text{-}5.5$ ppm), που αποδίδονται στις ενώσεις $\text{NA}-(\text{CH}_2)_2\text{-NA}$ (3.50 ppm) και $1\text{-HOCH}_2\text{-NA}$ (5.04 ppm). Ακόμα έχουμε και την εμφάνιση κορυφής στα 10.38 ppm που αποδίδεται στο αλδεϋδικό πρωτόνιο της ένωσης 1-CHO-NA . Τέλος έχουμε και την εμφάνιση κορυφής στα 0.05 ppm που αποδίδεται στην ένωση εξαμεθυλο-δισυλάνιο, αλλά θα μπορούσε να είναι και η ένωση σιλοξάνιο ($\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$) που εμφανίζει κορυφή στα 0.06 ppm.³⁴

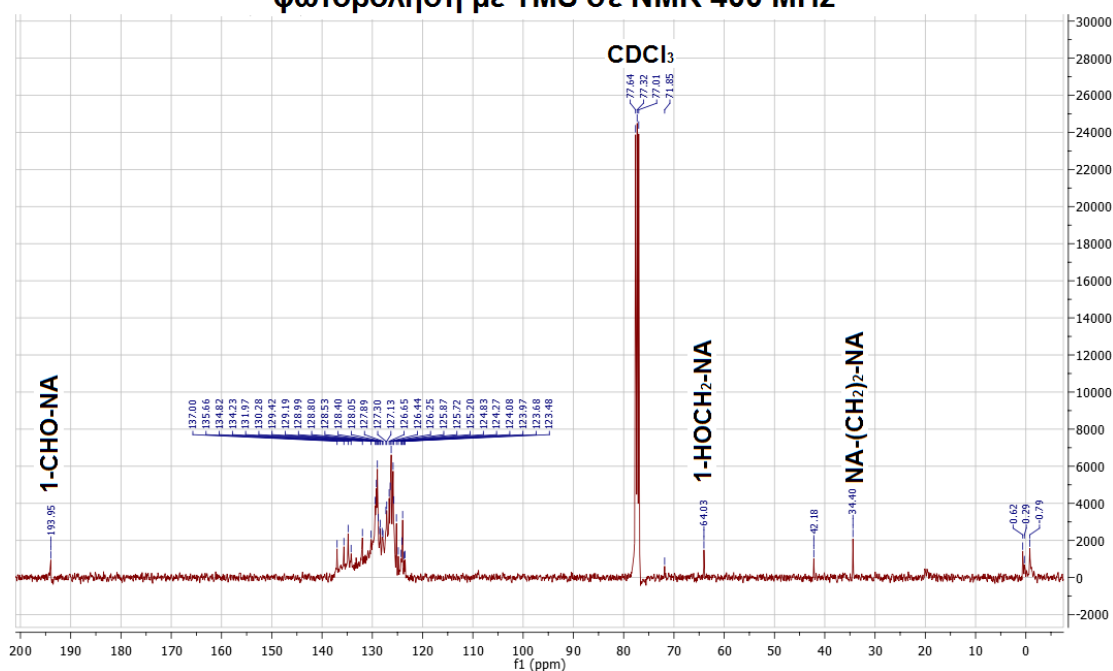
Τα συνολικά φάσματα $^1\text{H-NMR}$ είναι στην Εικόνα 36 σε διάφορους χρόνους 2-240 min, είναι ασθενή και ενισχύονται με την πάροδο της φωτόλυσης. Γι'αυτό στην Εικόνα 37 παραθέτουμε ενισχυμένες τις συγκεκριμένες περιοχές του φάσματος (δεξιά) και προς σύγκριση και επιβεβαίωση τις αντίστοιχες περιοχές των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ των πρότυπων ενώσεων (αριστερά): 1-CHO-NA (10.38 ppm), $1\text{-HOCH}_2\text{-NA}$ (5.04 ppm), $\text{NA}-(\text{CH}_2)_2\text{-NA}$ (3.50 ppm) και $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ (0.05 ppm).



Εικόνα 37. Αριστερά φάσματα ^1H NMR με τις χαρακτηριστικές κορυφές των ενώσεων 1-CHO-NA, 1-HOCH₂-NA, NA-(CH₂)₂-NA και Me₃Si-SiMe₃ συγκρινόμενες με τις κορυφές του φάσματος που παίρνουμε από την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA όταν αυτή έχει φωτοβοληθεί για 2 min.

Ακόμα πήραμε και ένα φάσμα ^{13}C -NMR μετά από εξαντλητική φωτοβόληση (4 ώρες) της 1-Me₃SiCH₂-NA, το οποίο και παραθέτουμε παρακάτω (Εικόνα 38).

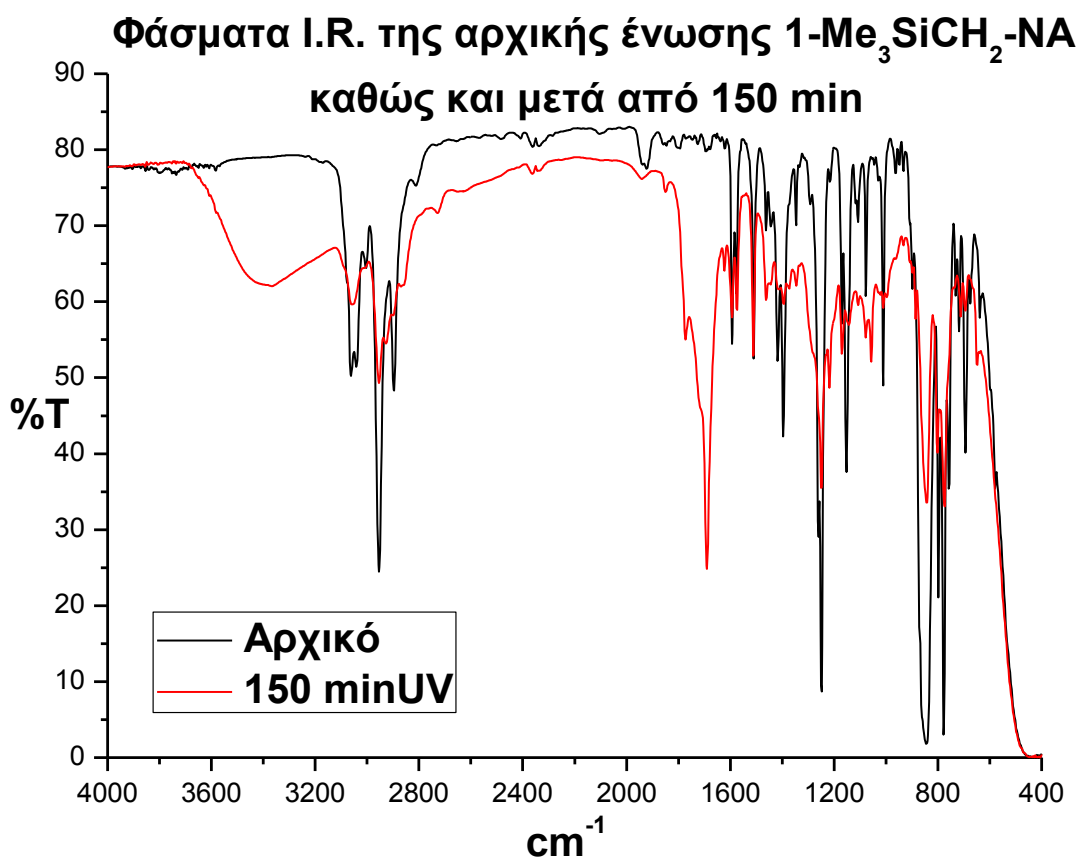
**1-Me₃SiCH₂-NA σε CDCl₃ μετά από 240 min
φωτοβόληση με TMS σε NMR 400 MHz**



Εικόνα 38. Φάσμα ¹³CNMR της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA μετά από 240 min φωτοβόλησης.

Με σαφήνεια φαίνονται για μία ακόμη φορά οι κορυφές των φωτοπροϊόντων που παρατηρήσαμε και στο ¹H-NMR. Πιο συγκεκριμένα, στα 193.95 ppm (αλδεϋδικός άνθρακας, 1-CHO-NA), 64.03 ppm (βενζυλικός άνθρακας, 1-HOCH₂-NA), 34.40 ppm (βενζυλικός άνθρακας, NA-(CH₂)₂-NA), στα 77.01, 77.32 και 77.64 ppm (δευτεριωμένο χλωροφόρμιο CDCl₃) η κορυφή στα 42.18 ppm όπως και η κορυφή στα 71.85 ppm υποθέτουμε ότι ανήκει στην ένωση NA-CH₂-CH(OH)-NA, αυτό το συμπεράναμε από τις κορυφές που μας δίνει με τη χρήση του ChemDraw του ChemOffice. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ της παρούσης εργασίας παραθέτουμε τα φάσματα ¹³C-NMR των προτύπων ενώσεων.

Φωτοβόληση και μελέτη με I.R.: Μη απαερωμένο διάλυμα φωτοβλήθηκε όπως παραπάνω για 150 λεπτά και αφού απομακρύνθηκε ο διαλύτης πάρθηκε φάσμα I.R. το οποίο συγκρίναμε με το φάσμα I.R. της αρχικής (μητρικής) ένωσης (Εικόνα 39).

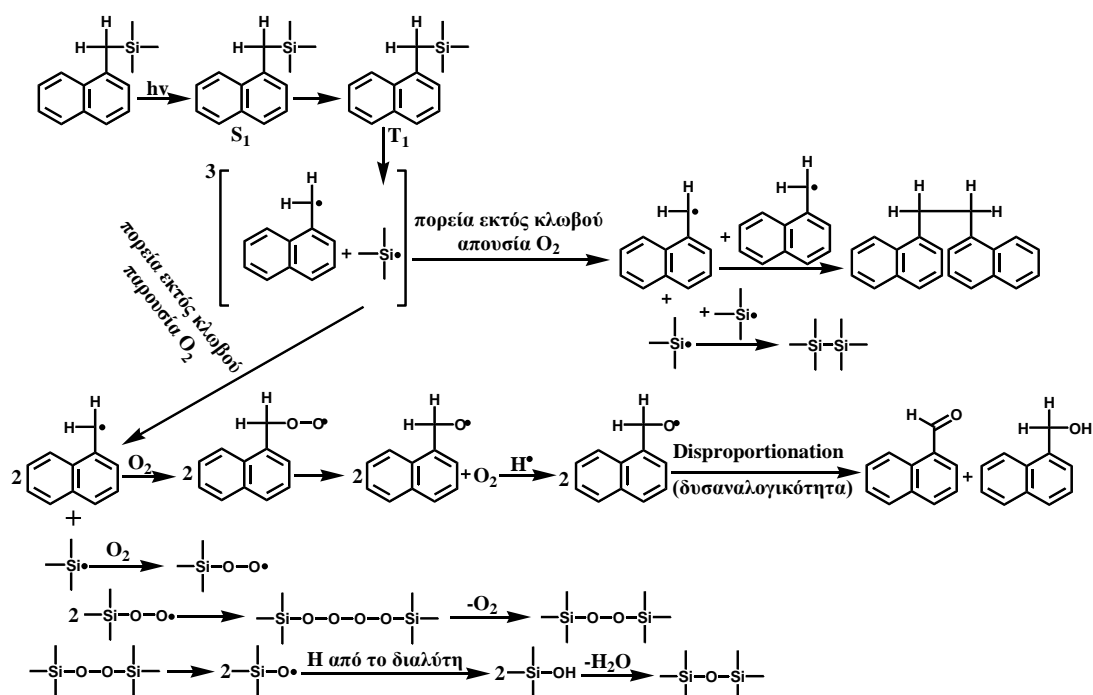


Εικόνα 39. Φάσματα υπέρυθρου I.R. της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA πριν την φωτοβόληση και μετά από 150 min φωτοβόλησης.

Αυτό που παρατηρείται είναι η μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής στα 845 cm⁻¹ (C-Si) πράγμα που είναι αναμενόμενο όπως και η δημιουργία μίας μεγάλης κορυφής με μέγιστο στα 1690 cm⁻¹, η οποία είναι χαρακτηριστική και αναφέρεται στη δόνηση του δεσμού C=O και ανήκει στην ένωση 1-CHO-NA. Τέλος έχουμε και τη δημιουργία μίας ευρείας κορυφής με μέγιστο στα 3367 cm⁻¹, η οποία είναι χαρακτηριστική και αναφέρεται στη δόνηση του δεσμού O-H και ανήκει στην ένωση 1-HOCH₂-NA.

Συμπέρασμα αναλυτικών μεθόδων: Κάνοντας έναν απολογισμό των αποτελεσμάτων των αναλυτικών/φασματοσκοπικών μεθόδων (UV-Vis, HPLC, Φθορισμομετρίας, NMR και I.R.), μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η δημιουργία των τριών φωτοπροϊόντων, 1-CHO-NA, 1-HOCH₂-NA και NA-(CH₂)₂-NA είναι επαρκώς επιβεβαιωμένη και πληροφορεί για φωτοχημικές διεργασίες που εμπλέκονται ριζικά ενδιάμεσα. Το τελευταίο μπορεί να συμβεί μέσω

φωτοδιασπάσης της αρχικής ένωσης στην S_1 ή T_1 κατάσταση, όπως το παρακάτω σχήμα δείχνει (Εικόνα 40).



Εικόνα 40. Προτεινόμενη πορεία της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA όταν αυτή φωτοβοληθεί.

Συγκεκριμένα, η ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA διεγείρεται στην απλή S_1 στη συνέχεια στην T_1 και διασπάται σε ρίζες που με τη σειρά τους αντιδρούν με το οξυγόνο και μας δίνουν προϊόντα μέσω των κλασσικών αντιδράσεων ριζών: **(1)** 1-CHO-NA, 1-HOCH₂-NA και πιθανότατα σιλοξάνιο Me₃SiOSiMe₃ μέσω της δυσαναλογικότητας (disproportionation) και **(2)** (NA-(CH₂)₂-NA (και πιθανότατα εξαμεθυλοδισιλάνιο Me₃SiSiMe₃) μέσω διμερισμού.

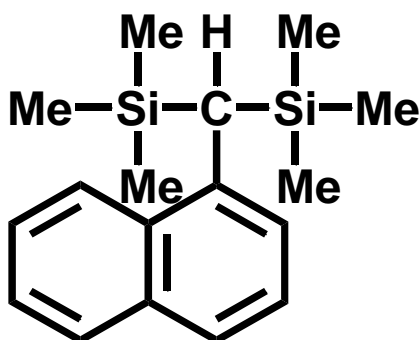
Πίνακας 4. Τιμές των κβαντικών αποδόσεων φθορισμού (Φ_{fl}) που υπολογίσαμε με την μέθοδο της ακτινομετρίας για τις ενώσεις 1-Me-NA και 1-Me₃SiCH₂-NA σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂

Ένωση	Φ_{fl} (ακετονιτρίλιο)	Φ_{fl} (κυκλοεξάνιο)
1-Me-NA	0.19 ¹²	0.21 ¹²
1-Me ₃ SiCH ₂ -NA	0.17	0.16

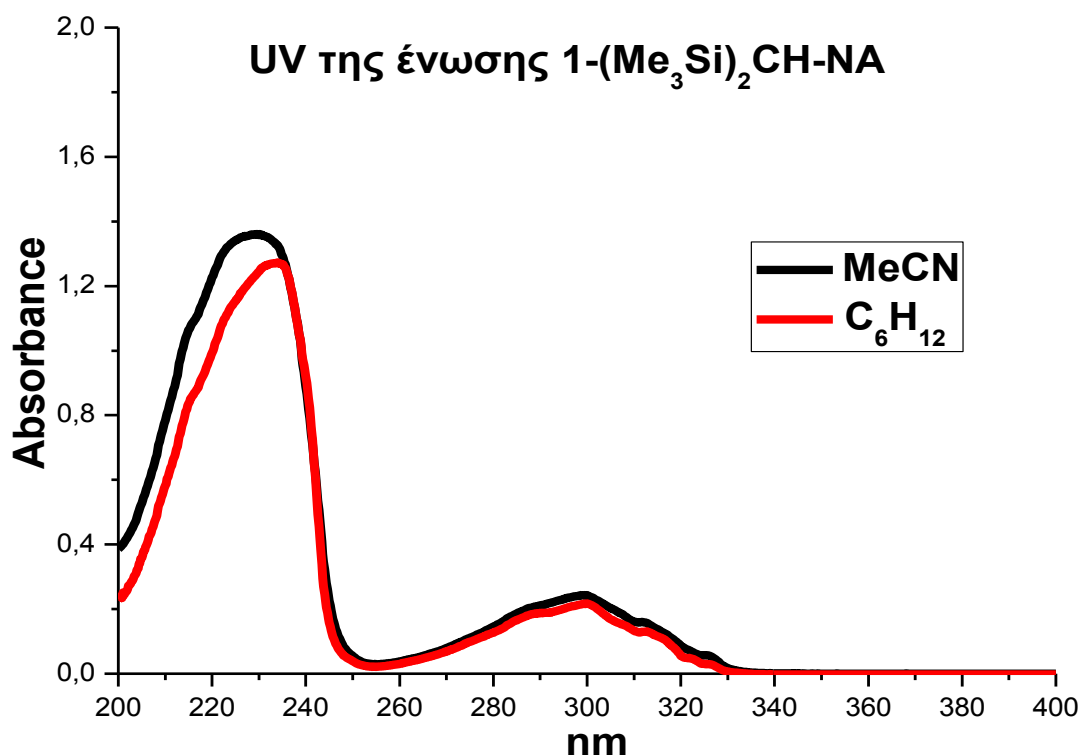
Ακόμα σε συμφωνία είναι και οι τιμές των κβαντικών αποδόσεων φθορισμού (Φ_{fl}) που προσδιορίσαμε με τη μέθοδο της ακτινομετρίας

(χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ένωση την 1-Me-NA) και τις οποίες παραθέτουμε στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 4). Βλέπουμε ότι η τιμή της Φ_{fl} μειώνεται στις δύο ενώσεις που μελετάμε σε σχέση με το 1-Me-NA (κυκλοεξάνιο), γεγονός που δείχνει ότι ο χρόνος ζωής της S_1 των δύο ενώσεων μειώνεται. Υποθέτουμε κατ'αρχάς ότι αυτό είναι αποτέλεσμα της γρηγορότερης μετάβασης στην T_1 (ταχύτερο isc), όπως διαφαίνεται και από τις τιμές k_{isc} των υποκατεστημένων ναφθαλενίων: NA ($k_{isc}=2.0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$), 1-MeNA ($k_{isc}=3.1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$), 2-MeNA ($k_{isc}=4.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) και 1,6-Me₂NA ($k_{isc}=5.0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$)¹² που δείχνει ότι αύξηση της υποκατάστασης αυξάνει την k_{isc} . Θα επανέλθουμε αργότερα επ'αυτού και του γενικότερου μηχανιστικού σχήματος, αφού παρουσιάσουμε και το δεύτερο παράγωγο 1-(Me₃Si)₂CH-NA που μελετήθηκε και με ns παλμική φωτόλυση laser.

3.2.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA 1-δι(τριμεθυλοσιλυλο)μεθυλο-ναφθαλένιο

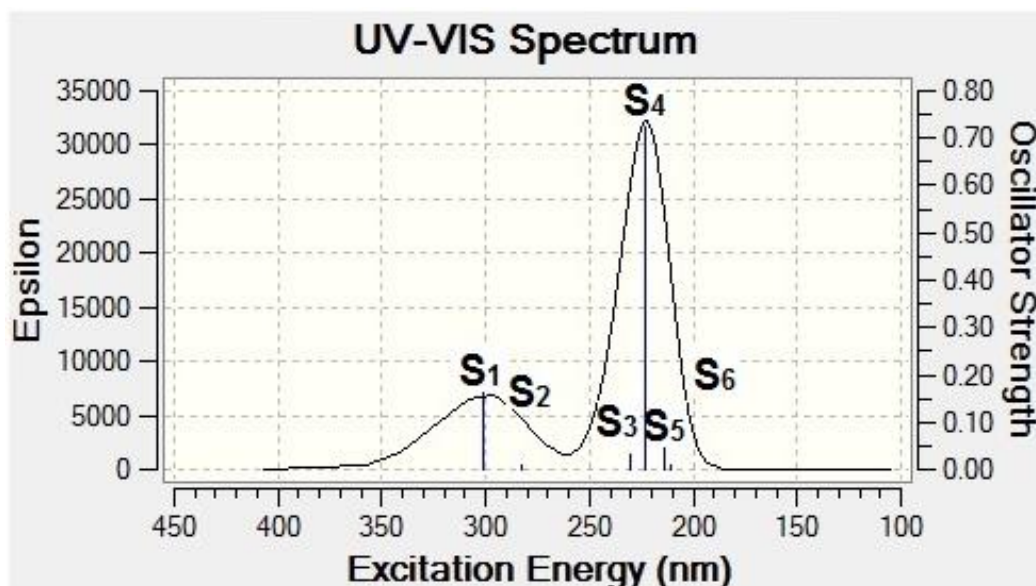


Φάσμα απορρόφησης UV: Αρχικά μελετάμε το πειραματικό φάσμα απορρόφησης σε δύο διαλύτες, έναν πολικό που είναι το MeCN και ένα μη πολικό που είναι το C₆H₁₂ (Εικόνα 41).



Εικόνα 41. Φάσμα υπεριώδους της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε διαλύτη MeCN και C₆H₁₂.

Η ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με μέγιστα στα 230 και 299 nm σε MeCN (233 και 299 nm σε C₆H₁₂ αντίστοιχα). Οι απορροφήσεις αυτές οφείλονται η πρώτη (230 και 233 nm) στη διέγερση S₄ (π, π*) και η δεύτερη (299 και 299 nm) στη διέγερση S₁ (π, π*). Ειδικά για την διέγερση S₄ το συμπεράναμε από τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς με TD-DFT-B3LYP/6-31G(d) που κάναμε και το οποίο μας έδωσε το φάσμα UV-Vis με τις 6 πρώτες διεγερμένες S, το οποίο και παραθέτουμε παρακάτω (Εικόνα 42).



Εικόνα 42. Φάσμα υπεριώδους-ορατού της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ που προέκυψε με τη χρήση κβαντοχημικών υπολογισμών (TD-DFT) σε διαλύτη MeCN.

Πιο συγκεκριμένα στην παραπάνω εικόνα παραθέτουμε το φάσμα UV-Vis σε διαλύτη MeCN για το διαμορφομερές της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ που βρίσκεται κυρίως μέσα στο διάλυμά μας (θερμοδυναμικά σταθερότερο).

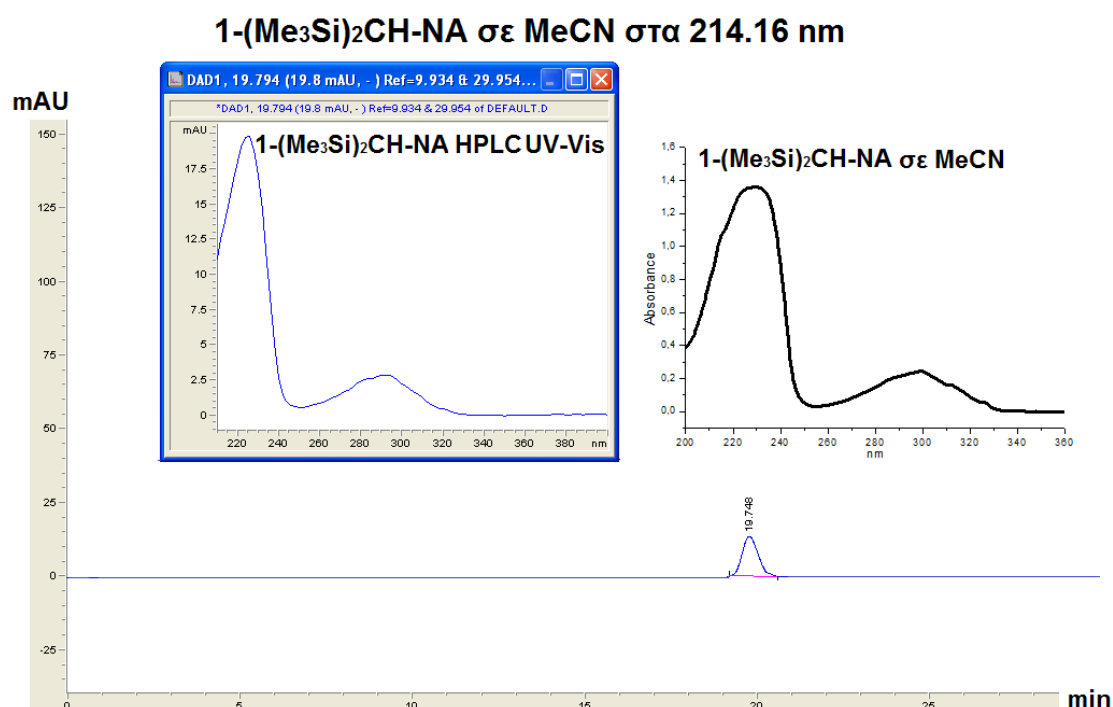
Παραπάνω στον Πίνακα 3 (σελίδα 35) παραθέσαμε το λ_{max} και τον συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας ϵ στην S_1 και S_4 καθώς και την ενέργεια στην S_1 για τις ενώσεις 1-Me-NA , $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ και $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$.

Οι ταινίες απορρόφησης είναι ανάλογες με αυτή του 1-Me-NA εμφανίζοντας όμως μια μικρή μετατόπιση προς το ορατό. Η υποκατάσταση των δύο υδρογόνων της μεθυλομάδας που βρίσκεται εκτός του αρωματικού δακτυλίου με την τριμεθυλο-σιλυλο-ομάδα για κάθε υδρογόνο, μεταβάλλει ελαφρά την ενέργεια της κατάστασης S_1 (π, π^*) κατά 15 nm (και στους δύο διαλύτες η διαφορά είναι η ίδια) που ισοδυναμεί σε σταθεροποίηση κατά 5.05 kcal/mol και την ενέργεια της κατάστασης S_4 (π, π^*) κατά 4 και 5 nm (στο MeCN και στο C_6H_{12} αντίστοιχα) που ισοδυναμεί σε σταθεροποίηση κατά 2.2 και 2.69 kcal/mol (στο MeCN και στο C_6H_{12} αντίστοιχα).

Η ύπαρξη του πυριτίου και των τριμεθυλοσιλυλο ομάδων γενικότερα, στην ένωση $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ προκαλούν ερυθρή μετατόπιση στο φάσμα απορρόφησης, την ελάττωση της ενέργειας διέγερσης, σε σχέση με την αντίστοιχη ένωση $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ καθώς και με την ένωση 1-Me-NA . Το

γεγονός αυτό αποδίδεται: α) στο ισχυρότερο +I επαγωγικό φαινόμενο της $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ομάδας που οδηγεί στην ανύψωση του HOMO τροχιακού (χαμηλό δυναμικό ιονισμού) και β) στη δυνατότητα που εμφανίζει το πυρίτιο λόγω του β-φαινομένου πυριτίου (υπερσυζυγία $\sigma_{\text{Si-C}}/\pi$) να μειώνει την ενέργεια κυρίως των αντιδεσμικών τροχιακών επιτρέποντας τον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων (δες Εικόνα 4, § 2.6.1).

Αναλυτική HPLC: Η ένωση $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ δίνει κορυφή στην αναλυτική HPLC στα 19.748 min χρησιμοποιώντας σύστημα MeCN με 0.1%TFA/H₂O 0.1%TFA 30/70 με μέτρηση στα 214.16 nm (Εικόνα 43).

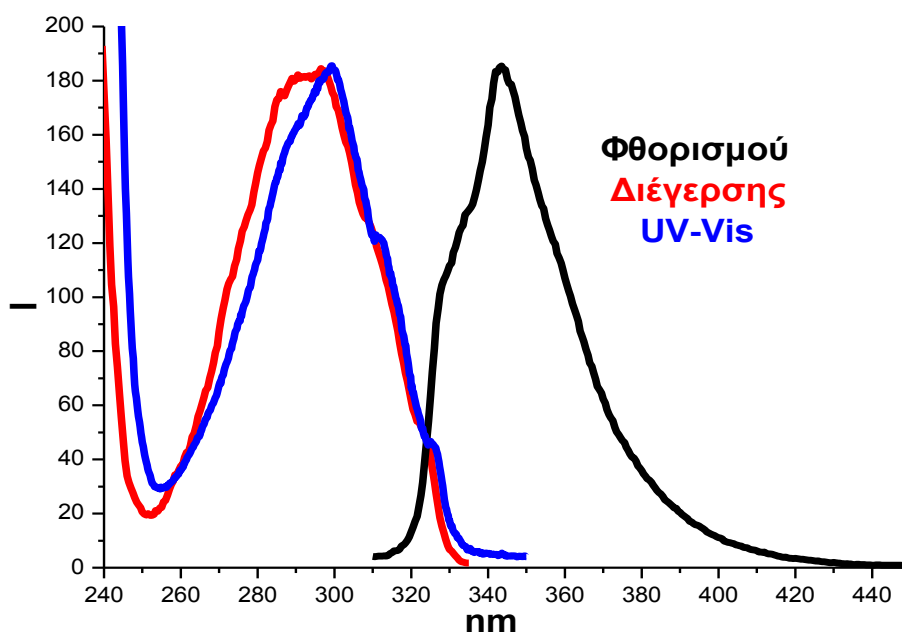


Εικόνα 43. Χρωματογράφημα HPLC της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ με καταγραφέα υπεριώδους-ορατού (πάνω αριστερά) και μαζί το φάσμα υπεριώδους-ορατού σε MeCN (πάνω δεξιά) για σύγκριση.

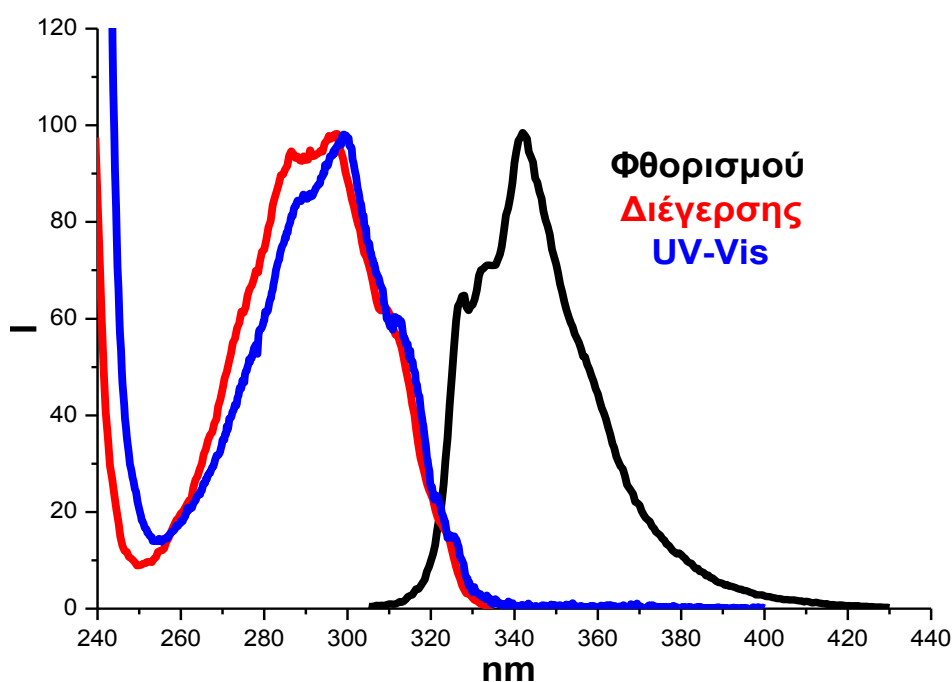
Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού: Η ένωση $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ διεγχειρόμενη στα 297 nm, εκπέμπει φθορισμό τόσο σε MeCN, όσο και σε C₆H₁₂ με $\lambda_{\text{max}}=344$ nm και 342 nm αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ουσία την ένωση 1-μεθυλοναφθαλένιο (βλέπε πειραματικό μέρος), η κβαντική απόδοση φθορισμού της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ σε διαλύτη MeCN βρέθηκε ίση με 0.18, ενώ σε διαλύτη C₆H₁₂ υπολογίστηκε ότι είναι ίση με 0.13.

Ο χρόνος ζωής φθορισμού σε MeCN ισούται με 16.8 ns (που υπολογίστηκε από την παλμική φωτόλυση laser, βλέπε παρακάτω, Εικόνα 66).

Παρακάτω παραθέτουμε το φάσμα φθορισμού μαζί με αυτό της διέγερσης καθώς και το φάσμα απορρόφησης της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε διαλύτη MeCN (Εικόνα 44) και σε διαλύτη C₆H₁₂ (Εικόνα 45).

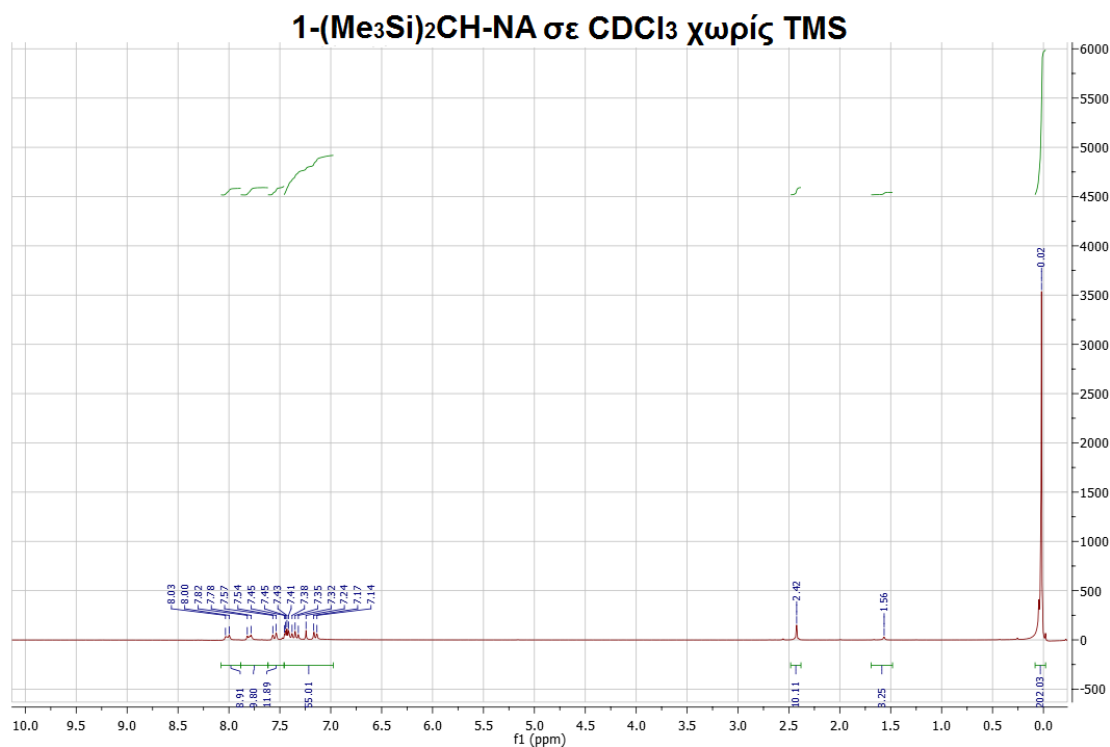


Εικόνα 44. Φάσματα φθορισμού, διέγερσης και UV-Vis του 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε MeCN.



Εικόνα 45. Φάσματα φθορισμού, διέγερσης και UV-Vis του 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε C₆H₁₂.

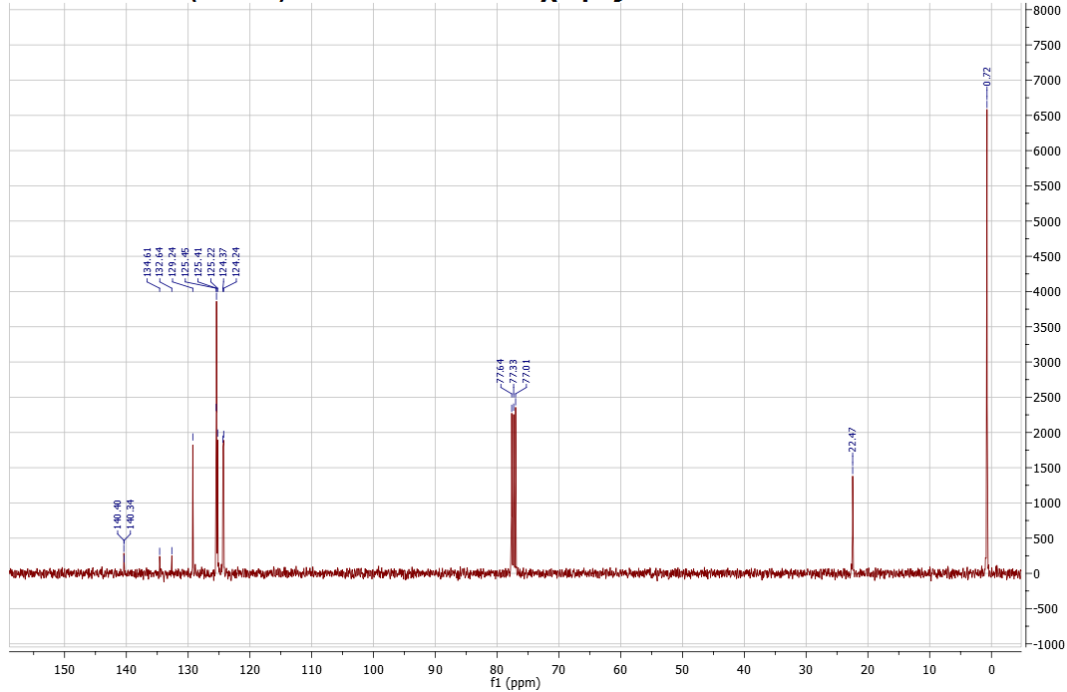
Φάσματοσκοπία ^1H - & ^{13}C -NMR: Η ένωση $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ δίνει φάσμα ^1H NMR σε διαλύτη CDCl_3 με τα αρωματικά να βρίσκονται στην περιοχή από τα 7.14 έως τα 8.03 ppm, (-CH-) στα 2.42 ppm και (-SiMe₃) στα 0.02 ppm, η κορυφή στα 1.56 ppm αντιστοιχεί στο H_2O (Εικόνα 46).



Εικόνα 46. Φάσμα ^1H NMR της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$.

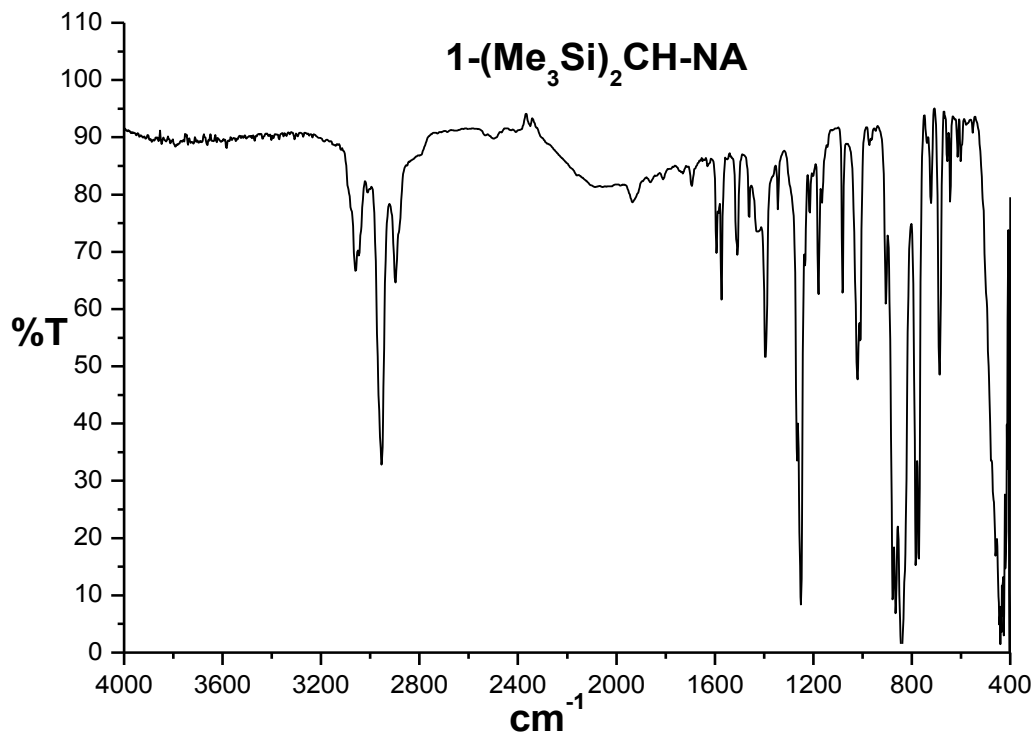
Η ένωση $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ δίνει φάσμα ^{13}C NMR σε διαλύτη CDCl_3 τριπλή κορυφή στα 77.01, 77.33 και 77.64 ppm με τα αρωματικά να βρίσκονται στην περιοχή από τα 124.24 έως τα 140.40 ppm, (-CH₂-) στα 22.47 ppm και (-SiMe₃) στα 0.72 ppm (Εικόνα 47).

1-(Me₃Si)₂CH-NA σε CDCl₃ χωρίς TMS στα 400MHz



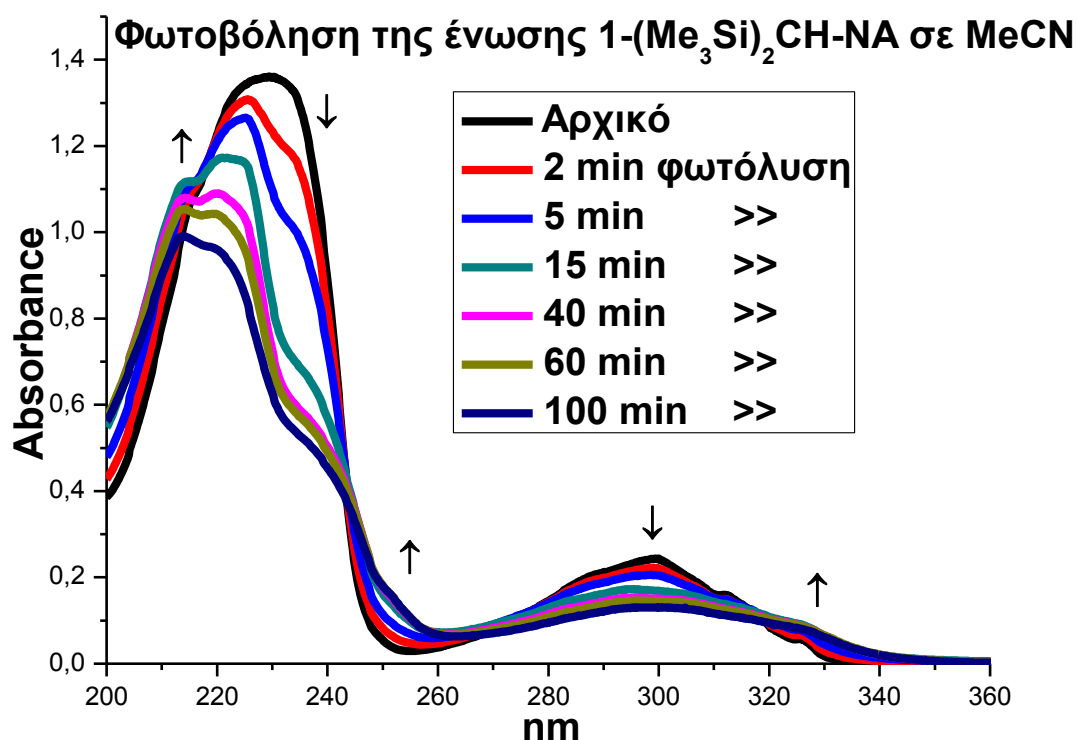
Εικόνα 47. Φάσμα ¹³CNMR της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA.

Φάσματοσκοπία I.R.: Η ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA δίνει φάσμα στο υπέρυθρο με χαρακτηριστική κορυφή αυτή μεταξύ του C-Si και τιμή 841 cm⁻¹ (Εικόνα 48).

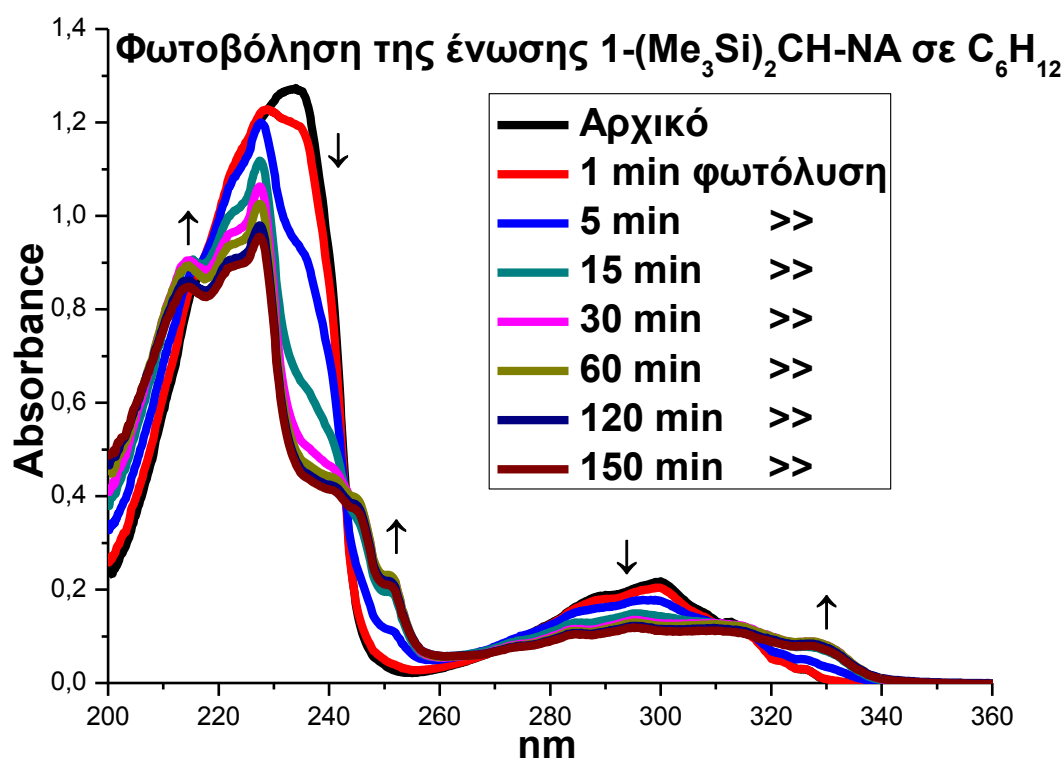


Εικόνα 48. Φάσμα υπέρυθρου I.R. της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA.

Φωτοβόληση και μελέτη με UV-Vis Μη απαερωμένα διαλύματα της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ σε διαλύτες MeCN και C_6H_{12} , φωτοβολούνται με λάμπα ευρέως φάσματος υψηλής πίεσης υδραργύρου Osram HQ 400 W (δες Πειραματικό) μέσα σε κυψελίδα από χαλαζία (quartz) και γυάλινο φίλτρο που κόβει την ακτινοβολία κάτω από τα 280 nm για διάφορους χρόνους. Οι φασματικές γραμμές εκπομπής της λάμπας παρατίθενται πιο κάτω (δες Πειραματικό §4.4).



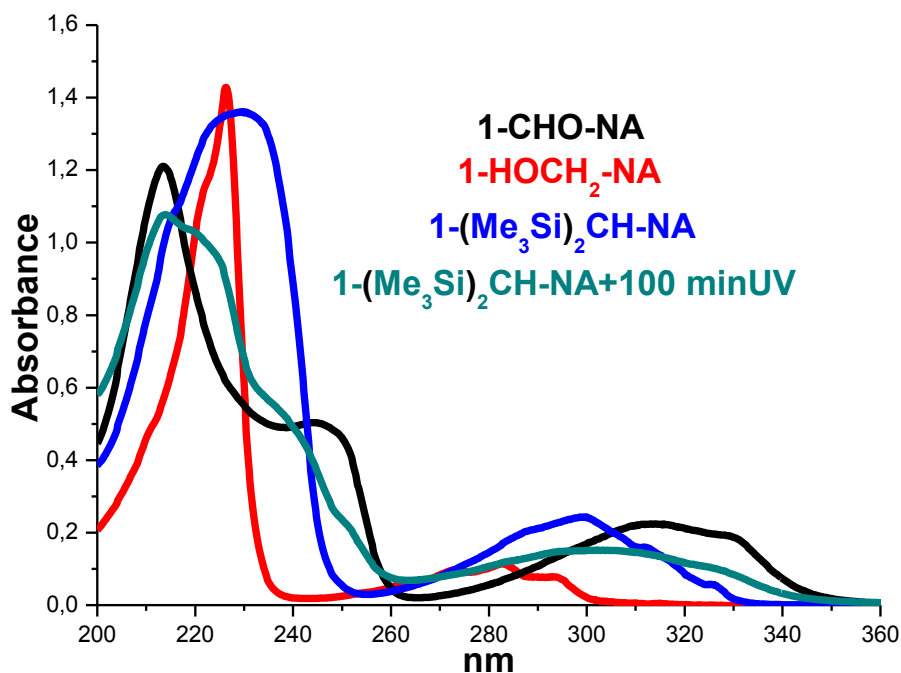
Εικόνα 49. Φάσματα υπεριώδους-ορατού της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ αρχικό και κατόπιν φωτοβολημένο σε διάφορους χρόνους σε διαλύτη MeCN.



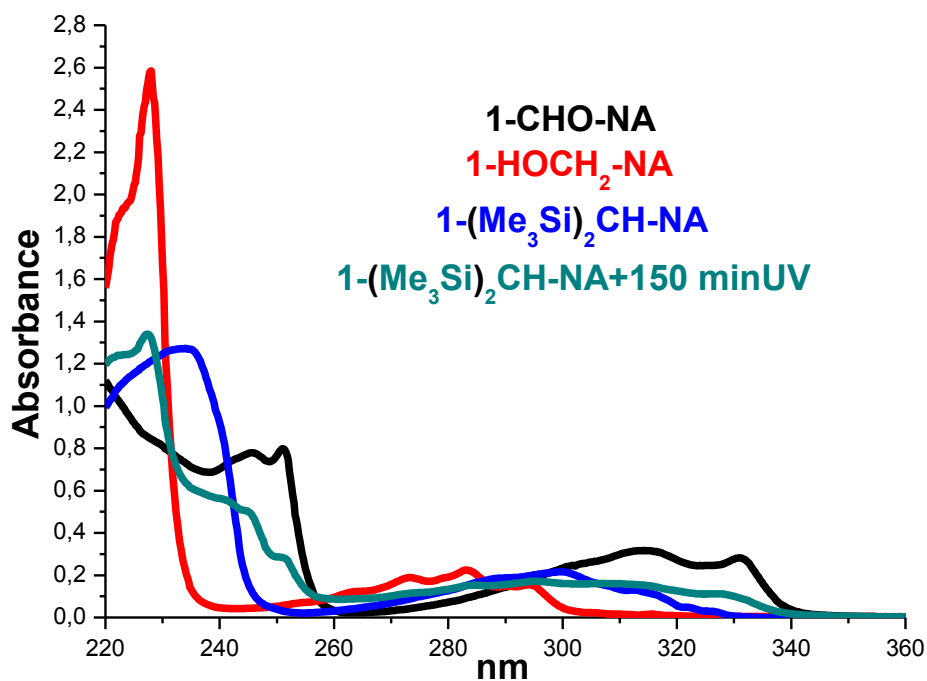
Εικόνα 50. Φάσματα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA αρχικό και κατόπιν φωτοβολημένο σε διάφορους χρόνους σε διαλύτη C₆H₁₂.

Παρατηρούμε με τη χρήση της φασματοσκοπίας υπεριώδους ορατού στην Εικόνα 49 ότι έχουμε αλλοίωση του φάσματος και σχηματισμό 4 ισοσβεστικών σημείων. Αυτά βρίσκονται στα 217 μέχρι όμως τα 15 min φωτοβόλησης, γιατί ύστερα χάνεται το ισοσβεστικό σημείο, στα 243, στα 272.5 μέχρι μετά από 25 min φωτοβόλησης όπου αυτό χάνεται και στα 317 nm, όπου και εδώ μετά από 25 min φωτοβόλησης το ισοσβεστικό σημείο χάνεται (MeCN). Όταν έχουμε όμως διαλύτη C₆H₁₂ (Εικόνα 50), σχηματίζονται 4 ισοσβεστικά σημεία στα 217 μετά από 20 min φωτοβόλησης το ισοσβεστικό σημείο χάνεται, στα 243 μετά από 30 min φωτοβόλησης το ισοσβεστικό σημείο χάνεται, στα 270 και στα 313 nm. Παρατηρούμε επίσης ότι μία στενή κορυφή που εμφανίζεται από τα 222-235 nm (MeCN) και 226-236 nm, με μέγιστο τα 229.4 nm (MeCN) και 234 nm (C₆H₁₂) εξαφανίζεται με το χρόνο και εμφανίζεται μία κορυφή στα 213-216 nm (MeCN) και 213-216 nm (C₆H₁₂). Επίσης, έχουμε μία ανύψωση στην περιοχή ανάμεσα στα δύο ισοσβεστικά σημεία στα 243 nm έως τα 272.5 nm (MeCN), 270 nm (C₆H₁₂), για όσο χρονικό διάστημα φωτοβολουύμε την ένωση. Επιπλέον, έχουμε μια πτώση στην περιοχή ανάμεσα στα δύο ισοσβεστικά σημεία στα 272.5 (MeCN) nm, 270 (C₆H₁₂) nm έως τα 317 (MeCN) nm, 313

nm (C_6H_{12}), για όσο χρονικό διάστημα φωτοβολούμε την ένωση. Τέλος, εξαφανίζεται η μία κορυφή στα 311-313 nm και ανυψώνεται η περιοχή από το ισοσβεστικό σημείο στα 317 nm (MeCN), 313 nm (C_6H_{12}) και μέχρι περίπου την περιοχή γύρω στα 360 nm.



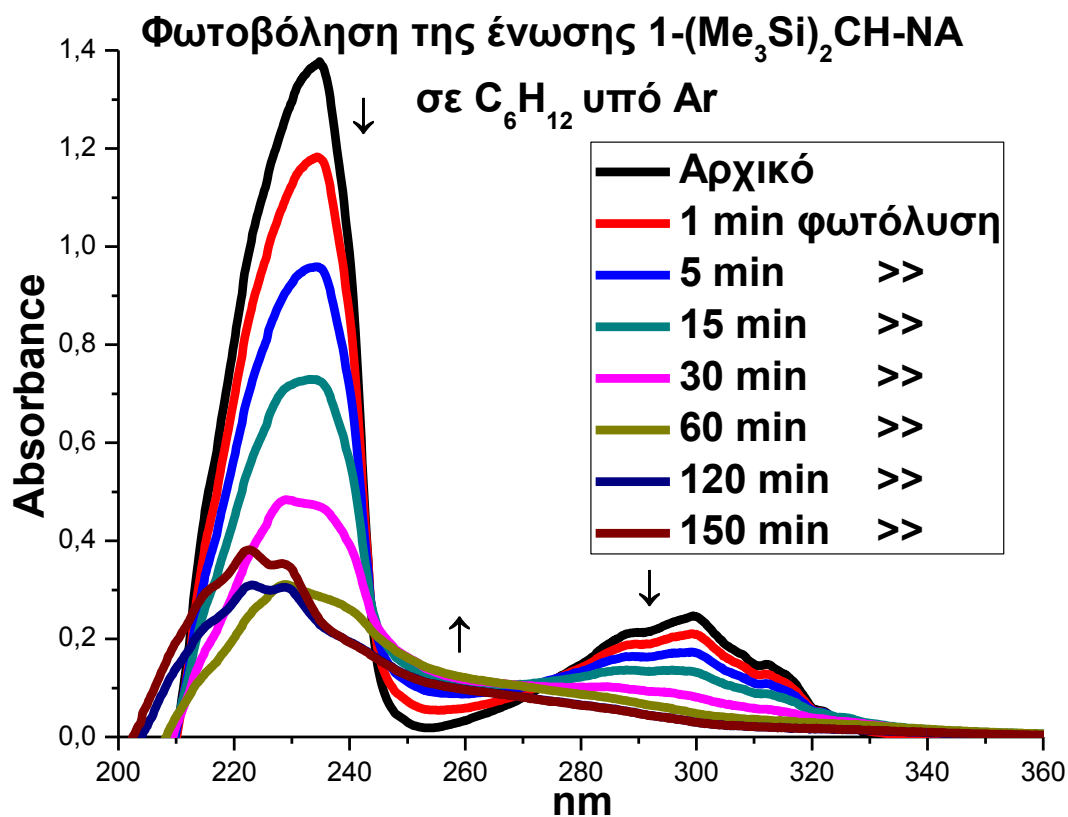
Εικόνα 51. Φάσματα UV-Vis των 1-HOCH₂-NA, 1-CHO-NA, 1-(Me₃Si)₂CH-NA και του 1-(Me₃Si)₂CH-NA μετά από 100 λεπτά φωτοβόληση σε MeCN.



Εικόνα 52. Φάσματα UV-Vis των 1-CHO-NA, 1-HOCH₂-NA, 1-(Me₃Si)₂CH-NA και του 1-(Me₃Si)₂CH-NA μετά από 150 λεπτά φωτοβόληση σε C_6H_{12} .

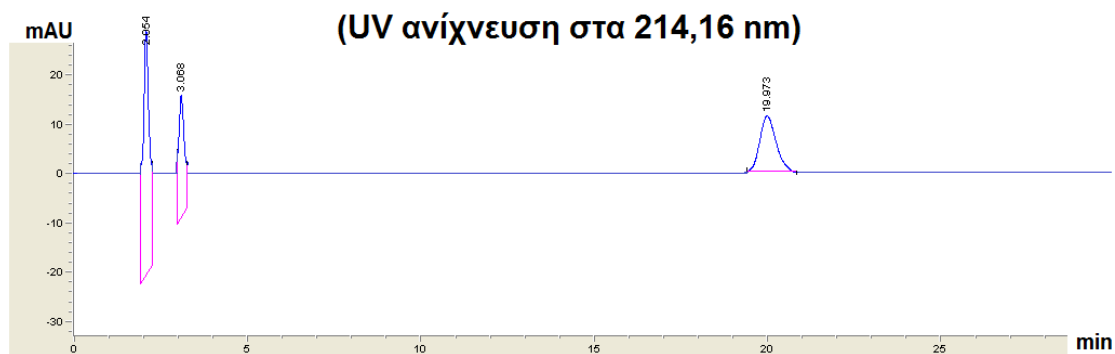
Προς σύγκριση έχουμε βάλει σε ένα διάγραμμα τα φάσματα απορρόφησης των δύο πιθανών φωτοπροϊόντων 1-CHO-NA και 1-HOCH₂-NA καθώς και το φάσμα της 1-(Me₃Si)₂CH-NA αρχικά και μετά από εξαντλητική φωτοβόληση στους δύο διαλύτες που τα μελετούμε, δηλαδή, στο MeCN (εικόνα 51) και στο C₆H₁₂ (Εικόνα 52). Βλέπουμε πως το φάσμα απορρόφησης της ένωσης 1-HOCH₂-NA μοιάζει πολύ με αυτό της αρχικής ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA ενώ το φάσμα της 1-CHO-NA διαφέρει αρκετά. Αυτός φαίνεται εκ πρώτης όψεως να είναι και ο λόγος της εμφάνισης των ισοσβεστικών σημείων: πράγματι οι τομές των φασματικών γραμμών της 1-CHO-NA με αυτό του τελικού φωτοπροϊόντος είναι στις περιοχές των αναφερθέντων ισοσβεστικών σημείων. Ακόμα παρατηρούμε ότι το φάσμα της 1-CHO-NA διαφέρει όταν βρίσκεται σε διαλύτη MeCN και όταν βρίσκεται σε διαλύτη C₆H₁₂. Αυτός είναι και ο λόγος που το πρώτο ισοσβεστικό σημείο χάνεται, όταν έχουμε διαλύτη C₆H₁₂, γιατί σε εκείνη την περιοχή έχουμε μεγάλη διαφορά στο φάσμα της 1-CHO-NA ανάμεσα στους δύο διαλύτες, που έχει ως αποτέλεσμα να εξαφανίζεται το πρώτο ισοσβεστικό σημείο μετά από κάποιο χρόνο. Όπως και με την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA και εδώ παρατηρούμε ότι το φάσμα της 1-CHO-NA διαφέρει όταν βρίσκεται σε διαλύτη MeCN και όταν βρίσκεται σε διαλύτη C₆H₁₂. Αυτός είναι και ο λόγος που το πρώτο ισοσβεστικό σημείο χάνεται, όταν έχουμε διαλύτη C₆H₁₂, γιατί σε εκείνη την περιοχή έχουμε μεγάλη διαφορά στο φάσμα της 1-CHO-NA ανάμεσα στους δύο διαλύτες, που έχει ως αποτέλεσμα να εξαφανίζεται το πρώτο ισοσβεστικό σημείο μετά από κάποιο χρόνο.

Παρακάτω στην Εικόνα 53 παραθέτουμε το φάσμα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA σε διαλύτη C₆H₁₂ όταν αυτό έχει φωτοβληθεί υπό Ar (δηλαδή απουσία O₂) σε διάφορους χρόνους. Αυτό που παρατηρούμε είναι πως υπάρχουν μεγάλες διαφορές, σε σχέση με όταν αυτό πάρθηκε στον αέρα (Εικόνα 50), που είναι και λογικό, γιατί με την έλλειψη O₂ δεν έχουμε τον σχηματισμό των ενώσεων 1-CHO-NA και 1-HOCH₂-NA. Αυτό φαίνεται και στο φάσμα μας, ως παράδειγμα μπορούμε να πούμε ότι στην περιοχή μετά τα 330 nm δεν παρατηρούμε κάποια ανύψωση και είναι λογικό γιατί δεν έχουμε τον σχηματισμό της ένωσης 1-CHO-NA.



Εικόνα 53. Φάσματα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA αρχικό και κατόπιν φωτοβολημένο σε διάφορους χρόνους σε διαλύτη C₆H₁₂ υπό Ar.

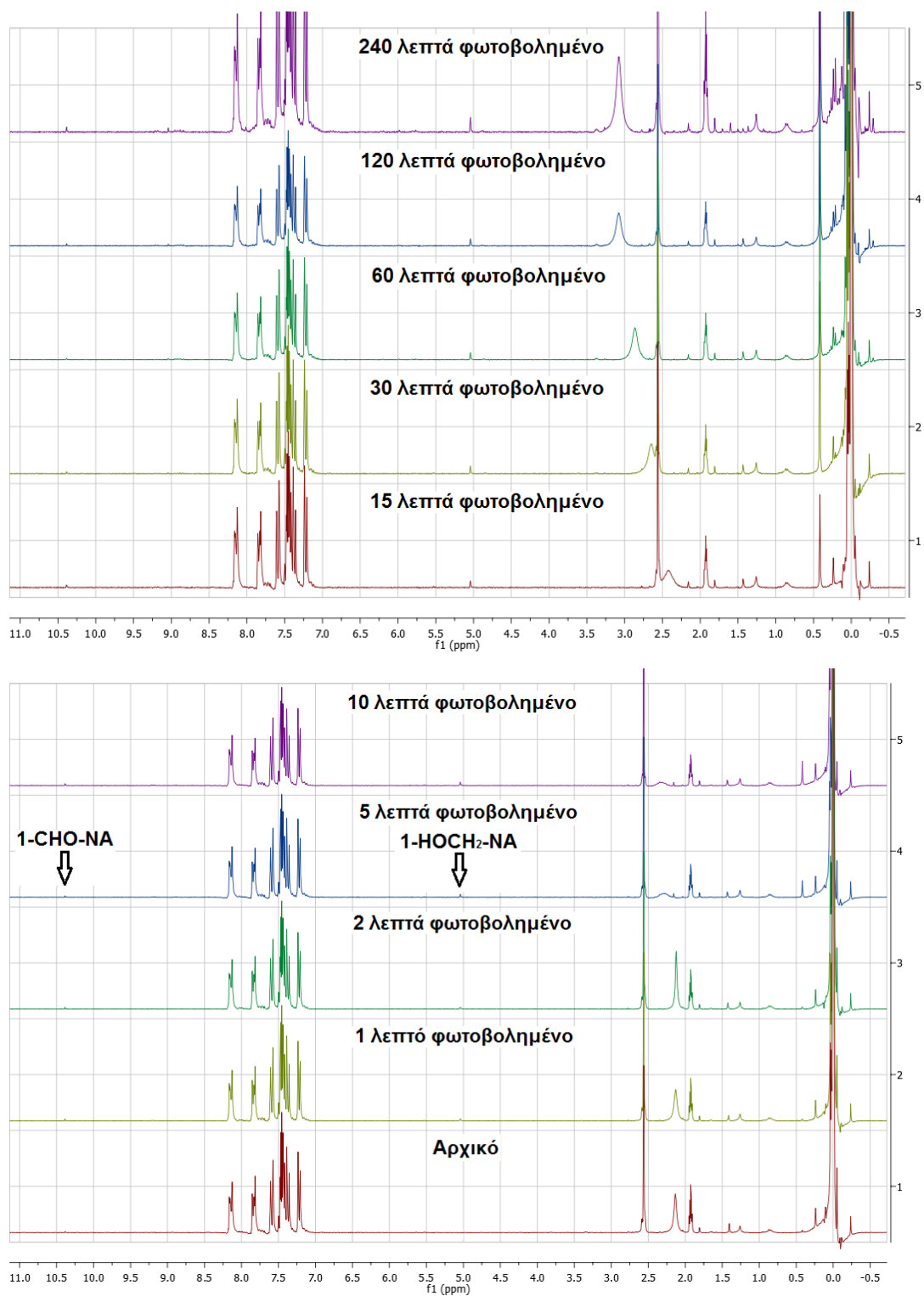
Φωτόλυση και μελέτη με αναλυτική HPLC Μη απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA φωτοβολείται όπως και προηγουμένως και κατά χρονικά διαστήματα δείγματα εξετάζονται με χρωματογραφία HPLC. Αυτό που παρατηρήσαμε μετά από 30 δευτερόλεπτα φωτοβόλησης, ήταν πως είχαμε την εμφάνιση νέων κορυφών, τη δημιουργία δηλαδή φωτοπροϊόντων. Παρακάτω παραθέτουμε το αντίστοιχο χρωματογράφημα, αφού βέβαια αφαιρέσαμε τις κορυφές που προέρχονταν από τον διαλύτη και από πλαστικοποιητές (Εικόνα 54).



Εικόνα 54. Χρωματογράφημα της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA μετά από 30 sec φωτοβόλησης.

Χρησιμοποιώντας πρότυπες ενώσεις βρήκαμε ότι τα φωτοπροϊόντα αυτά είναι οι ενώσεις 1-CHO-NA (retention time, rt, 3.068 min) και 1-HOCH₂-NA (rt 2.054 min). Στα 19.973 min εμφανίζεται η μητρική ένωση (αντιδρών). Το χρωματογράφημα πάρθηκε στα 30 sec και όχι σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, γιατί θεωρούμε ότι σε τόσο λίγο χρόνο δεν θα έχουν προλάβει να σχηματιστούν δευτερογενή προϊόντα ή αυτά θα βρίσκονται σε αμελητέες ποσότητες. Τα αποτελέσματα της HPLC επιβαιβεώνουν τις προκαταρκτικές παρατηρήσεις που κάναμε προηγουμένως συγκρίνοντας τα φασματα UV/Vis.

Φωτοβόληση και μελέτη με ¹H & ¹³C NMR: Όπως προηγουμένως, μη απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA φωτοβολείται σε διαλύτη όμως CD₃CN (σε σωληνάκι NMR 2 mm) και πάρθηκαν κατά τακτά χρονικά διαστήματα φάσματα ¹H NMR.

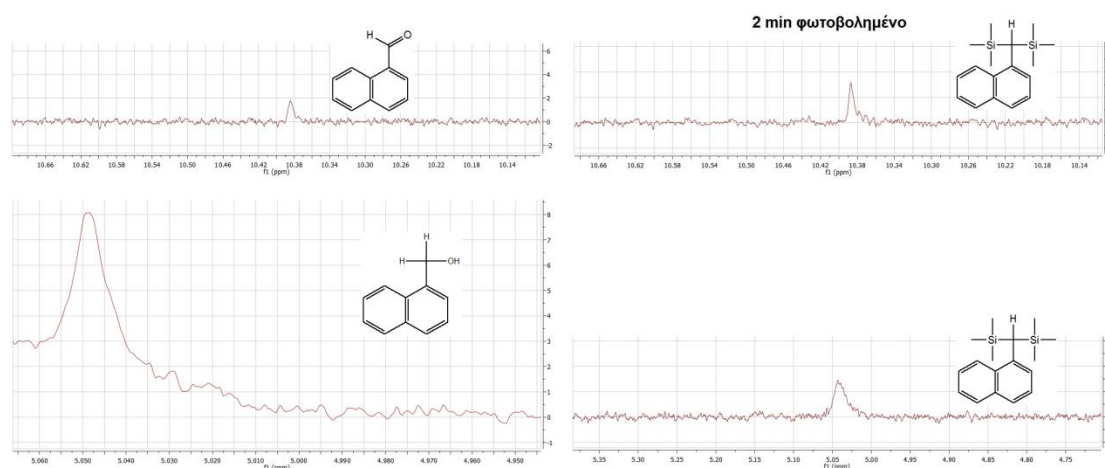


Εικόνα 55. Φάσματα ^1H NMR της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ πριν αυτή φωτοβοληθεί και μετά από 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120 και 240 min φωτοβόλησης.

Στο φάσμα που πήραμε μετά από 2 min παρατηρήσαμε ότι σχηματίστηκαν καινούργιες κορυφές. Έτσι είχαμε εμφάνιση κορυφών στην περιοχή των βενζυλικών πρωτονίων ($\delta=3.5-5.5$ ppm), που αποδίδονται στην ένωση 1-

HOCH₂-NA (5.04 ppm). Ακόμα έχουμε και την εμφάνιση κορυφής στα 10.39 ppm που αποδίδεται στο αλδεϋδικό πρωτόνιο της ένωσης 1-CHO-NA. Τέλος θα περιμέναμε και την εμφάνιση των ενώσεων σιλοξάνιο (Me₃SiOSiMe₃) και εξαμεθυλοδισιλάνιο (Me₃SiSiMe₃), αφού έχουμε την διάσπαση της ένωσής μας σε ρίζες, αλλά από τα φάσματα ¹H-NMR που έχουμε πάρει δεν βλέπουμε την εμφάνιση τέτοιων κορυφών (οι κορυφές αυτές θα περιμέναμε να έχουν τιμές 0.06 ppm για το σιλοξάνιο³⁴ και 0.05 ppm για το εξαμεθυλοδισιλάνιο, όπου σε αυτήν την περιοχή δεν έχουμε την εμφάνιση κάποιας κορυφής).

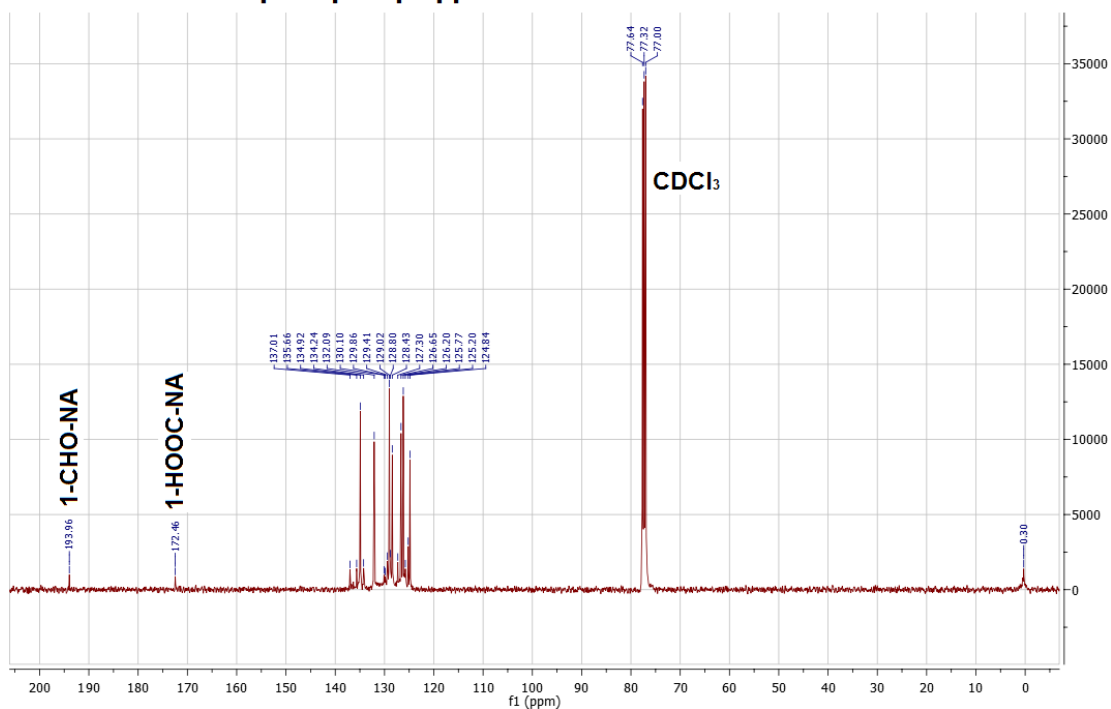
Τα συνολικά φάσματα ¹H-NMR είναι στην Εικόνα 55 σε διάφορους χρόνους 2-240 min, είναι ασθενή και ενισχύονται με την πάροδο της φωτόλυσης. Γι' αυτό στην Εικόνα 56 παραθέτουμε ενισχυμένες τις συγκεκριμένες περιοχές του φάσματος (δεξιά) και προς σύγκριση και επιβεβαίωση τις αντίστοιχες περιοχές των φασμάτων ¹H-NMR των πρότυπων ενώσεων (αριστερά): 1-HOCH₂-NA (5.04 ppm) και 1-CHO-NA (10.39 ppm).



Εικόνα 56. Αριστερά φάσματα ¹H-NMR με τις χαρακτηριστικές κορυφές των ενώσεων 1-CHO-NA και 1-HOCH₂-NA συγκρινόμενες με τις κορυφές του φάσματος που παίρνουμε από την ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA όταν αυτή έχει φωτοβοληθεί για 2 min.

Ακόμα πήραμε και ένα φάσμα ¹³C-NMR μετά από εξαντλητική φωτόβοληση (4 ώρες) της 1-(Me₃Si)₂CH-NA, το οποίο και παραθέτουμε παρακάτω (Εικόνα 57).

**1-(Me₃Si)₂CH-NA σε CDCl₃ μετά από 240 min
φωτοβόληση με TMS σε NMR 400 MHz**

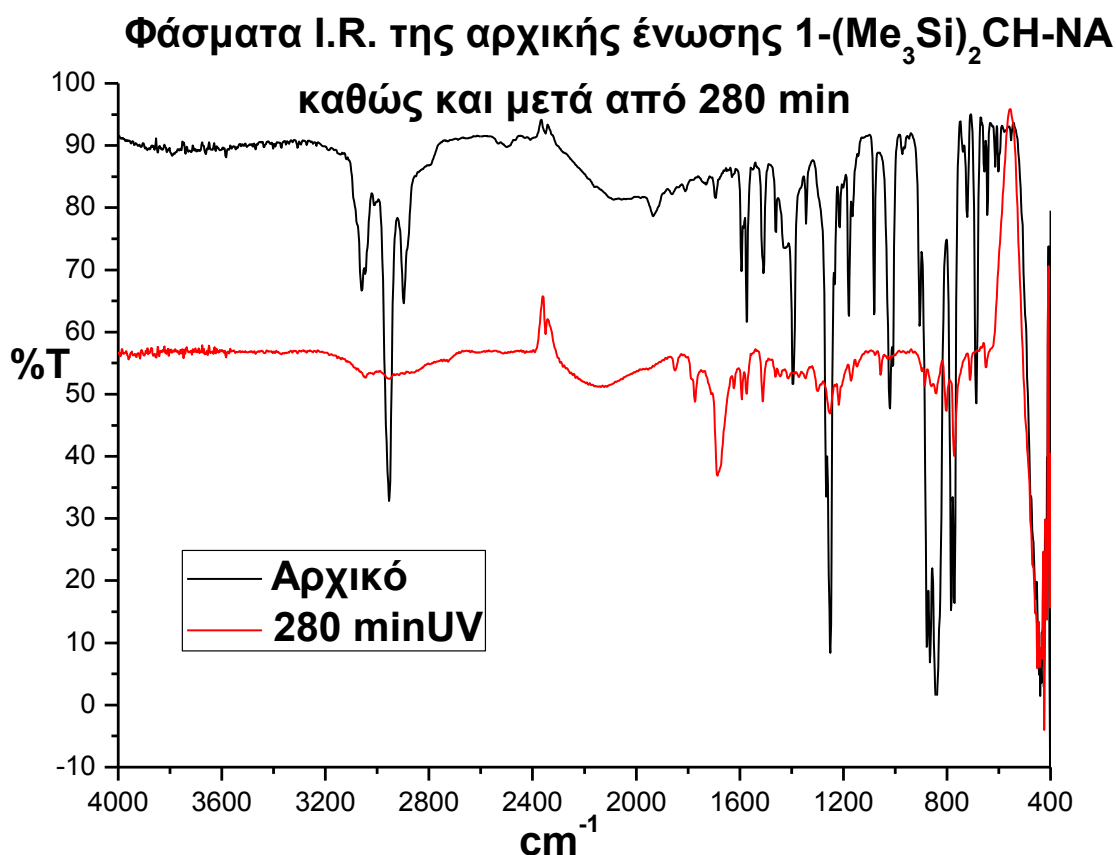


Εικόνα 57. Φάσμα ¹³CNMR της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA μετά από 240 min φωτοβόλησης.

Με σαφήνεια φαίνονται για μία ακόμη φορά οι κορυφές των φωτοπροϊόντων που παρατηρήσαμε και στο ¹HNMR: Πιο συγκεκριμένα, στα 193.96 ppm (αδεϊδικός άνθρακας, 1-CHO-NA), 64 ppm, όπου περιμέναμε την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής της ένωσης 1-HOCH₂-NA δεν έχουμε κορυφή, υπάρχει, όμως, στα 172.46 ppm (καρβόνυλο άνθρακα, 1-HOOC-NA). Στο παράρτημα της παρούσης εργασίας παραθέτουμε τα φάσματα ¹³CNMR των προτύπων ενώσεων.

Στο παράρτημα παραθέτουμε επίσης το φάσμα ¹HNMR της ένωσης 1-HOOC-NA, όπου παρατηρούμε πως η κορυφή του υδρογόνου της υδροξυλομάδας είναι τόσο πλατιά που δεν φαίνεται (λόγω των δεσμών υδρογόνου), γι' αυτό και στα φάσματα ¹HNMR που πήραμε, όσο φωτοβολούσαμε την ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA, δεν είχαμε την εμφάνιση της κορυφής αυτής, παρόλο που αυτή είχε σχηματιστεί. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από το φάσμα ¹³CNMR που πήραμε στη συνέχεια και εκεί είδαμε πως είχαμε την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής της ένωσης 1-HOOC-NA.

Φωτοβόληση και μελέτη με I.R. Μη απαερωμένο διάλυμα φωτοβλήθηκε όπως παραπάνω για 280 λεπτά και αφού απομακρύνθηκε ο διαλύτης πάρθηκε φάσμα I.R. το οποίο συγκρίναμε με το φάσμα I.R. της αρχικής (μητρικής) ένωσης (Εικόνα 58).

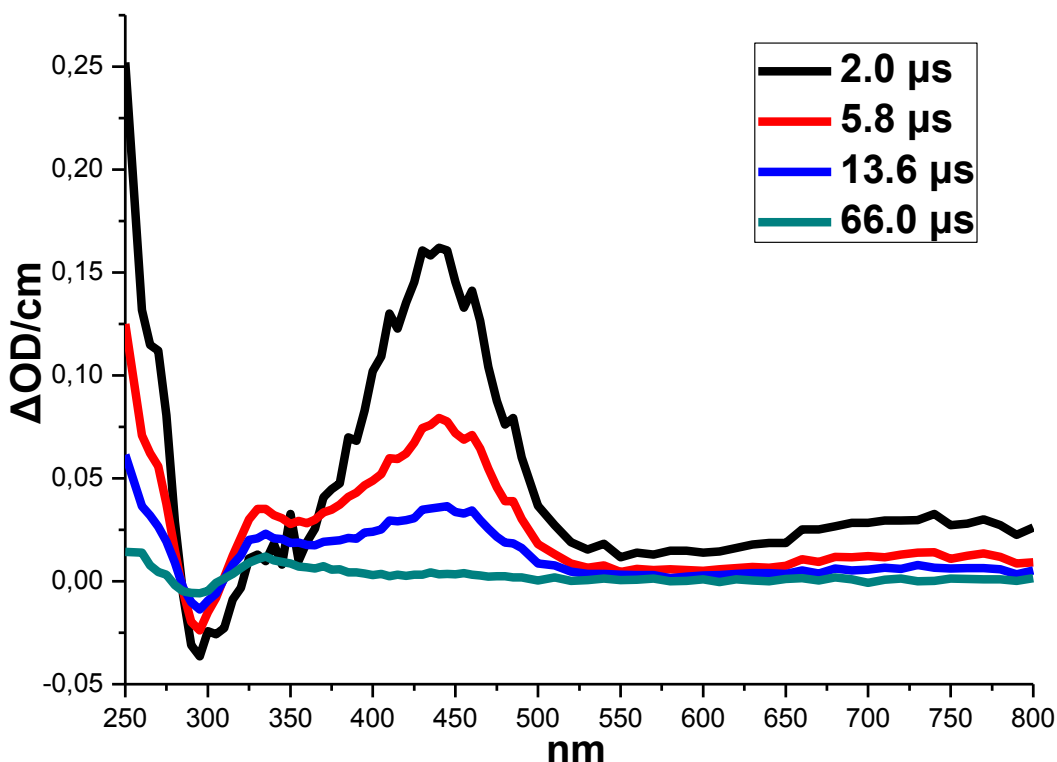


Εικόνα 58. Φάσματα υπερώθρου I.R. της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA πριν την φωτοβόληση και μετά από 280 min φωτοβόλησης.

Αυτό που παρατηρείται είναι μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής στα 841 cm⁻¹ (C-Si) πράγμα που είναι αναμενόμενο όπως και η δημιουργία μίας μεγάλης κορυφής με μέγιστο στα 1686 cm⁻¹, η οποία είναι χαρακτηριστική και αναφέρεται στη δόνηση του δεσμού C=O και ανήκει στην ένωση 1-CHO-NA. Ακόμη, έχουμε και μία πλατιά κορυφή ανάμεσα στα 2600 και 3200 cm⁻¹, η οποία ανήκει στην ένωση 1-HOOC-NA (το φάσμα I.R. της ένωσης υπάρχει στο παράρτημα).

Παλμική φωτόλυση laser. Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA συγκεντρώσεως 2.7 mM σε διαλύτη MeCN (υπό ατμόσφαιρα

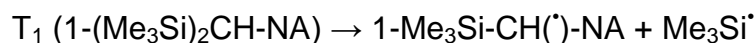
N₂) με laser 266 nm, καταγράφεται το φάσμα αμέσως μετά τον παλμό σε χρόνους 2 (μαύρο), 5.8 (κόκκινο), 13.6 (μπλε) και 66 μs (πράσινο) (Εικόνα 59).



Εικόνα 59. Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser υπό ατμόσφαιρα N₂ της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA.

Στο πρώτο φάσμα που πάρθηκε μετά από 2 μs (μαύρο), παρατηρούμε μία ευρεία κορυφή ανάμεσα στα 355 και τα 530 nm με λ_{max} στα 440 nm, η οποία αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T₁ της μητρικής ένωσης. Το τελευταίο προκύπτει κατόπιν σύγκρισης με το δημοσιευμένο στη βιβλιογραφία φάσμα της τριπλής κατάστασης T₁ του ναφθαλενίου,³⁵ καθώς και με αυτό της T₁ του 1-μεθυλοναφθαλενίου.³⁶

Όσο περνάει ο χρόνος, π.χ., σε 5.8 μs, βλέπουμε πως η απορρόφηση αυτή πέφτει και δημιουργείται μία μικρότερη κορυφή ανάμεσα στα 325 και τα 347 nm με λ_{max} στα 335 nm, την οποία αποδίδουμε στη ρίζα που προκύπτει από την απόσπαση μιας Me₃Si-ομάδας από την ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA:



Η απόδοση της ρίζας στο σήμα 335 nm έγινε με τη βοήθεια της ομοιότητας που έχει με το δημοσιευμένο φάσμα της 1-ναφθυλομεθυλο ρίζας (1-CH₂([•])-NA).³⁷

Να σημειωθεί ότι και οι ασθενέστερες απορροφήσεις στα 650 και 790 nm ανήκουν στην τριπλή κατάσταση της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA και αυτό το συμπεράναμε βάσει του δημοσιευμένου φάσματος της τριπλής κατάστασης του ναφθαλενίου.³⁸ Επίσης τα κινητικά προφίλ στα 440 nm και στα 660 nm είναι της ίδιας τάξης. Από τις Εικόνες 61 (κινητικό προφίλ στα 440 nm, 19 μs) και 62 (κινητικό προφίλ στα 660 nm, 83 μs) βλέπουμε πως τα δύο κινητικά προφίλ είναι παραπλήσια και ανήκουν στην περιοχή των χρόνων ζωής του 1-Me-NA (25 μs σε βενζόλιο),¹² οπότε και αναφέρονται στην ίδια κατάσταση, δηλαδή την τριπλή. Η διαφορά πιθανά να οφείλεται σε επικαλύψεις που παρατηρούνται στην περιοχή των 440 nm, ή ίσως για το κατιόν της ένωσης: στην περιοχή αυτή εμφανίζεται η κατιονική ρίζα του νάφθυλο συστήματος, ένα ενδεχόμενο που αναφέρεται σε δύο άρθρα των *Khan et al.*, το ένα αναφέρει ότι το κατιόν της ένωσης ναφθαλένιο εμφανίζει κορυφή στα 14700 cm⁻¹ (680 nm),³⁹ και το δεύτερο αναφέρει ότι η κατιονική ρίζα της ένωσης 1-μεθυλοναφθαλένιο εμφανίζει κορυφή γύρω στα 710 nm.⁴⁰ Η εξέταση των κινητικών σε ατμόσφαιρα O₂ μας βοηθάει να αποκλείσουμε κάποια ουσιαστική συμμετοχή της κατιονικής ρίζας: Όπως βλέπουμε και από τις Εικόνες 59 (υπό N₂) και 63 (υπό O₂), η μείωση είναι πιο απότομη στο O₂ απ' ότι στο N₂, ενώ δεν θα παρατηρούνταν σηματική διαφοροποίηση αν επόκειτο για την κατιονική ρίζα.

Αυτό συμβαίνει, γιατί οι μετρήσεις υπό O₂ (k_{ολική}) εξαρτώνται και από την k_{quenching} και την συγκέντρωση του O₂,

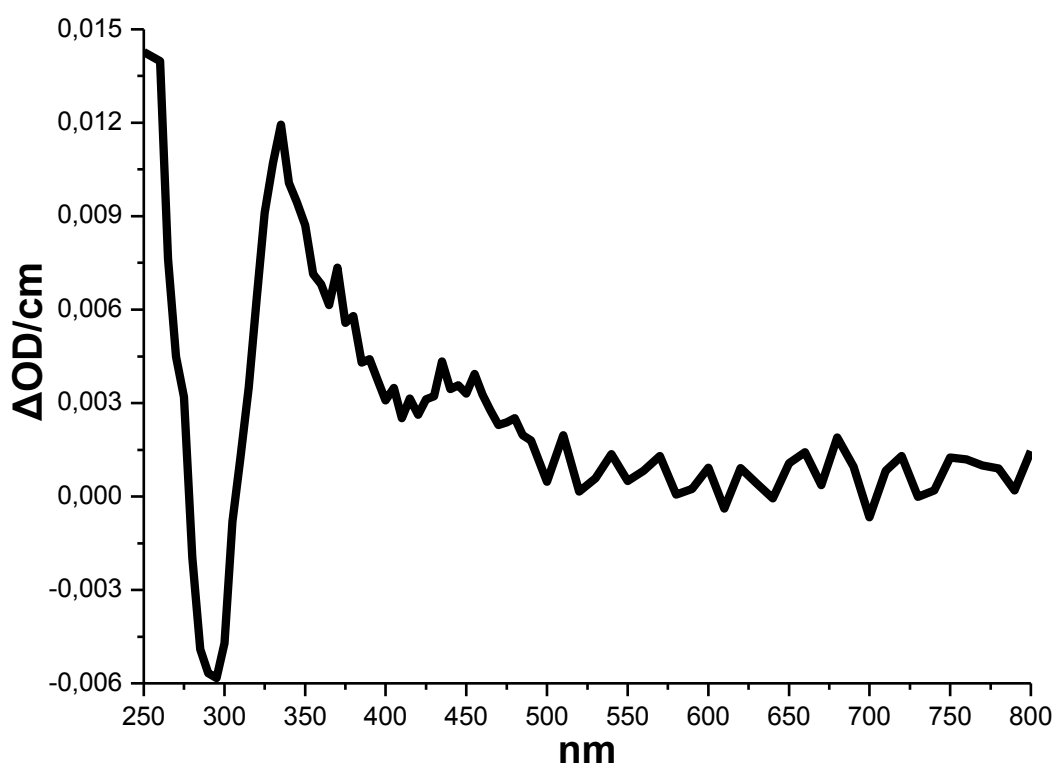
$$k_{\text{ολικό}}^{\text{O}_2} = \sum k_i + k_{\text{quenching}} \text{O}_2^* [\text{O}_2]$$

ενώ υπό N₂ ο τελευταίος παράγοντας απουσιάζει:

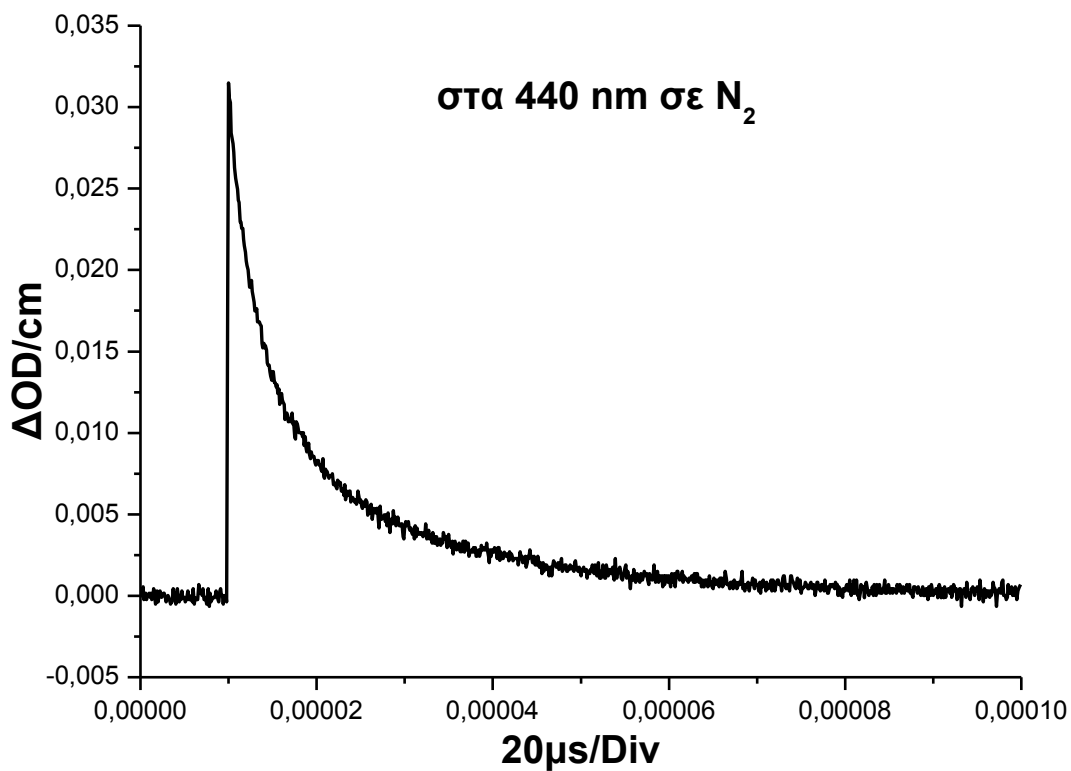
$$k_{\text{ολικό}}^{\text{N}_2} = \sum k_i$$

Η αρνητική κορυφή που βρίσκεται ανάμεσα στα 284 και τα 326 nm αντιστοιχεί στο φάσμα απορρόφησης της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ λόγω απόσβεσης.

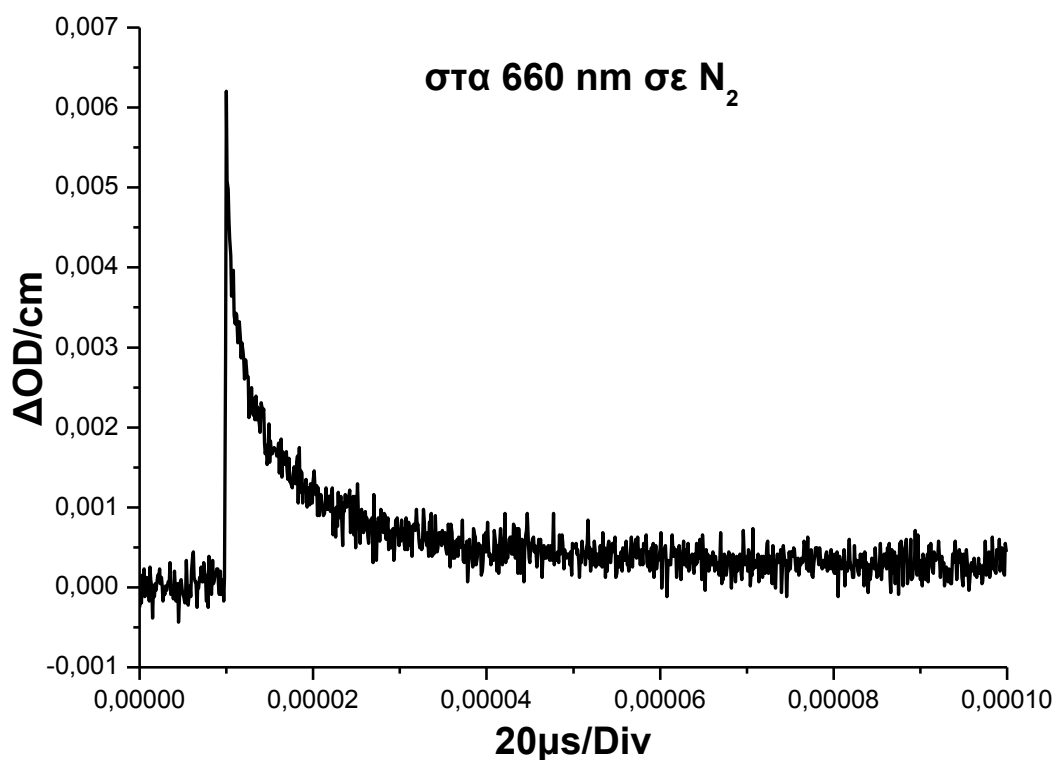
Τέλος, βλέπουμε πως, όσο περνάει ο χρόνος, εξαφανίζεται η αρχική ένωση $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ και οι ρίζες αυτής.



Εικόνα 60. Φάσμα παλμικής φωτόλησης laser στα 66 μs της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ όταν βρίσκεται υπό N_2 .

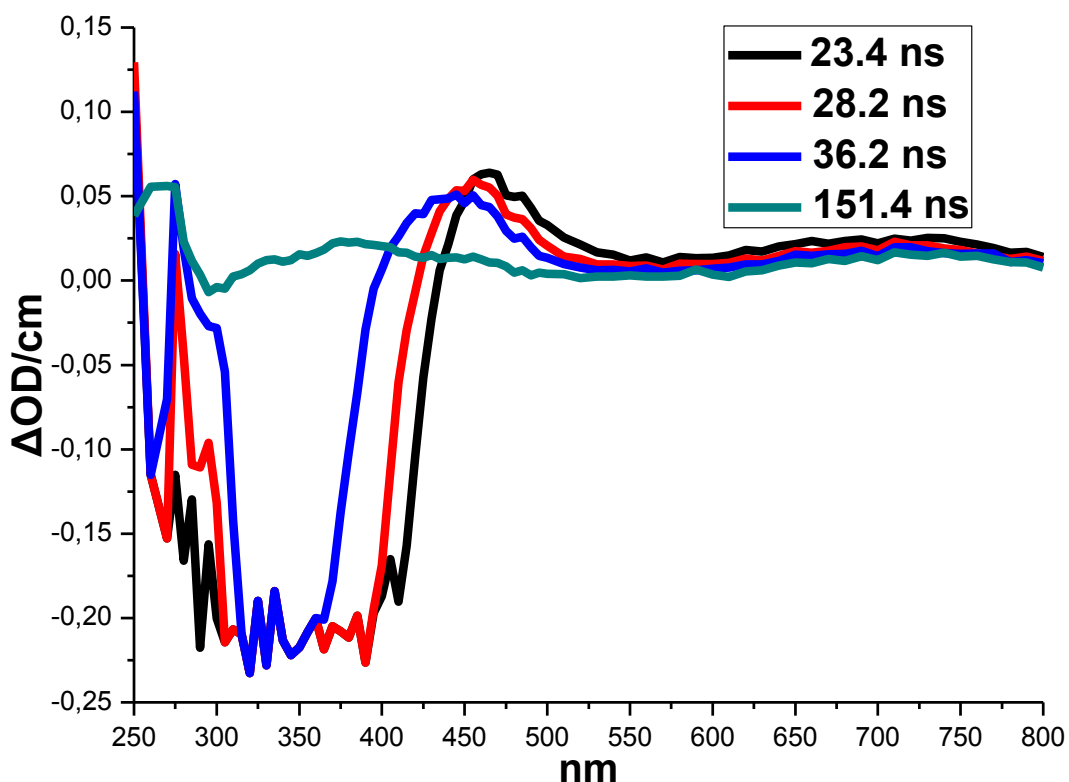


Εικόνα 61. Κινητικό προφίλ της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA στα 440 nm όταν βρίσκεται υπό N₂.



Εικόνα 62. Κινητικό προφίλ της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA στα 660 nm όταν βρίσκεται υπό N₂.

Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA συγκεντρώσεως 2.7 mM σε διαλύτη MeCN (υπό ατμόσφαιρα O₂) με laser 266 nm, καταγράφεται το φάσμα αμέσως μετά τον παλμό σε χρόνους 23.4 (μαύρο), 28.2 (κόκκινο), 36.2 (μπλε) και 151.4 ns (πράσινο) (Εικόνα 63). Οι χρόνοι είναι πολύ μικρότεροι (ns) σε σχέση με τα αντίστοιχα υπό N₂ που είναι σε μs (Εικόνα 59).



Εικόνα 63. Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser υπό ατμόσφαιρα O₂ της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA.

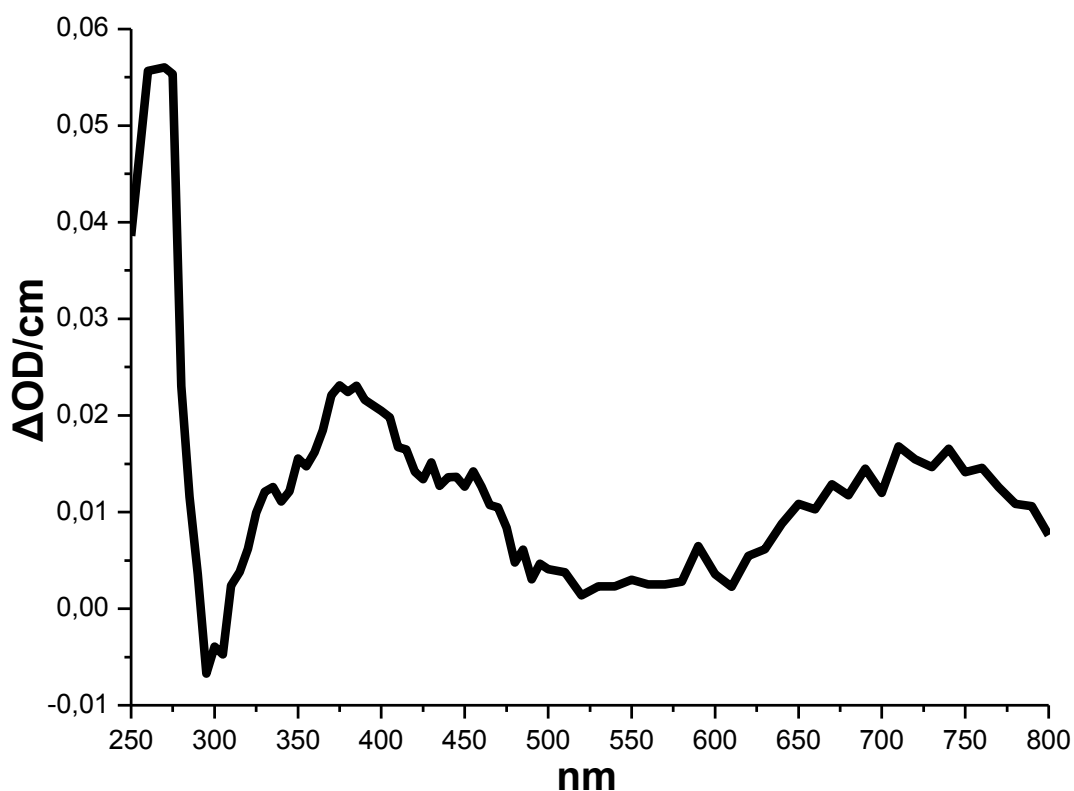
Στο πρώτο φάσμα που πάρθηκε μετά από 23.4 ns (μαύρο) παρατηρούμε μία μικρή κορυφή ανάμεσα στα 440 και τα 520 nm με λ_{max} στα 440 nm, η οποία αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T₁ (αναφερθήκαμε αναλυτικά πιο πάνω, ερμηνεύοντας τα φάσματα στην Εικόνα 59). Όσο περνάει ο χρόνος, βλέπουμε πως αυτή πέφτει, πλαταίνει και εξαφανίζεται, πράγμα που είναι λογικό, γιατί έχουμε την απόσβεσή της από το O₂.

Η ευρεία έντονη αρνητική κορυφή που εμφανίζεται ανάμεσα στα 250 και τα 420 nm αντιστοιχεί στο φάσμα της αρχικής ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA και είναι τόσο μεγάλη, επειδή εκτός το φάσμα απόσβεσης της αρχικής ένωσης είναι

παρμένο πολύ πιο νωρίς σε ns. Οι αρνητικές κορυφές δεν είναι τόσο ευκρινείς, γιατί οι τιμές τους είναι πολύ πιο αρνητικές από τα όρια που έχουμε πάρει στο αρνητικό φάσμα.

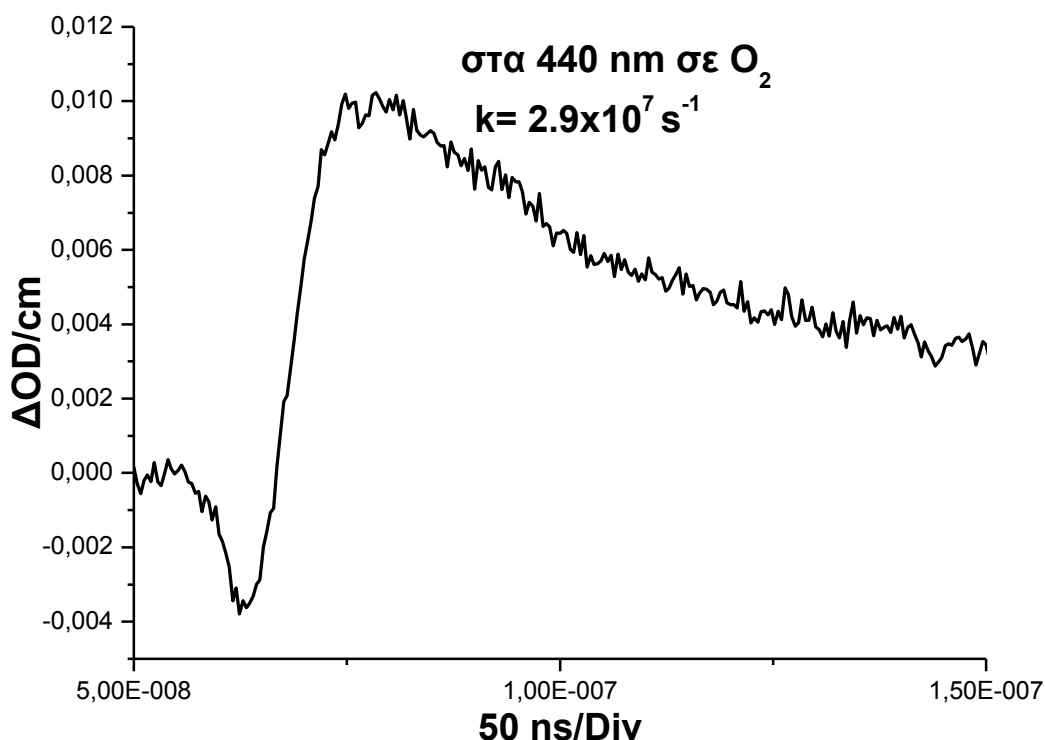
Στο φάσμα που πήραμε μετά από 151.4 ns (πράσινο), βλέπουμε πως έχει εξαφανιστεί η κορυφή που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση και η ευρεία αρνητική κορυφή της αρχικής ένωσης. Στη θέση της τελευταίας έχει σχηματιστεί μία μικρή κορυφή ανάμεσα στα 250 και τα 280 nm καθώς και μία μικρή ευρεία κορυφή ανάμεσα στα 300 και τα 475 nm, οι οποίες αντιστοιχούν σε ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης με το O₂ της 1-(Me₃Si)₂CH-NA, δηλαδή, σε κάποιες υπεροξειδικές καταστάσεις (δες το προτεινόμενο μηχανιστικό σχήμα, Εικόνες 40 και 68).

Παρακάτω στην Εικόνα 64 παραθέτουμε το φάσμα της παλμικής φωτόλυσης laser που πάρθηκε μετά από 151.4 ns της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA όταν βρίσκεται υπό O₂. Το παραθέτουμε μόνο του για να δούμε τις αλλαγές που έχει το φάσμα σε σχέση με τα προηγούμενα και που δε φαινόταν καθαρά όταν είχαμε όλα τα φάσματα μαζί στην Εικόνα 63.



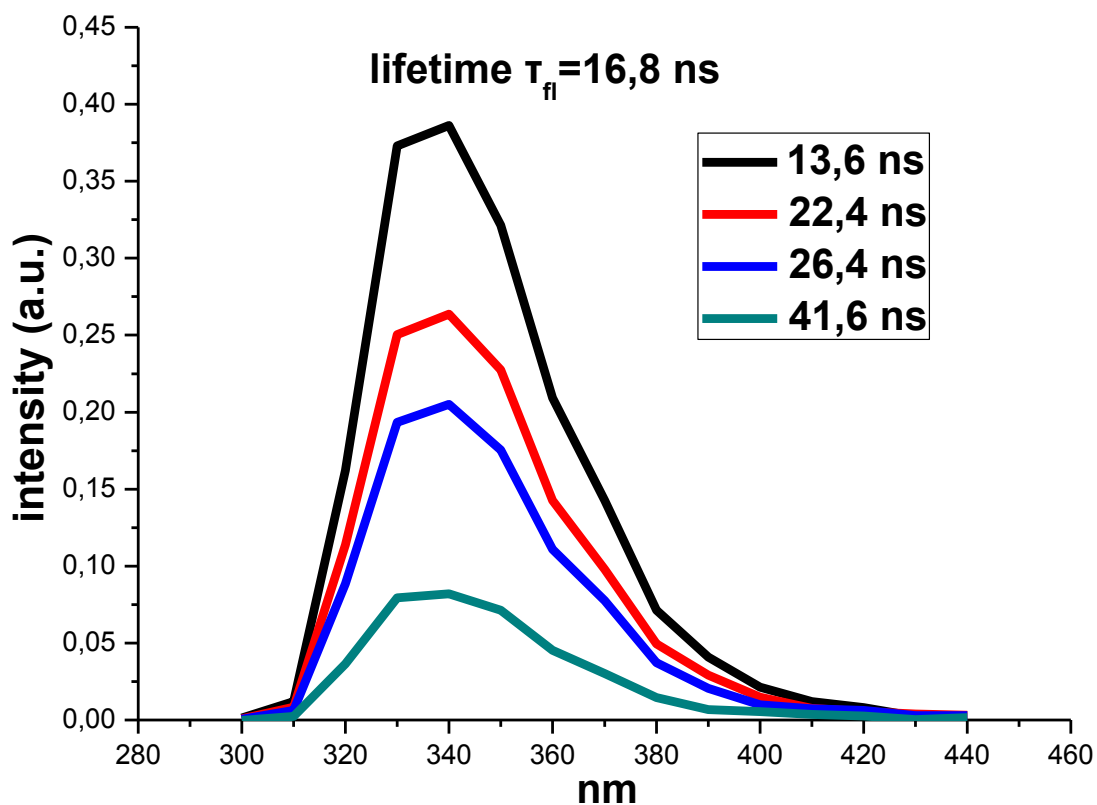
Εικόνα 64. Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser στα 151.4 ns της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA όταν βρίσκεται υπό O₂.

Ακολουθως παρουσιάζουμε στην Εικόνα 65 το κινητικό προφίλ στο μέγιστο της T_1 (440 nm). Η $k_{ολικη}$ είναι αυξημένη ($28.57 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) λόγω της ταχύτατης αποδιέγερσης της T_1 με το O_2 , και είναι χαρακτηριστική για τριπλές καταστάσεις.



Εικόνα 65. Κινητικό προφίλ της ένωσης $1-(Me_3Si)_2CH-NA$ στα 440 nm όταν βρίσκεται υπό O_2 .

Φάσματα φθορισμού. Τέλος, στις Εικόνες 66 και 67 παραθέτουμε τα φάσματα φθορισμού υπό N_2 και O_2 αντίστοιχα και τις τιμές τ_{fl} (τ_s) που υπολογίστηκαν. Πιο αναλυτικά, στην Εικόνα 66 έχουμε τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης $1-(Me_3Si)_2CH-NA$ με 266-nm laser (χωρίς τη χρήση αναλυτικής λάμπας) παρμένο υπό ατμόσφαιρα N_2 . Το φάσμα που μετρήθηκε είναι πανομοιότυπο με αυτό που προκύπτει με συνεχή διέγερση. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται στα 16.8 ns.

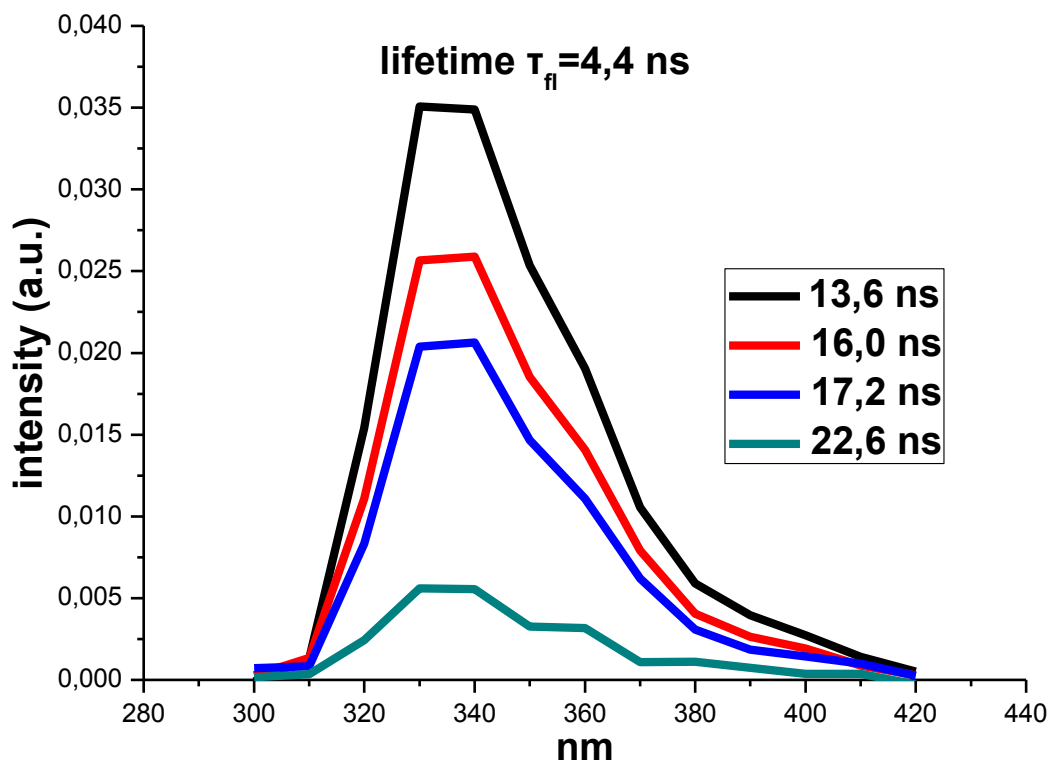


Εικόνα 66. Φάσματα φθορισμού της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA παρμένα με παλμική φωτόλυση laser υπό N₂.

Ομοίως στην Εικόνα 67 έχουμε τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA με 266-nm laser (χωρίς τη χρήση αναλυτικής λάμπας) παρμένο υπό ατμόσφαιρα O₂. Το φάσμα που μετρήθηκε είναι πανομοιότυπο με αυτό που προκύπτει από συμβατικό φθορισμόμετρο (βλ. Εικόνα 44, σελίδα 55). Ο χρόνος ζωής του φθορισμού ανέρχεται στα 4.4 ns. Οι κορυφές εδώ είναι μικρότερες σε σχέση με αυτές που μετρήθηκαν υπό N₂, γιατί εδώ έχουμε quenching με το O₂. Επίσης μετρήθηκαν και οι κβαντικές αποδόσεις φθορισμού που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5).

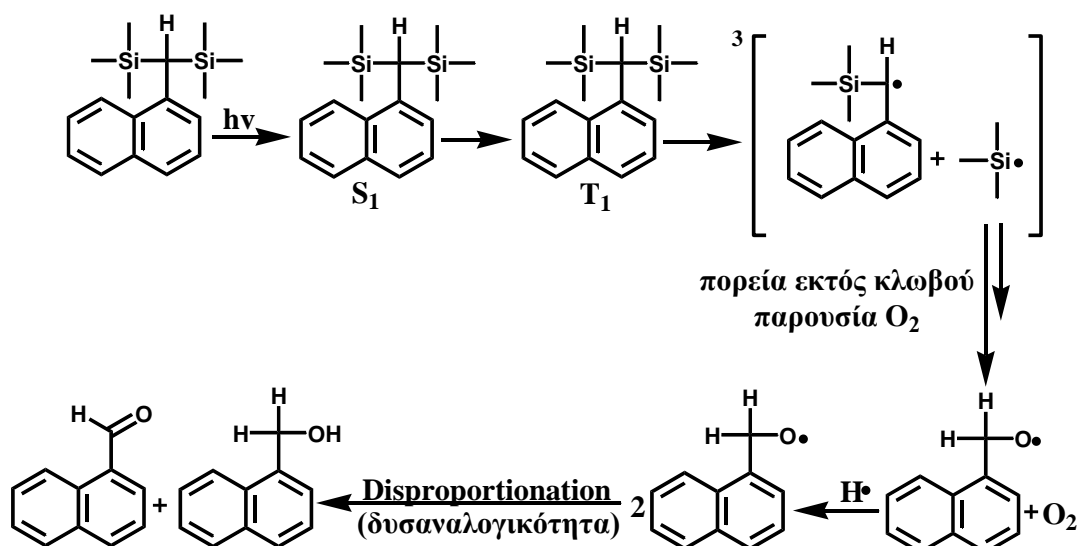
Πίνακας 5. Τιμές των κβαντικών αποδόσεων φθορισμού (Φ_{fl}) που υπολογίσαμε με την μέθοδο της ακτινομετρίας για τις ενώσεις 1-Me-NA, 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂.

Ένωση	Φ_{fl} (ακετονιτρίλιο)	Φ_{fl} (κυκλοεξάνιο)
1-Me-NA	0.19 ¹²	0.21 ¹²
1-Me ₃ SiCH ₂ -NA	0.17	0.16
1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA	0.18	0.13



Εικόνα 67. Φάσματα φθορισμού της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA παρμένα με παλμική φωτόλυση laser υπό O₂.

Συμπέρασμα αναλυτικών μεθόδων: Κάνοντας έναν απολογισμό των αποτελεσμάτων των αναλυτικών/φασματοσκοπικών μεθόδων (UV-Vis, HPLC, Φθορισμομετρίας, NMR και I.R.), μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η δημιουργία των δύο φωτοπροϊόντων, 1-CHO-NA και 1-HOCH₂-NA είναι επαρκώς επιβεβαιωμένη και πληροφορεί για φωτοχημικές διεργασίες που εμπλέκονται ριζικά ενδιάμεσα. Το τελευταίο μπορεί να συμβεί μέσω φωτοδιάσπασης της αρχικής ένωσης στην S₁ ή T₁ κατάσταση, όπως το παρακάτω σχήμα δείχνει (Εικόνα 68).



Εικόνα 68. Πορεία της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA όταν αυτή φωτοβοληθεί.

Συγκεκριμένα, η ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA διεγείρεται στην απλή S₁ στη συνέχεια στην T₁ και διασπάται σε ρίζες που με τη σειρά τους αντιδρούν με το οξυγόνο και μας δίνουν προϊόντα μέσω των κλασσικών αντιδράσεων ριζών: 1-CHO-NA και 1-HOCH₂-NA.

Πίνακας 6. Τιμές των κβαντικών αποδόσεων φθορισμού (Φ_{fl}) που υπολογίσαμε με την μέθοδο της ακτινομετρίας για τις ενώσεις 1-Me-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂.

Ένωση	Φ _{fl} (ακετονιτρίλιο)	Φ _{fl} (κυκλοεξάνιο)
1-Me-NA	0.19 ¹²	0.21 ¹²
1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA	0.18	0.13

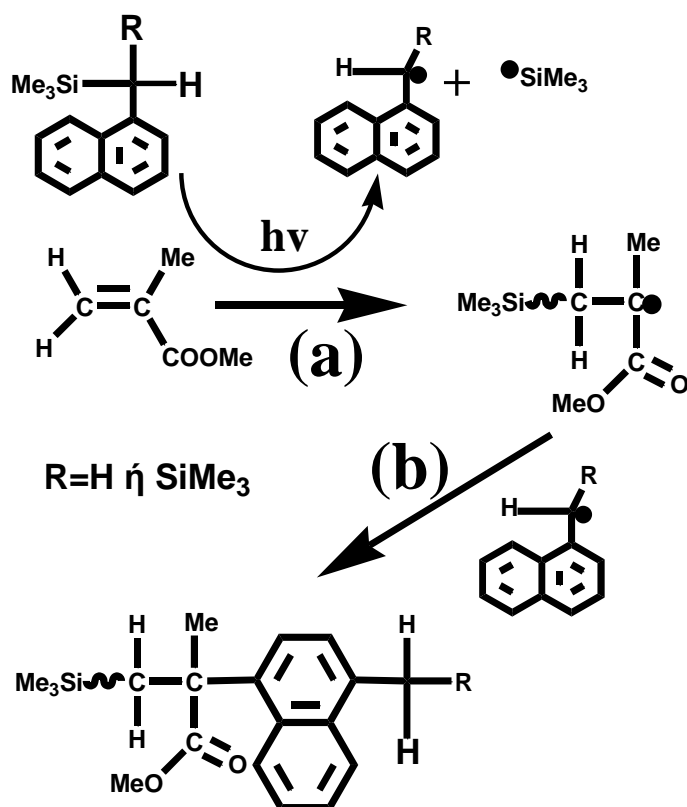
Ακόμα σε συμφωνία είναι και οι τιμές των κβαντικών αποδόσεων φθορισμού (Φ_{fl}) που προσδιορίσαμε με τη μέθοδο της ακτινομετρίας (χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ένωση την 1-Me-NA) και τις οποίες παραθέτουμε στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 6). Βλέπουμε ότι η τιμή της Φ_{fl} μειώνεται στις δύο ενώσεις που μελετάμε σε σχέση με το 1-Me-NA (κυκλοεξάνιο), γεγονός που δείχνει ότι ο χρόνος ζωής της S₁ των δύο ενώσεων μειώνεται. Υποθέτουμε ότι αυτό είναι αποτέλεσμα της γρηγορότερης μετάβασης στην T₁ (ταχύτερο isc), όπως διαφαίνεται και από τις τιμές k_{isc} των υποκατεστημένων ναφθαλενίων: NA (k_{isc}=2.0*10⁶ s⁻¹), 1-

MeNA ($k_{isc}=3.1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$), 2-MeNA ($k_{isc}=4.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) και 1,6-diMeNA ($k_{isc}=5.0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) που δείχνει ότι αύξηση της υποκατάστασης αυξάνει την k_{isc} .¹²

3.3 Πείραμα φωτοπολυμερισμού με τις ενώσεις 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA

Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήσαμε ως μονομερές μεθακρυλικό μεθυλεστέρα. Ο τρόπος με τον οποίο διεξήγαμε το πείραμα αναφέρεται αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος (βλέπε παρακάτω). Αρχικά φωτοβολήσαμε διάλυμα της ένωσης στο μεθακρυλικό μεθυλεστέρα για 30 λεπτά και παρατηρήσαμε ότι δε σχηματίστηκε πολυμερές. Σχηματισμό πολυμερούς παρατηρήσαμε μετά 3 ώρες φωτοβολήσης, πράγμα που υπονοεί ότι το μονομερές πολυμερίστηκε από μόνο του. Αυτό φάνηκε στη συνέχεια (Εικόνα 69, Πίνακες 7 και 8).

Εκτός από τις σίλυλο-ενώσεις, στους ίδιους χρόνους φωτοβολήθηκε και καθαρό μονομερές για να δούμε αν αυτό πολυμερίζεται από μόνο του.



Εικόνα 69. Πιθανός τερματισμός στην αντίδραση φωτοπολυμερισμού των ενώσεων 1-(Me₃SiCH₂)-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA.

Τα δεδομένα από το πείραμα που κάναμε τα παραθέτουμε παρακάτω στους Πίνακες 7 και 8.

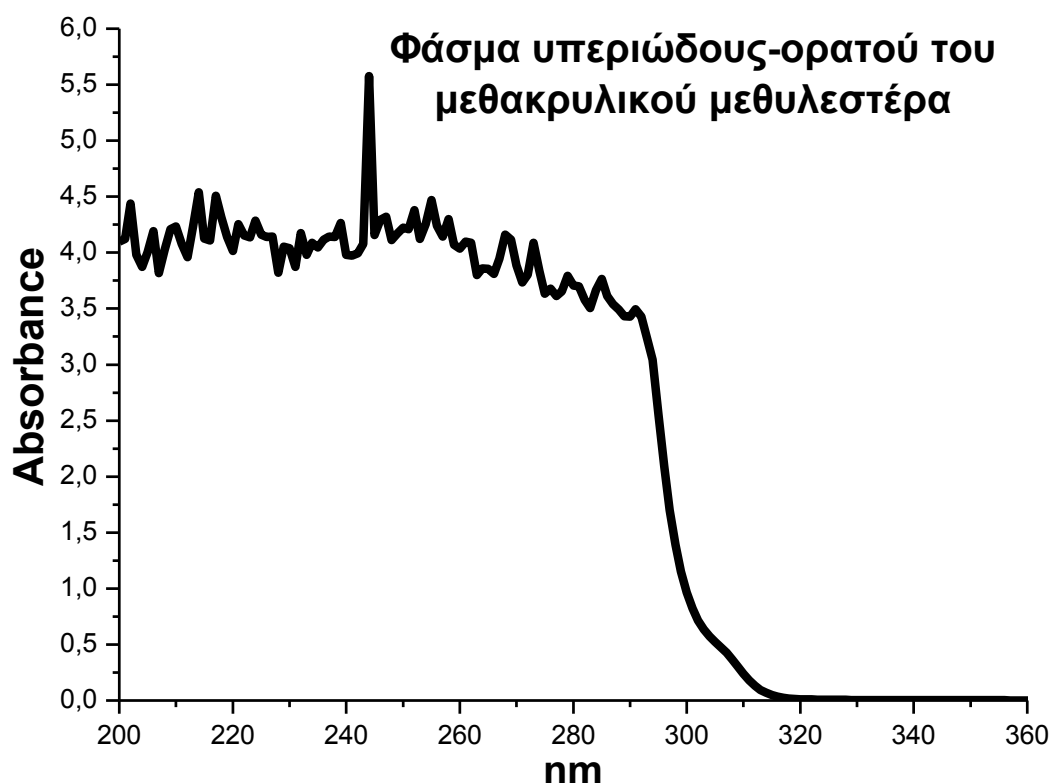
Πίνακας 7. Ποσοστά του πολυμερούς που δημιουργήθηκε έχοντας ως φωτοεκκινητή την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA.

χρόνος	Ποσοστό πολυμερούς που σχηματίστηκε με φωτοεκκινητή την ένωση 1-Me ₃ SiCH ₂ -NA	Ποσοστό πολυμερούς που σχηματίστηκε χωρίς φωτοεκκινητή
21 min	0.57	-
30 min	0.24	-
3 hours	5.65	5.85

Πίνακας 8. Ποσοστά του πολυμερούς που δημιουργήθηκε έχοντας ως φωτοεκκινητή την ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA.

χρόνος	Ποσοστό πολυμερούς που σχηματίστηκε με φωτοεκκινητή την ένωση 1-(Me ₃ Si) ₂ CH-	Ποσοστό πολυμερούς που σχηματίστηκε χωρίς φωτοεκκινητή
21 min	-	-
30 min	0.20	-
3 hours	6.95	5.85

Από τα παραπάνω δεδομένα παρατηρούμε ότι δεν σχηματίστηκε πολυμερές στα 30 λεπτά που φωτοβολήσαμε την ένωσή μας, γεγονός που δείχνει ότι η ένωση δεν δρα ως φωτοεκκινητής. Στις 3 ώρες σχηματίστηκε πολυμερές, αλλά βλέπουμε πως το ποσοστό είναι λίγο παραπάνω σε σχέση με τον αυτό-πολυμερισμό του μονομερούς, οπότε θεωρούμε ότι η ένωση δεν δρα ως φωτοεκκινητής, απλώς το μονομερές πολυμερίζεται από μόνο του. Η αιτία ίσως είναι η ανταγωνιστική ταχύτητα της αντίδρασης (**b**) της Εικόνας 69, η οποία λειτουργεί ως αδρανοποιητής του φωτοεκκινητού. Ακόμα μπορεί να οφείλεται και στο ίδιο το μονομερές που δρα ως φίλτρο και απορροφάει μέχρι λίγο πάνω από τα 310 nm όπως φαίνεται και στο παρακάτω φάσμα (Εικόνα 70), γι' αυτό και η ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA που απορροφάει λίγα nm πιο πολύ προς το ορατό σε σχέση με την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA έχει μια μικρή απόδοση, ενώ η ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA δεν έχει σχεδόν καθόλου.



Εικόνα 70. Φάσμα υπεριώδους-ορατού του μεθακρυλικού-μεθυλεστέρα.

3.4 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

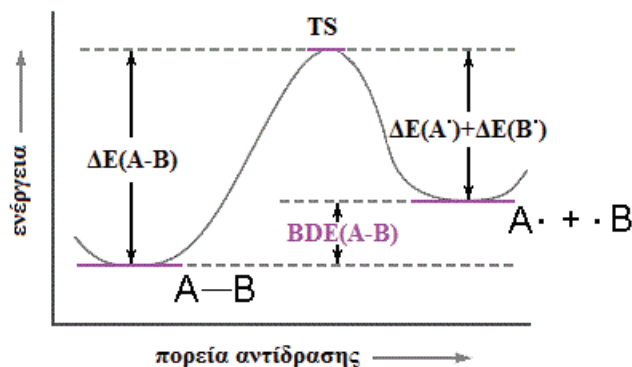
Η υπολογιστική Χημεία αποτελεί σήμερα ένα σημαντικό εργαλείο στη μελέτη χημικών φαινομένων. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήσαμε κβαντοχημικές θεωρητικές μεθόδους για τον προσδιορισμό χρήσιμων φυσικοχημικών δεδομένων για τις δύο ενώσεις 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA, καθώς και για την ένωση 1-Me-NA προς σύγκριση. Χρησιμοποιούμε τη θεωρία DFT (DFT, Density Functional Theory, Θεωρία Συναρτησιακών της Πυκνότητας)⁴¹ των Kohn και Sham που βάζει στη θέση της κυματοσυνάρτησης των κλασικών κβαντοχημικών μεθόδων (Hartree-Fock, HF), την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Το ομόνυμο θεώρημα τους ορίζει ότι η ενέργεια μιας βασικής κατάστασης δύναται να προσδιορισθεί επακριβώς από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και δεν απαιτείται η κυματοσυνάρτηση αυτή καθ'εαυτή. Εμείς χρησιμοποιήσαμε μία ιδιαίτερα γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή (functional) B3LYP του Becke,⁴² ενσωματωμένη στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian 09.⁴³

Με τη μέθοδο αυτή υπολογίσαμε τα παρακάτω: την ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-Si (BDE), τα διαμορφωμερή των ενώσεων 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA (ποια είναι και σε τι ποσοστά υπάρχουν στον αέρα και στους διαλύτες MeCN και C₆H₁₂) και προσδιορίσαμε τον ακτινοβόλο χρόνο φθορισμού για τις ενώσεις 1-Me-NA, 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA χρησιμοποιώντας τις υβριδικές τριπαραμετρικές συναρτησιακές (functional) B3LYP, M062X και PBE1PBE.

3.4.1 Υπολογισμός της Ενέργειας διάσπασης του δεσμού C-Si

Οι ενέργειες ομολυτικής διάσπασης (BDE, Bond Dissociation Energy) ενός δεσμού, είναι δυνατό να υπολογιστούν σήμερα θεωρητικά με ακρίβεια συγκρινόμενη με αυτή του πειράματος. Έτσι αποφεύγεται η περίπλοκη και ακριβή πειραματική οδός για την εξαγωγή ενός χρησιμοτάτου δεδομένου. Έτσι υπολογίσαμε τις BDE των ενώσεων 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA, καθώς και της θεμελιώδους 1-Me-NA για σύγκριση. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή περιγράφεται παρακάτω.

Έστω η πορεία της ομόλυσης ενός δεσμού A-B, όπως αποδίδεται στο ακόλουθο ενεργειακό διάγραμμα. Η μέγιστη τιμή ενέργειας αντιστοιχεί στη μεταβατική κατάσταση του μορίου (TS), ενώ η ομόλυση του αντιδρώντος A-B οδηγεί στη δημιουργία των αντίστοιχων θραυσμάτων A• και B• (δεξιά της TS). Όπως λοιπόν υποδεικνύει η Εικόνα 71, η ενέργεια διάσπασης του δεσμού A-B δύναται να προκύψει από τη διαφορά των ενεργειών σχηματισμού προϊόντων-αντιδρώντων (ΔE_f , heat of formation).



Εικόνα 71. Ομόλυση ενός δεσμού A-B και απεικόνιση των ενεργειών αυτού, όπως της ενέργειας διάσπασης δεσμού (BDE).

Βασική προϋπόθεση της χρήσης αυτής της μεθόδου αποτελεί η γνώση των τιμών όλων των ΔE_f .

$$\text{BDE(A-B)} = \Delta E_f(\text{A}\cdot) + \Delta E_f(\text{B}\cdot) - \Delta E_f(\text{A-B})$$

Έτσι για την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA ισχύει:

$$\text{BDE(C-Si)} = \Delta E_0(\text{Naph-CH}_2\cdot) + \Delta E(\text{SiMe}_3\cdot) - \Delta E(\text{Naph-CH}_2\text{-SiMe}_3)$$

Με αντικατάσταση των τιμών που έδωσε ο υπολογισμός με *DFT/B3LYP/6-31G+(d)*,

$$\Delta E(\text{Naph-CH}_2\cdot) = -424.3977167 \text{ h}, \Delta E(\text{SiMe}_3\cdot) = -409.1004737 \text{ h}$$

$$\Delta E(\text{Naph-CH}_2\text{-SiMe}_3) = -833.5989213 \text{ h}$$

Προκύπτει: $\text{BDE(C-Si)} = 0.1007309 \text{ hartree/mol}$, ή **$\text{BDE(C-Si)} \approx 63.21 \text{ kcal/mol}$**

Ανάλογη διαδικασία ακολουθείται για τον υπολογισμό της BDE των υπόλοιπων εξεταζόμενων μορίων.⁴⁴

Στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 9) παραθέτουμε τις ενέργειες BDE(C-Si) όλων των ενώσεων.

Πίνακας 9. Ενέργειες BDE(C-Si) των ενώσεων 1-Me-NA, 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA στο κενό.

ΕΝΩΣΗ	BDE(C-Si), kcal/mol
	DFT/B3LYP/6-31G+(d)
1-Me-NA	85.24
1-Me ₃ SiCH ₂ -NA	63.21
1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA	64.23

Όπως βλέπουμε και από τις παραπάνω τιμές, ενώ η ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-H στην ένωση 1-Me-NA είναι στα 85 kcal, στην ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA αυτή πέφτει στα 63 kcal και στην ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA αυξάνεται κατά 1 kcal.

3.4.2 Διαμορφωμερή των 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA

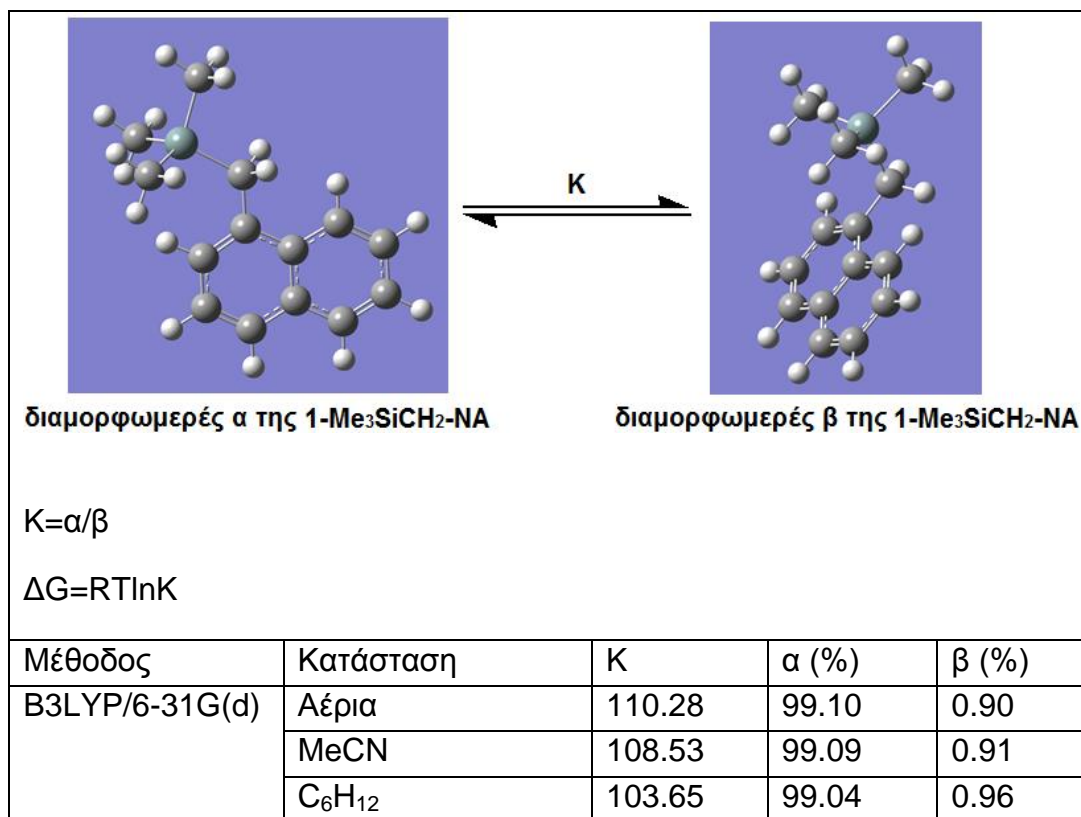
Οι ενώσεις 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA εμφανίζουν διαμορφωμερή. Το ποσοστό που βρίσκεται το κάθε διαμορφωμερές το υπολογίσαμε με χρήση της υπολογιστικής χημείας.

Πιο συγκεκριμένα: υπολογίσαμε την διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔΔG) μεταξύ των δύο διαμορφωμερών στην αέρια κατάσταση, σε διαλύτη MeCN και σε διαλύτη C₆H₁₂ χρησιμοποιώντας την μέθοδο B3LYP/6-31G(d). Μέσω των τιμών των ενεργειών και χρησιμοποιώντας την κατανομή Boltzmann μπορούμε να υπολογίσουμε, σε τι ποσοστό βρίσκεται το κάθε διαμορφωμερές στην αντίστοιχη κατάσταση.

Πιο αναλυτικά, βρίσκουμε τις ΔG των δύο διαμορφωμερών και τη διαφορά των ΔΔG που χρησιμοποιείται στη συνέχεια στη σχέση Boltzmann $\Delta\Delta G = RT \ln K$. Το R είναι 8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹ και το T η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin, οπότε έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε τη σταθερά ισορροπίας των ισομερών K. Από το K, λόγω της σχέσης $K = k_{\alpha}/k_{\beta}$ (όπου k_α, k_β οι σταθερές ταχύτητας αλληλομετατροπής των διαμορφωμερών) βρίσκουμε το ποσοστό που βρίσκεται το κάθε διαμορφωμερές.

Στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 10) παραθέτουμε τα ποσοστά των δύο διαμορφωμερών της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA στην αέρια φάση καθώς και σε MeCN και C₆H₁₂.

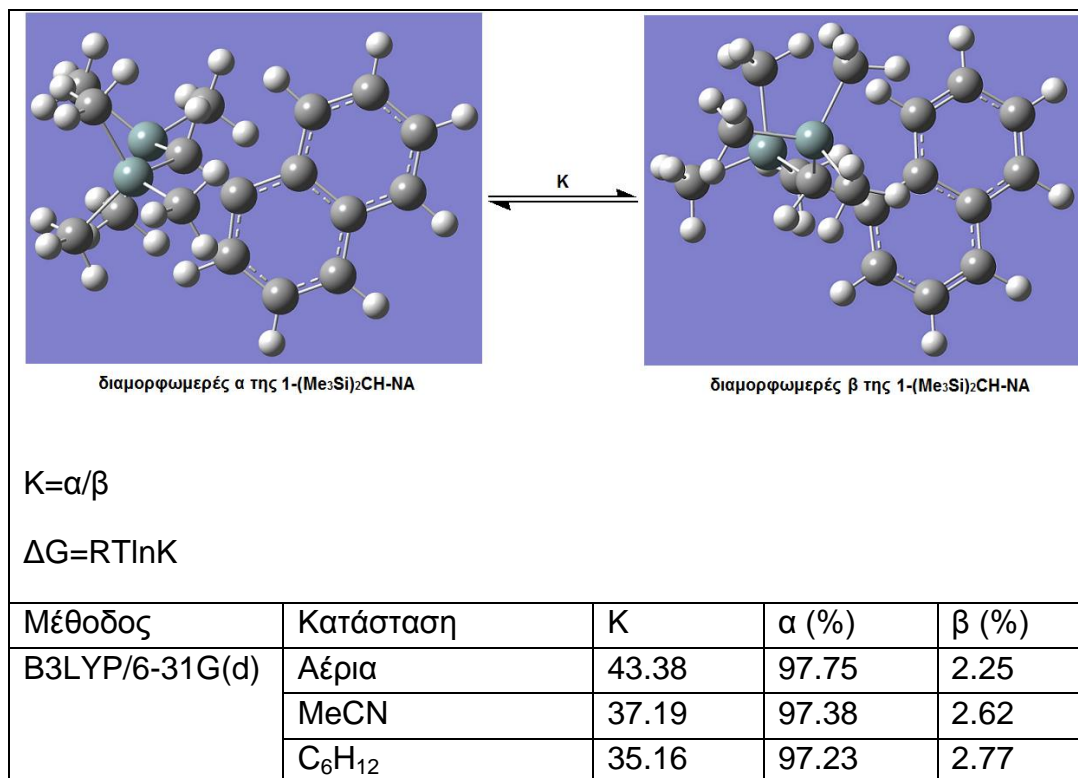
Πίνακας 10. Ποσοστά διαμορφωμερών της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA στην αέρια φάση, σε MeCN και C₆H₁₂.



Όπως βλέπουμε και από τα παραπάνω αποτελέσματα, το διαμορφωμερές α βρίσκεται σχεδόν εξ ολοκλήρου μέσα στο διάλυμα, ενώ υπάρχει και μικρή ποσότητα από το διαμορφωμερές β ~1%.

Στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 11) παραθέτουμε τα ποσοστά των δύο διαμορφωμερών της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA στην αέρια φάση καθώς και σε MeCN και C₆H₁₂.

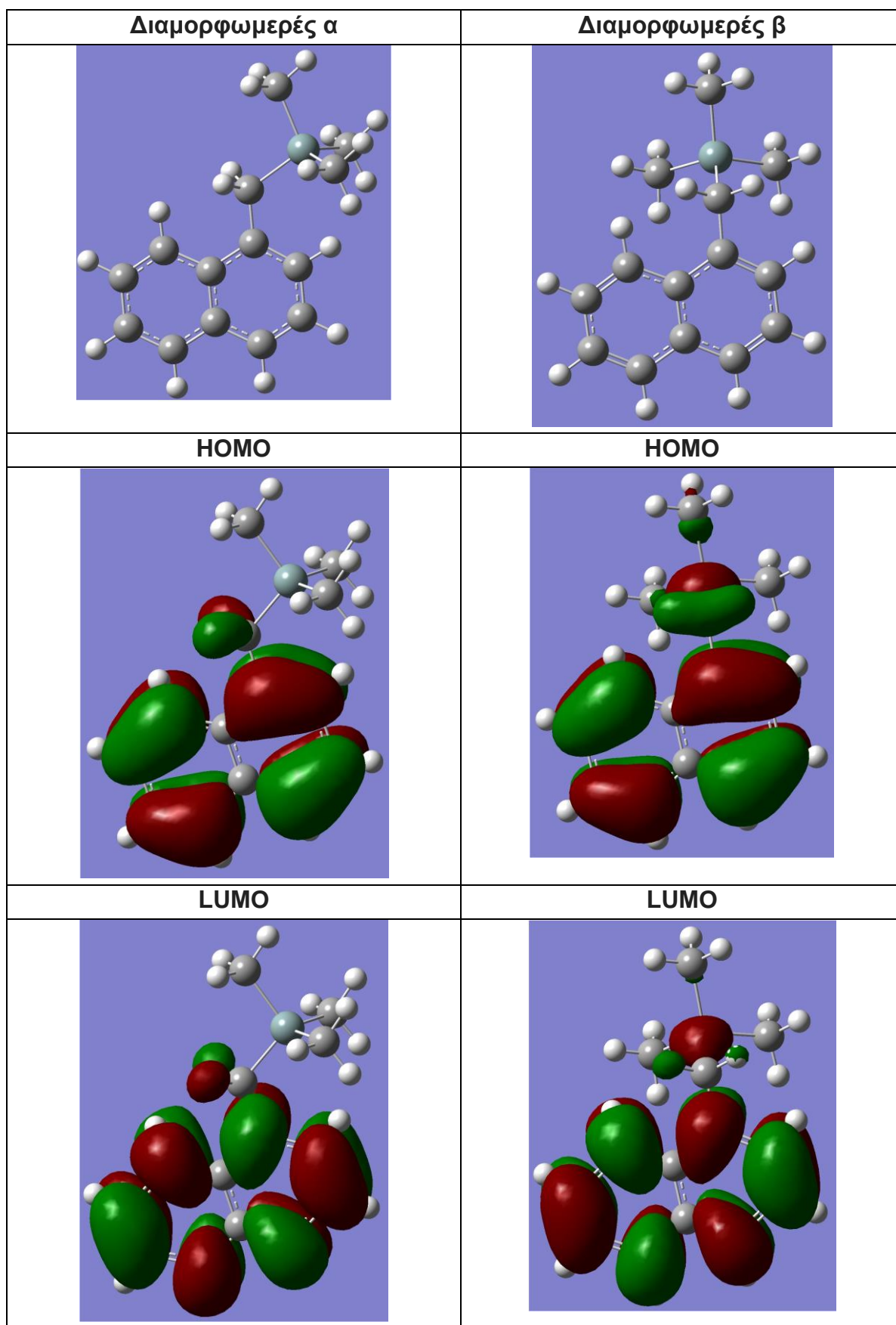
Πίνακας 11. Ποσοστά διαμορφωμερών της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA στην αέρια φάση, σε MeCN και C₆H₁₂.



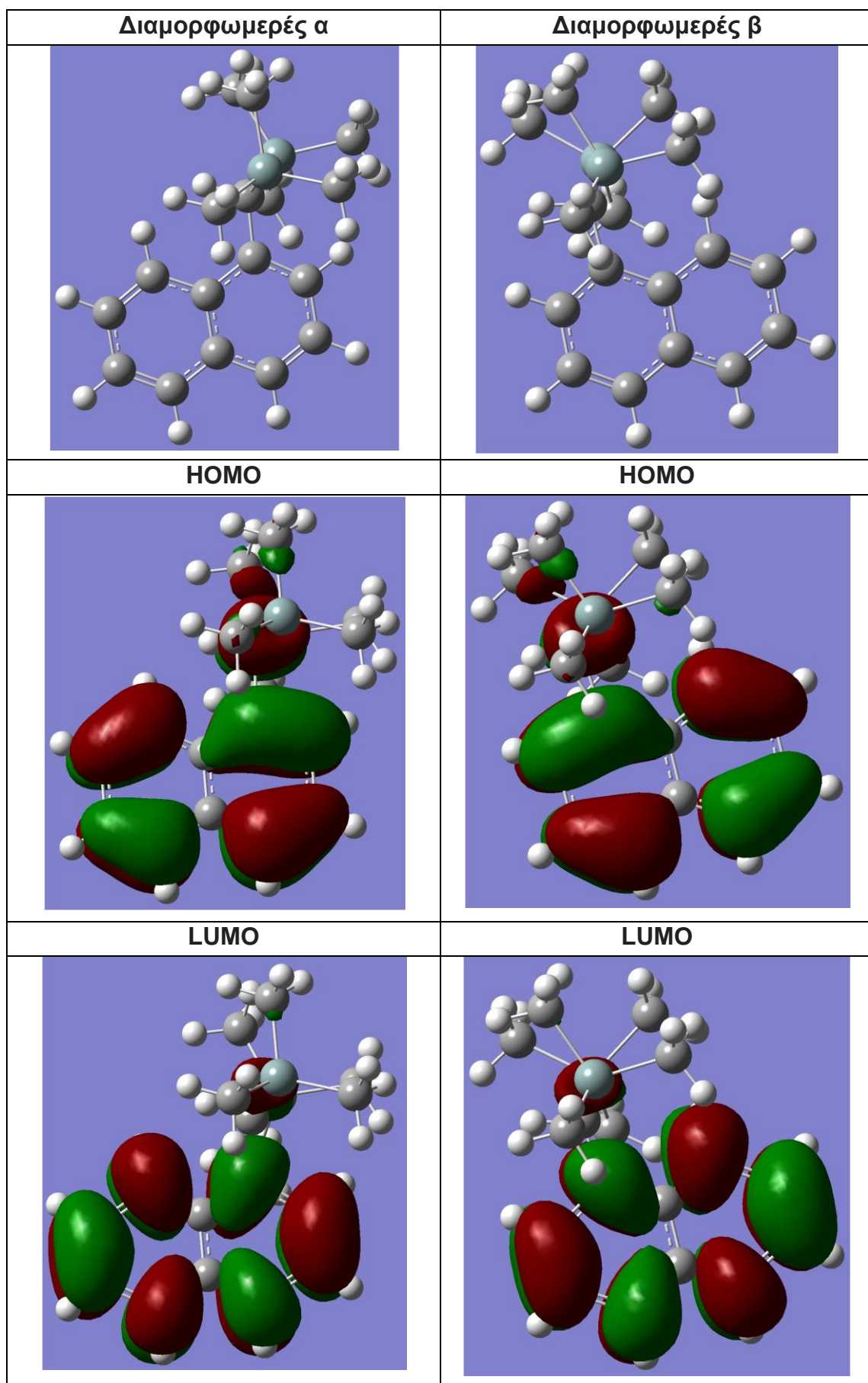
Όπως βλέπουμε και από τα παραπάνω αποτελέσματα, το διαμορφωμερές α βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό ~97.5% μέσα στο διάλυμα, ενώ υπάρχει και μικρή ποσότητα από το διαμορφωμερές β ~2.5%. Συγκρίνοντας την αναλογία των διαμορφωμερών της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA με αυτήν της 1-Me₃SiCH₂-NA, βλέπουμε πως και στις δύο ενώσεις το ένα διαμορφωμερές βρίσκεται σε συντριπτικό ποσοστό.

Ακολουθεί αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών των δύο διαμορφωμερών για τις ενώσεις 1-Me₃SiCH₂-NA (πίνακας 12) και 1-(Me₃Si)₂CH-NA (Πίνακας 13) στις δύο εξεταζόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις (HOMO και LUMO), όταν αυτά βρίσκονται στην αέρια κατάσταση.

Πίνακας 12. Διαμορφωμερή της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA.



Πίνακας 13. Διαμορφωμένες της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA.



3.4.3 Προσδιορισμός του ακτινοβόλου χρόνου ζωής του φθορισμού (radiative lifetime)

Ο ακτινοβόλος (ή φυσικός) χρόνος ζωής μιάς διεγερμένης κατάστασης (π.χ. της S_1) υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Strickler-Berg (δες Θεωρητικό μέρος, § 2.7). Αναλυτικά η όλη διαδικασία περιγράφεται στο πειραματικό μέρος. Εδώ θα παραθέσουμε επιγραμματικά μόνο τις διάφορες εκδοχές της εξίσωσης Strickler-Berg και τις τιμές k_f^0 που υπολογίσαμε (Πίνακας 14).

1^{ος} Τρόπος υπολογισμού k_f^0 . Οι πειραματικές τιμές k_f^0 ($=1/\tau_f^0$) υπολογίστηκαν για την ένωση 1-Me-NA χρησιμοποιώντας τη σχέση $k_f^0 = \Phi_{fl}/\tau_s$ και οι τιμές Φ_{fl} και τ_s πάρθηκαν από το Handbook of Photochemistry.¹² Να σημειωθεί ότι $\tau_s = \tau_f$. Για τις ενώσεις 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA χρησιμοποιήσαμε πάλι τον ίδιο τύπο βάζοντας για Φ_{fl} τις τιμές που υπολογίσαμε από τις μετρήσεις μας με το φθορισμόμετρο, ενώ για τ_s χρησιμοποιήσαμε προσεγγιστικά τις τιμές της 1-Me-NA λόγω απουσίας τιμών της ίδιας της ένωσης, ενώ για την 1-(Me₃Si)₂CH-NA το τ_s προσδιορίστηκε σε διαλύτη MeCN με την παλμική φωτόλυση laser.

2^{ος} Τρόπος υπολογισμού k_f^0 .^{45, 46, 27} Χρησιμοποιείται η σχέση,

$$k_f^0 = (2.88 \cdot 10^{-9} \cdot n^{2*} \cdot A \cdot B) / C$$

όπου: n ο συντελεστής ιξώδους του διαλύτη,

A: είναι το εμβαδό του φάσματος UV-Vis, όπου στον άξονα x έχουμε cm^{-1} και στον άξονα y έχουμε τον συντελεστή ϵ σε $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$,

B: είναι το εμβαδό του φάσματος φθορισμού, όπου στον άξονα x έχουμε cm^{-1} και στον άξονα y έχουμε την ένταση I,

C: είναι το εμβαδό φάσματος όπου στον άξονα x έχουμε cm^{-1} και στον άξονα y έχουμε το λόγο της έντασης φθορισμού ως προς τον κύβο του κυματάρθρου (I/ν_f^3).

3^{ος} Τρόπος υπολογισμού k_f^0 . Είναι ο ίδιος με τον προηγούμενο, μόνο που εδώ εισάγεται ο παράγοντας θ και απουσιάζει το n^2 .

$$k_f^0 = (2.88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \theta \cdot A \cdot B) / C \quad 45, 46, 27$$

Το θ είναι ο συντελεστής Lorentz-Lorenz και παίρνει τις εξής μορφές: ^{47, 48, 49}

$$A) \theta = 9 \cdot n / (n^2 + 2)^2 \quad \text{ή} \quad B) \theta = (2 \cdot n^2 + 1)^2 / 9 \cdot n^3 \quad \text{ή} \quad \Gamma) \theta = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \quad 50$$

όπου και εδώ το n είναι ο συντελεστής ιξώδους του διαλύτη που χρησιμοποιήσαμε.

4^{ος} Τρόπος υπολογισμού k_f^0 .⁵¹ Είναι ο ίδιος με τον 2^ο τρόπο:

$$k_f^0 = 2.881 \cdot 10^{-9} \cdot v_{\max}^2 \cdot n^2 \cdot A$$

όπου: v_{\max} είναι το λ_{\max} του φάσματος UV-Vis εκφρασμένο σε κυματάρια.

5^{ος} Τρόπος υπολογισμού k_f^0 .¹ Ο πέμπτος τρόπος είναι απλούστερος,

$$k_f^0 = 3 \cdot 10^{-9} \cdot v_{\max}^2 \cdot A$$

όπου v_{\max} και A έχουν τα ίδια όπως πριν νοήματα.

6^{ος} Τρόπος υπολογισμού k_f^0 .¹ Η σχέση εδώ είναι ακόμη απλούστερη,

$$k_f^0 = 10^{4 \cdot \epsilon_{\max}}$$

όπου: ϵ_{\max} είναι ο συντελεστής απορρόφησης UV-Vis σε $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στο λ_{\max} .

7^{ος} Τρόπος υπολογισμού k_f^0 ⁵² Η σχέση στηρίζεται σε θεωρητικά μεγέθη που εξάγονται κατά τον υπολογισμό του φάσματος UV-Vis με τη μέθοδο TD-DFT, συναρτησιακά B3LYP, M062X, PBE1PBE και βάση 6-31Gd,

$$k_f^0 = 2.142005 \cdot 10^{10} \cdot M(Q_0)^2 E_{VE}^3$$

όπου: MQ_0 είναι ο συντελεστής της μεταβατικής διπολικής ροπής (transition dipole moment) και E_{VE} είναι η ενέργεια (σε Hartree) που αντιστοιχεί η μέγιστη ένταση του φάσματος εκπομπής (Franck-Condon) ή η 0-0 μετάβαση $S_0 \rightarrow S_1$.

Πίνακας 14. Υπολογισμός της σταθεράς ταχύτητας k_f^0 του φθορισμού με τη χρήση των εξισώσεων Strickler-Berg.

		1-Me-NA	1-Me ₃ SiCH ₂ -NA	1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA
Τρόπος υπολογισμού k_f^0	Διαλύτης	$k_f^0 \cdot 10^6$		
Πειραματικό Φ_{fl}/τ_s (1 ^{ος})	ethanol	1.96 ^α	-	-
Πειραματικό Φ_{fl}/τ_s (1 ^{ος})	MeCN	5.8 ^γ	2.9 ^γ	16.4 ^γ
Πειραματικό Φ_{fl}/τ_s (από παλμική φωτόλυση laser) (1 ^{ος})	MeCN	-	-	10.71 ^δ
Πειραματικό Φ_{fl}/τ_s (1 ^{ος})	C ₆ H ₁₂	3.13 ^α	1.8 ^γ	2.6 ^{στ}
Πειραματικό Φ_{fl}/τ_s (1 ^{ος})	a-Me-C ₆ H ₁₂	2.19 ^ε	-	-
(7 ^{ος}) B3LYP	MeCN	90.01	101.0	121.0
(7 ^{ος}) M062X		68.3	-	-
(7 ^{ος}) B3LYP	C ₆ H ₁₂	94.2	105.0	126.0
(7 ^{ος}) M062X		100.01	-	-
(7 ^{ος}) B3LYP	Αέρια	69.7	78.9	96.3
(2.88*10 ⁻⁹ *n ² *A*B)/C (2 ^{ος})	MeCN	102.0	139.0	232.0
(2.88*10 ⁻⁹ *n ² *A*B)/C (2 ^{ος})	C ₆ H ₁₂	131.0	159.0	209.0
(2.88*10 ⁻⁹ *n ² *θ*A*B)/C θ=9*n/(n ² +2) ² (3 ^{ος})	MeCN	85.0	116.0	194.0
(2.88*10 ⁻⁹ *n ² *θ*A*B)/C θ=9*n/(n ² +2) ² (3 ^{ος})	C ₆ H ₁₂	103.0	125.0	165.0

$(2.88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \theta \cdot A \cdot B) / C$ $\theta = (2 \cdot n^2 + 1)^2 / 9 \cdot n^3$ (3^{ος})	MeCN	99.0	135.0	226.0
$(2.88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \theta \cdot A \cdot B) / C$ $\theta = (2 \cdot n^2 + 1)^2 / 9 \cdot n^3$ (3^{ος})	C ₆ H ₁₂	129.0	157.0	206.0
$(2.88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \theta \cdot A \cdot B) / C$ $\theta = n^2 - 1 / n^2 + 2$ (3^{ος})	MeCN	21.0	29.0	49.0
$(2.88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \theta \cdot A \cdot B) / C$ $\theta = n^2 - 1 / n^2 + 2$ (3^{ος})	C ₆ H ₁₂	34.0	41.0	54.0
$2.881 \cdot 10^{-9} \cdot v_{\max}^2 \cdot n^2 \cdot A$ (4^{ος})	MeCN	430.0	235.0	392.0
$2.881 \cdot 10^{-9} \cdot v_{\max}^2 \cdot n^2 \cdot A$ (4^{ος})	C ₆ H ₁₂	233.0	264.0	342.0
$3 \cdot 10^{-9} \cdot v_{\max}^2 \cdot A$ (5^{ος})	MeCN	249.0	136.0	227.0
$3 \cdot 10^{-9} \cdot v_{\max}^2 \cdot A$ (5^{ος})	C ₆ H ₁₂	119.0	134.0	174.0
$10^4 \cdot \epsilon_{\max}$ (6^{ος})	MeCN	62.0	75.0	63.0
$10^4 \cdot \epsilon_{\max}$ (6^{ος})	C ₆ H ₁₂	83.0	79.0	111.0

α) Δες Βιβλ.12. β) Η τιμή που δίνει το συναρτησιακό M062X αφορά την **S₁**, η οποία όμως σε όλες τις άλλες περιπτώσεις εμφανίζεται ως **S₂**. γ) Εδώ χρησιμοποιήσαμε τις κβαντικές αποδόσεις της φθορισμομετρίας Φ_{fl} που μετρήσαμε (Πίνακες 4 και 5), και τους υπόλοιπους χρόνους ζωής από τον Πίνακα 15 (υπολογισμοί μέσω της σχέσης Stern-Volmer). δ) Εδώ χρησιμοποιήσαμε ομοίως την Φ_{fl} και το χρόνο ζωής τ_f = 16.8 ns από την παλμική φωτόλυση laser για 1-(Me₃Si)₂CH-NA. ε) Δες Βιβλ.^{12, 46, στ)} Τιμή από Πίνακα 15.

Τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα δείχνουν ότι οι σχέσεις Strickler-Berg δεν αναπαράγουν τα πειραματικά δεδομένα για το νάφθυλο-χρωμόφορο. Στην κλασική τους εργασία οι Strickler και Berg²⁷ μελέτησαν όλα τα βασικά χρωμόφορα, περιέργως όμως δεν έχουν συμπεριλάβει το ναφθαλένιο που είναι ένα πολύ βασικό χρωμόφορο. Ούτε οι θεωρητικές TD-DFT κβαντοχημικές μέθοδοι συμφωνούν με τα πειραματικά αποτελέσματα, δείχνουν όμως μία παρόμοια τάση.

3.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΖΩΗΣ (τ_{fl}) ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΑΠΟΣΒΕΣΗΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ k_q ΜΕ O_2

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Stern-Volmer:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + \tau_{fl} k_q [Q] \quad (3.5.1)$$

όπου Φ_0 και Φ είναι οι κβαντικές αποδόσεις φθορισμού, απουσία (Φ_0) και παρουσία (Φ) οξυγόνου, και κάνοντας γραφική παράσταση με άξονα y τον λόγο $\frac{\Phi_0}{\Phi}$ και άξονα x τη συγκέντρωση $[O_2]$ είναι δυνατό να υπολογιστεί η σταθερά απόσβεσης k_q με O_2 για τη 1-Me₃SiCH₂-NA (Πίνακας 15). Επίσης είναι δυνατό να υπολογιστεί μέσω των χρόνων ζωής που μετρήθηκαν με το laser (Σχέση 3.4.2).

$$1/\tau_f^{O_2} = 1/\tau_f^{N_2} + k_q [O_2] \quad (3.4.2)$$

Πίνακας 15. Τιμές τ_{fl} (τ_{S1}) και k_q ($M^{-1}s^{-1}$) απόσβεσης φθορισμού με O_2 .

Διαλύτης	1-Me-NA		1-Me ₃ SiCH ₂ -NA		1-(Me ₃ Si) ₂ CH-NA	
	$k_q \cdot 10^{10}$	τ_{S1} (ns)	$k_q \cdot 10^{10}$	τ_{S1} (ns)	$k_q \cdot 10^{10}$	τ_{S1} (ns)
MeCN	0.65 ^β	33 ^ι 97 ^α	-	59 ^ι	-	11 ^ι
$k_{diff} (MeCN) = 1.9 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ στ						
MeCN (laser)	-	-	-	-	1.85 ^ε	$\tau_f = 16.8^{\nu}$ (N ₂) $\tau_f = 4.4^{\nu}$ (O ₂)
C ₆ H ₁₂	0.94 ^ζ	67 ^δ		88 ^η		51 ^η
	3.2 ^δ	50 ^θ		26 ^θ		15 ^θ
$k_{diff} (C_6H_{12}) = 0.74 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ στ						

^α) Τιμή της 1-Me-NA σε EtOH, δες βιβλ.[12]. ^β) Η τιμή που βγαίνει με χρήση της $\tau_s = 97$ ns (EtOH). ^γ) Τιμή της 1-(Me₃Si)₂CH-NA από παλμική φωτόλυση laser, δες § 3.2.2. ^δ) Τιμές k_q και τ_s της 1-Me-NA σε C₆H₁₂ από βιβλ.[12]. ^ε) Η k_q της 1-(Me₃Si)₂CH-NA βγαίνει από την παλμική φωτόλυση laser (δες Σχέση 3.5.1). ^{στ})

Τιμή από βιβλ.[12]. ^ζ) Η τιμή που βγαίνει με χρήση της $\tau_s=67$ ns (C_6H_{12}). ^η) Η τιμή που βγαίνει με χρήση της $k_q=0.94 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ (C_6H_{12}). ^ζ. ^θ) Η τιμή που βγαίνει με χρήση της $k_q=3.2 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ (C_6H_{12}). ^ι) Η τιμή που βγαίνει με χρήση της υπόθεσης $k_q=k_{diff}=1.9 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ (MeCN).

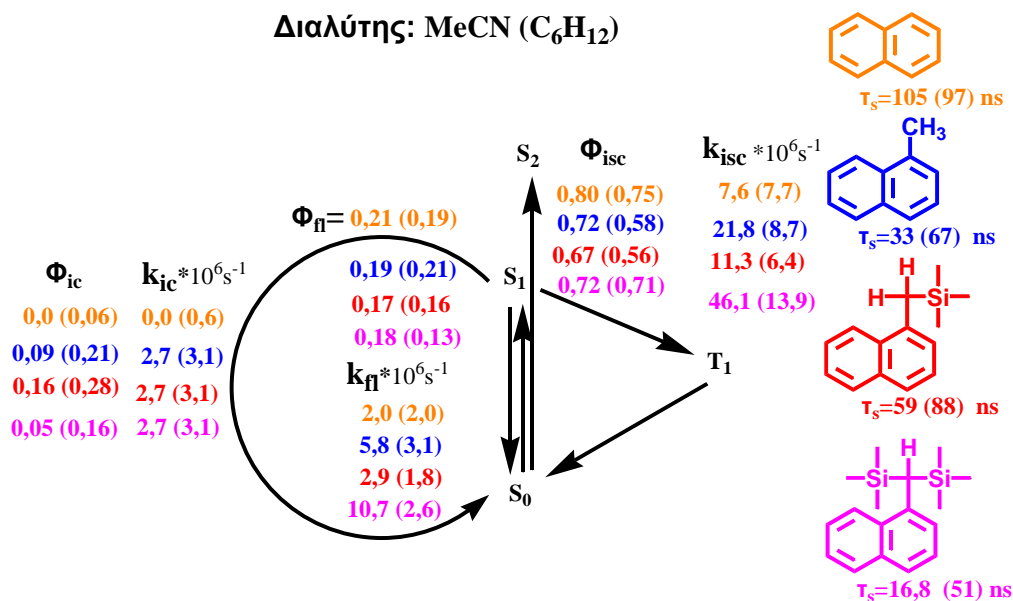
Σε MeCN από την τελευταία σχέση για την $1-(Me_3Si)_2CH-NA$ προκύπτει $k_q=1.85 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$, ταυτόσημη με την $k_{diff}=1.9 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ (MeCN) της βιβλιογραφίας¹², γι'αυτό θεωρούμε ότι η υπόθεση $k_q=k_{diff}$ είναι μια καλή προσέγγιση για όλα τα τρία παράγωγα. Είναι γνωστό ότι οι σταθερές ταχύτητας διάχυσης διαλυτών k_{diff} ορίζουν και την περιοχή τιμών είναι των k_q .

Στο κυκλοεξάνιο η βιβλιογραφία δίνει για το $1-Me-NA$ $k_q=3.2 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ (C_6H_{12}) καθώς και $\tau_s=67$ ns, έτσι μέσω της Stern-Volmer υπολογίζουμε ένα καινούργιο $k_q=0.94 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$. Έχοντας δύο τιμές k_q , υπολογίζουμε δύο τιμές τ_s για όλες τις ενώσεις. Και εδώ θεωρούμε ότι τιμές των k_q είναι προσεγγιστικά ίδιες σε όλα τα τρία παράγωγα. Θεωρούμε όμως πιά αξιόπιστες τις τιμές που προκύπτουν με βάση το $k_q=0.94 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$, διότι η τιμή αυτή είναι πιά κοντά στην τιμή $k_{diff}(C_6H_{12})=0.74 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ απ' ότι η τιμή $k_q=3.2 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ της βιβλιογραφίας.¹² Οι τιμές της απόσβεσης k_q δεν πρέπει να ξεπερνάν σημαντικά τις τιμές k_{diff} .

3.6 Φωτοχημεία/ Φωτοφυσική των ενώσεων NA, 1-Me-NA, 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA

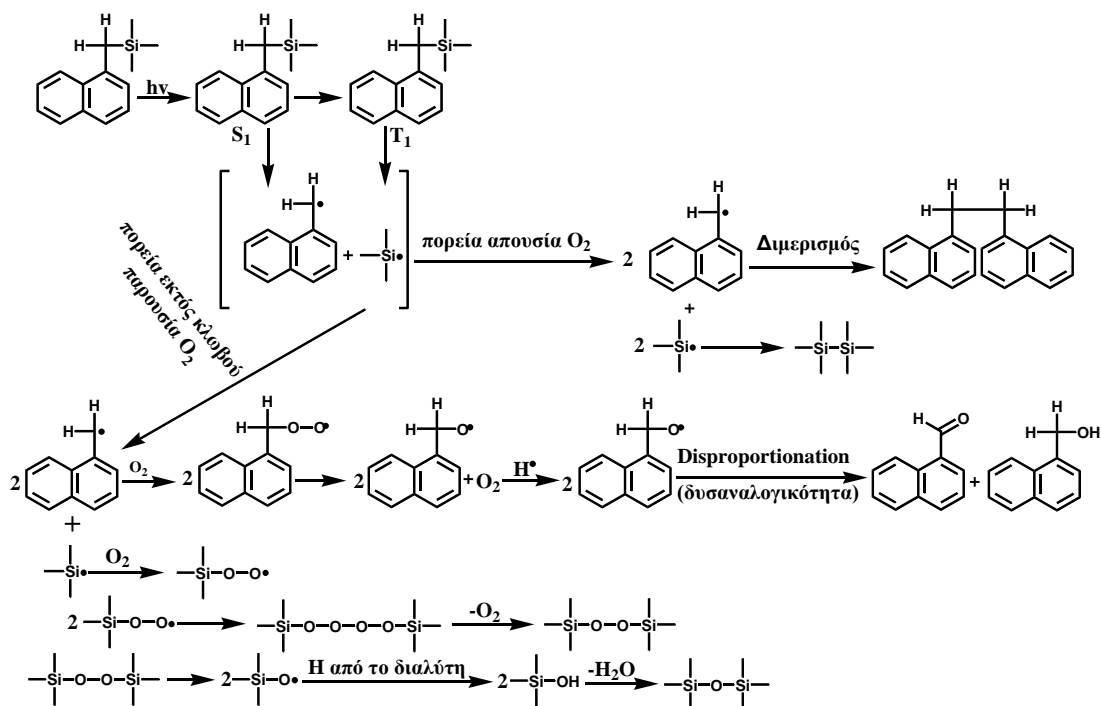
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση φασμάτων UV-Vis, φθορισμομετρίας και παλμικής φωτόλυσης laser συνοψίζονται στην Εικόνα 72, όπου περιγράφεται η φωτοχημική πορεία των δύο ενώσεων $1-Me_3SiCH_2-NA$ και $1-(Me_3Si)_2CH-NA$ σε πολικό (MeCN) και μη πολικό διαλύτη (κυκλοεξάνιο) αντίστοιχα. Είναι ένα διάγραμμα Jablonsky για τα τέσσερα νάφθυλο-παράγωγα σε αντιπαράθεση.

Διαλύτης: MeCN (C₆H₁₂)



Εικόνα 72. Διάγραμμα Jablonsky με τα κινητικά δεδομένα σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο.

Οι λεπτομέρειες των υπολογισμών είναι στο Πειραματικό μέρος και κυρίως στον Πίνακα 19. Η κύρια παραδοχή που κάναμε ήταν ότι οι k_{ic} των δύο σίλυλο-ενώσεων 1-Me₃SiCH₂-NA, 1-(Me₃Si)₂CH-NA είναι ίσες με αυτή της βασικής ένωσης 1-Me-NA που είναι γνωστή με βάση τα βιβλιογραφία δεδομένα.¹² Η παραδοχή στηρίζεται στο γεγονός ότι οι ταχύτητες της εσωτερικής μετατροπής καθορίζονται κυρίως από το λεγόμενο ενεργειακό χάσμα (energy-gap law: $k_{ic} \approx 10^{13} \cdot e^{-a\Delta E}$, $a \approx 4.85 \text{ eV}^{-1}$ για βενζοειδή) Βιβλ. [M. Klessinger, J. Michl, Excited States and Photochemistry of Organic Molecules, VCH, Weinheim, Germany, 1995, σελ.254]⁵³ μεταξύ των σχετιζόμενων καταστάσεων (S₁/S₀), και αυτό δεν διαφέρει ουσιαστικά μεταξύ των τεσσάρων ναφθύλο-ενώσεων όπως φαίνεται στις ενέργειες που έχουν προσδιοριστεί στον Πίνακα 3. Πάντως οι μεγάλες διαφορές ενεργειών (S₁/S₀) ~90 kcal/mol σημαίνουν ασήμαντες τιμές k_{ic} , πράγμα που ίσως



Εικόνα 73. Προτεινόμενη πορεία της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA μετά τη φωτόλυση.

να δείχνει είτε προβληματικές βιβλιογραφικές τιμές ή ύπαρξη νέου μηχανισμού **ic** μέσω κωνικής τομής (S₁/S₀). Πάντως η μείωση των τιμών των τ_s με αύξηση των Me₃Si-ομάδων στα ναφθαλένια παρατηρήθηκε και σε εργασία των Maeda και Mizuno (H. Maeda, T. Maeda, K. Mizuno, *Molecules*, **2012**, *17*, 5108-512).⁵⁴ Παρόλες τις προσεγγίσεις που κάναμε, ο 'οδικός χάρτης' της Εικόνας 73 δείχνει ότι οι ενώσεις διεγερόμενες στην πρώτη απλή S₁ διεγερμένη κατάσταση οδηγούνται μέσω αποτελεσματικού **isc** (50-70%) στην τριπλή T₁, πράγμα που είναι χαρακτηριστικό για συστήματα του ναφθυλικού χρωμοφόρου. Θεωρούμε ότι οι φωτοδιασπάσεις, ανεξάρτητα πολικότητας διαλύτη, έχουν αφετηρία την τριπλή κατάσταση T₁, όπως τουλάχιστον έδειξε η μελέτη με την παλμική φωτόλυση laser που έγινε στο δισίλυτο παράγωγο 1-(Me₃Si)₂CH-NA: εκεί ανιχνεύτηκε η τριπλή κατάσταση T₁ και οι προκύπτουσες ναφθυλικές ρίζες. Να σημειωθεί εδώ ότι οι υπολογισμένες ενέργειες διάσπασης των δεσμών BDE(C-Si) ≈ 63 kcal/mol είναι συγκρίσιμες με τις ενέργειες της T₁ (~61 kcal/mol για το 1-Me-NA),¹² πράγμα που καθιστά τη διάσπαση όχι εύκολη, εκτός αν έχουμε διάσπαση και από 'hot' T₁. Όμως τα αυξημένα ποσοστά της εσωτερικής μετατροπής (**ic**) παρότι μικρά, ίσως να υποδηλώνουν την ύπαρξη κωνικής τομής (S₁/S₀), η οποία όμως δεν οδηγεί σε

προϊόντα *photo-Fries* (μη ανιχνεύσιμα, δες Πειραματικό §4.4), όπως αρχικά αναμέναμε από τις μέχρι τώρα πολλαπλές μελέτες^{6, 7, 8, 9, 10, 14, 17} σε βενζοειδή συστήματα (δες Εισαγωγή).

Η τριπλή κατάσταση T_1 δεν οδηγεί σε προϊόντα *photo-Fries* παρά μόνο σε φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si και τη δημιουργία ελεύθερων ριζών. Οι τελευταίες οξειδώνονται με το οξυγόνο του αέρα και οδηγούνται στα τελικά προϊόντα: **(1)** 1-CHO-NA, 1-HOCH₂-NA και πιθανότατα σιλοξάνιο Me₃SiOSiMe₃ μέσω της αντίδρασης της δυσαναλογικότητας (disproportionation) και **(1)** (NA-(CH₂)₂-NA (και πιθανότατα εξαμεθυλοδισιλάνιο Me₃SiSiMe₃) μέσω ριζικού διμερισμού. Για το δισίλυλο παράγωγο 1-(Me₃Si)₂CH-NA, τα φωτοπροϊόντα είναι τα ίδια εκτός του διμερούς (NA-(CH₂)₂-NA (δες Εικόνα 73 για λεπτομέρειες).

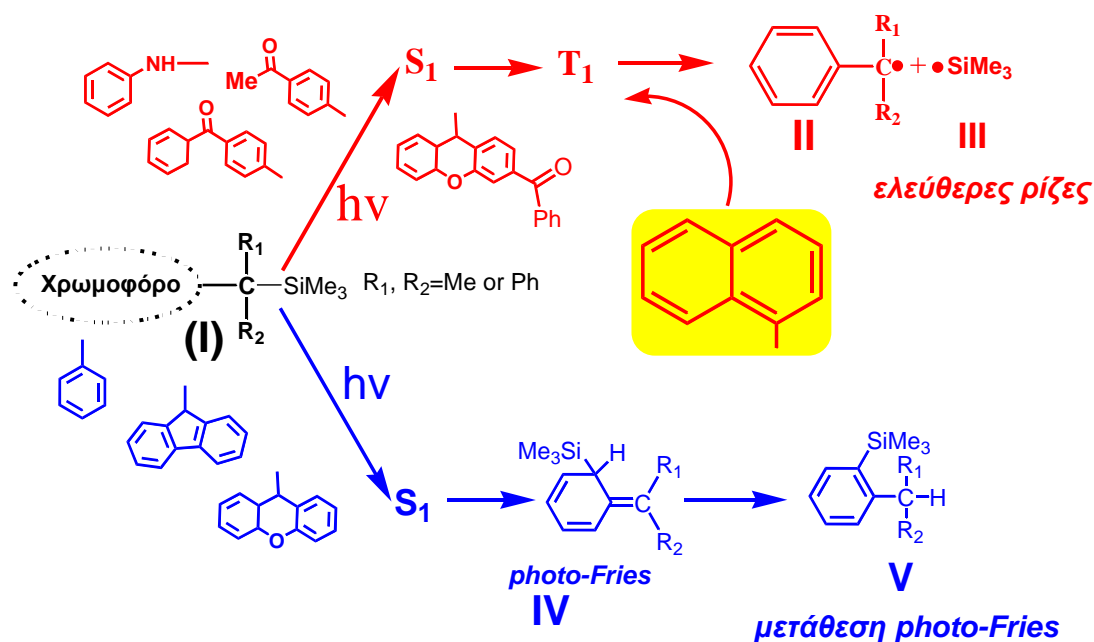
Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι τα ευρήματα της παρούσας διατριβής είναι σε αντίθεση με τις μελέτες των R. G. Weiss et al.^{20, 21} οι οποίοι διαπίστωσαν το σχηματισμό ορθο- και παρα- προϊόντων, δηλαδή προϊόντα της ***photo-Fries*** αντίδρασης φωτοβολώντας δύο ναφθυλεστέρες (μεθυλικός και βενζυλικός), δες λεπτομερή περιγραφή στο Θεωρητικό Μέρος §2.6.3. Όμως οι περιπτώσεις αυτές αφορούν μεν το ίδιο χρωμοφόρο (νάφθυλο) αλλά διαφορετικό δεσμό διάσπασης (C-O).

Η μη διαπίστωση δημιουργίας προϊόντων ***photo-Fries*** ίσως να είναι αποτέλεσμα μιας δύσκολα προσβάσιμης κωνικής τομής (S_1/S_0), δηλαδή η διαμεσολάβηση μιας ενεργειακά υψηλά ιστάμενης μεταβατικής κατάστασης (δες προβληματισμούς στις Διατριβές Βάρρα¹⁹ και Γκριτζάπη⁸). Η περαιτέρω εξασθένηση του δεσμού C-Si ($BDE(C-Si) \approx 63 \text{ kcal/mol}$, δες Πίνακας 9, §3.4.1) μέσω εισαγωγής μέθυλο- ή φαινυλο-υποκατάστατων, ίσως θα μπορούσε να μειώσει το ενεργειακό φράγμα της μεταβατικής κατάστασης και να ευνοήσει το σχηματισμό τέτοιων φωτοπροϊόντων.

3.7 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως εκτέθηκε με λεπτομέρεια στην Εισαγωγή και ιδιαίτερα στον Σκοπό της Διατριβής (παράγραφος §1.2), εκτεταμένες μελέτες της ερευνητικής ομάδας φωτοχημείας στο Τμήμα Χημείας στα Ιωάννινα, εστιάζονται εδώ και χρόνια

στη φωτοχημεία οργανοπυρρικών ενώσεων. Συγκεκριμένα οι Γεωργακίλας², Γκάρας³, Τάσης⁴, Τριανταφύλλου⁵, Περδικομάτης⁶, Γκριτζάπης^{7, 8}, Αράβια⁹ και Βάρρας¹⁹ μελέτησαν βενζυλικά συστήματα τύπου I που φέρουν το φαίνυλο-, το καρβόνυλο-, το ανιλίνο-, το φλουορένυλο- και ξανθένυλο-χρωμοφόρο. Οι μελέτες αυτές συμπυκνώνονται σε δύο θεμελιώδη συμπεράσματα (Εικόνα 74):



Εικόνα 74. Σίλυλο-βενζυλικά συστήματα τύπου I και οι πορείες που αυτά ακολουθούν μέσω απλής (S₁) και τριπλής (T₁). Με κόκκινο είναι τα συστήματα που οδηγούν σε φωτοδιάσπαση, ενώ με μπλέ αυτά που υφίστανται φωτομετάθεση.

(1) Χρωμοφόρα που οδηγούν στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T₁ (π.χ., καρβόνυλο-χρωμοφόρα, κόκκινο χρώμα) υφίστανται φωτοδιάσπαση προς τις αντίστοιχες ρίζες (διάσπαση του δεσμού C-Si), ενώ, (2) χρωμοφόρα που οδηγούν στην απλή κατάσταση S₁ (π.χ. φαίνυλο-χρωμοφόρα, μπλέ χρώμα), δίνουν κυρίως προϊόντα αναδιάταξης (φωτομετάθεσης) τύπου photo-Fries.^{8, 10}

Ο ρόλος των υποκαταστατών-χρωμοφώρων είναι συνεπώς καίριος για την τελική έκβαση της φωτοχημικής αντίδρασης (φωτοδιάσπαση έναντι φωτομετάθεσης) και η πρακτική σημασία είναι επίσης μεγάλη: τα συστήματα που οδηγούν σε φωτοδιάσπαση (καρβόνυλο) αποδείχθηκαν χρήσιμοι φωτοεκκινητές [δες διατριβή Τάσης]^{4, 28} σε αντιδράσεις πολυμερισμού, ενώ τα

συστήματα που υφίστανται φωτομετάθεση θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως συνθόνες στην οργανική σύνθεση.

Η παρούσα Διατριβή είχε ως στόχο τη μελέτη ενός καινούργιου χρωμοφόρου, αυτού του ναφθαλενίου (δύο συμπυκνωμένοι φαινυλικοί δακτύλιοι) που αποτελεί ένα από τα θεμελιώδη χρωμοφόρα. Μελετήθηκαν έτσι φωτοχημικά δύο ναφθυλομέθυλο σιλάνια 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA και τα πιο σημαντικά συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

1. Συντέθηκαν οι δύο ενώσεις 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA (νέες ενώσεις, οι συνθέσεις των οποίων όμως δημοσιεύτηκαν στο τελικό στάδιο της παρούσης Διατριβής!), καθώς και πρότυπες ενώσεις χρήσιμες για την ανάλυση: 1-CHO-NA, 1-CH₂OH-NA, NA-(CH₂)₂-NA, 1-HOOC-NA.
2. Η φωτοχημική μελέτη των δύο παραπάνω ενώσεων έγινε σε δύο διαλύτες, έναν πολικό (MeCN) και έναν μη πολικό (C₆H₁₂). Με τη χρήση διαφόρων φασματοσκοπικών και αναλυτικών τεχνικών (UV-Vis, HPLC, Φθορισμομετρίας, NMR και I.R.) προσδιορίστηκαν τα φωτοπροϊόντα που παράγονται κατά τη φωτοβόληση των δύο ενώσεων ($\lambda > 280$ nm).
3. Προκύπτει έτσι ότι (Εικόνα 74): **α)** η φωτοβόληση των ενώσεων 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA με συμβατικό ($\lambda > 280$ nm) και παλμικό φως (laser, 266 nm) επιφέρει διάσπαση του δεσμού C-Si μέσω της τριπλής κατάστασης T₁, **β)** οι δημιουργούμενες ρίζες αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό O₂ και σχηματίζουν τα τελικά προϊόντα 1-ναφθαλδεΐδη (1-CHO-NA) και 1-ναφθυλομεθανόλη (1-CH₂OH-NA), και **γ)** οι δύο ενώσεις διαφοροποιούνται όταν φωτολύονται υπό N₂ στο ότι, η ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA δίνει ένα ακόμα προϊόν, αυτό του διμερούς 1,1-αιθυλενο-διναφθαλένιο NA-(CH₂)₂-NA, ενώ αυτό απουσιάζει στο δίσιλυλο-παράγωγο 1-(Me₃Si)₂CH-NA.
4. Με τη χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών, UV/Vis, φθορισμομετρίας, παλμική φωτόλυση laser (μόνο για την 1-(Me₃Si)₂CH-NA) και διαγράμματα Stern-Volmer, υπολογίσαμε τις κβαντικές αποδόσεις φθορισμού Φ_{fl} , διασυστημικής διασταύρωσης Φ_{isc} και εσωτερικής μετατροπής Φ_{ic} , καθώς και των σταθερών ταχύτητας k_{fl}^0 , k_{isc} , k_{ic} και

του χρόνου ζωής τ_s (S_1) και τ_{T_1} (T_1). Έτσι συγκροτήσαμε (κατά προσέγγιση) το διάγραμμα Jablonsky των δύο σίλυλο-ενώσεων (Εικόνα 72), που επιβεβαιώνει την ανταγωνιστική ταχύτητα του k_{isc} και την κατά συνέπεια μεγάλη παρουσία της τριπλής κατάστασης T_1 ($\Phi_{isc} = \Phi_{T_1} = 50-70\%$) στη φωτοχημεία.

5. Με υπολογιστική χημεία (DFT, TD-DFT, κβαντοχημικό πακέτο Gaussian) υπολογίσαμε τις σταθερές ισορροπίας των διαμορφωμερών ($K_{ισορ.}$, Πίνακες 10 και 11), των ενεργειών διάσπασης C-Si (**BDE**, Πίνακας 9), των ενεργειών των S_1 των δύο ενώσεων (**E_s**, Πίνακας 3) και έγινε προσομοίωση των φασμάτων UV/Vis. Οι προσομοιώσεις είναι πολύ κοντά στα πειραματικά (Εικόνες 22, 23, 41, 42). Αντίθετα οι σχέσεις Strickler-Berg δεν αναπαράγουν τα πειραματικά δεδομένα για το νάφθυλο-χρωμοφόρο, ούτε πειραματικά, ούτε θεωρητικά (TD-DFT, αδυναμία σωστής πρόβλεψης της σειράς των S_1 , S_2 , S_3 , σε αντίθεση με τις ημιεμπειρικές μεθόδους ZINDO και CNDO/S που έδειξαν σωστή πρόβλεψη) (Α. Κ. Ζαρκάδης, Αδημοσίευτα αποτελέσματα, Παν/μιο Ιωαννίνων, 2018)⁵⁵, δείχνουν όμως μία παρόμοια τάση (Πίνακας 14).
6. Διερευνήσαμε τη δυνατότητα οι δύο ενώσεις να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοεκκινήτες σε αντιδράσεις πολυμερισμού. Αυτό έγινε με μεθακρυλικό μεθυλεστέρα και έδωσε αυτόπολυμερισμό του μονομερούς. Πιθανόν μια αντίδραση τερματισμού, ταχύτερη της διάδοσης, να είναι η αιτία της αρνητικής δράσης ή ότι το μονομερές δρα ως φίλτρο και κόβει την ακτινοβολία μέχρι τα 310 nm (Εικόνα 69).
7. Στο κεντρικό ερώτημα του μηχανισμού της φωτοαντίδρασης, φαίνεται να κυριαρχεί η πορεία της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-SiMe₃ (μέσω της T_1) έναντι της φωτομετάθεσης: δεν ανιχνεύτηκαν φωτοπροϊόντα τύπου **photo-Fries**, είτε με συμβατικό ($\lambda > 280$ nm) ή παλμικό φως (laser, 266 nm).
8. Βεβαίως εγείρονται πλήθος θεωρητικών και πειραματικών ερωτημάτων. Η μη διαπίστωση δημιουργίας προϊόντων **photo-Fries** ίσως να είναι αποτέλεσμα μιας δύσκολα προσβάσιμης κωνικής τομής S_1/S_0 , δηλαδή η διαμεσολάβηση μιας ενεργειακά υψηλά ιστάμενης μεταβατικής κατάστασης. Αυτό θα μπορούσε να μελετηθεί θεωρητικά με υπολογισμούς CASSCF (δες προβληματισμούς στις Διατριβές

Βάρρα¹⁹ και Γκριτζάπη⁸), ή και πειραματικά: π.χ. η περαιτέρω εξασθένιση του δεσμού C-Si (BDE(C-Si) \approx 63 kcal/mol, δες Πίνακας 9, §3.4.1) μέσω εισαγωγής μέθυλο- ή φαινυλο-υποκατάστατων, ίσως θα μπορούσε να μειώσει το ενεργειακό φράγμα της μεταβατικής κατάστασης και να ευνοήσει το σχηματισμό τέτοιων φωτοπροϊόντων. Επίσης μια πιο λεπτομερής μελέτη με παλμικό φως (παλμική φωτόλυση laser) θα ήταν χρήσιμη, ιδιαίτερα εξετάζοντας τον καθοριστικό ρόλο της τριπλής κατάστασης (T_1) και την απόδοση της διάσπασής της. Μήπως ένα μέρος της αυξημένης απόδοσης της Φ_{ic} οφείλεται σε άλλους παράγοντες (π.χ., διάσπαση από την S_1 μέσω κωνικής τομής S_1/S_0);

3.8 ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Η φωτοβόληση των νάφθυλο-ενώσεων 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA με συμβατικό ($\lambda > 280$ nm) και παλμικό φως (laser, 266 nm) επιφέρει φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si μέσω της τριπλής κατάστασης T_1 και δεν οδηγεί σε προϊόντα τύπου *photo-Fries* (Εικόνα 74). Οι δημιουργούμενες ρίζες αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό O₂ (Εικόνα 73) και σχηματίζουν τα τελικά προϊόντα 1-ναφθαλδεΐδη (1-CHO-NA) και 1-ναφθυλομεθανόλη (1-CH₂OH-NA) και 1,1-αιθυλενο-διναφθαλένιο NA-(CH₂)₂-NA (μόνο για το μονοσίλυλο-παράγωγο).

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

Η λήψη των φασμάτων ^1H και ^{13}C NMR πραγματοποιήθηκε σε φασματογράφο Brücker AVANCE 400 και Brücker AVANCE 250.

Η λήψη των φασμάτων απορρόφησης υπεριώδους πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο UV-VIS/SPECORD 205 analytikjena, με κυψελίδες από χαλαζία πάχους 1 cm και διαλύτες υψηλής καθαρότητας για UV. Για τη λήψη των φασμάτων εκπομπής φθορισμού χρησιμοποιήθηκε φθορισμόμετρο Perkin-Elmer LS-55. Η φωτοβόληση των ενώσεων έγινε με λάμπα ευρέως φάσματος Osram HQL 400W και χρήση φίλτρου ($\lambda > 280$ nm).

Τα φάσματα υπερύθρου καταγράφηκαν σε φασματογράφο Perkin-Elmer FT-IR Spectrum GX.

Τα χρωματογραφήματα με HPLC έγιναν με αναλυτική HPLC (Agilent Technologies 1200 Series, με στήλη Eclipse XDB-C18).

Τα πειράματα Παλμικής φωτόλυσης πραγματοποιήθηκαν στο Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy του Πανεπιστημίου της Λειψίας από τον Π.Γκριτζάπη και τον Α.Ζαρκάδη, στη Γερμανία (συνεργασία με τον Καθ. Ο. Brede).

Για την παλμική φωτόλυση χρησιμοποιήθηκε πηγή ακτινοβολίας (τέταρτη αρμονική: 266 nm) Quanta Ray GCR-11 Nd: YAG laser (Spectra-Physics Lasers). Το πλάτος του παλμού είναι 2.5 ns με ενέργεια ~ 10 mJ. Το διάλυμα της εξεταζόμενης ένωσης ακτινοβολήθηκε σε ρέον σύστημα (κυψελίδα quartz 0.3 cm x 0.3 cm). Η ανίχνευση των ενδιάμεσων έγινε με την τεχνική της οπτικής απορρόφησης, με παλμική λάμπα Ξένου (XBO 400, Osram), μονοχρωμάτορα Spectra Pro-275 (Acton Research Corporation), φωτοπολλαπλασιαστή R955 (Hamamatsu Photonics) και για την ψηφιοποίηση του σήματος χρησιμοποιήθηκε ένας παλμογράφος 500 MHz (DSA 602A, Tektronix).

4.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ

4.2.1 Προετοιμασία συσκευής για αντίδραση υπό αδρανείς συνθήκες

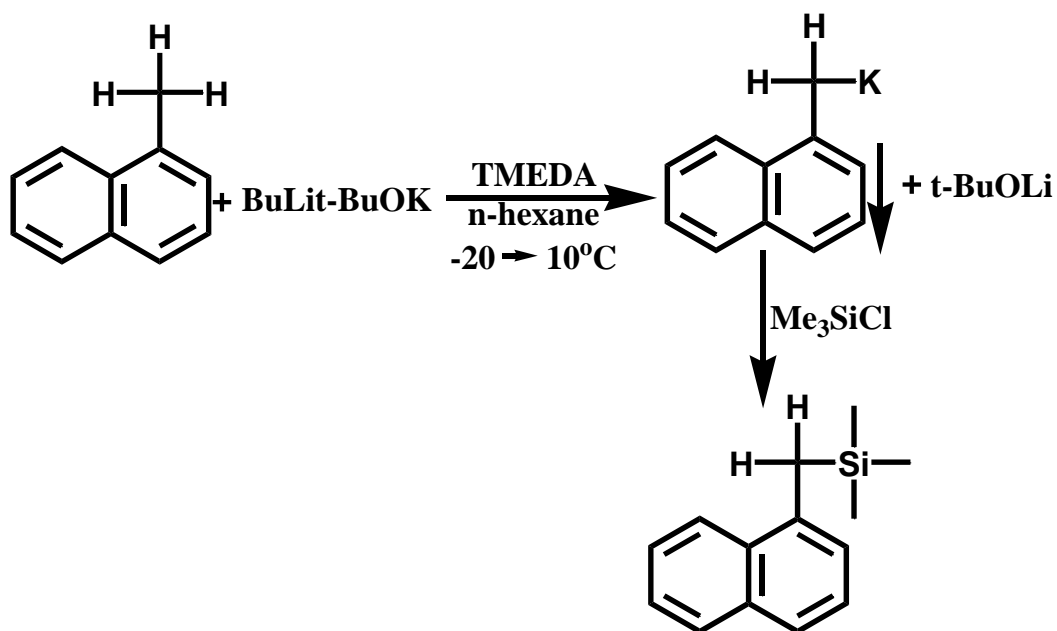
Σε κάθε αντίδραση που απαιτούνται αδρανείς συνθήκες, προηγείται η διαδικασία απαέρωσης της συσκευής, όπως περιγράφεται παρακάτω:

α) Εκκένωση της συσκευής με αντλία βρύσης, β) Θέρμανση της συσκευής με πιστολάκι που βγάζει υψηλή θερμοκρασία, γ) Πλήρωση με αργό (99.99 %). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται από τη συσκευή η υπάρχουσα υγρασία και το οξυγόνο.

(α) Σύνθεση ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA

Η σύνθεση της ένωσης έγινε με τρεις τρόπους:

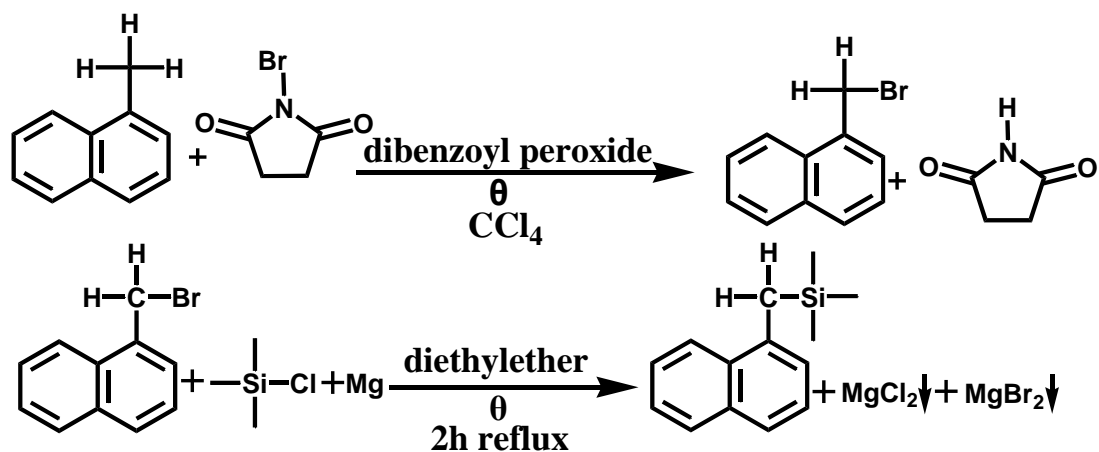
Στον πρώτο τρόπο ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στο Preparative Polar Organometallic Chemistry Volume 2 για τη σύνθεση της ένωσης.⁵⁶ Απλώς στο τέλος η απόδοση ήταν μικρή 31% και ο καθαρισμός της ένωσης ήταν πολύ δύσκολος (Εικόνα 75).



Εικόνα 75. Πορεία σύνθεσης της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA από 1-Me-NA.

Για να καθαριστεί τελικά από τις προσμίξεις και να πάρουμε κυρίως την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA που θέλουμε, δοκιμάσαμε διάφορους τρόπους. Ο διαχωρισμός των δύο αυτών ενώσεων με απόσταξη ήταν πολύ δύσκολος επειδή η κύρια πρόσμιξη ήταν η αρχική ένωση 1-μεθυλοναφθαλένιο, η οποία έχει υψηλό σημείο ζέσεως κοντά στο σημείο ζέσεως του προϊόντος. Τελικά, επιτεύχθηκε ένας καλός διαχωρισμός με κλασματική απόσταξη με μικροστήλη και με μέγεθος εσφυρισμάτων 10/19. Χρησιμοποιήθηκε αντλία βρύσης, η οποία έπιανε κενό γύρω στα 18-20 Torr και για θέρμανση μανδύας, ο οποίος κάλυψε εκτός της σφαιρικής φιάλης και όλη την κλασματική στήλη μέχρι τον ψυκτήρα. Πήραμε δύο κλάσματα, από τα οποία το δεύτερο ήταν, κυρίως, το προϊόν.

Στο δεύτερο τρόπο ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στη διδακτορική διατριβή Περδικομάτη⁶ και για τα δύο στάδια, αφού τροποποιήσαμε την πορεία της σύνθεσης, (Εικόνα 76) ως εξής:



Εικόνα 76. Πορεία σύνθεσης της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA.

Κατά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης, όπου κάναμε τη βρωμίωση, ενώ η συνταγή έλεγε να βάλουμε ισομοριακές ποσότητες από την ένωση NBS και την ένωση, στην οποία θέλαμε να προσθέσουμε το Br, που στην περίπτωση μας ήταν η 1-Me-NA, εμείς προσθέσαμε περίσσεια NBS, γιατί παρατηρήσαμε ότι με περίσσεια έχουμε καλύτερη απόδοση του προϊόντος μας.

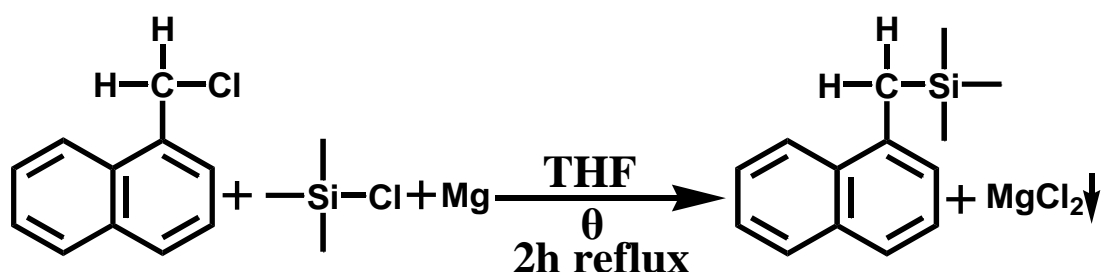
Πιο συγκεκριμένα βάλουμε 1.1% παραπάνω NBS σε σχέση με την ένωση 1-Me-NA. Ακόμη, αφήσαμε την αντίδραση για 2 ώρες να βράζει με επαναρροή, ενώ η συνταγή έλεγε για μία μόνο. Το ενδιαμέσο προϊόν που πήραμε ήταν η ένωση 1-βρωμομεθυλο-ναφθαλένιο.

Στη συνέχεια, στο δεύτερο στάδιο της σύνθεσης, προχωρήσαμε μετά τη βρωμίωση και κάναμε κάποιες αλλαγές. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε μία τρίλαιμη σφαιρική όπου βάλουμε μέσα αρχικά 0.68g (0.0063 mol) Me₃SiCl, 0.15g (0.0062 mol) Mg και 12ml αιθέρα και ένα μαγνητάκι έτσι ώστε να αναδεύεται το διάλυμά μας. Μετά βάλουμε στη σταγονομετρική χοάνη 1.38g (0.0062 mol) της αρχικής ένωσης 1-βρωμομεθυλο-ναφθαλένιο και 13ml αιθέρα τα οποία τα βάλουμε να στάζουν με αργό ρυθμό. Στη συνέχεια θερμάναμε με επαναρροή για δύο ώρες, έτσι ώστε να γίνει η αντίδραση, περιμέναμε να κρυώσει η φιάλη μετά και αργότερα πήραμε μία κωνική φιάλη των 500 ml, βάλουμε μέσα πάγο και H₂O και μερικά ml πυκνού HCl 37%, (αυτό το κάναμε για να διαλυθούν και τα δυσδιάλυτα άλατα που πιθανώς υπήρχαν και δεν διαλύονταν αλλιώς και χρησιμοποιήσαμε μικρότερη ποσότητα HCl απ' όση τις προηγούμενες φορές, επειδή διαπιστώσαμε πως, εάν προστεθεί μεγάλη ποσότητα HCl, καταστρέφεται το προϊόν). Μέσα σ' αυτήν την κωνική

φιάλη, αφού προσθέσαμε όλα τα παραπάνω, ρίξαμε και γύρω στα 50 ml πετρελαϊκού αιθέρα και το αφήσαμε να αναδεύεται για 5 λεπτά περίπου. Στη συνέχεια, απομακρύναμε την κωνική φιάλη από το μαγνητικό αναδευτήρα και, αφού ηρέμησε το διάλυμα, σχηματίστηκαν δύο φάσεις. Ρίξαμε το διάλυμα με τις δύο φάσεις μέσα σε μία διαχωριστική χοάνη των 500 ml. Την υδατική φάση την εκπλύνουμε δύο φορές με πετρελαϊκό αιθέρα και στη συνέχεια την οργανική φάση, την εκπλύνουμε τρεις φορές με 20 ml H₂O. Στην οργανική φάση, την οποία βάλαμε σε μία κωνική φιάλη, στη συνέχεια βάλαμε λίγο στερεό MgSO₄ για να τραβήξει όλη την υγρασία και το αφήσαμε να αναδεύεται όλο το βράδυ. Την επόμενη μέρα απομακρύναμε το διαλύτη στον περιστροφικό εξατμιστήρα και πήραμε φάσμα ¹H-NMR, όπου παρατηρήσαμε ότι σχηματίστηκε το προϊόν.

Παίρνοντας ¹H-NMR βρήκαμε ότι έχουμε απόδοση 83.6% μέσω των ολοκληρώσεων των κορυφών.

Στον τρίτο τρόπο ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στη διδακτορική διατριβή Περδικομάτη,⁶ αφού εμείς τροποποιήσαμε την πορεία της σύνθεσης (Εικόνα 77) ως εξής:



Εικόνα 77. Πορεία σύνθεσης της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA.

Χρησιμοποιήσαμε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml στην οποία βάλαμε μέσα αρχικά 5.80 g (0.0534 mol) Me₃SiCl, 1.43 g (0.0588 mol) Mg και 40 ml THF και ένα μαγνητάκι, έτσι ώστε να αναδεύεται το διάλυμα. Στη συνέχεια, βάλαμε στη σταγονομετρική χοάνη 9.41g (0.0533 mol) της αρχικής ένωσης C₁₁H₉Cl και 40 ml THF, που τα βάλαμε να στάζουν με αργό ρυθμό από τη σταγονομετρική μέσα στο διάλυμα της τρίλαιμης σφαιρικής, όπου είχαμε και τα υπόλοιπα συστατικά, για να έχουμε καλύτερη απόδοση στο

τέλος. Ύστερα, αφήσαμε να βράζει το διάλυμα με επαναρροή για 2 ώρες περίπου.

Αφού κρύωσε η φιάλη, πήραμε μία κωνική φιάλη στην οποία βάλουμε μέσα πάγο και H₂O και μερικά ml πυκνού HCl 37% (αυτό το κάναμε για να διαλυθούν και τα δυσδιάλυτα άλατα που πιθανώς υπήρχαν και δεν διαλύονταν αλλιώς). Μέσα στην κωνική φιάλη, αφού ρίξαμε όλα τα παραπάνω, ρίξαμε το διάλυμα καθώς και γύρω στα 50 ml πετρελαϊκού αιθέρα και το αφήσαμε να αναδεύεται για 5 λεπτά περίπου. Στη συνέχεια, κάναμε εκχύλιση και την υδατική φάση την εκπλύναμε δύο φορές με πετρελαϊκό αιθέρα και την οργανική φάση την εκπλύναμε τρεις φορές με 20 ml H₂O. Στο τέλος, απομακρύναμε την υγρασία από την οργανική φάση με MgSO₄.

Παίρνοντας ¹H-NMR βρήκαμε ότι έχουμε απόδοση 91.3% μέσω των ολοκληρώσεων των κορυφών.

Απ'όλα τα παραπάνω συμπεράναμε ότι τη μεγαλύτερη απόδοση την είχαμε με τον τρίτο τρόπο που συνθέσαμε την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA.

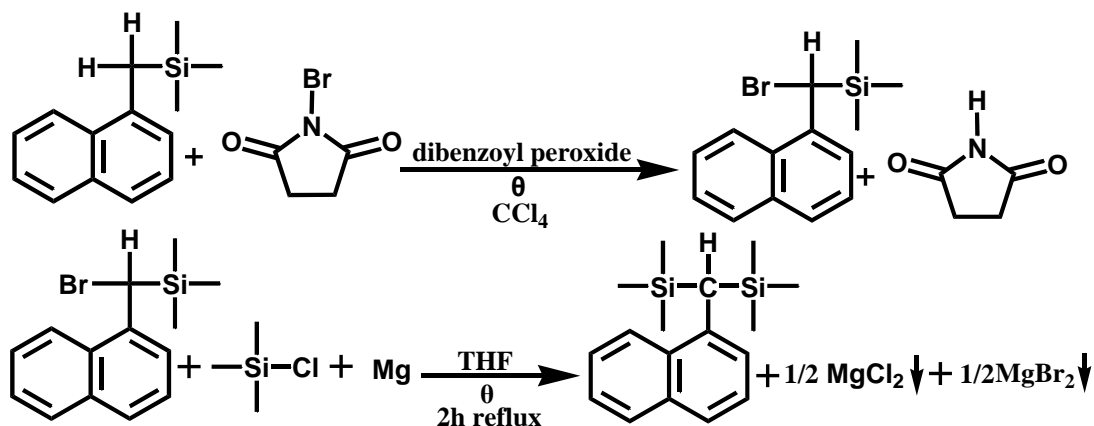
Ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA:

¹H-NMR: (CDCl₃), δ_H(ppm): 0.02 (s, 9H, SiMe₃), 2.59 (s, 2H, CH₂), 7.17-7.98 (m, 7H_{αρωμ.}).

¹³C-NMR: (CDCl₃), δ_C(ppm): -0.79 (-Si(CH₃)₃), 23.85 (C-Si), 125.04-137.63 (10C_{αρωμ.}).

(β) Σύνθεση ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA

Η σύνθεση της ένωσης έγινε ακολουθώντας την διδακτορική διατριβή Περδικομάτη⁶ και για τα δύο στάδια, αφού τροποποιήσαμε την πορεία της σύνθεσης, (Εικόνα 78) ως εξής:



Εικόνα 78. Πορεία σύνθεσης της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA.

Κατά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης, όπου κάναμε τη βρωμίωση, ενώ η συνταγή έλεγε να βάλουμε ισομοριακές ποσότητες από την ένωση NBS και την ένωση, στην οποία θέλαμε να προσθέσουμε το Br, που στην περίπτωση μας ήταν η 1-Me₃SiCH₂-NA, εμείς προσθέσαμε περίσσεια NBS, γιατί παρατηρήσαμε ότι με περίσσεια έχουμε καλύτερη απόδοση του προϊόντος μας.

Πιο συγκεκριμένα βάλουμε 5% παραπάνω NBS σε σχέση με την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA. Ακόμη, αφήσαμε την αντίδραση για 2 ώρες να βράζει με επαναρροή, ενώ η συνταγή έλεγε για μία μόνο. Το ενδιαμέσο προϊόν η ένωση 1-(SiMe₃CHBr)-NA παρατηρήσαμε ότι είναι πολύ φωτοευαίσθητη. Πήραμε τελικά ελάχιστη από την ένωση 1-(SiMe₃CHBr)-NA, ενώ πήραμε, επίσης, και άλλες ενώσεις, οι οποίες προέρχονταν από την φωτοδιάσπαση της ένωσης 1-(SiMe₃CHBr)-NA και ήταν ίδια με αυτά που παίρναμε από την φωτοδιάσπαση των δύο ενώσεων που μελετήσαμε. Από ¹H-NMR που πήραμε είδαμε ότι στα κλάσματα που συλλέξαμε από τη στήλη υπήρχε και η ένωση 1-ναφθαλδεΐδη, η οποία είναι φωτοπροϊόν και των δύο ενώσεων που μελετάμε. Ως διαλύτη έκλουσης για τη στήλη χρησιμοποιήσαμε πετρελαϊκό αιθέρα (50-60°C).

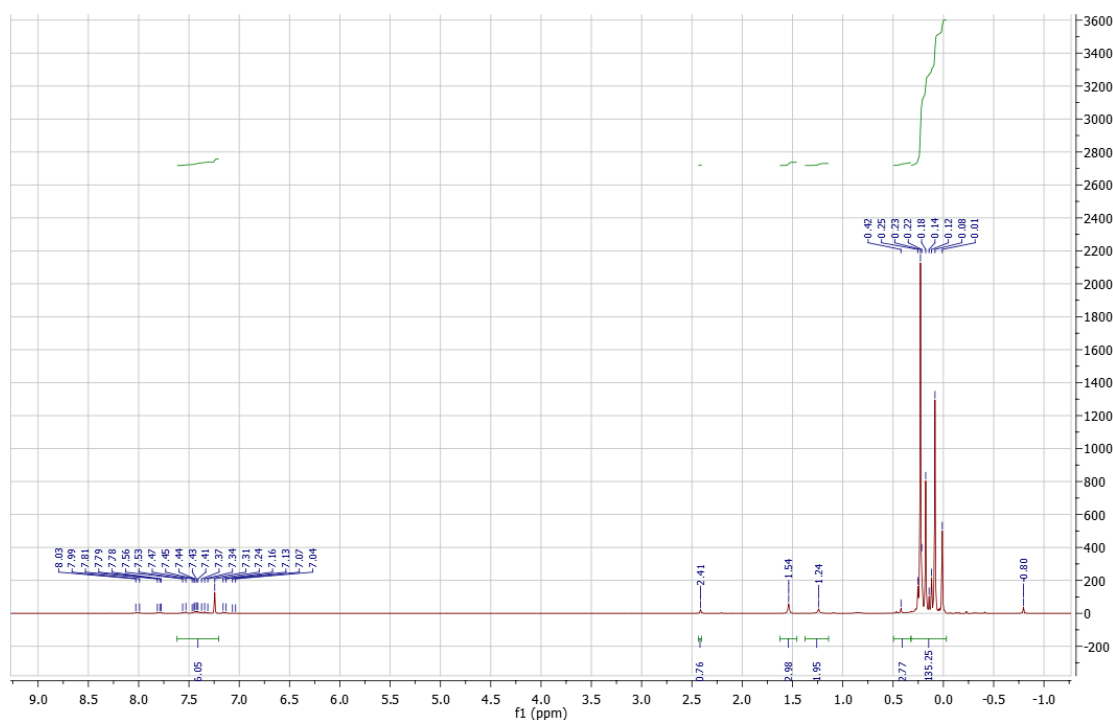
Στη συνέχεια, στο δεύτερο στάδιο της σύνθεσης, προχωρήσαμε μετά τη βρωμίωση και κάναμε κάποιες αλλαγές. Αρχικά δεν χρησιμοποιήσαμε ισομοριακές ποσότητες από το Mg, το Me₃SiCl και το βρωμίδιο 1-(SiMe₃CHBr)-NA, αλλά σε σχέση με το βρωμίδιο χρησιμοποιήσαμε 9% περίσσεια Mg και 4% περίσσεια Me₃SiCl. Στη συνέχεια θερμάνουμε με επαναρροή για μιάμιση ώρα, έτσι ώστε να γίνει η αντίδραση, περιμέναμε να

κρυώσει η φιάλη μετά και αργότερα πήραμε μία κωνική φιάλη των 500 ml, βάλαμε μέσα πάγο και H₂O και μερικά ml πυκνού HCl 37%, (αυτό το κάναμε για να διαλυθούν και τα δυσδιάλυτα άλατα που πιθανώς υπήρχαν και δεν διαλύονταν αλλιώς και χρησιμοποιήσαμε μικρότερη ποσότητα HCl απ' όση τις προηγούμενες φορές, επειδή διαπιστώσαμε πως, εάν προστεθεί μεγάλη ποσότητα HCl, καταστρέφεται το προϊόν). Μέσα σ' αυτήν την κωνική φιάλη, αφού προσθέσαμε όλα τα παραπάνω, ρίξαμε και γύρω στα 50 ml πετρελαϊκού αιθέρα και το αφήσαμε να αναδεύεται για 5 λεπτά περίπου. Στη συνέχεια, απομακρύναμε την κωνική φιάλη από το μαγνητικό αναδευτήρα και, αφού ηρέμησε το διάλυμα, σχηματίστηκαν δύο φάσεις. Ρίξαμε το διάλυμα με τις δύο φάσεις μέσα σε μία διαχωριστική χοάνη των 500 ml. Την υδατική φάση την εκπλύνουμε δύο φορές με πετρελαϊκό αιθέρα και στη συνέχεια την οργανική φάση, την εκπλύνουμε τρεις φορές με 20 ml H₂O. Στην οργανική φάση, την οποία βάλαμε σε μία κωνική φιάλη, στη συνέχεια βάλαμε λίγο στερεό MgSO₄ για να τραβήξει όλη την υγρασία και το αφήσαμε να αναδεύεται όλο το βράδυ. Την επόμενη μέρα απομακρύναμε το διαλύτη στον περιστροφικό εξατμιστήρα και πήραμε φάσμα ¹H-NMR, όπου παρατηρήσαμε ότι σχηματίστηκε το προϊόν αλλά με πολλές προσμίξεις.

Γι' αυτό το λόγο στη συνέχεια δοκιμάσαμε διάφορους τρόπους να απομακρύνουμε αυτές τις προσμίξεις. Η ένωση σύμφωνα με τη βάση SciFinder ήταν αδημοσίευτη και γι' αυτό προσπαθήσαμε να την πάρουμε, όσο γινόταν πιο καθαρή.

Με ανακρυστάλλωση με πετρελαϊκό αιθέρα δεν είχαμε επιτυχία. Δοκιμάσαμε χρωματογραφία στήλης. Προτού το κάνουμε βέβαια αυτό, δοκιμάσαμε με TLC, αν γινόταν διαχωρισμός και είδαμε ότι με TLC με silica δεν είχαμε καθόλου διαχωρισμό, γι' αυτό και στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε TLC με alumina, όπου παρατηρήσαμε ότι είχαμε ένα μικρό διαχωρισμό, οπότε χρησιμοποιήσαμε για την στήλη μας alumina. Ακόμη, δοκιμάσαμε και ποιος θα ήταν ο καταλληλότερος διαλύτης έκλουσης ή συνδυασμός διαλυτών. Τελικά καταλήξαμε και χρησιμοποιήσαμε ως διαλύτη έκλουσης τον πετρελαϊκό αιθέρα 40-60°C. Για να μπορέσουμε να πάρουμε, όσο γίνεται πιο καθαρή την ένωση, ενώ στήσαμε μεγάλη στήλη, τη συλλογή την κάναμε χρησιμοποιώντας μικρούς δοκιμαστικούς σωλήνες, επειδή είδαμε ότι έχουμε έναν πολύ μικρό

διαχωρισμό. Η στήλη έδωσε καθαρό προϊόν όπως συμπεράναμε από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ που παραθέτουμε παρακάτω (Εικόνα 79).



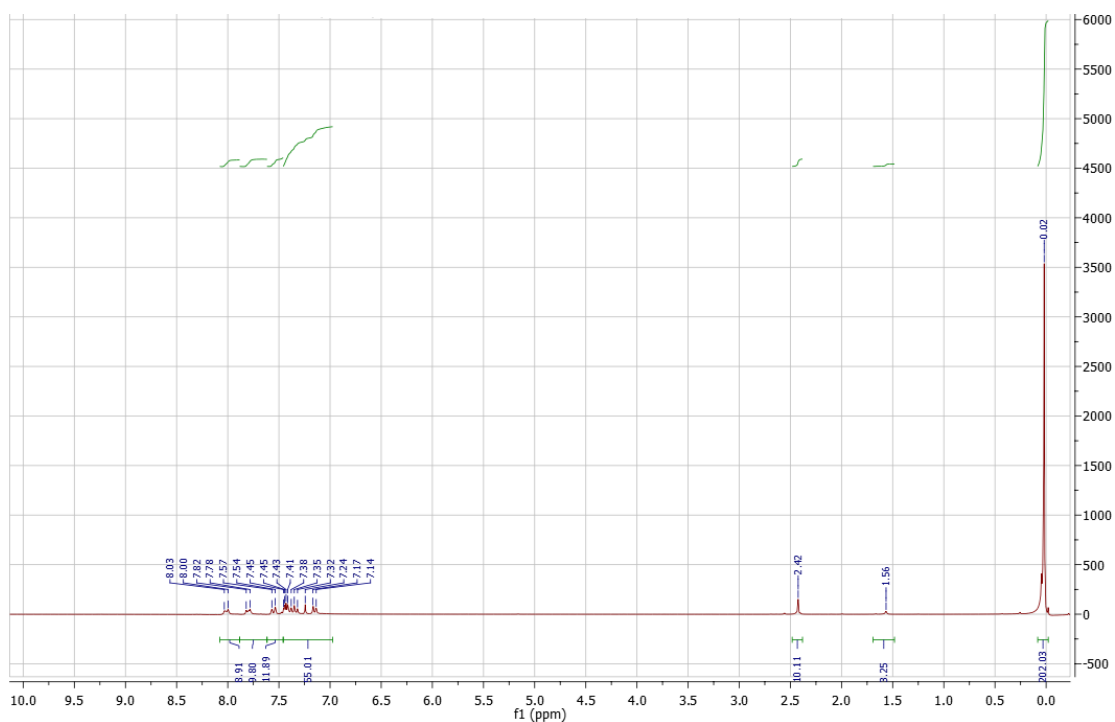
Εικόνα 79. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$ από σωληνάκι προερχόμενο από στήλη με alumina, μετά από απομάκρυνση του διαλύτη με περιστροφικό εξατμιστήρα.

Γενικότερα οι προσμίξεις ήταν η ένωση 1-Me-NA η οποία είναι παραπροϊόν της σύνθεσης της $1-\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ και η ένωση $1-\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ την οποία χρησιμοποιήσαμε για να συνθέσουμε την ένωση $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$. Όπως παρατηρούμε και από το παραπάνω φάσμα $^1\text{H-NMR}$ στην περιοχή όπου εμφανίζονται οι σιλυλοενώσεις, εμφανίστηκαν επίσης, αρκετές κορυφές, όπως βλέπουμε και στο φάσμα παραπάνω. Γι' αυτό και στη συνέχεια πειραματιστήκαμε, χρησιμοποιώντας άλλα κλάσματα από την στήλη που δεν ήταν τόσο καθαρά, έτσι ώστε να δούμε πώς μπορούμε να απομακρύνουμε αυτές τις ενώσεις.

Έτσι, στη συνέχεια, δοκιμάσαμε με ελαφρά θέρμανση και με κενό, με αντλία ελαίου (κάτω από 2 Torr) και στη συνέχεια με αντλία βρύσης (γύρω στα 20 Torr), για μεγάλο χρονικό διάστημα, επειδή οι σιλυλοενώσεις έχουν χαμηλό σημείο ζέσεως, ενώ η εν λόγω ένωση έχει υψηλό, με σκοπό να

απομακρυνθούν οι σιλυλοενώσεις και να μας μείνει καθαρό το προϊόν. Αυτό που είδαμε με φάσμα $^1\text{H-NMR}$ είναι ότι, αντί να καθαρίσει το δείγμα, είχαμε παραπάνω προσμίξεις και ακόμα καταστρέφονταν η ένωση και δημιουργούνταν το διμερές $\text{NA}-(\text{CH}_2)_2\text{-NA}$ (εμφάνιση χαρακτηριστικής κορυφής στο $^1\text{H-NMR}$).

Ύστερα, δοκιμάσαμε με άλλον τρόπο να απομακρύνουμε τις σιλυλοενώσεις και πιο συγκεκριμένα τις ενώσεις που αντιστοιχούν στις κορυφές στα 0.09, 0.12, 0.18 και 0.23 ppm. Τις τρεις από τις τέσσερις καταφέραμε να τις απομακρύνουμε κάνοντας εκχύλιση με MeCN και C_6H_{12} . Στη φάση του MeCN βρίσκονταν η ένωση και η μία κορυφή, η οποία βρίσκονταν στην περιοχή, όπου εμφανίζεται η κορυφή της silica grease. Για να απομακρύνουμε και αυτή την κορυφή κάναμε στη συνέχεια μία μικρή στήλη με silica, όπου χρησιμοποιώντας για διαλύτη έκλουσης πετρελαϊκό αιθέρα έμεινε στη στήλη η silica grease και πήραμε την ένωση καθαρή, όπως φαίνεται και από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ που παραθέτουμε παρακάτω (Εικόνα 80).



Εικόνα 80. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$.

Αφού τελειώσαμε τη σύνθεση, είδαμε δυστυχώς ότι αυτή είχε δημοσιευθεί και στη βάση SciFinder, όπου η σύνθεσή της έγινε με άλλον τρόπο.^{33, 32}

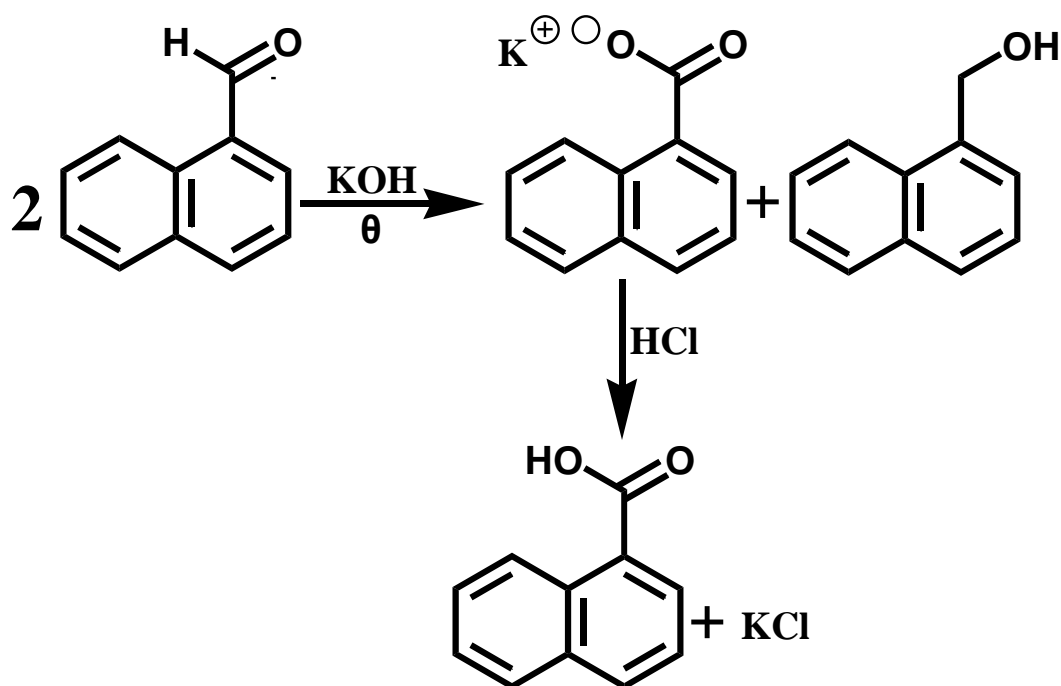
Ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA:

¹H-NMR: (CDCl₃), δ_H(ppm): 0.02 (s, 18H, SiMe₃), 2.42 (s, H, CH), 7.14-8.03 (m, 7H_{αρωμ.}).

¹³C-NMR: (CDCl₃), δ_C(ppm): 0.72 (-Si(CH₃)₃), 22.47 (C-Si), 124.24-140.40 (10C_{αρωμ.}).

(γ) Σύνθεση των ενώσεων 1-HOCH₂-NA και 1-HOOC-NA

Η σύνθεση των ενώσεων έγινε με αντίδραση Cannizzaro³⁰ από τις προπτυχιακές φοιτήτριες Ζούρου Έφη και Ζίσιου Κατερίνα στα πλαίσια της εργαστηριακής τους άσκησης (Εικόνα 81).



Εικόνα 81. Πορεία σύνθεσης των ενώσεων 1-HOCH₂-NA και 1-HOOC-NA.

Ένωση 1-HOCH₂-NA:

¹H-NMR: (CDCl₃), δ_H(ppm): 7.24-8.14 (m, 7H_{αρωμ.}), 5.14 (s, 2H, CH₂), 1.75 (s, H, OH).

¹³C-NMR: (CDCl₃), δ_C(ppm): 63.86 (-CH₂OH), 123.76-136.36 (10C_{αρωμ.}).

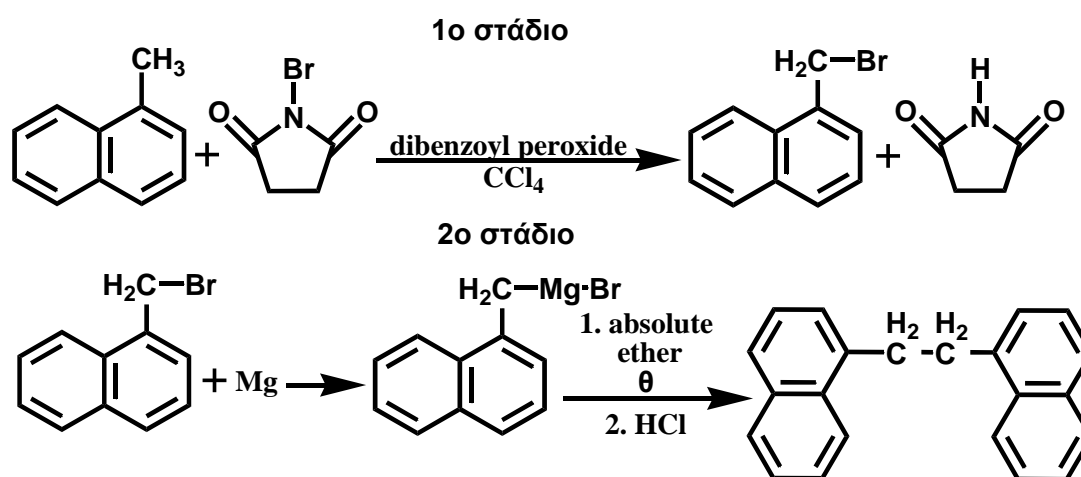
Ένωση 1-HOOC-NA:

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3), δ_{H} (ppm): 7.52-9.10 (m, $7\text{H}_{\text{αρωμ.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3), δ_{C} (ppm): 172.64 (-COOH), 124.67-134.76 ($10\text{C}_{\text{αρωμ.}}$).

(δ) Σύνθεση της ένωσης $\text{NA}-(\text{CH}_2)_2\text{-NA}$

Η σύνθεση της ένωσης έγινε σε δύο στάδια με βάση την αντίδραση Wurtz⁶ (Εικόνα 82). Η σύνθεση αυτή, όπως και η προηγούμενη, έγινε από την προπτυχιακή φοιτήτρια Κουτροπούλου Νικολία στα πλαίσια της εργαστηριακής της άσκησης.



Εικόνα 82. Πορεία σύνθεσης της ένωσης $\text{NA}-(\text{CH}_2)_2\text{-NA}$.

Ένωση $\text{NA}-(\text{CH}_2)_2\text{-NA}$:

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3), δ_{H} (ppm): 7.33-8.14 (m, $14\text{H}_{\text{αρωμ.}}$), 3.51 (s, 4H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3), δ_{C} (ppm): 34.21 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 123.77-138.17 ($10\text{C}_{\text{αρωμ.}}$).

4.3 ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 16) παραθέτουμε τα φάσματα απορρόφησης ακτινοβολίας των δύο ενώσεων που μελετάμε $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$

και 1-(Me₃Si)₂CH-NA καθώς και της ένωσης 1-Me-NA που την χρησιμοποιούμε ως πρότυπο.

Πίνακας 16. Φάσματα απορρόφησης ακτινοβολίας των ενώσεων.

Ένωση	διαλύτης	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} M ⁻¹ cm ⁻¹
1-Me-NA	MeCN	284	6240
>>	C ₆ H ₁₂	285	8249
1-Me₃SiCH₂-NA	MeCN	294	7427
>>	C ₆ H ₁₂	293	7879
1-(Me₃Si)₂CH-NA	MeCN	300	8116
>>	C ₆ H ₁₂	300	8369

Στον Πίνακα 17 παρατίθενται τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μελέτη του φθορισμού των δύο ενώσεων που μελετάμε καθώς και της ένωσης 1-Me-NA που χρησιμοποιούμε ως πρότυπη. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι κυκλοεξάνιο (C₆H₁₂) και ακετονιτρίλιο (MeCN). Η λήψη φασμάτων εκπομπής και διέγερσης φθορισμού πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, υπό αδρανείς συνθήκες (παρουσία Ar), ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα απόσβεσης φθορισμού από το μοριακό οξυγόνο και στους δύο διαλύτες.

Η κβαντική απόδοση υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας ως ουσία αναφοράς την 1-Me-NA, η οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία φθορίζει σε ποσοστό 19% και 21% σε πολικό και σε μη πολικό διαλύτη αντίστοιχα.¹²

Πίνακας 17. Φάσματα εκπομπής ακτινοβολίας των ενώσεων.

Ένωση	διαλύτης	λ_{\max} nm	$\Phi_{\text{fluorescence}}$	E_s kcal/mol
1-Me-NA	MeCN	337	0.19	91.21
>>	C ₆ H ₁₂	342	0.21	91.14
1-Me₃SiCH₂-NA	MeCN	342	0.17	89.33
>>	C ₆ H ₁₂	340	0.16	89.61
1-(Me₃Si)₂CH-NA	MeCN	344	0.18	88.22
>>	C ₆ H ₁₂	342	0.13	88.74

Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των κβαντικών αποδόσεων των ενώσεων (Φ_{fl}) προκύπτει από το λόγο της έντασης της ακτινοβολίας που εκπέμπεται μέσω φθορισμού (I_{F}), προς την ακτινοβολία που

απορροφά αρχικά η ένωση ($I_{ολ}$). Διαιρώντας κατά μέλη τις σχέσεις, όπως προκύπτουν για την πρότυπη και την υπό μελέτη ουσία, έχουμε:

$$\frac{\Phi_F^{ref}}{\Phi_F^x} = \frac{\frac{I_F^{ref}}{I_{ολ}^{ref}}}{\frac{I_F^x}{I_{ολ}^x}} = \frac{\frac{I_F^{ref}}{I_{ολ}^{ref}}}{\frac{I_F^x}{I_{ολ}^{ref} \times \Delta}} = \frac{I_F^{ref} \times \Delta}{I_F^x}$$

Όπου Δ είναι ο συντελεστής διόρθωσης, ώστε να εξισωθούν τα ποσά της απορροφούμενης ακτινοβολίας που δέχονται η πρότυπη και η εξεταζόμενη ένωση. Ο συντελεστής αυτός ισούται με το λόγο της οπτικής πυκνότητας της υπό μελέτη ένωσης (OD^x) προς την οπτική πυκνότητα της ένωσης αναφοράς (OD^{ref}). Επομένως, η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$\frac{\Phi_F^{ref}}{\Phi_F^x} = \frac{I_F^{ref} \times OD^x}{I_F^x \times OD^{ref}}$$

Τα I^x και I^{ref} προσδιορίζονται από τα φάσματα φθορισμού των ενώσεων και αντιστοιχούν στα εμβαδά των επιφανειών που περικλείονται μεταξύ της καμπύλης των φασμάτων και του άξονα του μήκους κύματος. Η καμπύλη του φάσματος φθορισμού διορθώνεται μέσω κατάλληλου υπολογιστικού προγράμματος (ORIGIN), επειδή η ευαισθησία του ανιχνευτή δεν είναι ίδια σε όλα τα μήκη κύματος. Οπότε:

$$\Phi_F^x = \Phi_F^{ref} \times \frac{\text{Εμβαδόν}_x \times OD_{ref}}{\text{Εμβαδόν}_{ref} \times OD_x} \times \left(\frac{n_x}{n_{ref}} \right)^2$$

Όπου Φ_F^{ref} η κβαντική απόδοση φθορισμού της ένωσης αναφοράς, Εμβαδόν_x και Εμβαδόν_{ref} τα ορισμένα ολοκληρώματα των φασμάτων φθορισμού της υπό μελέτη ουσίας και της ουσίας αναφοράς αντίστοιχα, OD_x και OD_{ref} οι απορροφήσεις των διαλυμάτων της υπό εξέταση ένωσης και της

ένωσης αναφοράς αντιστοίχως στο μήκος κύματος που μετρείται η κβαντική απόδοση και n_x , n_{ref} οι δείκτες διάθλασης των διαλυτών που χρησιμοποιούνται για την υπό μελέτη ουσία και την ουσία αναφοράς αντίστοιχα.⁹

4.4 ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ UV-Vis

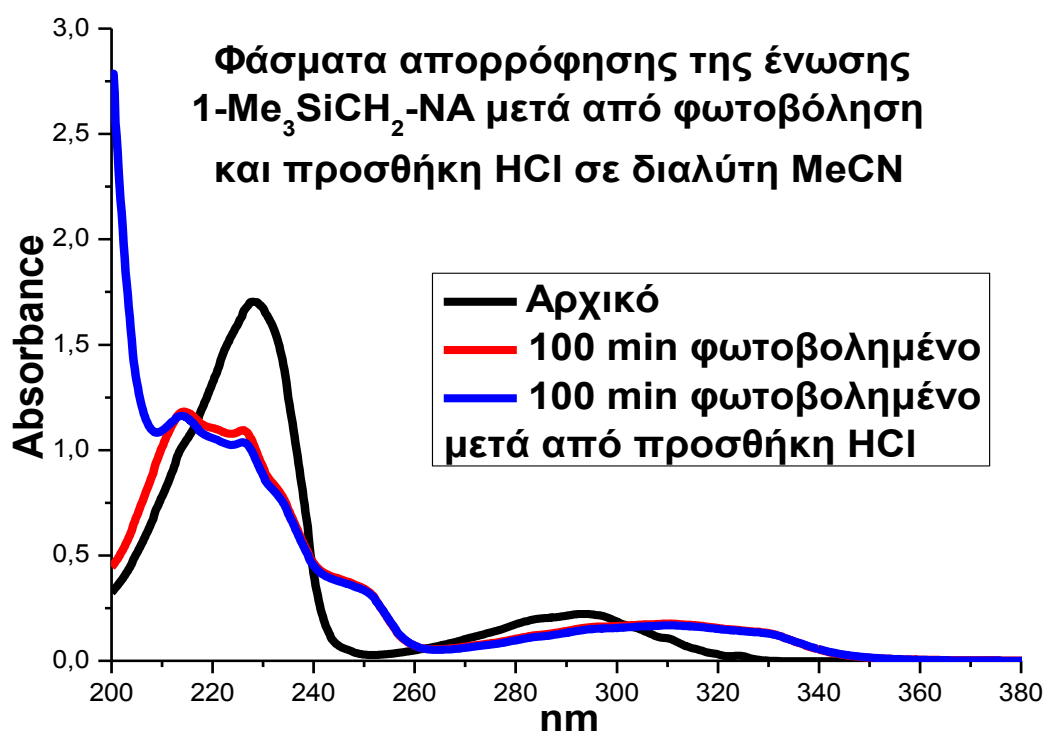
Μη απαερωμένα διαλύματα των ενώσεων μας 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂ συγκεντρώσεως 3*10⁻⁵ M και 2.6*10⁻⁵ M αντίστοιχα, φωτοβολούνται με λάμπα ευρέως φάσματος υψηλής πίεσης υδραργύρου Osram HQ 400 W μέσα σε κυψελίδα από χαλαζία (quartz) και γυάλινο φίλτρο (ποτήρι ζέσεως όπου μέσα είχε νερό για να κρατάει την κυψελίδα δροσερή) που κόβει την ακτινοβολία κάτω από τα 280 nm για διάφορους χρόνους. Οι φασματικές γραμμές εκπομπής της λάμπας παρατήθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 18). Αυτό που θέλαμε να δούμε είναι το κατά πόσο οι δύο μας ενώσεις δίνουν προϊόντα photo-Fries.

Πίνακας 18. Φασματικές γραμμές εκπομπής της λάμπας που χρησιμοποιήσαμε για να φωτοβολήσουμε τα διαλύματά μας.

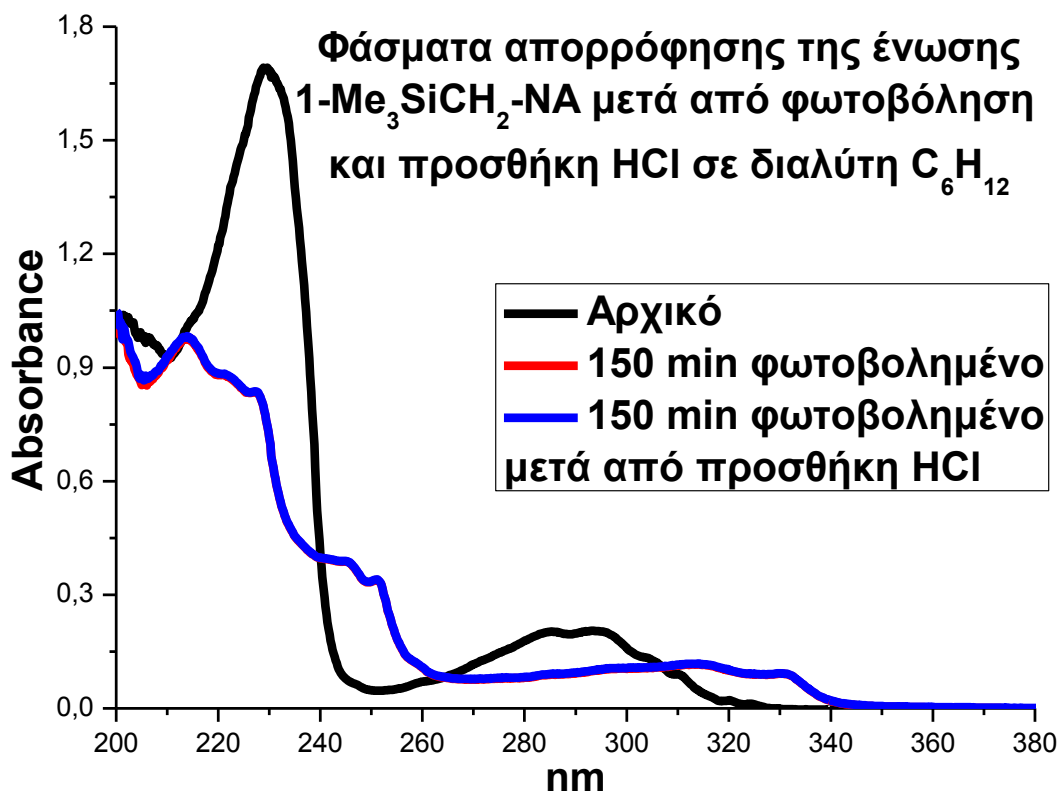
Medium-pressure 125 W					
λ(nm)	Spectral Irradiance (arbitrary units)	λ(nm)	Spectral Irradiance (arbitrary units)	λ(nm)	Spectral Irradiance (arbitrary units)
248.2	5.7	302.3	16	407.8	5.4
253.7	9.1	312.9	33	435.8	37
265.3	7.4	334.2	7.4	491.6	1.3
280.4	3.5	365.4	100	546.1	33
289.4	2.7	390.6	1.3	577.0	20
296.7	10	404.7	24	579.1	29

Αυτό που παρατηρήσαμε είναι ότι δεν είχαμε το σχηματισμό προϊόντων photo-Fries. Αρχικά είδαμε ότι είχαμε μεταβολή στο φάσμα απορρόφησης όση ώρα φωτοβολούσαμε είτε την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA είτε την ένωση 1-

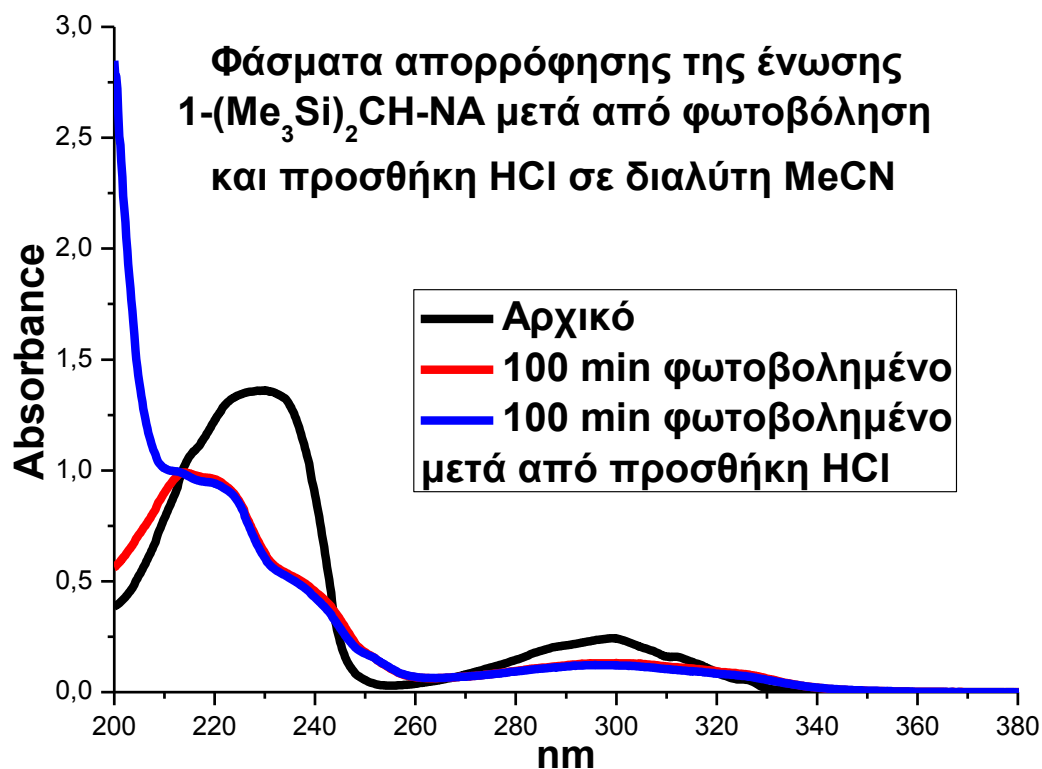
(Me₃Si)₂CH-NA, αλλά μετά προσθέτοντας HCl μέσα στο διάλυμά μας δεν παρατηρήσαμε καμία μεταβολή στο φάσμα μας σε σχέση με αυτό που είχαμε πάρει νωρίτερα. Αν είχαμε σχηματισμό photo-Fries, θα είχαμε μεταβολή (όπως βλέπουμε και από τα φάσματα παρακάτω, Εικόνες 83 και 84 για την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA σε MeCN και C₆H₁₂ αντίστοιχα και Εικόνες 85 και 86 για την ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε MeCN και C₆H₁₂ αντίστοιχα). Αν είχαμε παραγωγή προϊόντος photo-Fries, το φάσμα θα είχε επανέλθει στην αρχική του μορφή, πράγμα που στην περίπτωσή μας δεν συνέβη για καμία από τις δύο ενώσεις που μελετάμε και σε κανέναν από τους δύο διαλύτες MeCN και C₆H₁₂ που χρησιμοποιήσαμε.



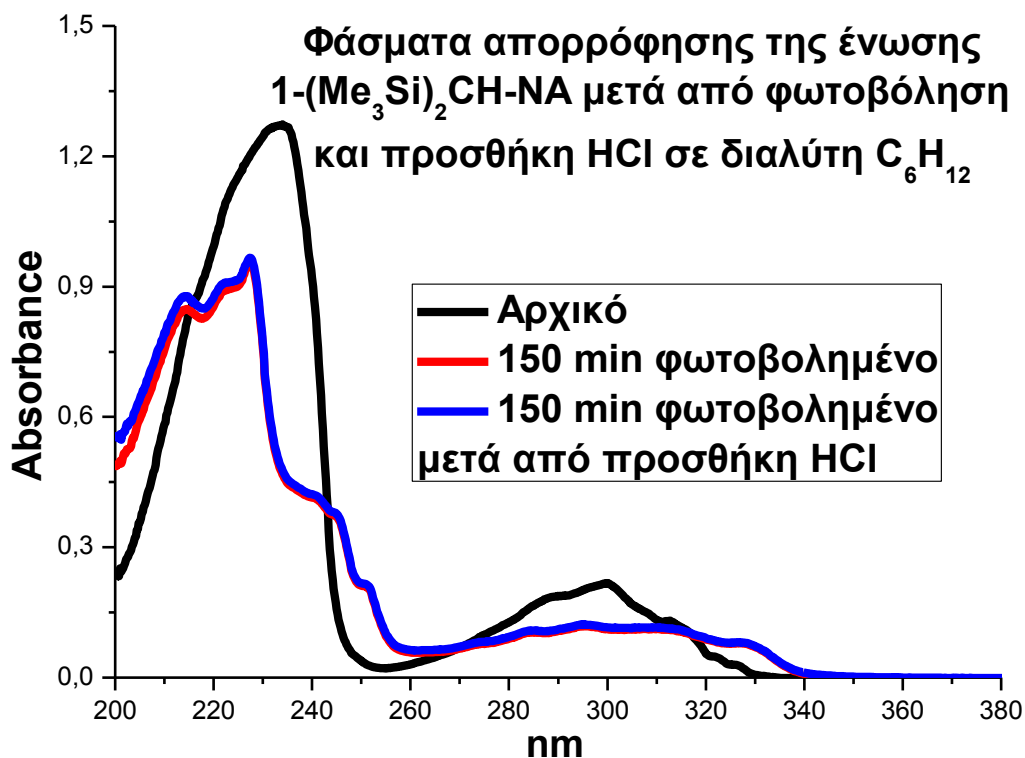
Εικόνα 83. Φάσματα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA πριν και μετά τη φωτοβόληση καθώς και με προσθήκη HCl σε διαλύτη MeCN.



Εικόνα 84. Φάσματα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA πριν και μετά τη φωτοβόληση καθώς και με προσθήκη HCl σε διαλύτη C₆H₁₂.



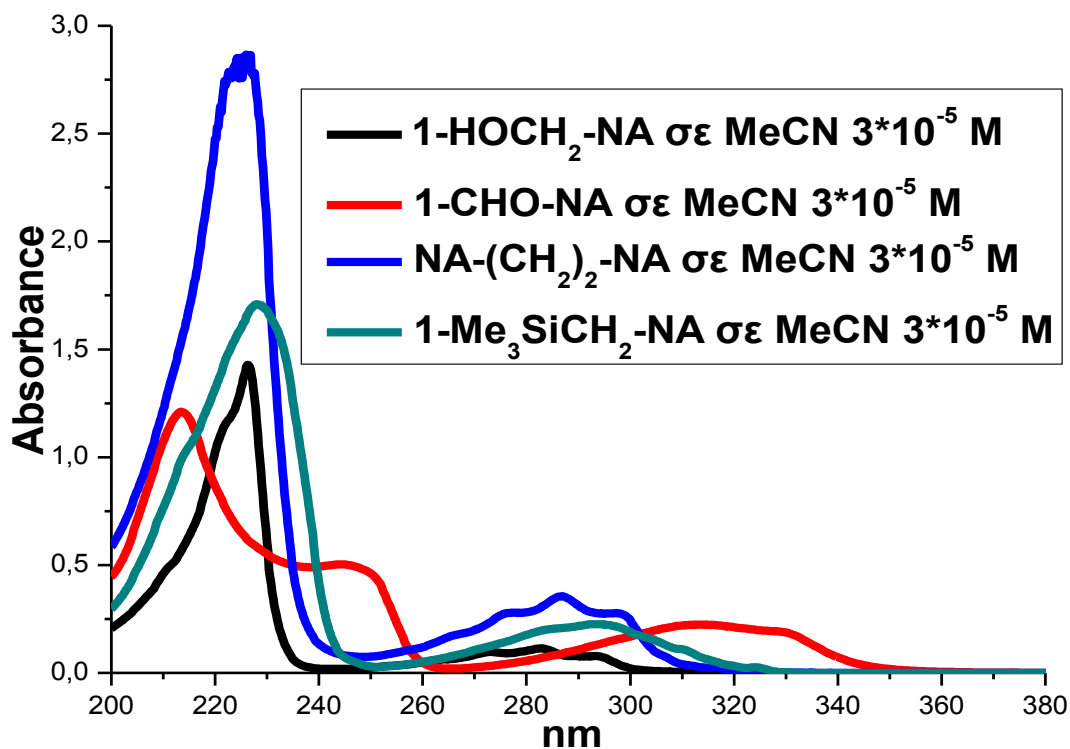
Εικόνα 85. Φάσματα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA πριν και μετά τη φωτοβόληση καθώς και με προσθήκη HCl σε διαλύτη MeCN.



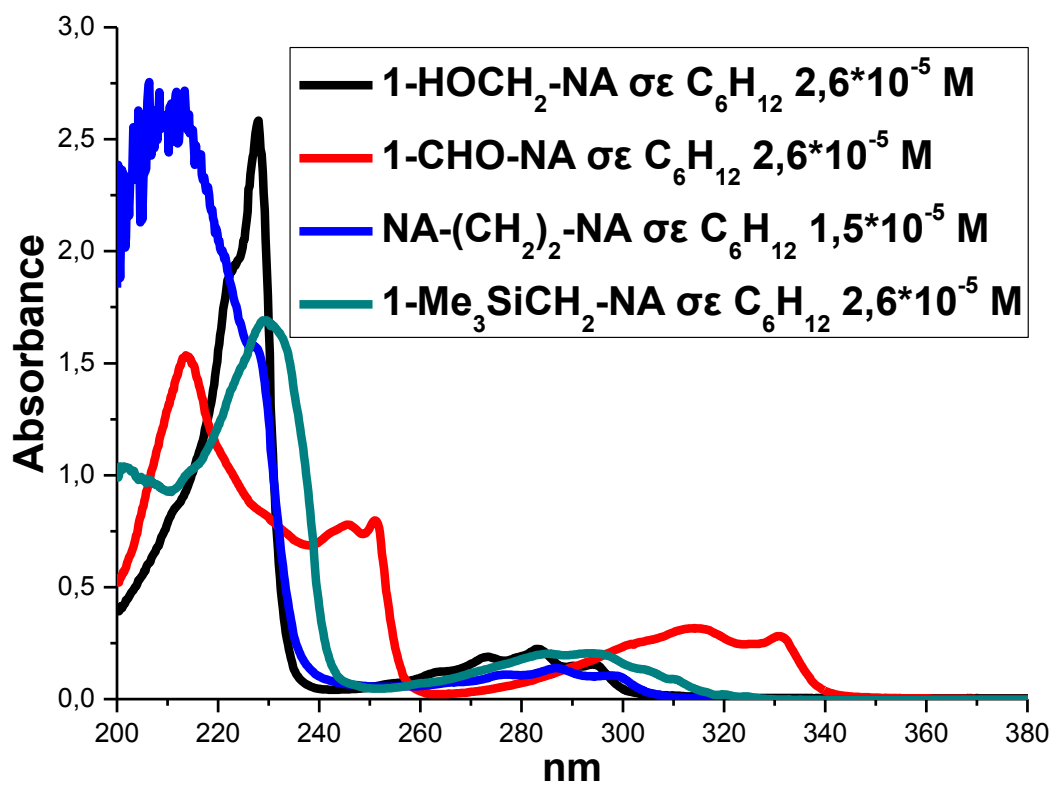
Εικόνα 86. Φάσματα υπεριώδους-ορατού της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA πριν και μετά τη φωτοβόληση καθώς και με προσθήκη HCl σε διαλύτη C₆H₁₂.

Έτσι, στη συνέχεια παρατηρήσαμε αλλαγές στο φάσμα και τελικά, καταλήξαμε πως σχηματίζονται τρεις ενώσεις, όταν φωτοβολούσαμε την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA: 1-CHO-NA, 1-HOCH₂-NA και NA-(CH₂)₂-NA, ενώ όταν φωτοβολούσαμε την ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA: 1-CHO-NA και 1-HOCH₂-NA (δεν είχαμε δηλαδή το σχηματισμό του διμερούς NA-(CH₂)₂-NA).

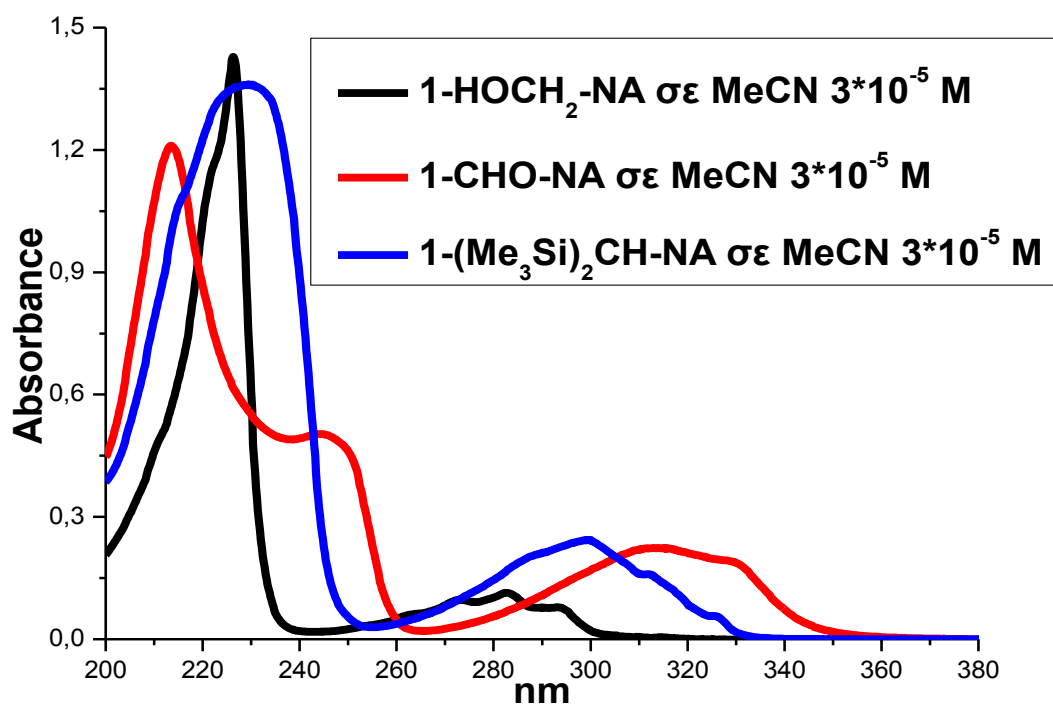
Όπως βλέπουμε και από τα παρακάτω φάσματα απορρόφησης (Εικόνες 87 και 88 για την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA σε διαλύτη MeCN και C₆H₁₂ αντίστοιχα και Εικόνες 89 και 90 για την ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε διαλύτη MeCN και C₆H₁₂ αντίστοιχα) βλέπουμε πως η μεταβολή στο φάσμα οφείλεται κυρίως στην ένωση 1-CHO-NA, επειδή οι άλλες ενώσεις έχουν σχεδόν ίδια φάσματα με την αρχική μας ένωση που μελετάμε.



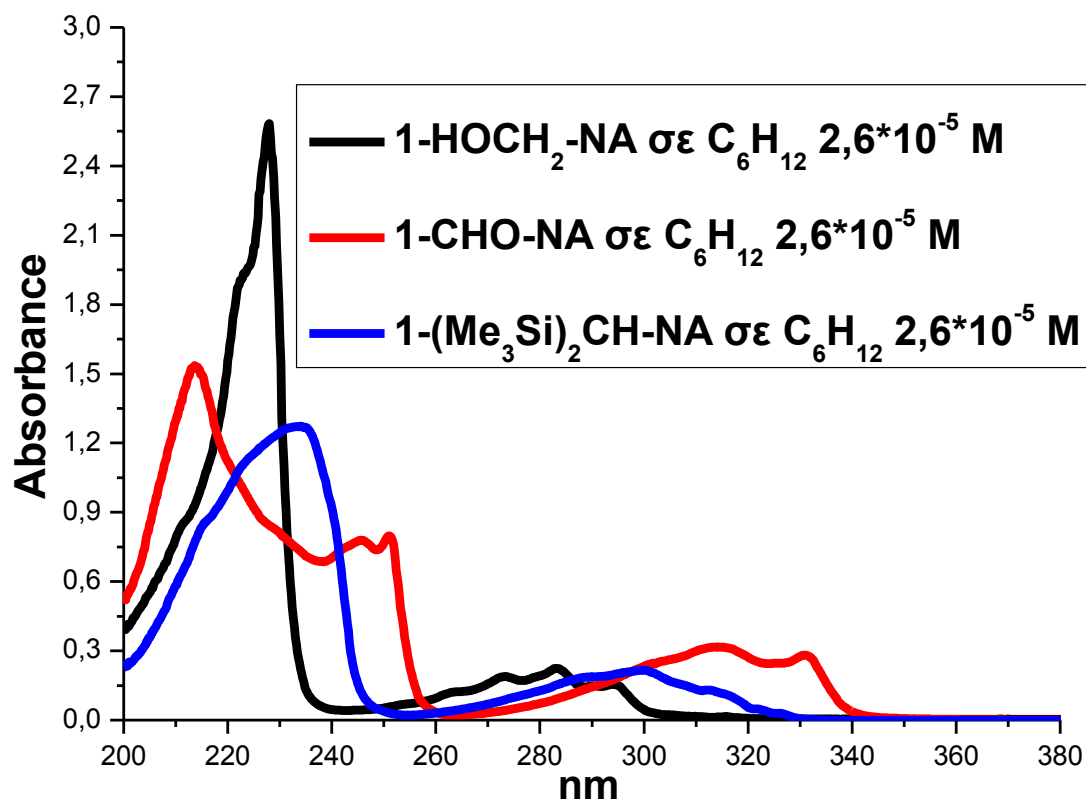
Εικόνα 87. Φάσματα υπεριώδους-ορατού των ενώσεων 1-HOCH₂-NA, 1-CHO-NA, NA-(CH₂)₂-NA και 1-Me₃SiCH₂-NA σε διαλύτη MeCN.



Εικόνα 88. Φάσματα υπεριώδους-ορατού των ενώσεων 1-HOCH₂-NA, 1-CHO-NA, NA-(CH₂)₂-NA και 1-Me₃SiCH₂-NA σε διαλύτη C₆H₁₂.



Εικόνα 89. Φάσματα υπεριώδους-ορατού των ενώσεων 1-HOCH₂-NA, 1-CHO-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε διαλύτη MeCN.



Εικόνα 90. Φάσματα υπεριώδους-ορατού των ενώσεων 1-HOCH₂-NA, 1-CHO-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε διαλύτη C₆H₁₂.

Βλέπουμε πως το φάσμα της ένωσης 1-CHO-NA είναι πολύ διαφορετικό από την αρχική ένωση και από τα άλλα προϊόντα εξίσου. Ένας λόγος που αυτό συμβαίνει, είναι, γιατί, έχουμε αύξηση της συζυγίας λόγω του οξυγόνου που βρίσκεται εκτός του αρωματικού δακτυλίου (διπλός δεσμός) και προκαλεί βαθυχρωμική μετατόπιση στο φάσμα σε σχέση με τις άλλες ενώσεις και φυσικά σε σχέση με τις αρχικές ενώσεις 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA. Αυτό το παρατηρούμε και για τις δύο ενώσεις 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA και στους δύο διαλύτες που χρησιμοποιήσαμε MeCN και C₆H₁₂.

4.5 ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ HPLC

Φτιάξαμε διαλύματα των ενώσεων 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA συγκεντρώσεως 3*10⁻⁵ M σε διαλύτη MeCN Uvasol. Τον ίδιο διαλύτη τον χρησιμοποιούμε για να κάνουμε και τα διαλύματα για μελέτη με φασματοφωτομετρία UV-Vis. Τα διαλύματα αυτά τα βάλαμε σε κυψελίδα χαλαζία (quartz) και, αφού τα φωτοβολήσαμε για 30 δευτερόλεπτα, πήραμε γύρω στο 0.5 ml από το διάλυμα και πήγαμε με αυτό και πήραμε ένα χρωματογράφημα HPLC. Την ίδια διαδικασία επαναλάβαμε και μετά από δύο ώρες φωτοβολήση. Επειδή χρησιμοποιήσαμε διαλύτη MeCN Uvasol και όχι MeCN HPLC, μέσα ο διαλύτης MeCN Uvasol περιέχει κάποια συντηρητικά, τα οποία δίνουν κορυφές στα χρωματογραφήματα που παίρναμε. Για να λύσουμε αυτό το πρόβλημα τρέξαμε ένα χρωματογράφημα με τις ίδιες συνθήκες που τρέχουμε και τις ενώσεις με σκέτο διαλύτη MeCN Uvasol και στο τέλος οι κορυφές που μας έδωσε ο καθαρός διαλύτης αφαιρέθηκαν από όλα τα υπόλοιπα χρωματογραφήματα που κάναμε, έτσι ώστε να έχουμε μόνο τα προϊόντα της φωτοβολήσης (τα χρωματογραφήματα αυτά τα παραθέτουμε παρακάτω στο παράρτημα). Η HPLC, όπως γνωρίζουμε, είναι μία πολύ ευαίσθητη μέθοδος που μπορεί να ανιχνεύσει συγκεντρώσεις της τάξεως των ppb.

Το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιήσαμε σε όλες μας τις μετρήσεις ήταν 30% MeCN με 0.1%TFA και 70% δις αποσταγμένο H₂O με 0.1%TFA και αυτό.

4.6 ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ ^1H & ^{13}C NMR

Φτιάξαμε διαλύματα των ενώσεων $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ και $1\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{CH-NA}$ συγκεντρώσεως 0.02 M σε διαλύτη MeCN . Στη συνέχεια πήραμε $1,5\text{ ml}$ από το κάθε διάλυμα, αφού εξατμίσαμε πρώτα το διαλύτη αρχικά σε flash (περιστροφικός εξατμηστήρας) και στη συνέχεια με αντλία ελαίου, έτσι ώστε να φύγουν τυχόν ίχνη από το διαλύτη που έχουν μείνει.

Μετά έγινε μεταφορά σε NMR σωληνάκια με διαλύτη CD_3CN . Το πείραμα έγινε ως εξής: Τα δύο σωληνάκια φωτοβολήθηκαν μαζί. Τα τοποθετήσαμε και τα δύο μαζί μέσα σε ένα ποτήρι ζέσεως με νερό και τα φωτοβολήσαμε με λάμπα ευρέως φάσματος. Το ποτήρι ζέσεως λειτουργεί ως φίλτρο που κόβει, από τα 280 nm περίπου και κάτω, την ακτινοβολία.

Κάθε φορά φωτοβολούσαμε και τα δύο σωληνάκια για ένα χρονικό διάστημα και στη συνέχεια παίρναμε φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το καθένα ξεχωριστά. Μετά από 120 min φωτοβολήσης σταματήσαμε το πείραμα και το συνεχίσαμε μετά από 2 μέρες φωτοβολώντας για άλλα 120 min τα δύο σωληνάκια με το διάλυμα και στη συνέχεια πήραμε και άλλα φάσματα $^1\text{H-NMR}$.

4.6.1 Παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος

Ήδη στα 5 min φωτοβολήσης των δύο δειγμάτων το σωληνάκι NMR με το διάλυμα της ένωσης $1\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{CH-NA}$ είχε πάρει ένα κίτρινο χρώμα, ενώ το σωληνάκι NMR με το διάλυμα της ένωσης $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ παρέμενε διαφανές κατά τη χρονική διάρκεια που τα δύο σωληνάκια φωτοβολούνταν.

Κατά τη διάρκεια φωτοβολήσης των δύο ενώσεων από τα 5 min στα 10 min το σωληνάκι με την ένωση $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ αυτό πήρε ένα χρώμα σκούρου μπλε, ενώ το σωληνάκι με την ένωση $1\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{CH-NA}$ δεν πήρε κάποιο χρώμα.

Στο τέλος της φωτοβολήσης γύρω στα 120 min το σωληνάκι με το διάλυμα της ένωσης $1\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{-NA}$ από σκούρο μπλε έγινε γαλάζιο, κατά τη διάρκεια

της φωτοβόλησής του, ενώ το διάλυμα της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA από γαλάζιο έγινε κίτρινο αντίστοιχα.

Επίσης το διάλυμα της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA απέκτησε ένα ανοικτό κίτρινο χρώμα, όταν αυτό δεν φωτοβολούταν, ενώ το διάλυμα της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA απέκτησε ένα σκούρο κίτρινο χρώμα, όταν αυτό δεν φωτοβολούταν (πιθανή ερμηνεία του φαινομένου αποδίδεται στο γεγονός ότι όταν φωτοβολείται η ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα από την ένωση 1-ναφθαλδεϋδη, η οποία έχει κίτρινο χρώμα, σε σχέση με το όταν φωτοβολείται η ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA).

Όλα τα φάσματα που πήραμε τοποθετούνται όλα μαζί σε αντιπαράθεση.

4.7 ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ I.R.

Για την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA: Παρασκευάσαμε πυκνό διάλυμα της ένωσης 1-Me₃SiCH₂-NA σε διαλύτη CDCl₃, αφού το φωτοβολήσαμε για 150 λεπτά και πήραμε φάσματα NMR. Στη συνέχεια απομακρύναμε τον διαλύτη και, από αυτό που έμεινε, πήραμε φάσμα, το οποίο και παραθέσαμε παραπάνω (εικόνα 39, σελ. 49 παρούσας διατριβής) I.R.

Για την ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA: Παρασκευάσαμε δ/μα της ένωσης 1-(Me₃Si)₂CH-NA σε MeCN συγκεντρώσεως 1.8*10⁻² M το φωτοβολήσαμε με λάμπα ευρέως φάσματος με το διάλυμα να βρίσκεται μέσα σε γυάλινο βιδωτό δοκιμαστικό σωλήνα με πώμα. Ο δοκιμαστικός σωλήνας βρισκόνταν τοποθετημένος μέσα σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως με νερό. Όλη η διάταξη ήταν τοποθετημένη πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα, γιατί είχαμε βάλει μαγνητάκι μέσα στο διάλυμα έτσι ώστε αυτό να αναδεύεται. Το όλο πείραμα έγινε σε ατμόσφαιρα αργού (Ar).

Το διάλυμα αυτό, αφού το φωτοβολήσαμε για 280 λεπτά το κρατήσαμε πωματισμένο, έτσι ώστε να παραμείνει, όσο γίνεται υπό ατμόσφαιρα αργού και στο σκοτάδι. Στη συνέχεια, το εξατμίσαμε με διοχέτευση αερίου αργού, μέχρι να εξατμιστεί όλο το MeCN. Αυτό που απέμεινε ήταν στερεό χρώματος καφέ. Στη συνέχεια το στερεό το διαλύσαμε σε CCl₄. Πιο συγκεκριμένα: ρίξαμε λίγες σταγόνες CCl₄ στο στερεό και το αναδεύσαμε και από το διάλυμα πήραμε λίγες σταγόνες και τις ρίξαμε πάνω στο γυαλί (το γυαλί ήταν

φτιαγμένο από άλας NaCl), το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε για να πάρουμε το φάσμα, το οποίο και παραθέσαμε παραπάνω (εικόνα 58, σελ. 67 παρούσης διατριβής) I.R.

4.8 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ k_f ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ STRICKLER-BERG ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ

Κάναμε χρήση πολλών διαφορετικών τύπων για τον υπολογισμό της k_f . Παρακάτω θα αναφέρουμε τις λεπτομέρειες που συμπληρώνουν την ενότητα §3.4.3.

Τις τιμές για τον προσδιορισμό της k_f χρησιμοποιώντας τη σχέση $(2.142005 \cdot 10^{10} \cdot M(Q_0)^2 E^3_{VE})^{52}$ τις πήραμε από το αρχείο των αποτελεσμάτων του Gaussian που κάναμε. Πιο συγκεκριμένα από τους υπολογισμούς προσομοίωσης του φάσματος UV-Vis των ενώσεων 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA καθώς και της ένωσης 1-Me-NA που χρησιμοποιήσαμε ως πρότυπο στην αέρια κατάσταση καθώς και σε διαλύτη MeCN και C₆H₁₂.

Για τον προσδιορισμό των τιμών της k_f χρησιμοποιήσαμε τις σχέσεις $(2.88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot A \cdot B)/C$,^{27, 45, 46} και $(2.88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \theta \cdot A \cdot B)/C$,^{27, 45, 46} όπου **A**, **B**, **C** προσδιορίστηκαν από τις μετρήσεις UV-Vis καθώς και φθορισμομετρίας, σε διαλύματα υπό αργό (Ar). Το θ παίρνει τρεις διαφορετικές τιμές:

$$\theta = 9 \cdot n / (n^2 + 2)^2 \quad \theta = (2 \cdot n^2 + 1)^2 / 9 \cdot n^3 \quad \theta = n^2 - 1 / n^2 + 2 \quad ^{50}$$

όπου το η είναι ο δείκτης διάθλασης του αντίστοιχου διαλύτη.

4.9 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ NA, 1-Me-NA, 1-Me₃SiCH₂-NA ΚΑΙ 1-(Me₃Si)₂CH-NA

Για να υπολογίσουμε την k_q χρησιμοποιήσαμε την εξίσωση Stern-Volmer την οποία και παραθέτουμε παρακάτω:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + \tau_{fl} k_q [Q] \quad ^{14, 15}$$

Πιο συγκεκριμένα, υπολογίσαμε την k_q (σταθερά απόσβεσης) κάνοντας τη γραφική παράσταση, όπου στον άξονα y είχαμε τον λόγο I_0/I_x , όπου το I_0 είναι

η μέγιστη τιμή που έχει η καμπύλη στο φάσμα φθορισμού του διαλύματος της ένωσης που μελετάμε, όταν όλο το διάλυμα βρίσκεται υπό Ar, ενώ I_x είναι η μέγιστη τιμή που έχει η καμπύλη στο φάσμα φθορισμού του διαλύματος της ένωσης που μελετάμε, όταν όλο το διάλυμα βρίσκεται υπό Ar, O₂ ή στον αέρα. Οι τιμές αυτές βγαίνουν από τις μετρήσεις που κάναμε χρησιμοποιώντας ειδική κυψελίδα χαλαζία με βιδωτό καπάκι με septum, ώστε να μπορούμε να φτιάχνουμε διαλύματα υπό Ar ή O₂. Ο λόγος I_0/I_x είναι ίσος με τον λόγο Φ_0/Φ που έχει η εξίσωση Stern-Volmer. Στον άξονα x βάλουμε την συγκέντρωση του [O₂] ([Q] από εξίσωση Stern-Volmer) που συμβολίζει την ποσότητα του O₂ που είναι διαλυμένο στον διαλύτη που χρησιμοποιούμε ενώ το διάλυμα είναι υπό Ar, στον αέρα ή υπό O₂ (κορεσμένο). Οι τιμές των συγκεντρώσεων αναφέρονται στην βιβλιογραφία.¹²

Το διάγραμμα έγινε στο Excel και πήραμε μία εξίσωση της μορφής $ax+b$, όπου το a ισούται με το γινόμενο $k_q \cdot \tau_s$. Γνωρίζοντας μία εκ των δύο μπορούμε να υπολογίσουμε την δεύτερη.

4.9.1 Παραδείγματα υπολογισμών φωτοφυσικών παραμέτρων (1-Me-NA)

1. Μέσω της διασυστημικής διασταύρωσης (intersystem crossing, **isc**) προς την τριπλή T₁ διεγερμένη κατάσταση με κβαντική απόδοση **$\Phi_{isc}=0.72$** , απ' όπου προκύπτει η σταθερά ταχύτητας:

$$k_{isc} = \Phi_{isc}/\tau_s$$

Οι όποιες ρίζες που προκύπτουν είναι αποτέλεσμα της τριπλής διεγερμένης κατάστασης .

2. Φθορίζοντας και επιστρέφοντας στη βασική S₀ κατάσταση με κβαντική απόδοση **$\Phi_{fl}=0.17$** , απ' όπου προκύπτει η σταθερά ταχύτητας:

$$k_{fl} = \Phi_{fl}/\tau_s$$

3. Επιστρέφοντας στη βασική S₀ με εσωτερική μετατροπή (internal conversion, **ic**) με κβαντική απόδοση **$\Phi_{ic}=1- \Phi_{isc}- \Phi_{fl}=0.11$** και σταθερά ταχύτητας όπως αυτή προκύπτει:

$$k_{ic} = \Phi_{ic}/\tau_s = 0.11/97 \cdot 10^{-9} = 1.13 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Πίνακας 19. Φωτοφυσικά δεδομένα των ενώσεων NA, 1-Me-NA, 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA.

MeCN				
	NA	1-Me-NA	1-Me₃SiCH₂-NA	1-(Me₃Si)₂CH-NA
Φ_{fl}	0.21	0.19	0.17	0.18
$T_{fl} = T_S$ (sec)	1.05E-07	3.30E-08	5.90E-08	1.68E-08
$\Phi_{isc} = 1 - (\Phi_{fl} + \Phi_{ic})$	0.8	0.72	0.67	0.77
k_{fl}^0 (sec ⁻¹)	2.00E+06	5.76E+06	2.88E+06	1.07E+07
k_{isc} (sec ⁻¹)	7.62E+06	2.18E+07	1.13E+07	4.61E+07
k_{ic} (sec ⁻¹)	0.00E+00	2.73E+06	2.73E+06	2.73E+06
$1 - \Phi_{fl} = \Phi_{isc} + \Phi_{ic}$	0.79	0.81	0.83	0.82
$\Phi_{ic} = 1 - (\Phi_{fl} + \Phi_{isc})$	-0.01	0.09		
$\Phi_{ic} = k_{ic} * T_{fl}$			0.16	0.05
C₆H₁₂				
	NA	1-Me-NA	1-Me₃SiCH₂-NA	1-(Me₃Si)₂CH-NA
Φ_{fl}	0.19	0.21	0.16	0.13
$T_{fl} = T_S$ (sec)	9.70E-08	6.70E-08	8.80E-08	5.10E-08
$\Phi_{isc} = 1 - (\Phi_{fl} + \Phi_{ic})$	0.75	0.58	0.56	0.71
k_{fl}^0 (sec ⁻¹)	1.96E+06	3.13E+06	1.82E+06	2.55E+06
k_{isc} (sec ⁻¹)	7.73E+06	8.66E+06	6.41E+06	1.39E+07
k_{ic} (sec ⁻¹)	6.19E+05	3.13E+06	3.13E+06	3.13E+06
$1 - \Phi_{fl} = \Phi_{isc} + \Phi_{ic}$	0.81	0.79	0.84	0.87
$\Phi_{ic} = 1 - (\Phi_{fl} + \Phi_{isc})$	0.06	0.21		
$\Phi_{ic} = k_{ic} * T_{fl}$			0.28	0.16

Η συζήτηση των δεδομένων του πίνακα έγινε στην παράγραφο §3.6. Εδώ να αναφερθούν για μια ακόμη φορά οι προσεγγίσεις που έγιναν:

(α) Σε MeCN υποθέσαμε ότι k_q (1-Me-NA) = k_q (1-CH₂SiMe₃-NA) = k_q (1-CH(SiMe₃)₂-NA) = $k_{diffusion}$

(β) Σε MeCN και C₆H₁₂ υποθέσαμε ότι:

$$k_{ic}(1-Me-NA) = k_{ic}(1-CH_2SiMe_3-NA) = k_{ic}(1-CH(SiMe_3)_2-NA).$$

(γ) Σε C₆H₁₂ υποθέσαμε ότι k_q (1-Me-NA) = k_q (1-CH₂SiMe₃-NA) = k_q (1-CH(SiMe₃)₂-NA) = $K_{λίσση}(1-Me-NA) / T_{fl}(1-Me-NA)$

4.10 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1-Me₃SiCH₂-NA ΚΑΙ 1-(Me₃Si)₂CH-NA

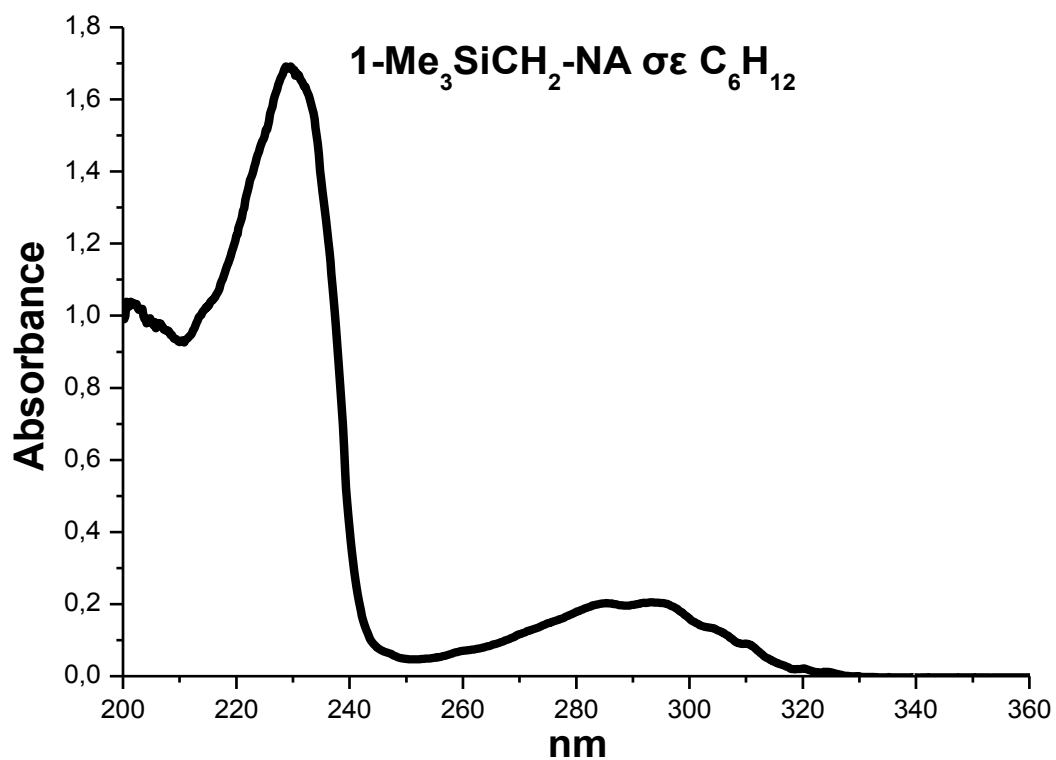
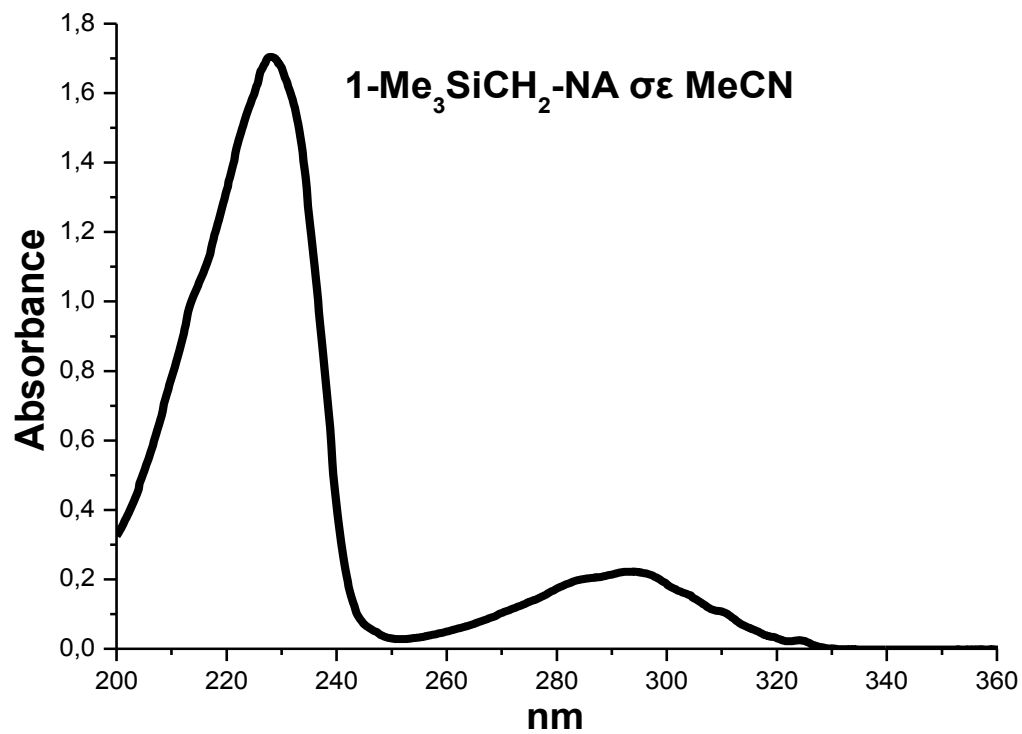
Στο πείραμα αυτό μελετάμε την δυνατότητα, οι δύο ενώσεις να λειτουργήσουν ως φωτοεκκινητές σε πολυμερισμό. Αρχικά φτιάξαμε διαλύματα των ενώσεων 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA συγκεντρώσεως 5x10⁻³ M σε μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (που το χρησιμοποιούμε ως διαλύτη και ως μονομερές). Πιο συγκεκριμένα κάναμε διάλυμα 25 ml σε μεθακρυλικό μεθυλεστέρα συγκεντρώσεως 4.98x10⁻³ M για την ένωση 1-Me₃SiCH₂-NA και διάλυμα συγκεντρώσεως 4.92x10⁻³ M για την ένωση 1-(Me₃Si)₂CH-NA. Ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας φυλάσσεται σε ατμόσφαιρα Ar με μοριακά κόσκινα 4 Å, που απομακρύνουν την υγρασία από το διαλύτη.

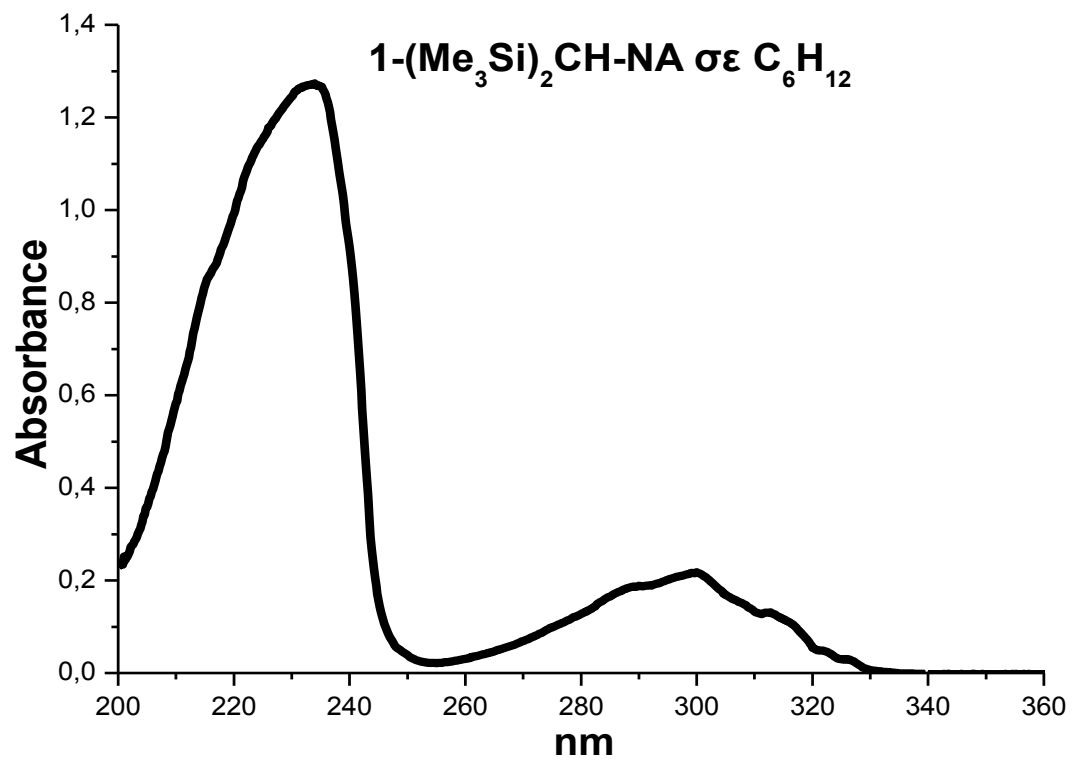
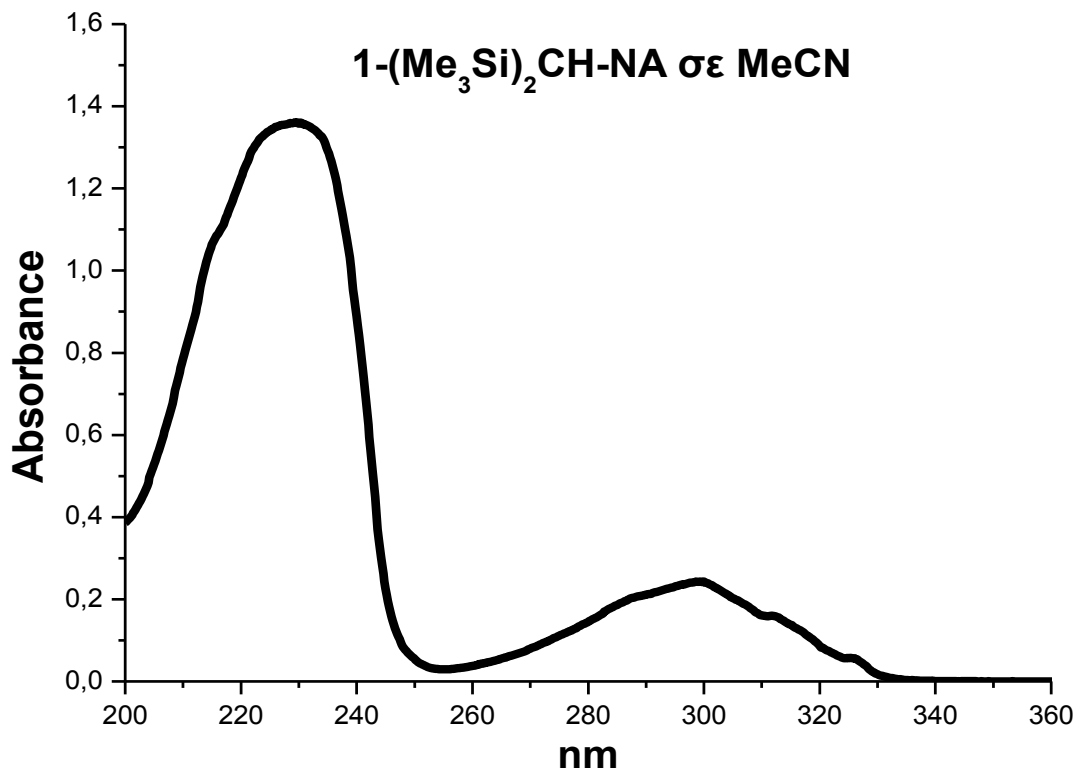
Για να φτιάξουμε τα διαλύματα, ζυγίσαμε σε δύο ογκομετρικές φιάλες των 25 ml σε ζυγό ακριβείας με 5 δεκαδικά ψηφία τις ποσότητες των φωτοεκκινητών και μετά προσθέσαμε το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα. Ύστερα, πήραμε με μια σύριγγα 3 ml από το κάθε διάλυμα και τα βάλουμε σε γυάλινα φιαλίδια των 10 ml. Αυτή η μεταφορά έγινε σε ζυγό ακριβείας, έτσι ώστε να δούμε το ακριβές βάρος. Αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε και στις δύο ενώσεις. Στο τέλος φτιάξαμε 7 διαλύματα για την κάθε ένωση καθώς και ένα 15^ο, στο οποίο περιέχονταν μόνον σκέτος διαλύτης. Νωρίτερα, είχαμε πάρει πτυχωτούς ηθμούς και, αφού τους αριθμήσαμε, έτσι, ώστε να μπορούμε να τους ξεχωρίζουμε, τους βάλουμε μετά στο πυριαντήριο (στους 60°C) για μια βραδιά, ώστε να μην έχουν υγρασία και στη συνέχεια τους ζυγίσαμε πάλι στον ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια, αφού στήσαμε τη διάταξη, έτσι ώστε να βρίσκεται η λάμπα σε σχέση με το δείγμα σε σταθερή απόσταση, βάλουμε ένα μαγνητάκι στο πρώτο μας φιαλίδιο και το βάλουμε να κάνει bubbling υπό Ar για 5-10 λεπτά υπό ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Μετά, το δείγμα το φωτοβολήσαμε (1-Me₃SiCH₂-NA) για 30 λεπτά. Μετά τη φωτοβόληση βγάλαμε πρώτα το μαγνητάκι και μετά ρίξαμε το διάλυμα σε 20 ml παγωμένης μεθανόλης, την οποία είχαμε νωρίτερα στην κατάψυξη. Με λίγη ανάδευση καθιζάνει το πολυμερές (γι'αυτό νωρίτερα βγάλαμε το μαγνητάκι μη τυχόν και κολλήσει με το πολυμερές και θα δυσκολευόμαστε στη συνέχεια να το

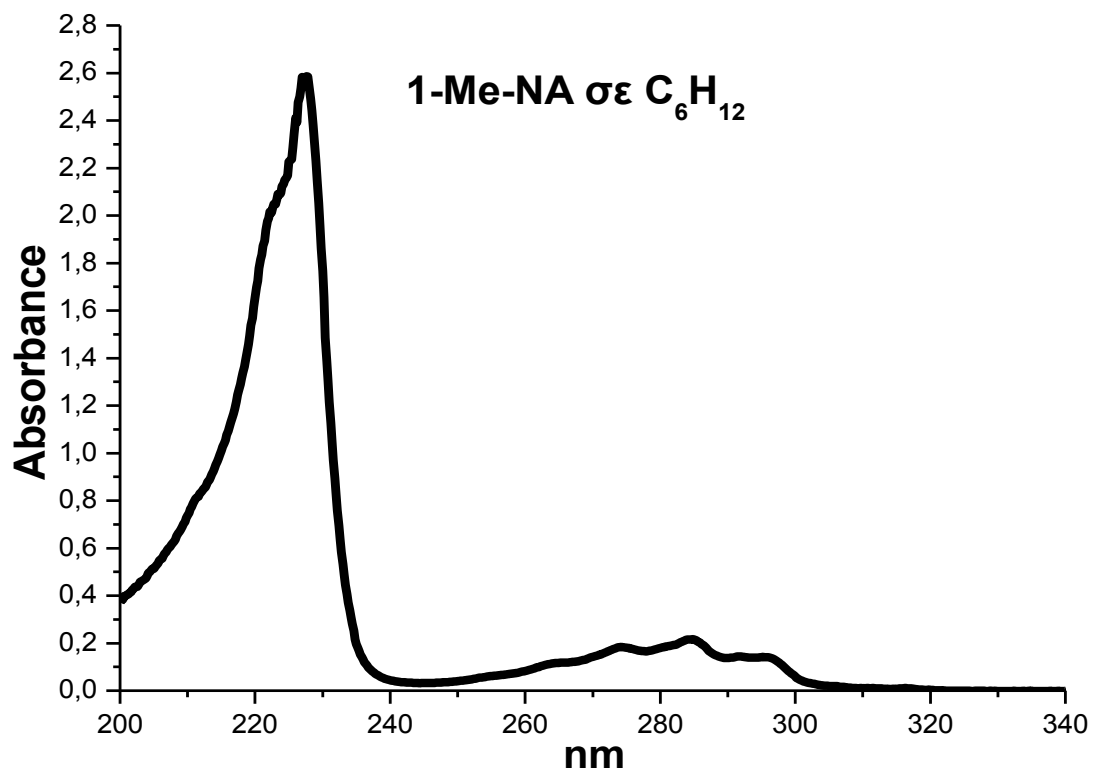
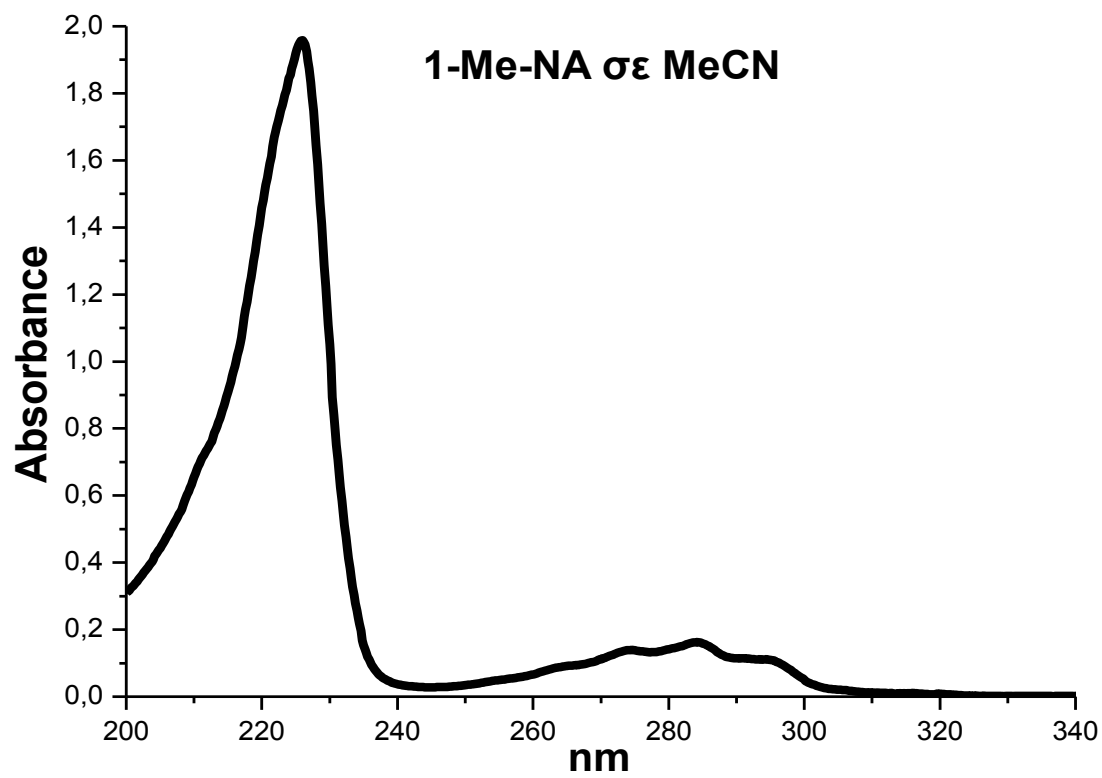
απομακρύνουμε). Η φιάλη με το πολυμερές και μεθανόλη τοποθετείται στην κατάψυξη για περισσότερο από 30 λεπτά, έτσι ώστε να καθιζάνει όλο το πολυμερές. Στη συνέχεια, διηθείται το πολυμερές στον πτυχωτό ηθμό που έχει τον ίδιο αριθμό με αυτό του δείγματος. Ύστερα βάλουμε τον πτυχωτό ηθμό με το πολυμερές στο πυριαντήριο (στους 60°C) για περισσότερο από 15 ώρες, έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης και η υγρασία. Τέλος, ζυγίσαμε τον πτυχωτό ηθμό σε ζυγό ακριβείας και υπολογίσαμε το ποσοστό δημιουργίας του πολυμερούς.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

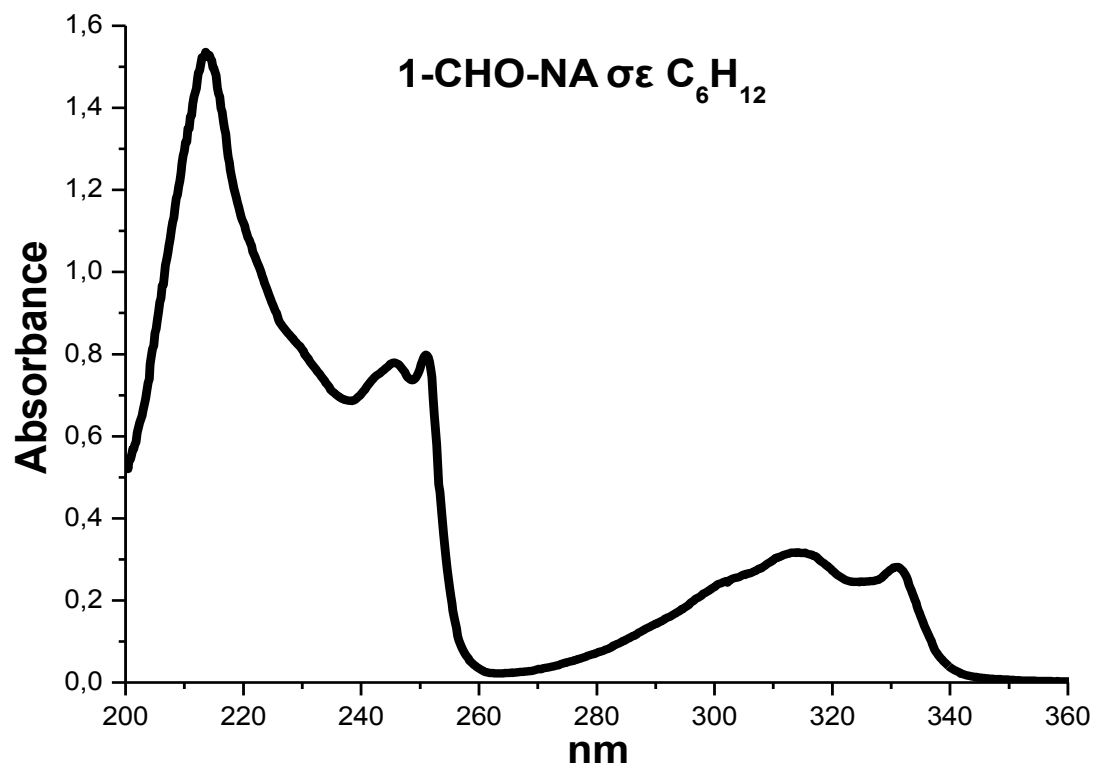
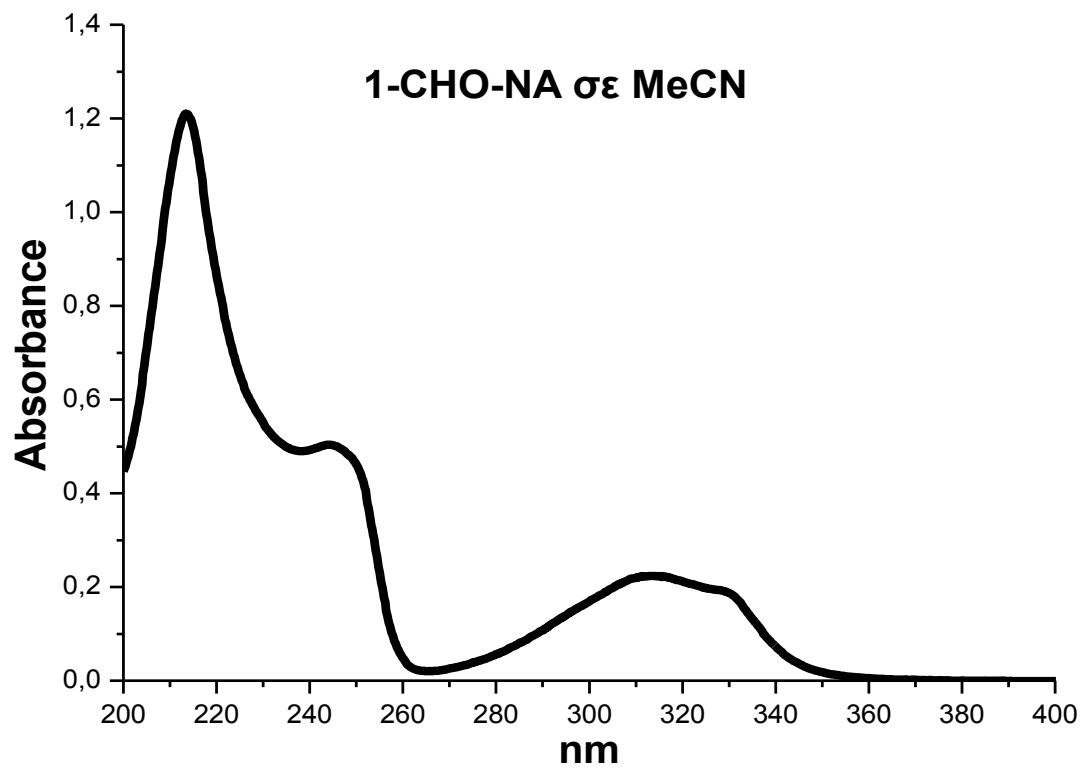
ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ UV-Vis

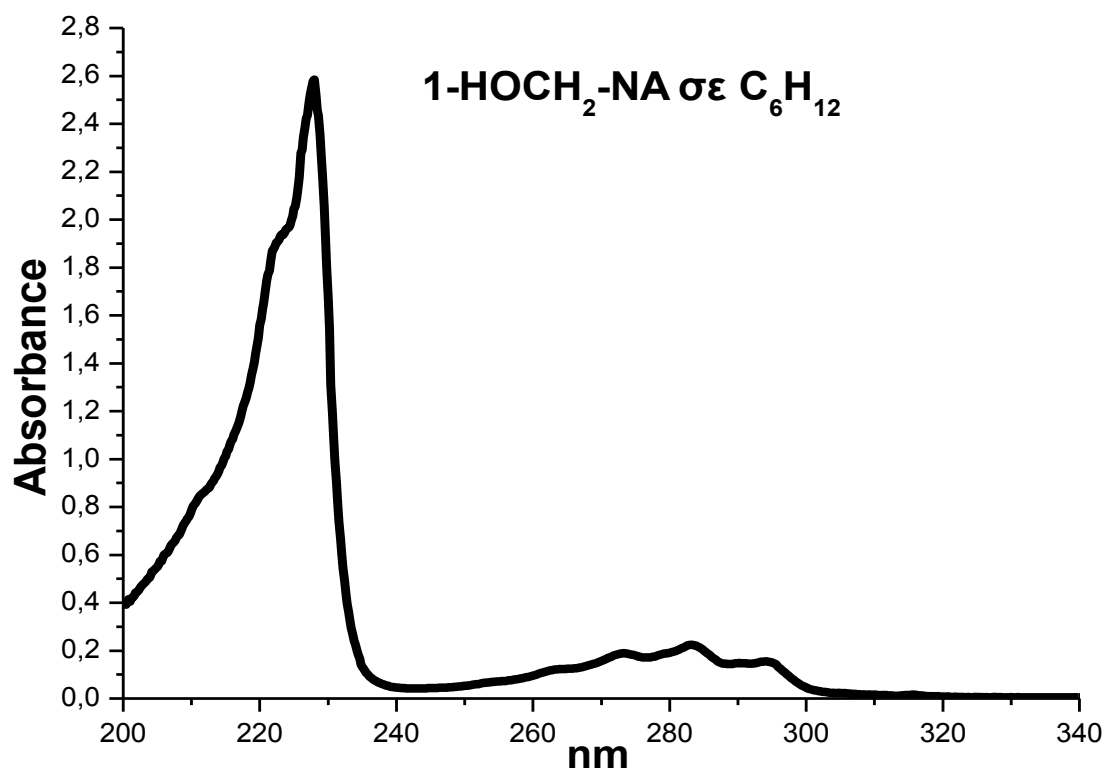
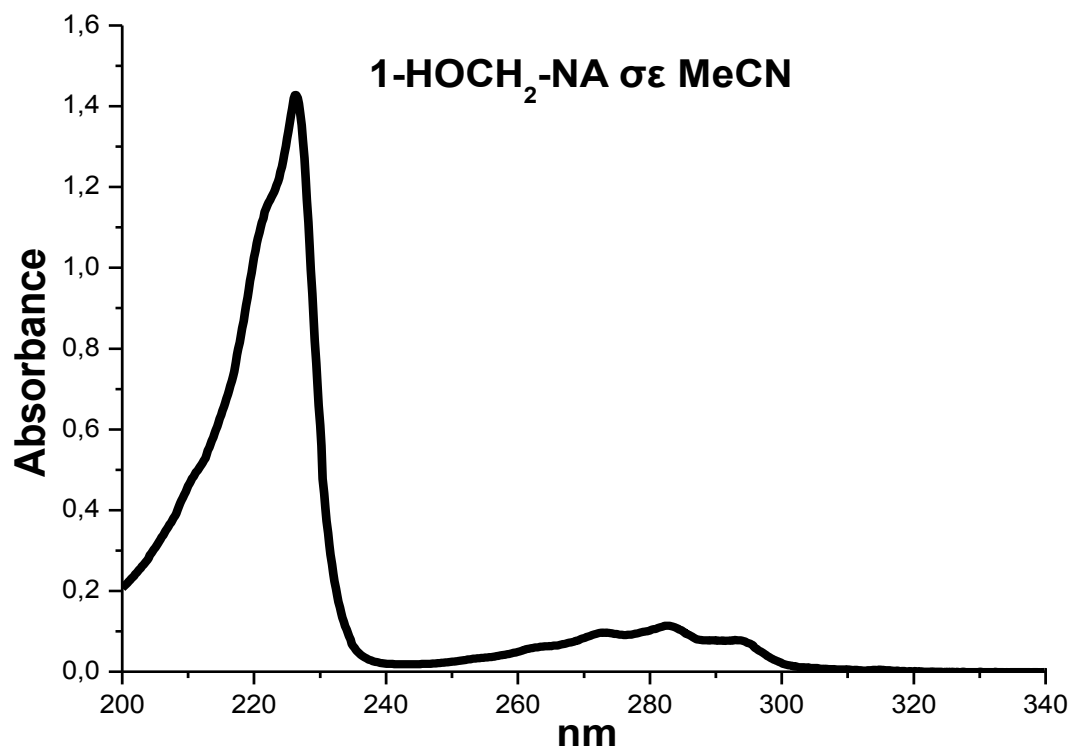


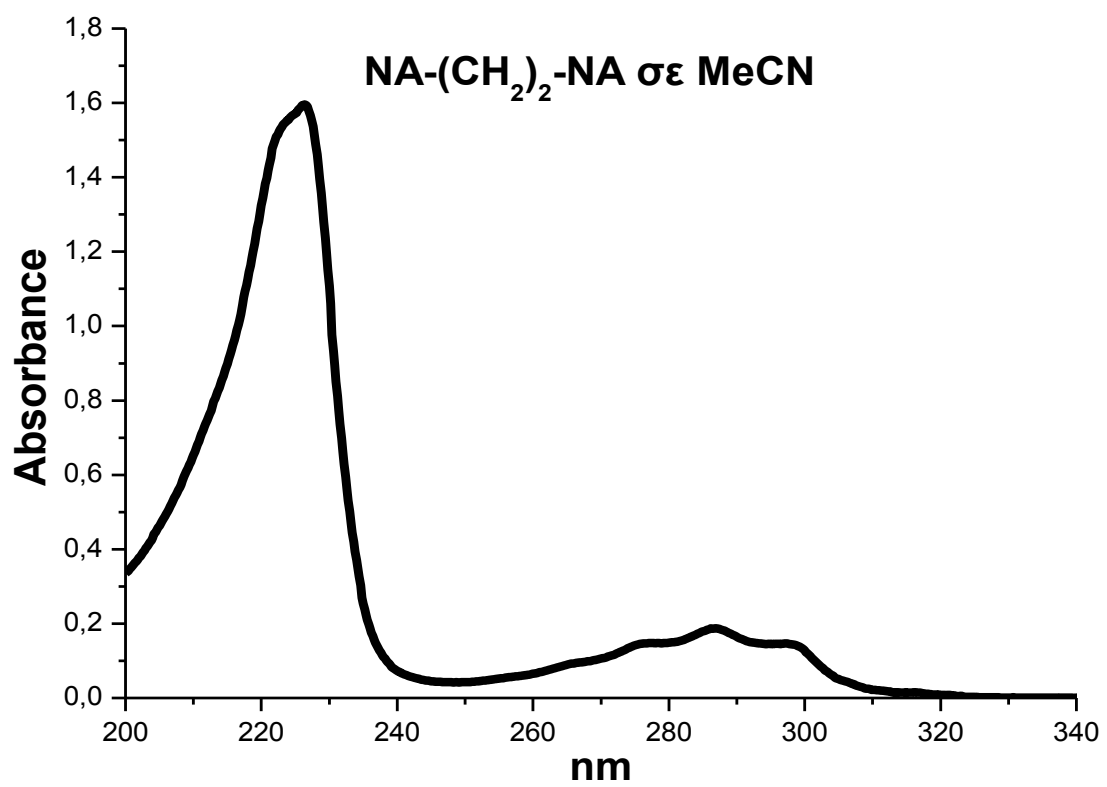
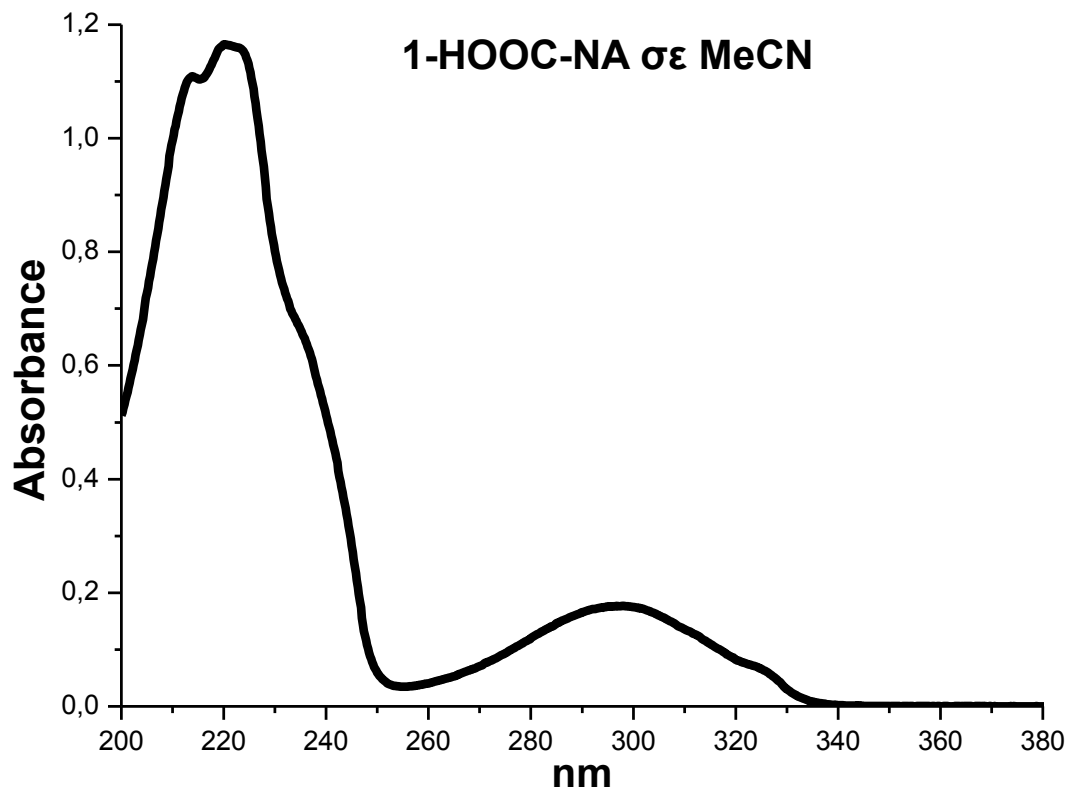


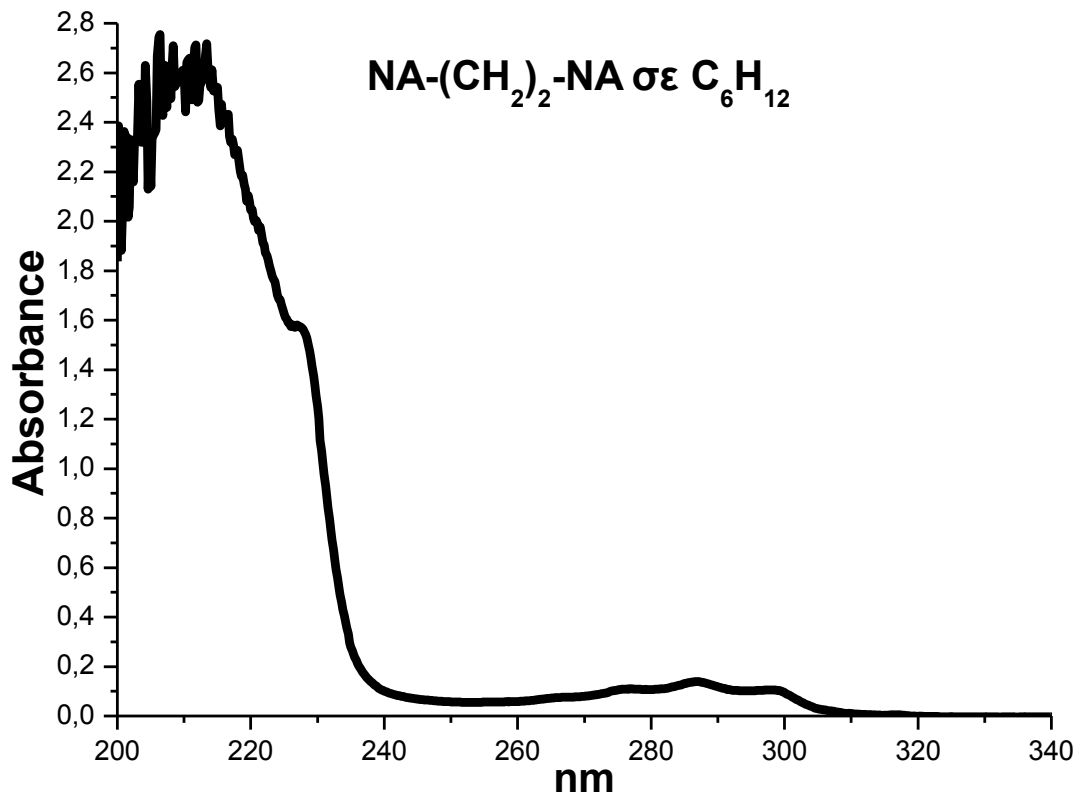


ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ UV-Vis ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ



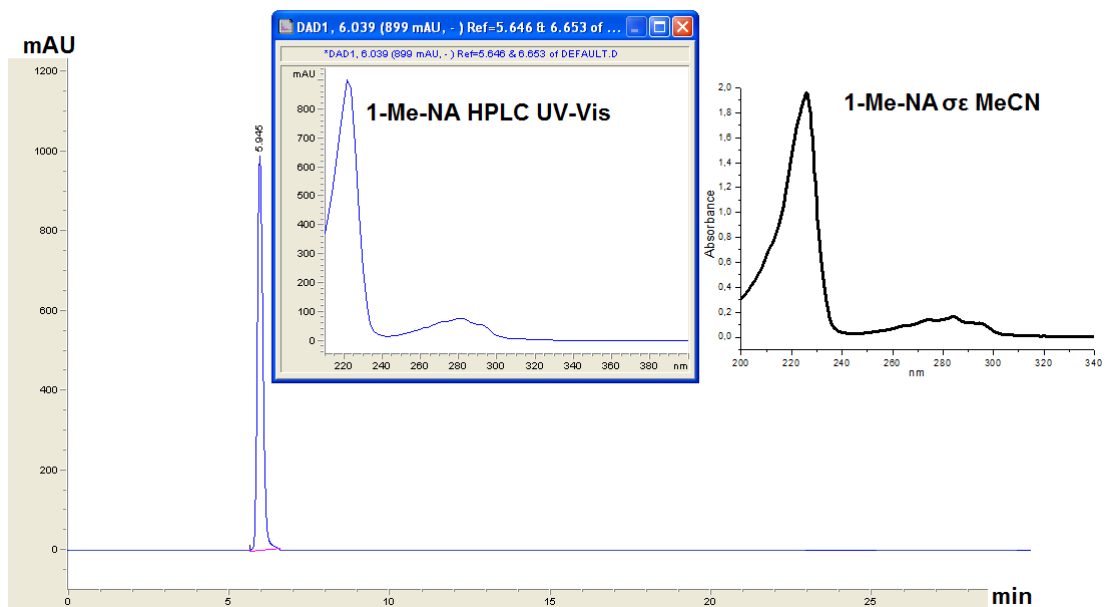






ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΗPLC

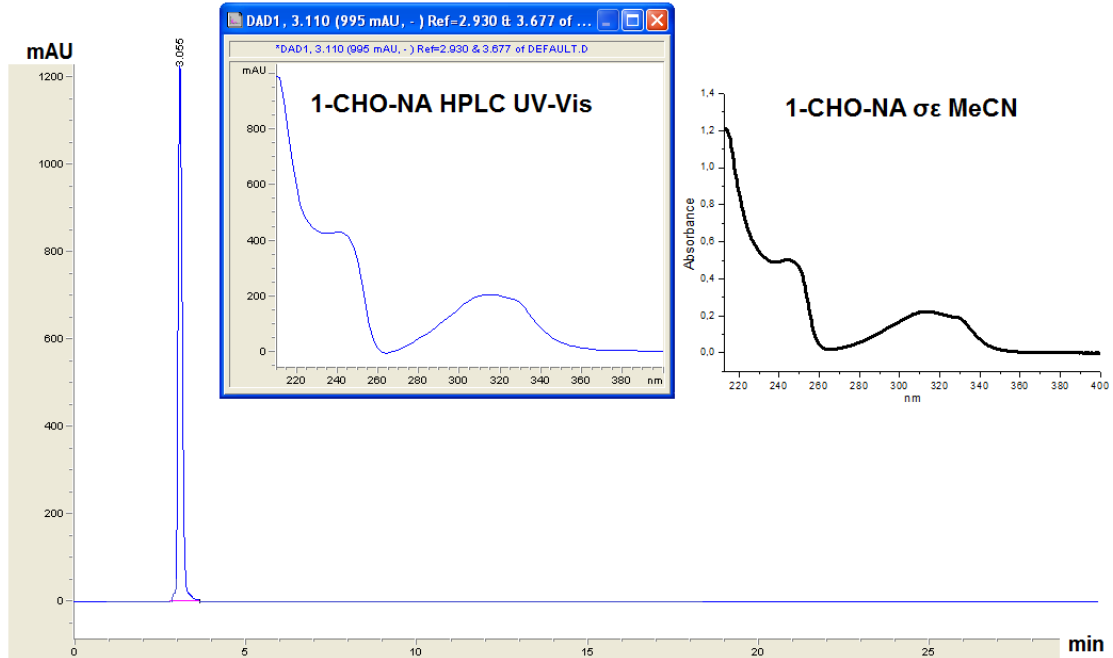
1-Me-NA σε MeCN στα 214.16 nm



Χρωματογράφημα ΗPLC, UV/Vis HPLC και UV/Vis φασματοφωτομέτρου

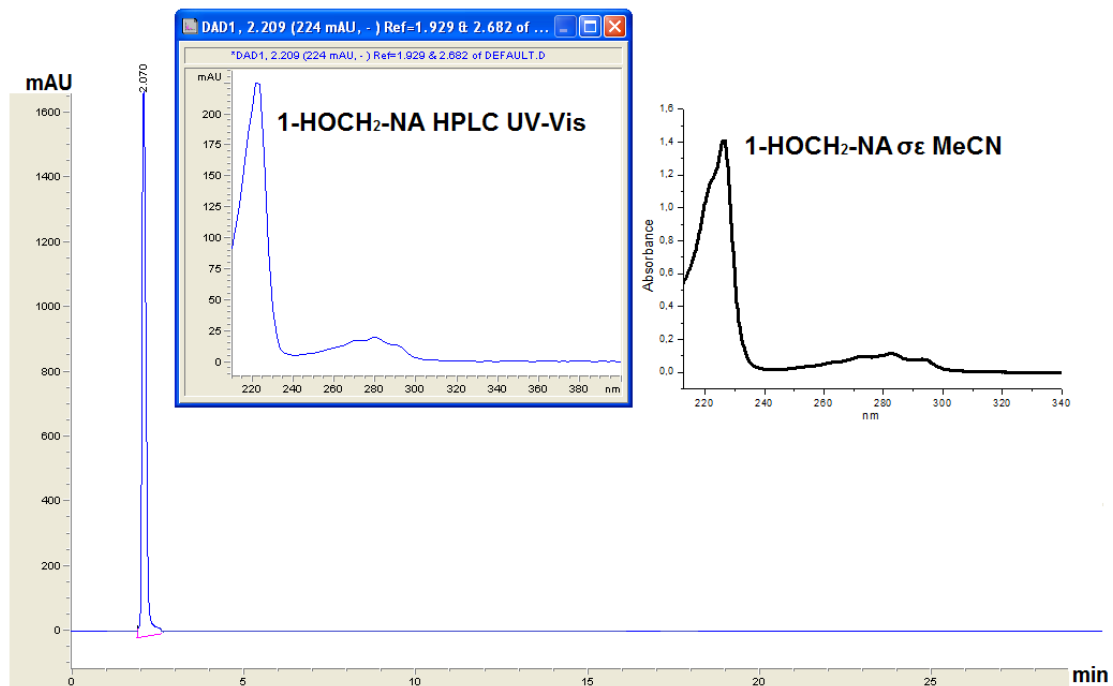
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΗPLC ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ

1-CHO-NA σε MeCN στα 214.16 nm

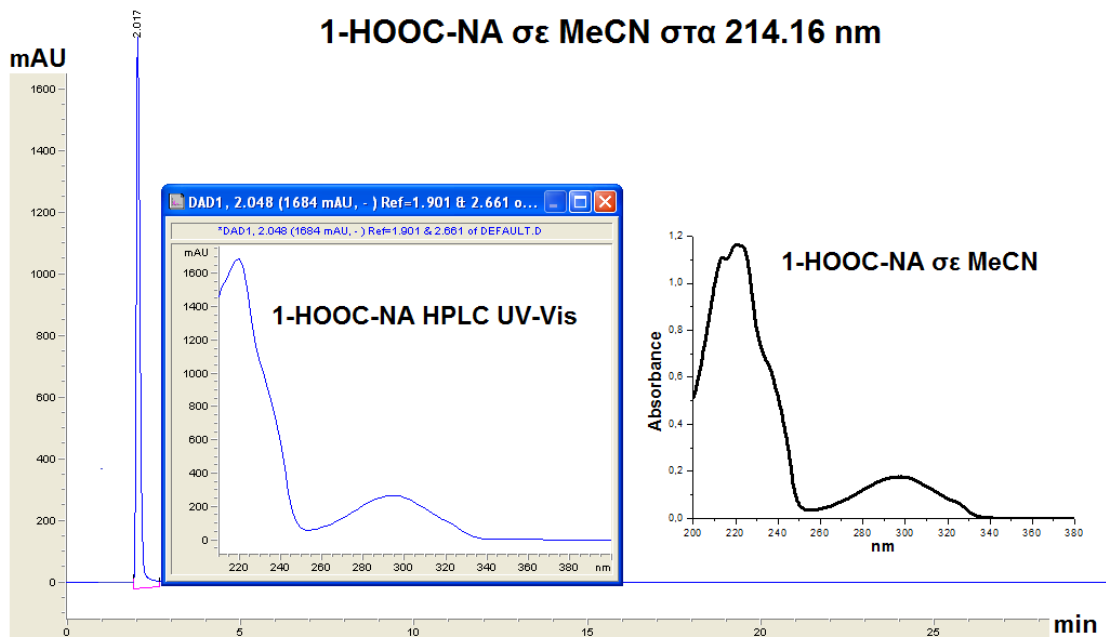


Χρωματογράφημα ΗPLC, UV/Vis ΗPLC και UV/Vis φασματοφωτομέτρου

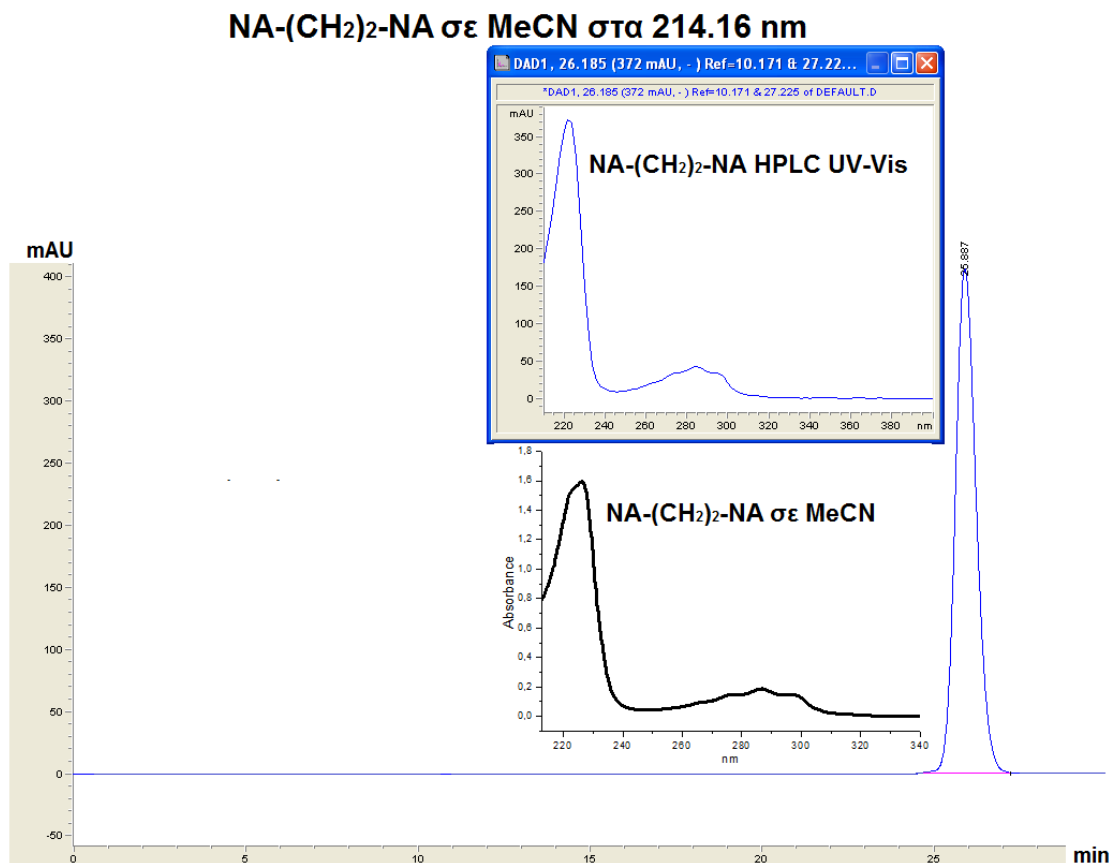
1-HOCH₂-NA σε MeCN στα 214.16 nm



Χρωματογράφημα ΗPLC, UV/Vis ΗPLC και UV/Vis φασματοφωτομέτρου



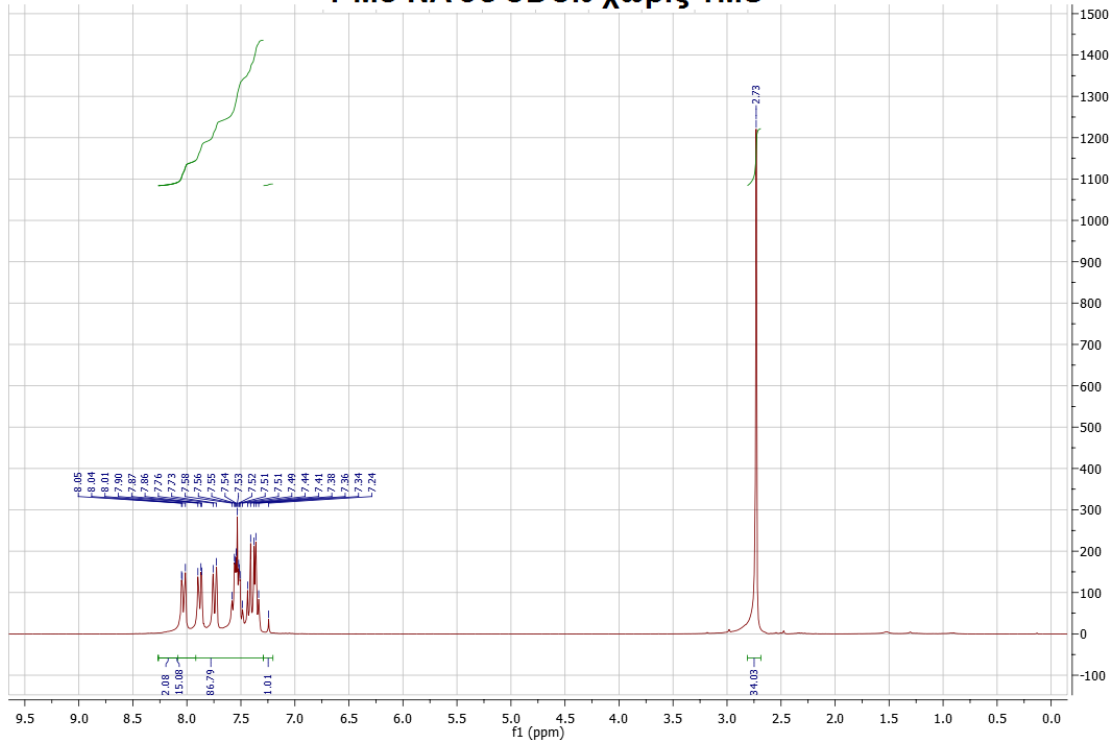
Χρωματογράφημα HPLC, UV/Vis HPLC και UV/Vis φασματοφωτομέτρου



Χρωματογράφημα HPLC, UV/Vis HPLC και UV/Vis φασματοφωτομέτρου

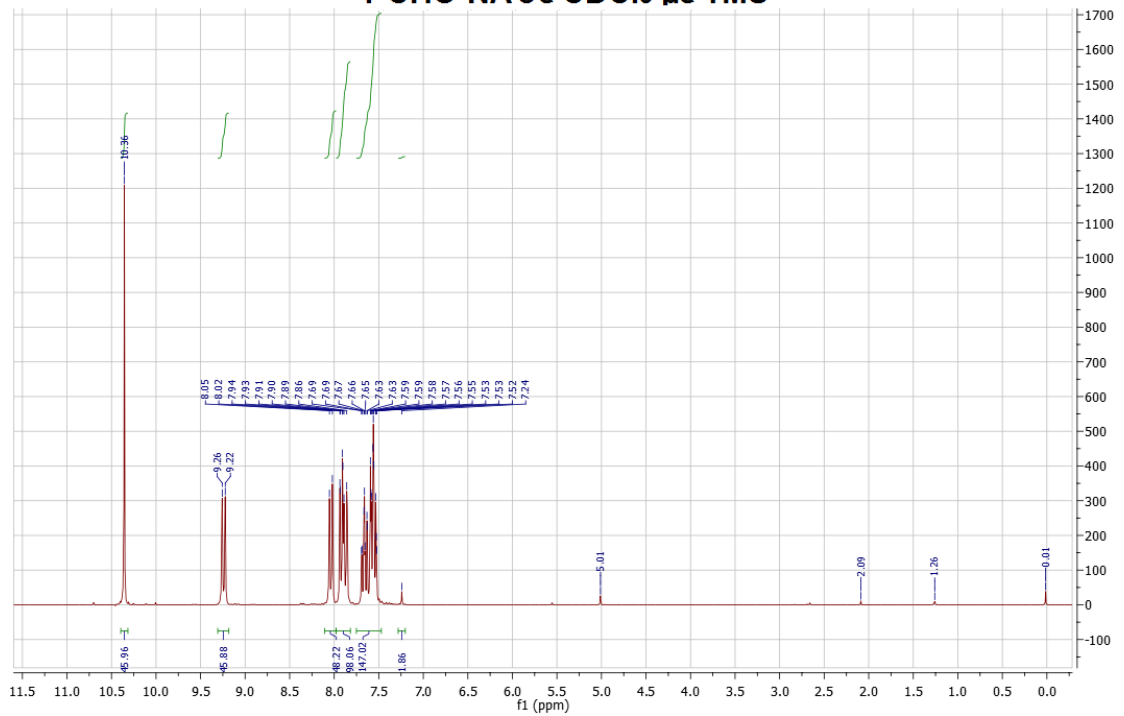
ΦΑΣΜΑΤΑ ¹H NMR

1-Me-NA σε CDCl₃ χωρίς TMS

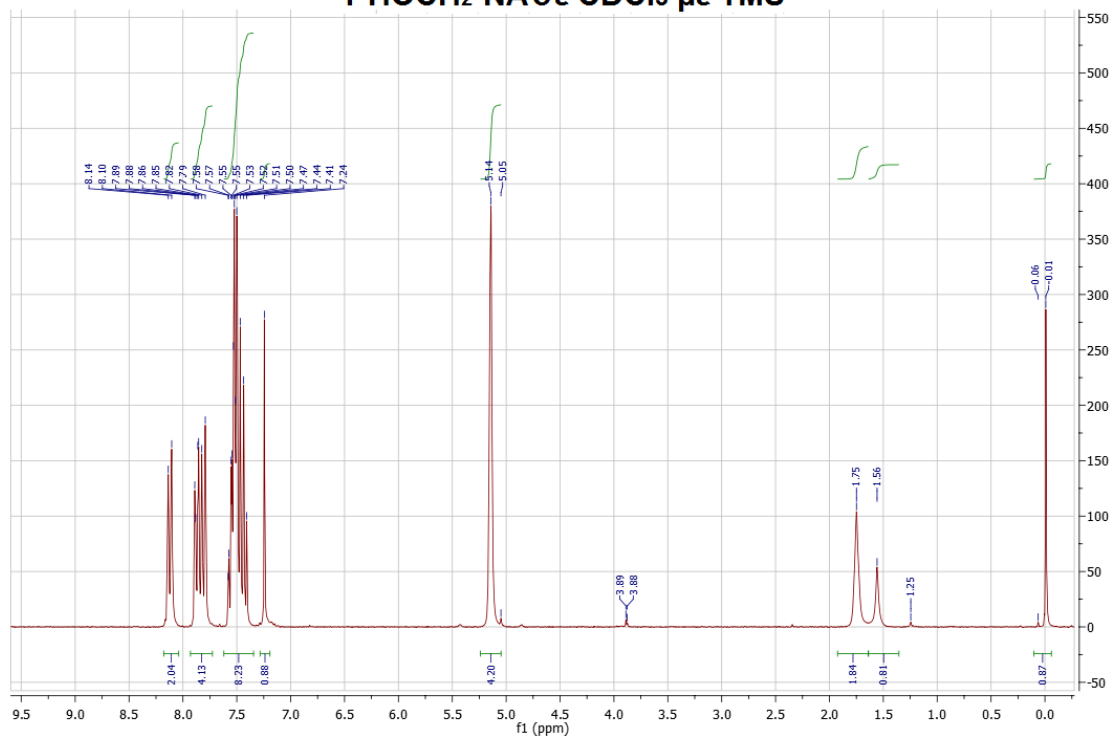


ΦΑΣΜΑΤΑ ¹H NMR ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ

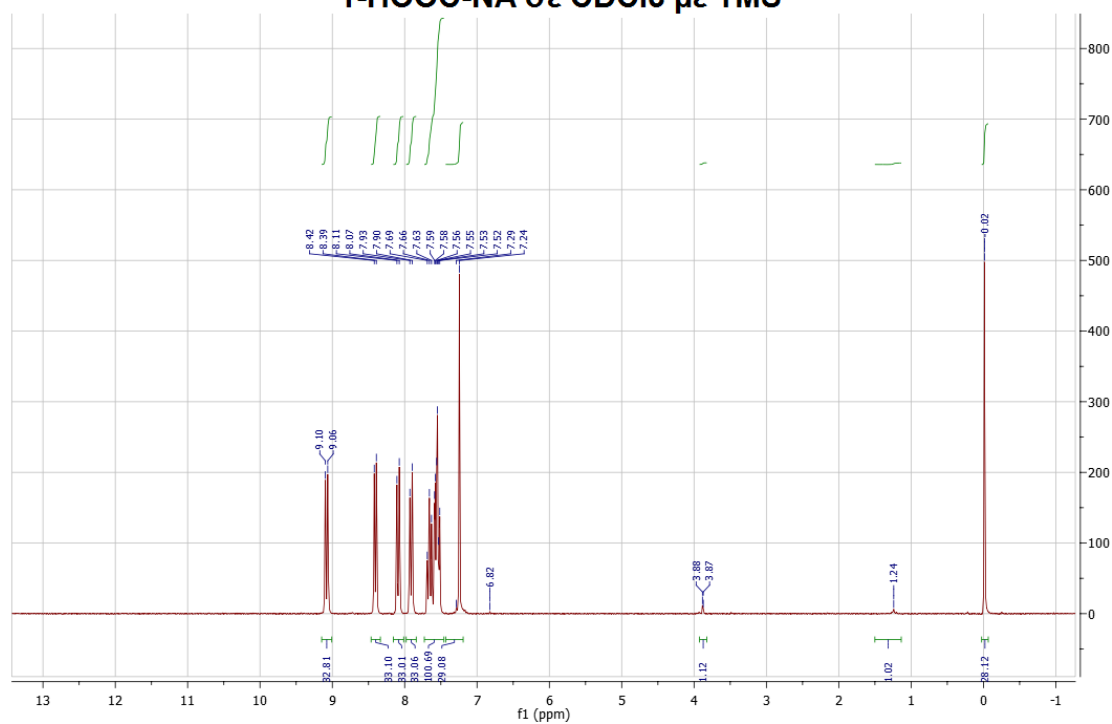
1-CHO-NA σε CDCl₃ με TMS



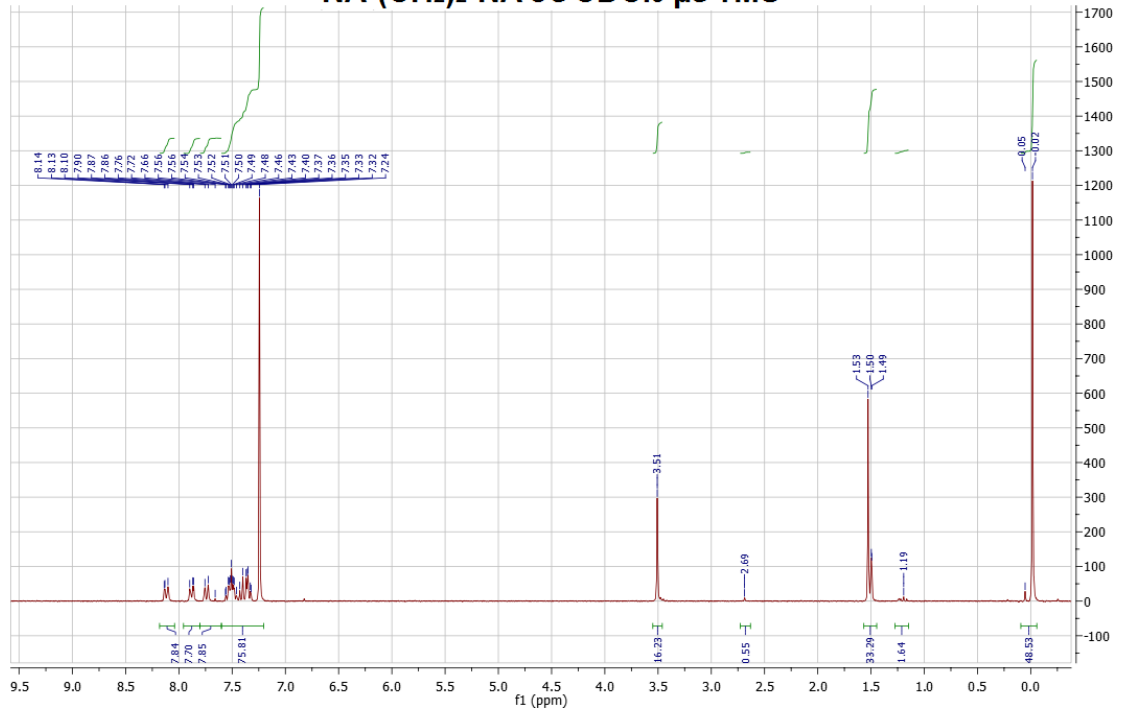
1-HOCH₂-NA σε CDCl₃ με TMS



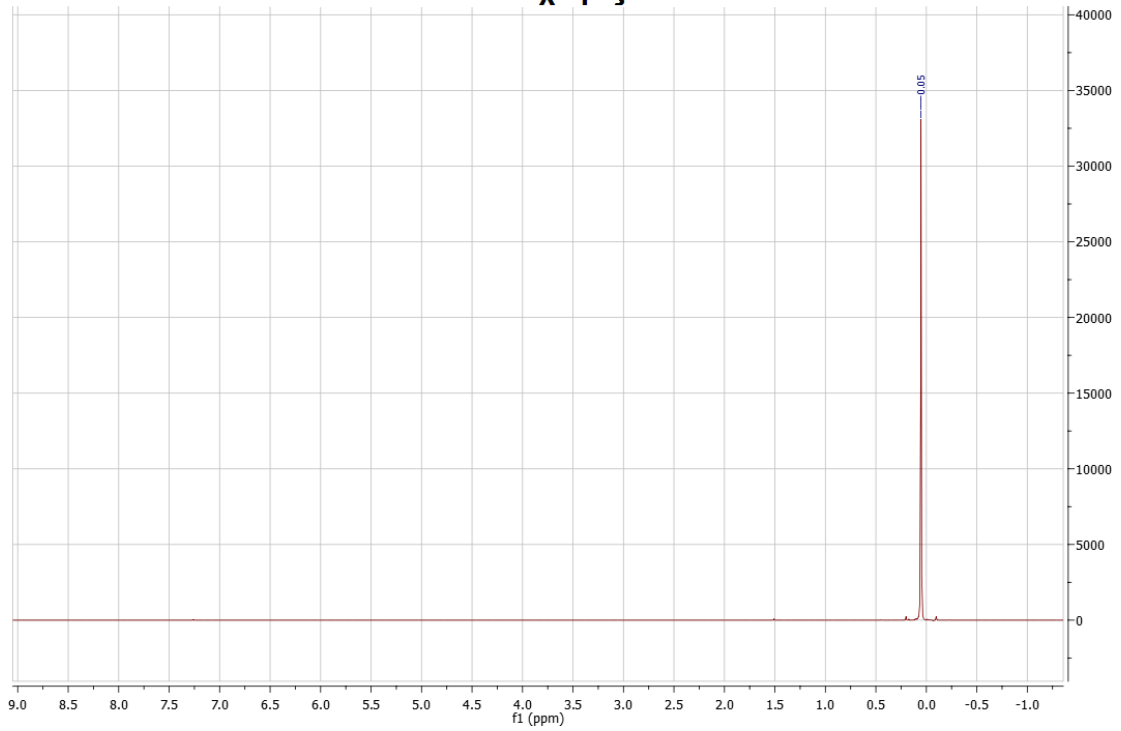
1-HOOC-NA σε CDCl₃ με TMS



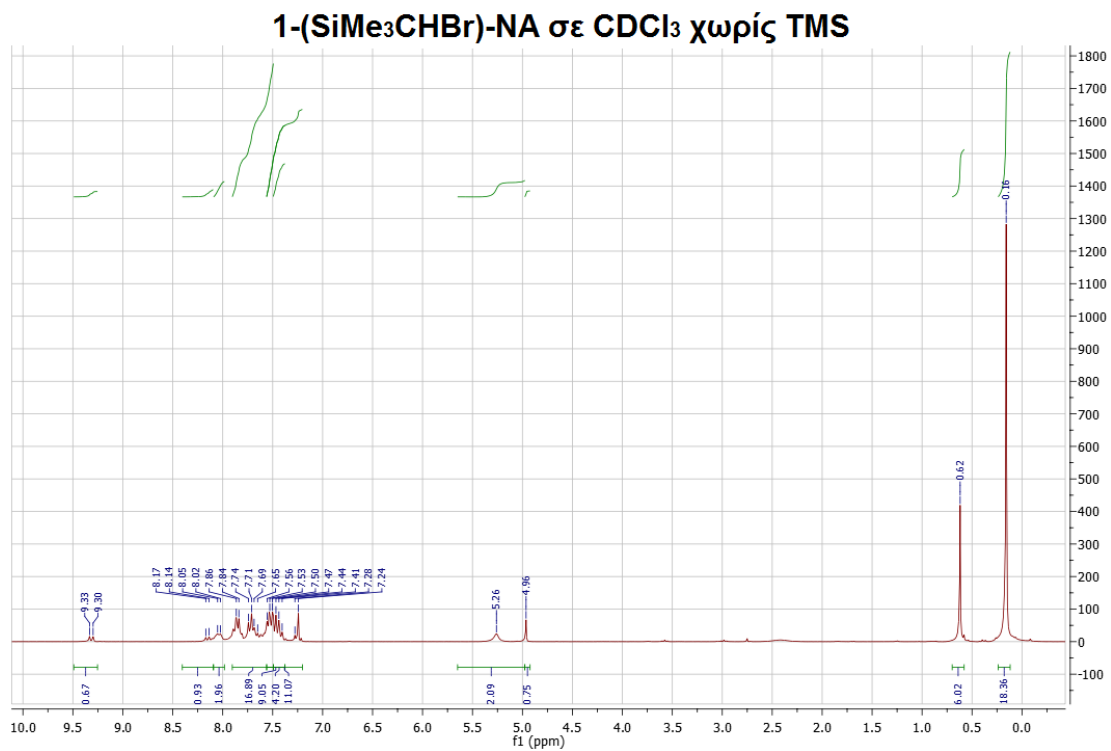
NA-(CH₂)₂-NA σε CDCl₃ με TMS



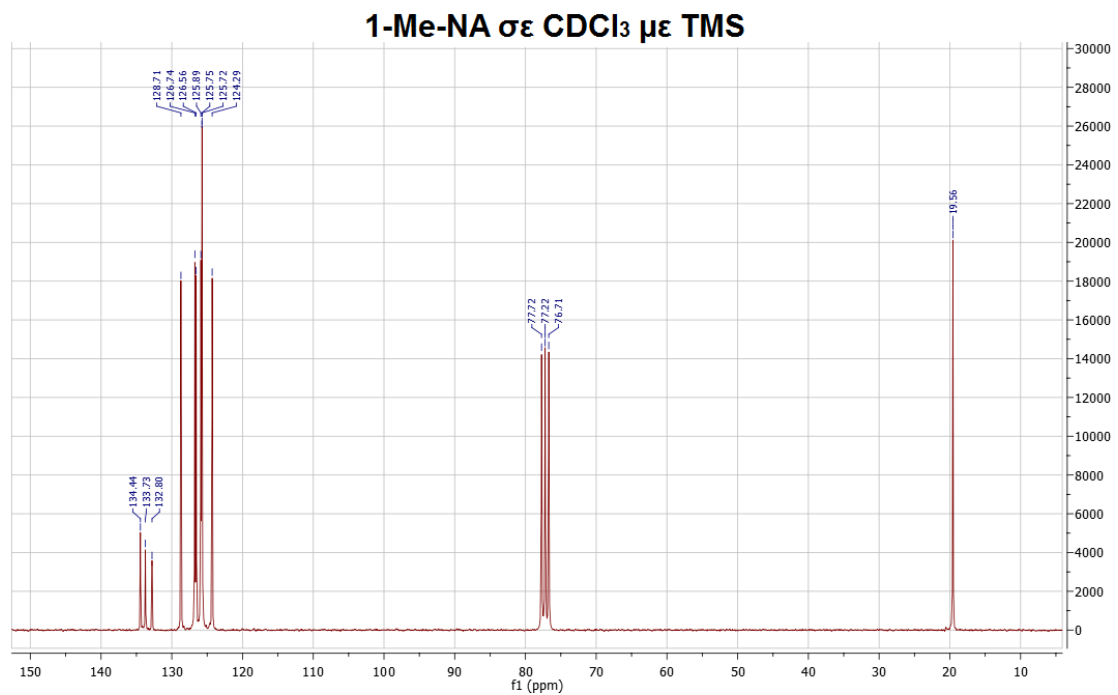
Me₃Si-SiMe₃ σε CDCl₃ χωρίς TMS στα 400MHz



ΦΑΣΜΑ ¹H NMR ΤΟΥ ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΥ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΕΙ ΑΠΟ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ
ΤΗΣ 1-(Me₃Si)₂CH-NA

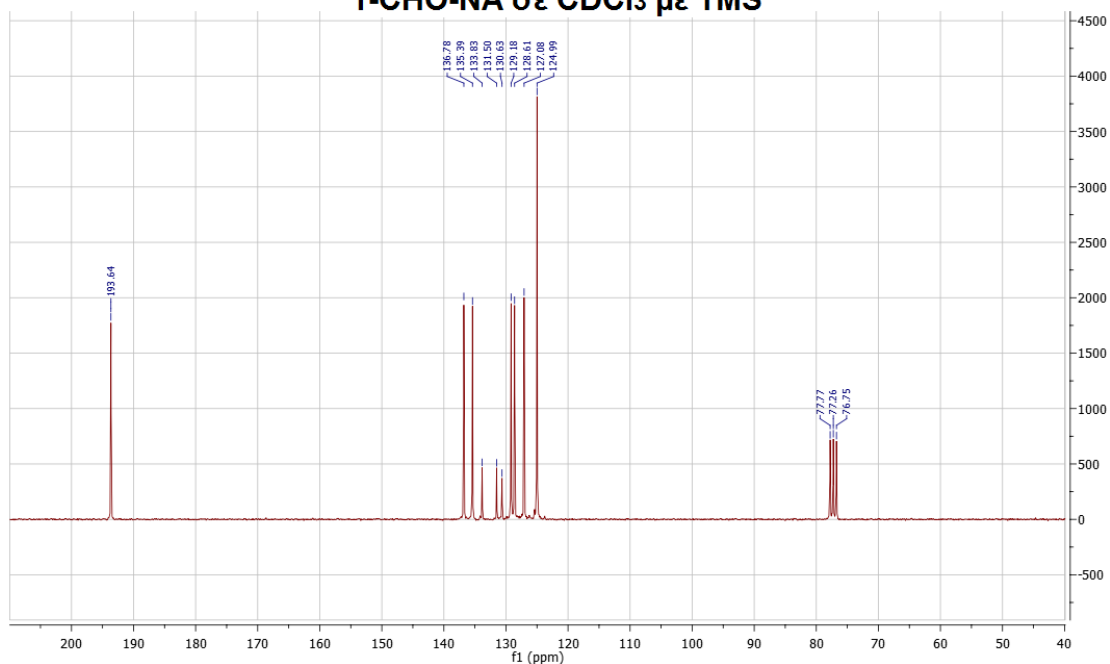


ΦΑΣΜΑΤΑ ¹³C NMR

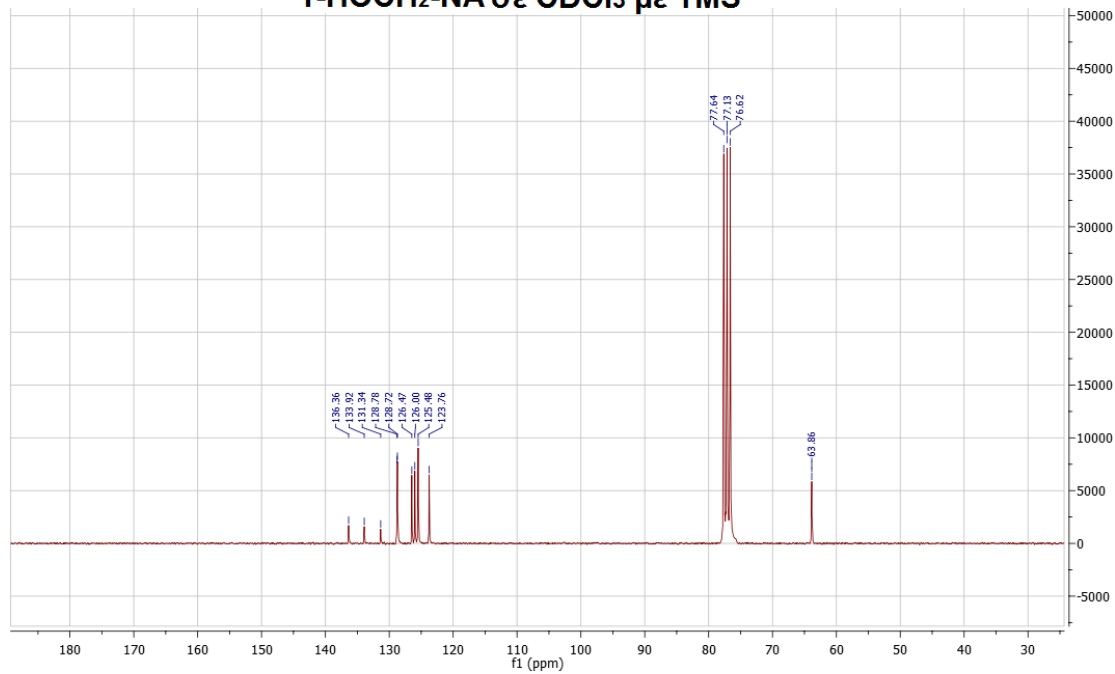


ΦΑΣΜΑΤΑ ^{13}C NMR ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ

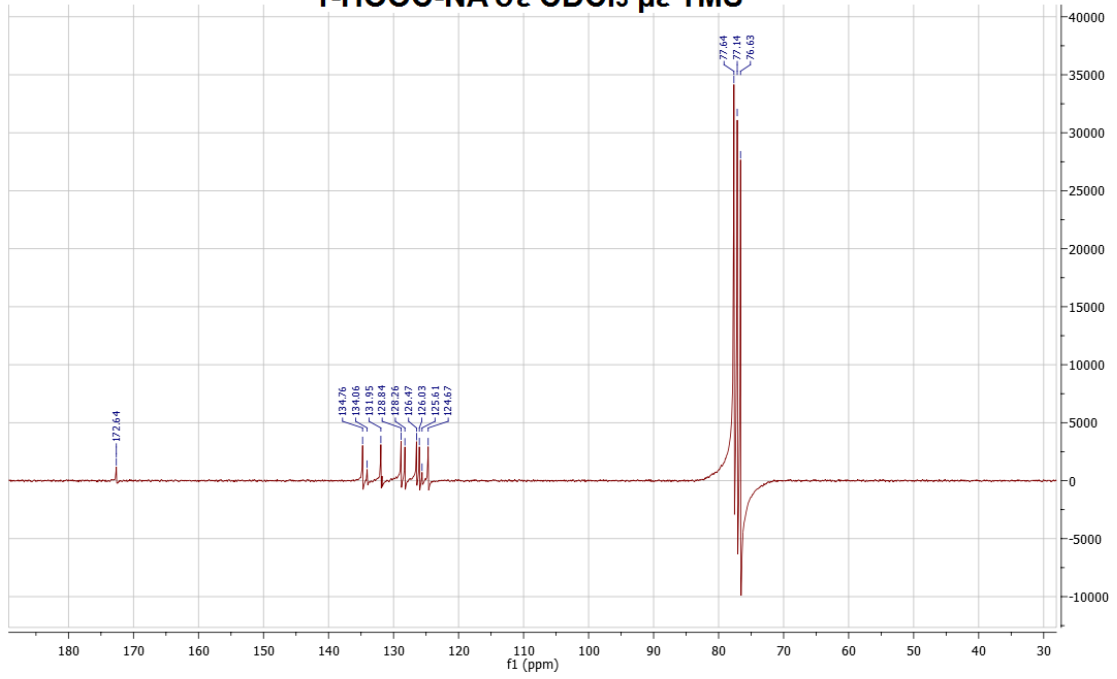
1-CHO-NA σε CDCl_3 με TMS



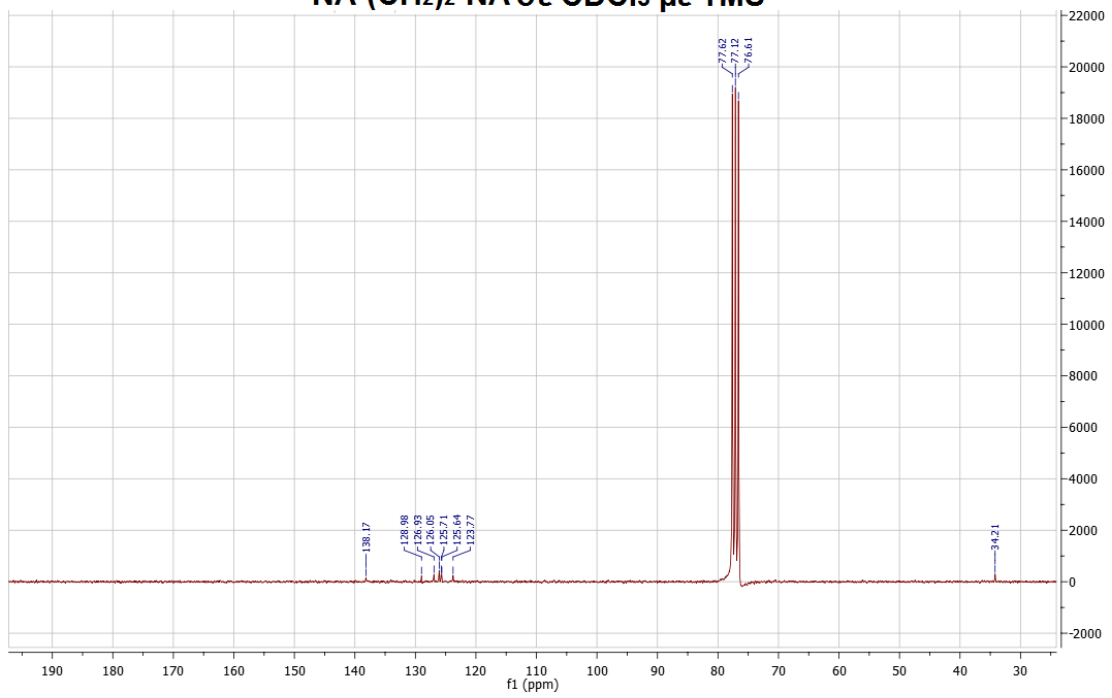
1-HOCH₂-NA σε CDCl_3 με TMS



1-HOOC-NA σε CDCl₃ με TMS

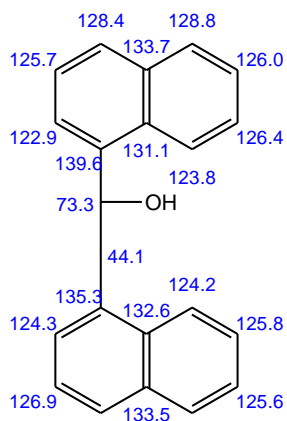


NA-(CH₂)₂-NA σε CDCl₃ με TMS

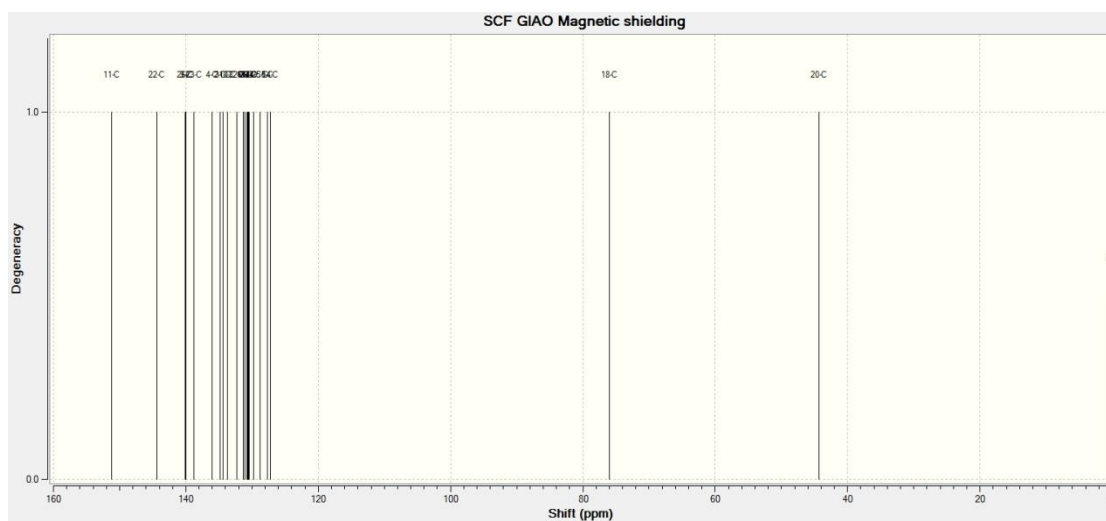


Πρόβλεψη με τη χρήση του ChemDraw του ChemOffice

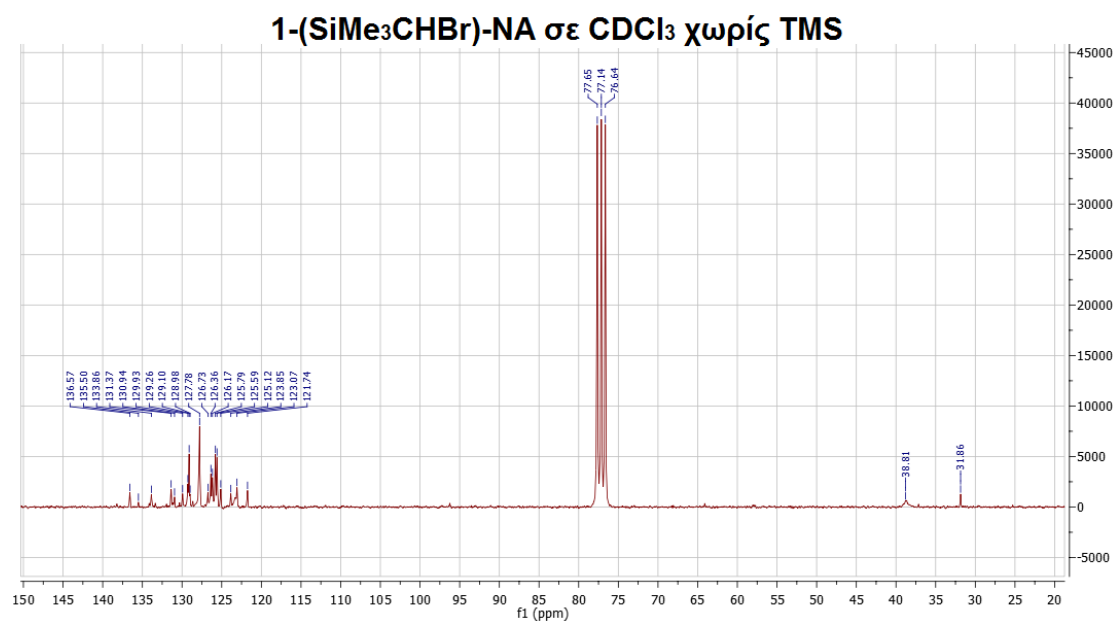
ChemNMR C-13 Estimation



Πρόβλεψη με τη χρήση του Gaussian: $\text{nmr}=\text{GIAO rb3lyp/6-311+g(2d,p)}$
σε $\text{scrf}=(\text{cpcm,solvent}=\text{chloroform})$ (για την ένωση $\text{NA-CH}_2\text{-CH(OH)-NA}$)

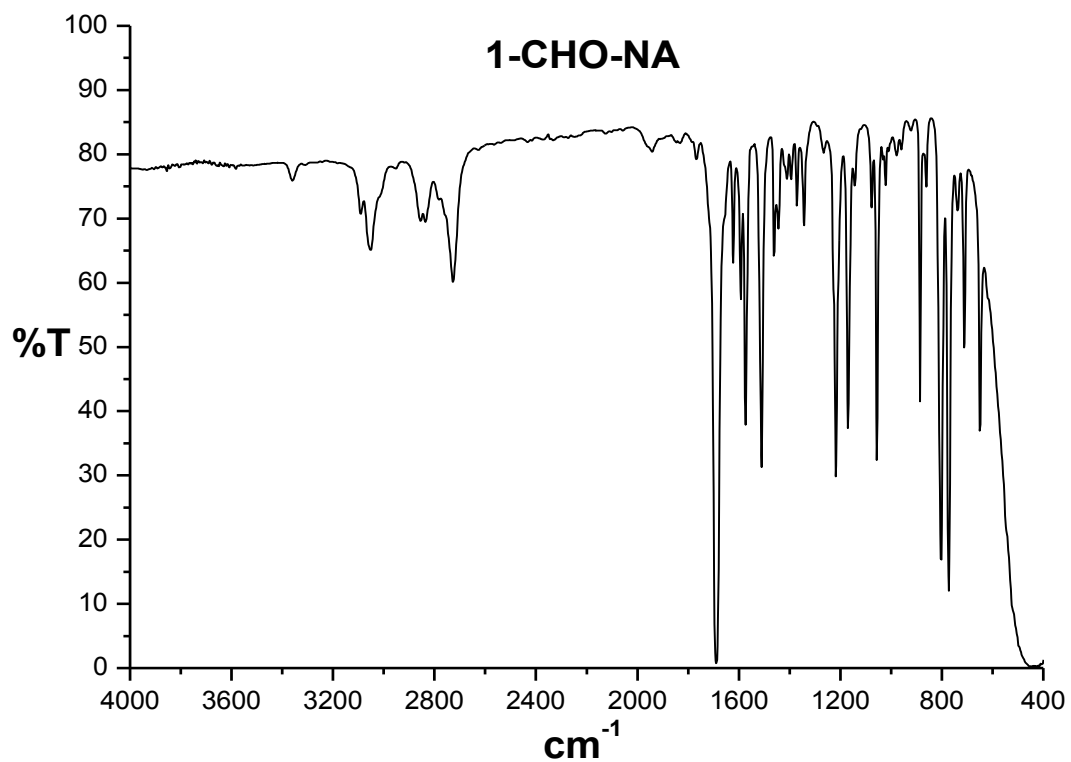


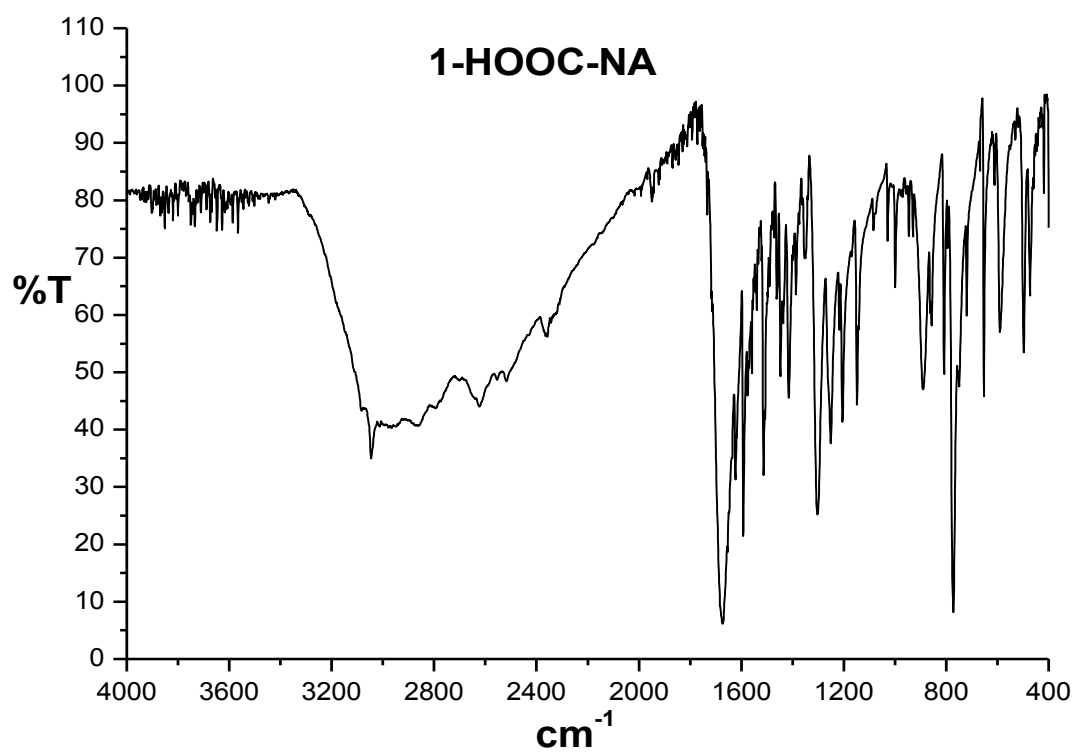
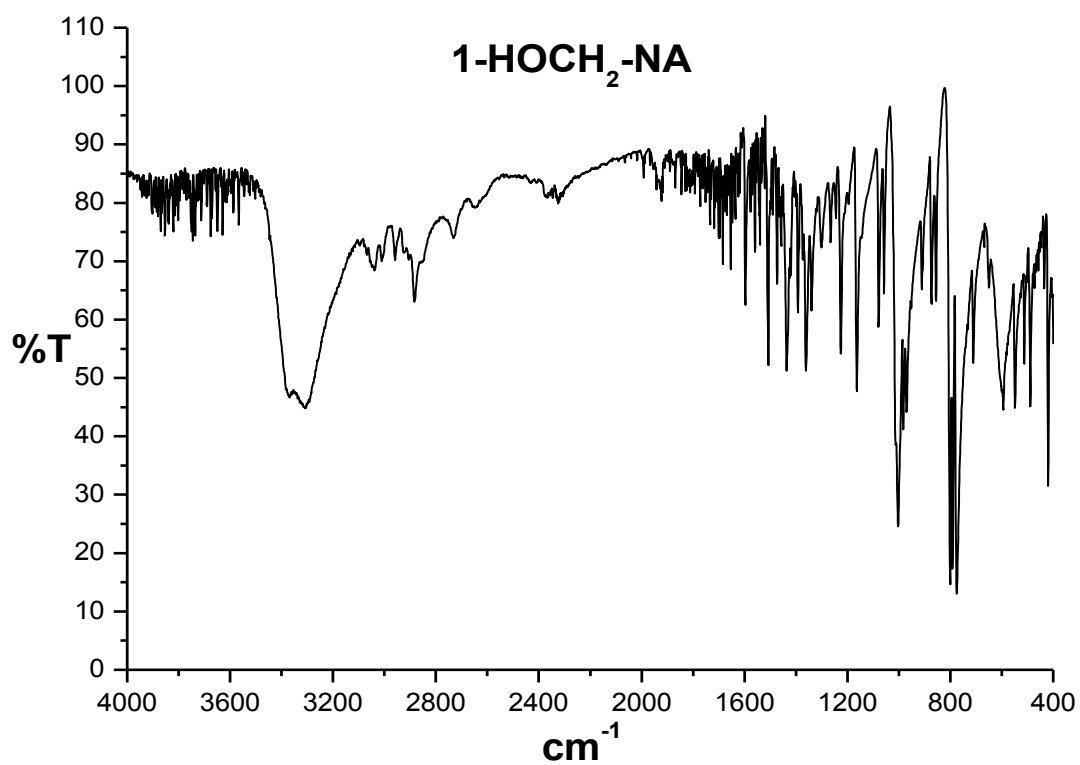
**ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΥ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΕΙ ΑΠΟ ΤΗ
ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ $1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-NA}$**

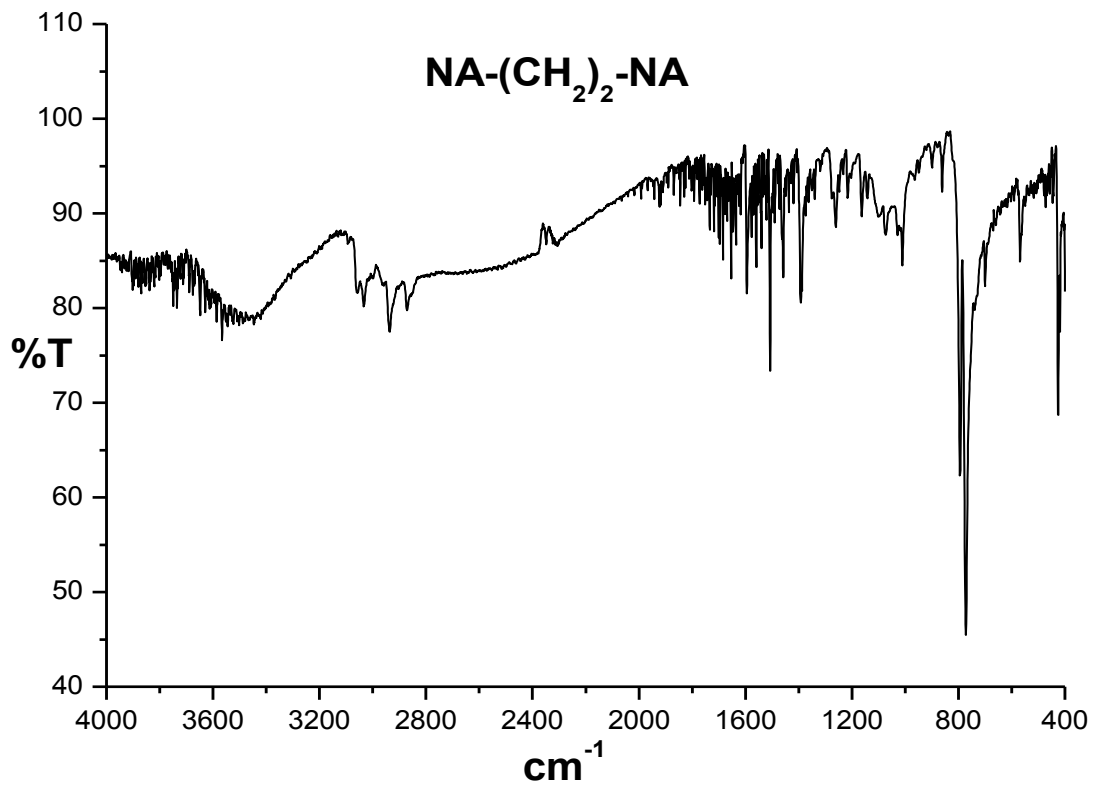


ΦΑΣΜΑΤΑ I.R.

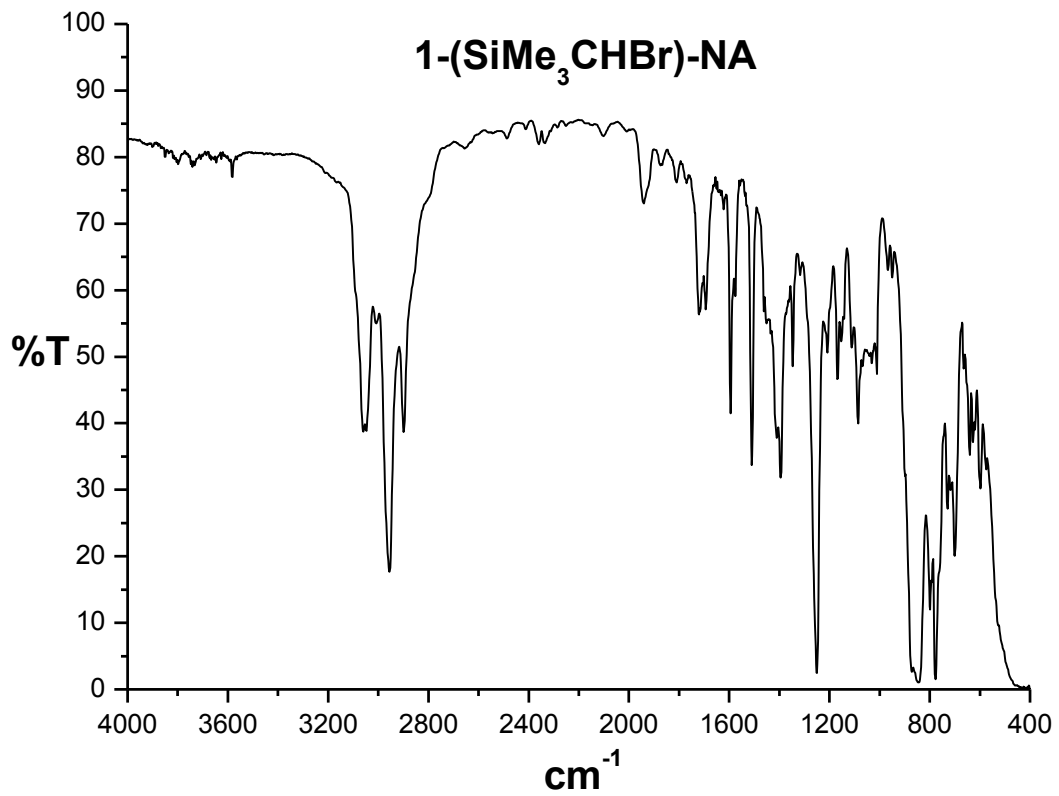
ΦΑΣΜΑΤΑ I.R. ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ



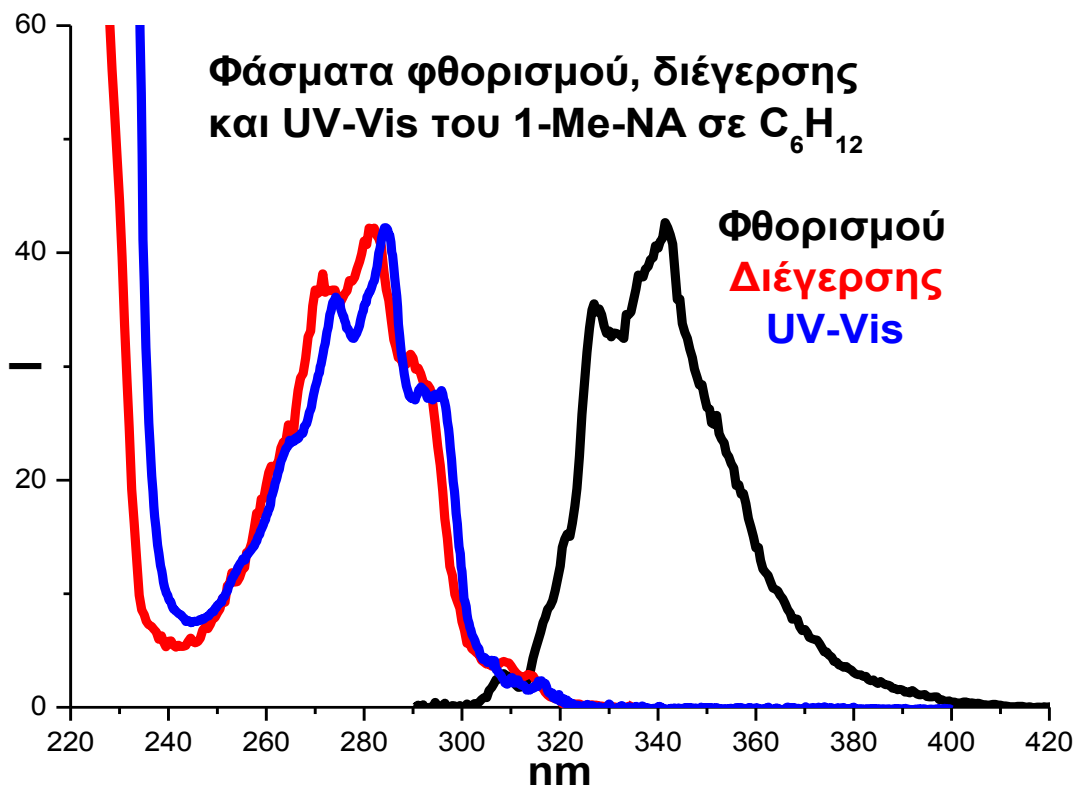
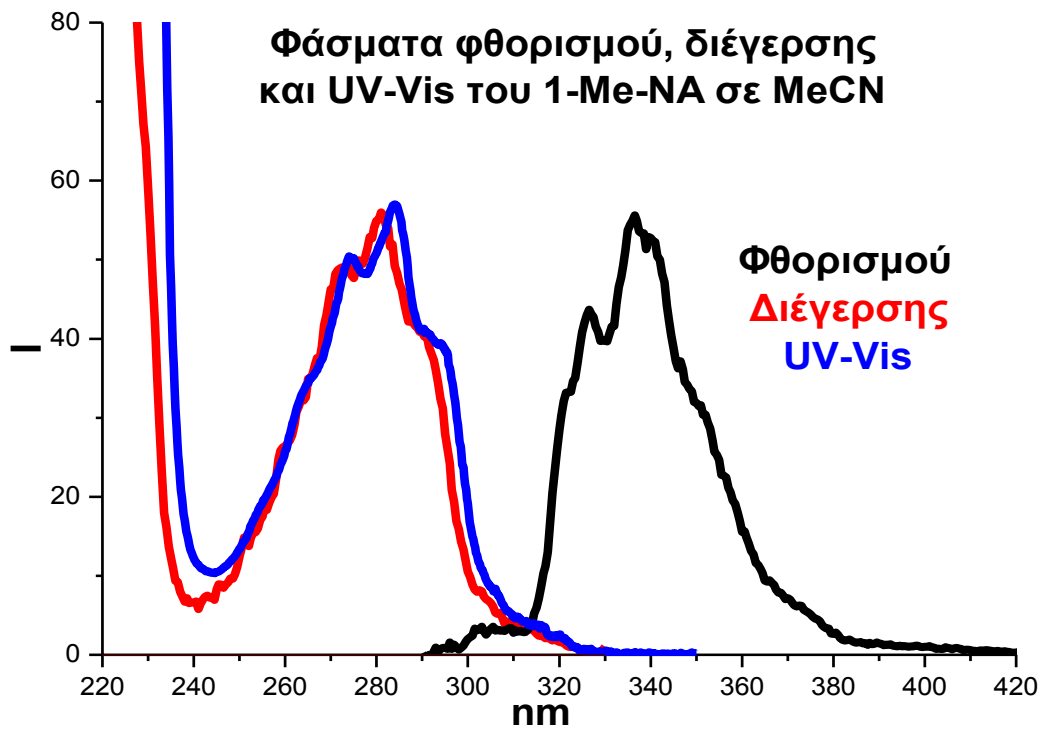




**ΦΑΣΜΑ I.R. ΤΟΥ ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΥ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΕΙ ΑΠΟ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ
ΤΗΣ 1-(Me₃Si)₂CH-NA**

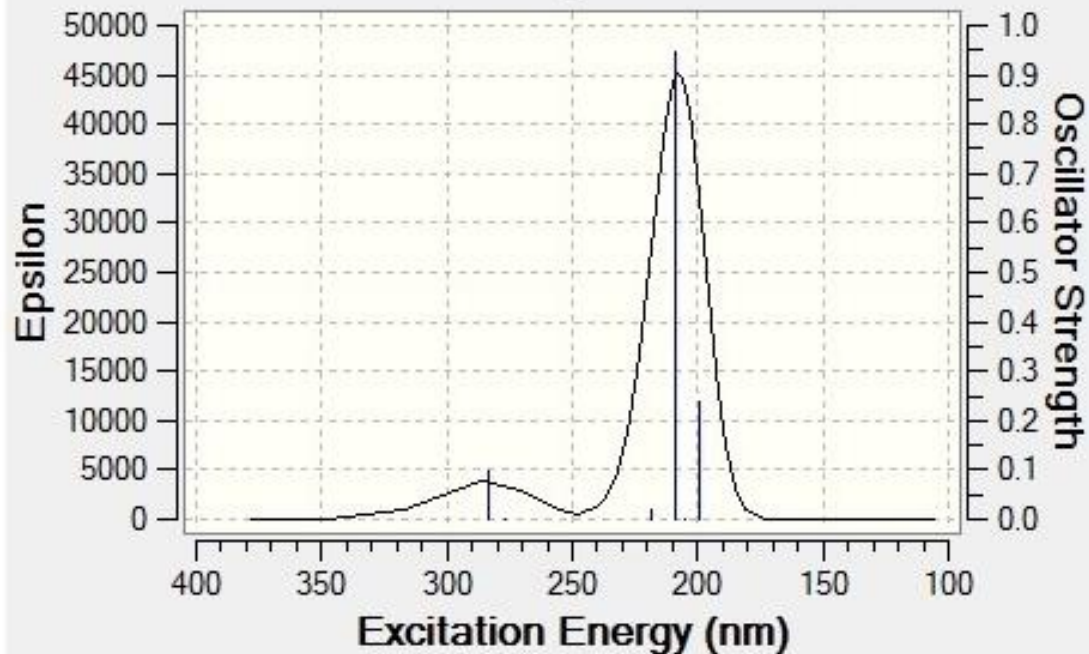


ΦΑΣΜΑΤΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

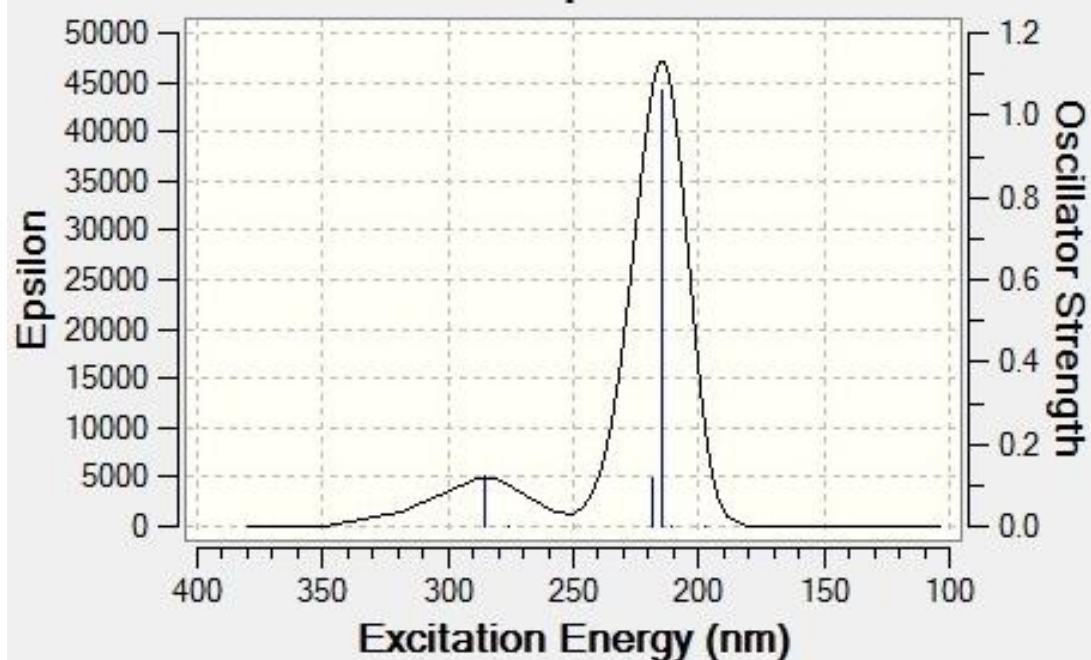


ΦΑΣΜΑΤΑ UV-Vis ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΕ TD-DFT-B3LYP/6-31G(d)

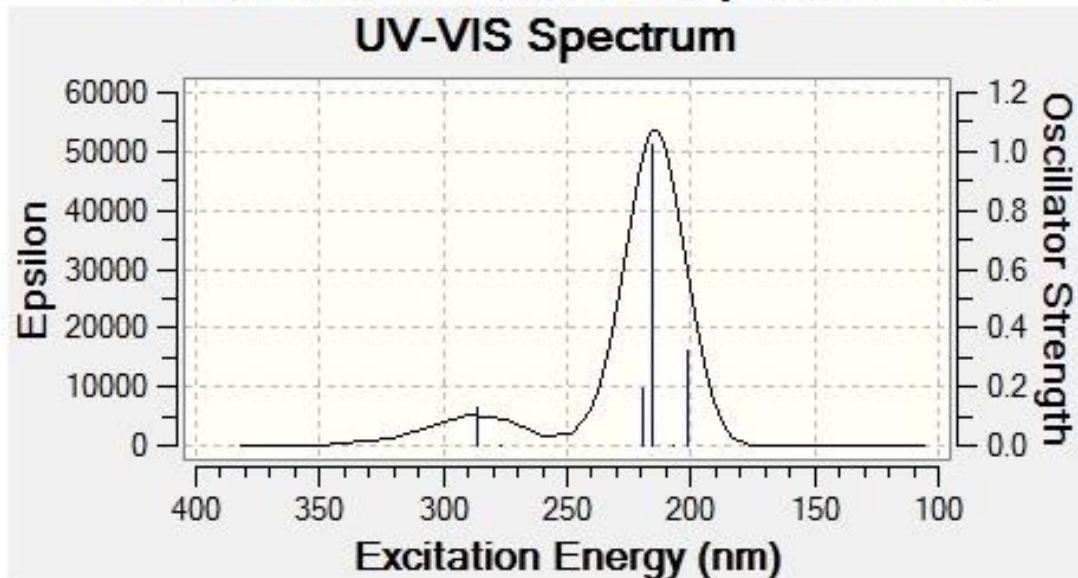
1-Me₃SiCH₂-NA στον αέρα με DFT-TD
UV-VIS Spectrum



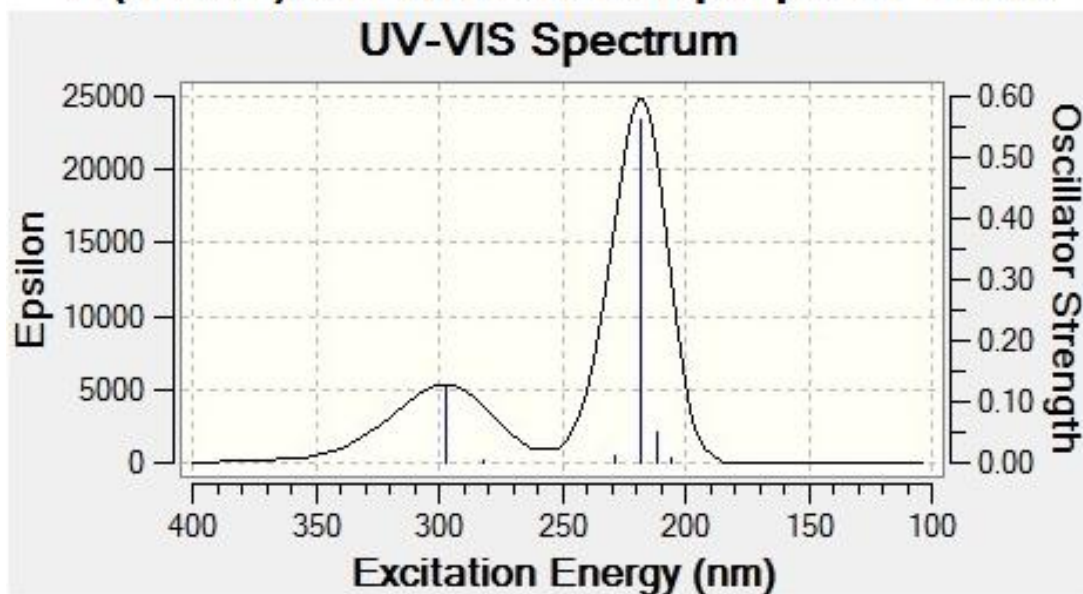
1-Me₃SiCH₂-NA σε MeCN με DFT-TD
UV-VIS Spectrum



1-Me₃SiCH₂-NA σε C₆H₁₂ με DFT-TD

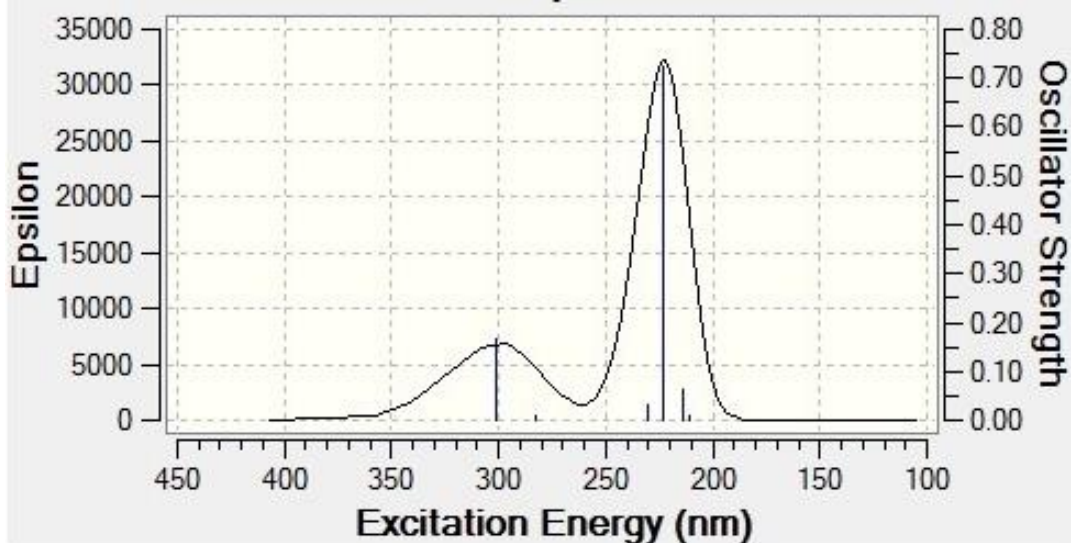


1-(Me₃Si)₂CH-NA στον αέρα με DFT-TD



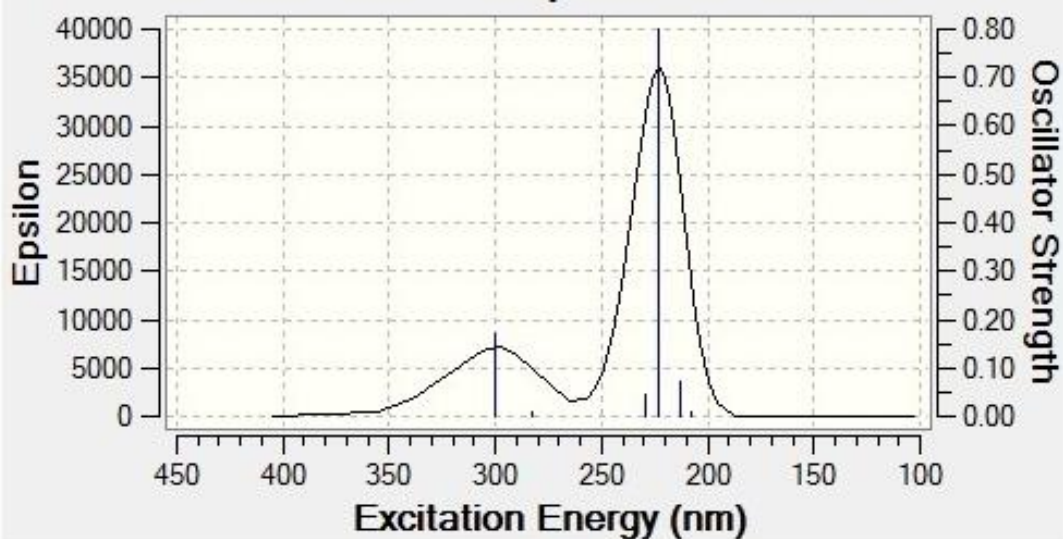
1-(Me₃Si)₂CH-NA σ ϵ MeCN $\mu\epsilon$ DFT-TD

UV-VIS Spectrum

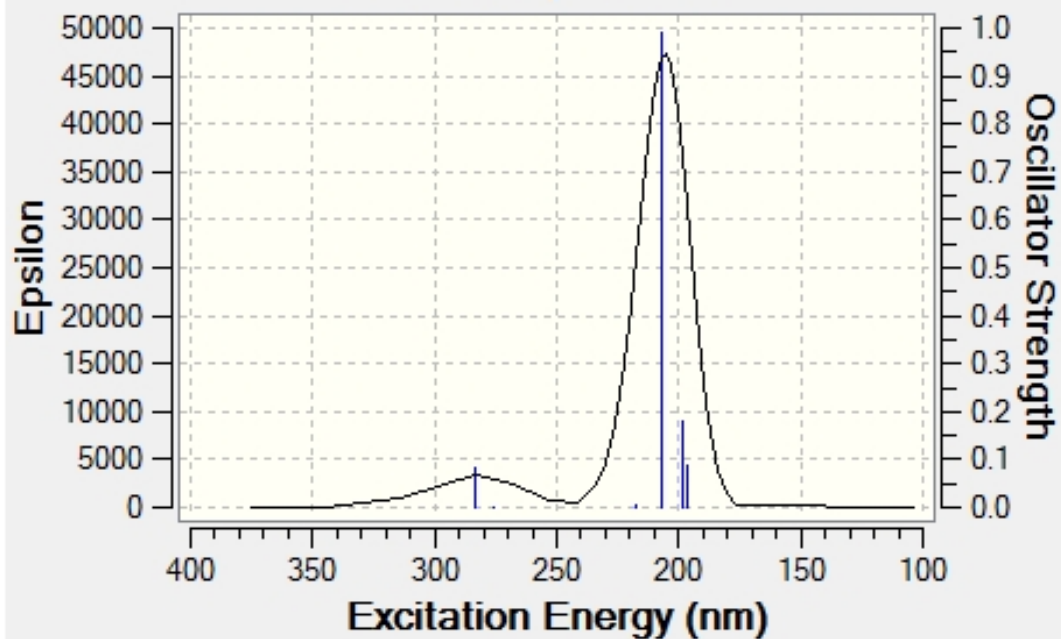


1-(Me₃Si)₂CH-NA σ ϵ C₆H₁₂ $\mu\epsilon$ DFT-TD

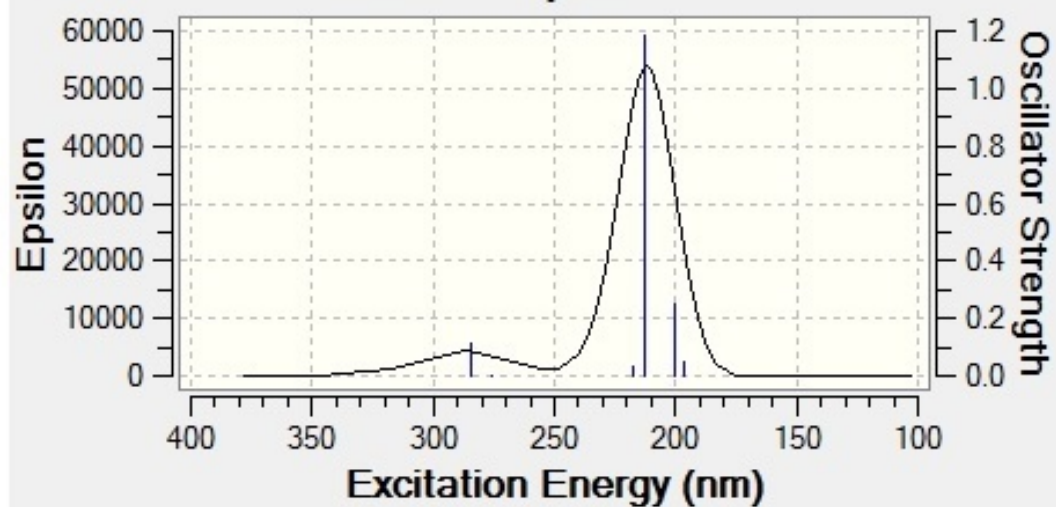
UV-VIS Spectrum



1-Me-NA στον αέρα με DFT-TD UV-VIS Spectrum

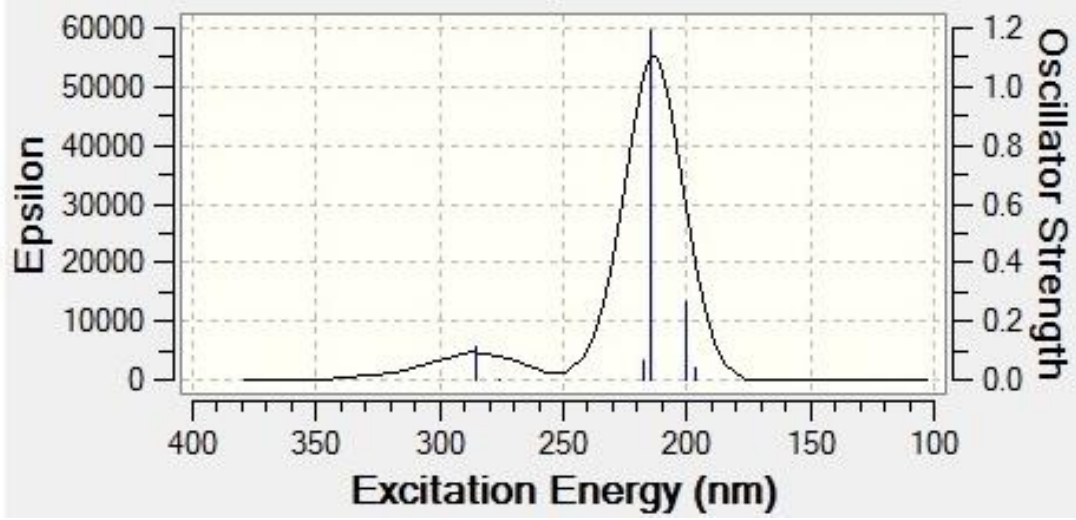


1-Me-NA σε MeCN με DFT-TD UV-VIS Spectrum



1-Me-NA σε C_6H_{12} με DFT-TD

UV-VIS Spectrum



Πίνακας με τις ενέργειες των ενώσεων NA, 1-Me-NA, 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA των πρώτων τεσσάρων διεγερμένων της απλής σε διάφορους διαλύτες υπολογισμένοι πειραματικά και με κβαντοχημικούς υπολογισμούς με τη χρήση διάφορων βάσεων.

NA	διαλύτης	S ₁			S ₂		S ₃		S ₄	
		λ _{max} (nm)	ε (M ⁻¹ cm ¹)	E _s (kcal/ mol)	λ _{max} (nm)	E (M ⁻¹ cm ¹)	λ _{max} (nm)	E (M ⁻¹ cm ¹)	λ _{max} (nm)	E (M ⁻¹ cm ¹)
1-H-	C ₆ H ₁₄ (εξάνιο)	297 ⁱ	295 ⁱ	-	275 ⁱ	5600 ⁱ	221 ⁱ	117000 ⁱ	-	-
1-Me-	Ethanol	312 ⁱ	340 ⁱ	-	281 ⁱ	6000 ⁱ	224 ⁱ	60000 ⁱ	-	-
1-Me- πειραματικό	MeCN	284	6240	91.2*	-	-	-	-	226	75304
	C ₆ H ₁₂	284	8269	91.1*	-	-	-	-	228	97867
1-Me-	Αέρια φάση TD-DFT- B3LYP	(S ₁) ⁱⁱ	f=0.0837	-	(S ₂) ⁱⁱ	f=0.0001	(S ₃) ⁱⁱ	f=0.0041	(S ₄) ⁱⁱ	f=0.9899
		283.06 37→40 (0.15) 38→39 (0.69)			276.02 37→39 (0.50) 38→40 (0.50)		217.67 36→39 (0.57) 38→41 (0.41)		207.18 37→39 (0.48) 38→40 (0.48)	
1-Me-	MeCN TD-DFT- B3LYP	(S ₁) ⁱⁱⁱ	f=0.1096	-	(S ₂) ⁱⁱⁱ	f=0.0003	(S ₃) ⁱⁱⁱ	f=0.0321	(S ₄) ⁱⁱⁱ	f=1.1833
		284.86 37→40 (0.14) 38→39 (0.69)			275.57 37→39 (0.49) 38→40 (0.51)		217.47 36→39 (0.56) 38→41 (0.40)		213.14 37→39 (0.49) 38→40 (0.48)	

1-Me-	C ₆ H ₁₂ TD-DFT- B3LYP	(S ₁) ^{iv} 285.42 37→40 (0.14) 38→39 (0.69)	f=0.1151	-	(S ₂) ^{iv} 275.97 37→39 (0.49) 38→40 (0.50)	f=0.0001	(S ₃) ^{iv} 217.74 36→39 (0.56) 38→41 (0.39)	f=0.0641	(S ₄) ^{iv} 214.53 37→39 (0.48) 38→40 (0.48)	f=1.1906
1-Me-	Αέρια φάση TD-DFT- M062X	(S ₁) ^v 266.12 38→40 (0.50) 37→39 (0.48)	f=0.0035	-	(S ₂) ^v 263.77 38→39 (0.68) 37→40 (0.15)	f=0.1080	(S ₃) ^v 211.94 38→41 (0.67) 38→42 (0.12)	f=0.0008	-	-
1-Me-	MeCN TD-DFT- M062X	(S ₁) ^{vi} 266.55 38→39 (0.47) 38→40 (0.39)	f=0.0725	-	(S ₂) ^{vi} 265.59 38→39 (0.51) 38→40 (0.35)	f=0.0780	(S ₃) ^{vi} 207.29 38→41 (0.65) 38→48 (0.23)	f=0.0012	-	-
1-Me-	C ₆ H ₁₂ TD-DFT- M062X	(S ₁) ^{vii} 266.85 38→39 (0.57) 38→40 (0.30)	f=0.1071	-	(S ₂) ^{vii} 265.95 38→40 (0.41) 38→39 (0.40)	f=0.0505	(S ₃) ^{vii} 215.56 37→39 (0.51) 38→40 (0.48)	f=1.3699	(S ₄) ^{vii} 210.07 38→41 (0.66) 38→50 (0.12)	f=0.0010

1-Me-	C ₆ H ₁₄ (εξάνιο) TD-DFT- M062X	(S ₁) ^{viii} 266.54 38→39 (0.52) 38→40 (0.35)	f=0.0884	-	(S ₂) ^{viii} 265.70 38→39 (0.46) 38→40 (0.38)	f=0.0643	(S ₃) ^{viii} 210.21 38→41 (0.66) 38→50 (0.12)	f=0.0010	-	-
1-Me-	Αέρια φάση TD-DFT- PBE0	(S ₁) ^{ix} 282.55 38→39 (0.69) 37→40 (0.15)	f=0.0906	-	(S ₂) ^{ix} 274.68 38→40 (0.51) 37→39 (0.49)	f=0.0004	(S ₃) ^{ix} 219.45 38→41 (0.70)	f=0.0012	-	-
1-Me₃SiCH₂- πειραματικό	MeCN	293	7535	89.3*	-	-	-	-	228	56952
	C ₆ H ₁₂	293	7879	89.6*	-	-	-	-	229	64936
1-Me₃SiCH₂-	Αέρια φάση TD-DFT- B3LYP	(S ₁) ^x 283.82 57→60 (0.15) 58→59 (0.69)	f=0.0952	-	(S ₂) ^x 276.69 57→59 (0.50) 58→60 (0.50)	f=0.0000	(S ₃) ^x 218.84 56→59 (0.58) 58→61 (0.39)	f=0.0185	(S ₄) ^x 208.90 57→59 (0.48) 58→60 (0.48)	f=0.9476

1-Me ₃ SiCH ₂ -	MeCN TD-DFT- B3LYP	(S ₁) ^{xi} 285.44 57→60 (0.14) 58→59 (0.69)	f=0.1228	-	(S ₂) ^{xi} 276.17 57→59 (0.49) 58→60 (0.51)	f=0.0002	(S ₃) ^{xi} 218.88 56→59 (0.56) 58→61 (0.36)	f=0.1140	(S ₄) ^{xi} 214.19 57→59 (0.47) 58→60 (0.46)	f=1.0613
1-Me ₃ SiCH ₂ -	C ₆ H ₁₂ TD-DFT- B3LYP	(S ₁) ^{xii} 285.44 57→60 (0.14) 58→59 (0.69)	f=0.1228	-	(S ₂) ^{xii} 276.17 57→59 (0.49) 58→60 (0.51)	f=0.0002	(S ₃) ^{xii} 218.88 56→59 (0.56) 58→61 (0.36)	f=0.1140	(S ₄) ^{xii} 214.19 57→59 (0.47) 58→60 (0.46)	f=1.0613
1-Me ₃ SiCH ₂ -	Αέρια φάση TD-DFT- M062X	(S ₁) ^{xiii} 297.29 58→59 (0.69)	f=0.0868	-	(S ₂) ^{xiii} 274.05 58→61 (0.59) 57→59 (0.27)	f=0.0568	(S ₃) ^{xiii} 241.04 58→60 (0.62) 58→61 (0.24)	f=0.0047	(S ₄) ^{xiii} 235.18 57→59 (0.59) 58→61 (0.27)	f=0.3756
1-Me ₃ SiCH ₂ -	MeCN TD-DFT- M062X	(S ₁) ^{xiv} 300.37 58→59 (0.70)	f=0.1110	-	(S ₂) ^{xiv} 275.28 58→60 (0.62) 57→59 (0.24)	f=0.0952	(S ₃) ^{xiv} 238.50 57→59 (0.61) 58→60 (0.21)	f=0.4596	(S ₄) ^{xiv} 234.61 58→61 (0.61) 58→60 (0.22)	f=0.0170

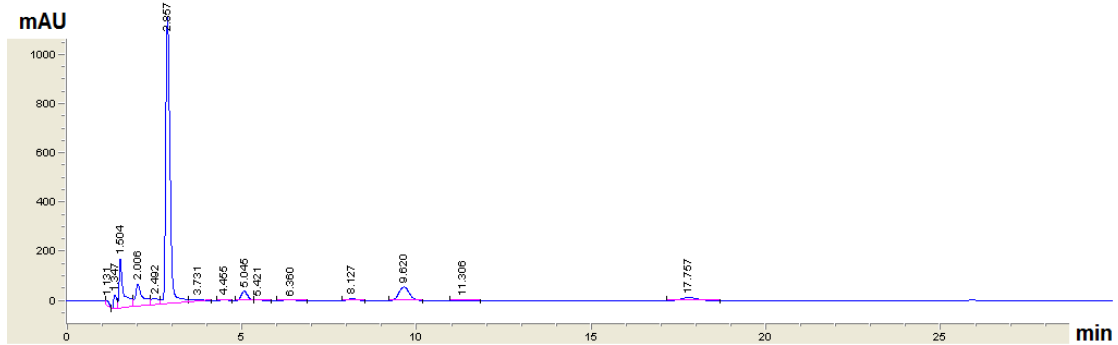
1-(Me ₃ Si) ₂ CH- πειραματικό	MeCN	299	6335	88.2*	-	-	-	-	230	35197
	C ₆ H ₁₂	299	11052	88.7*	-	-	-	-	233	63952
1-(Me ₃ Si) ₂ CH-	Αέρια φάση TD-DFT- B3LYP	(S ₁) ^{xv} 297.60 77→80 (0.12) 78→79 (0.69)	f=0.1279	-	(S ₂) ^{xv} 282.19 77→79 (0.45) 78→80 (0.55)	f=0.0056	(S ₃) ^{xv} 228.97 76→79 (0.62) 78→81 (0.30)	f=0.0121	(S ₄) ^{xv} 218.36 76→80 (0.29) 77→79 (0.46)	f=0.5629
1-(Me ₃ Si) ₂ CH-	MeCN TD-DFT- B3LYP	(S ₁) ^{xvi} 301.25 77→80 (0.11) 78→79 (0.69)	f=0.1647	-	(S ₂) ^{xvi} 282.77 77→79 (0.43) 78→80 (0.56)	f=0.0105	(S ₃) ^{xvi} 230.41 76→79 (0.63) 78→81 (0.26)	f=0.0303	(S ₄) ^{xvi} 223.14 77→79 (0.50) 78→80 (0.40)	f=0.7220
1-(Me ₃ Si) ₂ CH-	C ₆ H ₁₂ TD-DFT- B3LYP	(S ₁) ^{xvii} 300.48 77→80 (0.11) 78→79 (0.69)	f=0.1705	-	(S ₂) ^{xvii} 282.52 77→79 (0.44) 78→80 (0.55)	f=0.0092	(S ₃) ^{xvii} 229.61 76→79 (0.62) 78→81 (0.27)	f=0.0451	(S ₄) ^{xvii} 223.30 77→79 (0.50) 78→80 (0.41)	f=0.7989

1-(Me ₃ Si) ₂ CH-	Αέρια φάση TD-DFT- M062X	(S ₁) ^{xviii} 277.97 78→79 (0.69) 77→82 (0.11)	f=0.1676	-	(S ₂) ^{xviii} 271.60 78→82 (0.48) 77→79 (0.43)	f=0.0071	(S ₃) ^{xviii} 232.30 78→80 (0.62) 78→84 (0.29)	f=0.0068	(S ₄) ^{xviii} 220.72 78→81 (0.57) 78→82 (0.23)	f=0.0018
1-(Me ₃ Si) ₂ CH-	MeCN TD-DFT- M062X	(S ₁) ^{xix} 280.98 78→79 (0.70) 77→81 (0.10)	f= 0.2185	-	(S ₂) ^{xix} 271.70 78→81 (0.55) 77→79 (0.42)	f= 0.0144	(S ₃) ^{xix} 229.00 78→80 (0.60) 78→84 (0.30)	f= 0.0081	(S ₄) ^{xix} 219.48 77→79 (0.53) 78→81 (0.41)	f= 0.9490

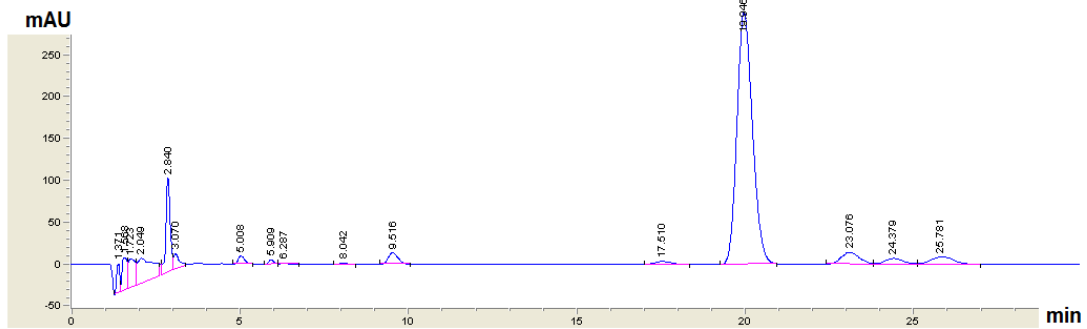
Υπολογιστικά αρχεία: i) Staff, P. S. G. E. *UV Atlas of Organic Compounds / UV Atlas organischer Verbindungen*; Springer US, 1967, ii) Naphthyl-CH₃-TD-B3LYP-631Gd-OptFreq-UV, iii) Naphthyl-CH₃-TD-B3LYP-631Gd-OptFreq-MeCN-UV, iv) Naphthyl-CH₃-TD-B3LYP-631Gd-OptFreq-Cyclohexane-UV, v) Naphthalene-1-Me-tddft-s0s1-FC-M062X631+g(d)-UV, vi) Naphthalene-1-Me-So-M062X631+g(d)-OptFreq-MeCN-UV, vii) Naphthalene-1-Me-So-M062X631+g(d)-OptFreq-Cyclohexane-UV, viii) Naphthalene-1-Me-tddft-s0s1-FC-M062X631+g(d)-Hexane-UV, ix) Naphthalene-1-Me-So-PBE0-631+g(d)-OptFreq-UV, x) Naphthyl-CH₂-SiMe₃-TD-B3LYP-631Gd-OptFreq-UV, xi) Naphthyl-CH₂-SiMe₃-TD-B3LYP-631Gd-OptFreq-MeCN-UV, xii) Naphthyl-CH₂-SiMe₃-TD-B3LYP-631Gd-OptFreq-Cyclohexane-UV, xiii) NAPHTHALENE-SiMe₃-M062X-631Gd-UV, xiv) NAPHTHALENE-SiMe₃-M062X-631Gd-MeCN-UV, xv) Naphthyl-CH-2(SiMe₃)-TD-B3LYP-631Gd-OptFreq-UV, xvi) NAPHTHYL-CH-2(SiMe₃)-TD-B3LYP-631Gd-OptFreq-MeCN-UV, xvii) NAPHTHYL-CH-2(SiMe₃)-TD-B3LYP-631GD-OPT-FREQ-Cyclohexane-UV, xviii) NAPHTHALENE-1-CH₂(SiMe₃)₂-tddft-FC=6-M062X631+g(d)-UV, xix) NAPHTHALENE-1-CH₂(SiMe₃)₂-TDDFT-FC=6-M062X631+g(d)-MeCN-UV.

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ HPLC ANALYTICAL ΦΩΤΟΒΟΛΗΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

MeCN στα 214,16 nm από το HPLC



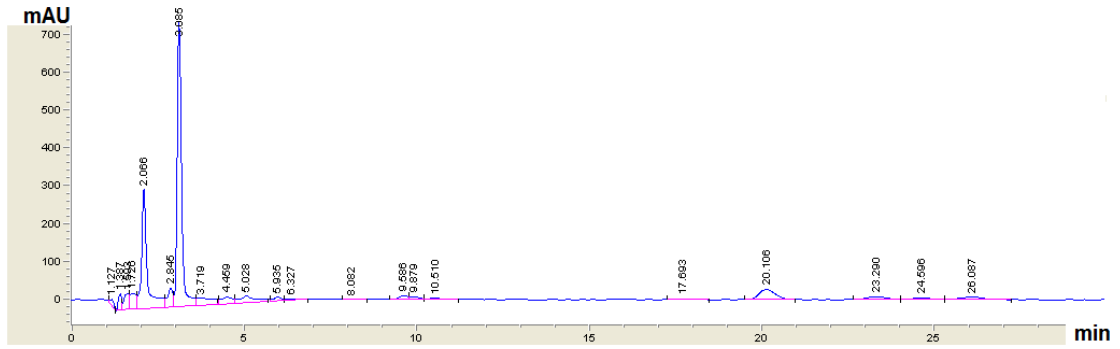
1-Me₃SiCH₂-NA 30 sec φωτοβόληση σε MeCN στα 214,16 nm από το HPLC



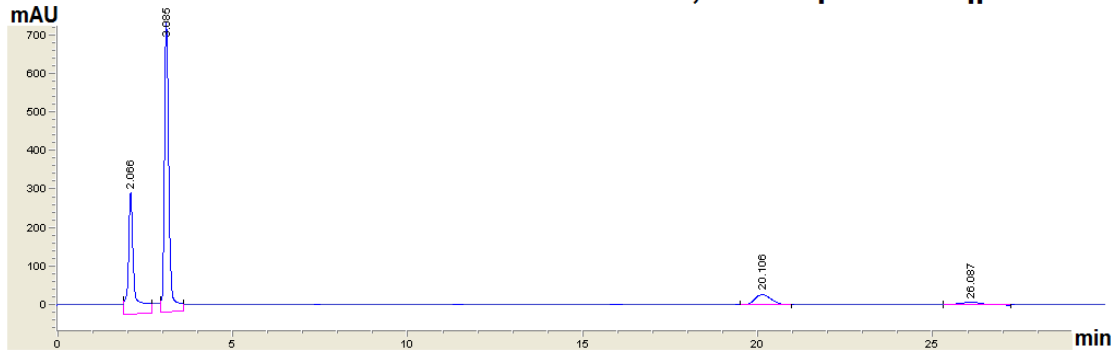
1-Me₃SiCH₂-NA 30 sec φωτοβόληση σε MeCN στα 214,16 nm τροποποιημένο



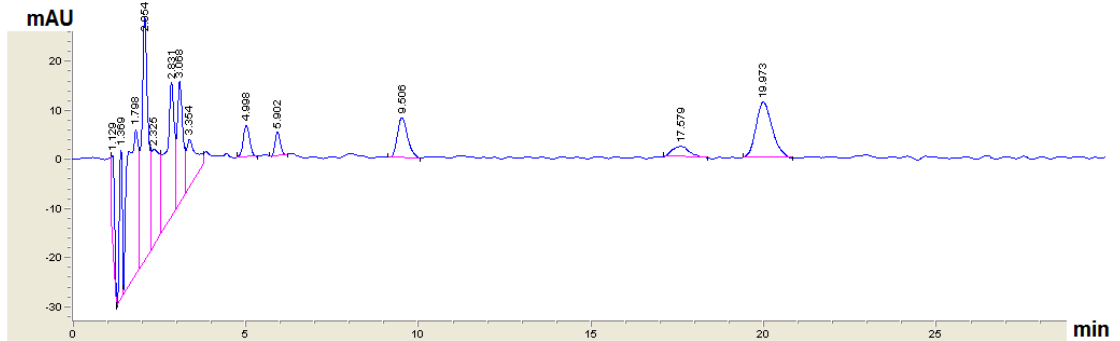
1-Me₃SiCH₂-NA 2 hours σε MeCN στα 214,16 nm από το HPLC



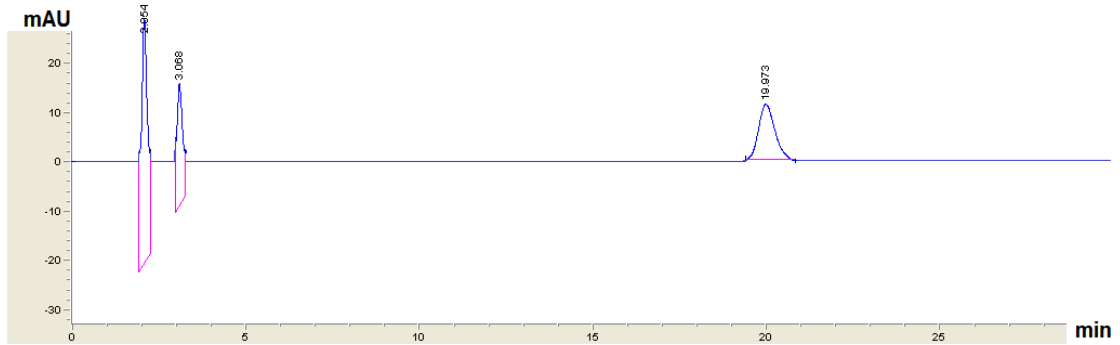
1-Me₃SiCH₂-NA 2 hours σε MeCN στα 214,16 nm τροποποιημένο



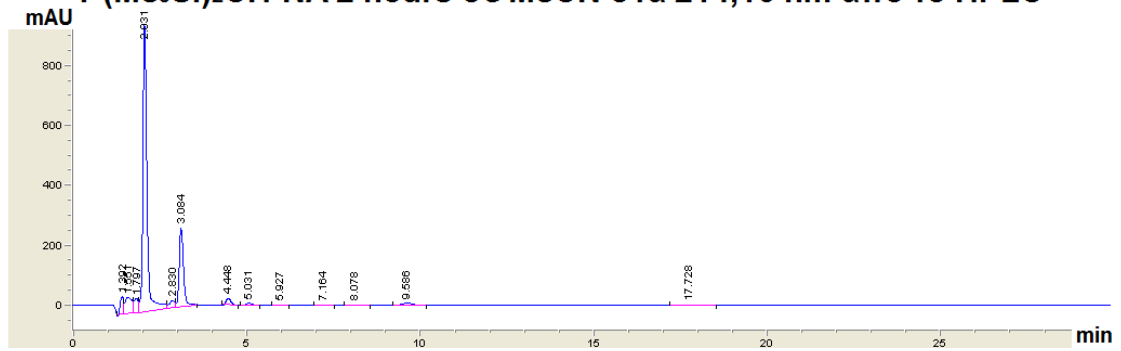
1-(Me₃Si)₂CH-NA 30 sec σε MeCN στα 214,16 nm από το HPLC



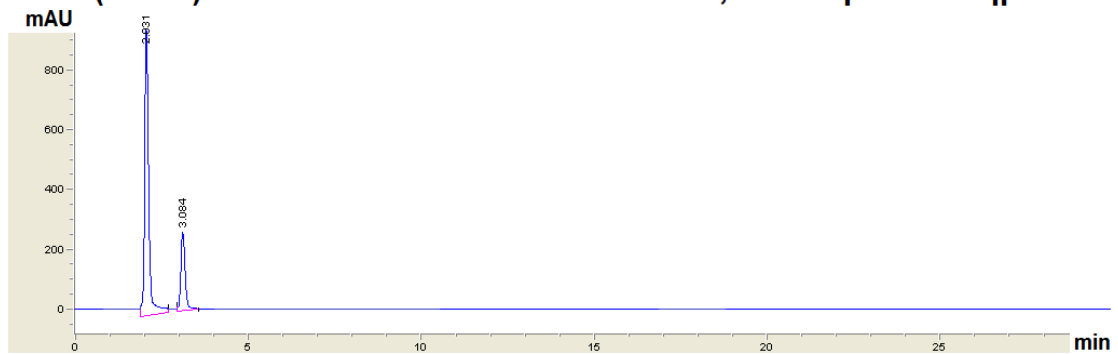
1-(Me₃Si)₂CH-NA 30 sec σε MeCN στα 214,16 nm τροποποιημένο



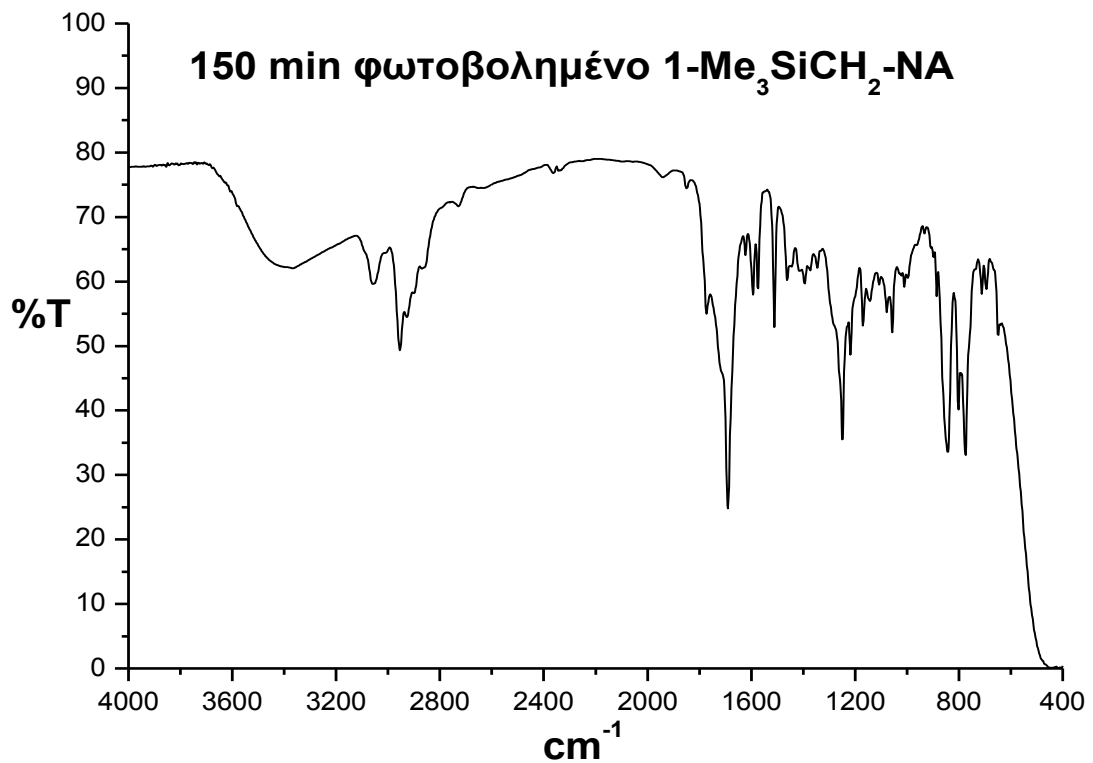
1-(Me₃Si)₂CH-NA 2 hours σε MeCN στα 214,16 nm από το HPLC

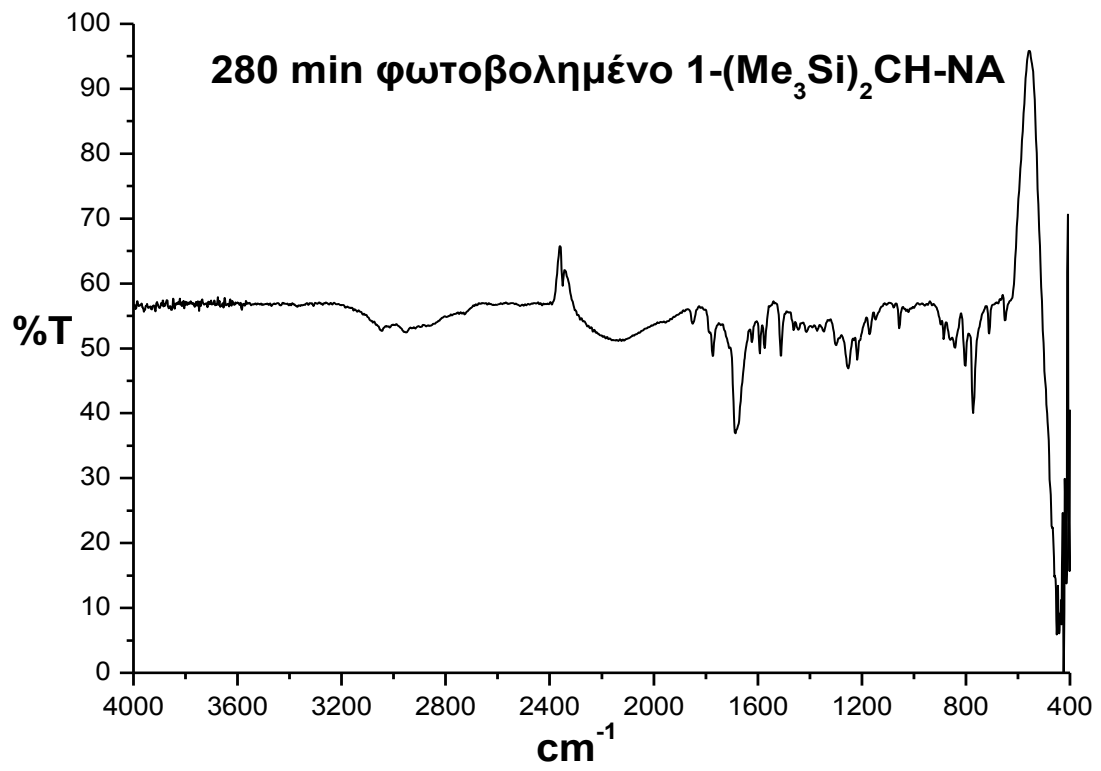


1-(Me₃Si)₂CH-NA 2 hours σε MeCN στα 214,16 nm τροποποιημένο



ΦΑΣΜΑΤΑ I.R. ΦΩΤΟΒΟΛΗΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ





5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Modern molecular photochemistry of organic molecules*; University Science: Sausalito, Calif., 2010.
- (2) Γεωργακίλα, Β. *Διδακτορική διατριβή*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1998.
- (3) Γκάρας, Σ. *Διδακτορική διατριβή*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2004.
- (4) Τάσης, Δ. *Διδακτορική διατριβή*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2001.
- (5) Τριανταφύλλου, Α. *Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2003.
- (6) Περδικομάτης, Γ. *Διδακτορική διατριβή*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2004.
- (7) Γκριτζάπης, Π. *Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης* Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων: Ειδίκευσης, 2007.
- (8) Γκριτζάπης, Π. *Διδακτορική διατριβή*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2014.
- (9) Αράβια, Μ. *Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2009.
- (10) Zarkadis, A. K.; Georgakilas, V.; Perdikomatis, G. P.; Trifonov, A.; Gurzadyan, G. G.; Skoulika, S.; Siskos, M. G. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2005**, 4, 469.
- (11) Nicholas J. Turro, V. R. J. C. S. *MODERN MOLECULAR PHOTOCHEMISTRY OF ORGANIC MOLECULES*; University Science Books, 2010.
- (12) Montalti, M.; Murov, S. L. *Handbook of photochemistry*, 3rd ed.; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, 2006.
- (13) Staff, P. S. G. E. *UV Atlas of Organic Compounds / UV Atlas organischer Verbindungen*; Springer US, 1967.
- (14) Αράβια, Μ. *Διδακτορική διατριβή*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2015.
- (15) Turro, N. J.; Dalton, J. C.; Dawes, K.; Farrington, G.; Hautala, R.; Morton, D.; Niemczyk, M.; Schore, N. *Accounts of Chemical Research* **1972**, 5, 92.
- (16) Toldo, J. M.; Barbatti, M.; Goncalves, P. F. B. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19, 19103.
- (17) Hiratsuka, H.; Kadokura, Y.; Chida, H.; Tanaka, M.; Kobayashi, S.; Okutsu, T.; Oba, M.; Nishiyama, K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92, 3035.
- (18) Hiratsuka, H.; Kobayashi, S.; Minegishi, T.; Hara, M.; Okutsu, T.; Murakami, S. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 103, 9174.
- (19) Βάρρας, Π. *Διδακτορική διατριβή*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2010.
- (20) Xu, J.; Weiss, R. G. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70, 1243.
- (21) Xu, J.; Weiss, R. G. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2005**, 4, 348.
- (22) Banu, H. S.; Pitchumani, K.; Srinivasan, C. *Tetrahedron* **1999**, 55, 9601.
- (23) Xu, J.; Weiss, R. G. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2005**, 4, 210.
- (24) Tadashi, M.; Makoto, T.; Hideaki, S.; Takahiro, F.; Takehiko, W.; Yoshihisa, I. *Chemistry Letters* **2004**, 33, 254.
- (25) Gu, W.; Warriar, M.; Schoon, B.; Ramamurthy, V.; Weiss, R. G. *Langmuir* **2000**, 16, 6977.
- (26) Sugimoto, A.; Yamano, J.; Yasueda, M.; Yoneda, S. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1988**, 2579.
- (27) Strickler, S. J.; Berg, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, 37, 814.

- (28) Tasis, D. A.; Siskos, M. G.; Zarkadis, A. K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199*, 1981.
- (29) Ασβός, Ξ. *Διδακτορική διατριβή*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2015.
- (30) Esteb, J. J.; Gligorich, K. M.; O'Reilly, S. A.; Richter, J. M. *Journal of Chemical Education* **2004**, *81*, 1794.
- (31) In *Organicum*; Zeppenfeld, H. B. B. D. F. F. F. G. G. G. M. M. P. S. S. S., Ed.; Pergamon: 1973, p 697.
- (32) Manvar, A.; Fleming, P.; O'Shea, D. F. *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80*, 8727.
- (33) Das, M.; Manvar, A.; Jacolot, M.; Blangetti, M.; Jones, R. C.; O'Shea, D. F. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 8737.
- (34) Book, C.
- (35) McNeil, R.; Richards, J. T.; Thomas, J. K. *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 2290.
- (36) Holroyd, R. A.; Capellos, C. *The Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76*, 2485.
- (37) Cai, X.; Sakamoto, M.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Ouchi, A.; Majima, T. *Chemical Communications* **2003**, 2604.
- (38) Cai, X.; Hara, M.; Kawai, K.; Tojo, S.; Majima, T. *Chemical Communications* **2003**, 222.
- (39) Khan, Z. *Acta Physica Polonica A* **1992**, *82*, 937.
- (40) Friha, H.; Féraud, G.; Troy, T.; Falvo, C.; Parneix, P.; Bréchnignac, P.; Dhaouadi, Z.; Schmidt, T. W.; Pino, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 13664.
- (41) Μπακάμπασσης, Ε. Γ. *Θεωρία και Πρακτική των Υπολογισμών του Τύπου Ab Initio και DFT*, 2001.
- (42) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.
- (43) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Wallingford, CT, 2016.
- (44) Foresman, J. B.; Frisch, A. E.; Gaussian, I. *Exploring chemistry with electronic structure methods*; Gaussian, Inc., 1996.
- (45) Nijegorodov, N. I.; Downey, W. S. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 5639.
- (46) Cundall, R. B.; Pereira, L. C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1972**, *68*, 1152.
- (47) Shipman, L. L. *Photochemistry and Photobiology* **1977**, *26*, 287.
- (48) Parson, W. W. *Modern optical spectroscopy : with examples from biophysics and biochemistry*; Springer: Berlin ; New York, 2007.
- (49) Parson, W. W.; SpringerLink (Online service); 2nd ed. 2015.
- (50) Kokhanovsky, A. A. In *Springer-Praxis books in environmental sciences, Light scattering sub-series*; Springer,: Berlin ; New York, 2013.
- (51) Sauer, M.; Hofkens, J.; Enderlein, J.; Wiley-VCH,: Weinheim, 2011.
- (52) Olivucci, M.; Sinicropi, A. In *Theoretical and Computational Chemistry*; Olivucci, M., Ed.; Elsevier: 2005; Vol. Volume 16, p 1.

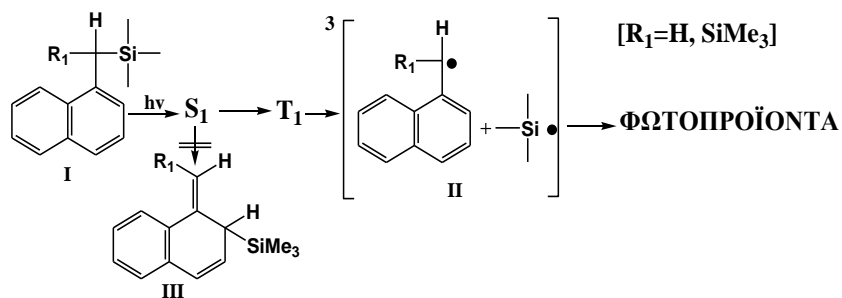
- (53) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited states and photochemistry of organic molecules*; VCH, 1995.
- (54) Maeda, H.; Maeda, T.; Mizuno, K. *Molecules* **2012**, *17*, 5108.
- (55) Α.Κ.Ζαρκάδης *Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων* **2018**.
- (56) Brandsma, L.; SpringerLink (Online service); SpringerLINK eBooks - English/International Collection (Archive); Springer Berlin Heidelberg, S.I., 1990, p 1 online resource.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μία από τις αρχές της πράσινης χημείας είναι ο σχεδιασμός χημικών διεργασιών με ενεργειακή αποτελεσματικότητα. Ο ήλιος διαθέτει $\sim 10^4$ φορές περισσότερη ενέργεια, φιλική ως προς το περιβάλλον, σε σχέση με τις σημερινές ανάγκες της ανθρωπότητας. Φωτοχημικές διεργασίες ίσως βοηθήσουν στην εκμετάλλευση αυτής της άφθονης πηγής ενέργειας.

Οι προσπάθειες της ερευνητικής μας ομάδας εστιάζονται εδώ και χρόνια στην φωτοχημεία οργανοπυριτικών ενώσεων, όπου βρέθηκε ότι: **(1)** χρωμοφόρα που οδηγούν στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 (π.χ., καρβόνυλο-χρωμοφόρα) υφίστανται φωτοδιάσπαση προς τις αντίστοιχες ρίζες (διάσπαση του δεσμού **C-Si**), ενώ, **(2)** χρωμοφόρα που οδηγούν στην απλή κατάσταση S_1 (π.χ. φαίνυλο-χρωμοφόρα) δίνουν κυρίως προϊόντα φωτομετάθεσης τύπου *photo-Fries*.

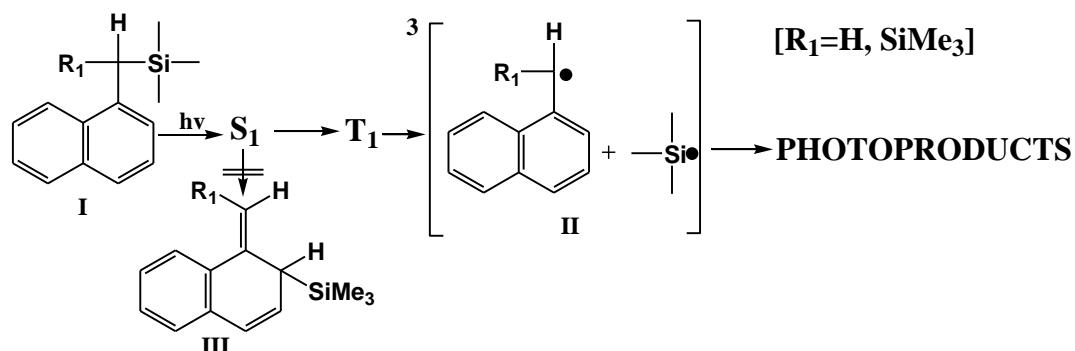
Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η επέκταση των μελετών μας σε ενώσεις που φέρουν ένα καινούργιο χρωμοφόρο, αυτό του ναφθαλενίου (**NA**): **1-Me₃SiCH₂-NA** και **1-(Me₃Si)₂CH-NA** (**I**). Κατόπιν μελέτης με διάφορες μεθόδους (¹H- & ¹³C-NMR, IR, UV-VIS, Παλμική Φωτόλυση Laser, HPLC αναλυτική, υπολογισμοί TD-DFT), παρατηρήθηκε ότι: φωτοβόληση των ενώσεων οδηγούν σε διάσπαση του δεσμού **C-Si** μέσω της τριπλής κατάστασης (T_1) και στη συνέχεια οι δημιουργούμενες ρίζες (**II**) αντιδρούν με το **O₂** της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας τις τελικές ενώσεις 1-ναφθαλδεΐδη, 1-ναφθυλομεθανόλη και απουσία **O₂** την ένωση 1,2-δι-1-νάφθυλο-αιθάνιο. Δεν διαπιστώθηκε φωτομετάθεση προς **III** (βλέπε παρακάτω σχήμα).



ABSTRACT

The photochemistry research group in Ioannina has focused for years his efforts in the photochemistry of benzylic organosilicon compounds; Two major results have been found: **(1)** chromophores facilitating the transition to triplet excited states T_1 (e.g., carbonyl-chromophores) undergo photodegradation to the corresponding radicals (bond cleavage **C-Si**), while **(2)** chromophores facilitating the transition to singlet excited states S_1 (e.g. phenyl-chromophores) give rearrangement products (metathesis) of the *photo-Fries* type.^{8, 10}

In the present study, we are dealing with compounds having the naphthalene chromophore **(NA)**: **1-Me₃SiCH₂-NA (I)** and **1-(Me₃Si)₂CH-NA (II)**. The results of our studies using various methods (¹H- & ¹³C-NMR, IR, UV-VIS, Laser Flash Photolysis (LFP), HPLC analytical), are in line with the photodissociation of the **C-Si** bond *via* the triplet excited state (T_1); The T_1 state of **II** has been monitored via LFP as well as its dissociation product 1-naphthylmethyl radical. Subsequently, the radicals react with the atmospheric **O₂** forming finally 1-naphthaldehyde and 1-naphthalenemethanol and in the case of absence of **O₂** (Argon atmosphere) 1,1-ethylene-dinaphthalene (see the Scheme below). No photometathesis products of the type of the photo-Fries reaction have been identified.



In conclusion, photolysis of compounds (I) result in photodissociation (II), rather than to photometathesis (III) products; this in line with the triplet state photochemistry T_1 of the naphthalene-chromophore.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Όνομα	Νικόλαος
Επώνυμο	Λάμπογλου
Ημερ. Γέννησης	2/1/1982
Τόπος. Γέννησης	ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥΠΟΛΗ
Οικ. Κατάσταση	ΑΓΑΜΟΣ
Δ/ση Κατοικίας	ΑΡΚΑΔΙΟΥΠΟΛΕΩΣ 9, Τ.Κ.68100
Τηλ. Κατοικίας	25510 21024, 6974584478
Email	nikolampo@gmail.com

ΣΠΟΥΔΕΣ

9/2000 - 6/2005	Τμήμα Αισθητικής-Κοσμητολογίας Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσ/νίκης
9/2006 - 10/2012	Τμήμα Χημείας- Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
9/2006 - 10/2012	Τμήμα Χημείας- Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Βεβαίωση παρακολούθησης του Προγράμματος Οινολογικής Εκπαίδευσης
10/2012-σήμερα	Τμήμα Χημείας- Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Μεταπτυχιακό στην Οργανική φωτοχημεία Υπό ολοκλήρωση

ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

10/2004-3/2005	Πρίνου, Υπάλληλος στον τομέα προσώπου, στα πλαίσια της πρακτικής άσκησης
7/2008-8/2008	Χημική Υπηρεσία Αλεξ/πολης Υπάλληλος, στα πλαίσια της πρακτικής άσκησης
7/2009-8/2009	Χημική Υπηρεσία Αλεξ/πολης Υπάλληλος, στα πλαίσια της πρακτικής άσκησης
18/10/2010-16/5/2011	492 Γενικό Στρατιωτικό Νοσοκομείο (ΓΣΝ)

Βοηθός Μικροβιολογικού & Βιοχημικού
Εργαστηρίου, στα πλαίσια της στρατιωτικής θητείας

1/9/2014-31/10/2014

Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Ανάθεση επικουρικού έργου στο Τμήμα Χημείας,
στην άσκηση των φοιτητών και τη διεξαγωγή
φροντιστηρίων και εργαστηριακών ασκήσεων και
στην εποπτεία των εξετάσεων

ΓΝΩΣΕΙΣ Η/Υ

Εισαγωγή στους Η/Υ, Windows 98, Internet, Word, Excel, Access
Κάτοχος Βεβαίωσης παρακολούθησης του τμήματος Χειριστών
Ηλεκτρονικών Υπολογιστών που οργάνωσαν τα εργαστήρια ελευθέρων
σπουδών **INFORMATICA**

WORD, EXCEL, ACCESS, POWER POINT, WINDOWS XP, OUTLOOK, IE
Κάτοχος **International Diploma in IT Skills Standard (Full Certificate)**

WORD, EXCEL, IE, OUTLOOK, FRONTPAGE, ACCESS, POWER POINT
Κάτοχος **International Diploma in IT Skills Proficiency (Full Certificate)**

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά: κάτοχος αγγλικού τίτλου (**First Certificate in English, University
of Cambridge**)

Αγγλικά: κάτοχος αγγλικού τίτλου (**ΚΡΑΤΙΚΟ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ
ΓΛΩΣΣΟΜΑΘΕΙΑΣ ΕΠΙΠΕΔΟ Γ₁**)

ΓΝΩΣΕΙΣ ΧΕΙΡΙΣΜΟΥ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ

UV-Vis, I.R., HPLC analytical, φθορισμομετρία, NMR, ατομική
απορρόφηση, TIOC, UPLC, LC-MS-MS, GC-MS

ΓΝΩΣΕΙΣ ΧΕΙΡΙΣΜΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ

Gaussian, ChemOffice, Origin, TopSpin NMR, WinASPECT,
Adobe Photoshop, Adobe Lightroom

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

30 Οκτωβρίου - 1 Νοεμβρίου 2014	4 ^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΒΙΩΣΙΜΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΜΕ ΠΟΣΤΕΡ
2-4 Δεκεμβρίου 2016	22 ^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΜΕ ΠΟΣΤΕΡ
29-30 Σεπτεμβρίου 2017	5 ^ο ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΜΕ ΟΜΙΛΙΑ

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΟΥΣ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑΣ

Οκτώβριος 2015	6 ^ο ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑΣ ΤΗΣ ΕΘΝΙΚΗΣ ΤΡΑΠΕΖΑΣ
Μάιος 2016	FELLOWSHIPS FOR ASSISTING YOUNG SCIENTISTS IN PROTOTYPING INNOVATIVE PRODUCTS BY USING CUTTING-EDGE TECHNOLOGY, WITH THE EXCLUSIVE SUPPORT OF: STAVROS NIARCHOS FOUNDATION

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗΣ

21-30 Νοεμβρίου 2016	ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗΣ ΜΕ ΤΙΤΛΟ: ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗΣ ΣΕ ΘΕΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ, ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ 30 ΩΡΩΝ, ΠΟΥ ΔΙΟΡΓΑΝΩΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΟ ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗΣ
13-24 Μαρτίου 2017	ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗΣ ΜΕ ΤΙΤΛΟ: ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗΣ-ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ, ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ 40 ΩΡΩΝ, ΠΟΥ

ΔΙΟΡΓΑΝΩΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΟ ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΜΕΣΩ ΤΗΣ
ΔΟΜΗΣ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗΣ

ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗ-ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ-ΗΜΕΡΙΔΕΣ

- 4 & 13 Νοεμβρίου
2003 Συμμετοχή σε κύκλο ημερίδων με θέμα:
<<ΟΙ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ ΣΤΗΝ
ΠΡΑΞΗ>> που διοργάνωσε το ΚΕΝΤΡΟ
ΔΗΜΟΣΙΩΝ & ΔΙΕΘΝΩΝ ΣΧΕΣΕΩΝ ΕΛΛΑΔΟΣ
- 27 Απριλίου 2004 Συμμετοχή στην ημερίδα με τίτλο: <<Η ΤΕΧΝΗ ΚΑΙ
ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΩΝ ΠΩΛΗΣΕΩΝ>> που
διοργάνωσε το Γραφείο Διασύνδεσης του Α.Τ.Ε.Ι.
Θεσσαλονίκης
- 16 Μαρτίου 2007 Συμμετοχή στην ημερίδα με τίτλο:
<<Υπογεννητικότητα:Χημική/τοξική επιβάρυνση του
ανθρώπινου οργανισμού και ψυχική υγεία των
ζευγαριών ως αιτίες υπογονιμότητας>> που
διοργάνωσε η Ε.Ε.Χ.Περιφερειακού Τμήματος
Ηπείρου-Κέρκυρας-Λευκάδας
- 22 Ιουνίου 2007 Συμμετοχή στην ημερίδα με τίτλο: <<Κλιματικές
αλλαγές,το φαινόμενο του θερμοκηπίου και
εναλλακτικές μορφές ενέργειας>> που διοργάνωσε
η Ε.Ε.Χ. Περιφερειακού Τμήματος Ηπείρου-
Κέρκυρας-Λευκάδας
- 9 Νοεμβρίου 2007 Συμμετοχή στην ημερίδα με τίτλο:
<<Επαγγελματικές Προοπτικές των Χημικών>> που
διοργάνωσε η Ε.Ε.Χ.Περιφερειακού Τμήματος
Ηπείρου-Κέρκυρας-Λευκάδας
- 30 Νοεμβρίου 2007 Συμμετοχή στην ημερίδα με τίτλο: <<Διαχείριση
Στερεών Αστικών Αποβλήτων>> που διοργάνωσε
το Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, σε συνεργασία με τη
Γενική Γραμματεία Περιφέρειας Ηπείρου, τη
Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση και την ΤΕΔΚ
Ν.Ιωαννίνων

- 21 Μαρτίου 2008 Συμμετοχή στην ημερίδα με τίτλο << Ότι θα θέλατε, να μάθετε για τη Χημεία της ζωής σας>> που διοργάνωσε η Ε.Ε.Χ. Περιφερειακού Τμήματος Ηπείρου-Κέρκυρας-Λευκάδας
- 2 Απριλίου 2008 Συμμετοχή στην ημερίδα με τίτλο: <<Υγιεινή και Ασφάλεια στα Χημικά Εργαστήρια>> που διοργάνωσε το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- 9 Δεκεμβρίου 2009 Συμμετοχή στην ημερίδα με τίτλο <<Επάγγελμα χημικός: Οι επαγγελματικές προοπτικές των χημικών & Ο ήλιος, το γονιδίωμα και το διαδίκτυο. Η προκλητική πρόβλεψη του F.Dyson το 1999: Δέκα χρόνια μετά και οι πιθανές Εξελίξεις στο εγγύς μέλλον>>που διοργάνωσε η Ε.Ε.Χ. Περιφερειακού Τμήματος Ηπείρου-Κέρκυρας-Λευκάδας
- 7 Μαΐου 2010 Συμμετοχή στην ημερίδα με τίτλο: <<Ο ρόλος του χημικού στην κοινωνία και την ανάπτυξη>> που διοργάνωσε η Ε.Ε.Χ.Περιφερειακού Τμήματος Ηπείρου-Κέρκυρας-Λευκάδας
- 11 Μαΐου 2010 Συμμετοχή στο εργαστήριο-εισήγηση με θέμα: <<Περιβαλλοντική εκπαίδευση στο δημοτικό σχολείο,διδάσκοντας για την κλιματική αλλαγή>> που διοργάνωσε η WWF Ελλάδος
- 10 Δεκεμβρίου 2011 Συμμετοχή στο 17ο Σεμινάριο Διδακτικής της Χημείας,διάρκειας οκτώ ωρών, που διοργάνωσε το Περιφερειακό Τμήμα Κεντρικής και Δυτικής Μακεδονίας της Ε.Ε.Χ. και το Τμήμα Παιδείας της Ε.Ε.Χ.
- 12 Μαΐου 2012 Metrology in Chemistry Workshop, organised in co-operation with the Chemistry Department of the University of Ioannina
- 26 Οκτωβρίου 2012 Συμμετοχή στην ημερίδα με τίτλο: <<Τοπική

Αυτοδιοίκηση, Περιβάλλον, Χημεία και Πράσινη
Ανάπτυξη>> που διοργάνωσε η Ε.Ε.Χ.
Περιφερειακού Τμήματος Ηπείρου-Κέρκυρας-
Λευκάδας

- 9 Μαΐου 2014 edX-HONOR CODE CERTIFICATE IN:
<<001x:Medicinal Chemistry: The Molecular Basis
of Drug Discovery>>
- 23 Μαΐου 2015 edX-HONOR CODE CERTIFICATE IN:
<<MASS.S69x:Big Data and Social Physics>>
- 19 Μαΐου 2015 edX-HONOR CODE CERTIFICATE IN:
<<Wine101x: World of Wine: From Grape to
- 6-7 Ιουνίου 2015 TÜV HELLAS, Σεμινάριο 16 ωρών με θέμα:
<<ISO 22000:2005 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ>>
- 19 Ιουνίου 2015 Workshop: <<1st International Workshop on
Reshaping Drug Discovery: The Intrinsically
Disordered Proteome as Drug Target>>
- 27 Νοεμβρίου 2015 Εκδήλωση με θέμα: <<Παρουσίαση
αποτελεσμάτων έργου ΠΡΙΣΜΑ-Ολιστική εκτίμηση
της ακτινικής επιβάρυνσης του πληθυσμού και
ανάπτυξη εθνικού συστήματος για τις
ακτινοβολίες>>
- 8-9 Απριλίου 2016 Επιστημονική Διημερίδα με θέμα:
ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗ:<<ΑΠΟ ΑΛΥΣΙΔΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΣΕ ΑΛΥΣΙΔΑ ΑΞΙΑΣ>>
- 26 Ιουνίου 2016-
2 Ιουλίου 2016 Σεμινάριο με θέμα: <<Διαπίστευση Εργαστηρίων
Σύμφωνα με το Πρότυπο ISO/IEC 17025>> που
διοργάνωσε η Ένωση Ελλήνων Χημικών
- 1 Νοεμβρίου 2016 Σεμινάριο με θέμα: <<Προστασία των Εφευρέσεων-
Από την ιδέα στην εμπορευματοποίηση>> που

διοργανώθηκε από τον Οργανισμό Βιομηχανικής Ιδιοκτησίας σε συνεργασία με το Ευρωπαϊκό Γραφείο Διπλωμάτων Ευρεσιτεχνίας που πραγματοποιήθηκε στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

- 2-4 Δεκεμβρίου 2016 18^ο Σεμινάριο Διδακτικής της Χημείας
- 15 Μαρτίου 2017 Εργαστήρια με θέμα: <<Χρήση Φωτογραφικής Μηχανής-Πρακτική>> που διοργάνωσε το Κέντρο Δημιουργικής Φωτογραφίας Θράκης διάρκειας 14 ωρών
- 20 Μαρτίου 2017 Εργαστήρια με θέμα: <<Ψηφιακή Επεξεργασία Φωτογραφίας >> που διοργάνωσε το Κέντρο Δημιουργικής Φωτογραφίας Θράκης διάρκειας 14 ωρών
- 3 Απριλίου 2017 Εργαστήρια με θέμα: <<Καλλιτεχνική Φωτογραφία>>που διοργάνωσε το Κέντρο Δημιουργικής Φωτογραφίας Θράκης διάρκειας 20 ωρών
- 15 Ιανουαρίου 2018 Εργαστήριο με θέμα: <<Αναλογική Φωτογραφία & Σκοτεινός Θάλαμος>>που διοργάνωσε το Κέντρο Δημιουργικής Φωτογραφίας Θράκης διάρκειας 40

ΣΥΝΕΔΡΙΑ

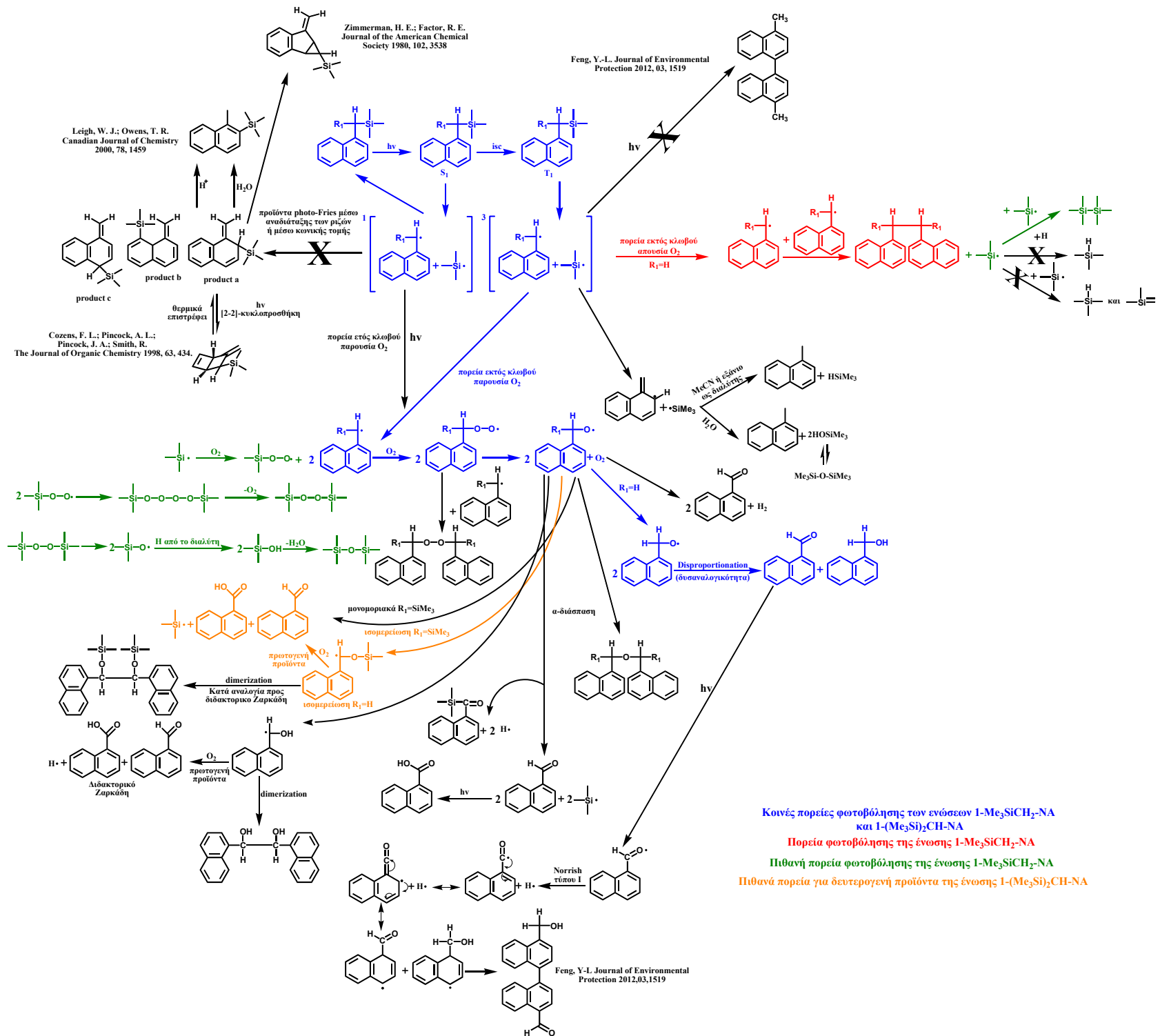
- 27-29 Απριλίου 2001 Συμμετοχή στο 2ο Βορειοελλαδικό Συνέδριο Αισθητικής & Διαιτολογίας που διοργάνωσαν τα τμήματα Αισθητικής και Διατροφής του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης
- 15-17 Νοεμβρίου 2002 Συμμετοχή στο 7ο Διεθνές Επαγγελματικό Συνέδριο Έκθεση Κοσμητολογίας BEAUTY MACEDONIA 2002
- 4-6 Νοεμβρίου 2003 Συμμετοχή στην εκδήλωση <<Επαγγελματικής & Επιστημονικής Κατάρτισης της ΣΕΥΠ>> που

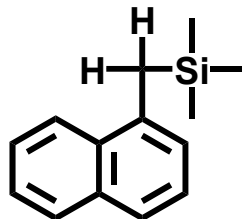
	Διοργάνωσε το Γραφείο Διασύνδεσης και η Σχολή Επαγγελματιών Υγείας και Πρόνοιας του ΤΕΙ-Θ
14-16 Νοεμβρίου 2003	Συμμετοχή στο 8ο Διεθνές Επαγγελματικό Συνέδριο Έκθεση Κοσμητολογίας BEAUTY MACEDONIA 2003
19-21 Μαρτίου 2004	Συμμετοχή στις εργασίες του 21ου Συμπόσιου CosmoEstetica που διοργανώθηκε από τον πανελλήνιο σύνδεσμο αντιπροσώπων εισαγωγέων κατασκευαστών μηχανημάτων αισθητικής, φυσιοθεραπείας και παρασκευαστών καλλυντικών
8-10 Οκτωβρίου 2004	Συμμετοχή στο 9ο Διεθνές Επαγγελματικό Συνέδριο Έκθεση Κοσμητολογίας BEAUTY MACEDONIA 2004
Θερινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2008/2009	Συμμετοχή στον κύκλο ομιλιών 2009 'ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΟΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ' που διοργάνωσε το Τμήμα Χημείας της σχολής θετικών επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
9-10 Οκτωβρίου 2010	Συμμετοχή στις εργασίες του 33ου Συμπόσιου CosmoEstetica που διοργανώθηκε από τον πανελλήνιο σύνδεσμο αντιπροσώπων εισαγωγέων κατασκευαστών μηχανημάτων αισθητικής, φυσιοθεραπείας και παρασκευαστών καλλυντικών
15-17 Οκτωβρίου 2010	Συμμετοχή στο 61ο Πανελλήνιο Συνέδριο της Ελληνικής Εταιρίας Βιοχημείας και Μοριακής Βιολογίας
18-20 Μαρτίου 2011	Συμμετοχή στο 4ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας που διοργάνωσε η Ένωση Ελλήνων Χημικών- Περιφερειακό Τμήμα Κεντρικής & Δυτικής Μακεδονίας
15-17 Απριλίου 2011	Συμμετοχή στο 7ο Πανελλήνιο Συνέδριο Διδακτικής των Φυσικών Επιστημών & Νέων Τεχνολογιών

στην Εκπαίδευση με θέμα: <<Αλληλεπιδράσεις εκπαιδευτικής έρευνας και πράξης στις Φυσικές Επιστήμες>> που διοργάνωσε το Παιδαγωγικό Τμήμα Δημοτικής Εκπαίδευσης της Σχολής Επιστημών Αγωγής του Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης

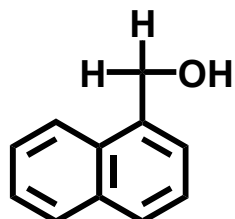
- | | |
|----------------------|--|
| 21-23 Οκτωβρίου 2011 | Συμμετοχή στο 4ο Συνέδριο της Επιστημονικής Εταιρίας Μικροβιόκοσμος:Αόρατη Πηγή Ζωής, που διοργάνωσε η Ελληνική Εταιρία Μικροβιόκοσμος |
| 9-12 Δεκεμβρίου 2011 | Συμμετοχή στο 21ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, που διοργάνωσε η Ένωση Ελλήνων Χημικών και το Τμήμα Χημείας του Α.Π.Θ. |
| 28-30 Μαρτίου 2013 | Συμμετοχή στο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα πλαίσια της Εβδομάδας Χημείας |
| 27-29 Μαΐου 2016 | 7ο Πανελλήνιο Συνέδριο Θερμικής Ανάλυσης και Θερμιδομετρίας |
| 29 Μάιος 2016 | 3ο Θερινό Σχολείο Θερμικής Ανάλυσης |

Πορείες φωτοβόλησης των ενώσεων 1-Me₃SiCH₂-NA και 1-(Me₃Si)₂CH-NA

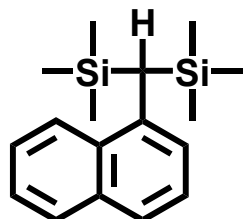




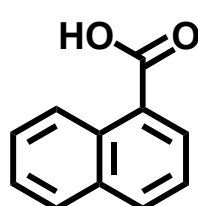
1-Me₃SiCH₂-NA
1-(τριμεθυλοσιλυλο-
μεθυλο)-ναφθαλένιο



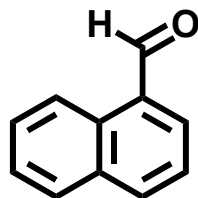
1-HOCH₂-NA
1-ναφθυλο-μεθανόλη



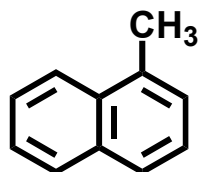
1-(Me₃Si)₂CH-NA
1-(διτριμεθυλοσιλυλο-
μεθυλο)-ναφθαλένιο



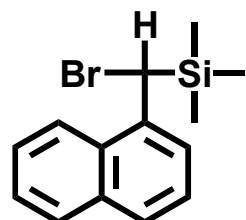
1-HOOC-NA
1-ναφθοϊκό οξύ



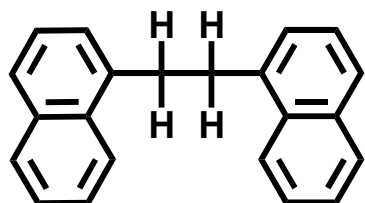
1-CHO-NA
1-ναφθαλδεΐδη



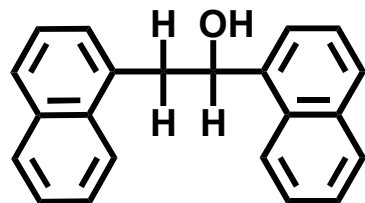
1-Me-NA
1-μεθυλο ναφθαλένιο



1-(SiMe₃CHBr)-NA
1-(βρωμο-τριμεθυλοσιλυλο-
μεθυλο)-ναφθαλένιο



NA-(CH₂)₂-NA
1,1-αιθυλενο-διναφθαλένιο



NA-CH₂-CH(OH)-NA
1-υδρόξυ-1-αιθυλενο-
διναφθαλένιο