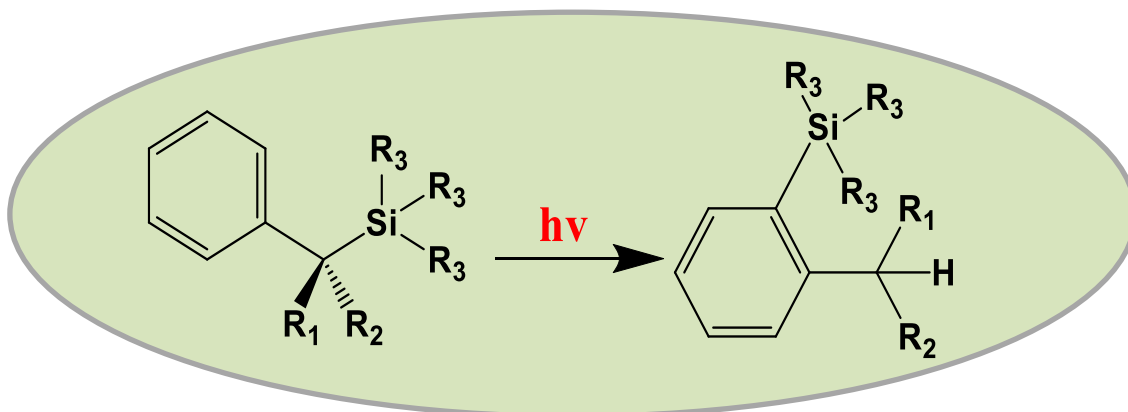




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μελέτη των ενδιάμεσων *photo-Fries* σε φωτομεταθέσεις
αρωματικών οργανοπυριτικών ενώσεων



ΜΠΙΚΑΣ ΒΑΣΙΛΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Αντώνιο Ζαρκάδη, για το χρόνο που αφιέρωσε, τις γνώσεις που μου προσέφερε και την αμέριστη υποστήριξη που μου παρείχε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Μιχαήλ Σίσκο για τις γνώσεις που μου παρείχε. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τα μέσα που μου προσέφεραν, χάρη στα οποία κατάφερα να ολοκληρώσω αυτή τη διατριβή και τον Καθηγητή Gagik Gurzadyan (Ινστιτούτο Φυσικοχημείας και Θεωρητικής Χημείας, Τεχνικό Πανεπιστήμιο Μονάχου, Γερμανία) για τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης femtosecond.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τη γυναίκα μου Μαρία, στην οποία και αφιερώνω αυτή τη διατριβή, για την υποστήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Ευρετήριο Πινάκων	vii
Ευρετήριο Σχημάτων και Εικόνων	viii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Πρόλογος	1
1.2 Σκοπός.....	4
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	8
2.1 Εισαγωγή στη φωτοχημεία	8
2.2 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις	11
2.3 Διάγραμμα Jablonski	12
2.3.1 Α' στάδιο. Διέγερση του μορίου.....	13
2.3.2 Β' στάδιο. Διεργασίες αποδιέγερσης	15
2.4 Φωτοχημεία οργανοπυριτικών ενώσεων	16
2.5 Η κλασσική μετάθεση photo-Fries	24
2.6 Μέθοδοι και τεχνικές.....	27
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	30
3.1 Φωτοχημεία Βενζυλοσιλάνιων	30
3.1.1 Σύγκριση οργανολογιών παλμικής φωτόλυσης laser Λειψίας και Ιωαννίνων	32
3.1.2 Φωτοχημεία του βενζυλοσιλανίου PhCH ₂ SiH ₃	35
3.1.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης PhCH ₂ -SiMe ₃	52
3.1.4 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης PhCH(Me)-SiMe ₃	57
3.1.5 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης Ph ₂ CH-SiMe ₃	65
3.1.6 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης Ph ₃ C-SiMe ₃	78
3.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης PhCH ₂ -Si(OEt) ₃ καθώς και των φλουορενυλικών και ξανθενυλικών παραγώγων	85
4. ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....	94

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	96
5.1 Συσκευές και Όργανα	96
5.2 Υπολογισμός Ενέργειας Διάσπασης Δεσμού (BDE).....	97
5.3 Σύνθεση.....	100
5.3.1 Προετοιμασία αντιδράσεων υπό αδρανείς συνθήκες.	100
5.3.2 Διαθέσιμες Ενώσεις	101
5.3.3 Γενική μέθοδος σύνθεσης σιλυλο-παραγώγων PhCH(Me)-SiMe ₃ , PhC(Me) ₂ -SiMe ₃ , PhCH ₂ -SiCl ₃	104
5.3.4 Γενική μέθοδος σύνθεσης σιλυλο παραγώγων Ph ₂ CH-SiMe ₃ , Ph ₃ C-SiMe ₃	107
5.4 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης PhCH ₂ -SiOEt ₃	108
5.5 Φωτοχημική μελέτη Φλουορένιων	110
5.5.1 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9-SiMe ₃ -Φλουορένιο.....	111
5.5.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9-SiMe ₃ -9Br-Φλουορένιο:	116
5.5.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9-SiMe ₃ -9Me-Φλουορένιο	122
5.6 Φωτοχημική μελέτη Ξανθένιων.....	126
5.6.1 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9-SiMe ₃ -9H-Ξανθένιο	126
5.6.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9-SiMe ₃ -9Me-Ξανθένιο:	131
5.7 Υπολογισμός Ταχυτητας.....	140
5.8 Συνέχεια PhCH ₂ -SiH ₃	143
5.9 Επίδραση παρουσίας O ₂ και H ₂ O σε διάλυμα PhCH ₂ SiH ₃ σε MeCN.....	145
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	148
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	152
7.1 Συνέχεια 9-SiMe ₃ -9Me-Ξανθένιο	152
7.2 Γεωμετρίες μεθόδου AM1 (Καρτεσιανές Συντεταγμένες)	156
Περίληψη	164

Abstract.....	168
Βιογραφικό Σημείωμα	172

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΟΠΟΙΩΝ Η ΦΩΤΟΜΕΤΑΘΕΣΗ PHOTO-FRIES ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΕ ΜΕ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ HPLC	7
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΝ ΣΤΟ ΦΑΣΜΑ UV ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ, PhCH ₂ -CMe ₃ , PhCH ₂ -SiMe ₃ ΚΑΙ PhCH ₂ -CH ₃ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ PhCH ₂ -SiH ₃	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΧΡΟΝΟΙ ΖΩΗΣ (τ, ns) ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟΣΒΕΣΗΣ ΜΕ O ₂	44
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ PHOTO-FRIES ΚΑΙ ΡΙΖΩΝ ^[12]	92
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΔΕΣΜΟΥ (BDE).....	98
ΠΙΝΑΚΑΣ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ DFT/B3LYP	100
ΠΙΝΑΚΑΣ 7: ΚΟΡΥΦΕΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ HPLC ΤΗΣ 9-SiMe ₃ -9Me-ΞΑΝΘΕΝΙΟ.....	133
ΠΙΝΑΚΑΣ 8: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ O ₂ ΚΑΙ ΛΟΓΟΣ ΕΝΤΑΣΕΩΣ ΣΗΜΑΤΩΝ	142
ΠΙΝΑΚΑΣ 9: ORTHO-PHOTO-FRIES ΤΗΣ PhCH ₂ -SiH ₃	156
ΠΙΝΑΚΑΣ 10: ORTHO- ΚΑΙ PARA- PHOTO-FRIES ΤΗΣ PhCH ₂ -SiMe ₃	157
ΠΙΝΑΚΑΣ 11: CIS- ΚΑΙ TRANS- ORTHO-PHOTO-FRIES ΤΗΣ PhCH(Me)-SiMe ₃	158
ΠΙΝΑΚΑΣ 12: CIS- ΚΑΙ TRANS- ORTHO-PHOTO-FRIES ΤΗΣ Ph ₂ CH-SiMe ₃	159
ΠΙΝΑΚΑΣ 13: ORTHO-PHOTO-FRIES ΤΗΣ Ph ₃ C-SiMe ₃	160
ΠΙΝΑΚΑΣ 14: ORTHO-PHOTO-FRIES ΤΗΣ 9-SiMe ₃ -ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ	161
ΠΙΝΑΚΑΣ 15: ORTHO-PHOTO-FRIES ΤΗΣ 9-SiMe ₃ -ΞΑΝΘΕΝΙΟ	162

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1: ΒΕΝΖΥΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΥΠΟΥ I ΚΑΙ ΟΙ ΠΟΡΕΙΕΣ ΠΟΥ ΑΥΤΑ ΕΧΟΥΝ ΜΕΣΩ ΑΠΛΗΣ (S_1) ΚΑΙ ΤΡΙΠΛΗΣ (T_1) ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.	4
ΣΧΗΜΑ 2: ΠΙΘΑΝΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ PHOTO-FRIES $\text{R}_\text{H}_2\text{CH-SiMe}_3$	6
ΕΙΚΟΝΑ 3: ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗΣΗ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΟΥ ΦΩΤΟΝΙΟΥ ^[5]	10
ΣΧΗΜΑ 4: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ JABLONSKI	13
ΕΙΚΟΝΑ 5: ΔΟΜΕΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΒΕΝΖΥΛΟΣΥΛΛΑΝΙΟΥ	17
ΕΙΚΟΝΑ 6: ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ	17
ΣΧΗΜΑ 7: ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟ ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΤΗΣ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΤΡΙΜΕΘΥΛΟΒΕΝΖΥΛΟΣΙΛΑΝΙΟΥ) ^[12]	18
ΣΧΗΜΑ 8: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΤΗΣ 1,3 ΜΕΤΑΘΕΣΗΣ ΤΗΣ $-\text{SiMe}_3$ ΟΜΑΔΑΣ ΣΤΗΝ ΕΝΩΣΗ $\text{R}_\text{H}_2\text{CHSiMe}_3$ ΣΕ ΜΕΟΗ	19
ΣΧΗΜΑ 9: 1,3 ΜΕΤΑΘΕΣΗΣ ΤΗΣ $-\text{SiMe}_3$ ΟΜΑΔΑΣ ΣΕ ΚΥΚΛΙΚΑ ΒΕΝΖΥΛΟΣΙΛΑΝΙΑ	19
ΣΧΗΜΑ 10: ΓΕΝΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΜΕΤΑΘΕΣΗΣ PHOTO-FRIES.....	20
ΣΧΗΜΑ 11: ΟΜΟΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΜΕΣΩ ΤΗΣ S_1 ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	20
ΕΙΚΟΝΑ 12: ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΚΛΩΒΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ (ΣΧΗΜΑΤΙΚΑ).	21
ΣΧΗΜΑ 13: ΑΝΑΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΡΙΖΩΝ ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΚΛΩΒΟΥ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ.....	22
ΣΧΗΜΑ 14: ΔΙΑΦΥΓΗ ΤΩΝ ΡΙΖΩΝ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΤΗ.....	22
ΣΧΗΜΑ 15: ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΩΝ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΒΕΝΖΥΛΟΣΙΛΑΝΙΩΝ	23
ΕΙΚΟΝΑ 16: ΠΟΡΕΙΑ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ ΜΕΣΩ ΚΩΝΙΚΗΣ ΤΟΜΗΣ ($\text{BARRAS}^{\text{[11]}}$).....	24
ΕΙΚΟΝΑ 17: ΜΕΤΑΘΕΣΗ FRIES. ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ (PHOTO-FRIES).....	24
ΕΙΚΟΝΑ 18: ΠΑΡΑΛΛΑΓΕΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ PHOTO-FRIES	25
ΣΧΗΜΑ 19: ΑΡΧΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ PHOTO-FRIES ΜΕΣΩ ΡΙΖΩΝ.....	25
ΕΙΚΟΝΑ 20: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΡΙΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ PHOTO-FRIES, ^[40]	26
ΕΙΚΟΝΑ 21: ΦΑΣΜΑ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ (ΑΝΘΡΑΚΕΝΙΟ 10^{-4}M ΣΕ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟ).....	28
ΕΙΚΟΝΑ 22: ΦΑΣΜΑ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ LASER ΤΗΣ $\text{R}_\text{HCH}_2\text{SiMe}_3$ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ N_2 (MECN) ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΠΑΛΜΟ LASER ΑΠΟ SPECTRA-PHYSICS (■0.37 MS , ●2.16 MS , ▲12.8 MS).....	32
ΕΙΚΟΝΑ 23: ΦΑΣΜΑ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ LASER ΤΗΣ $\text{R}_\text{HCH}_2\text{SiMe}_3$ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ O_2 (MECN) ΑΠΟ SPECTRA-PHYSICS ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΠΑΛΜΟ LASER (■ 0.17 MS , ● 0.8 MS)	33
ΕΙΚΟΝΑ 24: ΦΑΣΜΑ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ LASER ΤΗΣ $\text{R}_\text{HCH}_2\text{SiMe}_3$ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΡΓΟΥ (MECN) ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΠΑΛΜΟ LASER ΑΠΟ LP920 (■2.2 MS , ●7 MS , ▼17.4 MS)	34
ΕΙΚΟΝΑ 25: ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ UV/VIS ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{R}_\text{HCH}_2\text{SiH}_3$ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ $5 \times 10^{-5}\text{M}$ ΣΕ MECN ΚΑΙ ΣΕ ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ $5 \times 10^{-3}\text{M}$	35

ΕΙΚΟΝΑ 26: ΦΑΣΜΑΤΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (▼), ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ (▲) ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (--) UV/VIS ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ ΣΕ MeCN	37
ΕΙΚΟΝΑ 27: ΦΑΣΜΑ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ LASER ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΡΓΟΥ (MeCN) ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΠΑΛΜΟ ΤΟΥ LASER (▼ 50 ns, ▲ 34 ns).....	38
ΕΙΚΟΝΑ 28: ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕ LASER 266 NM ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΡΓΟΥ ΣΤΑ 400 NM.....	39
ΕΙΚΟΝΑ 29: ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕ LASER 266 NM ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΡΓΟΥ ΣΤΑ 720 NM.....	39
ΕΙΚΟΝΑ 30: ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕ LASER 266 NM ΠΑΡΟΥΣΙΑ O_2 ΣΤΑ 720 NM.....	40
ΕΙΚΟΝΑ 31: ΦΑΣΜΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕ LASER 266 NM ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΡΓΟΥ.....	41
ΕΙΚΟΝΑ 32: ΦΑΣΜΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕ LASER 266 NM ΣΕ ΧΡΟΝΙΚΑ ΠΑΡΑΘΥΡΑ 39.8(●), 79.8(▲) ΚΑΙ 159.8(▼) NS ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΡΓΟΥ.....	42
ΕΙΚΟΝΑ 33: ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕ LASER 266 NM ΥΠΟ ΑΡΓΟ.....	42
ΕΙΚΟΝΑ 34: ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕ LASER 266 NM ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ O_2	43
ΕΙΚΟΝΑ 35: ΦΑΣΜΑ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ LASER ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ (MeCN) ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΠΟΣΒΕΣΤΗ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΠΑΛΜΟ (■2.1 ms, ●5.3 ms, ▲8.5 ms, ▼11.7 ms, ◀14.9 ms).....	45
ΣΧΗΜΑ 36: ΠΙΘΑΝΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$	46
ΕΙΚΟΝΑ 37: ΔΙΑΦΟΡΑ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΘΥΡΩΝ 2.1 ΚΑΙ 5.3 MS ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ LASER ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΠΟΣΒΕΣΤΗ.....	47
ΕΙΚΟΝΑ 38: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ UV ΤΟΥ ΟΡΘΟ-PHOTO-FRIES ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΥ ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$	47
ΕΙΚΟΝΑ 39: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$, ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΣΤΑ 260NM.....	48
ΕΙΚΟΝΑ 40: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 30 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266NM, ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΣΤΑ 260NM.....	49
ΕΙΚΟΝΑ 41: ΦΑΣΜΑ UV ΤΗΣ ΒΕΝΖΑΛΔΕΪΔΗΣ ^[44]	49
ΣΧΗΜΑ 42: ΥΠΟΘΕΤΙΚΟ ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΦΩΤΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$	50
ΕΙΚΟΝΑ 43: ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ΣΕ MeCN (▲), ΜΕΤΑ ΑΠΟ 60 (●) ΚΑΙ 120 (◀) ΛΕΠΤΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV 254 NM.....	51
ΕΙΚΟΝΑ 44: ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ ΣΕ CDCl_3 (250 MHz) ΣΤΑ 8.5-10.5 PPM ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV ΣΤΑ 256 NM (0 - 600 ΛΕΠΤΑ).....	52

ΕΙΚΟΝΑ 45: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10^{-3} Μ ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ ΣΕ MeCN (●), ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ 50 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 NM(▲) ΚΑΙ ΓΙΑ 60 ΛΕΠΤΑ ΜΕ UV 254 NM(▼).....	53
ΕΙΚΟΝΑ 46: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ORTHO- (ΕΠΙΔΩ) ΚΑΙ ΤΟΥ PARA-(ΚΑΤΩ) PHOTO-FRIES ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΥ ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$	55
ΕΙΚΟΝΑ 47: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ ΚΑΙ ΤΟ ΦΑΣΜΑ UV ΤΗΣ, ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΣΤΑ 260NM.....	56
ΕΙΚΟΝΑ 48: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 60 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ ΤΗ UV ΣΤΑ 254 NM, ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΣΤΑ 260NM.....	56
ΕΙΚΟΝΑ 49: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ HPLC ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 50 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 NM, ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM.....	57
ΣΧΗΜΑ 50: CIS- ΚΑΙ TRANS- ΠΙΘΑΝΑ PHOTO-FRIES ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$	58
ΕΙΚΟΝΑ 51: ΦΑΣΜΑ UV/VIS 2×10^{-3} Μ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$ ΣΕ MeCN	59
ΕΙΚΟΝΑ 52: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 1 ΩΡΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 254 NM	59
ΕΙΚΟΝΑ 53: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ UV ΤΩΝ CIS-ORTHO (ΕΠΙΔΩ) ΚΑΙ TRANS-ORTHO (ΚΑΤΩ) PHOTO-FRIES ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΤΗΣ $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$	60
ΕΙΚΟΝΑ 54: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΤΗΣ $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 1 ΩΡΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 254 NM ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 4, 19, 24, 29, 48, 78 ΚΑΙ 97 ΩΡΕΣ.	61
ΕΙΚΟΝΑ 55: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΧΡΟΝΟΥ ΖΩΗΣ ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΥΤΗΣ $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$	62
ΕΙΚΟΝΑ 56: ΦΑΣΜΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$ ΣΕ MeCN ΚΑΙ ΦΑΣΜΑ UV ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ, ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΣΤΑ 260NM.....	63
ΕΙΚΟΝΑ 57: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ HPLC ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 60 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑ UV ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ, ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΣΤΑ 260NM.....	63
ΕΙΚΟΝΑ 58: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ HPLC ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 100 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 NM, ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM	64
ΕΙΚΟΝΑ 59: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 1.1×10^{-3} Μ $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ ΣΕ MeCN	65
ΕΙΚΟΝΑ 60: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 1.1×10^{-3} Μ $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ ΣΕ MeCN (■) ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 5(▲), 10(▼) ΚΑΙ 15(●) ΛΕΠΤΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV ΣΤΑ 254 NM.....	66
ΕΙΚΟΝΑ 61: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 1.1×10^{-3} Μ $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ ΣΕ MeCN (■), ΜΕΤΑ ΑΠΟ 5(●) ΚΑΙ 10(▲) ΛΕΠΤΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV ΣΤΑ 254 NM ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΡΟΣΘΗΚΗ HCl (▼)	67
ΕΙΚΟΝΑ 62: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ UV ΤΩΝ CIS- ΚΑΙ TRANS-ORTHO-PHOTO-FRIES ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΤΗΣ $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$	67

ΕΙΚΟΝΑ 63: ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕ 266 NM FEMTOSECOND LASER (■) Η 254 NM ΣΥΝΕΧΕΣ ΦΩΣ (●). ΠΑΡΑΤΙΘΕΤΑΙ Η ΡΙΖΑ $\text{PH}_2\text{CH}\cdot$ (---), ΠΑΡΜΕΝΗ ΜΕ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ	68
ΕΙΚΟΝΑ 64: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΤΗΣ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ ΠΡΙΝ ΤΗ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑ UV ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΣΤΑ 260 NM.....	69
ΕΙΚΟΝΑ 65: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΤΗΣ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 10 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ ΛΑΜΠΑ UV 254 NM, ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 360 NM	70
ΕΙΚΟΝΑ 66: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM) ΤΟΥ TRANS-ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΥ ΤΗΣ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 5 ΛΕΠΤΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 254 NM. ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΤΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ ΜΕ ΤΗΝ ΚΒΑΝΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ TD-DFT	71
ΕΙΚΟΝΑ 67: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM) ΤΟΥ CIS- ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΥ ΤΗΣ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 5 ΛΕΠΤΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ UV 254 NM. ΣΕ ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΤΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ ΜΕ ΤΗΝ ΚΒΑΝΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ TD-DFT	71
ΕΙΚΟΝΑ 68: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM) ΤΟΥ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ ΜΕ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 10 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ ΛΑΜΠΑ UV 254 NM ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΙΧΝΟΥΣ HCl	72
ΕΙΚΟΝΑ 69: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM) ΤΟΥ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΙΧΝΟΥΣ HCl ΚΑΙ 20 ΛΕΠΤΑ ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ ΛΑΜΠΑ UV 254 NM.....	73
ΣΧΗΜΑ 70: ΠΟΡΕΙΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΩΤΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΗΣ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$	74
ΕΙΚΟΝΑ 71: ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ UV ΤΗΣ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ $1.2 \times 10^{-5} \text{M}$ ΣΕ MeCN ΛΗΦΘΕΝΤΩΝ ΕΝΤΟΣ 27 ΩΡΩΝ.....	75
ΕΙΚΟΝΑ 72: ΦΑΣΜΑ $^1\text{H.NMR}$ ΤΗΣ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ ΣΕ CD_3CN ΠΡΙΝ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ	76
ΕΙΚΟΝΑ 73: ΦΑΣΜΑ NMR 500MHz ΤΗΣ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ (CD_3CN) ΜΕΤΑ ΑΠΟ 20 ΠΑΛΜΟΥΣ ΣΤΑ 266NM .	77
ΕΙΚΟΝΑ 74: ΦΑΣΜΑ $^1\text{H.NMR}$ ΤΟΥ $\text{PH}_2\text{CH-SiMe}_3$ ΣΕ CD_3CN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 100 ΚΑΙ 300 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ.	77
ΣΧΗΜΑ 75: ΠΟΡΕΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ PHOTO-FRIES ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΥ ΤΗΣ $\text{PH}_3\text{C-SiMe}_3$	78
ΕΙΚΟΝΑ 76: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10^{-4}M ΤΗΣ $\text{PH}_3\text{C-SiMe}_3$ ΣΕ MeCN	79
ΕΙΚΟΝΑ 77: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 10^{-3}M ΤΗΣ $\text{PH}_3\text{C-SiMe}_3$ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 5, 10, 20, 30, 50 ΚΑΙ 70 ΠΑΛΜΟΥΣ 266 NM.....	79
ΕΙΚΟΝΑ 78: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ UV ΤΟΥ ΟΡΘΟ-PHOTO-FRIES ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΤΗΣ $\text{PH}_3\text{C-SiMe}_3$	80
ΕΙΚΟΝΑ 79: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΤΗΣ $\text{PH}_3\text{C-SiMe}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 75 ΛΕΠΤΑ ΜΕ UV 254 NM ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 ΚΑΙ 192 ΩΡΕΣ	81
ΕΙΚΟΝΑ 80: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΧΡΟΝΟΥ ΖΩΗΣ ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΥ ΜΕΣΟΥ ΤΗΣ ΠΤΩΣΗ ΕΝΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΣΗΜΑΤΟΣ ΣΤΑ 380 NM.....	81
ΕΙΚΟΝΑ 81: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC(ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΗΣ $\text{PH}_3\text{C-SiMe}_3$	82

ΕΙΚΟΝΑ 82: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260NM) ΤΗΣ $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 10 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 254 NM	83
ΕΙΚΟΝΑ 83: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 350NM) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΗΣ $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 10 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 254 NM	84
ΕΙΚΟΝΑ 84: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΗΣ $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 10 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 254 NM ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΙΧΝΟΥΣ HCl ΟΞΕΟΣ, ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM.....	84
ΣΧΗΜΑ 85: ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟ ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΥΛΟΣΙΛΑΝΙΟΥ $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$. ΣΕ ΠΑΡΕΝΘΕΣΕΙΣ ΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΟ $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$	87
ΕΙΚΟΝΑ 86: ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΒΑΡΡΑ ^[11, 15]	88
ΕΙΚΟΝΑ 87: ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΚΩΝΙΚΗΣ ΤΟΜΗΣ C_1 (S_0/S_1) ΤΟΥ $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$	89
ΕΙΚΟΝΑ 88: ΠΙΘΑΝΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ PHOTO-FRIES $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$	90
ΕΙΚΟΝΑ 89: ΤΥΠΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΟΜΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΑΣΗΣ ΔΕΣΜΟΥ A-B	99
ΣΧΗΜΑ 90: ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WURTZ	103
ΕΙΚΟΝΑ 91: ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ GRIGNARD.....	103
ΕΙΚΟΝΑ 92: ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ UV/VIS ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ $5 \times 10^3 \text{M}$ ΣΕ MeCN ...	108
ΕΙΚΟΝΑ 93: ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ UV/VIS ΤΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ $5 \times 10^3 \text{M}$ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 30, 60 ΚΑΙ 120 ΛΕΠΤΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV 254 NM.....	109
ΕΙΚΟΝΑ 94: ΦΑΣΜΑ $^1\text{H-NMR}$ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ ΣΕ CDCl_3 ΣΤΑ 250 MHz.....	110
ΕΙΚΟΝΑ 95: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ΤΗΣ $9\text{SiMe}_3\text{-9H-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ}$ ΣΕ MeCN ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 20 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV ΣΤΑ 254 NM.....	111
ΕΙΚΟΝΑ 96: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ΤΗΣ $9\text{SiMe}_3\text{-9H-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ}$ ΣΕ MeCN ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 20 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV ΣΤΑ 254 NM, ΜΕΤΑ ΑΠΟ 50 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 NM ΚΑΙ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ HCl	112
ΕΙΚΟΝΑ 97: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ UV ΟΡΘΟ-PHOTO-FRIES ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΤΗΣ $9\text{SiMe}_3\text{-9H-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ}$	113
ΕΙΚΟΝΑ 98: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC(ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΗΣ $9\text{SiMe}_3\text{-9H-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ}$ ΣΕ MeCN ΠΡΙΝ ΤΗ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ	113
ΕΙΚΟΝΑ 99: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $9\text{SiMe}_3\text{-9H-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ}$ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 20 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV ΣΤΑ 254 NM.....	114
ΕΙΚΟΝΑ 100: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 NM) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $9\text{SiMe}_3\text{-9H-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ}$ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 50 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER ΣΤΑ 266 NM.....	115
ΕΙΚΟΝΑ 101: ΦΑΣΜΑΤΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $4.1 \times 10^{-4} \text{M}$ ΤΗΣ $9\text{SiMe}_3\text{-9Br-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ}$ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 25 ΚΑΙ 40 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 256 NM.....	116

ΕΙΚΟΝΑ 102: ΕΠΙΔΡΑΣΗ 40 ΛΕΠΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV ΣΤΑ 254 ΝΜ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ 9SiMe ₃ -9Br-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ ΣΕ MeCN	117
ΕΙΚΟΝΑ 103: ΦΑΣΜΑΤΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 4.1x10 ⁻⁴ Μ ΤΗΣ 9SiMe ₃ -9Br-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 25 ΚΑΙ 40 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV 256 ΝΜ ΚΑΙ 50 ΚΑΙ 100 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 ΝΜ	117
ΕΙΚΟΝΑ 104: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC(ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΤΗΣ 9SiMe ₃ -9Br-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ ΣΕ MeCN.....	119
ΕΙΚΟΝΑ 105: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9SiMe ₃ -9Br-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 40 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ ΤΗ UV ΣΤΑ 254 ΝΜ, ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ	120
ΕΙΚΟΝΑ 106: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC(ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9SiMe ₃ -9Br-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 100 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 ΝΜ	121
ΕΙΚΟΝΑ 107: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9SiMe ₃ -9Br-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗ HCl	122
ΕΙΚΟΝΑ 108: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 1x10 ⁻⁴ Μ ΤΗΣ 9SiMe ₃ -9Me-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ ΣΕ MeCN ΠΡΙΝ, ΜΕΤΑ ΑΠΟ 5, 15 ΚΑΙ 25 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV ΣΤΑ 254 ΝΜ	123
ΕΙΚΟΝΑ 109: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9SiMe ₃ -9Me-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ ΣΕ MeCN ΠΡΙΝ ΤΗ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑ UV ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ	124
ΕΙΚΟΝΑ 110: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9SiMe ₃ -9Me-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 50 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER ΚΑΙ ΦΑΣΜΑ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ	124
ΕΙΚΟΝΑ 111: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9SiMe ₃ -9Me-ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 100 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER ΣΤΑ 266 ΝΜ.....	125
ΕΙΚΟΝΑ 112: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ UV ΤΟΥ ΟΡΘΟ-PHOTO-FRIES ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΤΗΣ ΧΑΝΘΕΝΕ-9-SiMe ₃	126
ΕΙΚΟΝΑ 113: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9H-ΞΑΝΘΕΝΙΟ, ΣΕ MeCN ΠΡΙΝ ΤΗ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ.....	127
ΕΙΚΟΝΑ 114: ΦΑΣΜΑΤΑ UV ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΣΤΑ 2.759 (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ 10.43 MIN (ΔΕΞΙΑ) ΤΗΣ 9-SiMe ₃ -9H-ΞΑΝΘΕΝΙΟ, ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΣΤΑ 260 ΝΜ.....	127
ΕΙΚΟΝΑ 115: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΣΤΑ 350 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9H-ΞΑΝΘΕΝΙΟ, ΣΕ MeCN ΠΡΙΝ ΤΗ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ.....	128
ΕΙΚΟΝΑ 116: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9H-ΞΑΝΘΕΝΙΟ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 30 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ ΛΑΜΠΑ ΜΕ UV ΣΤΑ 254 ΝΜ.....	129
ΕΙΚΟΝΑ 117: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 350 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9H-ΞΑΝΘΕΝΙΟ ΣΕ MeCN ΜΕΤΑ ΑΠΟ 30 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ ΛΑΜΠΑ ΜΕ UV ΣΤΑ 254 ΝΜ.....	129

ΕΙΚΟΝΑ 118: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9H-ΞΑΝΘΕΝΙΟ ΣΕ ΜΕCΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 30 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΙΧΝΟΥΣ ΗCΛ.....	130
ΕΙΚΟΝΑ 119: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 350 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9H-ΞΑΝΘΕΝΙΟ ΣΕ ΜΕCΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 30 ΛΕΠΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΙΧΝΟΥΣ ΗCΛ.....	131
ΕΙΚΟΝΑ 120: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ, ΣΕ ΜΕCΝ ΠΡΙΝ ΤΗ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ.....	132
ΕΙΚΟΝΑ 121: ΦΑΣΜΑΤΑ UV ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ), ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΣΤΑ 13.939 (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ 22.065 ΜΙΝ (ΔΕΞΙΑ) ΤΗΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ.....	132
ΕΙΚΟΝΑ 122: ΦΑΣΜΑΤΑ UV ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 350 ΝΜ), ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΣΤΑ 4.096 (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ 16.701 ΜΙΝ (ΔΕΞΙΑ) ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΤΗΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ ΚΑΙ ΕΞΑΦΑΝΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΗCΛ	134
ΕΙΚΟΝΑ 123: ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ UV/VIS ΤΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiOEt ₃ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 5x10 ⁻³ Μ ΣΕ ΜΕCΝ	135
ΕΙΚΟΝΑ 124: ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ UV/VIS ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiOEt ₃ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 5x10 ⁻³ Μ ΣΕ ΜΕCΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 30, 60 ΚΑΙ 120 ΛΕΠΤΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV 254 ΝΜ.....	135
ΕΙΚΟΝΑ 125: ΦΑΣΜΑ ¹ H-NMR ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiOEt ₃ ΣΕ CDCl ₃ ΣΤΑ 250 ΜΗΖ.....	136
ΕΙΚΟΝΑ 126: ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ UV/VIS ΤΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiCl ₃ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 2.5x10 ⁻³ Μ ΣΕ ΜΕCΝ	137
ΕΙΚΟΝΑ 127: ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ UV/VIS ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiCl ₃ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 2.5x10 ⁻² Μ ΣΕ ΜΕCΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 10, 20, 30 ΚΑΙ 40 ΛΕΠΤΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ UV 254 ΝΜ	138
ΕΙΚΟΝΑ 128: ΦΑΣΜΑ ¹ H-NMR ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiCl ₃ ΣΕ CDCl ₃ ΣΤΑ 250 ΜΗΖ.....	138
ΕΙΚΟΝΑ 129: ΦΑΣΜΑ ¹³ C-NMR ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiCl ₃ ΣΕ CDCl ₃ ΣΤΑ 250 ΜΗΖ.....	139
ΕΙΚΟΝΑ 130: ΦΑΣΜΑ UV/VIS ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΡΗCΗ ₂ SiMe ₃ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 10 ⁻⁴ Μ.....	140
ΕΙΚΟΝΑ 131: ΦΑΣΜΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΡΗCΗ ₂ SiMe ₃ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 10 ⁻⁴ Μ.....	140
ΕΙΚΟΝΑ 132: ΦΑΣΜΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΡΗCΗ ₂ SiH ₃ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 5x10 ⁻⁵ Μ.....	141
ΕΙΚΟΝΑ 133: ΦΑΣΜΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΡΗCΗ ₂ SiH ₃ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΡΓΟΥ, ΑΕΡΑ ΚΑΙ O ₂	141
ΕΙΚΟΝΑ 134: ΛΟΓΟΣ ΕΝΤΑΣΕΩΝ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΠΡΟΣ ΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ O ₂	142
ΕΙΚΟΝΑ 135: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΤΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiH ₃ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 100 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266ΝΜ....	143
ΕΙΚΟΝΑ 136: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC ΤΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiH ₃ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 170 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 ΝΜ ..	144
ΕΙΚΟΝΑ 137: ΦΑΣΜΑ ¹ H-NMR ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiH ₃ ΣΕ CDCl ₃ ΣΤΑ 250ΜΗΖ	144
ΕΙΚΟΝΑ 138: ΦΑΣΜΑ ¹³ C-NMR ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΡΗCΗ ₂ -SiH ₃ ΣΕ CDCl ₃ ΣΤΑ 250ΜΗΖ ΧΩΡΙΣ TMS	145
ΕΙΚΟΝΑ 139: ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΡΗCΗ ₂ SiH ₃ ΣΕ ΜΕCΝ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗ O ₂	146
ΕΙΚΟΝΑ 140: ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΡΗCΗ ₂ SiH ₃ ΣΕ ΜΕCΝ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗ H ₂ O.....	146

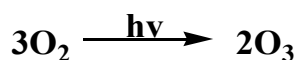
ΕΙΚΟΝΑ 141: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ HPLC(ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ, ΣΕ ΜΕCΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 254 ΝΜ	152
ΕΙΚΟΝΑ 142: ΦΑΣΜΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 350 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ, ΣΕ ΜΕCΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 254 ΝΜ.....	152
ΕΙΚΟΝΑ 143: ΦΑΣΜΑΤΑ UV ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 350 ΝΜ) ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΣΤΑ 2.822 ΜΙΝ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), 5.995 ΜΙΝ (ΚΕΝΤΡΟ) ΚΑΙ 8.395 ΜΙΝ (ΔΕΞΙΑ) ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΤΗΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 254 ΝΜ ΓΙΑ 30 ΛΕΠΤΑ	153
ΕΙΚΟΝΑ 144: ΦΑΣΜΑΤΑ UV ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC(ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 350 ΝΜ) ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΣΤΑ 12.908 ΜΙΝ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), 13.828 ΜΙΝ (ΚΕΝΤΡΟ) ΚΑΙ 15.662 ΜΙΝ (ΔΕΞΙΑ) ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΤΗΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ UV 254 ΝΜ ΓΙΑ 30 ΛΕΠΤΑ	153
ΕΙΚΟΝΑ 145: ΦΑΣΜΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 260 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ, ΣΕ ΜΕCΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ 30 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 ΝΜ .	154
ΕΙΚΟΝΑ 146: ΦΑΣΜΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 350 ΝΜ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ, ΣΕ ΜΕCΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ 30 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 ΝΜ .	154
ΕΙΚΟΝΑ 147: ΦΑΣΜΑΤΑ UV ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 350 ΝΜ) ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΣΤΑ 8.28 ΜΙΝ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΚΑΙ 12.921 ΜΙΝ (ΔΕΞΙΑ) ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΤΗΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ 30 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 ΝΜ.....	155
ΕΙΚΟΝΑ 148: ΦΑΣΜΑΤΑ UV ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ HPLC (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΑ 350 ΝΜ) ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΣΤΑ 15.668 ΜΙΝ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΚΑΙ 16.654 ΜΙΝ (ΔΕΞΙΑ) ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΤΗΣ 9-SiMe ₃ -9ΜΕ-ΞΑΝΘΕΝΙΟ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΗΣΗ ΜΕ 30 ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 266 ΝΜ.....	155

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

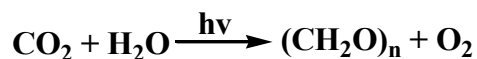
1.1 Πρόλογος^[1-8]

Φωτοχημεία ονομάζεται η χημεία όπου η προσφορά ενέργειας γίνεται με κάποιας μορφής ακτινοβολία (φώς). Είναι τόσο ευρεία, ώστε να αποτελεί από μόνη της μια ανεξάρτητη επιστήμη, άρρηκτα συνδεδεμένη όμως με τη χημεία που συνήθως χρησιμοποιεί θερμική ενέργεια. Οι φωτοχημικές διεργασίες είναι πολύ προγενέστερες από την εμφάνιση της ζωής στη γη και έπαιξαν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των κατάλληλων συνθηκών για τη διατήρηση και την εξάπλωσή της. Πιστεύεται ότι η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) του Ήλιου ήταν που προκάλεσε τη δημιουργία της οξυγονομένης ατμόσφαιρας και μετέτρεψε τελικά τη Γη σε φιλικό για την ανάπτυξη ζωής πλανήτη. Στα πρώτα στάδια η εξέλιξη της ζωής ήταν πολύ αργή καθώς οι συνθήκες ήταν αρκετά αντίξοες. Ο πλανήτης δεχόταν τεράστιες ποσότητες ηλιακής UV ακτινοβολίας, που είναι καταστροφική για το μηχανισμό

αναπαραγωγής μέσω του DNA. Έτσι οι πρώτες μορφές ζωής μπορούσαν μόνο να αναπτυχθούν και να επιβιώσουν στα βάθη των ωκεανών και των λιμνών, όπου το νερό τους παρείχε προστασία. Η διαδικασία της εξέλιξης των πρωτόγονων βακτηριδίων διάρκεσε δυο δισεκατομμύρια χρόνια. Σταδιακά κατάφεραν να χρησιμοποιήσουν το ηλιακό φως και το διοξείδιο του άνθρακα για τροφή. Το αποτέλεσμα ήταν η αποβολή οξυγόνου ως παραπροϊόντος - αποβλήτου της πρώτης φωτοσυνθετικής διαδικασίας. Το αποβαλλόμενο οξυγόνο υπό την επίδραση της ηλιακής UV ακτινοβολίας οδήγησε αρχικά στην παραγωγή του όζοντος που άλλαξε σιγά-σιγά την σύστασή της ατμόσφαιρας της Γης.



Το λεπτό στρώμα όζοντος που σχηματίστηκε παρεμπόδιζε την υπεριώδη ακτινοβολία του Ηλίου να φτάσει στην επιφάνεια, αποτελώντας έτσι την προστατευτική ασπίδα, κάτω από την οποία οι πρώτες μορφές ζωής μπορούσαν πλέον να επιβιώσουν και αναπαραχθούν όχι μόνο σε υδατικά περιβάλλοντα αλλά και στην επιφάνεια. Έτσι άνοιξε ο δρόμος για την ραγδαία επιτάχυνση της εξέλιξης αφού πιο πολύπλοκες μορφές ζωής μπορούσαν πλέον να επιβιώσουν. Οι πρώτες πολυκυτταρικές μορφές ζωής υπολογίζεται ότι εμφανίστηκαν πριν από περίπου 700 εκατομμύρια χρόνια. Πολλές από αυτές ανήκαν στην κατηγορία των φυτών και εξαπλώθηκαν γρήγορα σε όλο τον πλανήτη ενώ ταυτόχρονα μέσω της φωτοσύνθεσης, δέσμευαν την ηλιακή ενέργεια, μετατρέποντας απλές ενώσεις, όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό σε πιο πολύπλοκα μόρια (κυρίως υδατάνθρακες), απελευθερώνοντας παράλληλα επιπλέον οξυγόνο στην ατμόσφαιρα με πολύ πιο γρήγορους ρυθμούς σε σύγκριση με τα πρωτόζωα.



Τα πολύπλοκα αυτά μόρια είναι πηγή ενέργειας για τα φυτά και έμμεσα και για τα ζώα, ενώ η φωτοσύνθεση είναι και η κυριότερη πηγή τροφοδοσίας του πλανήτη με οξυγόνο. Η εξέλιξη των απλούστερων στοιχείων σε σύνθετα οργανικά μόρια, που οδήγησε στην εμφάνιση των έμβιων όντων, καθώς και η εξάπλωση της ίδιας της ζωής είναι σύμφυτη με φωτοχημικές διαδικασίες. Επιπλέον, η όραση, μια από τις σημαντικότερες αισθήσεις του ανθρώπινου και πολλών άλλων ζωντανών οργανισμών, διέπεται και εξαρτάται απόλυτα από φωτοχημικές αντιδράσεις. Ο ήλιος αποτελεί μια τεράστια πηγή ακτινοβολίας και, κατά συνέπεια, φωτοχημικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα συνεχώς γύρω μας. Η μίμηση της φύσης από τον άνθρωπο για την παραγωγή χρήσιμων υλικών αγαθών (π.χ., οργανική σύνθεση) θα αποδειχθεί ένα δύσκολο εγχείρημα. Οι πρώτοι ερευνητές, οι οποίοι μελετούσαν την επίδραση του φωτός σε χημικά συστήματα, παρουσίαζαν πειράματα, κατά τα οποία εξέθεταν τα αντιδρώντα συστήματα στο φως του ήλιου και προσπαθούσαν, μετά το πέρας κάποιου χρονικού

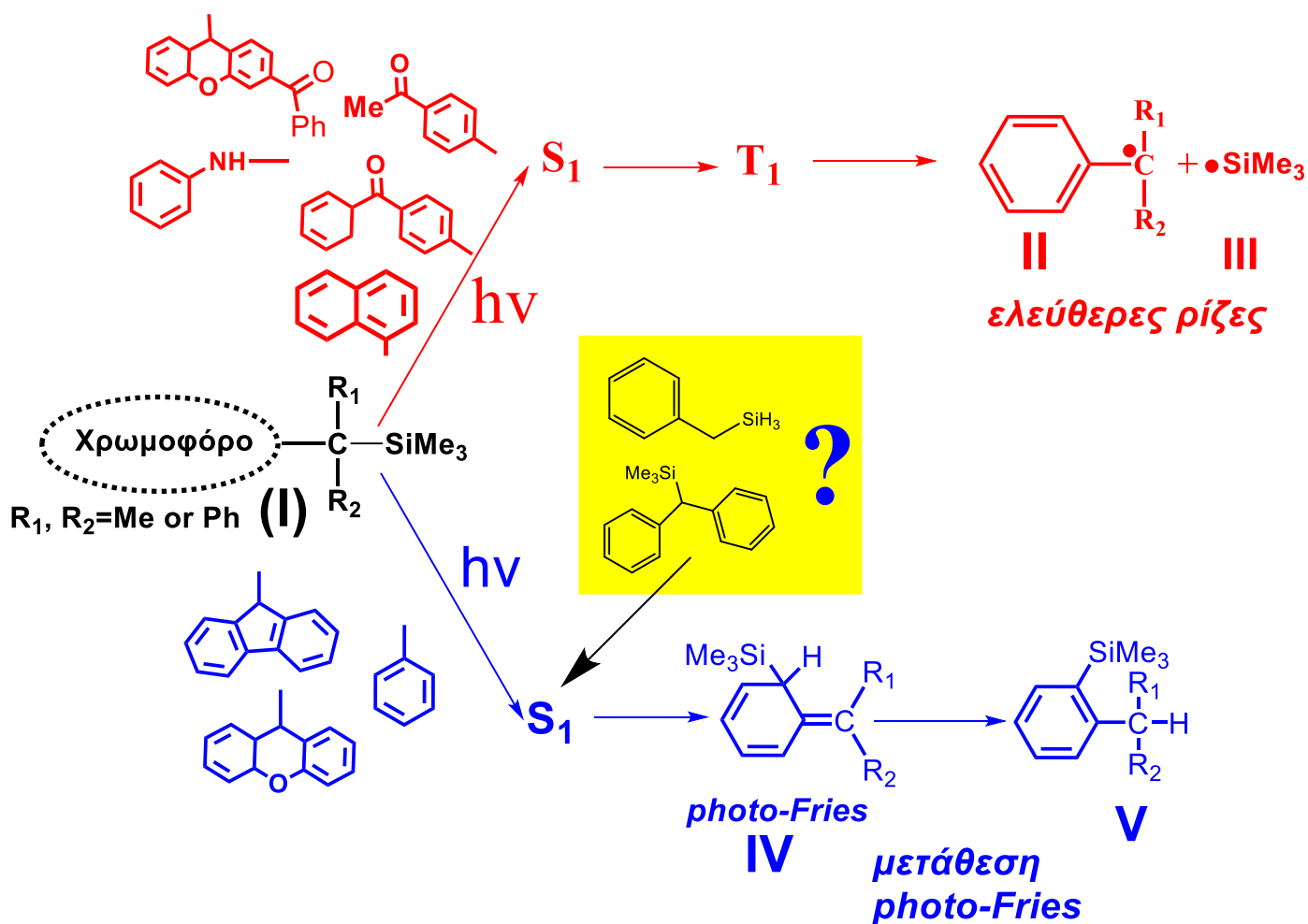
διαστήματος να διασαφηνίσουν τις μεταβολές που είχαν λάβει χώρα. Το φως του ήλιου όμως αποτελείται από ένα ευρύ φάσμα ακτινοβολίας που στην ορατή μόνο περιοχή συμπεριλαμβάνει ιώδη, μπλε, πράσινα, κίτρινα, πορτοκαλί και κόκκινα συστατικά. Καμία προσπάθεια όμως δεν έγινε εκείνη την εποχή, ώστε να επιλεγεί κάποιο συγκεκριμένο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας με χρήση φίλτρων. Αυτό σε συνεργασία με την έλλειψη φωτεινών πηγών και κυρίως μεθόδων διαχωρισμού και ταυτοποίησης των μειγμάτων που προέκυπταν, καθώς και η έλλειψη ικανοποιητικού θεωρητικού υποβάθρου, καθιστούσε αδύνατη την παραπέρα πρόοδο.

Στην εποχή μας πλέον και σε επίπεδο θεωρίας (σύγχρονες ηλεκτρονικές θεωρίες – κβαντική θεωρία) αλλά και σε επίπεδο τεχνικών και μεθόδων (laser, φίλτρα, διάφορες πηγές φωτός κλπ.) έχει συντελεστεί μεγάλη πρόοδος στην κατανόηση των μηχανισμών λειτουργίας του φωτός ως πηγή ενέργειας σε χημικές αντιδράσεις. Ένας από τους στόχους της φωτοχημείας είναι να αντικαταστήσει τη θερμική ενέργεια (ελαιόλουτρο) με το φωτόνιο περιορίζοντας έτσι δραστικά τη σπατάλη ενέργειας, πράγμα που η Φύση κάνει μέσω της φωτοσύνθεσης. Η πρόοδος όμως που σημειώθηκε σε ερευνητικό επίπεδο δεν έχει βρει ακόμα το δρόμο για μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές. Μερικές εξαιρέσεις περιορίζονται σε φωτοχλωρίωσεις αλκανίων, φωτονιτροζύλωση του κυκλοεξανίου για παραγωγή καπρολακτάμης (πρόδρομο μονομερές του Nylon 6, ιαπωνική εταιρεία Toray), φωτοχημική παραγωγή της προβιταμίνης D3, φωτοϊσομερείωση κατά τη σύνθεση της βιταμίνης A (BASF, Γερμανία) κλπ. Η φωτοχημεία στις μέρες μας βρίσκει όμως μεγάλη εφαρμογή σε διάφορους άλλους κλάδους, όπως είναι η φωτοκατεργασία τοξικών ρυπαντών, η φωτοϊατρική και ιδιαίτερα η φωτοδυναμική θεραπεία κατά του καρκίνου, η φωτοαποικοδόμηση και φωτοσταθεροποίηση υλικών, ο πολυμερισμός και συγκεκριμένα η λειτουργία των φωτοεκκινητών^[2] κτλ.

Στο επίκεντρο του τρέχοντος επιστημονικού ενδιαφέροντος βρίσκεται έτσι η πλήρης κατανόηση της πορείας των φωτοχημικών αντιδράσεων, ώστε να μπορούν να καταστούν χρήσιμες και στην μαζική παραγωγή υλικών αγαθών (π.χ., οργανική σύνθεση). Κάτι τέτοιο βέβαια είναι εξαιρετικά δύσκολο, αφού μετά την απορρόφηση φωτονίων από τη μητρική ένωση ανοίγεται πλήθος πιθανών πορειών προς τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης (δες παρακάτω στο Θεωρητικό Μέρος το διάγραμμα Jabloski κλπ.). Ένα ακόμα πολύ σοβαρό εμπόδιο αποτελεί η δυσκολία πλήρους ελέγχου δευτερογενών, τριτογενών κλπ. φωτοαντιδράσεων. Ουσιαστική πρόοδος εδώ θα σηματοδοτούσε μια νέα εποχή για την μελλοντική αξιοποίηση της αφειδώς παρεχόμενης ηλιακής ενέργειας.

1.2 Σκοπός

Στο πλαίσιο των παραπάνω προβληματισμών της χρήσης του φωτός ως πηγής ενέργειας σε θεμελιώδεις χημικές αντιδράσεις ανάγεται και η πολύχρονη δραστηριότητα της ερευνητικής ομάδας φωτοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Αυτή έχει επικεντρωθεί σε δύο σημαντικές αντιδράσεις που είναι η διάσπαση ενός δεσμού (**φωτοδιάσπαση**) και/ή μετάθεση μιας ομάδας (**φωτομετάθεση**) και ανέδειξε τη μεγάλη σημασία που έχει η φύση του χρωμοφόρου (συλλέκτης ενέργειας), η φύση των διεγερμένων καταστάσεων που εμπλέκονται, και η ισχύς του κρίσιμου χημικού δεσμού.



Σχήμα 1: Βενζυλικά συστήματα τύπου I και οι πορείες που αυτά έχουν μέσω απλής (S₁) και τριπλής (T₁) διεγερμένης κατάστασης.

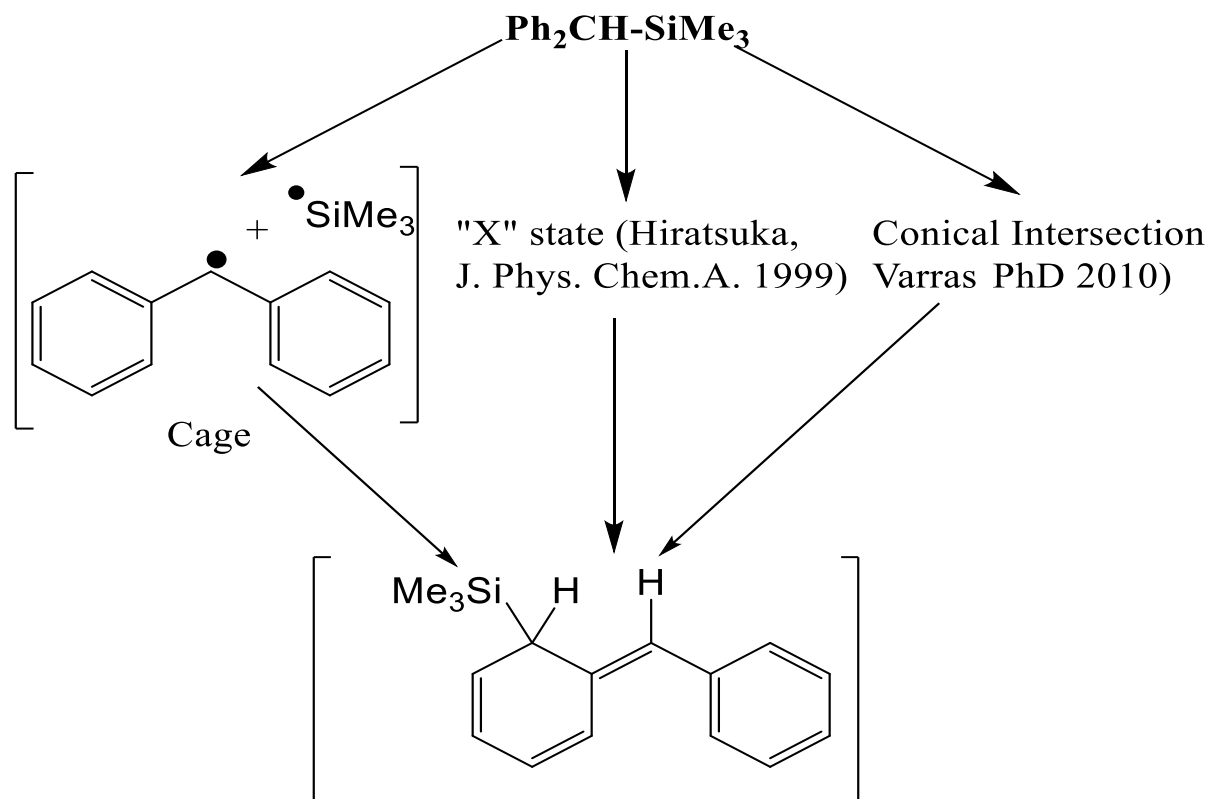
Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια των διατριβών τους, οι Γεωργακίλας,^[2] Τάσης,^[6] Τριανταφύλλου,^[7] Περδικομάτης,^[2] Ράγκα,^[2] Γκριτζάπης,^[4] Αράβια,^[1] Γκάρας^[3] και Λάμπογλου^[10] μελέτησαν βενζυλικά συστήματα του τύπου **I** (**Σχήμα 1**) και συμπέραναν εν συντομία ότι:

- Χρωμοφόρα που περιέχουν καρβονυλική ομάδα (βενζοϋλο-, ακετυλο-), αμινο- ή και ναφθυλο-υποκαταστάτες, (δηλαδή χρωμοφόρα της βενζοφαινόνης, της ακετοφαινόνης, της ανιλίνης και του ναφθαλενίου) που έχουν ανταγωνιστικό φαινόμενο διασυστημικής διασταύρωσης (isc), οδηγούν την φωτοχημεία μέσω σχηματισμού της τριπλής διεγερμένης κατάστασης **T₁** στη φωτοδιάσπαση του δεσμού **C-Si** σχηματίζοντας ομολυτικά τις αντίστοιχες ρίζες **II** και **III**.
- Χρωμοφόρα που περιέχουν τη φαινυλο-, φλουορενυλο- και ξανθενυλο-ομάδα, οδηγούν την φωτοχημεία μέσω της απλής κατάστασης **S₁** σχηματίζοντας και προϊόντα αναδιάταξης (μετάθεσης) τύπου *photo*-Fries **V** και **VI** (μετανάστευση της Me₃Si-ομάδας στην *ortho*-θέση του αρωματικού δακτυλίου).

Οι βασικές πτυχές του μηχανισμού ή των μηχανισμών της φωτοχημείας των βενζυλοσιλανίων της **Εικόνας 1** δεν έχουν διευκρινιστεί επαρκώς, ούτε η φύση του ενδιάμεσου *photo*-Fries έχει επιβεβαιωθεί τελειωτικά, παρόλες τις ισχυρές φασματοσκοπικές ενδείξεις και υπολογιστικές προβλέψεις που προέκυψαν. Επίσης μια καθαρή απομόνωση του ενδιάμεσου *photo*-Fries δεν έχει επιτευχθεί μέχρι σήμερα, πράγμα που δυσχεραίνει την οριστική ταυτοποίηση του. Έτσι στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιχειρείται:

- Η μελέτη (πειραματική) του απλούστερου βενζυλοσιλανίου **PhCH₂-SiH₃**, στην οποία αφιέρωσε μεγάλο μέρος της διατριβής του (θεωρητικής) ο Βάρρας^[11] και πρόβλεψε τη δημιουργία του ενδιάμεσου *photo*-Fries. Θα διερευνηθεί η επίδραση της ισχύος του δεσμού C-Si στην απόδοση (ταχύτητα) σχηματισμού του ενδιάμεσου *photo*-Fries, συγκρίνοντας δυο παράγωγα **PhCH₂-SiMe₃** και **PhCH₂-SiH₃**, αλλά και το διφαίνυλο παράγωγο **Ph₂CH-SiMe₃** που θα δούμε να εμπλέκεται και στο μεθεπόμενο ερώτημα. Το παράγωγο **PhCH₂-SiMe₃** έχει μελετηθεί εξαντλητικά από τον Γκριτζάπη^[12] στη διατριβή του βελτιώνοντας προηγούμενες μελέτες του Hiratsuka^[13]. Η εξασθένηση του δεσμού C-Si από το **PhCH₂-SiMe₃** προς το **PhCH₂-SiH₃** και περισσότερο ακόμη προς το **Ph₂CH-SiMe₃** αναμένεται να συμβάλει στην επιτάχυνση της φωτοχημείας (δες Υπολογισμός Ενέργειας Διάσπασης Δεσμού στο Πειραματικό Μέρος).

- Προσπάθεια διαχωρισμού/ταυτοποίησης και στη συνέχεια απομόνωσης ενδιάμεσων τύπου **IV** (photo-Fries) ή/και **V** (Σχήμα 1) των βενζυλοσιλανίων. Ενώ η φύση του ενδιάμεσου photo-Fries έχει διευκρινιστεί ικανοποιητικά μέσω φασματοσκοπικών και υπολογιστικών μεθόδων, ένας καθαρός διαχωρισμός ή απομόνωση δεν έχει επιτευχθεί μέχρι σήμερα.



Σχήμα 2: Πιθανές πορείες αντίδρασης photo-Fries **Ph₂CH-SiMe₃**

- Η προσέγγιση του ερωτήματος του μηχανισμού της φωτοχημείας του δεσμού **C-Si** (Σχήμα 2): ανασυνδυασμός των σχηματιζόμενων ριζών εντός του **κλωβού του διαλύτη (solvent cage)** που αποτελεί την παραδοσιακή εκδοχή ή εισαγωγή της έννοιας των **κωνικών τομών (Conical Intersection, CoIn)** που περιέγραψε ο Βάρρας^[11] στη διατριβή του ειδικά για το **PhCH₂-SiH₃**. Συγκεντρωτικά έχουν προταθεί δύο πιθανές πορείες για την αντίδραση. Η αρχική είναι μέσω ομολυτικής διάσπασης και επανασυνδυασμού των ριζών εντός του κλωβού του διαλύτη, ενώ οι νεότερες θεωρίες υιοθετούν λογικές ενός σταδίου, είτε μέσω της εισαγωγής της έννοιας της κωνικής τομής **CoIn**, είτε μέσω μιας άγνωστης ενδιάμεσης κατάστασης **X-State** που εισάγει ο Hiratsuka^[13] (Σχήμα 2).

Αυτά τα ερωτήματα προσεγγίστηκαν με τη μελέτη της φωτοχημείας φωτοβολημένων διαλυμάτων βενζυλοσιλανίων του **Πίνακα 1** ^[1-7, 10-15] χρησιμοποιώντας τεχνικές φασματοσκοπίας UV/Vis, Παλμικής Φωτόλυσης Laser, HPLC και NMR καθώς και κβαντοχημικών υπολογισμών DFT. Η ένωση που μελετήθηκε για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή είναι η **PhCH₂-SiH₃**, ενώ πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ανίχνευσης των ενδιάμεσων *photo-Fries* με χρήση χρωματογραφίας HPLC για τις υπόλοιπες, ώστε να συμπληρωθεί η γνώση που έχει αποκτηθεί από παλιότερους συναδέλφους ή την ομάδα *Hiratsuka*.^[13, 16]

Πίνακας 1: Οι ενώσεις των οποίων η φωτομετάθεση *photo-Fries* μελετήθηκε με χρωματογραφία HPLC

PhCH₂-SiH₃	9- Me-9-SiMe₃-Φλουορένιο
Ph₂CH-SiMe₃	9-SiMe₃-Φλουορένιο
PhCH₂-SiMe₃	9-Br-9-SiMe₃-Φλουορένιο
PhCH(Me)-SiMe₃	9-SiMe₃-9H-Ξανθένιο
PhCH₂-SiOEt₃	9-SiMe₃-9Me₃-Ξανθένιο

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει το ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ, όπου γίνεται μια σύντομη αναφορά στη θεωρία της φωτοχημείας γενικότερα, καθώς και στην φωτοχημική συμπεριφορά αρωματικών και οργανοπυριτικών ενώσεων. Ακολουθεί το κεφάλαιο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ, όπου παρατίθενται τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας, ο σχολιασμός τους και τα συμπεράσματά που προκύπτουν. Τέλος, στο ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ παρουσιάζονται οι συνθέσεις των ενώσεων, τα πειράματα φωτοχημείας που πραγματοποιήθηκαν και οι υπολογισμοί για τις Ενέργειες Διάσπασης Δεσμού C-Si.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Εισαγωγή στη φωτοχημεία ^[4, 5, 17-19]

Ως φωτοχημεία ορίζεται η μελέτη των χημικών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα υπό την επίδραση ακτινοβολίας στην περιοχή του φάσματος μεταξύ υπεριώδους και ορατού. Το βασικό φωτοχημικό σύστημα περιλαμβάνει μια ομάδα που απορροφάει την ακτινοβολία και ονομάζεται χρωμοφόρο, καθώς και ένα χημικό δεσμό που υφίσταται τη χημική μεταβολή. Εάν ο δεσμός δεν αποτελεί τμήμα του χρωμοφόρου, τότε θα πρέπει να υπάρχει και ένας μηχανισμός ενεργοποίησής του, ώστε να προκληθεί η χημική μεταβολή. Οι δύο βασικοί παράγοντες που καθορίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τέτοιων φαινομένων είναι: α) **το χρωμοφόρο**, που δρα ως συλλέκτης της φωτεινής ενέργειας, καθορίζει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται και β) **η ισχύς του δεσμού X-Y** που ενεργοποιείται (διασπάται, ισομεριώνεται κλπ.). Όταν το χρωμοφόρο σύστημα ενός μορίου απορροφά ενέργεια στην περιοχή του υπεριώδους, η δημιουργούμενη διεγερμένη κατάσταση έχει ενεργειακό περιεχόμενο της τάξης των 50-150 kcal, που αντιστοιχεί στο εύρος των ενεργειών διάσπασης των οργανικών μορίων. Ορισμένοι μόνο δεσμοί όμως μπορούν να σχηματιστούν ή να σπάσουν κατά τη διάρκεια των φωτοχημικών αντιδράσεων, επειδή η ηλεκτρονιακή διέγερση εντοπίζεται σε ορισμένα τμήματα του μορίου (στους δεσμούς), ενώ υπάρχουν και συγκεκριμένοι μηχανισμοί για τη μετατροπή της ενέργειας

διέγερσης σε χημική δράση. Η φωτοχημική ενεργοποίηση ενός χημικού δεσμού και ο φωτοχημικός μετασχηματισμός χημικών συστημάτων είναι συνεπώς κεντρικό σημείο της φωτοχημείας [9].

Όταν το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από ένα μόριο, είναι ενέργειας ίσης με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής και μιας υψηλότερης ενεργειακά ηλεκτρονιακής κατάστασης, τότε το μόριο μεταβαίνει στην κατάσταση αυτή, που ονομάζεται **διεγερμένη**. Η διαδικασία αυτή αντιστοιχεί στην μεταφορά ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO), σε κάποιο αντιδεσμικό, συνήθως, μοριακό τροχιακό (LUMO). Θα μπορούσαμε να χαρακτηρίσουμε τη διεγερμένη κατάσταση ως το «ηλεκτρονιακό ισομερές» της βασικής κατάστασης ενός μορίου. Οι διεγερμένες καταστάσεις είναι ιδιαίτερα βραχύβιες, με χρόνους ζωής μεταξύ των nano-δευτερολέπτων ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$) και pico-δευτερολέπτων ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$). Παρόλο τον πολύ μικρό χρόνο ζωής τους, από χημικής σκοπιάς είναι ιδιαίτερα δραστικές και μπορούν να εμπλακούν σε χημικές αντιδράσεις.

Η φωτοχημεία βασίζεται σε δύο βασικούς εμπειρικούς νόμους - *αρχές* που σχετίζονται με την απορρόφηση ακτινοβολίας. Η αρχή των **Grotthus-Draper**, δηλώνει ότι μόνο η **απορροφώμενη** ακτινοβολία από ένα μόριο μπορεί να έχει επίδραση πάνω του, προκαλώντας χημικές μεταβολές. Αυτό είναι προφανές σε επίπεδο μορίου, καθώς αν το μόριο δεν απορροφήσει φωτόνιο με το κατάλληλο ποσό ενέργειας, τότε καμιά ηλεκτρονιακή διεγερμένη κατάσταση δεν μπορεί να παραχθεί και καμιά φωτοχημική μεταβολή δεν μπορεί να συμβεί. Ο νόμος έχει μεγάλη πρακτική εφαρμογή: όταν επιχειρείται μια φωτοχημική αντίδραση και το υπόστρωμα ανακτάται αμετάβλητο, τότε διαπιστώνεται ότι το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιήθηκε για τη φωτοβόληση του δείγματος ήταν εκτός της περιοχής του φάσματος απορρόφησης του υποστρώματος. Η δεύτερη είναι η αρχή των **Stark-Einstein**, η οποία σε σύγχρονη ορολογία είναι ότι η κυριότερη φωτοχημική δράση περιλαμβάνει απορρόφηση **ενός μόνο φωτονίου** από ένα μόριο. Η αρχή αυτή ισχύει για μια μεγάλη πλειοψηφία διεργασιών, χωρίς να έχει όμως καθολική εφαρμογή. Οι εξαιρέσεις προέκυψαν αργότερα, όταν άρχισαν να χρησιμοποιούνται πολύ δυνατές πηγές φωτός, όπως τα laser, οπότε η πιθανότητα της ταυτόχρονης ή επακόλουθης απορρόφησης δύο ή περισσότερων φωτονίων από το ίδιο μόριο, δεν μπορούσε πλέον να θεωρηθεί αμελητέα.

Το ορατό φως και η υπεριώδης ακτινοβολία αποτελούν παραδείγματα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία αυτή μπορεί να περιγραφεί με δύο διακριτούς τρόπους. Η κυματική περιγραφή: ένα δονητικό ηλεκτρικό πεδίο και ένα δονητικό μαγνητικό πεδίο κάθετα μεταξύ τους και προς την κατεύθυνση της διάδοσης και την σωματιδιακή περιγραφή: η ακτινοβολία εκπέμπεται,

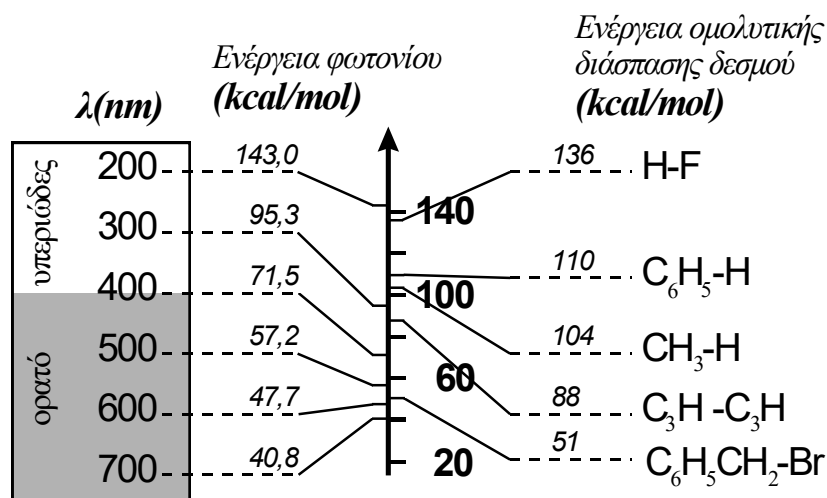
μεταδίδεται και απορροφάται με τη μορφή ακέραιων μονάδων (**φωτόνια**), των οποίων η ενέργεια (**E**) είναι ευθέως ανάλογη της συχνότητας (ν) του ηλεκτρομαγνητικού ταλαντωτή.

Οι δύο αρχές που αναφέρθηκαν παραπάνω, συνδέουν την διαφορά ενέργειας ΔE μεταξύ της βασικής και της διεγερμένης κατάστασης του μορίου με την ενέργεια που περιέχει το φωτόνιο ($E=h\nu$) που απορροφάται:

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow \Delta E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \Delta E(\text{kcal/mol}) = \frac{2,86 \times 10^4}{\lambda(\text{nm})} \quad \text{Εξ. (1)}$$

όπου: ΔE η διαφορά ενέργειας μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης, h η σταθερά του Plank, c η ταχύτητα του φωτός και λ το μήκος κύματος των φωτονίων.

Από την παραπάνω σχέση μπορούμε να αντιστοιχήσουμε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με την ενέργεια του φωτονίου και να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για το είδος της φωτοχημείας που πιθανώς θα προκύψει, όπως φαίνεται στην παρακάτω **Εικόνα 3**:



Εικόνα 3: Αντιστοίχιση μήκους κύματος ακτινοβολίας με την ενέργεια του φωτονίου ^[5]

Παραδείγματος χάρη, όταν ένωση που απορροφήσει ακτινοβολία με μήκος κύματος 300 nm, προσλαμβάνει ενέργεια ίση με 95.3 kcal/mol. Όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 3** η ενέργεια αυτή, θεωρητικώς, είναι ικανή να διασπάσει το δεσμό C-Br στο βενζυλοβρωμίδιο ($\Delta H=51$ kcal/mol), όχι όμως και το δεσμό C-H του βενζολίου ($\Delta H=110$ kcal/mol). Από το σχήμα γίνεται επίσης αντιληπτό ότι η διάσπαση των βασικότερων δεσμών στις οργανικές ενώσεις, απαιτεί ενέργεια που αντιστοιχεί σε

ακτινοβολία της περιοχής υπεριώδους-ορατού, πράγμα που καθιστά την περιοχή αυτή ιδιαίτερα σημαντική. Κάθε χαρακτηριστική ομάδα που απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού φωτός ονομάζεται **χρωμοφόρο σύστημα ή ομάδα**.

2.2 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις^[18-20]

Για την πλήρη κατανόηση των φωτοχημικών αντιδράσεων απαιτείται, πέραν της γνώσης της ενεργειακής παραμέτρου, η γνώση της φύσης καθώς και των ιδιοτήτων των διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Η κβαντομηχανική έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί το καλύτερο εργαλείο για την ποιοτική και εν μέρει την ποσοτική ανάλυση της συμπεριφοράς των διεγερμένων μορίων, παρότι η πλήρης λύση των εξισώσεων *Schrödinger* δεν είναι, ακόμα και σήμερα, δυνατή. Κάθε ηλεκτρόνιο ενός μορίου, έχει μια θεμελιώδη φυσική ιδιότητα που ονομάζεται στροφορμή του spin, με τον κβαντικό αριθμό του spin να μπορεί να πάρει τις τιμές $+1/2$ ή $-1/2$. Από την απαγορευτική αρχή του Pauli (Pauli exclusion principle), τα ηλεκτρόνια στο ίδιο τροχιακό πρέπει να έχουν τα spin τους σε ζεύγη αντιπαράλληλων spin, π.χ. αν το ένα έχει αριθμό spin $+1/2$ (που συμβολίζεται ως \uparrow), το άλλο υποχρεωτικά θα έχει $-1/2$ (που συμβολίζεται ως \downarrow). Η ολική στροφορμή του spin σε ένα μόριο συμβολίζεται S και είναι το διανυσματικό άθροισμα της συνεισφοράς κάθε ηλεκτρονίου. Ο αριθμός των καταστάσεων στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα μόριο ορίζεται ως η πολλαπλότητά του και δίνεται από την έκφραση $2S + 1$, όπου S το είναι το αλγεβρικό άθροισμα των spin των κβαντικών αριθμών των ηλεκτρονίων του συστήματος. Οι αριθμοί spin παίρνουν τιμές είτε $+1$ είτε -1 . Σε μόρια στα οποία όλα τα ηλεκτρόνια είναι σε ζεύγη στα τροχιακά, το άθροισμα S πρέπει να ισούται με μηδέν κι επομένως η πολλαπλότητα ισούται με το 1. Στην περίπτωση αυτή, το μόριο λέμε πως βρίσκεται στην απλή κατάσταση, η οποία συμβολίζεται με S (singlet). Αν η βασική κατάσταση ενός μορίου είναι απλή τότε συμβολίζεται ως S_0 . Η βασική κατάσταση των περισσότερων οργανικών μορίων είναι η απλή κατάσταση.

Η αλληλεπίδραση ενός μορίου με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα αυτό να μεταβεί σε μια ενεργειακά υψηλότερη στοιβάδα. Αν κατά τη μετάβαση σε τροχιακό υψηλότερης ενέργειας, το ηλεκτρόνιο διατηρεί τη διαμόρφωση spin του, ο αριθμός spin του θα εξακολουθεί να είναι μηδέν, αλλά το μόριο τώρα θα βρίσκεται σε απλή διεγερμένη κατάσταση. Η χαμηλότερη ενεργειακά απλή διεγερμένη κατάσταση ονομάζεται S_1 , η επόμενη S_2 κ.ο.κ. Αν όμως η διαμόρφωση του spin του ηλεκτρονίου μεταβληθεί κατά τη διέγερση, τότε το spin του

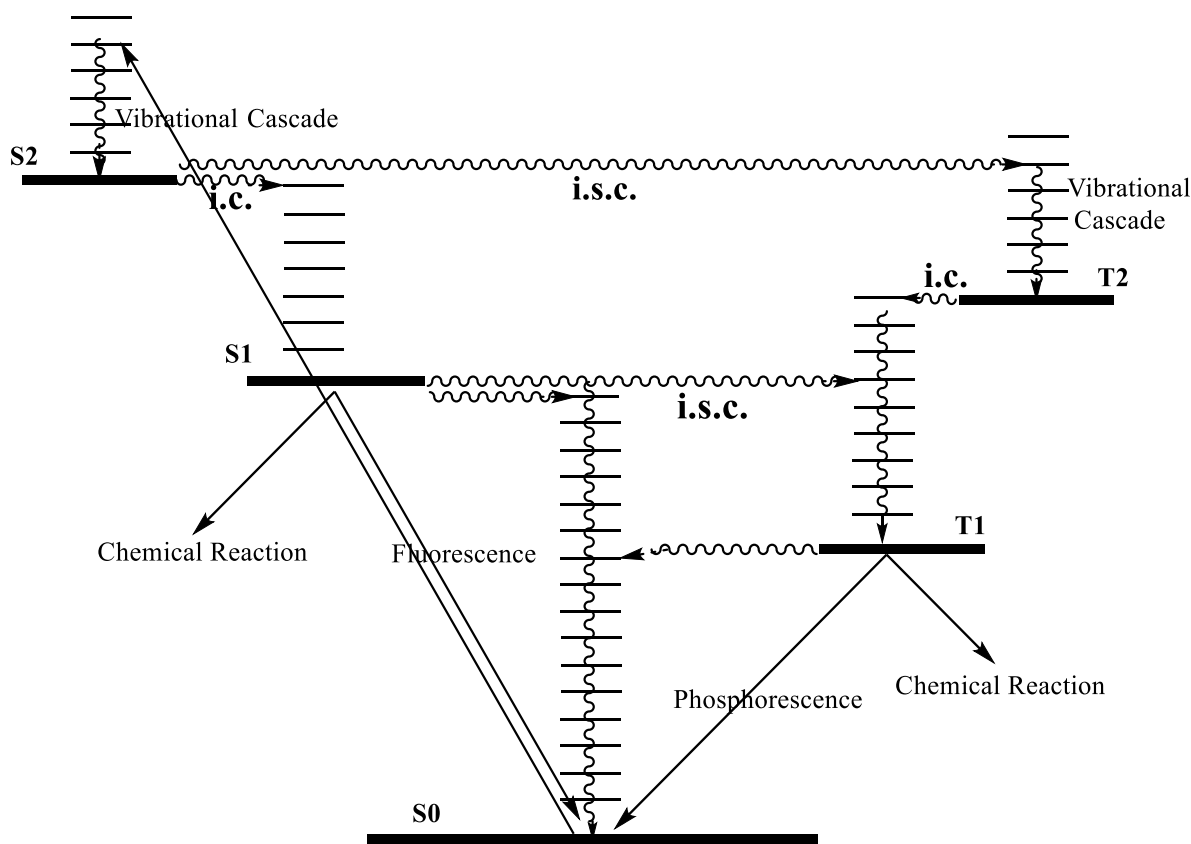
ηλεκτρονίου δεν θα βρίσκεται σε ζεύγος με το spin του ηλεκτρονίου στο τροχιακό που εγκατέλειψε. Οι αριθμοί spin των μονήρων ηλεκτρονίων θα είναι είτε $+1/2 +1/2$ ($\uparrow \uparrow$) είτε $-1/2 -1/2$ ($\downarrow \downarrow$). Στην περίπτωση αυτή, το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών spin θα ισούται με 1, ενώ η πολλαπλότητα της κατάστασης, $2S + 1$, θα ισούται πλέον με 3. Έτσι, όταν ένα μόριο διαθέτει δύο μονήρη ηλεκτρόνια, λέμε ότι βρίσκεται στην τριπλή κατάσταση. Οι τριπλές καταστάσεις συμβολίζονται με T. Εάν η κατάσταση αυτή είναι η χαμηλότερη ενεργειακά τριπλή, τότε ονομάζεται T_1 .

Η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) στην αρχική κατάσταση στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) θα απαιτήσει την ελάχιστη πρόσληψη ενέργειας ως συνέπεια της μεταβολής της ηλεκτρονικής διαμόρφωσης. Η προκύπτουσα κατάσταση, που μπορεί να είναι είτε απλή είτε τριπλή, αποτελεί την πρώτη διεγερμένη κατάσταση και συμβολίζεται με S_1 ή T_1 . Οι απλές καταστάσεις είναι αμετάβλητα υψηλότερης ενέργειας από τις αντίστοιχες τριπλές καταστάσεις, εξαιτίας της μεγαλύτερης απόθησης μεταξύ των ηλεκτρονίων στην απλή κατάσταση.

Διεγερμένες καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας από τις S_1 και T_1 καταστάσεις μπορεί να σχηματιστούν όταν ένα ηλεκτρόνιο από το HOMO τροχιακό διεγείρεται, με την απορρόφηση κατάλληλης ποσότητας ενέργειας, σε άλλο τροχιακό υψηλότερης ενέργειας, είτε στο LUMO τροχιακό ή σε ένα άλλο τροχιακό υψηλότερης ενέργειας από το LUMO. Οι υψηλότερης ενέργειας απλές και τριπλές διεγερμένες καταστάσεις συμβολίζονται ως $S_2, S_3 \dots, T_2, T_3 \dots$, κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.

2.3 Διάγραμμα Jablonski ^[4, 5, 18, 21]

Σε ένα μόριο υπάρχουν τόσες διεγερμένες καταστάσεις, απλές ή τριπλές, όσα και τα αντιδεσμικά τροχιακά και χαρακτηρίζονται ως S_1, S_2 ή T_1, T_2 κλπ αντίστοιχα. Στα 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 (κανόνας του **Kasha**), υπάρχουν βέβαια και εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα ο φθορισμός που παρατηρείται στο αζουλένιο, που προέρχεται από τη κατάσταση S_2 ^[4]. Όλοι οι τρόποι διέγερσης και αποδιέγερσης ενός οργανικού μορίου αναπαρίστανται σχηματικά στο διάγραμμα **Jablonski**^[5] (**Σχήμα 4**). Οι διεργασίες που περιλαμβάνουν απορρόφηση ή εκπομπή φωτός παριστάνονται με ευθεία βέλη ενώ οι μεταπτώσεις που δεν περιλαμβάνουν ακτινοβολία παριστάνονται με κυματιστά βέλη.



Σχήμα 4: Διάγραμμα Jablonski

2.3.1 Α' στάδιο. Διέγερση του μορίου

Μια οργανική ένωση με απορρόφηση διαφορετικών ποσοτήτων ενέργειας, μέσω ακτινοβολίας διαφορετικού μήκους κύματος, μπορεί να διεγερθεί σε περισσότερες από μία ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Οι μεταβάσεις αυτές, δεν συμβαίνουν όλες με την ίδια ευκολία. Η πιθανότητα να συμβεί κάποια εκφράζεται από το συντελεστή μοριακής απόσβεσης ϵ .

Ο συντελεστής ϵ προσδιορίζεται από το φάσμα απορρόφησης της ένωσης, σύμφωνα με τον **Νόμο Lambert – Beer**:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Εξ.2})$$

όπου: **A** η απορρόφηση της ένωσης, ϵ ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), **c** η συγκέντρωση του διαλύματος της ένωσης, **b** το πάχος της κυψελίδας.

Μια διέγερση με μικρό συντελεστή απόσβεσης ($\epsilon < 1000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί. Για το λόγο αυτό ονομάζεται "**απαγορευμένη**". Αντιθέτως, μια διέγερση με μεγάλο συντελεστή απόσβεσης ονομάζεται "**επιτρεπτή**". Το μέγεθος του ϵ συνδέεται και με το *χρόνο ζωής (lifetime)* τ της διεγερμένης κατάστασης και είναι μεγέθη αντιστρόφως ανάλογα, δηλαδή μια επιτρεπτή διέγερση οδηγεί σε κατάσταση με μικρό χρόνο ζωής, καθώς και η αντίστροφη διεργασία είναι επίσης επιτρεπτή.

Για διεγερμένες καταστάσεις που αποδιεγείρονται μέσω εκπομπής ακτινοβολίας ισχύει κατά προσέγγιση η παρακάτω σχέση:

$$\tau \cong 10^{-4} \times \epsilon_{\max}^{-1} \quad (\text{Εξ.3})$$

όπου: ϵ_{\max} ο συντελεστής απόσβεσης στο μέγιστο της απορρόφησης.

Ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης μπορεί να συνδέσει την μοριακή ηλεκτρονική φασματοσκοπία με την κβαντική μηχανική. Η ολοκλήρωσή του σε μια περιοχή μήκους κύματος (εκφρασμένη σε κυματαριθμούς $\tilde{\nu}$) σχετίζεται με μια θεωρητική ποσότητα ονομαζόμενη ισχύς ταλαντωτή (oscillator strength) f .

$$f = 4.319 \times 10^{-10} \int_{\tilde{\nu}}^{\tilde{\nu}} \epsilon \times d \times \tilde{\nu} \quad \dagger)$$

Οι απλές διεγερμένες καταστάσεις έχουν συνήθως χρόνους ζωής τ από 10^{-9} έως 10^{-5} sec, ενώ οι τριπλές 10^{-5} έως 10^{-3} sec.

Τα κριτήρια που καθορίζουν την πιθανότητα να λάβει χώρα μια διέγερση ονομάζονται κανόνες επιλογής (**selection rules**) και αποτελούν μια προσέγγιση της πιθανότητας μιας μετάβασης, με βάση την πολλαπλότητα, τη γεωμετρία και την συμμετρία της βασικής κατάστασης.

Οι μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων με ίδια πολλαπλότητα (δεν παρατηρείται αντιστροφή του spin) είναι επιτρεπτές, έχουν δηλαδή μεγάλη πιθανότητα να συμβούν, π.χ. $S_0 \rightarrow S_1$ ή $T_2 \rightarrow T_1$. Οι μεταβάσεις που οδηγούν σε αλλαγή της πολλαπλότητας έχουν μικρή πιθανότητα π.χ. $S_1 \rightarrow T_1$. Ο κανόνας παύει να ισχύει όταν στο μόριο υπάρχει βαρύ άτομο (μεγάλο ατομικό αριθμό) όπως το I_2 ή παραμαγνητικό όπως το O_2 . 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 του 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), αυτή 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 «ηλεκτρονιακό ισομερές» της βασικής. Η αρχή **Frank - Condon** ορίζει και τη δονητική στάθμη που καταλαμβάνεται κατά τη διέγερση.

2.3.2 Β' στάδιο. Διεργασίες αποδιέγερσης

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 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 **S₂** και οι πιθανοί τρόποι αποδιέγερσης. Το πρώτο στάδιο αποδιέγερσης είναι η μετάβαση του μορίου στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της **S₂**, μια διεργασία που ονομάζεται *δονητική κατάρρευση (vibrational cascade)* και αποβάλλεται στο περιβάλλον ενέργεια με τη μορφή θερμότητας.

Από την **S₂** το μόριο μπορεί να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της **S₁** (δονητική στάθμη με ενέργεια ίση με αυτή της **S₂**), 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 η αποδιέγερση γίνεται στο πρώτο στάδιο μέσω της μετάβασης **S₂ → S₁**. Η εσωτερική μετατροπή μεταξύ των απλών καταστάσεων είναι ταχύτατη ($10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$). 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 .

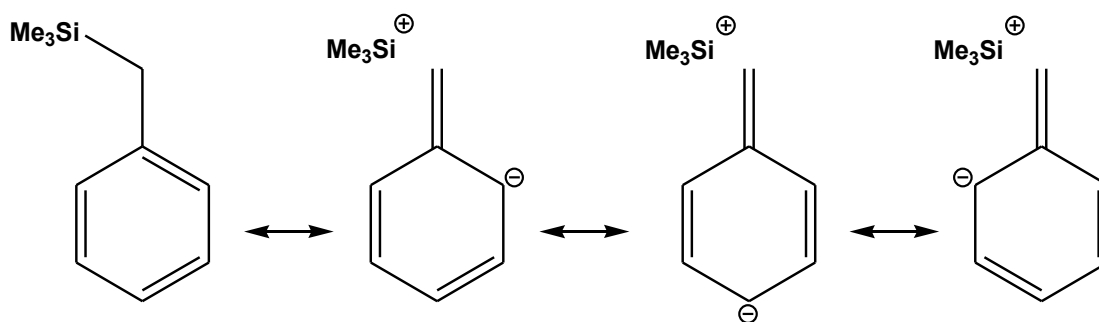
Από την **S₁** το μόριο έχει τέσσερις τρόπους δράσης **α)** να αντιδράσει χημικά, **β)** να μεταπέσει σε μια ισοενεργειακή δονητική στάθμη της **S₀** με εσωτερική μετατροπή, **γ)** να μεταπέσει στη βασική κατάσταση **S₀** αποβάλλοντας ενέργεια με μορφή ακτινοβολίας που ονομάζεται *φθορισμός (fluorescence, F)* και **δ)** να μεταπέσει 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 εμπλεκόμενου σε χημική αντίδραση **β)** να μεταβεί στη βασική κατάσταση **S₀** αποβάλλοντας ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας με

διεργασία που ονομάζεται *φωσφορισμός* (**phosphorescence, P**) και γ) να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της S_0 με διασυστημική διασταύρωση και από αυτή να μεταπέσει στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της S_0 αποβάλλοντας θερμότητα.

Από τις παραπάνω διαδικασίες αποδιέγερσης των διεγερμένων καταστάσεων αυτές που έχουν την μεγαλύτερη πιθανότητα για το χρωμοφόρο της καρβονυλομάδας είναι ο φθορισμός, η διασυστημική διασταύρωση $S_1 \rightarrow T_1$, ο φωσφορισμός και οι αντιδράσεις από την τριπλή T_1 κατάσταση. Η εσωτερική μετατροπή $S_1 \rightarrow S_0$ είναι συνήθως αμελητέα λόγω της μεγάλης διαφοράς ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων διεγερμένης και βασικής. Η αποδιέγερση της S_1 μέσω διασυστημικής διασταύρωσης $S_1 \rightarrow T_1$ είναι πιο αποδοτική σε βάρος του φθορισμού όσο πιο κοντά είναι ενεργειακά η S_1 και η T_1 . Το ίδιο ισχύει και για τη διασυστημική διασταύρωση $T_1 \rightarrow S_0$, δηλαδή σε μόρια που υπάρχει δονητική στάθμη της βασικής κατάστασης που βρίσκεται ενεργειακά κοντά στην τριπλή κατάσταση T_1 η $T_1 \rightarrow S_0$ ευνοείται. Ο χρόνος ζωής της κάθε διεγερμένης κατάστασης εξαρτάται από τις ταχύτητες των πορειών που την αποδιεγείρουν. Για παράδειγμα αν υποτεθεί ότι η T_1 ενός μορίου αποδιεγείρεται μόνο με τη διασυστημική διασταύρωση $T_1 \rightarrow S_0$ (που είναι απαγορευμένη) ο χρόνος ζωής της θα είναι μεγάλος.

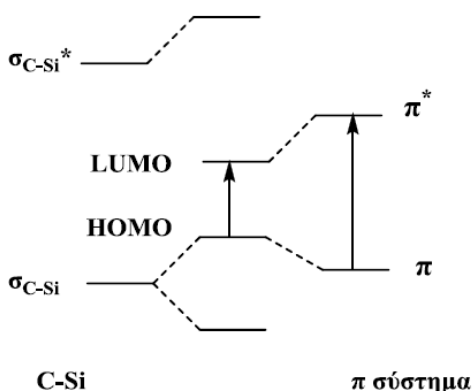
2.4 Φωτοχημεία οργανοπυριτικών ενώσεων [5, 13, 16, 22-27]

Ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο που παρουσιάζουν οι οργανοπυριτικές ενώσεις και συγκεκριμένα οι β-σιλυλο-ενώσεις, είναι το β-φαινόμενο πυριτίου (**β -silicon effect**)^[26, 27]. 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 ημικατελιημμένο π τροχιακό στον C_{ipso} είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό τι του ομόλογου δεσμού C-C. Η επικάλυψη δημιουργεί ένα ποσοστό π -δεσμού μεταξύ $C_{\text{βενζυλικός}}-C_{ipso}$ 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 ένα σιλυλο-παράγωγο του βενζολίου, όπως και στο ενεργειακό διάγραμμα των εμπλεκόμενων τροχιακών (**Εικόνα 5**):



Εικόνα 5: Δομές συντονισμού βενζυλοσυλανίου

Τελευταία^[25], μετρώντας την **EA** (Electron Affinity) οργανοπυριτικών ενώσεων βρέθηκε ότι διαθέτουν ενεργειακός 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 6**. Η σημασία των d-τροχιακών του Si φαίνεται να μη θεωρείται πλέον τόσο μεγάλη^[2].

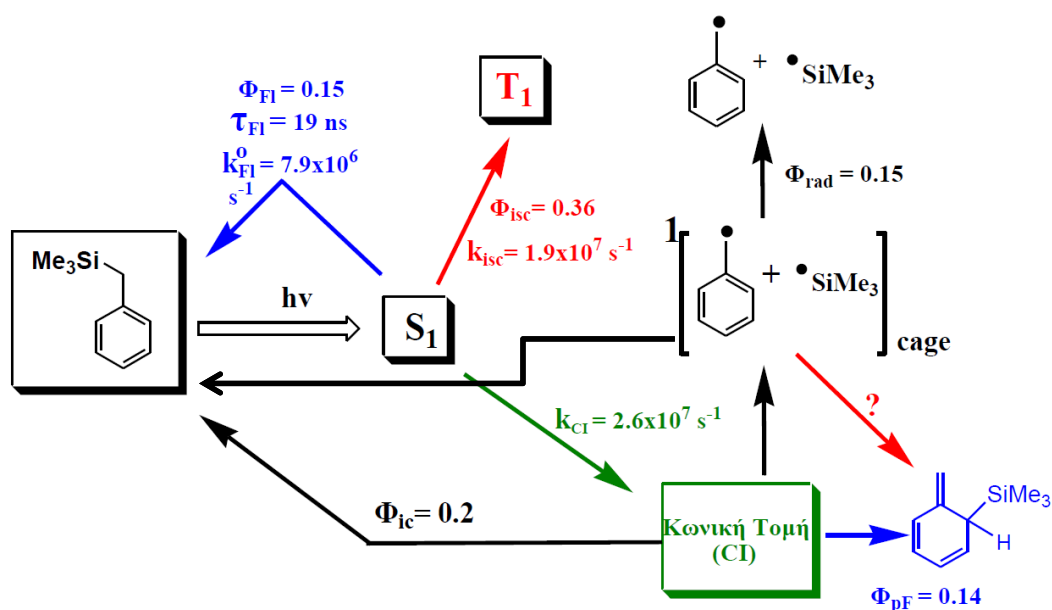


Εικόνα 6: Τροχιακά αρωματικού δακτυλίου

Το βασικό βενζυλικό σύστημα **PhCH₂SiMe₃** παρουσιάστηκε ως ανενεργό σε φωτοχημικές διεργασίες και μέχρι πρότινος μόνο κάποιες μελέτες σε υαλώδη κατάσταση μήτρας (matrix, 77 °K) είχαν γίνει^[28, 29]. Οι *Hiratsuka et.al*^[16] μελετώντας το **PhCH₂SiMe₃** διαπίστωσαν μια εξάρτηση της φωτοχημείας των βενζυλοσυλανίων (στους 77 °K) από τη φύση του διαλύτη. Υποστηρίζουν (και με θεωρητικούς υπολογισμούς) ότι στην MeOH (πυρηνόφιλος διαλύτης) το μόριο διεγερμένο στην S₁ κατάσταση

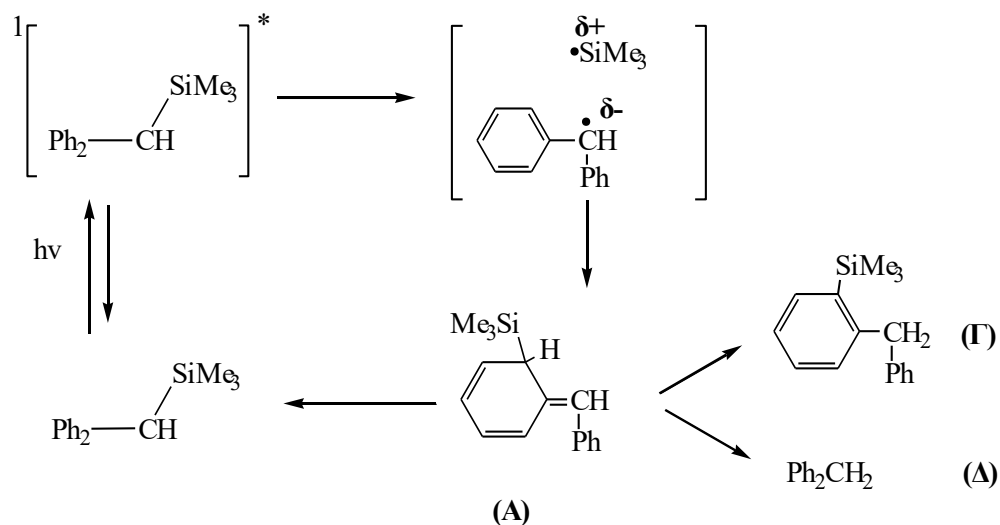
μεταβαίνει σε μια ‘ιδιαιτέρη’ απλή διεγερμένη κατάσταση (που ονομάζουν μάλιστα *X-state* και τη θεωρούν πιθανή μόνο για αντίστοιχες σιλυλο-ενώσεις) μέσω της οποίας λαμβάνει χώρα η διάσπαση του δεσμού C-Si και κατά συνέπεια η παραγωγή της βενζυλικής ρίζας. Αντίθετα, η ίδια ένωση σε 3MP (3-Μέθυλο-πεντάνιο, μη-πολικός διαλύτης) διεγερμένη στην T_1 απορροφά κι ένα δεύτερο φωτόνιο παράγοντας την κατιονική ρίζα του μητρικού μορίου όπως επίσης και την α-τριμεθυλοσιλυλο-βενζυλική ρίζα ($\text{PhC}^+\text{HSiMe}_3$).

Όμως ο Γκριτζάπης^[12] στη διατριβή του, μελέτησε πλήρως το μηχανισμό της ένωσης και έδειξε, σε αντίθεση με τον Hiratsuka^[13], ότι η ένωση είναι φωτοχημικά ενεργή και οδηγεί, όπως και οι άλλες Βενζυλόενώσεις (**Σχήμα 1**) σε μετάθεση *photo-Fries*. Η αδυναμία του Hiratsuka να δει το *photo-Fries* προϊόν έγκειται στην επικάλυψη του φάσματος του προϊόντος *photo-Fries* από το φάσμα της T_1 διεγερμένης κατάστασης. Ο Γκριτζάπης χρησιμοποιώντας αποσβέστη της T_1 (2-ΜέθυλοΒουταδιένιο) “αποκάλυψε” το κρυμμένο φάσμα του *photo-Fries* προϊόντος και διευκρίνισε το συνολικό μηχανισμό (**Σχήμα 7**), υιοθετώντας την έννοια της κωνικής τομής (δες παρακάτω) που εισήγαγε ο Βάρρας^[11]. Βεβαίως μικρές συνεισφορές του κλωβού του διαλύτη, δεν μπορούν να αποκλειστούν. Στο παρακάτω **Σχήμα 7** ισχύει: **FI**=φθορισμός, **isc**=διασυστημική διασταύρωση, **ic**=εσωτερική μετατροπή, **pF** = ενδιάμεσο *photo-Fries*, **cage** = κλωβός, **rad** = ρίζες.



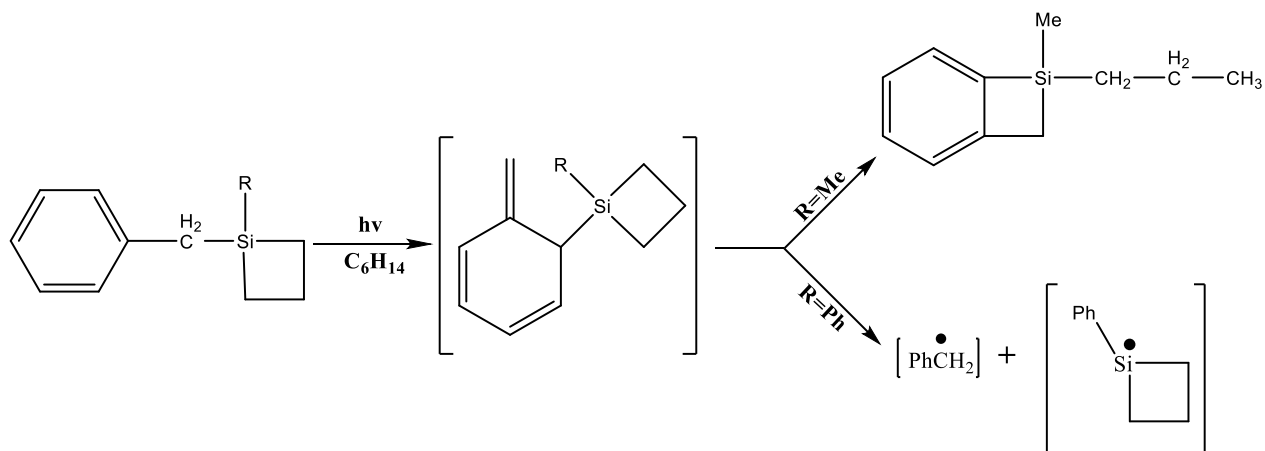
Σχήμα 7: Προτεινόμενο μηχανιστικό σχήμα της φωτοχημείας του τριμέθυλοβενζυλοσιλανίου)^[12]

Αργότερα όμως ο *Hiratsuka* μελετώντας την $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ (σε θερμοκρασία δωματίου) διαπίστωσε το σχηματισμό *photo-Fries* της 1,3-μετάθεσης της $-\text{SiMe}_3$ ομάδας, που οδηγεί στο σταθερό κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο (A) (Σχήμα 8).



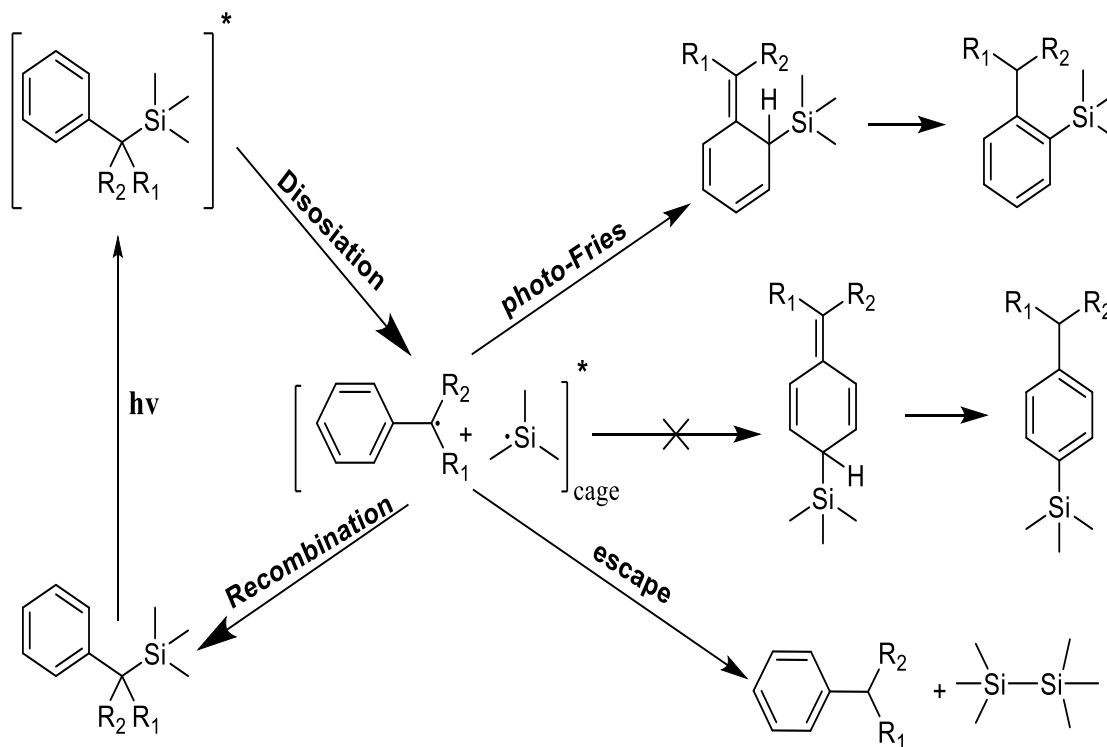
Σχήμα 8: Φωτοχημική πορεία της 1,3 μετάθεσης της $-\text{SiMe}_3$ ομάδας στην ένωση $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ σε MeOH

Η διαμεσολάβηση του A ανιχνεύτηκε με παλμική φωτόλυση laser και ανάλυση προϊόντων (προϊόντα Γ και Δ), πορεία που όμως δεν διαπίστωσαν στην περίπτωση του $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$. Παρόμοια συμπεριφορά διαπίστωσαν και οι *Leigh et.al*^[22] σε κυκλικά βενζυλοσιλάνια και βενζυλοδισιλάνια που μελέτησαν (Σχήμα 9).



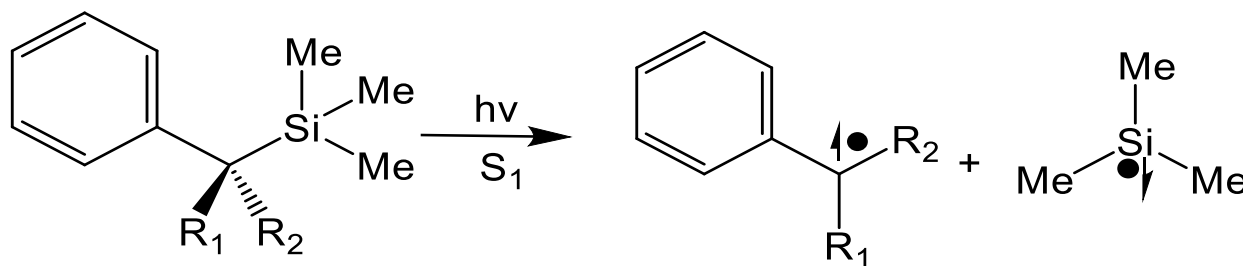
Σχήμα 9: 1,3 μετάθεσης της $-\text{SiMe}_3$ ομάδας σε κυκλικά βενζυλοσιλάνια

Κατ' αναλογία με το επικρατέστερο αυτό μοντέλο του κλωβού, οι *Zarkadis et al.*^[30] το 2005 είχαν προτείνει το παρακάτω μοντέλο (**Σχήμα 10**) όπως είδαμε ότι έκαναν και οι *Hiratsuka et al.*



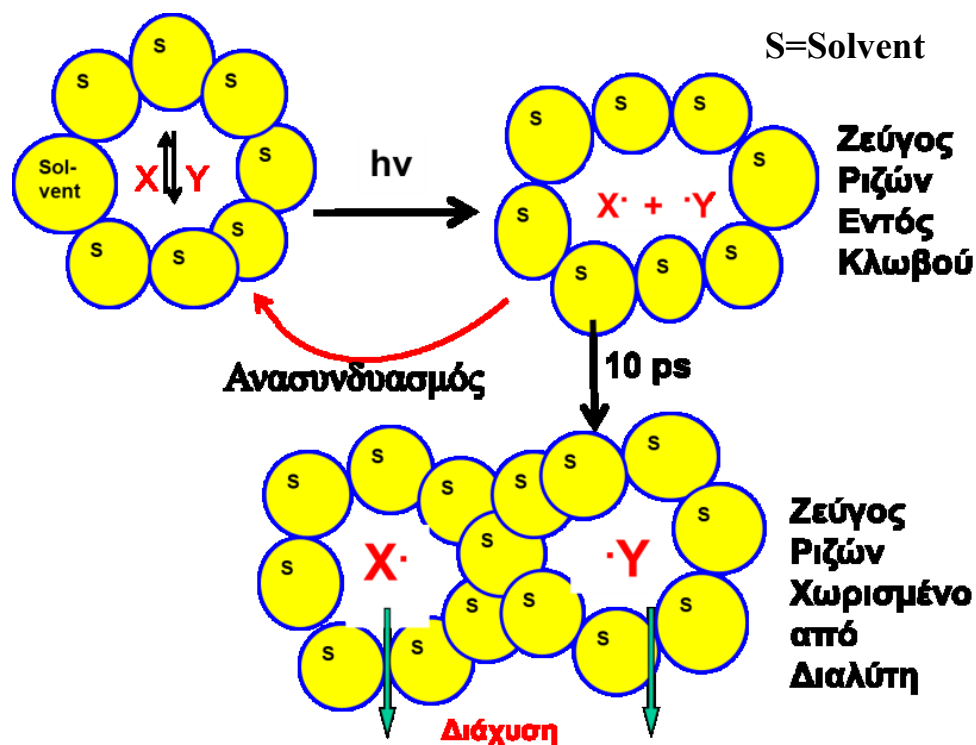
Σχήμα 10: Γενική πορεία αντιδράσεων μετάθεσης photo-Fries

Η απορρόφηση ενός φωτονίου από τη χρωμοφόρο ομάδα προκαλεί τη διέγερσή της και τη μετάβασή της στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση (S_1). Στη συνέχεια προκαλείται ομολυτική διάσπαση του πιο αδύνατου δεσμού του συστήματος, που είναι ο C-Si^[2] προς σχηματισμό των αντιστοιχών ριζών (**Σχήμα 11**).



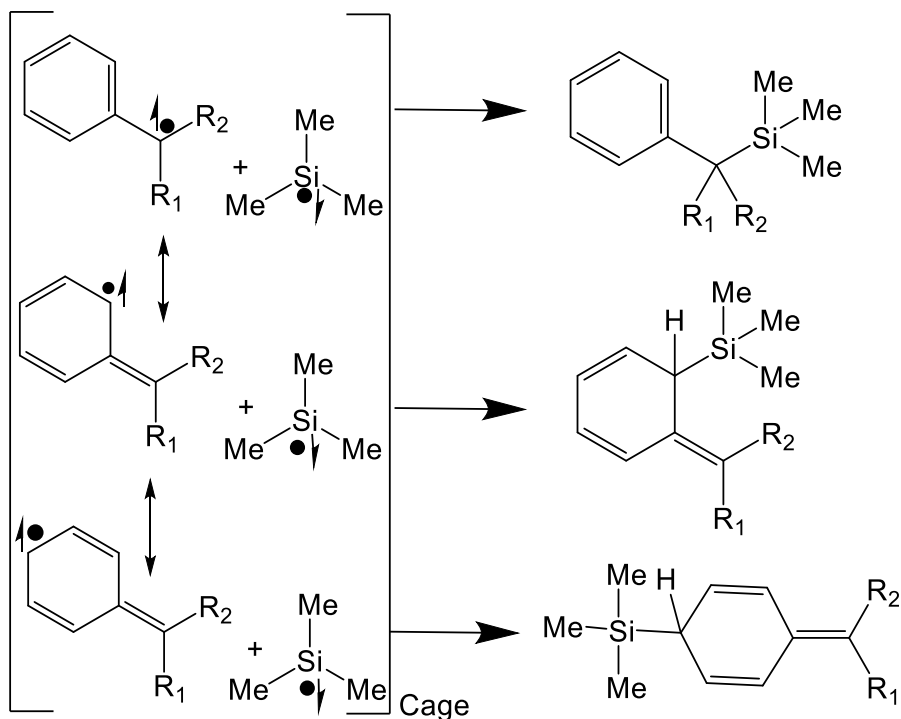
Σχήμα 11: Ομολυτική διάσπαση μέσω της S_1 κατάστασης

Αυτές παραμένουν σε σχετικά κοντινές θέσεις μεταξύ τους, σύμφωνα με τους *Noves*,^[31] *Rabinovits*,^[32] *Herk*^[33] και *Turro*^[12], για περίπου 10^{-11} s, πριν ‘ξεφύγουν’ και διαχυθούν στη μάζα του διαλύτη. Αυτό το εφήμερο μοριακό συγκρότημα ονομάστηκε **κλωβός διαλύτη** (solvent cage) ^[34-36] καθώς κρατάει εγκλωβισμένες τις ρίζες και ουσιαστικά αποτελεί τη διευθέτηση των μορίων του διαλύτη γύρω από την αρχική ένωση, πριν από τη διάσπασή της (**Εικόνα 12**).



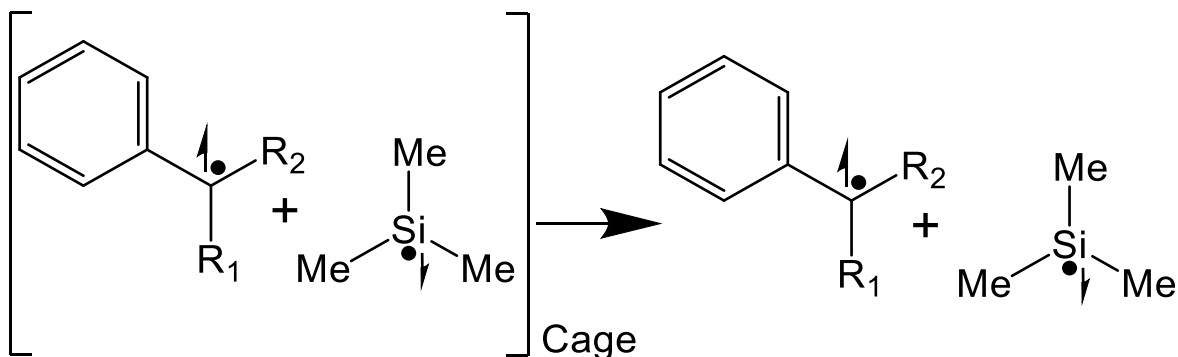
Εικόνα 12: Το φαινόμενο του κλωβού διαλύτη (σχηματικά).

Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των συγκρούσεων των ριζών μεταξύ τους και κατ' επέκταση και την αύξηση των ενεργών συγκρούσεων που μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία προϊόντων ή τον ανασχηματισμό της αρχικής ένωσης, εάν οι συγκρούσεις γίνουν με την κατάλληλη ταχύτητα και προσανατολισμό (**Σχήμα 13**):



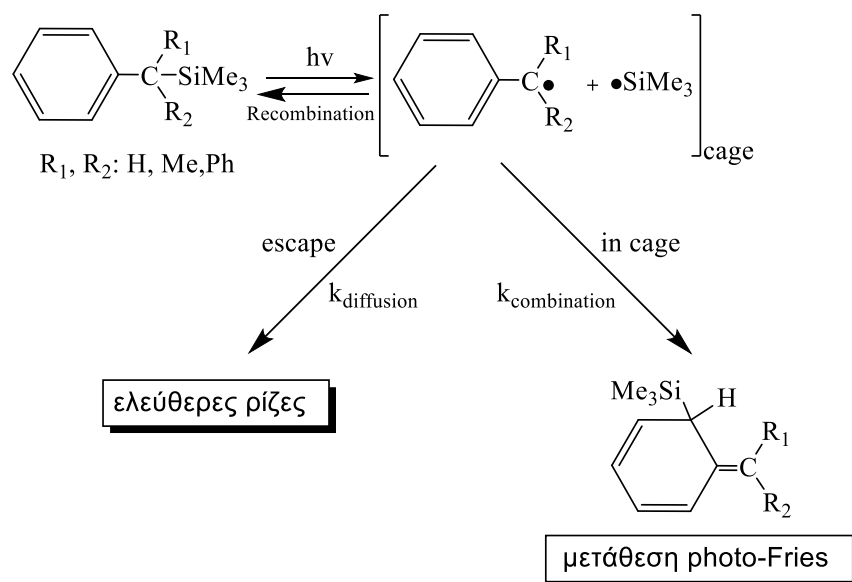
Σχήμα 13: Ανασυνδυασμός των ριζών εντός του κλωβού του διαλύτη

Τέλος αν μέσα στο χρονικό διάστημα που οι ρίζες μένουν εντός του κλωβού δεν προκύψει ενεργή σύγκρουση προς σχηματισμό προϊόντος, τότε επακολουθεί διαφυγή των ριζών στο διαλύτη προς πραγματοποίηση άλλων, κυρίως ανεπιθύμητων αντιδράσεων, καθώς μειώνεται δραστικά η πιθανότητα να ξανασυγκρουστούν δυο ρίζες με την κατάλληλη γεωμετρία και ταχύτητα για τη δημιουργία προϊόντος (Σχήμα 14).



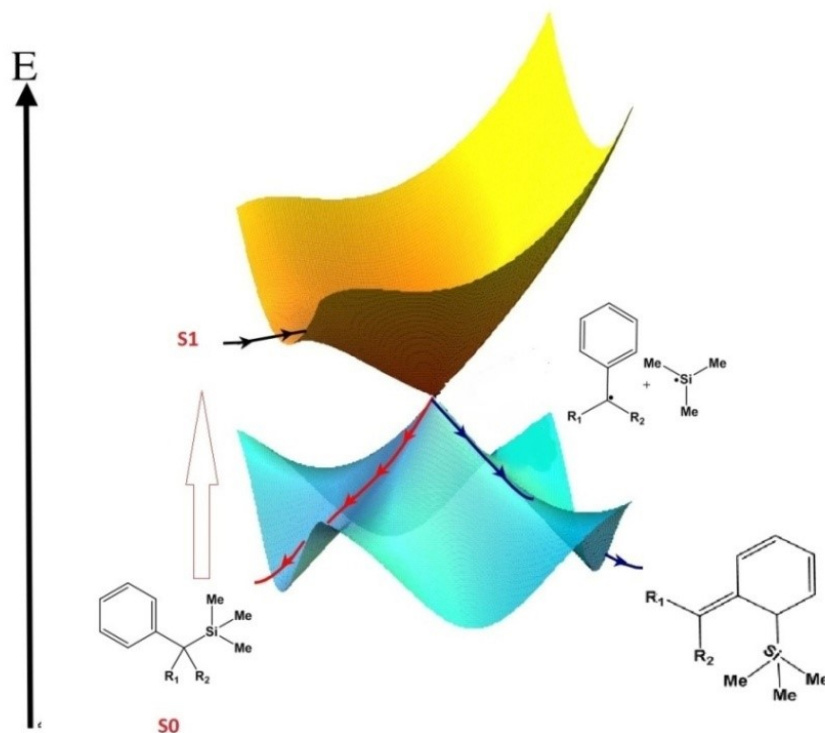
Σχήμα 14: Διαφυγή των ριζών στο διαλύτη

Συνολικά ο μηχανισμός δύο σταδίων που είχε προταθεί είναι (Σχήμα 15):



Σχήμα 15: Συνολικός μηχανισμός δύο σταδίων φωτοδιάσπασης των βενζυλοσιλανίων

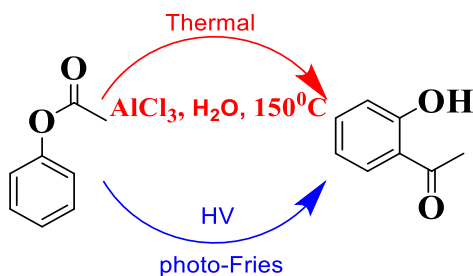
Υπό το πρίσμα των νέων δεδομένων [11, 12], η νέα ερμηνεία του μηχανισμού υποβαθμίζει την αξία του φαινομένου του κλωβού, χωρίς όμως η συμμετοχή του να μπορεί να αποκλειστεί πλήρως, ειδικά στην πορεία ανασυνδιασμού των ριζών προς σχηματισμό της αρχικής ένωσης. Η νέα ερμηνεία εισάγει την έννοια της κωνικής τομής^[37] (**Conical Intersection, CoIn, Εικόνα 16**), προσβάσιμη από την S_1 , που όμως περνάει αναγκαστικά μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης ($E_a \sim 8$ kcal/mol). Η ύπαρξη αυτής της μεταβατικής κατάστασης εξηγεί το χρόνο ζωής της S_1 (19 ns) και την ταχύτητα σχηματισμού του *photo-Fries* ενδιάμεσου. Το μέγεθος του ενεργειακού φράγματος είναι καθοριστικό για την εξέλιξη της φωτοχημείας και την ταχύτητα σχηματισμού των προϊόντων (ενδιάμεσο *photo-Fries*, ρίζες, αρχική ένωση) ενώ η δομή του CI είναι καθοριστική για την κατανομή των προϊόντων.^[12] Τα τελευταία χρόνια κερδίζει έδαφος η νέα θεωρία, που προτείνει ότι η αντίδραση δεν προχωράει μέσω ομολυτικής διάσπασης της διεγερμένης κατάστασης και επανασύνθεσης των ριζών αλλά συμβαίνει σε ένα στάδιο, μέσω της **CoIn**. Η κωνική τομή είναι μια μοντέρνα θεωρητική σύλληψη η οποία ερμηνεύει την σύγχρονη, ενός σταδίου μετάθεση της $-\text{SiMe}_3$ ομάδα από τη βενζυλική θέση στις όρθο-θέσεις ή επιστροφή στο αντιδρών. Αυτό επιτυγχάνεται με την μη-αδιαβατική τομή των υπερεπιφανειών της S_1 με αυτές των προϊόντων (S_0).



Εικόνα 16: Πορεία ενός σταδίου μέσω Κωνικής Τομής (Βάρρας^[11])

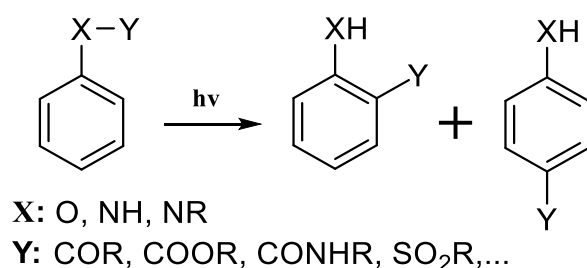
2.5 Η κλασσική μετάθεση *photo-Fries*^[1, 4, 38]

Θα ήταν παράληψη να μην διατυπωθούν κάποια στοιχεία που αφορούν την κλασσική μετάθεση **Fries** και *photo-Fries*. Η μετάθεση Fries είναι μια αντίδραση μετάθεσης ενός φαινυλεστέρα σε μια υδρόξυ-αρυλοκετόνη με κατάλυση μέσω οξέων κατά Lewis. Είναι τρόπο τινά μια ενδομοριακή αντίδραση *Friedel-Crafts*.



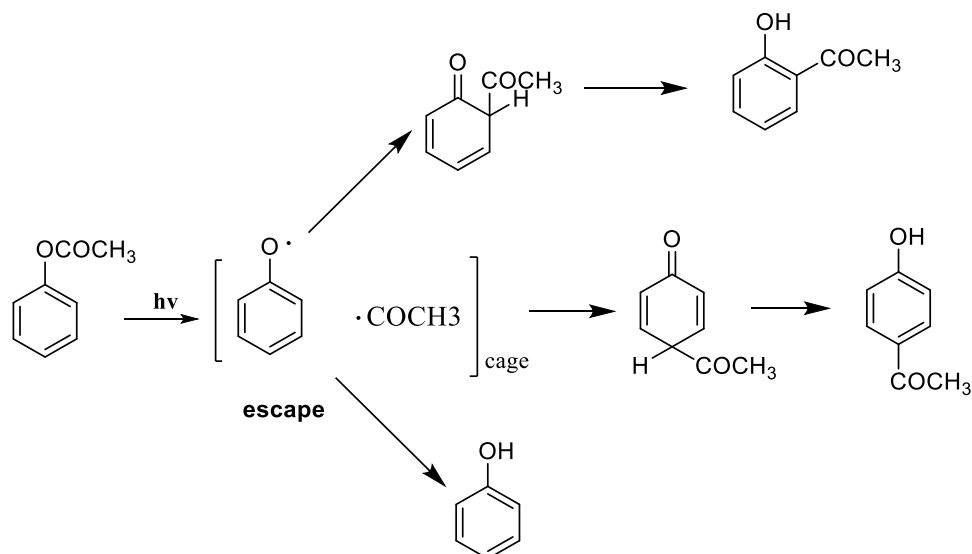
Εικόνα 17: Μετάθεση Fries. Θερμική και φωτοχημική (*photo-Fries*)

Παράλληλα με τη συνηθισμένη θερμική αντίδραση φαινυλεστέρα υπάρχει και η λεγόμενη φωτοχημική μετάθεση Fries (*photo-Fries*), η οποία περιλαμβάνει το σχηματισμό ίδιων προϊόντων, αλλά διαφορετικό μηχανισμό (**Εικόνα 17**). Η μετάθεση *photo-Fries* πρώτη φορά αναφέρθηκε από τους Anderson & Reese^[39] το 1960. Έχει σχεδιαστεί μεγάλος αριθμός παραλλαγών αυτής της αντίδρασης (**Εικόνα 18**) και η χρήση της έχει επεκταθεί σε πολλά συστήματα, όπως εστέρες καρβαμικού οξέος, εστέρες καρβοξυλικών οξέων, καρβοξαμίδια, σουλφαναμίδια κ.ά.



Εικόνα 18: Παραλλαγές της αντίδρασης *photo-Fries*

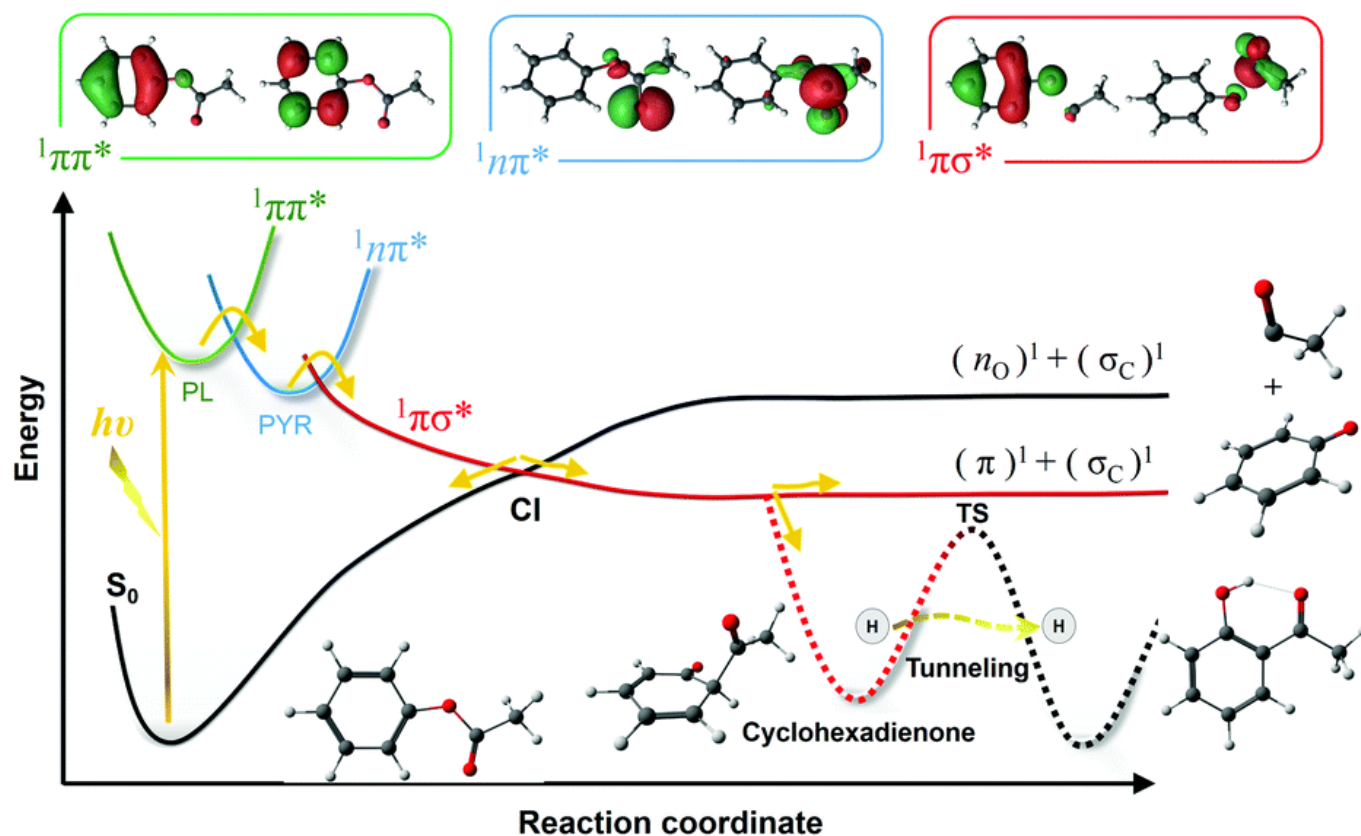
Αρχικά εικαζόταν ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει τη δημιουργία και τον ανασυνδιασμό ριζών (**Σχήμα 19**).



Σχήμα 19: Αρχική θεώρηση μηχανισμού *photo-Fries* μέσω ριζών

Η επαναδιευθέτηση των ριζών μέσα στον κλωβό καταλήγει στα προϊόντα της ακυλομεταθέσης, ενώ η απόσπαση H από την αρυλοξυ-ρίζα οδηγεί στο σχηματισμό της φαινόλης που είναι και το πιο συνηθισμένο παραπροϊόν.

Ένα περαιτέρω ξεκαθάρισμα δίνουν οι σημαντικές μελέτες, των *Toldo et al.*^[40] (θεωρητικά, **Εικόνα 20**) και *Ashfold et al.*^[41] (πειραματικά) που εισήγαγαν ένα μοντέλο τριών καταστάσεων ($^1\pi\pi^*$, $^1n\pi^*$, $^1\pi\sigma^*$). Αυτό έχει ομοιότητες με αυτό του *Βάρρα*,^[11] έχοντας όμως τον ανασυνδυασμό των ριζών εντός του κλωβού ως ένα πιθανό στάδιο.



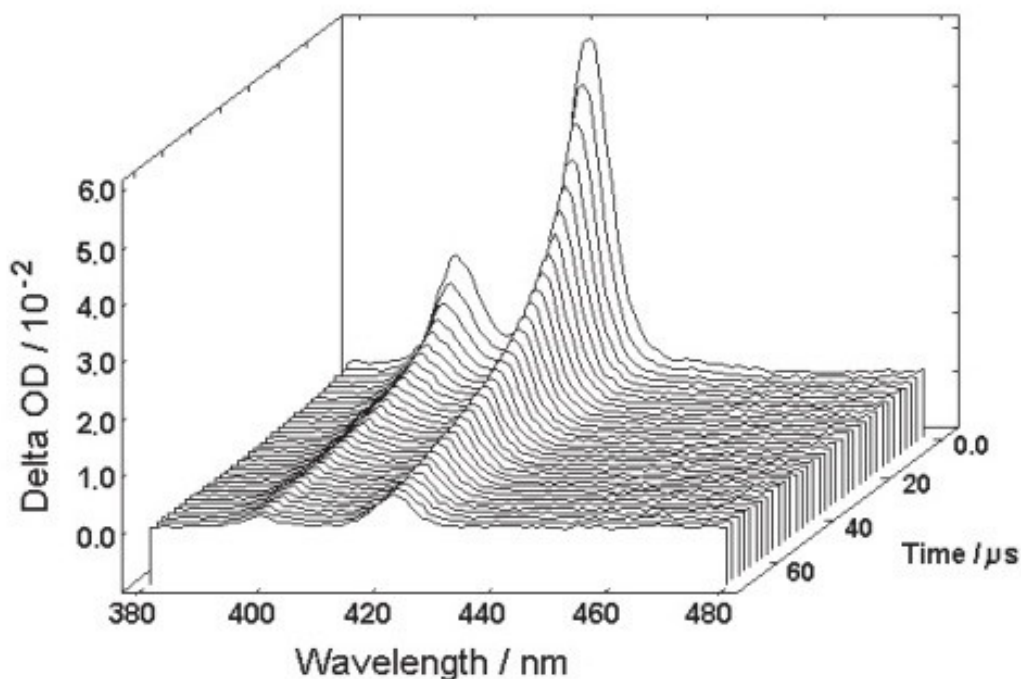
Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου τριών καταστάσεων photo-Fries,^[40]

Η **Εικόνα 20** αναπαράχθηκε κατόπιν αδείας της The Royal Society of Chemistry (www.rsc.org), (δες Παράρτημα)

2.6 Μέθοδοι και τεχνικές

Η κλασική ηλεκτρονική φασματοσκοπία απορρόφησης Υπεριώδους/Ορατού (UV/Vis) και η φασματοσκοπία εκπομπής (φθορισμομετρία) είναι ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές, ιδιαίτερα χρήσιμες στους φωτοχημικούς, καθώς είναι ιδιαίτερα εύκολες στη χρήση, δεν απαιτούν αντιδραστήρια και έχουν ένα ευρύτατο πεδίο εφαρμογών. Σε αντίθεση με άλλες τεχνικές, επιτρέπουν την παρατήρηση φαινομένων που ανάγονται απευθείας στο σχηματισμό των μορίων και καθώς μας δίνουν πληροφορίες για τη φύση των δεσμών, μας επιτρέπουν να σχηματίσουμε μια εικόνα για το ποιοι δεσμοί δημιουργούνται και ποιοι καταστρέφονται. Ταυτόχρονα μας δίνουν τη δυνατότητα να διερευνήσουμε τις αλληλεπιδράσεις των μορίων με το περιβάλλον τους. Τέλος, έχουν επιτρέψει τη συσχέτιση της θεωρίας με τις πειραματικές παρατηρήσεις, επιβεβαιώνοντας έτσι το, πάντα αναγκαίο, θεωρητικό υπόβαθρο και προωθώντας ακόμη περισσότερο την επιστημονική έρευνα. Οι μέθοδοι αυτές όμως έχουν και τα όρια τους, που δεν τους επιτρέπουν να καλύπτουν όλες τις ανάγκες μιας φωτοχημικής μελέτης. Τα όρια αυτά πηγάζουν από το γεγονός ότι τα φαινόμενα που μελετούνται με τη φωτοχημεία είναι ταχύτατα, καθώς λαμβάνουν χώρα σε χρόνους χιλιάδες ή εκατομμύρια φορές μικρότερους από το χρόνο που απαιτούνται για τη λήψη ενός φάσματος, που κυμαίνεται από λίγα δευτερόλεπτα ως μερικά λεπτά. Το «μειονέκτημα» αυτό σε πολλές περιπτώσεις παρακάμπτεται με τη χρησιμοποίηση «έξυπνων» πειραματικών τεχνικών, αλλά όμως μόνο με την ανάπτυξη, τις τελευταίες δεκαετίες, ταχέων φασματοσκοπικών μεθόδων μεγάλης χρονικής ανάλυσης (time resolved) έγινε εφικτή η απευθείας παρατήρηση των βραχύβιων ενδιάμεσων που κυρίως ενδιαφέρουν τους φωτοχημικούς όπως οι καταστάσεις S_1 και T_1 , οι ρίζες, τα καρβοκατιόντα, κ.ά.^[12]

Μια τέτοια τεχνική αναπτύχθηκε το 1949 από τους Norrish και Porter και λέγεται **παλμική φωτόλυση**. Είναι μια τεχνική που συνίσταται στη λήψη του φάσματος εκπομπής ή απορρόφησης των βραχύβιων ενδιάμεσων που προκύπτουν, μετά την ακτινοβόληση 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 21**).



Εικόνα 21: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης (Ανθρακένιο $10^{-4}M$ σε κυκλοεξάνιο)

Η τεχνική προϋποθέτει ότι η πηγή ακτινοβολίας μπορεί παράγει παλμούς χρονικής διάρκειας αρκετά μικρότερης από του προς εξέταση φαινομένου. Αρχικά είχαν χρησιμοποιηθεί λυχνίες εκτόνωσης με εύρος παλμού της τάξης των 2-3 ms (10^{-3} s) και αργότερα της περιοχής των μικροδευτερολέπτων (μ s, 10^{-6} s). Όμως η μεγάλη πρόοδος ήρθε με την εισαγωγή των παλμικών laser στα τέλη της δεκαετίας του '60. Το εύρος του παλμού κατέβηκε στην περιοχή των νανοδευτερολέπτων (ns, 10^{-9} s), ενώ ο παλμός τους ήταν μονοχρωματικός επιτρέποντας την απορρόφηση από το υπόστρωμα ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, που προκαλεί δεδομένη διέγερση. Αργότερα η πρόοδος στην τεχνολογία των πηγών laser έβαλε την **παλμική φωτόλυση laser** στην «περιοχή» των πικοδευτερολέπτων (ps, 10^{-12} s) και των φεμτοδευτερολέπτων (fs, 10^{-15} s) προσφέροντας τη δυνατότητα παρατήρησης ακόμη και της μεταβατικής κατάστασης και της διαδικασίας «διάσπασης» του χημικού δεσμού.^[12]

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως αναφέρθηκε στην Εισαγωγή και το Σκοπό, τα σημεία που πραγματεύεται η παρούσα διατριβή είναι:

(α) η φωτοχημική μελέτη του απλούστερου βενζυλοσιλανίου $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ και η επίδραση της ισχύος του δεσμού C-Si στην ταχύτητα σχηματισμού φωτοπροϊόντων,

(β) η προσπάθεια διαχωρισμού/απομόνωσης ενδιάμεσων *photo-Fries*,

(γ) η συμβολή στη συζήτηση του μηχανισμού (δύο σταδίων μέσω φαινομένου κλωβού του διαλύτη ή ενός σταδίου μέσω κωνικής τομής).

3.1 Φωτοχημεία Βενζυλοσιλάνιων

Τα πειράματα φωτοχημείας αποτελούνται από δύο στάδια: το πρώτο είναι η ακτινοβόληση των αντιδρώντων και το δεύτερο αφορά η ανίχνευση και ταυτοποίηση των πιθανών ενδιάμεσων και των τελικών προϊόντων. Η μεθοδολογία που χρησιμοποιείται είναι η ίδια με αυτή στις θερμικές αντιδράσεις, με τη μόνη διαφορά το γεγονός ότι στη φωτοχημεία, η ενέργεια παρέχεται με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και μπορεί να θεωρηθεί και ως το 'δεύτερο' αντιδραστήριο.

Η προετοιμασία του πρώτου μέρους του πειράματος περιλαμβάνει μια σειρά από βήματα. Το πρώτο είναι η καταγραφή του φάσματος απορρόφησης υπεριώδους/ορατού (UV/Vis) της ένωσης που μελετάμε, ώστε να εξασφαλιστεί ότι η αλληλεπίδραση του φωτός με τα μόρια της είναι δυνατή. Στη συνέχεια, βάση του φάσματος απορρόφησης, μπορούμε να επιλέξουμε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που θα χρησιμοποιηθεί, ώστε να πετύχουμε τη μεγαλύτερη δυνατή απορρόφηση. Το δεύτερο βήμα αποτελεί την επιλογή διαλύτη, ο οποίος θα πρέπει να επιτρέπει την απρόσκοπτη διέλευση του φωτός ενώ ταυτόχρονα να διαλύει πλήρως την προς μελέτη ένωση. Ταυτόχρονα ο διαλύτης θα πρέπει να έχει τις κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες γιατί τα ενδιάμεσα που προκύπτουν από τις φωτοχημικές πορείες είναι ιδιαίτερα δραστικά και η συμπεριφορά τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον τους. Το τρίτο βήμα θα μπορούσε να θεωρηθεί η ρύθμιση παραγόντων όπως τη σύσταση της ατμόσφαιρας υπό την οποία γίνεται το πείραμα. Σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται η χρήση αδρανούς αερίου, καθώς το οξυγόνο της ατμόσφαιρας είναι μια πολύ δραστική ένωση που αντιδρά

άμεσα με τις παραγόμενες διεγερμένες καταστάσεις και ρίζες. Επίσης, η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση καθορίζει φαινόμενα κινητικής φύσης.

Η συγκέντρωση της προς μελέτη ένωσης πρέπει να ρυθμιστεί κατάλληλα. Η απορρόφηση σε αραιά διαλύματα δίνεται από το νόμο των **Lambert - Beer**. Εάν το διάλυμα που χρησιμοποιούμε έχει οπτική πυκνότητα 1 ($OD=A/cm$), τότε για διαδρομή του φωτός 1 cm θα απορροφάται το 90% των φωτονίων. Ένα πολύ πυκνό διάλυμα ($OD \gg 1$) θα έχει σαν αποτέλεσμα το φως να «περιορίζεται» σε ένα λεπτό στρώμα διαλύματος, με αποτέλεσμα την τοπική αύξηση της συγκέντρωσης των διεγερμένων μορίων, με αποτέλεσμα, να προκαλούνται αντιδράσεις μεταξύ τους (διαμοριακές) και να αυξάνει η πιθανότητα απορρόφησης φωτονίων από αυτά, με αποτέλεσμα να προκαλούνται δευτερογενείς αντιδράσεις, που μπορεί να οδηγήσουν σε παραπλανητικά συμπεράσματα.

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

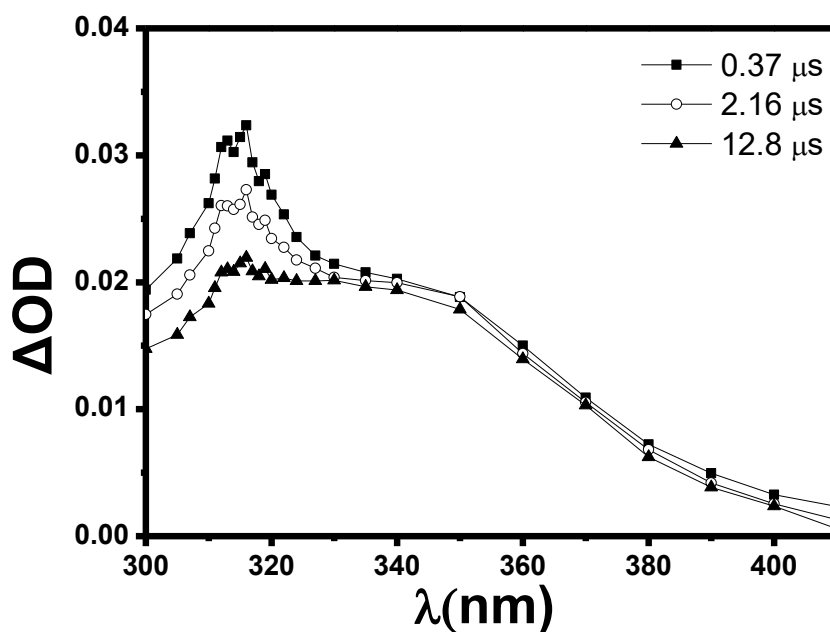
Τα ενδιάμεσα προϊόντα έχουν συνήθως χρόνο ζωής και δραστηριότητα που δεν επιτρέπουν την τυπική αναλυτική διαδικασία. Ο απλούστερος, από πλευράς απαιτήσεων τρόπος ανίχνευσής τους είναι η παγίδευση με κάποιο κατάλληλο αντιδραστήριο, ανάλογα με το προϊόν που θέλουμε να προσδιορίσουμε (ανιόν, κατιόν, ρίζα, κτλ.). Είναι γνωστή, για παράδειγμα, η αντίδραση των ελευθέρων ριζών με οξυγόνο. Τα υπεροξείδια που παράγονται δίνουν τη δυνατότητα απομόνωσης και χαρακτηρισμού των και εξαγωγής έμμεσων συμπερασμάτων. Η άμεση παρατήρηση των ενδιάμεσων μπορεί να γίνει με φασματοσκοπικές μεθόδους που έχουν μεγάλη χρονική ανάλυση (ns, ps, fs) και δίνουν τη δυνατότητα παρακολούθησης της κινητικής εξέλιξης των φαινομένων, όπως είναι η φασματοσκοπία UV/Vis, IR, ESR, laser flash photolysis και άλλες. Η μέθοδος της παλμικής φωτόλυσης laser αποτελεί πλέον τη βασικότερη τεχνική ανίχνευσης των ενδιάμεσων προϊόντων μιας φωτοχημικής αντίδρασης και ειδική αναφορά έχει γίνει στο θεωρητικό μέρος.

3.1.1 Σύγκριση οργανολογιών παλμικής φωτόλυσης laser Λειψίας και Ιωαννίνων

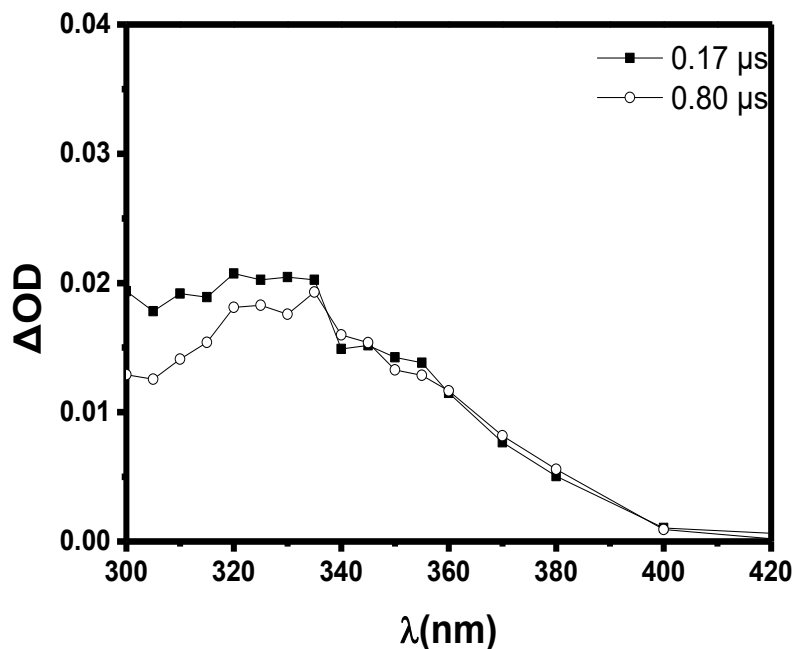
Το μεγαλύτερο μέρος των φασμάτων παλμικής φωτόλυσης Laser των μελετών προηγούμενων συναδέλφων που αναφέρονται παραπάνω, έχουν ληφθεί σε διάταξη παλμικής φωτόλυσης Laser του εργαστηρίου Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy του Πανεπιστημίου της Λειψίας στη Γερμανία, σε διάταξη με πηγή ακτινοβολίας Quanta Ray GCR-11 Nd: YAG Laser (Spectra-Physics Lasers). Δεδομένου του ότι τα φάσματα παλμικής φωτόλυσης Laser που παρουσιάζονται στο παρόν έχουν ληφθεί με την πρόσφατα αποκτηθείσα διάταξη παλμικής φωτόλυσης Laser του εργαστηρίου, τύπου Edinburgh Instruments LP 920, κρίθηκε σκόπιμο να γίνει αρχικά λήψη φασμάτων μιας παλαιότερα μελετημένης ένωσης και σύγκριση των φασμάτων για εύρεση τυχών διαφορών. Η ένωση που επιλέχτηκε είναι η $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ καθώς έχει μελετηθεί εκτενώς και έχουν ληφθεί αρκετά φάσματά της με την πρώτη διάταξη.

Παλμική φωτόλυση Laser $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ σε Spectra-Physics^[12] (Λειψία)

Κατά την παλμική φωτόλυση της $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ με Laser 266 nm υπό ατμόσφαιρα N_2 το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό, εμφανίζει λ_{max} στα **255** και **310 nm**.



Εικόνα 22: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό Laser από Spectra-Physics (■0.37 μs , ●2.16 μs , ▲12.8 μs)



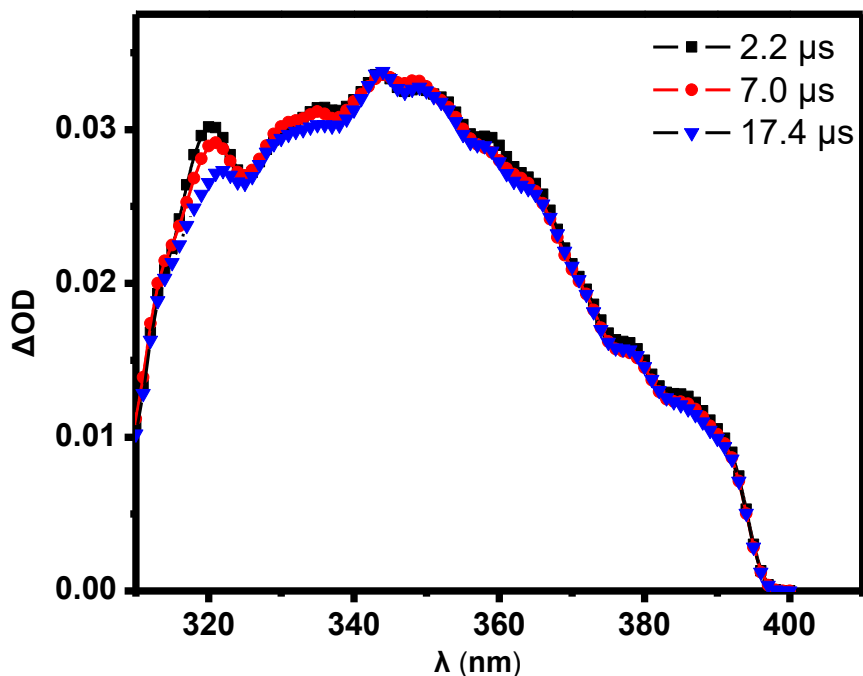
Εικόνα 23: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ σε ατμόσφαιρα O_2 (MeCN) από Spectra-Physics σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό Laser (■ 0.17 μs , ● 0.8 μs)

Στις παραπάνω **Εικόνες 22** και **23** διακρίνεται σε μεγάλα χρονικά παράθυρα και μετά την καταστροφή της βενζυλικής ρίζας (πτώση της απορρόφησης στα 310 nm) να παραμένει μια απορρόφηση με λ_{max} περίπου στα **330 nm**. Η απορρόφηση αυτή παραμένει και παρουσία οξυγόνου και αποδίδεται στο *photo-Fries* ενδιάμεσο της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$.

Φαίνεται η βενζυλική ρίζα να είναι αποτέλεσμα της απλής διεγερμένης κατάστασης και όχι της τριπλής. Αν η ρίζα προερχόταν από την τριπλή τότε παρουσία αποσβέστη δεν περιμέναμε να δούμε το φάσμα της. Στην συγκεκριμένη περίπτωση όμως η ύπαρξη της βενζυλικής ρίζας είναι εμφανής.

Παλμική φωτόλυση της $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ με Laser Edinburgh Instruments LP 920 (Ιωάννινα)

Κατά την παλμική φωτόλυση της $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ με Laser Edinburgh Instruments LP 920 στα 266 nm υπό ατμόσφαιρα αργού το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό, εμφανίζει λ_{max} στα **320 nm** και **342 nm**.

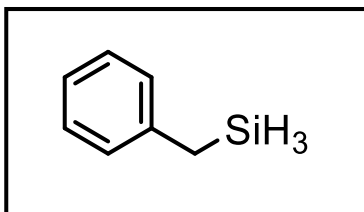


Εικόνα 24: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ σε ατμόσφαιρα αργού (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό Laser από LP920 (■ 2.2 μs , ● 7 μs , ▼ 17.4 μs)

Παρατηρούμε ότι το φάσμα από το όργανο Edinburgh Instruments LP 920 είναι πολύ πιο λεπτομερές, καθώς έχουν ληφθεί πολύ περισσότερα σημεία στην κάθε μέτρηση. Στην παραπάνω *Εικόνα 24* διακρίνεται σε μεγάλα χρονικά παράθυρα και μετά την καταστροφή της βενζυλικής ρίζας (πτώση της απορρόφησης στα 320 nm) να παραμένει μια ευρεία απορρόφηση από τα 300 ως τα 400 και με λ_{max} περίπου στα 330 nm. Η απορρόφηση αυτή παραμένει και παρουσία οξυγόνου και αποδίδεται στο *photo-Fries* ενδιάμεσο της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$.

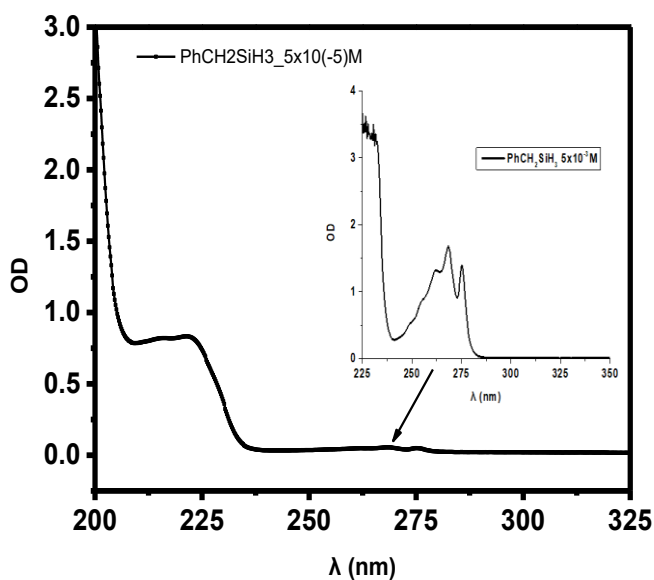
Παρατηρούμε ότι και τα δυο φάσματα εμφανίζουν ευρείες απορροφήσεις μεταξύ 300 και 400 nm και μέγιστα σχεδόν στα ίδια μήκη κύματος, 320 και 342 nm περίπου, πράγμα που διασφαλίζει τη συγκρισιμότητα των μετρήσεων στα δυο όργανα.

3.1.2 Φωτοχημεία του βενζυλοσιλανίου $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$



Στατική φωτοβόληση και μελέτη με UV/Vis

Παρασκευάζουμε διάλυμα συγκέντρωσης 5×10^{-5} M σε MeCN και λαμβάνουμε το φάσμα απορρόφησης UV/Vis. Επειδή το διάλυμα αυτό είναι πολύ αραιό για να είναι ορατά τα χαρακτηριστικά του μετά τα 250 nm, παρασκευάζουμε νέο διάλυμα συγκέντρωσης 5×10^{-3} M (Εικόνα 25).



Εικόνα 25: Φάσμα απορρόφησης UV/Vis της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ συγκέντρωσης 5×10^{-5} M σε MeCN και σε παράθεση συγκέντρωσης 5×10^{-3} M

Το φάσμα απορρόφησης της $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ σε MeCN παρουσιάζει $\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ nm}$ με $\log \epsilon = 2.53$ που αποδίδεται στην S_1 (π, π^*) και $\lambda_{\text{max}} = 221 \text{ nm}$ με $\log \epsilon = 4.20$ που αποδίδεται στην S_2 (π, π^*). Σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο (PhCH_3) όσο και με το αιθυλοβενζόλιο (PhCH_2CH_3) στο οποίο το Si

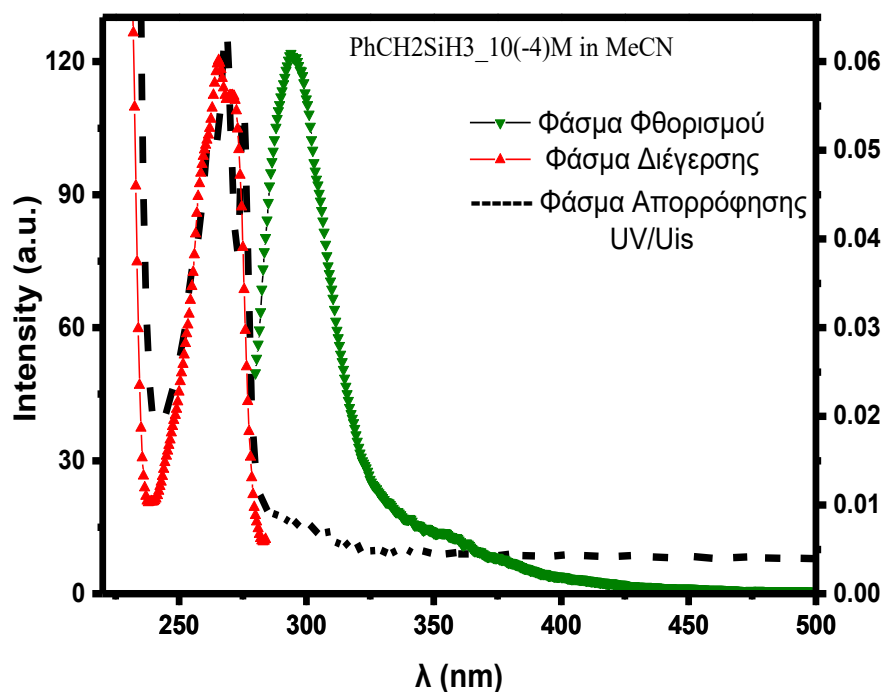
έχει αντικατασταθεί με C, το φάσμα της $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ είναι μετατοπισμένο προς το ορατό. Έτσι σε σύγκριση με το με το αιθυλοβενζόλιο η S_1 της $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ είναι μετατοπισμένη κατά 6.5 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 4.41 kcal/mol) ενώ η S_2 κατά 12 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 2.39 kcal/mol). Σε σύγκριση με το τολουόλιο οι αντίστοιχες μετατοπίσεις είναι 6 nm και 13 nm και η σταθεροποίηση είναι 4.78 kcal/mol για την S_1 και 2.2 kcal/mol για την S_2 . Η μετατοπίσεις αποδίδονται στο ιδιαίτερα ενισχυμένο υπερσυζυγιακό φαινόμενο του Si σε σχέση με τον άνθρακα (β -φαινόμενο πυριτίου, δες Εικόνες 5 και 6).

Πίνακας 2: Σύγκριση των απορροφήσεων στο φάσμα UV των ενώσεων **τολουόλιο**, $\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$, $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ και $\text{PhCH}_2\text{-CH}_3$ σε σχέση με την $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$.

Ένωση	S_1		S_2	
	λ_{max} (nm)	Logε	λ_{max} (nm)	logε
Τολουόλιο	262	2.41	208	3.92
$\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$	259	-	211	-
$\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$	268	2.13	222	3.8
$\text{PhCH}_2\text{-CH}_3$	261.5	2.08	209	-
$\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$	268	2.53	221	4.20

Φάσματα απορρόφησης, διέγερσης και φθορισμού της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$

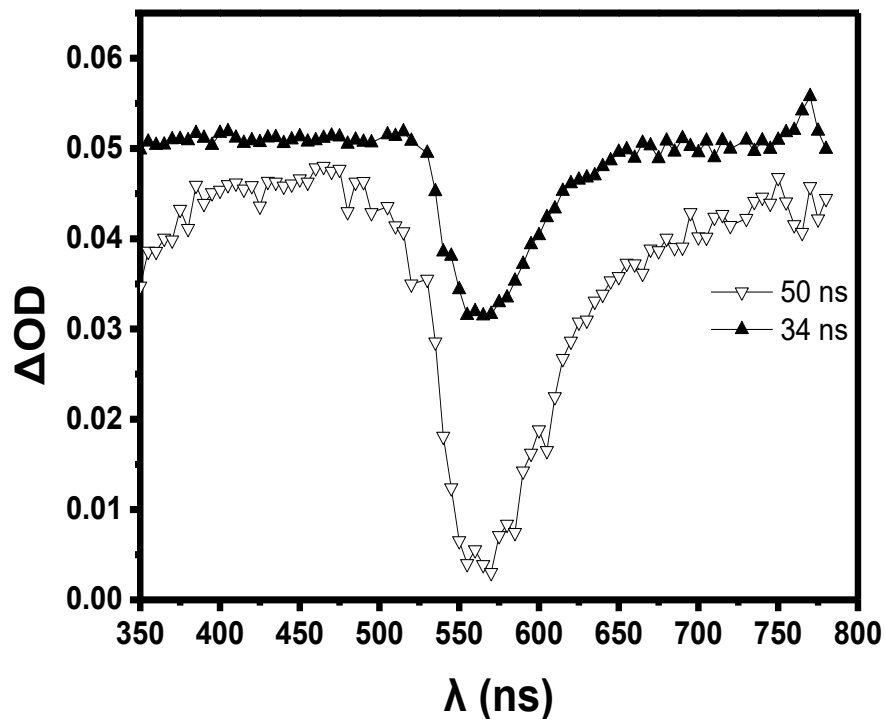
Η ένωση $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ σε MeCN διεγερόμενη στα 265 nm, εκπέμπει φθορισμό με $\lambda_{\text{max}}=292$ nm. Το φάσμα διέγερσης ταυτίζεται πλήρως με το φάσμα στατικού UV απορρόφησης και από το σημείο τομής των φασμάτων διέγερσης και φθορισμού στα $\lambda=278$ nm μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια της $S_1=103.17$ kcal/mol. Παρακάτω παραθέτουμε τα φάσματα φθορισμού, διέγερσης καθώς και το φάσμα απορρόφησης της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ σε διαλύτη MeCN (**Εικόνα 26**).



Εικόνα 26: Φάσματα φθορισμού (▼), διέγερσης (▲) και απορρόφησης (--) *UV/Vis* της ένωσης **PhCH₂-SiH₃** σε *MeCN*

Μελέτη με Παλμική φωτόλυση Laser

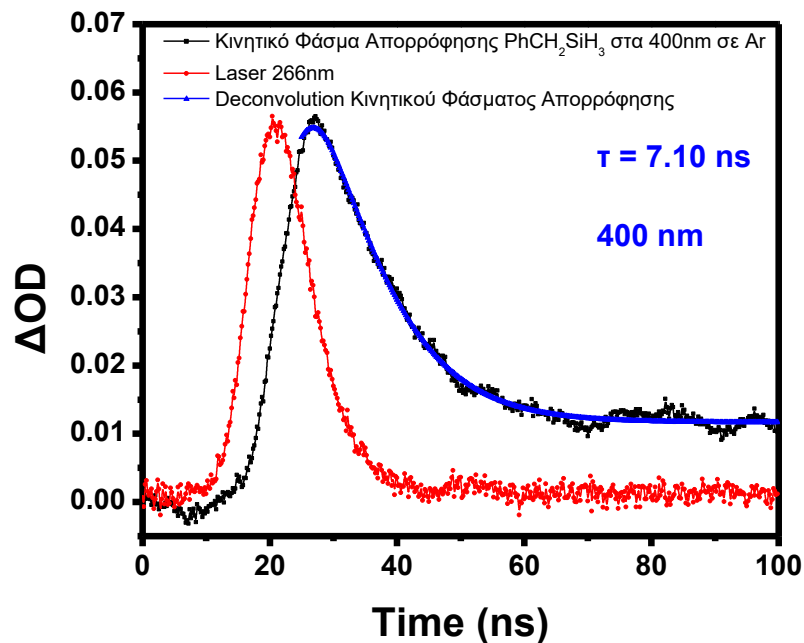
Κατά την παλμική φωτόλυση της **PhCH₂-SiH₃** με Laser 266 nm υπό ατμόσφαιρα αργού, το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται μερικά νανοδευτερόλεπτα μετά τον παλμό εμφανίζει δύο ευρείες απορροφήσεις στις περιοχές 380-490 και 650-750 nm με ασαφή λ_{\max} περίπου στα **460** και **750** nm αντίστοιχα. Στην περίπτωση της **PhCH₂-SiMe₃** που μελέτησε ο *Γκριζάπης*^[12] το φάσμα είναι επίσης πλατύ με λ_{\max} περίπου στα **430** και **730** nm αντίστοιχα, και αποδόθηκαν στο φάσμα της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης **S₁** (διέγερση **S₁ → S_n**).



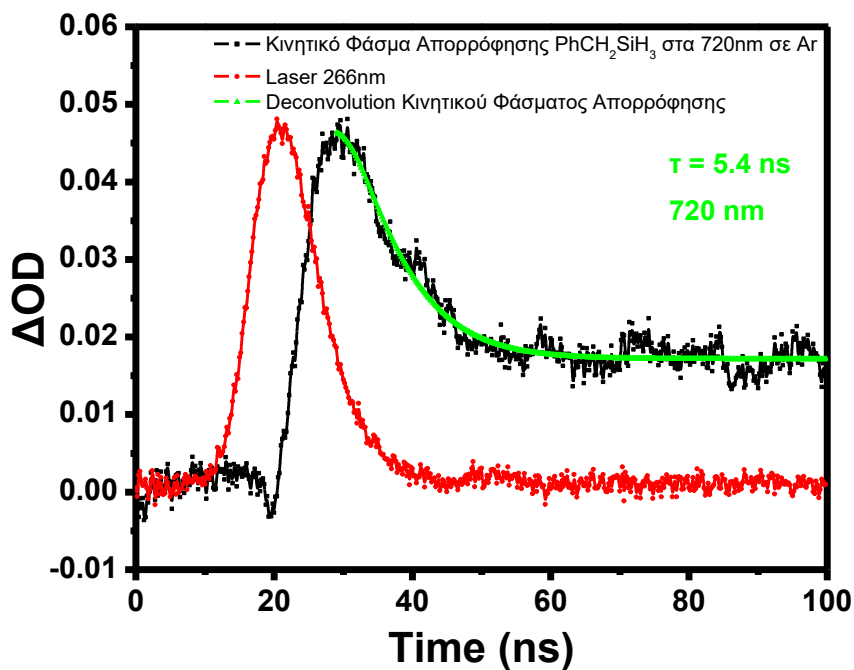
Εικόνα 27: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης $PhCH_2-SiH_3$ σε ατμόσφαιρα αργού (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του Laser (∇ 50 ns, \blacktriangle 34 ns)

Απορροφήσεις κάτω των 350 nm δεν είναι καθαρές λόγω του αρνητικού σήματος που δίνει ο φθορισμός στην περιοχή 270 - 320 nm (δες παρακάτω φάσματα φθορισμού - **Εικόνα 26**). Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης υπό αργό στα 400 nm ανέρχεται στα $\tau_{S_1}(Ar) = 7.1$ ns, ενώ στα 720 nm ανέρχεται στα 5.4 ns. Αυτά φαίνονται στις επόμενες **Εικόνες 28** και **29**, όπου έχει καταγραφεί το διάγραμμα πτώσης στα 400 και 720 nm, αντίστοιχα. Η τιμή στα 400 nm είναι αυξημένη σε σχέση με αυτή στα 720 nm, πιθανόν λόγω της απορρόφησης στην περιοχή αυτή της τριπλής κατάστασης (T_1) και κάποιου ασθενούς φθορισμού.

Επειδή ο χρόνος ζωής της S_1 κατάστασης ευρίσκεται στην περιοχή της χρονικής ανάλυσης της οργανολογίας (~5 ns), είμαστε υποχρεωμένοι να εφαρμόσουμε την τεχνική της deconvolution στην κινητική ανάλυση των σημάτων, λαμβάνοντας υπόψη και τη χρονική εξέλιξη του φάσματος του φωτός του laser (instrument response time).

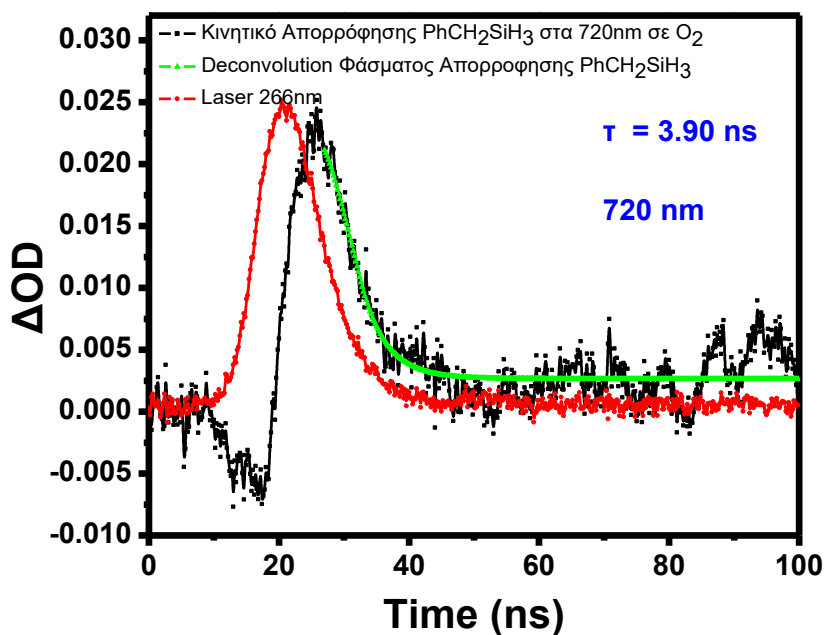


Εικόνα 28: Κινητικό φάσμα απορρόφησης της ένωσης *PhCH₂-SiH₃* σε MeCN με Laser 266 nm σε ατμόσφαιρα αργού στα 400 nm



Εικόνα 29: Κινητικό φάσμα του απορρόφησης της ένωσης *PhCH₂SiH₃* σε MeCN με Laser 266 nm σε ατμόσφαιρα αργού στα 720 nm

Επίσης καταγράφηκε στα 720 nm και το κινητικό φάσμα σε ατμόσφαιρα O_2 που είναι εμφανώς γρηγορότερο καθώς το O_2 αποσβάνει την S_1 σε επίπεδο ταχύτητας διάχυσης που για τον διαλύτη MeCN είναι $k_{diff} = 1.9 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ σύμφωνα με τον Montalti,^[21] δεξ παρακάτω **Εικόνα 30**.



Εικόνα 30: Κινητικό φάσμα του απορρόφησης της ένωσης $PhCH_2SiH_3$ σε $MeCN$ με $Laser$ 266 nm παρουσία O_2 στα 720 nm.

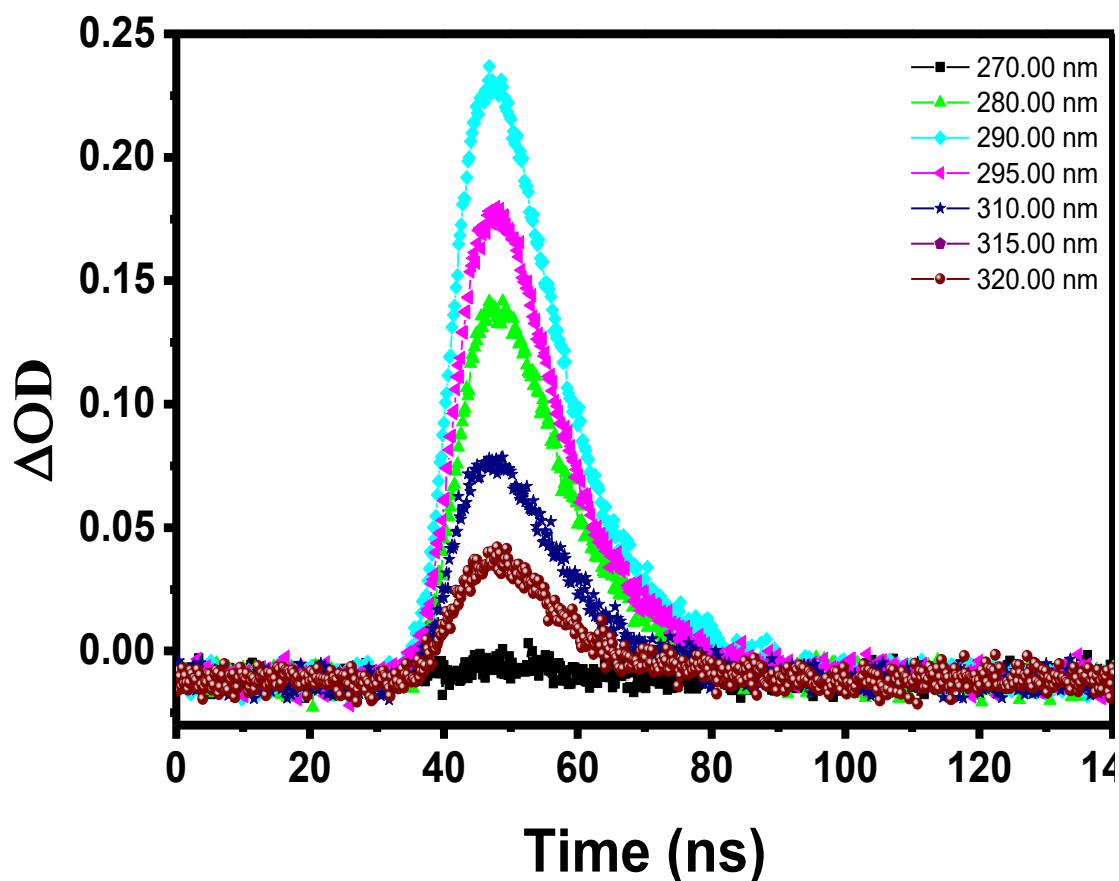
Πράγματι, παίρνοντας υπόψη την συγκέντρωση του οξυγόνου στο MeCN (9.1 mM)^[21]

$$k_{S_1}(O_2) = k_{S_1}(Ar) + k_q [O_2] \quad \text{ή} \quad 1/\tau_{S_1}(O_2) = 1/\tau_{S_1}(Ar) + k_q [O_2]$$

και εφαρμόζοντας την εξίσωση Stern-Volmer, όπου $\tau_{S_1}(Ar) = 5.4$ ns (**Εικόνα 29**) και $\tau_{S_1}(O_2) = 3.9$ ns (**Εικόνα 30**) υπολογίζουμε για την σταθερά απόσβεσης $k_q(O_2) = 7.2 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$, πολύ κοντά στην τιμή της ταχύτητας διάχυσης $1.9 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ ^[21] του οξυγόνου στο MeCN.

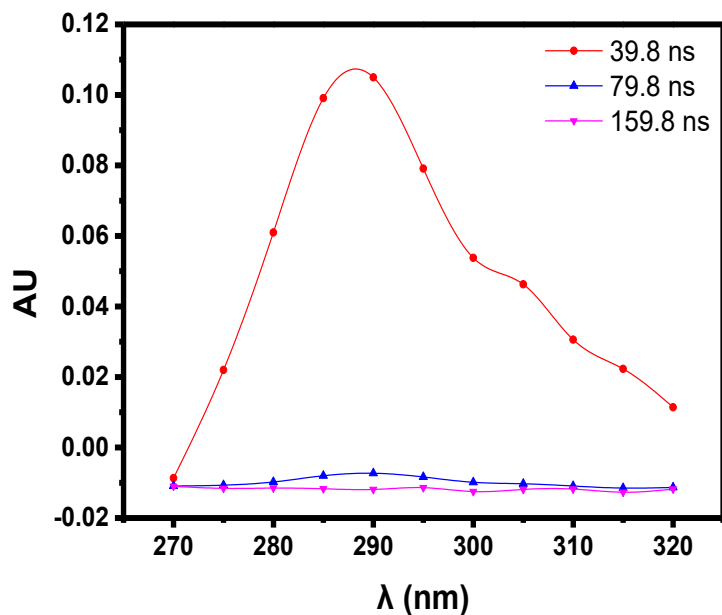
Φάσματα φθορισμού με Παλμική φωτόλυση Laser

Τα παραπάνω αποτελέσματα που αφορούν την κατάσταση S_1 επιβεβαιώθηκαν και από την μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης με την οργανολογία της 266 nm παλμικής φωτόλυσης laser (χωρίς την χρήση αναλυτικής λάμπας). Το φάσμα εκπομπής διαλύματος της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ σε MeCN με laser 266 nm σε ατμόσφαιρα αργού σε διάφορα μήκη κύματος φαίνεται στην **Εικόνα 31**.



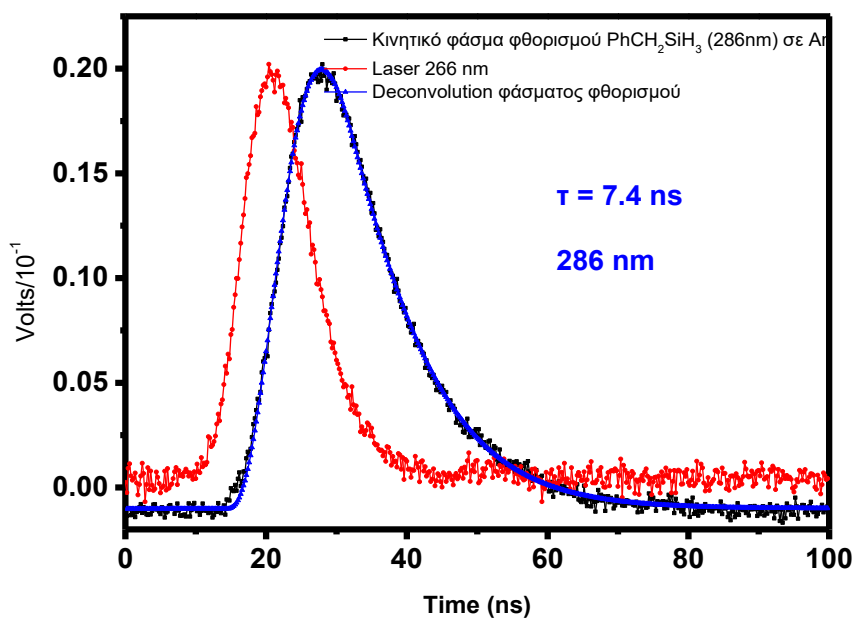
Εικόνα 31: Φάσμα εκπομπής διαλύματος της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ σε MeCN με laser 266 nm σε ατμόσφαιρα αργού

Από το φάσμα εκπομπής αυτό προκύπτει το φάσμα φθορισμού της ένωσης με $\lambda_{\text{max}} = 288 \text{ nm}$ (**Εικόνα 32**), συγκρίσιμο με αυτό που πάρθηκε με συμβατική μέτρηση (292 nm, συνεχής πηγή φωτός) στην **Εικόνα 26**.



Εικόνα 32: Φάσμα φθορισμού διαλύματος της ένωσης $PhCH_2SiH_3$ σε $MeCN$ με $Laser\ 266\ nm$ σε χρονικά παράθυρα 39.8(●), 79.8(▲) και 159.8(▼) ns σε ατμόσφαιρα αργού

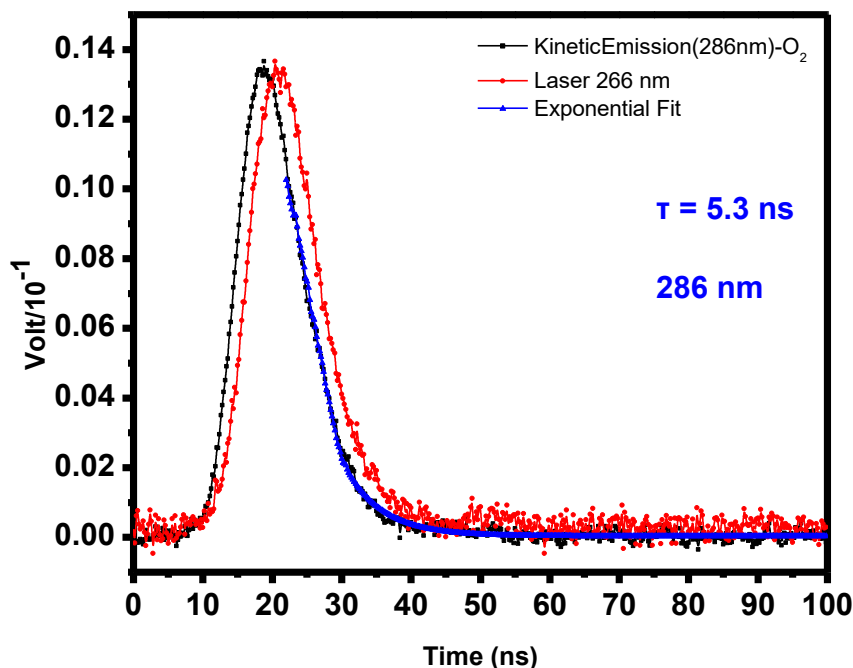
Κινητική ανάλυση του φάσματος φθορισμού στα 286 nm φαίνεται στην παρακάτω **Εικόνα 33:**



Εικόνα 33: Κινητικό φάσμα φθορισμού της ένωσης $PhCH_2SiH_3$ σε $MeCN$ με $Laser\ 266\ nm$ υπό αργό

Προσομοίωση στην κινητική καμπύλη γίνεται και πάλι με την μέθοδο deconvolution για τους ίδιους λόγους που αναφέραμε παραπάνω για την S_1 και δίνει $\tau_{fl}(Ar) = 7.4$ ns.

Στη συνέχεια παίρνουμε και το κινητικό φάσμα εκπομπής της ένωσης σε ατμόσφαιρα O_2 :



Εικόνα 34: Κινητικό φάσμα εκπομπής της ένωσης $PhCH_2SiH_3$ σε $MeCN$ με laser 266 nm σε ατμόσφαιρα O_2

που μας δίνει $\tau_{fl}(O_2) = 5.3$ ns, εμφανώς μειωμένη τιμή ως προς την $\tau_{fl}(Ar) = 7.4$ ns καθώς το O_2 αποσβαίνει την S_1 , όπως είδαμε και στα φάσματα άμεσης ανίχνευσης της S_1 (**Εικόνα 27**). Και εδώ εφαρμόζουμε την εξίσωση Stern-Volmer,

$$k_{fl}(O_2) = k_{fl}(Ar) + k_q [O_2] \quad \text{ή} \quad 1/\tau_{fl}(O_2) = 1/\tau_{fl}(Ar) + k_q [O_2]$$

όπου $\tau_{fl}(Ar) = 7.4$ ns (**Εικόνα 33**) και $\tau_{fl}(O_2) = 5.3$ ns (**Εικόνα 34**) και υπολογίζουμε για την σταθερά απόσβεσης $k_q(O_2) = 5.5 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$, πολύ κοντά στην τιμή της ταχύτητας διάχυσης $1.9 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ ^[21] του οξυγόνου στο $MeCN$.

Πίνακας 3: Χρόνοι ζωής (τ , ns) και Σταθερές ταχύτητας απόσβεσης με O_2

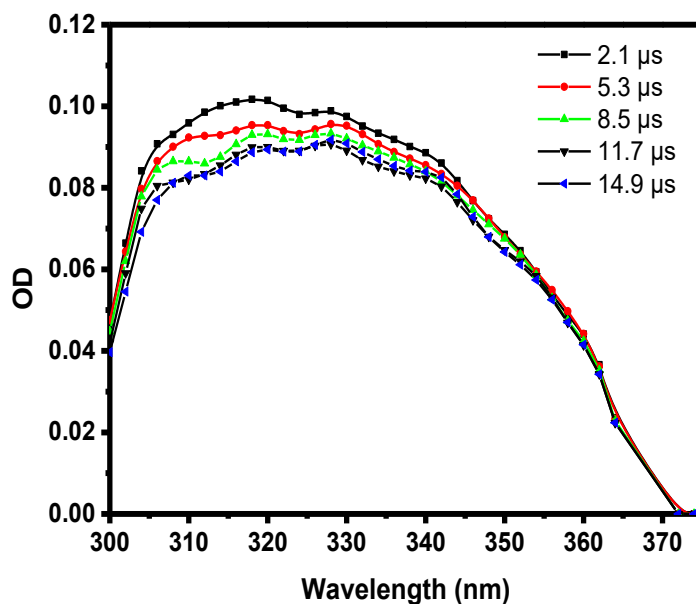
S_1	$\tau_{S_1}(\text{Ar})$	5.4	$k_q(O_2) = 7.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$\tau_{S_1}(O_2)$	3.9	
Φθορισμός	$\tau_{fl}(\text{Ar})$	7.4	$k_q(O_2) = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$\tau_{fl}(O_2)$	5.3	$(k_q(O_2) = 3.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})^a$
$k_{diff}(O_2)$ σε MeCN = $1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[21]			
<p>^{a)} Είναι η τιμή που βγαίνει απο την Stern-Volmer: $\Phi_{fl}(\text{Ar})/\Phi_{fl}=1 + k_q \cdot \tau_{fl}(\text{Ar}) \cdot [O_2]$, όπου $\tau_{fl}(\text{Ar}) = 7.4 \text{ ns}$, δεξ <i>Πειραματικό Μέρος</i></p>			

Συνολικά όλες οι τιμές αποτυπώνονται στον προηγούμενο **Πίνακα 3**. Θεωρούμε τις τιμές που προκύπτουν από τα φάσματα φθορισμού πιο αξιόπιστες, επειδή είναι μετρημένες σε πιο αραιά διαλύματα (από τις μετρήσεις της S_1) και κατά συνέπεια λιγότερο επηρεασμένες από τυχόν διμοριακές αποσβέσεις που προέρχονται από ίχνη προσμείξεων (π.χ., κατά την σύνθεση και καθαρισμό της μητρικής ένωσης ή τους διαλύτες).

Επίσης μετρήθηκε και η κβαντική απόδοση φθορισμού με βάση τη γνωστή κβαντική απόδοσή του **PhCH₂-SiMe₃** παραγώγου ($\Phi_{fl}=0.15$).^[12, 21] Αυτή υπολογίστηκε (δεξ *Υπολογισμός Ταχύτητας*) σε $\Phi_{fl}=0.054 \pm 0.01$, μειωμένη στο 1/3 περίπου του τριμέθυλο παραγώγου. Από την τιμή αυτή βγαίνει και η ακτινοβόλος (ή φυσική) σταθερά ταχύτητας φθορισμού $k_{fl}^0 = 7.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($k_{fl}^0 = \Phi_{fl}/\tau_{fl}$), πολύ κοντά με αυτή του **PhCH₂-SiMe₃** που βρέθηκε^[12] να είναι $7.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Η σχεδόν ταυτόσημη, μέσα στα όρια του λάθους τιμή αναμένεται λόγω του ταυτόσημου χρωμοφόρου των δύο ανάλογων ενώσεων. Αυτό μας δίνει το δικαίωμα να υποθέσουμε ότι και οι σταθερές ταχύτητας της διασυστημικής διασταύρωσης (**isc**) να είναι σχεδόν παρόμοιες: $k_{isc}(\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3) \approx k_{isc}(\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3) = 1.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.^[12] Το τελευταίο έχει ως συνέπεια, η κβαντική απόδοση $\Phi_{isc} = k_{isc} \cdot \tau_{fl}$ να υπολογίζεται σε 0.14, πολύ μικρότερη από το τριμέθυλο παράγωγο (0.36).^[12] Το υπόλοιπο 81% ($1 - 0.054 - 0.14 \approx 0.81$) οδηγείται σε φωτοπροϊόντα και εσωτερική μετατροπή (**ic**), αυξημένο σε σχέση με το **PhCH₂-SiMe₃** (50%),^[12] που σημαίνει μια μεγάλη ταχύτητα παραγωγής της τάξης των $1.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($k = 0.8/\tau_{fl}$).

Φωτοπροϊόντα της ακτινοβολήσης με laser 266 nm

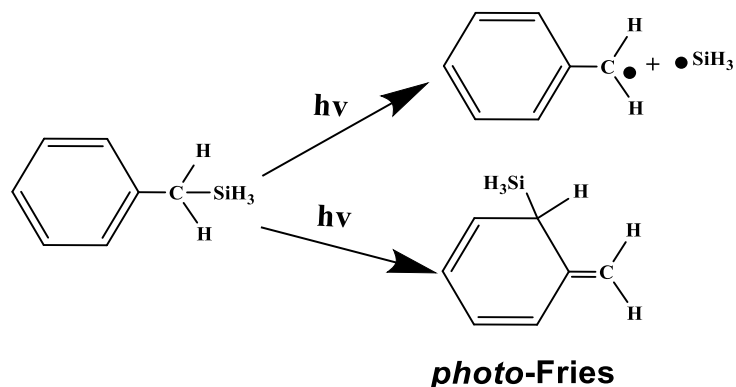
Είδαμε πριν (**Εικόνα 27**) σε χρονικά παράθυρα 30-50 ns την δημιουργία και εξέλιξη της S_1 κατάστασης καθώς και το φθορισμό της σε επίσης γρήγορους χρόνους. Παρακολουθώντας την εξέλιξη σε αργότερους χρόνους (μs) παρατηρούμε ένα διαφορετικό φάσμα. Προϊδεασμένοι από τη φωτοχημική μελέτη του Γκριτζάπη για την ένωση $PhCH_2-SiMe_3$, περιμένουμε σε χρόνους μs την εμφάνιση της τριπλής (T_1), του ενδιάμεσου *photo*-Fries και το φάσμα της βενζυλικής ρίζας ($PhCH_2\bullet$).



Εικόνα 35: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης $PhCH_2SiH_3$ στον αέρα (MeCN) παρουσία αποσβέστη σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■ 2.1 μs , ● 5.3 μs , ▲ 8.5 μs , ▼ 11.7 μs , ◀ 14.9 μs)

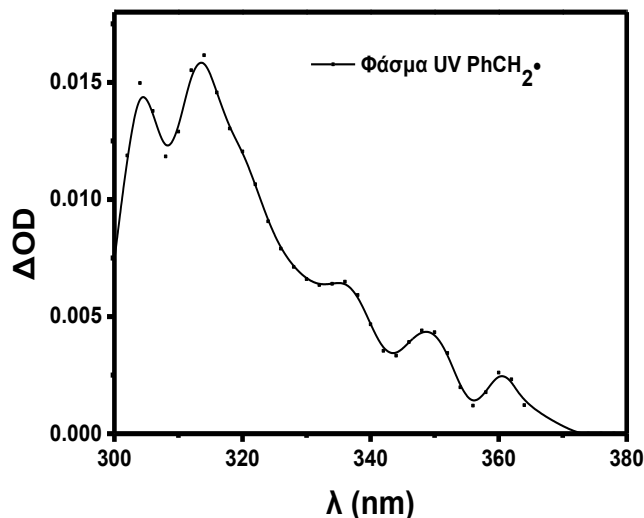
Πράγματι σε επίπεδο μs πήραμε το φάσμα της **Εικόνας 35**. Έχει προστεθεί **2-μεθυλο-βουταδιένιο** σε μεγάλη συγκέντρωση (15mM) σαν ένας τυπικός αποσβέστης τριπλής T_1 και το φάσμα καταγράφηκε στον αέρα (συγκέντρωση O_2 1.9 mM).^[21] Στο παραπάνω σχήμα διακρίνεται μιά πλατιά απορρόφηση στα 300 - 370 nm που παραμένει γενικά αμετάβλητη, εκτός της περιοχής γύρω στα 315 nm που εμφανίζει μερική μείωση. Όπως είναι ήδη γνωστό και από τη διατριβή του Γκριτζάπη, αυτή αποδίδεται στο φάσμα της βενζυλικής ρίζας που επιβεβαιώθηκε και με ανεξάρτητη παραγωγή του φάσματος της ρίζας με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης που έδωσε φάσμα με λ_{max} στα 260 nm και 314 nm, αλλά και παλιότερη βιβλιογραφία αποδίδει στην απορροφήσεις στα λ_{max} στα 264, 309, 318 nm.^[42, 43] Μετά

την καταστροφή της βενζυλικής ρίζας λόγω αντίδρασης με το οξυγόνο του αέρα (πτώση της απορρόφησης στα 315 nm), παραμένει μια απορρόφηση με λ_{\max} περίπου στα 330 nm. Η απορρόφηση αυτή παραμένει και παρουσία οξυγόνου και την αποδίδουμε στο *photo-Fries* ενδιάμεσο της ένωσης $PhCH_2SiH_3$ (Σχήμα 36):



Σχήμα 36: Πιθανά προϊόντα φωτοβόλησης της $PhCH_2SiH_3$

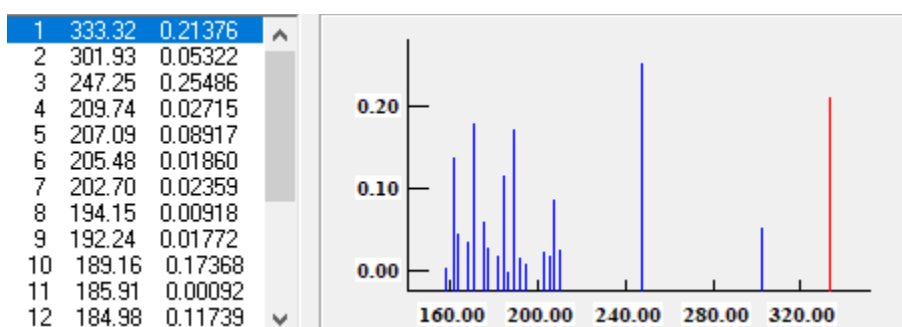
Φαίνεται η βενζυλική ρίζα να είναι αποτέλεσμα της απλής διεγερμένης κατάστασης και όχι της τριπλής. Αν η ρίζα προερχόταν από την τριπλή τότε παρουσία αποσβέστη δεν περιμέναμε να δούμε το φάσμα της. Η διαφορά μεταξύ των χρονικών παραθύρων 2.1 και 5.3 μs του προηγούμενου φάσματος δίνει το ακόλουθο φάσμα (Εικόνα 37) που αντιστοιχεί στις κύριες απορροφήσεις της βενζυλικής ρίζας (306, 315 nm).



Εικόνα 37: Διαφορά μεταξύ των χρονικών παραθύρων 2.1 και 5.3 μs του φάσματος Παλμικής Φωτόλυσης Laser της PhCH₂SiH₃ στον αέρα παρουσία αποσβέστη

Υπολογιστικό Φάσμα UV

Προς σύγκριση παραθέτουμε και τις κύριες διεγέρσεις του φάσματος UV που υπολογίστηκε με την μέθοδο CNDO/S (σε μοριακή γεωμετρία που έδωσε η μέθοδος AM1) του κβαντοχημικού ημιεμπειρικού πακέτου MOPAC 1997 (**Εικόνα 38**)

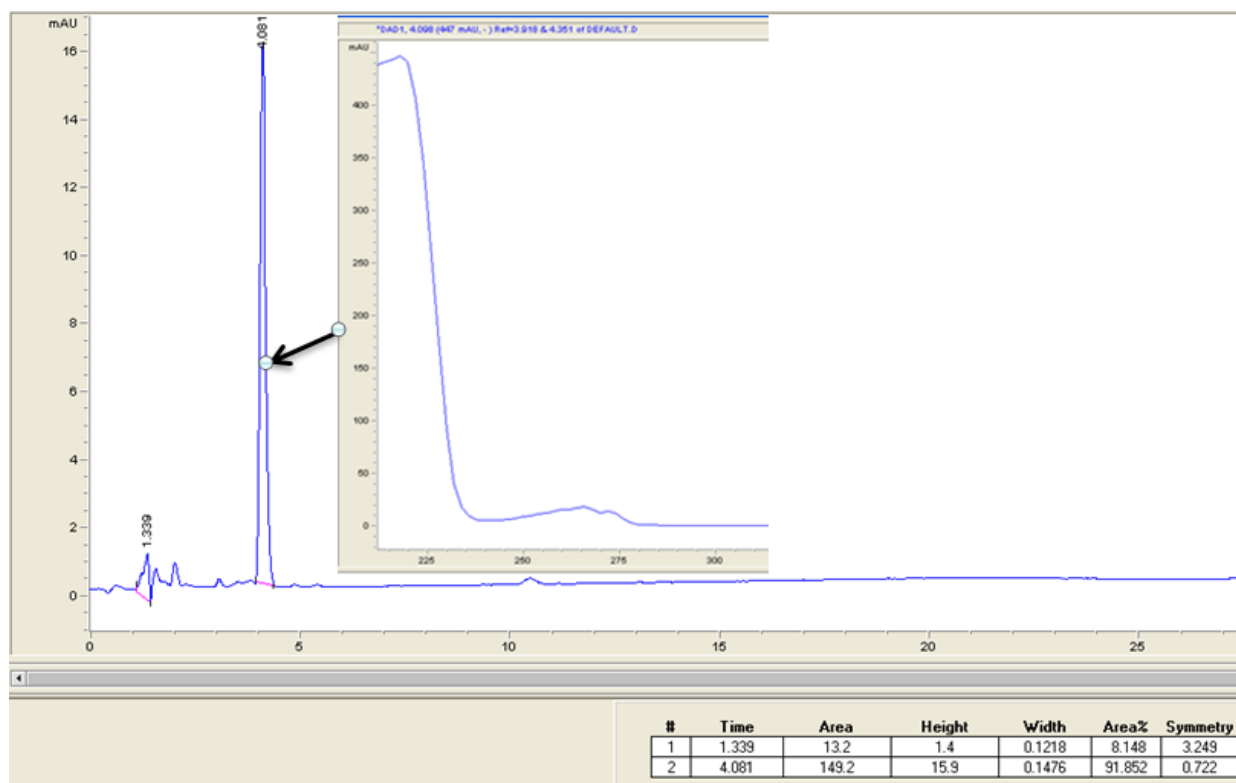


Εικόνα 38: Υπολογιστικό φάσμα UV του *ortho-photo-Fries* ενδιάμεσου της PhCH₂SiH₃

Η γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό παρατίθεται στο Παράρτημα.

Φωτοχημική μελέτη φωτοπροϊόντων με αναλυτική χρωματογραφία HPLC

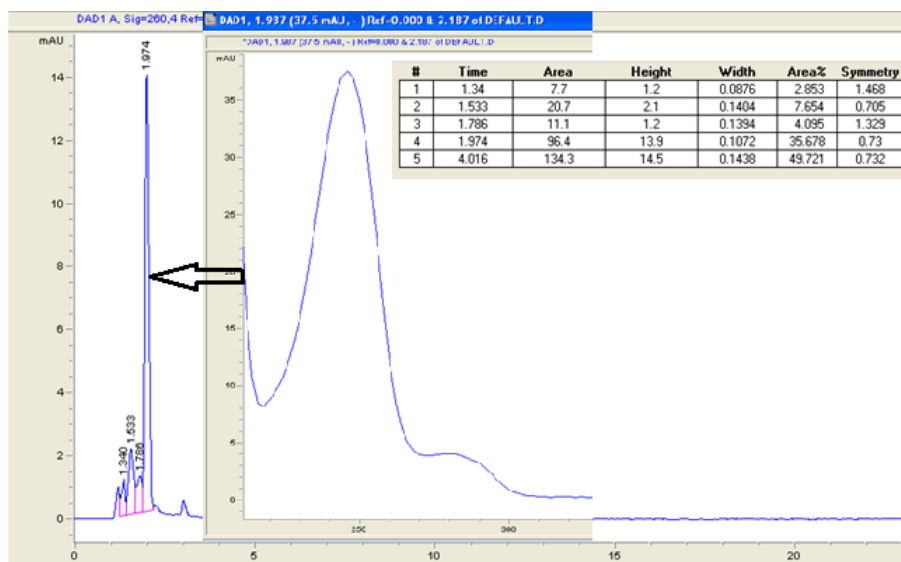
Η ένωση $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ δίνει κορυφή στην αναλυτική HPLC με χρόνο κατακράτησης (retention time) στα 4.072 min χρησιμοποιώντας σύστημα MeCN με 0.1%TFA/H₂O 70/30 με μέτρηση στα 260.4 nm (Εικόνα 39) και φάσμα UV/Vis ίδιο με αυτό που λαμβάνεται από τη στατική φασματοσκοπία UV.



Εικόνα 39: Χρωματογράφημα HPLC της $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$, αναλυτής στα 260nm

Παρατηρούμε ότι έκταση της κορυφής που αντιστοιχεί στην ουσία αποτελεί στο 92% περίπου της συνολικής επιφάνειας, με το υπόλοιπο 8% να αποδίδεται σε κάποια πρόσμειξη του διαλύτη έκλουσης, καθώς εμφανίζεται πολύ νωρίς στο χρωματογράφημα και η οποία μπορεί να αγνοηθεί με ασφάλεια στη συνέχεια.

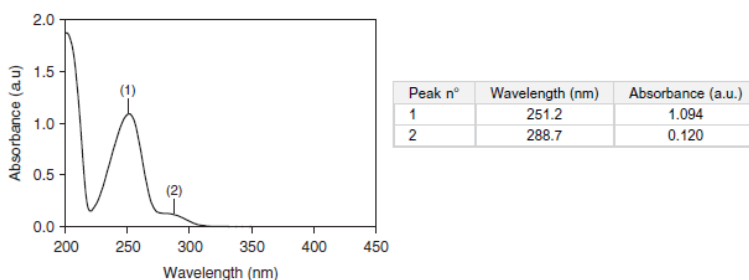
Η φωτοβόληση δείγματος της ένωσης με χρήση παλμικού Laser στα 266 nm με 30 παλμούς έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση νέας κορυφής με χρόνο κατακράτησης στα 1.974 min και χαρακτηριστικό φάσμα UV και επιφάνεια που αντιστοιχεί στο 35.6% ενώ η έκταση που αντιστοιχεί στην αρχική ένωση είναι πλέον 49.7% (Εικόνα 40).



Εικόνα 40: Χρωματογράφημα HPLC της ένωσης $PhCH_2SiH_3$ μετά από 30 παλμούς laser 266nm, αναλυτής στα 260nm

Φωτοβόλση του ίδιου διαλύματος με 100 παλμούς laser έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της νέας κορυφής που αντιστοιχεί στο 51.3% του συνολικού εμβαδού και τη σημαντική μείωση της κορυφής της αρχικής ένωσης $PhCH_2SiH_3$ να αντιστοιχεί στο 28.6% του συνολικού εμβαδού. Η νέα κορυφή ενισχύεται περαιτέρω αυξάνοντας τους παλμούς μέχρι τους 170 (δες [Παράρτημα](#)).

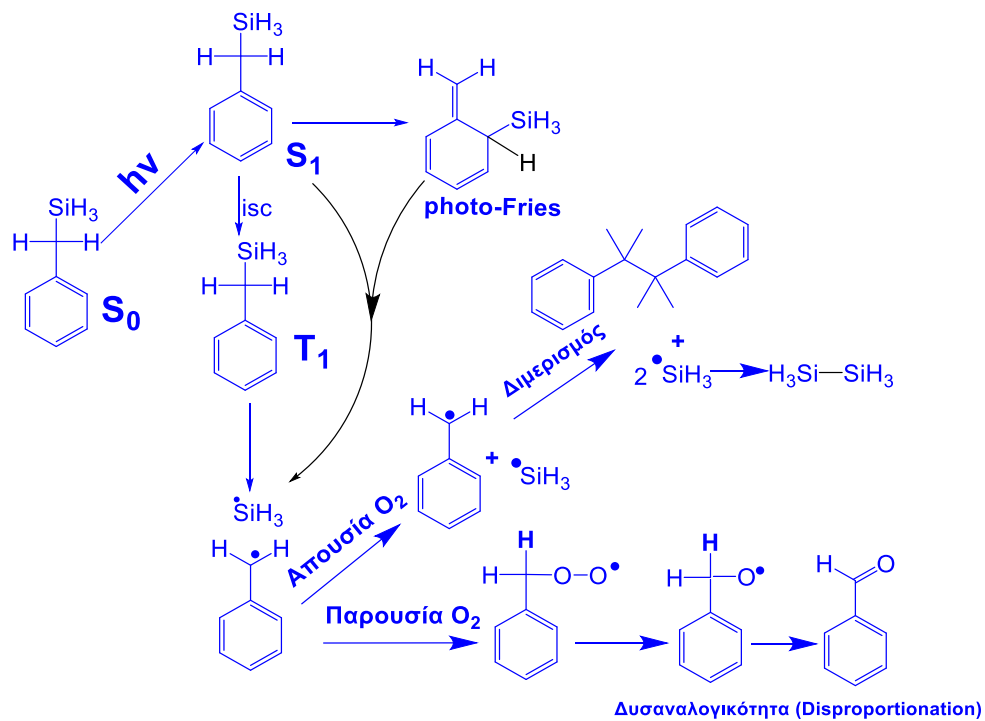
Κατόπιν έρευνας σε φάσματα UV/Vis πιθανών προϊόντων, διαπιστώσαμε ότι το φάσμα της βασικής κορυφής στα 289 nm είναι ακριβώς το ίδιο (**Εικόνα 41**) με αυτό της βενζαλδεΐδης.^[44]



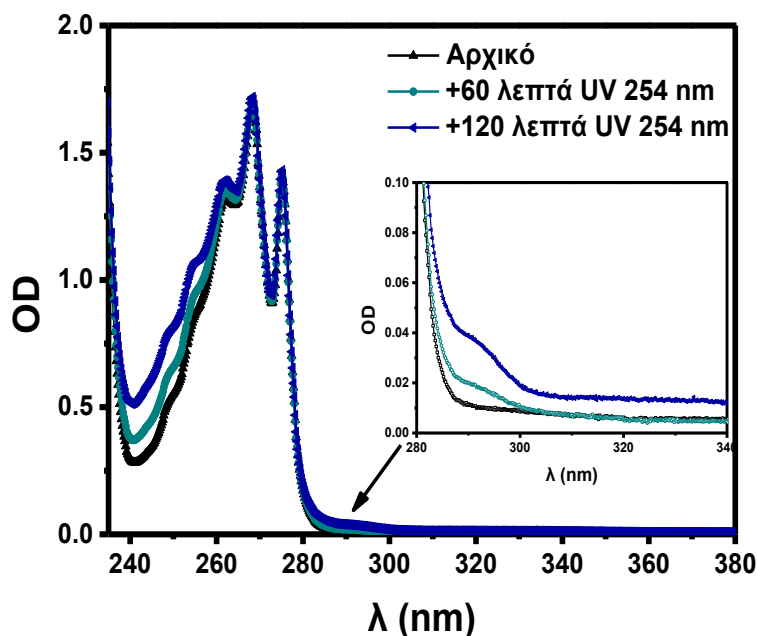
Εικόνα 41: Φάσμα UV της βενζαλδεΐδης^[44]

Το προϊόν αυτό είναι λογικό επακόλουθο της καταστροφής της βενζυλικής ρίζας λόγω αντίδρασης με το οξυγόνο του αέρα και σε συμφωνία με τα συμπεράσματα της παλμικής φωτόλυσης laser που

αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο (παραγωγή *photo*-Fries και βενζυλικής ρίζας). Ένας πιθανός τρόπος σχηματισμού φαίνεται στο επόμενο σχήμα (Σχήμα 42).



Σχήμα 42: Υποθετικό μηχανιστικό σχήμα παραγωγής φωτοπροϊόντων της $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$

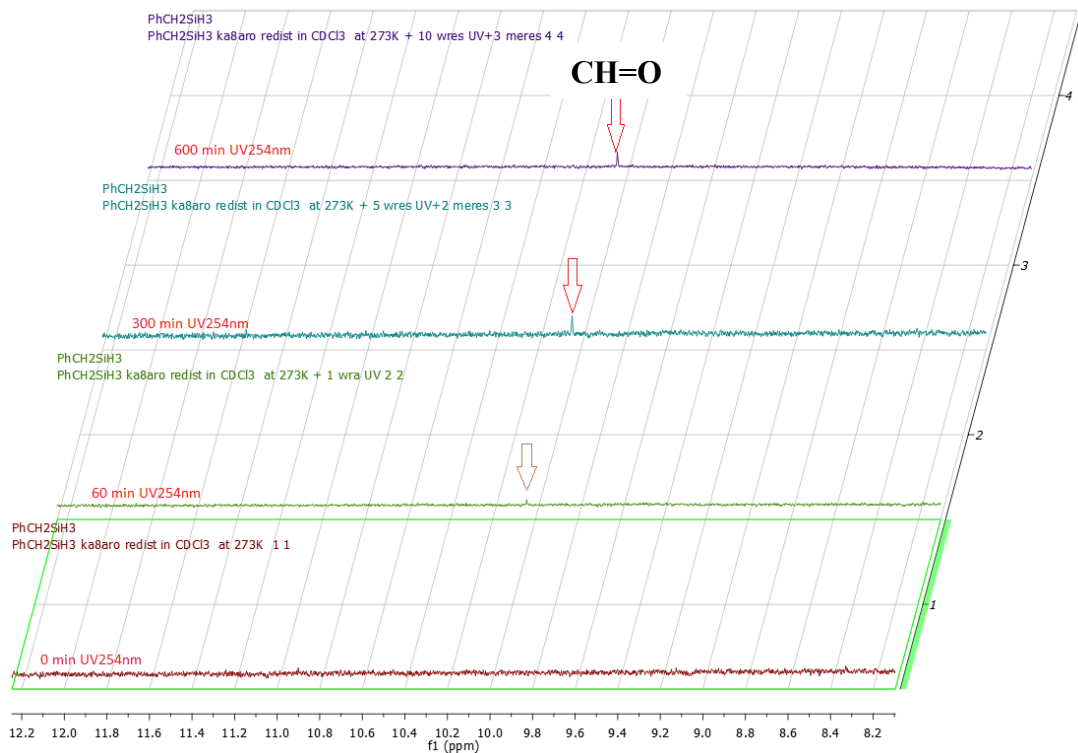


Εικόνα 43: Φάσμα απορρόφησης UV/Vis διαλύματος $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ σε MeCN (\blacktriangle), μετά από 60 (\bullet) και 120 (\blacktriangleleft) λεπτά ακτινοβολήσης με UV 254 nm

Με φωτοβόληση διαλύματος της $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ σε MeCN με συμβατική πηγή (λάμπα UV 254 nm) μέχρι και για 120 λεπτά, παρατηρείται αύξηση της έντασης (**Εικόνα 43**) μεταξύ 240 - 300 nm. Οι ενδείξεις δημιουργίας βενζαλδεΐδης είναι σαφείς και σε συμφωνία με τις φωτολύσεις με laser 266 nm που αναφέρθηκαν παραπάνω. Απορρόφηση στην περιοχή των 300 - 350 nm που να σηματοδοτεί εμφάνιση πιθανού προϊόντος της 1,3 μετάθεσης της $-\text{SiMe}_3$ ομάδας (μετάθεση *photo-Fries*) δεν παρατηρούνται (δες προς το σύγκριση το φάσμα **Εικόνας 36**: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$), πράγμα αναμενόμενο εξαιτίας της μικρής κβαντικής απόδοσης παραγωγής του *photo-Fries* προϊόντος (< 10%)^[12].

Φωτοχημική μελέτη φωτοπροϊόντων με Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

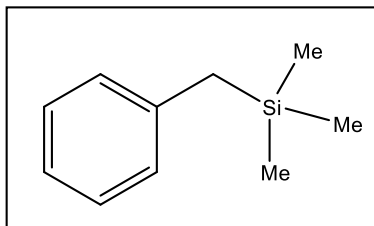
Σε ειδικό σωληνάκι NMR χαλαζία προσθέτουμε ποσότητα $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$, λαμβάνουμε φάσμα NMR και φωτοβολούμε σταδιακά ως και 600 λεπτά στη λάμπα Osram με φίλτρο διέλευσης UV στα 256 nm, λαμβάνοντας φάσματα NMR σε τακτά χρονικά διαστήματα, για την παρακολούθηση της διαδικασίας (δες Πειραματικό για τα συνολικά φάσματα).



Εικόνα 44: Φάσμα $^1\text{H NMR}$ της $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ σε CDCl_3 (250 MHz) στα 8.5-10.5 ppm πριν και μετά από φωτοβόληση με UV στα 256 nm (0 - 600 λεπτά)

Μετά από 60 λεπτά αρχίζει να εμφανίζεται μία κορυφή στα 10.04 ppm, η ένταση της οποίας αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, έως ότου τελικά η συγκέντρωση της ένωσης που αντιστοιχεί στην κορυφή να φτάσει στο 8% μετά από 600 λεπτά φωτοβόλησης (**Εικόνα 44**). Η κορυφή αυτή είναι χαρακτηριστική της βενζαλδεΐδης που είδαμε και με την αναλυτική HPLC.

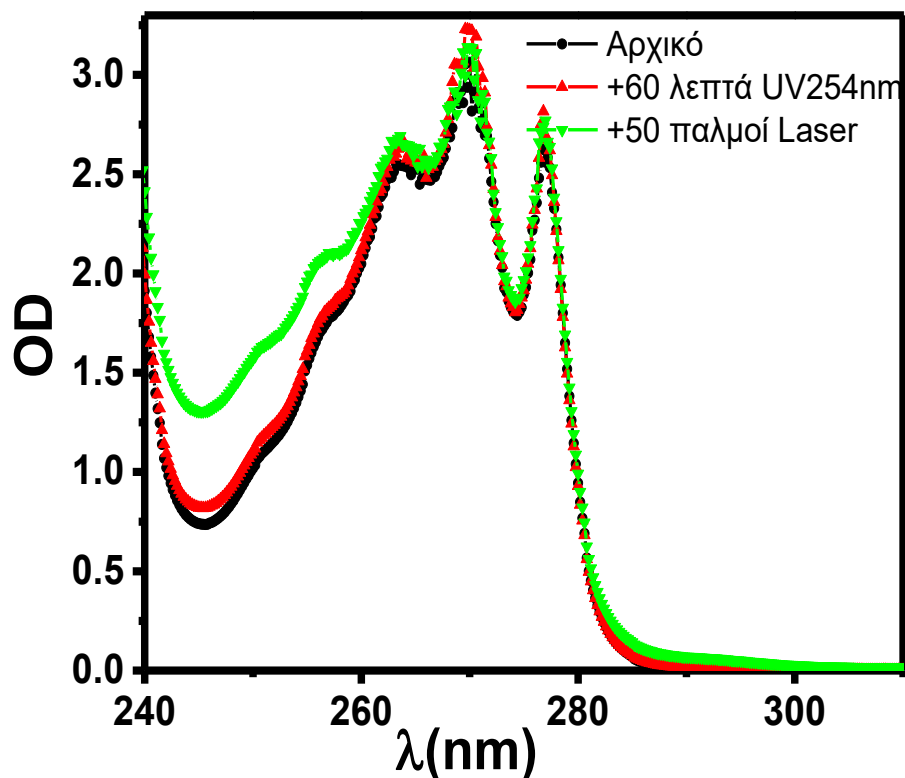
3.1.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$



Η ένωση **PhCH₂-SiMe₃** (Βενζυλοτριμεθυλοσιλάνιο) μελετήθηκε εκτενώς από τους Hiratsuka^[13, 16] και Γκριτζάπη^[12] όπως εκτέθηκε και παραπάνω στην §3.1.1, όχι όμως με αναλυτική χρωματογραφία HPLC για ανίχνευση φωτοπροϊόντων.

Στατική φωτοβόληση και μελέτη με UV/Vis

Παρασκευάζουμε διάλυμα 10^{-3} M της **PhCH₂-SiMe₃** σε MeCN και λαμβάνουμε φάσμα UV/Vis. Το διάλυμα έχει OD= 3.23 στα 270 nm και κορυφές στα 263, 270 και 276 nm. Στη συνέχεια φωτοβολούμε ένα μη απασβεσμένο μέρος του διαλύματος για 60 λεπτά με UV στα 254 nm και άλλο ένα με 50 παλμούς laser στα 266nm και λαμβάνουμε τα σχετικά φάσματα UV/Vis (Εικόνα 45).



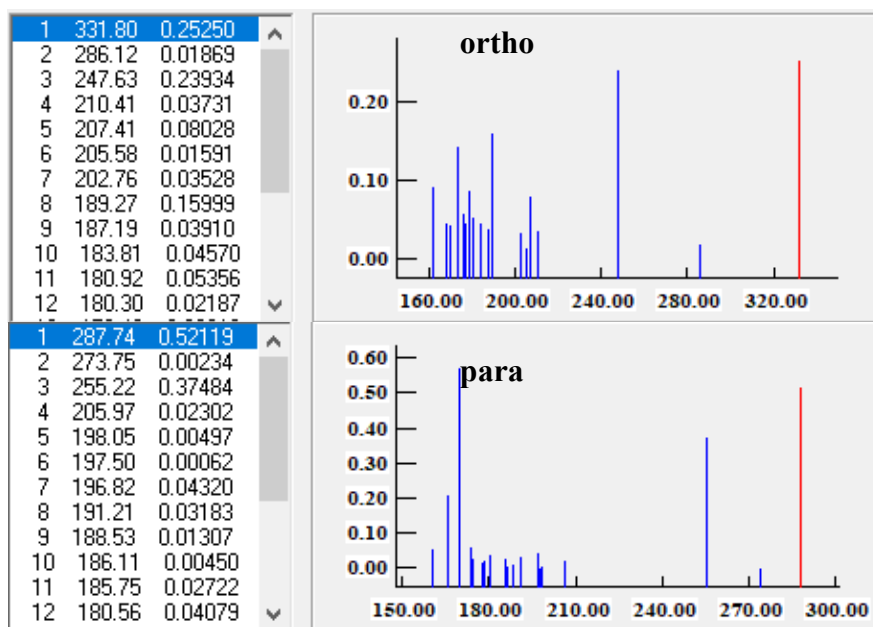
Εικόνα 45: Φάσμα UV/Vis διαλύματος 10^{-3} M της **PhCH₂-SiMe₃** σε MeCN(●), μετά από φωτοβόληση με 50 παλμούς Laser 266 nm(▲) και για 60 λεπτά με UV 254 nm(▼)

Παρατηρούμε ότι η φωτοβόληση του μη απασβεσμένου διαλύματος της **PhCH₂-SiMe₃** με λάμπα UV 254 nm για 1 ώρα δεν είχε καμία ουσιαστική επίδραση στο φάσμα γεγονός που επιβεβαιώνει παλαιότερες παρατηρήσεις ότι η συγκεκριμένη ένωση δεν δίνει *photo-Fries*.^[5] Η φωτοβόληση με 50

παλμούς laser 266 nm ως αποτέλεσμα την διατήρηση της ίδιας μορφής του φάσματος UV/Vis, με μόνη αλλαγή την ενίσχυση της απορρόφησης στις περιοχές 240 - 265 και 280 - 300 nm. Δεδομένου ότι η ένωση δεν δίνει *photo-Fries* με λάμπα UV 254 nm και ελάχιστο με φωτοβολήση με laser 266 nm (απαερωμένα διαλύματα)^[12], η πιο πιθανή εξήγηση για την εμφάνιση της μετατόπισης αυτής είναι η δημιουργία βενζυλικών ριζών και η αντίδρασης τους με το οξυγόνο του διαλύματος, που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία **βενζαλδεΐδης**. Αυτό το είδαμε και στο τριύδρο-παράγωγο **PhCH₂-SiH₃** (§ 3.1.2, Εικόνα 40).

Υπολογιστικό Φάσμα UV

Πρός σύγκριση παραθέτουμε και τις κύριες διεγέρσεις του φάσματος UV που υπολογίστηκε με την μέθοδο CNDO/S (σε μοριακή γεωμετρία που έδωσε η μέθοδος AM1) του κβαντοχημικού ημιεμπειρικού πακέτου MOPAC 1997 (**Εικόνα 46**).

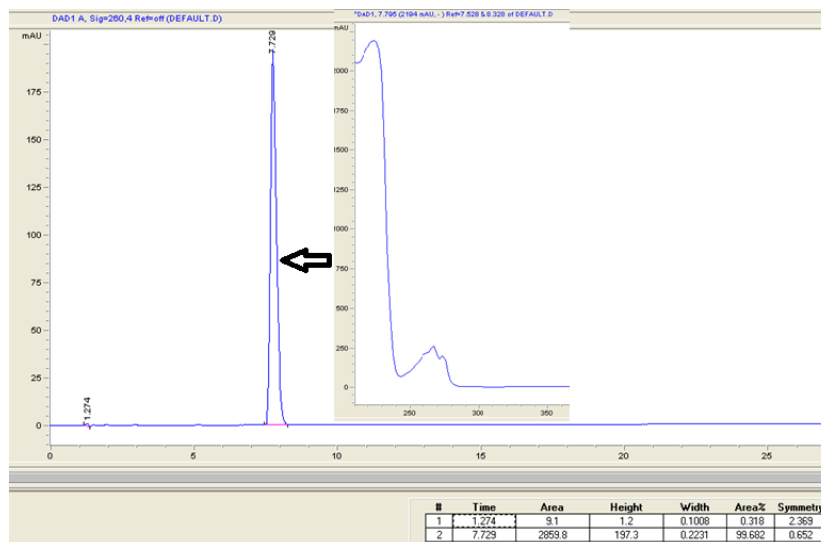


Εικόνα 46: Υπολογιστικά φάσματα των *ortho*- (επάνω) και του *para*- (κάτω) *photo-Fries* ενδιάμεσου της $PhCH_2SiMe_3$

Η γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό παρατίθεται στο Παράρτημα.

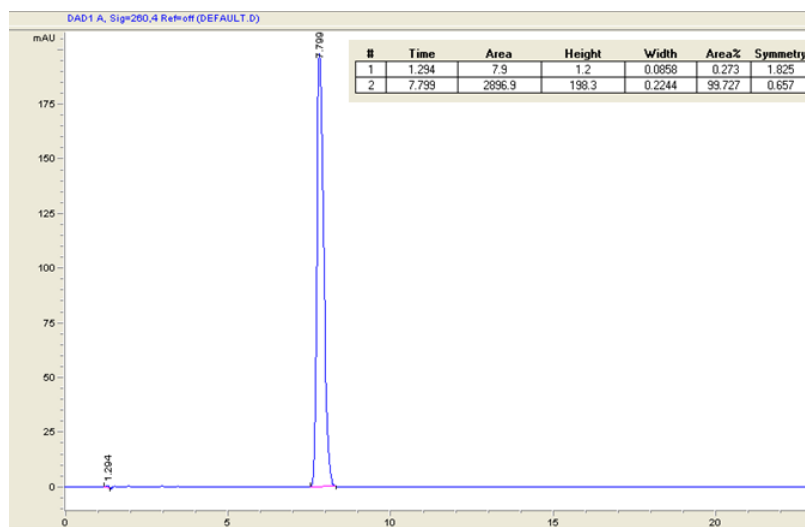
Αναλυτική HPLC

Η ένωση $PhCH_2-SiMe_3$ δίνει κορυφή στην αναλυτική HPLC στα 7.72 min χρησιμοποιώντας σύστημα MeCN με 0.1% TFA/H₂O 70/30 με μέτρηση στα 260 nm (**Εικόνα 47**)



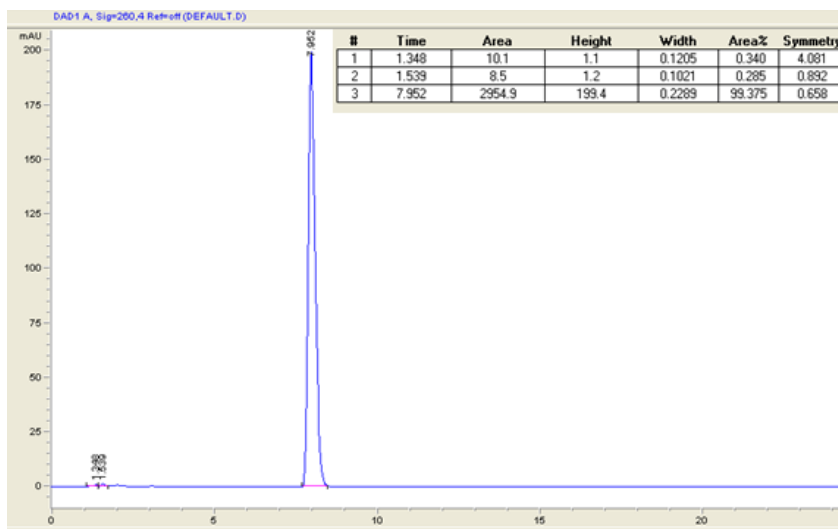
Εικόνα 47: Χρωματογράφημα HPLC της $PhCH_2-SiMe_3$ και το φάσμα UV της, αναλυτής στα 260nm

Παρατηρούμε ότι η έκταση της κορυφής που αντιστοιχεί στην ένωση αποτελεί το 99.68% της συνολικής επιφάνειας, με το υπόλοιπο να αποδίδεται σε κάποια πρόσμειξη του διαλύτη έκλουσης, καθώς εμφανίζεται πολύ νωρίς στο χρωματογράφημα και η οποία μπορεί να αγνοηθεί με ασφάλεια στη συνέχεια. Στη συνέχεια μέρος του διαλύματος φωτοβολήθηκε με τη λάμπα Osram με χρήση φίλτρου διέλευσης UV στα 254 nm για 60 λεπτά, υπό έντονη ανάδευση και έγινε λήψη νέου χρωματογραφήματος HPLC (**Εικόνα 48**).



Εικόνα 48: Χρωματογράφημα HPLC διαλύματος $PhCH_2-SiMe_3$ σε MeCN μετά από 60 λεπτά φωτοβολήσης με τη UV στα 254 nm, αναλυτής στα 260nm

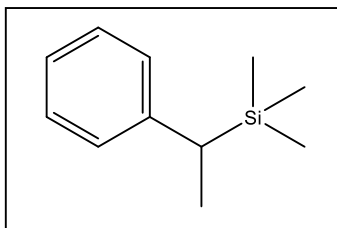
Όπως είχε παρατηρηθεί και από το φάσμα UV/Vis, η φωτοβόληση με UV στα 254 nm για 60 λεπτά δεν έχει καμία επίδραση στο χρωματογράφημα της ένωσης, επιβεβαιώνοντας την υπόθεση ότι δεν δίνει ανιχνεύσιμο *photo-Fries*. Τέλος μέρος του διαλύματος φωτοβολήθηκε με 30 παλμούς Laser 266 nm, υπό έντονη ανάδευση και έγινε λήψη νέου χρωματογραφήματος HPLC (*Εικόνα 49*).



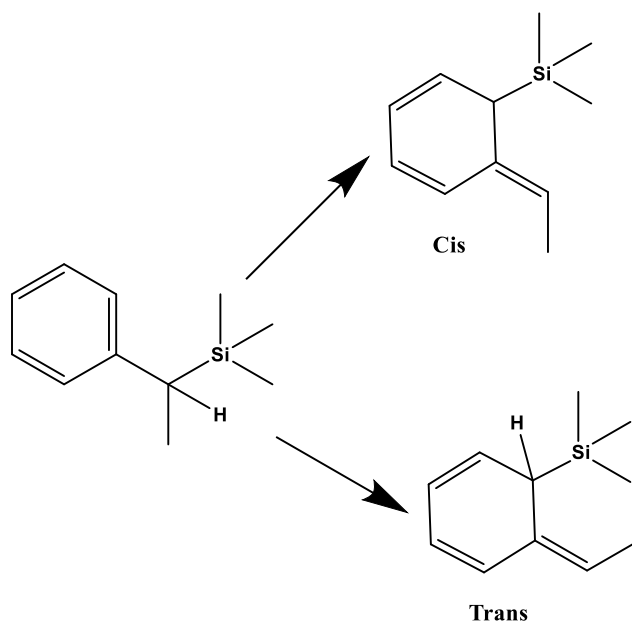
Εικόνα 49: Χρωματογράφημα αναλυτικής HPLC διαλύματος PhCH₂-SiMe₃ σε MeCN μετά από 50 παλμούς laser 266 nm, αναλυτής στα 260 nm

Παρατηρούμε ότι το φάσμα αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC του ακτινοβολημένου με Laser διαλύματος εμφανίζει πλέον μια νέα πολύ μικρή κορυφή (σε χρόνο 1.539 min που αντιστοιχεί στο 0.285% της συνολικής έκτασης και πιθανώς αποτελεί προϊόν αντίδρασης της ένωσης με το οξυγόνο του διαλύτη προς σχηματισμό βενζαλδεΐδης. Είναι στην περιοχή της βενζαλδεΐδης, αλλά δεν ταυτίζεται επακριβώς με αυτό που διαπιστώσαμε στην §3.1.2.

3.1.4 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης PhCH(Me)-SiMe₃



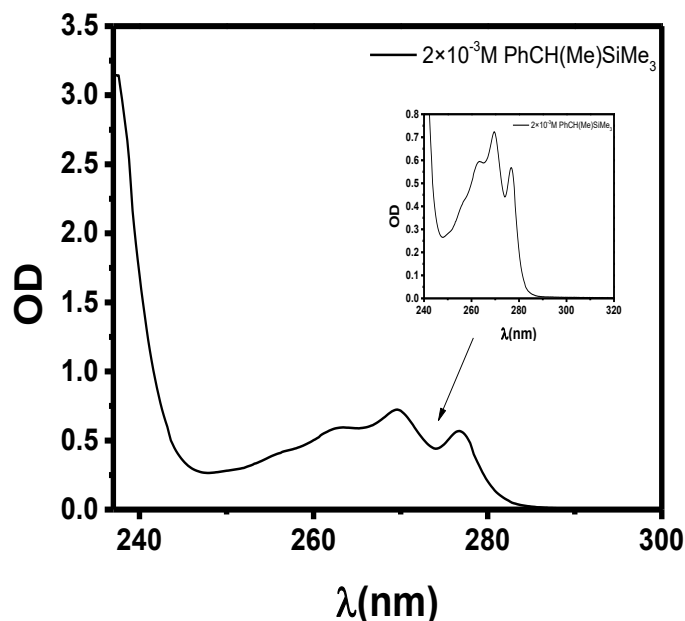
Η φωτοχημεία της ένωσης $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$ (1-φαινυλαιθύλο)-τριμεθυλοσιλάνιο μελετήθηκε εκτενώς από τον *Περδικομάτη*^[51] που διαπίστωσε τη δημιουργία ενδιάμεσου *photo-Fries* φωτοπροϊόντος. Η ένωση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς λόγω της δομής της ενδέχεται να δίνει δύο ειδών φωτοπροϊόντα, *cis*- και *trans*- (**Σχήμα 50**) που ενδέχεται να είναι διαχωρίσιμα μέσω χρωματογραφίας HPLC και ο διαχωρισμός αυτός θα επιχειρηθεί παρακάτω.



Σχήμα 50: *Cis*- και *Trans*- πιθανά *photo-Fries* προϊόντα της $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$

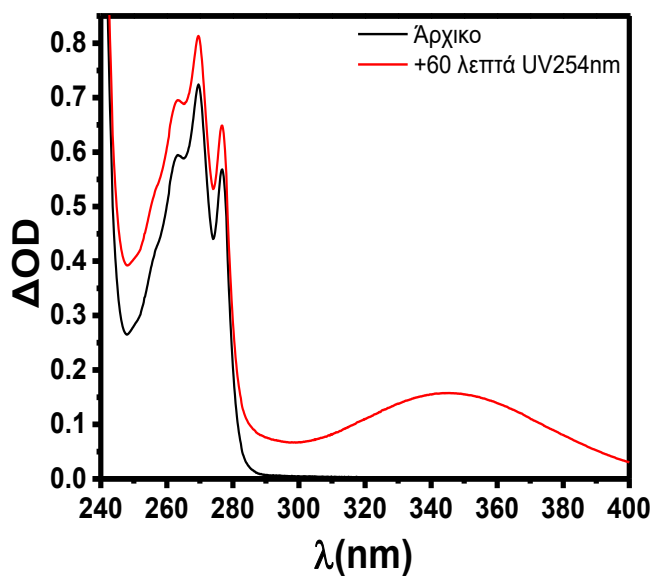
Στατική φωτοβόλση και μελέτη με UV

Παρασκευάζουμε διάλυμα 2×10^{-3} M της $\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$ σε MeCN και λαμβάνουμε φάσμα UV/Vis. Το διάλυμα έχει OD = 0.75 στα 270 nm με $\log \epsilon = 3.17$ και κορυφές στα 263, 270 και 276 nm (**Εικόνα 51**).



*Εικόνα 51: Φάσμα UV/Vis $2 \times 10^{-3} M$ της ένωσης **PhCH(Me)-SiMe₃** σε MeCN*

Η φωτοβόληση απαερωμένου διαλύματος της **PhCH(Me)-SiMe₃** σε MeCN, με λάμπα Osram φίλτρο διέλευσης UV στα 254 nm για 1 ώρα, είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση νέας ευρείας κορυφής μεταξύ των 300 και 400 nm με μέγιστο στα 350 nm στο φάσμα UV/Vis (*Εικόνα 52*).

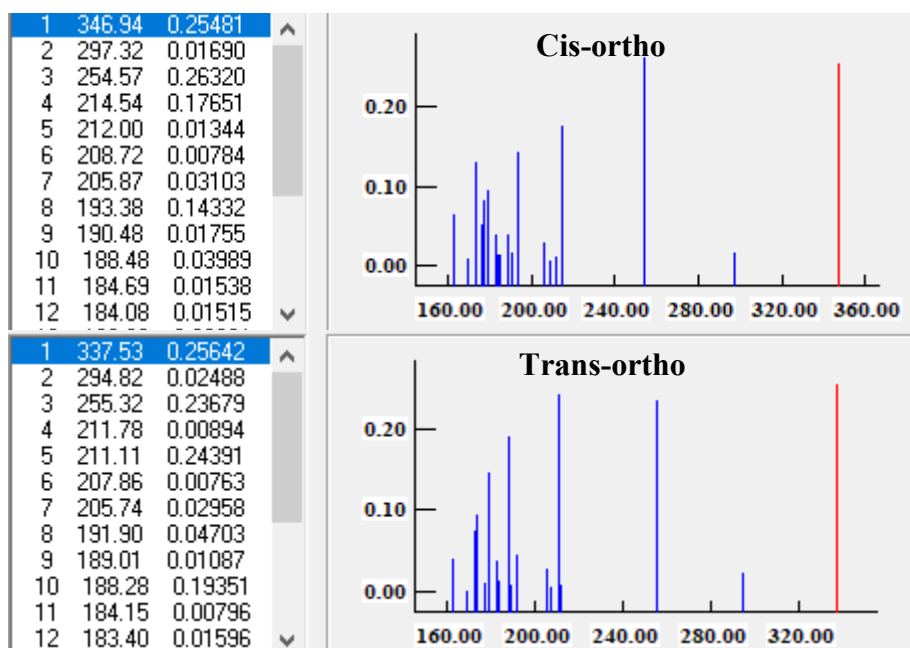


*Εικόνα 52: Φάσμα UV/Vis διαλύματος **PhCH(Me)-SiMe₃** μετά από 1 ώρα φωτοβόληση με UV 254 nm*

Εκτός από την εμφάνιση της ευρείας κορυφής μεταξύ των 300 και 400 nm, η φωτοβόληση έχει και ως συνέπεια την αύξηση της έντασης της απορρόφησης όλου φάσματος κατά περίπου 0.1 μονάδες απορρόφησης (OD). Ίδια αποτελέσματα έχει και η φωτοβόληση του ίδιου διαλύματος (2×10^{-3} M) με 30 παλμούς laser 266 nm.

Υπολογιστικό Φάσμα UV

Προς σύγκριση παραθέτουμε και τις κύριες διεγέρσεις του φάσματος UV που υπολογίστηκε με την μέθοδο CNDO/S (σε μοριακή γεωμετρία που έδωσε η μέθοδος AM1) του κβαντοχημικού ημιεμπειρικού πακέτου MOPAC 1997 (**Εικόνα 53**)

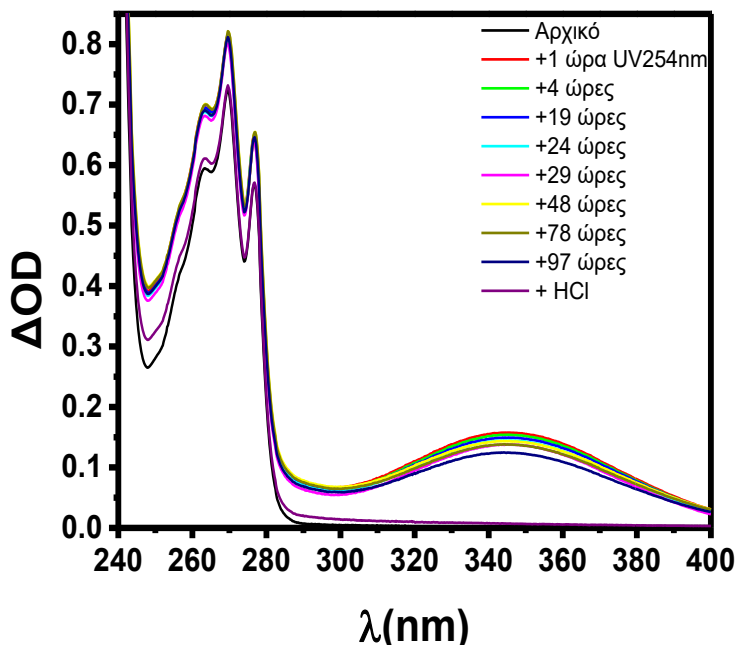


Εικόνα 53: Υπολογιστικό φάσμα UV των *cis-ortho* (επάνω) και *trans-ortho* (κάτω) *photo-Fries* προϊόντος της *PhCH(Me)-SiMe3*

Η γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό παρατίθεται στο Παράρτημα.

Υπολογισμός Χρόνου Ζωής Ενδιαμέσου

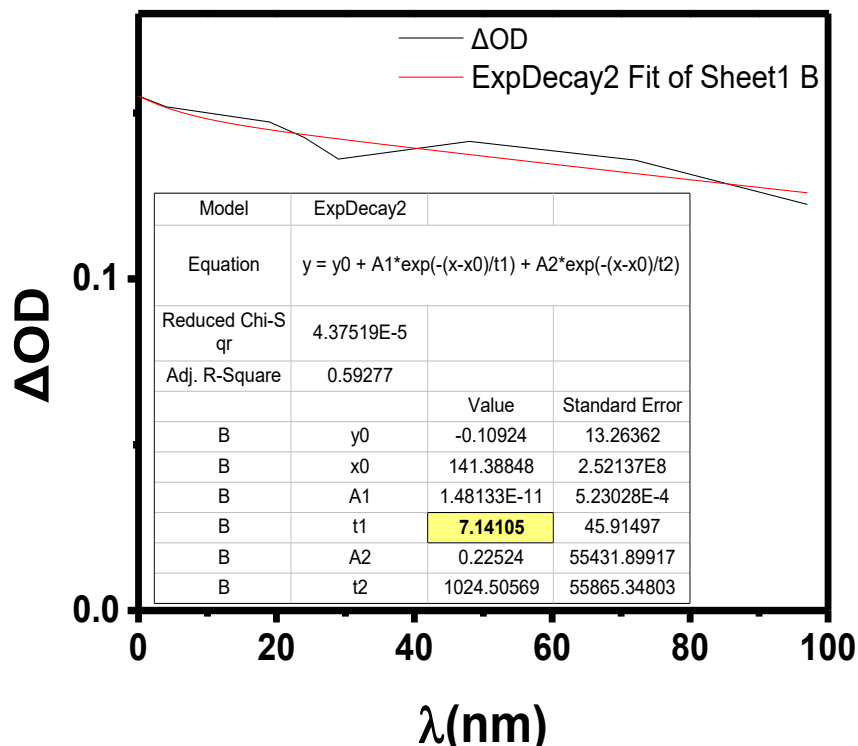
Το παραπάνω απαερωμένο διάλυμα 2×10^{-3} M της **PhCH(Me)-SiMe₃** σε MeCN φωτοβολείται σε αεροστεγή κυψελίδα για 1 ώρα με λάμπα Oshram με φίλτρο διέλευσης UV στα 254 nm, ώστε να εμφανιστεί η ευρεία κορυφή μεταξύ 300 και 400 nm που είναι ενδεικτική της *photo-Fries*. Προχωρούμε σε λήψη φασμάτων UV/Vis άμεσα και μετά από 4, 19, 24, 29, 48, 78 και 97 ώρες. Στο τέλος προσθέτουμε ίχνος HCl και κάνουμε άμεσα λήψη ενός ακόμα φάσματος (**Εικόνα 54**).



Εικόνα 54: Φάσμα UV/Vis της **PhCH(Me)-SiMe₃** μετά από 1 ώρα φωτοβόληση με UV 254 nm και μετά από 4, 19, 24, 29, 48, 78 και 97 ώρες.

Παρατηρούμε μια συνεχή εξασθένηση της έντασης της απορρόφησης στα 350 nm και με προσθήκη ίχνους HCl την άμεση εξαφάνισή της, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η παρατηρούμενη απορρόφηση οφείλεται στο *photo-Fries*. Δεδομένου ότι η ένταση της απορρόφησης είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης, μπορούμε να υπολογίσουμε τη μείωση της συγκέντρωσης του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου με το χρόνο και επομένως να υπολογίσουμε το χρόνο ζωής του. Λαμβάνοντας τις τιμές της απορρόφησης στα 350 nm, όπου παρουσιάζει μέγιστο, κατασκευάζουμε διάγραμμα

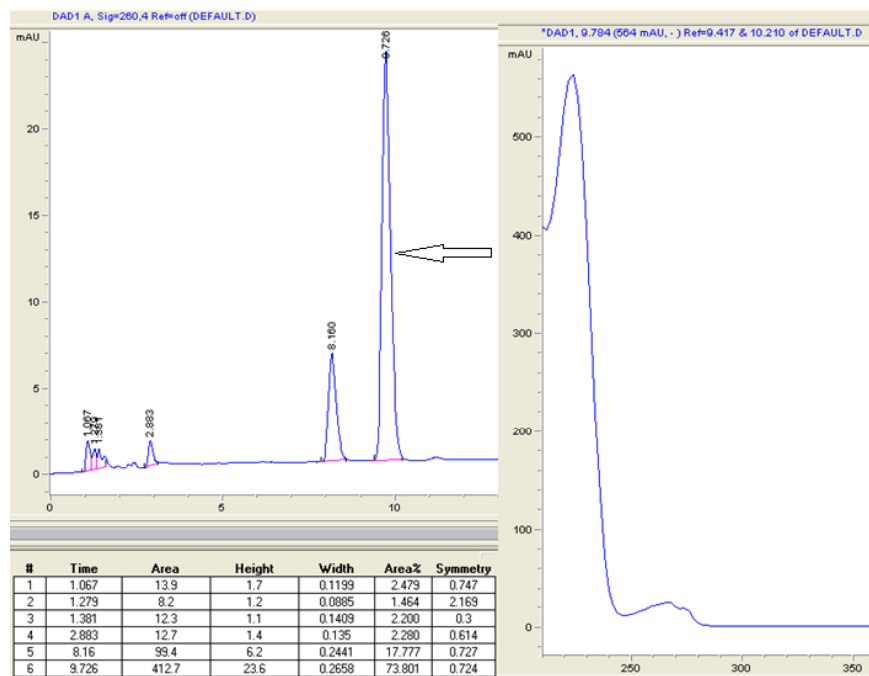
χρόνου/απορρόφησης, από το οποίο με χρήση εκθετικής συνάρτησης υπολογίζουμε το χρόνο ζωής του ενδιαμέσου στις 7.14 ώρες (**Εικόνα 55**).



Εικόνα 55: Υπολογισμός χρόνου ζωής ενδιαμέσου της *PhCH(Me)-SiMe₃*

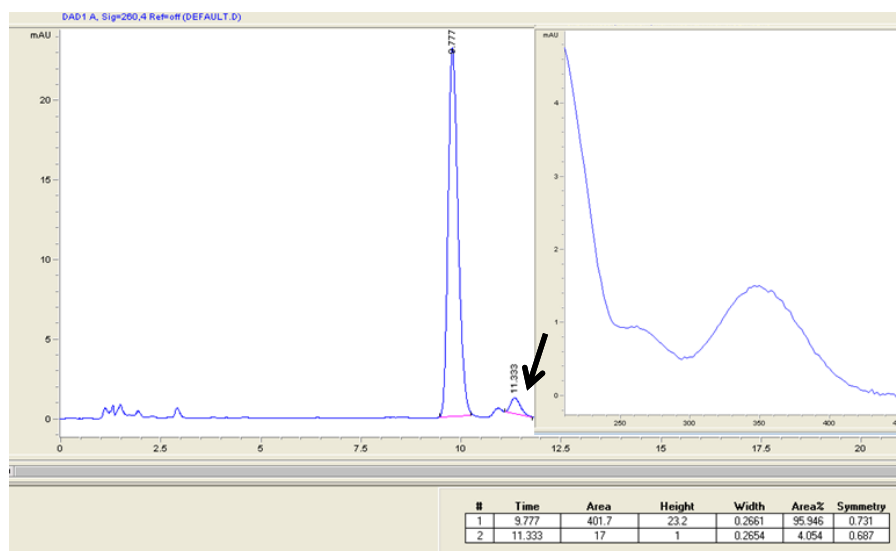
Αναλυτική Φασματοσκοπία HPLC

Παρασκευάζουμε διάλυμα 2×10^{-3} M της **PhCH(Me)-SiMe₃** σε MeCN στον αέρα για λήψη φάσματος αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (**Εικόνα 56**). Το φάσμα εμφανίζει μια κύρια κορυφή σε χρόνο 9.72 min συνολικού εμβαδού 73.8%, 4 πολύ μικρότερες κορυφές που εκκλύονται εντός των 3 πρώτων λεπτών, που αποδίδονται σε ακαθαρσίες του συστήματος διαλυτών ή σε κάποιο προϊόν διάσπασης της ουσίας και μια στα 8.16 min συνολικού εμβαδού 17.8% που δεν μπορεί να αποδοθεί κάπου (δες παρακάτω).



Εικόνα 56: Φάσμα αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC διαλύματος $PhCH(Me)-SiMe_3$ σε MeCN και φάσμα UV της ένωσης, αναλυτής στα 260nm

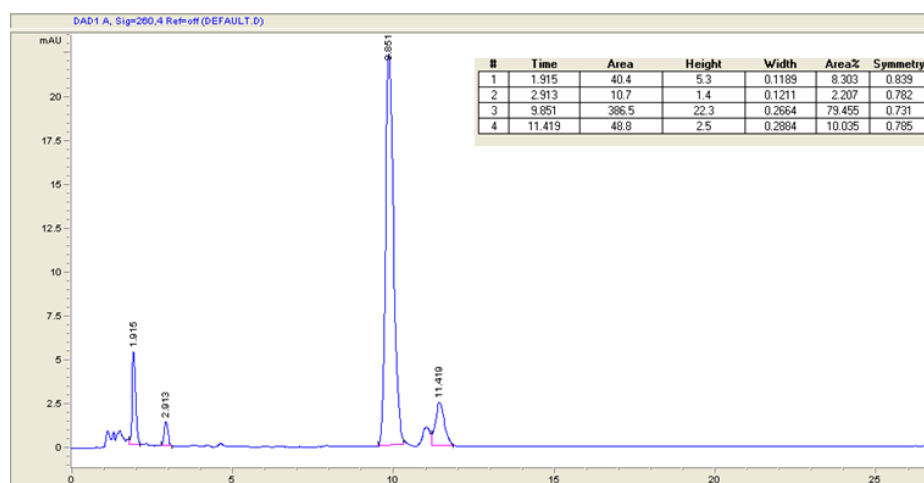
Στη συνέχεια το διάλυμα φωτοβολήθηκε με τη λάμπα Osram με φίλτρο διέλευσης UV στα 254 nm για 60 λεπτά, υπό έντονη ανάδευση και έγινε λήψη νέου φάσματος (**Εικόνα 57**).



Εικόνα 57: Χρωματογράφημα αναλυτικής HPLC διαλύματος $PhCH(Me)-SiMe_3$ σε MeCN μετά από 60 λεπτά φωτοβολήσης και φάσμα UV του προϊόντος, αναλυτής στα 260nm

Παρατηρούμε ότι οι κορυφές που είχαν εμφανιστεί πριν από τα 3 λεπτά και είχαν αποδοθεί σε ακαθαρσίες, πλέον δεν εμφανίζονται, γεγονός που υποδεικνύει ότι προερχόταν από ενώσεις που είχαν κατακρατηθεί στη στήλη από κάποιο προηγούμενο χρωματογράφημα. Παράλληλα παρατηρούμε την εμφάνιση δύο νέων κορυφών στα 11.33 min, που όμως μόνο μία από τις δύο μπορεί να μετρηθεί καθώς είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Οι εμφάνιση δυο νέων κορυφών από τη φωτοβόληση είναι αναμενόμενη, καθώς η ύπαρξη των δύο διαφορετικών υποκαταστατών (-H και -Me), έχει σαν συνέπεια την δημιουργία δυο ισομερών, cis- και trans- (δες **Σχήμα 50**). Το φάσμα UV ταυτίζεται με αυτό του Περδικομάτη και αναπαράγεται θεωρητικά.

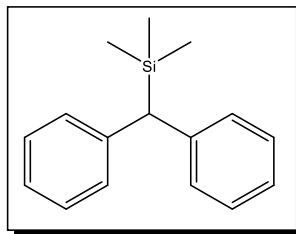
Για την επίτευξη πιο μεγάλης μετατροπής της αρχικής ουσίας σε προϊόν, προχωρήσαμε και στη φωτοβόληση του διαλύματος με 30 παλμούς Laser στα 266 nm, μήκος κύματος στο οποίο ουσία παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης και προχωρήσαμε σε λήψη νέου φάσματος HPLC (**Εικόνα 58**).



Εικόνα 58: Χρωματογράφημα αναλυτικής HPLC διαλύματος **PhCH(Me)-SiMe₃** σε MeCN μετά από 100 παλμούς Laser 266 nm, αναλυτής στα 260 nm

Παρατηρούμε ότι το φάσμα αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC του ακτινοβολημένου με Laser διαλύματος εμφανίζει τις δύο γνωστές κορυφές, του αντιδρώντος (σε χρόνο 9.85 min), που πλέον αντιστοιχεί στο 79.45% της συνολικής έκτασης και του προϊόντος (σε χρόνο 11.33 min), συνολικού εμβαδού 10.035%. Ταυτόχρονα όμως εμφανίζεται και μια νέα κορυφή στα 1.95 min με εμβαδόν 8.303% που ίσως οφείλεται σε δευτερογενή προϊόντα (πιθανώς ακεταλδεύδη από την αντίδραση βενζυλικών ριζών με το οξυγόνο).

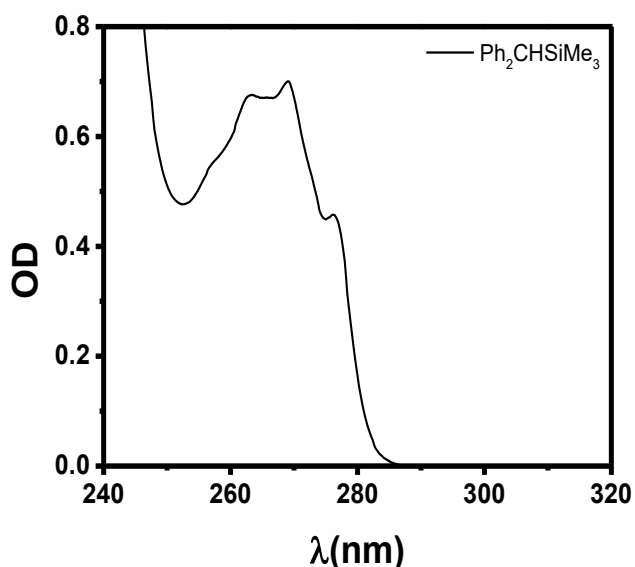
3.1.5 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$



Η φωτοχημεία της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ (Διφαινυλομέθυλο-τριμεθυλοσιλάνιο) μελετήθηκε εκτενώς από τον Hiratsuka^[13] με ns παλμική φωτόλυση laser που διαπίστωσε τη δημιουργία ενδιάμεσου *photo-Fries* φωτοπροϊόντος. Εδώ θα επιχειρήσουμε, (***α***) την μελέτη της φωτοχημείας με fs παλμική φωτόλυση laser, δεδομένου ότι το ενδιάμεσο εμφανίζεται εντός του παλμού του ns laser, και (***β***) τον προσδιορισμό του *photo-Fries* με αναλυτική χρωματογραφία HPLC.

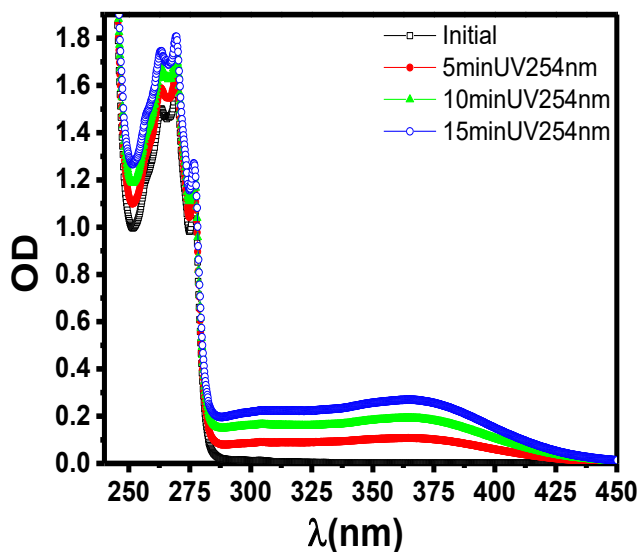
Στατική φωτοβόλση και μελέτη με UV

Παρασκευάζουμε διάλυμα 1.1×10^{-3} M της $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ σε MeCN και λαμβάνουμε φάσμα UV/Vis. Το διάλυμα εμφανίζει OD = 0.70 στα 269 nm και κορυφές στα 262, 269 και 276 nm (**Εικόνα 59**).



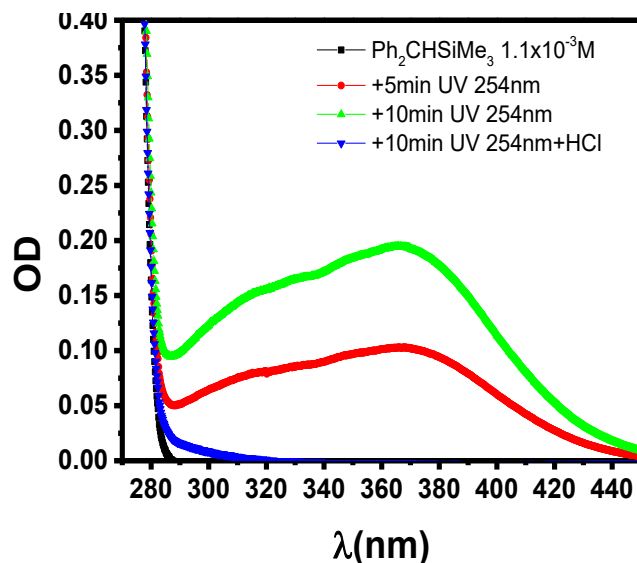
Εικόνα 59: Φάσμα UV/Vis διαλύματος 1.1×10^{-3} M $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ σε MeCN

Στη συνέχεια φωτοβολούμε απαερωμένο διάλυμα της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ με λάμπα UV στα 254 nm, υπό ανάδευση τη φορά και λαμβάνουμε ανά 5 λεπτά φάσματα UV/VIS. Παρατηρούμε τη δημιουργία μιας ευρείας απορρόφησης (280 - 450 nm) με $\lambda_{\text{max}} \sim 360$ nm, η ένταση της οποίας όπως φαίνεται στην **Εικόνα 60** αυξάνει με τον χρόνο φωτοβόλησης.



Εικόνα 60: Φάσμα UV/Vis διαλύματος 1.1×10^{-3} M $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ σε MeCN(■) και μετά από 5(▲), 10(▼) και 15(●) λεπτά ακτινοβόλησης με UV στα 254 nm

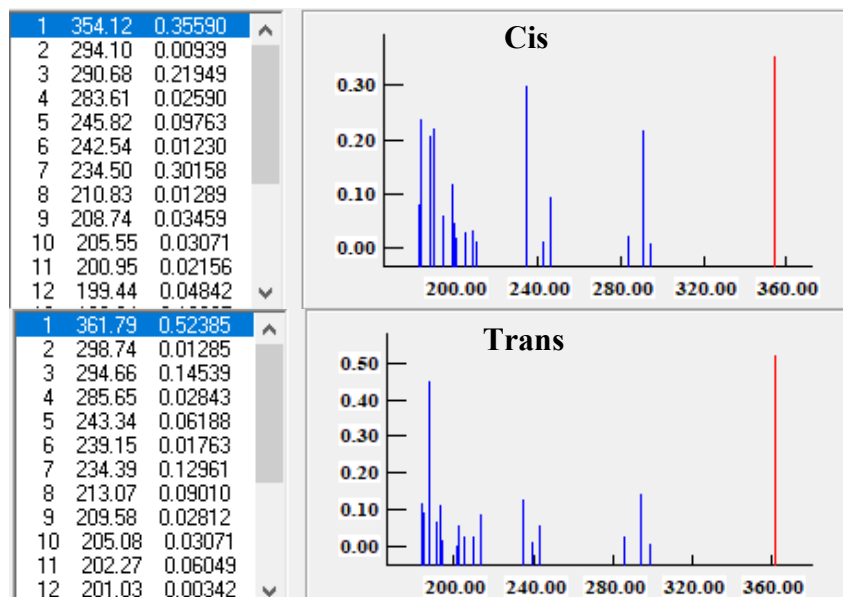
Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στα κυκλοεξατριενικά ενδιάμεσα (syn- και anti-) που σχηματίζονται. Η διαδικασία συνεχίζεται για 10 λεπτά, οπότε και διακόπτεται για να αποφευχθεί η δημιουργία σημαντικής ποσότητας δευτερογενών φωτοπροϊόντων, καθώς και αυτά απορροφούν στα 254 nm. Αφού γίνει η λήψη του φάσματος που αντιστοιχεί στα 10 λεπτά φωτοβόλησης, στην κυψελίδα προστίθεται, με χρήση τριχοειδούς σωλήνα, ίχνος υδροχλωρικού οξέος και γίνεται λήψη νέου φάσματος. Το φάσμα αυτό παρουσιάζει πλήρη εξαφάνιση της ευρείας κορυφής που αντιστοιχεί στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο, καθώς η παρουσία του οξέος δρα καταλυτικά και προκαλεί την αρωματοποίησή του, με το προϊόν να απορροφά πλέον κάτω από τα 250 nm. Η μόνη ένδειξη ύπαρξης νέου προϊόντος είναι η εμφάνιση μιας ευρείας απορρόφησης μεταξύ 283 και 315 nm (**Εικόνα 61**).



Εικόνα 61: Φάσμα UV/Vis διαλύματος $1.1 \times 10^{-3} M$ $Ph_2CHSiMe_3$ σε $MeCN$ (■), μετά από 5 (●) και 10 (▲) λεπτά ακτινοβολήση με UV στα 254 nm και μετά από προσθήκη HCl (▼)

Υπολογιστικό Φάσμα UV

Προς σύγκριση παραθέτουμε και τις κύριες διεγέρσεις του φάσματος UV που υπολογίστηκε με την μέθοδο CNDO/S (σε μοριακή γεωμετρία που έδωσε η μέθοδος AM1) του κβαντοχημικού ημιεμπειρικού πακέτου MOPAC 1997 (**Εικόνα 62**)

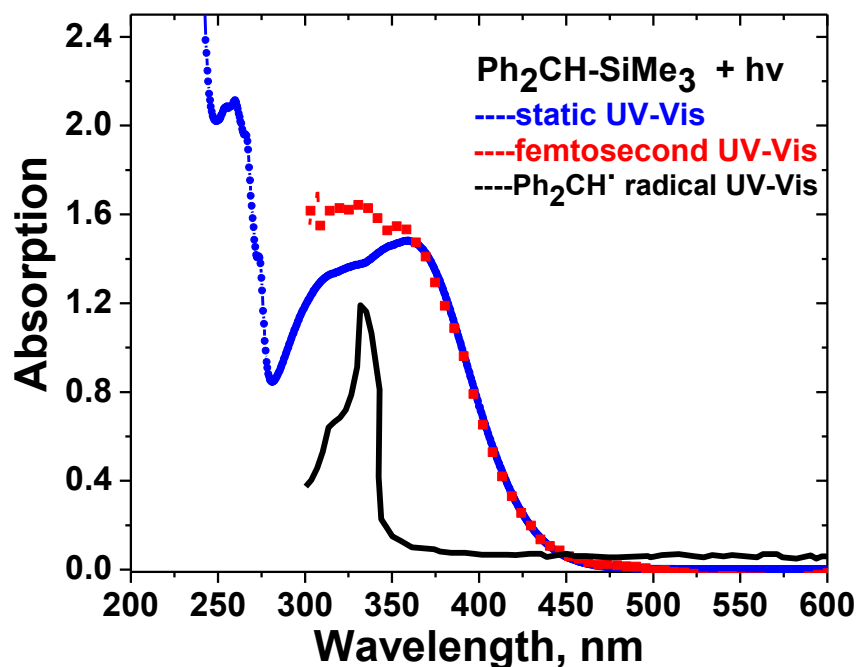


Εικόνα 62: Υπολογιστικό φάσμα UV των cis- και trans-ortho-photo-Fries προϊόντος της $Ph_2CH-SiMe_3$

Η γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό παρατίθεται στο Παράρτημα.

Φωτόλυση με femtosecond laser

Στην (Εικόνα 63) παρατίθεται το φάσματα φωτόλυσης της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ σε MeCN με παλμούς 150 fs laser (*fs-LFP*) μήκους κύματος 266 nm (κόκκινο χρώμα). Πειραματικές λεπτομέρειες αναφέρονται από τους *Zarkadis et al.*^[32]



Εικόνα 63: Φωτόλυση της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ σε MeCN με 266 nm femtosecond laser (■) ή 254 nm συνεχές φώς (●). Παρατίθεται η ρίζα $\text{Ph}_2\text{CH}\cdot$ (---), παρμένη με ραδιόλυση της ένωσης

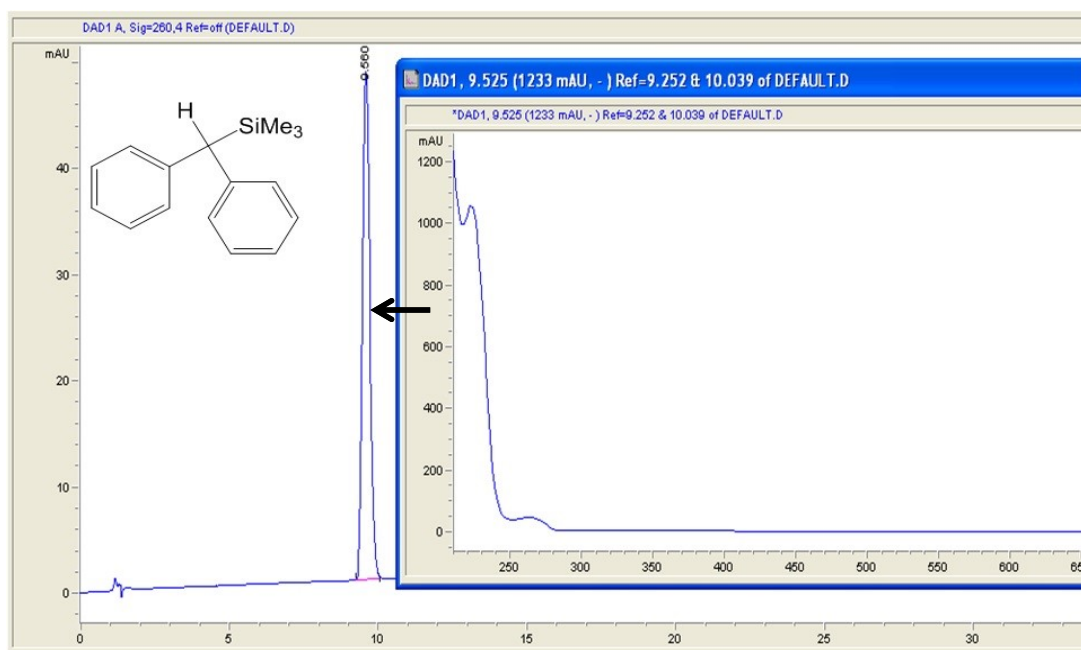
Η απορρόφηση εμφανίζεται μέσα στα πρώτα ~300 fs, δηλαδή μέσω μίας υπερταχείας διαδικασίας (!) και είναι ταυτόσημη με αυτή της στατικής φωτόλυσης με 254 nm συνεχές φώς (Εικόνα 63, μπλέ χρώμα), όπως και με αυτή που πήρε ο *Hiratsuka*^[13] με ns παλμική φωτόλυση laser. Και τα δυο φάσματα αντιστοιχούν στο *photo-Fries* ενδιαμέσο, το πρώτο σε χρονική κλίμακα ~300 fs, ενώ το δεύτερο σε χρονική κλίμακα λεπτών. Η χρονική διαφορά είναι ιλιγγιώδης, και όμως περιγράφουν το ίδιο φωτοπροϊόν. Με άλλα λόγια το φωτοπροϊόν δημιουργείται σε ασύλληπτα μικρούς χρόνους, πολύ μικρότερους του χρόνου ζωής του κλωβού διαλύτη (~10.000 fs). Αυτό δείχνει με αδιαμφισβήτητο τρόπο ότι ο κλωβός του διαλύτη δεν καθορίζει το σχηματισμό του *photo-Fries* ενδιαμέσου. Για σύγκριση

παρατίθεται η ρίζα $\text{Ph}_2\text{CH}\cdot$, παρμένη με ραδιόλυση της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$, δείχνοντας ότι η ρίζα δεν είναι σημαντικό φωτοπροϊόν.

Συμπερασματικά, η fs-φωτόλυση της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ παρέχει ισχυρές ενδείξεις ότι η διαδικασία σχηματισμού του *photo*-Fries ενδιάμεσου είναι ενός σταδίου και οδηγεί σε προϊόν μετάθεσης με μεγάλη ταχύτητα (εντός ~300 fs !) και μεγάλη απόδοση (~93%, Πίνακας 4, σελ102).^[4]

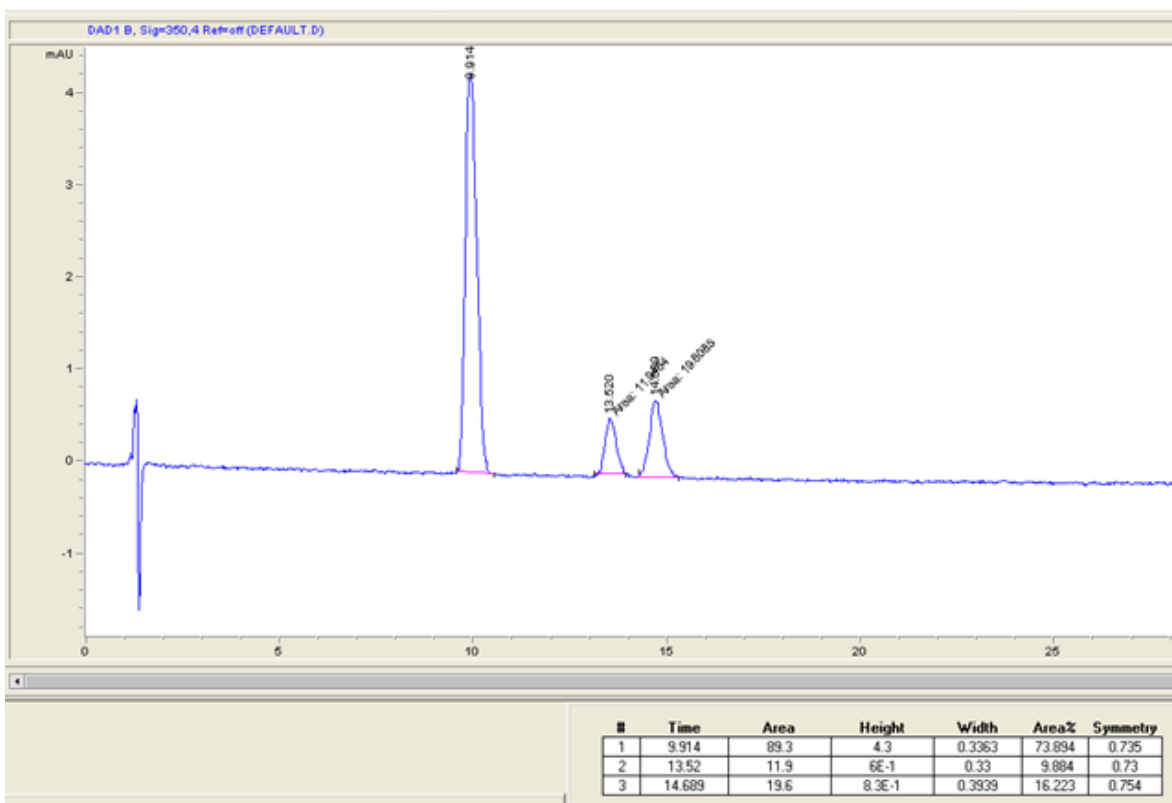
Μελέτη με Αναλυτική Φασματοσκοπία HPLC:

Στην **Εικόνα 64** βλέπουμε το χρωματογράφημα HPLC και την κορυφή που αντιστοιχεί στην ένωση $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ πριν την φωτοβόληση (διαλύτης MeCN, χρόνος έκλουσης 9.55 min) και σε παράθεση το φάσμα UV/Vis που αντιστοιχεί σε αυτή. Είναι ίδιο με το φάσμα UV που παραθέσαμε παραπάνω με στατικό UV (**Εικόνα 59**).



Εικόνα 64: Χρωματογράφημα HPLC της $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ πριν τη φωτοβόληση και φάσμα UV της ένωσης με τον ανιχνευτή στα 260 nm

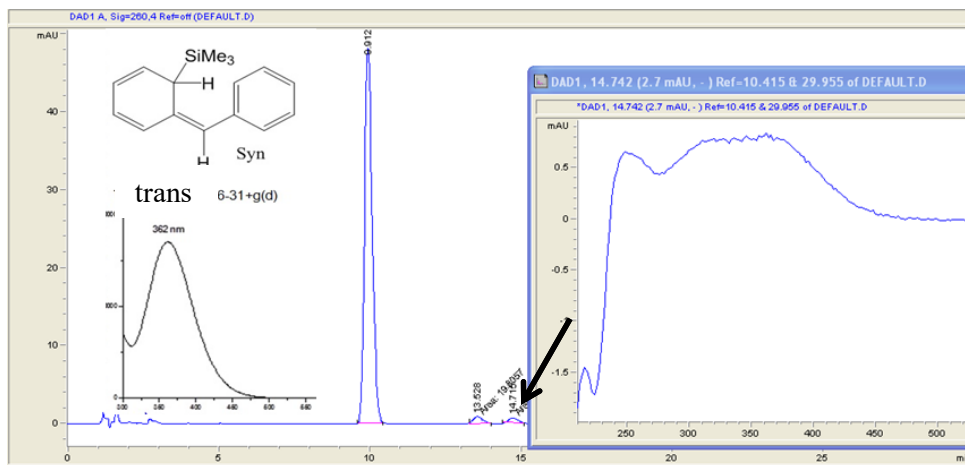
Μετά τη λήψη του χρωματογραφήματος αυτού, φωτοβολούμε το διάλυμα με λάμπα Osram με φίλτρο διέλευσης στα 254 nm για 10 λεπτά και προχωράμε στη λήψη νέου χρωματογραφήματος HPLC με ανίχνευση στα 350 nm (**Εικόνα 65**).



Εικόνα 65: Χρωματογράφημα HPLC της $Ph_2CH-SiMe_3$ μετά από 10 λεπτά φωτοβόληση με λάμπα UV 254 nm, ανιχνευτής στα 360 nm

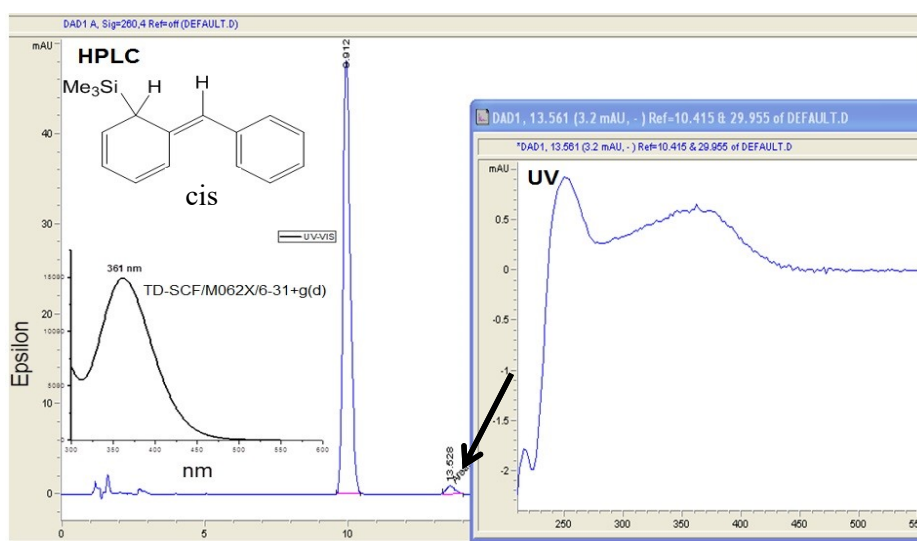
Στο χρωματογράφημα HPLC εμφανίζονται, εκτός από την αρχική ένωση ($Ph_2CH-SiMe_3$), δύο καινούργια προϊόντα με χρόνους κατακράτησης 13.5 και 14.7 min.

Στη συνέχεια (**Εικόνα 66**) παρατίθεται το τμήμα του χρωματογραφήματος που αντιστοιχεί στο φωτοπροϊόν με χρόνο έκλουσης 13.52 min μαζί με το φάσμα απορρόφησης UV/Vis της κορυφής αυτής καθώς και το υπολογιστικό φάσμα του trans-ισομερούς με την κβαντοχημική μέθοδο TD-DFT. Η απορρόφηση εδώ έχει ληφθεί με ανιχνευτή στα 260 nm, γι' αυτό οι κορυφές εμφανίζουν πολύ μικρότερη ένταση σήματος απ' ό τι με τον ανιχνευτή των 350 nm που είδαμε παραπάνω.



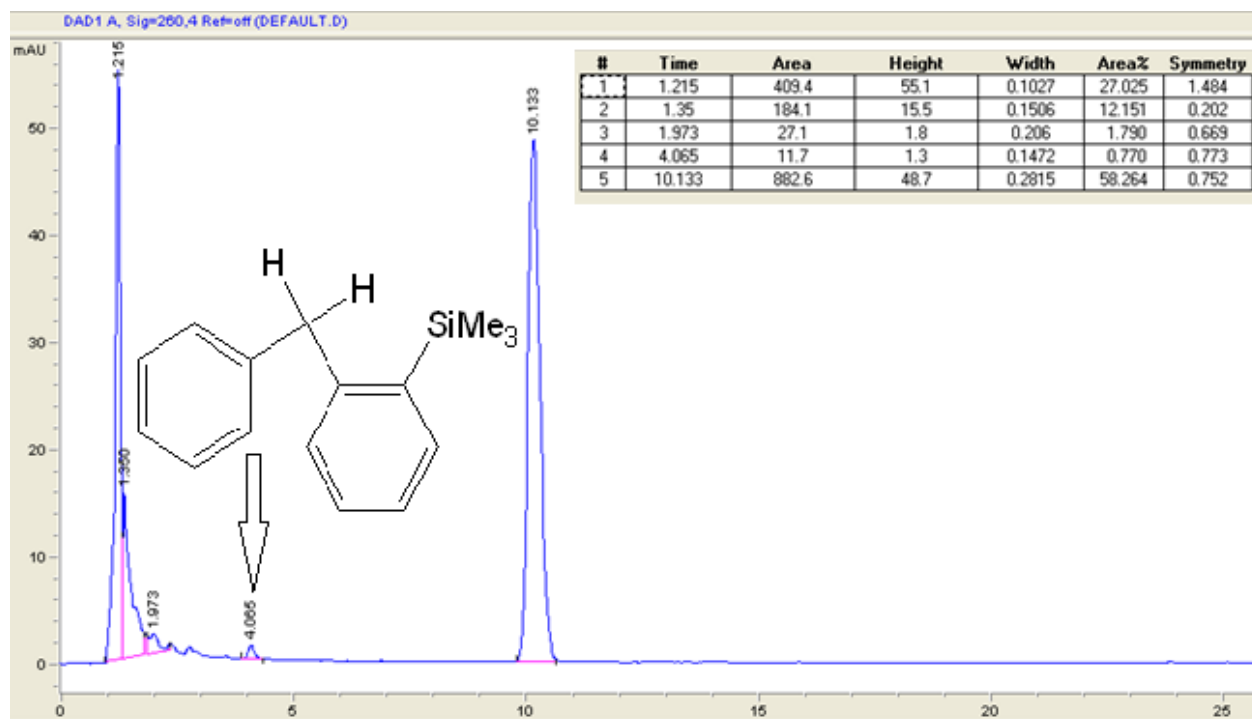
Εικόνα 66: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) του *trans*-ενδιαμέσου της $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ μετά από 5 λεπτά ακτινοβολήση με UV 254 nm. Αριστερά το υπολογιστικό φάσμα με την κβαντοχημική μέθοδο TD-DFT

Ακολούθως παρατίθεται (**Εικόνα 67**) το τμήμα του χρωματογραφήματος που αντιστοιχεί στο αντι-φωτοπροϊόν της ένωσης (κορυφή με χρόνο έκλουσης 14.74 min) σε μαζί με το φάσμα απορρόφησης UV/Vis της κορυφής αυτής καθώς και το υπολογιστικό φάσμα του ισομερούς. Παρατηρούμε ότι και το πραγματικό και το υπολογιστικό φάσμα παρουσιάζουν μέγιστο στα 362 nm.



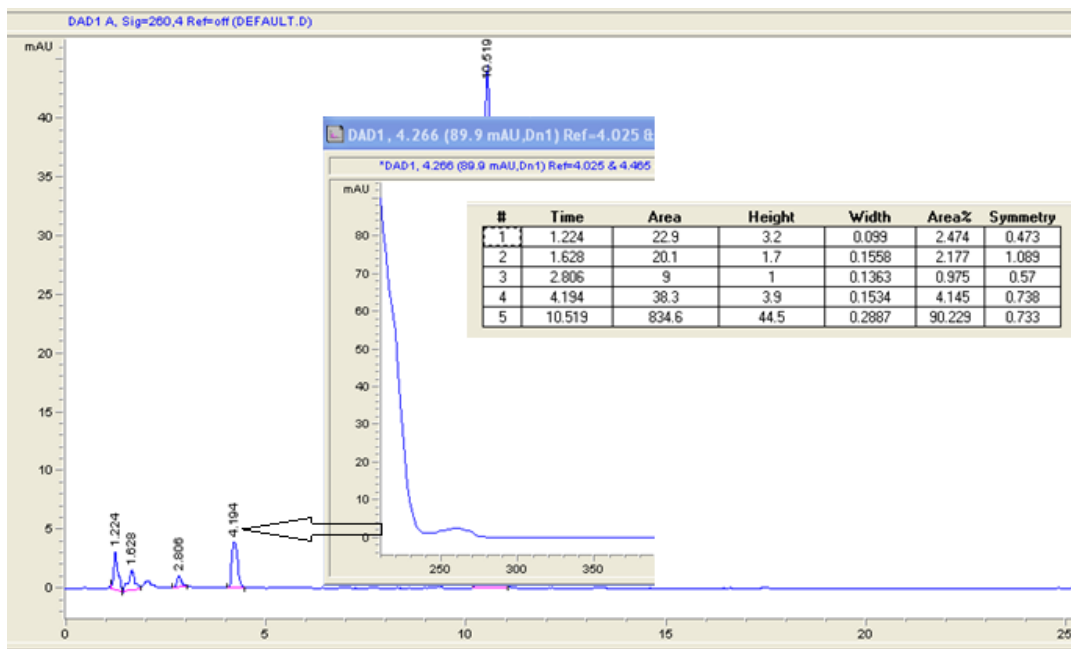
Εικόνα 67: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) του *cis*-ενδιαμέσου της $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ μετά από 5 λεπτά ακτινοβολήση UV 254 nm. Σε παράθεση αριστερά το υπολογιστικό φάσμα με την κβαντοχημική μέθοδο TD-DFT

Για να επιβεβαιώσουμε ότι οι δύο κορυφές που παρατηρήσαμε, οφείλονται όντως στο photo-Fries ενδιάμεσο, προσθέτουμε στο ακτινοβολημένο διάλυμα ίχνος οξέος (HCL) και προχωράμε άμεσα σε νέα λήψη χρωματογραφήματος HPLC (**Εικόνα 68**). Παρατηρούμε ότι, όπως αναμενόταν, εξαφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στα δύο ισομερή, καθώς αυτά αρωματοποιούνται και εμφανίζουν απορρόφηση στο φάσμα UV/Vis σε πολύ χαμηλότερα nm, γεγονός που αποτελεί σαφέστατη ένδειξη ότι εξαφανίζονται οι συζυγείς διπλοί δεσμοί και αντικαθιστούνται από αρωματικούς δακτυλίους.



Εικόνα 68: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) του $Ph_2CH-SiMe_3$ με μετά από 10 λεπτά φωτοβόληση με λάμπα UV 254 nm και προσθήκη ίχνους HCl

Η προσθήκη ίχνους οξέος είχε και ως συνέπεια την εμφάνιση 3 νέων κορυφών στα 1.21, 1.97 και 4 λεπτά. Οι δύο πρώτες εμφανίζονται πολύ νωρίς και πιθανώς οφείλονται σε κάποιο σφάλμα το ανιχνευτή, αλλά η τρίτη θα μπορούσε να είναι η κορυφή που αντιστοιχεί στο τελικό προϊόν. Για να επιβεβαιώσουμε την υπόθεση αυτή συνεχίζουμε τη φωτοβόληση του δείγματος στο οποίο έχει γίνει προσθήκη HCl για 20 ακόμα λεπτά με ακτινοβολία UV 254 nm ώστε να σχηματιστεί επιπλέον τελικό προϊόν και προχωράμε στη λήψη νέου χρωματογραφήματος HPLC (**Εικόνα 69**).

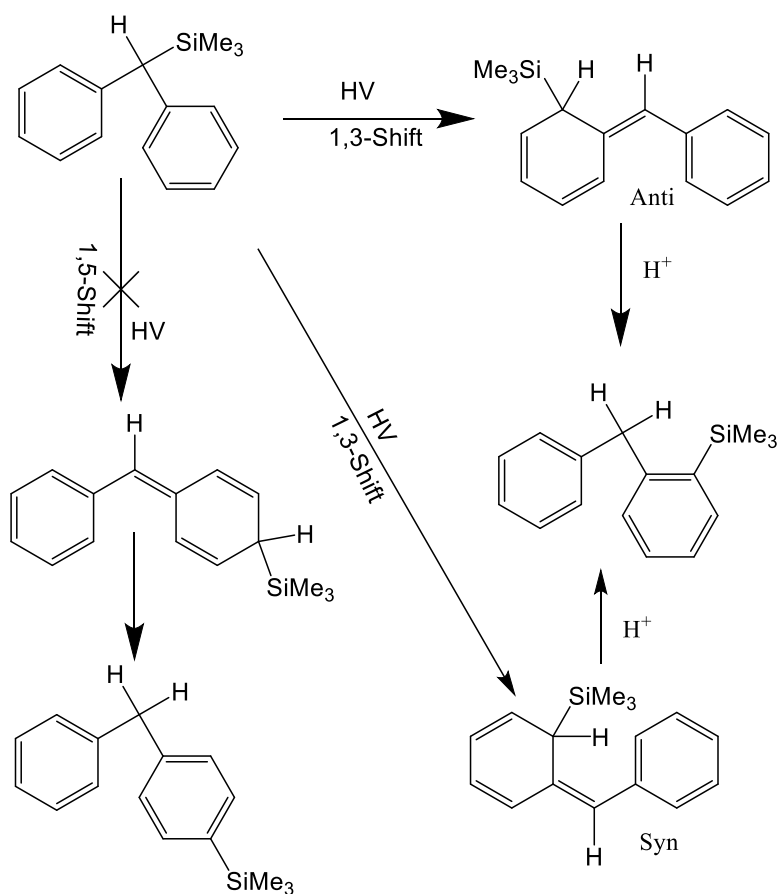


Εικόνα 69: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) του $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ μετά από προσθήκη ίχνους HCl και 20 λεπτά επιπλέον φωτοβόληση με λάμπα UV 254 nm

Πράγματι, στο τελευταίο χρωματογράφημα HPLC παρατηρούμε τη αύξηση της έντασης της κορυφής στα 4 λεπτά μετά την επιπλέον φωτοβόληση, γεγονός που σε συνδυασμό με το φάσμα UV/Vis της ένωσης που εμφανίζει σημαντικές ομοιότητες με το φάσμα του $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$, δείχνει αν επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι η κορυφή στα 4 λεπτά αντιστοιχεί στο φωτοπροϊόν.

Ακριβώς ίδια με τα παραπάνω φάσματα HPLC ληφθήκανε και από ποσότητα δείγματος που είχε τοποθετηθεί σε υγρό άζωτο για 3 ημέρες αμέσως μετά τη φωτοβόληση.

Συμπερασματικά, η ένωση $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ μετά από τη φωτοβόληση υφίσταται 1,3-μετάθεση, που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δυο κυκλοεξατριενικού τύπου ενώσεων, των syn- και anti- ισομερών. Τα ισομερή αυτά, όπως αναμένεται, διαχωρίζονται από το όργανο και εμφανίζονται με διαφορετικούς χρόνους έκλουσης στο φάσμα HPLC, παρουσιάζουν διαφορετικά φάσματα UV/Vis ενώ παράλληλα τα υπολογιστικά τους φάσματα από κβαντοχημικούς υπολογισμούς από το πρόγραμμα TD-DFT παρουσιάζουν μέγιστο σε διαφορετικά μήκη κύματος, αντίστοιχο όμως με τα καταγραφέντα από το όργανο φάσματα (η προσομοίωση του φάσματος UV/Vis είναι περισσότερο αξιόπιστη ως προς το λ_{max} και λιγότερο ως προς το πλάτος του). Η 1,5-μετάθεση δεν παρατηρείται γιατί θα προέκυπτε διασταυρούμενο συζυγές σύστημα, δηλαδή para-ισομερές, με πολύ μικρότερο λ_{max} , πράγμα που επιβεβαιώνεται και από τα υπολογιστικά φάσματα (**Σχήμα 70**).



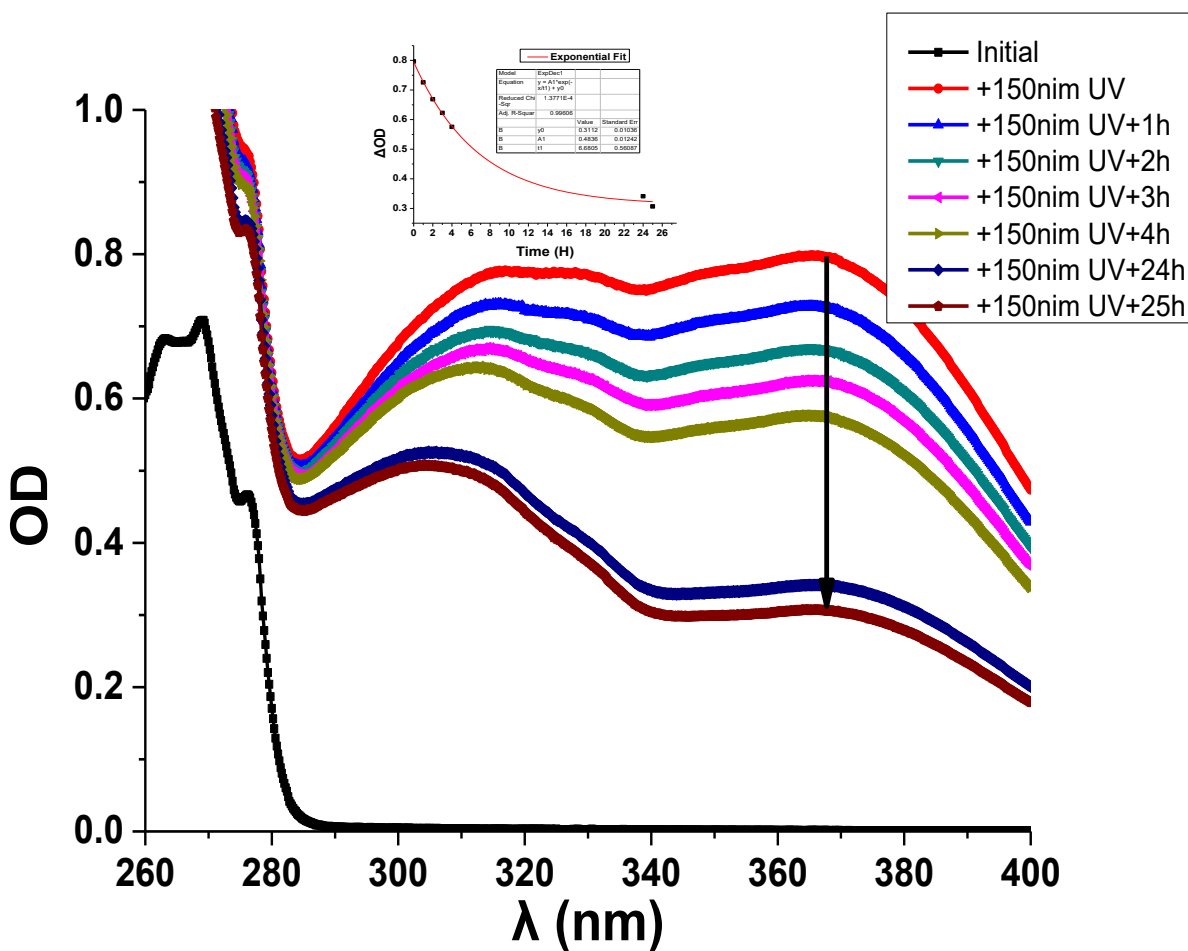
Σχήμα 70: Πορείες σχηματισμού των φωτοπροϊόντων της $Ph_2CH-SiMe_3$

Υπολογισμός του χρόνου ζωής ενδιάμεσου photo-Fries

Ιδιαίτερης σημασίας για την αποσαφήνιση του μηχανισμού κρίνεται η απομόνωση των κυκλοεξατριενικών ενδιάμεσων τύπου *photo-Fries*. Το πρώτο βήμα για να καταστεί αυτό δυνατό ήταν ο υπολογισμός του χρόνου ημίσειας ζωής του ενδιάμεσου ώστε να καθοριστεί εάν είναι αρκετά σταθερό ώστε να απομονωθεί.

Οι χρόνοι ζωής είχαν μετρηθεί στα 350 nm σε MeOH και κυκλοεξάνιο και είχαν υπολογιστεί^[13] στα 38 και 36 ms αντίστοιχα. Επανασχεδιάσαμε το πείραμα με τρόπο ώστε να εξαλείψουμε όλους τους παράγοντες που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν ήταν κατάλληλης συγκέντρωσης ώστε να εμφανίζουν περίπου OD=1 στα 280 nm. Στη συνέχεια απαερώθηκαν με διαβίβαση αργού για τουλάχιστον μισή ώρα και σφραγίστηκαν σε

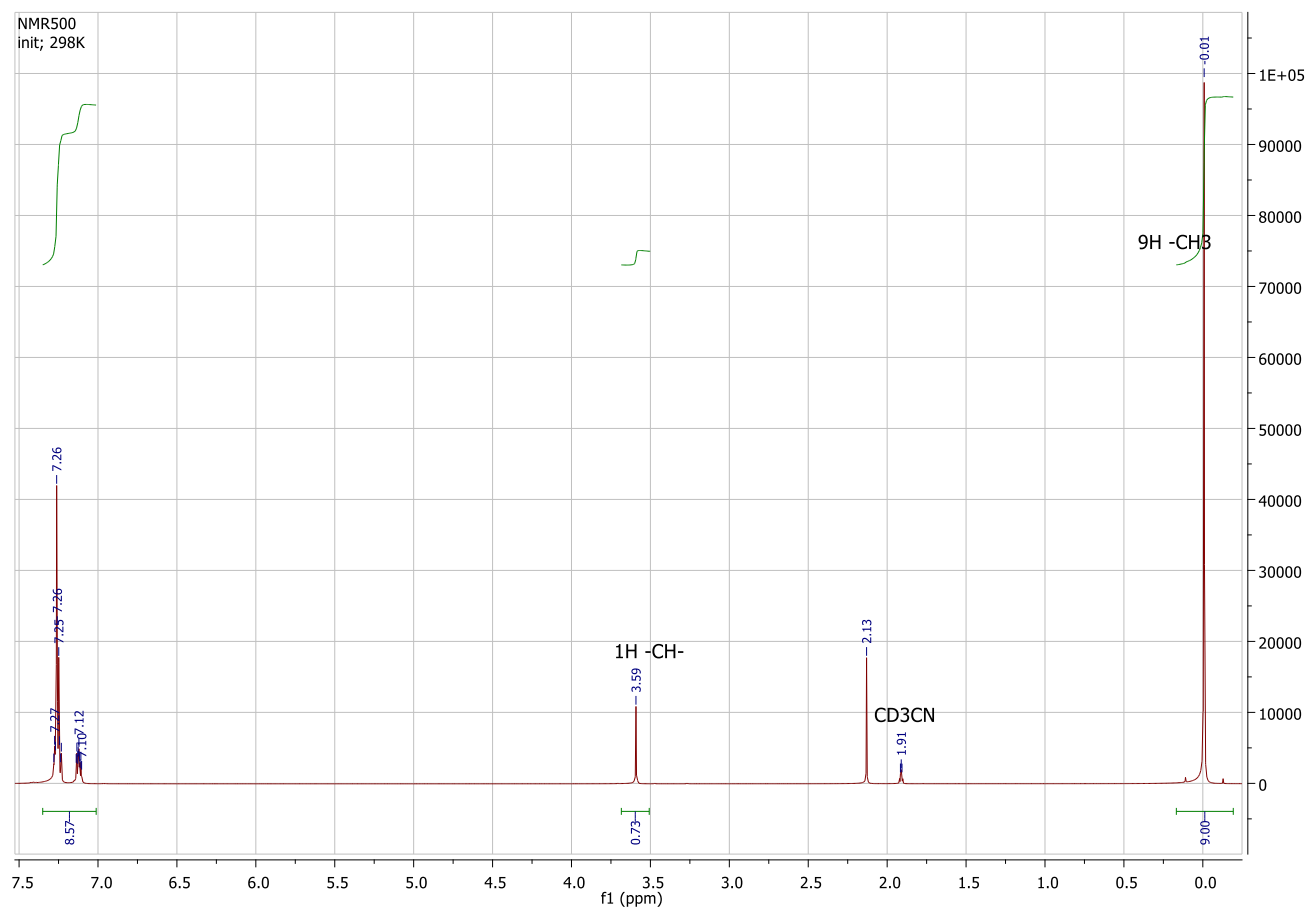
κυψελίδες χαλαζία, με πόμα, κατάλληλες για φασματοφωτόμετρο UV-Vis. Μετά τη λήψη του αρχικού φάσματος UV για αναφορά, τα διαλύματα φωτοβλήθηκαν με λάμπα UV 256 nm (Hanau NK 4/1 4W) για 150 λεπτά. Η φωτοβόληση έγινε για τον ελάχιστο δυνατό χρόνο που απαιτείτε για την εμφάνιση ευρείας κορυφής στα 360 nm, χαρακτηριστικής των κυκλοτριενικών ενδιαμέσων, ώστε να είναι δυνατή η λήψη ευκρινών φασμάτων ενώ παράλληλα να μην έχουμε μεγάλη παραγωγή προϊόντος ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία δευτερογενών προϊόντων από την φωτοβόλησή του. Τέλος λάβαμε φάσματα UV σε τακτά χρονικά διαστήματα και από την πτώση της έντασης της απορρόφησης στο μέγιστο της καμπύλης του φάσματος, μεταξύ 300 και 360 nm, υπολογίσαμε την ελάττωση της συγκέντρωσης του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου και το χρόνο ζωής του. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εντός 27 ωρών. Ο χρόνος ζωής που υπολογίστηκε ήταν της τάξεως των 7 ωρών.



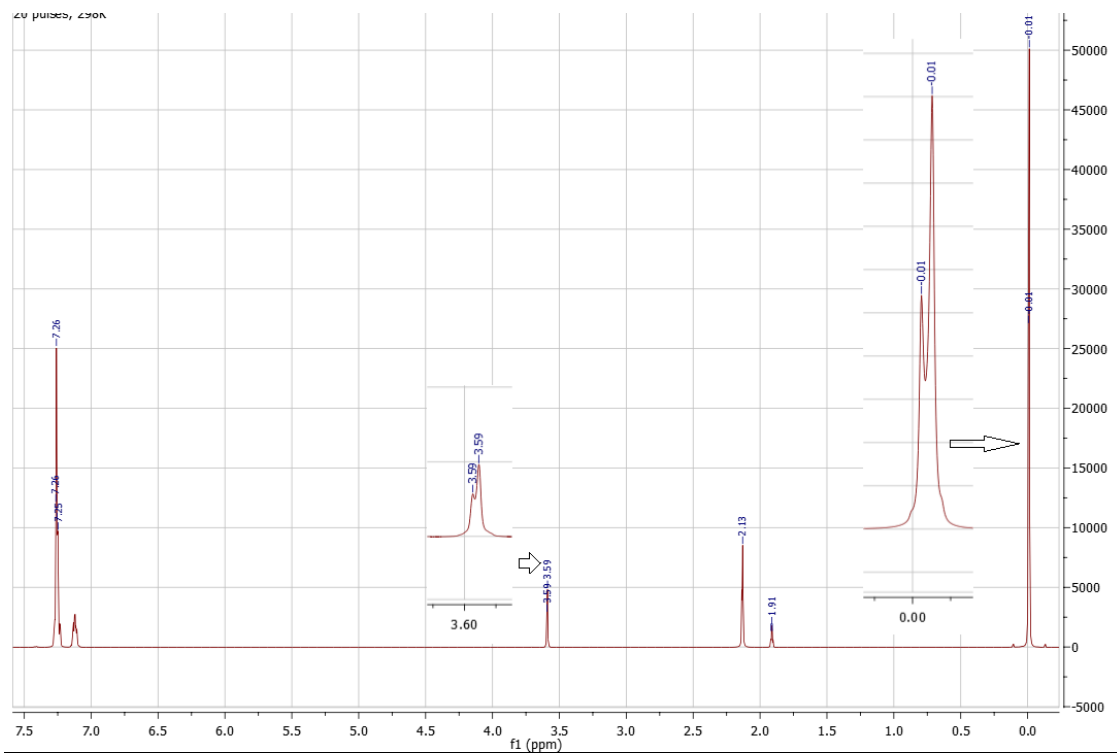
Εικόνα 71: Παράθεση φασμάτων UV της $Ph_2CH-SiMe_3$ $1.2 \times 10^{-5} M$ σε MeCN ληφθέντων εντός 27 ωρών

Μελέτη με Φασματοσκοπία $^1\text{H.NMR}$

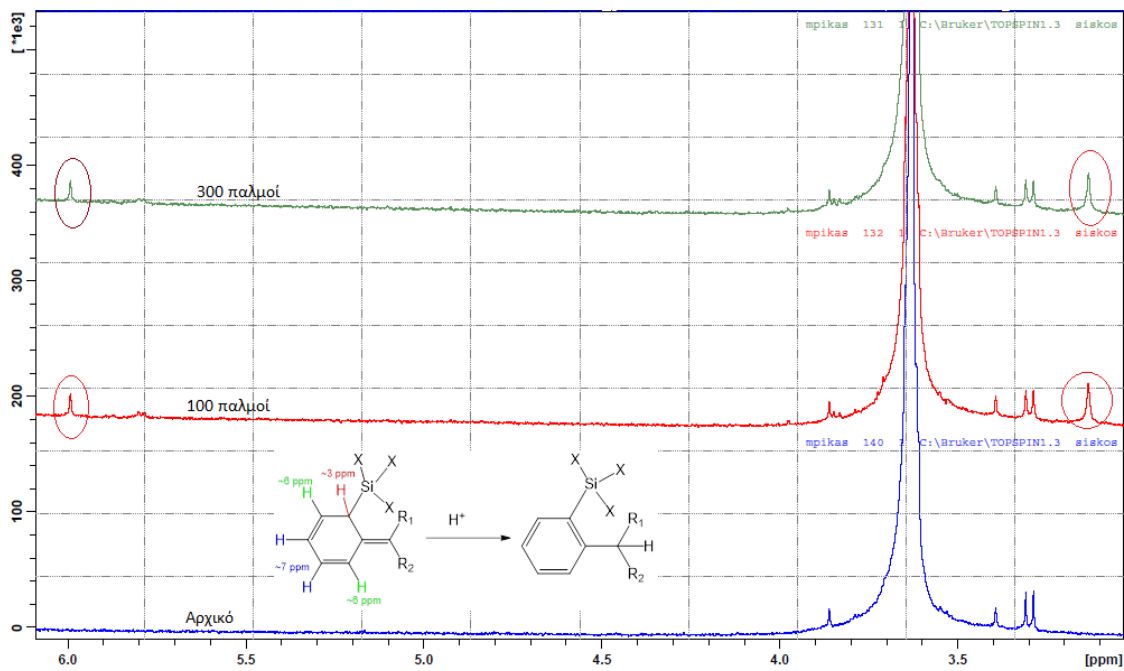
Για τη μελέτη του ενδιαμέσου *photo*-Fries με χρήση φασματοσκοπίας NMR, παρασκευάζουμε πυκνά διαλύματα των ενώσεων με χρήση διαλύτη δευτεριομένου ακετονιτριλίου (CD_3CN), μέσα σε σωληνάκι NMR απο χαλαζία, τα οποία απαερώνουμε και γεμίζουμε με αργό πριν τη φωτοβόληση με την τεχνική freeze-pump-thaw.



Εικόνα 72: Φάσμα $^1\text{H.NMR}$ της $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ σε CD_3CN πριν από φωτοβόληση



Εικόνα 73: Φάσμα NMR 500MHz της $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ (CD_3CN) μετά απο 20 παλμούς στα 266nm



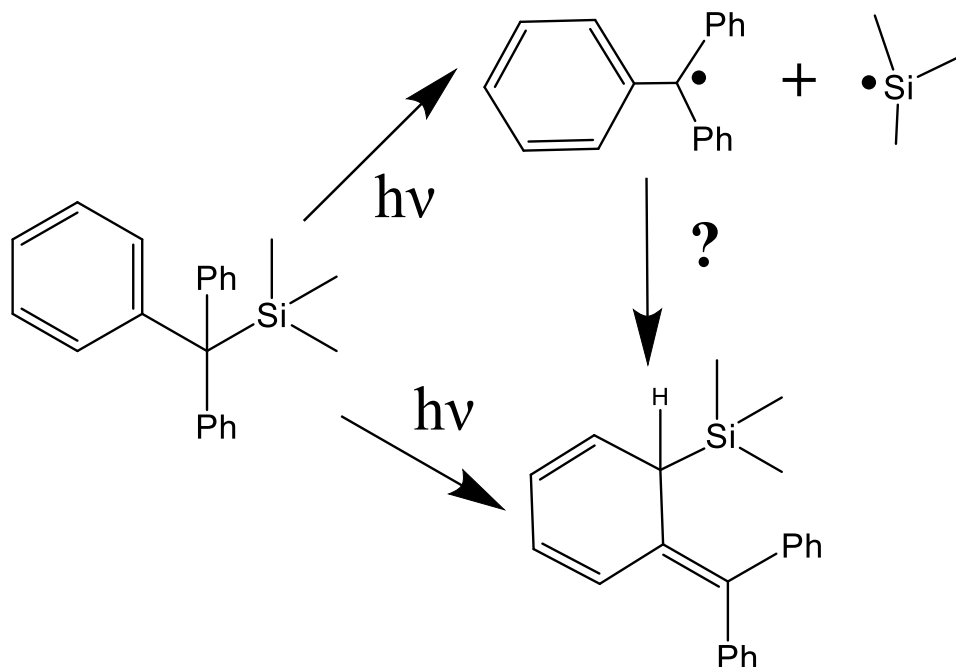
Εικόνα 74: Φάσμα ^1H .NMR του $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ σε CD_3CN μετά από 100 και 300 παλμούς laser αντίστοιχα.

Οι φωτοβολημένες ενώσεις εμφανίζουν ένδειξη ολεφινικών υδρογόνων στα 5 - 6.5 ppm στο φάσμα NMR, που επίσης εξαφανίζονται με προσθήκη οξέως. Κατά τη φωτοβόληση απαερωμένου διαλύματος της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ με λάμπα 254 nm για 15 min περίπου παρατηρούμε στο φάσμα NMR, την εμφάνιση κορυφής στα 6 ppm δηλαδή στην περιοχή των βινυλικών ($\delta=5.2 - 6.7$ ppm) που αποδίδονται στο σχηματισμό του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου και στα $\delta=3.12$ ppm δηλαδή στην περιοχή των αλλυλικών υδρογόνων.

3.1.6 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$

Η φωτοχημεία της ένωσης $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ (Τριφαινυλομεθύλιο-Τριμεθύλοσιλανιο) μελετήθηκε εκτενώς από τον *Γεωργακίλα*^[2] με ns- και τον *Zarkadis et al.*^[30] με fs-παλμική φωτόλυση laser που παρέθεσαν ισχυρές ενδείξεις για τη δημιουργία ενδιαμέσου *photo-Fries* φωτοπροϊόντος και $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ ριζών.

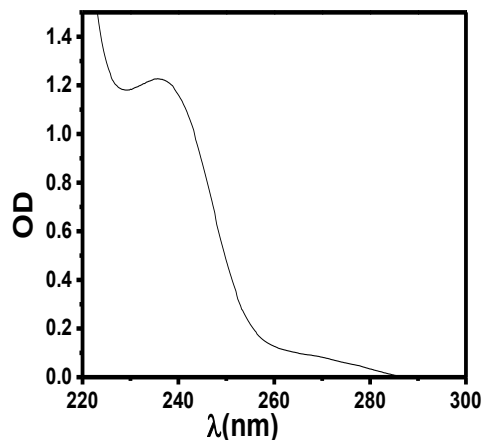
Εδώ θα επιχειρήσουμε τον προσδιορισμό του αντίστοιχου *photo-Fries* (Σχήμα 75) με αναλυτική χρωματογραφία HPLC.



Σχήμα 75: Πορεία σχηματισμού *photo-Fries* ενδιαμέσου της $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$

Φάσμα απορρόφησης UV

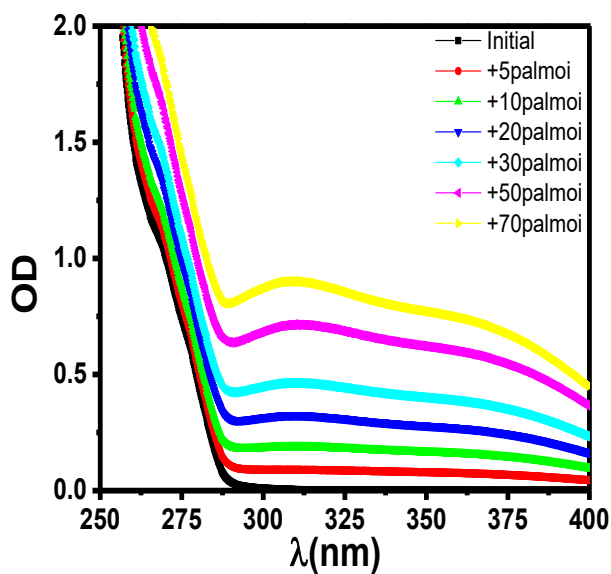
Παρασκευάζουμε διάλυμα 10^{-4} M της $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ σε MeCN και λαμβάνουμε φάσμα UV/Vis. Το διάλυμα έχει OD = 1.23 στα 236 nm με $\log \epsilon = 4.09$ (Εικόνα 76).



Εικόνα 76: Φάσμα UV/Vis διαλύματος 10^{-4} M της $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ σε MeCN

Στατική φωτοβόλση και μελέτη με UV

Απαερωμένο διάλυμα 10^{-3} M της $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ σε MeCN φωτοβολείται για 75 λεπτά με λάμπα UV με φίλτρο διέλευσης στα 254 nm.

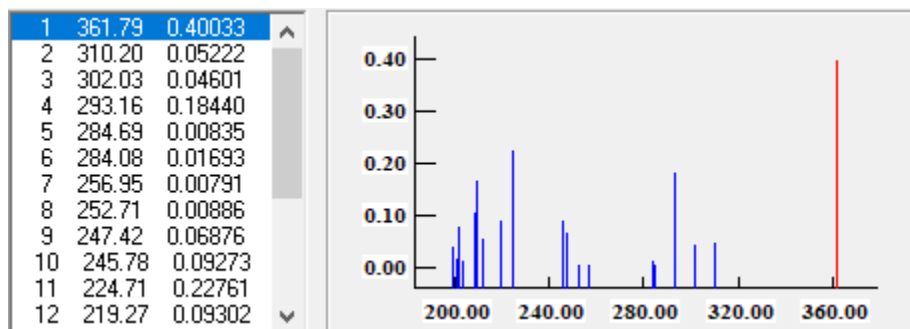


Εικόνα 77: Φάσμα UV/Vis διαλύματος 10^{-3} M της $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ σε MeCN μετά από 5, 10, 20, 30, 50 και 70 παλμούς 266 nm

Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία UV/Vis τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης στα 300-430 nm, η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 77**, αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης (μετά από 5, 10, 20, 30, 50 και 70 παλμούς laser στα 266 nm). Έχει αποδοθεί από προηγούμενες μελέτες στο ενδιαμέσο *photo-Fries*.

Υπολογιστικό Φάσμα UV

Προς σύγκριση παραθέτουμε και τις κύριες διεγέρσεις του φάσματος UV που υπολογίστηκε με την μέθοδο CNDO/S (σε μοριακή γεωμετρία που έδωσε η μέθοδος AM1) του κβαντοχημικού ημιεμπειρικού πακέτου MOPAC 1997 (**Εικόνα 78**).

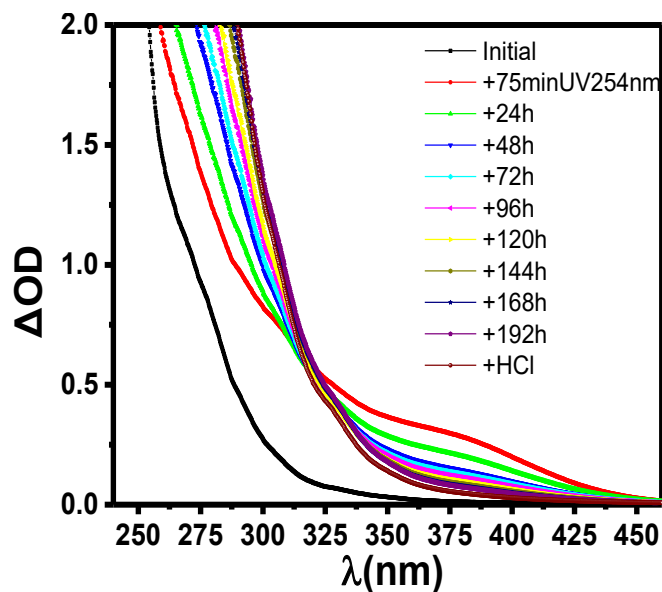


Εικόνα 78: Υπολογιστικό φάσμα UV του *ortho-photo-Fries* προϊόντος της $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$

Η γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό παρατίθεται στο Παράρτημα.

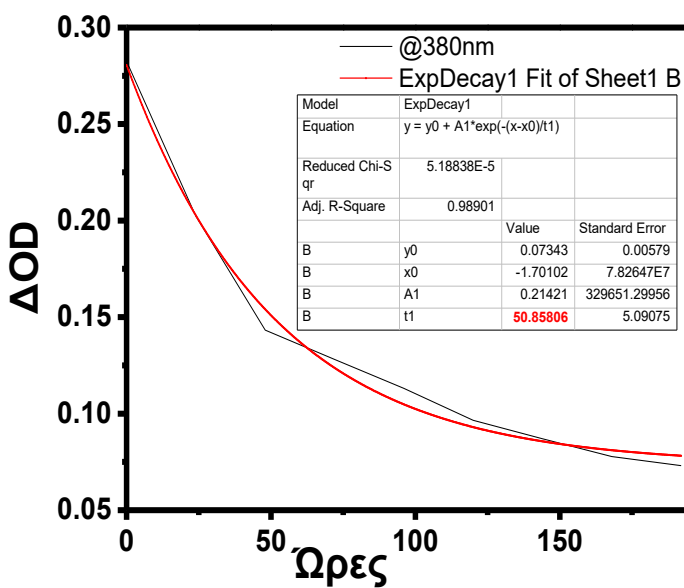
Υπολογισμός Χρόνου Ζωής Ενδιαμέσου

Παρασκευάζουμε απαρωμένο διάλυμα 10^{-3} M της $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ σε MeCN σε αεροστεγή κυψελίδα και το φωτοβολούμε για 75 λεπτά με λάμπα UV στα 254 nm, ώστε να εμφανιστεί η ευρεία κορυφή μεταξύ 300 και 400 nm που είναι ενδεικτική της *photo-Fries*. Προχωρούμε σε λήψη φασμάτων UV/Vis άμεσα και μετά από 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 και 192 ώρες. Στο τέλος προσθέτουμε ίχνος HCl και κάνουμε άμεσα λήψη ενός ακόμα φάσματος (**Εικόνα 79**).



Εικόνα 79: Φάσμα UV/Vis της $Ph_3C-SiMe_3$ μετά από 75 λεπτά με UV 254 nm και μετά από 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 και 192 ώρες

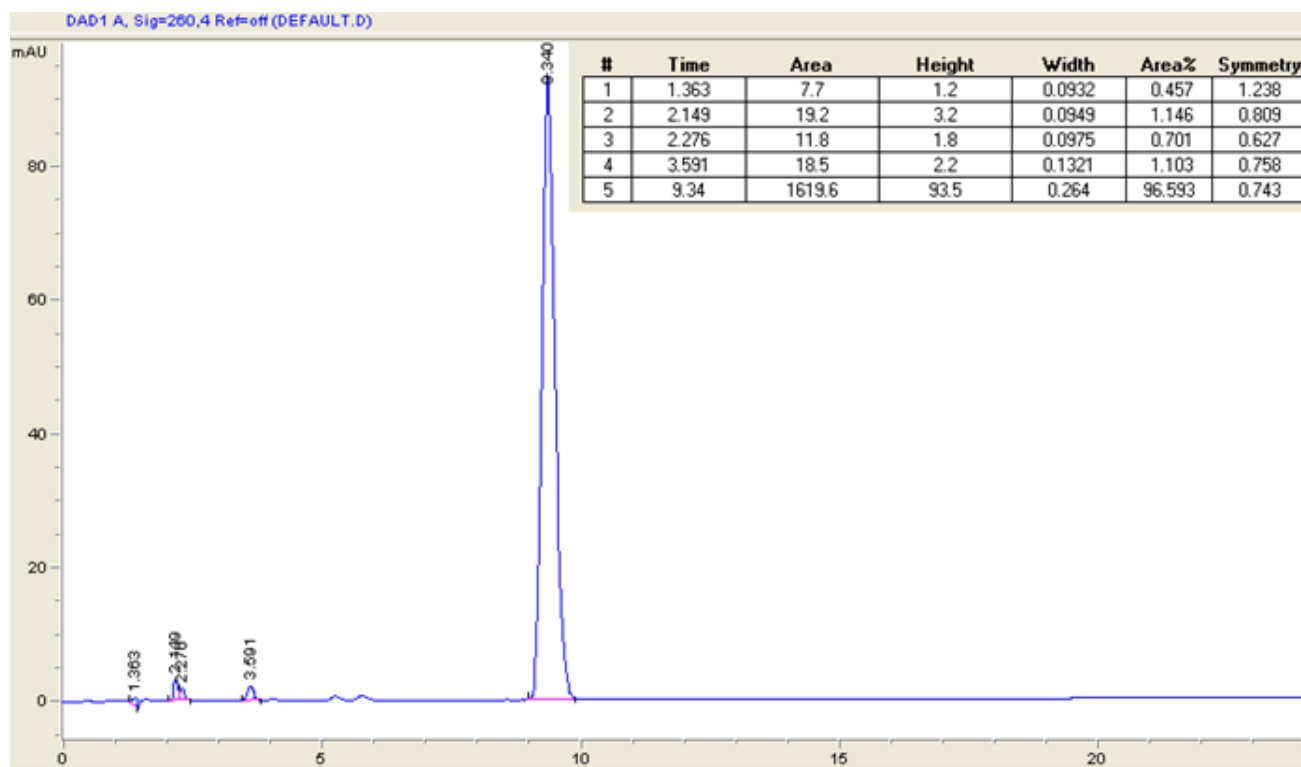
Παρατηρούμε μια συνεχή εξασθένηση της έντασης της απορρόφησης και με την προσθήκη ίχνους HCl σχεδόν την εξαφάνιση της. Λόγω των φαινυλίων, το ενδιάμεσο *photo*-Fries παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα από τα προηγούμενα παράγωγα, γεγονός που εξηγεί την αργή εξασθένηση της έντασης του φάσματος με την πάροδο του χρόνου (**Εικόνα 80**).



Εικόνα 80: Υπολογισμός χρόνου ζωής ενδιάμεσου μέσω της πτώση έντασης της σήματος στα 380 nm.

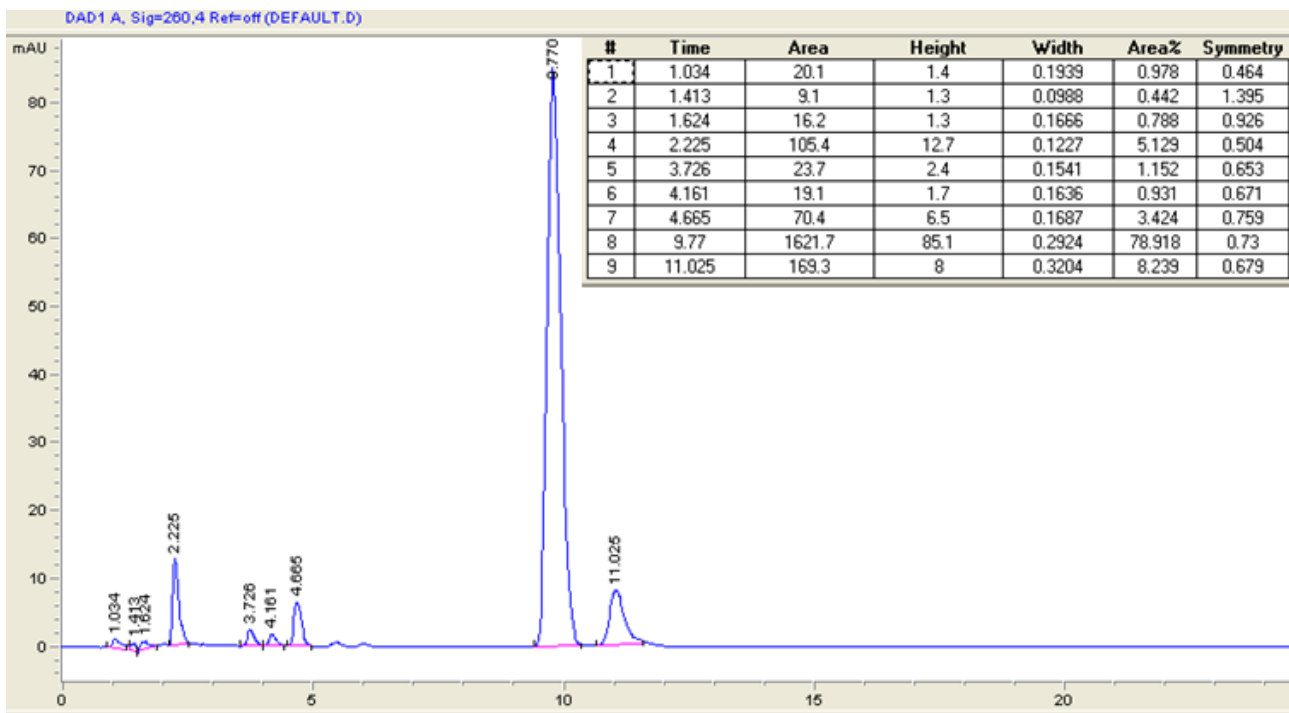
Αναλυτική Φασματοσκοπία HPLC

Στην **Εικόνα 81** βλέπουμε το χρωματογράφημα HPLC και την κορυφή που αντιστοιχεί στο μητρικό δείγμα της $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ πριν την φωτοβόληση (σε MeCN δίνει χρόνο έκλυσης 9.34 min).



Εικόνα 81: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος της $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$

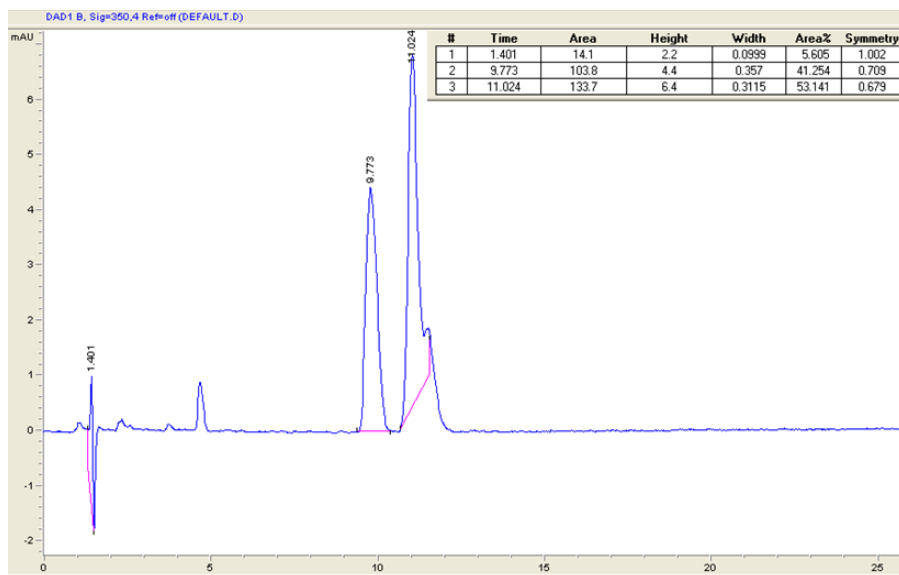
Μετά τη λήψη του χρωματογραφήματος αυτού, φωτοβολούμε το διάλυμα σε λάμπα Osram με φίλτρο διέλευσης στα UV 254 nm για 10 λεπτά και προχωράμε στη λήψη νέου χρωματογραφήματος HPLC (**Εικόνα 82**), στο οποίο παρατηρούμε την εμφάνιση μιας νέας κορυφής στα 11.025 λεπτά. Παράλληλα εμφανίζονται και αρκετές μικρότερες κορυφές, μέχρι τα 4.6 λεπτά, που πιθανώς αποτελούν προϊόντα της φωτολυτικής διάσπασης και αποσιλυλίωσης της ένωσης. Οι ρίζες $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ έχουν ανιχνευτεί^[2, 30] και με οξυγόνο καταλήγουν σε βενζοφαινόνη $\text{Ph}_2\text{C=O}$ και άλλα προϊόντα οξείδωσης.



Εικόνα 82: Χρωματογράφημα HPLC διαλύματος (ανιχνευτής στα 260nm) της $Ph_3C-SiMe_3$ μετά από 10 λεπτά φωτοβόληση με UV 254 nm

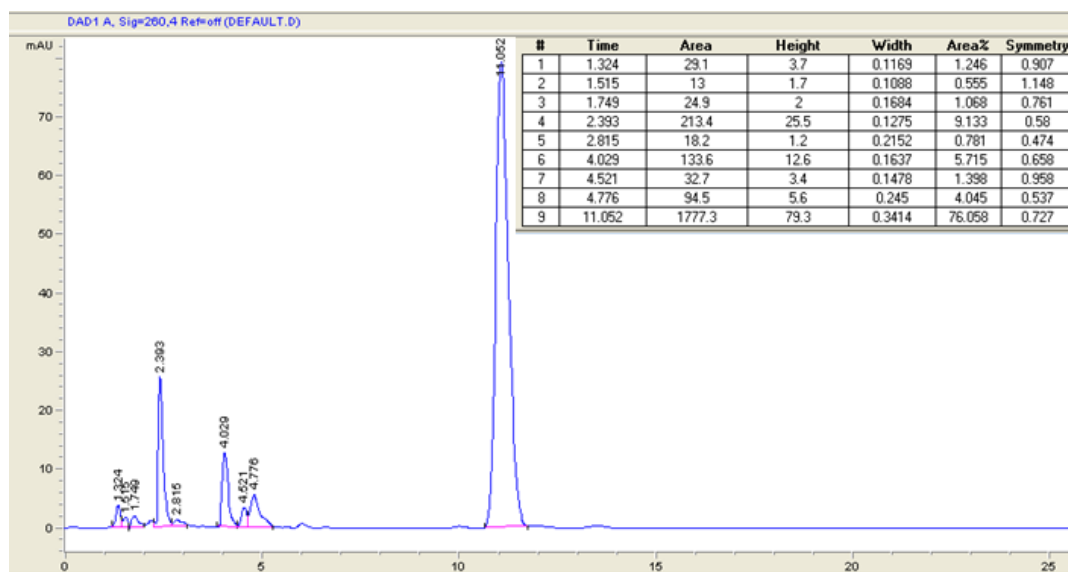
Ενδεικτική της ύπαρξης *photo-Fries* ενδιαμέσου, εκτός από τα προϊόντα αντιδράσεων μεταξύ ριζών, είναι και η ένταση των κορυφών στο χρωματογράφημα όταν η λήψη του γίνει στα 350 nm (**Εικόνα 83**). Στην περίπτωση αυτή παρατηρούμε ότι η ένταση της κορυφής στα 11.025 λεπτά γίνεται πολύ μεγαλύτερη από την κορυφή που αντιστοιχεί στην μητρική ένωση, γεγονός που υποδεικνύει ότι το προϊόν απορροφάει έντονα στα 350 nm, που με τη σειρά του αποτελεί χαρακτηριστικό στοιχείο των *photo-Fries* ενδιαμέσων.

Δυστυχώς δεν ήταν δυνατό λόγω οργανολογικών προβλημάτων να παρθούν τα αντίστοιχα UV φάσματα που θα επιβεβαίωναν ενδεχομένως τη φύση του ενδιαμέσου!



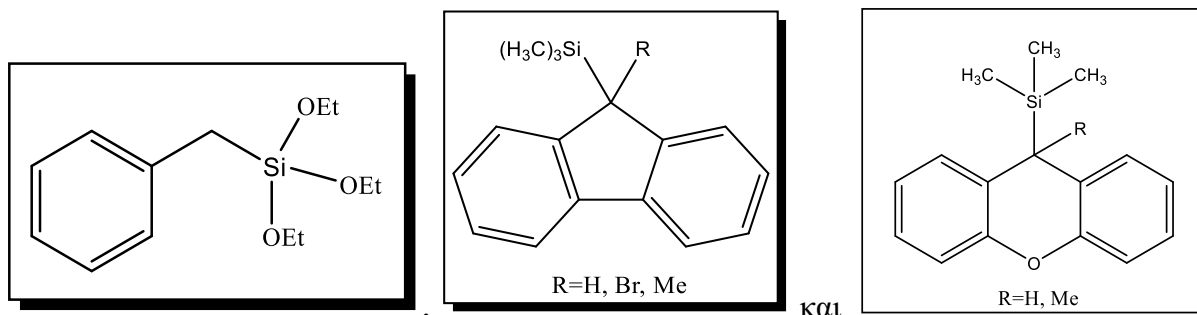
Εικόνα 83: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 350nm) διαλύματος της $Ph_3C-SiMe_3$ μετά από 10 λεπτά φωτοβόληση με UV 254 nm

Τέλος προχωρούμε στην προσθήκη ίχνους οξέος και άμεση λήψη νέου χρωματογραφήματος (Εικόνα 84). Παρατηρούμε ότι η προσθήκη του οξέος είχε και ως συνέπεια την άμεση εξαφάνιση της κορυφής στα 11.025 λεπτά, γεγονός που υποδηλώνει ότι ορθώς είχε αποδοθεί σε *photo-Fries* ενδιάμεσο.

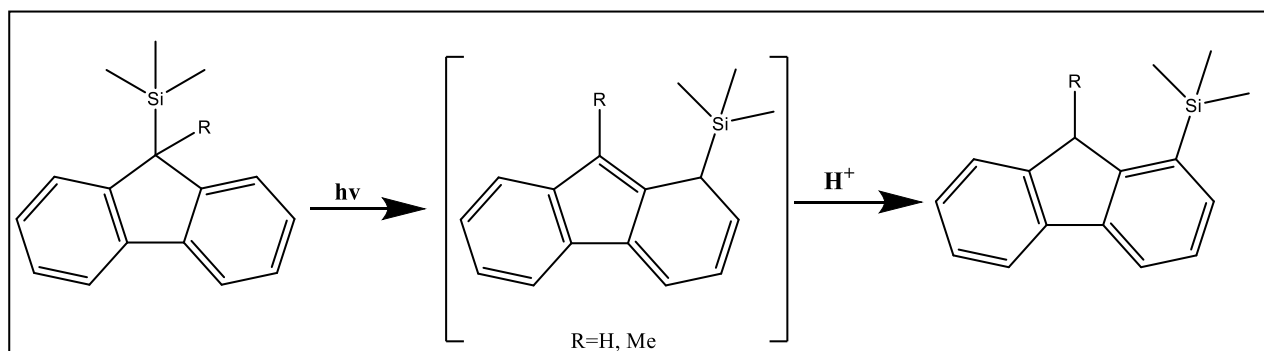


Εικόνα 84: Χρωματογράφημα HPLC διαλύματος της $Ph_3C-SiMe_3$ μετά από 10 λεπτά φωτοβόληση με UV 254 nm και προσθήκη ίχνους HCl οξέος, ανιχνευτής στα 260 nm

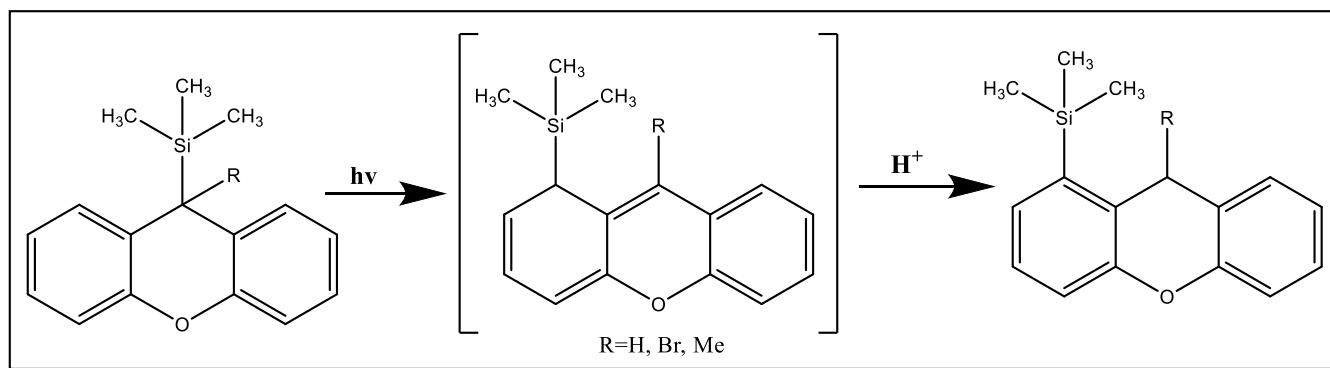
3.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης PhCH₂-Si(OEt)₃ καθώς και των φλουορενυλικών και ξανθενυλικών παραγώγων



Τα φλουορενυλοπυριτικά και ξανθενυλοπυριτικά παράγωγα έχουν συντεθεί από προηγούμενα μέλη της ερευνητικής ομάδας και έχουν μελετηθεί από την Αράβια^[L, L4] με λήψη φασμάτων UV/Vis, παλμικής φωτόλσης Laser και φθορισμομετρίας.



Και

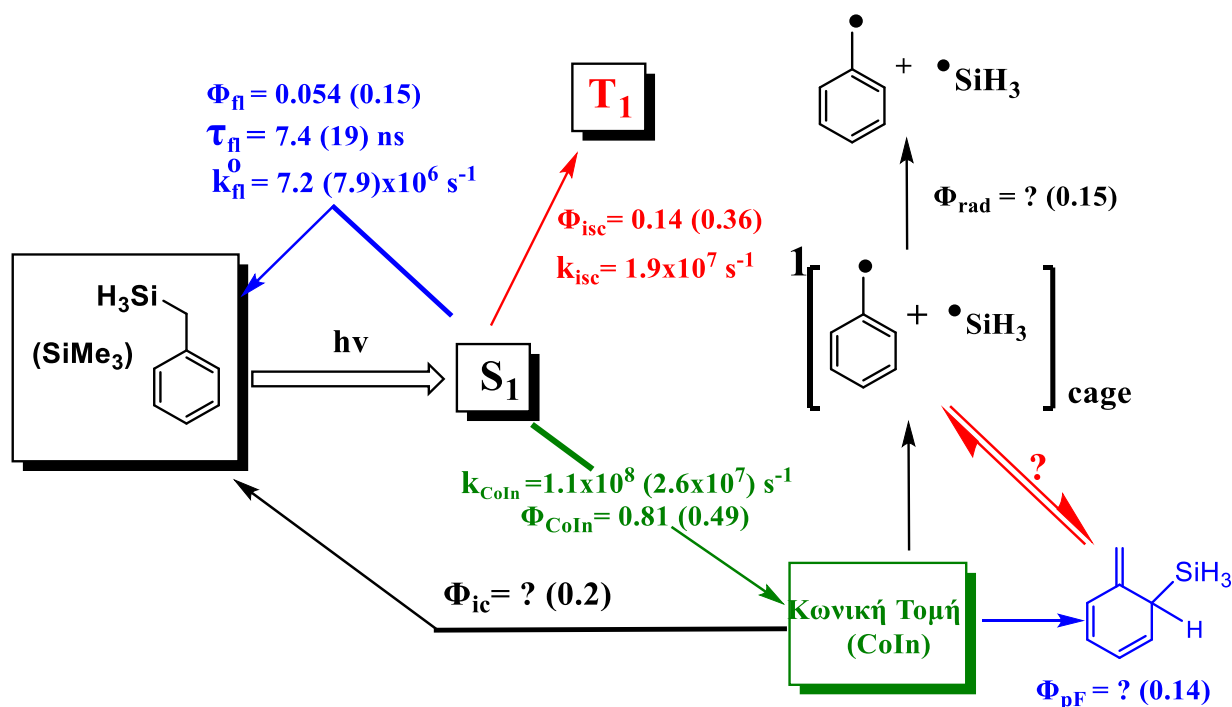


Για την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή λήψη φασμάτων UV/Vis και χρωματογραφίας HPLC μη απαερωμένων φωτοβολημένων διαλυμάτων. Δυστυχώς λόγω προβλημάτων της οργανολογίας HPLC και χρήση όχι κατάλληλων ανιχνευτών, η όλη μελέτη κρίνεται ως ατελής και απαιτούνται περαιτέρω πειράματα για την ολοκλήρωσή της. Τα πρόδρομα αυτά αποτελέσματα για την ένωση **PhCH₂-Si(OEt)₃** και τα φλουορενυλικά και ξανθενυλικά παράγωγα περιγράφονται στο Πειραματικό Μέρος.

3.2 Συζήτηση και Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο (§ 3.1), μπορούμε να διακρίνουμε τρία βασικά σημεία στα οποία η διατριβή έδωσε έμφαση:

1) Μελέτη της φωτοχημείας του απλούστερου βενζυλοσιλανίου **PhCH₂-SiH₃**, που είναι το παράγωγο που έχει μελετήσει θεωρητικά ο Βάρρας^[11] στην διατριβή του (δες Θεωρητικό Μέρος). Είναι ένα σημαντικό παράγωγο, όχι μόνο διότι είναι το θεμελιώδες μιας ολόκληρης σειράς οργανοπυριτικών ενώσεων, αλλά κυρίως διότι αποτελεί το υπόβαθρο ελέγχου των θεωρητικών προβλέψεων Βάρρα. Πράγματι, με τη χρήση τεχνικών φασματοσκοπίας UV/Vis, φθορισμομετρίας, ns-παλμικής φωτόλυσης laser, ¹H.NMR καθώς και χρωματογραφίας HPLC, επιβεβαιώθηκε η πρόβλεψη της παραγωγής δύο φωτοπροϊόντων, του *photo*-Fries ενδιάμεσου και βενζυλοριζών. Επίσης είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της διατριβής Γκριτζάπη,^[4, 12] όπου μελετήθηκε η φωτοχημεία του αναλόγου τριμέθυλο-παραγώγου **PhCH₂-SiMe₃**. Στο παρακάτω **Σχήμα 85** εκτίθενται σε αντιπαράθεση τα βασικά χαρακτηριστικά της φωτοφυσικής/φωτοχημείας των δύο συστημάτων (σε παρένθεση τα μεγέθη του **PhCH₂-SiMe₃**).

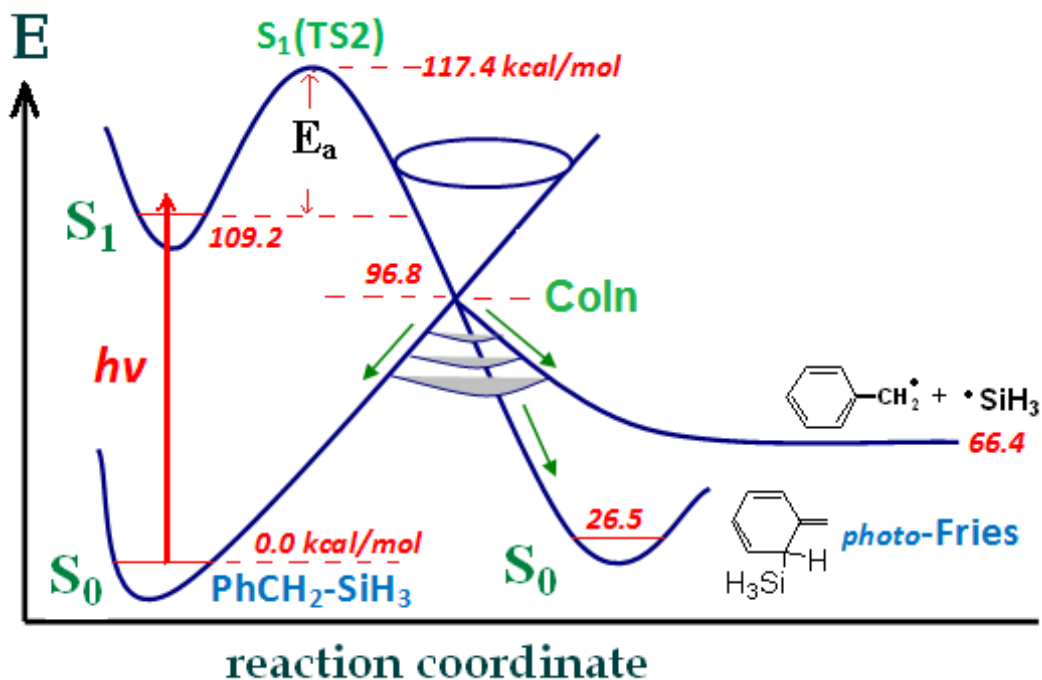


Σχήμα 85: Προτεινόμενο μηχανιστικό σχήμα φωτοχημείας του βενζυλοσιλανίου $PhCH_2-SiH_3$. Σε παρενθέσεις τα δεδομένα για το $PhCH_2-SiMe_3$.

Στο παραπάνω **Σχήμα 85** στις παρένθεσεις παρατίθενται τα αντίστοιχα μεγέθη του $PhCH_2-SiMe_3$ από τη διατριβή Γκριτζάπη^[12] και **fl**=φθορισμός, **isc**=διασυστημική διασταύρωση, **ic**=εσωτερική μετατροπή, **pF** = ενδιάμεσο *photo*-Fries, **cage** = κλωβός και **rad** = ρίζες.

Ενώ ποιοτικά η φωτοχημική συμπεριφορά των δύο παραγωγών είναι ταυτόσημη, διαφέρουν όμως αισθητά στα ποσοτικά μεγέθη. Η ταχύτητα παραγωγής των φωτοπροϊόντων ως σύνολο (*photo*-Fries, βενζυλορίζες κλπ.) φαίνεται να είναι πολλές δεκάδες φορές ταχύτερη στο τριύδρο παράγωγο απ'ότι στο τριμέθυλο. Οργανολογικά προβλήματα δεν μας επέτρεψαν να προσδιορίσουμε ποσοτικά τις κβαντικές αποδόσεις των φωτοπροϊόντων για το τριύδρο παράγωγο. Παρατηρήσαμε όμως έντονα φάσματα απορρόφησης *photo*-Fries και βενζυλορίζων στη φασματοσκοπία ns-παλμικής φωτόλυσης laser (§3.1.2) για το τριύδρο παράγωγο και ένα κυρίαρχο προϊόν (βενζαλδεΐδη, λόγω αντίδρασης της βενζυλικής ρίζας με το οξυγόνο του αέρα, **Εικόνα 40**). Σε αντίθεση και παραδόξως, το τριμέθυλο-παράγωγο δεν δίνει κάτι ανιχνεύσιμο στη χρωματογραφία HPLC (§3.1.3).

Που οφείλονται οι μεγάλες αυτές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο συστημάτων; Μία λογική απάντηση μπορεί να δοθεί ανακαλώντας στη μνήμη το μηχανιστικό σχήμα που πρότεινε ο Βάρρας.^[11]

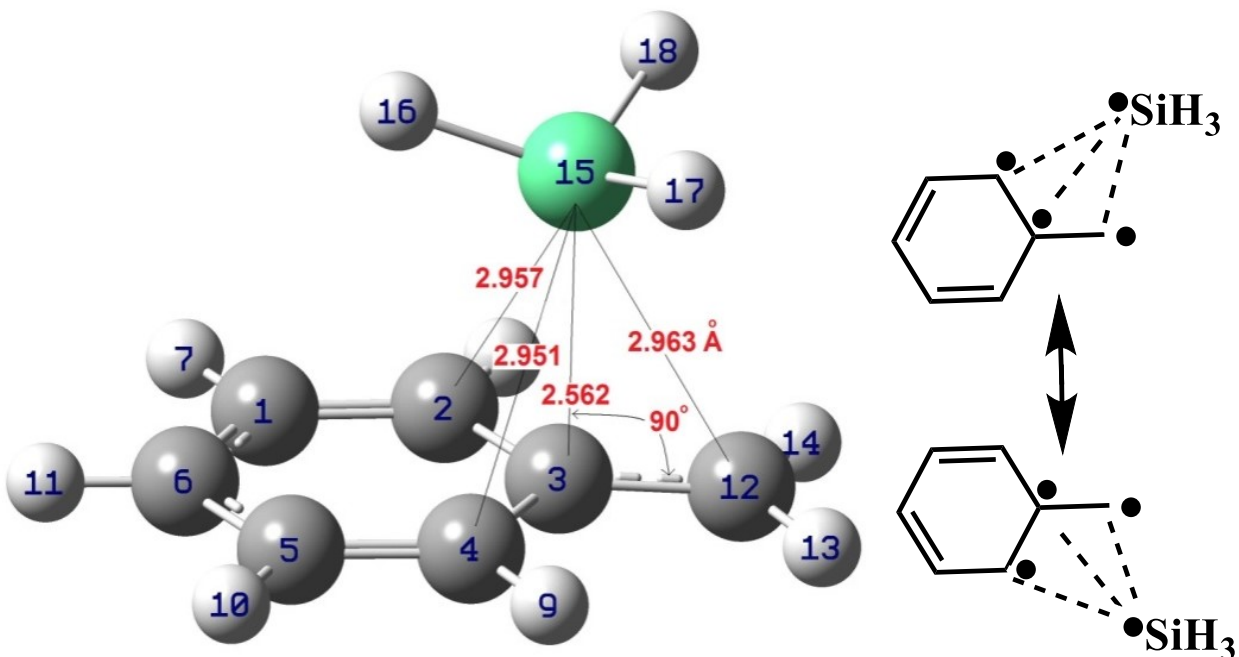


Εικόνα 86: Μηχανιστικό σχήμα Βάρρα^[11, 15]

Στον ανωτέρω προτεινόμενο μηχανισμό (Εικόνα 86) της φωτοχημικής αντίδρασης του βενζυλοσιλανίου στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση S_1 , η κωνική τομή S_0/S_1 (**CoIn**) παίζει κυρίαρχο ρόλο. Οι ενέργειες που δίνονται σε kcal/mol είναι σε σχέση με την ενέργεια της βασικής κατάστασης S_0 της **PhCH₂-SiH₃** [CASPT2 (8,8) / 6-31G (d)]. Η εικόνα είναι παρμένη κατόπιν αδειας από τη διατριβή Βάρρα.^[11, 15]

Το μηχανιστικό μοντέλο αυτό δείχνει τον κυρίαρχο ρόλο της κωνικής τομής S_0/S_1 (**CoIn**) από την οποία απορρέουν όλα τα φωτοπροϊόντα (*photo*-Fries, βενζυλορίζες κλπ.), καθώς και η αναγέννηση της μητρικής μέσω μηχανισμού εσωτερικής μετατροπής (**ic**). Η πρόσβαση όμως στην περιοχή της κωνικής τομής απαιτεί πρότερη υπέρβαση μιας μεταβατικής κατάστασης S_1 (TS) που χαρακτηρίζεται από επιμήκυνση του δεσμού **C-Si** κατά 0.3 Å. Η δομή της **CoIn** είναι αυτή μιάς ισοσκελούς πυραμίδας, τετραριζοειδούς χαρακτήρα με αυξημένο επίσης μήκος δεσμού **C-Si** κατά 0.7 Å όπως φαίνεται στην **Εικόνα 87**, όπου παρουσιάζεται η δομή της κωνικής τομής **CI** (S_0/S_1) του **PhCH₂-SiH₃** με

βελτιστοποίηση σε επίπεδο CAS(8,8)/6-31G(d). Οι τετραριζοειδείς δομές συντονισμού αποτυπώνουν σε μιά ποιά κλασσική γλώσσα τη φύση που προσομοιάζει η **CI**. Η εικόνα είναι παρμένη κατόπιν αδειας από τη διατριβή Βάρρα.^[11, 15]

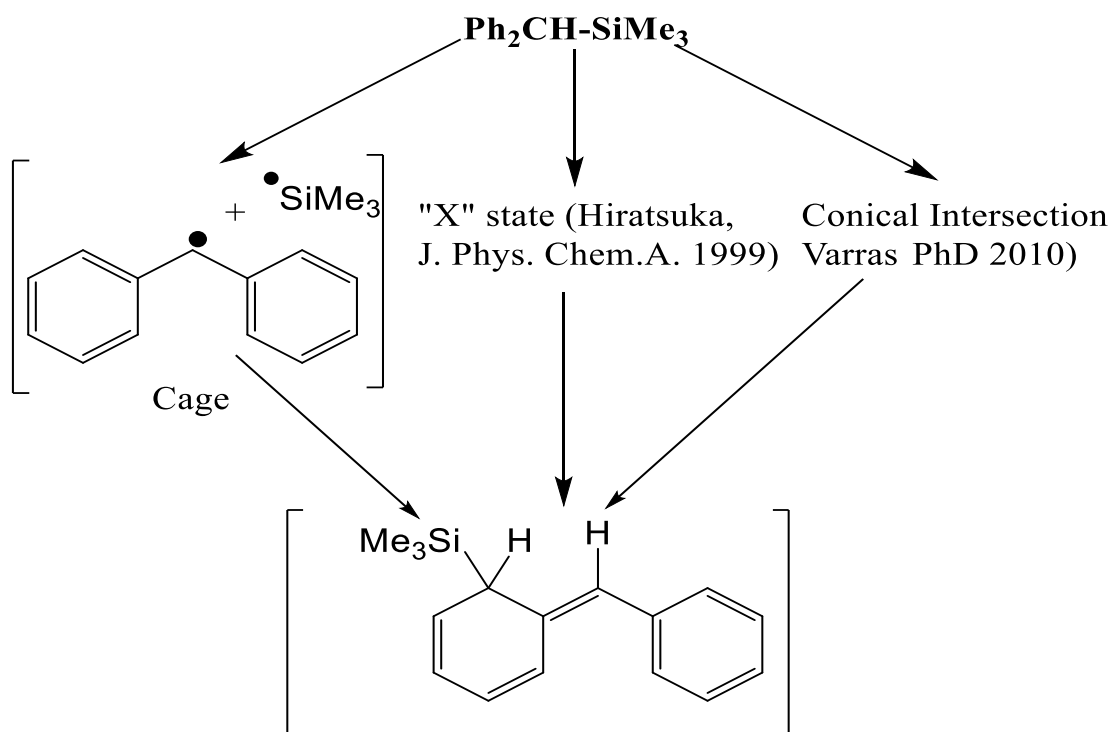


Εικόνα 87: Δομή της κωνικής τομής $CI (S_0/S_1)$ του $PhCH_2-SiH_3$

Είναι φανερό ότι μεγάλη σημασία παίζει εδώ η ισχύς του δεσμού **C-Si** και ένας ισχυρός δεσμός σημαίνει υψηλή μεταβατική κατάσταση, ενώ ένας ασθενής επιμηκυνόμενος διαβαίνει χαμηλότερο ενεργειακό φράγμα και κατά συνέπεια έχει ταχύτερη πρόσβαση στο **CoIn** και στη διαμόρφωση των τελικών φωτοπροϊόντων. Η διάβαση μέσω **CoIn** είναι ταχυστάτη (της τάξης των fs) και η κατανομή των φωτοπροϊόντων μετά την **CoIn** (*photo-Fries* ενδιάμεσο, βενζυλικές ρίζες, επιστροφή στη μητρική ένωση, (δες **Εικόνα 86**) καθορίζεται από τη δομή της ίδιας της **CoIn** (**Εικόνα 87**), την τοπολογία των δύο τεμνομένων υπερεπιφανειών και την τροχιά από την οποία προσεγγίζεται η **CoIn** (δες και Θεωρητικό). Πράγματι, είναι γνωστό ότι η εισαγωγή μεθυλομάδων στο πυρίτιο ενδυναμώνει το δεσμό **C-Si** και αυτό αναπαράγεται μέσω κβαντοχημικών υπολογισμών (δες Πειραματικό §5.2) που δείχνουν ο δεσμός **C-Si** στο $PhCH_2-SiH_3$ είναι κατά ~ 6 kcal/mol ασθενέστερος του $PhCH_2-SiMe_3$. Μάλιστα, υπολογισμοί CASPT2/CASSCF από τους Βάρρα και Ζαρκάδη^[15] δείχνουν μειωμένο ενεργειακό φράγμα $S_1(TS)$ κατά ~ 0.8 kcal/mol αντιστοίχως. Η διαφορά αυτή των ~ 6 kcal/mol στο δεσμό **C-Si** ή των ~ 0.8 kcal/mol στη μεταβατική κατάσταση $S_1(TS)$ είναι ικανή να εξηγήσει την διαφορά των k_{CoIn} (**Σχήμα**

85), δηλαδή το γεγονός ότι $k_{\text{CoIn}}(\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3) \approx 4.2 \times k_{\text{CoIn}}(\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3)$. Οι υπολογισμοί της σταθεράς ταχύτητας διάβασης της μεταβατικής των Βάρρα και Ζαρκάδης^[11, 15] με συνυπολογισμό συνεισφορών κβαντικής σήραγγος, δείχνουν $k_{\text{CoIn}}(\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3) = 1.6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ και $k_{\text{CoIn}}(\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3) = 0.18 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, δηλαδή 10 φορές μικρότερες των παραπάνω αναφερθέντων ‘πειραματικών’, αλλά με μια αναλογία 9 μεταξύ τους.

2) Η προσέγγιση του ερωτήματος του μηχανισμού της φωτοχημείας του δεσμού **C-Si**: ανασυνδυασμός των σχηματιζόμενων ριζών εντός του κλωβού του διαλύτη (**solvent cage**) που αποτελεί την παραδοσιακή εκδοχή ή εισαγωγή της έννοιας των κωνικών τομών **CoIn**, αποτελεί το δεύτερο πεδίο έμφασης της διατριβής (δες *Σκοπό και Θεωρητικό Μέρος*). Συγκεντρωτικά, μέχρι τώρα έχουν προταθεί δύο πιθανές πορείες για την αντίδραση. Η αρχική είναι μέσω ομολυτικής διάσπασης και επανασυνδυασμού των ριζών εντός του κλωβού του διαλύτη, ενώ οι νεότερες θεωρίες υιοθετούν λογικές ενός σταδίου, είτε μέσω της εισαγωγής της έννοιας της κωνικής τομής **CoIn**, είτε μέσω μιάς άγνωστης ενδιάμεσης κατάστασης **X-State** που εισάγει ο Hiratsuka^[13] για την ένωση **Ph₂CH-SiMe₃** (*Εικόνα 88*):



Εικόνα 88: Πιθανές πορείες αντίδρασης photo-Fries **Ph₂CH-SiMe₃**

Στην §3.1.5 (*Εικόνα 63*) παραθέσαμε τα φάσματα φωτόλυσης της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ με παλμούς 150 fs (*fs-LFP*). Η απορρόφηση του *photo-Fries* ενδιάμεσου εμφανίζεται μέσα στα πρώτα ~300 fs, δηλαδή μέσω μιάς υπερταχείας διαδικασίας (!) και είναι ταυτόσημη με την απορρόφηση της στατικής φωτόλυσης με 254 nm, όπως και με αυτή που πήρε ο *Hiratsuka*^[13] με ns παλμική φωτόλυση laser. Η χρονική διαφορά είναι ιλιγγιώδης, και όμως περιγράφουν το ίδιο φωτοπροϊόν. Με άλλα λόγια το φωτοπροϊόν δημιουργείται σε ασύλληπτα μικρούς χρόνους, πολύ μικρότερους του χρόνου ζωής του κλωβού διαλύτη (~10.000 fs). Αυτό δείχνει με αδιαμφισβήτητο τρόπο ότι ο κλωβός του διαλύτη δεν καθορίζει το σχηματισμό του *photo-Fries* ενδιάμεσου.

Συμπερασματικά, η fs-φωτόλυση της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ παρέχει ισχυρές ενδείξεις ότι η διαδικασία σχηματισμού του *photo-Fries* ενδιάμεσου είναι ενός σταδίου και οδηγεί σε προϊόν μετάθεσης με μεγάλη ταχύτητα (δηλαδή $k_{\text{CoIn}} \approx 3.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$!) και μεγάλη απόδοση (>93%, *Πίνακας 4*).^[4] Όμως, θεωρητικά δεν αποκλείεται κάποια συνεισφορά μέσω των ριζών, διότι οι ρίζες ($\text{PhCH}_2\cdot + \cdot\text{SiH}_3$) που προκύπτουν από την CI μπορούν να ανασυνδιαστούν προς σχηματισμό του ενδιάμεσου *photo-Fries* (*Σχήμα 85*).

Φαίνεται ότι η περαιτέρω μεγάλη μείωση της ισχύος του δεσμού C-Si στο παράγωγο $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ (κατά ~13 kcal/mol, δεξ *Πίνακα 5*, Πειραματικό Μέρος, δεξ §4.1) εξαλείφει ολοκληρωτικά το ενεργειακό φράγμα και επιταχύνει δραστικά το φαινόμενο. Αυτό επιβεβαιώθηκε και με το παράγωγο $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ (μείωση της ισχύος του δεσμού C-Si κατά ~28 kcal/mol, δεξ §4.1), όπου με *fs-LFP* οι *Ζαρκάδης και συνεργάτες*^[30] παρατήρησαν ακαριαία εμφάνιση των φωτοπροϊόντων $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ εντός της κλίμακας των 300 fs, δηλαδή σχεδόν ταυτόχρονα με τη δημιουργία της ίδιας της S_1 . Το αν οι ιλιγγιώδεις επιταχύνσεις των 10^5 που αναφέραμε παραπάνω μπορούν να αποδοθούν μόνο στις διαφορές των ενεργειών των μεταβατικών καταστάσεων $\text{S}_1(\text{TS})$, παραμένει ένα αίνιγμα. Υπολογισμοί για τα μεγαλύτερα παράγωγα ($\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$, $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$) είναι με τις σημερινές τεχνικές δυνατοότητες απαγορευτικές.

3. Προσπάθεια ανίχνευσης, απομόνωσης, ταυτοποίησης ενδιάμεσων τύπου IV (*photo-Fries*) ή/και V (*Σχήμα 1*) των βενζυλοσιλανίων. Ενώ η φύση του ενδιάμεσου *photo-Fries* έχει διευκρινιστεί ικανοποιητικά μέσω φασματοσκοπικών και υπολογιστικών μεθόδων, μια καθαρή απομόνωση δεν έχει επιτευχθεί μέχρι σήμερα.

Πίνακας 4: Κβαντικές αποδόσεις *photo-Fries* και ριζών ^[12]

Χημική ένωση	$\Phi_{photo-Fries}$	$\Phi_{ριζών}$
PhCH₂-SiH₃	-	-
PhCH₂-SiMe₃	0.14	0.15
PhCH(Me)-SiMe₃	0.17	0.11
Ph₂CH-SiMe₃	0.93	0.07
Ph₃C-SiMe₃	0.72	0.28
9-SiMe₃-Φλουορένιο	0.10	-
9-Me-9-SiMe₃-Φλουορένιο	0.80	-
9-SiMe₃-Ξανθενιο	0.64	0.46
9-Me-SiMe₃-Ξανθενιο	0.44	0.56

Στη παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανίχνευσης των ενδιάμεσων *photo-Fries* με χρήση χρωματογραφίας αναλυτικής HPLC για τις 9 ενώσεις του Πίνακας 1 και 4 (δες Σκοπός §1.2 και §3.1.2-3.1.7). Κατορθώθηκε για πρώτη φορά ο διαχωρισμός και ταυτοποίηση με αναλυτική HPLC δύο *ortho-photo-Fries* ενδιάμεσων (αυτών των σιλανίων **PhCH(Me)-SiMe₃** και **Ph₂CH-SiMe₃**), δεν παρατηρήθηκε η δημιουργία *para-photo-Fries*. Το **PhCH₂-SiH₃** δίνει τελικό προϊόν βενζαλδεΐδη (δες §3.1.2). Δυστυχώς λόγω προβλημάτων της οργανολογίας HPLC και χρήση όχι κατάλληλων ανιχνευτών, η όλη μελέτη κρίνεται ως ατελής για τα υπόλοιπα παράγωγα και απαιτούνται περαιτέρω πειράματα για την ολοκλήρωσή τους. Τα πρόδρομα αυτά αποτελέσματα για την ένωση **PhCH₂-Si(OEt)₃**, τα φλουορενυλικά και ξανθενυλικά παράγωγα περιγράφονται στο Πειραματικό Μέρος.

4. ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Η μελέτη της φωτοχημείας του απλούστερου βενζυλοσιλανίου **PhCH₂-SiH₃** επιβεβαιώνει τις θεωρητικές προβλέψεις της διατριβής *Βάρρα*^[11] που είναι η δημιουργία του ενδιάμεσου *photo*-Fries μέσω κωνικής τομής **CoIn** με 4 φορές επιτάχυνση απ'ότι στο ανάλογο τριμέθυλο παράγωγο **PhCH₂-SiMe₃**.

Η ιλιγγιώδης ταχύτητα (≈ 300 fs) δημιουργίας του ενδιάμεσου *photo*-Fries του σιλανίου **Ph₂CH-SiMe₃** δείχνει ότι το φαινόμενο κλωβού έχει ασήμαντο ρόλο, ενισχύοντας έτσι την ερμηνεία της **CoIn**.

Η απομόνωση ενός ενδιάμεσου *photo*-Fries ως ουσία δεν έχει επιτευχθεί, με χρωματογραφία αναλυτικής HPLC όμως διαχωρίστηκαν δύο παράγωγα και επιβεβαιώθηκε για πρώτη φορά το φάσμα UV των ενδιάμεσων *photo*-Fries. Οι μεγάλοι χρόνοι ζωής που μετρήσαμε (πολλών ωρών) δείχνουν ότι η απομόνωση τους σε ποσοτικό επίπεδο δεν είναι αδύνατη (π.χ., με παρασκευαστική HPLC) ή ότι μπορεί να είναι χρήσιμα ενδιάμεσα αντιδραστήρια (*insitu* συνθόνες) σε άλλες συνθετικές πορείες.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Συσκευές και Όργανα

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

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 χρήση λάμπων Hanau NK 4/1 4W (254 nm), Philips Cs 150W (300-700 nm) και Osram HQL 400W χωρίς γυαλί (300-740 nm) με χρήση φίλτρων περίθλασης που επιτρέπουν διέλευση σε στενή περιοχή γύρω από τα 254 nm και 280 nm. Όπου κρίθηκε απαραίτητο χρησιμοποιήθηκαν και φίλτρα ουδέτερα μεταλλικά για την μείωση της έντασης της ακτινοβολίας.

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).

Η λήψη των φασμάτων Παλμικής Φωτόλυσης Laser που χρησιμοποιήθηκαν για σύγκριση έγινε από τους Π. Γκριτζάπη και Α. Ζαρκάδη, στο Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy του Πανεπιστημίου της Λειψίας, 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 ήταν 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).

Οι λήψεις των φασμάτων Παλμικής Φωτόλυσης Laser που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της τρέχουσας εργασίας έγιναν με χρήση πρόσφατα αποκτηθείσας διάταξης Παλμικής Φωτόλυσης Laser του εργαστηρίου Οργανικής Φωτοχημείας, τύπου Edinburgh Instruments LP920 με Surelite Nd: YAG

Laser (Continuum), παλμική λάμπα Ξένου XB450OFR (450W), μονοχρωμάτορα TMS300, φωτοπολλαπλασιαστή LP920 και για την ψηφιοποίηση του σήματος χρησιμοποιήθηκε ψηφιακός παλμογράφος 100 MHz (TDS3012C, Tektronix). Το διάλυμα της εξεταζόμενης ένωσης ακτινοβολήθηκε σε στατικό σύστημα (κυψελίδα quartz 1 cm x 1 cm).

Οι λήψεις των φασμάτων femtosecond Παλμικής Φωτόλυσης Laser έγιναν στο Τεχνικό Πανεπιστήμιο του Μονάχου (Γερμανία). Δες τη βιβλιογραφία^[30] για τεχνικές λεπτομέρειες.

Για τη μελέτη με χρήση αναλυτικής HPLC παρασκευάστηκε, για κάθε μία από της προς μελέτη ενώσεις, διάλυμα κατάλληλης συγκέντρωσης (10^{-4} - 10^{-5} M) σε MeCN για λήψη χρωματογραφημάτων HPLC. Τα αρχικά πυκνά διαλύματα (10^{-3} - 10^{-4} M) απαερώθηκαν με διαβίβαση αργού για τουλάχιστον μισή ώρα και στη συνέχεια σφραγίστηκαν σε κυψελίδες χαλαζία, με πώμα, για χρήση σε φασματοφωτόμετρο UV/Vis. Μετά τη λήψη του αρχικού φάσματος UV/Vis για αναφορά, τα διαλύματα φωτοβολήθηκαν με χρήση συμβατικής λάμπας UV ή με πηγή laser και σε τακτά χρονικά διαστήματα αφαιρέθηκαν μικροποσότητες διαλύματος, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη των χρωματογραφημάτων HPLC, μετά από κατάλληλη αραιώση ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση. Σε περίπτωση που η λήψη χρωματογραφήματος HPLC δεν ήταν δυνατό να γίνει άμεσα, τότε τα φιαλίδια με τα δείγματα καταψύχονταν και διατηρούνταν σε υγρό άζωτο.

5.2 Υπολογισμός Ενέργειας Διάσπασης Δεσμού (BDE)

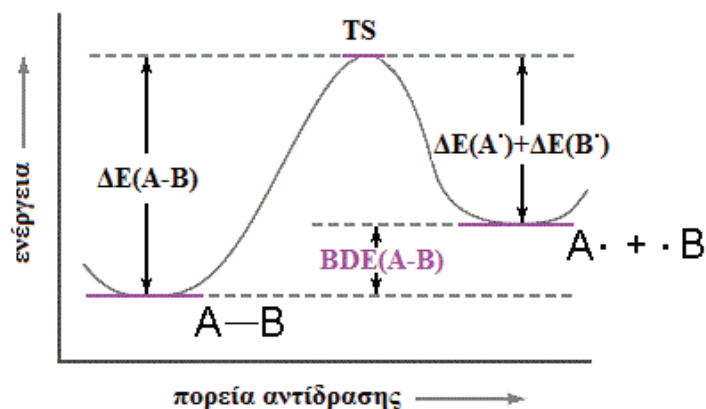
Ταυτόχρονα επιθυμούμε να αποκτήσουμε μια καλύτερη εικόνα του λόγου για τον οποίο γίνονται οι διασπάσεις και αναδιατάξεις δεσμών που παρατηρήθηκαν. Κρίθηκε σκόπιμο να υπολογιστεί η ενέργεια ομολυτικής διάστασης δεσμού (BDE) του δεσμού C-Si, η οποία μπορεί να γίνει είτε πειραματικά, που προσφέρει ακριβέστερα αποτελέσματα, ή εάν αυτό δεν είναι δυνατόν, υπολογιστικά (**Πίνακας 5**).

Πίνακας 5: Ενέργειας Διάσπασης Δεσμού (BDE)

	BDE(C-Si) kcal/mol			6-31G(d)		
	B3LYP	M062X	M062X 6- 31G+dp	CBS-QB3	CASPT2	Exper.
PhCH ₂ -SiH ₃	65.4 68.57 CAM-B3LYP/6- 31G(d)	74.1 69.75(PM6)		75.4 76.3 ^δ	66.4, 631G(d) 68.15, 6311+G(d) 65.68, aug-cc- pVDZ	80.3 ^α
PhCH ₂ -SiMe ₃	68.6 (68.9) ^δ 69.53 (69.85^δ) (B3PW91 72.23 (72.56^δ)) (B3P86)	80.1	78.82 79.00 ^δ	81.37 81.95 ^δ	72.5	82.5 ^α 81.0 ^β 75.0 ^γ
Ph ₂ CH-SiH ₃	53.9	65.1				
Ph ₂ CH-SiMe ₃	56.1 (56.3) ^δ	70.9				
^α Using Pauling Equation: N. Matsunaga, D. W. Rogers, A. A. Zavitsas, <i>J. Org. Chem.</i> , 2003, 68 , 3158-3172; ^β Estimated: V. Georgakilas, PhD Thesis, University of Ioannina, 1998; ^γ Estimated: Dinnocenco, J. P.; Farid, S.; Goodman, J. L.; Gould, I. R.; Todd, W. R.; Mattes, S. L. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1989 , 111, 8973; ^δ Bond dissociation enthalpy, DH.						

Ο υπολογισμός της BDE μπορεί να γίνει θεωρητικά εάν υπολογιστούν οι ενέργειες σχηματισμού (ΔE) αντιδρώντων και προϊόντων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και στην παρούσα εργασία και περιγράφεται παρακάτω.

Σε μια τυπική πορεία ομολυτικής διάσπασης ενός δεσμού A-B (**Εικόνα 89**), η μέγιστη τιμή ενέργειας αντιστοιχεί στη μεταβατική κατάσταση (Transition State - TS) του μορίου και η ομόλυση του αντιδρώντος έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών A· και B·. Όπως φαίνεται και στην εικόνα, η ενέργεια διάσπασης του δεσμού A-B μπορεί να υπολογιστεί από τη διαφορά των ενεργειών σχηματισμού αντιδρώντων-προϊόντων.



Εικόνα 89: Τυπική πορεία ομολυτικής διάστασης δεσμού A-B

Για τη χρήση αυτής της μεθόδου όμως είναι απαραίτητη η γνώση όλων των τιμών των ΔE .

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

Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί ο υπολογισμός της (**BDE**) του δεσμού C-Si στην ένωση **Ph₂CH-SiMe₃** (**DFT/M062X/6-31Gd**). Ισχύει:

$$\text{BDE(Ph}_2\text{CH-SiH}_3) = \Delta E(\text{Ph}_2\text{CH}\cdot) + \Delta E(\cdot\text{SiH}_3) - \Delta E(\text{Ph}_2\text{CH-SiH}_3)$$

Με αντικατάσταση των τιμών έχουμε:

$$\Delta E(\text{Ph}_2\text{CH}\cdot) = -270.6670346 \text{ h}$$

$$\Delta E(\cdot\text{SiH}_3) = -291.1529782 \text{ h}$$

$$\Delta E(\text{Ph}_2\text{CH-SiH}_3) = -561.9381366 \text{ h}$$

Προκύπτει επομένως ότι: **BDE(C-Si)** = 0.1181238 hartree/particle ή **BDE(C-Si)** = 74.067 kcal/mol.

Ανάλογη διαδικασία ακολουθείται και για τον υπολογισμό της **BDE** των υπολοίπων προς εξέταση μορίων.

Με χρήση της υπολογιστικής μεθόδου **DFT/B3LYP** είχαμε τα εξής αποτελέσματα:

Πίνακας 6: Αποτελέσματα υπολογιστικής μεθόδου **DFT/B3LYP**

Αέρια Φάση						
Ενώση m062x/631Gd	Ενεργεια Ένωσης (HF+ZPE)	Ενεργεια Ρίζας PhCh2(HF+ZPE)	Ενεργεια Ρίζας SiX3 (HF+ZPE)	Συνολ.Ενεργ.Ριζων	(C+D)-B BDE	kcal/mole (*627,52)
PhCH ₂ Si(H) ₃	-561.9344756	-270.6636900	-291.1527540	-561.8164440	0.1180316	74.06718963
PhCH ₂ Si(Cl) ₃	-1940.8337517	-270.6636900	-1669.9931334	-1940.6568234	0.1769283	111.0260468
PhCH ₂ Si(Me) ₃	-679.7705697	-270.6636900	-408.9794144	-679.6431044	0.1274653	79.98702506
PhCH ₂ Si(OEt) ₃	-1023.2333983	-270.6636900	-752.4316631	-1023.0953531	0.1380452	86.6261239
MeCN						
Ενώση m062x/631Gd	Ενεργεια Ένωσης (HF+ZPE)	Ενεργεια Ρίζας PhCh2(HF+ZPE)	Ενεργεια Ρίζας SiX3 (HF+ZPE)	Συνολ.Ενεργ.Ριζων	(C+D)-B BDE	kcal/mole (*627,52)
PhCH ₂ Si(H) ₃	-561.9381366	-270.6670346	-291.1529782	-561.8200128	0.1181238	74.12504698
PhCH ₂ Si(Cl) ₃	-1940.8395614	-270.6670346	-1670.0014364	-1940.6684710	0.1710904	107.3626478
PhCH ₂ Si(Me) ₃	-679.7754524	-270.6670346	-408.9808248	-679.6478594	0.1275930	80.06715936
PhCH ₂ Si(OEt) ₃	-1023.2406372	-270.6670346	-752.4361548	-1023.1031894	0.1374478	86.25124346

5.3 Σύνθεση ^[2]

5.3.1 Προετοιμασία αντιδράσεων υπό αδρανείς συνθήκες.

Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας και όπου κρίθηκε απαραίτητο είχαν πρώτα αποσταχτεί, ξηραθεί με κατάλληλα ξηραντικά και απαερωθεί με διαβίβαση αργού για τουλάχιστον μισή ώρα. Οι αρχικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας και είχαν καθαριστεί με αποστάξεις και ανακρυσταλλώσεις.

Κάθε αντίδραση που απαιτεί αδρανείς συνθήκες για να πραγματοποιηθεί, πριν από την προσθήκη των αντιδραστηρίων, επιβάλλει μια διαδικασία απαέρωσης της συσκευής που θα χρησιμοποιηθεί, όπως περιγράφεται παρακάτω:

- α) Κένωση της συσκευής με αντλία ελαίου (Brand RD2, ~5mTorr),
- β) Θέρμανση της συσκευής με λύχνο,
- γ) Πλήρωση με αργό (99,99%).

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η απομάκρυνσή από τη συσκευή της υπάρχουσας υγρασίας και οξυγόνου.

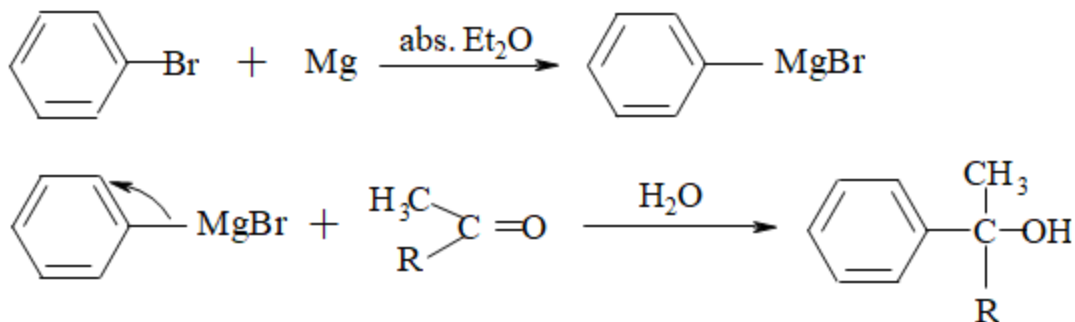
Η ενεργοποίηση ρινισμάτων Mg γίνεται με έκπλυση τους με αραιό διάλυμα οξικού οξέως ώστε να διαλυθούν τα οξείδια που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια των ρινισμάτων και στη συνέχεια έκπλυση τρεις φορές με απιονισμένο νερό και αιθέρα και ξήρανση λίγο πριν τη χρήση.

Για την απαέρωση διαλυμάτων μέσα σε σωληνάκια NMR χρησιμοποιήθηκε η τεχνική freeze-thaw cycle σύμφωνα με την οποία το σωληνάκι που περιέχει το διάλυμα ψύχεται με υγρό άζωτο, στη συνέχεια το σκεύος με το οποίο το σωληνάκι επικοινωνεί εκκενώνεται με χρήση αντλίας ελαίου και το σωληνάκι αφήνεται να επανέρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια ξαναπαγώνει το περιεχόμενο του και αφού εκκενωθεί ξανά ο περιβάλλον χώρος, πληρώνεται με αργό. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις φορές.

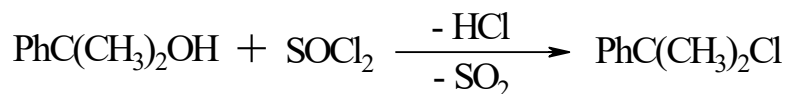
5.3.2 Διαθέσιμες Ενώσεις

Σύμφωνα με τους στόχους της παρούσας εργασίας που αναπτύχθηκαν παραπάνω, (Εισαγωγή) το πρώτο βήμα ήταν η συγκέντρωση των απαιτούμενων οργανικών ενώσεων. Μία από αυτές υπήρχε αγορασμένη (**PhCH₂-SiMe₃**, Aldrich), άλλες 4 υπήρχαν από προηγούμενες ερευνητικές εργασίες στο εργαστήριο (**9-SiMe₃-Ξανθένιο**, **9-Me-9-SiMe₃-Ξανθένιο**, **9-SiMe₃-Φλουορένιο**, **9-Me-9-SiMe₃-Φλουορένιο**)^[2] οπότε χρειάστηκε μόνο καθαρισμός τους με ανακρυστάλωση. Για τις υπόλοιπες προχωρήσαμε στη σύνθεση τους με βάση τις γενικές πορείες που περιγράφονται στη βιβλιογραφία για τη σύνθεση των ενώσεων, με τις κατάλληλες προσαρμογές, και στον καθαρισμό τους

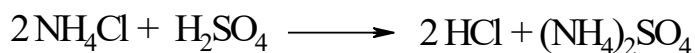
Η συνθετική πορεία περιλαμβάνει αρχικά τη σύνθεση των αλκυλαλογονιδίων **PhC(R₁)(R₂)X** η οποία αν και επίπονη κάποιες φορές, είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία. Τα αλογονίδια **PhCH₂Cl** και **PhCH(CH₃)Br** ήταν της εταιρίας Aldrich, ενώ το **Ph₂CHBr** παρασκευάστηκε βάσει της βιβλιογραφίας. Το χλωρίδιο **PhC(CH₃)₂Cl** παρασκευάστηκε με χλωρίωση της αντίστοιχης αλκοόλης που προέκυψε από το ανάλογο αντιδραστήριο Grignard με τον ακόλουθο τρόπο:



Η παραγωγή του $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ γίνεται με χρήση θειονυλοχλωριδίου:



Η σύνθεση του $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ δεν ήταν εφικτή με τον ίδιο τρόπο λόγω της εύκολης απόσπασης υδροχλωρίου και ακόλουθο σχηματισμό του αλκενίου $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Για το λόγο αυτό η σύνθεση του

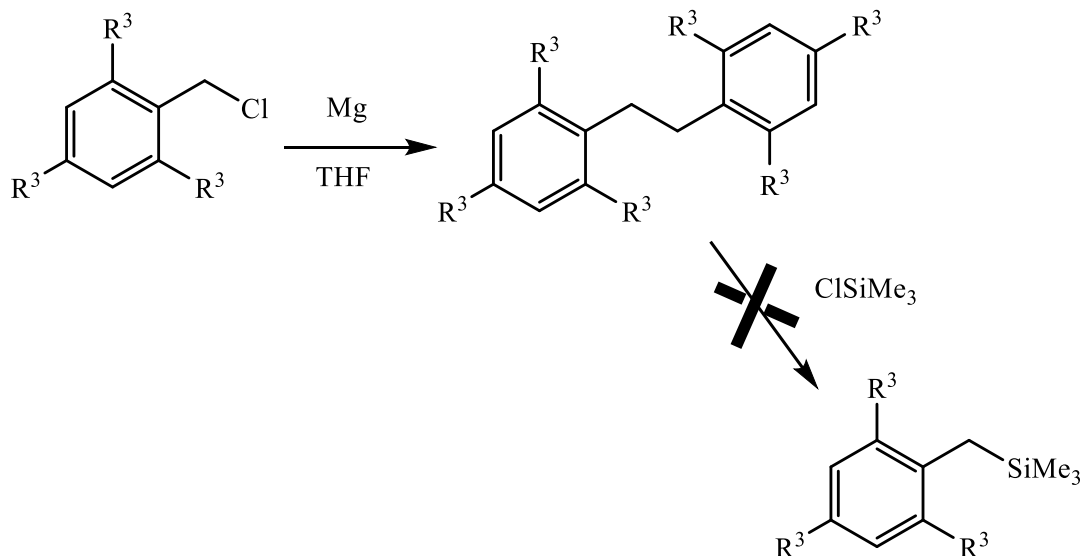


χλωριδίου έγινε με διαβίβαση αερίου HCl παραγομένου από την αντίδραση χλωριούχου αμμωνίου με πυκνό θειικό οξύ.

Στη συνέχεια η αντίδραση της αλκοόλης $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$ με το υδροχλώριο δίνει το αντίστοιχο χλωρίδιο.

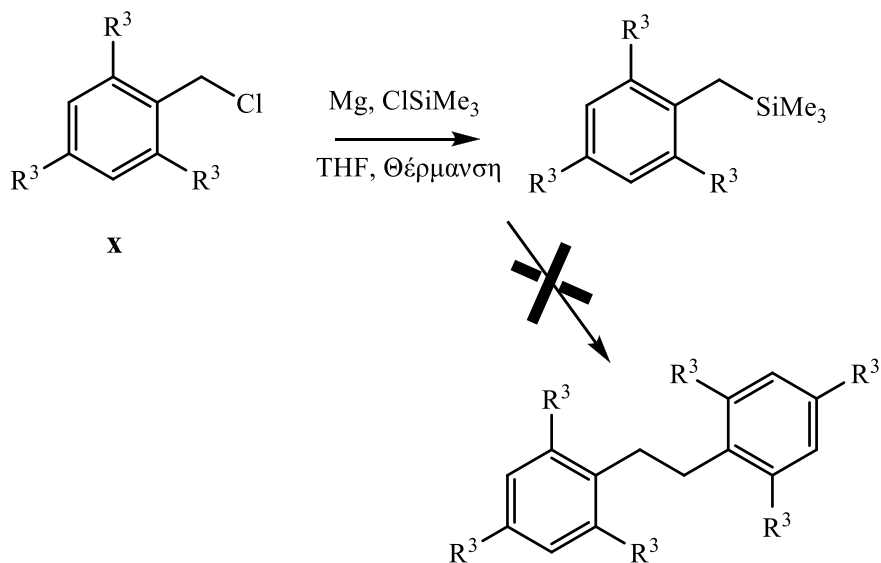
Για την σύνθεση των παραγών βενζυλοσιλανίων χρησιμοποιήθηκε η πολύ γνωστή αντίδραση με Grignard όπου το βενζυλικό χλωρίδιο ενώνεται με το αντίστοιχο σιλολο-χλωρίδιο χωρίς να αντιμετωπιστεί κάποιο ιδιαίτερο πρόβλημα πέρα από την μεγάλη ευαισθησία της αντίδρασης στην υγρασία.

Στην περίπτωση της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiCl}_3$ λόγω της ταχύτατης αντίδρασης του Me_3SiCl με το βενζυλο-grignard που σχηματίζεται κατά την προσθήκη, ακολουθήσαμε μια παραλλαγή της παραπάνω πορείας για να αποφύγουμε την αντίδραση διμερισμού Wurtz που συμβαίνει συχνά κατά τη σύνθεση με τη μέθοδο Grignard.



Σχήμα 90: Αντίδραση Wurtz

Αυτή την φορά η προσθήκη του βενζυλο-χλωριδίου γίνεται σε μίγμα μαγνησίου και σιλυλοχλωριδίου υπό βρασμό. Αυτό συμβαίνει για να αυξήσουμε την ταχύτητα αντίδρασης του βενζυλο-Grignard με το σιλυλοχλωρίδιο και όχι με το βενζυλο-χλωρίδιο.



Εικόνα 91: Εναλλακτική αντίδραση Grignard

5.3.3 Γενική μέθοδος σύνθεσης σιλυλο-παραγώγων PhCH(Me)-SiMe_3 , $\text{PhC(Me)}_2\text{-SiMe}_3$, $\text{PhCH}_2\text{-SiCl}_3$ ^[2, 45]

Παρασκευή του αντιδραστηρίου Grignard:

Σε κατάλληλα προετοιμασμένη διάταξη που αποτελείται από τρίλαιμη σφαιρική φιάλη με κάθετο ψυκτήρα και σταγονομετρική χοάνη τοποθετούνται 0.5 mol ενεργοποιημένων ρινισμάτων Mg. Η διάταξη απαερώνεται και πληρώνεται με Ar σύμφωνα με την προετοιμασία αντιδράσεων υπό αδρανείς συνθήκες. Τα ρινίσματα Mg καλύπτονται με 50 ml απόλυτου Et_2O και κατεργάζονται με το 1/20 των 0.5 mol αλκυλαλογονιδίου υπό ανάδευση. Αν η αντίδραση δεν ξεκινήσει, προχωρούμε σε ελαφρά θέρμανση και προστίθεται ένας κόκκος I. Μετά την έναρξή της αντίδρασης, η οποία βεβαιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και την επαναρροή, προστίθεται στάγδιν το υπόλοιπο αλκυλαλογονίδιο, διαλυμένο σε 125 ml απόλυτου Et_2O , με ρυθμό τέτοιο ώστε να συντηρείται ελαφρός βρασμός με επαναρροή, χωρίς εξωτερική θέρμανση. Προς το τέλος της αντίδρασης, το μείγμα θερμαίνεται για περίπου μισή ώρα επιπλέον, μέχρις ότου καταναλωθεί όλο το Mg. Το μείγμα της αντίδρασης αφήνεται να ψυχθεί, αποχύνεται σε μίγμα αραιού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος και πάγου και εκχυλίζεται με πετρελαϊκό αιθέρα. Η οργανική φάση εκπλένεται με νερό (3x20 ml), κορεσμένο διάλυμα NaCl (3x20 ml) και νερό (3x20 ml) και ξηραίνεται με MgSO_4 . Μετά την εξάτμιση των διαλυτών σε περιστροφικό εξατμιστήρα απομονώνεται η επιθυμητή ένωση, η οποία και καθαρίζεται με απόσταξη υπό κενό ή με ανακρυστάλλωση.

Αντίδραση του Grignard με κετόνη:

0.4 mol της κατάλληλης κετόνης σε απόλυτο Et_2O προστίθενται στάγδιν στο διάλυμα του αντιδραστηρίου Grignard. Μετά το πέρας της προσθήκης, το μείγμα θερμαίνεται για δύο ώρες, μετά ψύχεται, υδρολύεται και επεξεργάζεται με υδατικό διάλυμα 50% NH_4Cl . Εκχειλίζεται με Et_2O και αφού ξηρανθεί με Na_2SO_4 εκδιώκεται ο διαλύτης και η ουσία καθαρίζεται με ανακρυστάλλωση από πετρελαϊκό αιθέρα.

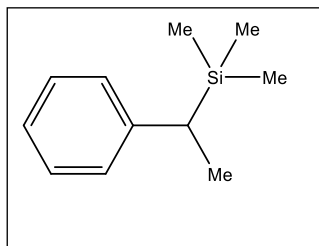
Αντίδραση αλκοόλης με SOCl_2 :

Σε διάλυμα αλκοόλης σε Et_2O προστίθεται στάγδιν SOCl_2 , διατηρώντας τη θερμοκρασία 0-5°C. Μετά το πέρας της προσθήκης αφήνεται υπό ανάδευση για μία ώρα και στη συνέχεια αφήνεται σε σκιερό μέρος. Την επόμενη μέρα εκδιώκεται ο διαλύτης και το χλωρίδιο καθαρίζεται με απόσταξη (~65°C/ 2 Torr) και διατηρείται υπό Ar στο ψυγείο.

Οι ενώσεις PhCH(Me)-SiMe_3 και $\text{PhC(Me)}_2\text{-SiMe}_3$ συντέθηκαν σύμφωνα με τη γενική μέθοδο που περιγράφεται παραπάνω και τις τροποποιήσεις σύμφωνα με Coughlin et al^[46].

Σε διάλυμα Me_3ClSi , Mg σε απόλυτο THF σε ατμόσφαιρα αργού, προστίθεται στάγδιν διάλυμα της αρχικής ένωσης ($\text{PhCH}(\text{Me})\text{Br}$ ή $\text{PhC}(\text{Me})_2\text{Cl}$) σε THF ώστε να γίνεται ελαφρύς βρασμός με επαναροή. Όταν τελειώσει η προσθήκη του αντιδραστηρίου, το μίγμα θερμαίνεται με επαναροή για 2 περίπου ώρες επιπλέον.

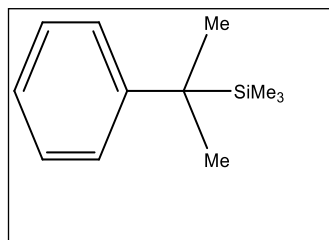
1-φαινυλο-αιθυλο-τριμεθυλοσιλάνιο ($\text{PhCH}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$):^[47]



Η ένωση παρασκευάστηκε όπως περιγράφεται στην παραπάνω σύμφωνα με την εναλλακτική μέθοδο, για βελτίωση της απόδοσης, από α-φαινυλέθυλο βρωμίδιο (10.15ml, 0.08mol), Me_3ClSi (8.7gr, 0.08 mol) και Mg (1.92 gr, 0.08 mol) σε 110 ml abs THF υπό αργό. Απομονώθηκαν 8.60 gr (60 %) της ένωσης ως άχρωμο υγρό.

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) = 7.06-7.28 (5*H*αρωμ, m, Ph-), 2.23 (1*H*, s, -CH-), 1.39(3*H*, d, - CH_3) 0.01 (s, 9*H*, - SiMe_3).

2-φαινυλοπροπ-2-υλο-τριμεθυλοσιλάνιο ($\text{PhC}(\text{Me})_2\text{-SiMe}_3$):^[48]

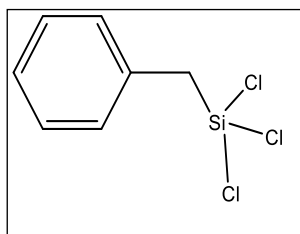


Η ένωση παρασκευάστηκε όπως περιγράφεται στην παραπάνω γενική μέθοδο από 2-φαινυλοπροπύλο χλωρίδιο (14.6gr, 0.09mol), Me_3ClSi (7.6 gr, 0.07 mol) και Mg (1.68 gr, 0.07 mol) σε 70 ml abs THF υπό αργό. Απομονώθηκαν 8.92 gr (69%) της ένωσης ως άχρωμο υγρό.

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) = 7.08-7.41 (5*H*αρωμ, m, Ph-), 1.41(6*H*, s, - CH_3), -0.01 (s, 9*H*, - SiMe_3).

Οι ενώσεις $\text{PhCH}_2\text{-SiCl}_3$, $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ και $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ συντέθηκαν σύμφωνα με τη γενική μέθοδο που περιγράφεται παραπάνω σύμφωνα με Eaborn, C.et.al.^[49]

Τριχλωροσιλάνιο ($\text{PhCH}_2\text{-SiCl}_3$):^[49]



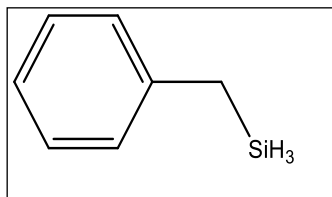
Η ένωση παρασκευάστηκε όπως περιγράφεται στην παραπάνω γενική μέθοδο από βένζιλο χλωρίδιο (25 ml, 0.22 mol), SiCl_4 (20.3 ml, 0.22 mol) και Mg (5.3 gr, 0.22 mol) σε 100 ml abs THF υπό αργό. Μετά από διήθηση υπό αργό. Ακολούθησε απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση για την απομάκρυνση των

ασταθών συστατικών και στη συνέχεια κλασματική απόσταξη. Απομονώθηκαν 12 ml (30%) της ένωσης b₁ ως άχρωμο υγρό.

Σ.Ζ: 130 °C/52 mmHg (215 °C/760 mmHg)^[50]

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) = 7.2-7.34 (5H_{αρωμ}, m, Ph-), 2.92(2H, s, -CH₂-).

Βένζιλοσιλάνιο (PhCH₂-SiH₃):^[50]

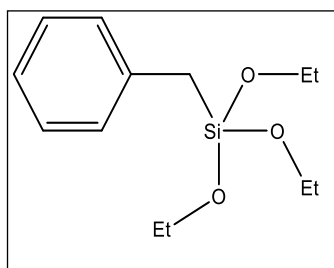


Η ένωση παρασκευάστηκε από τριχλωροσιλάνιο (**PhCH₂-SiCl₃**) με υδρογόνωση. Διάλυμα (8 ml, 0.046 mol) b₁ σε 20 ml abs Et₂O προστίθεται στάγδιν σε LiAlH₄ (1.9 gr, 0.05 mol) σε 50 ml abs Et₂O σε διάρκεια 1h. Στη συνέχεια αφήνεται να αντιδράσει υπό έντονη ανάδευση για 3h. Το μείγμα αποχύνεται σταδιακά σε 300 ml μείγματος πάγου με 4M HCl ώστε να διατηρηθεί η οξύτητα. Η οργανική φάση διαχωρίζεται, εκπλένεται με νερό (3x20 ml) και ξηραίνεται με MgSO₄. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών σε περιστροφικό εξάτμιστήρα λαμβάνονται 5.5 ml (87%) ακάθαρτου άχρωμου διαλύματος και με κλασματική απόσταξη απομονώνεται 4 ml (63%) ένωσης.

Σ.Ζ: 91-92 °C/ 116 mmHg^[50]

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) = 7.15-7.26 (5H_{αρωμ}, m, Ph), 3.71(3H, m, SiH₃), 2.32 (2H, d, -CH₂-).

Τριαθοξυ-βενζυλοσιλάνιο (PhCH₂-Si(OEt)₃):



Η ένωση παρασκευάστηκε από τριχλωροσιλάνιο (**PhCH₂-SiCl₃**) (4 ml, 0.0228 mol) σε 10 ml abs Et₂O με προσθήκη στάγδιν, υπό έντονη ανάδευση και αργό, σε μείγμα EtOH (4 ml, 0.0684 mol) και Na (1.57 gr, 0.0684 mol) σε 10 ml abs Et₂O και αφήνεται να αντιδράσει για 3h. Στη συνέχεια αποχύνεται σε παγόλουτρο, εκχυλίζεται με πετρελαϊκό αιθέρα και ξηραίνεται με MgSO₄. Ξηραίνεται σε περιστροφικό και με κλασματική απόσταξη δίνει 2.88ml (47.6%) καθαρής ουσίας.

Σ.Ζ: 120 °C/ 15 mmHg (248 °C/ 760 mmHg)

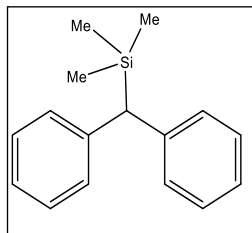
¹H-NMR(250MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) = 7.18-7.26 (5H_{αρωμ}, m, Ph), 3.71-3.74(6H, m, 3-CH₂-), 2.21 (2H, s, -CH₂-), 1.17(9H, t, 3-CH₃),

5.3.4 Γενική μέθοδος σύνθεσης σιλυλο παραγώγων $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$, $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ ^[2, 51-53]

Σε διάλυμα n-BuLi σε απόλυτο αιθέρα σε ατμόσφαιρα αργού προστίθεται στάγδην διάλυμα της αρχικής ένωσης (Ph_2CH_2 , Ph_3CH) σε απόλυτο αιθέρα και το μίγμα θερμαίνεται με επαναροή (reflux) για 24 ώρες. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης το χρώμα του διαλύματος γίνεται σταδιακά βαθύ κόκκινο. Ακολούθως προστίθεται σε θερμοκρασία δωματίου στάγδην τριμεθυλοχλωροσιλάνιο (Me_3SiCl) και αναδεύεται για 24 ώρες επιπλέον. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης σχηματίζεται λευκό στερεό και το χρώμα του μίγματος χάνεται σταδιακά.

Το μίγμα της αντίδρασης αποχύνεται σε μίγμα αραιού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος και πάγου και εκχυλίζεται με αιθέρα. Η οργανική φάση εκπλένεται με νερό (3x20 ml), κορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 (3x20 ml) και νερό (3x20 ml) και ξηραίνεται με MgSO_4 . Μετά την εξάτμιση των διαλυτών σε περιστροφικό εξατμιστήρα απομονώνεται η επιθυμητή ένωση, η οποία και καθαρίζεται με ανακρυστάλλωση.

Τριμεθυλοσιλυλο(διφαινυλο)μεθάνιο ($\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$):

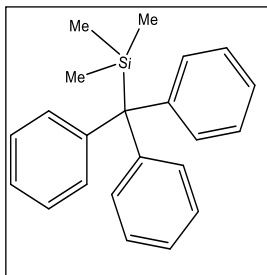


Για την αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν 180 ml διαλύματος n-BuLi 1.7 M (0.31 mol) σε απόλυτο αιθέρα, διάλυμα 45.0 g (0.28 mol) Ph_2CH_2 σε 150 ml απόλυτου αιθέρα και 36 ml (0.28 mol) Me_3SiCl . Απομονώνεται το $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$, το οποίο καθαρίζεται με ανακρυστάλλωση από αιθανόλη αποδίδοντας 43.5 g (65%) προϊόντος.

Σ.Τ : 73-74°C^[54].

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3) δ_{H} (ppm): 7.03-7.21 (10 $H_{\text{αρωμ}}$, m, Ph-), 3.4 (1H, s, CH), 0.01 (9H, s, SiMe₃)

Τριμεθυλοσιλυλο(τριφαινυλο)μεθάνιο ($\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$):



Για τη σύνθεση της ένωσης $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ χρησιμοποιήθηκαν 15 g Ph_3CH (61,5 mmol) σε 40 ml απόλυτου αιθέρα, Me_3SiCl (8.2 ml, 65 mmol) και 39 ml (62.5 mmol) διαλύματος BuLi (1,6 M). Η αντίδραση γίνεται όπως περιγράφεται στη γενική μέθοδο με τη διαφορά ότι μετά την προσθήκη του Me_3SiCl το μίγμα θερμαίνεται 24 ώρες επιπλέον. Μετά από την υδρόλυση του μίγματος απομονώνεται μίγμα της Ph_3CH και της ένωσης $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ και ακολουθεί μια

σειρά ανακρυσταλλώσεων για την απομάκρυνση της αρχικής ένωσης όπως περιγράφεται παρακάτω.

Το μίγμα που προκύπτει μετά την υδρόλυση διαλύεται στην ελάχιστη ποσότητα ζέοντος βενζολίου. Μετά την ψύξη απομονώνεται η μισή περίπου ποσότητα του αρχικού Ph_3CH . Το διάλυμα συμπυκνώνεται κατά 50% και προστίθεται εξάνιο μέχρι να εμφανιστεί ίζημα. Με ψύξη του διαλύματος καταβυθίζεται το προϊόν $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ αλλά όχι καθαρό. Η ίδια διαδικασία ανακρυστάλλωσης με βενζόλιο και εξάνιο επαναλαμβάνεται μέχρι να ληφθεί καθαρό προϊόν. Η απόδοση της αντίδρασης μετά τον καθαρισμό είναι 15%.

Σ.Τ: 169°C (169.5-170.5°C και 172-173°C^[51]).

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3) δ_{H} (ppm): 7.03-7.29 (15 $H_{\text{αρωμ}}$, m, 3Ph-), 0.12 (9H, s, - SiMe_3).

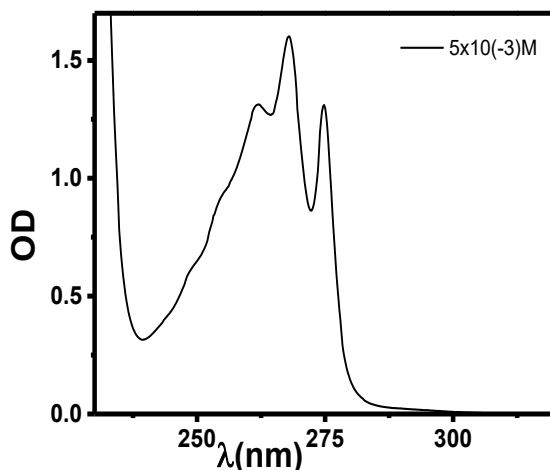
Το φάσμα του Ph_3CH περιέχει μια κορυφή στα 5,56 ppm (s, 1CH) το μέγεθος της οποίας δείχνει το ποσοστό πρόσμιξης της αρχικής ένωσης.

5.4 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$

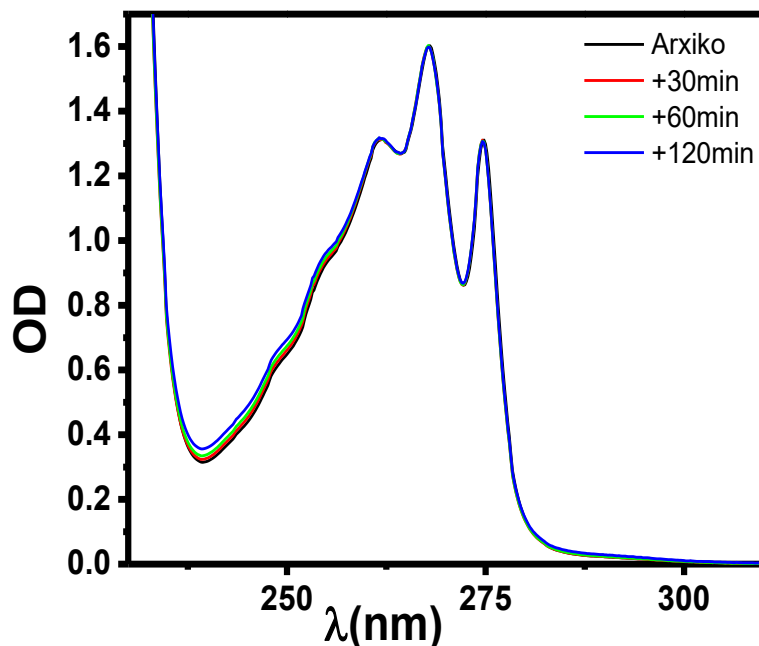
Συνέχεια από [§3.1.7](#)

Φάσμα απορρόφησης UV

Η ένωση $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με κορυφές στα 261, 268 και 274 και $\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$ με $\log \epsilon = 2.52$. Η απορρόφηση αυτή προέρχεται από τη διέγερση στην S_1 (π, π^*). Το φάσμα της ένωσης έχει αναλογία στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό του $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$, με μια μικρή μετατόπιση προς το ορατό κατά 2 nm ($\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$ αντί για 266 nm).



Εικόνα 92: Φάσμα απορρόφησης UV/Vis της $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ συγκέντρωσης $5 \times 10^3 \text{ M}$ σε MeCN

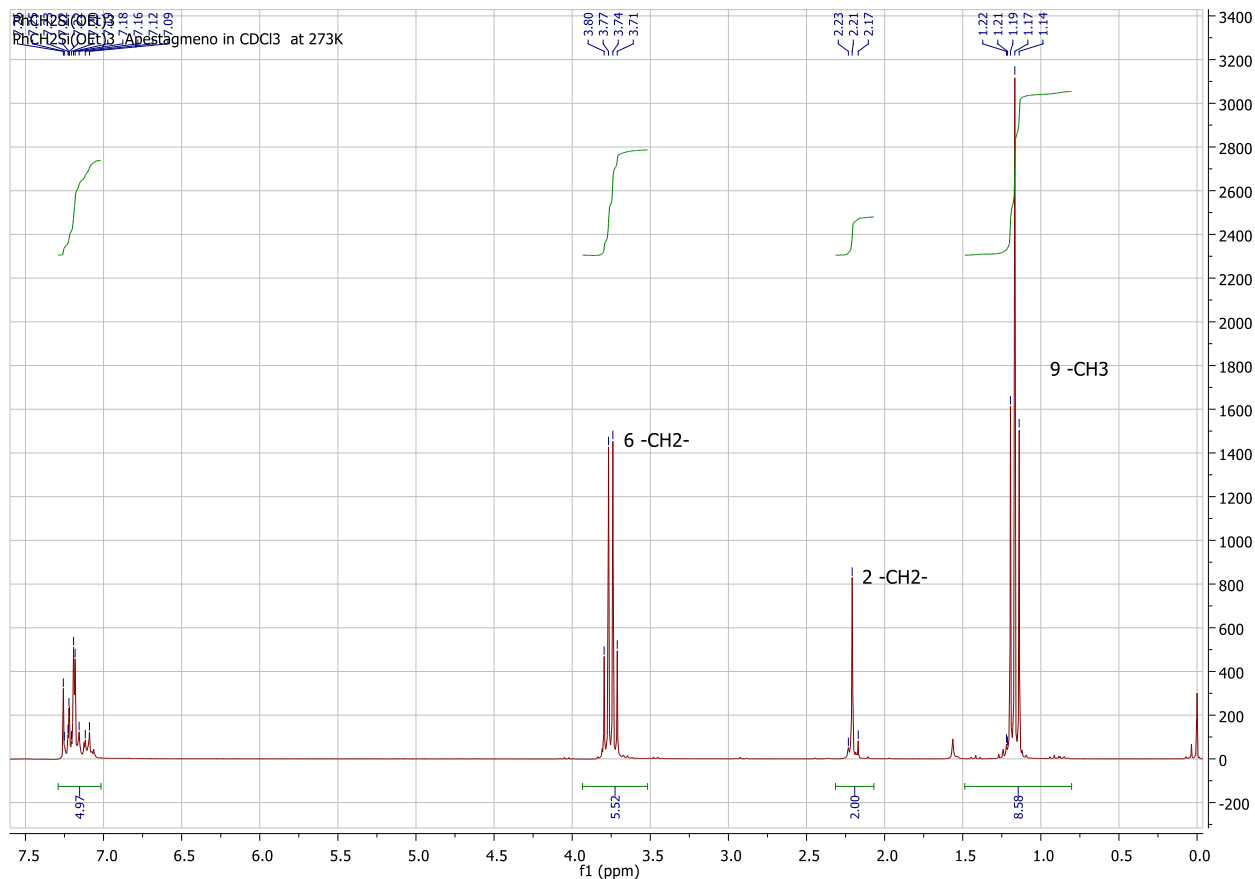


Εικόνα 93: Φάσμα απορρόφησης UV/Vis της $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ συγκέντρωσης $5 \times 10^3 \text{ M}$ σε MeCN μετά από 30, 60 και 120 λεπτά ακτινοβολήσης με UV 254 nm

Μετά τη φωτοβόληση διαλύματος της $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ σε MeCN (με λάμπα UV 254 nm) μέχρι και για 120 λεπτά δεν βρέθηκαν σαφείς ενδείξεις (δημιουργία έντονης και ευρείας απορρόφησης στην περιοχή των 320 - 350 nm) στο φάσμα UV/Vis για την εμφάνιση του πιθανού προϊόντος της 1.3 μετάθεσης της - SiMe_3 ομάδας (μετάθεση *photo-Fries*). Τέλος η υπερχρωμική μετατόπιση που παρατηρείται από στην **Εικόνα 93** στα 239 nm είναι πολύ ασθενής και πιθανώς οφείλεται σε αντιδράσεις ριζών.

Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Η ένωση $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ δίνει φάσμα $^1\text{H-NMR}$ σε διαλύτη CDCl_3 με τα αρωματικά να βρίσκονται στην περιοχή από τα 7.13 έως τα 7.24 ppm, (- $\text{CH}_2\text{-}$) στα 2.21 ppm, τα (- $\text{OCH}_2\text{-}$) στα 3.74 ppm και τα (- CH_3) στα 2.19 ppm. Το σήμα στα 0.00 ppm οφείλεται στο TMS (**Εικόνα 94**).



Εικόνα 94: Φάσμα ¹HNMR της ένωσης **PhCH₂-SiOEt₃** σε CDCl₃ στα 250 Mhz

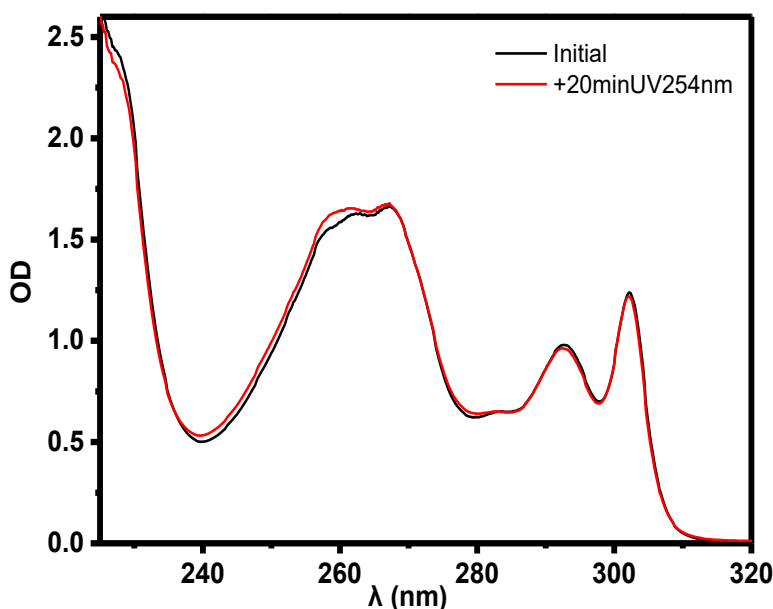
5.5 Φωτοχημική μελέτη Φλουορένιων

Το γεγονός ότι κατά τη φωτοβόληση δεν ήταν απαερωμένα έχει ως συνέπεια την ύπαρξη σε αυτά οξυγόνου το οποίο ενδέχεται να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις ριζών, αλλά λόγω του γεγονότος ότι ήταν απαραίτητη η συνεχής λήψη δειγμάτων για τη χρωματογραφία HPLC και η διατήρησή τους μέχρι να αναλυθούν, καθιστούσε τη διατήρηση αδρανούς ατμόσφαιρας δύσκολη. Η δημιουργία παραπροϊόντων από την ύπαρξη οξυγόνου επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι η προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) δεν προκαλούσε την πλήρη εξαφάνιση της ευρείας απορρόφησης μεταξύ 300 και 400 nm στο φάσμα UV, που είναι χαρακτηριστική για τέτοιου είδους ενώσεις, και εξαφανίζεται παρουσία ίχνους οξέος, λόγω της αντίδρασης αρωματικοποίησης και του σχηματισμού του εκάστοτε τελικού προϊόντος.

5.5.1 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9-SiMe₃-Φλουορένιο

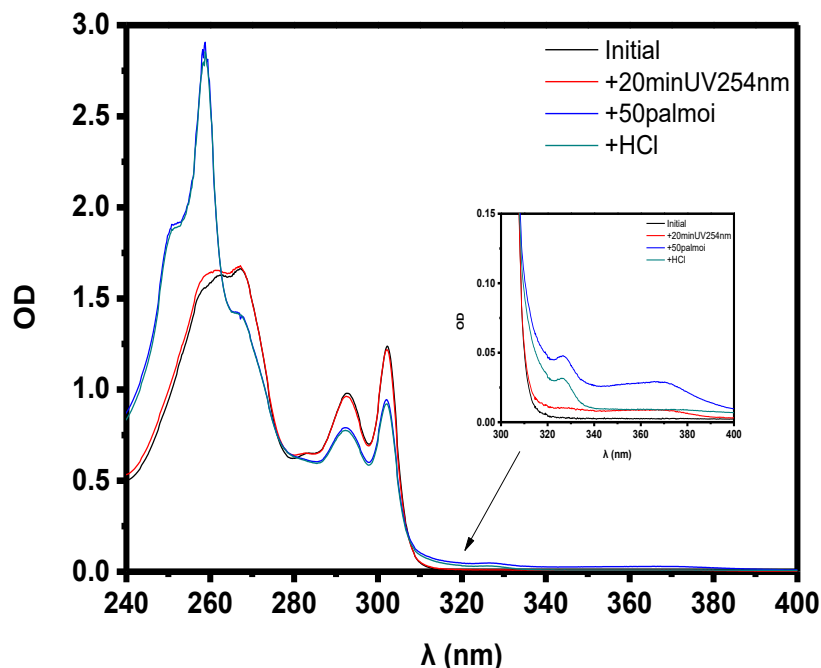
Φασματοσκοπία UV/Vis

Διάλυμα 1×10^{-4} M της 9SiMe₃-9H-Φλουορένιο σε MeCN στον αέρα φωτοβολείται με τη λάμπα Oshram με χρήση φίλτρου διέλευσης UV στα 254 nm για 20 λεπτά υπό έντονη ανάδευση έγινε λήψη φάσματός UV/Vis (**Εικόνα 95**). Ταυτόχρονα έγινε λήψη δείγματος για την λήψη φάσματος αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC το οποίο διατηρήθηκε σε υγρό άζωτο.



Εικόνα 95: Φάσμα UV/Vis διαλύματος 1×10^{-4} M της 9SiMe₃-9H-Φλουορένιο σε MeCN πριν και μετά από 20 λεπτά φωτοβόλησης με UV στα 254 nm

Στο φάσμα παρατηρούμε τη δημιουργία 4 ισοσβεστικών σημείων στα 236, 272, 289 και 308 nm καθώς και τη μη εμφάνιση της κλασσικής ευρείας κορυφής μετά τα 300 nm που είναι ενδεικτική της *photo-Fries*. Επειδή η φωτοβόληση προκαλεί πολύ μικρή αύξηση της έντασης της απορρόφησης (υπερχρωμική μετατόπιση) αποφασίστηκε η συνέχεια της ακτινοβόλησης με χρήση laser στα 266 nm, όπου η απορρόφηση της ένωση παρουσιάζει μέγιστο. Μετά τη φωτοβόληση με το παλμικό laser πραγματοποιήθηκε νέα λήψη φάσματος UV/Vis, προσθήκη HCl και νέα λήψη φάσματος (**Εικόνα 96**).

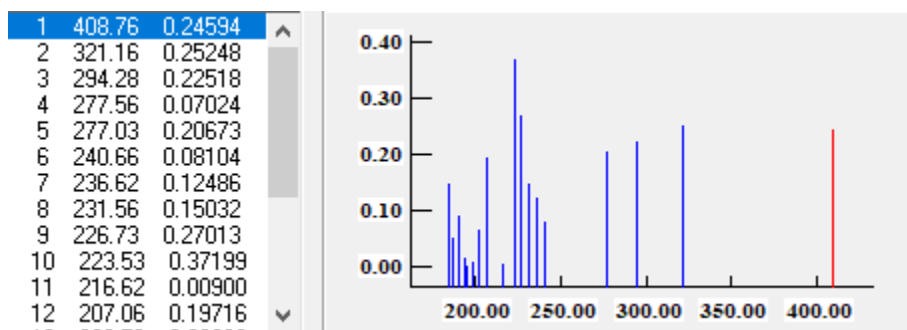


Εικόνα 96: Φάσμα UV/Vis διαλύματος $1 \times 10^{-4} M$ της **9SiMe₃-9H-Φλουορένιο** σε MeCN πριν και μετά από 20 λεπτά φωτοβόλησης με UV στα 254 nm, μετά από 50 παλμούς laser 266 nm και με προσθήκη HCl

Παρατηρούμε τη δημιουργία 4 ισοσβεστικών σημείων, στα ίδια με προηγουμένως μήκη κύματος (236, 272, 289 και 308 nm) καθώς και την εμφάνιση μιας ευρείας, αλλά πολύ μικρής έντασης, απορροφήσεων μεταξύ 310 και 420 nm που ενδέχεται να οφείλονται σε *photo-Fries*. Οι δύο κορυφές στα 261 και 267 nm γίνονται πιο οξείες, εμφανίζουν υπερχρωμική μετατόπιση, καθώς πλέον έχουν πολύ μεγαλύτερη ένταση και μετατοπίζονται βαθυχρωμικά στα 251 και 258 nm αντίστοιχα. Η προσθήκη του HCl, αν και προκαλεί μείωση της έντασης των κορυφών που εμφανίστηκαν μετά τα 310 nm, δεν προκαλεί πλήρη εξαφάνιση τους καθώς εκτός από την *photo-Fries* υπάρχει λόγω της παρουσίας οξυγόνου και σχηματισμός υπεροξειδίων, η απορρόφηση των οποίων δεν επηρεάζεται από την προσθήκη οξέος.

Υπολογιστικό Φάσμα UV

Προς σύγκριση παραθέτουμε και τις κύριες διεγέρσεις του φάσματος UV που υπολογίστηκε με την μέθοδο CNDO/S (σε μοριακή γεωμετρία που έδωσε η μέθοδος AM1) του κβαντοχημικού ημιεμπειρικού πακέτου MOPAC 1997 (**Εικόνα 97**),

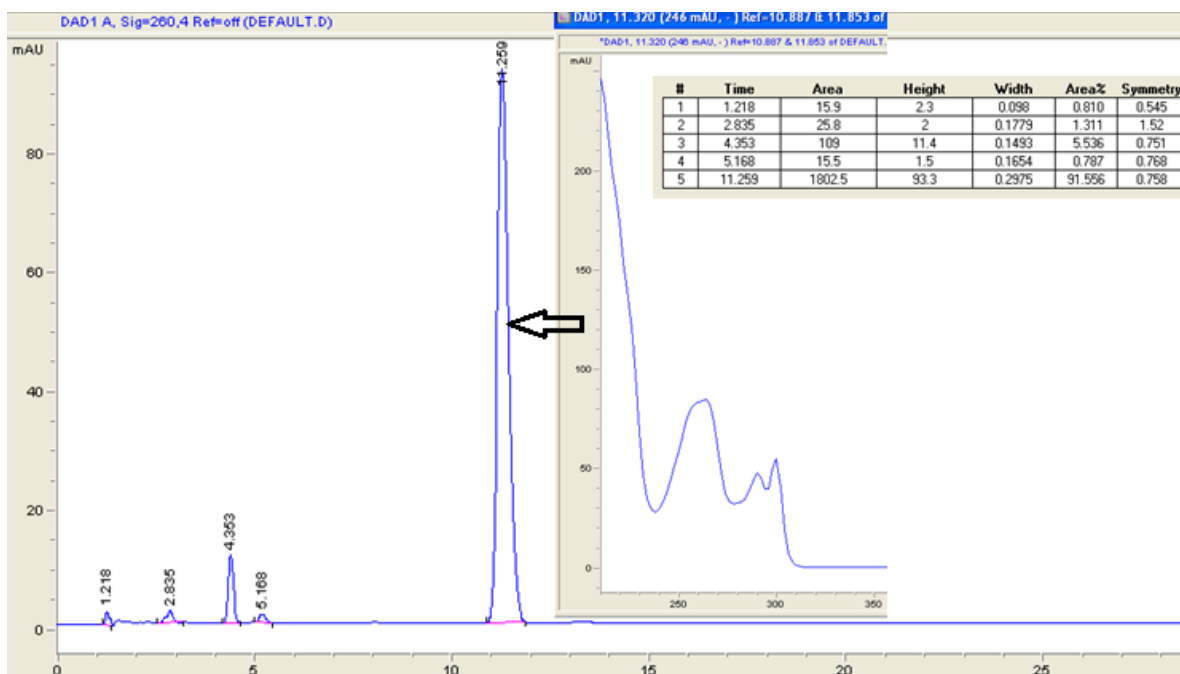


Εικόνα 97: Υπολογιστικό φάσμα UV *ortho-photo-Fries* προϊόντος της **9SiMe₃-9H-Φλουορένιο**

Η γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό παρατίθεται στο Παράρτημα.

Αναλυτική Φασματοσκοπία HPLC

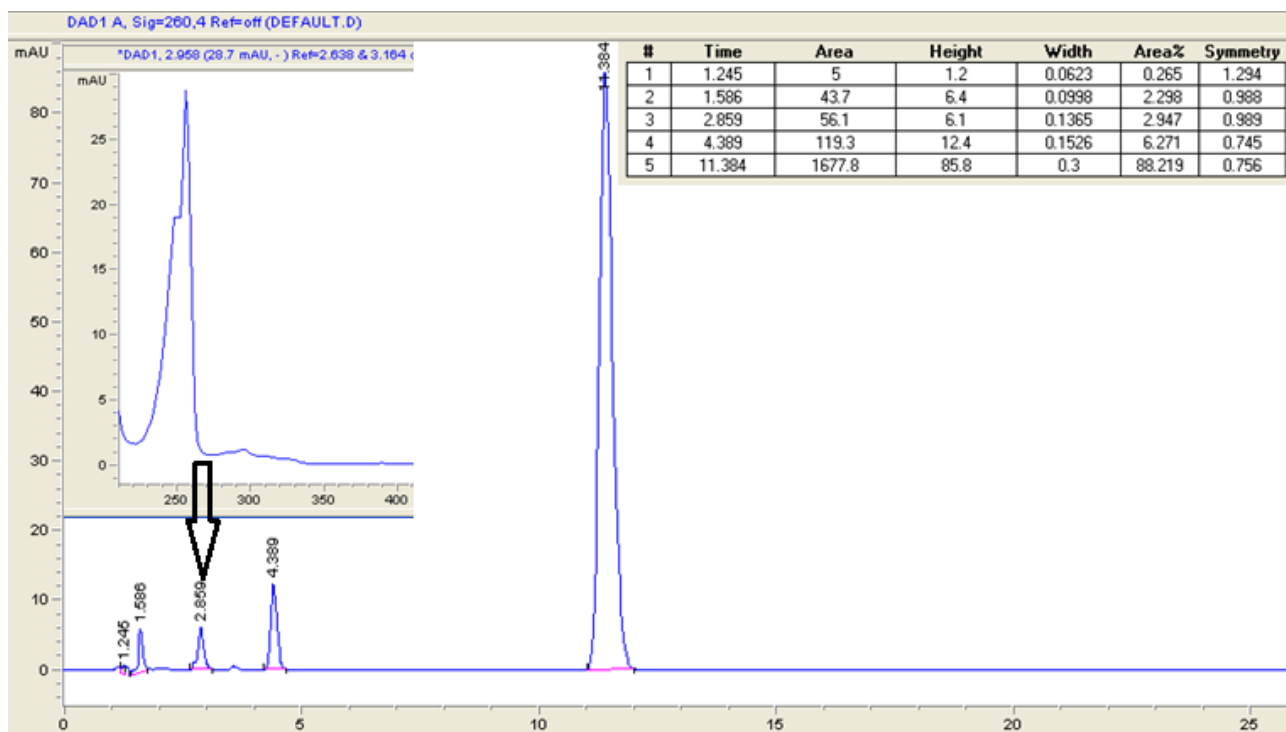
Έγινε λήψη φάσματος HPLC σε δείγμα του διαλύματος $1 \times 10^{-4} \text{M}$ της **9SiMe₃-9H-Φλουορένιο**, σε MeCN, που είχε ληφθεί πριν τη φωτοβόληση (**Εικόνα 98**).



Εικόνα 98: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος της **9SiMe₃-9H-Φλουορένιο** σε MeCN πριν τη φωτοβόληση

Εκτός από την κορυφή στα 11.25 min που αντιστοιχεί στην ένωση και αποτελεί το 92.55% της συνολικής επιφάνειας, παρατηρούμε την εμφάνιση τριών ακόμα μικρότερων κορυφών στα 2.8, 4.35 και 5.17 min που αποδίδονται σε ακαθαρσίες.

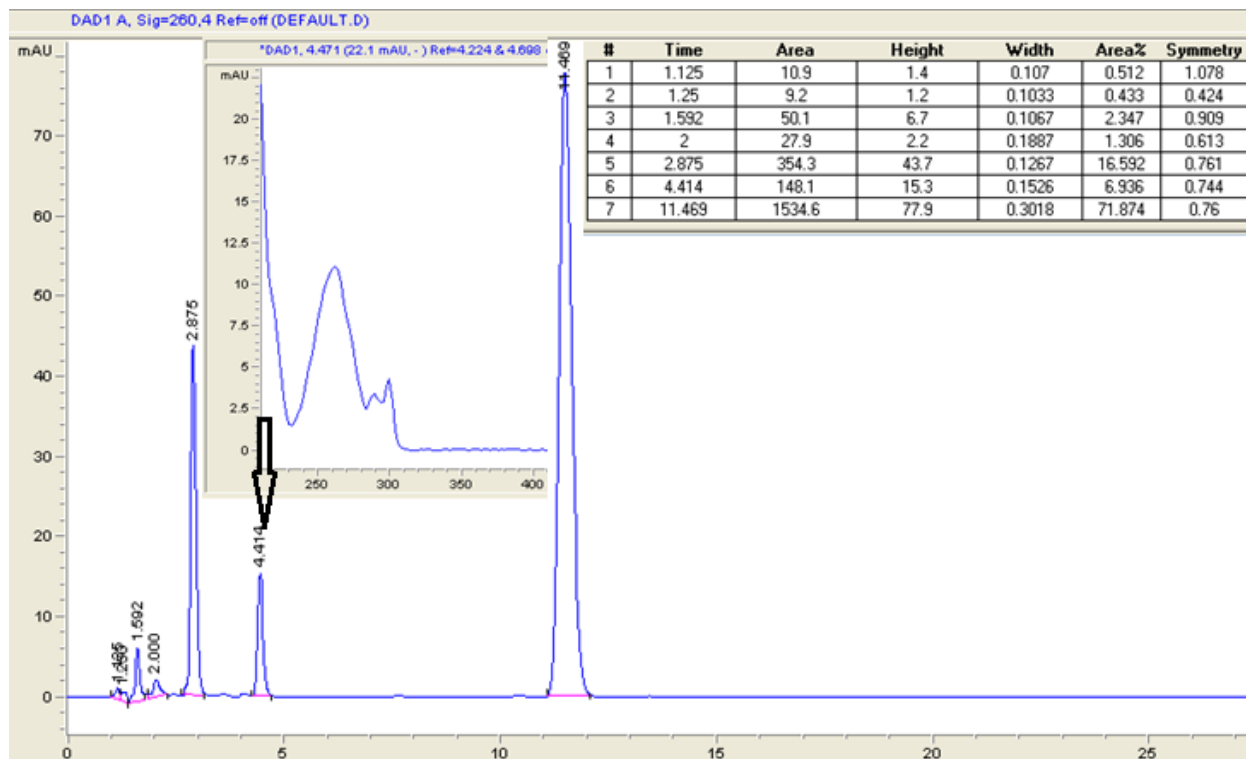
Στη συνέχεια έγινε λήψη φάσματος HPLC σε δείγμα που είχε ληφθεί μετά από τη φωτοβόληση για 20 λεπτά με τη λάμπα Osram, με χρήση φίλτρου διέλευσης UV στα 254 nm (**Εικόνα 99**).



Εικόνα 99: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9SiMe₃-9H-Φλουορένιο** σε MeCN μετά από 20 λεπτά φωτοβόληση με UV στα 254 nm

Παρατηρούμε ότι η κορυφή στα 2.8 min ενισχύεται και από 1.3% ανεβαίνει στο 2.9% της επιφάνειας.

Στη συνέχεια προχωρήσαμε στη λήψη φάσματος HPLC σε δείγμα του διαλύματος που είχε ληφθεί μετά από τη φωτοβόληση του διαλύματος με 50 παλμούς laser (**Εικόνα 100**).



Εικόνα 100: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9SiMe₃-9H-Φλοουορένιο** σε MeCN μετά από 50 παλμούς laser στα 266 nm

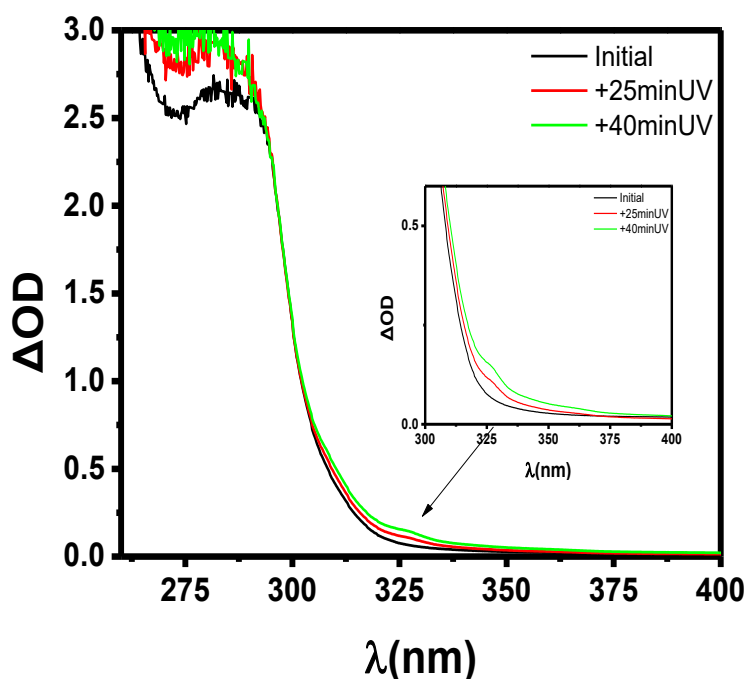
Παρατηρούμε ότι η έκταση που καταλαμβάνει η κορυφή που αντιστοιχεί στην αρχική ένωση είναι πλέον τι 71% και ότι η κορυφή που εμφανίζεται στα 4.4 min παρουσιάζει ακριβώς το ίδιο φάσμα UV με την αρχική ένωση, αν και εκλύεται πολύ πιο νωρίς. Ταυτόχρονα η κορυφή στα 2.8 min ενισχύεται και από 2.9% αντιστοιχεί πλέον στο 16.59% της επιφάνειας.

Τέλος η προσθήκη HCl δεν είχε καμία μεταβολή στο φάσμα, γεγονός που υποδεικνύει ότι καμία από τις κορυφές που εμφανίζεται στα 2.87 και 4.41 min δεν αποτελούν το ενδιάμεσο, αλλά μία από αυτές πιθανώς την τελική ένωση μετά την αρωματοποίηση και η άλλη κάποιο προϊόν φωτοδιασπασης.

5.5.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9-SiMe₃-9Br-Φλουορένιο:

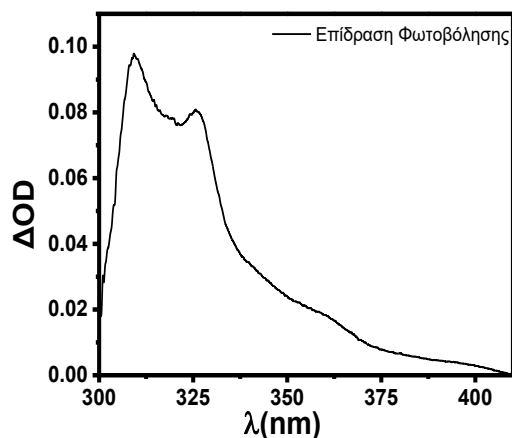
Φασματοσκοπία UV/Vis

Διάλυμα $4.1 \times 10^{-4} \text{M}$ της 9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο σε MeCN στον αέρα φωτοβολείται με τη λάμπα Oshram με χρήση φίλτρου διέλευσης UV στα 254 nm για 25 και 40 λεπτά υπό έντονη ανάδευση και λαμβάνονται τα αντίστοιχα φάσματα UV/Vis. Η φωτοβόληση προκαλεί αύξηση της έντασης της απορρόφησης (υπερχρωμική μετατόπιση) μετά τα 300 nm (Εικόνα 101).



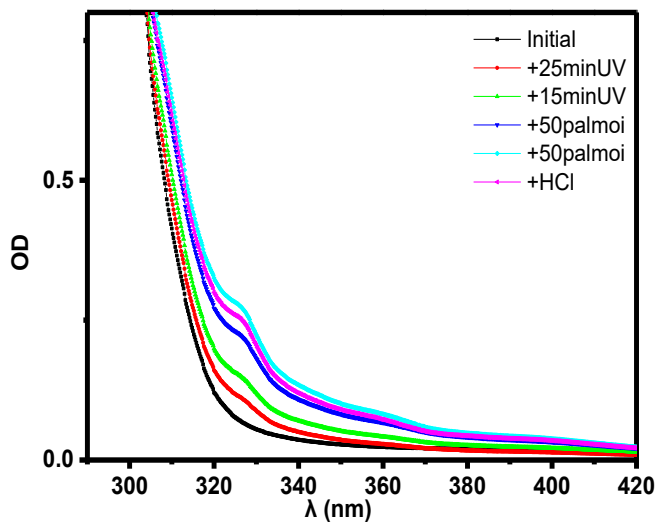
Εικόνα 101: Φάσματα UV/Vis διαλύματος $4.1 \times 10^{-4} \text{M}$ της 9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο σε MeCN μετά από 25 και 40 λεπτά φωτοβόληση με UV 256 nm

Λόγω της πολύ μικρής έντασης της έντασης της απορρόφησης μετά τα 300 nm, για να γίνει πιο σαφές το αποτέλεσμα της φωτοβόλησης, υπολογίζουμε τη διαφορά μεταξύ του φωτοβολημένου και του αρχικού φάσματος (Εικόνα 102).



Εικόνα 102: Επίδραση 40 λεπτών φωτοβόλησης με UV στα 254 nm σε διαλύματα **9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο** σε MeCN

Επειδή οι διαφορές στο φάσμα απορρόφησης που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της φωτοβόλησης με τη λάμπα Oshram έχουν πολύ μικρή ένταση, αποφασίστηκε η συνέχεια της φωτοβόλησης με παλμούς laser 266 nm καθώς αυτοί έχουν πολύ μεγαλύτερη πυκνότητα φωτονίων. Έχει υπολογιστεί ότι 50 παλμοί έχουν το ίδιο αποτέλεσμα με μισή περίπου ώρα φωτοβόλησης με τη λάμπα. Στη συνέχεια το διάλυμα φωτοβολήθηκε με 50 και 50 παλμούς και έγινε λήψη νέων φασμάτων (**Εικόνα 103**).



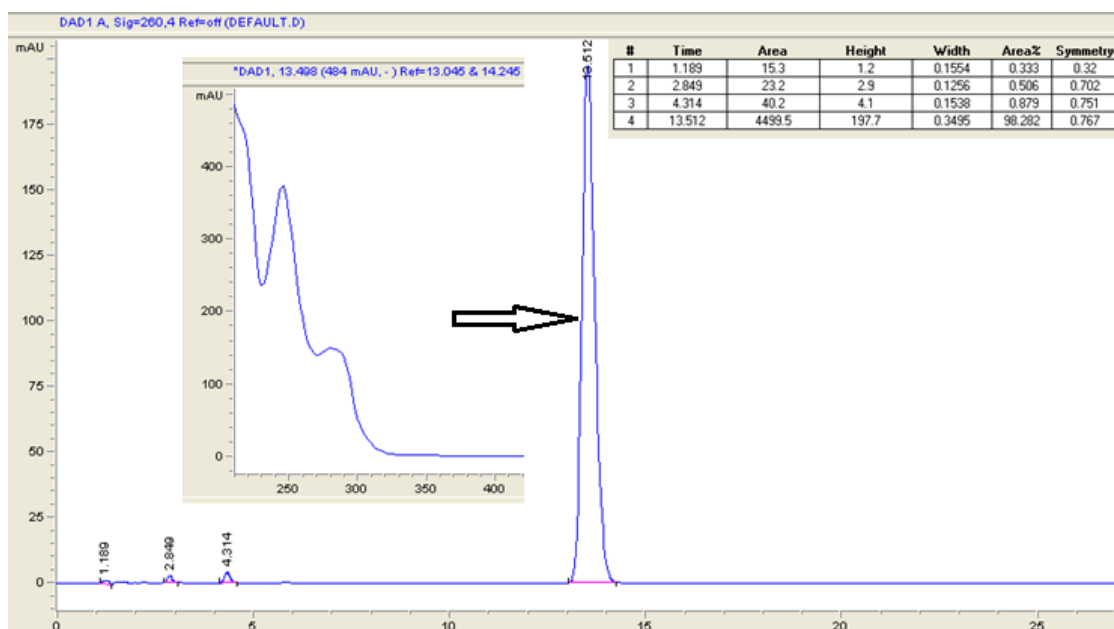
Εικόνα 103: Φάσματα UV/Vis διαλύματος $4.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ της **9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο** σε MeCN μετά από 25 και 40 λεπτά φωτοβόλησης με UV 256 nm και 50 και 100 παλμούς laser 266 nm

Κατά τη διάρκεια της φωτοβόλησης παρατηρούμε το σχηματισμό ενός ισοσβεστικού σημείου στο 300 nm και το σταδιακό σχηματισμό μιας κορυφής στα 327 nm που ενισχύεται σταδιακά με τη φωτοβόληση, με ταυτόχρονη ενίσχυση της έντασης της απορρόφησης από τα 330 ως τα 420 nm. Η ύπαρξη του ισοσβεστικού σημείου υποδηλώνει την καταστροφή της **9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο** εξαιτίας της φωτοβόληση και το σχηματισμό ενός τουλάχιστον προϊόντος.

Ταυτόχρονα ο σχηματισμός της οξείας κορυφής στα 327 nm πιθανώς να προέρχεται από αντίδραση των ενδιαμέσων με το O₂ που περιέχεται στο διαλύτη, καθώς αντίστοιχες οξείες κορυφές στην περιοχή 310 με 330 nm έχουν παρατηρηθεί και κατά τη φωτοβόληση μη απαερομένων διαλυμάτων παρόμοιων ενώσεων. Μετά το πέρας της φωτοβόλησης έγινε προσθήκη ίχνους υδροχλωρικού οξέος (HCl) για την αρωματοποίηση των σταθερών κυκλοεξατριενικών ενδιαμέσων που ενδέχεται να έχουν σχηματιστεί και στα οποία οφείλεται η απορρόφηση *photo-Fries*. Η επίδραση προσθήκης HCl στο φάσμα φωτοβολημένου διαλύματος (**Εικόνα 103**) είναι πολύ μικρή και δεν παρουσιάζει τα τυπικά χαρακτηριστικά της *photo-Fries*. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η μετάθεση *photo-Fries* ή δεν συμβαίνει με ακτινοβόληση της συγκεκριμένης ουσίας ή ότι η αρωματοποίηση του ενδιαμέσου συμβαίνει πολύ γρήγορα και δεν είναι δυνατή η αποτύπωση της με χρήση φασματοσκοπίας UV/Vis.

Αναλυτική Φασματοσκοπία HPLC

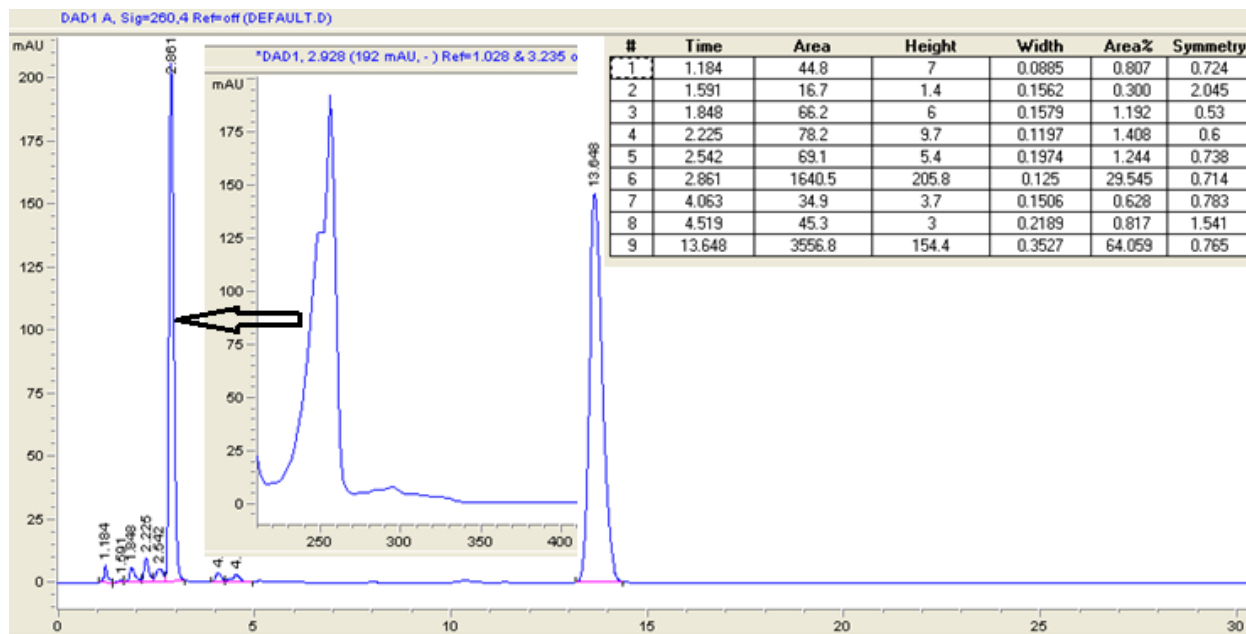
Παρασκευάζουμε διάλυμα $1 \times 10^{-5} \text{M}$ της **9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο** σε MeCN στον αέρα για λήψη φάσματος αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (**Εικόνα 104**).



Εικόνα 104: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) της **9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο** σε MeCN

Το φάσμα εμφανίζει μια κύρια κορυφή στα 13.5 λεπτά, η οποία αποτελεί το 98.3% της συνολικής έκτασης, και αποδίδεται στην **9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο** καθώς και 3 σαφώς μικρότερες, που εκλύονται πολύ νωρίς, εντός των 4 πρώτων λεπτών, που αποδίδονται σε ακαθαρσίες του συστήματος διαλυτών ή σε κάποιο προϊόν διάσπασης της ουσίας.

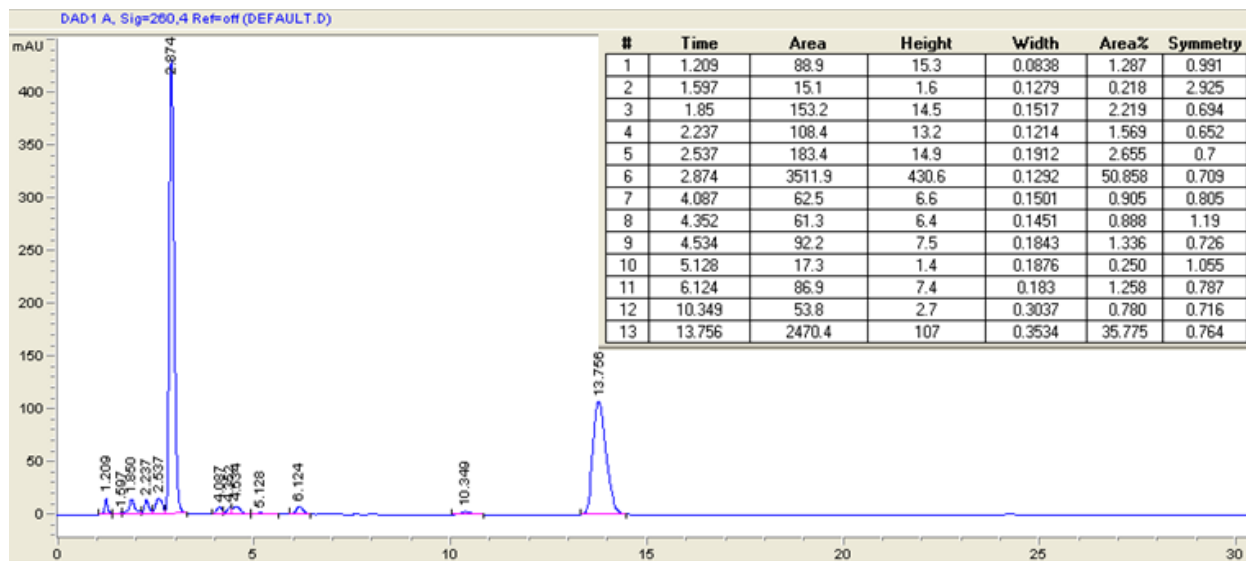
Στη συνέχεια το διάλυμα φωτοβολήθηκε με τη λάμπα Osram με χρήση φίλτρου διέλευσης UV στα 254 nm για 40 λεπτά, υπό έντονη ανάδευση και έγινε λήψη νέου φάσματος HPLC (**Εικόνα 105**).



Εικόνα 105: Χρωματογράφημα HPLC διαλύματος **9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο** σε MeCN μετά από 40 λεπτά φωτοβόλησης με τη UV στα 254 nm, ανιχνευτής στα 260 nm

Παρατηρούμε ότι η ένταση της αρχικής κορυφής στα 13.5 λεπτά έχει μειωθεί από το 98.3% στο 64% της συνολικής έκτασης, μείωση κατά 34.3%. Ταυτόχρονα η κορυφή στα 2.88 λεπτά, που αρχικά είχε αποδοθεί σε ακαθαρσία, πλέον εμφανίζεται με έκταση 29.5% και αποδίδεται στο κύριο προϊόν της φωτοβόλησης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η **9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο** σε διαλυμένη μορφή, αλλοιώνεται και υπό συνθήκες διάχυτου φωτός. Οι άλλες 2 κορυφές, που είχαν αρχικά αποδοθεί σε ακαθαρσίες, δεν μεταβάλλονται σε ένταση, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι προέρχονται από ακαθαρσίες του συστήματος διαλυτών. Παρατηρείται τέλος ή εμφάνιση 5 νέων κορυφών, πολύ μικρής έκτασης, που αποδίδονται σε παραπροϊόντα της φωτοβόλησης.

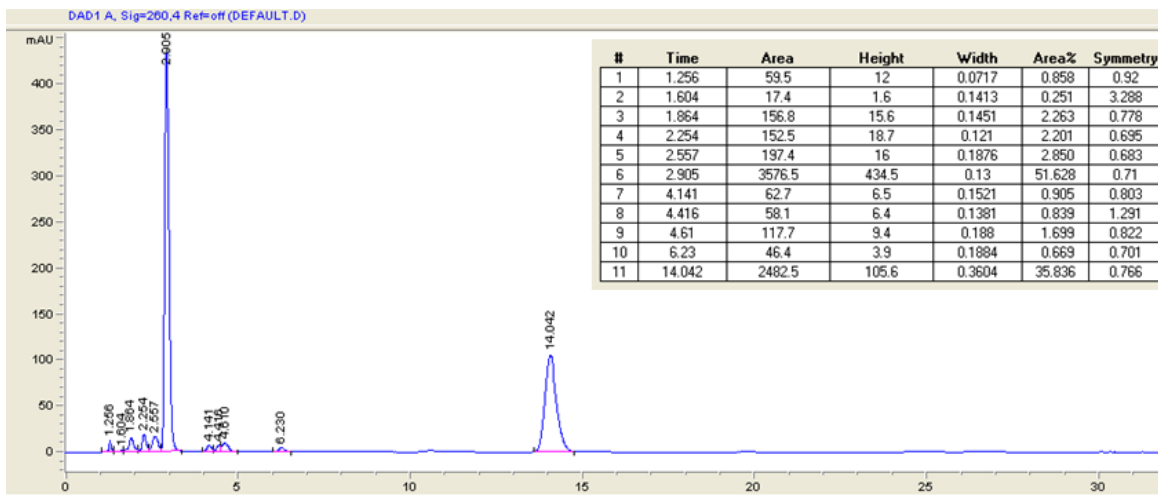
Για την επίτευξη πιο μεγάλης μετατροπής της αρχικής ουσίας σε προϊόν, προχωρήσαμε και στη φωτοβόληση του διαλύματος με 100 παλμούς laser 266 nm, μήκος κύματος στο οποίο ουσία παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης και προχωρήσαμε σε λήψη νέου φάσματος HPLC (**Εικόνα 106**).



Εικόνα 106: Χρωματογράφημα HPLC(ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο** σε MeCN μετά από 100 παλμούς laser 266 nm

Παρατηρούμε την σχεδόν πλήρη καταστροφή της αρχικής ουσίας, με τη μείωση της έντασης της κορυφής στα 13.5 λεπτά από το 98.3% στο 35.8% της συνολικής έκτασης, μείωση κατά 64%. Ταυτόχρονα η κορυφή στα 2.88 λεπτά που αποδίδεται στο κύριο προϊόν της φωτοβόλησης, πλέον εμφανίζεται με έκταση 50.9%. Λόγω όμως της εξαντλητικής φωτοβόλησης, εμφανίζονται πλέον 9 νέες κορυφές, πολύ μικρής έντασης, που αποδίδονται σε προϊόντα διάσπασης της αρχικής ουσίας ή του κύριου προϊόντος. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει μια από αυτές, στα 10.34 λεπτά, με ένταση 0.78%, καθώς εκλούεται πολύ πιο αργά από τα υπόλοιπα παραπροϊόντα, που εκλούνται μέχρι τα 6 λεπτά.

Τέλος έγινε προσθήκη ίχνους υδροχλωρικού οξέος (HCl) για την αρωματοποίηση των σταθερών κυκλοεξατριενικών ενδιάμεσων που ενδέχεται να έχουν σχηματιστεί και στα οποία οφείλεται η απορρόφηση *photo-Fries* σε λήψη νέου φάσματος HPLC (**Εικόνα 107**).



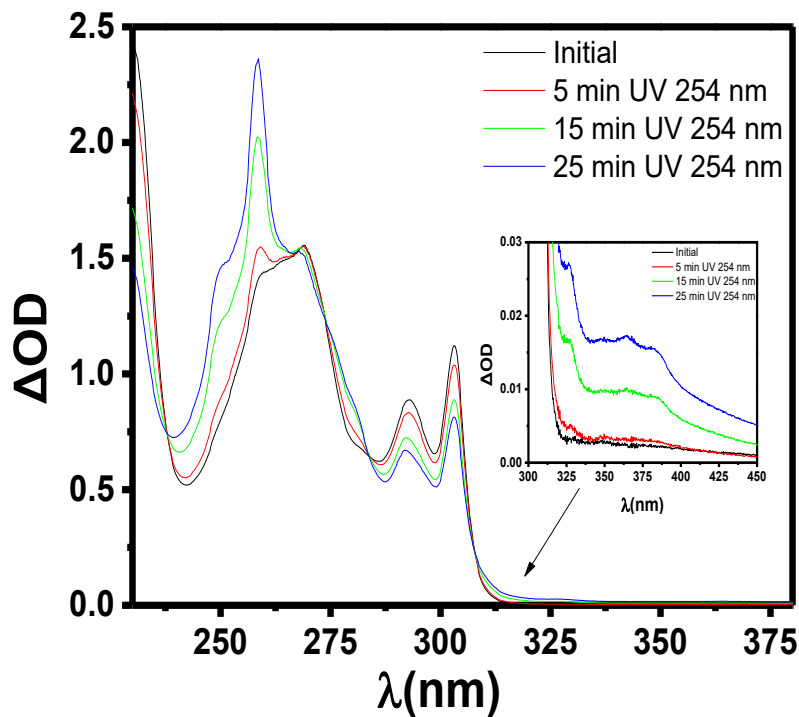
Εικόνα 107: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9SiMe₃-9Br-Φλουορένιο** σε MeCN μετά από φωτοβόληση και προσθήκη HCl

Η επίδραση προσθήκης HCl στο φάσμα φωτοβολημένου διαλύματος είχε ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση της απορρόφησης στα 10.34 λεπτά και την ταυτόχρονη αύξηση της έντασης της κορυφή του κύριου προϊόντος, στα 2.88 λεπτά, που από 50.85% ανεβαίνει στα 51.62%, περίπου δηλαδή όσο η επιφάνεια της κορυφής που εξαφανίστηκε. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι πιθανώς σχηματίζεται ένα βραχύβιο ενδιάμεσο φωτοπροϊόν, που με την προσθήκη οξέως μετασχηματίζεται άμεσα στο τελικό προϊόν.

5.5.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9-SiMe₃-9Me-Φλουορένιο

Φασματοσκοπία UV/Vis

Διάλυμα $1 \times 10^{-4} \text{M}$ της **9SiMe₃-9Me-Φλουορένιο** σε MeCN στον αέρα φωτοβολείται με τη λάμπα Oshram με χρήση φίλτρου διέλευσης UV στα 254 nm για 5, 15 και 25 λεπτά, υπό έντονη ανάδευση και λαμβάνονται τα αντίστοιχα φάσματα UV/Vis (**Εικόνα 108**).



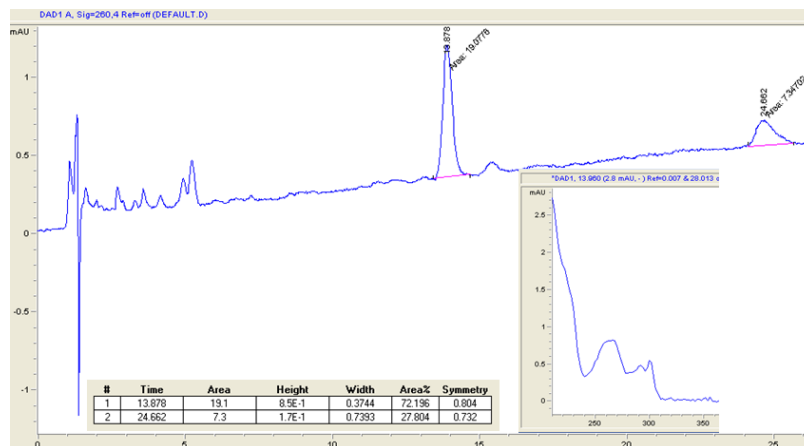
Εικόνα 108: Φάσμα UV/Vis διαλύματος $1 \times 10^{-4} M$ της **9SiMe₃-9Me-Φλουορένιο** σε MeCN πριν, μετά από 5, 15 και 25 λεπτά φωτοβόλησης με UV στα 254 nm

Στο φάσμα παρατηρούμε τη δημιουργία 5 ισοσβεστικών σημείων στα 238, 267.5, 273, 283.7 και 307 nm. Η φωτοβόληση προκαλεί πολύ μικρή αύξηση της έντασης της απορρόφησης μετά τα 300 nm που είναι ενδεικτική της *photo-Fries*.

Αναλυτική Φασματοσκοπία HPLC

Λόγω της πολύ μικρής επίδρασης της φωτοβόλησης UV στα 254 nm στην περιοχή μετά τα 300 nm, αποφασίστηκε η ακτινοβόληση με χρήση παλμικού Laser στα 266 nm, όπου η απορρόφηση της ένωση παρουσιάζει μέγιστο, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή μετατροπή της ένωσης και να γίνει πιο εύκολα η ανίχνευση μέσω αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC.

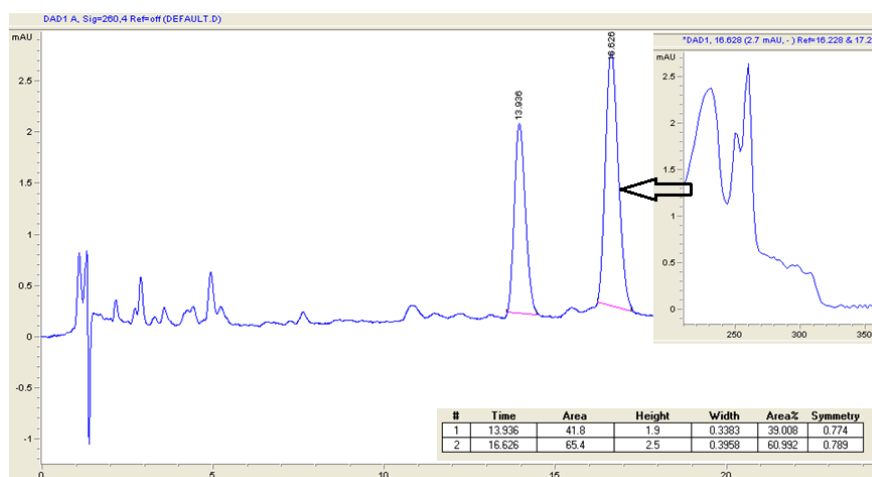
Αρχικά έγινε λήψη φάσματος HPLC διαλύματος $1 \times 10^{-4} M$ της **9SiMe₃-9Me-Φλουορένιο** σε MeCN πριν τη φωτοβόληση (**Εικόνα 109**).



Εικόνα 109: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9SiMe₃-9Me-Φλοουορένιο** σε MeCN πριν τη φωτοβόληση και φάσμα UV της ένωσης

Εκτός από την κορυφή στα 13.87 min που αντιστοιχεί στην ένωση και αποτελεί το 72.19% της συνολικής επιφάνειας, παρατηρούμε την εμφάνιση μίας ακόμα μικρότερης κορυφής στα 24.66 min που αποτελεί το 27.80% της συνολικής επιφάνειας, καθώς και αρκετών μικρότερων κορυφών στα 5 πρώτα, που αποδίδονται σε ακαθαρσίες καθώς.

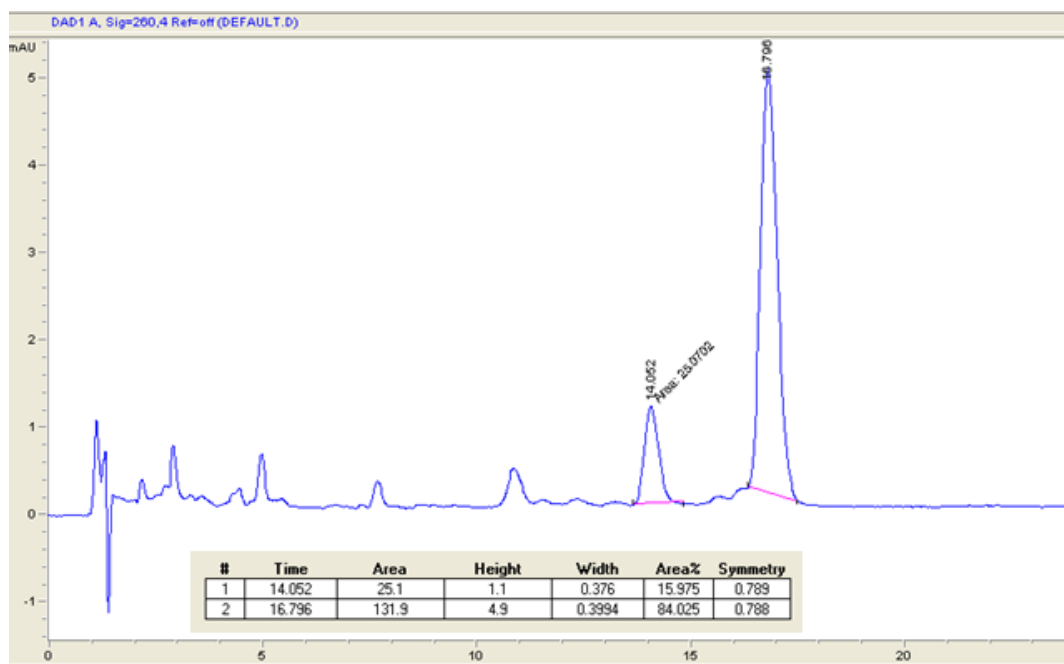
Στη συνέχεια έγινε λήψη φάσματος HPLC σε δείγμα του διαλύματος που είχε ληφθεί μετά από τη φωτοβόληση με το laser με 50 παλμούς (**Εικόνα 110**).



Εικόνα 110: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9SiMe₃-9Me-Φλοουορένιο** σε MeCN μετά από 50 παλμούς laser και φάσμα προϊόντος

Παρατηρούμε ότι η κορυφή στα 13.87 min μειώνεται από 72.19 % σε 39 % ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται στα 16.62 min που πλέον αντιστοιχεί στο 60.99 % της επιφάνειας ενώ η μικρότερη κορυφή στα 24.66 min έχει πλέον εξαφανιστεί επιβεβαιώνοντας έτσι την υπόθεση ότι προερχόταν από κάποια ακαθαρσία.

Στη συνέχεια προχωρήσαμε στη λήψη φάσματος HPLC στο δείγμα του διαλύματος που είχε ληφθεί μετά από τη φωτοβόληση του διαλύματος με 100 παλμούς Laser (**Εικόνα 111**).



Εικόνα 111: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9SiMe₃-9Me-Φλοουορένιο** σε MeCN μετά από 100 παλμούς Laser στα 266 nm

Παρατηρούμε μια ελαφρά μετατόπιση του φάσματος με αποτέλεσμα η κορυφή στα 13.87 να μετατοπίζεται πλέον στα 14.05 min και μειώνεται στο 15.97 %. Ταυτόχρονα η κορυφή στα 16.62 min μετατοπίζεται πλέον στα 16.79 min και αντιστοιχεί στο 84.02 % της επιφάνειας. Ουσιαστικά παρατηρείται σχεδόν πλήρης μετατροπή της ένωσης με 100 παλμούς laser.

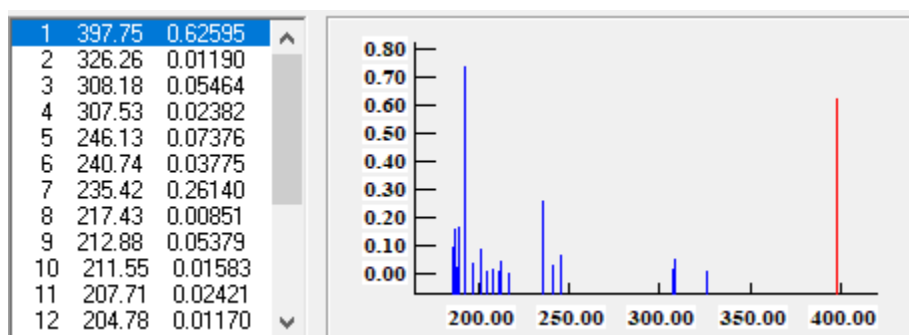
Τέλος η προσθήκη HCl δεν είχε καμία μεταβολή στο φάσμα, γεγονός που υποδεικνύει ότι η κορυφή που εμφανίζεται στα 16.79 min δεν αποτελεί το ενδιάμεσο, αλλά την τελική ένωση, μετά την αρωματοποίηση.

5.6 Φωτοχημική μελέτη Ξανθένιων

5.6.1 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9-SiMe₃-9H-Ξανθένιο

Υπολογιστικό Φάσμα UV

Προς σύγκριση παραθέτουμε και τις κύριες διεγέρσεις του φάσματος UV που υπολογίστηκε με την μέθοδο CNDO/S (σε μοριακή γεωμετρία που έδωσε η μέθοδος AM1) του κβαντοχημικού ημιεμπειρικού πακέτου MOPAC 1997 (**Εικόνα 112**)

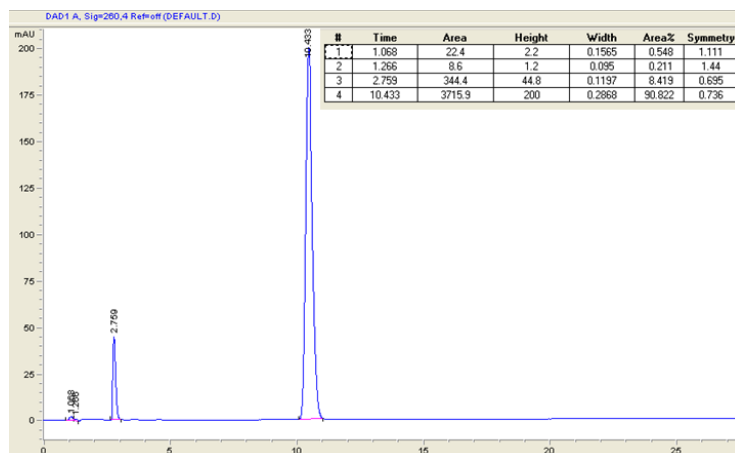


Εικόνα 112: Υπολογιστικό φάσμα UV του ortho-photo-Fries προϊόντος της Xanthene-9-SiMe₃

Η γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό παρατίθεται στο Παράρτημα.

Αναλυτική Φασματοσκοπία HPLC

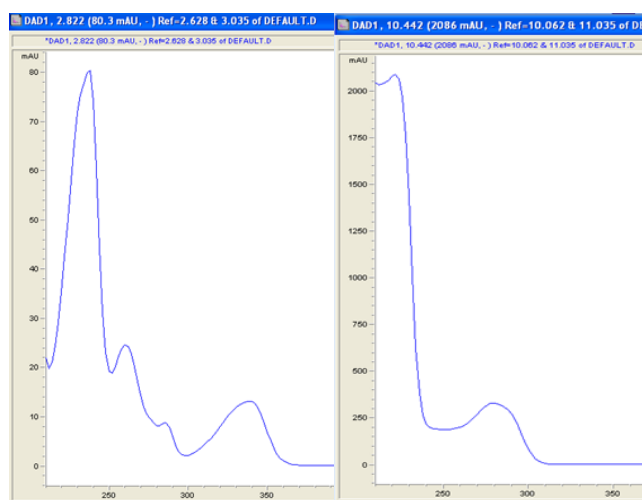
Έγινε λήψη χρωματογραφήματος HPLC σε δείγμα του διαλύματος $1 \times 10^{-3} \text{M}$ της 9-SiMe₃-9H-Ξανθένιο, σε ακετονιτρίλιο, που είχε ληφθεί πριν από τη φωτοβόληση (**Εικόνα 113**).



Εικόνα 113: Χρωματογράφημα HPLC (με ανιχνευτή στα 260 nm) διαλύματος **9-SiMe₃-9H-Ξανθένιο**, σε MeCN πριν τη φωτοβόληση

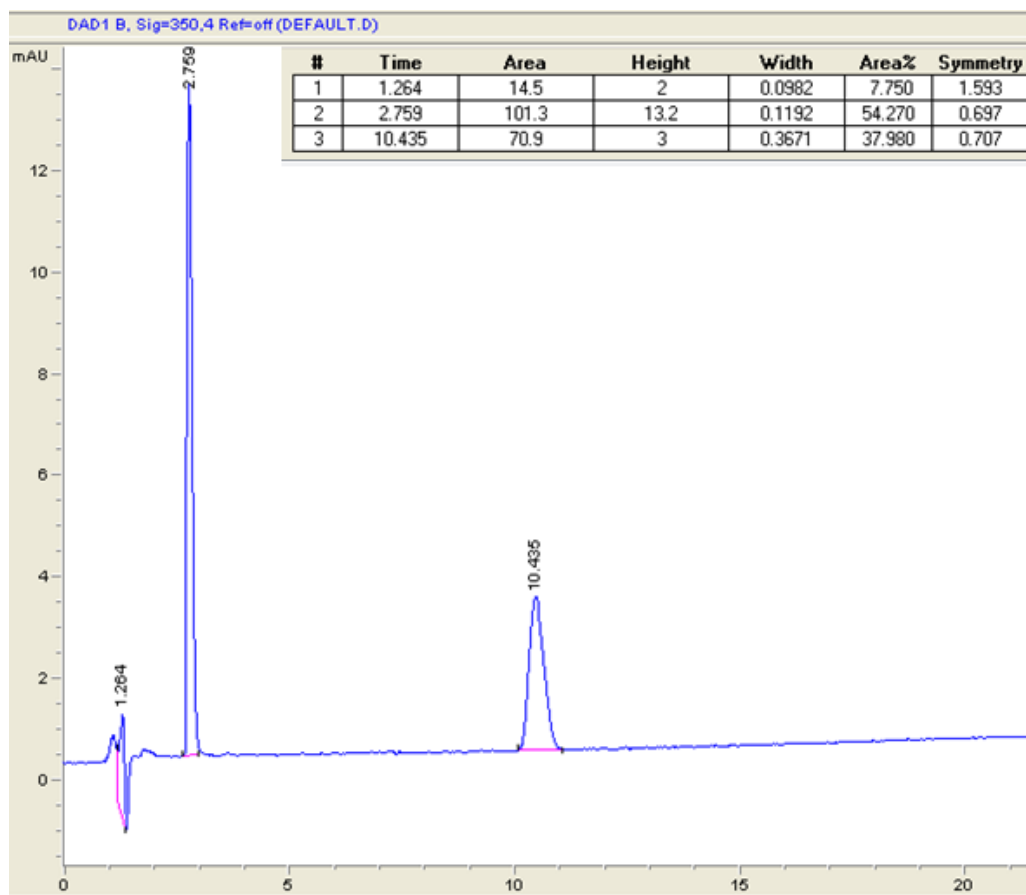
Παρατηρούμε ότι εκτός από την έντονη κορυφή στα 10.43 min που αντιστοιχεί στην ένωση και αποτελεί το 90.82 % της συνολικής επιφάνειας, εμφανίζονται και τρεις ακόμα μικρότερες κορυφές στα 1.068, 1.266 και 2.759 min, με τις δύο πρώτες να αποδίδονται σε ακαθαρσίες του διαλύτη και την τρίτη σε προϊόν διάσπασης και αποσιλλίωσης της ένωσης.

Τα φάσματα UV των κορυφών στα 2.759 και 10.43 min στα 260 nm παρουσιάζονται στην **Εικόνα 114**.



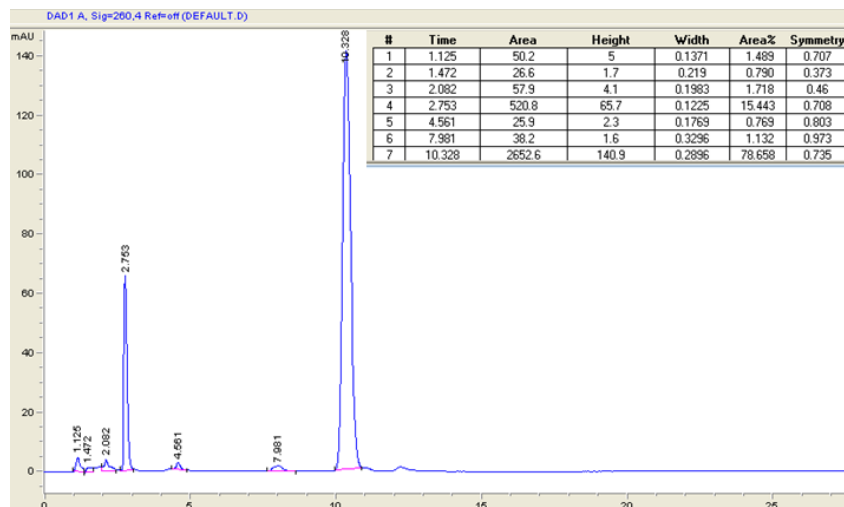
Εικόνα 114: Φάσματα UV των κορυφών στα 2.759 (αριστερά) και 10.43 min (δεξιά) της **9-SiMe₃-9H-Ξανθένιο**, αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC με ανιχνευτή στα 260 nm

Παράλληλα έγινε και λήψη χρωματογραφήματος αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC του διαλύματος στα 350 nm το οποίο εμφανίζει κορυφές στους ίδιους χρόνους αλλά με διαφορετικές εντάσεις, καθώς οι απορροφήσεις των ουσιών διαφέρουν στα 260 και τα 350 nm (*Εικόνα 115*).



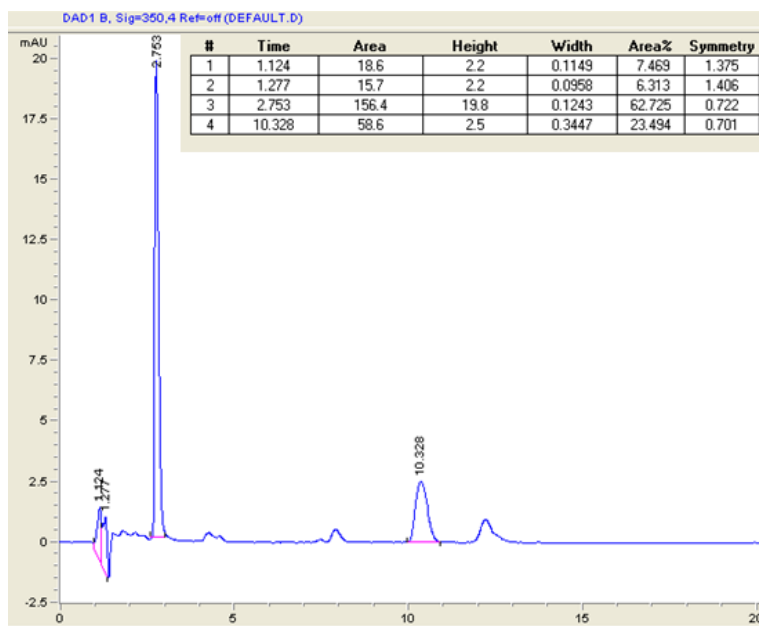
Εικόνα 115: Χρωματογράφημα HPLC (με ανιχνευτή στα 350 nm) διαλύματος **9-SiMe₃-9H-Ξανθένιο**, σε MeCN πριν τη φωτοβόληση

Στη συνέχεια έγινε λήψη χρωματογραφήματος HPLC σε δείγμα του διαλύματος που είχε ληφθεί μετά από τη φωτοβόληση για 30 λεπτά με τη λάμπα Osram, με χρήση φίλτρου διέλευσης στα 254 nm (*Εικόνα 116*).



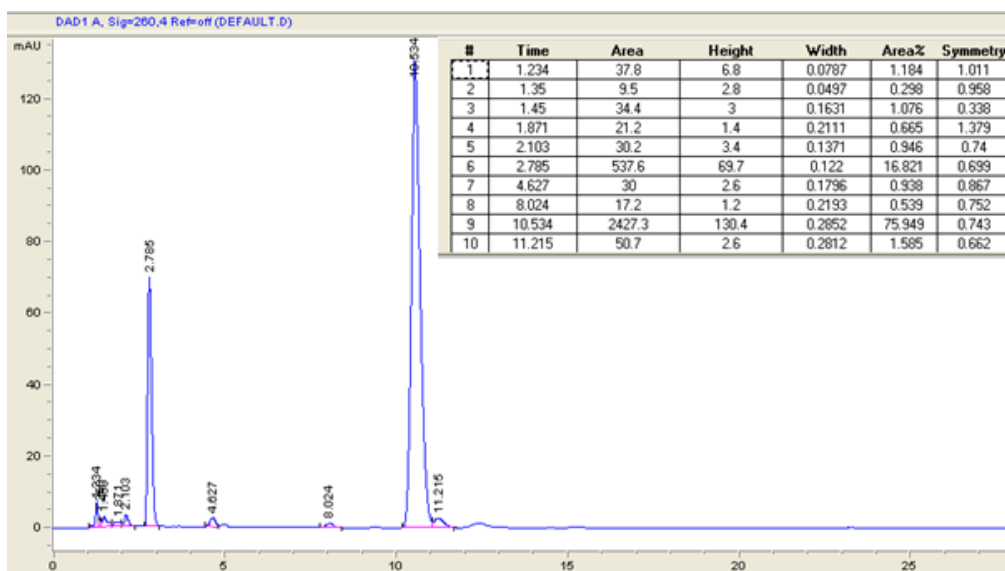
Εικόνα 116: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9-SiMe₃-9H-Ξανθένιο** σε MeCN μετά από 30 λεπτά φωτοβόληση με λάμπα με UV στα 254 nm

Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται τρεις νέες κορυφές στα 2.062, 4.561 και 7.961 min. Το αντίστοιχο φάσμα με τον ανιχνευτή στα 350 nm παρουσιάζεται στην **Εικόνα 117** και εμφανίζει μία μόνο νέα κορυφή στα 1.124 min.



Εικόνα 117: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 350 nm) διαλύματος **9-SiMe₃-9H-Ξανθένιο** σε MeCN μετά από 30 λεπτά φωτοβόληση με λάμπα με UV στα 254 nm

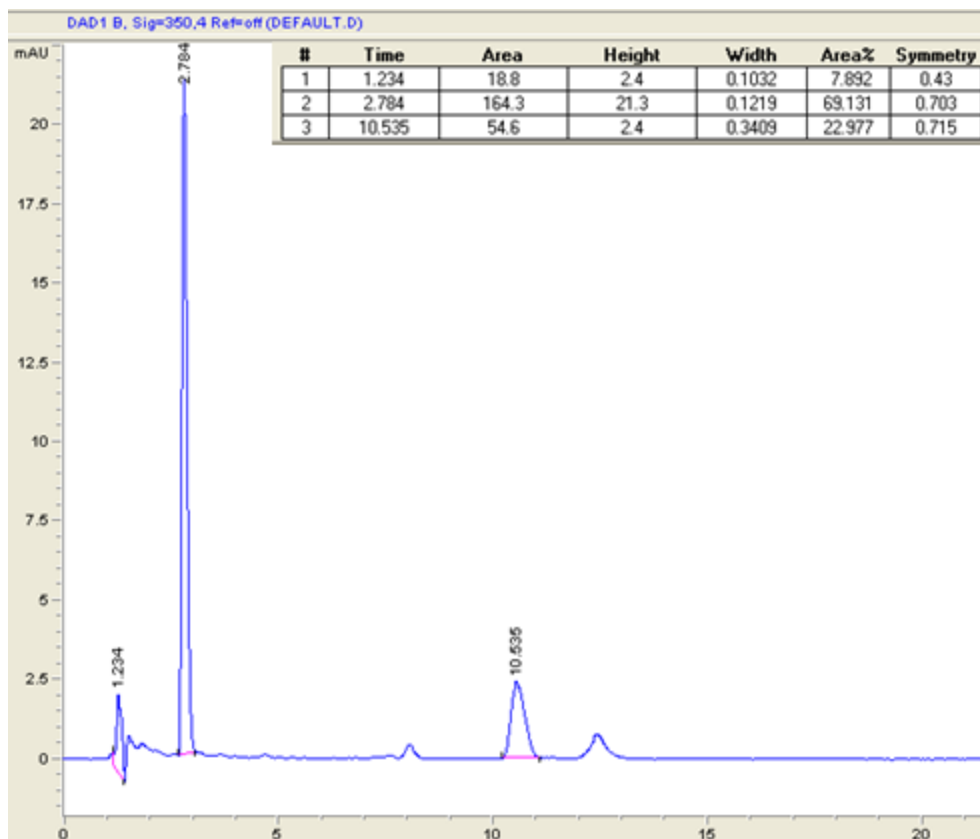
Τέλος προχωράμε σε προσθήκη ίχνους HCl και λήψη νέου χρωματογραφήματος HPLC ώστε να διαπιστώσουμε ποια κορυφή στο φάσμα αντιστοιχεί στο *photo*-Fries ενδιάμεσο, μέσω της εξαφάνισης της και της εμφάνισης κάποιας καινούργιας (Εικόνα 118).



Εικόνα 118: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9-SiMe₃-9H-Ξανθένιο** σε MeCN μετά από 30 λεπτά φωτοβόληση και προσθήκη ίχνους HCl

Παρατηρούμε την εμφάνιση μιας νέας κορυφής στα 11.215 min και τη μείωση της επιφάνειας που καταλαμβάνει η κορυφή στα 10.534 min από 78.658% πριν την προσθήκη ίχνους HCl σε 75.949% μετά την προσθήκη του. Αυτό υποδηλώνει ότι το *photo*-Fries ενδιάμεσο εκλύεται στον ίδιο χρόνο με την ένωση και η αρωματοποίησή του μέσω της προσθήκη HCl έχει ως αποτέλεσμα την μικρή καθυστέρηση στην έκλυση με αποτέλεσμα να εμφανίζεται πλέον ως ξεχωριστή κορυφή.

Τέλος παραθέτουμε και το χρωματογράφημα HPLC που λήφθηκε στα 350 nm (Εικόνα X) το οποίο αν και δεν παρουσιάζει καμία διαφορά πριν και μετά την προσθήκη HCl, εμφανίζει μια μικρή μείωση της επιφάνειας που καταλαμβάνει η κορυφή στα 10.534 min, γεγονός που ενισχύει την προηγούμενη υπόθεση ότι το *photo*-Fries ενδιάμεσο εκλύεται στον ίδιο χρόνο με την ένωση και η αρωματοποίησή του μέσω της προσθήκη HCl το διαχωρίζει, αλλά λόγω του ότι το προϊόν δεν απορροφάει στα 350 nm, δεν εμφανίζεται κορυφή.

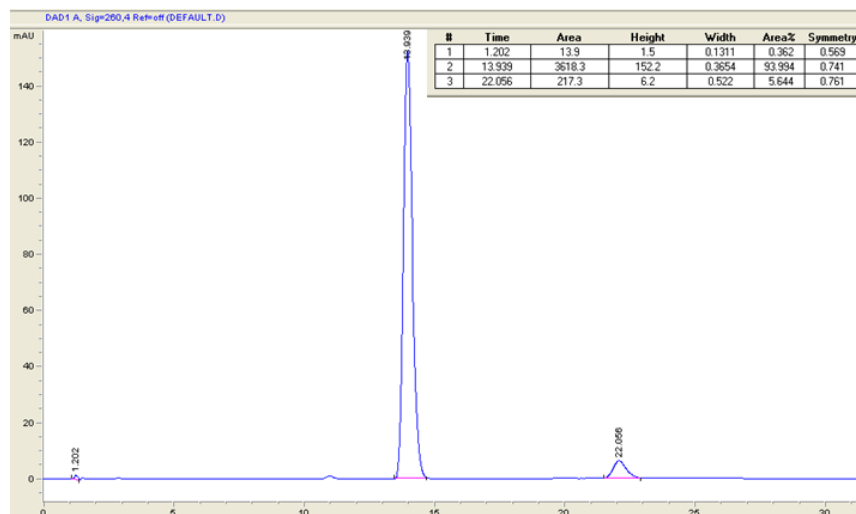


Εικόνα 119: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 350 nm) διαλύματος 9-SiMe₃-9H-Ξανθένιο σε MeCN μετά από 30 λεπτά φωτοβόληση και προσθήκη ίχνους HCl

5.6.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο:

Αναλυτική Φασματοσκοπία HPLC

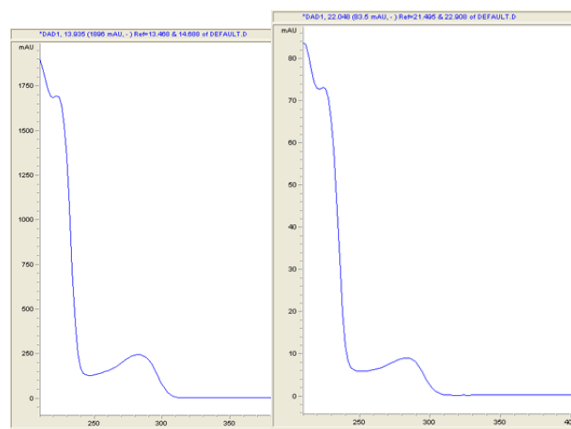
Έγινε λήψη φάσματος HPLC σε δείγμα του διαλύματος 1×10^{-4} M της 9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο, σε ακετονιτρίλιο, που είχε ληφθεί πριν από τη φωτοβόληση (Εικόνα 120).



Εικόνα 120: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο**, σε MeCN πριν τη φωτοβόληση

Παρατηρούμε ότι εκτός από την έντονη κορυφή στα 13.939 min που αντιστοιχεί στην ένωση και αποτελεί το 93.994 % της συνολικής επιφάνειας, εμφανίζονται και δυο ακόμα μικρότερες κορυφές στα 1.202 και 22.065 min, με την πρώτη να αποδίδονται σε κάποια ακαθαρσία του διαλύτη και την άλλη σε πιθανό προϊόν διάσπασης και αποσιλυλίωσης της ένωσης.

Τα φάσματα UV των κορυφών στα 13.939 και 22.065 min με ανιχνευτή στα 260 nm παρουσιάζονται στην **Εικόνα 121**.



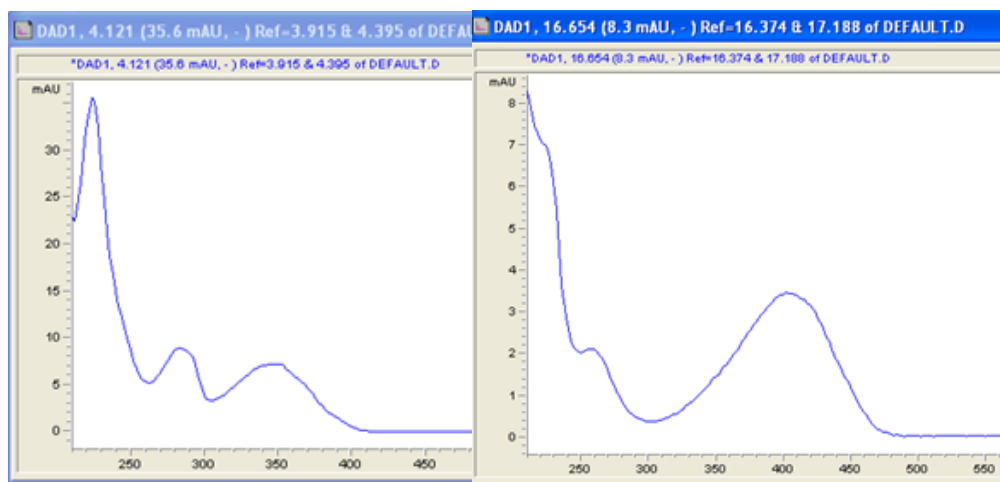
Εικόνα 121: Φάσματα UV αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm), των κορυφών στα 13.939 (αριστερά) και 22.065 min (δεξιά) της **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο**

Η λήψη του ίδιου χρωματογραφήματος με τον ανιχνευτή στα 350 nm έχει ως αποτέλεσμα την μη εμφάνιση της κορυφής στα 22.065 min γεγονός που είναι προφανές καθώς η ένωση δεν απορροφάει πάνω από τα 300 nm.

Στη συνέχεια φωτοβολούμε μια ποσότητα του διαλύματος για 60 λεπτά με τη λάμπα Osram με φίλτρο διέλευσης UV στα 254 nm και άλλη μια με 30 παλμούς laser και προχωράμε σε λήψη νέων χρωματογραφήματων HPLC, με λήψη φασμάτων στα 260 και 350 nm. Επειδή και οι δύο μορφές φωτοβόλησης προκαλούν εμφάνιση πολλών κορυφών, τις παρουσιάζουμε ομαδοποιημένες με τη μορφή πίνακα και τα αντίστοιχα φάσματα παρατίθενται στο **Παράρτημα**. Οι κορυφές που παρουσιάζονται με κόκκινο χρώμα είναι αυτές που εξαφανίζονται με την προσθήκη του HCl, που ενδέχεται δηλαδή να οφείλονται στο *photo*-Fries ενδιάμεσο. Με πράσινο παρουσιάζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στην ένωση και με πορτοκαλί αυτές που εμφανίζονται μετά την προσθήκη του HCl.

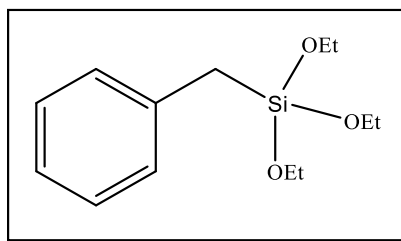
Πίνακας 7: Κορυφές χρωματογραφήματων HPLC της **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο**

260nm				350 nm			
Initial	UV	Laser	HCl	Initial	UV	Laser	HCl
1.202	1.115	1.125	1.307	1.229	1.114	1.125	1.298
13.939	2.318	1.568	1.475	13.939	1.225	2.816	2.58
22.056	2.813	1.814	1.782		2.813	4.097	2.818
	4.094	1.987	2.078		4.095	5.938	5.939
	5.674	2.322	2.581		5.941	8.28	8.269
	5.939	2.816	2.818		13.826	12.9	8.997
	8.266	3.564	3.563			13.824	12.88
	12.912	4.096	5.304			16.701	13.808
	13.825	4.312	5.678				
	21.836	5.675	8.27				
		5.937	8.997				
		8.278	12.88				
		12.903	13.808				
		13.823	21.78				
		16.699					
		21.823					



Εικόνα 122: Φάσματα UV αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (ανιχνευτής στα 350 nm), των κορυφών στα 4.096 (αριστερά) και 16.701 min (δεξιά) των κορυφών που προκύπτουν από φωτοβόληση της **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο** και εξαφανίζονται με προσθήκη HCl

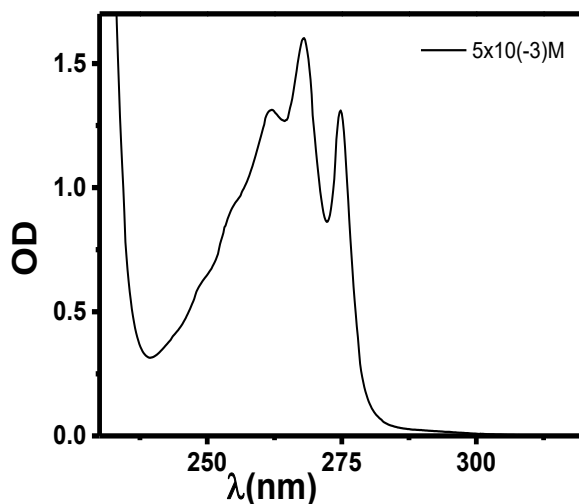
Φωτοχημική μελέτη της ένωσης PhCH₂-SiOEt₃



Η ένωση μελετήθηκε από τον Hiratsuka το 2013.^[55] Από μας συντέθηκε με σκοπό να ελεγχθούν ερμηνείες που πρότεινε ο Hiratsuka και να εξεταστεί η παραγωγή προϊόντων *photo*-Fries που δεν ανέφερε η δημοσίευση.

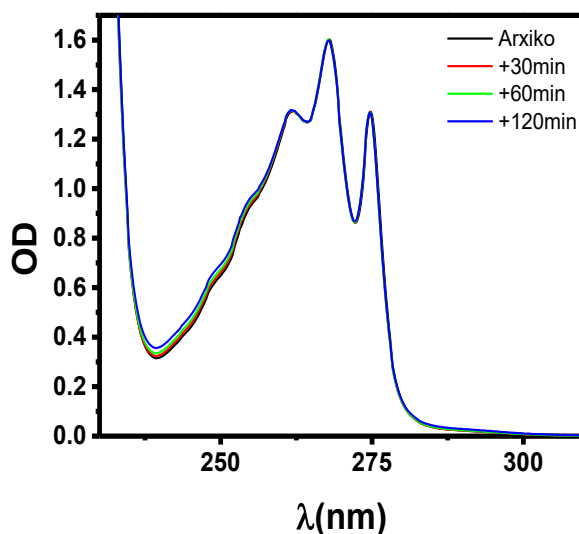
Φάσμα απορρόφησης UV

Η ένωση **PhCH₂-SiOEt₃** απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με κορυφές στα 261, 268 και 274 και $\lambda_{\max} = 268$ nm με $\log \epsilon = 2.52$. Η απορρόφηση αυτή προέρχεται από τη διέγερση στην S₁ (π, π^*). Το φάσμα της ένωσης είναι όμοιο στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό του **PhCH₂-SiH₃**, με μια μικρή μετατόπιση προς το ορατό κατά 2 nm, $\lambda_{\max} = 268$ nm αντί για 266 nm (**Εικόνα 123**).



Εικόνα 123: Φάσμα απορρόφησης UV/Vis της $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ συγκέντρωσης $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ σε MeCN

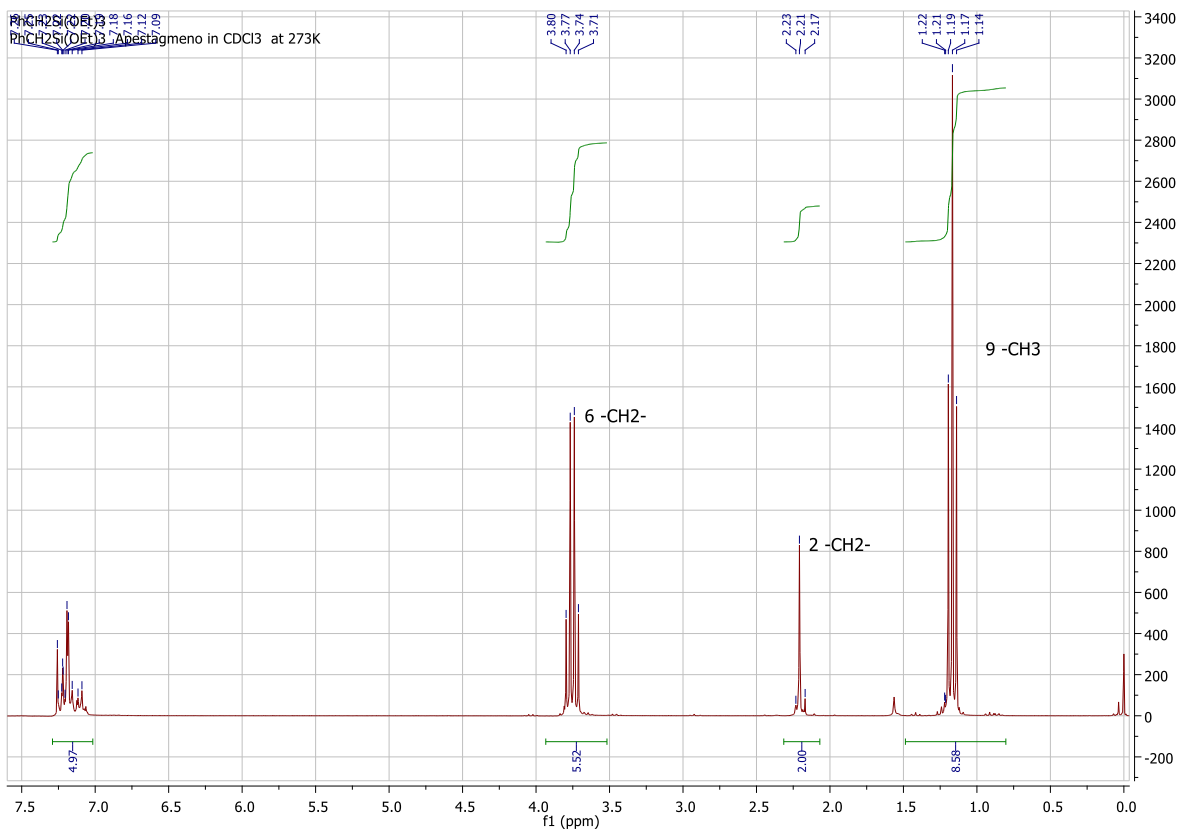
Μετά τη φωτοβόληση διαλύματος της $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ σε MeCN με λάμπα UV 254 nm, μέχρι και για 120 λεπτά, δεν βρέθηκαν σαφείς ενδείξεις (δημιουργία έντονης και ευρείας απορρόφησης στην περιοχή των 320 - 350 nm) στο φάσμα UV/Vis, για την εμφάνιση του πιθανού προϊόντος της 1,3-μετάθεσης της -SiMe_3 ομάδας (μετάθεση *photo-Fries*). Τέλος η υπερχρωμική μετατόπιση που παρατηρείται στο **Εικόνα 124** στα 239 nm είναι πολύ ασθενής και πιθανώς οφείλεται σε αντιδράσεις ριζών.



Εικόνα 124: Φάσμα απορρόφησης UV/Vis της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ συγκέντρωσης $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ σε MeCN μετά από 30, 60 και 120 λεπτά ακτινοβόλησης με UV 254 nm

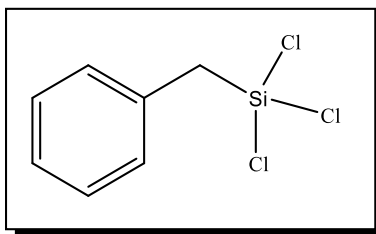
Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Η ένωση $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ δίνει φάσμα $^1\text{H-NMR}$ σε διαλύτη CDCl_3 με τα αρωματικά να βρίσκονται στην περιοχή από τα 7.13 έως τα 7.24 ppm, (-CH₂-) στα 2.21 ppm, τα (-OCH₂-) στα 3.74 ppm και τα (-CH₃) στα 1.19 ppm. Το σήμα στα 0.00 ppm οφείλεται στο TMS (**Εικόνα 125**).



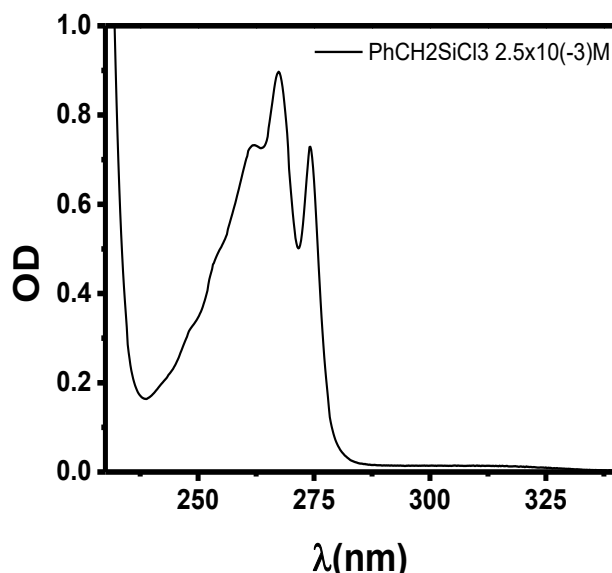
Εικόνα 125: Φάσμα $^1\text{HNMR}$ της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiOEt}_3$ σε CDCl_3 στα 250 MHz

Φωτοχημική μελέτη της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiCl}_3$



Φάσμα απορρόφησης UV

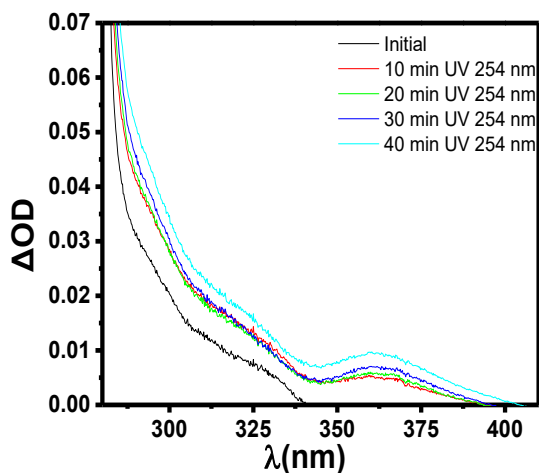
Η ένωση **PhCH₂-SiCl₃** απορροφά στο UV (**Εικόνα 126**) δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με κορυφές στα 261, 267 και 274 και $\lambda_{\max} = 267$ nm με $\log \epsilon = 2.55$. Η απορρόφηση αυτή προέρχεται από τη διέγερση στην S₁ (π, π^*). Το φάσμα της ένωσης έχει αναλογία στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό του **PhCH₂-SiH₃**, με μια μικρή μετατόπιση προς το ορατό κατά 1 nm ($\lambda_{\max} = 267$ nm αντί για 266 nm).



Εικόνα 126: Φάσμα απορρόφησης UV/Vis της PhCH₂-SiCl₃ συγκέντρωσης 2.5x10⁻³ M σε MeCN

Φωτοβόλση και μελέτη με UV/Vis

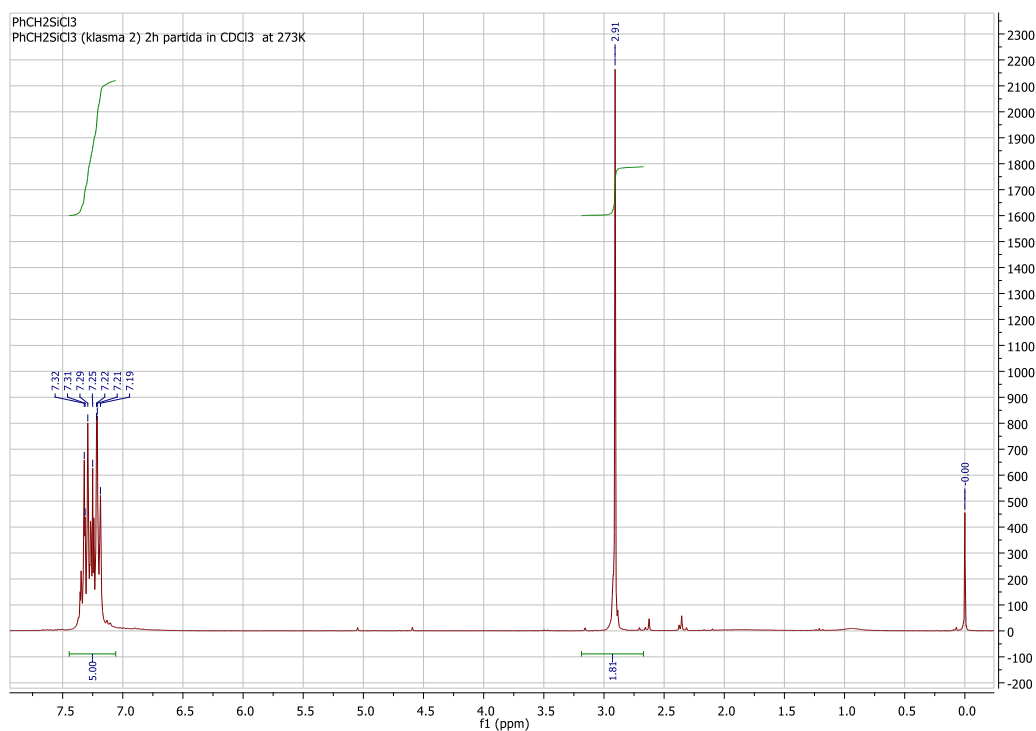
Απαερωμένο διάλυμα της **PhCH₂-SiOEt₃** σε MeCN φωτοβολείται με λάμπα 254 nm. Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία UV/Vis τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (340-380 nm) με $\lambda_{\max} \sim 363$ nm η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται στο (**Εικόνα 127**), αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλσης (από 0 έως 40 min/10 min). Η απορρόφηση αυτή δεν αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο καθώς παρατηρείται γενικότερη υπερχρωμική μετατόπιση του φάσματος που παρατηρείται και πιθανώς οφείλεται σε αντιδράσεις ριζών.



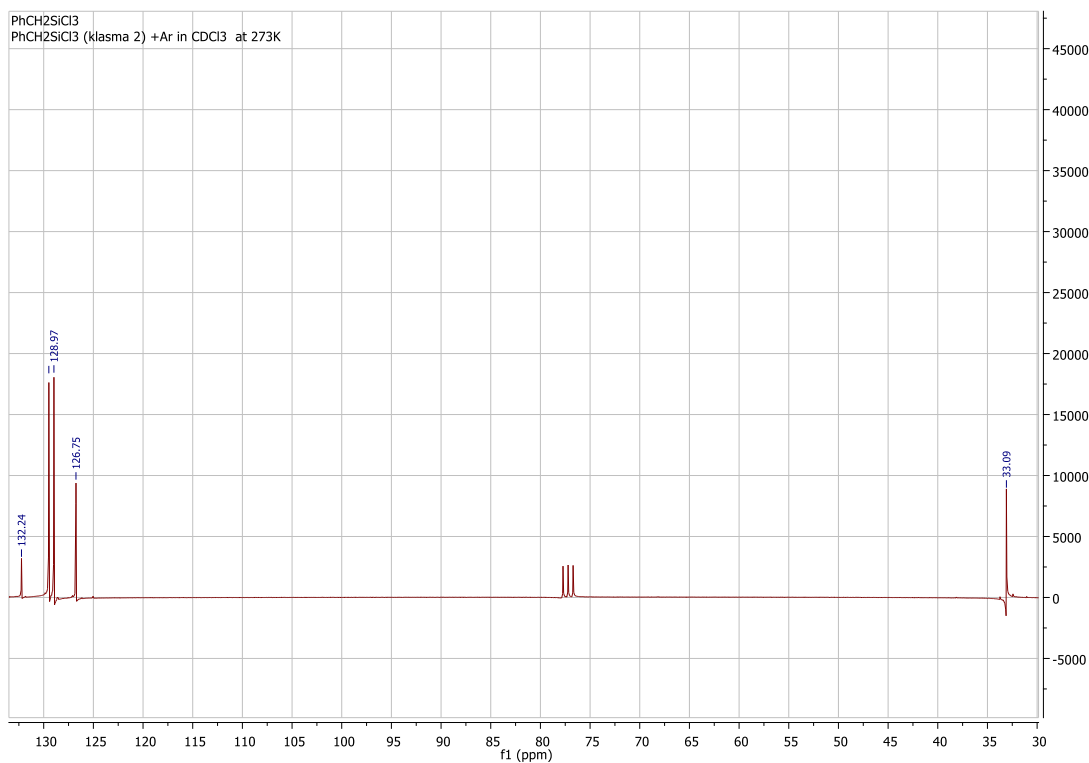
Εικόνα 127: Φάσμα απορρόφησης UV/Vis της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiCl}_3$ συγκέντρωσης $2.5 \times 10^{-2} \text{M}$ σε MeCN μετά από 10, 20, 30 και 40 λεπτά ακτινοβολήσης με UV 254 nm

Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ & $^{13}\text{C-NMR}$

Η ένωση $\text{PhCH}_2\text{-SiCl}_3$ δίνει φάσμα $^1\text{H-NMR}$ σε διαλύτη CDCl_3 με τα αρωματικά να βρίσκονται στην περιοχή από τα 7.19 έως τα 7.32 ppm και το $(-\text{CH}_2-)$ στα 2.91 ppm. Το σήμα στα 0.00 ppm οφείλεται στο TMS (**Εικόνα 128**).



Εικόνα 128: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiCl}_3$ σε CDCl_3 στα 250 Mhz



Εικόνα 129: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiCl}_3$ σε CDCl_3 στα 250 Mhz

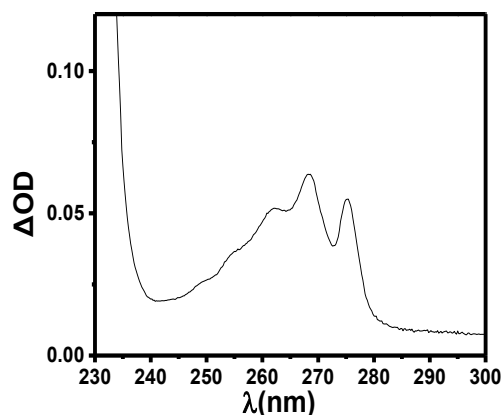
Χρωματογραφία HPLC

Η ένωση αντιδρά άμεσα με το νερό προς υδροξύλια αλλά και πολυμερή, επομένως δεν είναι δυνατή η λήψη φασμάτων HPLC καθώς πέρα από την άμεση καταστροφή της ένωσης αμέσως μετά την επαφή με το μείγμα έκλυσης, που περιλαμβάνει μια σημαντική ποσότητα νερού, υπάρχει και ο κίνδυνος να μείνουν υπολείμματα στη στήλη, καταστρέφοντάς την.



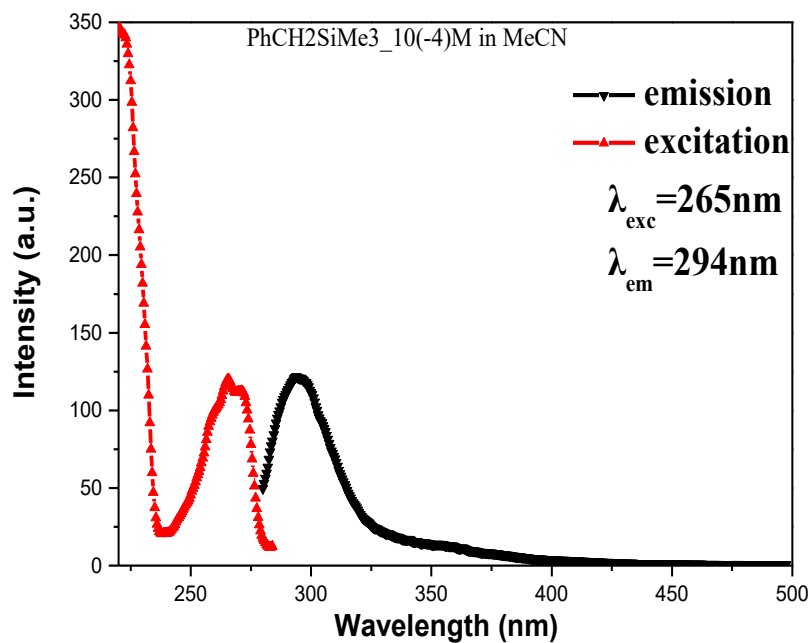
5.7 Υπολογισμός Ταχυτητας

Παρασκευάστηκε διάλυμα $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ συγκέντρωσης 10^{-4} M και έγινε λήψη φάσματος UV/Vis εμφανίζει OD = 0.051 στα 265nm (**Εικόνα 130**).



Εικόνα 130: Φάσμα UV/Vis διαλύματος $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ συγκέντρωσης 10^{-4} M

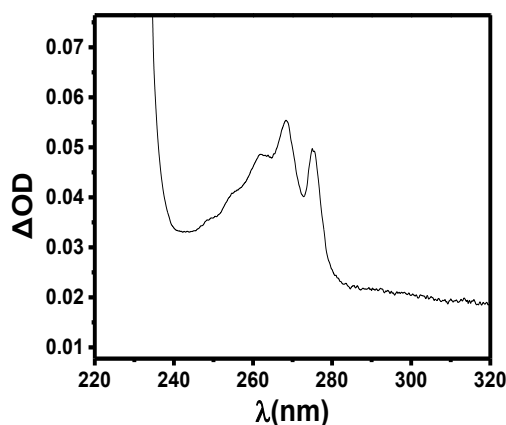
Στη συνέχεια προχωρήσαμε σε λήψη φάσματος φθορισμού του διαλύματος αυτού (**Εικόνα 131**).



Εικόνα 131: Φάσμα φθορισμού διαλύματος $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ συγκέντρωσης 10^{-4} M

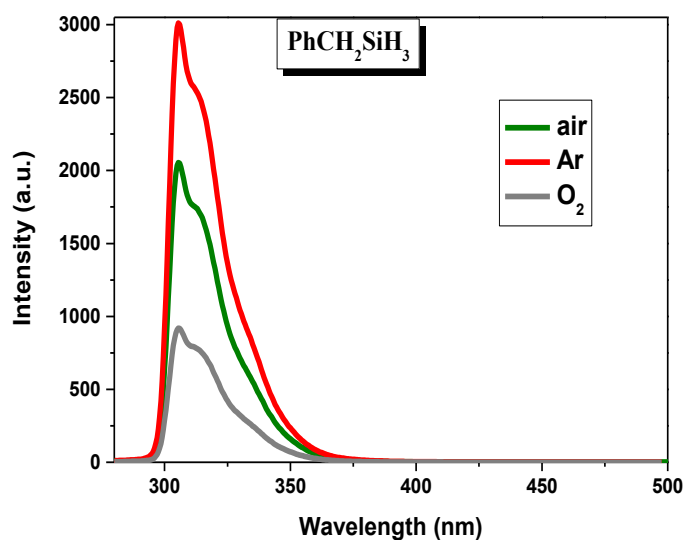
Στη συνέχεια υπολογίζουμε το εμβαδόν της περιοχής κάτω από την καμπύλη excitation με μαθηματική ολοκλήρωση, που μας δίνει εμβαδόν 6488.35165425.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκε διάλυμα $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ συγκέντρωσης 10^{-4} M και έγιναν διαδοχικές αραιώσεις και λήψεις φασμάτων UV/Vis μέχρι να επιτευχθεί συγκέντρωση που θα εμφανίζει OD περίπου 0.051 στα 265 nm. Η συγκέντρωση αυτή είναι η 5×10^{-5} M με OD = 0.048 στα 265 nm (Εικόνα 132).



Εικόνα 132: Φάσμα φθορισμού διαλύματος $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ συγκέντρωσης 5×10^{-5} M

Με χρήση του διαλύματος αυτού προχωρήσαμε σε λήψη φασμάτων φθορισμού παρουσία αργού, αέρα και οξυγόνου (Εικόνα 133).



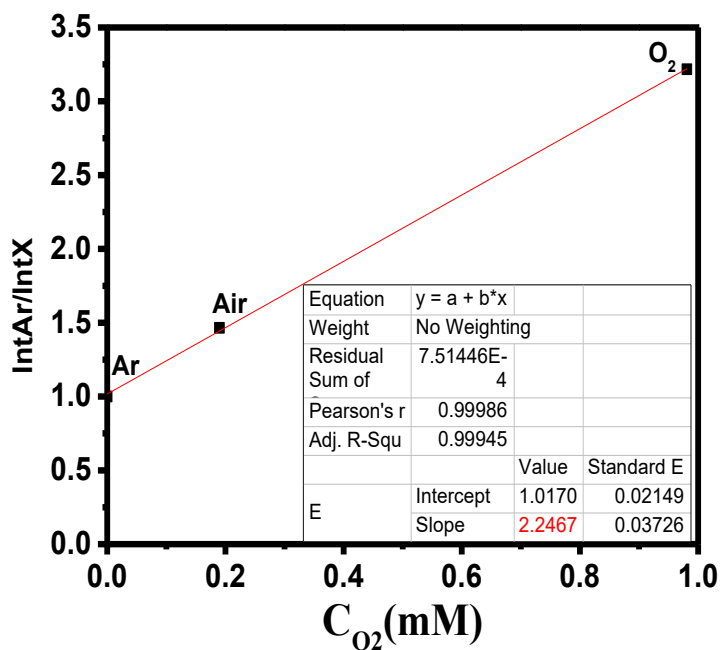
Εικόνα 133: Φάσμα φθορισμού διαλύματος $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ παρουσία αργού, αέρα και O_2

Επειδή θέλουμε να υπολογίσουμε την ελάττωση της έντασης του φθορισμού που προκαλεί η ύπαρξη στο διάλυμα O₂ (Quenching), μετράμε το ύψος της κορυφής της έντασης του φάσματος για κάθε ένα από τα αέρια: αργό (0 mM O₂), αέρας (0.019 mM O₂) και τέλος καθαρό οξυγόνο (0.0981 mM O₂) από την **Εικόνα 133** και υπολογίζουμε τη διαφορά σε σχέση με την ένταση υπό ατμόσφαιρα αργού.

Πίνακας 8: Συγκέντρωση O₂ και λόγος εντάσεως σημάτων

	C _{O2} (mM)	Intensity	Int _{Ar} /Int _X
Ar	0	3014.30	1
Air	0.019	2057.72	1.465
O ₂	0.0981	936.95	3.217

Στη συνέχεια κατασκευάζουμε διάγραμμα (**Εικόνα 134**) των λόγων έντασης προς τις συγκεντρώσεις O₂ από τον **Πίνακα 8**.



Εικόνα 134: Λόγος εντάσεων φθορισμού προς τις συγκεντρώσεις O₂

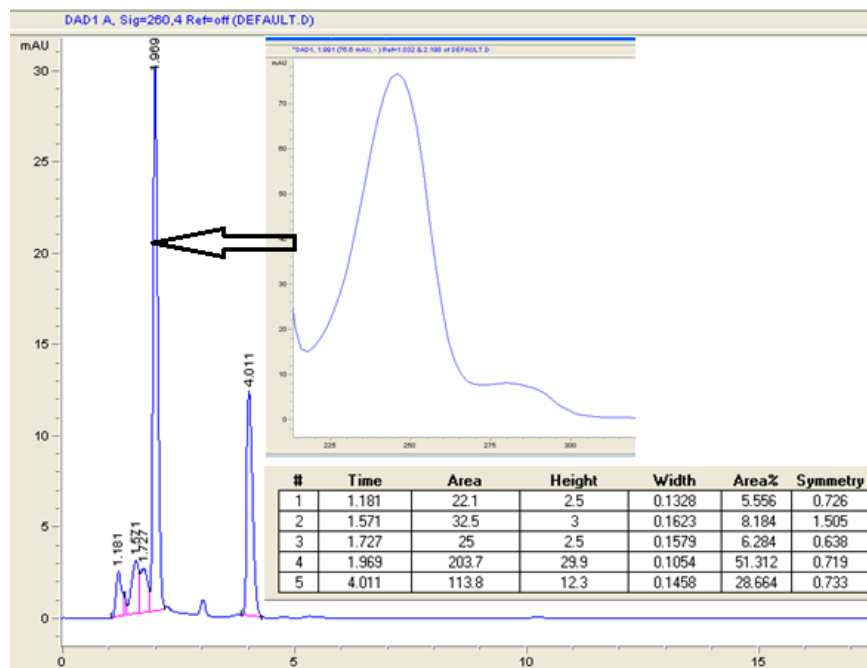
Η κλίση της ευθείας υπολογίζεται σε 2.2467 και αντιστοιχεί στο γινόμενο $k_q^{O_2} \cdot \tau_{s_1}$ της Εξίσωσης 5:

$$\frac{\Phi_{Fl}^{Ar}}{\Phi_{Fl}^X} = 1 + k_q^{O_2} \cdot \tau_{s_1} \cdot [O_2] \quad \text{Εξ.5}$$

και δεδομένου του ότι γνωρίζουμε ότι $\tau_{s_1} = 7.4 \text{ ns}$, μπορούμε να υπολογίσουμε το

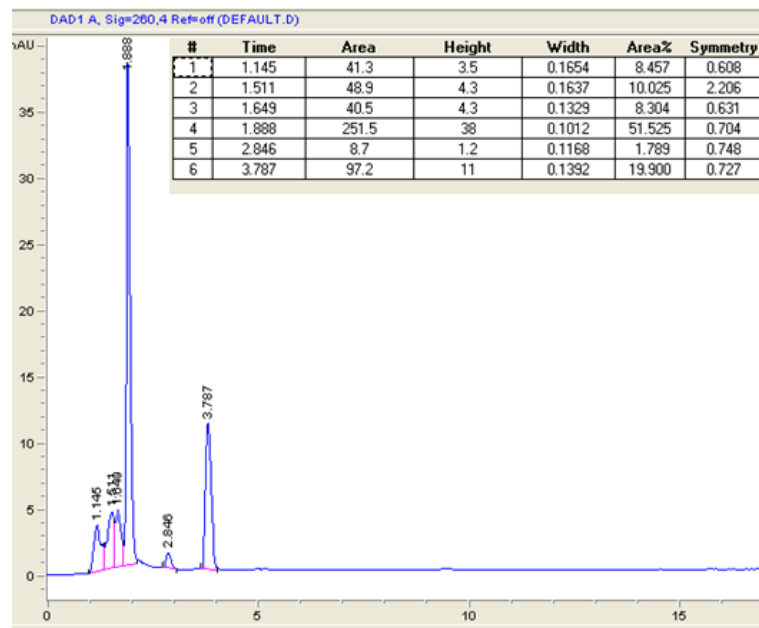
$$k_q^{O_2} = \frac{2.2467}{7.4 \text{ ns}} = 0.3036 \text{ ns}^{-1} = 3.036 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

5.8 Συνέχεια $PhCH_2-SiH_3$



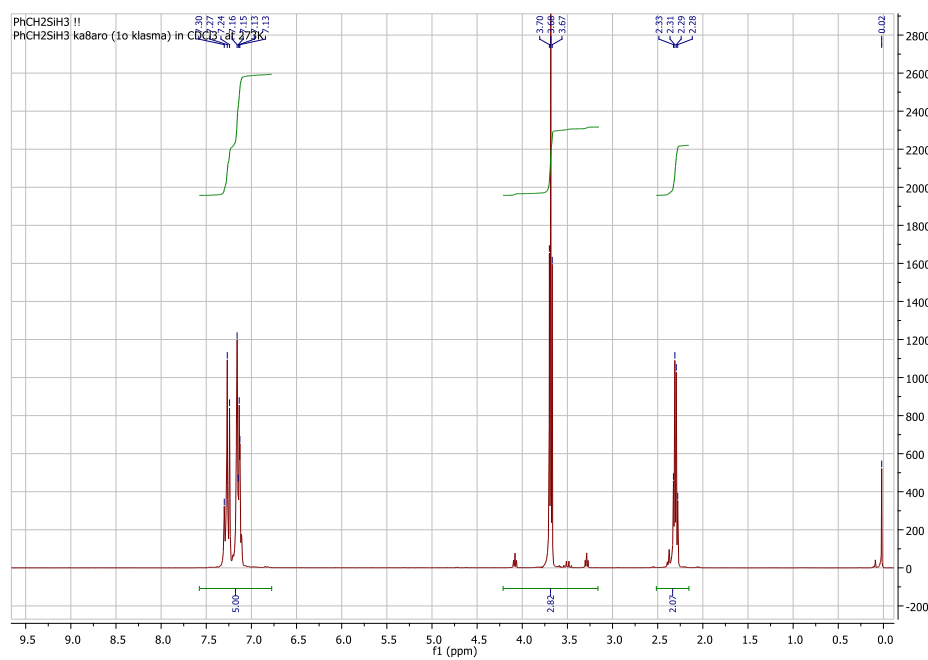
Εικόνα 135: Χρωματογράφημα HPLC της $PhCH_2-SiH_3$ μετά από 100 παλμούς laser 266nm

Η επακόλουθη φωτοβόληση της ένωσης με 100 (**Εικόνα 135**) και 170 (**Εικόνα 136**) παλμούς laser είχε ως αποτέλεσμα την καταστροφή του 80% της $PhCH_2-SiH_3$ και τον μετασχηματισμό του 50% αυτής στο προϊόν, αλλά και την ταυτόχρονη ενίσχυση της έντασης των κορυφών που αντιστοιχούν σε άλλα παραπροϊόντα.



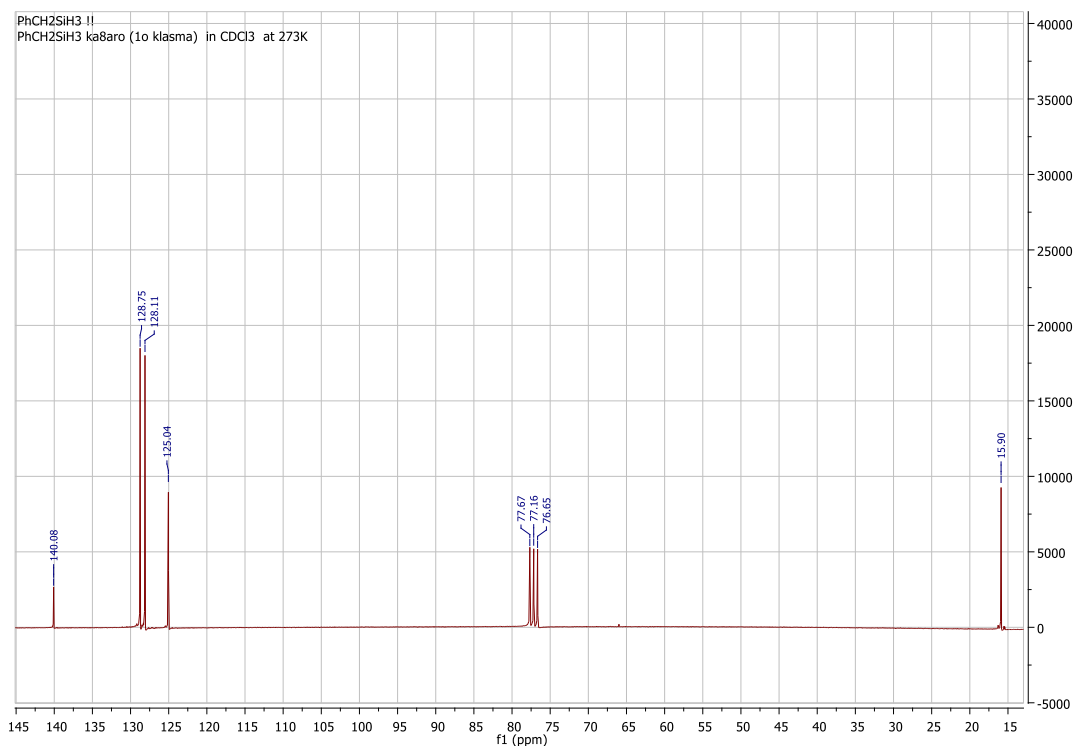
Εικόνα 136: Χρωματογράφημα HPLC της $PhCH_2-SiH_3$ μετά από 170 παλμούς Laser 266 nm

Η ένωση $PhCH_2SiH_3$ δίνει φάσμα ^1H-NMR σε διαλύτη $CDCl_3$ με τα αρωματικά να βρίσκονται στην περιοχή από τα 7.13 έως τα 7.24 ppm, $(-CH_2-)$ στα 2.30 ppm και $(-SiH_3)$ στα 3.68 ppm. Το σήμα στα 0.02 ppm οφείλεται στο TMS (Εικόνα 137).



Εικόνα 137: Φάσμα ^1H-NMR της ένωσης $PhCH_2-SiH_3$ σε $CDCl_3$ στα 250MHz

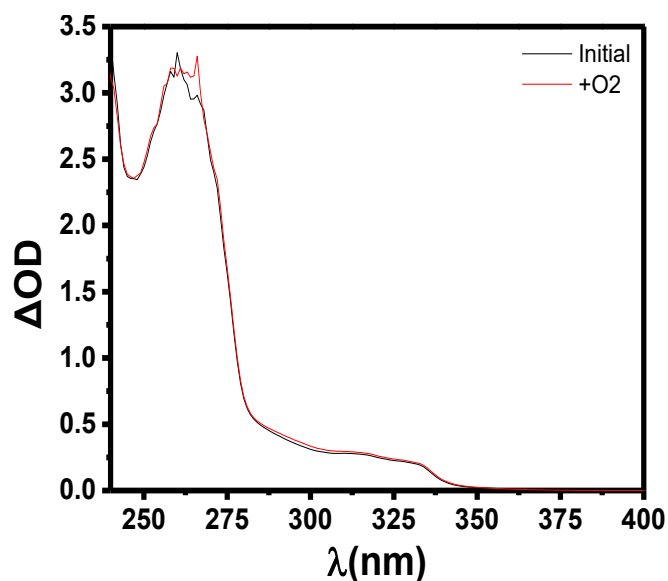
Η ένωση **PhCH₂-SiH₃** δίνει φάσμα ¹³CNMR σε διαλύτη CDCl₃ τριπλή κορυφή στα 76.65, 77.16 και 77.67 ppm με τα αρωματικά να βρίσκονται στην περιοχή από τα 125.04 έως τα 140.08 ppm και (-CH₂-) στα 15.90 ppm (**Εικόνα 138**).



Εικόνα 138: Φάσμα ¹³CNMR της ένωσης **PhCH₂-SiH₃** σε CDCl₃ στα 250Mhz χωρίς TMS

5.9 Επίδραση παρουσίας O₂ και H₂O σε διάλυμα PhCH₂SiH₃ σε MeCN

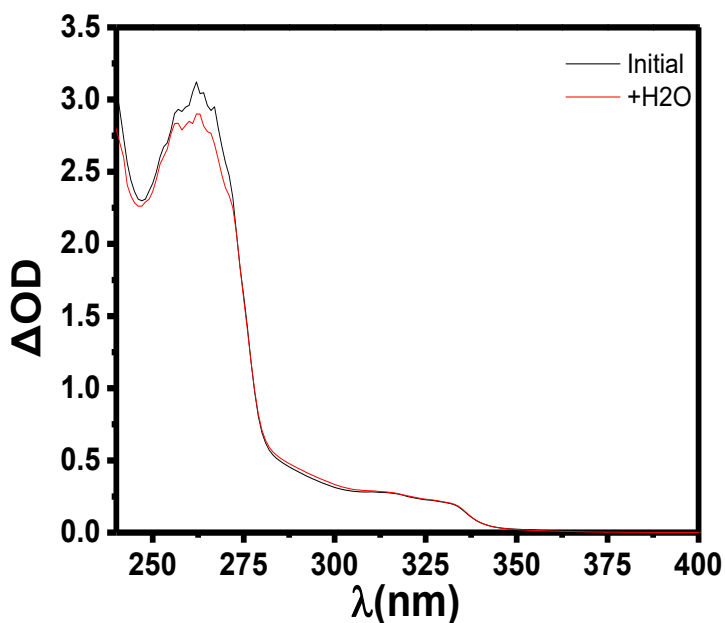
Παρασκευάζουμε δυο διαλύματα **PhCH₂SiH₃** σε MeCN και προχωράμε σε λήψη φασμάτων UV/Vis για καθένα από αυτά. Στη συνέχεια στο 1^ο διοχετεύουμε O₂ για 15 λεπτά και λαμβάνουμε νέο φάσμα UV/Vis (**Εικόνα 139**).



Εικόνα 139: Παράθεση φασμάτων διαλύματος $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ σε MeCN πριν και μετά την προσθήκη O_2

Παρατηρούμε ότι η προσθήκη O_2 δεν είχε καμία ουσιαστική επίδραση στο φάσμα, εκτός από μια πολύ μικρή αύξηση της έντασης του, που όμως θα μπορούσε να αποδοθεί στην απώλεια μέρους του διαλύτη κατά τη διάρκεια της διαβίβασης του O_2 .

Στο 2^ο διάλυμα προσθέτουμε ελάχιστη ποσότητα H_2O και λαμβάνουμε νέο φάσμα UV/Vis (**Εικόνα 140**).



Εικόνα 140: Παράθεση φασμάτων διαλύματος $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$ σε MeCN πριν και μετά την προσθήκη H_2O

Παρατηρούμε ότι η προσθήκη H₂O δεν είχε καμία ουσιαστική επίδραση στο φάσμα, εκτός από μια πολύ μικρή αύξηση της έντασης του στην περιοχή από 250 - 276 nm, πιθανώς λόγω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου μεταξύ της -SiH₃ ομάδας και του H₂O. Η αύξηση αυτή της απορρόφησης από OD = 2.89 σε 3.10 στα 262 nm πρέπει να ληφθεί υπόψη μόνο κατά τη φωτοβόληση διαφορετικών διαλυμάτων, που μπορεί να περιέχουν διαφορετικά ποσοστά υγρασίας, αλλά δεν αναμένεται να δημιουργήσει πρόβλημα από τη σταδιακή απορρόφηση υγρασίας από τον αέρα διαλυμάτων της ουσίας σε MeCN που έχουν ήδη φωτοβοληθεί, καθώς συνήθως παρακολουθούμε τις αλλαγές σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (>300nm).

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Uncategorized References

1. Αράβια, Μ., *Φωτοχημική μελέτη τριφαινολοσιλυλο βενζυλικών παραγώγων. Ποσοτική αποτίμηση της μετάθεσης photo-Fries*, in *Τμήμα Χημείας*. 2009, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
2. Γεωργακίλας, Β., *Φωτοδιάσπαση para-αρλομέθυλο παραγώγων της βενζοφαινόνης*, in *Τμήμα Χημείας*. 1998, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
3. Γκάρας, Σ., *Φωτοδιάσπαση N-υποκατεστημένων Σίλυλο Παραγώγων της Ανιλίνης*, in *Τμήμα Χημείας*. 2004, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
4. Γκριτζάπης, Π., *Ποσοτική αποτίμηση της μετάθεσης photo-Fries αρλομεθυλο σιλανίων*, in *Τμήμα Χημείας*. 2007, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
5. Περδικομάτης, Γ., *Φωτοδιάσπαση έναντι Μετάθεσης Photo-Fries. Η περίπτωση των Βενζυλοσιλανίων*, in *Τμήμα Χημείας*. 2004, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
6. Τάσης, Δ., *Φωτοδιάσπαση παραγώγων της Ανιλίνης και Βενζοφαινόνης - Εφαρμογή σε αντιδράσεις Φωτοπολυμερισμού*, in *Τμήμα Χημείας*. 2001, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
7. Τριανταφύλλου, Α., in *Τμήμα Χημείας*. 2003, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
8. Bekker, A., et al., *Dating the rise of atmospheric oxygen*. *Nature*, 2004. **427**(6970): p. 117-20.
9. Ράγγα, Ε., *Επίδραση της Ισχύος του Δεσμού C-N στη Φωτοχημεία N-Αρλομεθυλοανιλινών*, in *Τμήμα Χημείας*. 2006, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
10. Λάμπογλου, Ν., *Μελέτη της Φωτοδιάσπασης Οργανοπυρρικών Παραγώγων του Ναφθαλενικού Χρωμοφόρου*, in *Τμήμα Χημείας*. 2018, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. p. 172.
11. Βαρρας, Π., *Υπολογιστική Κβαντική Φωτοχημεία - Μηχανιστική μελέτη φωτοδιάσπασης αλλυλοσιλανίων και φωτομετάθεσης βενζυλοσιλανίου με CASSCF/CASPTZ*, in *Τμήμα Χημείας*. 2010, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
12. Γκριτζάπης, Π., *Μηχανιστικές Μελέτες της Φωτομετάθεσης photo-Fries Αρωματικών Οργανοπυρρικών Ενώσεων*, in *Τμήμα Χημείας*. 2014, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
13. Hiratsuka, H., et al., *Nanosecond laser flash photolysis and steady-state photolysis studies of benzyltrimethylsilane and trimethylsilyldiphenylmethane*. *Journal of Physical Chemistry A*, 1999. **103**(46): p. 9174-9183.
14. Αράβια, Μ., *Μετάθεση photo-Fries διχρωμοφορικών βενζυλοπυρρικών παραγώγων και φλουορενυλοπυρρικών συστημάτων*, in *Τμήμα Χημείας*. 2014, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. p. 369.
15. Βάρρας, Π. and Α.Κ. Ζαρκάδης, *Αδημοσίευτα Αποτελέσματα* 2018, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
16. Hiratsuka, H., et al., *Photochemical processes of benzyltrimethylsilane at 77 K. Remarkable solvent effects and reaction mechanism*. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 1996. **92**(17): p. 3035-3041.
17. Turro, N.J., *Modern molecular photochemistry*. 1978, Menlo Park, Calif.: Benjamin/Cummings Pub. Co. 628 p.
18. Turro, N.J., *Principles of Molecular Photophemistry*. 2009: Univercity Science Books.
19. Turro, N.J., Scaiano, J. C., *Modern Photochemistry of Organic Molecules*. 2010: University Science books.
20. Turro, N.J., *From molecular chemistry to supramolecular chemistry to superdupermolecular chemistry. Controlling covalent bond formation through non-covalent and magnetic interactions*. *Chemical Communications*, 2002(20): p. 2279-2292.
21. Montalti, M., et al., *Handbook of photochemistry*. 2006: CRC press.

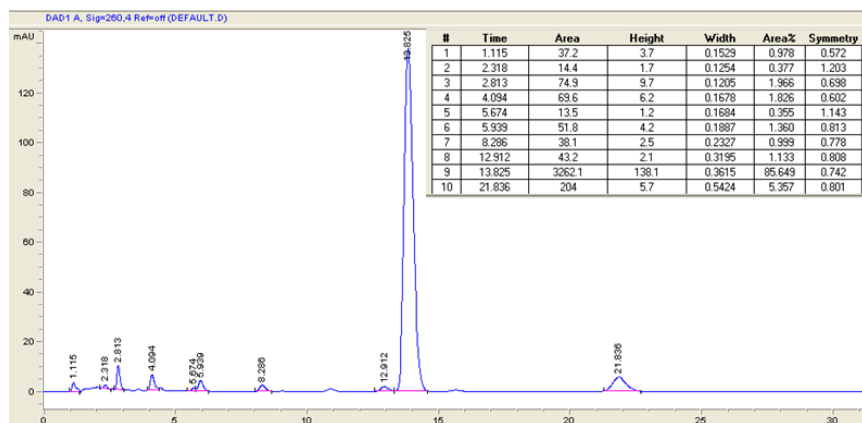
22. Leigh, W.J. and T.R. Owens, *The one- and two-photon photochemistry of benzylsilacyclobutanes, acyclic benzylsilanes, and 1,1,2-triphenylsilacyclobutane*. Canadian Journal of Chemistry, 2000. **78**(11): p. 1459-1468.
23. Dockery, K.P., et al., *Nucleophile-Assisted Cleavage of Benzyltrialkylsilane Cation Radicals*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(8): p. 1876-1883.
24. Murov, S.L., I. Carmichael, and G.L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, ed. C. Press. 1993.
25. Steinmetz, M.G., *Organosilane Photochemistry*. Chemical Reviews, 1995. **95**(5): p. 1527-1588.
26. Hwu, J.R. and P.S. Furth, *Silicon-directed decarbonylation of trimethylsilyl. beta.,. gamma.-enals by photolysis*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(24): p. 8834-8841.
27. Zhang, S., X.-M. Zhang, and F. Bordwell, *. alpha.-Silyl Effects on the Acidities of Carbon Acids and the Homolytic Bond Dissociation Enthalpies of Their Acidic CH Bonds*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(2): p. 602-606.
28. Kira, M., H. Yoshida, and H. Sakurai, *Photochemistry of acyloxymethyl (benzyl) silanes. Evidence for the primary formation of a benzyl-silyl radical pair and mechanism of free-radical 1, 2-(carbon. fwdarw. silicon)-acyloxy migration*. Journal of the American Chemical Society, 1985. **107**(25): p. 7767-7768.
29. Valkovich, P.B., T.I. Ito, and W.P. Weber, *Pyrolytic and photochemical fragmentation of 1, 1-dimethyl-2-phenyl-1-silacyclobutane*. The Journal of Organic Chemistry, 1974. **39**(24): p. 3543-3546.
30. Zarkadis, A.K., et al., *Triplet- vs. singlet-state imposed photochemistry. The role of substituent effects on the photo-Fries and photodissociation reaction of triphenylmethyl silanes*. Photochemical and Photobiological Sciences, 2005. **4**(6): p. 469-480.
31. Noyes, R.M., *Kinetics of competitive processes when reactive fragments are produced in pairs*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(8): p. 2042-2045.
32. Franck, J. and E. Rabinowitsch, *Some remarks about free radicals and the photochemistry of solutions*. Transactions of the Faraday Society, 1934. **30**: p. 120-130.
33. Herk, L., M. Feld, and M. Szwarc, *Studies of "cage" reactions*. Journal of the American Chemical Society, 1961. **83**(14): p. 2998-3005.
34. Turro, N.J., A.L. Buchachenko, and V.F. Tarasov, *How spin stereochemistry severely complicates the formation of a carbon-carbon bond between two reactive radicals in a supercage*. Accounts of chemical research, 1995. **28**(2): p. 69-80.
35. Step, E., A. Buchachenko, and N. Turro, *The cage effect in the photolysis of (S)-(+)-. alpha.-methyldeoxybenzoin: can triplet radical pairs undergo geminate recombination in nonviscous homogeneous solution?* The Journal of Organic Chemistry, 1992. **57**(26): p. 7018-7024.
36. Schutte, E., T. Weakley, and D.R. Tyler, *Radical Cage Effects in the Photochemical Degradation of Polymers: Effect of Radical Size and Mass on the Cage Recombination Efficiency of Radical Cage Pairs Generated Photochemically from the (CpCH₂CH₂N(CH₃) C(O)(CH₂)_n CH₃)₂Mo₂(CO)₆ (n= 3, 8, 18) Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(34): p. 10319-10326.
37. Varras, P.C. and A.K. Zarkadis, *Ground- and triplet excited-state properties correlation: a computational CASSCF/CASPT2 approach based on the photodissociation of allylsilanes*. J Phys Chem A, 2012. **116**(5): p. 1425-34.
38. Miranda, M.A., *Photo-Fries Reaction and Related Processes*. CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, 1994: p. 570-578.
39. Anderson, J. and C. Reese, *Photo-induced Fries rearrangements*. 1960, Roulal Soc Chemistry Thomas Graham House. p. 217-217.

40. Toldo, J.M., M. Barbatti, and P.F.B. Gonçalves. *A three-state model for the photo-Fries rearrangement*. Physical Chemistry Chemical Physics 2017 04806/2018]; Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cp/c7cp03777e#!divAbstract>.
41. Harris, S.J., et al., *Transient electronic and vibrational absorption studies of the photo-Claisen and photo-Fries rearrangements*. Chemical Science, 2014. **5**(2): p. 707-714.
42. Claridge, R.F. and H. Fischer, *Self-termination and electronic spectra of substituted benzyl radicals in solution*. The Journal of Physical Chemistry, 1983. **87**(11): p. 1960-1967.
43. Heller, H.G. and J.R. Langan, *Photochromic heterocyclic fulgides. Part 3. The use of (E)- α -(2, 5-dimethyl-3-furylethylidene)(isopropylidene) succinic anhydride as a simple convenient chemical actinometer*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1981(2): p. 341-343.
44. Thomas, O. and C. Burgess, *UV-visible spectrophotometry of water and wastewater*. 2017: Elsevier.
45. Becker, H., *Organicum: practical handbook of organic chemistry*. 1st English ed. 1973, Oxford, New York,: Pergamon Press; sole distributors: Addison Wesley Pub. Co., Reading, Mass. xx, 747 p.
46. Coughlin, D.J. and R.G. Salomon, *New synthetic approach to 4-alkylidenecyclohexenes. Reduction-protodesilylation of benzylsilanes*. The Journal of Organic Chemistry, 1979. **44**(22): p. 3784-3790.
47. Ryan, J. and J. Speier, *Notes- Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. IV. The Addition to Styrene and α -Methylstyrene*. The Journal of Organic Chemistry, 1959. **24**(12): p. 2052-2053.
48. Benkeser, R.A. and R.G. Severson, *The Preparation and Reactions of Triphenylsilylpotassium*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(4): p. 1424-1427.
49. Eaborn, C., A.R. Hancock, and W.A. Stańczyk, *Substituent effects of some organosilylmethyl groups*. Journal of Organometallic Chemistry, 1981. **218**(2): p. 147-154.
50. Anderson, H.H. and L.R. Grebe, *Benzylhalosilanes and α -Bromobenzylhalosilanes*. The Journal of Organic Chemistry, 1961. **26**(6): p. 2006-2008.
51. Gilman, H., A.G. Brook, and L.S. Miller, *Tetra-substituted aryl silanes*. Journal of the American Chemical Society, 1953. **75**(15): p. 3757-3759.
52. Brook, A.G., C.M. Warner, and M.E. McGriskin, *Isomerization of Some α -Hydroxysilanes to Silyl Ethers. III*. Journal of the American Chemical Society, 1959. **81**(4): p. 981-983.
53. Aston, J.G., R.M. Kennedy, and G.H. Messerly, *The Heat Capacity and Entropy, Heats of Fusion and Vaporization and the Vapor Pressure of Silicon Tetramethyl*. Journal of the American Chemical Society, 1941. **63**(9): p. 2343-2348.
54. Brook, A.G., et al., *The Spectral and Chemical Properties of α -Silyl Ketones*. Journal of the American Chemical Society, 1960. **82**(19): p. 5102-5106.
55. Hiratsuka, H., et al., *Evidence for the Specific Species of Benzyltriethoxysilane Derivatives with a High-Coordination Silicon Atom*. The Journal of Physical Chemistry A, 2013. **117**(23): p. 4817-4827.

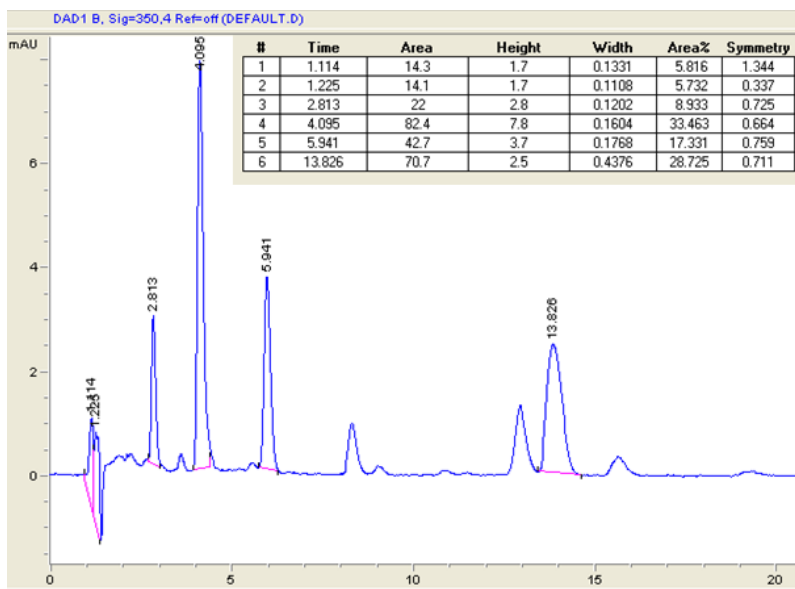
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

7.1 Συνέχεια 9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο

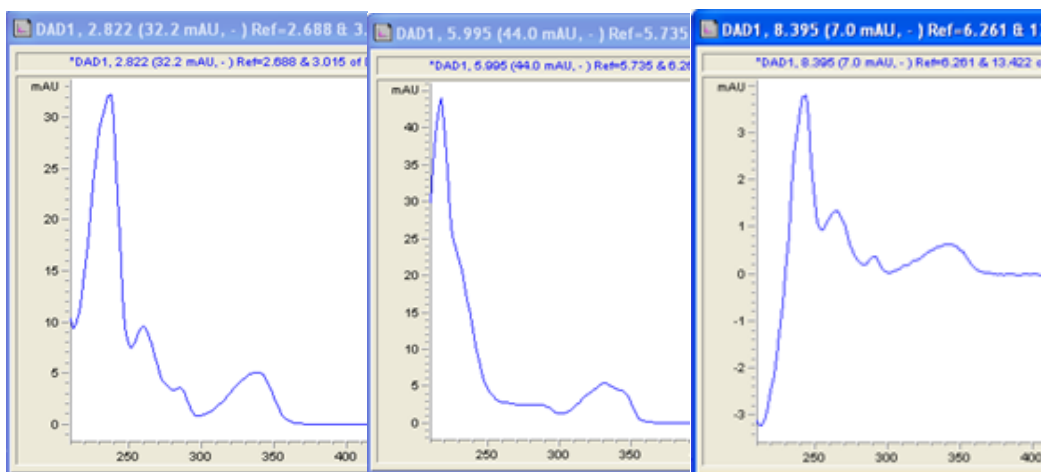
Φωτοβολούμε μια ποσότητα διαλύματος $1 \times 10^{-4} \text{M}$ της 9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο σε MeCN, για 60 λεπτά με τη λάμπα Oshram με φίλτρο διέλευσης UV στα 254 nm και προχωράμε σε λήψη χρωματογραφημάτων HPLC, με λήψη φασμάτων στα 260 (Εικόνα 141) και 350 nm (Εικόνα 142).



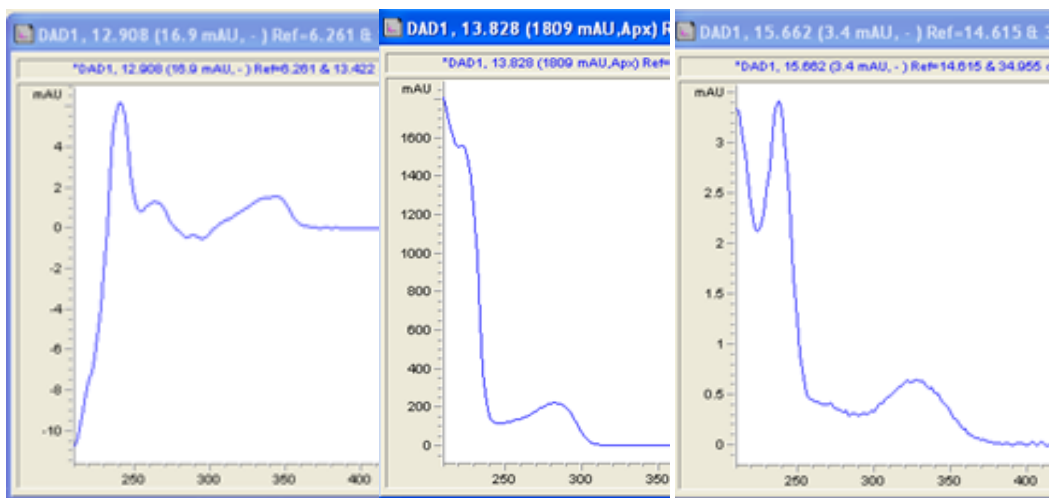
Εικόνα 141: Χρωματογράφημα HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος 9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο, σε MeCN μετά από φωτοβόληση με UV 254 nm



Εικόνα 142: Φάσμα αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (ανιχνευτής στα 350 nm) διαλύματος 9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο, σε MeCN μετά από φωτοβόληση με UV 254 nm

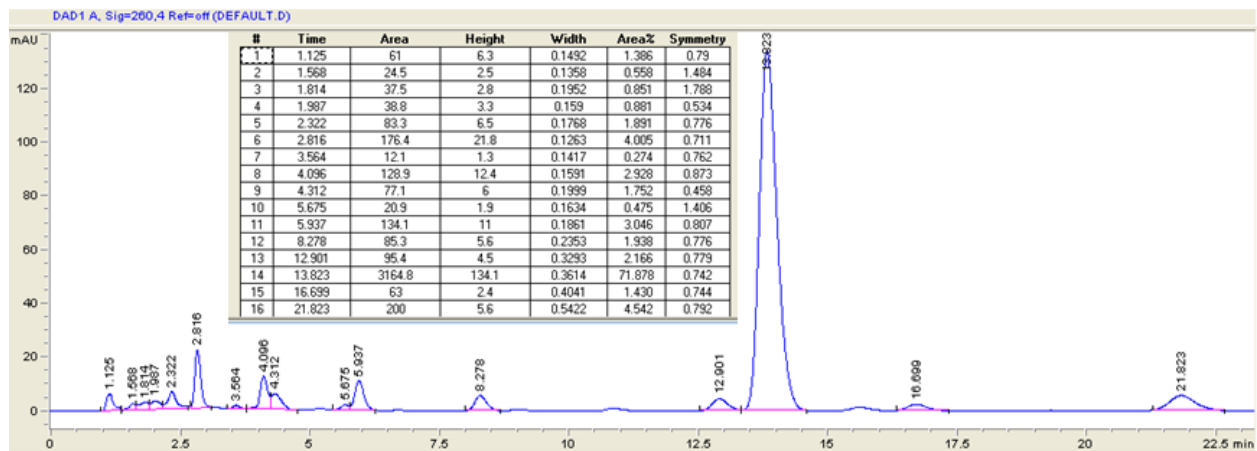


Εικόνα 143: Φάσματα UV αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (ανιχνευτής στα 350 nm) των κορυφών στα 2.822 min (αριστερά), 5.995 min (κέντρο) και 8.395 min (δεξιά) των κορυφών της **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο** μετά από φωτοβόληση με UV 254 nm για 30 λεπτά

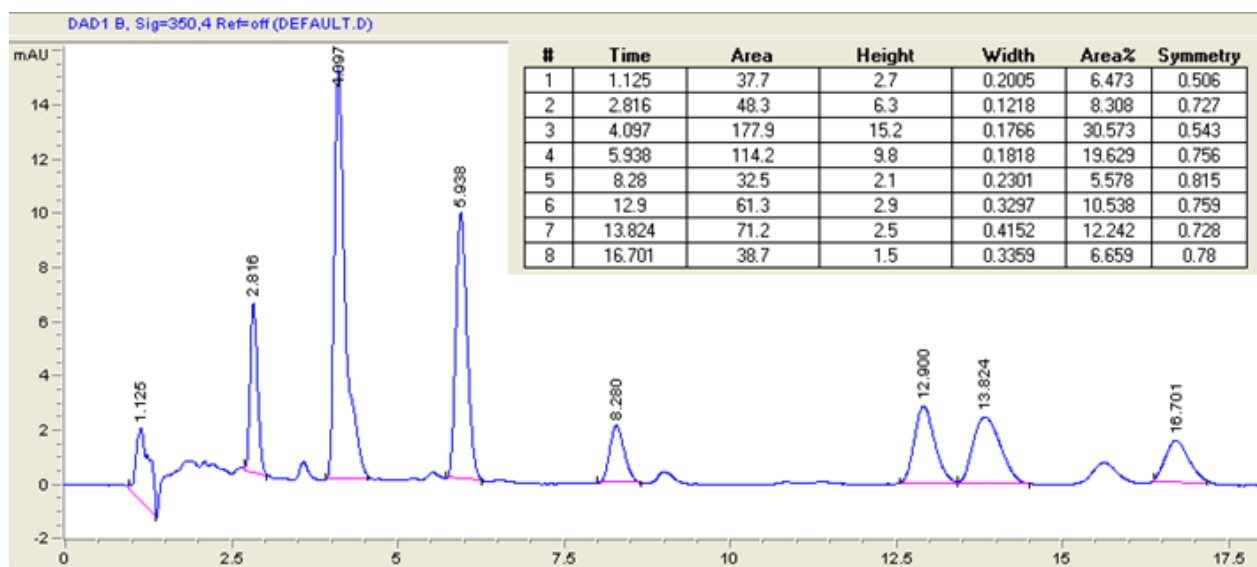


Εικόνα 144: Φάσματα UV αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (ανιχνευτής στα 350 nm) των κορυφών στα 12.908 min (αριστερά), 13.828 min (κέντρο) και 15.662 min (δεξιά) των κορυφών της **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο** μετά από φωτοβόληση με UV 254 nm για 30 λεπτά

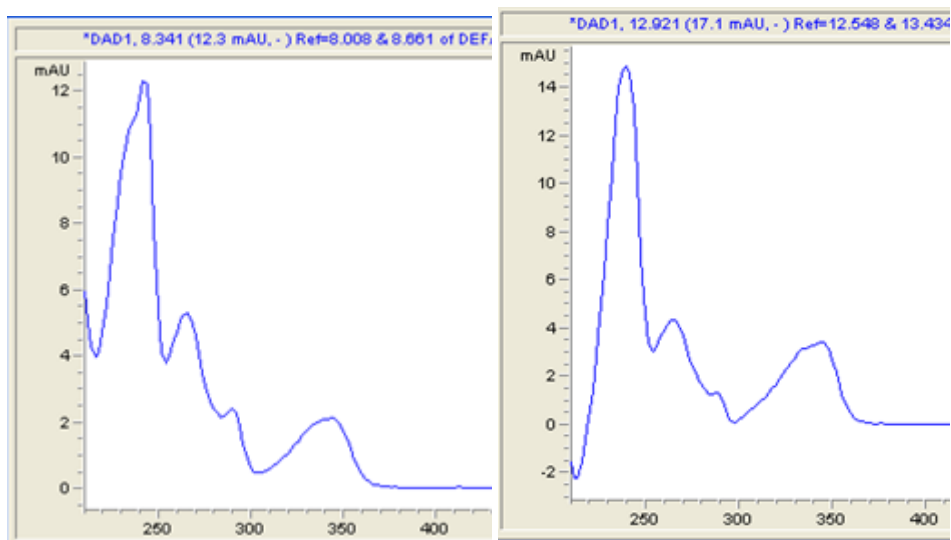
Στη συνέχεια φωτοβολούμε μια ποσότητα διαλύματος $1 \times 10^{-4} \text{M}$ της **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο** σε MeCN, με 30 παλμούς Laser στα 266 nm και προχωράμε σε λήψη χρωματογραφημάτων HPLC, με λήψη φασμάτων στα 260 και 350 nm.



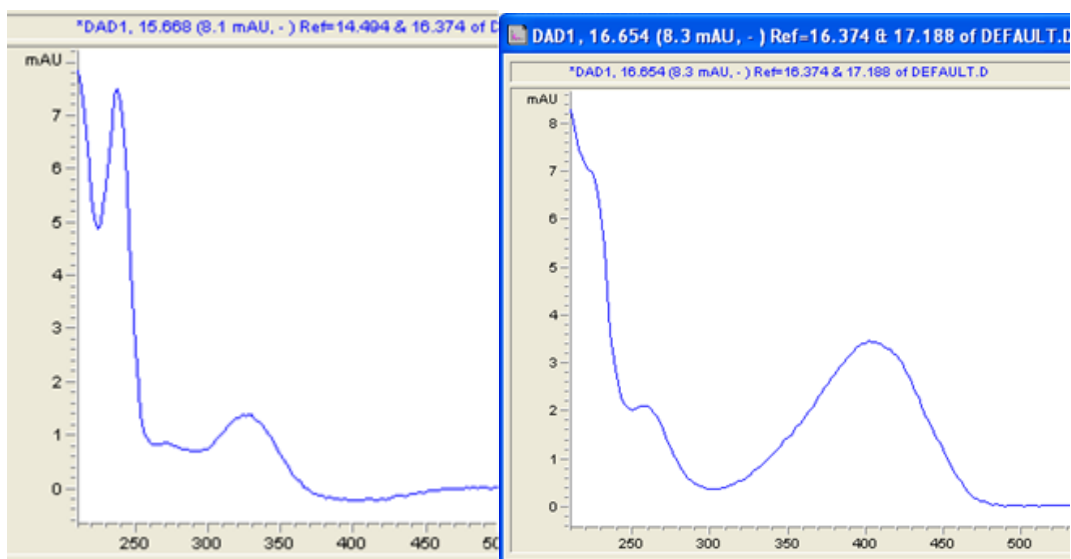
Εικόνα 145: Φάσμα αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (ανιχνευτής στα 260 nm) διαλύματος **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο**, σε MeCN μετά από φωτοβόληση με 30 παλμούς Laser 266 nm



Εικόνα 146: Φάσμα αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (ανιχνευτής στα 350 nm) διαλύματος **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο**, σε MeCN μετά από φωτοβόληση με 30 παλμούς Laser 266 nm



Εικόνα 147: Φάσματα UV αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (ανιχνευτής στα 350 nm) των κορυφών στα 8.28 min (αριστερά), και 12.921 min (δεξιά) των κορυφών της **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο** μετά από φωτοβόληση με 30 παλμούς Laser 266 nm



Εικόνα 148: Φάσματα UV αναλυτικής φασματοσκοπίας HPLC (ανιχνευτής στα 350 nm) των κορυφών στα 15.668 min (αριστερά), και 16.654 min (δεξιά) των κορυφών της **9-SiMe₃-9Me-Ξανθένιο** μετά από φωτοβόληση με 30 παλμούς Laser 266 nm

7.2 Γεωμετρίες μεθόδου AM1 (Καρτεσιανές Συντεταγμένες)

Οι παρακάτω καρτεσιανές συντεταγμένες χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των διεγέρσεων UV με την ημιεμπειρική κβαντοχημική μέθοδο CNDO/S.

Πίνακας 9: ortho-photo-Fries της PhCH₂-SiH₃

ortho-photo-Fries PhCH ₂ -SiH ₃				
NO	ATOM	X	Y	Z
1	C	0	0	0
2	C	1.3477	0	0
3	C	2.1174	1.2405	0
4	C	1.3904	2.5008	-0.3171
5	C	-0.0781	2.4147	-0.173
6	C	-0.7326	1.2465	-0.032
7	Si	1.6914	3.0023	-2.0743
8	C	3.4189	1.23	0.3373
9	H	-0.5789	-0.9347	0.0286
10	H	1.9226	-0.9384	0.0362
11	H	-0.6189	3.375	-0.186
12	H	-1.8277	1.2009	0.0552
13	H	3.9529	0.2982	0.5611
14	H	4.0226	2.1434	0.4013
15	H	1.3128	1.9486	-3.0144
16	H	0.9089	4.2007	-2.3775
17	H	3.1057	3.32	-2.2729
18	H	1.7694	3.3151	0.3622

Πίνακας 10: Ortho- και Para- *photo*-Fries της $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$

Ortho-PhCH ₂ -SiMe ₃					Para-PhCH ₂ -SiMe ₃				
NO	ATOM	X	Y	Z	NO	ATOM	X	Y	Z
1	C	0	0	0	1	C	0	0	0
2	C	1.348	0	0	2	C	1.3404	0	0
3	C	2.1159	1.2419	0	3	C	2.1049	1.2432	0
4	C	1.3908	2.4966	-0.3312	4	C	1.3351	2.4828	0.025
5	C	-0.0738	2.4143	-0.1722	5	C	-0.0053	2.477	0.0249
6	C	-0.7312	1.247	-0.0305	6	C	-0.8007	1.2371	-0.0129
7	Si	1.6824	3.0252	-2.1287	7	Si	-1.8463	1.251	-1.645
8	C	3.4753	3.2272	-2.4189	8	C	-2.9465	2.7893	-1.651
9	C	0.9971	1.8177	-3.3128	9	C	-0.7241	1.2629	-3.1618
10	C	0.8658	4.6469	-2.3591	10	C	-2.9473	-0.2865	-1.6755
11	C	3.4149	1.2327	0.3483	11	C	3.4448	1.2462	-0.0199
12	H	-0.5792	-0.9343	0.0309	12	H	-0.5631	-0.9419	0.0063
13	H	1.923	-0.938	0.0393	13	H	1.9075	-0.9378	0.002
14	H	1.7807	3.3249	0.3232	14	H	1.8982	3.4227	0.0461
15	H	-1.8256	1.2033	0.0631	15	H	-0.5724	3.4162	0.05
16	H	-0.6143	3.3753	-0.1795	16	H	-1.5269	1.2271	0.8308
17	H	1.2242	5.3965	-1.6169	17	H	4.0324	0.3335	-0.0375
18	H	1.0709	5.0603	-3.3736	18	H	4.0285	2.1616	-0.019
19	H	-0.2405	4.5729	-2.2492	19	H	-3.6263	-0.3039	-0.8184
20	H	4.0654	2.4457	-1.8838	20	H	-3.5555	-0.3098	-2.5844
21	H	3.7231	3.1455	-3.5022	21	H	-2.3518	-1.204	-1.6487
22	H	3.8414	4.2188	-2.0674	22	H	-0.0789	0.3798	-3.1826
23	H	0.1346	1.2593	-2.8792	23	H	-1.314	1.27	-4.0829
24	H	0.6361	2.3199	-4.2398	24	H	-0.079	2.1463	-3.1689
25	H	1.7587	1.0638	-3.6184	25	H	-2.3505	3.706	-1.6111
26	H	3.9481	0.3022	0.5782	26	H	-3.5558	2.8265	-2.5587
27	H	4.0152	2.1475	0.4211	27	H	-3.6244	2.7942	-0.7928

Πίνακας 11: Cis- και Trans- ortho-*photo*-Fries της PhCH(Me)-SiMe₃

Cis-ortho-PhCH(Me)-SiMe ₃					Trans-ortho-PhCH(Me)-SiMe ₃				
NO	ATOM	X	Y	Z	NO	ATOM	X	Y	Z
1	C	0	0	0	1	C	0	0	0
2	C	1.3485	0	0	2	C	1.3485	0	0
3	C	2.116	1.2399	0	3	C	2.1122	1.2459	0
4	C	1.3908	2.4899	-0.3526	4	C	1.392	2.4759	-0.4137
5	C	-0.073	2.4121	-0.1838	5	C	-0.0704	2.4094	-0.2208
6	C	-0.7313	1.2467	-0.031	6	C	-0.7295	1.2479	-0.0397
7	Si	1.6703	2.9797	-2.1641	7	Si	1.6386	2.8586	-2.2597
8	C	3.4571	3.2292	-2.4562	8	C	3.3877	2.6631	-2.7518
9	C	1.0236	1.7195	-3.3153	9	C	0.6022	1.7822	-3.3113
10	C	0.8063	4.5695	-2.4411	10	C	1.1505	4.6076	-2.4946
11	C	3.4166	1.2616	0.3658	11	C	3.3898	1.2337	0.4391
12	C	4.2094	0.0685	0.7144	12	C	4.2512	2.4135	0.6246
13	H	-0.5786	-0.9346	0.0305	13	H	-0.5794	-0.9337	0.038
14	H	1.9205	-0.9403	0.0371	14	H	1.9231	-0.9378	0.0479
15	H	1.7844	3.3321	0.2813	15	H	1.796	3.3538	0.1633
16	H	-1.825	1.2044	0.0701	16	H	-1.8216	1.2097	0.0782
17	H	-0.6117	3.3741	-0.1946	17	H	-0.6065	3.3724	-0.2378
18	H	1.123	5.3433	-1.7048	18	H	1.8763	5.3035	-2.015
19	H	1.0205	4.9718	-3.4581	19	H	1.1011	4.8725	-3.576
20	H	-0.2991	4.4603	-2.3539	20	H	0.1481	4.818	-2.0557
21	H	4.0704	2.4904	-1.8881	21	H	3.8576	1.7866	-2.2464
22	H	3.7123	3.1119	-3.5346	22	H	3.4799	2.5014	-3.8507
23	H	3.7881	4.2462	-2.1444	23	H	3.995	3.5612	-2.4952
24	H	0.2554	1.0739	-2.8285	24	H	-0.1869	1.2643	-2.7161
25	H	0.5469	2.1898	-4.206	25	H	0.0885	2.3658	-4.1094
26	H	1.8324	1.0487	-3.6863	26	H	1.2095	0.9945	-3.8135
27	H	3.9578	2.2209	0.417	27	H	3.8574	0.2685	0.6992
28	H	4.2566	-0.6459	-0.1465	28	H	3.6886	3.2615	1.0914
29	H	5.2551	0.3536	0.9872	29	H	5.116	2.1651	1.2888
30	H	3.7565	-0.47	1.585	30	H	4.66	2.7679	-0.3566

Πίνακας 12: Cis- και Trans- ortho-photo-Fries της Ph₂CH-SiMe₃

Cis-ortho-Ph ₂ CH-SiMe ₃					Trans-ortho-Ph ₂ CH-SiMe ₃				
NO	ATOM	X	Y	Z	NO	ATOM	X	Y	Z
1	C	0	0	0	1	C	0	0	0
2	C	1.3487	0	0	2	C	1.3489	0	0
3	C	2.1095	1.2491	0	3	C	2.1147	1.24	0
4	C	1.3889	2.4686	-0.4391	4	C	1.389	2.4851	-0.3709
5	C	-0.0722	2.4069	-0.2408	5	C	-0.0741	2.4104	-0.1952
6	C	-0.7311	1.2468	-0.0475	6	C	-0.7318	1.2462	-0.0303
7	Si	1.6329	2.8154	-2.298	7	Si	1.6644	2.9513	-2.1927
8	C	3.3703	2.59	-2.809	8	C	3.4557	3.1333	-2.5045
9	C	0.5613	1.7418	-3.3182	9	C	0.9593	1.7063	-3.3241
10	C	1.162	4.5666	-2.5474	10	C	0.8542	4.5688	-2.4665
11	C	3.3862	1.2315	0.4435	11	C	3.4189	1.2833	0.3567
12	C	4.2607	2.3725	0.6668	12	C	4.2501	0.1533	0.7371
13	C	3.8883	3.4215	1.5194	13	C	3.8329	-0.7842	1.692
14	C	4.7656	4.4766	1.7628	14	C	4.6706	-1.8361	2.0594
15	C	6.0236	4.4971	1.1616	15	C	5.9317	-1.965	1.4791
16	C	6.4063	3.4524	0.3203	16	C	6.3575	-1.0329	0.5319
17	C	5.5345	2.3933	0.0778	17	C	5.5265	0.0225	0.166
18	H	-0.5785	-0.9343	0.0432	18	H	-0.5778	-0.9354	0.0258
19	H	1.9241	-0.9369	0.0522	19	H	1.9231	-0.9402	0.024
20	H	1.7989	3.3632	0.1056	20	H	1.7851	3.3375	0.2477
21	H	-1.8228	1.2089	0.0733	21	H	-1.825	1.2047	0.0776
22	H	-0.6079	3.3699	-0.2672	22	H	-0.6122	3.3726	-0.2103
23	H	5.842	1.5669	-0.5803	23	H	5.8643	0.7588	-0.5785
24	H	2.9032	3.402	2.0096	24	H	2.8419	-0.6792	2.1594
25	H	4.4642	5.2937	2.4347	25	H	4.3343	-2.5649	2.8114
26	H	6.7134	5.3315	1.3534	26	H	6.5901	-2.7965	1.7685
27	H	7.3999	3.4623	-0.1514	27	H	7.3526	-1.1307	0.0739
28	H	1.8801	5.2574	-2.0488	28	H	1.2521	5.3496	-1.7786
29	H	1.1454	4.83	-3.6301	29	H	1.0182	4.9297	-3.5082
30	H	0.1497	4.7855	-2.1366	30	H	-0.2469	4.5133	-2.3051
31	H	4.002	2.2146	-1.9679	31	H	4.0451	2.3464	-1.9764
32	H	3.4599	1.8569	-3.6434	32	H	3.6884	3.0477	-3.591
33	H	3.8196	3.5486	-3.1572	33	H	3.8367	4.1216	-2.1593
34	H	-0.2618	1.2901	-2.7154	34	H	0.1417	1.1243	-2.8373
35	H	0.0901	2.3137	-4.1505	35	H	0.5309	2.1825	-4.2361
36	H	1.136	0.9034	-3.7746	36	H	1.7293	0.9747	-3.6617
37	H	3.8574	0.2597	0.6816	37	H	3.9533	2.2511	0.3564

Πίνακας 13: *ortho-photo*-Fries της $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$

ortho-photo-Fries Ph ₃ C-SiMe ₃				
NO	ATOM	X	Y	Z
1	C	0	0	0
2	C	1.3493	0	0
3	C	2.1102	1.246	0
4	C	1.3856	2.466	-0.4374
5	C	-0.0754	2.4044	-0.2459
6	C	-0.7339	1.2442	-0.0514
7	Si	1.645	2.8178	-2.2955
8	C	3.3172	2.34	-2.8516
9	C	0.4189	1.934	-3.3245
10	C	1.4238	4.6226	-2.4934
11	C	3.3932	1.2779	0.4497
12	C	4.1428	0.0603	0.7846
13	C	4.5747	-0.1624	2.0993
14	C	5.3017	-1.3088	2.4147
15	C	5.6102	-2.2393	1.4227
16	C	5.1885	-2.0208	0.1112
17	C	4.4578	-0.8782	-0.2084
18	C	4.139	2.527	0.6538
19	C	5.244	2.8368	-0.1502
20	C	5.9679	4.0075	0.0709
21	C	5.5996	4.8769	1.0968
22	C	4.5029	4.5728	1.9034
23	C	3.7747	3.4051	1.685
24	H	-0.576	-0.9358	0.0467
25	H	1.9227	-0.939	0.0572
26	H	1.7908	3.3603	0.1141
27	H	-1.8258	1.2052	0.0667
28	H	-0.6111	3.3672	-0.2775
29	H	5.5381	2.149	-0.9577
30	H	2.9123	3.1642	2.3247
31	H	4.2124	5.2544	2.7162
32	H	6.1735	5.7984	1.2715
33	H	6.834	4.2423	-0.5651
34	H	5.634	-1.4776	3.4495
35	H	4.3374	0.5752	2.8805
36	H	4.1267	-0.705	-1.2435
37	H	5.4333	-2.7509	-0.674
38	H	6.1858	-3.142	1.6732
39	H	2.2574	5.191	-2.0204
40	H	1.391	4.9136	-3.5686
41	H	0.4752	4.9732	-2.0254
42	H	3.6804	1.4284	-2.3196
43	H	3.3311	2.1183	-3.9435
44	H	4.0624	3.1472	-2.6622
45	H	-0.4273	1.538	-2.7148
46	H	-0.0155	2.6047	-4.1012
47	H	0.8799	1.0681	-3.853

Πίνακας 14: Ortho-*photo*-Fries της 9-SiMe₃-Φλουορένιο

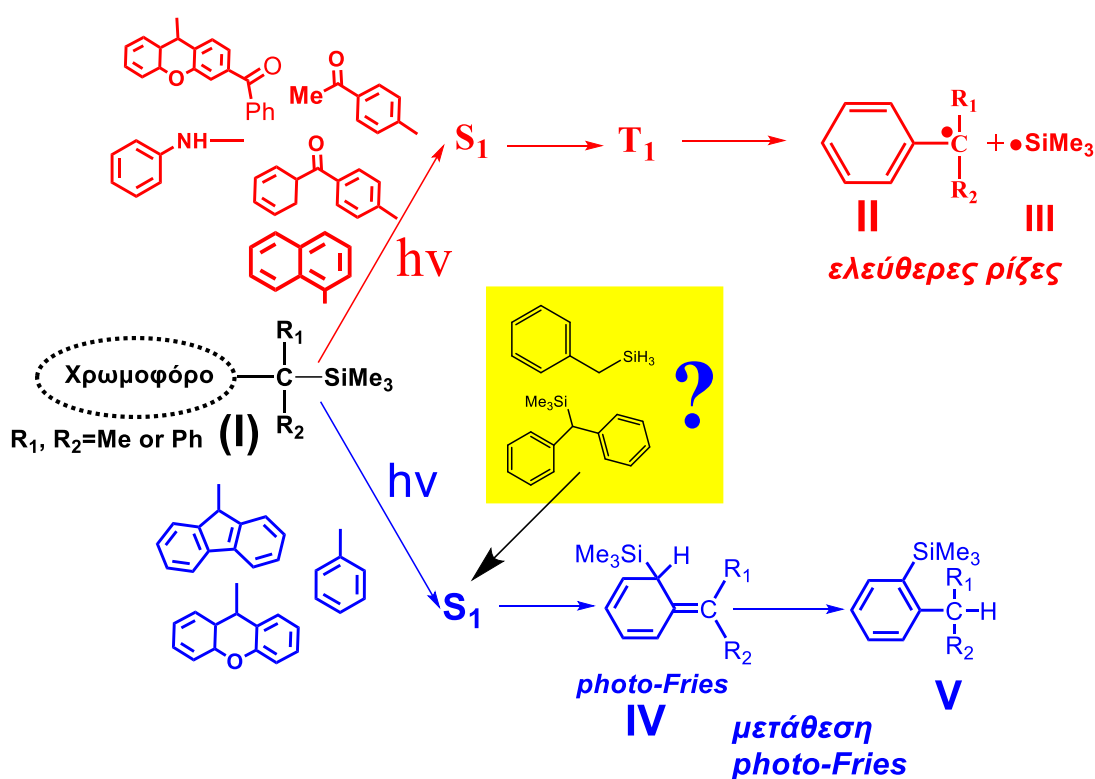
Ortho-Fluorene-9-SiMe3				
NO	ATOM	X	Y	Z
1	C	0	0	0
2	C	1.3837	0	0
3	C	2.0543	1.2311	0
4	C	1.3511	2.4328	0.0012
5	C	-0.0512	2.4485	0.0042
6	C	-0.7257	1.2414	0.004
7	C	-2.1508	0.9136	0.0197
8	C	-3.2492	1.6863	0.1333
9	C	-4.5458	1.0538	0.2146
10	C	-4.6766	-0.2882	0.1561
11	C	-3.5495	-1.2212	-0.0438
12	C	-2.2358	-0.5742	-0.0248
13	C	-0.9702	-1.0985	-0.0047
14	Si	-3.8858	-2.0799	-1.6987
15	C	-3.7263	-0.9402	-3.1106
16	C	-2.7174	-3.4711	-1.8832
17	C	-5.5874	-2.7505	-1.635
18	H	-0.6784	-2.1476	0.0029
19	H	-5.6689	-0.7609	0.256
20	H	-5.4212	1.7091	0.3364
21	H	-3.1946	2.7834	0.1856
22	H	-0.5966	3.4026	0.0071
23	H	1.8994	3.3862	0.0005
24	H	3.1544	1.2439	-0.001
25	H	1.9497	-0.9417	0
26	H	-2.871	-4.2474	-1.0991
27	H	-2.8371	-3.9703	-2.8726
28	H	-1.658	-3.1303	-1.8102
29	H	-3.8058	-1.4875	-4.0787
30	H	-4.52	-0.158	-3.1064
31	H	-2.7441	-0.4126	-3.1094
32	H	-6.3508	-1.9583	-1.812
33	H	-5.7396	-3.5361	-2.4109
34	H	-5.8126	-3.2135	-0.647
35	H	-3.5855	-2.0156	0.7544

Πίνακας 15: ortho-photo-Fries της 9-SiMe₃-Ξανθόενιο

ortho-photo-Fries Xanthene-9-SiMe ₃				
NO	ATOM	X	Y	Z
2	C	8.764674	0	0
3	C	11.07951	37.694945	0
4	C	10.481878	34.065724	4.761551
5	C	6.751663	13.287201	1.729694
6	C	9.271635	26.112822	3.328471
7	C	6.340939	10.495714	0.481399
8	C	11.891311	33.846988	3.349759
9	C	6.8925	42.724667	9.644255
10	O	5.291924	8.402001	0.516031
11	C	8.494766	48.238375	10.52053
12	C	10.554672	90.051962	7.361951
13	C	8.26101	88.244806	14.71512
14	C	5.409134	46.233845	16.39774
15	Si	1.632979	15.2073	4.308959
16	C	1.27128	0.361632	0.294746
17	C	1.244926	0.404626	0.319646
18	C	1.555944	4.198893	6.605701
19	H	2.818126	0.528223	0.167893
20	H	2.840381	0.513322	0.162776
21	H	2.816834	0.52293	0.170946
22	H	2.826151	0.524222	0.168107
23	H	2.851983	0.512739	0.153529
24	H	2.820274	0.522855	0.174759
25	H	2.778622	0.525111	0.157261
26	H	3.350534	4.99749	2.464314
27	H	2.679331	0.387784	0.344208
28	H	2.673682	0.386591	0.345802
29	H	2.678991	0.385248	0.343549
30	H	2.684101	0.384578	0.342811
31	H	2.677889	0.384363	0.346503
32	H	0.693135	2.462711	11.55961
33	H	2.680881	0.385971	0.348411
34	H	2.677817	0.38572	0.346785
35	H	2.682044	0.385855	0.344877
36	H	2.532597	0.483992	0.381734

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή εντάσσεται στο πεδίο της Οργανικής Φωτοχημείας και πιο συγκεκριμένα στη φωτοχημεία αρυλομεθυλικών οργανοπυριτικών ενώσεων. Τα τελευταία χρόνια η ερευνητική ομάδα Οργανικής Φωτοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων έχει επικεντρώσει τη δραστηριότητά της σε δύο σημαντικές αντιδράσεις: τη διάσπαση ενός δεσμού (φωτοδιάσπαση) και/ή την μετάθεση μιας ομάδας (φωτομετάθεση) και έχει αναδείξει τη μεγάλη σημασία που έχει η φύση του χρωμοφόρου ως συλλέκτη ενέργειας, για την περαιτέρω πορεία της αντίδρασης.



Σχήμα: Βενζυλικά συστήματα τύπου I και οι πορείες που αυτά έχουν μέσω απλής (S₁) και τριπλής (T₁) διεγερμένης κατάστασης.

Χρωμοφόρα που περιέχουν καρβονυλική ομάδα (βενζοϋλο-, ακετυλο-), αμινο- ή και ναφθυλο-υποκαταστάτες, (δηλαδή χρωμοφόρα της βενζοφαινόνης, της ακετοφαινόνης, της ανιλίνης και του ναφθαλενίου) οδηγούν, μέσω σχηματισμού της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T₁, στη φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si, σχηματίζοντας ομολυτικά τις αντίστοιχες ρίζες. Χρωμοφόρα που περιέχουν τη φαινυλο-, φλουορενυλο- και ξανθενυλο-ομάδα, οδηγούν, μέσω της απλής κατάστασης S₁, και προς

προϊόντα αναδιάταξης (μετάθεσης) τύπου photo-Fries (μετανάστευση της Me_3Si -ομάδας στην ortho-θέση του αρωματικού δακτυλίου).

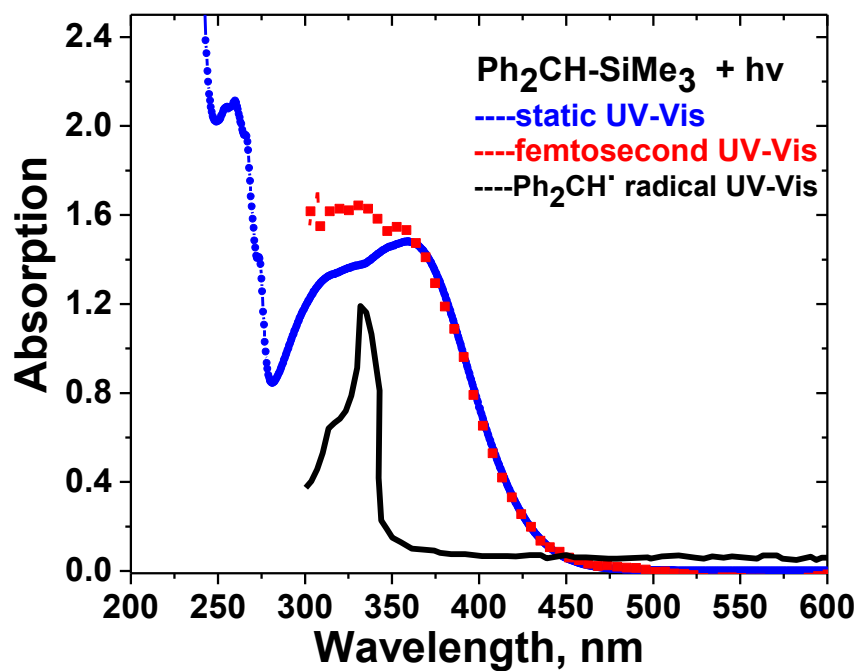
Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή πραγματεύτηκε τρία βασικά σημεία:

A) Μελετήθηκε φωτοχημικά το απλούστερο μέλος της ομάδας των βενζυλοσιλανίων, δηλαδή το $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$. Στόχος ήταν να ελεγχθούν πειραματικά οι θεωρητικές-μηχανιστικές προβλέψεις της φωτοχημικής συμπεριφοράς του, που είχαν προκύψει στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του Βάρρα^[11]. Τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται να επιβεβαιώνουν τις προβλέψεις του, δηλαδή ότι η θεωρία της Κωνικής Τομής ερμηνεύει ικανοποιητικά τη δημιουργία των φωτοπροϊόντων (προϊόντα μετάθεσης τύπου photo-Fries και ριζών), όπως και την επίδραση της ισχύος του δεσμού C-Si στην απόδοση (ταχύτητα) σχηματισμού αυτών. Αυτό έγινε δυνατό μέσω της σύγκρισης των προβλέψεων με τις πειραματικές μετρήσεις των μονοφαίνυλο παραγώγων $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ και $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$, αλλά και του διφαίνυλο παραγώγου $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$. Η εξασθένηση του δεσμού C-Si από το $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ προς το $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ και περισσότερο ακόμη προς το $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ αποδείχτηκε ότι συμβάλει ουσιωδώς στην επιτάχυνση της φωτοχημείας και επιβεβαιώθηκε η θεωρητική πρόβλεψη της παραγωγής δύο φωτοπροϊόντων, του photo-Fries ενδιάμεσου και βενζυλοριζών.

B) Έγινε προσπάθεια ταυτοποίησης, διαχωρισμού αλλά και απομόνωσης ενδιάμεσων τύπου photo-Fries βενζυλοσιλανίων. Αν και η φύση του ενδιάμεσου photo-Fries διευκρινίστηκε ικανοποιητικά μέσω φασματοσκοπικών και υπολογιστικών μεθόδων, η απομόνωση του ενδιάμεσου σε καθαρή μορφή δε στάθηκε δυνατό να πραγματοποιηθεί. Με Αναλυτική Χρωματογραφία HPLC κατορθώσαμε να λάβουμε το φάσμα UV του ενδιάμεσου photo-Fries του $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ και να αποδείξουμε ότι διαχωρίζεται από την αρχική ένωση και από τα δυο τελικά φωτοπροϊόντα. Η ένωση που μελετήθηκε φωτοχημικά, για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή, είναι η $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$, ενώ πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ανίχνευσης των ενδιάμεσων photo-Fries με χρήση χρωματογραφίας HPLC για άλλες παρόμοιες ενώσεις, ώστε να συμπληρωθεί η γνώση που έχει αποκτηθεί από παλιότερους συναδέλφους καθώς και την ομάδα Hiratsuka.

Γ) Συμβολή στη διερεύνηση του μηχανισμού της φωτοχημείας του δεσμού C-Si: Εδώ η παραδοσιακή εκδοχή του ανασυνδυασμού των σχηματιζόμενων ριζών εντός του κλωβού του διαλύτη (solvent cage) φαίνεται να χάνει έδαφος και αντιθέτως να ενισχύεται η εκδοχή του μηχανισμού μέσω των κωνικών τομών (Conical Intersection, **CoIn**) που περιέγραψε ο Βάρρας στη διατριβή του ειδικά για το $\text{PhCH}_2\text{-}$

SiH₃. Ιδιαίτερα αποκαλυπτικό είναι το φάσμα φωτόλυσης της ένωσης **Ph₂CH-SiMe₃** σε MeCN με παλμούς 150 fs laser (*fs-LFP*) μήκους κύματος 266 nm (κόκκινο χρώμα).

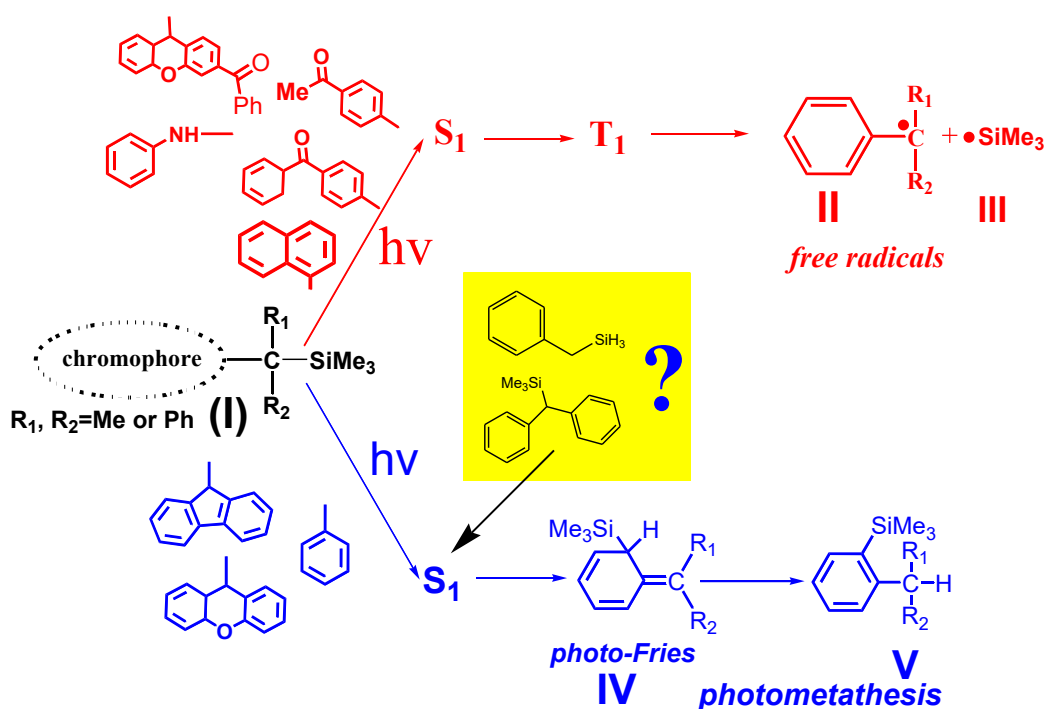


Η ιλιγγιώδης ταχύτητα (≈ 300 fs) δημιουργίας του ενδιάμεσου *photo-Fries* του σιλανίου **Ph₂CH-SiMe₃** δείχνει ότι το φαινόμενο κλωβού διαδραματίζει ασήμαντο ρόλο, ενισχύοντας έτσι την ερμηνεία της **CoIn**.

Study of the *photo*-Fries intermediates in photometathesis reactions of aromatic organosilicon compounds.

ABSTRACT

The present thesis is a study in the field of Organic Photochemistry and more specifically the photochemistry of arylmethyl silanes. In recent years, the Organic Photochemistry research team of the Department of Chemistry of University of Ioannina has focused its activity on two important reactions: the scission of a chemical bond (*photodissociation*) and / or the shift of a group (*photometathesis*) and has highlighted the important role of the chromophore as an energy collector (see Scheme).

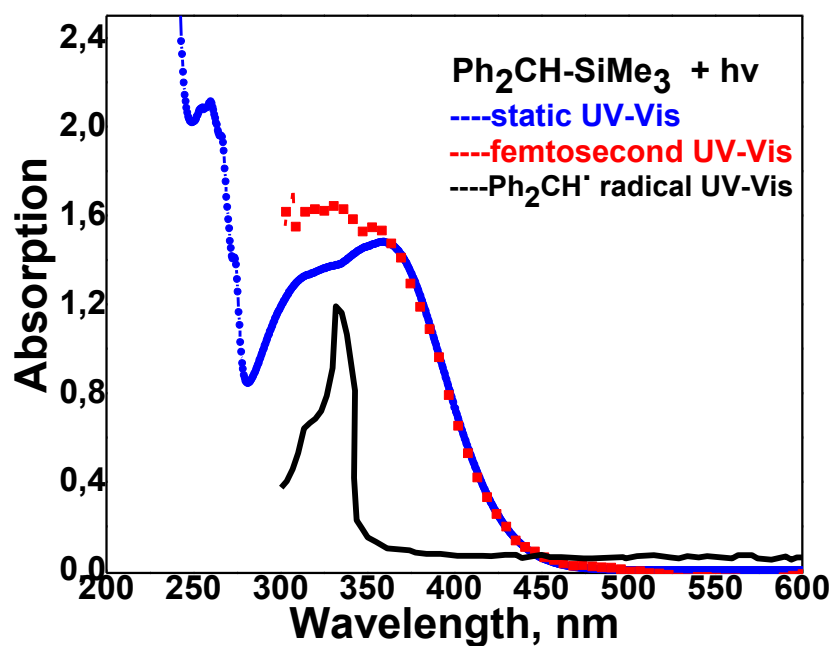


In summary, it was found that carbonyl-(benzoyl-, acetyl-), amino- and/or naphthyl- containing chromophores lead to the *photodissociation* of the C-Si bond via the triplet-excited state T₁, leading to the formation of the corresponding free radicals. Chromophores containing the phenyl-, fluorenyl- and xanthenyl-group lead, through the singlet state S₁, to the *photo*-Fries type *photometathesis* products (migration of the Me₃Si-group into the *ortho*-position of the aromatic ring).

This Thesis was focused into three main points:

A) The photochemical study of the simplest member of benzylsilanes: $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$. The aim was to experimentally verify the photochemical behavior predicted in Varras's^[11] theoretical-mechanistic doctoral thesis, namely the interpretation using the concept of the **Conical Intersection (CoIn)** theory. This was made possible by comparing the theoretical predictions with the experimental results of the phenyl-derivatives ($\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ and $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$), as well as the diphenyl-derivative $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$. The formation of the photoproducts (*photo*-Fries and free radicals), observed via **laser flash photolysis (LFP)** ns and fs time resolution) seems to confirm the key role which plays the **CoIn** in this photoreaction. This concept explains satisfactorily also the effect of the C-Si's bond strength on the rate of the reaction. The C-Si's bond weakening from $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ to $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ and even more to $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$ proved to contribute substantially to the acceleration of the photoreaction, as a consequence of a transition state (S_1 state) which is to overcome on the way to the aforementioned **CoIn**.

B) An effort has been made to identify, isolate and purify the *photo*-Fries intermediates of many benzylsilanes. Although the nature of the *photo*-Fries intermediates has been well-defined by spectroscopic and computational methods, isolation of the intermediate in its pure form was hitherto not possible. Using Analytical HPLC Chromatography, we were able to separate the *photo*-Fries intermediate of PhCHMe-SiMe_3 and identify it via its UV spectrum. Similarly, the *photo*-Fries intermediates of other benzylsilanes have been identified ($\text{PhCMe}_2\text{-SiMe}_3$, $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$, fluorenyl and xanthenyl silanes).



Γ) The question of the mechanism of the C-Si photochemistry: In this aspect, the traditional theory assumes that photoexcitation leads to free radicals which undergo subsequently recombination within a solvent cage forming the *photo*-Fries intermediates. However, 266-nm photolysis of Ph₂CH-SiMe₃ in MeCN using 150 fs laser pulses (*fs-LFP*, see Scheme above) leads to the formation of the *photo*-Fries intermediate within ~300 fs. This extreme high rate ($\sim 3.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) indicates that the solvent-cage mechanism plays hereupon an insignificant role and the conical intersection theory gives a more reliable explanation.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Όνομα : Μπίκας Βασίλης

Ημερομηνία Γέννησης : 19/06/1980

Τόπος Γέννησης : Ιωάννινα

Καταγωγή : Χρυσανγή Παραμυθιάς, Νομός Θεσπρωτίας

Διεύθυνση Κατοικίας : Πάφου 3-5, Σεισμόπληκτα, Ιωάννινα

Κινητό Τηλέφωνο : 6974128901

Email : bmpikas@gmail.com

Εκπαίδευση:

- 2016** Απόκτηση πτυχίου Πληροφορικής από το Τμήμα Πληροφορικής του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου.
- 2015** Επιτυχής ολοκλήρωση του Προγράμματος Επικαιροποίησης Γνώσεων Αποφοίτων (ΠΕΓΑ) με τίτλο: «Επιστήμη Υλικών και Προηγμένες Τεχνολογίες» του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- 2012** Απόκτηση πιστοποίησης εφαρμογής συστήματος Διασφάλισης Ποιότητας HACCP από το Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- 2006** Απόκτηση πτυχίου Χημείας από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ξένες Γλώσσες:

- *Αγγλικά* (Michigan Proficiency - Άριστη γνώση).
- *Γερμανικά* (Goethe Zertificat - Καλή γνώση).

Εργασιακή Εμπειρία :

- Εργασία ως υπεύθυνος Οργάνωσης, Ανάπτυξης και Διασφάλισης Ποιότητας στα Κέντρα Διαβίου Μάθησης του δήμου Σουλίου από 01/04/2013 έως 29/02/2016.
- Εργασία ως Ιατρικός Επισκέπτης για την εταιρία Astra - Zeneca από 09/11/2009 έως 31/05/2011.
- Εργασία ως Ιατρικός Επισκέπτης για την εταιρία Farmanic - Chemipharma από 17/11/2008 ως 09/10/2009.
- Πρακτική άσκηση στο Χημείο του Κράτους Ηγουμενίτσας κατά το χρονικό διάστημα 1/6/2003 έως 30/8/2003 με κύρια δραστηριότητα τον ποιοτικό έλεγχο τροφίμων και ποτών για την οποία αξιολογήθηκα με λίαν καλώς.

Επιπρόσθετες Γνώσεις :

- Μεγάλη εμπειρία σε τεχνικές οργανικής σύνθεσης, κατάλυσης, διαχωρισμών και αναλύσεων.
- Γνώση χειρισμού οργάνων και επεξεργασίας φασμάτων HPLC, GC, NMR, IR & UV/VIS.
- Άριστη γνώση χρήσης ηλεκτρονικού υπολογιστή, σε περιβάλλοντα Windows και Linux.
- Γνώσεις προγραμματισμού σε C++, Java και HTML καθώς και δυνατότητα ανάπτυξης και διαχείρισης βάσεων δεδομένων σε Oracle και MySQL .

Σεμινάρια:

- Παρακολούθηση σεμιναρίου του ΟΑΕΔ με θέμα: “Διαχείριση Έργου” από 15/10/2007 έως 28/02/2008.
- Παρακολούθηση εκπαιδευτικού προγράμματος του Ινστιτούτου Διαρκούς Εκπαίδευσης Ενηλίκων με θέμα: “Τεχνολογίες Πληροφορικής – Επικοινωνιών” από 30/09/2007 έως 22/06/2008.
- Παρακολούθηση εκπαιδευτικού προγράμματος του Ινστιτούτου Διαρκούς Εκπαίδευσης Ενηλίκων με θέμα: “ Περιβάλλον και Αειφόρος Ανάπτυξη” από 06/10/2008 έως 21/06/2009.
- Παρακολούθηση εκπαιδευτικού προγράμματος του Ινστιτούτου Διαρκούς Εκπαίδευσης Ενηλίκων με θέμα: “Οικονομία – Διοίκηση Επιχειρήσεων ” από 13/02/2011 έως 04/12/2011.

Άδεια Χρήσης Εικόνας 20

Dear Basilhs Mpikas,

Many thanks for sending the permissions request below. The Royal Society of Chemistry (RSC) hereby grants permission for the use of the material specified below in the printed and microfilm version of your thesis.

Please note that if the material specified below or any part of it appears with credit or acknowledgement to a third party then you must also secure permission from that third party before reproducing that material.

Please ensure that the thesis states the following:

Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

and include a link to the paper on the Royal Society of Chemistry's website.

Best wishes,

Chloe Szebrat
Contracts and Copyright Executive
Royal Society of Chemistry
Thomas Graham House
Science Park, Milton Road
Cambridge, CB4 0WF, UK
Tel: +44 (0) 1223 438329
www.rsc.org